

溶融シリコン中不純物元素の熱力学的性質

三 木 貴 博

博士論文

溶融シリコン中不純物元素の熱力学的性質

三木貴博

目次

第一章 序論

1.1	緒言	1
1.2	太陽電池の種類と生産量	3
1.3	現行の太陽電池用 Si の精製プロセスと問題点	4
1.4	新たな太陽電池用 Si 製造法の評価	8
1.5	太陽電池の発電機構と変換効率に及ぼす不純物の影響	10
1.6	Si 精製に関する既往の研究	15
1.7	熔融 Si 中微量不純物の熱力学的性質に関する既往の研究	20
1.8	融体中微量元素の熱力学的性質の測定法	23
1.9	本研究の目的	27
	文献	28

第二章 熔融シリコン中りんの熱力学的性質

2.1	緒言	31
2.2	実験方法	32
2.2.1	実験原理	32
2.2.2	実験方法	33
2.2.3	分析方法	37
2.3	実験結果および考察	38
2.4	小括	43
	文献	44

第三章 熔融シリコン中チタン、鉄の熱力学的性質

3.1	緒言	45
3.2	実験方法	46
3.2.1	実験原理	46
3.2.2	実験方法	50
3.2.3	分析方法	54
3.3	実験結果および考察	57
3.4	小括	71
	文献	72

第四章 熔融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの熱力学的性質

4.1	緒言	73
-----	----	----

4.2	実験方法	74
4.2.1	実験原理	74
4.2.2	実験方法	77
4.2.3	分析方法	82
4.3	実験結果および考察	84
4.4	小括	100
	文献	101
第五章	溶融シリコン中カルシウムとアルミニウム、チタン、鉄間の相互作用 パラメーター測定および相互作用パラメーターに関する一考察	
5.1	緒言	102
5.2	実験方法	103
5.2.1	実験原理	103
5.2.2	実験方法	104
5.2.3	分析方法	106
5.3	実験結果および考察	107
5.4	小括	114
	文献	115
第六章	シリコン中不純物除去の熱力学的検討	
6.1	緒言	116
6.2	溶融シリコン中不純物除去の可能性および除去効率の検討	117
6.3	小括	133
	文献	134
第七章	総括	135
Appendix	酸浸出法によるシリコン中チタン、鉄の除去	138

第一章 序論

1.1 緒言

人類が誕生して約 400 万年、その間人類は火を使い、道具を発明し、鉄を手に入れ、近代科学に基づく産業革命を経て、各種エレクトロニクス技術を発明した。特に、最近の 200 年間の人類は近代科学を武器に文明を発達させ、1950 年から 90 年のわずか 40 年間でその人口を 25 億人から 53 億人へと倍増してきた。このまま人口増大が続けば、2040 年頃には 100 億人に達すると推測されている。この間に人類が消費するエネルギーは、等比級数的に増大し、最近では石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料がその主な担い手となっている。しかし、これまで化石燃料に大きく依存してきた結果、燃焼排ガスによる地球環境問題がクローズアップされてきており、1997 年に開催された地球温暖化防止京都会議(COP3)でも各国により一層の CO_2 ガス削減を求めるなど地球規模で環境問題に取り組んでいる。

何百年もの長期の時間間隔で地球の大気中の CO_2 濃度を測定した結果、徐々に CO_2 濃度は増加しており、特に産業革命以降はその傾向が顕著である。 CO_2 は太陽光を吸収することが知られており、特に地表から宇宙への反射光を吸収する。そのため、大気中の CO_2 濃度が増加すると太陽光の地表への入熱量と放熱量のバランスが崩れ、結果として地表の温度が上昇する。近年多発する地球規模での異常気象の一因はこの温室効果であるともいわれている。また、大気中に放出された SO_2 、 NO_x を含んだ酸性雨は環境破壊を引き起こしている。欧米では広範囲にわたって森林が枯れ、かつ土壌も酸性化するため一度被害にあった土地に植物が再び育つようにするためには相当の継続的努力を要する。さらに、歴史的建造物、文化遺産、屋外に設置された彫刻などの美術品が酸性雨のために朽ち果てるなど事態は深刻である。温室効果も酸性雨も文明が発達して大量エネルギー消費社会になってからの現象である。したがって、これらの問題は化石エネルギーを使用せずに高エネルギーを発生させる方法を開発すれば解決されることになる。代替として原子力を候補にあげることができるが、チェルノブイリ原子力発電所の事故などに見られるように、原子力発電は動植物の生態系を破壊する事故の危険性を伴ったエネルギー供給法であるという認識が広まり、その使用に反対を唱える声が一段と高まってきている。ここ数年で日本を除く先進国では新たな原子力発電所の建設は全て中止となった。

こうした状況の中で太陽光発電は無公害発電システムであるため、これらの問題を解決する切り札の一つとして早くから着目されてきた。地表において垂直に入射する太陽輻射エネルギーは 1.0kW/m^2 と膨大であり、60 分間で全世界で消費するエネルギーの一年分に相当する。この膨大な太陽エネルギーを有効利用し、限られた化石エネルギーの使用を抑制しようとする世界のトレンドは当然のことといえる。太陽エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる太陽電池は 1954 年にアメリカのシャピン、ピアソン、フーラーらによって開発されて以来技術開発が進められ、現在では電卓の電源や道路標識等に広く使用され

てきている。太陽電池には数々の優れた特徴がある。

1. 可動部がなく静かでクリーンなエネルギーの発生
2. 維持簡便で自動化、無人化が容易
3. 規模の大小にかかわらず一定効率で発電
4. モジュール構造のため量産性に富み、スケールメリットが大きい
5. 使用する場所で発電できるため送電設備が不要
6. 拡散光でも発電する
7. 未使用エネルギーの有効利用
8. 災害時等においてライフラインが絶たれた場合でも発電ができる

1994 年に総合エネルギー推進閣僚会議で政府が主体となって積極的に石油代替エネルギー導入を推進する「新エネルギー導入大綱」が決定された。太陽光発電はこの新エネルギー導入大綱の第一の候補として大きな期待が寄せられている。電気事業法が改正され電気の専門的知識をもった有資格でなくても自宅で太陽電池システムを使用できることになった。また、太陽電池システムによって発生した余剰電力は各電力会社に売電できるシステムも導入された。さらに、住宅用太陽光発電システムモニター事業などの太陽電池普及整備施策が導入され、日本における太陽電池の生産量は 1994 年から 1997 年の間に 16MW から 35MW と 3 年間で倍増した。現在生産されている太陽電池の約 80% は結晶系 Si であり、今後当分の間は電力用太陽電池の本命であると考えられる。現在、結晶系 Si 太陽電池用の原料として半導体用 Si (SEG-Si) の規格外品が使用されている。しかしながら、急速な太陽光発電の伸びに対応できず、Si の規格外品が不足する事態が起ころつつある。また、太陽電池を用いた現在の発電単価は約 ¥100/kWh⁽¹⁾ であり、家庭用電灯料金の約 4 倍とまだ高い水準にある。この理由から、安価に大量生産が可能な新しい太陽電池用高純度 Si (SOG-Si) の製造プロセスの開発が急がれている。

1.2 太陽電池の種類と生産量

太陽電池は使用する材料によって大きく、単結晶 Si、多結晶 Si、アモルファス Si、化合物半導体(Cd-Te、Ga-As、Cu-In-Se 等)に分類される。Fig. 1-1 に全世界における種類別の太陽電池生産量の推移を示す。⁽²⁾

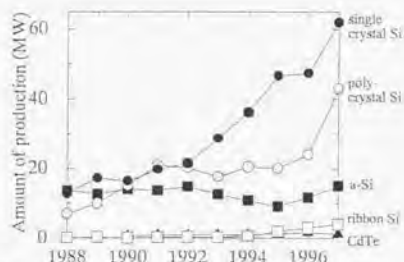


Fig. 1-1 Amount of solar cell produced in the world.

化合物半導体系は変換効率が最高で約 30%と高く、セル特性の温度変動が小さいなど非常に優れた特性を有しているが、コストが高いため現在は宇宙開発用に用いられており、生産量は全体の 1%程度である。地上で使用することを念頭にいた場合には Si 系太陽電池が主となる。電力用として単結晶 Si、多結晶 Si、民生用としてアモルファス Si が使用されている。

アモルファス Si は CVD 法でガラスあるいは樹脂上にアモルファス Si 層を数 10nm 程度に薄く形成すればよいので Si の使用量が少ない利点もあり、早い時期から実用化されたものの、生産量は年間 15MW 弱とほぼ一定であり全体に占める割合は年々減少している。これまでに開発されている太陽電池は研究開発レベルで未だセルの変換効率が約 12%であり⁽¹⁾⁽³⁾、また変換効率が 2-3 ヶ月後から徐々に経時劣化し、最終的には製造時の約半分まで減少する問題があり、今後の太陽光発電の主力とはなり得ないと思われる。

一方、単結晶 Si は現在最も多く生産されており、NSW 大学の単結晶モジュールが 22.7%(778cm²)の変換効率を達成しているように⁽¹⁾⁽²⁾、Si 太陽電池では最も変換効率が高い。これは、結晶粒界がないために太陽電池中で励起したキャリアが効率よく移動できるためである。しかしながら生産コストが高く、今後一般普及を考えた場合にはコストの安い多結晶 Si が最も有望であると考えられる。多結晶 Si 太陽電池の場合、セルの変換効率は 17%にまで達しており単結晶 Si との差は縮まってきている⁽¹⁾⁽²⁾。また、Si ウエハーの厚みは現在約 0.4-0.5mm であるが、今後さらに薄くする開発が進められており、実現すれば多結晶 Si の粒界の影響はますます減少し単結晶 Si 系に近い変換効率が期待できる。現在は単結晶 Si、多結晶 Si 太陽電池が全体の 80%以上を占めており今後もこの傾向は変わらず、太陽電池用 Si の需要はますます大きくなると考えられる。

1.3 現行の太陽電池用 Si の精製プロセスと問題点

現在太陽電池用に使用されている Si は、太陽電池用 Si 専用のプロセスがないため、半導体用材料として使用される Si の規格外品を使用している。そのもととなる高純度多結晶 Si は、純度が 10-11N であり、現在そのほとんどが Fig. 1-2 で示す Siemens 社が開発した Siemens C 法によって製造されている。⁽¹⁻⁴⁾

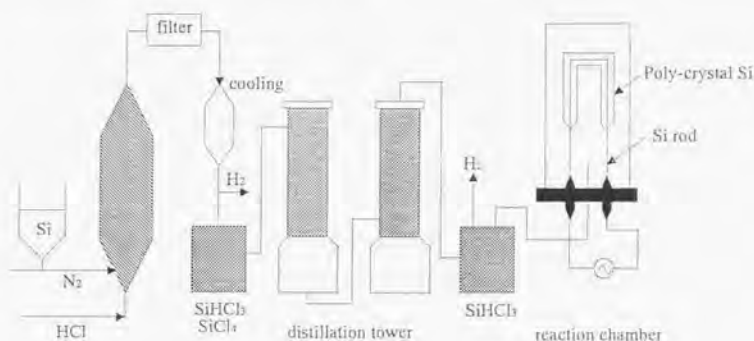


Fig. 1-2 Process of Siemens C method.

このプロセスは、珪石を炭素で還元した金属 Si(MG-Si)を出発原料として、塩化処理の後、蒸留して水素還元することにより Si 細棒上に析出させて高純度 Si を得る方法である。まず、MG-Si を粉末とし、塩化水素ガスによる流動層でトリクロロシラン(SiHCl_3)を製造し、精密蒸留と化学蒸留したトリクロロシランを H_2 で希釈後、通電により 1323-1423K に加熱した Si 細棒上に送られる。高温になった Si 棒の表面のみに Si の析出が起こり次第に太く成長する。この方法の特長は、多結晶の析出基体として Si の細棒を高温の他の物体から離して使用することで反応中の汚染を避けることができる。また、成長した多結晶 Si をそのまま単結晶工程に移すことができる。しかし、このプロセスでは蒸留と還元の際のエネルギー消費量が非常に大きく、また Si の収率も低く製品のコスト高の要因となっている。Fig. 1-3 にそれぞれの反応工程での Si/kg 当たりの消費電力量を示す⁽¹⁻⁴⁾。精留、CVD 炉、単結晶化の工程での消費電力量はいずれも 150kWh と非常に大きい。

半導体用 Si を使用した太陽電池のコスト分析によれば、トータルコストの約 50% が Si ウエハの価格に依存している。Siemens C 法では、コストをこれ以上下げることが困難であるため、太陽電池用 Si(SOG-Si)の新しい製法および規模の拡大がより容易な多結晶 Si の製造に関する研究が行われてきた。これについては 1.6 で述べる。

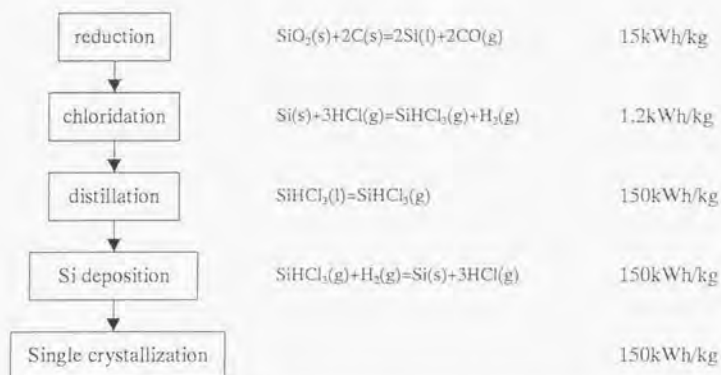


Fig. 1-3 Energy consumption during single crystal Si production.⁽¹⁻⁴⁾

半導体用、太陽電池用 Si は Fig. 1-4 で示すような生産プロセスを経て製造されている。各工程では製品以外の副生産物(スクラップ)が発生するが、純度的には太陽電池用に十分であるため、現在結晶系太陽電池用 Si 原料のほとんどはこれらの各工程から得られるスクラップを使用している。

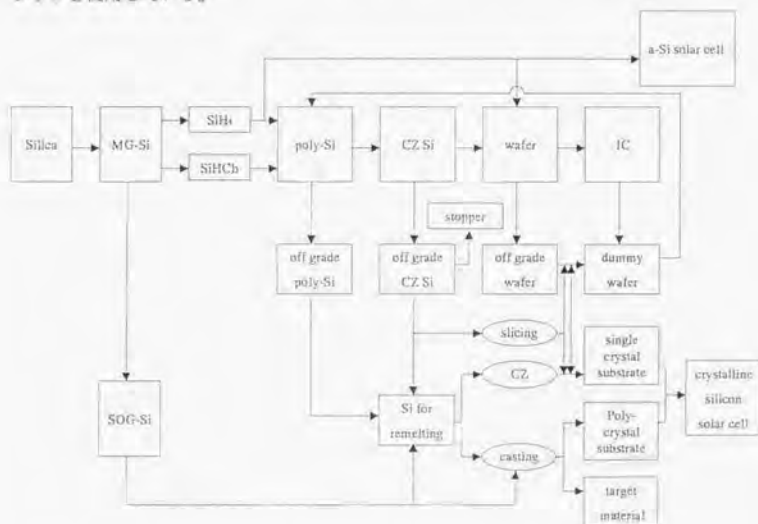


Fig. 1-4 Material flow of silicon during IC and solar cell production.

半導体用 Si 生産プロセスの各工程のうち、スライス工程で発生するスクラップは切断に伴って発生した微粉末のため再溶解が非常に困難であり、太陽電池用には使用できない。これ以外のスクラップは全て使用できる。太陽電池用原料として量的に一番多く発生するのは、単結晶化工程である。これは、単結晶製造時のトップとテールおよびろつに残った部分である。また、スペックアウトした単結晶そのもの場合もある。収率は 60%前後であり、40%がスクラップになる。研磨工程で発生するスクラップは検査用および欠け、割れ等で収率は 90%である。IC 工程で発生するスクラップは生産プロセスをチェックするためのダミーウエハであり、割合としては 10-20%前後と予想される。従来このものは、マーケットに出ることはなく社内で処理されてきたが、一部は太陽電池用の原料として使用されていると予想される。これらのスクラップのうち 40-45%が太陽電池用、残りが他の用途として用いられている。

1984-1997 年における日本国内での単結晶 Si 生産量(t)、推定される結晶 Si 太陽電池向けのスクラップ量(t)、結晶 Si 太陽電池生産量(MW)、および、結晶 Si 太陽電池生産時の推定 Si 消費量(t)を Table 1-1 に示す。また、推定される結晶 Si 太陽電池向けのスクラップ量(t)(供給)と結晶 Si 太陽電池生産時の推定 Si 消費量(t)(需要)の推移を Fig. 1-5 に示す。

Table 1-1 Amount of single crystal Si production, Si scrap for solar cell, Si solar cell production, and consumed Si for solar cell production⁽¹⁻⁹⁾

year	Single crystal Si production (t)	Si scrap for solar Cell (t)	Si solar cell production (MW)	Consumed Si for solar cell production (t)
1985	1163	422	14.6	292
1986	1237	449	16.0	320
1987	1232	447	18.7	374
1988	1512	548	19.8	396
1989	1720	624	27.3	546
1990	1933	701	31.7	634
1991	2210	802	40.6	812
1992	2139	776	41.7	834
1993	2394	869	46.3	925
1994	2880	1045	56.7	1133
1995	3598	1306	68.8	1340
1996	4030	1462	74.4	1375
1997	4248	1542	110.0	2031

IC 工程で発生するスクラップは 20%であるとし、使用できるスクラップのうち 45%が太陽電池用に供給され、太陽電池生産の原単位を 1984-1994 年 : 20g/W、1995 年 : 19.5g/W、1996、1997 年 : 19g/W と仮定した。1984 年から 1997 年の間に単結晶 Si 生産量は 3.7 倍に増加したものの、結晶 Si 太陽電池生産時の推定 Si 消費量は 7.2 倍と大きく伸びており、1990 年に消費量がスクラップ量を上回って以来、1996 年を除く年で供給が需要に追いつかず 1997 年では需要の 70%弱しか供給できていない計算となった。本計算はあくまで粗い推定ではあるが、現在非常に逼迫した状態であることには間違いなく、新エネルギー導入大綱

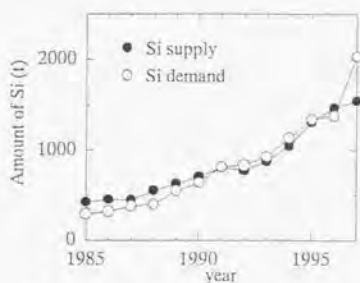


Fig. 1-5 Relationship between supply and demand of Si for solar cell.

での太陽電池の導入目標量である 2000 年で 400MW、2010 年で 4600MW を達成するには現在の製造プロセスのままでは単結晶 Si の生産量を 2000 年で 1997 年の約 3 倍、2010 年では約 30 倍にしなければならず、現状では新エネルギー導入大綱の目標達成は困難である。

現在、結晶系 Si 太陽電池の原料供給は 100% 半導体産業に依存している。太陽光発電の発展のためには、この原料問題を早急に解決し太陽電池用 Si の原料供給のみを目的とした専用の製造プロセス、設備が必要である。

SOG-Si の製造に関する従来の研究を製造技術によって概念的に分類したフローシートを Fig. 1-6 に示す。

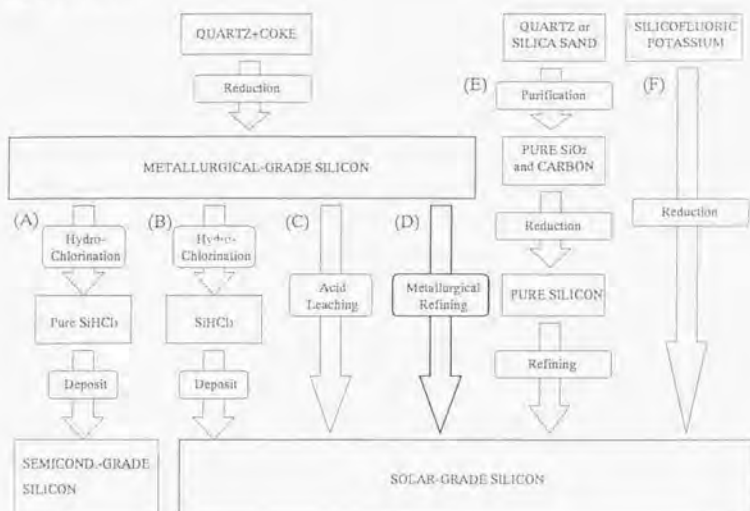


Fig. 1-6 Various process for high-purity silicon.⁽¹⁻⁶⁾

図中のプロセス(A)が前出の Siemens C 法であり、SEG-Si の製造法としては現在主流となっているものである。しかしながら、製造コストが高いため、SEG-Si そのものは太陽電池用原料として使用されていない。この方法を精留を省くなど簡略化して低コストで SOG-Si を製造するプロセス(B)の開発がいくつか試みられてきた^(1,7-10)。代表的なものに NEDO 流動床法がある^(1,7)。この方法では MG-Si と塩酸を反応させたトリクロロシランを流動床で水素還元して Si を析出させている。他の方法も MG-Si と塩酸を反応させてできるモノシラン、ジクロロシランなどの化合物を水素還元して Si を得ている。いずれも純度が 7-9N の高純度 Si を作製し得るが、製造コストが SEG-Si の規格外品に比べて遙かに高価であったため、SEG-Si の規格外品が豊富にあった開発段階では実用化に至らずその後の開発が中断された。また、珪酸ソーダと金属 Na を反応させ、Si と NaF 混合物を作製して Si を分離させるプロセス(F)も検討されたが、Na の汚染があり開発が中断された。^(1,10)

プロセス(A)、(B)でも使用する MG-Si を、安価に純化しようとする試みがプロセス(C)、(D)である^{(1-6), (11-14), (12)}。これらのプロセスで純化されて得た Si の問題は、B と C の除去が

難しいことである。プロセス(C)の酸による純化には限界があり、SOG-Siに必要な純度までリーチングのみを行う SOG-Si 製造法の開発例はない。酸による純化を行う場合にはプロセス(D)と組み合わせ、例えば Si とスラグ間の分配を使用する方法、凝固時の偏析を利用する方法、真空溶解法などとの併用が提案された。これに対して、原料にあらかじめ純化したシリカを使用して問題を回避しようとする方法がプロセス(E)である⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。また、プロセス(E)でもそのまま SOG-Si として使用できるほどの十分な純度がなく、凝固時の偏析などを組み合わせている。この技術は量産向きであり、5000t/年以上の生産量でその効果が発揮できるが、現在での 2000t/年では採算が合わない。しかし、今後太陽電池用 Si の需要が伸びれば、非常に有望であると考えられる。

これまでの SOG-Si 製造法開発の経緯を踏まえて、MG-Si を出発原料として用いる(C)、(D)という冶金技術を応用して Si を純化する方法が現在最も現実的であると考えられる。

MG-Si の製造はアーク炉中で SiO_2 (quartzite rock) の還元により行われている。還元剤としては、コークス、木炭、ウッドチップ等が使用されている。還元反応時に珪石中の不純物、炉材、炭材中の不純物、電極からの不純物が Si 中に混入する。その濃度はおよそ 2%程度である。

MG-Si の主用途はアルミ合金、Si 樹脂、多結晶 Si の原料で、この他に珪素鋼板にも使われている。MG-Si には Si 純度によりアルミ合金用となるアルミグレード(97.5%)と Si 樹脂や多結晶 Si 用となるケミカルグレード(>98.5%)がある。これまで、アルミグレードが 60-70% を占め主流であったが、最近では Si 樹脂と多結晶用 Si の需要拡大により、ケミカルグレードの伸びが目覚ましい。

1982 年にわが国は MG-Si の生産から撤退して以来、今日まで 100% 海外依存している。1997 年におけるわが国への総輸入量は 16 万 t であり、主要輸入先は中国(10 万 t)、ブラジル(3 万 t)、ノルウェー(1.3 万 t)、オーストラリア(0.9 万 t)である。これまで、アルミ合金用中心で、低価格の中国産 MG-Si はケミカルグレード用に転換が可能になり、Elkem は Si 炉の増設とフェロシリコン用からの転換を決定しており、また、信越化学工業がオーストラリアの MG-Si メーカーを買収したこともあり、わが国へのケミカルグレード MG-Si の供給は安定している状態であるといえる。このことから、MG-Si を出発原料とした SOG-Si の製造が現在最も適しているといえる。

半導体に光が照射されると、バンド間遷移やバンド準位間遷移により伝導帯と価電子帯に励起された電子や正孔は自由キャリアーとして振る舞い、導電率が増加する光伝導効果が起こる。太陽電池のように不純物がドーピングされている半導体は、不純物準位から伝導帯に電子を励起したり、価電子帯から不純物準位に電子を励起して価電子帯に自由正孔をつくる外因性光伝導となる。IV 族半導体である Si に V 族の元素をドーピングすると 5 個ある価電子のうち 4 個が Si との共有結合に使われ、残った 1 個の電子は伝導帯に熱的に励起して自由電子を作り、自分自身は正に帯電する。この種の半導体は電気伝導を担う電子が負に電荷を帯びていることから、*n* 型半導体と呼ばれている。一方、III 族元素をドーピングした場合は 4 配位結合の 1 つの腕が電子欠乏状態となるため、III 族元素が価電子帯の電子を拾い上げて負に帯電し、価電子帯に自由な正孔が 1 個生成される。この種の半導体では、正孔が電気伝導を担うため *p* 型半導体と呼ぶ。太陽電池は *p* 型、*n* 型半導体を接合して作られている。太陽電池の *pn* 接合には半導体と接する物質との電子親和度およびフェルミ準位の違いによって強い内部電場が存在する。従って、電子と正孔は電場によって互いに反対方向にドリフトを受け電荷の分極を引き起こし光照射に起因した起電力が生ずる。

太陽電池の変換効率に影響を及ぼす要因として、Si 中の不純物濃度、結晶粒径、欠陥濃度、セル厚、接合深さ、光学的・幾何学的構造があげられる。中でも、不純物濃度が電気的性質に与える影響は非常に大きいため、Si 中の不純物濃度を制御する必要がある。

SOG-Si として許容される不純物濃度は元素によって異なる。B、P は太陽電池としての特性を大きく左右する *pn* 接合を作製するための重要な元素で、一般に結晶系 Si 太陽電池に要求される特性、すなわち *p* 型導電特性、比抵抗値 $1.0 \pm 0.5 \times 10^{-2} (\Omega \text{m})$ を満足するように許容濃度が設定される。また、多くの金属不純物はバンドギャップ中にキャリアの再結合センターを形成し、キャリアの個数や拡散長の減少により変換効率が大幅に低下させることが報告されている^(1-16, 1-17)。特に Fe、Ti、Cr などは、電気的に活性な深い準位を作り、Si 基板中のキャリアの寿命を縮め変換効率を低下させるためライフタイムキラー元素と呼ばれており、Si 中に存在しないことが望ましい。

結晶系 Si 太陽電池基板中の不純物の許容濃度に関して、Hopkins and Rohatgi⁽¹⁻¹⁸⁾ は単結晶 Si 系太陽電池の基板中の不純物濃度と変換効率の関係を詳細に調べ、凝固時の不純物の偏析係数と許容濃度の間に Fig. 1-7 の関係があることを示した。許容濃度が小さい元素ほど偏析係数の値が小さいため、凝固後のインゴット内の濃度も小さくできると予想される。したがって、金属不純物を Si から効率よく除去するには、凝固精製を積極的に利用することが有利である。また、Trumbore ら⁽¹⁻¹⁹⁾ は Fig. 1-8 に示すように Si と各元素との共有結合半径が大きいほど偏析係数(分配係数)が小さいことを報告している。一般的に Fig. 1-9 に示す Si-Al 系状態図のように Si 中の不純物の固溶度が非常に小さい場合が多いが、Fig. 1-10 の IV 族の Si-Ge 系では全固溶系となる。この現象は固溶度に関する Hume-Rothery 因子

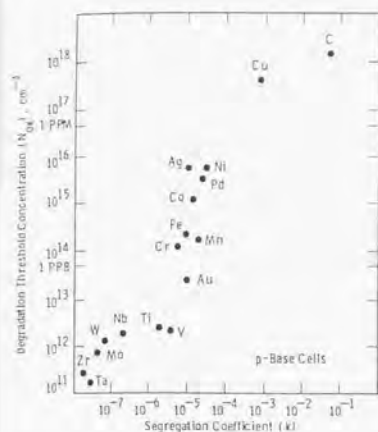


Fig. 1-7 Relationship between segregation coefficient and permissible content in silicon wafer.

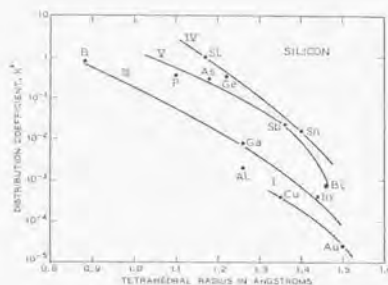


Fig. 1-8 Relationship between distribution coefficient and tetrahedral radii.

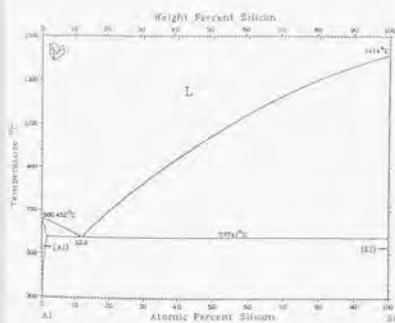


Fig. 1-9 Phase diagram of Si-Al system.

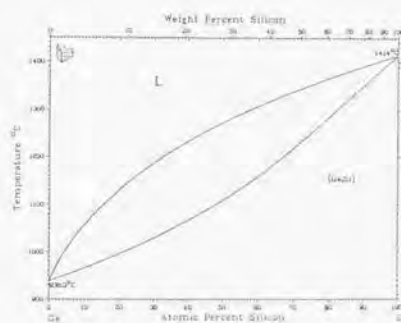


Fig. 1-10 Phase diagram of Si-Ge system.

で説明することができる。熱力学的には Fig. 1-11 に示すように、固相の混合自由エネルギー変化が微量の不純物により極小値を超えて急激に増加するためであり、多くの場合融点直下では平衡する液相中と固相中の不純物濃度に大きな差が見られる。

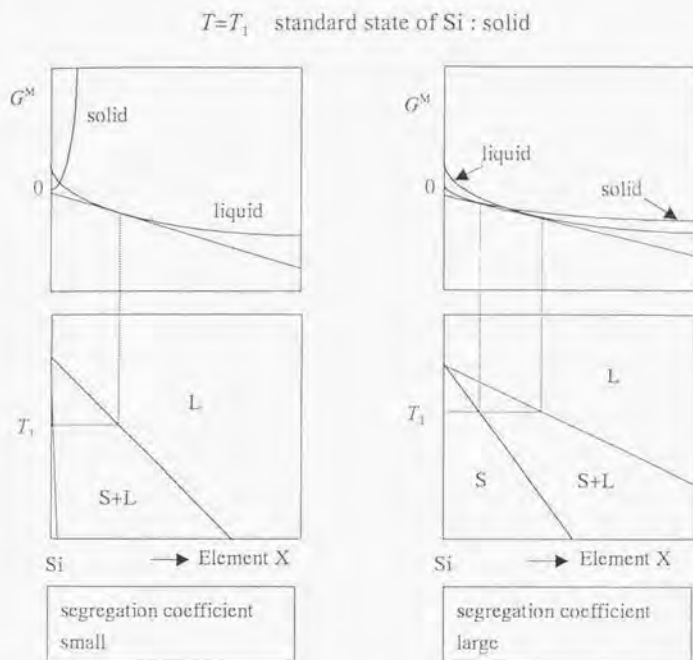


Fig. 1-11 Free energy change of mixing and phase equilibrium below melting point of silicon.

Table 1-2、Fig. 1-12 理想凝固精製による不純物濃度の変化を示す。大部分の元素は SOG-Si に必要な純度まで精製できるが、B、P、O は偏析係数が大きく凝固では精製が困難であり、C、Al、Fe、Ti は 2 回の凝固精製が必要である。

Table 1-2 Change of impurity content after ideal solidification^{(1-18), (1-20)}

Element	Content of MG-Si(ppmw)	Segregation coefficient	Maximum content for solidification once (ppmw)	Maximum content for solidification twice (ppmw)	Required content for SOG-Si (ppmw)
B	3.00×10^1	8.00×10^{-1}	3.75×10^{-1}	4.69×10^{-1}	3.00×10^{-1}
P	3.00×10^1	3.50×10^{-1}	2.86×10^{-1}	8.16×10^{-1}	1.00×10^{-1}
C	1.00×10^3	5.00×10^{-2}	1.00×10^2	2.00×10^3	5.00
O	1.00×10^2	1.25	4.00	3.20	5.00
Al	5.00×10^2	2.80×10^{-3}	2.51	8.95×10^2	7.02×10^{-3}
Fe	8.00×10^2	6.40×10^{-6}	1.29×10^2	2.02×10^7	8.26×10^{-4}
Ti	4.00×10^1	2.00×10^{-6}	3.69	1.94×10^6	7.37×10^{-6}
Cu	1.00	8.00×10^{-4}	1.93×10^3	2.41×10^6	1.54
Ni	1.00×10^{-1}	1.30×10^{-4}	1.34×10^2	1.03×10^6	1.74×10^{-2}
Pd	1.00×10^{-5}	5.00×10^{-5}	6.42×10^2	1.28×10^7	3.21×10^{-2}
Co	1.00×10^{-1}	2.00×10^{-5}	1.92×10^2	9.58×10^6	3.83×10^{-3}
Mn	1.00×10^1	1.30×10^{-5}	4.50×10^1	3.46×10^6	5.85×10^{-4}
Cr	1.00	1.10×10^{-5}	3.64×10^1	3.31×10^6	4.00×10^{-4}
Au	1.00×10^{-5}	2.50×10^{-5}	5.12	2.05×10^5	1.28×10^{-4}
V	1.00	4.00×10^{-6}	1.88	4.71×10^5	7.53×10^{-6}
Nb	1.00×10^{-1}	4.40×10^{-7}	2.00×10^1	4.54×10^7	8.79×10^{-6}
Mu	1.00×10^{-1}	4.50×10^{-8}	7.56×10^1	1.68×10^9	3.40×10^{-6}
W	1.00×10^{-1}	1.70×10^{-8}	7.65×10^2	4.50×10^{10}	1.30×10^{-5}
Ta	1.00×10^{-5}	2.10×10^{-8}	1.17×10^2	5.58×10^9	2.46×10^{-6}
Zr	1.00	1.60×10^{-8}	1.21×10^2	7.58×10^9	1.94×10^{-6}

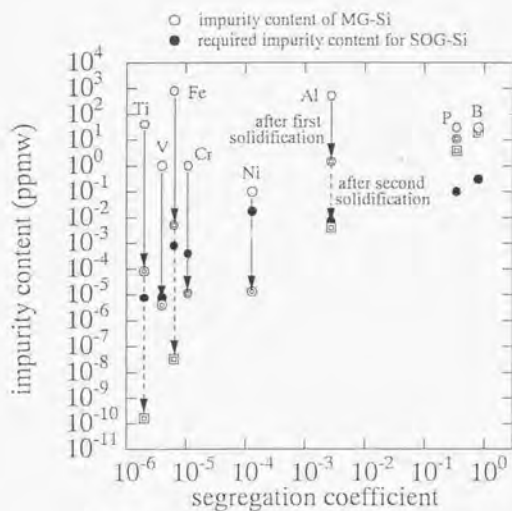


Fig. 1-12 Removal of impurity in silicon by solidification refining.

Si 中の主な不純物除去法として凝固精製、酸化精製、真空溶解処理、スラッグ精製、酸浸出法などがあげられる。

a) 凝固精製

凝固精製は前述したように偏析係数が小さい大部分の不純物元素を効率的に除去できる方法である。現在、単結晶 Si は CZ 法、あるいは FZ 法を用いて製造されている。太陽電池用 Si を念頭に置いた研究では、高尾ら⁽¹⁻²⁴⁾が溶融 Si 中に回転冷却棒を装入して棒の周囲に方向性凝固を行い回転速度を大きくすることで液相中の拡散を促進させ、平衡偏析係数近傍まで不純物を除去しうることを明らかにした。また、Ikeda ら⁽¹⁻²⁵⁾は電子ビーム溶解を用いた連続方向性凝固法により、Si 中の Fe 濃度を 2 桁程度低減した。湯下ら⁽¹⁻²⁶⁾は加熱ヒーターの均熱帯から坩堝を $5.9 \times 10^{-6} \sim 2.2 \times 10^{-5}(\text{m/s})$ の一定速度で下に移動することにより Si を一方向に凝固させた。その結果、Al 濃度を 100mass ppm から 3 桁程度低減させ、また、Fe、Ti もそれぞれ 300、20mass ppm から 0.1mass ppm 以下まで除去した。ただし、偏析係数の大きい B は凝固後も均一に分布しており除去はできなかった。これらの結果から、完全な一方向凝固でなくとも Si の凝固をある程度制御できれば、偏析係数の小さい不純物の除去に有効であるといえる。

b) 酸化精製

酸化精製は生産する金属よりも卑な金属の除去に適している。Si の場合 Al、Mg、Ca などがそれにあたる。しかしながら、MG-Si 中のこれらの量は高々 2% 程度であり、また、生成した酸化物の密度は Si とほぼ同じであることから酸化精製後の Si と酸化物の分離は困難である。Si の酸化精製の場合、除去できるのは酸化生成物の蒸気圧が高い B と C である。

約 1623K 以上では B_2O_3 は SiO_2 よりも安定である。また、B の酸化物として B_2O_3 、 B_2O 、BO、 BO_2 などの気体が存在する。この性質を利用し、溶融 Si 中の B を優先酸化させ除去を試みた例を Table 1-3 に示す。

Table 1-3 Researches of B elimination from silicon.

測定者	発表年	実験条件
Theuerer ⁽¹⁻²⁴⁾	1956	$\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ガス吹き付け
Magidou ら ⁽¹⁻²⁵⁾	1989	$\text{Ar-H}_2\text{-O}_2$ プラズマ
鈴木ら ⁽¹⁻²⁶⁾	1990	Ar-O_2 、 Ar-CO_2 プラズマ
Baba ら ⁽¹⁻²⁷⁾	1991	$\text{Ar-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ar-He-H}_2\text{O}$ プラズマ
Suzuki ら ⁽¹⁻²⁸⁾	1992	$\text{Ar-H}_2\text{O}$ プラズマ
Ikeda ら ⁽¹⁻²⁹⁾	1996	Ar 、 Ar-O_2 、 $\text{Ar-H}_2\text{O}$ プラズマ

Tueuerer⁽¹⁻²⁴⁾は誘導加熱により帯域溶解を行いながら溶融部に H_2-H_2O ガスを吹き付け B を除去し、比抵抗値を $4 \times 10^4 (\Omega m)$ から $1.5 \times 10^3 (\Omega m)$ まで向上させた。また、ガス中 H_2O 濃度の増加と溶融部の移動速度の低下が B の除去を促進させることを確認している。Magidon ら⁽¹⁻²⁵⁾は $Ar-H_2-O_2$ プラズマを用いて帯域溶解を行い太陽電池用 Si に必要な純度まで B 濃度を低減した。鈴木ら⁽¹⁻²⁶⁾はプラズマ溶解炉を用いて Si を溶解し、弱酸化性の $Ar-O_2$ 、 $Ar-CO_2$ プラズマによって B 濃度を 28mass ppm から 2-4mass ppm まで低減させた。その結果、脱 B 速度は Si 中の B の拡散によって律速されるとした。また、少量の塩基性フラックスの添加が脱 B 反応の促進に有効であることを明らかにした。その後 Suzuki ら⁽¹⁻²⁷⁾は、 $Ar-H_2O$ プラズマを用いて同様の実験を行い B を 35.7mass ppm から 0.4mass ppm まで除去した。また、Si の損失も $Ar-O_2$ 、 $Ar-CO_2$ プラズマ用いた場合に比べ少ないことを明らかにした。Baba ら⁽¹⁻²⁷⁾はシリカ坩堝中に 600g の Si を溶解し、 $Ar-H_2O$ 、 $Ar-He-H_2O$ プラズマを用い B 濃度を 20mass ppm から 0.1mass ppm 以下に低減した。脱 B に及ぼす He の影響は無いこと、および、脱 B 速度はガス中の H_2O に比例することを明らかにした。Ikeda ら⁽¹⁻²⁸⁾は Ar 、 $Ar-O_2$ 、 $Ar-H_2O$ プラズマを用い脱 B 実験を行い、 $Ar-H_2O$ プラズマを用いた場合に最も脱 B 速度が大きいことを示し、プラズマトーチを回転させプラズマと Si 融体の接触面積を大きくすることにより、Si のロスを増やさず脱 B 速度を大きくできることを明らかにした。以上の報告例から、加熱方法としては高温処理が可能なプラズマを用い、ガスには $Ar-H_2O$ を使用する方法が最も B の除去に有効であり、プラズマと溶融 Si の接触面積およびガス中の H_2O 濃度を増やすことが脱 B 速度の向上に効果があることがわかった。

MG-Si 中 C の存在形態は溶存 C と懸濁 SiC の二つに分けられ、酸化精製は溶存 C の除去に有効であり、SiC の除去には溶融ろ過が効果的である。須原ら⁽¹⁻²⁹⁾は、シリカ粒子の充填層、カーボンフェルト、SiC ペレットの 3 種類のフィルターを用い溶融 Si 中の SiC をろ過し、シリカ粒子の充填層を用いた場合 C 濃度を 180mass ppm から 70mass ppm まで低減できた。また、低温でのろ過が脱 C に有利であることを報告している。この理由として、Si 中溶存 C 濃度が温度ともに変化するためとしている。湯下ら⁽¹⁻³⁰⁾は、溶融ろ過により SiC を除去した Si をシリカ坩堝中で溶融し、 Ar ガスを吹き込み C を除去した。 Ar 流量の増加とともに脱 C 速度は大きくなり、C を 10mass ppm 以下に除去した。また、減圧下の条件では脱 C 反応は進行しないことを明らかにしている。この理由として、減圧下では CO よりも SiO の生成反応が優先的に起きたためとしている。Sakaguchi ら⁽¹⁻³¹⁾は SiO_2 、SiC のフィルターを用い C 濃度をそれぞれ 50、60mass ppm まで除去した。また、減圧下でシリカ坩堝中に Si を溶融した実験では C 濃度は 100mass ppm 以下にはならないものの、 SiO_2 を添加し Ar ガスを吹き付けることにより C を 10mass ppm 以下まで除去した。Ikeda ら⁽¹⁻³²⁾は真空下での電子ビーム溶解により C 濃度を 150-180mass ppm から 15mass ppm まで低減した。脱 C に消費される O は Si 中の SiO_2 介在物から供給されていると推定している。以上の結果から、Si 中の SiC の除去にはシリカをフィルターに用いた溶融ろ過が有効であり、溶存 C の除去には O を効果的に供給し、攪拌などによって脱 C 反応を促進させる必要が

あると考えられる。

c) 真空溶解処理

真空溶解処理はP、Ca、Alなど蒸気圧の高い元素の除去に適している。鈴木ら⁽¹²⁶⁾は、1723、1823Kにおいて真空溶解処理によりSi中P、Ca、Alの除去を行い、Ca、Alは時間とともに濃度は低下するものの、Pについては6-7mass ppmで濃度が一定となった。また、脱P速度は温度によらずほぼ一定であったが、脱Ca、Al速度は温度とともに大きくなることを明らかにした。Ikedaら⁽¹³⁴⁾は、真空中において出力3.75-6.0kWの電子ビーム溶解によりP、Ca、Alをそれぞれ38-45、1300-1400、1800-2000mass ppmから3、150、470mass ppmまで除去した。彼らもP濃度が3mass ppmで一定になる現象を報告している。また、Bは除去されず、Fe、Tiは濃縮した。湯下ら⁽¹³⁴⁾は1722-1915Kにおいて真空溶解処理を行いPを0.1mass ppm以下まで除去した。真空度は鈴木ら、Ikedaらの研究と同程度でありPをより除去できた理由として排気系を含めた装置のコンダクタンスの影響をあげている。Caは0.1mass ppm以下まで除去できるものの、Alは53mass ppmまでしか除去できず、太陽電池に用いるためには凝固精製などの処理が必要であるとした。これらの結果から、真空溶解処理はP、Ca、Alの除去に有効であることがわかった。しかしながら、脱Pについては気相中Pの拡散を促進させるように装置のコンダクタンスを考慮する必要がある。

d) スラグ精製

スラグ精製は製鋼の操業からもわかるように大量生産に適しておりコストダウンを考える上では有効な精製法である。以下にSiのスラグ精製に関する研究を示す。

Table 1-4 Researches of silicon refining using slag.

測定者	発表年	スラグ系	分配比
Deitl ⁽¹³⁵⁾	1987	30mass%CaO-30mass%SiO ₂ -40mass%CaF ₂	$L_B \approx 2$
鈴木ら ⁽¹³⁶⁾	1990	CaO-SiO ₂ (-CaF ₂)	最大 $L_B \approx 2$
		CaO-MgO-SiO ₂ (-CaF ₂)	
		CaO-BaO-SiO ₂ (-CaF ₂)	
藤原ら ⁽¹³⁷⁾	1996	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	最大 $L_B \approx 1$
Fujiwaraら ⁽¹³⁸⁾	1996	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	最大 $L_B \approx 3$

Deitl⁽¹³⁵⁾はB濃度30mass ppmのMG-Si5kgと30mass%CaO-30mass%SiO₂-40mass%CaF₂系スラグ7kgを用いB濃度を8ppmまで低減できたと報告している。鈴木ら⁽¹³⁶⁾は1723-1823KにおいてCaO-SiO₂系スラグをベースにMgO、BaOやCaF₂を添加しBの分配比を測定した。塩基性の強いCaO-BaO-SiO₂系スラグで最大約2のB分配比を得た。各スラグは分配比が最大となる塩基度があり、塩基度の上昇に伴って、低塩基度領域ではスラグ中BO_{1.5}の活量係数が低下するためB分配比は増加し、高塩基度領域ではSiO₂活量の減少による酸

素分圧の低下により B 分配比は低下する。また、高温ほど B 分配比は上昇し、脱 B に有利であると報告している。藤原ら⁽¹³⁷⁾は 1873K においてアルミナまたはカルシウムアルミネートで飽和した $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグを用い、Ca、Al、B の平衡分配実験を行った。スラグ中 SiO_2 濃度の減少とともに Si 中 Al、Ca 濃度は増加し、それぞれ 10、8mass% まで達した。また、B 分配比は最大 1 程度であった。また、Fujiwara ら⁽¹³⁸⁾は同スラグを用いて、1873K における P の平衡分配も測定している。塩基度の上昇とともに P 分配比は増加し、最大 3 程度まで増加した。また、スラグ中の P はほとんど P^{3-} の形態で存在することを報告している。これらの報告から、MG-Si 中の B、P を SOG-Si のレベルに除去するためには、メタル量の数 10 倍のスラグが必要となる。また、スラグの構成成分がメタルで還元され純度が低下することを考えると、スラグ精製は Si の高純度化には有効でないことがわかる。しかしながら、初期 B、P 濃度が高い MG-Si を出発原料として用い B、P を予め除去する必要がある場合には考慮すべき精製法である。

e) 酸浸出法

酸浸出法は凝固の際に粒界に濃化した不純物を酸を用いて除去する方法である。Table 1-5 に酸浸出に関する研究を示す。

Table 1-5 Researches of silicon refining by acid leaching.

測定者	発表年	除去条件	除去結果(mass ppm)
Chu ら ⁽¹³⁹⁾	1983	王水、硝酸+硫酸、塩酸	Fe: 3450→350 Al: 1450→320
Elkem ⁽¹⁴⁰⁾	1985	Ca 添加 MG-Si、 $\text{FeCl}_3\text{+HCl}$	Fe: 8000→5 Al: 3000→10
Juneja ら ⁽¹⁴¹⁾	1986	フッ酸、王水	Fe: 10000→25 Al: 2500→100
Santos ら ⁽¹⁴²⁾	1990	硝酸、硫酸、塩酸、フッ酸	Fe: 4000→120 Al: 8100→800
Lian ら ⁽¹⁴³⁾	1992	粉碎しながら酸浸出 硫酸、塩酸	Fe: 7100→17 Al: 5170→56
Margarido ら ⁽¹⁴⁴⁾	1994	塩酸	

各研究者⁽¹³⁹⁾⁻⁽¹⁴³⁾は MG-Si 中の不純物を酸を用いて除去しているが、長時間、高温でより細かく粉碎した場合の方が不純物を取り除けることでは一致しているものの、最も適切な

酸の種類は測定者間で異なる。これは MG-Si 中の初期不純物濃度がまちまちであるため、MG-Si の凝固の際に析出する化合物相が異なるためと考えられる。Margarido ら⁽¹⁴⁾は塩酸中への Si-Al-Ca-Fe 合金中化合物の溶出実験を行い、CaSi、CaSi₂、CaAl₂Si₂>Ca-Al-Si-Fe 化合物>Al-Fe-Si 化合物>>FeSi₂ の順に溶出しやすいことを明らかにした。各社の MG-Si の組成は多少異なるため、析出化合物により用いる酸の種類を変える必要があると考えられる。Lian らは粉碎しながら酸浸出を行い、不純物濃度を劇的に低減させた。この理由は、反応面積が飛躍的に増加したこと、また、破碎をすることで Si 粒内に取り込まれた化合物も取り除けることによると考えられる。Elkem⁽¹⁴⁰⁾は MG-Si を製造する段階で CaO や CaCO₃ を添加し、意図的に MG-Si 中の Ca 濃度を 1-10mass% と高くして、凝固の際に不純物が粒界に移動しやすくしている。Ca 濃度の増加とともに不純物の除去率は向上する。また、FeCl₃ による酸化還元反応を利用し、Fe の除去を促進させている。これまで、酸浸出の研究は Elkem を除き市販の MG-Si を用いており、MG-Si 製造の際の凝固速度や不純物濃度の影響を考慮した研究はなされていない。今後、系統的な研究が期待される。

MG-Si を出発原料として用い SOG-Si を製造する方法を考えた場合、全ての不純物を許容濃度以下に低減させるには、凝固精製、酸化精製、真空溶解処理を組み合わせ、有害な不純物を各プロセスで除去する必要がある。

1.7 溶融 Si 中微量不純物の熱力学的性質に関する既往の研究

Si 中不純物除去に関する研究は前節で紹介したように数多くなされているが、溶融 Si 中微量不純物元素の熱力学的性質に関する研究は未だ数種類の元素に限られているのが現状である。

Si 中に微量に固溶した O、C、N 等の元素は、Si ウエハー中の欠陥を引き起こす原因となっている。そのため、溶融 Si 中でのこれらの熱力学的性質に関する研究は比較的多い。溶融 Si 中 O、C、N の溶解度に関する既往の研究を Table 1-6~Table 1-8 に示す。

Table 1-6 Researches of oxygen solubility in molten silicon.

測定者	発表年	実験温度(K)	実験方法
Kaiser ら ⁽¹⁻⁴⁵⁾	1958	1685	O ₂ 雰囲気中 FZ
Yatsurugi ら ⁽¹⁻⁴⁶⁾	1973	1685	O ₂ 雰囲気中 FZ
Hirata ら ⁽¹⁻⁴⁷⁾	1990	1698-1820	SiO ₂ アンブル
Huang ら ⁽¹⁻⁴⁸⁾	1993	1720-1815	SiO ₂ アンブル
Narushima ら ⁽¹⁻⁴⁹⁾	1994	1693-1823	SiO ₂ 坩堝

Table 1-7 Researches of carbon solubility in molten silicon.

測定者	発表年	実験温度(K)	実験方法
Hall ⁽¹⁻⁵⁰⁾	1958	1793-1998	SiO ₂ 坩堝、Ar 雰囲気
Seace ら ⁽¹⁻⁵¹⁾	1959	1833-2500	C、Al ₂ O ₃ 坩堝、Ar 雰囲気
Nozaki ら ⁽¹⁻⁵²⁾	1970	1685	FZ、偏析係数から計算
Oden ら ⁽¹⁻⁵³⁾	1987	1973-2423	C 坩堝、Ar 雰囲気、真空中
須原 ら ⁽¹⁻⁵⁰⁾	1989	1708-1788	C 坩堝、Ar 雰囲気
Yanaba ら ⁽¹⁻⁵⁴⁾	1997	1723-1873	SiC 坩堝、Ar+5%CO 雰囲気

Table 1-8 Researches of nitrogen solubility in molten silicon.

測定者	発表年	実験温度(K)	実験方法
Kaiser ら ⁽¹⁻⁵⁵⁾	1959	1685	FZ、偏析係数から計算
Yatsurugi ら ⁽¹⁻⁴⁶⁾	1973	1685	FZ、偏析係数から計算
Narushima ら ⁽¹⁻⁵⁶⁾	1994	1723-1873	Si ₃ N ₄ 坩堝、N ₂ -20%H ₂ 雰囲気

溶融 Si 中 O、C、N 溶解度の温度依存性の図を Fig. 1-13~Fig. 1-15 に示す。各研究者間の結果のばらつきは比較的大きい。O の溶解度測定は比較的蒸気圧の高い SiO が存在するため測定が原理的に難しく、また、C の溶解度測定の場合には実験中に溶融 Si 中に混入する O により C が除去されてしまうため、C の溶解度は測定によっては低く見積もられている可能性がある。溶融 Si 中 N の溶解度については Kaiser ら⁽¹⁻⁵⁵⁾、Yatsurugi ら⁽¹⁻⁵⁶⁾が 52 後のテール部の N 濃度から見積もっているが、 Si_3N_4 は懸濁していないと仮定して計算しているため溶解度を高く見積もっている可能性がある。

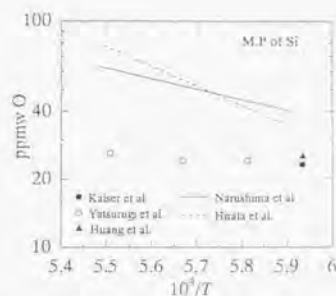


Fig. 1-13 Comparison of reported oxygen solubilities in molten silicon.

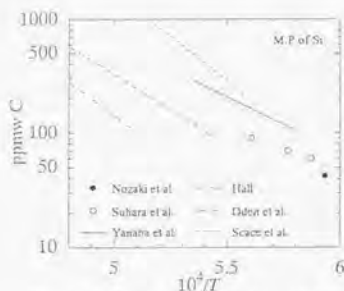


Fig. 1-14 Comparison of carbon solubilities in molten silicon.

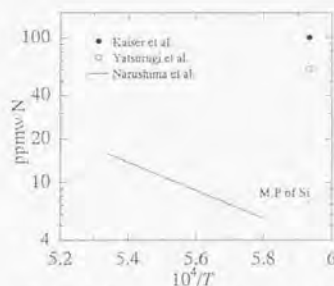


Fig. 1-15 Comparison of nitrogen solubilities in molten silicon.

溶融 Si 中 O、C、N 以外の微量元素の熱力学的性質に関する既往の研究については H、Ca、Al について 3 件報告されているのみである。

溶融 Si 中 B の熱力学的性質は Noguchi ら⁽¹⁻⁵⁷⁾、棚橋ら⁽¹⁻⁵⁸⁾によって報告されているが、両者とも BN 坩堝中に Si を溶融し平衡させている。Fig. 1-16 に 1723K における溶融 Si 中 B、N の溶解度積の図を示す。両者ともよく一致しているが、Noguchi らは Si_3N_4 が安定な N_2 分圧下で実験しているのに対して、棚橋らは Si_3N_4 が生成しない N_2 分圧で測定を行っている。1723K における溶融 Si 中 $\gamma_{B(O)}$ の値として、Noguchi らは 0.24、棚橋らは 12 と報告しており異なっている。これは系内の N_2 分圧の見積もりの差によるものであり、今後さら

なる検討の必要があると考えられる。

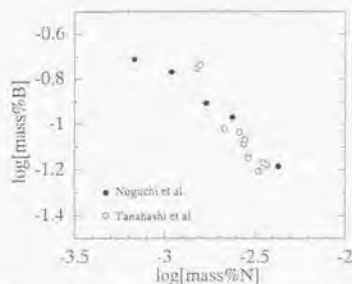


Fig. 1-16 Relationship between boron and nitrogen contents of molten silicon * equilibrated with solid BN at 1723K.

溶融 Si 中微量 Ca の熱力学的性質については 2 件の報告例がある。Sudavisoval⁽¹⁻⁵⁹⁾は熱量測定により 1835K における Si-Ca 合金の混合熱を測定しており、Ca が希薄な領域における Ca の部分モルエンタルピー変化として -90 kJ/mol を報告している。また、岩堀ら⁽¹⁻⁶⁰⁾は 1773K において SiO₂ あるいは SiO₂ 増場で Si と様々な組成の CaO-SiO₂ スラグを平衡させ、Si と Ca の交換反応を利用し溶融 Si 中への Ca(g) の溶解自由エネルギー変化を測定しており、Ca(g)=Ca(mass%, in Si) の自由エネルギー変化として -160 (kJ/mol) を報告している。

溶融 Si 中微量 Al の熱力学的性質は谷田ら⁽¹⁻⁶¹⁾によって測定されている。谷田らは Al₄Si₂O₁₃ の生成反応を利用した化学平衡により溶融 Si 中 Al の活量係数を測定しており、 γ_{Al}^0 の値として 0.165(1723K)、0.298(1773K) を報告している。溶融 Si 中 Ca、Al の結果に関しては 4 章でさらに考察する。

以上のように、溶融 Si 中の微量元素の熱力学的性質に関する測定は O、C、N、B、Ca、Al の 6 元素しか報告例がなく、MG-Si から SOG-Si を製造するプロセス設計を考える際に必要な熱力学データが非常に不足している。今後の太陽光発電の普及を促進させる意味でも、基礎データの蓄積は重要であり、より一層の研究を推進する必要がある。

Si は単金属であり、Fig. 1-17 のエリಂಗム図に示すように、Si は多くの元素よりも酸化しやすい。さらに、酸化物 SiO_2 が気相種として安定であることなどにより多くの制約を伴うため、本研究では数種類の測定手法を用いている。本研究で採用した各測定法は以下の通りである。

- a) 熔融金属と溶融酸化物、固体酸化物の平衡
- b) 熔融金属間の分配平衡
- c) 気体輸送法による測定
- d) クヌードセンセル法による測定

各測定法の原理と代表的な研究例を紹介する。

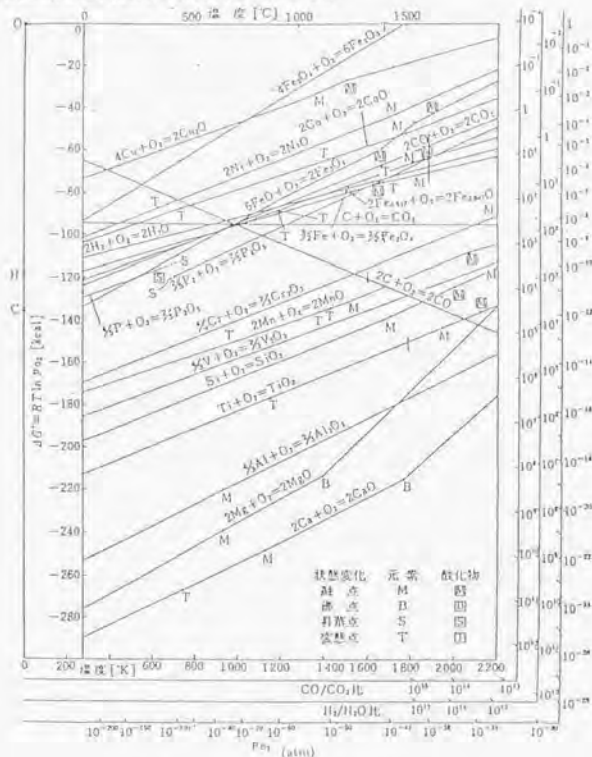
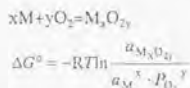


Fig. 1-17 Ellingham diagram of oxides.

a) 溶融金属と溶融酸化物、固体酸化物の平衡

溶融金属と酸化物を平衡させる方法は広く用いられており、例えばスラグ中酸化物の活量測定や金属中の微量元素の活量係数測定などがなされている。全ての測定に共通しているのは、次の反応の平衡関係を直接、あるいは、間接的に用いて測定している点である。



Kobayashi ら⁽¹⁻⁶²⁾は、CO-CO₂混合ガスを用い系内の P_{O_2} を一定に制御し、Al₂Si₂O₇ 坩堝中で Cu と Cr₂O₃ を平衡させた。Cr₂O₃ の生成自由エネルギー変化、Cu 中 Cr 濃度、制御した P_{O_2} から Cu 中 Cr の活量係数を測定している。Chipman ら⁽¹⁻⁶³⁾、Taylor ら⁽¹⁻⁶⁴⁾は MgO 坩堝中で溶融 Fe と (CaO, MnO, MgO)-FeO-(SiO₂-P₂O₅) スラグを平衡させ、スラグ中 FeO の活量を測定した。まず、溶融 Fe と純粋な液体 FeO を平衡させ飽和 O 濃度を求め、その濃度を基準とし各組成での FeO の活量を求めている。

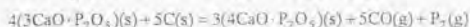
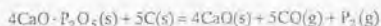
本研究で用いる Si は卑な金属であり酸化物が生成しやすいので、ガスを用いて系内の P_{O_2} を制御するのは困難である。また、溶融 Si 中 O 溶解度は数 10ppmw と小さいため、Si 中 O 濃度から P_{O_2} を精度よく決定することは難しい。本研究では、Si と純粋あるいは活量が既知な SiO₂ 間の平衡で P_{O_2} を制御した。また、この方法では Si よりも卑な不純物しか測定できない。

b) 溶融金属間の分配平衡

相互溶解度の小さい溶融金属間で不純物を分配平衡させる方法は化学反応を伴わない平衡実験であるので、酸素分圧等実験上の制約を受けず広く応用できる。萬谷ら⁽¹⁻⁶⁵⁾は Al₂O₃ 坩堝中に溶融 Fe あるいは Fe-C 合金と Ag を入れ、P を平衡分配させる実験を行った。平衡状態では両相中の P の化学ポテンシャルは等しいことを利用し、P 分配比から Fe-C-P 溶液中の P の活量係数を求めている。Fe、Ag 間の相互溶解度は小さいので実験上の問題はないが、本研究では溶融 Si との相互溶解度が 1723K のにおいて 3at% 程度ある Pb を用いるため補正が必要となる。Min ら⁽¹⁻⁶⁶⁾は Ca₃P₂ の標準生成 Gibbs エネルギー変化を、SiO₂ を用いて真空封入した C 坩堝中で Ag、固体 CaC₂、固体 Ca₃P₂ を平衡させて測定している。この実験では C 坩堝中の C-CaC₂ 間の平衡で系内の Ca の化学ポテンシャルが制御され、さらにその Ca と共存する固体 Ca₃P₂ の平衡で P の化学ポテンシャルも制御されている。活量が制御されている Ca、P、Ca₃P₂ 間の平衡から導かれる関係式を用い、Ag 中平衡 Ca、P 濃度から Ag 中 Ca、P 間の相互作用パラメーターを導出している。本研究では、実験原理は異なるが同様の処理で Si、Pb 間の相互溶解度が分配平衡に及ぼす影響を補正した。

c) 気体輸送法による測定

測定試料を容器中で一定温度に加熱し、不活性ガスをキャリアーガスとして送入すれば試料より蒸発した蒸気と混合して系外に排出される。キャリアーガスの流量を適当に調節すればガスは試料の平衡蒸気圧で飽和するため、排出ガスを凝縮器に導いて凝縮量を求めれば、試料の蒸気圧を測定できる。永田ら⁽¹⁻⁵⁷⁾は、CaO と $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ あるいは $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ と $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ に C を混合し Ar-CO 雰囲気下で平衡させた。この実験の反応式は次の式で表せる。



実験中に発生した P_2 を気体輸送法で系外に排出し、P の凝縮量から $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ および $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の標準生成 Gibbs エネルギー変化を測定している。また、気体輸送法は蒸気圧測定のために気相制御にも用いることができる。Momokawa ら⁽¹⁻⁵⁸⁾、Tabuchi ら⁽¹⁻⁵⁹⁾、(1-70)は赤りんを加熱して P_4 ガスを気体輸送法により発生させ炉内に導入し、 O_2 分圧を制御しながら $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁻⁵⁸⁾、 $\text{BaO} \cdot \text{BaF}_2$ ⁽¹⁻⁵⁹⁾、 $\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2$ ⁽¹⁻⁷⁰⁾ スラッグとメタル間の P 分配比を測定し phosphide capacity および phosphate capacity を測定した。気体輸送法は P_2 分圧を任意に制御しながら、直接蒸気を試料と平衡させることができる優れた実験手法であり、本研究でもこの方法を用い溶融 Si 中 P の熱力学的性質を測定した。

d) クヌードセンセル法による測定

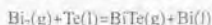
クヌードセンセル法は小孔(オリフィス)を有する密閉容器中(クヌードセンセル)に試料を封入して真空中で一定温度に加熱し、小孔より流出する蒸気の流出速度を測定して蒸気圧を求める方法である。クヌードセンセル内試料の蒸発有効面積に比べオリフィス径が十分小さければ、オリフィスより蒸気が流出してもセル内は試料蒸気で飽和し平衡に達している。また、流出する蒸気は分子流である必要があり、オリフィス径は気体分子の平均自由行程の 1/10 以下にしなければならない。セルから流出した蒸気は質量分析計に導入され、各化学種のイオン電流値が測定される。蒸気分子 i の蒸気圧 P_i は次式で得られる。

$$P_i = K_i \cdot I_i \cdot T$$

I_i は i のイオン電流値であり、 K_i は装置定数とイオン化断面積やイオン検出器の感度校正などイオン種により異なり定数を含めた定数項であり、測定毎に若干変動する。Belton⁽¹⁻⁷¹⁾らは Fe-Ni、Fe-Cu 系 2 元系合金のイオン電流値を全組成範囲で測定し、Gibbs-Duhem 式から導出される以下の式を用いて K_i の影響を消去し、各成分の活量を測定している。

$$\ln P_B = - \int_{X_B=1}^{X_B=X_B^0} X_A \ln \{ (I_A X_B) / (I_B X_A) \}$$

また、化学反応の平衡を利用した方法でも K_i を消去することができる。Belton⁽¹⁻⁷²⁾らは Bi-Te 合金の活量測定を以下の反応を利用して測定している。



一定温度下では

$$\frac{a_{Te}}{a_{Bi}} = K \frac{P_{BiTe}}{P_{Bi_2}} = K' \frac{I_{BiTe}}{I_{Bi_2}}$$

となる。 K' は平衡定数と装置定数を含む定数である。よって、Gibbs-Duhem 式を用いると、

$$\ln \gamma_{Bi} = - \int_{X_{Bi}=1}^{X_{Bi}=X_{Bi}} X_{Te} d \ln \{ (I_{BiTe} X_{Bi}) / (I_{Bi_2} X_{Te}) \}$$

が導出される。

本研究では化学平衡法で求めた 1723K での活量係数を用い、測定化学種のイオン電流値の温度依存性と蒸発の自由エネルギー変化から K_1 を消去し溶融 Si 中の微量元素の熱力学的諸量を測定した。

1.9 本研究の目的

これまで述べてきたように、現在は Si 結晶太陽電池の原料を高純度多結晶 Si のスクラップに 100%依存している。高純度多結晶 Si は純度が 10-11N であり、現在そのほとんどは Siemens 社が開発した Siemens C 法によって製造されている。このプロセスは MG-Si を出発原料として、塩化処理、蒸留、水素還元を経て高純度 Si を得ているが、エネルギー消費量が非常に大きく、また Si の収率も低いため製品のコスト高の要因となっている。また、昨今の太陽電池の普及の結果、太陽電池の原料となる高純度多結晶 Si のスクラップの不足が起り始めており、「新エネルギー導入大綱」の導入目標を達成することは困難な状態になっている。

Si 結晶系太陽電池の原料を安価に安定供給できるプロセス開発が進んでいるが、最も有望な方法は MG-Si を原料として用い、冶金学的処理を施し SOG-Si を製造するプロセスである。既に、多くの研究者によって Si 中の不純物除去に関する研究は行われているが、不純物の除去の可能性や低減限界を予想し、SOG-Si 製造プロセスの設計に不可欠な溶融 Si 中微量元素の熱力学的性質に関する情報が極めて不足している。

本研究では、太陽電池の電気的特性を決定づける P、太陽電池の変換効率を低下させる Ti、Fe、Al、Mg、Ca の不純物に着目し、溶融シリコン中での熱力学的性質を明らかにした。本論文は本章序論を含め、7 章からなる。第 2 章では溶融シリコン中 P の熱力学的性質を、 P_4 ガスを用いた気体輸送法により明らかにした。第 3 章では溶融シリコン中 Ti、Fe の熱力学的性質を Si、Pb 間の分配平衡実験により測定した。Fe についてはクヌードセンセル法による測定も併せて行っている。第 4 章では溶融シリコン中 Al、Mg、Ca の熱力学的性質を Si と酸化物間の平衡実験、Si、Pb 間の分配平衡実験により明らかにした。Al、Ca に関してはクヌードセンセル法による測定も行っている。第 5 章では溶融 Si 中 Ca と Al、Ti、Fe 間の相互作用パラメーターを Si、Pb 間の分配平衡実験により測定し、相互作用パラメーターに関する考察を行った。第 6 章では本研究結果を用いて、溶融 Si 中不純物除去に関する考察を行い、SOG-Si 製造プロセスの提案を行った。第 7 章では、本研究の成果を要約して述べ総括とする。

文献

- (1-1) 讀賣新聞(朝刊), 1997年3月17日.
- (1-2) PV News, Feb., 1998.
- (1-3) A. Ricaud : Proceedings of 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1994, p. 7.
- (1-4) 阿部孝夫、小切間正彦、谷口研二 : 電子材料シリーズ、シリコン結晶とドーピング、丸善, 1986, p. 11.
- (1-5) 太陽光発電技術研究組合 : 平成9年度新エネルギー・産業技術総合開発機構、受託業務成果報告書, 1998, p. 11.
- (1-6) J. Dietl : Proceedings of the 8th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Florence, 1988, p. 599.
- (1-7) T. Noda : Proceedings of the Flat-Plate Solar Array Project Workshop on Low-Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas, 1985, p. 213.
- (1-8) Hemlock Semiconductor Corp. : USA DOE Report, DOE/JPL 955333, 1981.
- (1-9) UCC Low Cost Solar Array Project : USA DOE Report, DOE/JPL 954334, 1980.
- (1-10) A. Sanjurjo, L. Nanis, K. Sancier, R. Bartlett, and V. Kapur : J. Electrochem. Soc., 128, 1981, p. 179.
- (1-11) N. Yuge, H. Baba, Y. Sakaguchi, K. Nishikawa, H. Terashima, and F. Arafani : Solar Energy Materials and Solar Cells, 34, 1994, p. 243.
- (1-12) A. Schei : Proceedings of the Flat-Plate Solar Array Project Workshop on Low-Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas, 1985, p. 279.
- (1-13) 荒谷復夫、阪口泰彦、湯下憲吉、石崎正人、河原哲朗 : 日本金属学会報, 30, 1991, p. 433.
- (1-14) F. W. Schulze, H. J. Fengl, K. Geim, H. D. Hecht, and H. A. Aulich : Proceedings of 17th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., 1984, p. 584.
- (1-15) M. Rustioni, D. Margadonna, R. Pirazzi, and S. Pizzini : Proceedings of the Flat-Plate Solar Array Project Workshop on Low-Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications, Las Vegas, 1985, p. 297.
- (1-16) J. R. Davis, A. Rohatgi, R. H. Hopkins, P. D. Blais, P. Rai-Choudhury, J. R. McCormick, and H. C. Moilenkopf : IEEE Trans. Electron Devices ED-27, 1980, p. 677.
- (1-17) A. Rohatgi, J. R. Davis, R. H. Hopkins, and P. G. McMullin : Solid State Electron., 26, 1983, p. 1039.
- (1-18) R. H. Hopkins and A. Rohatgi : J. Crystal Growth, 75, 1986, p. 67.
- (1-19) E. A. Trumbore, Bell Syst. Tech. J., 39, 1960, p. 206.
- (1-20) 太陽光発電技術研究組合、川崎製鉄 : 平成6年度新エネルギー・産業技術総合開

- 発機構、受託業務成果報告書, 1995, p. 49.
- (1-21) 高尾正義、金永郁、小林紘二郎、新宮秀夫: 日本金属学会春期講演大会講演概要, 1989, 271.
- (1-22) T. Ikeda and M. Maeda: Proceedings of 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, 1994, p. 978.
- (1-23) 湯下憲吉、阪口泰彦、寺嶋久榮、荒谷復夫: 日本金属学会誌, 61, 1997, p. 1094.
- (1-24) H. C. Theuerer: J. of Metals, 6, 1956, 1316.
- (1-25) N. Madigou et al.: Proceedings of 9th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Freiburg, 1989, p. 773.
- (1-26) 鈴木吉哉、坂口浩一、中桐俊男、佐野信雄: 日本金属学会誌, 54, 1990, p. 161.
- (1-27) H. Baba, N. Yuge, Y. Sakaguchi, M. Fukai, F. Aratani, and Y. Habu: Proceedings of 10th EC Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, 1991, p. 286.
- (1-28) K. Suzuki, T. Kumagai, and N. Sano: ISIJ International, 32, 1992, p. 630.
- (1-29) T. Ikeda and M. Maeda: Mater. Trans. JIM, 37, 1996, p. 983.
- (1-30) 須原俊、湯下憲吉、深井真、荒谷復夫: CAMP-ISIJ, 2, 1989, p. 1341.
- (1-31) 湯下憲吉、須原俊、深井真、荒谷復夫: CAMP-ISIJ, 2, 1989, p. 1342.
- (1-32) K. Sakaguchi and M. Maeda: Metall. Trans. B, 23B, 1992, p. 423.
- (1-33) T. Ikeda and M. Maeda: ISIJ International, 32, 1992, p. 635.
- (1-34) 湯下憲吉、花澤和浩、西川浩二、寺嶋久榮: 日本金属学会誌, 61, 1997, p. 1086.
- (1-35) J. Diel: Proceedings of Symp. of Mater. and New Proc. Techn. for Photovoltaics, ed. By J. A. Amich et al., The Electrochem. Soc. Inc. Pennington, 1983, p. 52.
- (1-36) 鈴木吉哉、杉山剛、高野清隆、佐野信雄: 日本金属学会誌, 54, 1990, p. 168.
- (1-37) 藤原弘康、梁津原、宮田健士朗、一瀬英爾、大塚良達: 日本金属学会誌, 60, 1996, p. 65.
- (1-38) H. Fujiwara, J. Y. Liang, K. Takeuchi, and E. Ichise: Mater. Trans. JIM, 37, 1996, p. 923.
- (1-39) T. L. Chu and S. S. Chu: J. Electrochem. Soc., 130, 1983, p. 455.
- (1-40) Elkem: U.S. Patent 4304763, Dec. 8, 1981.
- (1-41) J. M. Juneja and T. K. Mukherjee: Hydrometallurgy, 16, 1986, p. 69.
- (1-42) I. C. Santos, A. P. Goncalves, C. S. Santos, M. Almeida, M. H. Afonso, and M. J. Cruz: Hydrometallurgy, 23, 1990, p. 237.
- (1-43) S. S. Lian, R. Kammel, and M. J. Kheiri: Solar Energy Materials and Solar Cells, 26, 1992, p. 269.
- (1-44) F. Margarido and M. H. Bastos: Materials Chemistry and Physics, 38, 1994, p. 342.
- (1-45) W. Kaiser and J. Breslin: J. Appl. Phys., 29, 1958, p. 1292.
- (1-46) Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo, and T. Nozaki: J. Electrochem. Soc., 120, 1973, p. 975.

- (1-47) H. Hirata and K. Hoshikawa : J. Crystal Growth, 106, 1990, p. 657.
- (1-48) X. Huang, K. Terashima, H. Sasaki, E. Tozaki, and S. Kimura : Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1993, p. 3671.
- (1-49) T. Narushima, K. Matsuzawa, Y. Mukai, and Y. Iguchi : Mater. Trans. JIM, 35, 1994, p. 522.
- (1-50) R. N. Hall : J. Appl. Phys., 29, 1958, p. 914.
- (1-51) R. I. Scaee and G. A. Slack : J. Chem. Phys., 30, 1959, p. 1551.
- (1-52) T. Nozaki, Y. Yatsurugi, and N. Akiyama : J. Electrochem. Soc., 117, 1970, p. 1566.
- (1-53) L. L. Oden and R. A. McCune : Metall. Trans. A, 18A, 1987, p. 2005.
- (1-54) K. Yanaba, M. Akasaka, M. Takeuchi, M. Watanabe, T. Narushima, and Y. Iguchi : Mater. Trans. JIM, 38, 1997, p. 990.
- (1-55) W. Kaiser and C. D. Thurmond : J. Appl. Phys., 30, 1959, p. 427.
- (1-56) T. Narushima, N. Ueda, M. Takeuchi, F. Ishii, and Y. Iguchi : Mater. Trans. JIM, 35, 1994, p. 821.
- (1-57) R. Noguchi, K. Suzuki, F. Tsukihashi, and N. Sano : Metall. Mater. Trans. B, 25B, 1994, p. 903.
- (1-58) 棚橋満、藤沢敏治、山内睦文 : 資源と素材, 114, 1998, p. 807.
- (1-59) V. S. Sudavitsova and G. I. Batalin : Inorg. Mater., 29, 1988, p. 1352.
- (1-60) 岩堀伸哉、毛利信之、棚橋満、藤沢敏治、山内睦文 : 資源・素材'98(秋季大会)ポスターセッション要旨, p. 27.
- (1-61) 谷田一真、棚橋満、林宏暁、藤沢敏治、山内睦文 : 資源・素材'98(秋季大会)企画発表・一般発表(D)資料, p. 130.
- (1-62) Y. Kobayashi, K. Morita, and N. Sano : Metall. Mater. Trans. B, 26B, 1995, p. 557.
- (1-63) J. Chipman and K. L. Fetter : Trans. ASM, 29, 1941, p. 953.
- (1-64) C. R. Taylor and J. Chipman : Trans. AIME, 154, 1943, p. 228.
- (1-65) 萬谷志郎、鈴木幹雄 : 鉄と鋼, 61, 1975, p. 2933.
- (1-66) D. J. Min and N. Sano : Metall. Trans. B, 20B, 1989, p. 871.
- (1-67) 永田和宏、清水謙治 : CAMP-ISIJ, 11, 1998, p. 879.
- (1-68) H. Momokawa and N. Sano : Metall. Trans. B, 13B, 1982, p. 643.
- (1-69) 田淵敏、佐野信雄 : 鉄と鋼, 71, 1985, p. 687.
- (1-70) S. Tabuchi and N. Sano : Metall. Trans. B, 15B, 1984, p. 351.
- (1-71) G. R. Belton and R. J. Fruchan : J. Phys. Chem., 71, 1967, p. 1403.
- (1-72) G. R. Belton and R. J. Fruchan : Metall. Trans., 2, 1971, p. 291.

2.1 緒言

P は n 型 Si 半導体の作製の際に添加する元素であり、厳密な成分調整が要求されるため Si 中 P 濃度を極力低減させる必要がある。MG-Si 中の P 濃度は 30ppmw 程度であり、SOG-Si に要求される濃度は 0.1ppmw^(2.1)以下である。Si 中 P の偏析係数は 0.35 と大きい^(2.2)ため、凝固精製での除去は困難である。鈴木ら^(2.3)、Ikeda ら^(2.4)、湯下ら^(2.5)は真空溶解処理により P を除去できると報告しているが、P の低減限界は測定者により異なり、また、鈴木ら、湯下らは P の除去反応は 1 次反応であると報告しているのに対し、Ikeda らは 2 次反応であるとしている。熔融 Si 中 P の除去機構を解明し、効率良い P の除去プロセスを設計する上で、熔融 Si 中の P の熱力学的性質を知ることは不可欠である。

三木^(2.6)は C 坩堝中で CaO-CaF₂ 系スラグと熔融 Si 間の P の分配平衡を CO-Ar 雰囲気下で測定したが、気相による系内の O₂ 分圧制御が困難であり系統的な結果は得られなかった。本研究では、赤りんを用い気体輸送法により P₄ ガスを発生させ、熔融 Si と平衡させることにより直接的に熔融 Si 中 P の熱力学的性質を求めた。

2.2 実験方法

2.2.1 実験原理

Si-P 合金を所定の温度において一定 P_2 分圧の Ar ガス雰囲気下で平衡させた。 P_2 分圧は、所定温度に加熱した赤りんで飽和した Ar ガスをキャリアガスとして一定流量流すことにより制御した。この時の反応は(2-1)式で表せる。

$$\frac{1}{2} P_2(g) = P(\text{mass}\%, \text{in Si}) \quad (2-1)$$

$$\Delta G^v = -RT \ln \frac{f_P \cdot [\text{mass}\% P]_{\text{in Si}}}{P_2^{1/2}} \quad (2-2)$$

ここで f_P は無限希薄溶液 1mass%基準の活量係数であり、 P が十分希薄な領域では $f_P=1$ とすることができる。

(2-2)式を用いて Si 中 P 濃度および P_2 分圧から(2-1)式の標準 Gibbs エネルギー変化を求めた。

2.2.2 実験方法

本実験に用いた炉は MoSi_2 を発熱体とするネムス(株)製の丸型高温炉 SS-1700-200 であり、昇温可能最高温度は 1973K である。炉内の温度制御は反応管外側の発熱体近傍に配置した Pt6%Rh-Pt30%Rh 熱電対を通じ YAMATAKE-HANEYWELL 社のデジタルプログラム調節計 DC.P-511 により行った。この実験炉および温度調節計で得られる均熱帯は通常 3cm 程度であり、実験温度を設定温度 $\pm 1\text{K}$ に保持できることを実験前後において確認した。反応管は内径 52mm、外径 60mm のムライト質炉芯管を使用し、この両端をシリコンゴムの蓋により密閉して、そこにガス供給系および排出系を接続することにより反応管内の雰囲気を制御した。このガス供給系には、硫酸・アスカライト・ソーダライム・723K に加熱した Mg チップを装填した脱酸炉が設置されており、Ar の脱酸・脱水処理を行った。その後、Ar を P_4 ガス発生器に導入し、 P_4 ガスを発生させ炉内に導入した。

実験装置の概略図を Fig. 2-1 に示す。約 10g の Si-P 合金を入れた C 坩堝(外径 30mm、内径 25mm、長さ 60mm)、あるいは約 10g の Si-P 合金を入れた Al_2O_3 坩堝(外径 16mm、内径 14mm、長さ 55mm)を C ホルダーに入れ、炉内の均熱帯に挿入した。試料の直上にガス導入管を設置し、一定量の P を含む Ar ガスを吹き付け平衡させた。一定時間おきに、内径 3mm の石英管を取り付けたスポイトを用い、炉上より約 0.4g の試料を吸い取り、Si 中の P 濃度を化学分析により定量した。なお、実験に用いた Si-P 合金は次のように作製した。C 坩堝中に溶融した純度 11N の半導体用 Si に薬包紙に包んだ赤りんを投入して作製した。

本実験において用いた P_4 ガス発生器の概略図を Fig. 2-2 に示す。赤りんを充填した長さ 10cm のガラス管の外部からリボンヒーターで加熱、温度制御を行い、管内にキャリアーガスの Ar を流して、任意の P_4 蒸気圧を持ったガスを得た。キャリアーガスが溶融 Si-P 合金に表面に到達する際、本実験温度では P_4 ガスは P_2 、P ガスに分解する。系内の P_2 分圧は以下の二つの方法で決定した。

第一の方法は Si の平衡と同じ実験条件の下で、Ag と P_2 ガスを平衡させ Ag 中の平衡 P 濃度から系内の P_2 分圧を求める方法である。溶融 Ag 中 P_2 ガスの溶解反応の標準 Gibbs エネルギー変化は、既存のデータから次式のように求められている。

$$\frac{1}{2} \text{P}_2 = \text{P}(\text{mass\% in Ag}) \quad (2-3)$$

$$\Delta G^\circ = -20,700 + 0.53T \text{ (J/mol)} \quad (2-4)$$

よって、Ag 中の P が希薄な領域においては Ag 中の平衡 P 濃度から系内の P_2 分圧を求めることができる。

第二の方法は、臭素水を各々 250ml、50ml 入れたガス洗浄瓶を直列につなぎ、室温において P_4 ガス発生器から流出させた P_4 ガスをガス洗浄瓶に通して捕集し、P の捕集重

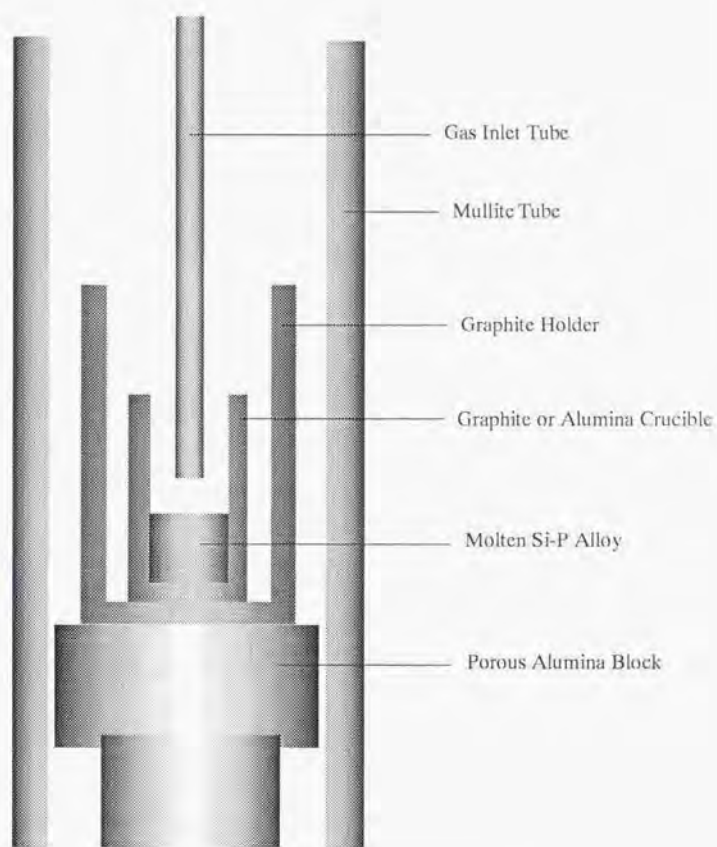


Fig. 2-1 Schematic Cross Section of the Crucible.

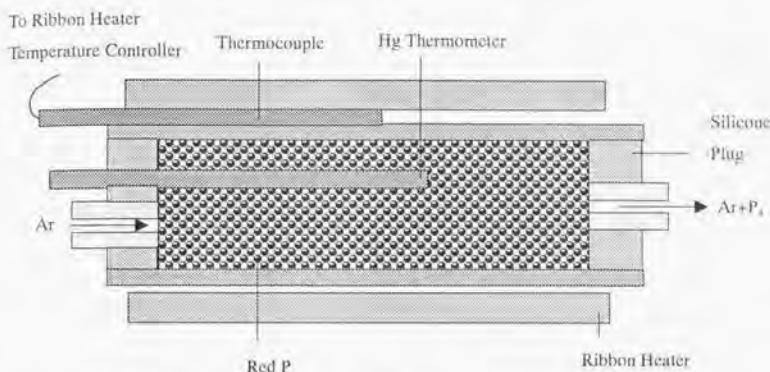


Fig. 2-2 Schematic Cross Section of Phosphorus Vapor Generator.

量と Ar 流量から系内の P_2 分圧を求める方法である。室温においては、P のガス種は P_4 以外熱力学的に殆ど存在しない。室温における P_4 分圧は以下の式を用いて計算できる。

$$P_{P_4}(\text{room temperature}) = \frac{0.0110 \cdot W \cdot T}{t \cdot V} \text{ (atm)} \quad (2-5)$$

ここで $W(g)$ は P の捕集重量、 $T(K)$ は室温、 $t(h)$ は捕集時間、 $V(cc/min)$ は Ar 流量である。P の捕集重量 W は 2.2.3 で述べる Si 中 P 分析と同様にして求めた。本実験の温度範囲である 1723–1848K では P_4 は P および P_2 に分解する。このことを考慮すると、系内 P_{P_4} は以下の式を用いて求めることができる。

$$P_{P_4}(\text{room temperature}) = \frac{1}{2} P_{P_2} + \frac{1}{4} P_P \quad (2-6)$$

$$\frac{1}{2} P_2(g) = P(g) \quad (2-7)$$

$$\Delta G^\circ = 248,000 - 59.5T \text{ (J/mol)} \quad (2-8)$$

Fig. 2-3 に、 P_4 ガス発生器の温度分布を示す。Ar ガス導入部の位置を 0cm としている。管内の温度をほぼ一定に保持できることがわかる。水銀温度計は図中の▲印の位置に設置し、水銀温度計の表示温度を赤りん温度とする。赤りん温度は設定温度の $\pm 1K$ 以内に保持することができる。気体輸送法では、キャリアーガスの流量によって、測定されるものの蒸気圧に変化が生じる。流量が少ないと、キャリアーガスによって運ばれる蒸気の他に熱拡散によっても蒸気が P_4 ガス発生器から運ばれるために見かけ上蒸気圧が高くなり、逆に流量が多いと、 P_4 ガス発生器中の赤りんと蒸気が平衡にならないうちに蒸気が系外に運びだされてしまうために見かけ上低い蒸気圧が得られる。しかし、適当な流量の範囲では測定される蒸気圧がキャリアーガスの流量に依存しない水平な部分がある。この時の蒸気圧が試料の飽和蒸気圧を表す。赤りんの温度を 431K 一定にしたと

きの P_4 分圧のキャリアーガス流量依存性を Fig. 2-4 に示す。多少のばらつきはあるものの、ガス流量 180–240 cc/min の範囲では安定した P_4 分圧が得られることがわかった。以後、キャリアーガスの流量を 190 cc/min 一定の条件で実験を行なった。

次にキャリアーガスの流量を 190 cc/min 一定としたときの赤りん温度と P_4 分圧の関係を Fig. 2-5 に示す。図中の点は本実験の結果であり、実線は JANAF^(2,8)、点線は Turkdogan^(2,9) のデータから計算される直線である。本実験の結果は両者のデータと一致しており、このことから本実験での赤りんの温度範囲においては、飽和 P_4 蒸気が得られることがわかった。本実験では毎回、実験前後に P_4 分圧を臭素水を用いて測定し、常に飽和 P_4 蒸気が得られることを確認している。

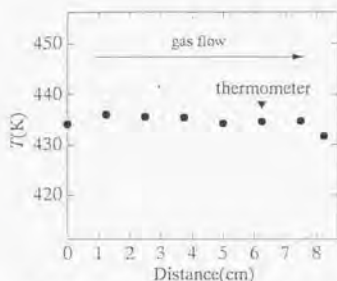


Fig. 2-3 Temperature profile of phosphorus vapor generator.

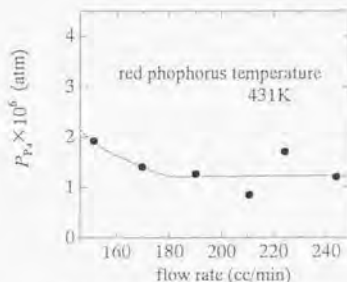


Fig. 2-4 Relationship between argon flow rate and phosphorus partial pressure.

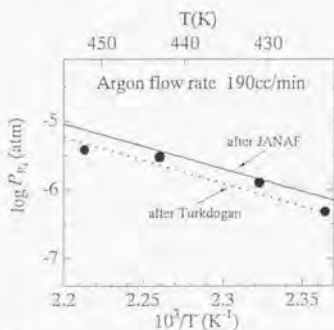


Fig. 2-5 Temperature dependence of phosphorus partial pressure which equilibrates with red phosphorus.

2.2.3 分析方法

Si 中 P 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量しテフロンビーカーに移しフッ化水素酸 10ml を加えた後、硝酸 20ml、過塩素酸 5ml を加えてふたをして試料を溶解する。次に砂浴上で加熱蒸発して過塩素酸の白煙を発生させ、液量が約 2ml になるまで濃縮する。
- 2) 冷却後、温水約 30ml を加えて可溶性塩類を溶解し、ろ紙(5B)を用いてろ過し、温水で洗浄する。ろ液は 100ml のメスフラスコに受け、室温に冷却後、純水で標線まで薄める。
- 3) ろ液を適当な割合で 100ml メスフラスコに分取する。これに亜硫酸水素ナトリウム 1g を加え、温浴中で 10 分間加熱し、さらに 2%モリブデン酸アンモニウム硫酸溶液 6.25ml、0.5%硫酸ヒドラジン溶液 2.5ml を加え、沸騰水中で 15 分加熱する。
- 4) 冷却後標線まで純水を加え、比色計で波長 825nm での吸光度を測定する。(20ml セル) P 濃度は次式によって求めた。

$$[\text{mass\%P}] = \frac{0.6031 \times \text{ABS} - 0.01993}{100 \times W \times r}$$

ABS は吸光度、W は試料重量(g)、r は分取率である。

なお、2%モリブデン酸アンモニウム硫酸溶液と 0.5%硫酸ヒドラジン溶液は以下のよう

に作成した。
2%モリブデン酸アンモニウム硫酸溶液：硫酸(3+5)800ml にモリブデン酸アンモニウム(4水塩)20g を溶解し、1l メスフラスコに入れ、標線まで純水を加える。

0.5%硫酸ヒドラジン溶液：硫酸ヒドラジン 1.5g を水に溶解して純水で 1l に薄める。

Ag 中 P 分析

- 1) 試料約 0.5g を精確に秤量し 300ml のビーカーに移し、(1+1)硝酸 20ml を加え加熱溶解する。
- 2) 溶解後ビーカーの内壁を洗い、塩酸を 10ml を加え、塩化銀を沈殿させる。冷却後、ろ紙(5B)を用いてろ過し、ろ液を 300ml のビーカーに受ける。
- 3) この溶液を 100ml のメスフラスコに移し入れ、過塩素酸 5ml 加え、液量が約 2ml になるまで濃縮する。
- 4) Si 中 P 分析の 2)以降の手順で Ag 中 P 濃度を定量する。

温度 1723K、 $P_{P_2}=1.13 \times 10^{-7}$ (atm) の実験条件下での、Si 中 P 濃度の時間変化を Fig. 2-6 に示す。●点は初期 P 濃度を 0.168mass%、○点は 0.0400mass% として行った実験である。初期 P 濃度を 0.168mass% とした実験は 116 時間でも平衡に到達しなかったが、初期 P 濃度を 0.0400mass% とした実験では 42 時間で平衡に達していることがわかった。よって、初期 P 濃度の設定が実験時間に大きく影響することがわかった。本実験では、初期 P 濃度を予想される平衡 P 濃度の近傍に設定し 42 時間実験を行なった。

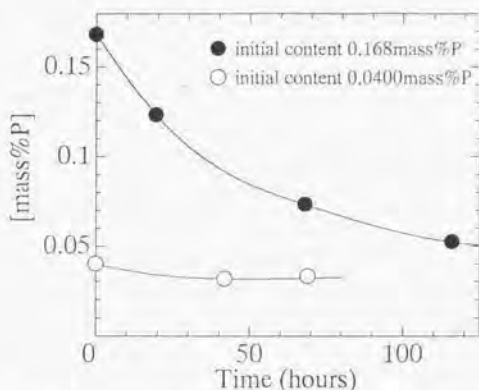


Fig. 2-6 Change in phosphorus content of silicon with time equilibrated under $P_{P_2}=1.13 \times 10^{-7}$ (atm) at 1723K.

実験結果を Table 2-1 に示す。1823K における、溶融 Si 中 P 濃度の P_2 分圧依存性のグラフを Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 の直線性から溶融 Si 中 P 濃度が 0.1mass% 以下の領域ではヘンリー則が成り立ち、Si 中の P の活量係数 f_P が 1 であることが確認できた。また、用いた坩堝の種類の違いによって実験結果に差が見られないことから、溶融 Si 中に溶解する微量 Al、C が P の熱力学的性質に影響していないことも確認できた。

Table 2-1 Phosphorus content of silicon equilibrated with phosphorus vapor at the temperatures between 1723 and 1848K.

Number	T(K)	P_p (input) (atm)	P_{p_2} (atm)	[mass% P]	crucible
1	1723	1.09×10^{-1}	2.09×10^{-7}	0.0375	graphite
2	1723	5.90×10^{-4}	1.13×10^{-7}	0.0330	graphite
3	1748	1.09×10^{-1}	2.06×10^{-7}	0.0300	graphite
4	1748	5.90×10^{-4}	1.10×10^{-7}	0.0283	graphite
5	1773	1.09×10^{-1}	2.03×10^{-7}	0.0274	graphite
6	1773	5.90×10^{-4}	1.07×10^{-7}	0.0229	graphite
7	1798	5.90×10^{-4}	1.06×10^{-7}	0.0219	graphite
8	1823	4.97×10^{-8}	8.48×10^{-8}	0.0151	alumina
9	1823	5.90×10^{-8}	1.03×10^{-7}	0.0185	graphite
10	1823	1.78×10^{-7}	3.27×10^{-7}	0.0317	alumina
11	1823	1.05×10^{-6}	2.03×10^{-6}	0.0637	graphite
12	1823	1.81×10^{-6}	3.52×10^{-6}	0.0893	graphite
13	1823	2.49×10^{-6}	4.86×10^{-6}	0.110	alumina
14	1848	5.90×10^{-8}	9.86×10^{-8}	0.0148	graphite

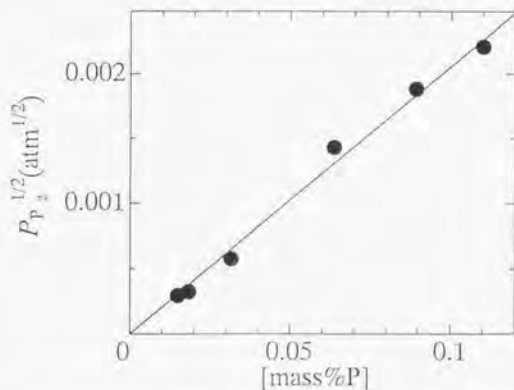


Fig. 2-7 Relationship between equilibrium phosphorus partial pressure and phosphorus concentration of silicon at 1823K.

Fig. 2-8 に溶融 Si 中 P_2 ガスの溶解反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化の温度依存性のグラフを示す。最小自乗法を用いて回帰し、(2-1)式の標準 Gibbs エネルギー変化として(2-9)式を得た。

$$\frac{1}{2} P_2(g) = P(\text{mass}\%, \text{in Si}) \quad (2-1)$$

$$\Delta G^\circ = -139,000(\pm 2,000) + 43.4(\pm 10.1)T \text{ (J/mol)} \quad (2-9)$$

ここで、括弧内の数値は標準偏差である。

(2-1)式の標準 Gibbs エネルギー変化と P_2 が P に解離する際の標準 Gibbs エネルギー変化から P の単原子分子ガスが溶融 Si 中へ溶解する際の標準 Gibbs エネルギー変化は(2-11)式で表すことができる。

$$P(g) = P(\text{mass}\%, \text{in Si}) \quad (2-10)$$

$$\Delta G^\circ = -387,000(\pm 2,000) + 103(\pm 10)T \text{ (J/mol)} \quad (2-11)$$

P の活量を無限希薄溶液のモル分率基準にとると、P ガスが溶融 Si 中へ溶解する際の標準 Gibbs エネルギー変化は(2-13)式で表すことができる。

$$P(g) = P(X, \text{in Si}) \quad (2-12)$$

$$\Delta G^\circ = -387,000(\pm 2,000) + 142(\pm 10)T \text{ (J/mol)} \quad (2-13)$$

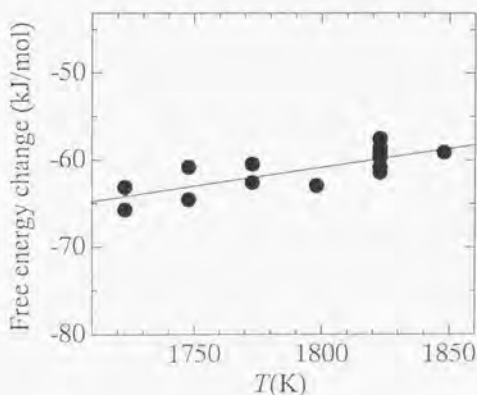


Fig. 2-8 Temperature dependence of the free energy change of phosphorus dissolution into silicon.

Fig. 2-9 に、1823K における熔融 Si 中 P 濃度と気相中の P 、 P_2 分圧の関係を示す。Si 中 P 濃度が 0.005mass%P 以下の領域では、気相中では主に P が存在することがわかった。真空溶解処理時における P の除去に関する詳細な考察は第 6 章で行う。

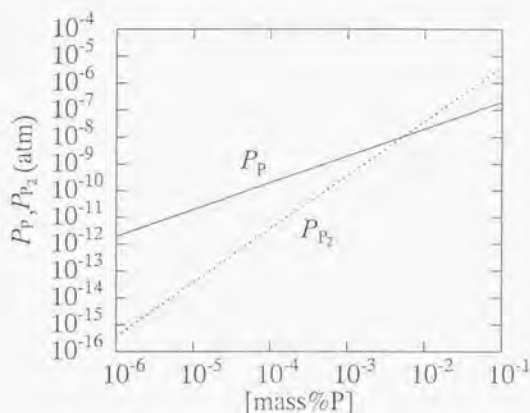


Fig. 2-9 Relationship between equilibrium partial pressure of P , P_2 and phosphorus content of silicon at 1823K.

Fig. 2-10 に熔融 Si、 $Ag^{(2-6)}$ 、 $Cu^{(2-10)}$ 、 $Fe^{(2-6)}$ 、 $Mn^{(2-11)}$ 中 P_2 ガスの溶解反応の標準 Gibbs エネルギー変化を示す。Si 中への P_2 の溶解反応の標準 Gibbs エネルギー変化は、Ag 中への P_2 の溶解反応の標準 Gibbs エネルギー変化と Cu 中への P_2 の溶解反応の標準 Gibbs エネルギー変化の中間に位置することがわかった。また、1823K において P_2 分圧を一定にした場合の各金属中の平衡 P 濃度は、Si を 1 とすると、銀は 0.0721、銅は 70.1、鉄は 338、マンガンは 452 となる。この結果より Si 中の P は、Ag 以外の金属中の P に比べて気化除去し易いことがわかる。

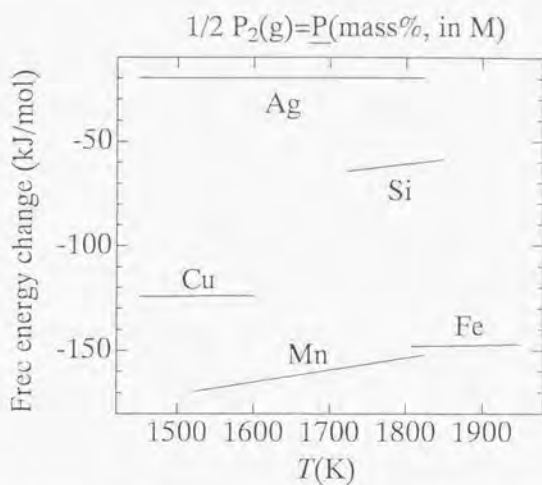


Fig.2-10 Free energy change of phosphorus dissolution into several molten metals.

2.4 小括

気体流動法により発生させた P_4 ガスを電気抵抗炉内に導入し、1723-1848K において溶融シリコンと平衡させ、以下の知見を得た。

溶融 Si 中 P 濃度が 0.1mass% 以下の領域ではヘンリー則が成り立つことがわかった。また、溶融 Si 中への P_2 ガスの溶解の Gibbs 自由エネルギー変化として、以下の温度関数を得た。

$$\frac{1}{2} P_2(g) = P(\text{mass}\%, \text{in Si})$$

$$\Delta G^\circ = -139,000(\pm 2,000) + 43.4(\pm 10.1)T \text{ (J/mol)}$$

括弧内の数値は標準偏差である。1823K において溶融 Si 中 P 濃度が 0.005mass% P 以下の領域では、気相中には主に P が存在することがわかった。

文献

- (2-1) R. H. Hopkins and A. Rohatgi : J. Crystal Growth, 75, 1986, p. 67.
- (2-2) 鈴木吉哉、坂口浩一、中桐俊男、佐野信雄 : 日本金属学会誌, 54, 1990, p. 161.
- (2-3) T. Ikeda and M. Maeda : ISIJ International, 32, 1992, p. 635.
- (2-4) 湯下憲吉、花澤和浩、西川浩二、寺嶋久榮 : 日本金属学会誌, 61, 1997, p. 1086.
- (2-5) 三木貴博 : 東京大学卒業論文, 1994.
- (2-6) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking : Steelmaking Data Sourcebook, Gordon and Breach Publishers, New York, 1988, p. 35.
- (2-7) 萬谷志郎、鈴木幹雄 : 鉄と鋼, 61, 1975, p. 2933.
- (2-8) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed. : J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 1985, suppl. 1.
- (2-9) E. T. Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, 1980, p. 5.
- (2-10) M. Iwase, E. Ichise, and N. Yamada : Steel Research, 56, 1985, p. 319.
- (2-11) Y. E. Lee : Metall. Trans. B, 17B, 1986, p. 777.

3.1 緒言

Si 半導体中の Ti、Fe は励起したキャリアの寿命を縮め、太陽電池の変換効率を低下させる有害なライフタイムキラー元素である。MG-Si 中の Ti、Fe 濃度はそれぞれ 40、800 mass ppm 程度であり、SOG-Si に要求される Ti、Fe 濃度はそれぞれ 7.37×10^{-6} 、 8.26×10^{-4} mass ppm⁽³⁻⁵⁾ と非常に低く、効率よくこれらの元素を取り除く必要がある。現在、これらの元素は凝固精製で除去されているが、コストの低いスラグ精製やハロゲンなどを用いた処理等による除去法を検討する上で、溶融 Si 中の Ti、Fe の熱力学的性質を知ることは不可欠である。

Fe のように Si よりも貴な元素の熱力学的性質は従来のスラゲーマタル平衡法では測定することは原理的に不可能である。また、溶融 Si 中の Ti の活量係数は非常に小さいとの報告があるため⁽³⁻⁵⁾、Si と Ti 酸化物間の平衡では Ti が希薄な濃度領域での測定は困難である。本研究では、Fig. 3-1 の Si-Pb 二元系状態図⁽⁶⁻⁹⁾に示すように、溶融 Si と相互溶解度の小さい溶融 Pb を用い Si-Pb 間の Ti、Fe の分配平衡実験を行い、溶融 Si 中 Ti、Fe の熱力学的性質の測定を行った。また、溶融 Si 中 Fe の熱力学的諸量の温度関数については、基準温度に対する相対値が非常に精度よく求められるクヌードセンセル法を採用した。

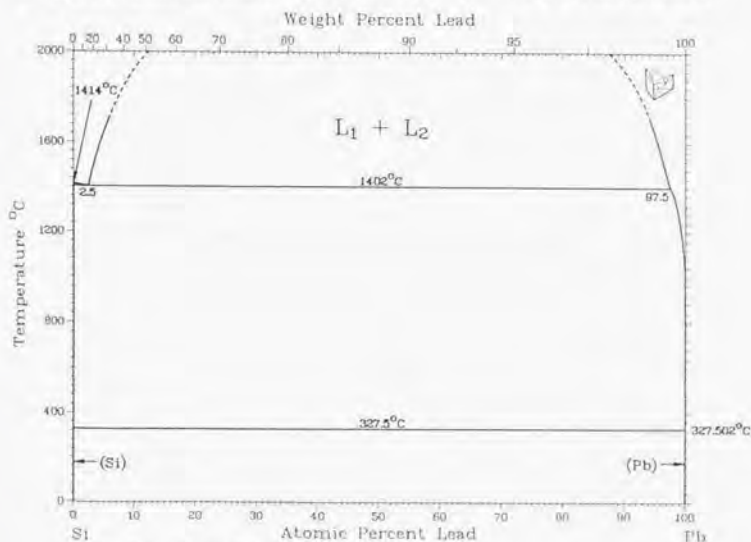


Fig. 3-1 Phase Diagram of Si-Pb System.

3.2 実験方法

3.2.1 実験原理

A) Si-Pb 間の Ti, Fe の分配平衡実験

1723K において Ar 雰囲気下で Si, Pb 二相間に Ti あるいは Fe を分配平衡させた。平衡状態では Si, Pb 相中の Ti あるいは Fe の化学ポテンシャル、つまり、同一基準下での活量が等しいので(3-1)、(3-2)式が成り立つ。ここで純粋な液体 Ti, Fe を活量の基準とした。

$$a_{M(l) \text{ in Si}} = a_{M(l) \text{ in Pb}} \quad (M: \text{Ti, Fe}) \quad (3-1)$$

$$\ln \gamma_{M(l) \text{ in Si}} + \ln X_{M \text{ in Si}} = \ln \gamma_{M(l) \text{ in Pb}} + \ln X_{M \text{ in Pb}} \quad (3-2)$$

熔融 Si, Pb 中 Ti, Fe の活量係数は一次の相互作用パラメーターを用いて(3-3)、(3-4)式で表すことができる。

$$\ln \gamma_{M(l) \text{ in Si}} = \ln \gamma_{M(l) \text{ in Si}}^0 + \varepsilon_{M \text{ in Si}}^M X_{M \text{ in Si}} + \varepsilon_{M \text{ in Si}}^{Pb} X_{Pb \text{ in Si}} \quad (3-3)$$

$$\ln \gamma_{M(l) \text{ in Pb}} = \ln \gamma_{M(l) \text{ in Pb}}^0 + \varepsilon_{M \text{ in Pb}}^M X_{M \text{ in Pb}} + \varepsilon_{M \text{ in Pb}}^{Si} X_{Si \text{ in Pb}} \quad (3-4)$$

(3-3)、(3-4)式を(3-2)式に代入し整理すると(3-5)式となる。

$$\begin{aligned} & \ln \gamma_{M(l) \text{ in Si}}^0 + \varepsilon_{M \text{ in Si}}^M X_{M \text{ in Si}} \\ &= \ln X_{M \text{ in Pb}} + \ln \gamma_{M(l) \text{ in Pb}}^0 + \varepsilon_{M \text{ in Pb}}^{Si} X_{Si \text{ in Pb}} - \ln X_{M \text{ in Si}} - \varepsilon_{M \text{ in Si}}^{Pb} X_{Pb \text{ in Si}} \end{aligned} \quad (3-5)$$

ここで、 $X_{M \text{ in Pb}}$ は十分小さく $\varepsilon_{M \text{ in Pb}}^{Si} X_{Si \text{ in Pb}}$ は無視できると仮定した。(3-5)式中の $\gamma_{M(l) \text{ in Pb}}^0$ 、 $\varepsilon_{M \text{ in Pb}}^{Si}$ 、 $\varepsilon_{M \text{ in Si}}^{Pb}$ の値がわかれば、(3-3)式の右辺を縦軸、 $X_{M \text{ in Si}}$ を横軸にとったグラフの

切片および傾きからそれぞれ $\ln \gamma_{M(l) \text{ in Si}}^0$ 、 $\varepsilon_{M \text{ in Si}}^M$ を求めることができる。以下に、

$\gamma_{M(l) \text{ in Pb}}^0$ 、 $\varepsilon_{M \text{ in Pb}}^{Si}$ 、 $\varepsilon_{M \text{ in Si}}^{Pb}$ の導出方法を示す。

$\varepsilon_{M \text{ in Si}}^{Pb}$ ($\varepsilon_{Ti \text{ in Si}}^{Pb}$, $\varepsilon_{Fe \text{ in Si}}^{Pb}$) は以下の処理で求めた。前述のように Si, Pb 二相が平衡しているので、(3-6)、(3-7)式が成り立つ。

$$a_{Pb(l) \text{ in Si}} = a_{Pb(l) \text{ in Pb}} \quad (3-6)$$

$$\ln \gamma_{Pb(l) \text{ in Si}} + \ln X_{Pb \text{ in Si}} = \ln \gamma_{Pb(l) \text{ in Pb}} + \ln X_{Pb \text{ in Pb}} \quad (3-7)$$

ここで、Pb 相中の Pb についてラウール則からの偏倚は無視できると仮定し、一次の相互作用を考慮すると(3-8)式が成り立つ。

$$\ln X_{\text{Pb in Pb}} - \ln X_{\text{Pb in Si}} = \ln \gamma_{\text{Pb(l) in Si}} = \ln \gamma_{\text{Pb(l) in Si}}^0 + \varepsilon_{\text{Pb in Si}}^{\text{M}} X_{\text{M in Si}} \quad (3-8)$$

$\varepsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Pb}} (= \varepsilon_{\text{Pb in Si}}^{\text{M}})$ は(3-8)式の左辺を縦軸、 $X_{\text{M in Si}}$ を横軸にとったグラフの傾きから求めた。

$\varepsilon_{\text{M in Pb}}^{\text{Si}} (= \varepsilon_{\text{Si in Pb}}^{\text{M}})$ も上述の方法で原理的に求めることができるが、 $X_{\text{M in Pb}}$ が $X_{\text{M in Si}}$ に比べて非常に小さいため正確に求めることはできない。そのため、別途実験を行い以下の方法で求めた。Ar 雰囲気下 1573K において 0-2mass%Ti-Pb 合金と固体 Si を平衡させる。固体 Si 中の Ti、Pb の固溶度は非常に小さく無視できるので系内の Si の活量は固体基準で 1、液体基準で 0.769 となる。(3-4)

$$a_{\text{Si(l) in Pb}} = \gamma_{\text{Si(l) in Pb}} X_{\text{Si in Pb}} = 0.769 \quad (3-9)$$

一次の相互作用パラメーターを用いると

$$-\ln X_{\text{Si in Pb}} - 0.263 = \ln \gamma_{\text{Si(l) in Pb}}^0 + \varepsilon_{\text{Si in Pb}}^{\text{Ti}} X_{\text{Ti in Pb}} \quad (3-10)$$

となる。ここで、Pb 相中 Si の自己相互作用パラメーターの影響は無視した。1573K における $\varepsilon_{\text{Ti in Pb}}^{\text{Si}} (= \varepsilon_{\text{Si in Pb}}^{\text{Ti}})$ は(3-10)式の左辺を縦軸、 $X_{\text{Ti in Pb}}$ を横軸にとったグラフの傾きから求めた。1723K における $\varepsilon_{\text{Ti in Pb}}^{\text{Si}}$ は $\varepsilon = A/T$ ($A: \text{const.}$) の関係が成立すると仮定し求めた。

次に、 $\varepsilon_{\text{Fe in Pb}}^{\text{Si}}$ 、 $\ln \gamma_{\text{Fe(l) in Pb}}^0$ の導出について説明する。Ar 雰囲気下 1723K において 0.05-0.25mass%Si-Pb 合金と固体 Fe を平衡させた。固体 Fe 中の Pb、Si の固溶度は小さく無視できるので系内の Fe の活量は固体基準で 1、液体基準で 0.941⁽³⁻⁴⁾となる。

$$a_{\text{Fe(l) in Pb}} = \gamma_{\text{Fe(l) in Pb}} X_{\text{Fe in Pb}} = 0.941 \quad (3-11)$$

一次の相互作用パラメーターを用いると

$$-\ln X_{\text{Fe in Pb}} - 0.0604 = \ln \gamma_{\text{Fe(l) in Pb}}^{\circ} + e_{\text{Fe in Pb}}^{\text{Si}} X_{\text{Si in Pb}} \quad (3-12)$$

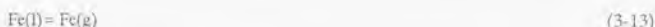
ここで、(3-5)式と同様に Pb 相中 Fe の自己相互作用パラメーターの影響は無視した。よって、1723K における $e_{\text{Fe in Pb}}^{\text{Si}}$ 、 $\ln \gamma_{\text{Fe(l) in Pb}}^{\circ}$ は(3-12)式の左辺を縦軸、 $X_{\text{Si in Pb}}$ を横軸にとったグラフの傾きおよび切片から得られる。

$\gamma_{\text{T(l) in Pb}}^{\circ}$ は Nikolaenko ら¹³⁾の 0.175 を用いた。導出した $\gamma_{\text{M(l) in Pb}}^{\circ}$ 、 $e_{\text{M in Pb}}^{\text{Si}}$ 、 $e_{\text{M in Si}}^{\text{Pb}}$ を(3-5)

式に代入し、 $\ln \gamma_{\text{M(l) in Si}}^{\circ}$ 、 $e_{\text{M in Si}}^{\text{M}}$ を求めた。

(B) クヌードセンセル法による溶融 Si 中 Fe の熱力学的性質の測定

ピンホールのある BN 製のセルに Si-Fe 合金を入れ、所定温度において高温質量分析計で質量数 56 のイオン電流値を測定した。本実験の反応および平衡定数 K は(3-13)、(3-14)式で表せる。



$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{eq}}(T)}{RT}\right) = \frac{P_{\text{Fe}}}{\gamma_{\text{Fe(l)}}(T) X_{\text{Fe}}} \quad (3-14)$$

ここで、 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{eq}}(T)$ 、 $\gamma_{\text{Fe(l)}}(T)$ 、 P_{Fe} 、 X_{Fe} はそれぞれ温度 T における(3-13)式の標準 Gibbs エネルギー変化、純粋液体基準の Fe の活量係数、Fe の蒸気圧、Fe のモル分率である。ここでピンホールが十分に小さく、セル内から真空槽へ流出する気体が分子流の条件を満足すれば、セル内の蒸気圧は飽和に保たれ検出される。Fe のイオン電流値 I_{Fe} と Fe の蒸気圧 P_{Fe} の間には以下の関係が成り立つ。

$$P_{\text{Fe}} = A \cdot I_{\text{Fe}}(T) \cdot T \quad (A: \text{const.}) \quad (3-15)$$

A は装置定数、イオン化断面積を含む定数である。(3-14)、(3-15)式を連立し整理すると、(3-16)式が導かれる。

$$\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}(T) = \ln I_{\text{Fe}}(T) \cdot T - \ln X_{\text{Fe}} + \frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{vap}}(T)}{RT} + B \quad (B: \text{const.}) \quad (3-16)$$

T に温度 1723K を代入すると(3-17)式になる。

$$\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}(1723) = \ln I_{\text{Fe}}(1723) - 1723 - \ln X_{\text{Fe}} + \frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{vap}}(1723)}{R \cdot 1723} + B \quad (3-17)$$

(3-16), (3-17)式から B を消去すると(3-18)式が得られる。

$$\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}(T) = \ln \frac{I_{\text{Fe}}(T) \cdot T}{I_{\text{Fe}}(1723) \cdot 1723} + \frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{vap}}(T)}{RT} - \frac{\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{vap}}(1723)}{R \cdot 1723} + \ln \gamma_{\text{Fe(l)}}(1723) \quad (3-18)$$

なお、昇温、降温過程で同一温度でのイオン電流値に再現性が見られたことから、実験中に B の値および合金組成の変化がないことは確認を行っている。

温度 T における溶融 Si 中 Fe の活量係数 $\gamma_{\text{Fe(l)}}(T)$ は Si、Pb 間の Fe の分配平衡実験で求めた 1723K における溶融 Si 中 Fe の活量係数 $\gamma_{\text{Fe(l)}}(1723)$ 、1723K、TK における Fe の蒸発自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{vap}}(1723)$ 、 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\circ \text{vap}}(T)^{(3-1)}$ 、および、1723K、TK での Fe のイオン電流値 $I_{\text{Fe}}(1723)$ 、 $I_{\text{Fe}}(T)$ から求めた。

3.2.2 実験方法

A)a) Si、Pb 間の Ti、Fe 分配平衡実験

C 坩堝に約 12g の Pb と約 3g の 0.5–1.5mass%Ti-Si あるいは 1–13mass%Fe-Si 合金を入れ、C ホルダーに挿入し、炉内の均熱帯に設置した。実験装置の概略図を Fig. 3-2 示す。実験装置は第二章で用いたものと同一である。脱酸、脱水処理を行った Ar ガスを炉内に導入し、実験温度 1723K で平衡の到達が確認された 4 時間保持し平衡させた。実験終了後、坩堝を炉内より取り出し Ar 気流中で急冷した。試料を坩堝から取り出し、Si 相、Pb 相に分離した後ハンドドリルで表面を研磨した。試料の超音波洗浄を行った後、化学分析に供した。

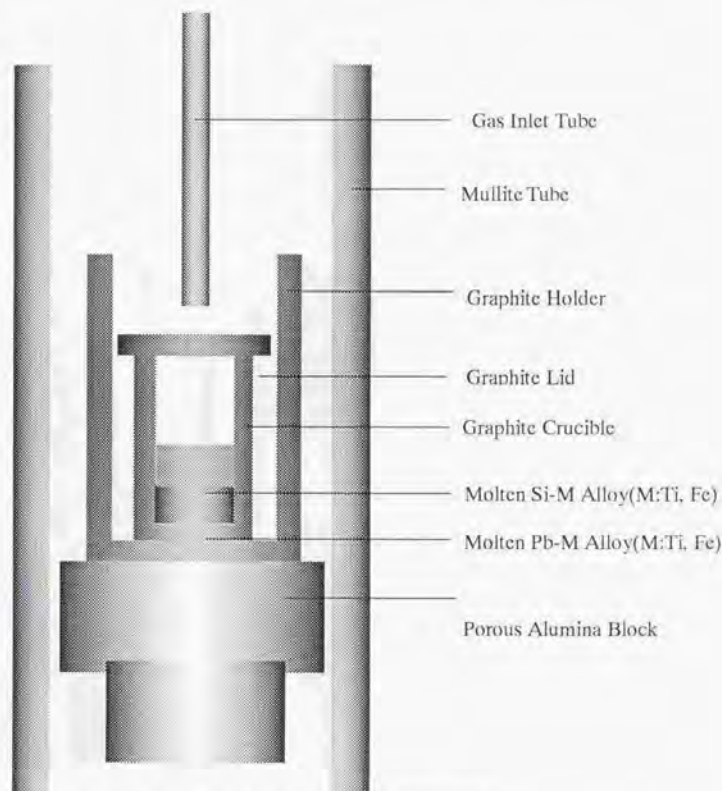


Fig. 3-2 Schematic Cross Section of Experimental Apparatus.

b) $\epsilon_{\text{Ti in Pb}}^{\text{Si}}$ の導出

Al_2O_3 坩堝に約 10g の 0-2mass%Ti-Pb 合金と約 3g の固体 Si を入れ、C ホルダーに挿入し、炉内の均熱帯に設置した。実験装置の概略図を Fig. 3-3 示す。実験装置は第二章で用いたものと同一である。脱酸、脱水処理を行った Ar ガスを炉内に導入し、実験温度 1573K で平衡の到達が確認された 42 間保持し平衡させた。実験終了後、坩堝を炉内より取り出し Ar 気流中で急冷した。試料を坩堝から取り出した後、ハンドドリルで表面を研磨した。試料の超音波洗浄を行った後、化学分析に供した。

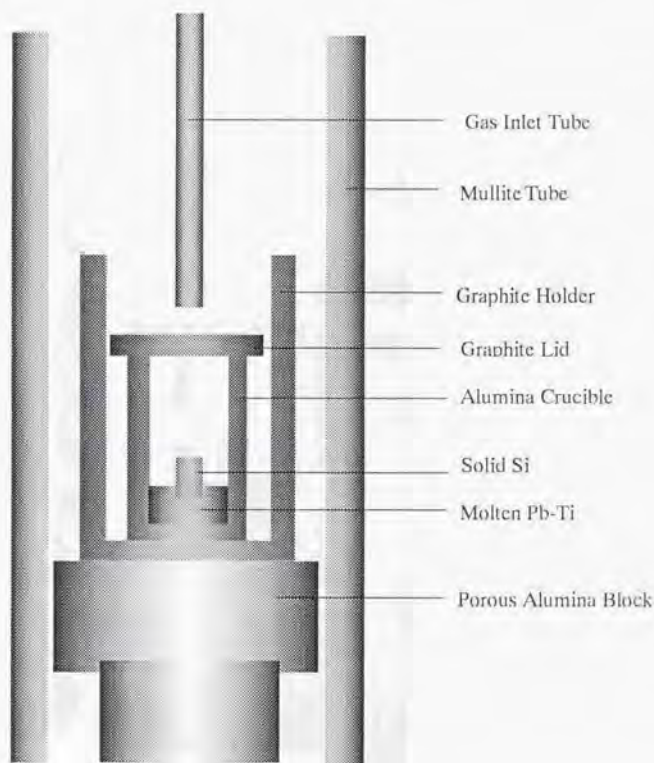


Fig. 3-3 Schematic Cross Section of Experimental Apparatus.

c) $\Delta_{\text{Fe}}^{\text{Si}} \ln \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} \ln \text{Pb} \cdot \ln \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} \ln \text{Pb}$ の導出

Al_2O_3 坩堝に約 10g の 0.05–0.25mass% Si-Pb 合金と約 3g の固体 Fe を入れ、C ホールダーに挿入し、炉内の均熱帯に設置した。実験装置の概略図を Fig. 3-4 示す。実験装置は第二章で用いたものと同一である。脱酸、脱水処理を行った Ar ガスを炉内に導入し、実験温度 1723K で平衡の到達が確認された 42 間保持し平衡させた。実験終了後、坩堝を炉内より取り出し Ar 気流中で急冷した。試料を坩堝から取り出した後、ハンドドリルで表面を研磨した。試料の超音波洗浄を行った後、化学分析に供した。

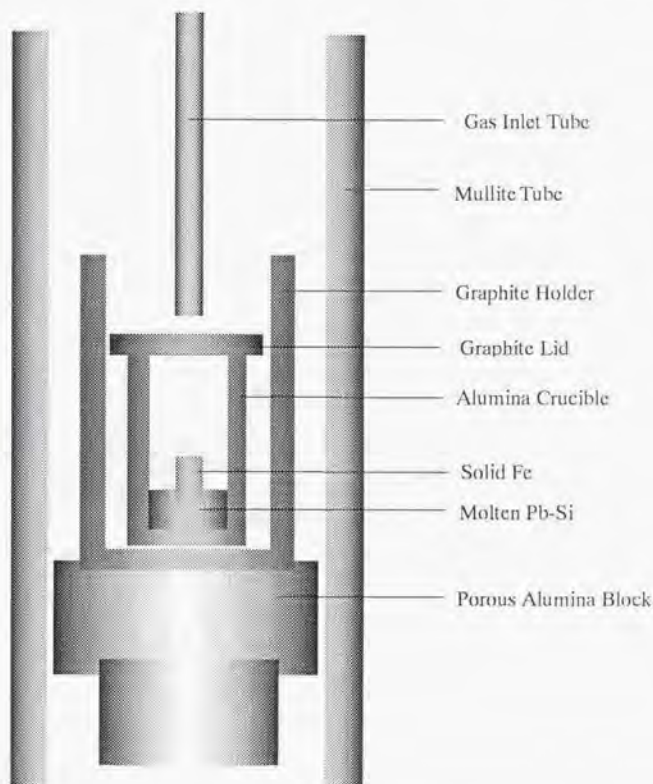


Fig. 3-4 Schematic Cross Section of Experimental Apparatus.

B) クヌードセンセル法による溶融 Si 中 Fe の熱力学的性質の測定

本実験に用いた装置は Nuclide 社製 12-90HT 磁場偏向型高温質量分析計である。排気装置としてターボ分子ポンプを用い、実験中のセル部の真空度は 1×10^{-6} (atm) 以下である。発熱体として W を用いており、セル部の昇温可能最高温度は 2773K である。試料温度はセルの底部に溶接した R 型 Pt-Rh 熱電対を用いて測定し、PID コントローラで制御した。温度の校正は Ag、Si の融点を用いて行った。実験装置の概略図を Fig. 3-5 に示す。BN 製セル(外径 8mm、内径 5.5mm、高さ 12mm、オリフィス径 0.5mm)に 2-5mass% Fe-Si 合金を入れ、1723-1823K において質量数 56 のパルスカウントを測定した。パルスカウントはシッタースリットのすぐ上に設置している 24 枚の歯を周辺部に有する蒸気分子流チョッパーを高速回転させ、クヌードセンセルからの蒸気分子流を歯で断続させ変調ビームに変え、パルス計数値の差を短い時間間隔毎に計数、加算するシステムを用い測定した。計数時間は 200 秒とした。実験終了後、化学分析によりメタルの組成を決定した。

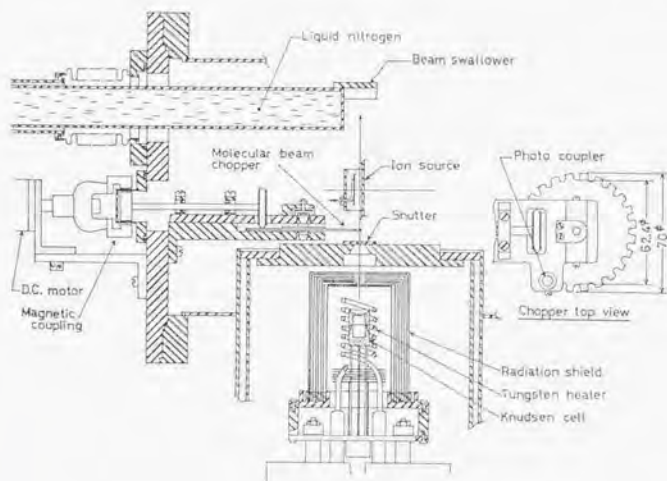


Fig. 3-5 Knudsen Cell and Ion Source Assembly of the Nuclide 12-90HT Mass Spectrometer.

3.2.3 分析方法

Si 中 Ti 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量し、200ml のテフロンビーカーに移し、硝酸 20ml、フッ酸 10ml、硫酸 5ml を加え加熱溶解し、液量を約 2ml まで濃縮する。
- 2) これを、250ml のメスフラスコに移し冷却後、純水で標線まで薄める。
- 3) この溶液から適当量を 2 つの 50ml のメスフラスコに取り分け、それぞれに(1+1)塩酸と 10%w/vL-アスコルビン酸溶液を各々 8ml 加える。一方のメスフラスコにジアンチピリルメタン溶液を 20ml 加えてこれを被検試料溶液とし、他方を対照溶液とする。
- 4) 60 分後、吸光度計によりそれぞれの溶液の吸光度を波長 385nm のもとで測定する(20ml セル)。被検試料溶液(ABS.(1))と対照溶液(ABS.(2))の吸光度の差によって Si 中の Ti 濃度を求める。チタン濃度は次式によって求めた。

$$[\text{mass\%Ti}] = \frac{1.754 \times (\text{ABS.}(1) - \text{ABS.}(2))}{100 \times W \times r}$$

ABS は吸光度、W は試料重量(g)、r は分取率である。

なお、ジアンチピリルメタン溶液は以下のように作成した。

ジアンチピリルメタン溶液: ジアンチピリルメタン 15g を純水約 300ml および硫酸(1+1)30ml に溶解し、純水で 1l に薄める。不溶解残さがあればろ過し、褐色瓶に入れて保存する。

Pb 中 Ti 分析

Pb 中 Ti は微量であるため、試料溶液を分取し高精度の分析は困難であるため、以下の方法で分析を行った。

- 1) 試料約 1g を精確に秤量した後、300ml のビーカーに移し(1+1)硝酸 20ml を加え加熱溶解する。
- 2) 不溶解残さを 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 300ml ビーカーに受け、液量が 5ml 程度になるまで加熱濃縮する。(液 A)
- 3) 残さはろ紙ごと別の 300ml ビーカーに移し、硝酸 20ml、過塩素酸 5ml、硫酸 5ml 加え、ろ紙を完全に溶解する。冷却後、200ml のテフロンビーカーに移し、王水 10ml、フッ酸 10ml 加え、残さを加熱溶解する。冷却後、300ml のビーカーに移し液量が約 2ml になるまで加熱濃縮する。冷却後、時計皿とビーカーの内壁を純水で洗い落とし、再び液量が 2ml になるまで加熱濃縮する。この作業を 2 回繰り返し、過塩素酸を完全に除去する。(液 B)
- 4) (液 B)を(液 A)に移し、沈殿物を 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 300ml ビーカーに受け、液量が 5ml 程度になるまで加熱濃縮する。冷却後、沈殿物を 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 100ml のメスフラスコに受ける。

- 5) メスフラスコに(1+1)塩酸を 15ml、10w/v%L-アスコルビン酸溶液を 10ml、ジアンチピリルメタン溶液を 30ml 加えて 60 分放置する。吸光度計により溶液の吸光度を波長 385nm のもとで測定する(20ml セル)。チタン濃度は次式によって求めた。

$$[\text{mass\%Ti}] = \frac{1.823 \times \text{ABS} - 0.04740}{100 \times W}$$

ABS は吸光度、 W は試料重量(g)である。なお、ジアンチピリルメタン溶液は Si 中 Ti 分析と同じものを用いた。

Si 中 Fe 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量し、200ml のテフロンビーカーに移し、硝酸 20ml、フッ酸 10ml、過塩素酸 5ml を加え加熱溶解し、液量を約 2ml まで濃縮する。
- 2) これを、250ml のメスフラスコに移し冷却後、純水で標線まで薄める。この溶液から適当量を分取して 100ml のビーカーに入れる。
- 3) 50w/v%酢酸アンモニウム溶液を加えることによって pH を 3.8~4.2 に調整する。
- 4) 10w/v%塩酸ヒドロキシルアミン溶液 2ml および 0.1w/v% の 1, 10-フェナントロリン溶液を 10ml 加え、35 分放置した後、全量を 100ml のメスフラスコに移し、純水を加えて標線まで薄める。20mm のセルを用い、波長 512nm 付近の吸光度を比色計で測定した。Fe 濃度は次式によって求めた。

$$[\text{mass\%Fe}] = \frac{2.606 \times \text{ABS} - 0.02085}{100 \times W \times r}$$

ABS は吸光度、 W は試料重量(g)、 r は分取率である。

Pb 中 Fe 分析

- 1) 試料約 1g を精確に秤量した後、300ml のビーカーに移し(1+1)硝酸 20ml を加え加熱溶解する。
- 2) 不溶解残さを 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 300ml ビーカーに受け、液量が 5ml 程度になるまで加熱濃縮する。(液 A)
- 3) 残さはろ紙ごと別の 300ml ビーカーに移し、硝酸 20ml、過塩素酸 5ml、硫酸 5ml 加え、ろ紙を完全に溶解する。冷却後、200ml のテフロンビーカーに移し、王水 10ml、フッ酸 10ml 加え、残さを加熱溶解する。冷却後、300ml のビーカーに移し液量が約 2ml になるまで加熱濃縮する。(液 B)
- 4) (液 B)を(液 A)に移し、沈殿物を 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 300ml ビーカーに

受け、液量が 5ml 程度になるまで加熱濃縮する。冷却後、沈殿物を 5B のろ紙を用いてろ過し、100ml のビーカーに受ける。

- 5) Si 中 Fe 分析の 3)以降の手順で Pb 中 Fe の定量を行った。

Si 中 Pb 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量し、200ml のテフロンビーカーに移し、硝酸 20ml、フッ酸 10ml、過塩素酸 5ml を加え加熱溶解し、液量を約 2ml まで濃縮する。
- 2) 冷却後、温水約 30ml を加えて可溶性塩類を溶解し、ろ紙(5B)を用いてろ過し、温水で洗浄する。ろ液は 500ml のメスフラスコに受け、室温に冷却後、純水で標線まで薄める。
- 3) 溶液中の鉛濃度を ICP(高周波誘導プラズマ)発光分光分析装置を使用して波長 220.4nm で測定した。

なお、標準溶液は以下のように作成した。

特級試薬の鉛を 1g を精確に秤取り、20ml の(1+1)硝酸で溶解した。これを 1l のメスフラスコに移して純水で正確に 1l にし、これを 1000ppm Pb 標準溶液とした。この標準溶液を純水で希釈して 0-25ppm Pb の標準溶液を調製した。得られた標準溶液を用いて検量線を作成し、Pb 濃度を測定した。

Pb 中 Si 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量した後、300ml のビーカーに移し(1+1)硝酸 20ml を加え加熱溶解する。
- 2) 不溶解残さを 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 250ml メスフラスコに受け、残さはろ紙ごと白金坩堝に移し入れ、乾燥後強熱灰化して放冷する。四ほう酸ナトリウム 1g、炭酸ナトリウム 1g を加え、ガスバーナー上で加熱融解する。冷却後、白金坩堝ごと 300ml ビーカーに移し、(1+1)塩酸 20ml 加え、白金坩堝内の試料を加熱溶解する。冷却後、白金坩堝を取り出し、先にろ液を入れたメスフラスコに移しかえ純水で標線まで薄める。
- 3) 溶液中のシリコン濃度を ICP(高周波誘導プラズマ)発光分光分析装置を使用して 251.6nm で測定した。

なお、標準溶液は以下のように作成した。

二酸化けい素 0.160g と四ほう酸ナトリウム 1g、炭酸ナトリウム 1g を加え、ガスバーナー上で加熱融解する。冷却後、白金坩堝ごと 300ml ビーカーに移し、(1+1)塩酸 20ml 加え、白金坩堝内の試料を加熱溶解する。冷却後、白金坩堝を取り出し、500ml メスフラスコに移しかえ純水で標線まで薄め、これを 150ppm Si 標準溶液とした。この標準溶液を純水で希釈して 0-25ppm Si の標準溶液を調製した。得られた標準溶液を用いて検量線を作成し、Si 濃度を測定した。

3.3 実験結果および考察

A) Si、Pb 間の Ti、Fe 分配平衡実験

1573K において Pb-Ti 合金と固体 Si を平衡させた結果を Table 3-1、Fig. 3-6 に示す。Fig. 3-6 の回帰直線の傾きから 1573K における $\epsilon_{\text{Ti in Pb}}^{\text{Si}} (= \epsilon_{\text{Si in Pb}}^{\text{Ti}})$ の値として -11.8 が得られ、1723K での値として -10.8 を得た。また、切片から 1573K における $\ln \gamma_{\text{Si(l) in Pb}}^{\circ}$ の値として 5.72 を得た。この値は Thurmond ら⁹⁾が 1523K において測定した 4.10 に比べかなり大きい。

Table 3-1 Titanium and Silicon Contents of Molten Lead-Titanium Alloy after Equilibrating with Solid Silicon at 1573K.

Number	Mass%Ti	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Ti}	X_{Si}	X_{Pb}
201	0	0.0330	100	0	0.00243	0.998
202	0.510	0.0464	99.4	0.0216	0.00336	0.975
203	1.05	0.0563	98.9	0.0435	0.00400	0.952
204	1.47	0.0772	98.5	0.0602	0.00540	0.934
205	2.01	0.0916	97.9	0.0812	0.00630	0.913

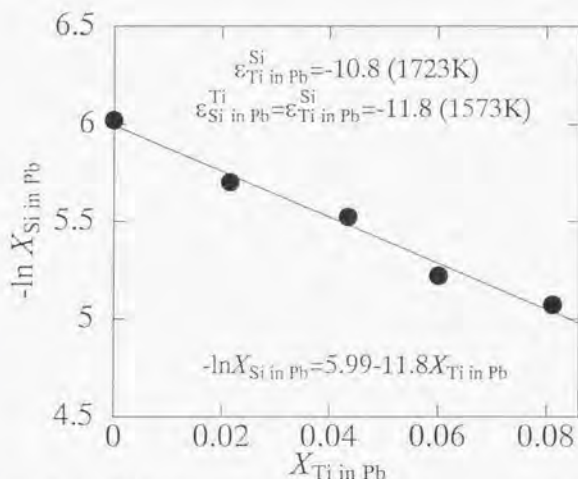


Fig. 3-6 Relationship between $X_{\text{Ti in Pb}}$ and $-\ln X_{\text{Si in Pb}}$ at 1573K.

次に、1723KにおいてPb-Si合金と固体Feを平衡させた結果をTable 3-2、Fig. 3-7に示す。Fig. 3-7の傾きが $\varepsilon_{\text{Fe}}^{\text{Si}}$ in Pb、切片が $\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}^{\circ}$ in Pbとなり、回帰の結果それぞれ-23.8、4.91を得た。 $\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}^{\circ}$ in Pbの値4.91は、Tsukihashiら²⁷⁾がPbとC飽和Feを平衡させた1723Kの結果とC飽和Fe中Feの活量⁽²⁸⁾から計算される5.17と比較的よく一致している。

Table 3-2 Iron and Silicon Contents of Molten Lead-Silicon Alloy after Equilibrating with Solid Iron at 1723K.

Number	Mass%Fe	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Fe}	X_{Si}	X_{Pb}
206	0.203	0.0680	99.7	0.00746	0.00497	0.988
207	0.263	0.139	99.6	0.00959	0.0101	0.980
208	0.271	0.192	99.5	0.00988	0.0139	0.976
209	0.279	0.243	99.5	0.0101	0.0175	0.972

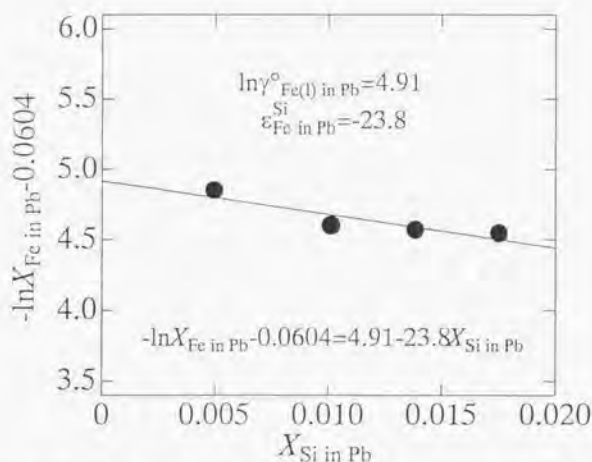


Fig. 3-7 Relationship between $X_{\text{Si in Pb}}$ and $-\ln X_{\text{Fe in Pb}} - 0.0604$ at 1723K.

Si-Pb 間に Ti、Fe を分配させた実験の結果を Table 3-3-Table 3-6、Fig. 3-8、Fig. 3-9 に示す。

Table 3-3 Titanium and Lead Contents of Molten Silicon-Titanium Alloy after Titanium Distribution Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Ti	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Ti}	X_{Pb}	X_{Si}
210	0.687	15.1	84.2	0.00465	0.0236	0.972
211	0.842	14.6	84.5	0.00568	0.0228	0.972
212	0.151	13.7	84.8	0.0101	0.0212	0.969
213	2.18	11.6	86.2	0.0144	0.0177	0.968
214	3.58	11.5	84.9	0.0237	0.0176	0.959
215	5.42	9.71	84.9	0.0355	0.0147	0.950
216	7.66	5.51	86.8	0.0488	0.00812	0.943
217	9.23	7.62	83.1	0.0604	0.0115	0.928
218	11.1	7.07	81.8	0.0730	0.0107	0.916
219	13.5	6.45	80.1	0.0888	0.00985	0.901
220	14.0	3.74	82.2	0.0905	0.00557	0.904
221	14.4	4.49	81.2	0.0934	0.00675	0.900
222	14.9	4.26	80.8	0.0969	0.00541	0.897
223	15.8	3.91	80.3	0.103	0.00589	0.891

Table 3-4 Titanium and Silicon Contents of Molten Lead after Titanium Distribution Equilibration with Molten Silicon-Titanium Alloy at 1723K.

Number	Mass%Ti	Mass%Si	Mass%Pb	$X_{Ti} \times 10^4$	X_{Si}	X_{Pb}
210	0.000428	0.290	99.7	0.182	0.0210	0.979
211	0.000331	0.242	99.8	0.141	0.0176	0.982
212	0.00137	0.311	99.7	0.582	0.0225	0.977
213	0.00242	0.349	99.6	1.02	0.0252	0.975
214	0.00275	0.521	99.5	1.15	0.0372	0.963
215	0.00416	0.412	99.6	1.75	0.0296	0.970
216	0.00466	0.116	99.9	2.00	0.00840	0.991
217	0.00709	0.182	99.8	3.03	0.01330	0.986
218	0.00892	0.317	99.7	3.78	0.0229	0.977
219	0.0115	0.198	99.8	4.89	0.0144	0.985
220	0.00855	0.230	99.8	3.64	0.0167	0.983
221	0.0103	0.258	99.7	4.36	0.0187	0.981
222	0.0114	0.341	99.6	4.84	0.0246	0.975
223	0.0121	0.260	99.7	5.16	0.0188	0.981

Table 3-5 Iron and Lead Contents of Molten Silicon-Iron Alloy after Iron Distribution Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Fe	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Fe}	X_{Pb}	X_{Si}
224	1.02	12.2	86.8	0.00557	0.0186	0.976
225	1.70	9.82	88.5	0.00940	0.0147	0.976
226	2.43	11.2	86.4	0.0137	0.0170	0.969
227	3.46	9.69	86.9	0.0194	0.0146	0.966
228	4.51	10.0	85.5	0.0255	0.0152	0.959
229	5.47	12.0	82.5	0.0317	0.0187	0.950
230	6.54	8.78	84.7	0.0369	0.0133	0.950
231	7.01	8.86	84.1	0.0397	0.0135	0.947
232	7.32	10.7	82.0	0.0423	0.0167	0.941
233	8.55	9.73	81.7	0.0492	0.0151	0.936
234	9.72	6.30	84.0	0.0545	0.00952	0.936
235	10.2	6.11	83.7	0.0572	0.00924	0.934
236	11.3	4.65	84.1	0.0629	0.00698	0.930
237	12.2	6.40	81.4	0.0694	0.00981	0.921

Table 3-6 Iron and Silicon Contents of Molten Lead after Iron Distribution Equilibration with Molten Silicon-Iron Alloy at 1723K.

Number	Mass%Fe	Mass%Si	Mass%Pb	$X_{Fe} \times 10^3$	X_{Si}	X_{Pb}
224	0.000157	0.403	99.6	0.569	0.0290	0.971
225	0.000184	0.442	99.6	0.662	0.0317	0.968
226	0.000195	0.463	99.5	0.703	0.0332	0.967
227	0.000388	0.471	99.5	1.40	0.0337	0.966
228	0.000334	0.429	99.6	1.21	0.0308	0.969
229	0.000428	0.456	99.5	1.54	0.0327	0.967
230	0.000635	0.462	99.5	2.29	0.0331	0.967
231	0.000394	0.454	99.5	1.42	0.0325	0.967
232	0.000440	0.439	99.6	1.59	0.0315	0.968
233	0.000806	0.487	99.5	2.90	0.0348	0.965
234	0.00126	0.451	99.5	4.56	0.0323	0.968
235	0.000679	0.449	99.5	2.45	0.0322	0.968
236	0.00203	0.471	99.5	7.31	0.0337	0.966
237	0.00178	0.455	99.5	6.42	0.0326	0.967

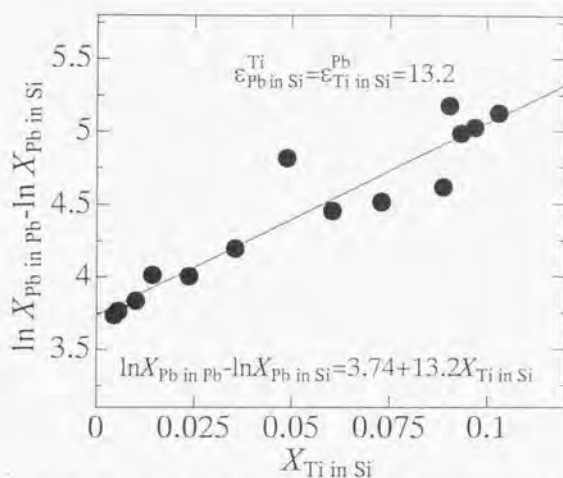


Fig. 3-8 Relationship between $X_{\text{Ti in Si}}$ and $\ln X_{\text{Pb in Pb}} - \ln X_{\text{Pb in Si}}$ at 1723K.

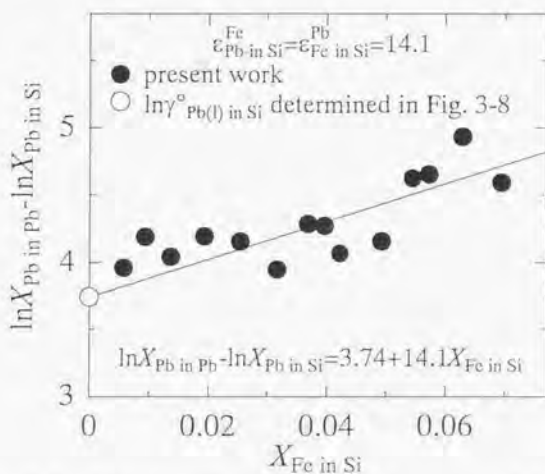


Fig. 3-9 Relationship between $X_{\text{Fe in Si}}$ and $\ln X_{\text{Pb in Pb}} - \ln X_{\text{Pb in Si}}$ at 1723K.

Fig. 3-8、Fig. 3-9の回帰直線の傾きが $\epsilon_{\text{Ti in Si}}^{\text{Pb}} (= \epsilon_{\text{Pb in Si}}^{\text{Ti}})$ 、 $\epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Pb}} (= \epsilon_{\text{Pb in Si}}^{\text{Fe}})$ となり、それぞれの値として13.2、14.1を得た。ここで、Fig. 3-8の結果がFig. 3-9に比べばらつきが少なく信頼性が高いと考えられるので、Fig. 3-8の回帰直線の切片3.74をFig. 3-9に適用し、この点を固定しFig. 3-9の傾きを求めた。切片の値 $(\ln \gamma_{\text{Pb}}^{\circ})_{\text{in Si}}$ 3.74は1693KにおけるKirkwoodら^(3.9)の3.83とよく一致している。

(3-5)式に $\gamma_{\text{Ti}}^{\circ} \text{ in Pb} = 0.175$ 、 $\epsilon_{\text{Ti in Pb}}^{\text{Si}} = -10.8$ 、 $\epsilon_{\text{Ti in Si}}^{\text{Pb}} = 13.2$ を代入すると(3-19)式となる。

$$\begin{aligned} & \ln \gamma_{\text{Ti}}^{\circ} \text{ in Si} + \epsilon_{\text{Ti in Si}}^{\text{Ti}} X_{\text{Ti in Si}} \\ &= \ln X_{\text{Ti in Pb}} - \ln X_{\text{Ti in Si}} - 13.2 X_{\text{Pb in Si}} - 10.8 X_{\text{Si in Pb}} - 1.74 \end{aligned} \quad (3-19)$$

$X_{\text{Ti in Si}}$ を横軸、(3-19)式の右边を縦軸にとったグラフをFig. 3-10に示す。

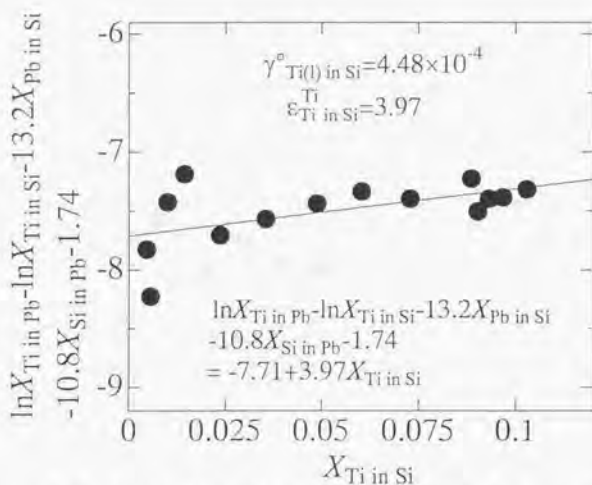


Fig. 3-10 Relationship between $X_{\text{Ti in Si}}$ and $\ln X_{\text{Ti in Pb}} - \ln X_{\text{Ti in Si}} - 13.2 X_{\text{Pb in Si}} - 10.8 X_{\text{Si in Pb}} - 1.74$ at 1723K.

回帰直線の切片が $\ln \gamma_{\text{Ti(l)} \text{ in Si}}^\circ$ 、傾きが $\epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Si}} \text{ in Si}$ であり、それぞれ 7.71、3.97 を得た。また、標準偏差としてそれぞれ 0.23、1.75 を得た。よって、1723K での無限希薄溶液における熔融 Si 中 Ti の活量係数として、 $\gamma_{\text{Ti(l)} \text{ in Si}}^\circ = 4.48 \times 10^{-4}$ を得た。活量の基準は純粋な液体 Ti である。

また、 $\ln \gamma_{\text{Fe(l)} \text{ in Pb}}^\circ = 4.91$ 、 $\epsilon_{\text{Fe in Pb}}^{\text{Si}} = -23.8$ 、 $\epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Pb}} = 14.1$ を (3-5) 式に代入すると (3-20) 式になる。

$$\begin{aligned} & \ln \gamma_{\text{Fe(l)} \text{ in Si}}^\circ + \epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Fe}} X_{\text{Fe in Si}} \\ &= \ln X_{\text{Fe in Pb}} - \ln X_{\text{Fe in Si}} - 14.1 X_{\text{Pb in Si}} - 23.8 X_{\text{Si in Pb}} + 4.91 \end{aligned} \quad (3-20)$$

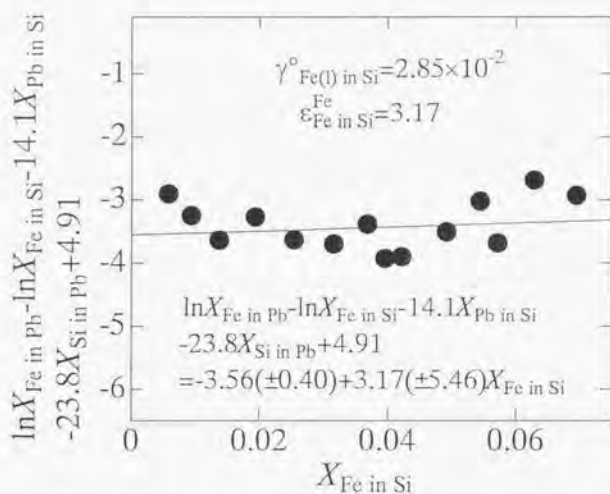


Fig. 3-11 Relationship between $X_{\text{Fe in Si}}$ and $\ln X_{\text{Fe in Pb}} - \ln X_{\text{Fe in Si}} - 14.1 X_{\text{Pb in Si}} - 23.8 X_{\text{Si in Pb}} + 4.91$ at 1723K.

$X_{Fe \text{ in } Si}$ を横軸、(3-20)式の右辺を縦軸にとったグラフを Fig. 3-11 に示す。

回帰直線の切片が $\ln \gamma_{Fe(1) \text{ in } Si}^0$ 、傾きが $\epsilon_{Fe \text{ in } Si}^{Fe}$ であり、それぞれ -3.56、3.17 を得た。また、標準偏差としてそれぞれ 0.40、5.46 を得た。よって、1723K での無限希薄溶液における溶融 Si 中 Fe の純粋液体基準の活量係数として、 $\gamma_{Fe(1) \text{ in } Si}^0 = 2.85 \times 10^{-2}$ を得た。

本実験では Pb 中 Ti、Fe の自己相互作用の影響を無視して、溶融 Si 中の Ti、Fe の熱力学的諸量を測定している。相互作用パラメーターは極端に大きい場合でも 100 を越えることは稀である。仮に自己相互作用パラメーターの値を 100 とした場合、本実験中の $\epsilon_{Ti \text{ in } Pb}^{Ti} X_{Ti \text{ in } Pb}$ 、 $\epsilon_{Fe \text{ in } Pb}^{Fe} X_{Fe \text{ in } Pb}$ の値は 0.0516、0.00642 以下となり、Fig. 3-10、Fig. 3-11 の縦軸の値にはほとんど影響しないことがわかる。そのため、Pb 中 Ti、Fe の自己相互作用を無視しても、結果に与える影響は微々たるものである。

ここで、本研究で用いた溶融シリコン中 Ti、Fe の熱力学的性質の導出法と多重回帰を用いた導出の比較を行う。Si-Pb 間の Ti、Fe の分配平衡実験の結果と(3-5)式を用いて多重回帰した結果を Table 3-7、Table 3-8 に示す。 $\ln \gamma_{Ti(1) \text{ in } Pb}^0$ 、 $\ln \gamma_{Fe(1) \text{ in } Pb}^0$ の値は本研究と同様に -1.74、4.91 を用いた。

Table 3-7 Comparison of $\ln \gamma_{Ti \text{ in } Si}^0$, $\epsilon_{Ti \text{ in } Si}^{Ti}$, $\epsilon_{Ti \text{ in } Si}^{Pb}$, $\epsilon_{Ti \text{ in } Pb}^{Si}$ determined by multiple regression with present work at 1723K.

	$\ln \gamma_{Ti \text{ in } Si}^0$	$\epsilon_{Ti \text{ in } Si}^{Ti}$	$\epsilon_{Ti \text{ in } Si}^{Pb}$	$\epsilon_{Ti \text{ in } Pb}^{Si}$
Multiple regression	-7.05	-1.33	-20.1	-13.6
Present work	-7.71	3.97	13.2	-10.8

Table 3-8 Comparison of $\ln \gamma_{Fe \text{ in } Si}^0$, $\epsilon_{Fe \text{ in } Si}^{Fe}$, $\epsilon_{Fe \text{ in } Si}^{Pb}$, $\epsilon_{Fe \text{ in } Pb}^{Si}$ determined by multiple regression with present work at 1723K.

	$\ln \gamma_{Fe \text{ in } Si}^0$	$\epsilon_{Fe \text{ in } Si}^{Fe}$	$\epsilon_{Fe \text{ in } Si}^{Pb}$	$\epsilon_{Fe \text{ in } Pb}^{Si}$
Multiple regression	-0.609	-7.94	-74.5	17.1
Present work	-3.56	3.17	14.1	-23.8

溶融 Si 中 Ti の諸熱力学的パラメーターの中には多重回帰結果が本実験の導出方法の結果と比較的一致しているものもあるが、溶融 Si 中 Fe の多重回帰により得られたパラメーターは全て、本実験の導出方法によるもの大きく異なっている。溶融 Si 中 Ti、Fe の活量係数が 1 より小さいにもかかわらず、自己相互作用パラメーター $\epsilon_{Ti \text{ in } Si}^{Ti}$ 、 $\epsilon_{Fe \text{ in } Si}^{Fe}$ は負となっており、濃度の増加に伴い理想から偏倚するという不自然な結果となっている。多重回帰法では 4 つの変数を同時に求めており、実験結果の精度が十分でない信頼性の高い結果は得られない。特に、Pb 中 Ti、Fe 濃度は小さく、この分析の精度が結果を大きく左右する。本研究では、 $\epsilon_{Ti \text{ in } Pb}^{Ti}$ 、 $\epsilon_{Fe \text{ in } Pb}^{Fe}$ を別途実験を行って求めており、その結果を用いて最

小自乗法で $\ln \gamma_{\text{Fe in Si}}^{\circ}$ 、 $e_{\text{Fe in Si}}^{\text{M}}$ の 2 変数を導出しているため、同時に 4 変数を求める多重回帰法に比べ精度は高いものと考えられる。

B) クヌードセンセル法による溶融 Si 中 Fe の熱力学的性質の測定

昇温・降温過程において同一温度における Fe のイオン電流値の再現性が得られたため、測定中の組成変化は無視できると考え、(3-18)式を活量係数の導出に用いた。また、実験終了後の B 濃度は 0.05mass% 以下であったため、BN 製セルから溶出する B の影響は無いと判断した。実験結果を Table 3-9 に示す。また、(3-18)式を用い導出した $\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}$ を Fig. 3-12 に示す。

Table 3-9 Iron Content of Molten Silicon and Pulse Counts of Iron.

Number	mass%Fe	X_{Fe}	$I_{\text{Fe}}(1723)$	$I_{\text{Fe}}(1748)$	$I_{\text{Fe}}(1773)$	$I_{\text{Fe}}(1798)$	$I_{\text{Fe}}(1823)$
301	2.42	0.0123	9.87	15.7	24.6	38.0	58.1
302	2.45	0.0125	4.77	7.57	11.9	18.3	28.0
303	3.28	0.0168	11.52	15.1	23.6	36.4	55.5
304	4.23	0.0217	3.07	4.84	7.55	11.6	17.7
305	4.30	0.0221	6.08	9.61	15.0	23.1	35.1

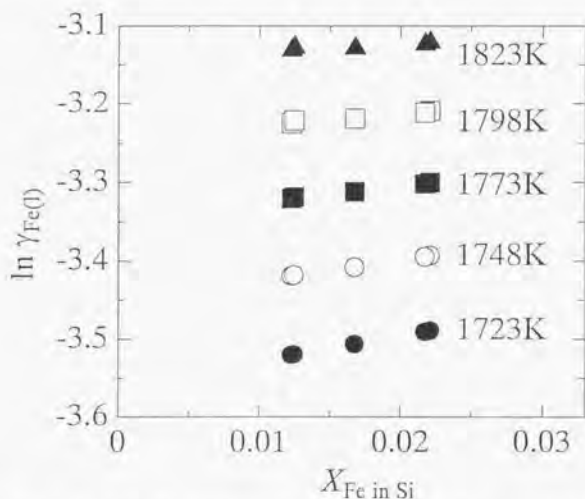


Fig. 3-12 Relationship between $\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}$ and X_{Fe} in molten silicon.

各温度における回帰直線の切片および傾きから得た純粋液体基準における溶融 Si 中 Fe の無限希薄溶液の活量係数 $\gamma_{\text{Fe(l)}}^{\circ}$ および自己相互作用パラメーター $e_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ の温度依存性のグラ

フを Fig. 3-13 に示す。なお、図中◎印で示す 1723K での値は前節 A) で求めた基準となる値である。

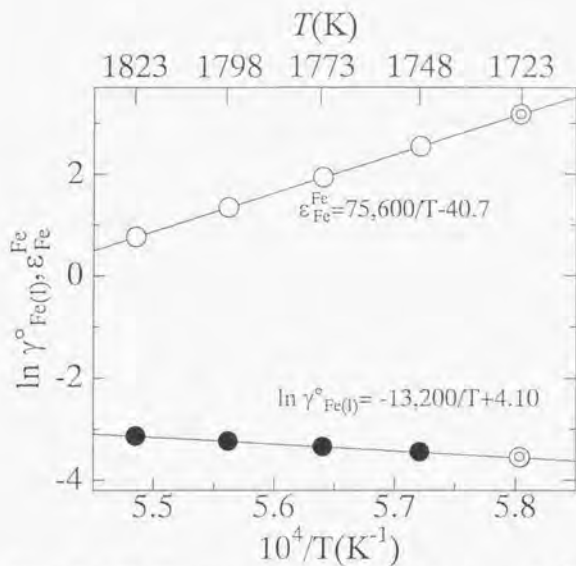


Fig. 3-13 Temperature dependence of ϵ_{Fe}^{Fe} and $\ln \gamma_{Fe(l)}$.

非常に良い直線性が得られ最小自乗法による回帰の結果、以下の関係が得られた。

$$\ln \gamma_{Fe(l)}^{Fe} = -\frac{13,200}{T} + 4.10, \quad \epsilon_{Fe}^{Fe} = \frac{75,600}{T} - 40.7$$

(C) 既往の研究との比較

Fig. 3-14、Fig. 3-15 に 1723K における Si-Ti、Si-Fe 合金中の各成分の活量を示す。それぞ純粋液体を活量の基準とした。また、Si の活量は Gibbs-Duhem 式を用い計算した。本実験結果はクヌードセンセル法によって測定した Hsu ら⁽³⁻¹⁰⁾の結果とよく一致している。なお、本研究では $a_{\text{Si}}=X_{\text{Si}}$ として $\epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{M}}$ を導出し $\ln \gamma_{\text{M(0) in Si}}^{\circ}$ を求めたが、得られる結果に殆ど影響しないことを確認した。

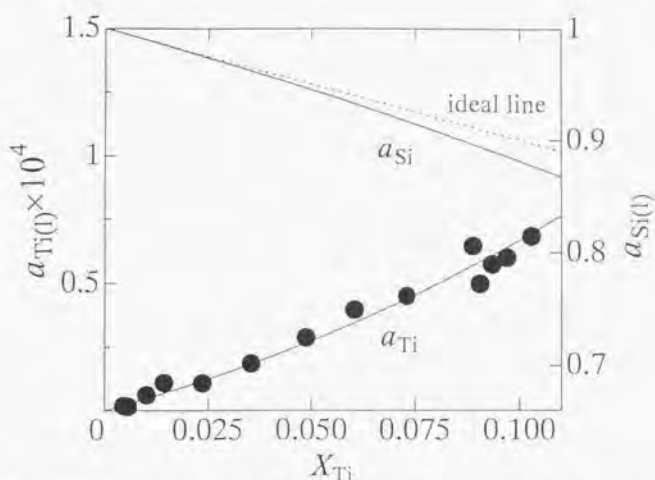


Fig. 3-14 Activities of titanium and silicon in molten silicon relative to pure liquid titanium and silicon at 1723K.

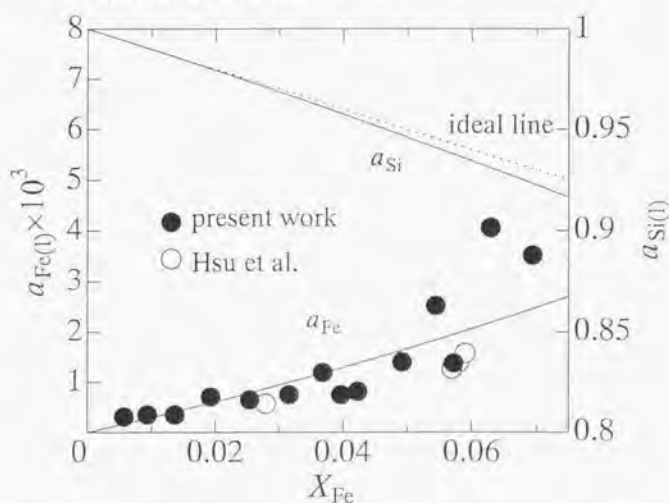


Fig. 3-15 Activities of iron and silicon in molten silicon relative to pure liquid iron and silicon at 1723K.

Fig. 3-16 および Fig. 3-17 に 1723K における純粋液体を活量の基準とした Si-Ti、Si-Fe 系融体の混合 Gibbs エネルギー変化を他の研究者による結果と併せて示す。Sudavtsova ら (1848K)⁽³⁻¹¹⁾、Esin ら (2000K)⁽³⁻¹²⁾、井口ら (1834K)⁽³⁻¹³⁾、Körber ら (1873K)⁽³⁻¹⁴⁾ の結果は熱量測定によるものであり、正則溶液近似を行い値を補正している。井口ら、Körber らの結果は報告している混合熱の濃度式を用い計算した。本実験結果は熱量測定の結果に比べ、やや正である。このことから、Si-Ti、Si-Fe 間の親和力が大きいため Si-Ti、Si-Fe 系溶液は理想混合せず、混合のエントロピー変化は理想溶液に比べ小さいためと考えられる。本実験結果から、1723K における Si-Ti、Si-Fe 合金の混合自由エネルギー変化として、以下の式を得た。

$$\Delta G_{\text{Si-Ti}}^M = -188X_{\text{Ti}} + 512X_{\text{Ti}}^2 - 1,720X_{\text{Ti}}^3 \text{ (kJ/mol)} (X_{\text{Ti}} < 0.1)$$

$$\Delta G_{\text{Si-Fe}}^M = -135X_{\text{Fe}} + 791X_{\text{Fe}}^2 - 4,420X_{\text{Fe}}^3 \text{ (kJ/mol)} (X_{\text{Fe}} < 0.075)$$

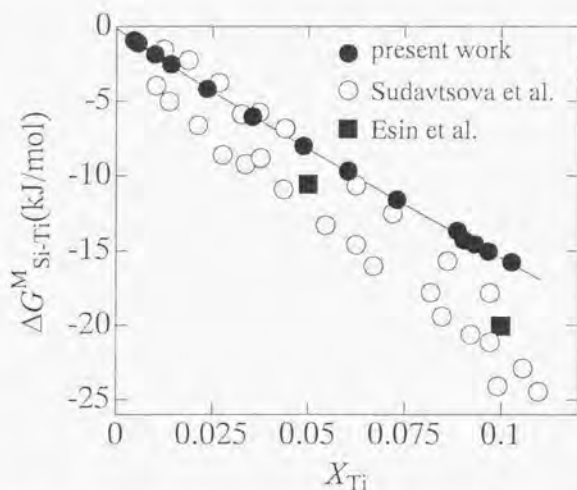


Fig. 3-16 The free energy of mixing silicon-titanium solution relative to pure liquid titanium and silicon at 1723K.

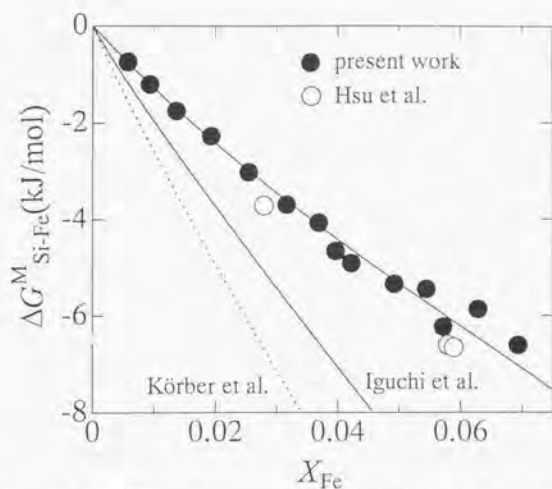


Fig. 3-17 The free energy of mixing for silicon-iron solution relative to pure liquid iron and silicon at 1723K.

Si-Pb 間の Ti, Fe の分配平衡実験およびクヌードセンセル法による熔融 Si 中 Fe の蒸発実験を行い、以下の知見を得た。

$$\gamma_{\text{Ti(l)}}^{\circ} \text{ in Si} = 4.48 \times 10^{-4}, \quad \epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} \text{ in Si} = 3.97 (1723\text{K})$$

$$\ln \gamma_{\text{Fe(l)}}^{\circ} \text{ in Si} = -\frac{15,200}{T} + 4.10, \quad \epsilon_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} \text{ in Si} = \frac{75,600}{T} - 40.7 (1723 \sim 1823\text{K})$$

$$\Delta G_{\text{Si-Ti}}^{\text{M}} = -188X_{\text{Ti}} + 512X_{\text{Ti}}^2 - 1,720X_{\text{Ti}}^3 (\text{kJ/mol})(X_{\text{Ti}} < 0.1, 1723\text{K})$$

$$\Delta G_{\text{Si-Fe}}^{\text{M}} = -135X_{\text{Fe}} + 791X_{\text{Fe}}^2 - 4,420X_{\text{Fe}}^3 (\text{kJ/mol})(X_{\text{Fe}} < 0.075, 1723\text{K})$$

$$\gamma_{\text{Pb(l)}}^{\circ} \text{ in Si} = 42.1 (1723\text{K})$$

$$\gamma_{\text{Fe(l)}}^{\circ} \text{ in Pb} = 136 (1723\text{K})$$

$$\gamma_{\text{Si(l)}}^{\circ} \text{ in Pb} = 305 (1573\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Pb}}^{\text{Ti}} \text{ in Si} = 13.2 (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Pb}}^{\text{Fe}} \text{ in Si} = 14.1 (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Ti}} \text{ in Pb} = -11.8 (1573\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Fe}}^{\text{Si}} \text{ in Pb} = -23.8 (1723\text{K})$$

文献

- (3-1) R. H. Hopkins and A. Rohatgi : J. Crystal Growth, 75, 1986, p. 67.
- (3-2) 小西晃治 : 東京大学卒業論文, 1995.
- (3-3) R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian : Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5, 1984, p. 271.
- (3-4) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed. : J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 1985, suppl. 1.
- (3-5) I. V. Nikolaenko, G. I. Batalin, E. A. Beloborodova, V. S. Zhuralev, and N. Ya. Sukhodola : Russ. J. Phys. Chem., 58, 1984, p. 1740.
- (3-6) C. D. Thurmond and M. Kowalchik : Bell Sys. Tech. J., 39, 1960, p. 169.
- (3-7) E. Tsukihashi, A. Suzuki, and N. Sano : Steel Research, 67, 1996, p. 35.
- (3-8) J. F. Elliott, M. Gleiser, and V. Ramakrishna : Thermochemistry for Steelmaking vol. II, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1963, p. 496.
- (3-9) D. H. Kirkwood and J. Chipman : J. Phys. Chem, 65, 1961, p. 1082.
- (3-10) C. C. Hsu, A. V. Polyakov, and A. M. Samarin : Izv. Vug. Chern. Metall., No. 1, 1961, p. 12.
- (3-11) V. S. Sudavtsova, G. I. Batalin, and V. S. Tutevich : Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 21, 1985, p. 779.
- (3-12) Yu. O. Esin, M. G. Valishev, A. F. Ermakov, P. V. Gel'd, and M. S. Petrushevskiy : Russ. Metall., 2, 1981, p. 71.
- (3-13) 井口泰孝、戸崎泰之、柿崎光雄、不破祐、萬谷志郎 : 鉄と鋼, 67, 1981, p. 925.
- (3-14) F. Körber and W. Oelsen : Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch., 18, 1936, p. 109.

第四章

熔融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの熱力学的性質

4.1 緒言

Si 中の金属不純物はバンドギャップ中にキャリアの再結合センターを形成し、太陽電池の変換効率を低下させる。比較的蒸気圧の高い Al、Ca は MG-Si 中から真空溶解処理により除去されているが^{(4-1), (4-2), (4-3)}、除去限界は研究者間で異なっている。また、Mg は蒸気圧が高く測定が困難であるため、真空溶解処理における除去挙動については明らかにされていない。脱 Al、Ca、Mg の機構を解明し最適な除去条件を検討するためには、熔融 Si 中 Al、Ca、Mg の熱力学的性質を知る必要がある。

本研究では、熔融シリコン中での Al、Ca、Mg の熱力学的性質を (A) Si-Ph 間の分配平衡実験、(B) 熔融 Si と酸化物間の平衡実験、(C) クヌードセンセル法の 3 種類の実験より明らかにした。(B) の実験で低濃度における熔融 Si 中の Al、Ca、Mg の活量係数を導出したが、所定温度における Si 合金の組成が一義的に決まってしまうため、(A) の実験結果とあわせ 1723K における熔融 Si 中の Al、Ca、Mg の活量係数の濃度関数を求めた。熔融 Si 中の Al、Ca、Mg の活量係数の温度関数は、各温度において (A)、(B) の実験を行い導出することも可能であるが、本研究では基準温度に対する相対値が非常に精度よく求められる (C) の方法で求めた。

4.2 実験方法

4.2.1 実験原理

(A) 熔融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの自己相互作用パラメータ測定

第三章で示した Si 中 Ti および Fe の熱力学的性質の測定方法と同様に、Si-M 合金 (M: Al, Ca, Mg) と Pb を所定温度で平衡させることにより、以下の原理で求めた。

平衡状態では Si 相、Pb 相の M の化学ポテンシャルが等しいので、以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \epsilon_{M \text{ in Si}}^M X_{M \text{ in Si}} + \ln \gamma_{M \text{ in Si}}^0 - \ln \gamma_{M \text{ in Pb}}^0 \\ = \ln X_{M \text{ in Pb}} - \ln A_{M \text{ in Si}} + \epsilon_{M \text{ in Pb}}^{Si} X_{Si \text{ in Pb}} - \epsilon_{M \text{ in Si}}^{Pb} X_{Pb \text{ in Si}} \end{aligned} \quad (4-1)$$

ここで、いずれの場合も Pb 中 M 濃度は Si 中での濃度に比べ 1 桁小さいため、Pb 中の自己相互作用の影響が無視できるものとした。(4-1)式の $\epsilon_{M \text{ in Si}}^{Pb} (= \epsilon_{Pb \text{ in Si}}^M)$ 、 $\epsilon_{M \text{ in Pb}}^{Si} (= \epsilon_{Si \text{ in Pb}}^M)$ は以下の方法で求めた。

平衡状態では両相中の Si、Pb の化学ポテンシャルが等しく、また、Si 相中の Si、Pb 中の Pb についてラウール則からの偏倚は無視できるとすると以下の式が成り立つ。

$$\ln X_{Pb \text{ in Pb}} - \ln X_{Pb \text{ in Si}} = \ln \gamma_{Pb \text{ in Si}}^0 = \ln \gamma_{Pb \text{ in Si}}^0 + \epsilon_{Pb \text{ in Si}}^M X_{M \text{ in Si}} \quad (4-2)$$

$$\ln X_{Si \text{ in Si}} - \ln X_{Si \text{ in Pb}} = \ln \gamma_{Si \text{ in Pb}}^0 = \ln \gamma_{Si \text{ in Pb}}^0 + \epsilon_{Si \text{ in Pb}}^M X_{M \text{ in Pb}} \quad (4-3)$$

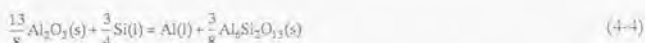
(4-2)、(4-3)式の左辺を縦軸、 $X_{M \text{ in Si}}$ 、 $X_{M \text{ in Pb}}$ を横軸にとったグラフの傾きから $\epsilon_{Pb \text{ in Si}}^M$ 、 $\epsilon_{Si \text{ in Pb}}^M$ を求めた。得られた $\epsilon_{Pb \text{ in Si}}^M$ 、 $\epsilon_{Si \text{ in Pb}}^M$ を(4-1)式に代入し、(4-1)式の右辺を縦軸、 $X_{M \text{ in Si}}$ 、 $X_{M \text{ in Pb}}$ を横軸にとったグラフの傾きから $\epsilon_{M \text{ in Si}}^M$ を求めた。

(B) 熔融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの活量係数測定

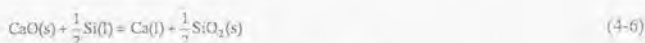
所定温度において、目的とする元素の酸化物と SiO_2 の酸化物の活量を与えることにより、それと平衡する 2 元系 Si 合金の自由度は 0 となり、組成が一義的に決まる。Si が十分濃

厚な場合、目的元素の活量も得られることから、合金中の微量元素濃度を知ることによりその熱力学的性質を求めることができる。共存させる酸化物としてそれぞれ、熔融 Si 中 Al の活量係数測定の場合 Al_2O_3 - $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 混合ベレット、熔融 Si 中 Ca の活量係数測定の場合 SiO_2 飽和 CaO-SiO_2 スラグ、熔融 Si 中 Mg の活量係数測定の場合 SiO_2 、 MgSiO_3 両相飽和 MgO-SiO_2 - Al_2O_3 スラグを用いた。

各実験の化学反応は以下の式で表される。



$$\Delta G^\circ = 138,600 - 23.89T \text{ (J/mol)} \quad (4-4), (4-8)$$



$$\Delta G^\circ = 157,000 - 20.8T \text{ (J/mol)} \quad (T \leq 1738\text{K}) \quad (4-4), (4-6), (4-9)$$

$$\Delta G^\circ = 156,000 - 20.0T \text{ (J/mol)} \quad (T > 1738\text{K})$$



$$\Delta G^\circ = 186,200 - 28.42T \text{ (J/mol)} \quad (T \leq 1738\text{K}) \quad (4-4), (4-6)$$

$$\Delta G^\circ = 177,900 - 23.58T \text{ (J/mol)} \quad (T > 1738\text{K})$$

(4-5)式の Al_2O_3 飽和 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ の標準 Gibbs エネルギーは Eriksson ら^{(4-5), (4-8)}の general defect model を用いて計算した。この model は化合物組成が化学量論組成から偏倚する際の標準 Gibbs エネルギーの変化を、欠陥を作る際のエンタルピー変化と欠陥が生じる際のエントロピー変化を考慮して計算する方法である。本研究では Eriksson らの報告している基礎式および各定数を用いた。後述するように、各実験において Si はほぼ純粋($x_{\text{Si}} > 0.99$)であることから活量は 1 とすることができ、CaO 以外の酸化物は飽和しているためそれぞれ固体基準の活量を 1 とすることができる。スラグの CaO の活量は modified quasichemical model に基づき、熱力学的諸量の最適パラメーターを決定した Eriksson ら⁽⁴⁻⁸⁾の値を用いた。本研究では、各温度での SiO_2 飽和組成($x_{\text{SiO}_2} = X_2$)近傍において(4-10)~(4-15)式を満足する X_{11} 、 X_{12} 、 X_{22} 、 Y_1 、 Y_2 の値を決定した後、(4-16)、(4-17)式を用いて ΔH 、 ΔS^{EX} を計算し $\Delta \bar{G}_{\text{CaO}}$ を求めて CaO の活量を決定した。

$$\frac{X_{12}^2}{X_{11}X_{22}} = 4 \exp \left[\frac{-2(\omega - \eta T)}{zRT} \right] \quad (4-10)$$

$$Y_1 = \frac{b_1 X_1}{b_1 X_1 + b_2 X_2} \quad Y_2 = \frac{b_2 X_2}{b_1 X_1 + b_2 X_2} \quad (4-11)$$

$$2Y_1 = 2X_{11} + X_{12} \quad 2Y_2 = 2X_{22} + X_{12} \quad (4-12)$$

$$b_1 = 0.6887 \quad b_2 = 1.3774 \quad (4-13)$$

$$\omega = -158218 - 37932Y_{\text{SiO}_2} - 90148Y_{\text{SiO}_2}^2 + 439893Y_{\text{SiO}_2}^3 \quad (4-14)$$

$$\eta = -19.456 + 133.888Y_{\text{SiO}_2} \quad (4-15)$$

$$\Delta H = (b_1X_1 + b_2X_2) \left(X_{12}/2 \right) \quad (4-16)$$

$$\Delta S^{\text{EX}} = -R \left(b_1X_1 + b_2X_2 \right) \left(X_{11} \ln \frac{X_{11}}{Y_1^2} + X_{22} \ln \frac{X_{22}}{Y_2^2} + X_{12} \ln \frac{X_{12}}{2Y_1Y_2} \right) + (b_1X_1 + b_2X_2) \left(X_{12}/2 \right) \quad (4-17)$$

熔融 Si 中 M の活量係数は以下の式を用いて求めた。活量の基準は純粋液体である。

$$\gamma_{\text{Al(l) or Mg(l) in Si}} = \frac{1}{X_{\text{Al or Mg}}} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (4-18)$$

$$\gamma_{\text{Ca(l) in Si}} = \frac{1}{X_{\text{Ca}}} \cdot \exp \left(- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) / a_{\text{CaO(s)}} \quad (4-19)$$

(C) クヌードセンセル法による熔融シリコン中アルミニウム、カルシウムの熱力学的性質の測定

ピンホールの開いたセルに Si-Al、Ca 合金を入れ、所定温度において高温質量分析計で質量数 27、40 のイオン電流値を測定した。3.2.1 と同様の原理により、温度 T における M (M: Al, Ca) の活量係数は以下の式で表せる。

$$\ln \gamma_M(T) = \ln \frac{I_M(T) \cdot T}{I_M(1723) \cdot 1723} + \frac{\Delta G_M^{\circ \text{vap}}(T)}{RT} - \frac{\Delta G_M^{\circ \text{vap}}(1723)}{R \cdot 1723} + \ln \gamma_M(1723) \quad (4-20)$$

温度 T における熔融 Si 中 M の活量係数 $\gamma_M(T)$ は上記の (A)、(B) で求められる 1723K における熔融 Si 中 M の活量係数 $\gamma_M(1723)$ 、1723K、 T K における M の蒸発自由エネルギー変化 $\Delta G_M^{\circ \text{vap}}(1723)$ 、 $\Delta G_M^{\circ \text{vap}}(T)^{(4)}$ 、および、1723K、 T K での M のイオン電流値 $I_M(1723)$ 、 $I_M(T)$ から求めた。

4.2.2 実験方法

(A) 熔融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの自己相互作用パラメーター測定

約 3g の Si-0.5-5mass%M(M: Al, Ca, Mg)合金と約 10g の Pb を坩堝に入れ実験に用いた。Al の自己相互作用パラメーター測定の実験では Al_2O_3 坩堝、Ca、Mg の自己相互作用パラメーター測定の実験では C 坩堝を用いた。坩堝を C ホルダーに入れ、炉内の均熱帯に挿入した。実験装置の概略図を Fig. 4-1 示す。実験装置は第二章で用いたものと同一である。脱酸、脱水処理を行った Ar ガスを炉内に導入し、実験温度 1723K であらかじめ確認した平衡時間である 4 時間保持し平衡させた。実験終了後、坩堝を炉内より取り出し Ar 気流中で急冷した。試料を坩堝から取り出し、Si 相、Pb 相に分離した後ハンドドリルで表面を研磨した。試料の超音波洗浄を行った後、化学分析に供した。

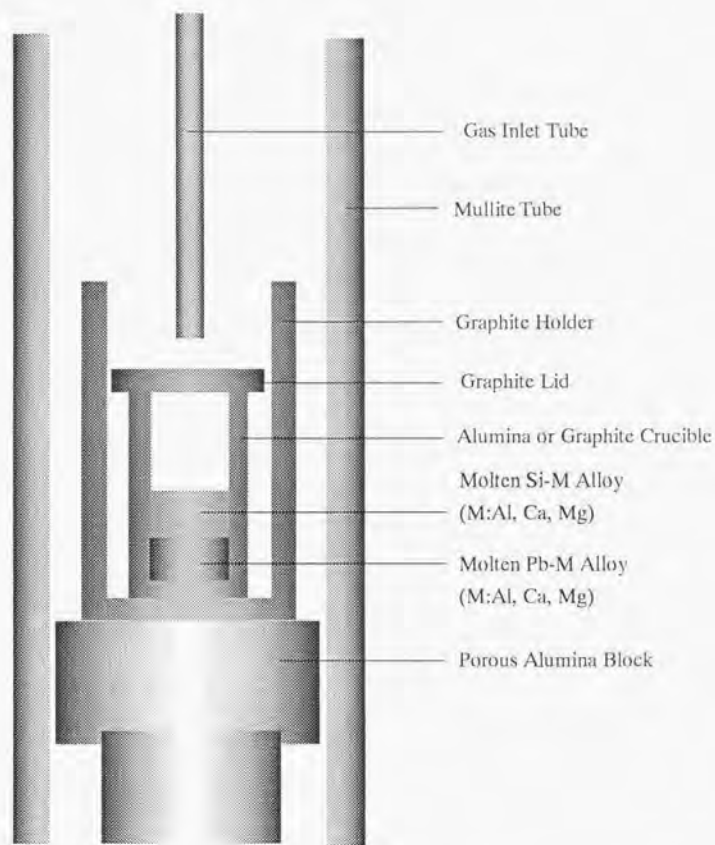


Fig. 4-1 Schematic Cross Section of Experimental Apparatus.

(B) 熔融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの活量係数測定

熔融 Si 中 Al の活量係数測定は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 混合ペレットを坩堝状に成形し、約 2g の 1-2mass% Al-Si 合金を入れ 1723-1848K、Ar 雰囲気下において、予め平衡が確認された 5-36 時間保持し平衡させ行った。熔融 Si 中 Ca の活量係数測定は SiO_2 坩堝に約 4g の 0.1mass% Ca-Si 合金、約 12g の予備溶融した SiO_2 飽和 CaO- SiO_2 スラグを入れ、1723-1823K、Ar 雰囲気下において、予め平衡が確認された 18 時間保持し平衡させ行った。熔融 Si 中 Mg の活量係数測定は SiO_2 坩堝に約 4g の 1mass% Mg-Si 合金、約 12g の予備溶融した MgSiO_3 、 SiO_2 両相飽和 $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラグ、約 1g の MgSiO_3 ペレットを入れ、1698-1798K、Ar 雰囲気下において、予め平衡が確認された 18 時間保持し平衡させ行った。実験装置の概略図を Fig. 4-2 に示す。実験装置は第二章で用いたものと同一であり、Ar は脱酸、脱水処理を行ったものを用いた。実験終了後、坩堝を炉内より取り出し Ar 気流中で急冷した。試料を坩堝から取り出し、メタルとスラグを分離した後、ハンドドリルで表面を研磨した。試料の超音波洗浄を行った後、化学分析に供した。

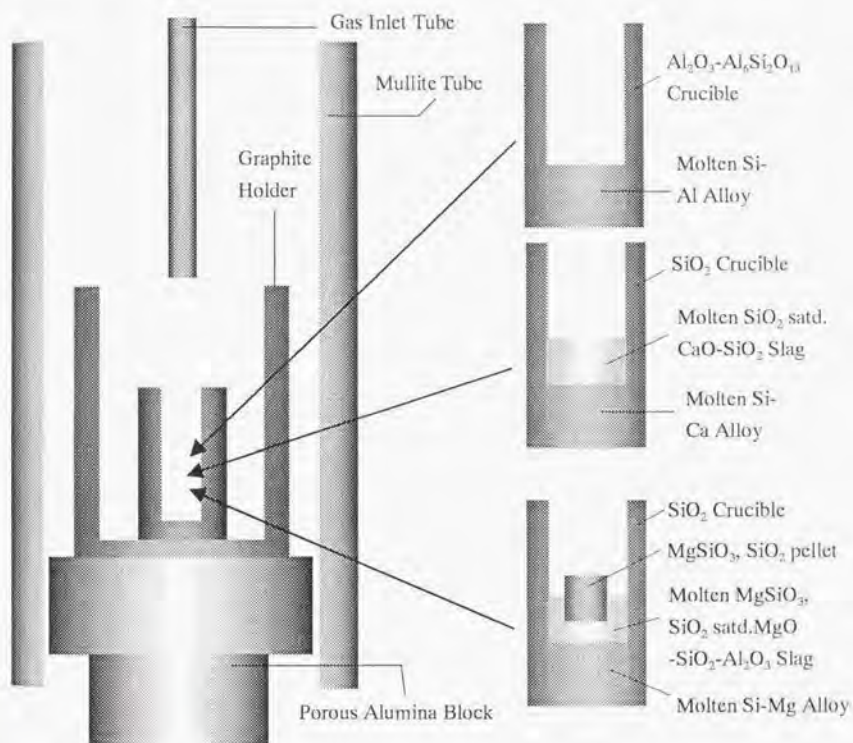


Fig. 4-2 Schematic Cross Section of the Crucible.

(C) クヌードセンサー法による溶融シリコン中アルミニウム、カルシウムの熱力学的性質の測定

BN製のセル(オリフィス径: 0.5mm)に 0.7-2mass%Al-Si あるいは 0.2-0.6mass%Ca 合金を約 0.3g 入れ、1723K から 1823K まで 25K おきに高温質量分析計(Nuclide 12-90T)を用い質量数 27 あるいは 40 のイオン電流値を測定した。実験装置は第三章と同一のものを用いた。試料が目的温度に達した後、パルスカウント数が一定となるまで保持し、パルスカウント数を 200 秒計測した。実験は昇温、降温の両方向で行った。実験終了後、装置よりセルを取り出し、試料を研磨、洗浄した後化学分析に供した。

4.2.3 分析方法

Si 中 Al、Ca、Mg 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量し、200ml のテフロンビーカーに移し、硝酸 20ml、フッ酸 10ml、過塩素酸 5ml を加え加熱溶解し、液量を約 2ml まで濃縮する。
- 2) 白金蒸発皿に移し蒸発乾固させ、冷却後、温水約 30ml を加えて可溶性塩類を溶解し、ろ紙(5B)を用いてろ過し、温水で洗浄する。ろ液は、500ml のメスフラスコに受け、室温に冷却後、純水で標線まで薄める。この溶液から適当量を分取して 100ml のメスフラスコに入れ、純水で標線まで薄める。
- 3) 溶液中の Al、Ca、Mg 濃度を ICP (高周波誘導プラズマ) 発光分光分析装置を使用してそれぞれ波長 396.2、393.4、276.9nm で測定した。

なお、標準溶液は以下のように作成した。

特級試薬の Al または Mg を 1g、あるいは CaCO_3 を 2.49g 精確に秤取り、20ml の (1+1) 硝酸で溶解した。これを 1l のメスフラスコに移して純水で正確に 1l にし、これを 1000ppm 標準溶液とした。この標準溶液を純水で希釈して 0-25ppm の標準溶液を調製した。得られた標準溶液を用いて検量線を作成し、Al、Ca、Mg 濃度を測定した。

Pb 中 Al、Ca、Mg 分析

- 1) 試料約 1g を精確に秤量した後、300ml のビーカーに移し (1+1) 硝酸 20ml を加え加熱溶解する。
- 2) 不溶解残さを 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 300ml ビーカーに受け、液量が 5ml 程度になるまで加熱濃縮する。(液 A)
- 3) 残さはろ紙ごと別の 300ml ビーカーに移し、硝酸 20ml、過塩素酸 5ml、硫酸 5ml 加え、ろ紙を完全に溶解する。冷却後、200ml のテフロンビーカーに移し、王水 10ml、フッ酸 10ml 加え、残さを加熱溶解する。冷却後、300ml のビーカーに移し液量が約 2ml になるまで加熱濃縮する。(液 B)
- 4) (液 B) を (液 A) に移し、沈殿物を 5B のろ紙を用いてろ過し、ろ液を 300ml ビーカーに受け、液量が 5ml 程度になるまで加熱濃縮する。冷却後、沈殿物を 5B のろ紙を用いてろ過し、250ml のメスフラスコに受ける。純水で標線まで薄めた後、適当量を分取し 100ml のメスフラスコに入れ、純水で標線まで薄める。
- 5) 4.2.3 の Si 中 Al、Ca、Mg 分析の 3) 以降の手順で Pb 中 Al、Ca、Fe の定量を行った。

スラグ中 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量した後、白金坩堝に移し、四ほう酸ナトリウム 1g、炭酸ナトリウム 1g を加えガスバーナーで加熱溶解する。

- 2) 冷却後、白金坩堝ごと 300ml のビーカーに入れ、(1+1)塩酸 20ml を加えて白金坩堝中の試料を加熱溶解する。冷却後、500ml メスフラスコに移し、純水で標線まで薄めた後、適当量を分取し 100ml のメスフラスコに入れ、純水で標線まで薄める。
- 3) 4.2.3 の Si 中 Al、Ca、Mg 分析の 3)以降の手順でスラグ中 CaO、MgO、 Al_2O_3 の定量を行った。

スラグ中 SiO_2 分析

- 1) 試料約 0.1g を精確に秤量した後、白金坩堝に移し、四ほう酸ナトリウム 1g、炭酸ナトリウム 1g を加えガスバーナーで加熱溶解する。
- 2) 冷却後、白金坩堝ごと 300ml のビーカーに入れ、(1+1)塩酸 20ml を加えて白金坩堝中の試料を加熱溶解する。冷却後、硝酸 5ml、過塩素酸 20ml を加えて加熱し、約 15 分白煙処理を行い、蒸発乾固直前で火を止める。
- 3) 冷却後、(1+1)塩酸を 30ml 加え、可溶性塩類を加熱溶解する。加熱後、直ちに 5B のろ紙を用いてろ過し、ビーカー内壁に付着した残さをろ紙上に洗い落とす。ろ紙上を(1+10)温塩酸で 3 回、温水で 5、6 回洗浄する。
- 4) 残さをろ紙とともに白金坩堝に移し、徐々に加熱してろ紙を灰化した後、1100℃で強熱して恒量とし、デシケーター内で放冷して強熱残さの入っている白金坩堝の質量(W_1)を秤る。
- 5) 白金坩堝に(1+3)硫酸を 2、3 滴加えて残さを湿し、フッ化水素酸を約 5ml 加え、飛散しないように注意しながら加熱して二酸化珪素および硫酸を揮発させる。次に 1100℃で強熱して恒量とし、デシケーター内で放冷して白金坩堝の質量(W_2)を秤る。

試料中の二酸化珪素含有率を次の式で算出する。

$$\text{mass\%SiO}_2 = \frac{(W_1 - W_2)(g)}{\text{試料重量}(g)} \times 100$$

4.3 実験結果および考察

(A) 溶融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの自己相互作用パラメーター測定

実験結果を Table 4-1~Table 4-6 に示す。

Table 4-1 Aluminum and Lead Contents of Molten Silicon-Aluminum Alloy after Aluminum Distribution Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Al	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Al}	X_{Pb}	X_{Si}
401	0.167	14.9	85.0	0.00199	0.0231	0.975
402	1.41	14.8	83.8	0.0168	0.0230	0.960
403	2.58	14.2	83.2	0.0305	0.0219	0.948
404	3.39	14.1	82.5	0.0401	0.0218	0.938
405	3.62	13.6	82.8	0.0426	0.0209	0.936
406	5.49	12.5	82.0	0.0639	0.0190	0.917

Table 4-2 Aluminum and Silicon Contents of Molten Lead after Aluminum Distribution Equilibration with Molten Silicon-Aluminum Alloy at 1723K.

Number	Mass%Al	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Al}	X_{Si}	X_{Pb}
401	0.00183	0.300	99.7	0.000138	0.0217	0.978
402	0.0193	0.296	99.7	0.00145	0.0214	0.977
403	0.0413	0.300	99.7	0.00309	0.0216	0.975
404	0.0722	0.304	99.6	0.00540	0.0219	0.973
405	0.0769	0.306	99.6	0.00575	0.0220	0.972
406	0.179	0.311	99.5	0.0133	0.0222	0.965

Table 4-3 Calcium and Lead Contents of Molten Silicon-Calcium Alloy after Calcium Distribution Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Ca}	X_{Pb}	X_{Si}
407	0.980	15.3	83.7	0.00794	0.0240	0.968
408	1.72	16.0	82.3	0.0141	0.0254	0.961
409	3.51	17.8	78.7	0.0294	0.0288	0.942
410	4.42	19.0	76.6	0.0377	0.0313	0.931
411	6.07	22.0	71.9	0.0538	0.0377	0.909

Table 4-4 Calcium and Silicon Contents of Molten Lead after Calcium Distribution Equilibration with Molten Silicon-Calcium Alloy at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Ca}	X_{Si}	X_{Pb}
407	0.0583	0.306	99.6	0.00294	0.0220	0.975
408	0.106	0.317	99.6	0.00532	0.0228	0.972
409	0.256	0.343	99.4	0.0128	0.0245	0.963
410	0.370	0.382	99.3	0.0184	0.0271	0.955
411	0.635	0.442	99.0	0.0311	0.0309	0.938

Table 4-5 Magnesium and Lead Contents of Molten Silicon-Magnesium Alloy after
Magnesium Distribution Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Mg	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Mg}	X_{Pb}	X_{Si}
412	0.284	14.7	85.0	0.00375	0.0228	0.973
413	1.27	15.7	83.0	0.0169	0.0247	0.958
414	2.09	16.7	81.2	0.0282	0.0263	0.946
415	3.09	18.1	78.8	0.0421	0.0289	0.929
416	3.87	19.3	76.8	0.0534	0.0313	0.915
417	4.98	21.5	73.6	0.0700	0.0354	0.895

Table 4-6 Magnesium and Silicon Contents of Molten Lead after Magnesium Distribution
Equilibration with Molten Silicon-Magnesium Alloy at 1723K.

Number	Mass%Mg	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Mg}	X_{Si}	X_{Pb}
412	0.0254	0.303	99.7	0.00218	0.0218	0.976
413	0.123	0.310	99.6	0.0101	0.0222	0.968
414	0.224	0.324	99.5	0.0184	0.0230	0.959
415	0.363	0.330	99.3	0.0295	0.0232	0.947
416	0.499	0.339	99.2	0.0402	0.0236	0.936
417	0.674	0.348	99.0	0.0535	0.0239	0.923

(4-2)、(4-3)式の左辺を縦軸、 $X_{M \text{ in } Si}$ 、 $X_{M \text{ in } Pb}$ を横軸にとったグラフをFig. 4-3、Fig. 4-4に示す。Fig. 4-3の切片の値、 $\ln \gamma_{Pb \text{ in } Si}^0$ には第三章で求めた 3.74 を用い、Fig. 4-4については3直線の切片の平均値 3.82 を固定し最小自乗法で回帰した。

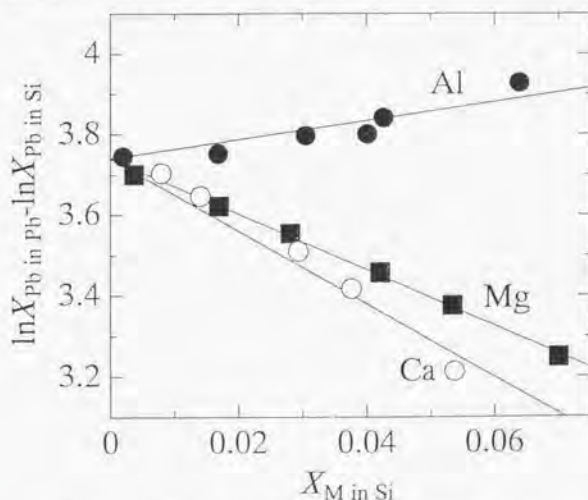


Fig. 4-3 Relationship between $X_{M \text{ in } Si}$ and $\ln X_{Pb \text{ in } Pb} - \ln X_{Pb \text{ in } Si}$ at 1723K.

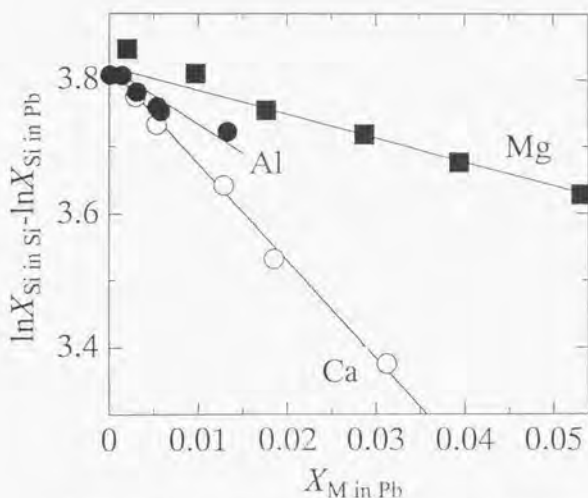


Fig. 4-4 Relationship between $X_{M \text{ in Pb}}$ and $\ln X_{Si \text{ in Si}} - \ln X_{Si \text{ in Pb}}$ at 1723K.

傾きから 1723K における $\epsilon_{Pb \text{ in Si}}^{Al}$ 、 $\epsilon_{Si \text{ in Pb}}^{Al}$ 、 $\epsilon_{Pb \text{ in Si}}^{Ca}$ 、 $\epsilon_{Si \text{ in Pb}}^{Ca}$ 、 $\epsilon_{Pb \text{ in Si}}^{Mg}$ 、 $\epsilon_{Si \text{ in Pb}}^{Mg}$ の値としてそれぞれ 2.34、-8.63、-9.01、-14.3、-6.37、-4.03 を得た。これらを(4-1)式に代入し、右辺を縦軸、 $X_{M \text{ in Si}}$ を横軸にとったグラフを Fig. 4-5 に示す。直線の傾きから $\epsilon_{Al \text{ in Si}}^{Al}$ 、 $\epsilon_{Ca \text{ in Si}}^{Ca}$ 、 $\epsilon_{Mg \text{ in Si}}^{Mg}$ の値としてそれぞれ18.0(± 1.1)、9.90(± 0.57)、6.02(± 0.43)を得た。また、切片の値から $\ln \gamma_{Al \text{ in Si}}^o - \ln \gamma_{Al \text{ in Pb}}^o$ 、 $\ln \gamma_{Ca \text{ in Si}}^o - \ln \gamma_{Ca \text{ in Pb}}^o$ 、 $\ln \gamma_{Mg \text{ in Si}}^o - \ln \gamma_{Mg \text{ in Pb}}^o$ の値として、-2.99(± 0.04)、-1.19(± 0.02)、-0.532(± 0.018)を得た。括弧内の数値は標準偏差である。

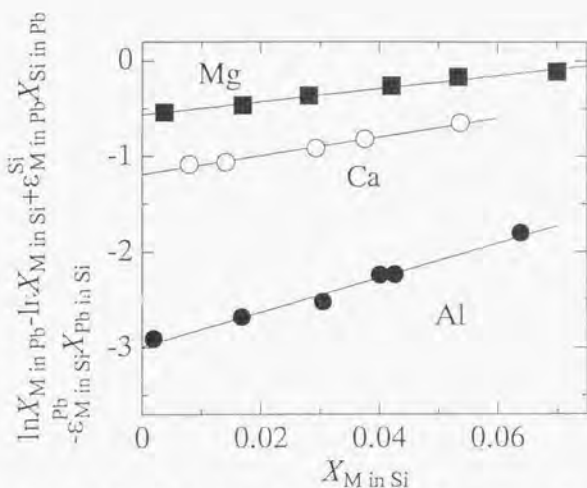


Fig. 4-5 Relationship between $X_{M \text{ in Si}}$ and $\ln X_{M \text{ in Pb}} - \ln X_{M \text{ in Si}} + \epsilon_{M \text{ in Pb}}^{\text{Si}} - \epsilon_{M \text{ in Si}}^{\text{Pb}}$ at 1723K.

(B) 熔融シリコン中アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの活量係数測定

実験結果を Table 4-7-Table 4-11 に示す。

Table 4-7 Aluminum Content of Silicon Equilibrated with Solid Al_2O_3 and Al_2SiO_5 .

Number	T(K)	Mass%Al	f_{Al}
501	1723	0.516	0.208
502	1723	0.496	0.216
503	1748	0.572	0.215
504	1773	0.641	0.220
505	1798	0.707	0.227
506	1823	0.782	0.233
507	1823	0.740	0.246
508	1823	0.755	0.242
509	1823	0.800	0.228
510	1823	0.811	0.225
511	1848	0.826	0.250

Table 4-8 Composition of CaO-SiO₂ Slag after Equilibration with Solid SiO₂

Number	T(K)	Mass%CaO	Mass%SiO ₂
512	1723	37.4	62.6
513	1723	37.5	62.5
514	1748	36.3	63.7
515	1748	36.6	63.4
516	1773	35.8	64.2
517	1773	35.3	64.7
518	1798	34.9	65.1
519	1798	34.6	65.4
520	1823	33.9	66.1
521	1823	33.6	66.4

Table 4-9 Calcium Content of Silicon Equilibrated with SiO₂ Saturated CaO-SiO₂ Slag.

Number	T(K)	$a_{\text{CaO(s)}}$	Mass%Ca	$\gamma_{\text{Ca(l)}}$
512	1723	0.002078	0.0507	0.00123
513	1723	0.002078	0.0513	0.00121
514	1748	0.002084	0.0542	0.00135
515	1748	0.002084	0.0540	0.00136
516	1773	0.002086	0.0545	0.00157
517	1773	0.002086	0.0498	0.00171
518	1798	0.002083	0.0589	0.00168
519	1798	0.002083	0.0504	0.00195
520	1823	0.002074	0.0503	0.00224
521	1823	0.002074	0.0557	0.00203

Table 4-10 Composition of MgO-SiO₂-Al₂O₃ Slag after Equilibration with Solid MgSiO₃ and SiO₂.

Number	T(K)	Mass%MgO	Mass%SiO ₂	Mass%Al ₂ O ₃
522	1698	22.8	64.2	13.0
523	1723	24.9	63.6	11.5
524	1723	23.0	65.6	11.4
525	1748	26.8	64.6	8.59
526	1748	24.8	65.7	9.49
527	1748	25.1	65.9	9.01
528	1773	27.8	65.9	6.31
529	1773	26.8	66.0	7.23
530	1798	29.4	66.3	4.26

Table 4-11 Magnesium and Aluminum Content of Silicon Equilibrated with $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Slag Doubly Saturated with MgSiO_3 and SiO_2 .

Number	T(K)	Mass% Mg	Mass% Al	f_{MgO}
522	1698	0.0407	0.0437	0.121
523	1723	0.0486	0.0334	0.123
524	1723	0.0463	0.0328	0.129
525	1748	0.0506	0.0302	0.141
526	1748	0.0457	0.0275	0.156
527	1748	0.0481	0.0235	0.148
528	1773	0.0527	0.0178	0.160
529	1773	0.0540	0.0281	0.157
530	1798	0.0602	0.0128	0.167

Fig. 4-6 に実験終了後の CaO-SiO_2 スラッグの組成、Fig. 4-7 に $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ スラッグの組成を示す。それぞれ、報告されている SiO_2 飽和線⁽⁴⁻⁸⁾、 MgSiO_3 、 SiO_2 両相飽和線⁽⁴⁻¹⁰⁾とよく一致した。

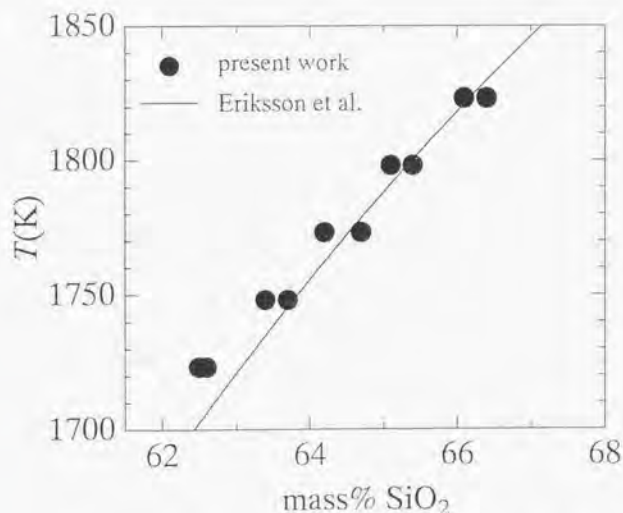


Fig. 4-6 Composition of CaO-SiO_2 slag after equilibration with solid SiO_2 .

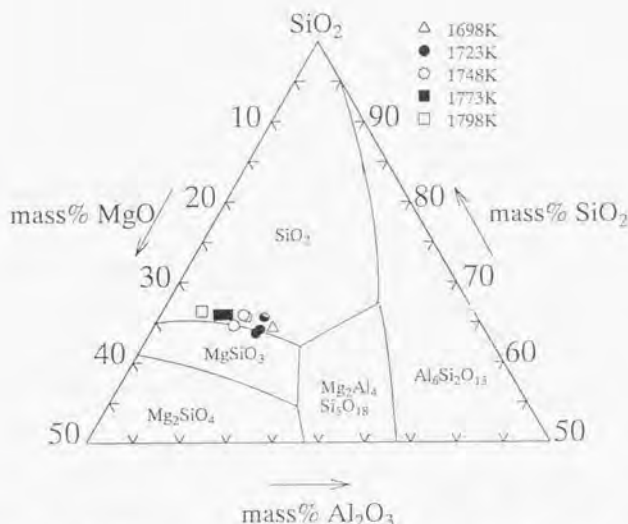


Fig. 4-7 Composition of MgO-SiO₂-Al₂O₃ slag after equilibration with solid MgSiO₃ and SiO₂.

熔融 Si 中 Al、Ca、Mg の活量係数と温度の関係を Fig. 4-8 に示す。Mg の活量係数に及ぼす Al の影響は Al 濃度が 0.044mass% と小さいため無視した。1723K における本実験結果と(A)で求めた γ_{M}^{M} から 1723K における熔融 Si 中 Al、Ca、Mg の活量係数の温度関数として以下の式を得た。活量の基準は純粋液体である。

$$\ln \gamma_{Al(l)} = -1.64 + 18.0X_{Al}, \quad \ln \gamma_{Ca(l)} = -6.71 + 9.90X_{Ca}, \quad \ln \gamma_{Mg(l)} = -2.04 + 6.02X_{Mg}$$

ここで、Fig. 4-5 で得た $\ln \gamma_{M}^{M} \text{ in Si} - \ln \gamma_{M}^{M} \text{ in Pb}$ の値から 1723K における $\gamma_{Al(l)}^{\circ} \text{ in Pb}$ 、 $\gamma_{Ca(l)}^{\circ} \text{ in Pb}$ 、 $\gamma_{Mg(l)}^{\circ} \text{ in Pb}$ の値としてそれぞれ 3.86、 4.01×10^{-3} 、0.321 を得た。正則溶液近似を用いて計算される $\gamma_{Al(l)}^{\circ} \text{ in Pb} = 1.31^{(4-11)}$ 、 $\gamma_{Ca(l)}^{\circ} \text{ in Pb} = 8.61 \times 10^{-4}^{(4-12)}$ と比較的良好一致している。

また、熔融 Si 中の Mg は 0.061mass% 以下と希薄であるため、ヘンリー則が成り立つと仮定すると、Fig. 4-8 より熔融 Si 中無限希薄溶液における Mg の活量係数の温度関数とし

て下の式が成り立つ。

$$\ln \gamma_{\text{Mg}}^{\text{O}} = -\frac{11,300}{T} + 4.51 \quad (1698-1798\text{K})$$

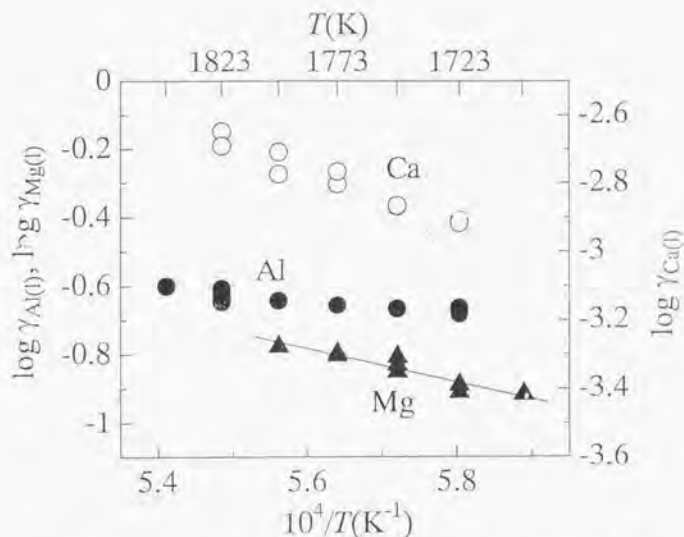


Fig. 4-8 Temperature dependence of the activity coefficient of aluminum, calcium, and magnesium in molten silicon relative to pure liquid.

CaO の標準生成 Gibbs エネルギー変化は多くの研究者^{(4-4), (4-9), (4-12)-(4-18)}によって測定されている。Fig. 4-9 に CaO の標準生成 Gibbs エネルギー変化の図を示す。本研究で用いた Wakasugi ら⁽⁴⁻⁹⁾が測定した CaO の標準生成自由エネルギー変化は、Edmunds ら⁽⁴⁻¹²⁾、Rai ら⁽⁴⁻¹⁴⁾の報告値の中間に位置している。例えば、本実験結果および Wakasugi らの測定値を用いて計算される 1723K における溶融 Si 中 Ca の活量係数は 1.22×10^{-3} であるのに対し、Edmunds ら、Rai らの測定値を用いて計算される活量係数はそれぞれ 2.82×10^{-3} 、 6.82×10^{-3} となる。また、Ono ら⁽⁴⁻¹³⁾が測定した CaC_2 の標準生成 Gibbs エネルギー変化に基づき再計算した Wakasugi らの CaO の標準生成 Gibbs エネルギー変化の値を用いると、1723K における溶融 Si 中 Ca の活量係数は 9.13×10^{-4} となる。このように CaO の標準生成 Gibbs エネルギー変化の精度が溶融 Si 中 Ca の活量係数の値に大きく影響する。

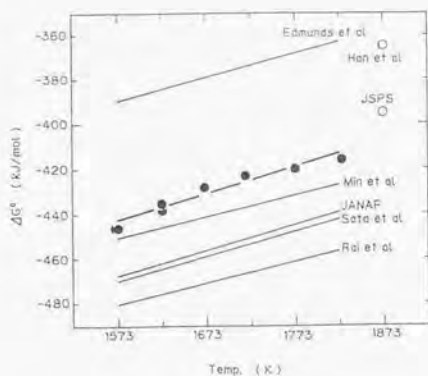


Fig. 4-9 The Gibbs free energy of formation of CaO.

溶融 Si と MgSiO_3 、 SiO_2 両相飽和 $\text{MgO-SiO}_2\text{-AlO}_{1.5}$ スラグを平衡させた実験結果を用い、スラグ中の $\text{AlO}_{1.5}$ の活量を(4-21)~(4-23)式から計算することができる。Si は十分濃厚なので活量を 1 として求めた。



$$\Delta G^\circ = -133,400 + 14.97T(\text{J/mol})(T \leq 1738\text{K}) \quad (4-22)$$

$$\Delta G^\circ = -131,600 + 13.95T(\text{J/mol})(T > 1738\text{K}) \quad (4-23)$$

計算結果を Rein ら⁽⁴⁻²⁰⁾の結果と比較して Fig. 4-10 に示す。本実験結果は正則溶液近似を用い Rein らの実験温度である 1873K に外挿した。

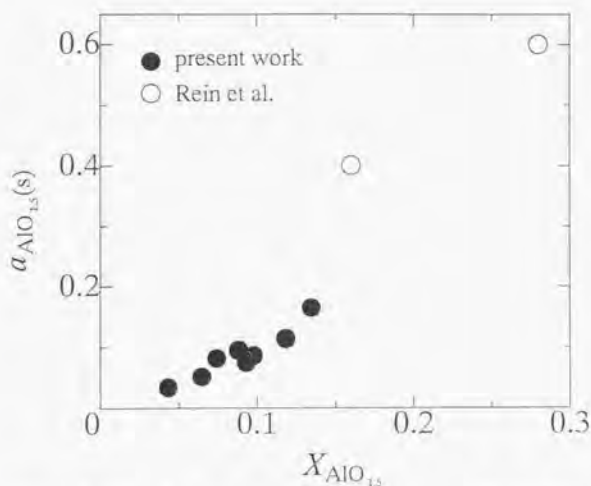


Fig. 4-10 Activity of $\text{AlO}_{1.5}$ in $\text{MgO-SiO}_2\text{-AlO}_{1.5}$ slag at $X_{\text{SiO}_2} = 0.56$ and 1873K.

本実験結果は Rein らの結果に比べやや小さいものの、比較的良好一致した。このことから、溶融 Si と Si よりも卑な金属の酸化物からなるシリケートスラグを平衡させることにより、スラグ中の各成分の活量を測定することが可能である。

(C) クヌードセンセル法による溶融シリコン中アルミニウム、カルシウムの熱力学的性質の測定

Table 4-12、Table 4-13 にクヌードセンセル法による溶融 Si 中 Al、Ca の熱力学的性質の測定結果を示す。

Table 4-12 Aluminum Content of Molten Silicon and Pulse Counts of Aluminum.

Number	Mass%Al	X_{Al}	$I_{\text{Al}}(1723)$	$I_{\text{Al}}(1748)$	$I_{\text{Al}}(1773)$	$I_{\text{Al}}(1798)$	$I_{\text{Al}}(1823)$
601	0.522	0.00543	119	164	225	305	410
602	0.642	0.00668	225	309	423	572	767
603	1.31	0.0136	404	550	742	993	1317
604	1.34	0.0139	218	296	399	534	709
605	1.87	0.0195	443	601	808	1076	1421

Table 4-13 Calcium Content of Molten Silicon and Pulse Counts of Calcium.

Number	Mass%Ca	X_{Ca}	$I_{Ca}(1723)$	$I_{Ca}(1748)$	$I_{Ca}(1773)$	$I_{Ca}(1798)$	$I_{Ca}(1823)$
606	0.158	0.00111	79.8	105	137	178	229
607	0.199	0.00139	43.9	57.0	73.6	94.3	120
608	0.396	0.00277	86.3	113	147	190	243
609	0.587	0.00411	96.6	126	162	208	264
610	0.597	0.00418	196	259	340	443	573

Fig. 4-11、Fig. 4-12 にクヌードセンセルの実験から得た 1723K、1773K、1823K における溶融 Si 中 Al、Ca の活量係数の濃度依存性を示す。それぞれの温度において非常に良い直線関係が得られ、1823K における(B)の Si-Al、Si-Ca 合金の平均組成を(C)の実験結果に適用し計算した $\gamma_{Al(l)} = 0.245$ 、 $\gamma_{Ca(l)} = 0.00190$ は(B)で求めた平均値 $\gamma_{Al(l)} = 0.234$ 、 $\gamma_{Ca(l)} = 0.00214$ と比較的よく一致した。

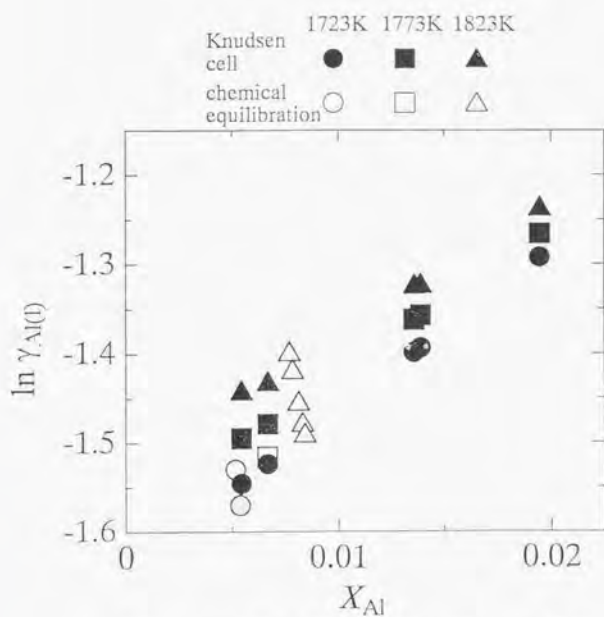


Fig. 4-11 Relationship between X_{Al} and $\ln \gamma_{Al(l)}$.

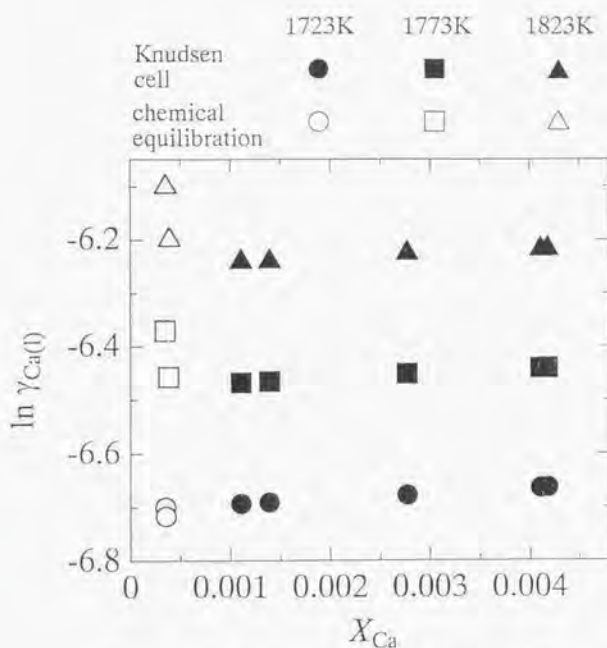


Fig. 4-12 Relationship between X_{Ca} and $\ln \gamma_{Ca(l)}$.

また、Fig. 4-13、4-14 に本実験から得た 1723-1823K における純粋液体基準の溶融 Si 中 Al、Ca の無限希薄溶液における活量係数および自己相互作用パラメーターの温度関数を示す。最小自乗法により以下の関係を得た。

$$\ln \gamma_{Al(l)}^{\infty} = -\frac{3,610}{T} + 0.452, \epsilon_{Al}^{\infty} = \frac{1.00 \times 10^5}{T} - 40.1$$

$$\ln \gamma_{Ca(l)}^{\infty} = -\frac{14,300}{T} + 1.55, \epsilon_{Ca}^{\infty} = \frac{55,600}{T} - 22.1$$

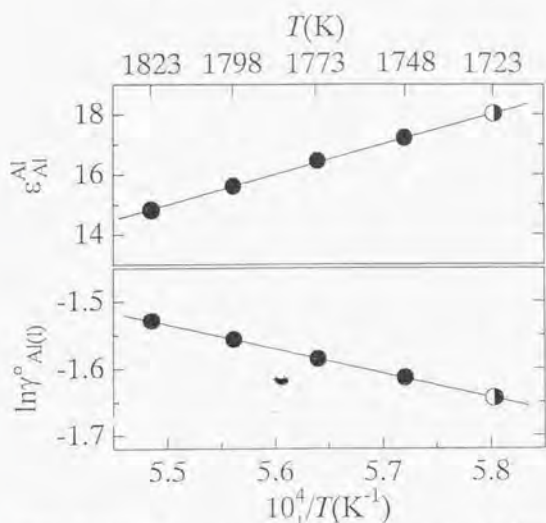


Fig. 4-13 Temperature dependence of $\epsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ and $\ln \gamma_{\text{Al(l)}}^{\circ}$.

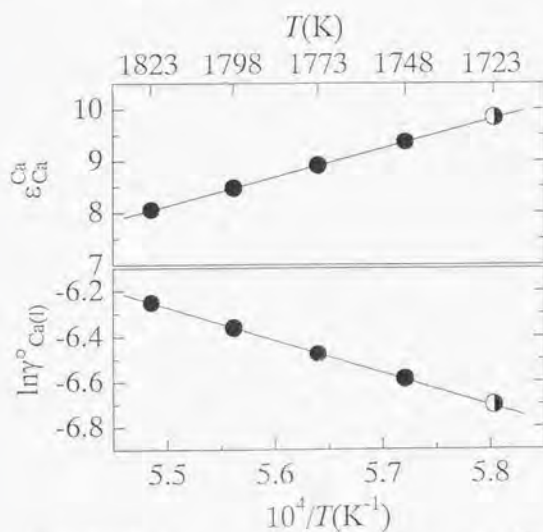


Fig. 4-14 Temperature dependence of $\epsilon_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$ and $\ln \gamma_{\text{Ca(l)}}^{\circ}$.

Fig. 4-15、Fig. 4-16 に本実験を他の研究者の結果⁽³⁻²¹⁾⁻⁽⁴⁻²⁸⁾とあわせて示す。

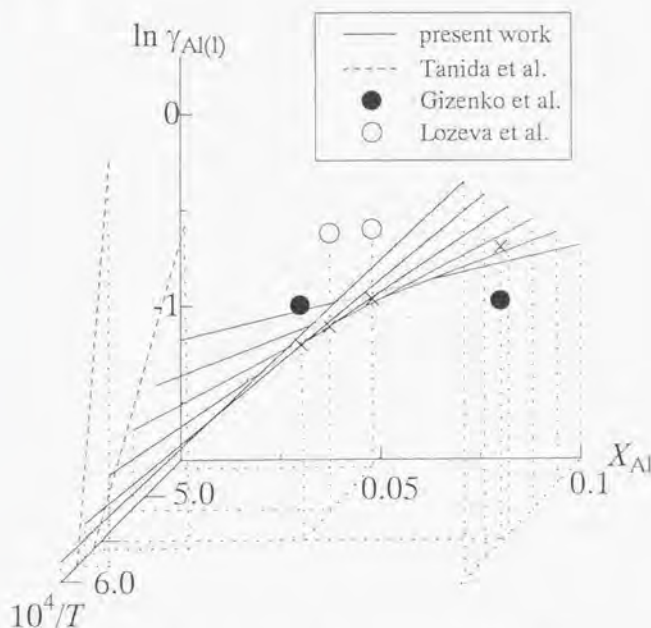


Fig. 4-15 Relationship between X_{Al} , $\ln \gamma_{Al(l)}$, and temperature for Si-Al alloys.

Fig. 4-15 に溶融 Si 中 Al の活量係数の温度、濃度依存性の図を示す。文献値との比較を容易にするため本実験の測定範囲以外の領域は外挿して図に示している。谷田ら⁽⁴⁻²¹⁾は、1723K、1773K において、溶融 Si と $Al_2Si_2O_5$ を SiO_2 あるいは Al_2O_3 のつば内で平衡させ、Si 中の Al、O 濃度を測定している。谷田らは溶融 Si 中 Al の活量係数に及ぼす Al および O の影響を考慮しているが、計算される無限希薄溶液における Al の活量係数および Al の自己相互作用パラメーターは、彼らが導出している Si 中 Al、O 間の相互作用パラメーターおよび Si 中 O 濃度の精度に大きく依存する。研究者によって異なるが、1723K における O 溶解度は 30-40mass ppm 程度と小さく、Al の活量係数に及ぼす O の影響は小さいと考えられ、本研究では O の影響を無視した。Gizenko ら⁽⁴⁻²²⁾は 1820K において Si-Al 合金の混合熱を測定しており、Lozeva ら⁽⁴⁻²³⁾は 1973K、2173K において Al の蒸気圧を蒸気流出法で測定している。本実験結果は Lozeva らの結果と比較的によく一致している。

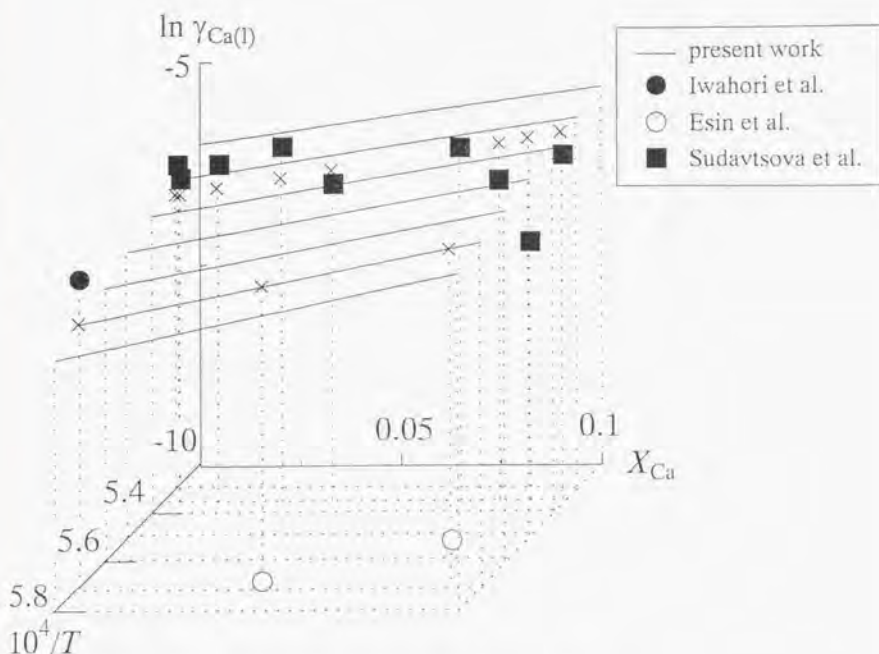


Fig. 4-16 Relationship between X_{Ca} , $\ln \gamma_{Ca(l)}$, and temperature for Si-Ca alloys.

Fig. 4-16 に溶融 Si 中 Ca の活量係数の温度、濃度依存性の図を示す。文献値との比較を容易にするため本実験の測定範囲以外の領域は外挿して図に示している。Ca の活量係数は岩堀ら⁽⁴⁻²⁴⁾、Sudavtsova ら⁽⁴⁻²⁵⁾の結果とよく一致している。岩堀らは 1723K において溶融 Si と CaO-SiO₂ スラグを平衡させ、溶融 Si 中 Ca、O 濃度を測定しており、Ca、O 間の相互作用を考慮して、溶融 Si 中 Ca の溶解自由エネルギー変化を測定している。Sudavtsova ら、Esin ら⁽⁴⁻²⁶⁾の結果はそれぞれ 1835K、1723K における熱量測定によるものである。Sudavtsova らの測定値は CaO の標準生成 Gibbs エネルギー変化の値を導出に用いていない。本実験結果が他の測定値とよく一致していることから Wakasugi ら⁽⁴⁻⁹⁾の CaO の標準生成 Gibbs エネルギー変化の値は正確であると思われる。

溶融 Si 中 Mg の活量係数は $X_{Mg} < 0.1$ の領域では測定されていないため、比較はできなかった。

4.4 小括

Si と Pb 間の Al, Ca, Mg 分配平衡実験、溶融 Si と酸化物の平衡実験、および、クヌー
ドセンセル法による Si-Al, Si-Ca 合金の熱力学的測定から以下の知見を得た。

$$\ln \gamma_{\text{Al}}^{\circ} = -\frac{3,610}{T} + 0.452, \epsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}} = \frac{1.00 \times 10^5}{T} - 40.1 \quad (1723-1823\text{K})$$

$$\ln \gamma_{\text{Ca}}^{\circ} = -\frac{14,300}{T} + 1.55, \epsilon_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} = \frac{55,600}{T} - 22.1 \quad (1723-1823\text{K})$$

$$\ln \gamma_{\text{Mg}}^{\circ} = -\frac{11,300}{T} + 4.51 \quad (1698-1798\text{K})$$

$$\gamma_{\text{Al}}^{\circ} \text{ in Pb} = 3.86 \quad (1723\text{K})$$

$$\gamma_{\text{Ca}}^{\circ} \text{ in Pb} = 4.01 \times 10^{-2} \quad (1723\text{K})$$

$$\gamma_{\text{Mg}}^{\circ} \text{ in Pb} = 0.221 \quad (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Mg}}^{\text{Mg}} \text{ in Si} = 6.02 \quad (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Pb}}^{\text{Al}} \text{ in Si} = 2.34 \quad (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Pb}}^{\text{Ca}} \text{ in Si} = -9.01 \quad (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Pb}}^{\text{Mg}} \text{ in Si} = -6.37 \quad (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Al}} \text{ in Pb} = -8.63 \quad (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Ca}} \text{ in Pb} = -14.3 \quad (1723\text{K})$$

$$\epsilon_{\text{Si}}^{\text{Mg}} \text{ in Pb} = -4.03 \quad (1723\text{K})$$

文献

- (4-1) 鈴木吉哉、坂口浩一、中桐俊男、佐野信雄：日本金属学会誌，54，1990，p. 161.
- (4-2) T. Ikeda and M. Maeda：ISIJ International，32，1992，p. 635.
- (4-3) 湯下憲吉、花澤和浩、西川浩二、寺嶋久榮：日本金属学会誌，61，1997，p. 1086.
- (4-4) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed.：J. Phys. Chem. Ref. Data，14，1985，suppl. 1.
- (4-5) G. Eriksson and A. D. Pelton：Metall. Trans. B，24B，1993，p. 807.
- (4-6) R. G. Berman, T. H. Brown, and H. J. Greenwood：Report No. TR-377, Atomic Energy of Canada Limited, 1985.
- (4-7) R. G. Berman, T. H. Brown：Contrib. Mineral. Petrol.，89，1985，p. 168.
- (4-8) G. Eriksson, P. Wu, M. Blander, and A. D. Pelton：Can. Metall. Q.，33，1994，p. 13.
- (4-9) T. Wakasugi and N. Sano：Metall. Trans. B，20B，1989，p. 431.
- (4-10) Slag Atlas, 2nd ed.：VDEh, ed., Verlag Stahleisen, Düsseldorf, Germany, 1995，p. 113.
- (4-11) J. P. Botor, P. M. Kapias, and J. G. Edwards：Z. Metallkde.，78，1987，p. 491.
- (4-12) M. Notin, L. Bouriden, E. Belbacha, and J. Hertz：J. Less-Common Metals，154，1989，p. 121.
- (4-13) D. M. Edmunds and J. Taylor：J. Iron Steel Inst.，210，1972，p. 280.
- (4-14) J. H. Raj, and N. W. Gregory：J. Phys. Chem.，74，1970，p. 529.
- (4-15) T. Sata, T. Sakamoto, and K. Matsumoto：High Temp. - High Press.，14，1982，p. 399.
- (4-16) D. J. Min and N. Sano：Metall. Trans. B，19B，1988，p. 433.
- (4-17) Q. Han, X. Zhang, D. Chen, and P. Wang：Metall. Trans. B，19B，1988，p. 617.
- (4-18) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking：Steelmaking Data Sourcebook, Gordon and Breach Publishers, New York, 1988，p. 35.
- (4-19) R. H. Rein and J. Chipman：Trans. AIME，233，1965，p. 415.
- (4-20) H. Ono, A. Kobayashi, F. Tsukihashi, and N. Sano：Metall. Trans. B，23B，1992，p. 313.
- (4-21) 谷田一真、棚橋満、林宏暁、藤沢敏治、山内睦文：資源・素材'98(秋季大会)企画発表・一般発表(D)資料，p. 130.
- (4-22) N. V. Gizenko, B. I. Emlin, S. N. Kileso, M. I. Gask, and A. L. Zav'yalov：Russ. Metall.，No. 1，1983，p. 29.
- (4-23) A. F. Loseva, A. I. Al'mukhamedov, V. N. Tyumentsev, and M. A. Luzhnova：Russ. J. Phys. Chem.，51，1977，p. 495.
- (4-24) 岩堀伸哉、毛利信之、棚橋満、藤沢敏治、山内睦文：資源・素材'98(秋季大会)ポスターセッション要旨，p. 27.
- (4-25) V. S. Sudavitsova and G. I. Batalin：Interg. Mater.，29，1988，p. 1352.
- (4-26) Yu. O. Esin, A. S. Demin, and P. V. Gel'd：Abstracts of Papers at the Fifth All-Union Conference on Thermodynamics of Metal Alloys, Moscow, 1985，p. 18.

第五章 熔融シリコン中カルシウムとアルミニウム、チタン、鉄間の相互作用パラメーター測定および相互作用パラメーターに関する一考察

5.1 緒言

MG-Si 中の Ca 濃度は 2200 mass ppm 程度^(5.1)であり、Al(約 500 mass ppm)、Ti(約 40 mass ppm)、Fe(約 800 mass ppm)^(5.2)とともに比較的多く含有している。これらの元素の除去には凝固精製が用いられているが、凝固の際、液相中の不純物濃度は増加し、不純物間の相互作用は無視できなくなる。また、MG-Si 中の不純物を酸浸出法によって除去する方法では、凝固時の液相中不純物の熱力学的性質が不純物除去の効率に影響していると考えられる。特に、Elkem 社^(5.3)では MG-Si 中の Ca 濃度を意図的に大きくしてから酸浸出を行っており、液相中での Ca と他の不純物の相互作用が不純物除去に大きく寄与していると考えられる。本研究では、Ca の存在が不純物除去に及ぼす影響を定量的に検討するために必要な、熔融 Si 中での Ca と Al、Ti、Fe 間の相互作用パラメーターを Si-Pb 間の分配平衡実験により求めた。また、pseudopotential 理論および剛体球模型に基づく相互作用パラメーターの近似式を用い熔融 Si 中の相互作用パラメーターに関する考察を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 実験原理

熔融 Si 中 Ca、Al 間の相互作用パラメーターは以下の方法で求めた。第三章、第四章で行ったように Si と Pb の相互溶解度が小さいことを利用し、Si-Ca-Al 合金と Pb を Ar 雰囲気下、1723K において平衡させた。平衡状態では両相中の Ca の化学ポテンシャルが等しく、Pb 中 Ca、Al 濃度は Si 中のそれに比べはば 1 桁以上小さいため、Pb 中 Ca の自己相互作用および Ca、Al 間の影響を無視できると考えられるので以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \ln X_{\text{Ca in Si}} + \ln \gamma_{\text{Ca in Si}}^0 + \epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Ca}} X_{\text{Ca in Si}} + \epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Pb}} X_{\text{Pb in Si}} + \epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Al}} X_{\text{Al in Si}} \\ = \ln X_{\text{Ca in Pb}} + \ln \gamma_{\text{Ca in Pb}}^0 + \epsilon_{\text{Ca in Pb}}^{\text{Si}} X_{\text{Si in Pb}} \end{aligned} \quad (5-1)$$

整理すると、(5-2)式となる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Al}} X_{\text{Al in Si}} + \ln \gamma_{\text{Ca in Si}}^0 - \ln \gamma_{\text{Ca in Pb}}^0 \\ = -\ln X_{\text{Ca in Si}} + \ln X_{\text{Ca in Pb}} - \epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Ca}} X_{\text{Ca in Si}} - \epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Pb}} X_{\text{Pb in Si}} + \epsilon_{\text{Ca in Pb}}^{\text{Si}} X_{\text{Si in Pb}} \end{aligned} \quad (5-2)$$

(5-2)式の右辺を縦軸、 $X_{\text{Al in Si}}$ を横軸にとったグラフの傾きから $\epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Al}}$ を求めた。(5-2)式中

の $\epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Ca}}$ 、 $\epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Pb}}$ 、 $\epsilon_{\text{Ca in Pb}}^{\text{Si}}$ はそれぞれ、第四章で求めた 9.90、-9.01、-14.3 を用いた。

一方、熔融 Si 中 Ca と Ti、Fe 間の相互作用パラメーターは以下の方法で求めた。Si-Ca-M (M: Ti, Fe) 合金と Pb を Ar 雰囲気下、1723K において平衡させた。Pb 中 Ti、Fe 濃度は非常に低いため、分析精度を向上させるためできるだけ Ti、Fe 濃度を大きく保つように実験を行った。平衡状態では両相中の M の化学ポテンシャルが等しいので、Pb 中 M の自己相互作用および Ca、M 間の影響を無視すると以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \ln X_{\text{M in Si}} + \ln \gamma_{\text{M in Si}}^0 + \epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Ca}} X_{\text{Ca in Si}} + \epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Pb}} X_{\text{Pb in Si}} + \epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Fe}} X_{\text{Fe in Si}} \\ = \ln X_{\text{M in Pb}} + \ln \gamma_{\text{M in Pb}}^0 + \epsilon_{\text{M in Pb}}^{\text{Si}} X_{\text{Si in Pb}} \end{aligned} \quad (5-3)$$

整理すると、(5-4)式となる。

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Ca}} X_{\text{Ca in Si}} + \ln \gamma_{\text{M in Si}}^0 - \ln \gamma_{\text{M in Pb}}^0 \\ = -\ln X_{\text{M in Si}} + \ln X_{\text{M in Pb}} - \epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Fe}} X_{\text{Fe in Si}} - \epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Pb}} X_{\text{Pb in Si}} + \epsilon_{\text{M in Pb}}^{\text{Si}} X_{\text{Si in Pb}} \end{aligned} \quad (5-4)$$

(5-4)式の右辺を縦軸、 $X_{\text{Ca in Si}}$ を横軸にとったグラフの傾きから $\epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Ca}}$ を求めた。(5-4)式中

の $\epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Fe}}$ 、 $\epsilon_{\text{M in Si}}^{\text{Pb}}$ 、 $\epsilon_{\text{M in Pb}}^{\text{Si}}$ 、 $\epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Pb}}$ 、 $\epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Fe}}$ はそれぞれ、第三章で求めた

3.97、13.2、-10.8、3.17、14.1、-23.8 を用いた。

5.2.2 実験方法

溶融Si中Ca、Al間の相互作用パラメーターは Al_2O_3 坩堝にPb(12g)、Ca(0.1g)、Al(0.02–0.3g)、Si(3g)を入れ平衡実験に供した。溶融Si中CaとTi、Fe間の相互作用パラメーター測定はC坩堝にPb(12g)、Ca(0.1–0.4g)、TiあるいはFe(0.2g)、Si(3g)を入れ実験に用いた。坩堝をCホルダーに入れ、炉内の均熱帯に挿入した。実験装置の概略図をFig. 5-1に示す。実験装置は第二章で用いたものと同一である。脱酸、脱水処理を行ったArガスを炉内に導入し、実験温度1723Kで予め平衡を確認した4時間保持し平衡させた。実験終了後、坩堝を炉内より取り出しAr気流中で急冷した。試料を坩堝から取り出し、Si相、Pb相に分離した後ハンドドリルで表面を研磨した。試料の超音波洗浄を行った後、化学分析に供した。

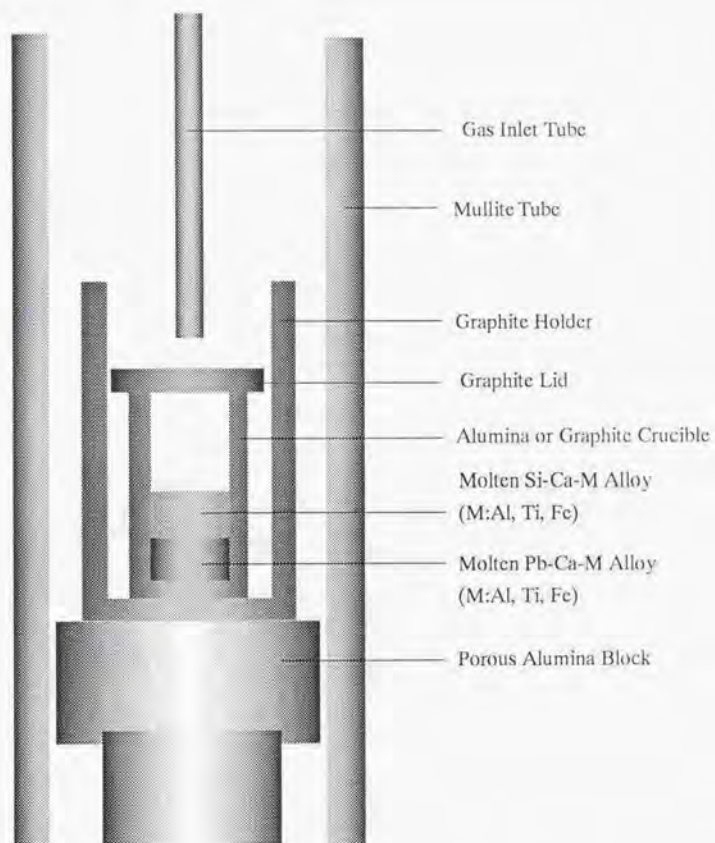


Fig. 5-1 Schematic Cross Section of Experimental Apparatus.

5.2.3 分析方法

Si 中 Al、Ca 分析

4.2.3 の Si 中 Al、Ca 分析と同様に行った。

Si 中 Ti 分析

3.2.3 の Si 中 Ti 分析と同様に行った。

Si 中 Fe 分析

3.2.3 の Si 中 Fe 分析と同様に行った。

Pb 中 Al、Ca 分析

4.2.3 の Pb 中 Al、Ca 分析と同様に行った。

Pb 中 Ti 分析

3.2.3 の Pb 中 Ti 分析と同様に行った。

Pb 中 Fe 分析

3.2.3 の Pb 中 Fe 分析と同様に行った。

5.3 実験結果および考察

Table 5-1-Table 5-6 に実験結果を示す。

Table 5-1 Calcium, Aluminum, and Lead Contents of Molten Silicon-Calcium-Aluminum Alloy after Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Al	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Ca}	X_{Al}	X_{Pb}	X_{Si}
701	0.315	0.859	15.6	83.2	0.00255	0.0103	0.0245	0.963
702	0.882	1.56	15.9	81.7	0.00718	0.0189	0.0251	0.949
703	1.10	1.70	16.9	80.3	0.00905	0.0208	0.0269	0.943
704	0.933	2.21	13.6	83.3	0.00742	0.0261	0.0210	0.945
705	1.08	3.39	17.6	77.9	0.00895	0.0417	0.0282	0.921
706	1.18	4.35	16.9	77.6	0.00970	0.0531	0.0269	0.910
707	1.16	5.03	14.2	79.6	0.00928	0.0598	0.0220	0.909

Table 5-2 Calcium, Aluminum, and Silicon Contents of Molten Lead after Equilibration with Molten Silicon-Calcium-Aluminum Alloy at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Al	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Ca}	X_{Al}	X_{Si}	X_{Pb}
701	0.0314	0.0125	0.761	99.2	0.00154	0.00091	0.0534	0.944
702	0.0748	0.0353	0.532	99.4	0.00372	0.00260	0.0377	0.956
703	0.122	0.0390	0.753	99.1	0.00597	0.00283	0.0525	0.939
704	0.0931	0.0479	0.607	99.3	0.00460	0.00351	0.0428	0.949
705	0.107	0.0780	0.503	99.3	0.00530	0.00574	0.0356	0.953
706	0.114	0.0771	0.409	99.4	0.00568	0.00571	0.0291	0.960
707	0.123	0.0869	0.456	99.3	0.00611	0.00641	0.0323	0.955

Table 5-3 Calcium, Titanium, and Lead Contents of Molten Silicon-Calcium-Titanium Alloy after Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Ti	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Ca}	X_{Ti}	X_{Pb}	X_{Si}
708	0.575	8.45	9.46	81.5	0.00457	0.0563	0.0146	0.925
709	0.700	11.3	12.2	75.8	0.0058	0.0785	0.0196	0.896
710	0.958	10.3	10.6	78.1	0.0078	0.0702	0.0167	0.905
711	1.29	9.28	12.9	76.5	0.0107	0.0645	0.0207	0.904
712	1.63	8.01	11.4	79.0	0.0132	0.0545	0.0179	0.914
713	3.06	7.92	13.0	76.0	0.0254	0.0550	0.0209	0.899
714	4.12	7.50	13.2	75.2	0.0343	0.0523	0.0213	0.892
715	4.49	7.82	13.9	73.8	0.0377	0.0551	0.0226	0.885
716	5.61	7.67	15.3	71.4	0.0480	0.0550	0.0253	0.872

Table 5-4 Calcium, Titanium, and Silicon Contents of Molten Lead after Equilibration with Molten Silicon-Calcium-Titanium Alloy at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Ti	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Ca}	X_{Ti}	X_{Si}	X_{Pb}
708	0.0435	0.00695	0.361	99.6	0.00219	0.000294	0.0259	0.972
709	0.0635	0.00986	0.368	99.6	0.00319	0.000416	0.0264	0.970
710	0.0806	0.00991	0.398	99.5	0.00404	0.000417	0.0285	0.967
711	0.105	0.0126	0.393	99.5	0.00526	0.000530	0.0281	0.966
712	0.127	0.0117	0.406	99.5	0.00636	0.000491	0.0290	0.964
713	0.250	0.0131	0.429	99.3	0.0124	0.000546	0.0304	0.957
714	0.415	0.0191	0.461	99.1	0.0205	0.000790	0.0324	0.946
715	0.482	0.0221	0.467	99.0	0.0237	0.000911	0.0327	0.943
716	0.631	0.0228	0.511	98.8	0.0307	0.000932	0.0355	0.933

Table 5-5 Calcium, Iron, and Lead Contents of Molten Silicon-Iron-Aluminum Alloy after Equilibration with Molten Lead at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Fe	Mass%Pb	Mass%Si	X_{Ca}	X_{Fe}	X_{Pb}	X_{Si}
717	1.25	0.856	13.0	84.9	0.00996	0.00490	0.0201	0.965
718	3.09	2.89	14.5	79.5	0.0254	0.0171	0.0231	0.934
719	4.11	1.54	14.6	79.8	0.0337	0.00908	0.0232	0.934
720	4.36	1.30	14.7	79.6	0.0358	0.00767	0.0234	0.933
721	7.11	0.887	17.3	74.7	0.0604	0.00542	0.0285	0.906

Table 5-6 Calcium, Iron, and Silicon Contents of Molten Lead after Equilibration with Molten Silicon-Calcium-Iron Alloy at 1723K.

Number	Mass%Ca	Mass%Fe	Mass%Si	Mass%Pb	X_{Ca}	$X_{Fe} \times 10^5$	X_{Si}	X_{Pb}
717	0.208	0.0000725	0.374	99.4	0.0104	0.260	0.0267	0.963
718	0.228	0.000303	0.397	99.4	0.0114	1.08	0.0283	0.960
719	0.368	0.000161	0.41	99.2	0.0182	0.574	0.0290	0.953
720	0.371	0.000141	0.427	99.2	0.0184	0.503	0.0302	0.951
721	1.79	0.000130	0.512	97.7	0.0835	0.436	0.0341	0.882

Fig. 5-1-Fig. 5-3 に(5-2)、(5-4)式の右辺を縦軸、 $X_{Al \text{ in } Si}$ 、 $X_{Ca \text{ in } Si}$ を横軸にとった図を示す。Fig.

5-1-Fig. 5-3 の傾きから $\epsilon_{Ca \text{ in } Si}^{Al}$ 、 $\epsilon_{Ti \text{ in } Si}^{Ca}$ 、 $\epsilon_{Fe \text{ in } Si}^{Ca}$ の値として、それぞれ 6.46、25.3、2.25 を

得た。また、切片の値、 $-\ln \gamma_{M \text{ in } Si}^0 + \ln \gamma_{M \text{ in } Pb}^0$ (M:Ca, Ti, Fe) は -1.16、-6.03、-8.49 となり、第三章、第四章および文献値¹³⁻¹⁴から計算される -1.19、-5.97、-8.47 と非常によく一致した。溶融 Si 中 Ca と Al、Ti、Fe 間の相互作用パラメーターはいずれも正であるので、Ca 添加により Al、Ti、Fe の活量係数は大きくなりこれらの元素の除去に有効である。Fig. 5-4 に Ca 添加による 1723K での Al、Ti、Fe の活量係数の変化を示す。Al、Ti、Fe 濃度は MG-Si と同様に 500mass ppm、40mass ppm、800mass ppm とした。MG-Si 中の Al、Fe の活量係数は Ca を 10at% 添加しても、それぞれ 1.8、1.3 倍とあまり増加しないものの、Ti の活量係数は 34 倍になり Ti 除去に Ca 添加は有効であると考えられる。

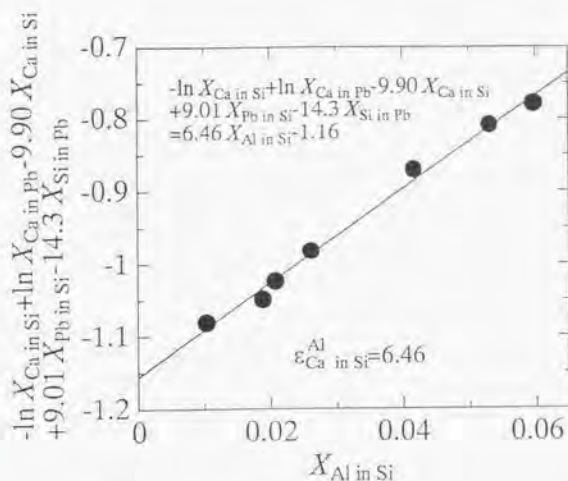


Fig. 5-1 Relationship between $X_{\text{Al in Si}}$ and $-\ln X_{\text{Ca in Si}} + \ln X_{\text{Ca in Pb}} - 9.90 X_{\text{Ca in Si}} + 9.01 X_{\text{Pb in Si}} - 14.3 X_{\text{Si in Pb}}$ at 1723K.

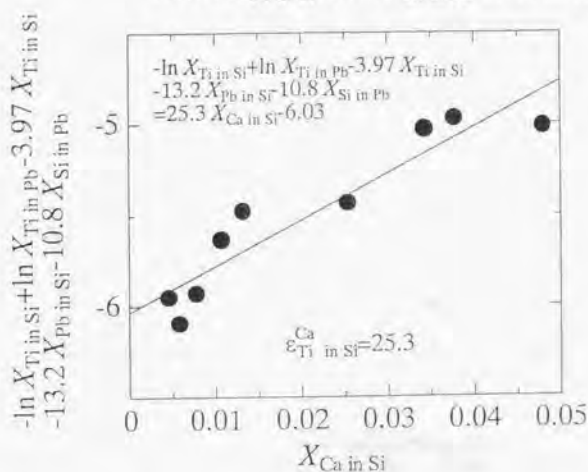


Fig. 5-2 Relationship between $X_{\text{Ca in Si}}$ and $-\ln X_{\text{Ti in Si}} + \ln X_{\text{Ti in Pb}} - 3.97 X_{\text{Ti in Si}} - 13.2 X_{\text{Pb in Si}} - 10.8 X_{\text{Si in Pb}}$ at 1723K.

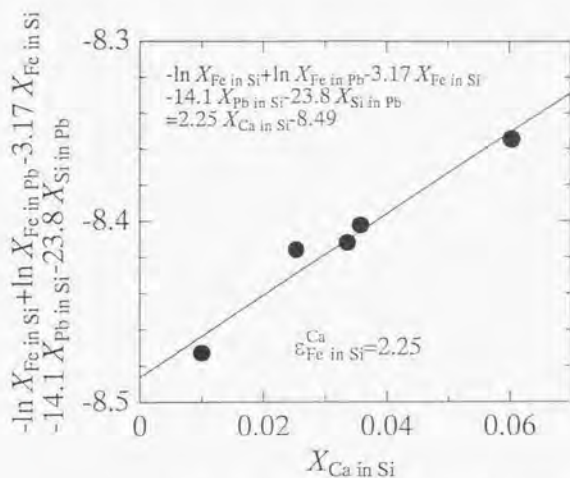


Fig. 5-3 Relationship between $X_{\text{Ca in Si}}$ and $-\ln X_{\text{Fe in Si}} + \ln X_{\text{Fe in Pb}} - 3.17 X_{\text{Fe in Si}} - 14.1 X_{\text{Pb in Si}} - 23.8 X_{\text{Si in Pb}}$ at 1723K.

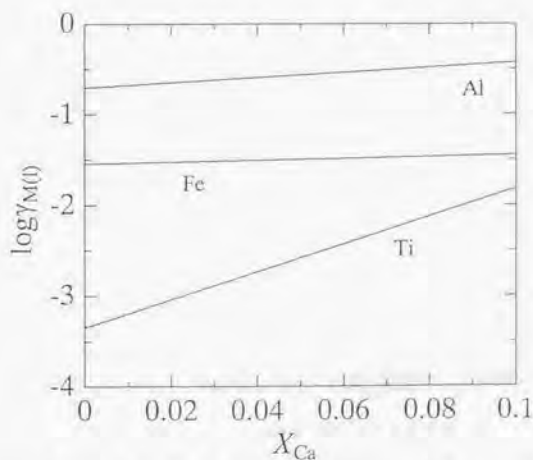


Fig. 5-4 Relationship between X_{Ca} and $\log \gamma_{\text{M(l)}}$ in molten Si at 1723K.

次に、これまでに得られた溶融 Si 中の相互作用パラメーターの考察を行う。上埜ら⁽⁵⁻⁵⁾は、pseudopotential 理論と剛体球模型に基づき多成分金属溶液の相互作用パラメーターの理論式を導出している。導出される相互作用パラメーターは pseudopotential 理論による項と剛体球模型による項の和で表せる。

pseudopotential 理論を用いた相互作用パラメーター $\epsilon_{1 \ln 0}^2(\text{ps})$ の理論式は(5-5)式、(5-6)式で表せる。

$$\epsilon_{1 \ln 0}^2(\text{ps}) = \frac{1}{RT} \left[\left(\frac{V_1}{V_0} \right) \Delta \bar{H}_{2 \ln 1}^{\circ} - \left(\frac{V_2}{V_0} \right) \Delta \bar{H}_{1 \ln 0}^{\circ} - \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \Delta \bar{H}_{2 \ln 0}^{\circ} \right] \quad (5-5)$$

$$\epsilon_{1 \ln 0}^1(\text{ps}) = -\frac{2}{RT} \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \Delta \bar{H}_{1 \ln 0}^{\circ} \quad (5-6)$$

ここで、 $\Delta \bar{H}_{A \ln B}^{\circ}$ は溶媒 B 中での無限希薄溶液における成分 A の部分モル溶解熱である。

また、 V_A は剛体球を仮定した場合の A 原子の体積である。ここで、本考察で取り扱う溶液は全て正則溶液であると仮定すると、(5-7)、(5-8)式となる。

$$\epsilon_{1 \ln 0}^2(\text{ps}) = \frac{V_1}{V_0} \ln \gamma_{2 \ln 1}^{\circ} - \frac{V_2}{V_0} \ln \gamma_{1 \ln 0}^{\circ} - \frac{V_1}{V_0} \ln \gamma_{2 \ln 0}^{\circ} \quad (5-7)$$

$$\epsilon_{1 \ln 0}^1(\text{ps}) = -2 \frac{V_1}{V_0} \ln \gamma_{1 \ln 0}^{\circ} \quad (5-8)$$

剛体球模型による相互作用パラメーター $\epsilon_{1 \ln 0}^2(\text{hs})$ は(5-9)~(5-16)式で表せる。

$$\epsilon_{1 \ln 0}^2(\text{hs}) = (1-m)(1-n) + lE_1 + l^2E_2 + 3l^3E_3 + 9l^4E_4 \quad (5-9)$$

$$E_1 = (1-n)(\alpha_2^3 - m) + (1-m)(\alpha_1^3 - n) + 3(\alpha_2^2 - m)(\alpha_1 - n) + 3(\alpha_1^2 - n)(\alpha_2 - m) \quad (5-10)$$

$$E_2 = (\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^3 - n) + 9(\alpha_2^2 - m)(\alpha_1^2 - n) + 3(\alpha_1 + \alpha_2^2 - 2n)(\alpha_2^3 - m) + 3(\alpha_2 + \alpha_1^2 - 2m)(\alpha_1^3 - n) \quad (5-11)$$

$$E_3 = (\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^3 - n) + 3(\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^2 - n) + 3(\alpha_1^3 - n)(\alpha_2^2 - m) \quad (5-12)$$

$$E_4 = (\alpha_2^3 - m)(\alpha_1^3 - n) \quad (5-13)$$

$$n = V_1/V_0, m = V_2/V_0 \quad (5-14)$$

$$\alpha_1 = \sigma_1/\sigma_0, \alpha_2 = \sigma_2/\sigma_0 \quad (5-15)$$

$$l = \eta_0/(1-\eta_0) \quad (5-16)$$

$\epsilon_{1 \ln 0}^1$ は $m \rightarrow n$ ならびに $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ と置き換えて得られる。なお、 σ_A は剛体球を仮定した場合の A 原子の直径であり、 η_0 は溶媒 0 の純粋状態における充填率を表す。

ここで、第五章までに得られた 1723K における溶融 Si 中の相互作用パラメーターと(5.7)~(5.9)式を用いて推定される相互作用パラメーターの比較を行う。計算に用いた各原子の

体積、直径および無限希薄溶液における活量係数を Table 5-7、Table 5-8 に示す。

Table 5-7 Atomic volumes of various elements near melting point.

Elements	Si ⁽⁵⁻⁵⁾	Ti ⁽⁵⁻⁵⁾	Fe ⁽⁵⁻⁵⁾	Al ⁽⁵⁻⁶⁾	Ca ⁽⁵⁻⁷⁾	Mg ⁽⁵⁻⁶⁾	Pb ⁽⁵⁻³⁾
$T(K)$	1733	1973	1823	943	1123	953	613
σ (nm)	0.220	0.253	0.225	0.253	0.349	0.284	0.305
$V(nm^3) \times 10^2$	1.23	1.92	1.32	1.89	4.86	2.61	3.23

Table 5-8 Activity coefficients at infinite dilution in binary solutions at 1723K.

M	Ti	Fe	Al	Ca	Mg	Pb
$\ln \gamma_{M \text{ in Si}}^\circ$	-7.71	-3.56	-1.64	-6.73	-0.884	3.74
$\ln \gamma_{M \text{ in Pb}}^\circ$	-1.74	4.91	1.35	-5.52	-1.48	-
$\ln \gamma_{M \text{ in Ti}}^\circ$	-	-	-	11.2 ⁽⁵⁻⁸⁾	-	-
$\ln \gamma_{M \text{ in Fe}}^\circ$	-	-	-	11.9 ⁽⁵⁻⁹⁾	-	-
$\ln \gamma_{M \text{ in Al}}^\circ$	-	-	-	-2.65 ⁽⁵⁻¹⁰⁾	-	-

無限希薄溶液の活量係数の文献値は正則溶液近似を用いて温度の変換を行った。また、Ashcroft ら⁽⁵⁻¹¹⁾は融点近傍における金属融体の構造は 1 成分系、2 成分系を問わず充満率を 0.45 と考えた場合の剛体球模型で、回折実験による干渉関数をかなりよく記述できると報告しているため η_0 の値として 0.45 を計算に用いた。Table 5-9、Fig. 5-5 に計算結果を実測した相互作用パラメーターと比較して示す。

Table 5-9 Comparison of estimated interaction parameters with experimental results at 1723K.

	$\epsilon_{Ti \text{ in Si}}^{Ti}$	$\epsilon_{Fe \text{ in Si}}^{Fe}$	$\epsilon_{Al \text{ in Si}}^{Al}$	$\epsilon_{Ca \text{ in Si}}^{Ca}$	$\epsilon_{Mg \text{ in Si}}^{Mg}$	$\epsilon_{Pb \text{ in Si}}^{Pb}$	$\epsilon_{Fe \text{ in Si}}^{Fe}$
$\epsilon_{1 \text{ in } 0}^3$ (ps)	24.1	7.64	5.04	53.2	3.75	9.84	18.2
$\epsilon_{1 \text{ in } 0}^3$ (hs)	1.12	1.93	1.29	1.16	0.789	0.634	0.710
Estimated	25.2	9.57	6.33	54.4	4.54	10.5	18.9
Measured	3.97	3.17	18.0	9.90	6.02	13.2	14.1
	$\epsilon_{Pb \text{ in Si}}^{Al}$	$\epsilon_{Ca \text{ in Si}}^{Ca}$	$\epsilon_{Mg \text{ in Si}}^{Mg}$	$\epsilon_{Al \text{ in Si}}^{Ca}$	$\epsilon_{Ti \text{ in Si}}^{Ca}$	$\epsilon_{Fe \text{ in Si}}^{Ca}$	
$\epsilon_{1 \text{ in } 0}^2$ (ps)	2.11	-11.6	-9.50	12.7	58.5	34.1	
$\epsilon_{1 \text{ in } 0}^2$ (hs)	0.636	-0.103	0.490	-0.607	-0.443	-0.926	
Estimated	2.75	-11.7	-9.99	12.1	58.1	33.2	
Measured	2.34	-9.01	-6.37	6.46	25.3	2.25	

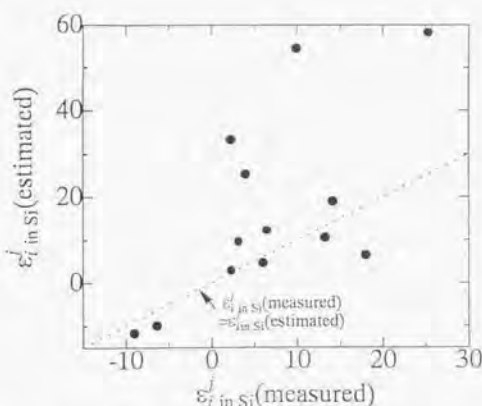


Fig. 5-5 Relationship between ϵ_i^j in Si (measured) and ϵ_i^j in Si (estimated) at 1723K.

相互作用パラメーターの推定値の符号は全て実験結果と一致した。相互作用パラメーターに及ぼす pseudopotential 理論による寄与は剛体球模型による寄与に比べ大きい。また、Fig. 5-5 からわかるように、推定された相互作用パラメーターの値が 20 以下の結果については、実験値と比較的よく一致した。実験値と推定値が大きく異なる $\epsilon_{\text{Ti in Si}}^{\text{Ca}}$ 、 $\epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Ca}}$ については溶融 Ti、Fe 中 Ca の活量係数の精度が影響していると考えられ、 $\epsilon_{\text{Ti in Si}}^{\text{Ti}}$ 、 $\epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Ca}}$ については本モデルの仮定である、剛体球直径および部分モル体積が一定である条件が Si-Ti、Si-Ca 間の強い相互作用により成り立たなくなったためと考えられる。相互作用パラメーターの値が小さい推定値については比較的よく推定でき、本系の溶融 Si のような基礎的な熱力学的諸量が不足している場合に有効であると考えられる。

また、本論文では溶融 Si 中不純物元素の熱力学的諸量を測定するために、Pb 中の $\epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ 、 $\epsilon_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$ 、 $\epsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ 、 $\epsilon_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$ 、 $\epsilon_{\text{Mg}}^{\text{Mg}}$ 、 $\epsilon_{\text{Al}}^{\text{Ca}}$ 、 $\epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ca}}$ 、 $\epsilon_{\text{Fe}}^{\text{Ca}}$ の相互作用パラメーターが関与する項は無視できると仮定した。ここで、上巻らのモデルを用いて推定した上記の相互作用パラメーターと本論文で測定した Si 中の相互作用パラメーターの比較を Table 5-10 に示す。

Table 5-10 Comparison of interaction parameters in molten lead and molten silicon at 1723K.

solvent	$\epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$	$\epsilon_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}$	$\epsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	$\epsilon_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$	$\epsilon_{\text{Mg}}^{\text{Mg}}$	$\epsilon_{\text{Al}}^{\text{Ca}}$	$\epsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ca}}$	$\epsilon_{\text{Fe}}^{\text{Ca}}$
Pb	3.01	-2.66	-0.57	18.3	3.21	-0.251	12.8	-0.412
Si	3.97	3.17	18.0	9.90	6.02	6.46	25.3	2.25

$\epsilon_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$ を除き、Pb 中の相互作用パラメーターは Si 中の相互作用パラメーターよりも絶対値が小さい結果となった。Pb 中各成分の濃度は Si 中の濃度の 1/10 以下であるため、上記の相互作用の影響を無視した仮定が本実験結果に及ぼす影響は小さいと考えられる。

5.4 小括

1723K における Si、Pb 間の Ca、M(M:Al, Ti, Fe)の分配平衡実験により、以下の知見を得た。

$$\varepsilon_{\text{Al in Si}}^{\text{Ca}} = 6.46$$

$$\varepsilon_{\text{Ti in Si}}^{\text{Ca}} = 25.3$$

$$\varepsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Ca}} = 2.25$$

溶融 Si 中の Ca 添加により Al、Ti、Fe の活量係数は大きくなり、これらの元素の除去に有利であると考えられる。

溶融 Si 中の相互作用パラメーターは pseudopotential 理論および剛体球模型に基づく理論式により、比較的良好に推定できることがわかった。

文献

- (5-1) J. Dietl : Metallurgical Ways of Silicon Melstock Processing, 1987, p. 304.
- (5-2) 太陽光発電技術研究組合、川崎製鉄 : 平成 6 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構、受託業務成果報告書, 1995, p. 49.
- (5-3) Elkem : U.S. Patent 4304763, Dec. 8, 1981.
- (5-4) I. V. Nikolaenko, G. I. Batalin, E. A. Beloborodova, V. S. Zhuralev, and N. Ya. Sukhodola : Russ. J. Phys. Chem., 58, 1984, p. 1740.
- (5-5) 上埜修司、早稲田嘉夫 : 日本金属学会誌, 51, 1987, p. 208.
- (5-6) 上埜修司、早稲田嘉夫 : 日本金属学会誌, 52, 1988, p. 204.
- (5-7) 上埜修司、早稲田嘉夫 : 日本金属学会誌, 50, 1986, p. 788.
- (5-8) 小林能直 : 東京大学博士論文, 1998.
- (5-9) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking : Steelmaking Data Sourcebook, Gordon and Breach Publishers, New York, 1988, p. 35.
- (5-10) E. Schürmann, P. Fünders, and H. Litterscheidt : Arch. Eisenhüttenwes., 46, 1975, p. 473.
- (5-11) N. W. Ashcroft and J. Lekner : Phys. Rev., 145, 1966, p. 83.

6.1 緒言

純度約 98% の金属 Si を用いて、太陽電池用 Si を製造するためには含有している不純物を予め除去する必要がある。第一章で述べたように大部分の不純物は凝固精製により効率的に取り除くことができるが、偏析係数の大きい B、P、O は除去が困難であり、C、Al、Fe、Ti は 2 回の凝固精製が必要である。そのため、これらの元素については別途除去を行う必要がある。ここでは、本論文で取り扱った P、Ti、Fe、Al、Ca、Mg の真空溶解処理法による除去の可能性および除去効率の検討を行った。また、同法による除去が困難であることが示された Ti、Fe については塩化除去の可能性について検討した。これらの結果に基づき、金属 Si 中不純物除去プロセスの提案を行った。

6.2 溶融シリコン中不純物除去の可能性および除去効率の検討

Si 中の不純物除去法の一つである真空溶解処理法により MG-Si 中の P、Al、Ca 等を除去できることが報告されており有望な精製法である。ここで、本論文の実験結果を用い、真空溶解処理法による不純物除去の可能性や除去効率を検討する。

$A(g)$ の Si、 $B(g)$ の不純物 i からなる融体から時間 t の間に $x(g)$ の Si、 $y(g)$ の不純物 i が真空処理によって蒸発したと仮定する。蒸発する化学種はすべて単原子分子とし、Si および i の自由蒸発を仮定した場合、Hertz-Knudsen 式から以下の式が成立する⁽⁶⁻¹⁾。

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{\frac{M_{Si}}{2\pi RT}} \cdot \gamma_{Si} \cdot p_{Si}^0 \cdot X_{Si} \quad (6-1)$$

$$\frac{dy}{dt} = \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \cdot \gamma_i \cdot p_i^0 \cdot X_i \quad (6-2)$$

$$\frac{y}{B} = 1 - \left(1 - \frac{x}{A}\right)^\alpha \quad (6-3)$$

ここで、 $\alpha = \sqrt{\frac{M_{Si}}{M_i} \cdot \frac{\gamma_i p_i^0}{\gamma_{Si} p_{Si}^0}}$ であり、 M_{Si} 、 M_i はそれぞれ Si、不純物 i の分子量、 p_{Si}^0 、 p_i^0 は純粋な液体 Si、不純物 i と平衡する Si、不純物 i の蒸気圧、 γ_i^0 はラウール基準での溶融 Si 中不純物の活量係数である。希薄溶液においては、(6-3)式から不純物濃度は蒸発係数 α が 1 より大きい場合減少し、1 未満の場合増加する。Table 6-1 に 1723、1823K における各不純物の蒸発係数を示す⁽⁶⁻²⁾。第二章で示したように、溶融 Si 中 P が希薄な領域においては P がガス相中で支配的に存在するため、P の蒸発係数は希薄溶液における Si 中 P 濃度と P_g の関係を純粋 P まで外挿して得た。

Table 6-1 Evaporation coefficients of impurities in molten silicon at 1723 and 1823K.

Elements	P	Ti	Fe	Al	Mg	Ca
α (1723K)	48.8	5.00×10^{-5}	0.204	63.6	1.55×10^5	831
α (1823K)	65.9	-----	0.189	51.2	8.09×10^4	588

Table 6-1 から蒸発係数が 1 より大きい、P、Al、Mg、Ca は真空溶解処理により除去が可能であり、1 より小さい Ti および Fe は除去できないことがわかった。

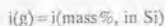
次に、真空溶解処理による不純物除去の速度論的考察を行う。融体表面において不純物 i のモノマー、ダイマーの自由蒸発を仮定すると Hertz-Knudsen 式から(6-2)、(6-3)式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 W_1 &= 443 \cdot P_1 \cdot \sqrt{\frac{M_1}{T}} \\
 &= 443 \cdot \sqrt{\frac{M_1}{T}} \cdot \frac{100}{\rho_{Si}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}\right) \cdot \frac{\rho_{Si}}{100} \cdot [\text{mass\% i}] \\
 &= k_1 \cdot \frac{\rho_{Si}}{100} \cdot [\text{mass\% i}] \quad (\text{kg/m}^2 \cdot \text{s})
 \end{aligned} \tag{6-4}$$

$$\begin{aligned}
 W_{i_2} &= 443 \cdot P_{i_2} \cdot \sqrt{\frac{M_{i_2}}{T}} \\
 &= 443 \cdot \sqrt{\frac{M_{i_2}}{T}} \cdot \left(\frac{100}{\rho_{Si}}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{2\Delta G_{i_2}^\circ}{RT}\right) \cdot \left(\frac{\rho_{Si}}{100} \cdot [\text{mass\% i}]\right)^2 \\
 &= k_2 \cdot \left(\frac{\rho_{Si}}{100} \cdot [\text{mass\% i}]\right)^2 \quad (\text{kg/m}^2 \cdot \text{s})
 \end{aligned} \tag{6-5}$$

ここで、 $k_1 = 443 \cdot \sqrt{\frac{M_1}{T}} \cdot \frac{100}{\rho_{Si}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_1^\circ}{RT}\right)$ 、 $k_2 = 443 \cdot \sqrt{\frac{M_{i_2}}{T}} \cdot \left(\frac{100}{\rho_{Si}}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{2\Delta G_{i_2}^\circ}{RT}\right)$ は溶融 Si

上での不純物蒸発の速度定数である。 ρ_{Si} は Si の密度⁽⁶⁻³⁾であり、 ΔG_1° 、 $\Delta G_{i_2}^\circ$ は以下の反応式の標準 Gibbs 自由エネルギー変化である。



Si の蒸発損失を無視できると仮定すれば、溶融 Si 中不純物濃度の時間変化は(6-6)式で表すことができる。

$$\frac{d[\text{mass\% i}]}{dt} = -\frac{A}{V} \left(k_1 [\text{mass\% i}] + k_2 [\text{mass\% i}]^2 \right) \tag{6-6}$$

積分して、整理すると(6-7)式となる。

$$[\text{mass\% i}]_t = \frac{k_1}{-k_2 + \left(k_2 + \frac{k_1}{[\text{mass\% i}]_0} \right) \cdot \exp\left(\frac{A}{V} k_1 t\right)} \tag{6-7}$$

ダイマーの蒸発が無い場合は、(6-8)式となる。

$$[\text{mass\% } i]_t = [\text{mass\% } i]_0 \cdot \exp\left(-\frac{A}{V} k_i t\right) \quad (6-8)$$

ここで、 $[\text{mass\% } i]_0$ 、 $[\text{mass\% } i]_t$ はそれぞれ時間 0、 t における不純物濃度、 $A(\text{m}^2)$ は真空にさらされている Si の表面積、 $V(\text{m}^3)$ は Si の体積である。

1823K、1867K における P、Al、Ca、Mg の速度定数を Table 6-2 に示す。⁽⁶⁻²⁾

Table 6-2 Rate constants of impurity evaporation from molten silicon at 1823K and 1867K.

Elements	P	Al	Ca	Mg
$k_1(1823\text{K})(\text{m/s})$	4.55×10^{-6}	4.96×10^{-6}	1.41×10^{-5}	6.38×10^{-2}
$k_2(1823\text{K})(\text{m/s})$	1.03×10^{-6}	0	0	0
$k_1(1867\text{K})(\text{m/s})$	8.28×10^{-6}	8.35×10^{-6}	2.17×10^{-5}	8.32×10^{-2}
$k_2(1867\text{K})(\text{m/s})$	1.29×10^{-6}	0	0	0

Mg 蒸発の速度定数は他の元素に比べ桁違いに大きいので、Mg の除去は容易であると考えられる。

ここで、本実験結果から得た速度定数および(6-7)、(6-8)式を用いて計算した不純物の除去挙動と実際に真空溶解処理法により不純物を除去した鈴木ら⁽⁶⁻⁴⁾、湯下ら⁽⁶⁻⁵⁾、Ikeda ら⁽⁶⁻⁹⁾の結果を比較する。Fig. 6-1、Fig. 6-2、Fig. 6-3 にそれぞれ P、Al、Ca の蒸発除去の結果を示す。本実験結果から予想した不純物除去線は鈴木ら、Ikeda らの実験結果と比較すると時間の経過とともに偏倚が見られたが、真空溶解処理の初期でよく一致した。また、湯下らの結果は予想した線よりも上に位置している。自由蒸発を仮定して得た速度定数と真空溶解処理実験の結果がほぼ一致したことから、真空溶解処理の律速段階として気/液界面での不純物の蒸発反応の寄与が大きいと考えられる。

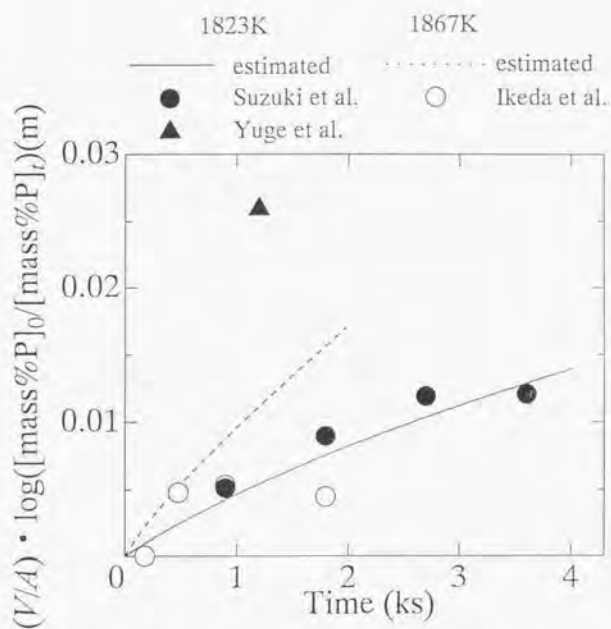


Fig. 6-1 Relationship between time for vacuum treatment and $(V/A) \cdot \log([mass\%P]_0/[mass\%P]_t)$.

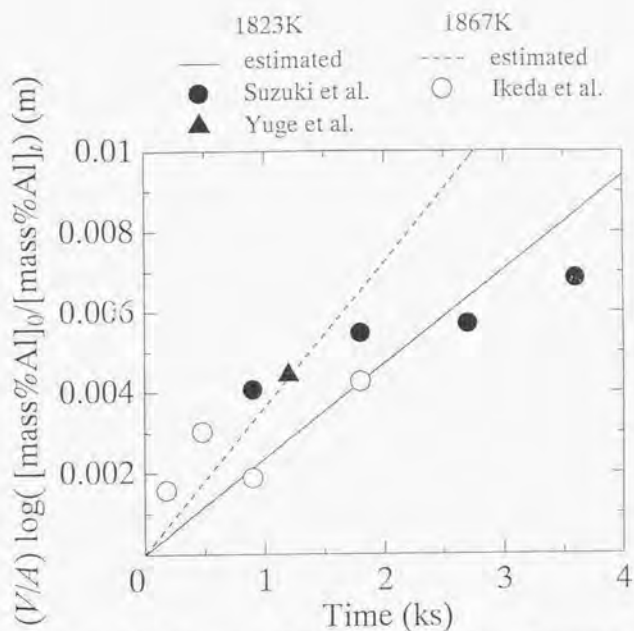


Fig. 6-2 Relationship between time for vacuum treatment and $(V/A) \log ([\text{mass}\% \text{Al}]_0 / [\text{mass}\% \text{Al}]_t)$.

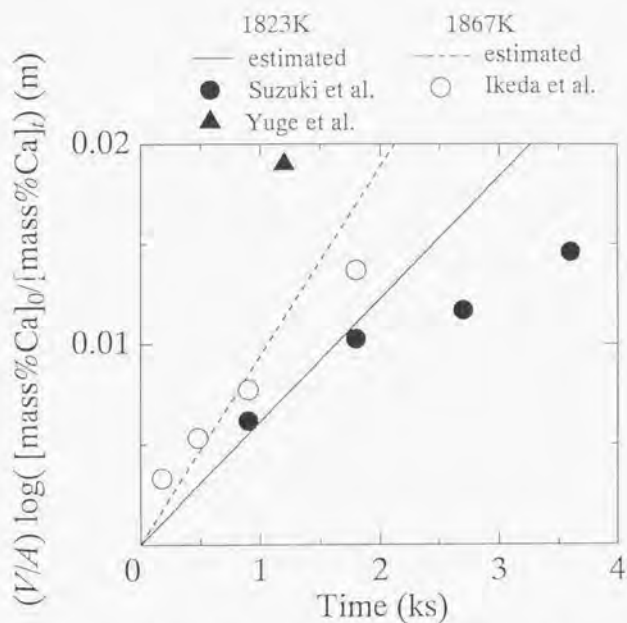


Fig. 6-3 Relationship between time for vacuum treatment and $(V/A) \log ([\text{mass}\% \text{Ca}]_0 / [\text{mass}\% \text{Ca}]_t)$.

ここで、他の素過程についても勘案し、真空溶解処理における不純物除去の律速段階および精製限界について考察する。各相内部では濃度が均一になっている場合、不純物の濃度分布について Fig. 6-4 に示す二重境界膜モデルを考えることができる。

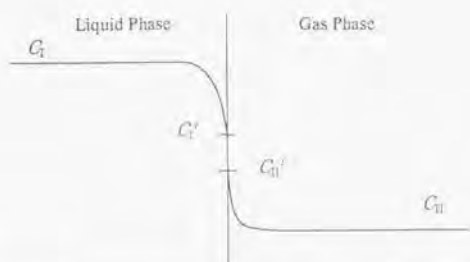


Fig. 6-4 Concentration profile of impurities in liquid and gas phase.

液相バルク、気相バルク、液相側界面、気相側界面における濃度をそれぞれ C_I 、 C_{II} 、 C_I' 、 C_{II}' (kg/m³)、境膜物質移動係数を k_I 、 k_{II} (m/s)、界面における正反応、逆反応の速度定数を k 、 k' (m/s) とすれば、界面積 A (m²) を通過する不純物の移動速度 (kg/s) は I、II 相について

$$N_I = k_I A (C_I - C_I') \quad (6-9)$$

$$N_{II} = k_{II} A (C_{II}' - C_{II}) \quad (6-10)$$

となり、界面化学反応速度は

$$N_I = A (k C_I' - k' C_{II}') \quad (6-11)$$

となる。定常状態では各過程の速度は等しく、また界面における平衡定数を $m = C_{II}' / C_I' = k / k'$ とすれば次式が得られる。

$$N = K A (C_I - C_{II} / m) \quad (6-12)$$

$$1/K = 1/k_I + 1/m k_{II} + 1/k \quad (6-13)$$

K は総括速度定数である。ここで、 C_{II} / m は時間によらず変化しないと仮定すると、液相バルク中の不純物濃度 C_I は次式で表せる。

$$C_I(t) = \frac{C_{II}}{m} + B \cdot \exp\left(-\frac{A}{V} K t\right) \quad (B: \text{const.}) \quad (6-14)$$

よって、時間の経過とともに C_I は C_{II} / m に漸近する。もし、 C_{II} / m が 0 の場合、不純物除去は 1 次反応となる。本考察の場合、真空溶解処理の後期において溶融 Si から蒸発するのは P、Al、Ca の単原子分子ガスであると考えられるので、 C_{II} / m を 0 と仮定した場合 Fig. 6-1、Fig. 6-2、Fig. 6-3 の実験結果の傾きが緩やかになる現象は説明できない。そのため、気相バルク中の不純物濃度は 0 ではなく有限値をもつものと考えられる。

ここで、本実験結果と比較的よく一致している鈴木ら⁽⁶⁻⁴⁾、Ikeda ら⁽⁶⁻⁹⁾の結果を(6-14)式を用いて回帰して得た総括速度定数 K を本実験結果から得た反応速度定数した k_I と比較した結果を Table 6-3 に示す。

Table 6-3 Comparison of overall rate constant, K , and rate constant of reaction at interface, k_i , during vacuum treatment and residue content at 1823 and 1867K.

	P	Al	Ca
k_i (m/s) (1823K)	4.55×10^{-8}	1.41×10^{-8}	4.96×10^{-8}
K (m/s) (1823K) ⁽⁶⁻⁴⁾	2.00×10^{-9}	1.40×10^{-9}	1.50×10^{-9}
C_{il}/m ⁽⁵⁻⁴⁾	0.000603	0.108	0.00447
k_i (m/s) (1867K)	8.28×10^{-8}	2.17×10^{-8}	8.35×10^{-8}
K (m/s) (1867K) ⁽⁶⁻⁴⁾	2.46×10^{-9}	1.32×10^{-9}	7.99×10^{-9}
C_{il}/m ⁽⁵⁻⁵⁾	0.00060	0.351	0.00012

真空溶解処理における総括速度定数は気/液界面における反応速度定数とほぼ一致している。例えば、液相中溶質拡散係数を 1×10^{-6} (m²/s)、境界層厚さを 5×10^{-5} (m) とした場合の境界膜物質移動係数は 2×10^{-4} (m/s) となり、上で計算した総括速度定数および反応速度定数に比べて一桁大きくなる。そのため、真空溶解処理時の律速段階は不純物の蒸発反応であり精錬限界は気相中の不純物濃度で決まると考えられる。

Table 6-4 に鈴木ら、湯下ら、Ikeda らの真空溶解処理による P、Al、Ca の精製限界結果および平衡蒸気圧を示す。 P_f は真空容器中の圧力である。

Table 6-4 Refining limit of vacuum treatment and equilibrium partial pressure of P, Al, Ca in molten silicon.

Elements	P	Al	Ca
Suzuki et al.	0.0006mass%P	0.108mass%Al	0.0045mass%Ca
1823K, $P_f=2.67 \times 10^{-7}$ (atm)	$P_P=1.21 \times 10^{-9}$ (atm)	$P_{Al}=2.46 \times 10^{-7}$ (atm)	$P_{Ca}=2.39 \times 10^{-8}$ (atm)
Yuge et al.	<0.00001mass%P	0.0053mass%Al	<0.00001%Ca
1823K, $P_f=1.48 \times 10^{-7}$ (atm)	$P_P<2.02 \times 10^{-11}$ (atm)	$P_{Al}=1.21 \times 10^{-8}$ (atm)	$P_{Ca}<5.31 \times 10^{-11}$ (atm)
Ikeda et al.	0.0006mass%P	0.035mass%Al	0.001%Ca
1869K, $P_f=9.87 \times 10^{-8}$ – 9.87×10^{-7} (atm)	$P_P=2.20 \times 10^{-9}$ (atm)	$P_{Al}=1.37 \times 10^{-7}$ (atm)	$P_{Ca}=8.90 \times 10^{-9}$ (atm)

元素によって多少異なるが、精錬限界濃度における不純物の平衡蒸気圧は真空容器中の圧力と同程度あるいは数桁低い値となっている。真空溶解処理においては気相中の不純物の拡散は速く問題にされない場合が多いが、非常に低い圧力では不純物は系外に排気されず気相中に一部残留すると考えられる。真空容器内の残留不純物を取り除くためには、真空容器内に不純物を意図的に吸着させる冷却部を作るなどの方法が考えられる。

次に、真空溶解処理時の Si の歩留まりについて検討する。Si および不純物は自由蒸発すると考えられるので、(6-3)式を変形すると(6-15)式が得られる。

$$1 - \frac{x}{A} = \left\{ \frac{(B-y)/(A-x)}{B/A} \right\}^{1/(a-1)} \quad (6-15)$$

$B-y \ll A-x$ および $B \ll A$ が成り立つとき、(6-15)式は(6-16)式で近似することができる。

$$1 - \frac{x}{A} = \left(\frac{[\text{mass}\%i]_{\text{fin}}}{[\text{mass}\%i]_{\text{ini}}} \right)^{1/(a-1)} \quad (6-16)$$

$[\text{mass}\%i]_{\text{ini}}$ 、 $[\text{mass}\%i]_{\text{fin}}$ はそれぞれ不純物 i の初期および最終濃度である。よって、真空溶解処理時の Si の歩留まり $\left(1 - \frac{x}{A}\right)$ は、不純物 i の初期および最終濃度および Table 6-1 の蒸発係数 α から計算できる。Fig. 6-5 に 1823K における不純物の除去率と Si の蒸発損失の関係を示す。

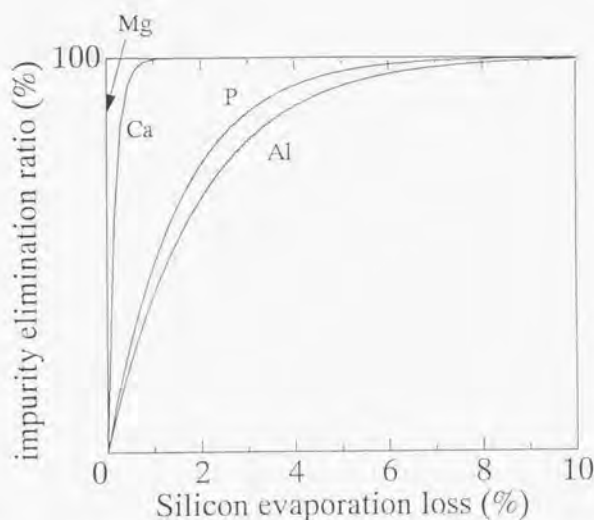


Fig. 6-5 Relationship between impurity elimination ratio and silicon evaporation loss at 1823K.

Table 6-5 に 1823K において真空溶解処理により MG-Si 中の不純物を SOG-Si に必要な純度まで除去する際の Si の歩留まりを示す。MG-Si 中の Mg 濃度および SOG-Si に要求される臨界 Ca、Mg 濃度は不明であるので、Al の値を用いて計算した。

Table 6-5 Yield of silicon after vacuum treatment at 1823K.				
Element	P	Al	Ca	Mg
Initial content(mass%)	3.0×10^{-3}	5.0×10^{-2}	2.2×10^{-1}	5.0×10^{-2}
Required content(mass%)	1.0×10^{-5}	7×10^{-7}	7×10^{-7}	7×10^{-7}
Yield ratio(%)	91.6	80.0	97.9	99.99

Mg 除去の場合は Si の蒸発損失がほとんど無視でき、Ca の場合も 2% 程度の蒸発損失で SOG-Si に要求されるレベルまで除去できる。P の有効な除去法は真空溶解処理法のみなので、SOG-Si に要求されるレベルまで除去する際の 8.4% の損失は避けられない。Al を SOG-Si に要求されるレベルまで除去する場合の Si の損失は 20% であるが、Si 損失が 8.4% になる

まで真空溶解処理を行い 6.11×10^{-4} mass% まで Al を除去した後、凝固精製でさらに Al を取り除く方法がよいと考えられる。

ここで、熔融 Si 中の不純物を除去する際の処理時間について検討する。1823K において 1000kg の Si 中の P、Al、Ca を除去した際の不純物濃度の経時変化を Fig. 6-6 に示す。

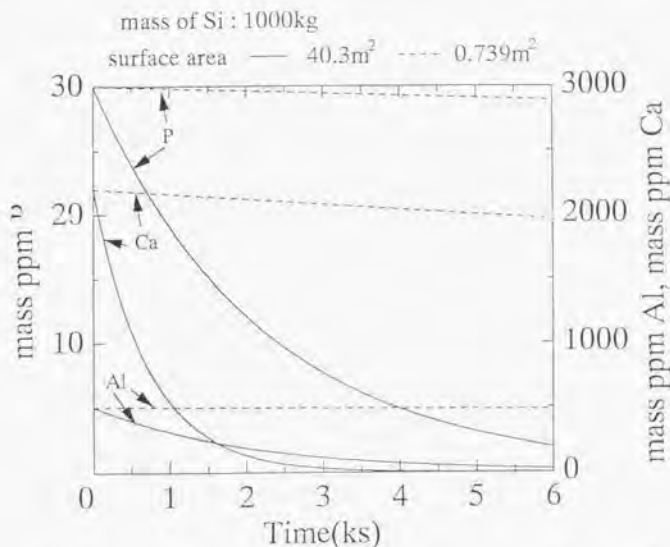


Fig. 6-6 Relationship between vacuum time and impurity content of silicon at 1823K.

初期不純物濃度は 30mass ppm P、500mass ppm Al、2200mass ppm Ca とし、表面積は熔融 Si が立方体になる場合の 0.739m²、浴深さが 0.01m になる 40.3m² の二つの条件で計算を行った⁽⁶⁾。表面積が 0.739m² の場合不純物濃度の変化は非常に小さく、真空溶解処理を 6ks 行っても P 濃度は 30mass ppm から 28.9mass ppm とほとんど除去できない。表面積を 40.3m² とした場合は 6ks 後の濃度は、1.96mass ppm P、26.4mass ppm Al、0.466mass ppm Ca となり、不純物を効果的に除去することができる。真空溶解処理における処理時間は表面積に大きく依存するため、効率的な不純物除去のためには不活性ガスを熔融 Si 中に吹き込むなどの工夫が必要である。

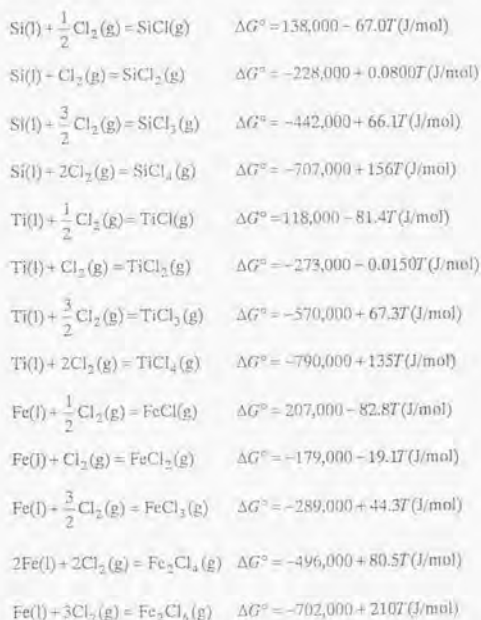
熔融 Si 中の Ti、Fe を真空溶解処理法では除去できない。そこで、Ti、Fe と比較的親和力の強い Cl を用い、TiCl₄、TiCl₃、TiCl₂、TiCl 或 FeCl₃、FeCl₂、FeCl、Fe₂Cl₆、Fe₂Cl₄ など

の塩化物ガスを生成させ蒸発除去が可能であるか検討を行う。Si 中の Ti, Fe 濃度を減少させるためには蒸発するガス中の不純物濃度が液相中不純物濃度より大きくなる必要があり、以下の条件を満たす必要がある。

$$\frac{\sum P_{MCl_e}}{\sum P_{SiCl_4}} > \frac{X_M}{X_{Si}} \quad (M: Ti, Fe) \quad (6-17)$$

Fig. 6-7、Fig 6-8 に 1723K における $\frac{\sum P_{TiCl_e}}{\sum P_{SiCl_4}} / \frac{X_{Ti}}{X_{Si}}$ 、 $\frac{\sum P_{FeCl_e}}{\sum P_{SiCl_4}} / \frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$ と Cl_2 分圧の関係を示す。

塩化物ガスの蒸気圧は熔融 Si 中 Ti, Fe の活量係数の値としてそれぞれ 4.48×10^{-4} 、0.0285 を使い、Si の活量を 1 として計算した。また、各塩化物の蒸気圧は以下の式を用いて計算した。^(6.2)



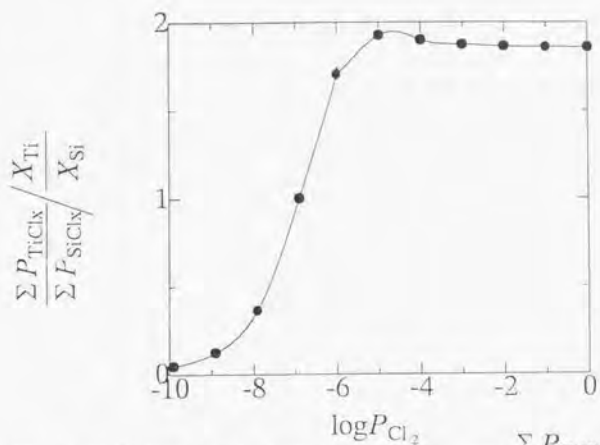


Fig. 6-7 Relationship between $\log P_{Cl_2}$ and $\frac{\sum P_{TiCl_x}}{\sum P_{SiCl_x}} \frac{X_{Ti}}{X_{Si}}$ at 1723K.

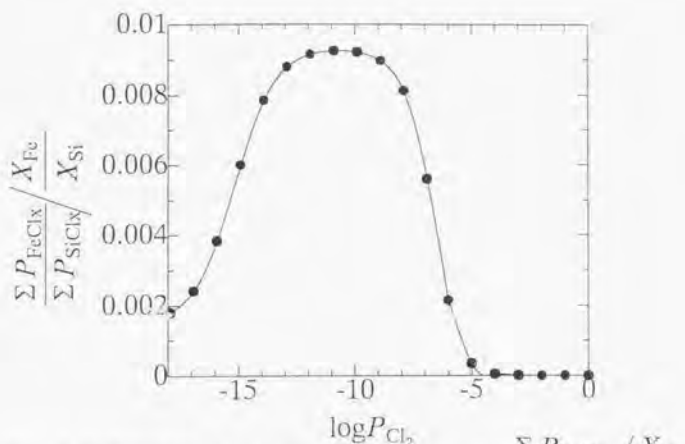


Fig. 6-8 Relationship between $\log P_{Cl_2}$ and $\frac{\sum P_{FeCl_x}}{\sum P_{SiCl_x}} \frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$ at 1723K.

Ti の塩化処理の際、 $\frac{\sum P_{TiCl_4}}{\sum P_{SiCl_4}} \frac{X_{Ti}}{X_{Si}}$ の値は最大で 2 弱となり、理論的には Ti の除去は可能

である。しかしながら、気相中不純物濃度と液相中不純物濃度の間には 2 倍弱の差しかなく、Ti 濃度を 1/10 にする場合の Si の歩留まりは 50% 程度であり効率的な除去は困難であ

る。また、 $\frac{\sum P_{FeCl_3}}{\sum P_{SiCl_4}} \frac{X_{Fe}}{X_{Si}}$ の値は最大で 0.01 弱であり、塩化処理では Fe の除去はできな

い。

次に、MG-Si を出発原料として用い、SOG-Si を製造する際のプロセスについて検討する。第一章に述べたように、ほとんどの不純物は凝固精製で SOG-Si に必要な純度まで除去できるが、B、P、O、C、Al、Fe、Ti の 7 元素は除去できない。P の除去については真空溶解処理法により SOG-Si に必要な純度まで除去できる。O も真空溶解処理によって除去できる。O は容易に Si と反応し SiO ガスが生成する。



$$\Delta G^\circ = 225,000 - 142T \text{ (J/mol)} \quad (6-31, 67)$$

Table 6-3 の計算結果から $P_{SiO} = 1 \times 10^{-7}$ (atm) まで真空溶解処理によって除去できると仮定すると、Si の活量を 1 として計算した場合 1823K において Si 中の O 濃度は 9.91×10^{-7} mass% となり、SOG-Si に必要な 5×10^{-4} mass% 以下まで除去できる。また、酸化精製により B、C はそれぞれ 1×10^{-5} mass%⁽⁶⁻⁸⁾、 1×10^{-5} mass%⁽⁶⁻⁹⁾ 以下にできると報告している。よって、1 回の凝固精製、真空溶解処理、酸化精製により SOG-Si に必要なレベル以下に除去できない元素は Ti、Fe の 2 元素である。これら 2 元素を除去する方法としては、再度凝固精製を行う方法が考えられるが、Si を再溶解するためのエネルギーを必要とするためデメリットが大きい。SOG-Si に要求される Ti、Fe 濃度は 7.37×10^{-4} mass ppm、 8.26×10^{-4} mass ppm であり、MG-Si を出発原料として用い、凝固精製を 1 回行った後の Ti、Fe 濃度は 8.00×10^{-3} mass ppm、 5.12×10^{-3} mass ppm である。Ti、Fe 濃度を約 1/10 にすることができれば、SOG-Si に必要なレベルに達する。Appendix に示したように、Si に Ca を添加し王水を用いて酸浸出を行うことにより Ti、Fe を 90% 以上除去することができる。この酸浸出法は低温プロセスであるため、凝固精製に比べエネルギー消費量が少なくメリットが大きい。添加した Ca は真空溶解処理によって除去することができる。例えば、酸浸出後の Ca 濃度を 1 mass% とした場合、 7×10^{-7} mass% Ca まで 1823K において除去する際の Si の蒸発損失は 2.39% である。

以上の検討から、Fig. 6-9 に示す SOG-Si の製造プロセスが提案できる。まず、MG-Si 製造の際に Ca を数% 添加し凝固させる。その後、酸浸出法により Ti、Fe を 90% 程度除去する。Si を溶解しプラズマによる酸化精製により B、C を除去し、続いて、同一の装置内で真空溶解処理を行い P、O、Al、Ca を除去する。その後、凝固精製を行い SOG-Si を製造する。この方法では Si の溶解を 1 回で済ますことができ、エネルギー的にメリットが大きい。

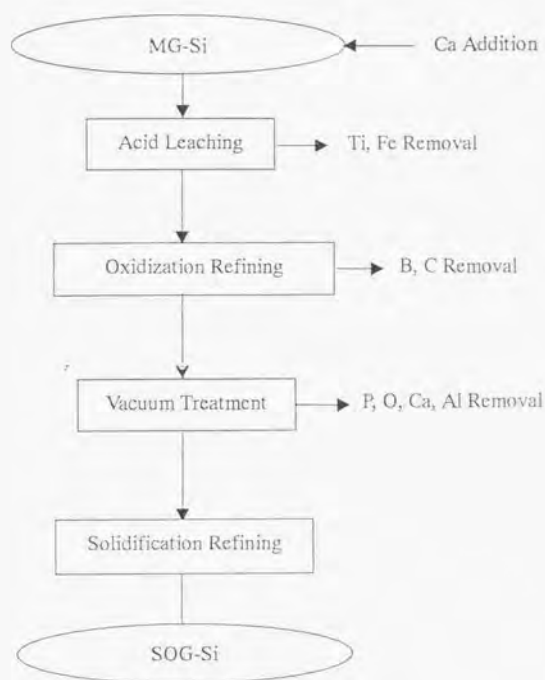


Fig. 6-9

Proposal of Si purification process for SOG-Si production.

6.3 小括

真空溶解処理により P、Al、Ca、Mg は除去でき、Ti、Fe は除去できないことを熱力学的に明らかにした。また、真空溶解処理の初期における不純物除去の律速段階は気/液界面における不純物の蒸発反応であると考えられる。P、Al を SOG-Si に必要なレベルまで除去する際のシリコンの蒸発損失は 1823K において 8.4%、20%であることを明らかにした。不純物の効果的な除去を行うためには、不活性ガス吹き込みなどで真空にさらされる表面積を増やす必要がある。塩化処理による Fe の除去は不可能であり、Ti も除去効率が悪い。ため除去が困難であることを熱力学的に明らかにした。

1 回の凝固精製で除去ができない元素の除去について検討を行い、酸浸出法、酸化精製、真空溶解処理法、凝固精製から成る SOG-Si の製造プロセスの提案を行った。

文献

- (6-1) M. Olletté : *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 57, 1960, p. 467.
- (6-2) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed. : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 1985, suppl. 1.
- (6-3) L. -D. Lucas and G. Urbain : *Compt. Rend.*, 255, 1962, p. 2414.
- (6-4) 鈴木吉哉、坂口浩一、中桐俊男、佐野信雄 : *日本金属学会誌*, 54, 1990, p. 161.
- (6-5) 湯下憲吉、花澤和浩、西川浩二、寺嶋久榮 : *日本金属学会誌*, 61, 1997, p. 1086.
- (6-6) T. Ikeda and M. Maeda : *ISIJ International*, 32, 1992, p. 635.
- (6-7) T. Narushima, K. Matsuzawa, Y. Mukai, and Y. Iguchi : *Mater. Trans. JIM*, 35, 1994, p. 522.
- (6-8) H. Baba, N. Yuge, Y. Sakaguchi, M. Mukai, F. Aratani, and Y. Habu : *Proceedings of 10th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, Lisbon, 1991, p. 286.
- (6-9) 湯下憲吉、須原俊、深井真、荒谷復夫 : *CAMP-ISIJ*, 2, 1989, p. 1342.

本研究では、新たな Si の精製プロセスを設計する上で不可欠な、溶融 Si 中の不純物の熱力学的性質を明らかにした。

第一章では、序論として太陽光発電や Si 太陽電池の位置づけや現在の状況についてまとめ、現行の太陽電池用 Si の精製プロセスの問題点を挙げた。新たな太陽電池用 Si の製造プロセスについて検討し、プロセス設計する際に必要な溶融 Si 中の不純物元素の熱力学的性質の重要性について述べた。

第二章では、Si 半導体の特性を決定づける P に注目し、溶融 Si 中 P の熱力学的性質を調べた。赤りんを加熱し、Ar をキャリアガスとして用いた気体輸送法により P_4 ガスを発生させた。 P_4 ガスを電気抵抗炉内に導入し Si 中平衡 P 濃度から、1723–1848K における $1/2P_2(g) = P(\text{mass\%, in Si})$ の標準 Gibbs エネルギー変化として次式を得た。

$$\Delta G^\circ = -139,000(\pm 2,000) + 43.4(\pm 10.1)T \text{ (J/mol)}$$

本実験結果から 1823K において Si 中 P 濃度が 0.005mass% 以下の領域では、溶融 Si-P 合金と平衡する蒸気種は P_2 ではなく P が支配的になることがわかった。また、溶融 Si 中の P は溶融 Ag 中の P よりも除去が困難であるが、溶融 Mn、Fe、Cu 中の P よりも除去が容易であることがわかった。

第三章は、Si 太陽電池の変換効率を大幅に低下させる有害なライフタイムキラー元素である Ti、Fe を取り上げ、溶融 Si 中 Ti、Fe の熱力学的性質を調査した。溶融 Si と相互溶解度の小さい Pb を用い Si-Pb 間に $M(M: \text{Ti, Fe})$ を分配平衡させ、1723K での無限希薄溶液における溶融 Si 中 Ti、Fe の活量係数、および、自己相互作用パラメーターを求め、以下の結果を得た。

$$\ln \gamma_{\text{Ti(l) in Si}}^\circ = -7.71, \quad \epsilon_{\text{Ti in Si}}^{\text{Ti}} = 3.97, \quad \ln \gamma_{\text{Fe(l) in Si}}^\circ = -3.56, \quad \epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Fe}} = 3.17$$

また、クヌードセンセルの実験についてはピンホールのない BN 製のセルに Si-Fe 合金を入れ、質量分析計を用いて蒸発した Fe のイオン電流値を測定し、溶融 Si 中 Fe の活量係数、および、自己相互作用パラメーターの温度関数を求めた。

$$\ln \gamma_{\text{Fe(l) in Si}}^\circ = \frac{13,200}{T} + 4.10, \quad \epsilon_{\text{Fe in Si}}^{\text{Fe}} = \frac{75,600}{T} - 40.7$$

本実験結果と Si と Ti、Fe の混合熱に関する既往の研究を比較した結果、Si と Ti、Fe 間の強い親和力のため、混合のエントロピー変化は理想溶液の場合よりも小さいことがわかった。

第四章では、太陽電池の変換効率を低下させる Al、Ca、Mg に着目し、溶融 Si 中でのこれらの元素の熱力学的性質を調べた。1723K において溶融 Si、Pb 間に $M(M: \text{Al, Ca, Mg})$ を分配平衡させ、 $\epsilon_{\text{Al in Si}}^{\text{Al}}$ 、 $\epsilon_{\text{Ca in Si}}^{\text{Ca}}$ 、 $\epsilon_{\text{Mg in Si}}^{\text{Mg}}$ の値として、それぞれ 18.0、9.90、6.02 を得

た。

また、熔融 Si と Al_2SiO_5 、 SiO_2 ベレット、 SiO_2 飽和 CaO-SiO_2 スラッグ、 MgSiO_3 、 SiO_2 両相飽和 $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ を平衡させることで系内の M の化学ポテンシャルを固定し、実験終了後の熔融 Si 中 M 濃度から、不純物濃度が低い領域における熔融 Si 中 Al、Ca、Mg の活量係数を求めた。分配平衡実験の結果を用いて 1723K における熔融 Si 中 Al、Ca、Mg の活量係数の濃度関数として以下の式を得た。

$$\ln \gamma_{\text{Al}} = -1.64 + 18.0 X_{\text{Al}}, \quad \ln \gamma_{\text{Ca}} = -6.71 + 9.90 X_{\text{Ca}}, \quad \ln \gamma_{\text{Mg}} = -2.04 + 6.02 X_{\text{Mg}}$$

また、熔融 Si 中無限希薄溶液における Mg の活量係数の温度関数として下の式を得た。

$$\ln \gamma_{\text{Mg}}^\infty = -\frac{11,300}{T} + 4.51 \quad (1698-1798\text{K})$$

また、クヌードセンセルの実験についてはピンホールをあいた BN 製のセルに Si-M (M: Al, Ca) 合金を入れ、質量分析計を用いて蒸発した M のイオン電流値を測定し、熔融 Si 中 M の活量係数、および、自己相互作用パラメーターの温度関数を求めた。

$$\ln \gamma_{\text{Al}}^\infty = -\frac{3,610}{T} + 0.452, \quad e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = \frac{1.00 \times 10^5}{T} - 40.1$$

$$\ln \gamma_{\text{Ca}}^\infty = -\frac{14,300}{T} + 1.55, \quad e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}} = \frac{55,600}{T} - 22.1$$

本実験結果を既往の研究と比較した結果、比較的良好に一致していることがわかった。

第五章では、熔融 Si 中 Ca と Al、Ti、Fe 間の相互作用パラメーターを測定した。1723K において熔融 Si、Ph 間に Ca および M (M: Al, Ti, Mg) を分配平衡させ、両相中の Ca あるいは M の化学ポテンシャルが等しいこと $e_{\text{Al in Si}}^{\text{Ca}}$ 、 $e_{\text{Ti in Si}}^{\text{Ca}}$ 、 $e_{\text{Fe in Si}}^{\text{Ca}}$ の値として、それぞれ 6.46、

25.3、2.31 を得た。その結果、Si に Ca を添加することにより Al、Ti、Fe の活量係数を増大させることができ、不純物の除去に有利であることがわかった。また、psudopotential 理論および剛体球模型による相互作用パラメーターの推定値と本文中で測定した相互作用ポテンシャルは比較的良好に一致し、熔融 Si など基礎的な熱力学的諸量が不足しているケースなどでは有効であると考えられる。

第六章では、熔融 Si 中の不純物除去法の一つである真空溶解処理法を取り上げ考察を行った。本論文の実験結果を用い蒸発係数を見積もり、その結果、熔融 Si 中 P、Al、Ca、Mg は真空溶解処理により除去が可能であり、Ti、Fe は除去ができないことがわかった。また、本実験結果を用い真空溶解処理において不純物が自由蒸発すると仮定した場合の速度定数を計算し、これまで報告されている真空溶解処理の実験結果と真空溶解処理の初期においてよく一致した。このことから、真空溶解処理による不純物除去の律速段階は気液界面における不純物の蒸発過程であると考えられる。また、真空溶解処理時の Si の蒸発損失について見積もりを行い、1823K において P を 30mass ppm から 0.1mass ppm まで除去する場合の Si の蒸発損失は 8.4% であることがわかった。また、真空溶解処理による不純物濃度

の経時変化について考察を行い、その結果、効果的に不純物を除去するためには不活性ガスの吹き込み等を行う必要があることがわかった。また、溶融 Si 中 Ti、Fe の塩化処理による除去について検討を行い、Ti に関しては理論的には除去が可能であるが、Ti 濃度を 1/10 にする場合の Si の歩留まりは 50%程度であり、Fe に関しては除去できないことがわかった。以上の結果を検討し、金属 Si を出発原料として用い太陽電池用シリコンを製造する際のプロセスとして以下に述べる提案を行った。金属 Si の製造の際に Ca を数%添加し凝固させ、酸浸出法により Ti、Fe を 90%程度除去する。その後、Si を溶解し、プラズマによる酸化精製により B、C を除去し、続いて、真空溶解処理を行い P、Al、Ca、O を除去し、凝固精製を行う。この方法では、Si の溶解を 1 回で済ますことができ、消費エネルギーを抑えることができる。

以上のように、本論文では溶融 Si 中 P、Ti、Fe、Al、Ca、Mg の熱力学的性質を明らかにし、新たな Si の精製プロセスを設計する際の指針を示すことができた。

第一章および第六章で述べたように、MG-Si 中の Ti、Fe は酸化(塩化)精製、真空溶解処理、1 回の凝固精製での除去は困難であり、SOG-Si に必要な純度まで濃度を下げることはできない。そのため、これら 2 元素を SOG-Si に必要なレベルまで除去するためには、別途、除去を行うが必要である。酸浸出法は低温プロセスであり、エネルギー消費量も少ないためメリットの大きいプロセスであるが、Ti、Fe の除去についての系統的な研究はなされていない。本研究では、初期不純物濃度と凝固速度が Ti、Fe の除去に及ぼす影響について調査した。

実験方法について説明する。C 坩堝に約 3g の Si および適当量の Ca、Ti あるいは Fe を入れ、C ホルダーに装填した後、電気抵抗炉に挿入した。脱酸、脱水処理を施した Ar を炉内に流し、1763K において試料を 10 分間保持した。その後、SiO₂ 管を用いて試料の攪拌を行った後、試料の一部を吸引採取した。その後、試料温度を 4.4K/min の速度で 1273K まで下げて徐冷凝固させた後、坩堝を炉内より取り出し、Ar 気流中で急冷した。また、一部の実験では、1763K における吸引採取後に坩堝を炉内より取り出し、水中に落下させ試料を急冷凝固させた。試料を坩堝から取り出し、ハンドドリルにより試料表面を研磨した後、超音波洗浄を行った。吸引採取した試料についても同様の処理を行った。

徐冷凝固あるいは急冷凝固した試料の酸浸出実験は以下の手順で行った。200ml ビーカーに塊状試料および 50ml の王水を入れ、サンドバス上で 363K に加熱し徐冷実験では 1 時間、急冷実験では 2 時間保持した。スターラー等による攪拌は行わなかった。酸浸出実験後 SB ろ紙を用いてろ過を行い、残さ中の Si とシリケートを比重差を用いて分離し Si のみを回収した。回収した Si および吸引採取した試料中の Ti、Fe、Ca 分析は 3.2.3、4.2.3 と同様にして行った。

酸浸出後の試料を Fig. A-1 に示す。塊状の試料は王水により分解し直径が 0.1~2mm の Si 粒が得られた。



Fig. A-1 Photograph of a sample after acid leaching.

実験結果を Table A-1、Table A-2 に示す。表中[%]は重量%である。

Table A-1 Experimental results of acid leaching for Si-Ca-Ti alloy.

No.	Cooling rate(K/min)	[%Ca] _{in}	[%Ti] _{in}	[%Ca] _{out}	[%Ti] _{out}	Ca elimination ratio(%)	Ti elimination ratio(%)	Si yield (%)
A-1	4.4	2.01	1.84	0.0593	0.234	97.1	87.3	78.9
A-2	4.4	1.74	1.17	0.0743	0.185	95.7	84.3	86.9
A-3	4.4	4.41	1.74	0.0808	0.120	98.2	93.1	70.0
A-4	4.4	6.07	1.66	0.106	0.179	98.3	89.2	68.9
A-5	4.4	6.94	1.69	0.155	0.329	97.8	80.5	54.7
A-6	Quenching	1.37	1.31	0.0980	0.430	92.8	67.3	35.2
A-7	Quenching	1.97	1.55	0.0678	0.297	96.6	80.9	35.0
A-8	Quenching	1.22	0.850	0.178	0.166	85.5	80.5	69.1
A-9	Quenching	4.06	1.06	0.429	0.221	89.4	79.1	53.9
A-10	Quenching	4.67	0.902	0.456	0.375	90.2	58.4	37.8

Table A-2 Experimental results of acid leaching for Si-Ca-Fe alloy.

No.	Cooling rate(K/min)	[%Ca] _{in}	[%Fe] _{in}	[%Ca] _{out}	[%Fe] _{out}	Ca elimination ratio(%)	Fe elimination ratio(%)	Si yield (%)
A-11	4.4	0.460	0.663	0.0639	0.113	86.1	83	-
A-12	4.4	2.77	0.758	0.0978	0.0448	96.5	94.1	-
A-13	4.4	2.62	0.627	0.455	0.00972	74.1	98.5	-
A-14	4.4	3.26	0.660	0.192	0.0503	94.1	92.4	-
A-15	4.4	1.68	0.226	0.169	0.0718	89.9	68.2	87.2
A-16	4.4	1.78	0.224	0.114	0.0239	93.6	89.3	89.0
A-17	4.4	0.605	0.0657	0.122	0.00706	79.9	89.3	85.6
A-18	4.4	6.44	0.633	0.164	0.0354	97.5	94.4	-
A-19	4.4	3.17	0.241	0.085	0.0499	97.3	79.3	-
A-20	4.4	8.64	0.644	0.0958	0.00716	98.9	98.9	-
A-21	4.4	4.88	0.339	0.136	0.0104	97.2	92	75.6
A-22	4.4	5.86	0.373	0.384	0.0749	93.4	79.9	-
A-23	4.4	9.22	0.484	0.107	0.0145	98.8	97	-
A-24	4.4	6.04	0.221	0.260	0.0729	95.7	80.1	70.5
A-25	4.4	9.74	0.331	0.148	0.0143	98.5	95.7	59.5
A-26	4.4	13.7	0.138	0.434	0.00254	96.8	98.2	54.0
A-27	Quenching	1.70	0.299	0.0862	0.0769	94.9	74.3	51.3
A-28	Quenching	3.26	0.424	0.504	0.0563	84.5	86.7	-
A-29	Quenching	2.03	0.234	0.176	0.0351	91.3	85	54.2

Si の歩留まりについては一部の試験では測定を行っていない。Fig. A-2、Fig. A-3 に Si-Ca-Ti 合金の酸浸出実験の結果、Fig. A-4、Fig. A-5 に Si-Ca-Fe 合金の酸浸出実験の結果を示す。

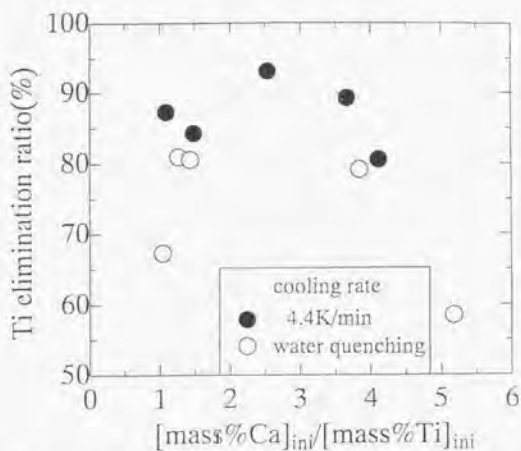


Fig. A-2 Relationship between Ti elimination ratio and $[\text{mass}\% \text{Ca}]_{\text{ini}}/[\text{mass}\% \text{Ti}]_{\text{ini}}$ after acid leaching.

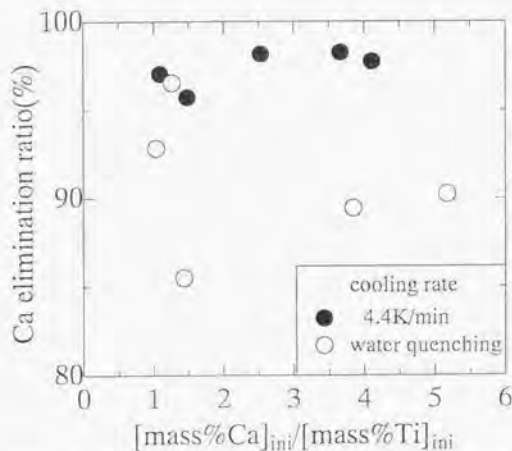


Fig. A-3 Relationship between Ca elimination ratio and $[\text{mass}\% \text{Ca}]_{\text{ini}}/[\text{mass}\% \text{Ti}]_{\text{ini}}$ after acid leaching.

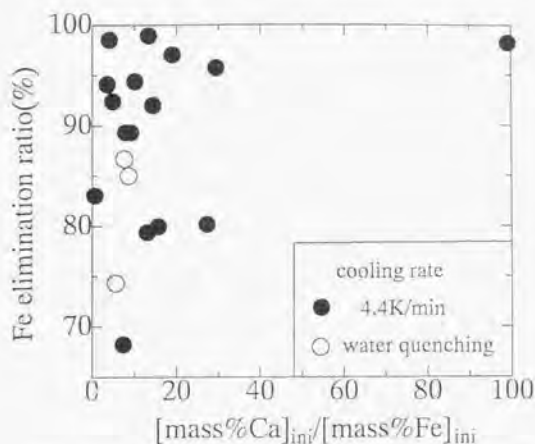


Fig. A-4 Relationship between Fe elimination ratio and $[\text{mass}\% \text{Ca}]_{\text{ini}} / [\text{mass}\% \text{Fe}]_{\text{ini}}$ after acid leaching.

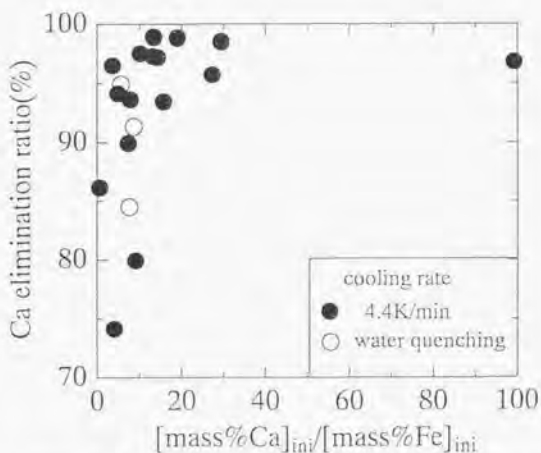


Fig. A-5 Relationship between Ca elimination ratio and $[\text{mass}\% \text{Ca}]_{\text{ini}} / [\text{mass}\% \text{Fe}]_{\text{ini}}$ after acid leaching.

徐冷実験における Ti の除去率は $[\text{mass}\% \text{Ca}]_{\text{in}}/[\text{mass}\% \text{Ti}]_{\text{in}}$ が約 2.5 で最大となり 93% の Ti を除去できた。急冷凝固した実験では除去率は若干減少した。また、徐冷実験における Ca の除去率も $[\text{mass}\% \text{Ca}]_{\text{in}}/[\text{mass}\% \text{Ti}]_{\text{in}}$ が約 3 で最大となり約 98% の Ca を除去できた。急冷凝固の実験では Ca の除去率は低下した。

Si-Ca-Fe 合金中 Fe の除去実験は結果がばらついており、明確な傾向は見えないが Fe を最大約 99% まで除去できた。Ca の除去については、 $[\text{mass}\% \text{Ca}]_{\text{in}}/[\text{mass}\% \text{Fe}]_{\text{in}}$ の増加とともに Ca 除去率は増加していると思われ、最大約 99% の Ca を除去できた。また、Fe、Ca の除去率に及ぼす試料の冷却速度の影響は顕著には見られない。

Fig. A-6、Fig. A-7 に熱力学計算ソフトである Thermo-Calc を用いて計算した、Si-Ca-Ti 系、Si-Ca-Fe 系状態図を示す。

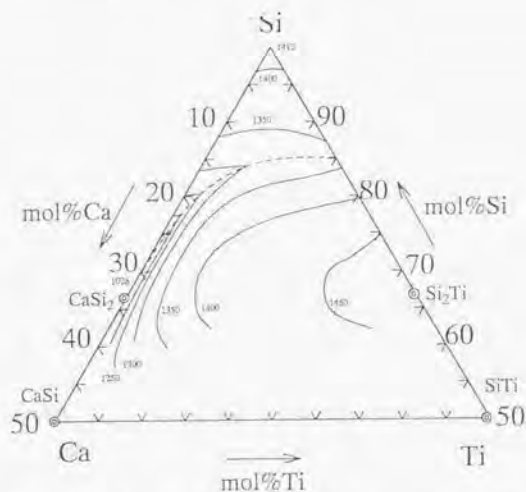


Fig. A-6 Calculated Si-Ca-Ti phase diagram.

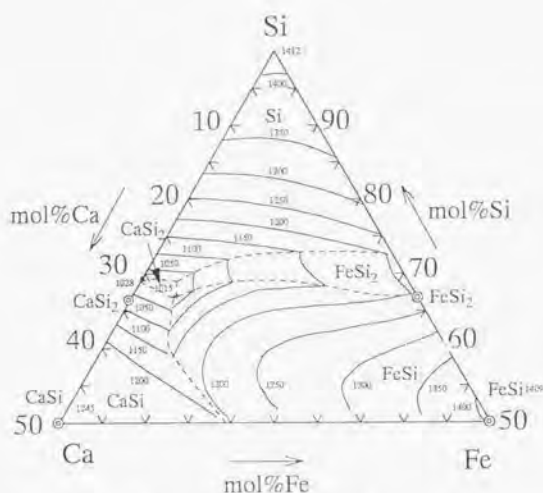


Fig. A-7 Calculated Si-Ca-Fe phase diagram.

状態図を用いて計算した Si が初品として析出する割合(液相組成が共晶線上にあるときの固体 Si の重量比)と徐冷凝固試料を用いた酸浸出実験における Si の歩留まりの関係を Fig. A-8、Fig. A-9 に示す。Si-Ca-Ti 系は両者の関係は比較的良好に一致しており、Si-Ca-Fe 系について傾向は一致しているものの、歩留まりは初品の割合よりも 10%程度小さい。この差は、計算した状態図の精度によると考えられる。この結果から、酸浸出により初品として析出した Si 以外は酸により取り除かれると考えられる。

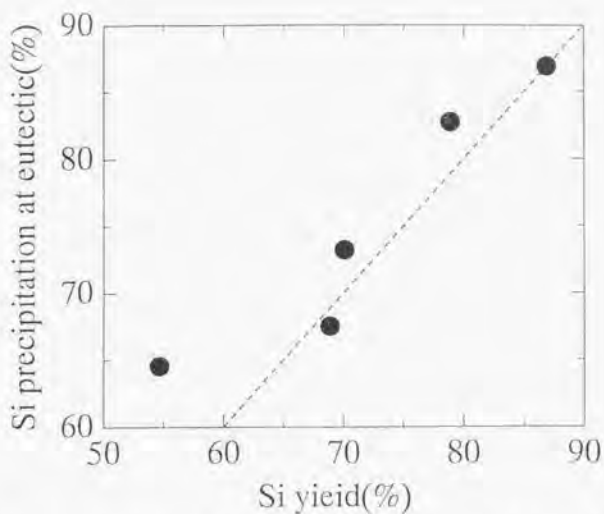


Fig. A-8 Relationship between Si yield and Si precipitation at eutectic for Si-Ca-Ti alloys.

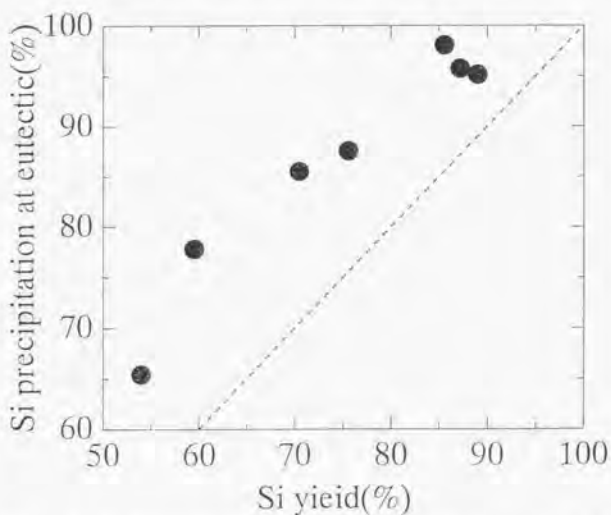


Fig. A-9 Relationship between Si yield and Si precipitation at eutectic for Si-Ca-Fe alloys.

Si の歩留まりと共晶線上における固相比の間に相関が見られたため、Ti、Fe の除去率も共晶線上における初晶 Si と溶融合合金間の Ti、Fe の平衡と相関がある可能性がある。Fig. A-10、Fig. A-11 に徐冷凝固試料の Ti、Fe 除去率と共晶線上における液相中 Ti、Fe の活量係数の関係を示す。活量係数は本論文で得た、溶融 Si 中 Fe の活量係数の温度関数を共晶温度まで外挿し、それ以外の熱力学的諸量は正則溶液近似を行い計算した。

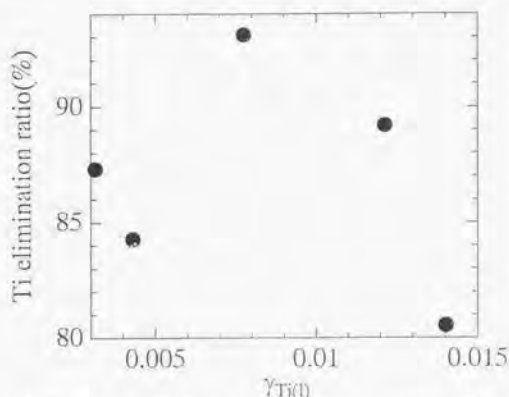


Fig. A-10 Relationship between $\gamma_{\text{Ti(l)}}$ of melt at eutectic and Ti elimination ratio by acid leaching.

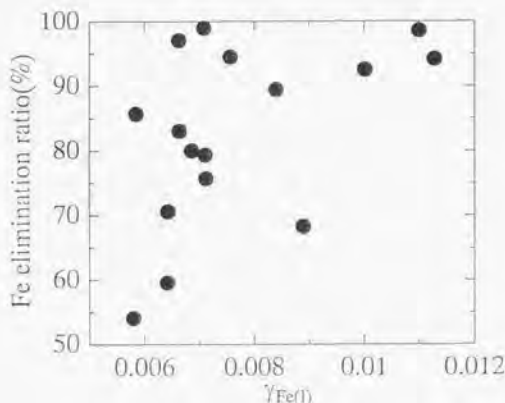
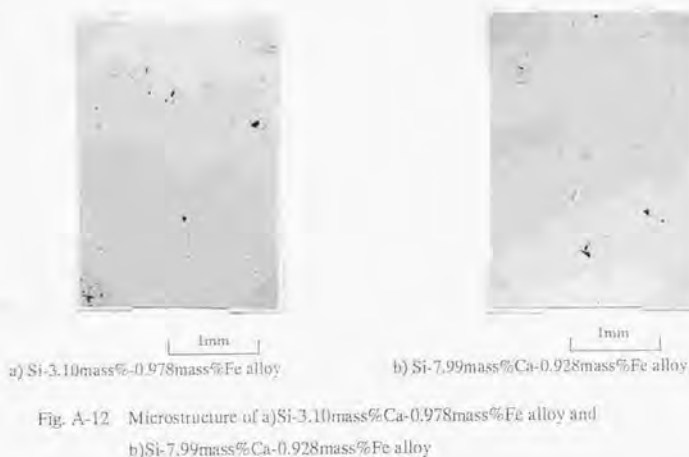


Fig. A-11 Relationship between $\gamma_{\text{Fe(l)}}$ of melt at eutectic and Fe elimination ratio by acid leaching.

徐冷凝固試料の Ti、Fe 除去率と共晶線上における液相中 Ti、Fe の活量係数の間に相関は見られなかった。Si 中 Ti、Fe の偏析係数はそれぞれ 2×10^{-4} 、 6.4×10^{-4} であり、理想的な平衡凝固が行われた場合、Ti、Fe の除去率は偏析係数に応じてほぼ 100% となるはずである。Fig. A-12 に徐冷凝固実験の組織観察図を示す。



Si 結晶粒の間に不純物の濃縮部が複雑に入り組んでおり、一部結晶粒内に取り残されている様子がわかる。Ti、Fe の除去率は結晶粒内に取り残されている不純物の濃縮部の量に依存すると考えられ、化学熱力学的な寄与よりも凝固時における組織の配置や形態による寄与が大きいと考えられる。

酸浸出法による Ti、Fe の除去と Ti、Fe の化学平衡の間には明確な相関は見られなかったものの、Ti、Fe を 90% 以上除去することが可能であることが確認できた。特に酸浸出法による Ti の除去例はこれまで報告されておらず、新たな SOG-Si 製造プロセスに応用できると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、常に適切に懇切なご指導、ご教授下さいました森田一樹助教授に心から感謝いたします。

本研究を行うにあたり、貴重なお助言をいただきました前田正史教授、梅田高照教授に深く感謝いたします。また、本研究を行うにあたり、実験遂行上の支援および適切なご助言をいただきました山脇道夫教授に深く感謝いたします。また、本研究を行うにあたり、常に暖かくご指導くださいました月橋文孝助教授に深く感謝いたします。

また、これまで多大なご指導をいただきました佐野信雄名誉教授に深く感謝いたします。

実験を行うにあたり、多大なご援助、ご協力をいただきました鈴木吉哉博士、中村成子博士、網谷満美子女史、安本勝技術官、山本剛久助手に厚く感謝いたします。

最後になりましたが、研究生活全般にわたり快く協力して下さいました、小林能直博士、谷口剛教氏、谷口真紀女史、植田滋氏、太田光彦氏、久米康介氏、五十川徹氏をはじめとする鉄冶金学研究室、反応プロセス工学研究室の皆様心からお礼申し上げます。



