

氏名	岡村 秀幸 <small>おかむら ひでゆき</small>
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第627号
学位授与年月日	平成26年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程)物質工学系専攻
学位論文題目	高温融液に濡れない基板作製と基板を用いた球状結晶の育成
論文審査委員	主査 山口大学 教授 小松 隆一 山口大学 教授 今村 速夫 山口大学 教授 中山 則昭 山口大学 教授 笠谷 和男 山口大学 准教授 酒多 喜久

【学位論文内容の要旨】

切断加工により発生する廃棄物を減らすため、成長する結晶の形状を制御してデバイスサイズに近い大きさで育成する方法が盛んに研究されている。融液を球状に制御して結晶を育成する従来の手法は、工程の煩雑化によるコスト増加、また、速い冷却速度より単結晶の球状結晶が得られる割合が少ないなどの問題があった。本研究では、微細な凹凸のある表面にのった液滴は真球に近くなるという Cassie-Baxter の式に着目し、高温の融液を球の形に制御し、そのまま結晶化させ、球状結晶を得る検討を行った。濡れない基板を作製するため、インクジェット印刷法と気孔形成剤除去法により基板の作製を検討した。省資源で注目されている球状シリコン結晶太陽電池の材料となる球状シリコン結晶、また、水素センサーなどへの応用が期待されるボール SAW センサーの材料となる球状 $L_2B_4O_7$ 結晶を育成し評価を行った。そして、高温融液と濡れない基板との間の接触角を測定するため、独自に作製した高温その場観察装置により接触角を測定し、接触角と基板構造の関係を考察した。

まず、球状シリコン育成の検討を行った。微粒子を含むインクを作製し、それを用いてインクジェット印刷法により μm オーダーの凹凸構造を持つ濡れない基板を作製した。また、それを用いて球状シリコンを育成した。表面構造を作製していない基板よりも接触角が向上したため、作製した基板の表面構造と融液との濡れ性が Cassie-Baxter の式に適用できる事が明らかとなった。しかし、インクジェット印刷法による作製は非常に時間がかかり、また、再現性も悪いなどの問題があった。

簡便に濡れない基板を作製するため多孔質基板を濡れない基板として用いる方法を検討した。気孔形成剤除去を用いて Si_3N_4 多孔質基板を作製した。それを用いて球状シリコン結晶を作製した。球状シリコンを作製した後の多孔質基板に融液の浸み込みは起きず、さらに、同じ基板を6回繰り返して利用できることを確認した。育成した結晶は太陽電池の材料として不純物濃度の点で適しており、また、双晶面で囲まれた数個の結晶からなることを確認した。

作製した多孔質基板とシリコン融液と間の接触角を、独自に作製した高温その場観察装置を用いて測定した。気孔を作製していない基板よりも接触角が向上したため、気孔を作製した多孔質基板の表面構造と融液との接触角が Cassie-Baxter の式に適用できると考えられた。PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板の気孔率に大きな違いが無いにもかかわらず、添加した微粒子の径が小さくなるほど接触角が高くなる傾向にあった。したがって、接触角が高くなる傾向は多孔質基板表面の気孔径に起因すると考察した。気孔を作製していない作製した基板のシリコン融液に対する接触角は、過去の報告よりも低い値を示したため Wenzel の理論に従うと考えられる。一方で、気孔を作製した多孔質基板の接触角は、作製していな

い条件や他の報告と比べ高い値を示したことから Cassie-Baxter の式に従ったと考えられる。PMMA 微粒子を加えずに作製した基板ではシリコンの融液が基板内部に浸み込んだが、一方で、PMMA 微粒子を加えて作製した基板では浸み込みは起きなかった。次に、シリコン以外に濡れない基板を用いた育成法を応用するため、また、これまで検討されなかったため、球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶の育成を試みた。球状結晶を作製するためカーボンを用いた濡れない基板により球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶を作製することに成功した。球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は多結晶であり結晶内部にクラックがあった。さらに、他の球状酸化物結晶の育成へ応用も可能になると考えられる白金による基板作製の検討も行ったが、濡れない基板として機能しなかった。濡れた原因は Pt が高い分極率を示し高い表面張力を持つため、融液は Pt に濡れやすい事が考えられた。

本研究の手法で育成した球状シリコンは単結晶または双晶であった。また、育成した結晶の不純物濃度を測定し、太陽電池材料へ利用可能であることが分かった。したがって、濡れない基板で育成する方法は、太陽電池材料に利用可能であると考えられる球状シリコンを一度の工程で得られるため、従来の方法よりも得られる結晶の質とコスト面で有利であると考えられる。これまで、球状の酸化物結晶を育成する方法はないため、育成した結晶を研磨して作製していた。球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶は、これまでボール SAW センサーの材料として検討されてきた結晶よりも電気機械結合係数が高いため省エネルギーなセンサーを作る事ができ、また、直接融液の形状を制御して球状結晶を育成できるため低コスト化に繋がると考えられる。

【論文審査結果の要旨】

デバイス形状で結晶を育成する研究は省資源・省エネの観点から重要であり、活発な研究が行われている。それらの研究の中で、球状結晶の育成は太陽電池、センサ等への応用上からも注目されている。しかし球状結晶の育成は、Si で落下法が報告されているだけであり、酸化物では研究報告も無い状況である。本研究では、これらの融液に濡れない多孔質基板を新たに開発し、この基板を用い球状結晶(Si 及び $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)の育成を行った。

融液に濡れない基板作製法として、表面凹凸構造作製をまず検討した。インクジェット印刷法により数十 μm オーダーの凹凸構造を持つ濡れない基板を作製し、この基板を用いて球状シリコンを育成した。基板表面に作製した構造により融液との接触角が向上したため、球状シリコンを育成できた。しかし、インクジェット印刷法による作製は非常に時間がかかり、また、再現性も低いことが明らかとなった。

基板作製を効率的に行うために、基板を多孔質にすることを検討した。基板原料である窒化珪素にポリメタクリル酸メチル(PMMA)球状微粒子を混合し、同時に焼成することで多孔質セラミックス基板を作製した。作製したセラミックス基板は PMMA 球状微粒子の熱分解により形成された多孔質表面を持ち、気孔は互いに連結していた。また基板上の融液の高温その場観察から基板に対する融液の接触角を測定し、最大 160° である超撥液性を示した。一方多孔質化をしない基板では接触角は 77° であり、多孔質化により濡れ性制御が出来ることを示した。次に多孔質基板を用いて球状シリコンを作製した結果、多孔質基板では基板内部に融液が浸み込まなかった。この原因を表面エネルギーの考察から説明した。この結果は基板の複数回の再利用が可能であることを示し、10 回までの基板の再使用を実証し、融液が浸透しないことを確認した。一方多孔質化処理をしない基板では、1 回目の融解でシリコン融液が基板内部に浸透した。育成した球状シリコンは、単結晶もしくは双晶であった。また結晶中の不純物濃度は太陽電池に利用する際のシリコンの規格値を下回った。育成したシリコンは太陽電池の軽元素(炭素、酸素)の規格値を満たしていた。

酸化物球状結晶として球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶の育成を試みた。基板として白金と炭素を選択し、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融液に濡れない表面凹凸基板及び多孔質基板を作製し、球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶の育成を検討した。その結果、PMMA 有機微粒子とフェノール樹脂から作製した多孔質基板及び表面凹凸炭素基板上で、球状結晶が育成

出来た。育成した球状結晶は数個の結晶粒から構成していたので、単結晶化の条件を検討した。その結果、接触角を増加させることで、核生成密度が低下し単結晶化が可能になることが推定出来た。

球状の酸化物結晶は、これまではバルク結晶を切断・研磨して作製していた。本研究で直接融液の形状を制御して球状結晶を育成できることが示されたので、ボール SAW センサ等の低コスト化に繋がると考えられる。

本研究では、融液に濡れない基板を開発し、開発した基板を用い球状結晶を育成出来ることを明らかにした。特に融液に濡れない基板として新たに多孔質基板を開発し、この基板の再使用性等も明らかにした点は注目される。また多孔質基板を酸化物結晶にも応用し、多孔質及び表面凹凸炭素基板上で初めて球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶の育成にも成功した。

公聴会は約25名の出席があり、講演後の質問は多数出たが、いずれの質問に関しても発表者からおおむね的確な回答がなされた。以上により、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。