

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14158

研究課題名(和文) 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) Retardation in oxidation and quenching of photoluminescence from trenched silicon microparticles

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) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：イガグリ状のシリコンマイクロ粒子の長時間光る材料としての可能性を検討した。紫外線の連続照射で、酸化消光により発光強度が徐々に下がるが、速い消光と遅い消光の2種類があることを突き止めた。また、イガグリ粒子一個一個の発光特性を測定し、粒子毎に発光特性にバラツキがあることを確認した。長く光る粒子の構造を把握し、適切なイガグリ構造を作製すれば、酸化消光が遅い発光粒子を作製できる目処が立った。加えて、粒子内部ではSi{111}面に平行な転位(dislocation)が多数形成され、放射状の結晶粒界となっていることを明らかにした。粒界構造を制御すれば多様なイガグリ形状の粒子が得られる。

研究成果の概要(英文)：Our motivation in this work is to develop a new type of photoluminescent silicon particles with high resistance for oxidation and subsequent quenching. We used trenched microparticles, obtained by chemical etching of microparticles formed via zinc reduction reaction of SiCl₄.

We found fast and slow quenching processes under continuous illumination of UV light. We also found that emission property varied depending on individual trenched microparticles. These results suggest that we are able to obtain important information on trenches with which microparticles show long emission of visible light.

We also observed crystalline structure of microparticle before chemical etching. Cross sectional TEM images revealed that dislocations along Si{111} planes were the origin for the radially-developed crystalline structure inside the microparticles. Control of radial dislocations is a key issue to obtain microparticles with a desired trench structure.

研究分野：化学工学

キーワード：シリコン 発光材料 イガグリ形状 構造材料

1. 研究開始当初の背景

シリコンはケイ素の純固体である。不純物をドーピングしたシリコンは、電気伝導性を有するため、現代社会の電子機器の基盤材料として長年にわたって使われている。一方で、間接半導体であるため、発光材料として用いるには難しいとされてきた。しかし、ポラスシリコンでの赤色発光が確認されて以来^[1]、発光材料としてのシリコン材料研究が数多くなされた^[2]。実用に耐えうる発光材料となるには、少なくとも、十分な輝度の確保と、発光材料としての寿命確保が必要である。発見から25年たつものの、これらの課題を解決できていない。原因の一つが、シリコンが空気中の酸素で容易に酸化され消光してしまい、発光材料として短時間しか利用できない点にある。ポラスシリコンやシリコンナノ粒子は、材料としての比表面積が大きいため、酸素との接触が容易で酸化(消光)しやすいという、材料の構造自体に由来する欠点があった。

我々は、四塩化ケイ素を亜鉛蒸気で還元してシリコン固体を生成する亜鉛還元反応を検討してきた。その過程で、この反応で生成するシリコンマイクロ粒子をフッ化水素酸と硝酸の混合酸液で化学的にエッチングすると、細い針状のシリコン結晶が密集したイガグリ状粒子へと劇的に形状が変化することを明らかにした(図1左)^[3]。

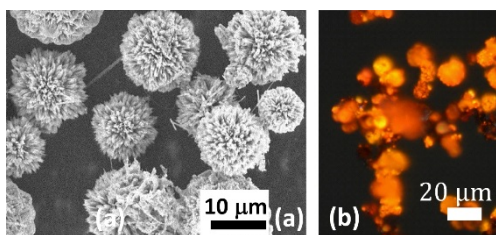


図1 (a)エッチングで生成するイガグリ状Si粒子(電子顕微鏡像)と(b)紫外線照射下での蛍光顕微鏡像。粒子毎に光り方が異なる。

イガグリ形状への形状変化に加え、イガ表面でのナノ構造体の形成によって、紫外線照射下で赤橙色に発光することを確認している(図1右)。イガグリ粒子の溝の幅には大気中の酸素の平均自由行程(100 nm)と同程度のものである(図2)。このため、イガの隙間に入り込んだ分子は、分子同士の衝突よりも、分子と壁(溝表面)との衝突が支配的となって、溝内部での移動が著しく制限される。この構造を積極的に利用して、大気中であっても、酸素分子がイガ間の発光サイトに到達しにくい構造にすれば、酸素による消光の頻度が著しく下がる、と期待される。これらの背景から、特徴的なイガグリ構造を利用して、発光材料としての長寿命化を目指す発想に至った。

シリコンマイクロ粒子は、その内部に放射状に発達した結晶構造を持つ。この放射状の粒界に沿ってエッチングが優先的に進むため、イガグリ状の特異な形状へと変化する。単結晶ではなく、放射状の多結晶材料であるが故

の発光材料としての独自性と優位性を示す事例となる。

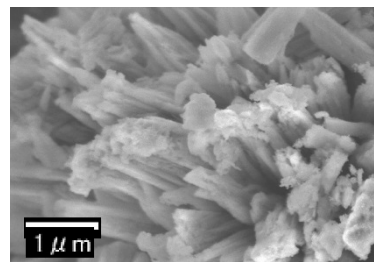


図2 イガグリ粒子の表面像(電子顕微鏡像)

これに加えて、発光シリコンの消光現象の速度過程を検証する。発光シリコンの消光自体はよく知られている現象である^[2]。しかし、消光の速さなど、現象の速度を決める要因が何であるか、あるいは、消光の時定数がどの程度であるかなど、速度過程の情報はほとんど明らかになっていなかった。イガグリ形状の効果を確認しながら、本研究ではこの点についても検討を行う。

2. 研究の目的

特徴的なイガグリ状粒子の構造を制御し、大気中でも長く光るシリコン発光材料を開発する。具体的には、消光の原因である酸素分子の発光サイトへの移動を阻害し、長寿命化を図る。

3. 研究の方法

SiCl₄を亜鉛蒸気で還元して、シリコンマイクロ粒子を合成する。亜鉛還元反応の総括反応式は、

$$\text{SiCl}_4(\text{g}) + 2\text{Zn}(\text{g}) \rightarrow \text{Si}(\text{s}) + 2\text{ZnCl}_2(\text{g})$$
 である。金属亜鉛の沸点 907°C付近に反応温度を設定し、シリコンマイクロ粒子を得る。反応器内で生成したマイクロ粒子は、回収用の石英ボート上に堆積させ、合成後、十分に冷却した後、回収する。得られたマイクロ粒子は球ではなく、表面に突起が複数形成している^[3]。この粒子をフッ化水素酸と硝酸の混合酸液でエッチングすると、図1左に示す粒子形状に大幅に形状が変わる。このエッチング条件によるイガグリ形状の変化を実験的に検証した。

粉末としてのイガグリ粒子の発光スペクトルを蛍光光度計(FP-6300, JASCO)で測定した。また、イガグリ粒子一個一個の発光を蛍光顕微鏡(AZ-100, Nikon)で観察した。観察用のチャンバーを自作し、様々な雰囲気や全圧下での発光輝度の時間変化を測定した。

また、マイクロ粒子の内部構造を透過型電子顕微鏡(JEM-4010, JEOL)で観察した。粒子をArイオンで削り、薄片を作製した(PIPS-M691, Gatan Pleasanton)。

4. 研究成果

(1) 粉末としてのイガグリ粒子の発光特性

図3左にエッチング後のマイクロ粒子の発

光スペクトルを示す。波長 360 nm の紫外光をイガグリ粒子の粉末に照射し、測定を行った。エッチング条件により発光スペクトルは変化するが、おおむね赤橙色に対応する 590 nm 付近にピークを持つスペクトルが得られた。励起光を照射し続けた際の強度変化を図 3 右に示す。紫外光を当て続けると発光輝度が徐々に低下することが分かる。初期の発光輝度を 1 として規格化すると照射光強度が弱いほど、輝度の低下が緩やかであった。

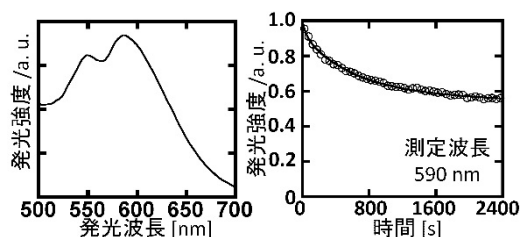


図 3 (左)イガグリ粒子の発光スペクトル(360 nm 励起)と(右)紫外線照射下での発光強度の時間変化。右図中の実線は数理モデルによる発光輝度の予測結果。

この発光輝度の時間変化を数理モデルで再現した。発光シリコンが消光する主たる原因の一つが、大気中の酸素である。この酸素分子が関与する消光過程として、発光サイトへの「可逆な吸着」と発光サイトの「不可逆な酸化」を仮定し、発光サイトの収支式を求めた。さらに、酸素分子が到達しやすいイガグリ粒子表面の発光サイトと、到達しにくい狭い溝内部の発光サイトの 2 種類を仮定した。その結果、図 3 右に示すとおり極めてよく実験結果を再現するモデルを構築できた。このモデルから、消光が遅い発光サイトの存在が示唆される。イガグリ形状と速度定数の相関を求めれば、形状が消光に与える影響を定量的に評価が可能である。引き続き検討を行っている。(モデルの詳細は [雑誌論文] 2 の論文をご覧ください。)

(2) イガグリ粒子一個からの発光特性

多数個の粒子からの発光特性は (1) に示したとおりである。本研究では、粒子一個一個からの発光特性観察にも成功した。紫外線照射下での発光イガグリ粒子を図 4 左に示す。同じ粒子内でも光る部分と光らない部分が存在することが分かる。粒子一個からの発光輝度の時間変化を測定した。顕微鏡で撮影したデジタルカメラ像から、各時間での発光輝度を定量化した。図 4 右に結果を示す。高倍率の蛍光顕微鏡を用いているため、照射する紫外光の強度が図 3 右に比べて大きい。このため、速い消光が観察されている。加えて、それぞれのイガグリ粒子を比較すると(図 1 右)、発光強度や色に粒子ごとのばらつきがあることが観察された。詳細に比較検討を行えば、よく光る粒子の条件を明らかにできることを示す結果である。

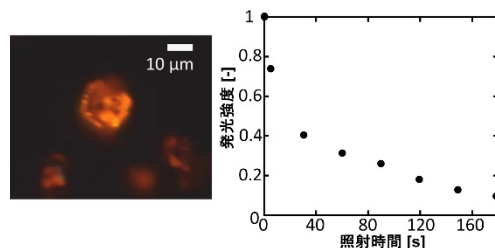


図 4 イガグリ粒子一個からの発光強度の時間変化。励起光強度が強いため、消光が速い。

(3) エッチング前のシリコンマイクロ粒子の結晶構造解析

イガグリ粒子の原料であるマイクロ粒子の結晶構造解析を行った。マイクロ粒子自体が特徴的な放射状の結晶構造を有していることをすでに明らかにしているが^[3]、その中心部分や放射状の「粒界」がどのような構造であるかは十分に解明されていなかった。

図 5 左に断面観察像を示す。放射状に発達した特徴的な結晶構造であることが分かる。一方で、その中心部分は、放射状ではない構造であった。中心部の拡大像を図 5 中央に、これに対応する電子線回折像を図 5 右に示す。規則的な回折パターンが表れ、中心部分が結晶であることが分かる。回折像は、[110]から電子線が入射した際のシリコン単結晶の回折パターンを 72° ずつ回転し、重ねたものと一致する。従って、粒子中心部分は 72° ずつ回転した複数のシリコン単結晶から構成されていると解釈できる。さらには図 5 左の放射状の「線」を拡大して観察した(図 6)。その結果、Si {111} 面に平行な転位(Dislocation)が「線」の原因であることを突き止めた。転位は結晶欠陥の 1 つである。放射状に発達した結晶欠陥に沿って優先的に酸液によるエッチングが起こるため、イガグリ状の特徴的な構造が得られると考えられる。

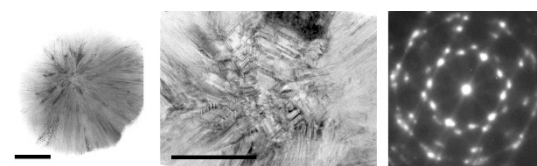


図 5 (左)エッチング前の Si マイクロ粒子の断面像(透過電子顕微鏡)、(中央) その中心部の拡大像、(右)中心部分の電子線回折像。スケールバー(左) 1 ミクロン、(右) 200 nm。

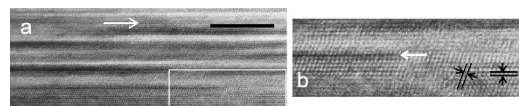


図 6 (a)放射状粒界の観察像と(b)その拡大像(a 中の白線で囲んだ部分) (a) 中の白矢印は中心から粒子表面方向、(b) 中の白矢印は「転位」部分、黒線と黒矢印は Si {111} 面の格子間隔を意味する。スケールバー(a) 10 nm。

この放射状構造を持つシリコン粒子は、我々が知る限り、 SiCl_4 の亜鉛還元反応でのみ生成

する。この亜鉛還元反応では、亜鉛液滴を介して Si 結晶が成長する Vapor-Liquid-Solid (VLS) 機構で針状結晶やナノワイヤーが得られる^{[4][5]}。同様にマイクロ粒子の生成でも亜鉛液滴が関与していると考えられる。放射状の結晶構造を持つ材料の例として、球晶構造のポリマーが挙げられる。ポリマーは融液からの結晶化で球晶構造を生成する機会が多い。類似性で推論すると、亜鉛融液を介したシリコン結晶化が放射状の結晶構造を生成するメカニズムの有力な候補ではないか、と考えている。引き続き、詳細に検討を進める。

以上まとめると、本研究では、イガグリ状のシリコンマイクロ粒子からの発光特性を観測した。数理モデルと構築し、実験結果を極めてよく再現できた。このモデルを用いれば、イガグリ形状と消光速度との相関を定量的に評価可能である。また、粒子一個からの発光特性も測定し、発光特性のばらつき具合を検討した。複数の粒子を測定すれば、どのようなイガグリ形状が優れた発光特性を得るために必要かが、解明できる。また、粒子内部の結晶構造を観察した。中心部分に 72° ずつ回転した Si 単結晶群が存在すること、放射状の結晶粒界は Si {111} に平行な転位であることを明らかにした。

<引用文献>

- [1] Canham, L. T., Appl. Phys. Lett., 1990, 57, 1649-1651.
- [2] Sailor, M. J. and Wu, E. C., Adv. Mater., 2009, 19, 3195-3208.
- [3] Shen P, et al., Langmuir, 2010, 26, 13522-13527.
- [4] Uesawsa, N. et al. J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 4291-4296.
- [5] Yamaguchi K. et al., J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 19978-19983.

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2件)

1. Susumu Inasawa, Yamato Ono, Takuho Mizuguchi, Akinobu Sunairi, Shin-ichi Nakamura, Yoshiko Tsuji and Yukio Yamaguchi, “Cross-sectional analysis of the core of silicon microparticles formed via zinc reduction of SiCl₄” *CrystEngComm*, 2017, 19, 2681-2686. DOI: 10.1039/C7CE00296C 査読有り
2. Susumu Inasawa and Yukio Yamaguchi “Measurement and kinetic modeling on photoluminescence stability from “trenched” silicon microparticles under continuous excitation”

Chemical Engineering Science, 2015, **138**, 9-16.

DOI: 10.1016/j.ces.2015.07.040 査読有り

[学会発表] (計9件)

1. 稲澤晋 (招待講演)
「SiCl₄から作るナノ・マイクロサイズのシリコン材料の形状制御」
有機エレクトロニクス研究会
2017年1月7日、
東京農工大学(東京都小金井市)
2. 稲澤晋 (招待講演)
「気相反応を用いたナノ・マイクロシリコンの生成と形状・サイズ制御」
第22回 流動化・粒子プロセッシングシンポジウム
2016年12月8日
東京大学(東京都目黒区)
3. Takuho Mizuguchi and Susumu Inasawa
“Maximum formation rate for silicon microparticles with a radial polycrystalline structure”
12th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces
2016年11月3日
御殿場高原時之栖(静岡県御殿場市)
4. Naoki Shirane and Susumu Inasawa
“Numerical and experimental approaches for increasing diameter of one-dimensional silicon single crystal grown by VLS mechanism”
12th Japan-Korea joint Symposium on Materials and Interfaces
2016年11月3日
御殿場高原時之栖(静岡県御殿場市)
5. 砂入亮暢、稲澤晋
「イガグリ形状を利用した発光性シリコン粒子の長寿命化」
化学工学会第48回秋季大会
2016年9月7日
徳島大学(徳島県徳島市)
6. 水口拓歩、稲澤晋
「放射状の結晶構造を持つSiマイクロ粒子の生成機構の解明」
化学工学会第48回秋季大会
2016年9月7日
徳島大学(徳島県徳島市)
7. 白根尚紀、稲澤晋
「VLS 成長でのシリコンウィスカー結晶化温度の推算と大直径化」
化学工学会第48回秋季大会
2016年9月7日
徳島大学(徳島県徳島市)

8. Susumu Inasawa (invited)
“Formation of various silicon materials via the zinc reduction reaction of SiCl_4 .”
The 7th China-Japan Symposium on Chemical Engineering
2015年10月18日、Beijing, P. R. China.

9. Susumu Inasawa (invited)
“Formation of silicon nano- and micro- materials via the zinc reduction reaction of SiCl_4 ”
The 6th Nanoscience and Nanotechnology Symposium,
2015年11月4日,
Surakarta, Indonesia.

[その他]

ホームページ等

http://web.tuat.ac.jp/~inasawa/index_jp.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

稲澤 晋 (INASAWA, Susumu)

東京農工大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：30466776