SiO₂ 飽和 NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 系フラックス- 熔融シリコン間のボロンの分配挙動*

棚 橋 満¹ 新保 洋一郎²
藤 澤 敏 治³ 山 内 睦 文⁴

Distribution Behavior of Boron between SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ Flux and Molten Silicon

by Mitsuru TANAHASHI^a, Youichirou SHINPO^a, Toshiharu FUJISAWA^b
and Chikabumi YAMAUCHI^c

a. Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

b. Research Center for Advanced Waste and Emission Management, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

c. School of Engineering, Chubu University, 1200 Matsumoto-cho, Kasugai, Aichi 487-8501, Japan

In order to develop economical production process from metallurgical grade silicon to solar grade, the thermodynamics for elimination of boron, which is the most difficult impurity, in molten silicon were investigated by applying the SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ flux system. Distribution ratio of boron between the flux and molten silicon defined by {(mass% of B in flux)/[mass% of B in silicon]} was measured at 1,723 and 1,773 K as a function of flux composition.

The basicity and viscosity of the flux have a dramatic effect on the distribution behavior of boron. The maximum value of the distribution ratio of boron obtained in the present study is larger than the ones between the flux containing various alkaline-earth metal oxides and molten silicon. The obtained distribution ratio is, however, so small value (single order) that this flux treatment process cannot be directly applied to practical operation.

Based on the results obtained, it was found out that there is the possibility of boron being efficiently removed from molten metallurgical grade silicon by the oxygen gas injection method using basic flux for as short operating time as possible, which can establish high basicity of flux and high oxygen partial pressure at a flux-silicon interface.

KEY WORDS : Flux Treatment, NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ System, Boron, Silicon, Distribution Ratio, Thermodynamics

1. 結 言

近年、化石燃料資源枯渇の危険性ならびに地球環境問題が顕在化してきており、無尽蔵かつクリーンな太陽エネルギーが次世代のエネルギー源として注目されている。この太陽エネルギー利用技術の1つがシリコン太陽電池による太陽光発電である。現在、太陽電池は超高純度シリコン半導体ウエハー製造プロセスからの規格外品を用いて製品化されている。しかしながら、将来、太陽光発電を電力供給の主流の1つとした社会を構築しようとするれば、莫大な量のシリコン太陽電池が必要となるため、半導体産業に大きく依存した現在の生産技術体系から脱却し、新たな太陽電池用シリコン (Solar Grade Si: SOG-Si) 専用の安定供給ルートの確立が望まれている。

このような背景から、純度 98% 程度の安価な冶金級金属シリコ

ン (Metallurgical Grade Si: MG-Si) を出発原料とし、熔融シリコン中の不純物元素の物理化学的特性を考慮して、複数の不純物除去工程を組み合わせた量産型 SOG-Si 製造プロセスが提案されている (加藤ら, 2000)。このプロセスでは、MG-Si 中のアルミニウム、鉄、チタンといった金属系不純物の除去にはシリコン凝固時の偏析を利用した一方向凝固プロセスが用いられているが、この凝固偏析効果が期待できないボロンと炭素の除去については、酸化性ガス添加プラズマ溶解法が、リンの除去については、電子ビーム溶解法が用いられている。現在、SOG-Si 製造プロセスの量産規模へのスケールアップ化がなされつつあるが、いまだこのプロセスの実用化には至っていない。その主たる原因は、酸化性ガス添加プラズマ溶解法による脱ボロン工程にある。ボロンは、MG-Si 中に十数 mass ppm 含まれているが、シリコン太陽電池の品質特性を大きく左右する p 型ドーパントとして振る舞うため、厳密なボロン濃度制御を要し、その濃度が 1 mass ppm 以上であることは許されない。これまでの基礎実験で、プラズマ溶解法により MG-Si 中のボロンを 1 mass ppm まで除去されうることが明らかにされている (馬場ら, 1993) が、スケールアップ化を図り、量産規模実験装置で 300 kg のシリコンを処理した場合は、その処理時間はおおよそ 3 時間に及んでいる (Yuge et al., 1999)。このように、大量の MG-Si を処理する場合には非常に長時間を要するため、プロセス

* 2001 年 11 月 27 日受付 2002 年 6 月 5 日受理 平成 12 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会にて一部発表

1. 普通会員 工博 名古屋大学助手 大学院工学研究科 材料機能工学専攻
2. 名古屋大学大学院生 大学院工学研究科 材料機能工学専攻 (現 福田金属箔工業(株))

3. 普通会員 工博 名古屋大学教授 難処理人工物研究センター

4. 普通会員 工博 名古屋大学名誉教授、中部大学教授 工学部機械工学科

[著者連絡先] FAX 052-789-3613 (名古屋大・材料物理化学講座)

キーワード: フラックス処理, NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 系, ボロン, シリコン, 分配比, 熱力学

実用化の大きな足枷となっている。脱ボロン工程の処理時間を短くするためには、“プラズマ溶解法の高効率化を図る”，または，“プラズマ溶解処理の前に，簡便な予備処理で MG-Si 中のボロン濃度をできるだけ低減させておき，プラズマ溶解法の負担を軽減する”，という 2 つの方策が考えられる。

著者らは，すでに，前者の方策に関して，SOG-Si 製造プロセスの高効率化について検討する上で必要不可欠な基礎データとなる溶融シリコン中のボロンをはじめとした金属系・ガス系不純物成分の熱力学的性質を明らかにしてきた（棚橋ら，1998；棚橋ら，1999；Tanahashi et al., 1999）。

本稿では，後者の方策に注目し，脱ボロン予備処理法として，簡便で量産化が容易なフラックスによる酸化精錬法を適用することを試みた。フラックスによる溶融シリコンからの脱ボロンに関しては，CaF₂-CaO-SiO₂ 系フラックスによるシリコン精錬試験が行われた（Dietl and Wohlschläger, 1981）のを皮切りに，熱力学的観点から，各種フラックス-溶融シリコン間のボロンの平衡分配比が実測され，脱ボロンに適したフラックス系の開発が試みられてきた（鈴木ら，1990；Weiss and Schwerdtfeger, 1994；藤原ら，1996）。これまで対象とされてきたフラックス系はいずれも塩基性アルカリ土類金属酸化物を含む珪酸塩系であるが，高い脱ボロン能力を有するフラックス系の開発の実績はない。

本研究では，ボロンの酸化物が酸性酸化物であることに着目し，1,723 K および 1,773 K を精錬温度として，アルカリ土類金属酸化物よりさらに強塩基性の性質を有する NaO_{0.5} を添加した SiO₂ 飽和 NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 系フラックスを用いて溶融シリコンとの分配実験を行い，ボロンの分配挙動を熱力学的に考察するとともに，本フラックス処理法の SOG-Si 製造プロセスへの適用の可能性について検討した。

2. ボロンの分配反応および平衡分配比

酸化性雰囲気下でボロンが酸化され，溶融シリコン相からフラックス相へ酸性酸化物として移行する場合，フラックス-溶融シリコン間のボロンの分配反応は以下のイオン式で表される。

この反応式から，ボロンの分配反応を支配する熱力学的因子として，温度，反応界面（フラックス-溶融シリコン界面）におけるフラックス中の酸素イオンの活量すなわちフラックスの塩基度および酸素分圧が挙げられる。したがって，平衡状態において，温度一定の条件下でシリコン中のボロンをより効率的にフラックス相に移行させるためには，反応界面でのフラックスの塩基度と酸素分圧をできる限り高くする必要がある。

この観点から，本研究では，これまで試みられているフラックス構成成分であるアルカリ土類金属の酸化物よりさらに強塩基性酸化物の NaO_{0.5} を含有し，かつ界面平衡酸素分圧を最大とするため SiO₂ 飽和組成のフラックスを対象とした。ただし，NaO_{0.5}-SiO₂ 二元系フラックスは，シリケートイオン (Si_nO_{3n+1})²⁻⁽ⁿ⁺¹⁾⁻， $n=1, 2, \dots$ の強固な Network 構造をとった水ガラスであり，極めて粘性の高い融体であると予想される。そこで，上記二元系に加えて，フラックスの粘性を低下させるために，塩基性酸化物であり安価な CaO を添加した SiO₂ 飽和 NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 三元系フラックス^{a)} も対象とした。

a) NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 三元系融体の粘性のデータについては，一部の組成領域に関して，SLAG ATLAS (VDEh, 1995a) にまとめて示されている。これによると，1,673 K においては，融体中の CaO 濃度が高くなるにしたがい粘性が低下しており，本実験温度範囲においても同様の傾向を示すと予想される。

本研究では，本系フラックス-溶融シリコン間のボロンの分配挙動を評価する指標として，以下の式 (2) のように，フラックス中のボロンの質量 % 濃度 (% B) と溶融シリコン中のボロンの質量 % 濃度 [% B] の比で定義される分配比 L_B を用いた。

$$L_B = \frac{(\% \text{ B})}{[\% \text{ B}]} \quad (2)$$

ところで，本研究では，ボロンの分配挙動を熱力学的に検討することを目的としているが，式 (1) で表されるイオン反応の平衡関係を用いて熱力学的に検討することは困難である。そこで，ボロンの分配反応を以下のように捉えることにした。1. でも触れたように，鈴木ら (1990) は，種々の酸化性雰囲気下でアルカリ土類金属酸化物含有珪酸塩フラックス-溶融シリコン間のボロンの平衡分配実験を行い，脱ボロン反応式を以下のように表すのが妥当であると報告している。

この報告結果を踏まえ，本実験系でも，反応式 (4) の平衡関係を用いて以下のように L_B を熱力学的に整理した。

$$\Delta G_{(4)}^\circ / \text{J} = 99,983 - 45.615(T/\text{K}) \quad (1,700 \sim 1,900 \text{ K}) \quad (5)$$

$$K_{(4)} = \frac{a_{\text{BO}_{1.5}} \cdot a_{\text{Si}}^{3/4}}{a_{\text{B}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^{3/4}} = \frac{\gamma_{\text{BO}_{1.5}} \cdot X_{\text{BO}_{1.5}}}{\gamma_{\text{B}} \cdot X_{\text{B}}} \quad (6)$$

ここで， $\Delta G_{(4)}^\circ$ と $K_{(4)}$ は，それぞれ反応式 (4) の標準 Gibbs 自由エネルギー変化 (Barin, 1993) と平衡定数であり， a_i ， γ_i ならびに X_i はそれぞれ成分 i の Raoult 基準の活量，活量係数ならびにモル分率である。なお，本実験は SiO₂ 飽和組成のフラックスと溶融シリコンを共存させるので，式 (6) において， $a_{\text{SiO}_2} = 1$ とし，さらに，溶融シリコン中のボロンをはじめとした溶質成分の濃度は低いので，溶融シリコンは純粋であると見なして $a_{\text{Si}} = 1$ と近似した。式 (6) から，ボロンの平衡分配比 L_B は，

$$L_B = \frac{(\% \text{ B})}{[\% \text{ B}]} = \frac{K_{(4)} \cdot M_{\text{Si}} \cdot (n_T) \cdot \gamma_{\text{B}}}{100 \cdot \gamma_{\text{BO}_{1.5}}} \quad (7)$$

で表される。なお， (n_T) は式 (8) で定義される本系フラックス 100 g 中の構成成分のモル数の総和である。

$$(n_T) = \frac{(\% \text{ NaO}_{0.5})}{M_{\text{NaO}_{0.5}}} + \frac{(\% \text{ CaO})}{M_{\text{CaO}}} + \frac{(\% \text{ SiO}_2)}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{(\% \text{ BO}_{1.5})}{M_{\text{BO}_{1.5}}} \quad (8)$$

式 (7)，(8) 中の M_i は成分 i の原子量または分子量である。

式 (7) は， L_B がフラックス相および溶融シリコン相の両方の熱力学的性質から成り立っていることを示している。したがって，分配比 L_B の実測だけにとどまらず，実測された分配比を用いてフラックス相と溶融シリコン相に関する熱力学的諸量を求めておけば，これらは，将来の研究や実操業において問題が生じたとき，問題の解決の糸口を与える基本データとなりうる。式 (7) より，溶融シリコン中のボロンの活量係数 γ_{B} の値が求まれば，この値と本研究で実測された L_B の値をこの式に代入することにより，本系フラックス中の BO_{1.5} の活量係数 $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ の値も算出できる。そこで，本研究では， γ_{B} を以下のように評価して $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ の値の算出も試みた。

溶融シリコン中のボロンの活量係数に関しては，著者らがこれまでに，1,723 K と 1,773 K において気相の窒素分圧を制御した雰囲気下での溶融シリコンと固体 BN の平衡関係を測定し，溶融シリコン中のボロンの無限希薄における Raoult 基準の活量係数 γ_{B}° と自己相互作用母係数 $\epsilon_{\text{B}}^\text{B}$ を，それぞれ次式のように報告している（棚橋ら，1998）。

$$\ln \gamma_{\text{B}}^\circ = 2.5(\pm 0.2), \quad \epsilon_{\text{B}}^\text{B} = -164(\pm 8) \quad (1,723 \text{ K}) \quad (9)$$

Table 1 Conditions of distribution experiments of boron between SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ flux and molten silicon in the present study.

Group No.	Temp. / K	Reaction Time / ks	Initial B Content in Si Phase, [% B] ₀	Initial Composition of Flux			$V = \frac{(\% \text{SiO}_2)_0}{(\% \text{CaO})_0}$
				(% NaO _{0.5}) ₀	(% CaO) ₀	(% SiO ₂) ₀	
1	1,723	7.2 ~ 28.8	1	1.5	33.5	65.0	1.9
2		7.2 ~ 28.8		4.0	27.5	68.5	2.5
3		14.4 ~ 43.2	0.65	6.0	22.0	72.0	3.3
4		28.8	1	8.5	13.5	78.0	5.8
5		14.4 ~ 28.8		11.0	0	89.0	∞
6	1,773	7.2 ~ 21.6	0.3	6.0	20.5	73.5	3.6
7		14.4		8.5	8.5	83.0	9.8

$$\ln \gamma_B^\circ = 2.3(\pm 0.2), \varepsilon_B^B = -105(\pm 8) (1,773 \text{ K}) \cdots \cdots (10)$$

本実験ではフラックスから熔融シリコン中にカルシウムとナトリウムが溶解するので、厳密に γ_B を評価するためには、これらの成分とボロンの相互作用も考慮すべきであるが、著者らの知る限り、熔融シリコン中のボロンとカルシウム、ボロンとナトリウム間の相互作用に関する報告は皆無であり、こうした評価が不可能である。しかしながら、4. (後述)で示すTable 2から分かるように、実験後の熔融シリコンの組成に関しては、ボロン濃度に比べてカルシウムおよびナトリウム濃度は非常に低いので、これらの相互作用はボロンの自己相互作用と比べて無視しても差し支えないと考えられる。したがって、本研究では、式(9)と式(10)で表される γ_B° と ε_B^B の項からなる γ_B の値と L_B の実測値を用いて式(7)から $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ を算出した。

3. 実験方法

3・1 フラックスの溶製

あらかじめ乾燥させたNa₂CO₃、CaCO₃およびSiO₂粉末(いずれも試薬特級)を、NaO_{0.5}-CaO-SiO₂三元系状態図(VDEh, 1995b)の1,723 Kと1,773 Kにおける液相線上の組成(後述のFig.4とFig.5を参照)となるように秤量し均一に混合した。具体的なフラックスの組成を、その他の実験条件と併せて、Table 1に示す。(%)_{i0}はフラックスの初期配合組成(成分iの質量%濃度)を表している。本研究では、7種類の初期組成のフラックスを用いて、3・2で詳述するボロンの分配実験(Group 1~7)を行った。なお、表中の各GroupにおけるVの値の詳細は4.で説明する。

上記試料粉末を混合した後、これを白金坩堝に入れ、電気抵抗炉を用いて、大気雰囲気下で昇温した。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、いったん1,073 Kにて7.2 ks(2 h)保持した。その後、さらに1,973 Kまで昇温しフラックス融体の均一化を図るため7.2 ks(2 h)保持して、この融体を水冷銅モールド中に流し込んで凝固させた。

3・2 分配実験

高純度シリコン(>99.999 mass%)約10 gを石英坩堝に入れ、電気抵抗炉を用いて、アルゴン気流中にて1,723 Kあるいは1,773 Kで溶解した。続いて、初期ボロン濃度[% B]₀がTable 1に示した値^{b)}となるように金属ボロン(>99.5 mass%)0.03 ~ 0.1 gを不透明石英管を通してシリコン浴内に投入した。浴が均一になった後で、同じ石英管を通して調製したフラックス約5 gを浴内に投入し、所定時間保持した。なお、反応時間は各GroupごとにTable 1に示

b) 本研究の[% B]₀の設定値が、不純物除去を目的とした実験としては、非常に大きく、しかも各Groupで異なっているのは、以下の理由による。本研究を開始した時点では、シリコン中のボロンの分析(3・3にて述べる)を精度良く行うことが難しく、ボロンの分析下限が0.1 mass%程度であったので、[% B]₀の値を高く設定せざるを得なかったが、実験を重ねて行く間に、分析精度が向上し、ボロンの分析下限を0.06 mass%程度にすることができたので、徐々に[% B]₀の設定値を低くして実験を行った。

す時間の範囲で変化させた。

実験後、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冷却した。冷却後の試料のフラックス相、シリコン相および坩堝相互間の剥離性は良好でなかったため、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。分離して得られたシリコンおよびフラックス両相をそれぞれ化学分析に供した。

3・3 化学分析

シリコン試料については、白金坩堝中でフッ酸と硝酸の混酸に溶解し、これにリン酸を少量添加して、ボロンを不揮発性のリン酸ホウ素に変えた上で坩堝内溶液を蒸発乾固させた。ついで、この坩堝内内容を硝酸に溶解し、適宜希釈してICP発光分光分析法によりボロン、ナトリウム、カルシウム濃度を定量した。この分析において、蒸発乾固の操作を行ったのは、被分析溶液をICP発光分光分析装置に導入する部品(ネプライザー)は石英製であり、多量のフッ酸を含んだ本溶液をそのまま導入することはできないためである。この方法でのシリコン中のボロンおよびカルシウムの分析誤差は約3%であった。一方、ナトリウムについては、シリコン試料の溶解操作の際に蒸発乾固を行うということと、ICP発光分光分析装置の特性上アルカリ金属元素の定量分析の誤差が他の元素の分析誤差よりも大きくなってしまいうということから、分析誤差が非常に大きく約10%となり、分析下限が0.01 mass%であった。

フラックスについては、SiO₂を多量に含有しているので、これまでに鉄鋼化学分析分野で行われてきた珪酸塩を含んだ鋳滓・鋼滓の化学分析法(日本学術振興会製鋼第19委員会, 1963)を参考に、以下のように組成定量分析を行った。実験後のフラックスを細かく粉砕し、フラックス量のおよそ10倍量のK₂CO₃を用いて、白金坩堝中でアルカリ融解して可溶性塩とし、これを硝酸にて溶出した。この際、珪酸の重合体がゲル状沈殿物として生じたので、この沈殿物を濾別した。濾液については、ICP発光分光分析に供してボロン、ナトリウム、カルシウムおよび一部溶出したシリコンの濃度を定量した。一方、珪酸の沈殿については、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)にフッ酸と少量の硫酸を加えて、

の反応によりSiO₂をSiF₄ガスとして揮散させ、さらにゆっくり加熱して硫酸白煙を坩堝内から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・恒量した時点の白金坩堝との重量差(減量)を沈殿したゲル状の珪酸の沈殿物(SiO₂)の重量とした。さらに、珪酸沈殿物の重量を測定した後の白金坩堝中の残渣物に新たにK₂CO₃を加えて再度アルカリ融解し、これを硝酸にて溶出する操作を行った。この溶液をICP発光分光分析に供したところ、この溶液からボロンは検出されなかった。したがって、ゲル状沈殿物と硝酸溶液との分離操作時には、フラックス中のBO_{1.5}が珪

酸沈殿物中に共沈することなく、すべて濾液中へ溶出していたと考えられる。そこで、フラックス中の $\text{BO}_{1.5}$ 、 $\text{NaO}_{0.5}$ 、 CaO 濃度は、先に定量した濾液中のボロン、ナトリウム、カルシウム濃度から求めた。 SiO_2 濃度については、重量法により得られた SiO_2 の沈殿量と濾液中に溶出した SiO_2 量を合わせて全 SiO_2 量とし、フラックス中の SiO_2 濃度を求めた。このフラックスの分析操作は、非常に多くの工程からなっており、精度良く分析するためには細心の注意を払う必要がある。本実験では、いずれの実験試料（実験後のフラックス）についても、 $\text{BO}_{1.5}$ 、 $\text{NaO}_{0.5}$ 、 CaO 、 SiO_2 の4つのフラックス構成成分の分析誤差は約5%であった。

4. 実験結果および考察

4・1 ボロンの濃度と分配比の経時変化および分配挙動に及ぼすフラックスの粘性の影響

2. でも述べたように、 SiO_2 を多量に含むフラックスは粘性が高く、このような系のフラックスをメタルと共存させて不純物を除去する場合には分配反応の進行が遅くなる可能性がある。したがって、本プロセスにおいて、フラックスの粘性は不純物の分配挙動の速度論的支配因子となりうる。そこで、本研究では、本系フラックスの粘性の指標として、粘性を増加させる成分である SiO_2 と粘性を低下させる成分である CaO の初期配合組成比（質量%濃度比） V 、

$$V = \frac{(\% \text{SiO}_2)_0}{(\% \text{CaO})_0} \quad (12)$$

を導入し、フラックスの粘性がボロンの分配挙動に及ぼす影響を評価した。なお、各分配実験（Group 1～7）の V の値は Table 1 にまとめて示されている。

シリコン中およびフラックス中のボロン濃度の経時変化の例として、Group 2, 3 および 6 の実験の結果を Fig.1 に示す。この図から分かるように、本系フラックスと熔融シリコンを接触させることにより、フラックスー熔融シリコン界面で式 (1) (式 (3)) で表される反応が生じ、フラックス中のボロン濃度が上昇し、それに応じてシリコン中のボロン濃度が減少している。また、 V の値が大きい（フラックスの粘性が高い）ほどフラックス中のボロン濃

Fig.1 Time dependences of boron contents in SiO_2 -saturated $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ flux and molten silicon phases at 1,723 and 1,773 K (Results of Groups 2, 3 and 6).

度の上昇速度が遅くなっている。一方、シリコン中のボロン濃度は反応時間の経過と共に一定値に収束する挙動は示さず、反応時間が長時間に及ぶと、逆にボロン濃度が上昇する復ボロン現象が認められる。この現象については後述する。

次に、 V の値の違いがボロン除去挙動に及ぼす影響を速度論的観点から考察する。しかしながら、Group 2, 3 および 6 の実験の初期ボロン濃度は異なっているため、Fig.1 のボロン濃度の経時変化を用いて、この考察は行うことは容易でない。そこで、本系フラックスによる熔融シリコンからのボロン除去が、見かけ上、一次反応速度式、

$$-\ln = \left(\frac{[\% \text{B}]}{[\% \text{B}]_0} \right) = \left(\frac{A}{V_{\text{Si}}} \right) \cdot k \cdot t \quad (13)$$

で表されると仮定し、Fig.1 に示したシリコン中のボロン濃度の経時変化を、上式 (13) の関係に従い $\ln ([\% \text{B}] / [\% \text{B}]_0)$ の経時変化としてプロットし直した Fig.2 を用いて考察する。ここで、式 (13) 右辺の A はフラックスー熔融シリコン間の反応界面積 (m^2)、 V_{Si} は熔融シリコンの体積 (m^3)、 k は見かけの一次速度定数 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)、 t は反応時間 (s) を表している。いずれの場合も反応が長時間に及ぶと、 $\ln ([\% \text{B}] / [\% \text{B}]_0)$ の値が上昇しているが、これは、先述した復ボロン現象がこの結果に反映したものである。ここでは、反応初期段階の結果のみに注目して、ボロンの除去挙動について検討する。黒塗りの 1,723 K とした場合の Group 2 と 3 の実験結果を比べると、 V の値が大きく（フラックスの粘性が高く）なるほど、ボロン除去速度が遅くなっている。また、 V の値が同程度（おおむね粘性が同程度）である 1,723 K の結果（Group 3）を 1,773 K のそれ（Group 6）と比較すると、実験温度が高温である Group 6 の方が、分配反応の進行が速くなっている。このことから、フラックス中に存在するシリケートイオンの量は同程度であっても、高温環境では、シリケートイオンの Network が切れやすくなり、フラックスの流動性が良好になったものと考えられる。以上 Fig.1 および Fig.2 に示した結果より、フラックスの粘性が本系フラックスー熔融シリコン間のボロンの分配挙動を支配する大きな因子となることが明らかとなった。

各分配実験により得られたボロンの分配比 L_B の経時変化を V の値をパラメータとして Fig.3 に示す。とりわけ、粘性低下成分である CaO を含んでいない $\text{NaO}_{0.5}\text{-SiO}_2$ 二元系フラックス ($V = \infty$) を用いた Group 5 の実験に関しては、28.8 ks (8 h) の時間では反応がほとんど進行しておらず、これ以上反応時間を延長しても、フ

Fig.2 Time dependences of terms of boron contents in molten silicon phase, $\ln ([\% \text{B}] / [\% \text{B}]_0)$ at 1,723 and 1,773 K (Results of Groups 2, 3 and 6).

Fig.3 Time dependences of distribution ratios of boron between various SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ fluxes and molten silicon at 1,723 and 1,773 K.

Fig.4 Changes of (a) mean and (b) liquidus compositions of SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ fluxes during distribution experiments of boron between the flux and molten silicon at 1,723 K.

Fig.5 Changes of (a) mean and (b) liquidus compositions of SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ fluxes during the distribution experiments of boron between the flux and molten silicon at 1,773 K.

ラックス相へボロンが移行することは期待できないため、28.8 ks より長時間反応させた場合の分配比は測定しなかった。大きな V の値をとる Group 4 と 7 についても、Group 5 の場合と同じ理由により、時間を延長した分配実験は行わなかった。

この図から分かるように、フラックスの粘性が高すぎて分配反応が全く進行しなかった Group 5 ならびに反応時間を変化させなかった Group 4 と 7 を除く実験により得られた分配比は時間に対して極大値をとる形を示している。これは、Fig.1 および Fig.2 の結果の考察で述べた復ボロン現象が反映されたものである。この現象は、実験中のフラックス組成の変化に起因するものと考えられる。そこで、4・2 で分配実験中のフラックス組成の変化について検討する。

4・2 フラックス組成の変化

1,723 K および 1,773 K における分配実験後のフラックスの平均組成を NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 三元系状態図 (VDEh, 1995b) 上にプロットして、それぞれ Fig.4 (a) および Fig.5 (a) に示す。なお、Fig.4 (b) および Fig.5 (b) については後述する。分配実験後のフラックスは、厳密には NaO_{0.5}-CaO-SiO₂-BO_{1.5} 四元系であるが、ここでは、フラックス中の塩基性成分 NaO_{0.5} と CaO、ならびに酸性成分 SiO₂ の濃度の変化がボロンの分配挙動に及ぼす影響について検討するので、フラックスの組成分析の結果をフラックス中のこれら三成分の濃度の和が 100 % となるように換算して、この三元系状態図上にプロットした。図中の白抜きの点は Table 1 に示した初期配合組成を表している。分析によるばらつきが多少認められるが、いずれの初期組成においても、反応時間が長くなるに従って組成変化は顕著となり、1,723 K の場合はほぼ SiO₂ 側のコーナーに向かって矢印のようにシフトし、1,773 K の場合は CaO と SiO₂ 濃度の比が一定で NaO_{0.5} 濃度のみが減少する方向にシフトしている。NaO_{0.5} 濃度の減少は Fig.5 (a) に示した 1,773 K の場合の方が顕著であり、7.2 ks (2 h) 後には、CaO-SiO₂ 二元系フラックスとなっている。このようなフラックス中の NaO_{0.5} 濃度が減少する組成変化は、過去に 1,773 K で熔融シリコンと SiO₂ 飽和 NaO_{0.5}-SiO₂ 系あるいは SiO₂ 飽和 NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 系フラックスを平衡させる実験を行った Weiss and Schwerdtfeger (1994) によっても確認されている。上述の実験結果 (Fig.4 (a) および Fig.5 (a)) から判断すると、1,723 K の場合には、本系フラックス-熔融シリコン界面における、

によるナトリウムとシリコンの酸素交換反応が、1,773 K の場合には、

で表される NaO_{0.5} の熱分解反応が、分配実験時に生じたものと考えられる。より高温の場合に NaO_{0.5} の熱分解反応が起こりやすくなることは、熱力学的立場からも妥当な現象であるといえるが、本実験結果のみでは、上述したフラックス組成変化 (反応式 (14) と反応式 (15)) の機構を詳細に熱力学的に考察することはできなかった。これ以降は、本実験で認められたフラックス中 NaO_{0.5} の蒸発損失の現象がボロンの分配挙動に及ぼす影響について検討する。

いずれの実験温度においても、このようにボロン

の分配反応の進行とともにフラックス中の強塩基性成分である $\text{NaO}_{0.5}$ が蒸発により損失し、フラックス-熔融シリコン界面におけるフラックスの塩基度が低下したため、それに伴って、Fig.1 から Fig.3 に示されるように、復ボロン現象が生じ、ボロンの分配比 L_B の値が低下したものと考えられる。このように、フラックス組成は時間の経過とともに変化し続けるため、本実験系はボロンの分配比が反応時間に対して一定値とはならない特殊な系である。上述したように、本実験の場合は、フラックス組成の変化で、いったんフラックス相へ移行したボロンが再びシリコン相へ戻ってくる復ボロンの挙動が説明できたことを踏まえると、フラックス組成変化の速度に比べてボロンの分配は速いと考えることができる。そこで本研究では、Fig.3 中のプロットのうち、極大値を示す時間以上保持した場合のボロンの分配比（極大値を含めてこれより右側に位置するプロット）は、その時間におけるフラックス組成に対応する平衡分配比として取り扱うこととした。

ところで、Fig.4 (a)、Fig.5 (a) から明らかなように、各実験後のフラックスの平均組成は SiO_2 固相と液相の二相共存領域に位置しており、分配実験中のフラックスは SiO_2 過飽和組成となっている。このような場合には、ボロンの分配比の実測値の取り扱いには注意を要する。実験後の試料の化学分析により得られるフラックス中のボロン濃度は固相として析出した SiO_2 を加味したものであるため、フラックス中のボロン濃度の分析値 (% B)、ならびに、この分析値 (% B) とシリコン中のボロン濃度の分析値 [% B] から求められる L_B の値は、見かけ上小さくなる。以降のボロンの分配挙動の熱力学的検討に当たっては、2. で述べたように式 (7) および式 (8) を適用するが、これら二式は、平衡時にフラックス中の $\text{BO}_{1.5}$ 成分が均一融体に溶解しているという前提で導かれたものであるため、化学分析により得られた L_B を直接、ボロンの分配挙動に関連する熱力学的諸量の算出に用いることは適当でない。そこで、実験結果からフラックスの組成ならびにボロンの分配比を求める場合には、以下のようにフラックス中に共存する SiO_2 の固相を除外して、フラックスの液相部分のみを対象とした。

フラックスの液相組成については、Fig.4 (a) および Fig.5 (a) の各プロットと状態図の SiO_2 の頂点を結んで描くことができる tie-line をそのまま SiO_2 の液相線まで外挿して交点を求め、その交点をフラックスの液相組成 ($(\% \text{NaO}_{0.5})^{\text{liq}}$, $(\% \text{CaO})^{\text{liq}}$, $(\% \text{SiO}_2)^{\text{liq}}$) とした。また、フラックス液相中の $\text{BO}_{1.5}$ 濃度 $(\% \text{BO}_{1.5})^{\text{liq}}$ は、固相析出した SiO_2 の質量分を考慮して、フラックス中のボロン濃度

の分析値から求め直した。これらの方法により求めた各実験後のフラックスの液相組成を、シリコン相の組成と併せて、Table 2 に示す。なお、ここでは、フラックスの液相組成と熔融シリコン中のボロンの挙動のみに注目して考察を行うこととし、フラックス相から熔融シリコン相へのカルシウムとナトリウムの溶解挙動については、後の 4・4 で検討する。この Table 2 に記載した実験温度 1,723 K および 1,773 K におけるフラックスの液相組成を、 $\text{NaO}_{0.5}$ - CaO - SiO_2 三元系状態図上にプロットし、それぞれ Fig.4 (b) および Fig.5 (b) に示す。ただし、Fig.4 (b) に関しては、Group 1 ~ 5 のすべての結果をプロットすると図が煩雑になり、各実験のフラックスの液相組成の濃度変化が把握しにくくなるので、代表例として Group 2 と 3 の結果のみプロットした。これらの図から、式 (14) あるいは式 (15) の反応により、実験中にフラックス液相中の $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度が液相線に沿って矢印のように低下するのが見てとれる。この $\text{NaO}_{0.5}$ 濃度の低下、すなわちフラックスの塩基度の低下が、Fig.1 と 2 での復ボロン挙動ならびに Fig.3 での反応時間の経過に伴う分配比の低下の原因であると考えられる。

一方、ボロンの分配比については、先述したように、フラックス中で固相析出した SiO_2 の質量分を差し引いて求め直したフラックス液相中のボロン濃度 $(\% \text{B})^{\text{liq}}$ を用いて、次式のように再定義した。

$$L_B^{\text{liq}} = \frac{(\% \text{B})^{\text{liq}}}{[\% \text{B}]} \div \frac{K_{(4)} \cdot M_{\text{Si}} \cdot (n_T)^{\text{liq}} \cdot \gamma_B}{100 \cdot \gamma_{\text{BO}_{1.5}}} \quad (7')$$

なお、 $(n_T)^{\text{liq}}$ は次式のように定義される本系フラックスの液相 100 g 中の構成成分のモル数の総和である。

$$(n_T)^{\text{liq}} = \frac{(\% \text{NaO}_{0.5})^{\text{liq}}}{M_{\text{NaO}_{0.5}}} + \frac{(\% \text{CaO})^{\text{liq}}}{M_{\text{CaO}}} + \frac{(\% \text{SiO}_2)^{\text{liq}}}{M_{\text{SiO}_2}} + \frac{(\% \text{BO}_{1.5})^{\text{liq}}}{M_{\text{BO}_{1.5}}} \quad (8')$$

以降の実験結果および考察には、このようにして求めたフラックスの液相組成ならびにボロンの分配比 L_B^{liq} を用いた。

4・3 ボロンの分配挙動に及ぼすフラックスの塩基度の影響

反応式 (3) 中のボロンの酸化生成物 $\text{BO}_{1.5}$ が強い酸性酸化物であることから、フラックスの塩基度が高いほど脱ボロンの促進が予想される。そこで、ボロンの分配比 L_B^{liq} と本系フラックスの熱力学的性質の 1 つであるフラックス中の $\text{BO}_{1.5}$ の活量係数 $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ に及ぼすフラックス液相中の強塩基性成分 $\text{NaO}_{0.5}$ の濃度 $(\% \text{NaO}_{0.5})^{\text{liq}}$ の影響を以下のように検討した。

分配実験の結果を基に求めた 1,723 K と 1,773 K における L_B^{liq} および $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ の値を $(\% \text{NaO}_{0.5})^{\text{liq}}$ に対して黒丸あるいは白丸で

Table 2 Compositions of silicon phase and liquid phase of SiO_2 -saturated $\text{NaO}_{0.5}$ - CaO - SiO_2 flux after distribution experiments of boron between the flux and molten silicon at 1,723 and 1,773 K.

Group No.	Temp. / K	Reaction Time / ks	Composition of Si Phase			Liquidus Composition of Flux Phase			
			[% B]	[% Na]	[% Ca]	(% BO _{1.5}) ^{liq}	(% NaO _{0.5}) ^{liq}	(% CaO) ^{liq}	(% SiO ₂) ^{liq}
1	1,723	7.2	0.71	ND	ND	1.9	1.0	33.0	63.0
		14.4	0.75	0.02	0.003	4.1	1.1	32.6	62.2
		28.8	0.81	0.01	0.016	3.2	1.1	32.9	62.8
2		7.2	0.76	ND	ND	1.5	3.4	28.0	65.3
		14.4	0.60	0.03	0.012	3.6	1.7	31.5	63.2
		28.8	0.74	0.06	0.036	3.8	1.2	33.0	62.0
3		14.4	0.57	0.05	0.017	1.0	6.1	21.1	71.8
		28.8	0.49	0.03	0.015	3.3	4.5	25.8	66.4
		43.2	0.59	0.04	0.014	3.3	3.2	28.5	65.0
4		28.8	0.69	0.03	0.014	1.6	8.8	12.9	76.7
5		14.4	0.96	0.05	0	0.1	11.0	0	88.9
		28.8	0.67	0.03	0	0.1	11.0	0	88.9
6	1,773	7.2	0.16	ND	0.019	1.5	0.3	33.7	64.5
		14.4	0.14	ND	0.018	1.5	0.2	33.8	64.5
		21.6	0.18	ND	0.015	1.2	0.1	34.0	64.7
7		14.4	0.27	ND	0.003	0.1	0.5	34.0	65.4

ND = not determined.

Fig.6 Effect of NaO_{0.5} content in liquidus phase of SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ flux on distribution ratio of boron between the flux and molten silicon and Raoultian activity coefficient of BO_{1.5} in the flux at (a) 1,723 and (b) 1,773 K.

ロットし、それぞれ Fig.6 (a), (b) に示す。図中の 2 重丸のプロットは、比較のために示した鈴木ら (1990) により報告されている CaO-SiO₂ 二元系フラックスを用いた場合の同一温度におけるボロンの平衡分配比と、この分配比の報告値および著者らの γ_B に関する報告値から式 (7) と式 (8) を用いて算出した $\gamma_{BO_{1.5}}$ である。図中の本実験結果に関して、分配比の経時変化を調べた際に保持時間に対して分配比が極大値を示した場合 (Group 1 ~ 3 および 6) については、極大値を示す時間以上保持した場合のボロンの分配比^{o)}を黒丸でプロットし、このプロット範囲を領域 I とした。これに対して、白丸のプロットは、保持時間を延長しても分配比の上昇が期待できない Group 4, 5, 7 の実験でそれぞれ最も長時間反応させた場合の分配比を示しており、このプロット範囲を領域 II とした。1,723 K, 1,773 K いずれの場合も、 L_B^{liq} は、領域 I と II の境で極大値をとる形を呈している。そこで、このようにボロンの分配挙動が大きく異なっている領域 I と II について、それぞれ以下のように考察した。

4・3・1 領域 I Fig.4 および Fig.5 の NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 三元系状態図から明らかなように、本系フラックスの液相線は、NaO_{0.5} 濃度が低くなるにしたがって、フラックスの粘性を増加させる SiO₂ の濃度が低くなり、粘性を低下させる CaO の濃度が上昇する方向に伸びている。したがって、低 NaO_{0.5} 濃度領域の I では、フラックスの流動性が比較的良好であったと予想され、そのため、フラックス-熔融シリコン間のボロンの分配反応が進行し、本研究で設定した保持時間で十分平衡状態に達したものと考えられる。また、この領域では、フラックス液相中の NaO_{0.5} 濃度が上昇するに従ってボロンの平衡分配比 L_B^{liq} が大きくなり、フラックス中の不純物酸化物 BO_{1.5} の活量係数 $\gamma_{BO_{1.5}}$ も低下している。この結果は、BO_{1.5} が酸性酸化物であることを支持している。この領域 I では、フラックスに強塩基性成分 NaO_{0.5} を含有させた効果が現れている。

4・3・2 領域 II この液相組成領域のフラックスは、領域 I のフラックスとは対照的に、NaO_{0.5} 濃度が高い上、SiO₂ 濃度が高く CaO 濃度が低い水ガラスに近い組成となっており、反応開始時からフラックスの流動性が良好でなかったため、分配反応の進行が遅くなり、本実験では平衡に到達しなかったものと考えられる。

o) 4・2 で述べたように、本研究では、この場合のボロンの分配比を平衡分配比と見なした。

なお、分配反応の進行は NaO_{0.5} 濃度が高くなるほど遅くなっている。この領域では、フラックス-熔融シリコン間の平衡は成り立っていないため、反応式 (4) の平衡関係を利用した $\gamma_{BO_{1.5}}$ の算出は行わなかった。

以上のように、フラックスの液相組成領域 I と II では、分配反応の支配因子が異なっている。液相組成が領域 I 内に位置している場合は、主としてフラックス中の NaO_{0.5} の活量 (フラックスの塩基度) がボロンの分配挙動の支配因子となり、高 SiO₂ 組成領域の II では、フラックス中の物質移動抵抗 (フラックスの粘性) が分配挙動の支配因子となる。

4・4 フラックス相から熔融シリコン相へのカルシウムおよびナトリウムの溶解

Table 2 に示したように、本実験ではフラックス-熔融シリコン間でボロンが分配されると同時に、フラックス相の構成成分である CaO と NaO_{0.5} が熔融シリコン中へ溶解する反応も生じる。ここでは、この熔融シリコン中へのカルシウムとナトリウムの溶解について若干検討する。

Table 2 から分かるように、本実験では、熔融シリコン相へカルシウムおよびナトリウム共に数百 mass ppm 程度溶解している。ただし、1,773 K においては、反応式 (15) で表されるフラックス中の NaO_{0.5} の蒸発損失が顕著となり、シリコン中へのナトリウムの溶解量が本実験の ICP 発光分光分析装置の検出限界 (分析下限) を下回ったため、ナトリウム濃度は定量できなかった。また、1,723 K でも Group 1 と 2 の反応時間が 7.2 ks の分配実験でもシリコン中のナトリウムおよびカルシウム濃度が定量できなかった。これは、実験後に冷却した試料をフラックス相とシリコン相に分離する際に、化学分析に供することができる良好なシリコン試料が少量となってしまう、ナトリウムとカルシウムの定量分析用の試料を確保することができなかったためである。

本三元系フラックスから熔融シリコン中へのカルシウムおよびナトリウムの溶解に関する研究としては、本研究の他に、Weiss and Schwerdtfeger (1994) による 1,773 K での SiO₂ 飽和 7.3 % NaO_{0.5}-16.7 % CaO-76 % SiO₂ フラックスと平衡する熔融シリコン中のカルシウムおよびナトリウム濃度の測定があり、平衡カルシウムおよびナトリウム濃度が、それぞれ 130 および 114 mass ppm と報告されている。本実験で対象としたフラックスの組成は、彼らの対象フラックスの組成と異なっているため、直接比較することがで

Fig.7 Temperature dependence of calcium content in molten silicon equilibrated with SiO_2 -saturated CaO-SiO_2 flux.

きないが、Table 2 に示したように、本実験条件では、フラックス組成および温度に依らず、カルシウム濃度はおおむね 150 mass ppm 程度であり、彼らの結果と比較的一致している。しかしながら、ナトリウム濃度については、本分析の誤差が大きいため、本稿では比較することはできない。この比較検討に加え、熔融シリコン相中へのナトリウムの溶解挙動を詳細に検討するためには、さらにシリコン中のナトリウムの分析精度を高める必要がある。

また、先の 4・2 でも述べたように、1,773 K での Group 6 の実験では、フラックスの組成が SiO_2 飽和 $\text{NaO}_{0.5}\text{-CaO-SiO}_2$ 系フラックスから結果的に SiO_2 飽和 CaO-SiO_2 系フラックスに変化している。 SiO_2 飽和 CaO-SiO_2 系フラックスと平衡する熔融シリコン中のカルシウム濃度については、これまでに、著者ら (Tanahashi et al., 1999) が 1,773 K での結果を、Weiss and Schwerdtfeger (1994) および Miki et al. (1998) が、それぞれ 1,773 ~ 1,873 K および 1,723 ~ 1,823 K での結果を報告している。そこで、 SiO_2 飽和 CaO-SiO_2 系フラックスとみなすことができる Group 6 のカルシウム濃度の結果のみをこれらの報告値と比較検討する。熔融シリコン中のカルシウム濃度の温度依存性を Fig.7 に示す。なお、黒丸で示した本結果は 4・2 で検討したように、おおむね平衡に到達していると考えられる 14.4 ks (4 h) 以上の実験時間の場合の結果を示した。本結果は、Miki et al. (1998) の報告値よりは若干低い値となったものの、Weiss and Schwerdtfeger (1994) および著者らの報告値 (Tanahashi et al., 1999) とは良い一致を示している。Miki et al. (1998) の報告値との違いについての詳細は不明であるが、著者らの報告値 (Tanahashi et al., 1999) は実験系の平衡到達を予備実験で確認した上でのものであるため、本研究の Group 6 の実験も 14.4 ks 以上では平衡に到達していると考えられて差し支えないものと考えられる。このことは、先の 4・2 で述べた Fig.3 中のボロンの分配比のプロットのうち、極大値を示す時間以上保持した場合の本実験系は平衡に到達しているとした仮定を支持している。

4・5 他のフラックス系との脱ボロン能力の比較

本研究のまとめとして、本系フラックスを用いた場合のボロンの分配比を、これまでに鈴木ら (1990)、Weiss and Schwerdtfeger (1994) および藤原ら (1996) により報告されている他のフラックス系の場合と比較して Fig.8 に示す。この図から明らかなように、1,773 K で 0.2% $\text{NaO}_{0.5}\text{-34.3% CaO-65.5% SiO}_2$ フラックスを用いた場合の本研究結果が最も高い分配比の値を示している。このように、 CaO 、 MgO 、 BaO 等のアルカリ土類金属酸化物を主成分とした従来のフラックス系よりも、 $\text{NaO}_{0.5}$ を少量含む上記フラックスの方が 2 倍近く脱ボロン能力が向上することが分かった。しかしながら、4・2 で述べたように、酸化精錬により熔融シリコン中

Fig.8 Distribution ratios of boron between various flux systems and molten silicon in temperature range from 1,723 to 1,873 K.

のボロンを除去しようとする本研究の実験系では、フラックス中の $\text{NaO}_{0.5}$ がナトリウムガスとして蒸発するため、フラックスを高 $\text{NaO}_{0.5}$ 組成に保つことはできず、これ以上のボロンの分配比の向上は期待できない。

本研究結果ならびに過去の研究結果 (鈴木ら, 1990; Weiss and Schwerdtfeger, 1994; 藤原ら, 1996) を総合することにより、フラックス-熔融シリコン間の平衡状態を前提としたシリコンの脱ボロンプロセスについては、以下のようにまとめられる。2. でも述べたように、式 (1) の酸化反応により脱ボロンをより効率的に進行させるためには、フラックス-熔融シリコン界面におけるフラックスの塩基度と酸素分圧を可能な限り高くする必要がある。しかしながら、フラックス処理を平衡に達するまで行う場合、界面酸素分圧を最大とするためには、フラックスを強酸性酸化物である SiO_2 で飽和させなければならない、フラックスを塩基性に保つことはできないため、高塩基度かつ高酸素分圧の状態を同時に実現することはできない。加えて、多量の SiO_2 を含むフラックスを使用する場合には、分配反応が平衡に達するまでに長時間を要する。したがって、熱力学的観点からも速度論的観点からも、上記フラックス-熔融シリコン間の分配平衡を利用した本法を、SOG-Si 製造プロセスの脱ボロン工程として適用することは難しいと言わざるを得ない。

現在著者らは、本研究により得られた知見を踏まえて、上述した分配平衡を利用したフラックス処理法の欠点を改善した以下の脱ボロン法の開発に取り組んでいる (棚橋・山内, 2001)。式 (1) のボロンの除去反応を平衡状態まで進行させずに、塩基性フラックスをシリコン浴に添加してその直後に酸素ガスを浴内に吹き込むことにより、フラックス-熔融シリコン界面においてのみ高塩基度・高酸素分圧の状態を瞬間的に実現し、シリコンの酸化ロスが顕著にならない極短時間のうちにボロンを強制的に酸化してフラックスに吸収させる脱ボロン法 (酸素ガスインジェクション・フラックス処理法) である。この結果については、別報にて報告する。

5. 結 言

本研究では、熔融シリコンからの脱ボロン法として、 SiO_2 飽和

NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ 系フラックス-熔融シリコン間のボロンの分配平衡を利用したフラックス処理法に注目し、1,723 K および 1,773 K においてボロンの分配比を測定した。得られた結果を基に、温度ならびにフラックス組成がボロンの分配挙動に及ぼす影響について熱力学的に考察すると同時に、本フラックス処理法の実用化の可能性について検討した。

強塩基性酸化物 NaO_{0.5} を含む本系フラックスを用いた場合のボロンの分配比は、フラックスが高粘性であり反応が平衡に達するのに長時間を要するが、これまで試みられてきたアルカリ土類金属酸化物を含む珪酸塩フラックスより大きな値が得られた。しかしながら、本系フラックス-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あるいは NaO_{0.5} の熱分解反応によるフラックスの塩基度の低下が認められた。

フラックス処理法により熔融シリコン中のボロンをより効率的に除去するためには、フラックス-熔融シリコン界面の酸素分圧と塩基度の両者を同時に高く保つ必要があるが、平衡状態でこの条件を実現することは熱力学的に不可能であり、新たなフラックス系を開発してボロンの平衡分配比をさらに向上させることは難しいという結論に達した。

以上の本研究結果から、ボロンの除去反応を平衡状態まで進行させずに、フラックス添加後に酸素ガスをシリコン浴内に吹き込むことによりフラックス-熔融シリコン界面においてのみ高塩基度・高酸素分圧の状態を瞬間的に実現し、シリコンの酸化ロスが顕著にならないよう短い反応時間でボロンを強制的に酸化してフ

ラックスに吸収させる脱ボロン法であれば、効率的に熔融シリコンからの脱ボロンを行うことができる可能性があるとの知見を得た。

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 (新素材関連技術) 第 24 回研究会] 研究会資料, p. 21-26
- Barin, I. (1993) : Thermochemical Data of Pure Substances Second Edition, Part I, II, VCH (Weinheim)
- Dietl, J. and Wohlschläger, M. (1981) : U. S. Patent 4, 304, 763
- 藤原弘康・梁津原・宮田健士朗・一瀬英爾・大塚良達 (1996) : 日本金属学会誌, Vol. 60, p. 65-71
- 加藤嘉英・花澤和浩・馬場裕幸・中村尚道・湯下憲吉・阪口泰彦・日和佐章一・荒谷復夫 (2000) : 鉄と鋼, Vol. 86, p. 717-724
- Miki, T., Morita, K. and Sano, N. (1998) : Metall. Trans. B, Vol. 29B, p. 1043-1049
- 日本学術振興会製鋼第 19 委員会 (1963) : 新版鉄鋼化学分析全書, 第 8 巻, 日刊工業新聞社 (東京), p. 207-209
- 鈴木吉哉・杉山 剛・高野清隆・佐野信雄 (1990) : 日本金属学会誌, Vol. 54, p. 168-172
- 棚橋 満・藤澤敏治・山内睦文 (1998) : 資源と素材, Vol. 114, No. 11, p. 807-812
- Tanahashi, M., Mouri, N., Fujisawa, T. and Yamauchi, Ch. (1999) : Mater. Trans., JIM, Vol. 40, p. 594-599
- 棚橋 満・谷田一真・林宏暁・藤澤敏治・山内睦文 (1999) : 資源と素材, Vol. 115, No. 2, p. 97-102
- 棚橋 満・山内睦文 (2001) : 平成 13 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会「資源・素材 2001(札幌)」企画発表・一般発表 (C)(D) 講演資料, D2-18, p. 199-200
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) (1995a) : SLAG ATLAS Second Ed., Verlag Stahleisen GmbH (D-Düsseldorf), 373p.
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) (1995b) : SLAG ATLAS Second Ed., Verlag Stahleisen GmbH (D-Düsseldorf), 138p.
- Weiss, T. and Schwerdtfeger, K. (1994) : Metall. Trans. B, Vol. 25B, p. 497-504
- Yuge, N., Abe, M., Baba, H., Nakamura, N., Kato, Y., Sakaguchi, Y., Hiwasa, S., Obashi, M. and Aratani, F. (1999) : Proc. of 11th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-11), ed. by Saitoh, T., (Sapporo), p. 115-118