

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14401

研究課題名(和文) 溶液SiC材料による高品質固体膜の形成

研究課題名(英文) Formation of high quality solid film by solution SiC material

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・助教

研究者番号：70643138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では常温常圧で液体で、脱水素化により半導体SiCとなる液体の新物質「液体SiC」を合成した。本研究では、特に液体SiCの反応中間体(活性種)に関する情報を評価した。この知見は液体SiCの「液体-固体」変換過程における分子の状態や構造を追跡し、その膜物性をより高度に制御するための鍵となる。つまり本研究は「液体SiC」という新材料の創出に留まらず、「液体」からのアプローチを前提としたSiC半導体の研究に繋がってゆく。今後は反応中間体の同定と「液体SiC-固体SiC」変換過程の構造・状態変化の解明のもと、高品質な結晶薄膜の形成に取り組む予定である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we synthesized a "Liquid SiC" which is a liquid precursor solution consisting of hydrosilane and hydrocarbon. Liquid SiC is a liquid under normal temperature and normal pressure and which becomes semiconductor SiC via dehydrogenation. In this study, reactive intermediates (active species) of liquid SiC was investigated. The information of intermediates is a key issue to track the state and structure of molecules in the liquid-to-solid conversion process of liquid SiC and to control the physical properties of the film more highly. This research leads not only to the synthesis of a new material called "liquid SiC" but also to the study of SiC semiconductors on the premise of "liquid" approach. In the future, we are planning to form high-quality crystal thin films under the elucidation of the structure and state change of the reaction intermediate identification and "liquid-to-solid SiC" conversion process.

研究分野：プリンテッドエレクトロニクス

キーワード：プリンテッドエレクトロニクス 半導体 溶液法

1. 研究開始当初の背景

電子機器の高度化に伴い、Si 工学では対応が困難な過酷な環境下でも動作可能な、SiC 素子開発への期待が高まっている。その工程において、Si-C の直接結合には 2000°C 程度の高温やプラズマのような高エネルギーな手法が必要であった。一方で低エネルギーな手法として、有機ケイ素化学に基づく化学的な Si-C 作成のアプローチも研究されてきた。しかし化学的手法は、合成に用いる金属触媒のコンタミと不融化处理（部分酸化による架橋反応）のため高純度化に課題があり、半導体 SiC 素子への適用は実現されていない。本申請で提案する『溶液法を用いた SiC 物質の創製』は、この問題解決への有力な足がかりを与えるものである。

我々は当初、化学的な手法を駆使した Si 物質の創出を目指し、Si-H 系からなる新物質「液体 Si」を創出した。液体 Si は Si₅H₁₀（シクロペンタシラン：CPS）の化学式を持つ液体であり、光や熱で脱水素化することで良質な半導体 Si となる。次に申請者は液体 Si と炭素化合物との間で発生する反応を利用し、両物質を繋いだ「液体 SiC」を創出した。この物質は合成に金属触媒を用いず、不融化处理も不要であり、Si/C 組成を任意に制御できるといった、従来の有機ケイ素物にない特徴を備えている。つまり液体 SiC とは、半導体用途に耐え得る高純度化を実現した初めての液状の有機ケイ素物質である。そして、この物質から H を脱離する事で得た膜が、Si には無い多くの優れた機械特性（耐摩耗性、耐食性、耐熱性）や半導体特性を示す事を明らかにしてきた。

2. 研究の目的

液体 SiC を脱水素化することで、非晶質/結晶質の固体 SiC が得られる。脱水素化過程では、液体 SiC 分子内に存在する Si-C 結合が両物質の物理的な相分離を防ぐ。この効果は Si と C 物質間に協同的化学反应を誘起し、半導体 SiC 薄膜の形成へと繋がってゆく。この液体 SiC の内部に形成される Si-C 結合がどのような機構によって成されているのかの解明は、液体 SiC 自身の高機能化や、そこから得られる固体 SiC の優れた物性を更に引き出すのみならず、有機ケイ素化学において新たな反応機構や材料系の提案に繋がる。本研究では、炭素の付加反応において重要な因子が何か、を踏まえた上で CPS の反応機構を解明し、高品質な SiC を得る事を目的とする。その具体的取り組みとし、単純化した化学構造を持つ液体 SiC を新たに創出し、その材料系を舞台として脱水素化過程に伴う液体 SiC-固体 SiC 相転移現象の解明に取り組む。

3. 研究の方法

液体 SiC とは、脱水素化により半導体 SiC となる液体物質である。液体 SiC は、原料である CPS に炭素化合物を混合し、光や熱を照

射することで得る事が出来る。しかしこの反応機構の系統的評価が成されていない。材料の改良や新たな用途開発を進めるためにも、最初に CPS と炭素との間に発生する反応機構の解明に取り組む。

CPS に熱や光のエネルギーを投入した際に起こる構造変化を、UV-vis の吸収スペクトル測定（日本分光製 V-600）、過渡吸収スペクトル（日本ユニソク製）、により評価した。光重合に用いる光源には朝日分光社の MAX-303 を使い、254~365nm 内で任意波長を、照射強度 15mW/cm² で照射した。光照射により消費される CPS 量の推移は、Agilent 社サイズ排除クロマトグラフィー（SEC、1200 シリーズ）と Wyatt 社多角度静的光散乱計（MALLS、DawnHELEOS）により測定をした。液体 SiC から SiC 薄膜を作製する際には、スピコート法で 2000rpm30 秒の条件でガラス基板上に薄膜を形成した。その後、ホットプレートで 400°C15 分焼成をした。得られた塗膜の透過反射スペクトル（SCI 社 Filmtek 3000）測定を行い、そこから膜の吸収係数並びに光学バンドギャップを求めた。

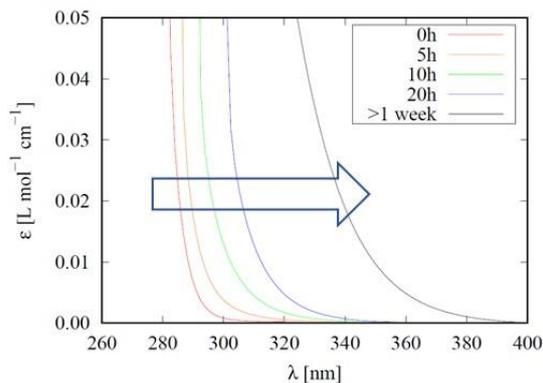
4. 研究成果

液体 SiC の合成機構の解析に先立ち、CPS とアセチレン間でどのような反応機構が発生し得るかを実験的に明らかにした。特に CPS に熱や光のエネルギーを投入した際の変化を評価した。

CPS の構造変化

液体 SiC は、CPS への不飽和炭化物の付加反応により得る事ができる。この付加反応は CPS と不飽和炭化物を混合後に熱や光（365nm）のエネルギーで進行する。そこで本節では、この付加反応の機構解明に取り組んだ。

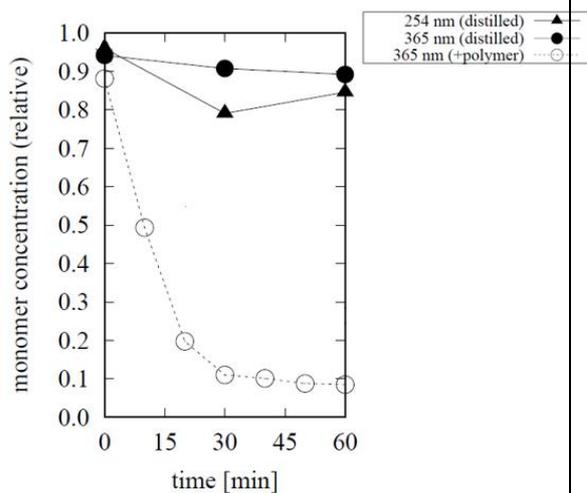
最初に熱エネルギー（室温=25°C）を投入した CPS の紫外・可視吸収スペクトル変化を評価した（図(1)）。CPS を蒸留し、室温遮光状態で 20 時間放後、室温遮光状態で 1 週間後、のスペクトルを示した。遮光状態 25°C で、保持時間と共に吸収端が長波長シフト（300nm から 390nm）した。有機ケイ素化合物の吸収端の長波長シフトは一般に、分子量の増加によるものとしてよく報告されている。従って CPS においても、室温で熱反応が進行し、高次シランが生成する事が示唆された。結果は省略するが、GC-MS 測定においても CPS が高次シランを形成している結果が得られた。



図(1). 室温遮光状態での CPS の吸収スペクトル変化。蒸留直後の CPS を 0h と表記した。室温であっても 1 週間程度で大きく長波長シフトが確認できる。

蒸留直後の CPS に UV 光を照射しても重合は開始しないが、蒸留後に遮光状態で 1 週間放置した CPS は UV 光により光重合が進行する。図 1 の結果から、CPS 中に生じる高分子成分が光重合に重要な役割を持つ事が示唆されている。そこでここでは蒸留直後の CPS に、予め重合した高分子量のポリシランを添加することで、光重合が促進される事を確認する。比較のため、次の 3 つの条件のサンプルを調整し、残存 CPS 量を評価した(図(2))。

- ・ 蒸留した CPS に 254 nm の UV 光照射
- ・ 蒸留した CPS に 365 nm の UV 光照射
- ・ 蒸留した CPS にポリシラン 5wt%を添加して 365 nm の UV 光照射



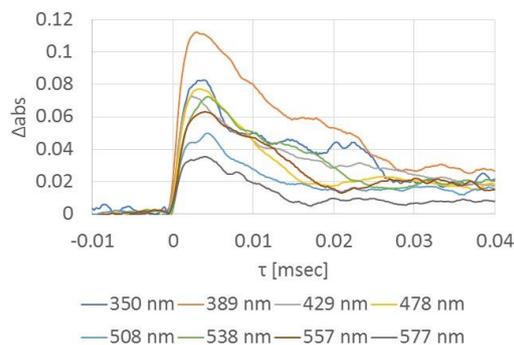
図(2) CPS に UV 光を照射した際の残存 CPS 量の推移。縦軸が残存 CPS 量、横軸は UV 光照射時間。3 つのプロットは、CPS に強い光吸収を持つ 254nm の光を照射したもの、CPS に 365nm の光を照射したもの、CPS に 5wt%のポリシランを添加して 365nm の光を照射したもの。ポリシラン添加で光重合が速やかに進行する事を示している。

図(2)から、蒸留直後の CPS はどのような

波長の光を照射しても、CPS の残存量は 10~20%の減少に留まり、重合がほぼ進行していない。特に強い光吸収を持つ 254nm の光に対しても、その吸収エネルギーにより光重合は進行していない。一方で CPS にポリシランを添加した液体では、365nm の UV 照射 15~30 分程度で液中の CPS 量は 80~90%減少し、高分子化が速やかに進行している事を示す。CPS 中の高分子成分が光重合に重要な役割を持つ事が明らかとなった。

光吸収による活性種の生成評価

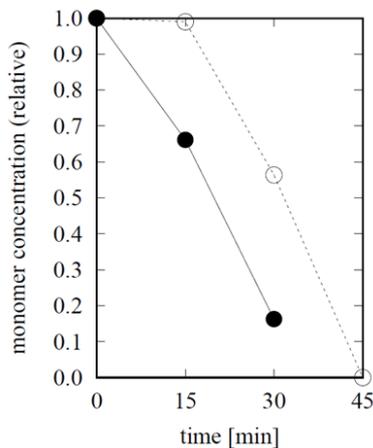
上の結果から、CPS の光重合にはシステム内に存在するポリシランが重要な役割を果たしている事が明らかとなった。そこでポリシランの過渡吸収スペクトルから、光照射によって活性種が発生しているかを測定により確認する。図(3)はポリシランに 266 nm の波長の光を照射した際の 350~557nm の過渡吸収スペクトルである。縦軸が吸光度、横軸が緩和時間 τ である。複数のピーク位置に短寿命ピーク ($\tau < 0.01$ msec) が検出されている。吸収の減衰速度から、silyl, silylene, silene 等のケイ素ラジカルが発生していることを示している。



図(3) ポリシランの過渡吸収スペクトル。ポンプ光 266 nm。複数の短寿命ピーク ($\tau < 10$ μ sec) が検出されている。

光吸収によって発生した活性種の種類を見積もるため、ここでは silylene トラップ剤を添加し、図(2)と同様の実験を行った。次の 2 つのサンプルに 365nm の光照射を行い、その残存 CPS 量を測定した。

- ・ 蒸留した CPS にポリシラン 5wt%添加
 - ・ 蒸留した CPS にポリシラン 5wt%、Et3SiH (silylene トラップ剤) を微量添加
- 図(4)に、上述した 2 つのサンプルに UV 光を一定時間照射した後の液体中に残存する CPS 量をプロットした。



図(4) CPS に UV 光を照射した際の残存 CPS 量の推移。黒丸は CPS にポリシラン 5wt% を添加した溶液、白丸は CPS にポリシラン 5wt%、および silylene トラップ剤である Et3SiH を微量添加した溶液。縦軸が残存 CPS 量、横軸は UV 光照射時間。

CPS にポリシランを添加しただけのサンプルでは、光照射と共に速やかに高分子量化が進行し、残存 CPS 量は減少している。一方で silylene トラップ剤を添加すると、光照射 15 分までは CPS 量が殆ど減少していない。silylene トラップ剤の Et3SiH は明らかに重合阻害の働きを示している。そしてこの Et3SiH が消費されたと思われる UV 光照射 15 分過ぎからは、速やかに光重合が進行している。このことから、CPS の光重合には silylene が深く関わっている事が分かる。一方で silyl や silene 等の活性種の寄与はまだ明らかになっていない。ただし時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) では、silyl は 365nm 付近に吸収を持つ事が分かっており (省略)、仮に silyl が発生した場合にも光重合を促進する効果がある事を示す。

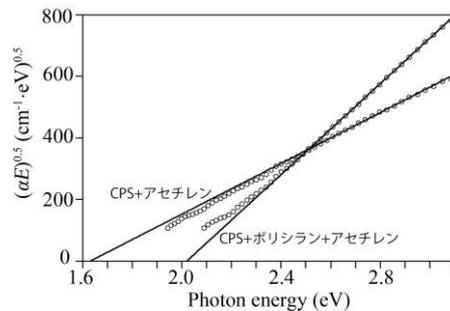
アセチレンの付加反応による液体 SiC の合成
以上の結果から、CPS の反応性において高次シランの存在が重要であること、そしてその光照射によって発生する silylene 等がその反応に寄与していることが明らかになった。この 2 点を踏まえ、CPS とアセチレンの付加反応により液体 SiC の合成を試みた。ここでは次の 2 種類の手法によって得た溶液から、SiC 薄膜の形成を行った。

- ・蒸留した CPS に 365nm の光照射をしながらアセチレンを 30 分バブリング
- ・蒸留した CPS にポリシラン 5wt% 添加、365nm の光照射をしながらアセチレンを 30 分バブリング

図(5)に、2 つの溶液から得た塗膜の Tauc plot を示す。CPS に 365nm の光照射を行いつつアセチレンをバブリングした溶液からは、光学バンドギャップ 1.63eV の膜が得られた。この値は従来の非晶質 Si 膜と同水準である。また IR 測定 (省略) からも、純粋な Si 膜で

ある事が明らかとなった。つまりアセチレン由来の C は系内に存在しておらず、CPS がそのまま Si に変換されただけである。

一方で若干のポリシランを添加した溶液から得た膜の光学バンドギャップは 2.02 eV であった。これは Si-Si 結合よりも強固な Si-C 結合を系内に取り込んだ結果、バンド端シフトが発生したためと考えられる。IR 測定からも系内に Si-C 結合が確認されている。アセチレンの付加反応により、液体 SiC が得られる事が明らかとなった。



図(5) 2 つの溶液から作製した塗膜の Tauc plot (吸収係数 vs 入射光エネルギー)。CPS にアセチレンをバブリングした液体から得た薄膜はバンドギャップ 1.63 eV、CPS+ポリシランにアセチレンをバブリングした液体から得た薄膜はバンドギャップ 2.02 eV を示した。

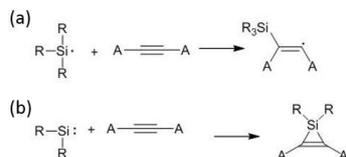
実験結果から、次の 3 つの事が明らかになった。

1. CPS の光反応では CPS モノマーでなく、室温の熱で発生した高次シランが反応の起点になる。
2. この高次シランの光吸収によりケイ素活性種 (silyl, silylene 等) が発生している。
3. silylene トラップ剤で光重合が阻害されることから、少なくとも silylene は強く反応に関わっている。

以上の事を踏まえ、アセチレンの付加反応による液体 SiC の合成を考える。光学バンドギャップの測定結果からもわかるとおり、液体 SiC と呼べる溶液は、CPS にポリシランを添加後、365 nm の光照射をしながらアセチレンをバブリングする必要がある。つまり、ポリシランへの光照射で生じる活性種が、アセチレンの付加反応に必要である事を示す。この活性種の候補として silyl や silylene が挙げられるが、以下に示すような反応機構によって Si-C 結合を形成すると考える。

最初に silyl+alkyne による反応を考える (図(6a))。生成物の炭素ラジカルは水素を引き抜いて安定化する。特に hydrosilane の水素を引き抜きやすい事が知られている (ラジカルヒドロシリル化反応: free-radical initiated hydrosilation)。一般は遷移金属触媒を用いた hydrosilation がよく知られているが、触媒なしでも不飽和結合への付加反応が起こりうる。次に silylene+alkyne によ

る反応を考える (図(6b))。こちらでは環化付加反応 (cycloaddition) で環を形成する。ただし一般には三員環は不安定なので逆反応も起こり得る。



図(6) 液体 SiC の生成機構 (推定)。(a) silyl+alkyne (b) silylene+alkyne.

本研究では、単純構造を持つ物質として、CPS とアセチレンを出発物質とした液体 SiC の創出に取り組んだ。そして塗布法によりバンドギャップが 2.02 eV を示す SiC 薄膜が形成可能な「液体 SiC」を得た。この値は非晶質 Si の値 (一般に 1.60~1.75 eV) よりも大きい。これは Si-Si 結合よりも強固な Si-C 結合が膜内に存在し、それによってバンド端位置がシフトした事を示す。

私たちは CPS とアセチレンの反応機構において、Si-C 形成の起点として silyl や silylene が働いている事を示す結果を得た。ただしどちらが優先的に機能しているかはまだ明らかにはなっていない。silylene トラップ剤による反応抑制の結果から、少なくとも silylene は強く反応に寄与していると判断できる。よって CPS とアセチレンを出発物質とした液体 SiC の形成では、光照射によって発生した silyl もしくは silylene が Si-C 結合を介して Acetylene を取り込むと結論付けた。

本研究を通し、CPS から生成する反応中間体 (活性種) に関する情報を初めて得る事ができた。この知見は液体 SiC の「液体→固体」変換過程における分子の状態や構造を追跡し、その膜物性をより高度に制御するための鍵となる。つまり本研究は「液体 SiC」という新材料の創出に留まらず、「液体」からのアプローチを前提とした SiC 半導体の研究に繋がってゆく。今後は反応中間体の同定と「液体 SiC→固体 SiC」変換過程の構造・状態変化の解明のもと、高品質な結晶薄膜の形成に取り組む予定である。

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)

1. T. Masuda, A. Iwasaka, H. Takagishi, T. Shimoda, Preparation and characterization of polymer-derived amorphous silicon carbide with silicon-rich stoichiometry, Thin Solid Films (査読有) 612 (2016) 284.

[学会発表] (計 9 件)

1. 村上達也、増田貴史、下田達也, SiC インクから作成した P 型アモルファス SiC 薄膜の光電子分光法による評価, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 2017/9/5-8, 福岡国際会議場・福岡国際センター・福岡サンパレスホテル, 福岡県福岡市
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, 2017/7/18-19, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京都目黒区
3. T. Masuda and T. Shimoda, Direct imprinting of liquid silicon, TechConnect World 2017, May 14-17, 2017, Gaylord Convention Center, MD, USA
4. 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, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017/3/14-17, パシフィコ横浜, 神奈川県横浜市
5. K. Ohdaira, C. Guo, H. Takagishi, T. Masuda, Z. Shen, T. Shimoda, Si heterojunction solar cells with a-Si passivation films formed from liquid Si, IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), June 5-10, 2016, Oregon Convention Center, OR, USA
6. K. Yamazaki, T. Masuda, T. Shimoda, Direct Imprinting of Liquid Silicon for Si Fine Patterns, 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Nov. 8-11th, 2016, ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto, Japan
7. 八巻裕貴、山崎健、増田貴史、下田達也, n 型液体 Si のダイレクトナノインプリント, 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2016/12/10, 富山県民会館, 富山県富山市
8. 長谷川泰史、山崎健、増田貴史、下田達也, 液体 Si の液体固体変換過程とインプリント性に関する研究, 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2016/12/10, 富山県民会館, 富山県富山市
9. 中島拓哉、村上達也、増田貴史、下田達也, 液体 SiC 材料を用いた p 型 SiC 膜に関する研究, 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 2016/12/10, 富山県民会館, 富山県富山市

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 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・助教
研究者番号：70643138

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし