

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 24 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420753

研究課題名(和文) 酸素ポテンシャル勾配下のフラックス精製法によるシリコンの革新的脱リン

研究課題名(英文) Innovative Dephosphorization from Silicon by Flux Purification Method under a Gradient of Oxygen Potential

研究代表者

築場 豊 (Yanaba, Yutaka)

東京大学・生産技術研究所・技術専門職員

研究者番号：90723247

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、太陽電池用シリコン原料からの高効率な不純物除去方法として「酸素ポテンシャル勾配下マルチフラックスによるシリコン中脱リン」を提唱した。CaO-SiO<sub>2</sub>(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系ガラスを液相、リンの固溶効果を持つ2CaO・SiO<sub>2</sub>を固相として同時に含有するマルチフラックスを、大気暴露させず電気炉内Ar雰囲気加熱溶融急冷させることで作製した。得られたフラックスを、脱酸Ar気流中で十分加熱し低い酸素分圧で平衡させた後に、酸素分圧を高く変化させた気流を短時間吹付け急冷させた試料を作製した。ラマン分光測定を行ってシリコン-酸素結合に起因するピークの解析を行い、シリコンの非架橋酸素割合を調査した。

研究成果の概要(英文)：In this research, "Dephosphorization from Silicon by Multiplex Flux Under a Gradient of Oxygen Potential" was proposed as a highly efficient method for removing impurities from silicon raw materials for solar cells. A multi-flux, which is simultaneously contain CaO-SiO<sub>2</sub> (-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) based glass as a liquid phase and 2CaO・SiO<sub>2</sub> as a solid phase having solid solution effect with phosphorus, was prepared by heating, melting and rapidly cooling in an Ar atmosphere in an electric furnace without an air exposure. The obtained flux was heated in a deoxidized Ar gas flow to equilibrate with a low oxygen partial pressure, and then was conducted by blowing with a short time and quenching in an Ar-O<sub>2</sub> flow with higher oxygen partial pressure. Raman spectroscopy was carried out to analyze the peaks attributable to silicon-oxygen bonds, and the proportion of non cross-linked oxygen in silicon was investigated.

研究分野：高温物理化学

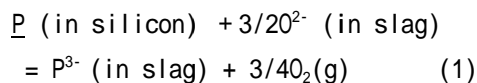
キーワード：太陽電池 シリコン 脱リン マルチフラックス 酸素ポテンシャル

1. 研究開始当初の背景

太陽光発電は、長年クリーン発電として研究・開発が行われ、今世紀に入り漸く目に見えて普及が進んでいる。近年メガソーラー等の電力事業の開発・投機が進み、東日本大震災後の持続可能エネルギー導入策を受け、太陽光発電の導入は一層拍車がかかっている。しかし未だ火力等他発電に比べ発電コストは圧倒的に高く、政府等の導入支援なくして経済的な自立はできない。

原料シリコンの価格は太陽電池製造コストの 1/3 を占め、その削減が強く要求される。原料シリコンは、金属シリコンの塩化揮発で得るクロロシランや、モノシランを用いた気相反応法で製造される。高速析出法や流動床法などの新規還元析出法の導入でコスト改善が見られるが、気相成分の危険性・環境有害性は避け得ず、また気相反応のエネルギーコストが大きい。脱気相法としてシリコンの冶金精錬の研究開発が進み、2003 年頃から国内外で技術導入が活発化した。しかしリーマンショック以降シリコン価格が暴落し、冶金事業の撤退が相次いだ。冶金技術が持続しなかった要因に、凝固偏析を望めないリン・ボロンの除去に多大なエネルギーを要し、明確なコストメリットに至らないことが挙げられる。

これまで冶金法として開発された、真空精錬による脱リン、プラズマ酸化精錬による脱ボロンは、どれもシリコン溶湯の高温長時間保持を要する。昨今、生産性に優れるフラックス精製法の研究が進められ、CaO-SiO<sub>2</sub>系フラックスによるボロンの酸化除去の有効性が示された。一方フラックスによるリン除去は、フラックス/シリコン間のリン分配比が 1 前後と小さく、困難とされる。リンはシリコンより熱力学的に貴であるため、脱リンは次式(1)の還元反応により進行する。

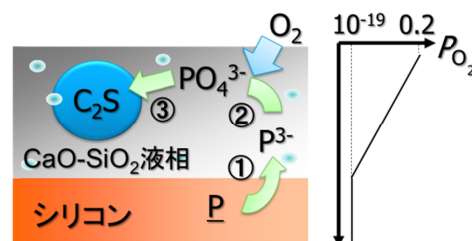


この反応式を鑑み、申請者らは強塩基・還元性の CaF<sub>2</sub> 系フラックスを用いた高効率脱リンを目指したが、分配比の最大値は 0.6 であった。よって、均一液相フラックスによるシリコンの脱リンは熱力学的に極めて困難であると考えている。

一方鉄鋼精錬では、リンの固溶効果を持つ

2CaO·SiO<sub>2</sub>(以下 C<sub>2</sub>S)固相を利用した固液共存フラックス(マルチフラックス)による脱リンが注目されている。C<sub>2</sub>S はシリコンの精錬フラックスの CaO-SiO<sub>2</sub> 融体と平衡共存可能である。よってシリコンの精錬でも、C<sub>2</sub>S 分散マルチフラックスにより脱リンが適えば、フラックス精製によるリン・ボロン同時除去を達成できる。ただし C<sub>2</sub>S へのリンの固溶は、C<sub>2</sub>S-3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固溶体を形成して進行するので、フラックス液相のリン酸イオン(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)は C<sub>2</sub>S に移行するが、シリコンとの平衡で既定される低酸素ポテンシャル(P<sub>O<sub>2</sub></sub> ~ 10<sup>-19</sup>)条件で主形態のリン化物イオン(P<sup>3-</sup>)については、C<sub>2</sub>S への濃化・移行は期待できない。

これを解決するため、フラックスに酸素ポテンシャルの勾配を付与することを発案した(図 1)。すなわち、フラックス内の酸素ポテンシャルを変化させ、リンの還元領域と酸化領域を設けるといものである。具体的イメ



ージとしては、脱リンの進行するシリコン  
図 1 酸素ポテンシャル勾配下マルチフラックスを用いたシリコンからの脱リンイメージ

フラックス界面の低酸素ポテンシャル条件で、リンは P<sup>3-</sup>としてフラックスに移行する。

フラックス表面を高酸素ポテンシャルに制御してフラックス中の P<sup>3-</sup>の酸化を促し、C<sub>2</sub>S 相に濃化させる。この際、マルチフラックス/シリコン間のリンの分配比は、フラックス中の C<sub>2</sub>S の割合が十分に大きい(~100%)場合には、次式(2)となる。

$$\begin{aligned} L_p \text{ (Muti-flux/Si)} = L_p \text{ (Liquid flux /Si)} \\ \times L_p \text{ (C2S/Liquid flux)} \quad (2) \end{aligned}$$

このようなマルチフラックスとポテンシャル勾配を積極利用した精錬は例を見ず、ポテンシャル勾配下精錬の可能性に迫る。研究分担者は、1500 で C<sub>2</sub>S /CaO-SiO<sub>2</sub> 融体間のリン分配に対する酸素ポテンシャルの影響を調査し、P<sub>O<sub>2</sub></sub>=10<sup>-7</sup>atm 以上で C<sub>2</sub>S にリンが 5 倍以上濃化することを明らかにした。次に C<sub>2</sub>S

分散 CaO-SiO<sub>2</sub>フラックスを Si-P 合金上に配し、上方より酸化性ガスを吹き付けた際、フラックスの表面近傍でC<sub>2</sub>Sへのリンの濃化が見られた。よってシリコン中リンを、フラックス液相を介してC<sub>2</sub>Sへ濃化可能であることを示した。

しかしフラックス内の C<sub>2</sub>S へのリンの濃化域は表面近傍に限られ、厚み中央部では液相とC<sub>2</sub>Sでリン濃度が同程度のプラトー域を生じた。フラックス厚みや酸化性ガスの酸素ポテンシャルを変えると、プラトー域の厚みも変化した。これらはフラックス中の酸素ポテンシャルの分布に依存すると考えられるが、その検討は未着手である。マルチフラックスによる高効率脱リンを達成するには、C<sub>2</sub>S へのリンの濃化域を拡大するために、如何にマルチフラックス内の酸素ポテンシャルの分布を制御するかがキーであると考えられる。

そこで本研究では、フラックス精製によるシリコンからのリン・ボロンの同時除去の達成へ向け、高効率脱リンを得るためのフラックス中の酸素ポテンシャル勾配制御に焦点を当てる。分光学的手法で、CaO-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>x</sub>系融体中の酸素ポテンシャルとその伝播を決定する局所構造を決定する。

## 2. 研究の目的

### (1)CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-PO<sub>x</sub>系融体の局所構造解析

酸素ポテンシャル勾配下のCaO-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>x</sub>系融体中で、酸素ポテンシャルを支配しそのキャリアとなる、融体中の局所構造を理解することは、酸素ポテンシャル勾配の制御に極めて重要である。そこで種々の酸素分圧で溶製したCaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-PO<sub>x</sub>系ガラスをMAS-NMR法で評価・解析し、酸素ポテンシャルを決定する局所構造の解明に挑戦する。

### (2)フラックス内の酸素ポテンシャル伝播機構の解明

フラックス内の酸素ポテンシャルの伝播の機構を解明するため、CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-PO<sub>x</sub>系ガラスを液相、C<sub>2</sub>Sを固相とするマルチフラックスを溶製し、高温保持した後に雰囲気中の酸素ポテンシャルを変化させ、フラックス液相内のシリコンの状態分布をラマン分光法で調査する。

## 3. 研究の方法

### (1)CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-PO<sub>x</sub>系融体の局所構造解析

マルチフラックス中の酸素ポテンシャル勾配を適正に制御するには、酸素ポテンシャルを決定するCaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-PO<sub>x</sub>系融体中の局所構造の理解が不可欠である。そこで、CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-PO<sub>x</sub>系融体の局所構造と酸素分圧との対応関係を、MAS-NMR法により調査する。

試薬のCaCO<sub>3</sub>を脱炭酸して得られたCaO、試薬SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を所定量秤量し、電気抵抗炉内Ptるつぼで1500-1550にて大気下で溶融し急冷することで、ガラス化試料を得た(P<sub>O<sub>2</sub></sub> 0.21)。得られたガラス化試料の一部について、金属シリコンと合わせて、高周波炉内Cるつぼで1500 ×1時間Ar雰囲気下で平衡加熱し冷却することで、より酸素分圧の低い試料を作製した(P<sub>O<sub>2</sub></sub> ~ 10<sup>-19</sup>)。これらの<sup>31</sup>P-NMR測定を行い、リンの化学状態の酸素依存性を調査した。

### (2)フラックス内の酸素ポテンシャル伝播機構の解明

マルチフラックスを高温保持した後に雰囲気中の酸素ポテンシャルを変化させ、フラックス液相内のシリコンの状態分布をラマン分光法で調査する。

1500-1600 保持かつ急速冷却できる赤外線炉を導入した。シリカゲル/過塩素酸マグネシウムを通して脱水+Ti加熱炉を通すことにより脱酸したArを流量制御し供給できるようにし、O<sub>2</sub>と合わせて、脱酸Ar-O<sub>2</sub>雰囲気中で炉内で加熱急冷できる装置を作製した。雰囲気はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>インレットで試料の5mm上より溶融表面へ吹き付ける形とした。

大気下で溶製したCaO-SiO<sub>2</sub>-2mass%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスにC<sub>2</sub>Sを5-10mass%添加したものをマルチフラックスとし、赤外線炉内で1450~1550にて脱酸Ar雰囲気下で1時間加熱溶融保持し、本条件における酸素分圧との平衡状態とした。続けて、雰囲気をAr-21vol%O<sub>2</sub>あるいは100%O<sub>2</sub>に切り替え、0/1/4/10/30分および1/10分加熱し急冷することで、ガラス化試料を作製した。

一部の試料について切断研磨面を作製し、中央部を深さ方向500um毎に顕微/マクロラマン分光測定を行った。Si-O結合に帰属するピークを同定し、ピーク分離を行って非架橋酸素割合を調査した。

#### 4. 研究成果

##### (1) CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系融体の局所構造解析

電気抵抗炉内、大気下1500-1550 で白金るつぼでCaO-SiO<sub>2</sub>-0/10/15mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系融体を溶製した後、炉外急冷することでガラス状試料を作製した。これらについて<sup>31</sup>P MAS-NMR測定を行った結果を図2に示す。

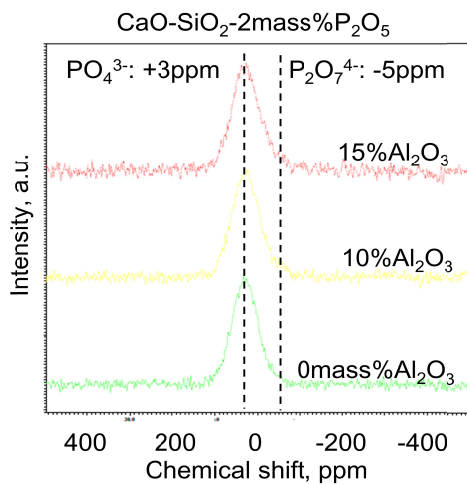
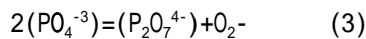


図2 大気下溶製 CaO-SiO<sub>2</sub>(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-2mass%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの MAS-NMR 測定

P<sub>02</sub> 0.21における本系ガラス中Pは、リン酸イオン単量体 (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) を主体とし、一部同二量体 (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-4</sup>) となっていることがわかった。ピーク分離の結果、二量体の含有at %は0/10/15mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加にともない約2.5/3.5/4.1at%と増加する傾向が見られた。

申請者は、CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系スラグにおいてCaO/SiO<sub>2</sub>比が高いほど二量体の含有量が低くなること、これは塩基度が高くなることで次式(3)が左へ進むためと考えられることを明らかにしている。



本系ガラスにおいて二量体の含有%が増加したことは、中間酸化物である添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が網目形成酸化物として働いたものと考えられた。

図2におけるガラス3種を金属シリコンと合わせて、電気抵抗炉内、脱酸Ar雰囲気下でCるつぼで1500 × 1時間の平衡加熱を行った試料を作製した。リン化物イオン(P<sup>3-</sup>)は大気中の水分と反応しホスフィンとして揮散しやすいため、るつぼより急ぎガラス部分を取り出しArグローブボックス内に保管した。試料

を密閉した形で封入できるNMR試料管を用意して、同ボックス内で試料を乳鉢粉砕し試料管封入して、<sup>31</sup>P MAS-NMR測定を行った。

P<sub>02</sub> ~ 10<sup>-19</sup>における本系ガラス中PはP<sup>3-</sup>イオンになっていると考えられたが、P周囲の電子状態に分布を持つことからくるピーク広幅化の影響などを受けてNMR強度が弱く、測定条件調査に困難を生じた。パルス幅7us、待ち時間20s、積算16000回(約89時間/1試料測定)の条件で測定したが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む2試料のみ有意なピークを見出すことができた。得られたピークの同定のため、市販リン化カルシウム塊の測定を合わせて行った。結果を図3に示す。

リン化カルシウムの<sup>31</sup>P MAS-NMR測定は多数のピークが見られた。試料回転数を変化させて測定しスピニングサイドバンド(SSB)を同定し除いた有意なピークとしては、図3に記したA-Gの7ピークとなった。ただし、市販試薬がAr雰囲気保管されていたものの密封されておらず、塊の表面と内部で色合いが異なったことから、表面を除いた内部のみの測定を合わせて行った結果、AおよびBピーク(それぞれ約+18および+9ppm)が試料内部由来で、他C-Gピークは表面由来であることが分かった。したがって、AおよびBピークがリン化物イオンとして有意なピークであると考えられた。ピークが分裂していることは、他の核とカップリングしていると考えられた(Aピークにおけるカップリング約360Hz)。C-Gピークは表面由来のため、外気と接してリン化物イオンが変質した可能性が考えられた。

CaO-SiO<sub>2</sub>-10/15mass%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスのピークと上記A-Gピークおよび強度を比較し

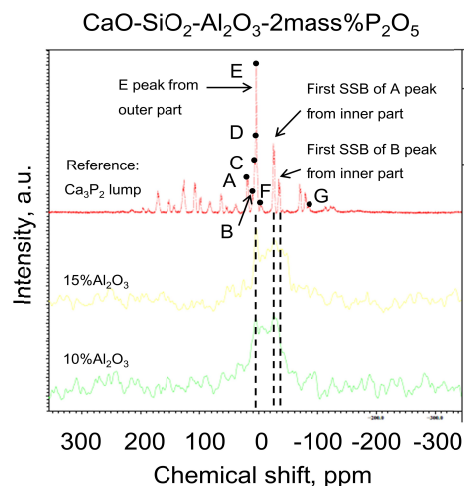


図3 ガラス/Siメタル平衡加熱したCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2mass%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスおよびリン化カルシウムの MAS-NMR 測定

た結果、合致するものとして、E ピーク、A および B ピークの第 1-SSB の 3 種が考えられた。A および B ピークの位置には比較的強い E ピークの肩があり、S/N 比が悪いため(10、15mass% $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加試料および市販リン化カルシウムでそれぞれ約 3:1, 4:1 および 61:1) 同定できるまでに至らなかった。市販リン化カルシウムのピークのうち比較的強度の強い上記 3 種が、ガラス 2 種から同定できたと考えられた。積算時間を増やすなどの調整により、本来のリン化合物由来ピークである A および B ピークを同定する可能性はあると考えられた。

## (2) フラックス内の酸素ポテンシャル伝播機構の解明

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を含まない  $\text{CaO-SiO}_2-2\text{mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  組成原料のガラス試料について、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$  試料を 5mass% 加えて、赤外線炉内 Pt のつぼで脱酸 Ar 気流下で熔融急冷させマルチフラックス試料の作製を試みた。

当初予定の加熱条件 1450 °C では冷却速度不十分でガラス化しない、また温度を上げるとガラス化するも  $\text{C}_2\text{S}$  が全て固溶し固液共存しないことが分かった。ガラス中に固体  $\text{C}_2\text{S}$  粒子がわずかに存在する状態の作製条件を調査した結果、Ar 気流下 1530-1550 °C 加熱、10mass% $\text{C}_2\text{S}$  添加とした。

本条件で、フラックス試料を脱酸 Ar 気流下 1 時間加熱 雰囲気を変えて Ar-21vol% $\text{O}_2$  および 100% $\text{O}_2$  に切替えてそれぞれ 0/1/4/10/30 分および 1/10 分加熱急冷し、ガラス化試料を作製することができた。いずれも試料上部から光顕観察し、内部に直径 10 $\mu\text{m}$  前後の  $\text{C}_2\text{S}$  粒子が少量含まれ固液共存状態であることを確認した。

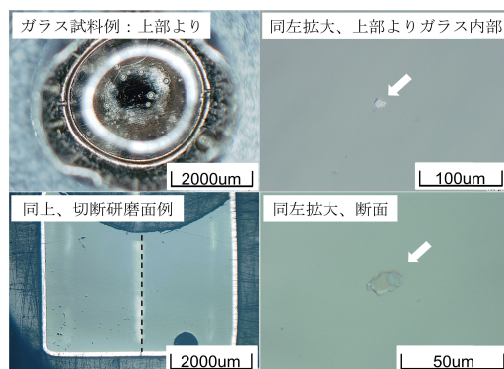


図 4  $\text{CaO-SiO}_2-2\text{mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  ガラス +10mass% $\text{C}_2\text{S}$  試料を赤外線炉で脱酸 Ar 気流下 雰囲気を変えて Ar-21vol% $\text{O}_2$  および 100% $\text{O}_2$  に変えて 1500-1530 °C 加熱急冷したガラス試料の例

また Ar-21vol% $\text{O}_2$  下の 0/1/10 分加熱急冷試料 3 種について切断研磨面を作製し、断面上でも  $\text{C}_2\text{S}$  粒子が少量存在することを合わせて確認した(図 4、右写真の白矢印が  $\text{C}_2\text{S}$  粒子)。

切断研磨面の試料中央部(図 4 左下写真中の点線部)を深さ方向 500 $\mu\text{m}$  毎に顕微/マクロ 90° ラマン測定を行い、同様に同 30 分加熱急冷試料 1 種について顕微ラマン測定を行った。Si-O 結合に帰属するピークを同定し、ピーク分離を行って非架橋酸素割合を調査した。図 5 に結果の一例を示す。

Si-O 結合の伸縮振動モードとして、約 850-1100  $\text{cm}^{-1}$  にラマンピークの現れることが知られており、図 5 中試料底部より 50 $\mu\text{m}$  上部での測定プロファイル(青色)にピーク分離の例を示した。856/952/1048  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークはそれぞれ  $\text{SO}_4^{4-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^-$  イオンと同定され、この 3 種が主たる  $\text{SiO}_4-4$  面体として存在していると考えられた。913  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{SO}_4^{3-}$  イオンと同定されたが、微量と考えられた。1253/1299  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークはリン酸化物イオン由来と推察されたが、ピーク解析に至らなかった。

図 6 に、図 5 のデータをピーク分離して得られた Si の非架橋酸素割合を示す。 $\text{SO}_4^{4-}/\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^-$  イオンの割合は、試料底部より 1500 $\mu\text{m}$  まではほぼ一定だが、2000 $\mu\text{m}$  では  $\text{SO}_4^{4-}/\text{SO}_4^{2-}$  イオンが減少し  $\text{SO}_4^-$  イオンが増加する傾向が見られた。試料上部より、脱酸 Ar 雰囲気を変えて吹付けた雰囲気中の酸素が溶融ガラス表面部の  $\text{SiO}_4-4$  面体を酸化したことが考えられた。本傾向は、雰囲気を変え

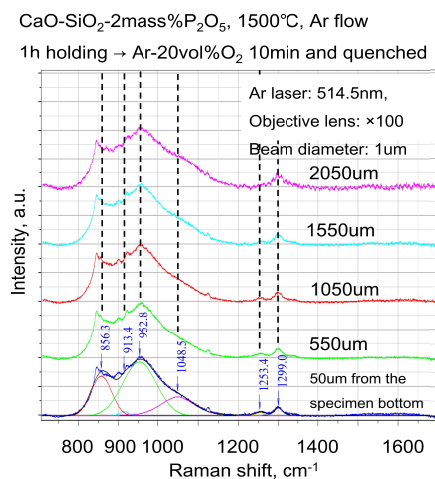


図 5  $\text{CaO-SiO}_2-2\text{mass}\%\text{P}_2\text{O}_5$  ガラス +10mass% $\text{C}_2\text{S}$  試料の脱酸 Ar 気流下 1500 °C 1 時間 Ar-21vol% $\text{O}_2$  × 10 分加熱急冷した試料の、試料深さ方向へのラマン分光スペクトル

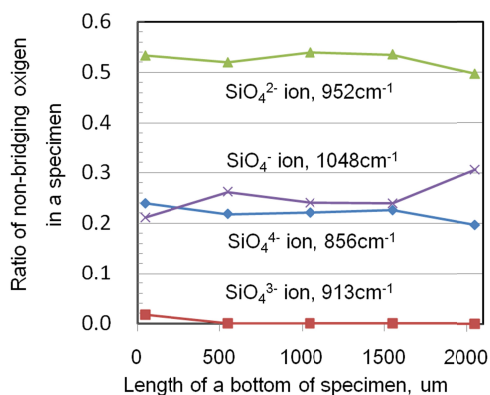


図6 図5におけるSi-O結合由来の4ピーク(850-1050cm<sup>-1</sup>)をピーク分離して得たSiの非架橋酸素割合

て吹付けた含酸素気流の時間が長くなるほど、また雰囲気中の酸素含有量が高くなるほど酸化傾向が強まると考えられた。

当初の計画では、上記非架橋割合とリンの化学状態との相関性の調査、深さ方向に固相C<sub>2</sub>Sおよびガラス液相中リン濃度のEPMA分析を行い固相/液相間のリン分配比の調査を予定していた。また、マルチフラックス内の酸素ポテンシャル分布を調査し「キャリア」易動度を求めた上、高酸素ポテンシャル領域が広くフラックス内で液相→固相へのリン移行に好適な条件でシリコンの脱リン実験を行い、シリコン中リンの減少およびフラックス/シリコン間のリン分配比を求めることを予定していた。これらについては実施に至らなかった。

## 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0件)

〔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

築場 豊 (Yutaka Yanaba)

東京大学・生産技術研究所・技術専門職員

研究者番号：90723247

### (2)研究分担者

吉川 健 (Takeshi Yoshikawa)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：90435933

### (3)連携研究者 なし

### (4)研究協力者 なし