

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13848

研究課題名(和文)非平衡高圧水素プラズマによるシリコン次元変換ソフトプロセスの開発

研究課題名(英文)Development of soft process of dimensional transformation for Si by non-equilibrium high-pressure hydrogen plasma

研究代表者

大参 宏昌(Ohmi, Hiromasa)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：00335382

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：シリコンナノ(n-Si)粒子は、超バルク理論効率を実現する量子ドット太陽電池やSi可視光ダイオード、さらにはリチウム(Li)電池の大容量化・長寿命化が期待できる負極活物質など次世代光電子デバイスのキーマテリアルとして注目を集めている。本研究では、廉価なSiバルク材からLi電池負極材用n-Si粒子の低コスト生産に向けて、非平衡高圧水素プラズマを用いてバルクシリコン材料からn-Si粒子の生成を狙った。種々の形態のプラズマ源を開発し、その特性を評価すると共にスリット型プラズマ源を用いて、Li電池に求められる直径50nm以下のn-Si粒子の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Nano-sized Si (n-Si) particle has drawn strong attention as key material for the next-generation opt-electronic devices, such as quantum dot solar cell greater than the theoretical efficiency of Si bulk cell, Si visible light emitting diode, and negative-electrode active material of higher capacity and long cycle lifetime Li ion battery. In this study, we attempted to create n-Si particles from bulk Si material by using a non-equilibrium high-pressure hydrogen plasma toward a low cost production of n-Si particle for negative-electrode active material of Li ion battery from cheap Si bulk material. We developed the various type high-pressure hydrogen plasma sources and evaluated their properties. At last, by using a slit type plasma source, we achieved to create n-Si particles with their diameters of less than 50 nm.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：シリコン 水素 プラズマ ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、普及が進む再生可能エネルギーを安定活用するためには、廉価な大容量二次電池の普及は必須である。とりわけ、Liイオン電池は、現在の炭素負極に比べ蓄電容量を10倍以上大容量化可能なSi負極が注目されており、活発な研究開発がなされている。Si負極を実用化する上で大きな障壁は、電池の充放電サイクル寿命が短いことである。これは、充放電により電極体積が変動(3倍以上)し、Si電極が崩壊することによる。この電極劣化の切り札として、膨張をSi間の空隙にて緩衝するナノシリコン(n-Si)粒子焼結体が注目されている。ところが、現在のn-Si粒子は、主としてトリクロロシランやモノシランなどの高価で危険な原料ガスを用いたCVD法により、気相中に粉体を生成する方法で作製されており、高価な原料コストのためn-Si粒子の目標素形材コストに対して大幅に高コストになるという問題を抱えている。

一方、これまで研究代表者は、薄膜原料を安全廉価な固体(固体Si)として供給し、非平衡(電子温度≠ガス温度)高圧水素プラズマ中の水素ラジカルにより、必要な時、必要な場所に、必要な量だけ、固体Siをガス化(SiH₄)して用いる薄膜形成プロセス(大気圧プラズマ化学輸送法)を開発しており、これを利用して、機械的粉碎法や毒性のあるガスを用いることなく、安全で毒性の無い固体Si原料と水素プラズマの相互作用によりn-Si粒子の創成を目指した。

2. 研究の目的

シリコンナノ(n-Si)粒子は、超バルク理論効率を実現する量子ドット太陽電池やSi可視光ダイオード等の次世代光電子デバイスのキーマテリアルとして、多角的な研究が精力的に進められている。またリチウム(Li)電池の大容量化・長寿命化が期待できる負極活物質としても大きな注目を集めており、その廉価製造プロセスの開発が求められている。本研究では、廉価な金属級Siバルク材からLi電池負極材用n-Si粒子を高効率に形成する次元変換ソフトプロセスの開発を目的とする。具体的には、非平衡高圧水素プラズマを用いてバルクシリコン材料からn-Si粒子の生成にいたる支配因子を探究するとともに、Li電池で求められる直径50nm以下のn-Si粒子の合成手法として、その適用可能性を検証することである。

3. 研究の方法

本研究では、n-Si粒子の生成に至る反応系として次の2通りを候補とし、それに向けた開発・研究を行った。一つは、液体原料と水素プラズマの反応系で観察される蒸発促進現象を利用する手法で有り、この手法の概要のためには固体シリコンを溶融する必要がある。このため、この溶融熱源としてプラズマを利用することを想定し、比較的ガス温度

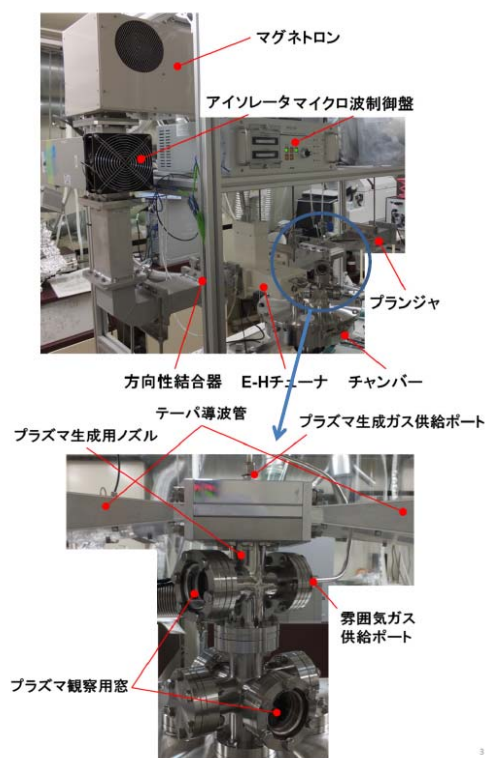


図1. 製作した水素プラズマジェット生成装置の外観

の高いプラズマの生成が可能なプラズマ源の開発に取り組んだ。具体的には、マイクロ波を電源に用いたプラズマジェット源の開発を行った。開発のベースコンセプトは、TIAGO (Torche à Injection Axiale sur Guide d'Ondes) 型プラズマ源を参考とした。

本研究で用いた水素プラズマ生成用装置の外観概要を図1に示す。本装置では水素プラズマを生成するため、プラズマジェット源を密閉型容器へ接続した構造となっている。プラズマ生成のため、E-Hチューナ及びショートプランジヤにより回路のインピーダンスを調整し、ノズルの先端に電力を集中させる構造にした。また、導波管はテーパ状になっており、導波管中でのインピーダンス変化を緩やかなものとしつつ、導波管内の電界強度を高める構造とした。本装置へのガスの供給は、ノズルの中心軸ならびにチャンバー内部へとガスを供給するための独立な2系統があり、ドライポンプによる排気量とのバランスにより、チャンバー内の圧力を一定に保っている。ノズルから供給するガスをプラズマ生成ガスとし、チャンバーへ供給されるガスを雰囲気ガスと定義した。プラズマ生成ガスおよび雰囲気ガスの流量・ガス種を変化させ、プラズマの生成形態を調査した。実験では、各マスフローコントローラにより流量制御しつつガスを供給し、ネオントランスを利用した火花放電により初期電子を供給することで、電界強度の高いノズル先端にプラズマを生成した。またノズル先端からの高さ5mm、中心軸からの距離5mmの位置に光ファイバーを設置し、生成したプラズマの発光分光を行い、H α (656.3 nm)およびH β (486.1 nm)の発光強度に着目して2線スペクトル強度比較法

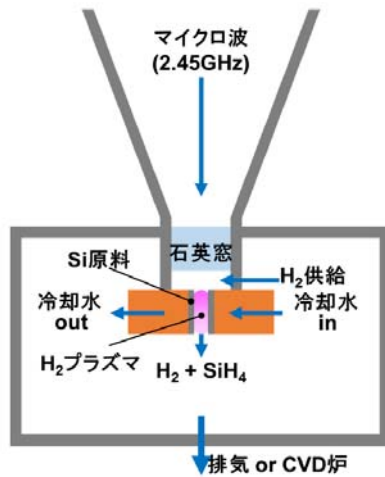


図2. SiH₄生成によるSi微粒子作製に用いたSiスリット型プラズマ源

によりガス温度の推定を行った。また、比較的高融点な物質であるシリコンへの適用前に、水素プラズマによる蒸発促進現象により、ナノ粒子の生成が可能であるか否かを検証するため、低融点金属を対象として本手法を適用し、基板上に回収される微粒子の形態を調べた。

一方、もう一つのn-Si粒子の形成ルートとして、固体シリコンを水素プラズマにより化学的にエッチングし、そこで生成されるSiH₄をプラズマ中で再分解する事により凝集、微粒子化する方法を採用した。本実験では図2に示すSiスリット型プラズマ源を用いた。マイクロ波をテーパ状の導波路で伝送し、水素プラズマ生成用の狭ギャップ間に電力を印加している。この狭ギャップを形成する導波路内壁にSi原料を設置し、任意の条件で水素プラズマを発生させることでSiをエッチングし生成SiH₄を再分解することでSi微粒子の生成を狙った。Siが設置される導波路内壁は水冷されている。水素ガスは、石英窓直近から規定の流量で供給されている。

形成したSi微粒子は、スリット状プラズマ源から種々の距離離れた位置にSi基板を設置し、基板上に堆積する微粒子を回収した。回収後のSi微粒子について、その結晶性についてラマン分光法、粒子の形態については走査型電子顕微鏡、表面の水素、酸素などの結合形態については赤外吸収分光法を用いて評価した。

4. 研究成果

まず、プラズマ生成ガスとしてH₂のみを導入して生成したプラズマの外観を図3に示す。図3には比較のため、大気開放下で生成したHeならびにArプラズマの外観を同時に示す。100%の水素雰囲気下で生成したプラズマは、大気開放下で生成したHeやArなどのプラズマジェットとことなり、2層の異なる発光領域を生成するジェット状となる事無く、ノズルの先端を覆うように1層で丸い形の青紫色のプラズマが生成された。この結

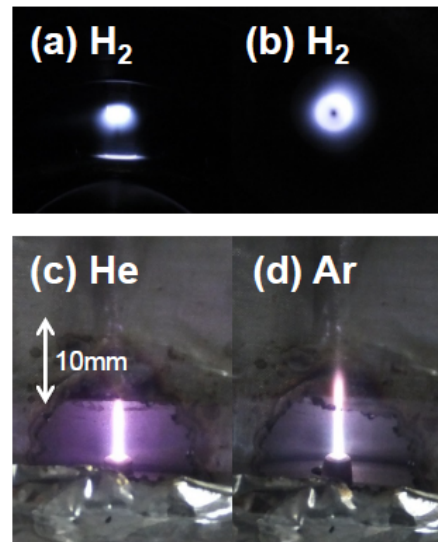


図3. 純水素雰囲気中で生成したH₂プラズマの側面観察像(a)、正面観察像(b)、比較のため大気開放下で生成したHe(c)ならびにAr(d)プラズマジェット

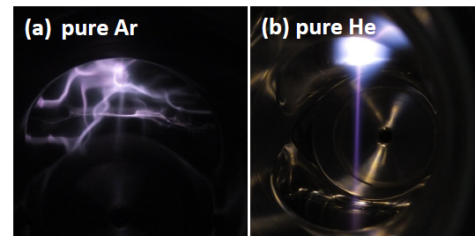


図4. 純Ar(a)、ならびに純He(b)雰囲気中でノズル先端から生成されたプラズマの様子(側面観察)

果から、雰囲気を実験室ガスを置換すると、プラズマジェットが生成されにくいことが分かる。

また、プラズマ生成ガスとしてArやHeのみを導入して生成したプラズマでは、図4(a)に示すように、Arの場合ノズルの先端から周囲のフランジの壁に向かって、あらゆる方向へ不規則にストリーマ状のプラズマが発生する様子が観察された。電力、圧力、ならびに流量等の条件を変化させても、プラズマの生成形態に変化は見られなかった。さらにHeのみを導入して生成したプラズマは、図4(b)に示す様に、H₂プラズマの場合と同様に、ノズルの先端を覆うように紫色のプラズマが生成されると同時に、ノズルの先端からガス流れ方向に向かって伸びるジェット状のプラズマも同時に生成された。

続いて、プラズマ生成ガスであるArを0.1、1、5 SLMとし、雰囲気ガスにH₂を5 SLMで導入しプラズマを生成したところ、いずれのAr流量においても細長い柱状、紫色のプラズマジェットの生成が確認できた。また、流量を低下させるとプラズマ長が短くなる傾向を示した。また、プラズマ生成ガスならびに雰囲気ガスをそれぞれH₂とArとした場合、またプラズマ生成ガスからH₂+Arの混合ガスをのみを供給すると、純水素雰囲気中で生成

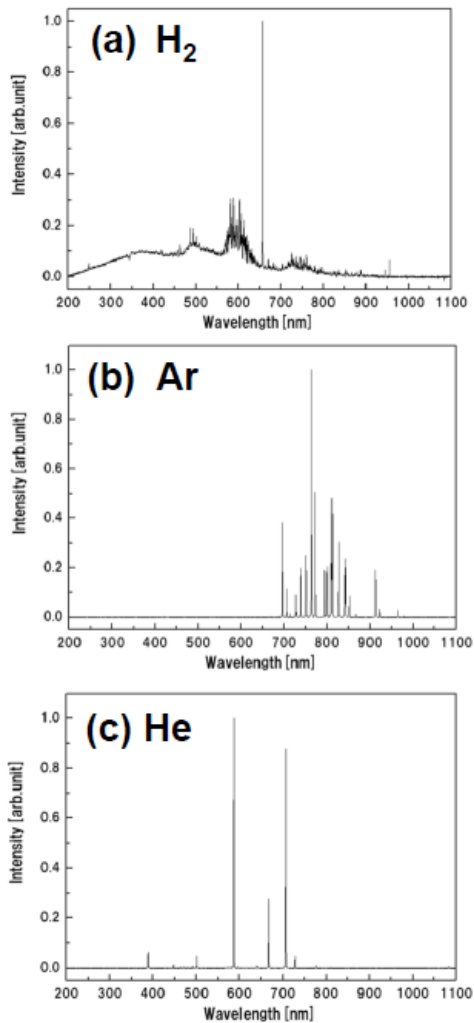


図5. それぞれの純粋なガス中で生成したプラズマの発光分光スペクトル

したプラズマと同一の形態と成りジェット状のプラズマの生成は不可能であることが分かった。

そこで、プラズマ生成ガスとして He とし同様に雰囲気ガスとして H₂ を導入し、プラズマ生成を行った。プラズマ生成ガスである He の流量が大きい場合は、純 He 雰囲気出観察されたものと同様な形態のプラズマが観察された。また、プラズマ生成ガスと雰囲気ガスを H₂ と He で入れ替えた場合、プラズマ生成ガスに H₂ と He の混合ガスを供給した場合には、純水素プラズマと同様の外観となり、それぞれの流量を変化させてもジェット状のプラズマ生成は観察されなかった。以上の結果から、H₂ 雰囲気下にて、ジェット状のプラズマ生成を行うためには、プラズマ生成ガスに希ガスを、雰囲気ガスに H₂ を導入することが重要であることが分かった。

以上生成したプラズマについて、発光分光を行った。まず、H₂、Ar、He 単独で生成したプラズマの発光分光スペクトルを図5に示す。そこで、純水素プラズマについて得られた発光分光スペクトルから、圧力ならびに流量を変化させて、二線スペクトル強度比較法によって H₂ プラズマのガス温度を求めた。

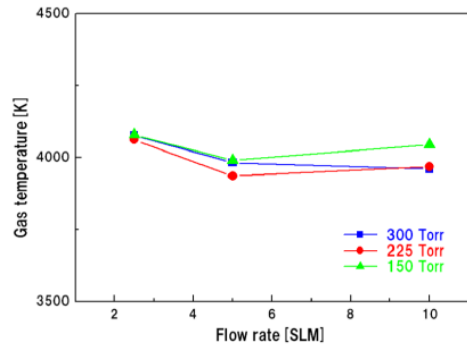


図6. 二線スペクトル強度比較法により求めた H₂ プラズマのガス温度の圧力ならびに流量依存性

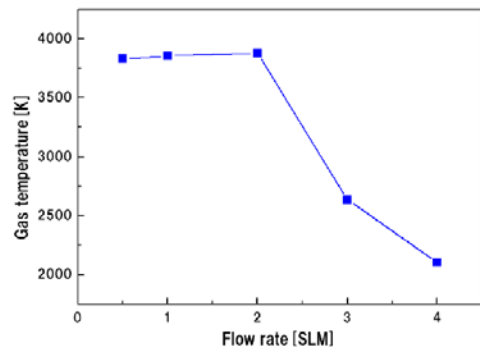


図7. He プラズマ生成ガスにより H₂ 雰囲気ガス中で生成したプラズマジェットのガス温度の流量依存性。

その結果を図6に示す。図より、本装置で生成した H₂ プラズマのガス温度は、4000 K 前後であり、圧力、流量が変動しても、大きな温度変化は観察されず、顕著な依存性がないことが分かった。そこで、雰囲気ガスとして H₂ ガスを、プラズマ生成ガスとして He ガスを供給し、得られた発光分光スペクトルに対して二線スペクトル強度比較法によってプラズマガス温度を求めた。算出されたガス温度のプラズマ生成ガス流量依存性を図7に示す。算出には波長 587.6 nm および 706.5 nm における He からの発光強度を用いた。図より、プラズマガス温度は、プラズマ生成ガスである He 流量の増加に伴い、ガス温度が低下することが分かる。He 流量が 2 SLM に達するまでは、純粋な水素プラズマで得られたガス温度と同様 3800 K 程度を維持するものの、さらに流量が増加することで温度が低下する傾向が見られ、He 流量が 4 SLM の時 2000 K を示した。これは、雰囲気ガスが水素で、プラズマ生成ガスが He の場合は、流量の増加に伴いプラズマがジェット状と成りプラズマ体積が大幅に拡大するため、エネルギー密度が低下するのに対して、雰囲気ガスがプラズマ生成ガスと同じである場合は、今回の条件では、プラズマ生成体積に大きな変化が無い事と相関していると考えられる。また供給流量により、He ならびに H 原子からの発光の寄与の比率が様な傾向で無い事も明らかとなった。これは、雰囲気ガスのプラズマ内への巻き込みの違いが原因である

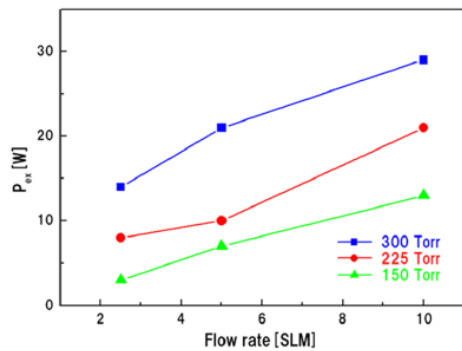


図 8. 設計製作した装置における H₂ プラズマの最低維持電力の流量依存性.

と考えられる。

次に、水素プラズマについて、圧力、ガス流量を変化させ、そのプラズマ最低維持電力を調べた。明らかになった結果を図 8 に示す。得られた結果から、圧力及び流量の増加に伴いプラズマ最低維持電力が増加していることが分かる。また、減圧している影響もあるものの、非常に低い電力までプラズマを維持することができている。また、今回行った最もプラズマを維持しにくい条件である、300 Torr、10 SLM の条件でも、30 W 程度の電力で、水素プラズマの生成は可能であることが明らかとなった。以上のプラズマ源開発により、密閉空間内でプラズマジェットを生成するための必要条件が初めて明らかとなった。

本手法で採用する水素プラズマによる蒸発促進作用により、どのようなナノ微粒子が生成するかを判断するため、Si に先立ち低融点金属である In を対象として、微粒子の生成を行った。蒸発促進作用の温度依存性ならびに得られた微粒子ならびに微粒子凝縮膜の典型的な観察像を図 9 に示す。図 9(a) より、In の温度上昇に対して成膜速度は、熱力学的に予想される指数関数に則った単調増加を示さず、In 加熱による熱的な蒸発の効果は、本成膜法にはほとんど影響していない事が明らかとなった。また、450°C の坩堝温度で最大 7.5 mg/s の成膜速度が達成されることが分かった。坩堝温度 450°C での In の熱的な蒸発速度は、10 ng 程度ですので、両者の比較から同一 In 温度にて 1000 万倍の高速化が達成できた。さらに In の加熱のみにより、今回と同等の成膜速度を得るためには、約 1000°C 程度まで加熱する必要であるが、本手法では 450°C の In 温度にてこれを達成できたため、550°C の低温化に成功したことが分かる。また、図 9(b)、(c) より、形成した微粒子は、最小粒径が 20 nm 程度の微粒子となっており、長時間のプラズマ曝露により凝集し、数 10 nm から 100 nm 程度のナノサイズの微細孔をもつポーラス膜へ変質している事が明らかとなった。この様なナノポーラス金属は、スーパーキャパシター、電池用電極、触媒などへの応用が期待できるため、新たな作製法の呈示ができたものと言える。

最後に、スリット型水素プラズマ源により、

固体 Si から SiH₄ 生成を介して形成される Si 微粒子の表面形態などの特性を図 10(a)、(b) に示す。図より、形成された Si 微粒子には大まかに 2 つの形態が含まれ、一つは、図 10(a) に示す様に、粒径の判別が難しい微粒子が凝集したもの、もう一つは図 10(b) に示す様に明瞭な粒径数 10 nm 以下の Si 微粒子が凝集して堆積しているものである。これらの生成物には、基板設置位置とプラズマ位置の相関があり、プラズマに近接した位置に於いて、明瞭な粒径を観察できる Si 微粒子が観察された。このことから、水素プラズマから生成される

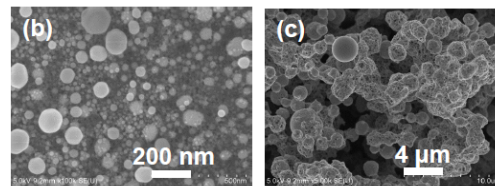
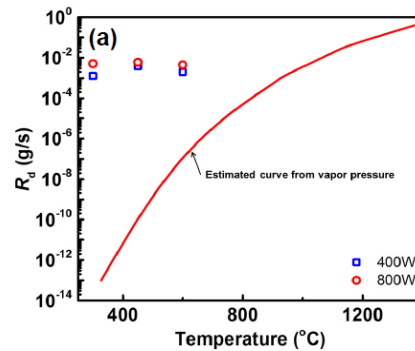


図 9. H₂ プラズマによるインジウムの蒸発促進効果(a)と蒸発促進により基板上に形成された In ナノ微粒子(b)とその凝集によるナノポーラス微粒子(c)

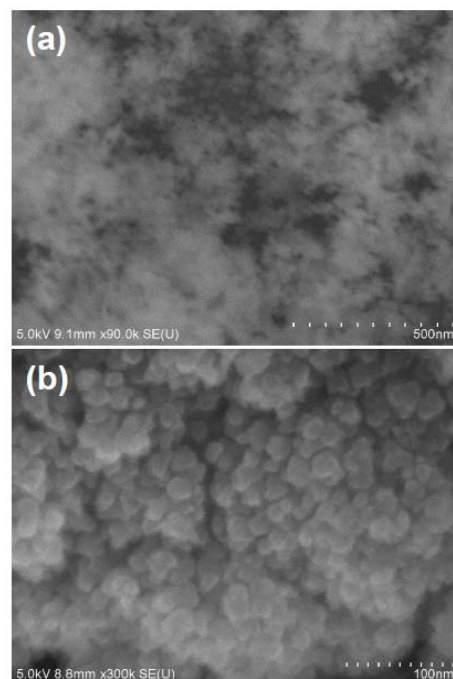


図 10. スリット型水素プラズマ源を用いて固体 Si 原料から回収基板上に形成された Si 微粒子のプラズマからの距離依存性(a)プラズマから距離有(b)プラズマに近接.

水素ラジカルならびに紫外線が、プラズマ外での Si 微粒子の形成に影響を与えていることが予想される。また、形成された微粒子のラマンスペクトルから、粒径の判別が不明瞭となる粒子の凝集体では、 480 cm^{-1} にブロードなピークが見られるのみに対して、明瞭なピークが観察された Si 微粒子では、 520 cm^{-1} に鋭いピークが観察され、前者はアモルファス状の Si 微粒子が、後者は結晶相の Si 微粒子が形成されていることが分かった。また FTIR 吸収スペクトルから、形成された Si 微粒子表面は、 800 cm^{-1} から 950 cm^{-1} の波数領域ならびに 2000 cm^{-1} から 2200 cm^{-1} に掛ける波数領域に吸収ピークが見られることから水素終端されているものの、 1050 cm^{-1} あたりに酸化物起因のピークが見られ、大気曝露による酸化が進行していることが明らかとなった。この酸化に起因するピークは時間経過とともに顕著となり、微粒子堆積物の外観も顕著な変色が見られることから、酸素不純物が大きな影響を及ぼす用途では、この抑制が非常に重要である。以上の結果、水素プラズマを用いて、固体 Si から粒径 50 nm 以下の Si 微粒子を作製する事に成功した。通常では、固体 Si からの微粒子形成は粉碎法が用いられること、さらに気相法ではガス原料が用いられることから、世界初の Si 微粒子製法を実証できたものと言える。

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 件)

① Hiromasa Ohmi, Takeshi Funaki, Hiroaki Kakiuchi and Kiyoshi Yasutake, Efficiency of silane gas generation in high-rate silicon etching by narrow-gap microwave hydrogen plasma, J. Physics D: Appl. Phys., 査読有, Vo. 49, 2016, 35202

[学会発表] (計 5 件)

① H. Ohmi, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, High-rate metal evaporation induced by high-pressure hydrogen glow discharge plasma and its application to formation of metallic fine particle and porous film, TACT 2015 International Thin Films Conference (国際学会) 2015年11月15日～2015年11月18日

National Cheng Kung University(Tainan, Taiwan)

② 平野達也, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 高圧水素プラズマによる液体金属の超高速蒸発と多孔質金属膜の形成, 第71回マテルアルズ・テラリング研究会, 2015年08月06日～2015年08月08日, 軽井沢研修所 (軽井沢, 長野)

③ 篠田史也, 垣内弘章, 安武潔, 大参宏昌, 狭ギャップ高密度水素プラズマを用いたオンサイトSiH₄生成装置の開発, 第76回 応用物理学会秋季学術講演会, 2015年09月13日～2015年09月16日, 名古屋国際会議場 (名古屋, 愛

知)

④ H. Ohmi, F. Shinoda, N. Takei, H. Kakiuchi, K. Yasutake, On-site SiH₄ generation using high-density microwave H₂ plasma generated in narrow slit-type discharge gap, 16th Joint Vacuum Conference (JVC-16) and 14th European Vacuum Conference (EVC-14) (国際学会), 2016年06月06日～2016年06月10日, Hotel Bernardin (Portoroz, Slovenia)

⑤ 武居則久, 篠田史也, 垣内弘章, 安武 潔, 大参宏昌, スリット型狭ギャッププラズマ源を用いたオンサイトSiH₄生成, 精密工学会 2016年度関西地方定期学術講演会, 2016年07月12日～2016年07月12日, 株式会社島津製作所 (京都, 京都)

[その他]

ホームページ等

<http://www-ms.prec.eng.osaka-u.ac.jp/jpn/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大参 宏昌 (OHMI, Hiromasa)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：00335382

(4)研究協力者

篠田 史也 (SIHONDA, Fumiya)

平野 達也 (HIRANO, Tatsuya)

武居 則久 (TAKEI, Norihisa)