

審査の結果の要旨

氏名 任 永生

再生可能エネルギー利用の拡大に伴い、太陽電池用原料シリコンのより安価な高生産性プロセスの開発の重要となっている。本論文は、新たなシリコン精製プロセスとして期待される溶媒精製法における B 除去率向上を念頭に、Si-Sn-Cu 溶媒精製による B 除去に及ぼす Zr 添加の影響について物理化学的に検討を行ったもので、全 7 章よりなる。

第 1 章は序論である。世界の太陽電池需要の変化、その原料シリコンの精製方法や問題点、取り組まれてきた研究、中でも本研究背景となる冶金学的精製手法や溶媒精製法について述べ、本研究の目的を示している。

第 2 章では、Si-Sn 系合金を用いて凝固精製を行う場合の凝固方向(引き上げ、または、引き下げ)の影響について調査を行った。1605~1505 K の温度範囲で Si-50.0 at% Sn で凝固速度 0.01-0.10 mm/min の範囲で行った場合、上方向へ(引き上げ)の凝固を行うことにより、密なバルクシリコン試料が得られやすく、また HCl 洗浄して採取したシリコン中の Sn 固容量も状態図からの理論値とほぼ一致していることから、溶媒の巻き込みもなく、妥当な凝固精製法の条件が見出された。

第 3 章では、Si-Sn 系溶融合金に B との固体化合物を生成析出させやすいと考えられる Zr および Ti の添加を行い比較したところ、ともに脱 B 効果はみられたものの Ti での効果は小さく、熱力学計算で予測された傾向と一致した。以降、脱 B のための添加剤は Zr で行うこととした。

凝固速度、Zr の添加量、Sn 濃度の B 除去への影響を調査した結果、B は除去されたものの、ZrB₂ の溶解度積(モル分率)は 1605 K、Si-50 at% Sn の組成では $1.26\sim 9.62 \times 10^{-10}$ 、1575 K、Si-65 at% Sn では、 $0.43\sim 3.32 \times 10^{-10}$ であり、既報告である Si-Al 系溶融合金への Ti 添加の溶解度積よりも 2 桁大きい(効果が小さい)結果となった。これは、液相線温度が高い Si-Sn 系では処理温度が高いことによると考えられ、より低温での処理温度が可能な溶媒の検討を行うこととした。

第 4 章では、固体 Si 中への Cu の固溶度は十分小さく、また、より広範な組

成で Si-Sn 系に較べて Si-Cu 系の液相線温度の低いことから、Si-Cu 系において液相線温度 1133~1450 K の種々の Si を初晶とする組成の合金に Zr を添加して B 除去への影響を調査した。

実験後の試料には ZrB_2 化合物の生成が EPMA 観察により確認され、第 3 章の Si-Sn 系に較べ効果的な脱 B 効果が明らかになった。また、実験後の試料中の Zr 濃度および B 濃度の分析結果から、溶解度積は 2.55×10^{-12} (1258 K、Si-57 at% Cu)、 4.11×10^{-12} (1345 K、Si-50.0 at% Cu) と Si-Sn 系に較べて 2 桁小さいことが確認された。また、得られたデータを元に行った熱力学的考察から、本データを再現する Zr および B の活量係数の合金組成および温度の関数が得られ、他の合金組成を用いた場合の溶解度積を導出した。

第 5 章では、第 4 章で得られた Zr 添加効果を踏まえ、 ZrB_2 析出後に一連の凝固精製を行い、脱 B 率、固体シリコン回収率、精製後のシリコン中 Cu 濃度について調査を行った。

Si-50at% Cu 合金への Zr の 915 ppmw の添加で、精製後のシリコン中 B 濃度は 5.3ppmw となり、原料とした金属シリコンからの B 除去率は 93.4%であった。バルクとしての回収率も 99.2%と非常に高く、シリコン中に固溶した Cu 濃度は 0.1~0.2 at%であった。Si-Cu 合金中へ Zr 添加を伴う凝固精製は Si-Sn 系に Zr を添加する場合よりも効果的であることが確認された。

第 6 章では、第 5 章までの結果を踏まえ、Si-Sn-Cu 3 元系合金を用い、より効果的な脱 B の可能性の検討を行った。Si-25at% Sn-25at% Cu 合金を液相線温度である 1443 K で Zr を 1140 ppmw 添加し、凝固精製を行った場合、B 濃度は 100 ppmw から 4.7 ppmw となり除去率 95.3% は達成された。本手法のみでは太陽電池級シリコンに要求される 0.3 ppmw まで低減することは困難であり、他の精製法との組み合わせやさらなる溶媒の検討が必要と考えられる。添加により生成するホウ化物の活量を下げ、脱 B が熱力学的に有利になる可能性について考察し、 $ZrTiHfCuNi$ 合金の添加試験を行ったが、効率的な B 除去は確認されなかった。実験結果については Appendix に纏めている。

第 7 章は結論であり、本研究結果から得られた知見として、シリコンの溶媒精製においてホウ化物を生成させ脱 B を行うために必要な特性を述べた上で、研究内容を総括している。

以上のことから、本論文は太陽電池用原料シリコンの新たな精製プロセス開発の指針を示し、マテリアル工学分野における貢献も大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。