

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630335

研究課題名(和文) 反応性フラックスを用いた溶融シリコン中不純物元素の揮発除去に関する物理化学

研究課題名(英文) Physical Chemistry on Evaporation Removal of Impurities in Molten Silicon Using Reactive Fluxes

研究代表者

森田 一樹 (Morita, Kazuki)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00210170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：塩素を含有する反応性フラックスを用いて、溶融シリコン中のボロンを気相中に除去するプロセスを考案した。CaCl₂とB₂O₃の反応の確認を経て、CaO-SiO₂-CaCl₂系の相平衡関係を明らかにし、同フラックスによるシリコンの脱B実験を種々のスラグ組成で試みた結果、フラックス中に塩化物が存在することにより、シリコン中ボロンが効率的に気相中に除去されることを示され、最も脱B効率の高い条件や反応機構が見出された。

得られた結果から、シリコンおよびフラックス中のボロンの物質移動係数、拡散係数も評価され、反応性フラックスを用いた太陽電池用シリコンの脱Bプロセスの可能性および高効率脱B条件が示された。

研究成果の概要(英文)：A new boron evaporation removal process from molten silicon using reactive fluxes was proposed. After confirming the reaction between CaCl₂ and B₂O₃, phase relations for the CaO-SiO₂-CaCl₂ system was clarified and the boron evaporation removal experiments were carried out with various compositions of slags. As a result, boron in a molten silicon was found to be effectively removed into a gas phase and the most effective condition for the boron removal as well as the reaction mechanism was clarified.

Through the experimental results and discussion in the present research, mass transfer coefficients and diffusion coefficients of boron in the reactive fluxes were evaluated, and the possibility together with the most effective condition for the proposed boron removal process from molten silicon for solar cell were clarified.

研究分野：金属生産工学

キーワード：シリコン ボロン 太陽電池 フラックス 塩化物 精製

1. 研究開始当初の背景

近年、太陽電池の普及に伴う安価な原料シリコン需要の増大への対応を目指し、金属級シリコン(MG-Si)を出発原料とする冶金的手法によるシリコン精製プロセス開発を念頭に、申請者は研究を進めて来たが、近年、塩素ガスによりボロンの塩化除去を試みた結果、溶融スラグを共存させた場合にはBOCl などの酸塩化物として効果的に蒸発除去されることを見いだした。

2. 研究の目的

本研究では、塩化物を含有する酸化物融体自体が反応性フラックスとしてボロンを気相中に除去する可能性を考え、同フラックスの熱力学的性質や高い反応特性、精製反応機構を解明することにより、本方法を溶融シリコンの革新的精製法として提案することを目的とする。

3. 研究の方法

3.1. フラックスの反応性・反応機構の評価

塩化物含有フラックス中のボロンの揮発性を確認するため、B₂O₃とCaCl₂を1773Kで溶融保持し、発生するガスをアルカリ水溶液中に捕集し分析を行った。また、反応後の試料については、X線回折測定により結晶相の同定を行った。

3.2. 反応性フラックスの相平衡測定

溶融フラックスの急冷観察およびDTAによる評価から種々の組成のCaO-SiO₂-CaCl₂フラックスについて、液相線温度を推定した。観察試験では、所定所定に作製したフラックスを1723Kで30分保持し、急冷後の状態から固液共存あるいは完全溶融していたかを判断し、2元系および一部の3元系フラックスについては液相線温度をDTA曲線の懐石から評価を行った。なお、CaCl₂濃度の高いフラックスでは蒸発が激しいため、最終組成の分析結果をフラックス組成として採用した。

3.3. 反応性フラックスによるシリコン中ボロン除去処理

種々の組成のCaO-SiO₂-CaCl₂フラックス10gとB含有シリコン5gを1723Kで12hアルゴン雰囲気下で溶融させ、実験後のフラックスおよびシリコンの組成分析を行った。また、得られた結果に基づきスケールアップした実験では、フラックスを50g~1kg、シリコンを25~500gを真空溶解炉で1~2h溶融させ、実験後の組成分析を行った。

4. 研究成果

4.1. フラックスの反応性・反応機構の評価

B₂O₃単独で溶融した際には見られない量のボロンが検出され、CaCl₂とB₂O₃によるガス種の生成蒸発反応が確認された。また実験後の試料のX線回折測定の結果、図1に示

すように、新たなピークは認められず、凝縮相として化合物の生成はなく、熱力学計算予測から、BOClのガス種が発生したものと予想された。以上の結果から、溶融シリコンの脱ボロンスラグ処理において、塩素ガスを用いずにフラックス中に存在するボロンの揮発除去を行える可能性が明らかになった。

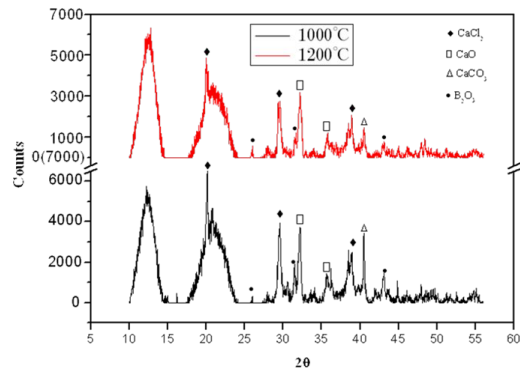


図1、実験後のX線回折パターン

4.2. 反応性フラックスの相平衡測定

急冷観察およびDTA測定によって明らかにしたSiO₂-CaCl₂二元系および、CaO-SiO₂-CaCl₂三元系フラックスの相平衡測定結果をそれぞれ、図2および図3に示す。

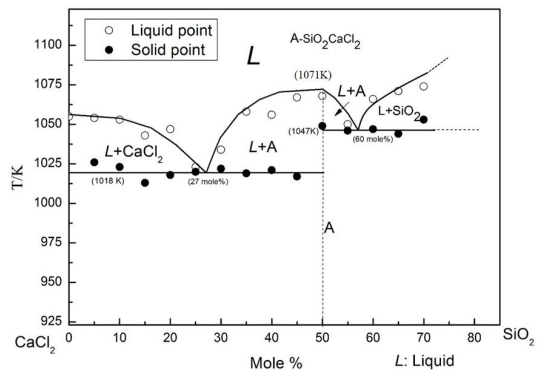


図2 測定結果から得られるSiO₂-CaCl₂二元系状態図

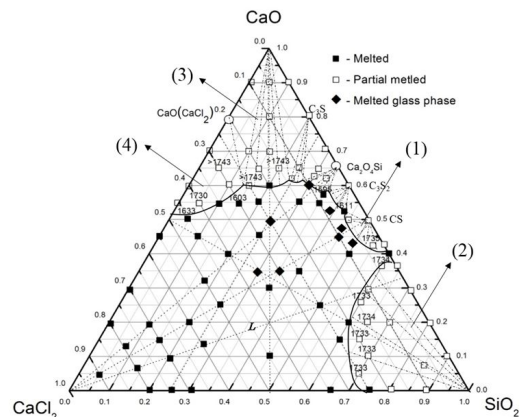


図3 1723KにおけるCaO-SiO₂-CaCl₂三元系の等温断面図

それぞれ、状態図および等温断面図の形で表記しており、特に三元系の評価から CaCl_2 濃度の高い組成では、同温度で安定な固体化合物もなく液相線温度が低くなることが示された。

4.3 . 反応性フラックスによるシリコン中ボロン除去処理

種々のスラグ組の $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2$ 系フラックスによるシリコンの脱ボロン実験を試みた結果を図4および図5に示す。図4では分配比と B 除去効率の関係を示し、塩基度 (CaO/SiO_2 比) の高いフラックスを用いた場合、除去効率が大きくなっていることが分かる。

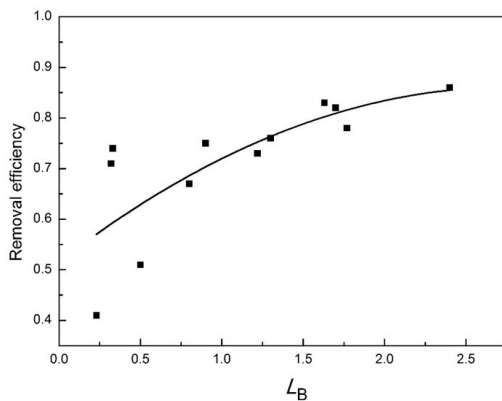


図4 B 分配比と B 除去率の関係

物質収支からボロンの蒸発除去率を推定して求めた結果、図5に示すように、蒸発除去率が激しい場合には、処理中にフラックスそのものが蒸発する量が大きく、最終的なフラックスの塩基度が下がりボロンの蒸発除去率の改善が見られないことがわかる。

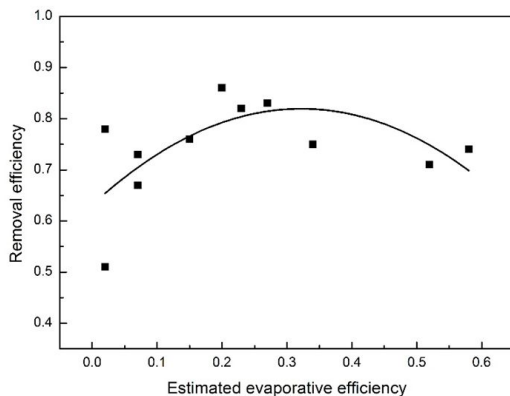


図5 B の蒸発除去率率と B 除去率の関係

一方、初期ボロン濃度が 20ppm の 25 ~ 500g の金属級シリコンを 50g ~ 1kg のフラックスで処理をする実験では、1 ~ 2 時間の処理でほぼ 3ppm B 程度に減少し、前述の小規模実験よりも効率よく脱ボロンが行われた。試験結果を B 分配比と除去効率の関係につい

て小規模の場合と比較して図6に示す。

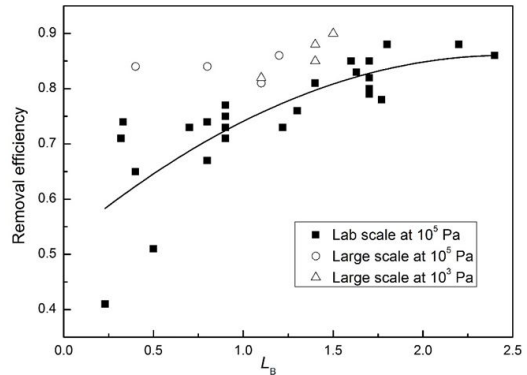


図6 B 分配比と B 除去率の関係

同一条件では大規模試験結果の方が高い除去効率が示されたことから、実用化のスケールアップにおいても問題ないと考えられる。

また、得られた結果の評価及び時間を変えた小規模実験から、シリコンおよびフラックス中のボロンの物質移動係数、拡散係数も評価し、反応性フラックスによる脱ボロンプロセスの適正条件の検討も行った。 $30\text{mol}\%\text{CaO-}23\text{mol}\%\text{SiO}_2\text{-}47\text{mol}\%\text{CaCl}_2$ フラックス - メタル界面近傍でのフラックス中ボロンの物質移動係数は $1.91 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ 、フラックス - 気相界面近傍でのフラックス中ボロンの物質移動係数は $2.50 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ となり、フラックス中でのボロンの拡散係数は $8.46 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められた。これらの実験結果から、フラックス中に較べ溶融シリコン中ではボロンの拡散 ($(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$) が早く、フラックス中ボロンの拡散が反応性フラックスを用いた場合の脱ボロン反応を律速していることも確認された。

以上のことから、反応性フラックスを用いた太陽電池用シリコンの脱ボロンプロセスの可能性および高効率プロセス条件が示された。

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 1 件)

Y.Wang, X.Ma and K.Morita, Evaporation Removal of Boron from Metallurgical-Grade Silicon Using $\text{CaO-CaCl}_2\text{-SiO}_2$ Slag, Metallurgical and Materials Transactions B, 45B(2014), 334-337
10.1007/s11663-014-0031-1

〔学会発表〕(計 3 件)

Y.Wang, W.Ma and K.Morita, Removal of Boron from Molten Silicon by $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCl}_2$ Slag Treatment, Proceedings for the Silicon for the Chemical and Solar Industry XII, 2014 年 06 月 25 日, Trondheim, Norway

Y.Wang and K.Morita, Evaporaataion
Removal of Boron from Metallurgical-
Grade Silicon Using CaO-CaCl₂-SiO₂
Slag, 日本金属学会 2014 年秋期(第 155
回)大会, 2014 年 09 月 26 日, 名古屋大
学、愛知県

Y.Wang and K.Morita, Reaction
Mechanism of Boron Removal from
Molten Silicon by the CaO-SiO₂-CaCl₂
Slag Treatment, 日本鉄鋼協会第 169 回
講演大会, 2015 年 03 月 20 日, 東京大学、
東京都

〔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

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 なし

(3) 連携研究者 なし