

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：55501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26701016

研究課題名(和文) Si金属触媒焼結体を疑似廃Siモデルとしたプロモ化反応による廃Si再生法の開発

研究課題名(英文) Development of Kerf Loss Silicon Regeneration Method by Bromination Reaction using the Silicon-Metal Impurity Composite Sintered Compact as the Simulated Kerf Loss Silicon Model

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・准教授

研究者番号：40516449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：摩耗金属あるいはアルカリ金属を添加したシリコンのプロモ化反応を様々な条件で検討した。すべてのサンプルが、摩耗金属あるいはアルカリ金属の有無に関わらず、臭化水素と反応した。全サンプルのプロモ化反応に対する反応性は向上することがわかった。また、プロモ化反応によりシリコン中の金属成分は大幅に減少することがわかった。不純物の添加は、活性化エネルギーや反応性の改善をおこなえ、これは不純物の熱伝導性や表面の反応場の改善によるものと考えられる。これらの結果から、液成分を除いて、不純物がある域代でも、プロモ化反応により廃シリコンからシリコンあるいはプロモシランを高純度で抽出できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Bromination of silicon with and without a wear metal or alkali metal has been investigated in a flow reactor under various conditions. All the silicon-impurity mixture reacted with HBr to form bromosilanes, irrespective of the presence and absence of the impurities. The reactivity of each Si sample was evaluated with respect to the HBr conversion. Metal impurities in the silicon samples were dramatically reduced in the products. The addition of impurities did not cause any increase in impurities. Rather, it resulted in an improvement of the activation energy or reactivity of HBr, maybe as a result of better heat transfer in the reactant and surface reaction field. This demonstrates that the hydrobromination reaction is effective to extract pure bromosilane or silicon from kerf loss silicon even where metal, alkali metal and abrasive grain are present.

研究分野：リサイクル工学

キーワード：再資源化 反応速度解析 プロモシラン 流通系 廃シリコン アルカリ金属 金属触媒

1. 研究開始当初の背景

化石燃料や原子力からのエネルギー転換が叫ばれる中、CO₂排出を伴わない太陽光発電は次世代エネルギーの最有力候補として期待される。様々な素材の太陽光発電が研究されているが、クラーク数を見る限り、次世代においてもシリコン(Si)が重要な太陽電池材料であり続けることには間違いない。しかし、高純度 Si インゴットからウエハーに切断加工する際に、約 60%が切断ロス(廃 Si)として排出される。そのほとんどが産廃処理されており、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主流であるが、依然として砥粒・摩耗金属が残存するため、熔融法による廃 Si 再生プロセスの確立が困難な状況である。

一方、化学的手法の精製概念は、冶金学的手法とは対極に位置する。不純物含有の Si 混合物にハロゲン化水素を反応させ、ハロゲン化シランとして、Si 成分を抽出する。そのため、冶金学的手法に比べ、バージンの廃 Si に含まれる不純物許容量濃度は高い。申請者は廃 Si 再生プロセスとして臭化水素による化学的手法を検討してきた。ブromo系はクロロ系に比べて速度論的および熱的に有利であることが知られている。事実、アップヒル反応である SiBr₄からの SiBr₃の再生反応(転換効率;41% @ 700°C)および Si 析出反応(@850°C)においてクロロ系に比べてブromo系が有利であること実証した。ダウンヒル反応であるブromo化反応において、触媒の研究例はない。廃シリコンに対するブromo化反応の触媒の影響に関する報告例も存在しない。

2. 研究の目的

ハロゲン化シランから高純度シリコンを合成するアップヒル反応において、熱力学的にもブromoシランの優位性を明らかにした。本研究では、廃棄物シリコンからハロゲン化シランを合成するダウンヒル反応において、有効なシリコン・不純物(触媒)焼結体を明らかにし、高効率な廃シリコン再生プロセスを構築することである。

廃シリコンには、高純度シリコンの他に砥粒、部材からの摩耗金属(Fe)、液成分(クーラントとアルカリ金属)が含まれている。すでに、砥粒を添加することでブromo化反応が促進することがわかっている。摩耗金属の主成分である鉄およびアルカリ金属に関して、ブromo化反応の反応性を詳細に調査し、高効率な廃 Si プロセスを構築することを目的とした。高効率として、高収率(HBr 転換率)75%以上、高 SiHBr₃ 選択率 90%以上を目標値とした。

3. 研究の方法

(1) 試薬およびガス

試薬として、金属級シリコン(粒子径 210mm)、鉄粉末(Nilaco, 99%)、臭化リチウム(東京化成, 99%)、臭化ナトリウム(和光純薬, 99.5%)、臭化セシウム(和光純薬, 98%)

を使用した。試料ガスとして、窒素ガス(99.9%)、アルゴンガス(99.9%)、臭化水素ガス(東ソ-有機化学, 99.8%)を使用し、ガスクロキャリアガスにはヘリウムガス(99.995%)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反応装置システム

反応装置図を図 1 に示す。反応ラインは、シリコンおよび不純物を導入する石英反応管、生成ガスを凝集回収するコンデンサー、排出ガスの中和・無毒化のためのスクラバーを備える装置である。本ガスクロマトグラフィーには、二種類のカラム(Silicon OV-101 10%Flusin T60/80, Porapak P50/80)を用いて、系中のガス成分(HBr, Ar, SiH_nBr_{4-n}, H₂)を分離よく検出できるように調整した。

石英反応管に、金属級シリコンと所望の不純物(鉄粉末あるいは臭化アルカリ金属)の混合物を導入した。反応装置に取り付けた後、不活性ガス雰囲気下で、500°Cで 1 時間焼成した。所定の反応温度に変更した後、1 時間保持させ、臭化水素を供給し反応させた。

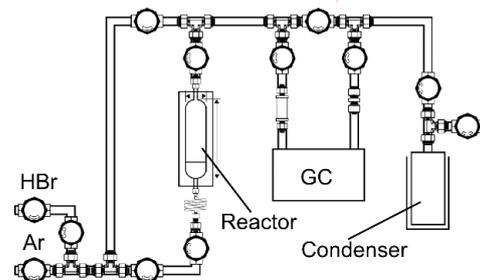


Fig. Schematic diagram of a flow reactor system for bromination reaction

4. 研究成果

(1) ガスクロ解析

図 2 には、本実験で得られたガスクロマトグラムの 1 例を示す。GC カラム内のガス保持時間(retention time)を横軸に、各 30 分ごとの Sampling における GC チャートを示す。反応開始前は、Ar および HBr に由来するピークを確認した。反応開始後、保持時間 2.1min と 4.2min にピークが現れ、それぞれ SiHBr₃ と SiBr₄ に帰属された。

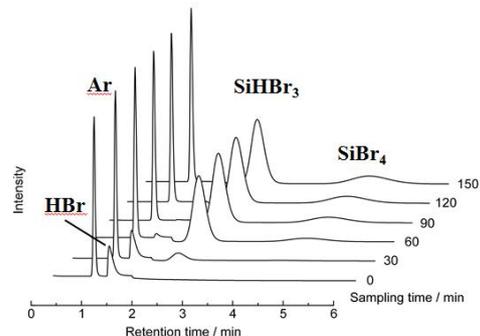


Fig. 2. Gas chromatograms of bromination reaction

反応開始後 65 分以上を定常状態と仮定して、

以下の式(1.1)と(1.2)により、収率(HBr 転換率)と SiHBr₃ 選択率を算出した。

$$\text{HBr conversion efficiency (\%)} = \{(\text{HBr Area})_{\text{initial state}} - (\text{HBr Area})_{\text{steady state}}\} / (\text{HBr Area})_{\text{initial state}} \dots (1.1)$$

$$\text{SiHBr}_3 \text{ selectivity (\%)} = (\text{SiHBr}_3 \text{ Area}) / \{(\text{SiHBr}_3 \text{ Area}) + (\text{SiBr}_4 \text{ Area})\} \dots (1.2)$$

(2) 鉄添加の影響と反応速度解析

(2a) 鉄添加によるブロモ化反応への影響

反応条件の精査を行い、ガス組成(Ar:HBr = 3:1)、ガス流量 40mL/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、鉄添加のブロモ化反応を実施した。図 3 には、鉄の有無における HBr 転換率を示す。反応温度 400°C では、鉄の有無にかかわらず反応性は低かったが、410°C においては鉄を添加することで反応性が向上することがわかった。

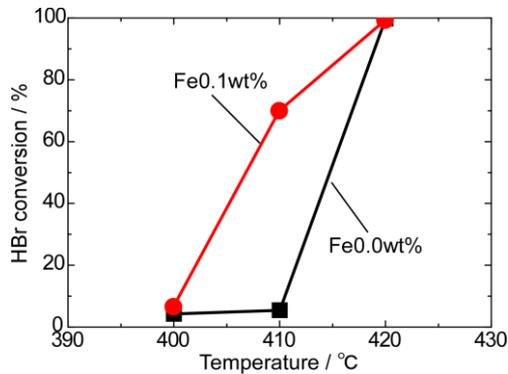


Fig. 3. Plots of the HBr conversion with and without iron as function of reaction temperature

また、図 4 には反応時間に対する SiHBr₃ 選択率の変化を示す。ブロモ化反応は発熱反応のため、反応時間の経過に伴い、熱力学的に安定なテトラブロモシランの選択率が上昇する。しかし、鉄を添加することで、SiHBr₃ 選択率の減少が抑制されることがわかった。これは、鉄の熱伝導率が高いため、ブロモ化反応によって生じた熱が系内にとどまらないため、熱力学的に安定なテトラブロモシランの生成が抑制されたと考えている。

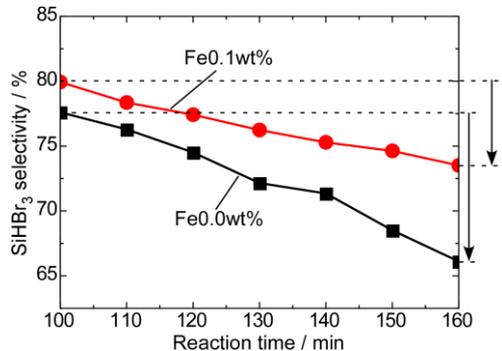


Fig. 4. Plots of the SiHBr₃ selectivity for a bromination reaction with and without iron as function of reaction time.

(2b) 鉄添加時の反応速度解析

鉄添加時の反応速度解析を行った。Si 消費量が少ない低反応性の場合、次の擬 1 次反応式(2.1)が成立する。

$$\text{Ln}(1 - X_{\text{HBr}}) = -k\tau \dots (2.1)$$

X_{HBr} は HBr 転換率、 $t=V/u$ であり、V は石英反応管中の充填体積、u はガス流量である。反応温度ごとの $\text{Ln}(1 - X_{\text{HBr}})$ と τ をプロットすることで反応速度定数 k を算出した(図 5)。

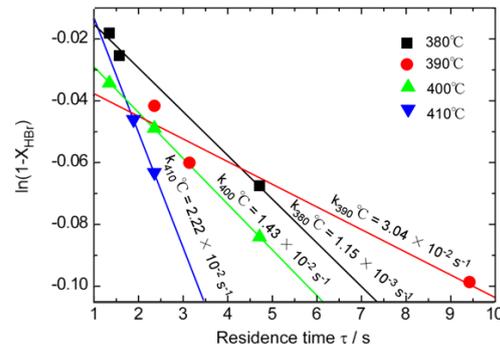


Fig. 5. Plots of $\text{Ln}(1 - X_{\text{HBr}})$ vs t taken for the reaction at indicated temperatures.

得られた反応速度定数 k より活性化エネルギーを見積もった(図 6)。活性化エネルギーは、120kJ/mol と見積もられ、鉄を導入することで活性化エネルギーが 170kJ/mol 下がることがわかった。(クロロ系; 87 kJ/mol)

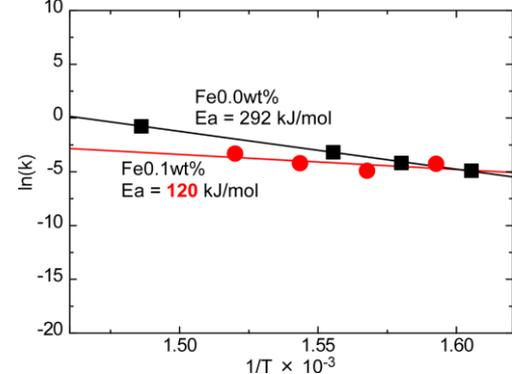


Fig. 6. The Arrhenius plots resulting from the bromination reaction with (●) and without (■) Fe at various temperatures and gas flow rate.

廃シリコン中に含まれる摩耗金属の主元素である鉄はブロモ化反応に対して触媒として機能することがわかった。また、鉄の不純物量はブロモ化反応前後で減少するため、目的物であるブロモシランの純度低下にならない。廃シリコンの化学的手法によるリサイクル法においては、金属成分は除去が不要であることがわかった。

(3) アルカリ金属添加の影響

廃シリコンには、アルカリ金属も多く含まれていることがわかっている。Si に還元する際には、アルカリ金属は除去が容易なため、

許容不純物量は高いが、アルカリ金属イオンが混入している廃シリコンに対する臭化水素の反応性についてはこれまで検討されてこなかった。そこで、アルカリ金属によるプロモ化反応への影響を検討した。

アルカリ金属による反応速度の向上はなかったが興味深い結果が得られた。図7には、各種臭化アルキル金属を添加量に対するHBr転換率を示した。Li塩とCs塩では、添加量を増やすにつれて反応性が低下することが分かった。一方、Na塩では添加量に関わらず、反応性が維持することが分かった。

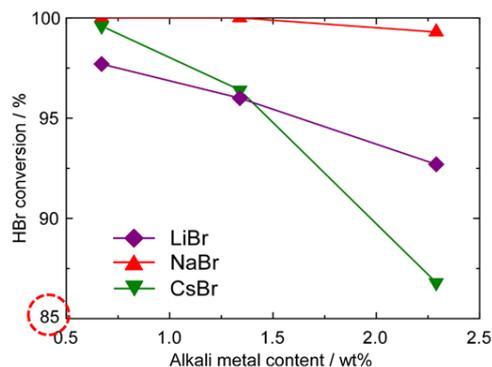


Fig. 7. Plot of the HBr conversion as a function of additive amounts of alkali metals (LiBr, NaBr, CsBr) in MG-Si. Reaction temperature, 420°C.

反応性への影響の違いは、アルカリ金属イオンのイオン半径とシリコン原子の半径に相関性があると考えられる。臭化アルカリ金属を添加したシリコンは、反応後に焼結体を形成していた。そこで、反応後のサンプルのTEM観察を行った(図8)。

反応性の低下が一番大きかったセシウムでは、Si結晶の層が反応前後で変化せず、またSiO₂層の上にセシウムが堆積(溶着)していることが分かった。この結果、添加量を増やすことで反応性が低下するのは、シリコンと臭化水素の反応場を臭化セシウムが妨害したためと考えられる。わずかな反応性低下が確認されたリチウムの場合、SiO₂層に凹凸が生じており、またSi結晶の層に乱れが観測された。さらに、反応性を維持したナトリウムの場合、SiO₂層の凹凸に加えて、Si層に様々な空孔が生じていることが分かった。この結果より、Siの原子半径より小さいアルカリ金属を添加することで、反応する粒子のSiO₂層の除去とSi層の乱れによる反応性の向上が示唆された。

また、アルカリ金属を添加することでSiHBr₃選択率が向上することがわかった(図9)。前述のとおり、添加物の比熱容量によるプロモ化反応の発熱による温度上昇を阻害したためと考えられる。さらにアルカリ金属添加による純度低下の影響はなかった(表1)。

これら一連の結果より、廃シリコンを化学的手法によりリサイクルする際には、液成分を遠心分離等の簡便な方法で除去するのみで良く、逆にこれら不純物を添加することで

プロモ化反応の収率(HBr転換率)とSiHBr₃選択率を向上できることがわかった。当初の目標である収率と選択率は達成できている。

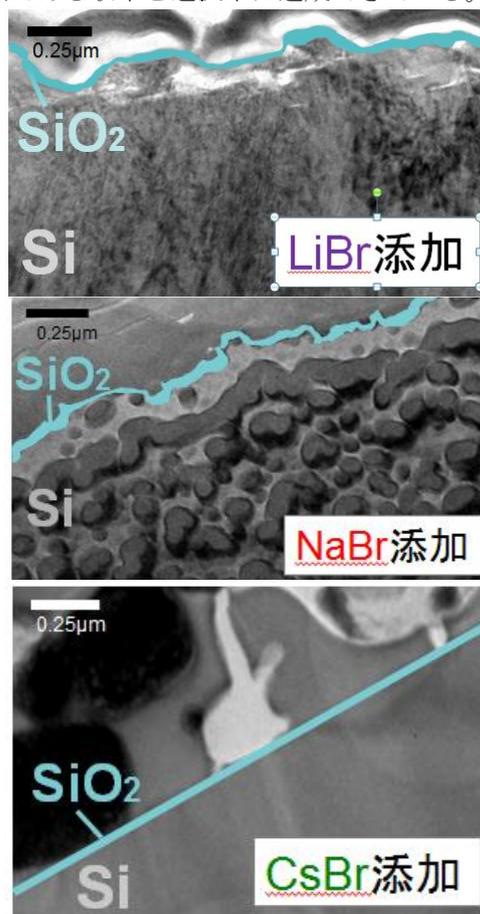


Fig. 8. TEM images of silicon after the reaction

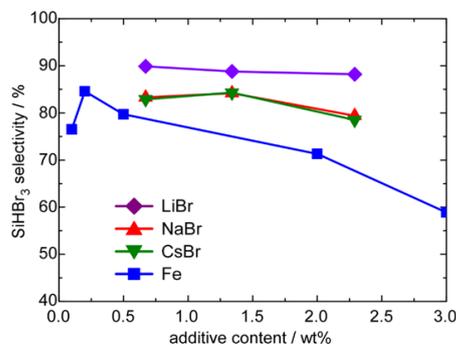


Fig. 9. Plot of SiHBr₃ selectivity for indicated impurities in silicon sample

Table 1. Contents of metal element in samples

	Concentration (ppm)			
	Before	After		
		No addition	LiBr 1.34wt%	NaBr 10%
Na	110	10	60	200
Al	2600	10	120	110
Ti	220	50	50	110
Cr	20	30	0	20
Fe	3200	1400	50	130
Ni	-	-	-	-

(4) 装置配管への腐食について

系統的な検討は行えていないが、配管や接合部位(バルブ等)を切断し、各内側のSEM-EDS分析を行った。

配管内側表面にSiO₂薄膜(白色)が形成していることが分かった。しかし、配管と析出していたSiO₂薄膜の境界は明瞭であり、配管を腐食している様子は確認できなかつた。SiO₂薄膜が形成する理由としては、配管の接合部分(バルブ部位など)の加熱(170°C)が十分ではないため、コンデンサーに到達する前にブロモシランが液化する。実験終了時、各種分析を行うために、石英反応管およびコンデンサーを取り外すが、その際に反応系に水分が導入され、液化したブロモシランと水分が反応(SiBr₄+2H₂O→SiO₂+4HBr)することでSiO₂膜が析出すると考えられる。

配管および配管接合部分を十分に加熱(200°C)し検討を行ったところ、配管内側表面にSi粒子(茶色)が形成した。SEM-EDS分析でも境界の腐食は確認できなかつた。Si粒子が析出する原因はわかっていないが、ブロモシランからのSi析出は850°Cとクロロシラン(1100°C)に比べて低い温度で析出することがわかっている。境界の腐食は確認できなかつたが、配管の金属成分が触媒作用を持つことが示唆された。反応系配管の最適温度は190°C付近であることが分かった。石英反応管の取り外しによる水蒸気混入が主原因ではあるが、ブロモシランにおいて反応系を最適な温度で加熱しないと反応管に固体(SiあるいはSiO₂)が発生し詰まることがわかった。

総括と今後の展望

シリコンと臭化水素との反応について、各種パラメータを変更して検討を行った。また、廃シリコンに含まれる不純物成分である摩耗金属(Fe)とアルカリ金属塩による影響を検討した。先行研究の砥粒の結果も合わせると、廃シリコンの化学的手法によるリサイクルにおいては、液成分のみを除去するのみでブロモシランを高純度で得られることがわかり、上記の不純物成分はあえて添加することでブロモ化反応を促進できることを明らかにできた。

本研究の遂行により、ダウンヒル反応(Si > SiH_nX_{4-n})において、有効な触媒成分を明らかにできた。本成果は、臭素系に限らず塩素系にも適応できると考えている。WBGU2100によれば2100年までに太陽光発電によるエネルギー供給を3分の1にすることを推奨している。今後も、信頼性・耐久性の高いシリコン系太陽光発電はなくなることは考えにくく、その製造時に発生する廃シリコンも増加の一途をたどると予想される。さらに、国内外での太陽光発電普及のための固定価格買取制度(FIT)による太陽光発電の生産量が2009年には10GW_p/年に達した。これら、太陽光発電設備は、基本的には家電製品と同じと考えられ、20年後には廃棄されると予想さ

れている。また、その総量は2024年に13万トンに達すると予想され、これは総廃棄処理量の0.2%を占める値である(環境省; H24年度使用済再生可能エネルギー設備のリユース・リサイクル基礎調査)。太陽光パネルの完全リサイクルにおいても本申請課題で得られた結果は利用できると考えられる。

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1件)

- ① 友野和哲, 太陽電池製造時に発生するシリコンスラッジのリサイクル, 科学教養雑誌「理大フォーラム」トピック, 査読有, 4, 2016, pp.26-31.

[学会発表] (計11件)

国際学会

1. K. Tomono, R. Sakamoto, M. Okada, S. Kakihara, Y. Tamaki, Y. Yahata, “Electrochemical decomposition of bromosilanes made from kerf loss silicon and deposition of crystalline silicon”, poster, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu (USA), Dec, 17, 2015

国内学会

2. 榎優衣, 友野和哲, 坂本遼, 孔山勇貴, 田巻義規, 「廃棄物シリコン不純物を用いたブロモ化反応の反応性と選択性の向上」口頭, 第19回化学工学会学生発表会, 大阪大学, 2017年3月5日, Q06. 【優秀賞受賞】
3. 友野和哲, 榎優衣, 坂本遼, 孔山勇貴, 田巻義規, 「ブロモ化反応における触媒のオンラインクロマトによるガス分析」, ポスター, 2016日本化学会中国四国支部大会, 香川大学, 2016年11月6日, 2P-36. 【優秀ポスター賞受賞】
4. 友野和哲, 坂本遼, 岡田雅広, 柿原俊太, 田巻義規, 「Si切屑のブロモ化反応でのFe触媒の検討とブロモシランからのSi薄膜作製」, ATPポスター, 日本化学会第96回春季年会, 同志社大学 京田辺キャンパス, 2016年3月24日, 1PC-063.
5. 坂本 遼, 友野和哲, 「固定床式反応装置を用いたブロモシラン合成における触媒の影響」口頭, 第18回化学工学会学生発表会, 福岡大学, 2016年3月5日, L28.
6. 坂本遼, 友野和哲, 「水性クーラント由来廃Siのブロモ化反応によるSi成分の抽出と幾何学構造を有するSi薄膜の電気化学作製」, 口頭+ポスター, 宇部高専テクノフェア2016, 宇部工業高等専門学校, 2016年2月24日 【優秀プレゼン

テーション賞受賞】

7. **友野和哲**, 岡田雅広, 八幡侑馬, 坂本遼,
「高純度 Si を含む水性クーラント由来
廃棄物 Si の各種分析による組成解析」,
ポスター, 2015 日本化学会中国四国支部
大会, 岡山大学, 2015 年 11 月 15 日,
15P-42.
8. 坂本遼, 岡田雅広, 八幡侑馬, **友野和哲**,
「水性クーラント由来の廃棄物シリ
コンを原料とするプロモシランの合成」,
口頭, 2015 日本化学会中国四国支部大会,
岡山大学, 2015 年 11 月 15 日, 15EG-08.
9. **友野和哲**, 岡田雅広, 坂本遼, 八幡侑馬,
「水性クーラントの使用に由来する廃
シリコンの組成分析」, ポスター, 日本
高専学会第 21 回年会, 徳山工業高等専
門学校, 2015 年 8 月 29 日, P413. 【優秀
ポスター賞受賞】
10. **友野和哲**, 岡田雅広, 坂本遼, 八幡侑馬,
田畑美瑞咲, 市村脩平, 「水性クーラン
トを用いた廃シリコンの含有物分析」,
ポスター, 第 52 回化学関連支部合同九
州大会, 北九州国際会議場, 2015 年 6
月 27 日, AC-1-0001.

〔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://tomonolab.web.fc2.com/>

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・准教
授

研究者番号 : 4 0 5 1 6 4 4 9