

「自己組織化プロセスに有用なシリコンナノ結晶の機能開発」

神戸大学大学院工学研究科

加納 伸也

1 研究の背景と目的

半導体結晶のサイズを励起子のボーア半径以下に縮小した、半導体ナノ結晶に注目が集まっている。ナノ結晶を溶液中に均一に分散させた溶液(ナノ結晶コロイド溶液)を使うと、塗布プロセスで安価に半導体素子の作製が可能となる。溶液中に分散した半導体ナノ結晶を実際の電子素子へと応用するためには、ナノ結晶の選択的な配置が重要である。通常の塗布プロセスでは基板全体にナノ結晶が塗布されるため、一部分にナノ結晶を集積させたような電子素子を構築することは難しい。

この課題を解決する方法のひとつとして、自己組織化プロセスが盛んに研究されている。自己組織化とは、自発的に材料同士が集まりある高次構造体を形成する現象を指し、自然界では一般的に起こっている現象である。ナノスケールでの高次構造体を組み上げるには、自己組織化プロセスは非常に有力な手法であると言われている。この自己組織化プロセスに着目して、ナノ材料を用いた電子・光学素子の開発が世界中で進められている。

今回の研究では、この自己組織化プロセスに有用なナノ結晶材料を開発することを目的とした。我々の研究グループでは、ホウ素原子とリン原子を同時にドーピングしたシリコンナノ結晶(不純物同時ドーピングシリコンナノ結晶)を独自に開発している。この不純物同時ドーピングシリコンナノ結晶を表面有機分子修飾することで、自発的に狙った場所にナノ結晶が集積されるような、自己組織化プロセスが使えるナノ結晶材料を形成する。このようなナノ材料が形成できれば、ナノ結晶を用いた新奇的なナノデバイス構築だけでなく、バイオイメージングへの応用も期待できる(図1)。

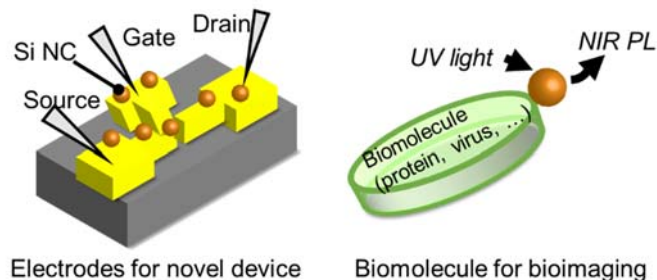


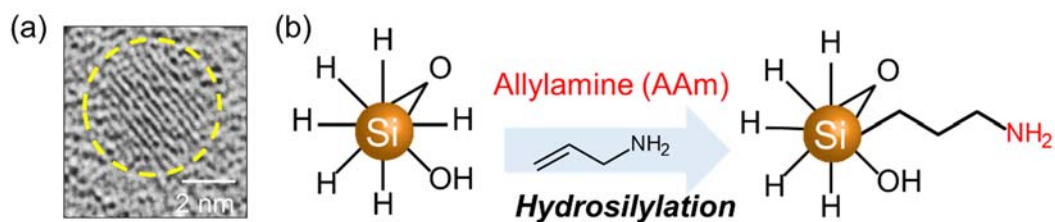
図1 シリコンナノ結晶の自己組織化の応用例。

2 研究方法・研究内容

不純物同時ドーピングシリコンナノ結晶は、以下の方法で作製した。まず、シリコン、ホウ素、リン、二酸化シリコンを同時にスパッタリングして、シリコン、ホウ素、リン、酸素の原子が混ざった薄膜(Borophosphosilicate film)を形成した。この薄膜を窒素中で1100℃、30分アニールした。このアニール処理により、薄膜中にシリコンが結晶化し、シリコンナノ結晶が形成される。アニール処理後は、酸化したシリコン中に、シリコンナノ結晶が内包されている状態となる。その後、シリコンナノ結晶を取り出すために、フッ化水素酸で酸化したシリコン層をエッチングする。この際に、本シリコンナノ結晶は、高濃度のホウ素とリンを含んだシリコン層で表面が覆われていて、フッ化水素酸のエッチングに耐える。そのため、シリコンナノ結晶がフッ化水素酸の溶液中に分散する。その後、メタノールを用いて遠心分離器でフッ化水素酸の溶液を置換することで、メタノール中に分散した不純物ドーピングシリコンナノ結晶コロイド溶液を得る。図2(a)に、このシリコンナノ結晶の透過型電子顕微鏡像を示した。結晶性の非常に高い、シングルナノメートルスケ

ールの結晶が得られていることがわかる。今回使用したシリコンナノ結晶の粒径は、 4.4 ± 0.7 nmであった。

本研究では、この不純物ドーパドシリコンナノ結晶の表面を、有機分子で修飾することを試みた。フッ化水素酸によるエッチング直後は、シリコンナノ結晶表面のシリコン原子は水素原子で終端されていることが、赤外吸収スペクトルからわかる。このSi-Hと有機分子とを、ヒドロシリル化反応させることで、シリコンナノ結晶表面に種々の官能基を付与することができる。ここではまず、有機分子としてallylamineを選択した。これは、アミノ基をシリコンナノ結晶に付与することを目的としている。反応の模式図を図2 (b)に示した。



ヒドロシリル化反応は、窒素で満たしたグローブボックス内で行った。Allylamine とシリコンナノ結晶溶液を混合し、 30°C で30分加熱した。その後、遠心分離によりAllylamine とシリコンナノ結晶を分離した。最後に、水にシリコンナノ結晶を分散させた。作製した表面修飾シリコンナノ結晶の表面状態は、シリコンナノ結晶を塗付した薄膜の赤外吸収スペクトルから判断した。また、シリコンナノ結晶の発光特性が変わっていないかを確認するために、発光スペクトル測定(励起波長： 405 nm)を行った。

作製したシリコンナノ結晶を自己組織的に選択吸着させる実験は、以下のように行った。まず、3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane (GOPTS)の単分子膜を溶融石英基板上に形成する。溶融石英基板を洗浄後、GOPTSのメタノール溶液中に浸漬させる。これにより、溶融石英基板上にGOPTSの単分子膜が形成される。続いて、この基板をAllylamine修飾したシリコンナノ結晶溶液に浸漬させる。このGOPTS分子が末端に有するエポキシ基と、Allylamine修飾されたシリコンナノ結晶が有するアミノ基が反応し、共有結合をつくる。図3に一連の反応の模式図を示した。原子間力顕微鏡 (AFM) を使って試料の表面形状を評価し、シリコンナノ結晶の吸着の様子を確認した。

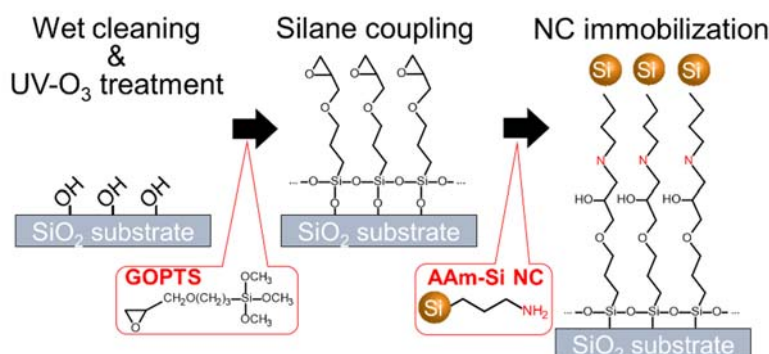


図3 表面修飾シリコンナノ結晶の基板への吸着方法。

3 研究成果

表面修飾前後のシリコンナノ結晶塗布薄膜の赤外吸収スペクトルを図4に示す。表面修飾前のシリコンナノ結晶塗布薄膜(Bare Si NC)には、Si-H結合の振動モードの吸収に起

因する吸収ピークが確認できている。表面修飾後のシリコンナノ結晶塗布薄膜(AAm-Si NC)では、Si-C結合の振動モードに起因するとみられる吸収ピークが3つ現れている。しかし、元々のシリコンナノ結晶塗布薄膜に存在する、B-O結合やP=O結合といった振動モードと近い位置にピークが存在しているため、赤外吸収スペクトルから、明確に図2に示すような反応が起こっているかを判断することは難しい。発光スペクトルを確認したところ、発光ピークエネルギー位置が若干シフトしているが、元の赤外発光特性は維持されており、シリコンナノ結晶は表面修飾処理後の溶液中に存在していることがわかる。

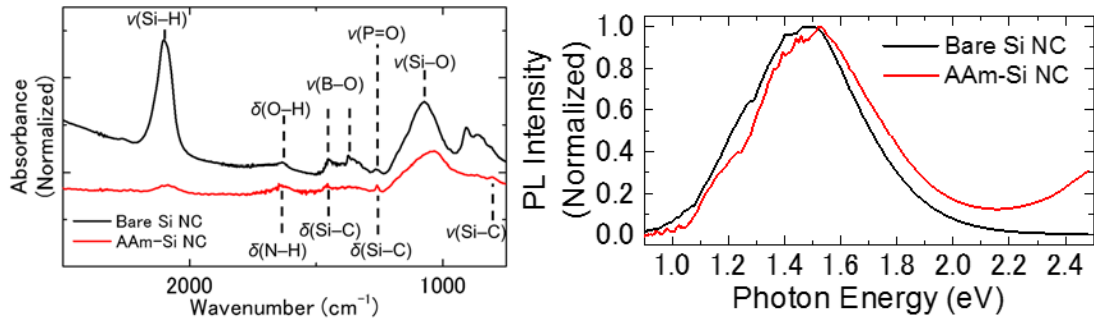


図4 表面修飾前後のシリコンナノ結晶の赤外吸収スペクトル(左)と発光スペクトル(右)。

表面修飾したシリコンナノ結晶を、自己組織化単分子膜上に選択的に吸着させた結果を以下に示す。GOPTS 単分子膜が形成された熔融石英基板を表面修飾シリコンナノ結晶溶液に浸漬させて形成した試料(AAm-Si NC on SAM/SiO₂)以外に、比較対象として、熔融石英基板(SiO₂)、GOPTS 単分子膜が形成された熔融石英基板(GOPTS SAM/SiO₂)、GOPTS 単分子膜が形成された熔融石英基板を表面修飾前のシリコンナノ結晶溶液に浸漬させた試料(Bare Si NC on SAM/SiO₂)を準備した。各試料の表面のAFM像を図5に示した。全て同じカラースケールで表示している。明瞭にGOPTS 単分子膜とAllylamine 表面修飾がされている場合で、シリコンナノ結晶の吸着数が増加していることがわかる。これは、今回行った表面修飾処理によって、シリコンナノ結晶がAllylamine で表面修飾できていること、および、そのAllylamine とGOPTS 単分子膜が化学的に結合していることを示唆している。

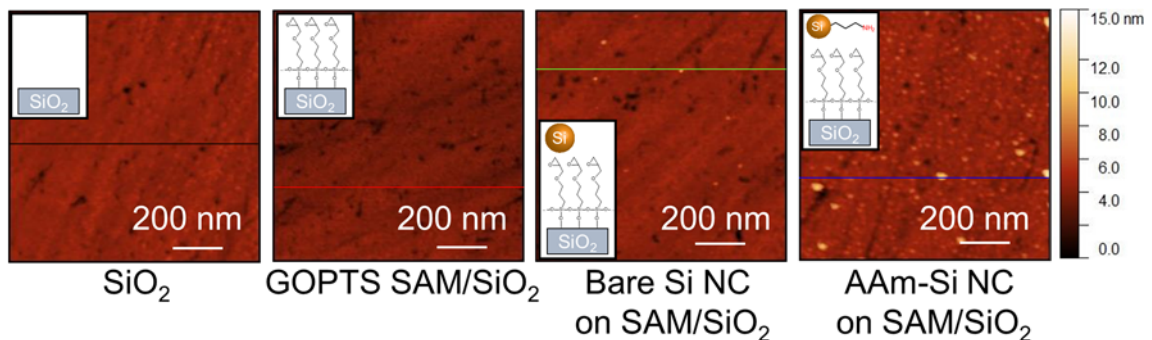


図5 各試料の原子間力顕微鏡像。

図6にAFM像の断面形状を示した。図5中の実線が、断面形状を取った個所に対応している。熔融石英基板、GOPTS 単分子膜付き熔融石英基板は、表面粗さが±1 nm程度に収まっている。これは、熔融石英基板自体の凹凸であると考えられる。一方、シリコンナノ結晶の吸着している部分の断面形状を示した残り二つの基板では、粒子高さが4-5 nmであることがわかる。これは、シリコンナノ結晶1つの大きさとよく一致している。この結果は、基板の上に凝集することなく均一にシリコンナノ結晶が展開できていることを示している。

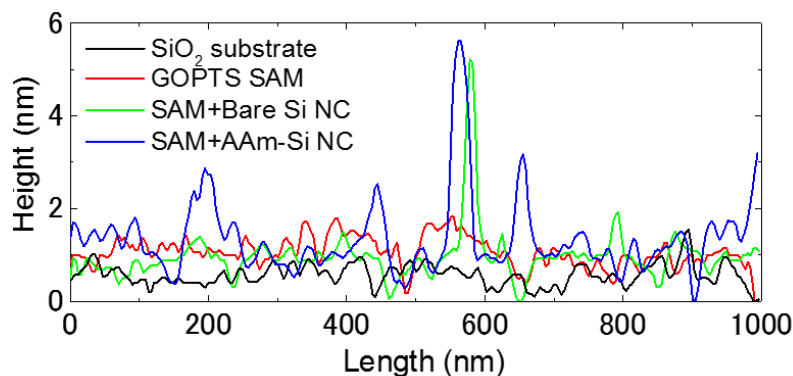


図6 図5に示したAFM像の断面形状プロファイル。

本研究では、同様の手法により、allylamine分子以外にも、カルボキシル基を有する acrylic acid での表面修飾を行い、(3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS)単分子膜上への選択吸着能を確認した。以下に反応のプロセスのみを記載する。

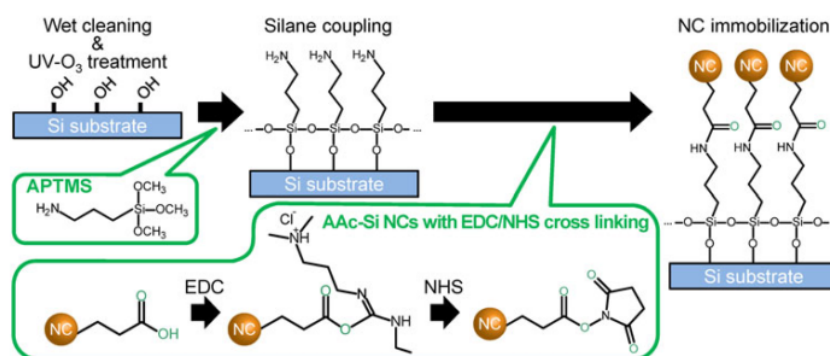


図7 Acrylic acid を用いたシリコンナノ結晶の表面修飾および表面修飾後のシリコンナノ結晶の APTMS 単分子膜への吸着方法。

4 生活や産業への貢献および波及効果

シリコンナノ結晶コロイドは、一般に広く研究が進められている化合物半導体ベースのナノ結晶コロイドと比較して、生体への毒性が低い。このような観点から、シリコンナノ結晶コロイドは、将来の応用利用に向けたナノ材料であると考えられる。今回、表面修飾を行うことで、シリコンナノ結晶に選択吸着能を付与することができた。この結果を利用すると、図1に示したようなシリコンナノ結晶を用いた電子素子やバイオイメージングへの応用が期待できる。

参考文献

- Takashi Kanno, Shinya Kano, Hiroshi Sugimoto, Yasuhiro Tada, and Minoru Fujii, “Water-dispersible near-infrared luminescent silicon nanocrystals—immobilization on substrate”, MRS Communications, 6, pp. 429-436 (2016).
- Yasuhiro Higashikawa, Yasuo Azuma, Yutaka Majima, Shinya Kano, and Minoru Fujii, “Integration of Colloidal Silicon Nanocrystals on Metal Electrodes in Single-Electron Transistor”, Appl. Phys. Lett., 109, 213104 (2016).