

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	西村 友作
論文題目	Formation and Structural Control of Silicon in Electrochemical and Thermochemical Processes (電気化学及び熱化学プロセスによるシリコンの形成と構造制御)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、シリコン太陽電池への応用を踏まえて、薄膜もしくはバルクシリコンの新規製造プロセスを開発することを目的として、シリコン源として SiCl_4 または SiO_2 を用いた電気化学および熱化学プロセスについて検討した結果をまとめたものであって、全7章から構成されている。 第1章は序論であり、各種シリコンの新規製造プロセスを研究するに至った経緯(背景・動機)ならびに現行プロセスの問題点、即ち「高価かつ爆発性のシリコン前駆体を使用していること」および「多段階のエネルギー多消費プロセスにより製造されていること」を指摘しつつ、以降、本論文中で検討を行う各種プロセスを提案している。 第2章から第4章では、シリコン前駆体に安価で爆発性のない SiCl_4 を用いた電気化学プロセスによるシリコン薄膜の製造について述べている。 第2章では、有機溶媒である propylene carbonate 中へ支持電解質として tetrabutylammonium chloride を添加した有機溶液を用いて、室温において検討を行っている。まず、この有機溶液中における SiCl_4 の電気化学的還元挙動を調べ、Pt 擬似参照電極(QRE)に対して-3.6 V 付近で還元されることを示している。次に、この電位に保持して電解を行うことにより、Ni 基板上に多孔質の白色析出物が得られることを見出している。この析出物に対して、ラマン分光分析、X 線光電子分光分析(XPS)、エネルギー分散型 X 線分光分析(EDX)を行うことにより、単体シリコンを含む析出物が得られていること、電気化学的に Si-Cl 結合が切断されていることを明らかにしている。 第3章では、溶液を室温溶融塩 trimethyl-<i>n</i>-hexylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide に置き換えた電気化学プロセスについて論じている。まず、SiCl_4 の電気化学的還元挙動を調べ、Pt-QRE に対して-2.0 V 付近で還元されることを示している。次に、この電位における定電位電解により得られた褐色薄膜を、ラマン分光分析、XPS、EDX 等で分析し、非晶質シリコンを含むことを明らかにしている。さらに、SiCl_4 の電気化学的還元反応機構について、実験・分析結果と量子化学計算結果に基づいて検討を行っており、電気化学的 Si-Cl 結合切断過程と化学的 Si-Si 結合形成過程により進行すると推定している。Si 電析反応速度の向上にも取り組んでおり、実験温度、電極電位及び SiCl_4 濃度を最適化することにより、標準条件での析出速度に比べて5-10倍の析出速度を達成している。 第4章では、溶液に中低温溶融塩 <i>N</i>-ethyl-<i>N</i>-methylpyrrolidinium chloride-ZnCl_2 混合塩を用いた 150°C における電気化学プロセスについて論じている。Zn(II)/Zn 参照極に対して 0 V で定電位電解を行うことにより褐色の析出物が得られることを見出しており、EDX および XPS の結果、単体シリコンを含む析出物であるこ			

とを確認している。断面 SEM 観察の結果、Zn(II)/Zn 参照極に対して 0 V で 1 時間定電位電解を行うことにより、約 10 μm の膜厚を有する析出物が得られることを見出している。この析出速度は、第 3 章における標準条件での析出速度と比べておよそ 100 倍となっており、その大幅な向上に成功している。また、検討初期に見られた電極上への局所的シリコン析出という課題に対して、電極配置や SiCl_4 の供給方法に改良を加えることで、電極全面への析出に成功している。

一方、第 5 章と第 6 章では、シリコン前駆体として、安価で爆発性がなく資源量も豊富な SiO_2 を用い、電気化学プロセスによるバルクシリコンとシリコンナノワイヤーの製造、ならびに、熱化学プロセスによるバルクシリコンの製造について述べている。

第 5 章では、850°C の溶融 CaCl_2 中における多孔質な非晶質 SiO_2 ペレットの直接電解還元挙動について論じている。空隙の多い微細構造を有する SiO_2 ペレットを用いた場合に電解還元反応が速くなることを明らかにしている。また、最終的に得られるシリコンの微細構造については、テトラポッド状の微細構造を有する SiO_2 ペレットを用いた場合にシリコンナノワイヤーが形成されることを見出している。さらに、 SiO_2 ペレットに Au ナノ微粒子を添加することにより、ナノワイヤー成長を促進させることに成功している。

第 6 章では、 SiO_2 をシリコン前駆体に用いた炭素熱還元プロセスについて論じている。 SiO_2 -SiC ペレットと赤外レーザ加熱等を組み合わせることにより、 SiO_2 の炭素熱還元反応の *in situ* 観測に成功している。反応機構解析の結果、シリコン生成反応の進行に対して、再形成 SiC の試料表面被覆が悪影響を及ぼすことを見出している。この問題については、試料の十分な加熱により回避できると考察している。

第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果および今後の展望について要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、薄膜もしくはバルクシリコンの新規製造プロセスを開発することを目的とし、 SiCl_4 または SiO_2 をシリコン源として用いた電気化学および熱化学プロセスに関して研究を行った成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

シリコン前駆体として SiCl_4 を、電解溶液として有機溶媒、室温熔融塩、中低温熔融塩をそれぞれ用いた室温(25°C)～中低温(150°C)における電気化学プロセスにより、非晶質シリコンが得られることを、各種分光分析の結果に基づき明らかにしている。基礎科学的観点からシリコン電析反応機構の解明に向けて、*in situ*ラマン分光測定と量子化学計算を行い、 SiCl_4 からのシリコン電析が電気化学的Si-Cl結合切断過程と化学的Si-Si結合形成過程を経て、シリコンのネットワークが形成されていくと推定している。また応用的観点から、浴温度、 SiCl_4 濃度、電極電位の最適化により、析出速度を向上させることに成功している。

シリコン前駆体として SiO_2 を用いた電気化学プロセスについて、多孔質 SiO_2 ペレットを用いた直接電解還元プロセスがバルクシリコン及びシリコンナノワイヤーの低コスト製造プロセスになり得ることを、各種分析の結果に基づき示している。 SiO_2 を用いた炭素熱還元プロセスについては、*in situ*観測に基づいた反応機構解析を行うことで、シリコン生成反応の進行に対して、再形成SiCの試料表面被覆が悪影響を及ぼすことを見出し、またこの問題が十分な加熱により回避できると考察している。

本論文は、シリコン製造プロセスの低コスト化の可能性を見出しており、シリコン太陽電池への応用に貢献するものと期待され、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月27日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降