

氏名	袁 澤
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第 8487 号
学位授与年月日	平成 30年 3月 23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

Development of highly improved fabrication techniques for colloidal silicon nanocrystals by pulsed laser irradiation in liquid

(液中レーザー照射によるシリコンナノ結晶コロイド粒子の高度生成技術の開発)

主査	筑波大学 教授	工学博士	松石 清人
副査	筑波大学 准教授	工学博士	谷本 久典
副査	筑波大学 准教授	博士(理学)	丸本 一弘
副査	筑波大学 准教授	博士(理学)	牧村 哲也
副査	法政大学 准教授	博士(理学)	中村 俊博

## 論 文 の 要 旨

現代の電子情報技術を支える基幹材料であるシリコン(Si)は間接遷移型半導体であるために発光材料としては注目されていなかった。しかし、多孔質シリコン(Porous silicon: P*Si*)が室温で可視発光(赤色)を示すことが報告されて以来、発光材料としての Si ナノ構造体が注目されるようになり、可視光域で強く発光する Si ナノ構造体の作製が様々な方法で試みられるようになった。溶液中に分散したコロイド状 Si ナノ結晶(Si-nc)は溶液ベースの技術において取り扱いが容易であり、低コストで生産できる。Si への液中パルスレーザー照射は溶液中に分散したコロイド状 Si-nc を作製するための簡単なトップダウン法の 1 つであり、これまでに Si-nc の作製法の一つとして研究されてきたが、低発光効率(約 3%~7%)の単色発光の報告がほとんどであり、生成収率も低かった。その理由は、Si-nc の表面末端が非常に不安定で、ナノ粒子を生成する過程でダメージを受け易く、さらに、ナノ粒子の生成メカニズムが複雑であるために粒子のサイズ制御も非常に難しかったためである。

審査対象論文は、これらの問題を解決するために、ポーラスシリコン(P*Si*)を出発材料として液中パルスレーザー照射技術を使って高い生成収率と高い発光量子効率を有するコロイド状 Si-nc の作製を目指した技術開発について記述したものである。本研究では、パルスレーザー照射時の作製条件(溶媒の種類、パルスレーザー波長、P*Si* ターゲットの特性など)を変化させることによって、異なるサイズ分布を有する異なる発光色(青色、白色、橙色、赤色)のコロイド状 Si-nc を作製することに成功している。このような発

光色制御 (Si-nc のサイズ制御) は従来のレーザー照射技術では困難であった。さらに本研究では、適切な有機溶媒を選択し、反応性液体を溶媒に添加することにより、コロイド状 Si-nc の高収率調製を実現することに成功している。このようなパルスレーザー照射技術を使って Si-nc の発光特性 (サイズ制御) と調製収率の両方を改善する手法は、将来、半導体ナノ結晶の調製において低コストで大量生産を実現するのに役立つ技術である。

本論文は5章から構成されている。第1章では、発光性コロイド状 Si-nc におけるこれまでの基礎研究と光デバイス応用について概説し、発光性コロイド状 Si-nc が抱える問題点について議論している。

第2章では、高輝度で多色発光するコロイド状 Si-nc を生成するための簡便な方法を開発したことが述べられている。ここでは、コロイド状 Si-nc は有機溶媒 (1-オクテン) 中で P<sub>Si</sub> へパルス UV レーザーを照射することによって生成されている。この場合、コロイド状 Si-nc の発光色は出発材料である P<sub>Si</sub> の発光色を反映しており、コロイド状 Si-nc のサイズ分布が P<sub>Si</sub> のサイズ分布に類似していることが示されている。

第3章では、トリクロロエチレン中での P<sub>Si</sub> のレーザーアブレーションによって塩素終端化コロイド状 Si-nc (Cl:Si-nc) を調製し、さらに 1-オクテン中の Cl:Si-nc へのポストレーザーアブレーションによって安定した炭素終端化 Si-nc (C:Si-nc) を生成させたことが述べられている。それにより、白色 (Cl:Si-nc) から青色 (C:Si-nc) へ発光色が変化し、発光の量子効率が 2% から 13% に増大したことが示されている。このポストレーザーアブレーションによって調製された C:Si-nc の大幅な発光特性の改善は、トリクロロエチレンよりも 1-オクテンの方が Si-nc 表面に対してより高い反応性を有するために Si-nc のサイズが減少し、かつ良好な表面の不動化・不活性化が生じたことによると説明している。さらに、トリクロロエチレンで調製した Cl:Si-nc の収率と 1-オクテン中の Cl:Si-nc へのポストレーザーアブレーションで調製した C:Si-nc の収率は、1-オクテン中で P<sub>Si</sub> 粉末から直接レーザーアブレーションによって調製された C:Si-nc の収率よりもはるかに高いことが示されている。

第4章では、反応性 HF 含有の有機溶液中での P<sub>Si</sub> へのパルス UV レーザー照射によるコロイド状 Si-nc の形成プロセスについて述べている。この方法で調製された Si-nc は HF を含まない有機溶媒中でのパルス UV レーザー照射によって調製された Si-nc (約 20%) よりも高い発光量子効率 (約 50-70%) を示し、この量子効率の向上は Si-nc の表面酸化物層が HF によって除去された後に水素終端されたことに起因すると説明している。その水素終端表面と有機溶媒との間で効率的なヒドロシリル化が起こり、その結果、Si-nc 表面はより低い欠陥密度となっていると主張している。HF を含まない溶媒を使うと二峰性のサイズ分布となるのに対し、この方法で調製した Si-nc は均一なサイズ分布となることを明らかにしている。また、調製収率も HF を含まない場合と比較して一桁ほど増加する。これらの結果は、HF によって表面酸化物層が除去され、その結果として P<sub>Si</sub> ターゲット表面の力学的強度が弱体化したことによって効果的なパルスレーザー誘起のフラグメンテーションが起こったからであると考察している。

第5章では、本研究を総括し、今後の発光性 Si ナノ構造体の研究に貢献する重要な知見を提供している。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

代表的な半導体であるシリコン(Si)は、現代の電子情報技術を支える基幹材料であるが、間接遷移型半導体であるため、発光材料としての応用は難しいと考えられてきた。一方、多孔質シリコン(Porous silicon : PSi)が室温で可視発光(赤色)を示すことが報告されて以来、発光材料としての Si に注目が集まるようになったが、低発光量子効率(約 3%~7%)の単色発光の報告がほとんどで、いまだ基礎研究の段階にとどまっている。そういう状況のなかで、本研究では、PSi を出発材料に使い、液中パルスレーザー照射によってコロイド状 Si ナノ結晶(Si-nc)を作製する技術開発に取り組み、パルスレーザー照射時の条件(溶媒の種類、パルスレーザー波長、出発材料である PSi の特性など)を変させることによって異なるサイズ分布を有する異なる発光色(青色、白色、橙色、赤色)の Si-nc を作製することに成功している。この点は、従来のレーザー照射技術では Si-nc の可視光域発光色制御が困難であったことを考えると、高く評価できる。

特に、トリクロロエチレン中での PSi のレーザーアブレーションによって調整された塩素末端化コロイド状 Si-nc をさらに 1-オクテン中でポストレーザー照射することによって青色で発光する安定した炭素末端化 Si-nc を作製することに成功している点、その生成収率が従来のレーザーアブレーション法で作製される Si-nc よりも高い点は、新規で非常に興味深い。また、反応性 HF 含有の有機溶液中での PSi へのパルス UV レーザー照射によって発光量子効率が 70%に届くコロイド状 Si-nc の作製に成功していることは特筆に値し、この研究分野へのインパクトは大きい。さらに、HF によって表面酸化物層が除去されて効果的なパルスレーザー誘起のフラグメンテーションが起こり、調製収率を 10 倍ほど高めることに成功している点も高く評価できる。

Si は地球に豊富に存在し環境に優しく安価であることから、強い可視発光を示すナノスケールサイズの Si は、青色発光ダイオードに用いられるガリウムなどの希少金属の代替としても有望であり、コロイド状 Si-nc の作製において高い生成収率で高い発光量子効率を実現した本研究の技術開発は社会的にもインパクトが大きいと判断できる。

本論文は、液中パルスレーザー照射法によるコロイド状 Si-nc の作製技術開発について一貫したアイデアに基づいて丁寧な実験と慎重な解析によってまとめられたものであり、発光材料としての Si-nc 研究の今後の発展に貢献する重要な知見を提供する優れた博士論文であるといえる。

#### [最終試験結果]

平成30年2月16日、数理工学研究所科学研究学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### [結論]

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。