

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710100
 研究課題名 (和文) 環境調和に基づいた有機分子プローブ搭載シリコン量子ドットの 1 ステップ合成法の開発
 研究課題名 (英文) One-pot Green Chemical Synthesis of Organically-capped Si Quantum Dots

研究代表者
 白幡 直人 (SHIRAHATA NAOTO)
 独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主任研究員
 研究者番号：80421428

研究成果の概要：

本研究では、グリーンケミストリーに立脚した溶媒フリーの条件下で、Si 量子ドットを合成するための方法を開発した。具体的には、リガンド前駆体中へ、固体状バルクシリコンを浸漬、当該バルク表面をレーザー照射することにより、Si ナノ結晶粒子の生成と粒子表面へのリガンド固定を同時に達成できることを見出した。これにより、分子認識プローブを有する Si 量子ドットを 1 ステップで合成、精製処理の不用な循環環境型合成法を確立した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,600,000	0	2,600,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	210,000	3,510,000

研究分野：表面・界面科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：シリコン、ナノ粒子、量子閉じ込め効果、光物性、自己組織化、表面、液相合成

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子やレーザーに代表される光エレクトロニクスからバイオモニタリング・トレース研究に至るまで、発光材料は実に幅広い分野で活用されている。中でも、有機系蛍光色素は、蛍光効率が高く、また、構造の一部を変えることで、比較的容易に発光波長を変調でき、さらに、デバイス組み込み時において形成される異種結合界面で生ずる界面エネルギーを緩和するための有機分子修飾が容易、といった有意性から、汎用性が高く、今尚、当該応用研究の中核的存在である。しかしながら、有機材料に固有の励起時間に伴

う著しい退色性から、代替化が求められている。これに応え、低蛍光効率ではあるが希土類イオン、近年では、II-VI 族直接遷移型半導体量子ドットが注目を浴びている。特に後者は、高輝度、高蛍光効率、低退色能といった特性を併せ持ち、さらに、量子サイズ効果に基づいた発光波長のチューニングが可能であることから、世界中で研究開発が盛んであるが、毒性が強い。例えば、Cd と Se は脊椎動物に急性及び慢性毒性を及ぼすことが知られており、ヒトの健康と環境へ及ぼす影響が懸念される。化合物半導体量子ドットの将来的な使用制限が危惧される背景に立脚

し、申請者は“新しい環境調和型発光材料”として、シリコン原子に着目した。圧倒的な資源量と高環境調和性といった材料固有の優位性に加え、ナノ構造化によりもたらされる直接遷移的な高輝度発光から“次世代を担う発光材料”として最も好ましい材料群と言える。ところが、大気中における粒子の表面酸化が、当該材料の発展を抑制してきた。そのため、界面欠陥に起因し発光するシリカ被覆シリコンナノ結晶が粒子として多用される一方、量子サイズ効果を利用するためにはガラス中でシリコンナノ結晶を析出させるなど、酸化を完全に抑制できる特殊な手法が要求され、その結果、汎用性の低下を招いてきた。

2. 研究の目的

このような状況を背景に、本研究では、大気中でも取り扱えるシリコンナノ粒子の液相合成法の開発に着手した。大気中においても表面酸化を抑制し、励起キャリアの量子閉じ込め効果に基づく発光を導き出すために、ナノ粒子最表面を炭化水素基などの有機単分子膜で保護する有機/無機ハイブリッド型のコア・シェル構造を念頭に置いた。これらの構造を作製可能な従来法は、大量の有機廃液が産出する環境に迎合しないプロセスであるため、本研究では、有機溶媒フリーかつ、1ステップで、当該コア・シェル構造を構築可能なプロセスの開発を目指した。

3. 研究の方法

図1に示すように、水素終端化したシリコンウェハを有機単分子の前駆体である1-オクテン中に浸漬し、これをターゲットとし、YAG (2倍波) レーザーを用いて液中アブレーションを行った。所定時間後、未反応1-オクテンはエバポレーターにより回収、得られた試料の分析は、Raman、 ^1H -、 ^{13}C -NMR、FT-IR (フーリエ変換型赤外分光光度計)、HR-TEM (高分解能透過型電子顕微鏡)、STEM (走査透過電子顕微鏡)、SAD (電子線回折)、UV-VIS (紫外・可視吸収分光分析)、PL (フォトルミネッセンス) 法を用いて行った。

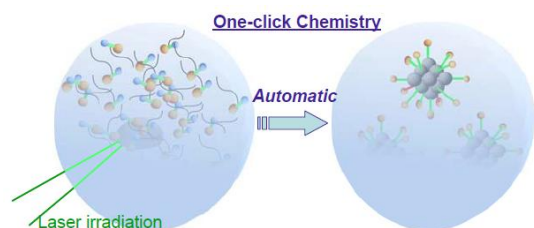


図1. レーザー化学合成法

4. 研究成果

(1) Si 量子ドット合成のためのレーザー化学合成法の開発

図2aにサンプルのRamanスペクトルを示

す。単結晶バルクシリコンのピークが 520 cm^{-1} に観察できるのに対して、サンプルから得られたスペクトルは、 511 cm^{-1} にピークトップを有している。また、アモルファス構造に帰属される 476 cm^{-1} 付近には、Raman シグナルは観察されなかった。これらの知見から、ここで得られたブルーシフトは、サンプルがナノ結晶粒子から構成されていることを示唆する。このマクロスコピックな分光学的考察をサポートするために、STEM および TEM 観察を行った。図2bに示すSTEM像に見られるように、ブラッグの回折条件を満足する直径が 2.5 nm 程度の粒子がコントラスト良く分散している様子が分かる。さらに、(c)や(d)に示す高分解能像から、各々の粒子は、(111)あるいは、(220)面で構築される単結晶性の粒子であることが実証された。実際、(e)に示されるように、単一粒子からの電子線回折図形は、単結晶であることを示している。粒度分布は、 $1\sim 10\text{ nm}$ の範囲で比較的広いことが、TEM 観察より明らかとなった。このように、液相中でのレーザーアブレーションにおいても気相中と同様に、単結晶かつシングルナノサイズの粒子が得られることが実証された。

次に、レーザー照射下における1-アルケンとシリコン反応性について調べるために、

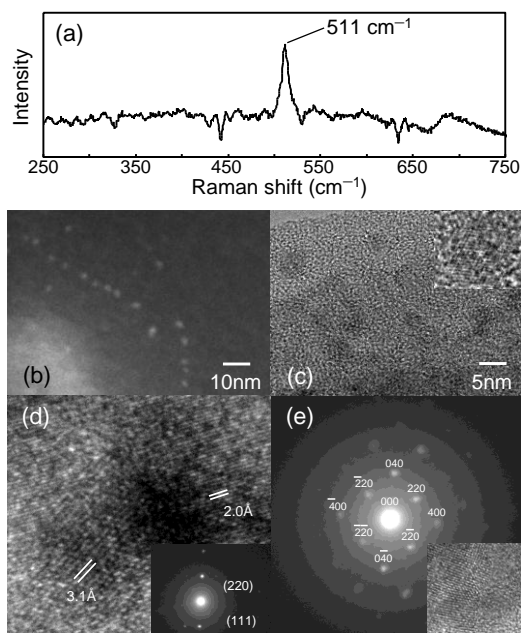


図2. 1-オクテン中でH-Siをレーザーアブレーションすることによって得られたサンプルの(a)Ramanスペクトル、(b)STEM、(c)HR-TEM、(d)HRTEM&SAD、(e)SAD+HRTEM像。 ^1H & ^{13}C NMR分析を行った。 ^1H NMRスペクトルから、メチレンおよびメチル基に帰属されるピークは標準位置に観察されたが、 1.10 ppm に観察されるピークは、シリコン原子と

直接結合したカーボン (α) 原子に起因すると考えられる。さらに、各ピークの積分強度比を比較したところ、当該考察との整合性が見出された。さらに、ダブルボンドの存在に帰属されるピークが、 ^1H & ^{13}C NMR スペクトルから観察されないことも Si-C 結合形成と飽和炭化水素鎖の形成を示唆している。これを達成できるレーザー照射下におけるメカニズムは、1-オクテンとナノ結晶最表面 Si 原子の反応に基づく Si-C 界面結合の形成の際に、 β -カーボンが (a)遊離プロトンと反応、(b)最近接の 1-オクテンからプロトンのアブストラクション、により飽和炭化水素鎖を形成、或いは、(c)隣り合う 2つの Si 原子と 1つのオクテン分子が反応し、2つの Si-C 結合を構築することによる炭化水素鎖の安定化、に基づいていると考えられる。さらに、FTIR スペクトルより、当該サンプルにおいて、Si-O-Si 結合に起因する吸収はほとんど観察されなかった。このことは、本方法で合成された Si ナノ粒子の表面は、炭化水素基で密に被覆されていることを示している。

図 3 は当該サンプルの紫外・可視吸収スペクトルと PL スペクトルである。吸収スペクトルをバルク Si のものと比較すると、吸収端が 0.2 eV ブルーシフトしていることが分かった。これは、サンプルを構成する結晶粒子サイズが、バルクの励起子ボア半径以下に小さくナノ構造化されたことにより、励起キャリアの量子閉じ込め効果が発現したためであると考えられる。また、発光シグナルは、300 nm 付近の近紫外域から 650 nm へ至る半幅幅が 100 nm 以上の極めてブロードな発光ピークであった。

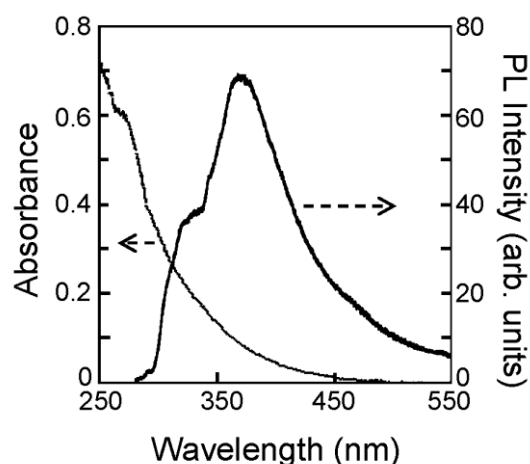


図 3. レーザー化学合成法により作製した Si 量子ドットにおける紫外・可視吸収スペクトルおよび PL スペクトル

(2) 単分子被覆密度が及ぼす PL スペクトルへの影響

レーザー化学合成法により作製された Si ナノ結晶粒子から得られた PL スペクトルに

おいて、近紫外域に発光が観察された。この発光の起源を明らかにするために、有機単分子膜の被覆密度が低い Si ナノ粒子の作製を試みた。レーザー化学合成法による達成は困難であることから、四塩化ケイ素の液相還元を逆ミセル中で行う手法を新規に開発した。単分子被覆の前駆体には、1-ヘキサデカノールを用いた。これにより得られたナノ粒子の FTIR スペクトルを図 4a に示す。1000–1100 cm^{-1} において、Si-O-Si 結合に起因するピークが強く出ており、加えて、メチレンの伸縮振動も観察された。シリコンナノ粒子表面をアルコキシ鎖が極めて疎に被覆しているために、大気と接触する Si 最表面部位は、酸化され、結果として、酸化表面部位とヘキサデカノキシ被覆部位が、同一粒子表面において共存していると考えられる。このように部分的に酸化されている粒子からの発光スペクトルからは、近紫外領域における発光は観察されなかった (図 4b に青色発光するヘキサデカノキシ終端シリコンナノ粒子の写真を示す)。以上の知見から、表面をパッシベートすることで、非酸化ナノ結晶粒子を合成でき、その発光スペクトルは近紫外からの発光を含むことが明らかとなった。

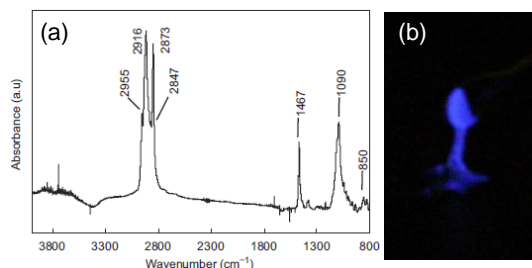


図 4. 有機単分子被覆密度の低い Si ナノ粒子の (a)FTIR スペクトルと (b)ヘキサデカノキシ被覆 Si ナノ粒子の青色発光像

まとめ

本研究では、1 ステップでナノ粒子の合成とその表面を有機単分子膜によりパッシベート可能な手法を開発した。具体的には、有機単分子膜前駆体に浸漬した水素終端化 Si 基板を、レーザーを用いてアブレーションすることで、バルクの励起子ボア半径以下の微細粒子の作製、続いて、当該表面を単分子膜で被覆するわけだが、本実験のような非酸素溶媒雰囲気では、アブレーションにより作製させたナノ粒子の表面はラジカルで覆われていると考えられる。そのような高活性の表面へアルケンが反応、炭素-ケイ素結合を形成することで、粒子表面の活性を抑える。断続的な当該反応により、ナノ粒子表面は、有機単分子膜で被覆される。被覆密度は、FTIR による観察から比較的高く、表面をパッシベートしていると考えられる。未反応の 1-アルケンエバポレーターにより回収可能であり、再利用できる。また通常の液相法の

ような副反応が生じることもないので、カラムなどの精製が不用である。ナノ粒子サイズのコントロールには、さらなる実験条件の精密化が求められるが、溶媒フリーの量子ドット合成方法として今後大きな飛躍が期待できる。

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 17 件)

- ① N. Shirahata, S. Furumi, Y. Sakka, “Micro-emulsion Synthesis of Blue Luminescent Silicon Nanoparticles Stabilized with Alkoxy Monolayers” *J. Cryst. Growth* 311, 634-637, 2009 (査読有)
- ② L. Yang, N. Shirahata, G. Saini, F. Zhang, L. Pei, M. C. Asplund, D. Kurth, K. Ariga, K. Sautter, T. Nakanishi, V. Smentkowski, M. R. Linford, “The Effect of Surface Free Energy on PDMS Transfer in Microcontact Printing, and Its Application to ToF-SIMS to Probe Surface Energies” *Langmuir* 25, 5674-5683, 2009 (査読有)
- ③ S. Furumi, T. Uchikoshi, N. Shirahata, T. Suzuki, Y. Sakka, “Aqueous Dispersions of Carbon Nanotubes Stabilized by Zirconium Acetate” *J. Nanosci. Nanotech.* 9, 662-665, 2009 (査読有)
- ④ N. Shirahata, A. Hozumi, Y. Sakka, “Wavelength-Selectivity in Photochemical Reaction between 1-Alcohol and Hydrogen-terminated Silicon” *J. Nanosci. Nanotech.* 9, 666-669, 2009 (査読有)
- ⑤ A. Hozumi, H. Taoda, T. Saito, N. Shirahata, “Fabrication of Well-defined Microdomains Composed of Aldehyde- and Carboxy-terminated Self-assembled Monolayers” *J. Nanosci. Nanotech.* 9, 455-460, 2009 (査読有)
- ⑥ N. Shirahata, J. Nakanishi, Y. Echikawa, A. Hozumi, Y. Masuda, S. Ito, Y. Sakka, “Liquid Manipulation Lithography to Fabricate a Multifunctional Microarray of Organosilanes on an Oxide Surface under Ambient Conditions”, *Adv. Funct. Mater.* 18, 3049-3055, 2008 (査読有)
- ⑦ R. B. Blake, L. Pei, L. Yang, M. V. Lee, H. J. Conley, R. C. Davis, N. Shirahata, M. R. Linford, “One-Step Growth of ca. 2-15 nm Polymer Thin Films on Hydrogen-Terminated Silicon”, *Macromol. Rap. Commun.* 29 638-644, 2008 (査読有)
- ⑧ N. Shirahata, T. Yonezawa, Y. Matsushita, Y. Masuda, K. Koumoto, “Fusion and Growth

Behavior of a Gold Nanoparticle Stabilized by Allylmercaptane” *Macromole. Symp.* 270, 82-87, 2008 (査読有)

- ⑨ A. Hosumi, H. Taoda, T. Saito, N. Shirahata, “Formation of aldehyde- and carboxy-terminated self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces”, *Surf. Interf. Anal.* 40, 408-411, 2008 (査読有)
- ⑩ N. Shirahata, S. Furumi, Y. Masuda, A. Hozumi, Y. Sakka, “Fluorescence Detection and Imaging of Amino-functionalized Organic Monolayer” *Thin Solid Films* 516, 2541-2546, 2008 (査読有)
- ⑪ T. Uchikoshi, S. Furumi, N. Shirahata, T. Suzuki, Y. Sakka, “Conductive Polymer Coating on Non-conductive Ceramic Substrates for Use in Electrophoretic Deposition Process” *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 1674-1677, 2008 (査読有)
- ⑫ T. Nakanishi, T. Michinobu, K. Yoshida, N. Shirahata, K. Ariga, H. Moehwald, D. Kurth, “Nano-Carbon Superhydrophobic Surfaces Created from Fullerene Based Hierarchical Supramolecular Assemblies” *Adv. Mater.* 20, 443-446, 2008 (査読有)
- ⑬ T. Uchikoshi, H. Takahashi, N. Shirahata, Y. Sakka, “Synthesis of Titania Thin Films by Cathodic Electrolytic Deposition” *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115, 818-820, 2007 (査読有)
- ⑭ S. Szunerits, N. Shirahata, P. Actis, J. Nakanishi, R. Boukherroub, “Photografting and Patterning of Oligonucleotides on Benzophenone Modified Boron-doped Diamond”, *Chem. Commun.* 2793-2795, 2007 (査読有)
- ⑮ N. Shirahata, Y. Sakka, A. Hozumi, “Reproducible Microfabrication Method for a Metal Oxide Film on a Chemical Template of Self-assembled Monolayer” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 32, 755-758, 2007 (査読有)
- ⑯ T. Yonezawa, T. Itoh, N. Shirahata, Y. Masuda, and Kunihito Koumoto “Positioning of Cationic Silver Nanoparticle by Using AFM Lithography and Electrostatic Interaction” *Appl. Surf. Sci.* 254 621-626, 2007 (査読有)
- ⑰ A. Hozumi, S. Kojima, S. Nagano, T. Seki, N. Shirahata, T. Kameyama “Surface Design for Precise Control of Spatial Growth of a Mesostuctured Inorganic/Organic Film on a Large-scale Area” *Langmuir* 23, 3265-3272, 2007 (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

- ① □ 白幡直人 「非酸化 Si ナノ粒子の液相合

- 成とその光物性」日本セラミックス協会 2009年年会 2009/3/16-3/18 東京理科大学
- ② □ N. Shirahata, “A surface chemistry leading to the unique optical properties from silicon nanoparticles”, MANA International Symposium 2009, Feb. 25-27, 2009., Epochal Tsukuba, Tsukuba
- ③ N. Shirahata, “Designing Organic-functionalized Nanoclusters of Silicon for Environment-conscious Optical Applications”, The 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, Nov. 10-14, 2008 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, China
- ④ 白幡直人、鶴岡徹、長谷川剛、目義雄 「有機安定化シリコン量子ドットからの発光」第 57 回高分子討論会 2008/09/24-09/26 大阪市立大学
- ⑤ 白幡直人、鶴岡徹、長谷川剛、目義雄 「有機単分子被覆が導く Si ナノ粒子からの室温発光起源の解明」第 61 回コロイドおよび界面化学討論会 2008/09/07-09/09 九州大学
- ⑥ 白幡直人、鶴岡徹、Matthew R. Linford, Matthew C. Asplund, 長谷川剛、目義雄 「有機分子安定化 Si ナノ粒子の 1 ステップ合成」第 61 回コロイドおよび界面化学討論会 2008/09/07-09/09 九州大学
- ⑦ 船戸幸司、白幡直人、三浦佳子 「Si-C 結合を利用したシリコン基板上での糖単分子膜の形成」第 61 回コロイドおよび界面化学討論会 2008/09/07-09/09 九州大学
- ⑧ N. Shirahata, “Organometallic Chemistry on Silicon Nanoclusters: Synthesis, Quantum Confinement & Technological Potentials”, 2008 ACS Regional Meeting: 63rd/21st Joint Northwest and Rocky Mountain Regional Meeting (2008 NORM/RMRM) of the American Chemical Society, June 15-19, 2008 Park City, UT, U. S. A.
- ⑨ N. Shirahata, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, Y. Sakka, “Room-temperature Synthesis of Organically-capped Silicon”, The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology, May 21-24, 2008, Tohoku University, Sendai, Japan
- ⑩ 白幡直人、目義雄 「半導体シリコン表面における分子化学変換」第 22 回茨城地区「若手の会」交流会 2007/10/25-2007/10/26 いこいの村潤沼

⑪ 白幡直人、穂積篤 「水溶液プロセスを利用したフレキシブル基板への酸化スズの低温成長」第 20 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2007/9/12-9/14 名工大

〔図書〕 (計 5 件)

- ① N. Shirahata, American Scientific Publishers, Soft Nanomaterials Vol. 1 (2009), 171-208
- ② 白幡直人, (株) エヌ・ティー・エス, 超分子サイエンス&テクノロジー (2009) 361-369
- ③ 白幡直人, (株) フロンティア出版, ナノ粒子の創製と応用展開 (2008) 73-80
- ④ 白幡直人, 月刊 マテリアルインテグレーション 第 20 巻 2 号 (2007) 48-53
- ⑤ 白幡直人, 超分子アニユアルレビュー 28 (2007) 4-5

〔産業財産権〕

○ 出願状況 (計 2 件)

名称: 発光素子

発明者: 白幡直人, 鶴岡徹, 目義雄, 長谷川剛

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特許権

番号: 特願 2009-052779

出願年月日: 2009 年 3 月 6 日

国内外の別: 国内

名称: 有機分子膜被覆ナノ結晶粒子と有機分子膜被覆ナノ粒子の製造方法

発明者: 白幡直人, 目義雄,

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特許権

番号: 特願 2009-037746

出願年月日: 2009 年 2 月 20 日

国内外の別: 国内

○ 取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白幡直人 (SHIRAHATA NAOTO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主任研究員

研究者番号: 80421428

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし