

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760615

研究課題名(和文) 金属ハイドライドによる太陽電池級シリコン製造法の基礎的研究

研究課題名(英文) Fundamental study on production process of solar-grade silicon utilizing metal hydrides

研究代表者

安田 幸司 (Yasuda, Kouji)

京都大学・エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：20533665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光発電や太陽電池の導入に伴い、生産性の高い太陽電池級シリコンの新製錬プロセスが求められている。本研究では、テルミット反応によりシリコン酸化物を還元することで、シリコン生成反応時に精製効果を有するプロセスを構築することを目的とした研究を行った。その結果、生成Siの形状観察ならびに熱電対と放射温度計を用いた反応解析から、テルミット反応では系内がシリコンの融点以上に達し、シリコンが還元時に融解していることが確認された。さらに、シリコン相と副生酸化物相との間における、不純物成分の分配挙動を解析し、シリコンが融解することによる精製効果についての解明も行った。

研究成果の概要(英文)：With the recent progress of photovoltaics and solar cell industries, new production process of solar-grade silicon with high productivity is required. In this work, a silicon production process based on a thermite reaction of silicon oxide, which includes simultaneous reduction and refining reactions, was investigated. Through the observation of the silicon products and analysis on in-situ temperature measurement using a thermocouple and a pyrometer, it was found that the produced silicon was melting during the reduction and the temperature was higher than its melting point. The distribution of the impurity elements between the silicon and the oxide byproduct phases was analyzed.

研究分野：工学

キーワード：シリコン 還元 カルシウム マグネシウム 水素化物 酸化物

1. 研究開始当初の背景

太陽電池の材料としては、シリコン系が今後も継続的に主流として用いられ、原料となる高純度シリコンが長期的には再び不足すると予想されている。そのため、現在の量産法である Siemens 法に替わる、太陽電池級シリコンを高い生産性で製造できる新製錬プロセスが求められている。

2. 研究の目的

本研究では、Si 酸化物からの Si 生成反応時に、精製効果を同時に得ることができる、太陽電池級シリコンの製造プロセスを構築することを目的とした研究を行った。原料として、高純度 SiO<sub>2</sub> とアルカリ土類金属ならびにアルカリ土類金属水素化物を用い、テルミット反応を行った。急激に還元を進行させ反応熱によって Si を溶融させることで、生産性の高い連続プロセスの構築が期待できるだけでなく、不純物のスラグへの移行や、凝固の際の偏析による精製効果が期待できる。具体的には、

- ・シリコンの融解の有無
- ・生成シリコンの純度
- ・還元メカニズムの解明

の3つについて研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 熱力学的検討

Ca-Si-O 系、Mg-Si-O 系の三元系状態図を作成することで、最高到達温度の計算を行い、還元剤と SiO<sub>2</sub> の混合比を決定した。

(2) 反応温度の検討

SiO<sub>2</sub> と還元剤の混合物について示差熱分析を行い、還元開始温度の測定を行った。

(3) 還元反応とその場温度測定

装置の概略図を図 1 に示す。SiO<sub>2</sub> と還元剤の混合粉末試料は黒鉛るつぼに充填した。石英ホルダーを、炉内温度 950 の縦型炉内に設置、Ar 雰囲気とした。石英ホルダーの蓋には、内部観察用の石英窓板を取り付けたパイレックス円板を用いた。

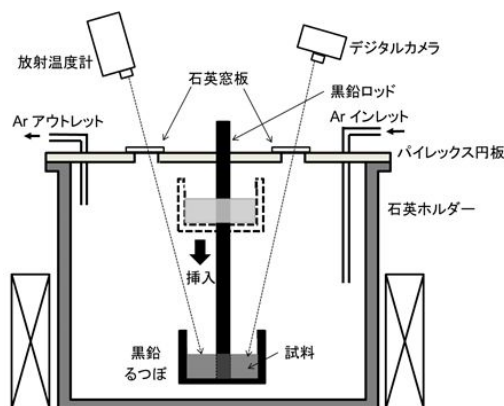


図 1 テルミット反応ならびにその場温度測定装置の概略図。

炉外に設置したデジタルカメラと放射温度計により、加熱中の試料に対して、動画撮影による観察と温度測定を行った。

(4) 酸処理

還元後の試料の酸処理は、二段階に分けて行った。第一段階では 1 M の HCl 溶液、第二段階では 2 M の HF 溶液による処理を行った。

(5) 試料分析

試料は、XRD、SEM、EDX、ICP-AES により分析した。収率は、全量を酸処理したと仮定した場合の回収 Si の物質量を、用いた SiO<sub>2</sub> の物質量で除した値として求めた。

4. 研究成果

(1) 熱力学的検討

断熱系で還元反応を行った場合の理論到達温度を、反応エンタルピーや比熱、融解潜熱から計算した。その結果、理論到達温度は 2000 を超えることがわかった。このことから、瞬間的に還元反応が完了する場合には、還元中にシリコンが溶融状態となることが示された。

(2) 還元反応とその場温度測定

金属 Ca を還元剤に用いた際の、テルミット反応を撮影した動画のキャプチャー画像を図 2 に示す。また、放射温度計による温度測定の結果もあわせて図中に示す。図 2(a) に示すように、反応開始時の試料表面温度は、炉内温度 (950 ) とほぼ同値であった。テルミット反応開始直後には、図 2(b) に示すような、激しい発光を伴う爆発的な反応が観察された。放射温度測定の結果、試料表面温度は反応開始直後に急激に上昇し、0.2 秒後には 1455 に達していた。その後、図 2(c) に

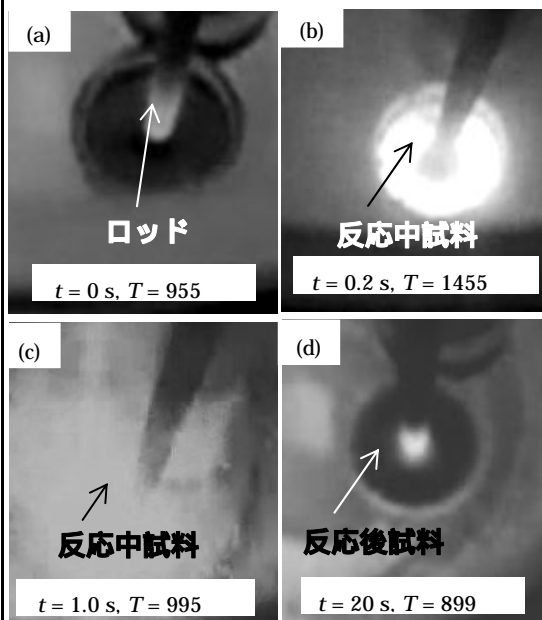


図 2 SiO<sub>2</sub> の Ca 還元反応中の動画キャプチャー画像。

示すように、発光は継続したが、試料表面温度は急激に低下して、1.0 秒後には 995 まで下がった。発光の挙動と表面温度の挙動が一致しなかった理由は、反応が試料上部から下部に逐次進行したためと考えられる。すなわち、放射温度計では試料上部の表面温度を測定しており、上部の反応が終了した際には測定温度値は低下するが、下部では反応が継続しているために発光が観察されたと考えられる。発光は約 20 秒後に消滅し、温度も反応開始前の状態に戻っていた(図 2(d))。これらの結果から、反応時は Si の融点(1414)を超える温度に達しており、生成 Si が融解することが可能であると考えられる。

酸処理後に得られた Si 粉末の SEM 像を、図 3 に示す。粒径が 20-50  $\mu\text{m}$  程度で、表面が平滑な Si が見られた。ただし、このような Si は試料全体としては、わずかであった。表面が平滑となったのは、還元反応が急激に進行し、反応熱により部分的に高温に達して Si が融解したためと考えられる。今回の反応では、試料温度が Si の融点以上に達した時間が短く、融解が一部でしか起こらなかったものと考えられる。

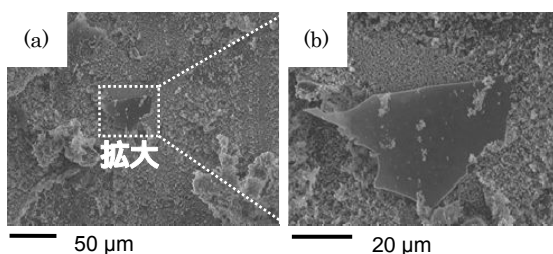


図 3 酸処理後に回収された  $\text{SiO}_2$  の Ca 還元反応による生成 Si の SEM 像: (a)低倍率, (b)高倍率。

### (3)還元剤の種類とテルミット反応

還元剤にアルカリ土類金属(金属 Ca、金属 Mg)を用いた場合には、いずれも上述のような温度上昇や Si の融解といった特徴を有するテルミット反応となっていることが確認された。しかし、金属水素化物を還元剤に用いた場合には、いずれの現象も確認されず、テルミット反応とはなっていない。テルミット反応が起こらなかった原因としては、金属水素化物の熱分解が吸熱反応であるため、還元反応による発熱の一部が熱分解反応に奪われ、温度上昇が小さくなったためと考えられる。そのため、水素化物を還元剤として直接用いるよりも、あらかじめ水素化物を熱分解させておくことで得られる金属を還元剤に用いる方が好ましいことがわかった。

金属 Ca と金属 Mg を比較した結果と合わせると、揮発成分を生じない反応系の方が熱のロスが少なく、融解時間が長くなることが明らかとなった。反応メカニズムとして、

$\text{SiO}_2$  と還元剤との接触部分のみがテルミット反応となることで融解シリコンが生成し、一方で接触部以外では、ガス状で還元剤が反応して温度上昇が小さくなるため、固体シリコンが生成することが推定された。

### (4)生成シリコンの純度

還元試験で得られた試料を 2 段階で酸浸出し、誘導結合プラズマ原子発光分析により、還元時にどの相へ不純物が移行しているかの分配を解析した。生成 Si には還元剤の金属成分が 1000ppm オーダーで残っていたため、純度は 99%程度であり、現時点では太陽電池用途には不十分な値であった。しかし、Al などの金属不純物が副生成物である酸化物相に分配されていた。このことから、Si 生成反応時に生成物が融解すると、不純物が酸化物相へ移行するために、Si が精製される効果があることが解明された。

## 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 0 件)

〔学会発表〕(計 12 件)

Kouji Yasuda, Daichi Itakura, Yohsuke Mizutani, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara and Takayuki Homma, "Production of Si in Thermite Reaction of Silica Using Alkaline Earth Metals" The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Poster presentation), Kyoto, Japan, 23-27 November, 2014.

板倉大地、水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「アルカリ土類金属およびアルカリ土類金属水素化物とシリカのテルミット反応によるシリコン製造」、平成 25 年度第 3 回関西電気化学研究会[ポスター発表]、産業技術総合研究所 関西センター、平成 25 年 12 月 7 日。

板倉大地、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「シリカとアルカリ土類金属のテルミット反応によるシリコン生成とその場温度測定」、資源・素材学会平成 25 年度秋季大会、北海道大学、平成 25 年 9 月 3 日~5 日。

板倉大地、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「マグネシウム粉末と水素化マグネシウム粉末によるシリカの還元」、第 65 回マテリアルズ・テラリング研究会[ポスター発表]、軽井沢、平成 25 年 8 月 1 日~3 日。

板倉大地、水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「水素化物の熱分解により得たマグネシウム粉末によるシリカの還元」、資源・素材学会平成 25

年度春季大会、千葉工業大学、平成 25 年 3 月 28 日～30 日。

Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira and Rika Hagiwara, “Oxide Metallurgy for the Production of Silicon”, The 8th Workshop on Reactive Metal Processing, Cambridge, USA, 8-9 March, 2013.

Yohsuke Mizutani, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara and Takayuki Homma, “New Production Process of Silicon Using Fine Powders of Silica and Calcium Hydride”, The 8th Workshop on Reactive Metal Processing (Poster presentation), Cambridge, USA, 8-9 March, 2013.

水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「水素化カルシウムを還元剤に用いた二酸化ケイ素からのシリコン製造法」、平成 24 年度第 3 回関西電気化学研究会[ポスター発表]、京都大学、平成 24 年 12 月 1 日。

板倉大地、水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「金属マグネシウムおよび水素化マグネシウムとシリカを用いたシリコン製造法」、資源・素材学会関西支部第 9 回若手研究者・学生のための研究発表会、京都大学、平成 24 年 11 月 27 日。

水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「シリカおよび水素化カルシウム微粉末を用いた新規シリコン製造法の開発」、資源・素材学会平成 24 年度秋季大会[ポスター発表]、秋田大学、平成 24 年 9 月 11 日～13 日。

Yohsuke Mizutani, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara and Takayuki Homma, “Production Process of Silicon by Reduction of Silica Using Calcium Hydride”, 6th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials (Poster presentation), Trondheim, Norway, 9-12 September, 2012.

水谷陽介、板倉大地、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、「水素化アルカリ土類金属の微粉末を用いたシリカ還元によるシリコン製造法」、第 62 回マテリアルズ・テラリング研究会[ポスター発表]、軽井沢、平成 24 年 8 月 9 日～11 日。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://blog2013yasuda.japanprize.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

安田 幸司 (YASUDA, Kouji)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教

研究者番号：20533665

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし