

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

シリコン精錬を目指したナトリウム蒸発法の開発

2. 研究代表者

森戸 春彦（東北大学 多元物質科学研究所 助教）

3. 研究シーズ探索成果の概要

急速に拡大する太陽電池の需要に応じるため、太陽電池用シリコン(Si)の安定かつ低コストな製造プロセスの開発が求められている。本研究はナトリウム(Na)溶媒蒸発による高純度 Si の結晶化を利用した革新的 Si 精錬法を開発することを目的とした。

本研究では、低純度 Si を Na 融液中に溶解させ、その Na-Si 溶液から溶媒である Na を蒸発させることで、大きさが数ミリメートルの Si を再結晶化させることに成功した。本手法で得られた Si 結晶粒では、Na と B を除くほとんどの不純物元素の濃度が低下し、低純度原料の Si 中に最も多く含まれていた Fe の濃度は約 3200 mass ppm から 1.5 mass ppm まで減少した。また、結晶の表面や使用したルツボ底面を調べることで、Na-Si 溶液中における不純物の分配挙動を明らかにした。当初の目論見通り、本手法の精錬効果が明らかになり、太陽電池用 Si の新しい精錬プロセスとしての応用が期待される。

4. 研究シーズ探索のねらい

本研究は、Na 溶媒蒸発による高純度 Si の結晶化を利用した革新的 Si 精錬法を開発することを目的とした。具体的には、Na 溶媒蒸発法を用いて Si 結晶を作製し、溶液組成や Na 蒸発速度などの精錬条件が Si 結晶の形態や不純物の分配挙動、精錬効果などに及ぼす影響を明らかにしようとした。

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5.1 方法

図1に本研究で提案する Na 溶媒蒸発法の概略を示す。本手法では、低純度 Si を溶解させた Na-Si 溶液から溶媒である Na を蒸発させることにより Si を再結晶化させる。Si 中の金属不純物元素の多くは Si 融液が凝固する際、液相中へ著しい濃縮挙動を示すため、Na 溶媒蒸発に伴い、不純物元素が Si 結晶の表面に凝固偏析することが期待される。

この手法では溶媒蒸発時の溶液中への不純物の偏析により高純度化が達成されるため、Na の蒸発速度の制御が重要となる。Na の蒸発速度が速いと、

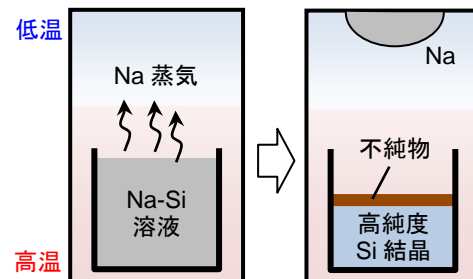


図1 Na 溶媒蒸発による Si 結晶の高純度化プロセスの概要

Si 結晶の多核発生が起こり、結晶粒界に不純物が偏析してしまう恐れがある。そのため、Na を徐々に蒸発させ多核発生を抑制して Si 結晶の粒成長を促し、不純物を効率的に偏析させる必要がある。

本研究では自ら作成した Na と Si の二元系状態図 (H. Morito *et al.*, J. Alloys & Comp. **480** (2009) 723) を基に、加熱温度条件を設定し、Na 蒸発速度を制御することで Si 結晶の粒成長を促した。Si 結晶の具体的な作製手法を下記に示す。

出発原料として粉末状の低純度 Si および金属 Na 片 (純度 99.95%) を用いた。Ar 雰囲気グローブボックス内で、低純度 Si 粉末および金属 Na 片を、Si のモル濃度が 40 mol% となるように秤量し、外径 20 mm の BN ルツボ (純度 99.5%) の中に入れた。図 2 に示すように、上記の低純度 Si 粉末および金属 Na が入ったルツボを上部に、低純度 Si 粉末だけを入れた BN ルツボを下部に配置し、これらを Ar 雰囲気下でステンレススチール製 (SUS) 反応容器内に封入した。この反応容器を 2 段型電気炉内に設置し、容器上部および容器下部の温度をそれぞれ T_{top} および T_{bottom} とした。 T_{top} および T_{bottom} をともに 900°C に設定して 1 h 加熱後、30 min かけて T_{bottom} だけを 850°C まで下げた。温度勾配を設けることにより上部ルツボ中の Na-Si 溶液から Na が蒸発し、蒸発した Na の気体 (蒸気) は下部に配置した低純度 Si 粉末と反応して NaSi として回収される。 $T_{top} = 900^{\circ}\text{C}$, $T_{bottom} = 850^{\circ}\text{C}$ の条件で SUS 容器を 64 h 加熱後、室温まで炉冷した。グローブボックス中で反応容器を開封し、試料を取り出した。その後、大気中でエタノールと蒸留水を用いて得られた試料を洗浄した。

原料および精製された Si 中の不純物濃度をグローブ放電質量分析装置 (GD-MS) を用いて測定した。生成物中の結晶相の同定には、粉末 X 線回折測定装置を用いた。また、走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で生成物の組成分析を行った。

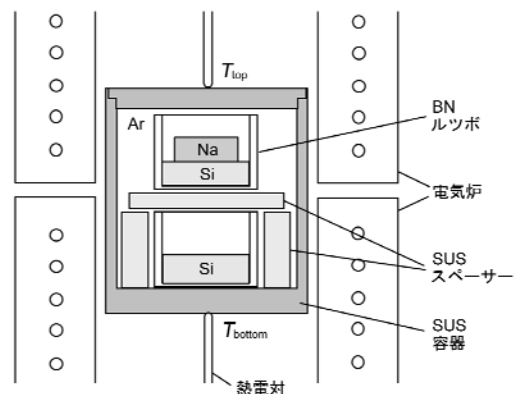


図 2 反応容器の概略図

5. 2 成果

T_{top} および T_{bottom} をともに 900°C に設定し 1 h 加熱することで、Na と Si を入れた上部ルツボ内に Na-Si 溶液を作製した。その後、 T_{bottom} だけを 850°C まで下げ、上部ルツボから徐々に Na 溶媒を蒸発させた。64 h の加熱後に取り出した上部ルツボ内の生成物の光学顕微鏡写真を図 3(a) に示す。図 3(b) はルツボ内の試料の模式図である。ルツボ底部に 5 mm 程度の大きさの粒状 Si 結晶が二つ生成していた。これらの Si 結晶には金属光沢があり、図 3(c) に示すような緻密で、一部ファセットや成長ステップが見られた。この塊の表面には部分的に茶褐色の晶出物も付着していた。Si 結晶のルツボに接していた部分では図 3(d) に示す SEM 写真に

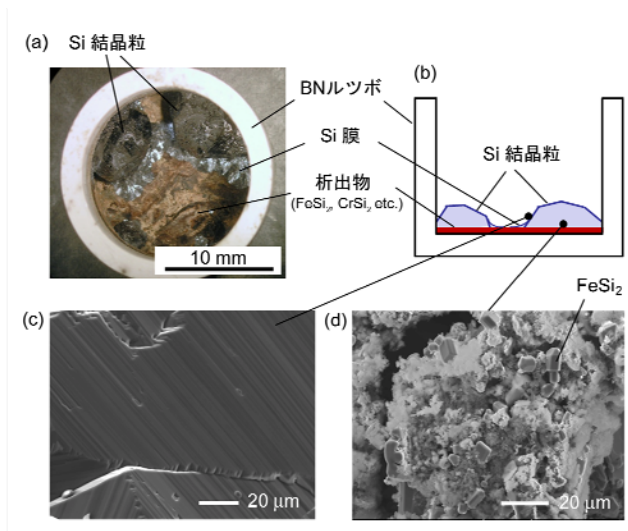


図 3 (a) 精錬後の Si 結晶写真、(b) 試料断面図、(c) 結晶表面写真、(d) 結晶底面写真

みられるように、数マイクロメートルの Si 結晶の多結晶凝集物と数マイクロメートルの角柱状の結晶が複数観察された。これらの晶出物を組成分析した結果、Si の他に Na、Al、Fe、Ca、Ti および

Cr が検出された。ルツボ底面で Si 結晶粒以外の場所には茶褐色の生成物がみられた。組成分析で、この生成物中に Si、Na、Al、Fe、Ca、Ti および Cr が検出され、X線回折測定で FeSi_2 や CrSi_2 などのケイ化物が含まれていることが示された。

原料の低純度 Si 粉末および精錬後の Si 結晶の塊について、GD-MS を用いて不純物濃度を測定した結果を表 1 に示す。精錬後の Si 結晶については、結晶の最表面と機械切削で約 2~3 mm 削った面について分析を行った。原料中には Fe: 3200 mass ppm (以下 ppm は mass ppm を表す) をはじめ、Al の 510 ppm や P: 73 ppm、Ca: 96 ppm、Ti: 170 ppm、Cr: 520 ppm、Mn: 260 ppm、Ni: 61 ppm など多くの金属不純物が含まれていた。精錬後の Si 結晶の塊の内部では、ほとんどの不純物元素の含有量が減少した。原料 Si 中に不純物元素として最も多く含まれていた Fe は、原料中には 3200 ppm 含まれていたのに対し、精錬後の結晶の最表面では 170 ppm まで減少していた。さらに、最表面から 2~3 mm の結晶内部での不純物濃度は 1.5 ppm であった。通常の一方向凝固では除去しにくい C や P も、原料中にはそれぞれ 330 ppm および 73 ppm 含まれていたが、精錬後の結晶内部ではそれぞれ 70 ppm および 3.4 ppm まで減少していた。Si 融液の凝固法では除去しにくい元素についても、本手法が効果的であることが示された。

表 1 原料粉末および精錬後の Si 結晶中の不純物濃度

元素	不純物濃度 (mass ppm)		
	原料粉末	精錬後の Si 結晶粒	
		表面	内部
Li	0.22	0.036	0.012
B	9.1	490	120
C	330	8700	70
O	2300	9800	150
Na	2.6	480	85
Mg	12	12	0.13
Al	510	2400	6.0
P	73	34	3.4
Ca	96	82	1.7
Sc	0.35	1.1	0.001
Ti	170	2.3	0.016
V	7.9	0.24	0.005
Cr	520	31	1.6
Mn	260	44	0.49
Fe	3200	170	1.5
Co	1.7	0.11	0.002
Ni	61	7.6	0.18

私たちが推定する本研究の Si 精錬の過程の概略を図 4 に示す。Na-Si 二元系状態図で 900°C での液相線の組成は約 Na : Si = 40 : 60 にあり、Na : Si = 60 : 40 の原料組成では、Si はすべて Na 溶媒中に溶解する。試料形態観察結果で述べたように、Na 溶媒蒸発で晶出した Si 結晶の塊とルツボの底の間に Fe や Cr、Ti などの遷移金属元素が沈積していた。このことより、これらの元素は Na および Na-Si 融液中への溶解度が小さく、溶解しきれなかったこれらの元素は Si が Na 溶媒に溶解する際にケイ化物として掃き出されたと考えられる。 FeSi_2 や CrSi_2 の密度はそれぞれ 4.94 と 4.98 Mg/m^3 で、Na-Si 融液の密度 (NaSi 結晶の密度 1.74 Mg/m^3) よりもかなり大きいことから、ケイ化物はルツボの底に沈積する。(図 4(a)-(b))

また、Na 溶媒の蒸発で約 Na-60mol%Si までは飽和状態で融液中に存在する不純物元素のシリサイドのみ析出が継続する可能性がある。さらに Na の蒸発が進みおよそ Na-60mol%Si よりも Na 量が少なくなると不純物の析出に加え Si の晶出が始まる。再晶出した Si 結晶表面の一部にも茶褐色

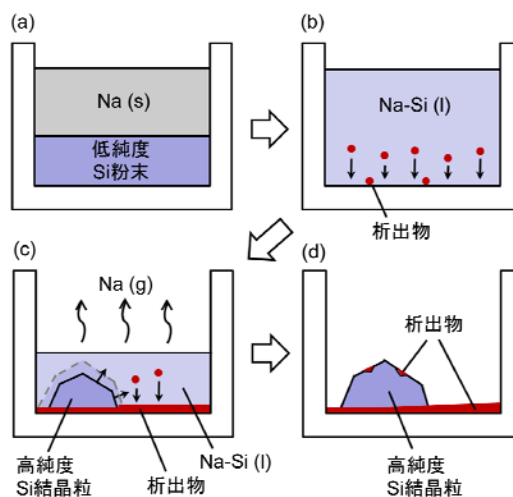


図 4 Na 溶媒蒸発法を用いた Na-Si 溶液からの Si 結晶作製の概略図

の析出物が付着していたことから、不純物元素は Na-Si 融液側により多く分配されて、Na が完全に蒸発すると溶液中に濃縮した不純物が結晶の表面およびルツボ底面に晶出したと考えられる。(図 4(c)-(d))。

結晶表面では、Al の濃度が原料 Si 中の濃度よりも高かった。Na, Si および Al は 600°C 以上の温度で反応し、NaAlSi の化合物を形成する(H. Neufeld, J. Inst. Met. **78** (1950) 25)。このことから、Fe や Cr などの遷移金属元素に比べると、Al は Na または Na-Si 融液中への溶解度が高いことが考えられる。

Si 結晶の電気的特性に大きく影響を及ぼす B に関しては、試料中に含まれていた量(120 ppm) は原料中に含まれていた量(9.1 ppm)よりも多くなった。これは、試料作製時に使用した BN ルツボから B が混入したためと考えられる。B の混入は BN 以外のルツボを使用することで回避できる可能性がある。

本手法では、精製した Si 結晶中への Na の混入(汚染)が最も懸念される。表 1 に示すように Na 濃度は原料中では 2.6 ppm であったのに対し、精錬後の結晶内部では 85 ppm まで増加した。Si 結晶の塊を原料にして太陽電池セルを作製する場合、融点以上で Si を一旦融解した後、インゴットや板状の形状に加工させることが想定される。Na は高温における蒸気圧が高いため、結晶中に取り込まれた Na は、Si を融解させてインゴットを板材にする工程で取り除かれる可能性が考えられた。そこで、不純物を分析した後の結晶を BN ルツボに入れ、真空中で Si の融点以上である 1450°C まで昇温し、この温度で 8 h 加熱した。得られた結晶の表面を約 1 mm 機械切削し、GD-MS で不純物濃度の測定を行った。Na の濃度は、融解前の 85 ppm から、融解後は 0.055 ppm まで減少した。Na 溶媒からの再結晶の過程で結晶中に取り込まれた Na は、真空中での再溶解により原料中の濃度 2.6 ppm よりも低減させることができた。さらに真空中での再溶解後では Mg の濃度が 0.023 ppm、P:0.40 ppm、Ca:0.12 ppm となり、高温で蒸気圧が高い元素の濃度も減少した。Yugeらによって報告されているように、蒸気圧の高い P の濃度は真空中での電子ビーム溶解によって低減されることが報告されている(N. Yuge *et al.*, Prog. Photovolt: Res. Appl. **9** (2001) 203)。本研究でも、真空中での融解は、蒸気圧が高い元素の除去に有効であることが認められた。

反応容器を冷却後、上部ルツボ内に金属 Na はみられず、蒸発させた Na は上部ルツボより低い温度に調節した下部ルツボの中の低純度 Si と反応し、NaSi が生成した。この NaSi は次回の精錬の原料とすることが可能であり、蒸発した高純度な Na を低純度 Si で回収する本過程は Na の再利用プロセスとして有用であると考えられる。Na は活性な金属であるため取り扱いには注意が必要であるが、タンタル精錬の還元剤や Na 溶融塩蓄電池材料として工業的に大量に用いられている実績がある。本手法は Na 溶媒中への溶解度差を利用した Si の選択的溶解と溶解度が低い不純物元素の沈積、ならびに Na 溶媒蒸発による高純度 Si の晶出を利用した効率的な精錬法であり、Si 結晶の低コスト大量生産プロセスとして応用されることが期待される。

6. 自己評価

太陽光発電の普及拡大を目標とする本研究分野では、発想の転換や新しい原理の探索が求められている。本課題では太陽電池の材料であるシリコンに着目し、シリコンの新しい製造方法の開発に取り組んだ。Na を溶媒に用いた本手法は従来にない独創的な精錬手法であり、本研究ではその精錬効果を実証し、新しい精錬法の端緒を見出した。精錬効率の向上やルツボ材からの不純物の混入など、解決すべき課題が残されているが、新しい原理の精錬手法を見出した点は評価できる。

成果の欄には特記していないが、本研究では Na-Si の安定性や生成条件、Na-Si と Na 蒸気圧の相関などの基礎的データを丹念に収集し、Na-Si から Si 結晶を成長させる条件を導き出した。Na と Si は資源的にも豊富な元素であり、元素戦略的にも今後使用される頻度が高くなることが予想される。Na と Si を扱う上で最も基本的な情報となる二元系状態図が存在しなかったことからわかるように、Na と Si に関する熱力学的な情報がほとんどない。その中で本研究のような基礎的なデータは学術的にも価値のある研究であると言える。

7. POの見解

太陽光発電で大量に用いられるシリコンの精錬の際のエネルギーを大幅に低減する可能性があることを期待し採択した研究である。Si結晶の低温精錬法をNa中で実現しようとする着想は非常に面白い一方で、PとBがこの方法で固相除去できること及び残留Na元素を低減することが必要であることは採択時点からPOには認識されていた。

本研究では、Na溶媒蒸発法により大きさが数ミリメートルのSi結晶を作製するとともに、Na-Si溶液中での不純物元素の挙動を解明し、Si結晶の不純物濃度を評価した。残存したNaを低減するプロセスを試み成功している。しかし、精錬の結果、得られたシリコンの純度が、必要とされるレベルに対してどの程度なのかという評価が不十分である。

推測するに、本研究の段階では、P、Bなどのドーパントの除去については不十分と思われるレベルまでにしか低減することができなかつたためと思われる。

Si半導体の精製やリサイクル中ではB濃度の制御が不可欠であり、Naも除去されるべきであるなど、元素ごとに必要とされる純度を検討する必要がある。

シリコン精錬は、冶金学的プロセスで広く研究をされており、他の純化プロセスとの比較検討することも含め、実用性のある、新しい精錬法として進展されるためのさらに十分な検討が必要であるように思われる。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

該当なし

(2)特許出願

研究期間累積件数： 0件

(3)口頭発表

①学会

国内3件、 海外0件

- ・○森戸春彦、唐橋大樹、山根久典
「NaSiの生成とNa蒸気圧」
日本セラミックス協会、東京、2010年3月24日
- ・○森戸春彦、唐橋大樹、山根久典
「NaとSiの反応におけるNa蒸気圧の影響」
日本金属学会、筑波、2010年3月30日
- ・○森戸春彦、唐橋大樹、打越雅仁、一色実、山根久典
「ナトリウムを用いたシリコン結晶の精錬」
日本金属学会、札幌、2010年9月27日

②その他

国内1件、 海外0件

- ・○森戸春彦、山田高広、山根久典、関口隆史、打越雅仁、一色実
「ナトリウム溶媒蒸発法を用いたシリコン結晶の形態制御」
東北大学多元物質科学研究所発表会、仙台、2010年12月1日

(4) その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

Na と Si に関するその他の成果(論文発表、受賞)

•H. Morito and H. Yamane

“Double helical silicon microtubes”

Angew. Chem., Int. Ed. **49** (2010) 3638–3641.

(朝日新聞(2010. 5. 7), 日経産業新聞(2010. 6. 30), 化学(**65**, 2010) 等に掲載)

•H. Morito, B. Eck, R. Dronskowski and H. Yamane

“Synthesis and crystal structure of sodium borosilicide, $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$ ”

Dalton Trans. **39** (2010) 10197–10202.

•2010 年「旗野奨学基金 第 5 回多元物質科学研究奨励賞」受賞