

平成 16年 2月 24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おり、これまで本精製法の不純物除去効果を熱力学的に明らかとしてきた。

今期は太陽電池用 Si 原料新規製造プロセスの検討のため、Si-Al 融液を用いた Si の凝固精製に関し以下の検討を行った。本精製法において Si-Al 融液からの凝固 Si の酸洗浄による回収の高効率化を目指し、高周波磁場を利用した凝固 Si の凝集に関し検討した。またこれを踏まえ除去課題元素として Fe、Ti、Al、B、P を添加した模擬 MG-Si の高周波磁場環境での Si-Al 融液を用いた Si 凝固精製試験を行い、本精製法での精製効果の調査を行った。

(凝固 Si の凝集実験) Si-Al 合金試料の加熱は高周波誘導加熱装置、試料の上下移動(温度調節)はステッピングモーターユニットにより行った。得られた試料を Fig. 1 に示す。試料中 Si 凝集組織が得られ、電磁力の効果が確認された。この凝集機構をいかに説明する。Fig.2 に示すように高周波コイルより下部に融液を配置し、下降することで冷却を行ったが、その際融液の垂直方向の誘導電流強度差からの温度分布により融液下部で Si の析出が促される。一方融液には内向きのピンチ力、及び下向きのパルクフローが生じ、下部で析出した Si の底部への凝集が得られたと考える。

(Si-Al 融液を用いた Si 低温凝固精製試験) Table 1 の各模擬 MG-Si を Si-55.3at%Al(液相線温度 1273K) 高純度 Al で合金化した。1323K に保持した後冷却を開始し、凝固、酸洗浄による精製 Si の回収を行った。得られた精製 Si 中不純物濃度及び除去率を Table 2 に示す。Fe、Ti は 98% 以上の除去率であり、固液間分配比^[8]から推算した精製濃度には至らないものの高い精製効果が認められた。B は 95% 程度、もしくはそれ以上の除去率であり、Ti と化合し除去される効果を合わせ、一方向凝固による推算値以上の除去率が得られた。P は 95% 以上の除去率であり推算結果と同程度の高い精製効果が得られた。以上より本凝固精製試験により Al 以外の不純物の効率的除去が可能であることを確かめた。

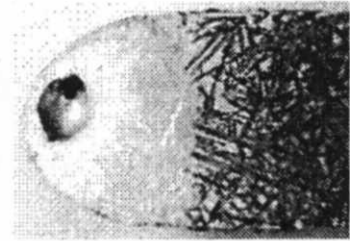


Fig.1 Schematic photo of the sample after solidification of Si-Al melt with induction heating.

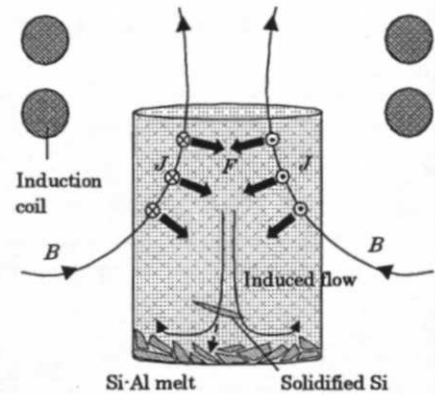


Fig. 2 Mechanism for agglomeration of Si grains solidified from Si-Al melt with the fixed alternating magnetic field.

Table 1 Impurity contents of synthesized MG-Si(ppmw).

Sample No.	Fe	Ti	Al	B	P
PrSi-1	4500	691	1280	56	36
PrSi-2	2160	248	1560	36	19

Table 2 Impurity contents of refined Si(ppmw) and removal fraction.

No	Source	Fe	Ti	B	P	Al
SR-1	PrSi-1	13 (99.7%)	5.2 (99.2%)	0.81(98.6%)	0.93(97.4%)	599(53.1%)
SR-2	PrSi-1	13 (99.7%)	2.7 (99.6%)	0.88(98.4%)	1.2(96.7%)	534(58.1%)
SR-3	PrSi-2	20 (99.1%)	2.8 (98.9%)	0.71(98.1%)	0.72(96.3%)	575(63.1%)
SR-4	PrSi-2	27 (98.8%)	4.5 (98.2%)	1.90(94.8%)	1.0(95.1%)	602(61.3%)

本報告ならびに既報告結果により、Si-Al 融液を用いた Si の凝固精製による効率的な不純物除去を物理化学的見地より明らかとしてきた。よって同法を軸とした太陽電池用 Si 原料新規製造プロセスの提案を行う。

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 SiO₂-GeO₂ 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, 66 (2005), 261.
10. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Solidification Refining of Si with Si-Al Melt Using Electromagnetic Force, ISIJ international, submitted.
11. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Thermodynamic property of B in molten Si and phase relations in the Si-Al-B system, to be submitted.
12. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, B removal from Si by solidification refining of Si with Si-Al melt, to be submitted.
13. Takeshi Yoshikawa and Kentaro 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)

国内学会および国際学会を区別して記入のこと

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, Tokyo, 2003年5月
2. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Segregation coefficients of phosphorus and boron between solid silicon and Si-Al melt, Tofa2004, Kardinal Konig Haus, Wien, 2004年9月
3. Takeshi Yoshikawa and Kazuki Morita, Thermodynamics on the solidificational refining of Si with Si-Al melts, 2005 TMS Annual Meeting, Moscone Convention Center, San Francisco, 2005年2月

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, 国士館大学, 2003年9月
6. 吉川 健, Indra Astuti, 小倉 賢, 高橋宏, 森田一樹, SiO₂-GeO₂ 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, Ti₂O₃-MgO-SiO₂ 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, 国士館大学, 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