

平成 30 年 4 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05994

研究課題名(和文) シリコンナノ粒子インクによるプリンタブル多孔質シリコン膜

研究課題名(英文) Printable porous silicon films produced by depositing silicon nanoparticle inks

研究代表者

佐藤 井一 (Sato, Seiichi)

兵庫県立大学・物質理学研究科・助教

研究者番号：90326299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：様々な有機分子で表面修飾されたシリコン(Si)ナノ粒子を作製し、多孔質Si膜形成に適したSiナノ粒子インクを作製した。塗布形成された多孔質Si膜は半導体領域の電気伝導度を示し、ガスセンサー材料として使用できることを示した。特に、酸化性ガスでは酸素と二酸化炭素、還元性ガスでは一酸化炭素で、電気伝導性の変化が見られ、それらのガスが取り除かれれば、電気伝導度は元の値に戻った。また、塗布膜にバンドギャップエネルギーの二倍以上の光子エネルギーの光を照射すると、膜の電気伝導度が大きく上昇するという、ナノSi特有の光伝導性を確認した。

研究成果の概要(英文)：Silicon (Si) inks for forming porous Si films were produced by modifying the Si ink particle surface with various organic molecules. The obtained films were semiconductive, and showed gas sensing properties: the electrical conductivity changed during exposure to oxidizing gas (oxygen and carbon dioxide) or reducing gas (carbon monoxide). Besides, the films showed photoconductivity peculiar to Si nanostructures: The conductivity largely increased during exposure to light the photon energy of which was higher than twice the bandgap energy.

研究分野：コロイド科学

キーワード：シリコン 表面修飾 ナノコロイド ナノ粒子インク プリンテッドエレクトロニクス ガスセンサー
光導電性

1. 研究開始当初の背景

シリコン(Si)微結晶の集合体である多孔質 Si 膜は特異な物理的・化学的性質を有することから、幅広い分野で基礎的研究と応用化へ向けた研究がなされてきた。例えば、雰囲気ガスや液体に依存して電気的・光学的性質が変化することを利用した高感度のガスあるいはバイオ検出材料[G. Barillaro *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96** (2010) 162105]、リチウムイオン電池を高容量化するための負極材料[A. Magasinski *et al.*, Nat. Mater. **9** (2010) 353]、マルチエキシトン生成を利用した高効率太陽電池[O. M. Sreseli. *et al.*, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 31914]、高い多孔質性と生体適合性を利用したドラッグデリバリー材料[Y. Li, *et al.*, Science **299**, (2003) 2045]、高強度発光特性を利用した発光素子[P. M. Fauchet, Mater. Today **8** (2005) 26]、などである。このように多孔質 Si は様々な分野で注目されてきたが、応用化が進んでこなかった。その主な原因は、Si 以外の固体基板上で良質な膜を用意できないこと、作製にフッ化水素(HF)溶液を使うこと、電極とのオーム性接触が極めて難しいこと、広範囲に一樣な多孔質膜の作製が難しいこと、などである。

多孔質 Si 膜は、通常、HF 溶液内で陽極化成あるいはステインエッチングにより作製される。それ以外の作製法としては、例外的ではあるが、ジョージア工科大[Nature, **446** (2007) 172]、UCLA [Nano Lett. **8** (2008) 3075]などのグループが、多孔質シリカをマグネシウム(Mg)蒸気もしくはナトリウム(Na)蒸気にさらすことで還元し、多孔質 Si を作製していた。しかし、これらの方法でも作製の最終段階で HF による洗浄が必要である。筆者が本研究の申請をおこなった 2014 年には、ペンシルベニア大の研究グループが、HF を使わずに、 SiCl_4 から化学合成により多孔質 Si を作製する方法を発表した[Nature Commun. **5**, (2014) 3605]。しかし惜しむらくは、作製された多孔質膜内にはアルカリ金属が残留する可能性があり、トランジスタなどの電子デバイスへの応用に不利であった。

2. 研究の目的

本研究では、新たな多孔質 Si 膜形成法として、Si ナノ粒子インクによる多孔質 Si 膜の塗布形成をおこなう。この方法では、HF 溶液を使用することなく、多様な基板上にキャリア注入の容易な多孔質 Si 膜を印刷することが可能となる。本研究ではデバイス応用を念頭に膜形成をおこない、膜の構造、電気的、光学的性質の評価をおこなう。

3. 研究の方法

Si ナノ粒子の作製は、タングステンカーバイド(WC)ボールを用いたボールミル粉砕で行った。粉砕ジャーに脱水メタノールと表面修飾有機分子、Si 粉を入れてボールミル粉砕

し、超遠心分離を行うことで、粒径が数~数十 nm の有機分子修飾 Si ナノ粒子を作製した。表面修飾分子には、主にメルカプトコハク酸(MSA)やメルカプトコハク酸ジブチル(DMS)、エタノール、プロパノール、ブタノールを用いたが、他にも、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、フルオレセインで同様に表面修飾できることを確認した。MSA 修飾 Si ナノ粒子は分散媒を水とし、DMS 修飾 Si ナノ粒子は分散媒をブタノールとして Si インクとした。

得られたナノ粒子インクをソーダ石灰ガラスや Si ウェハー、インジウムスズ酸化物(ITO)、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)、金などの固体基板上に塗布することで、多孔質 Si 膜を形成した。電気伝導測定をおこなう場合には、基板はソーダ石灰ガラスとし、その表面に電極として正極にアルミニウム(Al)、負極に Au を真空蒸着で成膜した。この基板上に Si ナノ粒子インクを滴下し大気中で乾燥させ、その後 N_2 中で 250°C の熱処理を施した。電流-電圧(I-V)特性は、全て室温で測定した。

4. 研究成果

FTIR 測定と X 線光電子分光(XPS)測定の結果、MSA、DMS とも、Si 表面原子と Si-S 結合で結びついていると考えられた。図 1(a)に、凍結乾燥後の MSA 修飾 Si ナノ粒子、図 1(b)にそのナノ粒子を水中で分散させた様子を示す。MSA のカルボキシ基が水中で電離するため、MSA 修飾 Si ナノ粒子は水分散性に優れており、凍結乾燥と水への再分散を何度でも繰り返すことが可能である。このような Si ナノ粒子が作製されることは、国内外におけるこれまでの研究において珍しい。

図 1(c)は、MSA 修飾 Si ナノ粒子インクをソーダ石灰ガラス基板上に塗布し、室温大気中で乾燥させた膜の光学顕微鏡写真である。図 1(d)には、熱処理後の膜表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。この像より、塗布膜がナノメートルサイズの構造を持つ多孔質膜であることがわかる。FTIR 測定と電気伝導測定の結果、得られた多孔質 Si 膜に 250°C 以上の熱処理を施すと、Si 表面の有機分子が昇華し、導電性に優れた多孔質 Si 膜となることが確認された。この時、Si 表面の S 原子は残り、熱処理後に多孔質 Si 膜を大気中に取り出しても表面酸化膜はほとんど形成されないことがわかった。

Si ナノ粒子インクの塗布により厚さの一樣な多孔質 Si 膜を形成するためには、基板上でインク溶媒の濡れ性が重要である。本研究では、溶媒の濡れ性の他に、溶媒を介して粒子と基板の間に働くファン・デル・ワールス相互作用も同じくらい重要であることが示された。

ファン・デル・ワールス力の寄与を考察するために、ハマカー定数をリフシツ理論に基づいて計算した。一例として、本研究で使用

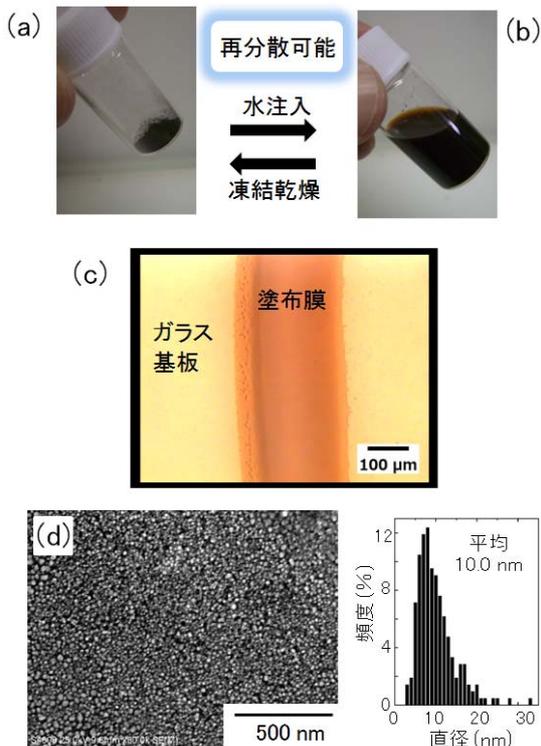


図 1. 作製された MSA 修飾 Si ナノ粒子：(a) 乾燥粉末、(b) 水に分散させた様子、(c) ガラス基板上に塗布形成された多孔質 Si 膜の光学顕微鏡像、(d) 熱処理後の多孔質 Si 膜の SEM 像および構成粒子の粒径分布。

したソーダ石灰ガラスでは、MSA 修飾 Si ナノ粒子とのハマカー定数が 4×10^{-21} J (溶媒は水) となり、DMS 修飾 Si ナノ粒子とでは -6×10^{-22} J (溶媒はブタノール) となった。つまり前者はファン・デル・ワールス相互作用が引力であり、後者は斥力である。その他の様々な基板での計算結果は、本報告書の「5. 主な発表論文等」の雑誌論文①で公表している。以下、ファン・デル・ワールス相互作用を考察する必要性を図 2 を用いながら説明する。まず当然ながら、インク溶媒が基板表面を濡らすことができなければ一様膜を形成することができない (図 2a)。濡れ性が良かった場合でも、インク粒子表面と基板表面間に働くファン・デル・ワールス力が斥力であれば、粒子は基板ではなく粒子どうしで集合しようとして一様膜にならない (図 2b)。濡れ性が良く、両者間のファン・デル・ワールス力が引力である場合に一様膜が形成される (図 2c)。ファン・デル・ワールス力は、表面単分子膜の分子種や厚さ、溶媒の種類、基板の種類によって変化する。本研究で、適した組み合わせをファン・デル・ワールス相互作用の計算で決定できることを示した。この成果は、Si ナノ粒インクはもちろん、他のナノ粒子インクで一様な膜厚の塗布膜を形成する際にも利用できる。

本研究で得られた多孔質 Si 膜は、従来の多孔質 Si 膜と同様に、雰囲気ガスの変化に伴って電気伝導性が変化した。図 3 に、出発

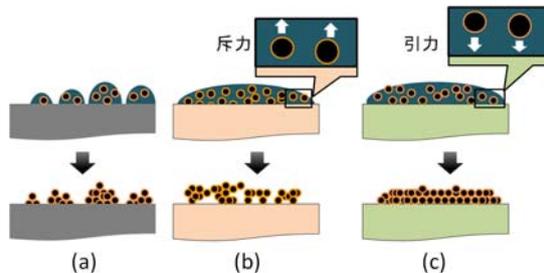


図 2. Si ナノ粒子インクから多孔質 Si 膜が塗布形成されるイメージ：(a) インク溶媒の濡れ性が悪い場合、(b) インク溶媒の濡れ性は良く、ナノ粒子表面と基板表面とのファン・デル・ワールス相互作用が斥力の場合、(c) インク溶媒の濡れ性が良く、ナノ粒子表面と基板表面とのファン・デル・ワールス相互作用が引力の場合。

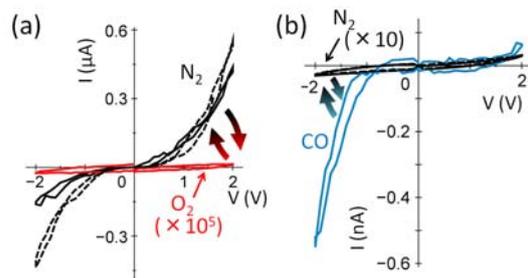


図 3. I-V 特性の雰囲気ガス依存性：(a) 窒素雰囲気から酸素が入り、その後再び窒素雰囲気となった場合、(b) 窒素雰囲気から一酸化炭素が入り、その後再び窒素雰囲気となった場合。

材料に n 型 Si ($10^{-2} \Omega \text{cm}$) を用いて作製した多孔質 Si 膜の電気伝導変化を示す：(a) が酸化性ガスとして酸素 (O_2)、(b) が還元性ガスとして一酸化炭素 (CO) を導入した時の I-V 特性である (両試料の膜厚は異なる)。 O_2 が入ると電気伝導性が低くなり、CO が入ると電気伝導性が高まることからわかる。このメカニズムをエネルギーバンド図を用いながら考える。Au、 n 型 Si、Al が理想的に接合した場合のバンド図は図 4(a) のように表される。ただし、これは表面 S 電子からのキャリア供給を考慮していない。熱処理後の多孔質 Si 膜は表面有機分子が除去され、表面 Si 原子は S 原子で終端されている。S 原子はドナーとして働くので、多孔質 Si 内部に表面 S 原子から電子が供給される。ここでは一例として直径 40 nm の球形 Si 粒子を考える。エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析と XPS 測定により、表面の Si 原子 1 つに対しおよそ 2 個の S 原子が結合していることがわかっているので、これを考慮すると Si 粒子内の電子濃度はおよそ 10^{21}cm^{-3} と見積もられる。この時のフェルミ準位は伝導帯の底から約 0.1 eV 伝導帯内に入り込む。つまり、縮退した半導体となる。したがって、ショットキー障壁が薄くなり、電極間で電流が非常に流れやすくなる。この様子を図 4(b) に示す。今、そこに酸化性ガスが導

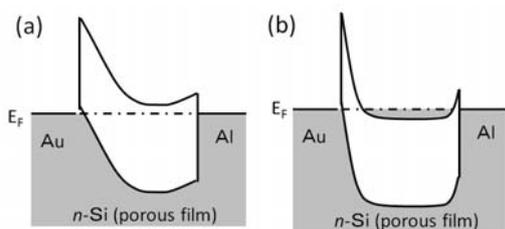


図4. エネルギー図。Si 表面のドナーから多孔質 Si 膜に電子供給が(a)無い場合と(b)ある場合。

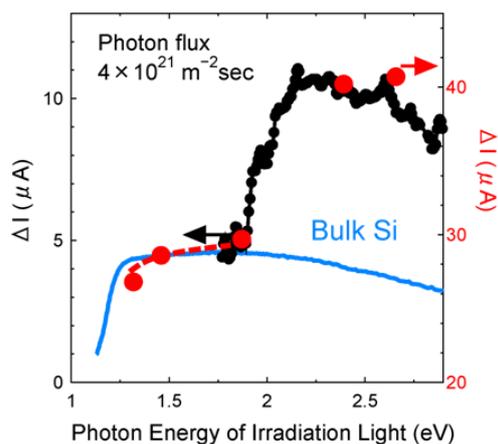


図5. 多孔質 Si 膜の光導電性 (光子流量は $4 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \text{ sec}$)。黒点は塗布後熱処理をしていない膜で、赤点は熱処理をした膜 (前者の光源は Xe ランプ、後者は LED)。参考としてバルク Si の曲線形状を青線で示した。

入され、表面 S 原子に吸着したとする。酸化性ガスは S 原子の電子を引き寄せるため、S 原子から多孔質 Si 内部への電子供給が減る。つまり、図 4(a) のバンド構造に近くなる。よって、電極から Si の伝導帯への電子注入がされにくくなるので、電気伝導性が悪くなる。逆に、電子供与体である還元性ガスが吸着すると、多孔質 Si 内部にさらなる電子供給がなされ、ショットキー障壁がさらに薄くなり、電気伝導性が増すと考えられる。

塗布膜の光導電性に関しては、ナノ Si 特有の照射光エネルギー依存性が確認された。図 5 に示すように、熱処理前と後のどちらも、照射光の光子エネルギーが 2 eV 付近を超えると、電流量が目立って増えた。この光子エネルギー値は構成 Si ナノ粒子のバンドギャップエネルギーの約 2 倍である。粒径の異なる Si ナノ粒子で作製された多孔質 Si 膜は、曲線の立ち上がり方が変化した。今後、この現象について、マルチエキシトン効果の寄与も含めてさらなる研究が必要である。

以上のように、Si ナノ粒子インクから多孔質 Si 膜が塗布形成され、その塗布膜は従来の多孔質 Si 膜と同様、雰囲気ガスや光照射などの外部環境の変化に敏感な電気伝導性変化を示した。今後、この特徴を活かした機能性 Si デバイスの発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① K. Tanaka, W. Nagoya, K. Moriki, S. Sato, Porous silicon film formation from silicon-nanoparticle inks: the possibility of influences of van der Waals interactions on uniform film formation, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有, vol. 57, 2018, p. 02CC05 [4 pages].

DOI: 10.7567/JJAP.57.02CC0

② S. Sato, K. Shinogi, Structure of Silver Nanoparticle Assemblies Grown at Aqueous Suspension Surfaces by Acid Vapor Diffusion, Nanosci. Technol. 査読有, vol. 4, 2017, pp. 1 - 4.

DOI: 10.15226/2374-8141/4/1/00141

③ 佐藤井一, シリコンナノ粒子インク塗って作る新たなナノシリコン膜, クリーンテクノロジー, 査読無 (依頼論文), vol. 27, 2017, pp. 56 - 60.

https://www.nikko-pb.co.jp/products/detail.php?product_id=4084

④ 佐藤井一, 多孔質シリコン膜形成用ナノ粒子インク, コンバーテック, 査読無 (依頼論文), vol. 526, 2017, pp. 63 - 65.

http://www.ctiweb.co.jp/store/25_260.html

⑤ S. Sato, T. Dobashi, S. Matsuda, Mercaptosuccinic acid modified silicon particle inks: Production, structural and electrical characterization, Chem. Eng. J. 査読有, vol. 268, 2015, pp. 356 - 361.

DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.075

[学会発表] (計 8 件)

① 坪田秀平, 田中一生, 名古屋渉, 田邊彩枝, 本保すみれ, 森迫優, 佐藤井一, IV 族半導体ナノ粒子インクの作製とその塗布膜の電気的評価, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 19p-P8-7 (東京, 2018 年 3 月 19 日).

② W. Nagoya, K. Tanaka, K. Moriki, S. Sato, Influence of Ambient Gas on the Electrical Conduction of Porous Silicon films Produced from Silicon Nanoparticle Inks, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, P01-34 (福井, 2017 年 6 月 19 日).

③ K. Tanaka, W. Nagoya, K. Moriki, S. Sato, Porous Silicon Film Formation from Silicon-Nanoparticle Inks, the Possibility of Influences of van der Waals

Interactions on Uniform Film Formation, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, P01-32 (福井, 2017年6月19日).

④長谷川尊之, 田中一生, 名古屋渉, 佐藤井二, 導電性シリコンナノ粒子塗布膜のサブピコ秒光励起ダイナミクス, 第72回日本物理学会年次大会講演要旨集 19pC-PS-20 (大阪, 2017年3月19日).

⑤ (招待講演) S. Sato, Crystal structure alteration of group IV semiconductor nanocrystals, EMN Nanocrystal Meeting 2016, Abstract Book pp. 8-9 (西安, 中国, 2016年10月18日).

⑥名古屋渉, 田中一生, 森木和也, 尾崎神太郎, 長谷川尊之, 田中義人, 田島裕之, 佐藤井二, シリコンナノコロイドから作製した導電性シリコンナノ構造膜, 第67回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 P127 (北海道, 2016年9月24日).

⑦田中一生, 名古屋渉, 田島裕之, 佐藤井二, 親水性/疎水性 Si ナノ粒子の作製と固体基板上での Si ナノ構造膜塗布形成, 第67回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 P127 (北海道, 2016年9月24日).

⑧ (招待講演) S. Sato, Silicon nanomaterials produced from silicon nanocolloids, Energy, Materials & Nanotechnology Meeting on Quantum 2016, Abstract Book pp. 14-15 (プーケット, タイ, 2016年4月8日).

[その他]

①イノベーション・ジャパン 2016 での展示 (Z-23) とプレゼンテーション (JP-52A2), (東京ビッグサイト, 2016年8月25-26日).

<https://www.jst.go.jp/tt/fair/ij2016/exhibitor/js20160057.html>

②一般向け講演会: 題目「シリコンインクから作るシリコンらしくないシリコン膜」, 兵庫県立大学・知の交流シンポジウム 2016 (姫路商工会議所, 2016年9月26日)

<http://www.u-hyogo.ac.jp/research/seeds/symposium/2016/index.html>

③ラジオ関西「三上公也の情報アサイチ!」出演 (放送内容: 無いはずの物性が現れる～シリコンのナノサイズ化～) 2017年8月28日

<http://jocr.jp/asa/20170828085543/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 井一 (SATO, Seiichi)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号: 90326299