

令和元年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02409

研究課題名(和文) 太陽電池級シリコンの合金化フラックス処理による革新的精製プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of Innovative Refining Processes for Solar Grade Silicon by Alloying and Flux Treatment

研究代表者

森田 一樹 (Morita, Kazuki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：00210170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,100,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池級シリコンの精製を合金化して低温凝固精製プロセスとフラックス処理を組み合わせることで、最も効率的にBおよびPを除去するシリコン精製プロセスの最適化を行った。各種合金組成においてBの活量係数測定(Bの熱力学的安定性)を明らかにすることで、スラグによる効果的なB除去条件を評価するとともに、スラグによる精製試験により確認を行った。また、Pについては一般的な酸化精製によるフラックス処理ではなく、還元によるフラックス脱リンの可能性についてシリコン合金組成やフラックス系を変えて明らかにし、また、凝固精製を最後に行うことでの効果的な脱リンプロセスの可能性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

種々の溶媒組成において溶融Si合金中のB、Pの熱力学的性質を明らかにすることで、冶金学的手法の組み合わせを最適化することにより、高生産性低コストの冶金学的手法により太陽電池用シリコンの精製が実現可能であることが示された。現在未だ主流であるガス化精製法に代わる高効率高生産性冶金学的手法への展開の可能性があらためて示された。

研究成果の概要(英文)：Innovative silicon purification process for solar grade silicon production to remove B and P most effectively by solvent refining process combined with flux treatment was optimized. Effective B removal condition for low temperature solidification refining with slag treatment was evaluated by measuring the activity coefficient (thermodynamic stability of B) for various alloy composition followed by the slag refining examination. In addition, possibility of the flux dephosphorization by the reduction reaction (instead of normal oxidation reaction) was confirmed by changing silicon alloy composition and flux system. Furthermore, highly effective dephosphorization was attained by solidification refining after the slag treatment.

研究分野：金属生産工学

キーワード：反応・分離・精製 シリコン フラックス 凝固精製 合金化

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年地球環境問題が顕在化する中、各国の再生可能エネルギー導入の促進に伴い、太陽電池の生産量が急増している。今後更なる需要拡大が見込まれており、太陽電池の主軸であるシリコン系太陽電池の原料の安価安定供給法の確立は不可欠である。現在、太陽電池用シリコンの大部分は、シーメンス法を改良した気化蒸留プロセスを経て生産されており、エネルギー消費低減の観点から、太陽電池用シリコンの製造に特化した冶金学的精製プロセスの開発が望まれている。

2. 研究の目的

冶金学的精製プロセスにおいて、現在では B と P の除去効率に課題がある。

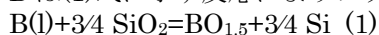
(1) 脱 B

① Si 基合金中の B の熱力学的性質の測定

Si 基合金中での B の活量係数の定量的評価は、有効な脱 B プロセス開発の指針となる。種々の組成の Si-Cu 系、Si-Sn-Cu 系、Si-Ni 系合金について各合金中の B の活量係数の測定を行い、最適融液組成について検討することを目的とした。

② フラックス処理の最適化

B は(1)式に示す反応によりフラックス中に酸化除去される。

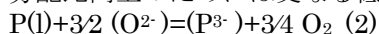


フラックス処理の効率化に向けて、フラックスの B 吸収能および合金とフラックス間での B 分配比を測定し、フラックスおよび合金の両者を熱力学的な観点から評価することを目的とした。

(2) 脱 P

① フラックスによる還元脱 P

フラックス処理は一般的に酸化精錬であるため、Si の優先酸化により P の除去は困難であるが、低酸素分圧・高塩基度条件下で P は(2)式に示すように還元除去されることが確認されている。分配比向上のためには更なる低酸素分圧・高塩基度条件を達成する必要があると考えられる。



そこで本研究では、Na 系フラックス、CaO 濃度の高い高塩基度フラックスに着目し、それぞれ Si-Na 系、Si-Ca 系合金と平衡させることにより還元脱 P プロセスの可能性を検証すると共に、両フラックスの還元脱 P 能を熱力学的に評価することで、Si 中 P の還元除去に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

② 凝固精製による脱 P

Si-Al 合金を溶媒とした低温凝固精製により、Si 中 P の除去効率が従来の凝固精製法に比べてはるかに向上することを明らかにした。しかし、精製後に得られた固体 Si 中に固溶限程度(～500ppm)の Al が混入してしまう、また、バルク状 Si 結晶の成長速度が遅いという課題があり、Si-Al 系に代わる溶媒の検討が求められる。

そこで本研究では、Si-Ca 系に着目し、精製能を既往のプロセスと比較することにより、同溶媒を用いた場合の新たなシリコン精製プロセス実現の可能性を評価することを目的とした。

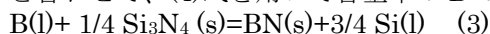
3. 研究の方法

(1) 脱 B

① Si 基合金中の B の熱力学的性質の測定

(3)式に示す平衡反応において、BN と Si₃N₄ を共存させて窒素ポテンシャルを制御し、合金組成によって液体基準の Si の活量 $a_{Si(l)}$ を与えることにより、同合金中の液体基準の B の活量 $a_{B(l)}$ を決定できる。

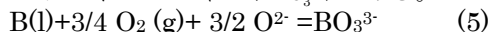
Si-Cu 系、Si-Cu-Sn 系、Si-Ni 系共に所定組成となるように SOG-Si(7N)、高純度 Cu, Sn, Ni を秤量混合し、それぞれに BN と Si₃N₄ とを合わせて C 坩堝に装填した後、所定の温度に保たれた各種電気抵抗炉内で保持することで平衡実験を行った。実験は Ar ガス雰囲気下で行い、所定の時間保持した後急冷し、ICP 発光分光分析法により合金中 B 濃度 X_B を定量した。 $a_{B(l)}$ と合わせて、(4)式を用いて合金中の B の活量係数 $\gamma_{B(l)}$ を算出した。



$$\gamma_{B(l)} = a_{B(l)} / X_B \quad (4)$$

② フラックスの B 吸収能の測定

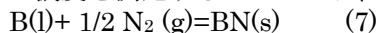
フラックスの B 吸収能を示す熱力学的な指標として、式(5)の反応に基づいて式(6)に示すポレートキャパシティー ($C_{BO_3^{3-}}$)がある。



$$C_{BO_3^{3-}} = (\text{mass\% } BO_3^{3-}) / (a_{B(l)} \cdot p_{O_2}^{3/4}) \quad (6)$$

C 坩堝に BN 及び予備溶融を行ったフラックスを装填し、N₂+CO 混合ガス雰囲気下、所定の温度に保たれた SiC 電気抵抗炉内で保持することで平衡実験を行った。

(7)式に示す BN と N₂ ガスの反応の平衡によって $a_{B(l)}$ を制御しており、実験後のフラックス中 B 濃度を測定することにより、CaO-Na₂O-SiO₂ 系フラックスの $C_{BO_3^{3-}}$ を求めた。



③合金とフラックス間での B 分配比の測定

予備溶融を行った Si-Cu-B 合金、Si-Cu-Sn-B 合金および予備溶融を行ったフラックスを C 坩堝に装填し、Ar ガス雰囲気下、所定の温度に保たれた各種電気炉内で保持することで平衡実験を行った。所定の時間保持した後急冷し、得られたメタルおよびフラックスの組成を ICP 発光分光分析法により定量し、(8)式に示す B 分配比 L_B を算出した。

$$L_B = (\text{mass\%B in flux}) / [\text{mass\%B in alloy}] \quad (8)$$

(2) 脱 P

① 合金とフラックス間での P 分配比の測定

Si-Na 系、Si-Ca 系共に所定組成となるように SOG-Si(7N)、高純度 Na または Ca を秤量混合し、それぞれ NaO-SiO₂系フラックス、CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスと合わせて BN 坩堝に装填した後、所定の温度に保たれた各種電気抵抗炉内で保持することで平衡実験を行った。実験は Ar ガス雰囲気下で行い、所定の時間保持した後急冷し、得られたメタル及びフラックスの組成を ICP 発光分光分析法及び F⁻イオン選択性電極法により定量し、P 分配比 L_P を算出した。

② 凝固精製による脱 P 効率の測定

BN 坩堝(外径 20 × 内径 16 × 高さ 28 (mm))中にて予備溶融することで作製した種々の組成の Si-Ca-P 合金を、ステップモーターによる昇降装置を搭載した SiC 発熱体抵抗炉を用いて、所定の温度勾配、降下速度で引き下げるにより凝固実験を行った。凝固後の試料を上下方向に三分割し、それぞれの部位における組成を ICP 発光分光分析法により定量した。

4. 研究成果

(1) 脱 B

① Si 基合金中の B の熱力学的性質の測定

Si-Cu 系、Si-Sn-Cu 系、Si-Ni 系合金に対して合金中の B の活量係数 $\gamma_{B(0)}$ を測定した結果を以下の図 1、図 2 に示す。

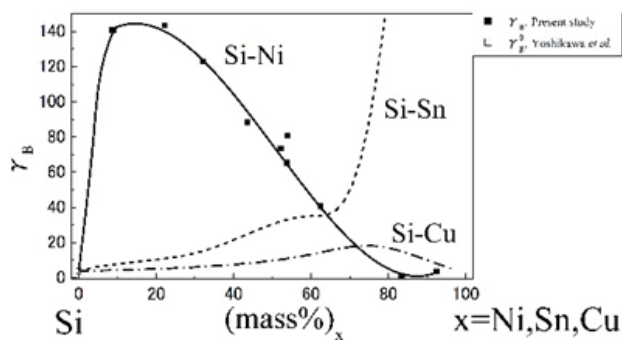


図 1 Si-X 合金組成と γ_B の関係

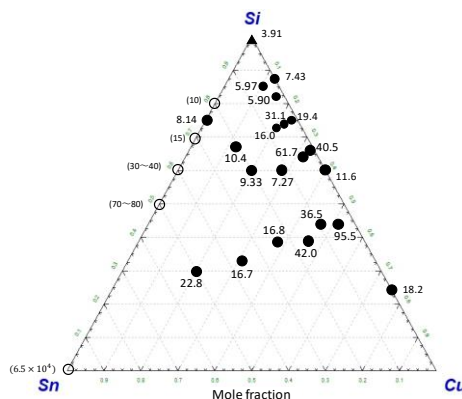


図 2 Si-Cu-Sn 合金組成と γ_B の関係

Si を各他元素と合金化することにより、 $\gamma_{B(0)}$ が増大することが明らかになった。図 1 に示すように、Si-Ni 系において Si 濃度が比較的高い組成域で $\gamma_{B(0)}$ が大きくなることが明らかになった。また、図 2 に示すように Si-Cu 系合金に Sn を加えることにより $\gamma_{B(0)}$ の急激な増大が確認された。これらにより、Si 基合金にフラックス処理をすることにより、効率的な B 除去が実現できると考えられる。

② フラックスの B 吸収能の測定

CaO-Na₂O-SiO₂系フラックスの $C_{B(0)}$ は理論的光学的塩基度が同程度の CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスと比べおおむね大きい値を示したため、同フラックスは高い B 吸収能を示すと考えられる。

③ 合金とフラックス間での B 分配比の測定

Si-Cu 合金に対して CaO-Na₂O-SiO₂系フラックスを用いて分配比を測定したところ最大で $L_B=7.92$ という分配比が得られたが、これは Si-Sn 合金と CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスを用いた場合の値よりも小さい値である。B 分配比が小さい理由は B の活量係数が小さいためであると考えられる。そこで、B の活量係数が大きい Si-Sn-Cu 合金に対して CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスを用いて B 分配比を測定したところ、43.6%Si-11.6%Sn-44.8%Cu 合金において、 $L_B=13.7$ という高い値が得られたため、効果的な脱 B の可能性が示唆された。また、フラックス処理においてはフラックスの組成よりも合金の参照元素および合金組成の影響が大きいと考えられる。

(2) 脱 P

① 合金とフラックス間での P 分配比の測定

Si-Na 系においては、確かに Si-Na 合金中の P が P^{3-} の形態で Na_2O-SiO_2 フラックス中に還元溶解することが確認された。本系でのフォスファイドキャパシティー C_{P^3} は温度の増加に伴い大きく増加し、また、 Na_2O の添加により a_{O^2} が増大すると、それに伴って C_{P^3} も増大し、還元脱 P が促進されることが示唆された。しかし得られた L_P は最大で 0.22 であり、1723K で得られた CaO-CaF₂ 系フラックスでの値より低い、その主な原因は本実験が比較的低温で行われたため C_{P^3} が小さかったことと考えられる。したがって、技術改善によってより高い温度で Na 系合金を用いることができれば高い C_{P^3} が得られると考えられる。

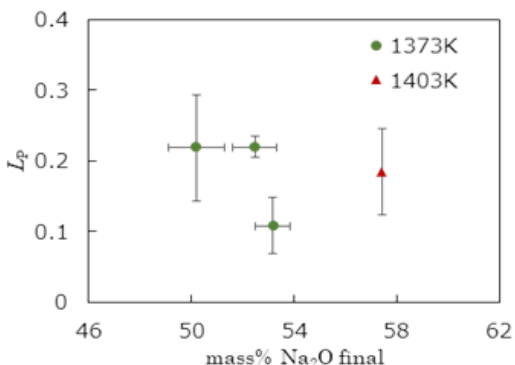


図3 各温度における Na₂O 濃度と L_P の関係

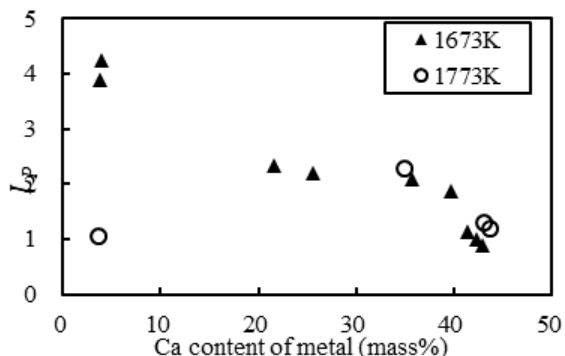
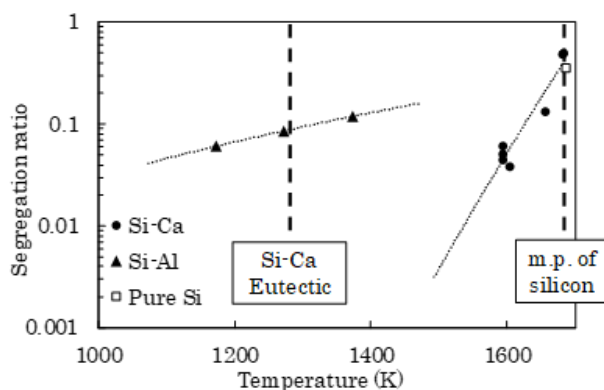


図4 L_P と実験後メタル中 Ca 濃度の関係

Si-Ca 系においては、合金中 Ca 濃度の増加に伴い、 L_P が減少するという結果が確認された。これは Ca の影響により合金中の P が熱力学的に安定になるためであると考えられ、その影響は高塩基度フラックス共存や酸素分圧の低下によるものよりも大きいことがわかった。確認された L_P は最大で 4.2 であり実プロセスに適用するには不十分であり、Si-Ca 合金を用いた還元脱 P は効率的ではないことがわかった。一方で Si-Ca 合金中で P が熱力学的に安定化するため、Si-Ca 合金溶媒による凝固精製法を用いることで高い脱 P 効率を得る可能性が示唆された。

② 凝固精製による脱 P 効率の測定

凝固精製実験の結果、初期 Si-Ca 合金中の Ca 濃度が高いほど、得られる固体 Si 中 P 濃度が低くなることが明らかとなった。また、実験により得られた熔融 Si-Ca 合金と固体 Si 間の偏析係数は Si-Al 系の場合と比較して液相線温度の低下に伴い急激に減少したため、高い脱 P 効率を得られる可能性が示された。(図 5)



- ② Y.Ren, H.Wang and K.Morita, Growth Control and Enrichment of Si Crystals from Si-Sn Melt by Directional Solidification, Vacuum, 査読有, vol.158, 2018, 86-92, doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.09.044
- ③ Y.Lei, W.Ma, J.Wu, K.Wei, G.Lv, S.Li and K.Morita, Purification of Metallurgical-Grade Silicon Using Si-Sn Alloy in Presence of Hf, Zr, or Ti, Materials Science in Semiconductor Processing, 査読有, vol.88, 2018, 97-102, doi.org/10.1016/j.mssp.2018.07.039
- ④ Y.Lei, L.Sun, W.Ma, X.Ma, J.Wu, K.Wei, S.Li and K.Morita, An Approach to Employ Titanium-Bearing Blast-Furnace Slag to Prepare Ti and Al-Si Alloys, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, vol.769, 2018, 983-990, doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.077
- ⑤ Z.Chen and K.Morita, Kinetic Modeling of a Silicon Refining Process in a Moist Hydrogen Atmosphere, Metallurgical and Materials Transactions B, 査読有, vol.49B, 2018, 1203-1212, doi.org/10.1007/s11663-018-1241-8
- ⑥ Z.Chen and K.Morita, Removal of Boron from Molten Si and Si-Cu Using Ammonia Containing Gas, Silicon, 査読有, vol.10, 2018, 7078-7085, doi.org/10.1007/s12633-017-9681-3
- ⑦ Y.Lei, W.Ma, J.Wu, K.Wei, S.Li and K.Morita, Impurity Phases and Their Removal in Si Purification with Al-Si Alloy Using Transition Metals as Additives, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, vol.734, 2018, 250-257, doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.292
- ⑧ H.Chen, Y.Wang, W.Zheng, Q.Li, X.Yuan and K.Morita, Model Implementation of Boron Removal Using CaCl₂-CaO-SiO₂ Slag System for Solar-Grade Silicon, Metallurgical and Materials Transactions B, 査読有, vol.48B, 2017, 3219-3227, doi.org/10.1007/s11663-017-1105-7
- ⑨ Y.Lei, W.Ma, X.Ma, J.Wu, K.Wei, S.Li and K.Morita, Leaching Behaviors of Impurities in Metallurgical-Grade Silicon with Hafnium Addition, Hydrometallurgy, 査読有, vol.169, 2017, 433-439, doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.03.004
- ⑩ Y.Lei, W.Ma, L.Sun, J.Wu and K.Morita, Purification of Metallurgical-Grade Silicon Using Zirconium as an Impurity Getter, Separation and Purification Technology, 査読有, vol.173, 2017, 364-371, doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.051

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 水谷智洋、森田一樹、溶融 Si-Cu-Sn 合金中 B の熱力学的性質、日本鉄鋼協会第 177 回講演大会、2019
- ② Yongsheng Ren, Kazuki Morita, Effect of Zr Addition on the B Removal from Si-Sn Alloys, 日本金属学会 2018 年秋期（第 163 回）大会、2018
- ③ X.He, Z.Chen and K.Morita, Boron Removal from Molten Silicon by Ammonia Gas Blowing, TMS2019（国際学会）、2019
- ④ 川本亮介、森田一樹、フラックス処理及び凝固精製による Si-Ca 合金からの P の除去、日本鉄鋼協会第 175 回講演大会、2018
- ⑤ 深田恒、森田一樹、CaO-Na₂O-SiO₂系フラックスを用いた Si-Cu 合金からの B 除去、日本鉄鋼協会第 175 回講演大会、2018
- ⑥ K.Morita, Development of Solar Grade Silicon Refining via Metallurgical Route: Thermodynamic Properties of Silicon Based Alloys, Materials Research 2017（招待講演）（国際学会）、2018

〔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 なし

6. 研究組織

- (1) 研究分担者 なし
(2) 研究協力者 なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。