

■受領No.1319

## 液体Siダイレクトインプリントによる太陽電池の開発

代表研究者

増田貴史

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 講師



## 1. 研究目的

光を対象とした発電、加熱、検出、通信技術の高度化と市場の広がりに伴い、光を空間的・時間的に閉じ込めて利用するナノサイズの光アンテナに対する社会的要請が高まっている。本研究は独自に開発した「液体Si」を用いた「ナノインプリント」により、「光アンテナ」と「光ダイオード」を一体化した「光子-電子変換システム」を創出する。このシステムは、Siに近赤外光の発電機能を付与する事が可能となる。Siは近赤外に吸収を持たないため、現在のSiベースの素子は近赤外光領域が技術的空白地帯となっていた。本研究はその空白地帯を埋め、Si科学に近赤外光アプリケーションという領域を切り拓く。

## 2. 研究概要

## 2.1 ターゲットデバイス

本研究ではSiナノピラーアレイ上にAuを蒸着した光電変換素子を提案する(図1)。この素子ではAuの周期性構造が光アンテナとして機能し、その内部の自由電子の集団振動(プラズモン)が光共鳴する為に特定波長を吸収する。そしてプラズモンの光電場増強効果により誘起される多数のホットキャリアが光アンテナ内部にあるAu/Siショットキー障壁を超え、Siに光電流を発生させる。従って光アンテナの共鳴波長に応じた波長領域で発電が実現する。本研究では「光アンテナ」とAu/Si界面の「光ダイオード」の融合により、近赤外域

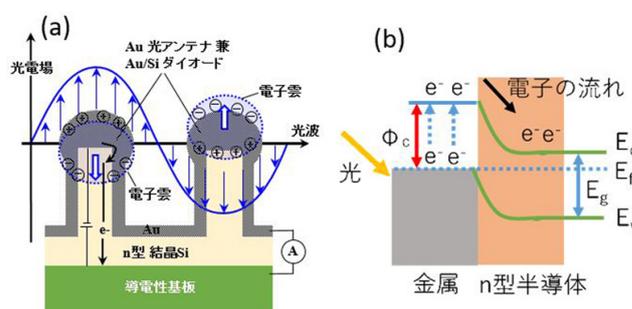


図1. (a) 目指す素子構造と(b)バンド図

で効率のよいエネルギー変換(光子→プラズモン→電子)が可能なSi素子を目指す。

## 2.2 実験

本研究では、(1)光子を捕捉・局在化させる「光アンテナ」と、(2)光エネルギーを電子に変換する「光ダイオード」とを一体化し、(3)その両者の連携による近赤外光の光電変換機能を持ったSi素子を目指す。

## 2.2.1 光アンテナの設計/作製

厳密結合波理論による電磁波シミュレーション(Rsoft社 DiffractionMOD)により、近赤外域(1.2~1.5 $\mu\text{m}$ )で吸収を持つ光アンテナ構造を明らかにした。その結果に基づいてナノインプリント用モールドを作製した。そして「液体Si(図2)」の「ナノインプリント(図3)」によって、図1に示す素子構造を作製した。

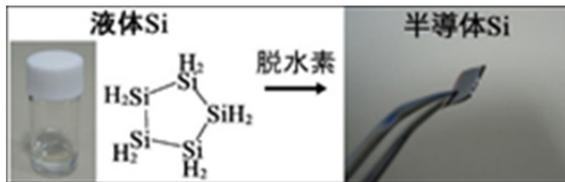


図 2. 液体 Si の外観と構造

### 2.2.2 光ダイオードの作製

ショットキーダイオードの電流輸送は多数キャリアで行われるため、Siはn型が必要となる。そこで最初に「n型の液体Si」を合成する必要がある。本研究では液体Siに白燐を溶解させた後に光照射により化学的にPをSi骨格内に取り込み、n型液体Siとした。そして塗膜を400~800°Cで焼成してn型Si膜を得た。

### 2.2.3 光電変換素子の作製

光アンテナデザインの形状評価は、SEMを用いた。そしてシミュレーション解析により、得られ

た光アンテナの吸光度と電場分布の評価を行った。装置的な制約から、実験的な光学特性の測定には至ることができなかった。

### 2.3 結果と考察

図4(a)にn型Si塗膜の比抵抗値、および(b)ラマンスペクトルを示す。焼成温度を400~800°Cとした塗膜の物性変化が確認できる。図4(a)から明らかのように、焼成温度の上昇に伴い薄膜の比抵抗値が低下している。特に800°Cではその低下が著しい。この急激な比抵抗値の低下は、図4(b)のラマンスペクトルから、Siの結晶化が原因と分かる。800°CのSi膜のラマンスペクトルは520cm<sup>-1</sup>に結晶Siを示すピークが確認できる。一方で700°C以下では、典型的な非晶質Siのブロードなスペクトルとなっている。

また一方で、図4(a)の横軸に着目すると、燐濃度に応じて比抵抗値が変化している。これは液体Siに溶解/光反応させた白燐が、ドーパントとし

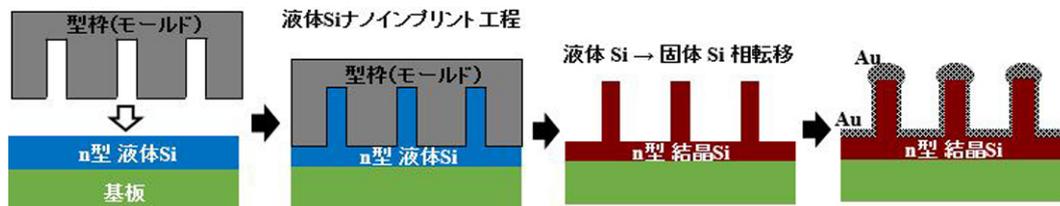


図 3. 液体 Si ナノインプリントによる光電変換素子の作製工程の模式図

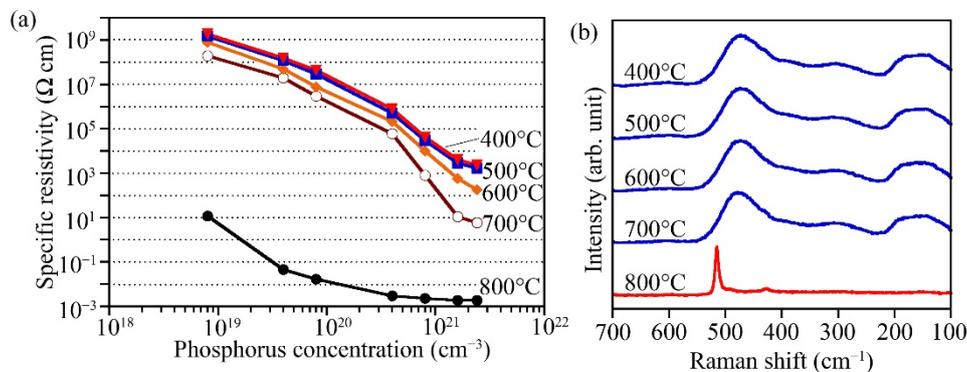


図 4. n 型液体 Si の薄膜物性 (a) Si 膜の比抵抗値 vs 白燐濃度、焼成温度 (b) Si 薄膜の焼成温度と Raman スペクトル

て機能していることを示す。従来の半導体プロセスで使われているイオン打ち込みのような複雑で巨大な装置プロセスを用いず、白燐を液体に溶かして光照射するだけでドーピングが可能である事が示された。

次にこのn型液体SiのナノインプリントによりSiピラーアレイの作製を試みた。図3の工程によって得た構造体のSEM像を図5示す。(a)はナノインプリント直後、(b)はそれを800°Cで焼成し結晶化させた状態、(c)は更にAuを蒸着した後の光アンテナ構造である。液体Siナノインプリントを用いることで、非真空プロセスで簡便に図1の構造が得られる。

次に図5(c)で得た構造体(光アンテナ)の光学特性を評価する。残念ながら測定装置類を揃えることができなかつたため、ここでは電磁波シミュ

レーターによる解析を行った。図6(a)はシミュレーションにより得た近赤外域(1.2~1.5 $\mu\text{m}$ )の吸光度を示す。参考のため、Auを蒸着していない構造の結果も合わせて載せた。Siは近赤外に吸収を持たないためAuが蒸着されていない構造では吸収を持たない。一方でAuを製膜した光アンテナ構造では1.3 $\mu\text{m}$ と1.4 $\mu\text{m}$ に吸収ピークが出現した。図6(b)はこの光アンテナを直上から示した電場強度の分布である。図中には4本の光アンテナを示した。光アンテナのエッジにおいて電場増強が確認できる。このことから、図6(a)の吸収は、局在表面プラズモン共鳴によるものと判断した。

## 2.4 まとめ

液体Siに白燐を溶解/光照射によりn型液体Siが得られることを明らかにした。更にそのナノイン

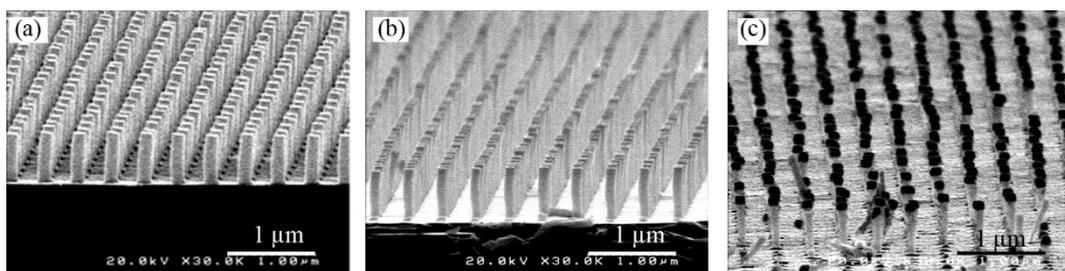


図5. 液体Siナノインプリントによって得たSiナノピラーおよび光アンテナ。(a)インプリント直後のSiピラー、(b)800°Cで焼成後の結晶Siピラー、(c)更にAuを蒸着したAu/Siの光アンテナ構造。いずれも良好なナノピラーアレイを得た。

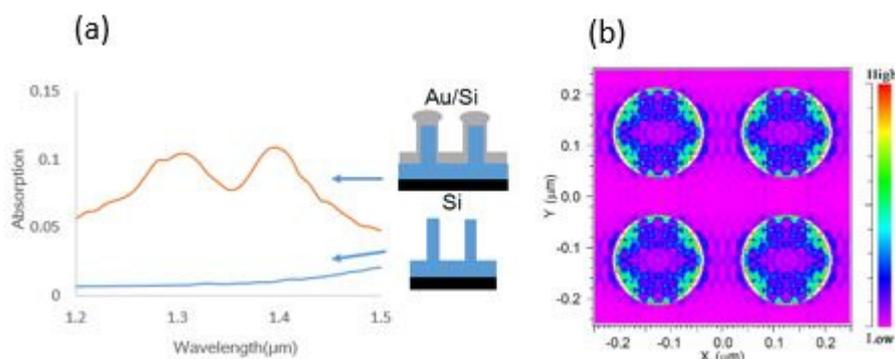


図6. 電磁波シミュレーションにより求めた図5(c)の構造体の(a)吸光度と(b)電場分布。(a)では比較のためAuが無いSiナノピラーの吸光度も示した。Auが製膜されることで近赤外域に吸収が発生。(b)は4本の光アンテナを直上から眺めた視点。光アンテナのエッジで電場増強が確認できる。

プリントによりn型結晶Siナノピラーアレイが簡便に得られる事を実証した。アレイ上にAuを蒸着することで、図1に示す光電変換素子構造を作製した。光学シミュレーション解析から、この光アンテナ構造は局在表面プラズモン共鳴が由来と考えられる吸収ピークを1.3 $\mu\text{m}$ 、1.4 $\mu\text{m}$ に示す可能性を得た。今後は近赤外域の光源を導入し、光アンテナの光学特性、ならびに光電流の測定を行うことで光電変換特性の実験的な評価解析に取り組む予定である。

### 3. 発表 (研究成果の発表)

#### 3.1 論文発表

- (1) H. Takagishi, **T. Masuda**, K. Yamazaki, T. Shimoda, Fabrication of n-type Si nanostructures by direct nanoimprinting with liquid-Si ink, AIP Advances. 8 (2018) 015214.
- (2) **T. Masuda** and T. Shimoda, Direct imprinting of liquid silicon, TechConnect Briefs, (2017) pp.174-177.

#### 3.2 学会発表

- (1) **T. Masuda** and T. Shimoda, Direct imprinting of liquid silicon, TechConnect World 2017, Gaylord Convention Center MD USA, May 14-17, 2017.
- (2) **増田貴史**, 下田達也, 液体シリコンのダイレクトインプリンティング, 次世代リソグラフィワークショップNGL2017, 東京工業大学, 2017年7月18-19日。