

液体 Si ダイレクトインプリンティングの研究

Direct Imprinting of Liquid Silicon

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 助教 増田 貴史
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of
Science and Technology, Takashi Masuda

要旨

半導体シリコン (Si) の前駆体液体 (液体 Si) の使用は、既存の Si 材料 (固体 / 気体 Si) で用いられる真空製膜 / フォトリソグラフィ / エッチングを基調とした従来の加工技術には頼らない微細加工を可能とする。本研究で合成した液体 Si は、 $(\text{SiH}_2)_m$ からなる高分子の溶液であり、 380°C の加熱により水素が脱離し良質な半導体 Si となる。我々は液体 Si のスピコート塗膜をインプリント加工および焼成することで、微細で矩形性とアスペクト比の優れた半導体 Si の微細構造が直接成型出来る事を見出した。更に液体 Si 膜の流動性や硬度といったインプリントに重要な物理量を決定付ける因子として、 $(\text{SiH}_2)_m$ 分子内で発生する 1,2- 水素転移反応によって誘起される高分子間の架橋反応が重要である事を明らかにした。

1. 背景

電界効果トランジスタや太陽電池等、最先端のシリコン (Si) デバイスの発展は、真空製膜 / フォトリソグラフィ / エッチングプロセスを基本とした加工技術の微細化と高度化に支えられてきた。しかし重厚長大化する装置群は投資コストを急速に引き上げ、その開発に取り組める企業が限られてきている事が問題となっている。更に近年の環境エネルギーの省資源化に対する社会的要請の強まりから、従来技術の持つ低い材料・エネルギー使用効率の改善は喫緊の課題となっている。

1995 年に登場したナノインプリントリソグラフィは、モールドと呼ばれる型枠を押し付け

ることでレジスト材料をパターンニングする技術であり、従来の光フォトリソグラフィの代替材料として注目されている [1]。ナノインプリントの微細化はモールドの加工精度で決まり、現在ではサブナノメートルの精度を実現している。更に近年では、レジスト以外の機能性材料を直接成型することで、様々な機能性構造体の成型に関する報告も増えている。例えばゾルゲル材料、ナノ微粒子、フォトニック材料、熔融 Si 等である。Chou らはレーザー照射によって結晶 Si 表面を熔融し、熔融 Si のインプリント加工を達成している [2]。Si は現在のエレクトロニクスで最も重要な材料の 1 つであり、この熔融 Si インプリントは極めて重要な技術と

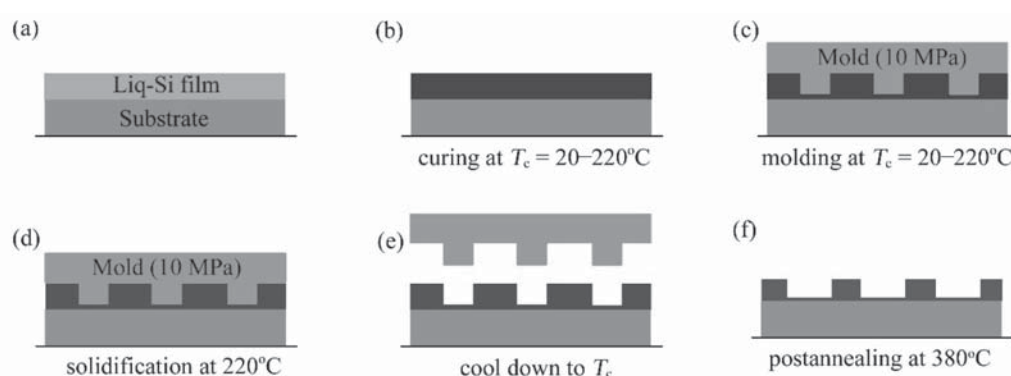


図 1. 液体 Si インプリントの手順

認識されている。

我々はより実効的で多様性のある Si 加工技術として、ここに液体 Si のインプリント技術を提案する。液体 Si とは我々が合成した独自材料であり、半導体 Si の前駆体液体である。液体 Si には P, B, C, O, S, N, Co 等のドーピングにより n 型 / p 型液体 Si、液体 SiC、液体 SiO、液体 SiS、液体 SiN、液体 CoSi 等の特徴的な材料群が存在し、様々に機能を持った数百 nm 以下の微細構造を簡便に作製する事が可能となる。本研究では、液体 Si のインプリント過程で起こる膜の固体化現象の解明に基づき、液体 Si インプリント技術の原理確認を行う。そして本提案技術が半導体 Si の新たな微細加工技術に成り得る事を実証する。

半導体 Si の微細加工技術の開発は最先端の Si デバイスにとって不可欠であり、本研究は新しい Si 加工技術を提案するものである。

2. 実験方法

2-1 液体 Si の合成

液体 Si は $(\text{SiH}_2)_m$ の構造を持つポリジヒドロシラン (PS) の溶液である [3]。合成によって得たシクロペンタシランの紫外線照射 (波長 365nm、強度 15mW/cm²、時間 10 分) によって、平均分子量 6000g/mol の PS を得た。PS は 30vol.% となるようにシクロオクタンに溶解した。本研究ではこの PS 溶液を液体 Si と呼ぶ。PS は酸素活性が高いため、全ての作業はグローブボックス内窒素雰囲気下で行った。

2-2 脱水素化過程の分析

PS 内の水素を熱や光で脱離させると、PS の架橋と凝集が発生してネットワーク化された Si (半導体 Si) が得られる。そこで脱水素化過程の評価として、熱重量・示差熱分析 (TGDTA)、IR 測定を行った。

2-3 モールド作製

Si 基板の上に 700nm の SiO₂ を堆積し、そこに深さ 500nm の 2 種類のパターンをフォトリソグラフィプロセスによって作製した。実際

に得られた寸法 (後述する SEM 像から測定) を Table 1 に纏めた。モールド表面には剥離材としてフッ素系の自己組織化単分子膜 (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trimethoxysilane) を気相法によって形成した。

Table 1. SEM 画像から求めたモールドのパターン寸法

	角型ホール	丸型ホール
底部直径 (nm)	1000	155
頂部直径 (nm)	1100	165
深さ (nm)	550	515
体積 (cm ³)	6.1×10^{-13}	4.1×10^{-14}

2-4 インプリンティング

液体 Si のインプリントは図 1 の手順で行った。(a) スピンコート法 (回転条件 2000rpm、30 秒) によって $2 \times 2\text{cm}^2$ の基板の上に厚さ 500nm の液体 Si 膜を形成した。(b) 異なる硬化温度 T_c (20 - 220℃ の範囲内) で 5 分間、塗膜を加熱した。(c) T_c で加熱した状態でモールドを 10MPa で液体 Si 膜に押し付け、その状態で 10 分保持した。(d) 膜を固化するために加熱温度を 220℃ まで上昇させ、そのまま 10 分保持した。(e) 膜を T_c 以下まで放冷し、モールドを外した。(f) 得られた液体 Si 膜を 380℃ で 10 分間焼成し、アモルファス Si (a-Si) を得た。

3. 実験結果

3-1 熱分析結果

PS は加熱によってゲル状高分子から固体 a-Si へと変化する。従って熱分析が膜の変形能の評価に不可欠である。図 2 には PS の TGDTA 測定結果を示す。TG データは、380℃ の加熱によって PS の重量の 54% が失われ、46% が固体 Si として残る事を示した。PS と a-Si の密度がそれぞれ 1 と 2.2 g/cm³ である事から、体積はおよそ 20% にまで減少する。この大きな体積減少がインプリントプロセスで発生する点には注意すべきである。DTG データは、100、200、300℃ で大きな重量減少を示している。別の TDS 実験から、200 と 300℃ で発

生するガスはシランやジシラン等の低分子 Si 系ガスであることが分かっている。Si-H 結合よりも弱い Si-Si 結合の開裂により、高分子の断片が脱離している。100℃以上で発熱反応を示す DTA データは、PS が高分子から架橋結合を形成してアモルファスネットワーク構造化が進行している事を示す。そしてその構造化は 380℃で定常状態に落ち着いている。従って 100 - 380℃の温度領域を T_c として検討すべきである。後述する理由により、本研究では 100 - 220℃を T_c として検討した。

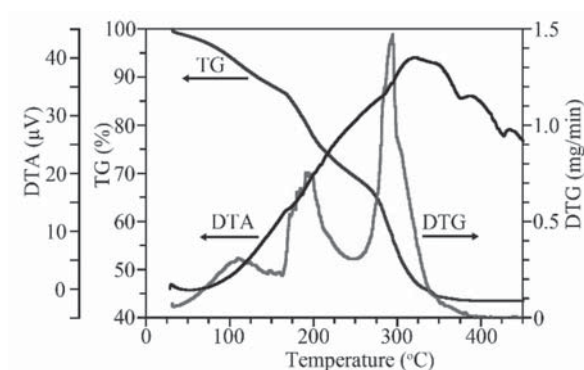


図 2. PS の TGDTA カーブ

3-2 インプリンティング

PS の変形能は加熱によって変化するため、 T_c がインプリント特性に与える影響の評価が重要となる。図 3 (a,b,c,d) にはそれぞれ $T_c = 100, 140, 180, 220^\circ\text{C}$ で作製したインプリント直後の PS 膜の光学顕微鏡写真を示す。図 3 (e) は (c) の SEM 像である。 $T_c < 100^\circ\text{C}$ では PS 膜の流動性が高すぎるために、モールドを外した後にパターン形状が保持されなかった。 T_c が 140 や 180℃に上昇するとインプリント特性は向上したが、220℃を超えると一切のパターンは得られなくなった。これは 220℃以上では PS 内の架橋反応が過度に進行するため膜が固くなり、変形能を失ったためである。最適な T_c は 140 - 180℃であることを明らかにした。

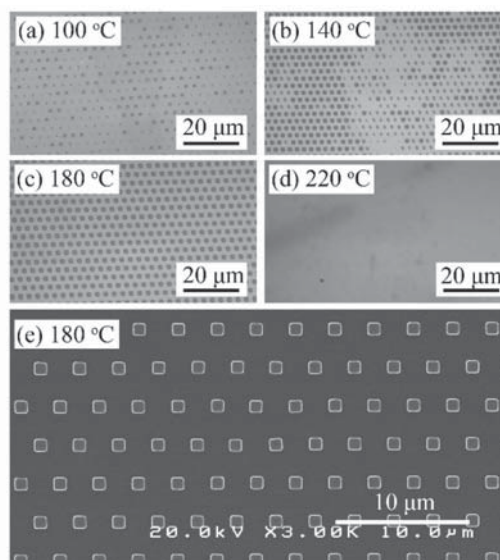


図 3. 異なる T_c でインプリントされた PS 構造体の光学顕微鏡像 (a-d) と (e) の SEM 像 (e)

次に $T_c = 180^\circ\text{C}$ の条件で得たインプリント膜を 380℃で焼成し a-Si とした。TGDTA の結果から、180℃の PS 膜を 380℃で加熱すると、体積が 48 - 76% 減少する事が推測される (180℃焼成の PS 膜の密度が 1 - 2.2 g/cm³の間にあると仮定)。図 4 にはモールド、インプリント直後の PS 膜、380℃焼成後の PS 膜の SEM 像を示す。モールドの形状に倣い、インプリントパターン側面は僅かに傾斜を持った四角錐台/円錐台となっていた。モールドパターンとインプリントパターンの体積比から、モールドキャビティへの PS の充填率は 89 - 93%であった。またインプリント形状もモールドパターンと相似であり、 $T_c = 180^\circ\text{C}$ が PS 膜に優れた充填能、変形能をもたらしている。380℃焼成後の構造体は体積が 53 - 56% 減少 (44 - 47%が残る) していたが、矩形性に優れた構造を維持していた。TEM-EDX の結果から、この Si 構造体に含まれる酸素濃度は 5 at.% 以下であることも分かった。

3-3 FTIR 解析

ゲル状高分子から固体 a-Si への遷移過程を Si-H の振動モードの強さから解析した。図 5(a) は $T_c = 20 - 220^\circ\text{C}$ で得られた PS の平坦膜の

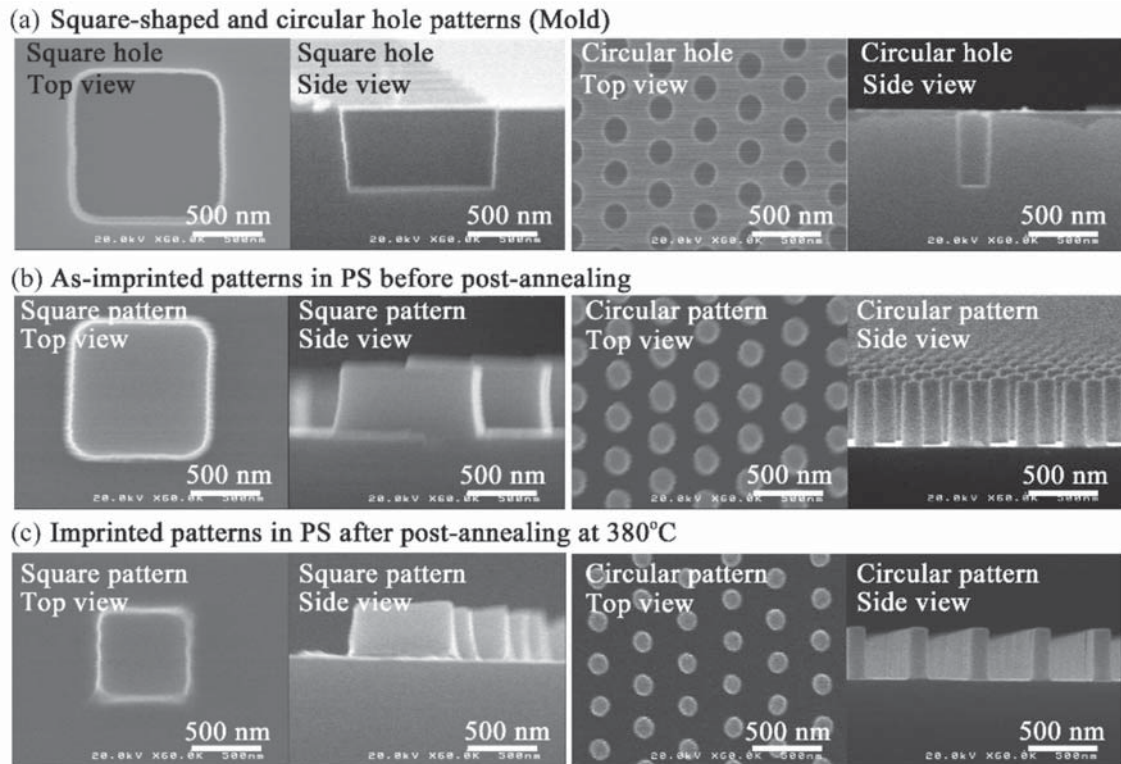


図 4. SEM 像 (a) モールド、(b) インプリント直後の PS 膜、(c) 380°C 焼成後後の a-Si 膜

FTIR スペクトル ($2000 - 2250 \text{ cm}^{-1}$) を示す。ローレンツモデルを用いたピーク分離によって、 $2135\text{-}2145$ 、 $2105\text{-}2120$ 、 $2080\text{-}2085 \text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ SiH_3 、 SiH_2 、 SiH の伸縮振動に対応する 3 本のピークを得た。PS の加熱により脱水素化が進行し、水素の組成濃度は $T_c = 20^\circ\text{C}$ で 200 at% (SiH_2) から $T_c = 260^\circ\text{C}$ で 35 at% にまで減少した。図 5 (b) は 3 つの各ピーク面積を T_c に対してプロットした。 $T_c = 20 - 100^\circ\text{C}$ ではピーク面積は同じであり、化学構造に変化がない。つまりこの温度域の重量減少は低分子量の揮発性成分の蒸発である。 $T_c > 140^\circ\text{C}$ では全体の水素量は減少しているものの、3 本全てのピークが単調に減少しているわけではない。 SiH_3 のピーク面積は 140°C で減少した後、 $140 - 220^\circ\text{C}$ で僅かに増加し、 220°C 以上で再び減少した。 SiH のピーク面積は 180°C 以上で僅かに増加している。

4. 考察

SEM 測定および Raman スペクトルは、液体 Si のインプリントによって矩形性とアスペクト比の優れた a-Si 構造体が得られる事を示

した。その際に特に T_c が重要であった。ここでは T_c が PS の膜内の分子構造にどのような変化をもたらしているのかを議論する。図 2 の DTA データから、 $T_c > 100^\circ\text{C}$ で発熱反応が誘起され、その結果膜の変形能が低下していることが示唆されている。また $140 - 220^\circ\text{C}$ の温度領域で FTIR スペクトルの SiH_3 ピーク ($2135 - 2145 \text{ cm}^{-1}$) が増加している点も特徴的である。これらの事実から、我々はこの温度領域で図 6 のような架橋反応が進行していると解釈する。それは加熱により 1,2 水素転移反応が発生し、 SiH_3 とシリレンが最初に形成されるモデルである。発生したシリレンは、近くにいる PS の Si-H 結合に対し挿入反応を起こし Si-Si 結合を形成する。このモデルによると架橋反応の進行に伴い SiH_3 と SiH が増加する。ある程度の架橋が進行し、 SiH_3 末端の数が増えると、今度は 1,2 水素転移反応によって SiH_4 や H_2 の脱離が発生すると共に SiH_3 数が再び減少する。この SiH_4 と H_2 の脱離モデルを図 7 に示した。図 6、7 のモデルは実験事実 (FTIR および TGDTA データ) とよく一致する。つまり SiH_3 は $T_c = 140 - 220^\circ\text{C}$ で増加し、 $T_c > 220^\circ\text{C}$ では

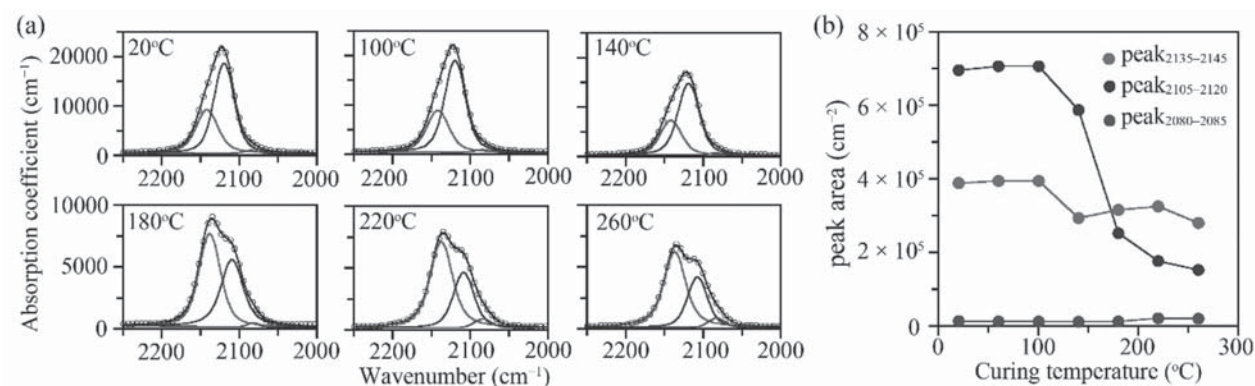


図 5. 異なる T_c で焼成した PS 膜の FTIR スペクトル (a) 2100 cm^{-1} 付近 (b) 各ピークの面積



図 6. 提案した架橋反応初期のモデル

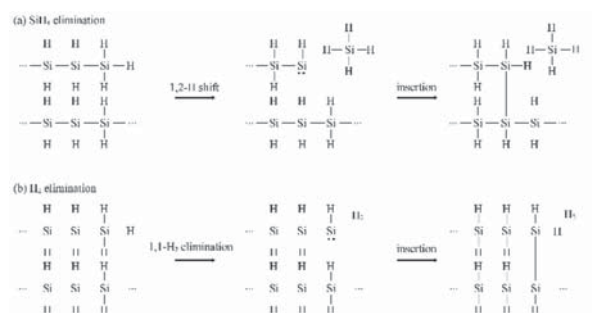


図 7. 提案した架橋反応後期のモデル

減少する。そして膜重量は $T_c = 200^\circ\text{C}$ 付近で大きく減少する。脱離ガスが SiH_4 や H_2 であることは TDS 測定から明らかになっている。

Si-Si は Si-H よりも結合エネルギーが小さく、Si-Si 結合の開裂により SiH_3 とシリレンを発生させることが知られている。またシリレンの Si-H 挿入反応に対する活性化エネルギーがほぼゼロである事も知られている。我々が提案したモデルは、これら過去の事実からも支持される。ただし注意したいのは、寿命の短いシリレンの直接測定は難しく、現時点では架橋反応進行時の詳細な構造は明らかにされていない。更なる検証が必要になるだろう。

5. 結論

液体 Si のインプリントにおいて、 $T_c = 140 - 220^\circ\text{C}$ が塗膜に最適な流動性を与えると結論づけた。 $T_c > 220^\circ\text{C}$ では膜は完全に流動性を失った。FTIR と TGDTA 測定から、1,2-水素転移反応によって誘起される架橋反応が膜の流動性を決定付けている事が明らかになった。インプリントされた構造体を 380°C 焼成によって a-Si に転移させる過程において、53 - 56% の体積収縮が発生するものの、構造体は良好な矩形性とアスペクト比を維持していた。この事実は、更なる微細化が可能であることを示唆する。

謝辞

本研究は公益財団法人 京都技術科学センターの補助金助成により遂行されたものである。ここに厚く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S. Y. Chou, et al. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 3114.
- [2] S. Y. Chou, et al. *Nature* **2002**, 417, 835.
- [3] T. Masuda, et al. *Polymer* **2012**, 53, 2973.

研究成果発表

1. T. Masuda, et al. Direct Imprinting of Liquid Silicon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 9969-9976, 2016.