酸リーチングによる多結晶シリコン中鉄, チタンの除去^{*1}

坂田 智 浩^{1,*2} 三 木 貴 博^{2,*3} 森 田 一 樹²

¹東京大学工学部金属工学科

²東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 5 (2002), pp. 459–465

© 2002 The Japan Institute of Metals

Removal of Iron and Titanium in Poly-Crystalline Silicon by Acid Leaching

Tomohiro Sakata^{1,*2}, Takahiro Miki^{2,*3} and Kazuki Morita²

¹Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

²Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Removal of Fe and Ti from Si by acid leaching method was examined, the optimum condition for acid leaching was obtained and the mechanism of removal of impurities in Si was estimated.

Si-Ca-(Fe, Ti) alloys with various compositions were subjected to acid leaching procedure using aqua regia. For most of the samples, 85~96% of Fe and 80~93% of Ti were removed from Si and the effects of cooling rate and alloy composition were studied.

Slow cooling (4.4 K/min) was found to be better for effective removal of impurities than quenching. In order to give a higher removal rate of iron, acid soluble CaSi_2 phase should be precipitated as a secondary phase, namely $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} > 6.5$. On the other hand, the optimum composition for the removal of Ti is considered to be $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Ti}} = 3$.

(Received January 10, 2002; Accepted March 14, 2002)

Keywords: silicon, calcium, iron, titanium, phase diagram, phase equilibrium, segregation coefficient, solidification, grain boundary, acid leaching, aqua regia

1. 序 論

環境問題やエネルギー資源問題が顕在化するにつれ、太陽電池の需要は今後とも伸び続けると予想される。一方、太陽電池の基板には高コストで大量生産が困難な半導体級 Si のスクラップが用いられており、太陽電池のさらなる普及の障害になると懸念されている。従来の Si 製造法にかわり、比較的安価な金属級 Si (>98%) を冶金学的処理により太陽電池級 Si に要求される純度 (>7N) まで純化するプロセスが太陽電池の低コスト化にふさわしい手法と考えられる。

加藤ら¹⁾は、金属級 Si を出発原料として用い、一方向凝固精製法や真空溶解精製等を組み合わせた太陽電池級 Si の製造プロセスを開発した。加藤らのプロセスでは真空精錬による脱 P プロセス、プラズマ処理による脱 B プロセス、複数回の凝固精製を組み合わせることにより金属 Si 中不純物の除去を行っている。

太陽電池中の不純物は変換効率に悪影響を及ぼすことが知られている。なかでも Fe, Ti は変換効率を大幅に低下させる²⁾ことから、Fe, Ti は特に除去する必要がある。加藤らのプロセスでは脱 P、脱 B プロセスの終了時に複数回凝固精製を行い、金属 Si 中 Fe, Ti を除去している。Si の溶解を繰り返すことで消費エネルギーが増大し、製造プロセスの低コスト化に対する障害となっている。金属級 Si 中に Fe, Ti はそれぞれ 1000~1500 ppm, 40~200 ppm 混入しているが、Miki ら^{3,4)}によって得られた Si 中 Fe, Ti の活量係数の値より、真空溶解精製法を Fe, Ti の除去に適用することは困難と推測される。一方、Si 中 Fe, Ti の平衡分配係数はそれぞれ 6.4×10^{-6} , 2.0×10^{-6} である⁵⁾ことから、1 回の凝固精製で Si 中 Fe, Ti 濃度を 6~10 ppb, 80~400 ppt まで低減することが理論的には可能である。しかしながら、太陽電池級 Si 中の Fe, Ti 許容濃度はそれぞれ 800 ppt, 7 ppt と言われており、Fe, Ti を太陽電池許容濃度まで低減するためには一方向凝固による精製を複数回繰り返す必要があると考えられる。凝固精製後の Fe, Ti 濃度と太陽電池許容濃度との比較により、凝固精製の前段階でそれぞれの濃度を 10% 以下にできれば 1 回の精製で Fe, Ti 濃度を許容濃度以下まで低減でき、より低コストな太陽電池級 Si 製造が可能になると考えられる。

酸リーチング法は Si が酸に難溶である性質を利用した省

^{*1} 2000 年 10 月 1 日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 東京大学学生, 現在: 東京大学大学院生 (Under-graduate Student, The University of Tokyo, Present address: Graduate Student, The University of Tokyo)

^{*3} 東京大学大学院生, 現在: 東北大学大学院 (Graduate Student, The University of Tokyo, Present address: Graduate School of Engineering, Tohoku University)

Fig. 1 Relationship between cooling rate of molten silicon and removal ratio of Fe after acid leaching.

エネルギー、低コストのプロセスであるため、凝固精製の予備精製に相応しいと考えられ、本法を用いた Si 中不純物除去の研究は過去に複数例報告されている⁶⁻⁸⁾。しかしながら、Si の組成と酸リーチング法に関連した定量的な研究は現在のところ報告例が見られない。

そこで、本研究では、Si-約 1% (Fe, Ti) 合金に、Fe, Ti と同様 Si 中での平衡分配係数が小さい Ca を添加し、王水を用いた酸リーチング実験を行った。Ca を添加したのは、1) 酸に溶解しやすい Si-Ca 合金相を析出させる、2) Ca が Si 結晶粒界へ偏析することにより Fe, Ti の粒界への濃縮を促す、ことを期待したためである。また、Si-Ca-(Fe, Ti) 合金の初期組成や冷却速度が不純物除去効率に及ぼす影響を、光学顕微鏡や EPMA を用いた組織観察によって系統的に調査した。さらに、実験結果および Si-Ca-(Fe, Ti) 三元系平衡状態図から、酸リーチング法による不純物除去機構を推定した。

2. 実験方法

試料の作製に、SiC 発熱体を備えた縦型電気抵抗炉を用いた。あらかじめ作製した Si-約 1% (Fe, Ti) 合金と金属 Ca を所定の組成となるよう秤量して黒鉛坩堝に入れ、炉内に挿入して 1673 K, Ar 雰囲気下で熔融させた。溶体化処理後、一部の試料に関しては炉内より試料を取り出し、直ちに水中で急冷させた。以後、この処理を行った試料を急冷試料と表記する。残りの試料に関しては 1273 K まで 4.4 K/min の速度で冷却した後、炉内から試料を取り出し、直ちに水中で急冷させた。以後、この処理を行った試料を徐冷試料と表記する。坩堝から回収した合金を切断し、リーチング実験や組織観察に供した。

作製した Si-Ca-(Fe, Ti) 合金のリーチング実験は以下の手順に従って行った。塊状の試料を 95°C に保持した王水中で 1 時間加熱した後に室温まで冷却し、Si 結晶粒を回収した。回収した Si 粒をフッ化水素酸と硝酸の混酸を用いて溶解させ、Fe は O-フェナントロリン吸光光度法、Ti はジアンチ

Fig. 2 (a) SEM micrograph of Si-Ca-Fe alloy. (Si-3.26%Ca-0.424%Fe, quench)
(b) Microstructure of Si-Ca-Fe alloy.
(c) Concentration profile by EPMA line analysis.

ピリルメタン吸光光度法、Ca は ICP 発光分光法により組成を決定した。酸リーチング前後における Ca, Fe, Ti 濃度の比をそれぞれの除去率とした。また、一部の Si-Ca-Fe 合金において、試料の断面を研磨して光学顕微鏡、EPMA を用いて組織観察を行い、XRD により結晶相の同定を行った。

Fig. 3 (a) SEM micrograph of Si-Ca-Fe alloy.
(Si-2.41%Ca-0.685%Fe, 4.4 K/min)
(b) Microstructure of Si-Ca-Fe alloy.
(c) Concentration profile by EPMA line analysis.

Fig. 4 (a) SEM micrograph of Si-Ca-Fe alloy.
(Si-3.86%Ca-0.896%Fe, 4.4 K/min)
(b) Microstructure of Si-Ca-Fe alloy.
(c) Concentration profile by EPMA line analysis.

3. 実験結果および考察

3.1 酸リーチングによる Fe の除去

酸リーチングによる Fe 除去率に及ぼす合金組成, 冷却速度の影響を Fig. 1 に示す. 実線は徐冷した試料の除去率

を, 破線は急冷した試料の除去率を表す.

この結果, 徐冷した試料の Fe 除去率は, 急冷した試料と比較して各組成で 10% 程度高く, 最高 96% に達した. なお, Ca 除去率はほとんどの試料で 90% 以上を達成した. 徐冷試料に関しては, Si 中 Fe 除去率が $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 6.5$ までは $X_{\text{Ca}}/$

X_{Fe} が増大するにつれて急激に上昇し, $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} > 6.5$ では Fe 除去率はわずかに低下した.

冷却条件および組成が異なる 4 種類の試料 A, B, C, D (Table 1) の SEM 像, EPMA 線分析による Si, Ca, Fe 濃度プロファイルそれぞれ Fig. 2-5 に示す.

急冷した試料 A ($X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 10.7$) の場合, Fig. 2 に示した SEM 像より, 結晶粒界は複雑に入り組んでおり, 結晶粒界への Fe の濃縮が十分に進行していないことが確認された. また, 線分析で得られた Si, Ca, Fe 濃度分布より, 合金中 Ca, Fe は Si 結晶粒界中に見掛け上一様に存在していることが確認された. 結晶粒界には非常に微細な共晶が析出しているものと考えられる. 一方, Fig. 3-5 に示した徐冷試料については, Si 結晶粒界は滑らかになっていることがわかる. 酸リーチング法を用いて Si 中の Fe を除去する際には, 凝固時に結晶粒界への Fe の十分な偏析が必要であるが, 急冷試料については Fe の粒界偏析と粒界析出相の成長が不十分で, 徐冷試料に比べて Fe 除去率が低くなったと思われる.

徐冷試料の組織観察および XRD 測定の結果, 試料 B ($X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 4.90$) および試料 C ($X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 6.00$) については Si-FeSi₂ 二元共晶反応により析出したと考えられる粗大化した FeSi₂ 相を明確に確認できた. また, 試料 D ($X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 56.1$) では二元共晶反応により析出したと考えられる粗大化した CaSi₂ 相と, Si-CaSi₂-FeSi₂ 三元共晶反応により結晶粒界に析出したと考えられる FeSi₂ 相を明確に観察することができた. 以上の観察結果から, 合金組成によって結晶粒界で析出する相の形態が異なることが確認できた.

そこで, 酸リーチングによる Fe の除去効率に及ぼす粒界析出相の影響を以下の方法で調査した.

Table 2 に示すように, 組成の異なる徐冷試料 E, F を作製し, 断面を研磨して 95°C に保持した王水中に浸漬し, 5 分後に取り出して光学顕微鏡で Si 結晶粒界の溶解過程を観察した. 試料 E, F の酸浸出前の組織観察写真と 5 分後の組織観察写真を Fig. 6, 7 に示す.

酸浸出前の試料 E ($X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 15.9$) は, Fig. 6 では FeSi₂ が分散しており, 凝固時に CaSi₂ が二次晶として析出したと考えられる. 一方, Fig. 7 の試料 F ($X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 1.07$) では, FeSi₂ の粒径が大きくなっていることから, 凝固時に FeSi₂ が二次晶として析出したと思われる. 試料 E, F それぞれに CaSi₂ が酸により溶解すると共に結晶粒界から崩落する FeSi₂ を確認した. また, Fig. 6 より, 試料では FeSi₂ が Si 結晶粒界から大部分除去されているが, Fig. 7 より, 試料 F では崩落せずに結晶粒界に留まる FeSi₂ が観察された.

この結果より, Si 結晶粒界に析出する相が Fe 除去率に大きな影響を及ぼすものと考えられる. 本実験において, Si-Ca-Fe 合金は 1273 K まで 4.4 K/min で冷却したことによりほぼ平衡状態を保ちながら凝固したものと考えられ, 析出相は平衡状態図により推測することができる. 既存の Si-Ca-Fe 三元系平衡状態図としては Schürmann ら⁹⁾, Ototani ら¹⁰⁾ の報告例がある. Schürmann らにより報告された Si-CaSi₂-FeSi₂ 三元共晶点組成は $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 23$ であるが, 本実験の試料 E ($X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 15.9$) の組織観察の結果と矛盾がある. また, Ototani らにより報告された状態図では $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}}$

Fig. 5 (a) SEM micrograph of Si-Ca-Fe alloy. (Si-7.01%Ca-0.174%Fe, 4.4 K/min)
(b) Microstructure of Si-Ca-Fe alloy.
(c) Concentration profile by EPMA line analysis.

> 9.8 で CaSi₂ ではなく CaSi が二次晶として析出するため, 本研究の組織観察および XRD 測定と矛盾する. そのため, 本考察では, 市販の熱力学データベースと熱力学計算ソフト Thermo-Calc を用いて Si-Ca-Fe 三元系平衡状態図を作成した.

Fig. 6 (a) Optical image of Si-Ca-Fe alloy.
(Si-8.64%Ca-0.756%Fe, before acid leaching)
(b) Microstructure of Si-Ca-Fe alloy.
(a) Optical image of Si-Ca-Fe alloy.
(Si-8.64%Ca-0.756%Fe, 5 min. in aqua regia)

Fig. 7 (a) Optical image of Si-Ca-Fe alloy.
(Si-0.929%Ca-1.21%Fe, before acid leaching)
(b) Microstructure of Si-Ca-Fe alloy.
(a) Optical image of Si-Ca-Fe alloy.
(Si-0.929%Ca-1.21%Fe, 5 min. in aqua regia)

計算した Si-Ca-Fe 三元系平衡状態図を Fig. 8 に示す. これより, $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 6.5$ を境に, 高 $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}}$ 領域では Si- CaSi_2 共晶反応により CaSi_2 相が, 低 $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}}$ 領域では Si- FeSi_2 共晶反応により FeSi_2 相が二次晶として Si 結晶粒界に析出すると予想される. CaSi_2 相と比較して FeSi_2 相は酸に

溶解しにくいいため, Fe 除去率は三元共晶点における $X_{\text{Ca}}/X_{\text{Fe}} = 6.5$ を境に変化することが予想される. 酸に溶解しやすい CaSi_2 相を二次晶として Si 結晶粒-液相界面に成長させ, Si 中 Fe を三元共晶点に到達するまで液相にとどめておくことで酸リーチングによる Si 中 Fe 除去を容易にできると考

Fig. 8 Si-Ca-Fe phase diagram.

Fig. 10 Si-Ca-Ti phase diagram.

Fig. 9 Relationship between cooling rate of molten silicon and removal ratio of Ti after acid leaching.

えられる。これは組成と Fe 除去率とを比較した実験結果とよく一致する。

3.2 酸リーチングによる Ti の除去

酸リーチングによる Ti 除去率に及ぼす合金組成、冷却速度の影響を Fig. 9 に示す。実線は徐冷した試料の除去率を、破線は急冷した試料の除去率を表す。

徐冷した試料の Ti 除去率は急冷した試料と比較して測定した全組成域において 5~10% 高い結果となった。徐冷試料について、Ti 除去率は $X_{Ca}/X_{Ti}=3.0$ で最高 93.1% となり、 $X_{Ca}/X_{Ti}>3.0$ では X_{Ca}/X_{Ti} が増大するにつれて下降した。また、Ca 除去率はほとんどの試料で 95% 以上となった。酸リーチングによる Ti の除去の場合も、前節と同様、凝固時に結晶粒界へ Ti の十分な偏析、および結晶粒界の十分な成長が達成されるような熱処理を行う必要があると考えられる。

酸リーチングによる Ti 除去率に及ぼす合金組成の影響を、Si-Ca-Ti 三元系平衡状態図を用いて考察する。本系状態図

Table 1 Initial compositions of the samples.

Sample	Cooling rate, $\rho/K \cdot \min^{-1}$	Initial composition, mass%		
		Ca	Fe	Si
A	Quench	3.26	0.424	96.3
B	4.4	2.41	0.685	96.9
C	4.4	3.86	0.896	95.2
D	4.4	7.01	0.174	92.8

Table 2 Initial compositions of the samples.

Sample	Cooling rate, $\rho/K \cdot \min^{-1}$	Initial composition, mass%		
		Ca	Fe	Si
E	4.4	8.64	0.756	90.6
F	4.4	0.929	1.21	97.9

は現在まで報告されていないため、Si-Ca-Fe 系と同様に、熱力学データベースと熱力学計算ソフト Thermo-Calc を用いて作成した。計算した Si-Ca-Ti 三元系平衡状態図を Fig. 10 に示す。平衡状態図によると、Si-Si₂Ti 共晶線が $X_{Ca}/X_{Ti}=3$ 付近を境に低 Si 濃度側に急激に曲がっていることが分かる。このことから、 $X_{Ca}/X_{Ti}>3$ の領域では、lever-rule により結晶粒界に析出する Si に対する Si₂Ti, CaSi₂ 相の割合が極端に小さくなり、酸リーチングによる Ti, Ca の除去が困難になると予想される。本実験結果より、Si-Ca-Ti 合金の組成を $X_{Ca}/X_{Ti}=3$ 付近に制御することで酸リーチングによる Ti 除去を有利にできると考えられる。これは、本研究結果における Ti 除去率の傾向と一致する。

以上より、Si 中 Fe, Ti それぞれについて酸リーチングによる最適な除去条件を提案することができた。

本研究では、酸リーチングによるシリコン中 Fe, Ti の系統的な除去機構を、金属級 Si と比較して Si 中 Fe, Ti 濃度が 1 桁~2 桁高い Si-Ca-約 1 mass% (Fe, Ti) 合金を用いて解明した。金属 Si の予備精製として酸リーチング法を実プロセスに適用するためには、1) 結晶粒界を十分に成長させる必要がある、2) 粒界析出相の酸への溶解を促進する、と

いった理由のために本研究と同程度(～5%)Caを添加する必要があると考えられる。しかしながら、実プロセスで用いられる金属級Siについても、本研究と同様に状態図に従って凝固させることは可能である。ゆえに金属級Si中のFe, Tiの酸リーチングに関しても本研究と同様な効果が期待される。

また、金属級Siに本研究と同程度のCaを添加した場合、Feに関しては、効率よくFeを除去することが可能な条件 $X_{Ca}/X_{Fe} > 6.5$ を満たす。Tiに関しては効率よくTiを除去する条件に必ずしも当てはまらないが、粒界に偏析したTiを除去することにより金属級Si中のTiを低減することは十分に可能であると考えられる。

4. 結 言

本研究において、酸リーチング法を用いた多結晶Si中Fe, Ti除去について以下の知見が得られた。

(1) 溶融Si-Ca-(Fe, Ti)合金の冷却速度、組成を適切に制御することによりSi中Feの96%、Tiの90%を除去することが可能であった。

(2) Si凝固時に結晶粒界へ偏析したFe, Tiは、 $FeSi_2$, Si_2Ti の形態でSi-Ca-(Fe, Ti)合金中に析出した。

(3) 酸に易溶な $CaSi_2$ 相を二次晶としてSi結晶粒界に析出させる $X_{Ca}/X_{Fe} > 6.5$ の組成に制御することにより、Si中のFeをより効率的に除去することができた。

(4) 酸に溶解しやすい $CaSi_2$ を二次晶として析出させるこ

とにより、Si中Feをより容易に除去できた。

(5) Si-Si₂Ti共晶線が変化する $X_{Ca}/X_{Ti} = 3$ 付近に組成を制御することによりSi中のTiをより効率的に除去できた。

本研究の遂行に関し、Si組織観察についてご助言およびご協力をいただきました東京大学工学部 中村光弘氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) Y. Kato, K. Hanazawa, H. Baba, N. Nakamura, N. Yuge, Y. Sakaguchi, S. Hiwasa and F. Aratani: *Tetsu-to-Hagané* **86**(2000) 9-16.
- 2) A. Rohatgi, R. B. Campbell, J. R. Davis, R. H. Hopkins and P. Rai-Choudhury: *14th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Record*, San Diego, CA, 1980 (IEEE, New York, 1980) 908-911.
- 3) T. Miki, K. Morita and N. Sano: *Metall. Trans. B* **28B**(5) (1997) 861-867.
- 4) T. Miki, K. Morita and M. Yamawaki: *J. Mass Spectrometry Society of Japan* **47**(1999) 72-75.
- 5) R. H. Hopkins and A. Rohatgi: *J. Cryst. Growth* **75**(1986) 67-79.
- 6) T. L. Chu and S. S. Chu: *Electrochem. Soc.* **130**(1983) 455-457.
- 7) S. B. Manamohanan, R. K. Garg, S. Parthasarathi and M. N. Pradhan: *Mater. Sci.* **18**(1995) 103-106.
- 8) F. Margarido, J. P. Martins, M. O. Figueiredo and M. H. Bastos: *Hydrometallurgy* **32**(1993) 1-8.
- 9) E. Schürmann, H. Litterscheidt, and P. Funders: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* **46**(1975) 427-432.
- 10) T. Ototani and Y. Kataura: *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Series A: Physics, Chemistry and Metallurgy* **21**(1969) 69-82.