

平成21年4月1日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550180

研究課題名(和文)ダイレクトナノインプリントによる高規則化ポーラスシリコンの作製と機能材料への展開

研究課題名(英文) Fabrication of highly ordered nanoporous silicons by direct nanoimprint and their application for Li ion battery anode

研究代表者

西尾 和之(NISHIO KAZUYUKI)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：00315756

研究成果の概要:突起が規則配列したSiC製のモールドを用いたダイレクトナノインプリント、或いは規則細孔配列を有する陽極酸化ポーラスアルミナをマスクとしたドライエッチングによりSi表面に規則的な窪み配列を形成し、これを電解エッチングすることにより高密度高規則配列のナノポーラスシリコンを形成した。これを電極としてリチウムイオンに基づく充放電特性を測定したところ、細孔周期200nmに対して、100nmでは充放電の繰り返しによる細孔径状の歪みが抑えられることがわかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学，機能材料・デバイス

キーワード：ポーラスシリコン，電解エッチング，ナノインプリント，リチウムイオン二次電池

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールで高規則構造を形成する手法の開発は、種々の機能デバイスの作製において重要なものとなっている。中でも、モールドの表面に形成したナノスケールの微細構造を、プレスによってレジストに転写するナノインプリントプロセスは、微細構造の転写能力と作製効率の高さから有望な手法として注目されている [S. Chou et al., Appl.

Phys. Lett., 67, 3114 (1995)]. 申請者らはこれまで、シリコンカーバイド(SiC)製のモールドを用いたInPやTiO₂単結晶への直接ナノインプリントと、その後の化学的あるいは電気化学的エッチングについて検討を行ってきた。このプロセスは、硬度の極めて高いSiCで作製した規則突起配列を有するモールドを用いた単結晶半導体へのダイレクトなナノインプリントにより、半導体の表面に

ナノスケールの窪み(結晶欠陥)の規則配列を形成するものである。続いて電気化学エッチングを行うと、半導体表面の窪みが選択的な溶解サイトとして機能し、高アスペクト比の規則細孔配列をナノスケールで得ることができる。この手法は、従来のナノインプリントに基づく半導体加工では必須となるレジスト膜及びドライエッチング装置を使用しないため、ナノメートルスケールの規則構造を、より高い効率で半導体に形成することができる。申請者らは更に、単結晶シリコンへのダイレクトなナノインプリントを実施し、続いてふっ化水素酸水溶液中で電解エッチングすることにより、単結晶シリコンの表面に規則的に配列した窪みが細孔形成の起点となり、高アスペクト比の高規則化ナノポーラスシリコンが得られることを示した [K. Nishio, K. Yasui, F. Matsumoto, K. Kanezawa, and H. Masuda, Adv. Mater., 17, 1293 (2005)]. 単結晶シリコンのふっ化水素酸中での電解エッチングによるポーラスシリコンの形成は、これまでに数多くの研究が行われている。更に、幾つかの研究グループは、フォトリソグラフィと化学的な異方性エッチングの組み合わせによりシリコン表面に逆ピラミッド型の窪みを形成し、その後の照射下での電解エッチングで、逆ピラミッドの中央の最深点を起点として微細な細孔を形成する方法を報告している。しかし、この手法は作製プロセスが複雑となる。また、光リソグラフィにより形成される逆ピラミッドの最小サイズは数ミクロン程度であることから、その中心点で形成されるナノスケールの細孔の密度を上げることは、原理的に不可能である。上記の方法と比較して、硬度の高いモールドを用いたシリコンへのダイレクトナノインプリントと電解エッチングによる手法は、非常に高い密度でナノスケールの細孔配列を形成することが可能である。また、機械的プレスのみで半導体の表面加工が完了することから、高規則化ナノポーラスシリコンを作製する効率が非常に高いという特徴がある。

2. 研究の目的

高い細孔密度を有する高アスペクト比高規則化ナノポーラスシリコンは、その細孔サイズに基づき物質をトラップする高効率ナノフィルターとしての応用が期待される。また、リチウムイオン二次電池の電極材料に適用することにより、シリコンがもつ高い理論容量と、ナノスケールの規則多孔質構造に基づく良好な充放電サイクル特性の両立が期待される。本申請課題では始めに、これまで検討してきた手法を更に進めて高規則化ナノポーラスシリコンの形状制御を行い、続い

て、以下の項目を具体的な応用展開として検討を行う。

- ・高規則細孔配列を有するナノポーラスシリコンのスルーホール化と濾過特性の評価
- ・ナノポーラスシリコンのリチウムイオン二次電池材料への展開と形状制御による充放電特性の最適化。

形状を制御したナノポーラスシリコンをリチウムイオン二次電池の負極材料とし、充放電サイクルに伴う形状変化を緩和する効果について確認する。シリコンを負極としたリチウムイオン二次電池の理論容量は 4200mAhg^{-1} であり、現行の炭素材料を用いた電池の理論容量(約 400mAhg^{-1})と比較して飛躍的に高いものの、充放電時の体積変化に起因する性能の不安定性から実用化には至っていない。高度に制御された空隙を有するナノポーラスシリコンは、充放電時の体積変化を緩和し、良好な充放電サイクル特性を示すことが期待される。また、その緩和効果はポーラスシリコンの幾何学形状に大きく依存すると考えられるが、申請者らにより作製されるナノポーラスシリコンは、細孔周期をナノインプリントで使用するモールドの突起間隔で、細孔サイズと細孔深さを電解エッチング条件により制御可能であることから、体積変化の緩和効果の最も高い3次元構造について詳細に検討することが可能である。

3. 研究の方法

(1) ダイレクトナノインプリントにもとづく高規則ナノポーラスシリコンの形状制御

微小突起が 200nm 間隔で三角格子状に配列した SiC 製のモールドを、電子線描画及びリフトオフプロセスにより作製した。厚さ $500\mu\text{m}$ 、(100)配向、抵抗率約 $0.02\Omega\text{cm}$ の n 型シリコンへモールドをプレスし、モールドの規則突起配列に対応した窪みの配列をシリコンの表面に形成した。シリコンの裏面に金属膜の導通をとり、対極に Pt 板を使用し、約 0°C 、3wt.%のフッ化水素酸水溶液を電解液とし、電流密度 5mAcm^{-2} で 10 分間電解エッチングを行った。また、厚さ $100\mu\text{m}$ のシリコン基板を用いてナノポーラスシリコンを形成後、裏面の器械研磨により細孔のスルーホール化を行った。

(2) ポーラスアルミナをマスクとしたドライエッチングにもとづく高規則ナノポーラスシリコンの作製

ダイレクトナノインプリント手法による高規則ナノポーラスシリコンの形状制御を進める中で、より微細な周期での検討が、モールドの劣化やプレス厚の上昇、更にはシリコン基板の破損などにより困難となった。そこで、当初の研究計画を改め、インプリント

工程を回避した高規則ナノポーラスシリコンの作製プロセスについて検討を進めた。200nm 及び 100nm 周期で細孔配列が規則化した陽極酸化ポーラスアルミナを作製した。アルミニウム地金を除去後、ポーラスアルミナ膜をシリコン基板に固定し、Ar ビームエッチングによりポーラスアルミナのスルーホール化と、ポーラスアルミナの細孔配列をマスクとしたシリコンのエッチングを行った。その後、ダイレクトナノインプリントにもとづくポーラスシリコンの作製と同様にしてシリコンの電解エッチングを行い、高規則ナノポーラスシリコンを作製した。

(3) リチウムイオン二次電池電極への展開

エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート比が 1 : 1 の溶媒を用いた濃度 1.0M の過塩素酸リチウム電解液を調製した。ポーラスシリコンを作用極とし、セパレーターを挟んで対極に用いたリチウム箔と対向させた。別のリチウム箔を参照極とし、Li 参照極に対して +1.5V に電位を維持した後、+1.5V から +0.01V の範囲を 0.5mVs^{-1} の速度で 50 サイクル掃引し、リチウムイオンにもとづく充放電試験を行った。細孔周期 200nm, 100nm の高規則ポーラスシリコンの各サイクルの電位-電流曲線から、充放電容量を計算し、そのサイクル依存性を評価した。

4. 研究成果

(1) ダイレクトナノインプリントにもとづく高規則ナノポーラスシリコンの形状制御

図 1 に、突起が 200nm 周期で規則配列した SiC モールドの表面の SEM 像を示す。高精細な電子線描画と反応性イオンエッチングを用いたリフトオフプロセスにより、高さ約 40nm, 直径約 70nm の円柱状の突起が、200nm 周期で三角格子状に規則配列していることが確認される。

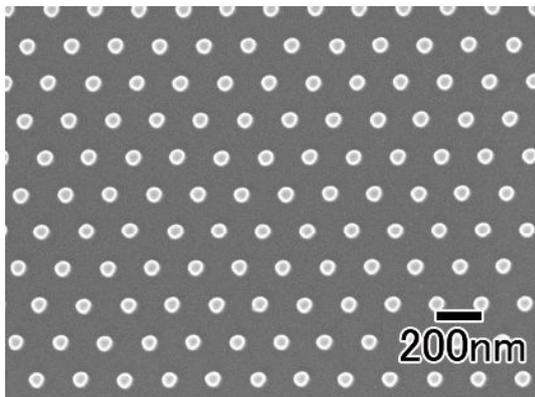


図 1 SiC モールドの表面 SEM 像

図 2 に、SiC モールドを用いたダイレクトナノインプリントを行ったシリコン表面の SEM 像を示す。シリコンよりも硬度の高い SiC 製の

モールドを用いたナノインプリントにより、モールド表面の規則突起配列に対応した窪みの配列をシリコン表面に形成することができた。

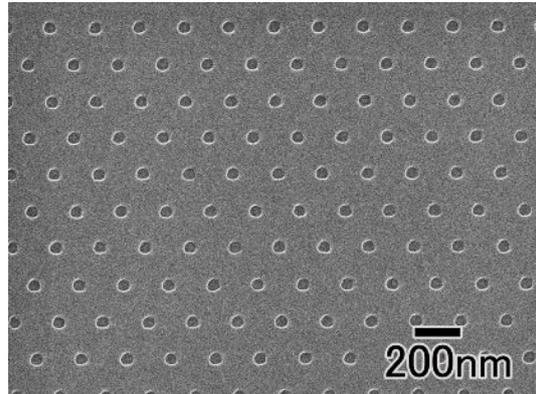


図 2 Si へのダイレクトナノインプリントにより形成された 200nm 周期の規則的な窪み配列

インプリント処理を施したシリコンを電解エッチングした結果を図 3 に示す。シリコン表面の窪み配列に対応した細孔配列が観察され、電解エッチングの初期に各窪みの位置がシリコン溶解の起点となり、その後均等に細孔成長が進んだ結果、高い規則性を有するナノポーラスシリコンを形成することができた。また、破断面の SEM 観察から、細孔の深さは約 $2\mu\text{m}$ であることが確認された。また、厚さ $100\mu\text{m}$ のシリコン基板を用いて高規則ナノポーラスシリコンを形成し、その後裏面を機械的に研磨することにより、膜厚数 $10\mu\text{m}$ のスルーホール化したポーラスシリコンを得ることができた。この膜の気体透過特性を、窒素ガスとマスフローメーターを用いて確認したところ、同じ幾何学形状の陽極酸化ポーラスアルミナと同等であることがわかった。

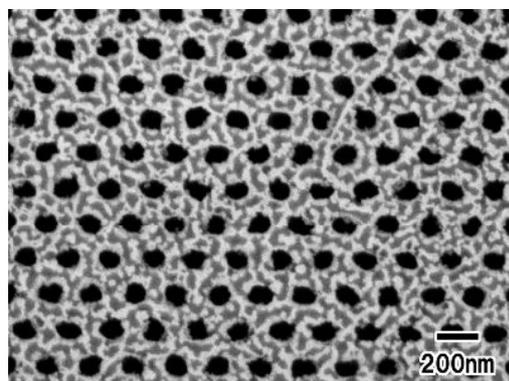


図 3 ダイレクトナノインプリントにもとづき形成された細孔周期 200nm の高規則ナノポーラスシリコン

(2) ポーラスアルミナをマスクとしたドライエッチングにもとづく高規則ナノポーラスシリコンの作製

図4に、化成電圧40Vでの自己規則化プロセスにもとづき形成した、厚さ約400nmのポーラスアルミナマスクのSEM像を示す。1 μm 程度のサイズのコモドメイン構造を有するものの、直径70nmの円形細孔が100nm間隔で高密度に規則配列したマスクをシリコン基板に固定することができた。また、自己規則化細孔の特徴として、各細孔が表面に対して垂直に直交していることも確認された。

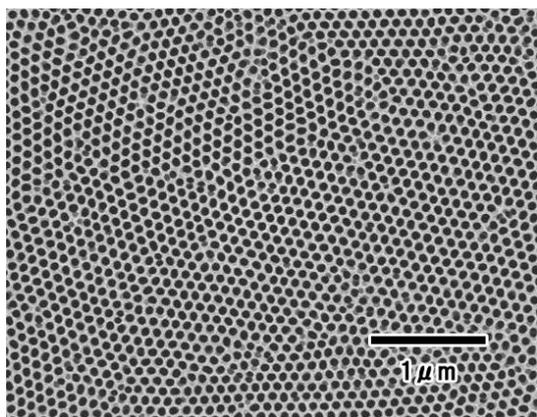


図4 100nm 周期の陽極酸化ポーラスアルミナマスク

Ar アトムビームエッチング装置(盟和フォーシス製 AT865)を用いて印加電圧 5kV, ビーム電流 4mA とし, 60 分間のエッチングを行い, その後アルミナマスクを機械的に除去した試料の SEM 像を図5に示す。モールドを用いたダイレクトナノインプリント時と比較して窪みのエッジが明瞭ではないものの, ポーラスアルミナマスクの細孔配列に対応した直径 50nm 程度の窪み配列をシリコンの表面に形成可能であることが確認された。ナノスケールの構造を半導体に形成する場合, 電子線描画とリフトオフを用いるか, 或いは収束イオンビームを用いるのが一般的であるが, 作製効率が非常に低いという問題がある。ポーラスアルミナをマスクとする本プロセスは, ナノインプリントプロセスを回避した一括のパターニングプロセスであるほか, 容易に大面積でナノスケールのパターニングを行えるという特徴を有する。

図6に、ポーラスアルミナマスクを用いて窪み配列を形成したシリコンを電解エッチングした結果を示す。図6から、ポーラスアルミナマスクに対応した100nm周期の高規則ナノポーラスシリコンが形成可能であることが確認された。ダイレクトナノインプリントプロセスを用いた際に窪みが細孔形成の起点となるが、インプリントにより形成された窪みには、幾何学構造に加え、結晶の歪

みが存在する。一方のポーラスアルミナマスクを用いたドライエッチングでは、窪みには結晶歪みが存在しないことから、ポーラスシリコンの細孔形成には、幾何学的な窪みが存在すれば良いということが確認された。また、ドライエッチングにより形成された窪みの深さは約4nmであり、ごく僅かな高低差がシリコンの溶解差をもたらす事も明らかとなった。

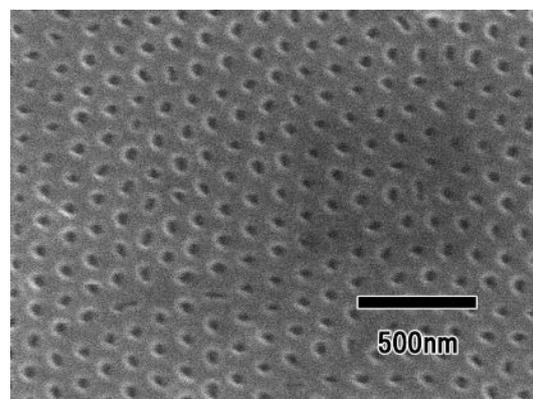


図5 ポーラスアルミナをマスクとしたビーム式エッチングにより形成されたシリコン表面の100nm周期窪み配列

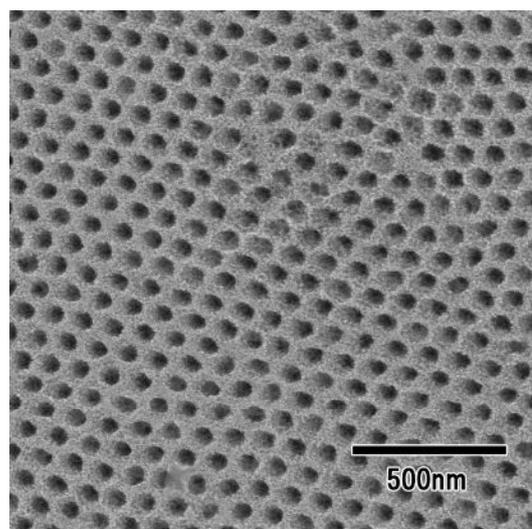


図6 ポーラスアルミナをマスクとしたシリコンのテクスチャリングにもとづき形成された100nm周期高規則ナノポーラスシリコン

(3) リチウムイオン二次電池電極への展開

ポーラスアルミナマスクを使用して作製された細孔周期100nmの高規則ナノポーラスシリコンについてリチウムイオンの充放電特性を測定した結果を図7に示す。シリコン電極は充放電の繰り返しのに従い容量が低下するが、高規則ナノポーラスシリコンでは、50サイクルまで徐々に容量が増加することが確認された。また、初期の最も低い容量で

も 400mAhg^{-1} 以上であり、現行の炭素系の負極の容量を超えていた。図 8 には 50 サイクル実施後のポーラスシリコンの SEM 像を示すが、細孔周期 200nm の高規則ナノポーラスシリコンと比較して、充放電の繰り返しによる細孔径状の歪みが抑えられることがわかった。シリコンを負極としたリチウムイオン二次電池は、現行の 10 倍以上の理論容量を有するものの、シリコンの微粉化によるサイクル特性の劣化のために実用化に至っていない。本研究で得られた結果は、シリコンのみを電極材料とし、かつサイクル特性の劣化を大幅に抑える高容量型のリチウムイオン二次電池の負極材料としての利用が期待される。(注：これらの結果が得られたのが研究期間の最終年度末であり、現在論文投稿を準備中である。)

このほか、アルミニウム箔を用いた電解エッチングでは、電解エッチング技術では困難な、任意の開口形状を有する高アスペクト比のピットを形成可能であることが見出された。

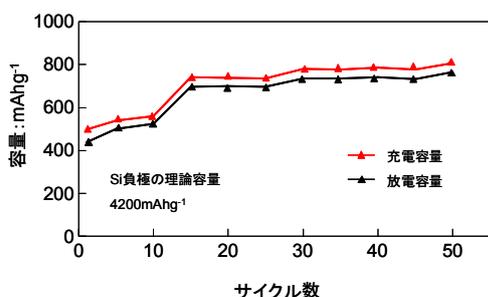


図 7 細孔周期 100nm の高規則ナノポーラスシリコンのリチウムイオン充放電測定結果

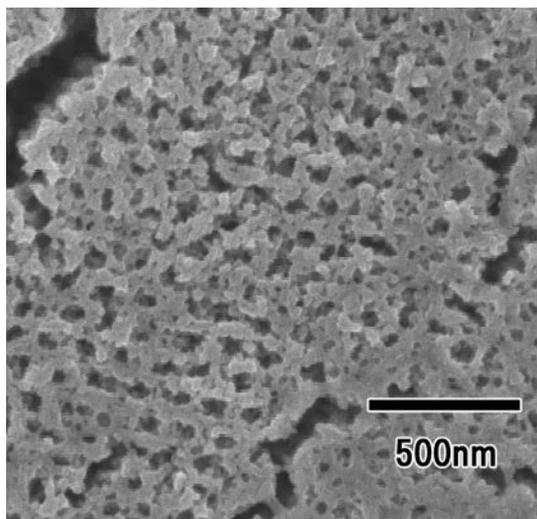


図 8 50 サイクルの充放電実験を実施後の 100nm 周期高規則ナノポーラスシリコン

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(ポーラスシリコンについては現在論文投稿を準備中。)

① 西尾和之, 福島達郎, 益田秀樹, マスキングプロセスにもとづく高規則 Al トンネルピット配列の形成, 表面技術, 査読無し(解説), 59(7), pp. 26-29 (2008).

[学会発表] (計 8 件)

- ① 福島達郎, 西尾和之, 益田秀樹, Al トンネルエッチングの位置制御とピット成長挙動, 電気化学会 76 回大会, 2009 年 3 月, 京都
- ② 西尾和之, アノードエッチングに基づく高アスペクト比規則細配列の形成, 第 67 回表面技術アカデミック研究会討論会, 2009 年 1 月, 東京
- ③ 益田秀樹, 福島達郎, 西尾和之, Al トンネルエッチングにおけるピット位置精密制御と機能化, 第 25 回 ARS 軽井沢コンファレンス, 2008 年 10 月, 群馬
- ④ 武田彬史, 福島達郎, 西尾和之, 益田秀樹, 異方性エッチングに基づく Al の微細加工, 第 118 回表面技術講演大会, 2008 年 9 月, 大阪
- ⑤ K. Nishio, T. Fukushima, and H. Masuda, Fabrication of Site-Controlled Tunnel Pits by Electrochemical Etching of Al, 213th Electrochemical Society Meeting, 2008. 5, USA
- ⑥ 福島達郎, 武田彬史, 西尾和之, 益田秀樹, Al の異方性電解エッチングによる高アスペクト比マイクロ構造の形成, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008 年 3 月, 千葉
- ⑦ 武田彬史, 福島達郎, 西尾和之, 益田秀樹, Al トンネルエッチングの微細加工への応用, 電気化学会第 75 回大会, 2008 年 3 月, 山梨
- ⑧ 西尾和之, 村上浩史, 福島達郎, 益田秀樹, リチウムイオン二次電池用高規則ナノポーラス Si の作製と電池特性, 2007 年電気化学秋季大会, 2007 年 9 月, 東京

[図書] (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西尾 和之 (KAZUYUKI NISHIO)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授
研究者番号: 00315756