

平成 年 月 日

氏名 吉川 健



21世紀 COE プログラム

拠点：大学院工学系研究科

応用化学専攻、化学システム工学専攻、

化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成15年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	よしかわ たけし 吉川 健	生年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻	
所在地	〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 電話 03 (5841) 7107	
申請時点での 学年	博士課程 2 年	
研究題目	Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製に関する物理化学	
指導教官の所属・氏名	大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 森田一樹 助教授	

## I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

現在、結晶 Si 系太陽電池の生産量が顕著に増加する中、半導体用 Si のスクラップからでは原料の供給が不足する傾向にある。そのため安価な金属 Si を出発原料とし、複数回の熔融凝固精製を含む高純度化プロセスの開発が進められてきたが、このプロセスでは Si の融点以上の温度での処理工程を要するため、コスト削減が望まれる。一方、固体 Si 中不純物元素の固溶度は Si の融点より温度が下がるにつれ上昇し、1373K 付近において減少するという特異な傾向を示し、これより低温での精製効果が高くなることが想定される。低温精製を実現するため、Si と低温の共晶点(850K)を有する Al 融液を用いた低温での凝固精製に着目した。そこで本研究においては低温プロセスを主体とする低コスト Si 精製法を提唱し、シリコン太陽電池の普及をエネルギー問題の緩和を目指しており、プロセスを最適化するための物理化学の解明、ならびに実証試験による有効性を明らかにすることを目標とする。本実験においては偏析係数が大きく通常の凝固精製での除去が期待されない不純物元素である P の Si-Al 融液による除去に着目し、Si-Al 融液による脱りんに関する熱力学的調査を行った。

## Si-Al 融液による Si の脱りんに関する熱力学

融点で偏析係数が大きく凝固精製による除去が困難である P に関し低温精製での除去の可能性を検討するため Si 中 P の固溶度を測定し、Si 固液間での P の挙動と温度依存性を調査した。

また Si-Al 融液と Si の間での P、Al の分配をこれまでの研究で安定した固液分配が得られている Temperature Gradient Zone Melting 法を用いて調査し、Si-Al 融液による Si の脱 P の可能性を調査した。(研究成果-論文 4)

**[実験方法] 固体 Si 中 P の固溶度** —  $\text{SiO}_2\text{-(NH}_3)_2\text{HPO}_4$  粉末を単結晶 Si とともにグラファイト坩堝に入れ、ガスバーナーで予備加熱した後、Ar 雰囲気中において所定温度、所定時間保持した。固体 Si、 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  融液間に Si-P 合金相の生成が確認され、固体 Si 中界面近傍における P 濃度を EPMA で測定した。

**Si-Al 融液と固体 Si 間での P 分配** — TGZM 法(Fig.1)を用いて 1173~1373K において Si-Al-P 融液より平衡凝固した Si 中 P、Al 濃度を測定した。赤リン粉末を塗布した厚さ 25 $\mu\text{m}$  の Al 箔を 2 つの 15 $\times$ 15 $\times$ 10mm の単結晶 Si で挟み、これを水平抵抗炉内における温度勾配 10 $^\circ\text{C}/\text{cm}$  の位置に挿入し、Ar 雰囲気中 24 時間保持した。実験後の試料のうち一部を EPMA による P、Al 濃度の定量、一部を化学分析による Si-Al-P 融液の組成定量に供した。

**[実験結果及び考察] 固体 Si 中 P の固溶度** — 実験結果を Fig.3 に示す。の Si-P 系の液相線から、1423K における固液間での P の分配係数は 0.11 となり、Si 融点近傍での 0.35 に比べ 1/3 程度の低い値を示した。P 分配係数の減少から低温における脱りんの可能性が示唆された。

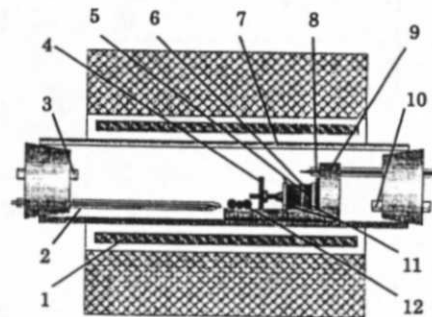


Fig. 1. Schematic diagram of an experimental apparatus: 1 — SiC heating element; 2 — thermocouple connected to PID controller; 3 — gas outlet tube; 4 — stainless steel holder; 5 — single crystalline silicon; 6 — aluminum foil; 7 — mullite tube; 8 — thermocouple for measuring temperature of molten zone; 9 — porous alumina

I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

**Si-Al 融液と固体 Si 間での P 分配**—Fig.3 に Si-Al 融液と固体 Si 間での P 分配と融液中 P 濃度の関係を示す。予備実験において Si-Al 融液中 P 濃度を測定しており、各温度で点線で表される。したがって点線以上の濃度は見かけ濃度であり、融液中に AlP が存在している。それぞれの温度で P の分配比は融液中 P 濃度が図中点線以上において減少するように見られるが、また Si 中 P の固溶度の測定で示唆されたほど小さい分配比を示さなかった。

また固体 Si 中における P 濃度増加に伴い Al 濃度の増加が見られたため、固体 Si 中における Al と P の相互作用を評価した。固液間での Al の平衡により [9]~[11]式が得られる。ここで融液中 P 濃度は十分に小さく、融液中 Al の活量に影響を及ぼさないと仮定する。

$$G_{Al}^{in} + RT \ln a_{Al(l)} = G_{Al}^{so} + RT \ln \gamma_{Al(s)} X_{Al}^s \quad [1]$$

$$G_{Al}^{in} + RT \ln a_{Al(l)} = G_{Al}^{so} + RT (\ln \gamma_{Al(s)}^{so} + \epsilon_{Al}^P X_P^s + \ln X_{Al}^s) \quad [2]$$

$$\ln X_{Al}^s = -\epsilon_{Al}^P X_P^s + \frac{\Delta G_{Al}^f}{RT} + \ln a_{Al(l)} - \ln \gamma_{Al(s)}^{so} \quad [3]$$

[3]式より横軸に  $X_P^s$  を縦軸に  $\ln X_{Al}^s$  をとった際の傾きより、相互作用パラメータ  $\epsilon_{Al}^P$  が求まる。 $X_P^s$  と  $\ln X_{Al}^s$  の関係を Fig.5 に示す。 $\epsilon_{Al}^P$  は 1373、1273K においてそれぞれ -800、-2300 が得られ、固体 Si 中における Al-P 間の強い負の相互作用が確かめられた。

またこの強い相互作用により固体 Si 中に Al が固溶することで P の活量係数が減少し、それにより Si-Al 融液と固体 Si 中での P の分配比が高い値となることが示唆された。

**Si-Al 融液の一方方向凝固による P 除去の検討**

得られた Si-Al 融液—固体 Si 間での P 分配比に基づき Si-Al 合金の一方方向凝固による P 除去を検討する。30ppma の P を含有する Si を純 Al で合金化し、Si-64.6at%Al 合金(液相線温度 1173K)、Si-55.3at%Al 合金(同 1273K) and Si-44.8at%Al 合金(同 1373K)の一方方向凝固を行うとする。固体 Si 中における各元素の拡散を無視し、融液中での組成は均一であるとする。凝固時における界面近傍の P 分配比は次式により表される。

$$(1-f_s) dX_{P \text{ in liquid alloy}} = (X_{P \text{ in liquid alloy}} - X_{P \text{ in solid Si}}) df_s \quad [4]$$

$$\frac{dX_{P \text{ in liquid alloy}}}{X_{P \text{ in liquid alloy}}} = \frac{1-k_p}{1-f_s} df_s \quad [5]$$

ここで  $f_s$  は凝固率である。P 分配比を 1173~1373K で得られた値をより低温に外挿できるとする。

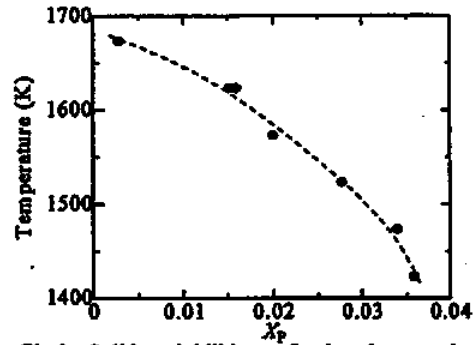


Fig.2 Solid solubilities of phosphorous in silicon.

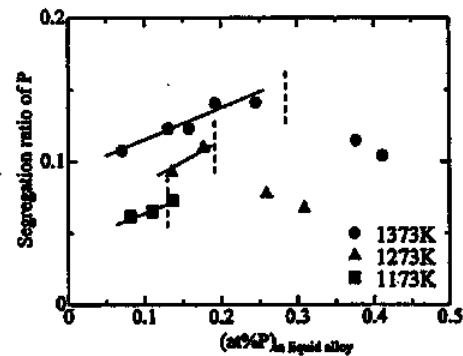


Fig.3 Relationship between the segregation ratio of phosphorus and  $X_P$  in liquid alloy

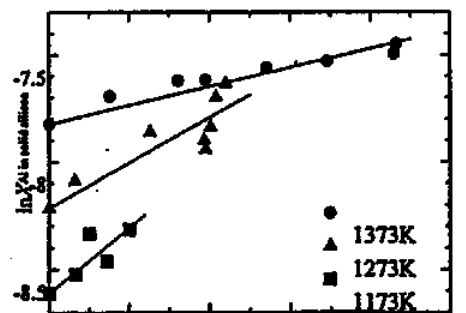


Fig.4 Relationship between  $X_P$  in solid Si and  $\ln X_{Al}$  in solid Si.

## I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

$$\ln k_p = 1.83 - \frac{5430}{T} \quad [6]$$

固相率は Si-Al 系状態図液相線から計算される。したがって次式で定義される Si-Al 合金中に対する精製 Si 中における P 除去率は [14] 式を積分することにより求まり Fig.5 として得られる。

(Estimated removal fraction of P) =

$$\left\{ 1 - \frac{X_{P \text{ in liquid alloy}}^{\text{initial}} - X_{P \text{ in liquid alloy}}^{\text{final}} (1 - f_s^{\text{final}})}{0.000030 f_s^{\text{final}}} \right\} \times 100 [\%] \quad [7]$$

通常の Si の転固精製で除去が困難である P に対し Si-Al 合金の一方転固により 95% 以上除去されることが示唆された。

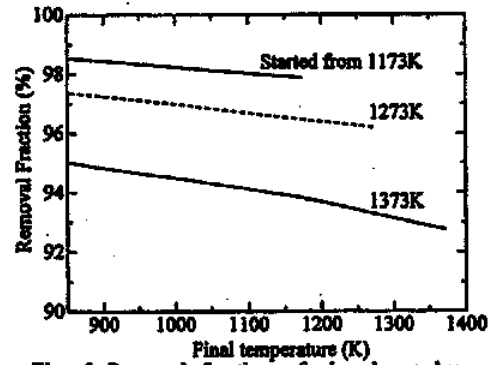


Fig. 5 Removal fraction of phosphorus by directional solidification of Si-Al melts.

氏名

吉川 健

II (1) 学術雑誌等に発表した論文 (掲載を決定されたものを含む。)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

1. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Carbothermic Reduction of MgO by Microwave Irradiation, *Material Transactions JIM* 44(2003), 722.
2. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Solid Solubilities and Thermodynamic Properties of Aluminum in Solid Silicon, *Journal of Electrochemical Society* 150 (2003), G465.
3. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Thermodynamics of solid silicon equilibrated with Si-Al-Cu liquid alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, submitted.
4. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Removal of phosphorus by the solidification refining with Si-Al melts, *Science and Technology of Advanced Materials*, in print.
5. Gen Inoue, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Effect of Calcium on Thermodynamic Properties of Boron in Molten Silicon, *High Temperature Materials and Processes*, in print.
6. Tomohito Shimpou, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Effect of Calcium on Thermodynamic Property of Phosphorous in Molten Silicon, *Metallurgical and Materials Transactions*, submitted.

氏名

吉川 健

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文  
(共同研究者(全員の氏名), 題名, 発表した学会名, 場所, 年月を記載)

1. 吉川 健、森田一樹、溶融 Al 中 B の熱力学、日本金属学会、千葉大学、2003 年 3 月
2. 吉川 健、森田一樹、マイクロ波加熱による MgO の熱炭素還元、マイクロ波効果・応用シンポジウム、国士館大学、2003 年 9 月