熔融シリコン中のボロンの活量*

棚 橋 満¹ 藤 澤 敏 治² 山 内 睦 文³

Activity of Boron in Molten Silicon

by Mitsuru TANAHASHI¹, Toshiharu FUJISAWA² and Chikabumi YAMAUCHI³

1. Graduate Student, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

2. Research Center for Advanced Waste and Emission Management, Nagoya University

3. Graduate School of Engineering, Nagoya University

In order to develop economical production methods for high purity silicon used in solar cells, thermodynamic properties of boron, the most difficult element to remove, in molten silicon were measured by equilibrating Si-B melts with solid BN and/or solid Si₃N₄ at 1,723 K and 1,773 K.

Based on the results, (a) the free energy change for the nitrogen dissolution into molten silicon, (b) the activity coefficient of boron at infinite dilution referred to pure solid, and (c) the interaction parameters related to boron in molten silicon were determined to be:

(a) $1/2 N_2(g) = N$ (mass %, H, in Si melt):

$$\Delta G^\circ/J = 26,000(\pm 1,000) + 6.0(\pm 0.1) \cdot (T/K)$$

(b) $\ln \gamma_B^\circ = 2.5(\pm 0.2)$ (at 1,723 K) $\ln \gamma_B^\circ = 2.3(\pm 0.2)$ (at 1,773 K)

(c) $\epsilon_B^B = -164(\pm 8)$ (at 1,723 K) $\epsilon_B^B = -105(\pm 8)$ (at 1,773 K)

$e_N^B = 0.9(\pm 0.2)$ (at 1,723 K) $e_N^B = 0.82(\pm 0.01)$ (at 1,773 K),

respectively, for 1,723 ~ 1,773 K.

Finally, the stability diagram of the Si-B-N system was established.

KEY WORDS: Thermodynamic Activity, Interaction Parameter, Chemical Equilibration, Boron, Silicon, Nitrogen

1. 緒 言

無尽蔵かつクリーンな太陽電池による光発電が次世代のエネルギーとして注目されている。しかしながら、この太陽光発電は未だに極小規模であり、限られた分野で利用されているに過ぎない。現在、発電デバイスである太陽電池の製造には、半導体用超高純度シリコンのスクラップあるいは規格外品が原料として充てられているが、太陽光発電を普及させるには、より安価で安定した原料供給を可能にする量産型の太陽電池用シリコン製造プロセスの早期開発が必要である。

このプロセスの開発においては、シリコン中不純物の効率的除去法の確立が重要である。不純物の中でも太陽電池の品質を決定的に下げる p 型ドーパントであるボロンについては、とりわけ厳密な濃度制御を要するが、シリコン中の平衡偏析係数が 1 に近く、有効な不純物除去法の一つである凝固プロセスによる除去が困難であり、プロセス開発の大きな足枷となっている。このボロン除去に関する研究はいくつか実施されている (例えば、鈴木ら, 1990 a; 鈴木ら, 1990 b; 馬場ら, 1993; Ikeda and Maeda,

1996) もの、シリコン中ボロンの熱力学データが乏しいため、除去反応の高効率化・反応限界等の定量的検討が不十分であり、実用化には至っていない。以上の観点から、ボロン除去法確立の第一歩としてシリコン中ボロンの熱力学的挙動を明らかにする必要がある。

本研究では、精製温度付近の 1,723 K および 1,773 K において、固体 BN, Si₃N₄ と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、相互作用係数を決定し、Si-B-N 系の相平衡関係を明らかにした。

2. 実験原理

ボロンの活量係数の測定には以下の式(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 (Barin, 1993) ならびに平衡定数は、それぞれ以下の式(2), (3)で表される。

$$\Delta G_{(1)}^\circ/J = -253,200 + 87.262(T/K) \quad (1,000 \sim 2,000 \text{ K}) \dots\dots\dots (2)$$

$$K_{(1)} = \frac{a_{BN}}{a_B \cdot p_{N_2}^{1/2}} = \frac{1}{(\gamma_B \cdot X_B) \cdot p_{N_2}^{1/2}} \dots\dots\dots (3)$$

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 は純固体であることから、 $a_{BN} = 1$ である。または p_{N_2} 次式のように窒素分圧、 p_{N_2}/Pa を用いて定義した無次元数である (以降本論文では p_{N_2} を規格化窒素分圧と称する。)

* 1998 年 4 月 23 日受付 8 月 10 日受理 平成 8 年度資源・素材学会春季大会一般発表 (平成 8 年 3 月 31 日) にて一部発表
1. 学生会員 名古屋大学大学院博士課程後期課程 工学研究科材料機能工学専攻
2. 正会員 工博 名古屋大学教授 難処理人工物研究センター
3. 正会員 工博 名古屋大学大学院教授 工学研究科材料機能工学専攻
[著者連絡先] FAX 052-789-3228 (名大・材料機能)
キーワード: 活量, 相互作用係数, 化学平衡, ボロン, シリコン, 窒素

Fig. 1 Potential diagram of the Si-B-N system at 1,723 K and 1,773 K.

$$p_{N_2} \equiv \frac{P_{N_2}/\text{Pa}}{P^\circ/\text{Pa}}, P^\circ/\text{Pa} = 101,325 \quad (4)$$

式(2), (3)から, p_{N_2} を制御した雰囲気下で固体BNと平衡する溶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ることからボロンと窒素は親和力が強いと考えられ, 溶融シリコン中のボロン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。そこでまず, Fig. 1に実験温度1,723 Kおよび1,773 KにおけるSi-B-N系のPotential diagramを示し, この図を基にして本研究の概略を説明する。この図の作成には, 式(1), (2)および以下の式(5), (6)で表す Si_3N_4 の標準生成自由エネルギー (Barin, 1993)を用いた。

$$\Delta G_{(5)}^\circ/\text{J} = -877,320 + 408.57(T/\text{K}) \quad (1,700 \sim 2,000\text{ K}) \quad (6)$$

ただし, 本実験系においては溶質成分であるボロンおよび窒素は希薄であり, 溶媒シリコンは純粋であると近似して計算した。

本研究では, 1,723 Kおよび1,773 Kにおいて以下の実験を行い, 溶融シリコン中のボロンの活量係数を測定し, Si-B-N系の相平衡関係を明らかにした。

(I) Si-B融体の Si_3N_4 溶解度測定 (Fig. 1中の直線AB, A'B'に相当)を行い, 溶融シリコン中のボロンと窒素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。

(II) 窒素分圧を制御した雰囲気下で固体BNと溶融シリコン間の平衡実験 (Fig. 1中の直線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。

3. Si-B融体の Si_3N_4 溶解度測定

3・1 実験方法

Si-B融体の組成制御を容易にするため, Ar-10% H_2 気流中で高純度シリコン (> 99.999 mass %)と塊状ホウ素 (> 99.5 mass %)を用いてSi-1 mass % B母合金を溶製した。この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 Si_3N_4 (> 99 mass %)とともに緻密質MgOるつぽに入れ, N_2 -7% H_2 気流中で1,723 Kあるいは

Fig. 2 Effect of (a) iron, (b) tin, and (c) nickel addition to the bath on analytical values of nitrogen contents in silicon by the inert gas fusion-thermal conductivity method at 2,973 K.

1,773 Kにおいて所定時間反応させた。その後, るつぽ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濃度をICP発光分光分析法により定量した。なお, 窒素濃度の定量法については次節で詳述する。

3・2 シリコン中の窒素濃度の定量分析

得られた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。シリコン中窒素濃度の定量分析 (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 (Narushima *et al.*, 1994 a)が, 窒素については全く検討されていない。そこで1,773 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2,973 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 (a) ~ (c)に示す。ただし, 助燃剤としては代表的な錫, 鉄およびニッケルを取りあげ, 浴組成はSi-i 2元系における成分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, 2,973 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, 97%以上の抽出率を示し, ほぼ全量抽出

Fig. 3 Change of nitrogen content in pure molten silicon co-existing with solid Si_3N_4 with time at 1,723 K.

されたことを確認した。以上の結果を総合して、実験試料中窒素濃度の定量は抽出温度：2,973 K，抽出浴組成： $X_{Fe} \geq 0.6$ の条件で行った。

3・3 実験結果および考察

3・3・1 平衡到達の確認 一例として、1,723 K において固体 Si_3N_4 と共存させた純粋なシリコン (Fig. 1 の点 A に相当) 中の窒素濃度の経時変化を Fig. 3 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。

3・3・2 Si_3N_4 溶解度 1,723 K および 1,773 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 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 (Kaiser and Thurmond, 1959; Yatsurugi *et al.*, 1973; Narushima *et al.*, 1994 b) と比較して Fig. 4 に示す。この図から明らかなように、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。

3・3・3 B-N 間の相互作用係数 溶融シリコン中のボロンと窒素の相互作用を定量的に評価するために、以下の式(7)、(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。

Table 1 Boron and nitrogen contents in Si-B melt equilibrated with solid Si_3N_4 at 1,723 K and 1,773 K.

1,723 K		1,773 K	
Equilibrium content of i, C_i / mass ppm		Equilibrium content of i, C_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 Si_3N_4 and BN (corresponding to the triple point, B or B' in Fig. 1).

Fig. 4 Temperature dependence of nitrogen content in molten silicon equilibrated with solid Si_3N_4 .

$$\frac{1}{4} Si_3N_4 (s) = \frac{3}{4} Si (l) + \frac{N}{4} (\text{mass\%, H, in Si-B melt}) \quad (7)$$

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

ここで h_N は窒素の mass % 表示 Henry 基準の活量である。本実験は純固体 Si_3N_4 との平衡実験であるので、 $a_{Si_3N_4} = 1$ ，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、 $a_{Si} \approx 1$ とすることができる。この式(8)に Wagner (1952) により導出された各溶質間の相互作用助係数、 e_N^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。

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

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(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 $\log K_{(7)}$ の直線関係が得られることを示している。

Table 1 に示した実験結果を、この式(9)の関係に従いプロットして Fig. 5 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 と溶融シリコン間の平衡実験 (Fig. 1 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章で述べる。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 は以下のように決定した。

$$e_N^B = 0.9 (\pm 0.2) \quad (\text{at } 1,723 \text{ K}) \quad (10)$$

$$e_N^B = 0.82 (\pm 0.01) \quad (\text{at } 1,773 \text{ K}) \quad (11)$$

1,723 K の結果は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。

また Noguchi *et al.* (1994) は、固体 BN と共存させた溶融シリコン中のボロン濃度と窒素濃度の関係から、1,723 K における溶融シリコン中のボロンと窒素の相互作用助係数を $e_N^B = 2.70$ と報告している。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、彼らの実験系の平衡が完全に達成されていないかった (4・2・1 で詳述する) ためであると考えられる。

3・3・4 窒素溶解反応の標準自由エネルギー変化 Fig. 5 の直線の切片から各温度における反応式(7)の平衡定数を以下のように求めた。

Fig. 5 Effect of boron content on nitrogen content in Si-B melt equilibrated with solid Si_3N_4 at 1,723 K and 1,773 K.

$$\log K_{(7)} = -2.42 (\pm 0.04) \quad (\text{at } 1,723 \text{ K}) \cdots (12)$$

$$\log K_{(7)} = -2.21 (\pm 0.01) \quad (\text{at } 1,773 \text{ K}) \cdots (13)$$

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

$$\Delta G_{(7)}^\circ / \text{J} = 245,000 (\pm 1,000) - 96.1 (\pm 0.1) \cdot (T/\text{K}) \\ (1,723 \sim 1,773 \text{ K}) \cdots (14)$$

さらに, この式(14)および式(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。

$$\Delta G_{(15)}^\circ / \text{J} = 26,000 (\pm 1,000) + 6.0 (\pm 0.1) \cdot (T/\text{K}) \\ (1,723 \sim 1,773 \text{ K}) \cdots (16)$$

4. 固体 BN と熔融シリコン間の平衡実験

4・1 実験方法

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 るつばに入れ, 窒素分圧を制御した雰囲気中で 1,723 K あるいは 1,773 K において平衡させた。Fig. 1 から明らかなように系の窒素分圧を直線 AB, A'B' で示される Si/Si₃N₄ 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, この平衡窒素分圧は 10² ~ 10³ Pa 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 % H₂ および Ar-1 % N₂ 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 $p_{\text{N}_2} = 0 \sim 0.002$ 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. 1 の直線 BC および B'C' に相当)。

(b) Ar-2 % H₂ 気流中でシリコン融体と固体 BN および Si₃N₄ (相互溶解度はない) を共存させ, Si/Si₃N₄ 平衡により窒素分圧を固定した (Fig. 1 の Triple point, B および B' に相当)。

なお, 予備実験により 118.8 ks (33 h) で平衡に達していることを確認したので, 安全をみて保持時間は 144 ks (40 h) 以上とした。平衡後, るつば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前章と同様の方法により定量した。

4・2 実験結果および考察

4・2・1 シリコン中窒素濃度を用いた系の窒素分圧の算出

前節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 の界面での窒素分圧は, 必ずしも気相で調整した値になっているとは限らない。そこで前章で検討した反応式(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(15)の平衡定数は次式で表される。

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

この式(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,

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

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

Table 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 1,723 K and 1,773 K.

	1,723 K					1,773 K				
	Content of i, C _i / mass ppm		N ₂ partial pressure, $p_{\text{N}_2} / 10^{-3}$		Activity coefficient, %	Content of i, C _i / mass ppm		N ₂ partial pressure, $p_{\text{N}_2} / 10^{-3}$		Activity coefficient, %
	B	N	Gas	Calcd.		B	N	Gas	Calcd.	
(a)	1,760	15.0	0	76.3*	6.10	1,970	22.3	0	154*	6.33
	1,820	15.7	0	85.7*	5.58	2,290	22.0	0	168*	5.20
	706	29.1	5	185*	9.77	1,030	42.0	5	382*	7.68
	948	21.4	50	111*	9.40	1,030	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.	%	B	N	Si/Si ₃ N ₄	Calcd.	%
	618	33.2		231	9.88	763	52.5	559*	540	8.55
	675	34.9	236*	263	9.05	817	54.0		582	7.99
	661	36.9		292	9.24					

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

1,723 K および 1,773 K における本平衡実験により得られた融体組成, および上式(18)に融体組成を代入して計算して求めた p_{N_2} を Table 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 4・2・2 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. 1 の Triple point, B および B' から明らかなように, 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。

また, Noguchi *et al.* (1994) 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。ただし本研究とは異なり, Si/Si₃N₄ 平衡窒素分圧 (Fig. 1 中の直線 AB および A'B') については言及しておらず, 平衡窒素分圧以上の $p_{\text{N}_2} = 0.1 \sim 1$ 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. 1 から明らかなように気相/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 Triple Point, B および B' に固定されるはずである。しかしながら, 彼らは気相の窒素分圧範囲, $p_{\text{N}_2} = 0.1 \sim 1$ において, p_{N_2} が小さくなるに従い, 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。彼らの実験においては, 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, 彼ら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, 彼らの γ_{B} の報告値は Table 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

(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における*を付した p_{N_2} の値)。

4・2・2 ボロンの活量係数と自己相互作用係数 Table 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(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良く求めるためには、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、前節で述べたように窒素分圧の制御の困難から、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(3)にWagner (1952)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。

$$\ln K_{(1)} + \varepsilon_B^N X_N + \ln X_B + 1/2 \ln p_{N_2} = -\varepsilon_B^B X_B - \ln \gamma_B^0 \cdots (19)$$

ここで ε_i^j は各溶質間の1次の相互作用母係数, γ_B^0 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。ただし前章と同様に、融体中の窒素の自己相互作用は無視した。この式(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 $-\ln \gamma_B^0$ 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、前章のSi₃N₄溶解度測定により得られた ε_B^N の値(式(10),(11))をLupis and Elliot (1965)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により換算して使用した(1,723 Kおよび1,773 Kにおいて、それぞれ $\varepsilon_B^N = 80, 73$)。

Fig. 6 Relation between $\ln K_{(1)} + \varepsilon_B^N X_N + \ln X_B + 1/2 \ln p_{N_2}$ and molar fraction of boron in molten silicon, X_B at 1,773 K.

Fig. 7 Relation between activity coefficient of boron in the Si-B melt, $\ln \gamma_B$ and the composition of melt, $(1 - X_B)^2$ at 1,773 K.

$$\varepsilon_B^N = \varepsilon_N^B = \left(230 \varepsilon_N^B - 1 \right) \cdot \frac{M_B}{M_{Si}} + 1 \cdots \cdots (20)$$

なお、 M_i は成分*i*の原子量である。

1,773 Kにおける実験結果を式(19)の関係にしたがいプロットしてFig. 6に示す。図中黒塗りの点は4・1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。この図から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と切片から、溶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。

$$\varepsilon_B^B = -105 (\pm 8), \ln \gamma_B^0 = 2.3 (\pm 0.2) \text{ (at 1,773 K)} \cdots \cdots (21)$$

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。

$$\alpha_B = \frac{\ln \gamma_B}{(1 - X_B)^2} \cdots \cdots (22)$$

この式(22)の関係に従って、Table 2に示した1,773 Kにおける γ_B の融体組成依存性をFig. 7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 の値が組成によらず一定であることから、本実験系であるSi-B-N 3元系融体はSi-B 2元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^0 を次式のように得た。

$$\lim_{X_B \rightarrow 0} (\ln \gamma_B) = \ln \gamma_B^0 = 2.3 (\pm 0.1) \text{ (at 1,773 K)} \cdots \cdots (23)$$

Table 3 Thermodynamic properties of the Si-B-N system obtained by the present work at 1,723 K and 1,773 K.

	Boron	Nitrogen
B	Activity coefficient at infinite dilution referred to pure solid, $\ln \gamma_B^0 = \begin{cases} 2.5 (\pm 0.2) & \text{at 1,723 K} \\ 2.3 (\pm 0.2) & \text{at 1,773 K} \end{cases}$	Interaction parameter in molar fraction and mass%, $\varepsilon_B^N = \begin{cases} 80 (\pm 20) & \text{at 1,723 K} \\ 73 (\pm 1) & \text{at 1,773 K} \end{cases}$
	Self-interaction parameter in molar fraction, $\varepsilon_B^B = \begin{cases} -164 (\pm 8) & \text{at 1,723 K} \\ -105 (\pm 8) & \text{at 1,773 K} \end{cases}$	$\varepsilon_N^B = \begin{cases} 0.7 (\pm 0.2) & \text{at 1,723 K} \\ 0.63 (\pm 0.01) & \text{at 1,773 K} \end{cases}$
	Interaction parameter in molar fraction and mass%, $\varepsilon_N^B = \begin{cases} 80 (\pm 20) & \text{at 1,723 K} \\ 73 (\pm 1) & \text{at 1,773 K} \end{cases}$	Standard free energy for the dissolution into molten Si: $1/2 N_2(g) = N(\text{mass\%, II, in Si}),$ $\Delta G^\circ / J = 26,000 (\pm 1,000) + 6.0 (\pm 0.1) \cdot (T / K)$
N	$\varepsilon_N^B = \begin{cases} 0.9 (\pm 0.2) & \text{at 1,723 K} \\ 0.82 (\pm 0.01) & \text{at 1,773 K} \end{cases}$

Fig. 8 Stability diagram of the Si-B-N system at 1,723 K and 1,773 K.

式(23)と式(21)を比較すると、得られた γ_B^0 の値は良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良く評価できることを確認した。したがって1,723 Kの結果についても解析法①を適用して、 ϵ_B^B と γ_B^0 の値を次式のように得た。

$$\epsilon_B^B = -164(\pm 8), \ln \gamma_B^0 = 2.5(\pm 0.2) \text{ (at 1,723 K)} \cdots \cdots (24)$$

これまでの結果から、1,723 K, 1,773 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性をまとめて、それぞれ以下の式(25), (26)に示す。

$$\ln \gamma_B = 2.5(\pm 0.2) - 164(\pm 8) \cdot X_B + 80(\pm 20) \cdot X_N \text{ (at 1,723 K)} \cdots \cdots (25)$$

$$\ln \gamma_B = 2.3(\pm 0.2) - 105(\pm 8) \cdot X_B + 73(\pm 1) \cdot X_N \text{ (at 1,773 K)} \cdots \cdots (26)$$

5. Si-B-N系の相平衡関係

本研究により得られたSi-B-N系の熱力学データをまとめてTable 3に示す。これらのデータに基づき計算した本系の相平衡関係をStability diagramとして、実験点とともに、Fig. 8に示す。なお、計算によりTriple point, 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。

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。溶融シリコン中のボロンと窒素の活量の関係を示したFig. 1に加え、実濃度の関係を示したFig. 8を用いることにより、溶融シリコン中のボロンおよび窒素の熱力学的挙動を詳しく知ることができる。

6. 結 言

1,723 Kおよび1,773 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 溶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。

$$\begin{aligned} 1/2 \text{ N}_2(\text{g}) &= \text{N} \text{ (mass \%, H, in Si melt)} \\ \Delta G^\circ / \text{J} &= 26,000 (\pm 1,000) + 6.0 (\pm 0.1) \cdot (T/\text{K}) \\ &\quad (1,723 \sim 1,773 \text{ K}) \end{aligned}$$

② 溶融シリコン中のボロンと窒素間の相互作用助係数として以下の値を得た。

$$e_N^B = 0.9(\pm 0.2) \text{ (at 1,723 K)}, e_N^B = 0.82(\pm 0.01) \text{ (at 1,773 K)}$$

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、溶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。

$$\ln \gamma_B^0 = 2.5(\pm 0.2) \text{ (at 1,723 K)}, \ln \gamma_B^0 = 2.3(\pm 0.2) \text{ (at 1,773 K)}$$

$$\epsilon_B^B = -164(\pm 8) \text{ (at 1,723 K)}, \epsilon_B^B = -105(\pm 8) \text{ (at 1,773 K)}$$

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。

最後に、本研究の遂行に協力していただいた当時名古屋大学工学部学生萬條和広氏(現 三機工業(株))に深く感謝する。

引 用 文 献

- 馬場裕幸・湯下憲吉・阪口泰彦・荒谷復夫(1993): 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, p. 21-26
- Barin, I. (1993): Thermochemical Data of Pure Substances Second Edition, Part I, II, [VCH]
- Ikedo, T. and Macda, M. (1996): Mater. Trans., JIM, Vol. 37, p. 983-987
- Kaiser, W. and Thurmond, C. D. (1959): J. Appl. Phys., Vol. 30, p. 427-431
- Lupis, C. and Elliot, J. F. (1965): Trans. Metall. Soc. AIME, Vol. 233, p. 257-258
- Narushima, T., Matsuzawa, K., Mukai, Y. and Iguchi, Y. (1994 a): Mater. Trans., JIM, Vol. 35, p. 522-528
- Narushima, T., Ueda, N., Takeuchi, M., Ishii, F. and Iguchi, Y. (1994 b): Mater. Trans., JIM, Vol. 35, p. 821-826
- Noguchi, R., Suzuki, K., Tsukihashi, F. and Sano, N. (1994): Metall. Trans. B, Vol. 25 B, p. 903-907
- 鈴木吉哉・坂口浩一・中村俊男・佐野信雄(1990 a): 日本金属学会誌, Vol. 54, p. 161-167
- 鈴木吉哉・杉山 剛・高野清隆・佐野信雄(1990 b): 日本金属学会誌, Vol. 54, p. 168-172
- Wagner, C. (1952): Thermodynamics of Alloys, [Addison-Wesley]
- Yatsurugi, Y., Akiyama, N., Endo, Y. and Nozaki, T. (1973): J. Electrochem. Soc., Vol. 120, p. 975-979