

令和 6 年 5 月 15 日現在

機関番号：23503

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02180

研究課題名（和文）「液体Si-固体Si変換」の追及による液体Siエンジニアリングの創出

研究課題名（英文）liquid Si engineering based on the liquid-to-solid Si conversion

研究代表者

増田 貴史（Masuda, Takashi）

山梨県立大学・地域人材養成センター・特任教授

研究者番号：70643138

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は独自材料である「液体Si」を研究対象とし、電子線（EB）照射で進行する「液体Si-固体Si」変換の実証とその原理解明を目的とした。目的達成のため、研究では液相(LP)-電子線誘起堆積(EBID)装置を構築した。この装置を用いて液体Siに対しEB照射を行い、EB照射部において液体Si-非晶質/結晶Si変換が誘起されるのを実証した。得られた固体Si膜中の不純物濃度はEDX装置の検出限界以下であり、高純度な半導体Si膜であった。モンテカルロシミュレーションと密度汎関数法を用いて相変換過程における反応活性種の同定や影響に対する洞察を得た。非加熱・非真空で半導体Si薄膜の直接描画を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者らが創出した「液体Si」とは、常温常圧で液体、脱水素化により固体Siとなる新物質である。液体Siを固体Si（半導体Si膜）に変換するためには従来400℃の熱を必要としていたが、本研究では非加熱・非真空でこの変換を達成した。更に直接パターニング技術およびドーパントSi膜の形成にも成功した。この意義は従来のSi工学では不可能とされてきた、非加熱・非真空でナノスケールの半導体Si膜の直接描画技術の確立にある。その学術的意義は、100年続く固体Si(ウエハ)や気体Si(シランガス)に立脚した従来のSi工学を、「液体」という未踏領域へ押し進めた点にある。

研究成果の概要（英文）：This research focused on the unique material "liquid Si" and aimed to demonstrate the "liquid-to-solid Si conversion" induced by electron beam (EB) irradiation, as well as to clarify its mechanism. Using a liquid phase (LP)-electron beam induced deposition (EBID) equipment which was constructed by us, we irradiated EB on liquid Si and demonstrated that liquid-to-amorphous/crystalline Si conversion was induced in the EB irradiation area. The impurity concentration in the obtained solid Si film was below the detection limit of the EDX, and it was a highly pure semiconductor Si film. Montecarlo simulation and Density Functional Theory were used to gain insight into the identification and influence of reactive species in the phase transition. We succeeded direct writing of semiconductor Si thin films without heating/vacuum.

研究分野：半導体工学

キーワード：液体プロセス シリコン半導体 液体Si

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

100年に亘るSi半導体の発展は、固体Si(ウェハ)と気体Si(シランガス)に基づくSi工学発展の歴史であった。一方で申請者らは近年「液体Si」と呼ぶ新物質を創出した。これは常温常圧で液体、脱水素化により固体Siとなる物質である。この材料の登場は100年続いたSi半導体の歴史に初めて「液体」からのアプローチを導入した。微細化に代表されるSi工学の発展がSiに係る多様な新領域/新学術を創出してきたように、液体特有の機能・現象を発現させ、その潜在力を引き出す「液体Si工学」の創出が、Siに更なる学術展開をもたらすと期待される。

### 2. 研究の目的

固体Si(ウェハ)や気体Si(シランガス)に立脚した従来のSi工学の延長には無い、新しい科学技術「液体Si工学」の端緒を切り拓くことを目指す。本研究の目的は、液体Si工学の学術基盤となる「液体Si 固体Si」変換機構の解明である。特に非加熱・非真空で進行する電子線誘起型の機構を解明し、その理解の下、従来のSi工学で困難とされた「非加熱・非真空のSi製膜、Si直接描画」技術の創製に取り組む。

### 3. 研究の方法

液体Siとして、シクロペンタシラン(Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, 図1(a))を合成して用いた。このCPSにEB照射をし、液体から固体へのSi変換(固体Siの析出)を分析した。CPSは液体容量10μLの自作密閉セル(図1(b))に封入された。EB照射時の蒸発を防ぐためセル内のCPSは厚さ100nmのSiNからなるグリッドを介して環境から分離された(図1(b,c))。EB照射は、EBリソグラフィ装置を用い、印加電圧30kV、ビーム径(1ピクセルの大きさ)50nmで、SiN窓越しに行った。照射線量は、[パルス時間(秒/ショット), T] × [ビーム電流(A), I] × [ショット数, N]で計算した。CPS/SiN界面にEBを集光し、SiN窓上に固体Siを堆積させた。その後、グリッドをセルから取り出し、シクロヘキサンで洗浄し、乾燥させた。CPSと接触していたSiN窓の部分に堆積したSiドットを分析した。

得られたSiドットの寸法を走査型電子顕微鏡で測定した。Siフォノンバンドは、ラマン分光法によって得られた。集束イオンビーム(FIB)で試料をスライスし、透過型電子顕微鏡で断面観察した。

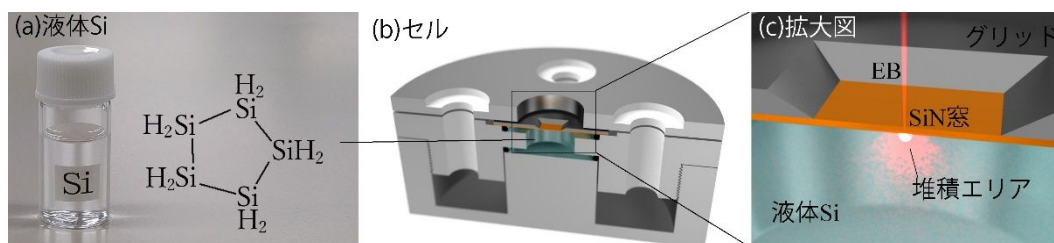


図1. 液相-電子ビーム誘起堆積法(LP-EBID)プロセスの模式図。(a)液体Si(シクロペンタシラン; Si<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)の写真と構造。(b)密閉セルと、(c)EB照射部の拡大図。液体Siを内部に封入し、図中では上部から電子ビームを試料に対して垂直に照射する。赤い点線はEBの軌道を示す。EBはSiN窓を通過し、液体Si試料に当たる。図は文献[1]掲載のものを微修正して掲載。

### 4. 研究成果

図2(a)はSi堆積物のSEM像であり、EBを500nm間隔でシングル画素ドット4×4配列して照射した。EB照射は、印加電圧30kV、パルス時間500μs、ビーム電流200pA、ビーム径50nmで行った。各アレイの照射線量(0.8-20pC)でショット数(8-200ショット)を変えて照射した。図2(b)はドットサイズの線量依存性を示している。線量1.6、2.4、8、10、20pCで得られたドットの平均直径はそれぞれ110.4±18.4、115.4±4.5、205.3±4.1、229.9±4.7、350.0±34.5μmであった。8pCと10pCの線量で得られたドットの3値は平均直径の±7%以内であったが、それ以外の線量で得られたドットの3値は平均直径の11-50%と大きかった。このように、適切な照射条件(ここでは8pCと10pC)を用いることで、ドットサイズのばらつきが少なくなる。すべてのドットは入射EBと同軸に成長し、線量が高くなると柱状になった。図では、1ドットあたり0.8-1.6pCの閾値線量が確認できる。線量が1.6pCから20pCまで増加すると、平均直径はそれぞれ110nmから350nmまで増加した。20pCでは、いくつかのドットの頂部が隣接するドットに接続し始めた。図2(c)は、Siドットの断面TEM像である(ドーズ=8pC)。ドットは、SEM観察用にスパッタされた白金(数ナノメートル)に加え、スライス加工用に樹脂とタングステンで覆われていた。ドットの幅と高さはそれぞれ約200nmと700nmで、アスペクト比(高さ/幅)は3以上であった。適切な照射条件により、軸が揃った明確なSi構造が得られた。一方、低線量(1.6pCと2.4pC)のドットは、サイズと方位が一定でない歪んだ構造になった。こ

これらの歪みから、析出には離散的な解離現象が関与していることが示唆され、それらは析出の初期（核形成）段階で確認された。

一次電子(PE)から Si 堆積物へのフォノンへのエネルギー移動により、EB 誘起加熱が起こる可能性がある。試料の温度が液体 Si の沸点 (194 °C) を超えると、液体 Si は気化し始める。これは、液体に局所的な気泡や意図しない流れを誘発し、堆積プロセスを妨害するため望ましくない。したがって、EB 照射中の温度上昇を見積もる必要がある。金属基板上へのマイクロスケール EB (ビーム径 1 μm) の連続照射によって誘発される局所的な表面温度が報告されている [2]。われわれは 10-25 kV の電圧で報告されたデータを外挿することにより、印加電圧 30 kV における EB 誘起加熱の温度を推定したところ、15 C cm<sup>-2</sup> 以下の線量では温度上昇は 5 °C を超えないことが示唆された。我々の実験で使用した線量は 0.04-1 C cm<sup>-2</sup> である。照射条件と物質が同じでないため正確な判断は難しいが、我々が使用した線量は 5 C cm<sup>-2</sup> 上昇の推定線量より 1~2 桁小さいため、温度上昇は無視できると思われる。

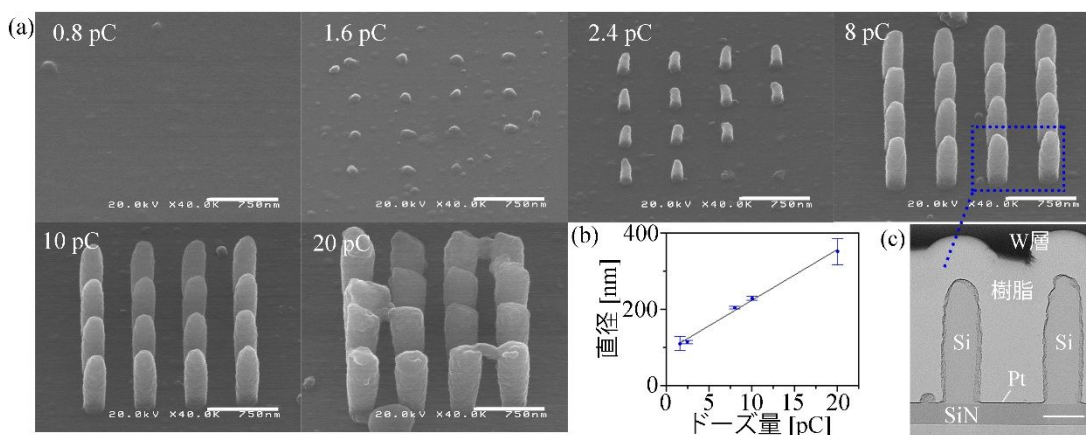


図 2 (a) 液体 Si の LP-EBID. 0.8-20pC (照射時間 = 500 μs、ビーム電流 = 200pA、ショット数 = 8-200) の異なる線量で得られた Si アレイ (4x4 ドット) の電子顕微鏡写真。すべてのスケールバーは 750 nm に対応する。(b) 線量とドット径 (標準偏差付き、n=13-16) の関係。(c) ドットの断面 TEM 像 (線量 = 8pC)。スケールバーは 200 nm に対応する。図は文献 [1] 掲載のものを微修正して掲載。

図 2 は、析出の核形成段階またはその直後に成長を止めることによって、高分解能の構造が得られる可能性を示している。一方で十分な線量を照射すると、照射面積よりもかなり大きな構造が得られる。ここでは、堆積物の成長が飽和するまで定位置で連続 EB 照射 (200 pA、10 分間) を行い、高さ 5.5 μm のドットを作製した (図 3 (a) の走査電子顕微鏡写真)。このドットのフォノンバンドをラマン分光法で測定したところ、480 cm<sup>-1</sup> と 160 cm<sup>-1</sup> それぞれに横方向の光学バンドと音響バンドに関連するピークを持つスペクトルが得られた (図 3 (b))。このスペクトルは典型的なアモルファス Si (a-Si) [3] のスペクトルと一致し、EB 照射によって Si-H/Si-Si 結合の切断と Si-Si 結合の再結合が起こり、a-Si ネットワークが形成されたことを示している。一般に液体 Si から得られた a-Si は、レーザーや加熱などの追加エネルギーによって結晶 Si に変換される。したがって、LP-EBID プロセスにおける Si の結晶化度に対するより強い線量の影響を評価することが今後必要である。

ヒドロシランの電子線照射によってさまざまな種類の活性種 (ラジカルやイオン) が誘起される可能性がある。Si の負イオンに関する報告もいくつかあるが [4]、水素化ケイ素は基本的にイオンよりもラジカルを生成しやすい。ガス状シラン (シリル、シリレン、シレン、またはシリン) 中のラジカルの寿命は圧力に依存し、0.16-70 μs である [5-7]。液相ヒドロシランのラジカルの寿命に関する報告は少ないが、密な状態であるため、気相シランのラジカルの寿命よりも短い。したがって、ラジカルの寿命は、照射された EB の時間 (500 μs) に比べて十分に短いと考えられる。反応性が高い (寿命が短い) ため、生成したラジカルは照射領域またはその周辺にのみ局在し、照射 EB の時間内に急速に反応する。ヒドロシランに関連するほとんどのラジカル反応には Si-Si ネットワークを形成する能力があるため [8]、反応生成物は最終的に安定な a-Si に変換される。活性種の種類と寿命はまだ明らかではないが、過渡吸収分光法などの特定の方法によって明らかにできる可能性があり、今後の論文で報告したい。

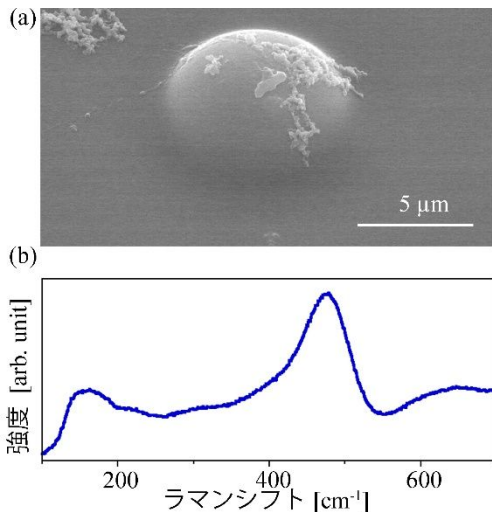


図 3. 連続 EB 照射により得られた析出物。(a)走査電子顕微鏡写真、(b)ラマンスペクトル。図は文献[1]掲載のものを微修正して掲載。

TEM とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) の結果から、液体 Si の LP-EBID では、従来の EBID で得られた析出物よりかなり高純度の析出物が得られる。図 4(a)は、図 3 のドットを FIB でスライスした断面 TEM 像と、ドットの中心で得られた回折パターンである。図 4(a)の四角状の領域 A および B は、組成分析中にさらなる調査を行った領域を示している。析出物の内部はコントラストのない単調な色を示し、EB 回折点がないことを示している。これは、図 3 (b) のラマンスペクトルによって裏付けられているように、非晶質の性質を持つ均一で緻密な析出物が得られたことを示している。図 4(b)は、領域 A の 2 次元 EDX マッピングを示し、C、O、N、Si の組成がプロットされている。中心から離れた領域では自然酸化による汚染が見られたが、中心部ではほとんど汚染がなく、ドットの主成分は Si であった。図 4(c)は、点分析で得られたエリア B の EDX スペクトルとメイン Si ピークを中心とした狭いエリアの EDX スペクトルである。1.74keV に Si-K のメインピークがあり、ドットが純 Si であることがわかる。C(0.28keV)と O(0.53keV) の K ピークはバックグラウンドと同レベルであった。測定点はエリア B 内に限られていたが、化学組成のばらつきは少なく、標準偏差は全元素で 0.2~0.3(n=6)であった。最悪の場合でも、ドットの化学組成の 90 原子 (at) % 以上が Si であり、不純物 (C、O、N) 濃度は 10at% 未満であった。これらの汚染は、スライス後の試料の大気暴露によって生じたと考えられる。Mo の小さなピークは、使用した FIB-TEM グリッドメッシュによる汚染と関連しており、化学組成から除外した。Liq-Si の LP-EBID は、析出中に C と O を取り込む余地がないため、その含有量は低く、高純度な Si 堆積を可能にした。

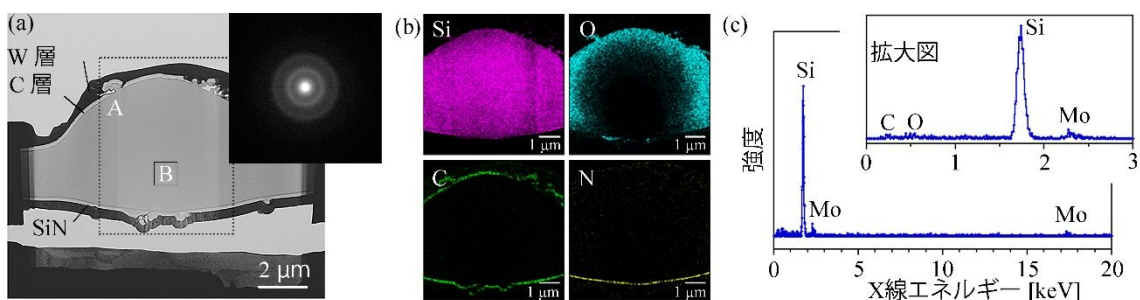


図 4. (a) 図 2 のドットの断面 TEM 像と回折パターン。試料は C 層と W 層でコーティングして測定した。画像は均質なアモルファス構造を示している。図中の正方形 A と B は EDX で分析した領域。(b)領域 A の 2 次元 EDX マッピング (Si、O、C、N)。(c)領域 B の 1 点 EDX スペクトル。図は文献[1]掲載のものを微修正して掲載。

本研究は液体 Si に EB を照射し、加熱することなく液体から固体に Si を変換させた最初の研究である。液体 Si は Si と H のみからなる理想的な Si 源であるため、LP-EBID は汚染の少ない半導体 Si ドットを生成する。EBID はこれまで、最大 90at%の炭素不純物に悩まされてきたが[9]、液体 Si の LP-EBID は汚染を避けることができ、それによって EBID を半導体 Si に利用する新たな道を開くことができる。液体 Si の LP-EBID では、ビーム径 50 nm、線量 2.4 pC で直径 120 nm の Si ドットを形成した。この分解能の大きさは、最先端の Si 加工で使用されているレジストベースのフォトリソグラフィの分解能限界よりも一桁大きかった。しかしフォトリソグラフィとは異なり、LP-EBID はエッチングやレジスト技術を必要としないシングルステップの直接描画技

術である。より高い印加電圧(より小さなビーム径)を持つ EBID システムの加工分解能は、現在では 1 nm 以下となり、数ナノメートル規模の成膜が実現されている。したがって、液体 Si を用いた LP-EBID は、より高い印加電圧でより微細な加工分解能を達成できる可能性がある。今回の成果は、ナノ・マイクロ加工、a-Si デバイス、Si の 3D プリント、デバイスのリペアなどに新たな加工技術を提供するものである。

- [1] T. Masuda and M. Mori 2021 Direct writing of silicon nanostructures using liquid-phase electron beam induced deposition of hydrosilanes *Nanotech.* **32** 195301
- [2] Wang Z, Gui L, Han D, Xu Z, Han L and Xu S 2019 Measurement and Evaluation of Local Surface Temperature Induced by Irradiation of Nanoscaled or Microscaled Electron Beams *Nanoscale Res. Lett.* **14** 31
- [3] Ishidate T, Inoue K, Tsuji K and Minomura S 1982 Raman Scattering in Hydrogenated Amorphous Silicon under High Pressure *Solid State Comm.* **42** 197–200
- [4] Howling A A, Sansonnens L, Dorier J L and Hollenstein C 1993 Negative Hydrogenated Silicon Ion Clusters as Particle Precursors in RF Silane Plasma Deposition Experiments *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** 1003–6
- [5] Tonokura K, Murasaki T and Koshi M 2002 Formation Mechanism of Hydrogenated Silicon Clusters during Thermal Decomposition of Disilane *J. Phys. Chem. B* **106** 555–63
- [6] Tada N, Tonokura K, Matsumoto K, Koshi M, Miyoshi A and Matsui H 1999 Photolysis of Disilane at 193 nm *J. Phys. Chem. A* **103** 322–9
- [7] Kono A, Hirose S and Goto T 1999 CW Laser-Induced Fluorescence Study of SiH<sub>2</sub>+SiH<sub>4</sub> Reaction *Jap. J. Appl. Phys.* **38** 4389–92
- [8] Matsumoto K, Koshi M, Okawa K and Matsui H 1996 Mechanism and Product Branching Ratios of the SiH<sub>3</sub> + SiH<sub>3</sub> Reaction *J. Phys. Chem.* **100** 8796–801
- [9] van Dorp W F and Hagen C W 2008 A critical literature review of focused electron beam induced deposition *J. Appl. Phys.* **104** 081301

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 Masuda Takashi、Mori Masahiro	4. 巻 32
2. 論文標題 Direct writing of silicon nanostructures using liquid-phase electron beam induced deposition of hydrosilanes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 195301 ~ 195301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6528/abe0e9	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 Mori Masahiro、Akabori Masashi、Tomitori Masahiko、Masuda Takashi	4. 巻 60
2. 論文標題 Non-thermal liquid-to-solid Si conversion induced by electron beam irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBM03 ~ SBBM03
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abd9ce	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 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 増田貴史、森雅弘、中山茉初、齊藤公彦、片山博貴、寺川朗
2. 発表標題 液体シリコンによるSiパターニングの研究
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会 第17回研究集会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masahiro Mori, Masashi Akabori, and Takashi Masuda
2. 発表標題 Direct Writing of Si Nanostructures at Room Temperature by Electron Beam
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Device and Materials (SSDM 2020)（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森雅弘, 赤堀誠志, 富取正彦, 増田貴史
2. 発表標題 電子線照射による「液体Si 固体Si」の非加熱変換
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 微小構造体及びその製造方法	発明者 増田貴史, 森雅弘	権利者 国立大学法人北 陸先端科学技術 大学院大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-004101	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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