

論文の内容の要旨

論文題目 亜鉛還元法を用いたシリコン粒子製造技術の開発

氏名 上澤 明央

第1章 序論

地球温暖化の解決策の一つとして太陽光発電の有効利用が挙げられる。太陽電池生産量は近年急速に増加しているものの普及には至っていない。太陽電池普及の障害は「価格」にある。太陽電池の低価格化をもたらす、世界的な普及を行うには太陽電池の原料となる高純度シリコンをいかに安く大量に供給できるかが鍵となる。従来の高純度シリコン製造法である Siemens 法や冶金法は、それぞれ生産効率や純度に欠点を持ち、太陽電池に特化した高純度シリコンの製造には適していない。そこで本研究では、高純度シリコンを安価に大量に生産し得る「亜鉛還元法」に着目する。亜鉛還元法は約 1000°C の高温下において、四塩化ケイ素を亜鉛蒸気で還元し固体シリコンを生成する反応である。

本手法は 30 年程前から知られる手法であるが、反応経路や反応速度定数など反応に関して未解明な部分が多く、反応器設計への指針が得られていない。さらに、生成シリコンが様々な形状を示すため応用に応じた固体シリコンの形状制御が必要となる。本研究では、亜鉛還元法を用いた高純度シリコン製造法を実現するために必要となる反応解析、反応器解析及び生成シリコンの形状制御を行うことを目的とする。

第2章 亜鉛還元法の反応解析

亜鉛還元法を用いたシリコン生成の実施例はこれまでに存在するものの、四塩化ケイ素と亜鉛蒸気を高温下で反応させ固体シリコンを生成させることに終始しており、反応条件の最適化のために試行錯誤を繰り返しているのが現状である。反応経路や反応速度定数といった反応に関する理解が不十分なため、反応器設計を行う上で必要となる反応器形状や操作条件といった指針が得られていない。

本研究では、量子化学計算(Gaussian)を用いて亜鉛還元法の反応経路及び反応速度定数の推定を行い、反応モデルを構築した。反応モデルとして、反応中間体と推測される SiCl_2 を經由して固体シリコンを生成する反応を仮定した。さらに、反応器形状由来の物質移動の情報を組み込んだ固体シリコン生成の数理モデルを構築した。反応収率と気相滞留時間の関係を構築した数理モデルから算出した。これらの反応に関する基礎的な情報は亜鉛還元法の生産プロセスへの応用を考える上で必要不可欠となる。

第3章 実験装置設計

従来の亜鉛還元法の反応系は亜鉛ガスの導入に難があり、亜鉛ガス流量を制御しながら反応を行うことが出来ていない。また未反応の亜鉛や副生成物の塩化亜鉛が、冷却された排ガス管内部で凝縮し、管内閉塞が生じるという技術的な課題が存在した。本実験系では、亜鉛ガスの導入に際して化学工学的に亜鉛蒸発装置の設計を行い、亜鉛蒸発装置内の温度とキャリアガスであるアルゴン流量を精密に制御し、原料亜鉛ガスの導入量の制御に成功した。さらに、副生成物の凝縮によるガス管内の閉塞問題は、副生成物を回収するトラップを 2 段にして解決した。以上のように原料導入及び排気系の設計を行い、亜鉛還元反応の反応解析を行うために実験装置を設計した。実験用

の反応器は高純度シリコン生成のため全て石英を用いた。

第4章 亜鉛還元法の反応器解析

反応器設計への指針を得るためには、反応のみならず反応器形状に由来した移流や拡散といった物質移動の情報を含んだ数理モデルを構築することが重要となる。第2章で構築した数理モデルを検証するために、第3章で構築した実験装置を用いて亜鉛還元反応の平衡論と速度論の研究に取り組んだ。反応温度、原料モル比、ガス滞留時間等の反応条件をそれぞれ変化させたときの反応収率の変化を実験的に確認した。反応温度が高いほど反応収率が低い傾向が確認され、総括反応が発熱反応であることと一致する結果を得た。また、滞留時間が長くなるにつれて反応収率が高くなることを確認し、反応が数十秒程度のオーダーで進行することを明らかにした。さらに、亜鉛還元反応を2次反応と仮定することで見かけの活性化エネルギーを算出した。これらの結果から第2章で構築した固体シリコン生成の数理モデルが妥当であると結論付けた。

次に、反応器内の混合状態を把握するために、流体計算を用いて反応器内の流動状態を検討した。これらの反応に関する基礎的な情報は、亜鉛還元法の生産プロセスへの応用を考える上で必要不可欠であることを示している。

第5章 生成シリコンの結晶形態

亜鉛還元反応で生成するシリコンは様々な形状を有しており、応用に応じて固体シリコンの形状制御が必要となる。多様に存在するシリコン生成物の中で、針状、球状、シリコンナノワイヤーの3種の生成シリコンに着目した。生成するシリコンナノワイヤーは表面ラフネスを有しており、高付加価値のシリコンナノワイヤーである。太陽電池以外の用途として高効率の熱電素子など地球規模での環境問題の解決に役立つ材料としての応用が期待できる。

反応条件が生成シリコン形状に対してどのような影響を与えるかを実測し、それらの形状変化が原料である四塩化ケイ素濃度、反応速度と相関があることを確認した。

針状シリコン及びシリコンナノワイヤーの生成メカニズムは、吸熱反応が原因による温度低下で生成した亜鉛液滴を起点としたVapor-Liquid-Solid (VLS)成長で説明し、反応場中に存在し得る亜鉛液滴が生成シリコンの形状に大きな影響を及ぼす結晶成長メカニズムを提案している。また、反応器内において温度振動が起こることも明らかにしており、亜鉛液滴の生成に関与している可能性を示している。

第6章 総括

亜鉛還元反応を行うための実験系を構築し、反応工学的な観点から亜鉛還元法の平衡論及び速度論といった反応に関する研究を行った。反応温度、原料比、ガス滞留時間の変化が反応収率に及ぼす影響を調べ、実験結果を説明し得る固体シリコン生成の数理モデルを構築した。また、本手法により生成するシリコンは、針状・球状・シリコンナノワイヤー等様々な形状を示した。反応解析に関する研究から素反応過程に吸熱反応が存在することが推測されており、吸熱反応が原因で反応場中に生成する亜鉛液滴により様々な形状のシリコンが生成するメカニズムの提案を行った。特に、取得した針状シリコンは純度が7N(99.99999%)と高く、太陽電池への応用の可能性を示した。

亜鉛還元法は30年ほど前から研究が行われているものの、反応制御の難しさから反応条件を変化させてその影響を系統的に調べる研究が行われてこなかった。これに対し、本研究では実験装置を化学工学的に設計し、反応条件の精密な制御と亜鉛還元反応の定量的評価に成功した。反応工学的な見地から亜鉛還元法における平衡論及び速度論の反応に関する理解を行い、生成するシリコン形状の変化に至るまでの解明を行った点に特徴がある。

亜鉛還元法を用いて高純度シリコンの製造を行う場合、現在のバッチ式のリアクターでは生産速度の観点からの限界が存在するため、本研究の解析結果を基にした流動床のような連続式の反応器

の展開が求められる。