

審査の結果の要旨

氏 名 吉 川 健

多結晶 Si 系太陽電池の原料は半導体産業で発生するスクラップ Si に依存し、著しい成長に対し原料供給不足の懸念が生じているため、太陽電池に必要な十分なスペックの Si を安価に大量生産できるプロセスの開発が望まれている。本研究は、太陽電池用 Si 原料の低コスト供給へ向け、Si-Al 融液による Si 低温凝固精製法を念頭に、その物理化学的研究を行ったものであり 8 章よりなる。

第 1 章では、多結晶 Si 太陽電池の生産量の増加とそれに伴い直面しつつある問題点を示し、太陽電池用 Si 原料の低コスト製造プロセス構築の必要性を示している。また Si 中不純物元素の熱力学的性質から、Si-Al 融液を用いた Si 低温凝固精製による効率的 Si 精製の可能性を述べている。

第 2 章では、温度勾配の下で Si の融解・析出反応を起こし Si-Al 融液と平衡する固体 Si 中 Al 濃度を正確に把握できる TGZM 法を用いて、1016~1622K における Si 中 Al の固溶度の測定を行った。その結果、Si-Al 融液による凝固精製後の Si が太陽電池用許容 Al 濃度を満たすためには、さらなる Al 除去が必要であることを明らかにしている。

第 3 章では、Si-Al 基融液による Si の凝固精製における精製 Si 中 Al 混入量低減のため、液相中で Al と強い親和力を示す Cu に着目し、精製 Si への Cu 添加による Al 混入量低減ならびに Cu 混入の可能性を検討している。1273K、1373K において熔融 Pb との平衡法により Si-Al-Cu 融液中 Al、Cu の活量を測定し、融液への Cu の添加により融液中 Al の活量係数が減少し、希釈効果以上の Si 中 Al 混入量が低減する可能性を示している。

また、1173~1373K での TGZM 法による Si-Al-Cu 融液と平衡する固体 Si 中 Al 溶解度測定から、融液への Cu 添加による精製 Si 中 Al 混入量の効率的減少を明らかにしている。なお、同条件下での固体 Si 中 Cu の混入量は数 ppma であり、Cu のゲッターリング処理等で十分除去可能であることも確認している。

第 4 章では、Si 中平衡分配係数が 0.35 と大きく冶金学的 Si 精製プロセスを困難とする P の Si-Al 融液による Si の凝固精製での除去を検討している。SiO₂-P₂O₅ フラックスからの P 供給による固体 Si/Si-P 平衡実験により、1423~1673K における Si 中 P の固溶度を測定し、固体 Si / Si-P 融体間の P 分配比より求めた固体 Si 中 P の活量係数が負の温度依存性を持つことを明らかにし、低温での異相分配による効率的 P 除去の可能性を述べている。

また、1173~1373K で Si-Al 融液中 AlP の溶解度測定を行い、融液中 Al 濃度増加に伴う P の活量係数の減少によって、凝固精製に有利であることも示している。

TGZM 法による固体 Si/Si-Al 融液間の P 分配比の測定から、P 無限希薄状態での固体 Si/Si-Al 融液間の P 分配比が 0.12 (1373 K)、0.085 (1273 K)、0.061 (1173 K)と、Si 中平衡分配係数より小さいことを確認し、Si-Al 融液による凝固精製が P 除去に有効であることを明らかにした。

第 5 章では Si 中平衡分配係数が 0.8 とさらに大きく、Si 精製プロセスを複雑化する B の Si-Al 融液による精製に関して調査している。予め測定した熔融 Al および熔融 Si 中 B の熱力学的性質を用いて、Si-Al 融液中 B の熱力学的性質、Si-Al 融液による B の凝固精製効果を検討し、本方法 1373~1573K では、融液への B の濃縮と凝固後の酸洗浄により B が効果的に除去されることを示している。また、TGZM 法により 1273~1473K での固体 Si/Si-Al 融液間の B 分配の調査を行った結果、固体 Si/Si-Al 融液間の B 分配比を 0.49(1473 K)、0.32 (1373 K)、0.22 (1273 K)と得、固体 Si/Si-Al 融液間の B 分配比は小さいことを確かめている。

一方、Si-Al 融液への Ti 添加による TiB_2 としての B 除去法に関し、1173K、1273K において TiB_2 溶解度を求め、液相線近傍の融液組成の Si-Al 融液への Ti 添加による B 除去を高周波加熱装置での冷却・凝固実験により確認し、非常に有効であることを明らかにしている。

第 6 章では Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製における不純物除去の検討のため、固体 Si / Si-Al 融液間の固液分配比を調査し、通常の Si 凝固精製と比べ Si-Al 融液を用いた低温凝固精製法はより不純物除去に有効なことを明らかにしている。

第 7 章では Si-Al 融液を用いた Si 凝固精製の高効率化、及び本凝固精製法を軸とした Si 製造プロセスの最適化を検討するための実験を行い、電磁気力が電磁アルキメデス力により Si-Al 融液の底部に Si 密集組織が形成されることを見出し、同方法による Si の凝固精製法の基盤を確立している。

また、Fe、Ti、Al、B、P を添加した模擬 MG-Si の Si-Al 融液を用いた Si 凝固精製試験結果から、その精製効果を確認するとともに、効率的精製が可能な低コスト太陽電池用 Si 原料製造プロセスを提案している。

第 8 章は結言である。

以上、本研究論文は、熔融 Si-Al 融液を用いた Si の低温精製の物理化学に関する基礎知見を広範に明らかにし、太陽電池シリコン製造の新たなプロセス提言を行っていることから、本論文のマテリアル工学への寄与は大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。