

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04962

研究課題名(和文) 微細なイガグリ構造を利用した酸化消光フリーのシリコン発光材料の開発

研究課題名(英文) Development of oxidation-free light-emitting material of silicon microparticles that have many fine trenches

研究代表者

稲澤 晋 (Inasawa, Susumu)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30466776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：SiCl₄亜鉛還元反応で生成するシリコンマイクロ粒子を酸液でエッチングすると、多数の狭い溝が形成されたイガグリ形状のシリコン粒子へと変化する。このイガグリ粒子を紫外線で照らすと粒子は赤橙色に発光する。減圧下で粒子表面の酸化処理をしたイガグリ粒子では、大気中で発光させても発光強度の低下を抑制されることが確認された。また、エッチング条件を検討し、エッチング時の攪拌はエッチング進行には悪影響を及ぼすこと、反応中間体をシリコン粒子表面に滞留させることがエッチングでイガグリ粒子を得るために必要であること、を明らかにした。イガグリ形状の制御や立体構造を利用した長寿命発光材料の可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で対象としたシリコンマイクロ粒子は、特異なイガグリ形状である。この立体的な構造を活かし、大気中での酸化を防ぐシリコン発光材料の検討を行った。従来は酸化が消光の主原因であると捉えられていたが、本研究では減圧酸化を行うと発光輝度の低下が抑えられることを明らかにした。戦略的に酸化を用いれば、発光材料の長寿命化が可能であることを示唆する結果である。また、粒子エッチングで攪拌が逆効果であることを明らかにした。産業でも用いられるシリコンエッチングは、そのメカニズムに未解明の点が多い。イガグリ形状の制御にとどまらず、産業への貢献も可能な結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We examined development of silicon-based, durable light emitting particles that have unique trenched structures. Trenched silicon microparticles were obtained by chemical etching with a mixture of acids. They showed a visible orange-red emission from the trenched particles under excitation by ultra-violet (UV) light. We have revealed that oxidation under reduced pressure increased durability of the visible light emission from microparticles. Oxidation is a main cause that shortens the durability of light emission. But this result showed that oxidation would be a practical method to increase the durability if we use oxidation in a reasonable way. In addition, we have also examined etching process. Mixing of microparticles and the acid solution during etching was not preferable to proceed etching. Enough concentration of intermediate species around the microparticles is a key to produce trenched silicon microparticles.

研究分野：反応工学

キーワード：シリコン イガグリ形状 発光材料 表面酸化 発光輝度 エッチング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ポーラス Si の赤色発光が 1990 年に報告されて以来(Canham ら, *Appl. Phys. Lett.*, 1990)、「光る Si」の研究が数多くされてきた。Si は、人類が長年使う安全な材料で、地球に豊富にある元素であるため、期待が高い。しかし、大気中での酸化消光が速く、発光材料として寿命が短い問題を克服できていない。

Si は本質的に酸化されやすい。Si 表面に酸素(O_2)分子が存在すると、酸化は原理的に防げない。従って、大気中であっても O_2 分子を Si 表面に近づけない工夫が必要である。発光 Si を酸素フリーのガスで封止すればよいが、利用範囲が限定される。また、発光 Si 表面に有機分子を結合させ、 O_2 分子と Si 表面との接触を防ぐ手もあるが(Sailor ら, *Adv. Funct. Mater.* 2009) 有機分子を Si 表面に「緻密に」結合させられず、効果は不十分であった。このため、従来とは異なる新たな発想での解決が必要である。以上が研究背景である。

本研究では、マイクロメートルの直径である粒子の表面に細かく深い凹凸ができて「イガグリ」状のシリコン粒子(図 1)を用いて、この課題を解決する着想に至った。図 1 のイガグリシリコン粒子は、 $SiCl_4$ を亜鉛蒸気で還元する反応で生成するシリコンマイクロ粒子を原料に作製する。シリコンマイクロ粒子の内部には、複数の放射状に発達した結晶粒界が存在する。この粒子を酸液でエッチングすると、この粒界に沿って選択的に結晶欠陥がエッチングされるため、イガグリ状の特異な形状になると解釈されている(Shen ら *Langmuir*, 2010)。また、エッチング後のイガグリ粒子は紫外線照射下で赤橙色に発光する。

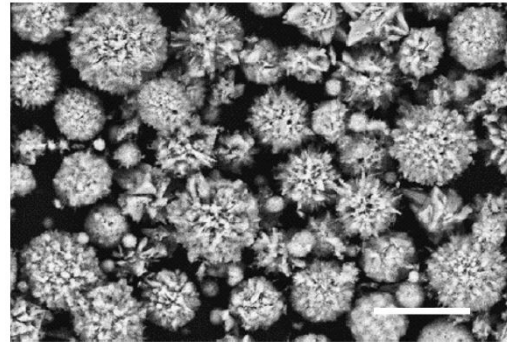


図1 表面に細かく深い凹凸があるイガグリ状のシリコン粒子の走査型電子顕微鏡像
スケールバー：20 ミクロン

一般に、100 nm 以下の狭い溝に入り込んだ気体分子の移動は、著しく制限される。大気圧での気体分子同士の衝突よりも、分子と壁との衝突が支配的になるため、溝の奥に O_2 分子は進みにくい(クヌッセン拡散)。従って、細い溝の中に多数の発光サイトがある Si 材料を作れば、溝に O_2 分子が入り込んで、溝の奥には到達しにくい。この結果、大気中でも酸化消光は抑えられ、溝内部の発光サイトは長く光ると期待される。これが本研究の基本構想である。

2. 研究の目的

本研究では、酸化を用いて発行シリコンの長寿命化を図る。また、エッチング条件によるイガグリ形状の制御も行う。

従来は、酸化は発光シリコンを消光させる現象で、避けるべき現象である。この見方を逆手に取り、本研究では、酸化を積極的に利用して発光材料の長寿命化を試みる。具体的には減圧下での酸化を行い、イガグリのイガ先端を選択的に分厚い酸化膜を形成させる。イガ先端のみイガ同士の間隔が狭くなる。空気中の酸素分子の平均自由行程よりもイガ先端の間隔を狭くできれば、イガ内部への酸素分子の侵入を遅らせることができると予想される。この効果を検証する。

また、シリコンのウェットエッチングは、半導体産業で幅広く使われている加工プロセスである。しかし、ウェットエッチングの詳細なメカニズムはいまだ不明な点があり、イガグリ形状を制御するうえでも基礎的な理解が不可欠である。本研究では酸化とエッチングの両者を検討する。

3. 研究の方法

イガグリ粒子の原料であるシリコンマイクロ粒子は、四塩化ケイ素($SiCl_4$) (トリケミカル研究所)を亜鉛蒸気で還元して合成した。反応温度は 850 から 900 程度である。 $SiCl_4$ は室温で液体である。この液体を所定の温度で保持し、アルゴンガスをバブリングさせて $SiCl_4 + Ar$ の原料ガスを調整した。また、石英製の反応器内部に金属亜鉛(三井金属)を 1 cm 角に切ったブロックを設置し、反応温度で自発的に亜鉛蒸気を発生させた。金属亜鉛の沸点は 907 である。生成したシリコンマイクロ粒子をフッ化水素酸と硝酸を混ぜた酸液でエッチングした。エッチング時の液温を測定した。またエッチング終了後の粒子重量を測定し、エッチング割合を算出した。サンプル粒子は走査型電子顕微鏡(SEM)(TM-1000, 日立ハイテク)で観察した。蛍光顕微鏡(AZ-100, ニコン)を用いて、エッチング後のイガグリ粒子に紫外線照射をしながら発光像の観察を行った。蛍光像はニコン製一眼レフカメラで記録し、輝度の時間変化を算出した。エッチング後の粒子の一部を減圧したチャンバー内で空気酸化させた。粒子の発光スペクトルは蛍光光度計(FP-6300, 日本分光)で測定した。

4. 研究成果

図2に紫外光照射下での発行スペクトルの変化を示す。紫外線照射によりスペクトル全体の強度が下がる。また、発光ピークがわずかに長波長側にシフト(レッドシフト)する様子も観察された。

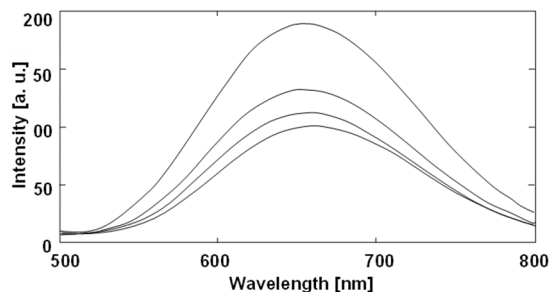


図2 イガグリ粒子の発光スペクトル。紫外光(励起光)の照射時間は、上から0分、2分、10分、30分である。

図3に紫外光照射下でのイガグリ粒子の発光の様子を示す。測定に際しては、イガグリ粒子を基板上に敷き詰め、蛍光顕微鏡で観察した。初期は鮮やかなオレンジ色であったが、時間の経過とともに赤黒い色に変化した。スペクトル測定も写真撮影も大気圧化で行ったため、紫外光照射に伴う酸化が発光強度の低下の原因であると考えられる。図4にスペクトルの面積から得た輝度の時間変化を示す。初期の数分で急激に輝度低下が起こり、その後は緩やかに消光が進行することがわかる。



図3 イガグリ粒子の発光の様子。長時間の紫外線照射で色が赤黒くなり、発光輝度が下がることがわかる。イガグリ粒子をガラス基板上に敷き詰め撮影をした。右端の写真にある白丸で囲った部分がイガグリ粒子一個である。照射時間は左から、0分、1分、20分である。

酸化時の圧力の影響を検討した結果が図5である。この実験では、紫外光を連続照射する前に減圧下で酸化処理を行ったサンプル(●)と事前の酸化処理を行っていないサンプル(○)とを比較した。減圧下での酸化処理によって、輝度が下がりにくくなったことがわかる。直接イガ先端の酸化膜厚みを計測できていないが、酸化処理によって発光シリコンの長寿命化を実現できる可能性があることを示す結果である。

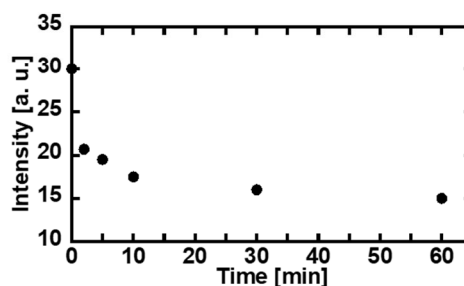


図4 図2のスペクトルを基にした発光強度の時間変化。スペクトル面積を積分して算出した。

エッチングメカニズムの解明にも取り組んだ。図6にエッチングで粒子が失った重量に対する酸液の温度上昇幅を整理した。多少のばらつきがあるものの、エッチングで溶解したシリコン粒子重量と温度上昇は線形の関係があることを明らかにした。エッチング量を制御するうえで、重要な発見である。エッチングに用いる酸液は、毒物であるフッ化水素酸と劇物である硝酸との混酸液である。したがって、エッチングを in-situ で測定観測する手段が限られる。温度上昇をモニターすれば、どの程度エッチングが進んだかを判断でき、形状制御をしやすくなる。

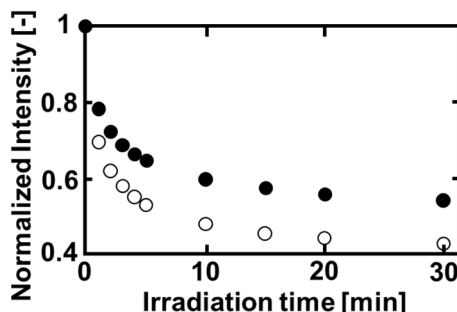


図5 異なる酸化処理を行ったイガグリ粒子の発光強度変化。●減圧酸化処理あり、○減圧酸化処理なし。

シリコン粒子が酸液と触れることでエッチング反応が進む。したがって、両者をよく攪拌して粒子への液当たりをよくすればエッチングはより円滑に進行すると予想される。しかし、実際にエッチング中の溶液を攪拌すると、エッチング速度が遅くなるばかりかイガグリ形状に変わる粒子の割合が減少することが分かった。反応を起こす物質同士をよく攪拌することは化学反応の基本である。しかし、このエッチングには当てはまらない。既往の文献によれば、シリコンをフッ化水素酸と硝酸の混酸液で削る場合、硝酸由来の反応中間体が重要な働きをしているとされる(Rietigら Phys. Chem. Chem. Phys., 2019)。この解釈に基づくと、エッチング反応はシリコン表面で起こることから、攪拌によって硝酸由来の反応中間体がシリコン表面に留まれない。十分な量の反応中間体がシリコン表面にいないため、エッチング反応の進行を阻害している可能性が考えられる。シリコン粒子と酸液との反応及び反応に伴う熱のやり取りを数理モデル化したところ、攪拌を行うことで、確かにシリコン表面の反応中間体濃度が下がる傾

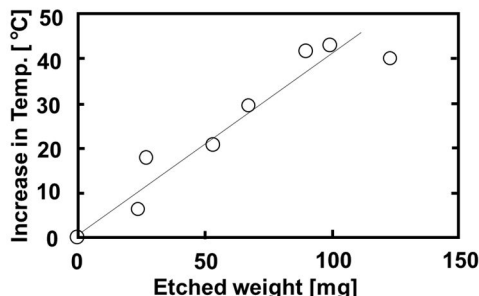


図6 エッチングによる減少質量と酸液の温度上昇幅の関係。実線はデータに対する近似直線である。

向にあることが分かった。このことから攪拌に頼らないエッチング反応の制御を行う必要があることが分かった。

セルオートマトンを用いてエッチングによるイガグリ形状の再現を行った。粒子が放射状の結晶粒界とそれ以外の単結晶部分とからなると仮定した。また、結晶部と粒界部でのエッチングレートに差があるとし、さらに反応が進むにつれエッチングを促進する反応中間体のエッチング部分での濃度が上がるとした。その結果、図7に示す通り、適切な条件であれば、イガグリ形状に変化することが確かめられた。イガの長い構造や、より溝が狭い構造など目的とするイガグリ構造を作製するにはどのようにエッチングを進めればよいか、事前検証できることを示す結果である。

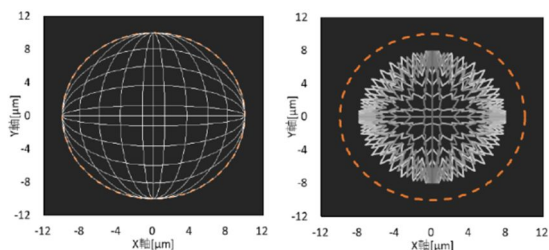


図7 セルオートマトンを用いたエッチングでのイガグリ粒子形状の生成
(左)エッチング前、(右)エッチング後

以上総括すると、イガグリ状の特異な形状を持つシリコン粒子を用いて、長寿命の発光材料の開発を行った。減圧酸化で輝度低下を抑制する効果が確認された。酸化を用いた長寿命化が可能であることを示唆する結果である。また、エッチングを検討し、反応中間体をシリコン粒子表面に滞留させることが重要であることが分かった。材料として人類が大量に使いこなしているシリコンに関する新たな知見を得た。

<投稿論文以外の成果>

1. 砂入亮暢 東京農工大学大学院 生物システム応用科学府 修士論文 2017 年度
2. 玉串泰吾 東京農工大学大学院 生物システム応用科学府 修士論文 2019 年度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naoki Shirane and Susumu Inasawa	4. 巻 506
2. 論文標題 Formation of thicker silicon wires on a sufficiently cooled substrate during the gas phase zinc reduction reaction of SiCl ₄	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 171-177
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2018.10.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Susumu Inasawa and Kai Inoue	4. 巻 520
2. 論文標題 Experimental and numerical approaches on the effect of gas flow on the formation of tens-square-cm-scale mat of silicon nanowires from SiCl ₄ and zinc vapor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Crystal Growth	6. 最初と最後の頁 11-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcrysgro.2019.05.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 玉串泰吾、稲澤晋
2. 発表標題 液相エッチングプロセスを用いた放射状粒界を持つSiマイクロ粒子の形状制御
3. 学会等名 化学工学会横浜大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上介、稲澤晋
2. 発表標題 亜鉛還元法を用いたシリコンナノワイヤー膜合成における反応器内ガス流れの影響
3. 学会等名 化学工学会第49回秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 白根尚紀、稲澤晋
2. 発表標題 シリコンワイヤーの大直径化と温度推算
3. 学会等名 化学工学会東京大会2017
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----