

ガス浮遊法とレーザープロセッシングを用いた急凝固装置の開発

東北大学 金属材料研究所
准教授 岡田 純平

(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019209-B2)

キーワード：レーザー加熱，過冷却液体，急凝固

1. 研究の目的と背景

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。アモルファスシリコンについても、液体急冷法を用いて薄膜以外の形状の材料が得られれば、アモルファスシリコンの用途がさらに広がる。これまで液体急冷法を用いてアモルファスシリコンを作製する試みが行われてきたが、成功例は結晶シリコン薄膜へのパルスレーザー照射や^{1,2)}、直径 20nm の微小液滴シリコンからのアモルファス形成など³⁾、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シリコンの作製が困難な理由は、アモルファスシリコンと液体シリコンの構造と物性が異なることにある。アモルファスシリコンは常圧下において 4 配位の半導体であるが、液体シリコンは 6 配位の金属である。また、アモルファスシリコンの密度は液体シリコンより 10% 以上も小さい。このために、液体シリコンを急冷しても多くの場合結晶化が起り、アモルファスシリコンの形成には結びつかない。

1980 年代に Turnbull らは、液体シリコンからアモルファスシリコンを作製する新しい方法、すなわち、液体シリコン（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シリコンを用いれば、 10^{1-2} K/sec 程度の徐冷でバルクアモルファスシリコンが形成されると予測した^{4,5)}。液体シリコンを 1440K 以下まで過冷させることはフラックス法や無容器法を用いて実現できるので、Turnbull の予測が正しければ、液体シリコンからバルクアモルファスシリコンを作製できることになる。しかしその後、日本、米国、ドイツで行われた実験ではアモルファスシリコンの形成が確認されず、Turnbull の予測について懐疑的な見方が主流となっていた。

我々はこれまで、高温融体の物性、特に液体シリコンの物性に興味を持ち研究を進めてきた。よく知られているように固体シリコンは配位数 4 の半導体であるが、融解するとその性質は一変し、配位数 6 の自由電子的な金属になる。我々が液体シリコンの結合状態を詳細に調べたところ、その結合状態は、金属結合とわずかに共有結合が共存するという特異なものであることが判明した⁶⁾。さらに最近の研究では、過冷却液体シリコンの温度が 1440K 以下になると共有結合の割合が増加することを見出した。アモルファスシリコンは半導体である。したがって、共有結合の割合

の増加は、「1440K 以下では液体シリコンからアモルファスシリコンが生成する」という Turnbull の予測をサポートする。このことを手掛かりにして、我々は過冷却状態にある液体シリコンの急冷実験に取り組み、アモルファスシリコンを作製することに成功した⁷⁾。これまで懐疑的に考えられてきた「過冷却液体シリコンからアモルファスシリコンが形成される」ことを世界で初めて実証した重要な結果である。

我々が行った実験は以下の通りである。図 1 は、過冷却液体シリコン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）を内蔵している。静電浮遊法は帯電した試料に静電場をかけ重力と釣り合わせることによって、試料を 2 枚の電極間の任意の位置に浮遊させる手法である。標準的な電極間距離は約 10 mm、試料サイズは約 2 mm である。紫外線の照射により試料を正に帯電させる。電極間には 10~20kV の電圧が印加され、CCD 位置検出器を用いて試料位置を測定する。測定した位置情報を用いて PID 制御で電極間の電圧を調整し、試料位置を安定化させる。試料位置は $\pm 10\mu\text{m}$ 以内の精度で制御できる。試料温度は放射温度計を用いて測定する。装置内は 10^{-5}Pa の真空雰囲気には保たれている。浮遊試料に高出力レーザーを照射する事により、試料を融解する。試料保持容器を用いないので、容器に起因する不均質核生成の抑制が可能となり、深い過冷却状態を実現できる。静電浮遊法は、帯電する試料であれば浮遊保持できるので、金属、半導体、絶縁体を問わず浮遊できる。

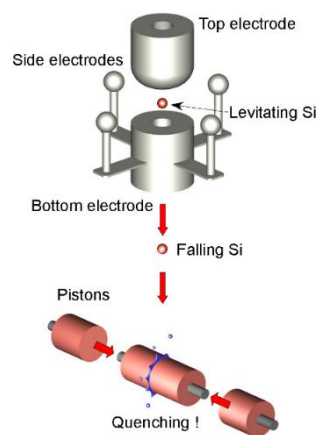


図 1 過冷却液体シリコンの急冷機構

シリコンの場合、半導体である固体は融解すると金属になるが、このような試料であっても静電浮遊法であれば安定して浮遊保持でき、融点以下数百 K の過冷状態を実現することが可能となる。こうして過冷させた液体シリコンを、図 1 に示すように、銅製の 2 個のハンマーで挟み込むことによって過冷却液体シリコンを急冷しアモルファスシリコンを得ることができた。

この実験から明らかになった重要なことは、①過冷却液体を用いることによって液体シリコンから直接アモルファスシリコンが形成されること、②アモルファスシリコン形成の際に潜熱が発生するため、これを除去する必要があること、の二点である。潜熱は約 40kJ/mol と見積もられ、これが全て熱に変換したとすると 1500K 以上の温度上昇に相当する。このため、一度生成したアモルファスシリコンが潜熱によって結晶化する恐れが常にある。図 1 の方法では潜熱を取り切ることができず、アモルファスシリコンの収量はおよそ 10%にとどまった。

潜熱は液体シリコンとアモルファスシリコンの構造と物性の差に起因する。液体シリコンは配位数 6 の金属であるのに対し、アモルファスシリコンは配位数 4 の半導体である。このために液体シリコンからアモルファスシリコンが形成される際には本質的に多量の潜熱が放出される。図 1 の手法における冷却速度は急冷速度が 10^{4-5}K/sec にとどまるため、過冷却液体シリコンからアモルファスシリコンが形成される際に生じる潜熱を完全に取り除くことは難しい。また、バルク試料を得ることができる他の急冷方法における急冷速度も 10^{4-5}K/sec 程度であるため、浮遊法を用いて液体シリコンを 300K 以上過冷させたとしても、ここから急冷によって結晶シリコンが混じらないバルク状のアモルファスシリコンを作製することは非常に難しいと考えられる。

液体シリコンからバルク状のアモルファスシリコンを作製するためには、アモルファスシリコンが形成される際に発生する潜熱によってアモルファスシリコンが結晶化することを防ぐ必要がある。そのための方策として、我々は金属-シリコン系の液体共晶合金に着目した。これらの液体共晶合金は融点（共晶温度）以下になると金属とシリコンに相分離して固化する。また共晶温度がシリコンの融点（1683K）よりもはるかに低く、合金系によっては 1000K 以下であることに着目した。融点が 1000K 程度の材料は試料を十分に帯電させることが難しいため、図 1 の静電浮遊溶解装置を用いることができない。そこで、本研究ではガス浮遊法とレーザー加熱を組み合わせた急冷凝固装置を開発し、金属-シリコン系の液体共晶合金の急冷実験を行った。

2. 実験方法

ガス浮遊法は、ノズルから噴き出すガスによって試料を浮遊保持し、加熱レーザーの照射によって試料を融解する方法である。本研究では図 2 に示す急冷システムを備える装

置を作製した。この装置はガスノズルが 2 つに分割されるように設計されている。試料を浮遊溶解させている間、ノズル一体となっているが、試料を急冷凝固させるときは、ガスノズルが 2 つに分離し、開いた穴から試料が落下する（図 3）。ガスノズルの真下には、ソレノイドによって 2 個の金属ハンマーが動き、試料を挟み込むことによって急冷する。試料加熱には nLight 製半導体レーザー（波長 975nm、出力 100W）に集光レンズを組み合わせて用い、試料の浮遊にはアルゴンガスを用いた。

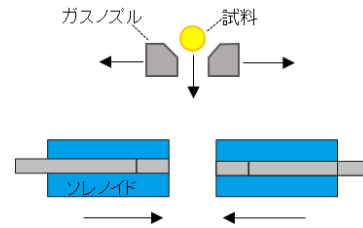


図 2 ガス浮遊法を用いた急冷システム。ガスノズルを 2 個に分割することによって試料を落下させ、ソレノイドにより駆動される金属ハンマーによって試料を急冷する。

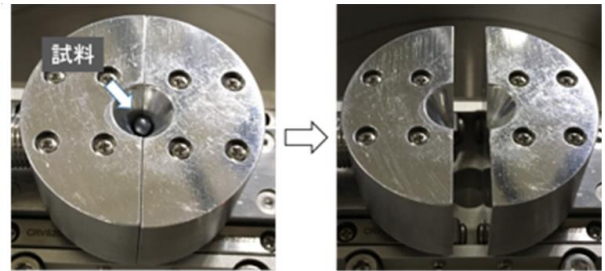


図 3 ガス浮遊ノズルの分割機構。ノズルの分割により試料を落下させる。

図 4 は本研究で作製したガス浮遊溶解装置の外観を示し、図 5 はガス浮遊溶解装置の内部の写真である。ガス浮遊ノズルの分割には空圧を用いた。チャンパー内は真空排気後に Ar を導入し約 1 気圧に保ち、試料の温度測定は超高速放射温度計(IMGA740 -LO)を用いた。

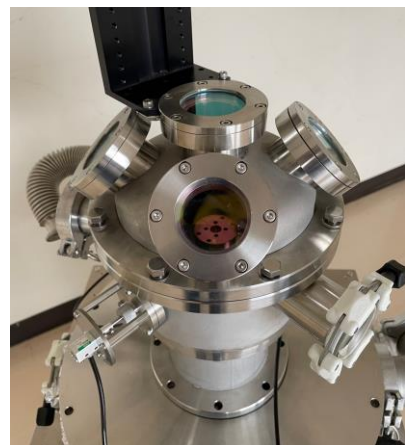


図 4 ガス浮遊溶解装置の外観

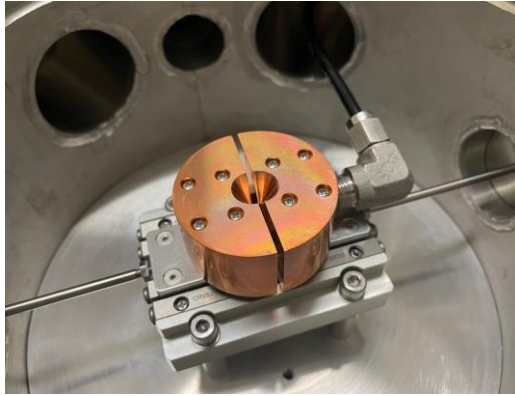


図5 ガス浮遊溶解装置内部

3. 結果

アーク溶解によって20種類以上の合金組成の金属-シリコン共晶系合金を作製しガス浮遊溶解装置を用いた急冷実験を行った。急冷試料の写真を図6に示す。黒色のカーボンテープの上に付着しているのが急冷試料である。試料厚みは20~100 μm であった。

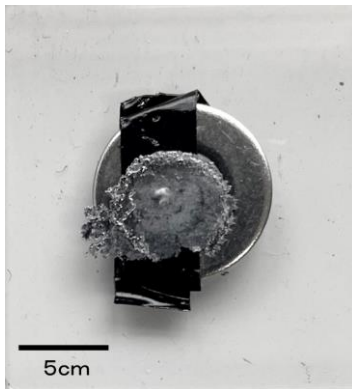


図6 作製した急冷試料

急冷試料のX線回折測定と透過電子顕微鏡観察を行った結果、試料が結晶とアモルファスの2相から構成されていることが判明した。急冷試料から化学的に金属相を取り除いたところ、図7に示す多孔質状の試料が得られた(図7)。

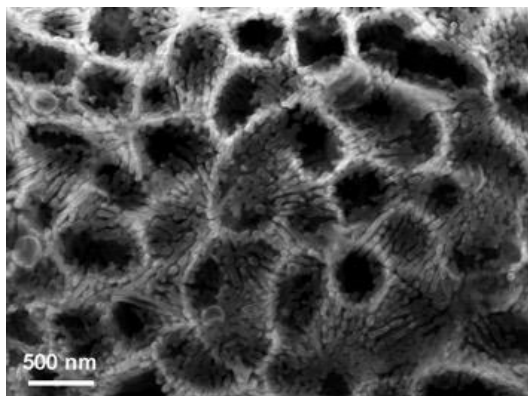


図7 金属を溶出後の急冷試料のSEM写真

この多孔質試料について、透過電子顕微鏡を用いて観察したところ、シリコンを多く含むアモルファスであることが判明した。多孔質試料のDSC測定を行ったところ、結晶化に伴う発熱が明瞭に観察された。

4. まとめ

急冷機構を備えたガス浮遊溶解装置を作製し、これを用いて金属-シリコン系の液体共晶合金の急冷実験を行った。その結果、結晶(金属)相とアモルファス相の2相から構成される試料が得られた。この急冷試料から化学的に金属相を除去したところ、シリコンを多く含むアモルファスを得ることに成功した。多孔質状のアモルファスシリコンは、リチウムイオン電池の負極材料として非常に高い性能を示すことが知られている⁸⁾。本研究で得られた多孔質試料はシリコンを多く含むことから、リチウムイオン電池の負極材料として高い性能を示す可能性がある。今後、リチウムイオン電池の負極材料として多孔質アモルファスシリコンの性能検証を進める予定である。

参考文献

- 1) M. O. Thompson, J. W. Mayer, A. G. Cullis, H. C. Webber, N. G. Chew, J. M. Poate, and D. C. Jacobson, *Physical Review Letters* 50, 896 (1983).
- 2) M. O. Thompson, G. J. Galvin, J. W. Mayer, P. S. Peercy, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. G. Cullis, and N. G. Chew, *Physical Review Letters* 52, 2360 (1984).
- 3) P. V. Evans, G. Devaud, T. F. Kelly, and Y. W. Kim, *Acta Metallurgica Et Materialia* 38, 719 (1990).
- 4) E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, and D. C. Jacobsen, *J. Appl. Phys.* 57, 1795 (1985).
- 5) Y. Shao, F. Spaepen, and D. Turnbull, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* 29, 1825 (1998).
- 6) J. T. Okada et al., *Physical Review Letters* 108, 067402 (2012).
- 7) J. T. Okada et al., *Applied Physics Letters* 116, 093705 (2020).
- 8) J. Sakabe, N. Ohta, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, and K. Takada, *Communications Chemistry* 1, 24 (2018).

謝辞

本研究の遂行に際して多大なご支援を賜った公益財団法人天田財団に心より御礼申し上げます。