

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22360312

研究課題名（和文） 太陽電池用 Si の溶媒を用いた低温凝固精製プロセスの物理化学

研究課題名（英文） Physical Chemistry on Low Temperature Solidification Refining of Solar Grade Silicon Using Solvent

研究代表者

森田 一樹 (MORITA KAZUKI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：00210170

研究成果の概要（和文）：

Cu-Si 合金をおよび Sn-Si 合金を温度勾配下で一方向凝固させ、バルク状の結晶 Si を得るための最適な冷却条件の調査、および精錬効果の確認を行った。温度勾配と冷却速度の制御により、双方バルク状の Si を得ることができ、双方とも Si の成長は拡散律速であることが明らかになった。Sn-Si 合金を用いた場合の精製効果は、過去の研究で行った Al-Si 系溶媒ほど大きくないが、本研究で測定した Sn-S-B 系の熱力学的性質から高 Sn 濃度溶媒中の B の不安定性が示され、その性質を利用した CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系スラグによる高効率脱 B プロセスが確認された。

研究成果の概要（英文）：

By unidirectional solidification of Cu-Si and Sn-Si alloys, optimized cooling condition for producing a bulk Si crystal as well as the refining effect was investigated. Bulk Si was obtained by controlling the temperature gradient and cooling rate for both solvents and the solidification rates were found to be controlled by the diffusion of Si in the solvents. Refining effects were no so significant as that of Al-Si solvent which was clarified and our former research. From the thermodynamic measurement of Sn-Si-B system, instability of B in the melts was clarified and more effective removal of B using CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> slag was verified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	7000000	2100000	9100000
2011 年度	2700000	810000	3510000
2012 年度	2100000	630000	2730000
年度			
年度			
総計	11800000	3540000	15340000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：溶融・凝固、太陽電池シリコン、低温凝固精製、銅、スズ

## 1. 研究開始当初の背景

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おり、更なる需要拡大へ向け、太陽電池の主軸であるシリコン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。

現在の太陽電池用シリコンは、シーメンズ法など気化蒸留を経て製造されており、原料製造のエネルギー消費の観点から、冶金学的手法によるコスト低減が望まれている。

## 2. 研究の目的

新たな冶金学的手法による太陽電池用シリコンの低エネルギー精製プロセスとして、Al-Si 合金を溶媒とした低温凝固精製に取り組み、より代表的な不純物元素である Fe、Ti、P、B が従来の凝固精製法に較べてはるかに効率的に除去されることを明らかにした。しかし、Al の固溶度程度(~500ppm)の混入は不可避であり、後段のプロセスでの Al の除去が必要である。また、バルク状 Si 結晶の成長速度は小さく、さらなる高速成長が求められる。

そこで本研究では、Al-Si 融液に代わる溶媒として、Cu-Si 系、Sn-Si 系に着目し、バルク状のシリコンを得るための条件を系統的に明らかにするとともに、精製効果を確認することにより、これらの溶媒を用いた場合の新たなシリコン精製プロセスの最適化指針を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

Cu-Si 系、Sn-Si 系ともに所定組成になるように、高純度 Si (7N) と高純度 Cu (4N) あるいは高純度 Sn (4N) を内径 10mm の高密度グラファイト坩堝に入れ、高周波誘導炉を用いて Ar 雰囲気下にて溶融して試料を作製し、図 1 に示す装置を用いて、所定の温度勾配、降下速度で試料を引き下げ凝固実験を行い、バルク Si の生成の様子を断面観察で評価した。一部の実験については、精製効果を確認するため、不純物を含有した Si を用いて実験を行い、凝固後に得られた Si 中の各元素の濃度は ICP 発光分光分析により定量した。

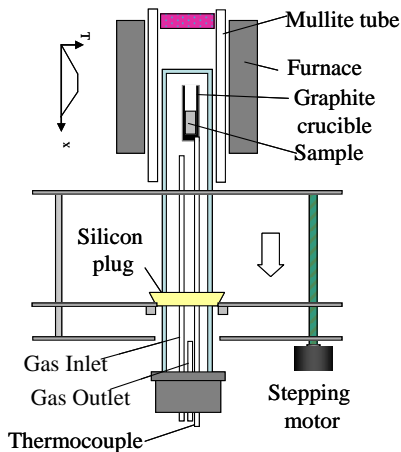


図 1 実験装置の概略図

一方、熱力学的検討を行った Sn-Si-B 系では、その相平衡の測定を溶融 Sn-Si 合金と固体 B を共存させることにより行った。さらに Sn-Si 合金の脱 B の実験では、種々の組成の CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 系スラグを 1673K で 18 時間平衡させて行い、実験後の各相の組成分析を行

った。

## 4. 研究成果

Cu-Si 系では温度勾配 2.98~3.94K/mm、降下速度 0.02~0.08mm/min の全ての試料において坩堝底部に平滑な界面を有するバルク状 Si が確認された。同じ温度勾配の条件では、降下速度が小さくなるほど坩堝底部から成長するバルク状 Si の析出量が増加する傾向にあった。降下速度が 0.04mm/min よりも大きい条件では、融液中に一方方向凝固過程で晶出したと考えられる 0.1~1.0mm の粒状 Si が分散していた。以前に行った Si-Al 合金の一方方向凝固では、降下速度を大きくすると、底部のバルク結晶の平滑性が損なわれるとともに、複数の結晶が堆積する様子が観察されたが、Cu-Si 系の場合は、固体 Si の密度が Cu-Si 融液と比べて小さいため浮上し再度溶解することにより、平滑界面のバルク結晶の成長が得られたものと考えられる。

また、Cu-Si 系での Si 結晶の成長速度について検討を行った。図 2 に底部に成長したバルク状 Si の鉛直方向の厚みと凝固時間から求めた平均の成長速度と温度勾配との関係を示す。底部に成長したバルク状 Si の成長速度と温度勾配の間には正の相関があることがわかる。ここで Si の成長が融液中の定常拡散に律速されると仮定すると、その成長速度は

$$V = D_{\text{Si in Si-Cu melt}} \cdot \frac{\partial X_{\text{Si}}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{V_{\text{mSi}}}{V_{\text{mCu-Si}}}$$

で表される。ここで  $D_{\text{Si in Si-Cu melt}}$  は融液中の Si の拡散係数、 $X_{\text{Si}}$  は界面における融液の Si 濃度、 $T$  は絶対温度、 $x$  は温度勾配方向の距離、 $V_{\text{mSi}}$  は Si のモル体積、 $V_{\text{mSi-Cu}}$  は Cu-Si 融液のモル体積である。

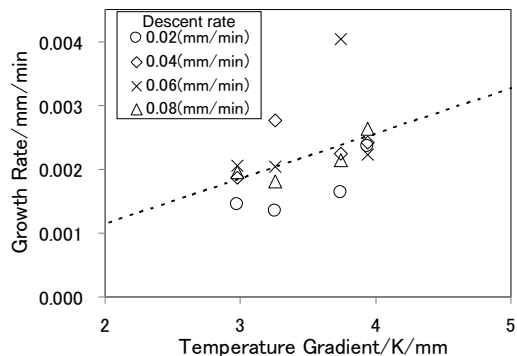


図 2 温度勾配と Si の成長速度との関係

図 2 でバルク状 Si の鉛直方向の成長速度が、温度勾配に比例して増加する傾向を示していることから、Cu-Si 融液からのバルク状 Si の成長は拡散律速であることが示唆される。

一方、Sn-Si 系の場合には、温度勾配が 2K/min の場合、降下速度が 0.02mm/min 以下の場合にのみバルク状の Si が得られた。また、低 Sn 濃度の溶融合金の方が平滑な界面が得られた。また、Cu-Si 系と同様に温度勾配と成長速度の関係について検討を行った結果を図 3 に示す。

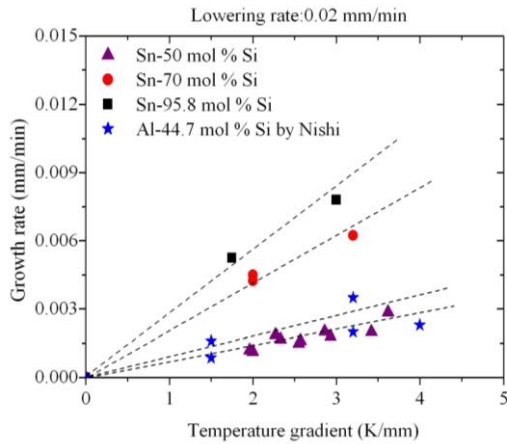


図 3 温度勾配と Si の成長速度との関係

本系においても合金中の Si の拡散が律速していることが明らかになった。

一方精製効果は、種々の組成の Sn-Si 合金組成で、Fe、Al、Ca については 98%以上、Ti については 99%以上除去されたが、B については 60-75%、P については 70%程度と Al-Si 系ほど除去率は高くなかった。

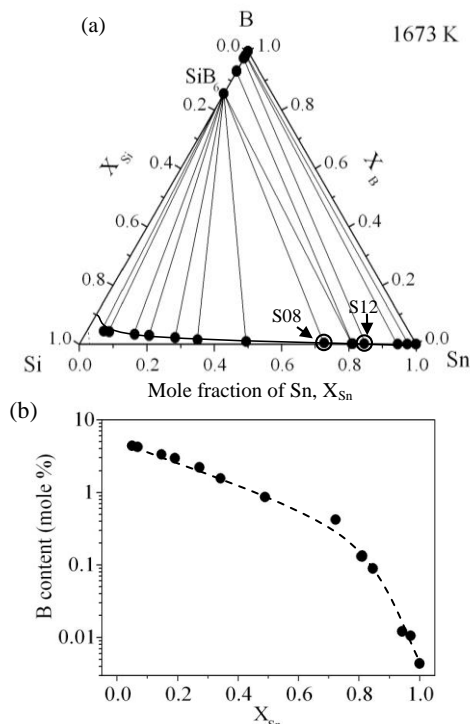


図 4 Sn-Si-B 系の相平衡と B の溶解度

図 4 に示す相平衡測定結果から 1673K における Si-Sn-B 系の等温断面図が作成され、合金中の B の活量係数についても図 5 に示すように、明らかとなった。

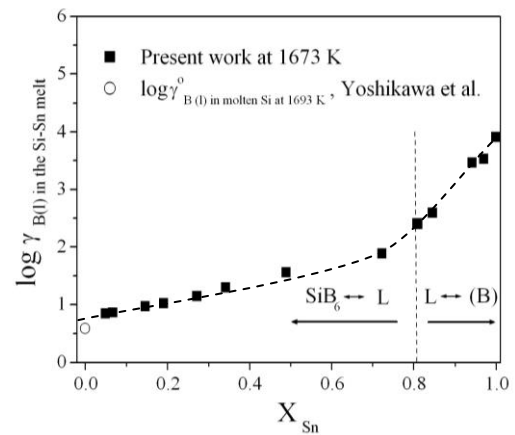


図 5 Sn-Si-B 溶融合金中 1673K における B の活量係数の組成依存性

B の活量は合金中の Sn 濃度の増加により著しく増加することが明らかになり、凝固精製を行った結果、B の除去率があまり大きくなかったことの原因が明らかになった。なお、溶融合金中での B を不安定にする性質はむしろ系外に輩出しやすくなるので、スラグ処理では Sn の添加は有効に作用すると考えられる。そこで、スラグ処理をした際に現れる分配比の測定を試みた。

36mol%SiO<sub>2</sub>-40mol%CaO-24mol%CaF<sub>2</sub> スラグを用いて種々の組成の Sn-Si 合金との B 分配比を測定した結果、図 6 に示すように、Sn 濃度の増加に伴い、分配比は非常に大きくなり、80mol%Sn にすることで、分配比は 2 桁上昇した。

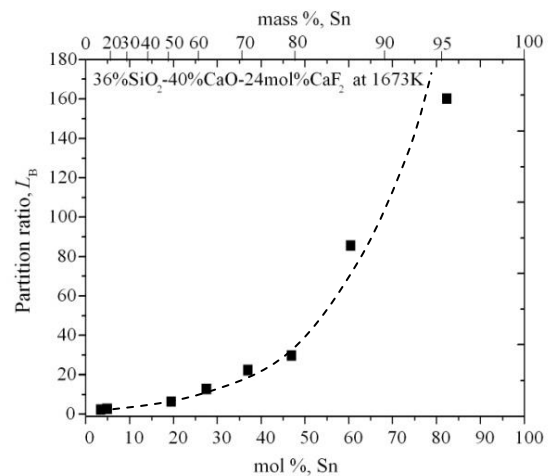


図 6 合金中 Sn 濃度とスラグ-Si 間での B の分配比の関係

この分配比の増加は、合金中の Si 濃度の減少が Si 活量低下をもたらし、その結果、スラグ中の SiO<sub>2</sub> の活量が等しくても酸素分圧が高くなることも一因と考えられる。

以上ことから、Sn-Si 溶媒を用いて B の活量を大きくし、スラグで除去するプロセスは非常に効果的な脱 B プロセスであることが示された。

#### 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 3 件)

- ① X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Removal of Boron from Silicon-Tin Solvent by Slag Treatment, Metallurgical and Materials Transactions B, 査読有、44B, 2013 年、528-533、10.1007/s11663-013-9812-1
- ② T. Yoshikawa, K. Morita, An Evolving Method for Solar-Grade Silicon Production: Solvent Refining, Journal of Metals, 査読有、64, 2012 年、946-951、10.1007/s11837-012-0371-8
- ③ X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Phase Relations and Thermodynamic Property of Boron in the Silicon-Tin Melt at 1673 K, Journal of Alloys and Compounds, 査読有、529、2012 年、12-18、10.1016/j.jallcom.2012.03.057

[学会発表] (計 6 件)

- ① X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Solid Solubility of Sn in Si and Diffusion Coefficient of Si in the Si-Sn Melt Determined by TGZM Method, 日本鉄鋼協会第 164 回講演大会、2012 年 09 月 19 日、愛媛大学、愛媛
- ② X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Solvent Refining of Si for Solar Cells Using a Si-Sn Solvent, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会、2012 年 09 月 18 日、愛媛大学、愛媛
- ③ X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Solidification Refining of Si for Solar Cells using Si-Sn Solvent, Silicon for the Chemical and Solar Industry XI, 2012 年 6 月 28 日、Ulvik, Norway
- ④ X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Boron Removal by Slag Treatment from Silicon with Tin Addition, 日本金属学会 2012 年春期(第 150 回)大会、2011 年 9 月 22 日、大阪大学、大阪
- ⑤ X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Phase Relations for the Si-Sn-B System at 1673 K, 日本鉄鋼協会第 162 回講演大会、

2011 年 9 月 20 日、大阪大学、大阪

- ⑥ X. Ma, T. Yoshikawa, K. Morita, Refining of Si by Directional Solidification from Si-Sn Melts, EUROMAT 2011, 2011 年 9 月 13 日、Montpellier, France
- ⑦ Y. Ohshima, T. Yoshikawa, K. Morita, Effect of Solidification Conditions on Si Growth from Si-Cu Melts, 140th TMS Annual Meeting, 2011 年 3 月 3 日、San Diego, USA

[図書] (計 1 件)

- ① 吉川 健、森田 一樹、(株)シーエムシー出版、レアメタルの最新動向、2012 年、282-289

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：シリコンからのホウ素除去方法  
発明者：森田一樹、吉川 健、馬 暁東  
権利者：森田一樹、吉川 健、馬 暁東  
種類：特許  
番号：特願 2012-031993  
出願年月日：2012 年 2 月 12 日  
国内外の別：国内

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 一樹 (MORITA KAZUKI)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：00210170

(2) 研究分担者

吉川 健 (YOSHIKAWA TAKESHI)  
東京大学・環境安全研究センター・准教授  
研究者番号：90435933

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：