

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「太陽光を利用した独創的クリーン
エネルギー生成技術の創出」
研究課題「固液界面反応設計による新規高純度
シリコン材料創製プロセスの構築」

研究終了報告書

研究期間 平成23年10月～平成29年3月

研究代表者:本間敬之
(早稲田大学 先進理工学部、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

近年のシリコン太陽電池に対する世界的需要の一層の高まりを受け、太陽電池用高純度シリコン(SOG-Si)を低コストで安定供給できる新規なプロセスの構築が最重要課題の一つとなっている。これに対し本研究では、固液界面反応プロセスを高度に制御することにより、より安定した資源から極めて高効率に SOG-Si を生産する一連のプロセスの構築を目標に、以下に示すように、①珪藻土を原料としたシリカの高純度化プロセス、②シリカの直接還元によるシリコン生成プロセス、および③太陽電池構造連続形成プロセス、に関する検討を行った。

①珪藻土を原料としたシリカの高純度化プロセスの開発

現行の SOG-Si の原料である白矽石と比較して資源としての偏在性が低く、かつ国内にも豊富に存在する珪藻土を新たな原料として利用することに着目した。珪藻土は多孔質でアルカリ水溶液にも易溶であることから、液相中にてシリカの状態で不純物を除去するためのプロセス構築を早稲田大学グループにおいて推進した。特に、半導体特性に強く影響するホウ素等の軽元素の高精度除去に向け、液液界面を用いた溶媒抽出法の適用およびその反応機構の基礎的解析、さらにその解析結果に基づいた流路型リアクターの開発を進めた。反応機構の解析では、量子化学計算を用いた理論的解析と、*in situ* 顕微ラマン法を用いた分光学的解析を組み合わせ、反応時における溶媒分子の作用機構等を明らかにしながら、反応が物質移動過程を律速に進行することを明らかにした。この結果を基に流路型リアクターの改良を重ね、大容量プロセスに適用可能な、抽出剤含有有機相とシリカ溶液相の高効率混合を実現するプロトタイプリアクターを完成させ、その有効性を実証した。この研究の結果、7N(99.99999%)レベルの純度を安定して実現するプロセスが確立された。今後このプロセスを応用することで、珪藻土を原料とする高純度シリカ生成の展開が期待される。

②シリコン生成のためのシリカ還元プロセスの開発

②-1 電解還元プロセス

上記プロセスで得られた高純度シリカを、熔融塩電解により直接シリコンに還元生成するプロセスを京都大学グループにおいて構築した。シリカ還元に必要な電解槽および電解液、電極材料等の最適化を行い、高純度シリコンの生成を達成した。さらにプロセスの大容量化、連続化のための検討も進め、液体亜鉛を陰極に用いる系が有用であることを実証した。さらにこの系からのシリコン分離析出も確認し、連続プロセスへの適用が期待できる。

②-2 熱還元プロセス

現行のシリカ炭素熱還元過程における電気炉内反応の詳細な理解とそれに基づくプロセス最適化を実現するため、早稲田大学グループにおいて SiO₂ と SiC、SiO 等の混合物ペレットをレーザー照射加熱する手法を用いて、炉内環境のモデル実験を行い解析を進めた。熱還元反応進行過程の可視化に成功すると共に、ラマン分光解析から、レーザー加熱により発生する気相 SiO の周辺域への拡散と Si 結晶生成反応、さらにそれに伴う表面微細構造変化の相関を明らかにし、これらの成果に基づき電気炉操作最適化のためのプロセスを提案した。

②-3 化学還元プロセス

金属還元剤を利用したシリカの熱化学還元プロセスを京都大学グループにおいて検討した。950°Cの加熱条件下において、Ca、Mg、MgH₂、さらに、Al 等の還元剤がシリコン生成に対して有用であることを見出し、化学還元法による SOG-Si 生成プロセスの可能性を実証した。

③太陽電池構造形成連続プロセスの開発

連続的な太陽電池セル形状形成手法の開発を目的に、熔融塩およびイオン液体を用い柱状基体、平板基体及びパターン構造へのシリコン電析プロセスを検討した。熔融塩系からの柱状及び平板基体への電析では、数十 μm 厚の緻密かつ高結晶性の Si 膜の形成に成功した。またイオン液体系からも均一析出にも成功すると共に、その固液界面における析出反応プロセスに関する詳細な解析手法を確立すると共に、析出反応機構を明らかにした。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. シリカ反応挙動及び溶媒抽出法による極微量化学種の除去反応メカニズムの解明
シリカに数 ppm オーダーで含まれる軽元素不純物を溶媒抽出法により除去し7Nレベルの純度を達成するプロセス実現のため、水溶液中のシリカの溶解・析出などの挙動を詳細に解明すると共に、その精密な制御手法を確立した。さらに極微量不純物種とシリカとの相互作用を分光学的および計算化学的アプローチから詳細に解析する手法を確立すると共に、高効率に除去反応が進行する系を構築した。これらの成果を *J. Electrochem. Soc.* 誌に掲載すると共に、米国電気化学学会および国際電気化学学会等において招待講演を行った。
2. イオン液体系からのシリコン電析プロセスの解明
Si 電析のモデルとしてイオン液体を電解液に用いた系の析出プロセスを詳細に解析し、電荷移動過程などの界面反応過程および微細構造形成過程を精密な *in situ* 解析および理論解析から明らかにすると共に精密な反応解析手法を確立し、薄膜形成制御のための設計指針を得た。これらの成果を *J. Electrochem. Soc.* 誌および *Electrochimica Acta* 誌に掲載すると共に、米国電気化学学会において招待講演を行った。
3. 新規シリカ電解還元プロセスの構築
熔融 CaCl_2 中におけるシリカ直接電解還元による太陽電池用シリコン製造法について、プロセスの連続化を可能にする電解セル形状を提案した。電解電位、シリカ粒子層厚み、シリカ粒子径などを変化させた実験により、反応の律速過程を明らかにし、還元速度向上の指針を得た。本成果は *Electrochemistry* 誌(電気化学会・学会誌)に掲載されたが、その内容が高く評価され、平成 26 年 3 月に電気化学会論文賞を受賞した。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 珪藻土を原料とする7Nレベル高純度材料生成プロセス技術の確立
我が国にも資源的に豊富に存在する珪藻土を原料とし、流路型リアクターを用いて常温の水溶液状態でシリカを高純度化する一連のプロセス技術を、その大規模化へのプロセス設計指針も含めて確立した。この成果は現在特許出願中であるが、非希少資源からの高機能材料創製の道筋を具体的に実証した意義は大きく、複数の国際学会において基調講演および招待講演を行うと共に、国際電気化学学会の招待論文として掲載された。
2. 熔融塩電解法による高純度シリコン電析プロセスの開発
従来の高温熔融塩を用いたシリコン電析では、電析後のシリコンに付着した塩が難水溶性であるため、その除去が困難という課題があった。また、シリコン源として高純度化が難しい K_2SiF_6 を使用していた。本研究では、易水溶性の熔融塩 $\text{KF}\cdot\text{KCl}$ を利用し、高純度化が容易な SiCl_4 をシリコン源とする、新規な太陽電池用結晶性シリコン膜電析法を開発し、従来の課題を解決した。この成果は特許出願済みである。また、*J. Electrochem. Soc.* 誌に 2 報掲載済みである。
3. 電解法によるシリカの直接還元連続プロセスの開発
熔融 CaCl_2 中において液体 Zn-Si 合金をカソードとしてシリカを電解還元し、太陽電池用シリコンを連続製造する新規な方法を提案した。操作温度の 850°C で、液体 Zn は約 0.5 気圧の蒸気圧を有するが、熔融塩中に沈めることで実質的な蒸発をゼロに抑えることに成功した。本手法では、連続的な電解が可能になるだけでなく、液体 Zn-Si から固体 Si が析出する際に優れた精製効果が期待できる。この成果は特許出願済みである。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「早稲田大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
本間 敬之	早稲田大学 先進理工学部	教授	H23.10～
福中 康博	早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構	招聘研究員	H23.10～
Komadina Jason	早稲田大学 理工学術院	助教	H23.10～H25.3
Zhang Yinghe	早稲田大学 理工学術院	助教	H24.10～H27.3
國本 雅宏	早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構	研究院助教	H23.10～H29.3
小林 千秋	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	D3	H24.4～H25.3
Lin Cheng-Pin	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	D2～D3	H24.4～H25.9
松尾 伸史	早稲田大学 理工学術院	助手	H24.4～H27.3
秋吉 貴裕	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	M1～M2	H23.10～H25.3
石橋 瑤子	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	M1～M2	H24.4～H26.3
松井 雄希	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	M1～M2	H24.4～H26.3
ヴォダルトツ ジギー	早稲田大学 理工学術院	M2～D1	H25.4～H27.3
石原 貴史	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	M1～M2	H25.4～H27.3
露木 康博	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	M1～D2	H25.4～
Yelchur Venkata Akash	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	M2～D1	H27.4～
定岡 佑典	早稲田大学 大学院先進理工学研究科	D1～D2	H27.4～
依田 眞一	宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所	教授	H23.10～
石川 毅彦	宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所	教授	H23.10～
松島 永佳	早稲田大学 ナノ理工学研究機構	招聘研究員	H24.11～H28.3

研究項目

- ・ 珪藻土を原料とする高純度シリカ生成プロセスの開発
- ・ 新規高温迅速還元反応の解析とプロセスの検討
- ・ 太陽電池構造形成連続プロセスの構築

②「京都大学」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
野平 俊之	京都大学 エネルギー理工学研究所	教授	H23.10～
萩原 理加	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	教授	H23.10～
蜂谷 寛	京都大学大学院 エネルギー科学研究科	准教授	H23.10～
安田 幸司	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	助教	H23.10～
楊 肖	京都大学 エネルギー理工学研究所	特定助教	H24.9～H28.5
鍾 明	京都大学 エネルギー理工学研究所	研究員	H27.12～
鳥羽 哲也	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	M1～M2	H23.10～H25.3
水谷 陽介	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	M1～M2	H23.10～H25.3
板倉 大地	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	M1～M2	H24.4～H26.3
島尾 武征	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	M1～M2	H25.4～H27.3
前田 一真	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	M1～M2	H25.4～H27.3
井戸 彬文	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	M1～M2	H27.4～
佐伯 一麦	京都大学 大学院エネルギー 科学研究科	M1～M2	H27.4～

研究項目

- ・新規電解法によるシリカ直接電解還元反応の解析と連続プロセスの開発
- ・新規高温迅速反応の解析とプロセスの検討
- ・太陽電池構造形成連続プロセスの開発

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本研究チームに対し、以下の方々にアドバイザーとして専門分野の視点から研究内容をレビュー頂くと共に、種々の助言を継続的に得ながらネットワークを構築した。

Donald R. Sadoway (MIT 物質科学科・教授)

溶融塩電解プロセスの設計、電極反応解析と不溶性陽極開発

Piero A. Pianetta (スタンフォード大学軌道放射光研究所・教授)

極微量不純物分析および界面反応解析

上村 賢一 (新日鐵住金(株)先端技術研究所界面制御研究部・部長)

界面反応解析および実用プロセスへの展開の検討

三浦 啓一（太平洋セメント(株)中央研究所・所長）
連続プロセスおよびスケールアップの設計・開発
西田 哲郎（ステラケミファ(株)研究部・主任研究員）
イオン液体（低温系溶融塩）の設計・合成とモデル実験系構築
植田 和弘（京都大学大学院経済学研究科・教授）
資源経済学的観点からの研究の評価と展開の方向性の検討
大石 敏雄（関西大学・名誉教授）
高温界面反応および相平衡の熱力学的解析

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 珪藻土を原料とする高純度シリカ生成プロセスの開発(早稲田大学グループ)

ソーラーグレードシリコン(SOG-Si)製造の現行プロセスにおいて原料となっている白珪石の代替材料として、地域偏在性が低く豊富な資源である珪藻土を原料とした、シリカ高純度化プロセスの開発に取り組んだ。珪藻土はシリカ源として高純度であり、また図1のSEM像に示すように多孔質でアルカリ溶液に対して溶解性が高いという特徴に着目し、まず珪藻土を水溶液中に溶解させた上で、液相中で種々の化学処理を施すことで不純物を精密に除去し、高純度のシリカ溶液を得ることをプロセスの基本的な設計指針とした。

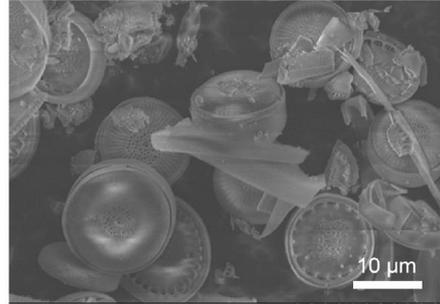


図1 珪藻土のSEM像

このプロセスは主に2つのステップからなる。第一段階は、酸性水溶液にシリカを浸漬させて重金属成分などを中心とした不純物の大部分を除去する酸洗浄過程である。pHを変化させることにより、シリカと重金属成分の溶解度の差を用いて不純物種を沈殿・分離するものである。このプロセスは大容量のバッチ(回分)式での処理が可能であり、工業的に確立された手法を適用できるが、その反面、半導体特性に強い影響を及ぼす軽元素不純物、特にホウ素(B)の除去効率が低い。そこで二段階としてこれを精密に除去するために、シリカ水溶液を抽出剤を含有する有機相と接触させ、液液界面からの溶媒抽出を行う過程である。本研究では、基礎的な解析の結果に基づいてこれら二つのプロセスの高度化に取り組んだ。

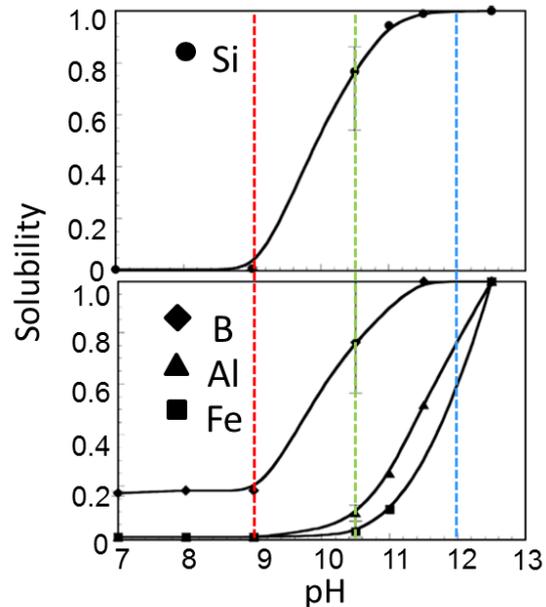


図2 pHに対する種々の元素成分の溶解度の例

まず酸洗浄過程の検討についてであるが、この過程ではまず前処理として、溶液のpH調整により、シリカ水溶液中から重金属などの不純物種を沈殿析出物として取り除く再析出処理を行う。図2にpHに対するいくつかの元素の溶解度の例を示すが、まず高pH状態で全体を溶解後、pHを10.5程度に保つことにより、重金属元素を沈殿除去できる。

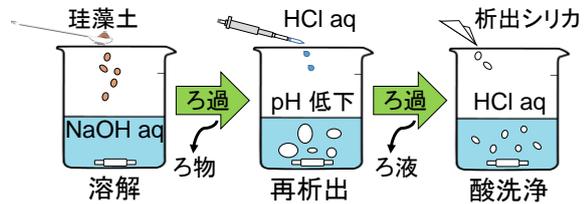


図3 酸洗浄プロセスの概念図

このように、この前処理過程ではSiと他の不純物元素との間における溶解度のpH依存性の差異が重要な因子となり、それを利用することで、適切なpH調整法を設定することが可能となる。この前処理の後、ろ過によって得られたシリカ粒子を酸性溶媒に浸漬することで不純物を除去する。プロセス全体の概念を図3に示す。

第一段階の酸洗浄プロセスは上述のように工業的にも大規模処理が確立しており、本研究では当初は第二段階の溶媒抽出法による軽元素除去プロセスの高度化のみをターゲットにしていたが、

研究の進展に伴い、酸洗浄過程におけるシリカの挙動の詳細な解析から、プロセスのさらなる高度化も可能であることを見出し、その検討も行うこととした。まずプロセス最適化の指針を得ることを目的に、酸洗浄過程における各不純物除去率の H⁺濃度依存性、温度依存性、および処理に対する経時変化を解析し、反応機構を考察した。

この純度のシリカ溶液に対し、後段の第二ステップである溶媒抽出プロセスを適用し、更なる高純度化を図る。溶媒抽出プロセスにおいては、不純物の中でも特に精密な除去が必須となる B に着目して検討を進めた。本プロセスでは有機相にトルエンを用いて抽出剤を導入し、その有機相と水相の液液界面を介して水相中の B (水相中ではホウ酸の状態で存在) を有機相側に抽出除去する。ここでまず、第一の検討として、従来の予備的検討により有効性が確認されている 2-ethyl-1,3-hexanediol (EHD) を抽出剤として適用した。その反応の概念を図に示す。本研究ではこのプロセスを高い効率で行うため、単位体積あたりの比界面積が極めて大きく、超高効率化の期待される流路型リアクターの適用を主眼としているが、この EHD を用い、まず短い分子拡散距離を得ることが可能なマイクロメートルオーダーの Y 字流路型リアクターを用いて、その効果を検討した。その概念を図 5 に示す。乾燥、粉碎、洗浄した珪藻土、あるいは軽元素不純物の除去率を定量的に解析するためのモデル系として、精製シリカにホウ酸等の不純物種を所定量添加したものを試料とし、上記のような酸洗浄プロセスにより重金属不純物の除去を行った後、得られたシリカ溶液(水相:図 5 で水色で示された側)、および抽出剤 EHD のトルエン溶液(油相:同、黄色で示された側)を流路に導入して溶媒抽出を行った。

まず予備実験として、液流の状態に大きく影響する流路の深さおよび溶液の濃度に着目して検討を行った。特に後者は抽出反応の効率のみならず、溶液の粘度に直接影響を及ぼすため、そのような観点からも重要な因子である。検討の結果、この流路では、深さ 25 μm において粘性の高い EHD の濃度を 0.05-0.5mol/L で範囲を変化させた場合、平行層流形成かつ二相分離が可能となることを確認した。そこでこの条件下でホウ素の溶媒抽出を行った。抽出前後のシリカ中のホウ素含有量を比較した結果を表 1 に示すが、

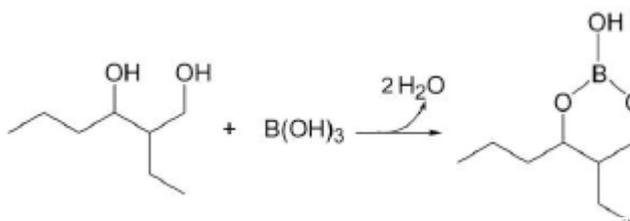


図 4 抽出剤 EHD によるホウ酸の抽出反応

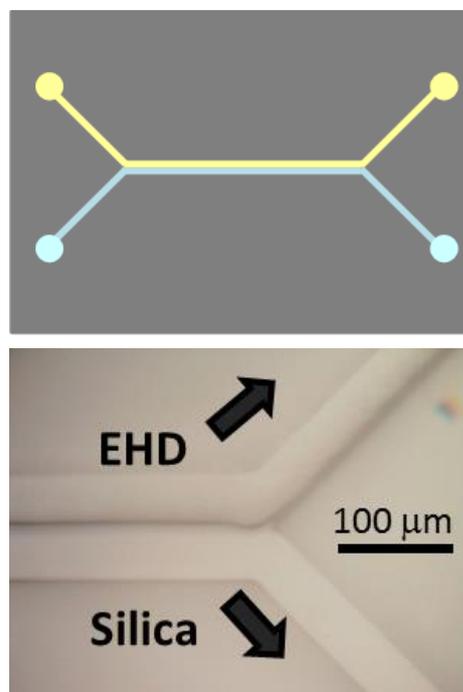


図 5 Y 字流路型リアクターの模式図(上段)および液流状態(下段)

表 1 流路深さおよび EHD 濃度によるホウ素除去率の変化

流路深さ / μm	EHD 濃度 / mol L ⁻¹	除去率 / %
25	0.05	32
25	0.25	44
100	0.50	55
100	0.50	91

表 2 分液ろうとおよび流路型リアクターによるホウ素除去率

	分液ろうと		流路型リアクター	
	ホウ素含有除去率 / 量 / ppm	%	ホウ素含有除去率 / 量 / ppm	%
初期濃度	5.29	-	5.29	-
1回処理後	0.95	82.0	0.51	90.3
2回処理後	0.53	90.0		

EHD 濃度が 0.5 mol/L のとき除去率が 55 %程度の値を示した。EHD 濃度と除去率は基本的に線形関係を示し、接触時間が十分であった二相混合では除去率が 91 %になることが明らかとなった。このことから、EHD が拡散律速となっていることが示唆された。これらの結果より、シリカ水溶液-EHDトルエン溶液系において、平行層流形成かつ二相分離が可能であることを見出した。この結果に基づき、前段となる酸洗浄プロセスを経た珪藻土由来のシリカに残存が想定される 5.0 ppm 程度の濃度のホウ素を含む試料を用い、その除去率の検討を行った。流路長は 10mm、流速は 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ とした。得られた結果を表 2 に示す。また比較のため分液ろうとを用いてホウ素除去を行った結果(1 回の処理あたり 60min)を同時に示しているが、10mm 長のリアクターを用いた場合でも、1回の処理で分液ろうとでの抽出を 2 回(120min の処理)行った場合に相当する効率が得られることがわかった。さらに流路長を 25mm とし、二段とすることにより、ホウ素について 6N レベル以上の高純度化が達成できることを確認した。

次に、流路型リアクターの多段化による高純度化のさらなる高効率化の検討に着手したが、同時に大容量化という観点からも系全体の再検討を行った。上記のように液相と油相の液液界面を垂直方向に形成する場合、大容量化が困難すなわち流路断面積を増していった場合に安定した液液界面の形成が困難となることが考えられることから、この点について解決策を検討した。その結果、液液界面を水平方向に形成する新たなリアクターの形式を考案するに至った。そこで、そのような新たな形式のリアクターを設計・試作するとともに、多段化の検討を合わせて行った。

設計・試作したリアクターの概念図を図 6 に示す。シリカ溶液および EHD 溶液導入条件を最適化した結果、表 2 に示すような値が得られ、これを用いて表 3 に示す条件でホウ素除去を行った結果、表 4 に示すように多段化することにより高効率化が図れることが明らかとなった。一方、本検討においては高速・大容量処理化を念頭に、流速を上記の 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ より 10 倍以上高速としているため、反応時間も短くなり、その結果除去率も低下していることが予想された。これらの結果に基づき図 7 に示したような流路長を 25mm としたリアクターを設計・試作してホウ素除去の実験を行った。なおこの際、多段化するにつれ初期の残存ホウ素濃度も減少していくが、このような低濃度の状態からさらに除去を行うことを念頭に、初期濃度を 1ppm 程度とした。またモデル試料に加え、実際の珪藻土試料についても検討した。シリカ溶液流速を表 4 に示した場合と同様に 1.5mL/min とし得られた結果を表 5 に示すが、モデル試料および珪藻土試料いずれの場合においても、二段処理後の除去率は 90 数%に達し、7N レベルの純度に到達していることが確認された。

この結果を基に、さらに流路長を 50mm、流路幅を 3mm と大型化したリアクターを形成して検討を行ったが、安定して 7N レベルの純度が得られることが示された。

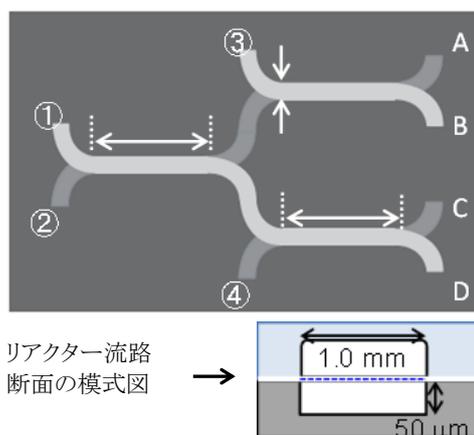


図 6 水平界面型多段リアクター模式図

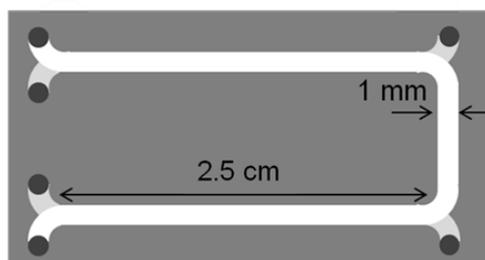


図 7 水平界面・長流路型多段リアクター模式図

表3シリカおよびEHD溶液導入条件

	流量/mL min ⁻¹
inlet①(モデル試料)	1.5
inlet②(EHD)	2.25
inlet③(EHD)	0.33
inlet④(トルエン)	0.33

表4シリカ中のホウ素含有量

	ホウ素含有量/ppm
抽出前	3.96
一段流路	1.69
二段流路	0.79

表5モデル試料および珪藻土試料におけるホウ素除去率

	モデルシリカ試料		珪藻土試料	
	ホウ素含有量 / ppm	除去率 / %	ホウ素含有量 / ppm	除去率 / %
初期濃度	1.16	-	1.03	-
1段処理後	0.25	78.4	0.24	76.7
2段処理後	0.07	94.0	0.08	92.2

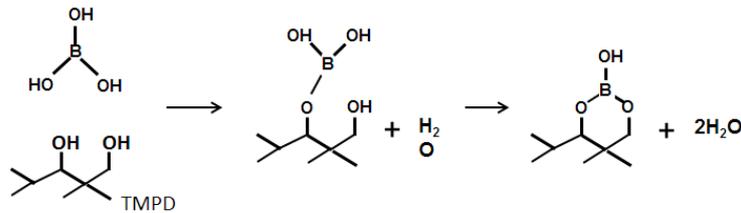


図 8 TMPD によるホウ素抽出反応

次に、これらの成果を基にプロセスのさらなる大容量化に向けた精密設計を進めたが、それに際し、二点の基礎的な検討に取り組んだ。まず一点目は、より効率の高い抽出剤探索のための検討である。量子化学計算を用いた系統的な理論解析の結果から、抽出剤の抽出効率が、抽出剤の有する炭素鎖の枝分かれ構造に依存するものと示唆された。そうした解析も踏まえた検討から、EHD と比較してより高い B 抽出率を示す抽出剤として、新たに 2,2,4-trimethyl- 1,3-pentanediol (TMPD) を選定した。図 8

に TMPD によるホウ素抽出反応を示す。また表 6 に EHD および TMPD を用いて B の抽出を行った場合の結果を示すが、表より明らかのように TMPD は EHD と比較してさらに高効率抽出が可能であり、8N レベルに

表 6 シリカ溶液中からの EHD および TMPD による B 抽出結果

抽出剤濃度 mol/L	抽出前 ppm	EHD抽出後 ppm	TMPD抽出後 ppm
0.1	1.14	0.12 (89.4%)	0.07 (93.9%)
0.5	0.96	0.06 (93.8%)	0.02 (97.9%)

到達し得ることが示された。そこで以下の検討では TMPD を中心に進めた。

続いて二点目は、高効率大容量流路型リアクター設計に向けた、ホウ酸と抽出剤(特に上記の検討においてより高い抽出効率を示すとされた TMPD)による抽出反応における反応機構の解析である。ここでは①顕微ラマン分光を用いた実験的解析および②量子化学計算による反応機構の熱力学的解析を行うと共に、③流路内の物質移動を考慮した速度論的観点からのシミュレーションも行い、これらの検討より得られた結果の複合的考察から、流路型リアクターにおける軽元素抽出反応プロセスのメカニズムに関する詳細な解析を行った。

このように本研究テーマでは、新規な Si 原料として珪藻土に着目し、化学反応過程を精密に解析し、それに基づき設計することによりその高純度化プロセスを確立したが、このようなアプローチで高純度 Si を生成する試みは新規なもので例がなく、SOG-Si 生成の低コスト化に大きく寄与するものと期待される。また、シリカ粒子の溶液内挙動や、分子レベルでの溶媒抽出反応機構など、基礎科学の観点からも種々の有用な知見が得られており、これらの知見は高純度 Si 生成の分野のみならず、広く応用される。さらに、マイクロ系計測と理論計算を組み合わせた実験法など、研究を通して提案された方法論も様々な方面での活用が期待される。

3. 2 新規電解法によるシリカ直接電解還元反応の解析と連続プロセスの開発（京都大学グループ）

本サブテーマは、主たる共同研究者である野平らが世界に先駆けて研究してきた「熔融 CaCl_2 中における固体シリカの電解還元」に関して、「a) 電解反応プロセス系の高度化」および「b) 連続化プロセスの開発」を行うことで、太陽電池級シリコンの新規製造法としての確立を目指すものである。

a) 電解反応プロセス系の高度化

高純度シリカの電解還元プロセスについて、これまでに粒状シリカの粒径によって還元速度が変化することが分かっていたが、その反応メカニズムについては不明な点も多かった。この点を解析するため、図 9 に示すような小型黒鉛ルツボの内壁をアルミナ管で遮断し底面のみ露出させた構造の電極を準備し、その内部に粒径 1-2 mm のシリカを充填して 850°C の熔融 CaCl_2 中において 0.5 V (vs. Ca^{2+}/Ca) で電解還元を行った。図 10 に示すように、電解後のルツボの断面観察の結果、ルツボ底面近傍の粒子から遠方の粒子へ還元が順に進行する様子が観察され、粒子内部には未還元のシリカが存在することが分かった。

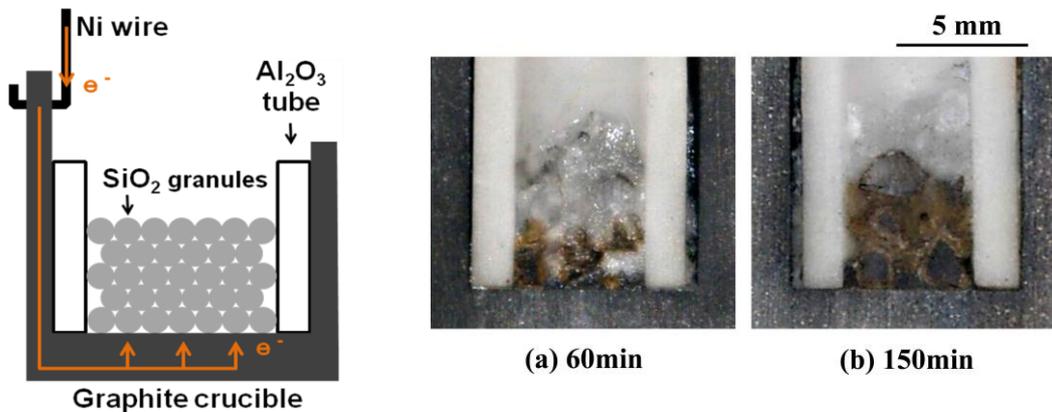


図 9 電解還元メカニズム解析用の小型ルツボ電極の構造。

図 10 熔融 CaCl_2 中での電解還元後の小型ルツボ電極の断面写真。電位: 0.5 V (vs. Ca^{2+}/Ca)。時間: (a) 60 分、(b) 150 分。温度: 1123 K 。粒径: $1\text{-}2\text{ mm}$ 。

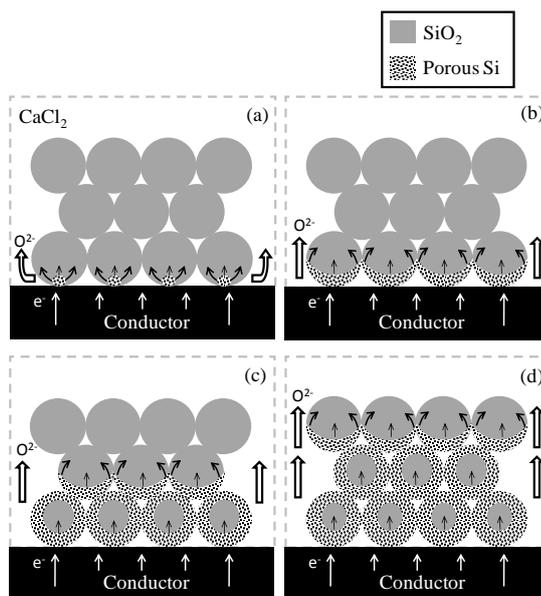


図 11 熔融 CaCl_2 中でのシリカ粒の電解還元メカニズム。

その電解還元メカニズムを模式図で表すと図 11 のようになる。まず、(a) 電解還元は導電体と接しているシリカ粒の底面から開始する。次に、(b) シリカ粒の表面に沿って電解還元が進行し、(c) より上部にあるシリカ粒が順次還元されていく。このとき、シリカ粒の内部方向よりも表面方向の方が還元速度が大きいので、(d) シリカ粒内部は未還元のまま取り残されることがある。

以上のように、シリカ粒の内部方向への還元は遅いことが示されたため、同じ質量のシリカを還元する場合、シリカ粒径は小さい方が還元速度が大きくなると予想される。そこで、粒径が 0.1 mm 以下、0.10-0.25 mm、0.5-1.0 mm および 1.0-2.0 mm の 4 種類のシリカ粒を用いて、0.5 V (vs. Ca^{2+}/Ca) で 20 分間電解した。図 12 に小型ルツボ電極の断面写真を示す。それぞれ、セル底部から上に向かって順に、茶褐色の Si 層および白色の未反応 SiO_2 層が観察された。この結果からも、シリカ粒の電解還元は、導電体近傍の粒子から遠方の粒子に向かって進行する様子が分かる。また、小さい粒子(0.1 mm 以下)を用いた場合に、茶褐色の Si 層が最も厚く生成しており、小さい粒子を用いた場合に還元速度が大きいことが確認された。

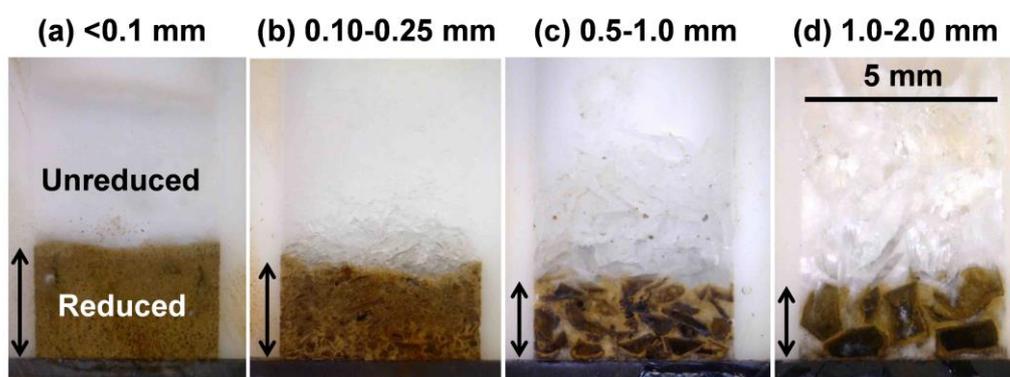


図 12 熔融 CaCl_2 中で種々の粒径のシリカ粒を電解還元した後の小型ルツボ電極の断面写真。電位: 0.5 V (vs. Ca^{2+}/Ca)。時間: 20 分。温度: 1123 K。

次に、還元速度の電解電位依存性を調べた。粒径が 0.10-0.25 mm の粉末状 SiO_2 を用い、0.6 V、0.8 V、1.0 V および 1.2 V (vs. Ca^{2+}/Ca) の電位で 20 分間電解した作用極の断面写真を図 13 に示す。電解電位が卑になるほど、より厚い茶褐色の生成 Si 層が観測された。すなわち、卑な電位で電解する方が、還元速度が大きいことが確認された。

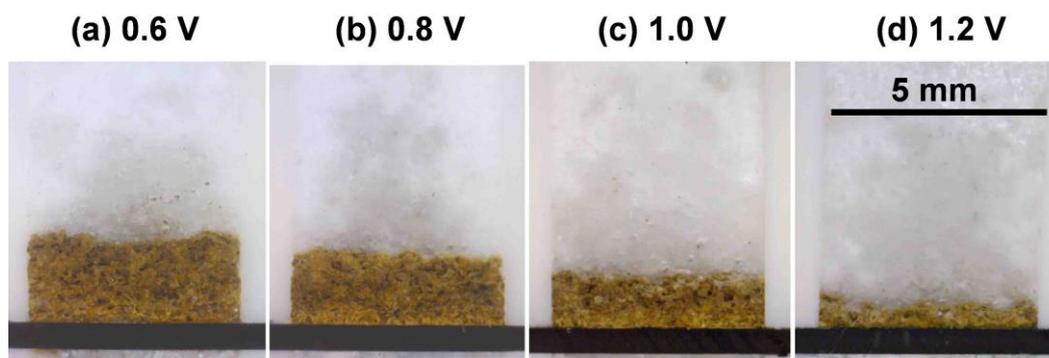


図 13 熔融 CaCl_2 中でシリカ粒を種々の電位で電解還元した後の小型ルツボ電極の断面写真。シリカ粒径: 0.10-0.25 mm。時間: 20 分。温度: 1123 K。

ここまでの検討結果から、シリカ粒径は小さい方が、電解電位は卑な方が還元速度が大きいことが分かった。そこで本プロセスの原理上の還元速度を以下のように検討した。小型アルミナ管の底面に Si 板電極を配置した電極を準備し、その内部に粒状シリカ(粒径 0.1 mm 以下)を充填して、0.5 V (vs. Ca²⁺/Ca)で 10~240 分間電解した。電解還元による試料重量の減少は、SiO₂ から Si への還元量に比例する。そこで、反応前後の試料重量の変化を測定し、SiO₂ 粒子の還元率(F)ならびに、陰極における幾何断面積(A)当たりの実効電流密度(J)を計算した。

$$F = \frac{(W_{\text{bef.}} - W_{\text{aft.}}) \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{2M_{\text{O}}}}{W_{\text{bef.}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$J = \frac{\frac{W_{\text{bef.}} - W_{\text{aft.}}}{2M_{\text{O}}} \times 4e \cdot N_{\text{A}}}{A \cdot t} \quad (2)$$

ここで $W_{\text{bef.}}$ と $W_{\text{aft.}}$ は電解前後の試料重量、 M_{SiO_2} と M_{O} は SiO₂ と O の化学式量、 e は電気素量、 N_{A} はアボガドロ数、 t は電解時間である。計算結果を図 14 に示す。実効電流密度は電解初期(20 分)において約 0.7 A cm⁻² であり、還元の進行とともに値が減少していくことがわかった。還元率は 240 分後には約 80%に到達した。なお、電解初期における電流密度の約 0.7 A cm⁻² は、ホール・エルー法による Al 電解製錬と同等の値である。この結果から、熔融塩中における固体シリカの直接電解還元は、新たな太陽電池級シリコン製造法として十分に高い生産性を有するものと期待される。

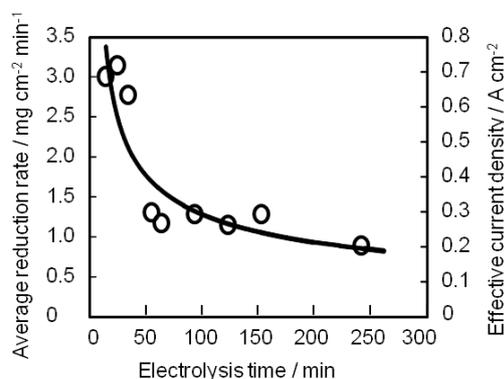


図 14 粒状シリカの電解還元における平均還元速度(左軸)と実効電流密度(右軸)の電解時間依存性。

電解還元により生成したシリコンの純度を GD-MS(グロー放電質量分析)により評価した。現在までに得られているシリコン中の不純度濃度を表 7 に示す。参考として、SOG-Si 許容濃度、偏析係数、偏析係数から計算される目標値、精製 SiO₂ 中の典型的な濃度も示す。この表から分かるように、軽元素である B、P、C は熔融凝固によって除去しづらいため、目標値自体が小さな値となっている。これまでに B、P、C 以外は目標値を達成することができた。一方、B=0.47 ppm、P=0.39 ppm であり、目標値まであと少し及ばなかった。ここで、不純物混入の主な原因は、石英ルツボと参照極の構成材料であるムライト管と推定される。そこで、シリコンルツボを使用し、参照極を使用しない 2 電極式で電解を行うことが有効と考えられる。

また、電解還元で得られたシリコンを原料として、浮遊帯溶融(FZ)法により Si 結晶棒の作製を試みた。図 15(a)に電解還元後に HCl 処理および HF 処理をして得られた粉末シリコンを、(b)に粉末シリコンから FZ 法により作製された Si 結晶棒の写真を示す。このように、Si 結晶棒が作製できるようになったため、厚さ 1 mm 程度にスライスし、所定の表面処理(HF によるエッチングおよびヨウ素エタノール処理)を行い、 μ -PCD 法によるライフタイム測定を行った。現在のところ、 $1/e$ の値は 0.1 μ s 以下であり、ライフタイムは非常に短い。ここで、比較のため 10N 純度のシリコン結晶を原料として同様の手順で Si 結晶棒を作製しライフタイムを測定したところ、 $1/e$ の値で 1.4 μ s であった。結晶粒界もしくは表面状態が悪影響を及ぼしている可能性があり、FZ 法による結晶成長条件のさらなる最適化および表面処理法の改善が必要である。

表7 シリコン中の典型的な不純物に関する、SOG-Si 許容濃度、偏析係数、目標値、精製 SiO₂ 中の典型的な濃度、電解還元 Si 中の最小濃度

元素	SOG-Si 許容濃度 / mass ppm	偏析係数	目標値 / mass ppm	精製 SiO ₂ 中の 典型的な濃度 / mass ppm	電解還元 Si 中の 最小濃度 / mass ppm
B	0.1-0.3	0.8	0.13-0.38	< 0.05	0.47
P	0.03-0.14	0.35	0.086-0.4	< 0.1	0.39
C	< 10	7×10^{-2}	< 140	300	520
Ca	< 0.2	1.6×10^{-3}	< 125	< 0.5	120
Al	< 0.1	2×10^{-3}	< 50	< 2	10
Ti	< 10^{-3}	9×10^{-6}	< 100	2	1.2
Cr	< 0.1	3×10^{-5}	< 30000	< 0.5	< 0.1
Fe	< 0.1	8×10^{-6}	< 12500	0.3	0.79
Mn	< 0.1	1×10^{-5}	< 10000	< 0.1	< 0.05
Ni	< 0.1	3×10^{-6}	< 30000	< 0.5	< 0.1
Cu	< 0.1	4×10^{-4}	< 250	< 0.5	< 0.1
Mo	< 10^{-4}	4.8×10^{-8}	< 2000	< 0.5	< 0.1
Ag	< 0.1	1×10^{-6}	< 100000	< 1	3.6

HCl処理・HF処理後



(a)

FZ溶融後



(b)

図 15 (a) 電解還元後に HCl 処理および HF 処理をして得られた粉末シリコン. (b) 粉末シリコンから浮遊帯溶融(FZ)法により作製された Si 結晶棒.

b) 連続化プロセスの開発

量産化を考える上で重要となる連続プロセスの開発を目的とした検討を行った。初期検討として、図 16 に示すように、電解槽下部に設置した Si 板上で SiO₂ ペレットを還元する実験を行った。850°C の溶融 CaCl₂ 中において、SiO₂ 還元が進行する電位である 0.8 V (vs. Ca²⁺/Ca) で定電位電解を行ったところ、200-300 mA の還元電流が流れた。得られた試料を XRD 分析した結果、図 17 に示すように、(a) SiO₂ が (b) Si へ還元されたことが確認された。次に、CaCl₂ を溶融させた後にセル上方よりペレットを浴に投入する手法を試みた。図 17(c) に示すように、この方法でも同様に、Si への還元が可能であることが確認された。

上記の結果を踏まえ、図 18 に示す連続化プロセスを提案した。すなわち、底部カソード上で粉末もしくは粒状シリカを電解還元して粉末シリコンを得る。生成した粉末シリコンは溶融塩と一緒にセル外部に取出し、セル上部から原料シリカおよび溶融塩を補充する。これにより、ホール・エルー法と類似の半連続プロセスが可能になる。

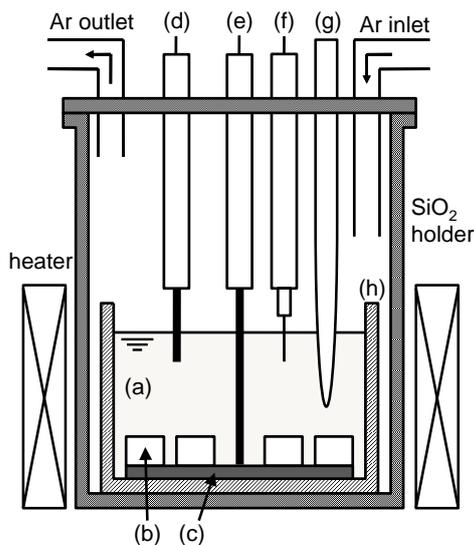


図 16 電解槽下部の Si 板上で電解還元を行う実験装置. (a)溶融 CaCl₂, (b)SiO₂ペレット, (c)Si 板.

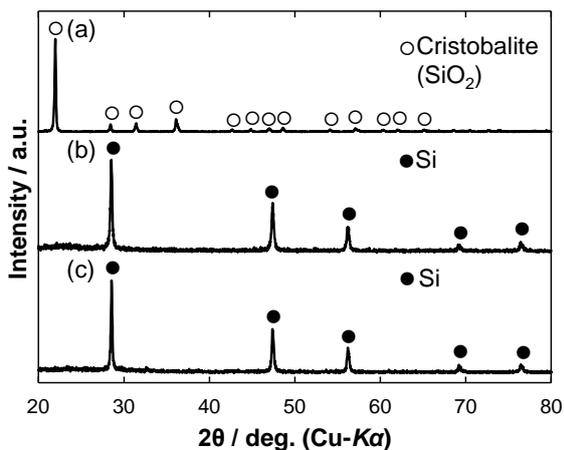


図 17 試料の XRD パターン. (a)SiO₂ペレット, (b)電解還元後(予め載置), (c)電解還元後(溶融後に投入).

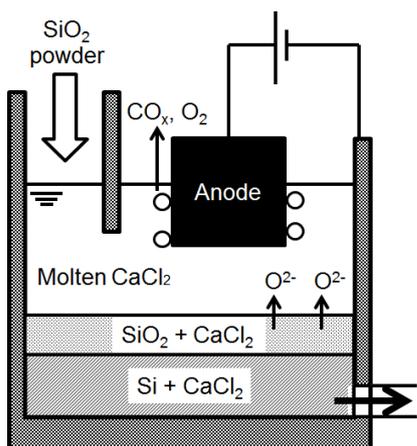


図 18 シリカ電解還元の連続プロセスの概念図.

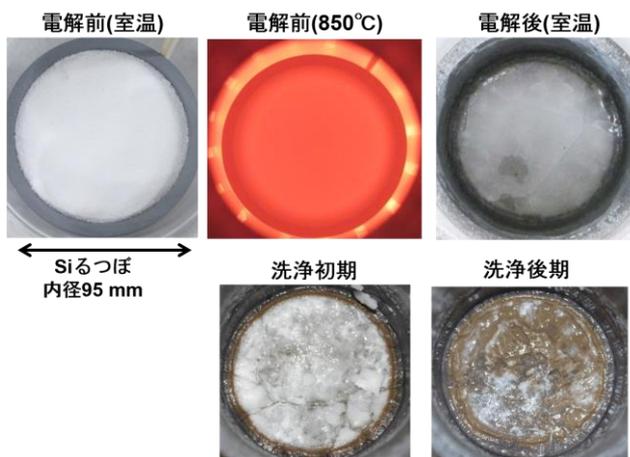


図 19 連続化プロセスのモデル実験. (上段) Si りつぼを陰極とし、底面に配置した粒状シリカを電解還元した。(下段) 降温後に溶融塩を水洗除去した.

連続化プロセスのモデル実験として、シリコンるつぼを陰極とし、850°Cの溶融 CaCl₂ 中において底面に配置した粒状シリカ(15.0 g)を、電位 0.6 V (vs. Ca²⁺/Ca)で約 30 時間電解還元を行った(図 19)。最初の電解還元後に石英管を用いて生成シリコンを溶融塩とともに吸い上げた。ここでは、HCl および HF 洗浄により約 4.2 g のシリコンを回収した。このときの電流効率は 54%であった。次に粒状シリカを添加して 2 回目の電解還元を行った。電解生成物を分析した結果、2 回目もシリコンの生成を確認した。以上より、図 18 に示す連続電解プロセスが原理的に可能であることを実証した。

一方で、図 18 に示す電解プロセスでは、スラリー状のシリコン粉末と溶融塩の混合物をタッピング等でスムーズに移送する課題がある。また、シリコン粉末と溶融塩を分離し、定期的に溶融塩を補充する必要もある。そこで、新たな連続化プロセスとして、液体亜鉛電極上で粒状シリカを電解還元し、液体 Si-Zn 合金として回収する方法を提案した。本

プロセスは図 20 に示すように、(1)SiO₂ から Si-Zn 液体合金を生成する電解工程、(2)降温により Si-Zn 液体合金から Si の一部を析出させて回収する分離工程、(3)一方向凝固や残留 Zn の揮発除去を行う精製工程、から構成される。分離工程後に Si 濃度の下がった Si-Zn 液体合金は、電解工程の陰極として再び使用される。

電解温度である 850℃での液体 Zn の蒸気圧は約 0.54 気圧と高いが、熔融 CaCl₂ の底部に液体 Zn を沈めることで蒸発を殆どゼロに抑えられることが分かった。そこで、液体 Zn 電極上に粒状シリカを配置してサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、図 21 に示すように、1.2 V (vs. Ca²⁺/Ca)付近でシリカ添加前よりも大きな約-100 mA cm⁻²の還元電流が観測された。この電流は、SiO₂ の還元起因すると考えられ、電解生成物は液体 Si-Zn 合金と予想される。そこで、SiO₂ 添加後の Zn 電極を 0.90 V で 1 時間電解し、試料を空冷した後に分析した。得られた試料の断面 SEM 像を図 22 に示す。EDX 分析も行った結果、Zn マトリックス中に粒径 2~30 μm 程度の Si 粒子が分布していることが確認された。1123 K では液体 Zn 中への Si 溶解度は 6 at%であるが、常温では固体 Zn 中への Si 溶解度はほとんどないため、SiO₂ の電解還元により液体 Zn 中に溶解した Si 成分が、冷却時に相分離したものと考えられる。

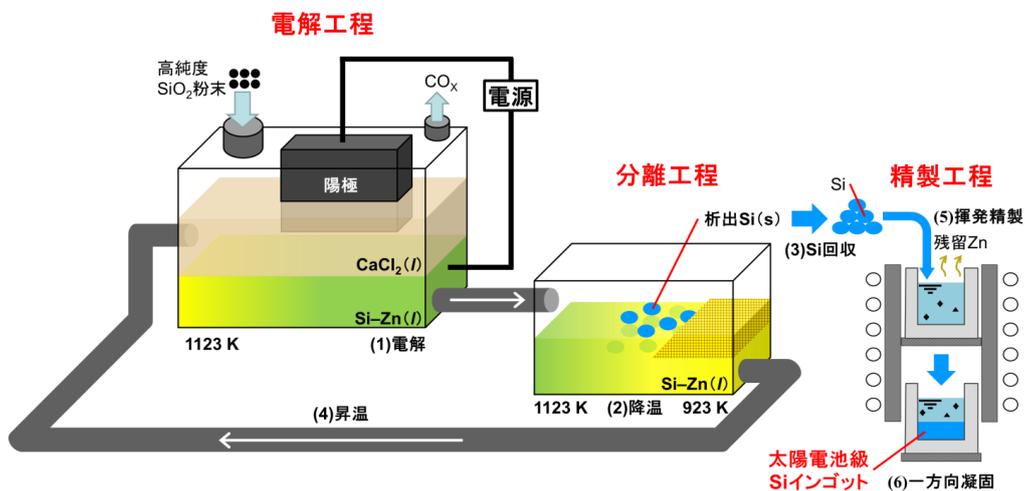


図 20 液体 Zn-Si 合金カソードを用いる新たなシリカ電解還元プロセスの概念図。

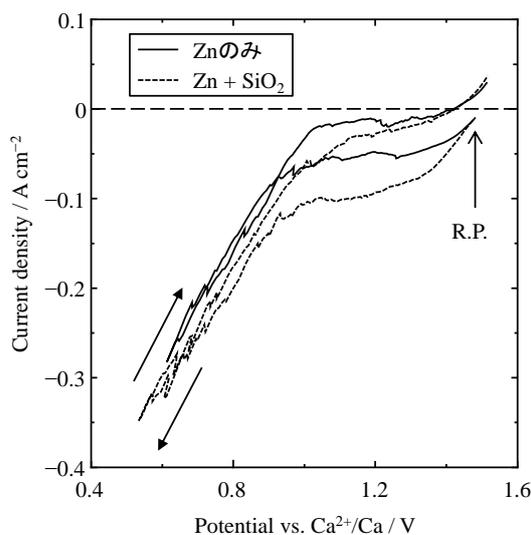


図 21 熔融 CaCl₂ 中における Zn 電極のサイクリックボルタモグラム. 温度: 1123 K.

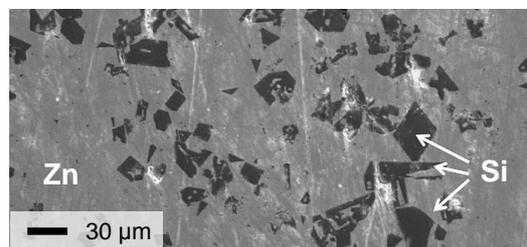


図 22 熔融 CaCl₂ 中において SiO₂(0.30 g) 添加後の Zn 電極(1.30 g)を 0.90 V で 1 時間定電位電解した試料の断面 SEM 像. 温度: 1123 K.

4. 3 新規高温迅速反応の解析とプロセスの検討（早稲田大学グループ、京都大学グループ）

(1) 研究実施内容及び成果

a) 電気炉内の炭素熱還元反応解析

新規珪藻土プロセスの開発に加え、SOG-Si 製造の喫緊の課題への即効的な対応という観点からは、現行の白珪石原料からの炭素熱還元プロセスに対しても、反応系の詳細な解析とそれに基づくプロセス最適化による反応迅速化・低コスト化を図ることが重要である。特に工業電気炉内における炭素熱還元反応は膨大な熱量を消費するため、より高効率なプロセス設計がなされれば、SOG-Si 製造の低コスト化に即効的に貢献することが期待される。そのような観点から、前項に示したような「反応系のモデル化による詳細な解析と、それに基づくプロセス最適化設計」のスキルを活用し、炭素熱還元反応プロセスの詳細な検討および最適化を試みた。

b) 化学還元による新規還元法

新たなシリカ還元プロセス技術の開発を目的として、 CaH_2 等を還元剤に用いる可能性について検討を行った。 SiO_2 粉末と CaH_2 粉末もしくは Ca 粒をモル比 1:1 で混合・ペレット化し、 1100°C に加熱した。また、 SiO_2 粉末と金属 Ca をモル比 1:1 で混合したペレットも作成し、 1100°C に加熱した。得られた試料を塩酸およびフッ酸で処理した後に、XRD 測定を行った結果、 1100°C 加熱の試料で Si の生成が確認された。また、SEM 観察を行ったところ(図 23)、還元剤に CaH_2 を用いた場合には粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粉末が生成していた。一方、 Ca を用いた場合には、表面が平滑になった $100\ \mu\text{m}$ 程度の粒子が得られた。このことから、前者では融解が起こらなかったのに対し、後者では融解が起こったものと考えられる。原因としては、 CaH_2 の熱分解が吸熱反応であるために、還元反応による発熱量の一部が熱分解反応に使われたためと考えられる。また、 Ca を用いた際の、ペレット近傍の温度を熱電対で測定したところ、図 24 に示すように、急激な還元反応により Si の融点を超えていることが確認された。

また、 Mg を還元剤とする検討も行った。シリカと Mg 金属の混合粉末(約 8 g)を小型黒鉛ルツボ内に充填し 950°C に加熱すると Si が生成することを明らかにした。可視化実験によりテルミット反応による急激な発熱が起きていること、および in-situ 温度測定により反応熱で Si の融点を超えることも確認した。

さらに、 Al を還元剤とする検討も行った。シリカと Al 金属の混合粉末(約 9 g)を小型黒鉛ルツボ内に充填し 950°C に加熱すると Si が生成することを明らかにした。可視化実験によりテルミット反応による急激な発熱が起きていること、および in-situ 温度測定により反応熱で Si の融点を超えることも確認した。

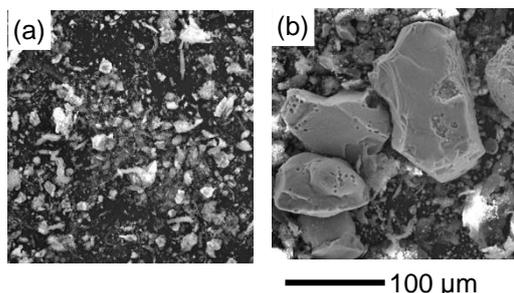


図 23 (a) CaH_2 もしくは (b) Ca を用いてシリカ粉末を還元させた後の試料の SEM 像. 加熱温度: 1100°C

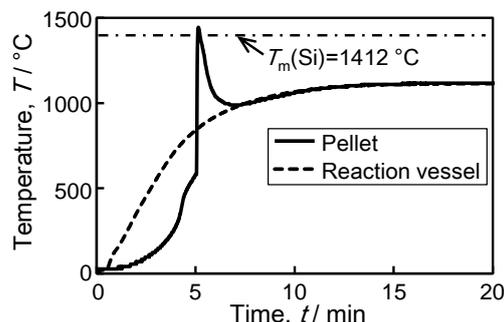


図 24 Ca を用いてシリカ粉末を還元させた際のペレット近傍温度および反応容器温度の経時変化. 加熱温度: 1100°C

3. 4 太陽電池構造形成連続プロセスの開発（早稲田大学グループ、京都大学グループ）

a) 柱状基体もしくは平板基体へのシリコン電析

溶融 $\text{KF}\cdot\text{KCl}$ (650°C)中において K_2SiF_6 を添加した系において、 Si(IV) イオンから柱状基体上へのシリコン電析が可能であることを確認した。柱状基体として直径 1 mm の Mo 線、 W 線、 Ag 線を検討し、 Ag が最もシリコンとの密着性が良いことが分かった。

650°C における Si(IV) イオンからの Si 電析について、電解電位や Si(IV) イオン濃度が電析物形態や密着性へ及ぼす影響を調べ、電解条件の最適化を行った。その結果、図 25 に示すように膜厚約 $200\ \mu\text{m}$ の緻密な Si 膜を得ることに成功した。

得られた Si 膜について電子後方散乱回折(EBSD)により分析したところ、 650°C での電析では緻密 Si 膜は得られるものの、結晶子サイズが $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが分かった。そこで結晶子サイズの増大を期待して、電析温度を 750°C とした。得られた電析 Si 膜の(a)断面 SEM 像および(b) EBSD マッピングを図 26 に示す。これより、 Si 結晶が柱状に成長しており、最大で結晶子サイズが約 $10\times 35\ \mu\text{m}$ であることが確認された。

さらに、電析温度を 800°C とし、基体の形状を柱状から平板状へと変えて検討した。その結果、図 27 の(a)断面 SEM 像に示すように、厚さ約 $50\ \mu\text{m}$ の緻密かつ平滑なシリコン膜を得ることに成功した。また、(b) EBSD マッピングの結果、結晶子サイズは $30\ \mu\text{m}$ 程度のものが多く存在することも分かった。

基板材料としては、より安価なグラファイトでも結晶性 Si が得られることが分かっており、新たな太陽電池用 Si 膜の製造法への展開が期待される。

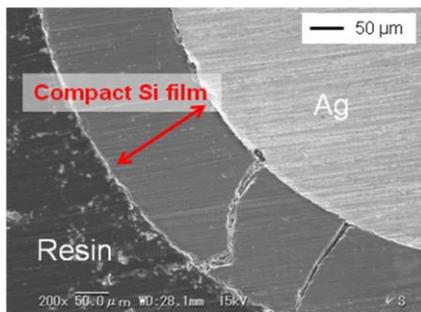


図 25 650°C の溶融 $\text{KF}\cdot\text{KCl}$ 系からの電析で得られた緻密シリコン膜。

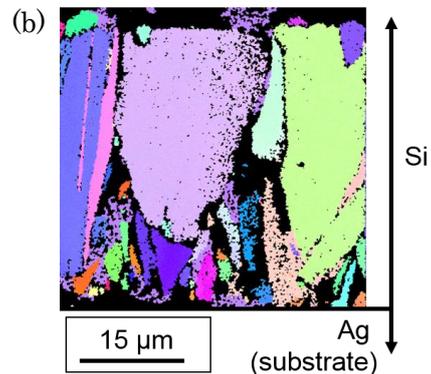
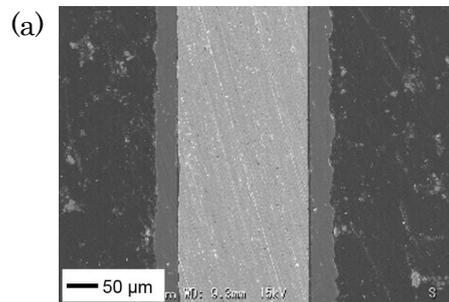


図 27 800°C の溶融 $\text{KF}\cdot\text{KCl}$ 系から得られた電析 Si 膜。(a) 断面 SEM 像, (b) EBSD マッピング。

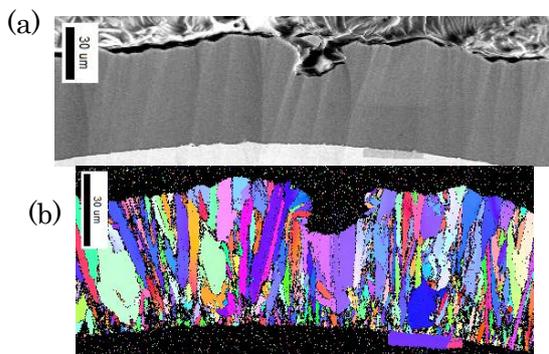
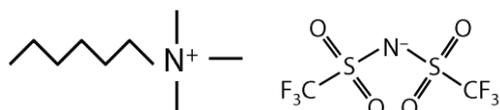


図 26 750°C の溶融 $\text{KF}\cdot\text{KCl}$ 系から得られた電析 Si 膜。(a) 断面 SEM 像, (b) EBSD マッピング。

b) 連続プロセスのための解析と要素技術開発

電解析出反応によりセル形状を見越したシリコン薄膜を形成するための基礎検討を行っている。前項に示したように熔融塩電解法により上記のように Si 薄膜の形成が可能であるが、このような電解反応プロセスの詳細を解析するため、室温でも液体状態であるイオン液体を適用したモデル電解系を用い、反応機構の解析を行い、電極表面とイオン性電解液界面反応に関する知見を得ることねらい以下のような検討を行っている。まず基礎的検討として、Au 蒸着層 (200 nm 厚)を形成した n-Si (111) 基板にを作用電極として用い、電解液には下記のイオン液体 trimethyl-n-hexylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid(TMHATFSI)を用いた。



これに Si 源として SiCl₄を添加し、Ar 雰囲気下で電析を行った。その際の挙動を電流電位曲線およびインピーダンス型電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 法を用いて解析した。微細形態解析には走査型電子顕微鏡、薄膜形成状態の解析にラマン分光法を用いた。

図 28 に析出した薄膜の断面 SEM 像を示す。図より緻密な連続膜が形成されていることがわかる。また図 29 に示す CV 中の質量変化および電流密度の結果から、-2.0 V 程度から SiCl₄の還元反応により Si の析出が確認された。しかし、SiCl₄の還元反応は複数の素過程から成り立つと考えられるため、電位によって反応が異なると考えられる。各電位における定電位電析中の質量変化を in-situ で測定したところ Si の析出速度の違いが確認された。また組成分析を行ったところ、Si と O の元素比から SiO_xの存在が確認され、C の元素比よりイオン液体の膜中への取り込みが示唆された。そこで、EQCM 法と組成分析の結果を対応させ、Si 析出に相当する質量と電気量密度との関係から Si 析出過程の解析を試みた。その結果、印加電圧が-2.0 V 程度の場合には、4 電子反応に近い反応が進行し、-3.0 V のより卑な電位下ではイオン液体による副反応が起きていることが推定された。また各電位におけるラマン散乱分光分析を行った結果、得られたスペクトルからアモルファス Si の存在が確認された。さらにイオン液体分子種の存在が示唆された。さらに現在反応界面におけるイオン液体分子種の状態に関する解析を進めているが、このようなイオン液体系からの電析および電極反応は、新規機能材料創製あるいは高エネルギー密度二次電池・キャパシタなどへの応用が期待され、多方面において数多くの研究がなされているが、本研究における Si 種の反応挙動の詳細な解析はこれらの分野に重要な知見を与えるものであり、その波及効果も期待される。

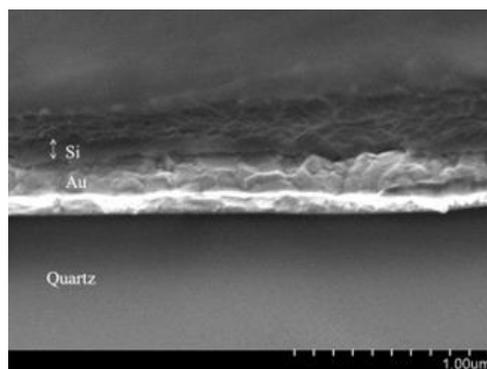


図 28 電析 Si 膜の断面 SEM 像

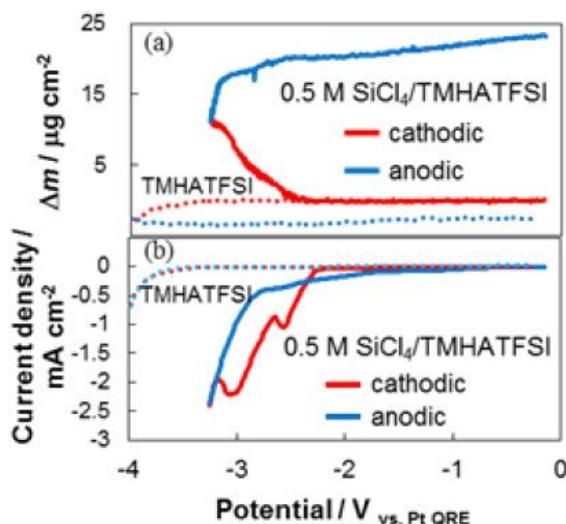


図 29 電位掃引に伴う電流密度および質量変化の同時計測 (EQCM)

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 18件)

1. T. Homma, J. Komadina, Y. Nakano, T. Ouchi, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Nishimura, Y. Fukunaka, "Templated Electrodeposition of Silicon Nanowires from Ionic Liquid," *Electrochem. Soc. Trans.*, Vol. 41, No. 46, pp.9-15, 2012 (DOI: 10.1149/1.4729177)
2. T. Toba, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Fundamental Study on Reduction Rate for Electrolytic Reduction of SiO₂ Powder in Molten CaCl₂", *ECS Transactions*, vol. 50, No. 11, pp.119-126, 2013 (DOI: 10.1149/05011.0119ecst)
3. N. Matsuo, Y. Matsui, Y. Fukunaka and T. Homma, "Solvent Extraction using Microchannel System for High Purification of Silica", *ECS Transactions*, vol. 50, No. 48, pp.103-108, 2013 (DOI: 10.1149/05048.0103ecst)
4. Y. Ishibashi, T. Akiyoshi, J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, "The Effect of the Deposition Conditions on the Electrodeposition of Si Nanopillars in TMHATFSI", *ECS Transactions*, vol. 50, No. 48, pp.117-126, 2013 (DOI: 10.1149/05048.0117ecst)
5. J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Fukunaka, T. Homma, "Electrochemical quartz crystal microbalance study of Si electrodeposition in ionic liquid", *Electrochimica Acta*, vol. 100, pp.236-241, 2013 (DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.043)
6. T. Toba, K. Yasuda, T. Nohira, Xiao Yang, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Electrolytic Reduction of SiO₂ Granules in Molten CaCl₂", *Electrochemistry*, vol. 81, No.7, pp.559-565, 2013 (DOI: 10.5796/electrochemistry.81.559)
7. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "Reaction Behavior of Stratified SiO₂ Granules during Electrochemical Reduction in Molten CaCl₂", *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 45B, pp. 1337-1344, 2014 (DOI:10.1007/s11663-014-0056-5).
8. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "Kinetic Characteristics of Electrochemical Reduction of SiO₂ Granules in Molten CaCl₂", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, No. 7, pp. D3116-D3119, 2014 (DOI: 10.1149/2.017407jes)
9. N. Matsuo, Y. Matsui, Y. Fukunaka, T. Homma, "Boron Extraction with 2-Ethyl-1,3-hexanediol 1 Using a Microchannel Device for High-Purity Source of Solar-Grade Silicon", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, No. 5, pp.E93-E96, 2014 (DOI: 10.1149/2.080405jes).
10. K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "A New Electrodeposition Process of Crystalline Silicon Utilizing Water-Soluble KF-KCl Molten Salt," *ECS Transactions*, Vol. 64, No. 4, pp. 285-291, 2014 (DOI: 10.1149/06404.0285ecst).
11. N. Matsuo, T. Ishihara, T. Oyanagi, K. Nakajima, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, T. Homma, "Elimination of Boron from Soluble Silica Via Solvent Extraction with 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol Using a Multistage Flow-Type Reactor," *ECS Transactions*, Vol. 64, No. 45, pp. 91-97, 2015 (DOI: 10.1149/06445.0091ecst).
12. K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "Silicon Electrodeposition in Water-Soluble KF-KCl Molten Salt: Investigations on the Reduction of Si(IV) Ions", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 162, No. 9, pp. D444-D448, 2015 (DOI: 10.1149/2.0441509jes).
13. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "The Role of Granule Size on the Kinetics of Electrochemical Reduction of SiO₂ Granules in Molten CaCl₂", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 47B, pp. 788-797, 2015 (DOI: 10.1007/s11663-015-0456-1).
14. Y. Tsuyuki, T.A.P. Huynh, J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, "Electrochemical quartz crystal microbalance, X-ray photoelectron spectroscopy, and Raman spectroscopy analysis of SiCl₄ reduction in ionic liquids", *Electrochim. Acta*, 183, 49, 2015 (DOI: 10.1016/j.electacta.2015.04.167).
15. K. Yasuda, K. Maeda, T. Nohira, R. Hagiwara and T. Homma, "Silicon Electrodeposition in Water-Soluble KF-KCl Molten Salt: Optimization of Electrolysis Conditions at 923 K", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 163, No. 3, pp. D95-D99, 2016 (DOI: 10.1149/2.0791603jes).

16. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "Cathodic potential dependence of electrochemical reduction of SiO₂ granules in molten CaCl₂", Metallurgical and Materials Transactions E, Vol. 3, No. 3, pp. 145-155, 2016 (DOI: 10.1007/s40553-016-0081-1).
17. K. Yasuda, K. Maeda, R. Hagiwara, T. Homma, T. Nohira, "Silicon Electrodeposition in a Water-Soluble KF-KCl Molten Salt: Utilization of SiCl₄ as Si Source", J. Electrochem. Soc., Vol. 164, No. 2, pp. D67-D71, 2017 (DOI: 10.1149/2.0641702jes). Editor's Choice Paper).
18. K. Yasuda, T. Shima, R. Hagiwara, T. Homma, T. Nohira, "Electrolytic Production of Silicon Using Liquid Zinc Alloy in Molten CaCl₂", J. Electrochem. Soc., Vol. 164, No. 8, pp. H5049-H5056, 2017 (DOI: 10.1149/2.0121708jes).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. T. Homma, N. Matsuo, X. Yang, K. Yasuda, Y. Fukunaka, T. Nohira, "High Purity Silicon Materials Prepared Through Wet-chemical And Electrochemical Approaches," Electrochim. Acta Vol. 179, pp. 512-518, 2015 (DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.148). (招待論文)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 8 件、国際会議 10 件)

〈国内〉

1. 野平俊之(京都大学)、“新たな太陽電池用シリコン製造法を目指して:溶融塩中におけるシリカの直接電解還元”、第2回 SPERC スマートエネルギー工学講演会、岩手大学、2013年4月1日
2. 野平俊之(京都大学)、“溶融塩電解によるシリコン製造”、電解科学技術委員会第92回委員会、電気化学学会会議室、東京、2014年2月4日
3. 國本雅宏(早大) “量子化学計算を用いた固液・液液界面反応解析”、日本鉄鋼協会第168回秋季講演大会、名古屋大学、名古屋、2014年9月26日
4. 楊肖(京都大学)、“粉末状 SiO₂ の溶融塩電解還元による高純度 Si の製造”、電気化学会ナノ・マイクロファブ리케이션研究会 表面技術協会表協エレクトロニクス部会合同研究会、早稲田大学、2014年12月12日
5. 安田幸司(京都大学)、“液体亜鉛合金を用いたシリコンの電解製錬法の開発”、第186回溶融塩委員会、京都大学芝蘭会館、2015年2月4日
6. 野平俊之、“溶融塩からのタンゲステンおよびシリコン電析”、表面技術協会第131回講演大会、関東学院大学、2015年3月4日
7. 野平俊之、“溶融塩電解を用いた太陽電池用シリコンの製造”、第16回京都大学宇治キャンパス産学交流会、京都大学宇治キャンパス、2015年6月23日
8. 國本雅宏、“Quantum Chemical Calculation of Interfacial Reaction in Electrochemical Deposition”、平成27年度第1回 CMRI 研究会、東北大学青葉山東キャンパス、2015年6月23日

〈国際〉

1. T. Homma, J. Komadina, Y. Nakano, T. Ouchi, T. Akiyoshi, Y. Iishibashi, Y. Nishimura, T. Nishida, Y. Fukunaka, "Templated electrodeposition of Si nanowires and arrays from ionic liquid," The 220th Meeting of the Electrochemical Society, Boston, USA, 2011.10.11
2. T. Nohira, T. Toba, K. Kobayashi, K. Yasuda, R. Hagiwara, K. Yamada, K. Miura, "Production of Solar-Grade Si from High-Purity SiO₂", The 220th Meeting of the Electrochemical Society, Boston, USA, 2011.10.11
3. T. Nohira, T. Toba, K. Kobayashi, K. Yasuda, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, "Electrochemical Reduction of SiO₂ in Molten CaCl₂ for the Production of SOG-Si", International Symposium on Materials Science –Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability–, Osaka, Japan, 2011.11.29

4. T. Homma, "Electrodeposition of Si Nanopatterns from Ionic Liquid," 9th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2012), Linz, Austria, 2012.8.15
5. T. Homma, T. Nohira, Y. Fukunaka, "Electrodeposition in Ionic Liquid," Gordon Research Conference on Electrodeposition, Maine, USA, 2012.7.29
6. T. Homma, Y. Fukunaka, Y. Ishibashi, J. Komadina, "Electrodeposition process to form patterned Si nanostructures", The 13th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Pretoria, South Africa, April 7-10, 2013.
7. T. Homma, Y. Fukunaka, T. Nohira, "High Purity of Silicon Materials Prepared Through Wet-chemical and Electrochemical Approaches," 65th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lausanne, Switzerland, 2014.9.2.
8. T. Homma, "Purification of Silica for Solar Grade Silicon Production using Liquid-Liquid Interfacial Process," 13th International Fisher Symposium, Lübeck, Germany, 2015.6.9.
9. T. Nohira, "A Novel Electrodeposition Process of Crystalline Silicon Using Water-Soluble KF-KCl Molten Salt," The 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Northeastern University, Shenyang, China, 2015.6.11.
10. T. Homma, M. Kunimoto, X. Yang, K. Yasuda, Y. Fukunaka, T. Nohira, "Preparation of Solar-Grade Silicon By Chemical and Electrochemical Processes", 229th Electrochemical Society Meeting, San Diego, USA, 2016.6.11.

② 口頭発表 (国内会議 47 件、国際会議 29 件)

〈国内〉

1. 安田幸司、水谷陽介、野平俊之、萩原理加、本間敬之、金属水素化物を還元剤に用いた太陽電池級シリコン製造法、平成 24 年度資源・素材学会春季大会、東京大学本郷キャンパス、2012 年 3 月 27 日
2. 水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、水素化カルシウムを還元剤に用いた二酸化ケイ素からのシリコン製造、平成 24 年度資源・素材学会春季大会、東京大学本郷キャンパス、2012 年 3 月 27 日
3. 鳥羽哲也、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、熔融 CaCl₂ 中での粉末状 SiO₂ の電解還元における還元速度向上の検討、電気化学会第 79 回大会、アクトシティ浜松、2012 年 3 月 31 日
4. 秋吉貴裕、石橋瑤子、Jason Komadina、福中康博、本間敬之、室温イオン液体からの Si 電析薄膜形成プロセスの検討、表面技術協会第 126 回講演大会、室蘭工業大学、2012 年 9 月 27 日
5. 松井雄希、松尾伸史、福中康博、本間敬之、マイクロ流路を用いた溶媒抽出法によるシリカ精製プロセスに関する検討、表面技術協会第 126 回講演大会、室蘭工業大学、2012 年 9 月 28 日
6. 鳥羽哲也、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、熔融 CaCl₂ 中における粉末状 SiO₂ 電解還元に関するプロセス検討、第 36 回電解技術討論会、滋賀県立大学、2012 年 10 月 26 日
7. 板倉大地、水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、金属マグネシウムおよび水素化マグネシウムとシリカを用いたシリコン製造法、平成 24 年度資源・素材学会関西支部若手研究者・学生のための研究発表会、京都大学、2012 年 11 月 27 日
8. 板倉大地、水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、水素化物の熱分解により得たマグネシウム粉末によるシリカの還元、平成 25 年度資源・素材学会春季大会、千葉工業大学、2013 年 3 月 28 日
9. 石原貴史、松井雄希、松尾伸史、福中康博、本間敬之、マイクロ流路を用いた 2-ethyl-hexanediol によるシリカからのホウ素抽出プロセスの検討、電気化学会第 80 回大会、東北大学、2013 年 3 月 29 日

10. 露木康博、石橋瑤子、秋吉貴裕、 Jason Komadina、福中康博、本間敬之、イオン液体からの Si 電析薄膜の析出過程および形成状態の解析、電気化学会第 80 回大会、東北大学、2013 年 3 月 29 日
11. 石橋瑤子、露木康博、J. Komadina、福中康博、本間敬之、“室温イオン液体を用いた電析法による Si ナノ構造体の作製”、2013 年電気化学秋季大会、東京工業大学、2013 年 9 月 27-28 日
12. 松井雄希、石原貴史、松尾伸史、福中康博、本間敬之、“流路型デバイスを用いたシリカ中からの軽元素除去プロセスの高効率化”、2013 年電気化学秋季大会、東京工業大学、2013 年 9 月 27-28 日
13. 板倉大地、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“シリカとアルカリ土類金属のテルミット反応によるシリコン生成とその場温度測定”、平成 25 年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会、北海道大学、2013 年 9 月 3-5 日
14. 楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl₂ 中における粉末状 SiO₂ 電解還元機構の解明”、第 37 回電解技術討論会、大阪府立大学 I-site なんば、2013 年 11 月 14-15 日
15. 安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“熔融 CaCl₂ 中における SiO₂ 電解への液体 Si-Zn 合金陰極の使用に関する検討”、第 45 回熔融塩化学討論会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2013 年 11 月 20-21 日
16. 島尾武征、楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl₂ 中における液体亜鉛電極の電気化学的挙動”、第 45 回熔融塩化学討論会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2013 年 11 月 20-21 日
17. 前田一真、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“KF-KCl-K₂SiF₆ 中におけるシリコンの電析反応”、第 45 回熔融塩化学討論会、慶應義塾大学日吉キャンパス、2013 年 11 月 20-21 日
18. 小柳高宏、松井雄希、松尾伸史、福中康博、本間敬之、“流路型デバイスを用いた 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol によるシリカからの高効率ホウ素除去の検討”、電気化学会第 81 回大会、2014 年 3 月 26-28 日
19. 安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“KF-KCl-K₂SiF₆ 熔融塩中におけるシリコン電析”、資源・素材学会 平成 26 年春季大会、東京大学生産技術研究所、2014 年 3 月 26-28 日
20. 楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl₂ 中での粉末状 SiO₂ の直接電解還元”、電気化学会第 81 回大会、関西大学、2014 年 3 月 29-31 日
21. 楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl₂ 中における粉末状 SiO₂ 電解還元の反応機構と反応速度論的解析”、資源・素材 2014(熊本)大会、熊本大学、2014 年 9 月 15-17 日
22. 安田幸司、“高温電気化学や金属熱還元を用いた特殊金属の製造法”、資源・素材学会平成 26 年度秋季大会、熊本大学、2014 年 9 月 15-17 日
23. 安田幸司、前田一真、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“フッ化物-塩化物高温熔融塩を用いたシリコンの電気めっき法”、第 130 回表面技術協会講演会、京都大学、2014 年 9 月 22-23 日
24. 安田幸司、島尾武征、楊肖、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“液体 Zn との合金化反応を利用した熔融 CaCl₂ 中における SiO₂ 電解還元プロセスの開発”、第 38 回電解技術討論会、埼玉大学、2014 年 11 月 13-14 日
25. 楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl₂ 中における粉末状 SiO₂ 電解還元の反応機構と速度解析”、第 38 回電解技術討論会、埼玉大学、2014 年 11 月 13-14 日
26. 島尾武征、楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 KF-KCl-K₂SiF₆ 中における結晶シリコン膜電析の最適化とシリコン源としての

SiCl₄の可能性”、第46回溶融塩化学討論会、かずさアカデミアホール、木更津市、2014年11月13-14日

27. 島尾武征、楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“溶融 CaCl₂ 中における液体 Zn 電極を用いた SiO₂ 電解還元プロセスの開発”、第46回溶融塩化学討論会、かずさアカデミアホール、木更津市、2014年11月13-14日
28. 安田幸司、島尾武征、楊肖、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“溶融 CaCl₂ 中における液体 Si-Zn 合金からの Si 析出挙動”、電気化学会第82回大会、横浜国立大学、2015年3月15-17日
29. 小柳高宏、國本雅宏、松尾伸史、福中康博、本間敬之、“流路型リアクターを用いたホウ素抽出過程のラマン分光法による in situ 解析”、電気化学会第82回大会、横浜国立大学、2015年3月15-17日
30. 田村理沙、國本雅宏、福中康博、中井浩巳、本間敬之、“シリカ溶液精製プロセスにおけるホウ素抽出反応機構の理論的解析”、電気化学会第82回大会、横浜国立大学、2015年3月15-17日
31. 安田幸司、島尾武征、楊肖、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“溶融 CaCl₂ 中における液体 Si-Zn 合金を用いた SiO₂ 直接電解還元”、資源・素材学会平成27年度春季大会、千葉工業大学津田沼キャンパス、2015年3月27-29日
32. 安田幸司、“溶融 CaCl₂ 中における固体 Si と液体 Zn との合金化速度の測定”、資源・素材学会平成27年度秋季大会、愛媛大学、2015年9月10日
33. 続木南、有機溶媒中での電析 Si 薄膜の作製と組成評価、2015年電気化学秋季大会、埼玉工業大学、2015/9/12
34. 佐伯一麦、易溶性 KF-KCl 溶融塩中からの結晶 Si 膜電析の最適条件に与える温度の影響、第47回溶融塩化学討論会、神戸大学、2015/10/29
35. 井戸彬文、溶融 CaCl₂ 中における液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時の不純物偏析挙動、第47回溶融塩化学討論会、神戸大学、2015/10/29
36. 楊肖、溶融塩電解による新規太陽電池級 Si 製造法の開発、第39回電解技術討論会、山梨大学、2015/11/5
37. 井戸彬文、溶融 CaCl₂ 中における液体 Zn 陰極上での SiO₂ 直接電解還元挙動、電気化学会第83回大会、大阪大学、2016/3/29
38. 佐伯一麦、易水溶性 KF-KCl 溶融塩中からの結晶 Si 膜電析における最適電解条件の検討、電気化学会第83回大会、大阪大学、2016/3/29
39. 藤村樹、イオン液体を用いた Si 電析プロセスにおける SiCl₄ 反応経路の理論的解析、電気化学会第83回大会大阪大学、2016/3/29
40. 安田幸司、溶融塩中における液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時の不純物偏析挙動、資源・素材学会平成28年度秋季大会、岩手大学、2016/9/13
41. 鍾明、溶融 CaCl₂ 中における SiO₂ 粉末の直接電解還元およびその還元速度に関する検討、第40回電解技術討論会、アクトシティ浜松、2016/11/18
42. 安田幸司、溶融 CaCl₂ 中における液体 Si-Zn 合金の電解生成ならびに合金からの Si 析出、第40回電解技術討論会、アクトシティ浜松、2016/11/18
43. 馬元嘉、溶融 CaCl₂-CaO 中における液体 Zn 陰極上での溶解 SiO₂ の電解還元、第48回溶融塩化学討論会、新潟ときめいと、2016/11/24
44. 井戸彬文、溶融 CaCl₂ 中における液体 Zn 陰極上での SiO₂ 電解還元による Si 生成、第48回溶融塩化学討論会、新潟ときめいと、2016/11/24
45. 佐伯一麦、易水溶性 KF-KCl 溶融塩中からの結晶 Si 膜電析、第48回溶融塩化学討論会、新潟ときめいと、2016/11/24
46. 鍾明、溶融 CaCl₂ 中の SiO₂ 直接電解還元で製造した Si の純度およびライフタイム測定、電気化学会第84回大会、首都大学東京、2017/3/25
47. 安田幸司、液体 Si-Zn 合金からの析出および溶融凝固を用いた Si 精製法、資源素材学会平成29年度春季大会、千葉工業大学、2017/3/29

〈国際〉

1. J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Fukunaka, P. Pianetta, T. Homma, "Silicon Bonding State in Films Electrodeposited from SiCl_4 in Ionic Liquid," The 222nd Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 2012.10.8
2. T. Toba, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Fundamental Study on Reduction Rate for Electrolytic Reduction of SiO_2 Powder in Molten CaCl_2 ," The 222nd Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 2012.10.8
3. J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Fukunaka, P. A. Pianetta, T. Homma, "Electrolyte-Electrode Interface and Si Deposition in Ionic Liquid", 223rd Meeting of the Electrochemical Society, Toronto, Ontario, Canada, May 12-16, 2013.
4. J. Komadina, Y. Ishibashi, Y. Tsuyuki, Y. Zhang, Y. Fukunaka, P. A. Pianetta, T. Homma, "Electrolyte-Electrode Interfacial Study for Si Electrodeposition in Ionic Liquid", 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, California, USA, October 27 – November 1, 2013.
5. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Electrochemical reduction behavior of granular SiO_2 in molten CaCl_2 ", 224th ECS Meeting, San Francisco, California, USA, October 27 – November 1, 2013.
6. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Investigation on Electrochemical Reduction Behavior of Granular SiO_2 in Molten CaCl_2 ", TMS 2014 143rd Annual Meeting and Exhibition, San Diego Convention Center, San Diego, California, USA, February 16-20, 2014.
7. K. Yasuda, K. Maeda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "A New Electroplating Method Using Water-soluble Molten KF-KCl Systems", The 9th Workshop on Reactive Metal Processing, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA, February 21-22, 2014.
8. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Direct Electrochemical Reduction of SiO_2 Granules in Molten CaCl_2 ", 7th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, Kambaikan, Doshisha University, Kyoto, Japan, March 16-19, 2014.
9. Y. Fukunaka, K. Shibata, Y. Yasuoka, T. Matsuo, G. Awen, Y. Nishimura, T. Nohira, M. S. Vijaya Kumar, T. Ishikawa and T. Homma, "Silicon Carbide as Carbothermic Reductant", 7th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, Kambaikan, Doshisha University, Kyoto, Japan March 16-19, 2014.
10. T. Nohira, K. Yasuda, R. Hagiwara, T. Homma, "A New Electrodeposition Process of Crystalline Silicon Utilizing Water-Soluble KF-KCl Molten Salt," 226th ECS Meeting, Cancun, Mexico, October 6-9, 2014.
11. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Investigation on mechanism and kinetics of electrochemical reduction of SiO_2 granules in molten CaCl_2 ", TMS 2014 144th Annual Meeting and Exhibition, Orland, Florida, USA, March 15, 2015.
12. M. Kunitomo, Computational and Spectroscopic Study for Reaction Mechanism of Boric Acid Extraction in Micro-Channel Device, 227th Meeting of the Electrochemical Society, Chicago, USA, 2015/5/26
13. Xiao Yang, Development of a lab-scale production process for solar grade silicon via molten salt electrolysis, The 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Northeastern University, Shenyang, China, 2015/6/13
14. Kouji Yasuda, Electrochemical reduction of SiO_2 granules on liquid Zn cathode in molten CaCl_2 , The 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Northeastern University, Shenyang, China 2015/6/13
15. Toshiyuki Nohira, Si Electrodeposition in High Temperature Molten Salt, The 6th International Symposium on Physical Sciences in Space, Doshisha University, Kyoto, Japan 2015/9/16
16. Toshiyuki Nohira, A New Electrodeposition Process of Crystalline Silicon Film Using

- Water-Soluble KF-KCl Molten Salt, The 8th KIFEE Symposium, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2015/9/22
17. Kouji Yasuda, Electrolytic Reduction of SiO₂ on Liquid Zn Cathode in Molten Salt toward Solar-grade Silicon Production, The 8th KIFEE Symposium, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2015/9/22
 18. Xiao Yang, Production of high-purity Si by electrolysis in molten CaCl₂, The 145th Annual Meeting of TMS, Nashville, USA, 2016/2/16
 19. Xiao Yang, Production of high-purity silicon via molten salt electrolysis, The 11th Workshop on Reactive Metal Processing, MIT, Cambridge, USA, 2016/2/19
 20. T. Nohira, K. Saeki, K. Yasuda, R. Hagiwara, T. Homma, Electrodeposition of Crystalline Silicon Films from Molten KF-KCl-K₂SiF₆, The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Seattle, Washington, USA, 2016.5.22-25.
 21. K. Yasuda, A. Ido, T. Shimao, X. Yang, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, Electrolytic Production of High-purity Si Utilizing Zn Alloy in Molten CaCl₂, The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Seattle, Washington, USA, 2016.5.22-25.
 22. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, A Novel Production Process for Solar Grade Si by Electrolysis of Solid SiO₂ in Molten CaCl₂, The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Seattle, Washington, USA, 2016.5.22-25.
 23. K. Yasuda, A. Ido, X. Yang, T. Nohira, R. Hagiwara, Observation of Reaction Interface in the Electrolysis of Covalent SiO₂ in Molten CaCl₂, 5th International Round Table on Titanium Production in Molten Salts, Hokkaido, Japan, 2016.7.10-14.
 24. T. Nohira, K. Saeki, K. Yasuda, R. Hagiwara, T. Homma, Electrodeposition of Crystalline Silicon Films from Water-soluble KF-KCl Molten Salts, The 7th International Symposium of Advanced Energy Science, Kyoto, Japan, 2016.9.5-7.
 25. T. Nohira, K. Saeki, K. Yasuda, R. Hagiwara, T. Homma, Electrodeposition of Crystalline Silicon Films from Water-soluble KF-KCl Molten Salts, Nucleation and Growth Research Conference 2016, Kyoto, Japan, 2016.9.27-29.
 26. T. Nohira, X. Yang, A. Ido, K. Yasuda, R. Hagiwara, T. Homma, Electrochemical Reduction of SiO₂ in Molten CaCl₂, Nucleation and Growth Research Conference 2016, Kyoto, Japan, 2016.9.27-29.
 27. T. Nohira, A. Ido, T. Shimao, X. Yang, K. Yasuda, R. Hagiwara, Takayuki Homma, A New Electrolytic Production Process of Silicon Using Liquid Zn Alloy Cathode in Molten Salt, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016, Waikiki, USA, 2016.10.2-7.
 28. K. Yasuda, K. Saeki, K. Maeda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, Electrodeposition of Si Film from Water-Soluble KF-KCl Molten Salt and Feasibility of SiCl₄ as a Si Source, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016, Waikiki, USA, 2016.10.2-7.
 29. M. Zhong, X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, T. Homma, Kinetic studies on direct electrolytic reduction of SiO₂ granules in molten CaCl₂, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science 2016, Waikiki, USA, 2016.10.2-7.

③ ポスター発表 (国内会議 22 件、国際会議 24 件)
(国内)

1. 水谷陽介、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、シリカおよび水素化カルシウム微粉末を用いた新規シリコン製造法の開発、平成 24 年度資源・素材学会秋季大会、秋田大学、2012 年 9 月 11 日
2. 板倉大地、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“マグネシウム粉末と水素化マグネシウム粉末によるシリカの還元”、第 65 回マテリアルズ・テーラリング研究会、加藤科学振興会軽井沢研修所、2013 年 8 月 1-3 日

3. 前田一真、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“フッ化物-塩化物系熔融塩中における結晶シリコンの電析”、第 65 回マテリアルズ・テラリング研究会、加藤科学振興会軽井沢研修所、2013 年 8 月 1-3 日
4. 板倉大地、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“アルカリ土類金属およびアルカリ土類金属水素化物とシリカのテルミット反応によるシリコン製造”、平成 25 年度第 3 回関西電気化学研究会、産業技術総合研究所 関西センター、2013 年 12 月 7 日
5. 島尾武征、楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl_2 中における液体 Zn 電極を用いた SiO_2 の電解還元”、電気化学会第 81 回大会、関西大学、2014 年 3 月 29-31 日
6. 前田一真、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“易水溶性フッ化物-塩化物混合熔融塩を用いた新規シリコン電析法”、電気化学会第 81 回大会、関西大学、2014 年 3 月 29-31 日
7. 島尾武征、楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl_2 中における液体 Zn 電極を用いた SiO_2 直接電解還元”、第 68 回マテリアルズ・テラリング研究会、加藤科学振興会軽井沢研修所、2014 年 7 月 24-26 日
8. 前田一真、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“易水溶性 KF-KCl 熔融塩を用いた平滑結晶性シリコン電析”、第 68 回マテリアルズ・テラリング研究会、加藤科学振興会軽井沢研修所、2014 年 7 月 24-26 日
9. 前田一真、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“KF-KCl 熔融塩を用いた平滑シリコン電析法”、資源・素材 2014(熊本)大会、熊本大学、2014 年 9 月 15-19 日
10. 島尾武征、楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、“熔融 CaCl_2 中における液体 Zn 電極を用いた SiO_2 直接電解還元プロセスの開発”、2014 年度第 3 回関西電気化学研究会、関西大学、2014 年 12 月 13 日
11. 前田一真、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、“ SiCl_4 をシリコン源とした KF-KCl 熔融塩中からの結晶シリコン膜電析”、2014 年度第 3 回関西電気化学研究会、関西大学、2014 年 12 月 13 日
12. 井戸彬文、熔融 CaCl_2 中における液体 Si-Zn 合金からの Si 析出時の不純物偏析、第 71 回マテリアルズ・テラリング研究会、加藤山崎教育基金軽井沢研修所、2015/8/6
13. 佐伯一麦、易溶性 KF-KCl 熔融塩中からの結晶 Si 膜電析の最適条件に与える温度の影響、第 71 回マテリアルズ・テラリング研究会、加藤山崎教育基金軽井沢研修所、2015/8/6
14. 中嶋一輝、高純度シリカ精製のための酸洗浄における pH の不純物除去率への影響、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、東京、2015/10/13
15. 堀江舜介、高純度シリカ精製にむけた溶液処理プロセスにおける塩基性溶液の影響、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、東京、2015/10/13
16. Y. Akash, Carbothermic Reduction Path of a Silica-Silicon Carbide Pellet Irradiated by Laser Beam、第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、東京、2015/10/13
17. 続木南、有機溶媒中での Si 電析に浴因子が与える影響の検討、表面技術協会 第 133 回講演大会、早稲田大学、東京、2016/3/22
18. 高井秀典、イオン液体中で電析した Si 薄膜に対する熱処理効果、表面技術協会 第 133 回講演大会、早稲田大学、東京、2016/3/22
19. 三村仁起、高純度シリカ精製のための酸洗浄プロセスにおける不純物除去機構の解析、表面技術協会 第 133 回講演大会、早稲田大学、東京、2016/3/22
20. 井戸彬文、楊肖、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、熔融 CaCl_2 中における液体 Zn カソード上での SiO_2 の直接電解還元挙動、第 74 回マテリアルズ・テラリング研究会、軽井沢、2016 年 8 月 4 日

21. 佐伯一麦、安田幸司、野平俊之、萩原理加、本間敬之、易水溶性 KF-KCl 熔融塩中からの結晶 Si 膜電析：電解条件と基板材料の影響、第 74 回マテリアルズ・テーラリング研究会、軽井沢、2016 年 8 月 4 日
22. 鈴木隆、國本雅宏、福中康博、本間敬之、2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol(TMPD)を用いたホウ素の溶媒抽出反応における液液界面状態の解析、第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016、タワーホール船堀、2016 年 11 月 16 日

〈国際〉

1. Y. Mizutani, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "Production Process of Silicon by Reduction of Silica Using Calcium Hydride," 6th KIFEE International Symposium on Environment, Energy, and Materials, Trondheim, Norway, 2012.9.11.
2. N. Matsuo, Y. Matsui, Y. Fukunaka, T. T. Homma, "Solvent Extraction Using Microchannel System for High Purification of Silica," The 222nd Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 2012.10.8
3. Y. Ishibashi, T. Akiyoshi, J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, "The Effect of the Deposition Conditions on the Electrodeposition of Si Nanopillars in TMHATFSI," The 222nd Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii, 2012.10.8
4. T. Toba, K. Yasuda, T. Nohira, X. Yang, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "A Study on Continuous Process for Electrolytic Reduction of SiO₂ Powder in Molten CaCl₂," The 8th Workshop on Reactive Metal Processing, MIT, Cambridge, MA, USA, 2013.3.8.
5. Y. Mizutani, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "New Production Process of Silicon Using Fine Powders of Silica and Calcium Hydride," The 8th Workshop on Reactive Metal Processing, MIT, Cambridge, MA, USA, 2013.3.8.
6. N. Matsuo, Y. Matsui, T. Ishihara, Y. Fukunaka, T. Homma, "Influence of Incorporated Light Elements On Refining Process for High-Purity Silica Using Microchannel Device", 224th Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, California, USA, October 27 – November 1, 2013.
7. N. Matsuo, Y. Matsui, T. Ishihara, Y. Fukunaka, T. Homma, "Elimination of incorporated boron in silica with precipitation control and solvent extraction using a microchannel device for high-purity source of solar-grade silicon", International Symposium on Integration of Chemistry and Bioscience, Waseda University, Tokyo, Japan, January 15, 2014
8. X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "Reaction Behavior and Kinetics of Electrochemical Reduction of SiO₂ Granules in Molten CaCl₂", The 9th Workshop on Reactive Metal Processing, California Institute of Technology, Pasadena, California, USA, February 21-22, 2014.
9. T. Shima, X. Yang, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ichitsubo, K. Masuda, T. Homma, "Electrolytic Reduction of SiO₂ on Liquid Zn Cathode in Molten CaCl₂", 7th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, Kambaikan, Doshisha University, Kyoto, Japan March 16-19, 2014.
10. K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, "New Electrodeposition Process of Silicon Utilizing Water-soluble KF-KCl Molten Salt", 7th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials, Kambaikan, Doshisha University, Kyoto, Japan March 16-19, 2014.
11. N. Matsuo, T. Ishihara, T. Oyanagi, K. Nakajima, Y. Fukunaka, T. Homma, "Elimination of Boron from Soluble Silica via Solvent Extraction with 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol using a Multistage Flow-Type Reactor," 226th ECS Meeting, Cancun, Mexico, October 6-9, 2014.
12. Y. Tsuyuki, A. Pham, J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, "The study of electrodeposition of Si in TMHATFSI-SiCl₄ analyzed by EQCM method," 226th ECS Meeting, Cancun, Mexico, October 6-9, 2014.
13. Y. Tsuyuki, T. Anh Pham H., J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, "EQCM and XPS

Analysis of SiCl₄ Reduction in Ionic Liquids," 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014), Okinawa, Japan, 2014.11.6

14. Kazuma Maeda, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Takayuki Homma, "Electrodeposition of Crystalline Silicon Films in Molten KF-KCl-K₂SiF₆ at 923 K," The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, 2014.11.23.
15. Toshiyuki Nohira, Kazuma Maeda, Kouji Yasuda, Rika Hagiwara, Takayuki Homma, "A New Formation Process of Crystalline Silicon Film by Molten Salt Electrolysis," The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, 2014.11.23.
16. Xiao Yang, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Koki Ichitsubo, Kenta Masuda, Takayuki Homma, "A Novel Process for Solar-grade Silicon Production via Electrolysis of SiO₂ Granules in Molten Salt," The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, 2014.11.23.
17. Takeyuki Shimao, Xiao Yang, Kouji Yasuda, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Koki Ichitsubo, Kenta Masuda, Takayuki Homma, "Electrolytic Reduction of SiO₂ on Liquid Zn Cathode in Molten Salt for Solar-grade Silicon Production," The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, 2014.11.23.
18. Kouji Yasuda, Daichi Itakura, Yosuke Mizutani, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Takayuki Homma, "Production of Si in Thermite Reaction of Silica Using Alkaline Earth Metals," The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, 2014.11.23.
19. Y. Tsuyuki, T. Anh Pham H., J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, "Growth Process of Electrodeposited Si Thin Films in Ionic Liquid for Solar Cell Applications," The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, 2014.11.25.
20. N. Matsuo, T. Ishihara, T. Oyanagi, K. Nakajima, Y. Fukunaka, T. Homma, "Elimination of Light Elements from Soluble Silica via Solvent Extraction using Flow-Type Reactor toward High-Purity Source for Solar-Grade Silicon," The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Kyoto, Japan, 2014.11.25.
21. Kazumi Saeki, Effects of Temperature on the Optimization of Electrodeposition of Crystalline Silicon Films in Water-soluble KF-KCl Molten Salt, The 8th KIFEE Symposium, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2015/9/22
22. Akifumi Ido, Impurity Segregation during Precipitation of Silicon from Liquid Si-Zn Alloy in Molten CaCl₂, The 8th KIFEE Symposium, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2015/9/22
23. Y. Tsuyuki, Electrodeposition of Si Thin Films in Ionic Liquids for Solar Cell Applications, 3rd DGIST-WASEDA Workshop on Electrochemistry, Waseda University, Tokyo, Japan, 2015/12/10
24. Kouji Yasuda, Electroplating of Si in high temperature fluoride-chloride melt, The 11th Workshop on Reactive Metal Processing, MIT, Cambridge, USA, 2016/2/20

(4)知財出願

①国内出願 (9件)

1. 発明の名称:シリコンの製造方法、発明者:野平俊之、萩原理加、小李克敏、安田幸司、鳥羽哲也、山田一夫、一坪幸輝、増田賢太、出願人:京都大学、太平洋セメント(株)、出願日:2012年3月28日、出願番号:特願2012-074754
(2016年10月21日に特許第6028140号として登録済)
2. 発明の名称:シリコンの製造方法、発明者:野平俊之、安田幸司、出願人:京都大学、出願日:2012年3月23日、出願番号:特願2012-067508
3. 発明の名称:シリコンの製造方法、発明者:野平俊之、安田幸司、出願人:京都大学、出願日:2012年3月23日、出願番号:特願2012-068011

4. 発明の名称:精製金属の製造方法、発明者:新田耕司、安田幸司、野平俊之、出願人:住友電気工業(株)、京都大学、出願日:2013年11月19日、出願番号:特願2013-239011
5. 発明の名称:電析用電解質および金属膜の製造方法、発明者:新田耕司、安田幸司、野平俊之、出願人:住友電気工業(株)、京都大学、出願日:2013年11月19日、出願番号:特願2013-239078
6. 発明の名称:電析用電解質および金属膜の製造方法、発明者:新田耕司、安田幸司、野平俊之、前田一真、出願人:住友電気工業(株)、京都大学、出願日:2014年3月24日、出願番号:特願2014-060161
7. 発明の名称:純度が向上したシリコンの製造方法、発明者:安田幸司、野平俊之、出願人:京都大学、出願日:2015年9月17日、出願番号:特願2015-184164
8. 発明の名称:純度が向上したシリコンの製造方法、発明者:安田幸司、野平俊之、出願人:京都大学、出願日:2015年9月17日、出願番号:特願2015-184165
9. 発明の名称: 金属シリコン製造用アーク炉、本間敬之、國本雅宏、福中康博、出願人;早稲田大学、出願日:2017年1月13日、出願番号:特願2017-3946

②海外出願 (2件)

1. 発明の名称:シリコンの製造方法、発明者:野平俊之、萩原理加、小林克敏、安田幸司、鳥羽哲也、山田一夫、一坪幸輝、増田賢太、出願人:京都大学、太平洋セメント(株)、出願日:2012年3月28日、出願番号:PCT/JP2012/58210

ほか1件

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 資源・素材学会第38回奨励賞受賞、安田幸司、2013年3月28日
2. ポスター賞(第65回マテリアルズ・テラリング研究会)、前田一真、2013年8月3日
3. 溶融塩奨励賞(第45回溶融塩化学討論会)、島尾武征、2013年11月21日
4. Young Author's Award (7th KIFEE International Symposium on Environment, Energy and Materials)、前田一真、2014年3月19日
5. 電気化学会論文賞、鳥羽哲也、安田幸司、野平俊之、楊肖、萩原理加、一坪幸輝、増田賢太、本間敬之、2014年3月30日
6. ポスター賞(第68回マテリアルズ・テラリング研究会)、島尾武征、2014年7月26日
7. 関西電気化学奨励賞、前田一真、2014年12月13日
8. 電気化学会学術賞、本間敬之、2015年3月16日

②マスコミ(新聞・TV等)報道

特になし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

<公開可能なもの>

なし

②社会還元的な展開活動

本研究チームが主体となり、220th ECS Boston Meeting 及び 229th ECS San Diego Meeting Grand Challenges in Energy Conversion & Storage を開催し、それらの成果を J. Electrochem. Soc. の Special Issue として発刊する予定である。

また、2016 年 9 月 27-28 日に京都市の関西セミナーハウスで開催する国際シンポジウム NGRC2016(核発生成長に関する国際会議)に引き続き、29 日に CREST 国際シンポジウムを開催するべく、準備中である。

これらの会議では化学、物質科学、電子工学、機械工学、物性物理、環境科学など理工系の幅広い領域の研究者に加え、経済あるいは日米の政府機関で政策立案や施行に関わるキーパーソンも交え、広範な視点から総合的な検討を推進できるような世界的なネットワーク構築を展開している。

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2011年12月17日	第60回マテリアルズ・テラリング研究会	京都大学芝蘭会館	35人	シリコン太陽電池を含む再生型エネルギー変換貯蔵デバイスのためのマテリアルズ・テラリングに関する研究会
2012年4月17日	第61回マテリアルズ・テラリング研究会	早稲田大学西早稲田キャンパス	35人	エネルギー変換貯蔵デバイスのためのマテリアルズ・テラリングに関する研究会
2012年5月29日	CREST 太陽光利用「固液界面反応設計による新規高純度シリコン材料創製プロセスの構築」キックオフミーティング	早稲田大学研究開発センター	45人	本プロジェクトの概要説明、実験施設見学および山口総括、スタンフォード大 Pianetta 教授、MIT Sadoway 教授らによる特別講演
2012年8月9-11日	第62回マテリアルズ・テラリング研究会	加藤科学振興会軽井沢研修所	40人	シリコン太陽電池を含む再生型エネルギー変換貯蔵デバイスのためのマテリアルズ・テラリングに関する研究会
2012年12月17日	第63回マテリアルズ・テラリング研究会	京都大学芝蘭会館	35人	我が国のエネルギー科学技術の将来動向とマテリアルズ・テラリングに関する研究会

2013年4月20日	第64回マテリアルズ・テーラリング研究会	早稲田大学 西早稲田キャンパス	35人	エネルギー変換貯蔵デバイスのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2013年8月1-3日	第65回マテリアルズ・テーラリング研究会	加藤科学振興会 軽井沢研修所	40人	シリコン太陽電池を含む再生型エネルギー変換貯蔵デバイスのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2013年12月21日	第66回マテリアルズ・テーラリング研究会	京都大学芝蘭会館	35人	我が国のエネルギー科学技術の将来動向とマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2014年4月12日	第67回マテリアルズ・テーラリング研究会	早稲田大学 西早稲田キャンパス	35人	再生型エネルギーシステムのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2014年5月26日	CREST 太陽光利用「固液界面反応設計による新規高純度シリコン材料創製プロセスの構築」成果報告会	早稲田大学 西早稲田キャンパス	50人	本プロジェクトの進捗概要説明、若手研究者による成果報告ポスター発表、山口研究総括、MIT Sadoway 教授らによる特別講演
2014年7月24-26日	第68回マテリアルズ・テーラリング研究会	加藤山崎教育基金 軽井沢研修所	40人	再生型エネルギーシステムのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2014年12月20日	第69回マテリアルズ・テーラリング研究会	京都大学芝蘭会館	35人	我が国のエネルギー科学技術の将来動向とマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2015年2月5-6日および9-10日	CREST 太陽光利用「固液界面反応設計による新規高純度シリコン材料創製プロセスの構築」成果報告会	京都大学桂キャンパス(5日)、宇治キャンパス(6日)、早稲田大学西早稲田キャンパス(9-10日)	20人(5日) 10人(6日) 20人(9-10日)	本プロジェクトの進捗概要説明、若手研究者による成果報告、Stanford 大学 Pianetta 教授による特別講演
2015年4月18日	第70回マテリアルズ・テーラリング研究会	早稲田大学 西早稲田キャンパス	35人	再生型エネルギーシステムのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2015年8月6-8日	第71回マテリアルズ・テーラリング研究会	加藤山崎教育基金 軽井沢研修所	40人	再生型エネルギーシステムのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2015年12月19日	第72回マテリアルズ・テーラリング研究会	京都大学芝蘭会館	35人	我が国のエネルギー科学技術の将来動向とマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2016年4月23日	第73回マテリアルズ・テーラリング研究会	早稲田大学 西早稲田キャンパス	35人	再生型エネルギーシステムのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2016年8月4-6日	第74回マテリアルズ・テーラリング研究会	加藤山崎教育基金 軽井沢研修所	40人	再生型エネルギーシステムのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会
2016年12月17日	第75回マテリアルズ・テーラリング研究会	京都大学芝蘭会館	40人	再生型エネルギーシステムのためのマテリアルズ・テーラリングに関する研究会

§ 6 最後に

5年半の研究期間を通して、資源的に安定に存在する珪藻土を新たな原料に、7Nレベルの太陽電池用高純度シリコン材料を供給できるプロセスを構築し、その有効性を実証すると共に、大容量化も含め、各要素技術と併せてトータルな設計指針を確立することができた。また当初掲げていた純度の最終目標を比較的早い段階で達成できたため、プロセスのさらなる高度化を図ると共に、反応プロセス機構の詳細な解析や、そのための計測手法の開発も相当進展させることができた。また早稲田大学および京都大学の2グループの連系も、当初より担当プロセス部分の分担に併せて効果的に進められた。同じ固液界面化学の領域でも低温・水溶液系と高温・熔融塩系に専門分野が分かれていたことから、基礎科学的な検討や実験手法など実際面でも相補的に協力することができ、全体として順調に研究を推進することができたと考えている。さらに領域総括の山口真史先生を始めとした先生方に数多くの貴重なアドバイスや叱咤激励のお言葉を頂くことができ、研究を一層進展させることができたと共に、チームメンバー全体が研究者としても視野を広め成長することができ、大変感謝している。

シリコンは長きに渡り太陽電池や電子デバイスをはじめとした半導体材料の中心であり、これまで多方面から数多くの研究がなされてきた。そのため、その性質や生成プロセスは十分理解され、また成熟化されているようにみなされるきらいもあり、次々に提案される新規な系に比較して研究対象として“目新しさ”のメリットを得にくい面もあるが、高度情報化社会のさらなる進展を支えていく責任を現実的に担う基幹素材として、今後も一層の高度化が求められていくことは議論を待たない。本研究では主に固液界面プロセスの観点から詳細に検討を行ったが、上に述べたように多くの新しい知見が得られている。これからも本研究領域の理念である「異分野融合による研究開発の促進」を念頭に、今回得られた成果や人的ネットワークを充分活かしながら、持続的に研究を展開させていきたい。

