

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360334

研究課題名(和文)低純度シリコンの電気分解による高純度シリコンの析出

研究課題名(英文)Deposition of high purity silicon by electrolysis of low purity silicon

研究代表者

佐々木 秀顕 (Hideaki, Sasaki)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：10581746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：酸化ケイ素を含む熔融酸化物の電気分解によるシリコンの還元を実施した。陰極とした鉄やモリブデンの表面では、電解によってシリコンの固溶体およびシリサイドが成長することを確認した。生成物中のシリコン活量を電解の条件と照合し、熱力学的視点および速度論から反応を考察した。また、シリコンの精製において除去が最も困難とされるホウ素について、化学反応を伴った気相への除去を想定し、高温真空中で酸化ホウ素や亜酸化物の蒸発を調査した。B₂O₃(g) や B₂O₂(g) などの蒸気種をクヌーセル質量分析法によって定量的に評価し、共存する酸素のポテンシャルとホウ素の蒸発の関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Silicon was electrochemically reduced in a molten oxide mixture including SiO₂. Formation of a solid solution and silicide layer was observed on iron and nickel cathodes. The relationship between electrolytic conditions and the activities of silicon in the products was considered, and the electrochemical reaction was discussed based on thermodynamics and kinetics. Because boron is an impurity element which is difficult to remove in refining of silicon, evaporations of boron oxide and its suboxide were also studied. Formation of gas species such as B₂O₃(g) and B₂O₂(g) were evaluated by a Knudsen cell mass spectrometer to discuss evaporation of boron depending on the oxygen potential.

研究分野：素材プロセス工学

キーワード：シリコン ホウ素 電気分解 シリサイド 高温質量分析

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーへの注目が集まり、太陽電池の普及が急速に進んでいた。太陽電池基板の主たる材料はシリコン (Si) であり、99.9999% の純度が必要とされる。原料となるケイ石 (酸化ケイ素, SiO_2) や不純物を多く含む金属シリコンから高純度シリコンを得るには塩化・蒸留してから還元する高コストの処理が必要であり、大きなエネルギーを消費して太陽電池の材料が製造されている状況にあった。

このような状況下で、シリコンをより小さなエネルギーで高純度化するために、冶金学的手法を利用して金属シリコン中の不純物を除去する技術が活発に研究されていた。冶金学的手法とは、鉄鋼や非鉄金属の生産に利用されてきたスラグ精製や真空精製、凝固精製などの不純物除去方法を意味する。一例として、真空中でシリコンを電子ビーム溶解し、そこに含まれる不純物のうちリンなど蒸気圧が高いものを除去する方法が開発された。また、不純物のうち金属元素はシリコンが凝固する際の偏析を利用すれば除去可能である。したがって、最も除去困難な不純物として、偏析係数が 1 に近く、かつ蒸気圧が小さいホウ素 (B) が課題元素として残った。ホウ素はドーパントとして半導体や太陽電池用シリコンに添加される元素でもあるので、ホウ素の除去技術が開発されればシリコンのリサイクルにおいても有用となる。

ホウ素は上述のとおり蒸気圧が小さいが、酸素や水素と共存した際は $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ や $\text{BOH}(\text{g})$ などの気体分子となり蒸発が促進される可能性がある。この考えにもとづいて、水蒸気添加プラズマ溶解などの真空精製と化学反応を組み合わせたシリコン精製プロセスも研究された。

真空精製やスラグ精製によるシリコン高純度化が研究される一方で、電解精製によってシリコンを高純度化する試みも行われていた。銅の生産において粗銅が電解により電気銅へ高純度化されるのをはじめとして、水溶液中での電解は多くの金属の精製で実用化されている。ただし、シリコンは水溶液中でイオンとして安定ではない。このため、先行研究では熔融塩やイオン液体などが電解液として想定された。同様の電解浴を利用して、シリコンの化合物を電気化学的に還元して基板上にシリコン膜を得るための新規プロセスも研究が行われた。

2. 研究の目的

本研究は、純度の高いシリコン (Si) を低コストで生産するための新しい技術の開発を目指し、酸化物を混合して高温熔融したケイ酸塩の電気分解によって Si を還元する手法を探索した。Si の電解試験においてはハロゲンを含む熔融塩が電解浴として主に用い

られてきたが、酸化物のみで形成された電解浴を利用できればより簡便な操作で低コストのプロセスが実現する。また、Si に限らず、酸化物のみを電解浴として用い、含まれるカチオンを還元して金属を得る報告例は少ない。近年は熔融酸化物の電気分解が一部で注目を集めているため、本研究の知見が、酸化物電解の応用可能性を拡大することが期待された。

また、本研究では電解試験に加えて、ホウ素 (B) の酸化蒸発についての調査を調査した。前述のとおり、B は Si からの除去技術が求められている課題元素である。B は酸化性の環境では酸化ホウ素 (B_2O_3) となり、高温では気体分子 $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g})$ として蒸発することが知られている。一方、弱酸性性の雰囲気では、亜酸化物 $\text{B}_2\text{O}_2(\text{g})$ などの蒸気となって蒸発しやすくなることが報告されているが、十分には明らかにされていない。酸素共存下における B の蒸発は真空精製による B 除去技術の開発や、 SiO_2 還元時に共存した B の挙動を理解する上で重要と考え、その評価方法を探索した。

3. 研究の方法

(1) シリコンの電気化学的還元

酸化ケイ素 (SiO_2) に塩基性酸化物(アルカリ金属やアルカリ土類金属など)を混合して融点を低下させるとともに、これを電解浴としたときに Si が優先的に還元される条件を検討した。複数の酸化物を含んだ系の平衡状態図や、酸化物の標準生成自由エネルギーに関する文献を調査し、電解浴として SiO_2 に酸化リチウム (Li_2O) を混合することが適すると判断した。 SiO_2 の融点が約 1700 であるのに対し、 Li_2O を混合することで 1000°C 近辺での熔融が可能となる。また、この温度近辺における標準生成自由エネルギーを比較すると Li_2O は SiO_2 よりも安定であり、電気分解した際には陰極で Si が優先的に還元されると予想された。他の酸化物については、酸化ナトリウム (Na_2O) および酸化カリウム (K_2O) は融点を下げるのに有効だが、Na や K が Si よりも優先的に還元されることが予想される。酸化マグネシウム (MgO) や酸化カルシウム (CaO) は SiO_2 よりも安定であるが、これらの酸化物を混合した際は Li_2O ほどには融点を低下させない。ただし、 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ に MgO を加えることで融点をさらに下げることが可能なので、本研究では、 SiO_2 に炭酸リチウムと酸化マグネシウムを混合して加熱し、1073 ~ 1373 K において熔融した $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-MgO}$ を電解浴とした。

Si を還元する陰極には、試験温度で液体とならず、かつ SiO_2 と酸化還元反応によって置換されない遷移金属 (Fe, Mo, Ni, Nb) を試した。

実験の手順は以下のとおりである。原料とする酸化物および炭酸塩をグラファイトるつぼ中で熔融したのち、図 1 に示す電解装置に取り付けた。これに電極を浸漬し、ポテンシostatへ接続して三電極法により電位を制御した。陰極は前述の遷移金属をニッケル棒に固定し、同様に固定した白金擬似参照電極とともに電解浴に浸漬した。電解浴を保持するグラファイトるつぼも別のニッケル棒と電氣的に接触した状態で固定し、対極として利用した。電解中、この対極上では炭素が酸化される陽極反応が進行すると考えられる。それぞれの陰極を使用した際の分極曲線を得るとともに、電極電位を一定時間制御した際に電極上に得られる生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM) や X 線回折 (XRD) により調査した。

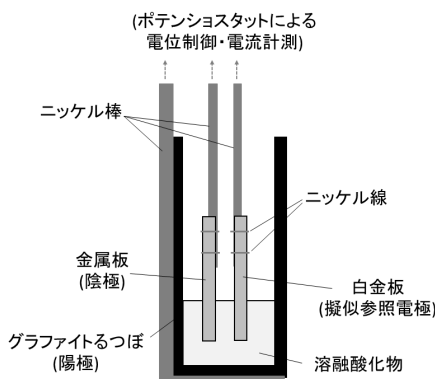


図 1 電気化学試験の模式図

(2) 酸素共存下におけるホウ素の蒸発

クヌーセンセル質量分析装置を利用し、B と酸素の化合物から生じる蒸気種を同定・定量した。この手法は、クヌーセンセルに試料を入れて真空下で加熱し、オリフィスから流出する蒸気種を質量分析計により質量電荷比ごとにイオン電流として検出する。蒸気種 i の蒸気圧 p_i とイオン電流 I_i は式 1 の関係で表される。

$$p_i = TI_i / S_i \quad \text{式 1}$$

ここで、 T は温度、 S_i はイオン化断面積を含む装置特有の定数であるが、測定のために変化することを考慮しなければならない。本研究で使用した装置は複数のクヌーセンセルを真空装置に封入して交互に測定することが可能であるため、 T および S_i を一定と見なせる条件で異なる試料からの蒸発を精度よく比較することができる。

過去の文献では、化合物の B_2O_3 を固体の B と混合し、高温で生じる気体を質量分析計で調査した例があるが、B- B_2O_3 混合試料からの蒸気種の観察は再現性が低いことが報告されている。一方、亜酸化物 B_6O は安定な化合物として近年注目されており、高温で

の挙動について情報が必要とされている。B-O 系の蒸発を観察した先行研究において、この亜酸化物 B_6O の存在は考慮されていなかったため、本研究で初めて試料として蒸気種を観察した。

4. 研究成果

(1) シリコンの電気化学的還元

各種の陰極を浸漬して熔融酸化物電解浴中でサイクリックボルタモグラムを測定したところ、Mo 電極では電位に依存した段階的な還元反応が示唆された。1 時間の電解により、Mo 電極上に厚さ約 $5 \mu\text{m}$ の MoSi_2 膜が生成したことを SEM および XRD で確認した。Fe 電極上では、シリサイド膜は得られておらず、表面近傍に Si が固溶した領域が確認された。

耐熱性・耐食性を有するシリサイドは、金属表面の耐食コーティングや機能性材料としても利用される物質であり、熔融酸化物の還元反応によるシリサイド生成を明らかにすることは本研究の応用範囲を拡大する可能性がある。このため、電解浴からの Si の還元について化合物形成と電位の関係を検討した。陰極表面での Si の反応について電気化学的な平衡が成り立つと仮定すると、合金・化合物中の Si 活量 a_{Si} と電位 E の関係がネルンストの式により記述できると考えた。

$$E = E^\circ - RT/nF \ln a_{\text{Si}} \quad \text{式 2}$$

Fe-Si 合金や Mo-Si 化合物中の a_{Si} は、各二元系についての熱力学的な調査の文献から知ることができる。したがって、電解時の電位 E と生成物の a_{Si} を代入して本試験条件における E° を推定することが可能となり、他の遷移金属を陰極とした場合にも電位に依存してどのような化合物が形成されるかが予想可能となった。

ただし、陰極上に形成される Si 合金は相互拡散によって成長すると考えられ、その成長速度は電気化学反応ではなく拡散によって決まることが予想される。実際に、Mo 電極上では MoSi_2 よりも小さな過電圧で Mo_5Si_3 の形成が理論上は進行するはずだが、試験においては Mo_5Si_3 の生成は見られなかった。これは、 Mo_5Si_3 中の相互拡散係数が小さいために、 Mo_5Si_3 が安定となる電位においては Si の還元が進行しにくく、対照的に MoSi_2 の相互拡散係数が適度に大きいため MoSi_2 が安定となる電位では Si の還元が十分に進行したと説明できる。

一方、Mo 陰極での試験結果を参考に Nb 陰極で電解試験を行った場合、式 2 から予想されるとおりの電位において NbSi_2 が生成した。ただし、このシリサイド膜の厚さは同じ時間の電解により得た MoSi_2 膜よりも

小さく、成長速度が小さいことを示唆した。この結果についても、NbSi₂ 中の相互拡散係数が MoSi₂ より小さいためと理解できる。

上述のとおり Si 合金・化合物の成長速度は相互拡散から理解することができ、より適した電解浴組成や陰極の材質を探索するとともに、電位および温度などの条件を最適化すれば、実用性の高い Si 合金膜の製造方法として実現可能性が高まると期待される。

また、式 2 において E° は、純粋な Si ($a_{\text{Si}} = 1$) が生成する電位を示唆する。ただし、今回使用した遷移金属の陰極では Si との相互拡散が進行するため、Si ではなくシリサイドの生成のみが観察された。また、Si と化合物を形成しない材料を陰極とした場合には、基板上で Si の層もしくは塊が安定して成長するかが課題となることが予想される。Si の熔融塩電解に関する過去の文献においても、還元された Si が粒状になることへの対策として合金や液相として析出させることが提案されている。本研究の知見をもとに、陰極素材や電解条件を改善することにより、純度の高い Si の製造方法として酸化物電解の応用可能性が高まると考えられる。

(2) 酸素共存下におけるホウ素の蒸発

酸化性雰囲気においては高温で酸化ホウ素 B₂O₃(l) から発生する主たる蒸発種は B₂O₃(g) であることが知られている。クヌーセンセル質量分析装置で B₂O₃(l) の蒸発を観察する際は、Pt や Mo 製の容器を用いることが可能であることが先行研究で確認されている。一方、過去の文献では B₂O₃-B 混合試料を金属製容器に保持して蒸気種が測定されているが、還元性雰囲気において発生する気体分子は金属と反応しやすいため、改善する必要があると考えた。とくに本研究では、B₆O や B₂O₃-B₆O 混合試料を用いると、試料や蒸気が金属製容器と反応してホウ化物を形成することを予備実験で確認した。この対策として、本研究では還元性の試料からの蒸発を安定して観察可能な容器を検証し、酸化イットリウム (Y₂O₃) 製のつばに保持することが適することを見出した。

B₂O₃(l)、B₆O(s) およびこれらの混合試料からは、質量電荷比 70, 54, 27 のイオン電流が確認され、それぞれ B₂O₃(g)、B₂O₂(g)、BO(g) としての蒸発を示唆した。また、B₂O₃(g) の蒸発が質量電荷比 70, 69, 68 のイオン電流として見られるなど、¹¹B、¹⁰B に由来する同位体イオンも電流として確認された。ただし、気体分子がイオン化される際には乖離して小さいイオンになる現象(フラグメンテーション)が起こるため、質量電荷比 27 のイオン電流をそのまま BO(g) としての蒸発によるものと考えすることはできないことに留意する必要がある。そこで、測定結果を解析するにあたっては、過去に提案され

た B₆O(s) の熱力学データや各蒸気種の安定性を参照して、測定されたイオン電流と照らし合わせることによって、装置定数 S_i やフラグメンテーションの寄与を推定した。この上で、B₂O₃-B₆O 混合試料からの蒸気種を定量的に評価する方法を導いた。B と B₂O₃ を混合して蒸気種を観察した過去の文献では、クヌーセンセル回転流出法を用いて、特定の混合比率において B₂O₂(g) としての蒸発が顕著になることが報告されている。質量分析法を利用した本研究においても、B₆O と B₂O₃ の混合試料についても同様に B₂O₂(g) の蒸発が顕著となることが確認され、その蒸気圧が回転流出法で推定された値と近い値を示した。本研究では弱酸化性雰囲気における B-O 系化合物からの蒸気圧評価までを実施したが、今回見出した実験手法およびイオン電流の数値的な取り扱いによって、より多成分の合金等から発生する B-O 系蒸気種の評価に高温質量分析を応用することも可能となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Hideaki Sasaki and Masafumi Maeda, Siliconizing of iron and molybdenum by electrochemical reduction of silicon in molten SiO₂-Li₂O-MgO, Journal of Alloys and Compounds, 641 (2015) 64-68.

[学会発表](計 5 件)

佐々木秀顕, 前田正史, B₆O および B₆O-B₂O₃ 混合試料から生じる蒸気種の高温質量分析による同定, 日本金属学会秋季大会, 名古屋大学(愛知県名古屋市), 2014 年 9 月.

佐々木秀顕, 前田正史, クヌーセンセル質量分析法によるホウ素-酸素系蒸気種の定量, 資源・素材 2014, 熊本大学(熊本県熊本市), 2014 年 9 月.

佐々木秀顕, 小橋啓史, 永井崇, 前田正史, (招待講演)ダブルクヌーセンセル質量分析法による合金および化合物の熱力学測定と素材製造プロセスへの応用, 第 62 回質量分析総合討論会, ホテル阪急エキスポパーク(大阪府吹田市), 2014 年 5 月.

Hideaki Sasaki and Masafumi Maeda, Siliconizing of Fe by Electrochemical Reduction of Si from Molten Silicates, TMS 2014 Annual Meeting (The Minerals, Metals & Materials Society), San Diego, California (USA), 2014 年 2 月.

佐々木 秀顕，前田 正史，熔融ケイ酸塩
の電気化学的還元による Fe 表面の Si 合
金化，日本金属学会秋期講演大会，金沢大学
(石川県金沢市)，2013 年 9 月．

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：シリサイド膜の製造方法
発明者：佐々木秀顕，前田正史
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2014-214488
出願年月日：2014 年 10 月 21 日
国内外の別：国内

6．研究組織

(1)研究代表者

佐々木 秀顕 (SASAKI, Hideaki)
東京大学・生産技術研究所・助教
研究者番号：10581746

(2)研究分担者

前田 正史 (MAEDA, Masafumi)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：70143386