

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18976

研究課題名(和文)シリコンナノワイヤー膜を用いた高効率な熱電変換への挑戦

研究課題名(英文)Mat of silicon nanowires as a highly efficient thermoelectric material

研究代表者

稲澤 晋(Inasawa, Susumu)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30466776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、 SiCl_4 と BCl_3 を原料としてホウ素ドーピングされたシリコンウィスカーを1stepで合成できることを実証した。シリコンナノワイヤーもウィスカーと同様のVLSメカニズムで生成するため、ホウ素ドーピングされたシリコンナノワイヤーの1step合成も可能であると考えられる。またシリコンナノワイヤーの集合体は、反応器内の渦流部分に選択的に生成することを見出した。加えて、非接触でのナノワイヤー膜の熱伝導率計測を可能にする測定系を構築した。手で扱えるナノ材料としてシリコンナノワイヤーの集合体を熱電変換材料に用いる技術基盤を構築できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

反応性が低くあまり利用されてこなかった四塩化ケイ素(SiCl_4)を原料に用いても、電気を通すシリコン合成ができることを世界で初めて示した。これまで数多く報告されている金触媒以外にも亜鉛触媒でドーピングナノワイヤー/ウィスカーを合成可能であることを示せた。またナノワイヤーを効率的に合成する条件を明らかにできた。これにより、これまでサンプル量が少なく進まなかった研究が加速できる。不織布状シリコンナノワイヤー膜の熱伝導率測定の可能性も示せた。地球上に豊富なケイ素を用いた材料で温度差から電気を取り出す熱電変換材料に展開するための基盤技術を整備できた。

研究成果の概要(英文)：We have revealed that boron-doped silicon wires form spontaneously in the gas phase reduction of SiCl_4 with zinc vapor by introducing BCl_3 in the same reactor. Silicon nanowires also form via the same vapor-liquid-solid (VLS) mechanism, and we consider that the same single-step synthesis of boron-doped silicon nanowires is possible. Furthermore, we have found a hidden role of gas flows in the reactor on the selective formation of silicon nanowires. Circulation flow around a baffle plate is one of the key issue in the formation of nanowires. We have also examined a new measurement system for thermal conductivity of mat of nanowires. Our study shows a possibility of easy-handling of mat of nanowires. In addition, it contributes to the basic understanding in application of mat of silicon nanowires as a thermo-electric material.

研究分野：反応工学

キーワード：シリコン ナノワイヤー ウィスカー VLS成長 ドーピング 熱電変換 熱伝導率 反応器内のガス流れ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日常生活の膨大な廃熱から電気エネルギーを回収すれば、極めて有用である。熱電変換は、温度差を電気エネルギーに変換する。しかし、基本原理(ゼーベック効果)の発見から 100 年以上が経つが、実用化していないのが現状である。低い発電効率、資源量や毒性に問題のある元素・材料の使用、製造コストの高止まり、などの課題が未解決なためである。

一方で、ケイ素は地球上に豊富な、低毒性の元素・材料である。通常の Si 材料は熱をよく通すため、熱電発電に適さない。しかし、100 nm 以下のシリコンナノワイヤ-の内部は、細い直径のため熱が伝わりにくい。一方、電子移動はほとんど制約されない。このため、シリコンナノワイヤ-は熱電発電に優れることが報告されている(Hochbaum ら *Nature* 2008)。しかし、シリコンナノワイヤ-をどう使うかが問題であった。例えば、シリコンナノワイヤ- 1 本 1 本を精密に配置し、全てのシリコンナノワイヤ- に対して電気的な接触をとる従来型モジュールの作製は、非現実的である。現状は「シリコンナノワイヤ- はいい材料だが、どう使うか分からない」状態である。

シリコンナノワイヤ- に関する学術論文は多数報告されているが、サンプル量が僅かで、量の確保が不可欠であった。また、シリコンナノワイヤ- の大量合成と電気導電性付与のための不純物ドーピングを兼ね備えた方法がなく、研究進展の大きな妨げであった。シリコンナノワイヤ- は、熱電発電に限らず、Li⁺二次電池の負極材料や太陽電池など幅広い分野で高い性能を示す。大量合成法を確立できれば、これらの研究も飛躍的に進むことにも貢献できる。

2. 研究の目的

本研究では個々のシリコンナノワイヤ- を用いる従来の発想から離れ、集合体材料として用いる発想で検討を行う。まず、1step の反応プロセスで、シリコンナノワイヤ- の合成と不純物ドーピングが同時に達成可能であることを実証する。シリコンナノワイヤ- の不純物ドーピングおよび導電性の付与が成功したかを判断するには、高度な測定技術が必要で、効率的に検討を進めることが困難である。このため、基本戦略としてシリコンナノワイヤ- と同じ成長メカニズム(Vapor-Liquid-Solid(VLS)メカニズム)で生成するシリコンウィスカー(直径がマイクロメートル以上)を対象として、合成と不純物ドーピングとが同時に行えるかの検討を行うこととした。成長と不純物ドーピングを同時に達成する戦略は図 1 に示すとおりである。この手法は、金触媒を用いた doped シリコンナノワイヤ- の生成で報告例が多数ある。しかし、本系が用いる SiCl₄ を亜鉛蒸気で還元する反応ではドーピングに成功した報告例がなく、この可能性を検証する必要がある。

また、これとは別に、シリコンナノワイヤ- の scale-up 合成が可能になる反応条件を探索する。さらには、熱電変換材料としての性能を評価するため、不織布状のシリコンナノワイヤ- の熱伝導率測定ができる測定系を開発する。これらの検討を行い、集合体シリコンナノワイヤ- 材料の可能性を示す。

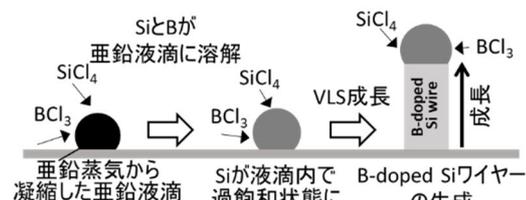


図1 VLS成長を用いた不純物ドーピングされたシリコンワイヤ- (ウィスカー or ナノワイヤ-) の生成メカニズム概念図

3. 研究の方法

シリコンナノワイヤ- は、四塩化ケイ素(SiCl₄) (トリケミカル研究所) を亜鉛蒸気で還元する気相反応で合成した。合成するシリコンの直径は、反応条件や反応器内のガス流れで制御した。室温で液体である SiCl₄ を所定の温度でアルゴンガスを用いてバブリングし、原料として SiCl₄ + Ar の混合ガスを調整した。また、石英製の反応器内部に亜鉛金属(三井金属)の 1 cm 角ブロックを設置し、所定の温度で自発的に亜鉛蒸気を発生させた。また、不純物ドーピングには BCl₃ ガス(トリケミカル研究所)を用いた。反応温度は 900 前後に設定した。生成したシリコンウィスカーは、表面を塩酸で洗浄した後、ラマン分光法(NRS-3100, 日本分光、および DXR2, Thermo Fisher Scientific)での測定、および 4 端子法での電気伝導度測定(2450 Keithley Instruments)を行った。

シリコンナノワイヤ- の scale-up 合成では、SiCl₄ 濃度や原料ガスの流量、反応温度、反応器内への邪魔板設置など各種の条件を検討した。熱伝導率測定では、接触抵抗の影響を極力排除するため非接触測定法である赤外線カメラを用いて測定系の構築を試みた。

4. 研究成果

合成で得られたシリコンウィスカーの画像を図 2 に示す。細い柱状のシリコンウィスカーが多数生成している。平均的な太さは数百マイクロメートル、長さは 1-2 センチメー

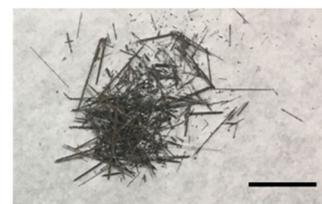


図2 本研究で合成したシリコンウィスカー像。細い柱状のシリコンが多数生成する。スケールバー: 1 cm

トル程度である。シリコンウイスカー合成中に BCl_3 を導入したサンプルと導入しなかったサンプルとの Raman スペクトルを図 3 に示す。 BCl_3 導入サンプルでは、 520 cm^{-1} 付近の鋭いピーク(Si の光学フォノンに由来)が短波数側にシフトし、ピーク形状も非対称に変化した。また、 BCl_3 導入サンプルでは 620 cm^{-1} 付近にも弱いながらピークが現れた(ホウ素の局所振動に由来)。これらのラマンスペクトルピークの変化は、ホウ素をドーピングしたシリコンナノワイヤーのラマンスペクトル測定結果と一致する(Fukata ら Adv. Mater. 2009)。加えて、シリコンウイスカー1本毎の電気抵抗を測定したところ、 BCl_3 導入サンプルでは 10^{-3} cm 程度まで抵抗値が下がったことがわかった。 BCl_3 を導入していないサンプルではバルクシリコンと同程度の 10^5 cm オーダーの電気抵抗値を示した。以上のことから、 SiCl_4 亜鉛還元反応においても、同時に BCl_3 を反応器内に導入するとホウ素ドーピングされたシリコンウイスカーを合成できることを明らかにした。 BCl_3 と SiCl_4 の混合比を変えると、ウイスカーの電気抵抗値を 10^{-3} cm から 10^1 cm の範囲で制御できることも明らかにした。4-5桁に渡る制御ができ、1step で doped シリコンを合成できる反応プロセスとして有用性が高いことを実証できた。

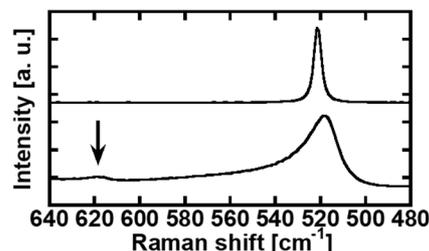


図3 シリコンウイスカーのRamanスペクトル
(上) BCl_3 なし、(下) BCl_3 あり
矢印は 618 cm^{-1} の小さなピークを示している。

シリコンナノワイヤーに対しても同様のホウ素ドーピングを伴う合成実験を行った。Si 光学フォノンピーク (520 cm^{-1} 付近) のシフトや非対称性が観察された。ウイスカーと同様にシリコンナノワイヤーでもホウ素ドーピングがされていることを示唆する結果である。ナノワイヤーの電気導電性を測定し、電気的な物性を明らかにすることが今後の課題である。

1step での合成と並行して、シリコンナノワイヤー - の大量合成条件を探索した。反応温度や原料 (SiCl_4 と亜鉛蒸気) のモル比などの反応条件ではなく、「反応器内の流れ」に着目して検討した。大量合成を行ううえで、反応器の大型化とそれに伴う反応器内部のガス流れの変化は避けられない。検討した結果、化学反応式では表現されない「ガス流れ」が、生成するシリコン固体の形状やサイズに大きく影響を与えることを見出した。用いた反応は SiCl_4 と亜鉛ガスが混ざることによって反応が始まる。2種類のガスの混合状態を制御するため、角度の異なる邪魔板を反応器内に設置した。邪魔板の角度に応じて生成するシリコンナノワイヤーの量が変化した。図4に生成したシリコンナノワイヤーの集合体の写真を示す。黄白色の綿状物質がシリコンナノワイヤーの集合体である。図4右に走査型電子顕微鏡での観察像を示す。直径 100 nm 程度のナノワイヤーが絡み合って黄白色の綿状物質を形成していることがわかる。この集合体は、自立膜として扱える。例えば、図5に示す通り、ピンセットで挟むことも容易である。「手で扱えるナノ材料」として展開が可能である。邪魔板による反応器内のガス流れを解析した結果、適度な角度の邪魔板であれば、邪魔板付近に渦流が形成することが分かった。解析で得られた渦流が生じる位置と、実験で得られたナノワイヤー集合体が形成する位置とが一致したことから、ナノワイヤーの生成には渦流れが大きく関与することを明らかにした。化学反応式だけでは予測できない点であり、気相反応を伴う VLS 成長についての新たな知見としても価値が高い。

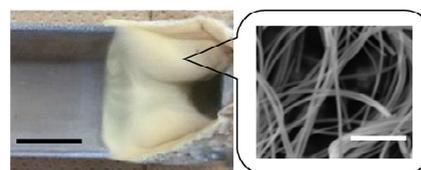


図4 (左)シリコンナノワイヤーの生成例。黄色い綿状の物質がシリコンナノワイヤーの集合体である。
(右)ナノワイヤーを観察した走査型電子顕微鏡像。
スケールバー:(左) 20 mm 、(右) 500 nm



図5 シリコンナノワイヤー膜をピンセットで挟んだ状態。自立膜として扱える。

図 4,5 で示した集合体ナノワイヤーの熱伝導率測定を行う測定系構築にも取り組んだ。一本一本が 100 nm 程度の極めて細いナノワイヤーの集合体であるため、接触抵抗が著しく大きくなると想定される。このため、非接触の温度測定法であるサーモグラフィーを用いた測定系を試みた。ペルチェ素子を熱源として、集合体の一端を加熱する。定常状態でのサンプル位置と温度の関係を測定し、一次元の熱伝導方程式の解と比較を行う。この比較から、熱伝導率を決定できる。熱伝導率が既知のサンプルとしてポリメチルメタクリレート (PMMA) やポリプロピレン (PP)、ガラス板を用いて測定法としての妥当性を検討した。測定値から熱伝導率の算出が可能であること、測定条件によっては $10\text{-}70\%$ 程度の誤差が生じることが分かった。シリコンナノワイヤー膜を用いた測定も行い、データ取得を行った。しかし、細かい繊維が絡み合った構造であるため、密なサンプルである PMMA や PP、ガラス板に比べてサンプル周辺の気流の影響を受けやすいことも分かった。極細繊維が絡み合った薄膜の測定に適した条件を今後検証する必要がある。

以上総括すると、本研究では、1step でのホウ素ドーピングがされたシリコンウイスカーの生成が可能であることを実証した。シリコンナノワイヤーもウイスカーと同様の VLS メカニズムで

生成するため、ホウ素ドーピングされたシリコンナノワイヤーの 1step 合成も可能であると考えられる。またシリコンナノワイヤーの集合体を効率的に合成する反応条件を見出した。反応器内の渦流が鍵を握る。最後に、非接触での熱伝導率計測を可能にする測定系を構築した。手で扱える材料としてシリコンナノワイヤーの集合体を熱電変換材料に用いる技術基盤を構築できた。

<本研究に関連する投稿論文以外の成果>

1. 白根尚紀 東京農工大学大学院 生物システム応用科学府 修士論文 2017 年度
2. 谷口竜之延 東京農工大学大学院 生物システム応用科学府 修士論文 2018 年度
3. 田切颯馬 東京農工大学 工学部 卒業論文 2018 年度
4. 井上介 東京農工大学大学院 生物システム応用科学府 博士論文 2019 年度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naoki Shirane and Susumu Inasawa	4. 巻 506
2. 論文標題 Formation of thicker silicon wires on a sufficiently cooled substrate during the gas phase zinc reduction reaction of SiCl ₄	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 171-177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2018.10.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Susumu Inasawa and Kai Inoue	4. 巻 520
2. 論文標題 Experimental and numerical approaches on the effect of gas flow on the formation of tens-square-cm-scale mat of silicon nanowires from SiCl ₄ and zinc vapor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 11-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcrysgro.2019.05.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 谷口竜之延、稲澤晋
2. 発表標題 Boron-dopedシリコンウィスカーの自発生成と導電性の制御
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷口竜之延、稲澤晋
2. 発表標題 亜鉛還元反応を用いたp-type Siワイヤ合成でのB濃度制御
3. 学会等名 化学工学会室蘭大会2018 (3支部合同大会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井上介、稲澤晋
2. 発表標題 亜鉛還元法を用いたシリコンナノワイヤー膜合成における反応器内ガス流の影響
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 白根尚紀、稲澤晋
2. 発表標題 シリコンワイヤーの大直径化と温度推算
3. 学会等名 化学工学会東京大会2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考