

太陽電池用シリコン製造プロセス の開発に関する物理化学的研究

名古屋大学図書	
和	1292076

棚橋 満

目 次

第 1 章 緒 論	1
第 1 章の参考文献	16
第 2 章 Si-B-N 系の熱力学	18
2.1 緒 言	18
2.2 実験原理	19
2.3 Si-B 融体の Si_3N_4 溶解度測定 (line AB(A'B'))	22
2.3.1 測定方法	22
(a) Si-1 mass% B 母合金の予備溶製	22
(b) Si_3N_4 焼結体の作成	22
(c) Si_3N_4 溶解度測定	22
(d) シリコン中のボロン濃度の定量分析	22
(e) シリコン中の窒素濃度の定量分析	24
2.3.2 実験結果および考察	26
(a) 平衡到達の確認	26
(b) Si_3N_4 溶解度	26
(c) B-N 間の相互作用係数	26
(d) 窒素溶解反応の標準自由エネルギー変化	32
2.4 固体 BN/溶融シリコン間平衡実験 (line BC(B'C'))	33
2.4.1 実験方法	33
2.4.2 実験結果および考察	35
(a) 平衡到達の確認	35
(b) シリコン中窒素濃度を用いた系の窒素分圧の算出	35
(c) ボロンの活量係数と自己相互作用係数	39
2.5 Si-B-N 系の相平衡関係	44
2.6 結 言	47
第 2 章の参考文献	48
第 3 章 Si-Al-O 系の熱力学	49
3.1 緒 言	49
3.2 実験原理	50
3.3 実験方法	55
3.3.1 mullite/溶融シリコン間平衡実験 (t. p. A(A'), B(B'))	55
(a) Si-2 mass% Al 母合金の予備溶製	55
(b) 平衡実験	55
3.3.2 SiO_2 溶解度測定 (point C(C'))	55
3.3.3 アルミニウムおよび酸素濃度の定量分析	58

3.4	実験結果および考察	59
3.4.1	mullite/溶融シリコン間反応の平衡到達の確認	59
3.4.2	SiO ₂ 溶解度	61
(a)	平衡到達の確認	61
(b)	SiO ₂ 溶解度	61
(c)	酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化	64
3.4.3	Al-O間の相互作用係数	66
3.4.4	アルミニウムの活量係数と自己相互作用係数	67
3.5	Si-Al-O系の相平衡関係	73
3.6	結言	76
	第3章の参考文献	77
第4章	Si-Ca-O系の熱力学	78
4.1	緒言	78
4.2	CaS飽和CaO-SiO ₂ -CaSスラグ/溶銅間平衡実験	80
4.2.1	実験原理	80
4.2.2	溶銅中シリコンの活量測定	82
(a)	実験方法	82
(b)	実験結果	82
4.2.3	本系スラグ/溶銅間平衡実験	84
(a)	CaS坩堝の作製	84
(b)	本系スラグの予備溶製	84
(c)	Cu-Si-S母合金の溶製	86
(d)	平衡実験	86
4.2.4	結果および考察	86
(a)	平衡到達の確認	86
(b)	本系スラグ中のSiO ₂ およびCaOの活量	88
(c)	CaSiO ₃ の生成反応の標準自由エネルギー	97
(d)	CaOの標準生成自由エネルギー	99
4.3	CaO-SiO ₂ 系スラグ/溶融シリコン間平衡実験	103
4.3.1	実験原理	103
4.3.2	実験方法	105
(a)	平衡実験	105
(b)	スラグの分析	105
4.3.3	結果および考察	107
(a)	溶融シリコン中のカルシウムおよび酸素濃度の経時変化	107
(b)	平衡カルシウム濃度	109
(c)	Ca-O間の相互作用	109
(d)	溶融シリコン中へのSiO ₂ 溶解反応の標準自由エネルギー変化	113
(e)	溶融シリコン中のカルシウムの熱力学データ	114
4.4	CaO/溶融シリコン間の平衡関係	118
4.5	結言	121
	Appendix 1	123
	第4章の参考文献	127

第 5 章	スラグ／熔融シリコン間のボロンおよびリンの平衡分配比	129
5.1	緒言	129
5.2	ボロンの分配比	131
5.2.1	スラグ系および分配反応	131
5.2.2	実験方法	132
(a)	スラグの溶製	132
(b)	分配実験	133
5.2.3	実験結果および考察	133
(a)	分配比の経時変化およびスラグ組成の変化	133
(b)	分配反応におよぼすスラグの塩基度および粘性の影響	143
(c)	スラグの脱ボロン能力の比較	148
5.3	リンの分配比	150
5.3.1	スラグ系および分配反応	150
(a)	スラグ系	150
(b)	分配比および phosphide capacity	151
5.3.2	実験方法	152
(a)	スラグの溶製	152
(b)	Si-P 母合金の予備溶製	152
(c)	分配実験	154
(d)	スラグの分析	154
5.3.3	CaO 飽和 CaO-CaF ₂ スラグを用いた分配実験の結果および考察	157
(a)	分配反応の平衡到達の確認	157
(b)	スラグ中のリンの賦存状態	159
(c)	Si-Ca 融体中のリンの熱力学的性質	160
(d)	CaO-CaF ₂ 系スラグ／熔融シリコン間のリンの平衡分配比	161
5.3.4	AlO _{1.5} -CaO-SiO ₂ 系スラグを用いた分配実験の結果および考察	163
(a)	スラグ組成の変化	163
(b)	スラグ／シリコン界面酸素分圧の算出	166
(c)	AlO _{1.5} -CaO-SiO ₂ 系スラグ／熔融シリコン間のリンの分配比	168
5.3.5	BaO-BaF ₂ 系スラグを用いた分配実験の結果および考察	173
(a)	分配比におよぼすスラグ組成の影響	173
(b)	スラグ／熔融シリコン界面酸素分圧の算出	173
(c)	分配比の酸素分圧依存性	175
5.3.6	スラグの脱リン能力の比較	175
5.4	スラグ原単位	177
5.5	結言	182
Appendix 2		184
第 5 章の参考文献		187

第 6 章	スラグ添加・酸素吹き込みによるボロンの除去	188
6.1	緒 言	188
6.2	実験原理	189
6.3	スラグ添加・酸素吹き込み実験	191
6.3.1	実験条件	191
6.3.2	実験方法	191
	(a) $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2$ 系スラグの焼成	191
	(b) スラグ添加・酸素吹き込み実験	191
6.4	実験結果および考察	194
6.4.1	シリコン融体組成の経時変化	194
6.4.2	スラグ組成の変化	194
6.4.3	スラグ/熔融シリコン間反応機構	197
	(a) カルシウムおよびシリコンの挙動	197
	(b) ボロン除去反応の見かけの反応次数および反応速度	198
6.4.4	ボロンの除去率およびシリコンの酸化損失率	201
6.4.5	「酸素・スラグ同時インジェクション法」を SOG-Si 製造プロセスへ適用するために必要な条件	202
6.5	結 言	205
	第 6 章の参考文献	206
第 7 章	総 括	207
	謝 辞	211
	研究業績	212

第1章

緒 論

本研究は、太陽電池用シリコン製造プロセスの開発に関する物理化学的基礎研究である。その研究背景を以下に述べる。

近年、人口の増加および著しい産業の発達により地球上で消費されるエネルギー量は増大の一途をたどっており、今後もその傾向は継続するものと考えられる。これまで、このように増大するエネルギー需要を賄ってきたのが、火力発電および原子力発電である。しかしながら、化石燃料資源の枯渇、ならびに発生する CO_2 、 NO_x 、 SO_x などによる大気汚染、地球温暖化、酸性雨に起因した森林の枯死をはじめとした環境悪化、あるいは最近の高速増殖炉でのナトリウム漏洩事故および原子炉内で不可避免的に造成される毒性の高いプルトニウム[†]の安全管理問題などの核取り扱いの危険性といった数多くの深刻な資源・環境問題を誘発している。また、1995年の阪神・淡路大震災において、電気、ガス、水道などのライフラインの寸断により被災者の生活に支障を来したという苦い経験から、エネルギー供給源の分散化の必要性も高まっている。このような現状から、無尽蔵かつクリーンであり、その上発電過程での危険性がなく、規模に応じ需要地での発電が可能である結晶シリコン太陽電池^{††}による光発電が将来のエネルギー源として大いに注目されている。

しかしながら、いまだ太陽光発電は汎用電力として利用されていない。これは以下の理由による。

[†] 半減期が 2.41×10^4 年と非常に長い。数ある元素の中でも極めて毒性が高く、強力な発がん性物質である。

^{††} 太陽電池には、結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、GaAs あるいは InP といった III-V 族化合物半導体太陽電池などいくつかの種類があるが、資源の豊富さ、光電変換効率、信頼性などを総合的に考慮すると、電力用としては結晶シリコン太陽電池が適当である。

我が国の長期エネルギー需要見通しから試算すると、西暦2000年頃には約100万 kW_p / year という大規模な太陽電池の設備の建設が必要であるとされており^[1.1]、これを実現するためには、原料である高純度シリコンを2～3 yen / g 以下で年間1万 ton 製造しなければならない^[1.2]。それにもかかわらず、今現在、太陽電池に用いるシリコンを製造する専用のプロセスが存在せず、Fig. 1-1^[1.3]に示すような工程を経て生産される過剰品質の半導体用シリコン (SEG-Si; Semiconductor Grade Silicon, 純度：10 N [99.99999999 mass%] 以上) のオフグレード品あるいは余剰品が太陽電池の原料に充てられていることから、上述した規模の太陽電池設備に必要な高純度シリコンの需要に対応することができないのが現状である。この現状を改善し、**量産型の太陽電池用シリコン (SOG-Si; Solar Grade Silicon, 目標純度：6～7 N)** 専用の製造技術を開発しない限り、火力・原子力発電から太陽光発電への転換はあり得ない。

そこでまず、Fig. 1-1 に示した現行高純度シリコン製造プロセスの問題点を明らかにする。このプロセスは大きく分けて、

- (1) 炭素熱還元法により珪石から冶金級シリコン (MG-Si; Metallurgical Grade Silicon, 純度：98～99 mass%) を製造する工程。
- (2) Siemens-C 法をはじめとした揮発性塩化シリコン化合物の蒸留精製および水素還元工程。
- (3) シリコンの単結晶化工程。

の3つの工程から成り立っている。とりわけ図中ハッチで示した(2)のガス蒸留精製工程とベルジャー内で通電加熱したシリコン細線上に凝縮成長させる水素還元工程でエネルギー原単位が大きく、量産にも適していない。なお、(3)も生産性が悪い工程であるが、シリコン太陽電池の光電変換効率の理論値(熱力学的限界値)が29%であるのに対し、研究段階の変換効率のトップデータが単結晶で22.6%、鑄造多結晶で17.8%であり単結晶と多結晶の大きな品質の違いがないことを考えると、(3)の単結晶化工程を省いても差し支えがないものと考えられる^[1.4]。

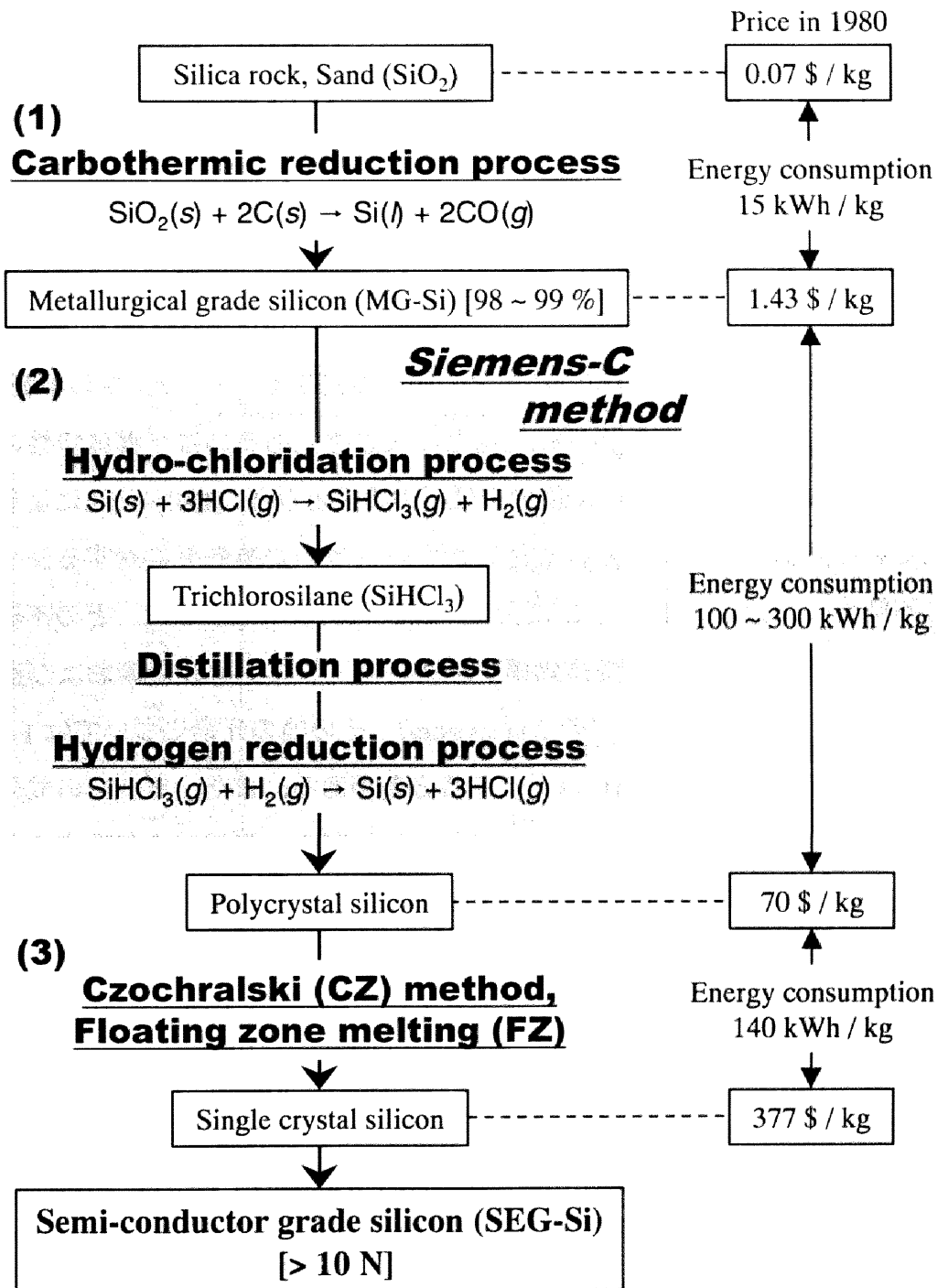


Fig. 1-1 Macro-flow chart of process and energy consumption in 1980 for the production of SEG-Si.

したがって、上述したように量産型の SOG-Si 製造プロセスを開発するためには、最低限この(2)の蒸留精製・水素還元工程に代わる新たなシリコンの精製技術を開発する必要がある。

本研究は、これまで述べてきた社会的要請に応えるために、SOG-Si 製造プロセス開発の一環として量産型のシリコン中の不純物除去法確立を目指し研究を行った。

SOG-Si として要求される特性について明らかにする。シリコン中の不純物は、基板製造における異相の析出や転位などの欠陥導入あるいは半導体特性の悪化など、種々な形で太陽電池の変換効率低下の原因となる。Fally *et al.*により報告されている多結晶シリコン基板を用いた太陽電池の変換効率に対するシリコン中の不純物の影響^[1.5]を Fig. 1-2 に示す。図から明らかなように、どの不純物についても、ある濃度を境に変換効率が急激に低下しており、炭素および酸素については、 $2 \times 10^{17} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ (約 2 mass ppm)、その他の元素については $1 \times 10^{16} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ (約 0.2 mass ppm) 以下にする必要がある。また、これらの成分の中でもボロンおよびリンは dopant と呼ばれ、高品質の太陽電池を製造するためには、とりわけシリコン中のこれらの成分の濃度を正確に制御する必要がある。p 型 dopant であるボロンと n 型 dopant であるリンをドーピングする場合のシリコン単結晶の抵抗率におよぼす dopant 濃度の影響 (アーヴィン曲線)^[1.6]を Fig. 1-3 に示す。一般的に、dopant 濃度は、シリコン太陽電池の基板の抵抗率が $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度となるように調整される (ドーピングされる)^[1.6]。Fig. 1-3 から分かるように、ボロンあるいはリン濃度が $10^{15} \sim 10^{16} \text{ atom} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、つまりボロンの場合、 $0.01 \sim 0.08 \text{ mass ppm}$ 、リンの場合、 $0.02 \sim 0.2 \text{ mass ppm}$ に調整する必要がある。これらの最適 dopant 濃度範囲は、対象 dopant 以外の不純物成分が全く存在しないという仮定に基づいて求められており、その他の不純物が共存する場合は、この濃度範囲が若干変化する可能性はあるものの、現在では、このような純度 (不純物レベル) のシリコンが SOG-Si として適当であるとされている。

上記の不純物レベルのシリコンを製造する技術開発に関しては、1970 年代初

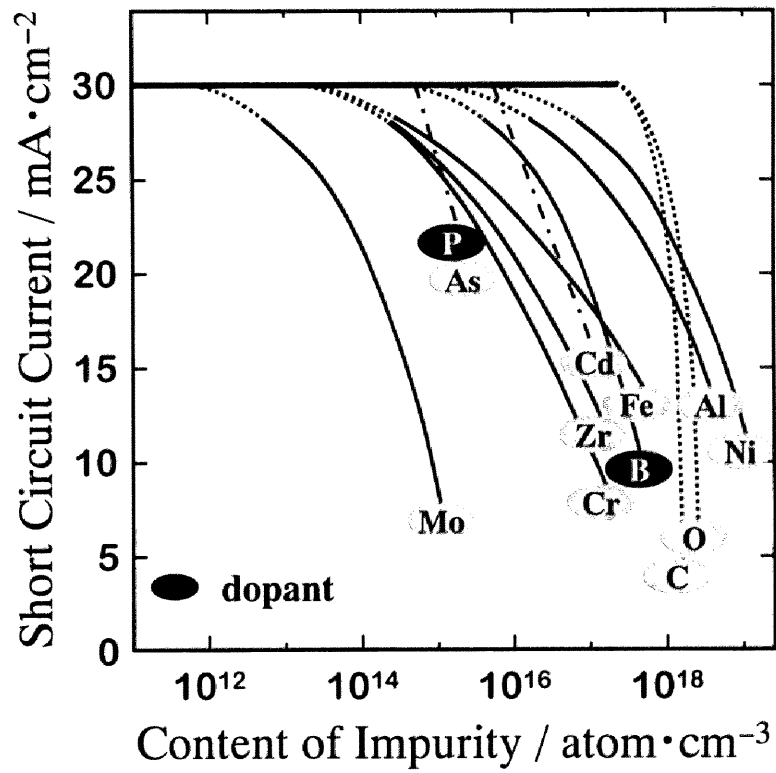


Fig. 1-2 Effect of impurities in poly-silicon wafers on short circuit current.

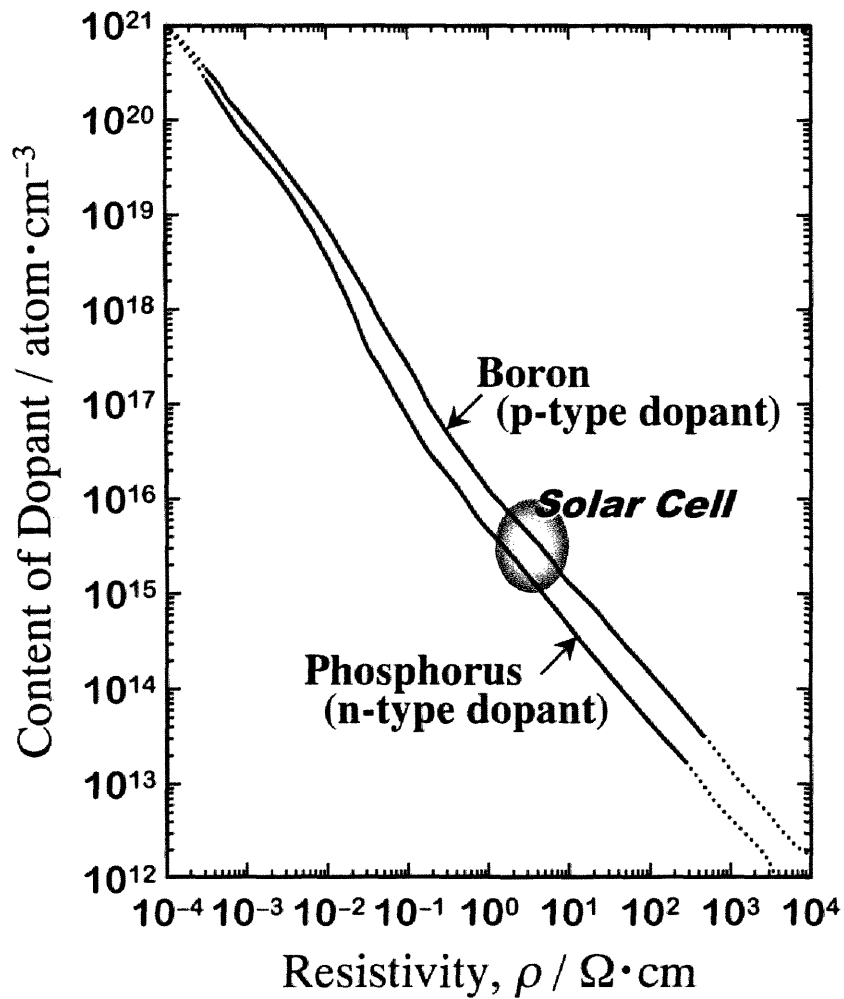


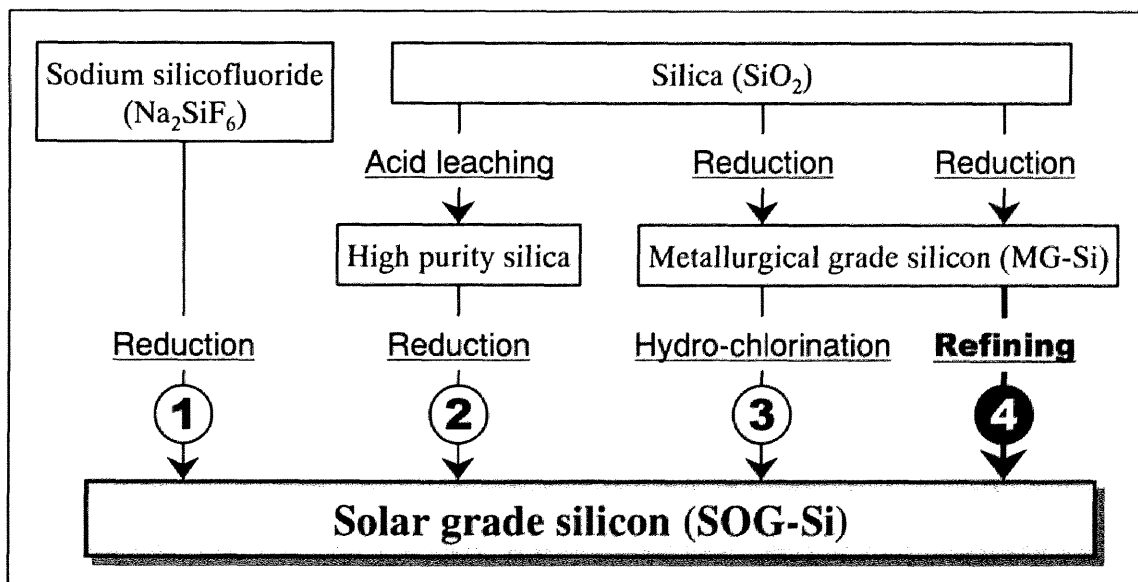
Fig. 1-3 Effect of content of dopant in single crystal silicon on its resistivity.

頭から国内外で研究されており、とりわけ国内においては、通産省が推進するサンシャイン計画の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が中心となって研究を推進している。そこで、SOG-Si 製造プロセス開発に関する最近の研究の成果、特長ならびに問題点を明らかにする。

現在開発されているプロセスは、大別すると下図に示すように以下の 4 種類に分類される。

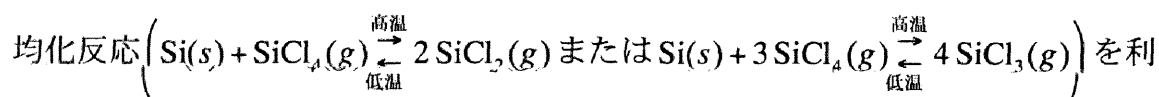
- ① 珪フッ化物 (Na_2SiF_6) を還元して高純度シリコンを得る方法。
- ② 天然資源のシリカを酸で洗浄し、高純度なシリカにした後、還元して直接高純度シリコンを得る方法。
- ③ MG-Si を原料とし、これを塩化などによりガス化蒸留して不純物を除去した後、再度還元し高純度シリコンを得る方法。
- ④ MG-Si をそのまま冶金的に精製し高純度シリコンを得る方法。

プロセス①はリン酸肥料製造の副産物である Na_2SiF_6 を原料とし、これと金属ナトリウムを反応させてシリコンと NaF との混合物を生成させ、これを溶解してシリコンを分離する方法である（SRI 法^{1,7)}）。この方法は原料として副産物を利用するために立地が制約されることと、ナトリウムの混入の問題があり、工業化には至っていない。



プロセス②は、原料中の不純物の大部分が還元後のシリコンに移行することに着目し、還元時に使用するシリカならびに還元剤から予め積極的に不純物を除去しておき、高純度シリカの還元により直接高純度なシリコンを得るという方法である。この方法には精製カーボンブラックを還元剤に用いる ACR 法^[1.8]、高純度 SiC で還元する HPS 法^[1.9]やアルミニウムで還元する方法^[1.10]、高純度炭素粉による直接還元法^[1.11]がある。またこれら以外にも、粉殻^{***}を原料とする試み^[1.12]やマグネシウムを還元剤に利用する試み^[1.13]もなされている。これらの方法は精製原料を使用するため、還元工程でのシリコンの歩留まりが高いという利点を有している。しかしながら、還元剤の精製技術ならびに還元後のシリコン中に混入する還元剤の除去法の確立が必要不可欠となる。

プロセス③は基本的に先述した Fig. 1-1 に示した方法を改善したものであり、NEDO 流動床法^[1.14]、UCC 法^[1.15]、Hemlock 法^[1.16]など低コスト化を図った報告がある。また、簾らは、シリコンの低級塩化物の生成・分解反応、いわゆる不均化反応



を利用したシリコンの精製を試みている^[1.17]。しかしながらこれらの方法は、量産化が難しく、SOG-Si 製造技術としては適当でない。

それに対して、プロセス④はシリコンを熔融状態で精製するため、量産が可能であることから、現在 SOG-Si 製造技術として最も注目されており、このプロセス④に関する技術開発が最も盛んになされている。この MG-Si の冶金的精製法としては、熔融シリコンとスラグの分配平衡を利用するスラグ処理、真空処理などによる揮発性元素の蒸発除去、凝固時の偏析を利用する一方向凝固法などが取りあげられている。ここで、このプロセス④の出発原料となる MG-Si 中の不純物成分およびその濃度を Table 1-1^{[1.17]-[1.19]}に、研究・開発されている冶金的精製法およびその成果をまとめて Table 1-2^{[1.20]-[1.35]}に示す。Table 1-2 か

^{***} 主成分はセルロースで、これを燃やした灰の約 90 %はシリカである^[1.6]。

Table 1-1 Chemical composition of MG-Si.

Impurity, <i>i</i>	Content of impurity, C_i / mass%		
Al	0.10	0.15 ~ 0.39	0.15
B	0.0025	0.0015 ~ 0.0031	0.002
C			0.05
Ca	0.085		
Cr	0.0020	0.0093 ~ 0.037	
Cu	0.0060		
Fe	0.63	0.40 ~ 0.60	
Mg	0.0050		
Mn	0.014	0.014 ~ 0.020	
Ni	0.0050	0.0063 ~ 0.019	
P	0.0050	0.0022 ~ 0.0055	
Ti	0.0090	0.027 ~ 0.043	
V	0.020	0.015 ~ 0.036	
Zr	0.030		
Ref.	[1.17]	[1.18]	[1.19]

Table 1-2 Compilation of researches on development of pyrometallurgical refining method to product SOG-Si from MG-Si.

報告者 (報告年)	対象 不純物	精製法	成果	到達度* (SOG-Si レベル)	Ref.
Dietl (1987)	B, P	CaF ₂ -CaO-SiO ₂ 系スラグ処理 (温度については不明)	B: 30 → 8 mass ppm, P: 30 → < 1 mass ppm	×	[1.20]
鈴木ら (1990)	B	1723 K にてアルカリ土類金属酸化 物を主体とする珪酸塩スラグ処理	CaO-BaO-SiO ₂ 系スラグで分配比** : 2 (最大値)	×	[1.21]
Weiss & Schwerdtfeger (1994)	Al, B, Ca, Mg, Na, Ti	1773 ~ 1873 K にて CaO-SiO ₂ , NaO _{0.5} - SiO ₂ および CaO-X-SiO ₂ 系スラグ処理 (X = AlO _{1.5} , MgO, TiO _x , BO _{1.5})	左記の各スラグと平衡する熔融シリコン中の 各成分の濃度を測定	×	[1.22]
藤原ら (1996)	B	1873 K にて CaO-AlO _{1.5} -SiO ₂ 系 スラグ処理	分配比** : 1 程度	×	[1.23]
Fujiwara <i>et al.</i> (1996)	P	1873 K にて CaO-AlO _{1.5} -SiO ₂ 系 スラグ処理	分配比** : 3 程度	×	[1.24]
鈴木ら (1990)	Al, Ca, P	1723 ~ 1773 K にて真空溶融処理 (全圧 0.027 Pa)	Al: 3440 → 1080, Ca: 440 → 45, P: 32 → 6 (単位 : mass ppm)	×	[1.25]
	B	Ar + O ₂ および Ar + CO ₂ プラズマ溶解処理	28 → 2 ~ 4 mass ppm	×	
Suzuki <i>et al.</i> (1992)	B	Ar + H ₂ O プラズマ溶解処理	35.7 → 0.4 mass ppm	×	[1.26]
Ikeda & Maeda (1992)	Al, B, C, Ca, Fe, P, Ti	電子ビームボタン溶解処理 (真空処理)	Al: 1800 ~ 2000 → 470, B, Fe, Ti: 除去不可能, C: 150 ~ 180 → 15, Ca: 1300 ~ 1400 → 20, P: 35 ~ 45 → 3 (単位 : mass ppm)	×	[1.27]

馬場ら (1993)	B	Ar + H ₂ O プラズマ溶解処理	6 ~ 28 → < 0.1 mass ppm	○	[1.28]
Ikeda & Maeda (1996)	B, Ca, Fe	回転式トーチを用いた Ar + H ₂ O および Ar + O ₂ プラズマ溶解処理	B: 12 → < 1 mass ppm, Ca: 250 → 100, Fe: 除去不可能	×	[1.29]
湯下ら (1997)	Al, Ca, P	1772 ~ 1915 K にて 真空溶融処理 (全圧約 10 ⁻² Pa)	Al: 570 ~ 900 → 53, Ca: 80 ~ 150 → < 0.1, P: 20 ~ 27 → < 0.1 (単位: mass ppm)	一部 ○	[1.30]
	P	1773 ~ 1823 K にて 真空溶融処理 (全圧 40 ~ 190 Pa)	20 ~ 27 → 1 mass ppm	×	
高尾ら (1989)	Al, B, Cu, Fe, P	一方向凝固精製	Al: → 初期濃度の約 1 / 1000, B, P: 除去不可能, Cu: → 初期濃度の約 1 / 100, Fe: → 初期濃度の約 1 / 10000	一部 ○	[1.31]
金子 (1992)	Al, B, Ca, Cr, Fe, Ni, P, Ti	冷却坩堝法による 非接触凝固精製	Al: 600 → 1, B, P: 除去不可能, Ca: 100 → 0.02, Cr: 0.5 → 0.0001, Fe: 300 → 0.01, Ni: 1 → 0.0002, Ti: 10 → 0.001 (単位: mass ppm)	一部 ○	[1.32]
Ikeda & Maeda (1994)	Al, B, Fe, P	電子ビーム溶解による 連続的凝固精製	Al: 1800 → < 0.1, B: 除去不可能, Fe: 3500 → 3, P: 42 → 4 (単位: mass ppm)	一部 ○	[1.33]
湯下ら (1997)	Al, B, Fe, Ti	一方向凝固精製	Al: 108 → < 1, B: 除去不可能, Fe: 300 → < 0.1, Ti: 20 → < 0.1 (単位: mass ppm)	一部 ○	[1.34]
Sakaguchi & Maeda (1992)	C (SiC 粒子)	フィルターを用いた懸濁 SiC 粒子の 物理的除去 (溶融濾過)	C: 100 → 30 ~ 60 mass ppm	前処理的 位置づけ	[1.35]
	C	1773 K にて酸化による脱炭 (CO ガス生成)	C: 30 ~ 60 → 10 mass ppm	×	

* 各精製法により得られたシリコン中の不純物濃度が SOG-Si の要求不純物濃度が下回っている場合は○, 上回っている場合は×を付した.

** スラッグの精錬能力の指標であり, スラッグ中不純物濃度とシリコン中の不純物濃度の比と定義される. 一般的にこの値が 100 以上ならば実
操業への適用が可能である. (第 5 章にて詳述する)

ら分かるように、MG-Si 中に含まれる不純物成分の大部分は、一方向凝固法をはじめとした凝固プロセスにより SOG-Si レベルまで不純物濃度を低減することが可能である。しかしながら、ボロンおよびリンを精製することは不可能である。これはシリコン中の各成分の固／液平衡分配係数^{****}に起因している。各成分に対する平衡分配係数、 k_0 ^[1,36]を、典型元素については族ごとに遷移元素については周期ごとにまとめて Table 1-3 に示す。この表に示された大部分の成分については、 k_0 が極めて小さい値であるのに対し、ボロン、ゲルマニウム、リン、砒素、酸素の k_0 は 1 に近い。とりわけ、ボロンとリンは MG-Si 中に存在するため (Table 1-1 参照) 除去しなければならないが、シリコン凝固時の偏析効果は期待できないことから、これに変わる新たな精製法を開発する必要がある。

そのための精製法として、ボロンやリンをはじめとした不純物の除去にスラッグ処理や揮発精製法の適用が試みられている。しかしながら、Table 1-2 に示したように、考案された精製法では、ボロンおよびリン濃度を SOG-Si レベルに低減することは難しい。唯一、馬場らは Ar + H₂O プラズマによりシリコンを溶解してボロンを酸化物のガスとして蒸発させ、ボロン濃度を SOG-Si レベルにすることができたと報告している^[1,28]が、この方法は消費電力が極めて大きく精製に対する投入エネルギーコストが割高で、多量のシリコンの酸化損失も避けられないという欠点を内包している。

また、出発原料である MG-Si は前工程の還元剤である炭素をおよそ 0.05 mass%含有する (Table 1-1 参照) ため、脱炭技術の開発が必要であるが、Table 1-2 に示すように満足な結果は得られていない。

上記の各要素技術の問題点以外にプロセス④共通の大きな問題点として、どの研究もシリコンの到達純度のみの報告にとどまっており、除去限界等の定量的な検討や除去反応を高効率化するための操業条件については言及していない

^{****} 固／液界面の平衡時の固相中および液相中の不純物 i 濃度比、 $k_0 \equiv C_i(\text{solid}) / C_i(\text{liquid})$.

Table 1-3 Solid / Liquid equilibrium distribution coefficients of various elements in silicon.

Element	Equilibrium distribution coefficient, k_0
Li	1×10^{-2}
Cu	4×10^{-4}
Ag	1×10^{-6}
Au	2.5×10^{-5}
Zn	1×10^{-5}
Cd	1×10^{-6}
B	0.8
Al	2×10^{-3}
Ga	8×10^{-3}
In	4×10^{-4}
Tl	1.7×10^{-4}
C	6×10^{-2}
Ge	0.33
Sn	1.6×10^{-2}
N	7×10^{-4}
P	0.35
As	0.3
Sb	2.3×10^{-2}
Bi	7×10^{-4}
O	1.25
S	1×10^{-5}
Mn	1×10^{-5}
Fe	8×10^{-6}
Co	8×10^{-6}
Ni	3×10^{-5}
Ta	1×10^{-7}

ことが挙げられる。この主たる原因は、熔融シリコン中不純物成分の希薄な組成における熱力学データが測定されておらず、除去反応の物理化学的検討が不十分なためである。

以上で述べたように、プロセス④は SOG-Si 製造プロセスとして最も適しており、その技術開発については幅広く研究されているものの、いまだ実用化されてはいない。

上記の背景を踏まえ、本研究でも安価な MG-Si を出発原料として想定したプロセス④に焦点を絞って以下の研究を行った。

まず、精製法の開発に先立ち、除去挙動の物理化学的検討を可能にするため、これまで蓄積されていない、熔融シリコン中のボロン、カルシウム、アルミニウムならびに代表的なガス系不純物である酸素および窒素の熱力学データを化学平衡法により測定した。

次に、対象不純物として、これまで開発されてきた除去法では SOG-Si レベルまで濃度を低減することが困難であり、dopant としてとりわけ正確な濃度制御を要するボロンとリンを選択し、除去法として、プロセス④の中でもとりわけ低コストで量産に適した精製法であるスラグ処理に注目して、各々の不純物に対してスラグ処理法を想定した除去実験を行った。除去実験により得られた知見と先に決定した不純物の熱力学データを組み合わせて、不純物成分の除去挙動を平衡論的あるいは速度論的に検討し、最終的に SOG-Si 製造プロセスへの適用の可能性およびそのための操業条件を明らかにした。

以下に、本論文の構成を示す。

第 2 章では、BN の生成反応の平衡を利用した化学平衡法によるシリコン基 Si-B-N 系の熱力学データの測定について述べた。

第 3 章では、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ の生成反応の平衡を利用した化学平衡法によるシリコン基 Si-Al-O 系の熱力学データの測定について述べた。

第 4 章では、CaO の生成反応の平衡を利用した化学平衡法によるシリコン基 Si-Ca-O 系の熱力学データの測定について述べた。

第 5 章では、熔融シリコンからのボロンおよびリンの除去に適したスラグ系をそれぞれ考案し、スラグ／熔融シリコン間の平衡分配比を測定あるいは推算した。各不純物の分配挙動を平衡論的に考察し、SOG-Si 製造プロセスへの適用の可能性を検討した。

第 6 章では、ボロンを対象不純物として、第 5 章で扱った方法とは全く異なったスラグ処理法であるスラグ添加・酸素吹き込みによる酸化除去を取りあげた。本法によるボロンの除去実験を行って除去速度を調査し、SOG-Si 製造プロセスへの適用の可能性を検討した。

第 7 章は本論文の総括である。

第1章の参考文献

- [1.1] (財)新エネルギー財団：太陽エネルギー技術の実用化と普及促進に関する提言, (1989), 19.
- [1.2] 阪口泰彦, 湯下憲吉, 馬場裕幸, 須原俊, 深井真, 荒谷復夫：川鉄技報, 21(1989), 329.
- [1.3] 日本電子工業振興協会編：シリコン原料調査研究, (1983), 8.
- [1.4] 金子恭二郎, 増田淳也, 田端一喜：日本金属学会会報, 28(1989), 664.
- [1.5] J. Fally, E. Fabre and B. Chabot : *Revue Phys. Appl.*, 22(1987), 529.
- [1.6] 志村史夫：ここが知りたい半導体, [講談社], (1994).
- [1.7] SPI Final Report : DOE / JPL 954471, (1980).
- [1.8] H. A. Aulich, F. Cammerer, F. J. Fengl and F. W. Schulze : *Proc. of 1st International PVSEC*, Kobe, (1984), 777.
- [1.9] M. Rustioni, D. Margadonna, R. Pirazzi and S. Pizzini : *Proc. of Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications*, Las Vegas, (1985), 297.
- [1.10] J. Dietl and C. Holm : *Proc. of 3rd International PVSEC*, Tokyo, (1983), 533.
- [1.11] Y. Sakaguchi, M. Ishizaki, T. Kawahara, M. Fukai, M. Yoshiyagawa and F. Aratani : *ISIJ International*, 32(1992), 643.
- [1.12] Exxon : 特開昭 55-128882.
- [1.13] H. D. Banerjee, S. Sen and H. N. Acharya : *Mater. Sci. and Eng.*, 52(1982), 173.
- [1.14] T. Noda : *Proc. of Workshop on Low Cost Polysilicon for Terrestrial Photovoltaic Solar Cell Applications*, Las Vegas, (1985), 213.
- [1.15] UCC Low Cost Solar Array Project : DOE / JPL 954334, (1980).
- [1.16] Hemlock Semiconductor Corp. : DOE / JPL 955333, (1981).
- [1.17] 簾杏洲, 山下智司, 中原雄一, 後藤佐吉：平成元年度資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, K-19, (1989), 71.
- [1.18] 前田正史：生産研究, 38(1986), 425.
- [1.19] J. Dietl : *Proc. of 8th EC Photovoltaics Solar Energy Conf.*, [Kluwer Academic Publishers], (1988), 599.
- [1.20] J. Dietl : *Proc. of Silicon Processing for Photovoltaics II*, (ed. by C. P. Khattak and K. V. Ravi), [Elsevier Science Publishers B. V.], (1987), 285.
- [1.21] 鈴木吉哉, 杉山剛, 高野清隆, 佐野信雄：日本金属学会誌, 54(1990), 168.

- [1.22] T. Weiss and K. Schwerdtfeger : Metall. Trans. B, 25B(1994), 497.
- [1.23] 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), 65.
- [1.24] H. Fujiwara, J. Y. Liang, K. Takeuchi and E. Ichise : Mater. Trans., JIM, 37(1996), 923.
- [1.25] 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), 161.
- [1.26] K. Suzuki, T. Kumagai and N. Sano : ISIJ International, 32(1992), 630.
- [1.27] T. Ikeda and M. Maeda : ISIJ International, 32(1992), 635.
- [1.28] 馬場裕幸, 湯下憲吉, 阪口泰彦, 荒谷復夫 : 日本学術振興会素材プロセッシング第 69 委員会第 2 分科会, 第 24 回研究会資料, (1993), 21.
- [1.29] T. Ikeda and M. Maeda : Mater. Trans., JIM, 37(1996), 983.
- [1.30] 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), 1086.
- [1.31] 高尾正義, 金永郁, 小林紘二郎, 新宮秀夫 : 日本金属学会春季大会一般講演概要, (1989), 271.
- [1.32] 金子恭二郎 : 熔融塩および高温化学, 35(1992), 95.
- [1.33] T. Ikeda and M. Maeda : *12th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Amsterdam, (1994), 978.
- [1.34] 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), 1094.
- [1.35] K. Sakaguchi and M. Maeda : Metall. Trans. B, 23B(1992), 423.
- [1.36] W. Dietze, W. Keller and A. Muhlbauer : *Crystals5-Silicon*, (ed. by J. Grabmaier), (1981), Springer-Verlag, Berlin, 1.

第2章

Si-B-N 系の熱力学

2.1 緒言

ボロンはシリコン太陽電池の品質を決定づける p 型 dopant であり、数ある不純物の中でもとりわけ厳密な濃度制御を要することから、シリコン中のボロン除去法の開発は SOG-Si 製造プロセスの中でも最も重要視されている。除去法開発においては除去反応機構の解明や、反応の高効率化のための操業条件および除去限界などの熱力学的検討が必要不可欠である。この検討にはシリコン中ボロンの熱力学データを要するが、著者の知る限り、これまでに Noguchi *et al.* により熔融シリコン中のボロンの活量係数が測定されている^[24]のみである。

本章においては、精製温度として妥当であると考えられるシリコンの融点 (1683 K) 直上の 1723 K および 1773 K[†]において、BN の生成反応を利用した固体 BN/熔融シリコン間の平衡実験を行い、熔融シリコン中のボロンの活量係数ならびに相互作用係数を決定した。なお、本反応系のもう一つの溶質である窒素は、原料中あるいは精製過程の溶湯中に混入が予想される代表的なガス系不純物であり、ボロンの除去挙動を検討する上で窒素の影響を検討しておくことも重要である。そこで、熔融シリコン中における窒素の熱力学データの測定も同時に行い、Si-B-N 系の相平衡関係を明らかにした。

[†]以降、本研究では各実験の実験温度を 1723 K あるいは 1773 K に設定した。

2.2 実験原理

ボロンの活量係数の測定には、以下の式(2-1)に表す BN の生成反応の平衡関係を用いた。



この BN の標準生成自由エネルギー^[2,2]ならびに平衡定数は、それぞれ以下の式(2-2), (2-3)で表される。

$$\Delta G_{(2-1)}^\circ / \text{J} = -253200 + 87.262(T / \text{K}) \quad (1000 \sim 2000 \text{ K}) \quad (2-2)$$

$$K_{(2-1)} = \frac{a_{\text{BN}}}{a_{\text{B}} \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}} = \frac{1}{(\gamma_{\text{B}} \cdot X_{\text{B}}) \cdot p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (2-3)$$

ここで、 a_i , γ_i および X_i はそれぞれ成分 i の Raoult 基準の活量、活量係数およびモル分率を示しており、本研究では平衡させる BN は純粋な固体であることから、 $a_{\text{BN}} = 1$ である。また p_{N_2} は次式のように窒素分圧、 $P_{\text{N}_2} / \text{Pa}$ を用いて定義した無次元数である^{††}。

$$p_{\text{N}_2} \equiv \frac{P_{\text{N}_2} / \text{Pa}}{P^\circ / \text{Pa}}, \quad P^\circ / \text{Pa} = 101325 \quad (2-4)$$

式(2-2), (2-3)から、 p_{N_2} を制御した雰囲気下で固体 BN と平衡する熔融シリコン中のボロン濃度を定量することにより、融体組成、 X_{B} におけるボロンの活量係数、 γ_{B} を得ることができる。

この平衡実験を行うと、必然的にシリコン融体中には溶質としてボロンだけでなく窒素も存在することになる。BN が高温でも非常に安定な化合物であり、ボロンと窒素は親和力が強いと考えられることから、熔融シリコン中のボロン

^{††} 以降、本論文では、窒素以外の気体 i ($= \text{O}_2, \text{S}_2, \dots$) についても p_i を式(2-4)と同様に定義し、 i の規格化分圧と称して使用した。

の熱力学的挙動を詳しく調査する際には、窒素の影響についても検討する必要がある。

まず、実験温度 1723 K および 1773 K における Si-B-N 系の potential diagram を用いて本章の概略を説明する。式(2-1), (2-2)および以下の式(2-5), (2-6)で表す Si_3N_4 の標準生成自由エネルギー^[2,2]を用いて作成した 1773 K における本 3 成分系の部分 potential diagram を Fig. 2-1 (a)に示す。



$$\Delta G_{(2-5)}^\circ / \text{J} = -877320 + 408.57(T / \text{K}) \quad (1700 \sim 2000 \text{ K}) \quad (2-6)$$

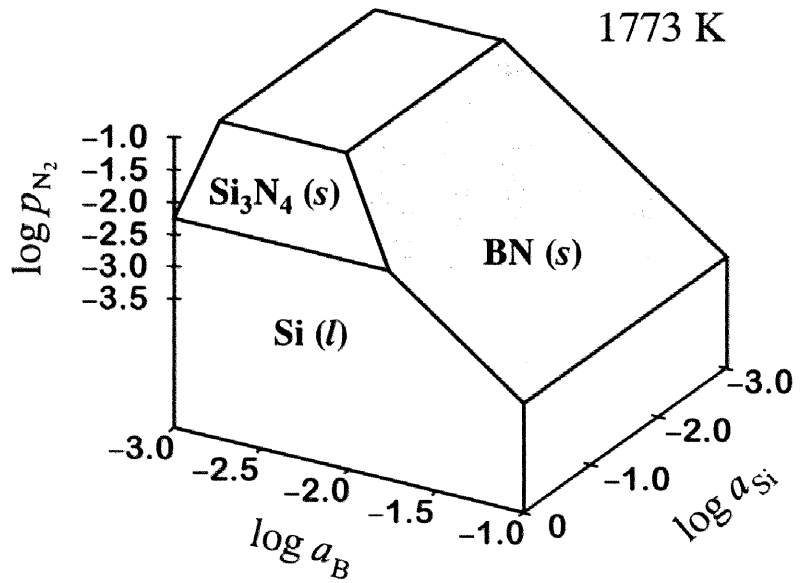
ただし、本研究では溶融シリコン中のボロンおよび窒素が希薄である組成を対象とするので、Fig. 2-1 (b)に示すような、この 3 次元 potential diagram の $a_{\text{Si}} = 1$ の面への投影図を考えれば十分である。したがって、以降はこの(b)図を用いて考察する。

本章では、1723 K および 1773 K の実験温度において、以下の 2 つの平衡実験を行った。

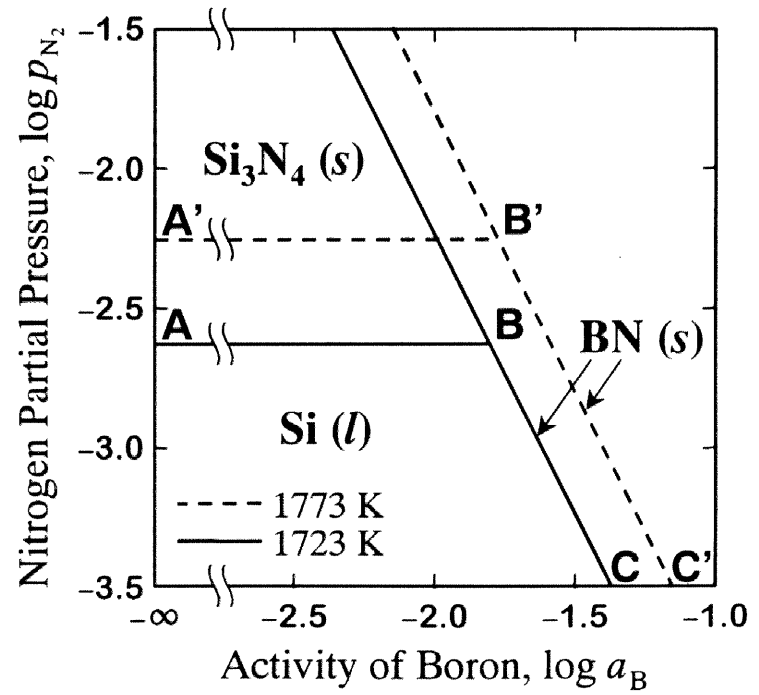
2.3 節において、Si-B 融体の Si_3N_4 溶解度測定 (Fig. 2-1 の(b)図中の line AB(A'B') に相当) を行い、溶融シリコン中の B-N 間の相互作用係数および溶融シリコン中への窒素溶解反応の標準自由エネルギー変化を求めた。

2.4 節において、窒素分圧を制御した雰囲気下で固体 BN/溶融シリコン間の平衡実験 (Fig. 2-1 の(b)図中の line BC(B'C')に相当) を行い、溶融シリコン中のボロンの自己相互作用係数および無限希薄における活量係数を求めた。

2.5 節において、これらの平衡実験により得られた結果を基に、Si-B-N 系の stability diagram を作成して本系の相平衡関係を明らかにした。



(a)



(b)

Fig. 2-1 (a) Three-dimensional potential diagram and (b) potential diagram at $a_{Si} = 1$ of the Si-B-N system.

2.3 Si-B 融体の Si_3N_4 溶解度測定 (line AB(A'B'))

2.3.1 測定方法

(a) Si-1 mass% B 母合金の予備溶製

Si-B 融体の組成制御を容易にするため、予め Si-1 mass% B 母合金を溶製した。高純度シリコン (> 99.999 mass%) と塊状ホウ素 (> 99.5 mass%) を適宜秤量し、緻密質 MgO 坩堝に入れ Ar-10 % H_2 気流中で 1723 K にて溶解した。3.6 ks (1 h) 保持した後、融体を均一にするため石英製の棒を用いて浴を攪拌し、坩堝を速やかに炉外へ取り出してヘリウムガスを噴射して急冷した。

(b) Si_3N_4 焼結体の作成

Si_3N_4 粉末 (> 99 mass%) を成形圧約 0.1 GPa でペレット状に加圧成形した。これを多孔質 MgO 坩堝に入れ、窒素気流中で 1973 K まで緩やかに昇温し、18 ks (5 h) 保持して炉冷した。

(c) Si_3N_4 溶解度測定

溶解度測定の概略図を Fig. 2-2 に示す。Si-1 mass% B 母合金と高純度シリコンを所定の組成となるよう適宜秤量し、飽和するのに十分な量の Si_3N_4 焼結体とともに緻密質 MgO 坩堝に入れ、 N_2 -7 % H_2 気流中で 1723 K あるいは 1773 K において所定時間反応させた。この概略図からも分かるように、シリコン浴表面は気相中窒素との反応により生成した Si_3N_4 膜に覆われており、実験系は完全な Si / Si_3N_4 平衡が達成されていたものと考えられる。その後、坩堝を速やかに炉外へ取り出し、ヘリウムガスを噴射して急冷した。なお、得られた試料中のボロン濃度および窒素濃度の定量法については、それぞれ以下の(d), (e)で詳述する。

(d) シリコン中のボロン濃度の定量分析

採取したシリコンを白金坩堝中でフッ酸と硝酸の混酸により溶解し、蒸発乾

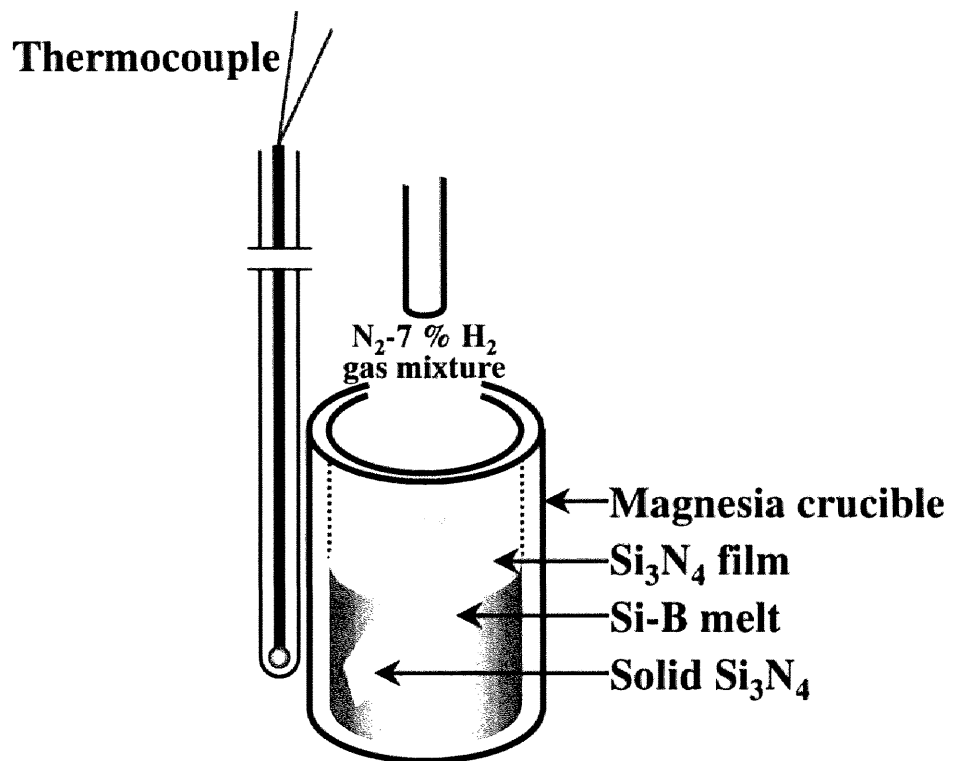


Fig. 2-2 Schematic illustration for solubility measurement of Si₃N₄ into Si-B melt.

固させた^{†††}。ただし、このままでは、溶液とともに溶解したボロンも揮発するため、蒸発乾固前にリン酸を少量添加し溶液中のボロンの形態を不揮発性のリン酸ホウ素に変えることにより揮発を防止した^[23]。次いで、この白金坩堝を硝酸にて湿し、適宜希釈して ICP 発光分光分析法に供しボロン濃度を定量した。

(e) シリコン中の窒素濃度の定量分析

試料中の窒素濃度の定量には、不活性ガス融解－熱伝導度検出法を用いた。シリコンは高温で比較的活性な元素であり、 Si_3N_4 が安定な化合物であることから、シリコンと窒素の親和力は大きいと考えられるため、窒素分析の際、窒素をスムーズに抽出させることができる抽出浴組成について十分検討しておくことが必要不可欠である。シリコン中酸素濃度の定量分析（不活性ガス融解－赤外線吸収法）の浴組成等の条件については報告されている^[24]が、窒素については全く検討されていない。そこで 1773 K での純シリコンの Si_3N_4 溶解度測定により得られた試料について、抽出温度 2973 K における浴組成（助燃剤の種類とその添加量）の窒素抽出量への影響について検討した。その結果を Fig. 2-3 (a) ~ (c) に示す。ただし、助燃剤としては代表的な鉄、錫およびニッケルを取りあげ、浴組成は Si-i 2 成分系における成分 i のモル分率、 X_i で表した。また、(a) 図中 $X_{\text{Fe}} = 0$ における○は助燃剤を添加しなかった場合の分析値である。

この図から、鉄を $X_{\text{Fe}} \geq 0.6$ となるように添加した場合において、窒素濃度が安定し、かつ最高の濃度を示していることが分かる。また錫と鉄、鉄とニッケルの 2 種類の助燃剤の同時添加も試みたが、鉄のみ添加した場合ほど良好な結果は得られなかった。さらに、2973 K, $X_{\text{Fe}} \geq 0.6$ の条件で適宜精密に秤量した高純度シリコン (> 99.999 mass%) と Si_3N_4 (> 99 mass%) を併せて溶解し種々の窒素濃度に制御することにより、標準試料に見立てて分析したところ、

^{†††} ICP 発光分光分析装置内部にある溶液をプラズマに噴霧させるネプライザーが石英製であるため、そのままこのフッ酸を多量に含んだ溶液を分析装置内に導入するとネプライザーが腐食する恐れがある。したがって、以降のシリコンの化学分析では、フッ酸を用いた溶液試料を ICP 発光分光分析に供する場合については、一度溶液を蒸発乾固させフッ酸を揮発させた後、再度硝酸にて湿し溶液を作成した。

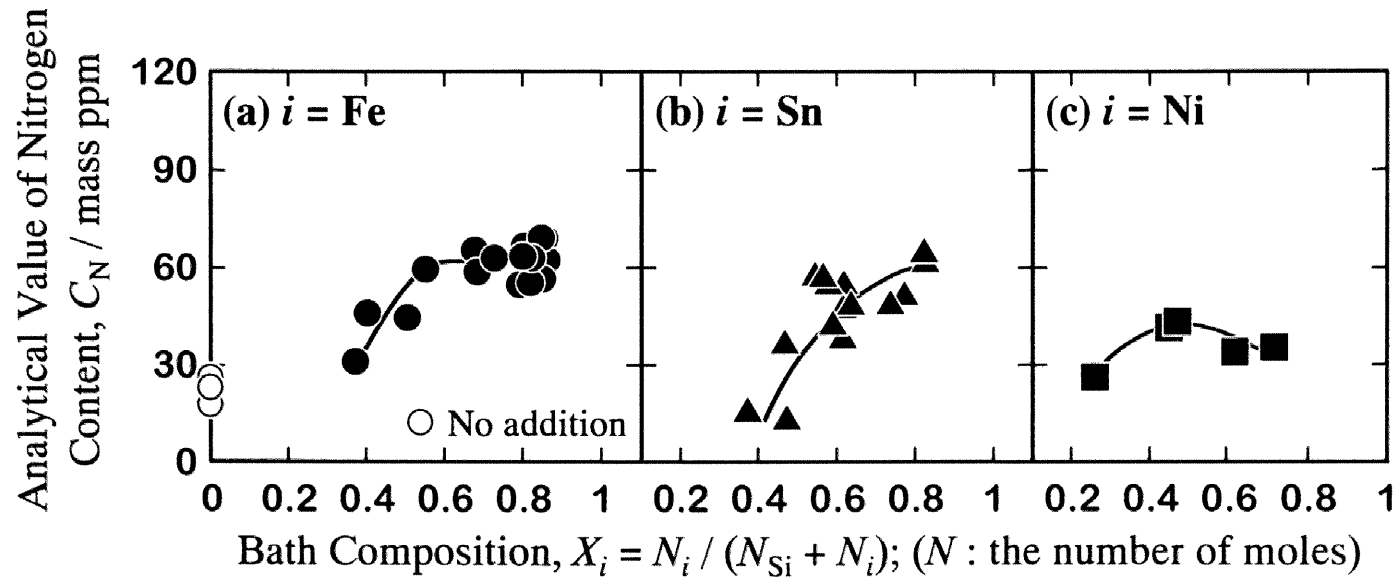


Fig. 2-3 Effect of (a) iron, (b) tin, and (c) nickel addition to bath on analytical values of nitrogen contents in silicon by the inert gas fusion-thermal conductivity method at 2973 K.

97 %以上の抽出率を示し、ほぼ全量抽出されたことを確認した。以上の結果を総合して、シリコン中窒素濃度の定量は抽出温度：2973 K，抽出浴組成： $X_{Fe} \geq 0.6$ の条件で行った。

2.3.2 実験結果および考察

(a) 平衡到達の確認

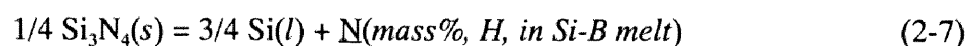
一例として、1723 Kにおいて固体 Si_3N_4 と共存させた純粋なシリコン (Fig. 2-1 (b)の point A に相当) 中の窒素濃度の経時変化を Fig. 2-4 に示す。この図から試料中の窒素濃度は反応時間 151.2 ks (42 h) 以上で一定値となり、平衡に達していると判断した。これ以外の実験条件においても保持時間を 151.2 ks 以上とした。

(b) Si_3N_4 溶解度

1723 K および 1773 K における溶解度測定により得られた各融体組成に対する窒素濃度 (Si_3N_4 溶解度) を Table 2-1 に示し、純粋なシリコンの Si_3N_4 溶解度の温度依存性をこれまでの報告値^{[2.5]-[2.7]}と比較して Fig. 2-5 に示す。この図から明らかのように、各報告値には大きな差異が認められ、本測定により得られた値はこれらの中間に位置している。この不一致の明確な原因を見出すことはできなかったが、おそらく窒素分析の困難さが原因の一つであると考えられる。

(c) B-N 間の相互作用係数

熔融シリコン中のボロンと窒素の相互作用を決定するために、以下の式(2-7)、(2-8)で表される Si_3N_4 の Si-B 融体への溶解反応の平衡関係を用いた。



$$K_{(2-7)} = \frac{a_{Si}^{3/4} \cdot h_N}{a_{Si_3N_4}^{1/4}} \doteq h_N \quad (2-8)$$

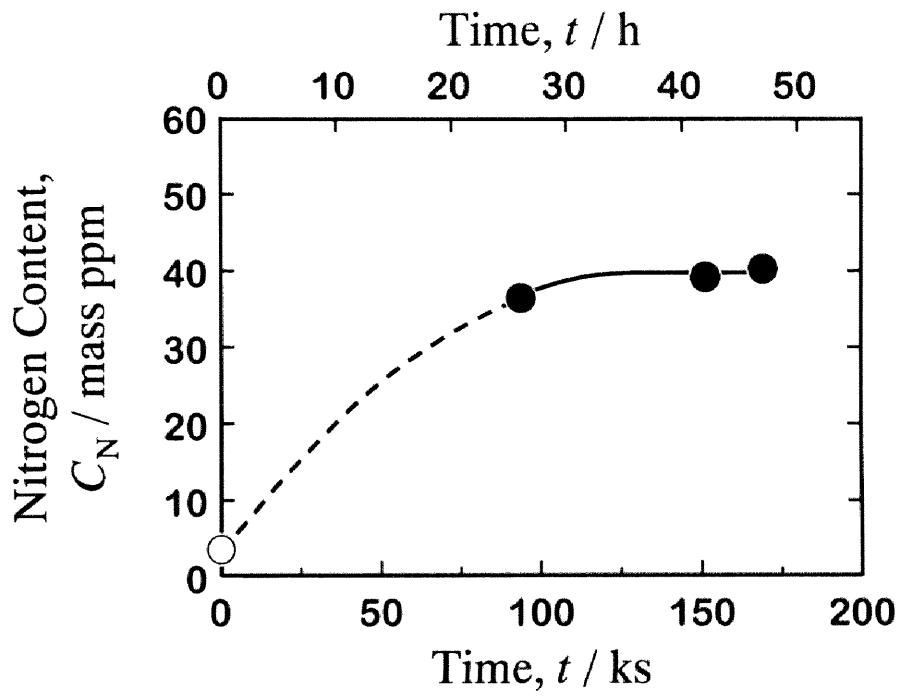


Fig. 2-4 Time dependence of nitrogen content in pure molten silicon coexisting with solid Si_3N_4 at 1723 K.

Table 2-1 Boron and nitrogen contents in Si-B melt equilibrated with solid Si₃N₄ at 1723 K and 1773 K.

1723 K		1773 K	
Equilibrium content of <i>i</i> , <i>C_i</i> / mass ppm		Equilibrium content of <i>i</i> , <i>C_i</i> / mass ppm	
Boron	Nitrogen	Boron	Nitrogen
0	39.2	0	60.7
0	40.2	0	63.1
366	32.9	402	56.8
438	31.7		
661*	36.9*	817*	54.0*
675*	34.9*	763*	52.5*
618*	33.2*		

* Boron and nitrogen contents in Si-B melt equilibrated with solid Si₃N₄ and BN (corresponding to the triple point B or B' in Fig. 1).

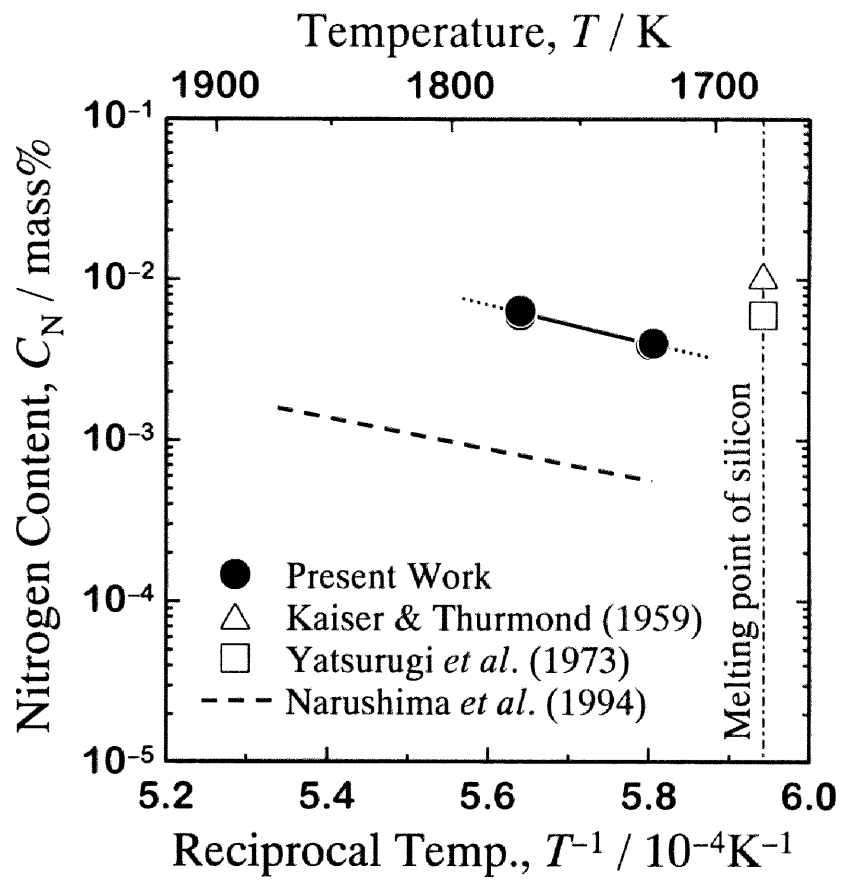


Fig. 2-5 Temperature dependence of nitrogen content in molten silicon equilibrated with solid Si_3N_4 .

ここで、 h_N は窒素の mass% 表示 Henry 基準の活量である。本実験は純粋な固体 Si_3N_4 との平衡実験であるので、 $a_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1$ 、さらに融体中ボロンおよび窒素は希薄であり、シリコンは純粋であると見なせるので、 $a_{\text{Si}} \doteq 1$ とすることができる。この式(2-8)に Wagner^[2,8]により導出された各溶質間の相互作用助係数、 e_i^j 、および溶質の mass% 濃度を用いた、mass% 表示 Henry 基準の活量係数の関係式(1次のみ)を適用すると次式のように整理できる。

$$\log [C_N / \text{mass}\%] = -e_N^B [C_B / \text{mass}\%] + \log K_{(2-7)} \quad (2-9)$$

ただし融体中の窒素は希薄であるため、窒素の自己相互作用は無視した。この式(2-9)は、融体中のボロン濃度に対して窒素濃度の対数をプロットすると、勾配が $-e_N^B$ 、切片が $\log K_{(2-7)}$ の直線関係が得られることを示している。

Table 2-1 に示した実験結果を、式(2-9)の関係にしたがいプロットして Fig. 2-6 に示す。図中黒塗りの点は本溶解度測定により得られた結果で、白抜きの点は固体 BN および Si_3N_4 と熔融シリコン間の平衡実験 (Fig. 2-1 (b) の triple point B(B') に相当) により得られた結果である。後者の実験および結果については次節で述べる。この図から各温度におけるプロットはほぼ直線関係を示しており、実験誤差を考慮した最小二乗法により直線回帰して得られた勾配から、 e_N^B を以下のように決定した。

$$e_N^B = 0.9 (\pm 0.2) \quad (0 < C_B / \text{mass}\% < 0.067) \quad (1723 \text{ K}) \quad (2-10)$$

$$e_N^B = 0.82 (\pm 0.01) \quad (0 < C_B / \text{mass}\% < 0.082) \quad (1773 \text{ K}) \quad (2-11)$$

1723 K の結果はかなり大きな誤差を含んでいるものの、高温になるほどその絶対値は若干小さくなる傾向が見られる。

Noguchi *et al.* は、固体 BN と共存させた熔融シリコン中のボロン濃度と窒素濃度の関係から、1723 K における熔融シリコン中のボロンと窒素の相互作用助

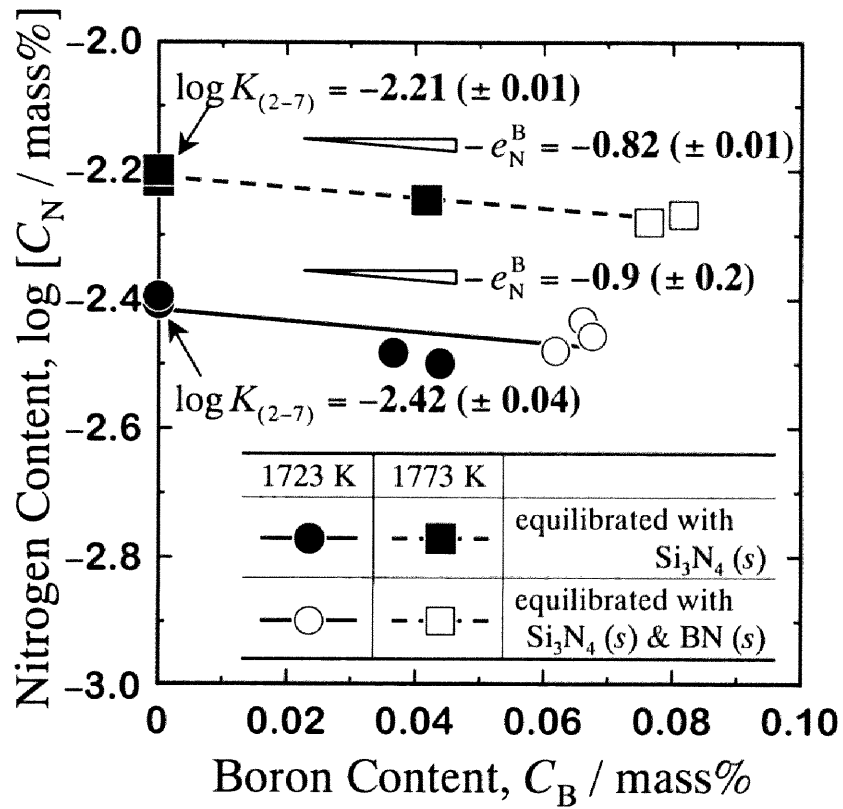


Fig. 2-6 Effect of boron content on nitrogen content in Si-B melt equilibrated with solid Si_3N_4 at 1723 K and 1773 K.

係数を $e_N^B = 2.70$ と報告している^[21]. この報告値に対して, 本結果は同じ正の値であるものの約 3 分の 1 であった. この相違の原因は窒素分析の困難さに加えて, Noguchi *et al.*の実験系の平衡が完全に達成されていなかった (2.4.2 項の(b)で詳述する) ためであると考えられる.

(d) 窒素溶解反応の標準自由エネルギー変化

Fig. 2-6 の直線の切片から各温度における反応式(2-7)の平衡定数を以下のように求めた.

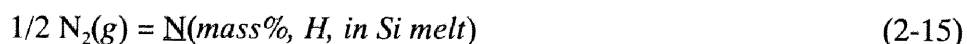
$$\log K_{(2-7)} = -2.42 (\pm 0.04) \quad (1723 \text{ K}) \quad (2-12)$$

$$\log K_{(2-7)} = -2.21 (\pm 0.01) \quad (1773 \text{ K}) \quad (2-13)$$

これら式(2-12), (2-13)から, 反応式(2-7)の標準自由エネルギー変化を以下のように算出した.

$$\Delta G_{(2-7)}^\circ / \text{J} = 245000 (\pm 1000) - 96.1 (\pm 0.1) \cdot (T / \text{K}) \quad (1723 \sim 1773 \text{ K}) \quad (2-14)$$

さらに, この式(2-14)および式(2-6)から, 熔融シリコン中への窒素溶解反応,



の標準自由エネルギー変化を次式のように決定した.

$$\Delta G_{(2-15)}^\circ / \text{J} = 26000 (\pm 1000) + 6.0 (\pm 0.1) \cdot (T / \text{K}) \quad (1723 \sim 1773 \text{ K}) \quad (2-16)$$

2.4 固体 BN/熔融シリコン間平衡実験 (line BC(B'C'))

2.4.1 実験方法

本平衡実験の概略図を Fig. 2-7 (a), (b)に示す. 2.3.1 項の(a)で述べた方法により作製した Si-1 mass% B 母合金と高純度シリコンを所定の組成となるよう適宜秤量し, 飽和するのに十分な量の焼結した BN (> 99.5 mass%) とともに緻密質 MgO 坩堝に入れ, 窒素分圧を制御した雰囲気下で 1723 K あるいは 1773 K において平衡させた. なお, BN の焼結体は 2.3.1 項の(b)で述べた Si_3N_4 の焼結体と同様の手順で作成した. Fig. 2-1 (b)から明らかなように, 本実験系の窒素分圧を line AB(A'B')で示される Si / Si_3N_4 の平衡窒素分圧以下に制御しなければならない. しかしながら, この窒素分圧は $p_{\text{N}_2} = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ と低く, 正確に制御するのは困難である. そこで本実験では窒素分圧制御をできる限り正確に行うため, 以下の2つの方法を用いた.

(a) アルゴンガスと Ar-10 % H_2 および Ar-1 % N_2 混合ガスをマスフローメータにより適宜流量調整し, 試料直上から吹き付けることにより $p_{\text{N}_2} = 0 \sim 2 \times 10^{-3}$ の範囲で雰囲気制御した. なお気相の水素濃度は常に 2 % とした. (Fig. 2-1 (b)の line BC(B'C')に相当)

(b) Ar-2 % H_2 気流中でシリコン融体と固体 BN および Si_3N_4 (相互溶解度はない) を共存させ, Si / Si_3N_4 平衡により窒素分圧を固定した. (Fig. 2-1 (b)の triple point B(B')^{****}に相当)

所定時間保持した後, 坩堝を速やかに炉外へ取り出し, ヘリウムガスを噴射して急冷し, 得られた試料中のボロンおよび窒素濃度をそれぞれ 2.3.1 項の(d) および(e)と同様の方法により定量した.

^{****} 以降, 本論文では triple point を t. p. と略して記した.

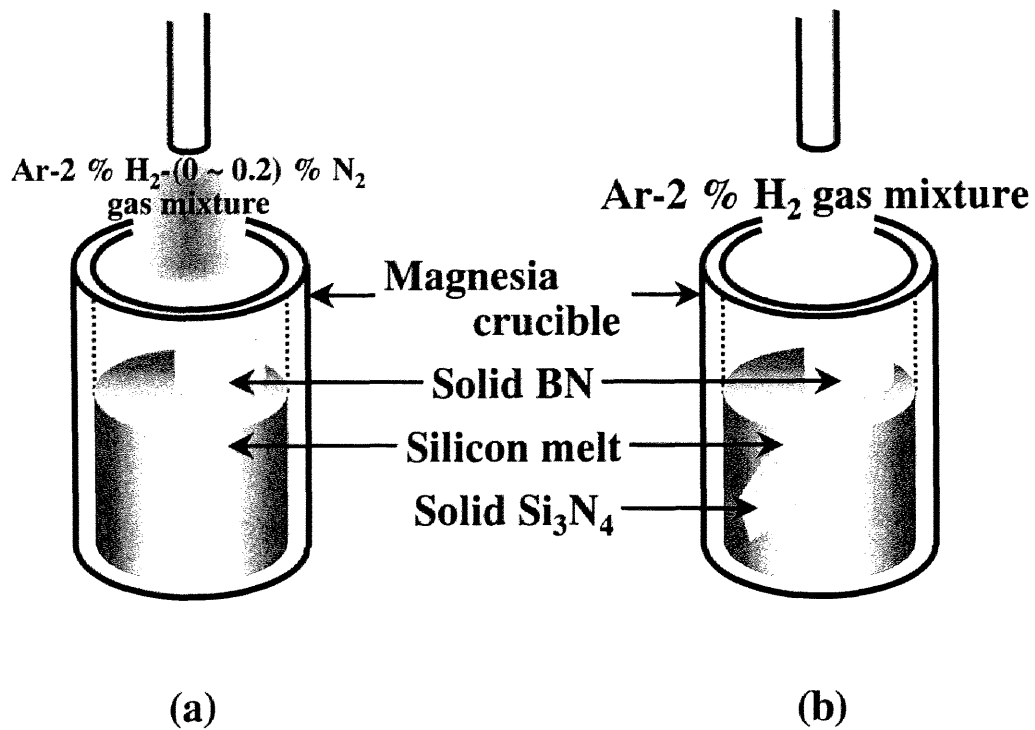


Fig. 2-7 Schematic illustration for equilibrium experiments of (a) BN(s) / Si(l) under controlled nitrogen partial pressure by Ar-H₂-N₂ gas mixture, and (b) BN(s) / Si₃N₄(s) / Si(l).

2.4.2 実験結果および考察

(a) 平衡到達の確認

一例として、1723 K において固体 BN および Si_3N_4 と共存させた純粋なシリコン (Fig. 2-1 (b) の t. p. B に相当) 中のボロン濃度および窒素濃度の経時変化をそれぞれ Fig. 2-8 (a), (b) に示す. この図からボロン濃度は 21.6 ks (6 h) 後には一定値となっているのに対し, 窒素濃度は 118.8 ks (33 h) 後ようやく一定値となっている. 窒素はボロンと異なり気相も関与するため平衡到達が遅れたものと考えられる. したがって, 両方の溶質成分の濃度が一定値となる 118.8 ks (33 h) 以上反応させた結果を平衡値と見なした. 以降の実験の反応時間は, 安全をみて 144 ks (40 h) 以上とした.

(b) シリコン中窒素濃度を用いた系の窒素分圧の算出

2.4.1 項で述べたように窒素分圧の気相による正確な制御は難しく, 実験系の融体と固体 BN の界面の窒素分圧は, 必ずしも気相で調整した値になっているとは限らない. そこで, 前節で検討した式(2-15)で表される熔融シリコン中への窒素溶解反応の平衡関係を利用して, 融体中の窒素およびボロン濃度から融体と固体 BN の界面の窒素分圧を以下のように算出した.

反応式(2-15)の平衡定数は次式で表される.

$$K_{(2-15)} = \frac{h_{\text{N}}}{p_{\text{N}_2}^{1/2}} \quad (2-17)$$

式(2-17)を融体中の各溶質間の相互作用助係数および溶質の mass%濃度を用いて整理すると,

$$1/2 \log p_{\text{N}_2} = \log [C_{\text{N}} / \text{mass}\%] + e_{\text{N}}^{\text{B}} [C_{\text{B}} / \text{mass}\%] - \log K_{(2-15)} \quad (2-18)$$

となる. 式(2-18)を用いることにより, 融体中のボロンと窒素濃度, および前節で得られた e_{N}^{B} , $\Delta G_{(2-15)}^{\circ}$ の値から規格化窒素分圧を算出できる.

1723 K および 1773 K における本平衡実験により得られた融体組成, および

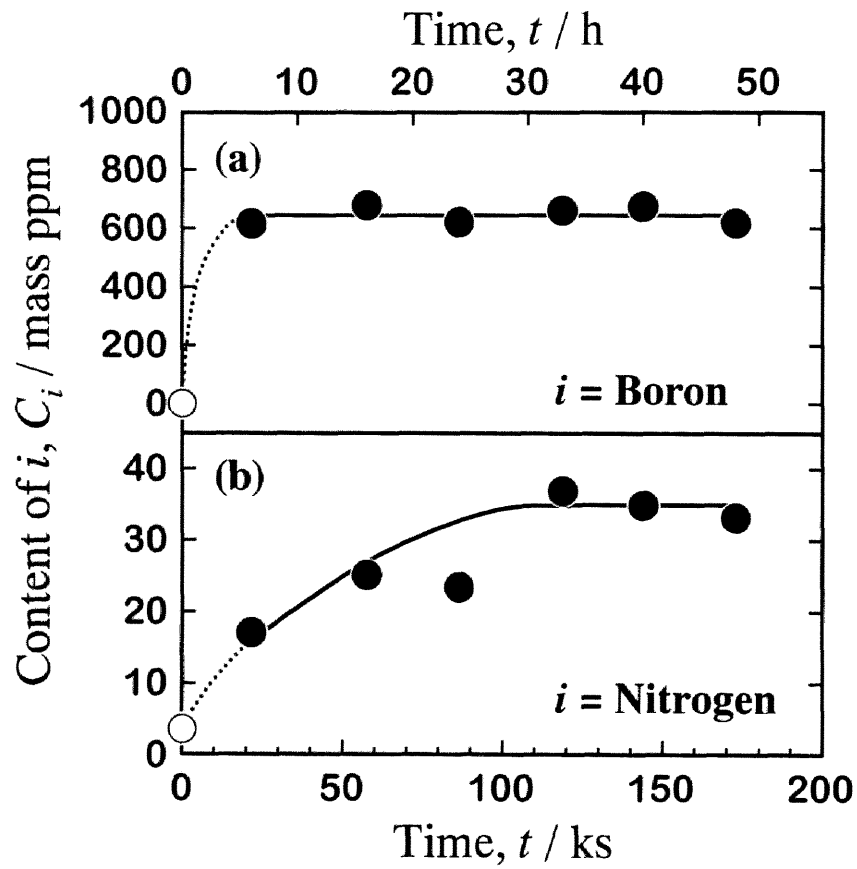


Fig. 2-8 Time dependence of contents of (a) boron and (b) nitrogen in molten silicon coexisting with solid BN and Si_3N_4 at 1723 K.

上式(2-18)に融体組成を代入して計算して求めた p_{N_2} を Table 2-2 に示す。

また、実験(a)の場合は気相の p_{N_2} 、実験(b)の場合は Si / Si₃N₄ 平衡で固定される p_{N_2} も比較のため併せて示した。なお、これらの値とともに示したボロンの活量係数、 γ_B については次の(c)で述べる。

この表から、実験(a)では気相による p_{N_2} の制御が困難であり、融体組成から算出した p_{N_2} の値は、気相のそれと大きく異なっていることが分かる。また Fig. 2-1 (b)の t. p. B(B')から明らかのように、温度が決まれば実験(b)の熔融シリコンの平衡組成が一義的に決まる。本実験結果は多少ばらつきがあるものの、おおむね同じ組成を得た。

Noguchi *et al.*は本研究と同様の原理により熔融シリコン中ボロンの活量係数、 γ_B の測定を試みている^[2-1]。ただし本研究とは異なり、Si / Si₃N₄ 平衡窒素分圧 (Fig. 2-1 (b)中の line AB(A'B')) については言及しておらず、平衡窒素分圧以上の $p_{N_2} = 0.1 \sim 1$ の混合ガスを吹き付けて実験を行っている。本来この条件で実験を行うと、Fig. 2-1 (a), (b)から明らかのように気相/融体界面を Si₃N₄ が被覆し、系の窒素分圧が Si / Si₃N₄ 平衡窒素分圧になるため、平衡融体組成は t. p. B(B') に固定されるはずである。しかしながら、Noguchi *et al.*は気相の窒素分圧範囲、 $p_{N_2} = 0.1 \sim 1$ において、 p_{N_2} が小さくなるにしたがい、実験により得られた融体組成が高ボロン・低窒素濃度になると報告している。このように、気相の p_{N_2} の違いにより異なる融体組成となった理由を以下のように考察した。Noguchi *et al.*の実験においては、融体中への窒素の供給は生成した Si₃N₄ 膜を介して行われるため、融体中のボロンと窒素から BN が生成する反応 (融体/BN 間反応) に比べて、窒素の供給は非常に遅くなり時間がかかる。この傾向は、気相の窒素濃度 (窒素分圧) が低くなるほど顕著になり (窒素がより供給されにくくなり)、融体中窒素濃度が低くボロン濃度が高くなったものと考えられる。すなわち、Noguchi *et al.*の実験系では系全体が平衡状態に達しておらず、このため、 γ_B の報告値は Table 2-2 に示した本研究により得られた γ_B より、1~2 オーダー

Table 2-2 Composition of molten silicon and activity coefficient of boron, referred to pure solid, equilibrated with (a) solid BN under controlled nitrogen partial pressure by Ar-H₂-N₂ gas mixture, and (b) solid BN and Si₃N₄, (at fixed nitrogen partial pressure) at 1723 K and 1773 K.

		1723 K					1773 K				
		Content of <i>i</i> , <i>C_i</i> / mass ppm		N ₂ partial pressure, <i>p_{N₂}</i> / 10 ⁻⁵		Activity coefficient, <i>γ_B</i>	Content of <i>i</i> , <i>C_i</i> / mass ppm		N ₂ partial pressure, <i>p_{N₂}</i> / 10 ⁻⁵		Activity coefficient, <i>γ_B</i>
		B	N	Gas	Calcd.		B	N	Gas	Calcd.	
(a)		1760	15.0	0	76.3*	6.10	1970	22.3	0	154*	6.33
		1820	15.7	0	85.7*	5.58	2290	22.0	0	168*	5.20
		706	29.1	5	185*	9.77	1030	42.0	5	382*	7.68
		948	21.4	50	111*	9.40	1030	40.9	50	362*	7.86
		917	26.0	100	161*	8.06	974	48.5	100	499*	7.10
		814	27.4	100	171*	8.81	933	43.8	200	402*	8.26
		852	27.9	200	180*	8.20					
(b)		B	N	Si/Si ₃ N ₄	Calcd.	<i>γ_B</i>	B	N	Si/Si ₃ N ₄	Calcd.	<i>γ_B</i>
		618	33.2		231	9.88	763	52.5		540	8.55
		675	34.9	236*	263	9.05	817	54.0	559*	582	7.99
		661	36.9		292	9.24					

* The values of nitrogen partial pressure used for the thermodynamic analysis.

ほど低い値となったものと考えられる。

以上のように，系の窒素分圧， p_{N_2} の取り扱いには Si / Si₃N₄ 平衡窒素分圧を考慮し十分吟味する必要がある．本研究では p_{N_2} の値として，実験(a)の結果の場合は気相の p_{N_2} ではなく，式(2-18)により融体の平衡組成から算出される p_{N_2} を，実験(b)の結果の場合は Si / Si₃N₄ の平衡窒素分圧を用いて熱力学的に解析した (Table 2-2 における(*)を付した p_{N_2} の値) ．

(c) ボロンの活量係数と自己相互作用係数

Table 2-2 に示した各実験におけるボロンの活量係数， γ_B は融体の平衡組成， X_B および上述の(*)を付した p_{N_2} の値を式(2-3)に代入することにより求めた．この γ_B の組成依存性を評価して，ボロンの無限希薄における活量係数と自己相互作用係数を精度よく求めるためには，シリコン融体の組成範囲をできる限り広くする必要がある．しかしながら，2.4.1 項で述べたように窒素分圧の制御の困難さから，融体組成を大きく変化させることができなかった．そこで， γ_B の組成依存性をより正確に評価するため，以下の2つの熱力学的解析法を用いた．

解析法① Wagner の展開式

式(2-3)に Wagner^[2,8] の Raoult 基準の活量係数の展開式 (1 次のみ) を適用すると次式のように整理できる．

$$\ln K_{(2-1)} + \varepsilon_B^N X_N + \ln X_B + 1/2 \ln p_{N_2} = -\varepsilon_B^B X_B - \ln \gamma_B^\circ \quad (2-19)$$

ここで ε_i^j は各溶質間の 1 次の相互作用母係数， γ_B° はボロンの無限希薄における Raoult 基準の活量係数を示している．ただし 2.3.2 項の(c)と同様に，融体中の窒素の自己相互作用は無視した．式(2-19)は，本実験結果から算出できる左辺の値をモル分率， X_B に対してプロットすると，勾配が $-\varepsilon_B^B$ ，切片が $-\ln \gamma_B^\circ$ の直線関係が得られることを示している．ここで ε_B^N の値は，前節の Si₃N₄ 溶解度測定により得られた e_N^B (式(2-10), (2-11)) が本実験のボロン濃度範囲においても

適用できるものと仮定して、 e_N^B の値を Lupis and Elliot^[2.9]により導出された以下の相互作用助係数から母係数への換算式、

$$\varepsilon_B^N = \varepsilon_N^B = (230e_N^B - 1) \cdot M_B / M_{Si} + 1 \quad (2-20)$$

により換算して使用した (1723 K および 1773 K において、それぞれ $\varepsilon_B^N = 80, 73$)。なお、式(2-20)中の M_i は成分 i の原子量である。

1723 K および 1773 K における実験結果を式(2-19)の関係にしたがいプロットしてそれぞれ Fig. 2-9 (a), (b)に示す。図中黒塗りの点は 2.4.1 項で述べた、窒素分圧を気相により制御した実験(a)の結果であり、白抜きの点は Si / Si₃N₄ 平衡により窒素分圧を固定した実験(b)の結果である。図中プロットはほぼ直線関係を示していることから、先に仮定したように本実験におけるボロン濃度の範囲まで式(2-10)あるいは式(2-11)に示した e_N^B の値が適用できるものと考えられる。実験誤差を考慮した最小二乗法によりプロットを直線回帰して得られた勾配と切片から、熔融シリコン中のボロンの熱力学データを以下のように決定した。

$$\varepsilon_B^B = -164 (\pm 8), \quad \ln \gamma_B^\circ = 2.5 (\pm 0.2) \\ (0.0016 < X_B < 0.0047) \quad (1723 \text{ K}) \quad (2-21)$$

$$\varepsilon_B^B = -105 (\pm 8), \quad \ln \gamma_B^\circ = 2.3 (\pm 0.2) \\ (0.0020 < X_B < 0.0059) \quad (1773 \text{ K}) \quad (2-22)$$

解析法② α -function

γ_B と本系融体組成の関係を次式のボロンに対する α -function を導入して以下のように検討した。

$$\alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{(1 - X_B)^2} \quad (2-23)$$

この式(2-23)の関係にしたがって、Table 2-2 に示した 1723 K および 1773 K に

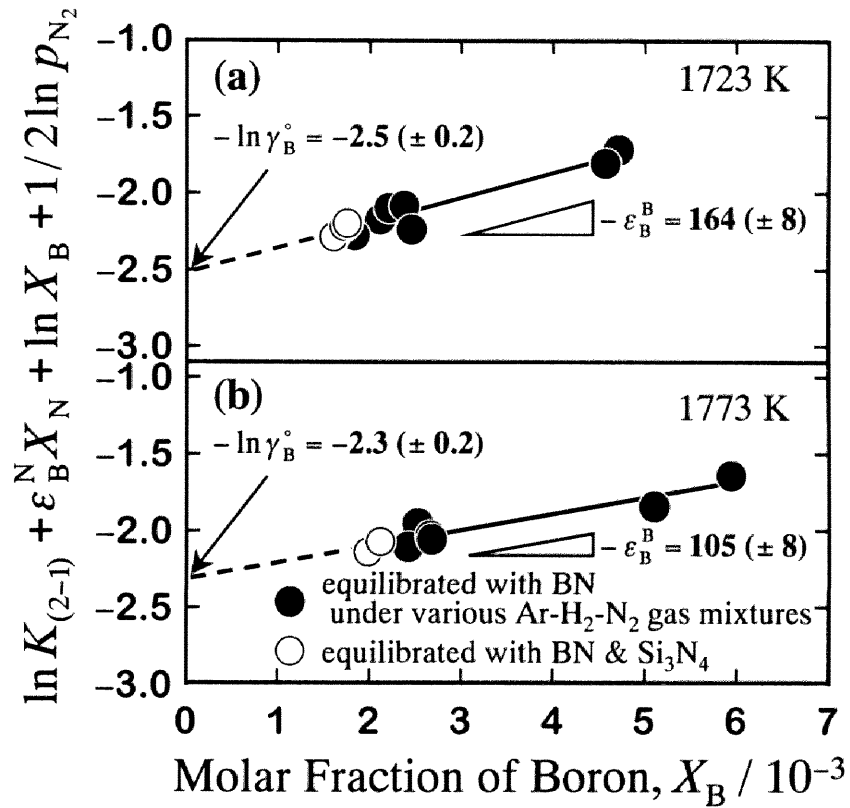


Fig. 2-9 Relation between $\ln K_{(2-1)} + \epsilon_B^N X_N + \ln X_B + 1/2 \ln p_{N_2}$ and molar fraction of boron in molten silicon, X_B at (a) 1723 K and (b) 1773 K.

おける γ_B の融体組成依存性をそれぞれ Fig. 2-10 (a), (b)に示す. この図からプロットはほぼ直線関係を示している. すなわち, α_B の値が組成に依らず一定であることから, 本実験系である Si-B-N 3 成分系融体は Si-B 2 成分系準正則溶体であると考えられる. したがって, 各プロットを実験誤差を考慮した最小二乗法により直線回帰し, $X_B \rightarrow 0$ に外挿することにより γ_B° を次式のように得た.

$$\lim_{X_B \rightarrow 0} (\ln \gamma_B) = \ln \gamma_B^\circ = 2.5 (\pm 0.2) \quad (1723 \text{ K}) \quad (2-24)$$

$$\lim_{X_B \rightarrow 0} (\ln \gamma_B) = \ln \gamma_B^\circ = 2.3 (\pm 0.1) \quad (1773 \text{ K}) \quad (2-25)$$

式(2-21)と式(2-24)および式(2-22)と式(2-25)をそれぞれ比較すると, 得られた γ_B° の値はよく一致していることから, ①, ②いずれの熱力学的解析法を用いても, γ_B の組成依存性を精度よく評価できることを確認した.

これまでの結果から, 1723 K, 1773 Kにおける Si-B-N 系融体 (シリコン基)中のボロンの Raoult 基準の活量係数の組成依存式をまとめて, それぞれ以下の式(2-26), (2-27)に示す.

$$\ln \gamma_B = 2.5 (\pm 0.2) - 164 (\pm 8) \cdot X_B + 80 (\pm 20) \cdot X_N \quad (1723 \text{ K}) \quad (2-26)$$

$$\ln \gamma_B = 2.3 (\pm 0.2) - 105 (\pm 8) \cdot X_B + 73 (\pm 1) \cdot X_N \quad (1773 \text{ K}) \quad (2-27)$$

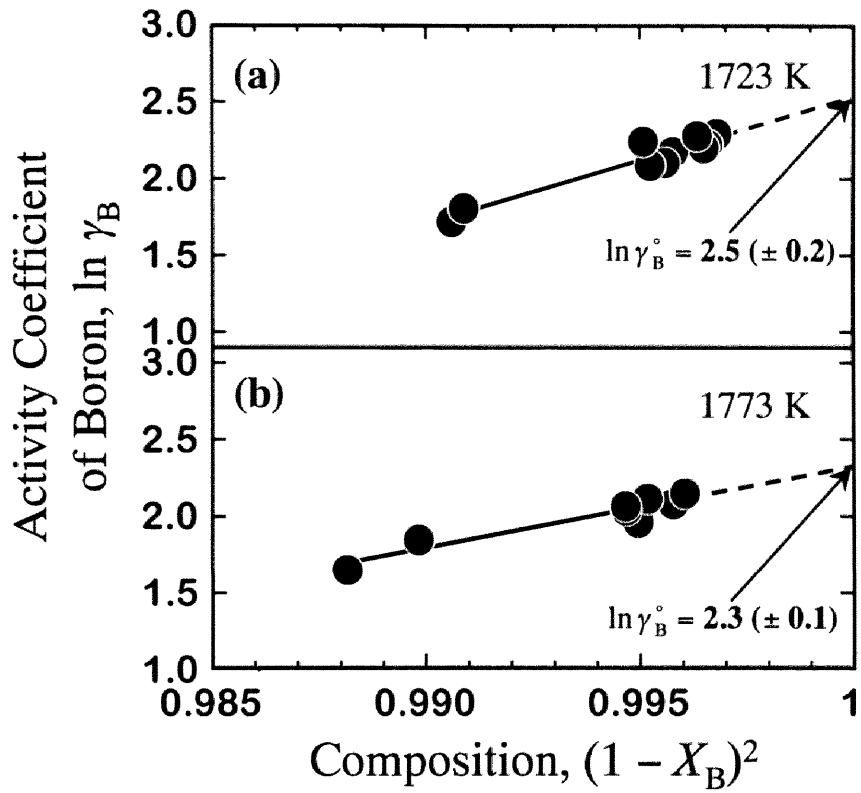


Fig. 2-10 Relation between activity coefficient of boron in the Si-B melt, $\ln \gamma_B$ and the composition of melt, $(1 - X_B)^2$ at (a) 1723 K and (b) 1773 K.

2.5 Si-B-N 系の相平衡関係

本研究のまとめとして、得られた Si-B-N 系の熱力学データを Table 2-3 に示し、これらのデータに基づき計算した 1723 K および 1773 K における本系の相平衡関係を stability diagram として、実験点とともに、Fig. 2-11 に示す。なお、計算により t. p. B および B' の融体組成として、それぞれ Si-630 mass ppm B-35 mass ppm N, Si-790 mass ppm B-55 mass ppm N を得た。

本系の potential diagram (Fig. 2-1 (b)) と比較すると、図中の各相間の境界線は大きく湾曲しており、各溶質間の相互作用は大きく、これらを見捨てることはできないことは明白である。

Table 2-3 Thermodynamic properties of the Si-B-N system obtained by the present work at 1723 K and 1773 K.

	Boron	Nitrogen
B	Activity coefficient at infinite dilution referred to pure solid, $\ln \gamma_B^\circ = \begin{cases} 2.5 (\pm 0.2) & 1723 \text{ K} \\ 2.3 (\pm 0.2) & 1773 \text{ K} \end{cases}$	Interaction parameter in molar fraction and mass%, $\epsilon_B^N = \begin{cases} 80 (\pm 20) & 1723 \text{ K} \\ 73 (\pm 1) & 1773 \text{ K} \end{cases}$
	Self-interaction parameter in molar fraction, $e_B^B = \begin{cases} -164 (\pm 8) & 1723 \text{ K} \\ -105 (\pm 8) & 1773 \text{ K} \end{cases}$	$e_B^N = \begin{cases} 0.7 (\pm 0.2) & 1723 \text{ K} \\ 0.63 (\pm 0.01) & 1773 \text{ K} \end{cases}$
N	Interaction parameter in molar fraction and mass%, $\epsilon_N^B = \begin{cases} 80 (\pm 20) & 1723 \text{ K} \\ 73 (\pm 1) & 1773 \text{ K} \end{cases}$ $e_N^B = \begin{cases} 0.9 (\pm 0.2) & 1723 \text{ K} \\ 0.82 (\pm 0.01) & 1773 \text{ K} \end{cases}$	Standard free energy change of the dissolution of N ₂ into molten Si: $1/2 \text{ N}_2(\text{g}) = \text{N}(\text{mass}\%, \text{H, in Si}),$ $\Delta G^\circ / \text{J} = 26000 (\pm 1000)$ $+ 6.0 (\pm 0.1) \cdot (T / \text{K})$

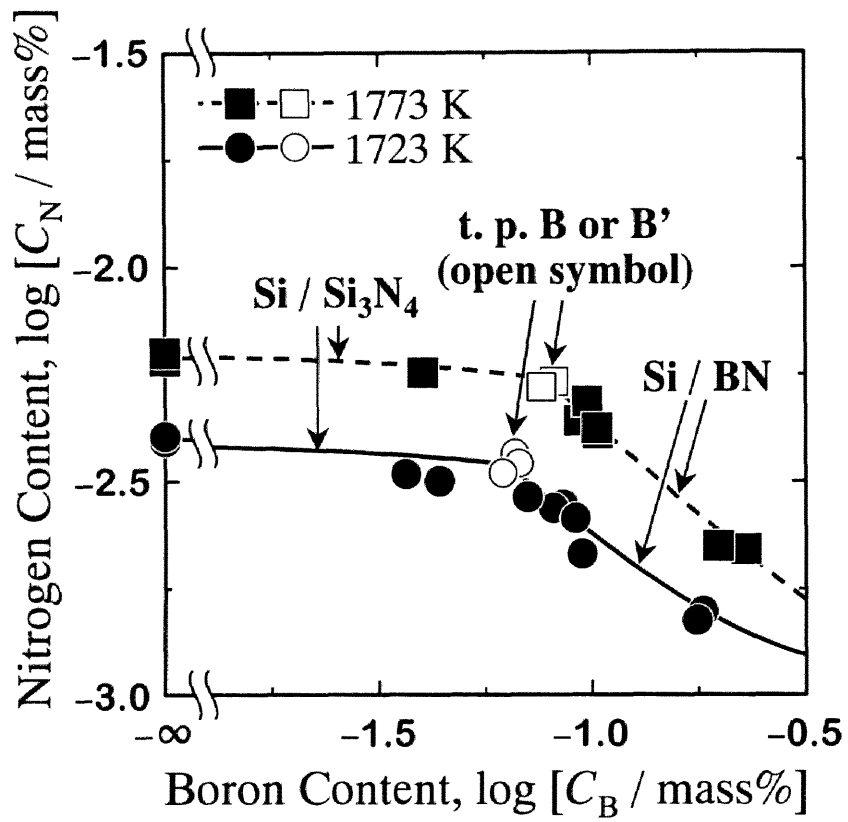
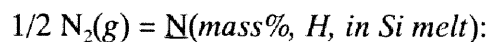


Fig. 2-11 Stability diagram of the Si-B-N system at 1723 K and 1773 K.

2.6 結 言

1723 K および 1773 K における Si-B-N 系の化学平衡法を用いた研究を行い、以下の知見を得た。

- ① 熔融シリコン中への窒素の溶解反応の標準自由エネルギー変化として次式を得た。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = 26000 (\pm 1000) + 6.0 (\pm 0.1) \cdot (T / \text{K}) \quad (1723 \sim 1773 \text{ K})$$

- ② 熔融シリコン中の B-N 間の相互作用助係数として以下の値を得た。

$$e_{\text{N}}^{\text{B}} = 0.9 (\pm 0.2) \quad (0 < C_{\text{B}} / \text{mass}\% < 0.067) \quad (1723 \text{ K})$$

$$e_{\text{N}}^{\text{B}} = 0.82 (\pm 0.01) \quad (0 < C_{\text{B}} / \text{mass}\% < 0.082) \quad (1773 \text{ K})$$

- ③ シリコン中のボロンの効率的な除去法を開発するために有用な情報となる、熔融シリコン中不純物ボロンの無限希薄における Raoult 基準の活量係数および自己相互作用母係数として次式を得た。

$$\ln \gamma_{\text{B}}^\circ = 2.5 (\pm 0.2) \quad (1723 \text{ K}), \quad \ln \gamma_{\text{B}}^\circ = 2.3 (\pm 0.2) \quad (1773 \text{ K})$$

$$\varepsilon_{\text{B}}^{\text{B}} = -164 (\pm 8) \quad (0.0016 < X_{\text{B}} < 0.0047) \quad (1723 \text{ K})$$

$$\varepsilon_{\text{B}}^{\text{B}} = -105 (\pm 8) \quad (0.0020 < X_{\text{B}} < 0.0059) \quad (1773 \text{ K})$$

- ④ Si-B-N 系の Stability diagram を作成して相平衡関係を明らかにした。

第 2 章の参考文献

- [2.1] R. Noguchi, K. Suzuki, F. Tsukihashi and N. Sano : Metall. Trans. B, **25B**(1994), 903.
- [2.2] I. Barin : *Thermochemical Data of Pure Substances Second Edition*, Part I, II, (1993), [VCH].
- [2.3] L. Wnekwska : Z. Anal. Chem., **163**(1958), 45.
- [2.4] T. Narushima, K. Matsuzawa, Y. Mukai and Y. Iguchi : Mater. Trans., JIM, **35**(1994), 522.
- [2.5] W. Kaiser and C. D. Thurmond : J. Appl. Phys., **30**(1959), 427.
- [2.6] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo and T. Nozaki : J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 975.
- [2.7] T. Narushima, N. Ueda, M. Takeuchi, F. Ishii and Y. Iguchi : Mater. Trans., JIM, **35**(1994), 821.
- [2.8] C. Wagner : *Thermodynamics of Alloys*, (1952), [Addison-Wesley].
- [2.9] C. Lupis and J. F. Elliot : Trans. Metall. Soc. AIME, **233**(1965), 257.

第3章

Si-Al-O 系の熱力学

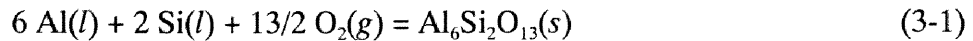
3.1 緒言

アルミニウムはボロンと同族の周期律表の 13 族に属し p 型 dopant の性質を有していることからシリコン太陽電池の変換効率を大きく左右する。したがって、良質の太陽電池を製造するためにアルミニウムを十分除去しておく必要がある。前章 2.1 節で述べた様に、除去法開発の際の重要な検討事項である反応の高効率化のための操業条件や除去限界を明らかにするためには、不純物の熱力学的挙動を知る必要がある。アルミニウムの場合は、ボロンの場合とは異なり、活量係数をはじめとして数例報告されているものの、とりわけ希薄な組成での活量係数の報告値には 2 オーダー程度の差異が見られる（後述する Fig. 3-9 参照）。

本章では、1723 K および 1773 K において mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) の生成反応を利用した固体 mullite/溶融シリコン間の平衡実験を行い、今一度、溶融シリコン中のアルミニウムの活量係数を測定した。なお、この反応系のもう一つの溶質である酸素は、前章で述べた窒素と同様にシリコンの精製過程において溶湯中に存在する代表的なガス系不純物であり、アルミニウムの除去挙動を検討する上で酸素の影響を検討しておくことも重要である。そこで、溶融シリコン中における酸素の熱力学データの測定も同時に行い、Si-Al-O 系の相平衡関係を明らかにした。

3.2 実験原理

本研究では、以下の式(3-1)に示す mullite の生成反応の平衡関係を用いた。



この mullite の標準生成自由エネルギー^[3.1]ならびに反応の平衡定数はそれぞれ、以下の式(3-2)、(3-3)で表される。

$$\Delta G_{(3-1)}^\circ / \text{J} = -6867400 + 1313.2(T / \text{K}) \quad (1000 \sim 2023 \text{ K}) \quad (3-2)$$

$$K_{(3-1)} = \frac{a_{\text{mullite}}}{a_{\text{Al}}^6 \cdot a_{\text{Si}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{13/2}} \doteq \frac{1}{(\gamma_{\text{Al}} \cdot X_{\text{Al}})^6 \cdot p_{\text{O}_2}^{13/2}} \quad (3-3)$$

ここで、 a_i 、 γ_i および X_i はそれぞれ成分 i の Raoult 基準の活量、活量係数およびモル分率を示しており、本研究では平衡させる mullite は純粋な固体であることから、 $a_{\text{mullite}} = 1$ 、さらに融体中アルミニウムおよび酸素は希薄であり、シリコンは純粋であると見なせるので、 $a_{\text{Si}} \doteq 1$ とすることができる。また、 p_{O_2} は式(2-4)と同様に定義した規格化酸素分圧である。

式(3-2)、(3-3)から、 p_{O_2} を制御した雰囲気下で固体 mullite と平衡する熔融シリコン中のアルミニウム濃度を定量することにより、融体中の組成、 X_{Al} における γ_{Al} を得ることができる。

この Si-Al-O 系の平衡実験を行うと、必然的にシリコン融体中には溶質としてアルミニウムだけでなく酸素も存在することになる。溶鋼の脱酸において、アルミニウムは強力な脱酸剤であり、アルミニウムと酸素の親和力が極めて大きいことが知られている^[3.2]。本研究のように熔融シリコン中のアルミニウムの熱力学的挙動を詳細に検討する場合においても、酸素の影響を考慮すべきである。

そこでまず、前章の Si-B-N 系の場合と同様に、実験温度 1723 K および 1773 K における Si-Al-O 系の potential diagram を用い、本系の平衡関係を熱力学的に考

察して本研究の概略を説明する. 上述した mullite の標準生成自由エネルギー(式(3-2)) と, 以下に示す Al_2O_3 および SiO_2 の標準生成自由エネルギー^[3.1]を用いて作成した 1773 K における本 3 成分系の部分 potential diagram を Fig. 3-1 (a)に示す.



$$\Delta G_{(3-4)}^\circ / \text{J} = -1686100 + 326.08(T / \text{K}) \quad (1000 \sim 2327 \text{ K}) \quad (3-5)$$

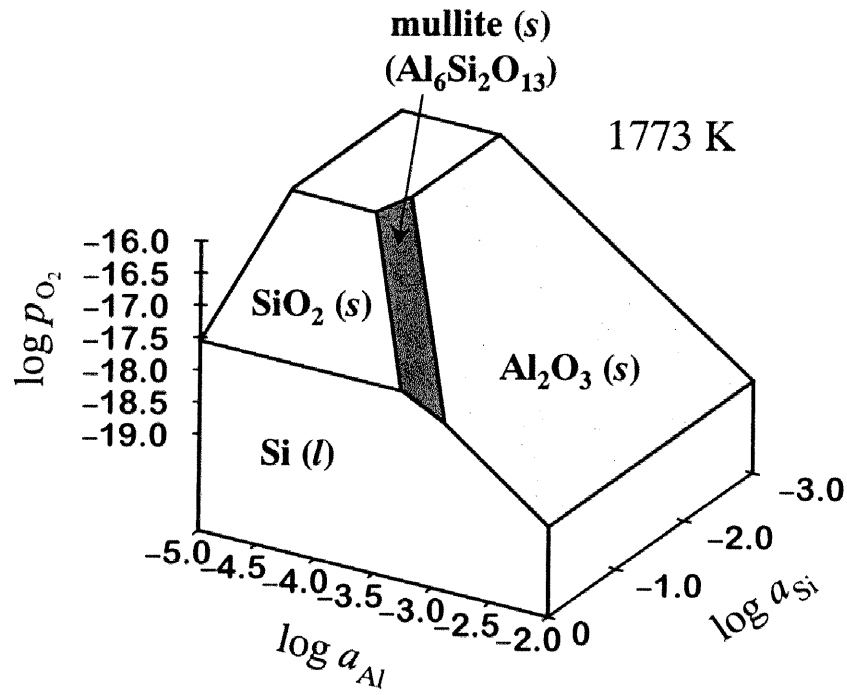


$$\Delta G_{(3-6)}^\circ / \text{J} = -946340 + 197.74(T / \text{K}) \quad (1700 \sim 1996 \text{ K}) \quad (3-7)$$

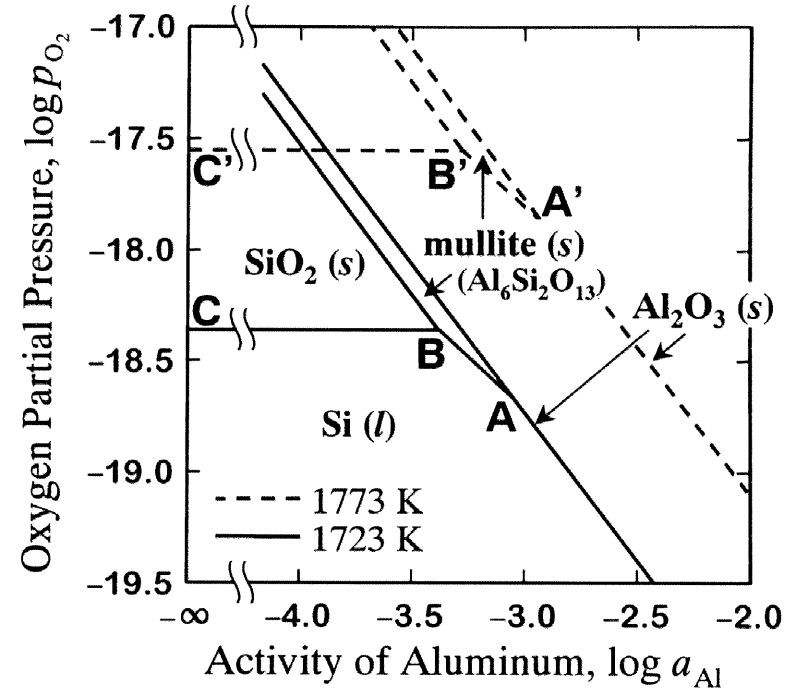
ただし, 本研究では熔融シリコン中のアルミニウムおよび酸素が希薄である組成を対象とするので, Fig. 3-1 (b)に示すような, この 3 次元 potential diagram の $a_{\text{Si}} = 1$ の面への投影図を考えれば十分である. したがって, 以降はこの(b)図を用いて考察する.

本研究において利用する反応式(3-1)の平衡関係は, Fig. 3-1 の(b)図中の line AB(A'B')に相当する. この図から明らかなように, 本実験においては規格化酸素分圧, p_{O_2} を少なくとも 10^{-17} 以下に制御しなければならない. さらに, $\text{AlO}_{1.5}$ - SiO_2 2 成分系状態図^[3.3]から明らかなように, 本実験温度範囲において mullite は完全な量論組成 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) の化合物ではなく若干の組成幅を有している. この組成範囲内では, mullite の構成酸化物である $\text{AlO}_{1.5}$ と SiO_2 両成分の活量は組成により大きく変化し, 平衡関係を正確に取り扱うことは困難である.

そこで本章では, 酸素分圧の制御を容易にし, かつ mullite 中の構成酸化物の活量を固定するため, mullite のみでなく, mullite と Al_2O_3 あるいは mullite と SiO_2 の 2 固相を Si-Al 融体と平衡させる, 以下の実験(a), (b)を 1723 K および 1773 K の温度で行い, 熔融シリコン中のアルミニウムの活量係数を測定した.



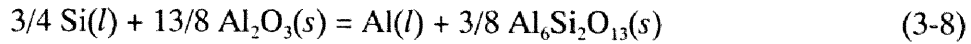
(a)



(b)

Fig. 3-1 (a) Three-dimensional potential diagram and (b) potential diagram at $a_{Si} = 1$ of the Si-Al-O system.

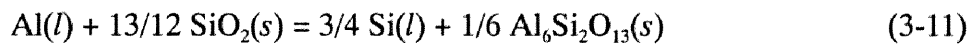
(a) 以下の反応式(3-8)の平衡関係を利用した mullite/Al₂O₃/熔融シリコン間平衡実験 (Fig. 3-1 (b)の t. p. A(A'))に相当, $a_{\text{mullite}} = a_{\text{SiO}_2} = 1$, $a_{\text{Si}} \rightleftharpoons 1$)を行った.



$$\Delta G_{(3-8)}^\circ / \text{J} = 164630 - 37.408(T / \text{K})^{[3.1]} \quad (1000 \sim 2023 \text{ K}) \quad (3-9)$$

$$K_{(3-8)} = \frac{a_{\text{Al}} \cdot a_{\text{mullite}}^{3/8}}{a_{\text{Si}}^{3/4} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{13/8}} \rightleftharpoons \gamma_{\text{Al}} \cdot X_{\text{Al}} \quad (3-10)$$

(b) 以下の反応式(3-11)の平衡関係を利用した mullite/SiO₂/熔融シリコン間平衡実験 (Fig. 3-1 (b)の t. p. B(B'))に相当, $a_{\text{mullite}} = a_{\text{SiO}_2} = 1$, $a_{\text{Si}} \rightleftharpoons 1$)を行った.



$$\Delta G_{(3-11)}^\circ / \text{J} = -119370 + 4.6536(T / \text{K})^{[3.1]} \quad (1700 \sim 1996 \text{ K}) \quad (3-12)$$

$$K_{(3-11)} = \frac{a_{\text{Si}}^{3/4} \cdot a_{\text{mullite}}^{1/6}}{a_{\text{Al}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{13/12}} \rightleftharpoons \frac{1}{\gamma_{\text{Al}} \cdot X_{\text{Al}}} \quad (3-13)$$

さらに上述した t. p.の平衡実験に加えて, point C(C')に相当する平衡実験を行うことにより, さらに正確に Si-Al-O 系の相平衡関係を明らかにすることができる. この平衡実験については, いくつか報告例があるものの結果に大きな差異が認められる (後述する Fig. 3-6 参照). 本研究においても, 同様にして以下の実験(c)を行った.

(c) 熔融シリコンの SiO₂ 溶解度を測定し, 熔融シリコン中への酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化を求め, 上述した平衡実験(a), (b)の結果と組み合わせ, 熔融シリコン中の Al-O 間の相互作用係数を求めた.

最後に、これらの平衡実験により得られた結果を基に、Si-Al-O 系の **stability diagram** を作成して本系の相平衡関係を明らかにした。

3.3 実験方法

3.3.1 mullite／熔融シリコン間平衡実験 (t. p. A(A'), B(B'))

(a) Si-2 mass% Al 母合金の予備溶製

実験開始時の Si-Al 融体の組成制御を容易にするため、1773 K、アルゴン雰囲気下で高純度シリコンとアルミニウム（いずれも、> 99.999 mass%）を用いて Si-2 mass% Al 母合金を溶製した。なお、溶製用坩堝としては緻密質 Al_2O_3 坩堝を用い、雰囲気ガスをバブリングすることにより、浴を攪拌して合金組成の均一化を図った。

(b) 平衡実験

平衡実験(a)および(b)の概略図をそれぞれ Fig. 3-2 (a), (b)に示す。予備溶製した Si-2 mass% Al 母合金と高純度シリコンを所定のアルミニウム濃度となるよう適宜秤量した。平衡実験(a) (t. p. A) の場合は、合金試料と飽和するのに十分な量の塊状 mullite（市販のものを粉碎して用いた）を緻密質 Al_2O_3 坩堝に入れ、平衡実験(b) (t. p. B) の場合は、合金試料と飽和するのに十分な量の塊状 SiO_2 を緻密質 mullite 坩堝に入れて実験に供した。反応管内はアルゴン雰囲気とし、1723 K あるいは 1773 K において約 72 ks (20 h) 間反応させた。その後、坩堝を速やかに炉外へ取り出し、ヘリウムガスを噴射して急冷した。

3.3.2 SiO_2 溶解度測定 (point C(C'))

溶解度測定（実験(c)）の概略図を Fig. 3-3 に示す。高純度シリコンを SiO_2 坩堝に入れ、酸素気流中にて 1723 K あるいは 1773 K において所定時間反応させた。その後、前節と同様にして実験試料を急冷した。

なお、実験の雰囲気を不活性ガスでなく酸素雰囲気としたのは以下の理由による。point C(C')の Si / SiO_2 平衡を完全に達成するためには、低酸素分圧下における蒸気圧が比較的高い SiO ガスの生成を防止する必要がある。そこで、酸素雰囲気にすることにより、シリコン融体／気相界面に SiO_2 膜を生成させた。

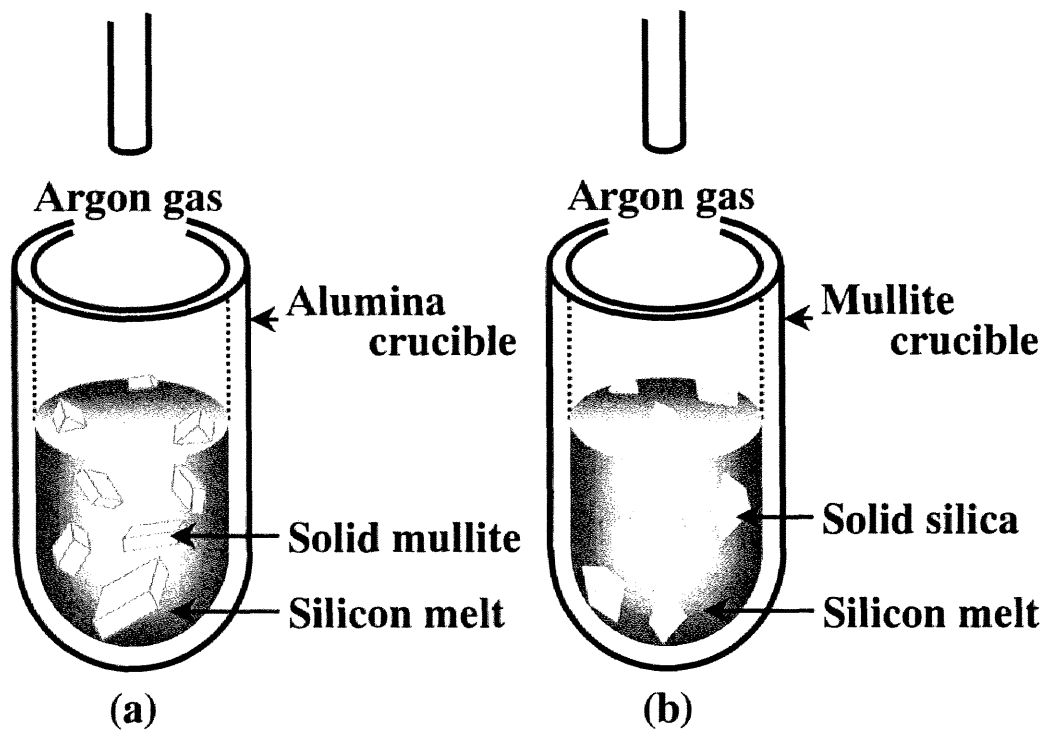


Fig. 3-2 Schematic illustration for equilibrium experiments of (a) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(s) / \text{Al}_2\text{O}_3(s) / \text{Si}(l)$ and (b) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(s) / \text{SiO}_2(s) / \text{Si}(l)$.

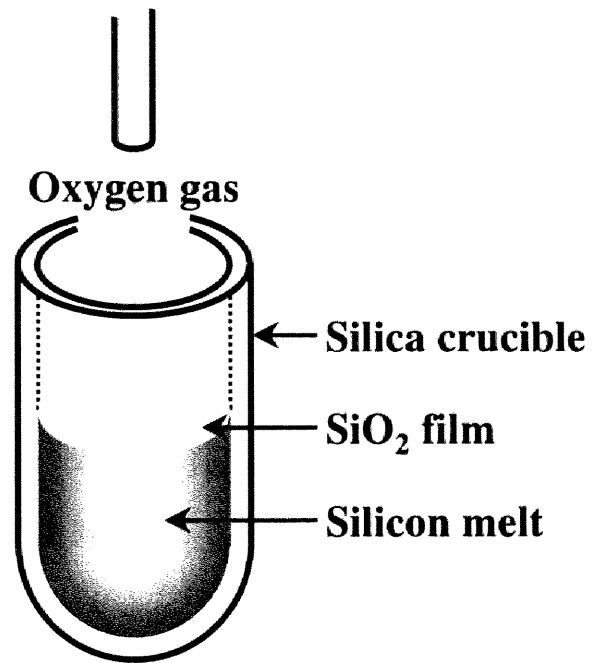


Fig. 3-3 Schematic illustration for solubility measurement of SiO₂ into molten silicon.

試料急冷後，粉末 X 線回折により，生成 SiO_2 がシリコン上部を被覆していたことを確認した．

3.3.3 アルミニウムおよび酸素濃度の定量分析

3.3.1 項で述べた平衡実験(a)，(b)により得られた急冷試料については，アルミニウム濃度を ICP 発光分光分析法により定量した．

一方，急冷試料中の酸素濃度の定量には，不活性ガス融解－赤外線吸収法を用いた．この分析にあたっては，以下のことに留意した．シリコンは溶鋼の脱酸剤として利用されているほど酸素との親和力が極めて大きい元素であり，一般的な鉄鋼試料中の酸素分析条件では，シリコン中の酸素の全量抽出は困難であると考えられる．これに対して，Narushima *et al.*は，シリコン中の酸素分析に本法を適用した場合には，試料に対して 4～5 倍の質量比の錫および 2.5 倍未満の質量比の鉄を添加した浴組成が浴中酸素のスムーズな抽出に適していると報告している^[3,4]．そこで本研究においても，この浴組成となるように錫と電解鉄を所定量添加して分析を行った．

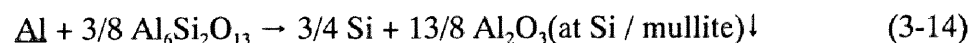
3.4 実験結果および考察

3.4.1 mullite／熔融シリコン間反応の平衡到達の確認

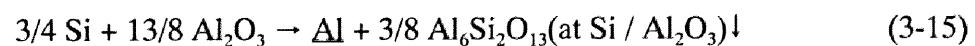
一例として、1773 K において mullite と Al_2O_3 (平衡実験(a)) および mullite と SiO_2 (平衡実験(b)) と共存するシリコン中のアルミニウム濃度の経時変化を、それぞれ Fig. 3-4 (a)および(b)に示す。図中□は実験前に調整したアルミニウム濃度であり、●は反応後の濃度を示す。(a)および(b)図のどちらの場合においても本実験で設定した反応時間では平衡濃度に到達していない。そこで図に示すように、初期組成を平衡組成に対し高アルミニウム濃度あるいは低アルミニウム濃度に設定して実験を行い、反応後の融体組成を次の実験の初期組成として再度実験を行うという操作を繰り返し、平衡組成を挟み込みにより決定した。1723 K の実験においても平衡組成は同様にして決定した。

なお、本実験が平衡到達に長時間を要する理由について以下のように考察した。

まず Fig. 3-4 (a)について、平衡組成より高アルミニウム濃度の融体の場合は、以下のように過剰なアルミニウムが mullite と反応し、融体／mullite 界面に固相の Al_2O_3 が生成する。



これに対して、低アルミニウム濃度の融体の場合は、不足しているアルミニウムを補うため、以下の反応が生じ、融体／ Al_2O_3 界面に固相の mullite が生成する。



以上のように本実験の反応系は、初期融体組成がどのような場合でも反応の進行と同時に反応界面積が減少する系であり、反応の進行が妨げられたものと考えられる。

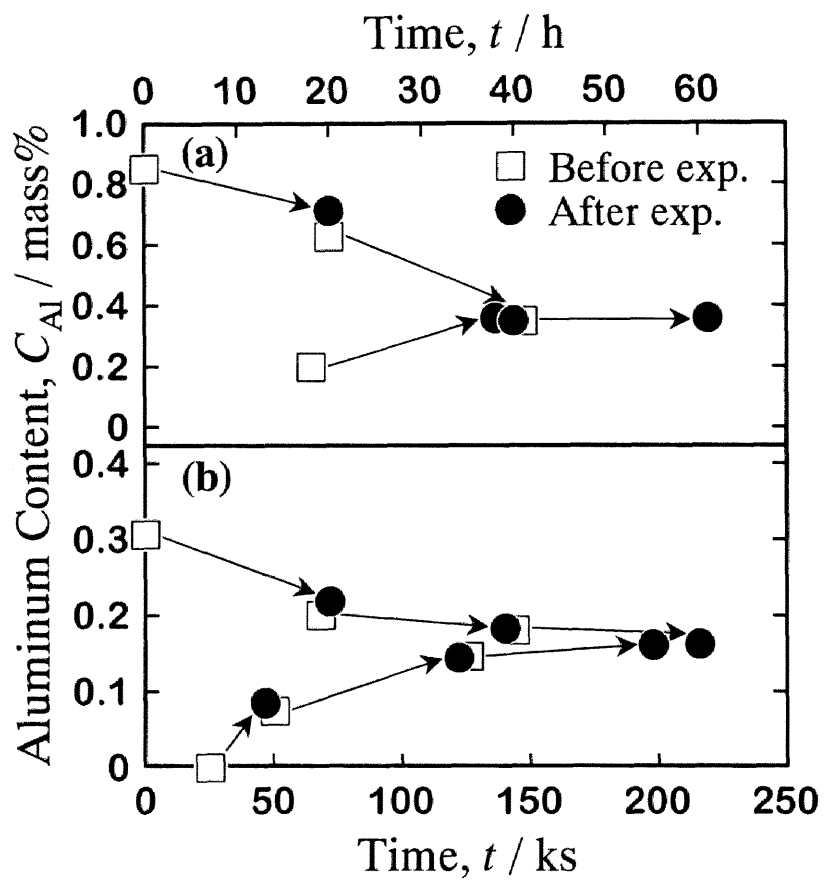
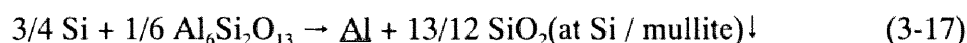
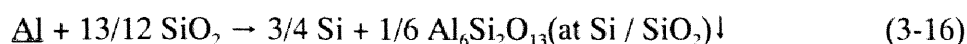


Fig. 3-4 Time dependence of aluminum content in molten silicon coexisting with (a) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(s)\text{-Al}_2\text{O}_3(s)$, and (b) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(s)\text{-SiO}_2(s)$ at 1773 K.

(b)図についても同様に、高アルミニウム組成の場合は、式(3-16)で表す mullite の生成により融体/SiO₂ 界面が、低アルミニウム組成の場合は、式(3-17)で表す SiO₂ の生成により融体/mullite 界面が小さくなったものと考えられる。



また、平衡実験(a)ならびに(b)の実験後の各固相を X 線回折により同定したところ、それぞれ平衡相が Al₂O₃ と mullite および SiO₂ と mullite であり、t. p. A(A'), t. p. B(B')の平衡が成り立っていることを確認した。

上述したように、挟み込みにより決定した各温度における溶融シリコンの平衡組成、ならびに式(3-10)あるいは式(3-13)から決定した各融体組成におけるアルミニウムの活量係数を Table 3-1 (a), (b)に示す。なお、(a), (b)はそれぞれ t. p. A(A'), B(B')の平衡実験により得られた結果である。

3.4.2 SiO₂ 溶解度

(a) 平衡到達の確認

一例として、1773 K において SiO₂ 坩堝中で保持されているシリコン (Fig. 3-1 (b)の point C'に相当) 中の酸素濃度の経時変化を Fig. 3-5 に示す。試料中の酸素濃度は反応時間 14.4 ks (4 h) 以上で一定値となっており、すでに平衡に達していると判断した。したがって、溶解度測定の保持時間は 14.4 ks 以上とした。

(b) SiO₂ 溶解度

1723 K および 1773 K における SiO₂ 溶解度測定により得られた平衡酸素濃度 (SiO₂ 溶解度) を Table 3-1 (c)に示し、実験誤差を考慮して SiO₂ 溶解度の温度依存式を以下のように決定した。

$$\log [C_o / \text{mass}\%] = -10500 (\pm 400) \cdot (T / \text{K})^{-1} + 3.66 (\pm 0.05) \quad (1723 \sim 1773 \text{ K}) \quad (3-18)$$

Table 3-1 Composition of molten silicon and activity coefficient of aluminum referred to pure liquid, equilibrated with (a) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(s)\text{-Al}_2\text{O}_3(s)$, (b) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(s)\text{-SiO}_2(s)$, and (c) $\text{SiO}_2(s)$ at 1723 K and 1773 K.

	1723 K			1773 K		
	Content of i , C_i / mass ppm		Activity coefficient, γ_{Al}	Content of i , C_i / mass ppm		Activity coefficient, γ_{Al}
	Aluminum	Oxygen		Aluminum	Oxygen	
(a)	2650	41.6	0.333	3490	54.4	0.350
	2490	34.4	0.354	3580	54.4	0.340
				3580	61.5	0.341
(b)	1660	41.7	0.243	1630	65.7	0.314
	1560	38.4	0.259	1610	65.9	0.317
	1500	35.7	0.270			
(c)	0	39.3	-	0	52.6	-
	0	38.2	-	0	69.4	-
	0	37.6	-	0	49.6	-
				0	58.1	-

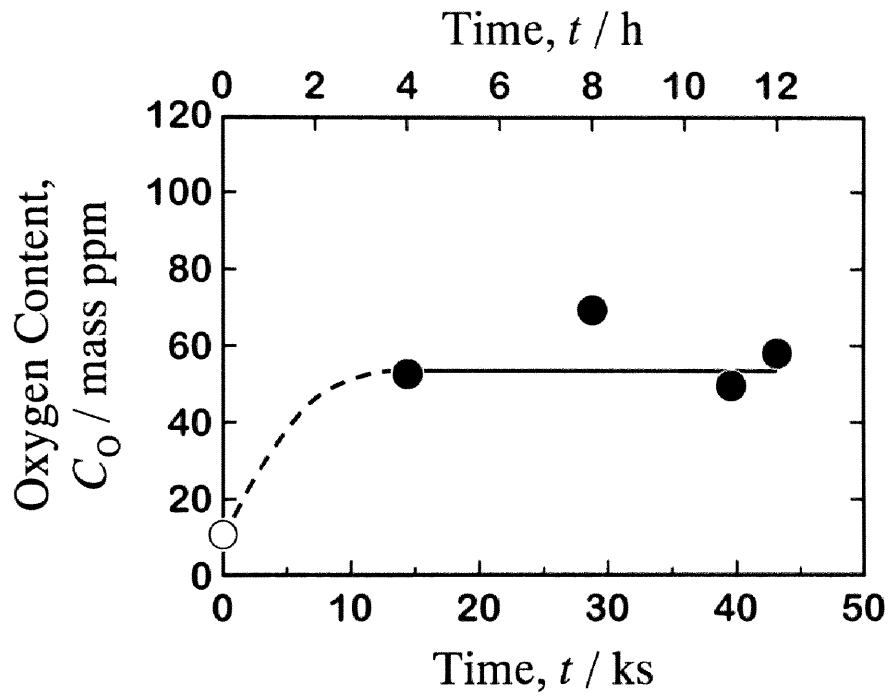


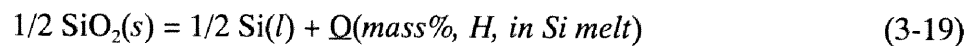
Fig. 3-5 Time dependence of oxygen content in pure molten silicon coexisting with solid SiO_2 at 1773 K.

本結果をこれまでの報告値^{[3.4]-[3.12]}と比較して Fig. 3-6 に示す. この SiO₂ 溶解度測定精度は酸素分析の正確さが大きな因子となるが, 本結果はシリコン中の酸素分析条件について詳細に検討している Narushima *et al.*^[3.4]の報告値とよい一致を示している. さらに本結果をシリコンの融点へ外挿すると, 融点における他の報告値と近い値となる. したがって, 本研究により得られた SiO₂ 溶解度の温度依存式(3-18)が妥当であると考えられる.

(c) 酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化

溶解度測定の結果から, 溶融シリコン中への酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化を以下のように求めた.

SiO₂ のシリコン融体への溶解反応およびその平衡定数は, それぞれ以下の式(3-19), (3-20)で表される.



$$K_{(3-19)} = \frac{a_{\text{Si}}^{1/2} \cdot h_{\text{O}}}{a_{\text{SiO}_2}^{1/2}} \doteq \frac{f_{\text{O}} \cdot [C_{\text{O}} / \text{mass}\%]}{a_{\text{SiO}_2}^{1/2}} \quad (3-20)$$

ここで, h_{O} および f_{O} はそれぞれ酸素の mass% 表示 Henry 基準の活量および活量係数である. 本実験 (SiO₂ 溶解度測定) は純粋な固体 SiO₂ との平衡実験であるので, $a_{\text{SiO}_2} = 1$, さらに融体中酸素は希薄であることから, Henry の法則にしたがうと見なし, $f_{\text{O}} \doteq 1$ とすることができる. したがって, 式(3-20)は,

$$K_{(3-19)} \doteq [C_{\text{O}} / \text{mass}\%] \quad (3-21)$$

と整理でき, 式(3-18)をこの式(3-21)に代入することにより, 反応式(3-19)の標準自由エネルギー変化は,

$$\Delta G_{(3-19)}^\circ / \text{J} = 201000 (\pm 8000) - 70.1 (\pm 0.9) \cdot (T / \text{K}) \quad (1723 \sim 1773 \text{ K}) \quad (3-22)$$

と算出される.

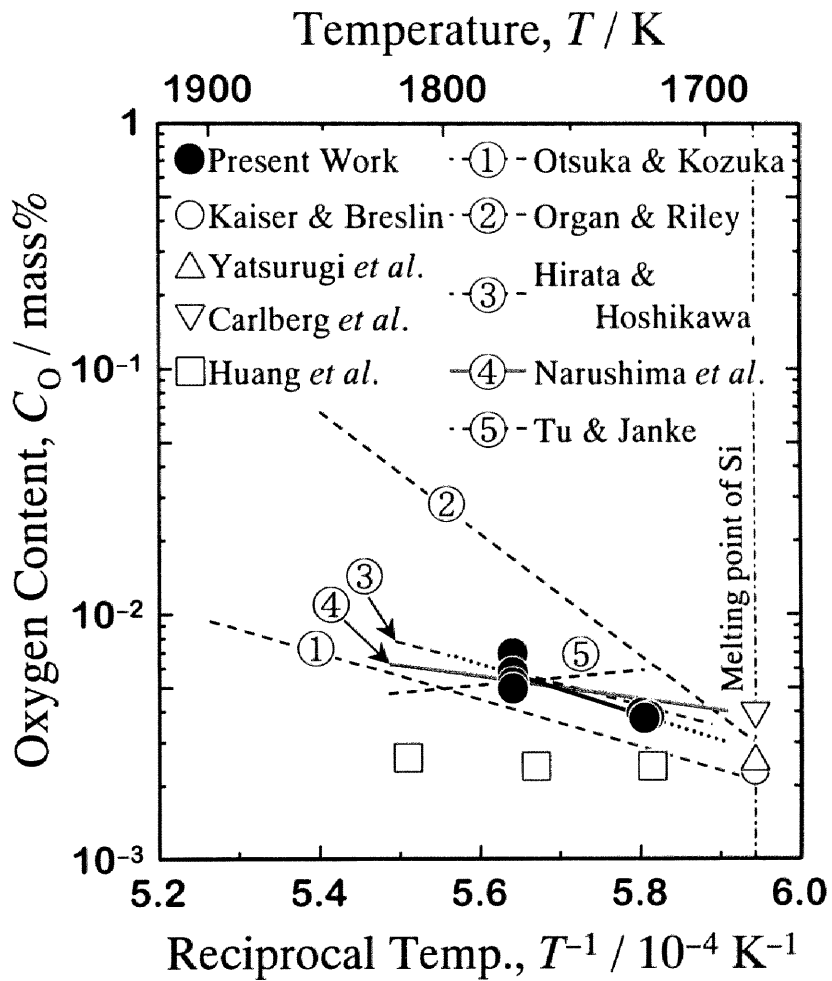
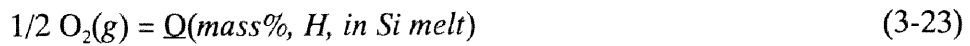


Fig. 3-6 Temperature dependence of oxygen content in molten silicon equilibrated with solid SiO_2 .

この式(3-22)と SiO_2 の標準生成自由エネルギー (式(3-7)) から、熔融シリコン中への酸素溶解反応、



の標準自由エネルギー変化を次式のように決定した。

$$\Delta G_{(3-23)}^\circ / \text{J} = -272000 (\pm 8000) + 28.8 (\pm 0.9) \cdot (T / \text{K}) \quad (1723 \sim 1773 \text{ K}) \quad (3-24)$$

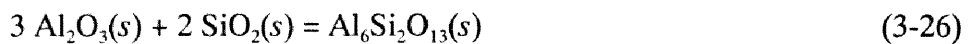
3.4.3 Al-O 間の相互作用係数

Table 3-1 に示した平衡実験(a) ~ (c)の結果から、熔融シリコン中のアルミニウムと酸素の相互作用を以下のように評価した。

本研究の 3 つの平衡実験では、3.4.2 項の(c)において検討した反応式(3-19)の平衡関係が成り立っている。この反応の平衡定数、 $K_{(3-19)}$ 中の f_0 に、Wagner^[3,13]により導出された各溶質間の相互作用助係数、 e_i^j 、と溶質の mass%濃度の関係式 (1 次のみ) を適用すると、式(3-20)は次式のように整理できる。

$$\log [C_{\text{O}} / \text{mass}\%] - 1/2 \log a_{\text{SiO}_2} = -e_{\text{O}}^{\text{Al}} [C_{\text{Al}} / \text{mass}\%] + \log K_{(3-19)} \quad (3-25)$$

ただし融体中の酸素は希薄であるため、酸素の自己相互作用は無視した。この式(3-25)は融体中のアルミニウム濃度に対して左辺の値をプロットすると、勾配が $-e_{\text{O}}^{\text{Al}}$ の直線関係が得られることを示している。なお左辺中の a_{SiO_2} に関しては、t. p. B(B')の平衡の場合 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ であり、t. p. A(A')の平衡の場合は、以下の反応式(3-26)の標準自由エネルギー変化^[3,11]より算出して用いた (1723 K および 1773 K において、それぞれ $a_{\text{SiO}_2} = 0.486, 0.448$)。



$$\Delta G_{(3-26)}^{\circ} / \text{J} = 83547 - 60.470(T / \text{K}) \quad (1700 \sim 1996 \text{ K}) \quad (3-27)$$

Table 3-1 に示した 1723 K および 1773 K における実験結果を，式(3-25)の関係にしたがい，それぞれプロットして Fig. 3-7 (a), (b)に示す．図中白抜きの点は Al_2O_3 飽和条件での平衡実験(a)の結果であり，黒塗りの点は SiO_2 飽和条件での平衡実験(b)ならびに(c)の結果である．この図から各温度におけるプロットはほぼ直線関係を示しており，実験誤差を考慮した最小二乗法により直線回帰して得られた勾配から， e_{O}^{Al} を以下のように決定した．

$$e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -0.63 (\pm 0.08) \quad (0 < C_{\text{Al}} / \text{mass}\% < 0.26) \quad (1723 \text{ K}) \quad (3-28)$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -0.57 (\pm 0.01) \quad (0 < C_{\text{Al}} / \text{mass}\% < 0.36) \quad (1773 \text{ K}) \quad (3-29)$$

1723 K の結果は 1773 K と比較していくぶん大きな誤差を含んでいるものの，高温になるほどその絶対値は若干小さくなる傾向が見られる．

Narushima *et al.*^[3-14]は， $\text{Si}-x$ ($x = \text{Sb}, \text{B}, \text{P}, \text{As}$) 融体と固体 SiO_2 間の平衡を測定し，1773 K における熔融シリコン中の x -O 間の 1 次の相互作用助係数， e_{O}^x を， $e_{\text{O}}^{\text{Sb}} = -0.0206$, $e_{\text{O}}^{\text{B}} = -0.0313$, $e_{\text{O}}^{\text{P}} = -0.126$, $e_{\text{O}}^{\text{As}} = -0.108$ と決定している．本研究により得られた e_{O}^{Al} は，これらの値に比べて負に大きな値であり，アルミニウムがこれらの成分 x よりも酸素との親和力が大きいことを支持する結果となった．また井上と水渡は，1773 K において mullite 固体電解質を用いたシリコン中のアルミニウムおよび酸素の活量測定を行って， $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -0.69$ であると報告しており^[3-15]，式(3-29)に示した本結果はこれに比較的近い値となった．

3.4.4 アルミニウムの活量係数と自己相互作用係数

シリコンからのアルミニウム除去を熱力学的に検討するためには，アルミニウムの希薄組成における熱力学的挙動を知る必要がある．そこで，Table 3-1 (a),

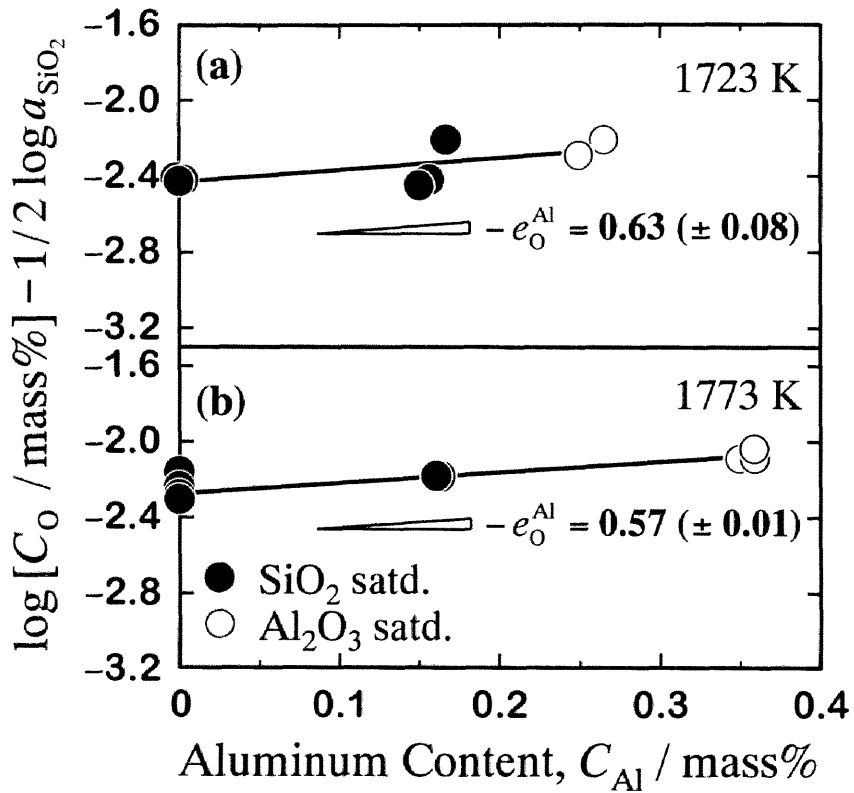


Fig. 3-7 Relation between $\log[C_{\text{O}} / \text{mass}\%] - 1/2 \log a_{\text{SiO}_2}$ and aluminum content in molten silicon at (a) 1723 K and (b) 1773 K.

(b)のように求めた Si-Al-O 3 成分系のアルミニウムの活量係数, γ_{Al} に対し Wagner^[3,13]の展開式を導入して, 以下の式(3-30)のように整理し, 無限希薄における活量係数と自己相互作用母係数を求めた.

$$\ln \gamma_{Al} - \epsilon_{Al}^0 X_O = \epsilon_{Al}^{Al} X_{Al} + \ln \gamma_{Al}^\circ \quad (3-30)$$

ここで ϵ_i^j は各溶質間の 1 次の相互作用母係数, γ_{Al}° はアルミニウムの無限希薄における Raoult 基準の活量係数を示している. ただし 3.4.3 項と同様に, 融体中の酸素の自己相互作用および高次 (2 次以上) の相互作用は無視した. この式(3-30)は, 本実験結果から算出できる左辺の値をモル分率, X_{Al} に対してプロットすると, 勾配が ϵ_{Al}^{Al} , 切片が $\ln \gamma_{Al}^\circ$ の直線関係が得られることを示している. ここで ϵ_{Al}^0 の値は, 3.4.3 項により得られた e_0^{Al} の値 (式(3-28), (3-29)) を変換して用いた (後述する Table 3-2 参照) .

1723 K, 1773 K における実験結果を式(3-30)の関係にしたがいプロットして, それぞれ Fig. 3-8 (a), (b)に示す. 図中白抜きの点は t. p. A(A'), 黒塗りの点は t. p. B(B')での平衡実験の結果である. プロット点を実験誤差を考慮して直線で結び, 得られた勾配と切片から, 熔融シリコン中のアルミニウムの希薄組成における熱力学データを以下のように決定した.

$$\epsilon_{Al}^{Al} = 260 (\pm 10), \ln \gamma_{Al}^\circ = -1.8 (\pm 0.1) \quad (0 < X_{Al} < 0.0028) \quad (1723 \text{ K}) \quad (3-31)$$

$$\epsilon_{Al}^{Al} = 41 (\pm 1), \ln \gamma_{Al}^\circ = -1.21 (\pm 0.01) \quad (0 < X_{Al} < 0.0037) \quad (1773 \text{ K}) \quad (3-32)$$

次に本研究により得られた結果と他の報告値を比較するために, 1773 K における活量係数を Si-Al 2 成分系融体組成に対してプロットし Fig. 3-9 に示す. ただし, 本結果については, 実測値 (●) および上述の式(3-32)を用いて計算した結果 (実線) であり, 実験温度が異なる報告値については, 正則溶体を仮定

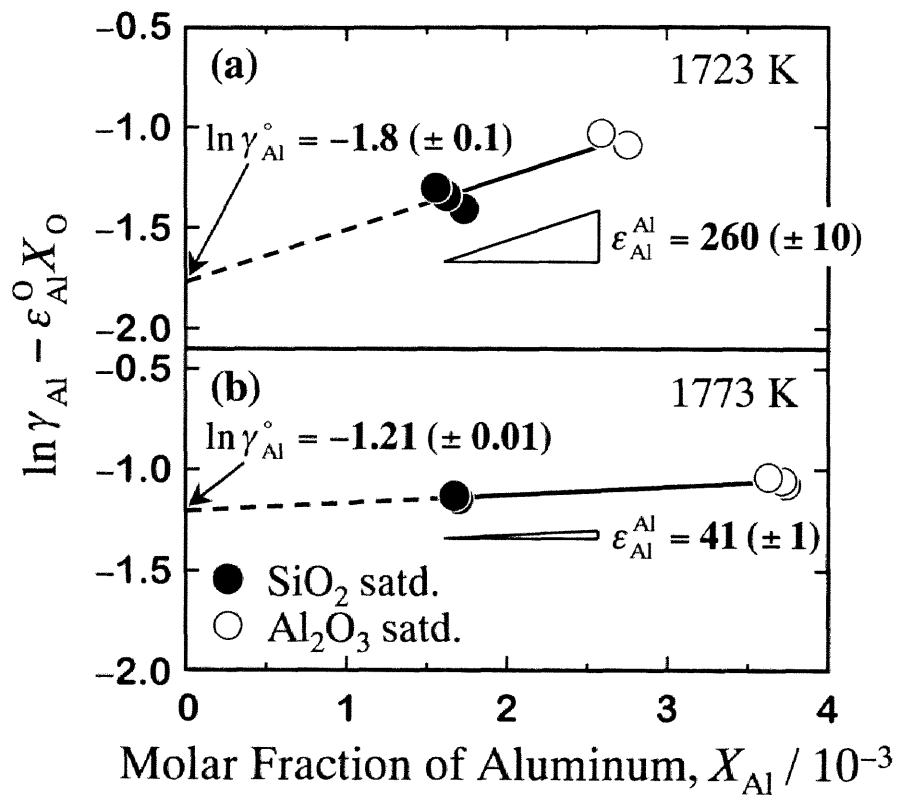


Fig. 3-8 Relation between $\ln \gamma_{\text{Al}} - \epsilon_{\text{Al}}^{\text{O}} X_{\text{O}}$ and molar fraction of aluminum in molten silicon, X_{Al} at (a) 1723 K and (b) 1773 K.

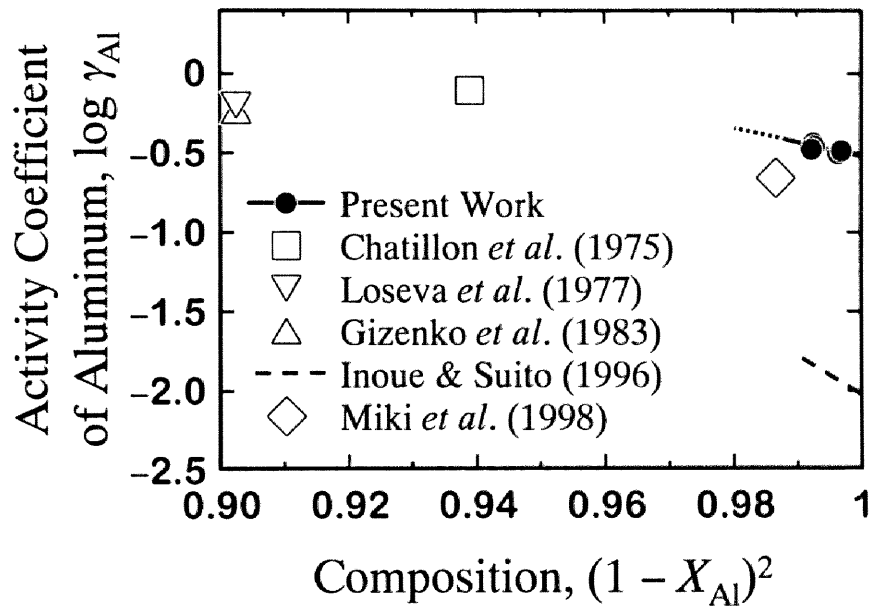


Fig. 3-9 Relation between activity coefficient of aluminum in the Si-Al melt, $\ln \gamma_{Al}$ and the composition of melt, $(1 - X_{Al})^2$ at 1,773 K.

して温度外挿を行った。本研究により得られた γ_{Al} は、井上と水渡^[3.15]以外の報告値とおおむね一致している。とりわけ、Miki *et al.*^[3.16]により 1773 K でアルミニウムが希薄な組成において測定された活量係数に近い値が得られた。さらに、得られた実線に沿って滑らかに高アルミニウム濃度組成に向かって γ_{Al} を外挿すると、Chatillon *et al.*^[3.17]、Loseva *et al.*^[3.18]、Gizenko *et al.*^[3.19]により得られた結果とよい一致を示す。

これまでの結果から、1723 K、1773 K における Si-Al-O 系融体（シリコン基）中のアルミニウムの Raoult 基準の活量係数の組成依存式をまとめて、それぞれ以下の式(3-33)、(3-34)に示す。

$$\ln \gamma_{Al} = -1.8 (\pm 0.1) + 260 (\pm 10) \cdot X_{Al} - 140 (\pm 20) \cdot X_O \quad (1723 \text{ K}) \quad (3-33)$$

$$\ln \gamma_{Al} = -1.21 (\pm 0.01) + 41 (\pm 1) \cdot X_{Al} - 126 (\pm 2) \cdot X_O \quad (1773 \text{ K}) \quad (3-34)$$

3.5 Si-Al-O 系の相平衡関係

本研究のまとめとして、得られた Si-Al-O 系の熱力学データを Table 3-2 に示し、このデータに基づき計算した 1723 K および 1773 K における本系の相平衡関係を、stability diagram として、実験点とともに Fig. 3-10 に示す。なお、計算により 1723 K および 1773 K における t. p. A(A')の融体組成として、それぞれ Si-2600 mass ppm Al-37 mass ppm O, Si-3500 mass ppm Al-59 mass ppm O を、t. p. B(B')の融体組成として、それぞれ Si-1500 mass ppm Al-47 mass ppm O, Si-1500 mass ppm Al-70 mass ppm O を得た。

前章の Si-B-N 系と同様に、本系の potential diagram (Fig. 3-1 (b)) と比較すると、図中の各相間の境界線は大きく湾曲しており、溶質間の相互作用は大きく、これを無視することはできないことは明白である。

Table 3-2 Thermodynamic properties of the Si-Al-O system obtained by the present work at 1723 K and 1773 K.

	Aluminum	Oxygen
Al	Activity coefficient at infinite dilution referred to pure liquid, $\ln \gamma_{Al}^{\circ} = \begin{cases} -1.8 (\pm 0.1) & 1723 \text{ K} \\ -1.21 (\pm 0.01) & 1773 \text{ K} \end{cases}$	Interaction parameter in molar fraction and mass%, $\epsilon_{Al}^O = \begin{cases} -140 (\pm 20) & 1723 \text{ K} \\ -126 (\pm 2) & 1773 \text{ K} \end{cases}$
	Self-interaction parameter in Molar fraction, $\epsilon_{Al}^{Al} = \begin{cases} 260 (\pm 10) & 1723 \text{ K} \\ 41 (\pm 1) & 1773 \text{ K} \end{cases}$	$e_{Al}^O = \begin{cases} -1.1 (\pm 0.1) & 1723 \text{ K} \\ -0.96 (\pm 0.02) & 1773 \text{ K} \end{cases}$
O	Interaction parameter in molar fraction and mass%, $\epsilon_O^{Al} = \begin{cases} -140 (\pm 20) & 1723 \text{ K} \\ -126 (\pm 2) & 1773 \text{ K} \end{cases}$ $e_O^{Al} = \begin{cases} -0.63 (\pm 0.08) & 1723 \text{ K} \\ -0.57 (\pm 0.01) & 1773 \text{ K} \end{cases}$	Standard free energy change of the dissolution of O ₂ into molten Si: $1/2 \text{ O}_2(g) = Q(\text{mass}\%, H, \text{ in Si}),$ $\Delta G^{\circ} / \text{J} = -272000 (\pm 8000) + 28.8 (\pm 0.9) \cdot (T / \text{K})$

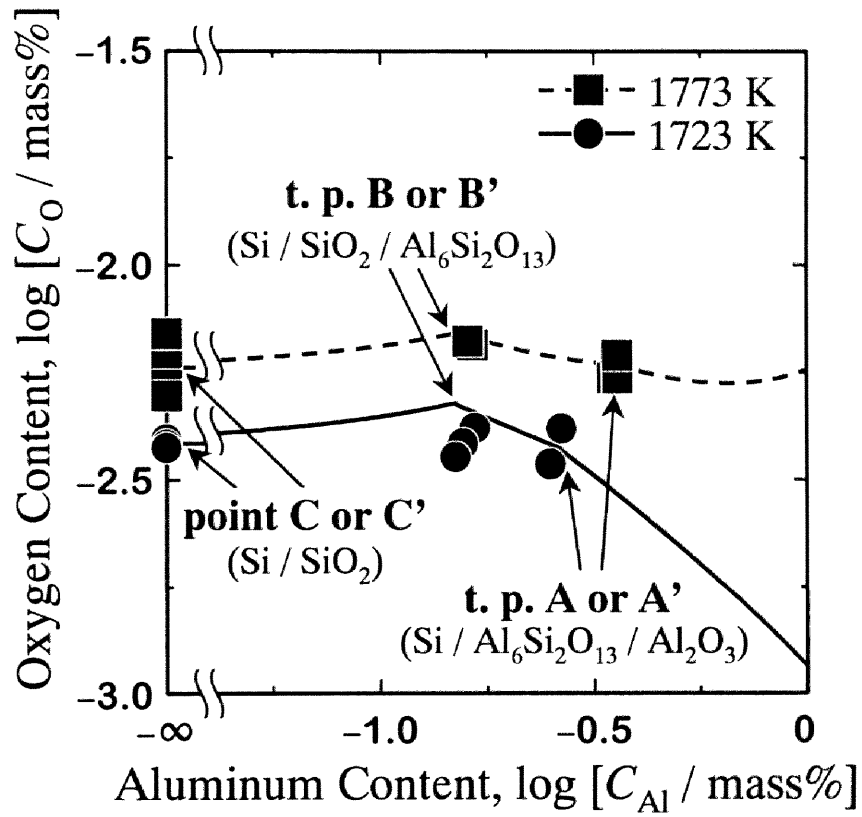


Fig. 3-10 Stability diagram of the Si-Al-O system at 1723 K and 1773 K.

3.6 結 言

1723 K および 1773 K における Si-Al-O 系の化学平衡法を用いた研究を行い、以下の知見を得た。

- ① 熔融シリコン中への酸素の溶解反応の標準自由エネルギー変化として次式を得た。

$$\begin{aligned} 1/2 \text{O}_2(\text{g}) &= \text{O}(\text{mass}\%, \text{H, in Si melt}): \\ \Delta G^\circ / \text{J} &= -272000 (\pm 8000) + 28.8 (\pm 0.9) \cdot (T / \text{K}) \quad (1723 \sim 1773 \text{ K}) \end{aligned}$$

- ② 熔融シリコン中の Al-O 間の相互作用助係数として以下の値を得た。

$$e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -0.63 (\pm 0.08) \quad (0 < C_{\text{Al}} / \text{mass}\% < 0.26) \quad (1723 \text{ K})$$

$$e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -0.57 (\pm 0.01) \quad (0 < C_{\text{Al}} / \text{mass}\% < 0.36) \quad (1773 \text{ K})$$

- ③ シリコン中のアルミニウムの効率的な除去法を開発するために有用な情報となる、熔融シリコン中における不純物アルミニウムの無限希薄における Raoult 基準の活量係数および自己相互作用母係数として次式を得た。

$$\ln \gamma_{\text{Al}}^\circ = -1.8 (\pm 0.1) \quad (1723 \text{ K}), \quad \ln \gamma_{\text{Al}}^\circ = -1.21 (\pm 0.01) \quad (1773 \text{ K})$$

$$\varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 260 (\pm 10) \quad (0 < X_{\text{Al}} < 0.0028) \quad (1723 \text{ K})$$

$$\varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 41 (\pm 1) \quad (0 < X_{\text{Al}} < 0.0037) \quad (1773 \text{ K})$$

- ④ Si-Al-O 系の stability diagram を作成して相平衡関係を明らかにした。

第3章の参考文献

- [3.1] I. Barin : *Thermochemical Data of Pure Substances Second Edition*, Part I, II, (1993), [VCH].
- [3.2] L. E. Rohde, A. Choudhury and M. Wahlster : *Arch. Eisenhüttenwes.*, **42**(1971), 165.
- [3.3] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) : *SLAG ATLAS Second Edition*, (1995), [Verlag Stahleisen GmbH], 47.
- [3.4] T. Narushima, K. Matsuzawa, Y. Mukai and Y. Iguchi : *Mater. Trans., JIM*, **35**(1994), 522.
- [3.5] W. Kaiser and J. Breslin : *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 1292.
- [3.6] Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo and T. Nozaki : *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 975.
- [3.7] S. Otsuka and Z. Kozuka : *Trans. JIM*, **22**(1981), 558.
- [3.8] T. Carlberg, T. B. King and A. F. Witt : *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982), 189.
- [3.9] A. E. Organ and N. Riley : *J. Crystal Growth*, **82**(1987), 465.
- [3.10] H. Hirata and K. Hoshikawa : *J. Crystal Growth*, **106**(1990), 657.
- [3.11] X. Huang, K. Terashima, H. Sasaki, E. Tokizaki and S. Kimura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 3671.
- [3.12] S. W. Tu and D. Janke : *Z. Metallkd.*, **85**(1994), 701.
- [3.13] C. Wagner : *Thermodynamics of Alloys*, (1952), [Addison-Wesley].
- [3.14] T. Narushima, K. Matsuzawa, M. Mamiya and Y. Iguchi : *Mater. Trans., JIM*, **36**(1995), 763.
- [3.15] 井上亮, 水渡英昭 : *材料とプロセス*, **9**(1996), 115.
- [3.16] T. Miki, K. Morita and N. Sano : *Matall. Trans., B*, **29B**(1998), 1043.
- [3.17] C. Chatillon, M. Allibert and A. Pattoret : *High Temp.-High Press.*, **7**(1975), 583.
- [3.18] A. F. Loseva, A. I. Al'mukhamedov, V. N. Tyumentsev and M. A. Luzhnova : *Russ. J. Phys. Chem.*, **51**(1977), 290.
- [3.19] N. V. Gizenko, B. I. Emlin, S. N. Kileso, M. I. Gasik and A. L. Zav'yalov : *Russ. Metall.*, (1983), No. 1, 29.

第4章

Si-Ca-O 系の熱力学

4.1 緒言

カルシウムは、シリコン太陽電池中での励起キャリアの移動度を小さくして変換効率を低下させるため、良質の太陽電池を製造するには十分に除去しておかなくてはならない不純物の一つである。このカルシウムの除去法の開発にあたり、必要不可欠なカルシウムの希薄組成での熱力学データの報告例は、著者の知る限り2件のみであり（後述する Fig. 4-17 参照）、決して十分であるとはいえない。また、前章 3.1 節でも述べたように、シリコンの精製工程を考えた場合、溶湯中に酸素が混入している可能性は極めて高い。カルシウムはこの酸素との親和力が非常に大きいと考えられることから、カルシウムの除去挙動を検討する上で酸素の影響を検討しておくことも重要である。

本章では、1773 K において、Si-Ca-O 系の熱力学データを測定するために、CaO-SiO₂ 系スラグ/溶融シリコン間の平衡を測定した。ところで、本法を用いた場合の解析には CaO の標準生成自由エネルギーが必要である。このデータは高温物理化学の分野においても重要であるためこれまでに数多く報告されているものの、報告値に大きな差異が認められ（後述する Fig. 4-11 ならびに Table 4-3 参照）、いまだ確固たる推奨データが得られていないのが現状である。

したがって、まず 4.2 節において、CaS 飽和 CaO-SiO₂-CaS スラグ/溶銅間の平衡実験を行って、本系スラグの成分活量および CaO の標準生成自由エネルギーを決定し、次に 4.3 節において、CaO の生成反応を利用した CaO-SiO₂ 系スラグ/溶融シリコン間平衡実験を行い、この結果および 4.2 節で得られた知見を組み合わせ、Si-Ca-O 系の熱力学データを決定した。最後に 4.4 節において、

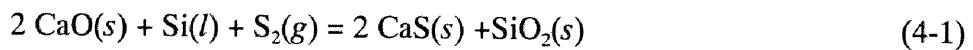
本章のまとめとして、これらの熱力学データを用いて CaO/溶融シリコン間の平衡関係を明らかにした。

4.2 CaS 飽和 CaO-SiO₂-CaS スラグ／溶銅間平衡実験

4.2.1 実験原理

本節では、まず、CaS 飽和 CaO-SiO₂-CaS スラグ中の各成分の活量を算出し、次に CaO の標準生成自由エネルギーを決定する。以下に本系スラグ中の SiO₂ および CaO の活量の算出方法を述べる。

本系スラグ／溶銅間の反応およびその平衡定数は、それぞれ以下の 2 式で表される。



$$K_{(4-1)} = \frac{a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{CaS}}^2}{a_{\text{CaO}}^2 \cdot a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2}} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO}}^2 \cdot a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2}} \quad (4-2)$$

ここで、 a_i は成分 i の Raoult 基準の活量であり、本系スラグは CaS 飽和組成であることから、 $a_{\text{CaS}} = 1$ である。また、 p_{S_2} は式(2-4)と同様に定義した規格化硫黄分圧である。

ところで、本研究で用いたスラグ系における Gibbs-Duhem の関係式は次式で表される。

$$\begin{aligned} X_{\text{CaO}} d \ln a_{\text{CaO}} + X_{\text{SiO}_2} d \ln a_{\text{SiO}_2} + X_{\text{CaS}} d \ln a_{\text{CaS}} \\ = X_{\text{CaO}} d \ln a_{\text{CaO}} + X_{\text{SiO}_2} d \ln a_{\text{SiO}_2} = 0 \end{aligned} \quad (4-3)$$

ただし、本系スラグは CaS 飽和組成であり $a_{\text{CaS}} = 1$ で一定であるから、左辺第 3 項はゼロである。

一方、式(4-2)を温度一定の条件で微分することにより次式が得られる。

$$d \ln (a_{\text{SiO}_2} / a_{\text{CaO}}^2) = d \ln (a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2}) \quad (4-4)$$

式(4-3)と式(4-4)を組み合わせるにより、次の積分関係式が得られる。

$$\ln a_{\text{SiO}_2} = \int_{a_{\text{SiO}_2}=1}^{a_{\text{SiO}_2}} \frac{1}{1 + 2(X_{\text{SiO}_2} / X_{\text{CaO}})} d \ln (a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2}) \quad (4-5)$$

この式によれば、本系スラグと平衡する溶銅中のシリコンおよび硫黄濃度を測定しこれらの成分の活量を算出して、 SiO_2 の液相線組成 ($a_{\text{SiO}_2} = 1$) での実験結果を開始点として、 $1/(1+2 \cdot X_{\text{SiO}_2} / X_{\text{CaO}})$ と $\ln(a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2})$ の関係を積分することにより、CaS 飽和の任意の組成における SiO_2 の活量を計算することが可能である。また CaO の活量についても同様の原理により算出することができる。

以上のように算出した本系スラグ中の SiO_2 および CaO の活量と平衡銅組成から得られた a_{Si} と p_{S_2} を式(4-2)に代入することにより、反応式(4-1)の平衡定数および標準自由エネルギー変化、 $\Delta G_{(4-1)}^\circ$ を決定することができる。

本研究で、本系スラグと平衡させる溶融金属 (Reference Metal) として銅を選択したのは、この熱力学的解析に必要な硫黄の熱力学データが豊富に存在する^[4.1]からである。しかしながら、硫黄とともに必要な溶銅中のシリコンの活量係数については、本実験温度である 1773 K とは異なる温度において報告されているものの、報告値が大きく異なっており、温度依存性から 1773 K での活量係数を見積もることは困難である (後述する Fig. 4-2 参照)。

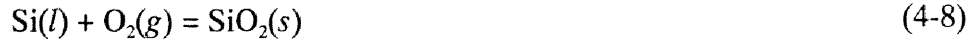
そこでまず、本節 4.2.2 項で予備実験として酸素分圧を制御して固体 SiO_2 / 溶銅間の平衡を測定して、解析に必要な 1773 K における溶銅中のシリコンの活量係数を求めた。

次に、4.2.3 項以降で本平衡実験を行い、実験結果を上述したように Gibbs-Duhem の関係を用いて解析した。

最後に、本平衡実験により決定した $\Delta G_{(4-1)}^\circ$ の値と以下の CaS および SiO_2 の標準生成自由エネルギー^[4.2]を組み合わせることにより、CaO の標準生成自由エネルギーを算出した。



$$\Delta G_{(4-6)}^\circ / \text{J} = -699550 + 191.02(T / \text{K}) \quad (1765 \sim 2000 \text{ K}) \quad (4-7)$$



$$\Delta G_{(4-8)}^\circ / \text{J} = -946340 + 197.74(T / \text{K}) \quad (1700 \sim 1996 \text{ K}) \quad (4-9)$$

4.2.2 溶銅中シリコンの活量測定

(a) 実験方法

本測定の概略図を Fig. 4-1 に示す。高純度銅 (> 99.99 mass%) を SiO₂ 坩堝に入れ、1773 K において酸素分圧を $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-12}$ に制御するため CO-1 % CO₂ 混合ガスを浴内へ吹き込み、21.6 ks (6 h) 以上保持して平衡させた。なお、 p_{O_2} は式(2-4)と同様に定義した規格化酸素分圧である。平衡後、坩堝を速やかに炉外へ取り出し、ヘリウムガスを噴射して急冷した。急冷銅試料中のシリコン濃度を ICP 発光分光分析法により定量した。

(b) 実験結果

反応式(4-8)の SiO₂ の生成反応の平衡定数は、

$$K_{(4-8)} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{1}{(\gamma_{\text{Si}} \cdot X_{\text{Si}}) \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (4-10)$$

で表される。ここで γ_i , X_i は、それぞれ成分 i の Raoult 基準の活量係数およびモル分率である。本実験では平衡させる SiO₂ は純粋な固体 (坩堝) であることから、 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ である。本実験により得られた SiO₂ と平衡する溶銅中のシリコン濃度と $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-12}$ を式(4-10)に代入することにより、溶銅中のシリコンの活量係数として以下の値を得た。

$$\log \gamma_{\text{Si}(l)} = -1.45 (\pm 0.03) (X_{\text{Si}} = 3.58 \times 10^{-5}) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-11)$$

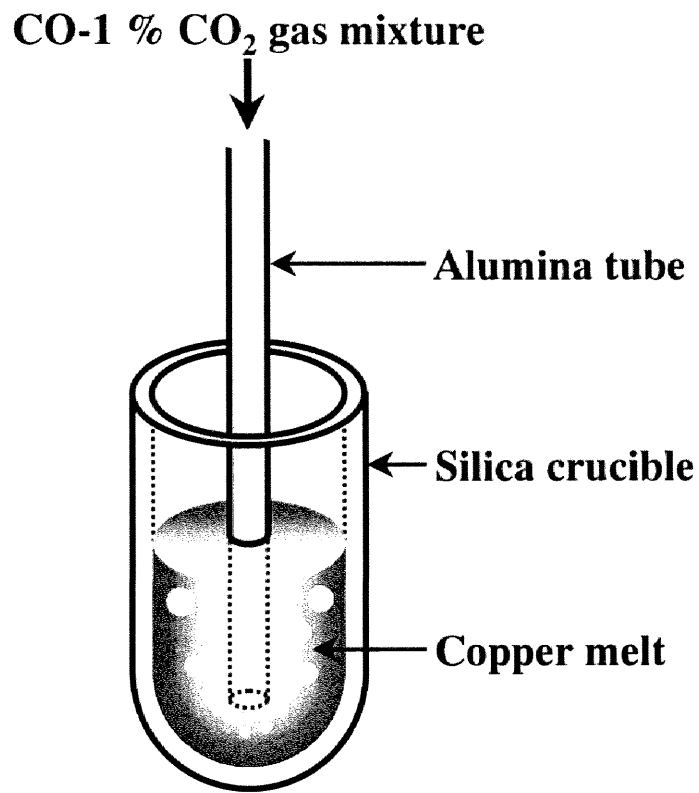


Fig. 4-1 Schematic illustration for equilibrium experiment between solid SiO₂ and molten copper under controlled oxygen partial pressure by CO-1 % CO₂ gas mixture.

ここで、平衡する溶銅中のシリコンは十分希薄であることから、式(4-11)に示した $\gamma_{\text{Si}(l)}$ は無限希薄における活量係数、 $\gamma_{\text{Si}(l)}^{\circ}$ として取り扱うことができると考えられる。

本研究結果を他の報告値^{[4.3]-[4.5]}と比較するために、溶銅中のシリコンの希薄組成における活量係数、 $\gamma_{\text{Si}(l)}$ を温度に対してプロットして Fig. 4-2 に示す。図中の括弧内の数字は Cu-Si 融体中のシリコンのモル分率である。各報告値の融体組成は異なっているもののいずれも十分希薄であると考えられるので、本結果と同様に Henry の法則が成り立つと仮定して比較した。最も小さい Hendry and Bell の報告値^[4.4]は $X_{\text{Si}} \rightarrow 0$ に外挿して求められており、外挿に起因する誤差が大きいおそれがある。それに対して、Bowels *et al.*^[4.3]と Castanet^[4.5]は、各々の組成において活量係数を直接測定している。本結果はこれら 2 つの報告値^{[4.3][4.5]}とオーダーがほぼ同じである。とりわけ、本結果の実験温度と最も近い温度で測定している Bowels *et al.*の報告値^[4.3]とおおむね一致している。

4.2.3 本系スラグ／溶銅間平衡実験

(a) CaS 坩堝の作製

CaS 粉末 (99 mass%, -325 mesh) をバイブレータを用いて円形坩堝型のラバードアイスに充填し、油圧式静水圧ラバープレス (CIP) を用いて成形圧 0.35 GPa で 30 s 加圧成形した。CaS の酸化防止のため、これを Ar-10 % H₂ ガス気流中にて 1773 K, 86.4 ks (24 h) の条件で焼結した。

(b) 本系スラグの予備溶製

所定量の SiO₂ および CaCO₃ 粉末 (いずれも試薬特級) を混合し、白金坩堝に入れ、大気中にて 1073 K まで昇温し、CO₂ ガスの発生による吹きこぼれを防ぐためにこの温度にて 5.4 ks (1.5 h) 保持した。その後 1823 K まで昇温しスラグを溶解して、均一化を図るため 3.6 ks (1 h) 保持し、水冷銅モールド中に流し込んで凝固させた。このスラグを粉砕し、これに CaS 粉末を所定量加えて実験

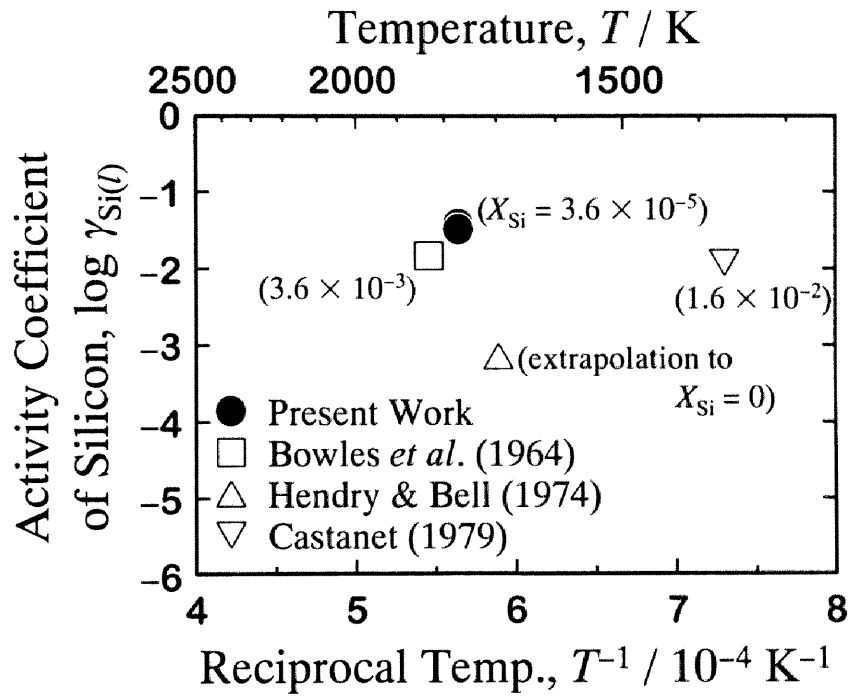


Fig. 4-2 Activity coefficient of silicon in molten copper referred to pure liquid.

に供した。なお、最初から CaS 粉末を添加しないのは CaCO_3 から発生する CO_2 ガスにより CaS が酸化する恐れがあるためである。

(c) Cu-Si-S 母合金の溶製

実験開始時の溶銅の組成制御を容易にするため、Cu-Si-S 合金を溶製した。所定量の高純度銅 (> 99.99 mass%) と高純度シリコン (> 99.999 mass%) を SiO_2 坩堝に入れ、アルゴン気流中で 1473 K まで昇温し、銅箔 (99.9 mass%) に包んだ所定量の CuS 粉末を浴内に投入した。融体の均一化を図るため浴を攪拌した後、不透明石英管を用いて合金融体を吸引採取し水中急冷した。

(d) 平衡実験

本平衡実験の概略図を Fig. 4-3 (a), (b) に示す。本実験では、平衡させるスラグの組成に応じて使用する反応容器の材質を変えた。CaS のみ飽和の場合は (a) 図に示すように先述した自作の CaS 坩堝を、CaS および SiO_2 飽和組成の場合は (b) 図に示すように SiO_2 坩堝を用いた。適当な組成となるように秤量した Cu-Si-S 合金と高純度銅、さらに調製した CaO-SiO₂-CaS 系スラグ、ならびに CaS 飽和の条件を満たすため予め焼結した CaS ペレットを坩堝に入れ、1773 K, Ar-10 % H_2 ガス気流中で 18 ks (5 h) 保持した。急冷後、銅中のシリコン、カルシウム濃度を ICP 発光分光分析法にて、銅中の硫黄濃度を酸素気流中燃焼-赤外線吸収法にて定量した。

4.2.4 結果および考察

(a) 平衡到達の確認

本実験において反応式(4-1)の平衡が成り立っていることを以下のように確認した。

式(4-2)で表される反応式(4-1)の平衡定数、 $K_{(4-1)}$ は温度のみに依存することから、もし本実験系が平衡に達しているならば、同一組成のスラグを用いた実験後の $a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2}$ の値は一定値となるはずである。

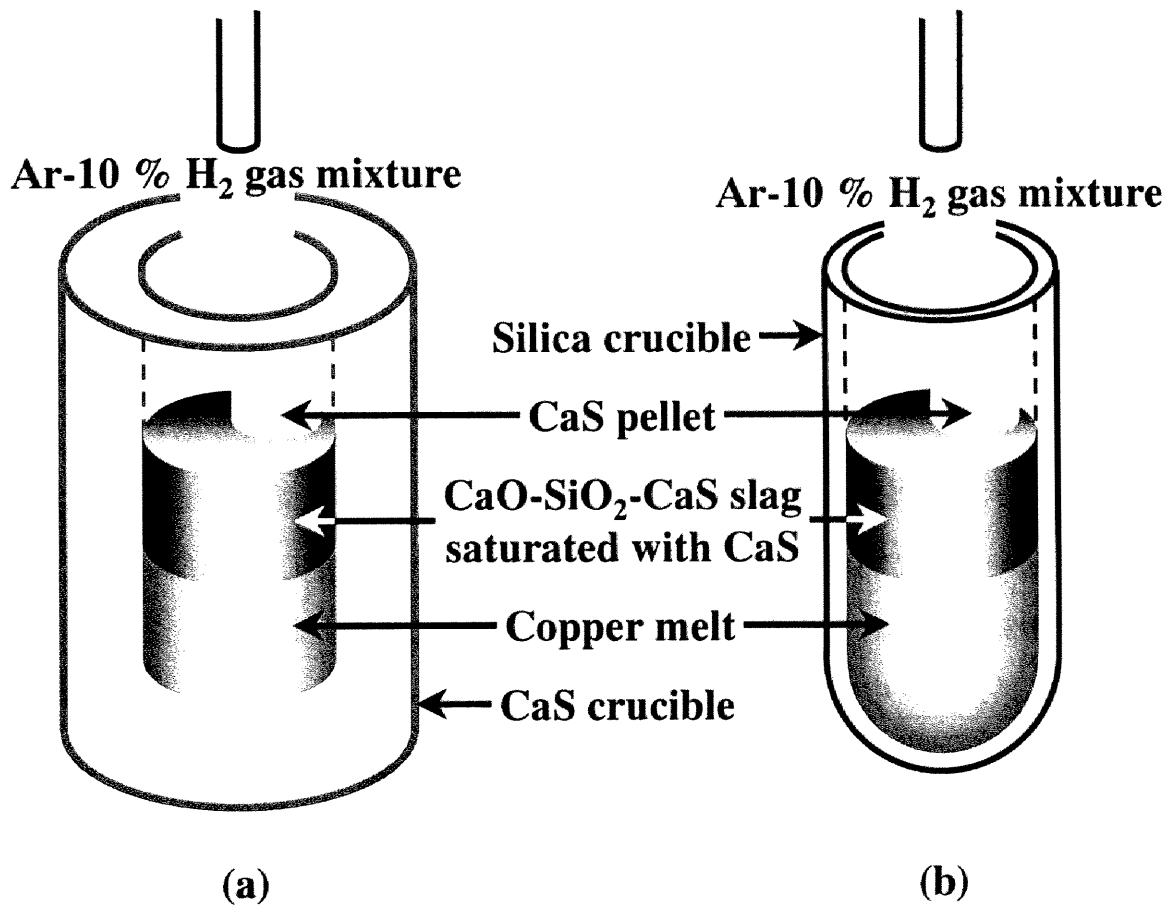


Fig. 4-3 Schematic illustration for equilibrium experiments (a) between molten copper and the CaO-SiO₂-CaS slag saturated with CaS, and (b) between molten copper and the CaO-SiO₂-CaS slag saturated with SiO₂ and CaS.

そこで、本実験では合金の初期組成を種々に変えて反応させ、反応前後の銅組成の関係を調査した。なお、 p_{S_2} および a_{Si} は、それぞれ以下の式(4-12)、(4-13)を用いて溶銅中の硫黄ならびにシリコン濃度から算出した。

$$p_{S_2}^{1/2} \equiv \gamma_S \cdot X_S, \quad \ln \gamma_S = \ln \gamma_S^\circ + \varepsilon_S^S X_S + \varepsilon_S^{Si} X_{Si} \quad (4-12)$$

$$a_{Si} \equiv \gamma_{Si} \cdot X_{Si}, \quad \ln \gamma_{Si} = \ln \gamma_{Si(Cu-Si \text{ sys.})} + \varepsilon_{Si}^S X_S \quad (4-13)$$

ここで、 γ_S° 、 ε_i^j はそれぞれ硫黄の無限希薄における活量係数^{[4.2][4.6]}、各溶質間の1次の相互作用母係数^{[4.6][4.7]}であり、Table 4-1 にまとめて示す。ただし、式(4-13)のシリコンの活量係数、 γ_{Si} に関して、Cu-Si 2成分系についてはHenry則が成り立つと仮定し、4.2.2項において決定した $\gamma_{Si(l)}^\circ$ の値を $\gamma_{Si(Cu-Si \text{ sys.})}$ として用いた。

実験前後の銅合金組成の関係の一例を $\ln(a_{Si} \cdot p_{S_2})$ と $\ln a_{Si}$ の関係としてFig. 4-4に示す。実験後の銅組成から算出した $a_{Si} \cdot p_{S_2}$ は同一組成のスラグに対して一定値を示している。したがって、本実験において設定した反応時間(18 ks)で十分に式(4-1)の反応の平衡が達成されていることが分かる。

(b) 本系スラグ中のSiO₂およびCaOの活量

本平衡実験により得られた平衡シリコン、硫黄濃度および式(4-12)、(4-13)から算出したこれらの成分の活量をまとめてTable 4-2に示す。また、これらの実験結果を用いて、本系スラグ中のSiO₂の活量を算出する積分(式(4-5))の実行に必要な関係をFig. 4-5に示す。

ところで、1773 KにおけるCaO-SiO₂系融体のCaS溶解度は最高でも $X_{CaS} = 0.1$ 程度でそれほど大きくない^[4.8]ことから、本3成分系スラグはCaO-SiO₂擬2成分系スラグと近似しても差し支えがないと考えられる。そこで、Fig. 4-5中にはCaO-SiO₂ 2成分系状態図^[4.9](後述するFig. 4-7参照)から求めた相境界を点線で示し、積分の実行には実験点と、この相境界線の両方を用いた。図中白抜きの点は、積分開始点($a_{SiO_2} = 1$)の組成のスラグを用いた実験結果である。こ

Table 4-1 Thermodynamic properties of silicon and sulfur in molten copper used for the Gibbs-Duhem integration technique.

Thermodynamic properties		Temperature range / K	Ref.
Activity coefficient	$\log \gamma_{\text{Si}}^{\circ} = \log \gamma_{\text{Si}(\text{Cu-Si sys.})} = -1.45$	1773	Present Work
	$\log \gamma_{\text{S}}^{\circ} = -6357(T / \text{K})^{-1} + 3.12$	1373 ~ 1773	[4.2] [4.6]
Interaction parameter	$\epsilon_{\text{S}}^{\text{Si}} = \epsilon_{\text{Si}}^{\text{S}} = 6.9$ ($\epsilon_{\text{S}}^{\text{Si}} = \epsilon_{\text{Si}}^{\text{S}} = 5.7$)	1473 (extrapolation to 1773 K)	[4.6]
	$\epsilon_{\text{S}}^{\text{S}} = -18$	1773	[4.7]

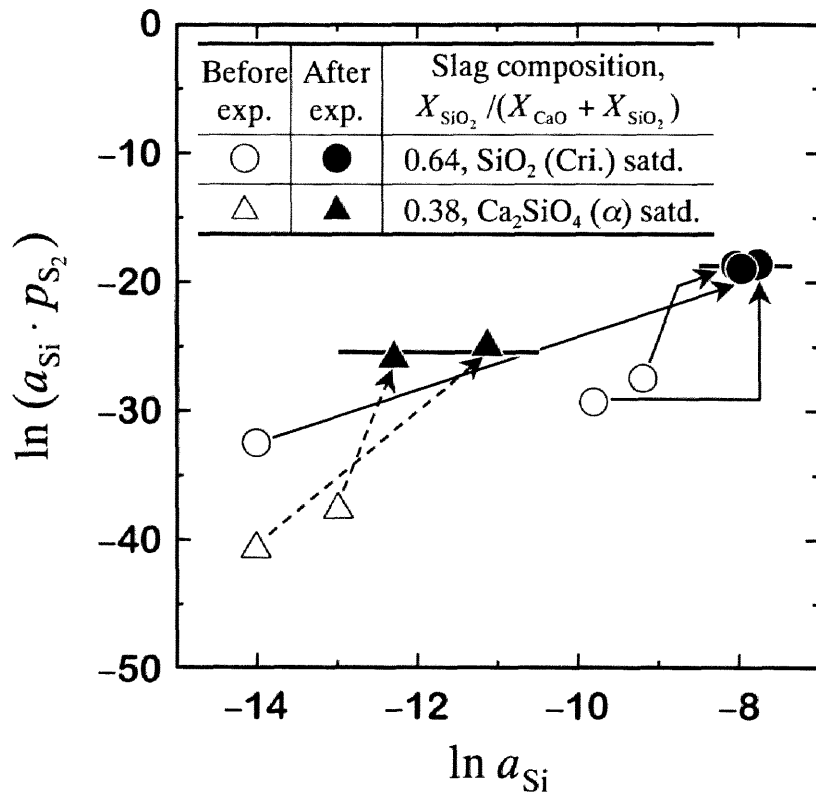


Fig. 4-4 Confirmation of the attainment of the equilibrium between the CaO-SiO₂-CaS slag saturated with CaS and molten copper at 1773 K.

Table 4-2 Composition of molten copper and activities of dissolved silicon and sulfur, equilibrated with the CaO-SiO₂-CaS slag saturated with CaS at 1773 K.

Slag composition, $X_{\text{SiO}_2} / (X_{\text{CaO}} + X_{\text{SiO}_2})$	Content of i in Cu, $C_i / \text{mass}\%$		Activity of Si, $a_{\text{Si}} / 10^{-4}$	Partial pressure of S ₂ , $p_{\text{S}_2} / 10^{-5}$
	Silicon	Sulfur		
0.638 (SiO ₂ satd.)	0.487	0.858	4.21	2.04
0.638 (SiO ₂ satd.)	0.369	0.973	3.23	2.35
0.638 (SiO ₂ satd.)	0.400	0.781	3.43	1.75
0.614	0.498	0.769	4.26	1.75
0.543 (CaSiO ₃ satd.)	0.112	0.596	0.946	1.09
0.523 (CaSiO ₃ satd.)	0.0575	0.664	0.490	1.27
0.493 (CaSiO ₃ satd.)	0.0766	0.776	0.660	1.61
0.463 (CaSiO ₃ satd.)	0.0599	0.324	0.492	0.386
0.433	0.0253	0.386	0.209	0.520
0.384 (Ca ₂ SiO ₄ satd.)	0.0181	0.152	0.146	0.0960
0.384 (Ca ₂ SiO ₄ satd.)	0.00562	0.172	0.0455	0.121

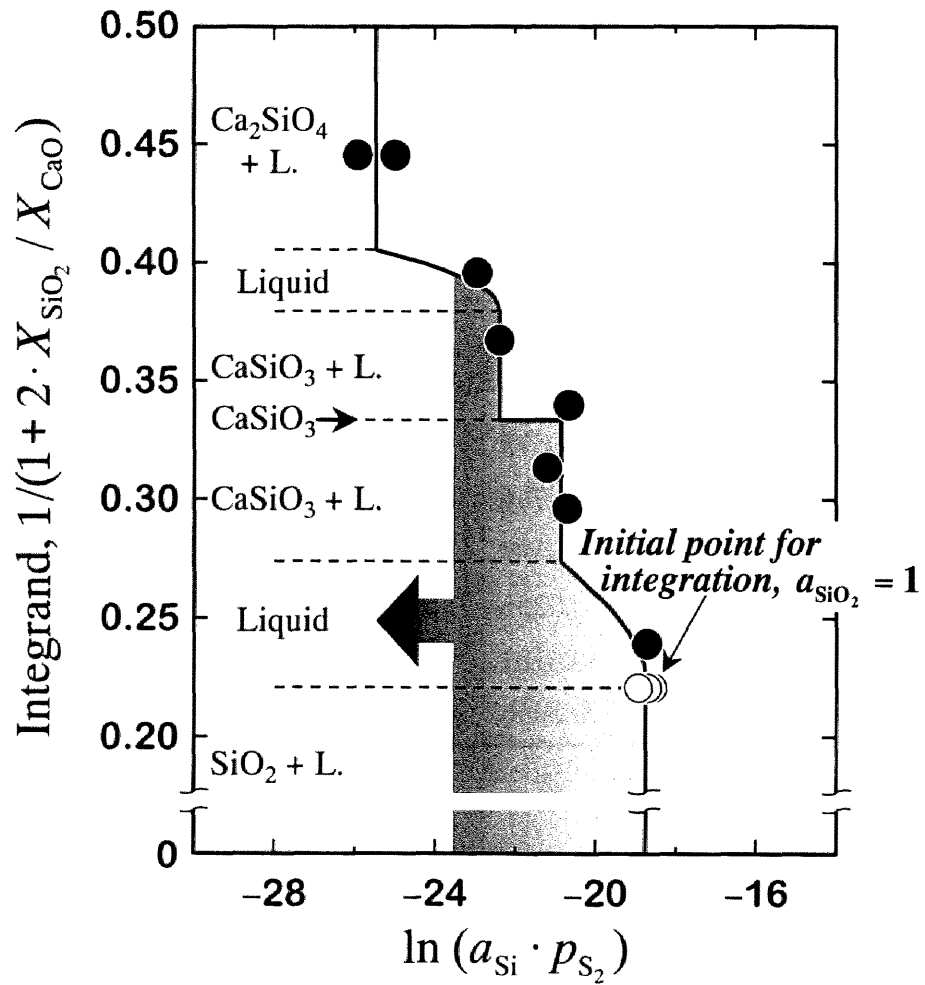


Fig. 4-5 Integration plot for deriving activity of SiO_2 in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaS}$ slag saturated with CaS at 1773 K.

の図から分かるように、2つの酸化物相が共存する組成領域では、相律により $\ln(a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2})$ は一定値をとる。

CaOの活量についても、SiO₂の場合と同様に式(4-3)、(4-4)から、

$$\ln a_{\text{CaO}} - \ln a_{\text{CaO}}^1 = - \int_{a_{\text{CaO}}^1}^{a_{\text{CaO}}} \frac{1}{X_{\text{CaO}} / X_{\text{SiO}_2} + 2} d \ln(a_{\text{Si}} \cdot p_{\text{S}_2}) \quad (4-14)$$

なる積分関係式が得られ、任意のスラグ組成における a_{CaO} を計算することが可能である。この式の右辺の積分を実行するために必要な関係を Fig. 4-6 に示す。

なお、この積分の開始点、 a_{CaO}^1 の値としては、



の平衡関係から、以下のように算出した α -Ca₂SiO₄ 飽和組成での CaO の活量を用いた。

この反応の標準自由エネルギー変化^[4.10]および平衡定数はそれぞれ、

$$\Delta G_{(4-15)}^\circ / \text{J} = -110000 - 17.3(T / \text{K}) \quad (1710 \sim 1800 \text{ K}) \quad (4-16)$$

$$K_{(4-15)} = \frac{a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}}{(a_{\text{CaO}}^1)^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}} = \frac{1}{(a_{\text{CaO}}^1)^2 \cdot a_{\text{SiO}_2}} \quad (4-17)$$

で表される。式(4-17)に関して、スラグが α -Ca₂SiO₄ 飽和組成であることから、 $a_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} = 1$ とすることができる。先に求めたこの組成領域における a_{SiO_2} の値をこの式(4-17)に代入することにより、積分開始点を $a_{\text{CaO}}^1 = 0.027$ と決定した。

先述したように、本研究で用いた3成分系スラグは CaO-SiO₂ 擬2成分系スラグと近似しても差し支えがないと考えられるので、本研究により得られた純粋な固体を標準状態とした CaO と SiO₂ の活量を CaO-SiO₂ 2成分系状態図^[4.9]と並べて Fig. 4-7 に示す。また、得られた活量を比較するため、他の報告値^{[4.8][4.11]}とともに Fig. 4-8 に示す。

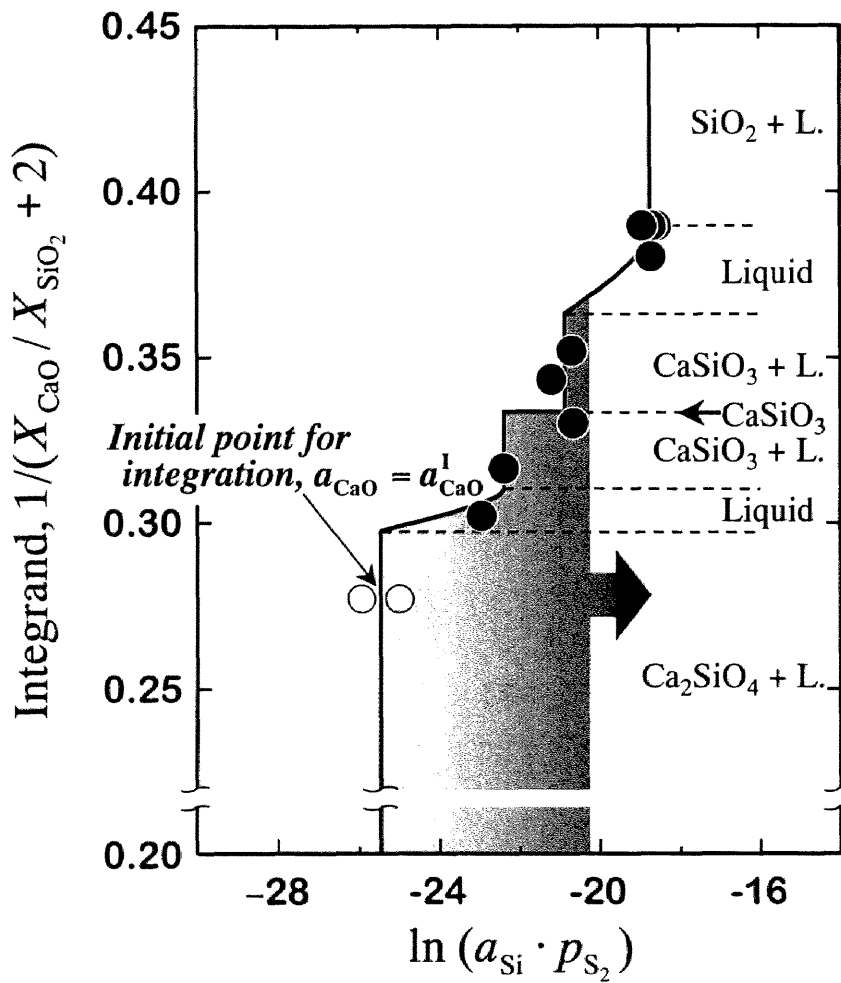


Fig. 4-6 Integration plot for deriving activity of CaO in the CaO-SiO₂-CaS slag saturated with CaS at 1773 K.

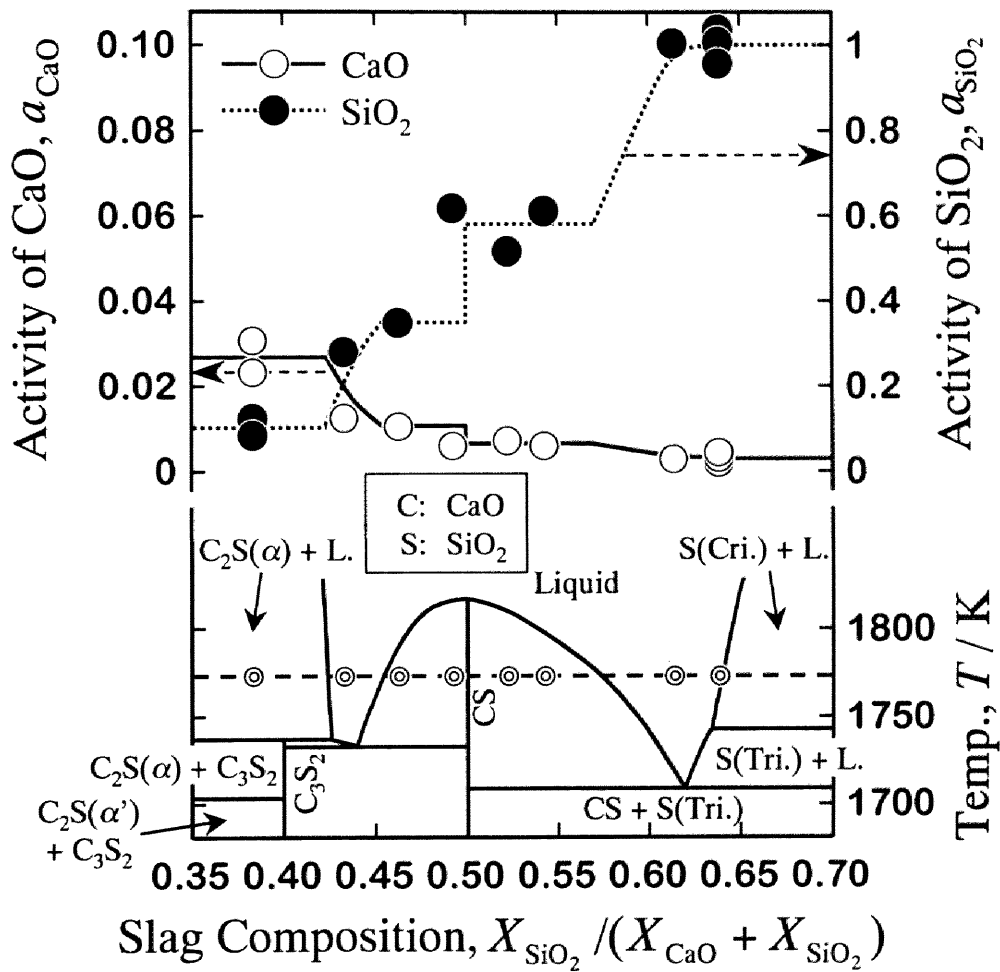


Fig. 4-7 Activities of SiO₂ and CaO in the CaO-SiO₂-CaS slag saturated with CaS at 1773 K plotted in the CaO-SiO₂ phase diagram.

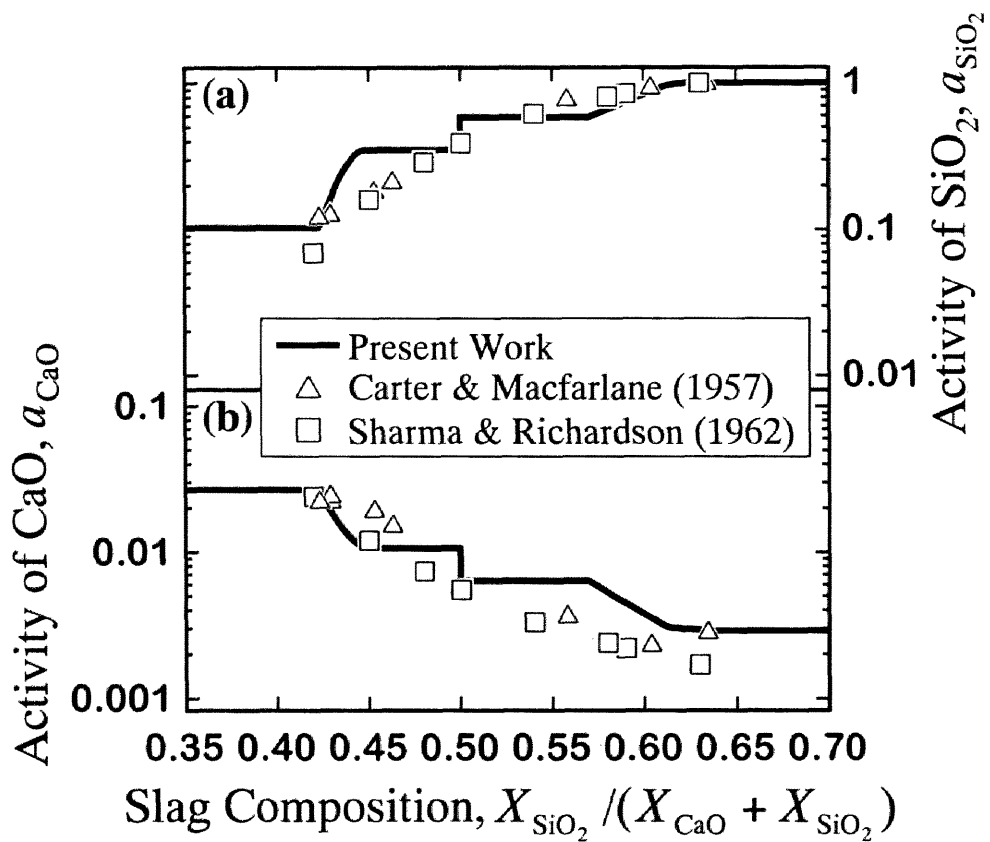


Fig. 4-8 Comparison of activities of (a) SiO_2 and (b) CaO in the CaO-SiO_2 quasi-binary system at 1773 K.

Sharma and Richardson^[4.8]は CaO-SiO₂ 融体と CO-CO₂-SO₂ ガスを平衡させることにより, Carter and Macfarlane^[4.11]は CaO-SiO₂ 融体への CaS の溶解度を測定することにより, それぞれ CaO の活量を決定し, これらの結果と Gibbs-Duhem の関係を用いて SiO₂ の活量を算出している. 本結果はこれらの報告値とよく一致している. しかしながら, 従来^[4.8]の報告値は, CaO-SiO₂ 系状態図の相律の関係を考慮に入れていない. これに対して, 本結果では固液共存領域のスラグでは各成分の活量は一定値で得られており, 本研究で用いた活量の決定法は状態図および相律を考慮した方法である.

(c) CaSiO₃ の生成反応の標準自由エネルギー

Fig. 4-7 に示した CaO と SiO₂ の活量から, 以下の式(4-18)で表される CaO-SiO₂ 系中間化合物である CaSiO₃ の生成反応の標準自由エネルギーを求めた.



この反応の平衡定数は以下のように表される.

$$K_{(4-18)} = \frac{a_{\text{CaSiO}_3}}{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{SiO}_2}} = \frac{1}{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{SiO}_2}} \quad (4-19)$$

(b)にて決定した固体の CaSiO₃ が液相と共存するスラグ組成領域 ($a_{\text{CaSiO}_3} = 1$) における CaO と SiO₂ の活量を式(4-19)に代入して $K_{(4-18)}$ を計算し, この値から反応式(4-18)の標準生成自由エネルギーを以下のように得た.

$$\Delta G_{(4-18)}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -RT \ln K_{(4-18)} = -83 (\pm 3) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-20)$$

この標準生成自由エネルギーを他の報告値^{[4.8][4.11]-[4.13]}と比較して Fig. 4-9 に示す. 図中□と◇は CaO と SiO₂ の活量の報告値から同様に計算した結果である. 本結果はどの報告値ともよく一致している. また, Carter and Macfarlane の結果^[4.11] (□) に比べて誤差の小さい結果が得られている.

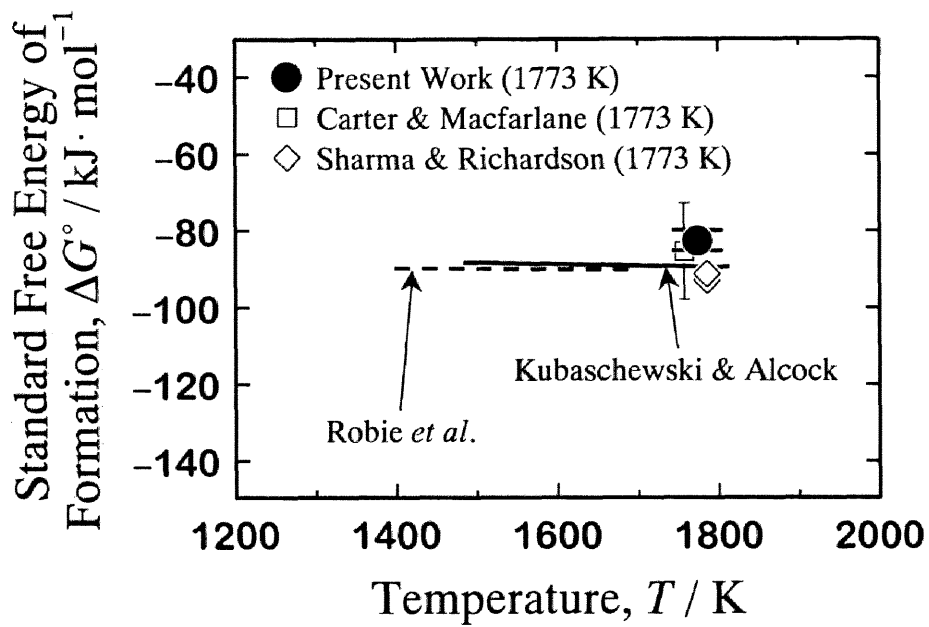


Fig. 4-9 Standard free energy of formation of CaSiO_3 from CaO and SiO_2 .

(d) CaO の標準生成自由エネルギー

Table 4-2 に示した各実験ごとに得られた a_{Si} と p_{S_2} の値, および(b)にて決定した a_{CaO} と a_{SiO_2} の値を式(4-2)に代入することにより反応式(4-1)の標準自由エネルギー変化, $\Delta G_{(4-1)}^\circ$ を算出した. 各実験ごとに得られた $\Delta G_{(4-1)}^\circ$ の値を, 実験に用いたスラグの組成, $X_{\text{SiO}_2} / (X_{\text{CaO}} + X_{\text{SiO}_2})$ に対してプロットして Fig. 4-10 に示す. $\Delta G_{(4-1)}^\circ$ は実験に用いたスラグの組成に依らず一定値,

$$\Delta G_{(4-1)}^\circ / \text{kJ} = -RT \ln K_{(4-1)} = -450 (\pm 20) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-21)$$

を示している.

得られた式(4-21)と CaS および SiO₂ の標準生成自由エネルギー (式(4-7), (4-9)) から, CaO の標準生成自由エネルギーを,



$$\Delta G_{(4-22)}^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -430 (\pm 10) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-23)$$

と算出した.

本実験により得られた CaO の標準生成自由エネルギー (式(4-23)) を他の報告値^{[4.2][4.14]-[4.23]}と比較して Fig. 4-11 に示す. また, これら他の報告者の実験原理および結果を Table 4-3 にまとめて示す. 近年の高温域における Chrysanthou and Grieveson^[4.20], Sano^[4.21]および Gourishankar *et al.*^[4.22]の報告値は全て図中点線で示した熱力学データ集^[4.2]に編集されている値に比べて 20 ~ 30 kJ 大きな値となっている. 本実験結果についても同様の傾向が見られ, 最近の報告値に近い値が得られた.

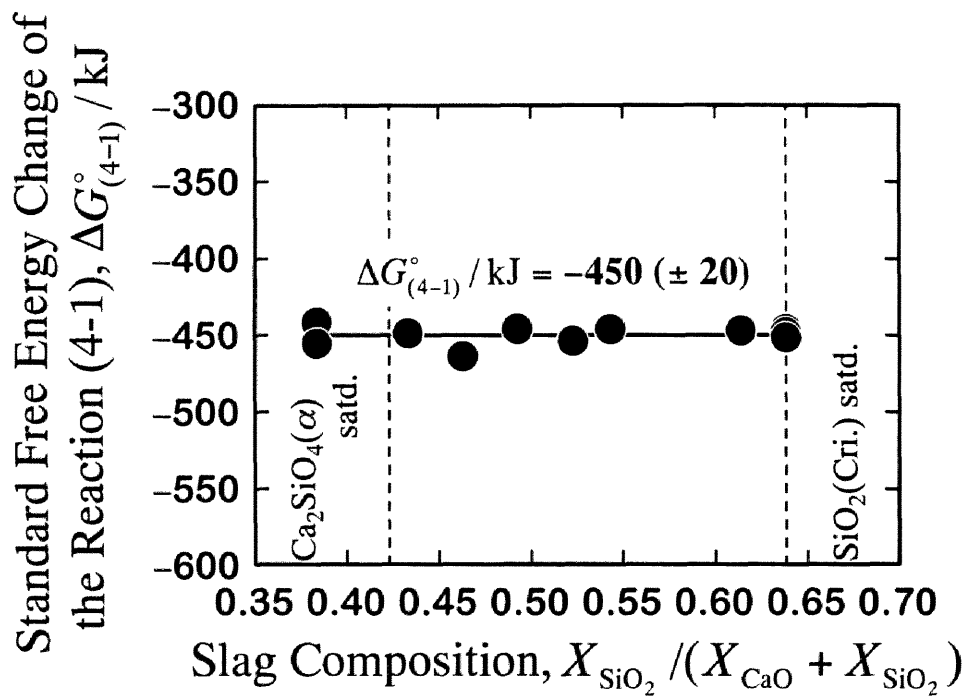


Fig. 4-10 Relation between the standard free energy change of the reaction (4-1) and the composition of the equilibrated slag with molten copper at 1773 K.

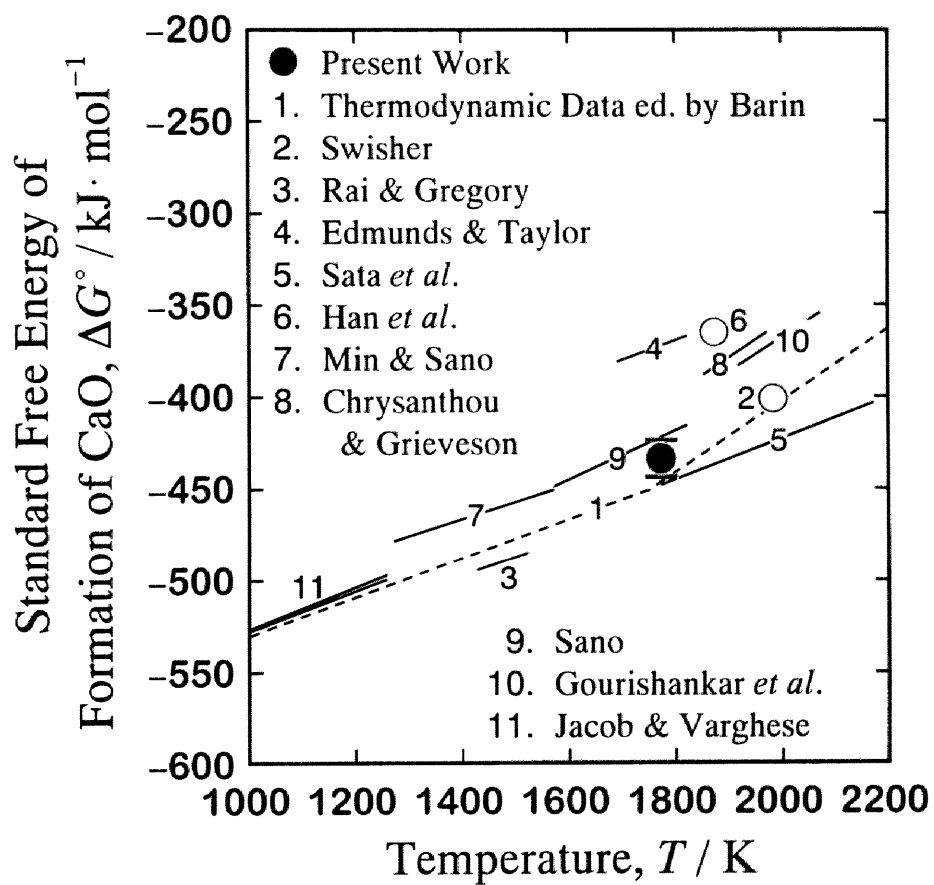


Fig. 4-11 Standard free energy of formation of CaO.

Table 4-3 Compilation of researches on measurement of the standard free energy of formation of CaO.

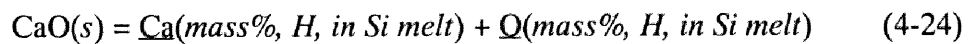
報告者 (報告年)	測定法	$\Delta G^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	温度範囲 / K	Ref.
Thermodynamic Data (1987)		$-635460 + 105.4(T / \text{K})$ $-790790 + 194.3(T / \text{K})$	298.15 ~ 1755 1755 ~ 2200	[4.2]
Swisher (1968)	CaO(in slag) + 3 C(s) = CaC ₂ (s) + CO(g)平衡を利用, CO: 1atm 下での CaO-AlO _{1.5} -SiO ₂ スラグの炭素溶解度測定	-401128.9	1983	[4.14]
Ray & Gregory (1970)	CaO(s) + C(s) = Ca(g) + CO(g)平衡を利用, 固体 CaO, 炭素と平衡する気体の分圧を測定	$-631000 + 95.7(T / \text{K})$	1429 ~ 1525	[4.15]
Edmunds & Taylor (1972)	CaO(s) + 3 C(s) = CaC ₂ (s) + CO(g)平衡を利用, 固体 CaO, CaC ₂ , 炭素と平衡する CO 分圧測定	$-564000 + 108(T / \text{K})$	1693 ~ 1823	[4.16]
Sata <i>et al.</i> (1982)	CaO(s) = Ca(g) + 1/2 O ₂ (g)平衡を利用, CaO の Langmuir (自由) 蒸発実験	$-645000 + 111(T / \text{K})$	1773 ~ 2173	[4.17]
Min & Sano (1988)	Ca ₃ P ₂ の標準生成自由エネルギーを測定し, Ca ₃ P ₂ O ₈ との反応の自由エネルギーから算出	$-597000 + 93.1(T / \text{K})$	1273 ~ 1573	[4.18]
Han <i>et al.</i> (1988)	溶鉄のカルシウム脱酸平衡の測定	-365000	1873	[4.19]
Chrysanthou & Grieveson (1991)	CaO(in slag) + 3 C(s) = CaC ₂ (s) + CO(g)平衡を利用, 固体 CaO, CaC ₂ , 炭素と平衡する CO 分圧測定	$-749730 + 195(T / \text{K})$	1853 ~ 1973	[4.20]
Sano (1992)	Ca(in Ag melt) + CO(g) = CaO(s) + C(s)平衡を利用, 必要となる Ag 中の Ca の活量係数を CaC ₂ 生成反応の平衡から測定	$-658000 + 133(T / \text{K})$	1573 ~ 1823	[4.21]
Gourishankar <i>et al.</i> (1993)	CaO(s) = Ca(g) + 1/2 O ₂ (g)平衡を利用, CaO の Langmuir (自由) 蒸発実験	$-744000 + 188(T / \text{K})$	1919 ~ 2072	[4.22]
Jacob & Varghese (1996)	単結晶 CaF ₂ ならびに SrF ₂ 電解質を用いた起電力測定	$-640390 + 113.77(T / \text{K})$ $-639320 + 111.19(T / \text{K})$	940 ~ 1260	[4.23]

4.3 CaO-SiO₂系スラグ／熔融シリコン間平衡実験

4.3.1 実験原理

前節では、CaO の標準生成自由エネルギーの値ならびに CaS 飽和 CaO-SiO₂-CaS スラグ中 CaO および SiO₂ の活量を決定し、これらの活量が CaO-SiO₂ 2 成分系スラグ中の各成分の活量と近似できることを明らかにした。本節では、CaO-SiO₂ 系スラグ／熔融シリコン間の平衡を測定し、前節で得られた CaO の標準生成自由エネルギーならびに CaO-SiO₂ 擬 2 成分系スラグ中 CaO の活量のデータを用いて Si-Ca-O 系の熱力学データを決定した。

熔融シリコンへの CaO の溶解反応（本系スラグ／熔融シリコン間反応）は、以下の式(4-24)で表される。



この反応の平衡定数は、

$$K_{(4-24)} = \frac{f_{\text{Ca}}[C_{\text{Ca}}/\text{mass}\%] \cdot f_{\text{O}}[C_{\text{O}}/\text{mass}\%]}{a_{\text{CaO}}} \quad (4-25)$$

で表される。ここで a_i および f_i はそれぞれ成分 i の Raoult 基準の活量および mass% 表示 Henry 基準の活量係数である。この式(4-25)に Wagner^[4,24]により導出された各溶質間の 1 次、2 次の相互作用助係数、 e_i^j 、 $r_i^{j,k}$ および溶質の mass%濃度を用いた、mass%表示 Henry 基準の活量係数の関係式を適用すると次式のように整理できる。

$$\begin{aligned} & \log K_{(4-24)} + \log a_{\text{CaO}} \\ &= e_{\text{Ca}}^{\text{O}} \cdot [C_{\text{O}}/\text{mass}\%] + e_{\text{O}}^{\text{Ca}} \cdot [C_{\text{Ca}}/\text{mass}\%] + r_{\text{Ca}}^{\text{O}} \cdot [C_{\text{O}}/\text{mass}\%]^2 \\ & \quad + r_{\text{O}}^{\text{Ca}} \cdot [C_{\text{Ca}}/\text{mass}\%]^2 + (r_{\text{Ca}}^{\text{O,Ca}} + r_{\text{O}}^{\text{O,Ca}}) \cdot [C_{\text{Ca}}/\text{mass}\%] \cdot [C_{\text{O}}/\text{mass}\%] \\ & \quad + \log [C_{\text{Ca}}/\text{mass}\%] \cdot [C_{\text{O}}/\text{mass}\%] \end{aligned} \quad (4-26)$$

ただし、第 2 章、第 3 章でそれぞれ決定した B-N 間、Al-O 間の相互作用に比べて熔融シリコン中の Ca-O 間の相互作用は非常に大きいと考えられるので、相互作用を 2 次まで考慮した。また、Ca-O 間の相互作用に比べ、カルシウムおよび酸素の自己相互作用は極めて小さいと考えてこれらの項は無視した。

一方、各相互作用助係数の間には、成分 i の原子量、 M_i を用いて以下のような関係がある。

$$e_{Ca}^O \doteq (M_{Ca} / M_O) \cdot e_O^{Ca}, \quad r_{Ca}^O \doteq (M_{Ca} / M_O)^2 \cdot r_O^{Ca},$$

$$r_{Ca}^{Ca,O} = r_O^{Ca,O} \doteq (2M_{Ca} / M_O) \cdot r_O^{Ca} \quad (4-27)$$

式(4-27)を式(4-26)に代入してさらに整理すると、

$$\log [C_{Ca} / \text{mass}\%] \cdot [C_O / \text{mass}\%] - \log a_{CaO}$$

$$\doteq -e_O^{Ca} \cdot x - r_O^{Ca} \cdot (x^2 + 5.01 \cdot [C_{Ca} / \text{mass}\%] \cdot [C_O / \text{mass}\%]) + \log K_{(4-24)}$$

$$(4-28)$$

となる。なお、 x は次式のように定義した熔融シリコンの組成に対応した変数である。

$$x \equiv [C_{Ca} / \text{mass}\%] + 2.505 \cdot [C_O / \text{mass}\%] \quad (4-29)$$

式(4-28)から、酸素分圧を制御した雰囲気下で CaO と平衡する熔融シリコン中のカルシウムおよび酸素濃度を定量することにより、カルシウムと酸素の相互作用ならびに反応式(4-24)の平衡定数を得ることができる。

なお本研究では、純粋な固体の CaO との平衡ではなく、CaO-SiO₂ 系スラグとの平衡を利用した。この理由を以下に示す。

- (1) 固／液間反応よりも液／液間反応の方が速く進行し、短時間で平衡に到達する。
- (2) $a_{CaO} < 1$ であることから、純粋な CaO との平衡では測定できないようなカルシウムと酸素が希薄な組成領域での測定が可能となり、Si-Ca-O 系の熱

力学データをより正確に決定できる。

- (3) 前章の Si-Al-O 系の potential diagram (Fig. 3-1 (b)参照) から明らかなように、規格化酸素分圧, p_{O_2} を少なくとも 10^{-17} 以下に制御しなければならない。熔融シリコンを CaO-SiO₂ 系スラグと平衡させることにより、酸素分圧を Si / SiO₂ 平衡により制御することができる。

4.3.2 実験方法

(a) 平衡実験

本平衡実験の概略図を Fig. 4-12 (a)に、実験に用いたスラグ組成の範囲を Fig. 4-12 (b)に示す。なお、本実験においても前節と同様に平衡させるスラグの組成に応じて、使用する反応容器の坩堝の材質を変えた。SiO₂ が飽和していないスラグを用いた場合はグラファイト坩堝を用い、SiO₂ 飽和組成の場合は SiO₂ 坩堝を用いた。ただし、実験が長時間に及ぶと SiO₂ 坩堝が軟化する恐れがあるため、この場合はグラファイト坩堝を用いた。これらの坩堝に、前章と同様の方法により所定の組成に調製した CaO-SiO₂ 系スラグと高純度シリコン (> 99.999 mass%) を入れ、1773 K、アルゴンガス気流中で、所定時間反応させた。その後、ヘリウムガス噴射により急冷し、スラグおよびシリコンを化学分析に供した。シリコン中のカルシウムおよび酸素濃度をそれぞれ ICP 発光分光分析法、不活性ガス融解-赤外線吸収法により定量した。なお、スラグ中各成分の濃度の定量法については以下の(b)で詳述する。

(b) スラグの分析

粉碎したスラグを、およそ 10 倍量の K₂CO₃ を用いて、白金坩堝内でアルカリ融解し可溶性塩とした。これを硝酸にて溶出したところ、珪酸の重合体である白色ゲル状沈殿物が生じた。この沈殿物を濾別し、濾液を ICP 発光分光分析に供して、溶出したカルシウムおよびシリコン濃度を定量した。スラグ中 CaO は全て濾液中へカルシウムとして溶出したと考え、この溶出カルシウム量から

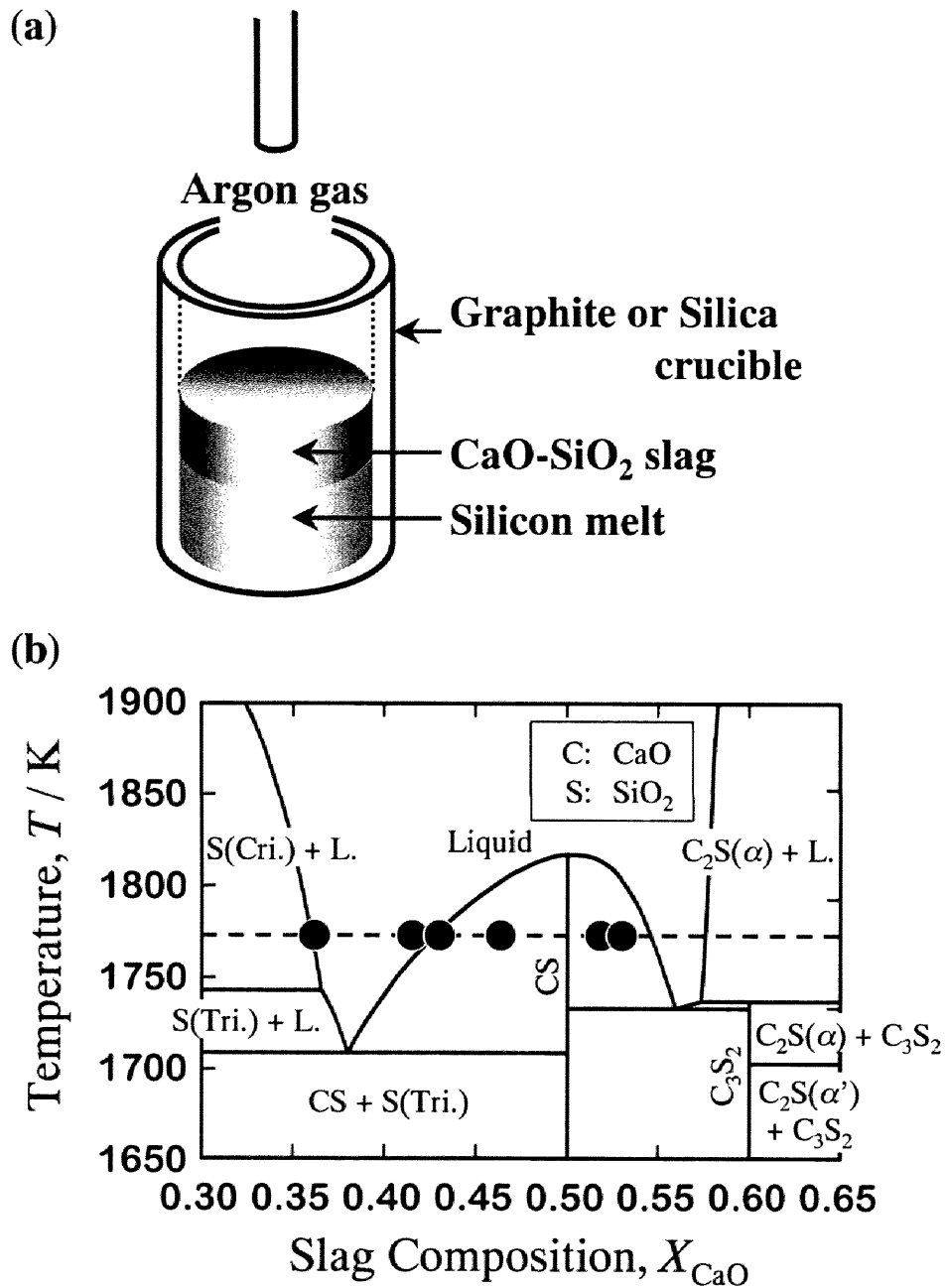
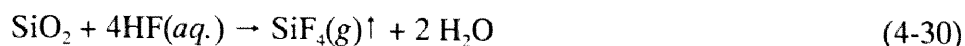


Fig. 4-12 (a) Schematic illustration for equilibrium experiment between CaO-SiO₂ slag and molten silicon and (b) composition of the CaO-SiO₂ slag used in the present work.

換算して CaO 濃度を求めた。沈殿については、濾紙ごと白金坩堝中で灰化・恒量した。その後、坩堝内残留物 (SiO₂) に硫酸 (数滴) とフッ酸を加えて、



の反応により SiO₂ を SiF₄ として揮散させ、さらにゆっくり加熱して硫酸白煙を追い出して蒸発乾固した。これを再び恒量し、濾紙ごと灰化・恒量した時との差 (減量) を沈殿した SiO₂ 量とした^[4,25]。この沈殿量と濾液中の溶出シリコン量から換算した SiO₂ 量を併せてスラグ中の全 SiO₂ 量とした。いずれの組成のスラグに対しても、以上の方法により定量したスラグ中の CaO 濃度と SiO₂ 濃度の和はほぼ 100 %を示しており、このスラグの分析法が妥当であることを確認した。

4.3.3 結果および考察

(a) 溶融シリコン中のカルシウムおよび酸素濃度の経時変化

この実験の平衡が成り立っていることを確認するため、一例として、SiO₂ 飽和組成の CaO-SiO₂ スラグと共存させたシリコン中のカルシウムおよび酸素濃度の経時変化を、それぞれ Fig. 4-13 (a), (b) に示す。なお、図中白抜き点は SiO₂ 坩堝を用いた実験結果を、黒塗りの点はグラファイト坩堝を用いた実験結果を示している。炭素坩堝を用いた場合はシリコン中に炭素が溶解するため、この溶解炭素がカルシウムおよび酸素の熱力学的挙動に影響を及ぼす恐れがある。しかしながら、Yanaba *et al.*によると、1823 K における溶融シリコン中の Ca-C 間相互作用助係数は $e_{Ca}^C = -0.08$ ^[4,26] と小さく、本実験の平衡カルシウム濃度の範囲では炭素の影響は無視できるものと考えられる。Fig. 4-13 から明らかなように、本実験で使用した坩堝の材質によらず溶融シリコン中のカルシウムおよび酸素濃度は一定値であり、これを支持した結果となった。

この図から、試料中のカルシウム濃度および酸素濃度は、ともに反応時間 14.4 ks (4 h) ですでに一定値となっており、平衡に達していると判断した。これ以

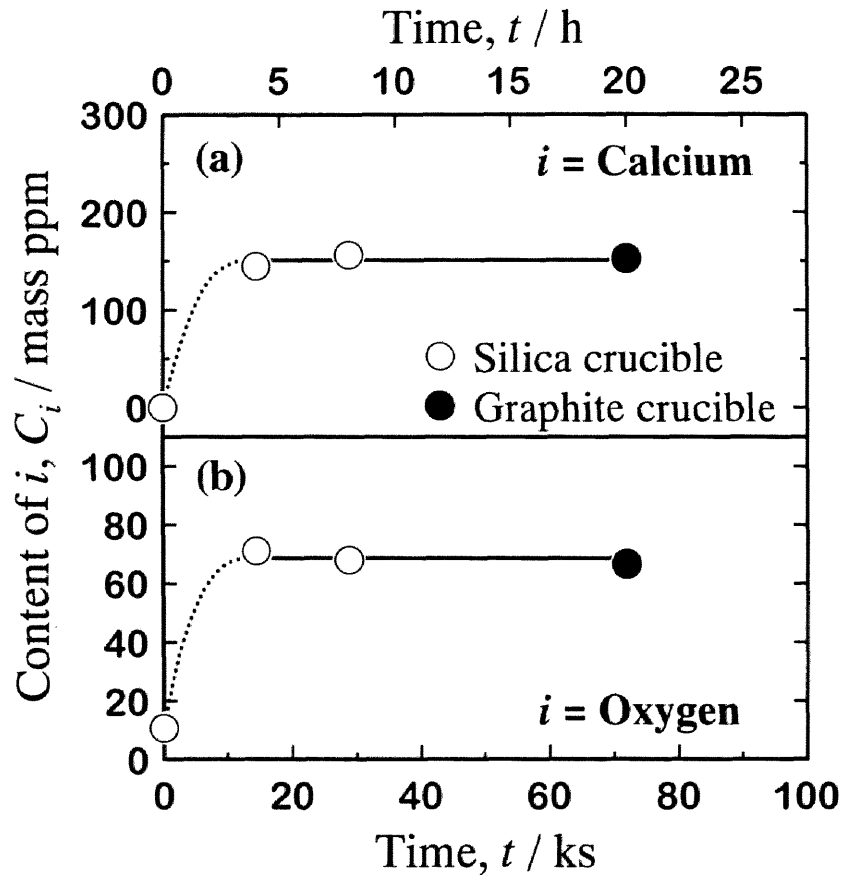


Fig. 4-13 Time dependence of contents of (a) calcium and (b) oxygen in molten silicon coexisting with the CaO-SiO₂ slag saturated with SiO₂ at 1773 K.

外の組成のスラグを用いた実験においても、保持時間を 14.4 ks 以上とした。

(b) 平衡カルシウム濃度

本実験結果を Table 4-4 に示す。また、CaO-SiO₂ 系スラグの組成 (CaO のモル分率) に対し、実験により得られた平衡カルシウム濃度をプロットして Fig. 4-14 (a) に、前節にて決定した CaO-SiO₂ 擬 2 成分系スラグの活量を Fig. 4-14 (b) に示す。図中の▽は Weiss and Schwerdtfeger が測定した 1773 K で SiO₂ 飽和 CaO-SiO₂ スラグと平衡する熔融シリコン中のカルシウム濃度^[4-27]である。本結果は彼らの結果とばらつきの範囲内で一致している。また、スラグ中の CaO の活量が一定となるスラグ組成の領域では、平衡カルシウム濃度もおおよそ一定であり、 $X_{CaO} = 0.5$ の前後でカルシウム濃度は大きく変化している。これは、本系スラグに中間化合物として CaSiO₃ が存在し、 $X_{CaO} = 0.5$ の組成でスラグ中の CaO および SiO₂ の活量が大きく変化するためである。すなわち、この組成より CaO 濃度が増加すると、CaO の活量が大きく増加し、同時に SiO₂ の活量 (スラグ/熔融シリコン界面の平衡酸素分圧) が大きく減少するため、平衡カルシウム濃度は大きく増加したものと考えられる。以上のことから、本実験結果は前節の CaO-SiO₂ 擬 2 成分系スラグ中各成分の活量測定の結果を支持したものとなっている。

(c) Ca-O 間の相互作用

実験結果から求めた式(4-28)の左辺の値を x に対してプロットして Fig. 4-15 に示す。図中のプロットは直線関係から大きく逸脱しており、式(4-28)の右辺第 2 項で表される 2 次の相互作用、 r_0^{Ca} の項を無視することができないことが分かる。

式(4-28)にしたがって整理した実験結果に重回帰解析法を適用して、式(4-28)の係数を以下のように決定した。

$$e_0^{Ca} = -2.1(\pm 0.2), \quad r_0^{Ca} = 1.0(\pm 0.1),$$
$$\log K_{(4-24)} = -1.6(\pm 0.2) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-31)$$

Table 4-4 Composition of molten silicon equilibrated with CaO-SiO₂ slag at 1773 K.

Slag composition, X_{CaO}	Activities of slag components*		Content of i in Si, C_i / mass%	
	$a_{\text{CaO}} / 10^{-3}$	a_{SiO_2}	Calcium	Oxygen
0.36 (SiO ₂ satd.)	2.9	1	0.0144	0.0071
0.36 (SiO ₂ satd.)	2.9	1	0.0153	0.0067
0.36 (SiO ₂ satd.)	2.9	1	0.0156	0.0068
0.42	5.0	0.7	0.0455	0.0032
0.43	6.4	0.6	0.0862	0.0038
0.46	6.4	0.6	0.0536	0.0025
0.52	11	0.35	0.911	0.0041
0.53	11	0.35	1.08	0.0035

* Activities of CaO and SiO₂ in the CaO-SiO₂ binary slag were approximated by ones in the CaO-SiO₂-CaS slag saturated with CaS determined in Section 4.2.

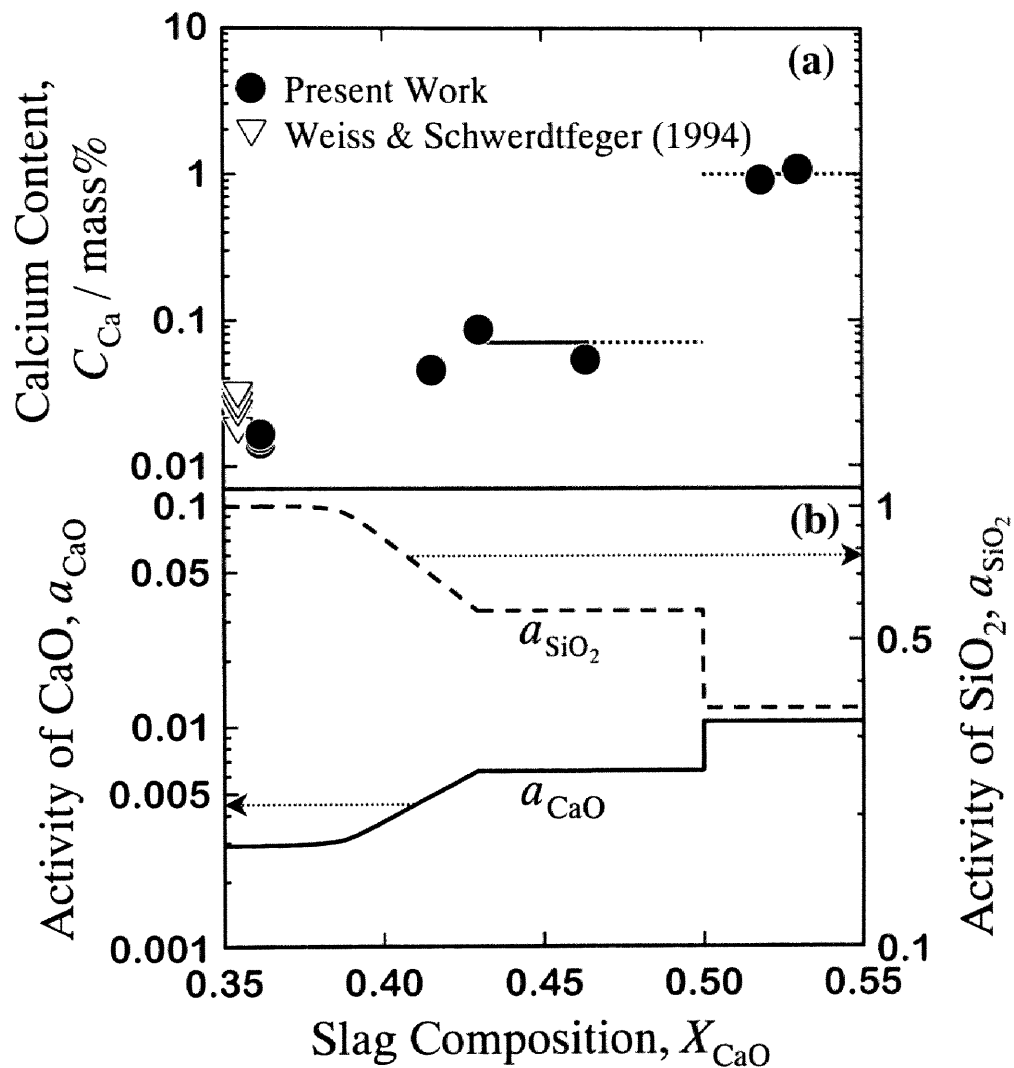


Fig. 4-14 (a) Equilibrium content of calcium in molten silicon with CaO-SiO₂ slag and (b) activities of CaO and SiO₂ in the CaO-SiO₂ quasi-binary slag at 1773 K determined in Section 4.2.

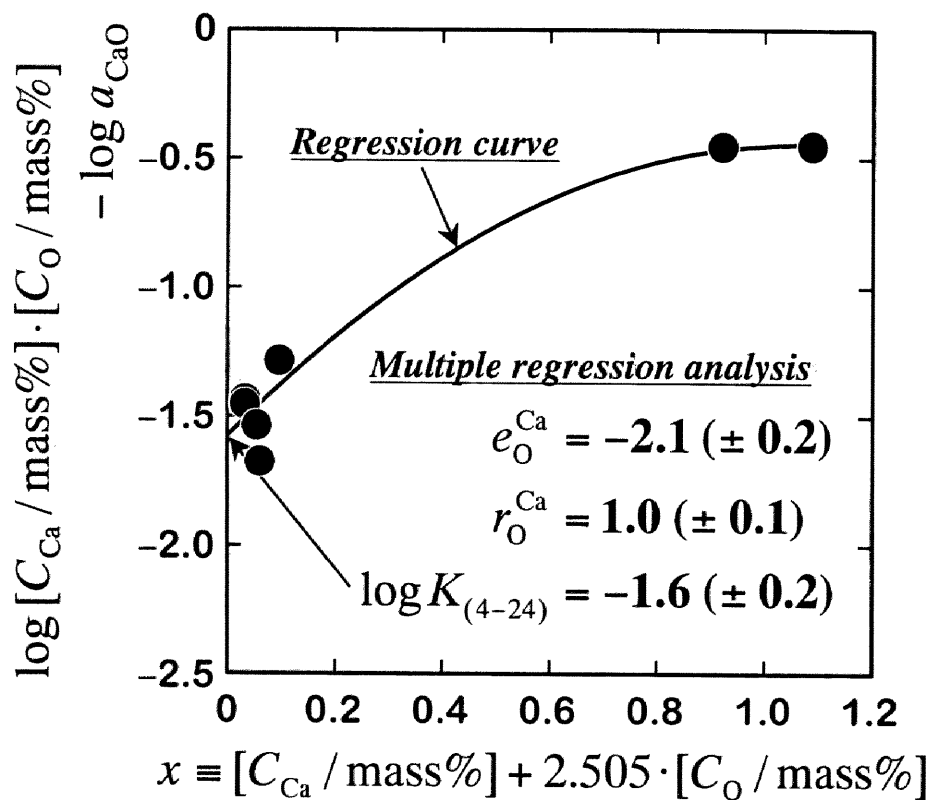


Fig. 4-15 Relation between $\log [C_{\text{Ca}} / \text{mass}\%] \cdot [C_{\text{O}} / \text{mass}\%] - \log a_{\text{CaO}}$ and $[C_{\text{Ca}} / \text{mass}\%] + 2.505 \cdot [C_{\text{O}} / \text{mass}\%]$ at 1773 K.

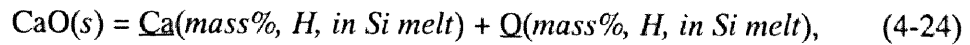
また、式(4-31)を式(4-27)に代入することにより、

$$e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = -5.4 (\pm 0.5), \quad r_{\text{Ca}}^{\text{O}} = 6.3 (\pm 0.6),$$

$$r_{\text{Ca}}^{\text{Ca,O}} = r_{\text{O}}^{\text{Ca,O}} = 5.0 (\pm 0.5) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-32)$$

が得られた。なお、Fig. 4-15 中の曲線は、これらの値を用いて描いた回帰曲線である。

式(4-31)のように決定した反応式(4-24)の平衡定数、 $K_{(4-24)}$ の値から、1773 K における熔融シリコン中への CaO の溶解反応、

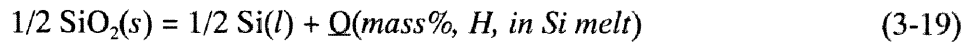


の標準自由エネルギー変化を次式のように算出した。

$$\Delta G_{(4-24)}^{\circ} / \text{kJ} = -RT \ln K_{(4-24)} = 54 (\pm 7) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-33)$$

(d) 熔融シリコン中への SiO_2 溶解反応の標準自由エネルギー変化

本実験の CaO-SiO₂ 系スラグ/熔融シリコン間では、反応式(4-24)と同時に、前章 3.4.2 項の(c)にて検討した熔融シリコン中への SiO₂ の溶解反応、



の平衡も成り立っている。そこで、本実験により得られた結果からも、前章にて考察した反応式(3-19)の標準自由エネルギー変化を求めた。

この反応の平衡定数は各成分の Raoult 基準および mass%表示 Henry 基準の活量を用いて以下のように表される。

$$K_{(3-19)} = \frac{a_{\text{Si}}^{1/2} \cdot h_{\text{O}}}{a_{\text{SiO}_2}^{1/2}} \doteq \frac{f_{\text{O}} \cdot [C_{\text{O}} / \text{mass}\%]}{a_{\text{SiO}_2}^{1/2}} \quad (3-20)$$

ここで、融体中のカルシウムおよび酸素は十分希薄であると仮定し、 $a_{\text{Si}} \doteq 1$ である。この式に Table 4-4 に示した平衡カルシウム、酸素濃度と SiO₂ の活量および重回帰解析により決定した Ca-O 間の 1 次および 2 次の相互作用助係数

(式(4-31)) を代入することにより, 反応式(3-19)の標準自由エネルギー変化を以下のように求めた.

$$\Delta G'_{(3-19)} / \text{kJ} = 90 (\pm 30) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-34)$$

一方, 前章において, 熔融シリコンの SiO_2 溶解度測定から $\Delta G_{(3-19)}^\circ$ の値を決定している (式(3-22)). これらを比較して Fig. 4-16 に示す. 本実験により得られた結果は, ∇ で示した前章の結果に比べて若干誤差が大きいもののおおむね一致しており, 本実験により得られた実験結果は前章の SiO_2 溶解度測定の結果を支持している.

(e) 熔融シリコン中のカルシウムの熱力学データ

本研究により得られた結果から, 熔融シリコン中のカルシウムの熱力学データの一つであるカルシウムの溶解反応,

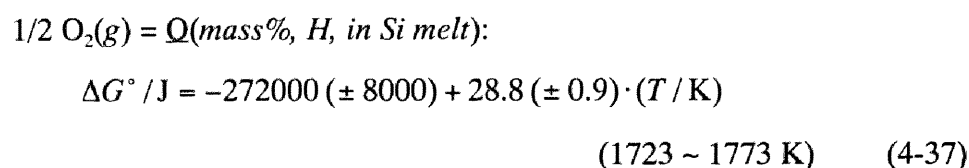


の標準自由エネルギー変化, $\Delta G_{(4-35)}^\circ$ を以下のように算出した.

4.2 節で決定した CaO の標準生成自由エネルギー (式(4-23)),



および前章で決定した熔融シリコン中への酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化 (式(3-24)),



を式(4-33)と組み合わせて, 反応式(4-35)の標準自由エネルギー変化, $\Delta G_{(4-35)}^\circ$ を,

$$\Delta G_{(4-35)}^\circ / \text{kJ} = -160 (\pm 20) \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-38)$$

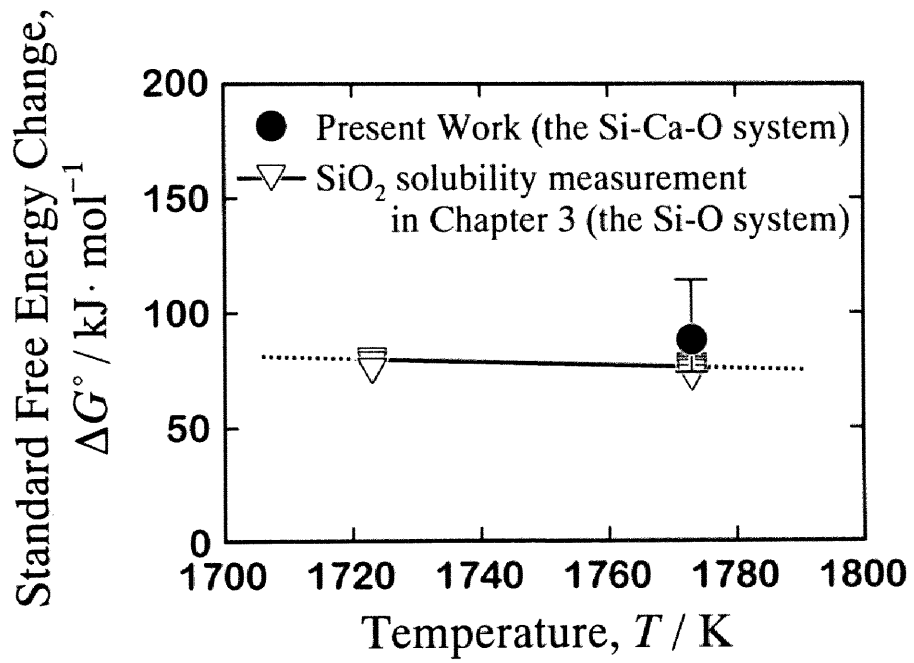


Fig. 4-16 Standard free energy change of the dissolution reaction of SiO_2 into molten silicon.

と決定した.

この値から, 仮想的に純粋な液体を標準状態とした熔融シリコン中のカルシウムの無限希薄における Raoult 基準の活量係数を以下のように算出した.

$$\gamma_{\text{Ca}(h-l)}^{\circ} = 2.4 \times 10^{-3} \quad (1773 \text{ K}) \quad (4-39)$$

なお, この計算には以下に示す反応の標準自由エネルギー変化^[4.2]の値を使用した.



$$\Delta G_{(4-40)}^{\circ} / \text{J} = 159790 - 91.512(T / \text{K}) \quad (1112 \sim 2000 \text{ K}) \quad (4-41)$$

ところで, カルシウムが希薄な組成での熱力学データに関しては, Sudavtsova and Batalin が熱量測定法を用いた Si-Ca 系の混合エンタルピーの測定^[4.28]により, Miki *et al.* が本研究と同様に CaO 飽和 CaO-SiO₂ スラグ/熔融シリコン間の平衡を測定^[4.29]することにより, それぞれカルシウムの活量係数を求めている. 本研究により得られた熔融シリコン中カルシウムの活量係数をこれらの報告値と比較するため, 活量係数の対数を温度の逆数に対しプロットして Fig. 4-17 に示す. ただし, 他の報告値についても無限希薄における活量係数, $\gamma_{\text{Ca}(h-l)}^{\circ}$ であると仮定した. この図から分かるように, 本結果は Miki *et al.*^[4.29]の結果とよい一致を示している.

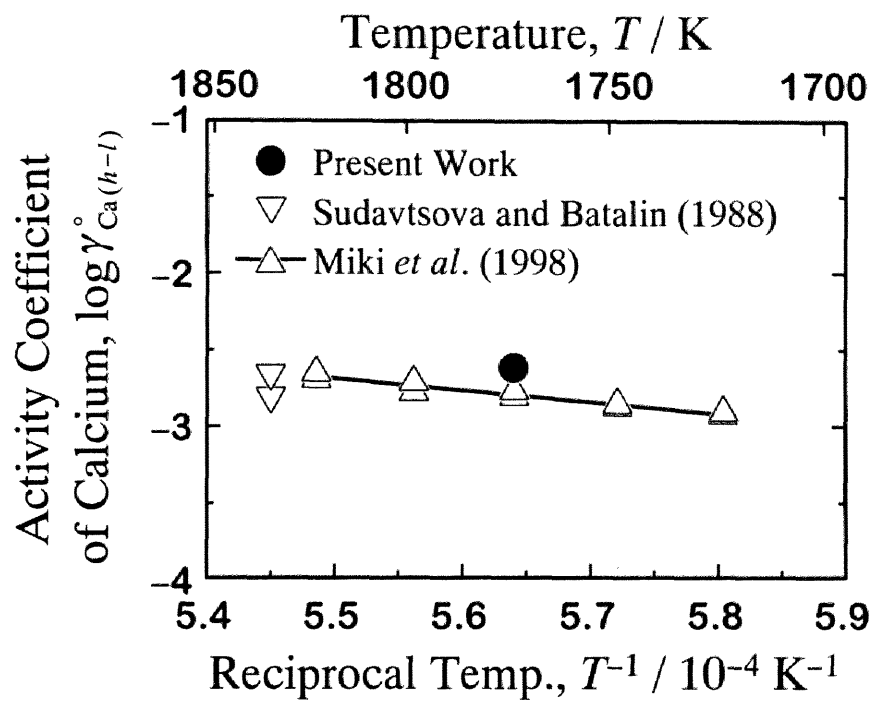


Fig. 4-17 Activity coefficient of calcium at infinite dilution in molten silicon referred to hypothetical liquid.

4.4 CaO／熔融シリコン間の平衡関係

本研究により得られた 1773 K における Si-Ca-O 系の熱力学データをまとめて Table 4-5 に示す。本章のまとめとして、決定した Si-Ca-O 系の熱力学データと反応式(4-24)の平衡関係から、1773 K における CaO／熔融シリコン間の平衡関係を計算し、任意の CaO の活量に対する熔融シリコン中の平衡酸素濃度とカルシウム濃度の関係を Fig. 4-18 に示す。この計算に際して、カルシウムおよび酸素の自己相互作用は無視した。図中のプロットは本実験により得られた CaO-SiO₂ 系スラグの場合の実測点であり、点線は前章において決定した 1773 K での SiO₂ 溶解度を示している。この図から明らかなように、これまでに報告されている Fe-Ca-O 系^[4.30]あるいは Cu-Fe-O 系^[4.31]と同様に、本 Si-Ca-O 系についても平衡濃度の関係の対数プロットは湾曲した曲線を示しており、1 次の相互作用のみで平衡関係を表すことはできないことは明白である。本系ではカルシウム濃度が 1 mass% 以上で酸素濃度が急激に低下している。この Fig. 4-18 を用いることにより、固体 CaO あるいは CaO を含むスラグと平衡する熔融シリコン中のカルシウム濃度、酸素濃度を知ることができる。

Table 4-5 Thermodynamic properties of the Si-Ca-O system obtained by the present work at 1773 K.

	Calcium	Oxygen
Ca	Standard free energy change of the dissolution of Ca into molten Si: $\text{Ca}(g) = \underline{\text{Ca}}(\text{mass}\%, H, \text{in Si}),$ $\Delta G^\circ / \text{kJ} = -160 (\pm 20)$	Interaction parameter in mass%, $e_{\text{Ca}}^{\text{O}} = -5.4 (\pm 0.5)$ $r_{\text{Ca}}^{\text{O}} = 6.3 (\pm 0.6)$ $r_{\text{Ca}}^{\text{Ca,O}} = 5.0 (\pm 0.5)$
	Activity coefficient at infinite dilution referred to hypothetical pure liquid, $\gamma_{\text{Ca}(h-l)}^\circ = 2.4 \times 10^{-3}$	
O	Interaction parameter in mass%, $e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -2.1 (\pm 0.2)$ $r_{\text{O}}^{\text{Ca}} = 1.0 (\pm 0.1)$ $r_{\text{O}}^{\text{Ca,O}} = 5.0 (\pm 0.5)$	Standard free energy change of the dissolution of O ₂ into molten Si: $1/2 \text{O}_2(g) = \underline{\text{O}}(\text{mass}\%, H, \text{in Si}),$ $\Delta G^\circ / \text{J} = -272000 (\pm 8000)$ $+ 28.8 (\pm 0.9) \cdot (T / \text{K})^*$

* This datum is determined in Chapter 3.

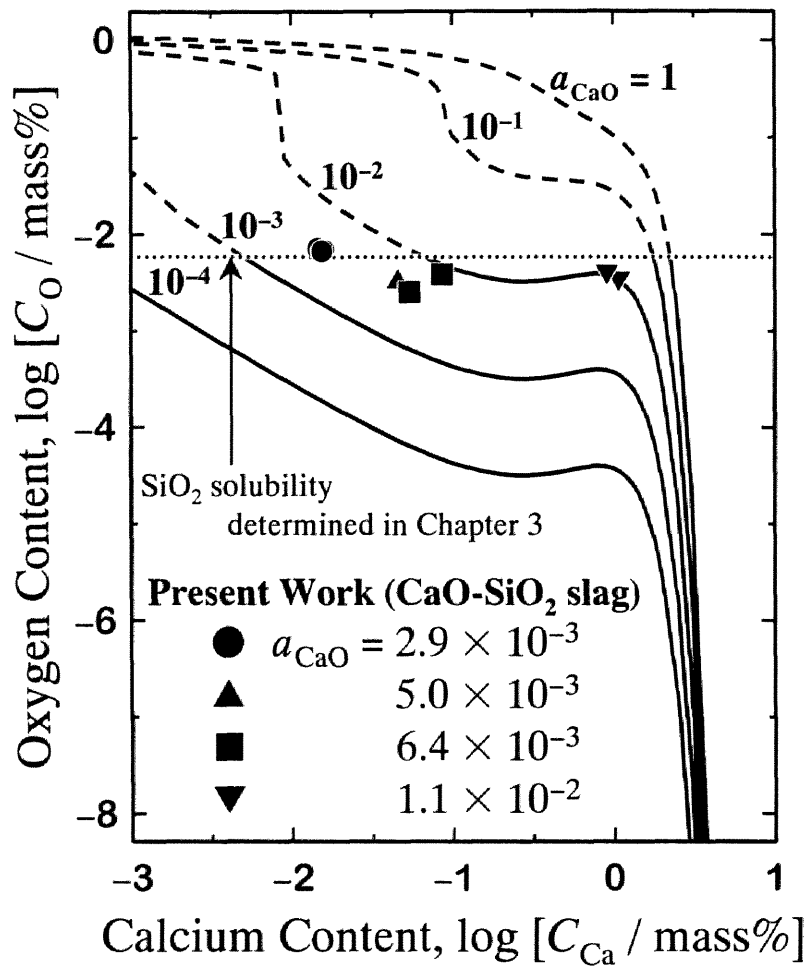


Fig. 4-18 Relation between oxygen and calcium contents in molten silicon equilibrated with the CaO-containing slag at 1773 K.

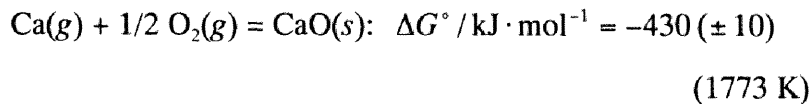
4.5 結 言

熔融シリコン中のカルシウムの効率的な除去法を開発するために有用な情報となる 1773 K における Si-Ca-O 系の熱力学的性質を明らかにするため、以下の平衡実験を行った。

- ① 反応系の一成分である CaS 製の坩堝を自作し、この反応容器を積極的に反応させて、CaS 飽和 CaO-SiO₂-CaS スラグ/溶銅間の平衡を測定した。

この平衡実験の結果と本スラグ系の Gibbs-Duhem の関係式を組み合わせることにより、本系スラグ中の CaO と SiO₂ の活量を精度よく決定した。さらに、本実験の組成範囲では、本スラグ系が CaO-SiO₂ 擬 2 成分系と近似できることを明らかにした。

本実験結果から高温物理化学の分野において重要な熱力学的基礎データである CaO の標準生成自由エネルギーを次式のように決定した。



また、このスラグの成分活量を算出する際に必要となる溶銅中シリコンの無限希薄における Raoult 基準の活量係数として、固体 SiO₂/溶銅間平衡を測定することにより以下の値を得た。

$$\log \gamma_{\text{Si}(l)}^\circ = -1.45 (\pm 0.03) \quad (1773 \text{ K})$$

- ② CaO-SiO₂ 系スラグ/熔融シリコン間平衡を測定した。本実験結果と①の平衡実験により得られた知見を組み合わせることにより、1773 K における Si-Ca-O 系の熱力学データとして、熔融シリコン中の Ca-O 間の 1 次および 2 次の相互作用助係数、カルシウムの無限希薄における活量係数、ならびに熔融シリコン中へのカルシウム溶解反応の標準自由エネルギー変化をそれぞれ以下のように決定した。

$$e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -2.1(\pm 0.2), r_{\text{O}}^{\text{Ca}} = 1.0(\pm 0.1), \gamma_{\text{Ca}(h-l)}^{\circ} = 2.4 \times 10^{-3},$$

$$\text{Ca}(g) = \text{Ca}(\text{mass}\%, H, \text{in Si melt}): \Delta G^{\circ} / \text{kJ} = -160(\pm 20)$$

(1773 K)

- ③ ①および②の結果を基に，CaO/Si-Ca-O 系融体間の平衡関係を計算により求めた。

Appendix 1

本研究では、第2章にて Si-B-N 系、第3章にて Si-Al-O 系、本章にて Si-Ca-O 系の熱力学データ（不純物の活量係数およびガス系不純物との相互作用係数）を測定してきた。ここでは、とりわけガス系不純物として酸素に注目し、得られた不純物の活量係数と酸素との相互作用係数の相関関係を以下のように検討し、本研究により得られた熱力学データの妥当性を検証した。ただし、本研究では、B-O 間の相互作用係数を測定していないので、この値に関しては、Narushima *et al.* の報告値^[A1.1]を用いた。

坂尾らは一般的な置換型合金 A-X 中の溶質成分 X の無限希薄における活量係数、 γ_X° 、X-O 間の相互作用母係数、 ε_O^X および酸素との親和力の指標である、 $(\Delta G_A^\circ - \Delta G_X^\circ)$ の間には、

$$\log(1 - \varepsilon_O^X / 5.5) = \text{Function}(\Delta G_A^\circ - \Delta G_X^\circ + 2m/n \cdot RT \ln \gamma_X^\circ) \quad (\text{A1-1})$$

なる関係が成り立っており、 γ_X° あるいは ε_O^X のどちらか一方のデータが既知であるならば、他方のデータを予測することが可能であると報告している^[A1.2]。

ここで、 ΔG_A° 、 ΔG_X° はそれぞれ、溶媒メタル A、溶質成分 X の各々の酸化物の酸素 1 mol 当たりの標準生成自由エネルギーであり、 m および n は以下の反応式で与えられる値である。



言い換えれば、これら両方のデータが既知であるならば、これらのデータが妥当な値であるかどうかを判断することができる。

1773 K における Si-B-O 系、Si-Al-O 系、Si-Ca-O 系の熱力学データを式(A1-1) の関係にしたがってプロットし Fig. A1-1 に示す。また、この図の作成に用いたこれらの系の熱力学データを Table A1-1^{[4.2][A1.1]}にまとめて示す。ここで、

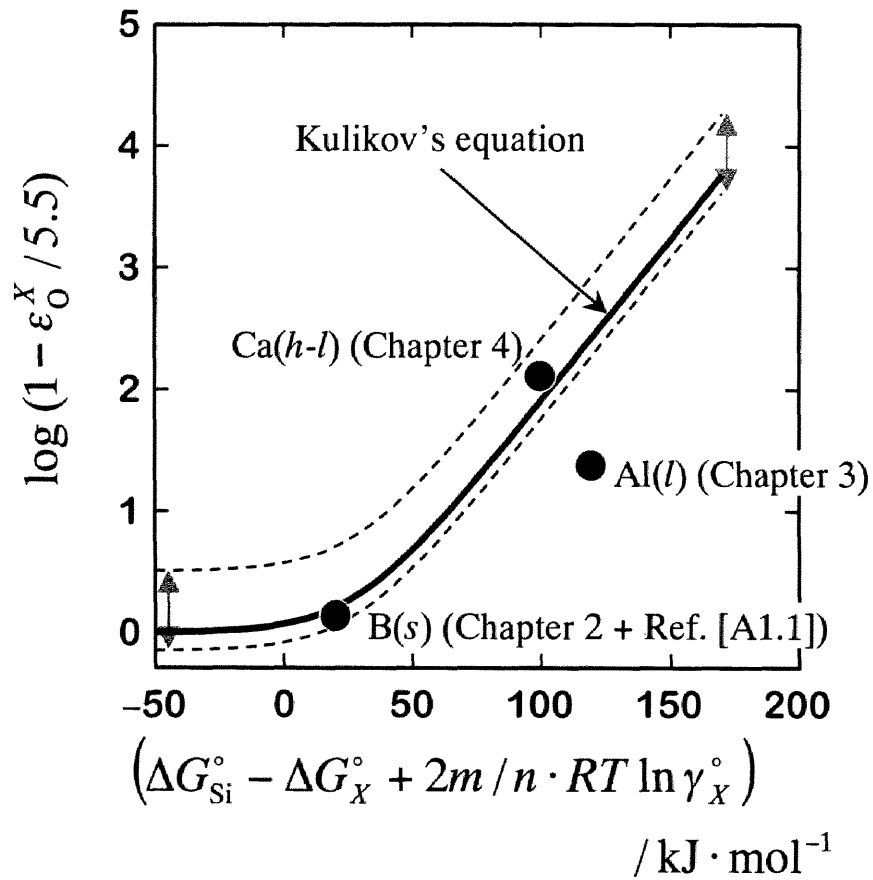


Fig. A1-1 Relation among interaction parameter between X and oxygen, activity coefficient of X at infinite dilution in molten silicon, and the standard free energies of formation of oxides at 1773 K.

Table A1-1 Thermodynamic properties of the Si-X-O ($X = \text{Al, B, Ca}$) system at 1773 K.

	Reaction of formation of oxide	Standard free energy of formation of oxide, $\Delta G^\circ / \text{kJ}$	Activity coefficient of X , γ_X°	Interaction parameter, ϵ_O^X
Solvent, A	$\text{Si}(l) + \text{O}_2(g) = \text{SiO}_2(s)$	$\Delta G_{\text{Si}}^\circ = -600^{[4.2]}$	-	-
Solute, X	$4/3 \text{Al}(l) + \text{O}_2(g) = 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	$\Delta G_{\text{Al}}^\circ = -740^{[4.2]}$	0.30	-2.2
	$4/3 \text{B}(s) + \text{O}_2(g) = 2/3 \text{B}_2\text{O}_3(l)$	$\Delta G_{\text{B}}^\circ = -570^{[4.2]}$	10	-130 ^[A1.1]
	$2 \text{Ca}(h-l) + \text{O}_2(g) = 2 \text{CaO}(s)$	$\Delta G_{\text{Ca}}^\circ = -870$	0.0024	-710

Ca-O 間の相互作用母係数については、本実験により得られた e_0^{Ca} (式(4-31)) の値を Lupis and Elliot^[A1.3]により導出された以下の換算式を用いて変換した。

$$\varepsilon_0^{\text{Ca}} = (230e_0^{\text{Ca}} - 1) \cdot M_{\text{Ca}} / M_{\text{Si}} + 1 \quad (\text{A1-3})$$

溶質成分ボロン，アルミニウム，カルシウムの標準状態は，それぞれ純粋な固体，液体，仮想液体とした。また Fig. A1-1 中には坂尾らと同様に，Kulikov が提案した経験式，

$$\log(-\varepsilon_0^X) = 0.047/T \cdot (\Delta G_A^\circ - \Delta G_X^\circ + 2m/n \cdot RT \ln \gamma_X^\circ)^{[A1.4]} \quad (\text{A1-4})$$

も併せて実線で示した。鉄基，コバルト基，ニッケル基といった一般的な置換型合金ではこの式(A1-4)の関係が成り立っており，これらの系の熱力学データはおおむね図中の点線の範囲に位置している。本研究により得られたシリコン基合金については，Si-Al-O 系は若干離れているものの，おおむね，他の置換型合金と同様の傾向を示している。したがって，本研究により得られた，活量係数ならびに酸素との相互作用係数はほぼ妥当な値であるものと考えられる。

第4章の参考文献

- [4.1] 大石敏雄, 小野勝敏 : 日本金属学会会報, 25(1986), 291.
- [4.2] I. Barin : *Thermochemical Data of Pure Substances Second Edition*, Part I, II, (1993), [VCH].
- [4.3] P. J. Bowels, H. F. Ramstad and F. D. Richardson : *J. Iron Steel Inst.*, 202(1964), 113.
- [4.4] A. Hendry and H. B. Bell : *Trans. Inst. Min. Metall.*, 83C(1974), C10.
- [4.5] R. Castanet : *J. Chem. Thermodynamics*, 11(1979), 787.
- [4.6] C. B. Alcock and F. D. Richardson : *Acta Metall.*, 6(1958), 385.
- [4.7] B. P. Burylev, L. Sh. Tsemekhman and N. N. Fedorova : *Zhur. Fiz. Khim.*, 49(1975), 3112.
- [4.8] R. A. Sharma and F. D. Richardson : *J. Iron Steel Inst.*, 200(1962), 373.
- [4.9] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) : *SLAG ATLAS Second Edition*, (1995), [Verlag Stahleisen GmbH], 63.
- [4.10] J. L. Haas, Jr., G. R. Robinson, Jr. and B. S. Hemingway : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10(1981), No. 3.
- [4.11] P. T. Carter and T. G. Macfarlane : *J. Iron Steel Inst.*, 185(1957), 62.
- [4.12] R. A. Robie, B. S. Hemingway and J. R. Fisher : *U. S. Geol. Survey Bulletin*, (1978).
- [4.13] O. Kubaschewski and C. B. Alcock : *Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition*, (1979), [Pergamon Press].
- [4.14] J. H. Swisher : *Trans. TMS-AIME*, 242(1968), 2033.
- [4.15] J. H. Rai and N. W. Gregory : *J. Phys. Chem.*, 74(1970), 529.
- [4.16] D. M. Edmunds and J. Taylor : *J. Iron Steel Inst.*, 210(1972), 280.
- [4.17] T. Sata, T. Sasamoto and K. Matsumoto : *High Temp.-High Press.*, 14(1982), 399.
- [4.18] D. J. Min and N. Sano : *Metall. Trans. B*, 19B(1988), 433.
- [4.19] Q. Han, X. Zhang, D. Chen and P. Wang : *Metall. Trans. B*, 19B(1988), 617.
- [4.20] A. Chrysanthou and P. Grieveson : *Scand. J. Metall.*, 20(1991), 165.
- [4.21] N. Sano : 第6回日本・中国鉄鋼学会学術会議会議報告, (1992), 11.
- [4.22] K. V. Gourishankar, M. K. Ranjbar and G. R. St. Pierre : *J. Phase Equilibria*, 14(1993), 601.

- [4.23] K. T. Jacob and V. Varghese : Metall. Trans. B, 27B(1996), 647.
- [4.24] C. Wagner : *Thermodynamics of Alloys*, (1952), [Addison-Wesley].
- [4.25] 日本学術振興会製鋼第 19 委員会編 : 鉄鋼化学分析全書, 第 8 卷, [日刊工業新聞社], 204.
- [4.26] K. Yanaba, Y. Matsumura, T. Narushima and Y. Iguchi: Mater. Trans., JIM, 39(1998), 819.
- [4.27] T. Weiss and K. Schwerdtfeger: Metall. Trans. B, 25B(1994), 497.
- [4.28] V. S. Sudavtsova and G. I. Batalin : Inorg. Mater., 29(1988), 1352.
- [4.29] T. Miki, K. Morita and N. Sano : Metall. Trans. B, 29B(1998), 1043.
- [4.30] S. W. Cho and H. Suito : ISIJ Int., 34(1994), 265.
- [4.31] U. Kuxmann and H. Meyer-Grünow : Erzmetal, 35(1982), 363.
-
- [A1.1] T. Narushima, K. Matsuzawa, M. Mamiya and Y. Iguchi : Mater. Trans., JIM, 36(1995), 763.
- [A1.2] 坂尾弘, 藤澤敏治, 高田勝典 : 学振 19 委 - No. 10159, (1979).
- [A1.3] C. Lupis and J. F. Elliot : Trans. Metall. Soc., AIME, 233(1965), 257.
- [A1.4] I. S. Kulikov : *The 4th Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes*, Special Rept. No. 19, (1973), 194.

第5章

スラグ／溶融シリコン間のボロンおよびリンの平衡分配比

5.1 緒言

本章では、スラグ／溶融シリコン間の平衡を利用して、溶融シリコン中の dopant であるボロンおよびリンをスラグへ移行させるスラグ処理に注目した。この処理法に関してはこれまでに数例報告されている。Dietl は $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ処理によりボロンを 8 mass ppm まで、リンを 1 mass ppm 以下まで低減できたと報告している^[5.1]が、熱力学的な検討がなされておらず解明すべき点も少なくない。一方、鈴木ら^[5.2]および Weiss and Schwerdtfeger^[5.3]はアルカリ土類金属酸化物主体珪酸塩スラグ／溶融シリコン間のボロンの平衡分配比を、藤原らは $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ／シリコン間のボロン^[5.4]およびリン^[5.5]の平衡分配比を測定しているがいずれも分配比が小さく、いまだボロン、リンの除去に適したスラグ系および処理条件は見出されていない。

本章では、以下の 5.2 節においてボロン、5.3 節においてリンに対し、それぞれ有効であると考えられるスラグ系を考案し、分配実験により以下のようにスラグ中の不純物成分 i の質量%濃度、 $(C_i / \text{mass}\%)$ と溶融シリコン中の i の質量%濃度、 $[C_i / \text{mass}\%]$ の比として定義される分配比 L_i を測定した。

$$L_i = \frac{(C_i / \text{mass}\%)}{[C_i / \text{mass}\%]}, \quad i = \text{B, P} \quad (5-1)$$

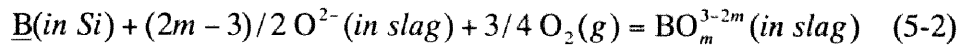
この分配比と、溶融シリコン中のボロンおよびリンの熱力学的性質を組み合わせ、不純物成分の分配挙動を平衡論的に考察した。また 5.4 節では、5.2 節ならびに 5.3 節で測定したボロンおよびリンの分配比を用いて、MG-Si 中の不純

物を SOG-Si の不純物レベルまで除去するためのスラグ処理法を示し，本法の太陽電池用シリコン製造プロセスのボロンならびにリン除去工程への適用の可能性を検討した。

5.2 ボロンの分配比

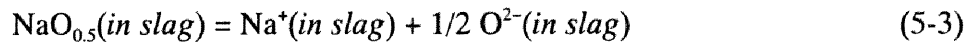
5.2.1 スラグ系および分配反応

酸化性雰囲気下で不純物であるボロンが溶融シリコンからスラグ中へ酸性酸化物として移行する場合、スラグ／溶融シリコン間のボロンの分配反応はイオン式を用いて以下のように表される。



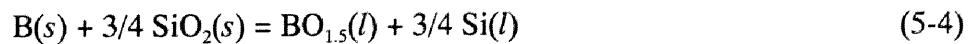
この反応式から、ボロンの分配反応を支配する因子は、温度一定の条件ではスラグの塩基度（スラグ中酸素イオンの活量）ならびに系の酸素分圧であることが分かる。

そこで本節では、これまでスラグ系として用いられてきたアルカリ土類金属の酸化物より、さらに高塩基性の性質を有し、



の反応によりスラグ中に酸素イオンを供給する $\text{NaO}_{0.5}$ を含有し、かつ分配反応系の酸素分圧を最大にする SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}$ - CaO - SiO_2 系スラグに注目し、温度・スラグ組成をパラメータとして、この SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}$ - CaO - SiO_2 系スラグ／溶融シリコン間のボロンの分配比を測定した。

しかしながら、式(5-2)で表されるイオン反応を熱力学的に検討することは困難である。そこで、本系スラグ中で不純物ボロンはおおむね+3 価で存在していると考えられることから、以下に示す分配反応およびその標準自由エネルギー変化^[5,6]を用いて検討した。



$$\Delta G_{(5-4)}^\circ / \text{J} = 99983 - 45.615(T / \text{K}) \quad (1700 \sim 1900 \text{ K}) \quad (5-5)$$

この反応式の平衡関係からボロンの分配比は、

$$L_B \equiv \frac{(C_B / \text{mass}\%)}{[C_B / \text{mass}\%]} = \frac{K_{(5-4)} \cdot (n_T) \cdot \gamma_B}{[n_T] \cdot \gamma_{\text{BO}_{1.5}}} \quad (5-6)$$

で与えられる。なお、本実験条件から SiO_2 と熔融シリコンの活量は 1 とした。式(5-6)中の $K_{(5-4)}$ は反応式(5-4)の平衡定数、 γ_i は成分 i の Raoult 基準の活量係数である。また (n_T) と $[n_T]$ はそれぞれ本系スラグおよび熔融シリコン 100 g 中の構成成分のモル数の総和を表し、成分 i の分子量（原子量）、 M_i を用いて、次式で定義される。

$$(n_T) \equiv \frac{(C_{\text{NaO}_{0.5}} / \text{mass}\%)}{M_{\text{NaO}_{0.5}}} + \frac{(C_{\text{CaO}} / \text{mass}\%)}{M_{\text{CaO}}} + \frac{(C_{\text{SiO}_2} / \text{mass}\%)}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{(C_{\text{BO}_{1.5}} / \text{mass}\%)}{M_{\text{BO}_{1.5}}} \quad (5-7)$$

$$[n_T] \equiv \frac{[C_{\text{Si}} / \text{mass}\%]}{M_{\text{Si}}} + \frac{[C_B / \text{mass}\%]}{M_B} \quad (5-8)$$

式(5-6)は、ボロンの分配挙動（分配比、 L_B ）を検討するためにはスラグ相と熔融シリコン相のボロンの熱力学的性質を知る必要があることを示している。ただし、熔融シリコン中のボロンの熱力学的性質に関しては、第 2 章にて明らかにしている。本節では、分配実験により分配比、 L_B を測定するだけでなく、この L_B および第 2 章にて求めた熔融シリコン中のボロンの活量係数、 γ_B を式(5-6)に代入して、本系スラグ中の $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ を算出して本系スラグの熱力学的性質についても言及して、本系スラグ／熔融シリコン間のボロンの分配挙動を熱力学的に検討した。

5.2.2 実験方法

(a) スラグの溶製

予め乾燥させた Na_2CO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 粉末（いずれも試薬特級）を、

NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 3成分系状態図^{5,7)}の 1723 K, 1773 K における SiO₂ の液相線上の組成となるように秤量し均一に混合した(後述する Fig. 5-3, Fig. 5-4 参照)。このスラグ組成を Table 5-1 (a), (b)に示す。混合した粉末を白金坩堝に入れ、大気中にて昇温した。その際、急激な CO₂ ガスの発生による試料の吹きこぼれを防ぐために、一旦 1073 K にて 7.2 ks (2 h) 保持した。この後、さらに 1973 K まで昇温し、スラグの均一化を図るため 7.2 ks (2 h) 保持し、水冷銅モールド中に流し込んで凝固させた。

(b) 分配実験

分配実験の概略図を Fig. 5-1 に示す。高純度シリコン (> 99.999 mass%) 約 10 g を SiO₂ 坩堝に入れ、アルゴン気流中、1723 K あるいは 1773 K で溶解した。続いて、金属ボロン (> 99.5 mass%) 0.03 ~ 0.1 g および溶製したスラグ約 5 g を不透明石英管を通して浴内に投入し、7.2 ~ 43.2 ks (2 ~ 12 h) 保持した。その後、坩堝を速やかに炉外へ取り出し、ヘリウムガスを噴射して急冷した。急冷試料のスラグ、シリコンおよび坩堝相互間の剥離性は良好ではなかったため、カッターナイフやエミリーペーパー等を用いて完全に分離採取した。得られたシリコンおよびスラグをそれぞれ化学分析に供した。シリコン中のボロン濃度については、ICP 発光分光分析法により定量し、スラグ中の各成分の濃度については、第 4 章の CaO-SiO₂ 系スラグと同様の方法により、本系スラグ中のボロン、ナトリウムおよびカルシウム濃度を ICP 発光分光分析法により定量した。SiO₂ 成分に関しては、ICP 発光分光分析法と重量法を組み合わせることで濃度を求めた。

5.2.3 実験結果および考察

(a) 分配比の経時変化およびスラグ組成の変化

本系のように SiO₂ を多量に含有するスラグが関与する不純物の分配反応に関しては、スラグの粘性が高く、反応の進行を妨げるおそれがある。すなわち、スラグの粘性が分配挙動を支配する大きな因子となる。そこで、スラグの粘性

Table 5-1 Chemical composition of slags used for measurement of distribution ratio of boron at (a) 1723 K and (b) 1773 K.

(a) 1723 K				(b) 1773 K			
Content of i, C_i / mass%			Symbol	Content of i, C_i / mass%			Symbol
NaO _{0.5}	CaO	SiO ₂		NaO _{0.5}	CaO	SiO ₂	
1.5	33.5	65	□	6	20.5	73.5	○
4	27.5	68.5	△	8.5	8.5	83	□
6	22	72	◇				
8.5	13.5	78	▽				
11	0	89	○				

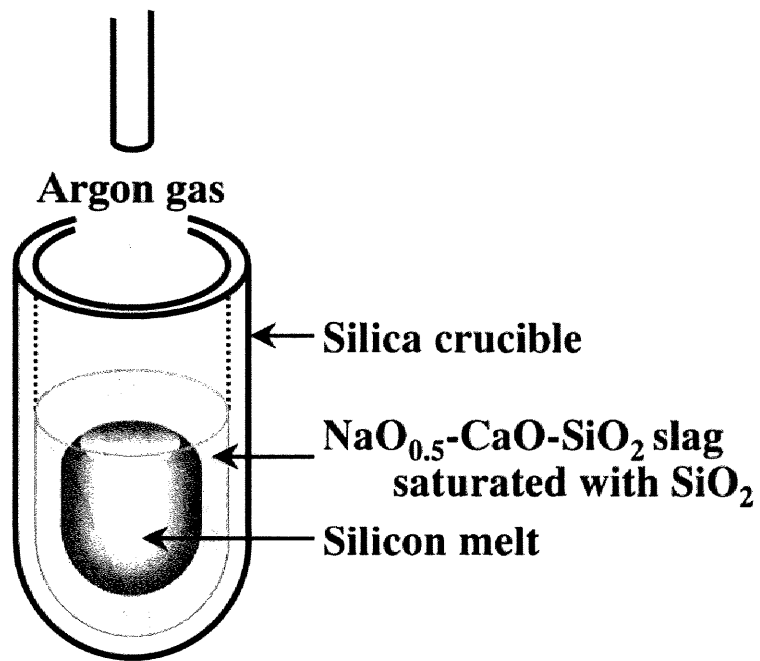


Fig. 5-1 Schematic illustration for measurement of distribution ratio of boron between the NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ slag saturated with SiO₂ and molten silicon.

を粘性増加成分 SiO_2 と粘性低下成分 CaO の配合組成比で定義したパラメータ,

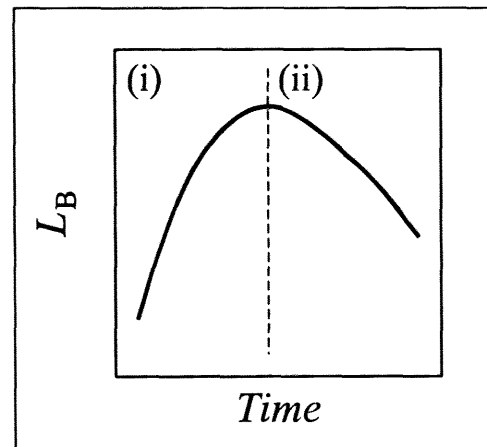
$$V \equiv \frac{(C_{\text{SiO}_2} / \text{mass}\%)}{(C_{\text{CaO}} / \text{mass}\%)} \quad (5-9)$$

で表し, 1723 K, 1773 K におけるボロンの分配比, L_B の経時変化を Fig. 5-2 に示す.

この図から分かるように, $V = \infty$ (図中●) を除いたいずれの実験条件においても分配比の経時変化は極大値を示している. そこで下図に示すように, 分配比が上昇している時間領域を(i), 逆に分配比が低下している時間領域を(ii)としてそれぞれの領域について Fig. 5-2 に示した分配比の経時変化を検討した.

領域(i) 右図中の点線で示した(i)と(ii)の

境界より反応時間の短い(i)領域では, ボロンの分配反応は平衡に到達していない. また, 一定温度 (1723 K) の条件で比較すると, V (スラグの粘性) が大きくなるほど, L_B の上昇に長時間を要し分配反応の進行が遅れる傾向にある. とりわけ $V = \infty$ (図中●) の組成のスラグを用いた場合は本実験



で設定した時間では反応がほとんど進行していない. これはスラグの粘性が増加し流動性が悪くなるにしたがい, スラグ中の物質移動抵抗が大きくなり, 式(5-2)あるいは式(5-4)で表されるスラグ/熔融シリコン間のボロンの分配反応が妨げられたものと考えられる. また, V すなわちスラグの組成がおおむね同程度である 1723 K の◆と 1773 K の○を比較すると, より高温の 1773 K における分配反応 (○) の方が速く進行することが分かる. つまり, スラグ中に存在するシリケートイオン ($\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{2(n+1)-}$, $n = 1, 2, \dots$) の量は同程度であっても, 高温になるほど, シリケートイオンのネットワークが切れ易くなったため, スラグの粘性が低下した (流動性が良好になった) ものと考えられる.

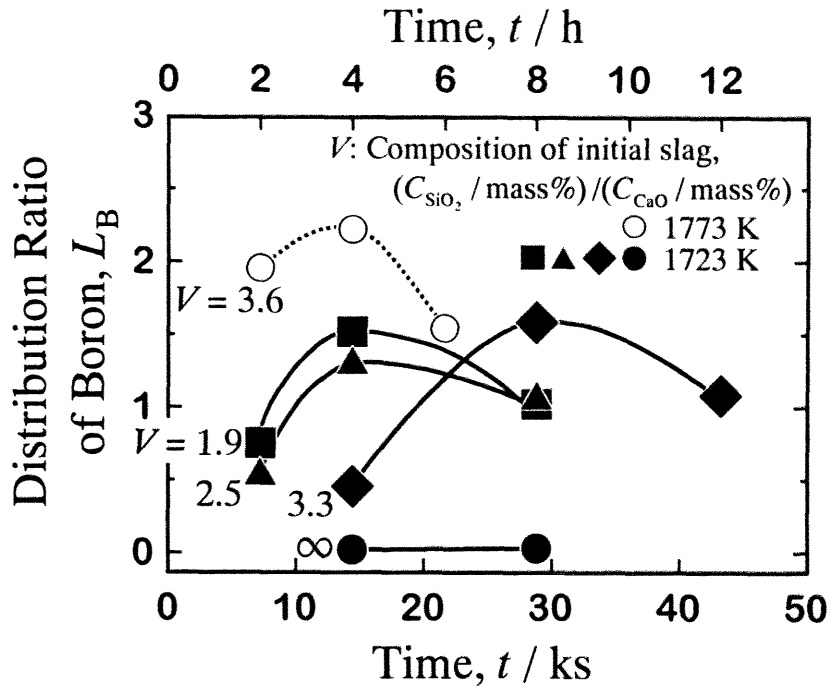


Fig. 5-2 Time dependence of distribution ratio of boron between the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ slag saturated with SiO_2 and molten silicon at 1723 K and 1773 K.

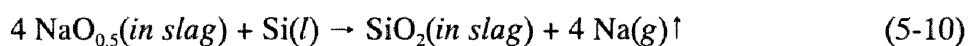
領域(ii) 本来，ボロンの分配反応が平衡に到達すれば， L_B は反応時間に対して一定となるはずである．しかしながら，本結果では L_B は極大値を示し分配反応が平衡に到達した後，時間の経過とともに低下している．この原因はスラグ組成の変化によるものと考えられる．

そこで，1723 K および 1773 K における分配実験後のスラグの平均組成を $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 3 成分系状態図^[5,7]にプロットして，それぞれ Fig. 5-3 (a) および Fig. 5-4 (a) に示す．ただし $\text{NaO}_{0.5}$ ，CaO および SiO_2 濃度は，分配反応によりスラグ中に移行する $\text{BO}_{1.5}$ がこれらの成分に比して希薄であるため， $\text{BO}_{1.5}$ 濃度を差し引いて算出した．図中の白抜きの点は初期組成を示す．

いずれの温度，初期スラグ組成においても，反応時間が長くなるにしたがって，その組成変化は大きくなり，1723 K の場合は SiO_2 側のコーナーに向かって矢印のようにシフトし，1773 K の場合は CaO と SiO_2 濃度の比が一定で $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度のみが減少する方向にシフトしている．この傾向は Fig. 5-4 (a) の 1773 K の方がより顕著であり，すでに 7.2 ks (2 h) の反応で，ほぼ CaO- SiO_2 2 成分系スラグとなっているといえる．

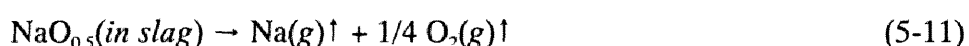
このような $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度の減少 (SiO_2 濃度の増加) を伴うスラグ組成変化は，1773 K において熔融シリコン/ SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ 系あるいは SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ間の平衡を測定した Weiss and Schwerdtfeger によっても確認されている^[5,3]．この組成変化の機構を 1723 K と 1773 K の場合に分けて以下のように考察した．

1723 K の場合は，スラグ/熔融シリコン界面において，



で表されるナトリウムとシリコンの酸素交換反応が生じていると考えられる．

より高温の 1773 K の場合は，この式(5-10)の酸素の交換反応に加えて，



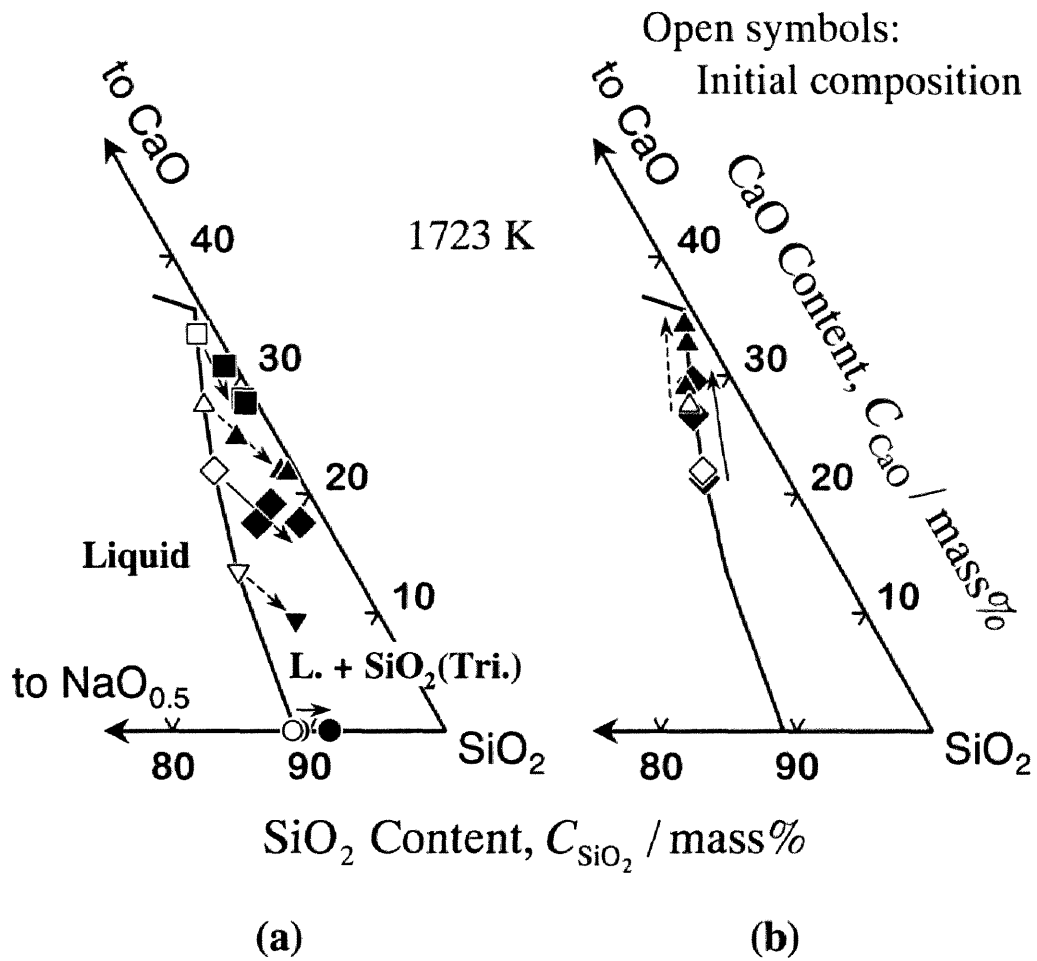


Fig. 5-3 Change of (a) total and (b) liquidus composition of the NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ slag saturated with SiO₂ during distribution experiments of boron at 1723 K.

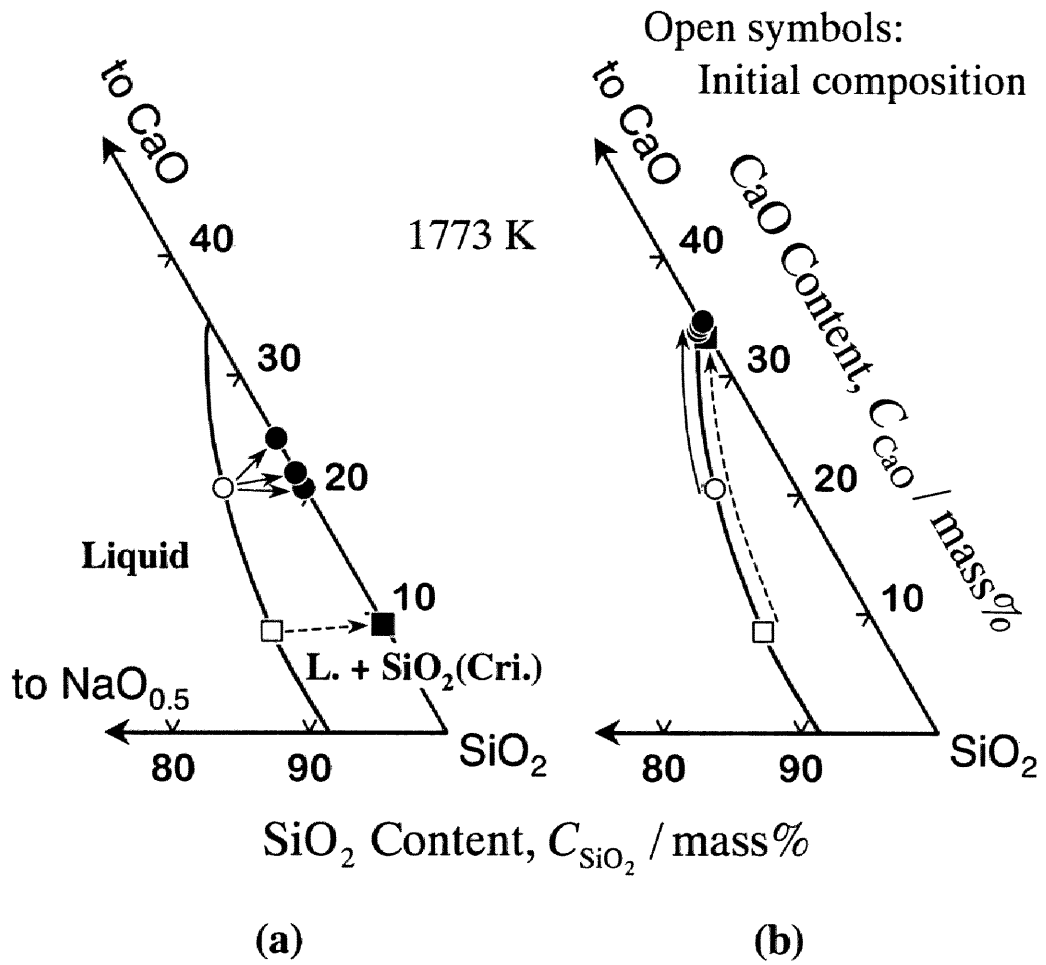


Fig. 5-4 Change of (a) total and (b) liquidus composition of the NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ slag saturated with SiO₂ during distribution experiments of boron at 1773 K.

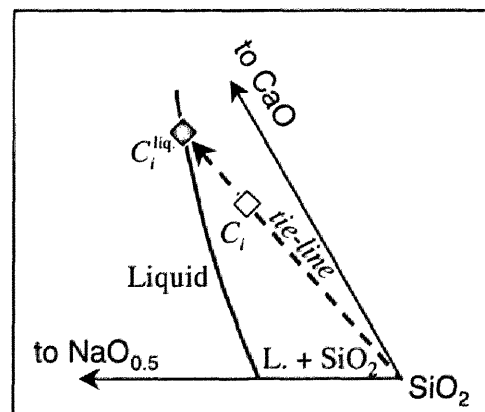
で表される $\text{NaO}_{0.5}$ の熱分解反応が同時に生じているものと考えられる。

したがって、Fig. 5-2 の領域(ii)では、時間経過とともに反応界面におけるスラグの塩基度が低下し、それに伴って平衡分配比も低下したものと考えられる。

検討結果を総合して、本系スラグ/熔融シリコン間反応の機構を推定し模式的に Fig. 5-5 に示す。反応開始直後では、スラグは均一組成であり、調整した $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度ならびに SiO_2 濃度となっている。反応時間の経過とともに、スラグ/熔融シリコン界面で式(5-2)あるいは式(5-4)の反応が生じ、熔融シリコン中のボロンが酸化されてスラグ中へ移行する。しかしながら、この反応界面では、同時に式(5-10)さらには式(5-11)の反応も生じており、時間の経過とともに反応界面での $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が低下し SiO_2 濃度が上昇する。すなわち、本系スラグを用いた分配実験においては、ボロンの分配反応の進行と同時に、熔融シリコンが低塩基度かつ高粘性のスラグ（ほとんど SiO_2 のみ）の層で覆われていくものと考えられる。

Fig. 5-3 (a)および Fig. 5-4 (a)の各プロットは本系スラグの平均組成を表しており、固相 SiO_2 と液相の 2 相共存領域に位置している。しかしながら、式(5-2)あるいは式(5-4)の分配反応は本系スラグの中でも液相部分のみが関与することから、ボロンの分配挙動を平衡論的に検討するためには、スラグ中に共存する固体 SiO_2 を排除したスラグ組成（スラグの液相組成）ならびにボロンの分配比を取り扱う必要がある。したがって、以下のようにスラグの液相組成を算出しボロンの分配比を再定義した。

スラグ組成については、右図に示すように、Fig. 5-3 (a)および Fig. 5-4 (a)の各プロットと状態図の頂点（純粋な固体 SiO_2 ）を結んで引くことができる tie-line を延長して、 SiO_2 の液相線との交点を求め、各スラグの液相組成、 C_i^{liq} (mass%) を算出した。



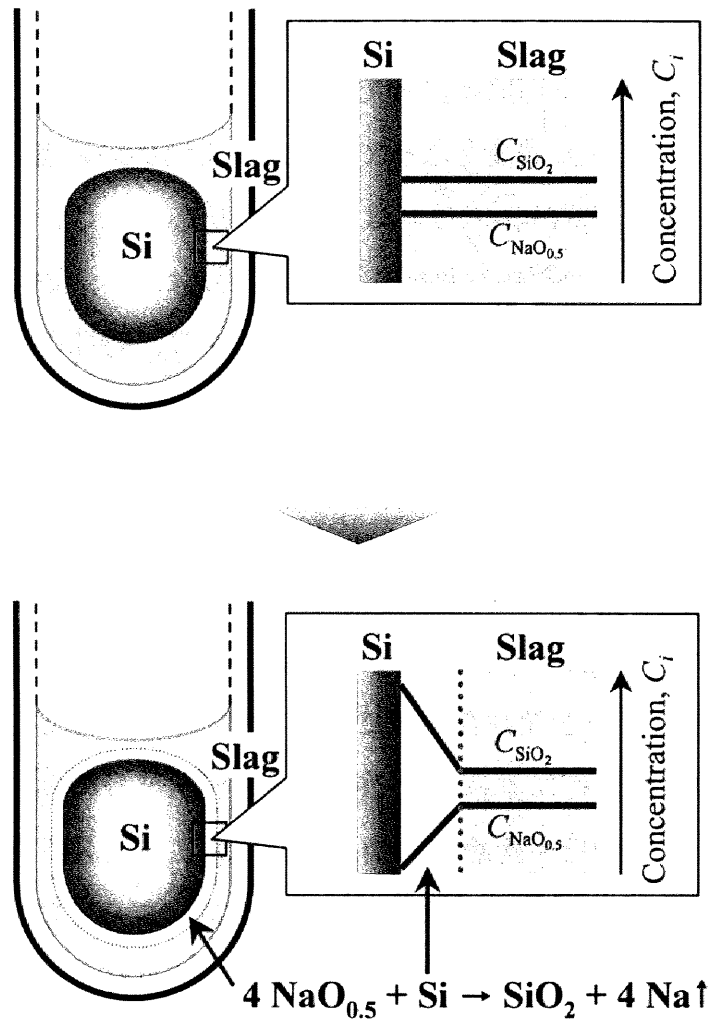


Fig. 5-5 Schematic illustration for mechanism of distribution reaction of boron between the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ slag saturated with SiO_2 and molten silicon.

以上のようにして算出した 1723 K, 1773 K における液相組成を、それぞれ Table 5-2 (a), (b)に示し、その液相組成の一部を状態図上にプロットして、それぞれ Fig. 5-3 (b)および Fig. 5-4 (b)に示す。

ボロンの分配比については、スラグ中の固相 SiO_2 の質量を差し引いて算出し直した液相スラグ中のボロン濃度、 $(C_B^{\text{liq}} / \text{mass}\%)$ を用いて、次式のように再定義した。

$$L_B^{\text{liq.}} \equiv \frac{(C_B^{\text{liq.}} / \text{mass}\%)}{[C_B / \text{mass}\%]} = \frac{K_{(5-4)} \cdot (n_T)^{\text{liq.}} \cdot \gamma_B}{[n_T] \cdot \gamma_{\text{BO}_{1.5}}} \quad (5-12)$$

ただし、 $(n_T)^{\text{liq.}}$ はスラグの液相部分 100 g 中の構成成分のモル数の総和である。

以下の結果および考察には、このように算出したスラグ組成、 $C_i^{\text{liq.}}$ (mass%) および分配比、 $L_B^{\text{liq.}}$ を用いた。

(b) 分配反応におよぼすスラグの塩基度および粘性の影響

(a)において再定義したボロンの分配比、 $L_B^{\text{liq.}}$ ならびに本系スラグの熱力学的性質の一つである $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ を用いて、ボロンの分配反応に対するスラグの塩基度の影響を以下のように検討した。ここでは、スラグの塩基度の指標として、高塩基性成分である $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度を用いた。

分配実験により得られたボロンの分配比、 $L_B^{\text{liq.}}$ と、第 2 章にて決定した熔融シリコン中ボロンの Raoult 基準の活量係数、 γ_B を、式(5-12)に代入することにより、各スラグ組成における、 $\text{BO}_{1.5}$ の Raoult 基準の活量係数、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ を算出することができる。

以上のようにして算出した 1723 K における $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数、 $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ を、分配比、 $L_B^{\text{liq.}}$ と並べて、スラグ中の $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度に対してプロットし、それぞれ Fig. 5-6 (a), (b)に、1773 K の場合の結果を Fig. 5-7 (a), (b)に示す。図中の○は、比較のために示した鈴木らにより報告されている CaO-SiO_2 2 成分系スラグによるボロンの分配比^[5,21]であり、□は、この分配比 (○) と本研究により得られた γ_B か

Table 5-2 Composition of liquid phase of the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ slag saturated with SiO_2 at (a) 1723 K and (b) 1773 K.

(a) 1723 K					(b) 1773 K				
Holding time, t / ks	Content of $i, C_i / \text{mass}\%$			Symbol in Fig. 5-3	Holding time, t / ks	Content of $i, C_i / \text{mass}\%$			Symbol in Fig. 5-4
	$\text{NaO}_{0.5}$	CaO	SiO_2			$\text{NaO}_{0.5}$	CaO	SiO_2	
0	1.5	33.5	65.0	□	0	6.0	20.5	73.5	○
7.2	1.0	34	65.0	■	7.2	0.3	34.2	65.5	●
14.4	1.1	34	64.9	■	14.4	0.2	34.3	65.5	●
28.8	1.1	34	64.9	■	21.6	0.1	34.4	65.5	●
0	4.0	27.5	68.5	△	0	8.5	8.5	83.0	□
7.2	3.5	29.0	67.5	▲	14.4	0.5	34.0	65.5	■
14.4	1.8	32.7	65.5	▲					
28.8	1.2	34.3	64.5	▲					
0	6.0	22.0	72.0	◇					
14.4	6.2	21.3	72.5	◆					
28.8	4.6	26.7	68.7	◆					
43.2	3.3	29.5	67.2	◆					
0	8.5	13.5	78.0	▽					
28.8	8.9	13.1	78.0	▼					
0	11.0	0	89.0	○					
14.4	11.0	0	89.0	●					
28.8	11.0	0	89.0	●					

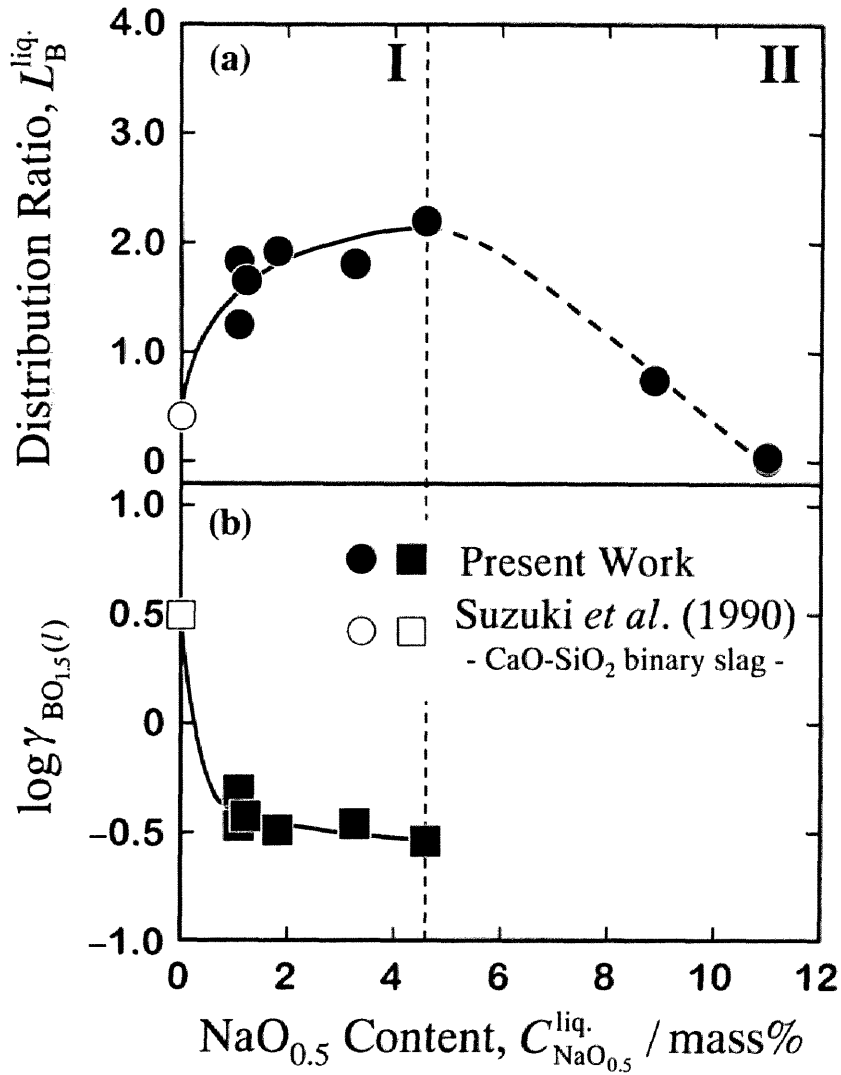


Fig. 5-6 Effect of $\text{NaO}_{0.5}$ content in the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ slag saturated with SiO_2 on (a) distribution ratio of boron between the slag and molten silicon and (b) activity coefficient of $\text{BO}_{1.5}$ in the slag at 1723 K.

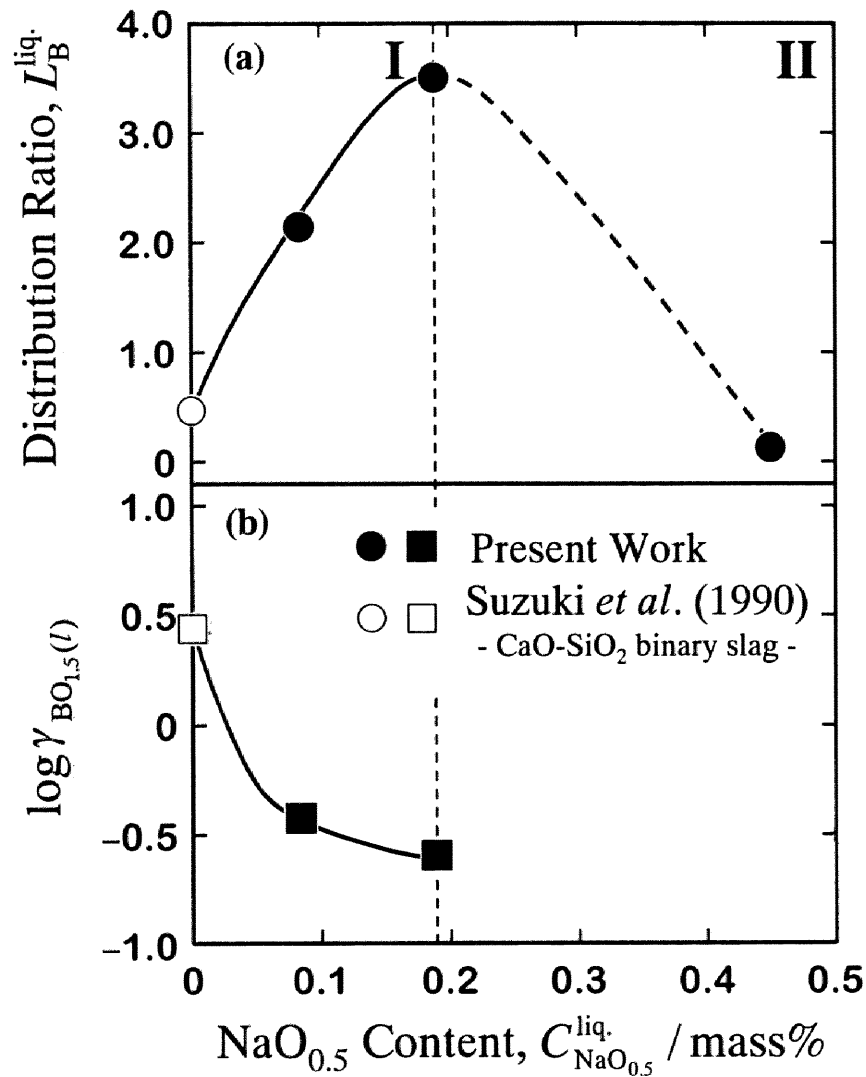


Fig. 5-7 Effect of $\text{NaO}_{0.5}$ content in the $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ slag saturated with SiO_2 on (a) distribution ratio of boron between the slag and molten silicon and (b) activity coefficient of $\text{BO}_{1.5}$ in the slag at 1773 K.

ら同様に算出した $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ である。

まず Fig. 5-6 の 1723 K の場合, (a)図に示すように, 高塩基性成分である $\text{NaO}_{0.5}$ の少量の添加により分配比の向上が認められるものの, $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が 4.5 mass% 以上では, 分配比が逆に低下した. このことから, スラグ中 $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が 4.5 mass% のところで, 分配反応の挙動が変わっていると考えられる. そこで, スラグ組成領域を I ($\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が 4.5 mass% 以下) と II ($\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が 4.5 mass% 以上) に分けて以下のように考察した.

領域 I この領域のプロットは, Table 5-2 (a)の■, ▲, ◆に対応しており, $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が低く, 粘性を低下させる成分である CaO 濃度が高いことから, 流動性は比較的良好である. この領域では, 分配反応が平衡に到達していると考えられる Fig. 5-2 の時間領域(ii)での結果を平衡分配比, $L_{\text{B}}^{\text{liq}}$ としてプロットした. また, Fig. 5-6 の(b)図に示すように, スラグ中 $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度 (塩基度) の増加とともに, 酸性酸化物である $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数, $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ は減少しており, スラグへの強塩基性成分 $\text{NaO}_{0.5}$ の添加効果が現れている.

領域 II この領域のプロットは, 分配反応の進行が極端に遅く反応時間を長くしても分配比の変化が認められなかった Table 5-2 (a)の●および▼の組成のスラグを用いた場合の分配比である. この領域 II のスラグは低 CaO 濃度・高 SiO_2 濃度の組成であり反応開始時からスラグの流動性が良好でなかったため, 分配反応は平衡に到達していないものと考えられる. したがって, 式(5-4)の平衡関係を用いた $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ の算出は行わなかった.

すなわち, 組成領域 I では $\text{NaO}_{0.5}$ の活量 (スラグの塩基度) が反応を支配しており, 領域 II では, スラグ中の物質移動抵抗 (スラグの流動性) が分配反応を支配していると考えられる.

Fig. 5-7 (a), (b)に示した 1773 K の結果も Fig. 5-6 の 1723 K の場合と同様であり, 分配比は $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が 0.19 mass% のところで極大値をとる. 領域 I のプロットは Table 5-2 (b)の●に対応しており, 分配反応が平衡に到達していると考え

えられる Fig. 5-2 の時間領域(ii)での結果を平衡分配比, L_B^{eq} として示した. それに対して, 領域 II のプロットは, 長時間保持しても分配比の上昇がほとんど認められなかった Table 5-2 (b)の■の組成のスラグを用いた場合の分配比である. ただし, 1723 K の場合に比べて, スラグ中の $NaO_{0.5}$ 濃度は極めて小さくなっている. これは, (a)にて述べたように, 反応式(5-11)の $NaO_{0.5}$ の熱分解が 1723 K の場合より促進されたためであると考えられる.

以上より, 本系スラグによるボロンの分配挙動はスラグの塩基度 ($NaO_{0.5}$ 濃度) だけでなくスラグの流動性も大きな支配因子であることが分かった.

(c) スラグの脱ボロン能力の比較

本系スラグのボロン除去能力を他のスラグ系のそれ^[5,21]と比較するために, 1773 K でそれぞれの系において得られた最大の分配比とそのスラグ組成を Fig. 5-8 に示す. 本系スラグはいずれの系のスラグよりも高い分配比 (精錬能) を示しており, スラグに $NaO_{0.5}$ を添加することは, CaO , MgO , BaO といったアルカリ土類酸化物の添加より, ボロンの除去に有効であることが分かる. しかしながら, (a)にて述べたように, 反応式(5-10)のナトリウムとシリコンの酸素交換反応により, 塩基性成分である $NaO_{0.5}$ 濃度 (活量) が低下し, 結果的にスラグ全体の塩基度が低下したため, 分配比の大幅な向上は見られなかった.

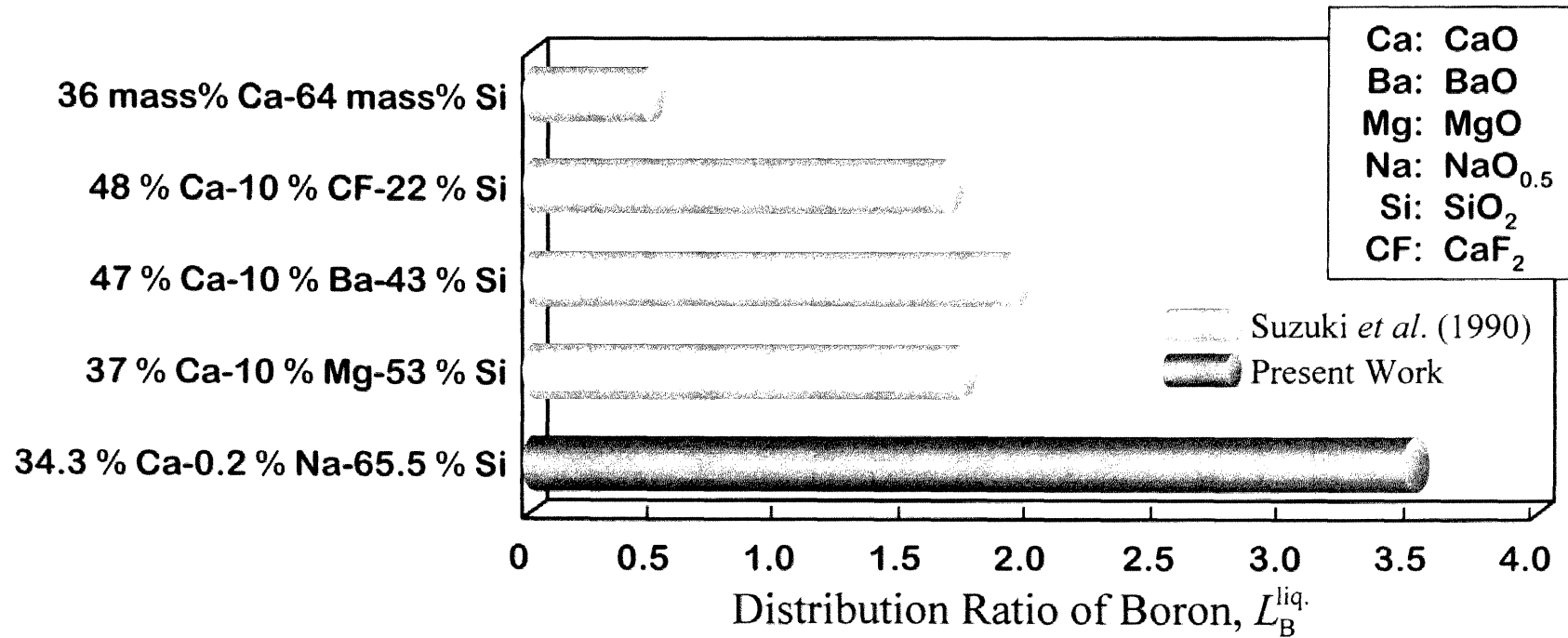


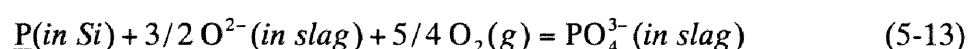
Fig. 5-8 Distribution ratio of boron between various slags and molten silicon at 1773 K.

5.3 リンの分配比

5.3.1 スラグ系および分配反応

(a) スラグ系

リンが不純物成分である場合の分配反応は、前節のボロンの場合とは異なり、熔融シリコンからスラグ中へ +5 価のイオンの形態で移行する式(5-13)の反応の他に低酸素分圧の条件下では、-3 価のイオンとして移行する式(5-14)の反応も生じると考えられる。

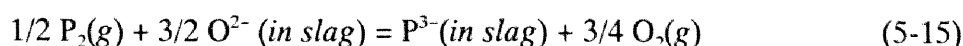


ただし、前節にて明らかにしたように、熔融シリコンと平衡するスラグの塩基度と系の酸素分圧を同時に高くすることはできないことを明らかにした。したがって、熔融シリコンからのリンの除去に対しては、反応式(5-13)の酸化反応を利用するより反応式(5-14)の還元反応を利用する方が有効であると考えられる。この反応式(5-14)から、リンをスラグ中へより移行させるためには、スラグの塩基度を高く、系の酸素分圧を低くする必要があることが分かる。著者の知る限り、スラグ処理によるリンの還元除去に関しては、Fujiwara *et al.*が $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグを用いてリンの分配比を測定しているのみである^[5.5]。しかしながら、彼らが用いたスラグは SiO_2 濃度が高い組成であるため、スラグ/シリコン界面の酸素分圧が比較的高い条件でしか測定していない。

これを踏まえて、本研究では、Fujiwara *et al.*が用いたスラグより高 CaO ・低 SiO_2 濃度の組成の $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグを取りあげて分配比を測定した。さらに、この系とは別に、優れた脱リン能力を有する酸化物-フッ化物系スラグである CaO-CaF_2 、 BaO-BaF_2 系スラグも対象スラグとして分配実験を行った。

(b) 分配比および phosphide capacity

式(5-1)で定義したリンの平衡分配比は,



の平衡関係から,

$$L_p \equiv \frac{(c_{P^{3-}} / \text{mass}\%)}{[c_p / \text{mass}\%]} = \frac{K_{(5-15)} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2} \cdot \gamma_p}{f_{P^{3-}} \cdot M_p \cdot [n_T] \cdot p_{O_2}^{3/4}} \quad (5-16)$$

と表すことができる. ここで, $K_{(5-15)}$ は反応式(5-15)の平衡定数, $a_{O^{2-}}$ はスラグ中の O^{2-} イオンの活量, $f_{P^{3-}}$ はスラグ中の P^{3-} イオンの mass%表示 Henry 基準の活量係数, M_p はリンの原子量, $[n_T]$ は式(5-8)と同様に定義した熔融シリコン 100 g 中の構成成分のモル数の総和である. また, γ_p は熔融シリコン中リンのモル分率, X_p を用いて,

$$p_{P_2}^{1/2} \equiv \gamma_p \cdot X_p \quad (5-17)$$

と定義される熔融シリコン中のリンの活量係数であり, p_{O_2} は式(2-4)と同様に定義したスラグ/熔融シリコン界面の規格化酸素分圧である. また, これまでは成分 i の mass%濃度については C_i と記述してきたが, この 5.3 節に限り, 後述する phosphide capacity, $C_{P^{3-}}$ と区別するために, 成分 i の mass%濃度は c_i と記述した.

式(5-16)は, リンの分配挙動 (分配比, L_p) を検討するためには, ポロンの場合と同様に, スラグと熔融シリコン中のリンの熱力学的性質を知る必要があることを示している. Wagner は, 式(5-16)中のスラグ相の熱力学的性質にのみ依存する項を抽出し phosphide capacity として,

$$C_{P^{3-}} \equiv K_{(5-15)} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2} / f_{P^{3-}} \quad (5-18)$$

のように定義しており^[5,8], Tabuchi and Sano が種々のスラグ系に対して詳細に

測定している^{[5.9][5.10]}.

本節では、(a)で述べた $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系、 CaO-CaF_2 系および BaO-BaF_2 系スラグを用いたリンの分配実験を実験温度 1773 K で行って平衡分配比, L_p を測定し、この L_p とスラグの phosphide capacity, C_{p-} を用いて、本系スラグ/熔融シリコン間のリンの分配挙動を熱力学的に検討した。

5.3.2 実験方法

(a) スラグの溶製

CaO-CaF_2 系スラグの場合は CaCO_3 (試薬特級) および CaF_2 (> 99 mass%) を、 $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグの場合は CaCO_3 , Al_2O_3 および SiO_2 (いずれも試薬特級) を、 BaO-BaF_2 系スラグの場合は BaO (> 90 mass%) および BaF_2 を、それぞれ所定の組成となるように秤量し均一に混合した。各々のスラグ系の組成をまとめて Table 5-3 に示す。 CaO-CaF_2 系については、この 2 成分系の状態図^[5.11]を参考にして固体 CaO と液相が共存する組成とし、 $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系については、後述する Fig. 5-14 に 3 成分系状態図^[5.12]上の白抜きの点で示した組成とした。 BaO-BaF_2 系については、著者の知る限り参考にするべき状態図が存在しないため、phosphide capacity が測定されている^[5.10] BaO 濃度が 10 ~ 30 mass% の組成とした。なお、これらのスラグにはさらにリン濃度がスラグ全体の 1 mass% となるように、 CaO 含有スラグに対しては $10\text{CaO}\cdot 3\text{P}_2\text{O}_5\cdot \text{H}_2\text{O}$ を、 BaO-BaF_2 スラグに対しては BaHPO_4 (鹿 1 級) を所定量混合した。これらを白金坩堝中で溶製し分配実験に供した。ただし Table 5-3 では、スラグ中のリンは他の成分に比べて微量であるので、リン濃度を無視した形で組成を示した。

(b) Si-P 母合金の予備溶製

本分配実験の大部分はスラグ側からリンを分配させる手法をとったが、 BaO-BaF_2 系スラグに関してのみシリコン側からリンを分配させる実験も実施した。この実験では実験開始時のシリコンの組成を制御する必要がある。そこで、こ

Table 5-3 Chemical composition of (a) the $\text{AlO}_{1.5}$ -CaO- SiO_2 slag, (b) the CaO- CaF_2 slag and (c) the BaO- BaF_2 slag used for measurement of distribution ratio of phosphorus at 1773 K.

	Content of i, c_i /mass%					
	$\text{AlO}_{1.5}$	BaO	CaO	SiO_2	BaF_2	CaF_2
(a)	56.7	—	43.3	—	—	—
	43.5	—	49.7	6.8	—	—
	40.9	—	50.0	9.1	—	—
	46.0	—	31.8	22.2	—	—
(b)	—	—	53	—	—	47
(c)	—	10	—	—	90	—
	—	20	—	—	80	—
	—	30	—	—	70	—

の組成制御を容易にするために以下のようにして Si-P 母合金を溶製した。

所定量のシリコンを緻密質 Al_2O_3 坩堝に入れ、アルゴン気流中で 1773 K にて溶解した。その後、薬包紙で包んだ所定量の塊状赤リン (99.999 mass%) を投入して、融体の均一化を図るため石英製の棒で攪拌し急冷した。この方法により作成した母合金中のリン濃度は 2.6 mass% であった。

(c) 分配実験

分配実験は基本的に前節のボロンの分配実験と同様である (Fig. 5-1 参照)。反応容器としては、CaO 飽和 CaO-CaF₂ 系スラグの場合は CaO 坩堝を、 $\text{AlO}_{1.5}$ -CaO-SiO₂ 系スラグの分配実験の場合は緻密質 Al_2O_3 坩堝を、BaO-BaF₂ 系スラグの場合はグラファイト坩堝をそれぞれ用いた。これらの実験試料を 1773 K において Ar-3 % H₂ 気流中で 14.4 ~ 28.8 ks (4 ~ 8 h) 保持した。なお、CaO 坩堝を用いた分配実験については、坩堝の形状が他の分配実験と異なるため、これらとは若干異なる方法を用いた。この実験の概略図を Fig. 5-9 に示す。スラグと高純度シリコンを CaO 坩堝に入れ、モリブデン箔で坩堝に蓋をした。この蓋と予め作製したモリブデン製の急冷用の取っ手をモリブデンワイヤーで縛り、実験に供した。なお、その他の実験条件は $\text{AlO}_{1.5}$ -CaO-SiO₂ 系および BaO-BaF₂ 系スラグの分配実験と同様である。急冷した後、シリコン中のリン、カルシウム、アルミニウム濃度を ICP 発光分光分析法にて定量した。各スラグの分析については、以下の(d)で述べる。

(d) スラグの分析

5.3.1 項で述べたようにスラグ中に存在するリンは-3 価あるいは+5 価の形態で存在しうる。したがって、スラグ中のリン濃度を定量する場合にはこれらを分別して定量する必要がある。ここではまず、スラグ中のリン濃度の価数分別定量法について説明し、次に各スラグ中のリン以外の成分の濃度定量法を説明する。

リンの価数分析 スラグ中リンの分別装置の概略図を Fig. 5-10 に示す。スラグ 0.01 g を粉碎し、アルゴン気流中で希塩酸にて溶解することにより、+5 価

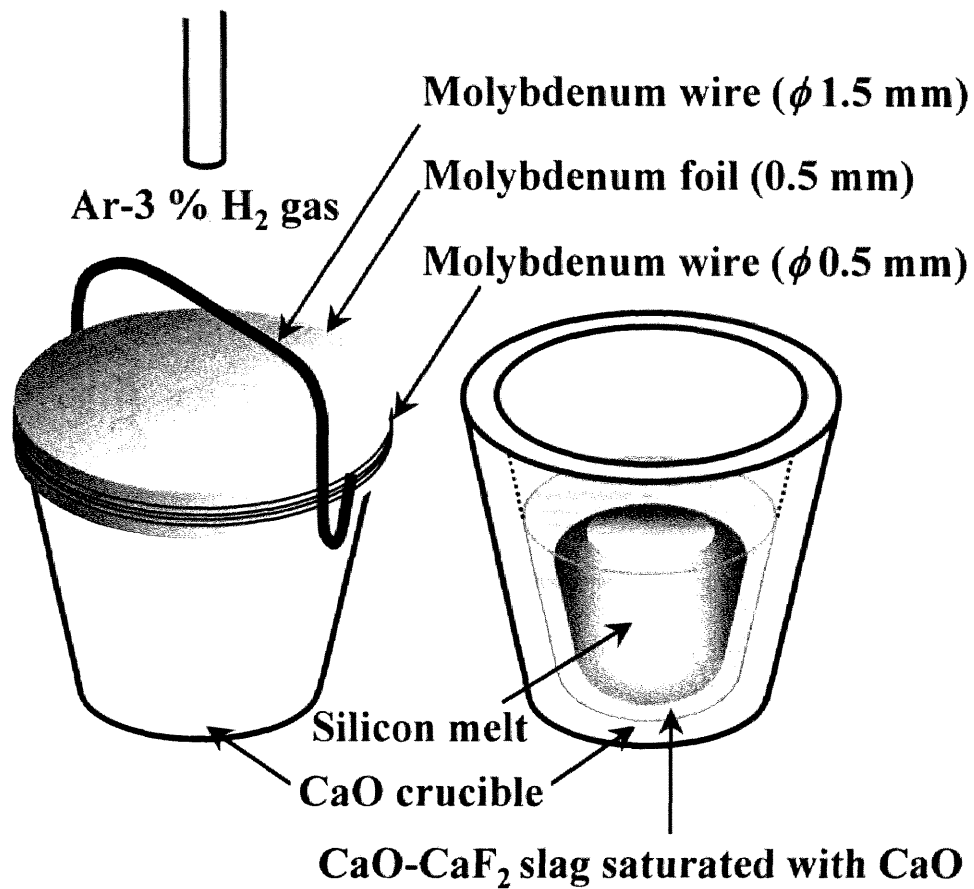


Fig. 5-9 Schematic illustration for measurement of distribution ratio of phosphorus between the CaO-CaF₂ slag saturated with CaO and molten silicon.

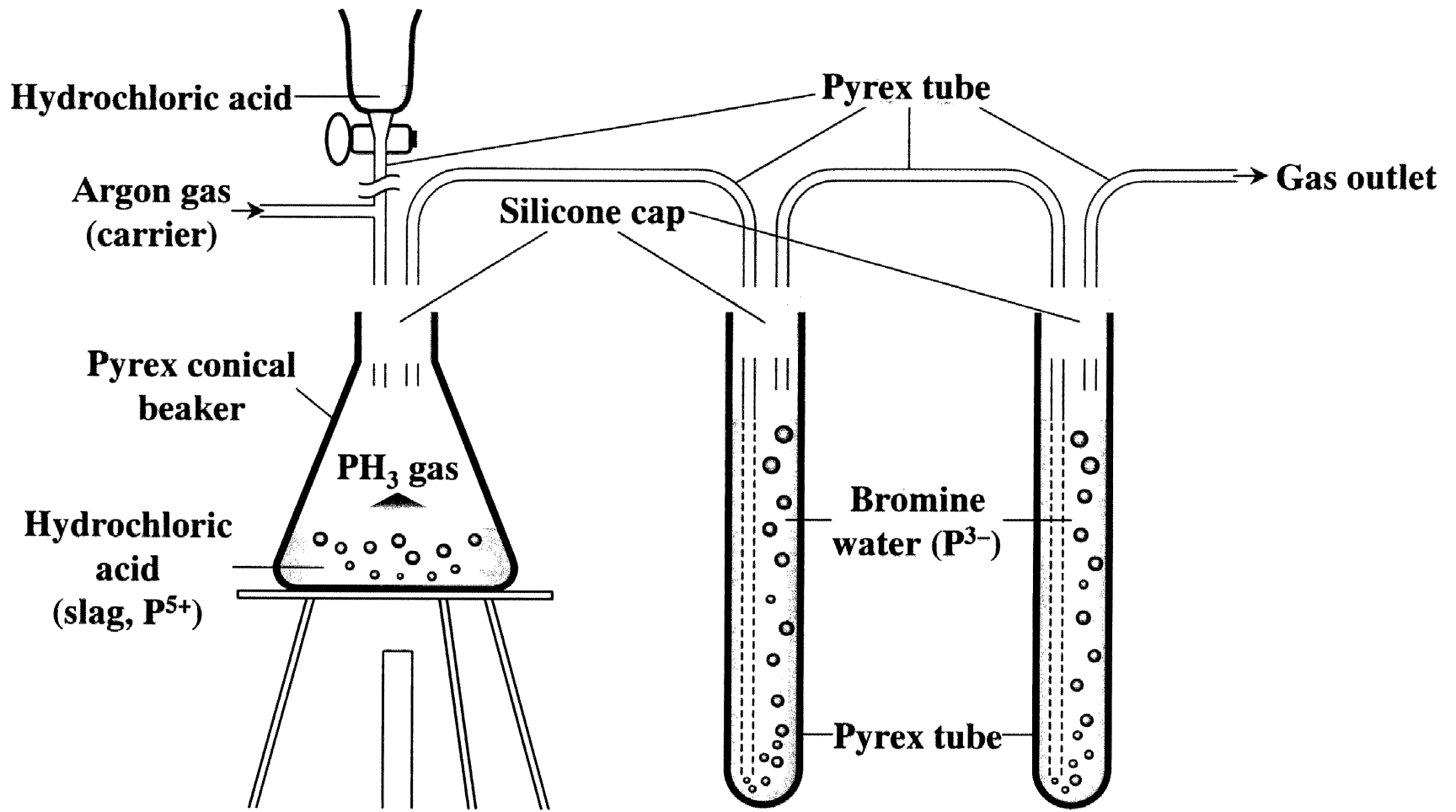


Fig. 5-10 Schematic illustration for method of separation of phosphide (P^{5+}) and phosphate (P^{3-}) in the slag.

のリンは塩酸に溶解し、-3 価のリンは気体 PH_3 として揮発する。この PH_3 はアルゴンガスをキャリアーガスとして下流の臭素水に捕集される。その後、塩酸中の+5 価のリンと臭素水中の-3 価のリン濃度を、それぞれ ICP 発光分光分析法により定量した。しかしながら、試料によっては分別後の塩酸と臭素水のいずれからリンが検出されなかった。その理由については、5.3.3 項の(b)にて詳述するが、このような場合は、最初にスラグに配合したリンの量と実験後にシリコンへ移行したリンの量からスラグ中のリンの量を算出することにより分配比を算出した。

CaO-CaF₂系スラグ スラグ 0.1 g を粉砕して、10 %酢酸に溶解・加熱し、CaF₂ を沈殿させた。この白色沈殿を濾紙により濾別して CaO と CaF₂ を分離した。濾液については、ICP 発光分光分析法によりカルシウム濃度を定量して、CaO 濃度を算出した。沈殿については、濾紙ごと白金坩堝中で灰化・恒量し CaF₂ 濃度を定量した。

BaO-BaF₂系スラグ 急冷後の試料のスラグとシリコンの剥離性がきわめて悪く、分析に供するだけの十分な量のスラグを得ることができなかった。このスラグ系の実験試料については、シリコンをスラグから完全に分離し、シリコン中のリン濃度のみを定量してマスバランスから分配比を決定した。

AlO_{1.5}-CaO-SiO₂系スラグ 第 4 章で述べた CaO-SiO₂ 系ならびに本章 5.2 節で述べた NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 系スラグの場合と同様の方法を用いた。

5.3.3 CaO 飽和 CaO-CaF₂スラグを用いた分配実験の結果および考察

(a) 分配反応の平衡到達の確認

本系スラグを用いたリンの分配実験により得られた 1773 K におけるリンの分配比、 L_p^{lin} および本系スラグ/熔融シリコン界面の規格化酸素分圧、 p_{O_2} の経時変化を、それぞれ Fig. 5-11 (a), (b)に示す。ただし、本系スラグは固液共存組成であることから、前節と同様にスラグ中のリン濃度は固相部分を差し引い

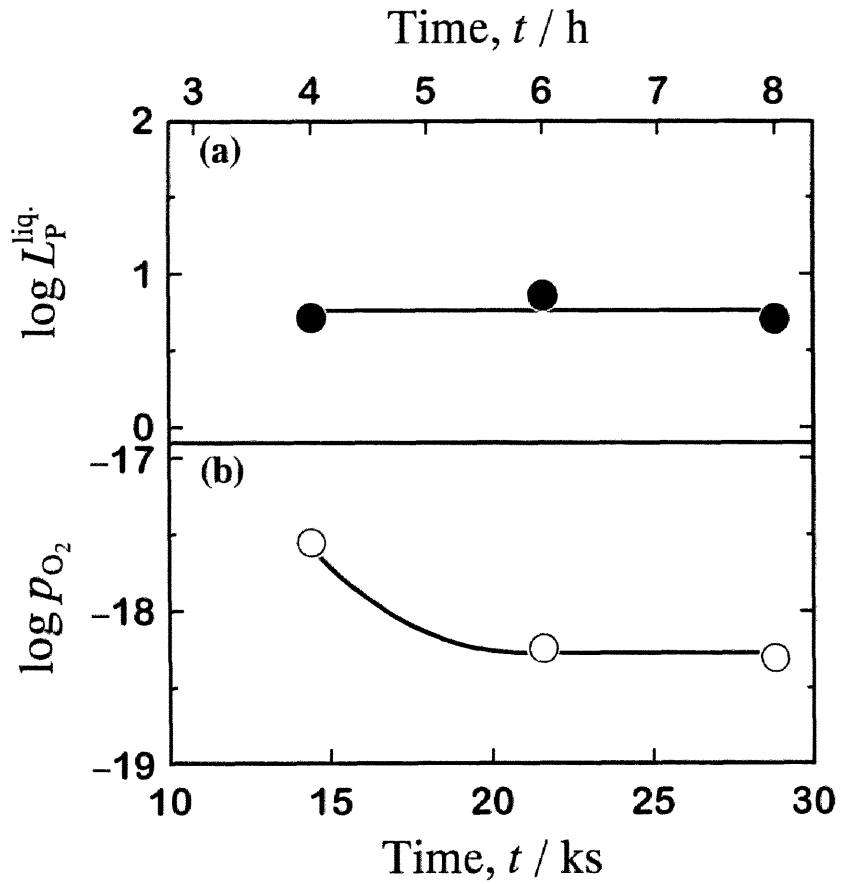


Fig. 5-11 Time dependence of (a) distribution ratio of phosphorus and (b) oxygen partial pressure between the CaO-CaF₂ slag saturated with CaO and molten silicon at 1773 K.

て分配比を算出した。この結果、 L_p^{liq} と p_{O_2} はともに 21.6 ks (6 h) 以上では一定値を示しており、リンの分配反応はこの時間以上で平衡に到達していると判断した。この結果を参考にして、本系以外のスラグを用いたリンの分配実験においても反応時間を 21.6 ks (6 h) とした。

なお、本研究ではシリコン中の酸素濃度は極めて低いと予想されることから、酸素濃度を定量して界面の規格化酸素分圧、 p_{O_2} を求めることは不可能である。したがって、第 4 章で検討した以下の反応 (Table A1-1 参照) の平衡関係を用いて p_{O_2} を見積もった。



$$\Delta G_{(5-19)}^\circ / kJ = -440 \quad (1773 K) \quad (5-20)$$

この反応式(5-19)の平衡定数は、

$$K_{(5-19)} = \frac{a_{CaO}}{a_{Ca(h-l)} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \doteq \frac{1}{\gamma_{Ca(h-l)}^\circ \cdot X_{Ca} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad (5-21)$$

と表される。ここでは、熔融シリコン中のカルシウムは Henry 則が成り立つと仮定した。さらに本系スラグは CaO 飽和であることから $a_{CaO} = 1$ である。第 4 章でカルシウムの無限希薄における活量係数、 $\gamma_{Ca(h-l)}^\circ$ を、

$$\gamma_{Ca(h-l)}^\circ = 2.4 \times 10^{-3} \quad (1773 K) \quad (4-39)$$

と決定していることから、式(5-21)を用いてシリコン中のカルシウム濃度を定量することにより p_{O_2} を求めた。

(b) スラグ中のリンの賦存状態

5.3.2 項の(d)で述べたリンの価数分析によると、スラグ中のリンは+5 価ではなく-3 価として検出された。

一方、Tabuchi and Sano は CaO 飽和 CaO-CaF₂ 系スラグ中の P³⁻および P⁵⁺の熱

力学的性質を明らかにしている^[5.9]。その結果、この系のスラグ中のリンは $p_{O_2} > 2 \times 10^{-17}$ では+5 価が安定であり、 $p_{O_2} < 2 \times 10^{-17}$ では-3 価が安定であると報告している。Fig. 5-11 の(b)図から明らかなように、本分配実験のスラグ/熔融シリコン界面の酸素分圧は、 P^3 が安定に存在する酸素分圧の領域にあり、Tabuchi and Sano の熱力学的知見は先述した分析結果を支持している。

以上のことから、本実験においてリンはすべて-3 価の phosphide の形態で存在しており、リンの分配が式(5-15)で表される還元反応で進行しているものと考えられる。

また、ICP 発光分光分析法によるスラグ中リンの分析の際にリンが検出されなかったのは、分析に供する前にスラグが空気中の水分を吸収し、スラグ中に-3 価で存在していたリンが PH_3 ガスとして揮発し、分析時にリンはスラグ中に存在していなかったためであると考えられる。

(c) Si-Ca 融体中のリンの熱力学的性質

(b)で述べたように CaO 飽和 CaO-CaF₂ スラグについてはリンの熱力学的性質が詳細に研究されており、1773 K での C_{P^3} の値が報告されている^[5.9]。この C_{P^3} の報告値と分配実験の結果を用いて、以下のようにリンの活量係数、 γ_P を算出した。

式(5-18)で定義された C_{P^3} を式(5-16)に代入して整理することにより次式で表される。

$$\gamma_P = \frac{L_P^{liq} \cdot M_P \cdot [n_T] \cdot p_{O_2}^{3/4}}{C_{P^3}} \quad (5-22)$$

この式(5-22)に C_{P^3} の報告値、および分配実験により得られた L_P^{liq} 、 p_{O_2} 、 $[n_T]$ を代入して、式(5-17)で定義される熔融シリコン中のリンの活量係数、 γ_P を、

$$\gamma_P = 4.2 \quad (1773 \text{ K}) \quad (5-23)$$

と算出した。ここで $[n_T]$ に関しては、熔融シリコン中にはカルシウムとリンの

みが存在するとして求めた。

得られた γ_p の値から、熔融シリコン中のリンは希薄であることから、Henryの法則が成り立つと仮定して、

$$1/2 P_2(g) = P(\text{mass}\%, H, \text{in Si-Ca melt}) \quad (5-24)$$

で表される Si-Ca 融体中へのリンの溶解反応の標準自由エネルギー変化を以下のように算出した。

$$\Delta G_{(5-24)}^\circ / \text{kJ} \doteq RT \ln \left(\frac{\gamma_p \cdot M_{\text{Si}}}{100 \cdot M_p} \right) = -49 \quad (1773 \text{ K}) \quad (5-25)$$

一方、Miki *et al.*^[5,13]は等圧法により熔融シリコンへのリンの溶解反応の標準自由エネルギー変化を求めている。本実験により得られた $\Delta G_{(5-24)}^\circ$ をこの報告値と比較して Fig. 5-12 に示す。本結果は報告値に比べて若干大きな値となった。この原因を以下のように考察した。Miki *et al.*が純粋なシリコン中のリンの熱力学データを測定しているのに対して、本研究では、分配実験が強還元雰囲気であるため、スラグ成分の CaO が還元されシリコン中にカルシウムが大量に（およそ 10 mass%）溶解している。このカルシウムが融体中のリンの熱力学的挙動に影響を及ぼしたものと考えられる。

(d) CaO-CaF₂系スラグ／熔融シリコン間のリンの平衡分配比

本研究では分配実験の酸素分圧を制御することは不可能であることから、種々の酸素分圧の条件でのリンの分配比を実測することは困難である。そこで、本系スラグの $C_{p,1}$ の値と(c)で算出した γ_p （式(5-23)）を式(5-16)に代入することにより、酸素分圧をパラメータとしたリンの分配比を推算した。また $C_{p,1}$ に関しては温度依存性ならびにスラグ組成依存性も報告されている^[5,9]ことから、同様にして温度あるいはスラグ組成をパラメータとしたリンの分配比も推算した。ここで、 $[n_T]$ に関してはシリコン中の溶質成分が希薄であると仮定して、

$$[n_T] \doteq 100 / M_{\text{Si}} \quad (5-26)$$

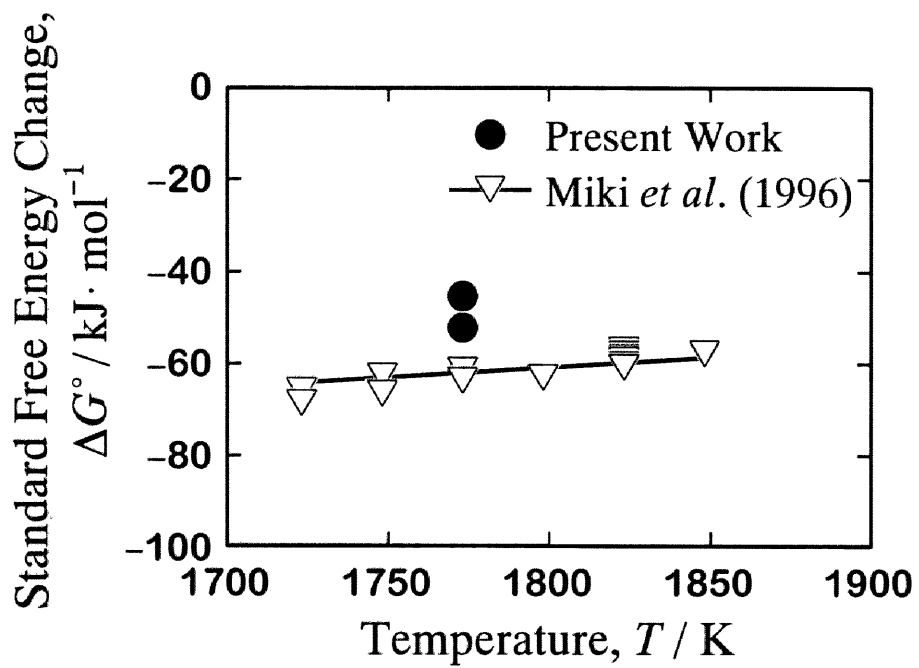


Fig. 5-12 Standard free energy change of the dissolution reaction of phosphorus into molten silicon.

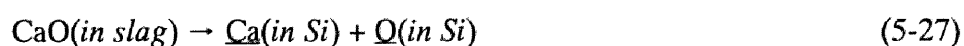
として計算した。また、ここで想定している本系スラグを用いたリンの還元精錬の雰囲気は強還元性であり、熔融シリコン中へカルシウムが多量に溶解すると考えられることから、熔融シリコン中のリンの熱力学データとしては、Miki *et al.*により報告されている純粋シリコンを対象とした熱力学データ^[5,13]ではなく、本研究により得られた Si-Ca 系融体中でのリンの熱力学データを用いた。γ_Pの温度依存性に関しては、シリコン融体が正則溶体であると仮定して評価した。

これらの結果を実測値とともに Fig. 5-13 (a), (b)に示す。これらの図から分かるように、温度が高くなるほど、酸素分圧が小さくなるほどリンの分配比は大きくなっている。また CaO 飽和組成のスラグを用いた場合に最大の分配比が得られている。

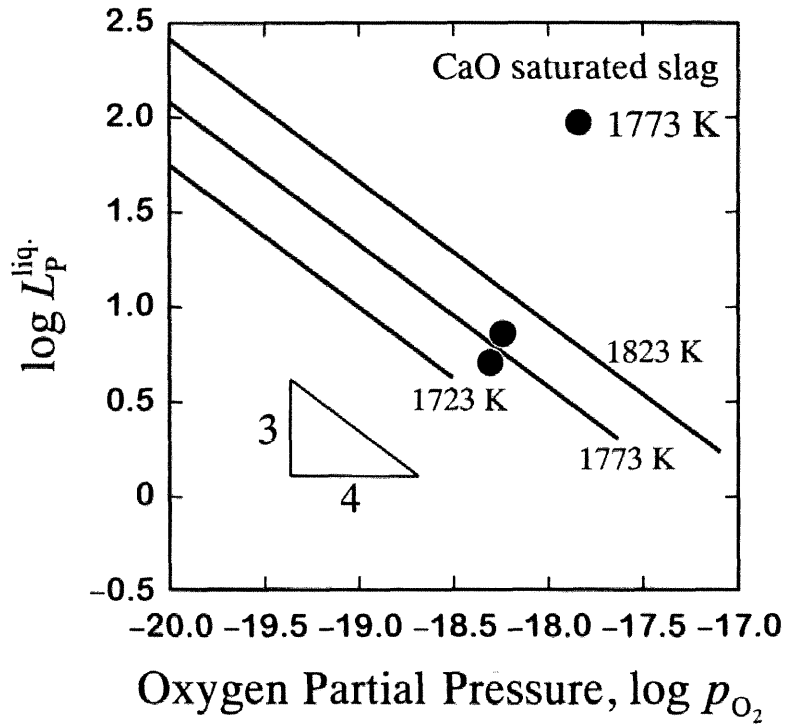
5.3.4 AlO_{1.5}-CaO-SiO₂系スラグを用いた分配実験の結果および考察

(a) スラグ組成の変化

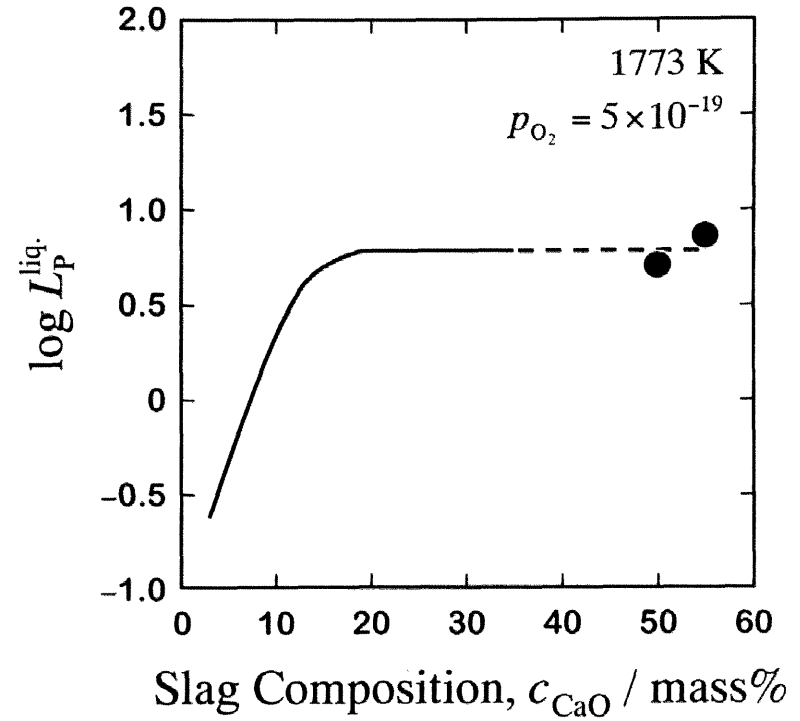
AlO_{1.5}-CaO-SiO₂ 系スラグは状態図から明らかなように、本実験温度である 1773 K では多くの中間化合物を有するスラグ系である（後述する Fig. 5-14 参照）ため、スラグ組成がリンの分配反応に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで分配実験後のスラグの組成を初期組成とともに AlO_{1.5}-CaO-SiO₂ 3 成分系状態図^[5,12]上にプロットして Fig. 5-14 に示す。この図から明らかなように、どの組成のスラグも CaO 濃度が減少する方向へ組成は大きく変化し、均一液相領域から何らかの中間化合物が共存する領域へシフトしている。また、分配実験後の熔融シリコン中のカルシウム濃度が 10 mass%であったことから、5.3.3 項の CaO-CaF₂ 系スラグを用いた分配実験の場合と同様に、本分配実験の雰囲気が強い還元性であったため、以下の反応によりスラグ中の CaO が還元されたものと考えられる。



一方、用いたスラグによっては AlO_{1.5}濃度が上昇している。これは坩堝材が



(a)



(b)

Fig. 5-13 Effect of (a) oxygen partial pressure and (b) slag composition on distribution ratio of phosphorus between the CaO-CaF₂ slag and molten silicon.

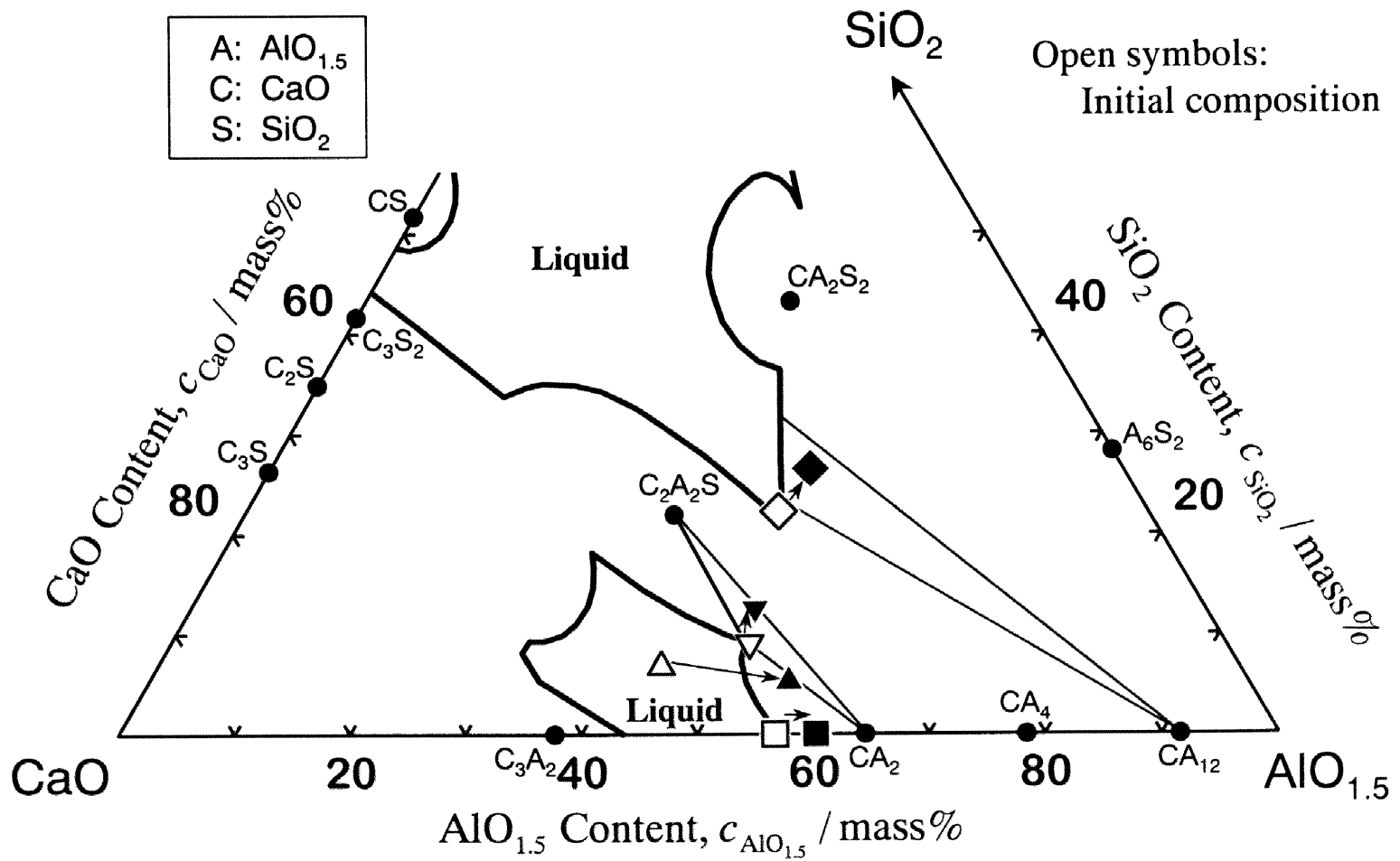
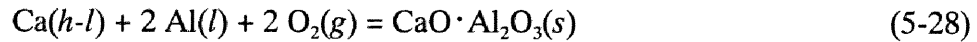


Fig. 5-14 Change of composition of the $\text{AlO}_{1.5}$ -CaO- SiO_2 slag during distribution experiments of phosphorus at 1773 K.

スラグにより浸食されたためであると考えられる。

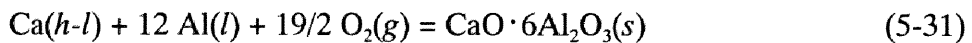
(b) スラグ/シリコン界面酸素分圧の算出

(a)で述べたように、初期組成が△と□のスラグは (L. + CaAl₂O₄(s)) 領域へ、▽のスラグは (L. + CaAl₂O₄(s) + Ca₂Al₂SiO₇(s)) 領域へ、◇のスラグは (L. + CaAl₁₂O₁₉(s)) 領域へ組成がシフトしている。このように分配実験後のスラグは液相と固体の AlO_{1.5}-CaO-SiO₂ 系の間化合物が共存している状態にある。これを利用して、以下の式(5-28)あるいは式(5-31)に示した中間化合物/熔融シリコン間反応の平衡関係を用いて、本系スラグ/熔融シリコン間の平衡酸素分圧を算出した。



$$\Delta G_{(5-28)}^\circ / \text{J} = -1.6 \times 10^6 \quad (1773 \text{ K}) \quad (5-29)$$

$$K_{(5-28)} = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{Al}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^2} \doteq \frac{1}{(\gamma_{\text{Ca}(h-l)}^\circ \cdot X_{\text{Ca}}) \cdot (\gamma_{\text{Al}(l)}^\circ \cdot X_{\text{Al}})^2 \cdot p_{\text{O}_2}^2} \quad (5-30)$$



$$\Delta G_{(5-31)}^\circ / \text{J} = -7.2 \times 10^6 \quad (1773 \text{ K}) \quad (5-32)$$

$$K_{(5-31)} = \frac{a_{\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Ca}} \cdot a_{\text{Al}}^{12} \cdot p_{\text{O}_2}^{19/2}} \doteq \frac{1}{(\gamma_{\text{Ca}(h-l)}^\circ \cdot X_{\text{Ca}}) \cdot (\gamma_{\text{Al}(l)}^\circ \cdot X_{\text{Al}})^{12} \cdot p_{\text{O}_2}^{19/2}} \quad (5-33)$$

ここで、 $\Delta G_{(5-28)}^\circ$ および $\Delta G_{(5-31)}^\circ$ は、Table 5-4 に示した 4 CaO·P₂O₅ 化合物を固体電解質に用いた起電力測定法により後藤らが決定した CaO-Al₂O₃ 系中間化合物の酸化物成分からの標準生成自由エネルギー^[5,14]と CaO および Al₂O₃^[5,6]の標準生成自由エネルギーを組み合わせることによりそれぞれ算出した。本研究により決定した熔融シリコン中のカルシウムとアルミニウムの活量係数 (Table 5-4

Table 5-4 (a) Standard free energy changes of several reactions and (b) activity coefficient of calcium and aluminum in molten silicon, used for evaluation of oxygen partial pressure between the $\text{AlO}_{1.5}$ - CaO-SiO_2 slag and molten silicon.

(a)

Reaction	Standard free energy change, ΔG°	Temp. range / K	Reference
$\text{CaO}(s) + \text{Al}_2\text{O}_3(s) = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	$\Delta G^\circ / \text{J} = -17910 - 17.38(T / \text{K})$	1373 ~ 1873	Goto <i>et al.</i> ^[5.14]
$\text{CaO}(s) + 6 \text{Al}_2\text{O}_3(s) = \text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	$\Delta G^\circ / \text{J} = -16380 - 37.58(T / \text{K})$	1373 ~ 1873	Goto <i>et al.</i> ^[5.14]
$\text{Ca}(h-l) + 1/2 \text{O}_2(g) = \text{CaO}(s)$	$\Delta G^\circ / \text{kJ} = -440$	1773	Present Work (Chapter 4)
$2 \text{Al}(l) + 3/2 \text{O}_2(g) = \text{Al}_2\text{O}_3(s)$	$\Delta G^\circ / \text{J} = -1686100 + 326.08(T / \text{K})$	1000 ~ 2327	Barin ^[5.6]

(b)

Activity coefficient of i at infinite dilution, γ_i°	Temp. range / K	Reference
Calcium	$\gamma_{\text{Ca}(h-l)}^\circ = 0.0024$	1773 Present Work (Chapter 4)
Aluminum	$\gamma_{\text{Al}(l)}^\circ = 0.30$	1773 Present Work (Chapter 3)

参照) と式(5-30)あるいは式(5-33)を用いることにより, 各分配実験における酸素分圧をそれぞれ算出した.

(c) $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグ/熔融シリコン間のリンの分配比

分配実験により得られたリンの分配比をスラグ組成とともに状態図上に記して Fig. 5-15 に示した. なお, 分配比についてはこれまでと同様にスラグの液相部分のみを考慮して算出した L_p^{liq} を用いた. また, この L_p^{liq} 値の横の括弧内の数値は(b)にて算出した酸素分圧を示している. スラグ中の塩基性成分の CaO 濃度が増加し, 酸性成分の SiO_2 濃度が低下するにしたがって, L_p^{liq} は増加している. ただし, スラグ組成が▼の場合のみ L_p^{liq} は小さな値となっておりこの傾向から逸脱している. 状態図から, このスラグ (▼) は大部分が固体の CaAl_2O_4 と $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ で占められており液相部分はほとんど存在していないことが分かる. このスラグを用いた分配実験では, リンの分配反応が固/液間反応となって反応が遅れ, 本実験で設定した反応時間 (8 h) では反応が平衡に到達しなかったものと考えられる. したがって, ▼のスラグの結果については除外して, 以下の熱力学的考察を行った.

反応が平衡に達していると考えられる Fig. 5-15 中◆, ▲, ■の組成のスラグによる分配比, L_p^{liq} をスラグの塩基度に対しプロットして Fig. 5-16 (a)に示す. 図中の▽は Fujiwara *et al.*が報告している 1873 K におけるリンの分配比^[5.5]である. また, 彼らは得られた分配比から 1873 K における本系スラグの phosphide capacity を算出している. 本研究においても, 本分配実験により得られた L_p^{liq} , p_{O_2} および 5.3.3 項の(c)にて決定した γ_p から, 本系スラグの phosphide capacity, $C_{p, \text{liq}}$ を算出した. これを(a)図と同様にスラグの塩基度に対しプロットして Fig. 5-16 (b)に示す. ここで, 本研究ではスラグの塩基度の指標として, 以下のようスラグの液相部分における塩基性成分 CaO と酸性成分 SiO_2 のモル比を用いた.

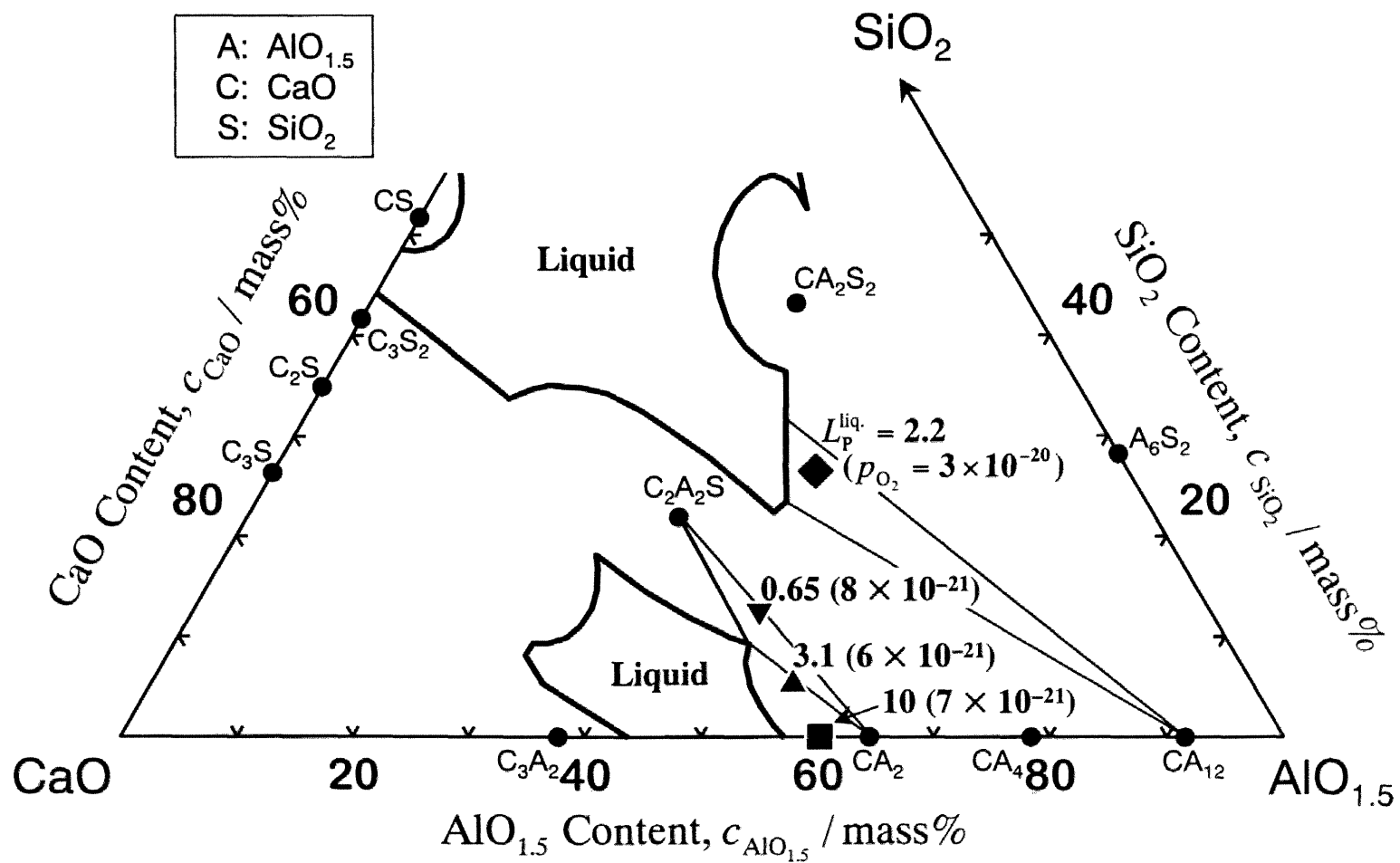
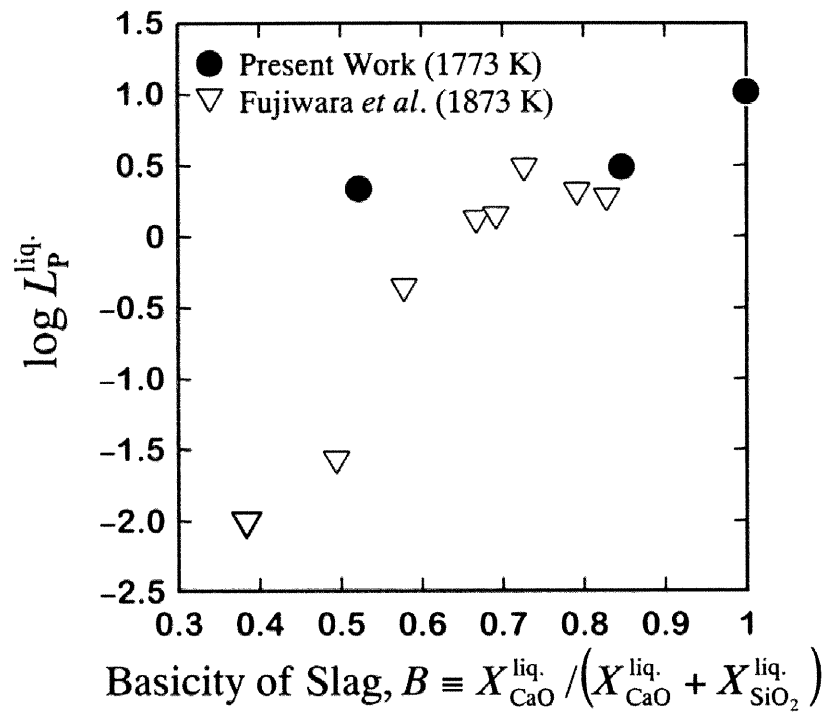
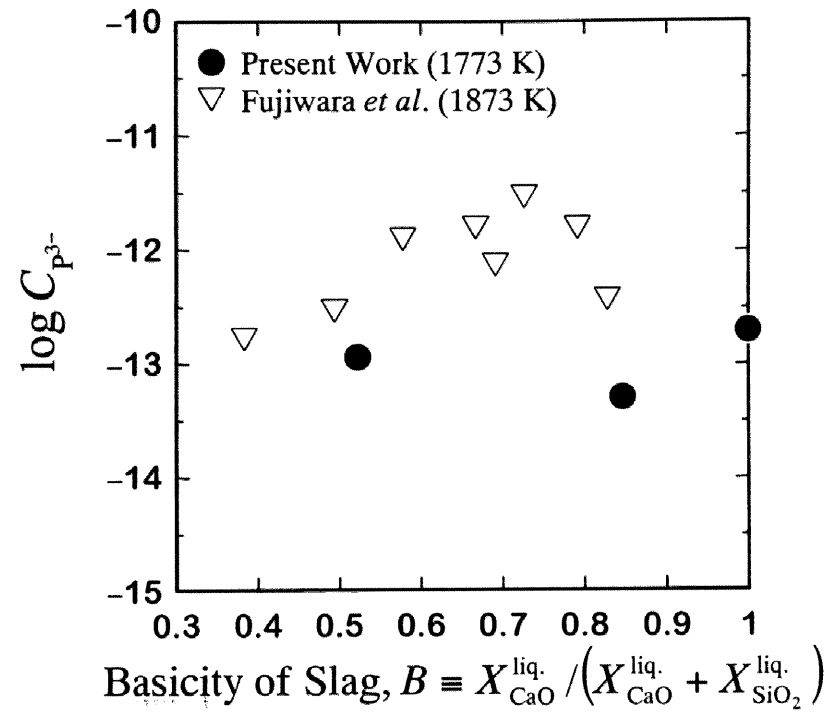


Fig. 5-15 Distribution ratios of phosphorus and oxygen partial pressures between the $\text{AlO}_{1.5}$ - CaO - SiO_2 slag and molten silicon at 1773 K.



(a)



(b)

Fig. 5-16 Basicity of the slag on (a) distribution ratio of phosphorus between the $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ slag and molten silicon, and (b) estimated phosphide capacity of the slag.

$$B \equiv \frac{X_{\text{CaO}}^{\text{liq}}}{X_{\text{CaO}}^{\text{liq}} + X_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}}} \quad (5-34)$$

ただし、 X_i^{liq} はスラグの液相部分の成分 i のモル分率である。

(a)図から分かるように、本系スラグ／熔融シリコン間のリンの分配比は Fujiwara *et al.*の結果より大きな分配比が得られた。また、スラグの塩基度が高くなるにしたがって上昇しており、スラグ中 SiO_2 濃度がゼロとなる $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO}$ 2 成分系スラグの場合が最も分配比が大きくなっている。一方、(b)図の C_{p^*} については、分配比とは逆に Fujiwara *et al.*の報告値より低くなっており、加えて、塩基度の依存性はほとんど見られない。これら両図から、本実験では Fujiwara *et al.*の実験に比べてスラグ／シリコン間の酸素分圧が低くなっていたものと考えられる。

以上から、本系スラグを用いた還元反応によるリンの除去においては、スラグの塩基度に比べてスラグ／シリコン界面酸素分圧が分配挙動に大きく影響すると考えられる。そこで、本系スラグで唯一酸素分圧を任意に変化させることが可能であり、最も大きな分配比が得られた $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO}$ 2 成分系スラグに注目し、 C_{p^*} と式(5-23)の γ_p の値を用いて 1773 K の条件で各酸素分圧に対する分配比を推算した。その結果を Fig. 5-17 に示す。図中には、比較のため $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 3 成分系スラグによる分配比も併せて示した。ただし $[n_T]$ に関しては、 CaO-CaF_2 系スラグの場合と同様に、シリコン以外の成分については考慮せずに式(5-26)を用いて計算した。この図から、任意の酸素分圧の条件における本系スラグ／熔融シリコン間のリンの分配比を知ることができ、酸素分圧が低くなるにしたがって、リンの分配比は向上することが分かる。

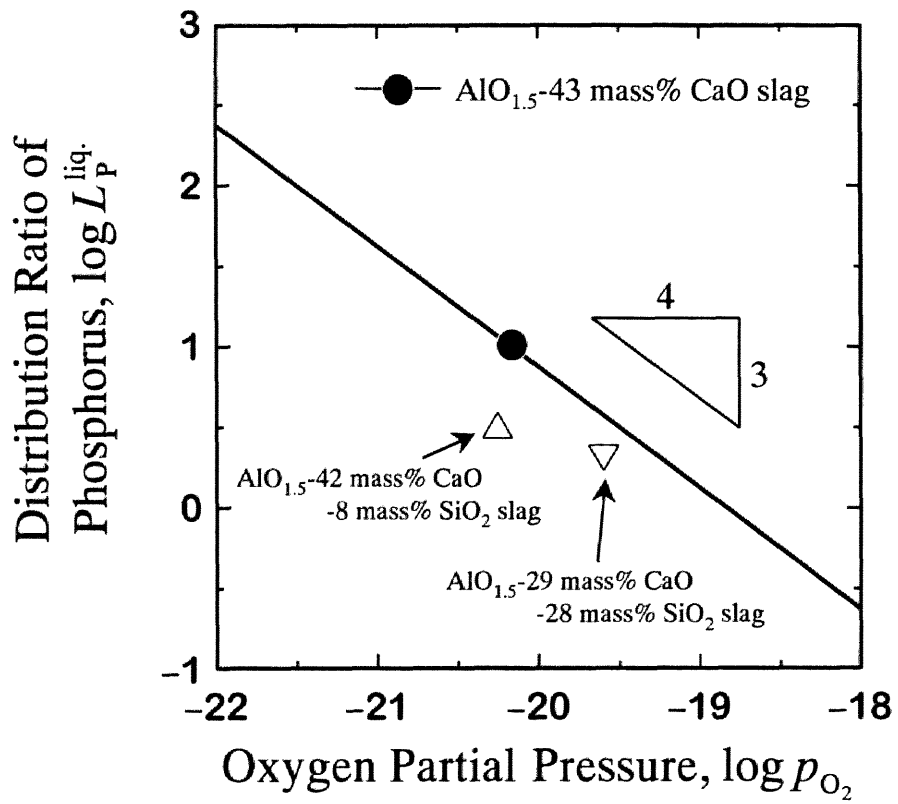


Fig. 5-17 Effect of oxygen partial pressure on distribution ratio of phosphorus between the $\text{AlO}_{1.5}$ -CaO- SiO_2 slag and molten silicon at 1773 K.

5.3.5 BaO-BaF₂系スラグを用いた分配実験の結果および考察

(a) 分配比におよぼすスラグ組成の影響

1773 Kにおける本系スラグ／熔融シリコン間のリンの分配比, L_p をスラグ中の塩基性成分である BaO のモル分率に対してプロットして Fig. 5-18 に示す. 高塩基性成分であるスラグ中の BaO 濃度が増加する (スラグがより高塩基になる) にしたがって L_p も上昇している. スラグ中の BaO 濃度をより増加することにより, L_p のさらなる向上が期待できるが, 本研究では, グラファイト坩堝を用いており, 30 mass%より BaO 濃度を高くすると BaC₂ が生成する恐れがあったため, このようなスラグ組成での分配実験は行わなかった.

ところで, 先に述べたように本系スラグの phosphide capacity, C_{p_s} については田淵と佐野が 1623 K ~ 1723 K において測定している^[5,10]. 彼らは本実験温度である 1773 K については C_{p_s} の測定を行っていないが, 1623 K ~ 1723 K の範囲ではほとんど温度依存性は認められないことから, 1773 K においても田淵と佐野の C_{p_s} の測定値を用いることができると仮定し, 以下のように本系スラグ／熔融シリコン間のリンの分配反応を考察した.

(b) スラグ／熔融シリコン界面酸素分圧の算出

著者の知る限り, 熔融シリコン中のバリウムの熱力学データは報告されていない. そのため, 5.3.3 項および 5.3.4 項の CaO 含有スラグを用いたリンの分配挙動の考察の中で行ってきたスラグ／熔融シリコン間の酸素分圧の算出法をそのまま本系スラグの場合に適用することは不可能である. そこで, 分配実験により得られた L_p と本系スラグの C_{p_s} の報告値から, BaO-BaF₂ 系スラグ／熔融シリコン間の酸素分圧を算出した. ただし, 算出には熔融シリコン中のリンの活量係数 γ_p が必要である. これまでの CaO 含有スラグの場合は熔融シリコン中にカルシウムが多量に存在しているため, 本研究により決定した Si-Ca 系融体中の γ_p (式(5-23)) を用いたが, 本系スラグの場合はシリコン中にカルシウムが存在していないので, Miki *et al.*により報告されている純粋なシリコン中のリンの

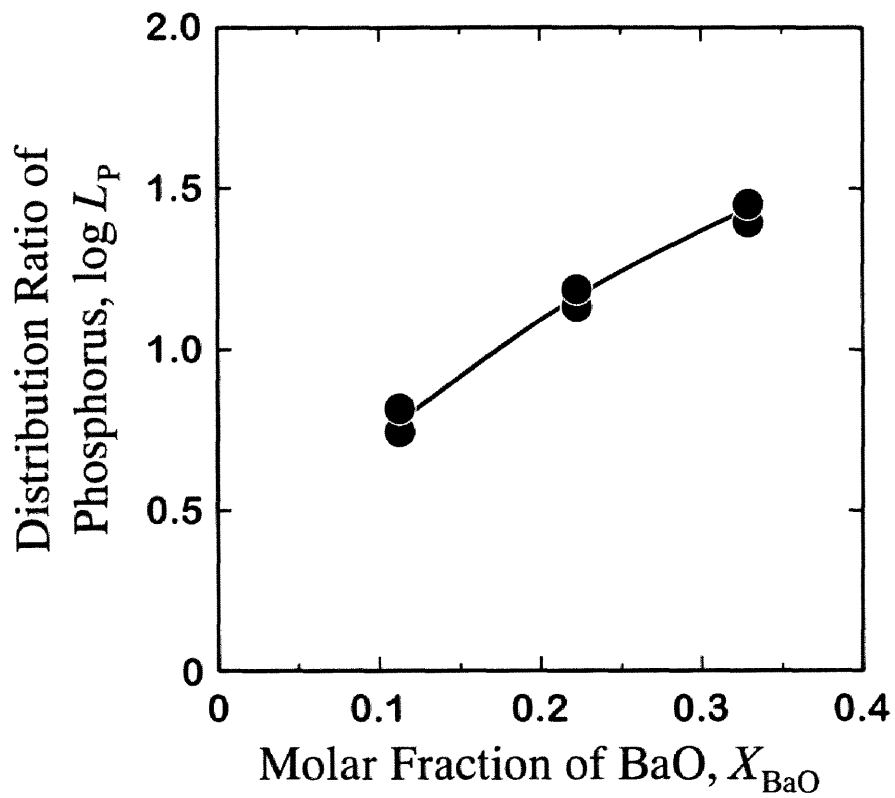


Fig. 5-18 Effect of molar fraction of BaO in the BaO-BaF₂ slag on distribution ratio of phosphorus between the slag and molten silicon at 1773 K.

熱力学データ^[5.13]を γ_p に換算して用いた。

(c) 分配比の酸素分圧依存性

田淵と佐野の C_{p_2} の報告値^[5.10]と Miki *et al.*が測定したシリコン中のリンの熱力学データ^[5.13]から本系スラグ/溶融シリコン間のリンの分配比, L_p を推算することができる。スラグ組成 (BaO 濃度) をパラメータとして, L_p の酸素分圧依存性を実測値とともに Fig. 5-19 に示す。ここで, $[n_T]$ はこれまでと同様にシリコン以外の成分については考慮せずに式(5-26)を用いて計算した。この図から, より酸素分圧が小さくかつスラグの塩基度が高い (高 BaO 濃度) 条件でリンが除去されることが分かる。また, 本節にて行った分配実験の中で, 分配比の実測値としては本系スラグが最も大きく, 30 程度の値が得られた。本研究では, 反応容器としてグラファイト坩堝を用いており BaC_2 の生成の可能性があったことから, スラグ中の BaO 濃度を 30 mass%より高くすることはできなかったが, スラグ中の BaO 濃度をより高くすることにより分配比の向上は可能であると考えられる。

5.3.6 スラグの脱リン能力の比較

本節で取りあげた 3 種類のスラグ系の脱リン能力を比較するために, この Fig. 5-19 中には, 5.3.3 項および 5.3.4 項にて推算および実測した CaO-CaF₂ 系スラグおよび AlO_{1.5}-CaO 系スラグのリンの分配比, L_p^{liq} の推算値および実測値も併せて示した。この図から, 酸素分圧が同じ条件では, CaO 飽和 CaO-CaF₂ スラグの場合が最も分配比が大きく, 最も優れた脱リン能力を有していることが分かる。また, この系のスラグは比較的安価であることから, SOG-Si 製造プロセスの脱リン工程にスラグによる還元精錬を適用する場合は CaO 飽和 CaO-CaF₂ スラグを用いるのが最も有効であると考えられる。

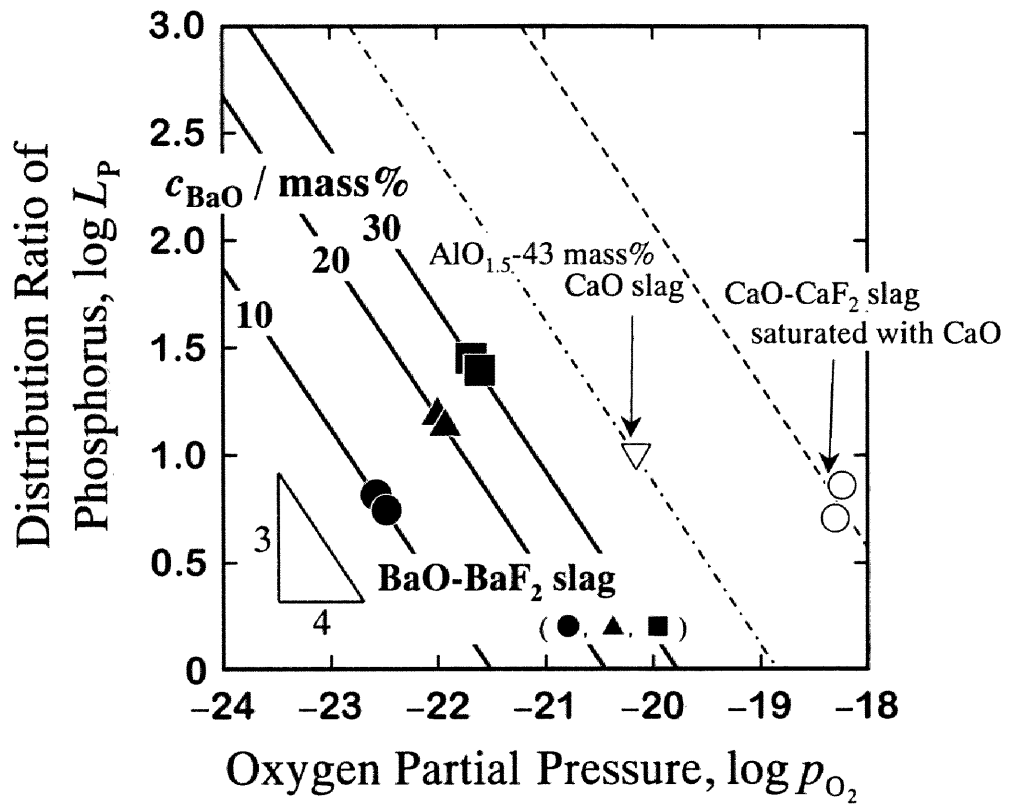


Fig. 5-19 Effect of oxygen partial pressure on distribution ratio of phosphorus between the BaO-BaF₂ slag and molten silicon at 1773 K.

5.4 スラグ原単位

本章ではスラグ／熔融シリコン間のボロンならびにリンの分配比を測定・推算してきた。これらの分配比を用いて、平衡論的観点から熔融シリコン中のこれら 2 成分の濃度を希望値まで低減するために必要なスラグ量について検討する。そのためには、スラグ／熔融シリコン間の分配反応が平衡に達したときの熔融シリコン中に残留した不純物 X の濃度とこの時までに消費されたスラグ量との定量的な関係を求めておく必要がある。

本研究では、消費されたスラグ量として、Si- X 合金 1 ton を処理するのに必要なスラグの kg 数で定義されるスラグ原単位, W ($\text{kg}\cdot\text{ton}^{-1}$) を用いる。以下に W の算出法について述べる。

X を含むシリコン合金を 1 ton とし、合金中の X の初期濃度を $[C_X / \text{mass}\%]_0$ とすると、スラグ処理前の熔融シリコン中 X の質量, $W_{[X]_0}$ (kg) は、

$$W_{[X]_0} = 10[C_X / \text{mass}\%]_0 \quad (5-35)$$

と表される。

次にスラグを W (kg) 添加して処理した後の熔融シリコン中 X の質量, $W_{[X]}$ (kg) は、平衡する熔融シリコン中の X 濃度, $[C_X / \text{mass}\%]$ とすると、

$$W_{[X]} = 10[C_X / \text{mass}\%] \quad (5-36)$$

と表される。ただし、スラグ成分の熔融シリコンへの混入は無視する。一方、スラグ中へ移行した X の質量, $W_{(X)}$ (kg) は、平衡するスラグ中の X 濃度, $(C_X / \text{mass}\%)$ とすると、

$$W_{(X)} = W \cdot (C_X / \text{mass}\%) / 100 \quad (5-37)$$

と表される。

ところで、 $W_{[X]_0}$, $W_{[X]}$, および $W_{(X)}$ には、

$$W_{[X]_0} = W_{[X]} + W_{(X)} \quad (5-38)$$

なる関係がある。式(5-35), (5-36), (5-37)を式(5-38)に代入して, X の分配比, L_x $\{ \equiv (C_x / \text{mass}\%) / [C_x / \text{mass}\%] \}$ を用いると,

$$W / \text{kg} \cdot \text{ton}^{-1} = \frac{1000 \cdot \{ [C_x / \text{mass}\%]_0 - [C_x / \text{mass}\%] \}}{L_x \cdot [C_x / \text{mass}\%]} \quad (5-39)$$

と整理でき, 実測した L_x を用いることにより, 不純物 X の初期濃度をパラメータにして, スラグ原単位, W とスラグ処理後の熔融シリコン中の X 濃度の関係を知ることができる。

不純物成分ボロンおよびリンについての 1773 K における上記の関係をそれぞれ Fig. 5-20 (a), (b)に示す。スラグ処理の条件として, ボロンについては, L_B の値が 3.5 と最大であった 0.2 mass% $\text{NaO}_{0.5}$ -34.3 mass% CaO-SiO_2 スラグを用いた酸化精錬を, リンについては, L_P の推算値が最大であった CaO 飽和 CaO-CaF_2 スラグを用い, 酸素分圧を $p_{\text{O}_2} = 10^{-21}$ とした還元精錬を仮定した。また不純物の初期組成としては, SOG-Si の原料である MG-Si 中のボロンおよびリン濃度を参考にして, とともに 30 mass ppm とした (Table 1-1 参照)。

第 1 章で述べたように, 太陽電池の原料にすることができるような SOG-Si では, dopant 成分であるボロンおよびリンの濃度を 0.1 mass ppm 以下にまで低減する必要がある。この場合のスラグ原単位を Table 5-5 にまとめて示す。

ボロンに関しては, (a)図および Table 5-5 から分かるように, 熔融シリコン中のボロン濃度を 30 mass ppm から 0.1 mass ppm まで下げるには, 1 回のみのスラグ処理ではスラグ原単位, $W = 8.5 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{ton}^{-1}$ ($85 \text{ ton} \cdot \text{ton}^{-1}$) が必要となる。スラグ原単位を小さくするために, スラグ処理とスラグオフを繰り返す複数回処理を施しても, 2 回処理の場合で $W = 4.7 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{ton}^{-1}$ ($4.7 \text{ ton} \cdot \text{ton}^{-1}$) のスラグが 2 回分 (合計 $9.4 \text{ ton} \cdot \text{ton}^{-1}$) 必要となり, 3 回処理の場合でも $W = 1.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{ton}^{-1}$ ($1.6 \text{ ton} \cdot \text{ton}^{-1}$) のスラグが 3 回分 (合計 $4.8 \text{ ton} \cdot \text{ton}^{-1}$) 必要となる。なお, 複数回処理の際の W の組み合わせは何通りも考えられるが, ここでは W の総和が最小となるようにそれらの値を決定した。この計算方法について

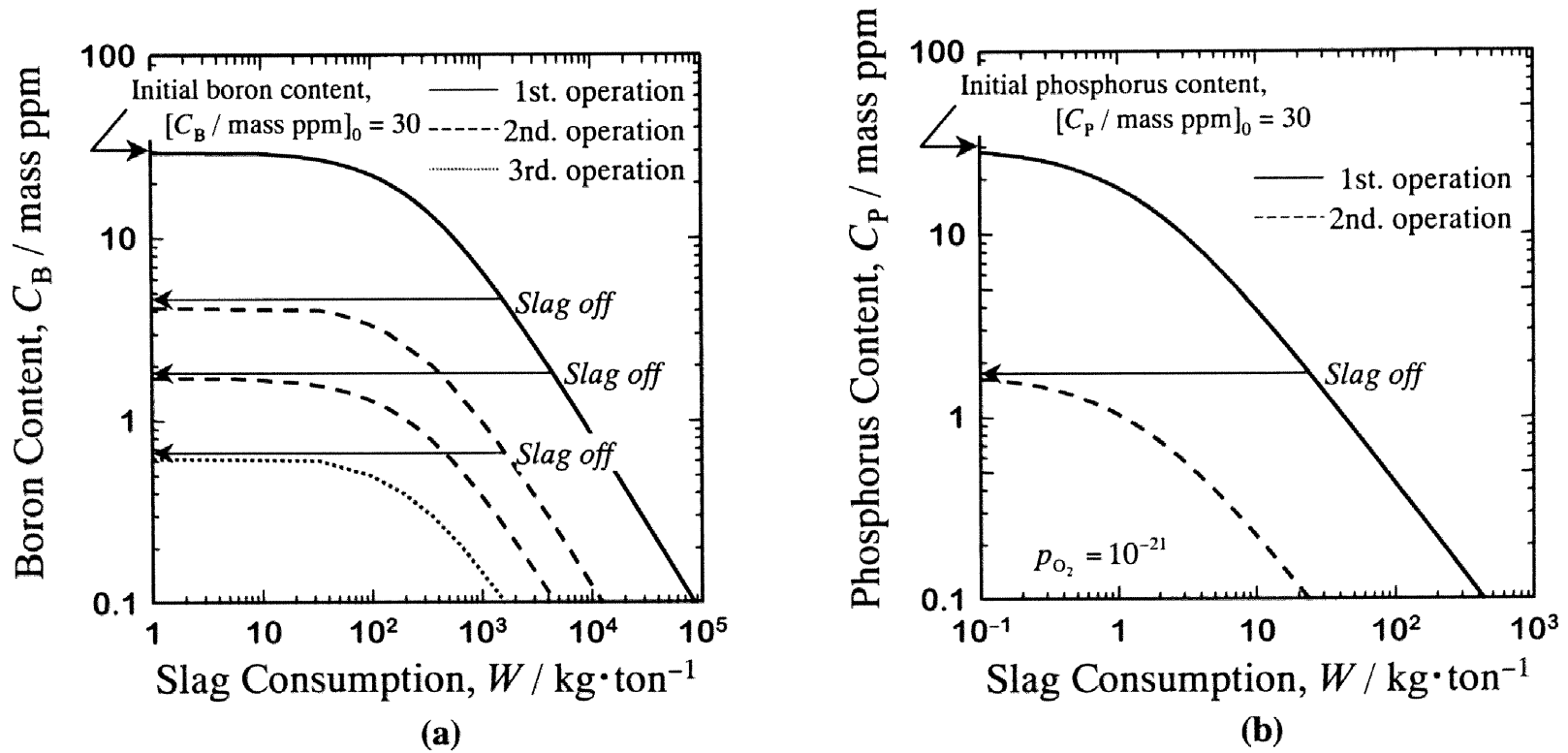


Fig. 5-20 Estimated (a) consumption of the 0.2 mass% $\text{NaO}_{0.5}$ -34.3 mass% CaO-SiO_2 slag to remove boron and (b) consumption of the CaO-CaF_2 slag saturated with CaO consumption to remove phosphorus from molten silicon at 1773 K.

Table 5-5 Estimated slag consumption and residual contents of boron and phosphorus in molten silicon after slag treatment at 1773 K.

	$W_1 / \text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}$	$W_2 / \text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}$	$W_3 / \text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}$	$W_{\text{Total}} / \text{kg} \cdot \text{ton}^{-1}$
Boron ($[C_B / \text{mass ppm}]_0 = 30$)	85000 ($[C_B / \text{mass ppm}] = 0.1$)	—	—	85000 (85 ton · ton ⁻¹)
	4700 (1.7)	4700 (0.1)	—	9400 (9.4 ton · ton ⁻¹)
	1600 (4.5)	1600 (0.7)	1600 (0.1)	4800 (4.8 ton · ton ⁻¹)
Phosphorus ($[C_P / \text{mass ppm}]_0 = 30$)	440 ($[C_P / \text{mass ppm}] = 0.1$)	—	—	440
	24 (1.7)	24 (0.1)	—	48

は Appendix 2 で述べる.

リンに関しては, (b)図および Table 5-5 から分かるように, 1 回のみスラグ処理では $W = 440 \text{ kg} \cdot \text{ton}^{-1}$ が必要となるが, 1 回目の $W = 24 \text{ kg} \cdot \text{ton}^{-1}$ のスラグ処理で 1.7 mass ppm まで下げた後, 一旦スラグオフして再び $W = 24 \text{ kg} \cdot \text{ton}^{-1}$ の処理 (合計 $48 \text{ kg} \cdot \text{ton}^{-1}$) を施すことにより, 0.1 mass ppm まで濃度を下げることができる.

以上から, SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグを用いた平衡論的なボロンの酸化除去法を SOG-Si 製造プロセスの脱ボロン工程に適用することは困難であるが, CaO 飽和 CaO-CaF_2 スラグを用いた平衡論的なリンの還元除去法を同プロセスの脱リン工程に適用することは可能であると考えられる. ただし, この脱リン工程では, スラグ中の CaO 成分が相当量還元されてスラグ組成が変化することが予想される. 実操業においては, 処理中のスラグが常に CaO 飽和組成を保つように, 添加するスラグの組成を調整しておく必要がある.

5.5 結 言

本章では、1723 K および 1773 K において SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}$ - CaO - SiO_2 系スラグを用いた酸化反応により、1773 K において CaO 飽和 CaO - CaF_2 、 $\text{AlO}_{1.5}$ - CaO - SiO_2 系、 BaO - BaF_2 系スラグを用いた還元反応により、それぞれボロンおよびリンを除去するスラグ処理に注目して、本系スラグ／熔融シリコン間の不純物の分配実験を行って平衡分配比を測定し、以下の熱力学的知見を得た。

① ボロンの除去

高塩基性成分 $\text{NaO}_{0.5}$ を添加した本系スラグを用いることにより、これまで報告されているいずれのスラグ系よりも大きな分配比が得られた。しかしながら、スラグ／熔融シリコン界面において、



なるナトリウムとシリコンの酸素交換反応が起こり、スラグ中の $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が減少し SiO_2 濃度が増加するため、反応界面のスラグの塩基度が低下して実機に適用できるほどの分配比の大幅な向上には繋がらなかった。また、反応界面におけるスラグの流動性の悪化も同時に生じるため、速度論的立場からも反応の進行が妨げられることを明らかにした。以上から、平衡論的にも速度論的にもこのスラグ系によるボロンの酸化除去は困難であることが分かった。

② リンの除去

1773 K で CaO 飽和 CaO - CaF_2 スラグ／熔融シリコン間の分配実験により平衡分配比を測定した。スラグ中の+5 価と-3 価のリンの価数別分析および酸素分圧から本実験条件では、熔融シリコン中のリンが還元されてスラグ中へ移行していることを確認した。また、1773 K における Si - Ca 融体中へのリンの溶解反応の標準自由エネルギー変化を以下のように求めた。

$$1/2 \text{P}_2(\text{g}) = \text{P}(\text{mass}\%, \text{H}, \text{in Si-Ca melt}): \Delta G^\circ / \text{kJ} = -49$$

1773 K で $\text{AlO}_{1.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系スラグあるいは BaO-BaF_2 系スラグについても同様にリンの分配実験を行って平衡分配比を測定した。

これらの平衡分配比，シリコン中のリンの熱力学データならびに phosphide capacity を用いて，これら 3 種類の系のスラグについて，各酸素分圧に対してスラグ／熔融シリコン間のリンの平衡分配比を推算した。この結果 CaO 飽和 CaO-CaF_2 スラグによる分配比が一番大きな値を示し，優れた脱リン能力を有していることを明らかにした。

③ スラグ処理法の検討

①，②で求めた平衡分配比を用いて，MG-Si から SOG-Si の不純物レベルまでボロンおよびリンを低減させるためのスラグ処理法を検討した。本法を SOG-Si 製造プロセスのボロンの除去工程として適用することは困難であるが，リンの除去工程としては適用可能であることが分かった。

Appendix 2

本章にて得られた不純物 X の分配比 L_X から、式(5-39)を用いてスラグ原単位 W を計算することができる。 j 回のスラグ処理で熔融シリコン中の X 濃度を 0.1 mass ppm まで低減する場合、 W_1, \dots, W_j の組み合わせはいろいろ考えられるが、ここでは 3 回のスラグ処理を例にとり、その和が最小となるような計算方法を以下に示す。

j 回目のスラグ処理後の熔融シリコン中不純物 X の濃度を $[C_X / \text{mass}\%]_{j,f}$ と表すことにする。 $(j - 1)$ 回目のスラグ処理後の $[C_X / \text{mass}\%]_{j-1,f}$ が、 j 回目のスラグ処理後の初期濃度となるため、 (5-39)式を書き換えると次のようになる。

$$W_j = \frac{1000 \cdot \{ [C_X / \text{mass}\%]_{j-1,f} - [C_X / \text{mass}\%]_{j,f} \}}{L_X \cdot [C_X / \text{mass}\%]_{j,f}} \quad (\text{A2-1})$$

上式を変形すると次のようになる。

$$[C_X / \text{mass}\%]_{j,f} = \frac{[C_X / \text{mass}\%]_{j-1,f}}{1 + W_j \cdot L_X \cdot 10^{-3}} \quad (\text{A2-2})$$

1 回目のスラグ処理で $[C_X / \text{mass}\%]_{1,f}$ まで低減した後、2 回目のスラグ処理後の $[C_X / \text{mass}\%]_{2,f}$ は、

$$[C_X / \text{mass}\%]_{2,f} = \frac{[C_X / \text{mass}\%]_{1,f}}{1 + W_2 \cdot L_X \cdot 10^{-3}} \quad (\text{A2-3})$$

となる。その濃度を初期濃度として、3 回目の処理で 0.1 mass ppm まで低減する時に必要なスラグ原単位、 W_3 は、

$$W_3 = \frac{1000 \cdot \{ [C_X / \text{mass}\%]_{2,f} - 10^{-5} \}}{L_X \cdot 10^{-5}} \quad (\text{A2-4})$$

式(A2-3)を式(A2-4)に代入して、 $(W_2 + W_3)$ を W_2 の関数で表すと、

$$W_2 + W_3 = W_2 + \frac{10^3}{L_X} \cdot \left(\frac{10^5 \cdot [C_X / \text{mass}\%]_{1,f}}{1 + W_2 \cdot L_X \cdot 10^{-3}} - 1 \right) \quad (\text{A2-5})$$

$W_2 + W_3$ が最小となるように、上式から $d(W_2 + W_3) / dW_2 = 0$ となるような W_2 を求めると、

$$W_2 = \frac{10^3}{L_X} \cdot \left\{ 100(10 \cdot [C_X / \text{mass}\%]_{1,f})^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{A2-6})$$

となり、このときの $W_2 + W_3$ は、

$$W_2 + W_3 = 2 \times \frac{10^3}{L_X} \cdot \left\{ 100(10 \cdot [C_X / \text{mass}\%]_{1,f})^{1/2} - 1 \right\} = 2W_2 \quad (\text{A2-7})$$

と表すことができ、このことから任意の W_1 に対して、

$$W_2 = W_3 \quad (\text{A2-8})$$

の時に $(W_2 + W_3)$ は最小となる。

初期濃度、 $[C_X / \text{mass}\%]_0$ から 1 回目のスラグ処理で $[C_X / \text{mass}\%]_{1,f}$ まで低減させた時、

$$[C_X / \text{mass}\%]_{1,f} = \frac{[C_X / \text{mass}\%]_0}{1 + W_1 \cdot L_X \cdot 10^{-3}} \quad (\text{A2-9})$$

であり、この式を式(A2-7)に代入して、 $(W_1 + W_2 + W_3)$ を W_1 の関数で表すと、

$$W_1 + W_2 + W_3 = W_1 + 2 \times \frac{10^3}{L_X} \cdot \left\{ 100 \left(\frac{10 \cdot [C_X / \text{mass}\%]_0}{1 + W_1 \cdot L_X \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{A2-10})$$

となる。 $(W_1 + W_2 + W_3)$ が最小となるように、上式から $d(W_1 + W_2 + W_3) / dW_1 = 0$ となるような W_1 を求めると、

$$W_1 = \frac{10^3}{L_X} \cdot \left\{ 10(100 \cdot [C_X / \text{mass}\%]_0)^{1/3} - 1 \right\} \quad (\text{A2-11})$$

となり、この時の $(W_1 + W_2 + W_3)$ は、

$$W_1 + W_2 + W_3 = 3 \times \frac{10^3}{L_x} \cdot \left\{ 10(100 \cdot [C_x / \text{mass}\%]_0)^{1/3} - 1 \right\} = 3W_1 \quad (\text{A2-12})$$

と表せる。この式と式(A2-8)を組み合わせるにより、

$$W_1 = W_2 = W_3 \quad (\text{A2-13})$$

の時、 $(W_1 + W_2 + W_3)$ が最小になることが分かる。

したがって、式(5-39)を用いてスラグ原単位を計算する場合、初期濃度 $[C_x / \text{mass}\%]_0$ と分配比 L_x を与えれば、そのときに必要な W_1 は式(A2-11)より求まり、式(A2-13)より W_2 および W_3 も求まる。また、 W_i の処理後の溶融シリコン中の不純物 X 濃度は式(A2-2)より計算することができる。

なお、2回のスラグ処理の場合も同様に計算することにより、

$$W_1 = W_2 = \frac{10^3}{L_x} \cdot \left\{ 100(10 \cdot [C_x / \text{mass}\%]_0)^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{A2-14})$$

なる関係式が得られ、この式と式(A2-2)から、それぞれスラグ原単位と処理後の X 濃度を計算することができる。

第 5 章の参考文献

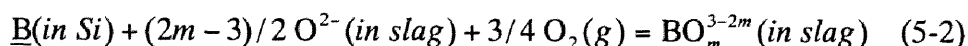
- [5.1] J. Dietl : *Proc. of Silicon Processing for Photovoltaics II*, (ed. by C. P. Khattak and K. V. Ravi), [Elsevier Science Publishers B. V.], (1987), 285.
- [5.2] 鈴木吉哉, 杉山剛, 高野清隆, 佐野信雄 : 日本金属学会誌, 54(1990), 168.
- [5.3] T. Weiss and K. Schwerdtfeger : *Metall. Trans. B*, 25B(1994), 497.
- [5.4] 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), 65.
- [5.5] H. Fujiwara, J. Y. Liang, K. Takeuchi and E. Ichise : *Mater. Trans., JIM*, 37(1996), 923.
- [5.6] I. Barin : *Thermochemical Data of Pure Substances Second Edition*, Part I, II, (1993), [VCH].
- [5.7] E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie : *Phase Diagrams for Ceramists*, (1964), [The American Ceramic Soc.], 175.
- [5.8] C. Wagner : *Metall. Trans. B*, 6B(1975), 405.
- [5.9] S. Tabuchi and N. Sano : *Metall. Trans. B*, 15B(1984), 351.
- [5.10] 田淵敏, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 71(1985), 687.
- [5.11] R. S. Roth, T. Negas and L. P. Cook : *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. V, (1964), [The American Ceramic Soc.], 185.
- [5.12] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) : *SLAG ATLAS Second Edition*, (1995) [Verlag Stahleisen GmbH], 105.
- [5.13] T. Miki, K. Morita and N. Sano : *Metall. Trans. B*, 27B(1996), 937.
- [5.14] 後藤和弘, 永田和宏, 田辺潤 : 学振 19 委一No. 10980, (1989).

第6章

スラグ添加・酸素吹き込みによる ボロンの除去

6.1 緒言

前章 5.2 節にて述べたように、



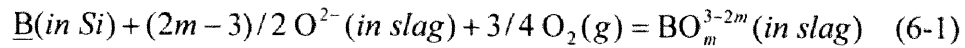
の反応を利用して、スラグ処理法を用いボロンを除去する（スラグ中へ移行させる）ためには、反応界面の酸素分圧、 p_{O_2} ならびにスラグ中 O^{2-} イオンの活量（スラグの塩基度）、 $a_{\text{O}^{2-}}$ を高くする必要がある。しかしながら、前章から式(5-2)の反応を平衡状態まで進行させると、高 p_{O_2} ・高 $a_{\text{O}^{2-}}$ を同時に実現することは難しく、スラグ/熔融シリコン間のボロンの平衡分配を用いて熔融シリコン中のボロン濃度を SOG-Si レベルまで低減させることは困難であるという知見が得られた。

前章にて得られた知見を踏まえて、熔融シリコン中へ酸素および高塩基性スラグを同時に吹き込み、反応界面で上記の条件を瞬間的に実現させ、式(5-2)の反応が平衡に達する前にボロンをスラグに吸収させる「酸素・スラグ同時インジェクション法」を用いることにより、熔融シリコンからボロンを SOG-Si レベルまで除去できる可能性があると考えられる。

本章では、この可能性を検証するために、「酸素・スラグ同時インジェクション法」のモデル実験として、1773 K において高塩基性のスラグを熔融シリコン中へ添加して、酸素ガスを吹き込む実験を試みた。

6.2 実験原理

ボロンが溶融シリコンからスラグ中へ移行する反応は式(5-2)で表される。本章では、この反応式を改めて式(6-1)とする。

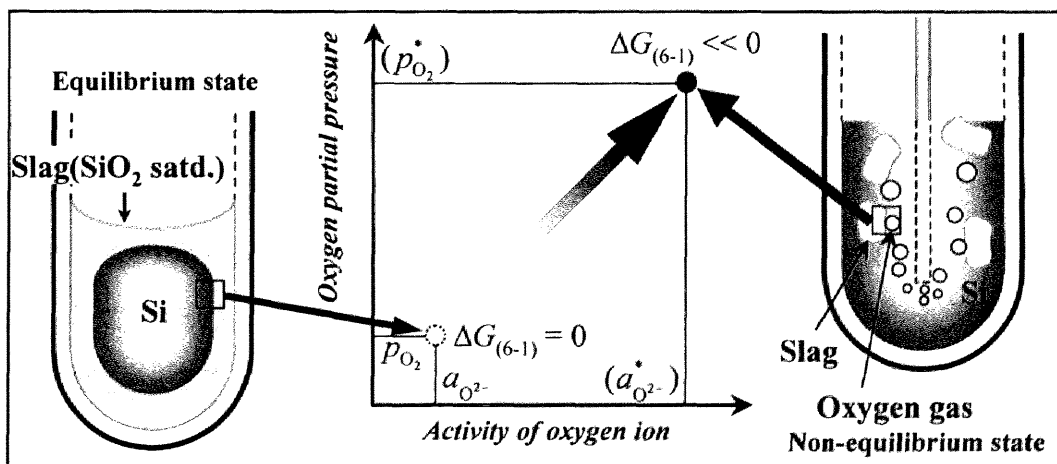


この反応は、以下に示す式(6-1)の精製温度における自由エネルギー変化、 $\Delta G_{(6-1)}$ が駆動力となっている。

$$\Delta G_{(6-1)} = \Delta G_{(6-1)}^\circ + RT \ln \left(\frac{(a_{\text{BO}_m^{3-2m}}^\circ)}{(a_{\text{B}}^\circ) \cdot (a_{\text{O}^{2-}}^\circ)^{(2m-3)/2} \cdot (p_{\text{O}_2}^\circ)^{3/4}} \right) \quad (6-2)$$

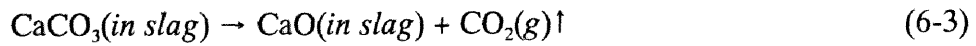
ただし、 $\Delta G_{(6-1)}^\circ$ は反応式(6-1)の標準自由エネルギー変化であり、 (a_i°) および $(p_{\text{O}_2}^\circ)$ は、それぞれ成分*i*のその瞬間での活量および規格化酸素分圧である（平衡状態のものではない）。この $\Delta G_{(6-1)}$ が負に大きければ大きいほど、反応式(6-1)の駆動力が大きくなり反応が右に進行する。そのためには式(6-2)の右辺第2項の括弧内の値を可能な限り小さくする必要がある。

本研究では、反応式(6-1)の駆動力をより大きくするために、下図のように反応式(6-1)が平衡に到達する（ $\Delta G_{(6-1)} = 0$ ）前に、反応系の $(a_{\text{O}^{2-}}^\circ)$ および $(p_{\text{O}_2}^\circ)$ の値を強制的に大きくすべく、高塩基性のスラグを添加して酸素ガスを溶融シリコ



ン中に吹き込みボロンを酸化物の形でスラグに吸収させることを考えた。

本実験では、添加するスラグとして $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2$ 系スラグを用いた。これは以下の理由による。本系スラグの構成成分である CaCO_3 は 1171 K で以下のよう高塩基性酸化物である CaO と CO_2 ガスに解離する。



実験温度 (1773 K) は解離温度以上であることから、スラグを添加した瞬間に、式(6-3)の反応が起こり、前章で検討した高塩基性の CaO-CaF_2 系スラグとなるため反応界面の $(a_{\text{O}^{2-}}^*)$ が上昇する。また、これと同時に酸化源である CO_2 を発生することから $(p_{\text{O}_2}^*)$ が大きくなり、反応系が高酸素分圧・高塩基性スラグの条件を満たすため、ボロンの除去に有効であると考えた。

6.3 スラグ添加・酸素吹き込み実験

6.3.1 実験条件

実験温度は1773 Kとし、実験時間はスラグ添加・酸素吹き込み開始後0.3 ~ 10.8 ks (5 min ~ 3 h) の範囲で変化させた。シリコン中の初期ボロン濃度は MG-Si のボロン濃度レベルより高めの 0.5 mass% に設定し、スラグ組成としては CaCO_3 -16 mass% CaF_2 および CaCO_3 -44 mass% CaF_2 の2種類を用い、添加量はいずれも Si-B 融体の質量の20%とした。酸素は $8.3 \times 10^{-7} \text{ Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($50 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) の一定流量で浴内に吹き込んだ。

6.3.2 実験方法

(a) CaCO_3 - CaF_2 系スラグの焼成

実験での本系スラグの取り扱いを容易にするため、以下のように予備焼成した。予め乾燥させた CaCO_3 (試薬特級) および CaF_2 粉末 (> 99 mass%) を、所定の組成となるように秤量し均一に混合した。これをゴム製の袋に充填し、油圧式静水圧ラバープレス (CIP) を用いて成形圧 0.35 GPa で 30 s 加圧成形した。 CaCO_3 の解離を防止するため、これを CO_2 ガス気流中にて、MgO 坩堝中にて解離温度以下の 1073 K, 86.4 ks (24 h) の条件で焼結した。

(b) スラグ添加・酸素吹き込み実験

本実験の概略図を Fig. 6-1 に示す。高純度シリコン (> 99.999 mass%) と第2章と同様の方法で予備溶製した Si-5 mass% B 合金を所定の組成となるように適宜秤量し、緻密質 Al_2O_3 坩堝に入れ、アルゴン気流中で 1773 K まで昇温し溶解させた。溶解後、浴の均一化を図るためアルゴンガスを吹き込むことにより攪拌した。その後、焼成したスラグを所定量投入し、浴内に Al_2O_3 製のチューブを挿入して酸素ガスを所定時間バブリングした。その後、ヘリウムガスを噴射して急冷し、スラグおよびシリコンをそれぞれ化学分析に供した。シリコン中のボロン、カルシウム濃度を ICP 発光分光分析法により、酸素濃度を不活性ガ

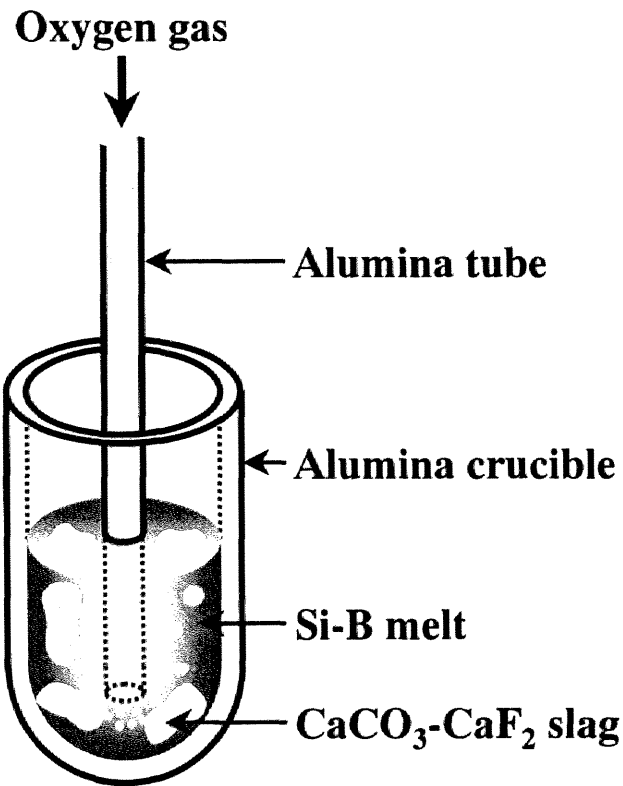


Fig. 6-1 Schematic illustration for slag treatment by using oxygen gas injection.

ス融解－赤外線吸収法により、それぞれ定量した。スラグについては、第 4 章の CaO-SiO₂ 系スラグと同様にアルカリ融解して可溶性塩とした後、酸溶解してスラグ中のボロンおよびシリコン濃度を ICP 発光分光分析法により定量し、さらに重量法と組み合わせることによりスラグ中へ移行した SiO₂ 濃度を算出した。スラグ中の CaO および CaF₂ 濃度の定量については、前章 5.3.2 項の(d)にて述べた CaO-CaF₂ 系スラグに対して行った分別定量法と同様の方法を試みたが、スラグが多量の SiO₂ を含有しておりスラグが酸に溶解しなかったため、これら 2 成分を分別して定量することはできなかった。

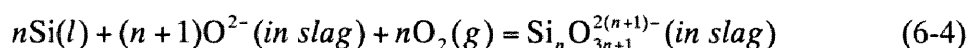
6.4 実験結果および考察

6.4.1 シリコン融体組成の経時変化

シリコン中のボロン、カルシウムならびに酸素濃度の経時変化をそれぞれ Fig. 6-2 (a), (b), (c)に示す。図中の●はスラグ中 CaF_2 濃度が 16 mass% の場合の結果であり、○はスラグ中 CaF_2 濃度が 44 mass% の場合の結果である。いずれのスラグ組成の場合も、時間経過とともにボロン濃度は低減しているのに対し、カルシウム濃度はスラグ投入直後に急激に一旦上昇し、その後時間経過とともに急激に減少している。酸素に関しては、濃度が若干ばらついているものの、スラグ組成による違いは認められず、反応時間の経過とともに濃度が上昇し、反応後 1 h で第 3 章にて決定した同温度での SiO_2 と平衡する酸素濃度（酸素溶解度）に達している。

6.4.2 スラグ組成の変化

本実験では、系の酸素分圧が $(p_{\text{O}_2}^*)=1$ であることから、式(6-1)と同時に、以下の式(6-4)で表されるシリコンの酸化反応も生じている。



さらに、6.2 節にて述べたように、本実験に用いたスラグは投入直後に反応式(6-3)により CO_2 が解離することを考慮すれば、反応途中のスラグ系は $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 3 成分系となっていると考えられる。そこで、実験後のスラグの平均組成を $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 3 成分系状態図^[6.11]上にプロットして Fig. 6-3 に示す。図中の●は初期スラグ組成が $\text{CaCO}_3\text{-16 mass% CaF}_2$ の場合を、○は初期組成が $\text{CaCO}_3\text{-44 mass% CaF}_2$ の場合をそれぞれ示している。ただし、6.3.2 項の(b)で述べたように、スラグ中 CaO および CaF_2 濃度を分別定量することができなかったため、反応時にスラグ中の CaO と CaF_2 の濃度比は変化しなかったものと仮定してプロットした。この図から明らかなように、反応時間の経過とともにス

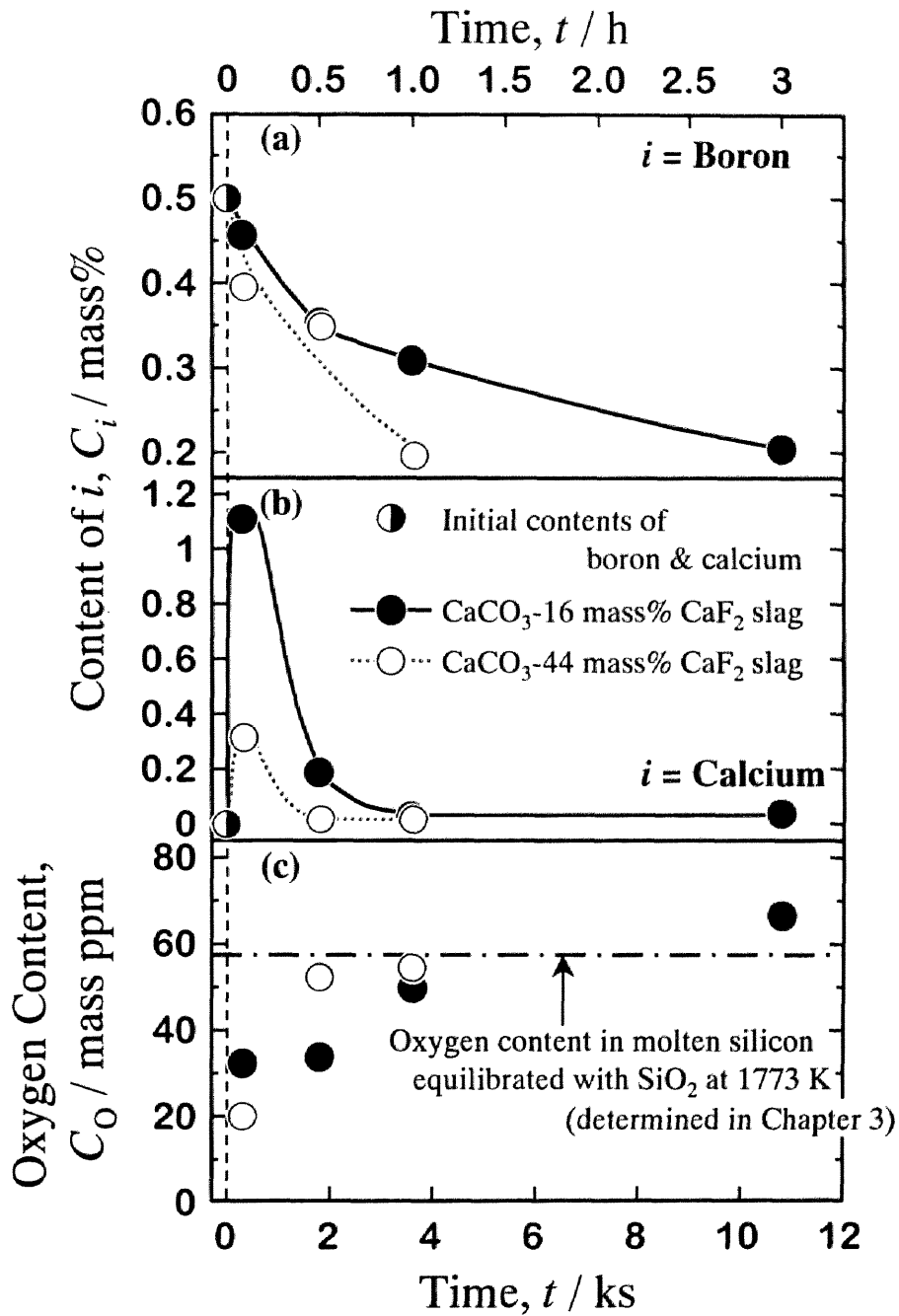


Fig. 6-2 Time dependence of contents of (a) boron, (b) calcium, and (c) oxygen in molten silicon during slag treatment by using oxygen gas injection at 1773 K.

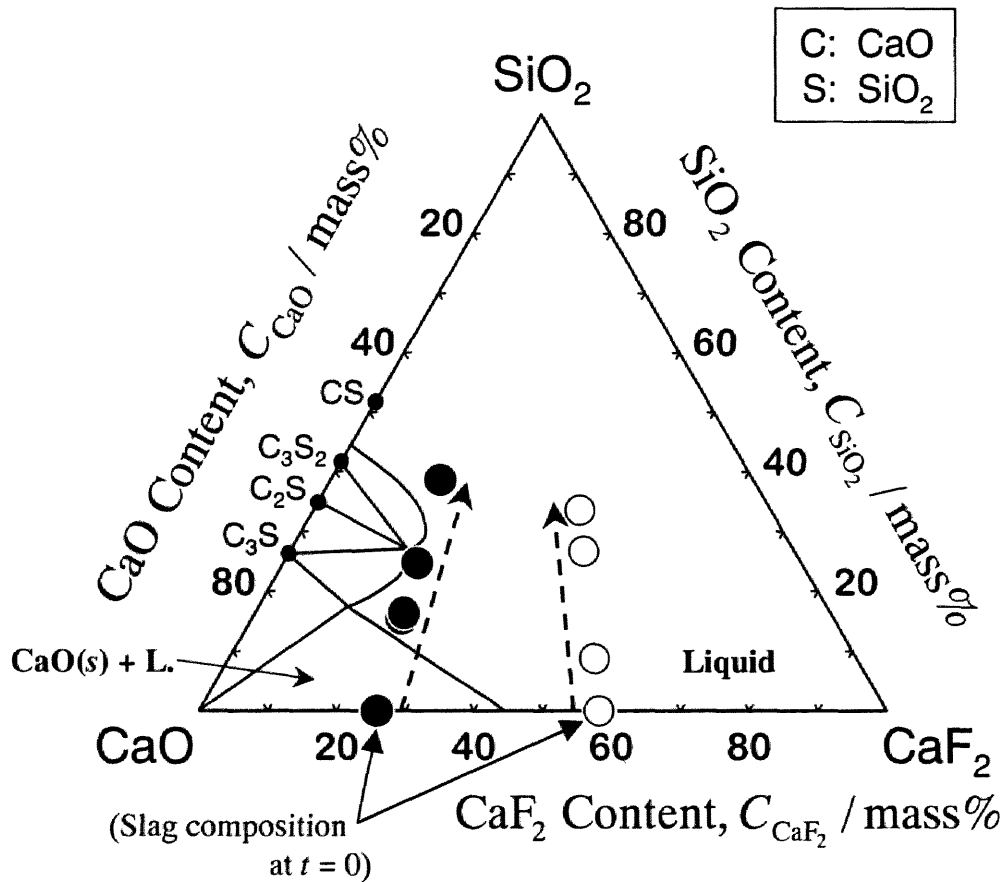


Fig. 6-3 Change of composition of the CaO-CaF₂-SiO₂ slag during slag treatment by using oxygen gas injection at 1773 K.

ラグ中の SiO₂ 濃度も上昇している。

6.4.3 スラグ／熔融シリコン間反応機構

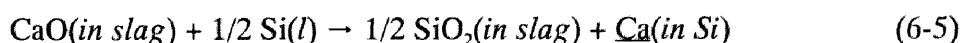
6.4.1 項および 6.4.2 項にて示したシリコン融体組成ならびにスラグ組成の経時変化を基に、スラグ／熔融シリコン間反応の機構を検討した。

(a) カルシウムおよびシリコンの挙動

反応機構を明らかにするためには、不純物成分のボロンだけでなく、カルシウムおよび溶媒であるシリコンの挙動についても検討する必要がある。そこで、ボロンに先立ち、これら 2 成分の挙動を検討した。

Fig. 6-2 の(c)図から明らかなように、スラグ投入・酸素吹き込み直後の熔融シリコン中の酸素濃度は SiO₂ 溶解度に比べて非常に低く、この段階では SiO₂ は生成しないものと予想される。しかしながら、Fig. 6-3 に示したように、すでにこの段階でのスラグ中 SiO₂ 濃度は 10 mass%程度になっており、シリコン融体が酸化されて SiO₂ としてスラグに吸収されていることが分かる。この反応初期段階の SiO₂ の生成と 6.4.1 項にて述べた融体中カルシウム濃度の急激な上昇から、実験開始直後のスラグ／熔融シリコン間反応機構を以下のように検討した。

スラグ投入・酸素吹き込み直後は、融体中への酸素の供給が不十分であり、スラグ／熔融シリコン界面で、

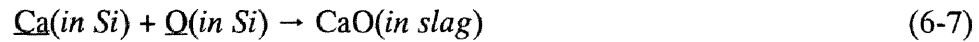


なるシリコンとカルシウムの酸素交換反応が生じ、その結果として、SiO₂ が生成してスラグに吸収され、シリコン融体中のカルシウム濃度が急激に上昇したものと考えられる。

その後、浴中へ吹き込まれた酸素ガスが、



で表される溶解反応により融体中へ供給され、不純物であるボロンと同時にカルシウムならびにシリコン融体を以下のようにそれぞれ酸化して、各酸化物の形態でスラグ中へ移行したものと考えられる。



なお、●のスラグを用いた実験の方が、熔融シリコン中のカルシウム濃度の極大値は大きくなっている。このスラグは○のスラグより多量の CaO を含有していることから、それに伴って還元されたカルシウム量も多くなったものと考えられる。

(b) ボロン除去反応の見かけの反応次数および反応速度

スラグ／熔融シリコン界面では、反応式(6-1)あるいは、



なる反応により、不純物成分であるボロンが酸化されてスラグ中へ移行すると考えられる。このボロンの除去が 1 次反応速度式にしたがうと仮定すると、熔融シリコン中のボロン濃度の経時変化は次式で表される。

$$\ln(C_B/C_B^0) = -(A/V)k_a \cdot t \quad (6-10)$$

ここで、 C_B および C_B^0 はそれぞれ任意の時間 t および $t = 0$ における熔融シリコン中のボロン濃度、 k_a は見かけの 1 次反応速度定数 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)、 A は反応界面積 (m^2)、 V はシリコン融体の体積 (m^3) である。各スラグ組成に対する Fig. 6-2 の(a)図の結果を、式(6-10)を用い再度プロットしてそれぞれ Fig. 6-4 (a), (b)に示す。いずれのスラグ組成の結果についても横軸全範囲のプロットを一つの直線で回帰することはできないことから、反応開始直後とそれ以降ではボロンの除去の機構が変化しているものと考えられる。したがって、反応開始直後を Stage I、それ以降を Stage II として各段階に分けて、以下のように除去機構を考察し

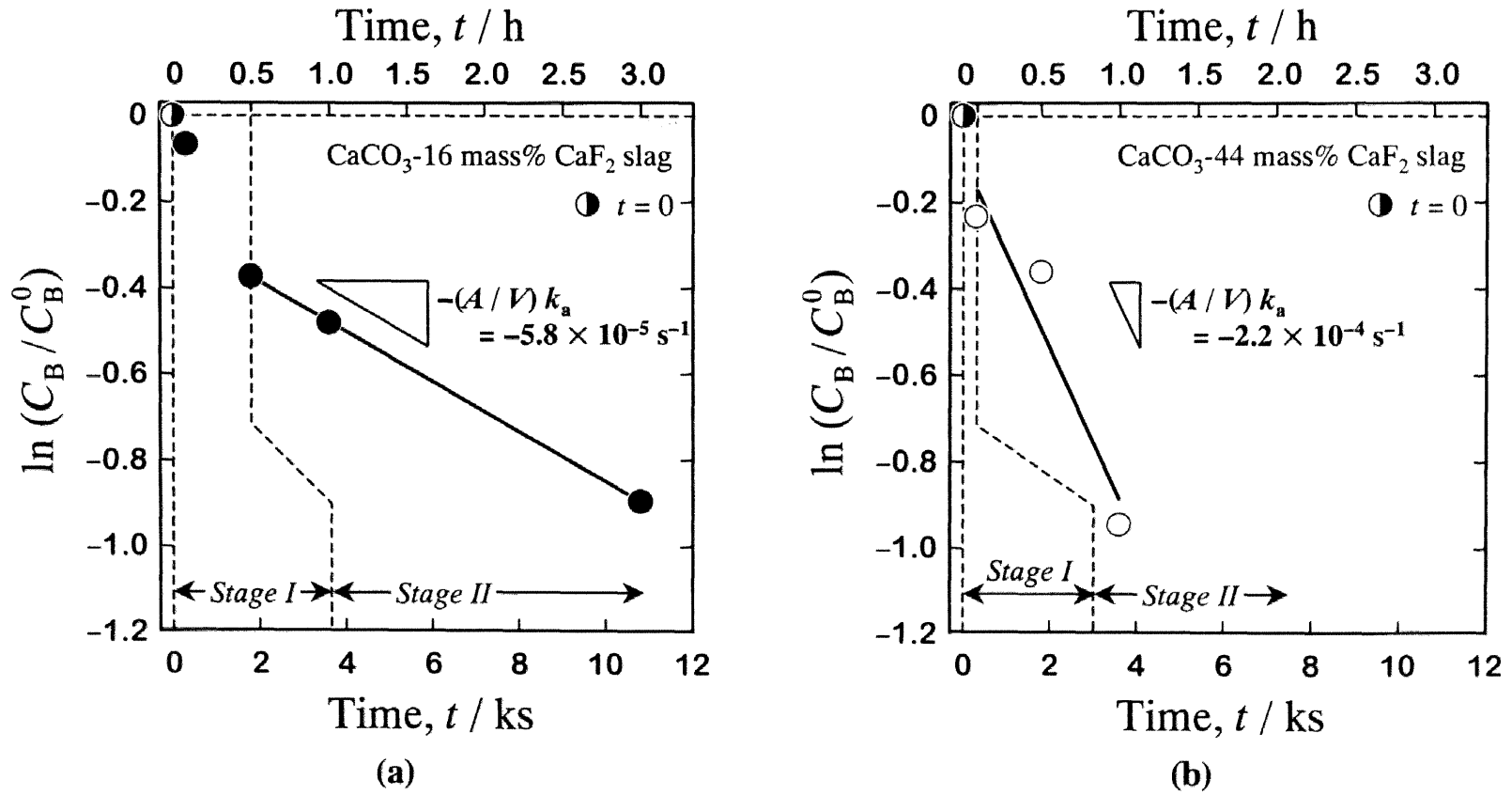


Fig. 6-4 Logarithmic plot of removal rate of boron from molten silicon during treatments of (a) the CaCO_3 -16 mass% CaF_2 slag and (b) CaCO_3 -44 mass% CaF_2 slag by using oxygen gas injection at 1773 K.

た。

スラグを投入し酸素吹き込みを開始した直後の Stage I では、(a)にて述べたように式(6-5)で表されるシリコンとカルシウムの酸素交換反応といったボロンの除去反応とは別の反応も生じており、実験系は乱れた状態となっていると考えられる。これと同じような実験初期段階での実験系の乱れは、Kawai *et al.*が行ったスラグ/溶鉄間のマンガンの移動速度測定においても認められており^[6.2]、彼らは実験初期段階の結果を除いて解析している。したがって、本実験においても、Stage I ではボロンの除去反応速度を上述したように簡略化して整理することは困難であると考えられる。

ある程度時間が経過して実験系の乱れがおさまった Stage II では、(a)図のプロットは本実験で設定した反応時間の範囲では、良好な直線関係を示している。(b)図の結果についても、(a)図の結果よりは若干ばらついているものの、おおむね直線関係を示しているものと考えられる。したがって、Stage II においては、いずれのスラグ組成の場合も、ボロンの除去速度が先に仮定した 1 次反応速度式 (式(6-10)) にしたがっていると考えられる。

以上の考察から、最小二乗法を用い Stage II のプロットを直線回帰して得られる勾配は、 (A/V) と見かけの 1 次反応速度定数、 k_a の積に相当する。本実験の反応界面積、 A を見積もることは困難であることから、ここでは、 $(A/V) \cdot k_a$ の値を用いてボロンの除去速度を評価した。

この図から明らかのように、高 CaF_2 組成のスラグ (図中○) の方が低 CaF_2 組成のスラグ (図中●) より、 $(A/V) \cdot k_a$ の値が一桁近く大きくなっており、ボロンの除去がより速く進行している。この原因を以下のように考察した。

6.4.2 項で述べたように、反応時のスラグ組成は $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 3 成分系となっており、スラグ中に多量の SiO_2 が存在している。前章 5.2 節にて検討したように、 SiO_2 成分を含有するスラグが関与する反応は、スラグの塩基度だけでなくスラグの粘性 (流動性) も大きな支配因子となることから、これら 2 つの因子に注目した。

CaO-CaF₂-SiO₂ 系スラグの塩基度の尺度として、CaF₂ 成分が中性成分であると仮定し、塩基性成分である CaO と酸性成分である SiO₂ の濃度の比を考える。Fig. 6-3 に示したスラグ組成の変化から明らかなように、●と○いずれのスラグ組成の場合も、反応時間が長時間になるにしたがって SiO₂ 量が増加しスラグの塩基度は低下している。しかしながら、各反応時間における●で示したスラグの CaO 濃度と SiO₂ 濃度の比は、○で示したスラグのそれと大きな違いはないことから、両者のスラグの塩基度は同程度であったものと考えられる。

それに対して、スラグ中の CaF₂ 濃度は大きく異なっている。この CaF₂ はスラグの塩基度には影響を及ぼさないものの、代表的なスラグの粘性を低下させるフラックスであることから、CaF₂ を多量に含有している○のスラグの流動性は、低 CaF₂ 組成である●のスラグより遙かに良好であったものと考えられる。したがって、○の方がスラグ中の物質移動抵抗が小さく、見かけの 1 次速度定数、 k_a が大きくなってボロンの除去がより促進されたものと考えられる。

6.4.4 ボロンの除去率およびシリコンの酸化損失率

6.4.2 項にて述べたように、本法を用いてボロンを酸化除去する場合は、式(6-4)で表されるシリコンの酸化損失も同時に起こっている。したがって、本処理法を評価するためには、除去されたボロン量だけでなくシリコンが酸化されることにより損失する量についても同時に検討する必要がある。そこで、ボロンの除去率、 E_B ならびにシリコンの酸化損失率、 O_{Si} をそれぞれ以下の式(6-11)ならびに式(6-12)のように定義し、これらの値を用いて本処理法を評価した。

$$E_B / \% \equiv \frac{M_{B(\text{in Si})}^0 - M_{B(\text{in Si})}}{M_{B(\text{in Si})}^0} \times 100 \quad (6-11)$$

$$O_{Si} / \% \equiv \frac{M_{Si(\text{in slag})}}{M_{Si}^0} \times 100 \quad (6-12)$$

ここで、 $M_{B(in Si)}^0$ および $M_{B(in Si)}$ はスラグ処理前および処理後のシリコン中ボロンの質量であり、 M_{Si}^0 および $M_{Si(in slag)}$ は処理前のシリコンの質量および処理中にスラグに吸収されたシリコンの質量である。これらの値を処理時間に対しプロットして Fig 6-5 (a), (b) に示す。(a) 図は CaF_2 濃度が 16 mass% のスラグを投入した結果を示しており、(b) 図は CaF_2 濃度が 44 mass% のスラグを投入した結果を示している。

この図から、両者とも反応時間が経過するにしたがって E_B , O_{Si} の値が大きくなっており、ボロンの除去とシリコンの酸化損失が同時に起こっていることが分かる。シリコンの酸化損失率、 O_{Si} は高々 4 % 程度であり、本実験ではシリコンの損失量は比較的少量であったのに対し、ボロンの除去率、 E_B は最大 70 % 近くに達しており、ボロンが効率よく除去されている。

また、(a) 図と (b) 図を比べた場合、 O_{Si} に関してはおおむね同じ速度で上昇しているのに対し、 E_B に関しては、(b) 図に示した高 CaF_2 組成のスラグの方が短い時間で上昇している。これは 6.4.3 項で述べたようにスラグの流動性に起因している。

6.4.5 「酸素・スラグ同時インジェクション法」を SOG-Si 製造プロセスへ適用するために必要な条件

本研究では、スラグを予めシリコン融体中に添加しておき、酸素のみを浴内に吹き込む手法をとった。しかしながらこの方法では、Fig. 6-3 に示したようにスラグ中の SiO_2 濃度が増加するため、

- (1) スラグの塩基度の低下
- (2) スラグの流動性の悪化

を招き、ボロンの除去反応に弊害が生じるものと考えられる。これらの欠点を改善するためには、熔融シリコン中に絶えず高塩基度・低粘性のスラグを酸素とともに供給し続ける必要がある。また、この精製法は本実験とは異なりスラ

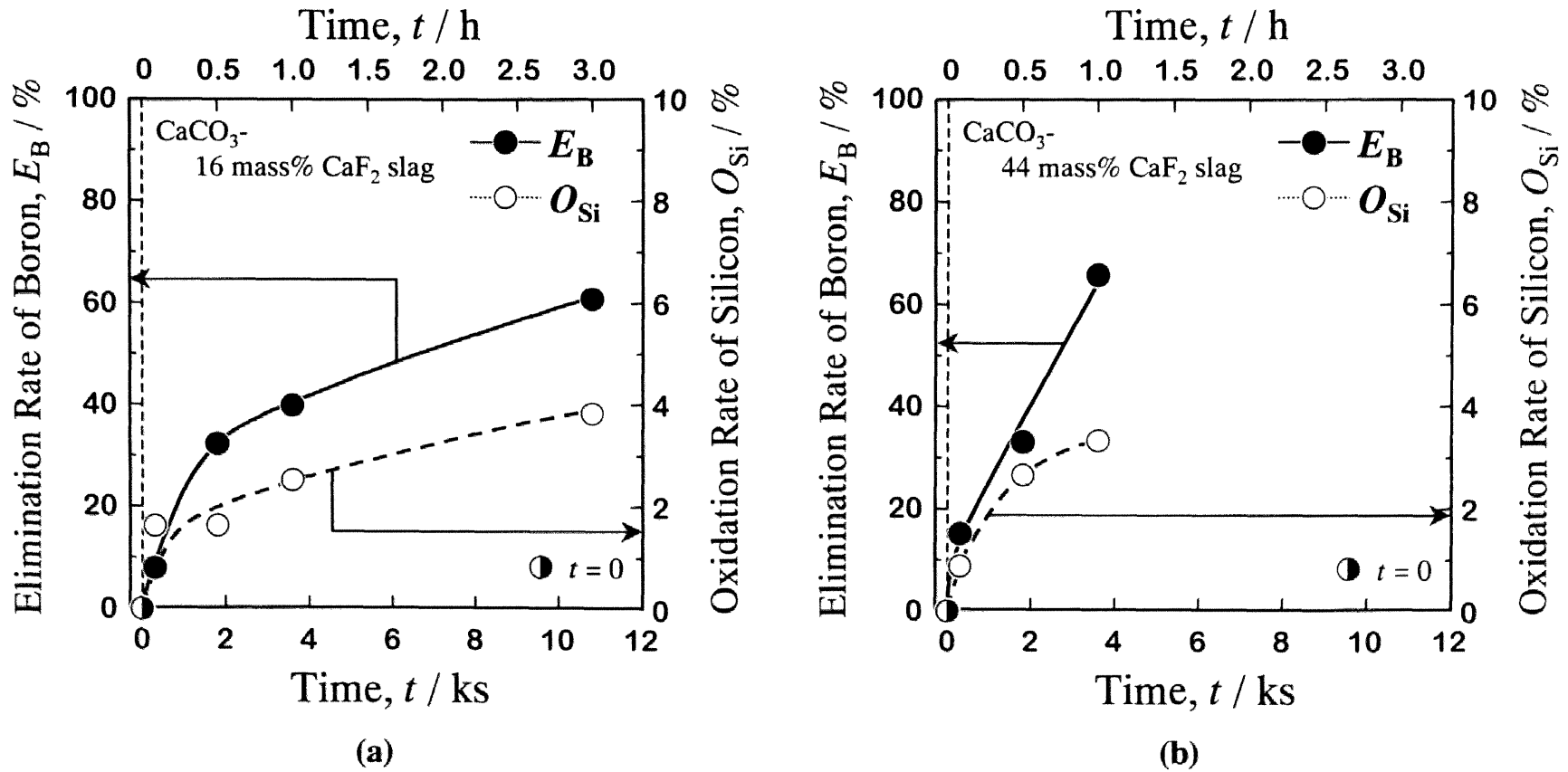


Fig. 6-5 Time dependence of elimination rate of boron and oxidation rate of silicon during treatments of (a) the CaCO₃-16 mass% CaF₂ slag and (b) CaCO₃-44 mass% CaF₂ slag by using oxygen gas injection at 1773 K.

グを分散させて供給することが可能であることから、上記(1)、(2)の欠点を改善するだけでなく、反応界面積が増加するという長所も有している。この「酸素・スラグ同時インジェクション法」を用いることにより、さらに効率よく熔融シリコンからボロンを除去できるものと考えられる。本処理法を SOG-Si 製造プロセスへ適用するためには、吹き込むガス組成、ガス流量、スラグ添加量の制御およびスラグ系の探索など、シリコンの酸化損失を抑えつつボロンをより効率的に除去することができる諸条件を明らかにすることが必要である。

6.5 結 言

本章では、これまで開発されているいずれのボロンの除去法よりも簡便で量産に適した処理法である CaCO_3 - CaF_2 系スラグ添加・酸素吹き込みによる熔融シリコン中のボロンの除去実験を行って以下の知見を得た。

- ① 本処理法を用いることにより、ボロン濃度を短時間で低減することができた。
- ② 本実験条件下では、除去速度はスラグ投入・酸素吹き込み開始直後を除いて、おおむね 1 次反応速度式にしたがっており、除去速度はスラグの流動性に大きく依存することを明らかにした。一方、開始直後はスラグ/熔融シリコン間でボロンの除去反応とは別にカルシウムとシリコンの酸素の交換反応も生じており、実験系が乱れていることから、ボロンの除去速度を解明するためにはさらに複雑な解析を要することが分かった。
- ③ ボロンの除去率およびシリコンの酸化損失率を算出し、反応が長時間になるにしたがって両者とも上昇する傾向にあった。
- ④ スラグ/熔融シリコン界面では、ボロンの酸化反応と同時にシリコンの酸化反応も同時に生じており、スラグの塩基度低下ならびに流動性悪化を引き起こし、ボロンの除去を妨げることが分かった。これらの欠点の改善ならびに反応界面積の増加が可能となる「酸素・スラグ同時インジェクション法」を用いることにより、さらに効率よくボロンを除去することが可能であると考えられ、この処理法を SOG-Si 製造プロセスの脱ボロン工程へ適用することが期待できる。

第 6 章の参考文献

- [6.1] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) : *SLAG ATLAS Second Edition*, (1995) [Verlag Stahleisen GmbH], 194.
- [6.2] Y. Kawai, N. Shinozaki and K. Mori : *Can. Metall. Q.*, 21(1982), 385.

総 括

本研究は、太陽電池用シリコン製造プロセスの開発に関する物理化学的基礎研究である。エネルギー供給システムを資源・環境問題の主因となっている現在の火力・原子力発電から無尽蔵でクリーンな太陽電池を用いた光発電へ転換するためには、太陽電池の原料となる高純度シリコンの量産型製造プロセスの開発が必要不可欠である。これまでに、熔融シリコン中不純物成分の冶金的除去法の開発が盛んに行われているが、不純物濃度がどこまで低減したかという議論に終始しており、除去反応の機構の解明、除去限界あるいは操業条件の確立をはじめとした平衡論的・速度論的検討は不十分であった。これは、熔融シリコン中の不純物成分の熱力学的挙動が明らかにされていないことに起因している。そこで本研究では、まず、除去反応の平衡論的・速度論的検討を可能にすべく、これまで蓄積されていない、ボロン、アルミニウム、カルシウムの希薄組成における熱力学データを化学平衡法により測定した。併せて、精製工程において熔融シリコン中に存在すると予想される酸素および窒素のガス系不純物の熱力学データ、ならびにこれらガス成分と不純物成分間の相互作用係数も測定した。次に、対象不純物として、これまで試みられてきた除去法では目標値まで濃度を低減させることが困難であり、プロセス開発上とりわけ問題となっているボロンとリンを選択し、量産に適した冶金的除去法としてスラグ処理法に注目して、本処理法を用いた不純物除去に関する実験を行い、先に測定した熔融シリコン中の不純物の熱力学データと組み合わせることにより、太陽電池用シリコン製造プロセスへの適用の可能性を検討し、適用した場合の操業条件を明らかにした。

以下に各章で得られた知見を記す。

第 2 章では、1723 K と 1773 K において、(1) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si-B}$ 融体間平衡実験と(2) $\text{BN}/\text{熔融シリコン}$ 間平衡実験を行って Si-B-N 系の熱力学データを測定した。

(1)の実験結果から、熔融シリコン中への窒素溶解反応の標準自由エネルギー変化ならびに B-N 間の相互作用助係数を決定した。

(2)の実験結果と B-N 間の相互作用係数から、熔融シリコン中のボロンの無限希薄における活量係数ならびに自己相互作用母係数を決定した。

本章で得られた Si-B-N 系の熱力学データを基に、本系の stability diagram を作成して本系の平衡関係を明らかにした。

第 3 章では、1723 K と 1773 K において、(1) $\text{SiO}_2/\text{熔融シリコン}$ 間平衡実験、(2) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{熔融シリコン}$ 間平衡実験および(3) $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}/\text{SiO}_2/\text{熔融シリコン}$ 間平衡実験を行って Si-Al-O 系の熱力学データを測定した。

(1)の実験の結果から、熔融シリコン中への酸素溶解反応の標準自由エネルギー変化を決定した。

(1) ~ (3)の実験結果から、熔融シリコン中の Al-O 間の相互作用助係数、熔融シリコン中のアルミニウムの無限希薄における活量係数および自己相互作用母係数を決定した。

本章で得られた Si-Al-O 系の熱力学データを基に、本系の stability diagram を作成して本系の平衡関係を明らかにした。

第 4 章では、1773 K において、(1) $\text{SiO}_2/\text{溶銅}$ 間平衡実験、(2) CaS 飽和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaS}$ スラグ/ 溶銅 間平衡実験および(3) CaO-SiO_2 系スラグ/ 熔融シリコン 間平衡実験を行い、 CaO に関する熱力学データおよび Si-Ca-O 系の熱力学データを測定した。

(1)の実験結果から(2)の実験結果の解析に必要な溶銅中のシリコンの活量係数を決定した。

(2)の実験結果を CaS 飽和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaS}$ 系スラグの Gibbs-Duhem の関係式を用いて解析することにより、この系のスラグ中の CaO と SiO_2 の活量を決定した。さらに、本実験の組成範囲では、本スラグ系が CaO-SiO_2 擬 2 成分系と近似

できることを明らかにした。また、過去の報告値に差異の見られる CaO の標準生成自由エネルギーを決定した。

(3)の実験結果と(2)の実験により得られた標準生成自由エネルギーをはじめとした CaO の熱力学データを組み合わせて、熔融シリコン中の 1 次および 2 次の Ca-O 間の相互作用助係数ならびにカルシウムの無限希薄における活量係数を決定した。

本章で得られた Si-Ca-O 系の熱力学データを基に CaO/熔融シリコン間の平衡関係を明らかにした。

第 5 章では、ボロンおよびリンを対象不純物として、スラグ/熔融シリコン間の不純物の平衡分配を利用するスラグ処理に注目して、各々の不純物の除去に適したスラグを選定し、1723 K あるいは 1773 K においてスラグ/熔融シリコン間の不純物成分の分配実験を行って平衡分配比を測定した。

ボロンに対しては、SiO₂ 飽和 NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 系スラグを選定し、酸化反応を利用した除去を試みた。これまで報告されているいずれのスラグ系よりも大きな分配比が得られたが、スラグ/熔融シリコン界面でのナトリウムとシリコンの酸素交換反応により、スラグの塩基度の低下・流動性の悪化を引き起こし、実機に適用できるほど大きな分配比は得られず、本系スラグによるボロンの酸化除去は困難であることが分かった。

リンに対しては、AlO_{1.5}-CaO-SiO₂ 系スラグ、CaO 飽和 CaO-CaF₂ スラグ、BaO-BaF₂ 系スラグを選定し、還元反応を利用した除去を試みた。1773 K での分配実験により得られた平衡分配比および各スラグの phosphide capacity を組み合わせることにより、各スラグに対するリンの平衡分配比を広い酸素分圧の範囲で推算した。この結果、酸素分圧一定の条件では CaO 飽和 CaO-CaF₂ スラグを用いた場合に最も高い分配比を示し、このスラグが高い脱リン能力を有することを明らかにした。

本章で得られた平衡分配比を基に、本処理法を用いてボロンおよびリン濃度を SOG-Si レベルまで低減させるための処理条件を明らかにした。

第6章では、ボロンを対象不純物として、第5章で得られた知見を踏まえて、高酸素分圧・高（スラグ）塩基度を瞬間的に実現させ、除去反応が平衡に達する前にボロンをスラグに吸収させる $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2$ 系スラグ添加・酸素吹き込みによる酸化除去を試み、ボロンの除去速度を調査した。

本処理法により、短い処理時間でボロン濃度を大幅に低減させることができ、本実験条件下では、反応開始直後を除き、ボロンはおおむね1次反応速度式にしたがって除去されることを明らかにした。また、その除去速度はスラグの流動性に大きく依存していることが分かった。一方、反応開始直後はスラグ/熔融シリコン間でカルシウムとシリコンの酸素交換反応が生じており、シリコン中へカルシウムが多量に溶解することを明らかにした。

ボロンの除去率およびシリコンの酸化損失率を算出し、反応が長時間になるにしたがって両者とも上昇する傾向にあることを明らかにした。

反応界面ではボロンの除去反応と同時にシリコンの酸化反応も生じており、スラグの塩基度低下・流動性悪化を引き起こし、ボロンの除去を妨げることが分かった。これらの欠点の改善ならびに反応界面積の増加が可能となる「酸素・スラグ同時インジェクション法」を用いることにより、ボロン濃度を SOG-Si レベルまで低減できる可能性があることを見出した。

本研究は、太陽電池用シリコン製造プロセス開発の一環として、熔融シリコン中のボロン、カルシウム、アルミニウム、酸素、窒素の熱力学データを測定し、熔融シリコン中の不純物成分の中でも、シリコン太陽電池を製造する際にとりわけ正確な濃度制御を要するボロンおよびリンを取りあげ、量産に適したスラグ処理による除去に関する研究成果をまとめたものである。しかしながら、製造プロセス開発の立場からすると、対象となる不純物成分は本研究で取り扱った成分以外にも数多く存在する。上工程から下工程まで見据えた太陽電池用シリコンの量産型製造プロセスフローを完成させるためには、これらの成分についても熱力学データの測定ならびに精製法の開発を行っていく必要がある。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、現在に至るまで終始、懇篤なるご指導とご鞭撻を賜りました名古屋大学教授、山内睦文先生に深甚なる謝辞を表します。

本研究を遂行するにあたり、現在に至るまで終始、懇篤なるご指導と有益なご討論を賜りました名古屋大学教授、藤澤敏治先生に深甚なる謝意を表します。

本論文の作成にあたり、有益なご助言とご鞭撻を賜りました名古屋大学教授、野村宏之先生、興戸正純先生に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、懇篤なるご指導とご討論を賜りました名古屋大学助手、Gerardo R. F. Alvear Flores 先生、名古屋大学助手、黒田健介先生に深甚なる謝意を表します。

本研究を遂行するにあたり、実験装置の作製、機器分析など様々なご指導を賜りました安達幸男技官、高井章治技官、栗本和也技官、山田真志技官に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、ご指導とご討論を賜りました、東京工業大学助教授、福山博之先生に謝意を表します。

本研究を共に遂行していただきました、新保洋一郎、萬條和宏、谷田一真、毛利信之、岩堀伸哉、林宏暁、稲垣雅洋の各氏に心より感謝の意を表します。

長い研究生生活の中で、同じ研究者の道を志す学友として、多岐にわたり多大なご協力を頂きました、佐野浩行君に厚く感謝の意を表します。

研究生生活全般にわたって、ご援助下さいました名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻材料物理化学講座の卒業生ならびに在校生の皆様に感謝の意を表します。

最後に、今日に至るまで終始暖かく見守ってくれた両親ならびに弟に深く感謝します。

研究業績

1. 学術論文

No.	論文題目	発表雑誌等の名称および発表年月	著者	本論文における関連する章
1	熔融シリコン中のボロンの活量	資源と素材, Vol. 114, No. 11, pp. 807-812, (1998)	棚橋 満 藤澤敏治 山内睦文	第 2 章
2	Si-Al-O 系の熱力学	資源と素材, Vol. 115, No. 2, (1999), 掲載決定	棚橋 満 谷田一真 林 宏暁 藤澤敏治 山内睦文	第 3 章
3	CaS 飽和 CaO-SiO ₂ -CaS スラッグの成分活量と CaO の標準生成自由エネルギー	資源と素材, Vol. 115, No. 4, (1999), 掲載決定	棚橋 満 毛利信之 岩堀伸哉 藤澤敏治 山内睦文	第 4 章
4	Thermodynamics of the Si-Ca-O System	Mater. Trans., JIM, 投稿中	M. Tanahashi N. Mouri T. Fujisawa Ch. Yamauchi	第 4 章

2. 国際会議等

No.	論文題目	発表雑誌等の 名称および発 表年月	著者	本論文に おける関 連する章
1	Thermodynamics of the Si-B-N System	Proc. of Int. Symp. on Value-Addition Metallurgy, Feb. 1998, pp. 103-109, San Antonio	M. Tanahashi T. Fujisawa Ch. Yamauchi	第2章

3. 解説およびシンポジウム等

No.	論文題目	発表雑誌等の 名称および発 表年月	著者	本論文に おける関 連する章
1	ソーダスラグによる溶融 Pb からの不純物除去に関する熱力学的検討	資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料, P-9, pp. 33-35, (1993)	鈴木健一 G. R. Alvear 棚橋 満 福山博之 藤澤敏治 山内睦文	—
2	材料の創生と再生 —生まれろ新機能！甦れ廃棄物！—	Boundary, (1999), 掲載決定	佐野浩行 棚橋 満	—