

令和 4 年 3 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01760

研究課題名(和文)液体急冷によるa-Siの作製と量産プロセスの構築

研究課題名(英文) Development of fabrication process of a-Si by liquid quenching for mass production

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) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：太陽電池の基盤材料として広く用いられるアモルファスSiは、現在、気相成長法を用いて作られた薄膜状のものである。アモルファスSiが、他の多くのアモルファス金属のように液体急冷によって多量に得ることができれば、応用範囲はさらに広がることが期待される。しかし、これまでの多くの試みにも関わらず、液体Siから直接バルク状のアモルファスSiを得ることはできなかった。本研究では、ガスアトマイズ法を用いた液体急冷によってアモルファスSiを作製することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アモルファスシリコン(a-Si)は、リチウムイオン電池(Lithium-ion batteries: LIB)の容量を現在の2倍以上に増大でき、さらに全固体LIBの負極としても優れた特性を示す。そのため、a-Siを工業的に大量生産する手法の開発が急がれている。本研究では、汎用的な液体急冷法を用いたa-Siの作製法の開発に成功した。これにより、気相成長法よりも効率よくa-Siを作製することが可能になる。

研究成果の概要(英文)：Amorphous Si, which is widely used as a base material for solar cells, is currently available in thin film form made by chemical vapor deposition. If amorphous Si can be obtained in large quantities by liquid quenching, like many other amorphous metals, the range of applications is expected to further expand. However, despite many previous attempts, it has not been possible to obtain bulk amorphous Si directly from liquid Si. In this study, we succeeded in producing amorphous Si by liquid quenching using the single-roll method.

研究分野：材料物性学

キーワード：アモルファスSi 液体急冷 多孔質

1. 研究開始当初の背景

アモルファス材料の多くが液体急冷によって作製される。代表的な例として、鉄系アモルファス材料は、冷却速度 10^5K/sec 程度の比較的緩やかなスピードで作製でき、このことによって大量生産が可能になった。アモルファス Si について言えば、数多くの試みにもかかわらず、液体急冷によってアモルファス Si を作ることはできないと長く信じられてきた。太陽電池として用いられているアモルファス Si は、気相成長法によって作製された薄膜であり、液体急冷とはプロセスが異なる。我々は、「なぜ液体急冷によってアモルファス Si を作るができないのか」ということを追求し、SPring-8 での放射光実験や第一原理動力学シミュレーションを行い、液体 Si の原子配列や電子の性質を調べた。その結果、液体 Si が金属的性質と半導体的性質が混在する特異な性質をもつこと、さらに、融点から下のいわゆる過冷却状態ではそれが益々顕著になり、アモルファス Si の萌芽となる共有結合で結ばれた微小領域が出現することを明らかにした[Okada *et al. Phys. Rev. Lett.* **108** 67402 (2012)]。このことは、液体急冷によってアモルファス Si ができなかったことの原因を明らかにすると同時に、液体急冷アモルファス Si 作製のヒントを与えた。

1980 年代に Turnbull らは、液体 Si からアモルファス Si を作製する新しい方法、すなわち、液体 Si (融点 1683K) の過冷却状態を利用する方法を提案した。Turnbull らは熱力学的考察をもとに、1440K 以下にある過冷却液体 Si を用いれば、 10^{1-2}K/sec 程度の徐冷でアモルファス Si が形成されると予測した[Turnbull *et al.*, *J. Appl. Phys.* 1985]。我々は、液体 Si の深い過冷却状態を実現するための静電浮遊装置に急冷機構を組み込んだ新たな実験装置を開発した。図 1 は、過冷却液体 Si の急冷装置の概念図を示す。この装置は、静電浮遊機構とアンビル型急冷機構 (冷却速度 10^{4-5}K/sec) を内蔵しており、前者は深い過冷却状態の実現、後者は固化に伴って発生する潜熱の除去のためのものである。我々はこの装置を用いて過冷却液体 Si の急冷実験を行い、アモルファス Si の作製に成功した。過冷却液体 Si からアモルファス Si が形成されることを世界で初めて実証した重要な結果である。この成果に基づき、本研究では、汎用的な液体急冷法を用いたアモルファス Si 作製プロセスの構築を目指した。

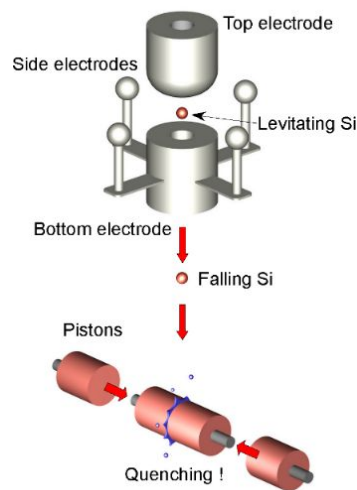


図 1 過冷却液体 Si の急冷機構

2. 研究の目的

本研究の目的は、ガスアトマイズ法や単ロール法といった汎用的な液体急冷法を用いてアモルファス-Si を作製可能なプロセスを見出すことである。さらに、液体から作製されたアモルファス Si は気相成長法で作製されたアモルファス Si と異なる物性を示す可能性があり、本研究では物性測定が可能なサイズのアモルファス Si を作製し、その物性測定を行うことも目的とする。

3. 研究の方法

アモルファス金属・合金材料の多くは液体急冷によって作製され、バルク状の材料が得られる。アモルファス Si についても、液体急冷法を用いてアモルファス Si を作製する試みが行われてきたが、成功例は結晶 Si 薄膜へのパルスレーザー照射や[Thomson, *Phys. Rev. Lett.* 1983]、直径 20nm の微小液滴 Si からのアモルファス形成[Evans, *Acta Metall. Mater.* 1990]など、特殊な条件下に限定される。

液体急冷法を用いたアモルファス Si の作製が困難な理由は、アモルファス Si と液体 Si の構造と物性が異なることにある。アモルファス Si は常圧下において 4 配位の半導体であるが、液体 Si は 6 配位の金属である。また、アモルファス Si の密度は液体 Si より 10% 以上も小さい。このために、液体 Si を急冷しても多くの場合結晶化が起これ、アモルファス Si の形成には結びつかない。我々は過冷却液体 Si からアモルファス Si を作製することに成功したが、この際に用いた図 1 の手法も我々が開発した特殊な実験技術を用いる。

本研究で用いたガスアトマイズ法は、金属微粉末の作製法として工業プロセスにも用いられる汎用的な手法である。ガスアトマイズ法を用いて液体を急冷する場合、冷却速度は液滴のサイズに依存する。液滴が数 10nm 程度まで小さくなると冷却速度が 10^8K/sec 以上に達するという報告もある。この場合、動的過冷によって液体 Si が 1440K 以下に過冷することが期待される。実際のガスアトマイズ実験では、高周波加熱によって石英坩堝内で溶融保持した液体 Si をガスアトマイズ法(15MPa の He ガスを使用)により急冷し Si 粉末を作製した。ガスアトマイズには、日新技研製の小型ガスアトマイズ装置を用いた。急冷実験に用いた Si の純度は 99.999999999% である。さらに、Si を含む合金系についてもガスアトマイズ実験を行った。

ガスアトマイズ法を用いて作製した試料について、XRD、SEM および TEM を用いて構造を観察し、物性については、DSC 測定とラマン散乱測定を行った。

4. 研究成果

(1)アモルファス Si 粉末の作製

石英坩堝の周囲にカンタル板を巻き付けた状態で高周波加熱し Si を融解した。Si の融点は石英るつぼの軟化温度に近いが、るつぼが変形することなく液体 Si のガスアトマイズ実験を行うことができた。ガスアトマイズ実験は N_2 、Ar、He の 3 種類のガスを用いた。He ガスを用いたアトマイズ実験の場合に最も細かい Si 粒が得られた。とくに、15 気圧の He ガスを用いた実験で、Si 粉末のサイズは 100nm ~ 20 μm という粒径分布を示す Si 微粉末が得られた。一般に、ガスアトマイズ法を用いて作製した結晶 Si の粒は球状ではなく角の出た形状となることが多い。その理由は液体 Si の密度が結晶 Si よりも大きいためである。微小な液体 Si は表面張力の効果によって球状の形状となるが、結晶化の際には体積が膨張するために、液滴の球状の形状が保持されず、試料の一部が角の出た形状となることが大きい。一方、15 気圧の He を用いたガスアトマイズ実験で作製された粒の中で、粒径が約 100nm の粒は角ばっておらず滑らかな表面を持つものが多かった(図 2)。これらの粒について FE-SEM を用いて EBSD (Electron Back Scatter Diffraction Patterns)測定を行ったところ、結晶 Si の場合には観測される菊池線が観測されなかった。アモルファス Si が形成されている可能性がある。次に Si を含む合金系のガスアトマイズ実験を行った。様々な合金系のガスアトマイズ実験を行ったが、いくつかの合金系においてはアモルファス Si の形成が確認された。

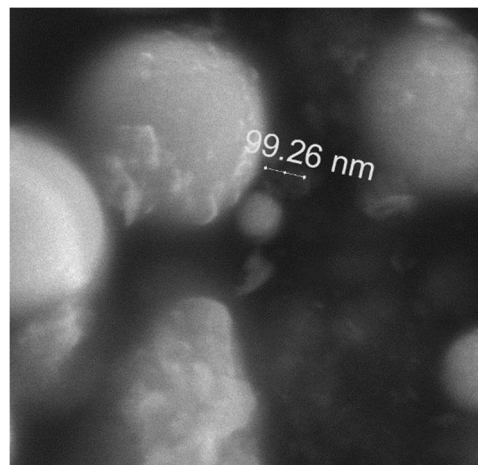


図 2 ガスアトマイズにより作製した Si 粒の SEM 像

(2) 液体急冷法を用いて作製したアモルファス Si の物性

Si を含む液体合金のガスアトマイズによって作製された試料について DSC 測定を行った結果、結晶化に伴う発熱が明瞭に観測された。結晶化温度は気相成長法によって作製されたアモルフ

アス Si よりも 200K 程度低いことが判明した。結晶化温度の低下の理由については今後の検討課題である。また、液体急冷法を用いて作製したアモルファス Si のラマン測定の結果、気相成長法により作製されたアモルファス Si と同様の配位数 4 のアモルファス Si の形成が確認された。一方で、ラマンスペクトルの詳細な解析から、液体急冷アモルファス Si 中の共有結合の角度のばらつきが気相成長アモルファス Si よりも乱れていることも判明した。今後、液体急冷アモルファス Si の電氣的、光学的、熱的あるいは機械的性質の解明を進める予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Okada Junpei T., Sit Patrick H.-L., Ishikawa Ryo, Ishikawa Takehiko, Chen Jinfan, Nakayama Koji S., Maeda Kensaku, Yokoyama Yoshihiko, Watanabe Yuki, Paradis Paul-Francois, Watanabe Yasuhiro, Nanao Susumu, Ikuhara Yuichi, Kimura Kaoru, Uda Satoshi	4. 巻 116
2. 論文標題 Phase relation between supercooled liquid and amorphous silicon	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 093705 ~ 093705
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5129059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 多孔質アモルファスシリコン、多孔質アモルファスシリコンの製造方法および二次電池	発明者 岡田純平、中山幸仁、和田武	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2019/036199	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	和田 武 (Wada Takeshi) (10431602)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------