

## 審査の結果の要旨

氏 名 上澤 明央

「亜鉛還元法を用いたシリコン粒子製造技術の開発」と題した本論文は、高温下において四塩化ケイ素を亜鉛蒸気により還元し高純度シリコンを生成する亜鉛還元法に着目し、亜鉛還元反応の平衡論や速度論といった反応に関する研究及び生成する固体シリコンの形状変化に関する研究結果をまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章は序論であり、研究背景および研究目的を述べている。冒頭では、近年の環境意識の高まりに対する太陽電池の有用性に関して説明している。太陽電池の製造に必要な高純度シリコン製造法であるSiemens法や冶金法などを紹介し、これらの高コストなシリコン製造法と比較することで亜鉛還元法の利点を挙げ、高純度シリコンを安価かつ大量に製造する亜鉛還元法について述べている。次に、既往の亜鉛還元法によるシリコン生成の実施例を紹介すると共に、反応に関する理解が不十分であるため生産用の反応器設計への指針が得られていないこと、また、生成する固体シリコンの形状が多様であるため、形状に対する制御が必要であることを述べている。最後に、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、反応器設計及び生成シリコンの形状制御を行うことを研究目的として述べている。

第2章では、亜鉛還元法の反応解析に関して述べている。反応条件が亜鉛還元反応に及ぼす影響に関して系統的に調べた研究はこれまで行われておらず、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ことを述べている。次に、未解明な亜鉛還元反応を解明するために、量子化学計算(Gaussian)を用いて反応経路及び反応速度定数を推定し、反応モデルを検討している。さらに、得られた反応モデルを基に各濃度成分の物質収支を取り、反応器形状に依存する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の構築を行っている。数理モデルを解くことにより、滞留時間に対する反応収率の依存性といった反応器設計に重要となる情報を反応工学的に求めている。

第3章では、反応条件を変化させて亜鉛還元反応を行うために、前章で述べた数理モデルを基に作製した石英製の実験装置に関して述べている。既往の亜鉛還元法では、亜鉛ガスの導入に難があり、また、未反応の亜鉛や副生成物の塩化亜鉛による排ガス管の閉塞という技術的な課題が存在したことを説明している。一方、本実験系では、亜鉛ガスの導入に際して、亜鉛蒸発装置内の温度とキャリアー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ている。さらに、排ガス管内の閉塞を防ぐために、未反応の亜鉛や副生成物である塩化亜鉛を回収するトラップを2段にすることで閉塞の間

題を解決している。

第4章では、亜鉛還元法の反応器解析に関して述べている。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み、反応温度、原料モル比、ガス滞留時間等の反応条件を変化させたときの反応収率の変化を実験的に確認している。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している。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ている。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ている。これらの結果から構築した反応モデルが妥当であると結論付けている。

次に、反応器内の混合状態を推測するために、流体計算を用いて反応器内の混合状態に関して検討し、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章では、生成する固体シリコンの結晶形態制御に関して論じている。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、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述べている。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)成長で説明しており、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。

以上、本論文は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から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ものである。反応、物質移動などの多様なプロセスを総合的に捉えており、化学工学への貢献は大きいと考えられる。また、太陽電池用の高純度シリコンを安価に大量合成できる可能性を示した点は、工学への貢献が大きいものと考えられる。

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。