

平成 27 年 4 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651143

研究課題名(和文)有機分子表面修飾を必要としない、新しいタイプの極性溶媒分散性Siナノ結晶の創成

研究課題名(英文)Silicon nanocrystals dispersible in polar solvents without organic capping

研究代表者

藤井 稔(Fujii, Minoru)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00273798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：コロイド状シリコン(Si)ナノ結晶は、塗布法による大面積半導体薄膜の低コスト形成や蛍光バイオイメージング等の様々な分野への応用が期待されている。本研究では、ホウ素(B)とリン(P)を同時ドーピングするという原理的に全く新しい方法で、表面修飾無しで高い極性溶媒分散性を有するSiナノ結晶を開発する。本研究により、極性溶媒分散性(特に水分散性)同時ドーピングSiナノ結晶の作製方法確立、表面構造の解析と極性溶媒分散性のメカニズムの解明、広範囲(1-14 nm)にわたるサイズ制御と発光エネルギー制御、ゲルマニウム(Ge)との混晶化による吸収断面積の向上、塗布による高品質Siナノ結晶薄膜の作製等の成果を得た。

研究成果の概要(英文)：Colloidal silicon (Si) nanocrystals have been attracting significant attention as a precursor for a future printable electronics and in biomedical applications. In this project, we will develop Si nanocrystals that can be dispersed in polar solvents without organic capping. We have succeeded in developing boron (B) and phosphorus (P) co-doped Si nanocrystals and found that the co-doped nanocrystals can be dispersed in polar solvents without any surface functionalization processes. From detailed structural analyses, we showed that the surface of co-doped nanocrystals are covered by high B and P concentration shells and the shells induce negative potential, which prevent agglomeration of nanocrystals by electrostatic repulsions. We succeeded in controlling the size of nanocrystals from 1 to 14 nm, which resulted in very wide tunable range of the luminescence energy (0.85-1.85 eV). We also succeeded in producing high quality Si nanocrystal solids by spin-coating colloidal solutions.

研究分野：ナノ材料物性

キーワード：シリコンナノ結晶 コロイド 不純物 ドーピング

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ結晶(量子ドット)は、量子サイズ効果によりバルク結晶とは異なる特異な物性を示すため、新しい電子デバイス材料として注目されている。これまでに様々な形態の半導体ナノ結晶が開発されているが、特に半導体ナノ結晶が溶液に分散したコロイド状半導体ナノ結晶は、多様な分野への応用展開の期待からもっとも活発に研究開発がなされている。例えば、コロイド状半導体ナノ結晶の塗布により、化学気相成長(CVD)やスパッタリング等の真空プロセスを用いず、大面積高品質の半導体薄膜を低コストで形成する研究が精力的に推進されている。また、蛍光バイオイメージング等のバイオ応用も期待されている。

コロイド状半導体ナノ結晶に要求される条件として、(1)高い結晶性(発光効率)、(2)小さいサイズ分布、(3)溶液中での安定性(分散性)、があげられる。II-VI族やIV-VI族半導体ナノ結晶においては、これらの要件が高いレベルで実現されている。代表的な半導体材料であるシリコン(Si)についても、コロイド状ナノ結晶の開発が精力的に推進されているが、上記いずれの点においても化合物半導体ナノ結晶のレベルには達していない。Siは、資源量、価格、安全性、生体親和性(Bio-compatibility)のいずれにおいても化合物半導体より優れており、高品質のコロイド状Siナノ結晶の開発は非常に重要な課題となっている。

2. 研究の目的

本研究は、Siナノ結晶において、溶液中における高い安定性(凝集の抑制、分散性)を原理的に新しい方法で実現することを目的とする。特に、半導体プロセスにおいて取り扱いが容易で、且つバイオ応用に不可欠な水やアルコール等の極性溶媒中で高い安定性を有するSiナノ結晶を実現する。一般に、溶液中におけるナノ結晶の凝集を抑制するためには、表面を有機分子で修飾する必要がある。表面修飾を行う事で、立体障害や表面電荷により凝集を抑制する。しかしながら、表面修飾Siナノ結晶は一般に長期安定性に乏しく、またその塗布により作製したSiナノ結晶薄膜の特性が表面修飾分子の影響を強く受け、極端な場合は電気伝導性が完全に消失する等の問題が指摘されている。そのため、表面修飾を行わずに高い極性溶媒分散性を有するSiナノ結晶の実現が強く望まれている。

有機分子による表面修飾を行う事なくSiナノ結晶に極性溶媒分散性を付加する方法として、本研究ではSiナノ結晶中にp型の不純物であるホウ素(B)とn型の不純物であるリン(P)を同時にドーピングする。研究代表者らはごく最近、同時ドーピングSiナノ結晶が表面修飾無しに極性溶媒中で高い安定性(分散性)を示すことを見出した。また、

ナノ結晶の表面電位が高分散性の起源であることを明らかにした(ゼータ電位: -30mV程度)。しかしながら、この現象は2011年に発見されたばかりであり、BとPの同時ドーピングによる極性溶媒分散性発現のメカニズムは全く解明されていない。本研究により、不純物同時ドーピングSiナノ結晶の極性溶媒分散性発現のメカニズムを解明すると共に、その高性能化、高機能化を実現する。特に、バイオ応用を視野に水に対する高い分散性を実現する。さらに、電子デバイス応用の実現を目的に、塗布によるSiナノ結晶薄膜の作製を行う。

3. 研究の方法

研究代表者が開発してきた同時スパッタリング法により、サイズやドーピング濃度の異なる同時ドーピングSiナノ結晶試料を作製する。ゲルマニウム(Ge)との混晶化も検討する。作製した同時ドーピングナノ結晶に対して広範な物性測定を行う事により、不純物同時ドーピングによる極性溶媒分散性発現のメカニズムを解明する。また、これらの研究により、分散性(表面電位)が最大の条件を明らかにし、誘電率が分散性確保が最も困難な水に対して高い分散性を実現する。さらに、不純物同時ドーピングSiナノ結晶コロイドの塗布による高品質の薄膜形成方法の開発と、塗布薄膜の光学特性及び電気伝導特性の評価を行う。

4. 研究成果

1)同時スパッタリング法で作製したBとPを同時ドーピングしたSiナノ結晶を埋め込んだBorophosphosilicate glass(BPSG)薄膜をフッ酸溶液でエッチングすることにより、同時ドーピングSiナノ結晶を溶液中に取り出し、その物性評価を行った。特に、BとPの濃度を系統的に変化させた試料について、溶液分散性の不純物濃度依存性を詳細に検討した。その結果、不純物をドーピングしないSiナノ結晶やBとPのいずれかのみをドーピングしたSiナノ結晶は、極性溶媒に全く分散せず、BとPを同時にドーピングしたSiナノ結晶のみが極性溶媒分散性を有することが明らかになった。また分散するナノ結晶の量が、不純物濃度に強く依存することを明らかにした。この研究により、同時スパッタリング法によるB,P同時ドーピングSiナノ結晶の作製方法を確立した。

2)同時ドーピングSiナノ結晶の極性溶媒分散性の起源を明らかにするために、ナノ結晶をフッ酸水溶液中に分散した状態でフォトルミネッセンスの経時変化を調べた。その結果、同時ドーピングSiナノ結晶は、ドーピングしないナノ結晶、BのみもしくはPのみをドーピングしたナノ結晶と比べてフッ酸に対するエッチング耐性が非常に高い事が明らかとなった。発光測定結果と光電子分光法による評価の結果、同時ドーピングSiナノ結晶の表面

にはBとPの濃度が非常に高い層が形成されていることが明らかになった。高B、P層が負の表面電位を誘起し、ナノ結晶間の静電反発により高い極性溶媒分散性が保持されていることが明らかになった。また、ラマン散乱測定においても高B濃度層の形成を確認した。

3) 同時ドーピング Si ナノ結晶のサイズを広い範囲で制御する技術の開発を行った。ナノ結晶の成長温度を制御することにより平均直径を1nmから14nmまでの広い範囲で制御する技術を開発した。このサイズ制御により、0.85eVから1.85eVまでの非常に広い範囲にわたってSiナノ結晶コロイドの発光エネルギーを制御することが可能になった。この発光エネルギー制御範囲は、これまでのSiナノ結晶のサイズによる発光エネルギー制御に関する報告の中で最も広いものの一つである。特に、バルクSi結晶のエネルギーギャップである1.12eVよりも低エネルギーで室温発光を実現した例はほとんど無い。発光エネルギーのサイズ依存性を不純物をドーピングしないSiナノ結晶のデータと比較したところ、すべてのサイズにおいて、発光エネルギーが200-300meV低エネルギーにシフトしていることが明らかとなった。この結果は、同時ドーピング Si ナノ結晶の発光にはドーピングしたB、Pのアクセプター準位とドナー準位が関与していることを示している。さらに、発光エネルギー(サイズ)と、発光量子効率及び発光寿命の関係を明らかにした。

4) コロイド状 Si ナノ結晶をバイオ分野で応用するためには、ナノ結晶が水に分散し水中で安定した発光を示す必要がある。表面修飾無しで水中で安定して分散するSiナノ結晶の作製技術の開発及びその評価を行った。作製した水溶性 Si ナノ結晶コロイドは、生体の窓と呼ばれる生体の透過率の高い波長領域(700-1000nm)で安定した発光を示した。また、水中において、1ヶ月以上の長期間にわたって保存しても発光特性の劣化は小さく、これまでに報告されている材料と同等以上の安定性を示した。さらに、水中での連続光照射下においても発光効率の低下は非常に小さかった。pHを広い範囲に変化させたところ、非常に広いpHの範囲で高い分散性と安定した発光を示すことが明らかになった。本研究により、不純物同時ドーピング極性溶媒分散性 Si ナノ結晶が、蛍光修飾等のバイオ応用に非常に適した材料であることを示している。

5) これまでは同時ドーピング Si ナノ結晶をスパッタリング法により作製してきたが、この方法は薄膜作製方法であるため、比較的高コストであり、バイオ分野での応用に必要な量のナノ結晶を作製することが困難であった。そこで、同時ドーピング Si ナノ結晶を低コストで大量に生成するプロセスの開発を行った。hydrogen silsesquioxane(HSQ)、ホウ酸、リン酸の混合溶液を熱処理するという非常に

シンプルな方法で、同時スパッタリング法と同等の品質の同時ドーピング Si ナノ結晶を作製することに成功した。この方法は真空成膜プロセスを必要としないため、同時ドーピング Si ナノ結晶を低コストで大量に作製することが可能となった。

6) Si ナノ結晶は間接遷移型半導体であり、直接吸収端が紫外領域にあるため、可視領域の光吸収断面積が非常に小さい。これは、太陽電池や蛍光バイオイメージングへの応用において大きい問題となる。この問題を解決するための一つの方法として、シリコンゲルマニウム($Si_{1-x}Ge_x$)混晶ナノ結晶の開発を行った。Ge結晶はSi結晶と同じく間接遷移型半導体であるが直接吸収端が近赤外領域にあるため、混晶化により可視域における吸収断面積はSiナノ結晶よりも大きくなることが知られている。同時スパッタリング法により、B、P同時ドーピング $Si_{1-x}Ge_x$ 混晶ナノ結晶を開発し、混晶化してもナノ結晶表面に高B濃度層が形成され極性溶媒分散性が保持されることを確認した。また、混晶化により光吸収断面積が増大すること、及び吸収端をより広い範囲に制御できることを実証した。

7) 不純物同時ドーピング極性溶媒分散性 Si ナノ結晶の電子デバイス応用を念頭に、ナノ結晶薄膜形成技術の開発とその光学特性及び電気伝導特性の評価を行った。濃縮したコロイド溶液のスピニングによりナノ結晶を高密度に充填した非常に平坦なナノ結晶薄膜が形成できることを確認した。作製した薄膜は、近赤外領域の光透過率が90%以上あり、ラフネスによる光散乱はほとんど見られない。ナノ結晶薄膜の電気伝導特性を詳細に調べたところ、電気伝導度が測定環境(雰囲気)により非常に敏感に変化することが明らかになった。特に、水の吸着脱離により電気伝導度が7桁以上にわたって変化することが明らかになった。この結果は、同時ドーピング Si ナノ結晶薄膜のガスセンサーへの応用の可能性を示唆している。

8) ナノ結晶薄膜では、ナノ結晶が非常に密に充填されているため、ナノ結晶間の相互作用が顕著になり、ナノ結晶コロイドとは異なる光学特性を示す可能性がある。しかしながら、シリコンナノ結晶間の相互作用(特にエネルギー移動)に関しては、理論計算研究はあるものの実験で直接実証した例はほとんどなかった。Siナノ結晶薄膜におけるナノ結晶間のエネルギー移動に関する基礎的情報を収集することを目的に研究を行った。ナノ結晶コロイドとナノ結晶薄膜の光学特性の比較、及びサイズの異なるナノ結晶のコロイド溶液の混合溶液から作製したナノ結晶薄膜の光学特性評価から、ナノ結晶薄膜ではサイズの小さいナノ結晶から大きいナノ結晶への高効率のエネルギー移動が起こっており、その結果ナノ結晶薄膜の光学応答はナノ結晶コロイドとは大きく異なることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, and Kenji Imakita, "Size-Controlled Growth of Cubic Boron Phosphide Nanocrystals", RSC Advances, Vol. 5, Issue 11, pp. 8427-8431 (2015).

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, and Kenji Imakita, "Synthesis of Boron and Phosphorus Codoped All-Inorganic Colloidal Silicon Nanocrystals from Hydrogen Silsesquioxane", Nanoscale, Vol. 6, Issue 21, pp. 12354-12359 (2014).

Takashi Kanno, Minoru Fujii, Hiroshi Sugimoto, and Kenji Imakita, "Colloidal Silicon Germanium Alloy Nanocrystals with High Boron and Phosphorus Concentration Hydrophilic Shell", Journal of Materials Chemistry C, Vol. 2, Issue 28, pp. 5644-5650 (2014).

Minoru Fujii, Hiroshi Sugimoto, Masataka Hasegawa, and Kenji Imakita, "Silicon Nanocrystals with High Boron and Phosphorus Concentration Hydrophilic Shell -Raman Scattering and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies", Journal of Applied Physics, Vol. 115, 084301, pp. 1-5 (2014).

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Yuki Fukuda, Kenji Imakita and Kensuke Akamatsu, "All-Inorganic Water-Dispersible Silicon Quantum Dots: Highly Efficient Near-Infrared Luminescence in a Wide pH Range", Nanoscale, Vol. 6, Issue 1, pp. 122-126 (2014).

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Kenji Imakita, Shinji Hayashi, and Kensuke Akamatsu, "Codoping n- and p-Type Impurities in Colloidal Silicon Nanocrystals -Controlling Luminescence Energy from below Bulk Band Gap to Visible Range", The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117, No. 22, pp. 11850-11857 (2013).

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Kenji Imakita, Shinji Hayashi, and Kensuke Akamatsu, "Phosphorus and Boron Co-doped Colloidal Silicon Nanocrystals with Inorganic Atomic Ligands", Journal of Physical Chemistry, Vol. 117, No. 13, pp. 6807-6813 (2013).

Hiroshi Sugimoto, Minoru Fujii, Kenji Imakita, Shinji Hayashi, and Kensuke Akamatsu, "All-Inorganic Near-Infrared Luminescent Colloidal Silicon Nanocrystals-High Dispersibility in Polar Liquid by Phosphorus and Boron Co-doping", The Journal of Physical Chemistry C, Vol.116, No. 33, pp.17969-17974 (2012).

〔学会発表〕(計 38 件)

[依頼公演] 藤井 稔, "シリコンナノ結晶の多様な発光特性と医療・バイオ応用への期待" 2015 年電子情報通信学会総合大会 「次世代の光技術を実現するナノフォトニクス」の最新動向とその応用展開」, 2015 年 3 月 10 日~13 日 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス .
[Invited talk] Minoru Fujii, "Silicon Nanocrystals as Optoelectronic Materials" Kista Science Seminars, September 26, 2014, ICT School, Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden).

Minoru Fujii, "All-Inorganic Colloidal Silicon Nanocrystals" One-day Czech-Japan Workshop on Advancement of Silicon Nanophotonics I, June 4, 2014, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, Prague (Czech Republic).

[依頼公演] 藤井 稔, "All-Inorganic Near-Infrared Luminescent Colloidal Silicon Nanocrystals -High Dispersibility in Polar Liquid by Phosphorus and Boron Co-doping", 2013 年度東北大学金属材料研究所ワークショップ「格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発」, 2013 年 11 月 18 日-19 日.

[キーノトスピーチ] 藤井 稔, "不純物ドーピングによるシリコンナノ結晶の物性制御", 2013 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2013 年 9 月 12~14 日, 関西大学千里山キャンパス,

[Invited talk] Minoru Fujii, "Growth of Impurity-doped Group IV Semiconductor Nanocrystals by Sputtering", The 12th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP 2013), July 10-12, 2013, Kyoto (Japan).

[Invited talk] Minoru Fujii, "n- and p-type impurity co-doped and compensated Si nanocrystals in silicate and in solution", 223rd ECS meeting, May 12-17, 2013, Toronto (Canada).

[Invited talk] Minoru Fujii, "Silicon Nanocrystals as Optoelectronic Materials", University of Amsterdam, Institute of Physics (IoP), IOP colloquium, 21 June 2012, Amsterdam (The Netherlands)

[Invited talk] Minoru Fujii, "Optical Properties of Impurity-Doped Silicon Nanocrystals", Silicon in space, 16-19 May 2012, Villa Vigoni, Lovenno di Menaggio (Italy)

〔その他〕

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~fujii1/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 稔 (FUJII Minoru)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00273798