

平成 16年 9月 2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16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 工学部4号館 森田研究室 電話 03-5841-7107	
申請時点での 学年	博士課程 3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	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)

本研究では、低融点金属を用いた原料シリコンの溶融合金化による低温凝固精製法での革新的低エネルギー精製プロセスの確立ならびにシリコン系太陽電池普及による環境問題緩和への貢献を目指し、Si-Al 融液を用いた Si の低温凝固精製プロセスの物理化学的な検討を行っている。

この度は本精製法による価電子制御に重要な B 除去を検討するため、Temperature Gradient Zone Melting 法を用いて固体 Si と Si-Al 融液間の B 分配の調査、ならびに Si-Al 融液による Si の凝固精製での不純物元素の精製効果の検討のための 1273K における微量不純物元素の Si-Al 融液/固体 Si 間の分配比を熱力学的に推算し、凝固精製での不純物除去効果の検討を行った

Si-Al 融液と固体 Si 間の B 分配

[実験方法] Al-B プリメルト合金を圧延し作製した Al-B 箔を用いて Si-Al-B 融帯を形成させた。実験後の試料の Si 中 Al 濃度、及び融帯厚みを EPMA により定量した。

[実験結果及び考察] 本測定において機器分析の制限より融帯進行方向に対する Si 中 B 濃度分布は得られなかったため、Si 中 Al 濃度分布を基に Si 中 Al-B 間の相互作用を把握することで B 分配比を評価した。

Table 1 に 1273~1473K における  $\epsilon_{Al}^B$  及び  $k_B^*$  を示す。これらのデータは各温度で 5 点以上の平均値より決定している。Si 中偏析係数と比較し、分配比は小さく、低温においてその値が小さいことから低温においてより効率的な B 除去が可能であることが確かめられた。また Si 中 Al-B 間の相互作用パラメーターは正に非常に大きな値を示し、以前の報告で Al-P 間に対して推察したドーバント間の電荷的寄与の効果を互いに裏付ける結果を示した。

Table 1 Determined  $\epsilon_{Al}^B$  and  $k_B^*$  at each temperature.

Temperature (K)	$\epsilon_{Al}^B$	$k_B^*$
1473	406	0.44
1373	625	0.24
1273	990	0.15

Si-Al 融液と固体 Si 間での不純物元素の分配比の推算

[評価及び考察] 平衡状態で不純物元素の化学ポテンシャルは Si-Al 融液と固体 Si 間で等しく、1) 式の関係で表される。

$$G_i^{l0} + RT \ln a_i^l = G_i^{s0} + RT \ln a_i^s \quad 1)$$

不純物元素濃度が微量であるため、両相での活量をヘンリー則にしたがうとし整理することで分配比は 2) 式に表される。

$$\ln k_i = \ln(X_i^s / X_i^l) = \Delta G_i^{fs} / RT + \ln(\gamma_i^{l0} / \gamma_i^{s0}) \quad 2)$$

固体 Si 中不純物元素の活量係数は Si 中不純物元素の固溶度の報告値と Si 固溶体との平衡関係での不純物元素の化学ポテンシャルより求めた。

$$\mu_i^{ss} = G_i^{s0} + RT \ln a_i^s = G_i^{s0} + RT \ln \gamma_i^{s0} + RT \ln X_i^s \quad 3)$$

Si-Al 融液中不純物元素の活量係数は 4) 式の Toop による Gibbs-Duhem の積分式より求めた。

$$\ln \gamma_{2(1-2-3)} = \left[ \frac{x_1}{1-x_2} \ln \gamma_{2(1-2)} + \frac{x_3}{1-x_2} \ln \gamma_{2(2-3)} \right]_{x_1/x_3} - (1-x_2)^2 \left[ \frac{G_{1-3}^{m-1}}{RT} \right]_{x_1/x_3} \quad 4)$$

Table 3 Evaluated segregation ratio of impurity element between Si-Al melt and solid Si at 1273K.

Element	Segregation coefficient	Segregation ratio between Si-Al melt and solid Si at 1273K
P	$3.5 \times 10^{-1}$	$8.5 \times 10^{-2}$
B	$8.0 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-1}$
Al	$2.8 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-4}$
Fe	$6.4 \times 10^{-6}$	$5.8 \times 10^{-9}$
Ti	$2.0 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-7}$
Cu	$4.0 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-6}$
Ag	$5.0 \times 10^{-5}$	$8.2 \times 10^{-7}$
Au	$2.5 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-9}$
Ga	$8.0 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-3}$
Sb	$2.3 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-3}$
Bi	$7.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-5}$
In	$4.0 \times 10^{-4}$	$4.9 \times 10^{-5}$
Pb	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-4}$

式中元素 1 を Al、3 を Si、2 を不純物元素とし、不純物元素濃度  $x_2$  が極めて小さいとすると Si-Al 融液中不純物元素の活量係数は溶融 Si<sup>19)</sup>及び溶融 Al<sup>20)</sup>中不純物元素の活量係数、Si-Al 融液の過剰混合ギブスエネルギー<sup>9)</sup>より計算される。

以上 26) 式より計算される 1273K での Si-Al 融液と固体 Si 間での不純物の分配比を Si 中偏析係数とあわせて Table 3 に示す。ただし表中 P、B、Al に関しては実測値である。ライフタイムキラー元素である Fe、Ti を含めいづれの元素に関しても Si 中偏析係数と比較し Si-Al 融液と固体 Si 間での分配比がより小さい。以上より Si の溶融合金化による低温精製は不純物精製能を十分に有することが確かめられた。

II 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）

学術雑誌と学会等のプロシーディングなどを以下のように区別して記入すること。

(1) 学術論文（査読あり）

1. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Carbothermic Reduction of MgO by Microwave Irradiation, *Mater. Trans.*, 44 (2003), 722.
2. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Solid Solubilities and Thermodynamic Properties of Aluminum in Solid Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003), G465.
3. Gen Inoue, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Effect of Calcium on Thermodynamic Properties of Boron in Molten Silicon, *High Temp. Mater. and Processes*, 16 (2003), 221.
4. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Removal of Phosphorus by the Solidification Refining with Si-Al Melts, *Sci. and Tech. of Advanced Mater.*, 4 (2003), 531.
5. Tomohito Shimpo, Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Effect of Calcium on Thermodynamic Property of Phosphorous in Molten Silicon, *Metall. and Mater. Trans.*, 35B (2004), 277.
6. Masaru Ogura, Indra Astuti, Takeshi Yoshikawa, Kazuki Morita, and Hiroshi Takahashi, Development of a Technology for Silicon Production by Recycling Wasted Optical Fiber, *Ind. and Eng. Chem. Res. Table of Contents*, 43 (2004), 1890.
7. 吉川 健、森田 一樹、熔融アルミニウム中チタン、ボロンの熱力学、*日本金属学会誌*、68(2004)、390.
8. Takeshi Yoshikawa, Indra Astuti, Hiroshi Takahashi and Kazuki Morita, Thermodynamic properties of the  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  and Pt-rich Pt-Ge systems at 1623 and 1723K, *Mater. Trans.*, 45(2004), 1847.
9. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Thermodynamics of solid silicon equilibrated with Si-Al-Cu liquid alloys, *J. Phys. and Chem. Solids*, accepted.
10. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Segregation of boron between Si-Al melt and solid silicon, in preparation.
11. Takeshi Yoshikawa and K. Arimura and Kazuki Morita, Removal of B from Si-Al melt with Ti addition, in preparation.

III 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)

国際学会

1. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Thermodynamics of solid silicon equilibrated with Si-Al-Cu liquid alloys, High Temperature Materials Conference, Tokyo University, 2003年5月
2. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Segregation Coefficients of phosphorus and boron between solid silicon and Si-Al melt, Vienna University, 2004年9月発表予定

国内学会

1. 吉川 健, 森田一樹, 固体 Si 中 Al の熱力学, 日本金属学会, 九州産業大学, 2001年9月
2. 吉川 健, 森田一樹, Si-Al-Cu 融液中 Al, Cu の熱力学的性質, 日本金属学会, 九州産業大学, 2001年11月
3. 吉川 健, 森田一樹, Si-Al-Cu 融液と平衡する固体 Si 中 Al, Cu の溶解度測定, 日本金属学会, 九州産業大学, 2002年11月
4. 吉川 健, 森田一樹, 熔融 Al 中 B の熱力学, 日本金属学会, 千葉大学, 2003年3月
5. 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, 国土館大学, 2003年9月
6. 吉川 健, Indra Astuti, 小倉 賢, 高橋宏, 森田一樹,  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  融体の熱力学, 日本鉄鋼協会, 北海道大学, 2003年10月
7. 吉川 健, 知名数磨, 太田光彦, 森田一樹,  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  系介在物の相平衡, 日本鉄鋼協会, 北海道大学, 2003年10月
8. 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, 国土館大学, 2004年3月発表予定
9. 井上 元, 新保朋仁, 吉川 健, 森田一樹, 熔融 Si 中 Ca-B, Ca-P 間の相互作用, 日本鉄鋼協会, 東京工業大学, 2004年3月発表予定
10. 吉川 健, 森田一樹, 固体 Si と Si-Al 融液間の P 分配, 日本鉄鋼協会, 東京工業大学, 2004年3月
11. 吉川 健, 森田一樹, 固体 Si と Si-Al 融液間の B 分配の評価, 日本鉄鋼協会, 秋田大学, 2004年9月発表予定