

令和 5 年 4 月 19 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02500

研究課題名(和文) 金属粒子内でのシリコン再結晶化を利用したナノワイヤー/バルク電極間の接合技術開発

研究課題名(英文) Formation of jointed silicon wires/nanowires using dissolution and re-crystallization of silicon in molten zinc droplets.

研究代表者

稲澤 晋 (Inasawa, Susumu)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30466776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,200,000円

研究成果の概要(和文)：金属亜鉛に対する固体シリコンの溶解を確認した。一方で、亜鉛融液と固体シリコンとの濡れ性次第ではケイ素の溶解が起こりにくいことも明らかにできた。並行して検討したシリコンウィスカー側面からの新たなウィスカー生成では、ウィスカー表面と亜鉛液滴の濡れ性がVLS成長でにとっては好ましい状態ではないことが示唆された。固体シリコンと亜鉛融液との濡れ性(馴染みの良さ)の制御が不可欠であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウィスカーやナノワイヤー成長のメカニズムであるVLS機構では、金属融液にケイ素を含む気体分子が溶け込む。これに対して固体シリコンを原料として金属融液への溶け込みが起こることを本研究では明らかにした。ケイ素の亜鉛融液への溶解は速やかではなく、接触していても濡れ性次第では溶解しないことも明らかとなった。また、シリコン固体表面からのウィスカー生成でも亜鉛液滴の濡れ性が鍵を握ることが分かった。いずれもただ接触させればよい、ということではなく液体と固体が接触する境界(界面)の制御が極めて重要であることを示している。界面現象にとっても新たな知見が得られた意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have confirmed that solid silicon wires dissolved into molten zinc droplets. We note that dissolution was not easy and it did not occur when the interface between zinc liquid and solid silicon was not in a suitable condition. We also examined formation of "whisker-on-whisker" in a gas phase reaction. We revealed that wettability of zinc liquid droplets on side surfaces of silicon whiskers was not preferable for the formation of new whiskers from the side surfaces. Wettability (affinity) between zinc liquid droplets and solid silicon is a crucial factor.

研究分野：化学工学

キーワード：Vapor-Liquid-Solid機構 シリコンウィスカー シリコンナノワイヤー 接合

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2000年以降の国際的な研究競争の結果、ナノ材料がさまざまなユニークな物性を示すことが明らかとなった。特に、エレクトロニクスの基幹材料であるシリコンのナノワイヤーは、次世代材料の候補として期待が高い。しかし、ナノスケールの非常に小さな材料であるため、可視光(目視)での観察とハンドリングが極めて困難で、学術研究にとどまっている。サイエンスで優れた物性が示されているシリコンナノワイヤーを使いこなすエンジニアリング研究が必要である。例えば、合成したナノワイヤーを電気回路内にどうやって効率的に組み込むかが課題である。

電気回路作製で広く用いられる「はんだづけ」は、加熱して融解した液体金属を導電材料(配線)と電子基板(もしくは電極)の間で冷却固化し、導電パスを確保する。金属粒子を含んだ導電ペーストも同様に、コロイド状の金属粒子で配線と電極の間を埋め、導電パスを確保する。両者とも金属で材料の間を埋める。しかし、ナノワイヤー1本の太さは100 nm以下であり、総じて、はんだ内部の金属結晶のサイズや、導電ペースト内の金属粒子のサイズよりも小さい。このため、ナノワイヤー端と粒子・結晶の形状とが合わず、十分な接触ができない。その結果、接合箇所での電気抵抗が最も高く、電気回路に組み込んだナノワイヤー自身の物性を活かさない点に問題があった。「はんだづけ」と同じ発想では、ナノワイヤーの細さが原因の接触不良を本質的に解決することは難しい。異なるアイデアでのアプローチが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、ケイ素を含むガスと金属融液とが引き起こす自発的なケイ素原子の溶解と固体ケイ素の結晶化現象を利用して新たな「接ぎ木」手段の可能性を検討する。ケイ素を含む原料ガス(Vapor)は、金属粒子(Au, Zn, Ni など)に溶け込み、液体のシリコン-金属の合金液滴(Liquid)を形成する。この合金液滴からシリコンウィスカー(図1)やナノワイヤー(Solid)が自発的に形成する(VLS機構)。固体シリコンも適切な条件であれば、融点よりも低い温度で金属粒子への溶け込み、合金液滴内部でシリコンの再結晶化が起こる(SLS機構)。本研究では安価な金属である亜鉛を用いて、固体シリコンの溶け込みと再結晶化でウィスカー同士を接合する技術の可能性を検証する(課題A)。

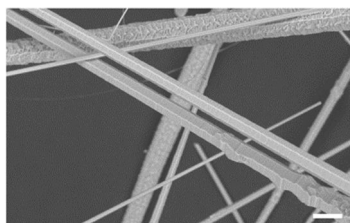


図1 シリコンウィスカーの電子顕微鏡像。スケールバーは30 マイクロメートル。

また、生成したウィスカー同士の接ぎ木だけではなく、合成段階で枝分かれしたウィスカーが生成してもその後の加工プロセスが格段に容易になる。本研究で用いるシリコンウィスカー/ナノワイヤーの生成には四塩化ケイ素ガスの亜鉛還元反応を利用している。この気相反応の条件についても検討した(課題B)。

3. 研究の方法

VLS機構ではケイ素を含む気体が自発的に金属融液に溶け込む。多くの場合、シラン(SiH_4)など化学的に不安定で分解しやすいガスを原料として用いている。気相中にとどまるよりも金属融液に溶け込んだ方が熱力学的に安定であるため起こる溶け込み現象であると解釈できる。VLS機構では、金属融液からケイ素の自発的な結晶化も起こる。結晶化が起こるためには飽和溶解度以上のケイ素原子の溶け込みが必要である。「融液に過剰に溶け込んだ方が、気相中にとどまるよりもエネルギー的に有利である」状況であれば、これが起こる。本研究では、固体のシリコンウィスカー同士を用いて課題Aを検討した。固体シリコンはそれ自体が自由エネルギーの観点からかなりの安定性があると予想される。このため課題A遂行のために、「そもそも固体シリコンが金属融液に対してどの程度の速度で溶解するのか」を測定した。具体的には、予め作製したシリコンウィスカーを金属亜鉛と接触させた状態で、金属亜鉛の融点(約 420)以上、沸点(約 907)以下に加熱して、ウィスカーの溶解速度を検討した。

課題Bでは、ウィスカー合成に用いた反応器内のガス混合が鍵を握る。気相反応では、反応器内に導入する亜鉛蒸気が四塩化ケイ素を還元する。この還元反応には、吸熱反応が含まれており、

亜鉛蒸気の一部が液滴に凝縮すると考えられる。この液滴に四塩化ケイ素ガスもしくは部分的に還元された原料ガスが溶け込んでシリコンウイスカーやナノワイヤーが生成する (Uesawa et al., Chem. Eng. J. 2011, DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.028, Yamaguchi et al., J. Phys. Chem. C, 2012, DOI: 10.1021/jp307057u, Inasawa, J. Cryst. Growth, 2015 DOI: 10.1246/bcsj.20120337)。四塩化ケイ素ガスと亜鉛蒸気との混合が鍵であり、反応器内の流れや反応器内のガス濃度分布と生成ウイスカー形状との関係を調査した。用いた反応器の例を図2に示す。

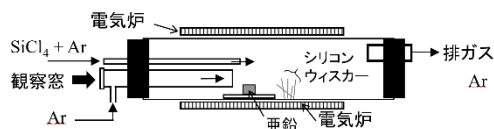


図2 反応器概略

なお、本研究では、研究を円滑に行うため肉眼での観察が容易なシリコンウイスカーを対象として研究した。ウイスカーとナノワイヤーは直径が数桁異なるが、生成メカニズムは共にVLS機構である。ウイスカーで得た知見をナノワイヤーに展開できる可能性は十分ある。

4. 研究成果

複数のシリコンウイスカーを互いに接触させた状態で金属亜鉛上に設置した。この状態のまま、不活性雰囲気化で所定の温度(代表値 850)まで加熱した。加熱時間や昇温パターン、加熱回数など様々な組み合わせで加熱実験を行った。適切な条件で行えば、亜鉛とウイスカーが十分に接触している部分でのみ加熱後にシリコンウイスカーがなくなることを確認した。亜鉛融液内に結晶シリコンが溶解したことを示す結果である。一方で、亜鉛に接触していない部分ではシリコンウイスカーが結晶として残っていた。さらには、亜鉛融液に触れていても、濡れ性が悪い部分ではウイスカーの溶解を確認できなかった。

ウイスカーの一部が亜鉛融液に触れていれば、ウイスカー全体が溶け込むほどの溶解が起こらないことがわかった。

また、冷却パターンも複数検討したが、シリコンが溶解した亜鉛融液から新たなシリコンウイスカーが生成する様子は確認できなかった。溶解は比較的進みやすいが、亜鉛融液内でケイ素の結晶化が起こるほど十分な過飽和状態を実現出来なかったためであると考えられる。溶解に用いる金属亜鉛量が少ないほど、ケイ素の過飽和を実現するには有利である。金属亜鉛の沸点は 907 で金属としては低温であることを利用すれば、加熱後にさらに温度を上げて、金属亜鉛のみを蒸発させることも有効であろう。ウイスカーを亜鉛融液内に必要量溶かし込んだ後、蒸発で亜鉛融液を除去すれば、ケイ素の過飽和状態は容易に実現出来る。こうした取り組みを行えば、課題Aの解決につながる事が期待できる。

課題Bでは、反応器内のシリコンウイスカーが生成しやすい場所を特定し、生成したシリコンウイスカーを反応器内に事前に入れて、側面から新たなウイスカーが生成するのかの検討を行った。その結果、ウイスカーを縦に置くか、横に寝かせておくかでウイスカー側面へのシリコンの付着頻度が異なることを突き止めた。ウイスカーを立てて縦に設置するとウイスカーの半分より上の部分で粒状のシリコン付着が多数あることを確認した。これに対して、ウイスカーを寝かせて反応器内に設置するとウイスカー側面にはほとんど何も付着しないことがわかった。

反応器内壁との比較では、事前に設置したウイスカー側面よりも、反応器の壁面からの方がウイスカーは生成しやすいことが判明した。VLS機構では基板と金属融液の濡れ性は1つの重要な鍵である。反応温度が 900 前後の高温であるため、ウイスカー表面を熱に弱い有機分子等で被覆して濡れ性を変化させる手段は適用できない。ウイスカー表面を適度に荒らす、酸化させる、事前にウイスカーと亜鉛融液とを接触させる、など、課題Aの溶解実験と同様に融液とウイスカーとの濡れ性コントロールが重要であることがわかった。

以上、総括すると金属融液とシリコンウイスカーの間で起こる溶解現象で新たな知見を得た。金属融液とシリコン固体との接触面(界面)の制御が重要であることがわかった。今回は揮発性金属である亜鉛を用いたが、より高沸点でケイ素の溶解度が高い金など他の金属を用いれば、濡れ性や自由エネルギーの観点で新たな展開が期待できる。例えば、ケイ素が金属融液に溶け込んだ状態での自由エネルギーがより低い状態になる金属であれば、固体シリコンから融液へのケイ素の速やかな溶け込みや、過飽和の実現に向けて前進できると考えられる。

<投稿論文以外の成果>

1. 五十嵐 未樹

東京農工大学工学部 化学システム工学科 2020 年度卒業論文

2. 山本 友羽

東京農工大学工学部 化学システム工学科 2021 年度卒業論文

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Taniguchi Ryunosuke, Inasawa Susumu	4. 巻 547
2. 論文標題 Formation of boron-doped silicon wires and control of dopant concentration using zinc, SiCl ₄ and BCl ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 125796 ~ 125796
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2020.125796	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 -

1. 著者名 INASAWA Susumu	4. 巻 2022
2. 論文標題 Flow Effects on the Morphology of Silicon Materials Produced in a Gas Phase Reaction of SiCl ₄ ;	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Chemical Engineering Symposia Proceedings	6. 最初と最後の頁 21 ~ 23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/iches.2022.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Susumu Inasawa
2. 発表標題 Reactions and flows affected by liquid-gas or liquid-liquid interfaces
3. 学会等名 14th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Susumu Inasawa
2. 発表標題 Flow effects on the morphology of silicon materials produced in a gas phase reaction of SiCl ₄
3. 学会等名 IChES2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 稲澤 晋
2. 発表標題 気相反応を用いたシリコンナノ・マイクロ材料の自発生成と形状制御
3. 学会等名 第4回東工大応用化学系次世代を担う若手シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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

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