溶融シリコン中のリン，アルミニウムならびに カルシウムの蒸発除去

湯下憲吉 花澤和浩
西川浩二[†] 寺嶋久榮^{††}

川崎製鉄株式会社技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 10 (1997), pp. 1086-1093

Removal of Phosphorus, Aluminum and Calcium by Evaporation in Molten Silicon

Noriyoshi Yuge, Kazuhiro Hanazawa,
Kohji Nishikawa[†] and Hisaei Terashima^{††}

Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corporation, Chiba 260

Vacuum refining under the atmospheres of $8.0 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2}$ Pa was applied for removing phosphorus, aluminium and calcium in metallurgical grade silicon (MG-Si) at 1722~1915 K, and the low-pressure refining under the atmospheres of 4.0~190 Pa was applied for removing phosphorus at 1733~1823 K.

The phosphorus and calcium contents decreased under 0.1 mass ppm by vacuum refining at 1915 K. The removal rates of these elements from molten silicon were roughly expressed by the equations of the first order. The apparent rate constants were expressed as follows;

$$\ln k_P (\text{m/s}) = -2.29 - 15600/T$$

$$\ln k_{Al} (\text{m/s}) = 0.72 - 22400/T$$

$$\ln k_{Ca} (\text{m/s}) = -0.60 - 17700/T$$

The activation energy of removing phosphorus, aluminium and calcium from molten silicon were estimated to be 130 kJ/mol for phosphorus, 186 kJ/mol for aluminium and 147 kJ/mol for calcium, respectively. It has been demonstrated that the overall removing rates of these elements are controlled by the diffusion in molten silicon and the evaporation from the silicon surface.

The phosphorus content was also decreased by the low-pressure refining. The removal rate of phosphorus was roughly expressed by the equation of the first degree. It increased with decreasing atmospheric pressure, but did not change with increasing melting temperature.

The evaporation rate of silicon observed by vacuum refining was expressed as follows:

$$\ln V_{Si} (\text{kg/m}^2 \text{ s}) = 8.29 - 32000/T$$

(Received November 13, 1996)

Keywords: refining, metallic silicon, removal, vaporization, phosphorus, aluminium, calcium, activation energy, mass transfer controlled, chemical reaction controlled

I. 緒 言

近年の環境汚染，石油代替エネルギーの確保等の問題に対して太陽電池の利用が着目されている．太陽電池の中でも結晶 Si 系太陽電池は電力供給用として最も実用化に近いと考えられている．その原料 Si には半導体用多結晶 Si (SEG-Si) の規格外品が用いられ，供給量には限りがあるため，太陽電池の普及に伴って原料 Si が不足すると危惧されている．これに対し，太陽電池用原料 Si (SOG-Si) の製造法として，金属 Si (MG-Si) を冶金的手法を用いて精製する方法が提案さ

れている⁽¹⁾⁽²⁾．太陽電池の基板として使用する Si 中の不純物の許容濃度は厳しく，例えば Al は $< 3.0 \times 10^{16}$ atoms/cm³ (< 0.58 mass ppm)，P は $< 7.0 \times 10^{14}$ atoms/cm³ (< 0.014 mass ppm) がそれぞれ要求される⁽³⁾．したがって，MG-Si を精製して SOG-Si として使用する場合，MG-Si に含有される不純物元素を除去しなければならない．

Si が凝固する際の P の平衡分配係数は 0.35 と大きい値であるため，一方向凝固法，Czochralski 法などの凝固偏析を利用する精製方法を利用して P を除去することは効率が悪いと推定される．これに対し，真空溶解法，電子ビーム (EB) 溶解法が Si 中の P の除去には有効であり，Al, Ca も同時に除去しうるとの報告がある⁽⁴⁾⁽⁵⁾．しかし，P の除去に関して除去限界が 3~6 mass ppm とされており，SOG-Si としての所要濃度まで除去されていない．そこで本報ではこれら

[†] 現在：(株)ブライソン・ジャパン (Present address: Blayson Japan Co. Ltd.)

^{††} 現在：(財)日本品質保証機構 (Present address: Japan Quality Assurance Organization)

高蒸気圧元素の真空溶解法による SOG-Si レベル(<0.1 mass ppm) までの除去に関する検討結果を述べる。

II. 実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置は、溶解室、真空ポンプ(回転式真空ポンプ、および油拡散真空ポンプ)、高周波誘導コイル、および黒鉛坩堝から構成される。この装置では雰囲気圧力が 1 Pa 未満の状態での Si 中の P, Al, Ca の挙動を調べる溶解実験(以下、真空溶解実験)を行った。さらに、P 除去速度への溶解雰囲気圧力の影響を調べるため、雰囲気圧力 1 Pa 以上での溶解実験(以下、減圧溶解実験)も行った。減圧溶解実験に用いた装置の基本構成は真空溶解実験で用いたものと同様で、高周波誘導コイルが抵抗式加熱ヒータに、油拡散真空ポンプがメカニカルブースタポンプに替わり、さらに溶解室内雰囲気の圧力を調整する Ar 配管が付属される。

試料には公称純度 99.5% の MG-Si を用いた。試料に含まれる代表的な不純物濃度を Table 1 に示す。Si 中の P の分析は 1 mass ppm 以上の濃度は ICP 発光法によって、1 mass ppm 以下の濃度は ICP 質量法によって行った。Al, Ca の分析は ICP 発光法を用いて行った。本実験で採用した分析法における定量下限値は P, Al, Ca についてそれぞれ、0.1 mass ppm, 1 mass ppm, 0.1 mass ppm であった。

1. 真空溶解実験

外径 35 mm, 内径 25 mm, 深さ 80 mm の黒鉛坩堝内に MG-Si 4.0×10^{-2} kg を溶解室内の高周波誘導コイル内に設置した。溶解室内を真空ポンプにて $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2}$ Pa の真空状態にした後黒鉛坩堝を高周波誘導加熱して昇温を始めた。徐々に加熱を行い、約 3.0 ks 後に Si の溶解を確認した。この後、1772~1915 K の所定温度に達するように高周波出力を調整した。Si の温度はあらかじめ高周波出力と Si の温度の関係を SEG-Si, Fe(純度 99.9%), Ti(純度 99.5%), Pt(純度 99.9%) の融点を用いて求めておき、高周波出力を調整することによって制御した。

所定温度となる高周波出力値に設定完了した 0.3 ks 後を実験開始とした。これは上述の予備実験の結果、Si が設定温度に到達するまでに 0.3 ks 要したためである。実験時間

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1 Impurity contents in metallic silicon used in the experiments. (mass ppm)

P	Al	Ca	Fe	Ti	B	C
20~27	570~900	80~150	440~600	31~60	22~30	500~830

Table 2 Experimental conditions for removing phosphorus, aluminium and calcium in molten silicon.

(a) Vacuum melting

Sample mass, W_{Si}	2.0×10^{-2} , 4.0×10^{-2} , 1.0 kg
Temperature, T	1772~1915 K
Pressure, P_T	$8.0 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2}$ Pa
Time, t	0~7.2 ks

(b) Low-pressure melting

Sample mass, W_{Si}	5.0 kg
Temperature, T	1773~1823 K
Pressure, P_T	4.0~190 Pa
Time, t	0~60 ks

を 0.6~7.2 ks と変化させ、実験終了後ただちに高周波出力を 0 にして Si を急冷凝固し、坩堝内の Si を全量分析に供した。また、溶解の前後で坩堝と試料の質量を測定し、この減少量を Si の減少量として扱った。

溶解量の影響を調べるため、溶解量 2.0×10^{-2} kg を同一の坩堝に装入した溶解実験、溶解量 1.0 kg を外径 120 mm, 内径 80 mm, 深さ 180 mm の黒鉛坩堝に装入しての溶解実験も行った。実験条件を Table 2 に示す。

2. 減圧溶解実験

外径 260 mm, 内径 180 mm, 深さ 200 mm の黒鉛坩堝内に MG-Si 5.0 kg を装入して溶解室内のヒータ内に設置した。溶解室内を真空ポンプにて 0.1~1 Pa の真空状態にした後、溶解室内を Ar で大気圧に置換し昇温を始めた。Si が溶解した後 1773~1823 K の所定温度に達するように調整した。所定温度に到達すると分析用 Si を石英管にて吸引採取して急冷凝固した。この後真空ポンプで溶解室内を 40~190 Pa の所定圧力に減圧調整した。溶解室内が所定圧力に達した時点を実験開始として実験時間を 7.2~36 ks と変化させた。溶解完了後溶解室内を Ar にて大気圧に戻し、分析用 Si を吸引採取して急冷凝固した。溶解開始、溶解終了時に Si に熱電対を挿入することによって温度を測定し、その平均温度を溶解温度とした。溶解中は黒鉛坩堝横に挿入した熱電対を用いて温度制御を行った。実験条件を Table 2 に示す。

III. 実験結果と考察

1. Si 中の P, Al, Ca 濃度の変化

(1) 真空溶解実験における P, Al, Ca 濃度の変化

真空溶解実験での Si 中の P 濃度変化の一例として、 $1.4 \sim 1.6 \times 10^{-2}$ Pa の真空中において 1722, 1821, 1915 K で Si 4.0

Fig. 2 Change in phosphorus content in molten silicon during vacuum refining.

$\times 10^{-2}$ kg を溶解したときの Si 中の P 濃度の溶解時間に対する変化を Fig. 2 に示す。P 濃度は溶解時間の経過とともに減少し、溶解温度が高いほど P が早く除去された。とくに溶解温度が 1915 K のときには溶解時間 7.2 ks で P 濃度は 0.1 mass ppm 以下になった。これまでの真空雰囲気中で Si を溶解した報告では、鈴木ら⁽⁴⁾は、MG-Si 2.0×10^{-2} kg を黒鉛坩堝中で圧力 2.7×10^{-2} Pa、温度 1723, 1823 K にて高周波加熱溶解し、3.6 ks 間の溶解で P 濃度が 32 mass ppm から 6~7 mass ppm に減少したと報告しており、真空溶解が P の除去に有効であることを実証した。しかし、溶解時間が 2.7 ks 以降は P 濃度の減少は認められなかった。また、Ikeda と Maeda⁽⁵⁾は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa の真空雰囲気中で MG-Si 5.0×10^{-2} kg を EB 溶解し、初期 P 濃度 38~45 mass ppm が 1.8 ks という短時間の溶解で 3~6 mass ppm に減少した結果を得た。しかし、この実験でも溶解開始後 0.9 ks までに急激に P 濃度が減少し、その後減少しなかった。いずれの場合も、真空雰囲気中で溶解することが P 除去に有効であることが示されたが、P の除去限界は 3~6 mass ppm であった。しかし、Fig. 2 で P 濃度は真空溶解法によって 0.1 mass ppm 以下になることがわかり、本法が SOG-Si レベルまでの P の除去に用い得ることが確認された。P の除去限界について、これまでの報告と本実験結果との差は明確ではない。しかし、 10^{-2} Pa という溶解雰囲気の圧力を考慮すると、排気系を含めた装置のコンダクタンスの影響が考えられる。すなわち、本実験装置では気相に放出された P が排気系に移動しやすい状況にあったため、0.1 mass ppm 以下まで除去されたと考えられる。

真空溶解実験における Si 中の Al 濃度変化、Ca 濃度変化の一例として、上記と同一の溶解実験における Al 濃度および Ca 濃度の溶解時間に対する変化を Fig. 3, 4 に示す。Al

Fig. 3 Change in aluminium content in molten silicon during vacuum refining.

Fig. 4 Change in calcium content in molten silicon during vacuum refining.

濃度および Ca 濃度とも、P 濃度の場合と同様に溶解時間の経過とともに減少し、溶解温度が高いほどそれぞれ早く除去された。Al 濃度は本実験条件では 53 mass ppm まで除去された。しかし SOG-Si レベルまでは除去されておらず、Al を除去するためには Si 中の Al の凝固時の平衡分配係数が小さいことを利用した凝固精製法との併用などを検討する必要がある。Ca については溶解温度が 1821, 1915 K のとき溶解時間 7.2 ks で 0.1 mass ppm 以下に除去され、P と同様本法が SOG-Si レベルまでの Ca の除去に用い得ることが確認された。

なお、本溶解実験では試料に含有される Fe, Ti, B に濃度変化は観察されなかった。

Fig. 5 Change in phosphorus content in molten silicon during low-pressure refining.

(2) 減圧溶解実験における P 濃度の変化

減圧溶解実験における Si 中の P 濃度変化の一例として、Si 5.0 kg を 190 Pa の減圧 Ar 雰囲気において 1773, 1823 K で溶解したときの、P 濃度の溶解時間に対する変化を Fig. 5 に示す。P 濃度は溶解時間の経過とともに減少したが、真空溶解実験よりも除去速度はきわめて小さく、60 ks の溶解でも 1 mass ppm までも除去されなかった。また、P 除去速度の溶解温度による差は明瞭でなかった。

以上の真空溶解実験および減圧溶解実験は、いずれも試料中の P 濃度が 20~27 mass ppm と微量であった。三木ら⁽⁶⁾によれば、このような低 P 濃度の Si と平衡する気相中の P の形態は P(g) である。すなわち、本実験では Si 中の P は P(g) として気相に蒸発除去されたと考えられる。また、Al, Ca についても鈴木ら⁽⁴⁾が検討したように、本実験でもそれぞれ Al(g), Ca(g) として気相に蒸発したと考えられる。

2. Si 中の P, Al, Ca の除去速度

Si 中の P, Al, Ca などの成分 i が気相に単原子として蒸発するとき、蒸発反応は次式で表される。

この反応の素過程は、

- (1) 溶液中の成分 i の気/液界面への移動
- (2) 気/液界面での蒸発反応
- (3) 気/液界面での成分 i の気相への移動

総括物質移動速度 N_i は、理想気体を仮定すると次のように表される。

$$N_i = A k_i (c_{ib} - p_{ib}/RT) \quad (2)$$

$$k_i = 1 / \{ (1/k_G) + (1/k_V) + (1/k_L) \} \quad (3)$$

ここで、 k_i は総括反応速度係数、 k_L, k_G はそれぞれ液相側、気相側の物質移動係数、 k_V は気/液界面での蒸発反応速度係数、 c_{ib}, p_{ib} はそれぞれ i の液相バルクでの濃度と気相バ

ルクでの分圧、 A は反応界面積を示す。

(1) P の除去速度

Si を真空あるいは減圧 Ar 雰囲気で溶解した本実験では、気相中の P 分圧は $p_{pb} = 0$ とみなすことができる。したがって、P 除去速度は次の式(4)あるいは式(5)で表される。

$$-d C_P / dt = k_P (A/V) C_P \quad (4)$$

$$\ln C_P / C_P^i = -k_P (A/V) t \quad (5)$$

ここで、 C_P, C_P^i は各々 Si 中の任意時間、初期 P 濃度 (mass ppm)、 k_P は総括 P 除去速度係数 (m/s)、 t は溶解中の任意時間 (s)、 V は Si の体積 (m^3) である。Fig. 2, 5 の結果を、縦軸に C_P / C_P^i の対数値を、横軸に溶解時間をとって Fig. 6, 7 に示す。いずれの場合も、 C_P / C_P^i の対数値と溶解時間との間にはよい直線関係が成立し、本実験結果は式(5)で整理できることが確認された。図中の各直線の勾配より P の総括除

Fig. 6 Relation between phosphorus content and time in vacuum refining.

Fig. 7 Relation between phosphorus content and time in low-pressure refining.

Fig. 8 Relation between k_p and temperature in vacuum refining.

去速度係数 k_p が算出される。真空溶解実験で得られた k_p の温度変化を Fig. 8 に示す。溶解量が 2.0×10^{-2} kg, および 1.0 kg での実験結果も式(5)に従うことが別途確認されたので、これらの k_p の値も同図中に併記した。なお本報では反応界面として Si の自由表面を想定して界面積には坩堝の断面積を用いた。溶解量が 2.0×10^{-2} , 4.0×10^{-2} , 1.0 kg と変化しても溶解温度がほぼ同一であれば、得られた k_p の値はほぼ一定値であった。溶解温度が 1915 K での k_p の値は 1722 K でのその約 2 倍で、P の除去には温度が高いことが有効であることがわかる。 k_p の温度依存式として次式を得た。

$$\ln k_p (\text{m/s}) = -2.29 - 15600/T \quad (6)$$

これより、Si 中の P 除去反応の活性化エネルギーとして $e_p = 130$ (kJ/mol) を得た。本実験のような溶液からの蒸発による溶液中の成分の除去を考えたとき、ここで得られた活性化エネルギーの値は、一般に得られている気相中の拡散係数の活性化エネルギー $10 \sim 70$ (kJ/mol) よりも大きく、溶液中の拡散係数の活性化エネルギー $40 \sim 150$ (kJ/mol) の値に近い。したがって、本実験での P 除去反応は液相中の気/液界面への移動、または気/液界面での蒸発反応が反応速度を支配していることが示唆される。

なお、図中に鈴木ら⁽⁴⁾が 2.7×10^{-2} Pa の真空中で溶解して得た k_p の値も併記した。彼らは k_p に温度依存性はなく一定であると報告しているが、本実験結果との比較のために図中に記した。本実験結果は 1722 K で鈴木らの結果よりもやや低い値を示したが、1823 K 近傍では彼らの値とよく一致した。1722 K での値は実験誤差を考慮すれば一致しているとなすことができる範囲内にあると考えられ、本実験で得た k_p の値が妥当なものであると考えられる。

一方、減圧溶解実験においても Fig. 7 の直線の勾配から同様に k_p が算出され、その温度変化を Fig. 9 に示す。なお、溶解雰囲気圧力が $4.0 \sim 5.3$ Pa での実験結果も式(5)にしたがっていたことが別途確認されたため、この雰囲気圧

Fig. 9 Relation between k_p and temperature in low-pressure refining.

Fig. 10 Relation between k_p and atmospheric pressure.

力での k_p の値も同図中に併記した。溶解雰囲気圧力 $4.0 \sim 5.3$ Pa, 190 Pa での k_p の値はいずれの雰囲気圧力でも、溶解温度に依存せず一定であることが示された。これは、先に示した真空溶解で k_p の値が溶解温度によって変化した結果とは異なるため、P の除去反応の律速過程が溶解雰囲気圧力によって変化することを示していると考えられる。また得られた k_p の値は真空溶解実験での結果よりも 1 桁以上小さく、Si からの P の除去には、溶解雰囲気圧力を小さくすることが必要であることがわかる。

以上の真空溶解実験、減圧溶解実験で得た P の総括除去速度係数 k_p と溶解雰囲気圧力との関係を一括して Fig. 10 に示す。同図では大まかに溶解温度を 1722~1773 K, 1774~1823 K, 1824~1915 K の 3 つの範囲に分けて示した。雰囲気圧力が $1 \sim 10^2$ Pa 程度の減圧雰囲気では、 k_p は溶解温度によらず雰囲気圧力にのみ依存し、図に示したように対数

表示で直線関係が成立した。この圧力範囲では雰囲気圧力が 2 桁大きくなると k_p の値が約 1 桁小さくなった。ところが、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ Pa の真空雰囲気では圧力が小さくなるにしたがって k_p の雰囲気圧力に依存する傾向は薄れて、減圧雰囲気での直線関係から大きく偏倚して $10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の大きさに留まり、溶解温度に依存することが認められた。

$1 \sim 10^2$ Pa の減圧雰囲気での溶解では、 k_p が溶解温度に依存せず雰囲気圧力のみに依存したことから、気相中の物質移動が P の除去反応に大きく寄与していることが考えられる。しかし、溶解方法が抵抗式加熱法であるため液相中の物質移動を無視する条件を満足しているとは考え難いことから、液相中の物質移動と気相中の物質移動の混合律速とするのが妥当と考えられる。 10^{-1} Pa 以下の真空雰囲気の溶解では、雰囲気圧力の影響が少なくなり溶解温度の影響が現れた。いま溶液の自由表面からの成分 i の蒸発反応を考える。このとき蒸発速度は式(7)のいわゆる Hertz-Knudsen-Langmuir の式に従い、蒸発速度係数は式(8)で示される。

$$V_i = \alpha (M_i / 2 \pi RT)^{1/2} p_i \quad (7)$$

$$k_i^p (\text{m/s}) = 0.316 \alpha (M_i / 2 \pi RT)^{1/2} \cdot \exp(-\Delta G^\circ / RT) / \rho_{\text{Si}} \quad (8)$$

ここで、 V_i は成分 i の蒸発速度 ($\text{kg/m}^2 \text{s}$)、 M_i は成分 i の原子量、 p_i は成分 i の蒸気圧 (Pa)、 α は凝縮係数 (無次元、 $\alpha=0 \sim 1$)、 ΔG° は式(9)の反応の自由エネルギー変化 (J/mol)、 ρ_{Si} は Si 浴の密度 (kg/m^3) である。

$$P(\text{in liquid Si}) = P(\text{g}) \quad (9)$$

$\alpha=1$ とし、 ΔG° は三木らの報告値⁽⁶⁾、 ρ_{Si} は文献値⁽⁸⁾を用いて式(8)にしたがって P の蒸発速度係数 k_p^p を算出すると、1723 K のとき $1.1 \times 10^{-6} (\text{m/s})$ 、1923 K のとき $1.8 \times 10^{-5} (\text{m/s})$ である。実験で得られた値は、Fig. 9 に示した通り各々、 $1.2 \times 10^{-5} (\text{m/s})$ 、 $3.0 \times 10^{-5} (\text{m/s})$ で 1723 K では 1 桁小さい値であるものの温度が高くなるとほぼ同等の値である。したがって、ここでは P の除去反応への蒸発反応の寄与は無視できないと考えられる。さらに、先に求めた活性化エネルギーの値は物質移動の律速を考えるには大きな値であった。したがってこの圧力範囲では、液相中の物質移動と蒸発反応との混合律速とするのが適切と考えられる。

Ward と Aurini⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ は Fe 中の Mn の蒸発挙動について詳細な検討を行った。高周波誘導溶解法を用いて 1853 K、 $10^{-1} \sim 10^5$ Pa の範囲で Mn の挙動を調べ⁽⁹⁾、Fe 中の Mn の除去反応は、(1) 10 Pa 以下では液相中の物質移動と蒸発反応の混合律速、(2) $10 \sim 10^2$ Pa では液相中の物質移動と気相中の物質移動の混合律速、(3) 10^2 Pa 以上では気相中の物質移動の律速であることを明らかにした。さらに 1 Pa 近傍で 1441~2083 K と溶解温度を変化させ⁽¹⁰⁾、(a) 1703 K 以下では液相中の物質移動律速、(b) 1703 K 以上では蒸発反応の律速であることを解明した。また、Bryan ら⁽¹¹⁾ は Cu 中の Bi の挙動について 1473 K (1458~1573 K)、 $10^{-1} \sim 10^5$ Pa の範囲で調べ、(1) 1 Pa 以下では液相中の物質移動と蒸発反応の混合律速、(2) $1 \sim 10^2$ Pa では液相中の物質移動、蒸発反応と

気相中の物質移動の混合律速、(3) 10^2 Pa 以上では気相中の物質移動の律速であることを明らかにした。以上の 2 者は検討対象物が Fe 中の Mn、Cu 中の Bi と異なっているが、溶解雰囲気の圧力が除去反応機構を決定し、極低圧雰囲気では液相中の物質移動と蒸発反応の混合律速、中低圧雰囲気では液相中の物質移動と気相中の物質移動の混合律速、あるいはさらに蒸発反応との混合律速、低圧雰囲気では気相中の物質移動の律速であると結論づけている。Si 中、Fe 中あるいは Cu 中では不純物の挙動が異なる可能性はあるものの、前述の本検討結果を裏付けるものであると考えられる。

(2) Al, Ca の除去速度

前節での P に関する検討と同様、真空溶解実験では気相中の Al, Ca 分圧は $p_{\text{Alb}} = p_{\text{Cab}} = 0$ とみなすことができるため、除去速度は各々式(10)~(13)で表される。

$$-d C_{\text{Al}}/dt = k_{\text{Al}} (A/V) C_{\text{Al}} \quad (10)$$

$$\ln C_{\text{Al}}/C_{\text{Al}}^i = -k_{\text{Al}} (A/V) t \quad (11)$$

$$-d C_{\text{Ca}}/dt = k_{\text{Ca}} (A/V) C_{\text{Ca}} \quad (12)$$

$$\ln C_{\text{Ca}}/C_{\text{Ca}}^i = -k_{\text{Ca}} (A/V) t \quad (13)$$

ここで、 C_{Al} 、 C_{Al}^i 、 C_{Ca} 、 C_{Ca}^i はそれぞれ Si 中の Al, Ca の任意時間における濃度および初期濃度 (mass ppm)、 k_{Al} 、 k_{Ca} は Al, Ca の総括除去速度係数 (m/s) である。Fig. 3, 4 に示した結果を、縦軸に $C_{\text{Al}}/C_{\text{Al}}^i$ 、 $C_{\text{Ca}}/C_{\text{Ca}}^i$ の対数値を、横軸に溶解時間をとって Fig. 11 に示す。両者の間にはよい直線関係が成立し、P の場合と同様に上述の反応式で整理できることが確認された。この直線の勾配から算出される k_{Al} 、 k_{Ca} の温度変化を Fig. 12 に示す。溶解量が $2.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$ 、および 1.0 kg での実験結果も式(11)、(13)にしたがっていたことが別途確認されたのでこれらの値も同図中に併記した。P の結果と同様、溶解量が 2.0×10^{-2} 、 4.0×10^{-2} 、1.0 kg と変化しても溶解温度がほぼ同一であれば、得られた値はほぼ一定値で、上述の検討が妥当であることがわかる。 k_{Al} 、 k_{Ca} の温度

Fig. 11 Relation between aluminium and calcium content and time in vacuum refining.

Fig. 12 Relation between k_{Al} , k_{Ca} and temperature in vacuum refining.

依存式としてそれぞれ次式を得た.

$$\ln k_{Al}(\text{m/s}) = 0.72 - 22400/T \quad (14)$$

$$\ln k_{Ca}(\text{m/s}) = -0.60 - 17700/T \quad (15)$$

これより, Si 中の Al, Ca 除去反応の活性化エネルギーとして $e_{Al}=186(\text{kJ/mol})$, $e_{Ca}=147(\text{kJ/mol})$ を得た. なお, 図中に鈴木ら⁽⁴⁾が $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空中で溶解して得た k_{Al} , k_{Ca} の値も併記した. ここでも, P の場合と同様彼らは k_{Al} , k_{Ca} に温度依存性はなく一定であると報告しているが, 本実験結果との比較のため参考に図中に記した. Al の場合, 本実験結果は彼らの測定値の約 1/2 の値であり, Ca の場合は彼らの測定値によく一致した. これらの差違の原因は不明であるが, P の場合と同様に実験誤差を考慮すれば一致しているとみなすことができる範囲内にあると考えられ, 本実験結果が妥当であると考えられる. k_{Al} , k_{Ca} と溶解雰囲気圧力との関係を Fig. 13 に示す. 実験を行った圧力範囲 $8.0 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ では k_{Al} , k_{Ca} とともに雰囲気圧力が大きくなるとやや小さな値を示す傾向が認められるが, 前節で検討した Fig. 10 と比較すると各々の圧力依存性は P の場合と同様に少ない.

Al, Ca の除去反応は, 以上の結果得られた活性化エネルギー, k_{Al} , k_{Ca} の圧力依存性が小さいことを考慮し, さらに前節での P 除去反応での検討結果を考慮すると, 液相中の物質移動と蒸発反応との混合律速とするのが妥当であると考えられる.

3. Si の蒸発

真空溶解実験では, 溶解中に Si の蒸発による炉内壁への付着が観察された. 溶解中の Si の質量変化の一例として, $1.4 \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の真空中において 1722, 1821, 1915 K で Si $4.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$ を溶解したときの Si の質量変化量の溶解時間に対する変化を Fig. 14 に示す. Si の質量は溶解時間の経過とともに直線的に減少し, 溶解温度が高いほど減少量が大きかった. 同図の勾配から Si の単位時間, 単位面積当

Fig. 13 Relation between k_{Al} , k_{Ca} and pressure in vacuum refining.

Fig. 14 Change in silicon loss by vaporization during vacuum refining.

りの質量変化量, すなわち蒸発速度 $V_{Si}(\text{kg/m}^2 \text{ s})$ を算出し, その温度変化を Fig. 15 に示す. 溶解量が $2.0 \times 10^{-2} \text{ kg}$, および 1.0 kg での結果も Fig. 14 と同様の傾向, すなわち Si の質量の変化は溶解時間とともに直線的に変化したので, その勾配から $V_{Si}(\text{kg/m}^2 \text{ s})$ を算出して同図中に併記した. 溶解雰囲気の圧力を $8.0 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の範囲で変化させ, Si 溶解量も 2.0×10^{-2} , 4.0×10^{-2} , 1.0 kg と変化させたが, 温度が同一であれば Si の蒸発速度も同一値であった. Si の蒸発速度の温度依存式として次式を得た.

$$\ln V_{Si}(\text{kg/m}^2 \text{ s}) = 8.29 - 32000/T \quad (16)$$

Si の蒸発について Hertz-Knudsen-Langmuir の式の適用を試みる.

$$V_{Si} = \alpha (M_{Si}/2 \pi RT)^{1/2} p_{Si} \quad (17)$$

Fig. 15 Relation between vaporization rate of silicon and temperature in vacuum refining.

$\alpha=1$ を仮定し、Si の蒸気圧は文献値⁽¹²⁾を用いて式(17)によって Si の蒸発速度を算出した結果を Fig. 15 中に破線で示す。測定した Si の蒸発速度は Hertz-Knudsen-Langmuir の式による蒸発速度よりも全温度域で小さい値を示し、高温域になるほどより一層小さい値を示した。両者の値を比較することにより、1723, 1823, 1923 K における凝縮係数 α は各々 0.706, 0.450, 0.301 と求められた。一般に本実験のような真空溶解では凝縮係数を 1 として取り扱っている例が多いが、この結果から今後凝縮係数 α の測定が望まれる。

IV. 結 言

MG-Si を黒鉛坩堝中で $8.0 \times 10^{-3} \sim 3.6 \times 10^{-2}$ Pa, 1722 ~ 1915 K の範囲で真空溶解して Si 中の P, Al, Ca の挙動を調べた。さらに $4.0 \sim 190$ Pa, 1773 ~ 1823 K の範囲で減圧溶解して Si 中の P の挙動を調べた。その結果以下の知見を得た。

(1) 真空溶解実験の結果、Si 中の P 濃度、Ca 濃度が 0.1 mass ppm 以下に低減し、本法が SOG-Si レベルまでの P, Ca の除去に用い得ることが確認された。ただし、Al 濃度は本実験条件では SOG-Si レベルまでは除去されず、Al を除去するには凝固精製法との併用などを検討する必要がある。

(2) 真空溶解における P, Al, Ca の総括除去反応はいずれも一次式で表された。総括除去速度係数の温度関数として以下を得た。

$$\ln k_P (\text{m/s}) = -2.29 - 15600/T$$

$$\ln k_{Al} (\text{m/s}) = 0.72 - 22400/T$$

$$\ln k_{Ca} (\text{m/s}) = -0.60 - 17700/T$$

これより、Si 中の P, Al, Ca 除去反応の活性化エネルギーと

して各々、130, 186, 147 (kJ/mol) を得た。

(3) 真空溶解での除去反応はいずれの元素の場合も液相中の物質移動と蒸発反応との混合律速とするのが妥当と考えられる。

(4) 減圧溶解実験の結果、Si 中の P の総括除去反応は一次式で表された。総括除去速度係数は溶解雰囲気中の圧力が小さいほど大きい値を示したが、溶解温度の影響は受けなかった。

(5) 減圧溶解における P の総括除去反応は液相中の物質移動と気相中の物質移動の混合律速とするのが妥当と考えられる。

(6) 真空溶解実験で Si の蒸発が観察され、蒸発速度式として次式を得た。

$$\ln V_{Si} (\text{kg/m}^2 \text{ s}) = 8.29 - 32000/T$$

本実験を遂行するにあたり、貴重なご助言を賜りました東京大学大学院工学系研究科佐野信雄教授に深く感謝の意を表します。また、実験計画からご指導を頂きました川鉄テクノロジー株式会社 恒生泰弘博士(元、川崎製鉄㈱ ハイテク研究所長)、浦項工科大学 鈴木健一郎教授(前、川崎製鉄㈱ 技術研究所)、太陽電池用原料技術研究組合 荒谷復夫博士(前、川崎製鉄㈱ 技術研究所)に感謝します。

本研究は、通産省工業技術院ニュー・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の委託で行われました。関係諸氏に深謝します。

文 献

- (1) 阪口泰彦, 湯下憲吉, 馬場裕幸, 須原 俊, 深井 真, 荒谷復夫: 川崎製鉄技報, **21**(1989), 329.
- (2) H. Baba, K. Hanazawa, N. Yuge, Y. Sakaguchi, H. Terashima and F. Aratani: *13th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Nice, (1995), 390.
- (3) J. Fally, E. Fabre and B. Chabot: *Revue Phys. Appl.*, **22**(1987), 529.
- (4) 鈴木吉哉, 坂口浩一, 中桐俊男, 佐野信雄: 日本金属学会誌, **54**(1990), 161.
- (5) T. Ikeda and M. Maeda: *ISIJ International*, **32**(1992), 635.
- (6) 三木貴博, 森田一樹, 佐野信雄: 材料とプロセス, **8**(1995), 1026.
- (7) O. Knacke and I. N. Stranski: *Progress in Metal Physics* **6**, Pergamon Press Ltd., London, (1956), 181.
- (8) C. J. Smithells: *Metals Reference Book 5th Ed.*, Butterworth, (1976), 945.
- (9) R. G. Ward: *J. Iron Steel Inst.*, **201**(1963), 11.
- (10) R. G. Ward and T. D. Aurini: *J. Iron Steel Inst.*, **204**(1966), 920.
- (11) R. Bryan, D. M. Pollard and G. M. Willis: *Australia Japan Extractive Metallur. Symp.*, Sydney, (1980), 439.
- (12) O. Kubachewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry 5th ed.*, Pergamon Press Ltd., Oxford, (1979), 372.