OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	切粉からのシリコンナノ粒子の創製と応用
Author(s)	前田, 譲章
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/54038
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

様式3

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　前田　譲章　）	
論文題名	切粉からのシリコンナノ粒子の創製と応用

論文内容の要旨

シリコンナノ粒子は、量子サイズ効果による広いバンドギャップや、大きい表面積、高い反応性、生体親和性など、数々の重要な物性を有している。それらの重要な物性と併せて、シリコンはクラーク数が高く、地球上に豊富に存在し、かつ超高純度で生産できるため、電子、光学、生物、医療など多様な分野での応用が期待されている。本研究では、産業廃棄物であるシリコン切粉を原料として、大量生産が可能な非真空プロセスであるビーズミル粉砕法を用いてシリコンナノ粒子を作製し、その物性を観測するとともに発光材料や太陽電池への応用を検討した。

n型単結晶シリコンの切粉を乾燥後、ZrO_2ビーズで粉砕した。得られたシリコンナノ粒子の透過型電子顕微鏡像からは直径5 nm以下のシリコンナノ結晶が多数確認された。徐々にビーズ径を小さくしながら粉砕回数を重ねると、得られるシリコンナノ粒子の平均結晶子サイズがより小さくなった。また、シリコンナノ粒子のフッ化水素酸処理によってシリコンナノ粒子表面のSiO_2が除去され、大気に1週間暴露しても酸化膜厚は1 nm以下であった。

一段階粉砕したシリコンナノ粒子をHF水溶液で処理した後のシリコンナノ粒子を含むエタノール分散液は、波長365 nmの紫外線照射によって緑色の発光を示した。フォトルミネッセンス（PL）スペクトルの入射光エネルギー依存性から、この緑色の発光は、量子サイズ効果により粒径とともに変化するシリコンナノ粒子のバンドギャップ間の遷移によるものであると結論した。また、二段階粉砕シリコンナノ粒子のエタノール分散液では、PLスペクトルのピーク位置が一段階粉砕から得られたものよりも高エネルギー側にシフトしており、この結論を支持している。

シリコンナノ粒子から水／ヘキサン液液分配によって得られたシリコンナノ粒子を含むヘキサン分散液は、波長365 nmの紫外線照射によって強い青色の発光を示した。PLスペクトルの形状は入射光のエネルギーやシリコンナノ粒子の粒径に依存しなかったが、PL強度はシリコンナノ粒子の粒径に伴って変化した。また、PLスペクトルと吸収スペクトルはいずれも振動構造を有しており、それぞれ9,10—ジメチルアントラセン（DMA）分子の基底状態、励起状態における振動エネルギーと一致した。濃縮したヘキサン溶媒のPLスペクトルやシリコンナノ粒子のフッ硝酸エッチングなどから、シリコンナノ粒子を含むヘキサン分散液の青色発光はヘキサン溶媒中の不純物であるDMA分子の発光が、シリコンナノ粒子上への吸着によって、約3000倍に増強されたものであることが分かった。このPL増強は、シリコンナノ粒子の表面にDMA分子が吸着することでDMA分子の遷移確率が大きく増大したことに起因していると結論した。

p型シリコンナノ粒子／n型シリコン構造の電流—電圧曲線は整流性を示し、光電変換素子として機能した。また、硝酸酸化法によって、p型シリコンナノ粒子／n型シリコン構造の直列抵抗が低減し、太陽電池特性が向上した。ダイオードの直列抵抗が低減した原因は、硝酸酸化後の加熱処理によって硝酸酸化膜が融解してシリコンナノ粒子間およびシリコンナノ粒子／シリコン基板間の電気的コンタクトが向上したことによると結論した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（前田譲章）			
	（職）		氏　名
論文審査担当者	主査	教授	小林 光
	副査	教授	松本卓也
	副査	教授	上田貴洋

論文審査の結果の要旨

本論文では、シリコン切粉からシリコンナノ粒子を創製する方法を開発し、創製したシリコンナノ粒子を発光材料及び太陽電池材料に利用すると共に、その物性を詳細に観測、解析した。

シリコンインゴットをワイアーソーで切断してシリコンウェーハを製造する際に多量生成するシリコン切粉を洗浄し、その後ビーズミル粉砕法を用いてシリコンナノ粒子を得た。得られたシリコンナノ粒子の透過型電子顕微鏡像から、直径5 nm以下のシリコンナノ結晶が多数確認された。徐々にビーズ径を小さくしながら粉砕回数を重ねると、得られるシリコンナノ粒子の平均結晶子サイズがより小さくなった。また、シリコンナノ粒子のフッ化水素酸処理によってシリコンナノ粒子表面のSiO_2が除去され、大気に1週間暴露しても酸化膜厚は1 nm以下であった。

形成したシリコンナノ粒子をHF水溶液で処理した後のシリコンナノ粒子を含むエタノール分散液は、紫外線照射によって緑色の発光を示した。フォトルミネッセンス（PL）スペクトルの入射光エネルギー依存性から、この緑色の発光は、量子サイズ効果により粒径とともに変化するシリコンナノ粒子のバンドギャップ間の遷移によるものであることが分かった。シリコンナノ粒子の粒径が小さくなると共に、PLエネルギーが増大して、バンドギャップ間の遷移であることが証明された。

シリコンナノ粒子を含むヘキサン分散液は、紫外線照射によって強い青色の発光を示した。PLスペクトルの形状は入射光のエネルギーやシリコンナノ粒子の粒径に依存しなかったが、PL強度はシリコンナノ粒子の粒径に伴って変化した。また、PLスペクトルと吸収スペクトルはいずれも振動構造を有しており、それぞれ9,10—ジメチルアントラセン（DMA）分子の基底状態、励起状態における振動エネルギーと一致した。シリコンナノ粒子を含むヘキサン分散液の青色発光はヘキサン溶媒中の不純物であるDMA分子の発光が、シリコンナノ粒子上への吸着によって、約3000倍に増強されたものであることが分かった。このPL増強は、シリコンナノ粒子の表面にDMA分子が吸着することでDMA分子の遷移確率が大きく増大したことに起因していると結論した。

上述のように本論文では、シリコンナノ粒子の創製法を開発し、形成したシリコンナノ粒子の物性、特に発光特性を詳細に解析して、種々の新規の知見を得た。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。