

太陽電池用シリコン切削屑の再資源化について

隠岐 貴史、倉本 英哲、柳沢 平¹、木下 潔²、笹木 正嗣²

太陽電池に用いるシリコンウェハを切り出す際に多量に発生する切削屑には、シリコンのみでなく水、切削材としての炭化珪素の微粒子等の混合物を含んでいる。これらを分離することは困難であり、現在その多くは廃棄処分されている。そこで、本研究は切削屑中のシリコンと炭化珪素にアーク放電を利用した再資源化方法を検討したところ、切削屑より純度98%以上のシリコンを再生することができた。

キーワード：シリコン、再生、切削屑、アーク炉、産学官共同研究

1. はじめに

本研究は、経済産業省公募の「平成22年度中小企業等の研究開発力向上及び実用化推進のための支援事業（新規産業創造技術開発費補助金）」に採択された研究事業の一環である。本市域内の企業とともに広島市工業技術センター・財団法人広島市産業振興センターが、「廃棄処理されている太陽電池用シリコン切削屑の再資源化技術の立証研究」をテーマに実施したものである。

近年、低炭素社会の実現などの環境問題やエネルギー問題から太陽光発電の普及が急速に進んでいる。この太陽光発電に用いられている太陽電池には、主に高純度のシリコン系材料が使用されている。シリコンを太陽電池に使用するためには高純度シリコンのインゴット（シリコンを精製してできた塊）からシリコンウェハと呼ばれる薄板を切り出す必要があるが、その際にインゴットの約60%は切削屑として排出されている。この多量に生じる切削屑には、シリコンのみでなく、水や切削砥粒材としてのSiC（炭化珪素）などの微粒子を多く含んでおり、切削屑の中からシリコンと炭化珪素等の微粒子を分離することは難しく、さらにシリコン表面は酸化されているため、高純度なシリコンの回収は容易ではない。このことから現状ではその切削屑の多くは廃棄処分されている。そこで、本研究は株式会社木下製作所の保有技術である特殊なアーク炉を用いた

手法により、切削屑中のシリコンとSiCから高純度シリコンや合金生成物を抽出する再資源化技術を開発するものである。

2. 実験方法

2.1 再資源化方法

特殊なアーク炉を用いて、アーク放電とスラグ反応により乾燥後の切削屑を溶解、再生させた。図1に再生シリコンのインゴットを示す。なお、本手法に関しては特許出願の都合上詳細については割愛する。このため、本報告は分析結果を中心に述べる。

特殊アーク炉に投入するシリコン切削屑に対するシリコン回収率に影響する因子としては、投入するシリコン切削屑の組成とアーク処理炉の操作条件が挙げられる。



図1 再生シリコンのインゴット

1 広島大学名誉教授 2 株式会社木下製作所

2.2 分析方法

図 1 に示すような再生シリコンより分析・解析用試料を粉砕、分級、研磨等により作成し、組織観察、元素分析、状態分析及び構造解析を行った。

おおよその組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（株式会社島津製作所製 EDX-720、以後 XRF という）により求め、再生シリコン中に含まれる炭素の定量分析を炭素・硫黄分析装置（株式会社堀場製作所製 EMIA-820）により行い、不純物元素の存在形態（元素マッピング）を X 線マイクロアナライザー（株式会社島津製作所製 EPMA-8705QH、以後 EPMA という）により行った。また、X 線回折装置（株式会社マック・サイエンス製 MAX3VA/DIP320、以後 XRD という）によりシリコンやその他の不純物材料の結晶構造の解析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 切削屑中の粒子形態

シリコンのインゴットをスライスする方法の違いは、シリコン切削屑の組成、さらに再生シリコンの組成に大きく影響すると思われる。そのスライス方法は大きく分けて 2 種類あり、鉄製のワイヤーに切断砥粒の SiC を固定させた固定砥粒方式とワイヤーにフリーの SiC 粒子を流し込みながら行う遊離砥粒方式がある。切削屑中には不純物元素が多く含まれており、特に、遊離砥粒方式により生じた切削屑中の不純物元素として Fe（鉄）が非常に多く検出される（XRF の結果による）ことがあるが、これは切削ワイヤーの芯線が削り取られて混入するものと思われる。切削屑中でこれらの Fe 屑粒子がシリコン切削屑や SiC 砥粒と完全な分離状態であれば、電磁分別などの方法で分離可能と思われる。しかし図 2 に示すような SEM 像や EPMA による C（炭素）、Fe、Si（ケイ素）のマッピングの結果から、Fe はシリコン切削屑や SiC 砥粒に挟まれて強く凝着した様相が観察され、切削面の微視的局部で高温が発生していることが推察される。なお、EPMA 分析中にアウト・ガスが発生するのを防ぐため、切削屑を予め真空中において 1200 で 1 時間加熱処理を施した。

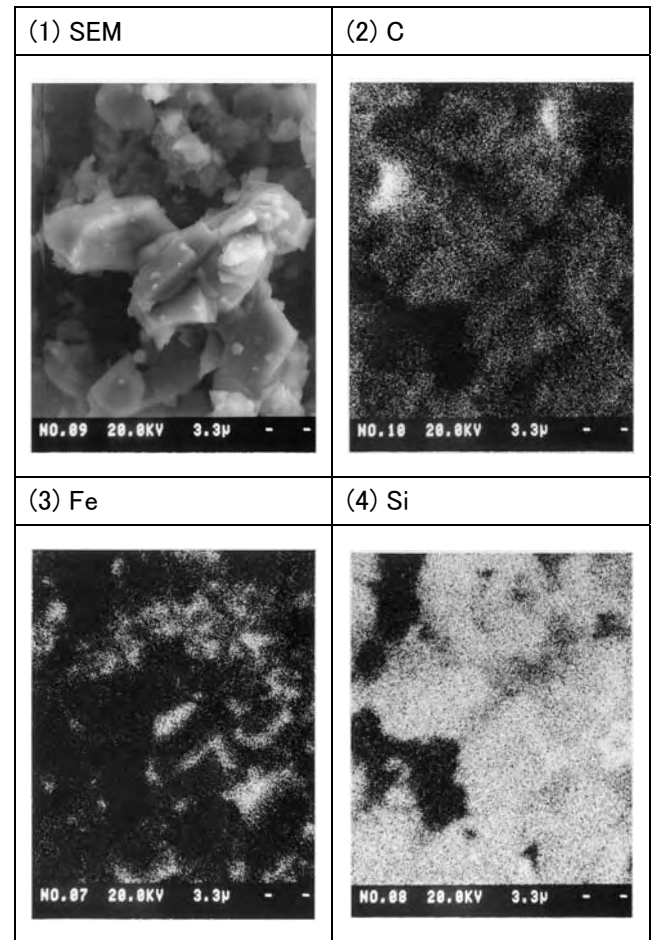


図 2 遊離砥粒方式切削屑中の Fe 屑粒子の存在形態

3.2 X線を用いた元素分析

切削屑及び再生シリコンの分析を XRF により行った。得られた分析結果は FP 法のノンスタンダード分析による半定量結果である。なお、後述する組成は特に断らない限り mass% で表している。

固定砥粒方式により生じた切削屑のおおよその組成は、Si=96.9%、Fe=2.8%、Ca（カルシウム）=0.06%、Cu（銅）=0.07%、Mn（マンガン）=0.07%、Zn（亜鉛）=0.03% であり、遊離砥粒方式により生じた切削屑のそれは、Si=79.6%、Fe=17.9%、Ca=0.2%、Cu=0.8%、Mn=0.2%、Zn=0.3% である。両者を比較すると、Si を主成分とし、前述のとおり Fe の含有量が大きく異なり、遊離砥粒方式により生じた切削屑が多い。ただし、本分析装置の測定元素範囲は Na（ナトリウム）～U（ウラン）までの元素の定性・半定量分析が行える装置であるため、Na より小さな原子番号の元素は検出できていない。このため、主元素である Si の存在形態が、金

属 Si、SiC、SiO₂ またはその他の化合物であるかの判断はこれらからはできない（後述する EPMA と XRD により評価した）。また、再生シリコンについても切削屑と同様に、Si が主成分元素で、Fe（0.7～56.1%）、Mn（0.02～0.4%）、Cu（0.09～0.2%）、Ca（0.02～15.8%）、Zn（0.02～0.04%）、さらに Al（アルミニウム、1.6～4.7%）と Mg（マグネシウム、0.1～3.5%）等が検出されている。これについても金属 Si、SiC、SiO₂ 等の区別は付かない。後述する XRD の解析結果及び EPMA 分析から、再生シリコンには、Fe シリサイド、Ca シリサイド、Mg シリサイド等のシリサイドが生成していると思われる、本アーク処理法により切削屑中の SiC 及び SiO₂ は金属 Si に還元されたものと考えられる。

また、固定砥粒方式による切削屑に Fe は約 3% 含有し、遊離砥粒方式による切削屑では Fe は約 18% 含まれている。前述したように、切削屑中の Fe は固定砥粒方式による切削屑よりも遊離砥粒方式による切削屑に多く検出される。一方で、固定砥粒方式の切削屑を用いた再生シリコン試料には Fe が 1% 程度含まれ、遊離砥粒方式の切削屑を用いた再生シリコン試料には 3～10% の Fe が含まれている。このように再生シリコンにおいても切削屑と同様に遊離砥粒方式による切削屑を用いた再生シリコンで Fe 濃度が高くなっており、最初に削り取られたワイヤーの芯線が、最終的に再生シリコンを生成させた場合においても残留しているものと思われる。このため、再資源化を試みるとき、高純度シリコン化には Fe 濃度の小さい固定砥粒を用いた切削屑が適していると考えられる。また、再生シリコンに含まれる炭素は固定砥粒方式の切削屑と遊離砥粒方式の切削屑の種類によらず、約 10ppm～1% との濃度範囲にあり、試料の分析位置や処理条件による影響を強く受けている。

一方、再生シリコンの試料に検出されている Al（1.6～4.7%）は、主元素である Si（約 40～97%）の検出ピークに隣接して検出される元素であるため、Si の検出ピークの影響を強く受け、正確な定量化は困難である。一般的に、エネルギー分散型 XRF においては、隣接する元素の分離は難しく、特に、今回のように軽元素の濃度差が大きい場合にはその傾向は顕著である。EPMA による微小領域における Al 濃度は 0.05～0.1%

が得られ、ICP による再生シリコンの定量分析結果では 0.05～0.69% が得られている。

3.3 EPMA による元素マッピング

図 3 にさほど高純度ではない再生シリコン（Si=約 74%）の SEM 像及びその元素マッピングを示す。図中の (1) 及び (2) の SEM 像から 2 相組織が確認される。また、(2) の領域における元素マッピングを (3)～(8) に示す。図中の (3) と (4) の元素マッピングより、両組織ともに Si（図中の (3)）と Fe（図中の (4)）が存在するが、それぞれの濃度は逆転している様子が観察される。Si リッチな基地組織に楕円形状の Fe リッチ相が析出していると思われる。XRD の解析結果より基地組織は FeSi₂ 等の Si リッチ相が考えられ、析出組織は FeSi もしくは Fe₃Si の Fe リッチ相が考えられる。また、Al、Ca 及び Mg は基地組織側の界面に多く存在しており、特に Al は濃淡があるものの基地組織全体に存在し、その Al が多く存在する領域と Ca と Mg の分布が重なっている様子が認められる。それぞれの元素の重なりと XRD 解析により、Fe シリサイド、Ca シリサイド、Mg シリサイドの各シリサイドが析出していることが予想される。

一方、実験を行った中で高純度シリコンが得られた再生シリコン（Si=約 97%）の破面における元素マッピングを図 4 に示す。本領域は再生シリコンの結晶粒界を含んだ領域であり、図中の (2) に示す SEM 像がマッピングを行った領域を示す。Si の結晶粒界に Fe、Ca、Al 及び Mg が存在することが認められる。これらの不純物元素は、前出の低純度再生シリコンと同様に XRD による解析から、Al を除いてシリサイドを形成している。Al については、Ca 及び Mg の分布に一部重なることから、これらとともにオキサイドを形成している可能性もあるが、O（酸素）の分布が不明瞭なため確認はできていない。また、(1) に見られる比較的平坦な領域（結晶粒内）においては Ca や Mg 等の不純物元素が存在しないことを EPMA により確認している。

3.4 再生シリコンの純度

研究の結果、固定砥粒方式のワイヤーソーでシリコンの切り出しを行う場合、シリコンの回収率は 98% 以

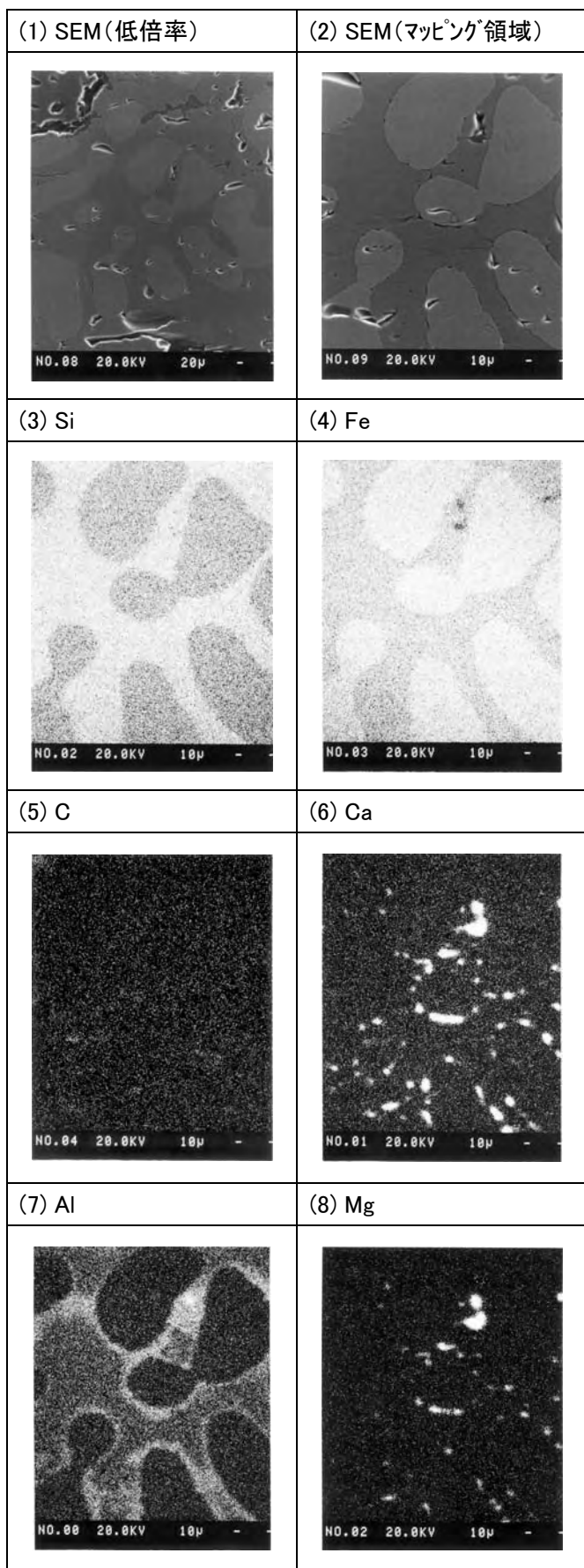


図 3 EPMA による低純度再生シリコンの元素マッピング

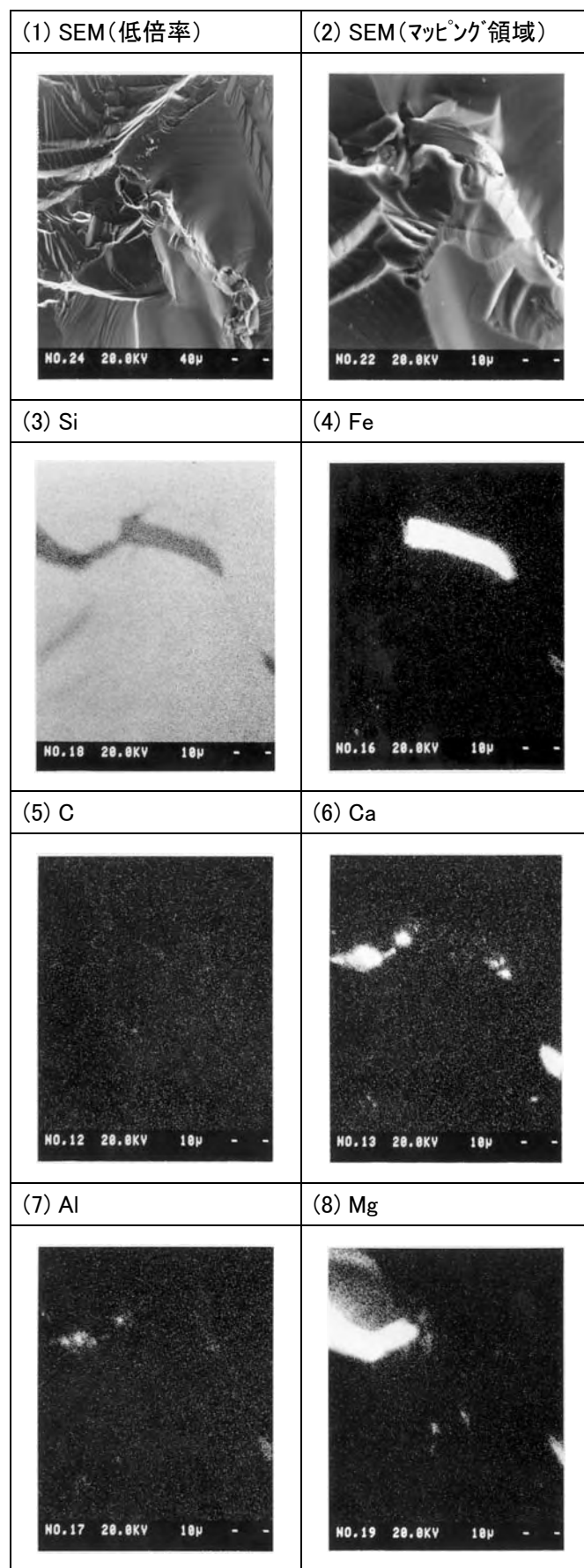


図 4 EPMA による高純度再生シリコンの元素マッピング