

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14141

研究課題名(和文)非平衡反応を用いた新規単結晶成長法と多次元単結晶の作製

研究課題名(英文)Multi-dimensional single crystal formation by pulsed laser melting in liquid

研究代表者

中村 貴宏(Nakamura, Takahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：50400429

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)：本研究では、液体中に浸漬した多結晶バルク物質へのパルスレーザー照射による非平衡な加熱・冷却プロセスを用いた結晶成長手法の基礎を確立し、同手法により多次元単結晶を作製する。液体中に分散したコロイド粒子にナノ秒パルスレーザー光を特定のエネルギー密度条件で照射すると粒径の揃った結晶サブミクロン球状粒子が形成される。これはコロイド溶液中への短パルスエネルギー照射によるナノ粒子の溶融とその後の粒子内部への非平衡な加熱・冷却過程によるものであるとされているが、同手法を多結晶バルク物質に応用し、多次元多結晶物質の単結晶化を目指す。

研究成果の概要(英文)：Pulsed laser melting in liquid (PLML) is a novel technique to produce submicron spherical particles (SSPs) of various materials. In the process, SSPs is formed by irradiation of laser pulses into a colloidal dispersion. Inner structure of Ag SSPs was evaluated by electron backscattering diffraction (EBSD) using a bulk metallic glass with no EBSD as a substrate for the measurement. Local structure of silver SSPs is crystalline although the feature of SSPs is totally spherical. It is considered that this fascinating materials are produced through nonlinear melting and cooling processes. It was assumed that multidimensional single crystal bulk materials could be formed from those of polycrystal by applying PLML. However no effects were confirmed in the process. Accordingly, it is considered that small crystalline size of raw materials is important for the recrystallization through PLML.

研究分野：レーザープロセッシング

キーワード：パルスレーザー溶融法 電子後方散乱回折 サブミクロン球状粒子 バルク金属ガラス 再結晶化

1. 研究開始当初の背景

単結晶材料は、半導体を中心に身の回りほぼ全ての工業製品に応用されている。単結晶成長にはそれぞれ目的とする材料に応じて最適な手法が用いられているが、いずれの手法においても大きな消費エネルギーが必要であり、また、目的とする結晶のサイズに応じて装置の規模は大きくなる。さらに作製された単結晶をデバイス等に応用する際には、切削や研磨などの各種精密手法を用いた加工が必要不可欠である。単結晶はその結晶構造に起因して破片状の粒子あるいは薄膜や平板などの形状が一般であるが、中嶋らにより熱間変形を用いることで湾曲“単結晶”シリコンが作製され、X線集光用の湾曲ミラーや任意形状の太陽電池基板への応用で注目された (K. Nakajima et al., Nature Materials 4 (2005) 47-50.)。

一方、液体中に分散したナノ粒子のコロイドに非集光のナノ秒パルスレーザーを特定のレーザーエネルギー密度条件で照射することで比較的粒径の揃った各種“単結晶”サブミクロン球状粒子の形成に関する報告がなされている。同手法は金属、酸化物および化合物にいたる各種材料に応用できるだけでなく、通常では作製が困難な状態図にない物質の単結晶粒子が作製されることに加え、液体物質と固体物質との物理化学的反応を用いた化合物粒子の合成も可能であることは注目すべき点である。これは“単結晶”サブミクロン球状粒子の形成機構が、コロイド溶液中への短パルスエネルギー照射によるナノ粒子の溶融と、その後それらが結合した粒子内部への一方向の非平衡な加熱・冷却過程によるためであるとされている (例えば H. Wang et al., J. Am. Chem. Soc., 133 (2011) 19102-19109.)。この特異な結晶成長様式は、粒子にとどまらず広く新規単結晶成長手法としての大いなる可能性を秘めている。すなわち、液体中におけるバルク物質へのパルスレーザー照射においても内部方向への非平衡な加熱・冷却過程を通じて、表面から内部へと単結晶化が進行するものと考えられる。

2. 研究の目的

上述した背景に基づき本研究では、液体中への非集光短パルスレーザー照射による対象物質を多結晶バルク材料へと展開し、単結晶成長機構について詳細に検討を行うことで非平衡反応を用いた新規単結晶成長手法を確立するとともに、同手法を用いて多次元単結晶の作製を試みる。結晶の成長様式はナノビームを用いた後方電子散乱回折 (EBSD) をはじめとした各種分析手法による評価や、分子動力学法 (MD) を用いた解析を駆使することで解明する。

3. 研究の方法

まずは、分担研究者の越崎らによって作製

されているサブミクロン球状粒子のうち、銀サブミクロン球状粒子を対象とし、後方電子散乱回折を用いた評価手法を確立するとともに、銀サブミクロン球状粒子の内部結晶構造を解析することによってサブミクロン球状粒子の結晶成長様式について検討を行う。次に多結晶物質の単結晶化を目的として、液中に浸漬したバルク多結晶シリコンを対象とした非集光レーザー照射により、多結晶物質の単結晶化についての検討を行った。

4. 研究成果

(1) EBSD による銀サブミクロン球状粒子の内部構造解析

粒径 100 nm 以下の銀粒子を超純水中に分散した銀コロイド水溶液に対し、Nd:YAG ナノ秒パルスレーザーの三倍高調波 ($\lambda = 355$ nm) を 50 mJ/cm^2 で一定時間照射することで銀サブミクロン球状粒子 (Ag submicron spherical particles, SSPs) を作製した。作製した粒子は銅基バルク金属ガラス上に固定し、集束イオンビーム (FIB) を用いて断面試料を作製した。これにより EBSD 測定の際に試料の導電性を保ったまま基板からの後方散乱を抑えた測定が可能となる (特願 2016-038421 号)。銅基バルク基板の上に固定し、IB により断面を作製した Ag SSPs の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 1 に示す。観察結

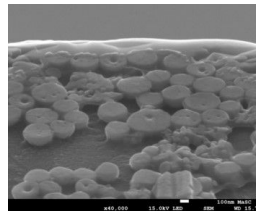


図 1 Ag SSPs 断面試料の SEM 観察像

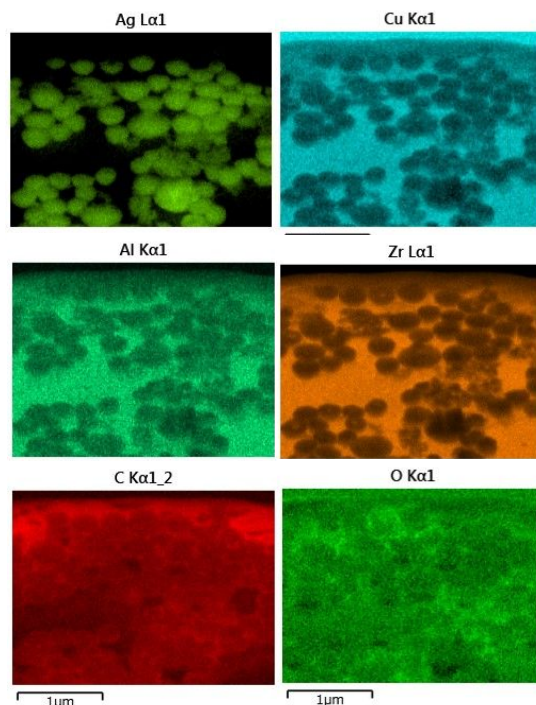


図 2 Ag SSPs 断面試料の EDS マッピング像

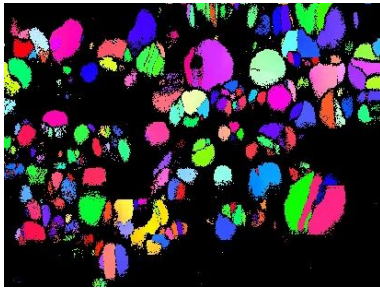


図 3 Ag SSPs 断面試料の EBSD 測定結果

果から FIB 加工による再付着等が見られない良好な半球状の断面試料が形成されていることがわかる。作製した試料のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) の結果を図 2 に示す。基板の成分である銅、亜鉛、アルミニウムの二次元マッピング像では粒子部が黒くなっている一方、粒子マッピング像では粒子部のみからシグナルが検出されていることから、球状粒子の構成元素は銀のみであることがわかる。また、この結果は本測定手法の元素分析への適用可能性を示した結果であるといえる。Ag SSPs 断面試料の EBSD 測定結果を図 3 に示す。この結果から、明瞭な方位マッピング像が得られていることがわかり、Ag SSPs の内部構造は結晶であることがわかった。さらに、それぞれの Ag SSPs は方位のそろった単結晶ならびにいくつかの結晶方位が存在する多結晶で構成されていることが明らかとなった。これらの結晶粒子はコロイド粒子へのレーザー照射による溶融ならびに融合の際に形成されていると考えられる。

(2) レーザー照射時間が結晶構造に及ぼす影響について

EBSD による Ag SSPs の内部構造解析手法の確立と、結晶構造評価結果から得られた知見を踏まえ、液中レーザー溶融法による Ag SSPs の結晶成長様式について理解するために、レーザー照射時間を変えて作製した試料について同様の評価を行った。純水中に分散した銀コロイドを対象とし、レーザー照射時間を 100 秒から 180 分まで変えて作製した試料の SEM 像を図 4 に EBSD 測定結果を図 5 に示す。レーザー照射時間の経過とともに結晶粒径が大きくなっていることが確認され、繰り返しレーザー照射によって結晶粒が増大していることが示された。一方、Ag SSPs の粒径が一定となるとその後のレーザー照射時間を長くしても Ag SSPs の結晶粒に大きな変化は見られなかった。

(3) バルクシリコン多結晶への非集光レーザー照射による多結晶化に関する検討

液中レーザー溶融法による Ag SSPs の形成から得られた知見をもとに、バルク多結晶物質への非集光レーザー照射による単結晶化について検討を行った。本実験においては

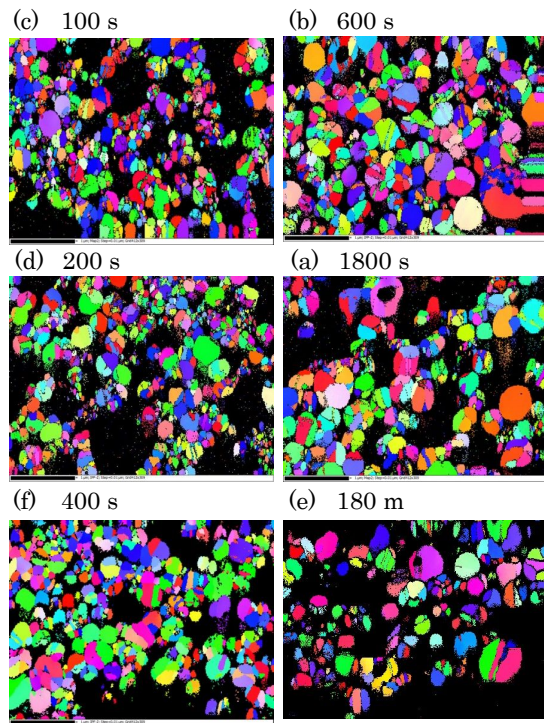


図 4 レーザー照射時間を変えて作製した Ag SSPs 断面試料の EBSD 測定結果

これまでと同様 Nd:YAG ナノ秒パルスレーザーの三倍高調波 ($\lambda = 355 \text{ nm}$) を用いて、水中に浸漬した多結晶シリコンを対象とし実験を行った。レーザー照射前の多結晶シリコンの EBSD 測定結果を図 6 に示す。本実験ではレーザーフルエンスならびに照射時間等を変えて実験を行ったが、いずれの場合においても結晶構造の変化を示す知見は得られなかった。レーザーフルエンスを大きくすると一定以上の閾値でアブレーション反応が生じてしまうといった問題も生じた。これは本実験で用いた多結晶 Si の結晶粒が比較的大きいことに起因しているものと考えている。すなわち Ag SSPs の実験においても、レーザー照射によって一定の大きさとなっ

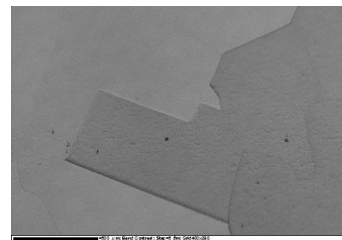


図 5 多結晶 Si の SEM 観察結果

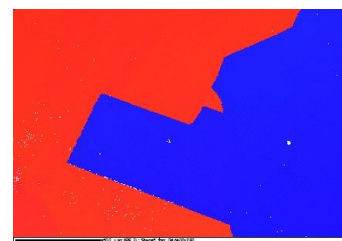


図 6 多結晶 Si の EBSD 測定結果

た場合にはその後のレーザー照射によって結晶粒径に大きな違いは見られなかったことから、出発物質の結晶粒径サイズが小さいことがレーザー照射による再結晶化に有効であるものと考えられた。本研究を通じて得られた知見をもとに、バルクアモルファス材料やバルクナノ結晶材料を対象とすることで、これらバルク材料の再結晶化に関する研究を発展させることができるものとする。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

1. 中村貴宏, 真柄英之, 榊祥太, 越崎直人, 佐藤俊一, 後方散乱電子回折法による銀サブミクロン球状粒子の内部構造解析とその形成メカニズム, 日本金属学会 2016 年秋季 (第 159 回) 大会, 2016 年 9 月 21-23 日, 大阪大学豊中キャンパス (大阪府豊中市)
2. 中村貴宏, 真柄英之, 榊祥太, 越崎直人, 佐藤俊一, 液中レーザー溶融法で作製した銀サブミクロン球状粒子の内部構造解析とその形成メカニズム, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム 2016 年 9 月 7-9 日, 広島大学東広島キャンパス (広島県東広島市)
3. Takahiro Nakamura, Hideyuki Magara, Shota Sakaki, Naoto Koshizaki, Shunichi Sato, Inner structural analysis of silver submicron spherical particles fabricated by pulsed laser melting in liquid, 4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), 2016 年 5 月 9-12 日, (Essen, Germany)
4. 中村貴宏, 真柄英之, 榊祥太, 越崎直人, 佐藤俊一, 液中レーザー溶融法により作製した銀サブミクロン球状粒子の内部構造と照射時間による影響, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 11-14 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区)
5. 中村貴宏, 真柄英之, 榊祥太, 越崎直人, 佐藤俊一, 液中レーザー溶融法で作製した銀サブミクロン球状粒子の内部構造, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13-16 日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 非晶質合金基盤を用いた微小金属粒子の結晶構造解析方法
発明者: 中村貴宏, 真柄英之, 福田泰行, 真壁英一
権利者: 中村貴宏, 真柄英之, 福田泰行, 真壁英一
種類: 特許
番号: 特願 2016-038421 号
出願年月日: 2016 年 3 月 15 日
国内外の別: 国内

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
<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/nakagawa/index-j.html>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
中村 貴宏 (NAKAMURA TAKAHIRO)
東北大学・多元物質化学研究所・准教授
研究者番号: 50400429
- (2) 研究分担者
越崎 直人 (KOSHIZAKI NAOTO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 40344197