

太陽電池用材料製造プロセスとしてのフラックスを用いた熔融シリコンからのボロン分離法の開発

名古屋大学[院] ○棚橋 満, 武田邦彦, 中部大学 山内睦文

Table I Basicity of various oxides. (after Ban-ya³⁾)

Classification	Basic	Intermediate	Acidic
Oxide	K ₂ O ₅ > Na ₂ O ₅ > Li ₂ O ₅ > BaO > SrO > CaO > MnO > FeO > ZnO > MgO > BeO > CrO _{1.5} > FeO _{1.5} > Al ₂ O ₃ > TiO ₂ > GeO ₂ > BO _{1.5} > SiO ₂ > PO _{1.5}		

1 緒 言

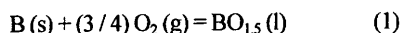
自然エネルギーとして最も期待されている太陽光エネルギーを電気へと変換するデバイスである Si 太陽電池は、

現在、半導体用超高純度 Si の製品屑や規格外品を原料として製造されている。この様に半導体産業に大きく依存した生産技術体系から脱却するために、太陽電池グレードの Si を安価に量産できる冶金的製造プロセスが提案されている。このプロセスの中で、太陽電池の品質に多大な影響を及ぼす有害不純物である B を Si から分離する工程にはプラズマ溶解法の適用が検討されているが、分離に長時間を要する¹⁾。本研究では、新規の高温プロセスによる Si と B の効率的分離法として、塩基性フラックスを用いた B の平衡および非平衡分離法を考案し、これらの方法による熔融 Si からの B の分離実験を行ったので、各 B 分離法の概略を紹介し各実験結果および検討事項について説明する。

2 フラックスを用いた高温プロセスによる

Si と B の分離の原理

このプロセスの Si からの B の分離の反応となる B の酸化反応は以下のように表される。



この反応の Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG_1 は

$$\Delta G_1 = \Delta G_1^\circ + RT \ln \{ a_{BO_{1.5}} / (a_B \cdot p_{O_2}^{3/4}) \} \quad (2)$$

$$\Delta G_1^\circ / kJ = -614.555 + 0.105141 (T/K)^2 \quad (3)$$

と表される。ここで、 ΔG_1° は反応式(1)の標準 Gibbs 自由エネルギー変化であり温度のみの関数である。また、 a_B および $a_{BO_{1.5}}$ はそれぞれ熔融 Si 中の B ならびにフラックス中の $BO_{1.5}$ の Raoult 基準の活量、 p_{O_2} は反応界面の酸素分圧である。(いずれも無次元数)。Si と B を分離する (Si 中の B 濃度をより低値にする) ということは、プロセス後の a_B の値をより小さくするということである。ここで、分離プロセスが温度一定の条件で行われることを仮定する。反応系が平衡状態となる ($\Delta G_1 = 0$ となる) まで反応式(1)を進行させる場合には、 ΔG_1° [$= -RT \ln \{ a_{BO_{1.5}} / (a_B \cdot p_{O_2}^{3/4}) \}$] は温度のみの関数であるので、 $a_{BO_{1.5}}$ の値を小さくすることと p_{O_2} の値を大きくすることがあることが式(2)から分かる。一方、系が平衡状態となる前 (非平衡状態の内) の過渡期に注目すると、より効率よく B を分離するためには、反応式(1)の駆動力である ΔG_1 の値を可能な限り負に大きな値にする必要がある。そのためには、式(2)と(3)から明らかなように、やはり、反応界面における $a_{BO_{1.5}}$ の値を小さくすることと p_{O_2} の値を大きくすることが必須条件となる。したがって、本研究では、平衡、非平衡いずれの B 分離法の場合も可能な限り上記 2 つの条件を満たすようなプロセスを考案した。以下に各 B 分離法について述べる。

3 フラックス-熔融 Si 間の平衡を利用した B 分離法

3.1 分離法の概略 反応式(1)の平衡を利用する場合には、フラックスと熔融 Si を反応容器内で接触させフラックスと Si 間の B の分配平衡を利用する金属製錬の分野でよく用いられているプロセスを採用した。フラックス組成としては、 SiO_2 飽和 $NaO_{0.5}$ - CaO - SiO_2 3 成分系とした。このフラックス系を採用した理由は以下の通りである。Table I³⁾に各種金属酸化物の塩基性度の順序を示しているが、この図によると、B の酸化物は比較的酸性を示していることから、B 分離の条件である $a_{BO_{1.5}}$ の値をより低値にするためには、B を吸収させるフラックスとしてより塩基性のものを用いる必要がある。そこで、Table I に示されるように塩基性酸化物 $NaO_{0.5}$ および CaO を含有したフラックスとした。また、フラックス-熔融 Si 界面の平衡 p_{O_2} の値を最大とするため、 SiO_2 飽和組成とした。

3.2 実験方法 Ar 雰囲気下、石英坩堝中で、各々所定組成に制御した Si-B 融体と上記 3 成分系フラックスを所定時間 (7.2 ~ 43.2 ks) 反応させた。実験温度は 1723 K, 1773 K とした。

3.3 実験結果および考察 結果の一例として、本系フラックス-熔融 Si 間の B の平衡分配比 L_B の値を、これまでに著者ら以外の研究グループにより報告されている他のフラックス系の結果^{4), 5), 6)}と比較して Fig. 1 に示す。 L_B は、次式のように、平衡時のフラックス中の B の質量%濃度 (C_B / mass%) と熔融 Si 中の B の質量%濃度 [C_B / mass%] の比で定義される B の分離の程度を示す指標である。

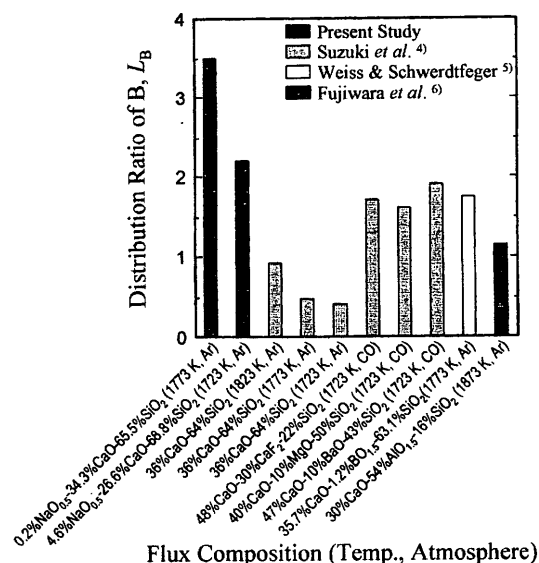


Fig. 1 Distribution ratios of boron between various flux systems and molten silicon in temperature range from 1723 to 1873 K.

$$L_B \equiv (C_B / \text{mass}\%) / [C_B / \text{mass}\%] \quad (4)$$

この図から明らかなように、 $\text{NaO}_{0.5}$ を含有させたフラックス系を用いた本結果が最も高い分配比の値を示しており、他の塩基性のアルカリ土類金属酸化物を構成成分としたフラックス系よりも高い B 分離能力を有していることが分かった。しかしながら、 L_B の値は高々シングルオーダーであり、この B 分離法を実操業化するのは困難である。上述のように、系全体が平衡状態に達するまで反応させることを考えると、酸素分圧を最大とするためには用いるフラックスを強酸性酸化物である SiO_2 で飽和させなければならず、例え強塩基性の $\text{NaO}_{0.5}$ を含有していても、フラックスの塩基度は低下した状態であったと考えられる。したがって、平衡状態で高塩基度かつ高酸素分圧の条件を実現することは不可能である。したがって、フラックス-熔融 Si 間の B の分配平衡を利用した本プロセスは効果的な B 分離法とは言い難い。以上の知見を踏まえて、以下に示すような非平衡 B 分離法を考案した。

4 酸素インジェクションによる非平衡 B 分離法

4.1 分離法の概略 本 B 分離法は、3 で述べた方法とは全く異なり、 SiO_2 をはじめとした酸性酸化物を全く含んでいない塊状塩基性フラックスを熔融 Si と接触させると同時に Si 融体内に酸素ガスを吹き込み、高塩基度かつ高酸素分圧の条件をフラックス相-酸素ガス相-熔融 Si 相が接する界面においてのみ局所的かつ瞬間的に作り出し、系全体が平衡状態となる前（極短時間内）に、熔融 Si 中の B を酸化してフラックスに吸収させる（反応式(1)）B 分離法である。なおこの分離法では、塩基性酸化物 CaO 飽和 CaO-CaF_2 2 成分系フラックスを用いた。

4.2 実験方法 アルミナ坩堝中にて所定の B 濃度に制御した Si-B 融体に、上記塊状フラックスを添加した。その後直ちに、流量を制御した酸素ガスをアルミナ製のノズルを通して融体内に吹き込み、所定時間（60~240 s）反応させた。

4.3 実験結果および考察 結果の一例として、ガス流量を $350 \text{ Nml}\cdot\text{min}^{-1}$ とした場合の Si 中の B 濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。本実験条件では、120 s という極短時間で熔融 Si 中の B を 14 mass ppm から 10 mass ppm まで除去することができた。しかしながら、120 s 以上反応させた場合には、一旦低減した B 濃度が逆に上昇する復 B 現象が認められた。本実験では Si 浴中に酸素ガスを吹き込んでいるため、反応式(1)で表される B の酸化およびフラックス相への移行と同時に、Si の酸化反応も生じる。この反応により生成した酸性酸化物である SiO_2 がフラックスへ溶解したためフラックスの塩基度が低下し、長時間反応させた場合には復 B 挙動が生じたものと考えられる。

上記結果から、単一処理では反応時間を延長してもこれ以上の Si と B の分離は望めないもので、120 s の処理を繰り返すことにより、さらに B を分離することを試みた。繰り返し処理を行った際の Si 中の B 濃度の推移を Fig. 3 に示す。図中点線はプラズマ溶解法による B 分離試験結果¹⁾である。本法は、プラズマ溶解法と比較して脱 B 速度が速くなっていることから、効率的 B 分離法であるといえる。本法を 3 回繰り返す（全反応時間：360 s）ことにより、B 濃度を約半分の 7.6 mass ppm

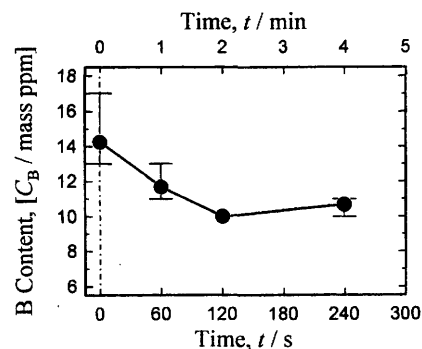


Fig. 2 Time dependence of B content in molten silicon during flux treatment with O_2 gas injection at 1773 K.

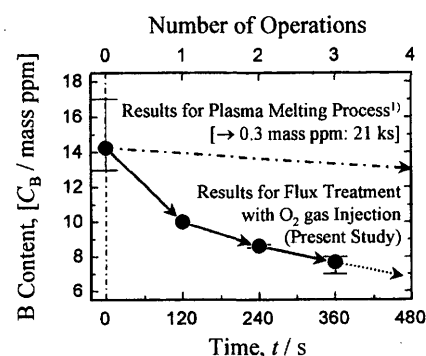


Fig. 3 Change in B content in molten silicon during repetitious treatment at 1773 K.

まで低減させることができた。さらに本法を繰り返すことにより、B 濃度のさらなる低減が可能となるものと予想される。

5 まとめ

本研究では、フラックスを用いた平衡および非平衡を利用した高温プロセスによる Si から B の分離を試み、酸素ガスを熔融 Si 中にインジェクションする非平衡 B 分離法が有望であるという知見を得た。著者らの研究グループでは、現在、この非平衡分離法を改善し、さらなる効率的な B の分離法を確立すべく研究を行っている。この研究結果についても本講演会で紹介する予定である⁷⁾。

参考文献

- 1) N.Yuge, M.Abe, H.Baba, N.Nakamura, Y.Kato, Y.Sakaguchi, S.Hiwasu, M.Obashi and F.Aratani, Proc. 11th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-11), 22-A-1-1, 115 (1999).
- 2) I.Barin, Thermochemical Data of Pure Substances Second Edition, Parts I and II, (1993).
- 3) 萬谷志郎, 第 122, 123 回西山記念技術講座, 1 (1988).
- 4) 鈴木吉哉, 杉山剛, 高野清隆, 佐野信雄, 日本金属学会誌, **54**, 168 (1990).
- 5) T.Weiss and K.Schwerdtfeger, Metall. Trans. B, **25B**, 497 (1994).
- 6) 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**, 65 (1996).
- 7) 広瀬真樹, 棚橋 満, 中東 秀夫, 武田 邦彦, 日本材料学会第 52 期学術講演会講演論文集, **1049**, (2003).