

フラックス処理による金属シリコンからの脱ボロンの熱力学*

鈴木吉哉** 杉山 剛***
高野清隆**** 佐野信雄**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 2 (1990), pp. 168-172

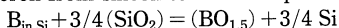
Thermodynamics for Removal of Boron from Metallurgical Silicon by Flux Treatment*

Kichiya Suzuki**, Tsuyoshi Sugiyama***,
Kiyotaka Takano**** and Nobuo Sano**

The thermodynamics of the removal of boron, which is most difficult among various impurity elements, was investigated by applying the flux treatment in order to develop a new production technique of solar grade silicon (SOG-Si) by refining inexpensive metallurgical grade silicon (MG-Si).

The equilibrium distributions of boron between silicon and various fluxes CaO-SiO₂, CaO-CaF₂-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂ (-CaF₂) and CaO-BaO-SiO₂ (-CaF₂) systems were determined from 1723 to 1823 K under CO or Ar atmospheres. The distribution of boron has a maximum with increasing basicity and increases with raising temperature for all fluxes studied.

The reaction of the removal of boron from silicon to flux is expressed as follows;



From those findings, the mechanism of boron removal is discussed.

(Received August 24, 1989)

Keywords: refining, metallurgical silicon, slagging treatment, boron, thermodynamics, CaO-SiO₂, CaO-CaF₂-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂, CaO-BaO-SiO₂

I. 緒 言

著者らは前報で⁽¹⁾, 金属シリコン(以下 MG-Si)から安価な太陽電池用シリコン(以下 SOG-Si)を製造するプロセス開発の一環として行った MG-Si の脱りん, 脱ボロンに関する実験の結果を報告した. ことに, 後者の脱ボロンに関しては, Ar に少量の O₂ または CO₂ を添加した混合ガスを作動ガスとするプラズマ溶解により, MG-Si 中のボロン(約 30 mass ppm)を SOG-Si に要求される濃度(<1 mass ppm)に近い 1 mass ppm まで低減できた. しかし, プラズマ精錬は消費電力が大きく, 精製に対する投入エネルギーコストが割高で, シリコンの同時酸化による損失も避け難いという欠点を内包している. そこで本法では, シリコンの損失の恐れのないフラックス処理を対象にした. MG-Si の精製に 40 mass%CaF₂-30 mass%CaO-30 mass%SiO₂ からなるフラックスを適用し, ボロンとりんを何れも 30 mass ppm から, それぞれ 8 mass ppm と

<1 mass ppm まで低減できたとする報告⁽²⁾⁽³⁾もみられるが, 熱力学的観点から詳しく報告している文献は見あたらず, 解明すべき点も少なくない. 本研究ではこのことを重視し, アルカリ土類金属酸化物を主体とする各種珪酸塩フラックスを対象に脱ボロンに関する平衡実験を行い, フラックスによる脱ボロン反応の熱力学的検討を試みた.

II. 実験原理

シリコン中のボロンは偏析係数が 0.8 と大きく, 再結晶法(一方向凝固や帯域溶融法)では除去が困難な元素の 1 つである. しかし, ボロンは酸素との親和力が比較的強く, 酸化性の雰囲気下では酸性酸化物である B₂O₃ を作り易い. この特性を利用して脱ボロンを図るのが本法のねらいである. すなわち, ボロンを不純物として含有する MG-Si (以下メタルと呼ぶ)を酸性性雰囲気下で, 酸性酸化物と結合力の強い塩基性フラックスと接触させれば, メタル中のボロンは B₂O₃ として酸化され, 塩基性フラックス

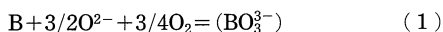
* 1988年11月日本鉄鋼協会第116回秋季講演大会に発表

** 東京大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学工学部金属工学科, 現在:(株)リクルート(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: Recruit Co. Ltd., Tokyo)

**** 東京大学工学部金属工学科, 現在:信越化学工業(株)(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: Shin-etsu Chemical, Co. Ltd., Isobe)

に吸収され、脱ボロンが可能となる。この脱ボロン反応は式(1)のイオン式で表される。



この反応式から、脱ボロンにはフラックス塩基度の尺度である酸素イオンの活量($a_{O^{2-}}$)が大きく、かつ系の酸素分圧(P_{O_2})が高いほど有利となる。そこで本実験では、フラックスの組成、雰囲気ガス組成などを実験パラメータとする一連の実験を行い、脱ボロンに対する上記諸要因の影響を調査した。

III. 実験装置および方法

実験には、炉本体は二珪化モリブデンを発熱体とする電気抵抗炉(最高 1973 K までの昇温可能)を用い、これに内径 52 mm, 外径 60 mm, 長さ 750 mm のムライト質炉芯管を取り付け、その両端を水冷ステンレス製フランジで密封して、炉芯管内の雰囲気ガスを調整できるようにした。溶融試料温度は坩堝底面に接するように配置した Pt6%Rh-Pt30%Rh 熱電対によって測定し、所定温度の±2 K に制御した。

実験に供したメタル試料は脱ボロンに対する他の共存不純物元素の影響をさげ、かつ低減挙動を鮮明にさせるために、純度約 6-N (B 濃度 0.8 mass ppm 以下)の高純度シリコンを用い、それに純度約 99.8 mass% の金属ボロンを添加してボロン初期濃度を 70~100 mass ppm に予備溶解したメタルのほか、約 30 mass ppm のボロンを含有する工業用の MG-Si も使用した。一方、フラックスは CaO-SiO₂ 系, CaO-BaO-SiO₂ 系について組成を変えて実験に供した。それらフラックスはいずれも特級試薬の炭酸カルシウム, フッ化カルシウム, 無水珪酸を所定組成になるよう配合し、あらかじめ Ar 気流中で溶解したもので、フラックス中の B 濃度は 2.5~3 mass ppm の範囲にあった。

実験手順を次に述べる。メタル 1.0×10^{-2} kg と所定組成のフラックス 1.0×10^{-2} kg とを内径 30 mm, 外径 36 mm, 深さ 50 mm の高純度黒鉛坩堝(使用黒鉛中の灰分含有量は 20 mass ppm 以下)にメタル, フラックスの順に層状に入れた。これを溶解炉内に装填し, Ar 気流中(流量: 3.33×10^{-3} m³/s)で平衡させた後試料を炉外に引出し冷却した。メタルとフラックスを分離破砕し, それぞれ一定量 (1×10^{-4} ~ 5×10^{-4} kg)を化学分析に供した。なお, 雰囲気ガス組成の影響を調べる実験では, 試料が所定温度に到達した時点で Ar を一定組成の混合ガスに切り替えた。

試料中の B 分析はすべて ICP 発光分光分析装置を用いて行ったが, メタルとフラックスの B 以外にフラックスの Ca, Mg, Ba についても一部分析を行った。

本実験では, メタル中の初期ボロン濃度, 溶解温度, 溶解保持時間を Table 1 に示す範囲で変えて行った。予備実験で, 本脱ボロン反応が約 3.6 ks で平衡に到達することがわかったので, 溶解保持時間を 7.2 ks または 10.8 ks

Table 1 Experimental conditions in the flux treatment.

Parameters	
Initial boron content in silicon	30~90 mass ppm
Sorts of used flux	CaO-SiO ₂ (CaO/SiO ₂ =0.56) CaO-CaF ₂ -SiO ₂ (CaO/SiO ₂ =0.59~4.38, CaF ₂ =30mass%) CaO-MgO-SiO ₂ (CaO/SiO ₂ =0.38~1.47, MgO=10mass%) CaO-BaO-SiO ₂ (CaO/SiO ₂ =0.61~1.74, BaO=10mass%)
Experimental temperature	1723~1823 K
Experimental time	1800~10800 s
Atmosphere	Ar CO Ar+CO ₂ (CO ₂ =12.5%)

に固定した。また, 大部分の場合は, 酸素分圧を一定に保持するために雰囲気ガスとして CO を用いた。

IV. 実験結果および考察

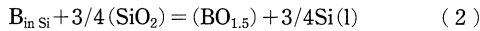
1. 脱ボロン反応に及ぼす雰囲気ガス組成の影響

II 項で述べたように, 本脱ボロン反応は B の酸化を前提にしているため, 雰囲気ガスの酸素分圧(P_{O_2})がその反応にどう影響するかを知る必要がある。そこで, 初期ボロン濃度 80 mass ppm のメタルと 36%CaO-64%SiO₂ のフラックスを用い, 雰囲気を Ar のみにした場合と Ar+CO₂ (混合比 7:1)にした場合(双方とも総供給ガス量 3.33×10^{-6} m³/s)の比較実験を行い P_{O_2} の影響を調べた。なお, 溶解温度は 1723, 1773 および 1823 K とした。結果を Table 2 に示す。この表には実験後メタルおよびフラックス中の B 濃度(それぞれ [mass%B], (mass%B) で表示)とともに平衡分配比 $L_B = (\text{mass}\%B) / [\text{mass}\%B]$ の値を示してある。溶解温度 1723 K では P_{O_2} の高い Ar+CO₂ 混合ガス雰囲気での L_B が, P_{O_2} の低い Ar 雰囲気よりも若干大きな値になっているが, 他の溶解温度ではこれと逆に Ar 雰囲気の方がやや高い L_B が得られている。しかし, 各温度での L_B 値の差は極めて小さく, 実験誤差の範囲で有意な差とは認め難い。したがってこの程度の雰囲気酸素分圧の

Table 2 Experimental data at different atmosphere.

Exp. No.	Atmosphere	Temperature (K)	[B] in metal (mass ppm)	(B) in slag (mass ppm)	L_B
1	Ar	1723	54	22	0.41
2	Ar+CO ₂	1723	55	20	0.36
3	Ar	1773	45	21	0.47
4	Ar+CO ₂	1773	55	17	0.33
5	Ar	1823	28	26	0.92
6	Ar+CO ₂	1823	27	31	1.15

違いは脱ボロン反応に直接影響しないと見なしてよい。この実験事実からメタル-フラックス界面の酸素分圧を支配する要因として、フラックスの構成成分である SiO_2 の解離反応を考えることができる。すなわち、脱ボロン反応式はⅡ項の式(1)を変形して次の式(2)で書き表すことができる。



2. ボロンの平衡分配比に及ぼすフラックス種と塩基度の影響

ボロンの酸化生成物である B_2O_3 が比較的強い酸性酸化物であることから、塩基性の強いフラックスほど脱ボロンを促進することが予想される。そこで、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系、 CaO-MgO-SiO_2 系および CaO-BaO-SiO_2 系の3種類のフラックスについて塩基度の尺度としての CaO/SiO_2 を可能な限り大幅に変えたときの L_B の変化を調査した。その結果を Figs. 1~3 に示す。ここで、Fig. 1 はボロン初期濃度 70~77 mass ppm のメタルを用い、溶解温度 1773 K, CO 雰囲気下で、 $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ 系フラックスについて CaF_2 濃度を 30 mass% に固定して CaO/SiO_2 比を 0.59 から 4.38 の範囲で変化させた時の結果である。Fig. 2 は CaO-MgO-SiO_2 系フラックスについて MgO 濃度を 10 mass% に固定し、 CaO/SiO_2 比を 0.38~1.47 の範囲で変化させた時の結果で、この場合のメタルは B 濃度が 30~36 mass ppm の普通純度の MG-Si を使用した。その他の条件は Fig. 1 と同じである。また、Fig. 3 は CaO-BaO-SiO_2 系フラックスの結果で、フラックス組成は BaO 濃度を 10 mass% に固定し、 CaO/SiO_2 比を 0.61~1.74 の範囲で変化させ、他の条件は Fig. 2 と同じにした。なお、Fig. 2 と Fig. 3 で高 CaO/SiO_2 側の数点は、フラックスの融点を 1773 K 以下にするために、 SiO_2 の一部を CaF_2 で置き換えて CaO/SiO_2 を高くした。これらの結果はフラックス組成の相違があるにもかかわらず、 L_B と CaO/SiO_2

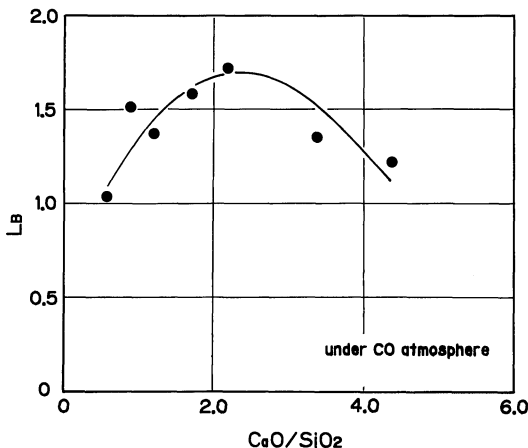


Fig. 1 Relationship between L_B and CaO/SiO_2 for the $\text{CaO-30\%CaF}_2\text{-SiO}_2$ system at 1723 K.

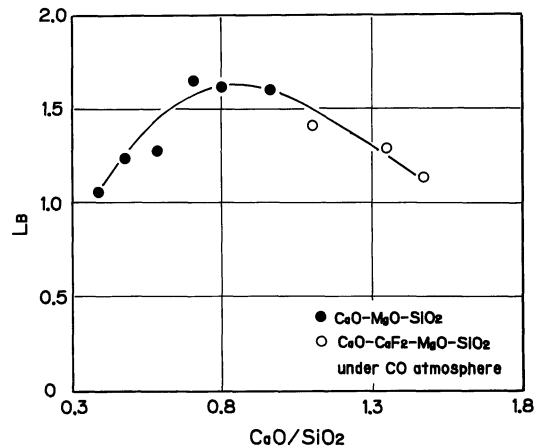


Fig. 2 Relationship between L_B and CaO/SiO_2 for the $\text{CaO-10\%MgO-SiO}_2\text{-(-CaF}_2\text{)}$ system at 1723 K.

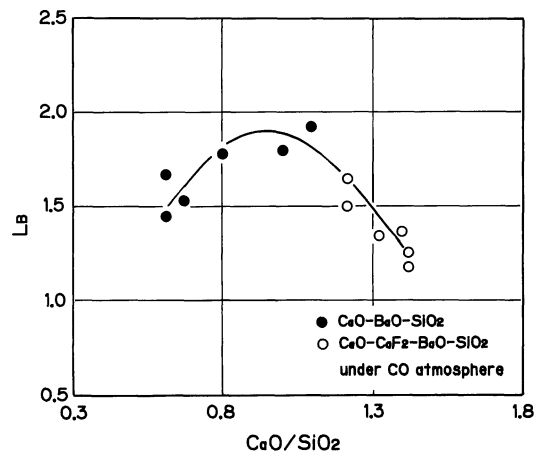


Fig. 3 Relationship between L_B and $\text{CaO-10\%BaO-SiO}_2\text{-(-CaF}_2\text{)}$ system at 1723 K.

SiO_2 の間で共通した現象が見られる。すなわち、いずれのフラックスにおいても CaO/SiO_2 比を増大すると、はじめは L_B も大きくなるが、ある CaO/SiO_2 比のところでは最大の L_B 値を取り、それ以上 CaO/SiO_2 比を増すと、逆に L_B が低下する。このようにフラックスによる脱ボロンでは適正塩基度を選ぶことが重要であることがわかった。また、これら3種のフラックス系では、塩基性の最も強い CaO-BaO-SiO_2 系でより大きな L_B 値が得られることもわかった。 L_B 値がある CaO/SiO_2 比で最大となる現象は以下のように説明できる。

すなわち、 L_B が増大する CaO/SiO_2 の範囲では、式(1)から予測された通り、塩基度の増大によって酸素イオンの活量 $a_{\text{O}^{2-}}$ が大きくなり、その効果が優勢に働いて L_B を増大させるものと考えられる。他方、 L_B が減少する範囲では、 CaO/SiO_2 比の増大に伴う SiO_2 絶対量の相対的減少、さらに、Figs. 2, 3 の高塩基度側で、 CaF_2 を添加した場合には、その CaF_2 添加に伴う a_{SiO_2} 低下の効果も加わり、式

(2)に基づくボロンの酸化力の低下をまねき、その効果が優勢となって、フラックス自体の B_2O_3 の吸収能力が大きくなっているにもかかわらず、 L_B が低下すると解積される。このことについて以下に熱力学的観点から考察を行う。

脱ボロン反応、式(2)の平衡定数 K は次式で表される。

$$\begin{aligned}
 K &= (a_{BO_{1.5}}/a_B) \cdot (a_{Si}^{3/4}/a_{SiO_2}^{3/4}) \\
 &= (\gamma_{BO_{1.5}}/\gamma_B) \cdot (X_{BO_{1.5}}/X_B) \\
 &\quad \times (a_{Si}/a_{SiO_2})^{3/4} \quad (3)
 \end{aligned}$$

ここで、 a_i は純物質基準の i 成分の活量、 γ_i は i 成分の活量係数、 X_i は i 成分のモル分率である。

本実験系ではメタル中のボロン濃度が数 10 mass ppm と低く、ボロンに関して希薄溶液とみなせるので、温度一定の条件下では式(3)の K と γ_B が一定値となる。また、メタルは純粋なシリコンに近いので、 $a_{Si}=1$ と見なすことが出来、 $X_{BO_{1.5}}/X_B$ は重量分率比に換算すると(定数) $\times L_B$ に置き換えられる。以上のことを考慮に入れ、定数部分を C として、式(3)は式(4)に書き換えられる。

$$a_{SiO_2}^{3/4}/L_B = C \cdot \gamma_{BO_{1.5}} \quad (4)$$

a_{SiO_2} は文献から、 L_B は実験から得られるので、右辺の値が評価できる。Ca-CaF₂-SiO₂ 系フラックスについては本実験の CaO/SiO₂ 比 0.59~2.18 の範囲で 1723 K における a_{SiO_2} の値が文献⁽⁴⁾から得られる。正則溶液近似により 1773 K の値に補正し、 $a_{SiO_2}^{3/4}/L_B$ と CaO/SiO₂ 比の関係を求めた結果を Figs. 4, 5 に示す。ここで、Fig. 4 は CaO-CaF₂-SiO₂ 系に関する結果で、 $a_{SiO_2}^{3/4}/L_B$ の変化が大きいため、表示の便利上対数値でプロットしてある。これらから、両系フラックスとも、塩基度の増大につれて $a_{SiO_2}^{3/4}/L_B$ の値、すなわち、(BO_{1.5})の活量係数 $\gamma_{BO_{1.5}}$ が低下しており、Figs. 1~3 で示した低塩基度領域での CaO/SiO₂ 比の増大に伴う L_B の上昇は、この $\gamma_{BO_{1.5}}$ の低下によるフラックスのボロン吸収能の向上に起因していることがわかる。

また、高塩基度領域での CaO/SiO₂ 比増大に伴う L_B の

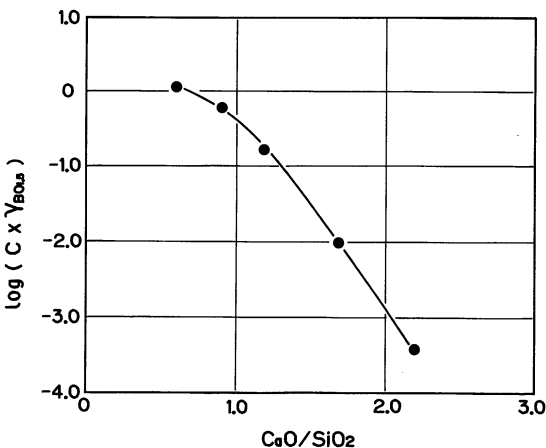


Fig. 4 Relationship between $\log(C \times \gamma_{BO_{1.5}})$ and CaO/SiO₂ for the CaO-CaF₂-SiO₂ system at 1723 K.

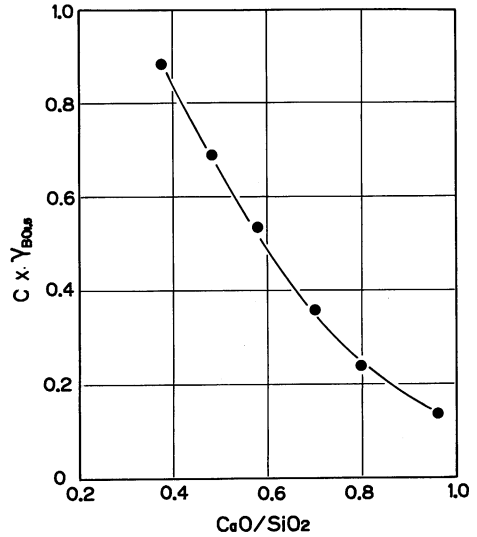


Fig. 5 Relationship between $(C \times \gamma_{BO_{1.5}})$ and CaO/SiO₂ for the CaO-MgO-SiO₂ system at 1723 K.

低下についても、 $\gamma_{BO_{1.5}}$ が低下するにもかかわらず、既に述べたように SiO₂ の減少に伴う酸素分圧の低下に起因することが推定される。このことを実証するため、CaO-BaO-SiO₂ 系フラックスについて、Fig. 3 と同一実験条件下での実験試料についてメタル中の酸素濃度を LECO 社の酸素分析装置を用いて分析したところ、Fig. 6 のような結果を得た。なお分析のさい、シリコンは比較的溶け易いことから、助燃剤を使用せず、破片状(0.5~2 mm)の試料 0.1~0.2 g を黒鉛るつぼ内に直接投入して分析を行った。Fig. 6 に見られるように、CaO/SiO₂ 比が 1 以下の領域で分析値のばらつきが大きく、分析値の取扱いに問題は残るが、塩基度の増大に伴って、メタル中溶解酸素量が減

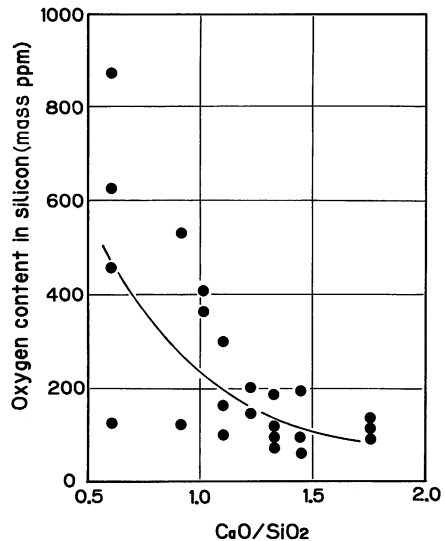
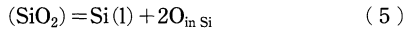


Fig. 6 Change of oxygen content in silicon with increase in CaO/SiO₂ for the CaO-BaO-SiO₂ system.

少する傾向が見られる。この溶解酸素量は溶解反応式を式(5)のように考えれば、

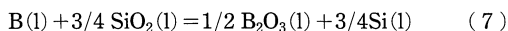


メタル中の酸素濃度[mass%]は a_{SiO_2} の低下に伴い減少することが説明できる。したがって、前述のフラックスによらず、高塩基度領域で見られた L_B の低下は塩基度増大に伴うスラグ中 SiO_2 の活量低下によるといえる。しかしながら、上述したように、酸素分析の信頼性に問題があるので、今後さらに検討する必要がある。

3. ボロンの平衡分配比に及ぼす溶解温度の影響

L_B に及ぼす溶解温度の影響を調べる実験は、初期ボロン濃度 70 mass ppm のメタルと 2 種類のフラックス (54%CaO-30%CaF₂-16%SiO₂ および 29%CaO-20%MgO-51%SiO₂) を対象とし、CO 雰囲気下で行った。その結果を Fig. 7 に示す。 L_B の対数と絶対温度との間には、両フラックスとも直線関係が見られ、これより脱ボロン反応は高温ほど有利であることがわかる。また、直線の勾配から上記フラックスを用いたさい式(2)の反応熱 ΔH° を求めると、54%CaO-30%CaF₂-16%SiO₂ で 95.6 kJ/mol、29%CaO-20%MgO-51%SiO₂ で 153 kJ/mol の値となる。

純粋系について式(7)の標準自由エネルギー変化が式(8)⁶⁾として得られる。



$$\Delta G^\circ = 45,490 - 24.1T \text{ [J/mol]} \quad (8)$$

式(2)と式(7)との差から、 SiO_2 と B_2O_3 のフラックス中への溶解熱の差 $(1/2 \Delta \bar{H}_{\text{B}_2\text{O}_3} - 3/4 \Delta \bar{H}_{\text{SiO}_2})$ が54%CaO-30%CaF₂-16%SiO₂系で 50.1 kJ/mol、そして29%CaO-20%MgO-51%SiO₂系で 107.5 kJ/molとなる。本フラックス処理で得られた最大 L_B 値はCaO-BaO-SiO₂系のCaO/SiO₂=1.0付近に見られる約2の値であるが、この値はDietlら³⁾が工業プロセスとして応用する立場から、B濃度 30 mass ppm のMG-Si 5 kgと40 mass%CaF₂-30 mass%CaO-30 mass%SiO₂からなるフラックス 7 kgを用いて行った同種の実験で得た2(Dietlは L_B の値として直

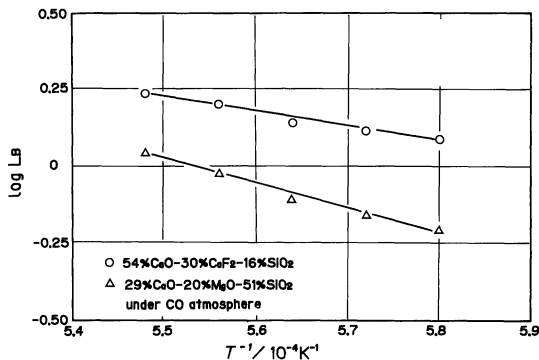


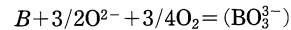
Fig. 7 Temperature dependence of L_B for the 54%CaO-30%CaF₂-16%SiO₂ and 29%CaO-20%MgO-51%SiO₂ fluxes.

接示していないが、メタル中Bの上記初期濃度と最終濃度 8 mass ppm の値から、物質収支により換算した値)と完全に一致している。したがって、この種のフラックス処理で実現可能な最大 L_B 値は、鉄等の精錬の常識からいえば、非常に小さくて、フラックス処理法としては、非現実的な印象を与えるが、SOG-Siの製造プロセスの中で唯一の脱ボロン法として、真剣に取り上げられていることにも留意しなければならない。

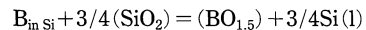
V. 結 言

高純度シリコンCaO-SiO₂系、CaO-CaF₂-SiO₂系、CaO-MgO-SiO₂系およびCaO-BaO-SiO₂系フラックスの間のボロンの平衡分配実験を行い、以下の知見を得た。

(1) フラックス処理による脱ボロン反応としては



のイオン式を考え得るが、雰囲気ガスの P_{O_2} を変えた実験から、脱ボロン反応を規定する酸素分圧は雰囲気ガスのそれではなく、フラックス中の SiO_2 の解離反応によって決まる酸素分圧であることがわかったので、脱ボロン反応式を



のように表すのが妥当である。

(2) L_B に及ぼすフラックス塩基度の影響はフラックス種によって異なり、塩基性の強いCaO-BaO-SiO₂系フラックスで最大値約2の値を得た。また、CaO-CaF₂-SiO₂系、CaO-MgO-SiO₂系およびCaO-BaO-SiO₂系フラックスについて L_B のCaO/SiO₂依存性実験から、 L_B を最大とする塩基度があり、それよりも塩基度が低くても、高くても L_B が低下することがわかった。

(3) 低塩基度領域で塩基度の上昇に伴って L_B が上昇する現象は $\gamma_{\text{BO}_{1.5}}$ の低下によるスラグの脱ボロン吸収量の増大に起因する。また、高塩基度領域での L_B の低下は、塩基性成分の増加に伴う SiO_2 活量の減少による酸素分圧の低下に起因することがわかった。

(4) L_B に及ぼす溶解温度の影響は温度が高いほど L_B が大きくなり、高温ほど脱ボロンに有利なことがわかった。

最後に、本研究は文部省科学研究補助金、重点領域(1)の援助をうけた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- (1) 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.
- (2) J. Dietl: *Silicon Processing for Photovoltaics II*, Ed. by C. P. Khattak and K. V. Ravi, Elsevier Science Publishers B. V., (1987), 285.
- (3) U. S. Patent 4304763, Dec., 8 (1981).
- (4) *Slag atlas*: VERLAG STAHLEISEN M. B. H. DUSSELDORF, (1981), 122.
- (5) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, (1980), 5.