



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	表面修飾シリコンナノ粒子の合成と光物性に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	宮野, 真理
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12479号
Issue Date	2016-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/63350
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Mari_Miyano_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 宮野 真理

審査担当者	主査	教授	安住 和久
	副査	教授	加藤 昌子
	副査	教授	長谷川 靖哉
	副査	准教授	伏見 公志

学 位 論 文 題 名

表面修飾シリコンナノ粒子の合成と光物性に関する研究

半導体ナノ粒子の中でも、シリコン単結晶のナノ粒子は資源的に豊富で毒性が極めて小さいことから、オプトエレクトロニクス分野での活用が期待される次世代の材料である。1990年にポーラスシリコンからの発光が観察されて以来約25年という短い間に、生体内マーカーや発光ダイオードなどへの応用研究が盛んに行われている。これらの研究では、半導体バルクをナノサイズにまで小さくすることで、エネルギーギャップが開いてバンドが離散化、そのバンドギャップが粒子サイズでコントロールできるようになる、という量子サイズ効果をいかに効率よく利用するか、ということがキーポイントとなっている。

シリコンをナノサイズ化するためにいくつかの手法が報告されている。化学蒸着法（CVD法）、ミセル法などのような、分子一つ二つからサイズを大きくしていく方法（ビルドアップ法）及び、バルクシリコンを削ることによりサイズを小さくしていく方法（ブレイクダウン法）に大別される。ビルドアップ法では、一度に少量しか作製できないため、資源的に豊富なシリコンの特性を生かし切れていない。一方、ブレイクダウン法だと大量には作製できても粒度分布が広くなりがちで、粒子サイズによるコントロール、という面で課題が残る。また、シリコン表面には自然酸化による格子欠陥が容易に形成される。そのため、精密に制御されたシリコンナノ粒子ではあっても表面が安定化していないと量子サイズ効果を十分発揮できないことになる。量子サイズ効果を効率よく発現しつつ、大量合成ができるシリコンナノ粒子が求められている。

著者はシリコンナノ粒子を取り巻くこのような状況の中、効率的な発光材料として用いることのできるシリコンナノ粒子を大量合成することに着目した。そして、大量合成したシリコンナノ粒子の発光効率を高めるための表面安定化にも注力した。本研究は、シリコンナノ粒子を大量供給するための新規な合成法の研究と、表面安定化法、及び発光特性コントロールを試みた。

第一章では、発光性半導体ナノ粒子の歴史と現状を紹介するとともに、その中でのシリコンの位置づけ、シリコンナノ粒子の発光原理、期待されている分野について概説し、本研究の目的を記した。

第二章では、3種の液体原料を用いた新規なシリコンナノ微粒子の合成について検討した。新規な合成法で得られたシリコン微粒子はTEM及びXRDで同定を行った。酸エッチングによるシリコン微粒子の微細化、表面を安定化するための有機分子修飾法を、エッチング過程での発光スペクトル変化、発光の量子収率から考察した。本合成法により、結晶性の良いシリコン微粒子が大量に合成できた。酸エッチング後の洗浄工程において、希フッ酸洗浄を導入することにより、シリコンナノ粒子表面の自然酸化膜を溶解し粒子表面にSi-H基を形成させること、有機分子終端工程において副反応の生じない光源波長を選択すること及び微量の希フッ酸を添加することで終端反応中に生じる酸化皮膜を除去、欠陥準位形成を防ぎ短時間で終端反応を進行させることができた。これらの検討により、ブレイクダウン法で作製したシリコンナノ粒子においても高い発光の量子収率が得られることについて記した。

第三章では、シリコンナノ微粒子の安定した発光を維持するため、イオン液体を用いて酸素から表面を保護する新規な手法について試みた。融点、沸点を示さないイオン液体は、減圧するだけで簡単に脱気が可能であるため、有機物終端なしでも長期にわたる発光特性の維持が可能であると推測し、赤色、黄色および緑色発光を示すシリコンナノ粒子を脱気したイオン液体中で保存した。その後、2週間以上もシリコン微粒子が発光することについて記した。

第四章では、シリコンナノ粒子と表面終端分子との間の電荷移動について検討した。シリコンナノ粒子表面をスチレン、ビニルナフタレンなどの共役系環状分子や直鎖状炭化水素、*p*-フルオロアルキル分子で終端し、吸収スペクトルを測定した結果、長波長側に新たな吸収のピークが生じることが明らかとなった。新たな吸収ピークの波長域から、シリコン原子と共有結合で結ばれた有機分子との間で電荷移動による遷移が推測され、有機分子によって光増感している可能性が示唆された。また、*p*-フルオロアルキル基で終端したシリコンナノ粒子には特異的な近赤外発光が観察された。表面終端分子により、シリコンナノ粒子が新たな機能を付与される可能性を記した。

第五章では、シリコンナノ粒子表面にキラル分子を担持させることによるシリコンナノ粒子表面の光学活性導入を試みた。サイズ調整したシリコンナノ粒子を均等に分け、(R)体および(S)体で表面終端し、その円二色性特性を評価した。キラル分子終端においても新たな吸収帯が長波長側に生じ、円二色性の非対称性因子 g 値が極めて大きくなることについて記した。

第六章では、本論文の内容を総括した。

これを要するに、著者はシリコンナノ粒子の新規合成法開拓および表面保護の取り組みにより、シリコンナノ粒子の発光特性制御および光機能化に成功した。本論文で得られた知見は、シリコンナノ粒子の光学材料への応用展開に大きな指針を与えた一方、シリコンの光化学、ナノ材料化学分野の進展に貢献するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。