

## 審査の結果の要旨

氏名 馬 暁 東

本論文は、Si-Sn 溶媒を用いた Si の精製法による太陽電池用シリコン原料の精製プロセスについて検討するために必要な、Si-Sn 系合金の物理化学的性質に関して調査を行った研究であり、全7章からなる。

第1章では、太陽電池 Si 原料に関する動向をまとめ、Si 太陽電池のさらなる普及のため、Si 原料の廉価大量製造プロセスの開発の必要性を示している。その上で冶金学的技術による Si 高純度化法、特に合金溶媒を用いた精製法の利点を述べるとともに同法における課題を示している。その課題を解決するにあたり、新たに溶媒系として Si-Sn 系に着目する理由と新規精製法を検討するために明らかにすべき物理化学的要点を提示し、本研究の目的を述べている。

第2章では、Si-Sn 溶媒を用いた凝固精製時の、精製 Si への Sn の混入量を予測するうえで不可欠な Si 中 Sn の固溶度と、Si 結晶の凝固挙動の解析のために重要な溶融 Si-Sn 合金中 Si の拡散係数の調査を行っている。実験手法には temperature gradient zone melting 法を採用し、1379~1634 K にて測定を行っている。

同温度域における Si 中 Sn の固溶度を 0.1~0.15mol% と測定しており、太陽電池中許容濃度と比較して高値であることから、後段の精製過程における Si からの Sn の除去の必要性を述べている。また固溶度の測定値に基づき、Si 中 Sn の過剰部分モルギブスエネルギーを 57,700 ( $\pm 1400$ ) と求めている。一方、Si で飽和した溶融 Si-Sn 合金中 Si の拡散係数を  $1.2\sim 1.9\times 10^{-3}$  mm<sup>2</sup>/s と求め、温度の上昇に伴い増加傾向にあることを明らかにしており、Si の結晶成長挙動を議論するために必要な基礎データを取得している。

第3章では、Si-Sn 合金の一方方向凝固時にバルク状の Si 結晶が得られる凝固条件を調査するとともに、凝固精製による不純物除去効果について検討している。

Sn-50mol%Si、Sn-70mol%Si、Sn-95.8mol%合金の一方方向凝固実験を行い、Si の結晶成長挙動に与える温度勾配と冷却速度の影響を調査している。Si の凝固速度は温度勾配の増加に伴い増加し、また溶融合金中初期 Si 濃度の増加とともに増加する傾向にあった。バルク状の Si 結晶が得られる条件が、2章で決定した溶融 Si-Sn 合金中 Si の拡散係数に基づいた組成的過冷却条件によって整理可能であることを示し、Si の成長

機構が溶融合金中の拡散律速成長によることを明らかにしている。また組成的過冷却を生じた場合には、バルク状の結晶と溶融合金の界面の近傍にて晶出した Si 結晶が、溶融合金とシリコンの密度差により同結晶が界面付近から浮上離脱する現象を確認している。

一方向凝固実験で見出した最適条件により凝固精製実験を行った結果、Fe、Ti などの金属不純物元素に対して 98%以上、B と P に対してそれぞれ 60%、70%の高い除去率を得ており、特に金属不純物元素に対して凝固精製の有効性を示している。

第 4 章では、溶融 Si-Sn 合金からの B の除去を検討する際に必要な溶融 Si-Sn 合金中 B の熱力学的性質を測定している。1673K にて種々の組成の溶融 Si-Sn 合金への B の溶解度を測定するとともに、Si-Sn-B 系の相平衡関係を調査している。溶融 Si-Sn 合金中全組成範囲において B の活量係数を決定し、高 Si 組成域に比べて高 Sn 組成域では B の活量係数が 3 桁近く大きいことを示している。この知見より、Si に Sn を添加することで、B の溶媒からの除去がより容易になることを述べている。

第 5 章では、CaO-SiO<sub>2</sub>-24mol%CaF<sub>2</sub> スラグを用いた溶融 Si-Sn 合金からの B の除去について検討している。スラグー溶融 Si-Sn 合金間の B 分配比に対するスラグ、合金組成の影響を調査している。B 分配比はスラグ中 CaO 濃度の増加とともに増加することを明らかにしている。一方で合金中 Sn 濃度を変化させた場合、Sn 濃度の増加に伴い著しく分配比が増加することを示している。従来報告されている溶融 Si-スラグ間の B 分配比は最大でも 6 程度であったのに対し、溶融 Si-82mol%Sn 合金-スラグ間の分配比として 200 を得ており、優れた B 除去効果を明らかにした。さらに求めた B 分配比から B 除去を達成するために必要なスラグ量を推算しており、溶融 Si から B を除去する場合に比べて、溶融 Si-Sn 合金からのスラグを用いた除去を行うことで、スラグ量を大幅に削減可能であることを示している。以上の知見に基づき、溶融 Si に Sn を添加した後にスラグ精製を施すことで、効率的に B 除去ができることを述べている。

第 6 章では溶融 Si-Sn 合金のスラグ精製と、凝固精製の連続プロセスの有効性について検討している。連続プロセスを可能とするために、スラグと合金の分離、また凝固時のシリコン結晶の凝固分離に対する高周波誘導加熱の有効性を確認している。次いで、スラグ精製と凝固精製の連続処理を実施し、B を含めて殆どの不純物を効率的に除去できることを明らかにしている。それに基づき、新たな太陽電池用 Si 原料の製造プロセスを提案している。

第 7 章では本研究により得られた成果を総括している。

以上のように、本論文は溶融 Si-Sn 合金と固体 Si の物理化学的性質を調査したものであり、これらの成果は溶融 Si-Sn 合金を溶媒に用いた新たな太陽電池用 Si 原料の精製プロセスを構築するうえでの基礎的知見を与え、Si 原料製造技術の発展に大きく寄与するものである。

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。