

Ca-Mg系シリサイドの熱的・化学的安定性に関する研究

[1] 組織

代表者：立岡 浩一

(静岡大学大学院総合科学技術研究科工
学専攻電子物質科学コース)

対応者：早川 泰弘

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

今井 基晴 (独) 物質・材料研究機構 機
能性材料研究拠点)

[2] 研究経過

新しい生体インプラント材料として Mg-Ca-Si を基調とした材料が期待され、 Ca_2Si , Mg_2Si , CaMgSi が作製され生分解性が調べられている。また CaSiO_3 上へのアパタイト皮膜の形成過程が研究されている。これらの材料の生体への影響はシリサイド、シリケートの構造、熱的・化学的安定性、モルフォロジー等に大きく影響されると考えられる。しかしながらこれらシリサイドやシリケートの熱的、化学的安定性の詳細は明らかでない点が多い。

本プロジェクトは本年度が初年度であった。これまでに、バルク状、膜状及びワイヤアレイ状の Mg シリサイド、及びバルク状、膜状及びマイクロウォール状の Ca シリサイドを作製してきた。これまでの成果を踏まえながら、本プロジェクトでは Mg シリサイド、Ca シリサイドを作製し、これらシリサイドの熱的、化学的安定性を調べるとともに、シリサイドに熱処理及び化学的処理を施す事により生成する物質の構造及び基礎物性を調べた。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。まず第1に、Si 基板上に作製した Si ワイヤアレイを Mg 雰囲気中で熱処理する事により Mg_2Si ワイヤアレイを作製した。また Si ワイヤアレイは Si 基板を AgNO_3/HF 溶液でエッチングする事により得られた。より長い Si ワイヤアレイが生成するよう AgNO_3 及び HF 濃度、混合比、容量、処理温度、処理時間を最適化した。5 × 7mm² 厚さ 400 μm

の Si 基板に対して、処理時間 1 時間、処理温度 50 °C、溶液量 10ml、 AgNO_3 濃度 0.02mol/L、HF 濃度 8.0 mol/L が最適条件であった。さらにこの処理を四回繰り返し行う事により最長で 320 μm ほどの Si ワイヤアレイが生成できた。このアレイを Mg 蒸気雰囲気化で熱処理する事により Mg_2Si ワイヤアレイを作製した。この反応には概ね 500~550 °C が適切な反応温度範囲であり、処理温度が 600 °C になるとワイヤ先端部において Mg 組成比が減少する事が分かった。これは高温での熱処理により Mg が再蒸発したためであると考えられる。この Mg_2Si アレイは密に成長方向を揃え束 (バンドル) 構造になっており熱電変換素子の電極としての応用が期待される。この Mg_2Si アレイバンドルのゼーベック係数と抵抗率はそれぞれおおよそ 200 μV/K, 3 Ωcm であった。これらを纏め発表を予定している。

第2に、 CaSi_2 マイクロウォールを塩化物雰囲気中にて熱処理を施すことにより Si ナノシートが生成する事が分かった。塩化物としては FeCl_2 , FeCl_3 , NH_4Cl を用いた。いずれの場合も Si 基板上に成長させたマイクロウォールより Ca が脱離し、より薄い Si ナノシートに剥離した。

CaSi_2 マイクロウォールを成長させた Si(111) 基板及び塩化物粉末を窒素雰囲気中にてステンレス容器に密閉し、室温から 6~7 分間で設定温度まで昇温し一定時間保持した後自然冷却させた。

Si(111) 基板上に成長させた CaSi_2 マイクロウォールを FeCl_3 にて熱処理を施した場合、設定温度が 550 °C においては保持時間 0~10 分の時間範囲に渡って Si ナノシートが得られた。設定温度が 600, 650 °C においてはそれぞれ保持時間 10 分及び 5 分にて層状構造が崩れ始め、丸みを帯びたロッド状に凝集した。 FeCl_2 にて熱処理を施した場合、保持温度 555 °C の場合には FeCl_3 の場合と同様、保持時間 0~10 分の範囲に渡って Si ナノシートが得られた。一方、設定温度 570 °C の場合に保持時間が 0 分の場合には Si ナノシートが得られたが、保持時間 5 分にて長さ 100nm 程度のナノワイヤの同時生成がみられ、保持時間 10 分においては生成されるナノワイヤの密度が増加した。保持時間がさらに 30 分と長

くなるに伴いナノ構造が崩れ凝集がみられた。設定温度 650°C においては保持時間 0 分にてナノワイヤの同時成長がみられ、保持時間 10 分においては先の尖った直径 100nm 程度、長さ 500nm~1 μ m 程度のロッドが生成された。現在のところ FeCl₃ と FeCl₂ を用いた場合の形状変化のメカニズムは明らかでない。それぞれの試料の透過型電子顕微鏡観察を行い、ナノシート、ナノワイヤ、マイクロロッド生成のメカニズムを明らかにしたうえで論文発表を予定している。

Si(111)基板上に成長させた CaSi₂ マイクロウオールを NH₄Cl にて熱処理を施した場合には FeCl₂, FeCl₃ の場合と比べより薄いナノシートに分離した。NH₄Cl は 338°C で昇華し、HCl と NH₃ の分子に分解するため、Ca 脱離のメカニズムは FeCl₂, FeCl₃ の場合とは若干異なっていると考えている。また CaSi₂ との反応において金属塩化物との熱処理により得られているナノシートより薄いナノシートが生成されている事、金属原子が残留しないという点からより多様な展開が期待されている。

第3に、直径数 μ m の CaSi₂ 粉末を FeCl₂ とともにボールミリング処理したところ Ca が脱離し Si が主成分となる積層膜からなる粉末となる事が分かった。窒素雰囲気中にて CaSi₂ と FeCl₂ 粉末をモル比 1:1、合計質量 1g となるように秤量し、Al₂O₃ ボールと共に Al₂O₃ 製容器(容量 45mL)に封入した。その後、ボールミル装置(SPEX 8000M Mixer/Mill®)を用いてボールミリングを行った。

物質に対し圧縮・せん断・摩砕延伸衝撃等により機械的エネルギーを加えることで物質が活性化する事が知られている。ボール径が小さい時、例えば 3mm の場合 1~5 時間のボールミル処理により Ca が脱離した積層膜からなる粉末が得られた。ボール径 6 mm もほぼ同様であり、一方、ボール径が 10mm の場合は 1~3 時間、ボール径 12.7mm の場合には 1 時間以内と、積層膜からなる粉末の得られる時間範囲が減少した。それぞれのボール径において上記よりも処理時間が長い場合、層状の構造が現れる事なく FeSi, α -FeSi₂ 相が生成した。これは CaSi₂ と α -FeSi₂ との結晶構造の類似性が関係していると考えられ現在検討中であり、Ca 原子の脱離、鉄シリサイドの生成メカニズムを明らかにしたうえで論文発表の予定である。

(3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトでは学外研究者との交流が飛躍的に活性化し、シリサイド半導体ナノ構造研究グループの拡大に貢献した。また、本プロジェクトで明らかになったナノ構造作製技術の成果より、シリコ

ン・シリサイドナノシートバンドル(束)を新しいナノ構造形態として提案した。この事は新しい研究領域の開拓(萌芽的研究の発見)に結びつき、今後の発展が期待されている。

APAC-silicide 2016 Fukuoka では、シリコン、シリサイドナノ構造作製に関する発表件数が以前より増加し、この技術の将来への発展性を示した。シリサイド半導体研究は日本発信の新しい研究パラダイムであり欧米、アジア研究者の参入とともに新しい研究ネットワークが構築されつつある。以上の交流を通し多義にとんだ特性を有するシリコン、シリサイドナノ構造を主役としたエレクトロニクス、フォトニクスの創出、発展が期待される。

シリサイド半導体は資源豊富で安全な材料からなる半導体群のひとつとして期待されており、GaAs や HgCdTe に代表される赤色、赤外領域における光電変換材料への代替材料としても研究が進んでいる。本研究で得られたナノ構造を有するシリサイド半導体の環境問題への貢献も大きいと期待できる。また屈折率の大きい β -FeSi₂ や Mg₂Si を利用した作製が容易でコンパクトなフォトニック結晶の実現が期待できる。Mg-Ca-Si 系材料は熱電変換材料としても期待されており、新しい熱電エネルギー材料の開発にも役立てる事が出来る。さらにこの材料系では二次元物質である材料も含まれており、ナノ技術への波及効果は大きい。

本研究過程において開発されたナノ構造作製技術は、シリサイド材料だけでなく、酸化物、金属ナノ構造の作製にも応用できる。例えば酸化物である Cu₂O, TiO₂ ナノワイヤは太陽電池に、ZnO/ZnGa₂O₄ ナノ構造は発光材料に、さらに金属 Pt や Ag ナノ構造は触媒医療分野への応用が期待されている。さらに Si 系構造評価技術は宇宙塵(NASA, 米国)の探索研究、自然鉱物(Hematite/SiO₂)(NGTC, 中国)の地質調査にも生かされ自然科学にも貢献が期待される。今後はこれらの研究成果をさらに発展させ上記以外の Mg, Ca シリサイド系材料にも展開していく。さらに、これらの結果よりシリサイド、シリコン系ナノ構造物の電気電子材料としての可能性を考察する。特に熱電変換材料として熱電発電機への応用、また Li イオン電池の充放電試験を試み電気化学的素子への応用も検討していく予定である。

[4] 成果資料

なし

(1)Si ワイヤアレイの作製, (2)FeCl₂, FeCl₃ による Si ナノシート束の作製, (3)ボールミリング法を用いた Si 系ナノシート束の作製について、それぞれ論文の投稿を予定している。