18p-E14-14

太陽電池用シリカ熱炭素還元プロセスにおける熱力学的考察

Thermodynamics of carbothermic reduction for solar grade silicon

弘前大学 [1]　伊髙 健治 [1]

Hirosaki Univ.[1] °Kenji Itaka[1]

E-mail: itaka@cc.hirosaki-u.ac.jp

主な太陽電池の原料であるシリコンは、珪石から金属シリコンを経て、シーメンス法で高純度化される。このシーメンス法は、半導体集積回路用の高純度（11N）Si 精製には向いているが、太陽電池用シリコン（SOG-Si、6N 以上）にはコストがかかりすぎる問題がある。太陽電池市場の拡大に伴い、コストと量産性の観点から、新しい太陽電池用シリコン製造プロセスの開発が必要となっている。

シーメンス法をベースとする太陽電池用シリコンプロセスは、既に炭素によって一度還元された金属級シリコンを塩素化して、再度水素で還元する。このため、２回も還元工程が必要で、エネルギーコストが高いという問題と水素還元による収率が低いという問題点がある。そこで、二酸化シリコンの段階で化学溶液的に高純度化して、その後１回で直接太陽電池級シリコンまで還元できれば、エネルギーが大量に必要な還元工程を１回だけに済ますことが可能となる。

さて、炭素による還元は総合的には以下の式で記述される。

$$SiO_2[s]+C[s]\rightarrow Si[s]+2CO[g]\uparrow$$

ここで[ ]は、物質の状態（s:固体、 l:液体、 g:気体）を表す。しかしながら、実際には以下のような複雑な反応経路を経て還元される

$$SiO_2[s]+C[s]\rightarrow SiO[g]\uparrow+2CO[g]\uparrow$$

$$SiO[g]+2C[s]\rightarrow SiC[s]+CO[g]\uparrow$$

$$SiC[s]+SiO[g]\rightarrow 2Si[s]+CO[g]\uparrow$$

また SiO ガスは、冷やされると以下のような不均化反応を示す

$$2SiO[g]\rightarrow Si[s]+SiO_2[s]$$

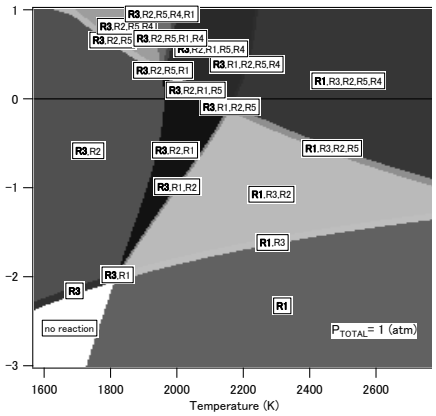

Fig.1 Phase Diagram for carbothermic reduction process of silica

すなわち、SiO2→SiO→SiC→Si という複雑な経路を取る。Si が得られる式は式(10)のみであり、この式には、原料である SiO2 や C は含まれていないことに注目すべきである。すなわち、SiO は、SiC によって還元されることと SiC が SiO によって酸化されることにより、Si が得られる。

これらの式に関して熱力学的に計算すると Fig.1 のようになる。当日は、素反応別に分解して議論する。

© 2014 年　応用物理学会