

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709057

研究課題名(和文) 過冷却液体を用いたバルクa-Siの創製

研究課題名(英文) Production of a-Si from supercooled liquid Si

研究代表者

岡田 純平 (OKADA, JUNPEI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：90373282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,900,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファスシリコン(a-Si)は、これまで、蒸着やシランを用いた気相成長によって作製されてきたが、液体から直接バルク状のa-Siを作ることは不可能であった。近年、液体Siの過冷却状態に着目した2つの理論提案がなされ、過冷却液体Siの急冷によるバルクa-Si作製の可能性が開けてきた。本研究では、静電浮遊法を用いて液体Siを300K以上過冷させ、その状態を急冷凍結することにより、液体Siから直接バルク状のa-Siを作製することを試みた。これまでにa-Siと思しき試料が得られており、今後、バルクa-Siの構造、物性評価を進める予定である。

研究成果の概要(英文)：Amorphous (a-) silicon (Si) is an important semiconductor used for thin film transistors and solar panels. In 1975, Spear et al. demonstrated that thin films of a-Si deposited by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) from silane (SiH₄) are useful for semiconductor devices, which constitutes a breakthrough for a-Si applications¹. On the other hand, it has long been challenged to obtain a “bulk” a-Si from liquid (l-) Si. However, all attempts have failed so far. In this research project, we tried to produce bulk a-Si directly from supercooled l-Si. Combining an electrostatic levitator with a quenching system, we quenched supercooled l-Si at 300 K below the melting temperature to obtain bulk a-Si.

研究分野：材料工学

キーワード：アモルファス シリコン 過冷却液体 静電浮遊法 急冷

1. 研究開始当初の背景

アモルファスシリコン (a-Si) は、これまで、蒸着やシランを用いた気相成長によって作製されてきたが、液体から直接バルク状の a-Si を作ることは不可能であった。近年、液体 Si の過冷却状態に着目した 2 つの理論提案がなされ、過冷却液体 Si の急冷によるバルク a-Si 作製の可能性が開けてきた。Turnbull らは、熱測定結果をもとにした熱力学的考察によって、過冷却液体 Si の温度が 1440K 以下に下がると、a-Si の自由エネルギー $G(a-Si)$ が液体 Si の $G(l-Si)$ よりも低くなる、すなわち、 $G(a-Si) < G(l-Si)$ となるので、a-Si が自発的に形成される可能性があることを指摘した。

2. 研究の目的

しかし、液体 Si の温度を融点より数百 K も低い過冷却状態を実現する事は技術的に容易ではない。深い過冷却状態を実現するためには、液体 Si を無容器状態で、かつ液体への外部擾乱が少ない状態に保持しながら温度を下げて行く必要がある。本研究の目的は、無容器プロセス法 (浮遊法) を用いて液体 Si の深い過冷却状態を実現し、その状態を急冷凍結することにより、バルク a-Si を作製することである。無容器プロセスを用いる事により、試料保持容器に起因する結晶核が発生せず、深い過冷却状態を実現するのに適した環境が得られる。

3. 研究の方法

本研究では浮遊法として静電浮遊法を採用した。静電浮遊法は、図 1 に示すように、上下の電極間に帯電させた試料を配置し、静電力により試料を浮遊保持する方法である。浮遊試料に高出力レーザーを照射することにより、3000K を超える超高温の実現や急速

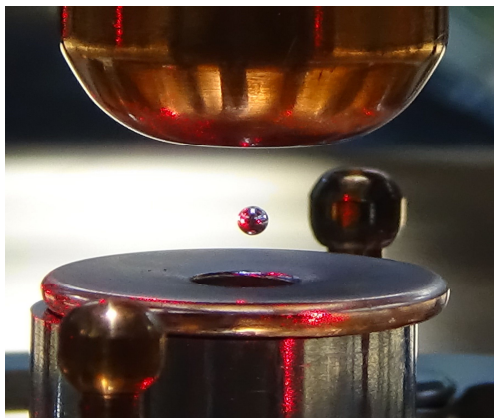


図 1 静電浮遊させた試料

加熱・急速冷却が可能となる。帯電試料であれば金属、絶縁体を問わず浮遊できるので、Si のように固体 (半導体) と液体 (金属) で物性が大きく変化する試料を浮遊することが容易である。

静電浮遊法は、高真空 (10^{-5} Pa) のクリーンな環境で試料を浮遊保持できるので、深い過冷却状態を得るために適した環境を提供する。本研究では、液体急冷機構を内蔵する静電浮遊溶解装置を作製し (図 2)、過冷却液体 Si の急冷実験を行った。

実験手順は以下のとおりである。

試料に加熱レーザーを照射し、試料を融解する。融点より 300K 以上高温で保持し、試料を完全に融解する。その後、レーザー出力を絞り試料温度を下げる。

試料の温度が目標とする過冷却温度に達した段階で、下電極に 5kV の高電圧を印可する。試料は鉛直下方向へ加速され下電極の中央の穴 (4mm) を通り、回転銅円盤に叩き付けられる。円盤 (200mm) の回転速度は 500~4000rpm である。

試料は遠心力により円盤状を広がり、フィルム状に急冷される。円盤に角度が付いているので、試料は円盤に押し付けられながら上方向へ移動する。試料と円盤の接触時間が長くなり、温度を速く下げることができる。円盤上部の鍔は試料の飛散を抑えるために付いている。

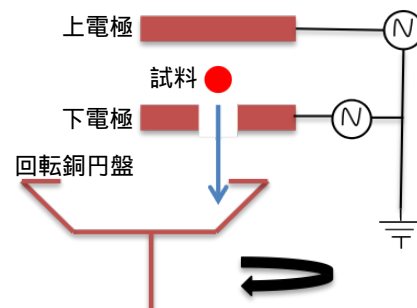


図 2 液体急冷システム

4. 研究成果

静電浮遊溶解装置を用いて高純度多結晶 Si (純度 99.99999999%) を溶解し、約 300K 以上過冷させた液体 Si の急冷実験を行った

結果、SEM 観察により特徴的な微細組織 (100nm 以下の微細な結晶 Si 粒の集合) が局所的に観察された(図 3)。この微細組織は、過冷却液体 Si の急冷凍結過程において局所的に形成された a-Si が、周囲の凝固潜熱によって再加熱され形成された可能性がある。さらに、急冷 Si の TEM 観察によって、ハローパターンが観測されており、過冷却液体 Si の急冷による a-Si 作製に成功したと考えられる。

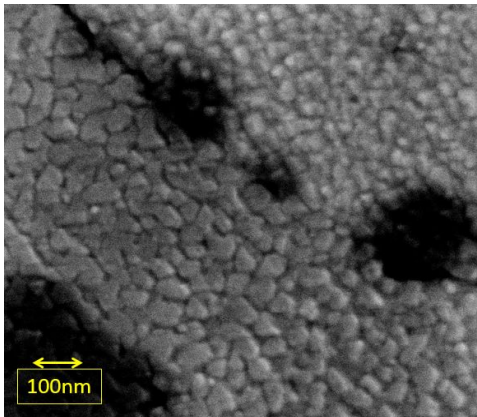


図 3 急冷凍結 Si の SEM 像

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 件)

J. T. Okada, P. H.-L. Sit, Y. Watanabe, B. Barbiellini, T. Ishikawa, Y. J. Wang, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M. Hamaishi, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, and S. Nanao, Visualizing the Mixed Bonding Properties of Liquid Boron with High-Resolution X-Ray Compton Scattering, Phys. Rev. Lett., 査読有, vol. 114,177401 (2015)
DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.177401>

[学会発表](計 7 件)

Junpei OKADA, High-resolution X-ray Compton scattering of high temperature liquids using electrostatic levitator, 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, 2016 年 9 月 6 日、ボン(ドイツ)

Junpei OKADA, Thermophysical Properties of Supercooled Liquid Silicon, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016 年 8 月 11 日、名古屋国際会議場(名古屋)

岡田純平, 超高温液体の物性、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 26 日、同志社大学(京都)

岡田純平, 超高温融体のコンプトン散乱測定、日本マイクログラビティ応用学会、2014 年 11 月 28 日、九州大(福岡)

Junpei OKADA, Development of electrostatic levitator for pressurized atmosphere, 2014 年 10 月 30 日、10th Asian Microgravity Symposium、ソウル(韓国)

岡田純平, 超高温融体のコンプトン散乱測定、日本物理学会、2014 年 9 月 7 日、中部大(愛知)

Junpei OKADA, A Search for Metastable Phase of Boron by Quenching a Supercooled Liquid Boron、The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials、2014 年 8 月 30 日、ハワイ(米国)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

岡田 純平 (OKADA, JUNPEI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：90373282