

SiO_x ナノ構造形成のための 急速酸化反応条件の検討

令和3年度
三重大学大学院 工学研究科
博士前期課程 分子素材工学専攻
生物機能工学講座
研究領域 F: 先進物質・先進材料
分析環境化学研究室

420M330 菅沼 康太

目次

1. 序論.....	6
1.1. ナノ材料研究.....	6
1.2. シリカ材料の構造.....	7
1.3. 非晶質シリカの形成法.....	7
1.3.1. 溶融法.....	7
1.3.2. 気相法.....	7
1.3.3. ゼル・ゲル法.....	8
1.3.4. 乾式法.....	8
1.3.5. 湿式法.....	8
1.4. シリカナノ材料の研究開発.....	9
1.5. SiO _x ナノワイヤーの形成法.....	10
1.5.1. レーザーアブレーション法.....	10
1.5.2. 熱蒸発法(PVD 法).....	11
1.5.3. 化学気相成長法(CVD 法).....	12
1.5.4. 急速熱処理法.....	13
1.6. SiO _x ナノワイヤーの成長機構.....	14
1.7. 当研究室での SiO _x ナノワイヤーの形成(急速酸化反応).....	15
1.8. シリカ材料の構造解析.....	16
1.9. 本研究の目的と概要.....	17
1.10. 実験試薬・使用機器.....	18
1.10.1. 実験試薬.....	18
1.10.2. 使用機器.....	18
2. シリコン粉末と酸化銅(II)を用いた急速酸化反応における SiO _x ナノワイヤーの高効率形成条件探索.....	20

2.1 序論	20
2.2. 原料粒径を微細化した実験	20
2.2.1. 粒径の微細化方法	20
2.2.2. 実験	21
2.2.3. 結果	22
2.2.4. 考察	25
2.3. SiO _x ナノワイヤー成長空間の制限	26
2.3.1. 目的	26
2.3.2. 実験	26
2.3.3. 結果	27
2.3.4. 考察	27
2.4. SiO _x ナノワイヤー成長空間の拡大	28
2.4.1. 目的	28
2.4.2. 実験	28
2.4.3. 結果	29
2.4.3.1. SEM 観察	30
2.4.3.2. TEM 観察	32
2.4.3.3. XPS スペクトル分析	33
2.4.3.4. PL 測定	34
2.4.4. 考察	35
3. SiO _x ナノ構造形成のための急速酸化反応条件の検討	37
3.1. 序論	37
3.2. 実験	37
3.3. 結果	38
3.3.1. 光学写真、反応場観察による分析	38
3.3.2. SEM 観察	40

3.3.3. TEM 観察	42
3.3.4. XPS 分析	44
3.3.5. XRD パターン分析	45
3.3.6. EPMA 分析	47
3.3.7. PL 測定	48
3.3.8. 考察	50
3.5. 真空雰囲気下での熱処理による改質	53
3.5.1. 目的	53
3.5.2. 実験	53
3.5.3. 結果	54
3.5.3.1. 真空熱処理前後の光学写真	54
3.5.3.2. SEM 観察	55
3.5.3.3. TEM 観察	56
3.5.3.4. XRD パターン分析	58
3.5.3.5. XPS 分析	59
3.5.3.6. PL 測定	62
3.6. 考察	63
4. 総括	65
参考文献	66
学会発表	68
謝辞	69

第 1 章

序論

1. 序論

1.1. ナノ材料研究

2000年代初頭より、国際的な関心が寄せられたためナノサイズ化による新規特性を持ったノ材料の形成法や応用についての研究が行われてきた。ナノ材料研究を進めるモチベーションとして、従来の製品の大幅な小型化や、新規な特性を持つ材料製造が挙げられる。これらは、久保効果^[1]により電子状態が変化した結果の新たなバンド構造の発生や、界面に存在する原子の割合が増えることによる表面積の増大が、融点降下^[2]や触媒能の発現^[3]を引き起こしている。これらの特性は、ナノ材料の構造に起因している。ナノ材料の構造として一般的なものを述べる。フラーレン^[4]やシリコン^[5]などのナノ粒子などは、0次元ナノ構造体とされる。ナノワイヤーや、ナノチューブなどは、1次元構造、グラフェンやナノシート、ナノプレートなどは2次元構造と呼ばれる。これらの構造の結果として材料特性が変化し、新規な性質を獲得している。

そのため、ナノ材料を形成する手法は、構造制御が重視されている。構造制御を重視しつつナノ材料を製造する方法として、トップダウンとボトムアップという形で大別される。トップダウンとは、一つの大きな原料から目的の形状を削り出す方法である。しかし、この方法ではナノオーダーでの加工精度が十分ではないこと、製造時に無駄な原料が発生することによる歩留まりの低下が避けられない。そこでもう一つの手法であるボトムアップによるナノ材料形成が期待されている。ボトムアップは、非常に小さな原料を積み上げ、目的の形状に成型する方法で、削り出し時の無駄な原料が発生しない。しかし、原料を積み上げるという工程を、走査型プローブ顕微鏡や原子間力顕微鏡などに使われるプローブで行うことは、現実的な量産方法とは言い難い。そこで、自己組織化によるボトムアップ合成がナノ材料合成分野で行われている。自己組織化とは、特定の環境に置いた原料が、自発的にその形態をとるように成長していく現象である。この特定の環境を、ナノ材料に適した構造となるような環境に調整できれば、自発的にナノ構造が形成される。しかし、ナノ構造形成に適した条件探索や、生成物の解析は十分でなく、更なる研究が必要である。

1.2. シリカ材料の構造

シリカは、シリコン (Si) と酸素 (O) からなる物質であり、原料である Si と O が地球上に豊富に存在するため、供給が安定しており、様々な応用がなされている。シリカの特徴として、その原子配列によって、大きく二種類に分類することができる。結晶性シリカと、アモルファスシリカである。これらの差異は、シリカ内に存在するネットワーク構造による。アモルファスシリカを構成する大きな要素として、 SiO_4 四面体構造が存在する。 SiO_4 四面体構造は、シリカ材料における短距離秩序にあたり、Si を中心として 4 つの O 原子による四面体構造を持つ。この四面体構造同士が結合することで、 SiO_2 ネットワークを構成する。この時、四面体構造同士を結合する Si-O-Si 結合は比較的自由的な結合角を持つため四員環構造や六員環構造など、局所的には様々な構造をとることができる。そのため、 SiO_2 ネットワークはアモルファス構造を持つ。

1.3. 非晶質シリカの形成法

1839 年にフランスの Gaudin^[6] によって、石英を原料とし、酸水素炎による 2000°C 以上の加熱によってシリカガラスが形成された。シリカガラスの形成法は様々な種類が存在する。これらを大別すると、熔融法と非熔融法が存在する。この分類は、ガラス形成時の反応形態によって分類される。熔融法はバルクサイズの石英や水晶を直接融解させる。非熔融法はさらに気相法と液相法(ゾル・ゲル法)に分類でき、それぞれ気相反応や液相反応によってシリカガラスを形成する。以下にその説明を述べる。

1.3.1. 熔融法

熔融法は、シリカガラス形成に一般的な方法であり、原料の石英や水晶を一度熔融させ、結晶化しない速度で急冷することでガラスを形成する方法である。熔融法には 4 つの段階が存在する。原料の調製、熔融、1 次形状の成型、徐冷の各パラメータを調整することで、用途に適した高品質のガラスを製造している。熔融法は、エネルギーの与え方によって複数分類があり、代表的なものに酸水素炎による火炎熔融法や、アークプラズマによる電気熔融法が存在する。

1.3.2. 気相法

気相法は、原料を気相中で反応させシリカガラスを合成する方法である。気相法もさらに分類でき、PVD (Physical vapor deposition) 法と CVD (Chemical vapor deposition) 法が存在する。PVD 法は、減圧条件下で原料を蒸発させ、基板にコーティングすることでシリカガラスを形成する。CVD 法は、気体原料を化学反応させ、固体の生成物を形成する方法である。

1.3.3. ゼル・ゲル法

ゼル・ゲル法は液相中でテトラエチルオルトシリケート等のアルキルシリケートをゼル化させた後、ゲル化、乾燥という工程を経由することでシリカガラスを形成する方法である。本方法の特徴として、熔融法と比較した場合、薄膜、微粒子、繊維などの形状制御ができ、熔融法、気相法と比べて低温での合成が可能であり、高純度の合成も達成できる特徴がある。

下記にその分類を示す。

Table.1 Silica glass forming method^[6].

分類	溶 融		合 成				
種別 (タイプ)	電気溶融 (I)	火炎溶融 (II)	直接法 (III)	プラズマ法(IV)	スート法	ゾル・ゲル法	
原 料	水 晶	水 晶	SiCl ₄	SiCl ₄	SiCl ₄	アルキルシリケート	
製造方法	多孔質体合成				スート合成	ゾル→ゲル化→乾燥	
	ガラス化	・アークプラズマ ・電気炉 (真空または不活性ガス)	酸水素火炎溶融	酸水素火炎加水分解による直接堆積ガラス化	高周波誘動プラズマ (O ₂ , Ar+O ₂)	電気炉 (He 中)	電気炉
不純物	OH (ppm)	~10	100~300	500~1500	<5	<1~200	<2
	金属(ppm)	10~100	<100	<1	<1	<0.1	<1
光学的性質	紫外域吸収帯	あり	あり	なし	あり	低OH品でのみあり	なし
	赤外吸収帯 (2.7μm)	小	やや大	大	なし	なし~やや大	なし
用 途	・半導体製造用 (炉芯管, 治具) ・ランプ材 (ハロゲンランプ, キセノンランプ, 水銀ランプ)	・半導体製造用 (炉芯管, 治具, 洗浄槽) ・シリカガラス繊維	・フォトマスク ・光学材料 (レンズ, プリズム)	・光ファイバー	・光ファイバー ・光学材料 (真空紫外~近赤外) ・TFT 基板 ・フォトマスク	・シリカガラス繊維	

1.3.4. 乾式法

乾式法ではフュームドシリカと呼ばれる直径 1 μm に満たない小さな粒子が生成される。四塩化ケイ素 (SiCl₄) を高温気相加水分解することで生成される。



1.3.5. 湿式法

水ガラス (Na₂SiO₃) の水溶液に硫酸を加えることでシリカを沈殿させる方法である。これを洗浄し乾燥させることでシリカの精製が可能である。



1.4. シリカナノ材料の研究開発

シリカ材料は、一般的にバルクサイズでの工業化がなされてきた。シリカガラスは可視光波長域を中心とする広範囲の光透過性、優れた耐熱性、化学薬品耐性を特徴としており、特に照明としての用途が主であった。

シリカ材料はバルクとしての開発が続けられていたが、ナノ材料としての歴史は 70 年以上前にさかのぼる。0次元シリカナノ構造として、1942年にドイツのデグザ社^[7]が、タイヤへの充填剤として当時主流であったカーボンブラックの代用品として火炎法によるフェームドシリカナノ粒子の大量合成と工業生産を達成した。当時はナノ材料としての開発ではなく、逼迫した石油供給を打開するための代替材として開発されたため、ただナノサイズ製品の大量供給を達成したのみであった。また、1次元シリカナノ構造として、1998年に D. Yui ら^[8]がレーザーアブレーションによるシリカナノワイヤーの合成を報告した。また、2次元シリカナノ材料として、2001年に Jung ら^[9]が、ゾル・ゲル転写法を用いてらせん状の 2次元シリカナノ構造体の形成を報告している。以降、シリカナノワイヤーは様々な形成法が研究されている。

特に、酸化ケイ素ナノワイヤー(SiO_x ナノワイヤー)は、蛍光材料^[10]やリチウムイオン二次電池の負極材^[11]、ケミカルセンサ^[12]、シリカゲルの構造体^[13]としての応用が期待されているナノ材料である。

1.5. SiO_x ナノワイヤーの形成法

近年、SiO_x ナノワイヤーは、様々な形成法や応用が研究されている。SiO_x ナノワイヤーは、レーザー蒸発法、熱蒸発法、CVD 法など、様々な形成法が報告されている。以下に、SiO_x ナノワイヤーの形成法の例を挙げる。

1.5.1. レーザーアブレーション法

SiO_x ナノワイヤーの形成法として初期に報告されたものに、レーザーアブレーション法が存在する。固体表面にパルスのようなレーザー光を照射した場合、ある一定のしきい値を超えると固体の構成成分である原子や分子、イオンが爆発的に放出される。この時放出した原子群が凝集し、発光を伴う粒子群(ブルーム)を形成する。このブルームが高温高密度の反応場となり、ナノ材料がボトムアップで形成される。このレーザーアブレーション法によりシリカナノワイヤーを形成している。

1998年、D. Yui^[8]が、レーザー蒸発法によるSiO_x ナノワイヤー形成を報告した。Si粉末とSiO₂粉末(20 wt%)を原料、Fe粉末(8 wt%)を触媒としてターゲットを作製し、20 mTorr環境下、850°Cで4時間加熱した。20時間後、100TorrのAr雰囲気下で1200°Cに加熱しつつ、ターゲットにエキシマーレーザー(波長 246 nm)を照射し、レーザー蒸発を行った。その後、不透明な色の生成物を得た。

生成物は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察から、直径約15 nm、長さ数百μmのナノワイヤーであった。ナノワイヤーは均一な直径を持ち、非常に滑らかであった。制限視野電子回折(SAED)、そしてエネルギー分散型X線分析(EDX)による分析から、ナノワイヤーは非晶質でSiとOからなっていた。SiとOの比率は1:2であった。ナノワイヤーは先端にナノ粒子を持つことがTEMから確認でき、粒子にはOとFeが含まれていた。これは、Feを触媒とするVapor-Liquid-Solid成長(詳細については1.6で後述)によりSiO_x ナノワイヤーが形成されたことが示される。

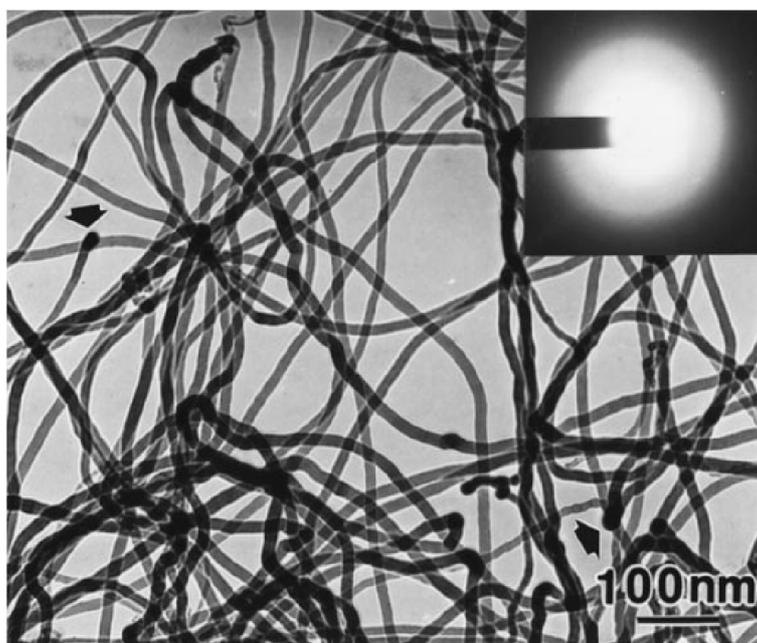


Figure 1-1 TEM image of SiO_x nanowires formed by laser ablation^[8].

1.5.2. 熱蒸発法(PVD 法)

シリカナノワイヤーの合成法として PVD 法が存在する。石英等の原材料を減圧条件下で加熱することで、原料が気化する。これを基板上に堆積させることで生成物を得る。この時、雰囲気気圧がナノ材料形成に適した条件であった場合、堆積物としてではなく、ナノ構造が得られる。

2001 年、Z. Pan ら^[14]が熱蒸発法による SiO ナノワイヤー形成を報告した。SiO 粉末をアルミナ炉内に設置し、 2×10^{-3} Torr まで真空引きした後、300 Torr の 5% H_2 を含む Ar 雰囲気下で、1350°C に 5 時間加熱した。その結果、多数の色、形状を持つ生成物を得た。

生成物は走査型電子顕微鏡(SEM)、TEM、高分解能電子顕微鏡法(HRTEM)、EDX、X線回折(XRD)によって分析された。その結果、ピン状のナノワイヤーが形成されたことが確認できた(Fig.1-2)。ピン状ナノワイヤーは、先端粒子直径が 50-200 nm、ワイヤー部分の直径が 30-100 nm、ワイヤーの長さが 2-10 μm の大きさを持っていた。TEM 観察、EDX から、先端粒子が結晶性 Si コアと非晶質 SiO シェルからなり、ワイヤー部分が非晶質 SiO からなっていた。ナノワイヤーは先端に結晶性 Si 粒子を持つことから、Si が前述の金属触媒と同様に作用し、VLS 成長によりナノワイヤーを形成したと考えられる。

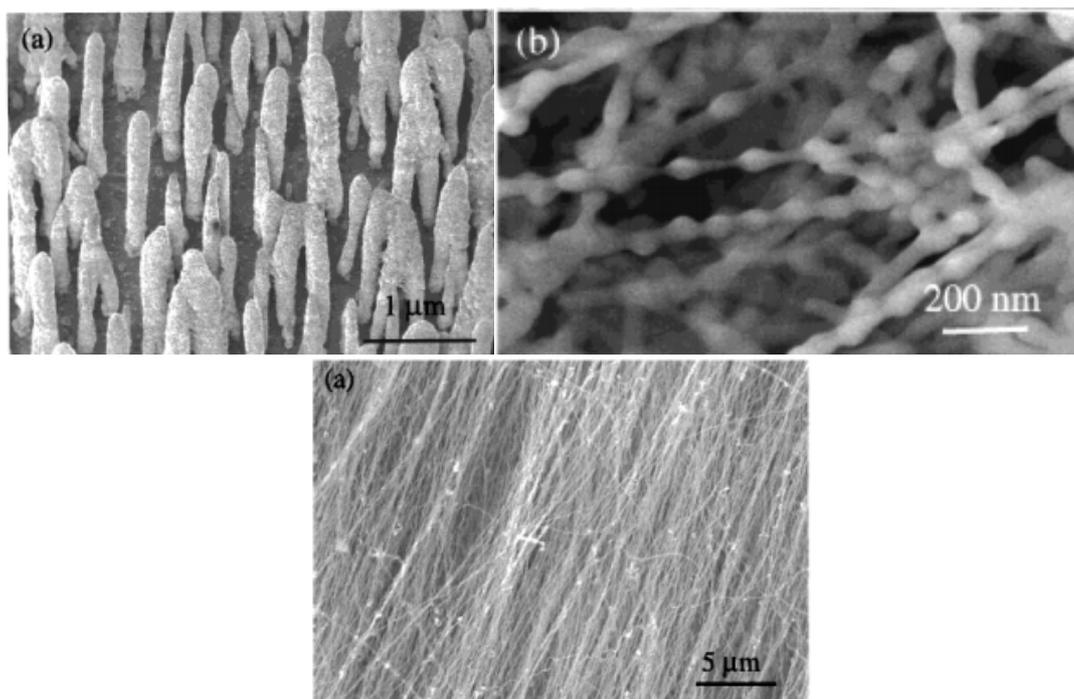


Figure 1-2 SEM image of nanowires formed by thermal evaporation (PVD method) ^[14].

1.5.3. 化学気相成長法(CVD 法)

CVD 法は、気体原料が化学反応を経由して目的物質として合成される反応である。この時の化学反応のエネルギー源として、熱、プラズマ、レーザー、などが挙げられる。CVD 法の大きな特徴として、前述のレーザーアブレーション法と比較したとき、スケールアップが容易でベルトコンベア方式の大量生産に適している。そのため、ナノ材料を工業的に形成できる方法として期待され、研究が行われている。

2002 年、Y. Wang ら^[15]は、化学気相成長法による SiO_x ナノワイヤー形成を報告した。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液と脱イオン水によって表面を洗浄した Si 基板に、Au コロイドを触媒として分散させた。Si 蒸気の供給源として、上流側に Si 粉末(99.99%)を燃焼ポートに設置した。Ar/ O_2 混合ガス(9 : 1)を 40 sccm の流量でフローさせつつ、反応場を 20 分間 1100°C に加熱した。放冷後、Si 基板表面の生成物を回収した。

SEM による観察から、生成物がナノワイヤーであると確認した。TEM 観察から、生成物は直径 20 nm、長さ数十 μm のナノワイヤーが確認できた。またナノワイヤーの末端にナノワイヤー直径の 1.2 倍のナノパーティクル(NP)が存在した。EDX による分析から、NP は Au と Si のみを、ナノワイヤーは Si と O を含んでいた。

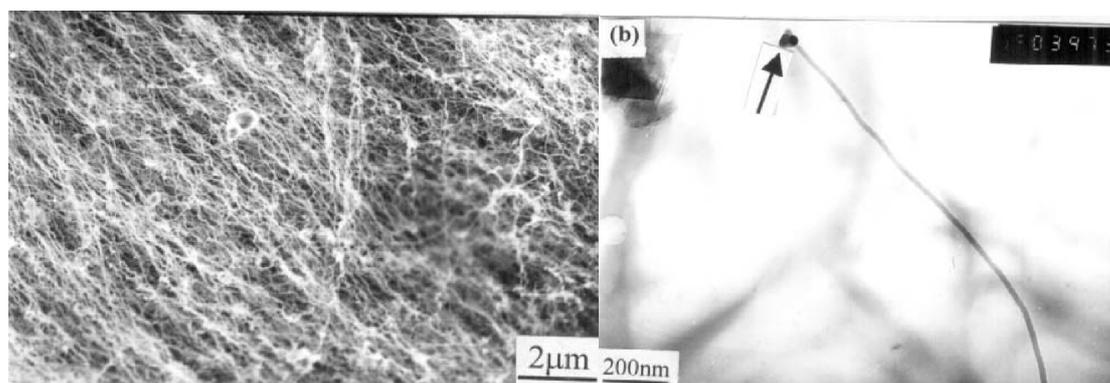


Figure 1-3 Left: SEM image of the product; Right: TEM image of nanowires and nanoparticles at the tips ^[15].

1.5.4. 急速熱処理法

Y. Lai ら^[16]は、急速熱処理による SiO_x ナノワイヤー形成を報告した。P 型 Si 基板 (100) の熱酸化により、11 nm の SiO_2 層を作製した。熱蒸着により、厚さ 15, 30, 50 nm の Pt 層を SiO_2 層の上に作製した。 N_2 雰囲気下 760 Torr で流量 50 sccm とし、60 秒間 900°C に加熱した。

表面を SEM により観察すると、先端に球状粒子を持つナノワイヤーが形成された。ナノワイヤーは直径が 30-150 nm、長さが 1 μm 以上であった。電子エネルギー損失分光(EELS)から、ナノワイヤーが Si と O で構成されていることが判明した。

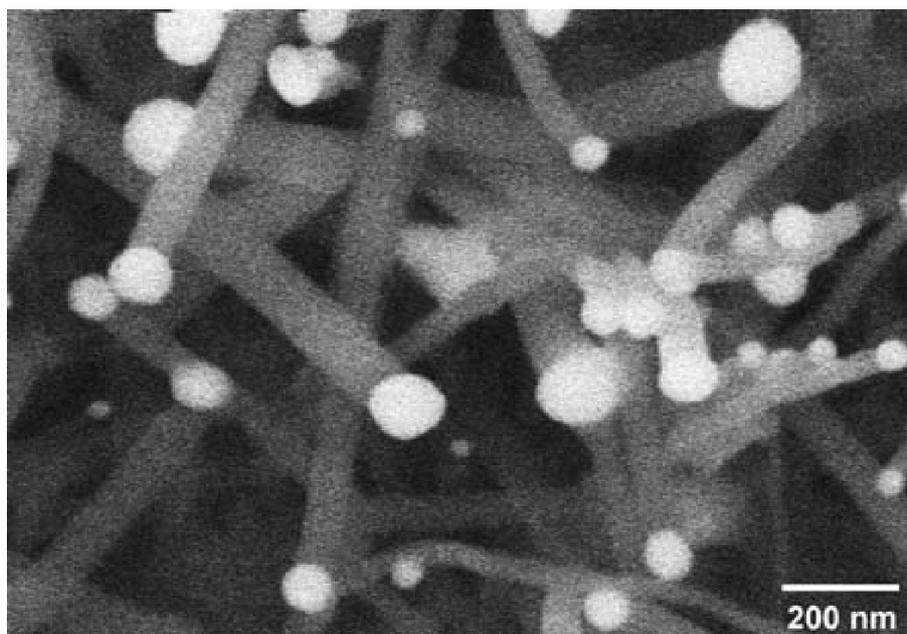


Figure 1-4 SEM image of nanowires on the substrate surface ^[16].

1.6. SiO_x ナノワイヤーの成長機構

SiO_x ナノワイヤーの形成には、前述した Au, Fe などが触媒として使われる。一般的なナノワイヤーの成長機構として、1964 年に Wagner と Ellis ら^[17] が提唱した Vapor-liquid-solid(VLS)機構があげられる。VLS 機構では、反応性の Si 種が Au や Fe などの金属粒子に取り込まれ、合金液滴が形成される。この時に Si 種が連続的に合金液滴に供給されることで、Si が過飽和状態になる。これにより Si が核形成し析出する。この過程が、Si 種が連続で供給され続けるためにナノワイヤーとして析出する。これが VLS 機構であり、特徴として先端粒子を持つナノワイヤーが生成する。

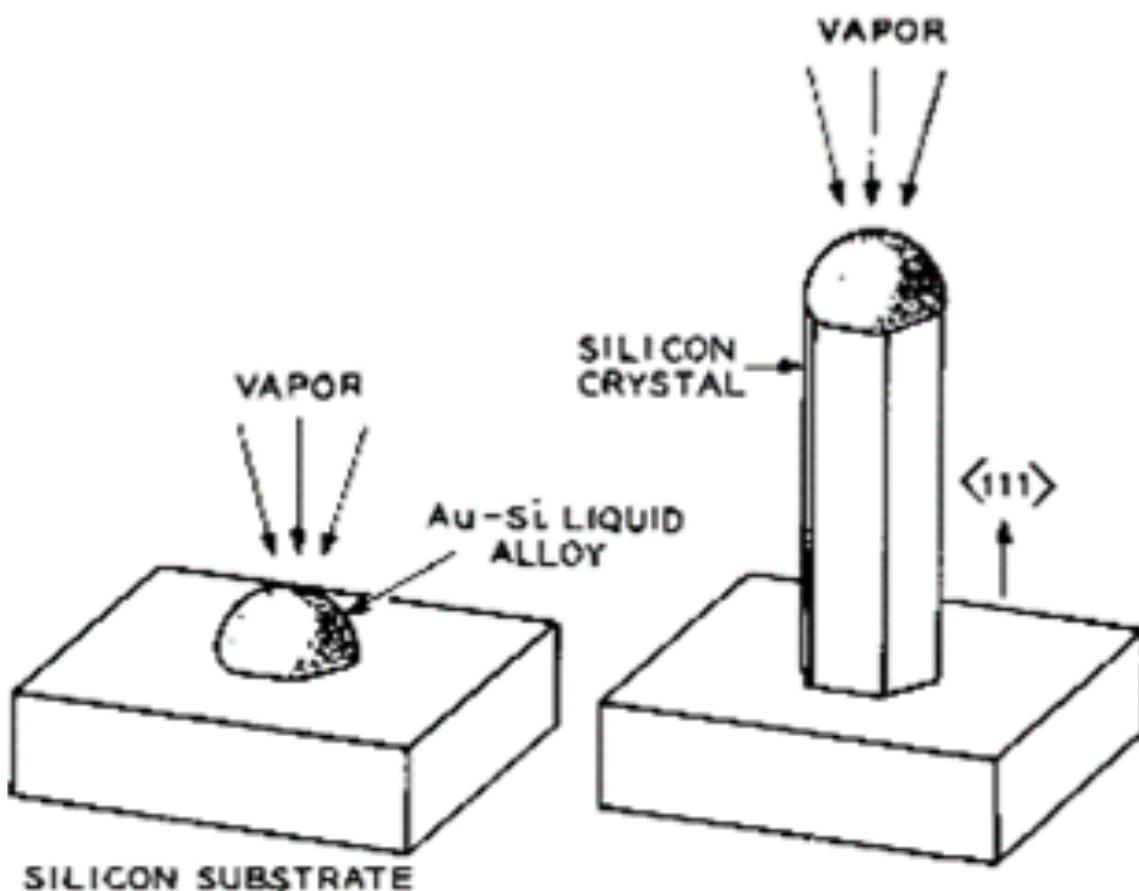


Figure 1-5 Schematic illustration: Growth of silicon crystal by VLS. a, Initial condition with liquid droplet on substrate. b, Growth crystal with liquid droplet at the top^[17].

1.7. 当研究室での SiO_x ナノワイヤーの形成(急速酸化反応)

当研究室では、 Si/CuO 混合粉末の熱処理を行うことで発生する急激な反応、急速酸化反応によって、先端に粒子を持つ SiO_x ナノワイヤーを形成することを見出した^[18]。原料として、平均粒径 500 nm の Si 粉末と粒径 10 μm 以下の CuO 粉末を使用し、混合した原料を用いた。原料を燃焼ボートに載せ、電気炉に設置した。真空ポンプにより脱気後、 Ar 置換し、1 気圧 200 ml/min の流量でフローさせた。電気炉により 1000°C まで昇温させると、昇温中 960°C 付近で急速酸化反応する。反応場を室温まで放冷した後、生成物を回収、SEM、TEM により観察すると、先端に結晶性 Si 粒子を持つ SiO_x ナノワイヤーが得られた。

富野^[19]は HRTEM により、ナノワイヤーの先端粒子のコントラストを詳細に観察した。先端粒子はなめらかであり、外側の層と中央の球が観察された。先端部分の SAED パターンから、 $\text{Si}(111)$ 、 $\text{Si}(220)$ 、 $\text{Si}(311)$ に対応するスポットが得られた。このことから、ナノワイヤーは、先端に結晶性 Si を持つナノワイヤーであることが分かった。

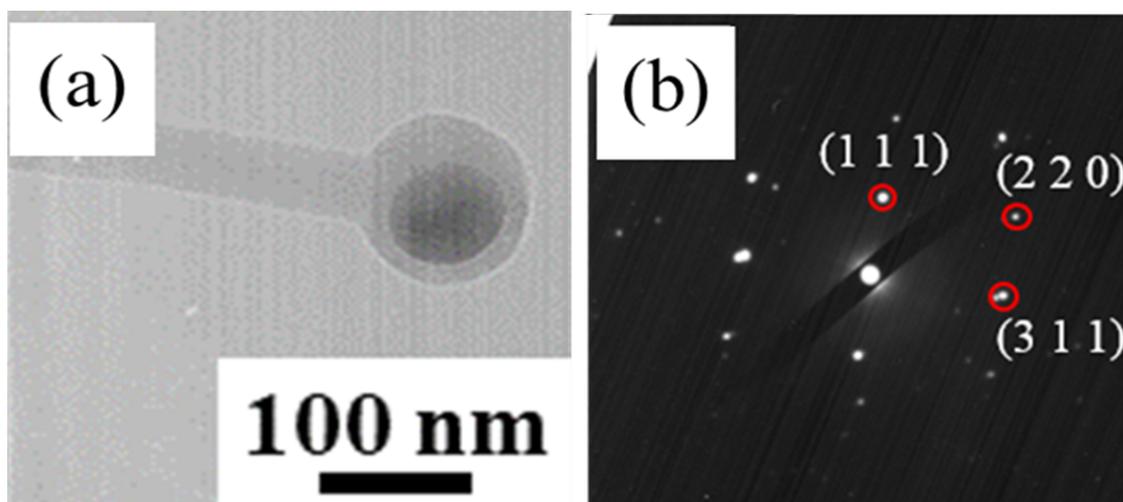


Figure 1-6 TEM image of the tip of SiO_x nanowire formed by rapid oxidation reaction (a) and SAED pattern of tip particle part (b) ^[19].

1.8. シリカ材料の構造解析

シリカガラスの構造解析法として、分光学的手法と回折法に分類できる。前者は電磁波の吸収、放出に伴うエネルギーの変化を利用している。分子軌道や原子軌道間の電子遷移を利用したものとして、紫外可視吸光分光分析や、X線光電子分光分析、蛍光 X 線分析が挙げられる。また、分子振動準位の変化によるものとしてラマン分光分析と、赤外吸収分光分析が挙げられる。これらの手法は特に、シリカネットワークの中距離秩序(1-2 nm)の分析に利用され、生成物の構造に起因した位置にスペクトルが観察される。後者は、X 線や電子線がガラスネットワークの連結様式や結晶構造に起因した回折を利用している。X 線回折では、シリカガラスの結晶構造に起因した回折パターンが得られ、結晶性シリカではその結晶面に対応したシャープなパターンが、アモルファスではブロードなパターンが観察される。

近年では、シリカナノ材料の構造解析が行われている。ナノ材料の場合、生成物の形態によって分析法が制限される場合が多い。例として、赤外吸収分光分析では、サブミクロンからナノオーダーまでの薄膜や、ナノ粒子、ナノワイヤーを分析するため、従来行われてきた液相法や KBr 錠剤法に加えて、高感度な赤外反射スペクトルが得られる全反射測定法(Attenuated Total Reflection, ATR 法)^[20]や、粉体中を拡散し、表面情報を反映するスペクトルが得られる拡散反射法^[21]が使用されている。

1.9. 本研究の目的と概要

当研究室では、Si、CuO の混合粉末の熱処理によって生じる急速酸化反応により、酸化ケイ素ナノワイヤー (SiO_x ナノワイヤー) を形成することに成功している。急速酸化反応の利点は Si、CuO の混合粉末を熱処理するだけで連鎖的な反応を起こし短時間で SiO_x ナノワイヤーを生成することができるという点である。また、本法で得られる SiO_x ナノワイヤーは、先端に結晶性 Si であることが判明しており、リチウムイオン二次電池負極材料などへのデバイスへの応用の際、特性劣化を抑制することができると考えられる。しかし、 SiO_x ナノワイヤーの生成量が少量であるという欠点を持つため、収量を増加させることが必要である。また、急速酸化反応を応用した、新たなナノスケール材料形成についての研究は行われていない。そこで本研究では、急速酸化反応のパラメータを最適化することによる効率的な SiO_x ナノワイヤー形成、従来の急速酸化反応の原料である Si、CuO に C を加えることによる、新たなナノスケール材料形成条件の探索を行なった。

第2章では、原料とした用いる Si、CuO 粉末の粒子径サイズの微細化、 SiO_x ナノワイヤー成長空間の制限、拡大の影響について述べる。原料粒子を微細化することによって、 SiO_x ナノワイヤーの生成量が約3倍に増加した。微細化した CuO を用いた条件では、急速酸化反応が観察せれなかったことから、電气管状炉での加熱過程において CuO の還元が顕著に進んでしまうと考えられた。

SiO_x ナノワイヤー成長空間を制御した実験では、急速酸化反応を用いたナノワイヤー生成において、反応容器中での試料の拡散が必要であるということが明らかとなった。また、 SiO_x ナノワイヤー成長空間を拡大した実験では、従来に得られていた SiO_x ナノワイヤーと比較して、長尺のナノワイヤーを得ることができた。

第3章では、従来の急速酸化反応の原料である Si、CuO に C を加えることによって、一次元ナノ構造体である SiO_x ナノワイヤーと同時に、2次元ナノ構造体であるナノシートを形成した。また、原料として用いる C 量によって、 SiO_x ナノワイヤーの形態、PL 特性が大きく変化することを明らかにした。PL 特性の変化は、 SiO_x ナノワイヤー中の酸素欠陥の増加に起因すると考えられる。炭素を原料に加えたことによって、気相中における SiO_x ナノワイヤー形成の際に、酸素の引き抜き反応が生じることによって、酸素欠陥を豊富に有し、優れた PL 特性を示す SiO_x ナノワイヤーが形成されたと考察した。本研究では、急速酸化反応のナノ構造形成法としての新たな可能性を提示した。

1.10. 実験試薬・使用機器

1.10.1. 実験試薬

シリコン(-325 mesh)	Si	Sigma-Aldrich 社
酸化銅(II)($<10\ \mu\text{m}$)	CuO	Sigma-Aldrich 社
酸化銅(II)($<50\ \text{nm}$)	CuO	Sigma-Aldrich 社
炭素	C	Sigma-Aldrich 社

1.10.2. 使用機器

電気管状炉		
石英管		アズワン(株)
アルミナるつぼ	CW-B 000	アズワン(株)
メノウ乳鉢		アズワン(株)
フローガス	Ar(99.9%)	
デジタルカメラ	EX-ZR 1000	CASIO
X線回折装置 (XRD)	Ultima IV	RIGAKU
走査型電子顕微鏡 (SEM)	S-4000	HITACHI
透過型電子顕微鏡 (TEM)	JEOL-1011	JEOL
X線光電子分光分析装置 (XPS)	PHI Quantera SXM	アルバックファイ(株)
分光蛍光光度計 (PL)	FP-8500	JASCO Co.
電子プローブマイクロアナライザー (EPMA)	EX-350	堀場製作所

第 2 章

シリコン粉末と酸化銅(II)を用いた
急速酸化反応における SiO_x ナノワイヤ
ーの高効率形成条件探索

2. シリコン粉末と酸化銅(II)を用いた急速酸化反応における SiO_x ナノワイヤーの高効率形成条件探索

2.1 序論

当研究室では、Si、CuO の混合粉末の熱処理によって生じる急速酸化反応により、酸化ケイ素ナノワイヤー (SiO_x ナノワイヤー) を形成することに成功している。しかし、生成量が少量であるという欠点をもつため、収量が増加する条件の探索が必要である。

この章では、試料に用いた Si、CuO 粒径の微細化、SiO_x ナノワイヤーの成長空間の制限、拡大によって、急速酸化反応の効率化を図ることで、収量増加を目的とした。

2.2. 原料粒径を微細化した実験

2.2.1. 粒径の微細化方法

粒径を変化させる方法としてボールミルを用いた。10 mm のジルコニアボールを用いて Si を 24 時間ミリングすることで、平均粒径を 14.0 μm (Fig. 2-1a) から 5.6 μm (Fig. 2-1b) まで微細化させた。Fig. 2-1 は、ミリング前後の Si 粒子の直径分布を示す。

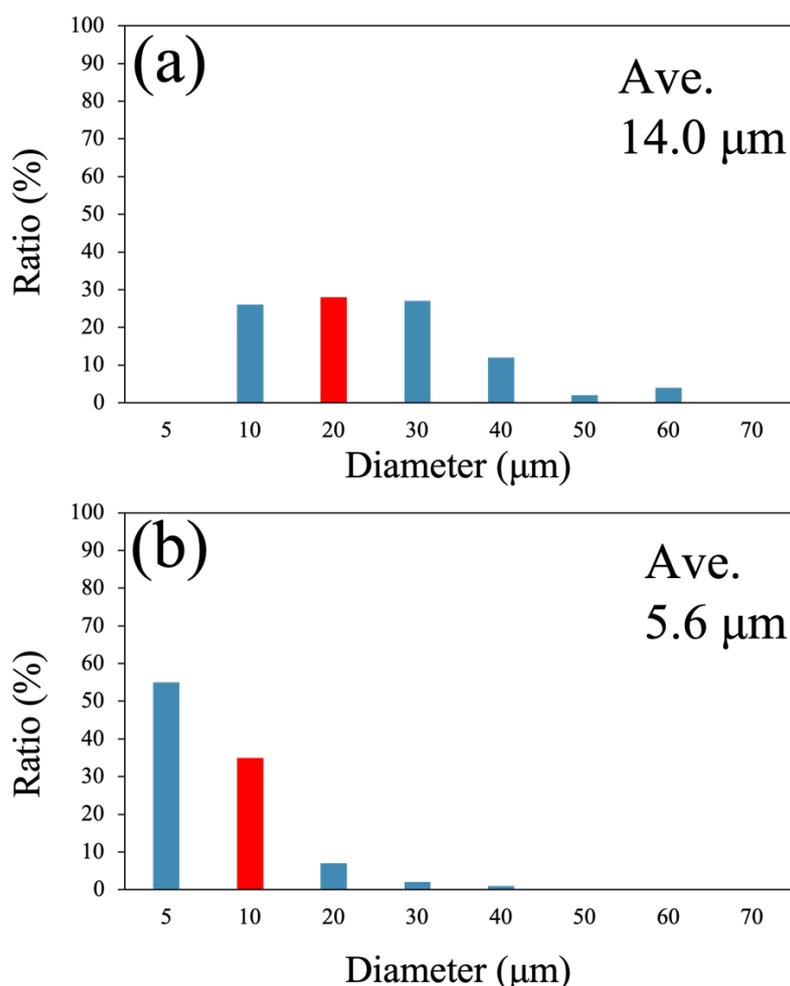


Figure 2-1 Changes in Si particle size due to milling time (a) before milling, (b) after 24 h milling.

2.2.2. 実験

Si(平均粒径 14 μ m)、ミリング後の Si(平均粒径 5.6 μ m、M-Si と表記)、CuO(粒径 <10 μ m)、CuO(粒径 <50 nm)を原料として使用した。これらの原料を、それぞれ 20 mmol ずつ秤量し、4 MPa の圧力で加圧し直径 13 mm のペレット型に成形した。この時、作製したペレットはそれぞれ (I) Si / 10 μ mCuO、(II) Si / 50 nmCuO、(III) M-Si / 10 μ mCuO、(IV) M-Si / 50 nmCuO と表記する。

作製したペレットをアルミナ板(25 \times 15 \times 3 mm)に乗せ、石英管と電気炉の中央に設置した。雰囲気 Ar ガスによって置換したのち、Ar ガスを 1 atm、200 ml/min の条件でフローさせた。Ar ガスをフローさせながら、電気炉により原料を 1000 $^{\circ}$ Cまで昇温させた。昇温途中、960 $^{\circ}$ C付近で反応したのち、1000 $^{\circ}$ Cまで昇温させた後、室温まで放冷し試料を回収した。

Table. 1 Experimental conditions.

Sample	Si (14 μ m, 5.6 μ m) / CuO (<10 μ m, <50 nm)
Temperature	1000 $^{\circ}$ C
Atmosphere	Ar
Analysis	SEM
Equipment	Horizontal electric tube furnace

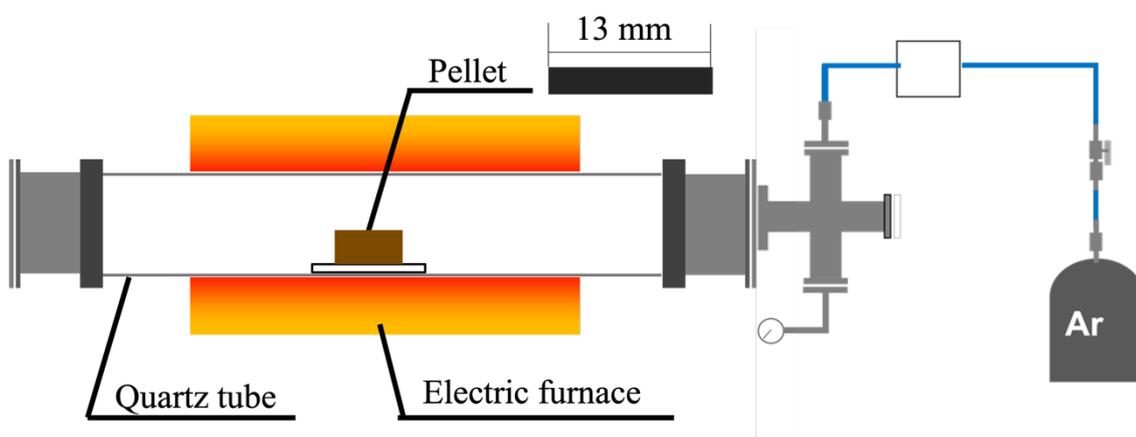


Figure 2-2 Experimental equipment diagram.

2.2.3. 結果

(I) Si / 10 μmCuO

従来の試料条件である (I) Si / 10 μmCuO で得られた生成物の SEM 像を Fig. 2-3 に示す。SEM 観察より、ナノワイヤー先端に粒子を持つことが確認できた。ナノワイヤーの収量は、約 3 mg であった。

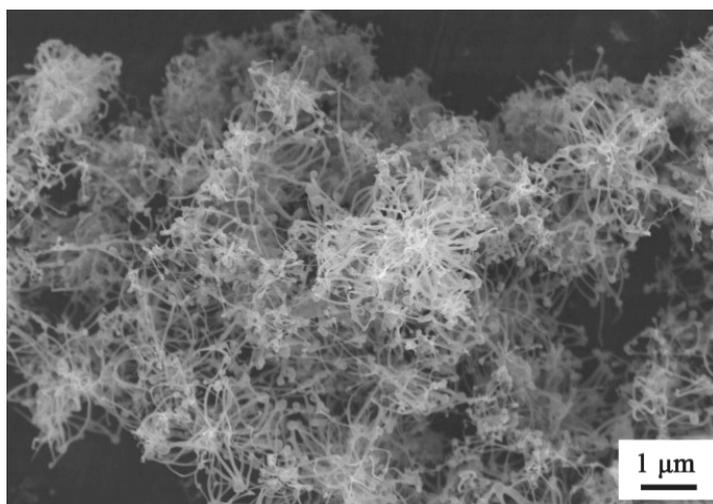


Figure 2-3 (I) SEM image of fibrous product obtained by Si / 10 μm ^[18].

(II) Si / 50 nmCuO

Si、50 nm CuO を用いた場合、急速酸化反応特有の激しい反応が起こらず、ペレットの形状を保ったままであった (Fig. 2-4)。

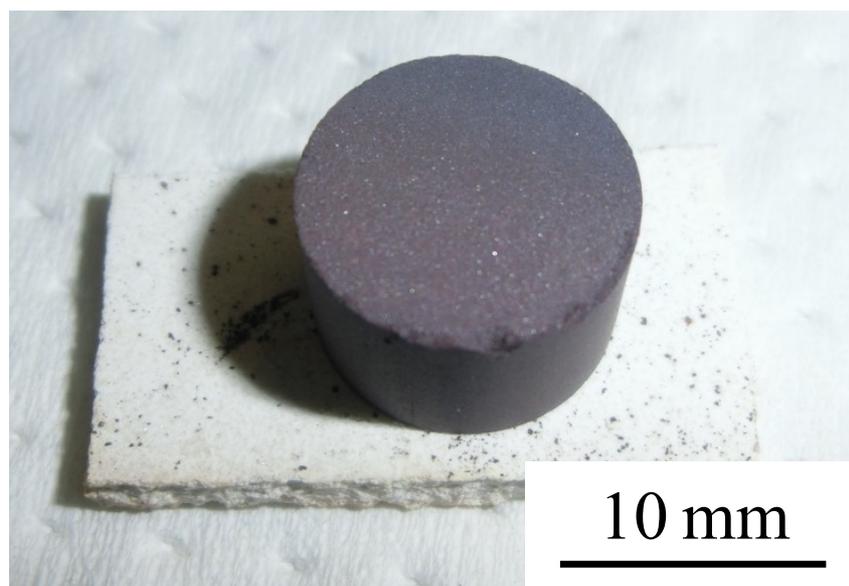


Figure 2-4 (II) Pellet after heating with Si / 50 nm CuO.

(III) M-Si / 10 μmCuO

M-Si、10 $\mu\text{m CuO}$ を用いた場合、生成物の量が従来の条件の3倍ほどに増加した。得られた繊維状生成物の SEM 像が Fig. 2-5 である。SEM 観察から、従来の条件で得られる繊維状生成物と同様に、先端に粒子を持つ SiO_x ナノワイヤーであるということが分かった。

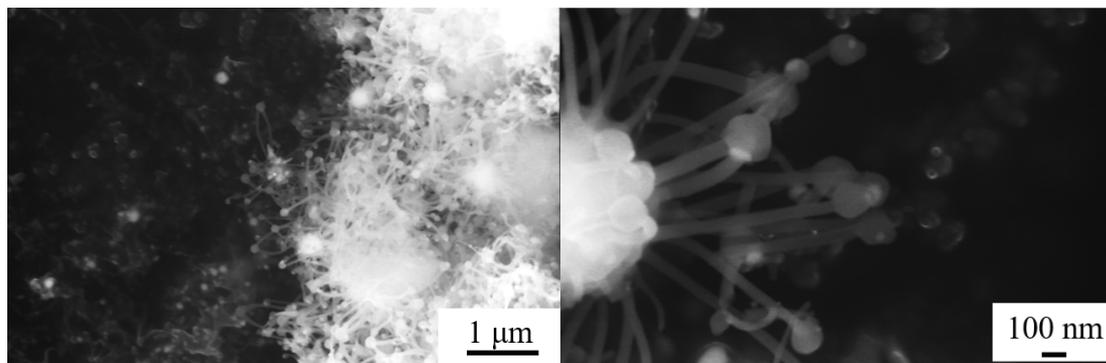


Figure 2-5 (III) SEM images of fibrous product obtained by M-Si / 10 μm .

(IV) M-Si / 50 nmCuO

M-Si、50 nm CuO を用いた場合も条件 (III) と同様に、生成物の量は典型的な条件の3倍ほどに増加し、先端に粒子を持つ SiO_x ナノワイヤーであることが分かった (Fig. 2-6)。

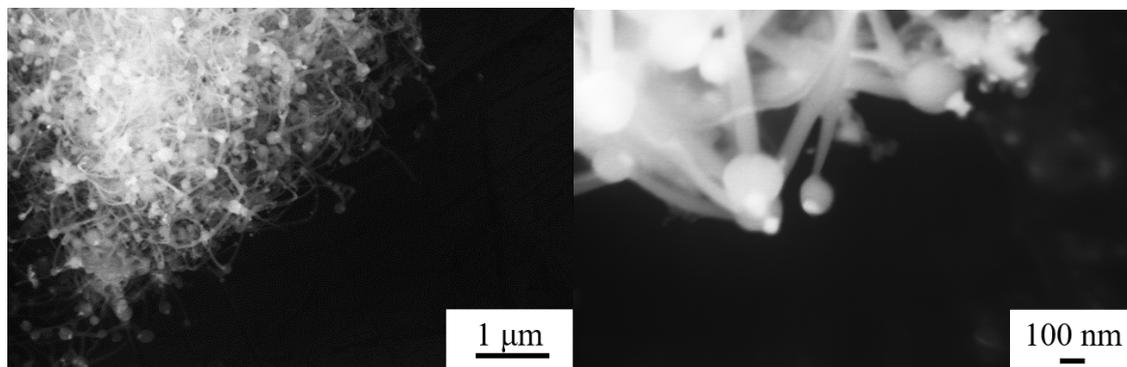


Figure 2-6 (IV) SEM images of fibrous product obtained by M-Si / 50 nm.

以上の結果を、Fig. 2-7にまとめる。

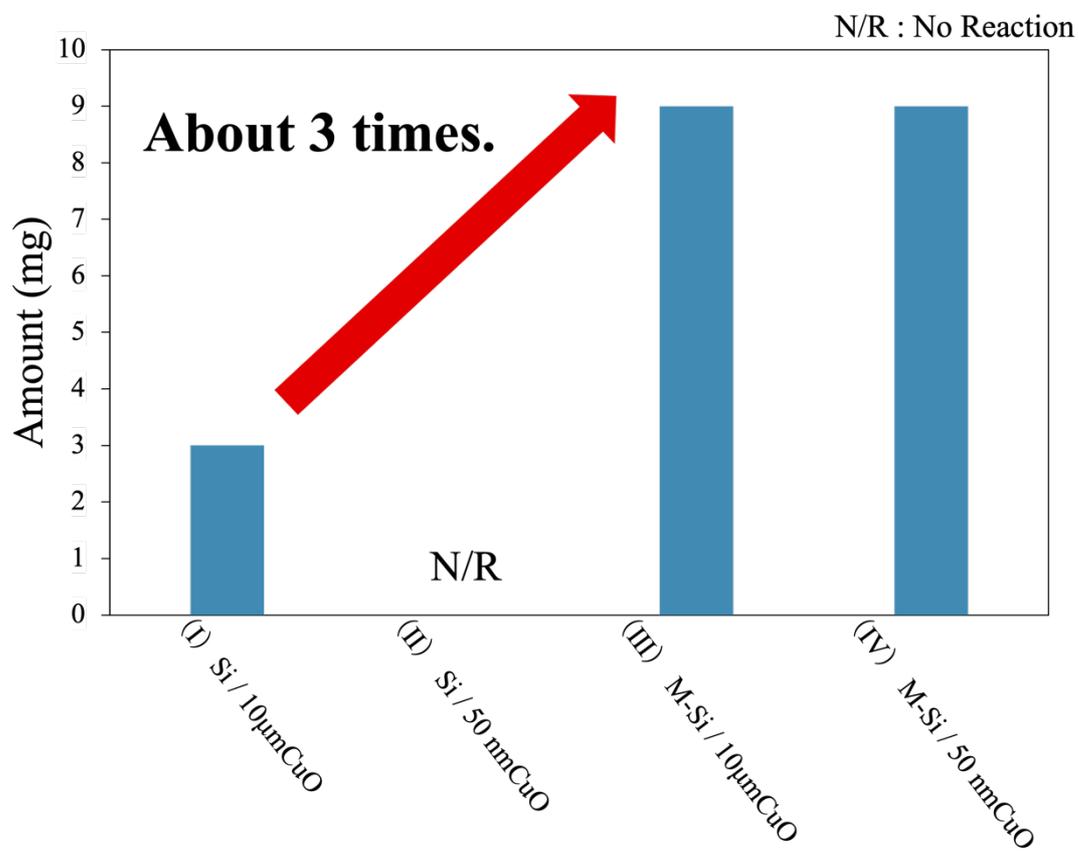


Figure 2-7 Changes in yield due to miniaturization of sample particle size.

2.2.4. 考察

原料に用いた Si、CuO それぞれの粒径の微細化による影響を考察する。

● Si の微細化による影響

試料条件(III)、(IV)において、ナノワイヤー生成量が増加したことから、Si 粒子は粒径を微細化することによって反応性が向上したと考えられる。反応性が向上した要因としては2つ考えられる。1つ目は、比表面積が増加することで、効率的に反応が促進されたこと。2つ目は、原料に用いた Si 粒子の一部は、自然酸化によって表面は酸化されていると考えられるが、その Si 粒子をミリングによって砕いたことで酸化されていない Si が露出したことで、反応性が向上したと考えられる。

● CuO の微細化による影響

試料条件(II)において、急速酸化反応が観察されなかったことから、CuO は粒径を微細化することによって反応性が低下したと考えられる。反応性が低下した要因として、急速酸化反応が起こる 1000°C 付近まで電気炉を加熱するまでに、CuO の還元が徐々に生じてしまうからであると考えられる。先行研究^[22]において、Si と CuO の混合モル比による反応の違いが明らかになっている。Fig. 2-8 に示すように、Si に対して CuO が少ない条件下では急速酸化反応が起こらない。電气管状炉による加熱過程において、CuO が Cu へ徐々に還元されることによって、急速酸化反応を生じる 1000°C に達した時には反応に適さない条件となっていると考えられる。

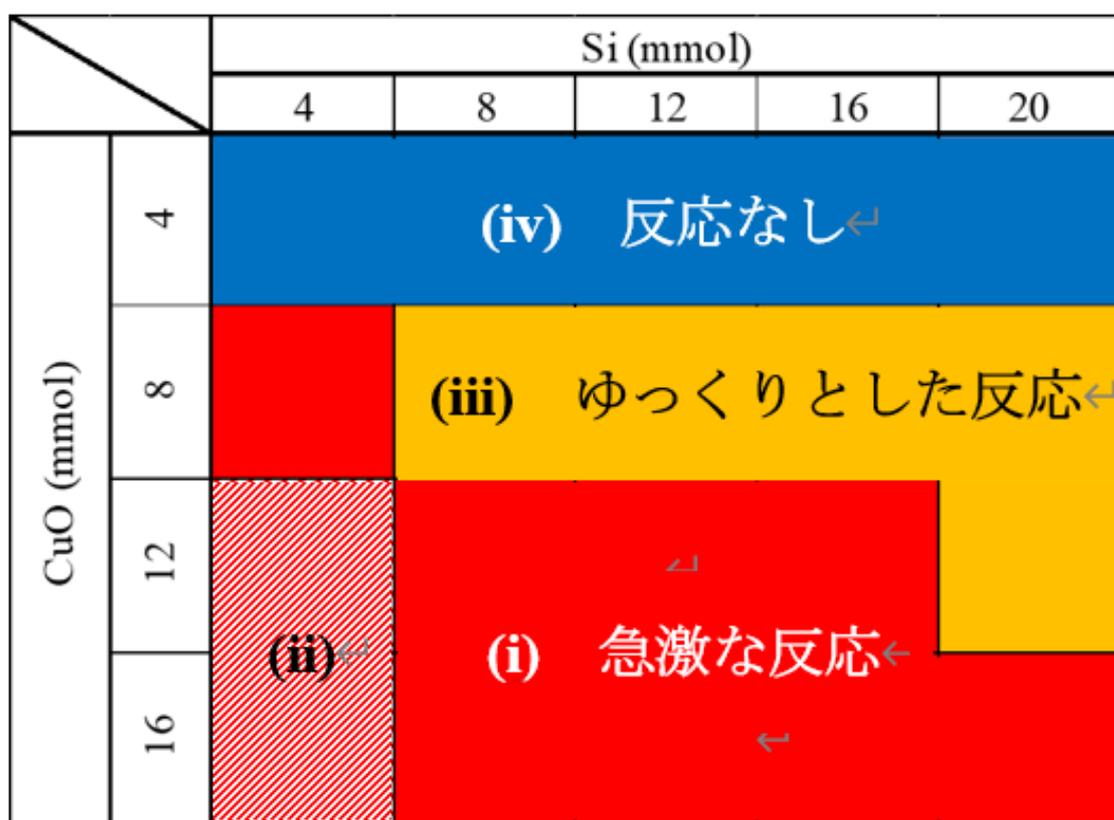


Figure 2-8 Classification of reactions at each raw material ratio^[22].

2.3. SiO_x ナノワイヤー成長空間の制限

2.3.1. 目的

内径 8 mm の石英管を用いることで、ナノワイヤー成長空間を制限した。これは、従来の方法では、全ての生成物を回収することが困難であったため、回収を容易にすることで相対的な生成量の増加を目的とした。

2.3.2. 実験

Si (325 mesh, 14 μm)、CuO (<10 μm) を原料として使用した。これらの原料を、それぞれ 20 mmol 秤量し、乳鉢、乳棒を用いて 5 分間攪拌した。その後、石英細管（外径 10 mm、内径 8 mm、長さ~40 cm）に混合粉末を充填した。電気炉により昇温し急速酸化反応後、室温まで放冷し試料を回収した。昇温中は Ar ガスを 200 ml/min の流量で流した。

Table. 2 Experimental conditions.

Sample	Si(325 mesh, 14 μm) / CuO(<10 μm)
Temperature	1000°C
Atmosphere	Ar
Analysis	SEM

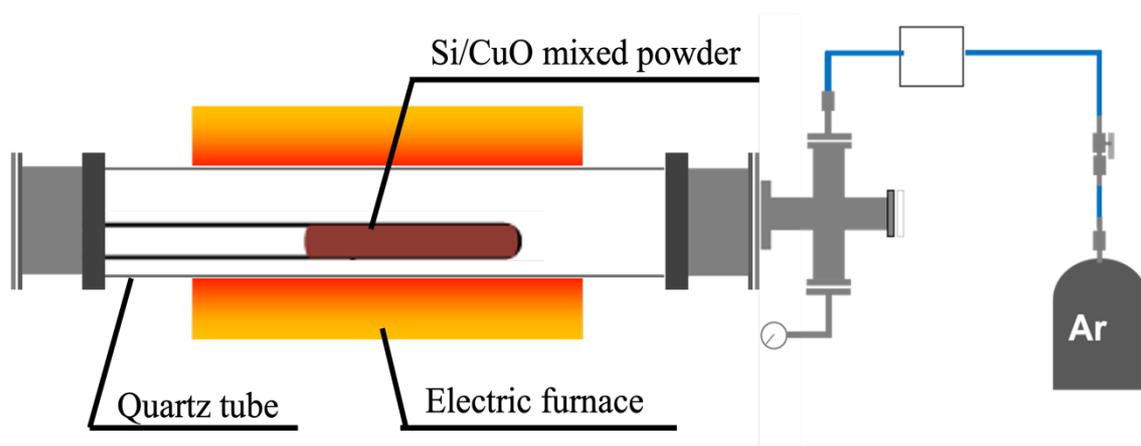


Figure 2-9 Experimental equipment diagram.

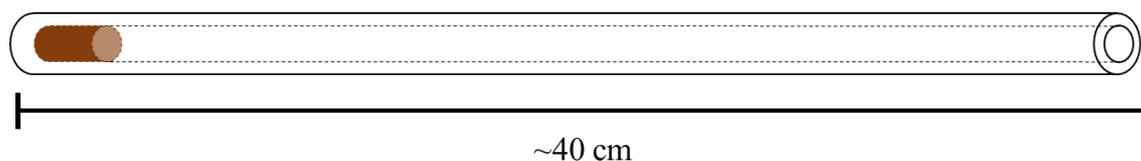


Figure 2-10 Raw material container with quartz thin tube.

2.3.3. 結果

電気炉を用いて 1000°Cまで昇温することで、急速酸化反応特有の激しい反応を観察することができた。しかし、繊維状生成物は生成されなかった。石英細管内で飛散していた試料を、上流部分から回収した (Fig. 2-11)。回収することができた生成物の SEM 像を、Fig. 2-12 に示す。SEM による観察では、粒子状生成物が大半を占めていた。しかし、一部の視野でナノワイヤー成長途中であると考えられる Si 粒子も観察することができた。



Figure 2-11 Quartz thin tube after Rapid Oxidation Reaction and collection position of product.

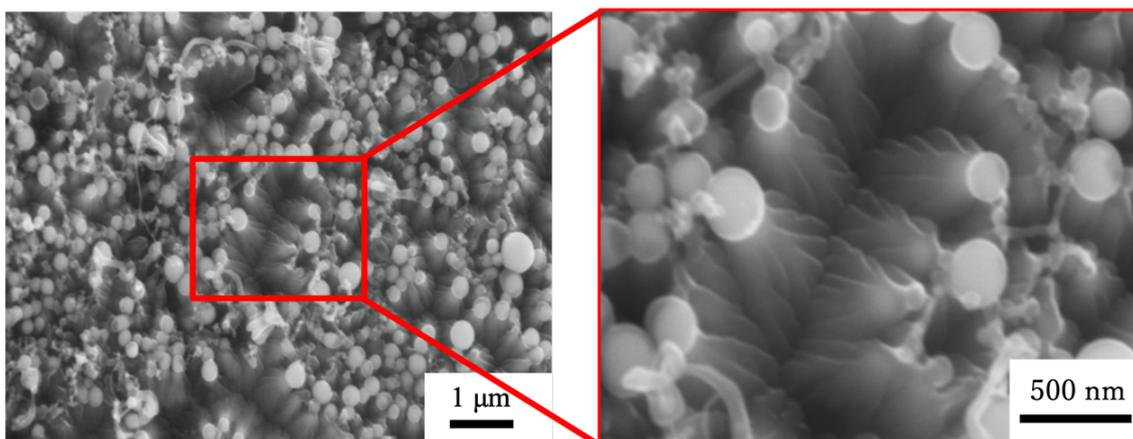


Figure 2-12 Product when the reaction space is limited.

2.3.4. 考察

Fig. 2-12 に示すように、ナノワイヤー成長空間を制限したことによって、ナノワイヤー成長が阻害され、繊維状生成物を得ることができなかった。このことから、ナノワイヤー成長には反応空間中での反応種の拡散が重要であると考えられる。反応空間を制限することによって、反応種が反応容器中で拡散することができなかつたため、成長途中の Si 粒子のみが観察されたと考えられる。

2.4. SiO_x ナノワイヤー成長空間の拡大

2.4.1. 目的

電気炉を縦型で用いることで、反応空間を拡大した。2.3. SiO_x ナノワイヤー成長空間の制限において、ナノワイヤー成長には反応空間中での反応種の拡散が重要であると考えられたため、試料の拡散を促進することによって、効率的に SiO_x ナノワイヤーを形成することを目的とした。

2.4.2. 実験

Si(14 μ m)、ミリング後の Si(5.6 μ m、M-Si と表記)、CuO(<10 μ m)、CuO(<50 nm)を原料として使用した。これらの原料を、それぞれ 15 mmol 秤量し、混合粉末とした。この時、作製したペレットはそれぞれ (I) Si / 10 μ mCuO、(II) Si / 50 nmCuO、(III) M-Si / 10 μ mCuO、(IV) M-Si / 50 nmCuO と表記する。混合粉末をアルミナ製の坩堝に充填し、1000 $^{\circ}$ Cに予熱した電气管状炉へ設置した。電气管状炉は、急速酸化反応後、反応種が容器中を拡散しやすくするために、従来の横型ではなく縦型で用いた。急速酸化反応を確認後、常温まで放冷し、生成物を回収した。反応容器中は、Ar ガスで置換しながら行なった。

Table. 3 Experimental conditions.

Sample	Si(14 μ m, 5.6 μ m) / CuO(<10 μ m, <50 nm)
Temperature	1000 $^{\circ}$ C
Atmosphere	Ar
Analysis	SEM, TEM, XPS, PL
Equipment	Vertical electric tube furnace

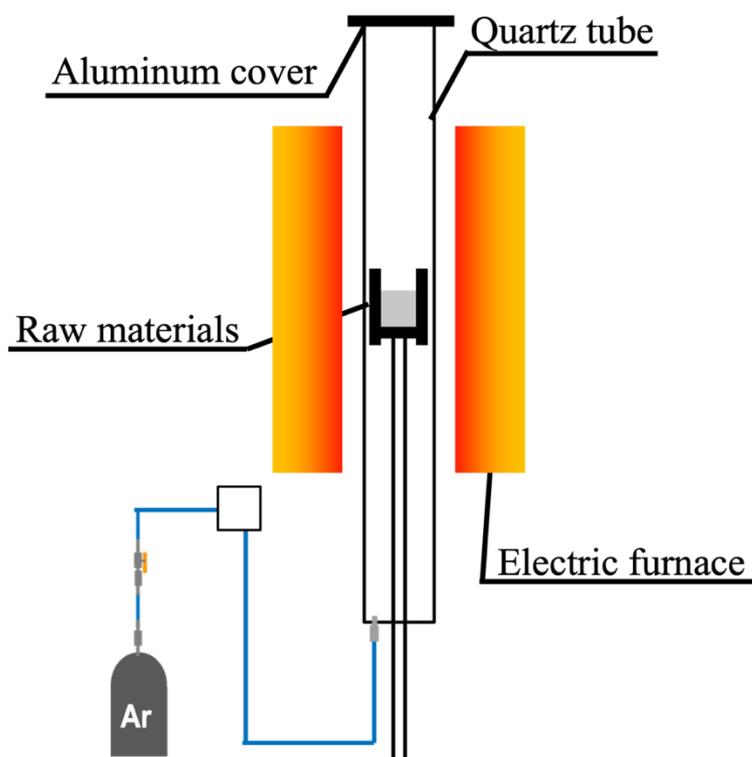


Figure 2-13 Experimental equipment diagram.

2.4.3. 結果

急速酸化反応が発生し、Fig. 2-14 のように(a) 坩堝周辺、(b) 石英管内壁、(c) アルミホイル蓋に生成物が付着していた。Fig. 2-14 に示した光学写真から、坩堝上に繊維状生成物が多く堆積していることを確認することができた。それぞれの回収位置に堆積していた生成物をピンセットを用いて回収し、SEM、TEM、XPS によって分析を行った。

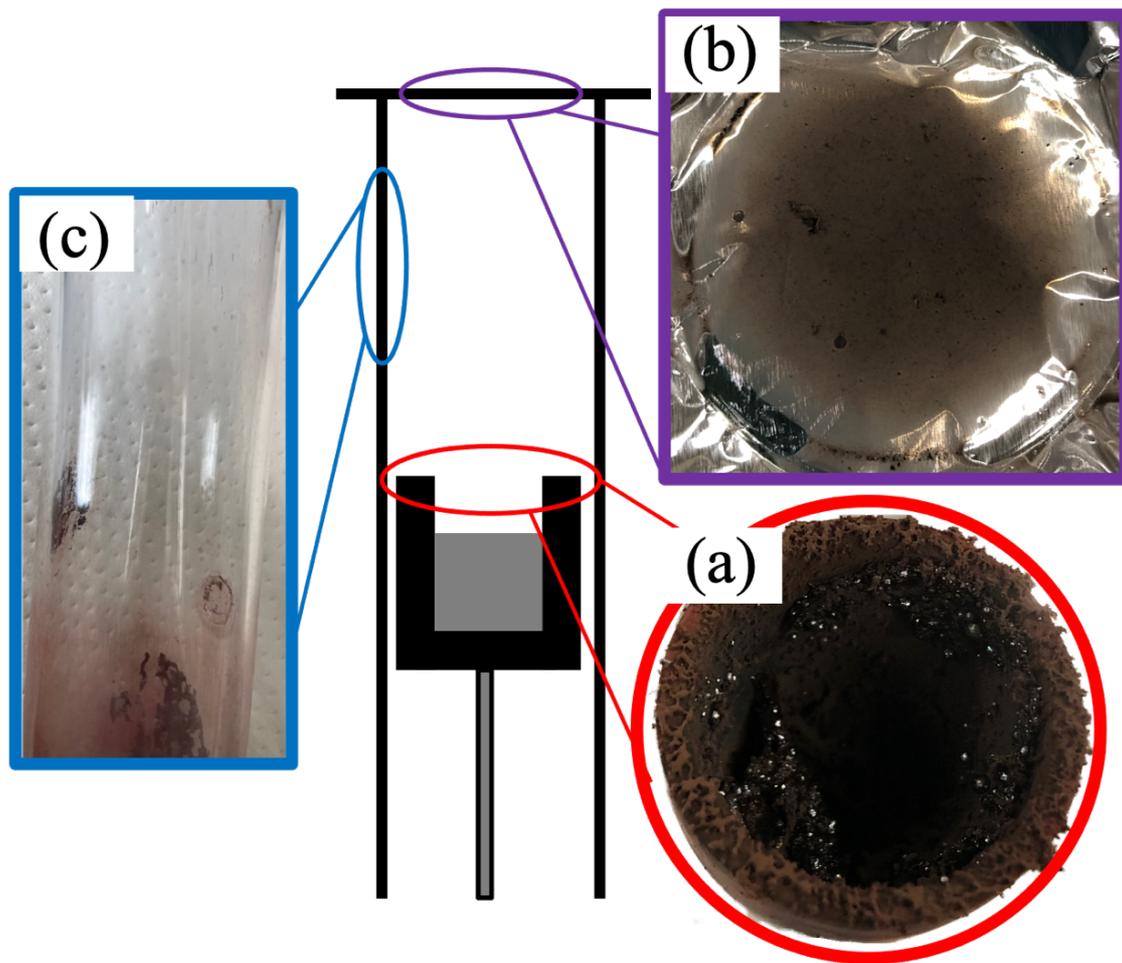


Figure 2-14 Product collection position and optical photograph of each position; (a) around the crucible, (b) aluminum lid, (c) quartz tube.

2.4.3.1. SEM 観察

各試料条件における、それぞれの回収位置ごとの生成物の SEM 像を、Fig. 2-15、Fig. 2-16、Fig. 2-17 に示す。SEM 観察から、坩堝周辺、アルミホイル蓋に付着していた生成物ではナノワイヤーが多く観察された。特に、アルミホイル蓋に付着していた繊維状生成物は、他の位置で回収した生成物よりも、長尺ナノワイヤーが多く付着している傾向があった。また、石英管内壁には、粒子状生成物が比較的多く付着していた。試料条件 (II) Si / 50 nmCuO では、急速酸化反応を観測することができず、ナノ構造体も得られなかった。

(I) Si / 10 μ mCuO

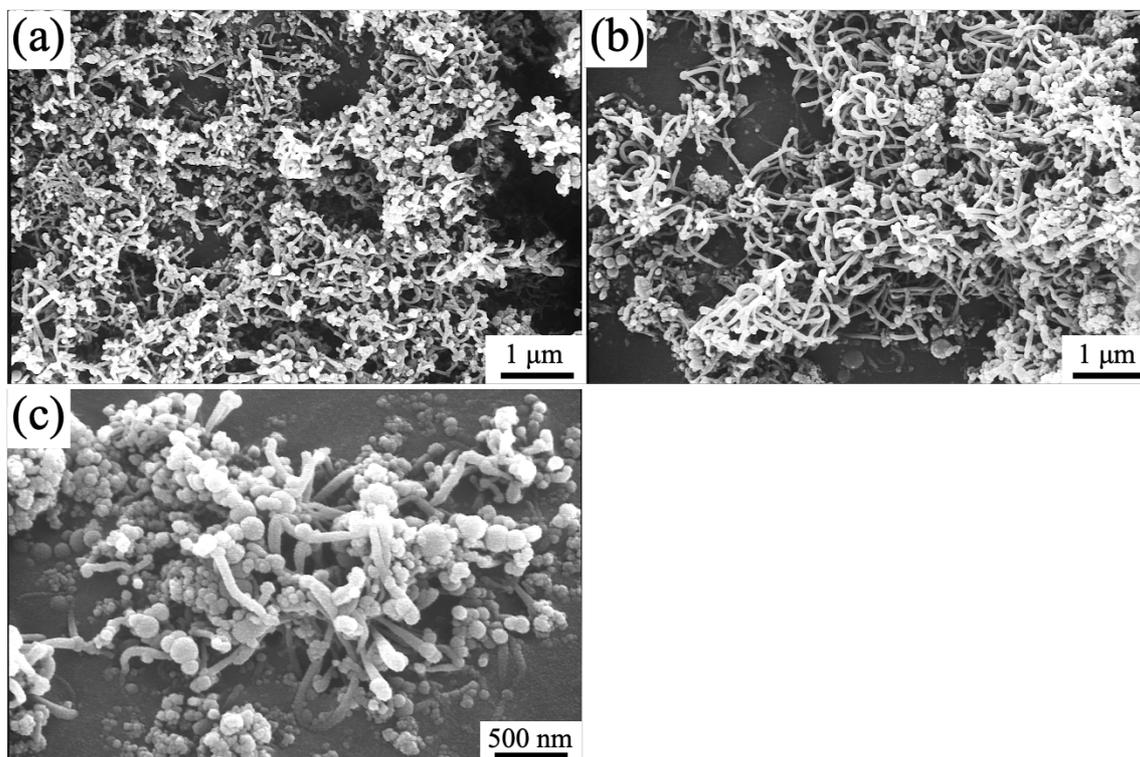


Figure 2-15 SEM images of the product at each collection position of (I) Si / 10 μ m CuO.

(III) M-Si / 10 μmCuO

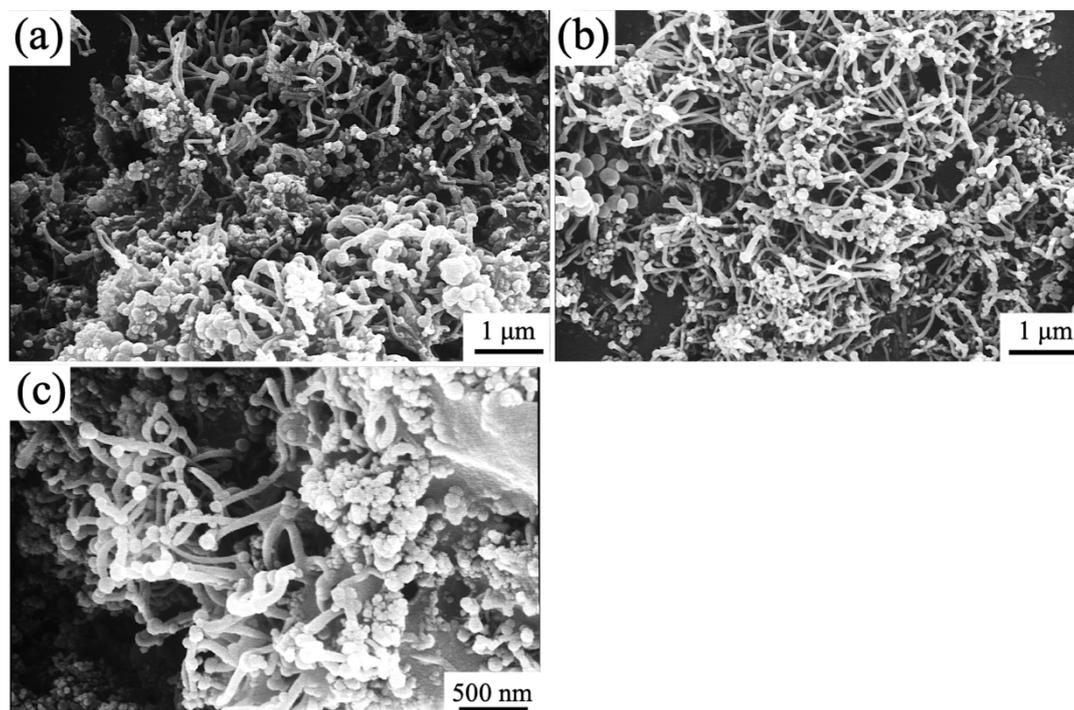


Figure 2-16 SEM images of the product at each collection position of (III)M-Si / 10 $\mu\text{m CuO}$.

(IV) M-Si / 50 nmCuO

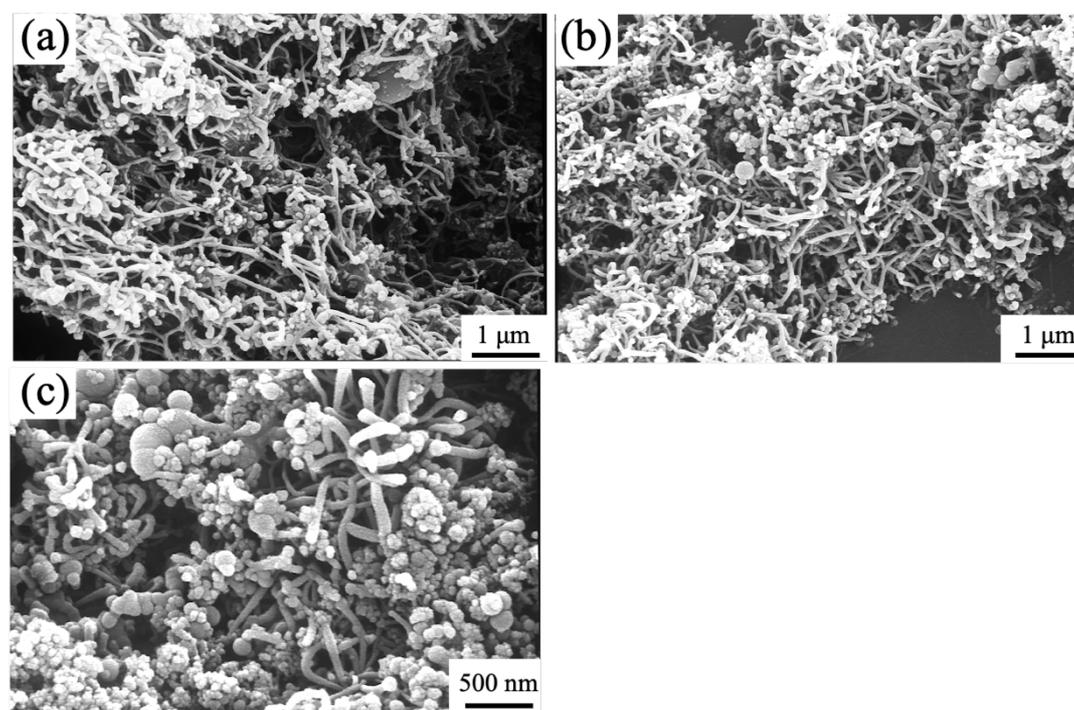


Figure 2-17 SEM images of the product at each collection position of (IV)M-Si / 50 nm CuO.

2.4.3.2. TEM 観察

Fig. 2-18 に各試料条件での生成物の TEM 像を示す。Fig. 2-18(a)に Si/10 μ mCuO、Fig. 2-18(b)に M-Si/10 μ mCuO、Fig. 2-18(c)に M-Si/50 nmCuO の試料条件における生成物を示す。坩堝上に堆積した生成物の TEM 像である。いずれの条件でも先端に粒子を持つナノワイヤーであることを確認できた。また、先端粒子はコントラストを持っており、ワイヤー部分と異なることが観察できた。先行研究^[19]において、ナノワイヤーが先端に結晶性 Si であることが判明している。これらのことから、試料の粒径サイズを微細化した場合でも、従来と同様に先端に結晶性 Si を持つナノワイヤーが成長すると考えられる。また、TEM 像から、一つの粒子から複数のナノワイヤーが成長しているものも存在していた。

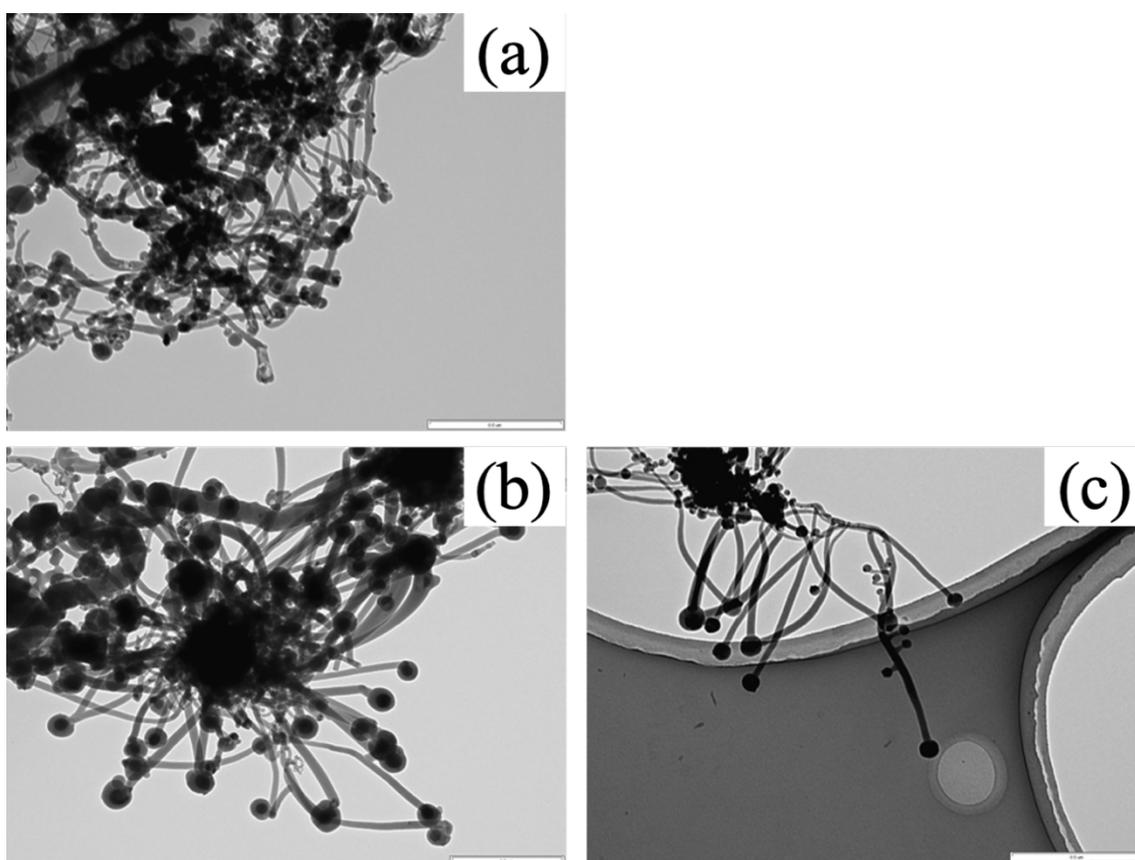


Figure 2-18 TEM images of product under each sample condition (a) Si / 10 μ m CuO, (b) M-Si / 10 μ m CuO, (c) M-Si / 50 nm CuO.

2.4.3.3. XPS スペクトル分析

試料条件 (IV) M-Si/50 nmCuO で得られた生成物表面の化学結合状態の分析を XPS によって行なった。XPS 分析は、坩堝上に堆積した生成物で行なった。結果を、Fig. 2-19 に示す。C1s スペクトルは試料固定に用いたカーボンテープ由来と考えられる。この C1s スペクトルの C-C 結合エネルギー^[23]を基準として他のスペクトルを補正した。Si2p スペクトルからは、Si-O_x 結合に割り当てられるスペクトルが検出された。Si-Si に割り当てられる小さなピークは、未反応の Si 粒子に由来すると考えられる。Cu2p スペクトルから、933.11 eV、953.4 eV 付近にピークが見られたため、生成物中に少量の銅が存在していると考えられる。この Cu ピークは、原料に用いた CuO 由来であると考えられる。

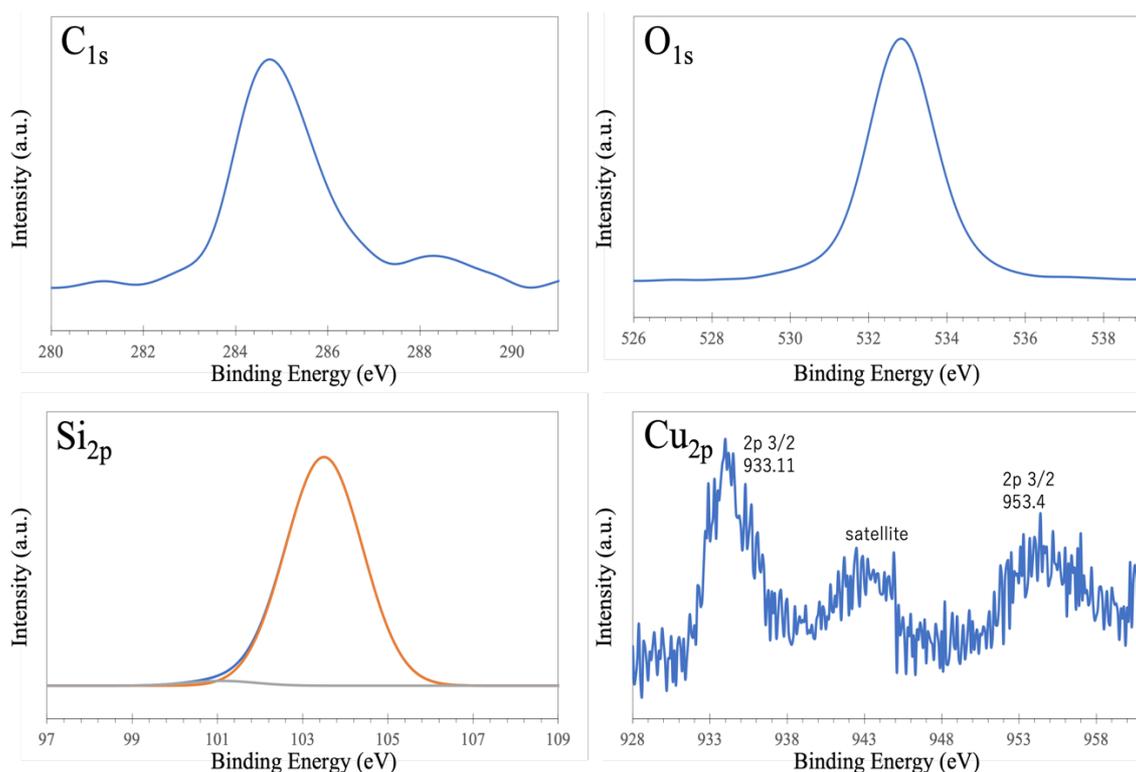


Figure 2-19 XPS analysis of SiO_x nanowires.

2.4.3.4. PL 測定

各試料条件下での生成物の PL 特性を Fig. 2-20 に示す。励起波長は 325 nm とした。Fig. 2-20 から、原料の粒径を微細化して得られた生成物の PL 特性が向上していることが判明した。SEM、TEM 観察から、原料の粒径を微細化することで長尺のナノワイヤーが生成されることが確認されているため、ナノワイヤーが長くなるに従って PL 特性が向上すると考えられる。

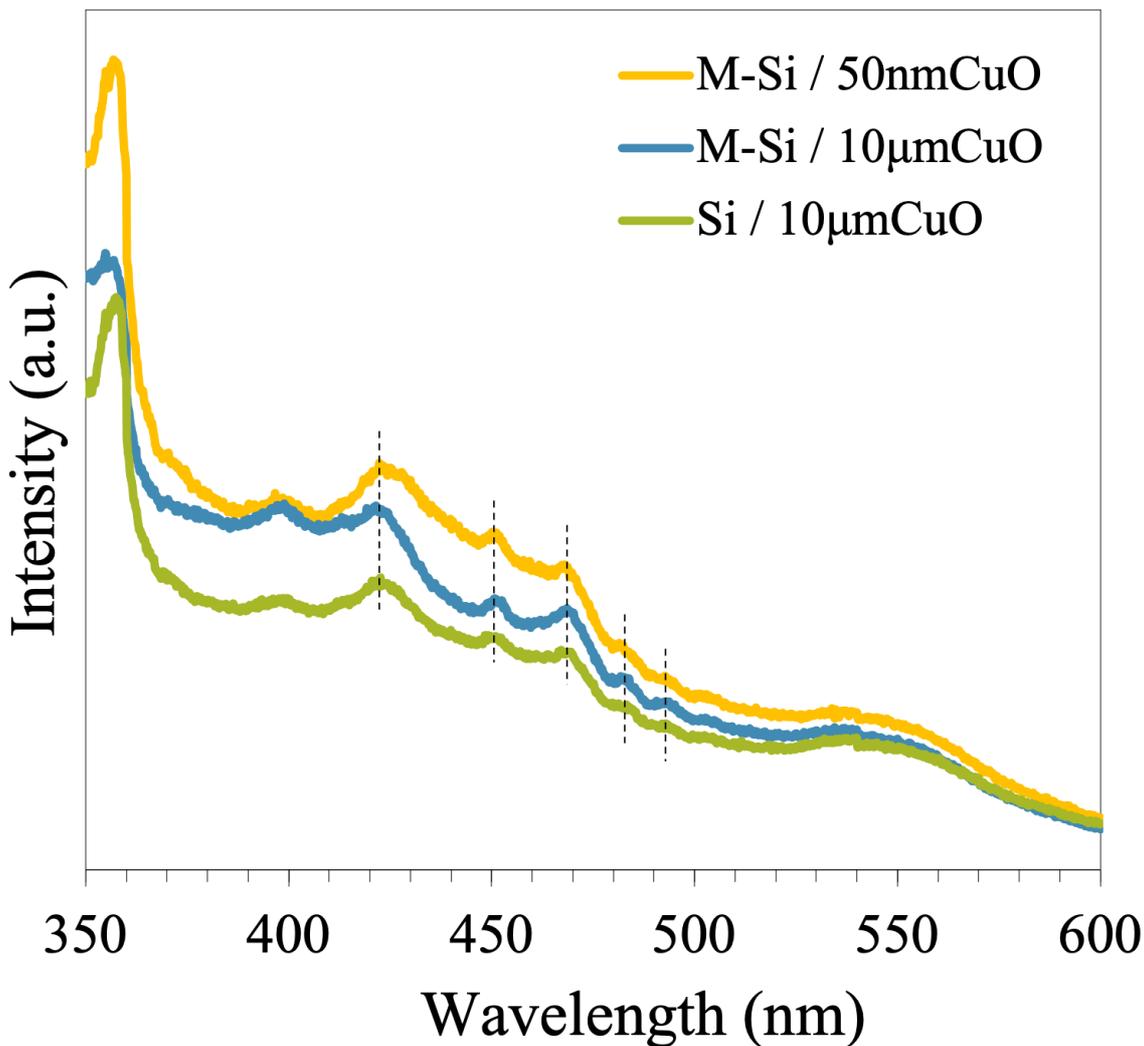


Figure 2-20 Comparison of PL characteristics.

2.4.4. 考察

SEM 観察の結果から、アルミホイル蓋に付着した繊維状生成物は、副生成物の混入が少なく、ナノワイヤーも長尺に成長する傾向があった。このことから、ナノワイヤー成長には、気相中への拡散が必要であり、十分な成長空間の確保が必要であると考えられる。そのため、反応場から最も距離のあるアルミホイル蓋に付着していた生成物が最も長尺な形態をしていたのだと考えられる。

TEM 観察の結果からも、原料の粒子サイズを微細化した条件でも、先端粒子を持つナノワイヤーが観察された。先端粒子を持っていることから、ナノワイヤーは気相中で VLS 成長によって生成されたと考えられる。

原料の粒子サイズを微細化したことで、長尺のナノワイヤーとなった条件の場合、従来のナノワイヤーよりも高い PL 特性を示した。長尺なナノワイヤーになるにつれて PL 特性が向上したことから、ナノワイヤーの成長度合いが重要であると考えられる。

ナノワイヤー成長空間を拡大した場合のイメージ Fig. を、Fig. 2-21 に示す。横型管状炉を用いた場合、試料の拡散方向に石英管内壁があるため、ナノワイヤー成長空間が制限されてしまう。また、試料拡散の際の Cu 系の飛散物が石英管内壁に蒸着することで、生成したナノワイヤーの回収が困難であるという問題があった。しかし、縦型管状炉を用いることで、試料拡散方向に内壁が存在せず、ナノワイヤー成長空間が拡大するため、ナノワイヤー成長に対して有利に働いたと考えられる。

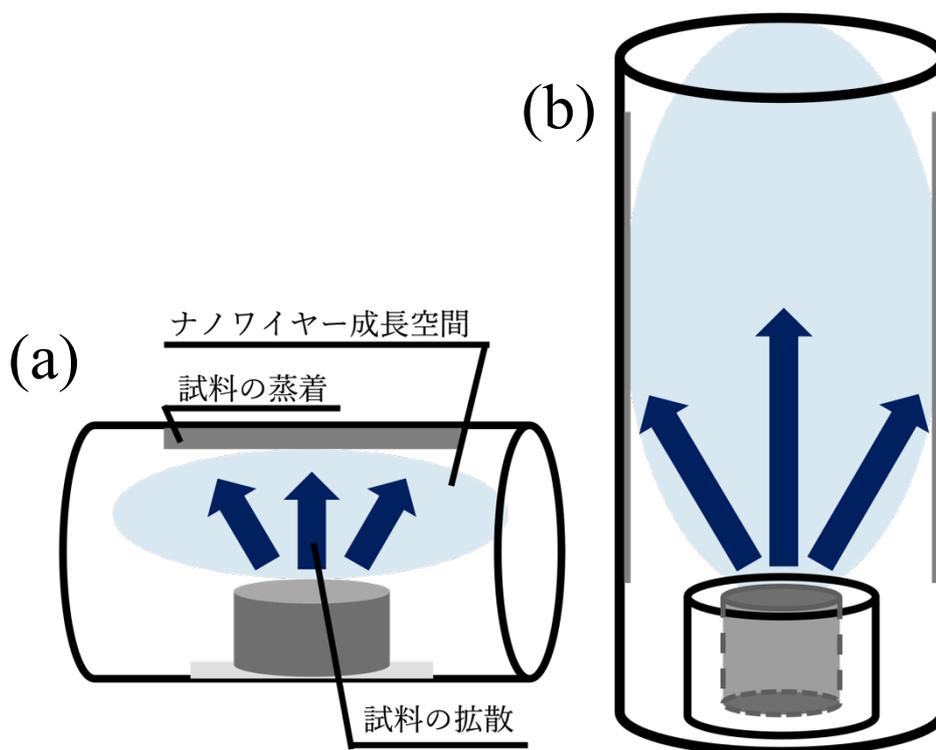


Figure 2-21 Image of nanowire growth space (a) Horizontal tube furnace; (b) Vertical tube furnace.

第 3 章

SiO_x ナノ構造形成のための 急速酸化反応条件の検討

3. SiO_x ナノ構造形成のための急速酸化反応条件の検討

3.1. 序論

当研究室では、Si、CuO の混合粉末の熱処理によって生じる急速酸化反応により、SiO_x ナノワイヤーを形成することに成功している。しかし、この急速酸化反応を応用した、新たなナノスケール材料形成についての研究は行われていない。そこで本章では、従来の急速酸化反応の原料である Si、Cu に炭素(C)を加えることによって、新たなナノスケール材料形成を試みた。

3.2. 実験

Si(粒径 325 mesh)、CuO(粒径 <10 μm)、炭素(C)を原料として使用した。Si、CuO、C をそれぞれ 15 mmol、15 mmol、X mmol (X=1~6) ずつ秤量し、混合粉末とした。この混合粉末を坩堝に充填し、1000 °C に加熱した電気管状炉へ設置した。反応容器中は、Ar ガスで置換しながら行なった。急速酸化反応を確認後、ルツボ上に堆積した繊維状生成物を回収した。生成物の解析は、SEM、TEM、XRD、XPS、EPMA、PL を用いて行った。反応場を、カメラによって録画し、反応の様子を観察した。

Table.4 Experimental conditions.

Sample	Si(-325 mesh)、CuO(<10 μm)、C
Sample ratio	Si : CuO : C=15 : 15: X (X=1 ~ 6) (mmol)
Temperature	1000 °C
Atmosphere	Ar
Analysis	SEM, TEM, XRD, XPS, EPMA, PL

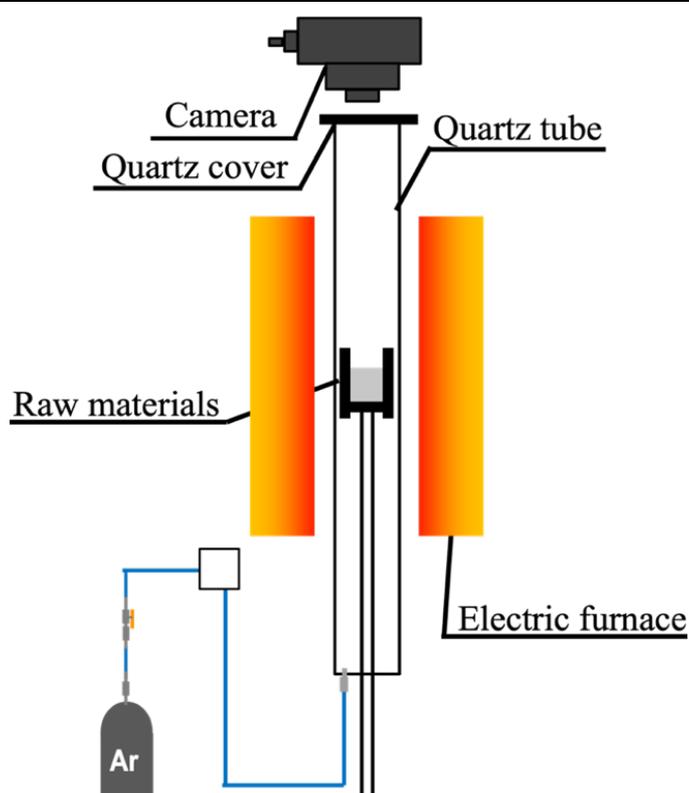


Figure 3-1 Experimental equipment diagram.

3.3. 結果

3.3.1. 光学写真、反応場観察

Fig. 3-2 に反応前後の坩堝の光学写真、Fig. 3-3 に反応場のスナップショットを示す。光学写真から、坩堝上に堆積した繊維状生成物を観察することができる。この繊維状生成物をピンセットを用いて回収した。

反応前後 5 秒間の反応場の様子を撮影したムービーのスナップショットより、急速酸化反応は試料の中心部分から始まり、試料中に伝播していく形で進行している様子を観察することができた。急速酸化反応特有の発光を伴う激しい反応が起こった後、石英管内で試料が拡散している様子が、2.0s ~ 5.0s のスナップショットから確認することができた。

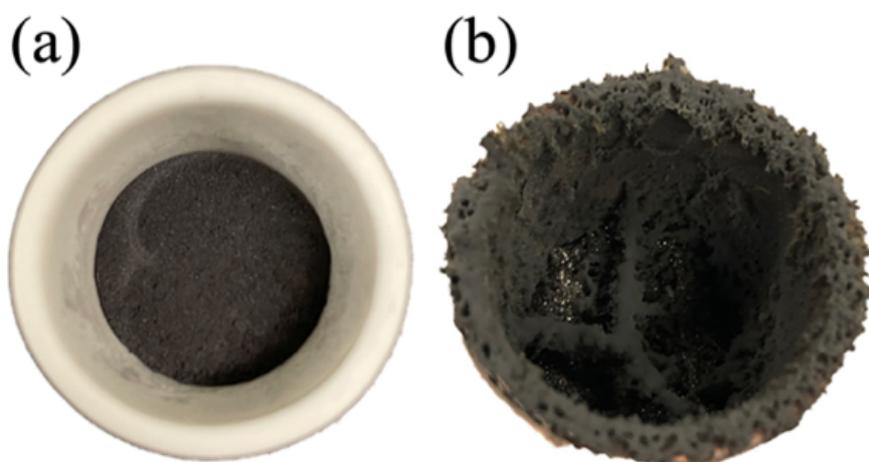


Figure 3-2 Optical photographs of crucibles before and after the reaction; (a) before the reaction, (b) after the reaction (C = 4 mmol)

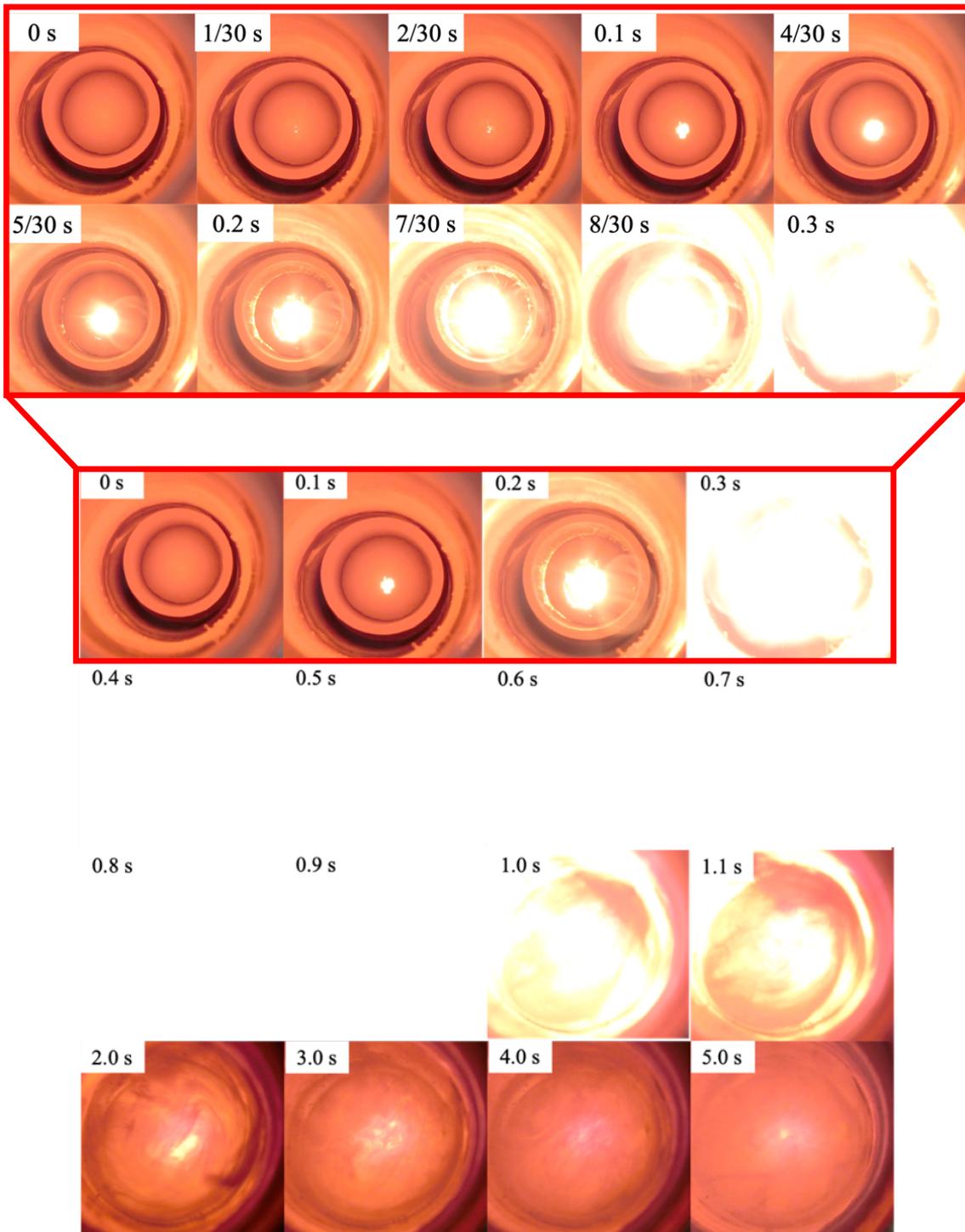


Figure 3-3 Time evolution of Rapid Oxidation Reaction in the Si/CuO/C stoichiometric mixture in Ar.

3.3.2. SEM 観察

従来の急速酸化反応の原料である Si、CuO に炭素を原料として加えることによって、1次元ナノ構造体である SiO_x ナノワイヤーと同時に、2次元ナノ構造体であるナノシートを形成することができた。

Fig. 3-4 に、各試料条件の生成物の SEM 像を示す。すべての視野で、ナノワイヤーの存在を確認することができる。ナノワイヤー形態は、炭素量を増加させるに従って、長尺になる傾向があった (Fig. 3-5)。

炭素量が 5 mmol、6 mmol の条件下では、急速酸化反応は発生せず、ナノ構造生成物も得られなかった。

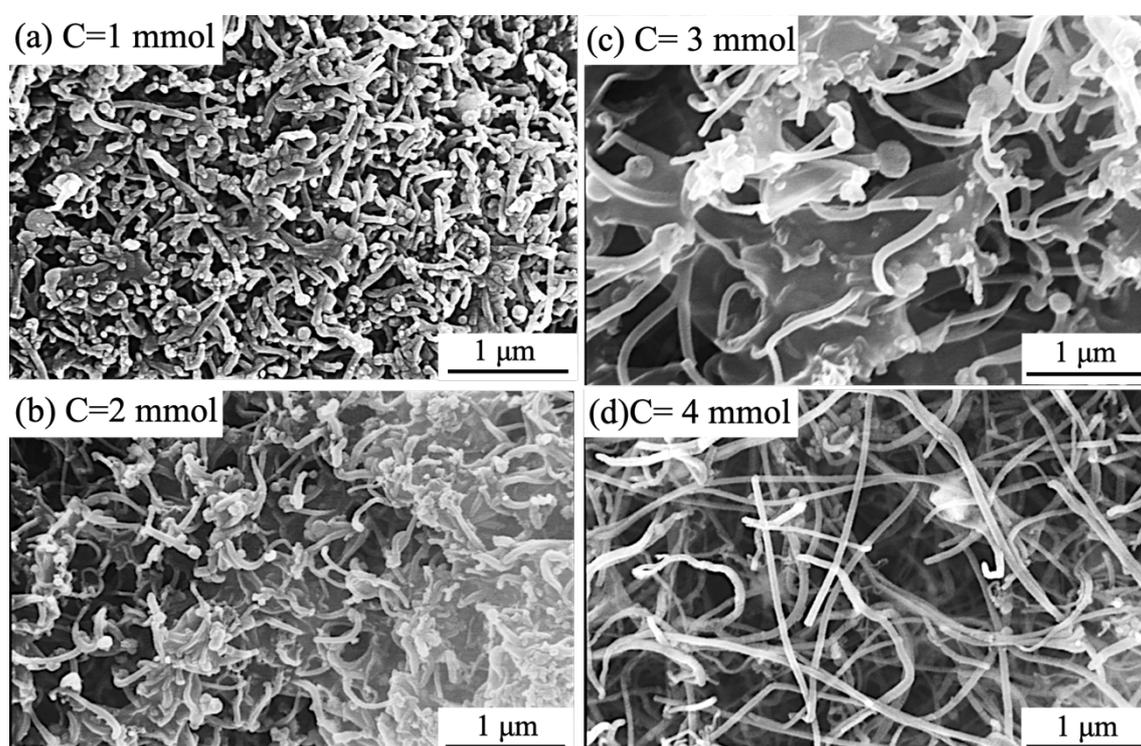


Figure 3-4 SEM images of product under each sample condition
(a) C = 1 mmol, (b) C = 2 mmol, (c) C = 3 mmol, (d) C = 4 mmol.

Fig. 3-5の低倍率でのSEM観察から、生成物のナノワイヤー形態が明らかに変化していることが観察することができた。炭素量の増加に比例して、ナノワイヤーが長尺になっている。C=0, 1, 2 mmolの場合、ナノワイヤー尺が数 μm ～十数 μm であるのに対し、C=3, 4 mmolの場合、ナノワイヤー尺が数十 μm であった。

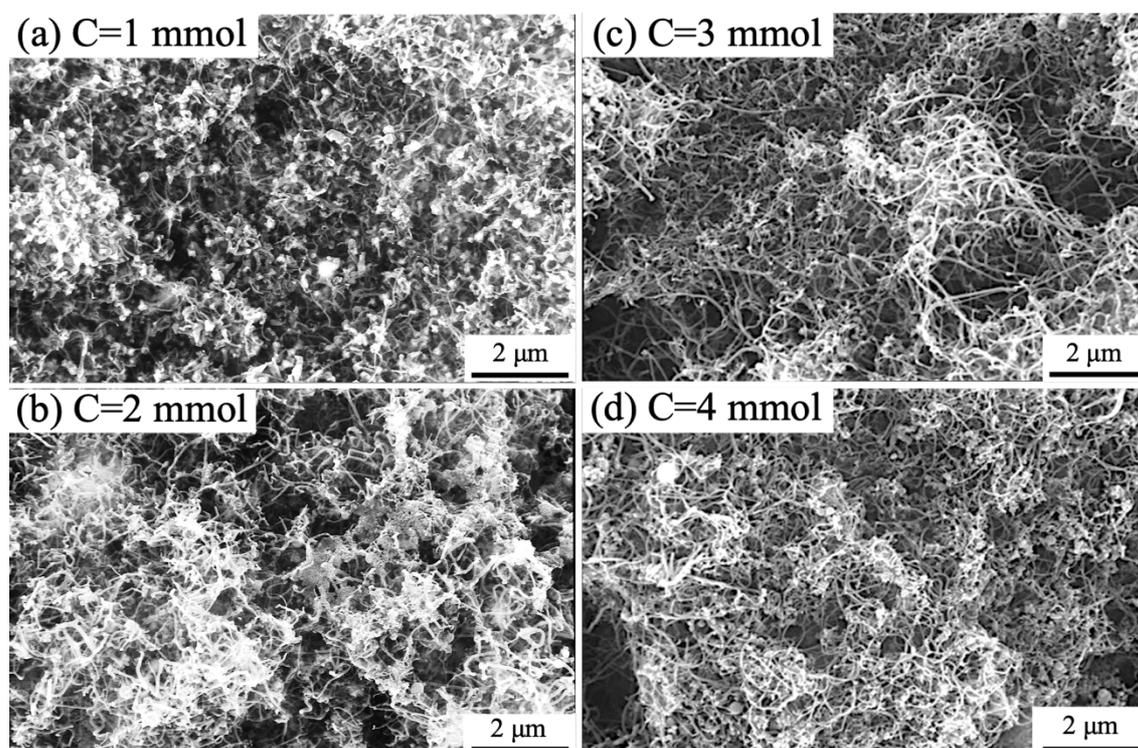


Figure 3-5 SEM images of product under each sample condition (low magnification)
(a) C = 1 mmol, (b) C = 2 mmol, (c) C = 3 mmol, (d) C = 4 mmol.

3.3.3. TEM 観察

SEM 観察から、一部の視野でナノシート状生成物を観察することができたので、より詳細にそれぞれの生成物の分析するために TEM 観察を行なった (Fig. 3-6、Fig. 3-7)。Fig. 3-6 に示すナノワイヤーの形態観察から、いずれの条件でも先端に粒子を持つナノワイヤーであることを確認できた。また、先端粒子はコントラストを持っており、ワイヤー部分と異なることが観察できた。TEM 観察から、一つの粒子から複数のナノワイヤーが成長しているものも存在していた。

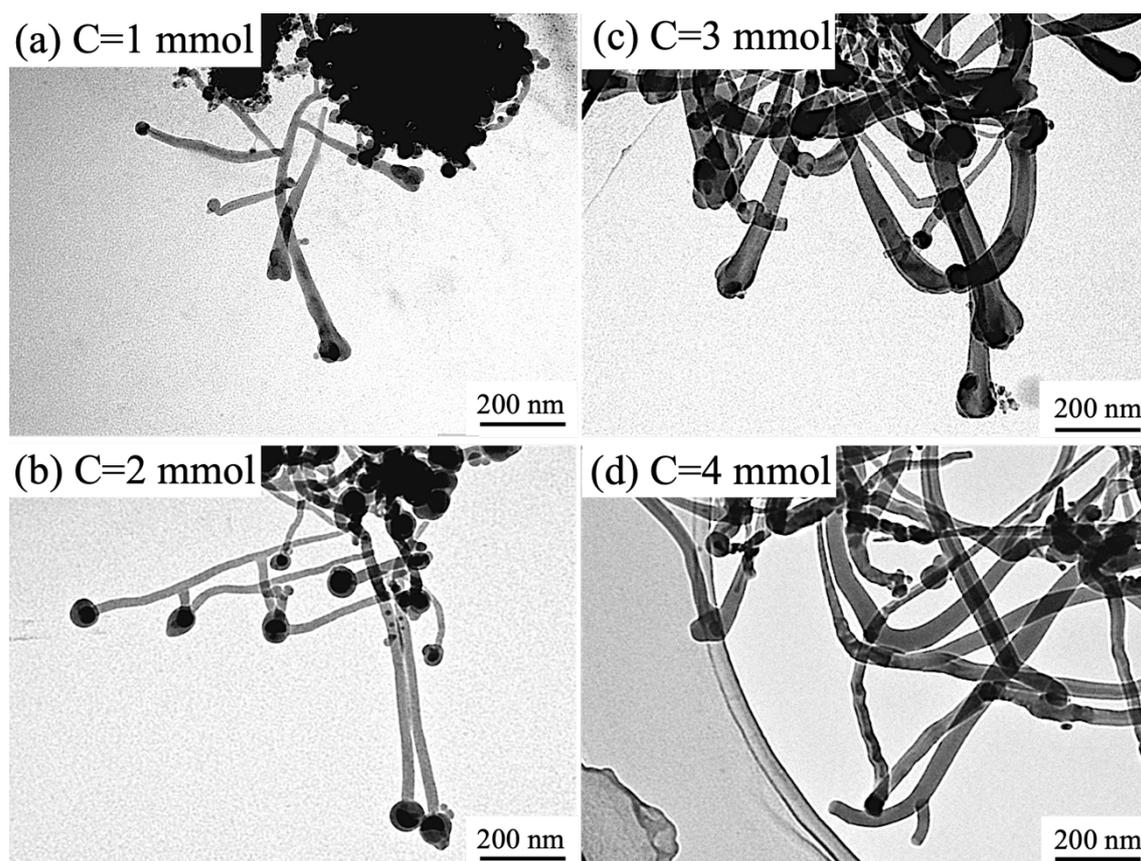


Figure 3-6 TEM images of nanowires under each sample condition
(a) C = 1 mmol, (b) C = 2 mmol, (c) C = 3 mmol, (d) C = 4 mmol.

Fig. 3-7に、ナノシート状生成物のTEM観察結果を示す。いずれの条件においても、ナノシート状生成物を観察することができた。これらのナノシート状生成物は折り重なった形態であることが観察できた。これは、アセトン中に分散させた生成物をTEMグリッド上に乗せる際に、アセトンが蒸発する過程でシートが折り重なってしまうためであると考えられる。また、ナノシート状生成物は、原料中に含まれる炭素量の増加に伴って増加することがTEM観察から確認することができた。

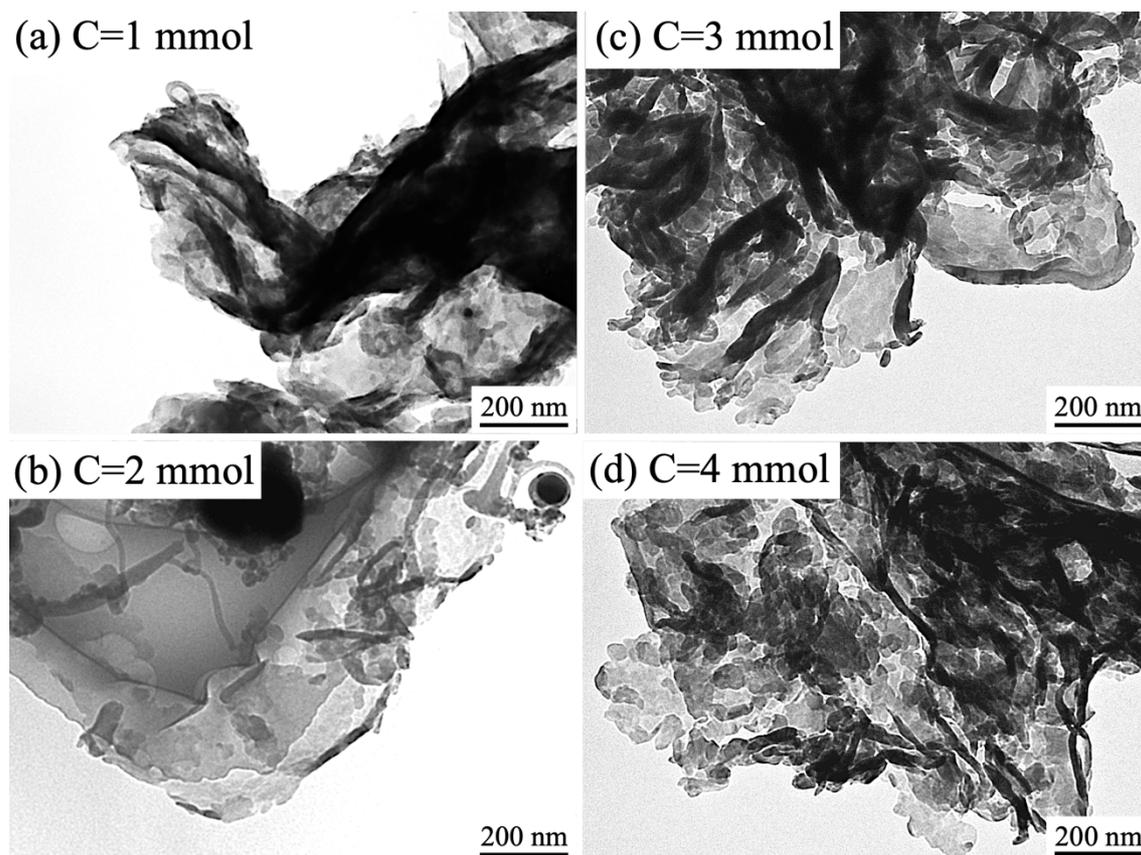


Figure 3-7 TEM images of nanosheets under each sample condition
(a) C = 1 mmol, (b) C = 2 mmol, (c) C = 3 mmol, (d) C = 4 mmol.

3.3.4. XPS 分析

XPS を用いて、生成物表面の化学結合状態の分析を行なった。結果を、Fig. 3-8 に示す。C1s スペクトルは試料固定に用いたカーボンテープ由来と考えられる。この C1s スペクトルの C-C 結合エネルギー^[23]を基準として他のスペクトルを補正した。Si2p スペクトルからは、Si-O_x結合に割り当てられるスペクトルが検出された^{[24][25]}。Si-Siに割り当てられる小さなピークは、未反応の Si 粒子に由来すると考えられる。Cu2p スペクトルから、933.11 eV、953.4 eV 付近にピークが見られたため、生成物中に少量の銅が存在していると考えられる。この Cu ピークは、原料に用いた CuO 由来であると考えられる。

本稿の、2.4.3.3.において行なった、原料として炭素を加えていない条件における生成物の XPS スペクトルと非常に酷似する結果となった。これは、主な生成物としては SiO_x ナノワイヤーが非常に多く生成されているからであると考えられる。

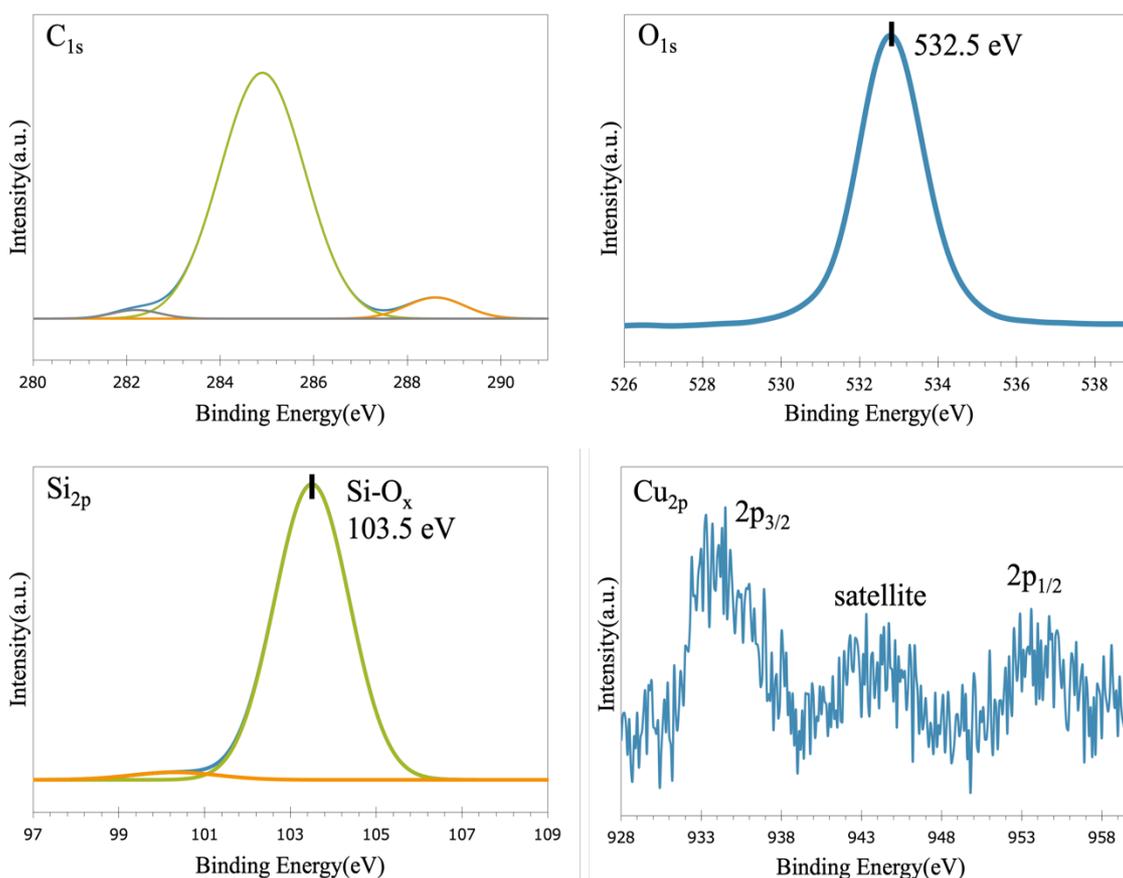


Figure 3-8 XPS analysis of the product with carbon as a raw material.

3.3.5. XRD パターン分析

XRD を用いて、生成物の分析を行なった。結果を、Fig.3-9、Fig.3-10 に示す。Fig.3-9 に、C=4 mmol の条件における生成物の XRD パターンを示す。22.4° に山を持つブロードなピークは、SiO_x ナノワイヤー特有のピークである^[27]。主な生成物が SiO_x ナノワイヤーであることを示す。

Fig.3-10 に、炭素量の異なるそれぞれの試料の生成物の XRD パターンの比較を示す。比較結果から、炭素量による生成物の結晶性の変化は確認されなかった。また、Si(111)、Si(022) にそれぞれ割り当てられる 28.4°、47.3° のピークが見られた。Cu₃Si(201)、Cu₃Si(012)、Cu₃Si(300) にそれぞれ割り当てられる 36.3°、44.5°、45.1° のピークも見られた。これらのピークは、ICDD データベース Si(JCPDS file No.27-1402)、Cu₃Si(JCPDS file No.51-0916) から同定することができた。これらの Si、CuO、Cu₂O、Cu₃Si は、残留した Si や酸素供給後の Cu₂O、急速酸化反応によって合金化された不純物であると考えられる。

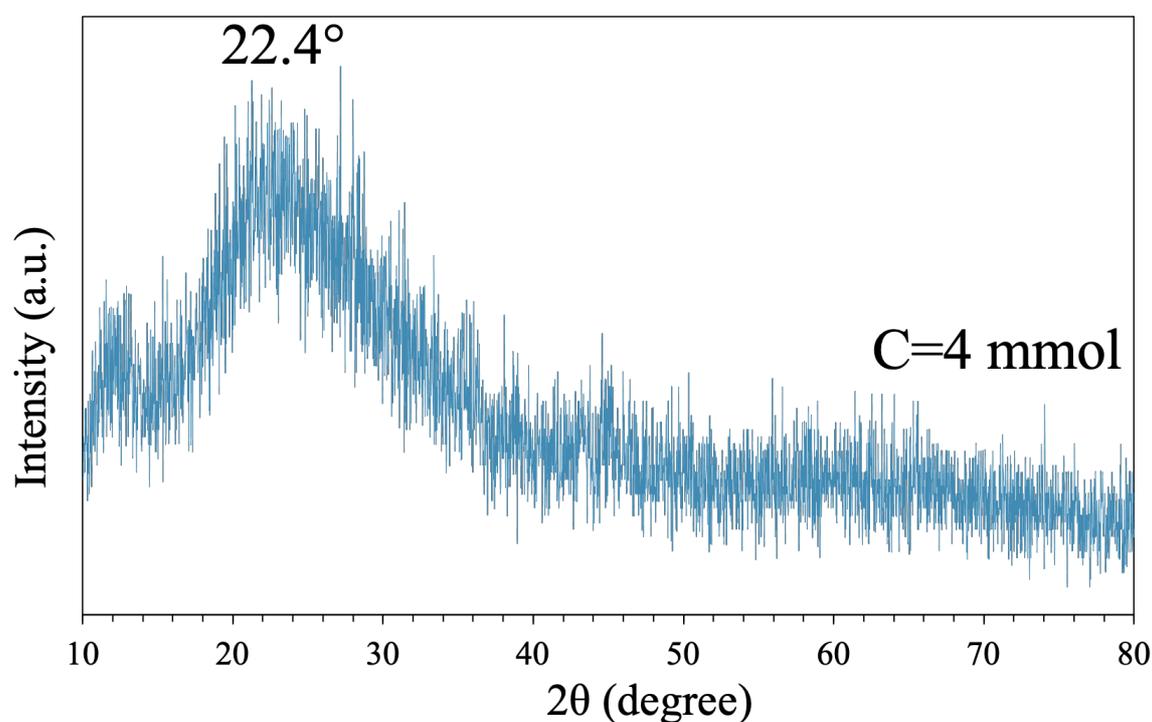


Figure 3-9 XRD pattern of product under the condition of carbon amount of 4 mmol.

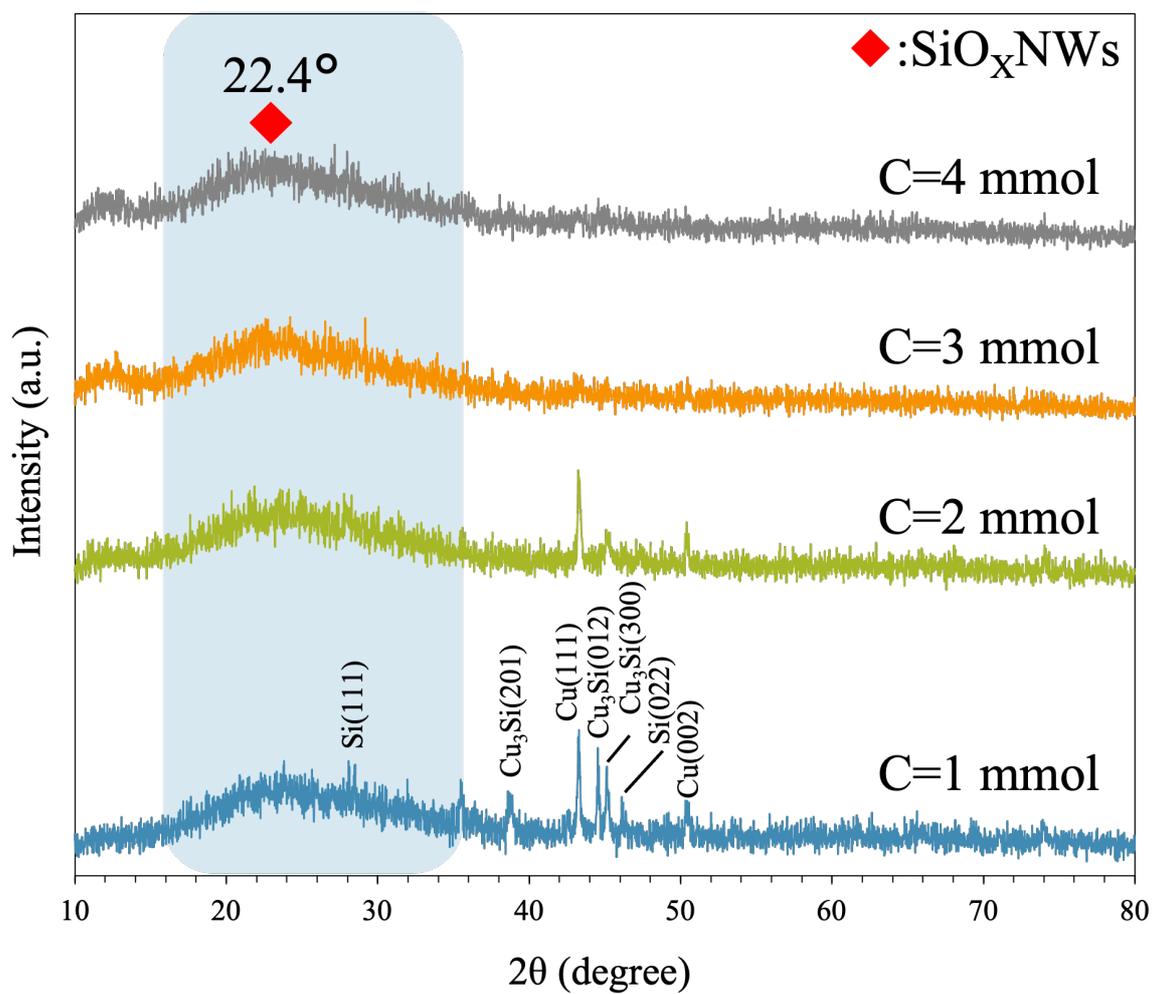


Figure 3-10 XRD pattern of product under each sample condition with different amount of carbon.

3.3.6. EPMA 分析

生成物の EPMA による元素分析の結果を、Table. 5 に示す。生成物の凝集部分を複数回測定し、元素素性を算出した。生成物はカーボンテープ上に固定して分析を行なったため、炭素の含有量を正確に測定することは困難であった。結果から、Si/O 比は 1 : 2.17 となり、少量の Cu も検出された。XPS、XRD の結果と合わせて、生成物の表面は SiO₂ が主成分であると考えられる。これは、先行研究^{[19][22]}とも近い結果であり、SiO₂ ナノワイヤーが主生成物であると考えられる。また、少量の Cu は、反応時に拡散された原料 CuO や、酸素を供給後の Cu₂O に由来すると考えられる。

Table. 5 Semi-quantitative analysis of nanostructured products by EPMA

	Si (at.%)	O (at.%)	Cu (at.%)
1	31.51	64.59	3.89
2	31.77	64.2	4.01
3	28.69	67.03	4.27
4	33.3	62.24	4.45
5	25.64	70.87	3.48
Average (at.%)	30.2	65.8	4
Atomic ratio (Si=1)	1	2.17	0.13

3.3.7. PL 測定

Fig. 3-11 に、それぞれ原料条件で得られた生成物の PL 測定の結果を示す。励起波長 365 nm の Xe ランプを使用し、室温で測定を行なった。PL 測定の結果から、407.8 nm (3.04 eV)、451 nm (2.75 eV)、468.3 nm (2.65 eV)、483.1 nm (2.57 eV)、493 nm (2.51 eV) の蛍光ピークが明らかになった。SiO_x ナノワイヤーの PL 研究において、同様の蛍光スペクトルが報告されている。

以前の研究^[27] から、451 nm、468.3 nm のショルダーピークは、中性酸素空孔 (≡Si-Si≡) が原因であると考えられる。また、483.1 nm、493.3 nm の蛍光ピークは、Fig. 3-12 に示す酸素欠陥 SiO_x によるものであると考えられる^{[28][29]}。

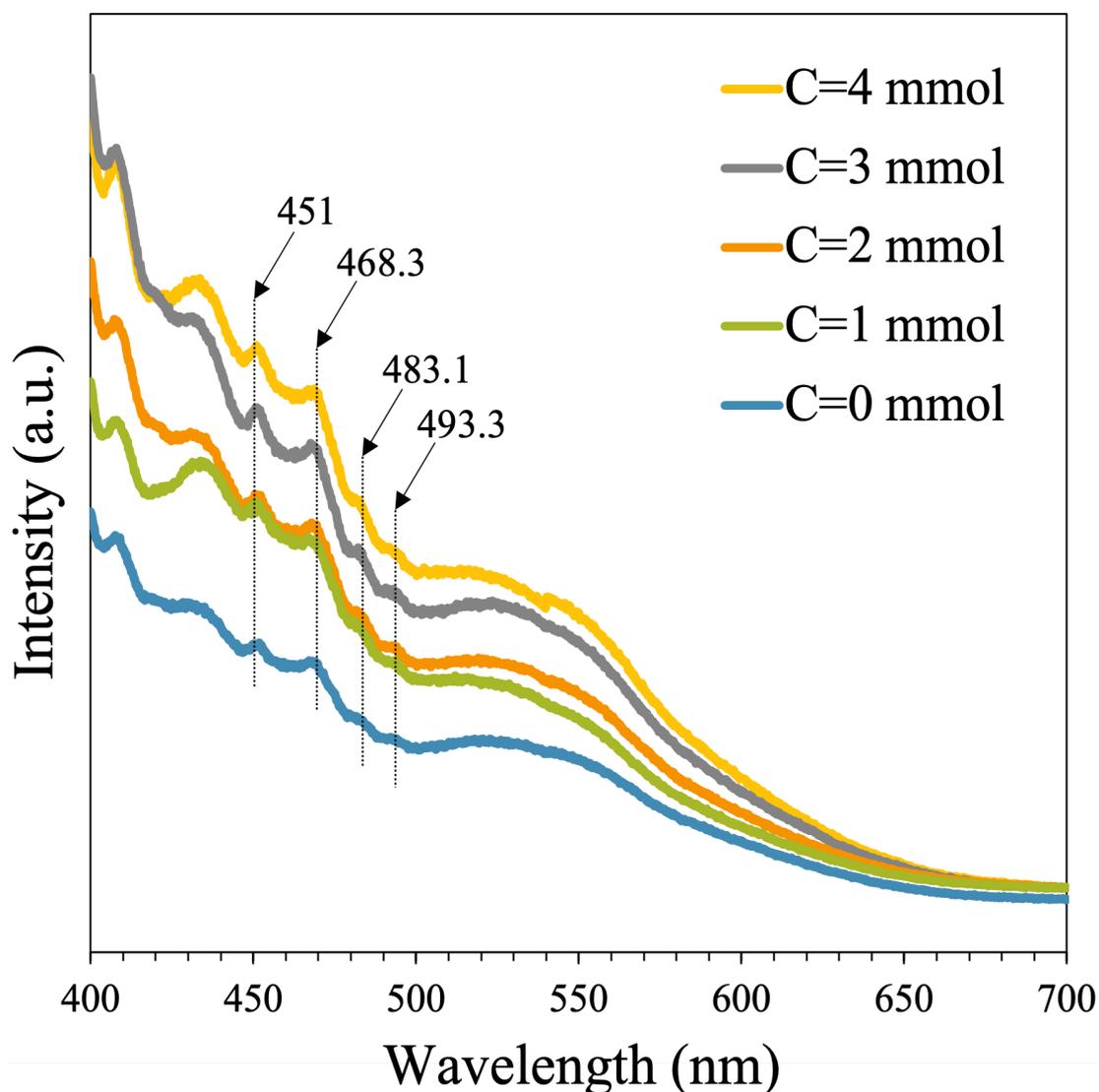


Figure 3-11 Comparison of PL characteristics of products with different carbon content.

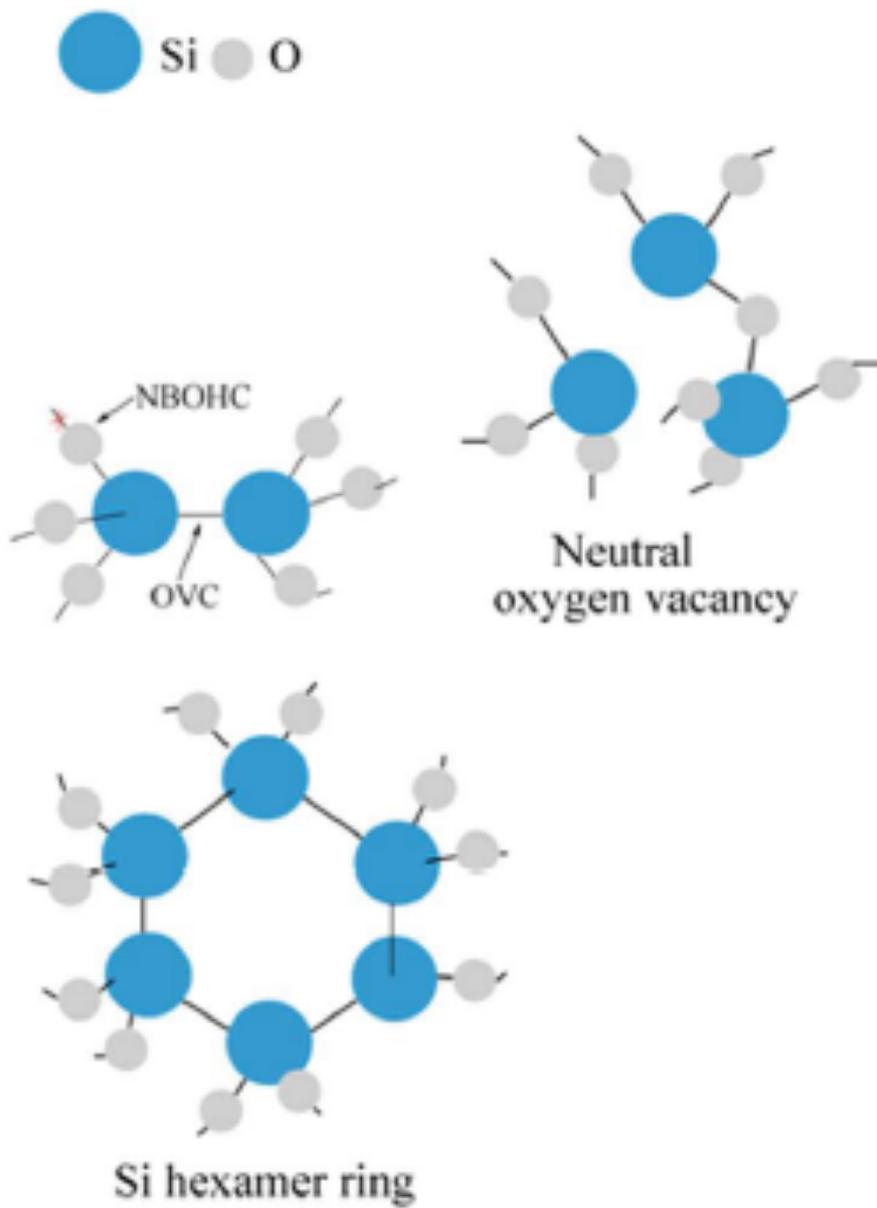


Figure 3-12 Schematical illustration of an OVC (oxygen vacancy centers) and a NBOHC (nonbridging oxygen hole centers), neutral oxygen vacancy, and Si hexamer ring^[27].

3.3.8. 考察

炭素を原料として追加することによる影響の考察を行う。従来の急速酸化反応は、Si/CuO 間の酸化還元反応によって引き起こされており、CuO は下記の反応(1)に示すように、高温反応場において O₂ 分子を供給する役割を果たすと考えられる^[18]。

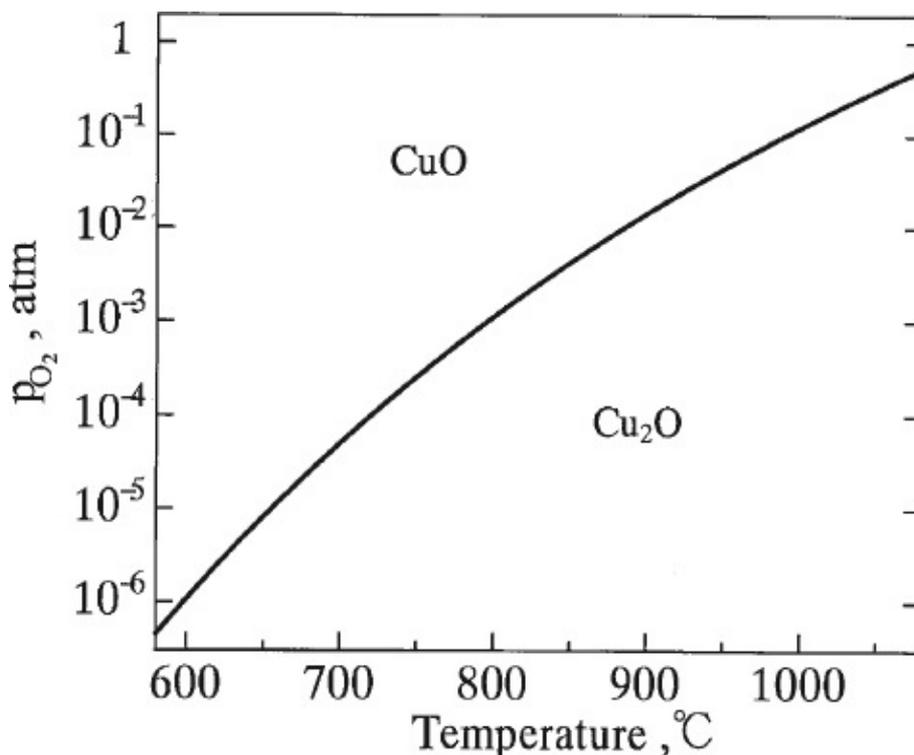


Figure 3-13 Equilibrium oxygen pressure over Cu₂O and CuO between 600 and 1050°C^[26].

この時発生した O₂ と Si が酸化還元反応を起こす。この反応は発熱反応であり、発生するエネルギーは $\Delta H = -608.75 \text{ kJ/mol}$ と非常に大きなものである。この反応熱が試料中を伝播することで、連鎖的に酸化還元反応が発生する。出発物質であるバルク Si、バルク SiO に、高エネルギーが加えられることによって Si、O から構成されるクラスター状態が形成される。このクラスター状態の粒子が複数結合し、Si-O 溶融粒子が形成される。この時、SiO は不均化反応によって Si、SiO_x が形成される。そして、溶融粒子内で SiO_x が融点の差により先に析出し、Si、SiO_x 溶融粒子で構成される核を形成する。この溶融粒子に連続的に SiO クラスターが供給され、最初に形成された核を起点として SiO_x が連続的に析出する。この、SiO_x の連続的な析出によって、1 次元 SiO_x としてナノワイヤーが形成される。(Fig. 3-14)

急速酸化反応による SiO_x ナノワイヤー形成は、気相中での SiO_x 析出によるものであり、原料が反応容器中に飛散、拡散した後に熱が維持されず急冷される結果、SiO_x 析出が生じなくなり、SiO_x ナノワイヤー形成が停止すると考えられる。

Fig. 3-5の低倍率でのSEM観察から、生成物のナノワイヤー形態が明らかに変化していることが観察することができた。炭素量の増加に比例して、ナノワイヤーが長尺に成長している。特に、C=3, 4 mmolの場合、従来のC=0 mmolやC=1, 2 mmolの条件下で得られるSiO_xナノワイヤーと比較して、顕著にその変化が現れた。C=0, 1, 2 mmolの場合、ナノワイヤー尺が数μm~十数μmであるのに対し、C=3, 4 mmolの場合、ナノワイヤー尺が数十μmであった。ナノワイヤー形態の変化の要因として、原料中に占める炭素の割合が増加することで、従来の急速酸化反応に加えて、気相中の炭素の燃焼反応が考えられる。炭素の燃焼反応によって、反応容器内の高温状態が長時間維持されることで、ナノワイヤーが長尺に成長したと考えられる。

一方、炭素量をC=5 mmol、6 mmolまで増加させると、Si/CuO間の相互作用の阻害の影響が顕著に現れ、急速酸化反応が発生しなくなると考えられる。

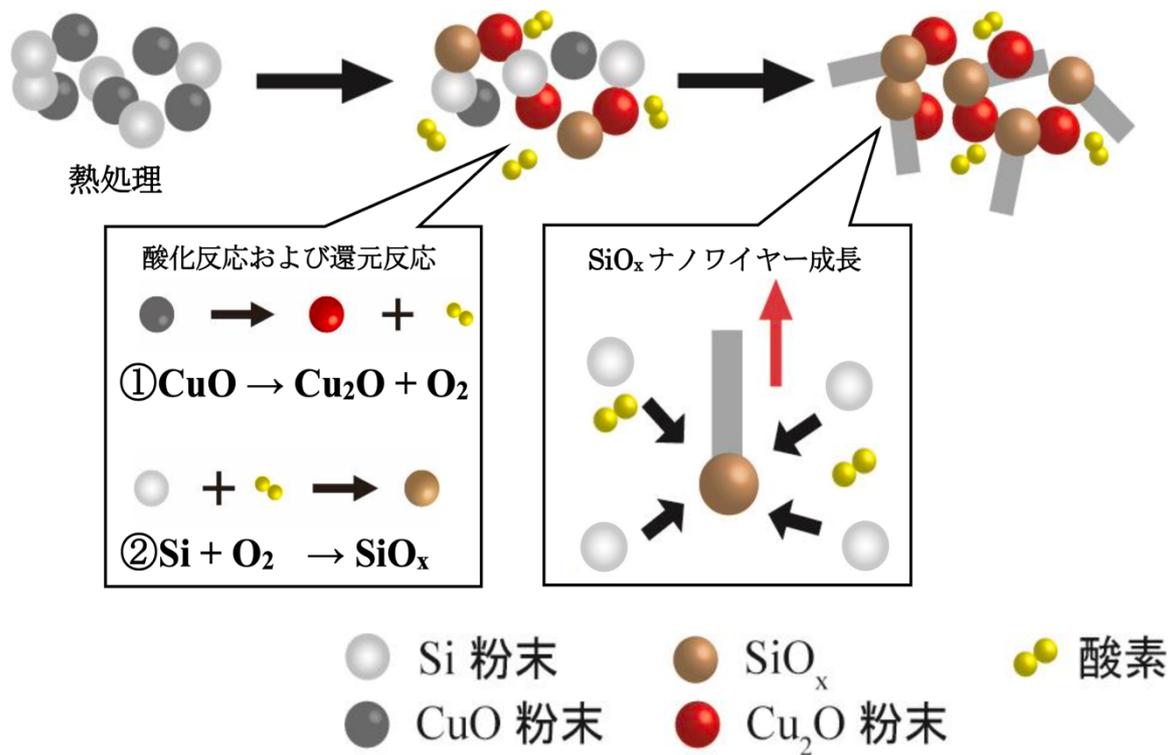


Figure 3-14 The growth mechanism of SiO_x nanowires.

また、Fig. 3-11 に示した PL 特性評価から、原料中に含まれる炭素量が増加するに従って、蛍光ピーク強度が増加することが明らかとなった。PL 測定の結果からは、407.8 nm(3.04 eV)、451 nm(2.75 eV)、468.3 nm(2.65 eV)、483.1 nm(2.57 eV)、493 nm(2.51 eV) の蛍光ピークを測定した。これらの蛍光ピークは、Fig. 3-12 に示した SiO_x ナノワイヤー中の中性酸素空孔($\equiv\text{Si-Si}\equiv$)、酸素欠陥 SiO_x によるものであると考えられる^{[28][29]}。これらの結果から、原料中に炭素を追加することによって反応気相中における SiO_x ナノワイヤー形成の際に、炭素の燃焼反応とともに炭素による SiO_x 中の酸素の引き抜きが生じると考えられる。気相成長中における酸素の引き抜きが生じた結果、酸素欠陥を豊富に有し、優れた PL 特性を示す SiO_x ナノワイヤーが形成されたと考えられる。Fig. 3-15 に、炭素を原料として加えた場合の SiO_x ナノワイヤー形成のイメージ図を示す。

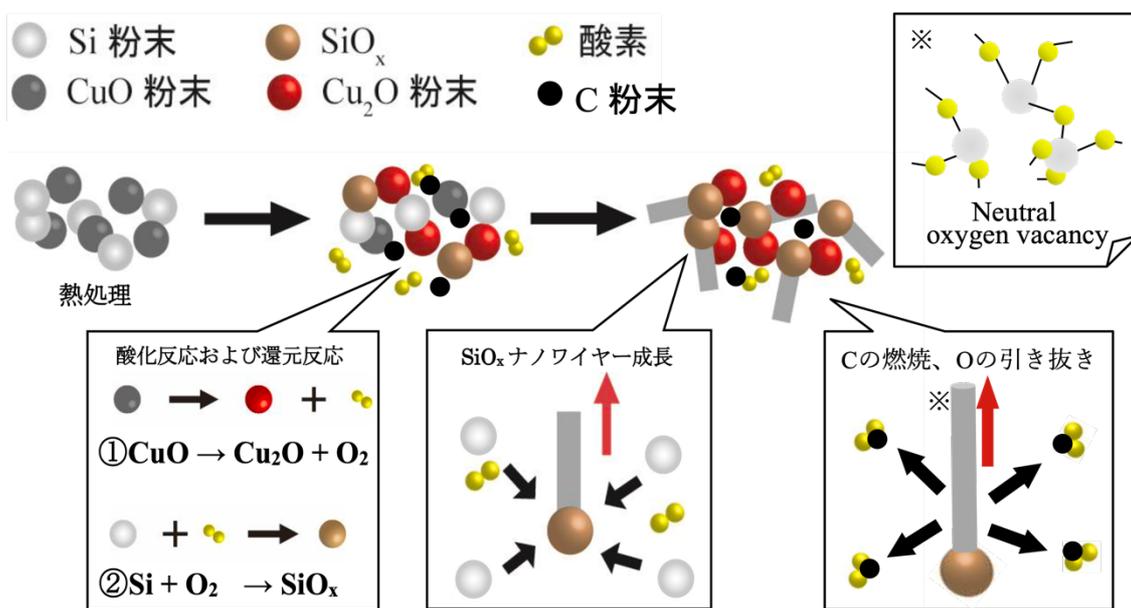


Figure 3-15 Growth mechanism of SiO_x nanowires and formation of oxygen vacancies in rapid oxidation reaction with carbon added.

3.5. 真空雰囲気下での熱処理による改質

3.5.1. 目的

真空雰囲気下での熱処理によって、ナノ構造体の改質を行なった。先行研究^[22]において、酸素存在雰囲気下における熱処理ではナノ構造体を維持することができないことが報告されているため、高真空雰囲気条件で行なった。生成物の結晶性の変化による生成物の同定、酸素欠陥などの構造改質を発生させることによる PL 特性の変化の観察を目的とした。

3.5.2. 実験

作成したナノワイヤー (As-grown) を、燃焼ボートに乗せ、電气管状炉の中心に設置した。雰囲気気を 2×10^{-5} Torr、熱処理温度を 1000°C 、熱処理時間を 1 時間、5 時間とした。真空熱処理後の生成物の分析を、SEM、TEM、XRD、XPS、EPMA、PL を使用し行なった。

Table.6 Heat treatment conditions.

Sample	Nanomaterials (C = 4 mmol)
Temperature	1000°C
Atmosphere	2×10^{-5} Torr
Time	1h, 5h
Analysis	SEM, TEM, XRD, XPS, PL

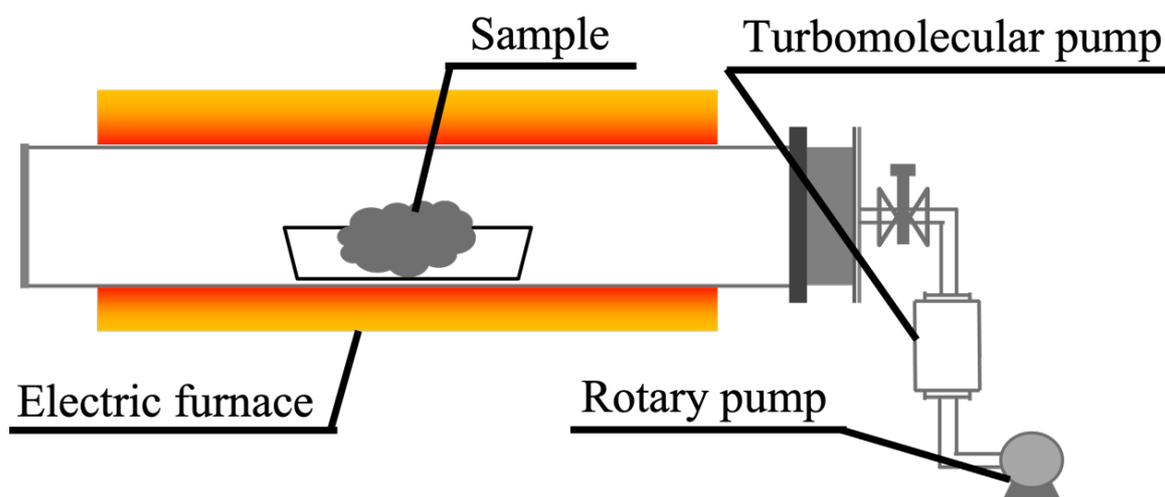


Figure 3-16 Vacuum heat treatment equipment diagram.

3.5.3. 結果

3.5.3.1. 真空熱処理前後の光学写真

Fig. 3-17 に、真空雰囲気下での熱処理前後の生成物の光学写真を示す。熱処理時間を長くするにつれ、黒色から灰色へ見かけ上変化した。ワイヤー状、シート状ナノ構造体の構造変化など、より詳細に観察するため、SEM、TEM による観察を行なった。



Figure 3-17 Optical photographs of samples before and after vacuum heat treatment; (a) Before vacuum heat treatment, (b) After 1 hour vacuum heat treatment, (c) After 5 hours vacuum heat treatment.

3.5.3.2. SEM 観察

Fig. 3-18 に SEM 観察の結果を示す。Fig. 3-18(a)に熱処理前、Fig. 3-18(b)に1時間熱処理後、Fig. 3-18(c)に5時間熱処理後を示す。いずれの真空熱処理条件においても、ナノワイヤー形態が維持されていることを観察することができた。

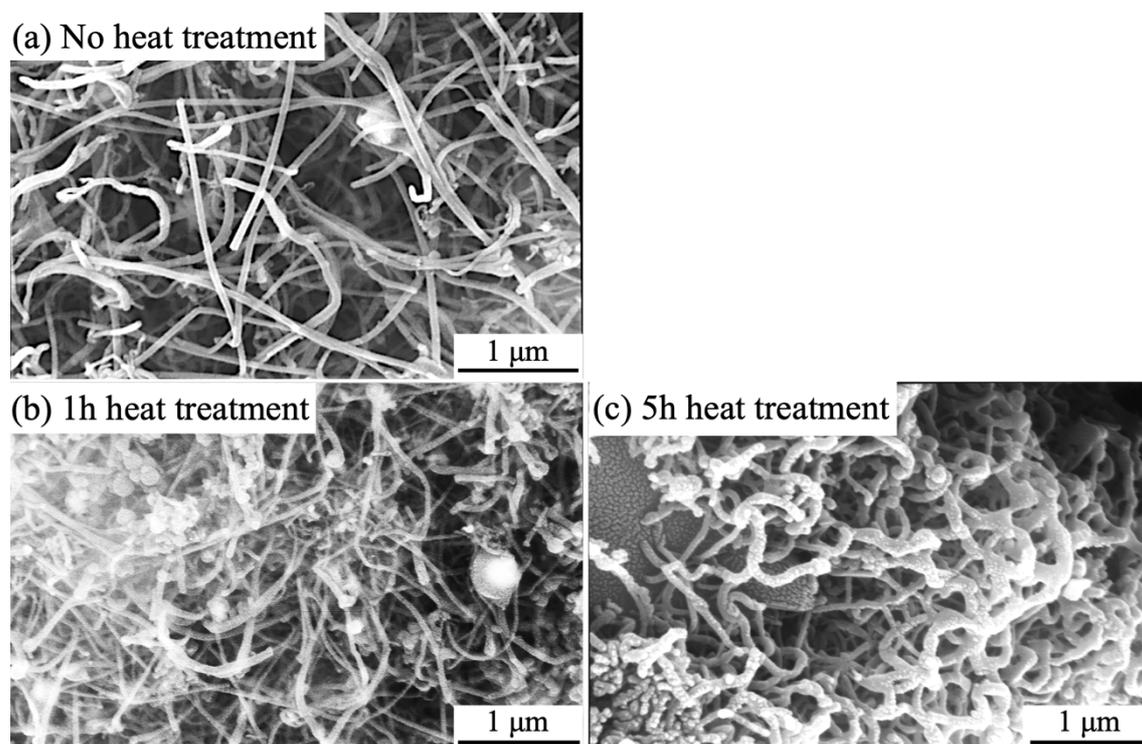


Figure 3-18 SEM images before and after vacuum heat treatment;
(a) Before vacuum heat treatment, (b) After 1 hour vacuum heat treatment,
(c) After 5 hours vacuum heat treatment.

3.5.3.3. TEM 観察

Fig. 3-19 に、真空熱処理前後のナノワイヤーの TEM 観察の結果を示す。Fig. 3-19(a) に熱処理前、Fig. 3-19(b)に 1 時間熱処理後、Fig. 3-19(c)に 5 時間熱処理後を示す。SEM 観察の結果と同様に、いずれの条件においても、ナノワイヤー形態が維持されていることが確認できた。

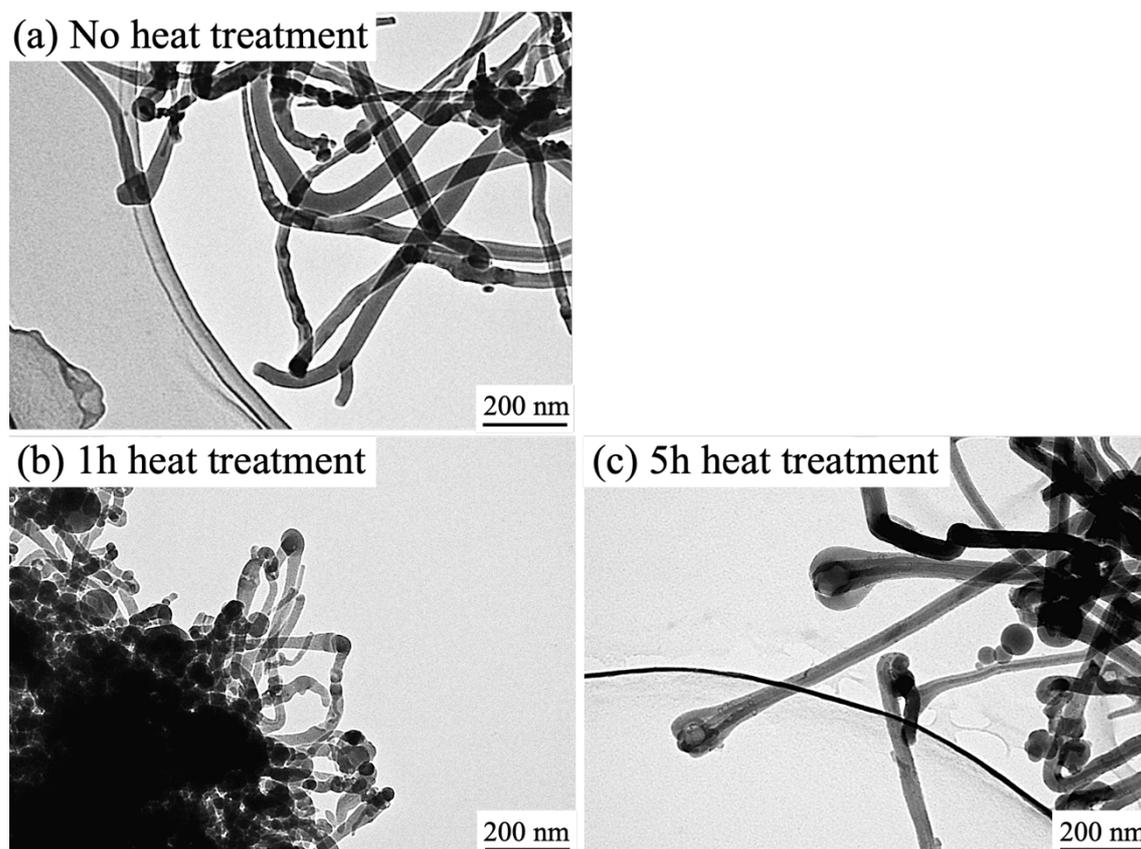


Figure. 3-19 TEM images (nanowires) before and after vacuum heat treatment; (a) Before vacuum heat treatment, (b) After 1 hour vacuum heat treatment, (c) After 5 hours vacuum heat treatment.

Fig. 3-20 に、真空熱処理前後のナノシートの TEM 観察の結果を示す。Fig. 3-20(a)に熱処理前、Fig. 3-20(b)に 1 時間熱処理後、Fig. 3-20(c)に 5 時間熱処理後を示す。Fig. 3-18、3-19 に示したナノワイヤー形態とは異なり、熱処理によってナノシートの形態は大きく変化した。真空熱処理を行うことによって、折り重なっていた皺が伸びたような形態へと変化した。

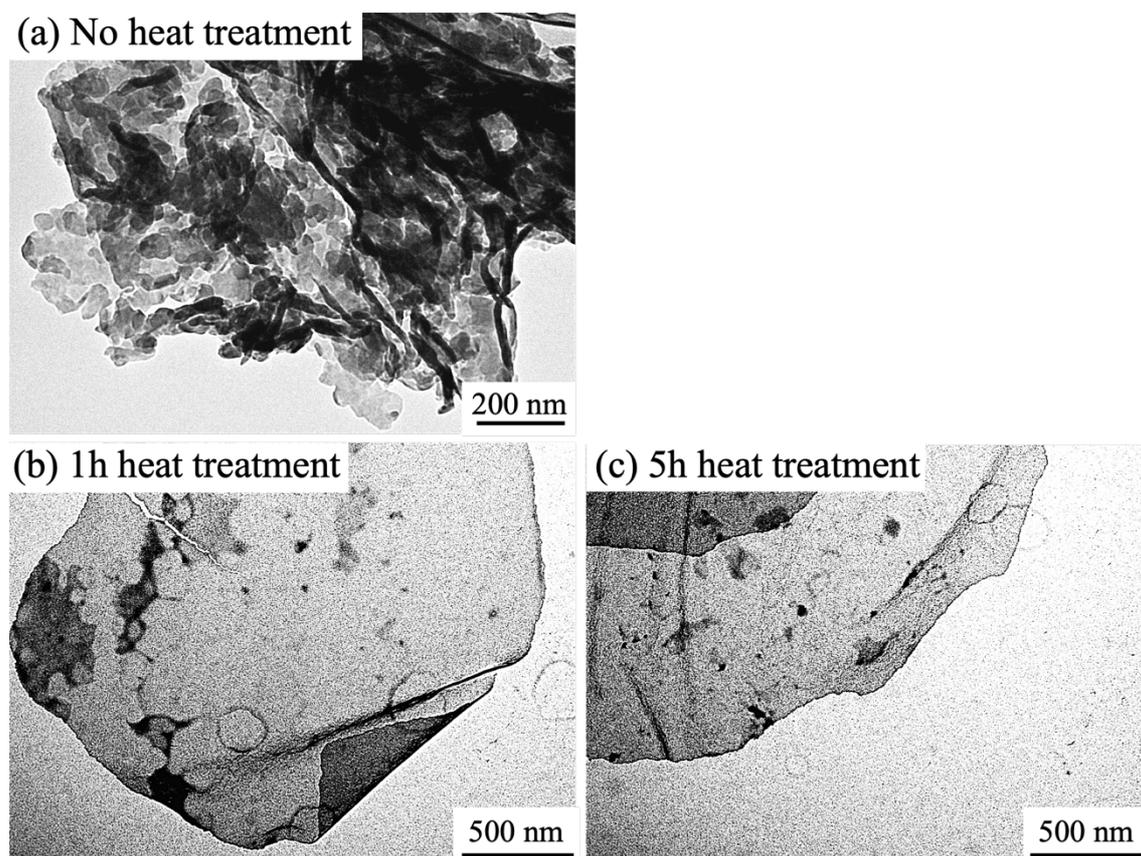


Figure 3-20 TEM images (nanosheets) before and after vacuum heat treatment; (a) Before vacuum heat treatment, (b) After 1 hour vacuum heat treatment, (c) After 5 hours vacuum heat treatment.

3.5.3.4. XRD パターン分析

Fig. 3-21 に、真空熱処理前後の XRD パターン分析の結果を示す。熱処理による生成物の結晶性の変化は起きていないことが判明した。22.4°付近のブロードピークも変化しておらず、熱処理後も SiO_x ナノワイヤーが存在していると考えられる。また、ナノシートの構造が大きく変化していたにもかかわらず、結晶性の変化は起こっていないことから、ナノシート状の生成物はアモルファス構造であると考えられる。

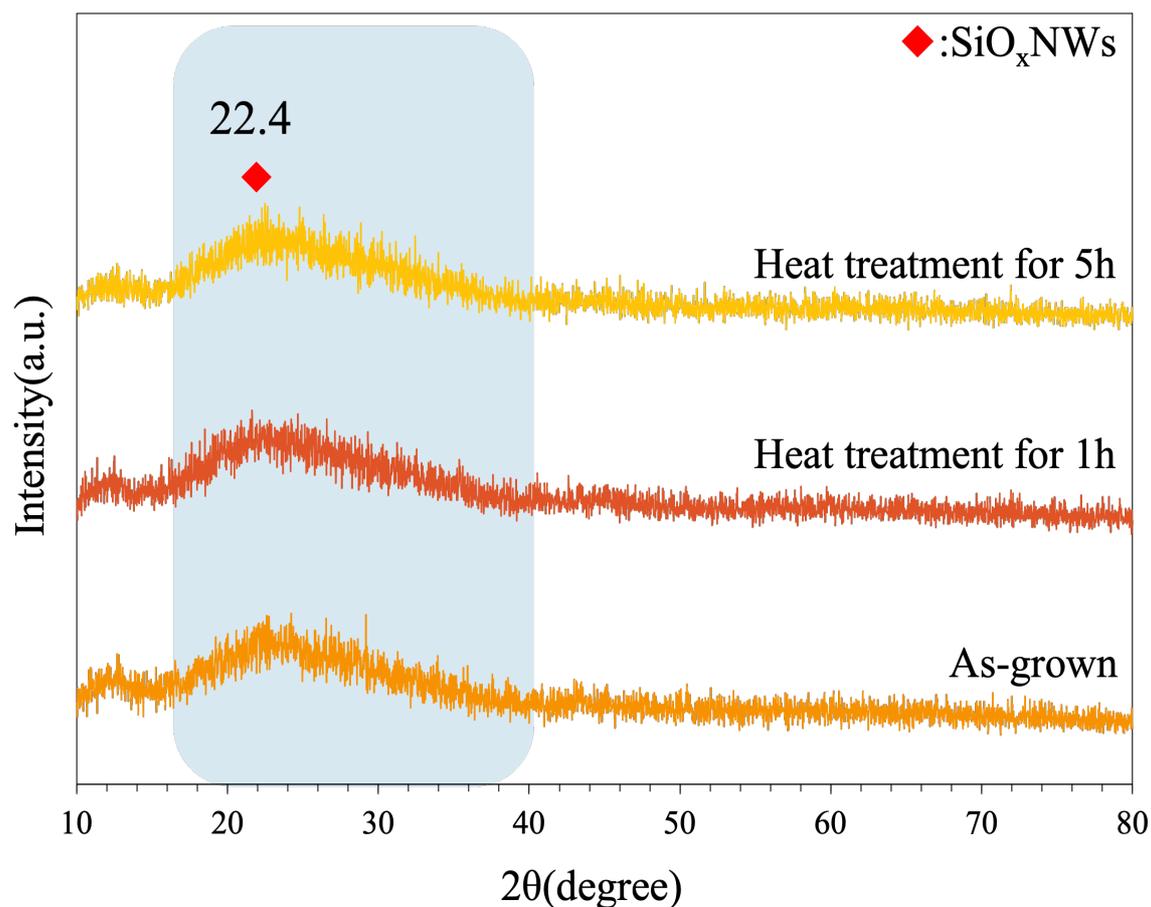


Figure 3-21 Comparison of XRD patterns before and after vacuum heat treatment.

3.5.3.5. XPS 分析

Fig. 3-22 に 1 時間の真空熱処理後の生成物、Fig. 3-23 に 5 時間の真空熱処理後の生成物の XPS スペクトルを示す。C1s スペクトルの C-C 結合エネルギー^[23]を基準として他のスペクトルを補正した。いずれの結果からも、SiO_x ナノワイヤーに起因すると考えられる Si、O のスペクトルを確認することができる。Fig.3-8 に示した真空熱処理前の生成物の XPS スペクトルと比較して、Si、O のピーク位置が 0.2 eV 貴側にケミカルシフトしていた。また、Cu_{2p} スペクトルは、真空熱処理時間の増加に伴って減少していることが確認できる。特に、5 時間の真空熱処理後では、Cu_{2p} スペクトル強度は大幅に減少している。これは、急速酸化反応によって Cu は非常に細かいナノ粒子として SiO_x ナノワイヤー中に含まれており、熱処理中に炭素やその他の不純物が気化すると共にナノワイヤー中から分離されたためであると考えられる。

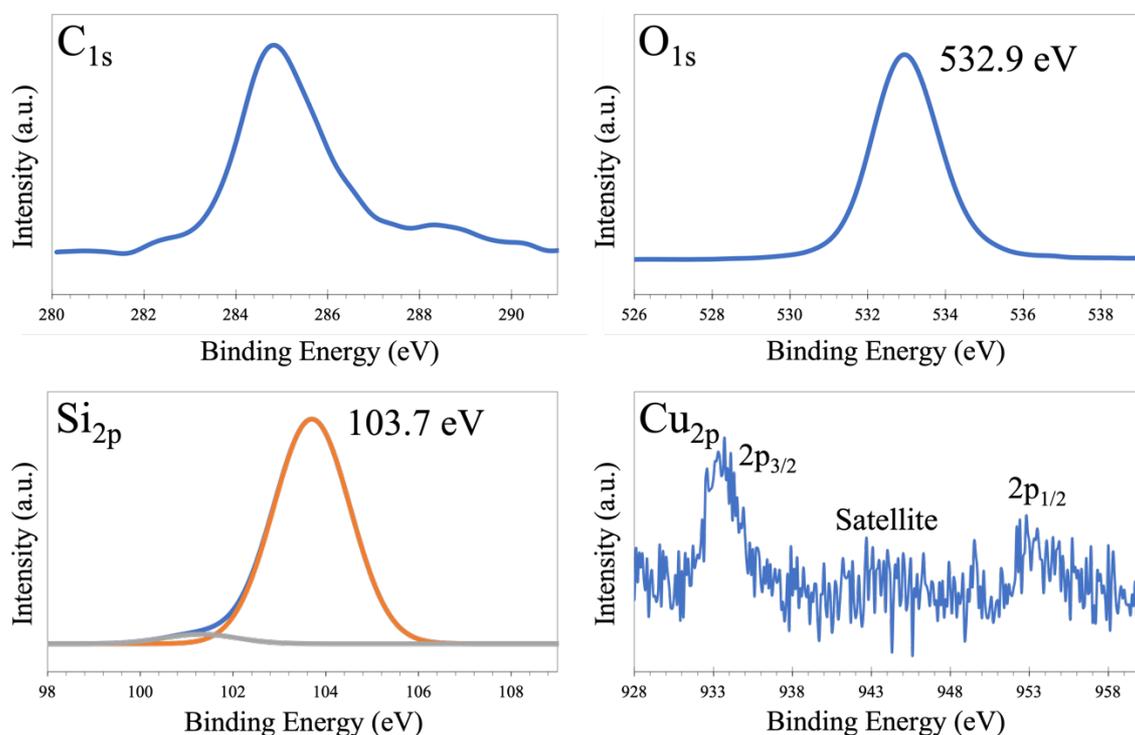


Figure 3-22 XPS spectra after 1 hour vacuum heat treatment.

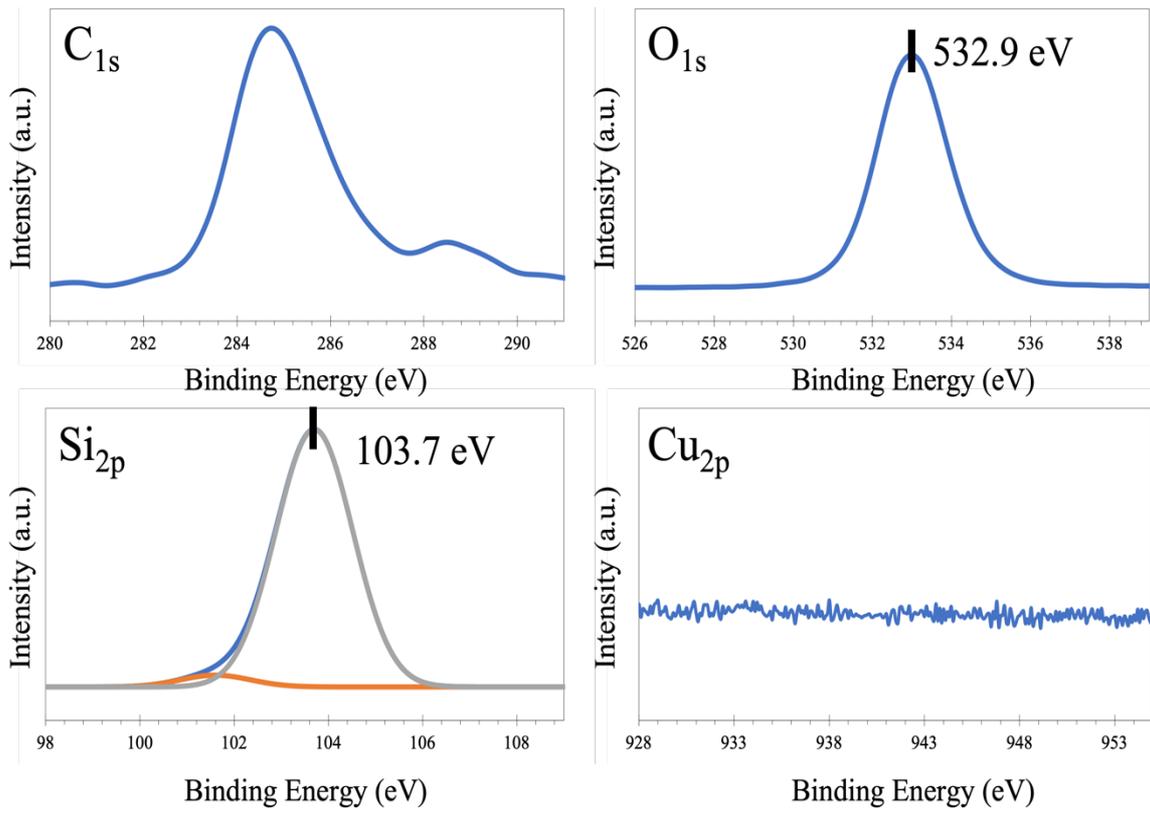


Figure 3-23 XPS spectra after 5 hour vacuum heat treatment.

Table. 7に1時間の真空熱処理後の生成物、Table. 8に5時間の真空熱処理後の生成物のEPMA分析の結果を示す。生成物の凝集部分を複数回測定し、平均値を計算することによって元素素性を算出した。試料はカーボンテープで試料台に固定した。結果から、真空熱処理時間を増加するに伴って、試料中のO比が増加することが観察された。また、Cu比に関してはXPS分析の結果と同様、真空熱処理時間の増加に伴って減少していることを確認することができた。EPMAの結果は、カーボンテープ上の吸着酸素などの影響によって正確に定量分析することは困難であるが、試料中の単位面積あたりの酸素割合が増加していることは確かであると考えられる。

Table. 7 Semi-quantitative analysis of 1h heat treated products by EPMA.

	Si (at.%)	O (at.%)	Cu (at.%)
1	28.4	69.38	2.21
2	33.97	63.82	2.2
3	27.66	69.65	2.69
4	24.31	73.14	2.54
5	26.81	70.17	3.01
Average (at.%)	28.2	69.2	2.6
Atomic ratio (Si=1)	1	2.45	0.09

Table. 8 Semi-quantitative analysis of 5h heat treated products by EPMA.

	Si (at.%)	O (at.%)	Cu (at.%)
1	24.01	74.97	1.01
2	25.46	73.64	0.89
3	23.72	75.09	1.18
4	24.5	74.69	0.81
5	26.78	71.81	1.4
Average (at.%)	24.9	74	1.1
Atomic ratio (Si=1)	1	2.9	0.04

3.5.3.6. PL 測定

Fig. 3-24 に、真空熱処理前後の PL 測定の結果を示す。励起波長 365 nm の Xe ランプを使用し、室温で測定を行なった。PL 測定の結果から、407.8 nm(3.04 eV)、451 nm(2.75 eV)、468.3 nm(2.65 eV)、483.1 nm(2.57 eV)、493 nm(2.51 eV)の蛍光ピークを観察することができた。Fig. 3-11 に示した真空熱処理前の PL 特性と比較して、1 時間の真空熱処理後の PL 強度が増加した。一方、5 時間の真空熱処理後では PL 強度が減少していた。

Fig. 3-11 に示した PL 特性と同様、451 nm、468.3 nm のショルダーピークは、中性酸素空孔が原因であると考えられる。また、483.1 nm、493.3 nm の蛍光ピークは、Fig. 3-21 に示す酸素欠陥 Si によるものであると考えられる^{[27][28][29]}。

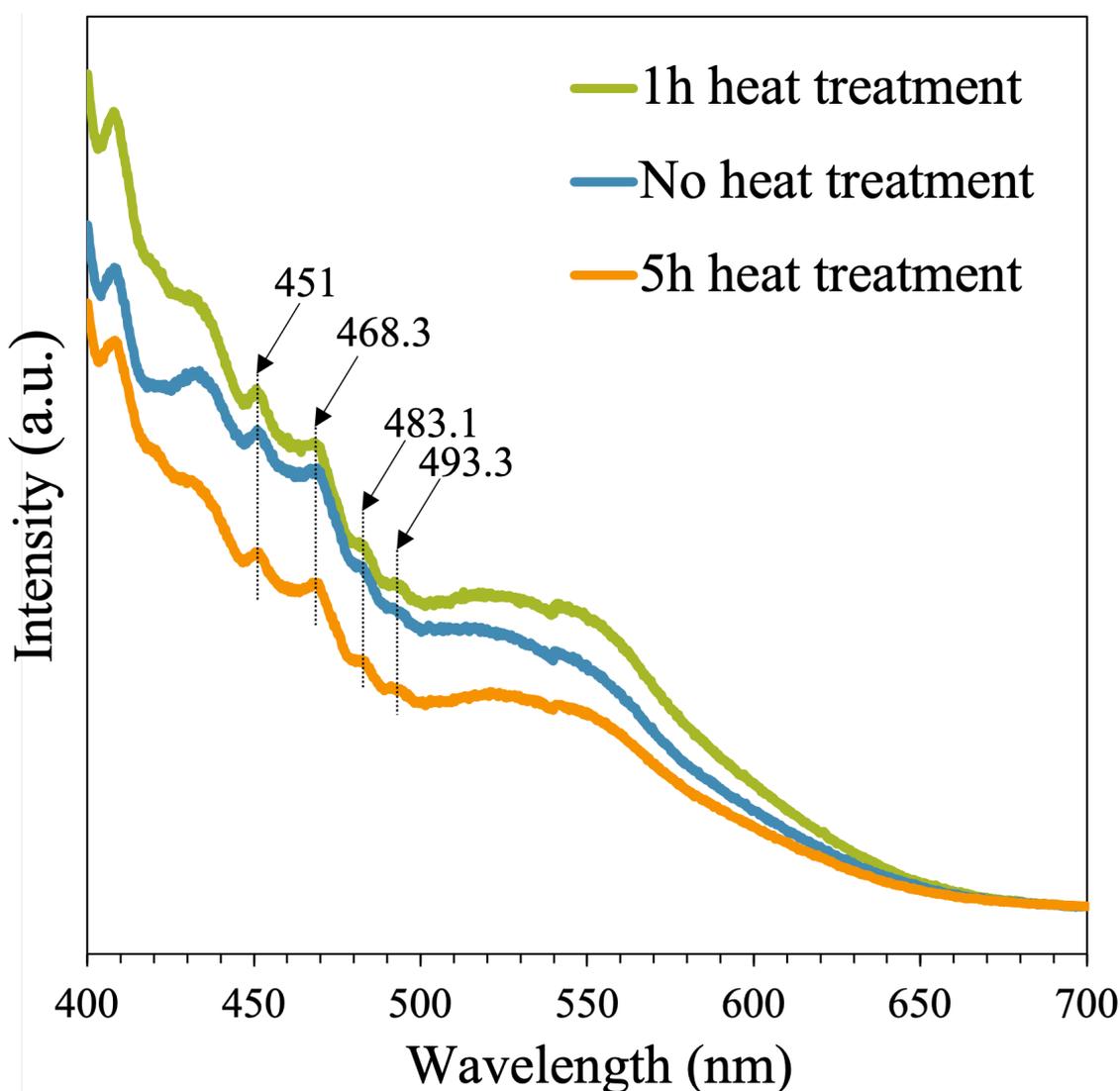


Figure 3-24 Comparison of PL characteristics before and after vacuum heat treatment.

3.5.4. 考察

結果から、真空熱処理による SiO_x ナノワイヤー形態や、組成には大きな変化は現れなかったが、PL 特性に関して変化が現れた。真空熱処理時間が 1 時間の場合、未熱処理のものと変わらない PL 特性を示していたが、5 時間熱処理することで、大きく PL 特性が低下した。3.3.8. で考察したように、急速酸化反応によって生成される SiO_x ナノワイヤーの PL 特性は、ナノワイヤー中の酸素欠陥に起因するものであると考えられる。よって、真空熱処理を 5 時間行うことによって、酸素欠陥が減少したと考えられる。 SiO_x ナノワイヤーは、酸素欠陥の少ない、より SiO_2 に近い組成の場合により安定化すると考えられるため、アニール処理と同様に真空熱処理によって、より安定化するように、酸素欠陥が減少したと考えられる。

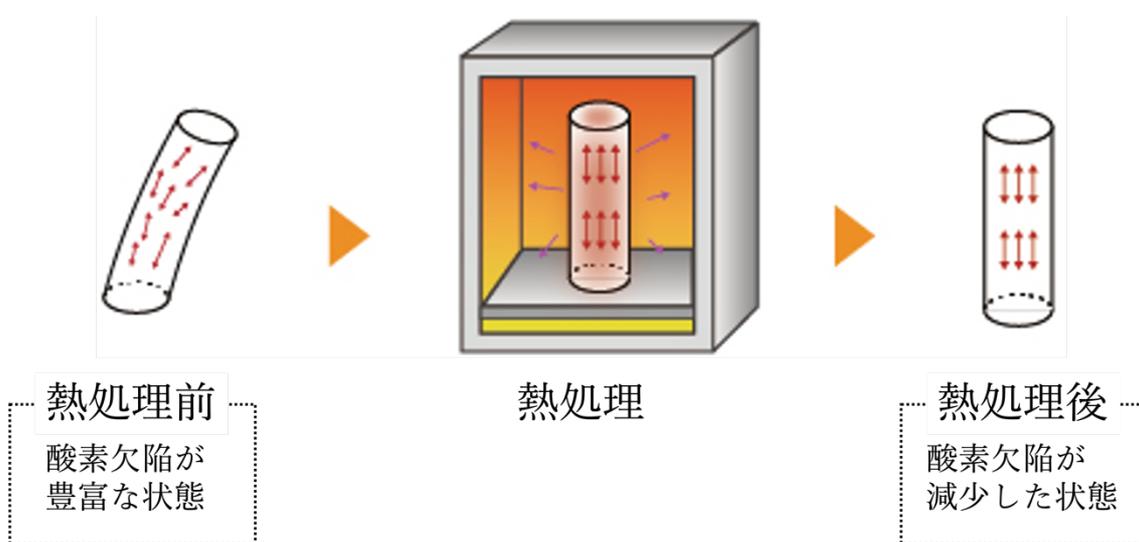


Figure 3-25 Image illustration of annealing process.

XPS 分析の結果からも、未熱処理と真空熱処理後の Si、O の結合エネルギーを比較すると、どちらも 0.2 eV 貴側にシフトしていることがわかる。これは、 SiO_x ナノワイヤー中の酸素欠陥が減少し、 SiO_2 に近い組成に変化したためであると考えられる。また、EPMA 分析の結果からも、真空熱処理後に単位生成物中の酸素割合が増加していることが確認できていることから、真空熱処理によって SiO_x ナノワイヤー中の酸素欠陥が減少したことで、PL 特性の変化が現れたと考えられる。

第 4 章

総括

4. 総括

SiO_x ナノワイヤーは、急速酸化反応の際に発生した SiO 溶融粒子から SiO_x 構造が析出することによって形成される。この時に、気相中での移動や冷却によって 1 次元ナノ構造が形成される。これらのことから、効率的な SiO_x ナノワイヤー形成を実現するためには、気相中への試料の拡散を促進することが重要である。

また、本論文では、急速酸化反応の従来原料である Si、CuO に炭素を加えることによって、酸素欠陥を豊富に有し、優れた PL 特性を示す SiO_x ナノワイヤーの形成に成功した。原料として炭素を加えたことで、気相中でのナノワイヤー形成の際に、炭素の燃焼反応、炭素による SiO_x 中の酸素の引き抜きが生じると考えられる。

SiO_x ナノワイヤーの向上した PL 特性は、蛍光材料、半導体センサーとしての幅広い応用が期待できる。

本研究では、急速酸化反応のナノ構造形成法としての新たな可能性を提示した。

参考文献

- [1]. R. Kubo *J. Phys. Soc. Jpn.* 17, 975 (1962)
- [2]. Buffat and J.-P. Borel, *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976)
- [3]. M. Haruta, *Catal. Today* 36, 153 (1997)
- [4]. H. W. Kroto, *et. al. Nature* 318, 162 (1985)
- [5]. M. Otobe, *et. al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 377, 51 (1995)
- [6]. 和田 正道 *ガラス工学ハンドブック* 朝倉書店 21-22
- [7]. 日本アエロジル社 「*AEROSIL の歴史*」 (最終閲覧日:2021年12月16日)
<https://www.aerosil.com/product/aerosil/ja/about/history/>
- [8]. D. Yu et al., *Appl. Phys. Lett.*, 73, 3076 (1998)
- [9]. J. H. Jung *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 8785 (2001)
- [10]. D. P. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3076 (1998)
- [11]. S. Yoo *et al.*, *ChemSusChem*, 6, 1153 (2013)
- [12]. R. Taiwo *et al.*, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 8932 (2013)
- [13]. X. Tang, *et al.*, *Mater. and Design* 115, 415 (2017)
- [14]. Z. Pan *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 105, 2507 (2001)
- [15]. Y. Wang *et al.*, *J. Mater. Chem.* 12, 651 (2002)
- [16]. Y. Lai *et al.*, *Appl. Phys. A*, 94, 357 (2009)
- [17]. R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964)
- [18]. 平成 27 年度修士論文 増田
- [19]. 平成 29 年度修士論文 富野
- [20]. 錦田晃一 ほか *赤外法による材料分析* 講談社 92
- [21]. A. Fidalgo *et al. Chem. Euro. J.* 10 392 (2004)
- [22]. 平成 30 年度修士論文 辻本
- [23]. S. C. Tsang *et al.*, *Angew. Chem.* 116, 5763 (2004)
- [24]. J. F. Moulder *et al.*, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* 56 (1995)
- [25]. F. Moulder *et al.*, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* 57 (1995)
- [26]. Y. Zhu *et al.*, *Oxidation of Metals*, 62, 207 (2004)
- [27]. A. Bathla, *et al.*, *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 6225-6231 (2018)
- [28]. S. Wang, *et. al.*, *Scientific Reports volume* 6, 34231 (2016)

- [29]. 大木義路, 長沢可也, *応用物理* 第 60 卷 第 7 号, 708(1991)
- [30]. NIST Chemistry WebBook, SRD 69 Dioxosilane Formula:
O₂Si IR Spectrum(Solid mull) 最終閲覧日(2019 年 1 月 31 日)
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7631869&Mask=80#IR-Spec>
- [31]. J. R. Martinez, et al., *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 7511
- [32]. R. Salh - 2011 - diva-portal.org 最終閲覧日(2019 年 1 月 31 日)
<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:459874/FULLTEXT02>
- [33]. SnO₂(Cubic)(JCPDS:01-071-5329)
- [34]. C. Zongying *et al.* *Ceramics International*, 39, 377, (2013)
- [35]. T. Massalski, et al., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 3362 (1996)
- [36]. SiO₂(Cristobalite)(JCPDS:00-039-1425)
- [37]. 平成 28 年度修士論文 澤田

学会発表

1. “急速酸化反応における Si と CuO の粒径変化が SiO_x ナノワイヤー形成に与える影響”
菅沼 康太・小塩 明・古川 真衣・立石 一希・勝又 英之・金子 聡, 日本分析化学会第 69 年会, Y1007 (2020).
2. “急速酸化反応を用いた SiO_x ナノワイヤーの高効率形成”,
菅沼 康太・小塩 明・古川 真衣・立石 一希・勝又 英之・金子 聡, 第 10 回 CSJ 化学フェスタ, P7-107 (2020).
3. “Effect of particle size for synthesis of SiO_x nanowires using Rapid Oxidation method”
K. Suganuma, A. Koshio, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, and S. Kaneco. TAMINA 2021, T10.
4. “急速酸化反応によるワイヤーならびにシート状ナノ構造形成”
菅沼 康太・小塩 明・古川 真衣・立石 一希・勝又 英之・金子 聡, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021, P1-053 (2021).
5. “急速酸化反応によるワイヤーならびにシート状ナノ構造形成条件の検討”
菅沼 康太・小塩 明・古川 真衣・立石 一希・勝又 英之・金子 聡, 第 51 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, A2b-13(2021).
6. “ナノ構造形成のための急速酸化反応条件の検討”
菅沼 康太・小塩 明・古川 真衣・立石 一希・勝又 英之・金子 聡, 日本分析化学会第 70 年会, D1003 (2021).
7. “Investigation of Rapid Oxidation Reaction Conditions for Nanostructure Formation”
K. Suganuma, A. Koshio, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, and S. Kaneco. 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis, P46 (2021).
8. “Formation of Wire- and Sheet-like Nanostructures via Rapid Oxidation Reaction”
K. Suganuma, A. Koshio, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, and S. Kaneco. 11th international symposium for sustainability by engineering at MIU, F-30 (2021).
9. “Formation of one-dimensional and two-dimensional nanostructures via Rapid Oxidation Reaction”
K. Suganuma, A. Koshio, M. Furukawa, I. Tateishi, H. Katsumata, and S. Kaneco. The 5th International Conference on Engineering Technology 2021, 122, (2021).

謝辞

本研究を行うにあたり、終始ご指導頂きました小塩明准教授、金子聡教授、勝又英之准教授、立石一希助教、古川真衣技官の諸先生方には、多大なご協力心から感謝致します。

そして、研究生活で大変お世話になりました Mahmudul Hassan Suhag 氏、Aklima Khatun 氏、M2 の岩本大地氏、桑原周平氏、後藤拳斗氏、佐藤和俊氏、杉浦恵里紗氏、高木雅也氏、矢野有紗氏、横井嶺氏、M1 の柿内智樹氏、川口悟志氏、小林巧実氏、阪祐治氏、佐藤元紀氏、柴田舞子氏、高井祐汰氏、藤原崇行氏、郭斌氏、学部4年生の今村萌花氏、大西彩太氏、川上将太郎氏、川戸すみれ氏、菊池健太氏、黒須美里氏、高木丈誌氏、野口恵伍氏、松井くるみ氏に深く感謝致します。

最後に、学生生活を支えていただき、常に温かく見守っていただいた家族に深く感謝致します。ありがとうございました。

令和4年3月 吉日
菅沼 康太