

成蹊大学博士（工学）学位論文

太陽電池用シリコン製造プロセス  
副生物からの機能性シリカの気相合成

2011年03月31日

成蹊大学大学院工学研究科応用化学専攻プロセスシステム研究室

Olfad DABOUSSI

(ダブスイ オルファ)

# 目次

## 内容

論文要旨 .....	7
Abstract .....	9
第一章 緒論 .....	13
I 世界のエネルギー情勢 .....	13
I.1 世界の人口に伴うエネルギー生産及び消費の推移 .....	13
I.2 化石エネルギー源：石油 .....	14
I.3 化石エネルギー源：天然ガス .....	14
I.4 化石エネルギー源：石炭 .....	15
I.5 その他の化石エネルギー源 .....	16
II 環境課題と政策 .....	17
II.1 燃料による環境への影響 .....	17
II.2 その対策 .....	17
II.3 新エネルギー（再生可能エネルギー源）とその応用 .....	18
III 太陽光発電技術 .....	18
III.1 太陽熱発電 .....	18
III.2 太陽電池システム .....	20
III.3 太陽電池シリコン系 .....	22
まとめ .....	23
引用文献 .....	24
第二章 新規な太陽電池用多結晶シリコン製造プロセスの開発 .....	26
I 多結晶シリコン製造プロセス .....	26
I.1 金属シリコン .....	26
I.2 シーメンス法 .....	27
I.3 小松法 .....	29
I.4 流動層を用いて生産した多結晶シリコン .....	30
I.5 その他 .....	31
II 新規多結晶シリコンの製造方法 .....	32
III テトラアルコキシシランからトリアルコキシシランへの転換に関する熱力学的 検討 .....	34
IV テトラアルコキシシランによるシリコンの直接合成に関する熱力学的検討	37
まとめ .....	39
引用文献 .....	40

第三章 工業的なシリカ生産プロセス.....	43
I シリカ生産方法.....	43
II 乾式法.....	43
III 湿式法.....	44
III.1 沈降（沈殿）法 .....	45
III.2 ゾルゲル法.....	45
IV アルコキシシランの液相反応によるシリカの合成 .....	46
V シリカアルコキシシランの気相加水分解.....	48
まとめ.....	48
引用文献.....	49
第四章 テトラメトキシシランの気相加水分解による 微粉シリカ合成.....	51
I テトラメトキシシランの気相加水分解.....	51
I.1 実験条件.....	51
I.2 結果.....	54
I.2.1 転化率.....	54
I.2.2 シリカ粒子性状の反応器形状とキャリアガス種への依存性.....	55
II テトラメトキシシランの液相加水分解との比較 .....	57
まとめ.....	58
引用文献.....	59
第五章 テトラエトキシシランの気相加水分解による 微粉シリカ合成.....	62
I 背景 .....	62
II 実験方法 .....	62
II.1 実験装置 .....	62
II.2 実験材料 .....	64
II.3 実験手順 .....	64
II.4 分析.....	66
III 結果と考察 .....	67
III.1 転化率.....	67
III.2 シリカ微粉末合成の結果 .....	69
III.2.1 温度変化の影響 .....	70
III.2.2 水蒸気の濃度上昇の影響.....	72
III.2.3 装置形状変化の影響.....	74
まとめ.....	75
引用文献.....	76
第六章 原料の違いの影響.....	78

I	テトラエトキシシランとテトラメトキシシランの気相転換の結果の比較 .....	78
I.1	熱力学的検討 .....	78
I.2	TEESより生成したシリカ粒子径とTEMSより生成したシリカ粒子径との比較 .....	80
II	TEESの気相反応結果とTEESの液相反応結果との比較.....	81
	まとめ.....	82
	引用文献 .....	84
	 第七章 結論 .....	 85
	 謝辞 .....	 87
	 報文リスト.....	 88
	 学会発表 .....	 89

図

Figure I.1	トラフ型太陽熱発電.....	19
Figure I.2	フレネル型太陽熱発電.....	19
Figure I.3	ディッシュ型太陽熱発電.....	19
Figure I.4	タワー型太陽熱発電.....	19
Figure I.5	有機薄膜太陽電池.....	20
Figure I.6	有機薄膜太陽電池の構造.....	20
Figure I.7	有機色素太陽電池.....	20
Figure I.8	チタニア色素太陽電池.....	20
Figure I.9	シリコン系太陽電池.....	23
Figure II.1	金属シリコン製造プロセス.....	27
Figure II.2	多結晶シリコン製造の新規プロセスの基礎.....	34
Figure II.3	テトラ体からトリ体への転換反応自由エネルギーの温度依存性.....	35
Figure II.4	テトラ体からトリ体への実験装置構造および流れ図.....	36
Figure II.5	TEMSからのTRMSへの選択率および収率の触媒系による変化.....	37
Figure II.6	TEMSからシリコンを直接に合成する反応の熱力学考察.....	37
Figure II.7	TEESからシリコンを直接に合成する反応の熱力学考察.....	38
Photograph II.8	アルミナボール状態：左→実験前、右→実験後.....	38
Figure II.9	反応後のアルミナボールの構造.....	39
Figure III.1	沈降法設備の例.....	45
Figure III.2	ゾルゲル過程の単純化.....	45
Figure III.3	ゾルゲルによるシリカ製造過程の単純化.....	46
Figure III.4	塩基性触媒下でのアルコキシドの加水分解によるシリカの重縮合工程.....	47
Figure IV.1	実験装置の構造.....	52
Figure IV.2	TEMSからシリカへの実験のフローシート.....	53
Figure IV.3	見かけの一次反応速度定数 $k'$ のアレニウスプロット.....	55
Figure IV.4	Arガスを用いた場合の合成シリカのSEM写真、Reactor type 1.....	56
Figure IV.5	Arガスを用いた場合の合成シリカのSEM写真、Reactor type 2.....	56
Figure IV.6	左：気相加水分解により生成したシリカのSEM写真 右：液相加水分解により生成したシリカのSEM写真.....	58
Figure V.1	反応器の構造.....	63
Figure V.2	蒸発器の構造.....	63
Figure V.3	加熱装置の構造.....	64
Figure V.4	実験のフローシート.....	65
Figure V.5	反応器中の温度分布.....	66
Figure V.6	TEESの転化率の温度上昇の依存性.....	68

Figure V.7	加水分解の見かけの一次反応速度定数 $k'$ の温度依存性 .....	68
Figure V.8	粒子径分布 (TEESに対する $H_2O$ の流量比が 1 : 2 のとき) .....	71
Figure V.9	粒子径分布 (TEESに対する $H_2O$ の流量比が 1 : 3 のとき) .....	71
Figure V.10	粒子径分布 (TEESに対する $H_2O$ の流量比が 1 : 4 のとき) .....	72
Figure V.11	粒子径分布 : 温度 973K .....	72
Figure V.12	粒子径分布 : 温度 998K .....	73
Figure V.13	粒子径分布 : 温度 1023K .....	73
Figure V.14	粒子径分布 : 温度 1048K .....	73
Figure V.15	粒子の平均Green径 : 一般の結果 .....	74
Figure V.16	BET分析から推定した一次粒子の平均径 : 一般の結果 .....	74
Figure VI.1	気相加水分解反応の自由エネルギー (転化率は 80%を仮定した) .	79
Figure VI.2	気相加水分解反応の自由エネルギー (転化率は 99%を仮定した) .	79
Figure VI.3	分解反応の速度定数 $k'$ .....	80
Figure VI.4	粒子径分布 .....	81
Figure VI.5	シリカSEM写真 .....	82

## 表

Table I.1	世界の国内総生産・人口・一次消費・二酸化炭素排出 .....	13
Table I.2	石油供給推移 (%) .....	14
Table I.3	石油消費推移 (%) .....	14
Table I.4	天然ガス消費 (10 <sup>6</sup> トン石油換算) .....	15
Table I.5	石炭生産量 (10 <sup>6</sup> トン石油換算) .....	15
Table I.6	石炭消費 (10 <sup>6</sup> トン石油換算) .....	16
Table I.7	バイオエタノール燃料生産 (10 <sup>3</sup> トン石油換算) .....	16
Table I.8	世界の二酸化炭素排出量 (10 <sup>6</sup> トンCO <sub>2</sub> ) .....	17
Table I.9	国別のCO <sub>2</sub> 排出データ、2008 年末 .....	17
Table I.10	電源別発電設備容量の実績 (10 <sup>12</sup> kWh) .....	18
Table I.11	各無機太陽電池の特徴と適用分野 .....	21
Table II.1	TEMSおよびTEESの化学的特徴 .....	34
Table II.2	ASPEN PLUS <sup>®</sup> を用いたアルコキシシラン系の推算熱力学データ .....	35
Table III.1	乾式シリカ分類と代表的商品およびメーカー一覧 .....	43
Table III.2	湿式シリカ分類と代表的商品およびメーカー一覧 .....	44
Table IV.1	それぞれのキャリアガスの特徴 .....	57
Table IV.2	合成したシリカ粒子のSEM写真からの推算した平均Green径及び標準偏差 .....	57
Table V.1	実験条件 .....	67
Table V.2	シリカ粉末合成の実験条件 .....	69
Table V.3	粒子径の実験条件の依存性 .....	70
Table VI.1	ASPEN PLUS <sup>®</sup> とDATA BASEによる反応原料の熱力学データ .....	78
Table VI.2	液相および気相中で生成した一次粒子のBET比表面積 .....	82

# 論文要旨

本論文は、従来の塩素を用いるプロセスに代わる新規な太陽電池用多結晶シリコン製造プロセスに関するものである。新規プロセスが開発されれば、これまでの代表的多結晶シリコン製造プロセスが有する腐食、あるいは熱効率、コストといった様々な問題が解決される可能性がある。新規プロセスは、金属シリコンとアルコールからトリアルコキシシラン (TRAS) を合成し、TRAS の不均化反応でモノシラン (MS) を製造するというものであるが、その際副産物としてテトラアルコキシシラン (TEAS) が多量に副生成する。本論文ではこの副生成物である TEAS の有効利用として様々な可能性を検討した後に、特に TEAS を気相中で加水分解し、高機能なシリカを製造することでプロセスの最適化をはかる場合の、様々な装置形状・操作因子・原料が、得られたシリカ性状特に粒子径に与える影響について議論している。

以下ではその内容について具体的に述べる。

第一章は緒論であり、化石燃料使用に伴う環境・エネルギー問題の解決のため、再生可能エネルギー特に太陽光発電技術開発の必要性を述べている。

第二章は「新規な太陽電池用多結晶シリコン製造プロセスの開発」と題し、太陽電池材料として現在最も多く使用されている多結晶シリコンの製造法として塩素を経由しトリクロロシランを生成する方法が主流であるが、そのプロセス中では塩素を用いており、装置の腐蝕や高エネルギー消費による高コストが問題であると指摘している。そこで、塩素を用いないプロセスとして、アルコールを用い、トリアルコキシシランの不均化反応により高純度のモノシランを生成し、その熱分解により多結晶シリコンを合成する方法を提案している。しかし、塩素系と同様に生成したモノシラン量に対して3倍のテトラアルコキシシランを副生成することから、この副生成物の有効利用が必要であるとしている。まずこれを水素で還元することによりシリコンまたはトリアルコキシシランへ転化する方法を熱力学的あるいは実験的に検討した結果、これらは熱力学的には可能性があるが、実験的には選択性および転化率の点から工業的利用は困難であるとの結論を得ている。これらの結果から、テトラアルコキシシランの加水分解による高機能高純度なシリカ微粉を製造するとの方向性が提案されている。

第三章は「工業的なシリカ生産プロセス」と題し、シリカの工業的な製造方法についての調査結果を述べている。テトラアルコキシシランの加水分解によるシリカ製造は、これまで液相法で検討されてきた例はあるが、微粉生成には触媒使用が不可欠であり、一方本プロセスではテトラアルコキシシランは気相で副生成することからも、気相加水分解によるシリカ微粉の製造に関する詳細な検討が必要であると述べている。

第四章は「テトラメトキシシランの気相加水分解による微粉シリカの合成」と題し、



テトラメトキシシラン (TEMS) を原料に用い十分な水蒸気存在下で、1123 K 以上で転化率 100%が得られることを示している。本研究では、四つの異なる装置の使用により生成した微粉シリカ粒子の特徴が大きく異なることを示している。すなわち、TEMS 蒸気を装置上部から流し、これに下部から流すことで十分加熱された水蒸気と瞬時に高温でかつ逆混合を抑制しながら反応させることで、粒子径分布がそろった細かい粒子が得られることを、実験的に実証している。

第五章は「テトラエトキシシランの気相加水分解による微粉シリカの合成」と題し、テトラエトキシシラン (TEES) を原料とした場合の反応条件が反応および生成微粉性状に与える影響について述べている。まず熱力学的検討から予想されるように、本系では TEMS に比して低い 923 K 以上で転化率 100%が達成されることを実験的に実証している。また、理論的に予測されるように、熱容量が大きい水蒸気濃度を高くすることで、粒子径が小さくなることも実験的に検証している。さらに反応温度が上昇すると粒子径が小さくなるとの結果は、温度と共に粒子核生成が速まり反応物が消費され、核成長が妨げられることによると説明している。また、本系でも逆混合を防ぐことでより粒子径が小さくできることが示されている。

第六章では「原料の違いの影響」と題し、まず、気相加水分解時の原料に TEES と TEMS とを用いたときの違いを整理している。TEES を用いることにより、転化率 100%が達成可能な温度が低くなるばかりではなく、活性化エネルギーも小さく反応性が高いこと、また、同様な実験条件下ではより小さい粒子径のシリカ製造が可能であることを示している。また、気相加水分解と液相加水分解とを比べると生成粒子径はほぼ同等で形状も類似のものが得られこと、気相法では高温ではあるが、触媒を用いず、また直接溶媒を含まない粒子群が得られる点で優れているとしている。

第七章は結論であり、これまでの結果を総括するとともに、粒子径や形状などの特徴の制御法についてのさらなる検討の必要性を述べている。

# Abstract

This work is a part of the study of the halogen free process improvement to produce high pure polycrystalline silicon for solar cell use. The halogen free process is a method to improve the polycrystalline silicon production by the substitution of chlorides with an alcohol. The chlorides are widely used in the conventional processes to manufacture the polycrystalline silicon from the decomposition of their compound trichlorosilane which itself decomposes to the polycrystalline silicon. Because of their corrosive properties, the chlorides use damages the equipment and results in frequent maintenance operations. The maintenance cost behind the operation high energy supply, together raise the PV production cost. In order to reduce the polycrystalline production cost, the halogen free processes are thought to be a helpful way for the production of hyper pure cheap polycrystalline silicon. As mentioned above, the halogen free processes start by the reacting the metallurgical grade silicon (MG-Si) with an alcohol to generate the trialkoxysilane (TRAS) gas which itself decomposes via the disproportionation reaction not only to high pure monosilane (MS) but also to a large amount of by-product tetraalkoxysilane (TEAS). The storage and transportation of TEAS are very expensive so that the MS production cost still high. Therefore, to reduce MS production cost, the effective reuse of those pure by-products was suggested and investigated.

Some possible processes to convert the TEAS into useful product were examined, namely the gaseous phase hydrolysis of TEAS to synthesize submicron-silica. For this purpose, different reactor shapes and experiment's parameters were tested to examine their effect on the size of the generated particle.

In the following paragraphs we detail the content of this report.

The chapter 1 "Introduction" concerns the background of this study in which we briefly review the energy conditions and the main policies to face and reduce the pollute effects of the fossil fuel due to the excessive use when producing energy. Those drawbacks are referred to us by the expression "environment problem". To face the environment problem, the main policy focuses on the exploration of the "renewable energy", namely convert the solar beam into energy becomes a strong challenge for the energy of the future. Therefore, the technologies to convert the solar beams into electricity (PV) are concurrently investigated. However, in the PV industry, the polycrystalline silicon (poly-Si) is becoming the basic raw material.

In the chapter 2 we talk about the main processes to produce the polycrystalline silicon for PV use. Then we introduce "The Halogen Free Process to Produce the Poly-Si". Via the conventional process poly-Si is produced by the reaction of the metallurgical silicon with the

hydrogen chloride to generate the trichlorosilane from which the desired material is extracted. The presence of the chlorine during the process shortens the devices' estimated lifetime and together with the high energy supply maintain the production cost increase. To reduce the production cost the halogen free process proceeds by the substitution of the chloride by an alcohol to generate the trialkoxysilane. The trialkoxysilane is disproportionated into monosilane and tetraalkoxysilane. These by-products are produced several times more than the monosilane that they are thought for possible reuse. Same proposed reuse suggests the direct extraction of the poly-Si from the tetraalkoxysilane. The results were unlikely insignificant and the reaction was very complicated. Thus, the possibility to regenerate the trialkoxysilane from the reduction of the tetraalkoxysilane was investigated but was complicated and we got very low conversion. Finally, the possibility of the fine silica production from the tetraalkoxysilane in the gaseous phase hydrolysis is examined.

In the chapter 3 we make a brief talk about the "Silica Manufacturing Processes". In the Silica manufacturing, among the used processes, the liquid phase hydrolysis of the tetraalkoxysilane was widely carried out through the sol-gel techniques. Whereas, the gaseous phase still ignored. However, the gaseous phase hydrolysis of TEAS does not require the use of any catalyst and/or solvent which are necessary in the liquid phase.

In the chapter 4 we summarize the procedure of the gaseous phase hydrolysis of the tetramethoxysilane (TEMS) and the obtained results. For this purpose, four reactor shapes and three carrier gases were tested. The complete conversion of the TEMS was reached under the temperature of 1123 K. The effect of the reactor shapes is observed when we feed TEMS from the upper part of the reactor and the water from the bottom rather than from the top. This configuration helps to control the reaction mixture heating and further the generated particle size. The water feeding pipe length and back-flow prevention influence the particles properties, too.

Similarly, in the chapter 5 we detail the results of the gaseous phase hydrolysis of the tetraethoxysilane (TEES). Compared to the case of TEMS, in the case of TEES we obtained the 100% conversion under relatively low temperature of 923 K. The conversion of TEES into silica is controlled by the water concentration and the temperature rise. Therefore, smaller particle sizes are obtained when the steam concentration is high. The temperature increase accelerates the nuclei formation by accelerating the reaction and hinders the nuclei growth so that the final particle sizes are smaller when temperature is higher.

In the chapter 6 we compare the results for both liquid and gaseous phase reactions. We observed that the particle sizes from both processes are almost in the same range. Furthermore, the gaseous phase needs high temperature to produce spontaneously submicron particles.

Finally, the chapter 7 is the "conclusion and perspectives". It summarizes the up-to-now results. Namely, the influence of the reaction conditions on the particle size and shape is mentioned. And it mentions the shortages that should be treated in the next work.

# 第一章

## 緒論

### 内容

第一章 緒論.....	13
I 世界のエネルギー情勢.....	13
I.1 世界の人口に伴うエネルギー生産及び消費の推移.....	13
I.2 化石エネルギー源：石油.....	14
I.3 化石エネルギー源：天然ガス.....	14
I.4 化石エネルギー源：石炭.....	15
I.5 その他の化石エネルギー源.....	16
II 環境課題と政策.....	17
II.1 燃料による環境への影響.....	17
II.2 その対策.....	17
II.3 新エネルギー（再生可能エネルギー源）とその応用.....	18
III 太陽光発電技術.....	18
III.1 太陽熱発電.....	18
III.2 太陽電池システム.....	20
III.3 太陽電池シリコン系.....	22
まとめ.....	23
引用文献.....	24

### 図

Figure I.1 トラフ型太陽熱発電.....	19
Figure I.2 フレネル型太陽熱発電.....	19
Figure I.3 ディッシュ型太陽熱発電.....	19
Figure I.4 タワー型太陽熱発電.....	19
Figure I.5 有機薄膜太陽電池.....	20
Figure I.6 有機薄膜太陽電池の構造.....	20
Figure I.7 有機色素太陽電池.....	20
Figure I.8 チタニア色素太陽電池.....	20
Figure I.9 シリコン系太陽電池.....	23

## 表

Table I.1	世界の国内総生産・人口・一次消費・二酸化炭素排出.....	13
Table I.2	石油供給推移 (%) .....	14
Table I.3	石油消費推移 (%) .....	14
Table I.4	天然ガス消費 (10 <sup>6</sup> トン石油換算) .....	15
Table I.5	石炭生産量 (10 <sup>6</sup> トン石油換算) .....	15
Table I.6	石炭消費 (10 <sup>6</sup> トン石油換算) .....	16
Table I.7	バイオエタノール燃料生産 (10 <sup>3</sup> トン石油換算) .....	16
Table I.8	世界の二酸化炭素排出量 (10 <sup>6</sup> トンCO <sub>2</sub> ) .....	17
Table I.9	国別のCO <sub>2</sub> 排出データ、2008 年末 .....	17
Table I.10	電源別発電設備容量の実績 (10 <sup>12</sup> kWh) .....	18
Table I.11	各無機太陽電池の特徴と適用分野 .....	21

# 第一章

## 緒論

### I 世界のエネルギー情勢

#### I.1 世界の人口に伴うエネルギー生産及び消費の推移

第二次世界大戦後、とりわけ第一次石油危機以降、産業発展により快適な生活を求める人間の活動が顕著となり、世界エネルギー消費・温室効果の原因となるガス（特に二酸化炭素排出）は急増している。以下に Table I.1 で 1973 年度と 2007 年度とを比較する。この表によって、半世紀の間に人口は二倍まで増えてきたことがわかる。これにつれてエネルギー消費とともに二酸化炭素排出は増加している。また、20 世紀末においてアジアの新興国の経済成長のため、エネルギー供給・消費は大きく増加している。

Table I.1 世界の国内総生産・人口・一次消費・二酸化炭素排出

年度	1973 年				2007 年			
	GPD	人口	一次消費	CO <sub>2</sub>	GPD	人口	一次消費	CO <sub>2</sub>
	10 <sup>10</sup> ドル	10 <sup>6</sup> 人	10 <sup>6</sup> t-toe	10 <sup>6</sup> t-CO <sub>2</sub>	10 <sup>10</sup> ドル	10 <sup>6</sup> 人	10 <sup>6</sup> t-toe	10 <sup>6</sup> t-CO <sub>2</sub>
北米	4630	234	1889	5070	12358	334	2609	6321
中南米	934	304	213	548	2628	561	636	1448
欧州	5197	758	2296	6732	11273	881	2933	6608
欧州 OECD	4785	455	1375	3993	10500	541	1827	3966
欧州非 OECD	412	303	921	2739	774	341	1106	2642
旧ソ連	334	250	829	2471	610	284	1007	2375
ロシア	227	133	N.A.	N.A.	406	142	665	1536
アフリカ	273	392	84.6	274	824	961	334	981
中東	283	42.9	61.4	170	976	196	550	1370
アジア	2817	2136	764	2428	10870	3643	3551	10659
中国	120	882	266	976	2388	1318	1762	5973
日本	2219	108	320	891	5206	128	514	1220
インド	124	586	64	206	784	1125	433	1357
オセアニア	192	16.3	65.1	190	531	25.2	141	409
オーストラリア	160	13.4	57.1	172	464	21	124	378
<b>世界</b>	<b>14325</b>	<b>3906</b>	<b>5555</b>	<b>15984</b>	<b>39453</b>	<b>6587</b>	<b>11085</b>	<b>28829</b>

出所: IEA 「Energy Balances of OECD Countries」(EDMC 推計 2010)

## I.2 化石エネルギー源：石油

20世紀に向けて原油供給事情は様々に緊迫化した。すなわち、中東・米の紛争の勃発により石油需給は度重なる逼迫状態にある。原油価格は一度高騰した後、上下に推移している。最近、中国やインドなどの新興国の経済発展による原油需要の増加・原油産出国の生産能力の停滞・投機的資金の流入などの理由により、2004年頃から石油価格高騰が続いている。Table I.2 によって2007年若干回復の様相を表わしたが、2008年末頃ヨーロッパで発生した金融危機は2009年に世界の石油供給に及び、石油供給は2008年平均に対して1.8%減となった（小島ら、2010）。

Table I.2 石油供給推移 (%)

年度	2007	2008	2009	2009 (1Q)	2009 (2Q)	2009 (3Q)	2009 (4Q)
世界計	0.1	1	-1.8	-2.9	-2.9	-1.4	0.1
非 OPEC 計	0.9	-0.3	1.5	0.4	0.4	2.4	2.6
OPEC 計	-1	2.9	-6.4	-7.6	-7.7	-6.7	-3.5

Q: 四半期

地域別の石油消費について言えば、中国をはじめとする非 OECD 諸国は石油需要が2.2%伸びたものの、米、欧州の需要が大きく減少し、OECD 諸国合計需要は4.4%減少した。四半期別比較では、2009年第一四半期は対前年同期により3.4%減少し、第二四半期は同2.5%減、第三四半期は同0.7%減であり、2008年後半からの減少が続いた。2009年の第四四半期は初めて前年同期比で増加に転じ0.8%増となった（小島ら、2010）。

また、世界最大の石油消費最大地域である OECD と北米は、2009年の消費量は対前年比3.6%減少した。第一四半期は前年同期比5.1%減、第二四半期が同6.2%減、第三四半期が同1.4%減、更に、第四四半期が同1.5%減となった。

Table I.3 石油消費推移 (%)

年度	2007	2008	2009	2009 (1Q)	2009 (2Q)	2009 (3Q)	2009 (4Q)
世界計	1.5	-0.3	-1.4	-3.4	-2.5	-0.7	0.8
OECD 計	-0.7	-3.3	-4.4	-4.9	-6.1	-3.5	-2.9
非 OECD 計	4.4	3.6	2.2	-1.4	1.9	2.7	5.5

## I.3 化石エネルギー源：天然ガス

化石燃料エネルギー源（石油、石炭、天然ガス）が環境に悪影響を与える汚染物を排出しするが天然ガスはこれらのうち一番環境的に優れている化石燃料である。すなわち、天然ガス燃焼時には二酸化炭素排出量は最も少なく、環境に影響をもたらす硫黄、窒素酸化物放出量が最も少ない（Bauman et al., 2010）。

天然ガス価格は、2004年頃から原油価格の高騰に対して、大きく下落した。しかし、

2009 年末における天然ガス価格は再び上昇したものの、2010 年に入ってまた著しく下落してきた（小島ら、2010）。そのため、天然ガス生産および天然ガス消費は両方とも 2009 年に減少した。

**Table I.4** 天然ガス消費（10<sup>6</sup>トン石油換算）

地域	年末	1999	2007	2008	2009
北米		689.6	741.1	747.4	736.6
中南米		80.6	124.2	126.9	121.2
欧州,ユーラシア		871.1	1022	1024.6	952.8
中東		163	272.8	298.7	311
アフリカ		48	81.8	86.5	84.6
アジア大洋州		243.3	410.2	433.2	446.9
日本		62.5	81.2	84.4	78.7
<b>世界計</b>		<b>2095.5</b>	<b>2652.1</b>	<b>2717.3</b>	<b>2653.1</b>

出所: BP 統計 2010

原油状況の緊迫で、天然ガスの利用が将来に期待されている。例えば燃料電池では自然界にない水素を、メタンから分け、燃料電池に入れて電気を起こす。さらに、海底のメタンハイドレートの有効な利用も期待されている（Bauman et al., 2010）。

#### I.4 化石エネルギー源：石炭

石炭価格は 2008 年半ばから、異常に下落した。しかし、石炭価格の低下後、中国・インドなどの輸入の大幅な増大化とともにドル安の進行により石炭価格は上昇の傾向に転じた。2010 年に入ってまだ石炭価格の上昇が続いている（小島ら、2010）。世界の石炭生産量の平均は 2009 年に 2008 年より同 2.4%増加した。

**Table I.5** 石炭生産量（10<sup>6</sup>トン石油換算）

地域	年末	2007	2008	2009
北米		629.7	637.5	578.1
中南米		53.6	57.1	52.9
欧州,ユーラシア		446.3	452.6	420.4
中東		1	1	1
アフリカ		141.9	144.5	143
アジア大洋州		1871.5	2044.2	2213
<b>世界計</b>		<b>3144</b>	<b>3336.9</b>	<b>3408.6</b>

出所: BP 統計 2010

一方、先進国では、石炭価格の上昇とともに環境問題対策のために 2009 年の石炭



消費は目立って減少した。欧州で2009年度の石炭消費は2008年の同11.4%減、米で同11.5%減、中南米で6.1%減少した。一方、中国では石炭消費が著しく伸び、2009年の石炭消費推移は2008年より同9.6%増加した。

日本では2009年の石炭消費は15.2%減少した。主に鉄道業や窯業・土石製品業において落ち込み、2008年比16.4%減少した（小島ら、2010）。

**Table I.6** 石炭消費（10<sup>6</sup>トン石油換算）

地域	年末	2007	2008	2009
北米		614.7	602.1	531.3
中南米		22.6	24	22.5
欧州.ユーラシア		528.3	516.7	456.4
中東		9.3	9.2	9.2
アフリカ		106	111.1	107.3
アジア大洋州		1903.2	2023.4	2151.6
<b>日本</b>		<b>125.3</b>	<b>128.7</b>	<b>108</b>
<b>世界計</b>		<b>3184.1</b>	<b>3286.4</b>	<b>3278.3</b>

出所: BP 統計 2010

## I.5 その他の化石エネルギー源

第一次石油危機以降、石油価格の高騰とともに、環境対策がより注目されるようになった。環境に優しい燃料、バイオエタノール燃料（Bio-ethanol）の開発が始まった。2009年のバイオエタノール燃料生産量の推移は2008年より同7.8%増加した。Table I.7を見ると、その生産は20世紀末以降上昇していることがわかる。バイオエタノール燃料は将来的に期待されているのである。

**Table I.7** バイオエタノール燃料生産（10<sup>3</sup>トン石油換算）

地域	年末	1999	2007	2008	2009
北米		2831	12751	18154	21200
中南米		6487	12025	14596	14115
欧州.ユーラシア		58	871	1430	1651
中東		0	0	0	0
アフリカ		0	24	36	54
アジア大洋州		0	1283	1410	1397
<b>世界計</b>		<b>9376</b>	<b>26955</b>	<b>35627</b>	<b>38418</b>

出所: BP 統計 2010

## II 環境課題と政策

### II.1 燃料による環境への影響

化石燃料の燃焼により環境へ様々な影響を与えている。特に、地球温暖化の最も重要な原因となる二酸化炭素は大気におびただしい量が排出され、気温は上昇し続けることとなる。Table I.8 を見ると 2008 年末まで二酸化炭素排出量は増加し続けたが、2009 年以降北米・欧州で二酸化炭素の排出量は減少した。一方、発展途上国の二酸化炭素排出量はますます増えている。

Table I.8 世界の二酸化炭素排出量 (10<sup>6</sup> トン CO<sub>2</sub>)

地域	年末	1999	2007	2008	2009	2009/2008 推移 (%)
北米		7170.6	7656.6	7451.5	6981.4	-6.1
中南米		954.5	1155.9	1187.6	1159.5	-2.1
欧州・ユーラシア		6919.6	7420.7	7389.2	6850.2	-7
中東		1094.5	1614.5	1734.7	1799.3	+4
アフリカ		832.6	1033	1081.9	1066.3	-1.2
アジア大洋州		7664.7	12141.9	12706.7	13273.3	+4.7
アメリカ		6242	6565.3	6369.1	5941.9	-6.5
日本		1268.3	1390.9	1388.6	1222.1	-11.8
中国		3287.8	6468.0	6907.9	7518.5	+9.1
<b>世界計</b>		<b>24636.5</b>	<b>31022.3</b>	<b>31551.6</b>	<b>31129.9</b>	<b>-1.1</b>

出所: BP 統計 2010

国別の二酸化炭素排出量を検討すると、中国は経済成長の発展のためエネルギー消費が急増し、2008 年の推計によると、アメリカ合衆国を超え、世界最大二酸化炭素排出国になった。日本は同時期において第 5 位の横ばいであるが、2009 年の総排出量は 2008 年同 11.8%減少した。

Table I.9 国別の CO<sub>2</sub> 排出データ、2008 年末

順位	国名	総排出 (10 <sup>6</sup> トン CO <sub>2</sub> )	一人当たりの CO <sub>2</sub> 排出 (tons/capita)
1	中国	6534	4.91
2	アメリカ	5833	19.18
3	ロシア	1729	12.29
4	インド	1495	1.31
5	日本	1214	9.54

出所: EIA 2008

### II.2 その対策

環境問題への対策としては持続可能性を保持しながら資源やエネルギーなどを利

用していく社会を循環型社会と言い、省資源、省エネルギー、ゼロエミッション、3Rなど様々な形がある。

日本ではエネルギー政策の基本である3E、すなわち、エネルギー安定供給 (Energy Security)、環境への適合 (Environment)、経済効率性 (Economy Efficiency) を提案し、再生可能エネルギー導入拡大を試みている (小島, 1999)。

### II.3 新エネルギー (再生可能エネルギー源) とその応用

環境問題への対策の一つは、化石燃料エネルギー源以外のクリーンエネルギーを利用することである。これらは例えば、地熱、風力、太陽光などの非化石エネルギー源の応用を促進することである。

具体的に、新エネルギー源による発電量は総発電量にあまり貢献していない。すなわち、2009年の新エネルギー発電総量は世界の発電総量の3.3%であり、これらは主に風力によるものである。

**Table I.10** 電源別発電設備容量の実績 (10<sup>12</sup>kWh)

電源	2009 年末	
	電力発電	割合 (%)
火力	16.698	83
原子力	2.698	13
風力	0.576	3
太陽光発電	0.082	0.41
地熱発電	0.038	0.19
<b>世界計</b>	<b>20.093</b>	<b>100</b>

出所: BP 統計 2010

また、世界的に太陽光発電は脚光を浴びている。そして太陽電池用材料の生産は顕著に進行している。

## III 太陽光発電技術

### III.1 太陽熱発電

太陽熱を利用した発電が可能である。これは、太陽熱により作った蒸気をタービンへ送り、タービンを回し、発電するシステムである。現在使用されている技術は主に四種類に区分される。

トラフ型は、樋状に伸びた曲面の集光ミラーを用いて集熱管に集光することにより集熱管内の熱媒体を加熱し、熱交換器を介して蒸気を発生し、これらの高圧力でタービンを回して発電するというシステムである (Figure I.1) (柏木ら, 2010)。

フレネル型はトラフ型と類似の技術である (Figure I.2)。今回は長い集光ミラーの角度を少しずつ屈折させ、数メートル上方にある集熱管に集光して、蒸気を発生させ

る。

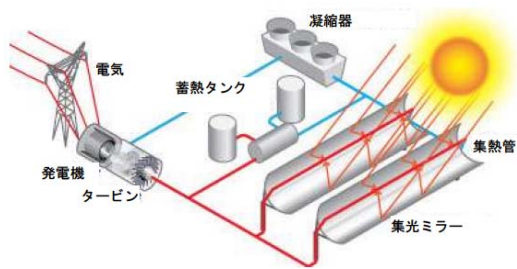


Figure I.1 トラフ型太陽熱発電

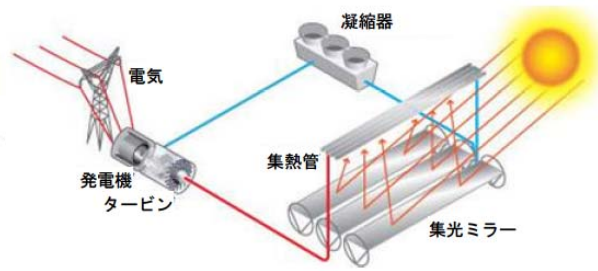


Figure I.2 フレネル型太陽熱発電

出典：DOEホームページ (<http://www1.eere.energy.gov/solar/>)

また、ディッシュ型では (Figure I.3) 放物面のミラーにより集光し、焦点部分に設置されたスターリングエンジンやマイクロタービン等により発電を行うというシステムである。

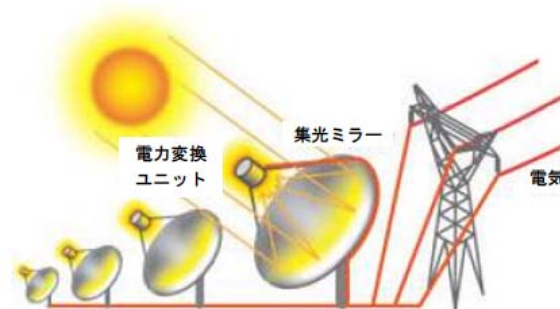


Figure I.3 ディッシュ型太陽熱発電

出典：DOEホームページ (<http://www1.eere.energy.gov/solar/>)

タワー型では、ヘリオスタットと呼ばれる平面状の集光ミラーを多数用いて、通常はタワーの上部に置かれる集熱器に太陽の動きを追尾しながら集光する。その熱により蒸気を発生して発電する (Figure I.4) (柏木ら, 2010)。

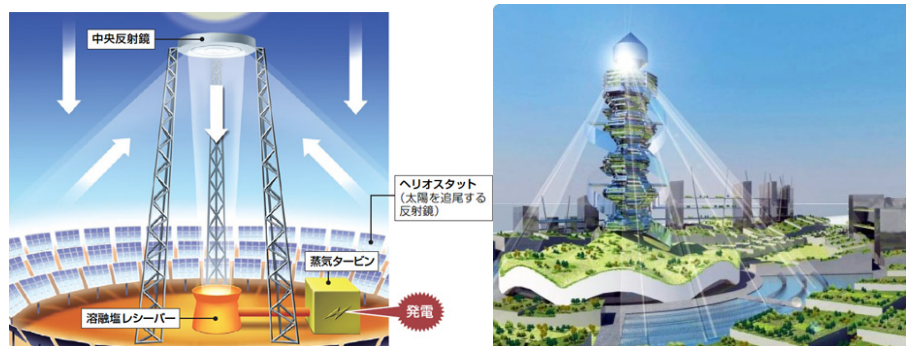


Figure I.4 タワー型太陽熱発電

出典：<http://eco.nikkeip.co.jp/article/report>

### III.2 太陽電池システム

太陽電池システムは二つに分類できる。無機太陽電池と有機太陽電池等である。

最近是有機太陽電池の開発が行われている。有機太陽電池は有機薄膜(OTFSC) (Figure I.5-I.6) と色素増感(DSC) の二つの種類に分けられる。

有機太陽電池のセル構造は四つに分類される。その一つは有機半導体を二種類の金属で挟んだショットキー接合型である。二つ目はポリマー、フタロシアニンからなる p-n 接合型であり、その他はバルクヘテロ接合型と開発中の超格子構造などである(桑野, 2010)。

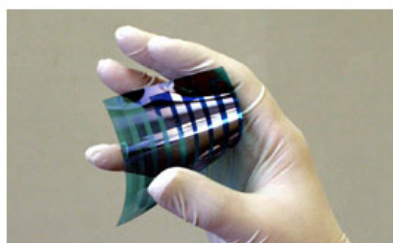


Figure I.5 有機薄膜太陽電池

出典: <http://www.aist.go.jp>

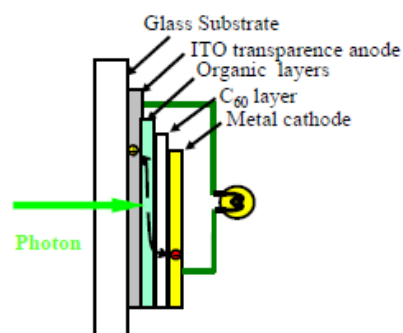


Figure I.6 有機薄膜太陽電池の構造

出典: <http://www.ac-2.com/AC-jp>

有機太陽電池では用いられる材料により、高分子系と低分子系に分けられる。しかし、この種類の最大の課題は有機半導体では電荷の移動度が低いことである。新たな共役高分子が開発され、ドナー・アクセプタ型分子の交互重合体を利用することで7.73%の効率に達することも知られている。



Figure I.7 有機色素太陽電池

出典: <http://www.aist.go.jp>

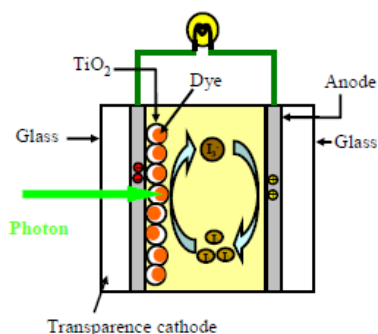


Figure I.8 チタニア色素太陽電池

出典: <http://www.ac-2.com/AC-jp>

更に、色素増感太陽電池 (Figure I.7-I.8) では、色素により光を吸収した後、電極と接した酸化物(例:  $\text{TiO}_2$ ) に電子を注入する役割を果たす。対極へ運ばれた電子は電解質の酸化還元反応で色素と再結合し、電解質溶液が正電荷

を対極に輸送するというメカニズムである (K. Kalyanasundaram et al., 2010)。

無機太陽電池により光を吸収する能力は有機太陽電池より高く、転換率も高いことが明らかにされている。無機太陽電池は金属半導体を用いており、数種類に分けられるが、大別すればシリコン系と化合物系となる。

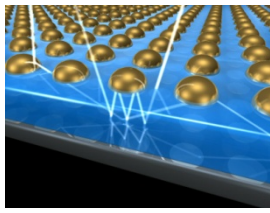
Table I.11 から、薄膜太陽電池は転化率が高くてコストが低いことがわかる。しかし、まだ研究段階で、薄膜系の開発を進めている。一方、工業面では、シリコン系太陽電池が汎用品として利用されている。現在、量子ナノ構造を用いることで、太陽光の転換率は 50%以上とすることができる。ここで新たな研究開発としてオール Si 量子ドットタンデム太陽電池などが知られている (桑野、2010)。単結晶シリコン太陽電池は高転換効率を得るが、高コストであるため多結晶シリコン太陽電池の方が優れた材料として知られている。

Table I.11 各無機太陽電池の特徴と適用分野

分類	太陽電池材料	変換効率 (%)	放射線耐性	信頼性	コスト	適用分野
バルク系	単結晶 Si	24.8	△	◎	△	地上電力用、宇宙
	多結晶	20.3	△	◎	○	地上電力用
薄膜	アモルファス Si	14.5	△	△	◎	民生用、地上電力用
	薄膜多結晶 Si	16	△	○	◎	地上電力用
	CuInGaSe2	20	◎	○	○	地上電力用
	CdTe	16	○	○	◎	地上電力用
高効率型	集光型化合物 半導体多接合	41.6	◎	○	○	地上電力用
宇宙用	GaAs	26	○	◎	△	宇宙用
	InP	22	◎	◎	△	宇宙用

### III.3 太陽電池シリコン系

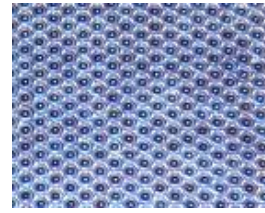
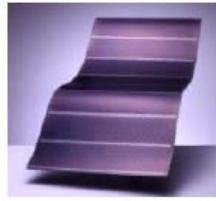
太陽電池で最も汎用な分類となるシリコン系は現在に至るまで最も大量に生産使用されている。薄膜太陽電池ではアモルファスシリコンが基礎物質となる。バルク系では結晶が用いられる。球状シリコン太陽電池は直径 0.3~1mm のシリコン球を用い、高転換効率・高信頼性が期待される (室園, 2008)。更に、幅広い波長の光を活用するために、プラズモン系では、薄膜シリコン支持体に銀ナノ粒子を取りつける。こうすることで、シリコン支持体中に入射光線を拡散するという技術であり、量子効果の利用や多接合化などの試みも進行している (Harry et al., 2010)。



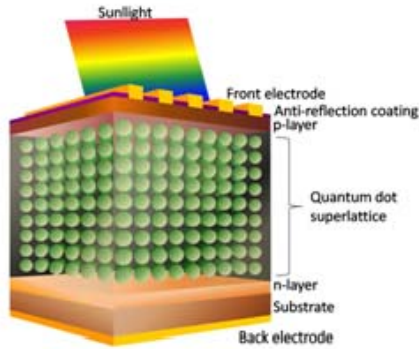
プラズモン太陽電池



膜太陽電池



球状シリコン太陽電池



量子ドット太陽電池



単結晶太陽電池



多結晶太陽電池

Figure I.9 シリコン系太陽電池

しかしながら、最近、太陽電池として工業的利用で最も優れた材料は多結晶シリコンであることが再認識されつつある。現在、競合する大手太陽電池メーカーは巨大化しつつあり、多結晶シリコン生産量が広まり、価格を競合的に下げることをコミットメントとして目標に挙げだした。また、転換率を向上させることを目指して努力している。一般に結晶シリコン太陽電池の効率を高めるためには、光入射側電極の影響を減らし、透明導電膜やアモルファスシリコン層の光吸収を抑えることが必要である。さらに、結晶 Si と非晶質 Si の界面の欠陥によるキャリア再結合の抑制なども提案されている（老田, 2010）。

### まとめ

オイルショック以降、化石資源の状況は悪化している。原油価格は最近、高騰している。更に化石資源の枯渇や環境問題は人間の生活・地球循環・生物へ様々な被害を与える。その対策としてクリーンエネルギー利用が活発化し、新エネルギー技術が開発されている。主に太陽光発電技術開発の進展により、コストが低減し、太陽電池材料として多結晶シリコンが有望視されてきている。次の第二章では「新規な太陽電池用多結晶シリコン製造プロセスの開発」を考える。



## 引用文献

- 1) 小島紀徳、八木田浩史、青木信雄、浅沼稔、荒牧寿弘、市川和芳、宇野晋、菊池隆司、木戸口晃、隈部和弘、桑原隆、「平成 21 年における重要なエネルギー関係事項」、*Journal of the Japan Institute of Energy* (日本エネルギー学会誌), Vol. 89, No.8, pp. 705–707、August、2010.
- 2) S. Bauman, B. Lazar, C. Beatty, R. Lazar, S. Brownell, L. Lively, L. Burroughs, M. Mukhamedov, A. Constant, D. Pruett, J. Coons, J. Rubin, N. Corley, J. Spaziano, 「Secondary energy Infobook」, NEED, P.O.Box 10101, Monassas, VA 20108 ([www.NEED.org](http://www.NEED.org)), 2010.
- 3) 小島 紀徳、「エネルギーと環境」、高木新太郎、日本評論社、第 1 版第 1 刷発行、pp. 62–63、1999。
- 4) 柏木孝夫、玉浦裕、池上康之、牛山泉、木下健、黒川浩助、横山明彦、横山伸也、「再生可能エネルギー技術白書、新たなエネルギー社会の実現に向けて」、*NEDO new energy*、pp.253–258、7 月、2010。
- 5) 桑野幸徳、「太陽電池はどう発明され、成長し、どうなるか?」、*Historical Development of Solar Cell* (10)、*太陽エネルギー*、Vol.36、No.6、pp.83–93、2010。
- 6) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, K. Hara, N. Koumura, 「Material Matters」, *ALDRICH Chemistry*, vol.4, No.4, pp.4–14, 2010.
- 7) 室園幹男、「球状シリコン太陽電池」、*エネルギー資源*、Vol.29、No.3、2008。
- 8) Harry A. Atwater and Albert Polman, 「Plasmonics for improved photovoltaic devices」, *Nature Materials*, Vol.9, pp.205–213, 2010.
- 9) 老田尚久「エレクトロニクス・実装プロセス工学」、*化学工学*、Vol.74、No.10、p.596 (78)、2010。

## 第二章

# 新規な太陽電池用多結晶シリコン製造プロセスの開発

### 内容

第二章 新規な太陽電池用多結晶シリコン製造プロセスの開発 .....	26
I 多結晶シリコン製造プロセス .....	26
I.1 金属シリコン.....	26
I.2 シーメンス法.....	27
I.3 小松法 .....	29
I.4 流動層を用いて生産した多結晶シリコン.....	30
I.5 その他 .....	31
II 新規多結晶シリコンの製造方法 .....	32
III テトラアルコキシシランからトリアルコキシシランへの転換に関する熱力学的 検討 .....	34
IV テトラアルコキシシランによるシリコンの直接合成に関する熱力学的検討 まとめ.....	37 39
引用文献.....	40

### 図

Figure II.1 金属シリコン製造プロセス.....	27
Figure II.2 多結晶シリコン製造の新規プロセスの基礎.....	34
Figure II.3 テトラ体からトリ体への転換反応自由エネルギーの温度依存性.....	35
Figure II.4 テトラ体からトリ体への実験装置構造および流れ図 .....	36
Figure II.5 TEMSからのTRMSへの選択率および収率の触媒系による変化.....	37
Figure II.6 TEMSからシリコンを直接に合成する反応の熱力学考察 .....	37
Figure II.7 TEESからシリコンを直接に合成する反応の熱力学考察 .....	38
Photograph II.8 アルミナボール状態：左→実験前、右→実験後.....	38
Figure II.9 反応後のアルミナボールの構造.....	39

### 表

Table II.1 TEMSおよびTEESの化学的特徴.....	34
Table II.2 ASPEN PLUS <sup>®</sup> を用いたアルコキシシラン系の推算熱力学データ.....	35

## 第二章

# 新規な太陽電池用多結晶シリコン製造プロセスの開発

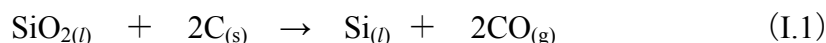
### I 多結晶シリコン製造プロセス

ここでは、太陽電池用多結晶シリコンの製造についてまず、金属シリコン生産方法を紹介し、次に金属シリコンの精製より多結晶シリコンを生産する主な方法を述べる。最後に、塩素を含まない多結晶シリコンの新規合成方法およびこの新しい方法による副産物テトラアルコキシシランの有効な利用法について述べる。

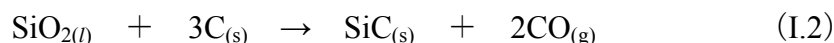
#### I.1 金属シリコン

金属シリコンの製造について次に説明する。半導体産業および太陽電池用シリコンは簡単に製造することが困難である。原材料となるシリコンは主に、酸化物、珪酸塩、炭化物などの形態で天然に存在する原料により製造される。特に、原材料となる珪石シリカ  $\text{SiO}_2$  を出発原料とする場合が多く、シリカから還元反応により  $\text{Si}$  を合成するプロセスである。還元反応では、還元剤として、炭素や炭化珪素などを用いる。

還元剤炭素を用いる場合は、 $1800^\circ\text{C}$ 以上のアーク炉中で熱還元が行われる。炭素還元の主反応は以下になる。

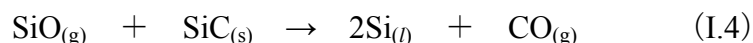
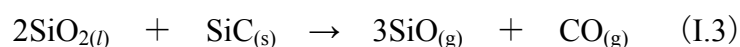


しかし、同時に以下の副反応が起こる。



副反応により炭化珪素 ( $\text{SiC}$ ) が生成されることに加え、原料や炭材に含まれる不純物が吸着するために、得られるシリコンの純度は 98~99%程度である。炭素熱還元で製造されたシリコンは、一般に金属級シリコンや金属シリコンあるいは冶金級シリコンと呼ばれる (安田ら, 2010)。金属級シリコンは不純物を多く含んでいるので純度が 93%程度である (Rogers, 2002)。冶金シリコンとは純度が 98%以上になるものである。更に、シリカの品質、炭素資源の純度および炉のライニングを丁寧に選択すると、純度が 99%を特徴する金属グレードシリコンが生産できる。

炭化珪素熱還元プロセスでは、電炉の内部温度が  $1900^\circ\text{C}$ ~ $2100^\circ\text{C}$  下で連続的に第一次還元反応させることによりモノ酸化珪素を生成する。第二次還元反応により金属グレードシリコンを合成する (Figure II.1)。還元反応は以下のものである (Rogers, 2002)。



しかし、電炉の外部温度が  $1900^\circ\text{C}$  以下になると、副反応が起こる。ここで、モノ酸化珪素によりシリコンカーバイド、シリカ、金属シリコンの混合生成物を生成するこ

とが知られている。これらの副反応は以下になる (Ciftja et al., 2008)。

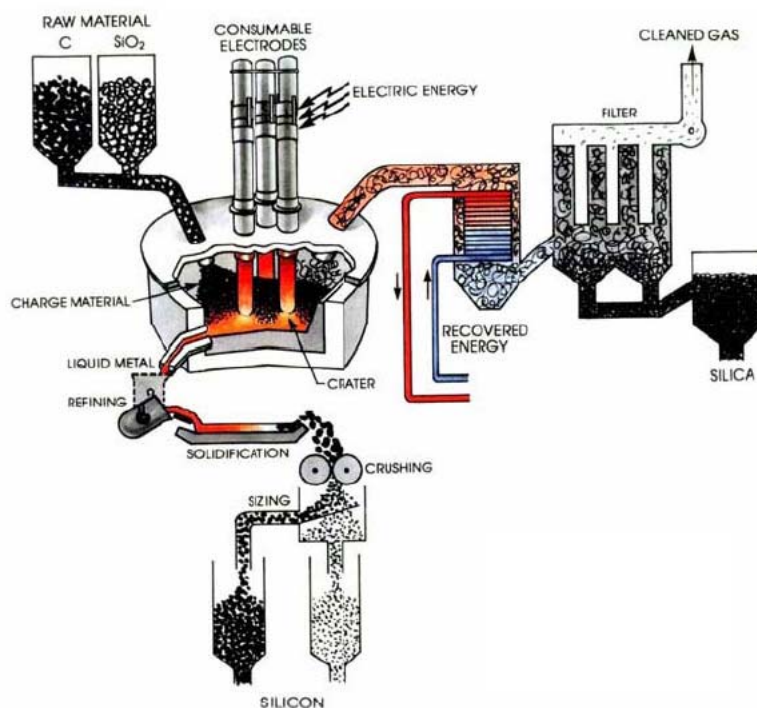
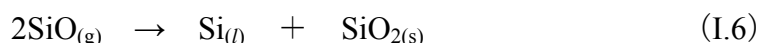


Figure II. 1 金属シリコン製造プロセス

出典： Schei A, Tuset J, Tveit H, *Production of High Silicon Alloys*, Tapir Forlag, Trondheim (1998)

金属シリコン程度の純度では、半導体および太陽電池の生産に使うことができない。そのため、金属シリコンの精製が必要である。金属シリコンを精製する試みは、過去に多く行われた。例えば、粉碎後の金属シリコンに塩酸や硝酸などの酸を組み合わせ、洗淨することで、シリコン結晶粒界に偏析した不純物を選択的に除去する研究である。しかし、得られたシリコンの純度は最高でも 4N 程度である。高純度のシリコン製造を目的とする精製法には酸を用いる方法以外にも、様々な手法が研究された。1960 年代以降、主にシーメンス法で高純度のシリコンを製造することができた。シーメンス法により純度は 11N にまで達することが示された (安田ら, 2010)。シーメンス法と同様に、小松法でも高純度のシリコンが得られた。これらのベルジャーを用いる方法以外に、流動層でも高純度の太陽電池用レベルのシリコンができることが分かった。

## 1.2 シーメンス法

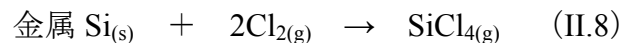
前記した金属シリコンは、精製が不十分なため、半導体用シリコンとしてはもちろん、それよりも要求純度が低い太陽電池用シリコンとしても適用することができない。

太陽電池用としては、不純物濃度を 1ppm 程度に抑えることが好ましい。金属シリコンにおける主な不純物は金属系であり、この不純物の直接除去はあまり容易ではない。このため、多結晶シリコンは、金属シリコンを化合物とし、ガス状で精留する方法で製造されることが多い。この方法から得た高純度のシリコンは半導体用としても高純度を満たしているが、太陽電池用としてはこれほどの純度が要求されない水準のものである。この原理による様々なプロセスが開発されてきたが、工業的に汎用的なプロセスはシーメンス法である。

シーメンス法は、ベルジャー型装置を用い、金属シリコン（金属グレード珪素）と塩化水素の反応により原材料となるトリクロロシランガスを還元して、ロッドの表面にシリコンを析出してつけるというプロセスである。出発原料となるトリクロロシランの生成はベルジャー以外の装置を用いて生産され、数工程により、流動床器などで行う。金属シリコンを、塩化水素を用いて 300~325°C 下で塩素化し、トリクロロシランを生成する。



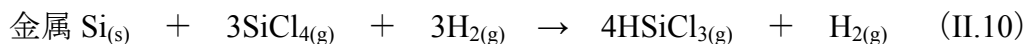
あるいは、300°C 以上において塩素化を行って四塩化珪素を生成する。



四塩化珪素の水素化は約 400~600°C 下で行われ、トリクロロシランを生成する工程である。



同様に、比較的高温度を用い、以下の反応によりトリクロロシランを得ることが可能である（清水ら、2009）。

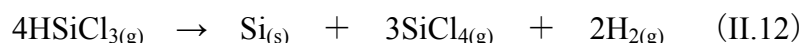


又は、以下のような場合もある。



原材料となるトリクロロシランは、石英ベルジャー炉内に配置したシリコンロッドを通電加熱し、そこにガス状としてのトリクロロシランを流通するものである。炉内に供給されたトリクロロシランの水素還元反応あるいは熱分解による高純度の多結晶シリコンを生成し、シリコンロッド上に析出する。シリコンロッドは所定のサイズまでトリクロロシランにより多結晶シリコンを成長した後に回収し、析出した多結晶シリコンをロッドに分けて製品化する（Reuschel et al., 1965）（Bischoff, 1964）。

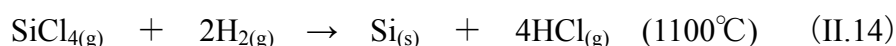
多結晶シリコンの析出反応は、1100°C 以上の条件での、トリクロロシランの熱分解反応を行う工程である。



一般に、1200°C 下でトリクロロシランの水素還元反応により高純度のシリコンを製造する工程は以下の通りである。



また、シーメンス法は高純度ロッドを用い、これらの表面にシリコンを析出するものであり、設備コストが高い方法として知られている。ここで、MOTOROLA 社では、シリコンロッドを Rogers/Heitz 針金ロッドで代用するプロセスを開発した。更に、このプロセスでは化学気相蒸着 (CVD) で四塩化珪素の水素化によりシリコンが成長する (Rogers, 2002)。



この針金ロッド方法はシリコンロッド方法より安価に高純度シリコン析出が可能であるが、ロッドの間のアーク放電や、ロッドの耐熱性の問題がある。しかし、シーメンス法は、高純度を維持することが比較的容易であるという特徴を有しているため、大部分の多結晶シリコンはシーメンス法により製造されている。

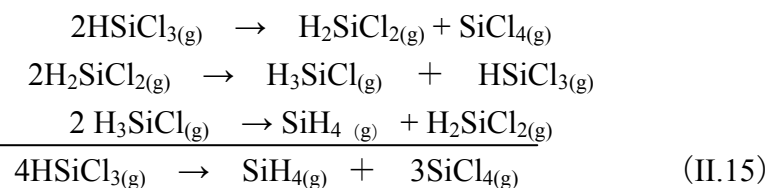
しかしながら、シーメンス法では、同時に、蒸着反応により副生物としての塩化水素が析出したシリコンと反応し、トリクロロシランを再生成することを抑えるのが困難である。これにより、プロセス効率も生成した多結晶シリコン量も減少する。そのため、モノシランを経由し、副生物塩化水素がなくて高純度シリコンを生産するという小松法が開発された。

### I.3 小松法

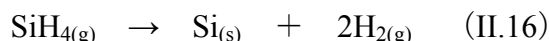
小松法では、モノシランの熱分解により多結晶シリコンを合成する方法である。モノシランガスを用いると、多結晶シリコンの生産コストを下げる利点がある。例えば、①生成した多結晶シリコンに不純物として塩素化合物が混入せず、不純物量が減り、材料選択性も高まる。②モノシランの沸点は塩素化物の沸点より低いことから容易に超高純度を達成することもできる。③モノシランは、ワンパスで完全転化させる可能性が高い、などが挙げられる。このような理由を考慮して、1960年、日本においてはモノシランを出発原料として、ベルジャー炉を用いた低価格で高純度の多結晶シリコンが精製できるシリコン生産プロセスが提案された。これらは小松法と呼ばれる (Yatsurugi et al., 1979)。

モノシランの生産は塩化珪素系を用い、不均化反応又は再分配反応の第三次反応によりモノシランガスを生成する。モノシランガスの揮発性や爆発性などの危険性に対しては、生成したモノシランガスを $-160^\circ\text{C}$ 下で液化するため、低温貯蔵設備が必要である。

一般に、モノシランガスの製造は、熱交換器を用い、 $20\sim 200^\circ\text{C}$ 下でトリクロロシランを不均化反応によりジクロロシランを生成し、また不均化反応でモノクロロシランからモノシランと副生物四塩化珪素への転換が起こる。また、触媒利用が不可欠であり、例えばアミン官能化ポリスチレンやアミン官能化無機担体などの形状で、イオン交換体を用いることが知られている。更に、モノシランを製造する反応工程は以下のようなものである。



モノシランを用い、小松法ではベルジャー装置中に以下の熱分解反応を進行する。モノシランガスの熱分解によりロッドの表面に高純度多結晶シリコンが析出する。



しかし、シランは比較的低い温度で解離することに対してロッドの高温による反応場所でシリコン粉塵の副生成を抑えることが難しいことが知られている (Yatsurugi et al., 1979) (Rogers, 2002) (Bakay, 1976) (二宮ら, 2009)。

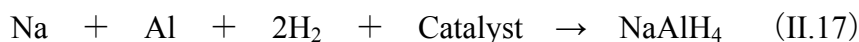
更に、シーメンス法および小松法はバッチ操作で進行され、大量に生産するために用いるベルジャーの台数を増やすことが必要であり、設備費用が高くなる。しかも、反応温度は高い範囲であり壁への析出を避けるためにベルジャーを冷却することが重要なので投入したエネルギーの大部分は熱となって放散する。

モノシランを出発原料として、流動層内に高純度の多結晶珪素を析出するようなプロセスが開発されている (堀尾ら, 1994)。

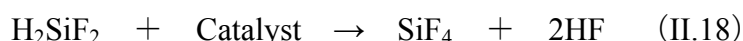
#### I.4 流動層を用いて生産した多結晶シリコン

前述した方法の他に、更に1980年以降 Ethyl corporation では、流動層装置を用い、モノシランの熱分解による多結晶シリコンの成長プロセスを商業化するようになった (Ibrahim et al., 1990)。これらは Ethyl 法と呼ばれる。

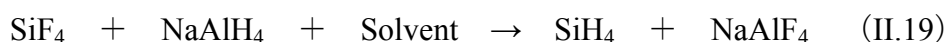
Ethyl 法では、まず、水素化アルミニウムナトリウム (Sodium Aluminum Hydride) を、触媒を用いて次の反応により生成させる。



そして、異なる装置中に四フッ化珪素 (Silicon Tetrafluoride) をヘキサフルオロ珪酸 (Hexafluorosilicic acid) の分化反応により生成させる。

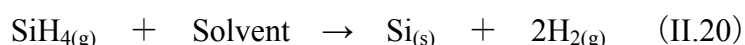


継続的に、四フッ化珪素と水素化アルミニウムナトリウムを溶媒中に反応させ、高純度シランが得られる。



副生物となるフッ素化アルミニウムナトリウム (Sodium Aluminum Tetrafluoride) はアルミニウム還元工業の原料としての用途に使われる。

更に、モノシランを出発原料とすると、流動層中でのシランからシリコンへの分解は均相反応による析出である。しかし、これらには微粉非晶質性の粒状の生成である。一方、好ましいプロセスでは不均相反応により、粒状物の表面にモノシランから多結晶シリコンを析出させる。更に連続プロセスができることが知られている。化学的分解反応は以下のようなになる。

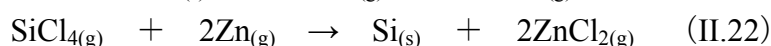
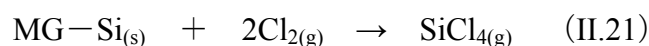


しかし、流動層で製造された課粒状多結晶シリコンは、析出面積が大きいことから、ただでさえ製品が不純物を含む上に、粒子が反応器内壁と常時接触しているので一層汚染を受けやすいと言う欠点がある。また、反応温度は 600°C 以上 (好ましい 850°C 及び 900°C) で実施して、反応器外部からの加熱や、内部に発熱体を設定する方法で行われる。シリコンを析出させた粒子は、先に熱した壁や発熱体へ析出する「クロッキング」(clogging) という現象が起こることがある。このため、円滑な粒子流動を妨げることで反応の障害となるのではなく、これらを防ぐ目的で反応器壁は石英などのセラミックス材を使用する。しかし強度的に金属 (今回多結晶シリコンがある) より劣っていてセラミックスの破損が起こりやすいということが問題である (小島ら、1990) (Hsu et al., 1987)。

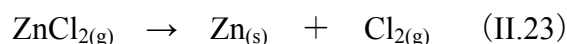
## I.5 その他

最近、多結晶シリコン生産ではコスト削減を可能にするプロセスが開発されている。これは、四塩化珪素を亜鉛で還元することにより多結晶シリコンを析出する方法である (林田、2008) (手塚、2008)。還元反応は 900°C 以上を用いて行われている。

四塩化珪素が金属シリコンの塩化反応により生成し、これらは亜鉛を用いた還元反応により高純度シリコンを製造する。



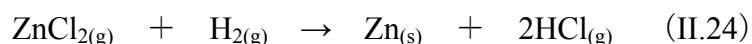
上記は、副生物塩化亜鉛の処理のための電解工程である。このプロセスでは、熔融状態にした塩化亜鉛を直流電流により電気分解し、陰極で生成する金属亜鉛と陽極で発生する塩素ガスを分離させる (II.23)。





しかし、高温プロセスであるため、耐久・耐蝕性のある材質選定が必要であり、構造設計および電力設備費を低減することも考慮すべき点がある。

また、塩化亜鉛の水素化反応により微粉亜鉛および塩化水素ガスを分離するという処理工程もある (II.24)。これも高温 (900°C以上) が問題である。



このような問題はあるが、四塩化ケイ素はシーメンス法の副生物であることから、上述の亜鉛還元による多結晶シリコンの生成方法が現在鋭意開発されている。

## II 新規多結晶シリコンの製造方法

上述の方法では、塩化水素を多く用いるため、設備の各所に耐蝕性を高めるものが必要であり、副次的な塩化水素を回収することも課題である。更に、トリクロロシランによりモノシランを生成するプロセスは複雑なプロセスなので高エネルギー消費や精巧な設備が必要となることにより製品、かつ太陽電池の高コストが解決しないことが課題である。

ここで、1980年以降、いくつかの研究では塩素化合物を用いず、アルコキシシランにより高純度モノシランを合成する新規プロセスが開発された。アルコキシシランは、金属シリコンとアルコール (メタノールあるいはエタノール) を液相および気相条件で、触媒を用い、反応させる。合成物トリアルコキシシラン (TRAS) (トリメトキシシラン (TRMS) あるいはトリエトキシシラン (TRES)) を原料とする方法ではこれらの不均化反応による高純度モノシランガスの生成ができる。この新たなプロセスは経済性に優れたものであり、環境にも優しいと評価されている (Strebkov et al., 2004) (渋谷ら、2002)。

トリメトキシシランを原料とするプロセスについて、例えば、特許昭 63-210011では二酸化メタン、酸化マンガン系を触媒として反応温度の範囲 100°C-500°Cにおいて気相不均化反応で最大の 62%の収率でモノシランを生成するとされている (岡田ら、1998)。

しかし、モノシランの生成の主流となる実験は液相法で行われることが知られている。この方法では収率が高いが、反応速度が遅く、生成物を溶媒や触媒と分離するのが複雑なために製造コストが高くなる。これに対して気相法を提案している。この方法により分離工程を簡単に行うことができる (渋谷ら、2002)。

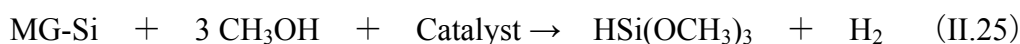
Strebkov et al.(2004) の研究では、気相法においてエタノールを原料とし、多結晶シリコンを製造する工程が報告された。ここで、反応温度を 280°Cまで上げ、触媒を用い、気相反応によりトリエトキシシランを合成する。触媒存在下でトリエトキシシランの不均化反応を起こし、モノシランを生成する。Strebkov らによると、新規プロセスでは多結晶シリコン 1 kg 当たり、約 90 kWh のエネルギーを消費する。これは従来のトリクロロシラン工程より約 1/3 に減少したことになる。しかも、新規プロセスに

よりシリコンへの収率は80–90%を達成することができる。これに対してトリクロロシランを原料とする従来の方法では最大収率が、20%となり効率が低下することが知られている。その上、経済的にシリコン製造が可能となり、年間生産量目標を3トンとすると、新規方法を用いる場合のコストは従来の方法を用いる場合のコストの3分の2となり、千トンとすると4分の1まで下がると推測されている。

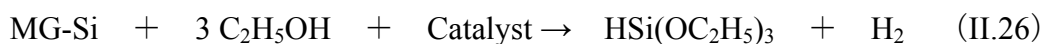
本方法による多結晶シリコン合成は、2段階の反応からなるプロセスを用い、それによってモノシランを生成する。このモノシランを原料として高純度多結晶シリコンを析出する。このプロセスの主反応は以下になる。

1) トリアルコキシシラン生成、(温度範囲：280°C~300°C)

- メタノールを用いる時、

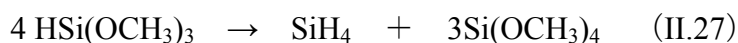


- エタノールを用いる時、

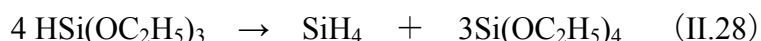


2) 不均化反応によるモノシランの合成、(温度範囲：280°C~300°C)

- メタノールを用いる時、



- エタノールを用いる時、



3) 多結晶シリコンの析出、(温度範囲：800°C~900°C)



しかし、トリアルコキシシランの不均化反応により多量のテトラアルコキシシラン (TEAS、別名トリアルコキシオルトシリケート TAOS) を副生成する。すなわち、モノシランを1 mol 生成する際にテトラアルコキシシランを3 mol 副生成する。多量に生成し、かつその可燃性や毒性が問題となる。以上のような理由でテトラアルコキシシランの有効な利用法の開発に着目した。

テトラアルコキシシランの有効な利用法として様々なプロセスが提案されてきた。例えば、太陽電池に関するシランガスを、テトラアルコキシシランを出発材料として電気化学的還元により、生成する工程が示されている。また、トリアルコキシシランを用い、シリコンを主製造プロセスに再導入を目標とはテトラアルコキシシランからトリアルコキシシランへの転換が提案されている (渋谷ら、2002)。最近、テトラアルコキシシランの還元による直接多結晶シリコンの合成の可能な工程も提案された。更に、テトラアルコキシシランの気相加水分解により高機能な微粒子シリカを製造する工程も提案されている。

Figure II.2 では新規プロセスによりそれぞれの生成物およびこれらの利用の可能性を示している。テトラ体によりトリ体を再生成し、テトラ体の加水分解の副次的な生成物となるアルコールが再利用されるプロセスである。

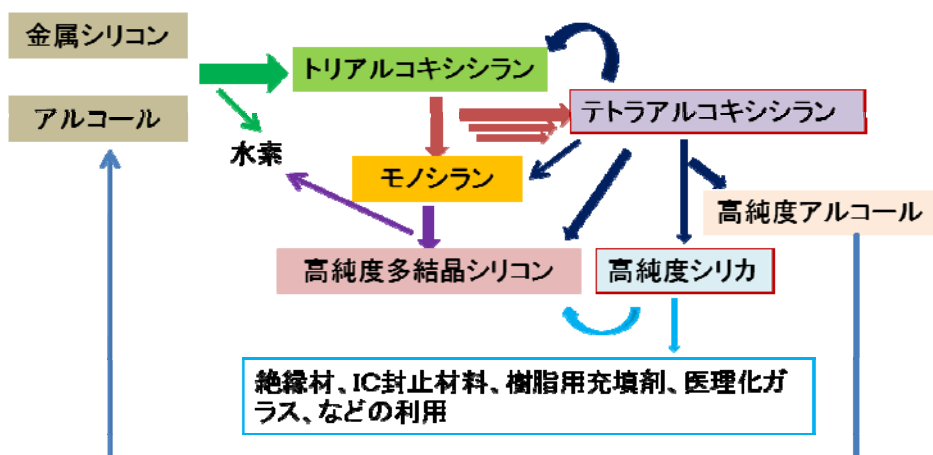


Figure II.2 多結晶シリコン製造の新規プロセスの基礎

テトラアルコキシシランは、メタノールを用いる場合によりテトラメトキシシラン (TEMS、別名テトラメトキシオルトシリケート TMOS) が得られ、エタノールによりテトラエトキシシラン (TEES、テトラエトキシオルトシリケート TEOS) を生成する。Table II.1 にはこれらの特性を示している。

Table II.1 TEMS および TEES の化学的特徴

材料名	テトラメトキシシラン (TEMS)	テトラエトキシシラン (TEES)
化学式	SiO <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> 「Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 」	SiO <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> 「Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 」
特性		可燃性 毒性
外観	無色・快いエーテル臭の液体	無色透明・芳香臭の液体
融点 (°C)	-4	-77
沸点 (°C)	121~122	165.8
蒸気熱 (kcal/min)	11.2	11
引火点 (°C)	45	52
発火点 (°C)	不明	230

出典： 東横科学株式会社

小島研究室では、2004 年以前から縦型考えた反応管 (Vertical tube) を用いてテトラアルコキシシランの転換研究を進めている。テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランを水素に還元するプロセスによりシリコンを合成することおよびトリ体を再生成することを検討した。

### III テトラアルコキシシランからトリアルコキシシランへの転換に関する熱力学的検討

TEAS から TRAS へ転換する実験報告例は非常に少ないためこれらに着目実行研究が行われている。例えば、2004 年には TEMS の水素の還元反応により TRMS を再生成する実験を行った (小島ら, 2005)。熱力学的な考察から実験条件を決定した。しか

し、これらのアルコキシシラン系の信頼できる熱力学データがあまり報告されていないため、ASPEN PLUS<sup>®</sup>を用いて熱力学データを推算した。ASPEN PLUS<sup>®</sup>による計算結果は次の表で示している。ここでは、メトキシシラン系およびエトキシシラン系共に示す。

**Table II. 2** ASPEN PLUS<sup>®</sup>を用いたアルコキシシラン系の推算熱力学データ

分類	TEMS	TRES	TEES	TRES	H <sub>2</sub>
$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	-1180	-797.5	-1314	-903.4	0
$\Delta S^\circ$ [J/mol/K]	406.4	368.2	535.6	478	130.7

しかし、Table II.2 に示しているデータは誤差が含まれる可能性がするため、反応式 II.30 と II.31 のギブズの自由エネルギー $\Delta G^\circ$ を求めるためにテトラ体の $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$ ともに-1%、トリ体の $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$ ともに+1%変えた値を用いて計算した結果を、Figure II.3 に TEMS から TRMS への場合および TEES から TRES への場合を比較して示す(小島ら, 2005)。

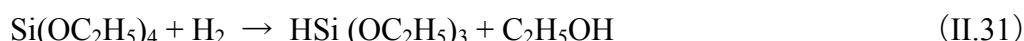
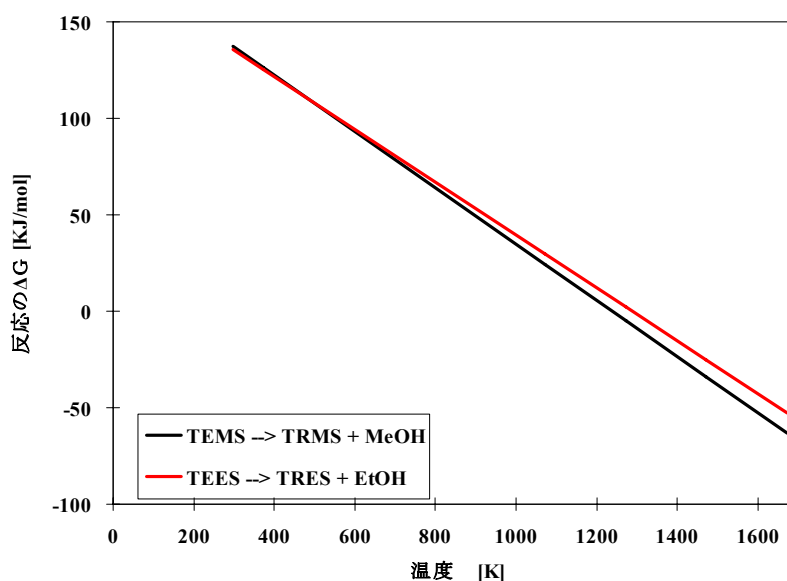


Figure II.3 を見ると、TEMS から TRMS への反応は TEES から TRES への反応よりやや起こりやすいが、その差は大きくない。この結果を考慮し、テトラ体によるトリ体への転換は熱力学的可能性があると考えられた。様々な実験条件を考えて転化率を求めた。



**Figure II. 3** テトラ体からトリ体への転換反応自由エネルギーの温度依存性

以下のような実験装置および反応手順を設定し、触媒系の異なる種類を使って転化率を測定した。

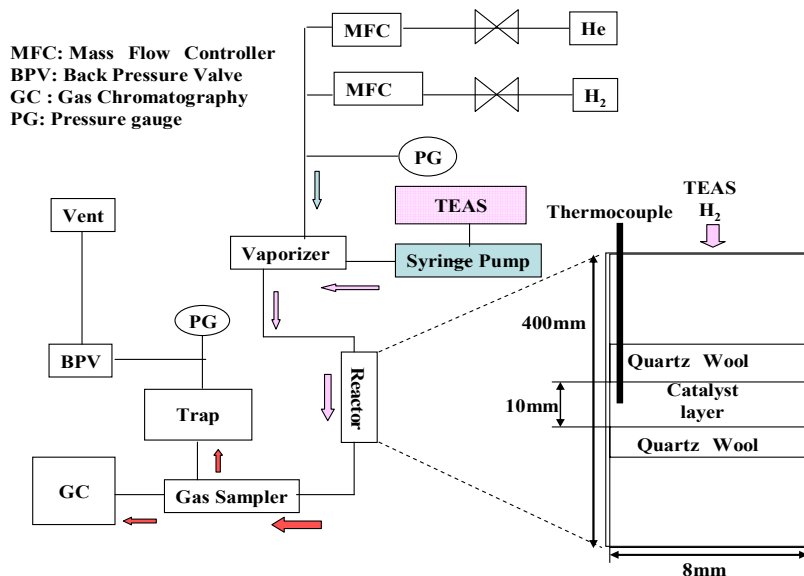


Figure II. 4 テトラ体からトリ体への実験装置構造および流れ図

小島らは、Si-Cu 触媒系を用いて圧力が 0.1 MPa や温度が 1023 K などの条件下で実験を行った。同著者らにとって、TEMS により TRMS に対する最大収率が 1%とすることを示した (小島ら, 2005)。高収率を目的すると、最適 TRMS 高選択性触媒を開発することが必要であることが示唆された。

そのため、TEMS と TEES から TRMS および TRES の収率と選択率に及ぼす触媒系の影響を検討した。まず、TEMS から TRMS への転化を検討した。そのため、異なる触媒系である 4 種類、塩化銅 (I) ( $\text{CuCl}/\text{SiO}_2$ )・塩化銅 (II) ( $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$ )・銅アセチルアセトナート ( $\text{Cuacet.}/\text{SiO}_2$ )・白金アセチルアセトナート ( $\text{Ptacet.}/\text{SiO}_2$ ) をシリカに担持し、用いた。予め触媒を用いず、1048 K 下で TEMS から TRMS への転換を行った結果を Figure II.5 で示す。この温度では TRMS への選択性が高いが、収率が低いことが明らかになった。1023 K 下で触媒を用い、触媒量は 25%wt $\text{CuCl}/\text{SiO}_2$  及び 25%wt $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  としたときに、TRMS 選択性が低く収率も 1%であった。そのため、触媒量を増やして 50%wt  $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$  を用いたが、全く TRMS が検出されなかった。ここで、触媒系を変え、25%wt $\text{Cuacet.}/\text{SiO}_2$  を用い、1048 K 下で TEMS から TRMS への最大収率として 7.1% を得た。同様な結果が、1023 K で 25%wt $\text{Ptacet.}/\text{SiO}_2$  を用いた場合も得られた (Figure II.5)。しかしながら、1048 K 以上の温度域では TRMS からポリマーへの転換を生じるため 1048 K 付近が最適条件とした。

TEES から TRES への転化は、TEMS の場合の良い結果の出た触媒 25%wt $\text{Cuacet.}/\text{SiO}_2$  と 25%wt $\text{Ptacet.}/\text{SiO}_2$  を用いて行った。しかし、548 K 辺りから主反応がポリマーの生成となり、TRES が全く検出されなかった。そのため、TEES は TEMS より反応性は高いが、TRES への転換よりむしろ他の物質に転化しやすい。

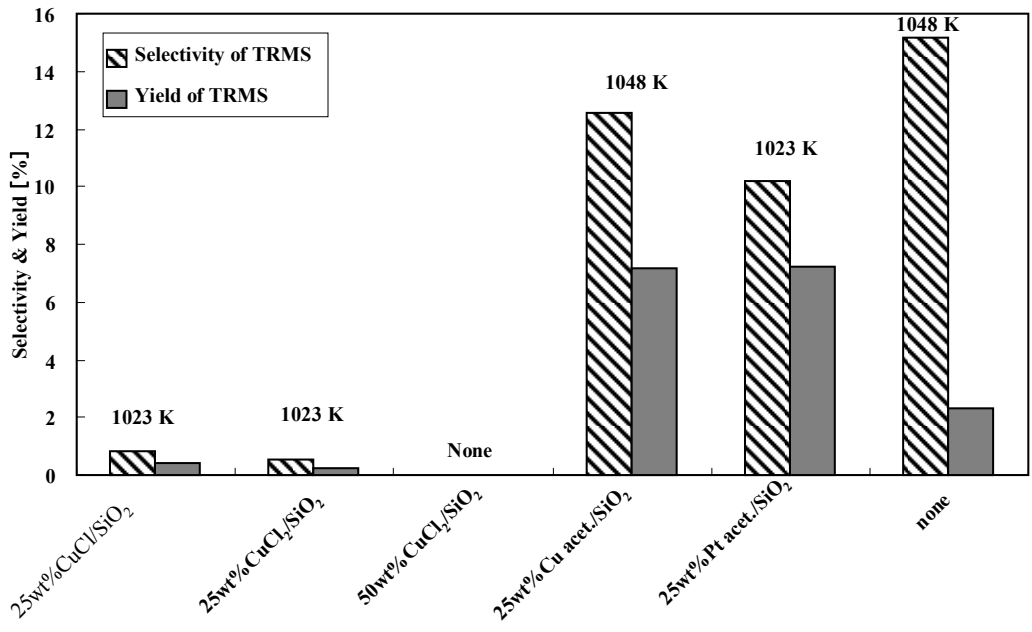


Figure II. 5 TEMS からの TRMS への選択率および収率の触媒系による変化

しかしながら、これ以上の高温で TEMS からのシリカ生成反応を抑制しながらの TRMS への転換についても検討する必要がある。

#### IV テトラアルコキシシランによるシリコンの直接合成に関する熱力学的検討

Figure II.6- II.7 で TEAS の水素還元からシリコンの直接合成は熱力学的に起こりやすいことを示した。この結果を考察した、前記した実験装置で触媒層の代用としてアルミナボールをガラスウール間に挿入した。

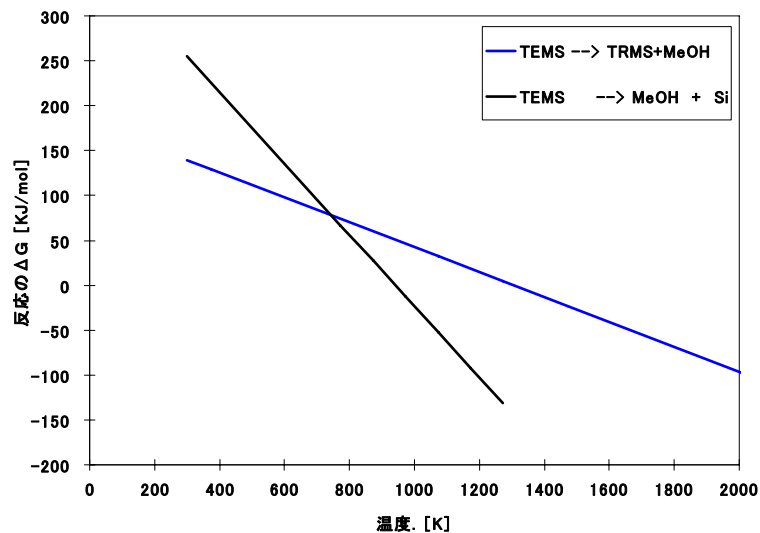


Figure II. 6 TEMS からシリコンを直接に合成する反応の熱力学考察

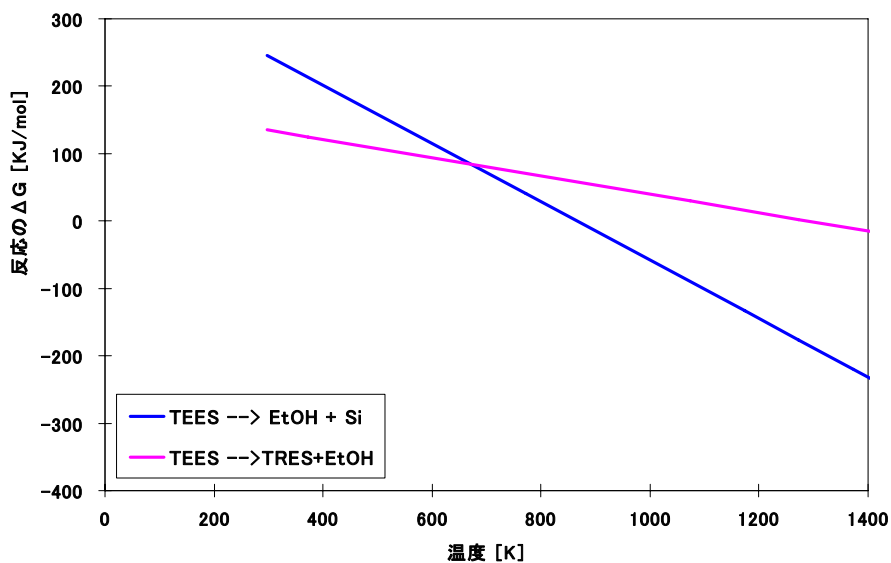


Figure II. 7 TEES からシリコンを直接に合成する反応の熱力学考察

写真 II.8 では、白いアルミナボール粒子の表面に、反応後、黒い生成物が析出したことを示す。



Figure II. 8 アルミナボール状態：左→実験前、右→実験後

分析結果は Figure II.9 で示している。ここで、元のアルミナボールの表面には二層が形成されたことを示す。真ん中の層は厚い膜で形成され、珪素化合物を含んで、その周りが酸化珪素の細い膜で覆われている。更に、TEMS により珪素化合物を得たが、TEES を用いた場合は結果が検出されなかった。

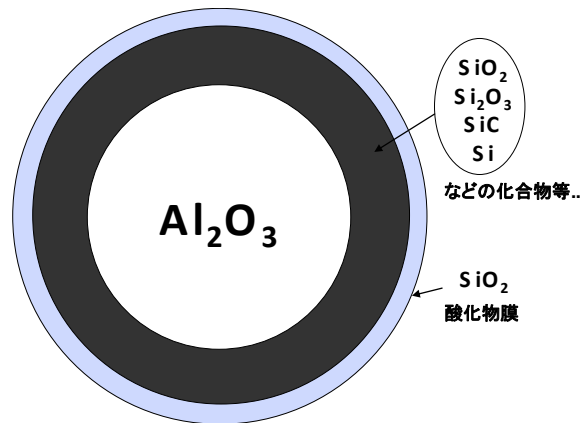


Figure II.9 反応後のアルミナボールの構造

### まとめ

これまで、二章では太陽電池用多結晶シリコンの製造について述べてきた。従来の方法では塩素を含んでいるため、装置腐蝕および塩化水素を回収するための高価格材料が必要である。一方、塩素を含まない新規多結晶シリコンの製造プロセスではテトラアルコキシシランが多量で副生成されることが問題となる。この問題を解決するため、副生物であるテトラアルコキシシランの利用が考えられる。本章ではテトラアルコキシシランを水素還元によりトリアルコキシシランに転換して検討した。また、同様の還元反応によりシリコンを合成する可能性も検討した。しかしながら、熱力学的可能性が高いが工業的利用は困難であった。以上のため、第四章と第五章で、テトラアルコキシシランの気相加水分解によりシリカを合成するプロセスについて説明する。しかし、その前にまず、第三章ではシリカの製造方法およびその用途を簡単に述べる。



## 引用文献

- 1) 安田幸司、森田一樹、岡部徹、「水素還元/熱分解による太陽電池用高純度シリコンの製造プロセス」、Journal of MMIJ Vol. 126、N.4,5、pp.115－123,2010。
- 2) Leo C. Rogers, 「Polysilicon preparation」, Handbook of Semiconductor Silicon Technology, pp.33－93, 2002.
- 3) A. Ciftja, T. Abel, M. Tangstad, 「Refining and Recycling of Silicon」, Norwegian University of Science and Technology, A Review, Trondheim, February, 2008.
- 4) Schei A, Tuset J, Tveit H, 「Production of High Silicon Alloys」, Tapir Forlag, Trondheim (1998).
- 5) 清水教、小黒暁二、片山健一、森田耕司、大野聖二、「トリクロロシランの製造方法および多結晶シリコンの製造方法」、日本特許 P2009-62211、2009。
- 6) Konrad Reushel, Pretzfeld, and Arno Kersting, 「Method of Producing Hyperpure Silicon」, US patent 3200009, 1965.
- 7) Friedrich Bischoff, 「Method for Producing Pure Silicon」, US patent 3146123, 1964.
- 8) Yoshifumi Yatsurugi, Atsushi Yusa, and Nagao Takahashi, 「Method And Apparatus for Manufacturing High-Purity Silicon」, US patent 4150168, 1979.
- 9) Carl James Bakay, 「Process for Making Silane」, US patent 3968199, 1976.
- 10) 二宮活康、星公弘、杉本博司、久野琢也、山崎利臣、矢野敏雄、「モノシランの製造方法」、日本特許 P2009-509901、2009。
- 11) 堀尾正靱、石川延宏、廣田大助、小松善徳、石井正明、高綱和敏、猿渡康裕、「モノシランの製造方法」、日本特許 P1994-285502、1994。
- 12) J. Ibrahim, S.W. Johnston, 「High Purity Polycrystalline Production from Silane by Fluidized Bed Process」, 第2回シンポジウム、粉体材料の流動層プロセッシング、成蹊学園（東京、吉祥寺）、pp.26－36、12月、6－7日、1990。
- 13) 小島紀徳、木村匡、「流動層による多結晶シリコン製造におけるグリッド部の寄与の推算」、第2回シンポジウム、粉体材料の流動層プロセッシング。成蹊学園（東京、吉祥寺）、pp.37－43、12月、6-7日、1990。
- 14) G. Hsu, N. Rohatgi, J. Houseman, 「Silicon Particle Growth in a Fluidized Bed Reactor」, AIChE Journal, Vol.33, No 5, pp.784－791, 1978.
- 15) 林田智、「高純度シリコンの製造方法」、日本特許 P2008-260676、2008。
- 16) 手塚博文、「太陽電池用シリコン原料を製造するための反応装置」、国際公開 WO2008/15318、2008。
- 17) D.S. Strebkov, A. Pinov, V.V. Zadde, E.N. Lebedev, E.P. Belov, N.K. Efimov, and S.I. Kleshvnikova, 「Chlorine Free Technology for Solar-Grade Silicon Manufacturing」, NREL/CP-520-36750, pp.1－6, 2004.
- 18) 渋谷\*博光、下坂美喜男、渡邊嘉之、「トリアルコキシシランの製造方法」、日本特許 2002－69077、2002。
- 19) 岡田賢治、辻良太郎、「モノシランの製造方法」、日本特許 1998－139416、1998。

- 20) 小島紀徳、内山剛史、村田大輔、加藤茂、渡邊嘉之、渋谷博光、「テトラメトキシシランからトリメトキシシランへの気相転換」、化学工学論文集、第 31 卷、第 2 号、pp. 115-117、2005。
- 21) 渋谷博光、渡邊嘉之、「トリアルコキシシランからシランの製造方法及びテトラアルコキシシランからトリアルコキシシランの製造方法」、日本特許 2002-69078、2002。

## 第三章

### 工業的なシリカ生産プロセス

#### 内容

第三章 工業的なシリカ生産プロセス.....	43
I シリカ生産方法.....	43
II 乾式法.....	43
III 湿式法.....	44
III.1 沈降（沈殿）法.....	45
III.2 ゼルゲル法.....	45
III アルコキシシランの液相反応によるシリカの合成.....	46
IV シリカアルコキシシランの気相加水分解.....	48
まとめ.....	48
引用文献.....	49

#### 図

Figure III.1 沈降法設備の例 .....	45
Figure III.2 ゼルゲル過程の単純化.....	45
Figure III.3 ゼルゲルによるシリカ製造過程の単純化 .....	46
Figure III.4 塩基性触媒下でのアルコキシドの加水分解によるシリカの重縮合工程 .....	47

#### 表

Table III.1 乾式シリカ分類と代表的商品およびメーカー一覧 .....	43
Table III.2 湿式シリカ分類と代表的商品およびメーカー一覧 .....	44

## 第三章

### 工業的なシリカ生産プロセス

#### I シリカ生産方法

シリカは地殻に豊富に含まれている。シリカは石英、珪砂などの結晶系と、酸性白土など非晶質などの天然産品である。また、合成品としては、石英結晶、シリカゲルなどの非結晶ができています。しかし、非結晶の種類は多く、多岐にわたる分野で利用されています。その中にアモルファスシリカの用途としては、IC封止材料をはじめとする樹脂用充填剤やシリカガラス原料、消臭剤などの吸着剤、表面改質剤、水処理剤、ろ過助剤などの使用があります。また、高純度の安全性に優れたアモルファスシリカは、食品添加剤や医薬品で使用されている場合もある（佐伯、2010）。更に、コンクリートを高強度化する添加材や炉材の坩堝、電子部品の原料などの用途もある。

化学材料分野での合成品シリカの利用も膨大であり、触媒の生産で担持剤として用いている。更に、半導体工業で絶縁材などの利用があり、太陽電池系統でよく使用され、シリコン生産で主な材料となる金属シリコンはシリカの還元反応から合成されている。最近、超高純度シリカによるシリコンの直接生成法を研究させている（山下、2008）。ここで高機能シリカの生産では、湿式法と乾式法に大別される。

#### II 乾式法

まず、乾式法あるいは乾式シリカとは、出発原料の熱分解によりシリカ粒子を生成するようなプロセスである。一般に燃焼法とアーク法に大別できる（Table III.1）。

Table III.1 乾式シリカ分類と代表的商品およびメーカー一覧

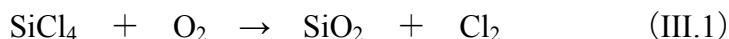
合成シリカ	製造方法	商品名	メーカー名	国名
乾式	燃焼法	Aerosil	デグッサ	ドイツ
		Aerosil	日本アイロジル	日本
		Reolosil	トクヤマ	日本
		Cab-O-sil	キャボット	アメリカ
	アーク法	Fransil	フランソル	フランス
		Arc Silica	ピーピージー	アメリカ

出典：赤崎ら、2001

具体的に燃焼法はよく使用されており、燃焼法について説明する。燃焼法では、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、四塩化珪素などの塩素化合物など、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンなどの含珪素化合物と酸素などの支燃性ガスとの混合ガスをバーナーから噴出させつ

つ燃焼させる（青木ら、2010）。また、金属珪素を火炎中や高温度の電気炉中で酸化させて製造されるシリカ、更に、粉碎石英などのシリカ質粉末を火炎中で一旦熔融させ、これを再凝固させることにより高純度機能なシリカを製造する（トクヤマ、2010）。

しかし、乾式シリカプロセスでは、高純度シリカ製造の共通原料として四塩化珪素が多方面に使用では、四塩化珪素蒸気を高圧で酸素や水蒸気などとともに火炎室へ送り込み、1000°C以上の温度条件下でシリカを合成する。この条件では様々な反応が起こりうる、主は次の2つである（Blackwell et al., 2001）。



これらで副生物の塩素または塩化水素が生成し、したがって高温下で生成物シリカに不純物が入るの可能性があるため、この副生物を処理する必要がある。その結果、製造プロセス及びその設備が複雑となり、製造及び製品の高コストが問題になる。更に、シリカが副生物として生成されるプロセスもある。例えば、トクヤマ社では、多結晶シリコン生産と同時に、不均化反応により副生成した四塩化珪素ガスを火炎にさらして、シリカを合成している（トクヤマ社ホームページ）。

### III 湿式法

湿式法あるいは湿式シリカとは、液相で合成したシリカである。この方法はシリカ生産事業での多くの分野で使用されている。具体的に、湿式シリカ製造法は沈降法およびゲル法に分かれている（Table III.2）（赤崎ら、2001）。

Table III.2 湿式シリカ分類と代表的商品およびメーカー一覧

合成シリカ	製造方法	商品名	メーカー名	国名
湿式	沈降法	Nipsil	日本シリカ工業	日本
		Ulrasil	デグッサ	ドイツ
		Hisil	ピーピージー	アメリカ
		Zeosil	ローディア	フランス
		Tokusil	トクヤマ	日本
		Carplex	塩野義製薬	日本
		Mizukasil	水澤化学工業	日本
	ゲル法	Sylysia	富士シリシア	日本
		Syloid	WR グレイス	アメリカ
		Gasil	クロスフィールド	イギリス
		Silcron	SCM	アメリカ
		Mizukasil	水澤化学工業	日本
		Nipgel	日本シリカ工業	日本

### III.1 沈降（沈殿）法

沈降法では、バッチ器を用い、比較的な高温条件で珪酸アルカリ（珪酸ナトリウムなど）を弗化溶媒などの所定の酸化溶媒中でシリカ一次粒子の成長を進行させる。一次粒子がフロック状に凝集し沈降することから沈降法と呼ばれている（赤崎ら、2001）。Figure III.1 には、沈降法設備の例を示している。捕集器中に溶液中に合成された一次粒子が沈殿し、一次粒子は凝集してフロック状となり、このフロックを、乾燥した後、粉碎する。このシリカ粉碎品は、粒子サイズによって分級されて最終製品となる。

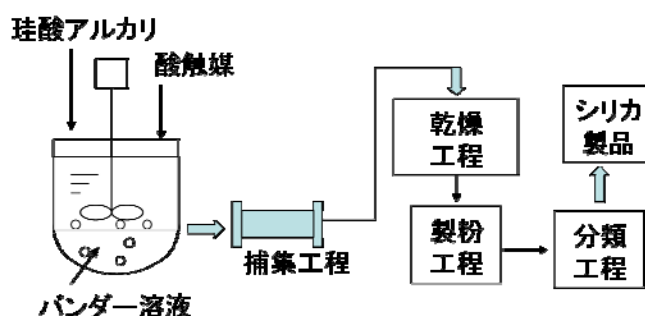


Figure III.1 沈降法設備の例

しかしながら、沈降法より、以下のゲル法はよく使用されている。

### III.2 ゼルゲル法

Figure III.2 にゼルゲル法の過程を示す。コロイド化学的なゾル状態とは分散系が浮遊系であり、分散媒が液相、分散相が固相の状態となる。ここで、分散相である微粒子はコロイド粒子と呼ばれ、1~50 nm 程度の範囲の粒子径でできている。このコロイド粒子の凝集でゲル状態に移行することになる。ゲル状態とは分散系から集積系への変化であり、分散媒と分散相がそれぞれ連続した液相、固相状態となる。

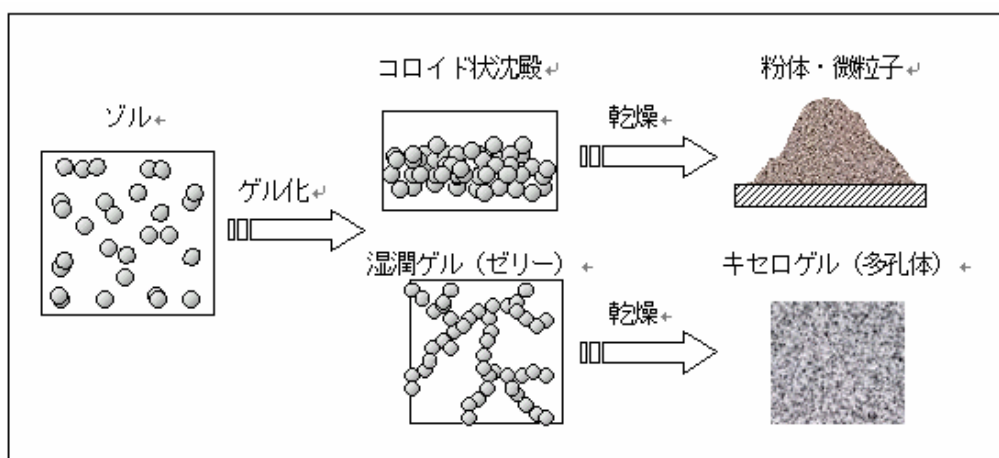


Figure III.2 ゼルゲル過程の単純化（出典：http://idb.exst.jaxa.jp/microgravity）

ゾルゲル法はゲル法より、原料の精製による最終的な材料の高純度化が可能であり、原料の液相中での分子程度の均一な混合も可能である。また、生成物について不純物量を減らすことができる。更に、成分の揮発による組成変動が少なく、製造エネルギーも低いこともある。

ゾルゲル法によるシリカ製造の例とは Figure III.3 に示す。まず、出発原料となる珪酸アルカリに触媒を加えてシリカを合成する。次に精製工程で分散相を分散媒から分離する。最終に、乾燥工程・製粉（粉砕）工程・分類工程により最終の製品を得る。

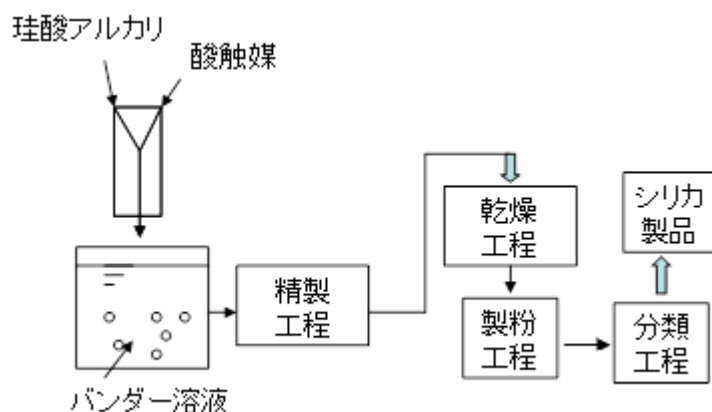


Figure III.3 ゾルゲルによるシリカ製造過程の単純化  
(赤崎ら、2001)

また、実験原料としては珪酸ナトリウムと硫酸を用いることが多い。反応例としては以下の反応式で示す。



例えば、バッチ器や攪拌中の一方の溶液に他方の液を少しずつ滴下し、槽内のシリカ濃度が高まる。しかし、バッチ器中に均一分散することは難しい、攪拌中にシリカ濃度を超えるゾルの製造も困難である（佐伯, 2010）。また、酸（弗化合物など）を用いるため、基材の種類、特に金属には腐食という問題がある。これらの短所があるのため、アルカリを含まない珪素化合物を用いてシリカを合成するプロセスが提案されている。これは、アルコキシシランの液相加水分解によりシリカを合成するというプロセスである。

### III アルコキシシランの液相反応によるシリカの合成

ここでは、上述したシリカ生成方法でアルカリの使用による装置と製品に及ぼす与える悪影響を低減するために珪酸アルカリをアルコキシシランで代用してシリカを生成する。

アルコキシシランの液相加水分解による高純度シリカ生成の可能性はある。アルコ

キシシランとしてはテトラ体 (TEAS) の使用が多く、テトラメトキシシラン (TEMS) およびテトラエトキシシラン (TEES) は多く用いられる。

TEAS は、ゾルゲル法を用い、所定量の触媒 (HCl・H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> や HNO<sub>3</sub> などの溶液) を溶媒と反応原料に加え、触媒投入後加水分解を確実に進める。そのため、長時間密封状態で保存する (多摩化学工学 (株)、2008)。液相加水分解反応は、TEMS および TEES を用い場合によってそれぞれ以下の反応になる。



以上のほかのプロセスもあり、例えば柳澤ら (2000) の研究では、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランをアルコール系溶媒で希釈し、この溶液を冷蔵温度に維持しながら、酸触媒 (HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>COOH 等) 希水溶液を所定量で滴下した後、溶液を所定の温度の湯浴中で所定時間熟成させる。生成したシリカを 70°C で蒸発乾燥した後、160°C 下で約 30 分焼成することによりシリカ固形分を取り出すプロセスがある。

しかし、アルカリ触媒の存在で加水分解を行う同時に反応物質珪素化合物の立体障害によって水の遊離基 OH<sup>-</sup> の求核脱離反応は進みにくく、ヒドロキシル遊離基はシリカ分子について、Figure III.4 に示すような形状が得られた (木本、2008)。

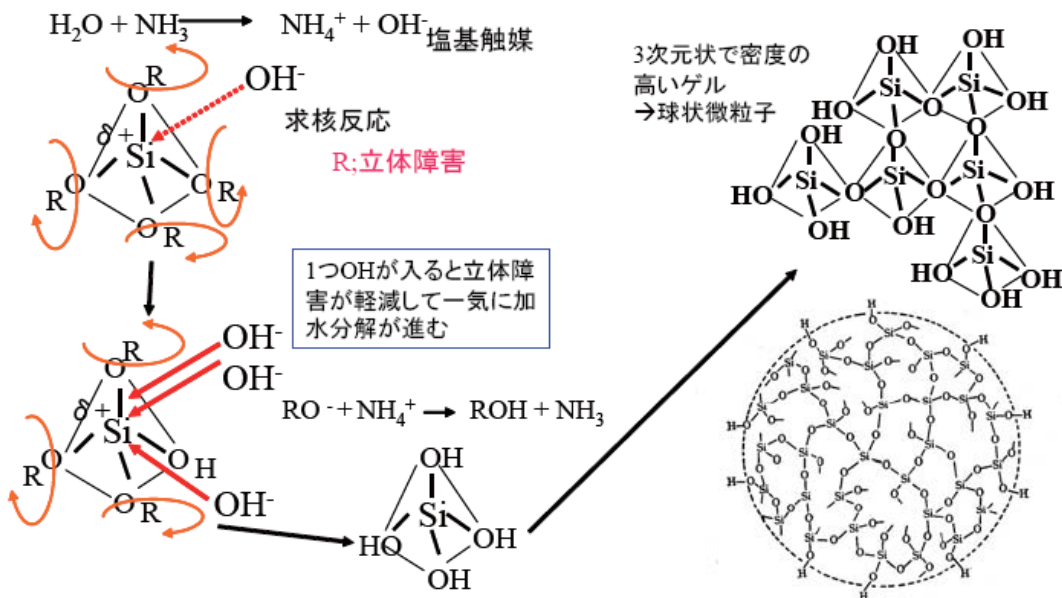


Figure III.4 塩基性触媒下でのアルコキシドの加水分解によるシリカの重縮合工程

出典：木本、2008

反応中にシリカの疎水性を強めるため、高分子 (HPC) を溶液反応原料と混合し、アルコール触媒の所定量を滴下してテトラエトキシシランの加水分解によりシリカ



を合成した。しかしながら、HPC 量が大きくてもシリカ粒子の変化はあまり観察されなかった。そのため、木本は、撥水剤を用い、テトラエトキシシランの加水分解を行った。ここで、撥水剤としてカルボキシル基含有アクリルシリコーンなどの高分子を用いたとき、数十 nm~数百 nm 程度の高純度シリカ粒子径が得られた (木本, 2008)。

#### IV シリカアルコキシシランの気相加水分解

前述した通り、テトラアルコキシシランの液相加水分解が起こるために溶媒と触媒の使用が必要であり、液相加水分解は困難なプロセスとなる。一方、触媒を用いず、十分な加熱条件下で気相加水分解反応は起こりやすいことの可能性が考えられた。

気相加水分解については、第二章の第二項で述べたシリコン製造の新規プロセスによる際副生物としてテトラアルコキシシランの有効な利用として気相加水分解反応を行って高機能高純度のシリカ微粉末を合成することを期待している。気相方法では、気体状の反応物質とすることで、高温条件下で反応が自然に起こりやすく、実験設備や原料材料コストも減らすことができる。

最初の報告で、渋谷ら (2000) は準気相加水分解反応を述べた。ここで、前述したシリコン製造方法において不均化反応により生成物を分離した後、副生物テトラメトキシシラン及び蒸留水の液中に 70°C 下で窒素ガスを噴出させて発生したテトラメトキシシラン飽和蒸気及び蒸留水飽和蒸気を 150°C まで加熱した反応器内に投入し、加水分解を行った。しかし、反応器以外でも全ラインを保温する必要があり、低温度になると材料の凝縮が問題となるおそれがある。

#### まとめ

代表的シリカ製造プロセスでは、アルカリ系や塩素化合物などを用いるため、装置設備や反応後処理にかかる製造コスト増が問題である。また、これらのアルカリや塩素などが反応溶融中に存在することで合成したシリカを精製する工程も複雑となる。一方、多結晶シリコン製造の新規プロセスでの副生物テトラアルコキシシランの気相加水分解により、溶媒および触媒を使わず、高純度シリカ合成を試みる事が検討されるわけである。

## 引用文献

- 1) 佐伯隆、「酸性シリカゾルのゾルゲル化構造」、ケミカルエンジニアリング、9月号、pp.649-653、2010。
- 2) 山下泰一郎、「シリコンの製造方法」、日本特許 2008-69064、2008。
- 3) 赤崎忠行、福永登志一、「ゲル法シリカの特徴と応用」、TOSH Research & Technology Review、Vol. 45、pp.65-69、2001。
- 4) 青木博男、大原雅和、「親水性乾式シリカの保存方法」、日本特許 2010-163303、2010。
- 5) トクヤマ、「シリカ粉末の製造方法」、日本特許 2010-53001、2010。
- 6) J. L. Blackwell, X. Fu, D. W. Hawtof, R. Powers, 「Method for Forming Silica by Combustion of Liquid Reactants Using Oxygen」, US patent 2001- 6312656, 2001.
- 7) トクヤマホームページ：  
<http://www.tokuyama.co.jp/company/business/specialtyproducts>
- 8) 多摩化学工業株式会社ホームページ、「加水分解方法」、  
<http://www.tama-chem.co.jp/si-usage.html>、2008。
- 9) 柳澤恒夫、島かほり、石塚ます美、関恩基、中尾誠、「シリカ加水分解液と膜評価」、  
<http://www.socnb.com.report/ptech2000p36.pdf>、2000。
- 10) 木本正樹、「複合微粒子の調製と応用」、大阪府立産業技術総合研究所報告、No. 22、pp.19-26、2008。
- 11) 渋谷博光、鈴木則之、古田昭男、「多結晶シリコンの製造方法および高純度シリカの製造方法」、日本特許 2000-178018、2000。

## 第四章

### テトラメトキシシランの気相加水分解による微粉シリカ合成

#### 内容

第四章 テトラメトキシシランの気相加水分解による 微粉シリカ合成.....	51
I テトラメトキシシランの気相加水分解.....	51
I.1 実験条件.....	51
I.2 結果.....	54
I.2.1 転化率.....	54
I.2.2 シリカ粒子の反応器形状とキャリアガス種への依存性.....	55
II テトラメトキシシランの液相加水分解との比較.....	57
まとめ.....	58
引用文献.....	59

#### 図

Figure IV.1 実験装置の構造.....	52
Figure IV.2 TEMSからシリカへの実験のフローシート.....	53
Figure IV.3 見かけの一次反応速度定数 $k'$ のアレニウスプロット.....	55
Figure IV.4 Arガスを用いた場合の合成シリカのSEM写真、Reactor type 1.....	56
Figure IV.5 Arガスを用いた場合の合成シリカのSEM写真、Reactor type 2.....	56
Figure IV.6 左：気相加水分解により生成したシリカのSEM写真 右：液相加水分解により生成したシリカのSEM写真.....	58

#### 表

Table IV.1 それぞれのキャリアガスの特徴.....	57
Table IV.2 合成したシリカ粒子のSEM写真からの推算した平均Green径及び標準偏差.....	57

## 第四章

# テトラメトキシシランの気相加水分解による

## 微粉シリカ合成

### I テトラメトキシシランの気相加水分解

第二章で記した多結晶シリコン製造の新規方法による副生物テトラアルコキシシランとしてテトラメトキシシラン (TEMS) がある。同章でテトラメトキシシランの気相還元反応によるトリメトキシシランへの転換およびシリコンの直接合成については収率が非常に低く、かつ実験条件が困難という結果が得られた。また、テトラメトキシシランの液相加水分解のために溶媒と触媒の使用が不可欠であり、実験設備が複雑となる。以上のような理由を考慮して、テトラメトキシシランは、気相中に加水分解反応の可能性を確認して反応を行った。まず、TEMS の転化率を測定し、次に気相加水分解による合成した粉末シリカの粒子径に及ぼす装置形状および実験条件の影響を検討した。

#### I.1 実験条件

我々の研究室ではテトラメトキシシランの気相加水分解を行うために四種類の形状の異なる反応器を提案した。反応管としては外径 10 mm 内径 8 mm 長さ 500 mm の SUS 管を用いた。原料を供給する方法は異なる。Reactor type 1 (Figure IV.1.a) では反応管上部を二重構造にすることにより、上部内側から H<sub>2</sub>O、外側から TEMS を供給し原料ガスは反応管中で混合するようにした。混合された原料ガスは上から下に向かって流れるため、反応管の下に設置した捕集器で生成したシリカが捕集できる (小島ら、2004)。

しかし、Reactor type 1 を用いる時原料の再加熱が足りず反応速度が遅くなる。Reactor type 2 (Figure IV.1.b) では上部から TEMS 送り込み、外径 3 mm 内径 1 mm 長さ 460 mm の SUS 管を下から通したものをを用いて水蒸気を供給することにした。H<sub>2</sub>O を反応管下部から、内部の管を通して加熱させることにより、反応管内部で、高温の水蒸気と TEMS とを混合するようにした。

原料を十分に再加熱するために、Reactor type 3 (Figure IV.1.c) では水蒸気管を短くして、長さは 390 mm とした (小島ら、2008)。だが、Reactor type 3 では、TEMS を上部から直接流入するため、TEMS 供給口で逆流やデッドゾーンなどの不都合な現象を起りやすいと考えられている。これに対して、Reactor type 4 (Figure IV.1.d) では、TEMS の供給口の周りを反応管上部からは外径 6 mm、内径 4 mm、長さ 100 mm の SUS 管を用い、外径 8 mm 内径 6 mm 長さ 20 mm の SUS 管を取り付けて、逆混合を防ぎ、反応滞留時間を等しくする仕組みにした (Daboussi et al., 2009)。

また、実験原料を気化するため、TEMS および蒸留水を、それぞれの 250 mm の SUS 管（外径 10 mm 内径 8 mm）の中に供給管（SUS  $\Phi$ 1.58 mm）を 100 mm 差し込み、反対側から熱電対（接地型、K 種、 $\Phi$ 1 mm、坂口電熱）を原料供給管付近まで差し込み温度を調節している。外部は、リボンヒーターを巻きその上からカオウールで隙間なく包み、さらにリボンヒーターを巻きつけカオウールとアルミ箔で保温した。リボンヒーターにかける電圧は、スライダックで調節できるようにし、必要以上の電圧がかからないようにした。蒸発器の温度は 473 K に設定した。

更に、凝縮などのトラブルを防ぐため全ラインを加熱した（Figure IV.2）。全ライン温度を 438 K 以上に維持した。

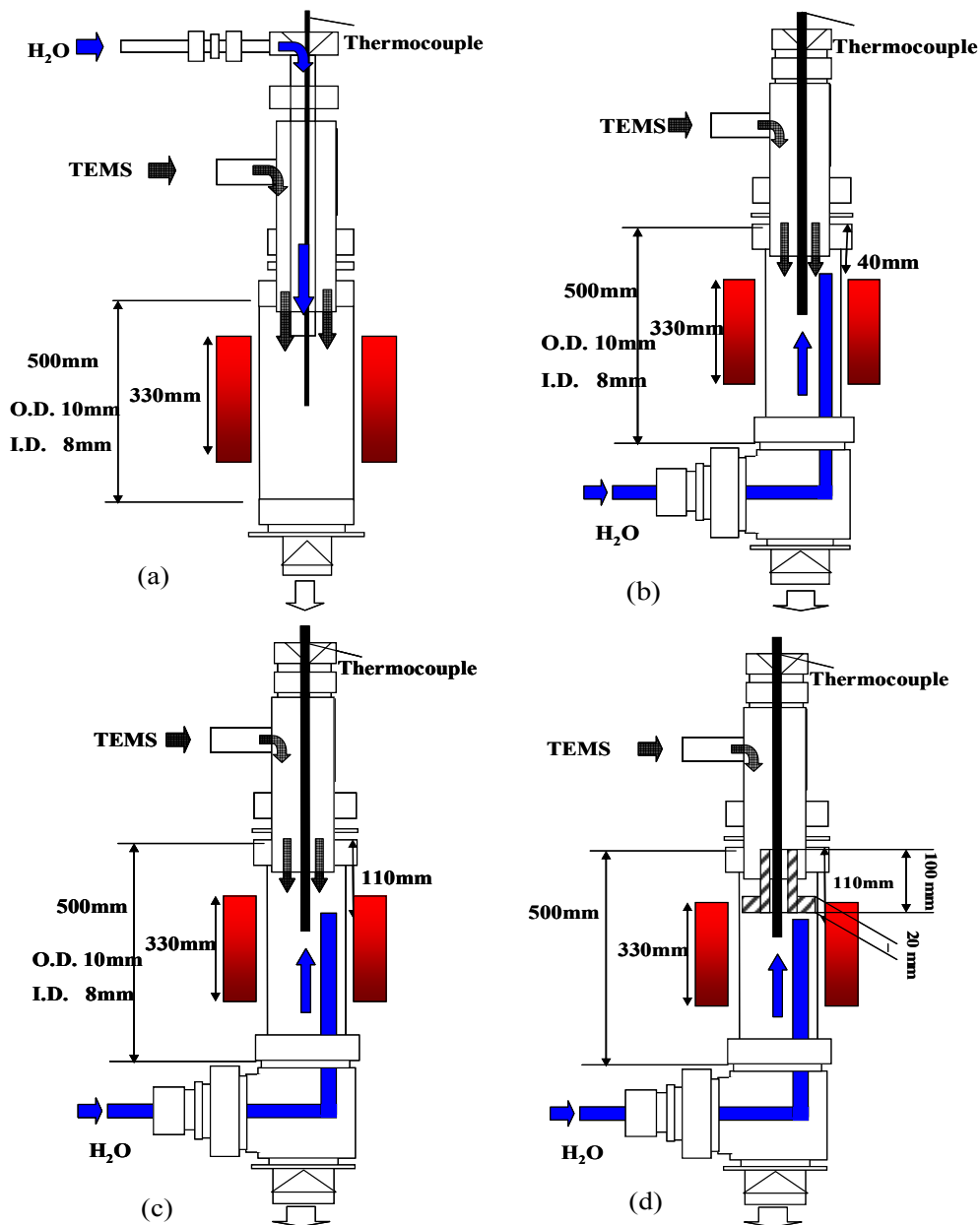


Figure IV. 1 実験装置の構造 a) Reactor type 1 b) Reactor type 2  
c) Reactor type 3 d) Reactor type 4

以上の装置をそれぞれ用いて実験を行った。Figure IV.2 にそのフローシートを示す。最初、GC (Gas Chromatography、島津 GC12A-TCD) を立ち上げ、安定するまで待った。安定状態になったら、蒸発器と全ライン温度を 473 K まで加熱し、炉温度を温度調節器で設定、所定温度に到達後、MFC (Mass Flow Controller) で不活性のキャリアガスを流し、ペリスタポンプによって反応原料を少しずつ増やしながらか蒸発器へ注入した。気化した原料とともにキャリアガスを反応器へ送り込んだ。Reactor type 1 の場合は原料を上部から流入し、他の type の場合は TEMS (ま 4 たはメタノール) を上部から、水蒸気を下部から供給した。

反応後ガス排出は次のように行った。TEMS の蒸発器と反応器の入り口の間に緊急排出部を設けた。捕集器の出口で反応ガスを分けて一部を直接排出し、その他の部分は六方向バルブで GC に導入した。

実験手順は、最初、キャリアガスとメタノールを流し、GC でピークを確認した。その後三方向切り替えバルブで TEMS の方に向けて、反応前の TEMS のピークを確認した。その後別のペリスタポンプで蒸留水を流し、実験条件において、キャリアガスおよびそれぞれの原料のピークを確認した。GC から得られたデータを用いて TEMS からシリカへの転化率を計算した。

捕集器が合成したシリカで装置内の圧力が上昇してしまった場合は実験を止めた。その時、圧力の上昇が見られたら、まず TEMS の供給を止める (H<sub>2</sub>O を先に止めてしまうと TEMS の熱分解が考えられるため)。そして、排気用のストップバルブをゆっくりと開けて装置内の圧力を逃した (小島ら、2008)。

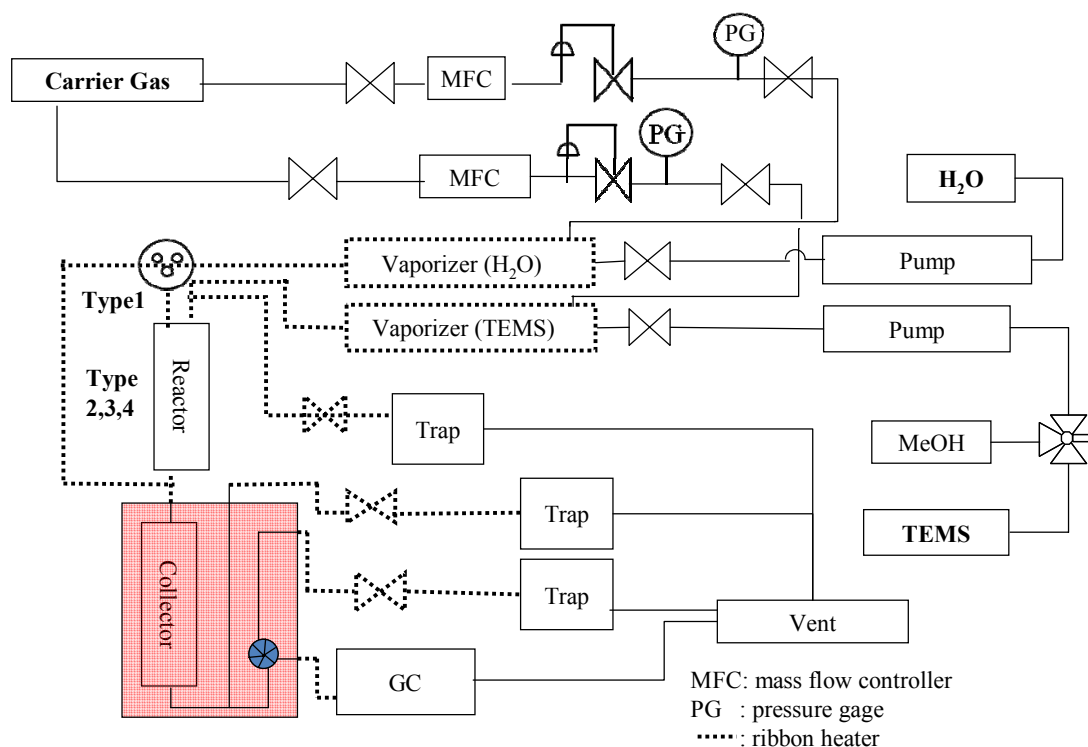


Figure IV.2 TEMS からシリカへの実験のフローシート

この研究の目的は生成した粉末シリカの性状に及ぼすキャリアガス種と反応器の違いの影響を検討することである。まず TEMS の転化率が 100%となる時の温度を以下のように求めた。総量は 500 ml/min にして TEMS の濃度を 12%、H<sub>2</sub>O の濃度を 48% に設定し、キャリアガス量を併せて流した。転化率が 100%の時の温度を求めた後、それぞれの反応器形状を用い、シリカ微粉末を生成した。このため、キャリアガスとして Ar、N<sub>2</sub>および CO<sub>2</sub>を用いた。

## I.2 結果

### I.2.1 転化率

シリカの合成を行うため、まず TEMS の転化率が 100%となる温度を測定することが必要であった。そのため、転化率は GC で得られたデータを考察して推算した。まず、TEMS の加水分解時に期待される反応の反応式である、



を確認した。モル数の増大があるため、反応に寄与しない Ar ガスに対する TEMS の相対濃度を求め、比を取ることで次の計算式のように TEMS 転化率を計算した。ここで例えば「TEMS 後」とは反応後の未反応 TEMS のガスクロチャート中の面積である。以下の式により、反応に関与せずモル数の増大がない Ar に対する TEMS の相対面積比を求め、反応前後（それぞれ、前、後と記載する）での比を取ることで TEMS 転化率が与えられる。

$$\left( \text{TEMS}_{\text{反応後エリア}} \times \text{Ar}_{\text{反応前エリア}} \right) / \left( \text{TEMS}_{\text{反応前エリア}} \times \text{Ar}_{\text{反応後エリア}} \right) = \text{転化率} \quad (\text{IV.2})$$

以上のように推算した転化率を用い、TEMS の加水分解に対して一次反応であると仮定して、見かけの一次反応速度定数  $k'$  をアレニウスプロットした (Figure IV.3)。反応速度定数  $k'$  は濃度に無関係であるが温度に対し依存性がある。そのため、アレニウスプロットにより、見かけの一次反応速度定数  $k'$  の温度に対する依存性を定式化することができる。

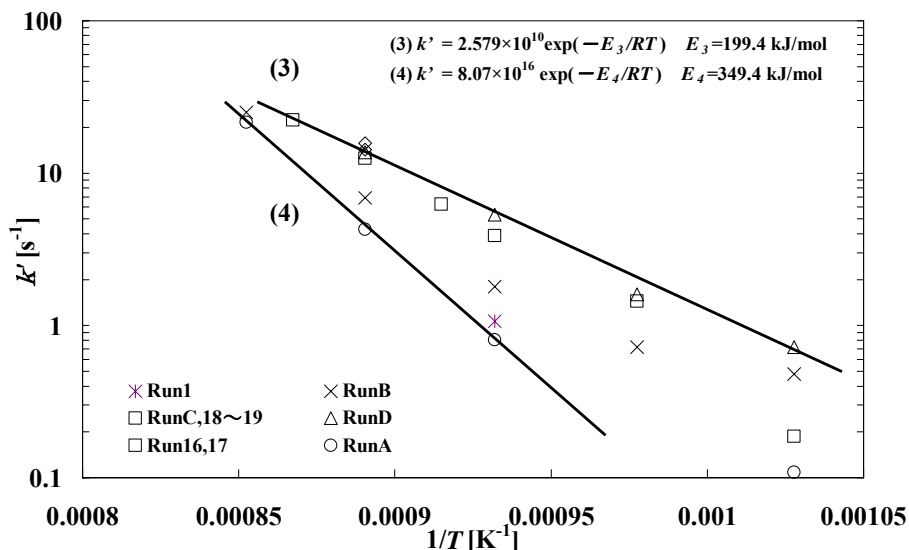


Figure IV.3 見かけの一次反応速度定数  $k'$  のアレニウスプロット (Kojima et al., 2004)

見かけの一次反応速度定数  $k'$  の定式化により、TEMS の加水分解が支配的な条件では (3)、TEMS の熱分解が支配的な条件では (4) が得られた (小島ら, 2004)。

以上のデータを考慮して、転化率が 100% となる時の温度を求めた。この温度は、原料に十分な水蒸気を用いた存在下で 1123 K となった。以下では所定の温度として 1123 K を用い、シリカ微粉末を合成した。その結果は以下に述べている。

### I.2.2 シリカ粒子性状の反応器形状とキャリアガス種への依存性

それぞれの反応器形状を用い、TEMS の濃度を 12%、水蒸気の濃度を 48% にして、キャリアガスとして Ar ガス、 $N_2$  ガスおよび  $CO_2$  ガスを用いてシリカ粉末を生成した。生成したシリカの特徴を検討するため、XRD (X 線回折装置、Miniflex) でシリカ粒子構造を解析した。粒子中の元素の同定をするために XRF (蛍光 X 線回折装置、島津製作所) を使用した。更に、粒子表面を、SEM (走査型電子顕微鏡 JSM-5200) と TEM (透過型電子顕微鏡 JEM=100CX) で撮影した。Figure IV.4 と Figure IV.5 で SEM 写真の例として、キャリアとして Ar ガスを用いた時、Reactor type 1 と Reactor type 2 中にそれぞれ生成したシリカ粒子形状を示している。SEM によりナノ粒子の最終の形状を観察した。TEM により一次粒子形状を、かつ一次粒子の大きさも検討することができる。



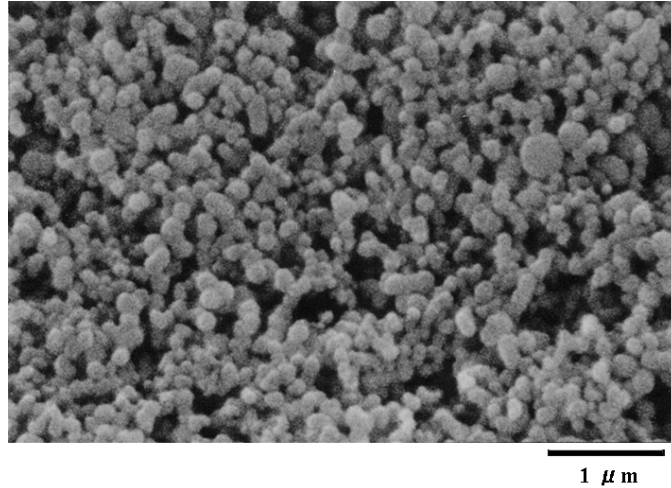


Figure IV. 4 Ar ガスを用いた場合の合成シリカの SEM 写真、Reactor type 1

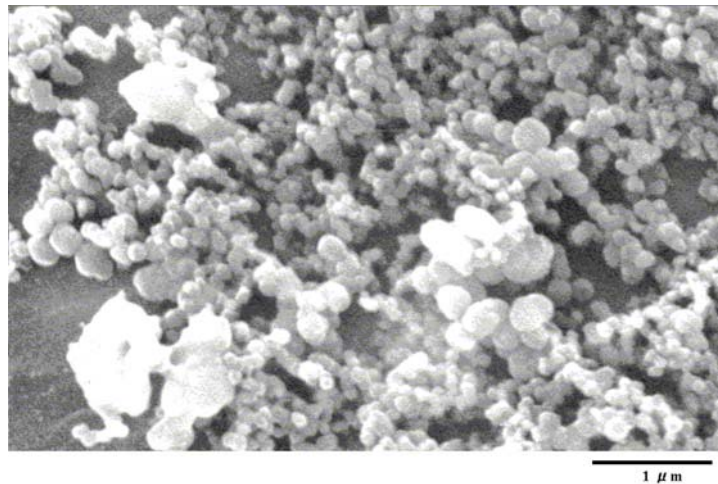


Figure IV. 5 Ar ガスを用いた場合の合成シリカの SEM 写真、Reactor type 2

SEM 写真をもとに作成した粒子の平均 Green 径を計算した。Green 径分布により求めた標準偏差の結果を Table IV.2 に示す。この結果から、順に、Reactor type 2 を用いた時、反応混合場へ加熱した水蒸気から熱を急激に与えたことで粒子核生成が急に起こり、Reactor type 1 中に生成した粒子より粒子径が小さくなった。Reactor type 3 中では TEMS を熱分解しない程度に加熱し、そこへ加熱した水蒸気を当てて反応させることで、粒子核生成が type 2 の Reactors より速やかに生じ、核生成後の成長や凝集が生じにくくなった。更に、逆流を防いだ Reactor type 4 を用いた時、逆混合が抑制され、均一な粒子径を得た。上述の Reactor type 中のいずれでも、混合と同時に水蒸気により与えた熱により核生成が起こり、その後異相析出・凝集が生じたと考えられるが、後者を以下に抑制するかが重要となる。

また、Table IV.1 によって CO<sub>2</sub> ガスの熱容量が高く、反応混合へ混合と同時にキャリアガス CO<sub>2</sub> により、Ar ガスと N<sub>2</sub> ガスと比べて、最も熱量を与えることが考察される。実験結果より、その熱容量が高い CO<sub>2</sub> を用いた時最も小さい粒子径が得られた。

**Table IV. 1** それぞれのキャリアガスの特徴 (298 K)

キャリアガス種	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
分子量 (g/mol)	39.95	14.01	44.01
熱容量 (J/mol/K)	20.79	19.1	47.72

最終に、Table IV.2 に示すようにキャリアガス Ar、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> の順に平均 Green 粒子径は小さくなり、反応器形状に対して Reactor type 1、Reactor type 2、Reactor type 3、Reactor type 4 の順に同粒子径が小さくなる結果が得られた (小島ら, 2008) (Daboussi *et al.*, 2009)。

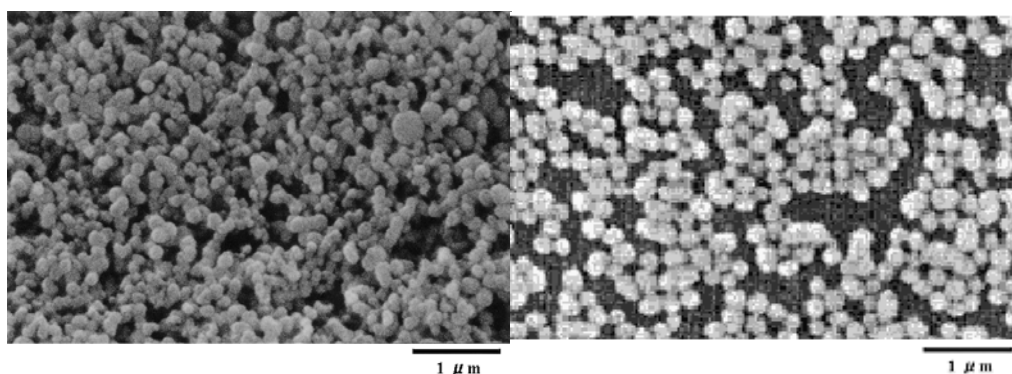
**Table IV. 2** 合成したシリカ粒子の SEM 写真からの推算した平均 Green 径及び標準偏差

反応器類	粒子径 (nm)	キャリアガス種		
		Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Type 1	平均 Green 径	155	—	—
	標準偏差	41	—	—
Type 2	平均 Green 径	145	134	127
	標準偏差	62	55	53
Type 3	平均 Green 径	134	123	108
	標準偏差	44	32	30
Type 4	平均 Green 径	128	120	102
	標準偏差	30	25	22

Green 法で測定した不規則形状の粒子の直径は百数 nm 程度となった。それらは二次粒子径と考えられる。一方、BET 分析で一次レベルの粒子の比表面積は、40~140 m<sup>2</sup>/g であった。これらの比表面積の値を用い、計算した一次粒子径は 19~68 nm の範囲となった。

## II テトラメトキシシランの液相加水分解との比較

以下の SEM 写真を比べてみると、TEMS の液相加水分解中に分散したコロイダルシリカ粒子は、本気相加水分解中に分散したシリカ粒子径より小さいことが観察された (Figure IV.6)。液相中に反応原料と鉱酸の中和反応を酸性の pH 領域で進行させ、一次粒子の成長の抑制ができ、凝縮は高いレベルまで進まないようにして小さい粒子を合成した。しかし、以下の SEM 写真を検討すると、気相加水分解により合成した粒子は、液相加水分解により合成した粒子とは、大きくは異なることがわかった。液相加水分解より気相加水分解は、触媒を用いず単純な設備を用いており、また粒子の成長の制御は装置形状・操作因子・原料の調節によってできると考えられる。



**Figure IV. 6** 左：気相加水分解により生成したシリカの SEM 写真  
右：液相加水分解により生成したシリカの SEM 写真（出典：樋口、2008）

### まとめ

多結晶シリコン合成の新規プロセスによる副生物 TEMS の利用として、液相加水分解が複雑な操作のため、TEMS の気相分解を行った。4 種類の形状の異なる反応器を用い、シリカサブミクロン粒子の合成を行った。その結果、まず、粒子径に装置形状の与える影響を検討すると、粒子径は Reactor type 1、Reactor type 2、Reactor type 3、Reactor type 4 の順に小さくなった。同様に、粒子径はキャリアガスに影響を受け、Ar、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、の順に小さくなった。

しかしながら、TEMS からシリカへの転換は比較的高温条件下で起こった。一方、テトラエトキシシラン (TEOS) を用いた場合、TEMS より反応性が高いのみならず、比較的低温度で小さい粒子径を得ることが期待されている。第五章でこれらの理論的な予測を実験的に検証した結果を詳しく述べる。

## 引用文献

- 1) 小島紀徳、内山剛史、加藤茂、渋谷博光、上宮成之、「テトラメトキシシランからのシリカ微分の気相合成」、化学工学論文書、第30巻、第3号、pp.306-310, 2004。
- 2) 小島紀徳、舘健悟、境純一、加藤茂、里川重夫、「テトラメトキシシランの加水分解による微粉シリカ合成に及ぼす装置形状とガス混合の影響」、化学工学論文書、第34巻、第2号、pp.261-265, 2008。
- 3) Olfa Daboussi, Toru Kobayashi, Yoshiaki Fukuhara, Kengo Tachi, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa and Toshinori Kojima, 「Dependance of Variation in Generated Silica Particle Properties on The Reactor Structure and Carrier Gas Type」、Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.42, Supplement 1, pp. s29-s35, 2009.
- 4) 樋口一明、「コロイダルシリカ及びその製造方法」、WO2008/123373、2008。

## 第五章

# テトラエトキシシランの気相加水分解による微粉シリカ合成

### 内容

第五章 テトラエトキシシランの気相加水分解による 微粉シリカ合成.....	62
I 背景 .....	62
II 実験方法 .....	62
II.1 実験装置 .....	62
II.2 実験材料 .....	64
II.3 実験手順 .....	64
II.4 分析.....	66
III 結果と考察 .....	67
III.1 転化率.....	67
III.2 シリカ微粉末合成の結果 .....	69
III.2.1 温度変化の影響.....	70
III.2.2 水蒸気の濃度上昇の影響.....	72
III.2.3 装置形状変化の影響.....	74
まとめ.....	75
引用文献 .....	76

### 図

Figure V.1 反応器の構造 .....	63
Figure V.2 蒸発器の構造 .....	63
Figure V.3 加熱装置の構造.....	64
Figure V.4 実験のフローシート.....	65
Figure V.5 反応器中の温度分布.....	66
Figure V.6 TEESの転化率の温度上昇の依存性.....	68
Figure V.7 加水分解の見かけの一次反応速度定数 $k'$ の温度依存性.....	68
Figure V.8 粒子径分布 (TEESに対する $H_2O$ の流量比が1:2のとき) .....	71
Figure V.9 粒子径分布 (TEESに対する $H_2O$ の流量比が1:3のとき) .....	71
Figure V.10 粒子径分布 (TEESに対する $H_2O$ の流量比が1:4のとき) .....	72
Figure V.11 粒子径分布: 温度 973K.....	72
Figure V.12 粒子径分布: 温度 998K.....	73
Figure V.13 粒子径分布: 温度 1023K.....	73
Figure V.14 粒子径分布: 温度 1048K.....	73
Figure V.15 粒子の平均Green径: 一般の結果.....	74
Figure V.16 BET分析から推定した一次粒子の平均径: 一般の結果.....	74

## 表

Table V.1	実験条件 .....	67
Table V.2	シリカ粉末合成の実験条件 .....	69
Table V.3	粒子径の実験条件の依存性 .....	70

## 第五章

# テトラエトキシシランの気相加水分解による

## 微粉シリカ合成

### I 背景

第一章から第四章では太陽電池用材料について述べた。原材料製造において様々な要素、低環境負荷・低エネルギー・低製造コストなどの要素を考慮する必要がある。前述の通り、太陽電池用多結晶シリコンは、これまでのプロセスでは塩素系を含む原料の利用による腐食や原料の価格熱効率、製品の高コストが問題となった。

そのため、多結晶シリコンの製造コストの削減を目的し、第二章で記した多結晶シリコン製造の新規方法からの副生物であるテトラアルコキシシランとしてテトラメトキシシランに注目し、その利用としての気相加水分解による粉末シリカの合成は第四章に示した。同様に、本章では、テトラエトキシシラン (TEES) の気相中での加水分解に着目、検討した。

### II 実験方法

#### II.1 実験装置

本研究では TEES の気相加水分解の可能性を確認し、転化率が 100%時の温度を設定するため、異なる実験条件下で粉末シリカを合成すると試みた。そのため、装置形状の異なる二種類の反応器を用いた。TEES の場合でも良い結果を出した。Reactor type 3 と Reactor type 4 を中心に実験を行った。今回も、Reactor type 3 については、反応器は、長さ 500 mm、外径 10 mm、内径 8 mm の SUS 管を用いた。反応器の上部に、長さ 230 mm、内径 4 mm の SUS 管を Swagelok ユニオンティーで接続し、TEES 側の蒸発器に、外径 3 mm、内径 2 mm の SUS 管と Swagelok ユニオンでつないだ (Figure V.1.a)。TEES の蒸発器は、長さ 250 mm、外径 10 mm、内径 8 mm の SUS 管を使い、リデュースの蒸発器側で TEES 供給管を 100 mm 差し込み、反対側から熱電対 (設地型、K 種、 $\Phi$  1 mm、坂口電熱) を供給管付近まで差し込み温度を抑制した。外部はリボンヒーターとカオウールで保温した (Figure V.2.a)。TEES の蒸発器は 473 K に設定した。

反応器下部から、水蒸気を、反応器中に長さ 380 mm、外径 3 mm、内径 2 mm の SUS 管を通して反応場へ流入した。水蒸気管は Swagelok ユニオンと水蒸気管の同様な SUS 管で反応器外部を水蒸発器に接続した。水蒸発器は、長さ 300 mm、外径 16 mm の SUS 管を用いた。水蒸発器の外側をシースヒーターで巻いた (Figure V.2.b-c)。蒸発器の温度は 473 K に設定した。接続ラインはリボンヒーターで巻き 473 K 程度となるように維持した。全ライン温度を 438 K 以上に保つことにより、ラインでの反応原料の凝縮等を生じにくくする。

反応器の加熱炉には、複ら管型シリコニット発熱体 (内径 33mm×長さ 330mm) (エ

ビサワ理化商会) を用い、カオワールと断熱・耐火レンガで断熱した。加熱装置の構造を Figure V.3 に示す。

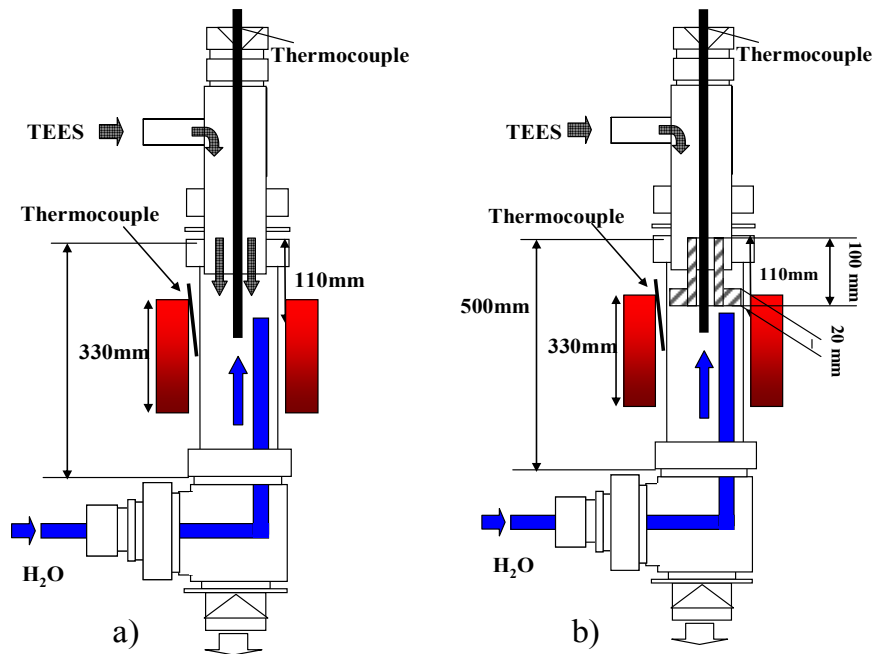


Figure V. 1 反応器の構造 : a) Reactor type 3, b) Reactor type 4

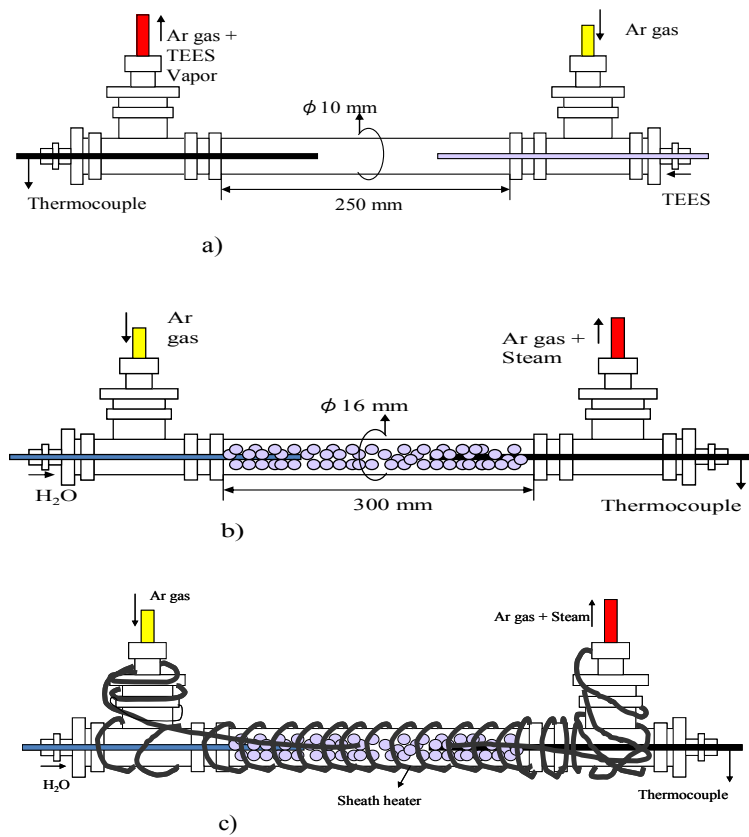


Figure V. 2 蒸発器の構造 : a) TEES 側の蒸発器 b) 水側の蒸発器 c) 水側の蒸発器のヒーティング



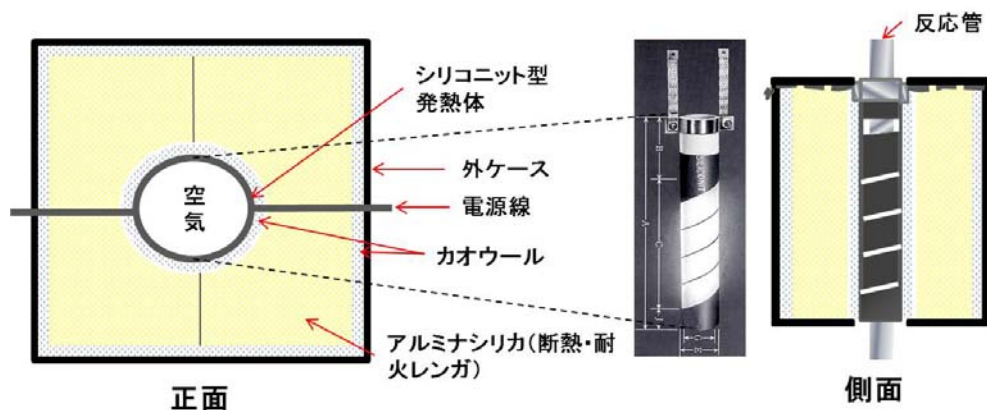


Figure V.3 加熱装置の構造

## II.2 実験材料

TEES の加水分解反応には以下の試薬、材料を用いた。

反応材料：

液体  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEES)：テトラエトキシシラン（和光純薬工業株式会社長、純度 95%以上 500 ml）、

蒸留水  $\text{H}_2\text{O}$ ：(distilled water  $1.06 \times 10^{-4} \text{S/m}$ )、

洗浄剤：

エタノール：(関東化学株式会社 試薬特級 純度 99.5%)、

キャリアガス：

Ar ガスボンベ：(鈴木商館 純度 99.995%以上)。

## II.3 実験手順

Figure V.4 で示すフローシートによって、キャリアガスとなる Ar ガスをマスフローコントローラで調節し、それぞれの TEES 側と水側の蒸発器へ所定量を流した。ペリスタポンプで所定量の液体原料を、少しずつそれぞれの蒸発器へ注入した。気化した原料とともにキャリアガスを反応場へ、上部から TEES、下部から水蒸気を導入した。反応ガスと反応生成物は反応器下に設定した捕集器（SUS 製ケースで円筒濾紙 (No.86R ガラス繊維) を取り付けた）に流通し、固体生成物を捕集した。反応ガスの一部を GC へ導入し分析した。残留ガスは以下のようにして排出した。

反応ガスの排出は、まず、捕集器下にある部分で T 路にし、上方に排気、その場で凝縮した物は下方に落ちるといった構造をとった。なお、逆流を防ぐために、バルブで排気をトラップへ流した。しかし、未反応原料ガスが残留高濃度のため、排出ライン内で副反応を生じその生成物で流路が詰まるとの現象も観測された。

このため、反応ガスは、エタノールを半分まで満たしたトラップに流通させ、未反応物と生成物を捕集した。さらに、もう一つの空トラップに流通させ、粉塵および液滴をトラップした。最後に水が半分注がれたトラップ中にいれ、外部への流出を防いだ。

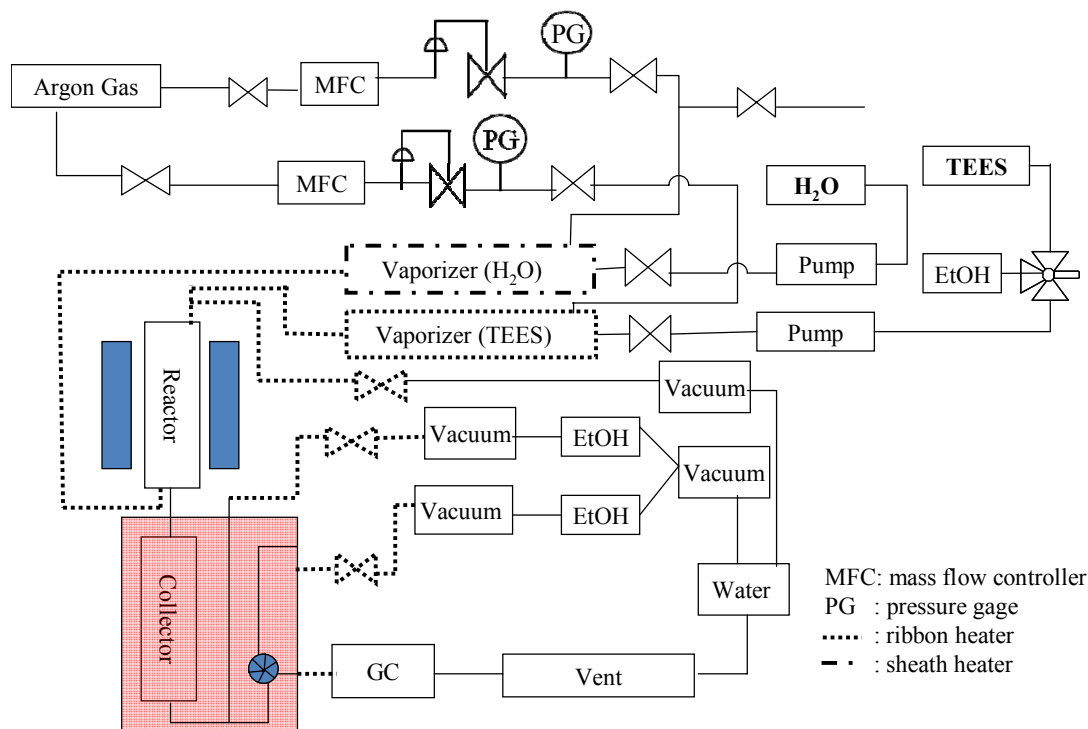


Figure V.4 実験のフローシート

温度の制御は、炉と反応管の間に熱電対を挿入し、反応温度を温度調節器計で設定することを行った。設定値毎の反応管内の温度分布を求めた (Figure V.5)。計測した温度分布結果に従い、高温度となると予想した場にもう一つの熱電対を設置し反応温度を制御した。以上の条件を考察して実験を行った。実験は、最初、He ガスを GC へ流して、次に GC を立ち上げ、安定状態まで待った。GC 安定となった後、実験装置の加熱を始めた。すなわちシーズヒーターとすべてのリボンヒーターの電源を入れ、473 K まで温度を上げた。同時に、反応器温度を上昇させ、炉温度を、所定温度 (温度範囲は 573 K から 973 K くらいまで) まで上げた。また、安定状態に到達後、Ar ガスを流し GC で Ar ピークを確認した。TEES 側のポンプでエタノールを十分に加え送り、反応装置の内部を洗浄した。同時に GC で Ar ガスとエタノールのピークを確認した。エタノールのピークを得た後、TEES の所定量を少しずつ供給し、GC で Ar ガスと TEES ピークを確認した。ここまでの操作は反応前の状態と呼ぶ。TEES を流したまま、蒸留水を供給した。15 分後、GC で反応ガスを分析して未反応原料のピークを確認した。この操作を反応後とする。最終に得られたデータを考察して TEES の転化率を計算した。

合成した粉末は捕集器中に捕集した。捕集器あるいはラインのどこかに生成物が詰まり圧力が上昇した際には、まず TEES のポンプを止め熱分解を生じないようにし、次に水ポンプを止め緊急排出バルブを開き、Ar ガス流のバルブを閉じる。

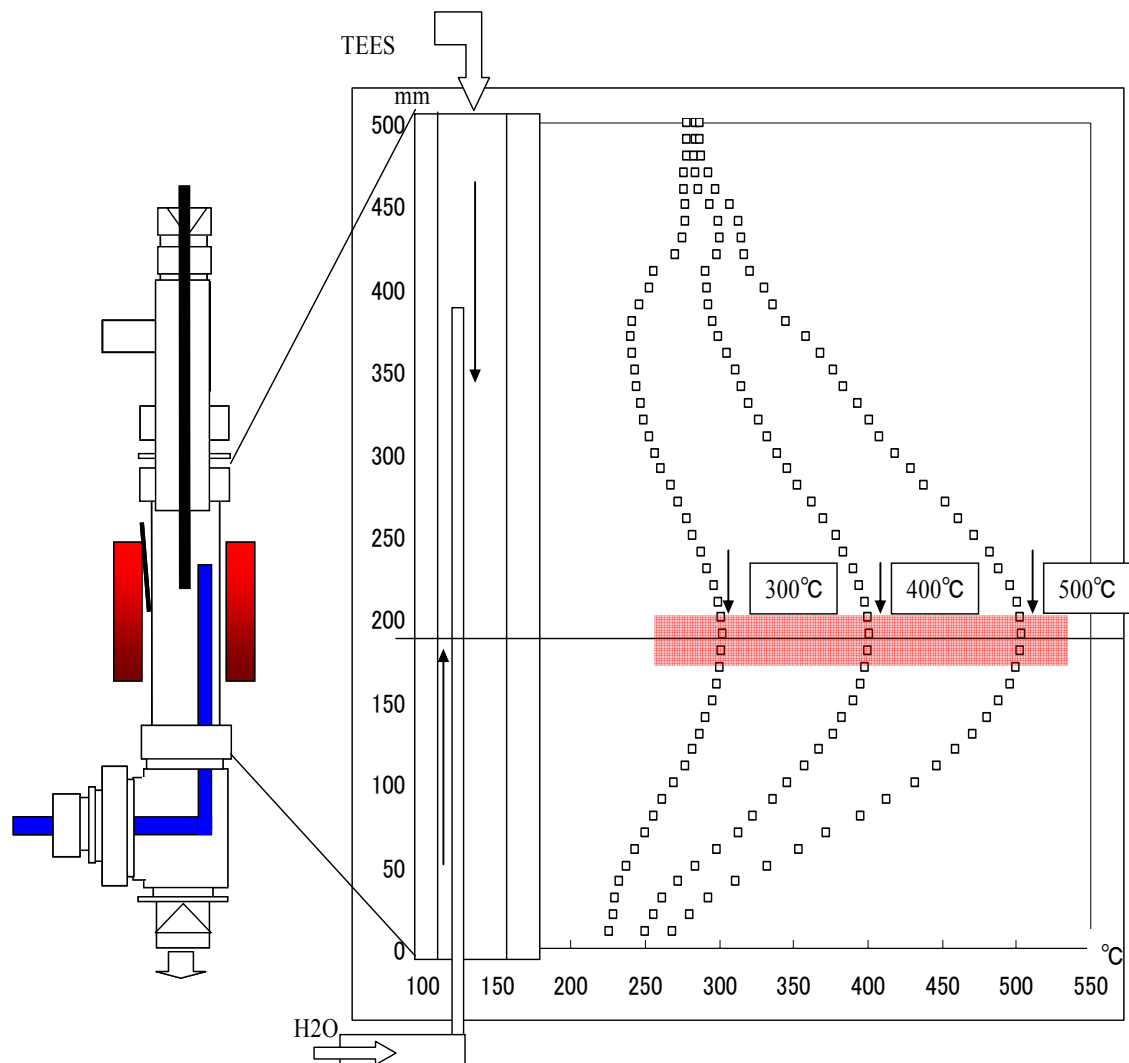


Figure V.5 反応器中の温度分布

反応温度を段階的に上げ、TEES の転化率を GC 分析により測定し、TEES の転化率が 100% のときの温度を求めた。なお、シリカ粉末の合成を行うときには GC 分析は行わなかった。

## II.4 分析

TEES の転化率を求めるために用いた GC (島津製作所)、分析条件を示す。

- ・ キャリアガス            He
- ・ Inj/Det temp            170°C
- ・ カラム                    170°C
- ・ 昇温                      240°C
- ・ 昇温速度                32°C/min
- ・ カレント                 60 mA

- ・ SUS カラム長さ 2 m
- ・ SUS 外径 内径 4 mm 3 mm
- ・ カラム充填剤 Gasukuropack544
- ・ 検出器 TCD

を用いた。

GC へのガスの送入は以下のように行った。六方バルブを、約 10 秒コックを開き [charge] し、GC へサンプルを導入するコックを閉め、六方バルブを [discharge] した。

合成した微粒子の特徴を検討するため、XRD (X 線回折装置、Miniflex) でシリカ微粉構造を解析した。粒子組成を求めるために SEM-EDX (走査型電子顕微鏡—蛍光 X 線回折装置 JSM-5200) と EDX (蛍光 X 線回折装置、島津製作所) を使用した。粒子表面は、SEM (走査型電子顕微鏡 JSM-5200) で撮影した。

### III 結果と考察

#### III.1 転化率

シリカ微粉の合成を行う前、TEES の転化率が 100%となる条件の温度を求めた。そのため、Table V.1 に示すような実験条件を用い、温度を段階に上げ、転化率を測定した。総流量は 500 ml/min に調整した。TEES の割合は 12%、H<sub>2</sub>O は 24%とした。温度の範囲は 623 K~973 K とし、昇温ステップは 25 にした。各温度の GC の分析結果を用い、転化率は第四章で記した IV.2 式を用い同様に TEES の転化率を計算した。今回の TEES に対して転化率の計算式は以下になる。

$$\left( \text{TEES}_{\text{反応後エリア}} \times \text{Ar}_{\text{反応前エリア}} \right) / \left( \text{TEES}_{\text{反応前エリア}} \times \text{Ar}_{\text{反応後エリア}} \right) = \text{転化率} \quad (\text{V.1})$$

V.1 式より推算した転化率を用い、TEES の加水分解に対して一次反応であると仮定して、見かけの一次反応速度定数  $k'$  を求めてアレニウスプロットをした (Figure V.6)。

Table V.1 実験条件

Experimental conditions					
Flow rate		Feed concentration		Carrier gas	
at 293K		[vol. %]		concentration [vol. %]	
[cm <sup>3</sup> /min]	Carrier gas	TEES	H <sub>2</sub> O	TEES side	H <sub>2</sub> O side
500	Ar	12	24	21	43

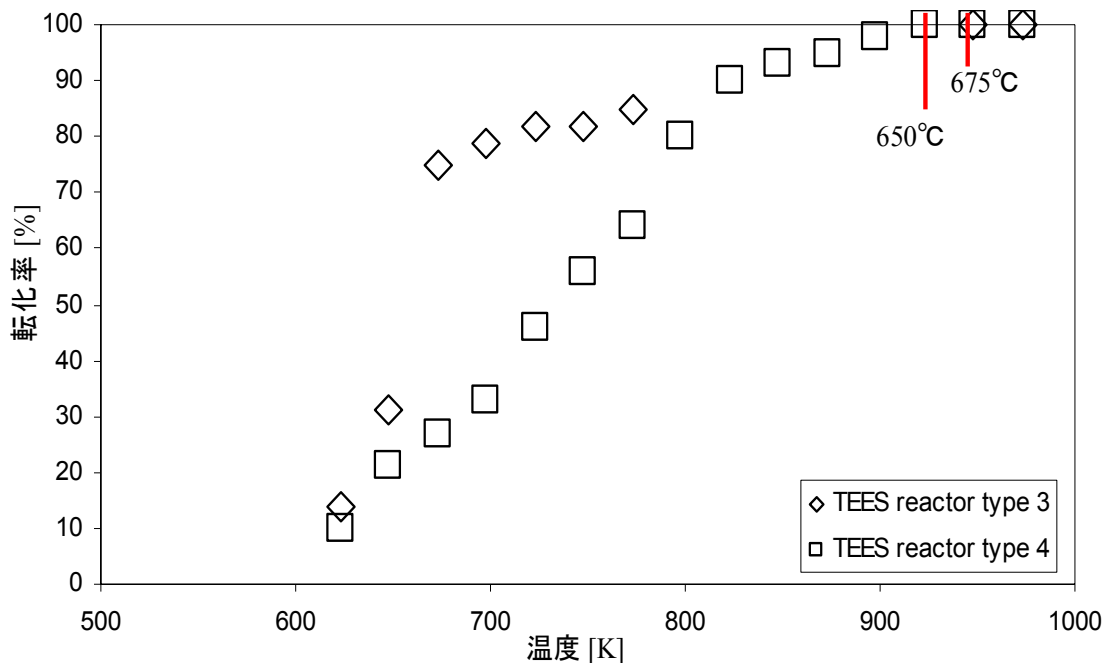


Figure V. 6 TEES の転化率の温度上昇の依存性

Figure V.6 で示した結果から TEES の転化率が 100%となる条件の温度を得た。また、このデータを用い、見かけの一次反応速度定数  $k'$  を推算してアレニウスプロットをした (Figure V.7)。

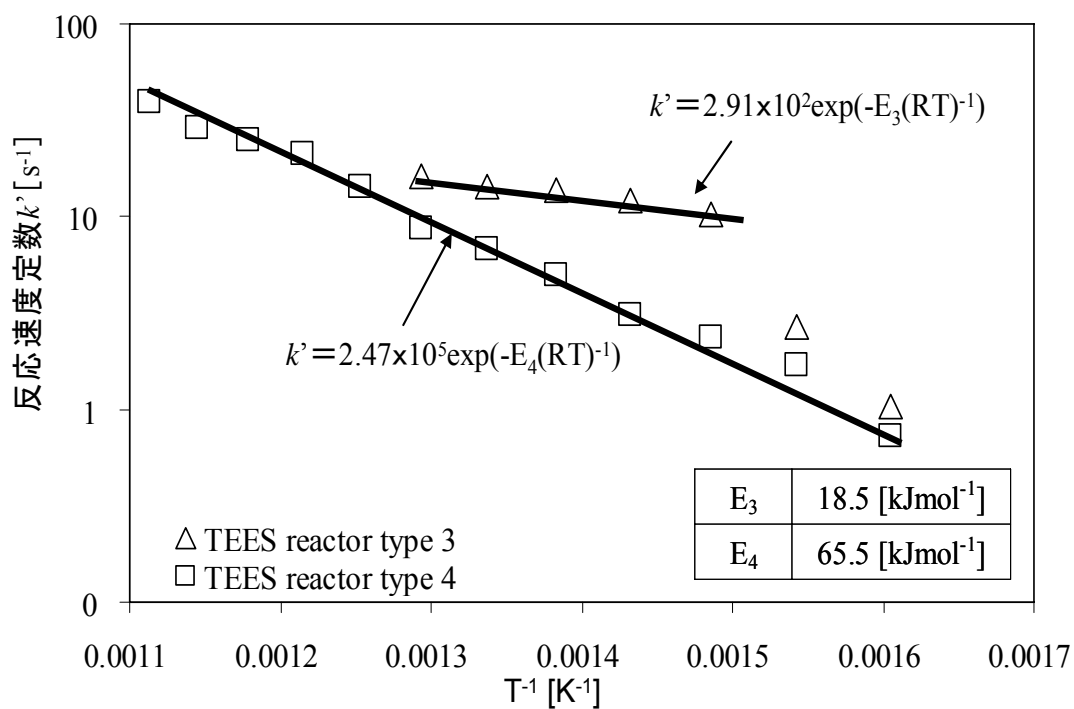


Figure V. 7 加水分解の見かけの一次反応速度定数  $k'$  の温度依存性

アレニウスプロットを観察すると、Reactor type 4 を用いた場合は直線性がよい、との安定した結果を得た。また、その場合で推算した活性化エネルギーの値は低いとの結果から、TEES の加水分解反応は起こりやすいことがわかる。しかし、Reactor type 3 の場合にはデータの直線性は低いとの結果を示した。この結果は、Reactor type 3 で逆流の影響を受けたことが考えられる。

以上の結果をもとに、転化率がほぼ 100%の時の温度は 923 K 以上となった。その後、反応開始温度を 973 K 以上としてシリカ微粉合成を行った。

### III.2 シリカ微粉末合成の結果

以上の結果より TEES の転化率としてほぼ 100%の時の温度を測定した後、Table V.2 で示す実験条件を考察してシリカ微粉を合成した。

Table V. 2 シリカ粉末合成の実験条件

Temperatures : 973 K, 998 K, 1023 K, and 1048 K						
TEES:H <sub>2</sub> O	Flow rate at 293K		Feed concentration [vol. %]		Carrier gas concentration [vol. %]	
	[ml/min]	Carrier gas	TEES	H <sub>2</sub> O	TEES side	H <sub>2</sub> O side
1 : 2	500	Ar	12	24	21	43
1 : 3	500	Ar	12	36	13	39
1 : 4	500	Ar	12	48	8	32

本実験においても反応原料とキャリアガスの総流量は 500 ml/min に設定した。まず、水蒸気流量増大がシリカ粒子に与える影響を検討した。TEES の濃度を変えず水蒸気濃度を 2 倍、3 倍 4 倍まで増加させた。次に、温度上昇の影響を検討するため、温度を 973 K から、昇温速度を 25 度にして少しずつ上げ、1048 K までの範囲でのシリカの生成を行った。

生成したシリカ粒子の構造は XRD 分析結果より、非晶質があることが分かった。SEM-EDX および XRF 線分析でシリカを同定、高純度の生成物であることが判明した。

粒子表面は、SEM 写真を用いて検討した。Green 法により粒子径を写真中の数百個の粒子について測定し、平均 Green 径および標準偏差を求めた。SEM 分析より二次粒子を観察したが、一次粒子については BET 分析による比表面積値を用い計算により求めた。この結果を Table V.3 に示す。

Table V.3 粒子径の実験条件の依存性

タイプ	温度 K	流量比	平均 Green 径 (nm)	標準偏差 (nm)	BET 径 (nm)
3	973	1 : 2	284	96	101
		1 : 3	273	75	84
		1 : 4	220	74	65
	998	1 : 2	290	117	47
		1 : 3	192	40	46
		1 : 4	157	39	28
	1023	1 : 2	265	49	51
		1 : 3	165	46	44
		1 : 4	161	41	25
	1048	1 : 2	178	54	28
		1 : 3	148	47	32
		1 : 4	142	48	14
4	973	1 : 2	215	67	37
		1 : 3	180	60	80
		1 : 4	140	44	59
	998	1 : 2	166	47	33
		1 : 3	147	53	40
		1 : 4	166	54	35
	1023	1 : 2	165	46	55
		1 : 3	195	46	25
		1 : 4	149	40	26
	1048	1 : 2	146	41	21
		1 : 3	169	41	15
		1 : 4	128	43	34

### III.2.1 温度変化の影響

温度影響を検討するために SEM 写真から計算した粒子 Green 径を次のグラフで横軸に温度、縦軸に粒子径を示す。粒子径分布がそろった細かい粒子が得られた。Figure V.8 には TEES:H<sub>2</sub>O の所定流量比が 1:2 の条件よりそれぞれの Reactor type 3 と Reactor type 4 を用いた時の結果を示す。水蒸気を十分に加熱し、反応場で水蒸気により混合部で熱を与えて核生成を一気に生じさせる。ここで、核生成後それらの成長や凝集を妨げることにより粒子径は最も小さくなることがわかった。Reactor type 4 を用いる時、973 K で最も小さい粒子径が得たが、この原因ははっきりわからない。

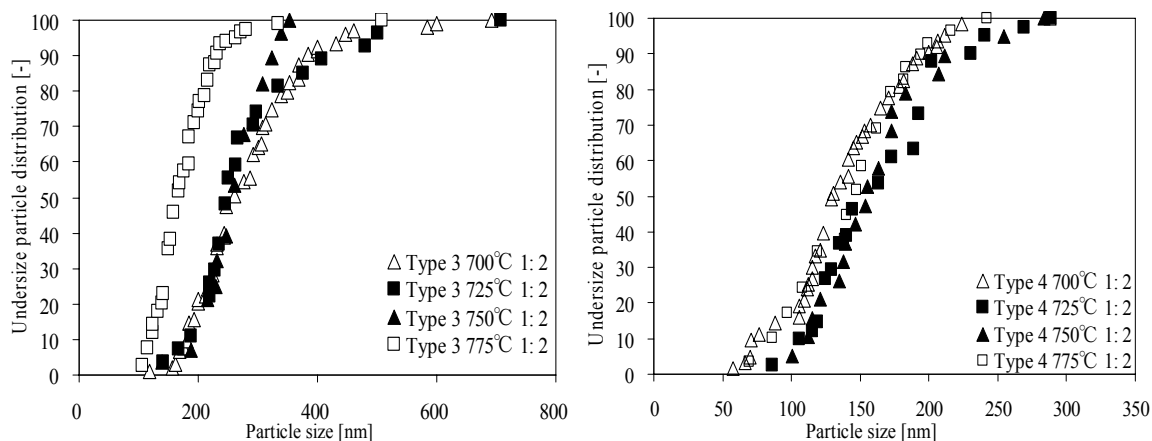


Figure V. 8 粒子径分布 (TEES に対する  $H_2O$  の流量比が 1 : 2)

TEES に対して水蒸気の流量比が 1 : 3 の条件下での結果は、以前と同様になった。ただ、Reactor type 4 中に生成した粒子は、998 K 下で最も小さい粒子径が観察された (Figure V.9)。

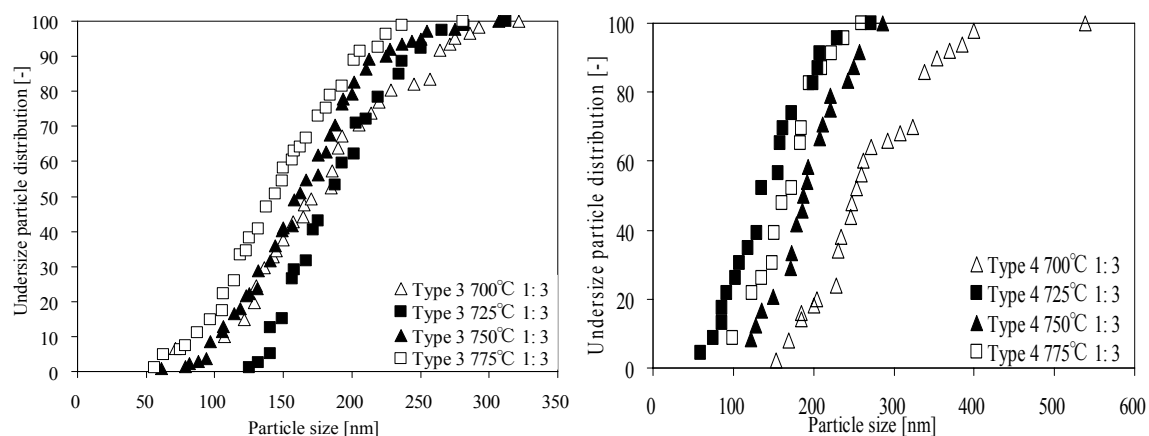


Figure V. 9 粒子径分布 (TEES に対する  $H_2O$  の流量比が 1 : 3)

TEES: $H_2O$  が 1 : 4 の条件でも、温度が高くなるとともに粒子径が小さくなった。また、この場合には水蒸気流量が高いとき最も小さい粒子が得られた (Figure V.10)。



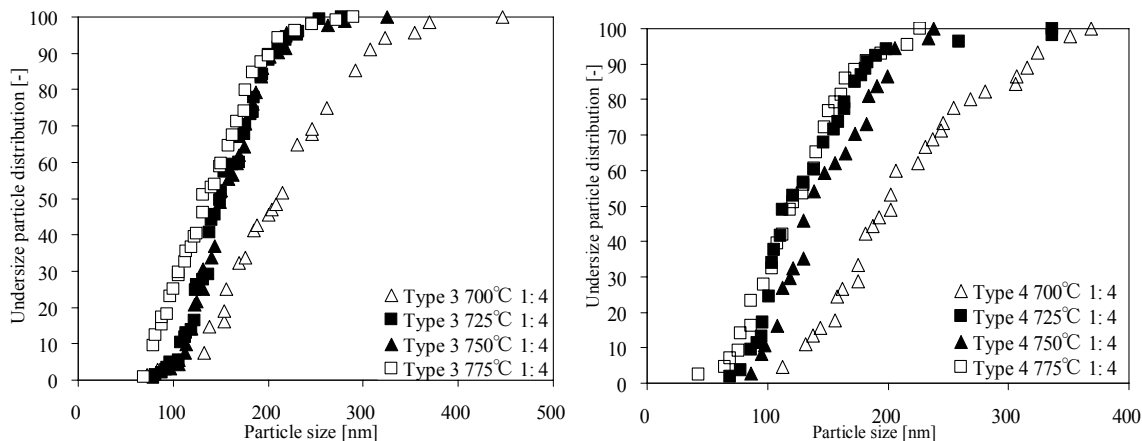


Figure V.10 粒子径分布 (TEES に対する H<sub>2</sub>O の流量比が 1 : 4)

図中に示すように、一部は異なる結果もあるが、温度上昇につれて粒子径は小さく傾向が認められた。Table V.3 に示すように、Reactor type 4 中で生成した粒子の平均 Green 径は Reactor type 3 中で生成した粒子の平均 Green 径より小さいことがわかる。Reactor type 4 では逆流がなくなったことより均一な粒子生成となったものと考えられる。

### III.2.2 水蒸気の濃度上昇の影響

水蒸気量の増加により、反応場での混合促進と、反応物への十分かつ迅速な熱供給が可能となる。これにより核生成を一瞬に生じさせ、核生成後の凝集等を抑えることが期待される。その結果は、Figure V.11–Figure V.14 に各温度で、水蒸気量を TEES の 2 倍、3 倍と 4 倍に増加させたときの粒子径分布として示した。973 K の時には装置形状がどちらの場合でも一部予測しない結果となったが、他では理論的に予測されるように水蒸気濃度を高くすると、粒子径が小さくなることが認められた。

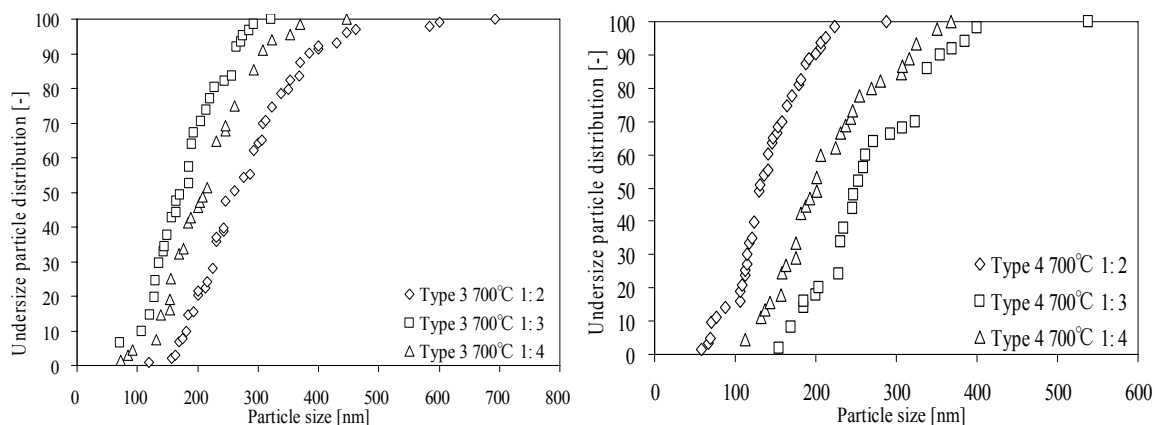


Figure V.11 粒子径分布：温度 973K

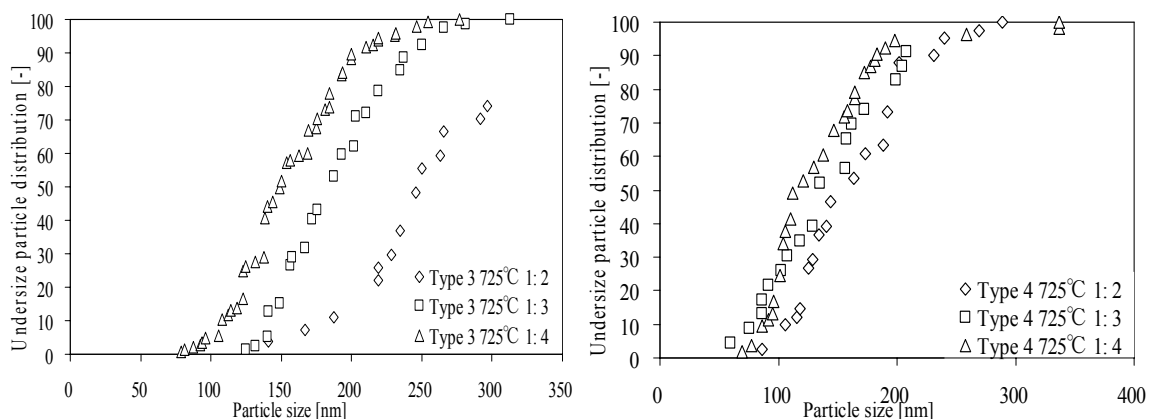


Figure V.12 粒子径分布：温度 998K

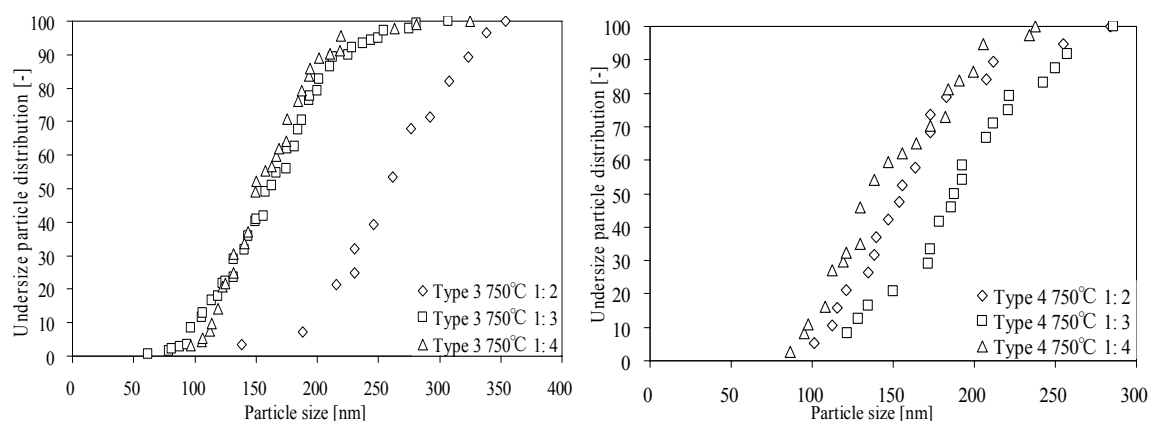


Figure V.13 粒子径分布：温度 1023K

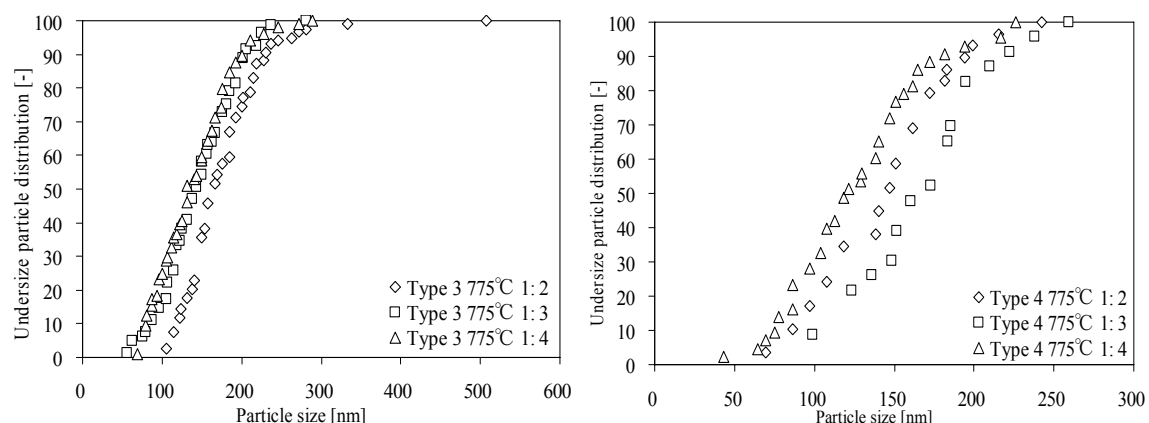


Figure V.14 粒子径分布：温度 1048K

総括すると、予測通り、温度上昇および水蒸気量の増加により反応混合時に熱を十分に与えて核生成が瞬時に起こる条件を作ることによりシリカ粒子が小さくなる。また、逆流を防ぐことにより均一な混合に結びつき、また粒子径も小さくなることを検証した。

### III.2.3 装置形状変化の影響

装置形状が異なることで粒子径に受けた影響を検討する。測定した粒子径の平均 Green 径を、Figure V.15 に示す。この図から逆流がないような工夫をなされた Reactor type 4 を用いることで、均一な混合によりそろった細かい粒子が得られる。またこの工夫がない Reactor type 3 中の生成した粒子より小さい粒子が得られていることを示す。これにより、理論的予測したことが検証された。

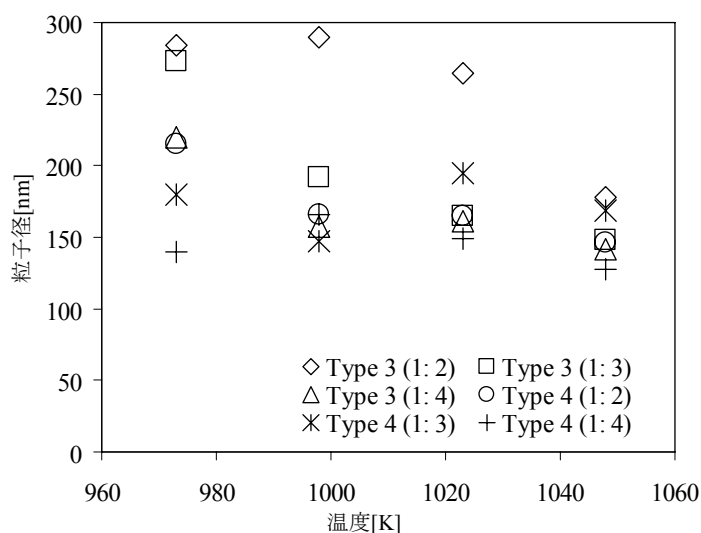


Figure V.15 粒子の平均 Green 径：一般の結果

Figure V.16 に BET 表面積から推定した一次粒子径を示す。その結果、一次粒子径の直径は数十 nm 程度となり、先の二次粒子径として与えた数百 nm より細かい粒子径が得られた。しかし、一次粒子まで分散することは通常ありえず、成長レベルまでの分散にとどまると考えられる。

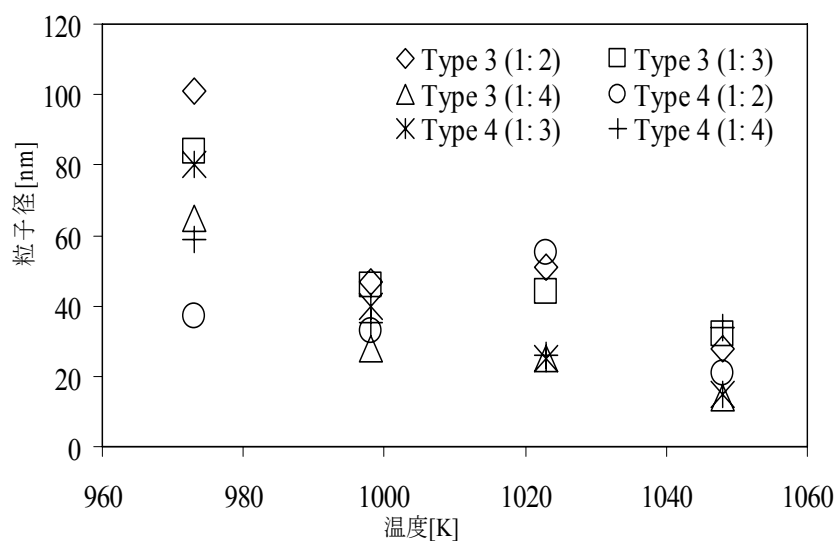


Figure V.16 BET 分析から推定した一次粒子の平均径：一般の結果

なお、シリカの用途、すなわち対象分野での利用の違いにより、要求されるシリカ粒子径は数十～数百 nm の範囲が求められる。実験装置・操作因子の改善が、より小さく均一な粒子生成に結びつくものと期待される。

## まとめ

シリカ製造ではテトラエトキシシランは、テトラメトキシシランよりよく用いられる。しかし、TEES からシリカへの反応は普通液相で行われており複雑な設備が必要である。そのため、前記の TEMS の気相加水分解と同様に、TEES の気相加水分解の可能性を実験的に検討し、その結果を述べた。TEMS の場合によい結果が出た装置形状を用い、様々な装置形状・操作因子（温度上昇、水蒸気量の増加）が、TEES の気相分解により得られるシリカ粒子径に与える影響を調べた。結果を総括すると、装置の改善で、逆流を防ぐ工夫がなされた Reactor type 4 の場合最も小さい粒子径が得られた。また温度上昇および水蒸気流量の増加により反応混合時に瞬時に熱を与えることが可能となり、核生成が一気に起こり核生成後の凝集が生じにくくなり、数十 nm～数百 nm の範囲の粒子径が得られた。このような微細な粒子は、太陽電池用多結晶シリコンの製造用や半導体用などの用途に好ましいものである。

## 引用文献

- 1) 小島紀徳、舘健悟、境純一、加藤茂、里川重夫、「テトラメトキシシランからシリカ微分の気相合成」、化学工学論文書、第 34 卷、第 2 号、pp.261–265、2008。
- 2) Olfa Daboussi, Toru Kobayashi, Yoshiaki Fukuhara, Kengo Tachi, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa and Toshinori Kojima, 「Dependance of Variation in Generated Silica Particle Properties on The Reactor Structure and Carrier Gas Type」、Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.42, Supplement 1, pp. s29–s35, 2009.
- 3) 山下泰一郎、「シリコンの製造方法」、日本特許 2008-69064、2008。

## 第六章 原料の違いによる影響

### 内容

第六章 原料の違いによる影響 .....	78
I テトラエトキシシランとテトラメトキシシランの気相転換の結果の比較 .....	78
I.1 熱力学的検討.....	78
I.2 TEESより生成したシリカ粒子径とTEMSより生成したシリカ粒子径との比較	80
II 気相反応結果と液相反応による結果との比較 .....	81
まとめ.....	82
引用文献 .....	84

### 図

Figure VI.1 気相加水分解反応の自由エネルギー（転化率は80%を仮定した）	. 79
Figure VI.2 気相加水分解反応の自由エネルギー（転化率は99%を仮定した）	. 79
Figure VI.3 分解反応の速度定数 $k'$ .....	80
Figure VI.4 粒子径分布 .....	81
Figure VI.5 シリカSEM写真 .....	82

### 表

Table VI.1 ASPEN PLUS <sup>®</sup> とDATA BASEによる反応原料の熱力学データ .....	78
Table VI.2 液相および気相中で生成した一次粒子のBET比表面積 .....	82

## 第六章

### 原料の違いの影響

第四章と第五章で TEMS の気相加水分解および TEES の気相加水分解の結果について述べてきた。本章ではその結果を併せて比較検討する。まず、TEES の気相反応結果と TEMS の気相反応結果とを比べる。次いで TEES の気相反応による結果と前記した TEES の液相加水分解による結果との比較を行う。

#### I テトラエトキシシランとテトラメトキシシランの気相転換の結果の比較

TEES の気相加水分解と TEMS の加水分解による結果を比べるため、熱力学的検討を行った。

##### I.1 熱力学的検討

Table VI.1 に、ASPEN PLUS<sup>®</sup>と WIKIDATA BASE から得た様々な反応原料の熱力学データを示す。

**Table VI.1** ASPEN PLUS<sup>®</sup>と DATA BASE による反応原料の熱力学データ (298 K)

原料名	$\Delta H^\circ$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S^\circ$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
TEES	-1314.6	535.6
TEMS	-1180	406.4
MeOH	-201.6	240
EtOH	-234.8	282.8
H <sub>2</sub> O	-241.84	188.8
SiO <sub>2</sub>	-911	41.8

以上の表で示したデータを用い、転化率を 80%と仮定して TEES および TEMS の加水分解反応の進行を比べて検討した。結果を Figure VI.1 で示す。ここで、TEES からシリカへの転換は、TEMS からシリカへの転換よりやや起こりやすいが差があまり大きくないことが示されている。一方、温度が上がれば TEES の直線の勾配は TEMS の勾配より大きくなり、要すると、TEES の気相加水分解が TEMS の気相加水分解より方が起こりやすいことが分かった。

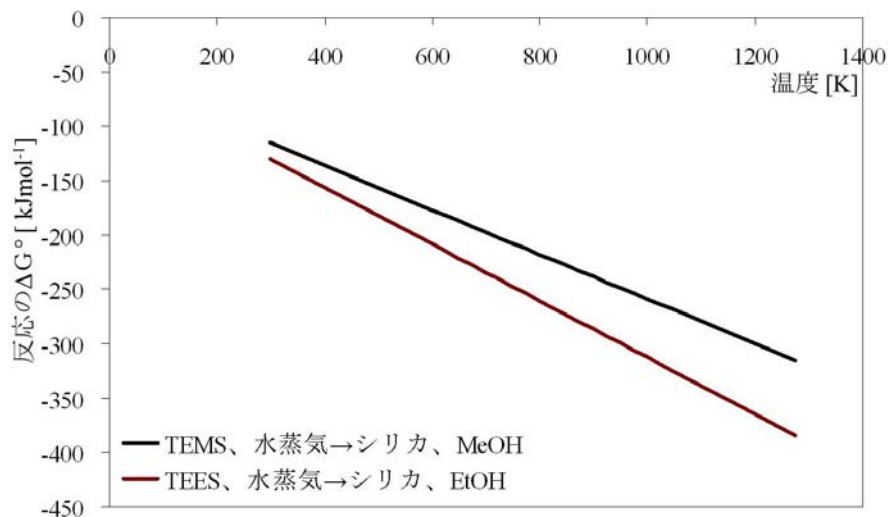


Figure VI.1 気相加水分解反応の自由エネルギー（転化率は80%を仮定した）

同様に、転化率を99%と仮定すると、高温側に向けてTEESの勾配はTEMSの勾配より一層大きくなった（Figure VI.2）。熱力学検討の結果、TEESの反応性が高いことがわかった。

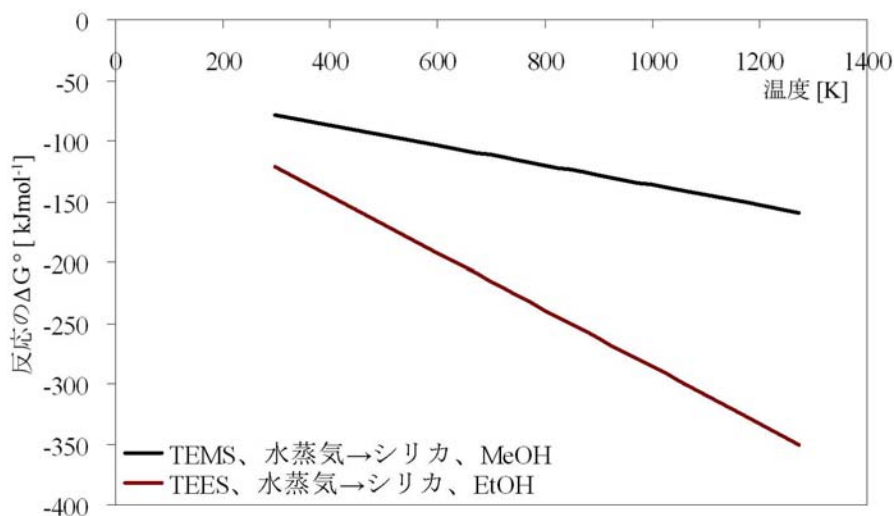


Figure VI.2 気相加水分解反応の自由エネルギー（転化率は99%を仮定した）

この結果を、実験結果のアレニウスプロットで検証した。Figure VI.3 で、横軸はKelvin 温度の逆数、縦軸は実験から得た転化率データを用いて計算した見かけの一次反応速度定数  $k$  を示す。ここで、TEESのReactor type 3を用いた場合とTEESのReactor type 4を用いた場合とともにTEMSのReactor type 3を用いた場合の結果を併せて示す。



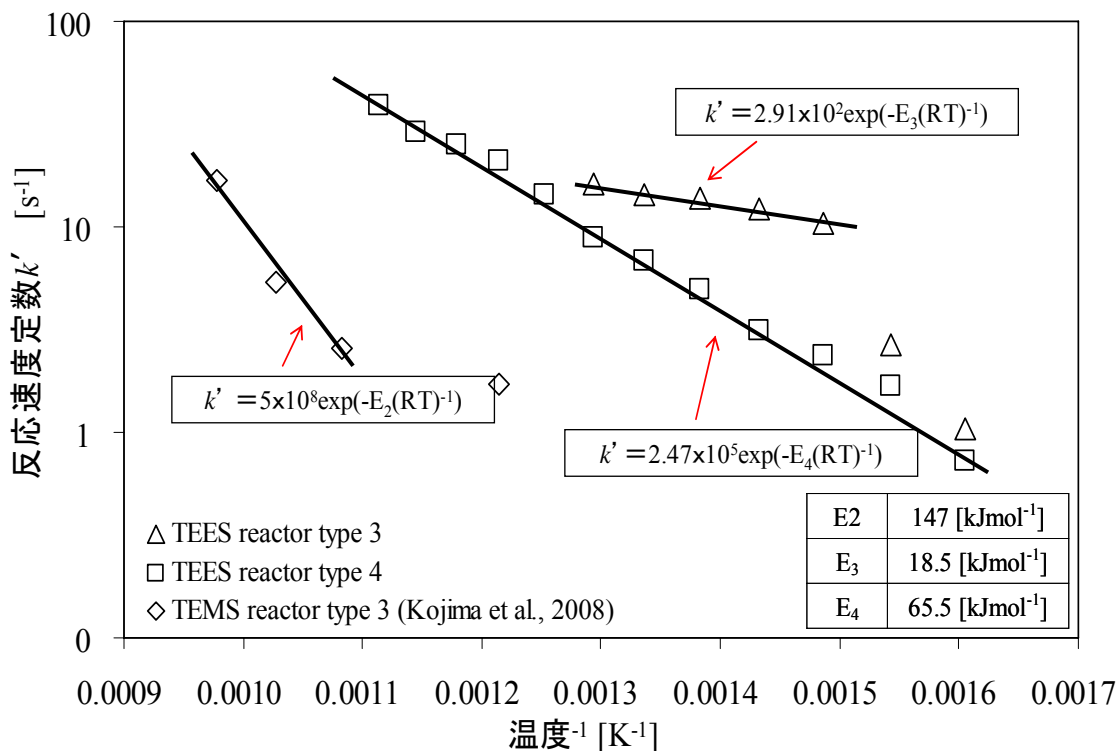


Figure VI.3 分解反応の速度定数  $k'$

アレニウスプロットを観察すると、TEES を用いる場合は高い数値の結果が得られており、熱力学的予測結果が検証された。ちなみに、TEES 転換の活性化エネルギーは TEMS 転換の活性化エネルギーより小さいことを示している。TEES の加水分解反応は TEMS の加水分解反応より方が起こりやすいことを示している。

また、前記実験結果をもとに、TEES の転化率が 100% の時の温度は 923 K となったがこれは TEMS の転化率が 100% 時の温度が 1123 K であることに比してより低い温度で反応が進行することを意味する。

## I.2 TEES より生成したシリカ粒子径と TEMS より生成したシリカ粒子径との比較

Figure VI.4 に TEES と TEMS に対して類似の実験条件を用いた時の結果を示す。Reactor type 3 を用い、温度が 1023 K のときの TEES:H<sub>2</sub>O=1 : 4 の条件で生成した粒子径と TEMS により生成した粒子径とを比べると、TEES の加水分解は TEMS より速く、核生成は一気に生じ粒子成長を遅らせることで平均 Green 径は TEMS からの粒子径より小さくなった。

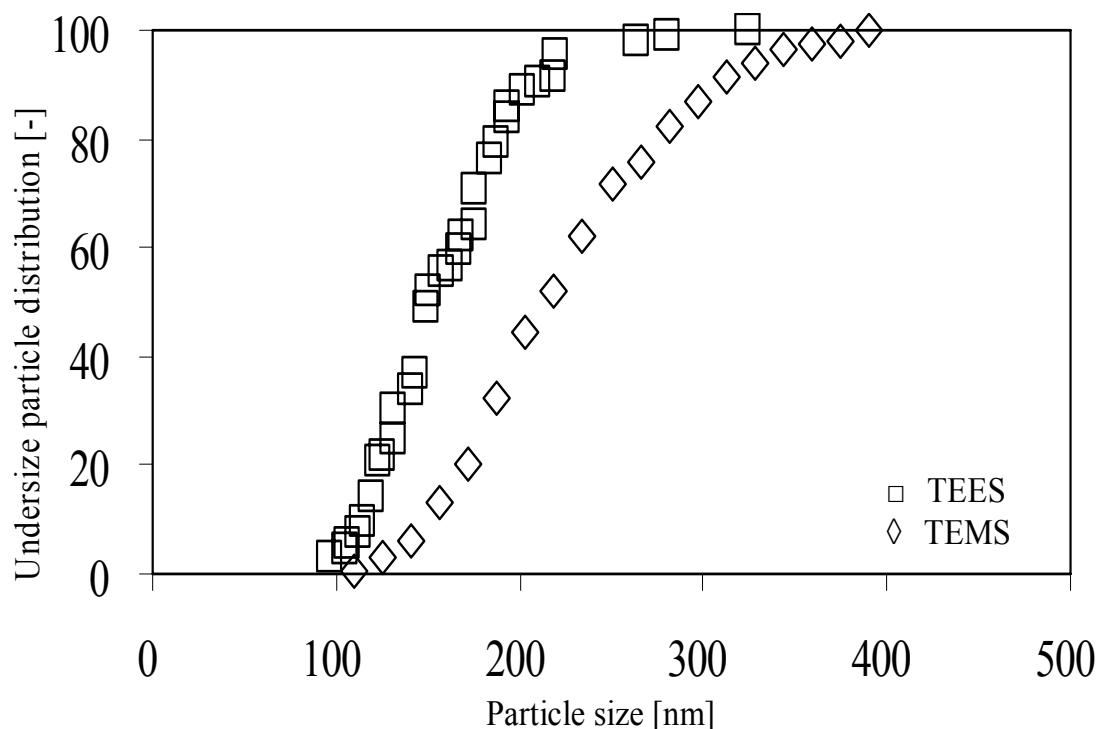


Figure VI.4 粒子径分布：TEES と TEMS との比較 (1023 K、TEES:H<sub>2</sub>O=1 : 4)

## II 気相反応結果と液相反応による結果との比較

TEES の液相加水分解の比較例として、木本 (2008) の研究結果を用いることとした。木本 (2008) は触媒としては高分子ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を用い、溶媒中に TEES の加水分解により生じたシリカ微粒子の重縮合を行っている。溶媒としては二つの異なる種類、EtOH および n-BuOH を用いている。それぞれの溶媒中で、HPC の濃度を増やし、生成した一次粒子の比表面積を BET で解析している。

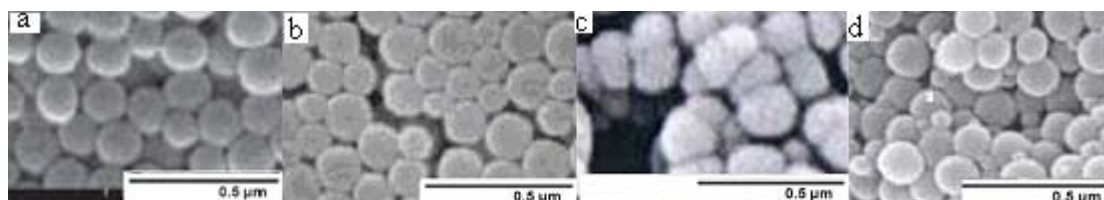
Table VI.2 で液相加水分解により合成した一次粒子の比表面積とともに気相加水分解により合成した一次粒子の比表面積を併せて示す。

液相加水分解の場合、触媒量によって粒子比表面積が変わる。触媒を用いない時、n-BuOH 溶媒中で大きな粒子径が得られることが知られている。一方、触媒を用いる時、n-BuOH 溶媒中に合成した粒子は、EtOH 溶媒中に合成した粒子より小さい。また、一次粒子径の範囲は 10 nm~94 nm となった (木本, 2008)。更に、同表で、気相加水分解に用いた装置中で生成した一次粒子の比表面積の大小を示す。これから、気相加水分解により生成した一次粒子径の範囲は 13 nm~101 nm となり、液相法の場合と大きく異なるという結果が得られた。

**Table VI. 2** 液相および気相中で生成した一次粒子の BET 比表面積

	触媒	BET 比表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	
	HPC (wt%)	EtOH 溶媒	BuOH 溶媒
液相加水分解 (木本、2008)	0	29	5.5
	0.5	83	159
	2	155	271
気相加水分解 (本研究)	温度 (K)	BET 比表面積 ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	
		Reactor type 3	Reactor type 4
	973	(最小) 34	(最小) 27
	1048	(最大) 209	(最大) 201

また、Figure VI.5 に液相と気相で得られたシリカ微粉の SEM 写真を示す。同一目盛の SEM 写真で、気相反応中に合成した粒子と液相中に合成した粒子とを比べた。SEM 写真を観察すると、気相反応中 (Figure VI.1c) で合成した粒子は液相中 (Figure VI.1 a, b, and d) で合成した粒子よりわずかに大きいことがわかった。

**Figure VI. 5** シリカ SEM 写真：

- a) HPC 0.2 wt%・n-BuOH 溶媒中において生成した粒子
- b) HPC 0.2 wt%・EtOH 溶媒中において生成した粒子
- c) 気相中に Reactor type 4 を用い、温度は 1023K・TEES:H<sub>2</sub>O は 1 : 2 において生成した粒子
- d) CAS 溶液中において得られたシリカ微粒子：溶媒 EtOH/H<sub>2</sub>O = 3/1、シランカップリング剤：なし、CAS 濃度：0.2 wt%

気相反応では触媒と溶媒は用いておらず、一方比較的高温度が必要である。液相反応ではアルカリ系や塩素を用いることで装置腐食やメンテナンスの高コスト化が問題となる。

## まとめ

熱力学的考察により TEES の気相加水分解は TEMS の気相加水分解より起こりやすいことがわかった。また、同じ実験条件下で TEES により生成した微粒子は TEMS により生成した粒子径より小さいことがわかった。

液相反応を行うためには触媒と溶媒の使用が必要であり、この触媒系や溶媒はアルカリおよび塩素化合物を用いることに起因する腐食性および侵食性の問題があり、装

置の高コスト化や複雑化などの問題がある。また、液相加水分解の反応時間が長いことで、冷却温度を維持することが必要であり、エネルギー消費が高くなる。これらに対して、気相加水分解では、簡単な設備を用い、エネルギーを加熱のためにしか使用しない。

しかしながら、気相加水分解では、わずかではあるが、より大きな粒子径を生成したため、工業的な面で目的とされる数十 nm 程度の生成物を得るため、実験装置・操作因子・原料の最適化により粒子形状をさらに精緻に制御することが求められる。

## 引用文献

- 1) WIKIDATA BASE  
[http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Water\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Water_(data_page))  
[http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ethanol\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Ethanol_(data_page))
- 2) 木本正樹、「複合微粒子の調製と応用」、大阪府立産業技術総合研究所報告、No. 22、pp.19-26、2008。

## 第七章

### 結論

本研究は材料合成に着目したものであるが環境及びエネルギー分野と関係が深い。現在のエネルギー資源の不安定化が進みつつあり、かつ燃焼による廃棄物や煙の排出が自然環境に及ぼす影響、損害は環境問題と呼ばれている。これに対して主な対策はクリーンエネルギー源を探し、様々な再可能性エネルギー源を求めるというもので、そのうち太陽光利用は直接利用という点で優れている。

太陽光利用としては主に発電となる。そのため太陽電池を開発している。太陽電池用材料の製造に際しては環境への影響に注意すべきであり、製造コストの低減も望ましい。太陽電池用の優れた性状を示すものに多結晶シリコンがある。しかし、多結晶シリコンの従来の生産方法、いわゆるシーメンズ法、では塩化水素を用いるため、設備に耐食性を有する高価格な材料が必要であり、また、塩化水素の回収設備が必要となる。これにより、製造装置及び製品のコストが高くなるという問題がある。

多結晶シリコン製造における高コストを解決するために塩素を用いない新規プロセスではアルコールを経由し、高純度の多結晶シリコンが製造できることが期待されている。しかし、不均化反応によりテトラアルコキシシラン (TEAS) を大量に副生成する。この副生物の有効な利用を考え、まず、TEAS の水素還元反応を、高温と触媒を用いて行った。そして、同様な水素還元反応を用い、異なる温度及び触媒系の条件を設定して TEAS から TRAS への反応を行った。しかし、その結果収率が低いのみならず実験のために複雑な設備が必要である (a)。

ここで、シリカ製造は、アルコキシシランとして TEAS を出発原料として最適な溶媒及び触媒系を求めて蒸留水と反応させて微粒子シリカを合成するというプロセスである。シリカ製造時には液相反応中で重縮合を行うため、長い滞留時間が必要である。また乾燥工程も必要があるので困難な設備や高価な材料を必要とするという問題がある。また、水酸基やアミノ基などの官能基の存在のため、溶媒中に分散させた微粒子に、様々な物質が吸着しやすいことが問題となる (b)。

以上の (a) と (b) の理由を考慮して、本研究では、水蒸気と TEAS を気相反応させて微粉シリカを合成させることを試みた。

まず TEAS として TEMS を原料として用い、気相反応 (気相加水分解) を行った。TEMS からシリカへの転化率を、温度を少しずつ上げて検討した。TEMS の転化率が 100% となる時の温度を与え、ついで微粉シリカを、四種類の異なる形状を有する様々な反応器中で合成した。合成した粒子径に及ぼす反応器形状及びキャリアガスの違いの影響を観察した。その結果について、反応器形状変化の影響を検討すると、粒子径は Reactor type 1 > Reactor type 2 > Reactor type 3 > Reactor type 4 の順に小さくなった。また、キャリアガスの違いにより、粒子径は Ar > N<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> の順に小さくなった。

TEES は TEMS より転化率が 100%となる時の温度が低いと予想され、TEES の加水分解の可能性も検討した。TEMS の場合と同様に転化率が 100%の時の温度を求めて微粉シリカの合成を行った。熱力学的考察によって、気相反応中で TEES の転換は TEMS の転換より起こりやすいことを確認した。この結果は実験的にも確認した。

TEES の場合にも、合成した微粒子シリカに及ぼす温度上昇及び水蒸気濃度の増加の影響を検討した。今回、キャリアガスとして Ar ガスを用いた。CO<sub>2</sub> キャリアガスは使用しなかったが、その理由は水蒸気分率を上げることで同様の効果が期待されたからである。温度は、973・998・1023・1048 K を用い、Reactor type 3 と Reactor type 4 中で反応を行った。

その結果、温度上昇に伴い、反応ガスは十分に迅速に加熱され、反応速度が上がって核生成が一気におこり、生成した核の成長が妨げられたため、小さい粒子径の粒子を得た。粒子は 973>998>1023>1048 の順に小さくなった。同様に水蒸気分率を上げれば、水蒸気より反応ガスへ与える熱量が増加して核生成を一瞬に行い、核成長を防げるため粒子径が小さくなる傾向であった。

最後に実験条件のいずれであっても、逆流及びデードスペースをなくした Reactor type 4 中で合成した粒子径は逆流の影響がある Reactor type 3 中で生成した粒子径より小さいという結果を得た。

なお、TEES の気相加水分解により生成した粒子径は、液相加水分解により生成した粒子径と比べると、だいたい類似の粒子径との結果が得られた。液相加水分解を扱った研究結果では、TEES の液相加水分解中で得た一次粒子径は 10 nm~98 nm 程度であるとの報告があるが、我々の研究によって気相反応中で得た一次粒子径は 13 nm~101 nm 程度であった。二次粒子径は Reactor type 3 を用いる場合には平均 Green 径は 142 nm~290 nm 程度となり、Reactor type 4 を用いる場合には平均 Green 径は 128 nm~215 nm 程度となった。この数字は、シリカ利用の分野では好ましい粒子径の範囲と考えられる。たとえば、太陽電池用シリコンを高純度シリカから析出するには、シリカ粒子径は 10 nm~500 nm 程度が好ましいことが知られている。

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり、指導教授である小島紀徳教授から始終懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました。また、加藤茂・里川重夫・山崎章弘教授からは本研究をまとめるに際し、暖かいご激励と懇切なるご審査をいただきました。小島研究室のスタッフ・学生諸君にはさまざまなご協力をいただきました。特に酒井裕香博士、黒澤勝彦博士は優しい言葉で私を励ましてくださいました。深谷久美子・行田悦子・渡辺撰教授からは日本語に関するご支援とご指導をいただきました。

チュニジア政府からは日本にわたる留学生生活のため財政支援を賜りました。成蹊大学国際センターの皆様と ASIA SEED 社のスタッフの皆様、特に河井栄一氏にはいろいろお世話になりました、心から感謝を申し上げます。

最愛の家族には日本にわたる留学生生活を心から支えていただき、また多くの親類縁者家族の方々にははげましをいただきました。これらの方々に深く感謝いたします。



## 報文リスト

- 1) Olfa Daboussi, Toru Kobayashi, Yoshiaki Fukuhara, Kengo Tachi, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa and Toshinori Kojima, 「Dependance of Variation in Generated Silica Particle Properties on The Reactor Structure and Carrier Gas Type」, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.42, Supplement 1, pp. s29—s35, 2009.
- 2) Olfa Daboussi, Toru Kobayashi, Kengo Tachi, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa, Akihiro Yamasaki and Toshinori Kojima, 「Fine Powder Synthesis by Hydrolysis of Alkoxysilane Compounds in Gaseous Phase」, Journal of Ecotechnology Research, 16[1], pp.23—26, 2010.
- 3) ダブブスイオルファ、小島記徳、「テトラエトキシシランの気相加水分解による微粉シリカ合成に及ぼす装置形状と流量比の影響」、Material Technology、Vol.28、No5、pp.231—236、2010。

## 学会発表

### 口頭発表

- 1) Olfa Daboussi, Toru Kobayashi, Kengo Tachi, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa, Akihiro Yamasaki and Toshinori Kojima, 「Fine Powder Synthesis by Hydrolysis of Alkoxysilane Compounds in Gaseous Phase」, 16th Asian Symposium on Ecotechnology ASET16, Dalian Neusoft Institute of Information, Dalian, China, October 21-23, 2009.
- 2) ダブブスイオルファ、小島紀徳、「テトラエトキシシランの気相加水分解による高純度微粉末シリカの合成」、化学工学会第42回秋季大会、同志社大学 今出川キャンパス、9月6-8日、2010。
- 3) Olfa Daboussi and Toshinori Kojima, 「Gaseous Phase Synthesis of Fine Silica by the Hydrolysis of Tetraethoxysilane」, 13<sup>th</sup> Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress APCCHE, Howard International House (Civil Service Development Institute) Taipei, Taiwan, October 5-8, 2010.

### ポスター発表

- 1) Olfa Daboussi, Toru Kobayashi, Yoshiaki Fukuhara, Kengo Tachi, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa and Toshinori Kojima, 「Dependance of Variation in Generated Silica Particle Properties on The Reactor Structure and Carrier Gas Type」, 20<sup>th</sup> International Symposium on Chemical Reaction Engineering—Green Chemical Reaction Engineering for a Sustainable Future ISCRE20, Kyoto Japan, September 7-10, 2008.
- 2) Olfa Daboussi and Toshinori Kojima, 「Gaseous Phase Silica Synthesis」, 17th Asian Symposium on Ecotechnology, Unazuki Japan, November 11 – 13, 2010.