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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12479
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/63351
Type	doctoral thesis
File Information	Mari_Miyano.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文

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

Study of Preparation and Photo-Physical Properties of Surface-Modified Silicon Nanoparticles

平成 28 年度

北海道大学大学院総合化学院

物質化学専攻　先端材料化学研究室

宮野　真理

目次

第1章　序論
1－1. はじめに ····· 1
1－2. シリコンの歴史と基本物性 ····· 2
1－3. ナノ粒子研究の歴史と用途 ····· 4
1－4. シリコンナノ粒子研究の歴史と用途 ····· 7
1－4－1. シリコンナノ粒子の発光現象 ····· 7
1－4－2. シリコンナノ粒子の合成およびサイズ調整方法 ····· 8
1－5. シリコンナノ粒子デバイスの研究動向····· 10
1－5－1. フォトニクス・エレクトロニクス分野····· 10
1－5－2. バイオ・医療分野 ····· 12
1－6. シリコンナノ粒子デバイス実用化における課題 ····· 13
1－7. 本研究の目的と構成 ····· 14
1－8. 引用文献 ····· 15

第 2 章　大気下安定な高発光性シリコンナノ粒子の新規な合成法と表面保護法 ···· 20
2－1. 諸言 ····· 21
2－2. 実験 ····· 22
2－2－1. 材料····· 22
2－2－2. 装置····· 25
2－2－3. シリコン微粒子の合成とスラリーの調整····· 25
2－2－4. シリコンナノ粒子の粒子径を制御するための酸エッチングプロセス·· 27
2－2－5. 表面保護プロセス ····· 27
2－3. 結果と考察 ····· 29
2－3－1. シリコンナノ粒子の構造解析 ····· 29
2－3－2. 粒子径制御とヒドロシリル化のための酸エッチング ····· 31
2－3－2－1. 酸エッチング後の洗浄条件最適化 ····· 37
2－3－3. 大気安定な発光性シリコンナノ粒子のための表面保護 ····· 40
2－3－3－1. ヒドロシリル化反応に用いる UV 光の波長最適化 ····· 40
2－3－3－2. スチレン以外の有機分子を用いた好適な終端分子探索 ····· 43
2－3－3－3. スチレンを用いた表面保護法と大気安定なスチレン終端
シリコンナノ粒子の発光特性 ····· 46
2－4. 結論 ····· 51
2－5. 引用文献 ····· 53

第 3 章　イオン液体に保護されたシリコンナノ粒子 ····· 56
3－1. 諸言 ····· 57
3－2. 実験 ····· 58
3－2－1. 材料 ····· 58
3－2－2. 装置 ····· 58
3－2－3. シリコン微粒子スラリーの調整 ····· 58
3－2－4. 酸エッチングプロセス ····· 58
3－2－5. イオン液体および汎用溶媒を使用した表面保護プロセス ····· 59
3－3. 結果と考察 ····· 61
3－3－1. イオン液体による表面保護 ····· 61
3－3－2. 汎用溶媒による表面保護 ····· 65
3－4. 結論 ····· 68
3－5. 引用文献 ····· 70

第 4 章　種々の有機分子で表面修飾されたシリコンンナノ粒子の光物理的挙動 ···· 72
4－1. 緒言 ····· 73
4－2. 実験 ····· 74
4－2－1. 材料 ····· 74
4－2－2. 装置 ····· 74
4－2－3. 酸エッチングプロセスと表面終端プロセス ····· 74
4－2－4. 測定 ····· 75
4－2－5. 計算手法 ····· 76
4－3. 結果と考察 ····· 77
4－3－1. π共役系環状分子と直鎖状分子による表面終端 ····· 77
4－3－2. パーフルオロアルキル分子で表面終端された発光性シリコンナノ粒子 87
4－4. 結論 ····· 93
4－5. 引用文献 ····· 94

第 5 章　キラル分子修飾された発光性シリコンナノ粒子 ····· 96
5－1. 緒言 ····· 97
5－2. 実験 ····· 98
5－2－1. 材料 ····· 98
5－2－2. 装置 ····· 98
5－2－3. 酸エッチングプロセス ····· 99
5－2－4. 表面保護プロセス ····· 99

5－2－5. 光学測定 ····· 100
5－3. 結果と考察 ····· 100
5－4. 結論 ····· 105
5－5. 引用文献 ····· 106

第 6 章　結言 ····· 108
6－1. 本論文の総括 ····· 109
6－2. 今後の展望 ····· 110
6－3. 研究成果 ····· 111

Appendix　酸化皮膜で表面保護したシリコンナノ粒子の発光特性 ····· 114
A－1. 諸言 ····· 114
A－2. 実験 ····· 114
A－2－1. 材料 ····· 114
A－2－2. 装置 ····· 114
A－2－3. シリコン微粒子スラリーの調整 ····· 115
A－2－4. 酸エッチングプロセス ····· 115
A－2－5. 酸化皮膜の形成 ····· 115
A－3. 結果と考察 ····· 116
A－4. 結論 ····· 119
A－5. 引用文献 ····· 120

謝辞 ····· 121

第 1 章　　序論

1−1. はじめに

Edison が電球を発明して以来、長く使用されてきた白熱電球は現在、発光ダイオード（Light-Emitting Diode、LED）への転換が進行している。白熱灯から LED 照明に変更すると消費電力量は 1/5 以下になるため、照明器具の更なる高効率化が盛んに研究されている。サステナブル社会を実現するためにフォトニクス、エレクトロニクス分野では大量消費されてきた電力が見直され、高効率で高耐久な発光材料が求められている。

照明やディスプレイ、インク、生体内プローブなど、発光体には様々な用途がある。発光体としては有機色素発光体、金属錯体発光体、無機発光体が知られるが、それらに続き近年注目を集めているのが量子ドット発光体である。量子ドット発光体とはナノサイズの半導体からなる単一材料で、他の発光体とは異なり、粒子径を変化させるだけで発光色を制御できるという大きな特徴を持つ。半導体バルクを小さくしていくと、価電子帯から伝導帯まで連続的に存在するエネルギー準位があるサイズ以下で離散的となる。離散化したエネルギーギャップは粒子径の微細化により増大するため、発光波長が顕著なサイズ依存性を示す。その発光波長域は近紫外から近赤外領域までを凌駕し、発光寿命は長い。そのため量子ドット発光体を使用すれば、粒径を制御するだけで光の三原色 R（赤色）、G（緑色）そして B（青色）が表現できる。また光照射による退色が生じにくく近赤外領域で高輝度発光を示すため、有機色素発光体に替わる生体内プローブとしての期待も高い。

量子ドット発光体の中でも、シリコンを使用したナノ粒子が特に注目を集めている。シリコンは地球上に大量に存在し、毒性が極めて低いためである。シリコンを使用した量子ドット発光体が大量に供給できれば、無毒、高効率で安定な発光材料としてサステナブル社会実現に貢献できる。本研究では半導体量子ドット発光体としてのシリコンナノ粒子に着目した。シリコンナノ粒子研究の背景、現状、課題と展望について述べる。

1－2.　シリコンの歴史と基本特性

シリコン（ケイ素、Si）は地球上において酸素の次に多量に存在している元素である。図 1－1 にクラーク数の高い元素とその比率を示す。[1−1]

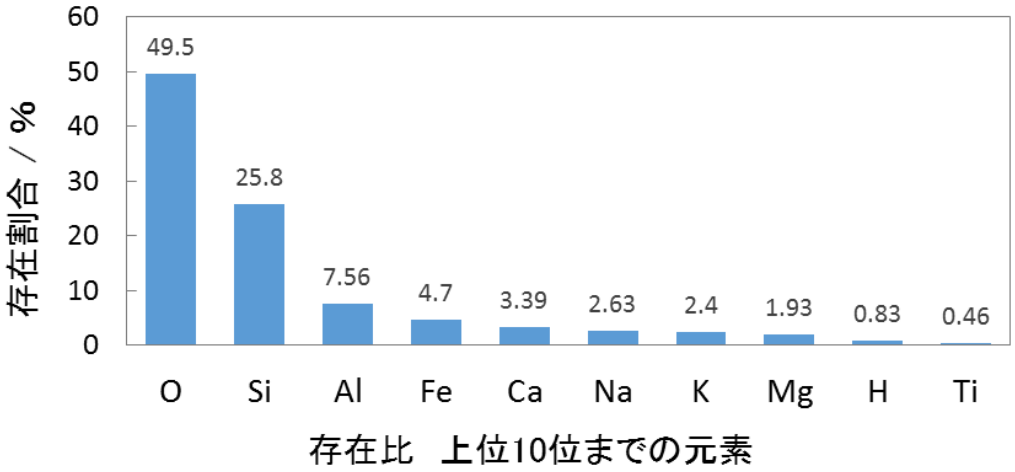


図 1－1　地球上に存在する元素の比率　（クラーク数）

天然シリコンの多くは SiO_2 を主成分とする珪石として地球上に存在するが、水や植物、動物の体内にも存在する最も身近な元素のひとつである。酸化物の形で陶器やガラスなどとして古くから使用されており、我々の生活の場においてなじみ深い元素である。

単体としてのシリコンが単離されたのは 1823 年（Berzelius による）であった。[1−2] 1947 年 Bell 研究所でトランジスタが発明され、[B1] 当初はゲルマニウム（Ge）単結晶を使用していたが、その後シリコンが台頭し、半導体電子産業の発展と共にシリコン産業もまた発展してきた。現在では普及が拡大しつつある太陽電池に加え、通信、エレクトロニクスの分野で使われる集積回路などの基盤として、シリコンは我々の生活において不可欠な半導体材料の一つである。

シリコンが多用される理由として、資源的に豊富であること（これにより安価である、というメリットも生じる）に加え、毒性が小さい、[1−3] 元素半導体であるため大型単結晶が作りやすい、などが挙げられる。そのためシリコンは半導体産業における主要原料として用いられている。（表 1－1）

表 1－1　主たる無機半導体材料とその分類

無機半導体の分類		主たる物質
元素半導体		Si，Ge，Se
化合物半導体	Ⅱ－Ⅵ族	CdS，CdTe，ZnSe
	Ⅲ－Ⅴ族	GaAs，GaP，InP
	Ⅳ－Ⅳ族	SiC，SiGe
酸化物半導体		ITO，IGZO

単一の元素で構成されている元素半導体に分類されるシリコンは、最外殻に価電子が 4 つあり（4 価）、隣接した原子とは共有結合で結ばれている。そこに 3 価の元素ボロン（B）を添加すると、正孔を持つ p 型半導体となり、5 価のリン（P）が少量入ると、伝導電子を持つ n 型半導体となる。単結晶タイプと多結晶タイプがあり、太陽電池として用いられる場合、変換効率を求めるなら高純度な単結晶や、コストを抑えるなら多結晶が使われている。[B1, B2] 最近では、多結晶シリコンを単結晶シリコンと同程度に高純度する開発が進行中であり、高純度多結晶シリコンの製品化も成し遂げられている。[1－4]

シリコンは間接遷移型の真性半導体である。間接遷移型半導体は、直接遷移型の半導体と比較すると、微弱な発光しか示さない。直接遷移と間接遷移を図 1－2 にて概説する。

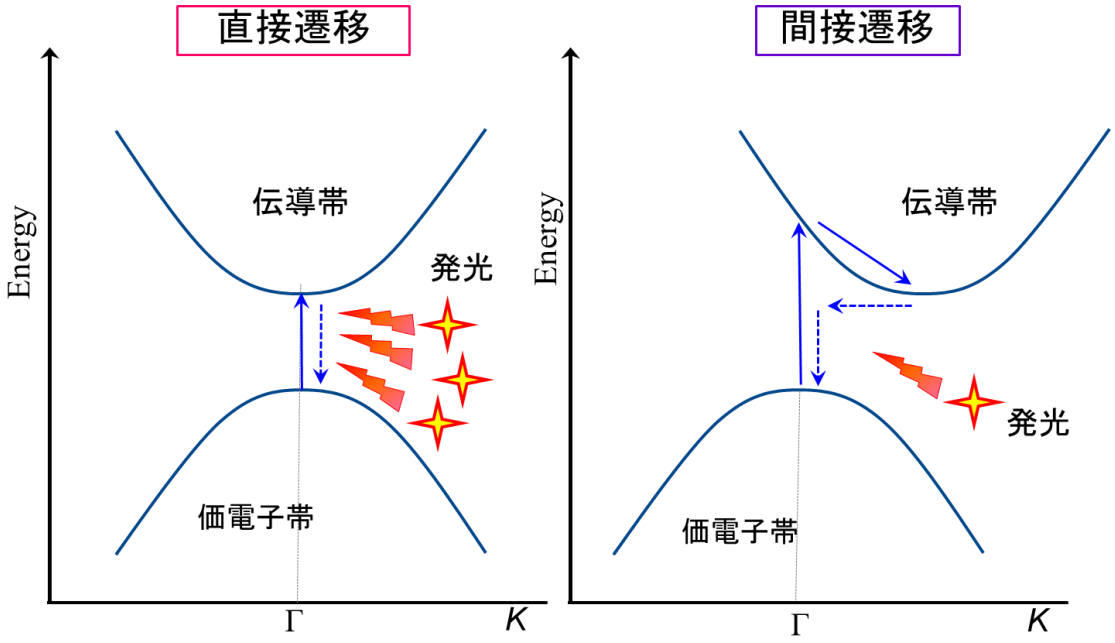


図 1－2　　直接遷移型半導体と間接遷移型半導体のエネルギーバンド図

横軸を波数ベクトルKとした時のエネルギーバンド図において、価電子帯のエネルギー上端（山）が、伝導帯のエネルギー下端（谷）と一致している場合、伝導帯に蓄積した電子は伝導帯の谷から価電子帯の山へ効率よく遷移し、山と谷の差に相当するエネルギー（バンドギャップエネルギー）を光として効率よく放出する（直接遷移）。しかし、伝導帯の谷と価電子帯の山が異なる波数空間にあるときは、伝導帯の電子は価電子帯に直接遷移できず、まず価電子帯のエネルギーが一番高い位置まで移動することが必要となる。この移動には結晶中の原子振動（フォノン）が必要となる。そのため、伝導帯の電子が直接価電子帯の正孔と再結合する確率が低く、発光の効率が極端に低下する（間接遷移）。[B3]

シリコンは間接遷移型であるため、発光デバイスとしての開発には使用されてこなかった。しかしながら、シリコンがナノサイズ化していくと発光することが発見されて、[1−5] シリコン研究は 1990 年以降、発光性ナノ粒子という新たな分野に拡大することとなった。次節にてナノ粒子研究の歴史とその特徴を詳しく述べる。

1−3. ナノ粒子研究の歴史と用途

1 nm は 10^{-9} m であり、非常に小さいサイズの世界の単位である。物質が 100 nm よりも小さくなると、表面に存在する原子の数の割合が内部の原子の数に対して増大するため、表面の物性が顕著に表れ、バルクとは異なる性質が発現してくる。[B4, B5]

1800 年代からナノ粒子は使用されている。[B4] 西洋の教会でみられるステンドグラスの着色剤としてナノ粒子は使用されてきた（図 1−3）。金ナノ粒子を分散させたガラスは赤色に着色する。錯体を分散させたガラスも美しい色を発する。

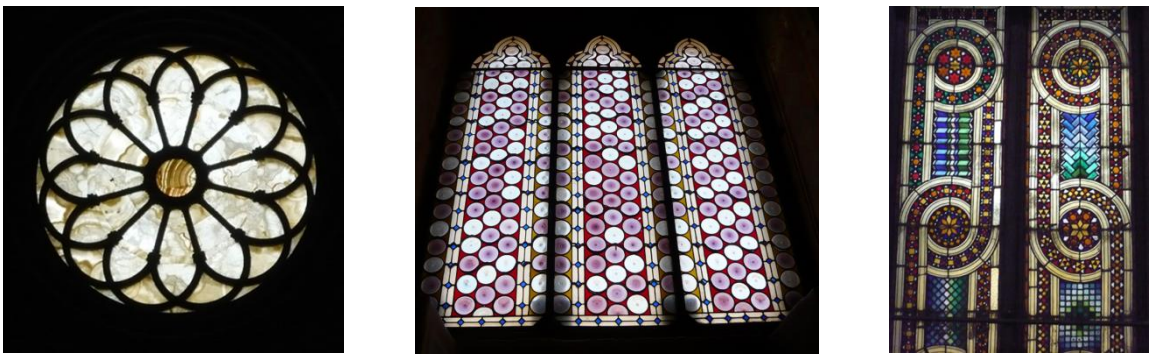


図 1−3　大理石から金による赤色、多色に発展したガラス芸術

着色ガラスが発明される以前は、建築装飾の一部として石英や大理石を薄くスライスして窓枠にはめ込み、透過する光によって内部のマーブル模様や結晶が透けて見える効果を窓として使用した。金属ナノ粒子や金属酸化物による着色ガラスが盛んに製造されるようになるとステンドグラス芸術が発展を遂げ、天井の高いゴシック様式において重要な構造物となる大面積の着色ガラスによる光の窓表現が可能となった。

金ナノ粒子は日本でも久谷焼きの釉薬に用いられている。[1−6] 金ナノ粒子の赤色発光は Faraday によって報告されている。[1−7, B4] Faraday に続いて金ナノ粒子研究を行った Zsigmondy は 1925 年のノーベル化学賞を受賞している。[1−8] 金ナノ粒子は現在、製薬メーカーから市販されており、例えばシグマ アルドリッチジャパン合同会社では最小 5 nm サイズから販売している。[1−9] 金ナノ粒子を生体内プローブとして使用する試みは多数行われている。[1−10, 11] 金や白金、パラジウムなどの貴金属ナノ粒子は触媒としても多用されている。[1−12-15] 銀、銅ナノ粒子も導電性ナノインクとして精密基盤配線に使われている。[1−16]

近年になると、半導体産業の発展に伴い化合物半導体のナノ粒子研究が活発化する。セレン化カドミウム（CdSe）、ヒ化ガリウム（GaAs）などの半導体ナノ粒子[1−17-21]である。ナノ粒子の中でも半導体ナノ粒子は“量子ドット（Quantum Dots、QD）”と呼ばれ、エネルギーギャップが粒度によって制御可能であるという特徴を持つ。これはバルクの半導体では発現しない性質である。[B5] 半導体バルクが微細化していくと、あるサイズ以下で電子状態が大きく変化する。電子は粒子の性質と波動の性質を両方持ち合わせている。波としての電子の運動性が制限されない十分な大きさの空間があるバルクに対して、電子の波長程度のごく限られた空間しか存在しない状態では、電子はその空間内に閉じ込められることになる（量子閉じ込め効果）。閉じこめられた電子は、その空間に応じて波の性質を変化させる。ナノサイズ空間では、原子一層分の違いが空間全体の中で大きな割合となるため、波の性質は不連続な変化を示し、微細化するほどエネルギーギャップが大きくなり、発光色は短波長域になる。そのギャップに対応したエネルギーを外部から与えると、価電子帯に存在する電子はエネルギーギャップを超えて伝導帯に励起され、そのエネルギーを熱や光として放出することとなる。そのサイズは励起子、すなわち電子と正孔の対からなるボーア半径で決定される。励起子のボーア半径は材料固有の値であり、例えばゲルマニウムは約 18 nm、GaAs は 14 nm、シリコンは 5 nm と小さい。[B5, B6]

図 1−4 に量子サイズ効果の発現機構、図 1−5 に粒子サイズと発光色の概念図を示す。半導体結晶においては、結晶の最表面が波の性質を持つ電子の固定端となるため、結晶が微細化すると波としての電子の運動エネルギーは増加し、状態密度（エネルギーバンド）が離散化する。そのため粒子の径により発光強度の増加と発光波長の制御が可能になるという量子サイズ効果が発現してくる。量子サイズ効果はバンドギャップ増大に伴って強くなるため、粒子径が小さいほど電子のエネルギーが増加し、粒子径に対応した発光現象が

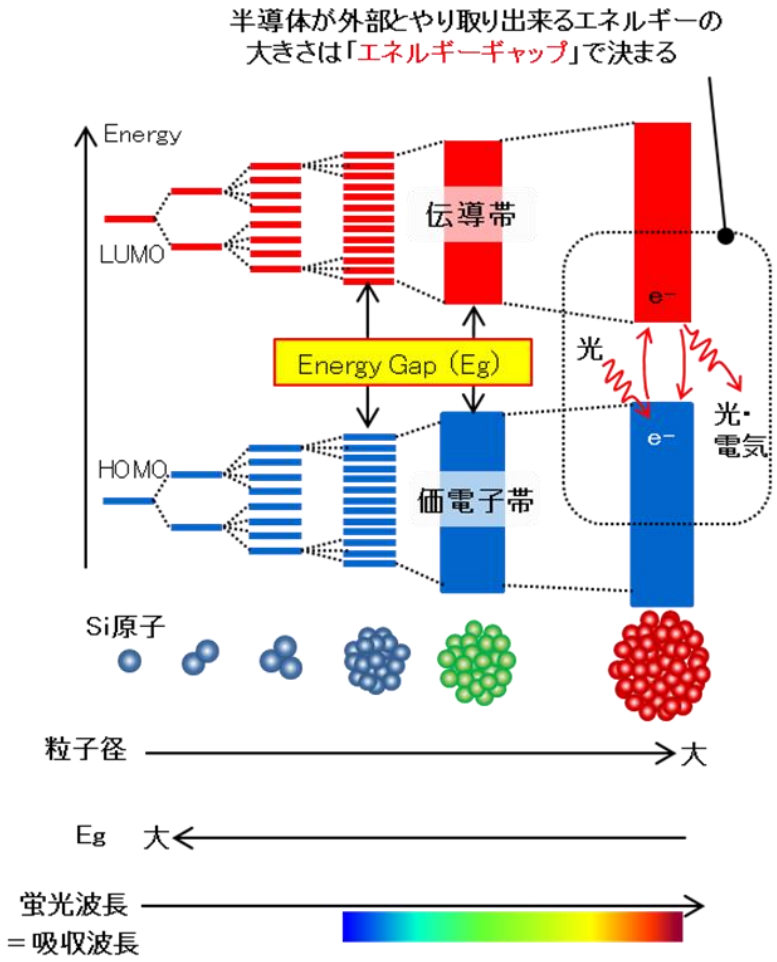


図 1－4　量子サイズ効果の発現機構

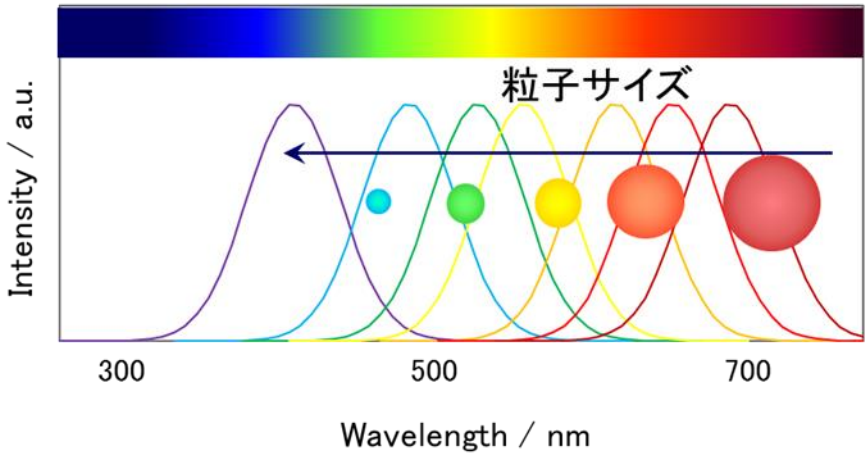


図 1－5　粒子サイズと発光色　概念図

観察される。このように、半導体ナノ粒子は構成元素が同一でも、サイズによって異なる発光色を示す。このサイズによる効果は発光素子のみならず、量子ドット太陽電池、バイオマーカー、セキュリティーインクなど、様々な分野で応用が可能であるとして期待されている。[1−22-25]

高い発光特性を持った CdTe や CdS、CdTe のナノ粒子[1−26]が報告されて以来、化合物半導体ナノ粒子を用いた発光体の研究は特にバイオイメージングの領域で行われている。[1−27, 28] CdSe を ZnS で覆ったコアーシェル型のナノ粒子が開発され、[1−29] 実用化において一番問題視されていた安全性[1−30]は改良されたが、毒性の強い Cd の溶解を完全に防止するまでには至っていない。

半導体ナノ粒子の市場としては主としてバイオ関連アプリケーションで、2015 年に 670 億円にまで成長すると予測されていた。[1−31] 今後は触媒などの分野でも、大きな成長が期待される。そのためにも粒子の種類によらず、安価で大量にナノ粒子を供給する手法の確立は重要である。

1−4. シリコンナノ粒子研究の歴史と用途

1−4−1. シリコンナノ粒子の発光現象

1990 年に初めて観測されたポーラスシリコンからの可視発光[1−5] は、シリコンを原料とするオプトエレクトロニクスやバイオイメージングへの応用に希望をもたらした。シリコンのナノサイズ化による発光の主たる理由として提唱されているのは 1−3 で触れた量子サイズ効果である。[1−32]

間接遷移型であるシリコンは、再結合による発光にフォノンが関与する必要があるため極めて微弱な発光しか示さない。[B1, B2] しかし、シリコンが微細化してナノメートルオーダーのサイズとなると、量子閉じ込め効果により運動量保存則が緩和し、同時に電子と正孔の波動関数が空間的に重なることにより、フォノンが関与しない励起子の直接再結合による強い発光を示すようになる。[B6] さらにシリコンは他の半導体ナノ粒子同様、自在にエネルギーギャップを制御できる量子サイズ効果が発現するため、バルク結晶で必要としたフォノンの関与による遷移が不要となり、フォノンの関与しない擬似直接遷移が生じる。[B6] Abdul-Ameer らは量子閉じ込め効果と波動空間の微細化によりシリコンナノ粒子の遷移が疑似直接遷移となることを解説している。[1−33] 従来型のバルクシリコンでは困難とされた発光デバイスへの応用可能性が広がったのは、このようなシリコンナノ粒子に特有な発光現象によると考えられる。

発光性半導体ナノ粒子には生体毒性、環境毒性の強いものが多いため、[1−30] 生体内での

アプリケーションでは実用化が難しいとされるものが多い。また半導体ナノ粒子は発光色を粒子径で制御可能であることに加え、発光強度が高い。[1−34] ドラッグデリバリーシステムや生体イメージング技術、光デバイスの分野においては重金属系のナノ粒子を使用した研究が先行したが、臨床試験においては毒性が高いことが実用化を困難にしている。[1−30] Ⅱ－Ⅳ属の重金属系半導体ナノ粒子を低毒化して使用可能とする検討も行われている。1－3 で述べたコア―シェル型ナノ粒子、CdSe-ZnS 型ナノ粒子においては、ZnS がシェルとして CdSe コアからの Cd 溶出を防ぎ、かつ水分散性を発現させている。[1−35, 36] このように様々な工夫がなされているが十分ではない。完全に毒性元素の溶出が無い状態で発光特性を発揮できるより安全な材料が望まれている。

この問題を一気に解決したのがシリコンナノ粒子である。生体毒性がほとんどなく、資源枯渇の懸念もないシリコンは発光材料としても圧倒的に優位である。シリコンナノ粒子を発光材料として使いこなすために最適化する研究は多数行われている。Mastronardi らは、アリルベンゼンで表面終端されて安定化した赤色発光シリコンナノ粒子分散液を、溶媒置換の繰り返しによってサイズ分離し、1 ~ 5 nm の領域における発光特性を検討している。[1−37] Sychugov らは粒度分布の広いポーラスシリコンにおける発光スペクトルの波長域が広いことから、シリコンナノ粒子の発光スペクトルの線幅がシリコンナノ粒子表面の状態によってどのように変化するかを報告している。[1−38] 彼らは有機分子終端するとその発光スペクトル線幅は広くなり､終端なしの粒子は線幅の狭い発光を示すことを説明している。種々のデバイスにおいて、粒子サイズや表面状態と発光の関連性が報告されていることは有用である。なお、株式会社カンタム 14 [1−39] から赤色、緑色、青色に発光するポーラスシリコンが販売されている。 Maier-Flaig [1−40] や Saitow らの研究グループが [1−41] シリコンナノ粒子を用いた LED 開発を報告している。LED に関しては 1－5－1 で詳しく述べる。

1－4－2. シリコンナノ粒子の合成およびサイズ調整方法

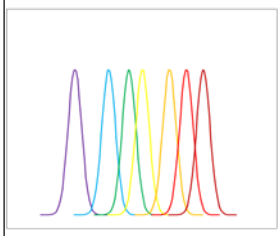
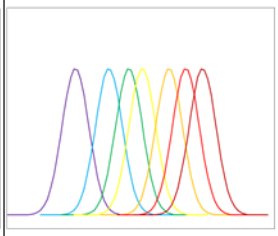
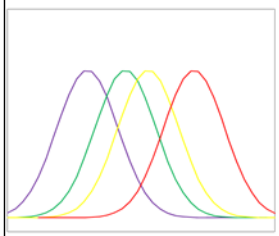
シリコンナノ粒子の合成法は複数報告されている（表 1－2)。化学気相重合法（Chemical Vapor Deposite、CVD 法）はバルクシリコンを気化した後、急速凝縮させて 10 ~ 100 nm ほどのシリコン微粒子を作製する方法で､粒子は原子や分子数個を核として積層される。 このように微小核が形成され、そこからサイズアップしていく合成法をビルドアップ（Build up）法と呼称する。ビルドアップ法は、原子や分子を一層ごとに積層可能なため、粒度分布の狭い、サイズの均一なナノ粒子が合成できるという利点を持つ。

Koshida らは、シリコンウェハを陽極酸化してポーラスシリコンを作製し、それをシリコンウェハ基板から遊離させることで、赤色 ~ 緑色のシリコンナノ粒子の作製に成功している。[1−42] この場合、ナノ粒子形成はバルクシリコンを微細化させる方向へと進行する

過程である。バルク結晶をナノサイズにまで微細化する方法をブレイクダウン（Break down）法と呼称する。ブレイクダウン法は粗大粒を微細化する方法であるため、その過程で粒子サイズが不均一となる。そのためビルドアップ法と比較して粒度分布幅が広く、精密制御が困難であるという難点があるものの、大量合成可能という利点がある。Koshida らは他にも、陽極酸化法、すなわちブレイクダウン法で作製したシリコンナノ粒子に高圧水蒸気アニール（High Pressure Water Anneal 法、HWA 法）や、急速昇温酸化（Rapid Thermal Oxidation 法、RTO 法）を用いて強制酸化膜を形成させ、表面安定化を行っている。[1−43] ブレイクダウン法で合成したナノ粒子であっても、合成後の表面処理により多数の格子欠陥の原因となる自然酸化の進行を防ぎ、シリコンナノ粒子をコアとし、強制酸化膜をシェルとした構造を形成させて大気安定な発光性シリコンナノ粒子が合成できることを報告している。Shirahata は溶液中でミセル合成反応（還元法）を用いてサイズの均一なシリコンナノ粒子を合成している。[1−44] この合成法は CdSe や GaAs などのナノ粒子でも行われている界面活性剤法、ホットソープ法に近似する手法であり、ビルドアップ法に相当するためサイズ制御性が良好であるという特徴がある。Sato は光酸化法を用いてシリコン微粒子のサイズを調整している。[1−45] フッ酸を添加したシリコン微粒子分散液に単一波長光源を使用して、シリコンナノ粒子の吸収端波長よりも短い波長の光を照射し、粒子サイズの大きい半導体ナノ微粒子のみを選択的に光励起酸化させる手法で、ナノ粒子の光吸収端までエッチングが進行するとそれ以上の光酸化は進行しないことを利用している。粒度分布が広い、すなわちブレイクダウン法で合成されたシリコンナノ粒子でも、その後の処理法によって粒度分布を狭めるためには有効な手法だと言える。

最近は、シリコンウェハを原料としたシリコンナノ粒子について報告されている。 Choi ら[1−46] は、使用済のシリコンウェハを再利用している。使用済シリコンウェハをフッ酸中で陽極酸化し、形成されたポーラスシリコンをさらに酸エッチングすることで発光性シリコンナノ粒子を調製している。Kobayashi は単結晶シリコンをウェハにスライスする過程で生じる“削り屑”をビーズミル解砕することでナノサイズのシリコンを作製している。[1−47] シリコンウェハを使用するブレイクダウン法であるこれらの方法は、ビルドアップ法の CVD 法やミセル合成法と比較すると安価で大量にシリコンナノ粒子を合成できるという利点がある。精密に粒子径制御できるが、ごく少量しか合成できないビルドアップ法と比較して、粒度分布は広くても、量子ドット効果が発現する粒子径のシリコンナノ粒子を大量に合成できる手法は、発光性シリコンナノ粒子の実用化を目指す上で魅力的である。

表 1－2　シリコンナノ粒子の合成法比較

合成方法	Build Up法		Break Down法	
	還元法	CVD法	ウエハ破砕法	プリカーサー法
出発物質	核分子1個（liquid）	核分子1個（gas）	シリコンウエハ	3種の液体
ナノサイズ化	原子1層ずつ制御可	気相成長	破砕－粉砕	急速冷却
粒度分布	非常に狭い サイズ制御可能 	狭い サイズ制御可能 	広い	広い 
利点	サイズ、表面制御、高純度	サイズ、高純度	安価、量産可能	安価、量産可能
欠点	高価、量産不向き	高価、酸化に弱い	粒径制御、酸化に弱い	粒径制御、酸化に弱い

1－5．シリコンナノ粒子デバイスの研究動向

1－5－1．　フォトニクス・エレクトロニクス分野

電気を光に変換したり、光を電気に変換する技術研究が「フォトニクス」、あるいは「オプトエレクトロニクス」、と呼称されている。フォトニクス分野で注目すべきは LED である。図 1－6 で簡単な構造の LED について説明する。例えばシリコンに 5 価のリンを少量添加してキャリア、すなわち電子の数を増加させた状態である p 型半導体と、ゲルマニウムに 3 価のガリウムを少量添加して、正孔が発生しやすくなった状態である n 型半導体を接合させる。p 型側にプラス電圧を印加すると、キャリアと正孔はそれぞれ接合面に移動し、再結合する。その際に発生するエネルギーが光として放出される。発光波長は半導体の種類とドーパントにより決定される。白熱電球のような高抵抗のフィラメントに通電して発熱による発光を得ていた場合と異なり、キャリアが持つエネルギーを直接光に変換することとなるため、わずかな電流で発熱損失の少ない消費エネルギーの低い光源となる。[B1, B2, B7]　p 型半導体と n 型半導体の間を、ナノ粒子を介して接合させるダブルヘテロ接合型にすると、[B1, B6] キャリアがナノ結晶中の価電子帯から伝導帯への励起を誘発、ナノ粒子

のサイズによって発光波長をコントロールできる LED となる。半導体ナノ粒子を使用した LED の実現には、ナノ粒子を基板上で規則的かつ緻密に配列させることが課題であったが、Samukawa らは GaAs および AlGaAs のナノ粒子を、タンパク質を用いて配列させることに成功、LED 発光を観察した。[1−48]

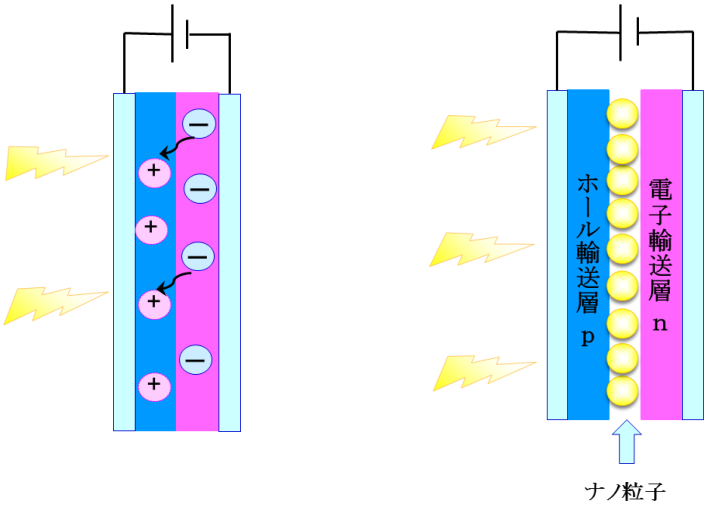


図 1−6　簡単な LED の模式図

シリコンナノ粒子を用いた LED が報告されている。Saitow らはトップダウン法であるレーザーアブレーション法を用いて作製したシリコンナノ粒子を用い、導電性高分子と合わせて塗布、乾燥させるという簡便な手法で高効率 LED の開発に成功し、[1−49] 発光強度が従来タイプの 350 倍という高効率を達成した。これにより、さらなる省電力化高発光デバイスへの応用が期待される。 Maier-Flaig らによって、シリコンナノ粒子の粒子径制御により深赤色から黄橙色までの発色を実現した発光デバイス（SiLEDs）も報告され、[1−50] シリコンナノ粒子を使用したマルチカラー発光デバイスの開発にも注目が集まっている。シリコンナノ粒子の粒子径制御による発光制御に関しては、Shirahata が詳しく報告している。[1−51]

シリコン量子ドットの持つ様々な特性を活かした太陽電池の実現に向け期待が高まっている。[1−52-55] 現在市販されている太陽電池の理論変換効率は 30 %程度であるが、実際には 15 %程度であることが多い。入射光が表面反射によってセルまで到達しないというデバイス構成上の損失に加え、エネルギーギャップ以下の光が透過してしまうため発電に使用されないこと、そして、太陽光が熱エネルギーに変換されてしまうことが大きな損失を生む原因となるためである。シリコンナノ粒子を使用することで、これらの損失を低下さ

せることができ、理論変換効率が 60 %以上、実効効率も 40 %以上と試算される新規な太陽電池が可能である。[1−55] 最近では、Dutta らの研究グループが、1−オクタデセンで表面終端したシリコンナノ粒子を太陽電池表面に塗布することにより、シリコンナノ粒子から太陽電池材料へのエネルギー移動を可能として、変換効率向上に成功している。[1−56] 帝人株式会社は、高効率太陽電池向けのシリコンナノ粒子を含んだ「NanoGramⓇシリコンペースト」を開発している。[1−57, 58]

近年、急速に需要が増大している二次電池もシリコンナノ粒子の適用によって高性能化が期待されている。[1−59] 最も実現性が高いとされている蓄電方式はリチウムイオン電池である。Zhao らは、容量が従来型の 10 倍で充電速度も 10 倍のリチウムイオン電池を開発した。[1−60]

太陽電池やリチウム二次電池への応用を考えると、シリコンナノ粒子の製造方法はいずれも高コストであり、生産性が低いという実用化面での課題がある。[1−61]

1−5−2. バイオ・医療分野

毒性が極めて低いシリコンナノ粒子のバイオ・医療分野での応用を目指して多くのグループが研究を進めている。バイオイメージングやドラッグデリバリーシステム、あるいは特定の部位に保持して生体への負担を低減した局所治療に用いる研究がされている。バイオイメージングというのは生体を損傷させずに発光材料を用いて外から内部の状態を観察しようとする手法である。また、顕微鏡下で生体試料を観察する際には、標識として発光プローブが使用される。生体は近赤外領域の光を透過するため、発光材料としては近赤外領域の波長を吸収して発光する材料が選択される。従来、バイオイメージングや、ターゲットドラッグとしては有機色素 [1−62] や蛍光タンパク質 [1−63] が用いられてきたが、照射光によって分解してしまうなど耐久性が悪いことや短時間で発光減衰が生じるという問題がある。

局所治療としては、Taratula らがシリコンとナフタロシアニンからなるナノ粒子を使用して、近赤外でナノ粒子を発光させることによるイメージングに加えて、がん細胞が存在する部位でのみ発熱、活性酸素を発生させることで、がん細胞のみを死滅させることが可能であると報告している。[1−64] 正常細胞には影響を与えずにがん細胞のみをターゲットとするには、細胞以下のサイズに微細化された材料が好適である。シリコンナノ粒子は有機分子修飾によって他の材料に対する親和性を変化させられるため、水分散性向上、触媒作用、自己組織化作用の付与などが可能である。これらを効果的に組み合わせれば、シリコンナノ粒子を臨床の現場で実際に使用することも可能と考えられる。

Yamamoto は、シリコンナノ粒子の表面をアリルアミンで修飾して水溶性シリコンナノ

粒子を調製し、医療用マーカーとする研究を報告している。[1−65]

Sato は、シリコンナノ粒子が培養したヒトのがん細胞中に取り込まれること、他材料のナノ粒子と比較して毒性が低いことを確認し、蛍光顕微鏡下で 2.2 nm のシリコンナノ粒子からの発光を報告している。[1−66] Fujii はがん細胞に対して、シリコンナノ粒子から酸素へのエネルギー移動による 1 重項酸素生成を利用した光線力学的治療の研究を行っている。[1−67]

1−6. シリコンナノ粒子デバイス実用化における課題

ここまで述べてきたように、毒性が極めて低くで資源的に豊富なシリコンのナノ粒子は多方面での活用を目指して活発に基礎研究が行われている。しかし、供給量が少ないという点から実用化に結びついていない。ミセル法はサイズが均一で粒度分布のシャープなシリコンナノ粒子が合成できるが、大量合成は難しい。CVD 法は数 10 nm サイズの単結晶シリコン微粒子が合成できるが、ミセル法と同様に大量合成が難しく、高価である。1−3−2 で紹介した合成法の中ではシリコンウェハを粉砕する方法が唯一、安価で大量に合成できる方法であるが、ウェハ粉砕時の粒子サイズは数 μm ~ mm 単位であり、それをナノサイズにまで微細化するための工程を要する。シリコンナノ粒子の実用化に向けて、大量に、安価に、粒径のそろった単結晶シリコン微粒子を供給できるようにすることが一番の課題である。

また活性なシリコンナノ粒子表面の保護も大きな課題である。ナノサイズ化により、内部原子数に比較して表面原子数の割合が増す。そのため表面活性はバルクシリコンと比較して非常に大きく、容易に酸化される。[1−68] 酸化を防ぐことは金属および半導体ナノ粒子全般に共通する課題である。自然酸化により欠陥順位が形成され、量子ドット特有なサイズ依存の発光特性が低下すると、生体内マーカーとしての寿命は短くなる。自然酸化による欠陥準位が形成されるとシリコンナノ粒子の発光帯はブロード化し、粒径制御した効果が発現しにくくなる。[1−44] ビルドアップ法で合成されるナノ粒子表面は保護分子で終端するのが一般的[1−44]であるが、ブレイクダウン法で合成するナノ粒子では、粒径制御した後に有機分子を表面 に担持して酸素をブロックする、あるいは強制酸化膜（自然酸化と比較して結晶格子に欠陥が少ない）を形成させることにより、結晶格子に酸化による欠陥を導入させない工夫が必要となる。[1−43]

有機分子終端、強制酸化膜形成などによって酸化による欠陥を防ぎ、長期にわたる安定な発光を実現すること、“長寿命化”も課題である。

発光色を自在にコントロールするために、粒度分布の狭い、単一粒子径のシリコンナノ粒子の大量合成が可能となれば、太陽電池などへの実用化に近づくと考えられる。

1－7. 本研究の目的と構成

本研究は、シリコンナノ粒子の実用化における大きな課題の一つである大量合成に対して、新規な液体原料を用いた合成法を確立することを目的とした。次に、シリコンナノ粒子を効率的な発光特性（発光の量子収率が高いこと）が発現する粒子径に制御し、その発光を長期にわたって安定化させる表面保護法の確立を目標とした。第 2 章にて、新規な合成法と、安定で高い発光の量子収率が得られる表面修飾方法について述べる。イオン液体の特性を利用した表面保護の必要性、酸素遮断による発光の長期安定化に関する考察を第 3 章で述べる。さらに、有機分子による表面保護と光捕集能を終端分子の違いから考察するために複数の有機分子終端を行った。π 共役系と直鎖状有機分子、そして剛直なパーフルオロ基で表面修飾した際に観察された近赤外発光に関する考察を第 4 章に、キラル中心を持つ有機分子で表面終端した際に観察された光学活性を第 5 章にて述べる。

1－8. 引用文献

[1－1] 化学大辞典 第 2 版, 東京化学同人, **1992**, 1404.

[1－2] Berzelius JJ. *Pogg. Ann.*, **1824**, 1, 219.

[1－3] Pelley JL, Daar AS, Saner MA. *Toxicological Sci.*, **2009**, 112, 276.

[1－4] 中原 紀. *半導体シニア協会ニュースレター*, **2006**, 04, 45.

[1－5] Canham LT. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046.

[1－6] 木村 裕之. *石川県工業試験場平成 21 年度研究報告*, VOL.59.

[1－7] Faraday M. *Philos. Trons. R. Soc. London*, **1857**,147, 145.

[1－8] Zsigmondy R. *Justuc Liebigs Annalen der Chemie*, **1898**, 301, 29.

[1－9] Stuchinskaya T, Moreno M, Cook MJ, Edwards DR, Russell DA. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, 10, 822.

[1－10] Negishi Y, Nobusaka K, Tsukuda T. *J. Am. Chem. Soc*., **2005**, 127, 5261.

[1－11] Zhang P, Chiu YC, Tostanoski LH, Jewell CM. *ACS Nano*, **2015**, 9, 6, 6465.

[1－12] Houdayer A, Schneider R, Billaud D, Ghanbaja J, Lambert J. *Appl. Organomet. Chem.*, **2005**, 19, 1239.

[1－13] Barnard AS, Konishi H, Xu HF. *Catal. Sci. Tech*., **2011**, 1, 1440.

[1－14] Kim H, Robertson AW, Kim SO, Kim JM, Warner JH. *ACS Nano*, **2015**, 9, 5958.

[1－15] Haruta M. *Chem. Rec*., **2003**, 3, 75.

[1－16] 菅沼 克昭. 金属ナノ粒子ペーストのインクジェット微細配線. *CMC 出版*, **2006**.

[1－17] Didenki YT, Suslick KS. *J. Am. Chem.Soc*., **2005**, 127, 35, 12196.

[1－18] Aubert T, Soenen SJ, Wassmuth D, Cirillo M, Deun RV, Braeckmans K, Hens Z. *Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 11714.

[1－19] Han N, Yang Z, Wang F, Dong G, Yip S, Liang X, Hung TF, Chen Y, Ho JC. *Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 20454.

[1－20] Poppe J, Hickey SG, Eychmuller A. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 17123.

[1－21] Holmes AL. Hutges J, Reckmann A, Muthuswamy E, Meerholz K, Kauzlarich SM. *J. Phys. Chem. C*, **2015,** 119, 5671.

[1－22] Bruchez MP. *Curr Opin Chem. Bio.*, **2011**, 15, 775.

[1－23] Murase N. *New Glass*, **2007**, 22-3, 19.

[1－24] Torimoto T, Adachi T, Okazaki K, Sakuraoka M, Shibayama T, Ohtani B, Kudo A, Kuwabata S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12388.

[1－25] Mai NT, Mott DM, Higashimine K, Maesono S. *Chem. Lett.*, **2011**, 41, 1529.

[1－26] Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8706.

[1－27] Talapin DV, Mekis I, Gotzinger S, Kornowski A, Benson O, Weller H. *J. Phys. Chem. B*,

2004, 108, 18826.

[1－28] Ohmachi M, Komori Y, Iwane AH, Fujii F, Jin T, Yanagida T. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*., **2012**, 109, 5294.

[1－29] Hines MA, Guyot-Sionnest P. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 468

[1－30] Hoet PHM, Brüske-Hohlfeld I, Salata OV. *J. Nanobiotec.*, **2004**, 2, 12.

[1－31] Oliver J. Quantum Dots Global Market Growth and Future Commercial Prospects, *BCC Research, Wellesley, MA*, **2011**

[1－32] Kovale VD, Heckler H, Polisski G, Koch F. *Phys. Status Solidi B*, **1999**, 215, 871.

[1－33] Abdul-Ameer NM, Abdulrida MC. *J. Modern Phys*., **2011**, 2, 1530.

[1－34] Mao LH, Zhang QH, Zhang Y, Wang CF, Chen S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 16763.

[1－35] Dabbousi BO, Rodriguez-Viejo J, Mikulec FV, Heine JR, Mattoussi H, Ober R, Jensen KF, Bawendi MG. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 9463.

[1－36] Talapin DV, Mekis I, Gotzinger S, Kornqwski A, Benson O, Weller H. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 18826.

[1－37] Mastronardi ML, Maier-Flag F, Faulkner D, Henderson EJ, Kubel C, Lemmer U, Ozin GA. *Nano Lett*., **2012**, 12, 337.

[1－38] Sychugov L, Fucikova A, Pevere F, Yang Z, Veinot JGC, Linnros J. *ACS Photonics*, **2014**, 1, 998.

[1－39] Mentek R, Hippo D, Gellos B, Koshida N. *Mater. Sci. & Eng. B*, **2014**, 190, 33.

[1－40] Maier-Flaig F, Kubel C, Rinck J, Bocksrocker T, Prang R, Powell AK, Ozin GA, Lemmer U. *Nano Lett*., **2013**, 13, 3539.

[1－41] Xin Y, Nishio K, Saitou K. *Appl. Phys. Lett*., **2015**, 106, 201102.

[1－42] Gelloz B, Shibata T, Koshida N. *Appl. Phys. Lett*., **2006**, 89, 191103.

[1－43] Gelloz B, Shibata T, Mentec R, Koshida N. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., **2007**, 958, L-08-02.

[1－44] Ghosh B, Shirahata N. *Sci. Technol. Adv. Mater*., **2014**, 15, 014207.

[1－45] Azuma S, Sato S. *Chem. Lett*., **2011**, 40, 1294.

[1－46] Hwang J, Jeong Y, Lee KH, Seo Y, Kim J, Hong JW, Kamaloo E, Camesano TA, Choi J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54, 5982.

[1－47] Imamura K, Matsumoto T, Kobayashi H. *J. Appl. Phys.*, **2012**, 112, 124322.

[1－48] Higo A, Kiba T, Tamura Y, Thomas C, Takayama J, Wang Y, Sodabanlu H, Sugiyama M, Nakano Y, Yamashita I, Murayama A, Samukawa S. *Sci. Rep*., **2015**, 5, 9371.

[1－49] Xin Y, Nishio K, Saitow K. *Appl. Phys.lett*., **2015**, 106, 201102.

[1－50] Maier-Flaig F, Rinck J, Stephan M, Bocksrocker T, Bruns M, Kubel C, Powell AK, Ozin GA, Lemmer U. *Nano Lett.*, **2013**, 13, 475.

[1－51] Ghosh B, Shirahata N. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2014**, 15, 014207.

[1－52] Tayagaki T, Hoshi Y, Usami H. *Sci. Rep*., **2013**, 3, 2703.

[1－53] 岡田 至崇. *日経マイクロデバイス*, **2008,** 8 月号

[1－54] Nozawa T, Arakawa Y. *Appl. Phys. Lett*., **2011**, 98, 171108.

[1－55] 岡田 至崇. 自己組織化量子ドット超格子と高効率太陽電池への応用. *日本結晶成長学会誌*, **2006**, 33, 2.

[1－56] Dutta M, Thirugnana L, Trinh PV, Fukata N. *ACS Nano*, **2015**, 9, 7, 6891.

[1－57] Annual Report ***2014***, 帝人株式会社.

[1－58] 野崎 智洋. シリコンインクを用いた低コスト量子ドット太陽電池. *O Plus E*, **2014**, 36, 10, 1124.

[1－59] 高見 則雄, 稲垣 弘樹, 森田 朋和. ナノ材料電極を用いた新型電池. *東芝レビュー*、**2006**,

[1－60] Zhao X, Hayner CM, Kung MC, Kung HH. *Adv. Energy Mater*., **2011**, 1, 1079.

[1－61] 岡田 至崇. *日経マイクロデバイス*, **2008** 年 8 月号, 71.

[1－62] Abbott AJ, A mler E, Ball WJ. *Biochemistry*, **1991**, 30, 1692.

[1－63] Lippincotto-Schwartz J, Patterson GH. *Science*, **2003**, 300, 87.

[1－64] Taratula O, Doddapaneni BS, Schumann C, Li X, Bracha S, Milovance VM, Alani AW, Taratula O. *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 6155.

[1－65] Warner JH, Hoshino A, Yamamoto K, Richard TD. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4550.

[1－66] Sato K, Hiruoka M, Fujioka K, Fukata N, Hirakuri K, Yamamoto K. *Mat. Res. Soc. Sympo. Proc.*, **2009**, 1145, MM04-23, 263-268

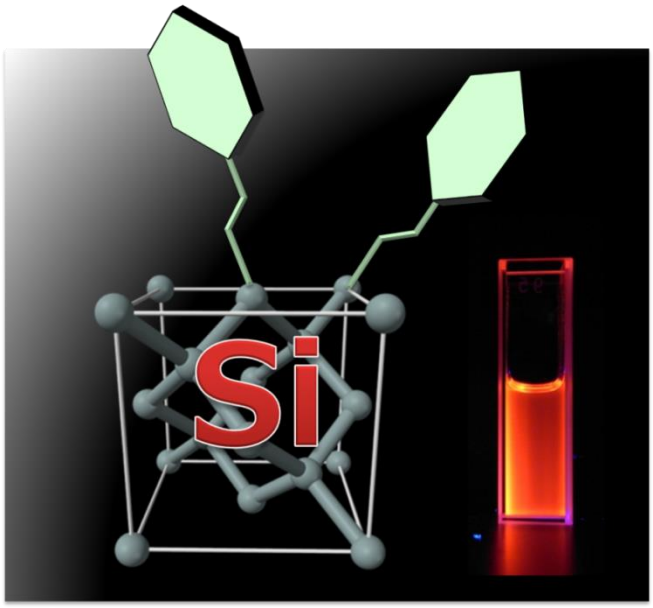
[1－67] Fujii M, Nishimura N, Fumon H, Hayashi S, Akamatsu K, Tsurioka T, Shimada M, Katayama H, Kovalev D, Goller B. *The European Physical Journal D*, **2007**, 43, 193.

[1－68] Gupta A, Swihart MT, Wiggers H. *Adv. Funct.Mater.*, **2009**, 19, 696.

参考図書

[B1] 内富 直隆 「しくみ図鑑　半導体が一番わかる」 2014 年, 株式会社技術評論社
[B2]「図解 半導体ガイド」 2007 年, 株式会社東芝セミコンダクター社, 成文堂新光社
[B3] 西澤 潤一編　御子 柴宣夫著 「半導体の物理」 改訂版, 2003 年, 培風館
[B4] 最先端材料システム One Point 7 「微粒子・ナノ粒子」高分子学会編集, 共立出版
[B5] 長谷川 靖哉, 細川 陽一郎, 中嶋 琢也「光ナノ科学への招待」2010 年, 化学同人、ケイ・ディー・ネオブック
[B6] 越田 信義 「ナノシリコンの最新技術と応用展開」 2010 年, シーエムシー出版
[B7] 高松 清司, 小松崎 靖男 「21 世紀の半導体シリコン産業」 2000 年, 工業調査会
[B8] 大見 忠弘 「ウルトラクリーン ULSI 技術」 1995 年, 培風館

第 2 章　大気下安定な高発光性シリコンナノ粒子の新規な合成法と表面保護法



2－1. 緒言

バルクシリコンはエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス分野において多用されている半導体材料である。[2−1, 2] バルクシリコンの種類として、単結晶シリコン、少量の不純物元素がドープされたシリコン結晶、アモルファスシリコン材料、シリコン微粒子等があり、その使用領域も年々拡大している。[2−3-11] 特に近年では、ナノサイズのシリコン微粒子は光ダイオード、レーザー、太陽電池、そしてバイオセンシング材料などへの応用が期待される魅力的な発光材料として注目されている。[2−12-26]

シリコンナノ粒子は一般的にはシリコンウェハ、SiH_4 と $SiCl_4$ ガス等を原料として合成される。Koshida はホウ素ドープされた p－型シリコンウェハを陽極酸化することによってポーラスシリコンのナノ薄膜を形成させている。[2−27, 28] Seto は、シリコンターゲットのレーザーアブレーションによってシリコンナノ粒子を作製している。[2−29] Swihart と Kortshagen はレーザー誘導加熱と非加熱プラズマ合成法を用いて SiH_4 と $SiCl_4$ からシリコンナノ粒子の合成に成功している。[2−30-32] このシリコンナノ粒子の発光の量子収率は 70 %程度と高い値を示している。

シリコン微粒子をさらに微細化していくと量子閉じ込め効果による疑似直接遷移による発光が観察される粒子径となる。[2−33] しかしながら、このようなナノサイズ（＜5 nm）の発光性シリコンナノ粒子は多数の Si 原子が存在している粒子表面の格子欠陥に強く支配されている。そのため表面に格子欠陥を持った Si は大気下で急速に酸化され、不純物を取り込むため、急激に発光の量子収率が低下する。特に酸エッチングにより粒子径を調整されたシリコンナノ粒子は、酸化と不純物取り込みが容易に進行する。それ故に発光材料やシリコン太陽電池のような将来のオプトエレクトロニクス分野においては、発光特性が大気中で安定に継続することが求められている。

本章では既報 [2−27-32]と異なる新規な合成法で作製したシリコン微粒子を、酸エッチングによりナノサイズまで微細化し、UV 光を用いたヒドロシリル化反応で表面を有機分子保護することで得られる大気安定な高発光性のシリコンナノ粒子について述べる。[2−34] 大気下で安定な高発光性シリコンナノ粒子を得るためには、シリコンナノ粒子表面に酸化などによる欠陥の発生を防ぐ必要がある。酸エッチング後のシリコンナノ粒子表面に形成された Si－H 基 [2−35-38] を酸化から防ぐこと、および合成過程で形成されてしまう酸化による表面欠陥を溶解し、Si－H 基を再形成させる新規で効果的な手法についても述べる。また光照射下で競合するヒドロシリル化反応と有機分子の重合において、ヒドロシリル化反応の方が優位となるような最適条件についても説明する。新規な手法で合成したシリコン微粒子を出発原料として高発光性シリコンナノ粒子を得るために行った条件の最適化により、高発光性シリコンナノ粒子を合成するためには合成途中での酸化欠陥発生防御が重要であることを示す。

2－2. 実験

2－2－1. 材料

シリコン源であるテトラエトキシシランオリゴマー（ES40）はコルコート（株）から購入した。カーボン源であるフェノール樹脂 SR－101 はエア・ウォーター（株）より購入した。反応触媒としてのマレイン酸は（株）日本触媒から購入し、マレイン酸水溶液（70 %）を調整した。フッ化水素酸（HF）（48 %）、10－ウンデセン酸エチル（＞97 %）は東京化成工業（株）から購入した。硝酸（HNO_3）（68 %）、スチレン（＞99 %）、1－オクテン（＞97 %）、1－ドデセン（＞97 %）、シトラール（95 %）、(*R*) - (+) - リモネン（＞95 %）、およびメタノール（MeOH）（＞99.8 %）は関東化学（株）から購入した。1－デセン（＞99.5 %）、1－オクタデセン（＞95 %）、酢酸リナリル（＞95 %）、(*R*) - (+) - リモネンオキシド（97 %）、1－オクテン－3－イルアセテート（＞97 %）、1－デシン（98 %）、5－デシン（98 %）、1,9－デカジエン（98 %）はシグマ アルドリッチジャパン合同会社から購入した。ポリエチレンフィルター（47 mm UPE ディスクフィルター）は日本インテグリス（株）から購入した。すべての試薬や溶媒類は特に精製することなく使用した。表 2－1 および表 2－2 に終端物質探索に使用した有機分子の構造を示す。

表 2－1　　終端分子探索に用いた有機分子の一部とその構造

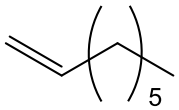
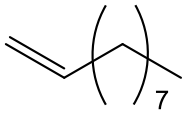
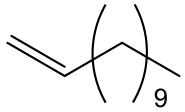
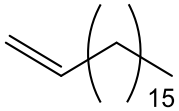
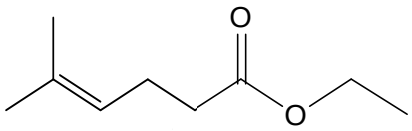
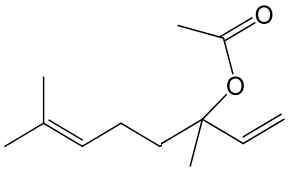
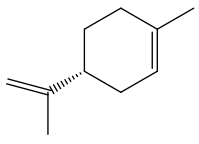
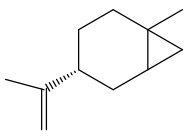
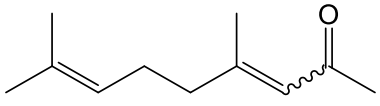
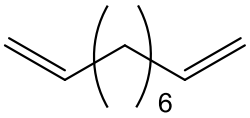
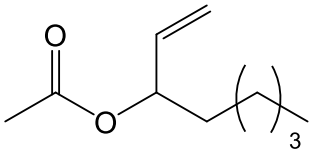
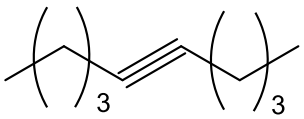
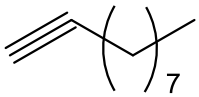
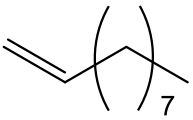
試薬名	構造
1ーオクテン (1- Octene)	
1ーデセン (1-Decene)	
1-ドデセン (1-Dodecene)	
1-オクタデセン (1-Octadecene)	
10-ウンデセン酸エチル (Ethyl-10-undecenoate)	
酢酸リナリル (Linalyl acetate)	
リモネン (Limonene)	
リモネンオキサイド (Limoneneoxcide)	
シトラール (Citral)	

表 2－2　　終端物質探索に用いた C_{10} 化合物一覧

試薬名	構造
1,9−デカジエン (1,9-Decadiene)	
1−オクテン−3−イルアセテート (1-Octen-3-yl acetate)	
5−デシン (5-Decyne)	
1−デシン (1-Decyne)	
1ーデセン (1-Decene)	

2－2－2. 装置

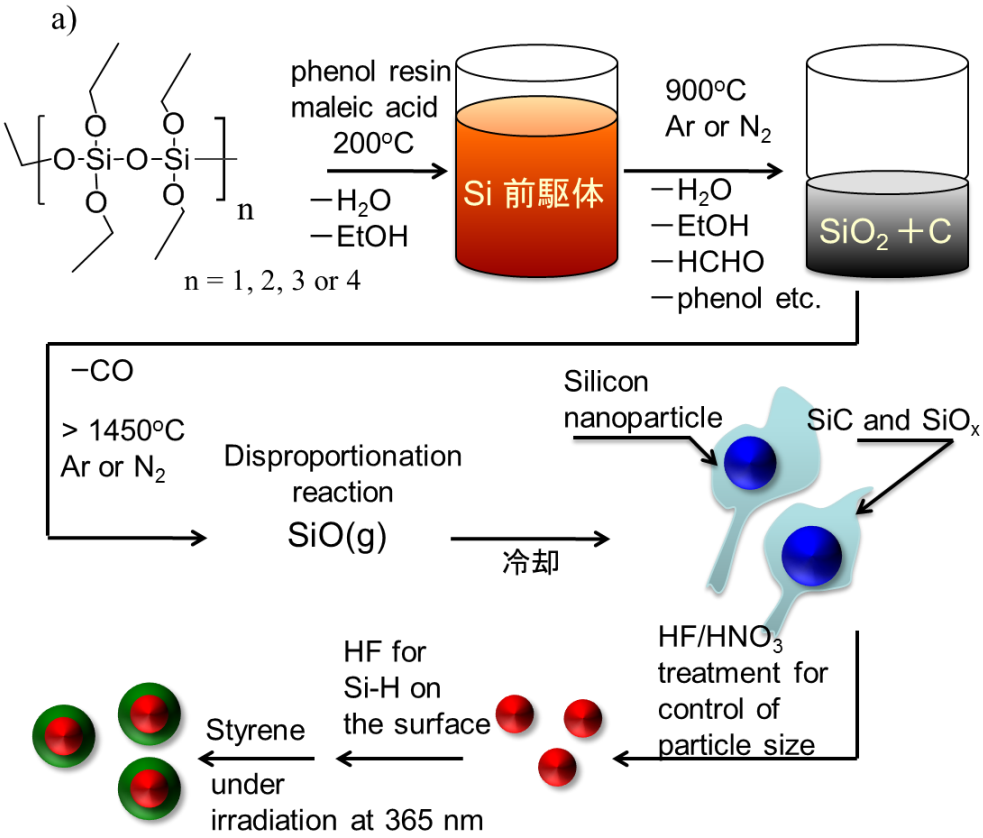
高速せん断解砕工程には吉田機械（株）製の Nano Vita L－ES を使用した。シリコンナノ粒子の粒度分布測定にはベックマン・コールター（株）製の LS－13－320 を用いた。超音波照射装置はアズワン（株）の VS－100 Ⅲ を用いた。XRD 測定には（株）リガクの X－ray diffract meter Smart Lab Ultima U を用いた。シリコンナノ粒子の高分解画像は日本エフイー・アイ（株）製の TECNAI TEM を使用した。

酸エッチングプロセスの観察にはオプトコード（株）製の LED365－SPT/L の UV（λ_{Ex}＝365 nm）照射装置を用いた。酸エッチングプロセスの発光スペクトル測定には浜松ホトニクス（株）製の PMA－12 光学マルチチャンネル分析装置を用いた（λ_{Ex}＝365 nm）。光反応を利用した終端反応にはフナコシ（株）製の UV 架橋装置（λ_{Ex}＝365 nm）を用いた。透過スペクトルと吸収スペクトルは（株）島津製作所製の Solid Spec－3700 DUV で測定した。有機分子終端したシリコンナノ粒子の発光スペクトルは（株）日立ハイテクノロジーズの F－7000 を用いて測定した。シリコンナノ粒子の発光の量子収率は浜松ホトニクス（株）製の C 9920－02 G システムを使用し、積分球と石英セルを用いて計測した。

2－2－3. シリコン微粒子の合成とスラリーの調整

シリコン微粒子は、SiO_2 ゲルの還元反応と一酸化炭素（CO）の脱離反応により合成した（図 2－1（a））。シリコン微粒子合成の前駆体となる SiO_2 ゲルは、シリコン源となるテトラエトキシシランオリゴマー、炭素源となるフェノール樹脂、および反応触媒となる 30 % マレイン酸水溶液を 6:3:1 の割合で混合し、3 時間加熱（200℃）により形成した。シリコン前駆体の合成過程で生じる副生成物（エタノール、水、ホルムアルデヒド）は 3 時間加熱（200℃）により除去した。得られた前駆体 SiO_2 ゲルは窒素気流下で 2 時間加熱（1000℃）することで炭化した。炭化後のシリコン前駆体をアルゴン気流下で 3 時間加熱（1900℃）し、SiO_2 と少量の SiC に埋包されたシリコン微粒子を得た。

シリコン微粒子が合成される多段階反応を図 2－1（b）に示す。図 2－1（c）にシリコン前駆体の構造の一部を示す。



b)

$$SiO_2(s) + C(s) \longrightarrow SiO(g) + CO(g) \quad (1)$$

$$SiO(g) + 2C(s) \longrightarrow SiC(s) + CO(g) \quad (2)$$

$$2SiO(g) \longrightarrow Si(s) + SiO_2(s) \quad (3)$$

$$SiO(g) + C(s) \longrightarrow Si(s) + CO(g) \quad (4)$$

c)

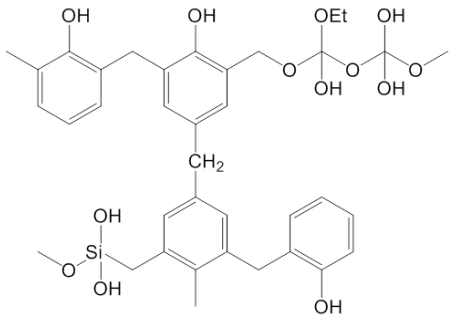


図 2－1　a）SiC と SiO_2 に包埋されたシリコンナノ粒子の合成法

b）1900 ℃における SiO_2 ゲルおよびカーボン源からの多段階反応

c）フェノール樹脂とエチルシリケートからなるシリコン前駆体

次に、シリコン微粒子のスラリーを作製した（図 2−1（a））。SiO_2 と少量の SiC に埋包されたシリコン微粒子 0.5 g および 30 ml の純水をポリプロピレン製の容器に入れ、そこに 5 ml のフッ酸（HF）を添加し、SiO_2 のみを溶解した。この溶解プロセスは、シリコン微粒子と HF が含まれたスラリーに 30 分間超音波照射しながら行った。SiO_2 溶解後、シリコン微粒子は 0.1 μm 孔径のフィルターでろ過、乾燥した。シリコン微粒子および少量の SiC が含有している残渣約 0.15 g を H_2O/MeOH 混合溶媒（1/1, v/v）に分散し、高速せん断解砕装置を通過させた。これにより乾燥中に形成したシリコン微粒子凝集体を 10 ~ 100 nm のサイズに解砕した。

2−2−4. シリコンナノ粒子の粒子径を制御するための酸エッチングプロセス

少量の SiO_2 を含んだシリコン微粒子のスラリー8 mg をポリプロピレン製の容器に入れ、10 ml の HF（48 %）および 2 ml の HNO_3（68 %）を添加、シリコン微粒子を酸エッチングで溶解することにより粒子サイズの制御を行った。酸エッチングのプロセスは 20 ℃に保たれた超音波照射器の中で行った。また、このプロセスにおいて UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）照射下で観察されるシリコンナノ粒子からの発光色変化を目視で観察した。目的の発光色が観察された時点で 40 ml の H_2O/MeOH 混合溶媒（3:1, v/v）を添加して酸濃度を低下し、エッチングを停止した。

エッチング後のシリコンナノ粒子スラリーを、高純度窒素充填されたグローブボックス中に移した。このスラリーを 20 nm 孔径のポリエチレンフィルターで吸引濾過した。残渣としてフィルター上に捕集されたシリコンナノ粒子は、吸引濾過の過程で形成した表面の酸化皮膜を溶解するために 2 %−HF で洗浄し、次に酸を除去するために 5 ml の純水で 2 回洗浄した。得られたフィルター上のシリコンナノ粒子は水分を完全に除去するために室温で 60 分間減圧乾燥した。

2−2−5. 表面保護プロセス

HF/H_2O 洗浄後、乾燥させたシリコンナノ粒子と凍結脱気（P_{O_2} ＝ 1×10^{-3} Pa, 77 K）を 3 ~ 5 回行って溶存酸素を除去したスチレンをグローブボックス（酸素濃度 < 0.1 ppm）に移した。グローブボックス中で 5 ml のスチレンにシリコンナノ粒子をフィルターごと投入し、機械的に撹拌してシリコンナノ粒子をスチレン（Sty）中に分散した。この溶液をグローブボックス中でテフロン製容器に慎重に移し替える。テフロン容器中に微量の HF 溶液（0.5 %−0.5 ml）を添加した後、UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）照射下で撹拌を行い、ヒドロシリ

ル化反応によって [2−12] シリコンナノ粒子表面とスチレンとの間に共有結合を形成させた。

図 2−2 にシリコンナノ粒子のヒドロシリル化反応のスキームを示す。Si−H 基は UV（λ_{Ex}＝365 nm）照射により Sty の C＝C 基と反応し、シリコン表面に Si−C 結合を形成する。シリコンナノ粒子表面の Si−H 基は UV 照射により容易にラジカル化し、他の化学種と反応する。[2−36-38] シリコンナノ粒子上の表面格子欠陥は一般に水、アルコールそして酸素分子との反応により、Si−O−R、Si−OH、そして Si−O−Si なる化学結合が生成されたものである。[2−36, 37] 表面のシリコン原子の不完全な酸化はシリコンナノ粒子の格子欠陥形成を促進させるため、シリコンナノ粒子の発光の量子収率を低下させる原因となる。[2−36, 37]

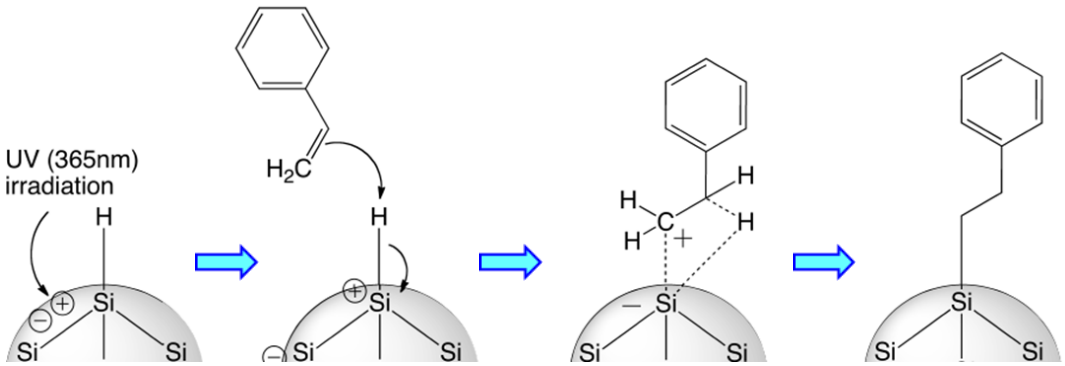


図 2−2　シリコンナノ粒子表面のヒドロシリル化反応の反応スキーム

UV 光照射後、この溶液から少量の SiC および単離せずに沈殿として残留したシリコンナノ粒子凝集粒を除くために、30000 G – 20 min（15 ℃）の遠心分離し、単分散したシリコンナノ粒子を含む上澄み液を回収した。

2－3. 結果と考察

2－3－1. シリコンナノ粒子の構造解析

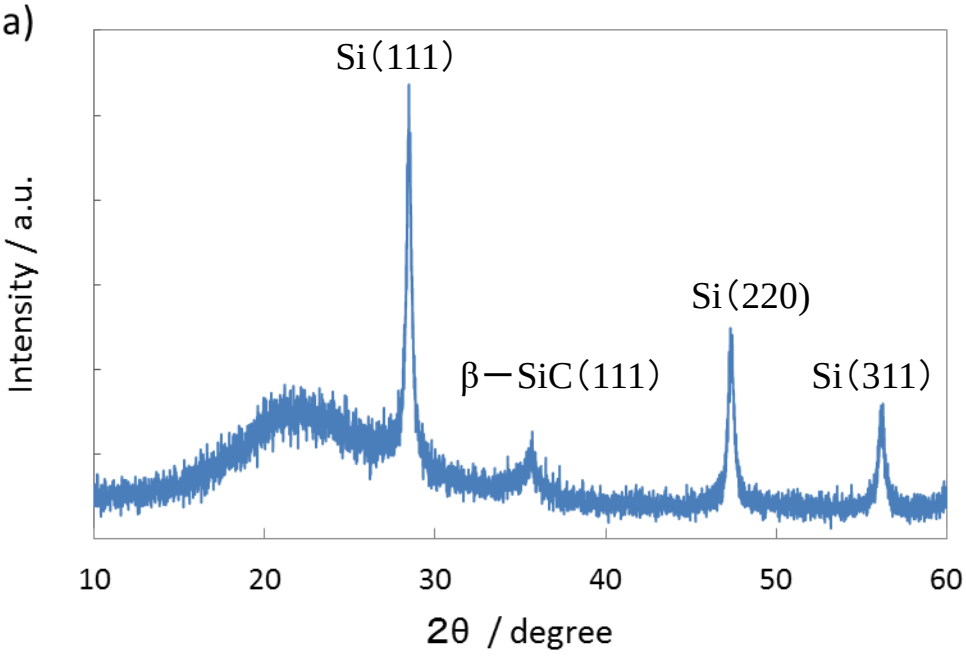
SiO_2 を溶解したシリコン微粒子の XRD パターンを図 2－3(a)に示す。2θ＝28.43 °、47.33 °、および 56.12 ° の回折ピークはそれぞれシリコンの（111)、(220)、および（311）面に帰属される。2θ＝22 ° のブロードなピークおよび 35 ° のピークはそれぞれアモルファス SiO_2 と β－SiC に帰属される（参照：JPCDS　No.27－1402（SiO_2)、No.29－1129（SiC))。図 2－3（a）の XRD パターンのピーク幅から、シリコン微粒子の結晶子サイズ *D* は Sherrer 式（2－1）により計算できる。

$$D = K\lambda / (\beta_{1/2} \cos\theta) \qquad (2－1)$$

ここでλは X 線の波長、$\beta_{1/2}$ は回折パターンの半価幅（fwhm）であり、格子ひずみの寄与率を減じた後の値である（Hall's plot を用いた)。SiO_2 と SiC に覆われたシリコン微粒子の結晶子サイズは（111）面に対応する回折ピークから 18 nm であると見積もられた。
22 ° ピークがブロードであることからアモルファス SiO_2 であると推定される。

図 2－3（b）にアモルファス SiO_2 に覆われたた高い結晶性を持つシリコン微粒子の TEM 画像を示す。Sherrer 式から算出した数値より大きいが、シリコン微粒子の平均粒子径は 50 ± 3 nm 程度と見積もられる（＜50 個)。Sherrer 式から算出された値と TEM 画像にて観測されたサイズに相違があるのは、シリコン微粒子がアモルファス SiO_2 や SiC に被覆されており、表面が粗であるためと推察される。これらの結果から、エチルシリケートオリゴマーとフェノール樹脂の反応により、SiO_2 と少量の SiC の中にシリコン微粒子が形成されていることが確認できる。

SiO から Si と SiO_2 が生成する不均化反応（図 2－1（b)、反応式（3））は既知であり、[2－39] アモルファス Si と SiO、SiO_2 の比率と温度による Si－O 系の相図が公表されている。[2－40] 不均化反応を生じる SiO（g）の出発原料として、既報ではアモルファス Si（s）と SiO_2（s）の混合粉体が使用されている。これに対し本研究では、新規な出発原料として 3 種の液体を用いた。3 種の液体から、Si が分子レベルで均一分散した Si 前駆体を合成し、Si 前駆体の焼成により Si 微粒子を形成している。混合粉体焼成法と比較し、Si 前駆体焼成による Si 微粒子形成法の方が、焼成時の温度分布均一性が優れているため昇華する際の化学種濃度にばらつきが生じにくいと推測する。



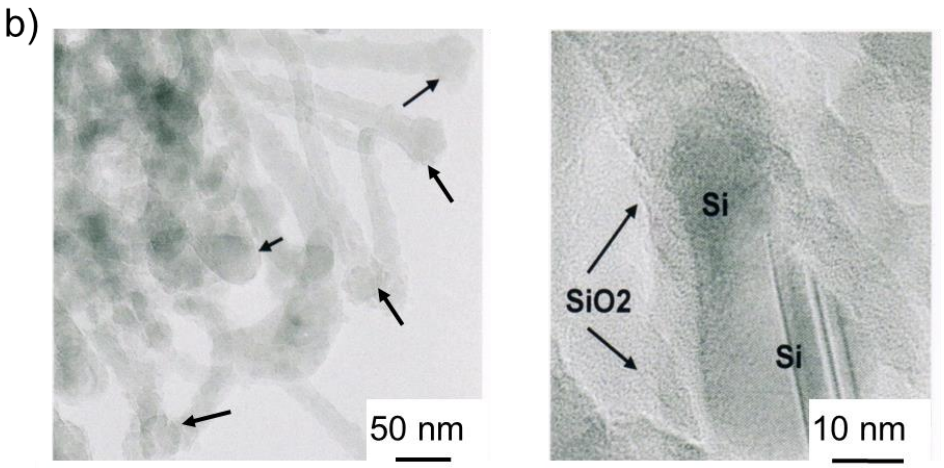


図 2－3　a）　SiO_2 に包埋されたシリコン微粒子の XRD パターン

b）　SiO_2 に包埋されたシリコン微粒子の TEM 画像

2－3－2. 粒子径制御とヒドロシリル化のための酸エッチング

シリコン微粒子のサイズを調整するために、HF/HNO_3 の混酸を用いて酸エッチングを行う。混酸中の HNO_3 は Si の酸化を促進する酸化剤であり、シリコン微粒子表面に SiO_2 を形成させる役割を担う。また、混酸中の HF は Si のみならず形成された SiO_2 を溶解する酸として機能する。全反応は反応式（2－2）の通りである。[2－41]

$$Si + HNO_3 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + HNO_2 + H_2O + H_2\uparrow \quad (2－2)$$

なお、溶液中に存在する化学種の個別反応は次式のように表される。[2－41, B8]

$$HNO_3 + H_2O + HNO_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2OH^- + h^+ \quad (2－3)$$

$$Si + HNO_3 + H_2O \rightarrow SiO_2 + HNO_2 + H_2 \quad (2－4)$$

$$Si + 4h^+ \rightarrow Si^{4+} \quad (2－5)$$

$$Si^{4+} + 4OH^- \rightarrow SiO_2 + H_2 \quad (2－6)$$

$$SiO_2 + 6HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O \quad (2－7)$$

HF による SiO_2 の溶解は反応式（2－7）に加えて次式に従い進行する。[B8]

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O \quad (2－8)$$

$$3SiF_4 + 4H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + Si(OH)_4 \quad (2－9)$$

H_2SiF_6 はヘキサフルオロケイ酸、$Si(OH)_4$ はコロイダルシリカである。実際に生成した H_2SiF_6 は水和してオキソニウムイオンを生じている。[B8]

$$(H_3O)_2SiF_6 \rightleftharpoons 2H_3O^+ + SiF_6^{2-} \quad (2－10)$$

また、H_2SiF_6 の一部はわずかに乖離してフッ化物イオンを生成する。[2－42]

$$H_2SiF_6 \rightarrow 2HF + SiF_4 \quad (2－11)$$

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^- \quad (2－12)$$

$$HF + HF \rightleftharpoons H_2F^- + F^- \quad (2－13)$$

以上のように、HF/HNO_3 の混酸を用いたシリコンの酸エッチング過程では、反応の進行に伴い HNO_3 の全てが消費され HNO_2 となった時点で酸化反応は停止するものと想定される。しかし反応式（2－11）~（2－13）により生じる HF が残存するため、エッチング反応の継続が考えられる他、廃液処理にも注意を要する。なお、一般的に行われている HF の廃液処理法は反応式（2－14）のように炭酸カルシウム $CaCO_3$ を用いた中和であり、蛍石 CaF_2 が沈殿として回収される。[2－43]

$$2HF + CaCO_3 \rightarrow \quad CaF_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (2－14)$$

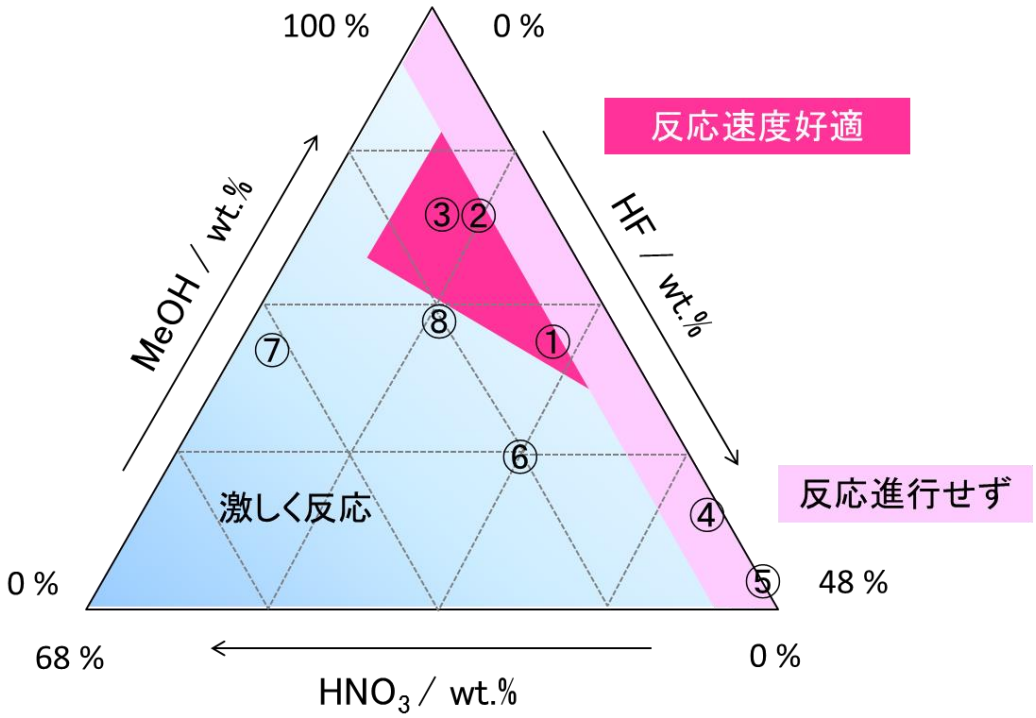
そこで、反応式（2－14）の中和反応を用いたシリコン微粒子の酸エッチング停止法を検討した。酸エッチングによるシリコン微粒子の微細化が進行し、ナノ粒子化したシリコンによる発光色変化が観察される状態の酸エッチング液に $CaCO_3$ を直接投入した。投入直後、激しい発泡と発熱が観察されが、発泡が収束するまでに数分間を要した。発泡収束後、シリコンナノ粒子からの発光は観察されなかった。中和終了後のエッチング液は水和した CaF_2 により増粘し、次工程における吸引ろ過が著しく困難となった。以上の結果から、シリコン微粒子の酸エッチング過程を $CaCO_3$ により中和停止することは、不適当であると判断した。

シリコン微粒子の酸エッチング条件の最適化のため、酸エッチングに用いる HF/HNO_3 の混合比率および温度について検討を行った。図 2－4 に、混酸中の HF、HNO_3 および MeOH の重量百分率で表した混合比率と酸エッチング反応速度の関係を示す。図中の番号は混酸の混合比率である。酸エッチングに供したシリコン微粒子は 4 mg に固定し、超音波照射器の水温は 25℃に保った状態で、発光色の変化時間を測定した。反応式（2－2）に従い既定の Si 量に相当する HNO_3 1 当量に対して 6 当量の HF を混合した場合、酸エッチング反応は発光色変化途中で停止し、緑色発光が観察されなかった。これは、酸エッチング前の Si 微粒子の自然酸化膜溶解のために HF が消費されること、および HF の沸点が低いため、反応槽を 25℃に保持しても反応途中で HF が揮発し、当量関係が成立しなくなることが原因と推測された。酸エッチングによるシリコン微粒子の微細化における反応速度および実験操作には、エッチング液の希釈率、溶媒種、およびシリコン微粒子スラリーに添加する順番が影響することが明らかとなった。特に、HNO_3 に MeOH を加えると爆発的な反応が生じるため（消防法危険物第 6 類に該当）、HF よりも先に HNO_3 を添加することは避ける必要がある。HNO_3 過多による爆発反応が生じる危険性がある混合比率を図 2－4 の領域 [　　] に示す。

安全確保のため本研究における酸エッチング液の調製とエッチング処理は、1）シリコン微粒子を量り取る、2）MeOH 中にシリコン微粒子を投入し、超音波照射によりシリコン微粒子を分散させる、3）分散液に HF を添加する、4）さらに発泡が終了するタイミン

グで HNO_3 を添加する、という順番で行うこととした。MeOH に HF を HNO_3 よりも先に添加することで、シリコン微粒子表面酸化物の効果的な溶解除去を狙った。HF/HNO_3 混酸を MeOH に添加する方法も試みたが、シリコン微粒子分散液中での分散状態や温度などにより、エッチング反応がばらつき、良好な再現性を得ることができなかった。これに対して上記順序で酸エッチングを行った場合は、シリコン微粒子の酸エッチング反応を再現性良く進行することができた。

図 2−4 の 領域では、酸エッチング反応途中の発光色変化が目視観察で赤色→青色まで確認できる速度で進行し、エッチング後の吸引ろ過作業も安全確保の上で再現性良く実行できた。なお、エッチング液中の HF 濃度をこの領域より高くしても、実験としては可能であった。以上のように、シリコンナノ粒子の赤色、黄色、緑色の発光を観測したタイミングで急速にエッチング速度を低下させ、吸引ろ過工程に進むために好適な反応性を示す配合比が存在することを確認した。



配合	48 % - HF / ml	68 % - HNO_3 / ml	MeOH / ml
①	10	1	8
②	5	1	4
③	5	1.5	4
④	10	0.1	2
⑤	10	0	0
⑥	5	3	2
⑦	1	10	8
⑧	2	2	5

図 2－4　HF、HNO_3 および MeOH の混合比率と酸エッチング反応速度の関係

図 2－5 に酸エッチングの進行で発現するシリコンナノ粒子由来の発光波長とエッチング時間の関係を示す。発光波長の短波長シフトは、シリコンナノ粒子の微細化、すなわちエッチングの進行に対応する。超音波照射器内のエッチング液温が高温であるほど、HNO_3 を添加してからの経過時間、すなわちエッチング時間は短くなり、迅速にエッチングが進行することがわかる。これは、高温であるほど酸エッチングに関わる反応種の拡散速度が

増加するためと解釈される。エッチング工程の終了時、エッチング液の希釈によりエッチング速度を低下させて吸引ろ過工程に進む際には時間的猶予が必要なため、エッチング速度を最適化する必要がある。水温 40℃の場合、赤色から緑色までの発光色変化が 50 s 以内で生じるため、発光スペクトルの計測が困難である。本研究においては超音波照射器の水温は酸エッチングが最も遅い 20 ~ 25℃を継続することとした。

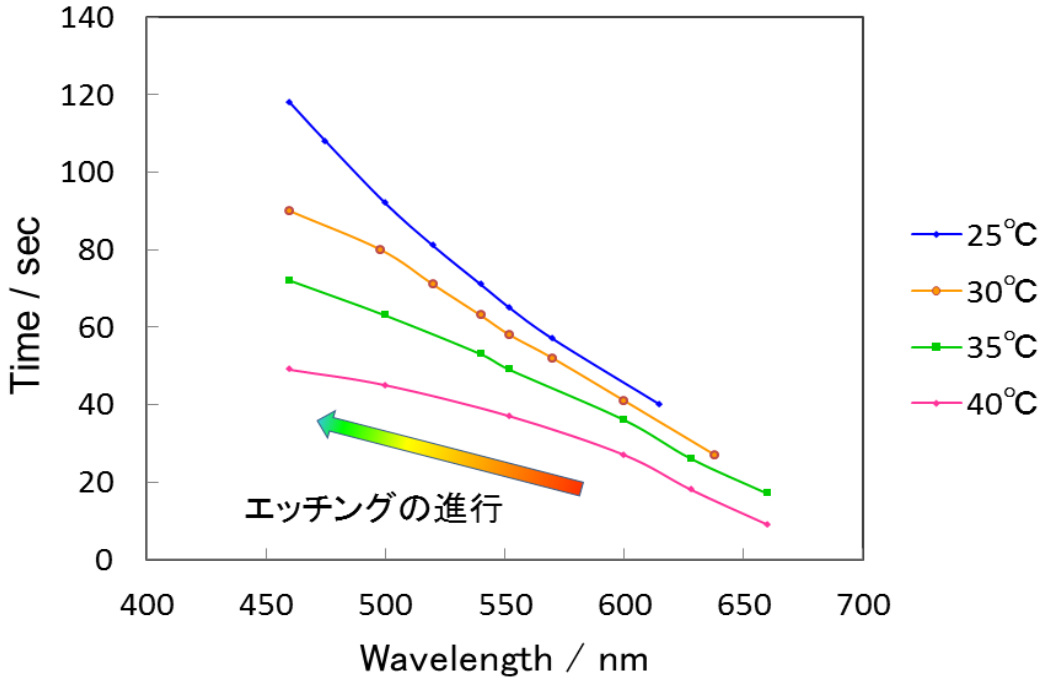


図 2－5　酸エッチングにより発現する PL 波長とエッチングに要する時間の関係
（シリコン微粒子：8 mg、MeOH：8 mg、HF：10 ml、HNO_3：1 ml）

図 2－6（a）に UV 光（λ_{Ex}＝365 nm） 照射しながらシリコン微粒子を含む酸エッチング液中のエッチング過程を一定時間間隔で計測した発光スペクトル、 図 2－6（b）に酸エッチングの進行に伴う発光色変化の写真を示す。観測された発光帯はシリコンナノ粒子からの擬似直接遷移に相当する。[2－37] 発光帯のピークは酸エッチングの進行に伴って短波長側にシフトしていく。このピークシフトはシリコンナノ粒子の粒子径低下に基づく擬直接遷移における量子効果に依存している。[2－44-49] また酸エッチング過程でのシリコン粒子の粒子径は発光スペクトルのピークから計算できる。[2－50] 580 nm 付近および 750 nm 付近で発光する平均的な粒子径はそれぞれ、2 ± 0.5 nm（＜10 個）、そして 5 ± 0.5 nm（＜50 個）と見積もられる（図 2－6（c））。

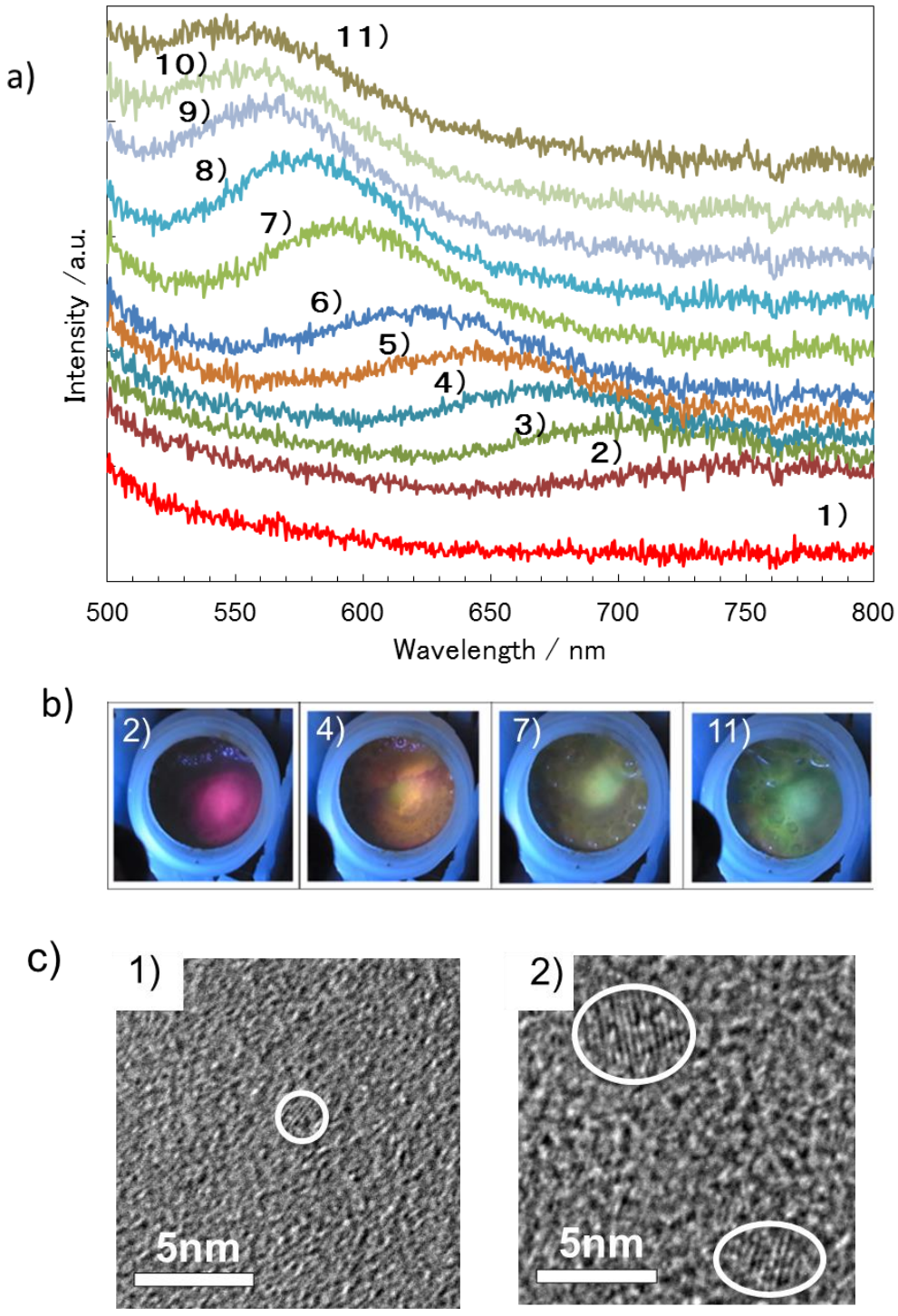


図 2－6　a）　シリコンナノ粒子の酸エッチング時間と発光スペクトル変化

1）20 s、2）35 s、 3）40 s、4）46 s、5）51 s、6）56 s、7）66 s、8）75 s、9）86 s、 10）96 s　および 11）112 s。

b）　2）35 s、4）46 s、7）66 s　及び 11）112 s におけるシリコンナノ粒子からの発光色（λ_{Ex}＝365 nm）。

c）　酸エッチング時間　1）112 s　および 2）　35s 後のシリコンナノ粒子の TEM 画像

2－3－2－1.　酸エッチング後の洗浄条件最適化

図 2－7 に酸エッチング直後、MeOH を用いた洗浄後と HF/H_2O を用いた洗浄後にフィルター上に捕集されたシリコンナノ粒子の発光スペクトル（λ_{Ex}＝365 nm）をそれぞれ示す。酸エッチング直後のシリコンナノ粒子は 552 nm に発光が観察される。MeOH で洗浄することにより、この 552 nm 付近の発光が消失する。しかし、エッチング後のシリコンナノ粒子を HF で洗浄し、さらに H_2O で洗浄する（以降 HF/H_2O 洗浄と記す）と、シリコンナノ粒子の発光強度は酸エッチング直後よりも増大する。

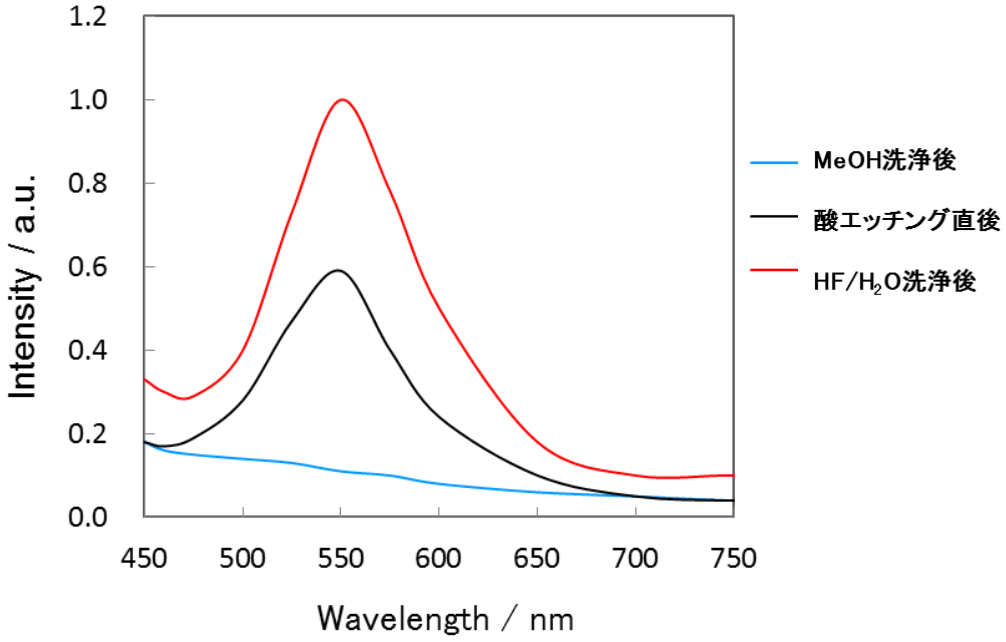


図 2－7　HF/HNO_3 によるエッチング後のシリコンナノ粒子の発光スペクトル
（λ_{Ex}＝365 nm）
（黒：洗浄処理前、青：MeOH 洗浄後、赤：HF/H_2O 洗浄後）

酸エッチング後、エッチング液の吸引ろ過によりフィルター上に発光性シリコンナノ粒子が捕集される。フィルター上に捕集されたシリコンナノ粒子には HF および HNO_3 が付着している。シリコンナノ粒子表面に酸が残留していると、自然酸化が促進されるため時間と共に発光強度が低下していくのが観察された。そのため酸を洗浄する必要がある。酸を洗浄するためにアルコールを使用する研究グループは多い。[2−14, 23, 30]

3 種の液体原料から新規な方法で合成したシリコンナノ粒子においては、酸エッチング後の酸を洗浄する際、既報に準じて[2−14, 23, 30] MeOH や EtOH などのアルコールを使用すると、シリコンナノ粒子表面にアルコールが吸着し、水素終端状態を保持できなくなり光特性が著しく低下する現象が観測される（図 2−7)。それに対して、HF で洗浄すると吸引ろ過の過程で生じた自然酸化膜が溶解される。そのためシリコンナノ粒子表面には Si−H 基すなわち水素終端状態が再形成されると推測される。シリコンナノ粒子表面の状態を調べるため、FT−IR スペクトルにより各種洗浄手法による Si−H 基の確認を行った（図 2−8)。その結果、2100 cm^{-1}、 2080 cm^{-1}、および 2140 cm^{-1} に特徴的なピークが観測され、これらはそれぞれ Si−H（100)、Si−H（111)、Si−H_3 と同定できる。[B1] HF 洗浄によりナノ粒子表面がヒドロシリル化に必要な Si−H 基で終端された状態になると言える。HF 洗浄により発光強度が吸引ろ過直後よりも増大すると推測されるが、HF 洗浄のみの状態では、シリコンナノ粒子表面に HF が付着している。HF 洗浄の後、続けて H_2O 洗浄することにより、付着している HF を脱離させることができる。

シリコン表面の超高純度精密洗浄として、HNO_3/HF 洗浄のあと、HF 洗浄を施し、さらに H_2O 洗浄する手法が確立されている。[B8] この洗浄を施すことによりシリコン表面の酸化物が除去され、表面を Si−H 終端状態にできる。[2−49] 発光性シリコンナノ粒子に対して HF 洗浄法を最適化することにより、好適な洗浄方法を確立できる。

以上のように、3 種の液体原料から新規な方法で合成したシリコンナノ粒子に強発光性を付与するためには、既報の MeOH を使用する洗浄手法ではなく HF/H_2O による洗浄を施した方が好適であることが明らかである。この HF/H_2O 洗浄法は、酸エッチングによるナノサイズ化の過程で生じる自然酸化による欠陥を発生させず、表面に Si−H 基を形成させる能力に優れているため、シリコンウェハからブレイクダウン法で作製されるシリコンナノ粒子[2−45, 46] のナノサイズ化過程にも有効であると期待される。

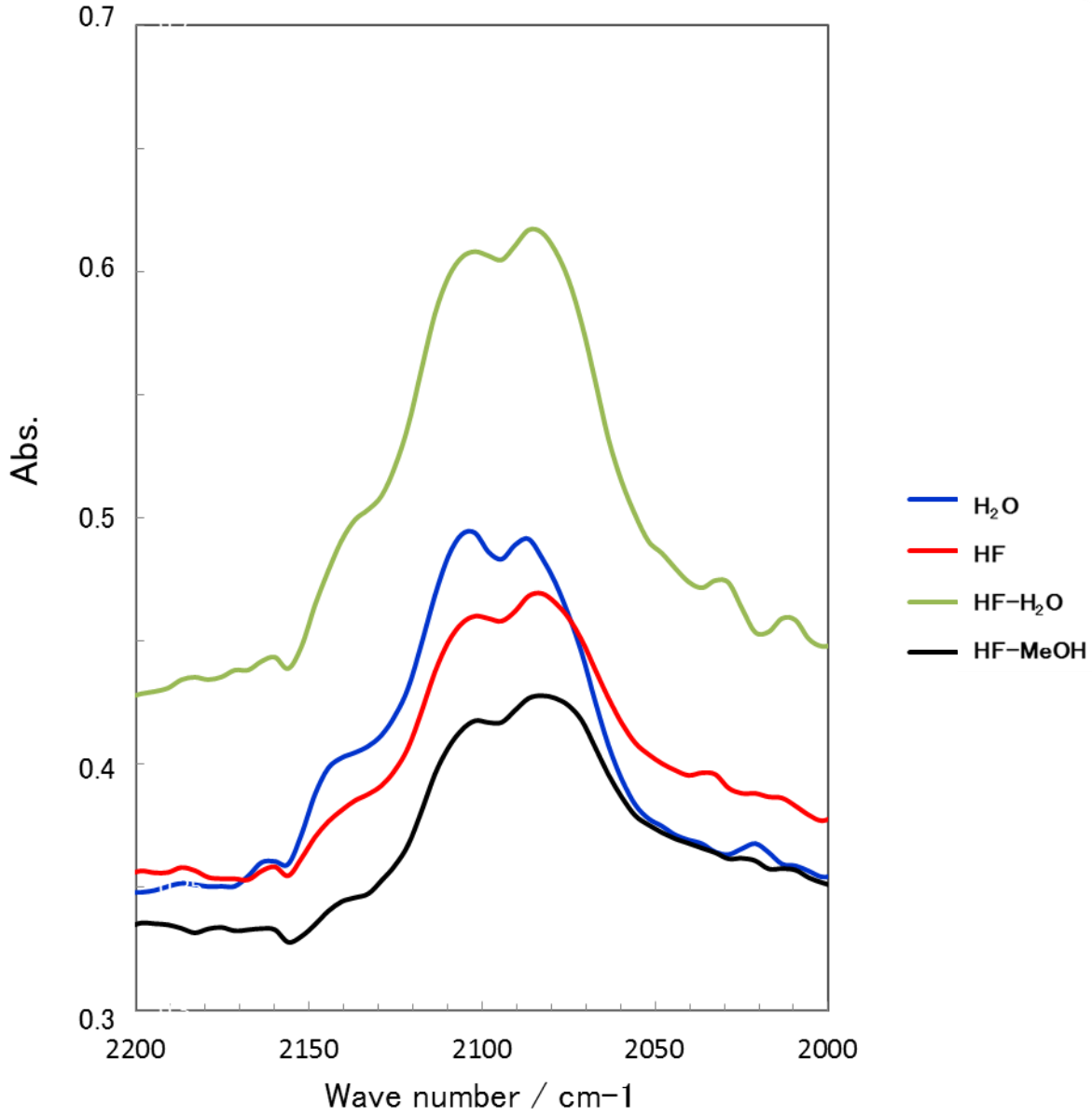


図 2－8　　HF/HNO_3 による酸エッチング後のシリコンナノ粒子の FT－IR スペクトル
（黒：HF で洗浄、次に MeOH で洗浄後、青：純水で洗浄後、
赤：HF で洗浄後、緑：HF で洗浄、次に純水で洗浄後）

2－3－3. 大気安定な発光性シリコンナノ粒子のための表面保護

2－3－3－1. ヒドロシリル化反応に用いる UV 光の波長最適化

図 2－9 に Sty 単体の光透過率および UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）を 2 時間照射した後の光透過率を示す。測定は Sty 単体の原液濃度で行っている。365 nm の励起光を使用した場合は、2 時間照射後もスチレンの光透過率はほとんど変化がないことが確認される。図 2－10 に、Sty 単体の光透過率および Sty 単体に UV 光（λ_{Ex}＝254 nm）を 20 分照射した後の光透過率を示す。365 nm 照射時とは異なり、254 nm－20 分照射によって、Sty の光透過率は減少する。光照射前は 350 nm 付近から光吸収が生じ、365 nm における透過率は 90 %を超えているが、254 nm を 20 分照射した後には 450 nm 付近から光吸収が生じ、345 nm における光透過率は 1 %未満となる。

ヒドロシリル化反応は白色光でも生じることが報告されている。[2－37] Swihart らは 254 nm の UV 光を用いて複数の終端物質の反応時間を比較し、[2－14] 終端物質単体の反応性が高いものほどヒドロシリル化反応に要する時間が短いことを報告している。しかしながら、有機分子、特にアリル基やベンゼン環などを持つ有機分子は光を吸収する性質がある。C＝C は 180 nm 付近に、ベンゼンは 255 nm 付近に吸収帯を持つ。シリコンナノ粒子の表面終端に用いる有機分子終端反応はアリル基の開環に伴う Si－C の共有結合形成であるため、UV 光照射によるヒドロシリル化には、有機分子の重合や光反応のリスクが伴う。終端条件を決定する前に、Sty を用いて光照射前後の吸収変化を確認する必要がある。

図 2－11 に、UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）を 2 時間照射した後の Sty 単体および赤色発光 Si－Sty の光透過率を示す。測定には原液をそのまま用いている。スチレン終端で表面保護したシリコンナノ粒子由来の新たな光吸収が生じていることが確認される。

Sty 単体に比べ、赤色発光 Si－Sty では長波長域から光吸収が生じる。加えて、365 nm 付近の UV 光照射はシリコンナノ粒子の励起電荷キャリア（励起電子と正孔）の形成を促進する。[2－12] 以上のことから以降の UV 光照射には 365 nm を用いることとする。

表 2－3 に Sty 単体の UV 光照射前後の光透過率および赤色発光するスチレン終端のシリコンナノ粒子（Si－Sty）の 325 nm、345 nm および 364 nm の光透過率を示す。これら最適化検討の結果、ヒドロシリル化反応に用いる光の波長は、Sty 単体の光透過率を変化させない波長域すなわち 350 nm よりも長波長の光源が好適であると判断できる。

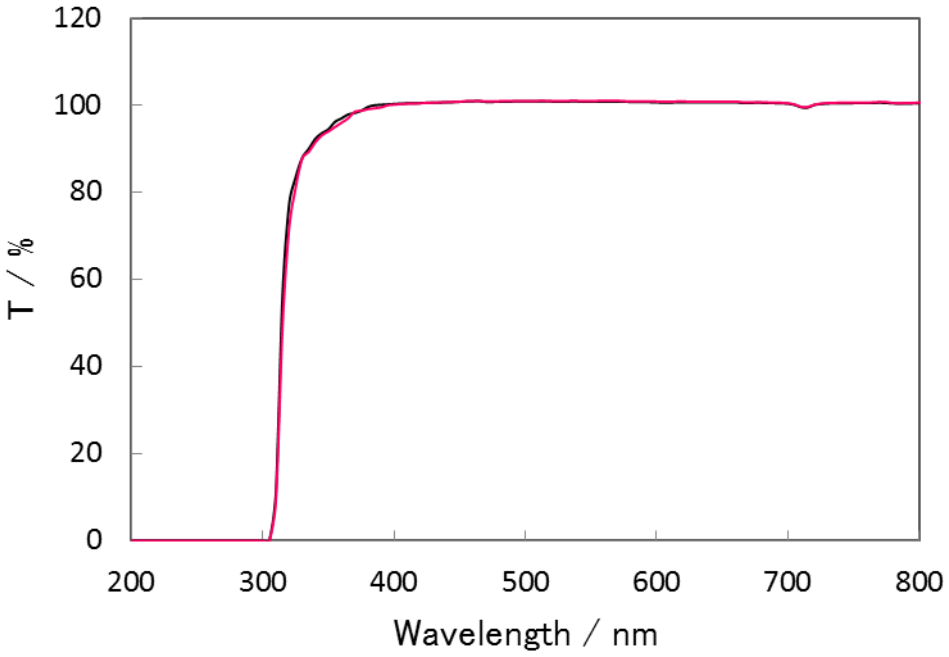


図 2－9　　スチレン単体の UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）2 時間照射前後の光透過率
（黒：未照射　　赤：照射後）

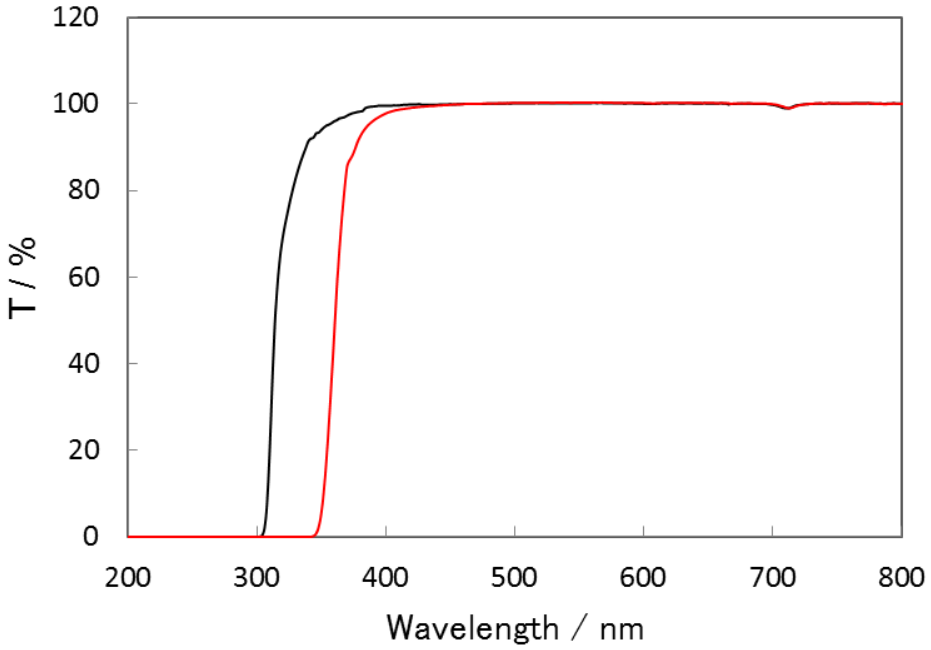


図 2－10　　スチレン単体の UV 光（λ_{Ex}＝254 nm）20 分照射前後の光透過率
（黒：未照射、赤：照射後）

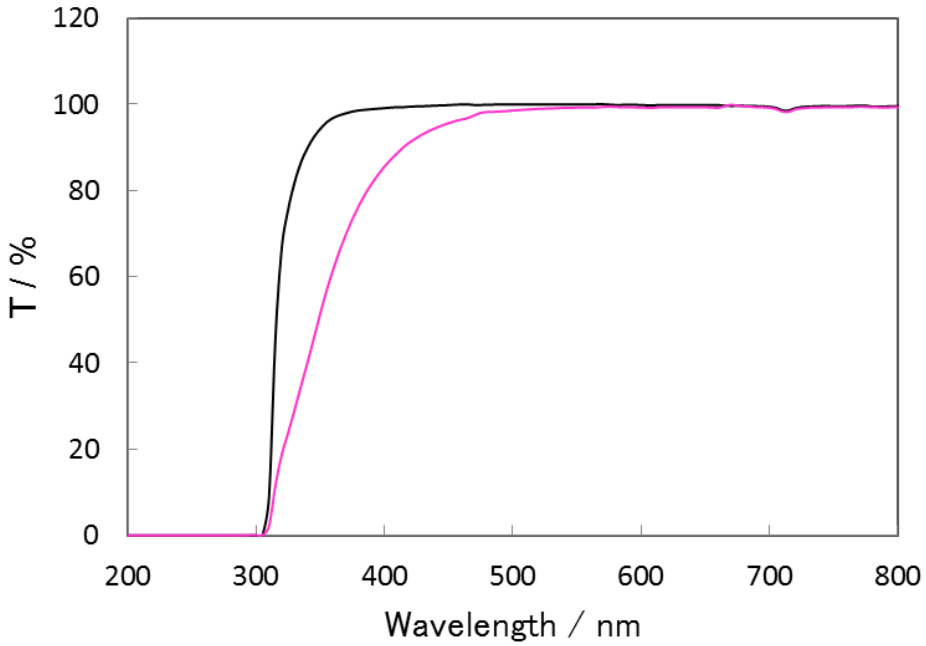


図 2－11　　UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）2 時間照射後の光透過率
（黒：Sty 単体　　マゼンタ：Si－Sty）

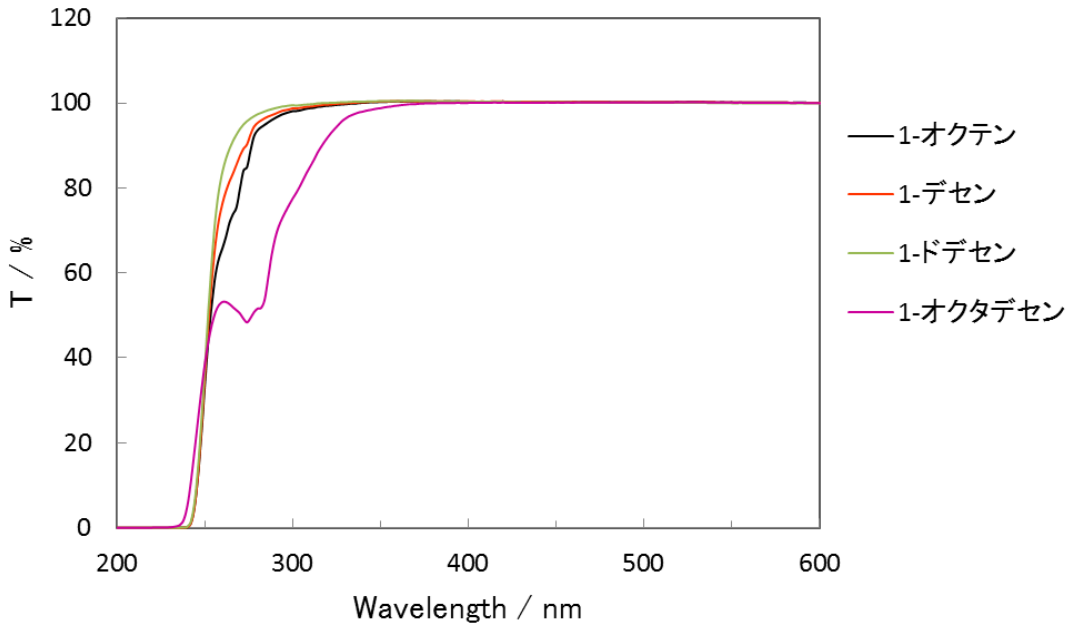
表 2－3　　スチレン（Sty）単体およびスチレン終端シリコンナノ粒子（Si－Sty）赤色発光液の光透過率

λ_{Ex} / nm	Sty単体			Si-Sty 赤色終端液	
	未照射	365nm-2h	254nm-2h	石英セルをRef.	Sty単体をRef.
325	83.4	81	0.1	< 0.1	< 0.1
345	93.2	93.2	0.8	< 0.1	< 0.1
364	99.5 <	99.5 <	66.1	7.1	6.8

2－3－3－2．スチレン以外の有機分子を用いた好適な終端分子探索

表 2－1 の有機分子を用いて終端分子探索を行う。図 2－12（a）に直鎖状炭化水素、図 2－10（b）に酸化物、ケトン、エステル類の光透過率を示す。測定には各物質の原液をそのまま用いた。1－オクテン、1－デセンなどの直鎖状炭化水素は光吸収能が小さく、250 nm 以上の波長の光を透過するため、λ_{Ex}＝365 nm の UV 光で終端反応をさせることが可能である。しかしリモネン、リモネンオキサイド、リナリルアセテートなど酸化物、ケトン、エステル類は光吸収に関連する C=O、COOR などの官能基が存在するため、直鎖状炭化水素対比光透過率が小さく、特に 300 nm 以下の光透過率はゼロに近い。また、350 nm 付近の光透過率も直鎖状炭化水素に比べて低い。そのため有機分子同士の光による重合反応が生じる懸念がある。有機分子同士の重合反応よりもヒドロシリル化によるシリコンナノ粒子表面の Si－H 基ラジカル化を優先的に生じさせるためには、有機分子の光吸収波長よりも長波長側の光でヒドロシリル化反応を進行させることが必要である。そのため、C＝C 二重結合や C≡C 三重結合を持つ有機分子はシリコンナノ粒子表面の保護分子となることが報告されているものの [2−14, 37] 、使用する波長領域を熟慮する必要があり、注意を要する。

a)



b)

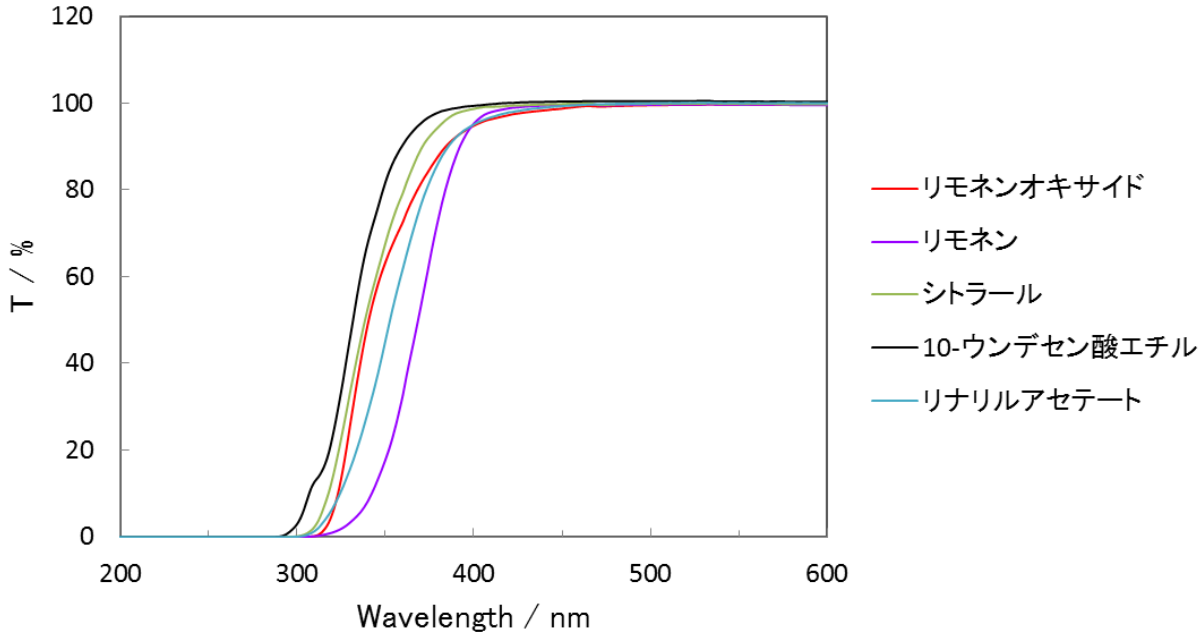
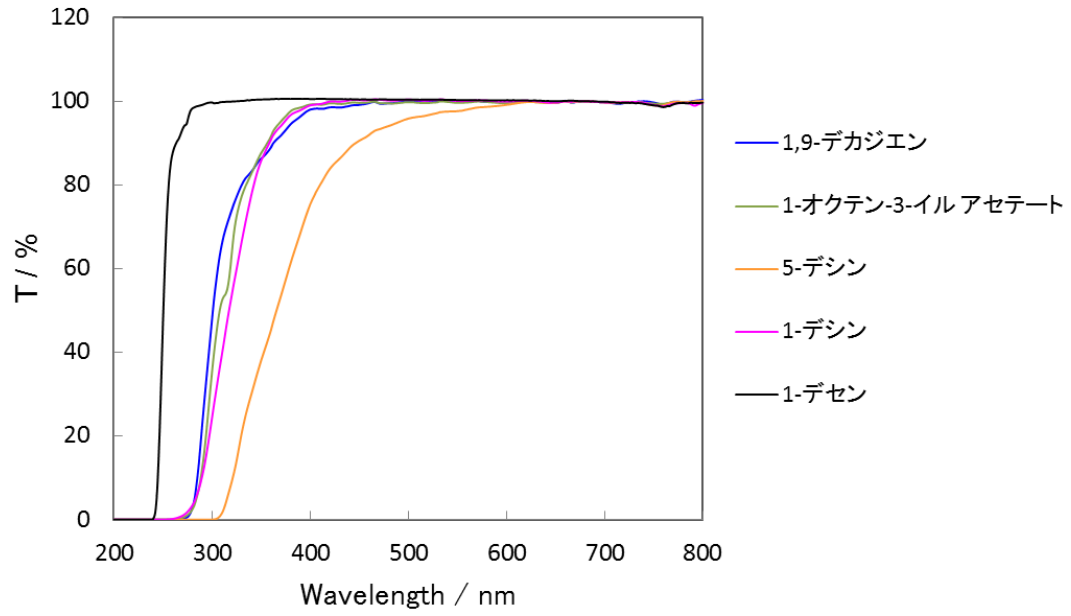


図 2－12　　各種アリル化合物の光透過率

a）直鎖状炭化水素　　b）酸化物、ケトン、アルデヒド、エステル類

次に、表 2－2 の分子中の炭素数が 10 である有機分子を用いて反応性官能基の位置や数、分子の嵩高さ、二重結合、三重結合の相違による光透過率の比較を行う。

a)



b)

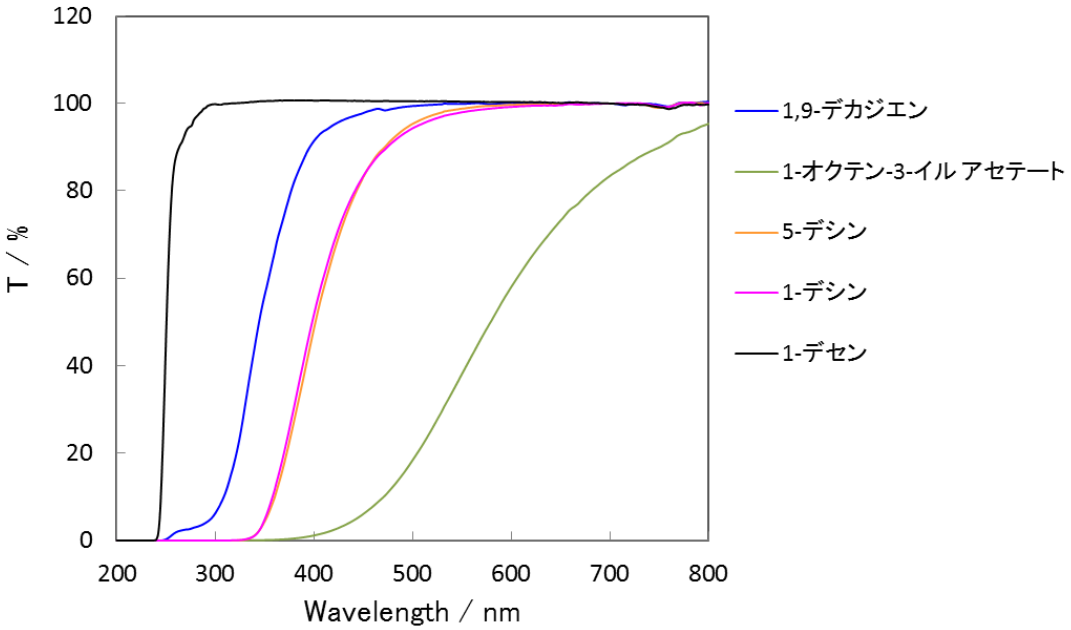


図 2－13　　炭素数が 10 である各種有機分子の光透過率

a）光照射前　b）UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）3 時間照射後

各種有機分子の光透過率を図 2－13（a）に示す。図 2－13（b）には炭素数が 10 である各種有機分子に UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）を 3 時間照射した後の光透過率変化を示す。測定には各物質の原液をそのまま用いた。波長 365 nm の光をほぼ 100 %透過する 1－デセンでは、UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）3 時間照射前後での光透過率変化はほとんど観察されない。それに対して、UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）照射前の 365 nm 透過率が 100 %未満である 5－デシンや1－オクテン－3－イルアセテートなどの有機分子は UV 光照射後の光透過率が低下する。炭素数が 10 である化合物中では、エステルの変化が一番大きく、C＝O や C＝C による光吸収が影響しているものと推定できる。同様に、アルケンよりもアルキンの変化率が大きいことから、ヒドロシリル化反応を光照射で進行させる表面終端有機分子としてアルキンを用いる場合には照射する光波長を考慮する必要がある。

2－3－3－3.　スチレンを用いた表面保護法と大気安定なスチレン終端シリコンナノ粒子の発光特性

スチレン終端過程でのシリコンナノ粒子の発光量子収率の UV 光照射時間（λ_{Ex}＝365 nm）依存性を図 2－14（a）および表 2－4 に示す。発光の量子収率の向上はシリコンナノ粒子の表面終端の進行と直接関連している。UV 光（λ_{Ex}＝356 nm）を 60 分照射した後の励起光 405 nm における発光の量子収率は 55 %に達した。その写真を図 2－14（b）に示す（発光スペクトルは λ_{Ex}＝325 nm と λ_{Ex}＝365 nm で計測。）（図 2－15）

a)　　b)

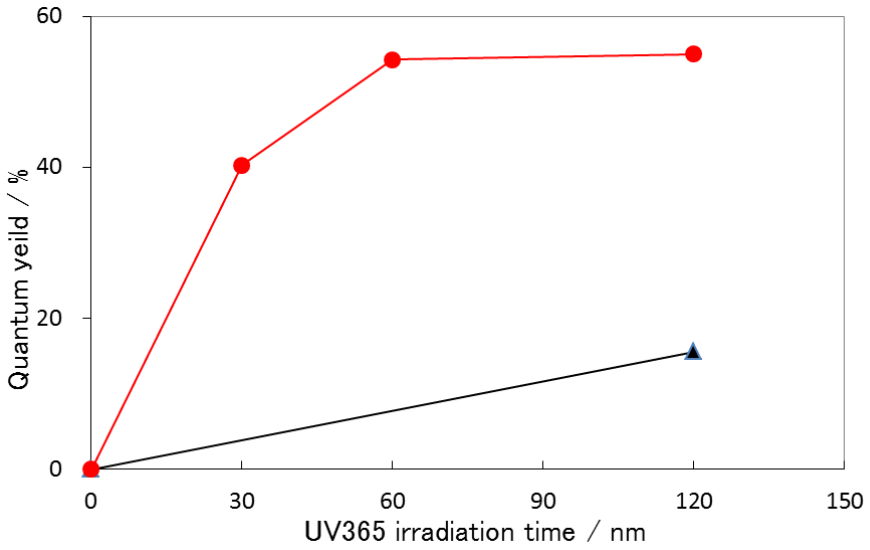


図 2－14　a）HF 添加（赤）および無添加（黒）でヒドロシリル化による
スチレン終端を行った際の発光量子収率の UV 光照射時間依存性
（λ_{Ex}＝365 nm）
b）HF 添加したヒドロシリル化反応によりスチレン終端したシリコンナノ
粒子の発光の様子（λ_{Ex}＝365 nm）

表 2－4　スチレン溶媒中のシリコンナノ粒子の発光量子収率

終端波長 / nm	HF添加	発光の量子収率 / %
365	あり	55
365	なし	18
254	なし	20

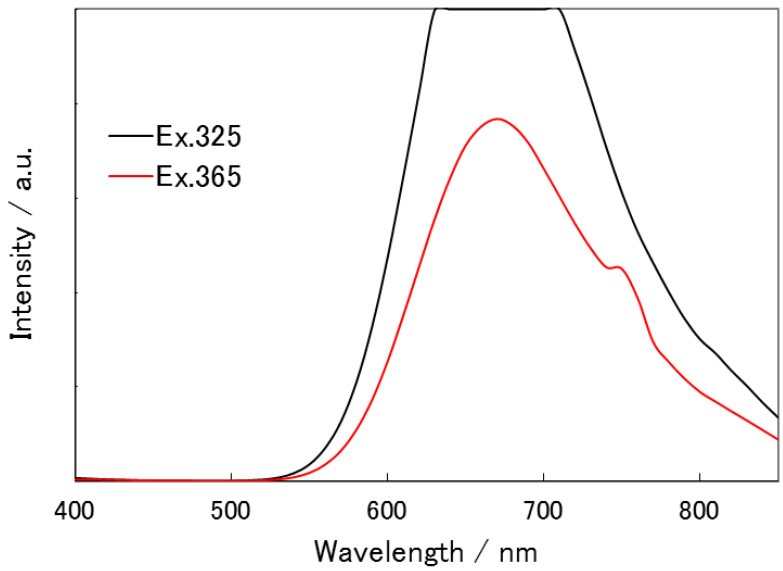


図 2－15　HF 添加しながらヒドロシリル化（λ_{Ex}＝365 nm）したシリコンナノ粒子の発光スペクトル　（黒：λ_{Ex}＝325 nm、赤：λ_{Ex}＝365 nm）

図 2－16 に赤色発光している Si－Sty の光透過率と発光強度の励起波長依存性を示す。光吸収が始まる波長（500 nm 近傍）から発光が観察され始め、その見かけの発光強度は 440 nm で最大となる。励起波長が異なると発光強度が異なることを検討するために、発光の量子収率の励起波長依存性を計測した。図 2－17 に λ_{Ex}＝365 nm の光照射により 2 時間で終端した Sty 終端シリコンナノ粒子と、λ_{Ex}＝254 nm で 20 分終端した Sty 終端シリコンナノ粒子の励起波長と発光の量子収率の関係を示す。λ_{Ex}＝365 nm で終端したシリコンナノ粒子は λ_{Ex}＝325 ~ 425 nm の励起光領域で 55 %以上という高い発光の量子収率を示す。λ_{Ex}＝254 nm の励起光を使用して終端したシリコンナノ粒子は λ_{Ex}＝385 nm 以上において発光の量子収率が 30 %を超えるものの、λ_{Ex}＝365 nm 以下の励起光においては発光の効率が低い。測定においては Sty 単体の発光の量子収率も測定している。図 2－17 では Sty 単体の発光の影響を除くため、Si－Sty で計測された発光の量子収率から Sty 単体の数値を減算した値をプロットしているが、その数値は 1 %未満であり、Si－Sty の発光の量子収率に及ぼす Sty 単体の発光の影響はごくわずかであることを確認している。これらの結果から、λ_{Ex}＝365 nm で HF 添加により効率的表面終端反応が可能な系では、HF 未添加で表面終端を行うものと比較して、広い励起光範囲で高い発光の量子収率を示す発光性シリコンナノ粒子が合成できることが明らかである。

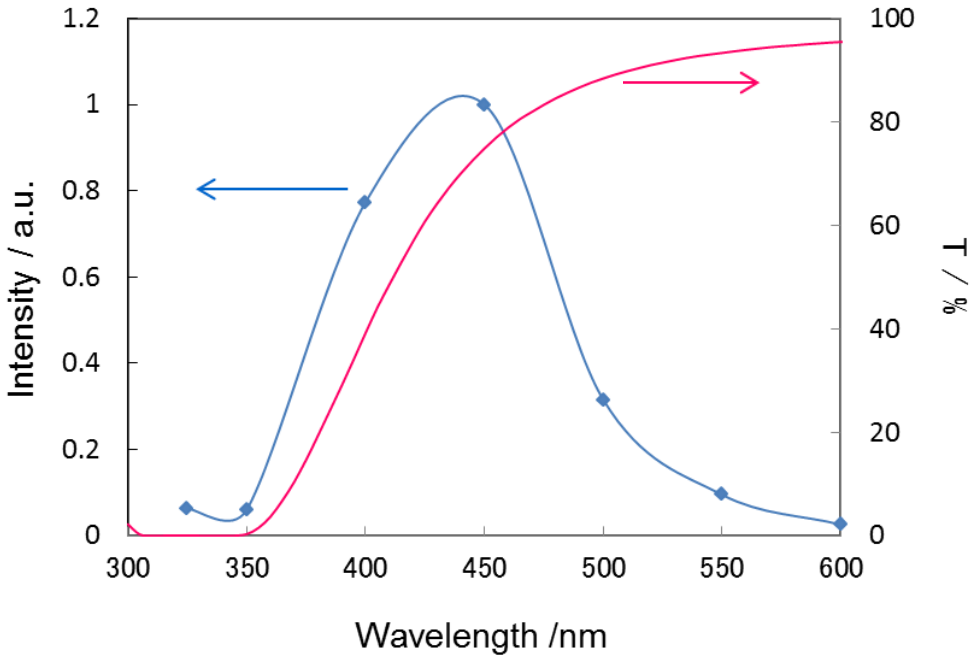


図 2－16　　Si－Sty の光透過率（T）と発光強度の励起波長依存性
（青：各励起波長における発光強度、赤：各照射光波長における Si－Sty の光透過率）

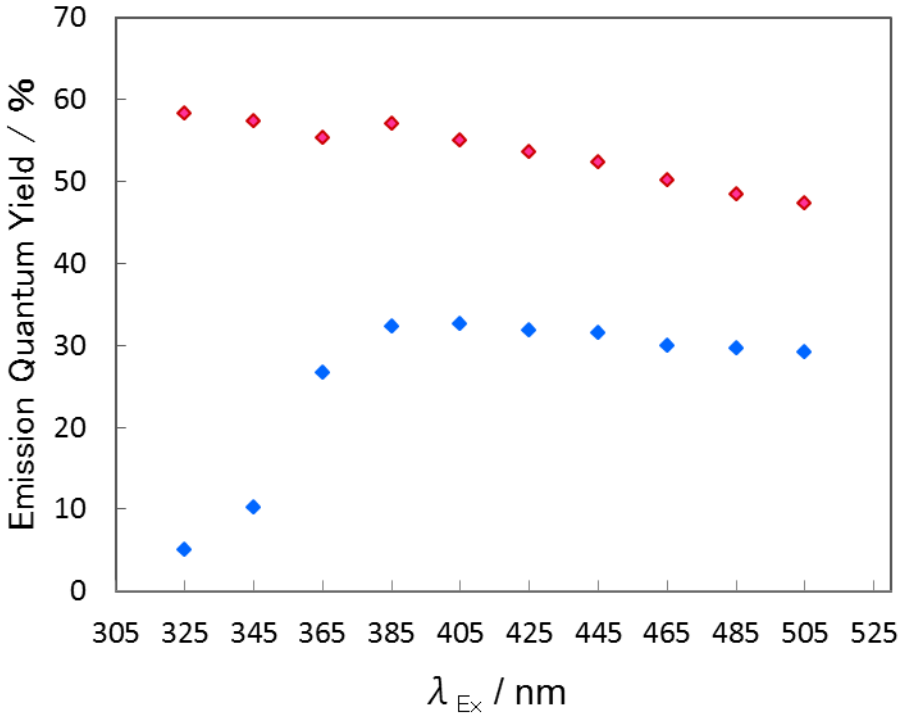


図 2－17　　異なる励起光波長における Si－Sty の発光の量子収率（HF 添加終端）
（赤：365 nm－2 時間終端、青：254 nm－20 分終端）

図 2－18 に 2015 年 9 月までに公開された発光性シリコンナノ粒子研究グループの発光ピーク波長と発光の量子収率の関係を示す。また、本研究で得られたデータを赤色で示す。

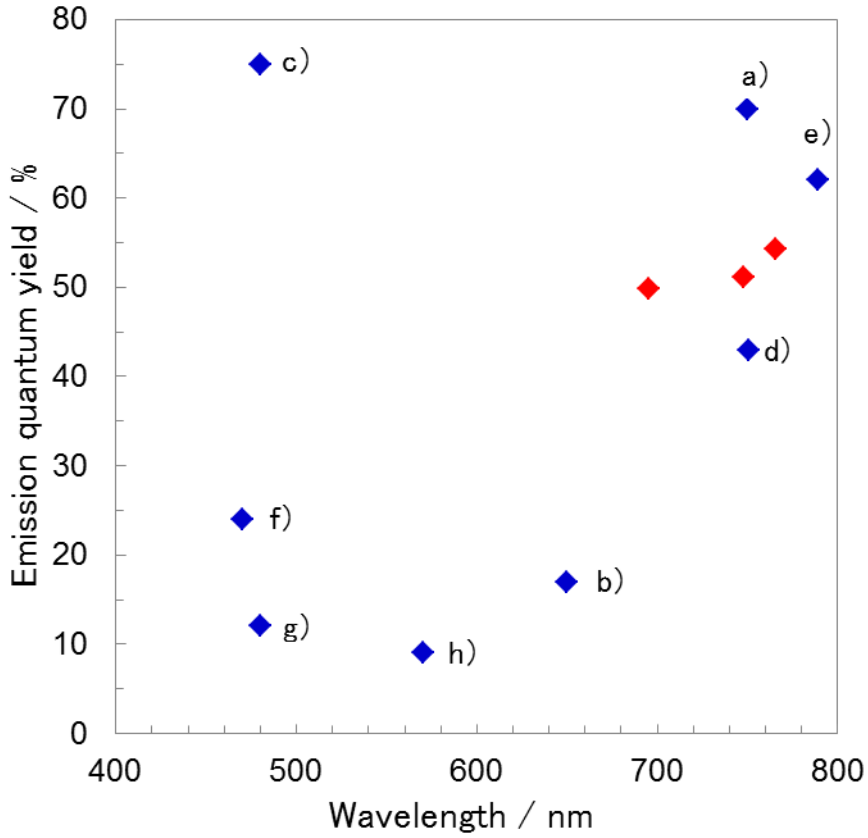


図 2－18　　各研究グループにより報告されたシリコンナノ粒子の発光波長と発光の量子収率の関係

a)、b) Univ. at Buffalo [2−52, 53]　c) Fudan Univ. [2−54]

d) Univ. of Toronto [2−47]　e) Univ. of Minnesota [2−55]　f) Tokyo Univ. [2−56]

g) Cheng Kung Univ. [2−57]　h) City Univ. of Hong Kong [2−58]

および（ ◆ ）本研究

HF 未添加で UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）照射により Sty 終端したシリコンナノ粒子の量子収率は 18 %である。少量添加した HF がシリコン表面に生じた酸化物を溶解して Si－H 基を再形成するため、シリコンナノ粒子の表面ではヒドロシリル化による終端反応が効率的に進行し、有機分子－Si 間の共有結合によって表面保護層が形成される。そのため酸化によ

る欠陥準位形成が阻害され、発光の量子収率が増大していると推測している。一方、UV 光（λ_{Ex}＝254 nm）で終端処理した場合および HF 未添加の場合においては発光強度が小さいことが観察されている。発光の量子収率は励起光 405 nm において約 20 %と見積もられる。

溶液中の Sty の吸収帯のレッドシフトが観察される。赤色発光シリコンナノ粒子（平均粒子径：5 nm）の光物理的現象は量子サイズと量子閉じ込め効果に基づくものと推定される。緑色発光のシリコンナノ粒子（平均粒子径：＜2 nm）の発光量子収率は 4.7 %で、赤色発光シリコンナノ粒子と比較すると非常に小さい。緑色発光のシリコン表面の Si 原子数と内部に存在する Si 原子数の割合は、赤色発光のナノ粒子の割合よりも約 6 倍も多い。緑色発光シリコンナノ粒子の発光量子収率が小さいことは、表面欠陥の量が表面の Si 原子数と関連していることによると推測される。これらの結果から、発光性シリコンナノ粒子を得るための最適な処理法は、（1）HF/HNO_3 による酸エッチングの後、HF/H_2O で洗浄することによりシリコンナノ粒子表面に Si－H 基を形成させること（2）UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）照射下でスチレンを反応させ、有機分子の重合が優位とならない条件で表面保護を行うこと、そして（3）ヒドロシリル化による終端反応を促進させるために少量の HF を反応の際に添加することであると考える。

2－4. 結論

新規な焼成反応により合成されたシリコン微粒子を用いて、発光性シリコンナノ粒子を得た。シリコンナノ粒子表面のシリコン原子を有機分子で直接保護することにより、シリコンナノ粒子の擬似直接遷移による発光の量子収率が向上した。新規に合成されたシリコンナノ粒子に対して、ヒドロシリル化による終端反応を最適化し、複数の終端候補剤の中からスチレンを選択して表面保護を行った結果、発光の量子収率 55 %を達成した。酸エッチング後の洗浄工程に HF/H_2O 洗浄を導入したことで自然酸化膜を溶解し、シリコンナノ粒子からの発光維持が可能となった。ヒドロシリル化反応による有機分子終端の工程で HF を添加した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て Si－H 基を再生できるため、反応が効率化しシリコンナノ粒子の有機分子終端による表面保護効果を高める効果を生じる。C＝C 二重結合をもった有機分子はシリコンナノ粒子の表面保護候補剤となりうる。光を用いてヒドロシリル化によるシリコンナノ粒子の表面終端を行う際には、選択する有機分子の光吸収特性をあらかじめ把握し、好適な波長の光を使用することが重要である。また、有機分子による表面終端を施す全工程において、シリコンナノ粒子表面の自然酸化による欠陥形成を防御することが高発光を付与するためには重要である。本章の Sty のように、シリコンナノ粒子表面に欠陥が導入されないように表面を保護するための

有機分子をうまく選択することはシリコンナノ粒子の発光の量子収率増大につながる。有機分子で表面保護された発光性シリコンナノ粒子は無機、光物理、そして材料化学の分野において新しい領域を切り開くことが期待される。

2－5. 引用文献

[2－1] Shinoda H, Nakajima T, Yoshiyama M, Koshida N. *Nature*, 400, **1999**, 853.

[2－2] Lee S, Lee Y, Song EB, Hiramoto T. *Nano Lett.*, **2014**, 14, 71.

[2－3] Valenta J, Linnros J, Juhasz R, Rehspringer JL, Huber F, Hirlimann C, Cheylan S, Elliman RG. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 4471.

[2－4] Brus L. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 3575.

[2－5] Hessel CM, Henderson EJ, Veinot JGC. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 6139.

[2－6] He Y, Zhong Y, Peng F, Wei X, Su Y, Lu Y, Su S, Gu W, Liao L, Lee S. *J. Am. Chem.Soc.* **2011**, 133, 14192.

[2－7] De Dood MJA, Polman A, Fleming JG. *Phys. Rev. B*, **2003**, 67, 115106.

[2－8] Fujii M, Yamaguchi Y, Takase Y, Ninomiya K, Hayashi S. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 211919.

[2－9] Takeoka S, Fujii M, Hayashi S. *Physical Review B*, **2000**, 62, 16820.

[2－10] Sugimoto H, Fujii M, Imakita K, Hayashi S, Akamatsu K. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 11850.

[2－11] Hüger E, Dörrer L, Rahn J, Panzner T, Stahn J, Lilienkamp G, Schmidt H. *Nano Lett.*, **2013**,13, 1237.

[2－12] Kelly JA, Veinot JGC. *ACS Nano*, **2010**, 4, 4645.

[2－13] Rhett JC, Michael KMD, Veinot JGC. *Langmuir,* **2010**, 26, 15657.

[2－14] Hua F, Swihart MT, Ruckenstein E. *Langmuir,* **2005**, 21, 6054.

[2－15] Takeoka S, Fujii M, Hayashi. S. *Phys. Rev. B,* **2000**, 62, 16820.

[2－16] Cao L, Fan P, Barnard ES, Brown EM, Brongersma ML. *Nano Lett.*, **2010**, 10, 2649.

[2－17] Llansola Portolés MJ, Dies RPML, Dell'Arciprete ML, Caregnato P, Romeo JJ, Mártire DO, Azzaroni O, Ceolin M, Gonzalez MC. *J. Phys. Chem. C,* **2012**, 116, 11315.

[2－18] Yang Z, Dobbie AR, Cui K, Veniot JGC. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13958.

[2－19] Mastronardi ML, Hennrich F, Henderson EJ, Maier-Flaig F, Blum C, Reichenbach J, Lemmer U, Kübel C, Wang D, Kappers MM, Ozin GA. *J. Am. Chem. Soc*., **2011**, 133,11928.

[2－20] Li Q, He Y, Chang J, Wang L, Chen H, Tan Y, Wang H, Shao Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14924.

[2－21] Shiohara A, Hanada S, Prabakar S, Fujioka K, Lim TH, Yamamoto K, Northcote PT, Tilley RD. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 248.

[2－22] Manhat BA, Brown AL, Black LA, Ross JBA, Fichter K, Richman TVE, Goforth AM. *Chem. Mater*., **2011**, 23, 2407.

[2－23] Sato S, Swihart MT. *Chem.Mater.*, **2006**, 18, 4083.

[2－24] Canham LT. *Appl. Phys. Lett*. **1990**, 57, 1046.

[2－25] Gaj JA, Ginter J, Galazka RR. *Physica Status Solidi B －Basic Research*, **1978**, 89, 655.

[2－26] Ohno H, Shen A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Iye Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 363.

[2－27] Koshida N, Matsumoto N. *Mater. Sci. & Eng.*, **2003**, R40, 169.

[2－28] Gellos B, Koshida N. *Jpn. J. Appl. Phys*., **2007**, 40, 2429.

[2－29] Seto T, Kawakami Y, Suzuki N, Hirasawa M, Aya N. *Nano Lett.*, **2001**, 1, 6, 315.

[2－30] Li X, He Y, Talukdar SS, Swihart MT. *Langmuir,* **2003**, 19, 8490.

[2－31] Mangolini L, Jurbergs D, Rogojina E, Kortshagen U. *Phys. Stat. Sol. (c),* **2006**, 3, 11, 3975.

[2－32] Holm J, Roberts JT. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 2496.

[2－33] O'Farrel N, Houlton B, Horrocks R. *International Journal of Nanomedicine*, **2006**, I4, 451.

[2－34] Jariwala BN, Ciobanu CV, Agarwal S. *Surface Sci*., **2011**, 605, L61.

[2－35] Linford MR, Chidsey CED. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 12631.

[2－36] Cicero RL, Linford MR, Chidsey CED. *Langmuir,* **2000**, 16, 5688.

[2－37] Stewart MP, Buriak JM. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7821.

[2－38] Coletti C, Marrone A, Giorgi G, Sgamellotti A, Cerofolini G, Re N. *Langmuir,* **2006**, 22, 9949.

[2－39] Scafer H, Hornle R. *Z.anorg.allgem. Chem*., **1950**, 263, 261.

[2－40] Berezhnoi AS. *Silicon and Its Binary Systems, Constans Bureau, NY.*, **1960**.

[2－41] 下川房男. *精密工学会誌*、**2011**, 77, 3, 162.

[2－42] Miki N, Maeno M, Ohmi T. *J. Electrochem. Soc*., **1990**, 137, 3, 790.

[2－43] Miki N, Maeno M, Fukudome T, Sato S, Yabe K, Imaoka T, Okauchi T, Shindou I, Ohmi T. *Semiconductor pure Water and Chemicals Conference, Chemical Proceeding*, **1995**, 113.

[2－44] Hassel CM, Reid D, Panthani　MG, Rasch MR, Goodfellow BW, Wei J, Fujii H, Akhavan V, Korgel BA. *Chem. Mater.,* **2012**, 24, 393. 15

[2－45] Miller JB, Van Sickle AR, Anthony RJ, Kroll DM, Kortshagen UR, Hobbie EK. *ACS Nano,* **2012**, 6, 7389.

[2－46] Siekierzycka JR, Rosso-Vasic M, Zuilhof H, Brouwer AM. *J. Phys. Chem. C,* **2011**, 115, 20888.

[2－47] Mastronardi ML, Maier-Flaig F, Faulkner D, Henderson EJ, Kübel C, Lemmer U, Ozin GA. *Nano Lett.*, **2012**, 12, 337.

[2－48] Sychugov L, Fucikova A, Pevere F, Yang Z, Veinot JGC, Linnros J. *ACS Photonics*, **2014**, 1, 998.

[2－49] Bender H, Verhaverbeke S, Heyns MM. *J. Electrochem. Soc*., **1994**, 141, 11, 3128.

[2－50] Hwang J, Jeong Y, Lee KH, Seo Y, Kim J, Hong JW, Kamaloo E, Camesano TA, Choi J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54, 5982.

[2－51] Imamura K, Matsumoto T, Kobayashi H. *J. Appl. Phys.*, **2012**, 112, 124322.

[2－52] Erogbogbo F, Yong KT, Roy I, Xu G, Prasad PN, Swihart MT. *ACS Nano*, **2008**, 5, 2, 873.

[2－53] Erogbogbo F, Yong KT, Roy I, Hu R, Law WC, Zhao W, Ding H, Wu F, Kumar R, Swihart MT, Prasad PN. *ACS Nano*, **2011**, 1, 5, 413.

[2－54] Li Q, He Y, Chang J, Wang L, Chen H, Tan YW, Wang H, Shao Z. *J. Am. Chem. Soc*., **2013**, 135, 14924.

[2－55] Jurbergs D, Rogojina E, Mangolini L, Kortshangen U. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 233116.

[2－56] Shen P, Uesawa N, Inasawa S, Yamaguchi Y. *J. Mater.Chem.*, **2010**, 20, 1669.

[2－57] Research Express @NCKU 2009, 11, 5, Nov.13.

[2－58] Kang Z, Liu Y, Tsang CHA, Ma DDD, Fan X, Wong NB, Lee ST. *Adv. Mater*., **2009**, 21, 661.

参考図書

[B8] 大見 忠弘 「ウルトラクリーン ULSI 技術」 1995 年, 培風館

第 3 章　　イオン液体に保護された高発光性シリコンナノ粒子

3－1. 緒言

第 2 章において大気下安定なシリコンナノ粒子の新規な合成法と効果的な表面保護法について述べた。既報において様々な種類のシリコンナノ粒子表面保護材料が報告されており、[3−1-5] これは有機分子終端（Si－C 結合）に基づいたシリコンナノ粒子の表面保護は自然酸化防止だけでなく、粒子間の自己組織化や感光材などの光反応性基の表面反応を防ぐ役割を果たす。[3−6-8] 一方、表面の交換反応は光機能性材料開発において重要であるという側面もある。そのため、シリコン表面と有機分子の間で Si－C 共有結合を形成させることなく、発光性シリコンナノ粒子の表面を保護する新規な手法が求められている。

そこで、シリコンナノ粒子の表面保護材料としてイオン液体に注目した。イオン液体とは、融点が 100℃未満の塩であり、イオンだけで構成された液体である。[3−9, 10] イオン液体は蒸気圧が低いため、[3−11] 溶存酸素や水を除去する操作を簡便に行える特徴を有する。イオン液体は抽出溶媒や反応相としても報告されている。[3−12] 近年、Kuwabata と Torimoto により、イオン液体を使用した金ナノ粒子の効果的な表面保護が報告された。[3−13] Hatakeyama らは、安定化剤を使用せず金ナノ粒子をイオン液体中でスパッタリング法を用いて合成することにより安定化させた。[3−14] Suzuki らは、スパッタリングによりインジウム（In）/ 酸化インジウム（In_2O_3）のコア/シェル型ナノ粒子をイオン液体中で合成することによるナノ粒子の保護効果を報告した。[3−15] 本章ではこのようなイオン液体特有の性質を利用して、イオン液体 1 －アリル－3－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミド（1－allyl－3－methylimidazolium bis（trifluoromethanesulfonyl）imide ： AMImTFSI、図 3－1（c））を使用し、有機物による表面終端反応を必要としないシリコン表面保護の検討を行った。

3－2. 実験

3－2－1. 材料

シリコン微粒子の合成は第 2 章に準ずる。エッチングに使用した酸、濾過に使用したフィルターも第 2 章と同じものを使用した。イオン液体 1－allyl－3－methylimidazolium bis（trifluoromethanesulfonyl）imide（AMImTFSI、図 3－1（c））は関東化学（株）から購入した。2－ブタノン（MEK）（＞99 %）および酢酸エチル（＞99 %）も関東化学から購入した。ポリエチレンフィルター（47 mm UPE ディスクフィルター）は日本インテグリス（株）から購入した。

3－2－2. 装置

高速せん断解砕工程には吉田機械（株）製の Nano Vita L－ES.を使用した。シリコンナノ粒子の粒度分布測定にはベックマン・コールター（株）製の LS－13－320 を用いた。超音波照射装置はアズワン（株）の VS－100 III を用いた。

酸エッチングプロセスの観察にはオプトコード（株）製の LED 365－SPT/L 365 nmUV 照射装置を用いた。発光スペクトルは（株）日立ハイテクノロジーズの F－7000 を用いて測定した。IR スペクトルは Thermo Fisher Scientific K.K.の Nicolet iS10 を使用して測定した。

3－2－3. シリコン微粒子スラリーの調整

第 2 章と同様に SiO_2 を溶解し、高速せん断装置で解砕してスラリーを作製した。

3－2－4. 酸エッチングプロセス

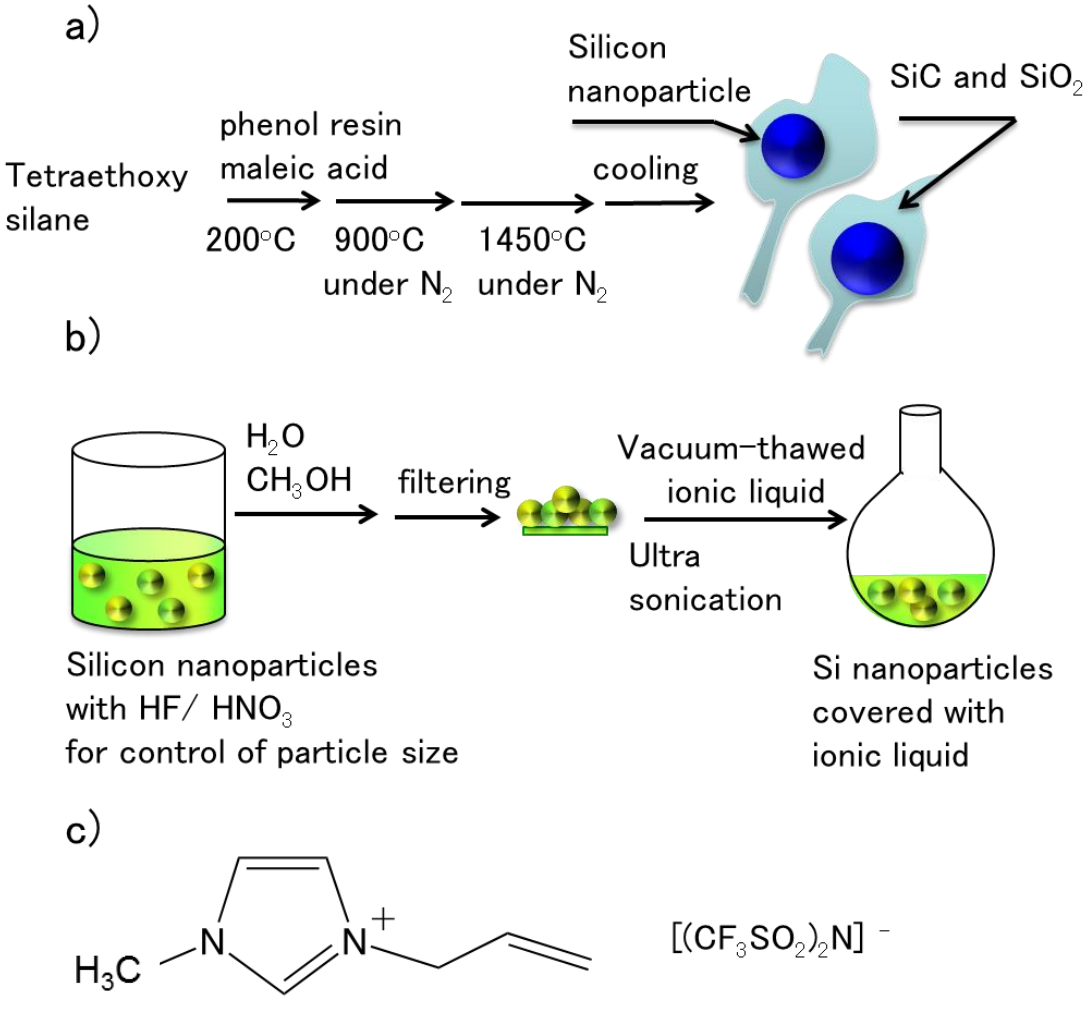
シリコン微粒子のスラリー8 mg をポリプロピレン製の容器に入れ、10 ml の HF（48 %）および 2 ml の HNO_3（68 %）を添加した。酸エッチングは 20℃に保たれた超音波照射器の中で行った。酸エッチングプロセスの観察は第 2 章と同様に行った。エッチングを停止する際、30 ml の H_2O/MeOH 混合溶媒（3:1, v/v）を酸エッチング液中に添加した。酸エッチングを 50 s、75 s、あるいは 90 s で停止させることにより、それぞれ赤色発光シリコンナノ粒子（Si－Red）、黄色発光シリコンナノ粒子（Si－Yellow）、緑色発光シリコンナノ粒

子（Si－Green）を得た。

3－2－5. イオン液体および汎用溶媒を使用した表面保護プロセス

大気下、HF/HNO_3 中でエッチングした後のシリコンナノ粒子をグローブボックス中に移した。グローブボックス中で孔径 20 nm のポリエチレンフィルター（日本インテグリス（株）製、47 mm UPE ディスクフィルター）を使用してシリコンナノ粒子の分散液を吸引濾過した。フィルター上の残渣（シリコンナノ粒子）を 10 ml の $H_2O/MeOH$ 混合液（3:1, v/v）で洗浄し、酸を除去した。シリコンナノ粒子をフィルターとともにグローブボックス中にて室温で 60 分乾燥した。他方、5 ml の AMImTFSI（図 3－1（c））をガラス容器に入れ、液体窒素温度まで冷却し、気泡が出なくなるまで減圧脱気を行った後、グローブボックス内に移動した。フィルターごと乾燥したシリコンナノ粒子を減圧脱気後の AMImTFSI 中に投入し、超音波洗浄器を用いて分散させた。フィルターを取り除いた後、シリコンナノ粒子が分散した AMImTFSI を再度減圧脱気し、酸素、水、MeOH などを除去した（図 3－1（a）、（b））。以上により得られたシリコンナノ粒子（Si－Red－I、Si－Yellow－I、Si－Green－I）イオン液体分散液は、シリコーンゴム製パッキン付ガラスのバイアル瓶に入れて大気下で静置保管した。

上記イオン液体 AMImTFSI 分散液の代わりに、2－ブタノン（MEK）、酢酸エチル、EtOH および純水をシリコンナノ粒子の分散液に用いた実験を行った。これらの溶媒を 3 ~ 5 回凍結脱気し、系内の酸素を除去した後グローブボックスに移し、乾燥させたシリコンナノ粒子をフィルターと共に投入、超音波洗浄器を使用して分散させた。フィルターを取り除いた後、シリコンナノ粒子が分散した各溶媒から酸素、水および MeOH を除去するために再度減圧脱気を行った。これらのシリコンナノ粒子分散液は、イオン液体保管と同条件（シリコーンゴム製パッキン付ガラスのバイアル瓶に入れて大気下静置）で保管した。



1－Allyl－3－methylimidazolium bis（trifluoromethanesulfonyl）imide

図 3－1　イオン液体中に保存されたシリコンナノ粒子の調整法

a)　プリカーサー法によるシリコンナノ粒子合成法概要

b)　イオン液体中保存の方法

c)　用いたイオン液体の構造

3－3.　結果と考察

3－3－1. イオン液体による表面保護

イオン液体 AMImTFSI 中に分散したシリコンナノ粒子（Si－Red－I、Si－Yellow－I、Si－Green－I）の発光スペクトル を図 3－2 に示す。

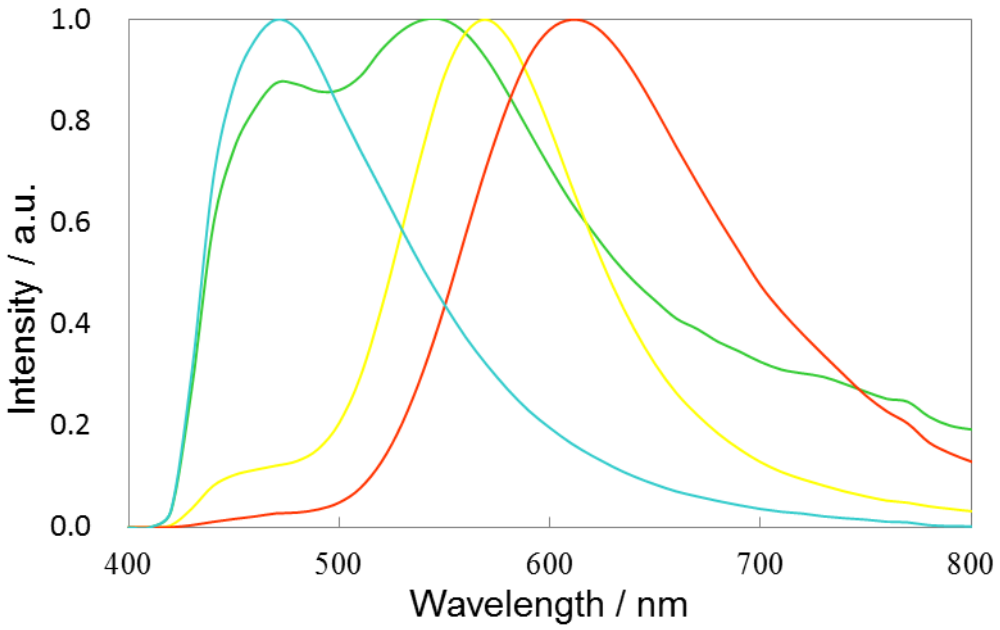


図 3－2　イオン液体中に保存した未終端シリコンナノ粒子の発光スペクトル（λ_{Ex}＝365 nm）（青：AMImTFSI 単体、赤：Si－Red－I、黄：Si－Yellow－I、緑：Si－Green－I）

Si－Red－I は 608 nm に、Si－Yellow－I は 569 nm に、また Si－Green－I では 545 nm にピーク波長を持つ発光帯が観察される。一方、AMImTFSI 単体のスペクトルは 471 nm にピークを示したがその発光強度は微弱であった。これらの発光帯は Si－Red－I 、Si－Yellow－I、および Si－Green－I でそれぞれ異なる波長域であることから、イオン液体中においてもシリコンナノ粒子の発光が観測可能であると示唆される。図 3－3 に凍結脱気した MEK 中で保存した未終端赤色発光シリコンナノ粒子の発光強度変化を示す。汎用溶媒である MEK 中では 1 日で発光強度が 1/10 以下となる。図 3－4 に AMImTFSI 中に保存したシリコンナノ粒子分散液を大気解放下で 5 日間静置した時の発光強度変化を示す。イオン液体中で保管しても、サンプル瓶密閉による低酸素状態を維持できなければ発光強度は低下することがわかる。

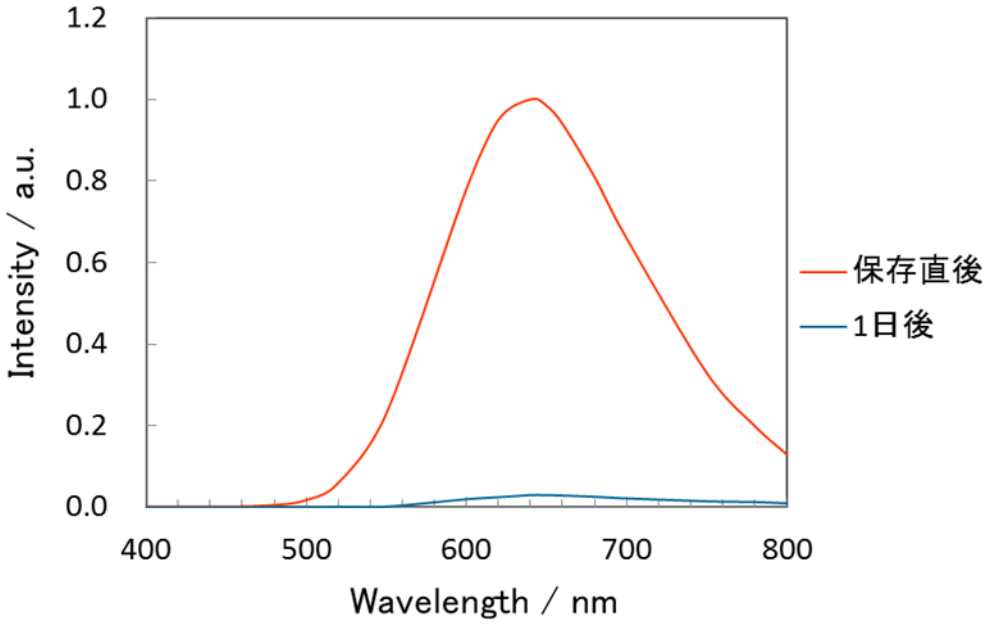


図3－3　凍結脱気したMEK中で保存した未終端赤色発光シリコンナノ粒子の発光スペクトル（λ_{Ex}＝365 nm）（赤：保存開始直後、青：1日後）

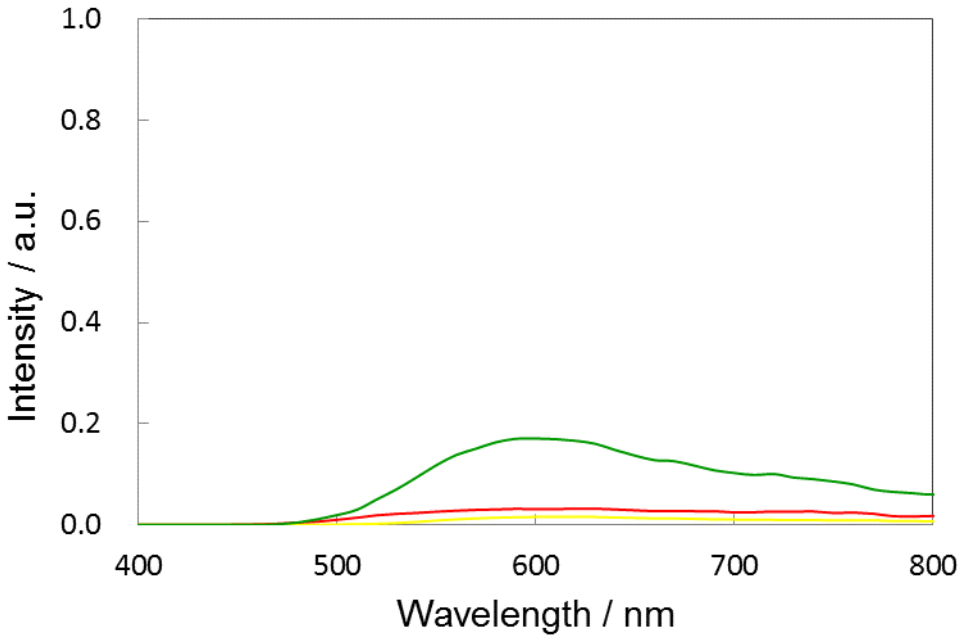


図3－4　イオン液体中に保存し、大気下解放状態で5日間静置した未終端シリコンナノ粒子の発光スペクトル　（図3－2における赤色、黄色、および緑色発光帯のピーク強度を1として規格化）
（λ_{Ex}＝365 nm）（赤：Si－Red－I、黄：Si－Yellow－I、緑：Si－Green－I）

図 3−5 にイオン液体中保管したシリコンナノ粒子発光の経時変化の発光写真を示す。時間経過に伴って凝集粒が観察されるようになるが、9 日後でも目視で確認できる発光強度を保持していることがわかる。また、その発光波長の変化が小さいことも確認できる。図 3−6 に有機分子終端なしのシリコンナノ粒子を各分散液中にて、大気下、保管した際の発光強度の経時変化を示す。MEK 及びイオン液体中に保存して低酸素状態を保ったが、シリコンナノ粒子は時間とともに消光する。その消光速度は、酸エッチング時間（粒子径）により異なり、イオン液体中、ナノ粒子作製直後を 100 %とすると発光強度が半減する時間（半減期）は Si−Red−I、Si−Yellow−I、および Si−Green−I でそれぞれ 9 日、9 日、11 日である。さらに、これらナノ粒子の発光強度が作製直後の 20 %まで減少するのに要する時間はそれぞれ 17 日、17 日、20 日であった。一方、MEK 中に保存した場合、半減期は 0.2 日であり、イオン液体を用いた場合の 1/50 程度であった。また、未終端シリコンナノ粒子をトルエン中で保存した場合の半減期は 2 日であるという報告もある。[3−16] イオン液体中で保存することによる未終端シリコンナノ粒子の保存溶媒としてイオン液体は極めて優れた効果を有すると結論される。

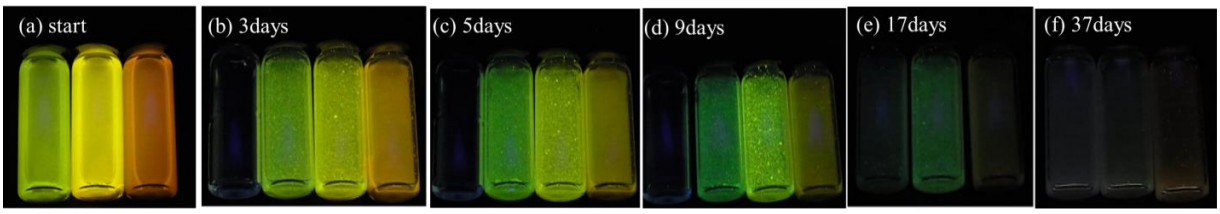


図 3−5　イオン液体中保管したシリコンナノ粒子発光の経時変化
左：Si−Green−I、中：Si−Yellow−I、右：Si−Red−I
（UV 光：λ_{Ex}＝365 nm 照射下で撮影）

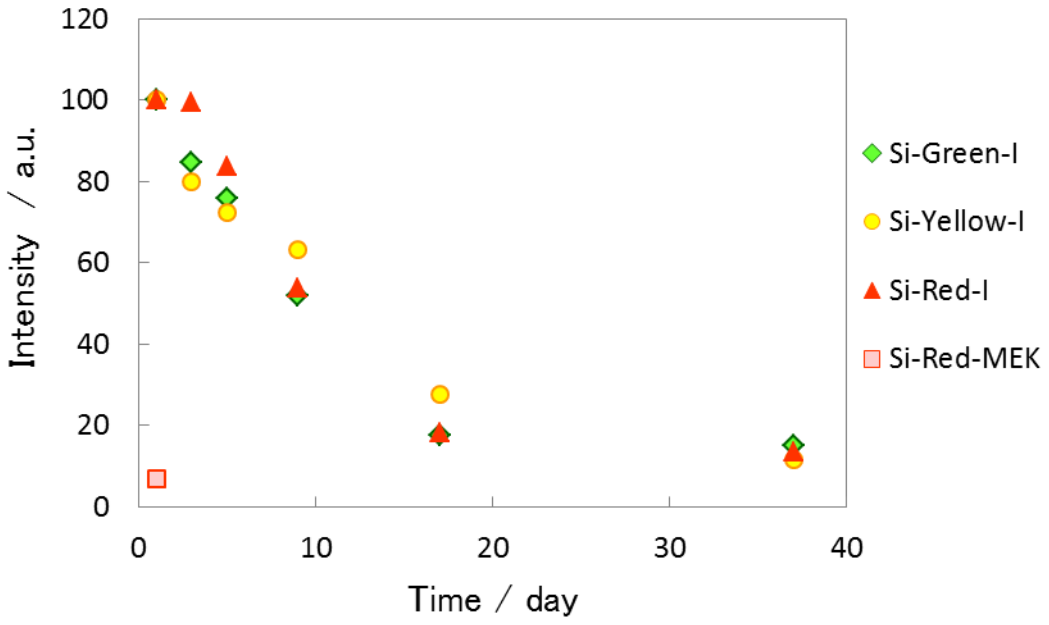


図 3－6　イオン液体および MEK 中に保存した有機分子終端なしのシリコンナノ粒子の 相対的発光強度の経時変化（λ_{Ex} ＝365 nm）

未終端シリコンナノ粒子を大気下のシクロヘキサン中で保存した場合、酸化の進行に伴いシリコンナノ粒子からの発光帯がブルーシフトするという報告がある。[3−17] これに対し、本法（減圧脱気したイオン液体中に保存）では、初期の発光波長を維持させることができる。本研究で用いたイオン液体 AMImTFSI のアニオン（TFSI）は、金属イオンと錯形成し、安定化させるという報告がある。[3−18]　未終端シリコンナノ粒子の表面に TFSI が配位することにより、Si－H 基の酸化や不純物の吸着が抑制されている可能性は大きく、この保護効果のために未終端シリコンナノ粒子が長期にわたり発光能力を維持できたものと推測される。

イオン液体中に分散したシリコンナノ粒子の表面に、表面終端有機分子は存在しない。このため継続する後過程では容易、かつ様々な機能性有機分子の表面修飾が可能である。シリコンナノ粒子の表面観察はシリコンナノ粒子の固体状態における物理の研究にも関連している。TEM または SEM を使用して、イオン液体と発光性シリコンナノ粒子の Si－H 表面を直接観察することも可能と考えられる。[3−13]

イオン液体中に保管したシリコンナノ粒子は、将来のフォトニクスアプリケーションにおいて利便性の良い新規な発光材料となり得ることは言うまでもなく、他の金属ナノ粒子と同様に効果的な反応触媒としての活用など、多くの分野での応用が期待される。

3－3－2. 汎用溶媒による表面保護

表 3－1 に汎用溶媒の比誘電率および溶媒分類を示す。

表 3－1　各種汎用溶媒の比誘電率、溶媒極性および分類 [B9, B10]

Solvent	比誘電率*	*(温度)	極性 分類
水	80	20	極性　プロトン性
MeOH	33	25	極性　プロトン性
EtOH	25	25	極性　プロトン性
1－プロパノール	20	25	極性　プロトン性
DMSO	47	25	極性　非プロトン性
DMF	38	25	極性　非プロトン性
アセトン	21	25	極性　非プロトン性
酢酸エチル	19	20	極性　非プロトン性
1－デセン	2.4	25	無極性
トルエン	2.4	25	無極性

安定にシリコンナノ粒子を分散させる良溶媒を選択する際、媒質の表面特性と溶媒の誘電特性とのマッチングが重要である。酸エッチングにより水素終端したシリコンナノ粒子表面、一般に撥水性を示し、EtOH や MeOH などのアルコールと親和性が高い。[3－19] EtOH と同程度の極性と誘電特性を持つ溶媒は、分散溶媒として好適であると推測された。

図 3－7 に、橙色発光するまで酸エッチングした未終端シリコンナノ粒子を、脱気した酢酸エチル中に 24 時間保存した際の写真を示す。未終端シリコンナノ粒子は凝集、沈降するが、沈降層の橙色発光は維持されていることが観察される。1－デセンおよびトルエン中でも分散状態は異なったが、橙色発光は継続した。図 3－8 に、緑色発光するまで酸エッチングした未終端シリコンナノ粒子を脱気した超純水に 24 時間保存した際の写真を示す。酢酸エチルと同様、超純水中でも未終端シリコンナノ粒子は凝集沈降しているが、緑色発光を維持している。これらの結果から、酸素脱気した水中であっても、シリコンナノ粒子の発光を継続できることがわかる。

しかしながら、汎用溶媒の種類によっては発光能力を継続したままの保存が難しいもの

が存在した。図 3－9 に、橙色発光するまで酸エッチングした未終端シリコンナノ粒子を、脱気した EtOH 中 24 時間保存した際の写真を示す。未終端シリコンナノ粒子はアルコールと親和性が高い。[3－19] 2－3－2－1 にて、酸エッチング後の洗浄条件最適化について述べた。酸エッチング後のシリコンナノ粒子を MeOH で洗浄すると、シリコンナノ粒子の発光が消失した（図 2－5）。EtOH も同様であり、未終端シリコンナノ粒子を短時間保存する場合の溶媒としては不適切である。MeOH および 1－プロパノール中における保存も、EtOH と同様である。

図－10 に、凍結脱気により酸素を除去した超純水および EtOH 中で 24 時間保存した未終端の発光性シリコンナノ粒子の FT-IR スペクトルを示す。測定はグローブボックス中で必要量のシリコンナノ粒子を溶媒から取り出し、グローブボックス中で 30 分以上乾燥させたあと密栓、測定直前に大気解放する、という方法で行った。EtOH 中で保存したシリコンナノ粒子は Si－H のシグナルがほぼ消滅しているのに対し、水中保存のシリコンナノ粒子は Si－H 基が残存していることが明らかである。これらの結果から、Si－H 基を維持できる溶媒を選択すれば、短時間でも簡便な表面保護が可能であると期待される。凝集沈降の問題はあるものの、誘電率の小さい無極性溶媒は保護溶媒として好適である。また、誘電率が高く、極性が高い超純水中でも、未終端シリコンナノ粒子は撥水性であるため、酸素除去が施されていれば短時間保管可能であることが示唆される。

沸点が非常に高いイオン液体の性質を利用し、減圧脱気するだけの手法で酸素脱気状態とすることにより、未終端シリコンナノ粒子を長期にわたって保存できることを 3－3－1 にて述べた。イオン液体ほどの表面保護効果はないものの、汎用溶媒の利用による未終端シリコンナノ粒子の保存が可能であることは、大量合成されるシリコンナノ粒子の応用領域の拡張に貢献できる。

図 3－7　脱気した酢酸エチル中に 24 時間保存した、橙色発光するまで酸エッチングした未終端シリコンナノ粒子（λ_{Ex}＝365 nm 照射下）

図 3－8　脱気した純水中に 24 時間保存した、緑色発光するまで酸エッチングした未終端シリコンナノ粒子（λ_{Ex}＝365 nm 照射下）

図 3－9　脱気した EtOH 中に 24 時間保存した、橙色発光するまで酸エッチングした未終端シリコンナノ粒子（λ_{Ex}＝365 nm 照射下）

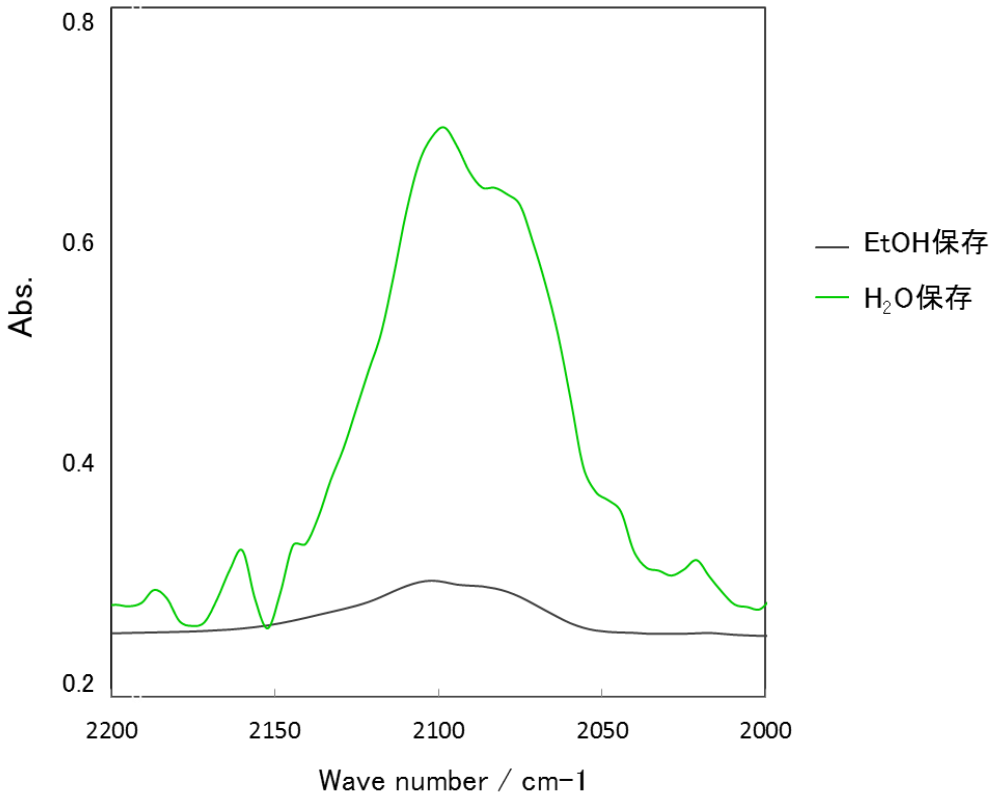


図 3－10　　脱気した純水及び EtOH 中 24 時間保管後、乾燥状態にある未終端シリコンナノ粒子の FT-IR スペクトル
（黒：EtOH 保管、緑：超純水保管）

3－4.　結論

本章では有機分子による表面保護を必要としないシリコンナノ粒子の保存方法について検討した。蒸気圧の極めて低いイオン液体を用いることで、酸素脱気した環境を提供し、長期間、シリコンナノ粒子からの発光を継続させることが可能であることを示した。未終端シリコンナノ粒子の発光継続時間は 2 週間程度であり、MEK などの汎用溶媒を用いた場合と比較して 10 倍以上長い。イオン液体によってシリコンナノ粒子表面の自然酸化を遅延できた。イオン液体中保管したシリコンナノ粒子の表面は Si－H 終端の状態であるため、表面保護とは別目的の有機分子による終端処理を施すことにより、例えば強発光性シリコンナノ粒子の創成などの応用が期待できる。また、イオン液体中に保存されたシリコンナノ粒子は発光材料のみならず、化学反応における反応触媒としても応用される可能性がある。シリコンナノ粒子をイオン液体に保管するという手法は、発光性ナノ材料、触媒材料

の開発において新たな産業創出をも開拓する可能性を秘めた基盤プロセスとなることが期待される。この成果はシリコンナノ粒子応用研究における裾野をさらに広げることとなる。

3－5. 引用文献

[3－1] Biestam W, Lagen BVB, Gevaert SV, Marcelis TMA, Paulusse MJJ, Moelen WFM, Zuilhof H. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 4311.

[3－2] Buriak MJ. *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 763.

[3－3] Romero JJ, Llansola-Portolés JM, Dell'Arciprete ML, Rodriguez BH, Moore LA, Gonzalez CM. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 3488.

[3－4] Okamoto H, Kumai Y, Sugiyama Y, Mitsuoka T, Nakanishi K, Ohta T, Nozaki H, Yamaguchi S, Shirai S, Nakano H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2710.

[3－5] Okamoto H, Sugiyama Y, Nakano H. *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 9864.

[3－6] Kawashima A, Nakanishi T, Shibayama T, Watanabe S, Fujita K, Tanaka K, Koizumi H, Fushimi K, Hasegawa Y. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 14438.

[3－7] Tanaka A, Kamikubo H, Doi Y, Hinatsu Y, Kataoka M, Kawai T, Hasegawa Y. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 1776.

[3－8] Kawashima A, Nakanishi T, Fushimi K, Hasegawa Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2013**, 579, 1.

[3－9] Wilkes JS. *Green Chem*., **2002**, 4, 73.

[3－10] Rogers RD, Seddon KR. *Science*, **2003**, 302, 792.

[3－11] Zhang X, Liang M, Ernsting PN, Maroncelli M. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 1205.

[3－12] Welton T., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2071.

[3－13] Torimoto T, Okazaki K, Kiyama T, Hirahara K, Tanaka N, Kuwabata S. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117.

[3－14] Hatakeyama Y, Asakura K, Takahashi S, Judai K, Nishikawa K. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 27973.

[3－15] Suzuki T, Okazaki K, Suzuki S, Shibayama T, Kuwabata S, Torimoto T. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 5209.

[3－16] Portoles MJL, Nieto FR, Soria DB, Amalvy JI, Peruzzo PJ, Martire DO, Kotler M, Holub O, Gonzalez MC. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 13694.

[3－17] Fojtik A, Henglein A. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 1994.

[3－18] Williams DB, Stoll ME, Scotto BL, Costa DA, Oldham. Jr WJ. *Chem. Commun.*, **2005,** 1438.

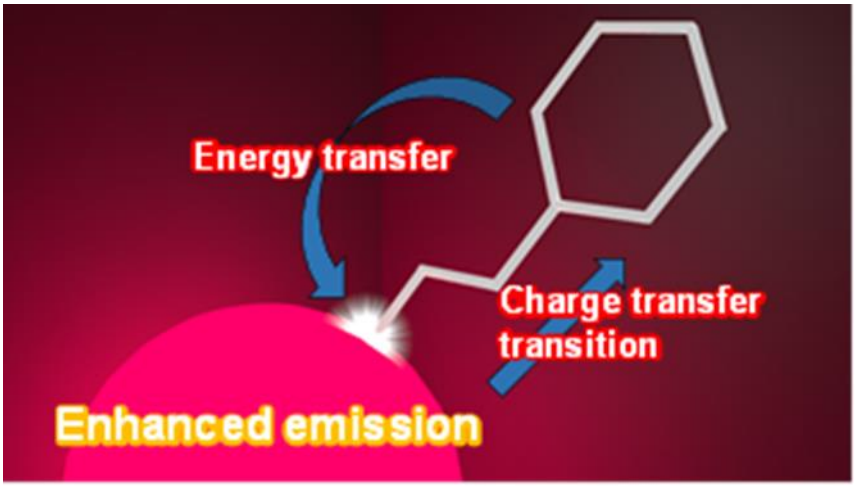
[3－19] 佐藤 井一, 木村 啓作. *機能材料*, **2007**, 27, 48.

参考図書

[B9] 「化学便覧基礎編」改定 3 版, 日本化学会編, 1984 年, 丸善株式会社.

[B10] 「理化学辞典」第 3 版増補版, 1986 年, 岩波書店.

第 4 章　　種々の有機分子で表面修飾されたシリコンナノ粒子の光物理的挙動



4－1. 緒言

半導体ナノ粒子におけるエネルギーギャップの幅や、バンドギャップによる発光特性は近紫外から近赤外の波長域で制御することが可能である。[4−1, 2] 種々の半導体ナノ粒子とそれらの発光特性は多数報告されている。Shirahata は粒子径を変化させることでコントロールできる Ge ナノ粒子の発光特性について報告している。[4−3]

Tanaka は表面保護分子の会合による EuS ナノ粒子の凝集が発光帯のレッドシフトを誘引することを報告している。[4−4] Balaz は CdSe ナノ粒子の粒子径に依存する円偏光発光（CPL）について報告している。[4−5] シリコンナノ粒子の表面保護については、クロライド、[4−6] アミン、[4−7] エステル [4−8] による表面終端の方策など、様々な手法による取り組みが報告されている。シリコンナノ粒子表面に担持されている有機分子は、表面保護効果だけでなく、ナノ粒子の光物理的物性も変化させることができる。[4−9-15] 表面保護分子によってシリコンナノ粒子の励起状態を制御することは非常に重要であるが、π電子系への影響はよく知られていない。本章においては、ヒドロシリル化によって表面の Si 原子に種々の有機分子を結合させたシリコンナノ粒子の光物理的物性、新たな吸収帯の出現と電子遷移について考察する。

4－3－1 では二種のπ共役系環状化合物（スチレン（Sty）、1－ビニルナフタレン（Nap）と直鎖状アリル化合物 1－デセン（Dec）（図 4－1）について比較する。シリコンナノ粒子の集光能は表面のπ電子系によって得られる。その集光特性に基づき、シリコンナノ粒子が量子サイズと関連した発光をしていることが見出される。粒子径は TEM 画像によって見積もられる。表面保護分子のπ電子系は表面保護分子とシリコンナノ粒子の間の電荷移動遷移によって光増感発光を促進し、シリコンナノ粒子の放射速度を増加させる。

4－3－2 では新規な光機能性材料を開発するため、シリコンナノ粒子にパーフルオロアルキル分子導入を試みる。ヒドロシリル化反応を使った 1H,1H,2H－パーフルオロ－1－デセン（Flu）でのシリコンナノ粒子表面修飾に関して述べる。パーフルオロアルキル基を導入することにより、シリコンナノ粒子の疎水性や光酸化耐性を向上させ、酸素との接触を防ぎ、撥水性を高めることが期待される。[4−16-18] 加えて、剛直なパーフルオロアルキル基の間の相互作用は光物理挙動に影響を与えることができる。[4−19, 20]

4－2. 実験

4－2－1. 材料

シリコンナノ粒子の原料は 2 章に準ずる。スチレン（Sty）（＞99 %）は関東化学（株）から購入した。クロロホルム（分光測定用）は和光純薬工業（株）から購入した。1－デセン（Dec）（＞99.5 %）、1－ビニルナフタレン（Nap）（＞95 %）および 1H,1H,2H－パーフルオロ－1－デセン（1H,1H,2H－perfluoro－1－decene（Flu））（＞99 %）はシグマ アルドリッチジャパン合同会社から購入した。エッチングに用いた酸も第 2 章と同様である。すべての試薬や溶媒類は特に精製することなく使用した。ポリエチレンフィルター（47 mm UPE ディスクフィルター）は日本インテグリス（株）から購入した。

4－2－2. 装置

酸エッチング過程の観察に用いた UV 光源（λ_{Ex}＝365 nm）はオプトコード（株）製の LED365－SPT/L である。フナコシ（株）製の UV クロスリンカーを、シリコン表面を光化学反応によって有機分子終端させる際に用いた。TEM 画像の撮影には日本電子（株）製の JEOL 2010 FASTEM （200 kV）およびマルチスキャン Gatan 製の CCD カメラを用いた。超音波照射装置はアズワン（株）の VS－100 III を用いた。

4－2－3. 酸エッチングプロセスと表面終端プロセス

表面 SiO_2 を溶解除去したシリコン微粒子 8 mg をポリプロピレン製の容器に入れ、4 ml の MeOH、10 ml の HF（48 %）および 2 ml の HNO_3（68 %）を添加した。酸エッチングのプロセスは 20℃に保たれた超音波照射装置の中で行った。エッチングの観察法およびエッチング停止、停止後の濾過 ~ 洗浄方法は第 2 章に準じた。水素終端状態のシリコンナノ粒子が捕集されているフィルターを 4 等分した。4 等分したフィルターは一片ごとに分けてガラス容器に入れ、室温で 60 分真空乾燥して水分を蒸発させた。

表面終端は以下の通り行った。4 種の有機分子 Sty、Nap、Dec および Flu（各 2 ml）をガラス容器中に準備し、シリコンナノ粒子の付着したフィルターを 4 等分して各々のガラス容器中に投入した。この状態で、酸素を除去するために凍結脱気を 3 回行った。シリコンナノ粒子を含んだ有機分子の分散液をテフロン製の容器に移し、0.3 ml の 2 % HF を添加した。シリコンナノ粒子表面のヒドロシリル化による終端反応を行うために、この分散液を

マグネチックスターラーで撹拌しながら UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）を照射した。照射時間は Nap が 10 分、Sty が 20 分、Dec が 50 分、そして Flu が 60 分であった。終端反応の進行に伴い、凝集していたシリコンナノ粒子が単離し、終端溶媒中への単分散が進行するため UV 光照射時間の経過によって終端溶媒の発光強度が上昇する。よって目視観察で終端溶媒の発光強度がそれ以上上昇しなくなる時点を照射時間とした。系内の HF を除くために、減圧脱気を行った。その後、4000 rpm－60 分の遠心分離を行い、凝集粒子を除いた。

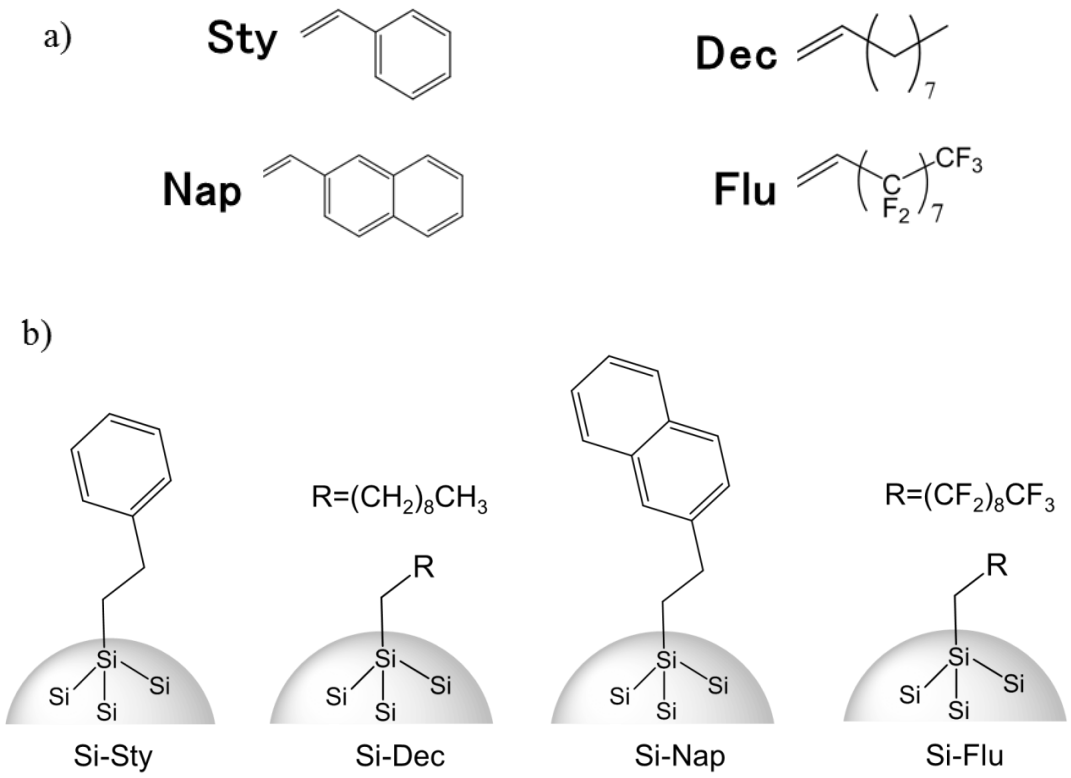


図 4－1　（a）有機分子の構造　（b）シリコンナノ粒子表面に結合したときの構造 ．

4－2－4. 測定

電子吸収スペクトル測定には日本分光（株）製の JASCO V－670 を用いた。発光および励起スペクトルの測定には（株）堀場製作所製の FluoroLog®3 を用いた。表面終端したシ

リコンナノ粒子の発光スペクトル測定には日立ハイテクノロジーズ（株）の F－7000 を用いた。発光の寿命は Qswitched Nd:YAG レーザーの 3 次光（λ_{Ex}＝355 nm）を用いて測定した。発光の量子収率は日本分光（株）の FP－6300 と積分球を用いて求めた。

4－2－5. 計算手法

分子の電子状態は DFT 計算により解析した（Gausian 09W01D、B3LYP）。Si 原子は LANL2DZ を基底関数として用い、他の元素（C、H、F）は 6－31G（d）を基底関数に用いた。

4－3. 結果と考察

4－3－1. π共役系環状分子と直鎖状分子による表面終端

図 4－2 に Sty、Dec および Nap で終端したシリコンナノ粒子（Si－Sty、Si－Dec および Si－Nap）の TEM 画像を示す。

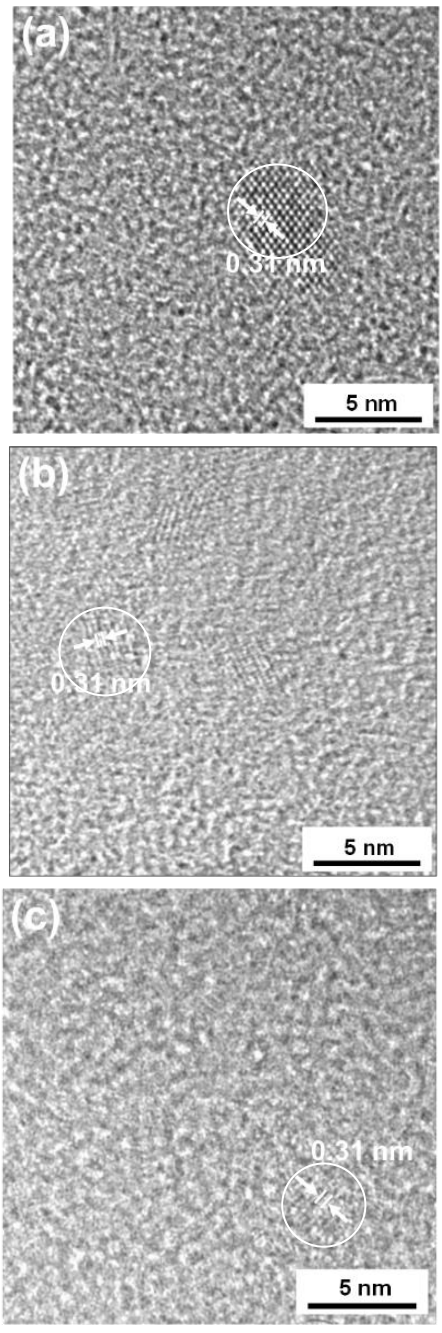


図 4－2　Si－Sty（a）、Si－Dec（b）および Si－Nap（c）の TEM 画像

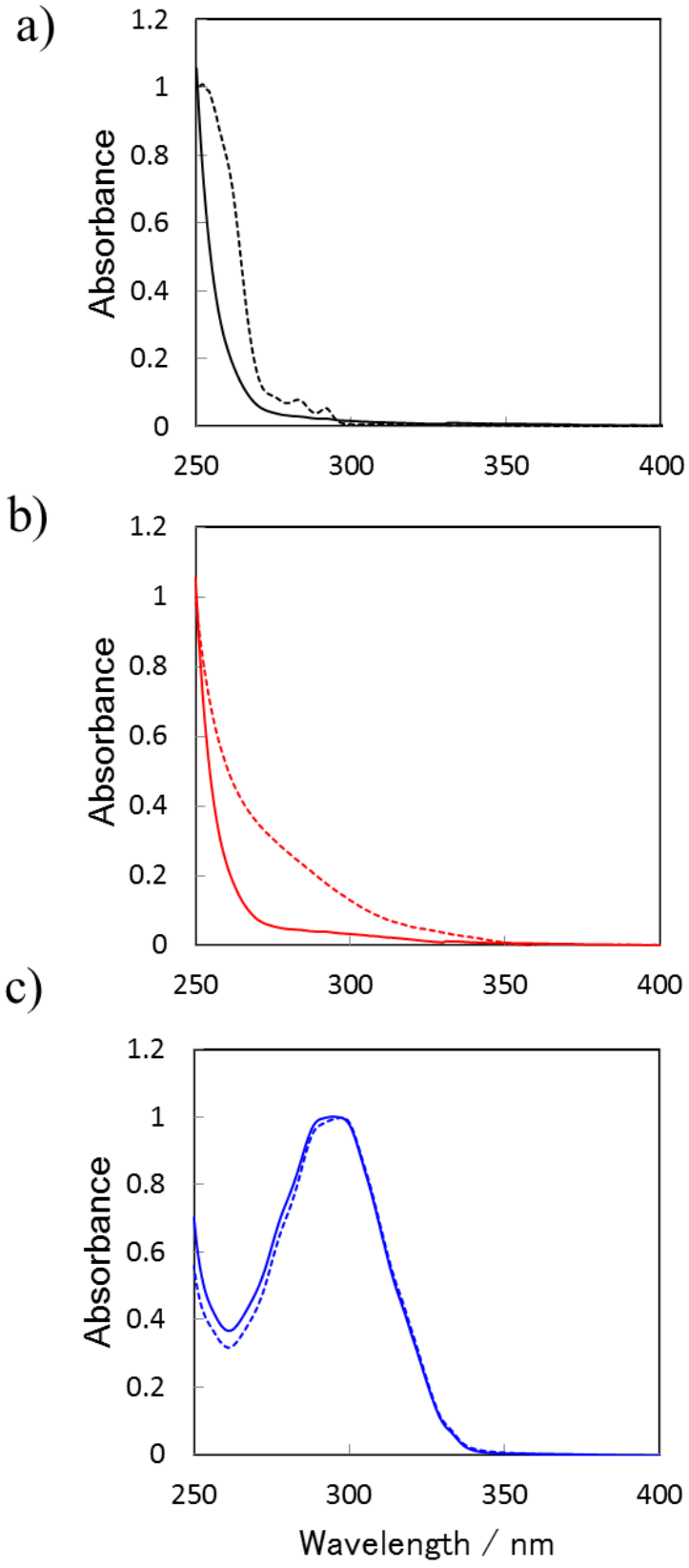


図 4－3　　表面修飾されたシリコンナノ粒子（実線）および有機分子（点線）の電子吸収スペクトル　　a）Sty　　b）Dec　　c）Nap

白色円で囲ったこれらの粒子からは明瞭な結晶格子が見てとれ、酸エッチングによって微細化したシリコン微粒子は量子ドットサイズのシリコンナノ粒子であることが確認できる。どのシリコンナノ粒子も格子面間隔は画像から約 0.31 nm と見積もられ、これは典型的な Si（111）面の間隔（0.312 nm）（JCPDS00-027-1402）に相当する。

図 4－3 に有機分子（Sty、Dec および Nap）およびそれらの有機分子により表面修飾されたシリコンナノ粒子の吸収スペクトルを示す。シリコンナノ粒子は表面が有機分子修飾されることで吸収がブルーシフトしていることが観察される。これはシリコンナノ粒子と結合することにより有機分子のπ共役長が短くなることに由来すると推測される。吸収ピークは Sty においては 282 nm および 291 nm、Nap においては 298 nm に観察される。それに対して Dec においては 250 nm 以上の波長域ではピークが観察されない。

これらの電子吸収スペクトルの違いを解析するために量子化学計算を行った。最初に Sty、Dec および Nap の DFT 構造最適化計算（B3LYP/6－31G（d））を行った。得られた最適化構造を用いて、TD－DFT（B3LYP/6－31G（d））をそれぞれ行ったところ、エネルギーは過剰に見積もっていたが、それぞれの特徴を良く再現している。

Sty の最低励起（S_1）状態は（HOMO－1 → LUMO）と（HOMO → LUMO + 1）励起電子配置から構成されている。この電子配置構成はベンゼン誘導体の S_1 状態においてよく見られる。（HOMO－1 → LUMO）と（HOMO → LUMO + 1）励起電子配置間のエネルギー差が小さいため（ΔE＝0.02 eV）、（HOMO → LUMO + 1）電子配置は（HOMO－1 → LUMO）電子配置と強く混合し、その結果、弱い電子吸収帯を形成する（図 4－4、表 4－1）。

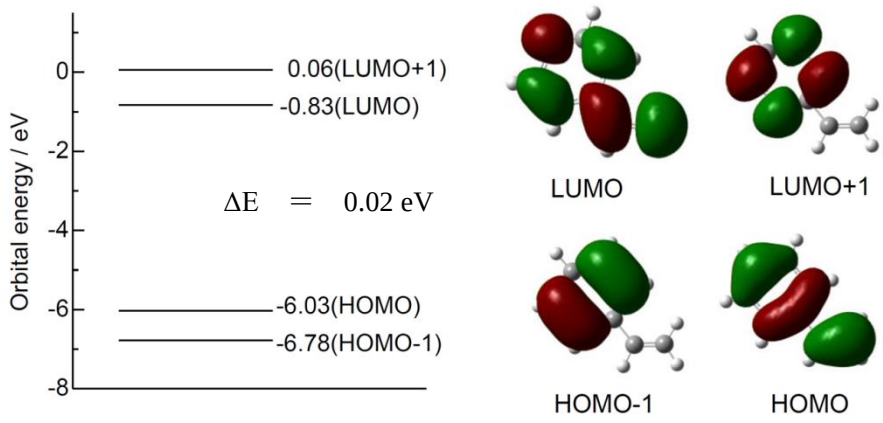


図 4－4　Sty のエネルギーダイヤグラムと分子軌道

表 4－1　Sty の各励起状態における吸収波長、振動子強度（f）および電子配置

	λ / nm	f	主要電子配置
S_1	252	0.0273	H - 1→ L (48%), H → L + 1 (43%)
S_2	242	0.3622	H → L (88%)
S_3	206	0.1911	H - 1→ L (38%), H → L + 1 (52%)

Sty から Nap へとπ共役長を拡張すると、小さな HOMO－LUMO ギャップが縮小するため（Sty: 5.20 eV、Nap: 4.34 eV）電子吸収帯が長波長シフトする（図 4－5、表 4－2）。また Nap の S_1 状態はスチレンと同様に（HOMO → LUMO）および（HOMO－1 → LUMO）電子配置で構成されているが、その間のエネルギー差が相対的に大きいため（ΔE＝0.64 eV）、配置間相互作用が弱くなり、比較的強度の強い電子吸収帯が生じる。

Sty や Nap と異なり、Dec の S_1 状態は（HOMO → LUMO）の一電子構成で説明され（図 4－6、表 4－3）、より高エネルギー側に吸収帯が生じる。

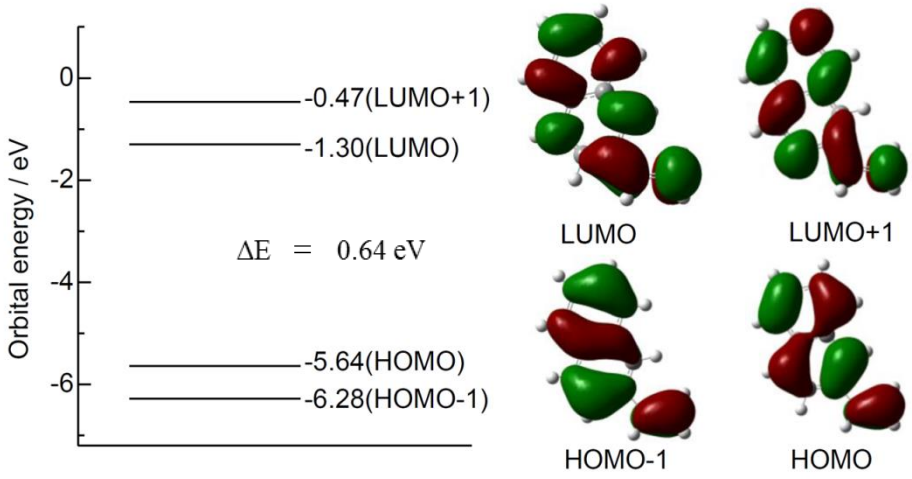


図 4－5　　Nap のエネルギーダイヤグラムと分子軌道

表 4－2　　Nap の各励起状態における吸収波長、振動子強度（f）および電子配置

	λ / nm	f	主要電子配置
S_1	307	0.0825	H → L (85%), H - 1 → L (9%)
S_2	300	0.0283	H - 1→ L (47%), H → L + 1 (9%)
S_3	240	1.0089	H → L (41%), H → L + 1 (52%)

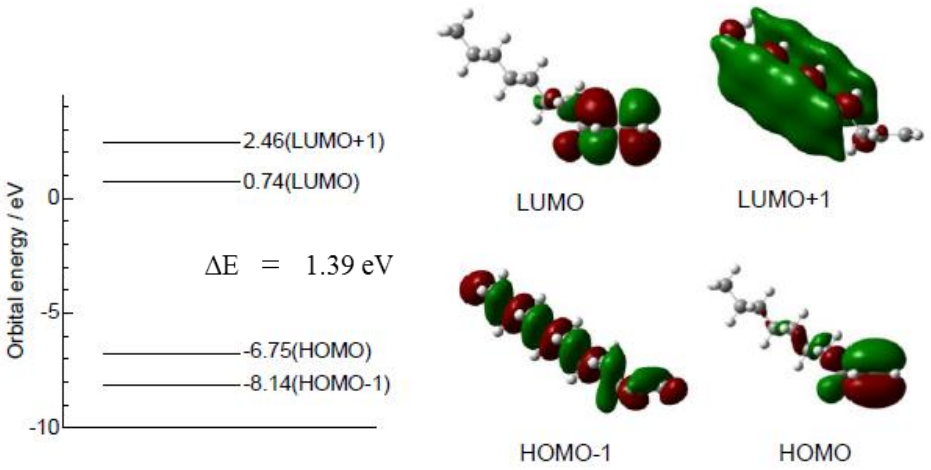


図 4－6　Dec のエネルギーダイヤグラムと分子軌道

表 4－3　　Dec の各励起状態における吸収波長、振動子強度（f）および電子配置

	λ / nm	f	主要電子配置
S_1	161	0.5450	H → L (84%), H - 1→ L (11%)
S_2	153	0.0401	H - 1→ L (54%), H -7→ L (17%)

一方、表面修飾されたシリコンナノ粒子の強い吸収はわずかに短波長シフトする（Si－Sty、Si－Dec、Si－Nap)。(図 4－3（a))。この短波長シフトは有機分子のπ共役系長が短くなったことに由来すると考えられる。これらの結果は有機分子が表面のシリコン原子と結合することで新しく電子状態が形成されたことを示している。また、π－π*遷移に依存する吸収係数はシリコンナノ粒子の直接バンドギャップ遷移よりも非常に大きいため、新しく生じた長波長側の吸収帯は有機分子とシリコンナノ粒子の間の電荷移動（CT）遷移に由来していると推察される。これらの結果は有機分子が表面のシリコン原子と結合することで新しく電子状態が形成されたことを示している。

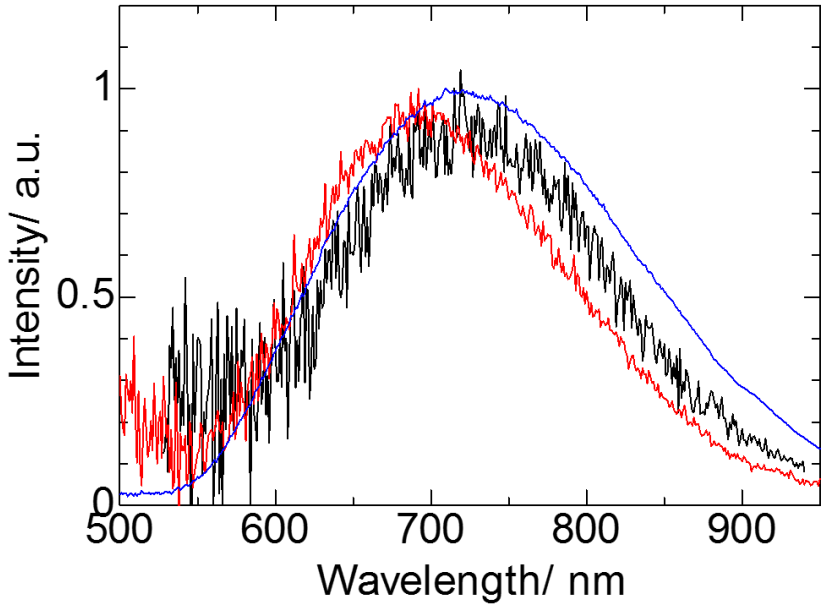


図 4－7　表面修飾されたシリコンナノ粒子の発光スペクトル（クロロホルム中）
（黒：Si－Sty、赤：Si－Dec、青：Si－Nap）
（Si－Sty、Si－Dec：λ_{Ex}＝260 nm；　Si－Nap：λ_{Ex}＝380 nm）.

表面修飾されたシリコンナノ粒子 Si－Sty, Si－Dec, および Si－Nap それぞれの発光スペクトルを図 4－7 に示す。700 nm 付近に Si－Sty、Si－Dec および Si－Nap の発光ピークが観察される。これらの発光における励起スペクトル（λ_{Em}＝690 nm）を測定すると、紫外領域にスペクトルピークが観測される（図 4－8）。Si－Nap の 300 nm に観察されるバンド（↓2）は電子吸収スペクトルのバンドと一致することから Nap のπ－π*遷移に由来していると考えられる。一方、電子吸収スペクトルでは明確に観測されなかった特徴的なショルダーバンドが Si－Sty （300 nm）（↓1） と Si－Nap （330 nm）（↓3）が生じる。

これらのバンドはシリコンナノ粒子と表面保護分子との間の電荷移動遷移によるものと考えられる。この解釈はスペクトル帯がブロードであるということ（fwhm:Si－Sty: 8860 cm^{-1}、Si－Nap: 9860 cm^{-1}）とも一致する。

また、Si クラスター－Sty（図 4－9）の TD－DFT 計算（B3LYP/6－31G（d））を図 4－10 に示す。有機分子とシリコン間の電子軌道の重なりが小さいにもかかわらず、シリコンナノ粒子の直接バンドギャップ遷移よりも電荷移動遷移の方が非常に大きな振動子強度を示す（表 4－4）。これより、有機分子とシリコンナノ粒子の間の電荷移動遷移を制御することは効果的な光増感発光において大きな鍵であることが考えられる。

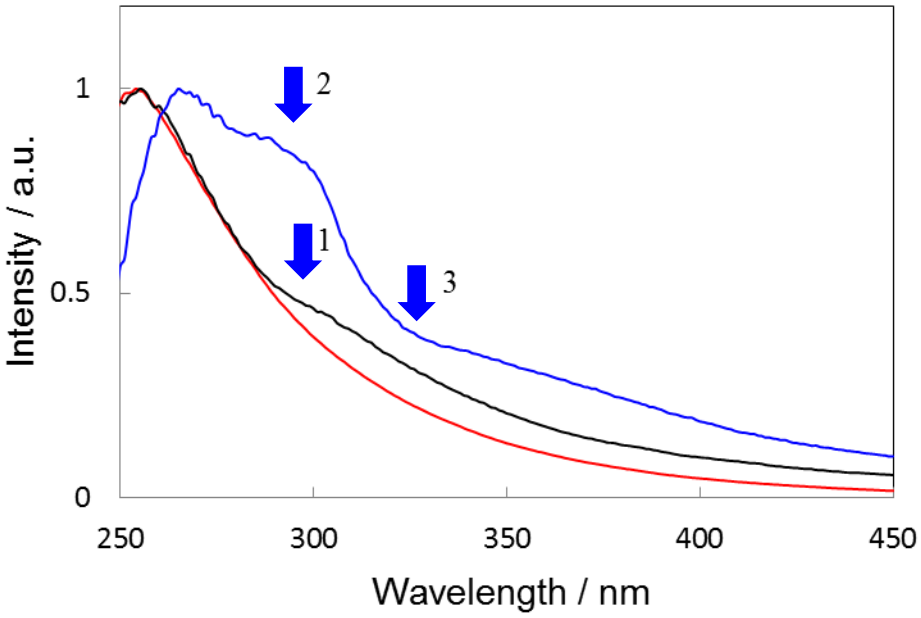


図 4－8　表面修飾されたシリコンナノ粒子の励起スペクトル（クロロホルム中）
（黒：Si－Sty、赤：Si－Dec、青：Si－Nap）（λ_{Em}＝690 nm）

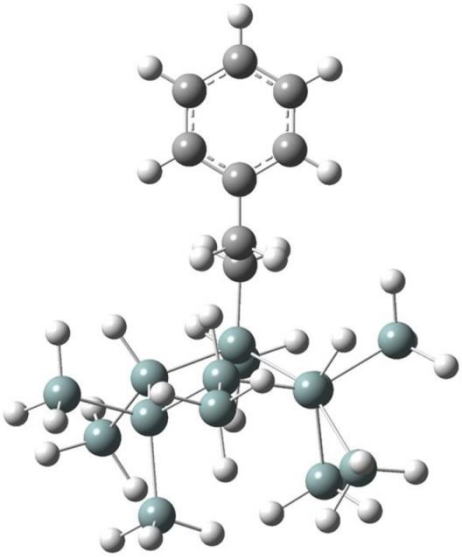


図 4－9　Si－cluster－Sty の分子構造（$C_8H_{36}Si_{14}$）

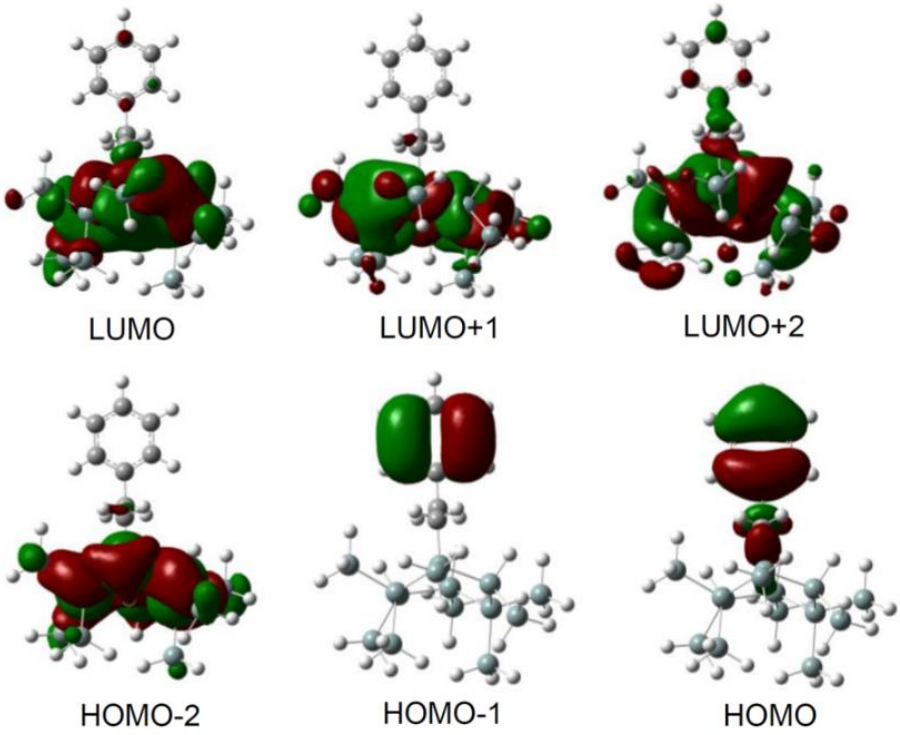


図 4－10　Si－cluster－Sty の分子軌道

表 4－4　　Si－cluster－Sty の各励起状態における吸収波長、振動子強度（f）および電子配置

	λ / nm	f	主要電子配置
S_1	240	0.0432	H → L (99%)
S_2	233	0.0021	H → L + 1 (56%), H - 1 → L (16%)
S_3	232	0.0008	H → L + 1 (43%), H - 1 → L (25%)
S_4	227	0.0397	H → L + 2 (96%)
S_5	225	0.0017	H - 1 → L (66%)

次に表面保護分子がシリコンナノ粒子の励起状態に与える影響を検討するため、シリコンナノ粒子（Si－Sty、Si－Dec、および Si－Nap）の発光の量子収率（λ_{Ex}＝380 nm）と時間分解発光減衰（λ_{Ex}＝355 nm、λ_{Em}＝610 nm）（図 4－11）を比較する。Si－Sty および Si－Nap の発光の量子収率はそれぞれ 4.3 %と 4.4 %である（表 4－5）。これらの量子収率はシリコンナノ粒子の電荷移動遷移と直接遷移両方の励起に基づいている。また、Si－Sty（24.4 μs）の発光寿命は Si－Nap（21.3 μs）と同程度である。しかし、Si－Dec においては、シリコンナノ粒子の直接励起のみであるにも関わらず発光量子収率が小さく（< 0.5 %）、長い発光寿命（61.1 μs）が観察される。これらの結果は Si－Dec の放射速度が Si－Sty や Si－Nap よりも遅いことを示している。これより、表面の保護分子に依存してシリコンナノ粒子の放射速度が変わることが明らかである。

表 4－5　　Si－Sty、Si－Nap および Si－Nap の発光の量子収率および発光寿命

	ϕ / %	τ / μs
Si-Sty	4.3	9.7(57%), 24.4(43%)
Si-Dec	< 0.5	11.5(58%), 61.1(42%)
Si-Nap	4.4	8.2(54%), 21.3(46%)

λ_{Ex} = 380 nm.　λ_{Ex} = 355 nm,　λ_{Em} = 610 nm.

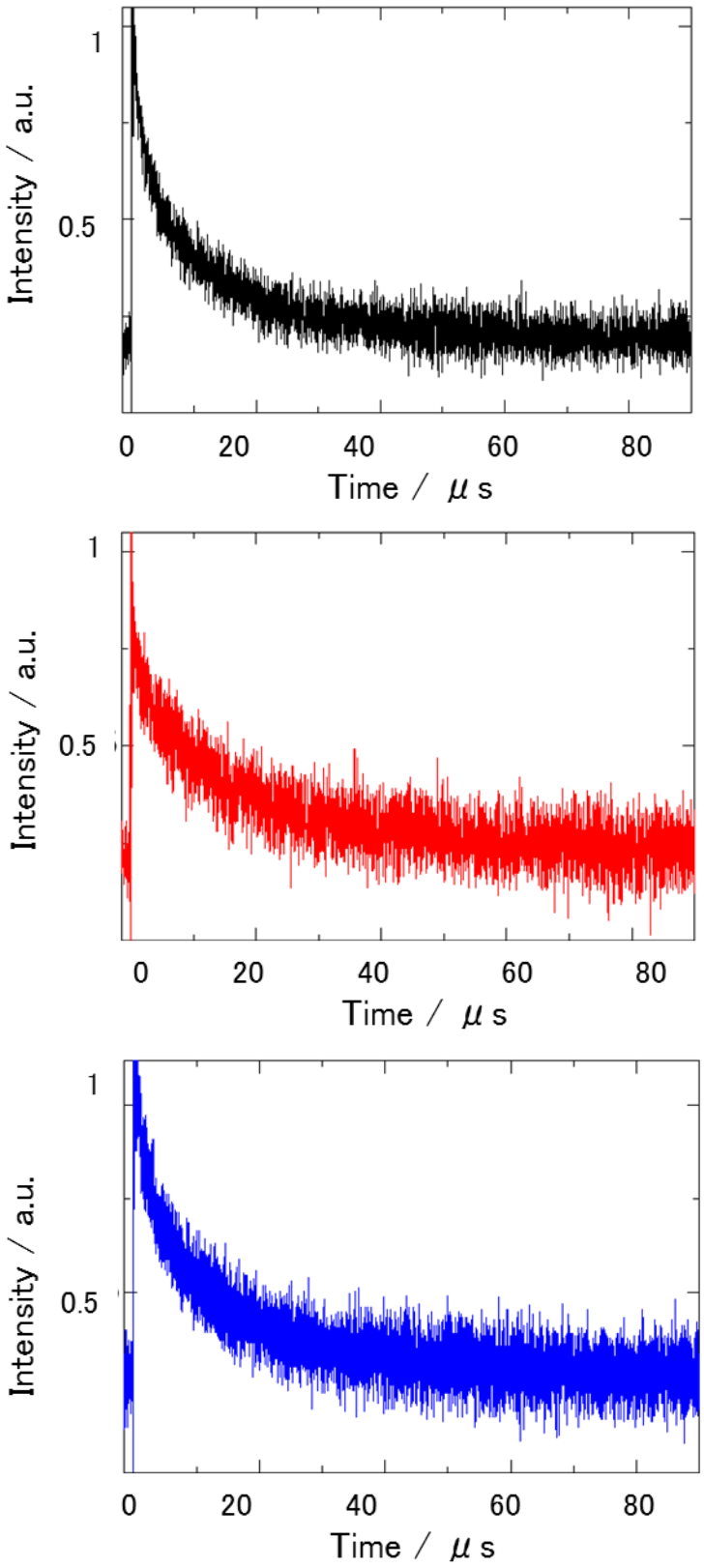


図４－11　　表面修飾したシリコンナノ粒子の発光寿命プロファイル（クロロホルム中）（黒：Si－Sty、赤：Si－Dec、青：Si－Nap）．

4－3－2.　パーフルオロアルキル分子で表面修飾された発光性シリコンナノ粒子

図 4－12 にデセン終端されたシリコンナノ粒子（Si-Dec）およびパーフルオロデセン終端されたシリコンナノ粒子（Si－Flu）の TEM 画像を示す。

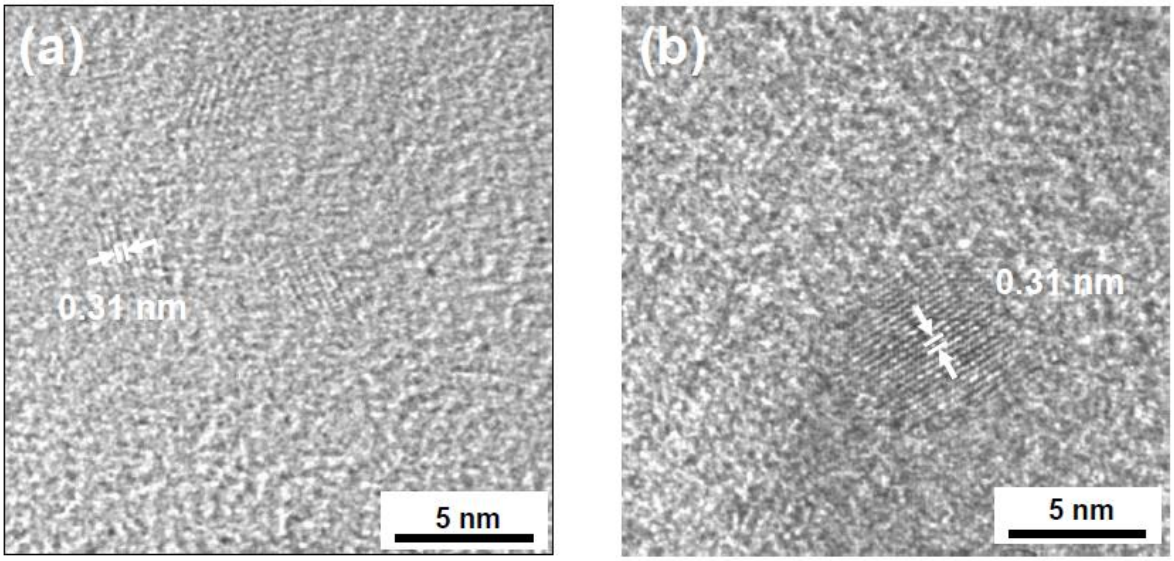


図 4－12　　シリコンナノ粒子のＴＥＭ画像
a）Si-Dec　　b）Si-Flu

Dec および Flu の電子吸収スペクトルを図 4－13（a)、(b)（点線）に示す。Dec において電子吸収ピークは観測されないが、Flu において電子吸収ピークが 258 nm に観測される。この電子吸収スペクトルの違いは置換基効果によって説明できる。Dec においては 4－3－1 で示したように、励起状態は一電子励起配置（(HOMO → LUMO)）で構成される（表 4－6、 図 4－14)。

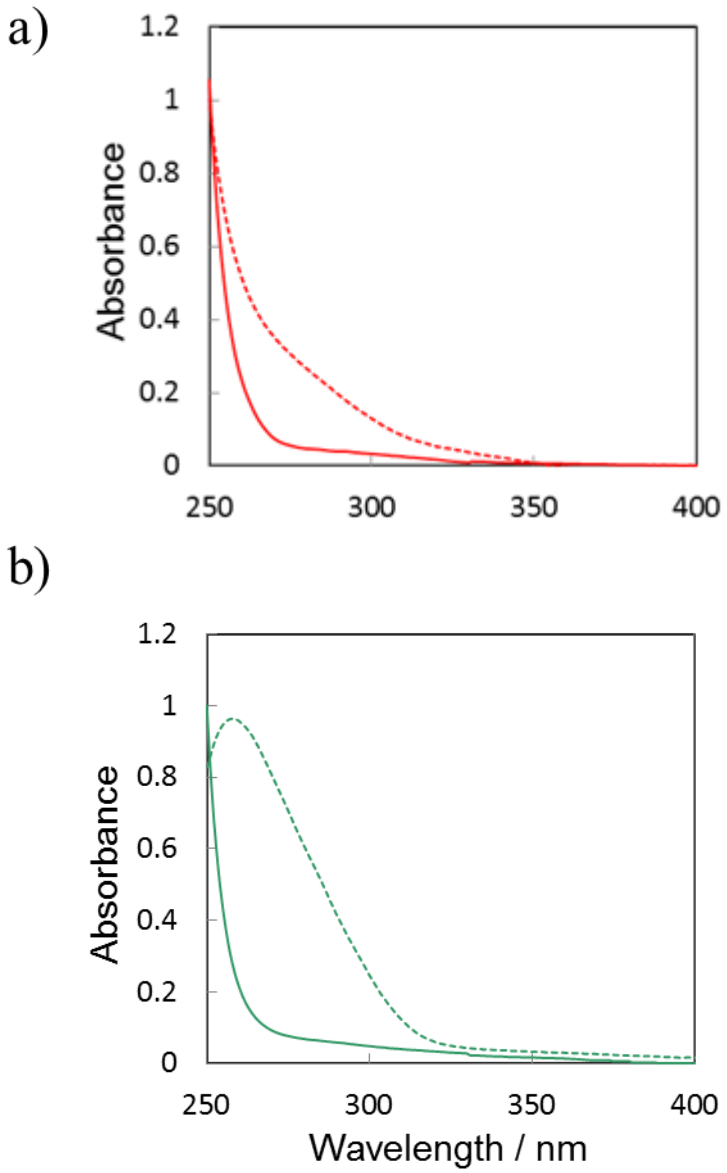


図 4－13　表面修飾されたシリコンナノ粒子（実線）および有機分子（点線）の電子吸収スペクトル　　a）Dec　　b）Flu

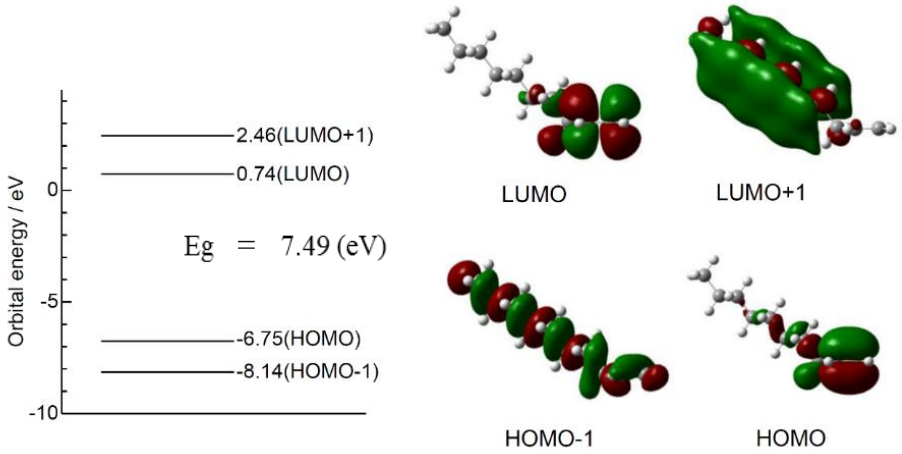


図 4－14　Dec の分子軌道およびエネルギーダイヤグラム

表 4－6　Dec の各励起状態における吸収波長、振動子強度（f）および電子配置

	λ / nm	f	主要電子配置
S_1	161	0.5450	H → L (84%), H - 1→ L (11%)
S_2	153	0.0401	H - 1→ L (54%), H -1→ L (17%)

Flu においてはアルキル基がパーフルオロアルキル基に変わることによりπ軌道の安定化が計算される。また、Flu の HOMO－LUMO エネルギーギャップ（6.89 eV）が、Dec のエネルギーギャップ（7.49 eV）よりも小さくなっている。これは安定化されたσ軌道とπ軌道の共役効果により LUMO のエネルギーが HOMO のエネルギーより相対的に安定化したことに基づいていると考えられる（図 4－14）。

また Flu の最低励起状態は一電子励起配置ではなく、二つの電子励起電子配置（(HOMO → LUMO、HOMO－1 → LUMO + 1)）が配置間相互作用をすることで形成されている。したがって、安定化されたσ軌道とπ軌道の共役効果と配置間相互作用に基づき、Flu の S_1 状態は Dec の S_1 状態よりも低くなったと考えられる。（表 4－7、図 4－15）

Si－Flu における電子吸収スペクトルを図 4－13（b）緑色実線に示す。シリコンと結合することで長波長側にブロードな電子吸収帯が 300 nm 付近に生じる。この吸収帯は 4－3－1 で論じたものと同様に Flu と Si 間の電荷移動遷移と推察される。

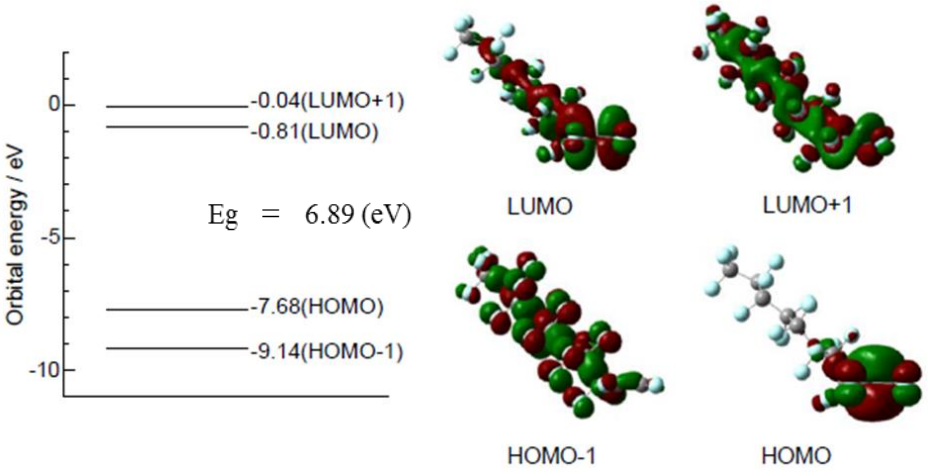


図 4－15　　Flu の分子軌道およびエネルギーダイヤグラム

表 4－7　Flu の各励起状態における吸収波長、振動子強度（f）および電子配置

	λ / nm	f	主要電子配置
S_1	192	0.0973	H → L (40%), H - 1→ L + 1 (33%)
S_2	176	0.2977	H→ L (46%), H → L + 3 (38%)

次に発光スペクトルの比較を行う（図 4－16 および 17）。Si－Dec からは 700 nm 付近に赤色発光が観測される（図 4－16）。一方、Si－Flu からは独特の近赤外発光（830 nm）が観測される（図 4－17）。この現象は剛直なパーフルオロ鎖間の相互作用（図 4－18）によるシリコンの会合に由来していると考えられる。[4－35] また、Si－Flu の励起スペクトルは Si－Dec と一致する（図 4－19）。これは、シリコンと Flu が電子的に直交、すなわち、図 4－18 のように構造的に直交していることを示唆している。

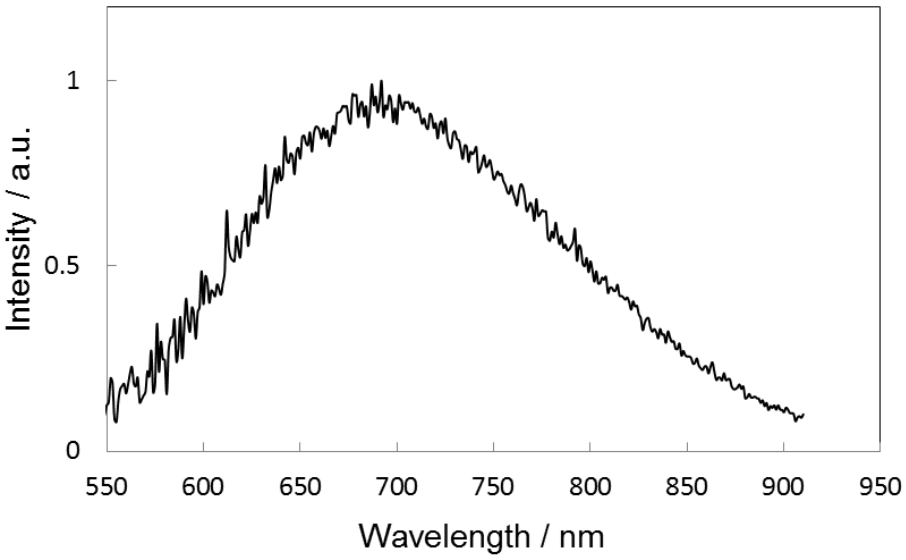


図 4－16　　Si－Dec の発光スペクトル（λ_{Ex}＝260 nm）

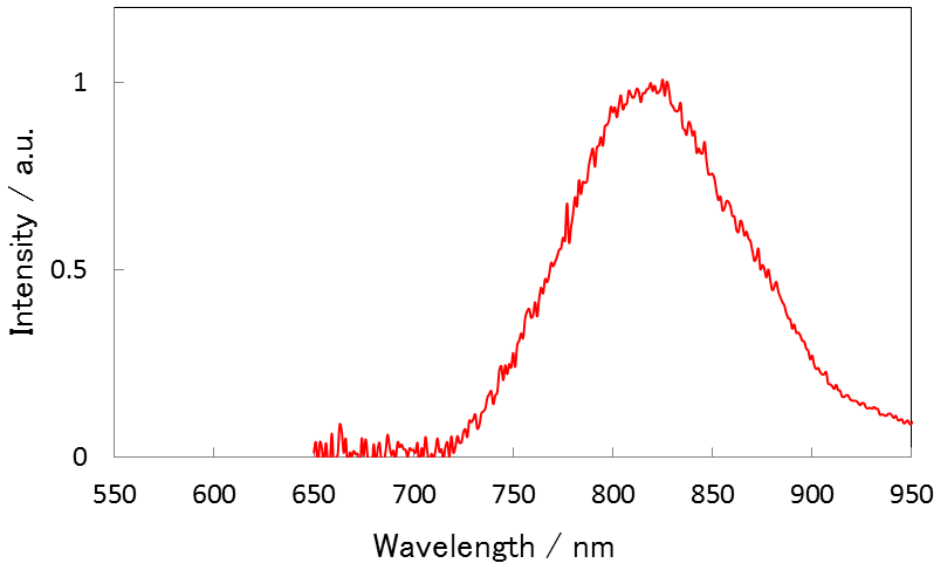


図 4－17　　Si－Flu の発光スペクトル（λ_{Ex}＝260 nm）

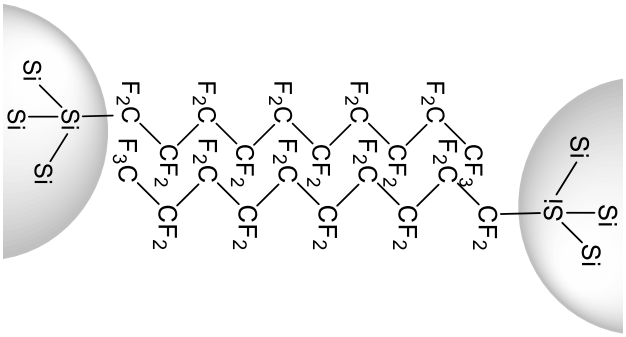


図 4－18　　シリコン表面に担持されたパーフルオロ基による会合状態

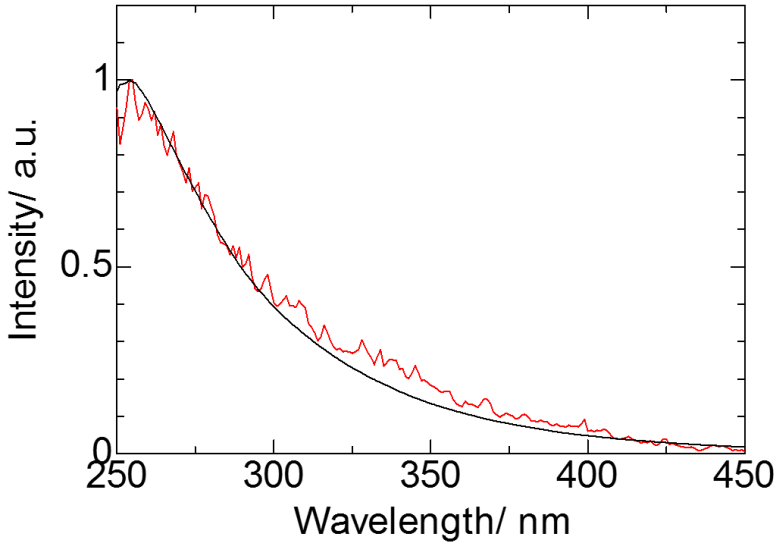


図 4－19　　発光の励起スペクトル（λ_{Em}＝690 nm）
（黒：Si－Dec、　赤：Si－Flu）

4－4. 結論

シリコンナノ粒子をスチレン、1－ビニルナフタレン、1－デセンおよび 1H,1H,2H－パーフルオロー1－デセンで表面修飾した。それらの光物理的挙動を詳細に検討し、共役系環状化合物であるスチレンとビニルナフタレンにおいて、長波長側にシリコンナノ粒子単体の時には観測されない新しい吸収帯が発現していることを発見した。これらの新しい吸収帯はシリコンナノ粒子と表面保護分子との間に電荷移動遷移が生じていることを示唆するものである。さらに、表面修飾に用いる有機分子の種類によって放射速度が異なることを見出した。1－デセンの放射速度がスチレンや 1－ビニルナフタレンのような芳香族共役系分子と比較して小さいことが明らかとなった。

また、1H,1H,2H－パーフルオロー1－デセンで修飾したシリコンナノ粒子からはユニークな近赤外発光が観察された。スチレンおよびビニルルナフタレンと同様に、1H,1H,2H－パーフルオロー1－デセンにおいても、シリコンナノ粒子と結合させることにより、長波長側に電荷移動遷移と推測される新たな吸収帯が生じることを明らかにした。終端分子－シリコンナノ粒子間の電荷移動遷移が生じることにより、発光性シリコンナノ粒子の光増感が起こると推測した。表面酸化から保護するための表面修飾有機分子とシリコンナノ粒子の間の非平面的結合を形成させることにより、新たな光機能を付与させることへの可能性が広がる。

4－5. 引用文献

[4－1] Zheng J, Nicovich PR, Dickson RM. *Annu. Rev. Phys.Chem.*, **2007**, 58, 409.

[4－2] Sreenivasan VKA, Zvyagin AV, Goldys EM. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2013**, 25, 194101.

[4－3] Shirahata N, Hirakawa D, Masuda Y, Sakka Y. *Langmuir*, **2013**, 29, 7401.

[4－4] Tanaka A, Kamikubo H, Kataoka M, Hasegawa Y, Kawai T. *Langmuir,* **2011**, 27, 104.

[4－5] Tohgha U, Deol K, Porter A, Bartko S, Choi JK, Leonard BM, Varga K, Kubelka J, Muller G, Balaz M. *ACS Nano*, **2013**, **7**, 11094.

[4－6] Islam MA, Purkait TK, Veinot JGC. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 15130.

[4－7] Ahire JH, Wang Q, Coxon PR, Malhotra G, Brydson R, Chen R, Chao Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4, 3285.

[4－8] Biesta W, Lagen BV, Gevaert VS, Marcelis ATM, Paulusse JMJ, Nielen MWF, Zuilhof H. *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 4311

[4－9] Mangolini L, Jurbergs D, Rogojina E, Kortshagen U. *Phys. Stat. Sol. (c)*, **2006**, 3, 3975.

[4－10] Li X, He Y, Talukdar SS, Swihart MT. *Langmuir*, **2003**, 19, 8490.

[4－11] Prajapati R, Chatterjee S, Bhattacharya A, Mukherjee TK. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 13325.

[4－12] Miyano M, Wada S, Nakanishi T, Hasegawa Y. *Mater. Lett.*, **2015**, 141, 359.

[4－13] Miyano M, Endo S, Takenouchi H, Nakamura S, Iwabuti Y, Shiino O, Nakanishi T, Hasegawa Y. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 19778.

[4－14] Miyano M, Kitagawa Y, Wada S, Kawashima A, Nakajima A, Nakanishi T, Ishioka J, Shibayama T, Watanabe S, Hasegawa Y. *Photochem. Photobiol. Sci*., **2016**, 15, 99.

[4－15] Yi G, Peng Y, Gao Z. *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 2729.

[4－16] Pelley JL, Daar AS, Saner MA. *Toxicol Sci*., **2009**, 112, 276.

[4－17] Canham LT. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, 57, 1046.

[4－18] Iacono ST, Vij A, Grabow W, Smith DW, Mabry JM. *Chem. Commun.*, **2007**, 47, 4992.

[4－19] Hasegawa Y, Murakoshi M, Wada Y, Kim JH, Nakashima N, Yamanaka T, Yanagida S. *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 260, 173.

[4－20] Li Z, Kyerematen SO, Fuchise K, Kakuchi R, Sakai R, Kakuchi T, Kressler J. *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 2138.

[4－21] Li Y, Sun Y, Li J, Su Q, Yuan W, Dai Y, Han C, Wang Q, Feng W, Li F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 6407.

[4－22] Xing T, Mao C, Lai B, Yan B. *ACS Appl. Mater. Interface*, **2012**, 4, 5662.

[4－23] Jin Y, Ye F, Zeigler M, Wu C, Chiu DT. *ACS Nano*, **2011**, 5, 2, 1468.

[4－24] Hyun BR, Chen H, Rey DA, Wise FW, Batt CA. *J. Phys. Chem.*, **2007**, 111, 5726.

[4－25] Zhu X, Tsuji H, Nakabayashi K, Ohkoshi S, Nakamura E. *J. Am. Chem. Soc.,* **2011**, 133, 16342.

[4－26] Tanioka M, Kamino S, Muranaka A, Ooyama Y, Ota H, Shirasaki Y, Horigome J, Ueda M, Uchiyama M, Sawada D, Enomoto S. *J. Am. Chem. Soc.,* **2015**, 137, 6436.

[4－27] Kojima R, Takakura H, Ozawa T, Tada Y, Nagano T, Urano Y. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2013**, 52, 1175.

[4－28] Hiramoto M, Kitada K, Iketaki K, Kaji T. *Appl. Phys. Lett.,* **2011**, 98, 023302.

[4－29] Zhuang Y, Katayama Y, Ueda J, Tanabe S. *Opt. Mater.,* **2014**, 36, 1907.

[4－30] Toshii R, Nagai A, Tanaka K, Chujo Y. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.,* **2013**, 51, 1726.

[4－31] Zhou J, Shirahata N, Sun T, Ghosh B, Ogawara M, Teng Y, Zhou S, Gui R, Fujii M, Qiu J. *J. Phys. Chem. Lett.,* **2013**, 4, 402.

[4－32] Ueda J, Tanabe S. *J. Appl. Phys.,* **2009**, 106, 043101.

[4－33] Sklar AL. *ReV. Mod. Phys.,* **1942**, 14, 232.

[4－34] Meier C, Gondorf A, Lüttjohann S, Lorke A, Wiggers H. *J. Appl. Phys.,* **2007**, 101, 103112.

[4－35] Hasegawa Y, Murakoshi M, Wada Y, Kim JH, Nakashima N, Yamanaka T, Yanagida S. *Chem. Phys. Lett.,* **1996**, 260, 173.

第 5 章　　キラル分子修飾された発光性シリコンナノ粒子

5－1. 緒言

光学活性化合物は、生命の起源にかかわる物質であり、生命科学の分野で研究されているのに加え、材料化学の分野でも魅力的な特徴を持っている。融点、沸点などの物理的性質は全く同一であるが、光物性においては正反対の特性を示す。右旋性と左旋性である。この性質を用いれば、セキュリテイインクなどへの応用が可能である。

シリコンナノ粒子表面を様々な手法で表面保護する方法が研究されている。[5−1, 2] シリコンナノ粒子の表面保護は新規な発光や光機能性ナノ材料の開発にとって有用である。有機キラル化合物を用い、光機能性ナノ材料として表面保護を行うことに着目する。

一般に、キラル分子の金属錯体は非対称性な配位をする。非対称構造は円二色性（CD）と円偏光発光（CPL）に効果的な光学活性なシグナルを示す。特に、キラル分子配位のランタン系錯体は大きな CPL スペクトルを示す。これは将来の二次元ディスプレイやキラル光学的記憶媒体などに使用されることが期待される。[5−3]

キラル分子で覆われた CdTe や CdSe/ZnO を用いたキラル光学メモリやセンサーが期待されている。[5−4, 5] 最近、CdSe ナノ粒子の誘起 CD と CPL 特性が報告された。[5−6] これらの金属錯体や半導体ナノ粒子におけるキラル光学的特徴はエネルギーギャップの直接電子遷移に基づくものである。

本章では、シリコンナノ粒子表面にキラル化合物を担持し、シリコンナノ粒子における光物理特性評価を行う。キラル分子としては (*S*) および (*R*) - 5 - allyl - 2 - oxabicyclo[3,3,0]oct - 8 - ene（(*S*) - AOBE および (*R*) - AOBE）を用いる（図 5－1）。

5－2. 実験

5－2－1. 材料

シリコンナノ粒子の原料は 2 章に準ずる。クロロホルム（分光測定用）は和光純薬工業（株）製を用いた。ポリエチレンフィルター（47 mm UPE ディスクフィルター）は日本インテグリス（株）から購入した。(*S*)および (*R*)‐5‐allyl‐2‐oxabicyclo[3,3,0]oct‐8‐ene、(*S*) および (*R*)‐5‐allyl‐2‐oxabicyclo[3,3,0]oct‐8‐ene（(*S*)‐AOBE および (*R*)‐AOBE ）（＞97 %）（図 5－1）はシグマ アルドリッチジャパン合同会社製のものを使用した。エッチングに用いた酸も第 2 章と同等である。すべての試薬や溶媒類は特に精製することなく使用した。

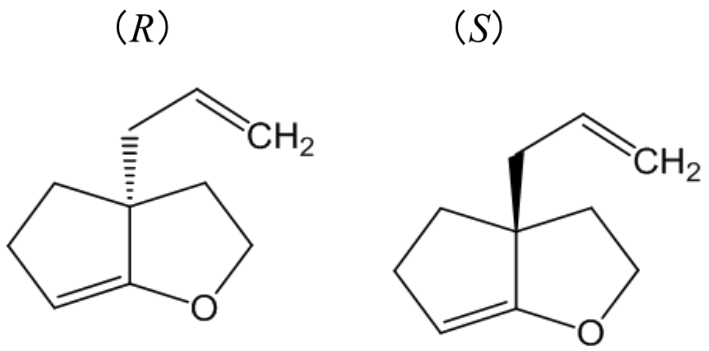


図 5－1　(*R*) および (*S*)‐5‐allyl‐2‐oxabicyclo[3,3,0]oct‐8‐ene
（ (*R*)‐AOBE および (*S*)‐AOBE ）

5－2－2. 装置

酸エッチングプロセスの観察にはオプトコード（株）製の LED 365－SPT/L の UV 照射装置（365 nm）を用いた。酸エッチング過程での発光スペクトル測定には浜松ホトニクス（株）社製の PMA－12 マルチチャンネル分析器を用いた。フナコシ（株）製 UV 架橋装置を(*S*)および (*R*)‐AOBE の終端反応に使用した。キラル分子終端したシリコンナノ粒子の観察には日本電子（株）の JEOL 2010 FASTEM（200 kv）を使用した。超音波照射装置はアズワン（株）の VS－100 III を用いた。

5－2－3. 酸エッチングプロセス

シリコン微粒子は第 2 章と同様の方法で合成した。[5－7] 4 mg のシリコン微粒子と 4 ml の MeOH をポリプロピレン製の容器に入れ、10 ml の HF（48 %）および 2 ml の HNO_3（68 %）を添加した。酸エッチングのプロセスは 20 ℃に保たれた超音波照射器の中で行った。また、酸エッチングは UV 光（λ_{Ex}＝350 nm）照射下で観察されるシリコンナノ粒子からの発光を観察することで監視した。酸エッチング反応は 30 ml の H_2O/MeOH 混合溶媒（3:1, v/v）を添加することで停止した。エッチング後のシリコンナノ粒子スラリーは、孔径 20 nm のポリエチレンフィルターで減圧濾過した。この残渣（シリコンナノ粒子）を、シリコンナノ粒子表面の酸化皮膜を除去するために 2 %の希 HF で洗浄し、次に酸を洗い流すために 5 ml の純水で 2 回洗浄した。得られたシリコンナノ粒子は水分を完全に除去するために室温で 60 分間減圧乾燥した。乾燥後、シリコンナノ粒子が付着したフィルターを 2 等分した。

5－2－4. 表面保護プロセス

乾燥させたシリコンナノ粒子を (*S*) または (*R*)‐AOBE 1.5 ml の中に投入した。シリコンナノ粒子表面にヒドロシリル化によって(*R*) または (*S*)‐AOBE を表面担持させるために UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）照射下でスターラーを用いて撹拌した。得られた分散液は副生成物の SiC および大きな凝集粒を除くために 7000 G－60 min（15℃）遠心分した。上澄み液中に (*S*) または (*R*)‐AOBE 終端のシリコンナノ粒子を得た（図 5－2）。

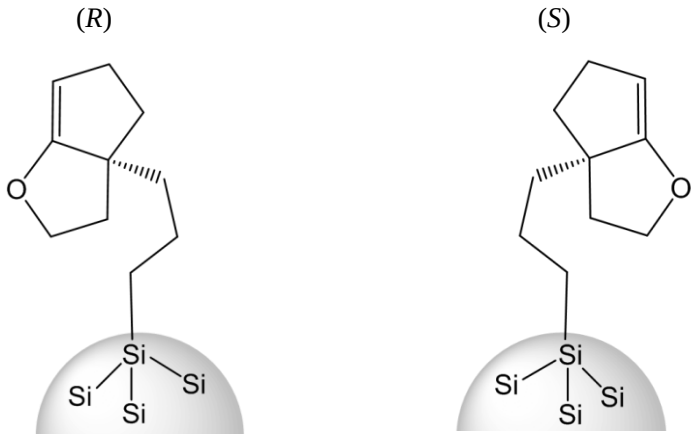


図 5－2 (*R*)‐AOBE および (*S*)‐AOBE を担持したシリコンナノ粒子

5－2－5.　光学測定

表面終端したシリコンナノ粒子の発光スペクトル測定には（株）日立ハイテクノロジーズの F－7000 を用いた。発光の量子収率測定には浜松ホトニクス（株）の C9920－02G システムを用いた。CD スペクトル測定には日本分光（株）の JASCO－J－500 を用い、CPL スペクトル測定には日本分光（株）JASCO CPL－200（λ_{Ex}＝380 nm）を用いた。

5－3. 結果と考察

(*S*)‐および (*R*)‐AOBE で表面修飾されたシリコンナノ粒子も赤色発光を示す。この (*R*)‐AOBE 修飾シリコンナノ粒子の TEM 画像と粒度分布を図 5－3 (a)、(b) に示す。TEM 画像から、単分散したシリコンナノ粒子のヒストグラムを作成する。平均粒子径はおよそ 5.7 nm と見積もられる（200 カウント）。

(*R*)‐AOBE の粒子径分布と平均粒子径はスチレン分子終端したシリコンナノ粒子の時とほぼ同等（5.0 nm）である。

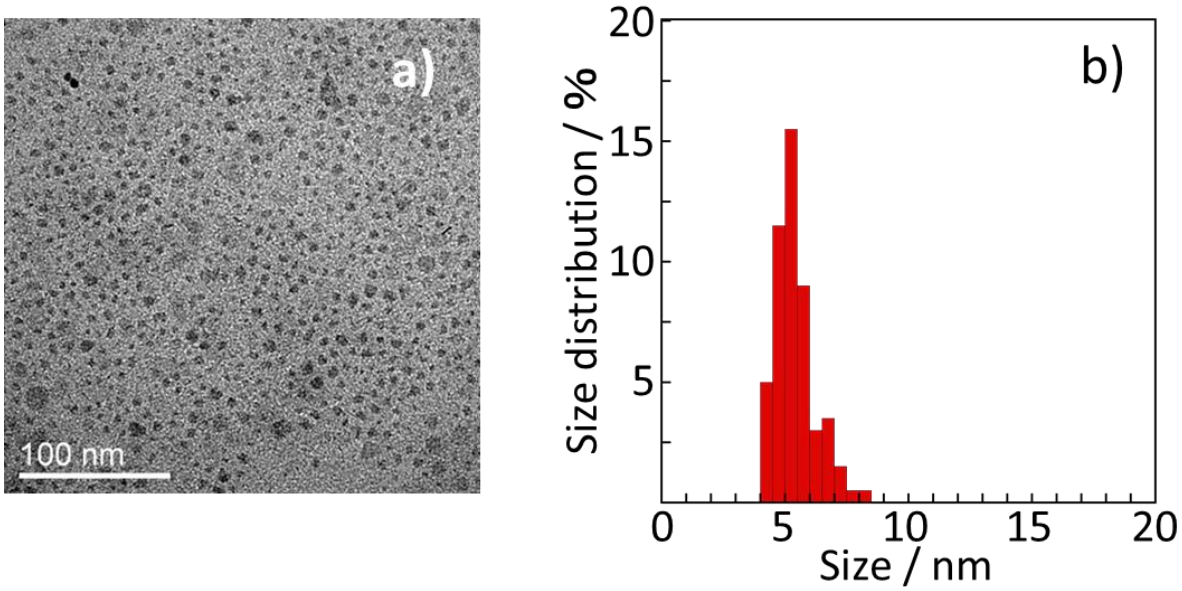


図 5－3　a）　(*R*)‐AOBE を担持したシリコンナノ粒子の TEM 画像
b）　(*R*)‐AOBE を担持したシリコンナノ粒子の粒度分布

(*R/S*)‐AOBE および(*R/S*)‐AOBE で表面修飾したシリコンナノ粒子（Si－(*R/S*)‐AOBE）の電子吸収スペクトルを図 5－4（1）~（4）に示す。

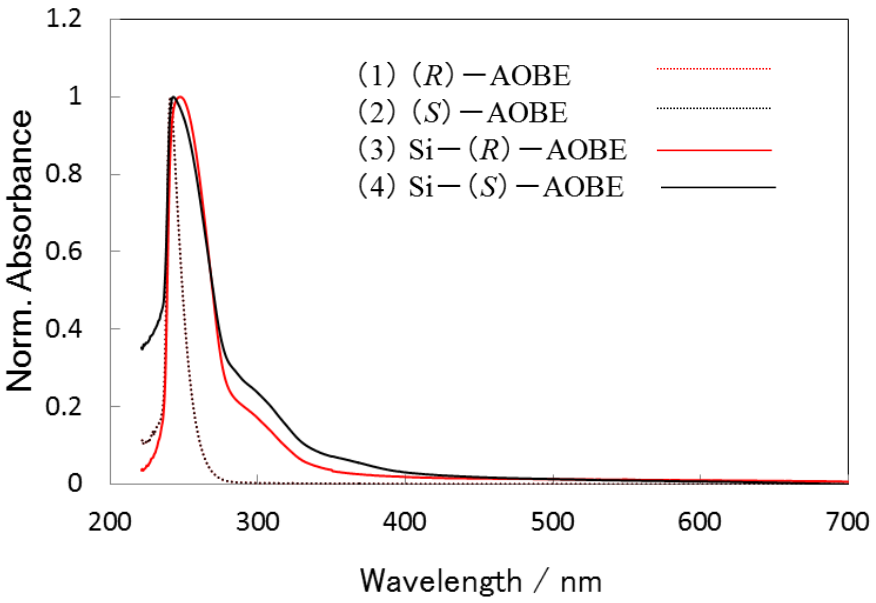


図 5－4　(*R/S*)‐AOBE および(*R/S*)‐AOBE で表面修飾したシリコンナノ粒子（Si‐(*R/S*)‐AOBE）の電子吸収スペクトル

(*R/S*)‐AOBE からのπ－π*遷移に基づく強い吸収帯が 240 nm 付近に観察される。（図 5－4 (1)、(2)）。240 nm の吸収は AOBE とシリコンが結合することでブロード化し、ややレッドシフトしている。また、AOBE でシリコン表面を修飾することにより、長波長側にブロードな吸収帯が複数生じる（図 5－4（3）、（4））。これらの新しい吸収帯はシリコン表面の共有結合に基づく新しい電子状態が生じることを示唆している。300 nm、360 nm 及び 500 nm 付近に観測されるショルダーピークは、シリコンと AOBE 間の電荷移動遷移に由来していると考えられる。[5−2]

図 5－5（1）~（4）に (*R/S*)‐AOBE および(R/S)‐AOBE で表面修飾したシリコンナノ粒子（Si‐(*R/S*)‐AOBE）の CD スペクトルを示す。

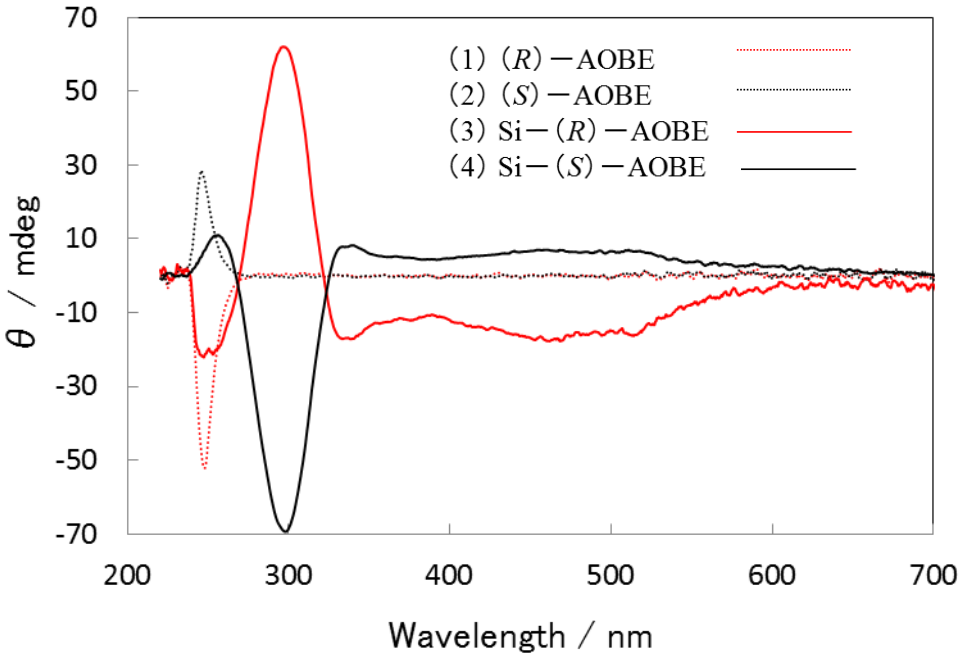


図 5－5　　(*R/S*) - AOBE および(R/S) - AOBE で表面修飾した
シリコンナノ粒子（Si - (*R/S*) - AOBE）の CD スペクトル

(*R/S*) - AOBE においてはπ－π*遷移に基づく CD 信号が 240 nm 付近に観察される（図 5－5（1)、(2)）。(Si - (*R/S*) - AOBE）においては、CD 信号はπ－π*遷移だけではなく、シリコンナノ粒子間の電荷移動遷移においても生じる（図 5－5（3)、(4)）。これらの CD 強度は非対称性因子 g_{CD} で見積もられる。一般に g_{CD} は下記の式 (5－1) から計算される。

$$g_{CD} = \frac{4|m|\cos\theta}{|\mu|} \qquad (5-1)$$

ここで m は磁気双極子モーメントを、μ は電気双極子モーメントを示す。300 nm 付近の Si - (*R/S*) - AOBE の遷移の g_{CD} は Si - (*R*) - AOBE: $g_{max\,(300\ nm)} = 4.7 \times 10^{-3}$、Si - (*S*) - AOBE : $g_{max\,(300\ nm)} = 8.7 \times 10^{-3}$ であり、500 nm 付近においては Si - (*R*) - AOBE: $g_{max\,(516\ nm)} = 2.3 \times 10^{-2}$、Si - (*S*) - AOBE: $g_{max\,(511\ nm)} = 1.2 \times 10^{-2}$ であり、これは(*R/S*) - AOBE 単体の場合と比較して非常に大きい値である（ (*R*) - AOBE : $g_{max\,(250\ nm)} = 1.7 \times 10^{-3}$、(*S*) - AOBE : g_{max}

$_{(250\ nm)}$ ＝ 1.6 × 10^{-3})。これはシリコンナノ粒子とキラル有機分子間に生じる非平面軌道間の遷移によって CD が強められているためと考察される。このような表面のキラル有機分子終端により大きなキラル光学特性を持たせたシリコンナノ粒子合成は初めての成功である。

Si‐(*R/S*)‐AOBE の発光スペクトル（λ_{Ex}＝250 nm）を図 5－6 に示す。Si‐(*S*)‐AOBE　と Si‐(*R*)‐AOBE において 630 nm 付近に発光が観測される。また Si‐(*R*)‐AOBE において発光帯の小さな短波長シフト（＜ 2 nm）が観測される。これは、シリコンナノ粒子表面の AOBE 修飾量に依存していると推測される。

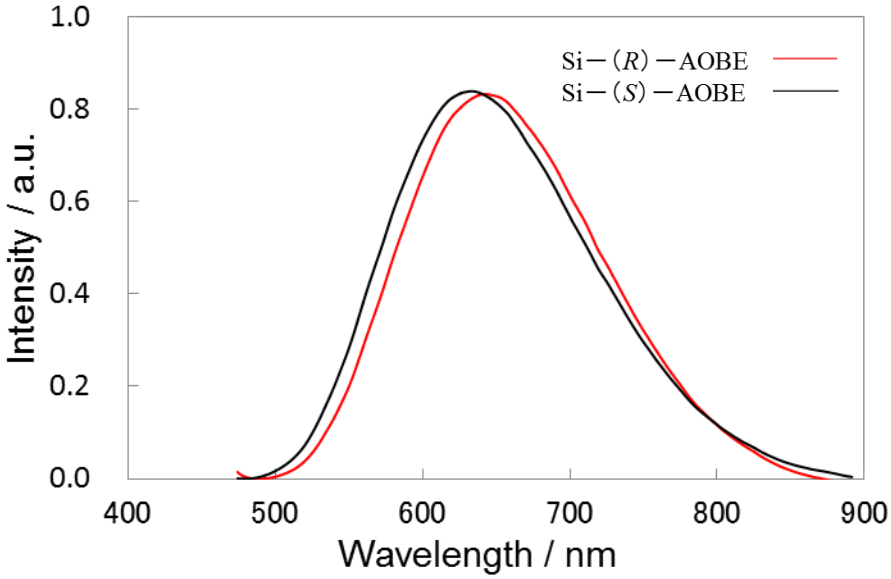


図 5－6　　Si‐(*R/S*)‐AOBE の発光スペクトル（λ_{Ex}＝250 nm）

図 5－7 に Si‐(*R/S*)‐AOBE の発光減衰プロファイルを示す。多成分の発光減衰を示し、寿命は ms のスケールである。また、Si‐(*R*)‐AOBE の発光減衰は Si‐(*S*)‐AOBE　とほぼ一致している。

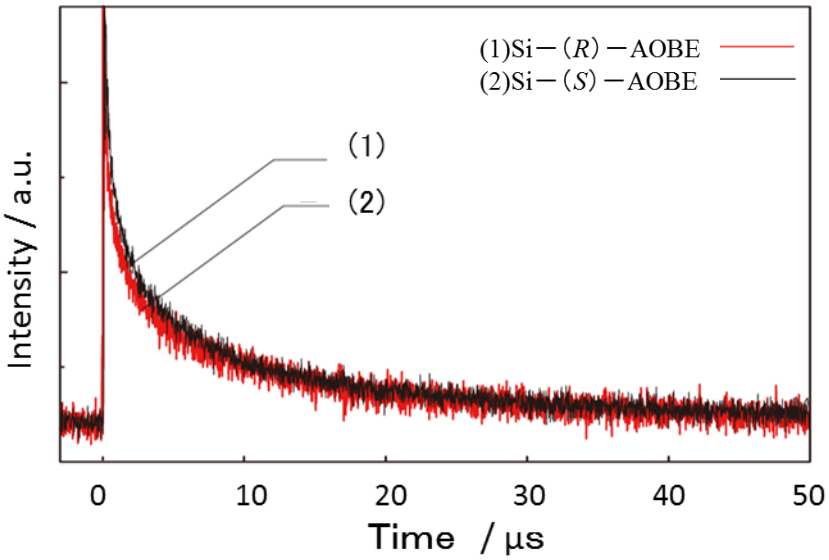


図 5－7　　Si - (*R*/*S*) - AOBE の発光減衰プロファイル

次にキラリティーを有する Si - (*R*/*S*) - AOBE の CPL スペクトル測定（λ_{Ex}＝250 nm）を示す（図 5－8）。ノイズと識別できず CPL 信号が観測されない。これは、表面有機分子のキラルな電子状態がシリコンナノ粒子の間接遷移の電子状態に影響を与えないことを示唆している。

直接遷移である CdSe ナノ粒子においては特徴的な CPL 信号が報告されている。[5－4] キラル分子で覆われた CdTe や CdSe/ZnO を用いたキラル光学メモリやセンサーが推測されている。[5－5, 6] これらの金属錯体や半導体ナノ粒子におけるキラル光学的特徴はエネルギーギャップの直接電子遷移に基づくものである。シリコンナノ粒子表面を光学活性分子で修飾した非対称な構造の情報は誘起 CD 信号の吸収帯に影響するが、反面、間接遷移の発光プロセスにおいては影響しないと推測される。

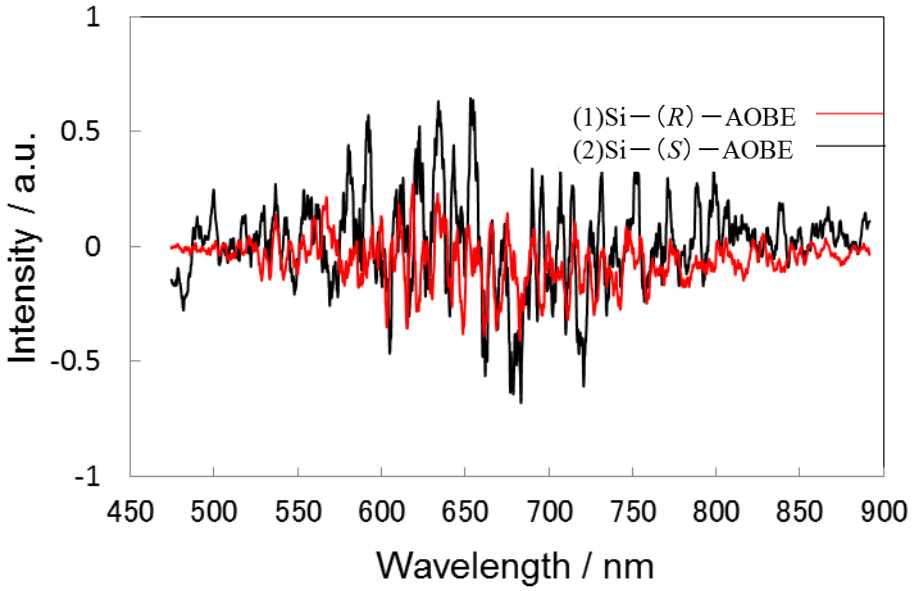


図 5－8　　Si‐(*R*/*S*)‐AOBE の CPL スペクトル（λ_{Ex}＝250 nm）

5－4.　結論

シリコンナノ粒子を (*R*/*S*)‐AOBE で表面修飾することに成功した。(*R*/*S*)‐AOBE 修飾シリコンナノ粒子から観測された CD スペクトルの非対称性因子 g_{CD} 値は、(*R*/*S*)‐AOBE 単体の値と比較して非常に大きいものであった。シリコンナノ粒子表面が (*R*/*S*)‐AOBE の CD シグナルに影響しているものと推測された。これは 4 章で述べた表面修飾有機分子－シリコンナノ粒子の間に電荷移動による遷移が生じたこと関連し、キラル分子とシリコンナノ粒子の非平面性軌道間の電子遷移によってキラル分子単体で観測される以上に大きな非対称性が誘発されたものと推測している。

5－5. 引用文献

[5－1] Dasog M, Reyes GBD, Titova LV, Hegmann FA, Veinot JGC. *ACS Nano*, **2014**, 8, 9636.

[5－2] Romeo JJ, Llansola-Portolés MJ, Dell'Arciprete ML, Rodriguez HB, Moore AL, Gonzalez MC. *Chem. Mater.*, **2013**, 25, 3488.

[5－3] Harada T, Nakano Y, Fujiki M, Naito M, Kawai T, Hasegawa Y. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 11242.

[5－4] Tohgha U, Deol KK, Porter AG, Bartko SG, Choi JK, Leonard BM, Varga K, Kubelka J, Muller G, Balaz M. *ACS Nano*, **2013**, 7, 11094.

[5－5] Nakashima T, Kobayashi Y, Kawai T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 10342.

[5－6] Delgado-Pérez T, Bouchet LM, Guardia MR, Galian E, Pérez-Prieto J. *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 11068.

[5－7] Miyano M, Endo S, Takenouchi H, Nakamura S, Iwabuchi Y, Shiino O, Nakanishi T, Hasegawa Y. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 19778.

第 6 章　結言

6－1. 本論文の総括

本論文では、3 種の液体を出発物質とする新規な合成手法によりシリコン微粒子を合成し、このシリコン微粒子から調製した高発光性シリコンナノ粒子の発光特性について議論した。この合成法で製造されたシリコン微粒子は 50 nm 程度で、フッ酸と硝酸を使用する酸エッチングによりナノサイズまで微細化することができた。粒径制御されたシリコンナノ粒子は、ヒドロシリル化反応を用いて有機分子終端を施すことで安定化することを確認した。

第 2 章では、フェノール樹脂、エチルシリケートオリゴマーおよびマレイン酸なる 3 種の液体原料を使用し、前駆体法（プリカーサー法）により合成された新規なシリコン微粒子の反応について説明した。この方法を用いて、結晶性の良好なシリコン微粒子が一度に大量に合成できた。また、粒径制御を目的とした酸エッチング後の洗浄工程において、HF/H_2O による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除去し粒子表面に Si－H 基を形成させることを確認した。さらに有機分子終端工程において、有機分子のアリル基が光吸収してラジカル化する、すなわち副反応である有機分子間重合反応が生じる短波長領域の光源を使用せず、シリコン表面の Si－H 基のラジカル化のみに関与する領域の波長の光源を選択することで副反応なしに効率的に有機分子終端が進行するよう条件最適化を行った。そして有機分子終端の際に微量の HF を添加しておくことにより終端反応中に生じる自然酸化膜を除去し、Si－H 基が再形成される状態を作る、という改良を施した。これによりシリコンナノ粒子表面の酸化による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に成功した。これらの改良により、新規な手法で合成されたシリコン微粒子から調製されたシリコンナノ粒子においても高い発光の量子収率を得ることに成功した。スチレンで表面終端した赤色発光のシリコンナノ粒子から 55 %という高い発光の量子収率が観測されたことについて、条件最適化の検討を含めて説明した。

第 3 章では、酸素から表面を保護する新規な手法について述べた。有機分子終端や強制酸化膜による保護を施していないシリコンナノ粒子は、欠陥準位形成により発光特性が短時間のうちに低下した。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酸素脱気が可能であった。赤色、黄色および緑色の発光を示すシリコンナノ粒子を酸素脱気したイオン液体中で保存することにより 2 週間以上にわたる発光を観測した。イオン液体中で保存したシリコンナノ粒子は、有機分子により保護されていないため、新規な反応にも使用できることが期待できる。

第 4 章では、シリコンナノ粒子と表面終端分子との間の電子移動について考察した。シリコンナノ粒子表面を共役系環状分子や直鎖状炭化水素、パーフルオロアルキル分子で終端した結果、長波長側に新たな吸収のピークが生じた。分子軌道計算を行って 4 種の分子を比較したところ、共有結合で結ばれた有機分子とシリコンナノ粒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。有機分子の種類によって放射速度が変化することを見出した。また、パー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示した。

第 5 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りシリコンナノ粒子に光学活性が導入できたことについて述べた。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、その発光特性を評価した。キラル分子終端においても、4 章と同様に新たな吸収帯が長波長側に生じ、非対称性因子 g_{CD} の非常に大きな CD を観測した。CPL は観測していないが、シリコンナノ粒子に光学活性を導入した初の例となった。

本論文を通して、新規な大量合成法で製造したシリコンナノ粒子を用いた表面修飾法の最適化、酸化から保護する方法の提案、表面修飾分子との間のエネルギー移動、キラル分子修飾による光学活性付与について、研究結果を概説した。

6－2. 今後の展望

ブレイクダウン法により大量に製造できるシリコンナノ粒子が、量子ドット LED やタンデム型太陽電池、発光プローブなどとして実用化されるために重要なのは、発光の安定な持続と粒子サイズの精密制御である。バイオイメージングなどの発光プローブとしてはサンプル作製から観察までの間、発光波長および発光強度に変化がないことが必要となる。そのためには酸素や溶媒など、種々の使用環境下において安定であることが求められる。ブレイクダウン法で大量供給が可能となったとしても、量子ドットとしての性能を高めて発光色を精密に制御するためには、粒度分布が狭く均一なナノ粒子の合成が不可欠である。これらの改良が進めば、高効率量子ドット LED の普及やバイオイメージング、変換効率の高い太陽電池の実用化が期待される。

6－3. 研究成果

発表論文

[1] Miyano M, Endo S, Takenouchi H, Nakamura S, Iwabuti Y, Shiino O, Nakanishi T, Hasegawa Y. Novel Synthesis and Effective Surface Protection of Air-Stable Luminescent Silicon Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, **2014,** 118, 19778－19784.

[2] Miyano M, Wada S, Nakanishi T, Hasegawa Y. Luminescent Silicon Nanoparticles Covered with Ionic Liquid. *Mater. Lett*., **2015**, 141, 359－361.

[3] Miyano M, Kitagawa Y, Wada S, Kawashima A, Nakajima A, Nakanishi T, Ishioka J, Shibayama T, Watanabe S, Hasegawa Y. Photophysical Properties of Luminescent Silicon Nanoparticles Surface-Modified with Organic Molecules via Hydrosilylation. *Photochem. Photobiol. Sci*., **2016**, 15, 99-104.

Proceeding

[1] Miyano M, Nakanishi T, Wada S, Kitagawa Y, Kawashima A, Fushimi K, Morisaki Y, Chujo Y, Hasegawa Y. Luminescent Silicon Nanoparticles Surface Modified with Chiral Molecules. *J. Photopolym. Sci. Technol*., **2015**, 28, 2, 255－260.

学会発表

[1] “Luminescent Silicon Nanoparticles covered with Ionic Liquid” （Poster）
宮野真理、中西貴之、和田智志、北川裕一、伏見公志、森崎泰弘、中條善樹、長谷川靖哉. 千歳光化学国際フォーラム, 2014.10.2

[2] “高発光性シリコンナノパーティクルの新規な合成法と表面保護方法” （Oral）
宮野真理. 第 21 回無機高分子クローズドセミナー, 2014.11.28

[3] “キラル分子で終端された発光性シリコンナノ粒子” （Oral）
宮野真理、中西貴之、和田智志、北川裕一、伏見公志、森崎泰弘、中條善樹、長谷川靖哉. Photo Polymer Conference, 2015.6.26

特許

[1] ケイ素微粒子発光体の製造方法
発明者：宮野真理、遠藤忍、佐藤井一　出願人：ブリヂストン　特願 2008-240083
[2] ケイ素微粒子を含む混合粉体の製造方法
発明者：佐藤井一、宮野真理　出願人：ブリヂストン　特願 2009-000456
[3] ケイ素微粒子発光体の製造方法
発明者：宮野真理、椎野修、吉川雅人、遠藤茂樹　出願人：ブリヂストン　特願 2011-267163
[4] ケイ素微粒子発光体の製造方法
発明者：中村智、宮野真理、椎野修、吉川雅人　出願人：ブリヂストン　特願 2013-026893
[5] ケイ素微粒子発光体の製造方法
発明者：中村智、宮野真理、椎野修、吉川雅人　出願人：ブリヂストン　特願 2013-026895
[6] ケイ素微粒子発光体の製造方法
発明者：中村智、宮野真理、椎野修、吉川雅人　出願人：ブリヂストン　特願 2013-026896
[7] ケイ素微粒子発光体の製造方法
発明者：中村智、宮野真理、椎野修、吉川雅人　出願人：ブリヂストン　特願 2013-026898
[8] ケイ素微粒子発光体の製造方法
発明者：宮野真理、竹之内秀章、岩淵芳典、吉川雅人　出願人：ブリヂストン　特願 2014-015872

Appendix

酸化皮膜を使用した表面保護

A－1. 緒言

第 2 章、第 4 章および第 5 章において有機分子を用いたシリコンナノ粒子の表面保護法について報告した。第 3 章では有機分子を用いなくとも、イオン液体によってシリコンナノ粒子表面を酸素からプロテクトすることにより表面保護なしで発光を維持できることを報告した。有機物によらない表面保護法としてシリコンナノ粒子表面に強制酸化膜を形成させる方法がある。Koshida らは、高圧水蒸気アニール（High Pressure Water Anneal 法、HWA 法）や、急速昇温酸化（Rapid Thermal Oxidation 法、RTO 法）を用いてシリコンナノ粒子表面に強制酸化膜を形成させた発光性シリコンナノ粒子について報告している。[A－1, 2]

第 2 章において､酸エッチング後のシリコンナノ粒子表面を HF で洗浄することにより、Si-H 基を形成させる手法を報告した｡有機分子終端を施す際のヒドロシリル化反応においては、シリコンナノ粒子表面が H 終端されていることが必要である。その量は有機分子置換量と関係し、且つ置換反応の効率に影響する。[A－3]

酸エッチング後に HF 洗浄を施すことで形成された Si-H 基を､有機分子終端を施さずに H_2O_2 により強制酸化することで表面保護効果が得られるかどうか､そして発光が観察されるかどうか検討を行った。

A－2. 実験

A－2－1. 材料

シリコン微粒子の合成は第 2 章に準じた。エッチングに使用した酸、濾過に使用したフィルターも第 2 章と同等のものを使用した。過酸化水素水（H_2O_2）（TAMAPURE－AA－100、35 %）は多摩化学（株）から購入した。ポリエチレンフィルター（47 mm UPE ディスクフィルター）は日本インテグリス（株）から購入した。

A－2－2. 装置

高速せん断解砕工程には吉田機械（株）製の Nano Vita L－ES.を使用した。シリコンナ

ノ粒子の粒度分布測定にはベックマン・コールター（株）製の LS－13－320 を用いた。超音波照射装置はアズワン（株）の VS－100 III を用いた。

酸エッチングプロセスの観察にはオプトコード（株）製の LED 365－SPT/L 365 nmUV 照射装置を用いた。発光スペクトルは日立ハイテクノロジーズの F－7000 を用いて測定した。IR スペクトルは Thermo Fisher Scientific K.K.の Nicolet iS10 を使用して測定した。

A－2－3. シリコン微粒子スラリーの調製

第 2 章と同様に SiO_2 を溶解し、高速せん断装置で解砕してスラリーを作製した。

A－2－4. 酸エッチングプロセス

シリコン微粒子のスラリー8 mg をポリプロピレン製の容器に入れ、10 ml の HF（48 %）および 2 ml の HNO_3（68 %）を添加した。酸エッチングは 20℃に保たれた超音波照射器の中で行う。酸エッチングプロセスの観察は第 2 章と同様に行った。30 ml の H_2O/MeOH 混合溶媒（3:1, v/v）を添加することでエッチングを停止した。

A－2－5. 酸化皮膜の形成

H_2O_2 を用いたシリコンナノ粒子表面の酸化プロセスを図 A－1 に示す。エッチングを停止したシリコンナノ粒子（緑色発光）を 10nm 孔径のフィルターで吸引ろ過する。ろ過後、シリコンナノ粒子を 5 ml の HF で 2 回、5 ml の H_2O で 1 回洗浄する。これらの工程は断酸素環境ではなく通常環境で行う。H_2O で洗浄した直後に、H_2O_2（35 %－20 ml）をフィルターの上から注ぎ、吸引ろ過する。シリコンナノ粒子が H_2O_2 に接触している時間を 120 秒とするために、フィルター上に 10 ml 以上の H_2O_2 が残存している状況を継続させるよう適宜 H_2O_2 を追加で添加しながら、120 秒かけて吸引ろ過を終了する。H_2O_2 ろ過終了後、5 ml の H_2O で 1 回洗浄し、別に準備した超純水 10 ml 中に H_2O_2 でウエット酸化されたシリコンナノ粒子の付着したフィルターを入れ、超音波照射器で振動を与えてフィルターからシリコンナノ粒子を超純水中に分散させる。その後、フィルターを取り除く。

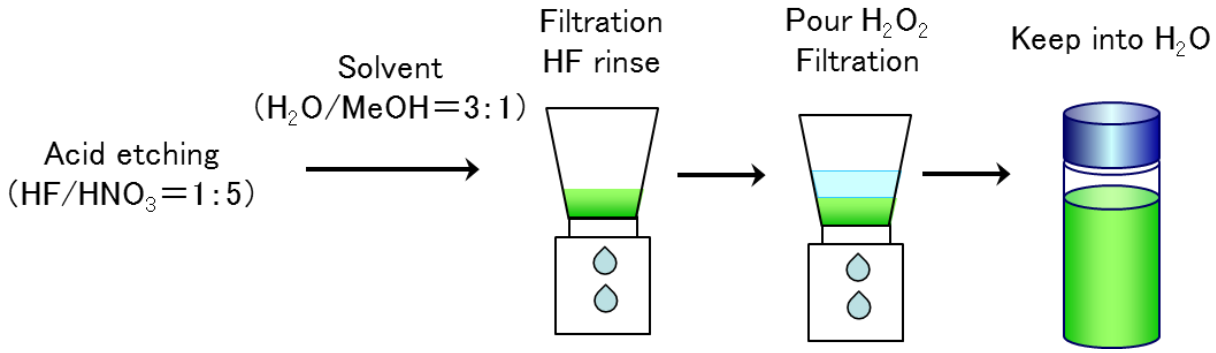


図 A－1　H_2O_2 を用いたシリコンナノ粒子の酸化プロセス

A－3.　結果と考察

図 A－2（a）に、酸化皮膜で表面保護したシリコンナノ粒子の発光スペクトルを示す。表面保護をしないシリコンナノ粒子は水中 1 ~ 5 秒で緑色発光が観察されなくなるが、酸化皮膜により表面保護したシリコンナノ粒子は水中で 2 時間継続して発光を示す。図 A－2（b）および（c）に酸化皮膜で保護されたシリコンナノ粒子の蛍光灯下および UV 光（λ_{Ex}＝365 nm）下での写真を示す。蛍光灯下では凝集して沈降している粒子も観察されるが、シリコンナノ粒子表面に親水性の SiO_2 層が形成されることにより、水中でも安定な分散層が形成されていることが確認できる。これらの写真は、図 A－2（a）の発光スペクトルを測定した直後に撮影している。図 A－2（c）では、沈降層も分散層も明瞭な緑色発光を示していることが確認できる。これらの事実から、自然酸化膜は表面保護膜として機能しないが、ウエット状態で強制酸化により形成した酸化膜は、2 時間という短時間ではあるがシリコンナノ粒子の表面保護膜として機能することが明らかである。アクリル酸で表面終端した水分散性シリコンナノ粒子の報告がある [A－4] が、酸性度の強くない水分散性シリコンナノ粒子はバイオ関連での応用に期待が持てる。

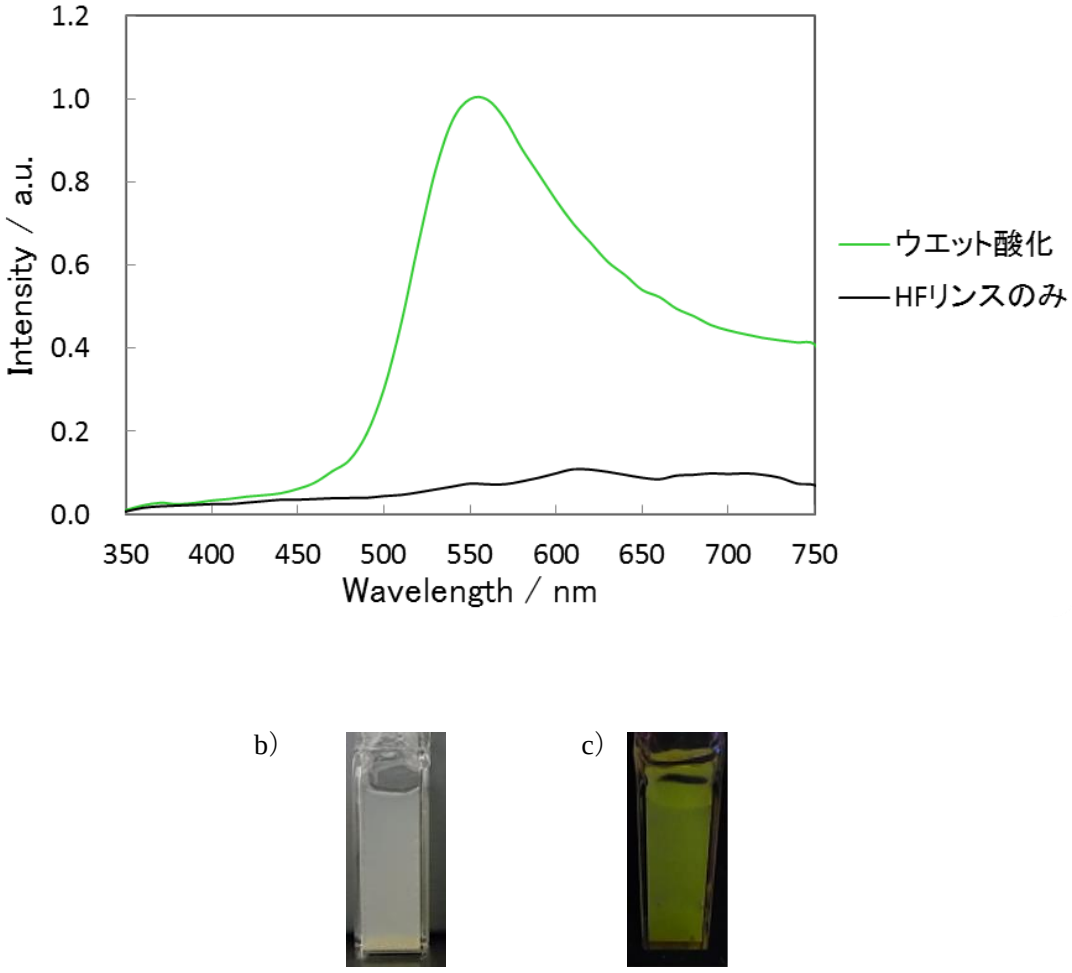


図 A－2　a）緑色発光シリコンナノ粒子を純水中に分散させた後の発光スペクトル（緑：酸化皮膜で保護したシリコンナノ粒子（水中に入れて 20～25 分後）、黒：HF 洗浄後のシリコンナノ粒子（λ_{Ex}＝365 nm））

b）H_2O_2 で強制酸化皮膜を形成させたシリコンナノ粒子を水中に分散させたときの状態（蛍光灯下）

c）H_2O_2 で強制酸化皮膜を形成させたシリコンナノ粒子を水中に分散させたときの状態（UV 光（λ_{Ex}＝365 nm））

図 A－3 に、HF/H_2O 洗浄後および H_2O_2 強制酸化後のポリエチレン製フィルター上に付着したシリコンナノ粒子を乾燥させた状態で測定した FT－IR スペクトルを示す。2100 cm^{-1} 付近のシグナルは Si－H、Si－H_2 であり（2－3－2－1 参照）、1087 cm^{-1} に観察されるシグナルは Si－O 伸縮、1056 ~ 1160 cm^{-1} に観察されるシグナルは SiO－O 伸縮に帰属される。HF/H_2O 洗浄後は大きな Si－H によるシグナルが観察され、Si－O のシグナルは観察されていないことから、乾燥後の未終端シリコンナノ粒子表面には Si－H が存在していること、そして酸化が進行していないことが確認できる。これに対して、H_2O_2 強制酸化後には、Si－H のシグナルが低下して Si－O および SiO－O のシグナルが観察される。このことから、ウエット状態での H_2O_2 酸化による強制酸化膜が水分散可能な表面無機保護層を形成していることが確認できる。なお、760 cm^{-1} 付近に観察されるシグナルは、フィルター上に残存する微量の副生成物である SiC に由来する Si－C と推定される。

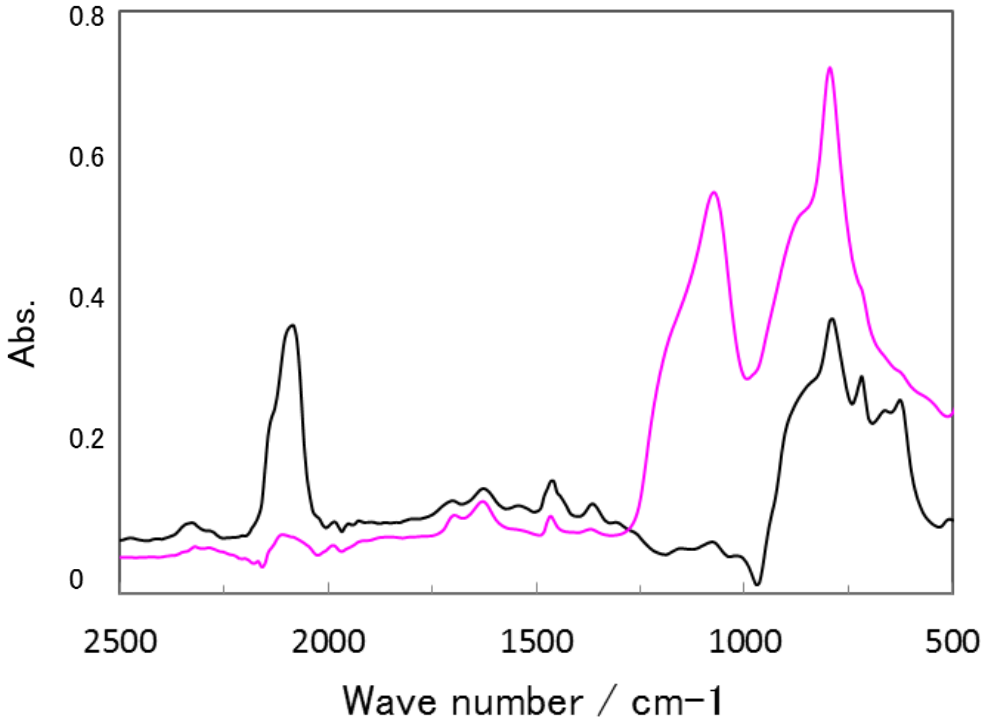


図 A－3　　HF－H_2O 洗浄後および H_2O_2 強制酸化後のシリコンナノ粒子の FT－IR スペクトル　（黒：HF－H_2O 洗浄後、マゼンタ：H_2O_2 強制酸化後）

A－4. 結論

シリコンナノ粒子表面と有機分子との間に共有結合を形成して安定化させる有機分子終端を施さない表面保護法の一つとして、ウエット酸化法が提案できる。H_2O_2 を使用し、ウエット状態でシリコンナノ粒子表面を強制酸化することにより粒子表面に酸化皮膜を形成し、表面保護することの可能性を示す。この成果は、水分散性発光性シリコンナノ粒子の簡便な合成法としても期待が持てる。

A－5．引用文献

[A－1] Gelloz B, Koshida N. *J. J. Appl.Phys*., **2007**, 46, 2429.

[A－2] Gelloz B, Shibata T, Mentec R, Koshida N. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*., **2007**, 958, L-08-02.

[A－3] Miyano M, Endo S, Takenouchi H, Nakamura S, Iwabuti Y, Shiino O, Nakanishi T, Hasegawa Y. *J. Phys. Chem. C,* **2014,** 118, 19778.

[A－4] Azuma S, Sato S. *Chem. Lett*., **2011**, 40, 1294.

謝辞

本研究を行うにあたり、発光性シリコンナノ粒子を新規テーマとして受け入れ、在学の機会を与えてくださった北海道大学工学研究院教授の長谷川靖哉先生に心より感謝いたします。社会人として在籍しながら多くの事を学ばせていただきました。

北海道大学工学研究院准教授の伏見公志先生には副指導教官として緻密なご指導、ご教授を賜りました。深く感謝いたします。

北海道大学工学研究院助教の中西貴之先生には詳細な実験指導と理論面のご指導をしていただきました。心より感謝いたします。

北海道大学工学研究院特任助教の北川裕一先生には基礎研究に取り組む上で本質を見極める術を学ばせていただきました。心より感謝いたします。

北海道大学理学研究院教授の加藤昌子先生には丁寧なご指導、ご助言をいただきました。深く感謝いたします。

大学院博士課程 1 年次の和田智志氏には実験にご協力いただき、共著で論文を公表することができました。心より感謝いたします。

博士課程 2 年次の大曲駿氏、川島祥博士、修士 2 年次の中島綾子氏には、測定にご協力いただきました。深く感謝いたします。

短時間ではありましたが、長谷川研究室にて共に過ごした池山晴也氏、神実紗子氏、立野栞氏、菅原猛司氏、Lee Jun-Seob 氏、高畠勇氏、平井悠一氏、栁澤彗氏、大曲駿氏、山本昌紀氏、山本悠大氏、大野良輔氏、岡井翼氏、後藤優明氏、名取詩織氏、西村基氏、金澤友美氏、袴田翔氏、松井貴文氏、三浦由衣氏、矢地莉勇人氏、皆様のおかげで楽しく充実した 2 回目の学生生活を送ることができました。深く感謝するとともに、今後のご活躍を心より祈念しております。

本研究を北海道大学にて継続するきっかけを与えてくださった株式会社ブリヂストンの大月正珠博士に心より感謝いたします。

茨城大学時代の恩師で元北海道大学副学長、現在理化学研究所基幹研究所客員主管研究員の長田義仁先生、および茨城大学時代の同級生で北海道大学理学研究院教授の龔剣萍先生には、私が北海道大学で再度学び始めてから現在まで、励ましと激励の言葉をかけ続けていただきました。深く感謝いたします。

同じ社会人学生としてともに在籍した片岡央尚氏、小野寺宏光氏に心より感謝いたします。本研究に対するモチベーションを保ち続けることができたのは多忙な中で確実に成果を出していたお二人の存在のおかげです。

茨城大学長田研究室でともに学生時代を過ごした鏡好晴博士、高瀬三男博士、京都工芸繊維大学准教授の安永秀計先生、新潟大学教授の山内健先生、日産化学の沢畑清氏、南オーストラリア大学の大西里実博士、秘書の大友喜恵氏、同じくヴォヤンツ晴美氏に深く感

謝いたします。励ましのお言葉ありがとうございました。

混声合唱団コーロ・オルフィーネの皆様、大成横浜走友会の皆様からは、常に叱咤激励をいただいておりました。途中で挫折することなく本論文を完成できたのは皆様のおかげです。心より感謝いたします。

遠くイタリアの地から励まし続けてくださった Mariapia e Carlo Guardoni ご夫妻、Nello Zavattini 氏、シスター千草に心より感謝いたします。

最後に、宮野家の家族親族に感謝いたします。

2016 年 9 月

宮野真理