

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：55501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760694

研究課題名(和文)高転換効率を指向したトリブロモシラン再生反応の反応機構解明に関する系統的研究

研究課題名(英文) Systematic Studies on the Mechanism Elucidation of Tribromosilane Recovery Reaction for the High Conversion Efficiency

研究代表者

友野 和哲 (TOMONO, KAZUAKI)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号：40516449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：流通反応系において、テトラブロモシランと水素ガスによるトリブロモシラン再生反応をガスクロマト装置によるオンライン分析を行った。テトラブロモシラン転換率は700℃で約50%に達した。テトラクロロシランによる同一条件下での実験から、テトラクロロシランでは転換率が低いことがわかった。この結果は、テトラブロモシランからトリブロモシランへの再生反応はテトラクロロシランに比べてエネルギー的に有利であることを示し、これは擬一次反応による熱力学計算からも明らかとなった。最後に、550℃および600℃での反応速度定数は、それぞれ0.0162 s⁻¹と0.128 s⁻¹と見積もられた。

研究成果の概要(英文)：Tribromosilane recovery reaction of vaporized tetrabromosilane with hydrogen gas has been monitored by mean of online gas chromatography in a flow reactor system. The tetrabromosilane conversion was reached to about 50 % at 700 C. An experiment with tetrachlorosilane under the same conditions led to a decrease in tetrachlorosilane conversion efficiency. This demonstrates that recovery reaction from tetrabromosilane to tribromosilane is energetically favorable compared to that of tetrachlorosilane, as predicted from the thermodynamic calculation for the pseudo first order reaction in a flow reactor. Finally, the rate constant for overall recovery reaction at 550 C and 600 C was measured to be 0.0162 /s and 0.128 /s, respectively.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：再資源化 反応速度解析 ブロモシラン 流通反応系 ハロゲン化シラン 水素化反応

1. 研究開始当初の背景

昨今のエネルギー問題を背景として、光エネルギーを電力に変換する太陽光発電の導入が急速に進んでいる。信頼性・耐久性などの理由からシリコン系太陽電池は、今後も需要拡大が予想されるが、高純度シリコンインゴットからウエハーに切断する工程において、50-60%が切断ロス(廃シリコン)として排出される。そのほとんどが産廃処理されており、その再生技術が求められている。

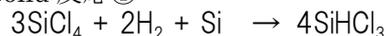
廃シリコンの再生技術は、冶金学的手法が提案技術の中で主流であるが、廃シリコンに含まれる不純物の完全除去が切望されるが、依然として砥粒や遷移金属が残留することが課題であり、6N(99.9999%)の純度を達成するためには最低でも2回以上の溶融処理が必要である。金属級シリコンからの高純度化プロセスの主流は塩化水素による化学的手法である。冶金学的手法とは異なり、化学的手法は、トリクロロシラン(SiHCl_3)として混合物(金属級シリコン)からシリコン成分を抽出・精製する。その為、冶金学的手法に比べて許容不純物濃度は高いが、反応時に大量に副生するテトラクロロシラン(SiCl_4)が問題である。これまで、 SiCl_4 から SiHCl_3 への再生反応が検討されてきたが、転換効率が20%程度(@ 800°C)と低いために、 SiCl_4 は循環されずクロードサイクルは達成できていない。

我々は、これまでに HCl に代わり HBr による化学的手法を検討し、 SiHBr_3 を高収率・高選択的に得られる反応条件を見出している。 SiHBr_3 も高純度シリコンの有用な原料として知られている。

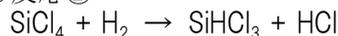
2. 研究の目的

本研究では、大量に副生するテトラハロゲン化シランを解決するために、テトラプロモシランからのトリプロモシランへの再生反応を調査することを目的とした。クロロ系を参考にすると、以下の2式が報告されている。先行特許では、再生反応②に比べて、再生反応①は、 SiHCl_3 生成量が多いことが報告されている。

Gas-Solid 反応①



Gas-gas 反応②



上記反応式に関して、反応パラメータ(H_2 濃度, 反応温度, ガス流量)を系統的に変更し、テトラプロモシランの反応性を調査することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 試薬およびガス

試薬として、二酸化ケイ素(和光純薬)、炭化ケイ素(和光純薬, 99.99%), テトラプロモシラン(Sigma-Aldrich, 99.995%), を使用した。

キャリアガスとして、ヘリウム(JHC, 99.995%), 反応ガスとして、水素ガス(岩谷産業, 99.99%)を使用した。

(2) オンライン-ガスクロマトグラフィーを備えた流通式_再生反応システム

反応装置を図1に示す。反応ラインは生成ガスを凝集回収するためのコンデンサー、排出ガスを中和・無害化するためのスクラバー、およびこれらを連結するための配管からなる。反応ガスの分析は六方弁を介して連結した TCD 検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて行った。本反応装置は、二つのカラム(Silicon OV-101 10% Flusin T60/80, Porapak P50/80)を用いることで反応により生じる全てのガス成分(SiHBr_3 , SiBr_4 , H_2 , HBr)を検出できるように調整した。反応ガスとして、ヘリウムで希釈した水素ガスを、 50°C に加熱したテトラプロモシラン溶液に導入し、テトラプロモシランを含んだ混合ガス($\text{H}_2/\text{He}/\text{SiBr}_4$)を用いて系内を均一化(定常状態)した。定常状態後に、リアクターへと混合ガスを導入し、再生反応を開始した。

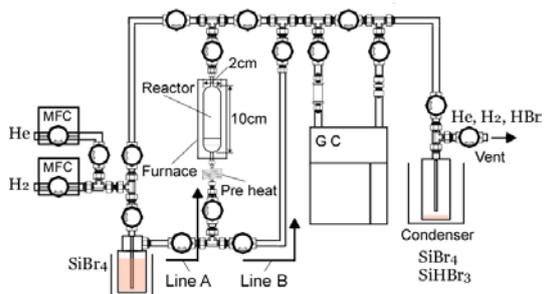


Fig. 1. Schematic diagram of a flow reactor system for recovery reaction.

4. 研究成果

(a) ガスクロ解析

本実験の gas-gas 反応で得られた GC の一例を示す。図2には、GC カラム内のガス保持時間(retention time)を横軸にした GC チャートを示す。反応開始前 (sampling time = 0) は、 H_2 (retention time = 0.8 min) および SiBr_4 (retention time = 5.8 min) を GC で確認した。反応開始後、保持時間 1.0 min と 2.3 min に新たなピークが現れ、それぞれは HBr と SiHBr_3 と帰属された。

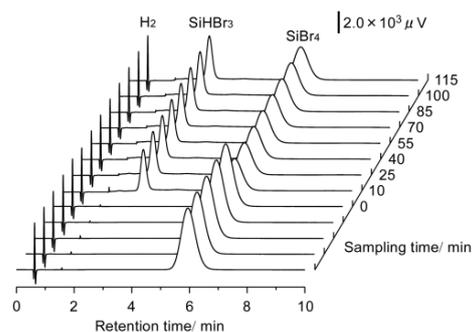


Fig. 2. Gas chromatograms obtained at indicated reaction times for the gas-gas reaction.

反応開始後、ガスクロマトグラムには SiH_2Br_2 , SiH_3Br に由来すると考えられるピークは検出されず、全ての SiBr_4 は SiHBr_3 に転換されたと仮定した。図 3 には、横軸に排出されるガスのサンプリング時間、縦軸に各保持時間で得られたサンプルのピークエリアのグラフを示す。図 3 から、反応開始後 10 分後に、テトラブロモシランとトリブロモシランのエリアが一定になり、定常状態に達していることが分かる。図 3 及び先行研究であるブロモ化反応の結果を参考に、40 分以降のデータを用いてテトラブロモシランの転換率(式 1)を用いて算出した。 $(A_{\text{SiBr}_4(i)}):$ 反応前の SiBr_4 の GC エリア, $A_{\text{SiBr}_4(f)}:$ 反応後(定常後)の SiBr_4 の GC エリア)

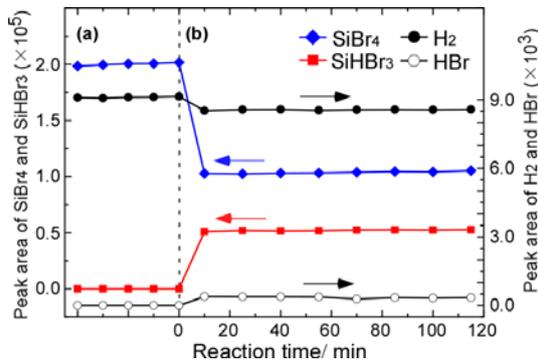


Fig. 3. Peak areas of GCs in the gas-gas reaction as a function of reaction time.

SiBr_4 conversion efficiency (%)

$$= \{(A_{\text{SiBr}_4(i)} - A_{\text{SiBr}_4(f)}) / A_{\text{SiBr}_4(i)}\} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

(b) Gas-Solid 反応

先行特許から、Gas-Gas 反応に比べて Gas-Solid 反応ではトリハロゲン化シラン (SiHCl_3) の生成量が増加することが記載されていた。本研究においても、 SiBr_4 を用いて Gas-Solid 反応を実施した。結果、Gas-Solid 反応による再生反応は、以下の理由①②から不利であると考えた。

① 再生したトリブロモシランの純度

反応に関与するシリコンの純度が、再生したトリブロモシランの純度に影響することが分かった。また、Ingel らによって報告され、研究者自身も確認しているが、シリコン純度が高い場合、表面の被膜(酸化)の影響で反応温度を高く設定しないと反応が開始しない傾向があり、反応温度のロスも生じることが分かった。

② 反応メカニズム

反応温度の上昇に伴って、 SiHBr_3 の生成量の増加を確認した。一方、 SiBr_4 転換率(SiBr_4 の反応量)が低下することが分かった。これは、 SiBr_4 の水素化反応(gas-gas 反応)により副生した HBr がシリコンと反応することで、トリブロモシランとテトラブロモシランの両方

を生成するためと考えられる。結果として、シリコンを導入することで見かけの SiHBr_3 の生成量の増加は可能であるが、同時にもとからの再生すべき SiBr_4 が新たに副生することが明らかとなった。

以後、gas-gas 反応についてのみ再生反応の反応条件の最適化を進めた。

(c) Gas-Gas 反応

Gas-gas 反応を実施するために、充填剤の選定を行った。先行文献によれば、シリコンに代わり、二酸化ケイ素を充填することで反応を実施している。本研究では、充填剤として、二酸化ケイ素、炭化ケイ素、未充填の 3 種類について検討をおこなった。充填剤を変更した際の SiBr_4 の転換率を図 4 に示す。

充填剤として二酸化ケイ素を用いた場合、乾燥の有無によって SiBr_4 転換率に差が見られた。これは、二酸化ケイ素の吸湿性に伴う水分のために、 SiBr_4 が水分と反応($\text{SiBr}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HBr}$)することによる失活と考えられ、乾燥しない場合、 SiBr_4 の反応性が、誤って多く見積もられることがわかった。また、二酸化ケイ素をあらかじめ乾燥する工程が必要であることがわかった。

充填剤として SiC の有無について検討した。750°C においては、 SiC 充填剤の有無にかかわらず類似の SiBr_4 転換率(おおよそ 50%)を示した。一方、650°C においては、 SiO_2 および SiC の場合、類似の値(20%)の SiBr_4 転換率を示したが、未充填の場合 SiBr_4 転換率が著しく低下した。これは、ガスがリアクター内で混合されないため、低温の場合、反応がうまく進行しないためと考えられる。以上の結果、充填剤として SiC を選択した。

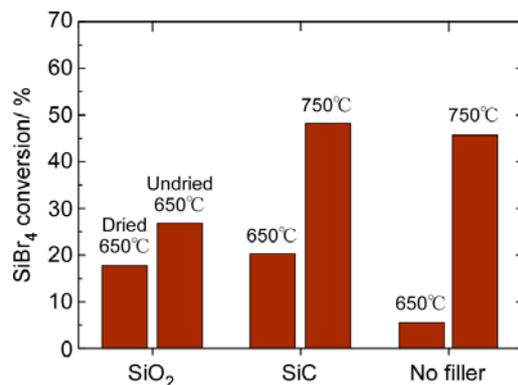


Fig. 4. SiBr_4 conversion as a function of the different fillers

(d) Gas-Gas 反応_クロロ系との比較と熱力学計算

反応パラメーターの精査を行い、 H_2 濃度 50vol%, ガス流量 80mL/min に固定した。反応温度を系統的に変更し、等価な条件のもと、テトラクロロシラン(SiCl_4)をシラン原料として用いて、反応性の比較を行った(図 5)。実施した全ての反応温度でクロロ系に比べ、プロ

モ系の転換率(反応性)が高いことがわかった。転換率は50%に達した。さらに、700°Cでは、クロロ系に比べ2.5倍の転換率を示した。再生効率は、4倍以上になると算出された。

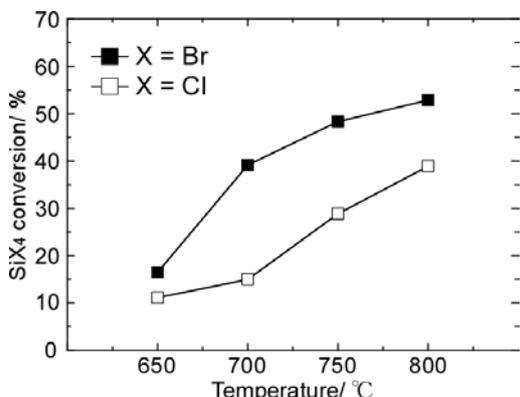


Fig. 5. Plots of the SiX₄ conversion as a function of reaction temperature (X = Cl, and Br).

熱力学考察による反応性について検討を行った。Gas-Gas 反応において、水素濃度を大過剰と仮定することで、Gas-gas 反応を擬一次反応とおける。平衡収率 K の算出を行った。計算結果を図6に示す。熱力学計算の結果、理論的にもブromo系のほうが有利であることがわかった。

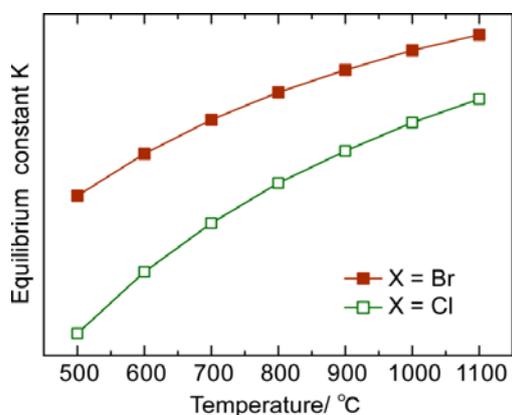


Fig. 6. Plots of the SiX₄ conversion as a function of reaction temperature. Pseudo first-order reaction in plug flow reactor.

(e) 反応速度解析_速度定数の見積もり

再生反応の反応速度解析を進めるために、ガス流量を一定として、SiC 充填量を系統的に変化させ、速度定数の算出を試みた。反応温度(550°C, 650°C)において、SiC 充填量を変化させたときの速度定数を見積もった(図7)。結果、各反応温度での速度定数 k は、 $k_{550°C} = 1.62 \times 10^{-2}$, $k_{650°C} = 1.28 \times 10^{-1} s^{-1}$ と算出された。

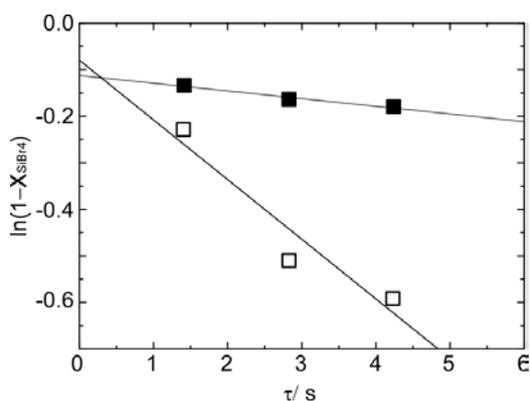


Fig. 7. Plots of $\ln(1-X_{SiBr4})$ versus t taken for the reaction at 550°C (filled square) and 650°C (open square) under various volumes of SiC filler.

(f) Gas-gas 反応 Si 析出

800°Cの再生反応の実験において、反応終了後の充填剤であるSiCが固化していることがわかった。そこで、固化したSiCの分析を行った。図8には、反応前後のSiC充填剤のSEM画像を示す。反応前には、みられなかった微結晶が析出していることがわかる。また、SiC全体に2-3μmの板状結晶が析出していた。

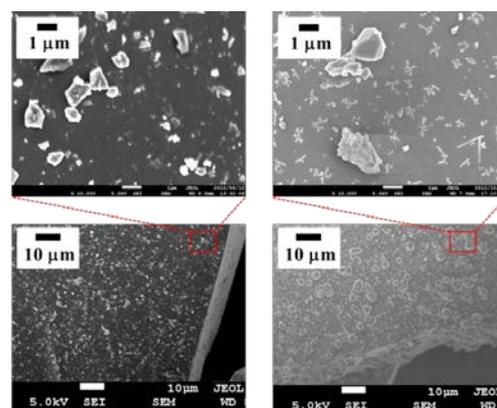


Fig. 8. SEM images of SiC filler before (left) and after (after) the hydrobromination reaction of SiBr₄.

上記の固化したSiC充填剤をX線回折分析した。X線解析の結果、SiCの回折パターンに加えて、Siに由来するパターンが観察されたことから、析出物はSiであることが分かった。800°Cの反応温度により、以下の反応が進行したと考えられる。



クロロ系を参考にする、テトラクロロシランからのシリコン析出反応は1100°Cで進行することが報告されている。結果、クロロシランに比べて、低温でのSi析出も確認した。

実験に用いたテトラブロモシランは高純度であり、これから析出するシリコンも高純度と考えられる。つまり、Gas-Solid 反応で示した反応に関与するシリコンは、不活性ガス下で生成するために被膜が生じずに活性なシリコンとして反応に関与する可能性が示された。加熱炉の関係から、より高い反応温度での実験は実施できなかった。

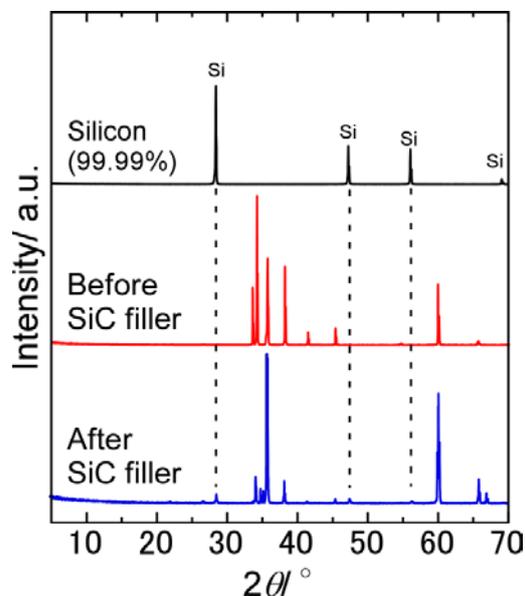


Fig. 9. XRD patterns of SiC filler before and after the reaction, along with that of silicon (99.99%)

総括 と 今後の展望

テトラブロモシランと水素の反応について、各種反応パラメーターを変更して検討を行った。等価な実験を行った結果、クロロ系に比べてプロモ系の反応性は高いことが実証された。反応温度 700°Cにおいて、テトラブロモシラン転換率は、40%に達し、クロロ系に比べて 2.5 倍の反応性を示した。また、高温側では、Si の析出反応が進行することが分かった。

本研究の遂行により、アップヒル反応である再生反応($\text{SiBr}_4 > \text{SiHBr}_3$)と Si 析出反応($\text{SiBr}_4, \text{SiHBr}_3 > \text{Si}$)ではプロモ系が有利であることを明らかにした。一方で、多結晶シリコンの設備投資が進展し、研究提案時とは大きく異なり、バージン材の多結晶シリコンの価格下落が続いており、中国メーカーのシリコンウェハーの参入が急増している。結果、各関連企業は、国内での廃シリコンの多結晶シリコンへのリサイクル事業に関しては慎重な対応を示している。しかしながら、エネルギービジョン 2100 に推奨されるように、シリコン系太陽光発電の普及は続くと思われ、それに伴う廃シリコンの排出はこれまで以上に増加すると考えられる。今回、用いたプロモシランは、クロロシランとは異なり常温常圧下で液体として存在する。気体であるクロロシランとは異なり、操作性(液化操作が不要)に優れ運搬も容易である。クロロ系に

比べ反応性は高いが、性状が液体のため、取扱いも安全だと考えられる。今後は、廃シリコンから生成できるプロモシランを多用途に展開することで、付加価値をつけ、廃シリコンをプロモシランとして再利用する研究に進展させる。

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 K. Tomono, S. Miyamoto, T. Ogawa, H. Furuya, Y. Okamura, M. Yoshimoto, R. Komatsu, M. Nakayama, "Recycling of Kerf Loss Silicon Derived from Diamond-wire Saw Cutting Process by Chemical Approach", *Sep. Purif. Technol.*, 2013, 120, 304-309. (査読有)
- ② K. Tomono, H. Furuya, S. Miyamoto, T. Ogawa, Y. Okamura, R. Komatsu, M. Nakayama, "Chemical Vapor Deposition of Silicon by the Reaction of Bromosilanes and Hydrogen", *ECS trans*, 50(5), 81-86 (2013). (査読有)
- ③ K. Tomono, H. Furuya, S. Miyamoto, Y. Okamura, M. Sumimoto, Y. Sakata, R. Komatsu, M. Nakayama, "Investigations on hydrobromination of silicon in the presence of silicon carbide abrasives as a purification route of kerf loss waste", *Sep. Purif. Technol.*, 2012, 103, 109-113. (査読有)

[学会発表] (計 17 件)

国際学会

1. K. Tomono, H. Furuya, Seiji Miyamoto, Takuro Ogawa, Yuki Okamura, Ryuichi Komatsu, Masaharu Nakayama, "Chemical Vapor Deposition of Silicon by the Reaction of Bromosilanes and Hydrogen", poster, 222nd ECS Meeting, Honolulu (USA), No. 2651, Oct. 9, 2012.

国内学会

2. 友野和哲, 飯田龍也, 坂口麻由美, 中山雅晴, 「トリブロモシラン-テトラブロモシラン混合溶液を用いた Si 薄膜の電気化学析出」, ポスター, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014 年 3 月 29 日, 3PB-069
3. 友野和哲, 飯田龍也, 坂口麻由美, 山口亮太, 中山雅晴, 「非水溶媒中での SiBr_4 の電気化学的還元による Si 電析」, ポスター, 2013 年日本化学会中国四国支部大会, 広島大学東広島キャンパス, 2013 年 11 月 16-17 日, 1P30.
4. 宮本成司, 小川拓朗, 押尚吾, 友野和哲, 小松隆一, 中山雅晴, 「テトラハロシランからのシリコン析出における臭素系と塩素系の比較」, ポスター, 2013 年日本化学会中国四国支部大会, 広島大学東

- 広島キャンパス, 2013年11月16-17日, 1P17.
5. 小川拓朗, 宮本成司, 押尚吾, 友野和哲, 小松隆一, 中山雅晴, 「化学気相析出法によるテトラブロモシランからのポリシリコン形成」, 口頭, 2013年日本化学会中国四国支部大会, 広島大学東広島キャンパス, 2013年11月16-17日, 1D15.
 6. 友野和哲, 小川拓朗, 宮本成司, 古屋博敏, 小松隆一, 中山雅晴, 「化学的手法による廃シリコンの再利用技術」, 口頭, 化学工学会第78年会, 大阪大学豊中キャンパス, 2013年3月19日, H319.
 7. 友野和哲, 古屋博敏, 宮本成司, 小川拓朗, 小松隆一, 中山雅晴, 「流通反応系でのテトラブロモシランの水素化脱ブロモ化反応」, 口頭, 化学工学会第78年会, 大阪大学豊中キャンパス, 2013年3月19日, H320.
 8. 友野和哲, 宮本成司, 小川拓朗, 古屋博敏, 小松隆一, 中山雅晴, 「トリブロモシラン-テトラブロモシラン混合物を用いた多結晶Si析出」, 口頭, 化学工学会第78年会, 大阪大学豊中キャンパス, 2013年3月19日, H321.
 9. 友野和哲, 宮本成司, 小川拓朗, 古屋博敏, 小松隆一, 中山雅晴, 「固定床反応装置でのテトラブロモシランの水素化反応によるトリブロモシランの生成」, ATPポスター, 日本化学会第93回春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013年3月23日, 2PD030
 10. 古屋博敏, 友野和哲, 宮本成司, 小川拓朗, 中山雅晴, 「CVD法によるブロモシランからの多結晶Si析出」口頭, 第13回MRS-J山口大学支部大会, 山口大学, 2013年1月12日 (優秀発表賞受賞)
 11. 友野和哲, 古屋博敏, 宮本成司, 小川拓朗, 小松隆一, 中山雅晴「高転換効率を指向したテトラブロモシランからのトリブロモシラン合成」口頭, 2012年日本化学会西日本大会, 佐賀大学, 2012年11月10日
 12. 友野和哲・宮本成司・古屋博敏・小川拓朗・小松隆一・中山雅晴, 「ブロモシラン生成反応を用いた廃シリコンスラッジの前処理方法の開発」口頭, 2012年日本化学会西日本大会, 佐賀大学, 2012年11月10日
 13. 友野和哲・古屋博敏・宮本成司・小川拓朗・小松隆一・中山雅晴, 「化学気相法によるブロモシランからのシリコン析出反応」ポスター, 2012年日本化学会西日本大会, 佐賀大学, 2012年11月11日
 14. 小川拓朗, 古屋博敏, 宮本成司, 友野和哲, 中山雅晴, 「廃Siスラッジに含有するSiC砥粒のブロモ化反応への影響」ポスター, 第18回中国四国支部分析化学若手セミナー, 山口県セミナーパーク, 2012年9月1日。
 15. 宮本成司, 古屋博敏, 小川拓朗, 友野和哲, 中山雅晴, 「廃Siスラッジのブロモ化反応に供するための不純物除去技術」ポスター, 第18回中国四国支部分析化学若手セミナー, 山口県セミナーパーク, 2012年9月1日。
 16. 友野和哲, 古屋博敏, 宮本成司, 岡村優樹, 小松隆一, 中山雅晴, 「流通反応系における廃シリコンの臭素化反応」ポスター, 第49回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2012年6月30日。
 17. 友野和哲, 宮本成司, 古屋博敏, 岡村優樹, 小松隆一, 中山雅晴, 「廃シリコンの化学的精製のための前処理法の開発」ポスター, 第49回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2012年6月30日。
- 〔図書〕 (計0件)
- 〔産業財産権〕
○出願状況 (計0件)
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://u-search.ube-k.ac.jp/tc-data/15508>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
友野 和哲 (TOMONO KAZUAKI)
宇部工業高等専門学校・物質工学科・助教
研究者番号: 40516449