

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：13302

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04923

研究課題名（和文）液体Siナノインプリントによる近赤外線センサの創製

研究課題名（英文）Sensor device using Si nanopillars by liquid Si nanoimprint

研究代表者

増田 貴史（Masuda, Takashi）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・講師

研究者番号：70643138

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 15,000,000円

研究成果の概要（和文）：液体Siの塗膜をナノインプリント後に焼成することで、半導体Siのナノピラーアレイを得ることができた。寸法設計されたパターンSi上に金電極を形成することで、局在表面プラズモン共鳴を用いた近赤外光の吸収が実現できた。しかし液体Siを固体Siへ変換する際に必要となる焼成温度が400℃と高く、熱膨張による寸法ズレが光吸収効率の低下を招くことも明らかとなった。そこで加熱の代わりに電子線照射を採用することで、非加熱で「液体Si-固体Si」変換が進行することを明らかにした。この結果、非加熱・非真空で高度に位置制御された半導体Siのナノピラーアレイの作製技術を確認し、素子形状の寸法ズレを防ぐことに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液体Siという独自材料を舞台に、そのインプリントによって半導体Siのナノパターンを作製する初めての取り組みであった。材料・プロセス・デバイスの異なる視点から材料の課題に向き合い、最終的には非加熱・非真空でのSiナノパターンの直接製造という新たな微細加工技術の芽を生み出した。その学術的意義は、100年続いた「固体Si工学」「気体Si工学」に続く第3のSi工学として、既存のSi素子の限界を突破するための新たな学術基盤として、「液体Si工学」を築くことにあった。その社会的意義は、非加熱・非真空のSiナノパターンング技術を確認し、ポストムーア時代に希求される精密工学の可能性を示した点にある。

研究成果の概要（英文）：Si nanopillar arrays were obtained by liquid-Si nanoimprint. The nanopillars with gold electrodes deposited on the top had light absorption in the near-infrared region due to localized surface plasmon resonance. The absorbed photons were taken out as photocurrent. This light sensor required high accuracy in the dimensions of the pillars. High temperature annealing (400 °C) is generally required for liquid-to-solid Si conversion. This annealing causes thermal expansion, which reduces the accuracy of the pillar dimensions and position. We investigated the liquid-to-solid Si conversion mechanism, and clarified that the conversion can be induced by electron beam irradiation instead of annealing. This result provided a technology for manufacturing well-defined nanostructures of semiconducting Si without heating/vacuuming. We enhanced the design accuracy of the nanopillar and realized to the improvement of the device quality.

研究分野：材料科学

キーワード：液体シリコン ナノインプリント 半導体

1. 研究開始当初の背景

近赤外光 (0.7~1.7 μm) センサは、生体発光検出 (1.3 μm)、光通信中継器 (0.85, 1.31, 1.55 μm)、目に安全なレーザー設計 (1.4 μm) 等、今後ますます需要が高まると予測される。現在は InGaAs 系のセンサが商業化されているが、これら希少元素の埋蔵量を考えれば、その社会的リスクは高い。従って資源量の豊富な材料—例えば Si 系—の近赤外センサ開発が望まれる。しかし Si のバンドギャップは 1.1eV であるため可視光センサとしての使用は可能だが、近赤外線 (特に用途の広い 1.55 μm) に吸収を持たないために近赤外線センサ用途には適用が難しい。

他方、近年では金属の微細構造が近赤外光と強く共鳴する「光アンテナ」構造が研究されており、その機構を近赤外センサへ応用しようとする報告が出ている。光アンテナとは、入射光と共鳴するように設計された特定のサイズ・周期構造を用いることで、空間的に光を閉じ込める機能を持った素子である。強い光共鳴 (局在表面プラズモン) を設計できる Au や Ag での報告が多い。光アンテナではサブ波長スケール (数百 nm~) の周期構造を精度よく大面積に作り込む必要がでてくる。光アンテナを使うと、原理上は Si 系物質であっても近赤外光の空間的な閉じ込めが可能となる。

Si 系の光アンテナの課題は 2 つある。1 つは閉じ込めた光子をどのように信号 (電流) に変換するかである。バンドギャップ的に Si は近赤外線を吸収することができないため、光電流として取り出す (検出する) ことができない。もう 1 つは大面積化や生産性である。一般に光アンテナ構造の作製には電子線リソグラフィ等の大がかりな加工装置を必要とするため、センサとして必要なサイズ (cm スケール~) の素子作製が困難である。この 2 つの課題克服を目指し、本研究では「液体 Si」と呼ぶ独自材料のナノインプリントにより、Si 微細構造 (光アンテナ構造) を直接製造する技術を創出する。そして「光アンテナ」と Si ショットキーダイオード機能を巧みに融合させ、近赤外域で効率のよい光エネルギー変換 (光子→プラズモン→電子) を行う Si 系の近赤外線センサを提案する。

2. 研究の目的

本研究は光アンテナ構造に基づく Si 系の近赤外線センサ素子を指向した、Si の微細加工技術の創出を目的とした。リソグラフィ技術ではなく、「液体 Si」と呼ぶ材料を用いた「ナノインプリント」により Si 微細構造の直接製造に取り組む。「液体 Si」とは半導体 Si の液体前駆体材料であり、熱や光で脱水素化する事で「液体 Si→固体 Si」変換が起こる。液体 Si として代表的な物質はシクロペンタシラン(CPS)、シクロヘキサシラン、ネオペンタシラン、およびそれらを重合したポリシラン等が挙げられる。この液体 Si の塗膜にパターン基板 (ナノインプリント用のモールド) を押し付けることで、パターンが転写される。その後液体 Si を固体 Si へ変換することで、半導体 Si のパターンを得ることができる。本研究では光アンテナに適した物性を持つ液体 Si (p を化学ドーピングした液体 Si) の合成や液体 Si→固体 Si 変換機構の解明等、主に材料面から液体 Si の特徴を明らかにし、それら知見に基づいて液体 Si ナノインプリントによる近赤外線センサを開発する。

3. 研究の方法

本研究で提案する光アンテナ構造に基づく近赤外線センサを図 1 に示す。特定の波長 (本研究では 1.55 μm) の近赤外光と共鳴するデザインを持った Si 柱 (ピラー) アレイ上に Au を蒸着した構造である。この構造ではピラー上部の Au の電子雲が近赤外光と光共鳴 (局在表面プラズモン共鳴) して光電場を増強し、その光電場が多数のホットエレクトロンを誘起する。それが Au/Si ショットキーバリアを超えて Si 側へ引き込まれることで光電流となる。このようなプラズモンの電荷分離による光子→プラズモン→電子変換効率の上限は、理論予測で ~30% が報告されている。

当該素子構造で光電流を取り出すためには、Si に導電性が必要となる。そこで n 型 Si の液体前駆体として、P を化学ドーピングした n 型の液体 Si の合成に取り組む。更に液体 Si のインプリント特性評価、液体 Si→結晶 Si の変換機構の解析、Si 膜の物性解析、改質処理等に取り組む。デバイス面では、厳密結合波解析 (Rigorous Coupled-Wave Analysis: RCWA) を用いた電磁波シミュレーションにより光アンテナの増強電場や共鳴波長の解析を行う。

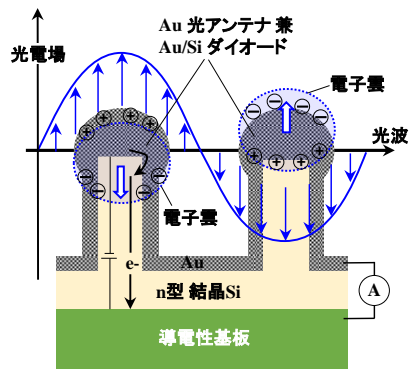
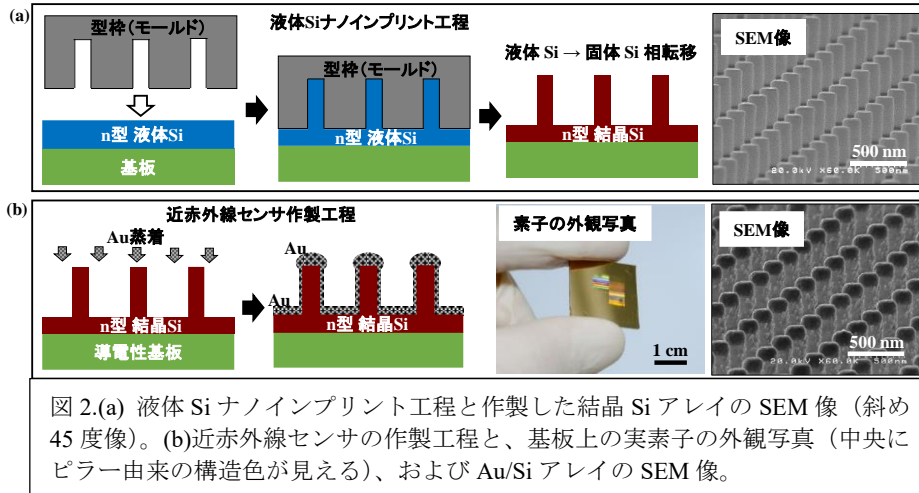


図 1. 本研究で提案する、表面プラズモン共鳴を用いた Si の近赤外センサ模式図。結晶 Si アレイ上に Au を蒸着した単純な構造。アレイは特定入射光の光と共鳴できるように設計される。

4. 研究成果

本研究で作製した近赤外線センサの SEM 像を、プロセスフローの模式図と共に図 2 に示す。n 型液体 Si のスピコート塗膜上にモールドを押し付けナノパターン転写後、800°C 焼成により塗膜を結晶 Si へ変換した。そして直径 150nm、高さ 300nm の Si ナノピラーを作製した(図 2(a))。その後 Si ナノピラー上部へ Au を 20nm 蒸着し、本研究で提案した素子構造を得た (図 2(b))。外観写真は 2×2cm² の導電性基板上に作製した素子であり、中央の 1×1cm² 領域に、様々なピッチ間距離でアレイが作製されている。ピッチ間距離に応じて異なる構造色を持つ。液体 Si ナノインプリントを用いることで、図 1 に提案した素子構造が容易に得られることを実証した。ただし光→電流の変換効率は未だ 0.001%と低かった。以下では幾つかの要素技術ごとに取り組み内容と成果を報告する。



本研究では最初に P を化学ドーパした n 型液体 Si の化学合成に取り組んだ。その合成スキームを図 3 に示す。Si 原料として CPS を、P 原料として白リンを合成した。そして CPS と白リンの光共重合 (405nm、200mW/cm²、2 時間) により P を含むポリシランを得た。リンは結晶構造に応じて黒、赤、黄、白が存在するが、購入可能な黒リンや赤リンは CPS に溶解しない (共重合しない)。そこで赤リンをクラッキングして白リンに変換することで、CPS への可溶性を得た。ただし白リンのみが何故 CPS に溶解し、更に反応できるのかについてはまだ明らかでない。

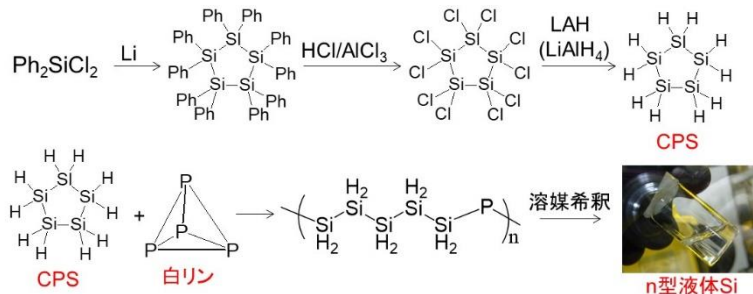


図 3 n 型液体 Si の合成スキーム。Si 原料に CPS を、P 原料に白リンを用いた。リンは結晶構造によって色が異なるが、CPS に溶解するのは黄リンと白リンのみ。それらは赤リンのクラッキングで得た。CPS と白リンは混合後に光開環重合により共重合のポリシランとした。

図 4 に、合成した n 型液体 Si のスピコート塗膜を焼成することによって得た薄膜の電気特性を示す。縦軸は比抵抗値、横軸は白リン濃度に対応する。また焼成温度 400°C と 800°C の 2 種類をプロットした。ラマン分光測定から前者は非晶質、後者は多結晶 Si 膜になっていることが判明している。更に膜のホール測定は、負のホール係数(n 型)を示した。白リン濃度の増加に伴う膜の低抵抗率化は、P がドーパントとしてキャリアを生成していることを示す。以上から、今回合成をした n 型液体 Si が、当初の狙い通りに n 型半導体 Si 膜の液体前駆体として機能すると結論付けた。

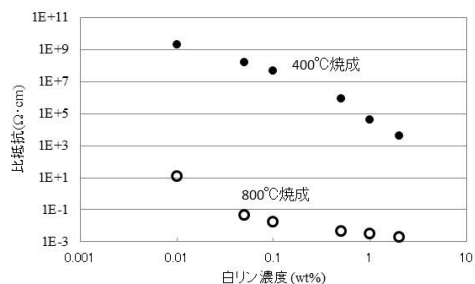


図 4 n 型液体 Si 塗膜の比抵抗値。非晶質 Si (400°C 焼成膜) と多結晶 Si (800°C 焼成膜)

次にインプリント後に得られた Si パターンを 800°C 焼成した構造物の断面 TEM 像、電子線回折像、EDX の 2 次元マッピング及びラインスキャンによる組成分析を行った (図 5)。矩形性に

優れた多結晶 Si のパターンが得られており、組成分析から構造物の主成分が Si であった。組成分析から若干の炭素と酸素が確認できるが、これは断面加工後のサンプルを大気暴露した際に発生する汚染であると考えている。

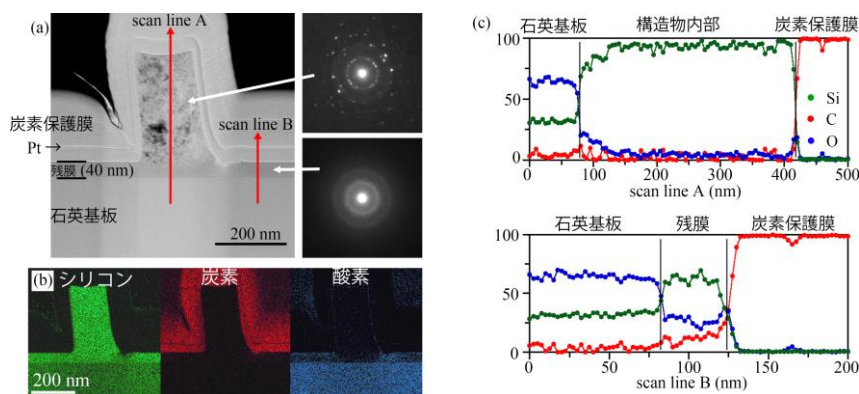


図5 液体 Si のナノインプリントによって得た構造体の断面 TEM 観察。(a)断面 TEM 像と電子線回折像。加工のため構造物の表面に Pt と炭素保護膜が製膜されている (b)EDX による二次元マッピング。シリコン、炭素、酸素を測定 (c) 断面 TEM 像内の赤矢印で示した 2 箇所のラインスキャンプロット。

液体 Si → 固体 Si 変換時に発生する体積収縮は素子のレイアウト設計を困難にする。そこでこの変換機構の解析を行った。図 6 に液体 Si 塗膜の IR スペクトルの焼成温度依存性 (20~260°C) を示す。なお、20°C 焼成とは未焼成の塗膜を意味する。図 6(a)には Si-H の伸縮振動ピーク位置 (2100 cm^{-1} 付近) を切り抜いて並べた。このピークは青、赤、緑のフィッティング線で示すように 3 種類のピークに分離可能であった。この 3 種類のピーク面積の温度依存性を図 6(b) にプロットした。別途行った密度汎関数法による計算から、青、赤、緑のピークはそれぞれ SiH₃、SiH₂、SiH であることが分かった。液体 Si は焼成温度の上昇と共に SiH₂ が急激に減少しているのに対し、SiH₃ や SiH の面積は SiH₂ ほど変化していない。これを踏まえて液体 Si が固体 Si へ変換される際の機構モデルを提案する。

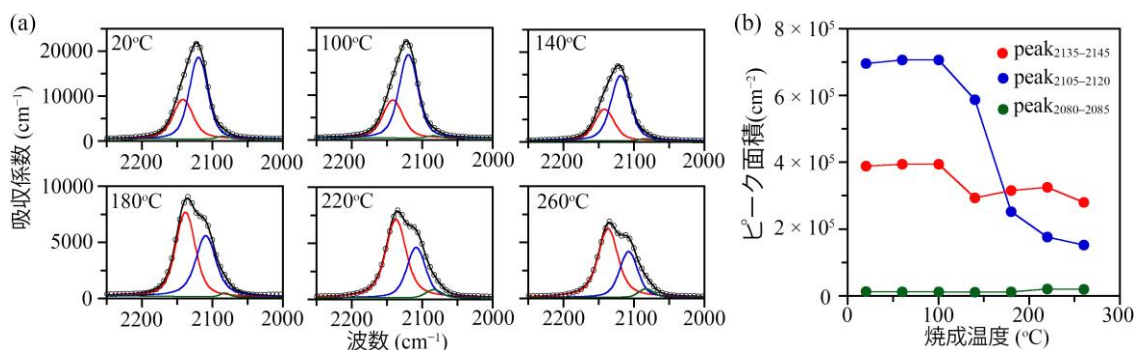


図6 液体 Si ナノインプリント塗膜の IR スペクトルの焼成温度依存性 (a) Si-H の伸縮運動ピークを示す 2100 cm^{-1} 付近のスペクトル。赤線、青線、緑線で示す 3 つのピークに分離される。(b) 各ピーク面積 vs 焼成温度のプロット。焼成温度の上昇と共に青線(SiH₂)が急激に減少するのに対し、赤線(SiH₃)や緑線(SiH)はそれほど大きな変化はない。

液体 Si から固体 Si への変換は、SiH₂ の 1 次元ポリマー鎖構造から 3 次元ネットワーク構造への変換 (架橋反応) を表す。この反応が進行するためには、分子内 Si-H 結合の切断と分子間 Si-Si 結合が必要となる。従って焼成温度の上昇に伴い水素量は減少する。しかし図 6 では、SiH₂ は減少するものの SiH₃ と SiH が 140-220°C の間でわずかに増加している。この現象を説明するために、図 7 のモデルを提案する。まず焼成に伴い、ヒドロシランで一般的な 1,2-水素転移反応が起こると考えた。この反応によって SiH₃ とシリレンが発生する。シリレンは Si-H への挿入反応が速やかに (活性化エネルギーがほぼゼロで) 進行することが知られているため、近接する Si-H 結合と反応し Si-Si の架橋構造が形成される。このモデルに従うと架橋反応の進行に伴い SiH₃ と SiH サイトの数が増加する。この転移反応が鎖の末端で発生した際には揮発性の低分子フラクションとなり、Si 成分が脱ガスとして放出される。これが堆積収縮を引き起こす。十分にネットワーク構造が形成されると鎖の末端が相対的に減少するために揮発性フラクションは発生し難くなり、以後水素だけが脱離するために体積収縮は起きない。

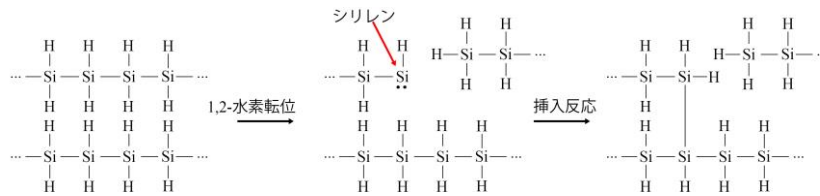


図7 提案する液体 Si→固体 Si 変換時に発生するネットワーク化機構。

現行の液体 Si→固体 Si 変換に必要とする焼成温度 (400~800°C) はプロセス温度として高すぎることが問題である。高温プロセスは不本意な熱分解 (揮発成分の発生と体積収縮) を招く。近赤外光センサとして機能向上のためには、アンテナ構造の精度向上 (体積収縮の抑制、つまりプロセスの低温化) に伴う吸光度の向上が必要となる。図7で提案したモデルに従うとすると、プロセス温度の低温化のためにはシリレンを効率的に発生させることが重要となる。そこで熱ではなく他の手法でシリレンを誘起する手法を検討した。熱以外として、UV 光、大気圧プラズマ、レーザー、イオンビーム、電子線を試したところ、エキシマレーザー、ガリウムイオンビーム、電子線照射でシリレンを誘起できることが明らかとなった。この中でも最も身近な装置として、電子線照射の評価を進めた。

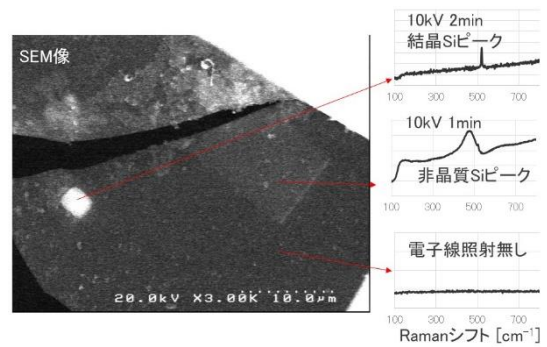


図8 電子線を照射した液体 Si 塗膜の表面 SEM 像。基板が割れている点に注意。電子線照射エリアは線量の強いエリアと弱いエリア、それと未照射のエリアがある。それぞれの位置を赤矢印で示してあり、対応するラマンスペクトルを右側に示す。

図8に、室温で電子線を照射した液体 Si 塗膜の外観写真とラマン分光スペクトルを示す。分析サンプルは基板が割れてしまった点に注意。また原理検証のためにインプリントされたパターンではなくベタ膜である。基板には3つの領域があり、それぞれのラマンスペクトルを右側に示してある。図中央左の白いエリアは照射電子線の線量の多い領域であり結晶 Si が得られている。図中央右側の薄い四角いエリアは線量の少ない領域であり非晶質 Si が得られている。それ以外のエリアは電子線を照射しておらず、明確な Si ネットワークおよびラマンスペクトルは得られていない。この結果から液体 Si に電子線を照射することで、非加熱で非晶質 Si/結晶 Si が得られることを明らかにした。これは液体 Si が長年抱えていた「高い焼成温度」という課題を克服する初めての成果であった。加熱が不要であることで選択できる基板の幅が大きく広がり、液体 Si ナノインプリントの応用範囲が広がることが期待される。現在は液体 Si ナノインプリントと電子線照射装置を連結するためのセットアップを進め、図1に示す素子作りに取り組んでいる。

まとめとして、本研究では「液体 Si ナノインプリント」によって微細な半導体 Si ナノパターンを簡便に得られることを明らかにした。作製した近赤外線センサは、Si 素子ながら 1.55μm の光検出を実現したものの、その光→電流変換効率は 0.001%と低い点が課題となった。その原因は光アンテナ構造の寸法が、素子作製時の高温プロセスによってズレてしまい、高精度なデザインの設計が難しい点にあった。これを解決するために本研究は液体 Si→固体 Si 変換で当初想定していた加熱プロセスでなく、電子線照射プロセスへ移行することになった。そして電子線照射によって室温で液体 Si→固体 Si 変換を達成した。この室温プロセスを用いた近赤外線センサの開発は次の研究プロジェクトに引き継がれた。また材料面でも大きな進展があった。液体 Si の合成を進め、本報告書で示した n 型液体 Si だけでなく、B を化学ドーピングした p 型液体 Si の合成にも成功した。更に塗布膜の物性評価を通じて、p 型と n 型の半導体 Si 膜を液体材料から得られることを実証した。これにより半導体プロセスに必要な pn ダイオードや、ナノスケールの微細加工を液体プロセスにより実現可能とした。

本研究の学術的意義は、100年続いた「固体 Si 工学」「気体 Si 工学」に続く第3の Si 工学として、既存の Si 素子の限界を突破するための新たな学術基盤として、「液体 Si 工学」を築くことである。その社会的意義は、ポストムーア時代に希求される精密工学の基盤を築き、情報処理デバイスの持続可能性を継承することである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hideyuki Takagishi, Takashi Masuda, Ken Yamazaki, and Tatsuya Shimoda	4. 巻 8
2. 論文標題 Fabrication of n-type Si nanostructures by direct nanoimprinting with liquid-Si ink	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 015214-1 - 6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5011449	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takashi Masuda and Tatsuya Shimoda	4. 巻 978
2. 論文標題 Direct imprinting of liquid silicon	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 TechConnect Briefs 2017	6. 最初と最後の頁 174-177
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takashi Masuda and Tatsuya Shimoda
2. 発表標題 Direct imprinting of liquid silicon
3. 学会等名 TechConnect World 2017（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 増田貴史, 下田達也
2. 発表標題 液体シリコンのダイレクトインプリンティング
3. 学会等名 次世代リソグラフィワークショップNGL2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 湯本侑大, 高岸秀行, 福留健司, 増田貴史
2. 発表標題 液体シリコン材料の表面張力と分子構造に関する研究
3. 学会等名 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関