

## 審査の結果の要旨

氏名 王 燁

本論文では、反応性フラックスを用いた太陽電池用シリコン (Si) 原料からのホウ素 (B) 除去プロセスを提案し、塩素含有酸化物系フラックスの物理化学的性質ならびに脱 B の反応機構に関する調査、試験の実施を通して、実プロセス化への検討を行った研究であり、全 7 章からなる。

第 1 章では、太陽電池 Si 原料に関する動向をまとめ、Si 太陽電池のさらなる普及のため、Si 原料の廉価大量製造プロセスの開発の必要性を示している。その上で冶金学的技術による Si 高純度化法、特に酸化物系フラックスを用いた脱 B の精製法の特徴と限界を示すとともに、塩素導入による B の蒸発除去の新たな原理について示している。さらに効率的なプロセスとして、塩化物含有酸化物系フラックスによる B の気相中への除去を提案し、新規精製法を検討するために明らかにすべき物理化学的要点を提示し、本研究の目的を述べている。

第 2 章では、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> フラックスによる Si 中 B の揮発除去の可能性を明らかにするために、脱 B プロセスの化学反応について熱力学的に検討を行い、CaO-CaCl<sub>2</sub> 系フラックス中の CaO 濃度と系の BOCl、BCl<sub>x</sub>、SiCl<sub>x</sub> および CaCl<sub>2</sub> の分圧を求めた。その結果、各反応の標準 Gibbs エネルギーより 1723K においては BOCl ガスの高い分圧での生成が明らかになり、気相中へ除去できる可能性が示された。

第 3 章では、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスの物性、熱力学的性質について調査を行っている。1723K における密度 (モル体積) をアルキメデス法で、SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 二元系フラックスの相平衡については示唆熱分析により測定を行い、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 三元系については、1723K における相の観察により、同温度での等温断面図を類推している。密度は温度の上昇、CaO 濃度の低下とともに小さくなり、CaO モル分率 0.1~0.4、温度 1073~1723K では、2.00~2.63g/cm<sup>3</sup> の範囲で変化した。

第 4 章では、熔融 Si からの CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスおよび気相中への脱 B 反応の機構について調査を行っている。定常的なモデルより、Si 界面近傍のフラックス境膜層中の B の拡散が本脱 B 反応プロセスを支配していることを

示し、物質移動係数を求めている。また、細管中でフラックスを熔融し B を一定時間拡散させて、B の濃度分布を解析することにより、1723K における熔融フラックス中の B の拡散係数を求めている。30mol%CaO-23mol%SiO<sub>2</sub>-47mol%CaCl<sub>2</sub> フラックスでは  $8.46 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  の値を得ており、CaCl<sub>2</sub> 濃度の低下とともに拡散係数の値は小さくなることを明らかにしている。

第 5 章では、CaCl<sub>2</sub> と BO<sub>1.5</sub> を共存させ反応を進行させたところ、実験後の X 線回折測定結果で CaO の生成が確認され、捕集した発生ガスに B の存在が確認されたことから、両物質の反応による B 含有ガスの生成を明らかにしており、塩素含有酸化物系フラックスが気相中への B の除去に効果的である根拠としている。さらに、CaO-CaCl<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> および CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスを用いて金属級(MG-)Si の脱 B 反応処理を 1723K で試みている。その結果、10g 程度の実験室規模では CaO-SiO<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub> 系フラックスによる処理が非常に効果的であることが判明したため、引き続き操業条件を変えて実機プロセスへの適用の可能性を検討している。フラックス/Si 比を変化させ、10g レベルの高周波誘導溶解炉を用いた小規模実験と 500g 程度溶解可能な真空溶解炉を用いて、1~2 時間の実証実験を行った結果、効率的な脱 B が確認され、真空溶解炉で MG-Si を 500g 溶解し 30mol%CaO-23mol%SiO<sub>2</sub>-47mol%CaCl<sub>2</sub> フラックス 1kg で処理を行った場合、B の除去効率は 90 %に達している。

第 6 章では、本研究で提案された反応性フラックスを用いて MG-Si の脱 B を行った場合の Si 精製プロセスの提案を行い、原料やエネルギーのコストを試算し、本プロセスの実機化について評価を行っている。破碎、酸浸出を脱 B の前段として行い、本提案の脱 B プロセスの後で、電子ビーム溶解により脱 P を行うことで、B 濃度については、20ppm から 0.3ppm 以下になるプロセスを想定した場合、現状の試算では太陽電池 Si の製造に 1kg あたり 30 ドルと求められている。スケールアップ等によるコスト低減は必要であるものの、本研究により提案されている脱 B プロセスが冶金学的手法の一つとして有望であることが述べられている。

第 7 章では、第 6 章までの結果を総括している。

以上のように、CaCl<sub>2</sub> を含有する CaO-SiO<sub>2</sub> 系反応性フラックスによる処理が熔融 Si からの B 除去プロセスとして非常に効果的であり、実プロセス化への適用が有効であることを示し、同フラックスの物理化学的性質ならびに B 除去反応機構を明らかにした点で、本研究成果は、太陽電池用 Si 原料の新精製プロセスに指針を与え、気相を含めた新たなフラックス精製反応の理解に大きく寄与するものである。

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。