研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 3 年 6 月 2 2 日現在

機関番号: 32689 研究種目: 若手研究 研究期間: 2019~2020

課題番号: 19K15301

研究課題名(和文)イオン液体からのSi電析における不純物混入機構の分子レベル解析と高純度Si層形成

研究課題名(英文)Process Development of Electrodeposition of High-purity Si Films using Ionic Liquid based on Molecular-level Analyses of the Reaction Pathway

研究代表者

國本 雅宏 (Kunimoto, Masahiro)

早稲田大学・理工学術院・講師(任期付)

研究者番号:60619237

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3.200,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、イオン液体からの電解析出法を用いて形成されるSi層の純度向上、ならびに析出表面の平滑化を目的に、当該電析反応機構の分子レベル解析とそれに基づくプロセス設計に取り組んだ。研究の結果、反応前駆体であるSiCl4が中間体としてSi多量体を形成する事、及び、その中間体形成がClの電気陰性度、及びSiの第三周期元素としての性質に起因する事が、理論計算と分光計測の結果から示唆された。また不純物の要因となるイオン液体はその分子構造を保ったまま析出層中に取り込まれる事が示唆された。これらの知見を基にプロセスを最適化した結果、従来研究の中でも最高純度、且つ高表面平滑性のSi層形成に至っ た。

研究成果の学術的意義や社会的意義本研究が確立を企図した反応プロセスは、高純度のSi層を形成するための電解工程であり、形成されるSi層は将来的に太陽光発電デバイス用Si媒体のための原料素材としての利用が期待される。大面積一括形成性に優れる電析法を利用してこのような材料媒体が形成可能となることによって、今後世界規模で増々需要が高まると予想されるSi太陽電池の安定供給が実現され、再生可能エネルギーを根幹とする次世代電力系統の構築・運用に大きく貢献できる。また本研究では独自の計測システムに基づく表面増強ラマン散乱分光計測と理論計算解析を併用した反応解析を特徴としており、学術的価値の高い電子状態レベルからの反応機構解明も期待された。

研究成果の概要(英文): This study aimed to develop an efficient electrochemical deposition process to fabricate Si thin film with high purity and with highly smooth surface, on the basis of mechanistic understandings from theoretical and spectroscopic analyses. Here ionic liquid of TMHATFSI was used as electrolyte. Theoretical calculation results and surface enhanced Raman measurement spectra revealed that SiCl4 as a precursor of electrodeposited Si hardly form chemical bonds with Si substrates immediately after the electron acceptance, but it shows first the formation of dimer or even polymer of Si as intermediates. More detailed investigation for electronic structure of those species suggested that it is due to dispersed orbitals of Si and strong electronegativity of CI. On this basis, the waveform of applied potential on the working electrode substrate was optimized to obtain electrodeposited Si thin film with the highest purity and the smoothest surface ever reported.

研究分野: 界面化学, 電気化学

キーワード: 電析プロセス 量子化学計算 表面増強ラマン散乱分光法 太陽電池級Si イオン液体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1.研究開始当初の背景

再生可能エネルギー導入促進の要求が世界的に高まる中、太陽光発電デバイス、中でも太陽電 池級シリコン(SOG-Si)を利用したテラワット級電力供給システムの需要は増々増大している。 現在この SOG-Si の製造には、長時間の高温加熱と炭素熱還元を中心とした高エネルギー消費の プロセスである Siemens 法が用いられているが、当該手法のプロセス効率化と共に、新規な低コ スト型 SOG-Si 製造プロセスの構築も強く求められている。そのような中、低温条件での稼働が 可能で、且つ、薄膜固相媒体の大面積一括形成性に優れる電解還元析出、いわゆる電析プロセス が、新規 Si 媒体製造プロセスの一つとして有力視される。Si は酸化還元電位が卑な元素種であ るために水溶液を用いた通常の電解液からはその還元析出は困難であるが、有機溶媒などの非 水溶媒、中でも揮発性が低く難燃性にも優れるイオン液体は、Siのような化学種の還元反応プ ロセスにおける電解液として非常に有利な特長を有していると言える。これまでにもこれら非 水溶媒を電解液に利用した Si 電解析出プロセスは種々報告されているが、本研究者の研究グル ープでは、trimethyl-n-hexyl ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TMHATFSI)なる イオン液体を電解液に用いる Si 電析プロセスを実施し、連続的な Si 薄膜の形成を達成した実 績がある。一方このプロセスからの実用的な SOG-Si 製造を可能とするにあたっては、いくつか の課題も提起されていた。具体的には析出膜中の Si 純度、及び、発電デバイスに供する際に重 要となる析出薄膜の平滑性を、それぞれ向上させることが求められていた。特に Si 純度の問題 については既往研究の結果より、上記 TMHATFSI を利用した電析プロセスからの析出 Si 薄膜層 内には、イオン液体由来とみられる C や O などの不純物が混入することが示唆されており、その 混入機構を見極めると共に、それに基づいての不純物混入抑制の対策立案、及びそれらを総合し た Si 薄膜形成用電析プロセスの改良が必須となっていた。

2. 研究の目的

前述の背景に基づき本研究では、先行研究で指摘されていたイオン液体からの Si 電析プロセスにおける不純物混入機構を解析すると共に、その研究結果を知見に不純物の混入を抑制し析出 Si 層の高純度化を達成し得る電析プロセスの提案を目的とした。また従来研究から、この析出 Si 層の表面にはしばしば開裂構造(クラック)が観察されていたが、このような平滑性の低い表面構造は、媒体を実際に SOG-Si として発電デバイスに供する際に大きなデメリットとなる。本研究ではこの課題にも着目した。具体的には、Si 電析反応機構の解析結果を基に、薄膜の表面形態平滑化をも併せて実現する電析条件最適化に取り組んだ。

Si 電析反応機構の解析、及び薄膜への不純物混入機構の解析においては、得られた知見がすぐ後のプロセス設計に資するよう、Si 前駆体やイオン液体分子を構成する各元素の周期表的な性質に基づきながら、電子状態のレベルでそれぞれの機構を解明していくことが重要である。本研究ではそうした現象論の解析が可能な理論計算解析、及びそこで特定される機構の実測が可能な分光学的解析に着目し、基礎解析からプロセス設計までを一貫して同一拠点で行えるような体制で検討を推進した。

3.研究の方法

まず Si 前駆体には、既往研究において Si 還元析出が可能であることが見出されている Si Cl4 を、また電解液となるイオン液体には、比較的粘性が低く、且つ前駆体 Si Cl4 の溶解度の高い TMHATFSI (図 1)を用いた。

本研究は主に Si 電解析出反応機構とそれに関連する不純物混入機構の解析、という基礎的検討と、実際の電析条件最適化を主体とするプロセス設計検討の、2 つの研究内容から成る。第一の基礎的検討では既に述べた通り、理論計算解析と分光計測を用いた。理論計算解析では、主に量子化学計算によるエネルギーダイヤグラム計算、電荷解析、そして分子軌道解析を利用するこ

とによって、反応種それぞれを構成する各元素の周期表的性質に依拠しながら反応経路を特定した。分光計測では、表面増強ラマン散乱(surface enhanced Raman scattering: SERS)分光法による計測に着目した。特に研究者のグループで独自に開発してきた電場増強用センサを利用した非破壊 in-situ SERS 計測手法を確立し適用した。この SERS 計測によって、電極表面上に存在する化学種の分子構造に関する情報を高い感度で得ることが可能になり、理論計算との対応も図ることができる。ここでは特に電場増強用センサとそれを実装する電解セルが重要なツールとなった。

一方、第二の Si 電析プロセス改良設計の検討においては、 基礎検討で明らかとなった反応機構及び不純物混入機構の知 見を基にして種々の電析条件の最適化を行った。特に不純物 混入機構は速度論的な制御が重要になると考えられた。電位 印加条件下における表面と化学種の相互作用や積層に際する

図 1. イオン液体 TMHATFSI の構成カチオン及びアニオン それぞれの分子構造

速度論を制御するパラメータとして具体的には、A. 電流密度又は印加電圧の値と波形、B. 浴温度、C. 対流条件、が挙げられ、これらに着目して条件最適化を試みた。

4.研究成果

(1) 理論化学計算解析による Si 電析反応機構と不純物混入機構の解析

まずSiCI4を前駆体とした電析反応における反応機構の分子レベルからの解明を目的に、量子化学計算を用いた反応エネルギー解析、電子状態解析を、反応中間体の特定も視野に入れて進めた。解析の結果、以下にその詳細を示す通り、 TMHATFSI イオン液体中におけるSiCI4前駆体の還元反応中間体の構造とその形成機構、 中間体からの薄膜形成機構、ならびに、 不純物混入機構を特定することに成功した。

まず $SiCI_4$ 前駆体の還元反応中間体構造に関しては、電極表面からの電子を受け取った $SiCI_4$ が、周囲の $SiCI_4$ 前駆体と相互作用し、その後、Si-Si 結合を形成、その結果 Si 二量体としての Si_2CI_6 分子を形成するものと示唆された。つまり $SiCI_4$ 前駆体は還元後に Si 基板上の Si 原子とすぐに結合を形成するわけではなく、界面の溶液側で Si-Si 結合を形成していく。詳細な電荷解析の結果この中間体形成には、 $SiCI_4$ における CI 原子がもたらす中間体形成後の電荷分布が関係していることが示唆された。まず CI 原子は電気陰性度が高いため、隣接する Si から電子を多く引き寄せる。固相 Si 表面上の析出の場合、この CI 原子への電子の偏在により、形成される Si-Si 結合間に電子が十分に多く分布できず安定性の低い結合が形成されることになる。このために、 Si_2CI_6 分子の方が相対的に安定な Si-Si 結合を形成することになり、したがって $SiCI_4$ の還元反応は Si_2CI_6 分子、ひいては Si 多量体の中間体を経ることになると考えられる。このように前駆体における CI の役割に関連付けて反応経路を提案できた。この結果に基づけば、Si 多量体中間体が基板に析出するのは、結合を形成する Si の周囲が Si 原子に囲まれるようになり、その電荷密度が基板の Si と同程度になったときであると考えられる。

この Si 中間体 Si₂Cl₆二量体分子が形成されるときの反応エネルギーダイヤグラムをさらに詳 細に計算したところ、C を主役とする通常の有機化学反応の求核置換反応には見られない Si 特 有の挙動が確認された。種々の反応経路のエネルギーダイヤグラムを網羅的に検討した結果、 Si₂Cl₆二量体分子の形成には、SiCl₄が電子を受け取った後に Cl を解離させてできる SiCl₃イオ ンが未反応の SiCl4 に対し求核攻撃する、という経路が最も有利であることが明らかになった。 さらにこの経路では、Cla-Si-SiCla-Cl なる構造の中間体が安定に形成されることが示唆された (図2)。通常の有機化学反応では、このような構造は一般的にエネルギーの高い遷移状態とし て想定されることが多く、中間体として低エネルギー状態を取ることは難しいとされる。詳細な 軌道解析の結果、この Cl3-Si-SiCl3-Cl 構造体の安定性には、Si の第三周期元素としての性質が 強く反映されていた。Si は第三周期元素であるために、より外側の領域に広がった分布の軌道 を有しており、このことから、化学結合に中立的な寄与を及ぼす、いわゆる非結合性の軌道を周 囲の原子と形成しやすく、このために第二周期元素である C と比較して多くの周囲原子と相互 作用しやすい。このため、通常の有機反応では安定に存在しにくい Cl3-Si-SiCl3-Cl型の構造も 比較的低いエネルギーを有する中間体として存在し得ると考えられ、これがさらに Si₂CI₆ 二量 体形成につながると考えられた。なお、Cl3-Si-SiCl3-Cl 中間体が Si2Cl3 に変化するにあたって は、最後の素過程として、CITが脱離する過程が存在する(図2)。

このような Si 電析過程が詳細に特定された上で、次に不純物混入機構を解析した。特定された Si 電析の素過程から類推される不純物混入機構として考えられたのは、形成された SiCl₃ イオンが、周囲の未反応 SiCl₄ではなく、イオン液体分子に求核攻撃し、その結合を開裂させた上、 Si とイオン液体分子の連なった中間体分子を形成するという仮説であった。しかしながら、イオン液体分子内の結合はいずれも非常に強固であり、そのような求核攻撃の余地がないことが、イオン液体分子に対する量子化学計算の詳細な解析から明らかになった。分子内の電子の全工

ネルギーを各原子間の結合に振り分ける、エネルギ -密度解析 (energy density analysis: EDA) を用 いて、特に負の過電圧が印加されている作用極表面 付近に多く分布されると考えられるカチオン種に 対して、イオン液体分子内の結合エネルギーを解析 したところ、最も弱い結合でも、メチル基と中心 N 原子との間の C-N 結合が -476 kJ/mol の結合エネ ルギーを有するなど、いずれの結合も強固で安定で あった。このため、SiCI3・イオンによる求核攻撃に よるカチオン種の結合開裂は生じにくいものと考 えられた。一方このカチオン種は一度電子を受け取 ると、つまりカチオンが電極から電子供与を受けて 還元されると、結合解離が活性化することが示唆さ れた。具体的には、2電子受容によって C-N 結合の エネルギーが +9x10² kJ/mol 程度不安定化し、結 合エネルギーがプラスに傾くことから、この結合か

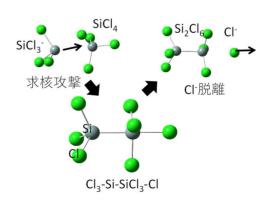


図 2. SiCl₄ の還元反応において中間体 Si₂Cl₆が中間体として形成する機構

ら順次開裂して分子構造が切断される。特にそのとき解離したメチル基の構造が SiCls と相互作用しやすいと予想されるが、それによって炭素が取り込まれやすくなると考えられる(図3)。このことから、イオン液体が還元されるほどの高い過電圧を印加すれば、化学結合形成駆動の不純物混入の傾向が増大すると考えられた。

以上のことから Si 電析における不純物混入機構は基本的には、Si とイオン液体分子間における結合形成を通じた分子取り込みではなく、電析中の Si 膜と物理的に相互作用したイオン液体分子が、その構造のまま取り込まれるという機構であると考えられた。このことから、より高純度な Si 薄膜を得るにあたっては、積層中、イオン液体分子を析出薄膜内に巻き込まないようなプロセスの設計が求められると考えられ、印加電位の波形制御を含めた物質移動制御が重要な役割を果たすと考えられた。このため、プロセス設計ではこの点を重点的に最適化した。

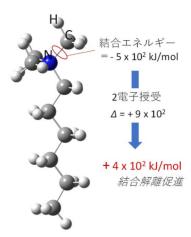


図 3. カチオン種 TMHA⁺分子内の結合エネルギーと2電子授受後における変化.

(2) 高精度ラマン分光計測による Si 電析反応機構の解析

理論計算解析で得られた反応機構を実測で確認することを目的に、独自の電場増強用センサ (SERS センサ)を利用した SERS 計測に取り組んだ。ここではまず、SERS センサを実装した電解 セルの構築・開発から進めた。ここで取り上げる SERS センサは、ガラスなど光透過性材料の表面に Ag ナノ粒子をはじめとするプラズモン活性の高い金属ナノ粒子を修飾したものである。このナノ粒子修飾面を測定対象表面に接触させ、その接触部にレーザーを照射することによって対象表面周辺の電場増強を達成し、その表面のラマン強度を増幅させて SERS 計測を行う。このため本手法は、あらゆる基板表面を対象に SERS 計測が可能であるという特長を有しており、当初計画でもセンサ利用の表面解析を予定していたが、この SERS センサを電極表面反応に対して適用する際に課題視されるデメリットは、その設置によって反応種の物質移動が阻害されてしまう可能性があることである。このため、その物質移動阻害の影響を抑えながら SERS センサ本来の特長を生かす、センサ実装電解セルの構築が必要となっていた。

これに対し本研究では、当該センサのナノ粒子面に対し局所点接触が可能なワイヤー電極を作用極に採用した新規な電解セルを設計、試作し動作を確認、SERS 計測に供した(図 4)。SERS センサの Ag ナノ粒子については直径数十 nm のサイズのものを、無電解析出プロセスを利用してガラス平板上に修飾した。測定では、電解セル内でセンサに Au 作用極を点接触させ、その接触点をレーザー照射しながら、作用極と対極間電圧を-0.1V ずつ変化させるステップボルタンメトリーを進め、各電圧値における SERS スペクトルを取得することによって、界面反応の作動条件下解析を行った。

その結果、 Si 還元析出中間体の検出、及び、 生成種である Si 層の in-si tu 観測に成功した。まず、電解開始前に行った電解液の分析時には観察されなかった新しいピークが、電解初期において 300 から 400 cm⁻¹ の波数領域に検出され、これが Si 還元析出中間体としての二量体のピークとして帰属された。このピークは全電圧領域において継続的に現れることから、当該化学種が中間体として形成され続け、安定に存在することが示唆された。またこのピークは Si -Si の伸縮振動に帰属されるが、したがってこのピークは必ずしも二量体のみを表すものではなく、中間体として想定する多量体の存在をも示唆していると考えられる。このことから、理論計算解析

で予想した反応経路が実験的に示されたと見ることができる。その後、ボルタモグラム上で高い還元ピークの現れる -2.0 V 以降、特に-2.6 V 付近の電圧領域において、アモルファス Si の存在を示唆するピークが検出されるようになり、Au 作用極表面への固相 Si の析出が確認された。

以上のことから本研究を通じ、物質移動 阻害を可能な限り抑えながら SERS 計測を 実施するセンサ実装電解セルが新規に開 発された他、理論計算で示唆された中間体 を含む電析反応メカニズムが実測でも確 認された。

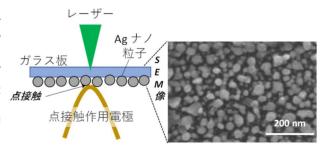


図 4. SERS センサを実装した電解セルと作製したセンサの SEM 像

(3) Si 電析機構及び不純物混入機構を踏まえた Si 薄膜形成プロセスの設計

まず、Si 電析膜中にイオン液体を不純物として巻き込まないための対策として、電位波形制御を検討した。作用極には卑な電位が印加されており、また Si 前駆体反応種が消費されることによってカチオン分子の界面濃度上昇が生じると考えられたため、特にこのカチオンの取り込みを対策することが必要になると考えた。このとき、周期的に電解を停止して電位印加時の偏っ

た界面構造を緩和させる、パルス電解の電位波形制御が有効であると考えた。パルス電解において制御するパラメータは種々あるが、ここではまず、前述のカチオン分子取り込みを抑制するための電極界面構造緩和の目的に鑑み、一周期の時間に占める電位印加時間 (on-time)の割合、いわゆる duty 比を検討した。その結果、on-time 4 s、且つ、一周期時間 10 s の duty 比を設定することによって、定電位条件(波形制御無し)で電析させた際に平均して 40 at%程度であった Si 含有率が、60 at% に向上することが明らかとなり、この duty 比が最良であった。このことから各周期で 6 s 秒程度の界面構造緩和時間を与えることによって、カチオン種の巻き込みを効率的に抑えることができるものと示唆された。このことを基に、さらなる条件最適化に取り組んだ。当初計画では、電位波形制御の他、強制対流環境、そして温度条件の最適化に着目していたが、前述の通り不純物混入機構は析出層へのイオン液体分子の巻き込みによって生じるものであることから、反応種の物質移動制御は依然として重要であり、また強制対流条件、温度条件はそのいずれも、物質移動制御に重要な最適化要件であったことから当初の計画通り、これらの最適条件を探索した。

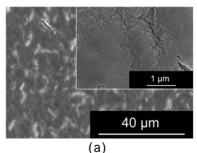
まず強制対流条件の最適化においては、水平上向きに設置した析出対象基板の上方部にプロ ペラ撹拌翼を設置し、基板に対して電解液が垂直方向から供給されるような形の対流となるよ う電解プロセスセットアップを構築した。攪拌翼の回転数を 100 rpm、1000 rpm と上昇させた 際の析出薄膜特性を調べたところ、まずそれらいずれの場合においても析出表面形態が平滑化 することが示唆された。表面平滑性は、太陽光発電デバイス用に適用する SOG-Si 薄膜媒体の作 製という目的に鑑みても重要な特性であり、この平滑化は強く望まれる。またこれまでの析出薄 膜ではクラックの形成が見られていたが、強制対流印加によるプロセスではこれが解消されて いた。これは、物質供給を強く促進したことによって反応種の表面濃度が高まり、析出核発生が 促進されたためであると考えられた。一方その膜組成を測定した結果、Si 含有率は平均約30 at% と、特性の改善/向上は見られなかった。基礎解析によって得られた Si 電析機構に照らして検討 すれば、このことは Si 中間体形成と強く関係していると考えられる。つまり、強制対流条件下 では、反応種の基板表面への供給を促進するが、一方、中間体であり基板との結合が未形成なSi 二量体、ないしは多量体のバルク側への物質移動もあわせて促進してしまう。つまりこの条件下 では、薄膜化するまで中間体が基板界面に留まっていることができず、結果的に析出量が低下し てしまう。実際に析出した薄膜の厚みも、強制対流無しの場合と比較して 1/10 程度以下に抑え られてしまっていた。この条件では析出量低下のみならず組成低下も同様に生じているが、これ も、界面における一種の析出反応種量減少に伴って生じるイオン液体分子の取り込みに起因す ると考えた。以上のことから強制対流印加は、薄膜の平滑化には非常に効果的である一方で、Si 純度向上には逆効果であると結論づけられた。

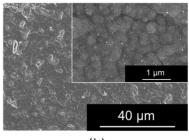
次の温度条件の最適化検討においては、 $SiCI_4$ の沸点を越えないプロセスを検討することを念頭に、40、60、80、03条件を試行した。00-time 4 s、-周期 10 s のパルス電析を行ったところ、40 の条件ではクラックの発生が確認されるものの、温度上昇によってこの非平滑構造は解消され、80 において最も平滑な薄膜形成が達成された(図 5)。またこの温度条件下において 0-time における印加電位(0-time における印加電位(0-time における印加電位(0-time においてこれまでの最高純度である 0-dt%が達成された。これらの要因を考察すると、まず高温条件は物質移動過程を促進するため、強制対流印加条件の際

と同様、核発生が促進され膜が平滑化すると考えられる。電位をさらに卑にした際のSiの高純度化は、Siの析出機構に由来していると考えられる。既に述べた通り、Siの析出プロセスはSi二量体ないしは多量体という中間体の形成を通じて進行すると考えられるが、高過電圧を印加することによって、多量体が基板へ結合する過程を促進することができると考えられる。

一方、さらに高い過電圧を印加すると、逆に不純物混入量が高まった。これは理論計算解析でも示唆されていた、イオン液体カチオン分子の分解に起因するものと推察された。このように印加電位には最適値が存在する。その最適電位値に条件を合わせることによって最高純度の Si 含有率が得られることから、高過電圧条件下におけるイオン液体分子の分解反応機構の詳細については本研究で対象としなかったが、将来的に更なるプロセス最適化を企図する際には、今回と同様の方法論に基づいて追加の基礎解析検討が必要となる可能性もある。

以上、理論解析と分光学解析の双方によって求められた反応機構に基づくプロセス設計の検討を通じ、高温条件とパルス波形電位を併せて適用することで高純度、且つ平滑な Si 電析膜が得られるとの知見を得るに至った。またこれによって、従来得られてきた Si 電析膜の中でも最高純度レベルの薄膜形成を達成した。





(b)

図 5. パルス波形の電位を印加した 電析プロセスによって得た Si 薄膜 の表面形態 (a) 40 、(b) 80

5 . 主な発表論:

〔雑誌論文〕 計0件

(学会発表)	計2件	(うち招待護演	0件/うち国際学会	0件)
しナムルバノ		しつつコロ可叫/宍	01丁/ ノン国际士云	

1	発表者	夕

福住康太,國本雅宏,渡貫修永,福中康博,本間敬之

2 . 発表標題

イオン液体を用いた Si 薄膜形成に対するパルス電析条件の影響の検討

3.学会等名

表面技術協会 第143回講演大会

4.発表年

2021年

1.発表者名

國本雅宏,東海林輝,柳沢雅広,本間敬之

2 . 発表標題

プラズモンセンサ実装の電気化学セルを用いた電解液分解反応の in-situ SERS測定

3 . 学会等名

電気化学会第88回大会

4.発表年

2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 研究組織

<u> </u>	. 听九組織		
	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

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
---------	---------