

整理番号	2018-J-076	報告者氏名	増田 貴史
------	------------	-------	-------

研究課題名
液体 Si の反応中間体の解析

<代表研究者> 機関名：北陸先端科学技術大学院大学 職名：講師 氏名：増田貴史

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

常温常圧で液体、脱水素化により固体 Si(半導体 Si)となる材料「液体 Si」を舞台に、その液体-固体変換における反応機構と反応中間体の解析に取り組んだ。本研究における液体 Si とは、Si₅H₁₀ の構造を持つシクロペンタシラン(CPS)を重合した水素化ケイ素高分子の溶液を指す。CPS に光や熱を投入することで Si のネットワーク化 (3次元化) が進行し、最終的に固体 Si となる。この「液体 Si → 固体 Si」変換機構の解明は、新たな学術領域「液体 Si 科学」の学術基盤を構築する。

CPS の重合に関する従来のモデルでは反応中間体としてシリルを解した高分子量化モデルが提案されていたが、全く異なる反応機構を経由することが明らかとなった。反応中間体にはシリルだけでなくシリレンが重要な役割を果たしていること、そして単純な1段階反応ではなく4段階反応である事が明らかとなった。

当該成果に基づく新たな展開の1つとして、CPS の重合にシリレンが関与する、という新しい事実に基づき、p型液体 Si の開発に着手した。系内に発生するシリレンとボロン化合物 (BH₃·THF) 内の遊離 BH₃ とが反応しやすい環境を整えることで、BH₃ が高濃度に化学ドーピングされた p 型液体 Si の創出に成功した。この液体を塗布/焼成することで、B が高濃度にドーピングされた p 型の半導体 Si 膜を得ることに初めて成功した (学会発表済み、論文は準備中)。

具体的な反応スキームは後述するが、本研究によって「液体 Si → 固体 Si」変換機構の起点が明らかになった。これにより塗布型 Si 膜の物性制御や新材料の開発など、液体 Si の新たな展開が期待される。その具体的な展開の1つとして、本研究では p 型液体 Si の創出を実証した。既に開発済みの n 型液体 Si とあわせることで、塗布型 Si による pn ダイオードが実現できることになった。液体 Si 専用のインクジェット装置の立ち上げを進めており、世界初となる「プリントド『シリコン』エレクトロニクス」の実証実験に向けた準備が整った。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

学会発表

M. Nakayama, T. Masuda, p 型液体 Si におけるホウ素取込機構の研究、応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会、福井大学文京キャンパス、2019/12/7、B08.

論文投稿

H. Takagishi, T. Masuda, polymerization mechanism for liquid-silicon materials. Mater. Chem. C (投稿中)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究の目的】

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 科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。常温常圧で液体、脱水素化により固体 Si(半導体 Si)となるこの材料は、液体の機能を引き出し活用する新たな学術領域「液体 Si 科学」を通して、Si 科学/産業を新たな段階へと導く。本研究の目的は、液体 Si 科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。特に熱・光照射で進行する熱・光誘起型の重合機構と反応中間体を解き明かし、その理解の下、不純物ドーピング(p 型や n 型 Si の形成)といった Si 半導体に不可欠な物性を「液体」の側面から制御する。そして学術的な未踏領域である「液体 Si 科学」を切り拓く。

【背景】

溶液法により電子素子を作製する「プリントドエレクトロニクス」は、小型装置、大気圧製膜、高い材料利用効率といった特徴を持つことから環境調和型の科学技術として研究されている。しかしこれまで半導体産業の主役である Si は液体材料が存在せず、当該領域の範疇に含まれてこなかった。そこで我々は半導体 Si の前駆体となる液体材料として「液体 Si」を創出し、「プリントド『シリコン』エレクトロニクス」実現に向けた研究を続けてきた。

液体 Si とは Si₅H₁₀ の構造を持つシクロペンタシラン(CPS)を光や熱で重合した水素化ケイ素(Si_xH_y)化合物の溶液を指す。液体 Si を用いて我々は塗布型 Si デバイスを実証したものの、材料の反応機構が未解明のまま残されていた。

一般的な有機ケイ素化合物に光照射すると結合開裂(homolytic cleavage)による分子量の低下が発生するが、CPS では逆に光照射で分子量が著しく増加する。また他にも CPS 固有の現象が複数発見されている。そこで本研究は CPS に対して熱光エネルギーが投入された際の反応機構や反応中間体の解明を目指す。

【経過】

水素化ケイ素の熱反応や光反応では中間体/活性種が重要な役割を果たしている事が知られている。主なケイ素の中性活性種を図 2 に示す。特に重要な活性種は 2 つある。シリル(Silyl)は代表的なケイ素ラジカルであり、主に光反応に伴う結合の homolytic cleavage によって生じる。一方で発生に必要なエネルギーが大きく、熱反応ではあまり発生しない。シリレン(Silylene)は熱反応/光反応で生じることが知られている。

研究初期に想定していた CPS の光重合の反応機構は、光による Si-Si 結合開裂で発生したシリルの再結合により高分子を形成するモデルであった(図 3)。しかしこのモデルは実験結果を説明できない点も多かった。そこで本研究では実験と計算に基づき、CPS の重合時における反応中間体と反応機構の解明に取り組んだ。

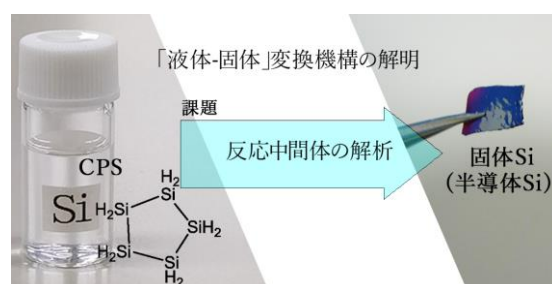


図 1. 本研究の主役となる CPS の構造・外観と、固体変換後のバルク Si の写真。固体変換の手法に応じて非晶質、結晶質 Si となる。研究では反応中間体の構造と反応機構の解明を目的とする

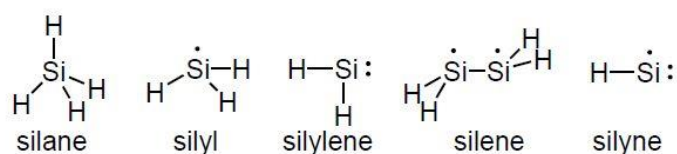


図 2. Si 活性種。H が他の元素に置換されていることもある。

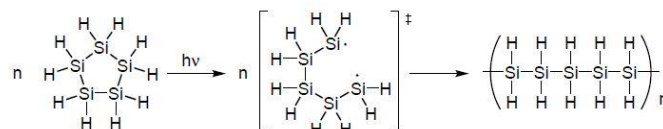


図 3. 旧来の CPS 光重合モデル(実験結果と不整合)

【結果】

合成した CPS の UV-vis 吸収スペクトルを図 4 に示した。蒸留直後、および室温遮光保管 (5h~1 週間) の経時変化を示す。蒸留直後の CPS は $\lambda > 300\text{nm}$ に吸収を持たないが、保管時間と共に吸収は長波長シフトした。この変化は熱反応によってオリゴマーが生成しているためである (詳細は後述)。一般に有機ケイ素化合物は主鎖を構成する Si-Si の σ 共役の増加と共に長波長シフトすることが知られており、本結果もその範疇に含まれる。

蒸留直後の CPS に $\lambda = 254, 313, 365, 390\text{nm}$ で光重合を進行させ、残存 CPS 量の推移をサイズ排除クロマトグラフィ (SEC) で測定した (図 5)。短波長 (254nm) は高い吸光度を持つ一方で光重合は殆ど進まず、CPS 残量は 20% 程度しか減っていない。一方で吸光度の小さい殆ど無い 313nm、365nm では光重合が速やかに進行し、CPS 残量は速やかにゼロ付近に到達している。390nm においても光重合後期では光重合が速やかに進行している。この結果から、CPS 自体が光吸収により重合するのではなく、熱重合によって生成したオリゴマーが光重合の起点になっていると推測できる。

重合に関与する活性種の評価を進めるため、CPS 内にトリエチルシランを添加して同様の実験を行った。トリエチルシランはシリルとは反応しないが、シリレンを失活させる。365nm の光照射により光重合が阻害され、光照射初期には全く光重合が進行しなくなった (図は省略)。図 3 のモデルでは活性種としてシリルのみを想定していたが、シリレンも関与していることが明らかとなった。

SEC と固有粘度 $[\eta]$ の測定装置を組み合わせ、図 6 に示す Mark-Howink-Sakurada (MHS) プロットを描き CPS の光重合によって得た高分子の構造を解析した。MHS の式 ($[\eta] = kM^a$) を用いて MHS 係数 a を求めた。なおここで k と M はそれぞれ定数と分子量を示す。この a が分子形状を示している。 $a > 0.8$ のとき分子は棒状、 $0.5 < a < 0.8$ のとき分子は屈曲性、 $a < 0.5$ のとき分子は分岐鎖である。重合波長の影響は見られず、いずれの場合も低分子量では $a = 0.6 \sim 1.0$ 程度であり、高分子量化すると $a = 0.2 \sim 0.3$ に収束した。このことから CPS の光重合で得た高分子は高密度に分岐を持った構造になる事が明らかとなった。なお分岐を多く持つといった特徴は、Si-NMR の結果からも確認した (図は省略)。

CPS の重合時にラジカルが関与することから、時間依存の密度汎関数法 (TD-DFT 法) を用いてラジカルの吸収スペクトルを計算した (図 7)。CPS は $\lambda > 250\text{nm}$ に吸収を持たないが、水素原子が 1 つ外れた Si_5H_9 ラジカルは $\lambda = 400\text{nm}$ 程度まで吸収を持つことが明らかとなった。またこれらの低エネルギーでの励起は $\text{Si-Si } \sigma \rightarrow \text{Si-Si } \sigma^*$ に相当することも明らかとなった (図は省略)。

上述したように CPS の重合にはシリレンが関与することが示唆されている。そこでシリレンと高い反応性を持つ p 型ドーパント

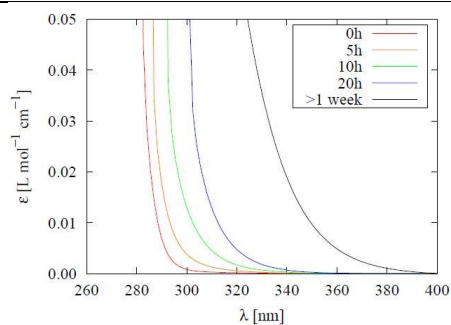


図 4. CPS の紫外可視吸収スペクトル。室温遮光中に保管。

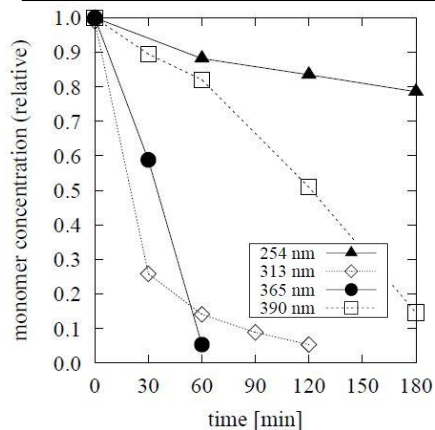


図 5. 異なる波長の光照射による CPS の残量変化。

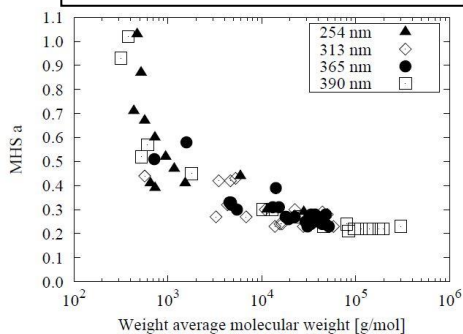


図 6. CPS の光重合で得た高分子の重量平均分子量 M と MHS 式の a の関係。凡例の値は重合波長 λ

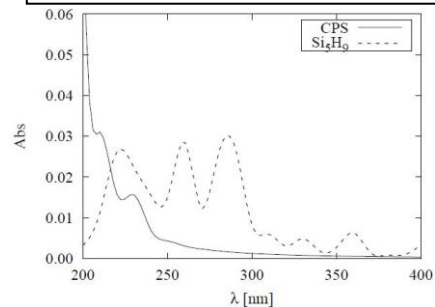


図 7. CPS、 Si_5H_9 ラジカルの吸収スペクトル (計算値)

化合物（ボロン化合物）を計算により探索した。その中で最もシリレンと高い反応性を示したBH₃とのエネルギー-DFT 計算結果を図8に示す。シラン系の代表的な物質を用いて幾つかの計算方法を試し、最も実験値とよい一致を示した ump2/aug-cc-pVDZ を計算方法に採用した。シリレンとBH₃はエネルギー障壁が無く、速やかに反応が進行（BH₃の水素移動を伴ったSi-B結合の形成）することが明らかとなった。なおシリルとBH₃は反応が進行しないことも計算で示された。

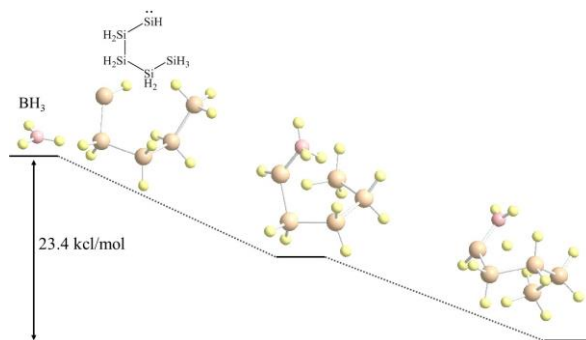


図8. シリレンとBH₃の反応の計算結果。エネルギー障壁がなく自発的に進行

p型ドーパントとしてのBH₃を実際に液体Siに反応させるために、本研究ではBH₃-THF錯体をCPSに添加した。40°Cで加熱しシリレンを形成/BH₃と反応させ、BH₃の残量、およびB-Si結合の強度変化をB-NMRで追跡した（図9）。加熱時間と共にBH₃のピークが減少すると共にB-Si結合が増加していることが明らかとなった。また40°C加熱が無い場合には反応が進行しなかったことから、40°C過熱によりシリレンが形成され、それが速やかにBH₃と反応していると考えられる。

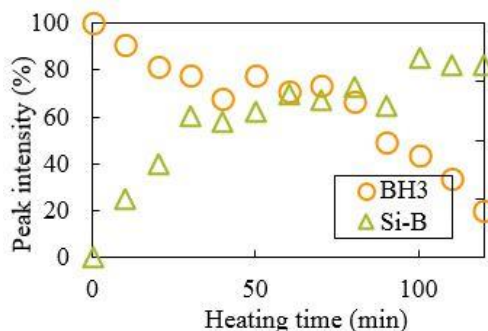


図9. CPSとBH₃-THF混合物のB-NMR測定結果。混合物は40°Cで120分まで加熱。BH₃とB-Siのピーク強度の変化を追跡。



図10. 液体Siから得たSi薄膜。ホール測定からp型であることを確認。

図9の結果で、BH₃のピークがほぼ消失し、B-Siの強度が強くなった状態の溶液（CPSとBH₃-THFの混合物を40°C120分加熱した液体）を用いて、塗布型Si薄膜を得た（図10）。塗布条件の最適化が済んでいないために膜の均一性に課題が残るものの、van der Pauw法でホール測定を行ったところ、比抵抗値0.23Ωcm、ホール係数+31.2m²/Cのp型Si膜であった。膜のSIMS測定から、Bを最大で10²⁰cm⁻³程度含むことが確認できた。

【考察】

純粋なCPSはλ=365, 390nmに吸収を持たないが光重合は進行している。室温遮光下での保管であってもオリゴマーが生成し徐々に吸収波長が長波長シフトすることは図4に示した通りである。この結果から、λ=365, 390nmの光を吸収しているのは、CPSモノマーではなく、オリゴマーである。つまり光反応を開始するためには、その前に熱反応によってオリゴマーが生成していることが必要である（図11）。

一般の水素化ケイ素と同様、CPSオリゴマーが光を吸収するとSi-Si結合開裂が進行しシ

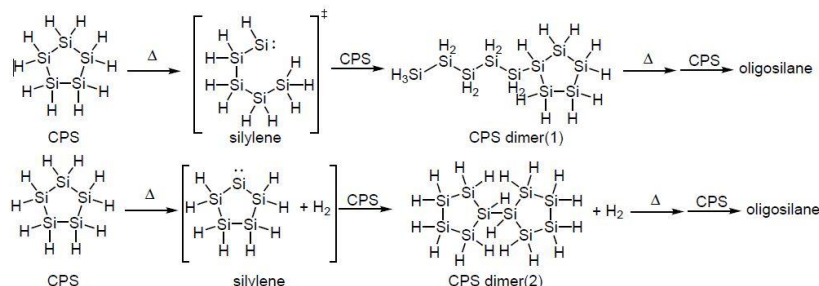


図11. 熱反応によるオリゴマーの生成。(上)1,2-hydrogen shift reactionによるシリレン生成、(下)1,1-H₂ eliminationによるシリレン生成

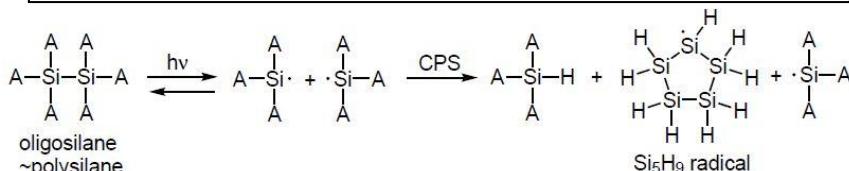


図12. 光反応によるSi-Si結合の開裂とradical transfer.

リルラジカルを生成する。重合初期の系内に多い分子は CPS モノマーであることから、そのシリルラジカルは CPS モノマーから水素を引き抜き、結果として Si5H9 ラジカルを生成する。ラジカルによる水素移動反応の活性化エネルギーは 10 kJ/mol 程度とかなり低く、室温でも容易に進行する (図 12)。

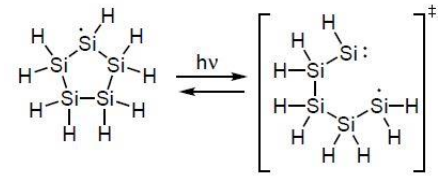


図 13. 光反応による Si5H9 ラジカルの開環反応

図 7 に示したように Si5H9 ラジカルは長波長に吸収を持ち、 $\lambda=365, 390\text{nm}$ を吸収できる。従って光吸収による Si-Si 結合開裂によってシリレンを生成する(図 13)。シリレンが重合に関与していることは上述した。シリレンは Si-H 結合に対する挿入反応が極めて早く、これによって水素化ケイ素が成長する。この反応の活性化エネルギーはほぼゼロであり、反応選択性はなく衝突した Si-H と無差別に反応するため、分岐構造を作る。

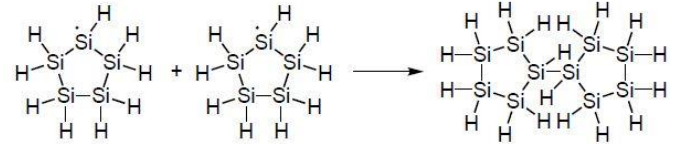


図 14. ラジカル再結合による停止反応の例

上述のモデルによると CPS に 254nm の光照射をしても重合が進行しない現象も説明できる。CPS は 254nm を直接光吸収できるため、CPS の Si-Si 結合開裂によってシリルラジカルが発生し、更にラジカル移動が進行することで Si5H9 ラジカルが生成する。この Si5H9 ラジカルを取りうる反応は 2 つある、1.光吸収によって開環しシリレンを生成 (図 13)、2.ラジカル再結合によるダイマー形成 (図 14)。図 13 の経路で反応が進むにはラジカル分子の再衝突/再結合前に光吸収をする必要がある。ここで問題となるのは CPS

モノマーが 254nm に強い吸収を持つ点にある。Si5H9 ラジカルは CPS モノマーに囲まれた状態、つまり CPS モノマーで遮光された状態であり、発生した Si5H9 ラジカルに 254nm の光は殆ど届くことが無い。更にラジカルの寿命は数十 μs 以下と短く、速やかに近くのラジカルと反応する。即ち図 14 の反応が優勢となり、重合が停止する。

系内にシリレンが発生することから、BH3 との反応性を活用し B の化学ドーピングに挑戦した。図 8 から BH3 とシリレンがエネルギー障壁なく自発的に反応すること、更に BH3 の水素がシリレン側の Si と架橋構造を作ると共に、B-Si 結合を形成することが計算から示された。最終的にボロンは不安定な 4 配位構造 (実際には 1 つの水素が Si と架橋しているため、3.5 配位) をとることから、この後に水素脱離が発生すると考えられる。ただし、この発生水素に関してはまだ評価に至っていない。得られた膜がプラスのホール係数を示していることから、ボロンがドーピングされたことが確認できた。

【結論】

CPS の重合機構と反応中間体を明らかにした。このモデルを簡略化すると(1) 熱反応で CPS オリゴマーが生成、(2) CPS オリゴマーの光反応を起点とした Si5H9 ラジカルの生成、(3) Si5H9 ラジカルの光反応による silylene の生成、(4) silylene の Si-H 結合への挿入反応による高分子成長、という 4 段階の反応で重合が進行する。この反応機構から分かれるとおり、環構造かつ Si-H 結合を持つ水素化ケイ素の場合 (即ち CPS) でのみ分子量増加が進行する。また発生するシリレンと BH3 との反応性を活用し、高濃度に BH3 を化学ドーピングした p 型の液体 Si の創出にも成功した (成果は学会発表済、論文準備中)。

【最後に・コメント】

本助成により、液体 Si がこれまで抱えてきた多くの謎や現象の解明に至ることができました。特に反応機構という基礎的な現象の理解のみならず、液体 Si 材料に欠けていた p 型液体 Si の創出に至り、この材料の展開を大きく広げることができた点は大変嬉しく思います。助成期間には実験中心であったため、論文化や学会発表が十分にできていないことが反省点であります。これから本成果の発表に力を入れ、当該学術分野の発展に貢献してゆきたく思います。最後になりますが、泉科学技術振興財団および選考委員の皆様には、この場をお借りして厚く御礼申し上げます。