

平成22年 5月18日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20860016  
 研究課題名（和文） 活性金属を用いたシリコン単結晶の低温作製  
 研究課題名（英文） Low-temperature preparation of silicon single-crystal by using activated metal

研究代表者  
 森戸 春彦（MORITO HARUHIKO）  
 東北大学・多元物質科学研究所・助教  
 研究者番号：80463800

研究成果の概要（和文）：本研究では、太陽電池材料として優れた特性を有するシリコン（Si）結晶を、ナトリウム（Na）金属融液を用いた新しい手法を用いて作製した。Na と Si の状態図を作製し、800～900°C で Na 溶液中に Si 結晶が溶解することを明らかにした。さらに、Na と Si の溶液中から Na を蒸発させることで単結晶や膜、多孔体、マイクロチューブなど様々な形態の Si 結晶を作製することに成功した。

研究成果の概要（英文）：I have prepared silicon (Si) crystals having the good properties as solar battery materials by using sodium (Na) melt. I presented a phase diagram for Na and Si and made clear that Si crystal dissolves in Na solution at 800-900°C. Based on the phase diagram, I performed formation of single crystals, films, porous bulks and microtubes of Si by vaporizing Na from a Na-Si melt.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,190,000	357,000	1,547,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,510,000	753,000	3,263,000

研究分野：金属生産工学

科研費の分科・細目：

キーワード：環境材料、結晶成長、太陽電池、シリコン、ナトリウム

## 1. 研究開始当初の背景

「化石燃料の枯渇問題」や「二酸化炭素排出による地球温暖化問題」を受け、化石燃料に代わる新しいエネルギー源の利用を促すために、平成9年6月20日「新エネルギー利用等の促進に関する特別措置法（法律第三十七号）」が制定された。その新エネルギー源の一つとして太陽電池が挙げられている。

現在、利用されている太陽電池としてはシリコン（Si）系の半導体太陽電池が主流であるが、市場の急拡大による Si の供給不足、それに伴う製造コストの増大が太陽電池の普及に歯止めをかけている。そのため、太陽電池の製造に関して、より簡便で低コストな結晶作製手法の開発が求められている。

一般には Si 結晶は液相から成長させるこ

とが多いため、Si の融点である 1414°C 以上の高温が不可欠であり、製造コスト的に不利な点があった。研究代表者が提案する Si 結晶の育成法は、ナトリウム (Na) とともに不活性雰囲気中で加熱するのみで、従来法のような高温を必要としないことが大きな特徴である。さらに本手法では Si 結晶の粒状化や薄膜化など形状の制御も可能であるため、原料コストの低減にも有効である。Na は水分に対して活性で、慎重に扱うべき物質だが、原料も豊富で、反応プロセス後に回収することも可能な物質であり、原料コスト的には負担になることは少ない。

研究代表者がこの育成手法を見出した経緯は、Na フラックス法による炭化ケイ素 (SiC) の低温合成の研究を行ったことに端を発する。SiC の合成には 1200°C 以上の高温が必要だが、Na を反応系に加えることで化学的に活性化反応場が低温で提供され、約 700°C で SiC が合成できた。その研究の中で、残存した NaSi の融液から Na が蒸発し、Si 結晶の粒が得られ、単結晶 Si が成長していることが明らかになった。この成果を踏まえて、研究代表者は NaSi 融液から Si 結晶を育成する研究を始めるに至った。

粒状 Si 太陽電池は多結晶ウエハーで問題となる切断による原料 Si ロスを大幅に軽減させ、同出力のパネルに比べて、必要な Si 原料を 1/5 に下げることが可能となる。そのため、粒状 Si 単結晶は現在バルク型において問題となっている Si 原料不足の問題を回避するとともに、大幅な低コスト化が期待できる次世代太陽電池として期待される。従来の球状 Si 単結晶の作製は熔融 Si をノズルから噴射させ結晶成長させるものだが、複雑なプロセスを要するため実用には至っていない。最近では固液噴射システムによりプロセスの簡略化がなされているが、Si を溶かすための高温を要する。それに対し、本手法は NaSi 溶液から Na を蒸発させる簡便な手法で、900 ~ 700°C の温度で Si 単結晶を成長させることが可能であり、大幅なコスト削減が見込める。

現時点では、本手法における Si 結晶の育成過程は不明で、その育成機構解明に重要な情報となる Na-Si 系状態図も明らかにされていない。Na-Si 系の熱分析を詳細に行なうことで Si 単結晶の生成過程を明らかにする学術的な研究が急務である。将来的にはこの単結晶育成法が、Si 系化合物の結晶育成手法として発展し、低コスト、低環境負荷の材料作製プロセスにつながることを期待している。

## 2. 研究の目的

本研究の全体構想は、太陽電池材料として優れた特性を有するシリコン (Si) 結晶を、

アルカリ金属融液を用いた新しい手法を用いて育成することである。具体的には本手法を用いて、主に Si 結晶の育成を様々な条件で試み、それらの形態や結晶性を評価する。さらに、アルカリ金属融液中での Si の反応機構を明らかにし、本手法を Si 結晶の新しい育成手法として確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究では Si 結晶の育成とその生成過程の解明に注力する。具体的には、Si を原料に用いて、Na 量、加熱および冷却速度などの条件を変化させ、育成条件が及ぼす生成物の形状、結晶性への影響を明らかにする。育成した結晶の育成条件による結晶性や形態の変化は X 線回折実験や走査型電子顕微鏡観察などで明らかにする。また得られた情報をもとに Si 結晶の形態制御を行なう。

NaSi 化合物の報告はいくつか存在するが、Na-Si の状態図の報告はない。本作製手法での Si 生成機構を解明するために、それらの基礎的な熱化学的データの収集を行ない、未知の二元系状態図や NaSi 結晶の生成温度を明らかにする。また、本合成法をより実用的なものとするため、Na を蒸留によって回収し、再利用する合成プロセスを構築する。

## 4. 研究成果

20 年度はアルカリ金属融液を用いた Si 結晶の育成に欠かせない Na-Si 二元系状態図の作製に注力して研究を進めた。Na-Si の熱分析を行うために、示差熱分析 (DTA) 装置を自作した。熱分析の結果から、NaSi の融点は 798°C、NaSi と Na および Si の共晶温度はそれぞれ 680°C および 750°C であることが明らかにした。熱分析と X 線回折による相同定の結果より図 1 に示す Na-Si の二元系状態図を作成した。

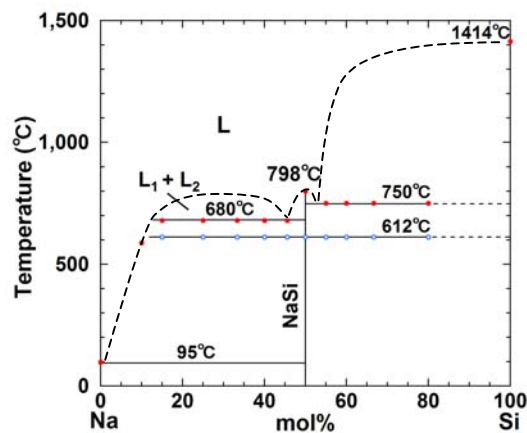


図 1 Na と Si の二元系状態図

作成した状態図をもとに、Si を溶かした Na 溶液を 800°C または 900°C で加熱し、溶媒の Na を蒸発させることで、図 2(a) ~ (d) に示すような厚さ約 20  $\mu\text{m}$  の Si 薄膜や粒径が約 100  $\mu\text{m}$  の粒状単結晶を作製することに成功した。さらに図 3(a), (b) に示すような Si 結晶の多孔体も作製した。本研究の成果は Si 結晶の低温作製や Si 系化合物の低温作製へと応用が期待される。

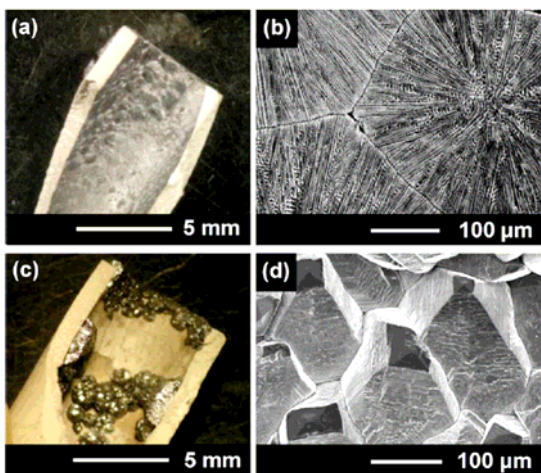


図 2 Na-Si 溶液から作製した(a), (b)Si 結晶膜および(c), (d)粒状 Si 単結晶

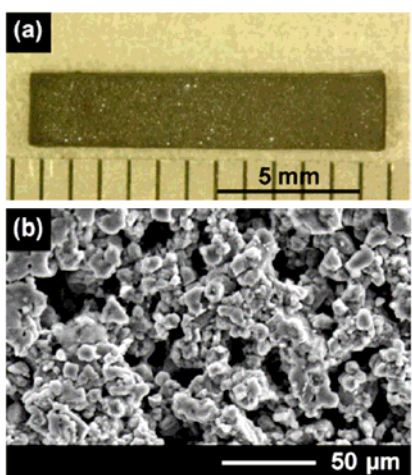


図 3 Na-Si 溶液から作製した Si 多孔体

21 年度は初年度に作成した Na-Si 二元系の状態図をもとに、Si 結晶の形態制御に注力して研究を進めた。原料組成や加熱温度などの作製条件を制御することで、Si 結晶の形態 (Si クラスレート、膜状、単結晶、多孔質 Si 結晶など) を制御できることを明らかにした。また、Na 蒸気と Si 結晶の反応を調べることで、Na-Si 溶液から Si 結晶が生成するために必要な Na 蒸気圧を明らかにした (図 4)。本研究の成果は Si 結晶の低温作製および高純度化へと応用が期待される。

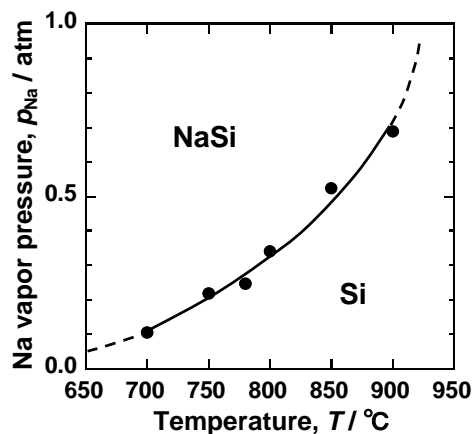


図 4 NaSi の生成に要する Na 蒸気圧

また、本研究を進めるなかで、金属間化合物のナトリウムシリサイド (NaSi) を原料とすることで、図 5 に示すような二重らせん形状を有する結晶 Si のマイクロチューブが生成することを発見した。チューブの表面にはナノオーダーの空孔が存在することも明らかにした。今後、マイクロデバイスや触媒担体など、特異な構造を利用したシリコンの新たな用途が開拓され、シリコン産業の発展に貢献することが期待される。本研究の成果はドイツの国際化学総合雑誌 *Angewandte Chemie International Edition* や朝日新聞などに掲載された。

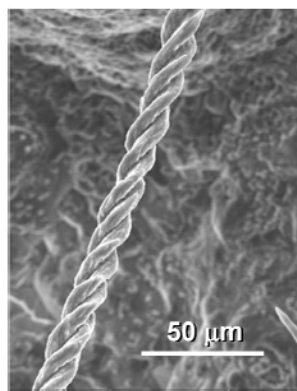


図 5 らせん形状の Si マイクロチューブ

Si 結晶中の金属不純物元素の多くは Si 融液が凝固する際、液相中へ著しい濃縮挙動を示すため、Na 溶媒蒸発に伴い、不純物元素が Si 結晶の表面に凝固偏析することが期待される。そのため、本研究技術を応用すれば、Na 溶媒蒸発による Si 結晶化を利用した Si 結晶の高純度化を行うことができる。本手法が確立されれば太陽電池製造コストの大幅な削減につながり、低炭素社会には必要不可欠な太陽電池の普及に大きく貢献できることが期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 1 件)

- ① 森戸春彦、山根久典、Double helical silicon microtubes、Angew. Chem., Int. Ed.、査読有、Vol.49、2010、pp.3638-3641
- ② 森戸春彦、山田高広、池田卓史、山根久典、Na-Si binary phase diagram and solution growth of silicon crystals、J. Alloys & Comp.、査読有、Vol.480、2009、pp.723-726

[学会発表] (計 4 5 件)

- ① 森戸春彦、唐橋大樹、山根久典、NaとSiの反応におけるNa蒸気圧の影響、日本金属学会、2010年3月30日、筑波
- ② 森戸春彦、唐橋大樹、山根久典、NaSiの生成とNa蒸気圧、日本セラミックス協会、2010年3月24日、東京
- ③ 白井憲吾、山田高広、森戸春彦、山根久典、立岡浩一、ナトリウムモノシリサイドの合成と評価、応用物理学会、2010年3月19日、平塚
- ④ 森戸春彦、唐橋大樹、山田高広、山根久典、ナトリウムを用いたマクロポーラスシリコンの作製、日本金属学会、2009年9月17日、京都
- ⑤ 唐橋大樹、森戸春彦、山田高広、山根久典、Naフラックス法を用いたSi結晶の低温作製、日本金属学会、2009年9月16日、京都
- ⑥ 森戸春彦、山田高広、池田卓史、山根久典、Na溶媒蒸発法によるSi結晶の低温作製、応用物理学会、2009年4月1日、筑波
- ⑦ 森戸春彦、山田高広、池田卓史、山根久典、Na-Si二元系状態図とSi結晶の低温作製、日本金属学会、2009年3月30日、東京
- ⑧ 森戸春彦、山田高広、池田卓史、山根久典、Na-Si二元系状態図を用いたSi結晶の融液成長、セラミックス基礎科学討論会、2009年1月9日、大阪

[図書] (計 1 件)

- ① 森戸春彦、山田高広、山根久典、工業製品技術協会、セラミックデータブック 2008/09「金属ナトリウムを利用したSiCの低温合成」、2008、136-139 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- ① 名称：シリコン結晶の製造方法および太陽電池膜の製造方法  
発明者：森戸春彦、山田高広、山根久典

権利者：東北大学

種類：特許権

番号：特願 2008-256932

出願年月日：平成 20 年 10 月 2 日

国内外の別：国内

- ② 名称：シリコンの精製方法  
発明者：森戸春彦、山田高広、山根久典

権利者：東北大学

種類：特許権

番号：特願 2009-161016

出願年月日：平成 21 年 7 月 7 日

国内外の別：国内

- ③ 名称：多結晶繊維状シリコンの製造方法および多結晶繊維状シリコン  
発明者：森戸春彦、山根久典、横島重信

権利者：東北大学

種類：特許権

番号：特願 2009-230698

出願年月日：平成 21 年 10 月 2 日

国内外の別：国内

[その他]

記事掲載

- ① 朝日新聞、2010年5月7日  
「シリコンのねじり棒開発」
- ② Tech-On!、2010年4月20日  
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20100420/182006/>  
「東北大学、らせん形状をした Si のマイクロチューブ作製に成功」
- ③ 日経プレスリリース、2010年4月20日  
<http://release.nikkei.co.jp/print.cfm?relID=249540>  
「東北大学、「らせん形状のシリコンマイクロチューブ」作製に成功
- ④ 東北大学 HP、2010年4月20日  
<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2010/04/press20100420-02.html>  
「らせん形状のシリコンマイクロチューブ」

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

森戸 春彦 (MORITO HARUHIKO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80463800

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者