

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月22日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656160

研究課題名（和文） 新規シリコン結晶繊維の作製プロセスの開発

研究課題名（英文） Development of preparation process for new silicon crystal fiber

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、加熱温度やナトリウム(Na)の蒸発速度などの作製条件がシリコン(Si)結晶繊維の生成に及ぼす影響について調査した。その結果、NaSiの圧粉体を800°Cで加熱してNaを蒸発させることで、基盤のSi結晶が粒成長し、その表面にSi結晶繊維が生成することが明らかになった。また、低純度なSi結晶を原料に用いたところ、高純度なSi結晶が得られ、本手法は精錬効果があることが確認された。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we investigated the effect of heating temperature and evaporation rate of sodium (Na) on the formation of the Si crystal fibers. By heating disk of compacted NaSi powder at 800°C, the grain growth of the Si crystals was observed and the Si crystal fibers were formed on the Si disk surface. The purified Si grains were obtained by using low-purity Si powder as a starting material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	390,000	3,390,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：シリコン結晶繊維、ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

シリコン(Si)は元素半導体材料としてエレクトロニクス分野を中心に幅広く使用されている。また、高純度の原料が利用でき、電気的特性もドーピングにより制御可能で、純度、基礎物性、特性の制御に関して最も深く幅広く研究が行われている素材である。さらに、環境や生体に対するの負荷や安全性にも優れた素材で、現在ならびに将来の情報化社会を支える基幹素材としてますますその重要性を増しつつある。

Si結晶において、所定の特性を発現させる場合、その形態の自由度の低さに起因した用途の制限が生じる場合がある。今後のSi結晶を利用した製品におけるさらなる高機能化や新たな製品開発において、従来にない多様な形態や組織を有するSi結晶が求められている。

これまでに我々はナトリウム(Na)とSiの二元系状態図を作成し、NaSi化合物の融点やNa-Siの液相が800°C以上で存在することを明らかにした。この状態図をもとにSiを溶解

させた Na-Si 溶液から Na を蒸発させる溶媒蒸発法で、粒状の Si 結晶を作製することに成功した。さらに、出発原料の組成を変えて Si 結晶を作製したところ、Si 結晶の表面に多数の繊維状 Si 結晶が生成していた。走査型電子顕微鏡を用いた組織観察より、その微細な繊維状結晶は二重らせん形状になっていることが明らかになった。これらの中には、表面にナノサイズの凹凸があるものや、チューブ状のものなど、様々な形態の Si 結晶繊維が観察された。しかし、その生成メカニズムは未だ不明な点が多く、Si 結晶繊維の生成条件および形態制御条件も明らかになっていない。

Si 結晶繊維の作製条件が確立されれば、将来のエレクトロニクスやマイクロマシンなどの分野での応用が開ける。さらに、本手法を用いた Si 結晶繊維の生成メカニズムの解明は、他の元素や化合物の繊維状結晶の作製へとつながることが期待させる。

2. 研究の目的

Si 結晶繊維の生成メカニズムを解明し、得られた知見をもとに Si 結晶繊維の新しい作製プロセスを提案する。

3. 研究の方法

Si 結晶繊維の生成メカニズムを解明するために、様々な作製条件のもとで Si 結晶繊維を作製し、作製条件が結晶の形態や組織に及ぼす影響を明らかにする。具体的には、Na と Si の二元系状態図をもとに、出発原料組成、加熱温度を変化させ Si 結晶を作製し、Si 結晶繊維の生成する条件を明らかにする。本手法では Na 溶媒蒸発により Si 結晶を作製するため、Na の蒸発速度の制御が重要となる。反応容器内の温度勾配や Na 蒸気圧などを制御し、Na の蒸発速度をコントロールする。様々な Na 蒸発速度のもとで試料を作製し、作製条件が Si 結晶繊維の形態や組織、結晶性に及ぼす影響を調査する。得られたデータをもとに Si 結晶繊維の形態や組織の制御を試みる。

4. 研究成果

本手法では Na-Si 溶液から溶媒である Na を蒸発させて Si 結晶を作製するため、Na の蒸発条件が重要となる。そこで、温度勾配を制御できる電気炉を用いて、様々な原料組成および加熱温度条件のもとで Si 結晶を作製し、Na-Si 溶液が安定に存在する温度条件や、Na-Si 溶液から Na が蒸発して Si 結晶が生成する条件などを明らかにした。

まず、金属 Na と Si 粉末を Na : Si = 3 : 2 のモル比で混合して 700°C で加熱し、Na と NaSi の混合物を作製した。この試料を温度勾配付きステンレス管内で 700~900°C で加熱して Na を蒸発させ、得られた試料の結晶相を X 線回折法で

同定した。700°C で加熱して Na を蒸発させた結果、Si クラスレート化合物が生成した。また、同じ試料を 800°C または 900°C で加熱したところ、Na-Si 溶液から Na が蒸発して、Si の厚膜状結晶や粒状結晶が得られた。他の組成の Na-Si 試料を用いた場合でも、800°C 以上の温度で Si 結晶が生成した。以上より、本手法で Si 結晶を作製するには、800°C 以上の温度が必要であることが明らかになった。

これまで Si 結晶繊維を作製する際は NaSi 化合物(組成比 Na : Si = 1 : 1)の圧粉体を 800°C で加熱し、Na を蒸発させることで作製していた。そこで、加熱温度を変えることで Si 繊維の組織制御を試みた。これまでの研究で 800°C 以上の温度で Si 結晶が生成することが明らかになっていたため、900°C の加熱で Si 結晶繊維の作製を試みた。その結果、Si 結晶が粒成長して粒状結晶になってしまい、Si 繊維は生成しなかった。NaSi 化合物の融点が 798°C であることから、シリコン繊維を作製するには融点以上の温度で加熱する必要があるが、温度が高すぎると結晶が粒成長しすぎて繊維状に成長しないと言える。

800°C の加熱で Si 繊維が生成することが明らかになったため、次に室温から 800°C までの昇温時間が Si 繊維の生成に及ぼす影響を調べた。200, 400, 800°C/h の速度で室温から 800°C まで昇温し、その後 800°C を 12h 保持した。得られた試料の写真を図 1 に示す。すべての試料が原料の NaSi 圧粉体の円盤状の形状を保持した Si 結晶であった。200°C/h の速度で昇温した試料(図 1 (a))は表面が粉状になっていたのに対し、800°C/h で昇温した試料(図 1 (c))は緻密で金属光沢のある表面が観察された。

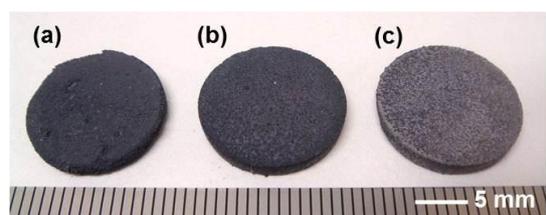


図 1 (a) 200, (b) 400, (c) 800°C/h の速度で室温から 800°C まで昇温して作製した Si 円盤

図 1 に示した試料の表面の走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ図 2 に示す(図 2 右側の写真は左側の写真を拡大した写真)。200°C/h の速度で昇温した試料の表面(図 2 (a))は粉状で Si 結晶繊維は生成していなかった。400°C/h で昇温した試料の表面(図 2 (b))では Si 結晶が凝集した組織が観察されたが、Si 結晶繊維は生成していなかった。800°C/h で昇温した試料の

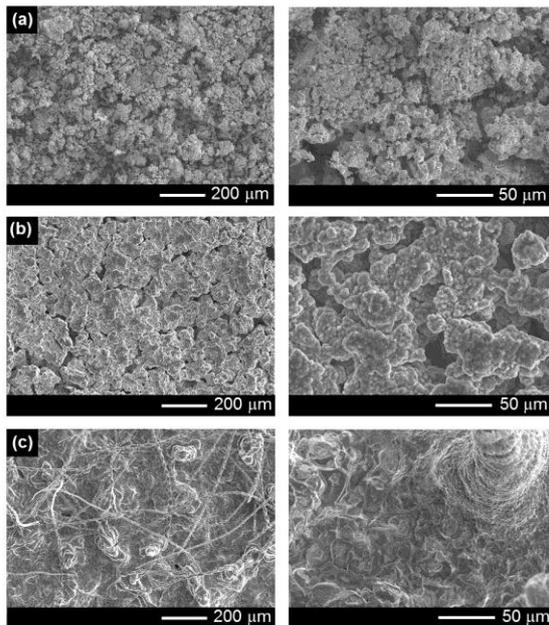


図2 (a) 200, (b) 400, (c) 800°C/h の速度で室温から800°Cまで昇温して作製したSi円盤の表面の走査型電子顕微鏡写真

表面(図2(c))ではSi結晶が結合した緻密な組織が観察され、Si結晶繊維が生成していた。200, 400°C/hで昇温した場合にSi結晶繊維が得られなかったのは表面の組織が大きく影響していることがわかる。昇温速度が遅いと、昇温過程でNaが蒸発し始め、表面のSi結晶が十分に粒成長するのに必要な融液が得られない。そのためSi結晶繊維が生成しなかったと考えられる。以上のことから、Si繊維を得るためにはSi結晶の粒成長がある程度必要であることが明らかになった。Si繊維の組織制御を行うことはできなかったが、Si繊維の生成メカニズムが明らかになってきた。今後はこの知見をもとに、Si繊維の組織制御を試みる。

また、原料にGeを添加して太陽電池などに期待されているSiGe繊維を作製することも試みた。未だSiGeは得られていないものの、原料であるNaSiGeを生成することに成功した。SiとGeの二元系だと全率固溶体となるが、NaSiとNaGeにおいても同様に固溶体ができる可能性が示唆された。今後はこの試料を原料にしてSiGeの単結晶や結晶繊維の作製も試みる予定である。

作製条件によっては繊維状ではなく粒状のSi結晶が得られた。図3に本手法を用いて作製したSi単結晶の写真を示す。写真に示すようにファセット面が観察された。Na-Si溶液を用いればSi単結晶が作製できることが示された。この単結晶の他にも膜状のSi結晶やSi結晶の

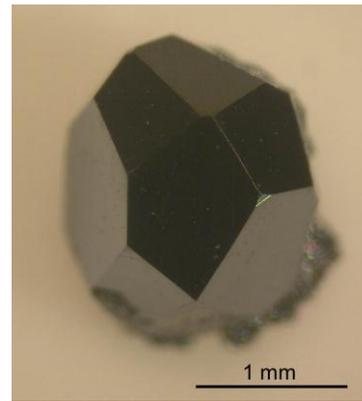


図3 Na-Si溶液を用いて作製したSi単結晶の光学顕微鏡写真

多孔体が得られた。本手法を用いるとSi結晶の形態を制御できることが明らかになった。

Si結晶中の不純物元素がSi結晶繊維の生成に寄与している可能性もあったため、不純物元素を多く含んだSi結晶を原料にしてSi結晶繊維の作製を試みた。この実験ではSi結晶中の不純物に関係なくSi結晶繊維が生成することが明らかになった。この実験を進めている過程で、Na-40mol%Siの溶液を用いてSi結晶を作製したところ、数ミリサイズのSi結晶が得られた。また、Na-Si溶液からNaを蒸発させた後、Si結晶とルツボの底の間にFeやCr、Tiなどの遷移金属元素がケイ化物として沈積していた。このことより、これらの元素はNaおよびNa-Si融液中への溶解度が小さく、溶解しきれなかったこれらの元素はSiがNa溶媒に溶解する際にケイ化物として掃き出されたと考えられる。原料に用いたSi結晶と得られたSi結晶の不純物濃度を測定したところ、原料中には多くの不純物が含まれていたが、結晶後はほとんどの不純物元素の量が減少していた。原料Si中に不純物元素として最も多く含まれていた鉄(Fe)は、原料中には3200 ppm含まれていたのに対し、得られた結晶では1.5 ppmまで減少していた。以上より、本手法は製錬効果があることが確認された。同様の手法で作製する繊維状Si結晶においても精錬効果が期待される。

本研究を進めている中で、第三元素の影響を調査していたところ、Na-Si-Bの三元系において新規化合物 $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$ を発見した。図4に $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$ の結晶構造を示す。ホウ素の12面体とSiの一次元鎖を含む新規構造であることが明らかになった。第三元素を含んだSi結晶繊維の生成には至らなかったが、新しい化合物の発見につながった。新規構造の本化合物は様々な工業分野への応用が期待できる。

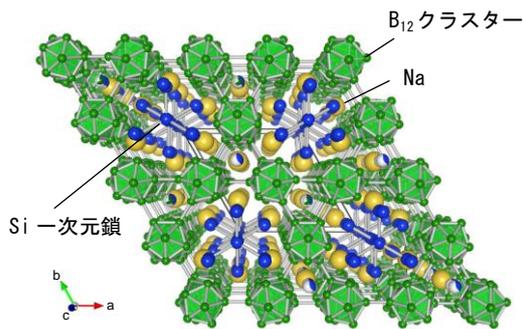


図4 $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$ の結晶構造

Si 結晶繊維の作製条件が明らかになってきたものの、組織や形態の制御には至らなかった。また、計画書に記載した特性の評価もなされていない。バルクとは異なるナノ構造体において、微細な構造・組織等を制御することにより、これまでにない特徴的な物性・高機能・新機能を有する材料が得られる可能性が高い。今後は得られた知見をもとに、Si 結晶の組織制御ならびに物性評価を行う予定である。

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 8 件)

- ① H. Morito, T. Karahashi, M. Uchikoshi, M. Isshiki, and H. Yamane, Low-temperature Purification of Silicon by Dissolution and Solution Growth in Sodium Solvent、Silicon、査読有、Vol.4、2012、pp.121-125
- ② 山根久典、森戸春彦、山田高広、Na を用いた新規物質探索と新しい材料合成プロセスの開拓、日本金属学会誌、査読無、Vol.75、2011、pp. 5-9
- ③ H. Morito, B. Eck, R. Dronskowski and H. Yamane、Synthesis and crystal structure of sodium borosilicide, $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$ 、Dalton Trans.、査読有、Vol.39、2010、pp. 10197-10202

(他 5 件)

[学会発表] (計 16 件)

- ① 森戸春彦、唐橋大樹、山根久典、らせん形状シリコンマイクロチューブの合成、セラミックス基礎科学討論会、2012年1月13日、東京
- ② 森戸春彦、山根久典、E. Bernhard, D. Richard、 $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$ の合成と結晶構造、日本セラミックス協会、2011年9月7日、札幌

- ③ 森戸春彦、唐橋大樹、打越雅仁、一色実、山根久典、ナトリウム蒸発法を用いたシリコン結晶の低温精錬、応用物理学会、2011年3月27日、厚木
- ④ 森戸春彦、唐橋大樹、打越雅仁、一色実、山根久典、ナトリウムを用いたシリコン結晶の精錬、日本金属学会、2010年9月27日、札幌
- ⑤ H. Morito、H. Yamane、Synthesis of Helical Silicon Microtubes、The 4th International Symposium on Functional Materials、2010年8月4日、仙台 (他 11 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：Na-Si-B組成を有するホウ化物、ホウ化物の多結晶反応焼結体及びその製造方法

発明者：森戸春彦、山根久典

権利者：東北大学

種類：特許権

番号：PCT/JP2011/68619

出願年月日：2011年8月17日

国内外の別：国外

(他 2 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：