

Title	液体Siインクを用いたアモルファスシリコン薄膜の形成技術とその反応機構
Author(s)	高岸, 秀行
Citation	
Issue Date	2018-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/15331
Rights	
Description	Supervisor: 下田 達也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	高岸 秀行		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 448 号		
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日		
論文題目	液体 Si インクを用いたアモルファスシリコン薄膜の形成技術とその反応機構		
論文審査委員	主査	下田達也	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		前之園信也	同 教授
		Dam Hieu Chi	同 准教授
		大平圭介	同 准教授
		浅子佳延	株式会社日本触媒 博士

論文の内容の要旨

Silicon thin films are key components of most semiconductors and can be fabricated from hydrosilanes (Si_xH_y). In most cases, Si films are fabricated by chemical vapor deposition (CVD) method using precursor of SiH_4 gas or Si_2H_6 gas with costly vacuum process. In contrast, by using precursor of "liquid-Si ink" prepared by photopolymerization of cyclopentasilane (Si_5H_{10}) or cyclohexasilane (Si_6H_{12}), Si films can be fabricated by a simple coating method without vacuum process. The liquid-Si ink can be converted to Si films by heating to 350 °C or higher.

However, the mechanisms of photopolymerization and thermal reaction of cyclosilanes had not been clarified. The molecular weight of general silicon compounds decreases with UV light irradiation. Exceptionally, the molecular weight of the cyclosilanes increases with UV light irradiation. There was the problem of poor reproducibility of photopolymerization of cyclosilanes, and the cause was unknown. Therefore, the photopolymerization of cyclosilanes had been carried out while adjustments every time. Clarification and control of photopolymerization were indispensable for practical application of liquid-Si ink. Also, the thermal reaction of hydrosilanes had been studied in many studies, but most of them were directed to high temperature about 400 °C or higher, and thermal reaction at low temperature was unexamined. In order to improve the storage stability of liquid-Si ink, it was required to analyze thermal reactions of cyclosilanes around room temperature.

In this study, we examined the following matters. (1) analysis of photopolymerization of cyclosilanes and proposal of new reaction mechanism, (2) analysis of thermal reactions of cyclosilanes and calculation of the activation energy, (3) analysis of change with time of liquid-Si ink by using gel permeation chromatography and the Hamaker constant, (4) calculation of intermolecular forces of hydrosilanes, (5) preparation of amorphous Si films by the slot-die coating method with liquid-Si ink.

The following results were obtained from this study. (1) With the new photopolymerization mechanism composed of 4 elementary reactions, we were able to explain the results of previous experiments. In

addition, we succeeded in improving reproducibility of photopolymerization by changing conditions based on the new reaction mechanism. (2) In the thermal reaction, it was found that the dimer was formed first, and the oligomer was gradually formed. The calculated activation energies of cyclopentasilane and cyclohexasilane are 174 and 184 kJ/mol, respectively. (3) Polyhydrosilanes with large molecular weight ($>10^5$ g/mol) are found to form aggregates and these aggregates can be dissociated by adding strongly attached solvents. (4) The intermolecular force of hydrosilane increases rapidly with increasing molecular weight. (5) The a-Si films were obtained with less material loss by the simple procedures.

As a result of this research, details of liquid-Si ink have been elucidated and handling is facilitated. We gained knowledge to be the foundation of application development of liquid-Si ink in the future.

Keywords: liquid silicon ink, cyclopentasilane, cyclohexasilane, polyhydrosilane, intermolecular force, Hamaker constant, slot-die coating method

論文審査の結果の要旨

液体Siインクは水素化ケイ素を有機溶剤で希釈した溶液であり、加熱することで半導体材料グレードのアモルファスシリコンへと変換することが出来る。液体Siインクを用いることで、従来の半導体電子デバイス製造法とは全く異なる新しい製造プロセスが実現しうる。先行研究によって、シクロペンタシラン(CPS)およびシクロヘキサシラン(CHS)の光重合による液体Siインク調製、液体Siインクの加熱によるアモルファスシリコン薄膜作製の条件は最適化されてきた。しかしながら、その過程の光反応や熱反応などは未解明のまま残されていた。既存のSi源であるモノシラン(SiH_4)やジシラン(Si_2H_6)などとは反応性が異なることは分かっていたが、理由も不明であった。CPS、CHSおよび液体Siインクの反応性を解明することは、液体Siインクの実用化においても、ケイ素科学の発展においても重要な課題である。

本論文は(1) CPS、CHSの光反応の分析と反応機構の提案、(2) 熱反応の分析とその活性化エネルギーの計算、(3) 液体Siインクの経時変化の解析、(4) それらの応用として、スロットダイコート法を用いた液体Siインクの塗布によるアモルファスシリコン薄膜作製を主な目的とした。

(1) 光反応の解析は、可視紫外分光分析や多角度レーザー光散乱法などの測定と、時間依存密度汎関数法(TDDFT)などの計算を併用した。これらの結果を元に4段階の素反応から成る新反応機構を提案した。この新機構によって今までの実験結果はすべて矛盾無く説明できた。また、 SiH_4 等の既存材料との差異も明らかとなった。さらにこの機構を元に光重合法を改良し、再現性良く液体Siインクを調製することができた。(2) CPS・CHSの熱反応を測定と計算から解析したところ、1,2-hydrogen shift reactionが鍵となる反応であることが判明し、その活性化エネルギーを求めた。(3) 液体Siインクの経時変化はハマカー一定数によ

って求めた分子間力と強い相関があることを見いだした。また、**London formula**を用いて分散力を計算した結果、水素化ケイ素の分子量と良い相関が認められた。またこれらの結果を元に、液体Siインクの高分子量成分は分子間力によって会合体を形成することを示した。(4)分子間力知見を基に、新たな基板表面処理方法を開発することで、スリットダイコート法における液体Siインクの塗布性を改善した。これによって均一なアモルファスシリコン薄膜を容易に作製することが可能となった。これら一連の研究によってCPS、CHSおよび液体Siインクの反応性や素性が明らかとなった。

以上、本論文においては今まで謎であった液体シリコンの原料の熱と光重合過程の素反応過程の解明、経時変化の解明、を行った。その理論の薄膜形成への応用も行い、液体シリコンの工業応用の理論的な基礎を構築した。これらの成果は学術的に大変優れたものであるばかりでなく工業的貢献も大きいと期待される。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認める。