doi : 170000565

リン添加シリコン系複合微結晶の蛍光特性

正会員 鈴木 雅之 (東京電機大学大学院) 正会員 佐藤 慶介 (東京電機大学大学院)
非会員 平栗 健二 (東京電機大学大学院)

Fluorescence Properties of P-doped Si Composite Microparticles

Member **Masayuki Suzuki** (Tokyo Denki University), Member **Keisuke Sato** (Tokyo Denki University) and
Non member **Kenji Hirakuri** (Tokyo Denki University)

ABSTRACT

Light-emitting diodes (LEDs) have been used as the cleanest light source in the world because they have beneficial features such as lower power consumption, high luminescence efficiency, and a prolonged emission lifetime. However, a serious issue must be confronted : these commercially available fluorescence materials contain rare metals. In order to overcome such an issue, we have developed phosphorus (P)-doped silicon (Si) composite microparticles (P/Si-MPs) as novel fluorescence materials. The MPs have excellent advantages, such as high-efficiency fluorescence and long-term photostability ; surface oxidation can also control the fluorescence color. In this paper, we suggest a new synthetic approach and discuss the fluorescence properties of P/Si-MPs.

KEYWORDS : silicon, microparticles, fluorescence, oxidation

1. まえがき

消費電力が少なく、長寿命などの特徴を有する発光ダイオード(LED)の発明により、我が国の照明は飛躍的な進歩を遂げた。しかしながら、LEDの主要元素には、埋蔵量が非常に少なく、数十年後の採掘に懸念があるガリウム(Ga)やインジウム(In)などのレアメタルが使用されており、LEDの資源枯渇問題が大きな課題となっている。

その課題を解決するために、豊富な資源であるシリコン(Si)を微細化したシリコンナノ粒子(Si-NPs)に多くの注目が集まっている¹⁾²⁾。Si-NPsは、粒径変化によるバンドギャップ制御ができ、幅広い波長の蛍光色を作り出すことができる。しかしながら、Si-NPsの作製には複雑な工程や大規模な装置が必要なため作製コストが高くなり、しかも回収率が低いという問題が生じている。そのため、簡易的に作製可能な新規蛍光材料の開発が試みられている。

簡易的に作製可能なSi系化合物蛍光材料として、ケイフッ化アンモニウム $((\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6)$ がある。 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ は安価に作製でき、窒素(N)、水素(H)、Si、フッ素(F)で構成された白色の粉体である。現在までに、多くの研究者により $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ の作製方法や生成メカニズムの確立がなされているが、その蛍光色が橙色(630 nm)のみのため光学デバイス応用に向けた課題になっている³⁾⁴⁾。

そこで、本研究ではレアメタルを一切使用せず、簡易的な作製方法で複数の蛍光色を可能とした、リン(P)添加Si系複合微結晶(P/Si-MPs)の開発に取り組んだ。この材料は、蛍光強度や光安定性に関して非常に優れた特徴を有しており、酸化処理による蛍光色制御を可能としている。本論文では、P/Si-MPsの蛍光特性、構造特性、生成メカニズムについて検討する。

2. 試料作製方法

多くの蛍光材料は、真空中で作製するため大規模で高価な装置が必要である。本論文では、大型の装置を一切使用せず、簡便に作製できる蒸気エッチング法を用いP/Si-MPsを形成した。図1にP/Si-MPsの作製方法を示す。ポリマー製容器内(400 cm³)に、Si基板(1.5×1.5 cm²)、P粉末(1 g)、HF(1 mL 濃度46%)とHNO₃(1 mL 濃度60%)の混合液を設置し、密封状態にした(図1)。Si基板は、アセトン、エタノール中にそれぞれ20分間超音波洗浄を施したものを使用した。4時間30分放置することで、容器内にHFとHNO₃が揮発し、SiとPが反応することでSi基板上にP/Si-MPsを生成した。P/Si-MPsを有するSi基板を、その後、容器から取り出し、大気保存で72時間放置することで、P/Si-MPsへの酸化を行った。また、比較のため、生成したP/Si-MPsに対して、真空保存で72時間放置した。

図1 P/Si-MPsの作製方法
Fig.1 Manufacturing method of P/Si-MPs.

3. 実験結果および考察

3.1 蛍光特性評価

72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における蛍光特性に関して、フォトルミネッセンス (PL, 型番: C8808, 浜松ホトニクス) 法により大気中で評価した。励起光には310 nmの波長の紫外線を使用した。図2(a), (b)にそれぞれの蛍光写真を示す。目視色より、72時間後の真空保存の試料は橙色の蛍光色を示している。一方、72時間後の大気保存の試料は黄緑色の発光を示していることが観測できる。

図2 72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における蛍光写真
Fig.2 Fluorescence photographys of P/Si-MPs stored in vacuum and air after aging for 72h.

図3に72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs の蛍光スペクトルを示す。図3から、72時間後の真空保存の P/Si-MPs の蛍光ピーク波長は580 nm 付近にあることが観測できた。一方、72時間後の大気保存の発光ピーク波長は550 nm 付近にあることが観測できた。このことから、P/Si-MPs は酸化処理により橙色から黄緑色の範囲で蛍光色を制御できることがわかった。

図3 72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における蛍光強度比較
Fig.3 Fluorescence intensity of P/Si-MPs stored in vacuum and air after aging for 72h.

3.2 構造特性および定量分析評価

72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs の構造特性に関して、走査型電子顕微鏡 (SEM, 型番: JSM-7100F, 日本電子) による分析を行った。観測条件として電子線の加速電圧15 kV で Si 基板上に生成したものを観測した。72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs の表面 SEM 像を図4(a), (b)に、断面 SEM 像を図4(c), (d)示す。図4(a), (c)より、72時間後の真空保存の試料には、Si 基板上に縦横幅が20~30 μm 程度、高さが20 μm 程度の大きさの結晶が複数存在していることが確認された。一方、図4(b), (d)の72時間後の大気保存の試料には、縦横幅が20 μm 程度、高さが10 μm 程度の結晶が観測された。

図4 72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における表面, 断面 SEM 像

Fig.4 SEM micrographs of P/Si-MPs stored in vacuum and air after aging for 72h.

次に、構成元素の定量分析を行うため、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS, 型番: JED-2300, 日本電子) 法を用いて評価した。72時間後の真空保存の試料に対しては20~30 μm 程度の結晶に、72時間後の大気保存の試料に対しては20 μm 程度の結晶に点分析を行った。EDS スペクトルおよび元素比率をまとめたものをそれぞれ図5(a), (b)に示す。これら分析は、含有が想定される N, O, F, Si, P に対して行った。また、電子線の加速電圧は物質表面の評価を中心に行うため、3 kV に設定した。

図5(a)より、72時間後の真空保存の結晶に対する各元素の比率は、N : 19.28%, O : 5.20%, F : 46.72%, Si : 13.98%, P :

(a) Vacuum.

(b) Air.

図5 72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における原子比率
Fig.5 Atom ratio of P/Si-MPs stored in vacuum and air after aging for 72h.

14.81%であった。この結果から、72時間後の真空保存の P/Si-MPsの主元素は F であり、副元素が N, Si, P であることが確認できた。一方、72時間後の大気保存の結晶に対する各元素の比率は、N: 2.56%, O: 55.80%, F: 0.81%, Si: 25.24%, P: 15.60%であった。この結果から、72時間後の大気保存の P/Si-MPs は、主元素が O であり、副元素が Si, P であることが確認できる。これらの結果より、72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における F と O は、反比例の関係にあり、F が多く O が少ない場合は橙色蛍光を示し、F が少なく O が多い場合は黄緑色蛍光を示すことが示唆された。

3.3 化学組成評価

P/Si-MPs の化学組成に関して、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR, 型番: FT/IR-4600, 日本分光) 法による分析を大気中で行った。測定範囲は波数 $400 \sim 4,000 \text{ cm}^{-1}$ 、分解能 4 cm^{-1} であり、Si 基板をバックグラウンドにとり、Si 基板上で測定を行った。図6に P/Si-MPs の酸化処理前後の FT-IR スペクトルを示す。

図6 72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における FT-IR スペクトル

Fig.6 FT-IR spectra of P/Si-MPs stored in vacuum and air after aging for 72h.

図6から、72時間後の真空保存の試料は、 480 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , $1,100 \text{ cm}^{-1}$, $1,430 \text{ cm}^{-1}$, $3,300 \text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークを観測した。また、72時間後の大気保存の試料は、 480 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , $1,100 \text{ cm}^{-1}$, $1,430 \text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークを観測した。 480 cm^{-1} 付近の吸収ピークは SiF_6^{2-} に由来している。更に、 600 cm^{-1} 付近の吸収ピークは Si-O, 750 cm^{-1} 付近の吸収ピークは SiF_6^{2-} , $1,100 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークは O-Si-O, P-O, $1,430 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークは NH_4^+ , $3,300 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークは N-H に由来している⁵⁾⁻⁷⁾。72時間後の真空保存と大気保存で、吸収ピークが大きく変化する箇所が2点ある。1つ目は大気保存することで、N-H 由来の $1,430 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークと NH_4^+ 由来の $3,300 \text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークが消滅している点である。2つ目は大気保存することで、 SiF_6^{2-} 由来の 750 cm^{-1} 付近の吸収ピークが、Si-O 由来の 600 cm^{-1} 付近の吸収ピークにシフトしている点である。これらのピークが消滅・変移した理由は、以下の要因が考えられる。本研究で提案する合成手法では、図7(a)と図8(a)に示すように、試料の作製直後の段階において基板表面上に HF/HNO₃/H₂O の成分、ケイフッ化アンモニウムの成分 ($\text{NH}_4^+/\text{SiF}_6^{2-}$), PO を含有していると思われる水滴が付着していることを目視で確認している。この状態の基板を真空中にて保存した場合、水滴が気化する間に水滴とシリコン領域との化学反応が生じる。その結果、 $\text{NH}_4^+/\text{SiF}_6^{2-}$ と PO が複合化した P/Si-MPs が生成されたと考えられる(図7(b))。一方、大気保存した試料の場合では、いったん、基板上に $\text{NH}_4^+/\text{SiF}_6^{2-}$ が生成される。しかしながら、真空保存とは異なり水滴の気化に時間を要するため、 $\text{NH}_4^+/\text{SiF}_6^{2-}$ は

水滴内に溶解された状態になる。その結果、水滴の気化後、基板側の Si と PO が大気中の酸素と化学反応することで、Si-O/P-O 結合の多い P/Si-MPs が生成されたと考えられる(図8(b))。このように、酸化による化学組成の変化は、主に水滴と大気中の酸素が影響していると示唆された。ここで、酸化による $\text{SiF}_6^{2-}/\text{Si-O}$ の変化について調査した。

図7 真空保存での P/Si-MPs の様子

Fig.7 Diagrams of condition of P/Si-MPs stored in vacuum.

図8 大気保存での P/Si-MPs の様子

Fig.8 Diagrams of condition of P/Si-MPs stored in air.

次に、図9(a), (b)に72時間後の真空保存と大気保存の P/Si-MPs における時間に対する SiF_6^{2-} と Si-O の吸光度強度をそれぞれ示す。測定した時間は、作製直後、作製から1時間後、5時間後、24時間後、72時間後である。図9(a)より、72時間後の真空保存の試料の SiF_6^{2-} の吸光度は、時間の経過とともに徐々に増加していることがわかる。これは時間にともない P/Si-MPs が生成していることを示唆している。それに対して、Si-O は時間経過してもほとんど変化はみられなかった。また、図9(b)より、72時間後の大気保存の試料の SiF_6^{2-} は、5時間後まで増加傾向を示している

ものの、その後は徐々に低下していることが確認できる。一方、Si-Oは、時間経過とともに徐々に増加しており、24時間後には飽和状態にあることがわかる。このことより、 SiF_6^{2-} とSi-Oの比率は、酸化環境つまりは、真空保存か大気保存の影響により変化することがわかった。よって、大気保存の蛍光色シフトは、酸化作用によるものであると判断できる。

(a) Vacuum.

(b) Air.

図9 真空保存と大気保存におけるP/Si-MPsの SiF_6^{2-} とSi-Oの吸光度変化
Fig.9 Change of absorbance intensity of SiF_6^{2-} and Si-O in P/Si-MPs stored in vacuum and air.

4. おわりに

本研究では、新規蛍光材料であるP/Si-MPsについての調査を行った。P/Si-MPsは大規模な装置を一切使用せず、簡易的な蒸気エッチング法で作製可能である。蛍光特性評価および化学組成評価により、酸化環境の影響により、 SiF_6^{2-} /Si-Oの比率を変化させることで蛍光色を橙色から黄緑色の範囲で制御できることがわかった。本材料は、安価な材料で簡便に作製でき、蛍光強度が強く、色の変調が可能であるなどの特徴を持ち、材料を限定することなく複合ができる。そのため、UV-A励起光を利用した白色LEDに使用されている蛍光材料に置き換えることが期待される。従来の材料は、レアメタルが使用されており、資源の枯渇が懸念されていた。したがって、安価に作製でき、資源の豊富な材料から構成される本材料は、今後の我が国の「LED照明」の課題を開拓する新たな一歩になったと確信する。

参考文献

- 1) Austin M.Derfus and Warren C.WChan et al. : Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots, Nano Letters, 4, pp.11-18 (2004).
- 2) 佐藤慶介：シリコン超微粒子の形成過程と発光機構の解明に関する研究，東海大学大学院平成14年度博士論文 (2002)。
- 3) M.Saadoun and B.Bessais et al. : Formation of luminescent $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ phase from vapour etching-based porous silicon, Applied surface Science, 210, pp.240-248 (2003).
- 4) C.Zou and G.Sha et al. : Incorporation of Al^{3+} ions to promote the stabilization effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ treatment on the hydrothermal stability of mesoporous SBA-15 zeolite, Chinese journal of Catalysis 36, pp.1001-1008 (2015).
- 5) I.Kabacelik and B.Ulug : Further investigation on the formation mechanisms of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ synthesized by dry etching technique, Applied surface Science, 254, pp.1870-1873 (2008).
- 6) Y.Wang and H.Wang et al. : Antireflective films with Si-O-P linkages from aqueous colloidal silica : Preparation, formation mechanism and property, Solar Energy Materials and Solar Cells, 130, pp.71-82 (2014).
- 7) Bon,H.B. : Infrared and Raman Spectroscopic Studies of Tris (trimethylsilyl) silane Derivatives of $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{Si-X}$ [X=H, Cl, OH, CH₃, OCH₃, Si(CH₃)₃] : Vibrational Assignments by Hartree-Fock and Density-functional Theory Calculations, Journal of the Korean Physical Society, 59, pp.3192-3200 (2011).

(受付日2017年9月13日／採録日2018年2月19日)

鈴木 雅之 (正会員)

東京電機大学工学部電気電子工学科
〒120-8551 東京都足立区千住旭町5番
2016年3月東京電機大学工学部電気電子工学科
卒。現在同大学工学研究科電気電子工学専攻修
士課程。

佐藤 慶介 (正会員)

東京電機大学工学部電気電子工学科
〒120-8551 東京都足立区千住旭町5番
2003年3月東海大学大学院工学研究科電子工学
専攻博士課程修了。2008年7月独立行政法人物
質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス
研究拠点 (MANA) MANA リサーチアソシエイト。2010年4月ボ
ローニャ大学物理学科リサーチフェロー。2013年4月東京電機大
学工学部電気電子工学科助教。現在同大学工学部電気電子工学科
准教授。博士 (工学)。照明学会，応用物理学会会員。

平栗 健二 (非会員)

東京電機大学工学部電気電子工学科
〒120-8551 東京都足立区千住旭町5番
1990年3月東京電機大学大学院工学研究科電
気工学専攻博士課程修了。工学博士。同年4月
同大学理工学部応用電子工学科助手。2004年9
月同大学理工学部電子情報工学科教授。現在同大学工学部電気電
子工学科教授，副学長。応用物理学会，ダイヤモンドシンポジウ
ム会員。