

光を閉じ込め、活用する シリコンナノ構造の創製

神戸大学 大学院工学研究科 電気電子工学専攻
准教授 杉本 泰

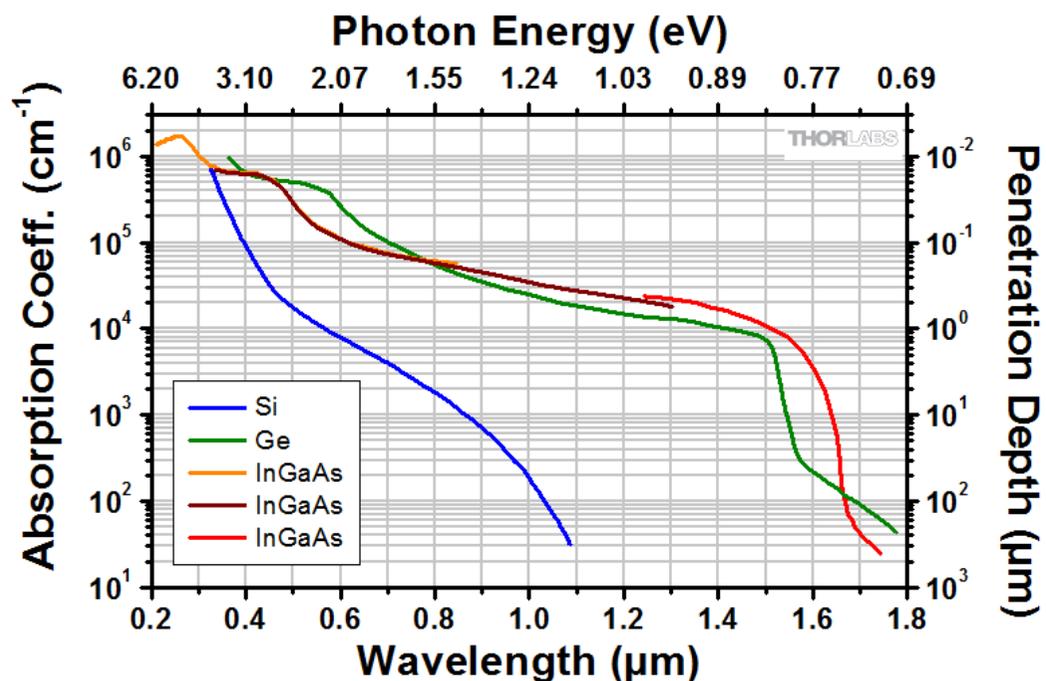
令和5年10月20日

技術背景：半導体シリコン

- エレクトロニクスのもち要材料
- リチウムイオンバッテリーの負極材料として期待
- 間接遷移型半導体で吸収小さい
- シリコン系太陽電池のセルの厚さが約200 μm
- 光化学分野での応用は未開拓



<https://www.shinetsu.co.jp/>



<https://www.thorlabs.co.jp/>

新技術の特徴・従来技術との比較

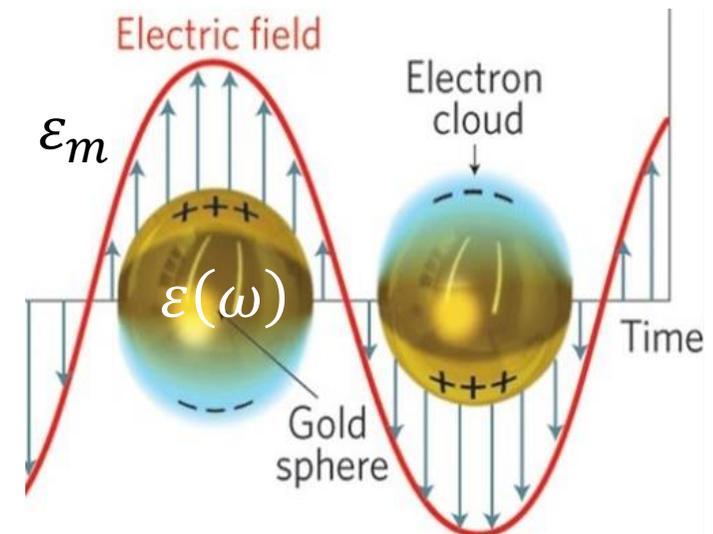
ナノアンテナ・・・「光学的な共鳴現象」により光を制御できる波長より小さい構造

⇒ナノアンテナにより、「小さい」「薄い」構造でも強く光と相互作用(吸収・散乱)することが可能になる

- ex) 表面プラズモン共鳴(金など貴金属のみ)



<https://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles>



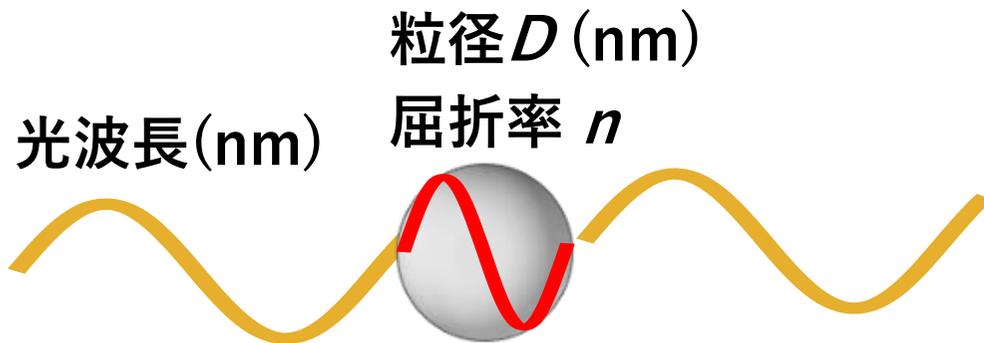
Plasmonics,9, 859 (2014)

- 高屈折率誘電体のMie共鳴

新技術: Mie共鳴による光閉じ込め

- Mie共鳴により特定の波長(色)の光と相互作用
- ごく少量、極薄薄膜で大きな光吸収を実現

Mie共鳴



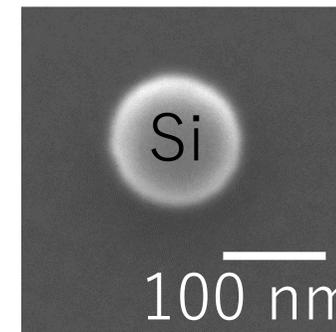
最低次共鳴の条件
= 光波長 / $n \sim D$

$$\text{散乱効率} = \frac{2}{q^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1)(|a_l|^2 + |b_l|^2)$$

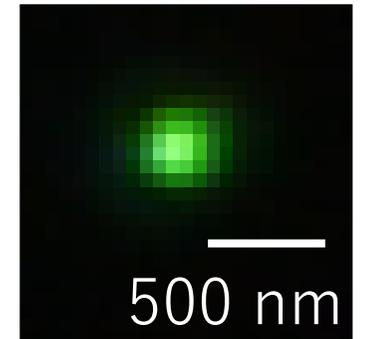
$q: \pi D / \lambda$ $a_l, b_l: \text{電気・磁気多重極子モード}$

G. Mie, Ann. Phys. 25, 377 (1908)

SEM

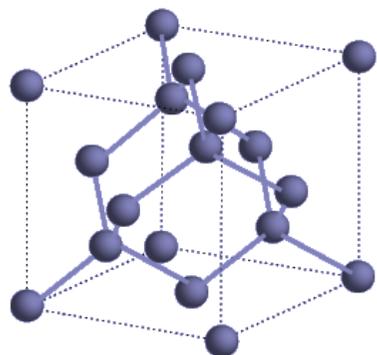


散乱イメージ



Mie共鳴を実現できる材料

シリコン(Si)
ケイ素
原子番号14



- 屈折率 4.2 (600 nm)
- 小さい吸収係数 ($k < 0.1$)

□ 一般的な透明材料の屈折率

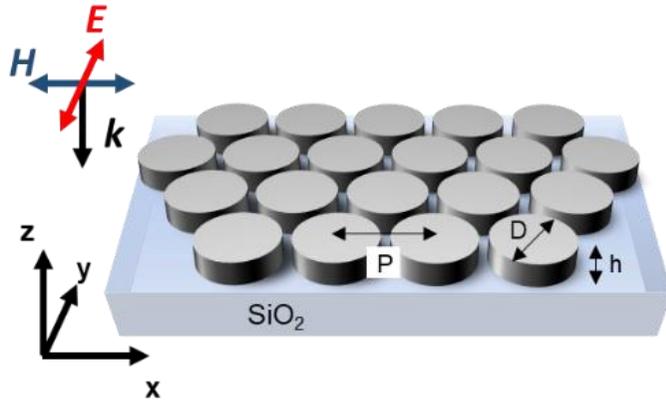
材料	屈折率(600 nm)
TiO ₂	2.5
ZnO	2.0
HfO	2.1
ZrO ₂	2.1
C(Diamond)	2.4

シリコン(ケイ素)のアドバンテージ

- 地殻を形成する元素のうちでは酸素次いで存在量が多い。
- 半導体の基盤材料であり、産業・既存プロセスとの互換性が高い。
- 熱的・化学的に安定。酸化膜(SiO₂)形成でさらに安定する。

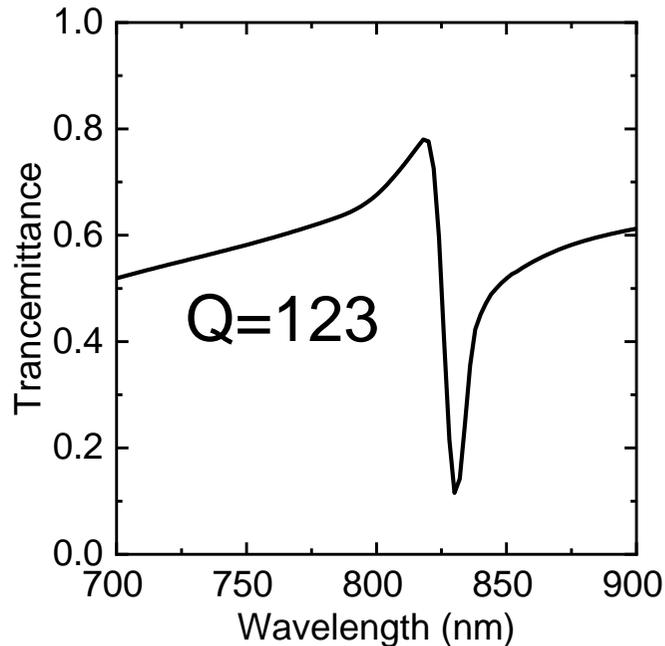
新技術：Mie共鳴による光閉じ込め

シリコンナノディスクアレイ

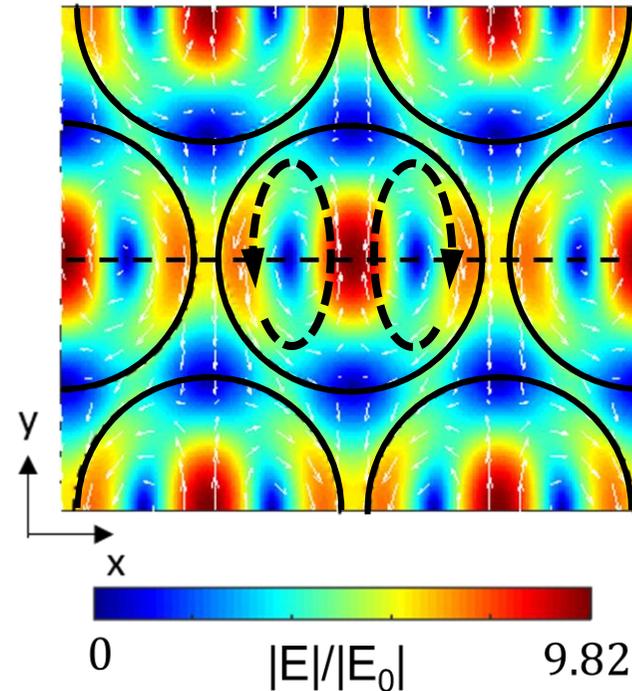


Period: 500 nm
Diameter: 450 nm
height: 20-300 nm

透過率スペクトル



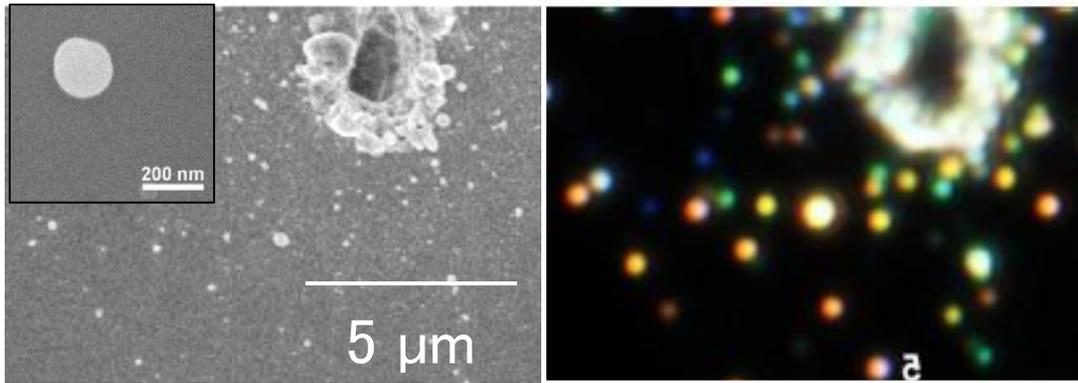
電場マップ



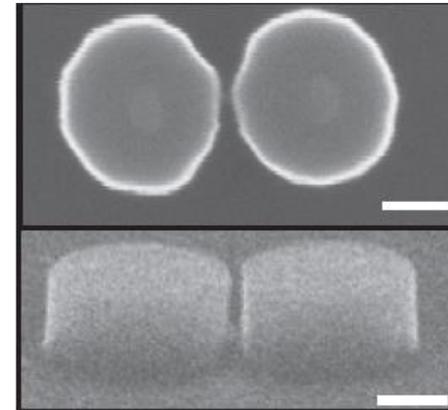
従来のシリコンナノ構造作製技術

- 基板上のシリコンナノ粒子、ナノ構造

- レーザーアブレーション



- 電子ビーム描画



Nano. Lett., 16, 5143 (2016)
Nature Commun. 6, 7915 (2015)

Sci. Reports 2, 492 (2012) *Nature Commun.* 4, 1527 (2013)

- × サイズ均一性
- × 形状均一性

- 構造制御性
- × スケーラビリティ

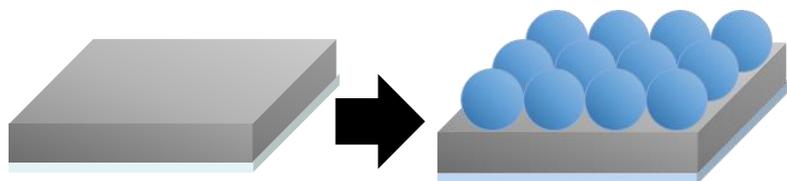
スケーラビリティ、サイズ・形状の均一性を同時に達成する技術が必要

ナノ構造の作製方法

- コロイダルリソグラフィー法

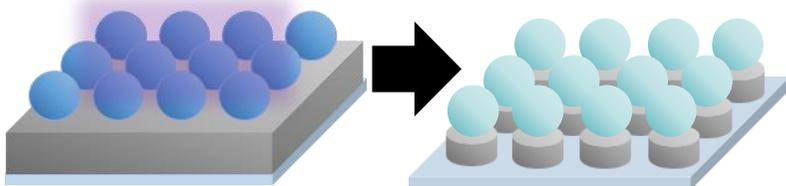
a-Si deposition

PSB mask

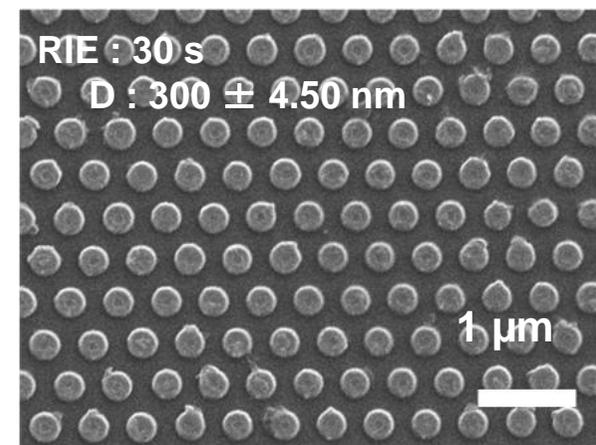
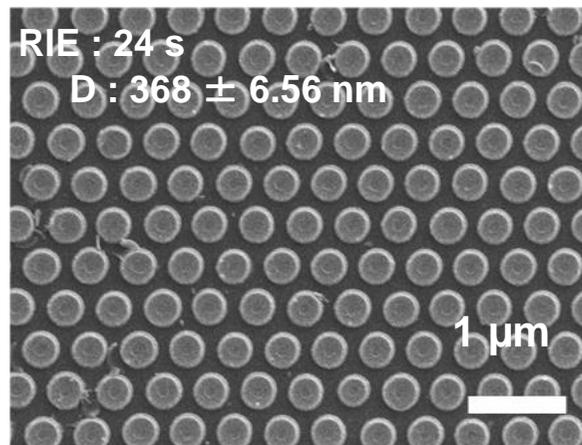
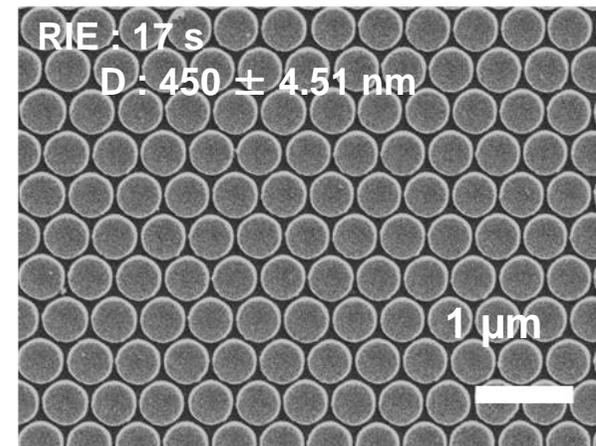
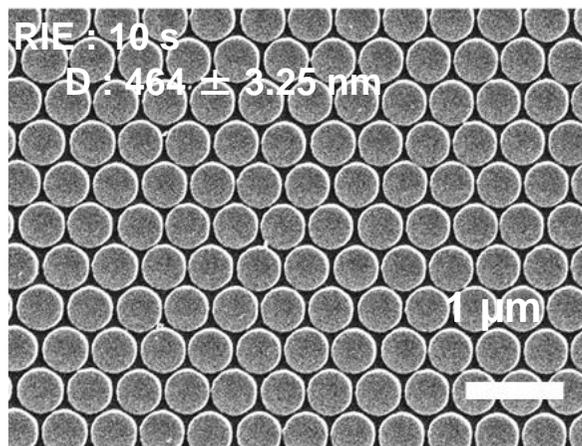
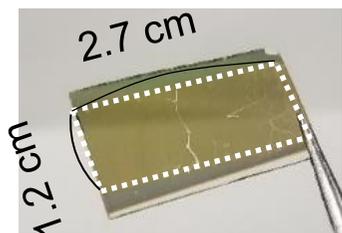


RIE(O₂)

Ar⁺ etching



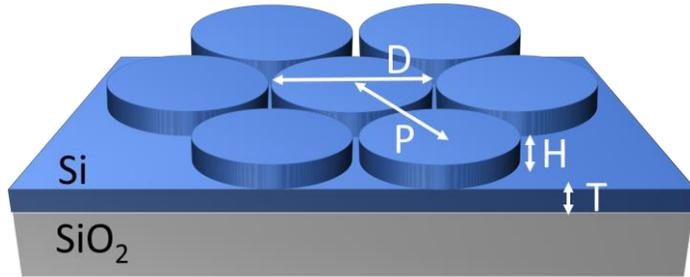
Removing PSB



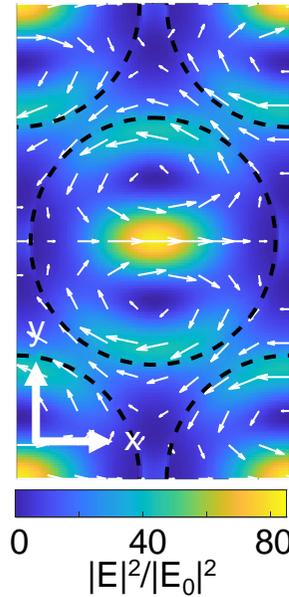
光吸収増大による光電流増強

Hasebe, Sugimoto*, et al., *ACS Photonics*, 9, 3302 (2022)

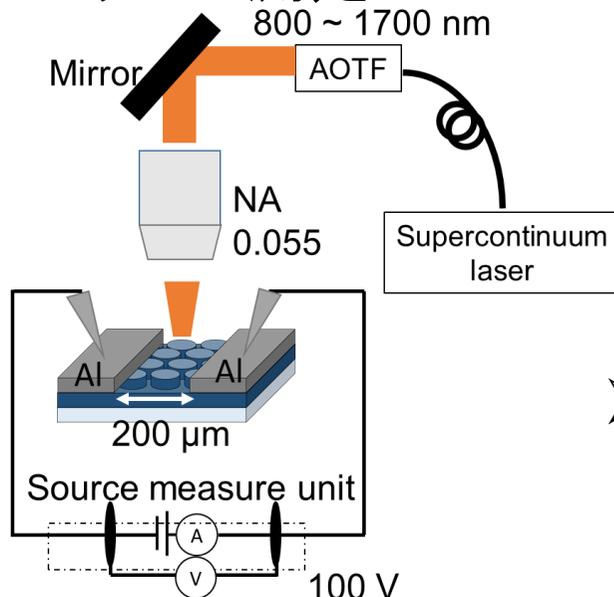
□ ナノディスクアレイの構造



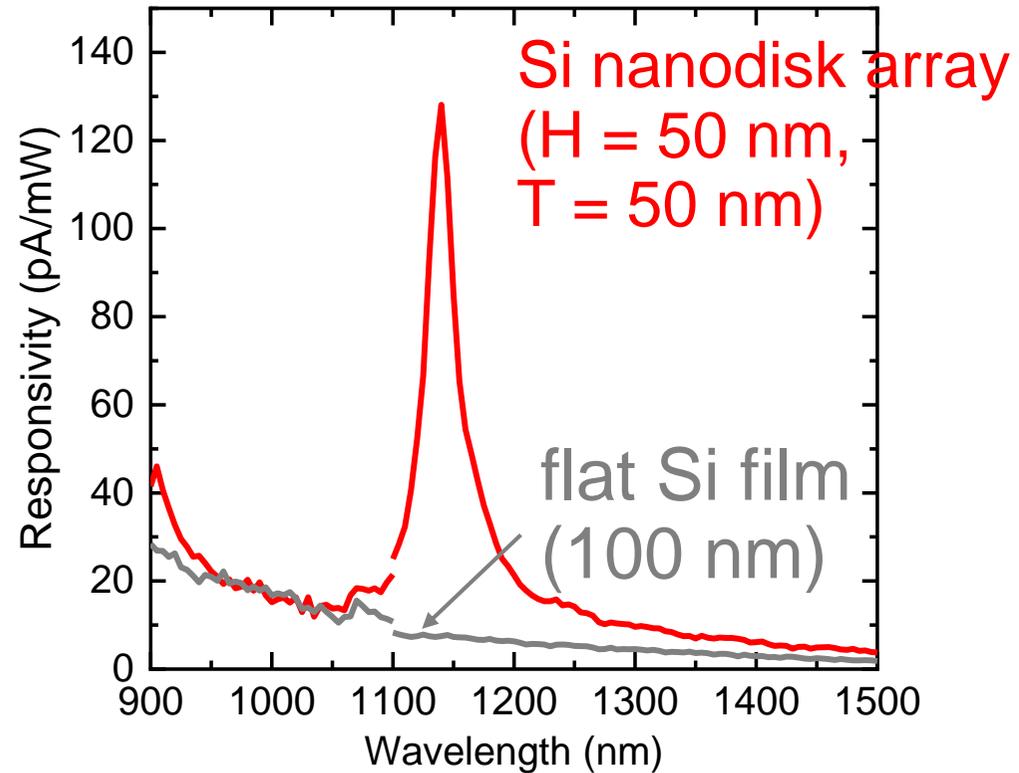
H = 50 nm
T = 50 nm



□ 光電流スペクトル測定



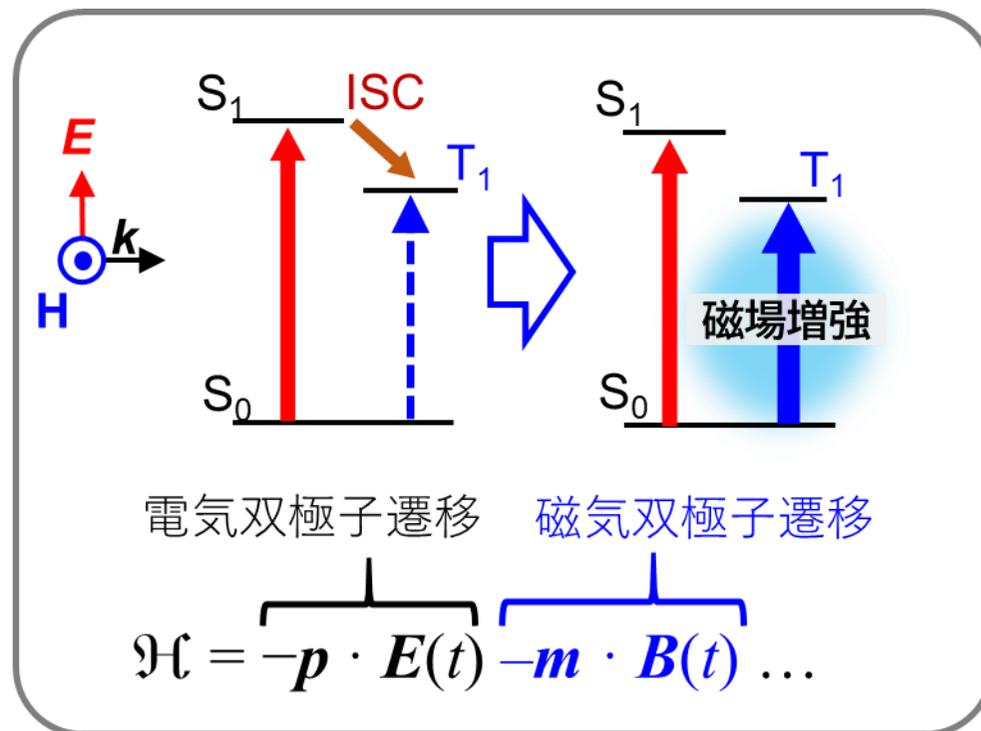
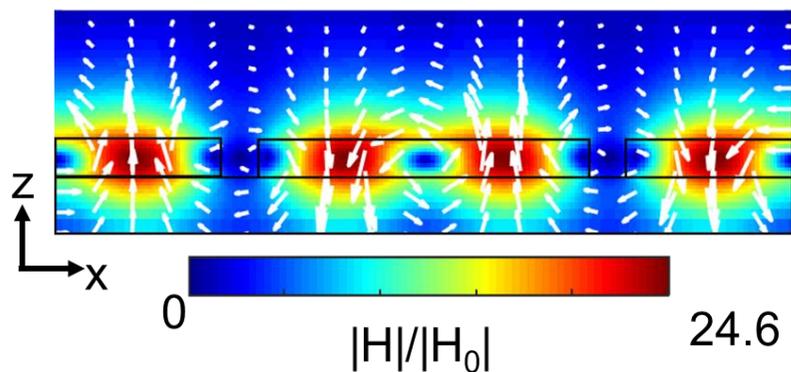
□ 光電流スペクトル



➤ 共鳴モードによる内部の電場増強でシリコン薄膜のバンドギャップ付近の吸収を著しく増強
→ 近赤外光検出器への応用

光磁場の光反応への活用

□ 磁場分布 (xz断面)



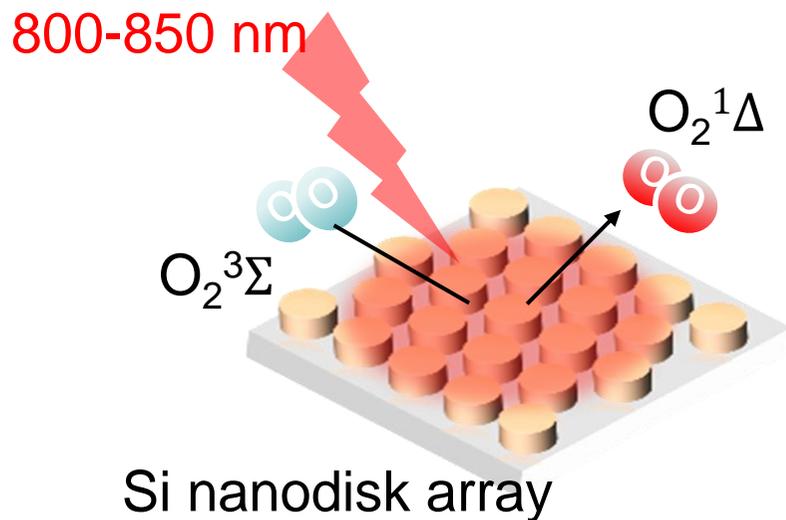
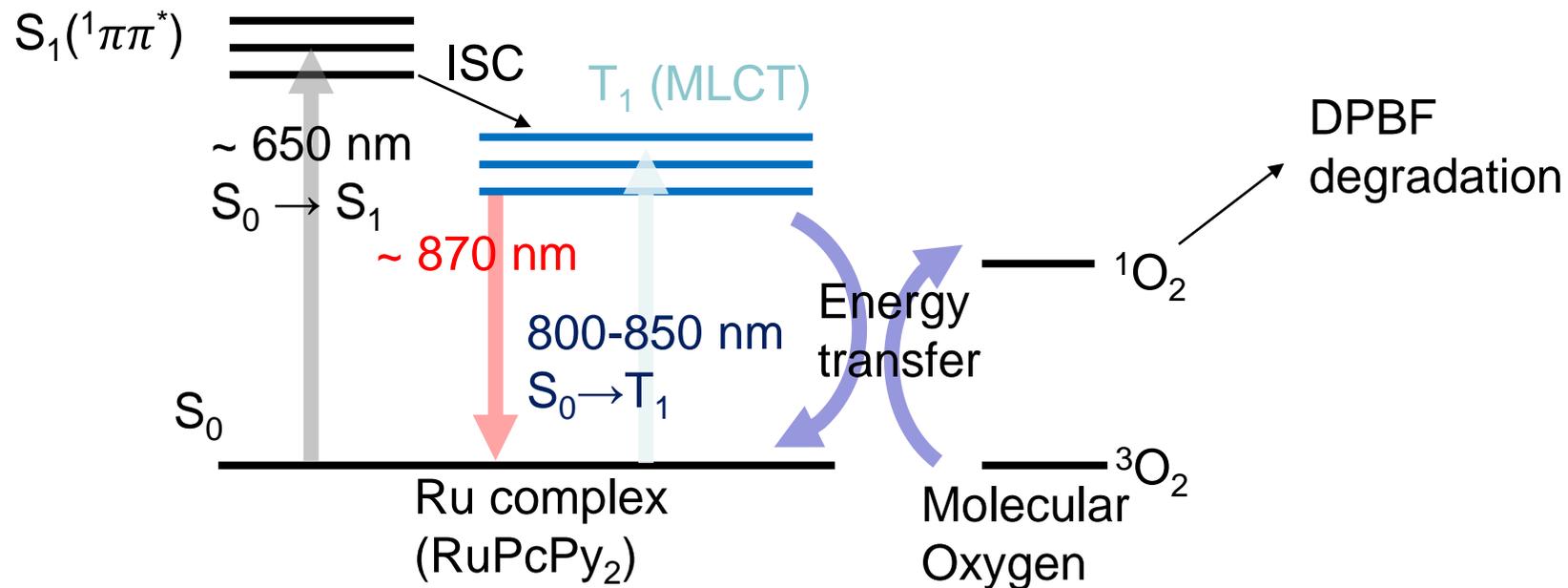
これまでの S_0 - T_1 直接吸収技術

- ◆ Os, Irなどの重元素のみ
- ◆ リガンドのデザインに大きく制約

本技術

- ◆ 多様な分子でISCを経ず T_1 に励起できる可能性
- ◆ ISCを経ないので効率が向上する可能性, 長波長の近赤外光が利用可能

モデル反応

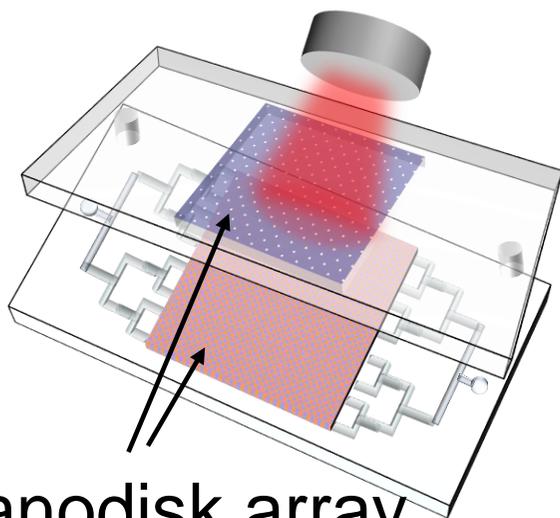


➤ 三重項を介した光反応を促進する新技術

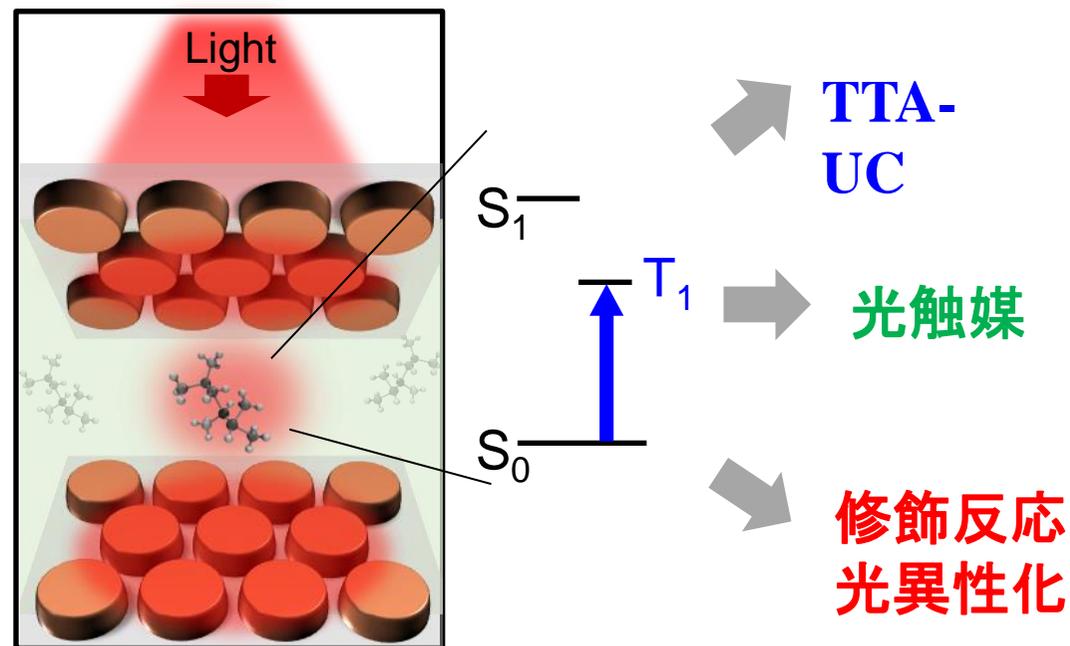
今後の開発

- ファブリ-ペロ型の共振器構造でフロー出来るデバイスを形成し、反応の高効率化を目指す。

Optofluidic microreactor with Si nanodisk cavity



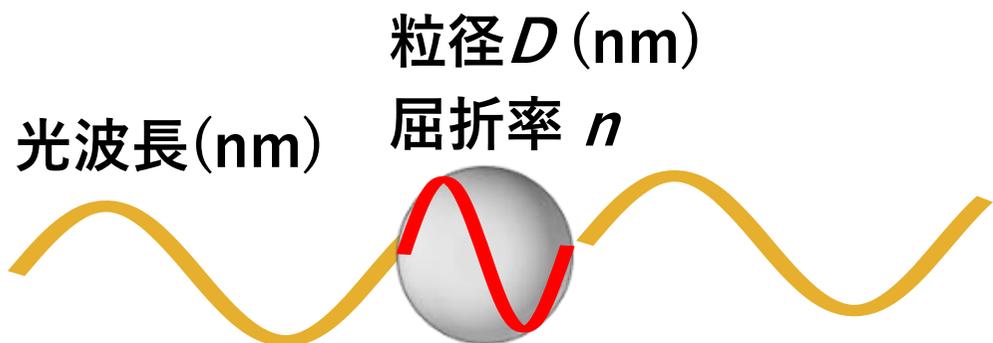
Si nanodisk array



新技術：Mie共鳴による光閉じ込め

- Mie共鳴により特定の波長(色)の光を散乱

Mie共鳴



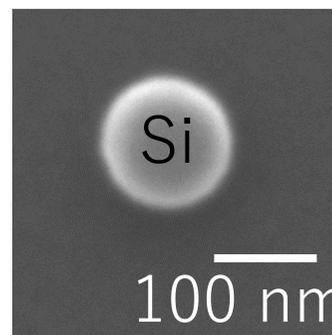
最低次共鳴の条件
= 光波長 / $n \sim D$

$$\text{散乱効率} = \frac{2}{q^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) (|a_l|^2 + |b_l|^2)$$

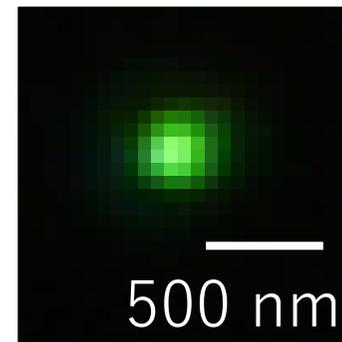
$q: \pi D / \lambda$ a_l, b_l : 電気・磁気多重極子モード

G. Mie, Ann. Phys. 25, 377 (1908)

SEM



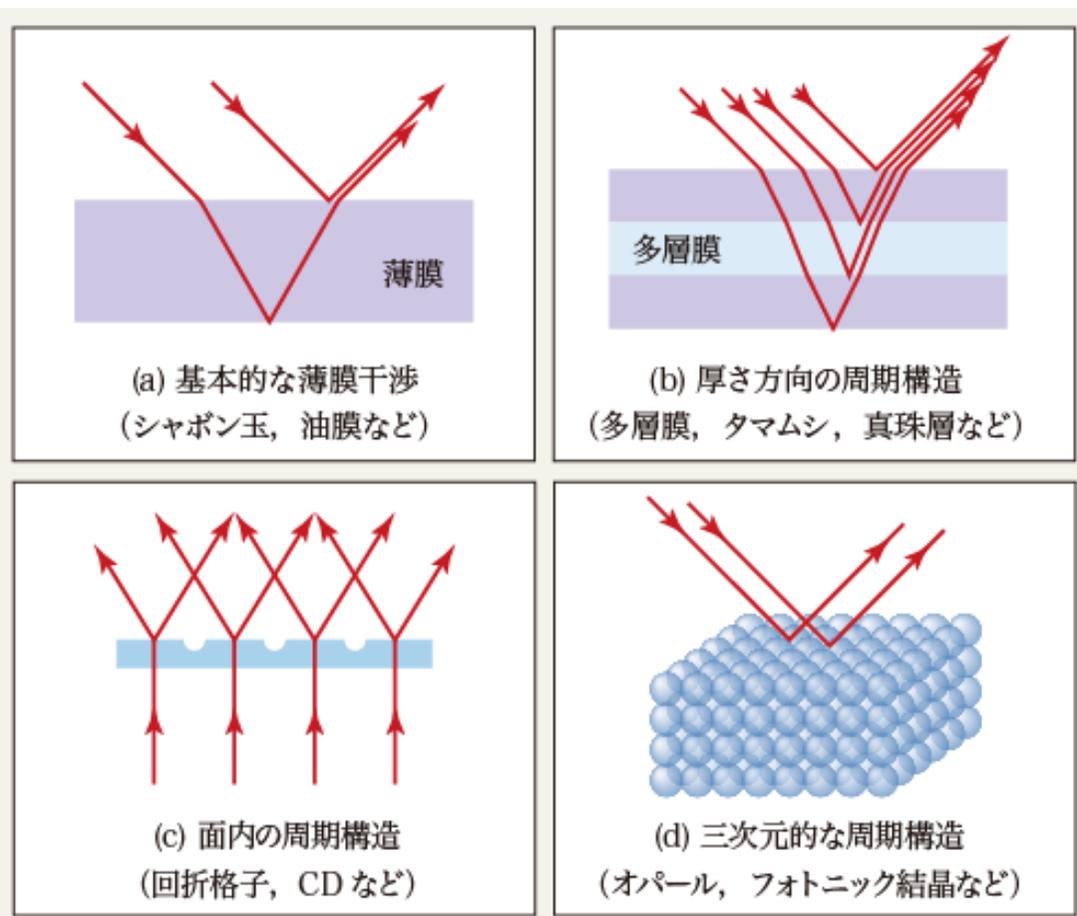
散乱イメージ



構造色

構造色・・・波長より小さい構造の周期構造による干渉・反射・散乱により発色
→吸収しないため、構造が壊れない限り退色しない

自然界の構造色



<http://www.yoshioka-lab.com/research/rsindex.htm>

実用例

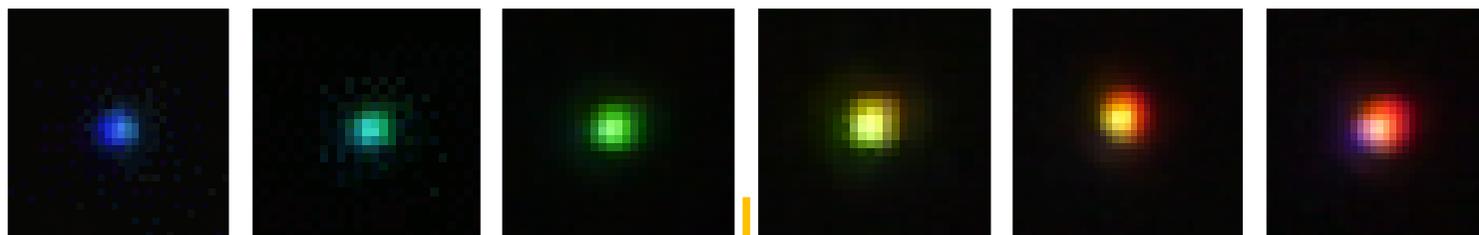


LC500h Structural Blue, トヨタ自動車

http://www.techno-synergy.co.jp/opt_lectures/

構造色インク

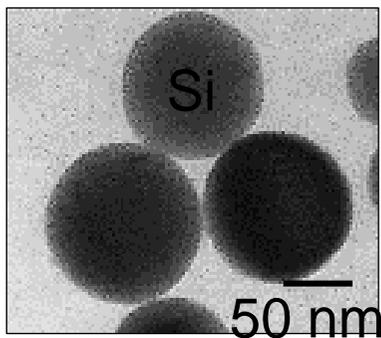
サイズ制御によるMie散乱色変化 ← 100 nm → 180 nm



ナノ粒子の分散溶液(インク)を形成

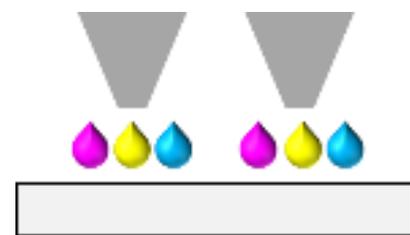
安定性

退色しないオール無機顔料



高プロセス性

分散安定化によりインク形成
→塗布・インクジェット印刷



高精細

~100 nmの粒子のMie散乱による発色
→回折限界サイズで発色

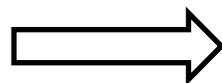
本材料の作製方法

- SiOの熱分解反応 ($2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$)

1. SiO lump



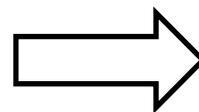
熱処理(窒素雰囲気
中、1450-1550°C)



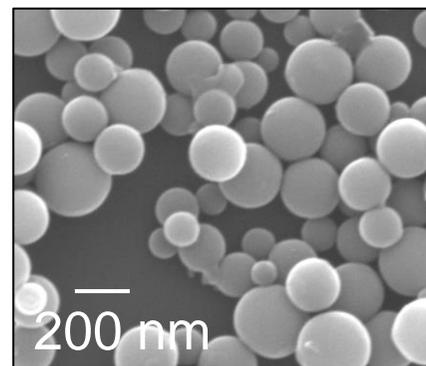
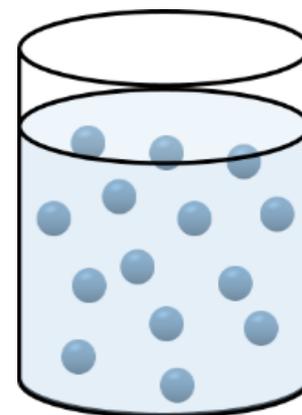
2. Si NPs in SiO₂



フッ化水素酸エッチング
メタノールに溶媒置換



3. Si NPs in solution



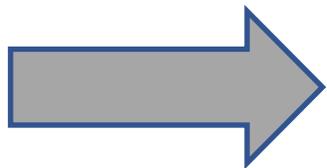
特開2021-25023 (特許第7277923号)
Hiroshi Sugimoto, *et al.*, *Advanced Optical
Materials*, 8, 2000033 (2020) Open access

インクの色彩評価

□ 原料（シリコンナノ粒子）



独自の粒径分離
技術・色彩制御

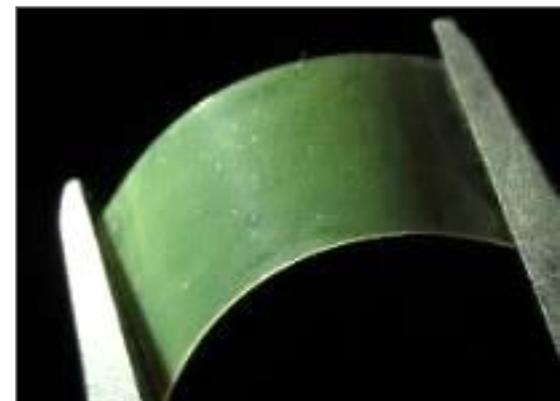


□ 構造色インク (0.1 wt.%)

(ex. 一般的な顔料インク: 5 wt.%)



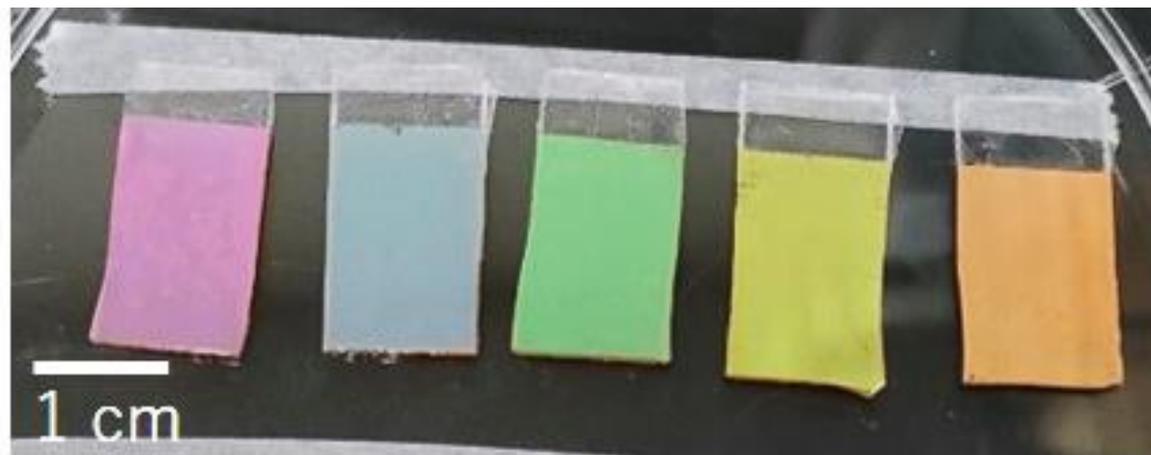
□ 基材への着色



□ 紙面への着色



□ サイズによる色制御



本材料の特徴・有用性

- 環境にやさしい材料（無機半導体シリコン）
- Mie共鳴波長（電場増強・色）は粒子の粒径等により可視～近赤外で制御可能

想定される用途

- フロー型の光反応
- 新奇光検出器
- インクジェット・カラーインク
- 装飾用塗料・顔料

実用化に向けた課題

- スケールアップ技術
- 反応の高効率化
- 用途の探索

企業への期待

- スケールアップ技術の共同開発。
- ナノ粒子形成技術やナノ粒子分離技術、塗布・印刷技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 実用化の可能性のある用途の提案。
- また、本材料の特徴を活かした別の応用分野（バイオマーカー、化粧品、etc）の提案・相談も歓迎。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ナノホールが形成されたナノ粒子、並びに、ナノ粒子、ナノ構造体およびナノ構造体アレイの作製方法
 - 公開番号 : 特開2021-102544
 - 出願人 : 神戸大学
 - 発明者 : 杉本 泰、藤井 稔
-
- 発明の名称 : フルカラー無機ナノ粒子インクとその作製方法
 - 公開番号 : 特開2021-25023 (特許第7277923号)
 - 出願人 : 神戸大学
 - 発明者 : 杉本 泰、岡崎 拓真、藤井 稔

お問い合わせ先

神戸大学

神戸大学 産官学連携本部

ライセンシング & ビジネスディベロップメントオフィサー

鈴木 祥久

TEL 078-803-6649

e-mail kui-tech@kobe-u-innov.jp

神戸大学 工学研究科

電気電子工学専攻 准教授 杉本 泰