

今こそ太陽電池原料用 シリコン精製基盤技術にてこ入れを



国立大学法人東京大学
大学院工学系研究科
教授 森田 一樹

今回の寄稿に際し、2010年5月に書かせていただいた"随想：大学における研究費と教育効果"を読み返した。終始粹がった物言いで、"持続可能社会形成のための教育と研究に研鑽を積んでいく所存である"と結んでいる割に、今はこの様かと少々情けなくもある。この間、世の紛擾や災難には枚挙にいとまが無いが、自身も2013年に本学生産技術研究所から8年ぶりに工学系研究科に異動となり、再び学部教育に携わる立場となった。相変わらず、鉄に軸を置きつつシリコンなど基盤材料の製造循環、すなわち製・精錬や副生物有効利用に関する物理化学を糧に研究を進めている。しかし、国内で太陽電池原料用シリコンに関するご相談や講演の依頼をいただくことはめっきりなくなった。

太陽電池にはシーメンス法を基とするガス化蒸留プロセスを経て得られる半導体級シリコンではオーバースペックであり、また、そのスクラップやオフグレード品では供給が追いつかなくなることから、より低コスト高生産性なプロセスとして金属シリコンを出発原料とした太陽電池級シリコンの冶金的精製の研究開発に取り組まれて久しい。我が国でも化学・素材メーカーによる開発、大学での研究も盛んに進められ、世界をリードしてきたことは間違いない。NEDO主導の下、各社が連携して国内で90年代に開発されたNEDO溶融精製法はその代表であり、金属シリコンを出発原料として電子ビーム溶解真空処理(脱P)、プラズマ酸化溶解処理(脱B, C)と一方向性凝固処理(脱Fe, Ti, Al等)を組み合わせ、不純物レベル1ppm未満の太陽電池原料シリコンを冶金的

に製造するプロセスである。太陽光発電ブームで急増する需要に相まって、10数年前品薄となったポリシリコン市場価格は数万円/kgに高騰し、各社挙って低コスト新製造プロセスの研究開発に注力した。並行して我々のグループを含む学の研究グループでは、プロセス発展のキーとなる熱力学データベースを明らかにし、また新たな原理による精製の開発を試みてきた。市況の追い風を受け、我々もシリコン精製の基礎研究では商売繁盛であったが、2千円/kgを切った今、太陽電池原料用シリコンの冶金的製造プロセス開発に尽力してきた国内企業は、残念ながら、全て撤退してしまった。我が国において培われた技術や知見、基礎研究のレベルは、後発国に対して依然アドバンテージを有しているものの、時間の問題と思われる。

一方、当初より我々の研究室では、中期ビジョンとして、金属溶媒を用いることで高い精製効果が得られる低温凝固精製法を提案し、その基礎研究を続けて来た。固体シリコン中ではほぼ全ての不純物元素の固溶度が共晶温度以上でも温度の低下とともに減少するという性質(逆行溶解度)を利用したもので、有望な新精製プロセスと考えているが、析出した高純度シリコンの分離法や溶媒の循環において課題も残されており、最適溶媒組成の探索や他プロセスとの組み合わせなど展開の余地がまだまだある。幸い、中国やノルウェーなど海外では実機化を目指して研究が広がりを見せ、一部は共同研究拠点も設けて長期的に進めている。

大学での工学研究においては、必ずしも産業界の短期的ニーズや流行の価値観に迎合する必要は無く、来たる日に備えた弾込めもまた大学の担う重要な役割である。鉄の常識が通じないシリコンの精製には新たな学理開拓による新プロセス開発の可能性が大いに期待され、シリコン不況の今こそ地道に基礎研究を続けたいと考えている。

中性子・放射光を使った磁性材料研究 高エネルギー加速器研究機構 小野 寛太

1. はじめに

次世代自動車用高効率モーターに使用する永久磁石の開発においては、磁石内部の磁気的な構造を明らかにすることにより、磁気特性発現メカニズムを解明し、磁石開発にフィードバックすることが求められており、解析技術の飛躍的な進展に大きな期待が寄せられている。金属材料について物質内部の構造を明らかにすることは極めて困難である。われわれは中性子および放射光(X線)を利用した解析とシミュレーションとを組み合わせることにより、これらの問題の解決へ取り組んでいる。

中性子や放射光と聞くと、大型施設を利用する必要がある実験であり、さらに実験の機会も限られ、実験のために実験施設に行く必要もあるなどのことから、ハードルが高い実験と考えておられる方も多いと思われる。

中性子実験のためには中性子を発生させる中性子源が必要であり、加速器を利用したものや研究用の原子炉を利用することが一般的である。国内では高エネルギー加速器研究機構(KEK)および日本原子力研究開発機構が共同で運営するJ-PARC(大強度陽子加速器施設)の物質・生命科学実験施設で中性子実験を行うことが出来る。物質・生命科学実験施設(MLF: Materials & Life Science Experimental Facility)では、3 GeV(30億電子ボルト)まで加速された大強度の陽子を、水銀ターゲットに照射する。陽子は水銀の原子核と衝突し、原子核を構成していた中性子が高速で飛び出すので、飛び出した中性子を適切なエネルギーに減速し実験に用いている。

放射光は中性子に比べると施設の数も多く、ご存じの方や使ったことのある方も多いかも知れない。放射光施設では加速した電子を蓄積リングとよばれる円形の加速器に蓄積し、そこから放射されるシンクロトロン放射(放射光)を利用した実験を行う。国内では大きな施設としては西播磨のSPring-8およびKEKが運営するPhoton Factoryがある。

磁石材料研究や金属材料研究における中性子や放射光の魅力としてまず挙げられるのは透過力の大きさである。医療機関で受けるレントゲン撮影などから連想されるように、大きな透過力を持つこれらのプローブを用いることによって、材料の内部を非破壊で観察することが可能になる。磁性材料に適用

するためには、磁気に敏感なプローブである必要があるが、この点でも中性子や放射光はとても良いプローブである。中性子は磁気モーメントを持っており、物質中の電子スピンと相互作用する性質があるため、物質中を透過した中性子を詳しく観察することにより、物質中の磁気的な構造を原子レベルで知ることが出来る。一方、放射光(X線)の場合は、光の偏光を用いることで、こちらも磁気的な構造を観察することが出来る。この場合は主に円偏光を用いる。可視光でのカー効果、ファラデー効果と同様な磁気光学効果により磁区構造を元素識別して測定することが可能になる。

本稿ではわれわれの研究グループで行っている中性子や放射光を利用した永久磁石の解析の現状について簡単に紹介する。

2. 中性子小角散乱を利用した永久磁石の内部の磁気構造観察¹⁾

永久磁石材料では希土類遷移金属合金の主相結晶粒と副相からなる組織構造を有している。永久磁石材料の研究開発では、材料の微細組織を制御することにより、高い磁気特性をもつ材料を実現している。このような研究開発を進めるには、材料内部の磁気構造を明らかにし、磁気特性との関連を調べる必要がある。従来法では偏光顕微鏡、磁気力顕微鏡などの顕微鏡を用いて材料表面の磁気構造を観察することは可能であるが、材料内部の磁気構造を定量的に評価する実験手法がなく内部の磁気構造情報は分かっていなかった。そこでわれわれは、中性子ビームの透過力と磁気散乱能に着目し、中性子小角散乱とよばれる実験により永久磁石材料内部の磁気構造を明らかにすることを目指している。中性子小角散乱実験とは高分子材料などのソフトマターから鉄鋼材料まで様々な物質に適用されている実験手法であり、測定試料に中性子ビームを照射し、試料内部で散乱された中性子の強度分布を検出する。散乱された中性子の分布を詳細に解析することにより、試料内部の数ナノメートルから数マイクロメートルの大きさにわたる微細構造を調べることが可能である。さらに中性子は磁気モーメントをもつため、永久磁石材料などの内部で磁気構造との相互作用により散乱(磁気散乱)され、磁気散乱を利用することで永

久磁石材料内部の磁気構造を調べることが出来る。

中性子小角散乱を利用することにより、下記のようなことが明らかになった。

①バルク磁気微細構造の定量評価

磁性材料の中性子小角散乱における磁気的な多重散乱効果を世界で初めて見いだした。また、熱間加工磁石についてバルク内部での平均磁区幅や平均粒径など磁気微細構造の定量的な値が得られることを明らかにした。^[2]

②磁化過程における磁区サイズや反転粒サイズの定量評価

中性子小角散乱により得られる磁気シグナル（磁気散乱）の解析によりバルク内部での磁区のサイズ分布が得られることが分かった。また、知りたいスケール（例えば粒径と同じサイズなど）に対応する磁気散乱シグナルが磁化過程でどのように変化するかを詳細に解析することにより、反転した磁区や反転粒の数を定量的に求めることが可能になった。^[3] また、この方法を利用して磁石内部の結晶粒の単磁区・多磁区の比率を決定した。^[1]

③傾いた磁化成分の検出

永久磁石材料ではc軸と垂直方向を向いた成分の磁化測定は極めて困難である。われわれは中性子小角散乱の磁気散乱を用いることによりc軸垂直成分の磁化が検出できることを明らかにし、熱間加工磁石の磁化過程の解析に重要であることを示した。^[1,4]

した磁区観察を行うことが可能になる。STXMでは短い波長の軟X線（波長 0.5 nm ~ 6 nm）を用いるため、可視・紫外光を用いるカー効果顕微鏡と比べて高い空間分解能が期待される、10 nm 程度の高い空間分解能で元素識別した磁区観察が可能になっている。走査型の顕微鏡であるSTXMでは、ゾンプレートという集光光学素子を用いて、X線を試料上の10~30 nm程度の微小スポットへ集光する。試料を走査し、透過したX線の強度を測定することによってイメージを得る。そのため、空間分解能はX線のスポットサイズによって決まる。

われわれの目的は単に高い空間分解能での磁区観察ではなく、得られた磁気イメージから、永久磁石開発に必要な定量的な物理量を抽出することや、直接観察することが困難な物理量を可視化することである。これまでの取り組みにより下記のような成果が出ている。

①高分解能磁気イメージング測定可能なX線顕微鏡の開発

国内で高分解能磁気イメージング測定を可能にし、産業界からも簡単に利用できる装置を目指してX線顕微鏡の開発を行った。われわれのオリジナルな設計により従来の装置に比べて極めてコンパクトかつ安定性に優れたX線顕微鏡開発に成功した。^[7]

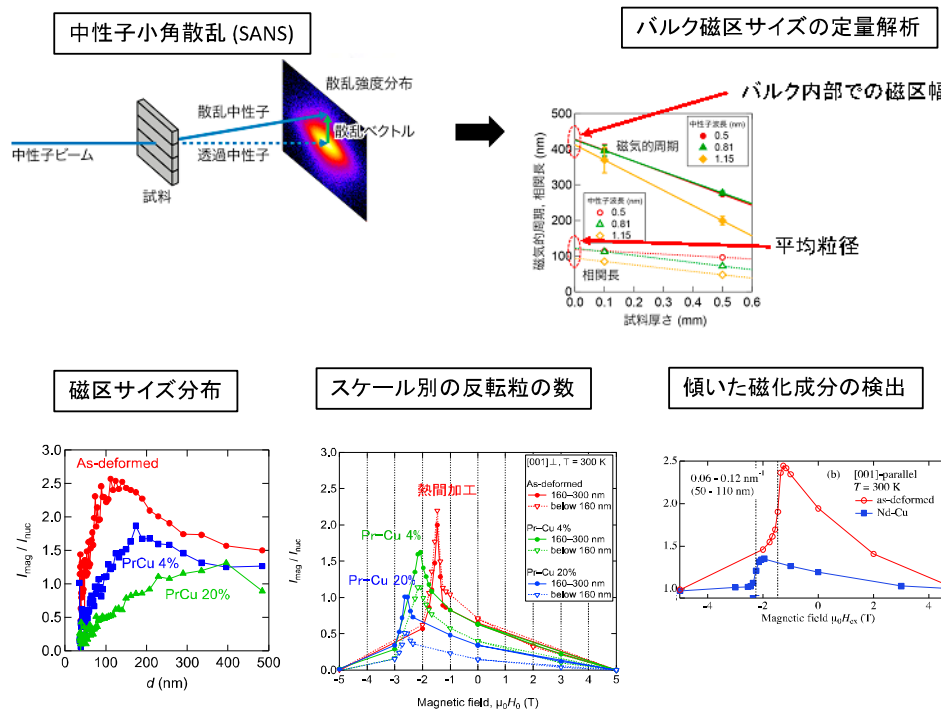
②X線顕微鏡による磁気イメージングと特性評価

X線顕微鏡による磁石の磁気イメージング手法を確立した。^[5,6,8] この手法を用いて熱間加工磁石の磁化反転過程を詳細に研究した。^[5] また単一結晶粒のXMCD測定法を考案した。

③磁気双極子相互作用および交換相互作用の可視化

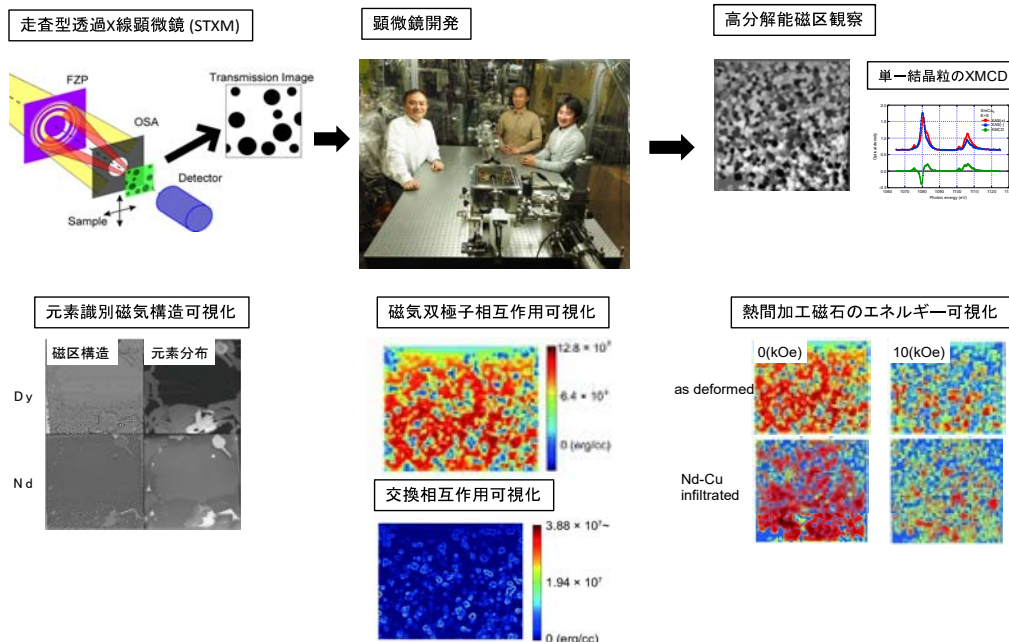
X線顕微鏡で得られた磁気イメージについて、理論的な考察を行うことにより、直接の計測が困難な物理量である磁気双極子相互作用および交換相互作用の可視化に成功した。^[5,6,9]

この方法を用いて浸透前後の熱間加工磁石の測定を行い、粒界浸透により磁気双極子相互作用の影響が大きく変化しており、保磁力が変化する大きな要因が磁気双極子相互作用であることを明らかにした。^[5,10]



3. X線顕微鏡を用いた磁石材料の定量評価、磁気エネルギー可視化^[5,6]

走査型透過X線顕微鏡(STXM)とよばれるX線顕微鏡を用いると、高い空間分解能で元素識別



4. 今後の材料研究と中性子・放射光を用いた解析

簡単に中性子・放射光を用いた磁性材料解析について紹介したが、少しでもこれらの新しい解析法に興味をお持ちいただけたら幸いである。今後は、より産業界から必要とされる解析技術の開発を進めるとともに、これまで確立した解析技術を誰でも簡単に使えるように普及させることも重要であると考えている。今後は進展著しい情報技術により、本稿で紹介した大型施設を用いた材料解析・分析が進展し、材料開発にとって真に役立つツールとなることを期待している。

〈参考文献〉

1. 矢野正雄, 小野寛太 / 第2編 第3章 中性子小角散乱 (SANS) によるネオジム磁石の内部観察, 『省/脱 Dy ネオジム磁石と新規永久磁石の開発』(宝野和博・広沢哲監修), シエムシー出版 (2015)
2. Tetsuro Ueno, Kotaro Saito, Masao Yano, Masaaki Ito, Tetsuya Shoji, Noritsugu

- Sakuma, Akira Kato, Akira Manabe, Ai Hashimoto, Elliot P. Gilbert, Uwe Keiderling, Kanta Ono / Multiple magnetic scattering in small-angle neutron scattering of Nd-Fe-B nanocrystalline magnet / Scientific Reports 6, 28167 (2016).
3. Tetsuro Ueno, Kotaro Saito, Masao Yano, Masashi Harada, Tetsuya Shoji, Noritsugu Sakuma, Akira Manabe, Akira Kato, Uwe Keiderling, Kanta Ono / Magnetization Reversal Process in Pr-Cu Infiltrated Nd-Fe-B Nanocrystalline Magnet Investigated by Small-Angle Neutron Scattering / IEEE Transactions on Magnetics 50, 2103104 (2014).
4. K. Saito, T. Ueno, M. Yano, M. Harada, T. Shoji, N. Sakuma, A. Manabe, A. Kato, U. Keiderling, K. Ono / Magnetization reversal of a Nd-Cu-infiltrated Nd-Fe-B nanocrystalline magnet observed with small-angle neutron scattering. / J. Appl. Phys. 117, 17B302 (2015).
5. 小野寛太, 矢野正雄 / 第2編 第3章 放射光 X線顕微鏡による磁区解析と磁化反転挙動, 『省/脱 Dy ネオジム磁石と新規永久磁石の開発』(宝野和博・広沢哲監修), シエムシー出版 (2015)
6. 小野寛太, 武市泰男 / 走査型透過 X線顕微鏡を用いた磁性材料の解析 / まぐね 11, 194 (2016)
7. Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi, K. Ono / Design and performance of a compact scanning transmission X-ray microscope at the Photon Factory / Rev. Sci. Instrum. 87, 013704 (2016).
8. 小野寛太, 荒木暢, 矢野正雄, 宮本典孝 / 走査型透過 X線顕微鏡による (Nd, Dy)-Fe-B 焼結磁石の元素識別磁区観察 / まてりあ 50 379-382 (2011).
9. H. Ohtori, K. Iwano, C. Mitsumata, M. Yano, A. Kato, T. Shoji, A. Manabe, K. Ono, / Dipolar energies in Nd-Fe-B nanocrystalline magnets with and without Nd-Cu infiltration. / J. Appl. Phys. 117, 17B312 (2015).
10. Hiroyuki Ohtori, Kaoru Iwano, Chiharu Mitsumata, Masao Yano, Akira Kato, Noritaka Miyamoto, Tetsuya Shoji, Akira Manabe, Kanta Ono / Dipolar energy of Nd-Fe-B nanocrystalline magnets in magnetization reversal process / J. Appl. Phys. 115, 17A717 1-3 (2014).

< JRCM 活動の近況 >

◎燃料電池自動車及び水素ステーション関連機器向け使用鋼材の拡大に関する研究開発

10月25日に横浜パシフィコにおいて開催された「平成28年度 NEDO 新エネルギー成果報告会」にて、JRCM グループの研究成果報告を行った。

これまでの JRCM グループ活動により、低合金鋼の水素環境中の安全性評価手法を検討して、最終のガイドラインに反映させ、HRX19 ステンレス鋼溶接継手は 70MPa @ -40℃でも水素脆化が生じないこと、STH-2 ステンレス鋼における Cu と N 添加量の増加は耐水素脆化性を顕著に向上させること、更には Mo を含まない SUS305 相当ステンレス鋼の 70MPa@ 常温での疲労き裂進展特性や 85MPa @ 210℃における SSRT 特性が大気中と同等である

ことが判明した。また、STH-2 の 70MPa @ -80℃以上の水素環境中引張試験や試験中にガスの種類や圧力を変える評価試験手法を検討する等、全体として計画どおりに進んでいる。(鉄鋼材料研究部)

◎平成28年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

今年度、中部経済産業局により採択された「次世代自動車部品用の新規高熱伝導性複合材料分散液の研究開発」の第1回研究開発推進委員会を10月18日に豊橋駅近くの豊橋技術科学大学サテライトオフィスにおいて開催した。本研究開発プロジェクトの参加者である(株)高木化学研究所、豊橋技術科学大学、鹿児島大学、あいち産業科学技術総合センターとともに、中部経済産業局、東海エレクトロニクスの方々へ出席いただき、今後の具体的な研究開発の進め方等について討議を行った。(産学官連携 Gr.)

The Japan Research and Development Center for Metals
JRCM NEWS / 第361号

内容に関するご意見、ご質問は JRCM 総務企画部までお寄せください。
本書の内容を無断で複製・複製・転載することを禁じます。

発行 2016年11月1日
発行人 小紫正樹
発行所 一般財団法人 金属系材料研究開発センター
〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11 東洋海事ビル6階
TEL (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285
ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>
E-mail jrcm@oak.ocn.ne.jp