

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6632052号
(P6632052)

(45) 発行日 令和2年1月15日(2020.1.15)

(24) 登録日 令和1年12月20日(2019.12.20)

(51) Int. Cl.		F I			
C09K	11/08	(2006.01)	C09K	11/08	A
C09K	11/59	(2006.01)	C09K	11/59	
C01B	33/02	(2006.01)	C09K	11/08	G
			C01B	33/02	Z

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-101398 (P2015-101398)	(73) 特許権者	504145364
(22) 出願日	平成27年5月18日 (2015.5.18)		国立大学法人群馬大学
(65) 公開番号	特開2016-216579 (P2016-216579A)		群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(43) 公開日	平成28年12月22日 (2016.12.22)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成30年4月27日 (2018.4.27)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	中村 俊博
			群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内
		審査官	佐藤 貴浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光シリコン粒子及び発光シリコン粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン原料を、フッ酸と酸化剤とを含む水溶液を用いて化学エッチングし、多孔質シリコンを形成する多孔質シリコン形成工程と、

得られた多孔質シリコンを、有機溶媒に浸漬し、前記有機溶媒を攪拌しながら波長323nm以下の紫外線パルスレーザーを照射して、表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子を得る有機基終端シリコン粒子形成工程と、を含み、

前記フッ酸と酸化剤とを含む水溶液が、フッ酸と硝酸と水とを含み、水と硝酸とフッ酸との質量基準の含有比率が、200:1:40~2:1:4の範囲である発光シリコン粒子の製造方法。

【請求項2】

前記表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子と前記有機溶媒とを含む分散液を遠心分離して、多孔質シリコン粉末残渣を除去し、前記表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子を分取する有機基終端シリコン粒子分離工程をさらに含む請求項1に記載の発光シリコン粒子の製造方法。

【請求項3】

前記紫外線パルスレーザーのパルス幅が10ナノ秒以下である請求項1又は請求項2に記載の発光シリコン粒子の製造方法。

【請求項4】

前記有機溶媒が、1-オクテン、1-オクチン、2-プロペナール、トリクロロエチレ

ン、1 - オクタン、オクタナール、オクタン酸、ジクロロメタン、エチルベンゼン、キシレン及びベンズアルデヒドからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の発光シリコン粒子の製造方法。

【請求項5】

前記炭素原子を含む一価の有機基が、アルキル基、アルデヒド基、カルボキシル基、及びクロロアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の発光シリコン粒子の製造方法。

【請求項6】

前記発光シリコン粒子は、平均粒子径が1 nm～10 nmであり、表面のSiが炭素原子を含む一価の有機基により終端されており、紫外線照射により波長300 nm～900 nmにピーク波長を有する光を発し、且つ、前記ピーク波長を中心とした発光スペクトルの半値全幅が400 meV～600 meVである発光シリコン粒子である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の発光シリコン粒子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光シリコン粒子及び発光シリコン粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコンは、最も代表的な半導体であり、エレクトロニクス産業に必要不可欠な材料である。しかし、シリコンは間接遷移型半導体としての性質を示すために、発光材料に応用することは難しいと考えられてきた。

20

しかし、多孔質化された直径が数ナノメートル程度の単結晶シリコン粒子から、量子サイズ効果に起因した可視発光が報告され（例えば、非特許文献1参照）、その後は、地殻中に豊富に存在し安価であるシリコンを発光材料に応用することについての研究が活発に進められている。

これらの研究より、ナノシリコン粒子では、粒子サイズにより発光波長と発光効率を制御できること、シリコンを表面修飾することで、バンドギャップエネルギー及び発光遷移確率などの発光物性に影響を与えることが明らかとなった。

これらの知見を受けて、シリコン粒子の表面修飾、或いは粒子径制御について検討がなされ、例えば、不飽和結合をもつ1 - オクテン（1 - octene）等のアルケン及びアルキンから選ばれる有機溶媒中でシリコン粒子に高エネルギー密度の波長500 nm程度のパルスレーザーを照射し、表面を炭素又は酸素で表面修飾されたシリコンナノ粒子を生成する方法が提案されている（例えば、特許文献1、非特許文献2参照）。

30

また、シリコン粒子をフッ化水素酸と溶解金属塩を含む化学エッチング液と接触させ、多孔質シリコン粒子を設ける技術が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012 - 167175号公報

40

【特許文献2】特表2013 - 514252号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett. 第57巻、p1046（1990年）

【非特許文献2】Green Chem. 第12巻、p2139（2010年）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の技術では、生成されるシリコン粒子は非常に広いサイズ分布を持つナノ粒子であり、サイズ制御が困難であること、パルスレーザーとして高

50

エネルギー密度のレーザーが必要であるため、照射面積が狭く、一度の処理で生成できるシリコン粒子の生成収量が非常に少ないという問題がある。

また、特許文献2に記載の方法では、多孔質シリコン粒子が得られるが、発光効率には、なお改良の余地があるという問題がある。

さらに、特許文献1及び特許文献2に記載のシリコン粒子は、得られる発光が青白く、例えば、可視領域において赤色などの発光は得られないため、発光粒子としての応用範囲が狭いものであった。

【0006】

本発明の課題は、サイズの制御されたナノオーダーのシリコン粒子であって、紫外、可視から近赤外までの広い領域で所望の発光色を得ることが可能であり、かつ、高効率発光

10

することができる発光シリコン粒子の効率のよい製造方法を提供することにある。

本発明の別の課題は、発光色の制御が容易であり、高効率発光することができるシリコン粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、シリコン原料を化学エッチングし、その後、紫外線パルスレーザーを照射することで発光シリコン粒子を効率よく得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】

本発明は、以下の実施形態を含む。

20

(1) シリコン原料を、フッ酸と酸化剤とを含む水溶液を用いて化学エッチングし、多孔質シリコンを形成する多孔質シリコン形成工程と、得られた多孔質シリコンを、有機溶媒に浸漬し、有機溶媒を攪拌しながら波長323nm以下の紫外線パルスレーザーを照射して、表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子を得る有機基終端シリコン粒子形成工程と、を含む発光シリコン粒子の製造方法。

(2) 前記表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子と前記有機溶媒とを含む分散液を遠心分離して、多孔質シリコン粉末残渣を除去し、表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子を分取する有機基終端シリコン粒子分離工程をさらに含む(1)に記載の発光シリコン粒子の製造方法。

【0009】

30

(3) 前記紫外線パルスレーザーのパルス幅が10ナノ秒以下である(1)又は(2)に記載の発光シリコン粒子の製造方法。

(4) 前記有機溶媒が、1-オクテン、1-オクテン、2-プロペナール、トリクロロエチレン、1-オクタン、オクタナール、オクタン酸、ジクロロメタン、エチルベンゼン、キシレン及びベンズアルデヒドからなる群より選択される少なくとも1種の溶剤である(1)~(3)のいずれか1つに記載の発光シリコン粒子の製造方法。

(5) 前記炭素原子を含む一価の有機基が、アルキル基、アルデヒド基、カルボキシル基、及びクロロアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種である(1)~(4)のいずれか1つに記載の発光シリコン粒子の製造方法。

【0010】

40

(6) 平均粒子径が1nm~10nmであり、表面のSiが炭素原子を含む一価の有機基により終端されている、紫外線照射により波長300nm~900nmにピーク波長を有する光を発する発光シリコン粒子。

(7) 前記シリコン粒子は、紫外線照射によりピーク波長を中心とした発光スペクトルの半値全幅が400meV~600meVである(6)に記載の発光シリコン粒子。

(8) 前記炭素原子を含む一価の有機基が、アルキル基、アルデヒド基、カルボキシル基、及びクロロアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種である(6)又は(7)に記載の発光シリコン粒子。

【0011】

なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載され

50

る数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書における室温とは、25 を意味する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、サイズの制御されたナノオーダーのシリコン粒子であって、紫外、可視から近赤外までの広い領域で所望の発光色を得ることが可能であり、かつ、高効率発光することができる発光シリコン粒子の効率のよい製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、発光色の制御が容易であり、高効率発光することができるシリコン粒子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0013】

【図1】シリコン原料を、2種の異なる化学エッチング用混合液にて化学エッチング処理して得られた多孔質シリコン粒子に紫外線を照射した際の発光スペクトルの測定結果を示すグラフである。

【図2】図1に示す発光スペクトルを有する多孔質シリコン粒子を有機溶媒中で紫外線パルスレーザー照射して得られた有機基終端シリコン粒子に紫外線を照射した際の発光スペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例1で得た有機基終端シリコン粒子のFTIRスペクトル測定結果を示すグラフである。

【図4】実施例1のエッチング条件(1)で得た有機基終端シリコン粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

〔発光シリコン粒子の製造方法〕

まず、発光シリコン粒子の製造方法について詳細に説明する。

本発明の発光シリコン粒子の製造方法は、シリコン原料を、フッ酸と酸化剤とを含む水溶液を用いて化学エッチングし、多孔質シリコンを形成する多孔質シリコン形成工程と、得られた多孔質シリコンを、有機溶媒に浸漬し、有機溶媒を攪拌しながら波長323nm以下の紫外線パルスレーザーを照射して、表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子を得る有機基終端シリコン粒子形成工程と、を含む。

30

なお、本明細書では、以下、「波長323nm以下の紫外線パルスレーザー」を「紫外線パルスレーザー」と称し、「表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子」を「炭素終端シリコン粒子」と称することがある。

本発明の製造方法により得られる発光シリコン粒子は、紫外線照射により、紫外、可視光～近赤外の広い波長領域において所望の波長の光を発するシリコン粒子である。

【0015】

(1. 多孔質シリコン形成工程)

本発明の製造方法においては、まず、原料となるシリコン結晶を化学エッチングして多孔質シリコンを形成する多孔質シリコン形成工程を実施する。

【0016】

40

- シリコン原料 -

化学エッチングが適用されるシリコン原料としては、特に制限はなく、板状の結晶シリコン、シリコン結晶粒子などを適宜用いることができるが、化学エッチングの効率が良好であるという観点からはシリコン結晶粒子を用いることが好ましい。

シリコン原料として用いられるシリコン結晶粒子は、粒径が均一な粒子が好ましいが、必ずしも粒径は均一でなくても使用することができ、例えば、平均粒子径が数 μm オーダーの、粒径にばらつきがある市販のシリコン結晶粉末、板状のシリコン結晶を公知の方法で粉砕した粉末、シリコンウエハー製造過程において、シリコンインゴット切り出しの際に生ずる廃棄物であるシリコン切粉等をシリコン原料として用いることができる。

【0017】

50

- 化学エッチング -

化学エッチングは、フッ酸（以下、HFと称することがある）と酸化剤とを含む水溶液にシリコン原料を浸漬することで行なう。以下、フッ酸と酸化剤とを含む化学エッチング用の水溶液をエッチング用混合液と称することがある。

エッチング用混合液に用いられる酸化剤としては過酸化水素、酸化バナジウム、過マンガン酸カリウム、塩化鉄、硝酸等が挙げられ、硝酸が好ましい。

【0018】

以下、エッチング用混合液における酸化剤として硝酸を用いた例を挙げて説明する。

まず、水と硝酸とフッ酸とを混合して化学エッチング用混合液（ $H_2O / HNO_3 / HF$ ）を調製する。

混合比率としては、水/硝酸/フッ酸の含有比率が、 $200 : 1 : 40 \sim 2 : 1 : 4$ の範囲であることが好ましく、 $100 : 1 : 20 \sim 10 : 1 : 2$ の範囲であることがより好ましい。

化学エッチング用混合液にシリコン原料を浸漬すると、(a) HNO_3 によるシリコンの酸化によって、シリコン原料表面に酸化シリコン（ SiO_2 ）層が形成され、さらに、(b) 混合液に含まれるHFによって、 SiO_2 層が溶解し、表面から内部に向かってエッチング反応が進む。その結果、(c) シリコン原料の表面及び内部にナノメートルオーダーの多孔質層が形成され、(a)～(c)の反応が進むにつれて、(d) 残存するシリコンコア層のサイズが減少する。その結果、ナノメートルオーダーの多孔質層を有する多孔質シリコンが得られる。得られた多孔質シリコン（PSi）が発光シリコン粒子の中間原料となる。

以下、「シリコンコア層」を「コア」と、「多孔質シリコン」を「PSi」と、それぞれ略称することがある。

ここで、上記エッチング溶液の水/硝酸/フッ酸の含有比率において、硝酸濃度が低い場合には、(a)の過程に全体の反応が制限される。そこで、エッチング用混合液における硝酸の含有比率を増加させることで、(a)過程での反応が促進され、(b)の過程におけるエッチング反応がより進み、結果として、(d)過程で得られる多孔質シリコンのコアサイズがより減少する。そして、パルスレーザー照射によるシリコンコア層の粉碎によって、最終的に得られる発光シリコン粒子の粒径はより小さくなり、紫外線を照射した場合の発光色が長波長側にシフトする。

なお、エッチングによってシリコンコア層のサイズを減少させる上記以外の他の制御方法としては、硝酸濃度を十分に増やし、かつ、フッ酸濃度をより減少させ、フッ酸濃度の増減による制御を行う手法が挙げられる。

【0019】

混合液の温度は $20 \sim 40$ であることが好ましく、室温（ 25 ）近傍の温度で、特に温度制御を行わない混合液を使用することもできる。

化学エッチング用混合液への浸漬時間は、目的に応じて適宜選択することができる。平均粒子径が数 μm オーダーのシリコン結晶粉末をシリコン原料として用いる場合には、 20 分～ 60 分浸漬することが好ましく、 30 分～ 50 分浸漬することがより好ましい。

化学エッチングをより効率よく、より均一に行なうことができるという観点から、化学エッチング用混合液を攪拌しながらシリコン原料を浸漬することが好ましい。

攪拌は公知の方法で行なうことができる。例えば、化学エッチング用混合液を、手動にてヘラなどで連続的に又は断続的に攪拌する方法、スターラーで攪拌する方法、浸漬に用いる容器として攪拌翼を備えたものを用い、攪拌翼で攪拌する方法等が挙げられる。

【0020】

本実施形態では、PSi粒子の多孔質層をもつコアのサイズを、化学エッチングに用いられる混合液中の HNO_3 濃度、HF濃度の少なくともいずれかを変えることにより、制御することができる。このことを確認するため、以下の処理を行なった。

化学エッチング用混合液は、水を溶媒として、フッ酸（HF）及び酸化剤として硝酸（ HNO_3 ）を、下記表1に示す含有量で混合した混合液A及び混合液Bを用いた。混合液

10

20

30

40

50

Aを用いた場合をエッチング条件(1)と称し、混合液Bを用いた場合をエッチング条件(2)と称する。

【0021】

【表1】

	H ₂ O (ml)	HNO ₃ 50質量% 水溶液(ml)	HF 50質量% 水溶液 (ml)
混合液A	46	5	24
混合液B	46	3	24

10

【0022】

例えば、混合液中のHNO₃濃度を増加させることで、化学エッチングにより形成される多孔質構造の孔のサイズが増大し、結果として、多孔質シリコンを構成するPSi粒子におけるコアのサイズが減少する。コアのサイズが小さくなると、シリコン粒子の量子サイズ効果に起因するエネルギーギャップが増大することになる。つまり、HNO₃濃度を高くすると、エネルギーギャップがより大きくなる。

PSi粒子は中間原料ではあるが、PSi粒子のコアサイズを制御することで、目的物である発光シリコン粒子の発光波長などを制御しうるため、PSi粒子のコアサイズを制御することは重要である。

20

【0023】

- PSi粒子におけるコアサイズ効果の確認 -

化学エッチング用混合液として、上記処方混合液Aと、混合液Bとを用いた。

平均粒子径が約4μmの多結晶Si粉末を、調製した混合液A及び混合液Bに、それぞれ25で40分間攪拌しながら浸漬し、得られたPSi粒子をろ取して、乾燥した。

PSi粒子を紫外ランプ励起下に配置し、発光の様子を観察したところ、エッチング条件(1)により得たPSi粒子は赤色に近い発光色を示し、エッチング条件(2)により得たPSi粒子は発光色が暗褐色であり、両者の対比より、硝酸の含有量がより多い混合液Aを用いて得たPSi粒子はバンドギャップエネルギーがより増大していることが推定された。

30

図1に得られたPSi粒子の発光スペクトルの測定結果を示す。図1の横軸は、発光波長(図1中に「Wave length」と記載)を、縦軸は、発光強度(図1中に「PL (Photo Luminescence) intensity」と記載)を表す。図1のブロードな発光バンドは、量子サイズ効果により高エネルギーシフトした、バンドギャップの間接遷移端からの擬似直接遷移による電子-正孔対再結合によるものである。図1によれば、HNO₃濃度が高い混合液Aを用いて得た粒子は、発光ピーク波長の短波長シフトが観測されており、バンドギャップエネルギーの高エネルギーシフトが生じていると考えられる。このことから、発光のピークシフトはエッチング溶液中のHNO₃濃度を変えることにより、多孔質層内のSiコアのサイズの制御を行った結果であると考えられる。

40

【0024】

既述のように、化学エッチング用混合液にて化学エッチング処理して得られた中間原料である多孔質構造を有するPSi粒子を化学エッチング用混合液からろ別し、乾燥して、次工程である有機基終端シリコン粒子形成工程に付す。

多孔質シリコンは、例えば、250m²/gと非常に大きな表面積を持つため、次工程におけるナノサイズの炭素終端シリコン粒子の生成収量が、従来法に比較して非常に大きくなることも本発明の特徴の一つである。

【0025】

(2. 有機基終端シリコン粒子形成工程)

本工程は、得られた多孔質シリコンを、有機溶媒に浸漬し、有機溶媒を攪拌しながら波

50

長 323 nm 以下の紫外線パルスレーザーを照射して、表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子を得る有機基終端シリコン粒子形成工程である。

本工程では、有機溶媒の存在下で、紫外線パルスレーザーを照射することで、まず、P S i 粒子の表面が炭素終端され、その後、多孔質シリコンを構成するナノシリコンのコア層が粉碎されることにより炭素終端シリコン粒子が得られる。

有機基終端シリコン粒子形成工程では、有機溶媒は、P S i 粒子の分散媒として機能する。

このため、多孔質シリコンのコアサイズを反映して、生成されるナノサイズのシリコン粒子の粒径が決定されるため、前工程で得られた P S i 粒子におけるコアのサイズにより、炭素終端シリコン粒子の粒径を制御できる。シリコン粒子表面では、光化学反応により、有機溶媒中の炭素原子により活性化したシリコン粒子表面の S i 原子が終端され、シリコン粒子表面が炭素原子を含む一価の有機基により終端されたシリコン粒子が生成する。

【0026】

- 有機溶媒 -

本実施形態において用いられる有機溶媒としては特に制限はなく、例えば、1 - オクテン、1 - オクテン、2 - プロペナル、トリクロロエチレン等の不飽和結合を持つ有機溶媒、1 - オクタン、オクタナール、オクタン酸、ジクロロメタン等の飽和結合を持つ有機溶媒、エチルベンゼン、キシレン、ベンズアルデヒド等の芳香族有機溶媒等が挙げられる。S i 原子の終端反応効率を考慮すると不飽和結合を持つ有機溶媒が好ましいが、本工程では、紫外線パルスレーザーによる高エネルギーの光反応を利用するために、分子内に不飽和結合を有しない有機溶媒でも好適な反応が進行する。有機溶媒は必ずしも炭化水素に限定されず、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基などの置換基を有する炭化水素有機溶媒であってもよい。

【0027】

- 紫外線パルスレーザー -

本工程で使用される紫外パルスレーザーのパルス幅は公知のレーザーアブレーション、レーザーフラグメンテーション技術で使われるパルスレーザーのパルス幅と同様のものを用いることができる。例えば、Yan et al., Nature Communication 4, 1695 (2013年)によれば、ミリ(10⁻³)秒パルスレーザーを用いて、シリコン粒子の粉碎を行った例も報告されており、パルス幅がミリ秒以下のレーザー光でもナノ粒子に対して、粉碎と炭素終端を行なうことができるものと考えられる。しかしながら、一般にレーザーアブレーション、レーザーフラグメンテーション技術で使われるパルスレーザーのパルス幅は、ナノ秒からピコ(10⁻¹²)秒程度であり、本発明におけるレーザー光のパルス幅はミリ秒以下であることが望ましく、ナノ秒~ピコ秒のパルス幅のレーザーを用いることがより望ましい。

なお、後述する実施例では、紫外線パルスレーザーのパルス幅は、5ナノ(10⁻⁹)秒を用いており、好適な結果を得ている。

【0028】

本工程で使用される紫外パルスレーザーの波長は323 nm 以下であり、光化学反応を効率よく生起させるという観点からは、300 nm 以下であることが好ましく、280 nm 以下であることがより好ましい。

紫外線パルスレーザーの照射による光化学反応について、有機溶媒として不飽和結合を持つ有機溶媒である1 - オクテンを用いた例で説明する。

粉碎されナノレベルのサイズとなったシリコン粒子の表面に、紫外パルスレーザー照射による1 - オクテンとの光化学反応によってアルキル基が終端される。S i - C 結合エネルギーは3.83 eV (323 nm) であることが、例えば、文献(K. Dohnalova et al., J. Phys. Condens. Matter 26, 173201 (2014年))により知られており、効率的にシリコン粒子の表面のS i 原子を、炭素原子を含む分子で終端するためには、前記S i - C の結合エネルギーを考慮すれば、323 nm 以下の波長のレーザー光が適していることがわかる。従って、本発明では、323 nm

10

20

30

40

50

以下の波長の紫外線パルスレーザーを用いる。後述する実施例では、波長266nmのNd:YAGレーザーの4倍波のパルスレーザーを使用しており、好適な結果を得ている。

【0029】

前工程で得られたPSi粒子に、より均一に紫外線パルスレーザーを照射するため、紫外線パルスレーザーを透過しうる容器、例えば、石英ガラス製の容器にPSi粒子と有機溶媒とを入れ、紫外線パルスレーザーの照射中は、有機溶媒の攪拌を行なうことが好ましい。

有機溶媒の攪拌は、公知の方法で行なうことができる。攪拌の方法としては、マグネティックスターラーを用いた攪拌等が挙げられる。攪拌条件には、特に制限はなく、例えば、500rpm~2500rpmの条件にて攪拌することができ、1000rpm~2000rpmであることが好ましい。

【0030】

紫外線パルスレーザーの照射に用いられるレーザーとしては、波長323nm以下の紫外光を発振しうるレーザーであれば特に制限はなく、例えば、Nd:YAGレーザー、エキシマレーザー：XeCl(308nm)等が挙げられる。

【0031】

紫外線パルスレーザーの好ましい照射条件としては、以下の条件が挙げられる。

照射する紫外線パルスレーザーのエネルギー密度は、 $0.1\text{ J/cm}^2 \sim 1\text{ J/cm}^2$ であることが好ましく、 $0.3\text{ J/cm}^2 \sim 0.7\text{ J/cm}^2$ であることがより好ましい。

パルスレーザーのスポット径としては、0.2mm以上が好ましく、0.5mmがより好ましい。パルス繰り返し周波数は5Hzが好ましく、15Hz以上がより好ましい。照射時間は1時間以上が好ましく、3時間以上がより好ましい。

【0032】

以上のような照射条件にて、有機溶媒中でPSi粒子に紫外線パルスレーザーを照射することで、PSi粒子の粉碎と、表面Siの炭素原子を含む有機基による終端が行なわれ、粒子径がナノオーダーの炭素終端シリコン粒子が製造される。

【0033】

(3. 有機基終端シリコン粒子分離工程)

得られた炭素終端シリコン粒子は、有機溶媒中に分離物として存在している。また、有機溶媒中には、粉碎されたPSi粒子粉末残渣など、発光に関与しない粒子も存在する。このため、有機溶媒中から、目的物である炭素終端シリコン粒子のみを分離して取り出すことが好ましい。

したがって、紫外線パルスレーザーの照射後に、残留物であるPSi粉末残渣等の不純物は、遠心分離、メンブレンフィルタによる過等の手段により取り除く、有機基終端シリコン粒子分離工程を行なうことが好ましい。有機基終端シリコン粒子分離工程では、遠心分離、メンブレンフィルタによる過等の公知の方法により不純物を除去し、平均粒子径が1nm~10nm程度の炭素終端シリコン粒子のみを含む分散液を得ることが好ましい。

【0034】

- シリコン粒子表面の終端の確認 -

得られた平均粒子径が1nm~10nm程度のシリコン粒子表面が炭素原子を含む有機基で終端されていることは、例えば、フーリエ赤外分光測定(FTIR)を行なうことで確認することができる。

即ち、NaCl結晶基板に得られた炭素終端シリコン粒子の分散液を滴下し、乾燥させて得た膜を測定対象とし、FTIRスペクトルを測定する。このとき、Si-C、Si-CH₃などの結合の振動モードに起因するピークが観測されることで、シリコン粒子表面のSi原子が炭素終端されていることが確認できる。

【0035】

粒径がナノオーダーであり、表面が炭素終端されたシリコン粒子は、紫外線の照射によ

10

20

30

40

50

り発光する発光シリコン粒子として有用である。

炭素終端シリコンナノ粒子の粒径がナノオーダーであることは、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行うことで確認できる。

即ち、作製したシリコンナノ粒子分散溶液を、透過型電子顕微鏡用グリッドに滴下、乾燥した試料を観測することで、TEM画像において、より濃度の高い箇所として、ナノシリコン粒子の存在が示される。このことから、直接的に粒径を確認できる。そして、結晶格子による電子線の回折・干渉によるシリコンの格子像を観測し、粒子がシリコン単結晶により構成されていることを確認できる。

【0036】

なお、得られた炭素終端シリコン粒子は、PSi粒子中のシリコン原料コアの粉碎物であり、このため、得られる炭素終端シリコン粒子のサイズは、中間原料であるPSi粒子のサイズに依存することが確認された。

即ち、既述の混合液A及び混合液Bを用いて得られたPSi粒子を原料として得た炭素終端シリコン粒子に紫外線ランプにより紫外線を照射すると、混合液Aを用いた中間原料から得られた炭素終端シリコン粒子は発光色が赤色であり、混合液Bを用いた中間原料から得られた炭素終端シリコン粒子は発光色が橙色であることが確認された。

ナノサイズの炭素終端シリコン粒子は、PSi粒子を構成するSiコア結晶の粉碎によって生成されると考えられるため、この発光色の変化は、 HNO_3 等の濃度変化に伴う粒子のサイズの変化を反映したナノサイズ炭素終端シリコン粒子のサイズ変化によるものと考えられる。

以上の結果から、本発明の発光シリコン粒子の製造方法において、出発材料であるシリコン原料からPSi粒子を作製する際に行なわれる化学エッチングの条件を制御して、中間原料であるPSi粒子の粒子径を制御することにより、ナノサイズの炭素終端シリコン粒子の発光色が制御できることが示された。

【0037】

〔発光シリコン粒子〕

本発明の発光シリコン粒子は、平均粒子径が $1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ であり、表面のSiが炭素原子を含む一価の有機基により終端されている、紫外線照射により波長 $300\text{nm} \sim 900\text{nm}$ にピーク波長を有する光を発する発光シリコン粒子である。

シリコン粒子としては、紫外線照射によりピーク波長を中心とした発光スペクトルの半値全幅が $400\text{meV} \sim 600\text{meV}$ であることが好ましく、 $500\text{meV} \sim 550\text{meV}$ であることがより好ましい。

発光シリコン粒子を終端する炭素原子を含む一価の有機基としては、アルキル基、アルデヒド基、カルボキシル基、及びクロロアルキル基からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい態様である。

本発明の発光シリコン粒子は、紫外線照射により、可視から近赤外領域の波長光を発光し、発光効率が良好である。

本発明の発光シリコン粒子は、好ましくは既述の本発明の発光シリコン粒子の製造方法により得られた発光シリコン粒子である。

【実施例】

【0038】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はその主旨を超えない限り、以下の実施例に制限されない。

【0039】

〔実施例1、2〕

(多孔質シリコン粒子 (PSi粒子) 形成工程)

直径： $4\mu\text{m}$ 以下の多結晶Si粉末 (Vesta Ceramics) を、水/硝酸/フッ酸 ($\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3 / \text{HF}$) を含有する化学エッチング用混合液に浸漬した。

混合液の調製に用いた試薬は、硝酸 (HNO_3 : 和光純薬工業 (株))、フッ化水素 (HF : 関東化学 (株)) である。

10

20

30

40

50

混合液における各成分の含有比を下記表 2 に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

	H ₂ O (ml)	HNO ₃ 50質量% 水溶液(ml)	HF 50質量% 水溶液 (ml)
混合液A	46	5	24
混合液B	46	3	24

10

【 0 0 4 1 】

混合液に多結晶シリコン粉末を浸漬した後、テフロン（登録商標）製ヘラにより攪拌しながら 40 分間浸漬することで、化学エッチング反応としてのステインエッチング反応を行った。この過程により多孔質 Si (P S i) 粒子が作製される。

ステインエッチング後、得られた P S i 粉末試料を取り出し、室温にて自然乾燥した。

混合液 A を用いたエッチング条件 (1)、混合液 B (2) を用いたエッチング条件により作製した P S i 粉末の紫外ランプ照射時の発光の様子を目視にて観察したところ、エッチング条件 (1) により作製した粉末は赤色の発光が観察され、エッチング条件 (2) により作製した粉末は暗褐色の発光が観察された。

20

P S i 粉末の紫外ランプ照射時の発光スペクトルを図 1 に示す。

中間原料である P S i 粒子においても、化学エッチング用混合液における硝酸濃度の制御により粒子サイズを変更することで、発光色の変化が見られた。

【 0 0 4 2 】

(有機基終端シリコン粒子形成工程)

石英セル (高さ 45 mm、12.5 mm 角、厚さ 1.25 mm) 内に 1 - オクテン (関東化学) 3 ml を用意し、上記で作製した P S i 粉末試料を分散させる。

P S i 粉末分散液をマグネティックスターラー (型番: S R S 0 1 1 A A (商品名), A D V A N T E C 社製) にて、1500 rpm で攪拌しながら、Nd : Y A G レーザー (M i n i l i t e I (商品名)、C o n t i n u u m 社製) にて、紫外パルスレーザー光 (波長: 266 nm, パルス幅: 5 ナノ秒) を照射した。

30

照射条件は、レーザーパワー: 20 mW、レーザースポット径: ~ 0.6 mm、パルス繰り返し周波数 15 Hz、照射時間: 3 時間とした。

【 0 0 4 3 】

レーザーを照射後、P S i 粉末分散液から、遠心分離器にてメンブレンフィルタ (孔径 100 nm) を用いて残留の P S i 粉末を除去し、ナノサイズの炭素終端シリコン粒子分散液を得る。

エッチング条件 (1)、エッチング条件 (2) により得られた P S i 粒子を用いて作製した炭素終端シリコン粒子の紫外ランプ照射時の発光の様子を目視にて観察したところ、エッチング条件 (1) により作製した炭素終端シリコン粒子はオレンジ色の発光が観察され、エッチング条件 (2) により作製した炭素終端シリコン粒子は赤色の発光が観察された。

40

得られた炭素終端シリコン粒子の紫外ランプ照射時の発光スペクトルを図 2 に示す。図 2 の横軸は、発光波長 (図 2 中に「W a v e l e n g t h」と記載) を、縦軸は、発光強度 (図 2 中に「P L i n t e n s i t y」と記載) を表す。

また、発光スペクトルから得られた各エッチング条件での P S i 粉末及び、ナノサイズの炭素終端シリコン粒子分散液のピークエネルギー及び半値全幅を下記表 3 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 3】

	PSi粉末		ナノサイズ 炭素終端シリコン粒子	
	エッチング 条件(1)	エッチング 条件(2)	エッチング 条件(1)	エッチング 条件(2)
ピークエネルギー [eV] (ピーク波長 [nm])	1.78 (700)	1.70 (730)	1.91 (650)	1.82 (680)
スペクトル半値全幅 [meV]	590	570	550	510

10

【0045】

以上の結果より、本発明の方法によれば、紫外線照射により発光する炭素終端シリコン粒子が得られること、発光色は、化学エッチング処理時における硝酸濃度、フッ酸濃度により制御しうることが確認された。

なお、図2及び表3によれば、本発明の製造方法で得られた炭素終端シリコン粒子に対し、紫外線照射により発光したピーク波長を中心とした発光スペクトルの半値全幅は、510 meV ~ 550 meVであった。

公知の製造方法、例えば、非特許文献2に記載された、多孔質シリコン粒子を可視光波長のレーザーによりアブレーションして作製されたナノサイズ発光シリコン粒子における発光の半値全幅は、主たるピークに着目しても740 meV程度であり、観察される2つのピークを考慮した半値全幅は1430 meVであることを考慮すれば、従来法で得られた発光シリコン粒子の発光がブロードであるのに対して、本発明の製造方法により得られた炭素終端シリコン粒子は、紫外線照射によりシャープな発光を示すことが分る。

20

【0046】

(炭素終端シリコン粒子における表面終端の確認)

本発明の手法により作製したナノサイズ炭素終端シリコン粒子の表面終端状態の解析を目的として、試料に対してフーリエ赤外分光測定(F T I R)測定を行った。

- 実験方法 -

ここで、エッチング条件(1)により作製したナノサイズ炭素終端シリコン粒子を試料として用いた。

30

測定は、ThermoFisher Scientific Nicolet社製のMagna 560を用いて行った。ここで、NaCl結晶基板に炭素終端シリコン粒子分散液を滴下、乾燥させた試料に対して測定を行った。

【0047】

本実施例のエッチング条件(1)により作製した炭素終端シリコンナノ粒子の粒径を、透過型電子顕微鏡(日本電子製: JEM-2010、加速電圧200 keV)にて観測を行った。試料は、シリコンナノ粒子分散溶液を、透過型電子顕微鏡用グリッドに滴下、乾燥した試料を使用した。TEMによる画像を図4に示す。図4のTEM画像において、より濃度が高く見える箇所がシリコン粒子であり、TEM画像に、より濃度の高い粒子の端部を明確にするための白線を付与した。図4に示すTEM画像より、粒径2.5~3.5 nm程度の粒子が観測された。このことから、シリコン粒子がナノオーダーの粒径であることが確認された。

40

また、Si結晶の(220)面、(311)面に対応するそれぞれ0.19 nm及び、0.17 nmの格子縞が観測されたことから、粒子はSi結晶であることがわかった。以上の観測結果より、作製された炭素終端シリコン粒子は、粒径が数nmオーダーの単結晶シリコン粒子であることが確認できた。

【0048】

図3にFTIRスペクトル測定結果を示す。図3の結果より、スペクトルピークの同定を行った結果、Si-C, Si-CH₃などの結合の振動モードに起因するピークが観測

50

され、本ナノ結晶 Si 粒子の表面が炭素終端されていることがわかった。

一方では、Si-O-Si、O-Si-Hなどの酸素や水素との結合の振動モードに起因したピークも見られたことから、酸素終端されたナノサイズシリコン粒子も一部存在することが確認された。これらの酸素終端粒子は、測定のための試料作製時に有機溶媒を乾燥させた際に、表面欠陥を含むシリコン粒子が空気中の酸素と結合したために生じた可能性が考えられる。

なお、図3におけるFTIRスペクトルのそれぞれのピークは、文献(Kusova et al., ACS Nano 4, 4495 (2010), Shirahata et al., Green Chemistry, 第12巻、p2139 (2010年))の記載に準拠して同定を行った。

【0049】

〔比較例1、比較例2〕

有機基終端シリコン粒子形成工程における紫外線パルスレーザー照射の効果を確認するため、パルスレーザーの照射波長を、実施例1～2の波長である266nmに代えて、532nm、及び355nmとして、照射条件を下記表4に記載の条件とした以外は、実施例1と同様にして炭素終端シリコン粒子を得た。波長532nmのパルスレーザーを照射して比較例1の炭素終端シリコン粒子を、波長355nmのパルスレーザーを照射して比較例2の炭素終端シリコン粒子を得た。表4には、実施例1に使用した紫外線パルスレーザー照射条件を併記した。

【0050】

【表4】

	パルスレーザー 照射光波長	スポット径 [mm]	パワー [mW] @15Hz	エネルギー密度 [J/cm ²]
実施例1	266 nm	~0.6	20	0.5 J/cm ²
比較例1	355 nm	~1	90	0.6 J/cm ²
比較例2	532 nm	~2	150	0.3 J/cm ²

【0051】

得られた炭素終端シリコン粒子に紫外線を照射して粒子の発光の様子を目視で観察したところ、パルスレーザーの照射波長が532nm、及び355nmである比較例1及び比較例2のシリコン粒子では、発光が確認されず、発光シリコン粒子が生成されていないことが確認された。

このことから、紫外線パルスレーザーとしては、266nmの紫外光を照射することが、発光シリコン粒子生成に重要であることが確認された。一方、波長323nmよりも長波長である335nmの光を照射しても、発光シリコン粒子は生成されないことが確認された。

この作用は明らかではないが、Si-C結合エネルギーは、323nmの光子エネルギーと一致しており、Si-C結合を生じさせる、即ち、発光シリコン粒子として有用な炭素終端シリコン粒子を生成するためには、光反応を生起させ得る323nm以下の光照射の必要があるためと考えられる。以上、実施例1、実施例2と、比較例1、比較例2との対比より、本発明の炭素終端発光ナノシリコン粒子の生成には、波長323nm以下の紫外線照射による光化学反応が関与していることが明らかであると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明の製造方法により得られる発光シリコン粒子は、化学エッチング条件により発光色の制御が可能であり、紫外、可視、近赤外域LED、紫外、可視、近赤外域レーザーダ

10

20

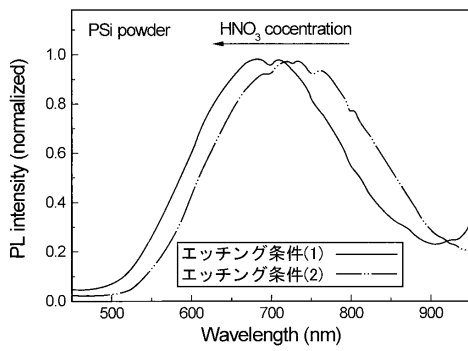
30

40

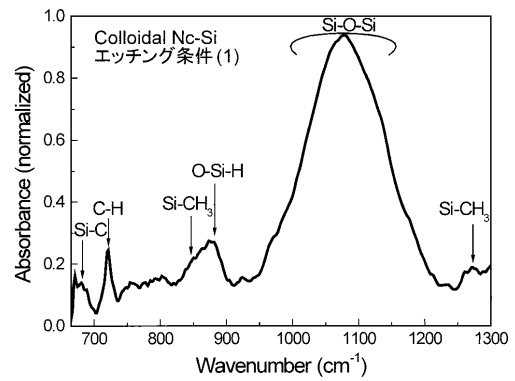
50

イオード、無機ELパネル、バイオイメージング用ラベリング発光マーカー、太陽電池等の各種の分野に好適に利用される。

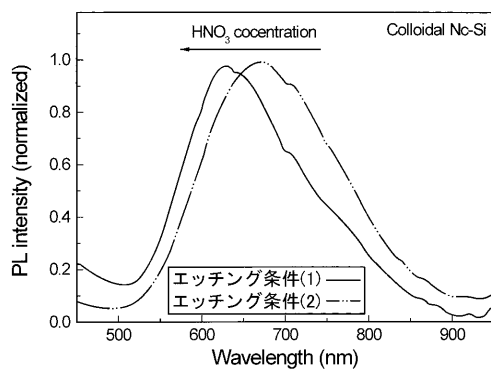
【 図 1 】



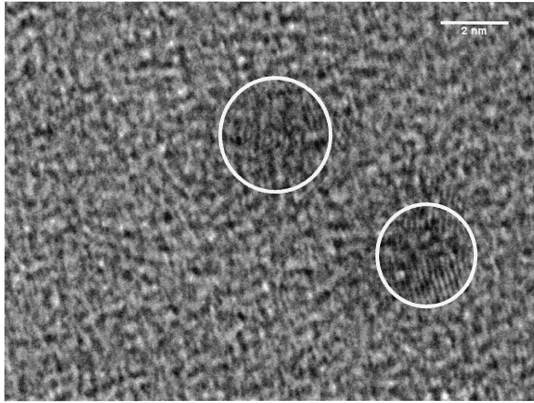
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-167175(JP,A)
特開2006-077124(JP,A)
特開2006-152032(JP,A)
国際公開第2009/060820(WO,A1)
特開2015-054793(JP,A)
特開2010-188497(JP,A)
特表2010-525554(JP,A)
米国特許出願公開第2007/0196297(US,A1)
袁澤、外2名、多孔質Siの液中レーザーアブレーションによる白色発光Siナノ粒子の作製、平成27年電気学会全国大会講演論文集、2015年3月5日、pages 117-118
Toshihiro Nakamura et.al, High-yield preparation of blue-emitting colloidal Si Nanoparticles by selective laser ablation of porous silicon in liquid, NANOTECHNOLOGY, UK, 2014年7月11日, 25(27), 275602

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89
C01B33/02
CAplus/REGISTRY(STN)