

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

Development of substrates repelling high temperature melts and  
growth of spherical crystals using such substrates

2014年3月

山口大学大学院 理工学研究科 物質工学系専攻

岡村 秀幸

## 要旨

切断加工時の切断・加工ロスを減らすため、デバイスサイズに近い形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、太陽電池やガスセンサへの応用があり注目されている。球状結晶を育成する従来の方法では、工程の煩雑化によるコスト増加、また過冷却度を制御できないため球状結晶の単結晶化が難しいなどの問題がある。

一方、液体の接触角は固体表面の凹凸構造に大きく影響され、この現象は Cassie-Baxter の式で説明される。本研究では、Cassie-Baxter の式を元に、融液に濡れない基板を開発し、この基板を用いて球状結晶育成を検討した。基板の作製はインクジェット印刷法と気孔形成剤除去法で行い、球状シリコンと球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶を育成した。球状シリコンは省資源可能な球状シリコン結晶太陽電池に使われ、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶は水素ガス等を感知するボール SAW センサへの応用が期待されている。また自作観察炉を用い基板上の融液の高温その場観察を行い、基板に対する融液の接触角を測定し、基板の濡れ性特性を評価した。

まずインクジェット印刷法により数十  $\mu\text{m}$  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。

次に我々は表面凹凸構造でなく、基板を多孔質にすることを検討した。ポリメタクリル酸メチル(PMMA)球状微粒子の熱分解により多孔質セラミックス基板を作製出来た。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。また基板の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  $160^\circ$  あることが判った。一方多孔質化を施さない基板では  $77^\circ$  であった。従って多孔質化により濡れ性制御が可能であることが判った。次に多孔質基板を用いて球状シリコンを作製した。多孔質基板では基板内部に融液が浸み込みは観察されなかった。このこと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行い、融液が浸透しないことを確認した。一方多孔質化処理を行わなかった基板では、1 回目の融解でシリコン融液が基板内部に浸透することを確認した。育成した球状シリコンは、エッチングから単結晶もしくは双晶である事が分かった。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る。

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、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶の育成を試みた。白金と炭素により  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液に濡れない基板を作製した。表面凹凸構造及び多孔質炭素基板で球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶を育成出来た。育成した球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶は数個の結晶から構成されていた。単結晶化の条件に付いて検討した。これまで、球状の酸化物結晶は、バルク結晶を切断・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 センサの材料として検討されてきた水晶よりも電気機械結合係数が高いため高感度なセンサを作る事ができる。また、融液の形状を制御して球状結晶を直接育成できるため低コスト化に繋がると考えられる。

本研究において、濡れない基板を用いた育成方法で育成した球状シリコンは単結晶もしくは双晶であり、一度の工程で高品質の球状結晶が得られる事が分かった。また、融液に濡れない基板により球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶の育成にも成功した。したがって、濡れない基板を用いる事で、高品質で様々な種類の球状結晶を育成する方法できることが期待される。

## Abstract

There is an important challenge to develop so-called shaped crystal growth techniques offering ready-to-use crystals with form similar to the devices dimensions. In those studies, spherical crystals have recently been paid much attention because those spherical crystals can be applied to solar cell and gas sensor. However, there are many problems to grow high quality spherical crystals with low-cost, and also there is no growth technique to grow spherical oxide crystal.

In this paper, substrates repelling melts has been developed and high quality Si and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  spherical crystals have been successfully grown on such substrates. The phenomenon in which the contact angle of a liquid varies depending on the relief structure on the substrate surface is known as the Cassie-Baxter theory. Based on the Cassie-Baxter theory, melt are shaped a sphere by putting on such a relief structure, and spherical melt are subsequently crystallized to spherical crystals. Fabrication of substrates repelling melts was investigated by pore-forming agent removal method and ink-jet printing. Also, high temperature in-situ observation of melts on prepared substrates was carried out to evaluate substrates, and the contact angle of melts against substrates was measured. Relief structures with size of several tens micron-order dots were fabricated by ink jet printing, and spherical Si has been successfully grown on the substrate with such surface structure. However, contact angles between Si melt and prepared substrate was about  $130^\circ$ . But it is revealed that preparing relief structure by the ink-jet is required long time and spherical Si is frequently fused with the prepared substrate. Therefore, substrate with another structure was investigated to repel melt.

Porous ceramic substrates were developed by thermal decomposition of polymethyl methacrylate (PMMA) spherical micro-particles. The ceramic substrate prepared has a porous structure in which pores formed by thermal decomposition of PMMA spherical particles are connected to each other. Spherical Si was grown on these prepared structures and the contact angle formed by the Si melt and the surface of prepared substrate was a maximum of  $160^\circ$ , and the infiltration of Si melt into the substrate was not observed in this porous substrate prepared with PMMA which indicates that Si melt did not fill inside the holes at the surface of substrate. On the other hands, the contact angle was  $77^\circ$  for the substrate prepared without PMMA and it was clearly observed that Si melt infiltrates into the substrate prepared without PMMA. Therefore, it was confirmed that porous substrates prepared with PMMA have high characteristics of repelling Si melt and reuse of substrates prepared with PMMA was multiple possible. The impurity concentration of carbon and oxygen in grown spherical Si are below the values contained in the specifications of Si for use in solar cells which grown Si crystal satisfies the specifications for light elements for solar cells. From the etching result, it was confirmed that grown spherical Si crystals are composed of single grain or twin. Growth of high quality spherical Si crystals is possible on the developed substrate repelling Si melt.

Growth of spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystal has been investigated using a substrate repelling melt. The substrate repelling  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  melt have been fabricated with platinum and carbon, and spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  was grown on porous carbon substrates for the first time. Contact angle between porous carbon substrate and  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  was about  $140^\circ$ . Also grown spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  are composed of several crystals. Further investigations were required to grow single spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystal.

As conclusions, new substrate structure repelling melts was developed and repelling properties of substrates such as contact angle was revealed. High quality spherical Si crystals have been successfully grown on prepared substrate. In addition, spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals were also grown successfully on the substrate repelling melt. Therefore, it is expected that growth of high quality and varied types of spherical crystals is possible using the developed substrate repelling melt.

## 目次

### 第 1 章 序論

1.1 はじめに.....	1
1.2 形状を制御した結晶育成(Shaped crystal growth).....	2
1.3 球状結晶の応用と育成時の問題点	
1.3.1 球状シリコン太陽電池と球状シリコンの育成法 .....	6
1.3.2 ボール SAW デバイスと球状酸化物結晶の作製法 .....	8
1.4 濡れ性制御による球状結晶の新しい育成法	
1.4.1 濡れない基板を用いた球状結晶の育成法 .....	10
1.4.2 濡れ性制御に関する既往の研究.....	10
1.5 濡れない表面構造の作製方法	
1.5.1 インクジェット印刷法による作製.....	15
1.5.2 気孔形成剤除去法による作製 .....	16
1.6 本研究の目的 .....	18
参考文献 .....	20

### 第 2 章 インクジェット印刷法による濡れない構造の作製と評価

2.1 はじめに.....	25
2.2 実験	
2.2.1 インクの作製.....	26
2.2.2 インクジェット印刷法による凹凸構造の作製と評価.....	27



2.2.3 作製した表面構造を有する基板による球状シリコンの育成.....	29
2.3 結果と考察	
2.3.1 作製したインクと表面凹凸構造.....	30
2.3.2 作製した凹凸構造を持つ基板とのシリコン融液の濡れ性の評価.....	32
2.3.3 球状シリコン作製後の基板の観察.....	35
2.4 結論.....	36
参考文献.....	37

### 第3章 多孔質基板を用いたシリコン融液に濡れない表面構造の作製と評価

3.1 はじめに.....	39
3.2 実験	
3.2.1 多孔質基板の作製と評価.....	40
3.2.2 作製した多孔質基板を用いた球状シリコンの作製.....	40
3.3 結果と考察	
3.3.1 作製した基板の評価.....	42
3.3.2 球状シリコンの作製による基板の評価と育成した球状シリコンの評価.....	44
3.3.3 球状シリコン結晶育成条件の最適化.....	47
3.4 結論.....	50
参考文献.....	51

## 第4章 その場観察による濡れない多孔質基板の評価

4.1 はじめに.....	53
4.2 実験	
4.2.1 シリコン融液に濡れない多孔質基板の作製.....	54
4.2.2 高温その場観察装置を用いた基板の評価.....	54
4.3 結果と考察	
4.3.1 濡れない基板上での結晶化過程の観察.....	56
4.3.2 シリコン融液と濡れない基板との間の接触角の測定.....	58
4.4 結論.....	64
参考文献.....	65

## 第5章 濡れない基板を用いた球状 $\text{Li}_2\text{O}_4\text{O}_7$ 結晶の育成と評価

5.1 はじめに.....	67
5.2 実験	
5.2.1 白金による濡れない多孔質基板の作製と評価.....	68
5.2.2 カーボンによる濡れない基板の作製と評価.....	68
5.2.3 フェノール樹脂を用いた多孔質基板の作製と球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の育成と評価...	69
5.3 結果と考察	
5.3.1 白金とグラッシーカーボンにより作製した濡れない基板の評価.....	71
5.3.2 白金またはカーボンで作製した濡れない基板による球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の育成.	73
5.3.3 フェノール樹脂を用いた多孔質基板の作製と球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の育成と評価....	76

5.4 結論.....	81
参考文献 .....	82
第 6 章 総括 .....	85
謝辞.....	90



## 第1章 序論

### 1.1 はじめに

現在、結晶材料は家電製品や自動車に広く利用されている。結晶材料は一般的に引き上げ法などによって大型の単結晶を作製し、それを切断加工してデバイスサイズにする。この加工時に切断前の結晶全体の約 6 割が切りくずとなり廃棄されている<sup>1)</sup>。この切断工程を無くせば無駄になる材料も無くなるため、製品コストの低減が可能となる。よって、この切断工程を無くすため結晶をデバイスサイズで育成する研究が盛んに行われている。例えば、ファイバー状<sup>2)6)</sup>、板状<sup>2)5)</sup>、円筒状<sup>5)</sup>、リボン状<sup>7)</sup>、そして、球状<sup>8)</sup>などの形の結晶を直接成長させる研究である。本研究では、一般的に融液が高い表面張力を持つ点から、融液に対し接触角が高い表面を持った基板を用意し、その上に融液を保持する事で融液を球形にして、そして、結晶化させれば容易に球形の結晶が得られると考え、その検討を行った。接触角の高い基板を用意するため、濡れを物理的に制御する理論である Cassie-Baxter の式<sup>9)</sup>を応用し基板の開発を行った。そして、球状シリコン太陽電池<sup>8)</sup>、ボール SAW デバイス<sup>10)</sup>などへの応用が期待される球状シリコン結晶と酸化物球状結晶( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )の育成を行った。

第1章では、形状を制御した結晶育成法(Shaped crystal growth)の歴史、球状結晶の応用と育成法の問題点、接触角の制御方法と既往の研究、そして、濡れない基板の作製方法について、それぞれ説明する。

## 1.2 形状を制御した結晶育成(Shaped crystal growth)

一般的に融液から結晶を育成する場合、CZ法などを用いて大型の結晶を育成して、それを切断加工してデバイスサイズにする。例えば多結晶シリコン太陽電池の場合、この材料となる多結晶シリコンウェハーを製造する際、原料の多結晶シリコンインゴットの約6割が切りくずとなって廃棄されている<sup>1)</sup>。この切断加工が不要になれば廃棄ロスも無くなり、また、製品コストの低下に繋がるため、デバイスに近い大きさや形状で結晶を育成する研究が盛んに行われている。形状を制御した結晶育成法を Shaped crystal growth と呼び、1960年代から様々な育成方法が研究されている。Shaped crystal growth という言葉を初めに使用したのは A. V. Stepanov である<sup>11)</sup>。A. V. Stepanov はステパノフ法と呼ばれる結晶育成法を考案した<sup>2),3)</sup>。ステパノフ法による結晶育成法の図解を図 1-1 に示す。育成には中央部に原料融液に濡れない物質でできたダイと呼ばれる器具を使う。ダイの中央部に開けられた穴から融液を引き上げ冷却して結晶育成する。ダイにある穴の形状により融液形状を制御して、育成している結晶を形作る。穴の形状が育成している結晶の断面と同じになる。例えば、ファイバー状の結晶を育成する場合は穴の形状は円状、また、板状のものを育成する場合はスリット状になっている。また、融液のメニスカスの形を安定させるため、ダイは融液に対し濡れない物質を用いる。したがって、ダイを物質と融液の種類組み合わせ

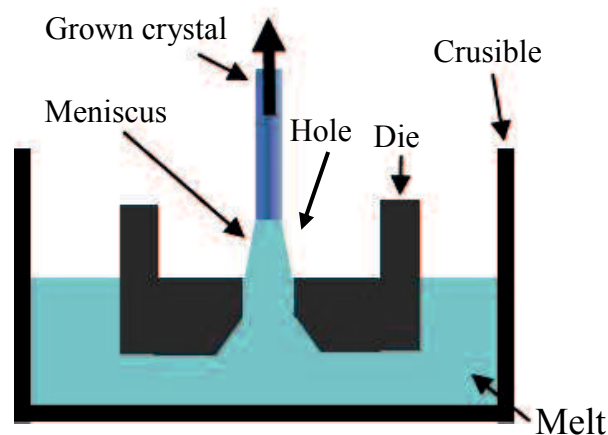


Fig. 1-1 Schematic figure of Stepanov method.

わせに制限があるため、育成できる結晶の種類に制限がある。この問題を解決するため、1971年に H. E. LaBelle らがステパノフ法を元に EFG (Edge-defined Film-fed Growth)法を新たに考案し、この方法によりファイバー状や、板状、そして、円筒状のサファイア結晶の育成を初めて報告した<sup>4),5)</sup>。この方法はステパノフ法と類似しているが、大きな違いは使用するダイが融液に濡れる物質であり、また、穴の代わりにキャピラリーになっている。キャピラリーの一端を垂直方向に融液に浸るようにダイを配置することで、毛細管現象によりキャピラリー内部を融液が上っていく。上部のキャピラリー出口から出てきた融液を引き上げながら結晶化させる。結晶の形状はキャピラリー出口の形状により制御する事が可能である。

ファイバー状単結晶の育成では EFG 法<sup>4),5)</sup>や  $\mu$ -CZ 法<sup>12)</sup>などの引き上げ法で育成されている。この  $\mu$ -CZ 法では、CZ 法と同様に原料融液から引き上げながら育成する。しかし、ファイバー状になるように結晶を細く引き上げて育成しようとしても、熱対流により融液の温度の制御が難しいため、結晶が切れることなく連続的に育成するのが困難であった。これらの問題を解決するため、微小突起の付いた棒状の発熱体(T字を逆にしたような形状)周囲を融液に濡らす事で原料融液を供給し、また、突起部分から融液を引き上げる改良が加えられた。発熱体周囲を融液が薄く覆うため融液の温度制御が容易になり、また、育成中の結晶への融液供給量を減らせるため、細いファイバー状結晶を安定的に連続して結晶を育成できる。また、突起部分から結晶を引き上げることで結晶化が起きる位置を固定することができ、さらに、融液が集中し局所的な冷却が行えるため、細径の結晶を連続的に引き上げることが可能になる。より結晶性の良いものを育成するため、引下げによる育成法が新たに考案された<sup>13)</sup>。この方法では融液が入ったルツボの底に穴が開いており、その穴から出てくる融液を引き下げながら結晶化させる。そして、1994年に D. H. Yoon らが前述した  $\mu$ -CZ 法と引下げ法を元に  $\mu$ -PD (Micro-Pulling Down) 法を考案し、この方法により転移が観察されない様な高品質のファイバー状  $\text{LiNbO}_3$  単結晶を育成した<sup>6)</sup>。この

方法の重要な点はルツボの底の穴がノズル状になっており、細い穴を通して原料融液が結晶に供給される。このノズルの改良により原料融液の供給量を微量に制御し、また、融液の温度勾配の均一化、そして、局所的な冷却効果を与える事で、連続的な細径結晶の育成が可能になっている。

シリコン結晶では、半導体分野で大きな需要があるため、形状を制御する育成法が盛んに研究されている。1963年に、トランジスタなどへの利用を目的として、S. N. Dermatis と J.W.Faust Jr. が樹脂状ウェブ成長技術(The dendritic web growth technique)を利用し、シート状シリコン単結晶を初めて育成した<sup>7)</sup>。また、1972年にはEFG法による育成が報告された<sup>14)</sup>。1970年代初頭に起きたオイルショックにより石油に代わるエネルギーとして太陽電池の研究開発が活発になり、これに伴い、形状を制御したシリコン結晶の多様な育成法がより盛んに研究されはじめた<sup>11)</sup>。その例としてストリングリボン法<sup>15)</sup>や基板上成長リボン法などがある<sup>16)</sup>。ストリングリボン法では融液中に垂らした2本のひもの間で融液を保持し引き上げながら結晶育成させる方法である<sup>15)</sup>。1994年にはEvergreen Solar Inc.が、この方法で育成したシリコンウェハーにより製造した太陽電池を商業化した<sup>11)</sup>。結晶を融液から引き上げる方法よりも速くりボン状シリコン結晶を育成することを目的として、融液から水平方向に引いて育成する方法も考案された<sup>16)</sup>。

球状結晶では、1982年にW. R. McKeeが球状シリコン太陽電池の材料への利用を目的として、落下法による球状シリコン結晶の育成を初めて報告した<sup>8)</sup>。W. R. McKeeが考案した育成法では2つの工程により単結晶の球状シリコンを育成する。一つ目の工程で、底部に穴の開いたルツボにシリコン融液を充填し、ガス圧により穴から融液を噴出させ、そして、この融液を数十mの高さから落下させる。落下時に融液は表面張力により球状になるため、形状を維持したまま凝固して球状のシリコンが得られる。しかし、この工程で得られる球状シリコンのほとんどが多結晶である。2つ目の工程で、単結晶を得るために、もう一度落下させながら再溶融と結晶化を行う。サセプタを用いて2200°Cに加熱され



たグラファイトの筒の中を、1 番目の工程で得られた球状シリコンを落下させる。これにより、球状シリコンは再溶融と結晶化が起き、得られる結晶の全体の 95% が単結晶になる。1996 年には米国で設立されたベンチャー企業である米 Ball Semiconductor Inc. が、同じような 2 つの工程での球状シリコンの製造により、球状シリコン結晶表面に集積回路を作製した球面半導体のサンプル出荷や試作を目指し研究している<sup>17)</sup>。しかし、この方法の問題点に製造工程が 2 つあるため製造コストが高くなり、また、解決することはできなかった<sup>11)</sup>。よって、T. Minemoto ら(2005)は 1 度の落下により球状シリコンを育成し、さらに、それを用いて太陽電池を作製したと報告した<sup>18)</sup>。その他の球状シリコン育成法では、電磁力や静電気力により、融液を宙に浮かせて結晶化させる方法も考案された<sup>19), 20)</sup>。

以上のように、形状を制御した結晶育成は古くからさまざまな目的と方法により研究されている。

### 1.3 球状結晶の応用と育成時の問題点

#### 1.3.1 球状シリコン太陽電池と球状結晶の育成法

近年、地球温暖化防止および化石燃料を節約するため、再生可能エネルギーである太陽電池が注目されている。現在、太陽電池の約 80%でシリコン結晶が用いられている<sup>27)</sup>が、多結晶 Si インゴットをウエハへ切断する工程で切断層が発生し、インゴットの約 6 割が切断層となり廃棄されている<sup>1)</sup>。この切断加工ロスを低減できれば、太陽電池の生産量増加とコスト削減に繋がる。

一方、切断フリーの太陽電池として、球状シリコン結晶の太陽電池が注目されている<sup>18), 21)</sup>。球状シリコン太陽電池セルの図解を図 1-2 に示す。球状シリコンは切断工程が不要であり、また球状であるためあらゆる方向からの光を効率良く取り込めるという特徴をもつ省資源の太陽電池である。さらに、セルの大きさが直径 1 mm程と小さいため、モジュールの折り曲げが可能であり、また、曲面モジュールへの利用など、板状太陽電池には無い使い方ができる。2013 年現在、株式会社クリーンベンチャー21 とスフィラーパワー株式会社の 2 つのベンチャー企業が球状シリコン結晶太陽電池の製造と販売を行っている。

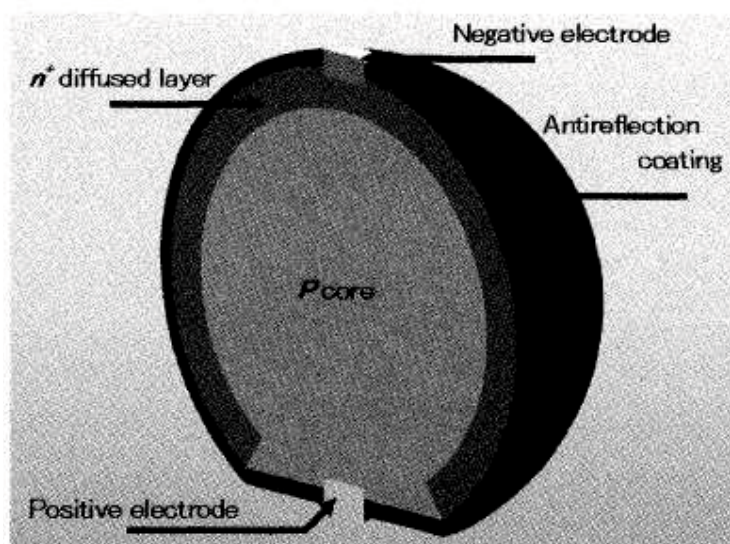


Fig. 1-2 Schematic figure of Spherical Si solar cell.<sup>20)</sup>

太陽電池の材料である球状シリコン結晶は落下法で製造している<sup>8),18)</sup>。1982年にW. R. McKeeが落下法による球状シリコン結晶の育成を初めて報告した<sup>8)</sup>。この方法では融液を落下させている間に結晶化させる工程と再結晶化を行う、2つの工程があり、得られる球状結晶は全体の95%が単結晶になる。しかし、工程が2つあることで製造コストが高くなる問題があった。そこで、T. Minemotoら(2005)は1度の落下により球状シリコンを育成し、それを用いた太陽電池の作製と評価について報告した<sup>18)</sup>。K. Nagashioら(2006)の報告<sup>20)</sup>では一度の落下法から得られる球状シリコンの約9割が多結晶であると示している。結晶内部にある粒界は太陽電池の変換効率を低下させるため、球状シリコンを粒界が少ない事が望まれる。つまり、球状結晶を構成する結晶の数が少ないもの、もしくは、単結晶であることが重要である。このような球状シリコンを得るには結晶の核となるものを落下する融液中加入することで実現できると考えられる。彼らは、W. R. McKee(1982)<sup>8)</sup>の育成法の中の再結晶化の工程において、球状シリコンは完全に溶けずに中心部分が固体として残り、それが結晶核の役割を果たすことで単結晶の球状シリコンを育成できたと推測した。その推測から、半凝固法を考案した<sup>20)</sup>。この方法では誘導加熱により融解したシリコンを部分的に一旦凝固させ、再度融解し落下させる。再度融解させる際、誘導加熱による融液への攪拌効果により融け残ったシリコンが砕けて粒子状になり、原料融液中に粒子状シリコンが混入した状態になる。この粒子が落下中の融液に混入し結晶の核として作用すると考え実験が行われた。この方法により低い過冷却度で育成したと推測される球状シリコンの割合が約10%から30%に増加する事が示された。しかし、この方法は生産性が悪い問題があったため、シリコンを粉砕するのではなく、予めAIP微粒子を融液中に添加する、更なる改良を行った<sup>22)</sup>。低い過冷却度で育成したと推測される球状シリコンの割合を48%に向上させた。

一方で、落下法により得られた球状シリコンを再熔融と結晶化により単結晶を得る試みも行われている<sup>23),24)</sup>。X. Huangら(2007)は再結晶化させた球状シリコンの結晶性と再結晶化時の温度との関係について報告<sup>23)</sup>し、また、Z. Liuら

(2009)はキャリアライフタイムなどの電気的特性の評価を報告<sup>24)</sup>している。この方法ではほぼ 100%の割合で単結晶の球状シリコンが育成できる事が示されている。

この様に、球状シリコンは主に落下法の改良と再結晶化の 2 つの方法が検討されている。しかし、単結晶が得られにくい点、また、工程が煩雑化するなどの問題をそれぞれ持っており、単結晶の球状シリコンを簡便に育成する方法が求められている。

### 1.3.2 ボール SAW デバイスと球状結晶の育成法

地球温暖化対策として燃焼時に CO<sub>2</sub> を出さない水素を化石燃料の代わりに利用する研究が盛んに行われている。水素ガスは空気中の濃度が 4%で爆発するため、漏れ出したガスを広い濃度範囲で検出できるセンサが求められている。この研究の中で、検出濃度範囲が最大であるボール SAW(Surface Acoustic Wave)センサが注目されている<sup>10)</sup>。このセンサの構造は球状の圧電性結晶の表面にすだれ状電極と感応膜が作製されている。すだれ状電極は表面弾性波を発生させるために作製され、また、感応膜は検出したいガス分子を吸収すると性質が変化する膜である。球状結晶の表面に表面弾性波を発生させると、波長と球の直径の条件が揃った場合、波の回折と集束がうまく作用してコリオメートビームが発生する。このコリオメートビームは一定の幅を保ったまま、球状結晶表面の大円(球を地球に例えた場合 赤道部分)を何度も周回する。このビームがガス分子を吸収して変質した感応膜を通過すると音速と減衰が変化するため、音速と減衰の変化の違いからガス濃度を検知する。ビームが感応膜を何度も通過することで速度と減衰の変化が大きくなるため、分解能が高くなる。この分解能の高さが検出範囲を広げている。また、感応膜を変えることで多様なガスを感知することが可能である。

現在研究で用いられるボール球状の圧電性結晶は水晶<sup>10)</sup>、ランガサイト(La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>14</sub>)<sup>25)</sup>、LiNbO<sub>3</sub><sup>26)</sup>などである。これらの結晶を直接球状に形状を制御して

育成する方法はないため、研磨して作製している<sup>25), 28)</sup>。研磨により発生する切りくずは全て廃棄されるため、圧電性結晶を直接球状に育成する方法が求められている。

## 1.4 濡れ性制御による球状結晶の新しい育成法

### 1.4.1 濡れない基板を用いた球状結晶の育成法

ハスなどの植物の葉の一部には水滴に対し濡れない高い効果(撥水性)を持つことが知られている<sup>28)</sup>。この特性により、葉の上にとった水滴は球形になって葉の表面を転がり落ち、この現象をロータス効果と呼ぶ。この現象を応用し、融液に対し濡れない高い効果を持った表面の上に融液を乗せれば形状を球に保つことが可能であると考えた。さらに、そのまま冷却速度を制御しつつ結晶化させることで球状結晶が得られると考えた。以上のような、濡れない基板を用いた球状結晶の育成では、冷却速度を自由に制御でき、また、一度の工程で結晶が得られるなどの利点が考えられる。

### 1.4.2 濡れ性制御に関する既往の研究

濡れとは固体表面上に液体が付着した際周囲の気体を押しつけて表面上に広がる現象である。この広がりやすさを濡れ性と呼び、固体と液体とのお互いの表面との角度を指標としている。さらに、この角度のことを接触角と呼び、Thomas Young は接触角  $\theta$  を以下の(1.1)式に定義した<sup>29)</sup>。また、(1.1)式の図解を図 1-3 に示す。

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \theta \quad \dots (1.1)$$

ここで、 $\gamma_s$ は固体の表面張力、 $\gamma_L$ は液体の表面張力、 $\gamma_{SL}$ は固体と液体との界面張力を示す。固体と液体の張力から求まるこの(1)式を Young の式と呼び、液滴の接線と固体表面となす角度  $\theta$  を真の接触角と呼ぶ。一般的に、角度  $\theta$  が  $90^\circ$  以上の場合は濡れにくいと表現され、 $90^\circ$  未満の場合は濡れやすいと表現される。濡れの研究は古くから研究されており、また、濡れ性制御に関する研究は主に化学的な手法と物理的な手法の 2 つに分類できる。

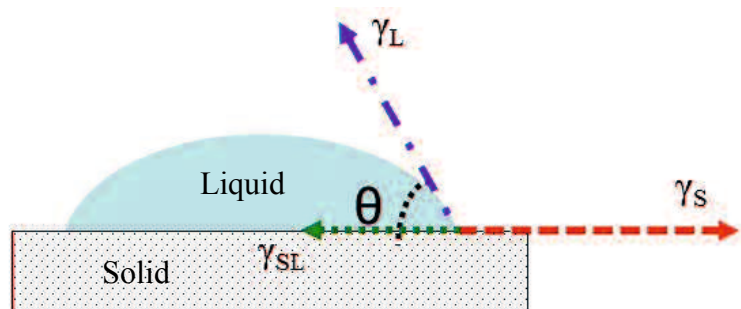


Fig.1-3 Schematic figure of a liquid drop showing the quantities in Young's equation.

化学的な濡れ性の制御は固体の種類を変えることで固体の表面張力を制御し、また、接触角を制御する方法である。結晶育成の分野では、特に融液から結晶を成長させる場合において、融液の流れが結晶の成長に大きな影響を与える。よって、原料融液の表面張力や融液を保持するルツボ表面との反応性や接触角を明らかにする研究が盛んに行われている<sup>31)~36)</sup>。濡れ性を制御する研究では、I. Hide ら(1986)は、シリコン融液と反応性が低く、また固着もしない  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを鋳型に用いて、多結晶シリコンを育成した<sup>36)</sup>。また、G. H. Lee ら(2001)も同様に濡れ性を制御した鋳型を用いた形状制御により多結晶シリコンを育成している<sup>37)</sup>。T. Katsumata ら(1992)は  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液とルツボ材料の濡れ性を調査し、ブリッジマン法において白金の代わりにグラッシーカーボンルツボを用いることで結晶とルツボが固着せず取り出せることを報告した<sup>34)</sup>。S. Sakuragi ら(2005)<sup>38)</sup>は、原料やルツボ表面の不純物を減らすことで濡れにくくすることができると述べている。また、濡れ性を制御しつつ結晶育成を行う利点として、鋳型のように用いることで任意形状の結晶が得られ、また、鋳型の再利用が可能になり<sup>36),37)</sup>、そして、結晶中の不純物低減<sup>38)</sup>などを上げている。しかし、化学的な手法による濡れ性の制御は融液と育成する結晶原料の融液とそれを保持する固体の組み合わせに制限があり、また、再現性が悪いといった問題点がある。

物理的な濡れ性の制御では、固体表面の粗さが液体に対し与える影響を利用している。液滴が乗っている固体の表面が複数の物質からモザイク状にできている場合を考える。物質 1 と物質 2 からなる化学的に不均一な固体表面と液

滴の観測される接触角は、Cassie の式と呼ばれる(1.2)式により表される<sup>9)</sup>。

$$\cos \Phi = A_1 \cdot \cos \theta_1 + A_2 \cdot \cos \theta_2 \cdots (1.2)$$

ここで、 $\Phi$ は見かけの接触角、 $\theta_1$ は物質1の真の接触角、 $\theta_2$ は物質2の真の接触角、そして、 $A_1$ と $A_2$ は物質1と物質2が液滴に接している面積の占めている割合を示し $A_1 + A_2 = 1$ となる。また見かけの接触角を表す模式図を図1-4に示す。

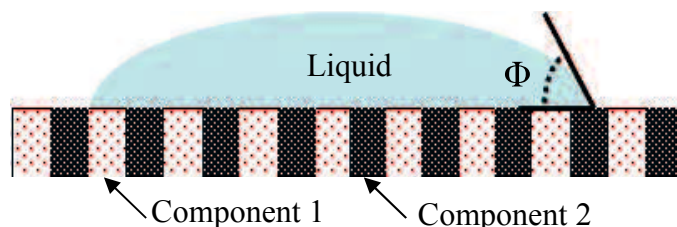


Fig. 1-4 Schematic figure of contact angle of chemically heterogeneous surface.

最後に、固体の表面が多数の凹凸を持ち、且つ、凹部に液面が入り込まない条件での見かけの接触角を考える。この場合、前述の(1.2)式において、固体を構成する物質を気体にそのまま置き換えて考える事ができ、物質2が気体であるとすると $\theta_2$ は $180^\circ$ となり(1.3)式に近似できる。

$$\cos \Phi = A_1 \cdot \cos \theta_1 - A_2 \cdots (1.3)$$

この(1.3)式を Cassie-Baxter の式<sup>9)</sup>と呼び、この式から固体表面の凹凸が増加して液滴との接触面積が減少するほど見かけの接触角は $180^\circ$ に近付くと考えられる。これまでの研究では、H. Nakae ら(1998)は異なる大きさ(数十~500  $\mu\text{m}$ )の球を一面に最密充填した表面構造と水滴(約4 mg、直径 約2 mm)との間の接触角を測定し、この表面構造と濡れ性の関係について検討した<sup>39)</sup>。この結果では構



造の表面面積に関係なく水滴と接している界面の面積が接触角に影響を与えることが示された。Z. Yoshimitsu ら(2002)はシリコンウエハーにダイシングソーで格子状に切り込みを入れ、水滴(1 mg、直径 約 1 mm)との接触角の関係性について検討している<sup>40)</sup>。この結果では 50  $\mu\text{m}$  の幅の柱が 100  $\mu\text{m}$  の隙間を開けて正方配列している構造では、柱の高さ 36  $\mu\text{m}$  以上あると表面構造の効果により水滴の接触角が高くなることを明らかにした。さらに、高さ 36  $\mu\text{m}$  以上の条件では接触角は変化しないことから水滴と接している面積が接触角に影響を与えていることが分かり、実験結果と Cassie-Baxter の式が一致している事が考えられた。

N. Blondiaux ら(2009)らはドライエッチングを用いてシリコンウエハー表面に直径がランダムに分布した(平均直径 370 nm と 900 nm)剣山状の構造を作製し、この表面構造と水滴(約 2.5~40 mg、直径 約 1.7~4 mm)との間の濡れ性について検討した<sup>41)</sup>。この実験では平均直径 370nm のランダムに分布した剣山状の構造では 500 nm 以上の高さを持つと Cassie-Baxter の式に従い、また、平均直径 900 nm では 1  $\mu\text{m}$  以上でその式に従った。この結果から水滴と接する構造の大きさと、凹部の深さに関連性があると考えられる。これらの文献は水に対し 90° 以上の接触角を持つ物質に構造を作製した実験である。一方で、親水性物質の表面に構造を作製して高い撥水性を得た実験を、E. Hosono ら(2005)が報告した<sup>42)</sup>。この研究では、親水性であるラウリン酸(水との接触角 75°)を被覆した直径 数 nm の柱が並んだ表面構造を作製した。作製した表面構造と水との接触角は 178° であり、親水性の物質でも表面に凹凸構造を作製する事で疎水性の表面にできることが示されている。これらをまとめると、凹凸構造を持つ基板表面と液滴との濡れ性が Cassie-Baxter の式に従うには、液滴と接している部分の形状は球の様な曲面でも平面でも構わず、また、上にのっている液滴が入り込まないような深さを持った凹部が必要であり、そして、液滴に濡れる物質でも表面構造を作製する事で濡れない特性を与えることが示される。しかし、物理的な手法による濡れ性制御の研究では、主に室温における水や油との間の制御であり、高温の融液に適応して濡れ性を制御し結晶育成を行った例はない。凹凸構

造を作製し融液の濡れ性を制御できれば、お互いが反応しなければどんな物質との組み合わせでも、濡れ性を制御することが可能になると考えられる。したがって、本研究では Cassie-Baxter の式に基づき固体表面に凹凸構造を作製することで、濡れ性の制御を試みた。

## 1.5 濡れない表面構造の作製方法

### 1.5.1 インクジェット印刷法による作製

濡れない表面構造を作製する際どのような凹凸構造が濡れない状態を示すか不明であるため、多種類の構造を作製し評価する必要がある。近年、セラミックスの構造体を短期的に沢山の種類作製する研究が盛んに行われている<sup>43)</sup>。代表的な例として光造形法(Stereolithography, STL)<sup>44), 45)</sup>、選択的レーザー焼結(Selective laser sintering, SLS)<sup>46)</sup>、インクジェット印刷法<sup>47), 48), 49)</sup>などがある。本研究ではマイクロメートルオーダーの単純な凹凸構造を作製する事を目的としているため、インクジェット印刷法による構造作製を検討した。インクジェット印刷法を用いたセラミックスの3次元構造の作製は盛んに行われている<sup>48), 49), 50)</sup>。B. Cappi ら(2008)が直径約10 mmの歯車状の $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックス構造体を作製し、その強度を評価している<sup>48)</sup>。また、M. Mott ら(1999)にジルコニアの構造体を作製している<sup>49)</sup>。本研究で検討した単純な凹凸構造と作製方法についての図解を図 1-5 に示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの粒子、もしくは、カーボンの前駆体溶液を含むインクを基板上に描画し、その後、インクが乾燥して基板上にその粒子や前駆体が残ったら、再度同じ場所にインクを描画する。この動作を数十回繰り返す、最終的に剣山状の構造物を作製する。そして、この剣山状の構造が最終的に濡れない表面構造として機能する。しかし、この方法を用いた濡れない表面構造の作製を目的とした例はないため、インクジェット印刷法による $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスの3次元構造の作製を検討した。この方法の図解を図 1-5 に示す。

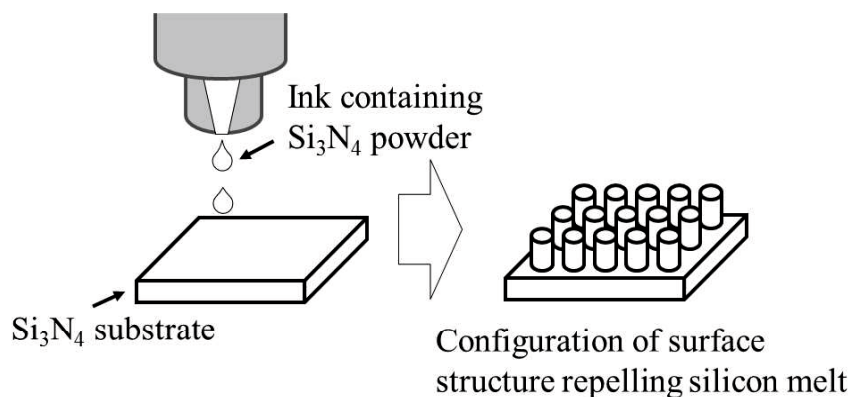


Fig. 1-5 Schematic figure of prepared surface structure repelling melt.

### 1.5.2 気孔形成剤除去法による作製

より簡便に  $\mu\text{m}$  オーダーの凹凸構造を作製するため、凸部分を持つ構造の代わりにセラミックスの多孔質基板の穴を用いる方法を検討した。

セラミックス多孔質基板は、近年応用展開がさまざまな分野でさかんに研究されている<sup>50)</sup>。代表的な応用例として、ろ過材、断熱材、軽量構造材料、衝撃吸収材料などが上げられる。 $\mu\text{m}$  オーダーの多孔体を作製する代表的なプロセスは、部分焼結法、気孔形成材除去法、型材含浸法、発泡法がある<sup>50)</sup>。部分焼結法は均質な気孔径を持つ多孔体が得られる方法である。粉末成型体を加熱すると、初期段階において粒子同士が接している表面で拡散や蒸発凝固が起きて結合するため、成型体の緻密化が進む前に焼結を中断する事で多孔体を得られる。目的の気孔径を得るには、その2~5倍の原料粉末を用意するのが適当である<sup>50)</sup>。気孔形成材除去法<sup>51)~54)</sup>は多孔体の気孔率や気孔径を制御し易い方法である。成型体の中に気孔形成材を分散させ、それに熱処理を加えて気孔形成材を昇華や焼却などにより除去する方法である。型材含浸法は気孔径が100  $\mu\text{m}$ ~数 mm であり、気孔率 90%以上の多孔体を得るのに良く用いられる方法である。ポリウレタンスポンジなどの型材をセラミックススラリーもしくは前駆体溶液に含浸し型材表面に付着させ、その後焼成して型材を除去する方法である。最後に、発泡法は数十  $\mu\text{m}$  の気孔を 95%以上の気孔率で作製でき、また簡便かつ低コストで作製出来る利点がある。発泡させたセラミックススラリーや前駆体溶液を乾燥と焼成を行う事で多孔体を得る。

本研究では、数~数十  $\mu\text{m}$  のそろった気孔を簡便に作る事が可能な気孔形成材除去法<sup>51)~54)</sup>により多孔体を作製した。多孔質基板作製についての図解を図 1-6 に示す。セラミックスの原料粉末を混合する際共に有機物微粒子を混合し、成形する。その後、高温下で脱脂を行い、有機微粒子を分解する。最終的に有機微粒子が存在した箇所は空洞になり、多孔質体を得ることが出来る。この方法を用いた濡れない表面構造の作製を目的とした例はないため、気孔形成材除去法による  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス、もしくはカーボンの多孔体の作製を検討した。

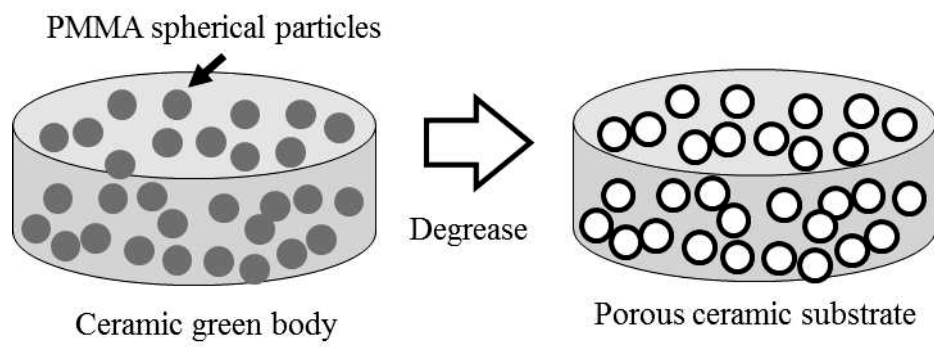


Fig. 1-6 Schematic figure of prepared porous ceramic substrate.

## 1.6 本研究の目的

本研究の目的は、表面構造を作製することによる融液の濡れ性制御と、それを用いた球状結晶の育成である。これまで形状を制御しつつ球状結晶の育成方法はいくつもあったが、煩雑な育成工程により製造コストの上昇を招き、また、得られる単結晶の球状結晶の収率が低い、そして、そもそも育成する方法がないなどの問題があった。この問題を解決するため、これまで高温の融液を対象として行われなかった物理的な手法による濡れ性制御を行った、融液に対し濡れない基板を用いた結晶育成を検討した。

第 2 章では、省資源で注目され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の作製を検討した。球状結晶作製に必要となる融液に濡れない表面構造を作製するため、インクジェット印刷法を用いて表面構造を持った基板の作製を試みた。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス粒子を含むインクを作製し、次に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板の表面上にインクを何度も堆積させ突起を並べて作り、凹凸構造にした。最後に作製した凹凸構造を焼成し、シリコン融液に濡れない基板を得た。その後、作製した融液に濡れない基板上にシリコン原料を載せて、原料を融解、凝固させ球状シリコンを作製した。最後に、研磨とエッチングにより得られた結晶の断面と構成している結晶の粒子と粒界を観察する事で得られた球状シリコン結晶の評価を行った。また、凝固後の結晶と基板との見かけの接触角を求め、基板表面に作製した凹凸構造の形から Cassie-Baxter の式から求めた計算上の接触角と比較と考察を行った。

第 3 章では、より簡便に濡れない基板を作製するため、多孔質基板を用いる方法を検討した。多孔質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板を作製し、これをシリコン融液に濡れない表面構造を持った基板として利用する実験を試みた。これは、第 2 章で検討したインクジェット印刷では、セラミックス粒子を含むインクが装置内で詰まるなどの問題を起こし、また解決するためには長い研究期間が必要であると考え、より簡便な実験方法を求めたためである。多孔質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板の作製方法は、まず有機微粒子を加えた  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを基板に成型

し、次に、焼成する。そして、焼成時に有機微粒子は分解するため空孔が形成され、多孔質の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板が得られる。作製した多孔質の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板上でシリコンを融解と凝固を行い、球状シリコン結晶を作製した。そして得られた球状シリコン結晶を、SIMS による不純物濃度の測定や構成している結晶の粒子と粒界を観察する事で従来の太陽電池用球状シリコン結晶よりも、優れた品質を持っていることを確認した。さらに、同じ基板を使い複数回球状シリコンの育成を行い、作製した基板が再利用可能か評価した。

第 4 章では、高温その場観察装置を用いて第 3 章で作製したシリコン融液と濡れない基板との接触角を直接測定し、多孔質基板の空孔径と接触角の関係を明らかにした。また、有機微粒子を加えていない基板上で融解すると、融液が基板内部に浸み込む現象が見られ、これを測定した接触角を元に考察した。

第 5 章では、濡れない基板を用いた成長する結晶の形状の制御を酸化物結晶の  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  に応用する検討を行った。始めに、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  以外の球状酸化物結晶への応用を考え、素材として白金を用いて濡れない表面構造を持った基板の作製を試みた。しかし、濡れない基板を作製する事は出来なかった。これは  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液と Pt の濡れ性が非常に高いためであると考察した。よって、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液に対し高い接触角を持つグラッシーカーボンへ変更し、濡れない基板の作製を検討した。そして、表面に凹凸構造を持つ炭素基板を作製するため、フェノール樹脂を原料として用いた多孔質基板の作製と、作製した基板を用いた球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の育成を試みた。

第 6 章では、本研究で得られた結論を総括した。

## 参考文献

- 1) D. Sarti, R. Einhaus, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 72, 27–40(2002).
- 2) A. V. Stepanov, New method of producing articles (sheets, tube, rods, various sections, etc) directly from liquid metal. I ., *Soviet Physics-Technical Physics*, 4, 339-348 (1959).
- 3) A. V. Stepanov, New method of producing articles (sheets, tube, rods, various sections, etc) directly from liquid metal. II ., *Soviet Physics-Technical Physics*, 4, 349-358 (1959).
- 4) H. E. LaBelle, Jr. and A. I. Mlavsky, Growth of Controlled Profile Crystals from the Melt : Part I – Sapphire Filaments, *Mat. Res. Bull.*, 6, 571-580 (1971).
- 5) H. E. LaBelle Jr., Growth of controlled profile crystals from the melt: Part II - Edge-defined, film-fed growth (EFG), *Mat. Res. Bull.*, 6, 581 (1971).
- 6) D. H. Yoon, I. Yonenaga, T. Fukuda and N. Ohnishi, Crystal growth of dislocation-free LiNbO<sub>3</sub> single crystals by micro pulling down method, *J. Crystal Growth*, 142, 339-343 (1994).
- 7) S. N. Dermatis and J.W. Faust Jr., Semiconductor Sheets for the Manufacture of Semiconductor Devices, *IEEE transactions on communication and electronics*, 82, 94-98 (1963).
- 8) W. R. McKee, Development of the spherical silicon solar cell, *IEEE Transactions on components, Hybrids, and manufacturing technology*, 5, 336-341 (1982).
- 9) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Wettability of Porous Surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546-561. (1944).
- 10) 山中 一司, ボール SAW センサ, *電子情報通信学会誌*, 91, 1060-1065 (2008).
- 11) Nikolai V. Abrosimov, “5 Shaped Crystal Growth”, *Crystal growth processes based on capillarity : Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques*, Editor by Thierry Duffar, John Wiley & Sons, 277-354(2010).
- 12) N. Ohnishi and T. Yao, A Novel Growth Technique for Single-Crystal Fibers: The



- Micro-Czochralski ( $\mu$ -CZ) Method, Jpn. J. Appl. Phys. 28, L278-L280 (1989).
- 13) H. Oguri, H. Yamamura and T. Orito, Growth of MgO doped LiNbO<sub>3</sub> single crystal fibers by a novel drawing down method, J. Crystal Growth, 110, 669-676 (1991).
  - 14) T. F. Ciszek, Edge-Defined, Film-Fed Growth (EFG) of Silicon Ribbons, Mat. Res. Bull., 7, 731-738 (1972).
  - 15) B. Chalmers, High Speed Growth of Sheet Crystals, J. Crystal Growth, 70, 3-10 (1984).
  - 16) C. E. Bleil, A New Method for Growing Crystal Ribbons, J. Crystal Growth, 5, 99-104 (1969).
  - 17) 吉田政孝, 講座/プロセス 球面半導体 IC ついに離陸、加速度センサをサンプル出荷へ, 日経エレクトロニクス, 782 173-182 (2000).
  - 18) T. Minemoto, C. Okamoto, S. Omae, M. Murozono, H. Takakura and Y. Hamakawa, Fabrication of Spherical Silicon Solar Cells with Semi-Light-Concentration System, Jpn. J. Appl. Phys. ,44 , 4820-4824 (2005).
  - 19) T. Aoyama, Y. Takamura and K. Kuribayashi, Dendrite growth processes of silicon and germanium from highly undercooled melts, Metall. Mater. Trans. A, 30, 1333-1339 (1999).
  - 20) K. Nagashio, H. Okamoto, H. Ando, K. Kuribayashi and I. Jimbo, Spherical Silicon Crystal Formed by Semisolid Process in Drop Tube, Jpn. J Appl. Phys. 45, L623-L626 (2006).
  - 21) 平 健一, 光捕獲を 3 次元化した球状 Si 太陽電池, エレクトロニクス実装学会誌, 12, 488-491 (2009).
  - 22) K. Kuribayashi, K. Nagashio and M. Tajima, Spherical crystallization of Si during free fall in drop-tubes, J. crystal Growth, 311, 722-726 (2009).
  - 23) X. Huang, S. Uda, H. Tanabe, N. Kitahara, H. Arimune and K. Hoshikawa, In situ observations of crystal growth of spherical Si single crystals, Journal of Crystal Growth, 307, 341-347 (2007).

- 24) Z. Liu, A. Masuda and M. Kondo, Investigation on the crystal growth process of spherical Si single crystals by melting, *Journal of Crystal Growth*, 311, 4116–4122 (2009).
- 25) K. Kobari, Y. Yamamoto, M. Sakuma, S. Akao, T. Tsuji and K. Yamanaka, Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball Surface Acoustic Wave Sensor by Off-Axis Spin-Coating Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48, 07GG13 (2009).
- 26) S. Akao, N. Nakaso and K. Yamanaka, Observation of the roundtrips of surface acoustic waves on a single crystal LiNbO<sub>3</sub> ball, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43, 3067-3070 (2004).
- 27) 凸版印刷株式会社, 球状素子の製造方法, 特許第 4843986 号, 2011-10-21.
- 28) C. Neinhuis and W. Barthlott, Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces, *Ann. Bot.*, 79, 667-677 (1997).
- 29) 中島 章, “固体表面の濡れ制御”, 内田老鶴圃, 30-33, (2007).
- 30) K. Mukai and Z. Yuan, Wettability of Ceramics with Molten Silicon at Temperatures Ranging from 1693 to 1773 K, *Material Transactions JIM*, 41, 338-345 (2000).
- 31) B. Drevet, R. Voytovych, R. Israel and N. Eustathopoulos, Wetting and adhesion of Si on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BN substrates, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 2363-2367 (2009).
- 32) I. Brynjulfsen, A. Bakken, M. Tangstad and L. Arnberg, Influence of oxidation on the wetting behavior of liquid silicon on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-coated substrates, *J. Crystal Growth*, 312, 2404-2410 (2010).
- 33) H. Kanai, S. Sugihara, H. Yamaguchi, T. Uchimaru, N. Obata, T. Kikuchi, F. Kimura and M. Ichinokura, Wetting and reaction between Si droplet and SiO<sub>2</sub> substrate, *J. Mater. Sci.*, 42, 9529-9535 (2007).
- 34) T. Katsumata, K. Ohshima, K. Oe, M. Hisamoto, T. Ohtaki, H. Konoura and K. Takahashi, H. Nakagawa, Non-wetting container material for growing lithium and barium borate crystals, *J. Crystal Growth*, 125, 270-280(1992).
- 35) H. Maltora, Th. Berthold, Adhesion of crystallized LiNbO<sub>3</sub> melt to various crucible

Materials, *J. Crystal Growth*, 231, 1–3, (2001).

36) I. Hide, T. Yokoyama, T. Matsuyama, K. Sawaya, M. Suzuki, M. Sasaki, Y. Maeda, Mould shaping silicon crystal growth with a mould coating material by the spinning method, *Journal of Crystal Growth*, 79, 583-589 (1986).

37) G. H. Lee, Z. H. Lee, Fabrication of polycrystalline Si wafer by vacuum casting and the effect of mold coating materials, *Journal of Crystal Growth*, 233, 45–51 (2001).

38) 桜木史郎, 機能性材料における表面処理技術の現状と展望 結晶成長における濡液性付与の効果, *金属*, 75, 771-776 (2005).

39) H. Nakae, R. Inup, Y. Hirata and H. Saito, Effects of Surface Roundness on Wettability, *Acta mater*, 46, 2313-2318 (1998).

40) Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets, *Langmuir*, 18, 5818-5822 (2002).

41) N. Blondiaux, E. Scolan, A.M. Popa, J. Gavillet and R. Pugin, Fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled topography and chemistry, *Appl. Surf. Sci.*, 2565, S46-S53 (2009).

42) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13458 (2005).

43) 桐原 聡秀, 宮本 欽生, CAD/CAM を利用した金属およびセラミックス構造の自由造形, *溶接学会誌*, 77, 65-69 (2008).

44) C. Hinczewski, S. Corbel and T. Chartier, Ceramic suspensions suitable for stereolithography, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 583-590(1998).

45) F. Doreau, C. Chaput, T. Chartier, Stereolithography for Manufacturing Ceramic Parts, *Adv. Eng. Mater.*, 2, 493-496 (2000).

46) P. Regenfuß, R. Ebert, H. Exner, Laser Micro Sintering – a Versatile Instrument for the Generation of Microparts, *Laser Technik Journal*, 4, 26–31 (2000).

47) J. Lewis, G. Gratson, Direct writing in three dimensions, *Materials today*, 7, 32-39

(2004).

48) B. Cappi , E. özkol, J. Ebert, R. Telle, Direct inkjet printing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Characterization of ink, green bodies and microstructure, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 2625–2628 (2008).

49) M. Mott, J. H. Song, and J. R. G. Evans, Microengineering of Ceramics by Direct Ink-Jet Printing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 , 1653–1658 (1999).

50) 大司 達樹, セラミックス多孔体の進展-プロセスと特性-, セラミックス, 45, 784-795 (2010).

51) P. Colombo, Engineering porosity in polymer-derived ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1389–1395 (2008).

52) H. S. Cruz , J. Spino and G. Grathwohl, Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> ceramics with idealized macropores, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1783–1791 (2008).

53) L. Andersson and L. Bergström, Gas-filled microspheres as an expandable sacrificial template for direct casting of complex-shaped macroporous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2815–2821 (2008).

54) Su-Ho Chaea, Young-Wook Kim, Porosity control of porous silicon carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2867–2872 (2009).

## 第2章 インクジェット印刷法による濡れない構造の作製と評価

### 2.1 はじめに

第2章ではインクジェット印刷法によりシリコン融液に濡れない表面構造をセラミックス基板上に作製した。また、作製した表面構造を用いて球状シリコンを作製し、基板と球状シリコンの評価を行った。

表面構造を作製する物質には、融液と反応しない事、また、セラミックスを構成する成分が融液中に拡散しない事が要求されており、これらの条件を満たす物質が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスである。太陽電池原料に用いられる多結晶シリコンインゴットは、シリコン原料をルツボ内に充填し結晶化させて育成する。この育成において、インゴットをルツボから取り出すのを容易にするため、ルツボ内面にあらかじめ離型剤として  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末を塗布している<sup>1),2)</sup>。また、I. Hideら(1986)がシリコン融液と高融点の金属やセラミックスとの間の接触角や反応性を網羅的に評価して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  セラミックスを用いて物理的な手法によるシリコン融液に濡れない基板を開発した<sup>3)</sup>。

本章では、はじめに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス粒子を含むインクを作製した。作製したインクを用いて  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板上に凹凸構造を作製した。この濡れない表面構造を持つ基板上でシリコン原料の融解と凝固を行い、球状シリコンを育成した。育成した球状シリコンの断面をポリッシングと異方性エッチングを行った後、顕微鏡により観察し、球状シリコンの結晶性を評価した。また、球状シリコンと基板の観察を行い、シリコン融液と作製した濡れない表面構造との間の濡れ性を観察し、また、シリコン融液が基板内部へ浸み込んだ原因について考察した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 インクの作製

原料には  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微粉末 (宇部興産製 比表面積 9~13  $\text{m}^2/\text{g}$ , 平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$ ) を使用した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  を用いた理由は、高温でも安定な材料であると共にシリコン融液と反応し難いためである<sup>3)</sup>。分散剤はポリカルボン酸アンモニウム塩、もしくはアルキロールアンモニウム塩、また、分散媒には純水を使用した。保湿剤はポリエチレングリコール(PEG)(平均分子量約 400)を使用した。保湿剤はインクジェット装置のノズル口にてインクが乾燥し詰まらせることを防ぐため、また、インクの乾燥速度を調節するために添加した。

まず、イオン交換水を 90 vol% と分散剤を混ぜた後、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  10 vol% を加えた。分散剤の添加量は、カルボン酸共重合体(Carboxylic acid copolymer) (東亜合成製アロン A-6114)については、大嶋ら(1992)の報告<sup>5)</sup>を元に窒化ケイ素の重量に対し 0.01 mass% 添加した。また、分散剤のアルキロールアンモニウム塩では予察実験の結果から添加量を窒化ケイ素の重量に対し 0.1 mass% 添加した。このスラリーをビーズミルもしくは超音波洗浄機の超音波を用いて分散した。ビーズミルを用いた実験では、アルミナポット(300  $\text{cm}^3$ )とアルミナビーズ(1 mm  $\Phi$ )を用いて回転数 180 rpm で 5 時間 分散と解砕を行った。また、超音波による実験ではポリプロピレンの容器に入れ、超音波洗浄機(出力 200 w, 39 kHz)の中へ吊るし超音波を 48 時間照射して分散と解砕を行った。分散処理を行った後も分散せず残った粗大な凝集粒子がインク中に残ると、印刷装置内のノズルを詰まらせる問題を起こすため、遠心分離機を使い大きな粒子を除去した。遠心分離は回転数 3500 rpm で 5 分間行った。遠心分離により減少した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の含有量を調べるため、110°C のオーブンによりインク中の水分を蒸発させ蒸発前後のインクの質量を測ることで  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の含有量を求めた。最後に純水とポリエチレングリコール(PEG)を添加した。最終的に作製したインクの成分を表 2-1 に示す。

Table 2-1 Composition of prepared ink.

	1	2	3
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /vol%	0.5	2.0	2.0
Dispersant	Alkylol amine salt	Carboxylic acid copolymer	Carboxylic acid copolymer
Amount of dispersant agent to Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /mass%	0.1	0.01	0.01
PEG/vol%	1.2	20.0	20.0
Deionized water/vol%	98.3	78	78

### 2.2.2 インクジェット印刷法による凹凸構造の作製と評価

インクジェット法によりインクで構造を作る際、基板とインクの濡れ性は重要である。濡れる場合、基板上に落ちた後のインクは中央と外周との蒸発速度の違いにより外周部が盛り上った形になり、弾く場合は中央部が盛り上った形になる<sup>6)</sup>。精度良く表面構造を作るためには、インクが基板に対して濡れずにインクが半球状になるのが望ましい。したがって表面構造を作製する基板はインクを弾くようにするため、インクとの接触角の異なる2種類の撥水剤(白色ワセリン, シリカを含む撥水剤)を、一軸加圧成形して作製した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板に塗布した。シリカを含む撥水剤は未焼成の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板では効果を得られないため、大気圧下 1100°C、3 時間焼成した Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基板に塗布した。白色ワセリンを塗布した基板を a、シリカを含む撥水剤を塗布した基板を b とした。

インクジェット装置(MICROJET 製)の写真と図解を図 2-1 に示す。この装置は、ピエゾ方式により直径 25 μm のノズルからインクを吐出するヘッドと、ノズルより吐出したインクを観察するため光源と CCD カメラを備えている。飛んでいるインクを観察しながら、吐出時の装置のパラメーターを変化させることで最適な吐出状態を得ることができる。さらにステージは X-Y 方向に移動できるため、これにより基板にラインやドットを描画することが可能である。

インクを 5.00 μm 穴をもつポリプロピレン製メンブレンフィルターでろ過して、インクジェット装置のタンクに充填した。表面凹凸構造作製時には任意の

間隔に正方配列した点を描画し、さらに高さを出して凸構造にするため同じ位置に繰り返し描画し凹凸構造を作製した。作製した3つ凹凸構造の凸部分の間隔と、使用したインク、使用した基板の種類を表2に示す。最後に凹凸構造作製した後焼成を行った。基板の焼成条件を表2に示す。

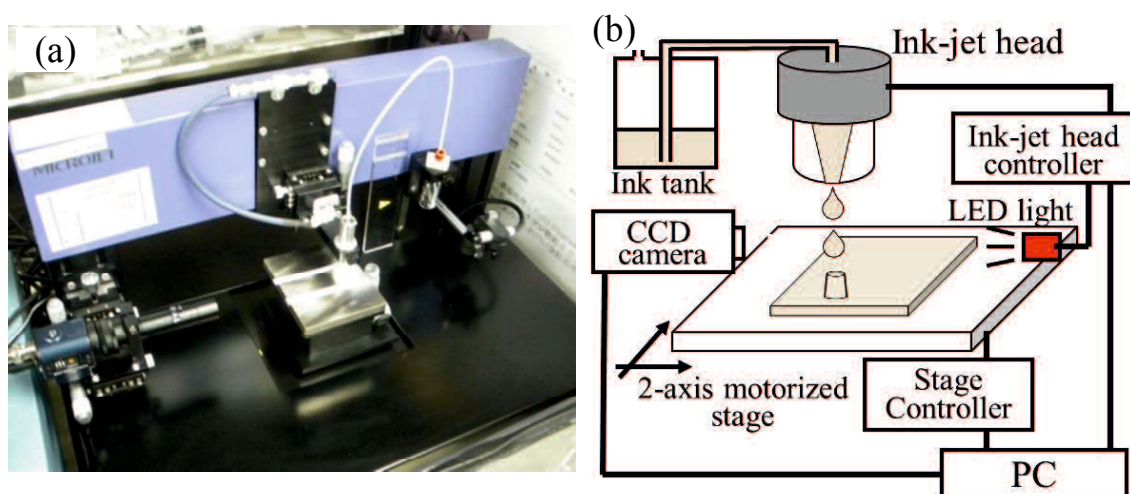


Fig. 2-1 Ink-jet printing system used in the experiment. (a) Photograph of apparatus.

(b) Schematic figure of printing system.

Table 2-2 Preparation conditions of surface structures.

	A	B	C
Ink sample	1	2	3
Substrate	a	b	b
Dot pitch / $\mu\text{m}$	100	50	50
Temperature and atmosphere	300°C, 3h →1100°C, 3h (Air)	260°C, 3h →1100°C, 6h (Air)	1500°C, 6h (N <sub>2</sub> )



### 2.2.3 作製した表面構造を有する基板による球状シリコンの育成

作製した表面構造を有する基板の上にシリコン原料(約 10 mg)を乗せ、管状炉を用いて Ar 雰囲気 1480°C、6 分間加熱して 融解と凝固を行った。昇温速度は 200°C/h、降温速度は 150°C/h とした。その後、基板と凝固後のシリコンとの間の接触角を測定し、融液と基板との間の濡れ性の評価を行った。さらに、作製した表面構造の有無によるシリコンと表面との接触角の違いを比較するため、窒素雰囲気 1500°C 6 時間 焼成する事で作製した表面構造を有しない基板上でも同様に球状シリコンの育成を行った。育成した球状シリコンを評価するため、球状シリコン内部の結晶粒界を顕微鏡で観察した。この粒界を観察するため、球状シリコン断面を鏡面研磨し、その後、濃度 10%の NaOH 水溶液で異方性エッチングを行った。球状シリコンの育成を行った後、同じ基板で球状シリコンを再度作製できるかを評価するため、育成後の基板表面と基板の破断面を観察した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 作製したインクと表面凹凸構造

作製したインクは、ビーズミル、超音波で分散させたどちらのインクもインクジェット装置のノズルからインクを吐出でき、パターンの描画が可能であった。作製したインクがノズルから吐出している写真を図 2-2 に示す。作製した表面凹凸構造を図 2-3 (a)-(c)に示す。凹凸構造 a(図 2-3(a))は今回作製した中で最も疎な凹凸構造であり、凸部の直径  $60\ \mu\text{m}$ 、間隔  $40\ \mu\text{m}$ 、高さ  $50\ \mu\text{m}$  程であった。凹凸構造 B(図 2-3 (b))は最も密に作製したものであり、凸部の直径  $30\ \mu\text{m}$ 、間隔  $20\ \mu\text{m}$ 、高さ  $20\ \mu\text{m}$  程であった。作製した凹凸構造は設定した位置にインクが着弾しなかったため部分的に凸の部分が繋がった。これは構造作製中にインクの飛び方が変化したことが原因である。どのインク作製条件でも構造作製を 2~3 時間以上続けると飛び方が変化した。この原因は主にインク中の溶媒が揮発したことによりインクの物性値が変化したためと考えられる。例えば、D. S. Golovko ら(2009)が親水表面上に乗っている直径数十  $\mu\text{m}$  の水滴の蒸発挙動の変化について報告している<sup>7)</sup>。この報告で、直径  $20\ \mu\text{m}$  程の水滴は約 1 秒で乾燥すると報告している。インクが出てくるノズルの直径は  $25\ \mu\text{m}$  であるため、この報告のような極めて速い速度で実験中も乾燥し続けていると推測される。この問題を解決するため、高沸点の溶媒を添加する事やセラミックス粒子の添加量を減らす事などを行った。しかし、乾燥速度が遅いため基板上に落ちたインクが濡れ広がりやすくなり、また、セラミックス粒子の基板上への積み上がる速度が遅くなり構造作製する時間が長くなる問題も出てきた。さらに、インク中の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子が凝集し粘性などの物性値を変化させた事も考えられる。より精度の高い表面凹凸構造を作製するにはインクの経時変化を評価し、実験中に変質しないインクを作製する検討が必要である。凹凸構造作製の長時間化も問題であり、 $5\times 5\ \text{mm}$ の面積を作製するのに 5~6 時間掛かった。濡れない基板を用いた球状シリコンの育成法を実用化していくには、大きな面積の基板に大量に原料を乗せて育成する必要がある。したがって、大面積の凹凸構造を一度に作製

する方法を検討する必要がある。

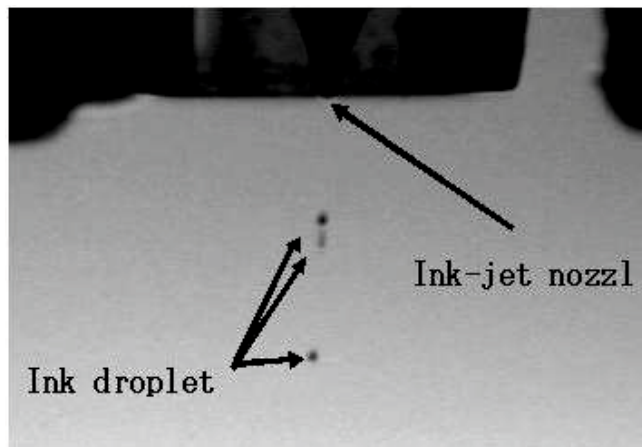


Fig. 2-2 Microscope images of the droplets that form near the ink-jet printing head.

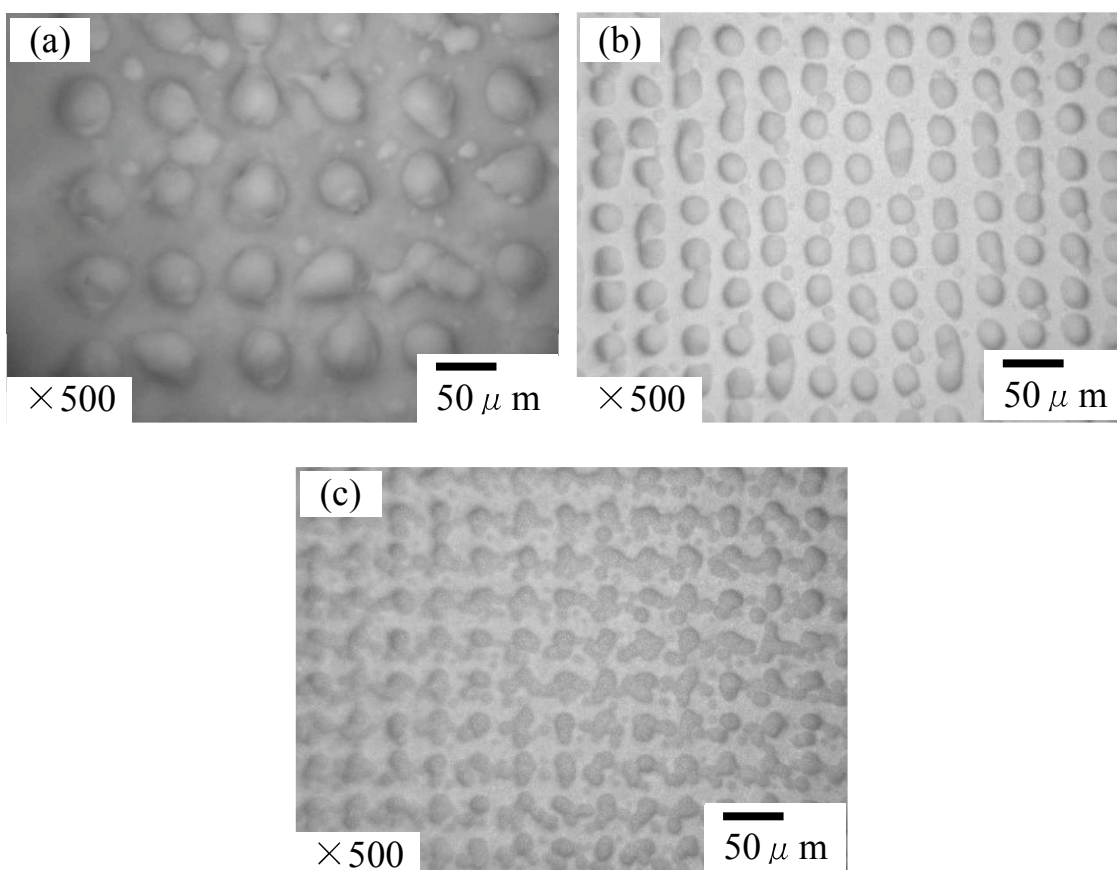


Fig. 2-3 Microscope images of fabrication surface structure with conditions shown in Table 2, (a)-(c) conditions, respectively.

### 2.3.2 作製した凹凸構造を持つ基板とのシリコン融液の濡れ性の評価

表面構造を作製した基板を用いて融解凝固し得られた球状シリコンの写真を図 2-4 (a)-(c)に示す。表面構造を作製した全ての基板で球状シリコンが作製できた。球状シリコン表面に突起が存在するが、これは、融液と個体のシリコンでの密度差により、凝固時に膨張してできた突起である。1100°Cで焼成した凹凸構造 A と B から得られた球状シリコン A, B の表面には粒子状の物質が付着していた(図 2-4 (a),(b))。EDX 分析より、この粒子状の物質は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  であることがわかった。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  は一般的に難焼結性物質<sup>8)</sup>であるため焼成温度 1100°Cでは  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子同士が十分に結合しなかったため、融解実験時に融液中に取り込まれ凝固時に球状シリコン表面に現れたと考えられる。一方、1500°Cで焼成した凹凸構造から得られた球状シリコン(図 2-4(c))の表面には粒子状の物質は無く、金属光沢が見られた。

表面構造の有無での、シリコンの融解凝固結果を図 2-5 に示す。表面構造を有している場合球状シリコンが作製でき、図 2-5(a)から凝固後のシリコンと基板との間の接触角は 135° 程であると推定した。一方で、表面構造を有していない場合は図 2-5(b)に示した様に、半球状に凝固して球状にならなかった。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  上のシリコン融液の接触角は様々な値の報告があるが多くの場合 40° 前後<sup>3), 9)</sup>であり、表面構造を有していない基板上での接触角の結果と近い値を示した。

次に、表面構造を作製した場合の接触角の実測値と Cassie-Baxter の式<sup>4)</sup>から求められる計算値と比較した。Cassie-Baxter のを式(1)に示す。

$$\cos \theta_f = A_1 \cos \theta_1 + A_2 \cos \theta_2 \quad (1)$$

$\theta_f$  は物質 1 と 2 からなる基板上の液体の接触角であり  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  はそれぞれの物質の接触角である。 $A_1$ 、 $A_2$  は物質 1 と 2 の面積分率であり  $A_1 + A_2 = 1$  である。図 2-5(a)の結果は作製した表面凹凸構造(図 2-3 (a))であるため、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  でできた直径 60  $\mu\text{m}$ 、高さ 50  $\mu\text{m}$  の円柱が間隔 40  $\mu\text{m}$  で正方配列して並んだ凹凸構造とし

て計算する。物質 1 を  $\text{Si}_3\text{N}_4$  とし物質 2 を気体の Ar とすると  $A_1=0.28$ 、 $A_2=0.72$  となる。また、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  のシリコン融液に対する接触角は図 2-5(b)から左右の接触角の平均値から求めた  $\theta_1=46^\circ$ 、気体 Ar の接触角は  $\theta_2=180^\circ$  となる。これらの値から計算すると  $\theta_f$  は  $122^\circ$  となる。したがって、シリコン融液の構造をもった表面に対する濡れ性に Cassie -Baxter の式<sup>5)</sup>が適用できると推測される。インクジェット印刷法により作製した濡れない基板により、得られた球状シリコンは完全な球状にならなかった。球状シリコン作製に使用したシリコン原料は約 10 mg であるため、融液の自重で扁平になったと考えられる。また、Cassie -Baxter の式から基板とシリコン融液の接触面積が小さいほど接触角は向上するため、今後凹凸構造の凸部の間隔を広げさらに微細化する、もしくは凸部を円錐状に作製し頂上部分の面積を小さくするなど接触角を  $180^\circ$  に近づけてより球に近くなると思われる。

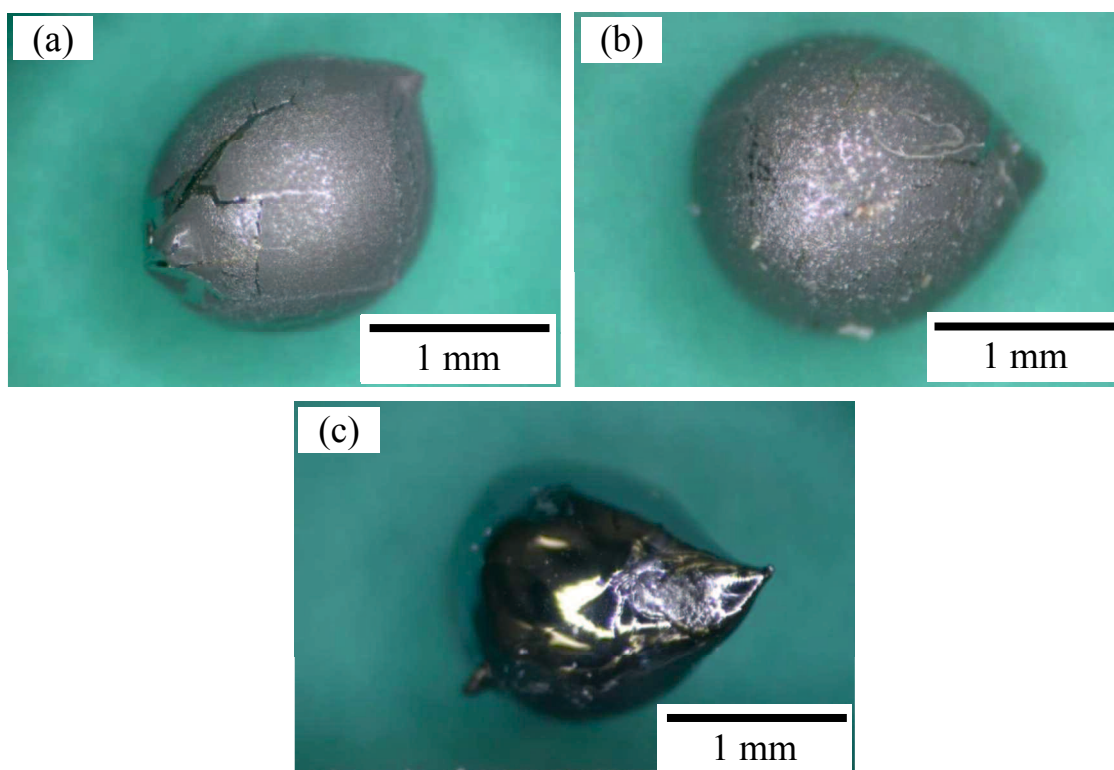


Fig. 2-4 A-C Microscope images of as-grown spherical Silicon with conditions shown in Table 2, (A)-(C) conditions, respectively.

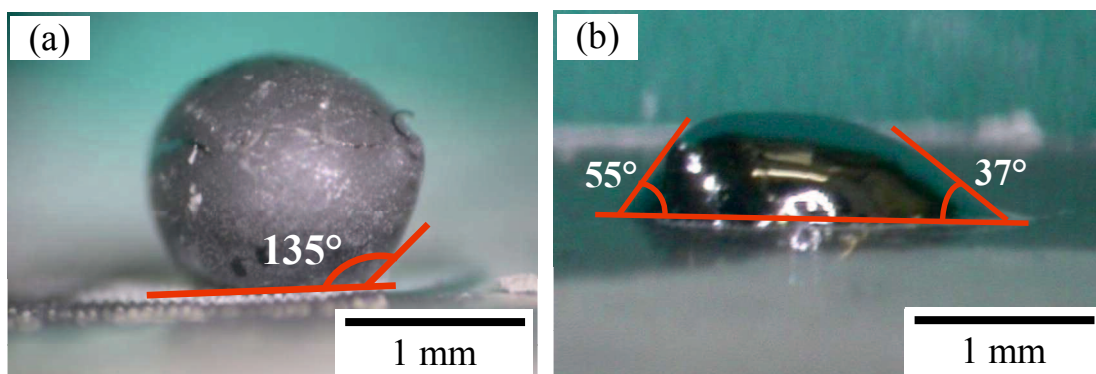


Fig. 2-5 Contact angle between a substrate and spherical Silicon. (a) As-grown Silicon on a fabrication surface structure. (b) As-grown Silicon on substrate for which surface structure was not fabricated.

作製した球状シリコンの結晶性の観察結果を図 2-6 に示す。観察した球状シリコンは全て双晶、もしくは数個の結晶からなっていた。落下法を用いて得られる球状シリコンは微粒子で構成される場合が多い<sup>10)</sup>が、本研究では双晶もしくは数個の結晶からなる球状シリコンが一度の融解で得られた。したがって、凹凸表面の上で融解凝固して得られた球状シリコンが、工程の省略により低コストの球状シリコン太陽電池が作製可能であることを示している。

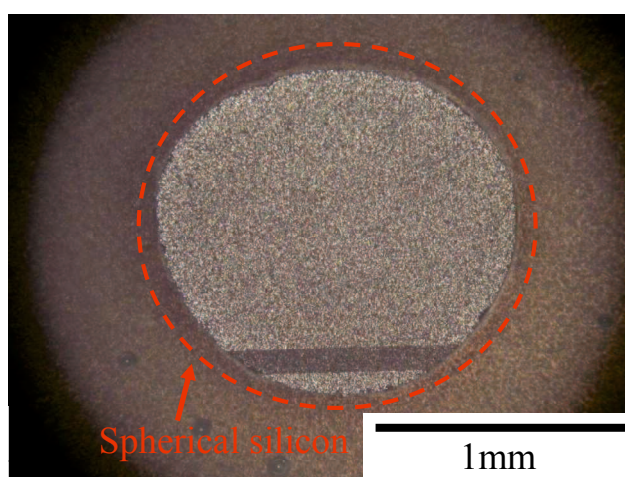


Fig. 2-6 Microscope image of the cross-section of grown spherical Silicon after etching.



### 2.3.3 球状シリコン作製後の基板の観察

凹凸構造 A でのシリコン融解凝固後の基板表面を上部から観察したもの、および球状シリコンが載っていた位置の基板破断面の顕微鏡写真を図 2-7 に示す。図 2-7(a)のように全ての基板表面で基板へのシリコン融液のしみ込みがみられた。融液が基板にしみ込む現象は基板の再利用が不可能になるため重要な問題となる。基板の破断面(図 2-7(b))からシリコン融液のしみ込みは表面から 30  $\mu\text{m}$  程の深さまで染み込んでいることがわかった。これはインクジェット法で  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微粒子を含むインクを堆積して凹凸構造を作製している事や  $\text{Si}_3\text{N}_4$  が一般的に難焼結性物質あるため<sup>8)</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子同士が十分に結合せずに凸部が低密度になったと推測される。この低密度の凸部で融液を支えているため、時間が経つにつれて凸部に融液がしみ込み、さらに、下の基板内部へしみ込んだと考えられる。今後は、凸部の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子同士の結合を緻密にするため基板の焼成条件をさらに検討する。

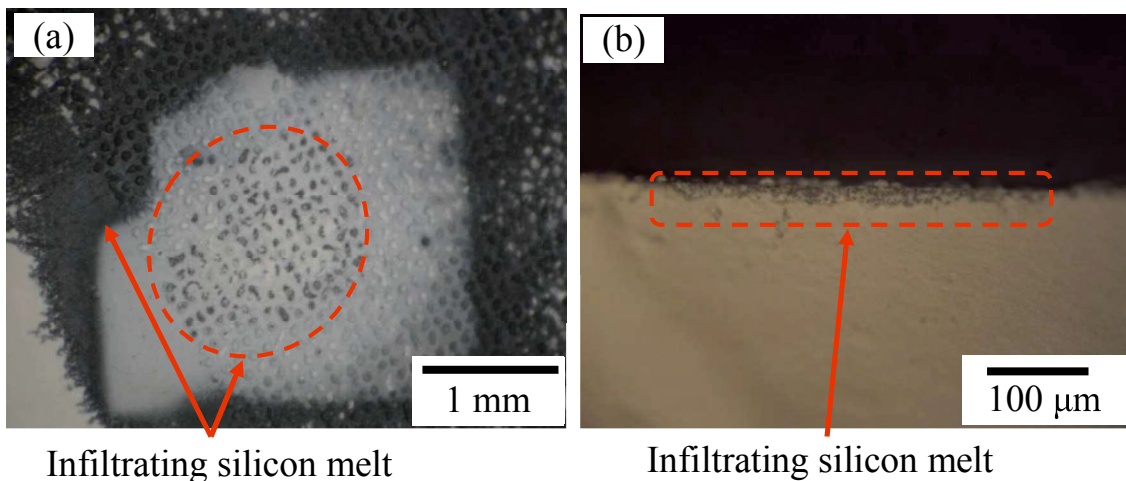


Fig. 2-7 Microscope images of substrate after spherical Silicon crystals was grown.

(a) Top view. (b) Fracture of prepared substrate.

## 2.4 結論

$\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス微粒子を分散させたインクを作製し、これを用いて凹凸構造を表面に持つシリコン融液に濡れない基板を作製した。また、この基板を用いて球状シリコンを作製した。

(1)作製した表面構造は、最も密な凹凸構造で凸部の直径約  $30\ \mu\text{m}$ 、間隔約  $20\ \mu\text{m}$ 、高さ約  $20\ \mu\text{m}$ 、最も疎な物は凸部の直径約  $60\ \mu\text{m}$ 、間隔約  $40\ \mu\text{m}$ 、高さ約  $50\ \mu\text{m}$  の範囲であった。

(2) Cassie -Baxter の式に従って作製した凹凸構造を用いて球状シリコンを育成した。また、この凹凸構造によりシリコン融液の基板に対する接触角が高くなる事が明らかとなった。

(3)得られた球状シリコン結晶は双晶面で囲まれた数個の結晶から成っていた。したがって、従来の落下法や再結晶化法と比べて、濡れない基板を用いることで簡便な方法で、また、効率的な球状シリコン太陽電池製造に利用できる可能性がある球状シリコン結晶を得られる事が明らかとなった。

(4)インクジェット印刷法による濡れない基板の作製は作業する時間が長い事や再現性が悪い事などの問題があった。よって、一挙に凹凸構造を作製出来る方法を検討する必要がある事が明らかとなった。



## 参考文献

- 1) T. Saito, A. Shimura and S. Ichikawa, A Reusable Mold in Directional Solidification for Silicon Solar Cells, *Solar Energy Materials*, 9, 337-345 (1983).
- 2) B. Drevet, O. Pajani and N. Eustathopoulos, Wetting, infiltration and sticking phenomena in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  releasing coatings in the growth of photovoltaic silicon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 425-431 (2010).
- 3) I. Hide, T. Yokoyama, T. Matsuyama, K. Sawaya, M. Suzuki, M. Sasaki and Y. Maeda, Mould shaping silicon crystal growth with a mould coating material by the spinning method, *J. Cryst. Growth*, 79, 583-589 (1986).
- 4) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Wettability of Porous Surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546-561. (1944).
- 5) 大嶋一之, 小田喜一, 芝崎靖雄, 窒化ケイ素の泥しょう鑄込成形と焼結体の機械的特性(第2報): 直接窒化窒化ケイ素粉体の真空・加圧鑄込成形, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 100, 1032-1037 (1992).
- 6) 田中裕人, “インクジェット技術における微小液滴の吐出・衝突・乾燥”, *技術情報協会* (2009), 361-365.
- 7) D. S. Golovko, H. J. Butt and E. Bonaccorso, Transition in the Evaporation Kinetics of Water Microdrops on Hydrophilic Surfaces, *Langmuir*, 25, 75-78 (2009).
- 8) (独)日本学術振興会 高温セラミックス材料第124委員会編, “先進セラミックスの作り方と使い方”, *日刊工業新聞社* (2005) 19-21.
- 9) J. G. Li and H. Hausner, Influence of oxygen partial pressure on the wetting behaviour of silicon nitride by molten silicon, *Journal of the European Ceramic Society*, 9, 101-105 (1992).
- 10) K. Nagashio, H. Okamoto, H. Ando, K. Kuribayashi, I. Jimbo, Spherical Silicon Crystal Formed by Semisolid Process in Drop Tube, *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, pp. L623-L626 (2006).



## 第3章 多孔質基板を用いたシリコン融液に濡れない表面構造の作製と評価

### 3.1 はじめに

第2章ではインクジェット印刷による方法を用いて濡れない凹凸構造の作製を行ったが、いくつかの問題が明らかとなった。それはインクジェット印刷では微細な構造を大きな面積に印刷するのは時間が掛かるため大量生産に不向きであり、また、実験の中でも長い作業時間や再現性が問題となった。したがって、別の作製方法を用いて、より簡便に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの凹凸構造を作製する必要があった。過去の研究において、液体の濡れと表面構造の関係が Cassie-Baxter の式<sup>1)</sup>に従うには、凹凸構造の深さが重要である事が実験的に示されている<sup>2), 3)</sup>。したがって、気孔同士が深さ方向に連結した多孔体を用いれば、同様に濡れ性を制御できると考えた。第3章では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの多孔質基板の穴を凹凸構造の代わりに用いる方法を検討した。

本章では、気孔形成材除去法<sup>4)~7)</sup>により  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス多孔質基板を作製した。多孔質基板の評価では基板を構成するセラミックスの同定、基板表面の観察を行った。作製した多孔質基板上でシリコンの融解と凝固を行い、球状シリコンを育成し、多孔質基板と得られた球状シリコンと評価を行った。さらに、同じ多孔質基板で球状シリコンを複数回育成できるか評価した。得られた球状シリコンの評価では球状結晶を構成している結晶の数や粒界を観察し、また、不純物の分析を行った。育成条件を最適化させるため、結晶育成時の過冷却度の測定と育成した球状シリコンの結晶性を評価し、それらの結果を比較して関係性を考察した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 多孔質基板の作製と評価

原料粉末は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス(宇部興産製、SN-E10)、アモルファス  $\text{SiO}_2$ (添川理化学製、純度 99.99%、粒径 1.8~2.0  $\mu\text{m}$ )、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)球状微粒子(積水化成工業製、テクポリマー SSX-102, SSX-105, SSX-110)を用いた。これらの原料を重量比で  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2:\text{PMMA}$  球状微粒子=4:1:5 の割合で、乳鉢と乳棒により混合した。PMMA 球状微粒子の添加量は 71.0 vol%とした。この添加量は予察実験の結果から定めた。混合した粉末を一軸加圧成型(圧力 800Kg)により直径 20 mm の円盤状の基板へ成型した。次に、この基板をマッフル炉により大気圧下で 600°C3 時間脱脂し、1100°C6 時間焼成を行い、最後にアルミナ管状炉により  $\text{N}_2$  雰囲気下で 1600°C1 時間焼成した。さらに、凹凸構造の表面が無い場合と比較するため、PMMA 球状微粒子を加えずに  $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2 = 4:1$  の重量比で、同様の条件で基板を作製した。作製した基板の組成を粉末 X 線回折法(XRD)(リガク製、RINT2000、Cu  $K\alpha$  線)により同定し、表面の構造を走査型電子顕微鏡(SEM)(キーエンス製、VE-9800)により観察し、化学的な組成はエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)(EDAX 製、Genesis XM2)により分析した。

### 3.2.2 作製した多孔質基板を用いた球状シリコンの育成

横型管状炉(クリスタルシステム製、HF-1700)を使用し、作製した多孔質セラミックス基板の上でシリコンを融解と凝固させ球状シリコンを育成し、基板の評価を行った。融解と凝固の実験では、約 10 mg の原料シリコン(半導体グレード)を基板の上に乗せ、酸素と水分を除去する純化装置を通した高純度アルゴンガス(グレード 2)の雰囲気中で、1480°C 6 分間加熱(昇温速度 200°C/h、降温速度 150°C/h)した。

球状シリコンの育成条件を最適化させるため、結晶育成時の過冷却度を測定した。本研究における過冷却度は、過冷却度  $\Delta T = T_m$ (融解時の温度)- $T$ (凝固時の温度)とした。横型管状炉に石英製の窓を取り付け、その窓から長焦点レンズに

より凝固時の様子を観察し、電気炉に設置してある熱電対から融解時と凝固時の温度を測定した。第 4 章でのその場観察炉を用いた球状シリコン結晶化時の観察から球状シリコン表面の突起は凝固の最後に発生する事が明らかとなったため、球状シリコン表面に突起が発生した時点を凝固完了と定めた。冷却速度を 100~600°C/h までそれぞれ変えて育成し、冷却速度と過冷却度の関係について求めた。

球状シリコンを同じ基板で複数回育成可能か確認するため、同じ基板で繰り返し球状シリコンを育成した。同じ基板を用いても融解するシリコンの位置が変わると適切に評価できないため、表面に 4 つの窪みを持つ多孔質基板を作製した。その窪みの中で球状シリコンを育成し回収した後、また窪みの中に新しい原料シリコンを置き球状シリコンを育成した。

育成した球状シリコンが太陽電池の材料として適するか評価するため不純物濃度の測定と球状シリコンを構成する結晶とその粒界を観察した。不純物濃度は軽元素(炭素、酸素)を二次イオン質量分析法(SIMS) (CAMECA、IMS 6f)により分析した。観察では、得られた球状シリコンを#4000 のポリッシングを行った後、10%NaOH 水溶液で異方性エッチングを行い、結晶粒の粒界を観察した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 作製した基板の評価

作製したセラミックス多孔質基板の粉末 X 線回折パターンを図 3-1 に示す。 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  と小さな Cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) の回折ピークを確認した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$  の系では  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  が生成する可能性があるとは報告<sup>8)</sup>されているが、この実験では回折ピーク中に示されなかった。

作製した基板の写真と PMMA 球状微粒子の粒径をそれぞれ変えて作製した基板表面の SEM 写真を図 3-2 に示す。PMMA 球状微粒子を加えて作製しても脱脂と焼成前後で色や形状に変化は無かった。また、SEM 写真から、PMMA 球状微粒子の分解により形成された気孔が存在し、また、それぞれの気孔が連結し、多孔体を形成していた(図 3-2(c)~(e))。気孔の大きさは加えた PMMA 球状微粒子の粒径と一致し、微粒子の径が大きくなるにつれて気孔も大きくなっていった。一方で PMMA 球状微粒子を加えていない条件では、基板を構成する粒子どうしの隙間が  $1\ \mu\text{m}$  以下になるまで焼結が進み、PMMA を加えた基板よりも微細な気孔を持つ多孔体(図 3-2(b)) になった。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子は焼結していないが、助剤として加えた  $\text{SiO}_2$  は焼結が進み  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粒子同士を結合させる役割をした。

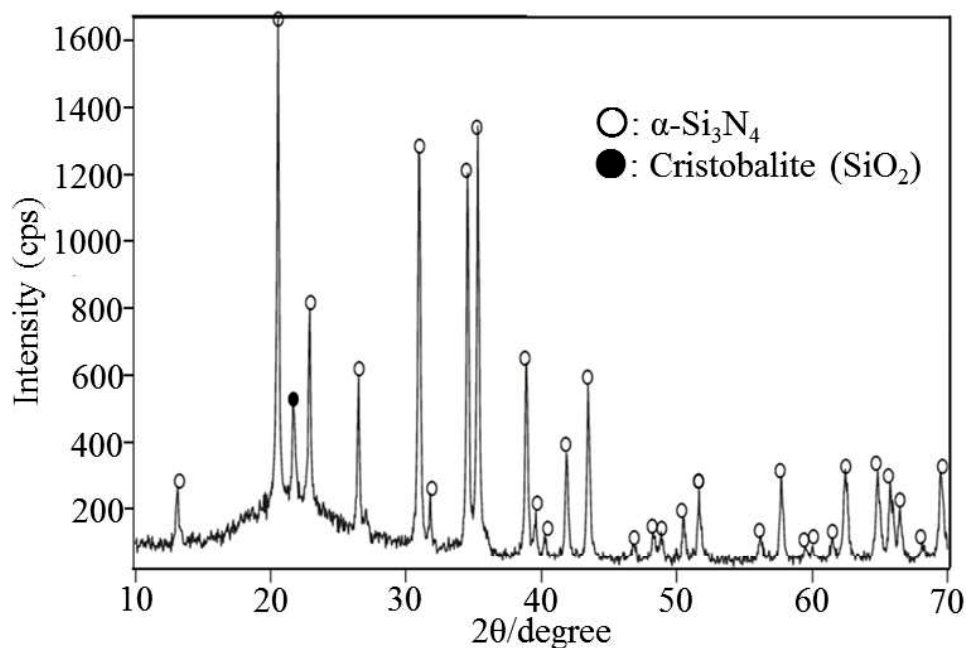


Fig. 3-1 XRD pattern of prepared ceramic substrate.

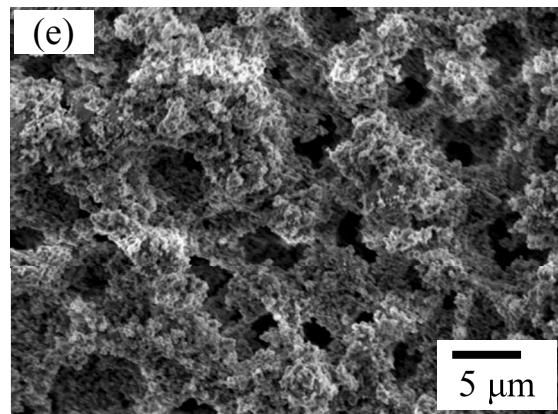
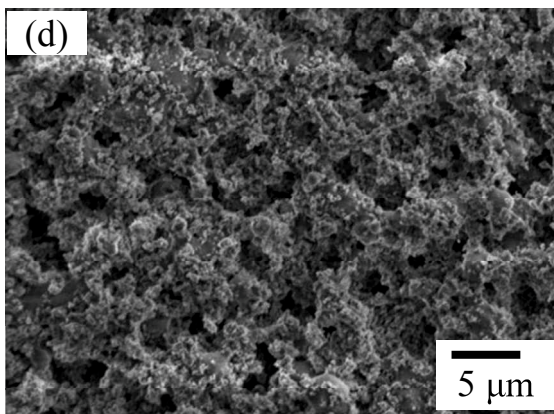
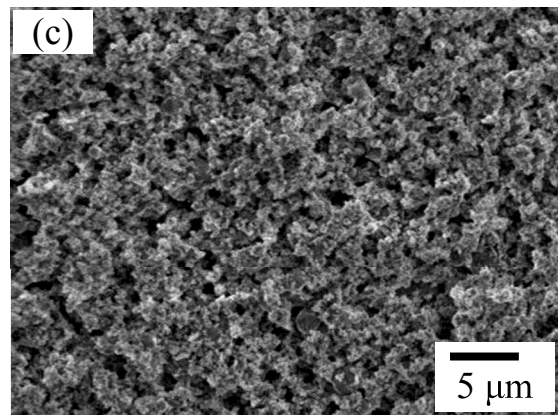
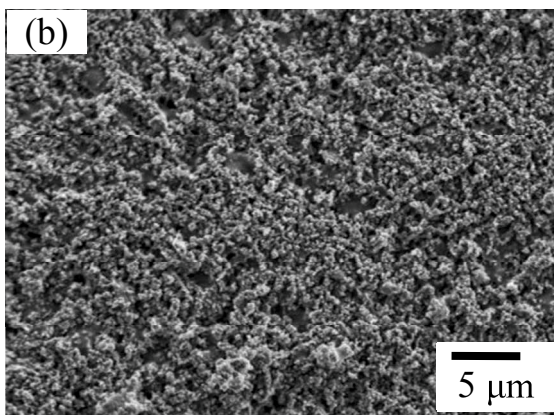
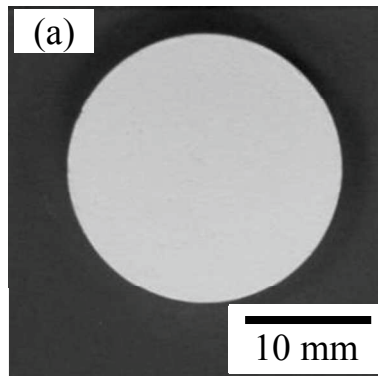


Fig.3-2 (a) Photograph of fabricated porous ceramic substrate and SEM image of surface of each fabricated porous substrate using PMMA spherical particles with different diameter; (b) not used, (c) 2 μm, (d) 5 μm, (e) 10 μm.

### 3.3.2 球状シリコンの作製による基板の評価と育成した球状シリコンの評価

PMMA 球状微粒子により作製した多孔質セラミックス基板上で凝固させたシリコンと PMMA 球状微粒子を加えずに作製した基板上で凝固させたシリコンを撮影した写真を図 3-3 に示す。多孔質基板上で凝固したシリコンは球状になり、また、シリコンが基板内部への浸み込むなどは起きず、そして、シリコンと基板は固着していなかった(図 3-3(a))。作製した基板表面の気孔径と融液との間の接触角の関係性は第 4 章にて述べる。一方で、何も加えていない基板上で凝固したシリコンは半球状になり、また、基板内部へ融液が浸み込み、そして、基板と固着していた(図 3-3(b))。したがって、作製した多孔質基板の表面にある凹凸構造がシリコン融液の基板に対する接触角を  $180^\circ$  に近付ける事で、融液に濡れない基板として機能して球状シリコンを得る事ができたと考えられる。さらに、融液の基板に対する接触角が高くなる事で基板への浸み込みや固着を防止したと考えられる。

PMMA 球状微粒子を加えずに作製した基板上で融解と凝固させたシリコンは基板内に浸みこんだ(図 3-3(b))。融液の浸み込んだ距離は、基板表面に対し水平方向に約 5 mm、垂直に約 300  $\mu\text{m}$  だった。この様な、距離において異方性を持った浸み込みの観察とその原理の説明が N. Enstathopoulos ら(2010)<sup>9)</sup>により報告されている。この報告では、酸化された  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の表面に存在する  $\text{SiO}_2$  がシリコンと反応( $\text{Si}+\text{SiO}_2\rightarrow 2\text{SiO}$ )して  $\text{SiO}$  ガスが発生し、そして、基板の外へ逃げるガスによって浸み込み速度が制御されると説明された。同様に、多孔質基板内部でも反応により  $\text{SiO}$  ガスが発生し、そのガスの発生が基板内部の深さ方向での融液の浸み込みを阻害したと考えられる。

同じ多孔質基板を用いて球状シリコンを 6 回まで繰り返し作製した球状シリコンと基板の写真を図 3-4 に示す。この写真左上の番号は融解実験を行った回数であり、同じ基板を再利用して球状シリコンを育成できることを確認した。また、同じ基板を用いて最大 10 回育成できる事も確認した。したがって、作製したシリコン融液に濡れない多孔質基板は、球状シリコン育成後に後に特別な操



作を必要とせずに、連続して球状シリコンを育成が出来る事が示された。

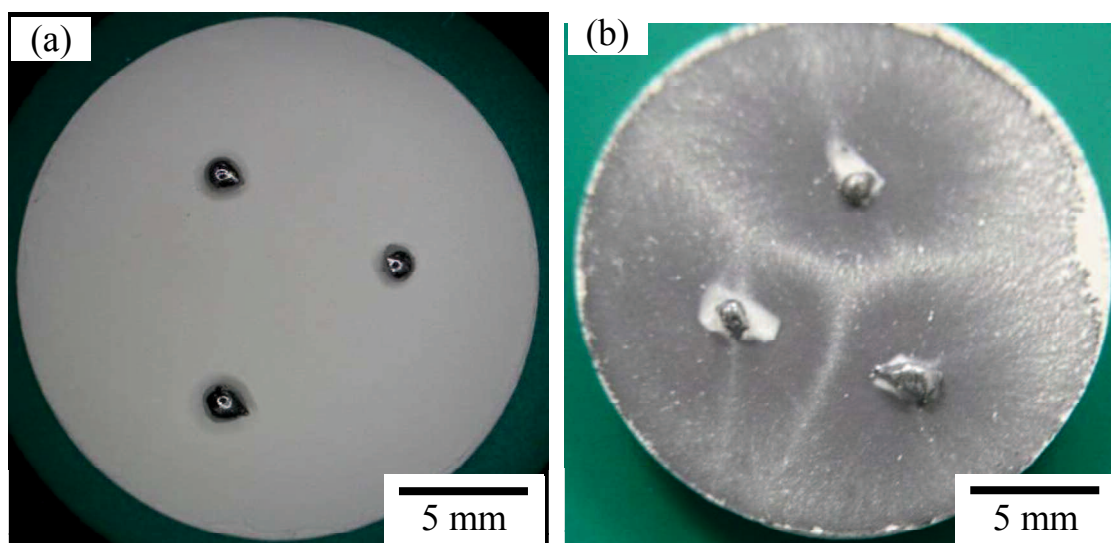


Fig. 3-3 Photograph of solidified silicon on fabricated substrate after melting experiment. Solidified silicon on (a) the porous substrate and (b) the non-porous.

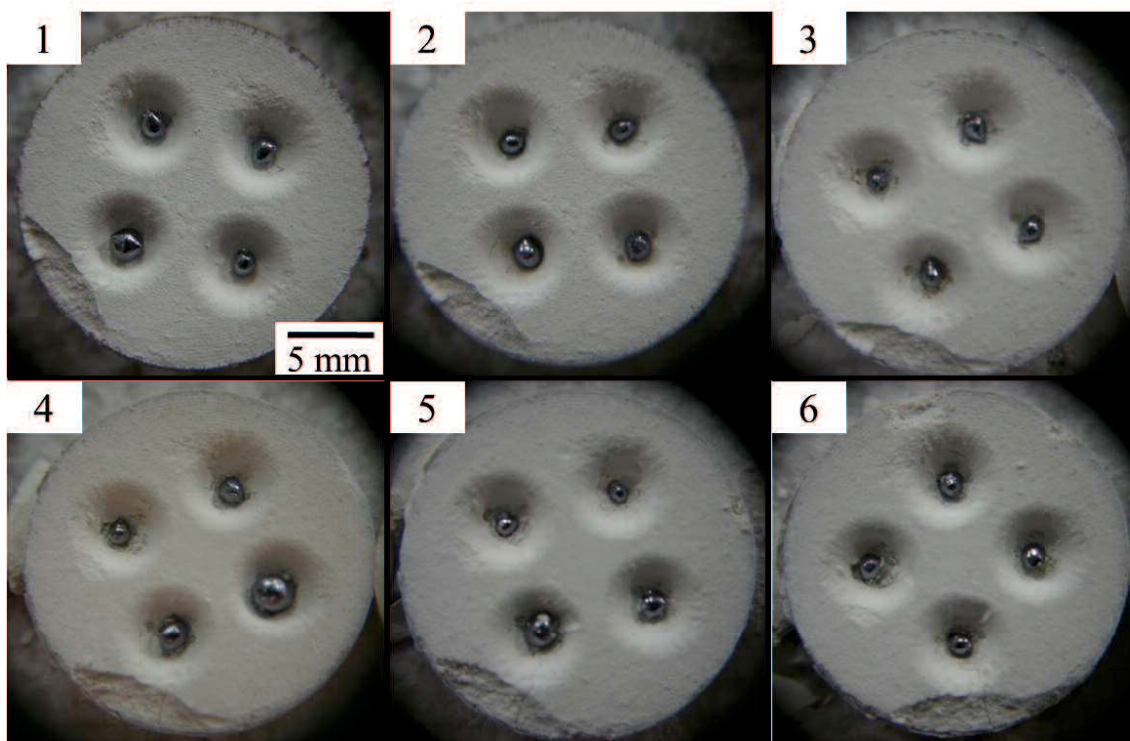


Fig. 3-4 Repetitive melting experiment of silicon on the same porous ceramic substrate with hollows. Numbers shown in upper left side indicate repeat times.

育成した球状シリコンの写真と、鏡面研磨した後 10%NaOH 水溶液で異方性エッチングを行う事で結晶粒界を見易くした球状シリコン断面の顕微鏡写真を図 3-5 に示す。育成した球状シリコン表面は金属光沢を持ち、基板を構成するセラミックス粒子が付着や取り込んでいる様子は見られなかった。球状シリコン表面に突起が存在するが、これはシリコン融液と固体都の間に約 10%の密度差が存在するため、シリコン凝固時に膨張して形成されたものである。この突起は太陽電池材料に用いる際バレル研磨により真球状に加工するが、球状の結晶を直接得ることではこの廃棄ロスを少なくなる。次に、エッチングした結晶断面の観察では、結晶の粒界が直線状に存在していたか、もしくは粒界が見られなかった。よって、育成した球状シリコンは単結晶もしくは双晶である事が示された。SIMS により測定した球状シリコン結晶の軽元素の不純物濃度は酸素の場合 5 ppm であり、炭素では 6 ppm であった。これらの値は太陽電池への利用を目的としたシリコンの不純物濃度の基準値(酸素 : 20 ppm、炭素 : 10 ppm)<sup>10)</sup>を下回っていた。従来の球状結晶の育成法である落下法は、数個の結晶粒子から構成される球状シリコンは全体の 9.6%である<sup>11)</sup>。また、落下法を改良した AIP 微粒子を添加させる落下法でもこの様な球状シリコンは最大で 48%しか得られない<sup>12)</sup>。シリコン結晶中の双晶面以外の粒界は太陽電池の変換効率を低下させる<sup>13)-15)</sup>ため問題である。さらに、落下法と再結晶化を行う育成法では 2 つの工程があるためコスト的に不利と考えられる。したがって、一度の工程で結晶性の高い球状シリコンが得られやすいため、濡れない基板を用いた育成法は従来の方法よりも有利である。

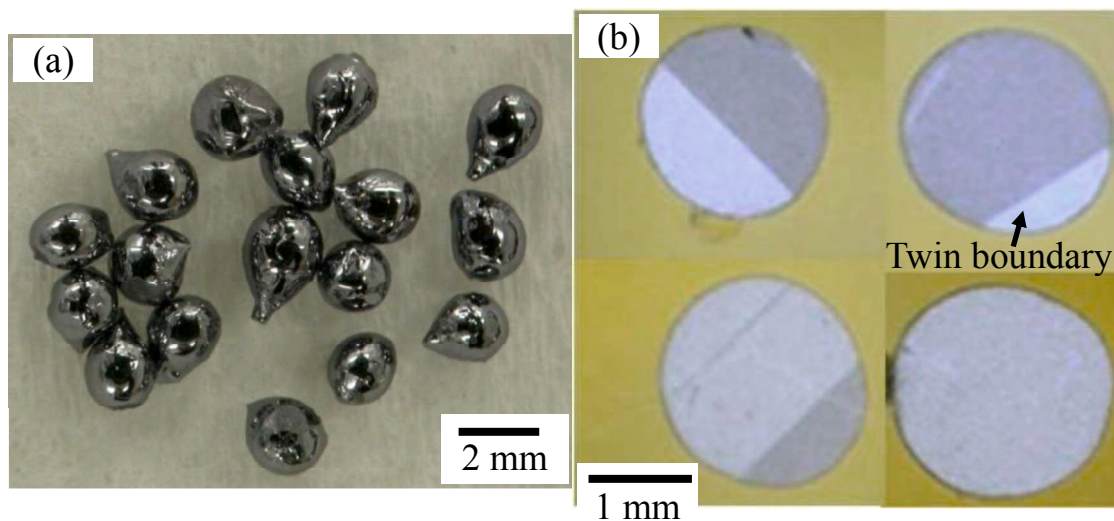


Fig.3-5 Photograph of (a) as-grown spherical silicon crystals and (b) polished section of grown spherical silicon crystals after 10%NaOH aq etching.

### 3.3.3 球状シリコン結晶育成条件の最適化

管状炉によりその場観察した際、作製した基板上でシリコン融液が丸くなって載っている状態と凝固後の状態の写真を Fig.3-6 に示す。多孔質基板の上で融液が球状になっている場面や凝固する瞬間に球状シリコン表面に突起が形成される所を観察した。しかし、レンズの倍率が低いため、融液の表面や、結晶化時の融液や結晶の細かな挙動、そして、基板と融液との間の正確な接触角などは観察できなかった。よって、球状シリコンの結晶成長の観察をより詳細に行うには、専用の高温その場観察装置が必要である。また、多くの場合、球状シリコン表面の突起は上部に発生した。第 4 章での高温その場観察装置を用いた観察により、球状シリコン表面の突起は結晶化の最後に起こることが示された。したがって、2 つのその場観察の結果から、基板表面から結晶化が起き、上部に向かって成長したと考えられる。

球状シリコン育成時の冷却速度毎の、鏡面研磨とエッチングを行った球状結晶断面の写真を Fig. 3-7 に示す。冷却速度により球状シリコンの結晶性に違いが現れ、 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$  以下では単結晶もしくは双晶であり、また、 $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$  以上では複数の結晶粒子から構成されていた。よって単結晶もしくは双晶の球状シリコン

を育成するには、冷却速度は  $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$  以下にする必要がある。冷却速度と推測した過冷却度の関係を Table1-1 に示す。炉の降温速度がもっとも速い  $600^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の場合、推定した過冷却度は約  $80^{\circ}\text{C}$  であった。高温速度  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の場合、過冷却度は約  $50^{\circ}\text{C}$  と推定し、最も低い値になった。球状シリコン破断面の粒界の写真(図 3-7)から、冷却速度  $300\sim 600^{\circ}\text{C}/\text{h}$  で育成した球状シリコンの成長方向と粒界は無関係に存在し、平行や斜め、そして、曲線状に粒界面があった。一方で、冷却速度  $100\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の場合(図 3-7(a))、推定した成長方向に対し多くの場合垂直に粒界面が存在する。過冷却度が高い場合、基板と接している部分以外からも結晶核の生成が起き、そして、核から成長することで、いろいろな方向の粒界が存在したと考えられる。

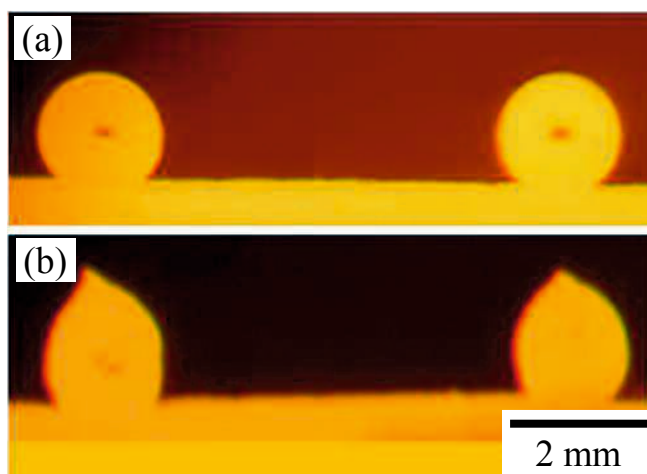


Fig.3-6 In-situ observation of crystal growth of spherical silicon on porous substrate in a tube furnace. (a) Spherical silicon melt before solidification. (b) Grown spherical silicon crystals from melt.

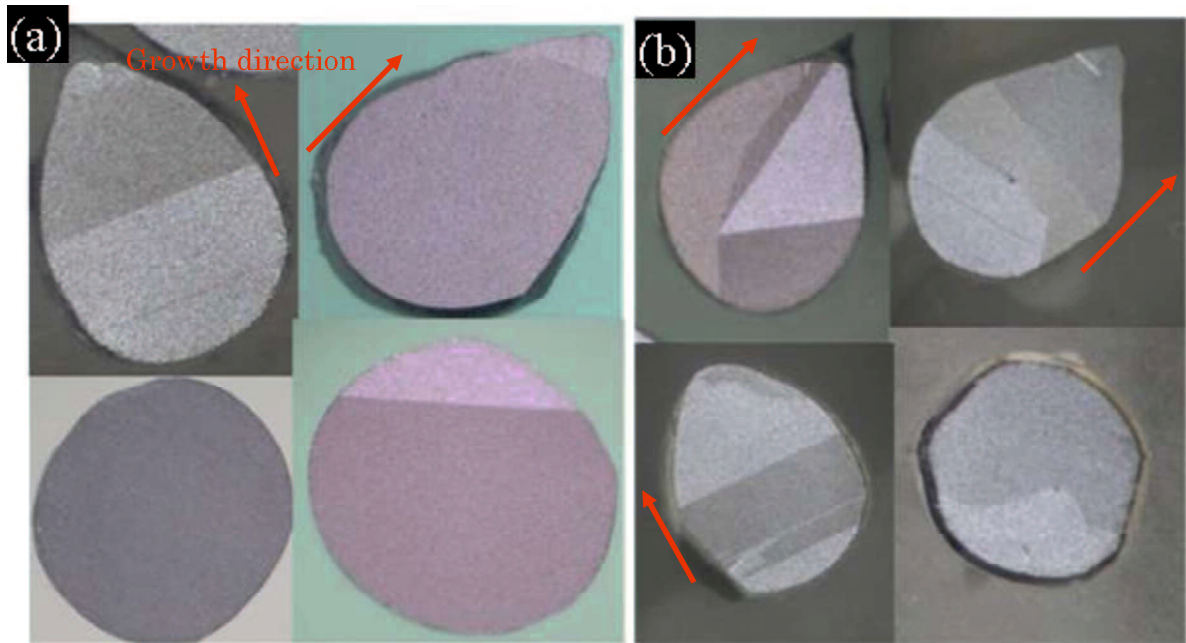


Fig. 3-7 Photo image of polished and etched section of spherical silicon crystals. (a) Cooling rate 100~200 °C/h and (b) 300~600°C/h. The arrow is growth direction estimated.

Table 1-1 Degree of supercooling estimated from the cooling rate.

Cooling rate (°C/h)	100	200	300	400	600
Supercooling degree (°C)	50	60~70	80	80	80

### 3.4 結論

$\text{SiO}_2$  を含む  $\text{Si}_3\text{N}_4$  から成る多孔質セラミックス基板を作製し、基板の評価を行った。また、作製した多孔質基板を用いて球状シリコンを作製し、基板と球状シリコンの評価を行った。

(1) PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板はそれぞれ直径 2~10  $\mu\text{m}$  気孔を持ち、気孔は互いに連結していた。

(2) 作製した多孔質基板の上でシリコンを融解と凝固させて、球状シリコンを作製した。凝固後の球状シリコンは基板と固着せず、また基板内部に融液は浸み込んでいなかった。

(3) 同じ基板を 6 回まで繰り返し球状シリコンを作製し、特別なメンテナンスを必要とせずに複数回使用できることを確認した。

(4) 育成した球状シリコンは単結晶または双晶であり結晶性が良いことが分かった。また、不純物濃度も太陽電池用シリコンの基準を下回り、太陽電池材料に利用できることが示された。従来の方法よりも濡れない基板で育成する方法は結晶性の高い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。



## 参考文献

- 1) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Wettability of Porous Surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546-561. (1944).
- 2) N. Blondiaux, E. Scolan, A.M. Popa, J. Gavillet and R. Pugin, Fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled topography and chemistry, *Appl. Surf. Sci.*, 256S, S46-S53 (2009).
- 3) Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets, *Langmuir*, 18, 5818-5822 (2002).
- 4) P. Colombo, Engineering porosity in polymer-derived ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, 1389–1395 (2008).
- 5) Hern´an Santa Cruz , Jos´e Spino, Georg Grathwohl, Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> ceramics with idealized macropores, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, 1783–1791(2008).
- 6) L. Andersson and L. Bergström, Gas-filled microspheres as an expandable sacrificial template for direct casting of complex-shaped macroporous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, 2815–2821(2008).
- 7) Su-Ho Chaea and Young-Wook Kim, Porosity control of porous silicon carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, 2867–2872(2009).
- 8) 猪股 吉三,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 系 1600°C以上における安定関係と加熱変化, *窯業協会誌*, 82, 522-526 (1974).
- 9) N. Eustathopoulos, R. Israel, B. Drevet and D. Camel, Reactive infiltration by Si: Infiltration versus wetting, *Scr. Mater.*, 62, 966-971(2010).
- 10) M.G. Mauk, J.A. Rand, R. Jonczyk, R.B. Hall and A.M. Barnett, Solar-grade silicon: the next decade, *Proc. 3rd World Conf. Photovolt. Energy Convers.* 939-942 (2003).
- 11) K. Nagashio, H. Okamoto, H. Ando, K. Kuribayashi and I. Jimbo, Spherical Silicon

Crystal Formed by Semisolid Process in Drop Tube, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, L623-L626 (2006).

12) K. Kuribayashi, K. Nagashio and M. Tajima, Spherical crystallization of Si during free fall in drop-tubes, *J. Crystal Growth*, 311, 722-726 (2009).

13) R. Shimokawa and Y. Hayashi, Characterization of High-Efficiency Cast-Si Solar Cell Wafers by MBIC Measurement, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 751-758 (1988).

14) A. Bary and G. Nouet, Electrical activity of the first-and second-order twins and grain boundaries in silicon, *J. Appl. Phys.* 63, 435-438(1988).

15) Z. J. Wang, S. Tsurekawa, K. Ikeda and T. Sekiguchi, Relationship between Electrical Activity and Grain Boundary Structural Configuration in Polycrystalline Silicon, *Interface Sci.* 7, 197-205 (1999).



## 第4章 その場観察による多孔質基板の評価

### 4.1 はじめに

本章では、高温その場観察装置によりシリコン融液と多孔質基盤表面との間の接触角を測定した。基板のシリコン融液に対する接触角を正確に評価するにはシリコンが融解した状態を直接観察する必要がある。よって高温その場観察装置を独自に作製し基板の評価を行った。CZ法やブリッジマン法などの結晶の育成において原料融液の物性値を知ることは重要であるため、高温その場観察装置を作製し物性値を測定する研究は盛んに行われている。例えば、牛ら(1996)は横型電気抵抗炉と撮影装置などから成る装置と静滴法によりシリコン融液の表面張力に及ぼす酸素の影響について報告した<sup>1),2)</sup>。また、シリコン融液とセラミックス基板との間の接触角や反応性を調査するため、独自に作製した装置や市販品を用いた実験報告もある<sup>3)-6)</sup>。第4章では独自に作製した高温その場観察装置を用いて、第3章で作製した多孔質基板とシリコン融液との間の接触角を測定した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 シリコン融液に濡れない多孔質基板の作製

第 3 章の「3.2.1 多孔質基板の作製と評価」と同様の方法で、シリコン融液に濡れない多孔質基板の作製を作製した。さらに、作製した基板の気孔率を水銀圧入法(Quanta chrome 製、Pore Master 60-GT)により測定した。

### 4.2.2 高温その場観察装置を用いた基板の評価

約 1500°Cのシリコン融液と作製した濡れない基板との間の接触角を測定するため、融液を直接観察できるその場観察装置を使用した。この独自に作製した高温その場観察装置の写真と装置内の炉の概略図を図 4-1 に示す。融解する原料シリコンは純度が半導体グレードであり、約 1 mg を作製した基板の上に乗せた。原料シリコンと基板の加熱は、サンプルを上下から平行に挟むように配置した 2 枚のタンタルボード(幅 6 mm、厚さ 0.2 mm)と、直流電源の抵抗加熱により行われた(図 4-1(b))。原料シリコンの酸化を防ぐため、高純度アルゴンガス(グレード 2)を流量 200 mL/min により融解実験中 炉内に流した。また、この高純度アルゴンガスはガス取り入れ口に取り付けた酸素分圧コントローラー(エステー・ラボ、SiOC-200S)により、酸素分圧を  $10^{-9}$  atm に制御した。観察は装置に取り付けられた石英ガラスの窓を通して長焦点レンズ(キーエンス製、VH-Z50L、拡大率 50~500 倍 )により行った。この石英ガラスの窓は炉の上部、側面、そして斜め上部の 5 か所に取り付けられ、さまざまな方向から融液と基板を観察できる。作製した基板の表面とシリコン融液との間の接触角は  $\theta/2$  法により測定した<sup>7)</sup>。

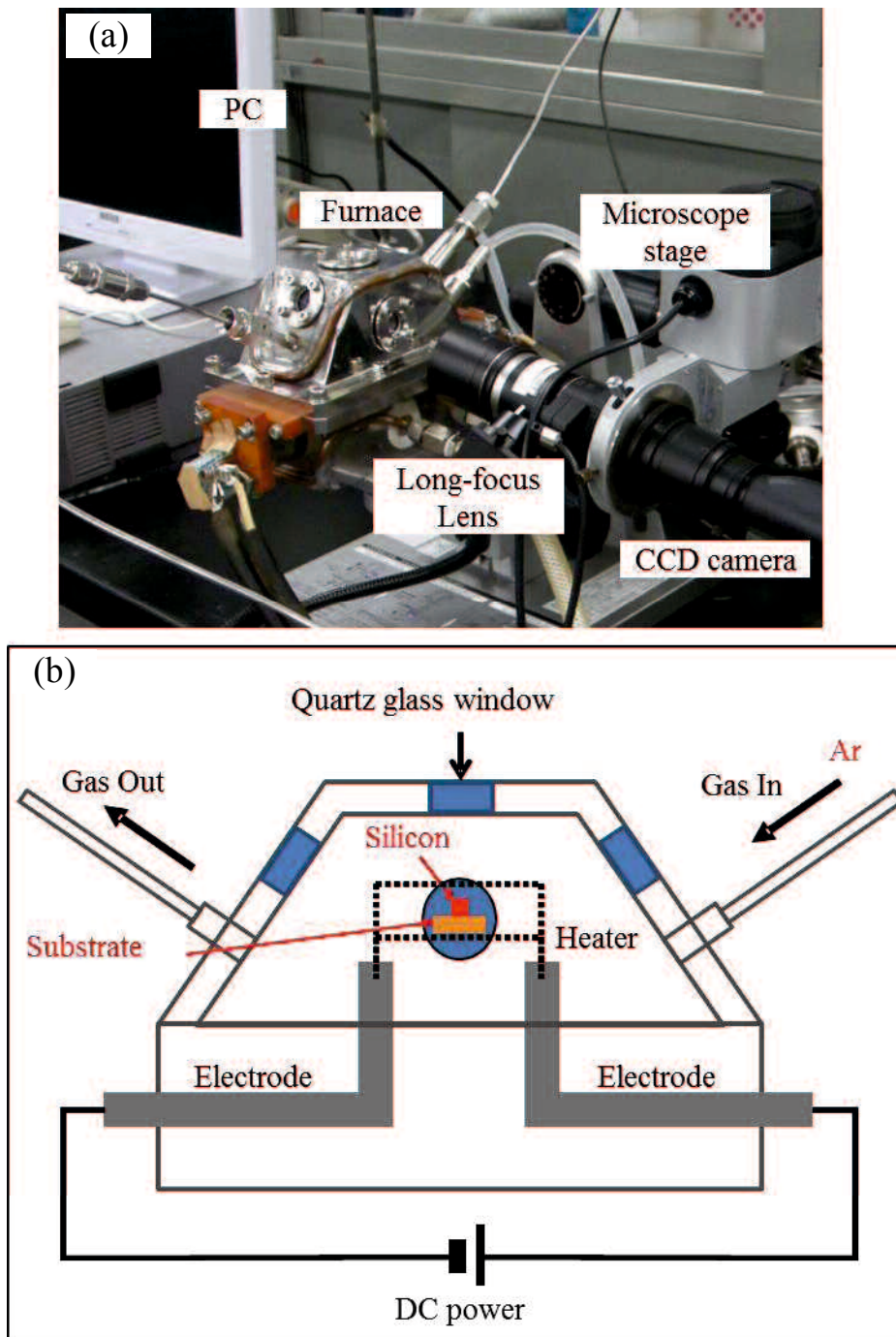


Fig. 4-1 (a) Photograph of high temperature in-situ observation unit and (b) schematic figure of the furnace.

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 濡れない基板上での結晶化過程の観察

高温その場観察装置を用いて、作製した多孔質基板上でシリコンを融解と凝固(結晶化)させた過程の写真を図 4-2 に示す。シリコン融液表面の中心にある黒い部分は、ヒーターの加熱により発生した光が融液を上下から明るく照らしているため、黒く映り込んだものである。撮影時、ヒーターや融液は熱により発光するが、明るすぎて観察ができないため、カメラのゲインを下げ事で光をカメラ内に取り込まないようにした。よって、融液は暗く映り、融液と比べ相対的に明るいヒーターや基板により照らされるため、融液表面の一部が黒く見えた。作製した基板上にのせた原料のシリコン小片は融解すると球の形に変化した。冷却開始すると、はじめに、融液の球状シリコン表面に縞状のパターンが現れ( $t=1$  s)、つぎに、球状の融液の右上から左下へ結晶化し( $t=5$  s)、そして、融液の左下に突起が形成された( $t=15$  s)。この突起はシリコンの融液と固体には密度に差があるため、凝固時に膨張してできたと考えられる。第 3 章での管状炉によるその場観察ではほとんどの場合、この突起は球状シリコンの上部に形成されており、育成に用いる加熱装置により突起の位置に違いがあった。その場観察装置の場合、原料の上下に平行に配置されたヒーターにより加熱しており、また、原料下部にのみ基板があるため、垂直方向に温度勾配ができた推測される。したがって、下の基板により融液の下部が冷えにくくなったため、上部から先に結晶化が始まることで結晶の下側に突起が形成されたと考えられる。結晶化の開始直後から融液表面に縞状のパターンが見られた。T. Aoyama と K. Kuribayashi ら(2000)は、シリコンを  $\text{CO}_2$  レーザーによる加熱と電磁浮遊法により球状に結晶化させ、その過程を観察した<sup>8)</sup>。その報告の中で低い過冷却度( $\Delta T < 100^\circ\text{C}$ )の条件で結晶化させると球状のシリコン融液表面に縞状のパターンが結晶化初期に観察されたと報告している。したがって、融液に濡れない基板を用いたシリコンの結晶化は低い過冷却度で育成している事が考えられる。

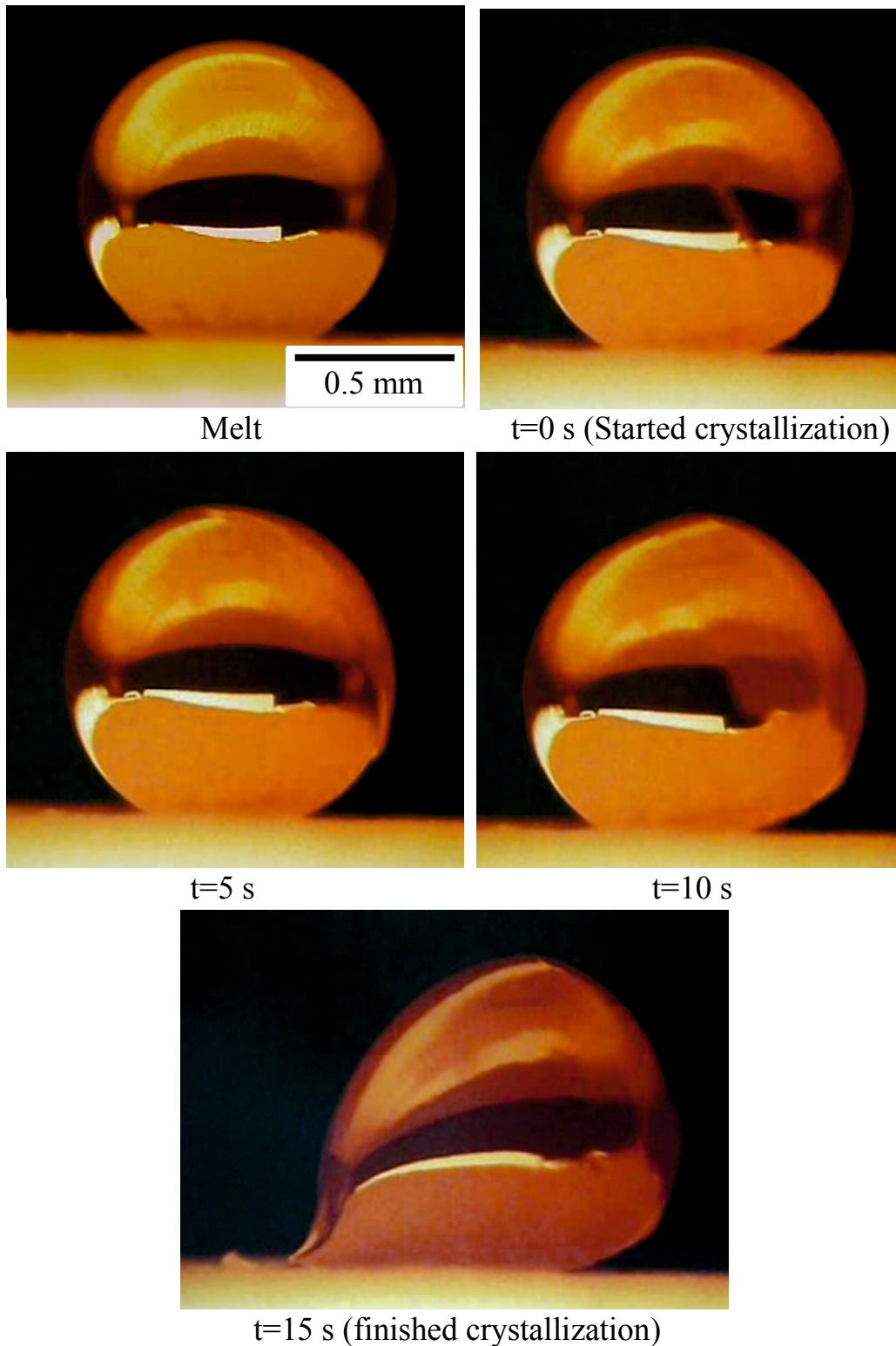


Fig. 4-2 Crystal growth of spherical silicon from low under cooling melt. Crystallization started at  $t=0$  s and finished at  $t=15$  s, when projection was formed at bottom left position due to volume expansion of silicon accompanied by solidification.

#### 4.3.2 シリコン融液と濡れない基板との間の接触角の測定

高温その場観察装置を用いて、作製した気孔の異なる基板の上でそれぞれシリコンを融解させた時の写真を図 4-3 に示す。PMMA 微粒子を加えずに作製した基板上で融解させたシリコンの接触角は  $77^\circ$  であり(図 4-3(a))、PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板とシリコン接触角は微粒子の直径が  $2\ \mu\text{m}$  の場合  $160^\circ$  であり、また、それぞれ直径  $5\ \mu\text{m}$  では  $150^\circ$ 、直径  $10\ \mu\text{m}$  では  $138^\circ$  であった(図 4-3(b)~(d))。水銀圧入法で測定した基板の気孔率はそれぞれ PMMA 球状微粒子を加えていない条件で 48.3%、直径  $2\ \mu\text{m}$  の PMMA 球状微粒子を加えた条件で 65.6%、直径  $5\ \mu\text{m}$  で 67.7%、直径  $10\ \mu\text{m}$  で 68.9%であった。融解後の球状シリコンの表面は金属光沢を持ち  $\text{SiO}_2$  膜の形成は見られなかった。また融解実験時、炉のガス出口側に取り付けた酸素分圧計は  $10^{-15}\ \text{atm}$  を示していた。これはヒーターであるタンタルが酸素のゲッターとして働くため低い値を示したと考えられる。そしてこの低い酸素分圧によりシリコン表面は酸化されずに  $\text{SiO}$  ガスとして蒸発した<sup>9)</sup>と考えられる。本研究では接触角  $160^\circ$  が測定した最大値であり(図 4-3(b))、作製した多孔質セラミックス基板がシリコン融液に対して濡れない高い効果を持つことを示した。また、多孔質で無い場合では接触角は最も低く、また、PMMA 微粒子の直径が小さくなるにつれて接触角は増加する傾向にあった。多孔質基板の成分は同じである事と、また水銀圧入法で測定した多孔質基板の気孔率を比較するとその差は 3.3%以下であり小さな差である事、そして、多孔質基板表面の SEM、写真から、接触角が増加する傾向は多孔質基板表面の気孔径に起因すると考えられる。添加した PMMA 球状微粒子が大きい場合、小さいものと比較して隙間が大きくなっている(図 3-2(b)~(e))。この隙間が大きくなることで、融液と基板表面との接触面積も大きくなり、接触角が低下したと考えられる。

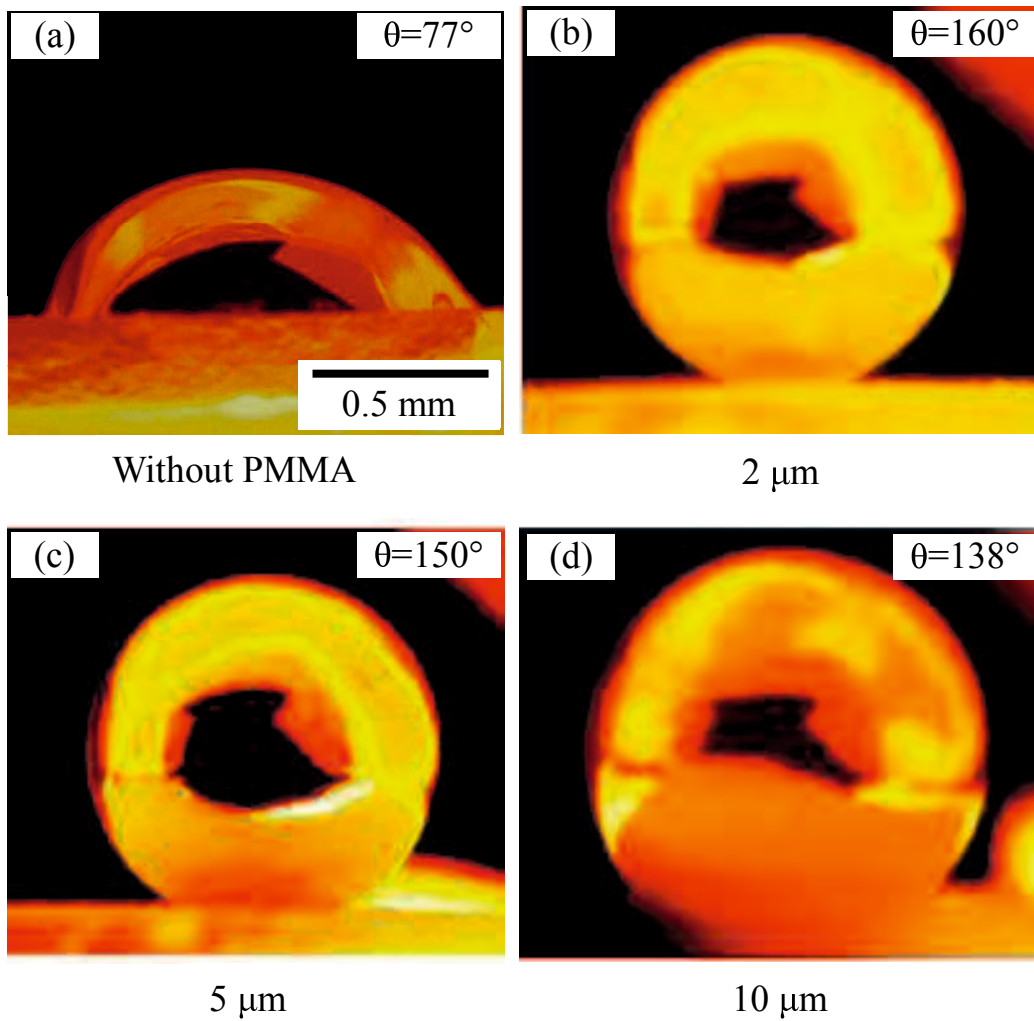


Fig. 4-3 Photographs of in-situ observation of the silicon melt on substrate. Variation of contact angle of Silicon melt on substrate prepared without PMMA spherical micro-particles (a) and with PMMA spherical micro-particles with the diameter of (b) 2  $\mu\text{m}$ , (c) 5  $\mu\text{m}$ , and (d) 10  $\mu\text{m}$ . Measured contact angles are shown upper right side of each figure.

本研究では  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板を大気圧下において  $1100^\circ\text{C}$  6 時間で焼成したため、多孔質基板を構成する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスは酸素を含んでいた。また、EDX により基板表面の化学的な組成を定量分析した結果、約 10wt%の酸素を含んでいる事が判明した。この様な酸素濃度の増加は、シリコン融液と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  との間の接触角を増加させる効果があり、酸化されていない  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板では  $49^\circ$  であり、また酸化した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板では  $82^\circ$  になると報告<sup>4)</sup>があった。この報告<sup>4)</sup>と、PMMA 微粒子を加えずに作製した基板の接触角が  $77^\circ$  である事から、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  が酸化した影響により接触角が向上したとしても、接触角はどちらも  $90^\circ$  以下であるため  $\text{Si}_3\text{N}_4$  に対しシリコン融液は濡れる事を示す。したがって、気孔を形成した多孔質基板が酸化による効果で接触角が高くなったとは考えにくい。

シリコン融液が基板に対して濡れて浸み込むため、PMMA 微粒子を加えずに作製した基板のシリコン融液に対する接触角は Wenzel の理論<sup>9)</sup>に従うと考えられる。Wenzel の理論では、荒れて凹凸のある基板上にのった液体が表面の凹部に浸透して濡れた場合、液体は基板に対し、より濡れる。また、その条件における液体と基板との間の接触角  $\Phi$  は(4.1)式により近似できるとした。

$$\cos \Phi = r \cdot \cos \theta \quad \dots(4.1)$$

ここで、 $\theta$  は基板が平滑である場合の液体に対する接触角であり、また、 $r$  は実表面積係数を示し、(凹凸のある基板表面の面積)/(平滑な場合の基板表面の面積) $=r(>1)$ となる。酸化した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  とシリコン融液の接触角は  $90^\circ$  未満<sup>3),4),6)</sup>である。この報告<sup>3),4),6)</sup>から Wenzel の理論より  $\theta < 90^\circ$  であるため、 $r$  の値にかかわらず基板上のシリコン融液の接触角  $\Phi$  は  $90^\circ$  未満になると考えられる。PMMA 微粒子を加えずに作製した基板の測定した接触角が  $\Phi = 77^\circ$  であったため、先ほどの Wenzel の理論から予測した値の  $90^\circ$  未満と一致する。したがって、この基板の気孔が  $1 \mu\text{m}$  以下であるため Cassie-Baxter の式<sup>10)</sup>ではなく Wenzel の理論にこの測定結果が当てはまると考えられる。柱の高さがサブミクロンの



スケールである場合のマイクロピラー状の表面にのった水滴は Wenzel の理論に当てはまり、本研究の結果と同様に接触角が減少するとの報告<sup>11)</sup>がある。

PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板は、加えて作製していない基板と比べて融液との接触角は向上し、また、作製した気孔径により接触角に違いがあった。Cassie-Baxter の式では基板表面に存在する気孔の形状や大きさを考慮せず、液体の接触角は気孔内のガスの面積率のみに依存するとしている。本研究では、加える PMMA 微粒子の直径を 2  $\mu\text{m}$  から 10  $\mu\text{m}$  と条件を変化させた作製した場合、シリコン融液と基板との接触角は約 20° 変化し、またその直径が小さい条件ほど接触角は高くなる傾向だった。どの基板の気孔率も 65.6~68.9%と大きな差は無いにもかかわらず、異なる接触角を示したため、基板表面の気孔径はシリコン融液の接触角に影響を与えることを示している。基板の気孔率(気孔率: 65.6~68.9%)が基板表面の融液との接触している気体部分の面積率と同じであるとし、また、酸化した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  から成る基板のシリコン融液との間の接触角を 89° であると仮定した場合、Cassie-Baxter の式から計算される接触角は 130-133° である。本実験における測定した接触角の最大値は 160° であり、Cassie-Baxter の式から計算した値より大きかった。計算した接触角と測定した値に差が出た理由は、基板の気孔率と融液と接している基板の面積が等しくないためと考えられる。等しくならない理由は、添加した PMMA 微粒子の直径が大きいと、PMMA 微粒子同士の隙間が大きくなるため、結果として融液と接している面積が大きくなったと考えられる。接触角のさらなる向上のため、これらの要因を今後明らかにする必要がある。

PMMA 微粒子を加えずに作製した基板にはシリコン融液が浸み込んだが、一方で、PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板では浸み込まなかった。この違いは付着濡れによる仕事から説明できる。同面積の液体と固体が付着して新たに固体と液体との間に界面ができる場合の表面張力を考える。この場合、以下の Dupre の式により表される<sup>7)</sup>。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - W_A \cdots (4.2)$$

ここで、 $\gamma_{SV}$  は付着前の固体表面における表面張力、 $\gamma_{LV}$  は付着前の液体表面における表面張力、 $\gamma_{SL}$  は付着後に生成する固体と液体間の表面張力、そして、 $W_A$  は付着仕事と呼ばれ、単位面積当たりの付着前後における Gibbs の自由エネルギーの変化量にあたる。さらに、(4.2)式の中に Young の式((1.1)式)を代入することで、以下の Young-Dupre の式を得られる。

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = W_A \cdots (4.3)$$

この式から、接触角  $\theta$  が大きいほど付着仕事  $W_A$  は小さくため、濡れにくくなる。 $\gamma_{SL}$  は付着後に発生する液体と固体表面との間の界面であるため、凹部に気体が噛み込む事のできる気体と固体から成る複合的な固体表面でも、(4.3)式が成り立つと考えられる。よって、(4.3)式の接触角  $\theta$  は、その場観察装置で測定した接触角(図 4-3)が当てはまる。PMMA 微粒子を加えずに作製した基板と融液の接触角は  $77^\circ$  であるため、 $W_A$  は大きな値を持つため、濡れやすくなる。一方で、PMMA 微粒子加えて作製した多孔質基板では、すべての条件で接触角は  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  であるため、 $W_A$  はより小さな値を持つ事で濡れにくくなる。したがって、接触角の違いが、融液が基板内部への浸み込みの有無に影響したと考えられる。

PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板の表面は、加えて作製していない基板の構造である直径  $1 \mu\text{m}$  以下の気孔を持つ多孔質表面を局所的に持っている。したがって、微粒子を加えて作製した多孔質基板でも浸み込み現象が起こることが予想されるが、しかし、これらの基板では浸み込み現象は全く見られなかった。(4.3)式中の  $\gamma_{SL}$  は付着後に発生する液体と固体表面との間の界面であるため、凹部に気体が噛み込む事のできる気体と固体から成る複合的な固体表面と多孔質基板の上に載った液体との間の界面張力が(4.3)式中の  $\gamma_{SL}$  になると考えられる。よって、局所的に濡れる部分を固体表面に持っていたとしても、 $\gamma_{SL}$  の値によっては基板内部へ浸み込まない事も起こり得る。また、水に対し  $75^\circ$  の接触

角を持つ親水性表面を持つ物資に、ナノメートルオーダーの極めて微細な凹凸構造を作製する事で、超疎水表面にした報告例がある<sup>12)</sup>。この例からも、浸み込み現象が起きるかどうかは、基板と融液が接している界面全体で考える必要があると考えることができる。

液体の表面張力は温度や不純物から影響を受けるため、測定した接触角に影響を与える可能性がある。シリコン融液は温度の上昇と酸素分圧の上昇によって表面張力が減少し、またその値は温度 1420~1500°Cと酸素分圧  $PO_2=10^{-18} \sim 10^{-21}$  atom の間で表面張力 720~820mN/m の変化すると、Niu ら(1997)は報告した<sup>2)</sup>。表面張力の変化による接触角の変化は(4.3)式から求まる。 $Si_3N_4$  と  $SiO_2$  の付着仕事はそれぞれ 788 mJ/m<sup>2</sup> と 840 mJ/m<sup>2</sup> であり<sup>3)</sup>、シリコン融液の表面張力は 720~820 mN/m<sup>2)</sup>であるため、(4.3)式から計算された接触角の高い値と低い値の差は 12° であった。さらに、以前の研究においてシリコン融液と  $Si_3N_4$  もしくは  $SiO_2$  との間の接触角は 90° 未満<sup>3), 4), 6)</sup>であった。よって、シリコン融液の接触角に対する温度と酸素分圧の影響は、本研究で測定した接触角にほとんど影響を与えないと考えられる。

#### 4.4 結論

独自に作製した高温その場観察装置を用いて、第 2 章で作製したシリコン融液に濡れない多孔質基板とシリコン融液との間の接触角を測定し、基板の評価を行った。

(1) PMMA 微粒子を加えずに作製した基板上で融解させたシリコンの接触角は  $77^\circ$  であり、直径  $2\ \mu\text{m}$  の PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板とシリコン接触角は  $160^\circ$  であり、直径  $5\ \mu\text{m}$  では  $150^\circ$ 、直径  $10\ \mu\text{m}$  では  $138^\circ$  であった。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差は無いが、添加した微粒子の径が小さくなるほど接触角が増加する傾向にあるため、接触角が増加する傾向は多孔質基板表面の気孔径に起因すると考えられる。また、本研究では接触角  $160^\circ$  が測定した最大値であり、作製した多孔質セラミックス基板がシリコン融液に対して濡れない高い効果を持つことを示した。

(2) PMMA 微粒子を加えずに作製した基板のシリコン融液に対する接触角は、他の報告<sup>3)~6)</sup>よりも低い値を示したため Wenzel の理論<sup>21)</sup>に従うと考えられる。

(3) PMMA 微粒子を加えて作製した基板の接触角は、加え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。

(4) PMMA 微粒子を加えずに作製した基板にシリコン融液は浸み込んだが、一方で微粒子を加えて作製した基板では浸み込まなかった。この違いは付着濡れによる仕事から説明する事でき、融液との接触角が浸み込むの有無を決めると考察した。

## 参考文献

- 1) 牛 正剛, 向井 楠宏, 白石 裕, 日比谷 孟俊, 柿本 浩一, 小山 正人, シリコン融液の表面張力に及ぼす酸素分圧の影響, 23, 374-381 (1996)
- 2) 牛 正剛, 向井 楠宏, 白石 裕, 日比谷 孟俊, 柿本 浩一, 小山 正人, シリコン融液の表面張力に及ぼす酸素と温度の影響, 24, 369-378 (1997)
- 3) K. Mukai and Z. Yuan, Wettability of Ceramics with Molten Silicon at Temperatures Ranging from 1693 to 1773 K, Material Transactions JIM, 41, 338-345 (2000)
- 4) B. Drevet, R. Voytovych, R. Israel and N. Eustathopoulos, Wetting and adhesion of Si on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and BN substrates, J. Eur. Ceram. Soc., 29, 2363-2367 (2009).
- 5) I. Brynjulfson, A. Bakken, M. Tangstad and L. Arnberg, Influence of oxidation on the wetting behavior of liquid silicon on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-coated substrates, J. Crystal Growth, 312, 2404-2410 (2010).
- 6) H. Kanai, S. Sugihara, H. Yamaguchi, T. Uchimaru, N. Obata, T. Kikuchi, F. Kimura and M. Ichinokura, Wetting and reaction between Si droplet and SiO<sub>2</sub> substrate, J. Mater. Sci., 42, 9529-9535 (2007).
- 7) 中島 章, “固体表面の濡れ制御”, 内田老鶴圃, (2007).
- 8) J.J. Lander and J. Morrison, Low Voltage Electron Diffraction Study of the Oxidation and Reduction of Silicon, J. Appl. Phys. 33, 2089~2092 (1962).
- 9) R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28, 988-994 (1936).
- 10) A. B. D. Cassie and S. Baxter, Wettability of Porous Surfaces, Trans. Faraday Soc., 40, 546-561. (1944).
- 11) N. Blondiaux, E. Scolan, A.M. Popa, J. Gavillet and R. Pugin, Fabrication of superhydrophobic surfaces with controlled topography and chemistry, Appl. Surf. Sci., 256S, S46-S53 (2009).

12) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process, J. AM. CHEM. SOC., 127, 13458 (2005).

## 第5章 多孔質基板を用いた球状結晶の育成と評価

### 5.1 はじめに

濡れない基板をシリコン以外の球状結晶育成に応用するため、また、これまで育成されたことのない球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を育成するために濡れない基板の作製を検討した。

まず、気孔形成材除去法<sup>2)-5)</sup>による濡れない多孔質白金基板の作製を試みた。還元雰囲気中で酸化物結晶を育成すると、結晶中の酸素が抜けて酸素欠陥を生じるため、高品質の結晶を育成できない。よって、酸素を含む雰囲気中で育成する必要があり、また、高温中でも酸化を起こさない必要があるため、白金などの金属が酸化物結晶の育成用のルツボに利用されている。したがって、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  以外の酸化物結晶への応用のし易さを考慮して、白金により濡れない基板の作製を試みた。

次に、グラッシーカーボンを用いて濡れない基板を作製し、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の育成を検討した。カーボンと  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液との間の接触角は  $88^\circ$  であり、白金との接触角よりも高いという報告<sup>1)</sup>と、また、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は還元雰囲気中でも育成が可能であるとの報告<sup>1)</sup>があったため、カーボン基板による球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の育成を試みた。

そして、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液に対し接触角のより高いカーボン基板を得るため、フェノール樹脂を炭化させる事で多孔質基板を作製し、それを濡れない基板として用いる方法を検討した。作製した多孔質カーボン基板上で  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  原料を融解させた後凝固させ、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶の育成を試みた。

## 5.2 実験

### 5.2.1 白金による濡れない多孔質基板の作製と評価

原料は白金粉末(田中貴金属製 AY-1050 平均粒径 0.4~0.8  $\mu\text{m}$ )、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)球状微粒子(積水化成工業製、テクポリマーSSX-105 平均粒径 5  $\mu\text{m}$ )、そして、エチレングリコール(EG)である。EG を分散媒として用いたのは、スラリーを基板に塗布する際、粘度が高いと塗りやすかったためである。これらの原料を白金粉末 1vol%、PMMA 微粒子 0.2vol%(体積比 白金:PMMA 微粒子=5:2)、EG 98.8vol%の割合で混合し、超音波洗浄機(出力 200 w、39 kHz)を使い、超音波を 3 時間照射して分散と解砕を行った。次に、作製したスラリーを白金基板(面積 約 4×6 mm)の上にヘラにより塗布し、110°Cのオーブンで乾燥させた。多孔質な層を厚くするため塗布と乾燥の工程を 10 回繰り返した。そして、大気圧下で脱脂と焼成を行った。200°Cまで昇温(200°C/h)した後、脱脂するため 600°Cまでゆっくりと昇温(67°C/h)し、つぎに、焼結させるため 1100°Cまで昇温(200°C/h)した後 1 時間した。作製した基板は、基板表面を表面の構造を走査型電子顕微鏡(SEM)(キーエンス製、VE-9800)により観察した。

マッフル炉(ヤマト科学製 FO100)を使用し、作製した濡れない基板の上で原料の  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  セラミックスを融解と凝固させ球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を作製し、基板の評価を行った。白金による基板上での融解実験では、基板の上に約 13 mg の原料  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  セラミックスを乗せ、大気圧中で 940°Cまで昇温(200°C/h)した後、800°Cまで1.2°C/minでゆっくりと降温し、そして室温まで150°C/hの速度で冷却した。作製した基板と比較するため、表面を鏡面研磨した平滑な白金基板でも同様に融解実験を行った。

### 5.2.2 カーボンによる濡れない基板の作製と評価

グラッシーカーボン基板(東海カーボン製 グラッシーカーボン SA-1)を使用した。この基板の表面を#800、2000、4000 の研磨粉を使い、表面を荒らした。作製した基板は、基板表面の構造を走査型電子顕微鏡により観察した。



融解実験では直径 2mm の球状になるように、約 15 mg の原料  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  セラミックスを使用した。カーボン基板による分解実験の図解を図 5-1 に示す。使用したマッフル炉は内部を窒素雰囲気にする事が可能であるが、カーボン基板の酸化による分解を防ぐ事が出来なかった。そこで、融解実験を行う際、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  とカーボン基板の周囲をアルミナルツボで 2 重に覆い、さらに、サンプルの周囲にカーボン粉末を置き、分解を防いだ。融解時の温度は、まず  $950^\circ\text{C}$  まで昇温 ( $316^\circ\text{C}/\text{h}$ ) し、つぎに、原料を十分に融解するため  $950^\circ\text{C}$  を 30 分間保持し、その後、 $700^\circ\text{C}$  まで降温 ( $125^\circ\text{C}/\text{h}$ ) し、 $500^\circ\text{C}$  までゆっくり降温 ( $20^\circ\text{C}/\text{h}$ ) し、そして、室温まで降温 ( $250^\circ\text{C}/\text{h}$ ) した。「5.2.1 白金による濡れない基板の作製と評価」での融解と凝固の温度設定が異なるが、これは、既往の研究報告と予察実験の結果から定めたためである。S. Uda ら(1994)は結晶化開始温度を実験から求めており、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は  $600^\circ\text{C}$  前後から結晶化を始めると報告した<sup>6)</sup>。さらに、ゆっくりと降温する温度範囲を変化させて育成を行った結果から、前述した冷却条件を決定した。球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と基板との間の接触角は  $\theta/2$  法<sup>7)</sup>により測定した。また、育成した球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を粉末 X 線回折法(XRD)(リガク製、RINT2000、 $\text{CuK}\alpha$  線)により同定し、また、結晶性を評価するため、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の薄片を作製し、この薄片を偏光顕微鏡のクロスニコル下で観察した。

### 5.2.3 フェノール樹脂を用いた多孔質基板の作製と球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の育成と評価

多孔質カーボン基板の作製方法は第 3 章と同様に気孔形成剤除去法<sup>2)-5)</sup>を用いた。まず、液状のレゾール型フェノール樹脂(DIC 株式会社製 フェノライト J-325)と PMMA 球状微粒子(直径  $5\mu\text{m}$ )(積水化成工業製、テクポリマー SSX-105)を重量比で 2:1 になるように混合した。この混合したスラリーを直径 25 mm の円筒状の型に入れて成形し、その後、 $130\sim 160^\circ\text{C}$  のヒーターで 30 分以上加熱させてレゾール型フェノール樹脂を硬化させた。次に、 $1000^\circ\text{C}$  2 時間加熱(昇温速度  $250^\circ\text{C}/\text{h}$ 、降温速度 自然冷却)することで脱脂と炭化を行った。この工程では、脱脂により PMMA 微粒子の分解し、多孔質なフェノール樹脂が得られ、その後、

炭化によりフェノール樹脂がカーボンになる事で多孔質カーボン基板を作製している。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の融解と凝固実験では「5.2.2 カーボンによる濡れない基板の作製と評価」と同様の昇温と降温プログラムで行った。さらに、より直径の小さい球状結晶(直径 1mm)の育成も同様に行った。高温その場観察装置を用いて、第 4 章と同様に  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液と作製した基板との間の接触角を測定した。さらに、最大 180 分間までの接触角の時間変化を観察した。その場観察装置による実験では、樹脂を硬化する工程であらかじめ樹脂を  $3 \times 5 \times 1$  mm の大きさに加工し、次に、表面を #2000 の研磨粉により研磨して滑らかにし、その後、脱脂と焼成を行った。また、上下のヒーターの間隔が狭いため直径 1 mm の球状になるように、原料  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  セラミックスを準備した。

育成した球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の結晶性を評価するため、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の薄片を作製し、偏光顕微鏡のクロスニコル下で観察を行った。

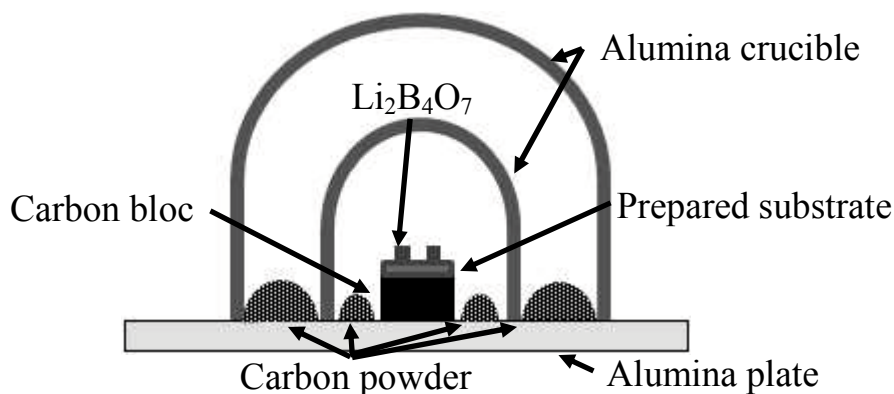


Fig. 5-1 Schematic figure of growth of spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 白金とグラッシーカーボンにより作製した濡れない基板の評価

白金により作製した濡れない基板の SEM 写真を図 5-2 に示す。白金の粒子同士は焼結がよく進み、また、気孔が互いに連結し多孔体を形成していた。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  セラミックスにより作製した多孔質基板(図 3-2(b)~(e))と比較し、表面の気孔径は揃わず、数~数十  $\mu\text{m}$  の穴が存在していた。これは気孔形成剤の除去により出来た気孔が、焼結が進むことでふさがり、径の幅が広い多孔体になったと考えられる。

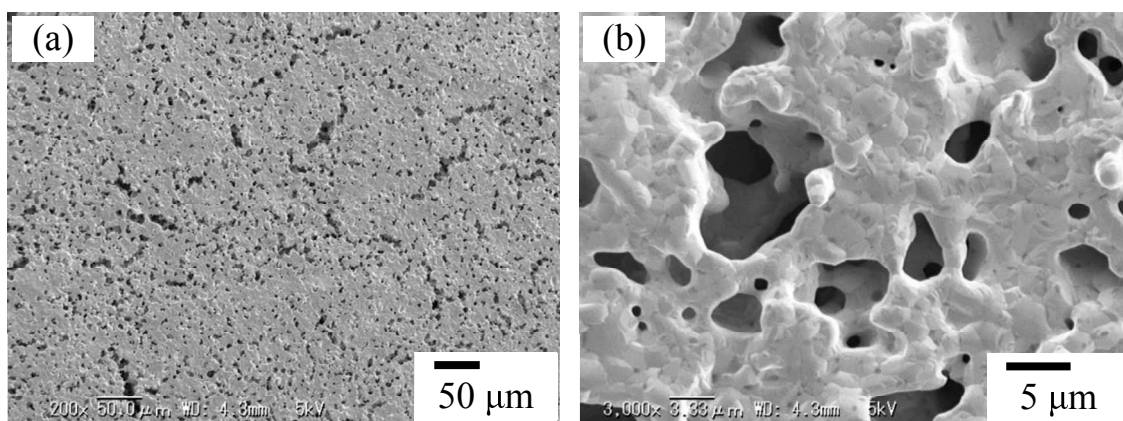


Fig.5-2 SEM image of fabricated porous Pt substrate using PMMA spherical particles.

表面の粗さを変えて作製したグラッシーカーボン基板の SEM 写真を図 5-3 に示す。使用した研磨粉の粗さによって異なる表面の粗さを持った基板を得ることが出来た。

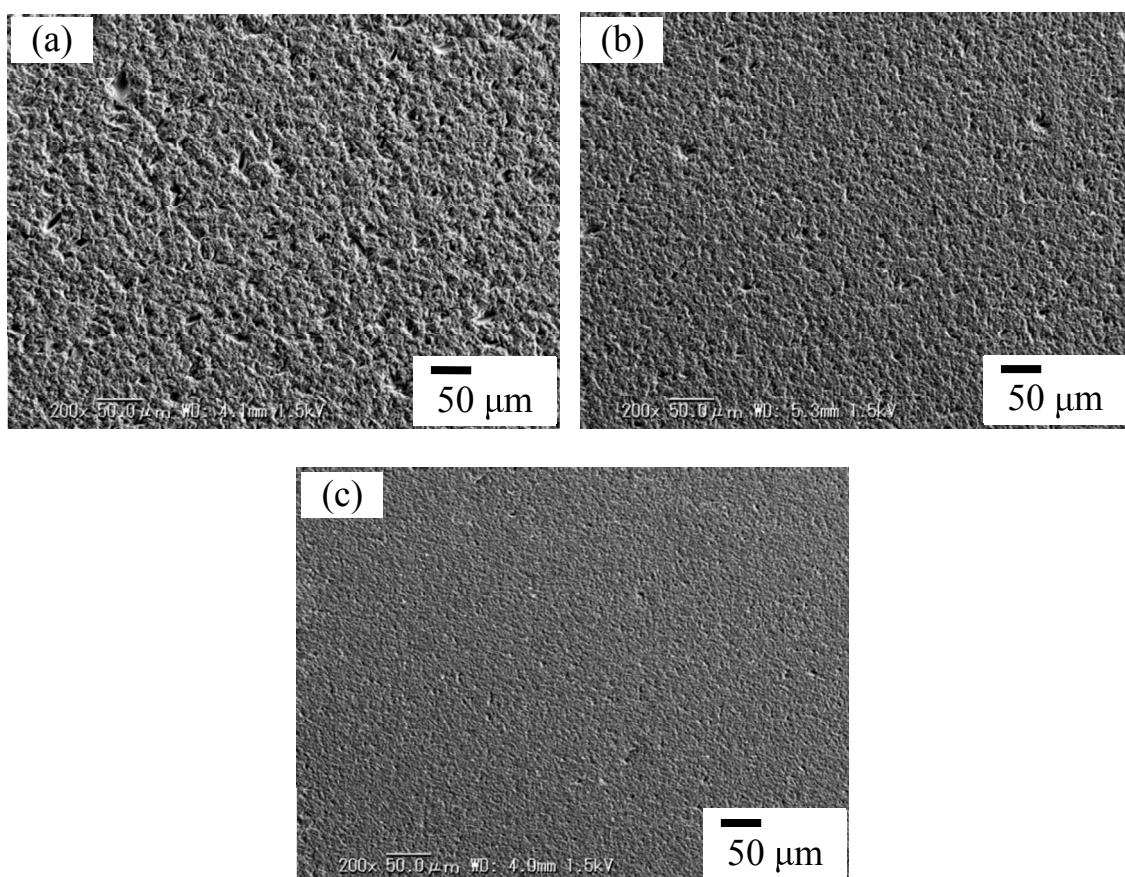


Fig.5-3 SEM image of fabricated carbon substrate rubbing with abrasive powder of (a) #320, (b) #2000 and (c) #4000.



### 5.3.2 白金またはカーボンで作製した濡れない基板による球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の育成

白金により作製した濡れない基板の上で凝固させた  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の写真を図 5-4 に示す。多孔質な表面を持つ基板も平滑な基板も共に、凝固後の  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は基板の端まで広がっていた。したがって白金を用いた多孔質基板では濡れない基板として機能しなかった。濡れた原因は Pt が  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液に対し元々濡れやすいため<sup>4)</sup>と考えられる。T. Katsumata ら(1992)は  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と白金との間の接触角は  $0^\circ$  であると報告した<sup>1)</sup>。この報告値<sup>1)</sup>と Cassie-Baxter の式<sup>8)</sup>から、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液の接触角が  $90^\circ$  以上になる場合の気孔が占める面積を計算すると 50%以上である。作製した濡れない基板の表面の SEM 写真(図 5-2(a))から気孔が占める面積は 50%に満たないため、よく濡れたと考えられる。また  $160^\circ$  以上の接触角を実現する場合、先ほどの式と値から気孔が占める面積を計算すると 97%となる。E.Hosono ら(2005)は、水に対し約  $75^\circ$  の接触角を持つ物質の表面に、水滴と接触している固体の占める割合は 0.000612%になるような微細な剣山状の凹凸構造を作ることによって  $178^\circ$  になると報告している<sup>9)</sup>。したがって、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液と白金とのような極めて濡れ性の良い組み合わせの場合、気孔形成剤除去法よりもさらに微細な凹凸構造を作製できる手法を検討する必要がある。

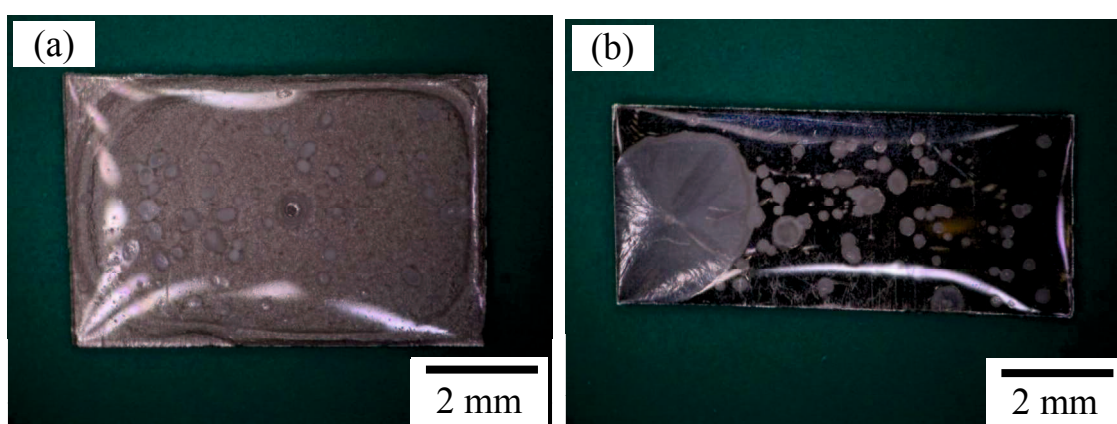


Fig.5-4 Photograph of substrate after melting experiment of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . (a) Solidified  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  on the porous Pt substrate fabricated with PMMA was spherical shape. (b) Solidified  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  on the smooth Pt substrate.

表面を荒らして作製したカーボン基板の上で凝固させた  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の写真を図 5-5 に示す。作製した基板により球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を育成した。接触角の最大は  $139^\circ$  であり、作製した濡れない基板が融液に対し濡れない効果を持っていた。カーボン基板表面の SEM 写真(図 5-3)から、表面が粗くなるほど接触角は高くなる傾向にあった。育成した球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は粉末 X 線回折法から  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  のピークのみを検出した。育成した球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の薄片の偏光顕微鏡により撮影した写真を図 5-6 に示す。この観察結果から結晶内部の場所によって明るさが異なることから、多結晶体であることが分かった。球状結晶は白濁しており、表面や内部にクラックが存在していた。基板と固着していたが、凝固物周囲や基板内部に浸み込みなどは観られなかった。

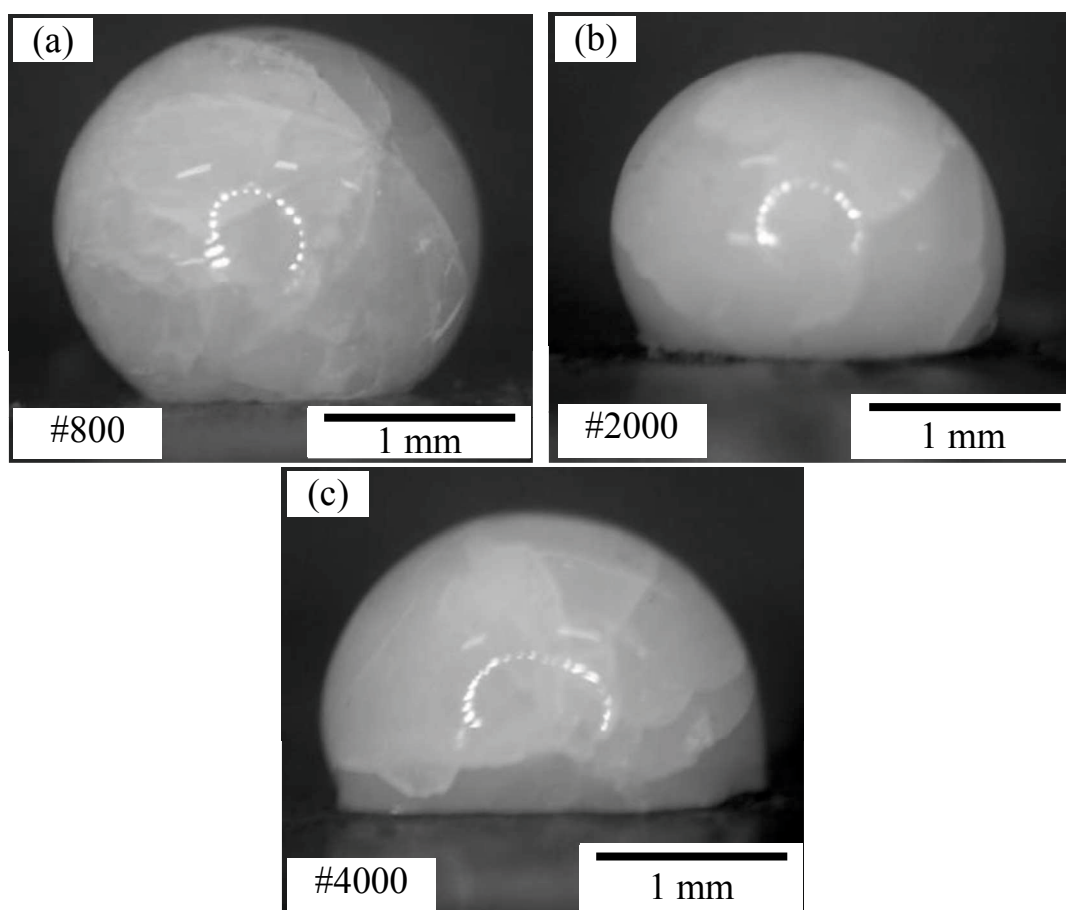
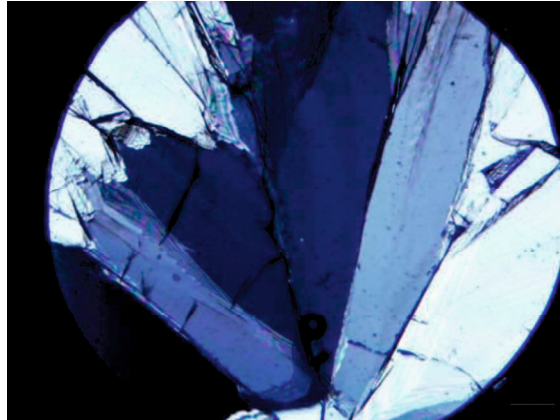


Fig.5-5 Photographs of solidified  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  on prepared substrate after melting experiment. Variation of contact angle of  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  on carbon substrate rubbed with (a) #320, (b) #2000 and (c) #4000 abrasive powder.



0.5 mm

Fig. 5-6 Polarizing microscope photograph of polished section of grown spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals.

白金とグラッシーカーボンにより融液に濡れない基板をそれぞれ作製し、融液との濡れ性を評価した。2つの物質で濡れ性は大きく異なり、Ptでは非常によく濡れ、グラッシーカーボンでは最大で約 $140^\circ$ の接触角を示した。物質の濡れ性は液体と固体のそれぞれの表面張力により決まる。また、表面張力は分子間力などの分子同士に及ぼされる力により決まる。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融液中の分子はイオンになっている。白金の場合、金属であるため、原子の結合の中に自由電子を持っている。この融液中のイオンが金属表面の自由電子を引き付ける事で、融液と固体中の分子間に電気的な引力を発生させたと考えられる。また、自由電子が引き寄せられた固体中の原子は正の電荷を持つ事になり、この正の電荷により融液中のイオンを同様に引き寄せたと考えられる。したがって、これらの引力が融液と固体表面との間の濡れを良くしたと考察した。一方で、カーボンを構成する原子は金属結合ではなく共有結合である。よって、白金のように融液中のイオン分子を固体表面に引き付けないため、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 融液と表面との接触角は高くなったと考えられる。

### 5.3.3 フェノール樹脂を用いた多孔質基板の作製と球状 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の育成と評価

作製した多孔質基板表面のSEM写真を図5-7に示す。表面には加えたPMMA微粒子の直径と同じ径の気孔が形成されている。また、ほぼ均一に気孔が表面に分布している。しかし、気孔同士は連結していない。これは、液体のフェノール樹脂がPMMA微粒子の表面を覆う事で、PMMA微粒子同士がくっ付かないため、独立した気孔を持つ多孔質基板になったと考えられる。原料のフェノール樹脂は低い表面張力を持っている。また、この樹脂の用途として積層版や積層管などの含浸成形加工用途に適している事から、含浸するために表面張力を低くなるように作られていると考えられる。フェノール樹脂の低い表面張力によりPMMA微粒子の周囲を覆ったと考えられる。連結した気孔を持つ多孔体を得るために、多孔質基板の作製方法をさらに検討する必要がある。

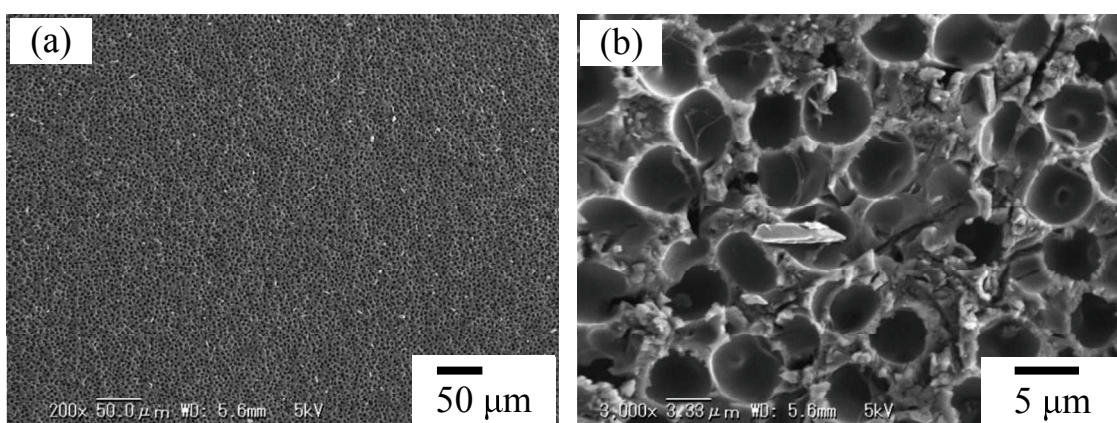


Fig.5-7 SEM image of porous carbon substrate prepared with phenol resin and PMMA spherical particles.



その場観察装置により撮影した融解時の  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液と基板の顕微鏡写真を図 5-8 に示す。また、3 時間までの接触角の経時変化を測定した結果を図 5-9 に示す。作製した多孔質基板の融液との間の接触角は  $137^\circ$  であった。さらに、そのまま融解した状態で保持した場合 180 分まで接触角は変わらなかった。したがって、育成中に基板表面の構造や組成が変化することがない熱的に安定した基板であることが示された。

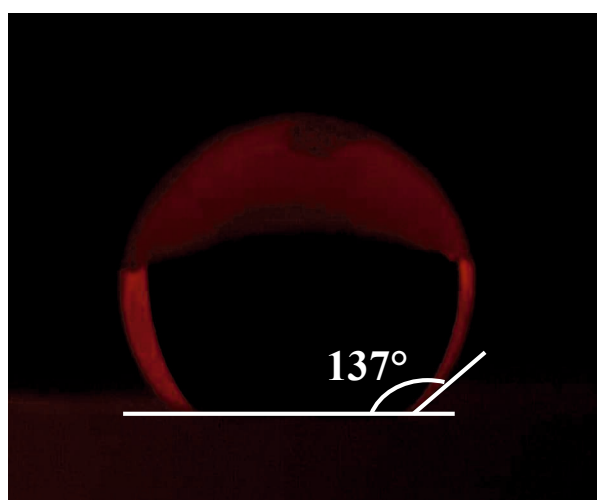


Fig.5-8 Photograph of in-situ observation of the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  melt on prepared substrate.

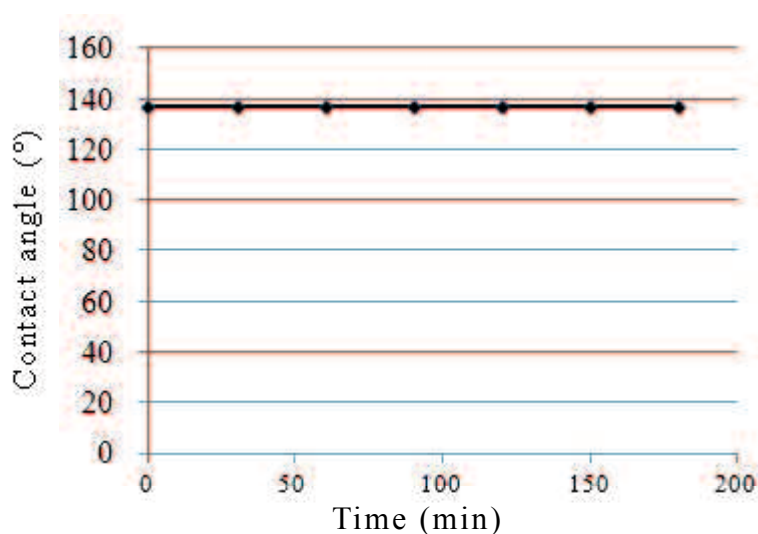


Fig. 5-9 Contact angle of the  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  melt on prepared substrate changing with time.

育成後の球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の直径が 1 mm(図 5-10(a))と 2mm(図 5-10(b))になるように原料  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  セラミックスの重量を変えて育成した球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の写真を図 5-10 に示す。直径が大きい球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は基板との接触は  $120^\circ$  であり、小さいもので  $128^\circ$  であるため、小さい方が接触角はわずかに向上した。この接触角の違いは、重力の影響であり、直径が 2 倍になった場合体積は 8 倍増加するため、融液の自重により潰れて接触角が低下したと考えられる。直径を変えて育成したこれらの球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の薄片の偏光顕微鏡写真を図 5-11 に示す。どちらの結晶も多結晶だが、直径が小さい球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (図 5-11(a))は構成される結晶の数は数個なのに対し、直径が大きいもの(図 5-11(b))は数十個の結晶から構成されていた。したがって、育成する球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の直径を小さくする事で、多結晶化の度合いを少なくする事ができる事が明らかとなった。この様な結果になったのは、基板から不均質核生成を起こした事と、直径が大きい方が融液と基板との接している面積が大きいため基板表面から核生成が大量に起こった事の 2 つが原因と考えられる。図 5-6 と図 5-11 の結晶断面の写真から、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を構成する結晶粒は、ある一点から放射状に伸びている。この結果から、基板表面で結晶核が生成して、そこから結晶核が放射状に成長したと考えられる。この様な、融液の中心部よりも、融液と接している固体表面から優先的に核生成を起こす現象は不均質核生成と呼ばれる<sup>10)</sup>。また、図 5-11 から球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  と基板が接している部分の面積を求めると、大きい球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  は小さいものと比べて約 1.6 倍も面積が大きい。したがって、融液が基板表面で結晶の核が生成する際、大きな球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  では融液と基板と接している面が大きいため、小さなものよりも多く結晶核が生成して、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を構成する結晶の数に違いが出たと考えられる。福田ら(1999)は等方性カーボン ルツボを用いたブリッジマン法による  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶の育成において、ルツボと結晶が固着しクラックが発生したと報告<sup>11)</sup>しているため、融液と基板との接触面積が小さくなればクラックも無くなると考えられる。よって、クラックの無い球状の単結晶を得るためには、結晶育成時の冷却速度の最適化と併せて、基板との接触面積を小さくすることが重

要である。さらに、融液と基板との間の接触角が低い方が不均質核生成を起こしやすく、それにより多結晶化し易くなる事も知られている<sup>10)</sup>ため、単結晶を得るには接触角を高くする事が有効である。今後、クラックの無い単結晶の球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を育成するには、育成する結晶を小さくする事や、また、基板と融液との接触角を  $180^\circ$  に近づける事が重要である。

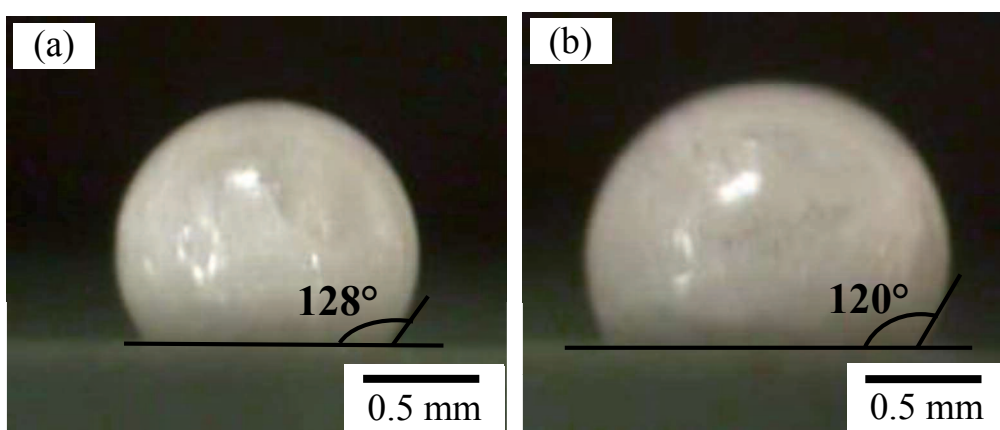


Fig.5-10 Photographs of solidified  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  on prepared substrate after melting experiment. (a) Small spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in diameter. (b) Large spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in diameter.

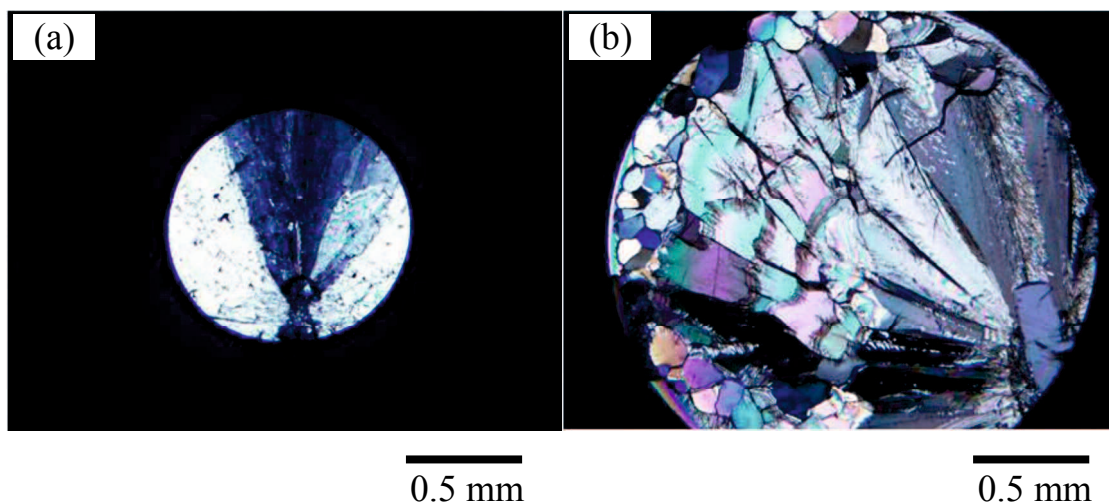


Fig. 5-11 Polarizing microscope photograph of polished section of grown spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  crystals. (a) Small spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in diameter. (b) Large spherical  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  in diameter.

これまでボール SAW センサの研究で用いられた圧電性を持つ球状結晶は水晶<sup>12),13)</sup>、ランガサイト<sup>13)</sup>( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{O}_{14}$ )、 $\text{LiNbO}_3$ <sup>14)</sup>などである。これらは全て研磨し球に成形している<sup>15)</sup>。水晶の場合 230°C 付近で相転移を起こすため融液の形状を制御して結晶育成する事は不可能である。また、ランガサイトと  $\text{LiNbO}_3$  結晶の育成には酸素を含む雰囲気が必要であるため、カーボンを基板として使用できないため、濡れない基板を作製するのは困難である。球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶は、これまでボール SAW デバイス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。

#### 5.4 結論

シリコン以外に応用するため、白金とカーボンの 2 つの素材による  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液に対して濡れない基板の作製を行った。また、作製した基板上で  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の融解と凝固を行い、凝固物と基板との間の接触角を測定して基板の評価を行った。

(1)白金を用いた濡れない基板の作製では、表面に直径数~数十  $\mu\text{m}$  の気孔が存在し、また、互いに連結した多孔質表面を作製した。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の融解実験では、融液は基板の端に達するほどよく濡れた。

(2)グラッシーカーボン基板の上で  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の融解を行い、基板に対し  $90^\circ$  以上の接触角を持つ多結晶の球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を初めて育成した。また基板表面の粗さによって接触角が変化した。

(3)フェノール樹脂と PMMA 微粒子を用いた多孔質基板の作製では、互いが連結していない気孔を持つ多孔体を作製した。また、高温その場観察装置により、作製した基板の接触角は  $137^\circ$  であった。より小さな球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を育成することで、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を構成する結晶の数を減らす事が出来た。単結晶の球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を育成するためには、小さな球状結晶を育成する事や融液と高い接触角を持つ濡れない基板を用いる事が重要であると考えた。

(4)カーボンを用いた基板により、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を初めて直接育成した。これまで球状酸化物結晶を直接育成する手法がなかったため、今後、球状結晶育成時のコスト削減に結び付くと考えられる。

## 参考文献

- 1) T. Katsumata, K. Ohshima, K. Oe, M. Hisamoto, T. Ohtaki, H. Konoura and K. Takahashi, H. Nakagawa, Non-wetting container material for growing lithium and barium borate crystals, *J. Crystal Growth*, 125, 270-280(2002).
- 2) H. S. Cruz , J. Spino, Georg Grathwohl, Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> ceramics with idealized macropores, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1783–1791(2008).
- 3) L. Andersson, L. Bergström, Gas-filled microspheres as an expandable sacrificial template for direct casting of complex-shaped macroporous ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 2815–2821(2008).
- 4) S. H. Chaea, Y. W. Kim, Porosity control of porous silicon carbide ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, 2867–2872(2009).
- 5) P. Colombo, Engineering porosity in polymer-derived ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, 1389–1395(2008).
- 6) S. Uda, Influence of unit cluster size on nucleation rate of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> melt, *J. Crystal Growth*, 140, 128-138 (1994).
- 7) 中島 章, “固体表面の濡れ制御”, 内田老鶴圃, 58-59 (2007).
- 8) A. B. D. Cassie, S. Baxter, Wettability of Porous Surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546-561(1944).
- 9) E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. Zhou, Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-Up Process, *J. AM. CHEM. SOC.*, 127, 13458 (2005).
- 10) J. P. Hirt and G. M. Pound, *Condensation and Evaporation*, Pergamon, Oxford (1963).
- 11) 福田 承生 千川 圭吾. “現代エレクトロニクスを支える単結晶成長技術”, 培風館, 371-372 (1999).
- 12) 山中 一司, ボール SAW センサ, 電子情報通信学会誌, 91, 1060-1065 (2008).
- 13) K. Kobari, Y. Yamamoto, M. Sakuma, S. Akao, T. Tsuji and K. Yamanaka, Fabrication of Thin Sensitive Film of Ball Surface Acoustic Wave Sensor by Off-Axis

Spin-Coating Method, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 07GG13 (2009).

14) S. Akao, N. Nakaso and K. Yamanaka, Observation of the roundtrips of surface acoustic waves on a single crystal LiNbO<sub>3</sub> ball, Jpn. J. Appl. Phys., 43, 3067-3070 (2004).

15) 凸版印刷株式会社, 球状素子の製造方法, 特許第 4843986 号, 2011-10-21.





## 第6章 総括

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、冷却速度の制御ができない事により単結晶や双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。単結晶や双晶の球状結晶を簡便に育成するため、物理的な手法により濡れ性を制御した高温融液に濡れない基板を用いた球状結晶の育成を試みた。まず、濡れない基板を作製するため、インクジェット印刷法を用いて表面に凹凸構造の作製、次に、気候形成剤除去法により多孔質基板の作製を行った。また、作製した濡れない基板を用いて、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、水素センサなどへの応用が期待されるボール SAW センサの材料となる球状  $L_2B_4O_7$  結晶を育成した。さらに、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について考察した。得られた結論の概要を以下に示す。

第1章では、研究背景と目的を述べ、関連する既往の研究を概説した。

第2章では、インクジェット印刷法により  $Si_3N_4$  セラミックスの凹凸構造を基板表面上に作製した。次に、作製した濡れない基板を用いて球状シリコン結晶を作製した。そして作製した濡れない基板と結晶の評価を行い、また作製した表面構造が Cassie -Baxter の式に適応可能か考察した。

$Si_3N_4$  セラミックス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表面に直径数十  $\mu m$  のドーム型の凸部が並んだ表面構造を持つ基板を作製した。また、それが濡れない基板として機能することを確認した。凝固後の球状シリコンと基板との間の接触角が約  $135^\circ$  であり、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。育成した球状シリコン結晶は双晶面で囲まれた数個の結晶から出来ていることを確認し、効率的な球状シリコン太陽電池製造に利用できる可能性があることを示した。しかし、インクジェット

印刷法による濡れない基板の作製は時間が非常にかかり、また、再現性も悪いなどの問題があった。よって、一挙に凹凸構造を作製出来る方法を検討する必要があるため、第3章ではその方法を検討した。

第3章では、インクジェット印刷法よりも簡便に濡れない基板を作製するため、深さ方向に連結した気孔を持つ多孔体であれば、凹凸構造を持った基板と同様に濡れない基板として利用できると考えた。そこで、気孔形成剤除去を用いて  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの多孔体を作製し、それを用いて球状シリコン結晶を作製した。得られた球状シリコンが太陽電池材料に適しているか評価を行った。

互いに連結した2~10  $\mu\text{m}$  の気孔を有する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスの多孔質基板を作製した。また、作製した基板で球状シリコンの作製を行い、濡れない基板として利用可能であることを示した。凝固後の球状シリコンは基板と固着せず、また基板内部に融液は浸み込んでいなかった。そこで、同じ基板を6回まで繰り返し球状シリコンを作製し、特別なメンテナンスを必要とせずに複数回連続して使用できることを確認した。育成した球状シリコンは単結晶または双晶であった。さらに、不純物濃度も太陽電池用シリコンの基準を下回っていた。よって、太陽電池材料に利用できることが示された。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。

第4章では、第3章で作製した多孔質基板のシリコン融液と間の接触角の測定と、また、球状結晶の結晶化の様子を観察するため、独自に作製した高温その場観察装置を用いて測定と観察を行った。

PMMA 微粒子を加えずに作製した基板上で融解させたシリコンの接触角は  $77^\circ$  であり、直径2  $\mu\text{m}$  の PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板とシリコン接触角は  $160^\circ$  であり、直径5  $\mu\text{m}$  では  $150^\circ$  、直径10  $\mu\text{m}$  では  $138^\circ$  であった。

PMMA 微粒子を加えて作製した多孔質基板の気孔率にほとんど差は無いが、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ため、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えられる。PMMA 微粒子を加えずに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、また、1  $\mu\text{m}$  以下の微細な気孔を有していたため、構造の濡れは Wenzel の理論に従うと考えられた。一方で PMMA 微粒子を加えて作製した基板の接触角は、加え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にシリコン融液は浸み込んだが、一方で、微粒子を加えて作製した基板では浸み込まなかった。この違いは付着濡れによる仕事から説明でき、作製した基板表面と融液との見かけ上の接触角が濡れやすさを決めると考察した。したがって、作製した多孔質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックス基板がシリコン融液に対して濡れない高い効果を持つことを示した。

第 5 章では、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、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液に濡れない基板の作製とそれを用いた球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の育成を行った。まず、他の酸化物結晶の球状結晶育成へ応用も可能になると考えられる Pt を用いた基板作製の検討を行った。作製した多孔質 Pt 基板は  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液に対してよく濡れた。Cassie-Baxter の式を元に、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液と Pt との間の接触角を  $90^\circ$  にするには基板表面の気体部分の面積比を 50%、また、 $160^\circ$  にするには 97% 必要であると考察した。次に、グラッシーカーボンを用いた濡れない基板を作製する検討を行い、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。そして、フェノール樹脂を用いた方法により多孔質カーボン基板を作製し、球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を育成した。さらに、高温その場観察装置を用いて作製した多孔質基板と  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  融液との接触角の測定を行った。作製した多孔質カーボン基板は連結した気孔を有していなかった。連結していない場合、第 3 章で作製したような高い濡れない効果を得られないため、今後、基板の作製方法の更なる検討が必要である。そ

の場合観察では、作製した基板の融液に対する接触角は  $137^\circ$  であり、180 分間保持しても値は変わらなかった。したがって、作製した基板が熱的に安定している事が示された。育成する球状結晶の大きさを変えて、融解実験を行い、小さな球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の方が構成される結晶の数が少なかった。したがって、融液と基板との接触面積を減らすことで、単結晶の球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の育成が可能である事と考えられる。

以上のように、本研究を通してインクジェット印刷法と気孔形成剤除去法により高温融液に濡れない基板を作製し、それを用いて球状シリコン結晶と球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶を育成した。

シリコン融液に濡れない基板については、従来の研究においてシリコンと固着を起こさない  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを鋳型に用いた板状多結晶シリコンの育成例はあった。また、物理的な手法による濡れ性制御の研究が盛んに行われているが、そのほとんどが常温付近での水や油などの液体に関する研究である。本研究での Cassie-Baxter の式を応用し高温の融液に対し物理的に濡れ性を制御する試みは初めてである。また、濡れない基板をインクジェット印刷法と気孔形成剤除去法の 2 つの方法で作製し、特に気孔形成剤除去法が気孔の径を容易に制御できるため濡れない基板の作製に適していることが分かった。独自に作製した高温その場観察装置を用いて、シリコン融液と凹凸構造を作製した基板との間の接触角を測定し、作製した多孔質基板の気孔径がシリコン融液との接触角に影響を与えることを明らかにした。

作製した濡れない基板を用いて球状シリコン結晶を作製し、この結晶が太陽電池用の材料として、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出来ていることを確認した。従来の作製方法である落下法は数十 m の高さから落下する間に原料融液を凝固と結晶化させており、それにより冷却速度は極めて速くなるため高品質の球状結晶を得ることが困難であった。落下法の改良や、落下法で作製した後再度凝固させるなどの製造方法の改善が

行われてきたが、しかし、工程が煩雑化することでコストが増す問題があった。これらの方法に対し、本研究の濡れない基板を用いる方法は一度のプロセスで結晶を得ることが可能となり、また、より発電効率の良い太陽電池の製造に利用できる可能性があることを示した。さらに、ボール SAW デバイスの材料となる可能性のある球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶の直接育成に初めて成功した。これまで球状酸化物結晶を直接育成する手法がなかったため、今後、球状結晶育成時のコスト削減に結び付くと考えられる。しかし、結晶内部にはクラックが存在し、多結晶であった。クラックのない単結晶の球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶を育成するには、より小さな球状結晶を育成する事、融液との接触角が高い濡れない基板を用いる事、結晶化時の冷却速度を最適化させる事が上げられる。また、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。白金による濡れない基板の実現や他の酸化物結晶の育成が可能であり低い分極率を持つ物質が見つければ、他の酸化物結晶の育成も実現できる可能性がある。

本研究により Cassie-Baxter の式を元に基板上に凹凸構造を作る物理的な手法により高温融液の濡れ性を制御できることが明らかとなった。濡れない基板を用いた育成方法で育成した球状シリコンは単結晶もしくは双晶であり、一度の工程で高品質の球状結晶が得られ、また、濡れない基板により球状  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  結晶の育成にも成功した。したがって、濡れない基板を用いることで様々な種類の高品質な球状結晶を育成する方法できることが期待される。さらに、今後、融液に濡れない基板についての技術が鋳型やルツボ内面に応用できれば、板状単結晶の直接作製や繰り返し利用可能なインゴット作製のルツボなどの省資源や低コスト化につながる技術への応用が期待される。したがって、今後さらなる検討を進める必要がある。

## 謝辞

本研究を遂行しまとめるにあたり、山口大学大学院理工学研究科の小松隆一教授には、研究方針、実験方法、実験結果の解釈等につきまして多くの御指導と御鞭撻を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

審査を引き受けていただき、また、論文内容について多くの有意義なご意見と適切な助言を頂きました山口大学大学院理工学研究科の中山則明教授、笠谷和男教授、今村速夫教授、酒多喜久准教授には、心より御礼申し上げます。

本実験の遂行にあたり、御協力や御助言を頂きました山口大学工学部結晶工学研究室の伊東洋典助教、同期の浅野間奨、中村ちひろ、池村康平、三村茉依子、阿部貴、信藤昌彦、灘友滉はじめ、多くの学生諸氏には、心から御礼申し上げます。

最後に、私事で恐縮ですが、私を大切に育て、勉強や研究を遠くから応援してくれた父・正則、母・かつ子に心より感謝しております。