

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

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

北陸先端科学技術大学院大学

高岸 秀行

博士論文

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

高岸 秀行

主指導教員 下田 達也
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科
平成 30 年 3 月

CONTENTS

I. 序言	4
A. 研究背景	4
B. 研究目的	5
C. 本文の構成	6
II. 水素化ケイ素の概要	7
A. 液体シリコンに関する従来の取り組み	7
1. 液体シリコン	7
2. 塗布材料としての液体シリコン	9
3. 液体シリコンの用途	9
4. JAIST における液体シリコンインク	10
B. 水素化ケイ素の熱反応（先行研究）	13
C. 水素化ケイ素の光反応（先行研究）	14
D. 活性種とその反応性	16
1. silyl	16
2. silylene	17
3. silene	18
4. silyne	18
III. 水素化ケイ素の光重合	19
A. 背景	19
B. 実験	20
1. 原料と使用設備の概要	20
2. CPS および CHS の可視紫外吸収スペクトル測定	20
3. CPS および CHS の光重合	21
4. polyhydrosilane 添加を伴った光重合	21
5. 活性種トラップ剤添加を伴った光重合	21
6. 光重合体の分析	21
7. 励起状態および遷移状態の計算	21
C. 結果	22
1. CPS、CHS の可視紫外吸収スペクトル	22
2. CPS の光重合	23
3. polyhydrosilane の添加の影響	23
4. 活性種トラップ剤の影響	24
5. CHS の光重合	24
6. CPS ポリマーの構造の分析	24
7. 活性種の吸光スペクトルの計算結果	27
D. 考察	28
1. $\lambda=365\sim390$ nm における光重合	28
2. $\lambda=254$ nm における光重合	31
3. $\lambda=313$ nm における光重合	31
4. 光照射による高分子成長に必要な条件	32
E. 結論	33

IV. 水素化ケイ素の熱反応 (低温)	34
A. 背景	34
B. 実験	34
1. 原料と使用設備の概要	34
2. CPS および CHS の熱反応	34
3. 計算	35
C. 結果	36
1. 熱反応	36
2. 遷移状態の計算	39
D. 考察	41
1. 活性化エネルギーの評価	41
2. 室温における熱反応機構の可能性	42
E. 結論	43
V. 水素化ケイ素の熱反応 (高温)	44
A. 背景	44
B. 実験	44
1. 原料と使用設備の概要	44
2. 実験手順	45
C. 結果	45
1. 飽和条件の探索	45
2. 堆積速度の算出	45
D. 考察	48
E. 結論	48
VI. 液体シリコンの経時変化 (室温)	49
A. 背景	49
B. 実験	50
1. 原料と使用設備の概要	50
2. 添加剤の影響	50
3. Hamaker 定数の計算	50
C. 結果	51
1. 添加剤の影響	51
2. Hamaker 定数と実験結果の比較	53
D. 考察	53
E. 結論	54
VII. 水素化ケイ素の分子間力	55
A. 背景	55
B. 計算	55
C. 結果	57
1. C_6 計算値と実験値の比較	57
2. 水素化ケイ素の C_6	57
3. Si 連鎖の影響	58
D. 考察	61

E. 結論	61
VIII. スロットダイコート法による液体シリコンインクの塗布	62
A. 背景	62
B. 実験	63
1. 原料と使用設備の概要	63
2. ガラス基板の表面処理	64
3. 基板の表面エネルギー測定	64
4. 液体シリコンインクの作製	65
5. スロットダイコート法による塗布と a-Si 成膜	65
6. a-Si の導電率測定	65
C. 結果	66
1. 基板の表面エネルギー測定	66
2. 液体シリコンインクの作製	66
3. スロットダイコート法による塗布と a-Si 成膜	66
D. 考察	69
E. 結論	69
IX. 総括	70
A. 液体シリコンインクとはなにか	70
B. 各章の結果	72
C. 今後の展望	73
X. 謝辞	74
XI. 付録	75
A. 業績	75
B. CPS の合成と分析	77
1. 取り扱い上の注意	77
2. 合成原料	77
3. decaphenylcyclopentasilane の合成	77
4. cyclopentasilane の合成	78
5. cyclopentasilane の分析	78
References	81

I. 序言

A. 研究背景

アモルファスシリコン (amorphous silicon, a-Si) は半導体電子デバイスを作製する上での基礎的な材料であり、例えば薄膜トランジスタ (TFT)、太陽電池、光センサー類、光メモリー素子を初めとする様々なデバイスの製造に利用されている。これらの a-Si 膜は一般的に真空を用いた化学気相成長 (chemical vapor deposition, CVD) 法によって作製されている。真空プロセスを用いることで均一性に優れた緻密な薄膜を作製することが可能となるが、その一方で、真空を安定して保つ必要があるために設備が大がかりになりやすく、特に大面積の成膜になるほど技術的・コスト的に対応が難しくなる。また、これらの真空プロセスでは材料利用効率が極めて低いという問題も残されている。

このような問題を解決できる手法の一つが、液体材料を用いた塗布プロセスである。これは液体材料を基板上に塗布した後に熱や光などのエネルギーを加えることで機能性薄膜へと変換する手法である。塗布にはスピコート法、スリットダイコート法、インクジェット印刷法などの既存の塗布技術が利用でき、いずれも大気圧で塗布できることもあって大面積への迅速な塗布も容易である。また材料利用効率が大幅に改善されるというメリットもある。

このような塗布プロセスに使用できる a-Si 前駆体として開発された液体材料が“液体シリコンインク” (liquid-Si ink) である。これは水素化ケイ素 (Si_xH_y) を有機溶媒で希釈した溶液であり、室温では無色透明の液体である (Figure 1)。2000 年代にセイコーエプソン (株) と JSR(株) の共同研究によって材料の選定および成膜方法の探索が実施され^{1,2}、その後、2006～2012 年 3 月の科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業 (JST ERATO)³ および 2012 年 4 月～2014 年 9 月の科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発 (JST ALCA) において膜質の向上や用途拡大が図られた。これらの一連の検討によって「液体シリコンインクの原料 (シクロペンタシラン) の合成・精製」「液体シリコンインクの調製 (光重合によるポリマー化)」「液体シリコンインクの塗布・焼成」などがほぼ最適化された (Figure 2)。

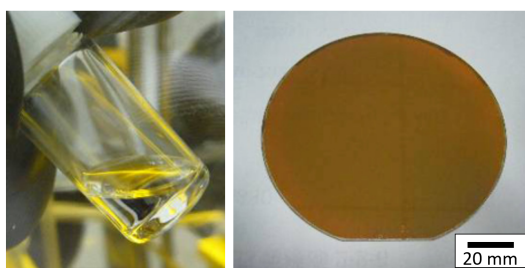


FIG. 1. 液体シリコンインクと、その塗布プロセスでガラス基板 (ϕ 100 mm) 上に作製した a-Si 膜

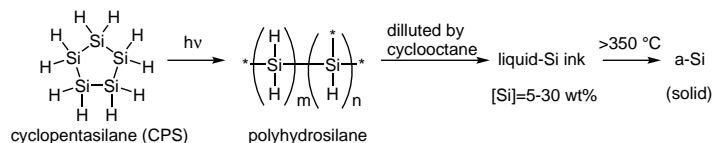


FIG. 2. シクロペンタシランを原料とした液体シリコンインクの調製およびアモルファスシリコン薄膜の作製

B. 研究目的

前述の一連の研究によって、どのような条件で良質な液体シリコンインクおよび a-Si 膜が得られるのかはおおよそ判明した。しかし、その反応機構は未解明のまま残されていた。例えば、シクロペンタシランに紫外線を照射すると重合が進行し、重量平均分子量 $10^3 \sim 10^6$ g/mol 程度の高分子が容易に得られることは分かっていたが、その反応の詳細は不明なままだった。一般的な有機ケイ素化合物に対して光照射した場合に起こる反応は結合開裂 (homolytic cleavage) による分子量の低下であり、高分子量成分は副生物としてわずかに生成するのみである。光照射によって分子量が著しく増加するケイ素化合物は前例がない。

また、このシクロペンタシランの光重合は不可解な現象が複数知られていた。例えば

- 長波長の光 ($\lambda=365\sim390$ nm) を照射すると分子量が上がりやすい。ただし、その波長領域のシクロペンタシランの吸光度はほぼ 0 である。
- 短波長の光 ($\lambda=254$ nm) を照射しても分子量はほとんど上がらない。ただし、その波長領域のシクロペンタシランの吸光度は充分高い。
- シクロペンタシランの光重合速度は製造ロットによって大きく変動する。ただし、成分分析の結果はいずれも大差なく、酸化物や金属などの不純物が混入しているわけではない。
- 光重合で得られたポリマーを溶液状態で保存すると分子量分布が変わる。特に分子量の高い成分が減少しやすい。

などである。

これまでは原因が分からなかったため、実験者は経験を頼りに重合条件や塗布条件を毎回微調整しながら液体シリコンインクを扱ってきた。このようなやり方でも熟練の実験者が実験室レベルで成膜を行う上では問題にはならなかったが、用途拡大や実用化を考える上ではこのような手探りの実験は好ましくない。シクロペンタシランの光重合の機構を解明し、その上で反応を制御することが強く求められていた。

さらに、熱反応もまた不明なままであった。原料であるシクロペンタシランや光重合で得た液体シリコンインクは室温で保管している間にも、徐々にではあるが、変質が進む。実用化を考える上では保存安定性は重要な項目であるため、変化を把握し、必要であれば対策を立てる必要がある。しかし、これまではどのような反応が起こるのかすらわかっていなかった。

液体シリコンインクを用いた液体プロセスは低コストかつ迅速な a-Si 薄膜の作製方法として利用できる可能性を秘めているが、これらの問題を解決しなければ利用の拡大は困難である。そこで本研究では液体シリコンの光反応と熱反応を解明し、さらに「液体シリコンインクとはどのような物質か？」を明らかにすることに取り組んだ。

C. 本文の構成

Section II ではこれまでに知られている水素化ケイ素の物性や、光反応・熱反応の先行研究を挙げた。また、水素化ケイ素の反応を解釈する上で欠かせないケイ素活性種についても、先行研究を挙げた。

Section III ではシクロペンタシラン (CPS) およびシクロヘキサシラン (CHS) の光重合を各種条件で実施・分析し、その結果を元に新しい反応機構を提案した。二段階の光反応と活性種の成長反応によって進行するこの反応機構を用いると、これまで説明できなかった不可解な現象もすべて矛盾無く説明出来る。

Section IV では 200 °C 以下の低温領域における CPS および CHS の熱反応の分析を行った。今回の実験によって、150 °C 以下であっても着実に熱反応は進行し、初期に二量体、後期にオリゴマーが生成することが判明した。また、量子力学計算によって熱反応の活性化エネルギーも算出し、実験結果と比較した。これらは CPS や CHS の保存安定性に関しても重要な知見である。

Section V では CPS と CHS の熱反応の比較のために、400 °C 近辺での熱分解反応に関する“見かけの活性化エネルギー”を算出した。アレニウスプロットから算出した見かけの活性化エネルギーは $\text{SiH}_4 > \text{Si}_2\text{H}_6 \sim \text{CHS} > \text{CPS}$ であることが判明した。CPS や CHS は、現在最も多用されている水素化ケイ素である SiH_4 とは異なる反応性を持っていることを示している。

Section VI では CPS ポリマーの経時変化を分析した。分子量分布測定およびハマカー定数の計算の結果から、分子量 10^5 g/mol 以上のポリマーは会合体である可能性が高いことがわかった。この知見は液体シリコンインクの保存安定性を評価する上で重要である。

Section VII では水素化ケイ素の分子間力を London formula および Casimir-Polder integration によって計算した。水素化ケイ素の分子量が大きくなるほど分子間力が加速度的に増大することが判明した。この結果は、分子量の大きな水素化ケイ素ポリマーが会合体を形成しうることを示唆している。

Section VIII では、CPS から調製した液体シリコンインクをスロットダイコート法で塗布することで a-Si 薄膜を作製した。真空を必要としない安価かつ簡便な設備で、迅速に a-Si 薄膜を作製できることを示した。過去に実施したスピコート法による液体シリコンインクの塗布と比較するとインク使用効率が大幅に改善されており、膜質は従来同等もしくは若干改善された。

最後に Section IX では上記の結果を統合し「液体シリコンインクとはどのような物質か？」をまとめた。

II. 水素化ケイ素の概要

A. 液体シリコンに関する従来の取り組み

1. 液体シリコン

一般に「シリコン」(silicon) と言えば、単結晶シリコン (crystalline silicon, c-Si)、多結晶シリコン (polycrystalline silicon, poly-Si)、微結晶シリコン (microcrystalline silicon, μ c-Si) またはアモルファスシリコン (amorphous silicon, a-Si) を指す。これらはいずれも固体であり、流動性を持たない。これに対して、流動性を持つ「液体シリコン」(liquid silicon) としては Table I に示した 4 種類が知られている。本研究で扱った「液体シリコン」はこのうち (c) に該当する。

物質	構成元素	用途
(a) 固体シリコンを高温 (1410 °C 以上) で溶融させた状態	Si	単結晶 Si や合金の製造 ⁴
(b) 室温で液状のポリシロキサン (通称「シリコーン」(silicone))	Si, O, C, H	潤滑油、電気絶縁油、離型剤、撥水剤
(c) 室温で液状の水素化ケイ素およびその溶液	Si, H	a-Si や poly-Si の前駆体、Si 化合物の前駆体
(d) Si ナノ粒子の分散液	Si	多結晶 Si の作製 ^{5,6}

TABLE I. 「液体シリコン」(liquid silicon) と呼ばれる物質の分類。本研究で扱った液体シリコンは (c) に該当する。

液体シリコン (c) はケイ素と水素で構成された化合物であり、正式な物質名は水素化ケイ素 (hydrosilane, hydridosilane または silicon hydride) である。室温では液体であり、高温では水素が脱離して固体の a-Si へと変化する。さらに高温処理またはレーザーアニール処理によって結晶化することも可能である。

水素化ケイ素としてはこれまでに Table II に挙げた化合物が単離されているが、その中で「液体シリコン」として利用されている化合物は主にシクロペンタシラン (cyclopentasilane, CPS, Si_5H_{10})、シクロヘキサシラン (cyclohexasilane, CHS, Si_6H_{12})、ネオペンタシラン (neopentasilane, NPS, Si_5H_{12})、およびそれらの重合体 (polyhydrosilane) である (Figure 3)。

CPS および CHS は 1970 年代に Hengge ら⁷⁻¹⁰ によって初めて合成・単離された化合物であり、いずれも室温では無色透明の液体である (Figure 4)。これらは水素化ケイ素の中では (a) 蒸気圧が比較的低いため、室温で液体として容易に扱える、(b) 合成法が確立されている、(c) 減圧蒸留で単離精製が可能、(d) 光吸収¹¹、分子構造^{12,13}、熱分解¹⁴ などが既知、(e) 保存安定性が比較的高く、無酸素・遮光環境であれば数年間の保存が可能、といった利点がある。

水素化ケイ素はいずれも酸素と速やかに反応するため空気中で扱うことは出来ない。このため液体シリコンを扱う場合は、窒素やアルゴンなどの不活性ガスを満たしたグローブボックス (glovebox) が必要である。このような設備を要することもあり液体シリコンを扱っている組織はそれほど多くはなく、現時点で公表している主な組織は北陸先端大 (JAIST) [日本]、Delft University of Technology (TU Delft) [オランダ]、Graz University of Technology (TU Graz)[オーストリア]、North Dakota State University (NDSU) [US]、Forschungszentrum Jülich [ドイツ]、Helmholtz-Zentrum Berlin [ドイツ]、Goethe University Frankfurt[ドイツ]、奈良先端大 (NAIST)[日本] およびそれらと共同研究している企業である (Figure 5)。

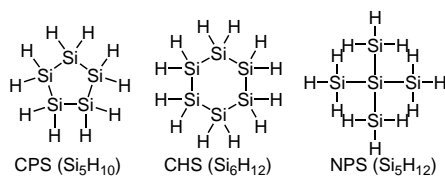


FIG. 3. 代表的な液体シリコン (モノマー)。cyclopentasilane (CPS, Si_5H_{10}), cyclohexasilane (CHS, Si_6H_{12}), neopentasilane (NPS, Si_5H_{12})

Name	CAS	formula	mw[g/mol]	mp[°C]	bp[°C]	ρ [g/cm ³]
Monosilane	7803-62-5	SiH ₄	32.12	-184.7	-111.8	0.68
Disilane	1590-87-0	Si ₂ H ₆	62.22	-132.5	-14.3	0.686
Trisilane	7783-26-8	Si ₃ H ₈	92.32	-117.4	53.1	0.739
n-Tetrasilane	7783-29-1	Si ₄ H ₁₀	122.42	-89.9	108.1	0.792
2-Silyltrisilane	13597-87-0	(SiH ₃) ₃ SiH	122.42	-99.4	101.7	0.793
n-Pentasilane	14868-53-2	Si ₅ H ₁₂	152.52	-72.8	153.2	0.827
2-Silyltetrasilane	14868-54-3	(SiH ₃) ₂ SiHSiH ₂ SiH ₃	152.52	-109.8	146.2	0.820
neo-Pentasilane	15947-57-6	(SiH ₃) ₄ Si	152.52	-57.8	130	
n-Hexasilane	14693-61-9	Si ₆ H ₁₄	182.62	-44.7	193.6	0.847
3-Silylpentasilane	52988-75-7	(Si ₂ H ₅) ₂ SiHSiH ₃	182.62	-78.4	185.2	0.840
2,2-Disilyltetrasilane	53040-93-0	(SiH ₃) ₃ SiSiH ₂ SiH ₃	182.62	-57.8	134.3	0.815
n-Heptasilane	14693-65-3	Si ₇ H ₁₆	212.73	-30.1	226.8	0.859
Tetrasilyltetrasilane	80883-66-5	SiH ₃ [Si(SiH ₃) ₂] ₂ SiH ₃	242.83	27~28		
Hexasilylpentasilane		SiH ₃ [Si(SiH ₃) ₂] ₃ SiH ₃	333.13	55~57		
Cyclopentasilane	289-22-5	Si ₅ H ₁₀	150.51	-10.5	194.3	0.963
Cyclohexasilane	291-59-8	Si ₆ H ₁₂	180.61	16.5	226	0.97

TABLE II. 単離されている水素化ケイ素 (hydrosilane) とその物性^{15,16}。mw は分子量、mp は融点、bp は沸点。また密度 ρ は SiH₄ は -185°C 、Si₂H₆ は -25°C 、それ以外は 25°C における値。

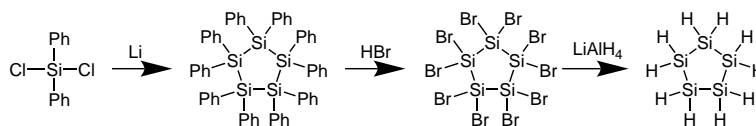


FIG. 4. cyclopentasilane (CPS) の合成法^{7,8}

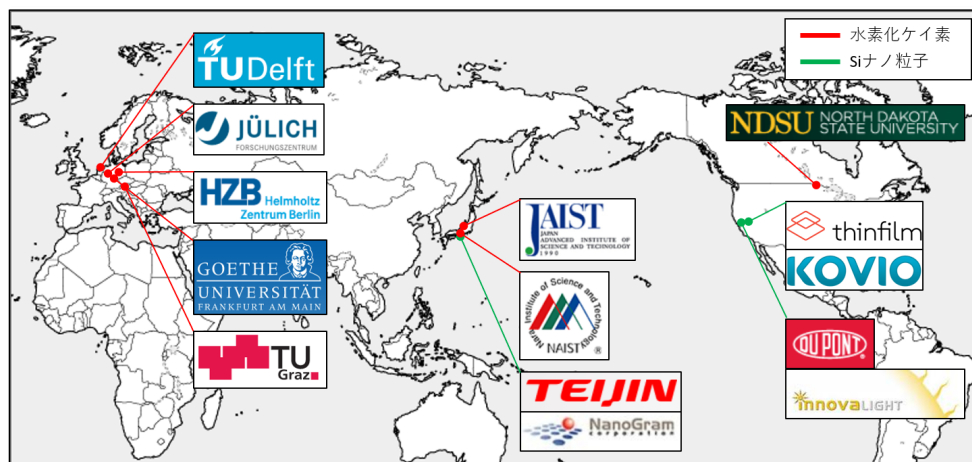


FIG. 5. 液体シリコンの主な研究拠点 (2017 年時点。ただし外部に公表している機関に限る)

2. 塗布材料としての液体シリコン

CPS、CHS および NPS は室温で液体として扱えるが、そのままでは塗布材料としては使いにくい。加熱すると、脱水素反応で a-Si に変化するよりも先に大部分が気化してしまうためである（これらを気化させて CVD 法の Si 源として利用し a-Si を成膜することは可能であるが、これは液体プロセスとは呼べない¹⁷⁻²¹）。

安定して塗布するためには CPS、CHS、NPS を重合することで蒸気圧を下げるのが一般的である。例えば CPS や CHS は適切な波長の紫外線を照射することで polyhydrosilane（分子量 $10^3 \sim 10^7$ g/mol）へと変化する^{2,22}。また、CPS は超音波処理することで polyhydrosilane へと変化する²³。NPS は密閉容器内で加熱することで polyhydrosilane へと変化する²⁴。

これらの手法で得られた polyhydrosilane は高い粘性をもつ液体であり、均一に塗布するためには有機溶媒で希釈する必要がある。使用出来る溶媒の条件は (a) polyhydrosilane の溶解性が高い、(b) polyhydrosilane と反応しない、(c) 蒸気圧が適切な範囲にある、などである。

溶解性はインク化において最も重要な指標である。溶媒のスクリーニングには Hansen solubility parameter による溶解性の推定が有用である²⁵。物質は固有の HSP 値 ($\delta D, \delta P, \delta H$) および溶解球半径 R_0 を持っている。2 つ物質の HSP 距離 R_a は Eq(1) で計算され、この値で溶解の可否を推定できる。

$$R_a = \sqrt{4(\delta D_1 - \delta D_2)^2 + (\delta P_1 - \delta P_2)^2 + (\delta H_1 - \delta H_2)^2} \quad (1)$$

R_a が R_0 以下なら溶解すると期待される。CPS モノマーおよび CPS ポリマーの HSP 値を Table III に示した。市販有機溶媒のなかで CPS ポリマーとの R_a が小さい溶媒は cyclohexene、cyclooctane、decahydronaphthalene などの非極性炭化水素である。

hydrosilane	δD	δP	δH	R_0
CPS	16.8	1.9	4.3	6.5
CPS polymer	18.6	3.8	3.2	6.3

TABLE III. CPS とその光重合体の Hansen solubility parameter(計算値)。単位はすべて MPa^{0.5}。 δD は dispersion interaction、 δP は dipolar interaction、 δH は hydrogen bonding interaction を示す指標。また R_0 は溶解球半径の上限を示す

水素化ケイ素と反応しうる官能基は不飽和結合 (alkene, alkyne)、カルボニル (ketone, aldehyde, ester, acyl chloride)、アルコール、ハロゲン化アルキルである。例えば alkene や alkyne は加熱時に水素化ケイ素と反応しうるため、a-Si 成膜用インクの溶媒には適さない (a-Si 膜でなく silicon carbide 膜が得られる²⁶)。

溶媒の蒸気圧は塗布性に影響する。蒸気圧が高すぎる場合は塗布の最中に乾燥が進むため均一に塗布出来ず、一方で蒸気圧が低すぎる場合は最後まで残留するため a-Si 膜の純度の低下や膜質悪化に繋がる。経験的に、大気圧における沸点が 150~200 °C 程度の有機溶媒が適していることがわかっている。

3. 液体シリコンの用途

液体シリコンの利用例を Table IV に示した。最も多い用途は a-Si 薄膜の前駆体としての利用である。加熱温度は 400~500 °C、加熱時間は 10~30 分前後である事が多い。具体的な用途としてはアモルファスシリコン薄膜太陽電池の発電層やヘテロ接合太陽電池のパッシベーション膜の作製が挙げられる。ヘテロ接合太陽電池は Panasonic の HIT 型太陽電池として知られている太陽電池であり、結晶シリコン表面を a-Si で被覆することで欠陥終端し、少数キャリア寿命を伸ばしている。このために開放電圧と短絡電流を高く保つことができ、結果として発電効率が向上する。このパッシベーション膜の作製に液体シリコンを使う例は Panasonic から報告されている^{27,28}。

液体シリコンインクの塗布後にレーザーアニールで結晶化し poly-Si を得る研究も進められている。用途は主に TFT である。TU Delft の石原らは、微細孔を持つ基板に液体シリコンインクを塗布し、その後レーザー光を照射することで

グレインサイズ $3.5 \mu\text{m}$ の結晶 Si を作製することに成功した (μ -Czochralski process)^{29,30}。またレーザー光を利用すると低温での脱水素が可能となるため、紙の上に poly-Si を作製することも可能である³¹。

リチウムイオン二次電池 (Lithium ion battery, LIBs) の負極材料の作製に液体シリコンを使用することも可能である。標準的な LIBs 負極材料であるグラファイト (理論容量 372 mAh/g) と比較すると Si (理論容量 4212 mAh/g) ははるかに大容量であることから、2000 年頃から Si 系電極材料に注目が集まった。ただし、Si は充放電サイクル中の体積変化 (膨張/収縮) が 200~300% に及ぶため、バルク Si では数回の充放電で電極にクラックが入り、性能が大幅に低下してしまう。そこでクラック対策として考案されたのが、Si の微粒子化、炭素中への Si の分散、Si の core-shell 構造による強度改善、多孔質電極などである。CVD 法を利用して作製した Si 微粒子³² や core-shell 構造³³ を用いると、電極のクラック耐性が大幅に向上することが確認されてきたが、CVD 法の生産性の低さは実用上大きな問題だった。これに対して、液体シリコンを利用すると多孔質炭素の微細孔内に迅速に充填することが可能である³⁴。またグラファイトと液体シリコンを混合した後に熱処理すると、容易に炭素-ケイ素複合体が得られる³⁵。

液体材料は室温・大気圧下で自在に混合比率を調整することができ、例えば液体シリコンを cobalt silicide や silicon carbide の前駆体としての利用することが可能である^{26,36}。

用途	文献
a-Si 薄膜の作製 (塗布プロセス)	16,22–24,27,28,37–39
a-Si 薄膜の作製 (気相反応)	17–21,40,41
poly-Si の作製	1,2,29,31,42–46
ナノロッド、ナノドット、微細パターンの作製	47–52
LIBs の負極材料	34,35,53
Si 化合物の原料	26,36
航空燃料としての利用	54

TABLE IV. 液体シリコンの利用例

4. JAIST における液体シリコンインク

JAIST では当初 CPS およびその光重合体を用いて a-Si 薄膜および構造体の作製方法の研究を続けてきた。その後、企業との共同研究を通じて CHS の利用検討も開始した。

物質の区別をするために、本文中では Table V の呼び方を採用した。CPS 分子そのものをモノマー、CPS2 分子から成るものをダイマー、分子量が比較的低い重合生成物をオリゴマー、分子量の高い重合生成物をポリマー、ポリマーを有機溶剤で希釈した溶液を液体シリコンインクと呼んでいる。なお、オリゴマーとポリマーに明確な境界はない。主に熱反応で生じる分子量のそれほど高くない生成物をオリゴマー、主に光反応で生じる分子量の高い生成物をポリマーと呼んでいる。CHS に関しても同様である。

呼称	組成	分子量 [g/mol]
CPS モノマー	Si ₅ H ₁₀	150.51
CPS ダイマー	Si ₁₀ H ₁₈ , Si ₁₀ H ₂₀	299~301
CPS オリゴマー	Si _x H _y	$3 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$
CPS ポリマー	Si _x H _y	$10^3 \sim$
液体シリコンインク	Si _x H _y + solvent	

TABLE V. 本文中での CPS 関連物質の呼称 (国際的に通用するわけではない)

標準的な液体シリコンインクの調製法を Figure 6 に示した。初めに CPS モノマーに $\lambda=365 \text{ nm}$ の光を照射して CPS ポリマーへと変換し、その後、有機溶媒によって希釈して液体シリコンインクとしている。基板上に塗布する用途では、

比較的揮発性の低い cyclooctane (bp 149 °C) または decahydronaphthalene (bp 190 °C) が適している。溶液濃度は a-Si の目標膜厚に応じて 2~30 wt% の範囲で調整している。実際の実験例は Section VIII に示した。

また、液体シリコンインクはドーピングも可能である。CPS モノマーに白リン (white phosphorus, P₄) を添加すると n 型 a-Si (n-a-Si) の前駆体、デカボラン (decaborane, B₁₀H₁₄) を添加すると p 型 a-Si (p-a-Si) の前駆体となる^{38,40}。これらのドーパントの添加量と、焼成後の a-Si 膜中のドーパント濃度はほぼ比例するため、濃度調整は比較的容易である。これらの液体シリコンインクの使い分けによって、i 型・n 型・p 型の a-Si 膜を作製できるため、半導体電子デバイス作製への応用も可能である。

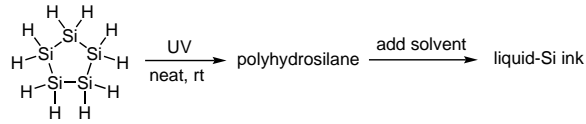


FIG. 6. cyclopentasilane (CPS) を原料にした液体シリコンインクの調製。通常は solvent = cyclooctane、Si 濃度は 2~30 wt%

液体シリコンインクの標準的な塗布法としてはスピコート法を利用している。遠心力によって容易に均一な膜を作製出来るためである。a-Si 膜厚はインクの濃度と塗布時の回転数によって調整することが出来る。例えば濃度 5~20 wt% の液体シリコンインクを回転数 2 krpm で塗布し焼成すると、膜厚 50~150 nm の平坦な a-Si 膜が得られる。

また、ナノインプリント法を用いて a-Si の微細構造を作製することにも成功している。ナノインプリント法とは、凹凸を持った鋳型を流動性材料に押しつけることで鋳型の形状を転写する技術⁵⁵である。一般的には流動性材料として熱可塑性樹脂や光硬化性樹脂を利用しているが、JAIST では液体シリコンインクを利用することで Si 微細パターンを作製した (Figure 7)^{50,51}。この手法で、真空プロセスを用いることなく 1 ステップで a-Si の微細構造 (幅 110~160 nm) を得た (Figure 8)。

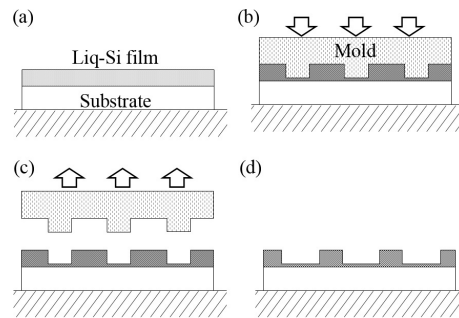


FIG. 7. 液体シリコンインクのナノインプリント法の模式図 (a) 基板に液体シリコンインクを塗布、(b) モールド (凹凸のある鋳型) を押し当て低温 (200 °C 前後) で加熱して成形、(c) モールド除去、(d) 高温 (400 °C 前後) で焼成して a-Si 化

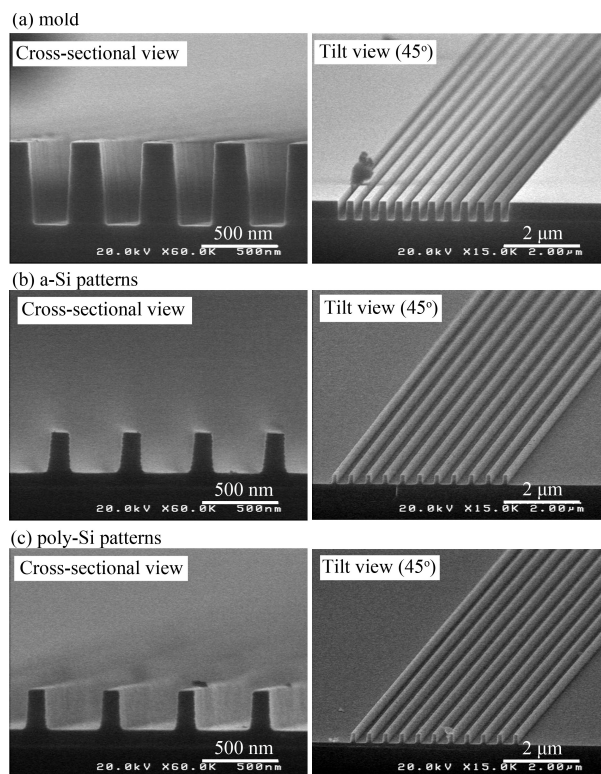


FIG. 8. 液体シリコンインクのリソグラフィ法により作製した微細パターン⁵²のSEM画像。(a) 石英モールド、(b) 400 °C加熱後 (a-Si)、(c) 800 °C加熱後 (poly-Si)。極めてシャープな形状を保っている

B. 水素化ケイ素の熱反応（先行研究）

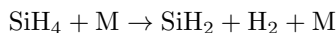
SiH_4 の最初の報告⁵⁶ は 1857 年であり、この SiH_4 を加熱するとアモルファスシリコンシリコン (a-Si) 膜が得られることは遅くとも 1880 年の時点で知られていた⁵⁷。その後、1910 年代に Si_2H_6 等の合成・単離・分析が行われ、1960~1980 年頃には $\text{Si}_2\text{H}_6 \sim \text{Si}_5\text{H}_{12}$ なども熱で a-Si になることが報告された⁵⁸⁻⁶²。これらの熱分解反応を単純化すると $\text{Si}_x\text{H}_y \rightarrow x\text{Si} + \frac{y}{2}\text{H}_2$ である。この単純化された反応の“見かけの活性化エネルギー” (apparent activation energy) は実験的に算出可能であり、例えば SiH_4 に関しては 160~230 kJ/mol、 Si_2H_6 に関しては 130 kJ/mol と求められている。

ただし実際には SiH_4 から a-Si に至る間には無数の素反応が複雑に絡み合っている。水素化ケイ素はいずれも空気と接触するとすぐに酸化されるため分析手法がかなり限定され、質量分析法 (mass spectroscopy) やレーザー誘起蛍光法 (laser-induced fluorescence, LIF) などによって実験的に素反応が解析出来るようになったのは 1980 年代半ば以降である。複数の研究グループによって、素反応それぞれの Arrhenius equation (Eq (2)) のパラメータが求められた。

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで k は速度定数 (rate constant)、 A は頻度因子 (prefactor)、 E_a は活性化エネルギー (activation energy)、 R は気体定数、 T は絶対温度である。重要な素反応のパラメータが揃ったのは 1992 年の Ring らの報告⁶³ であり、その後、過去の結果との統廃合を進めた 1994 年の Ho らの報告⁶⁴ が現在でも標準的なパラメータとして利用されている。これらの研究を通して数十種類の素反応が明らかとなったが、その中でも特に重要な熱反応は (a) 1,1- H_2 elimination, (b) 1,2-hydrogen shift reaction, (c) silylene insertion の 3 種類であることが判明した。

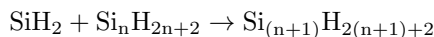
(a) 1,1- H_2 elimination



(b) 1,2-hydrogen shift reaction



(c) silylene insertion



ここで登場する SiH_2 はシリレン (silylene) と呼ばれる活性種であり、熱反応において重要な役割を担っている。

このようにして SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 の熱反応の解析は多くの研究者の手で進められ、ほぼ解明されている。その一方で Si_4H_{10} より高次の水素化ケイ素の熱反応に関しては詳細な研究例がほとんど無い。

C. 水素化ケイ素の光反応 (先行研究)

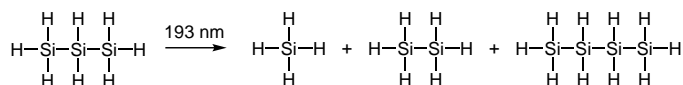
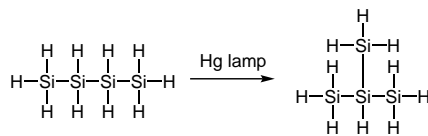
水素化ケイ素は紫外線領域に吸収を持ち、Si 数が増えるほどその吸収が長波長シフトすることが知られている (Table VI)。これは σ 共役 (sigma conjugation, σ 電子の非局在化) に起因する。

水素化ケイ素の基底一重項状態の HOMO は Si-Si 結合または Si-H 結合の σ 結合に相当する。光で励起すると、これらの結合が開裂し silyl ラジカルを生成する。例えば SiH_4 からは SiH_3 、 SiH_2 、 SiH_1 が生成し、 Si_2H_6 からは Si_2H_5 、 Si_2H_4 、 SiH_3 、 SiH_2 が生成することが実験的に確認されている^{65,66}。これらの活性種は反応性が高く、ラジカル再結合や挿入反応が速やかに進行し、最終的に中性分子が生成する。例えば Si_3H_8 からは SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_4H_{10} が生成し、 $n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ からは $i\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ が生成する (Figure 9, 10)^{67,68}。光照射によって水素化ケイ素の分子量は低下または保持されるのが一般的であり、分子量が増加することは稀である (発生した低分子量の水素化ケイ素が系外に放出されると、見かけ上の分子量は増加する。例えば $2\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_4 + \text{Si}_3\text{H}_8$ において SiH_4 を除去すれば残留物の平均分子量は上がる)。

	λ_{top} [nm]
SiH_4	141, 138, 128, 116
Si_2H_6	163, 148, 131, 125
Si_3H_8	187, 165, 133, 117.8
$n\text{-Si}_4\text{H}_{10}$	205
$i\text{-Si}_4\text{H}_{10}$	190
Si_5H_{10}	132, 120, 109, 99
Si_6H_{12}	129, 114, 106, 99
SiH_3	215-218
SiH_1	410-415
H_2SiSiH_2	329
$\text{Si}(\mu\text{-H})_2\text{Si}$	409

TABLE VI. 水素化ケイ素の UV 吸収 (実験値)⁶⁸⁻⁷³

水素化ケイ素 (Si_xH_y) の水素の一部または全部をアルキル基などで置換した有機ケイ素化合物 ($\text{Si}_x\text{H}_y\text{R}_z$, R=alkyl, aryl, ...) は、空气中で安定して扱えることもあり研究例が比較的豊富である。これらの光反応では分子量の低下や架橋が進行することが知られている⁷⁴⁻⁷⁶。dodecamethylcyclohexasilane や tetradecaethylcycloheptasilane であれば、光照射によって環の縮小 (ring contraction) が進行する (Figure 11, 12)。また poly(dialkylsilane) の場合、光照射によって Si-Si 結合が切断されるため、黄色いポリマーが徐々に退色して白くなる (photo-bleaching)。Si-Si 結合の切断を積極的に利用した、フォトレジスト材料^{77,78} やラジカル開始剤⁷⁹ も開発されている。このように有機ケイ素化合物の光反応において、低分子量化することはあっても、高分子量化することはない。

FIG. 9. Si_3H_8 の光反応⁶⁷FIG. 10. Si_4H_{10} の光反応⁶⁸ (ただし、 $i\text{-Si}_4\text{H}_{10}$ に変化するのの一部)

D. 活性種とその反応性

水素化ケイ素の熱反応や光反応では活性種が極めて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 Figure 13、Table VII に示し、それらの寿命を Table VIII に示した。なお、Si 活性種の表記は年代や文献によって若干異なるが、本文では近年の文献で使われている表記を採用した。

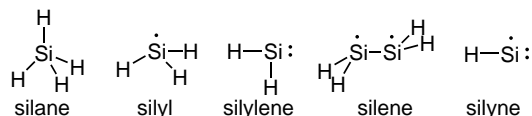


FIG. 13. Si 活性種。H が置換されることもある。例えば $\cdot\text{SiH}_2\text{SiH}_3$ は広義の silyl である。

名称	構造	スピン	ΔH_{298}° [kJ/mol]	発生
silane	SiH ₄	0	34.3±2.1	通常の状態
silyl	SiH ₃	2	200.0±2.5	光反応
silylene	SiH ₂	1	272.8±2.1	熱反応、光反応
silylene	SiH ₂	3	362.6±3.0	ほとんど生成しない
silene	H ₂ SiSiH ₂	1	n/a	SiH ₂ 異性化、二量化
silyne	SiH	2	376.6±7.1	光反応、熱反応

TABLE VII. 低分子量の水素化ケイ素の中性活性種とその生成エンタルピー ΔH_{298}° (実験値)⁸¹

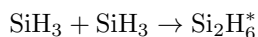
活性種	圧力 [Torr]	寿命 [μsec]
SiH ₃	750	30
SiH ₂	20~40	<0.16
	0.5~5	2
	0.5	3
	0.06	40
	0.04	30
SiH	0.5	70
	0.035~0.05	0.534

TABLE VIII. 真空中での Si 活性種の寿命 (実験値)⁸²⁻⁸⁶

1. silyl

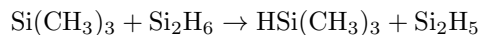
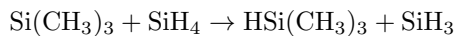
シリル (silyl) は代表的なケイ素ラジカルであり、光反応に伴う Si-Si 結合や Si-H 結合の homolytic cleavage によって生じる。silyl は不対電子を持つため ESR 活性である⁸⁷。SiH₄ や Si₂H₆ を用いたプラズマ励起化学気相成長法 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) においては SiH₃ が α -Si 膜の成長に強く関わっていることが知られているが、一方で熱反応ではあまり発生はしない。発生に必要なエネルギーが大きいためである。

silyl の反応としてよく知られているのは再結合 (radical-radical recombination) である⁸⁸。



Si_2H_6^* は vibrational hot disilane であり、これは他の分子と衝突してエネルギーを失うことですぐに（通常の） Si_2H_6 になる。

また、silyl は別分子の H を引き抜く（metathetical reaction）。よく調べられているのは trimethylsilyl ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) の反応である^{89,90}。



SiH_3 と Si_2H_6 との metathetical reaction の速度を実測した報告はないが、反応速度は $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ よりも若干速いと推測されている⁹¹。

2. silylene

シリレン (silylene) は diradical であり、熱反応または光反応で生じることがよく知られている。silylene には一重項と三重項の状態が知られているが、通常は低エネルギーの一重項として存在する (Table VII)。このため ESR 不活性である。寿命が極めて短いために、検出にはパルスレーザーを用いたレーザー誘起蛍光 (laser induced fluorescence, LIF) 法などが必要となる。立体的、電子的に保護して安定化した silylene はいくつか単離されている⁹² が、これらは例外であり、通常の silylene は単離できない。

silylene を生成する代表的な反応は、熱反応として 1,2-hydrogen shift reaction および 1,1- H_2 elimination、光反応として chain abridgement および 1,2-Si shift reaction、化学反応として金属 Mg による dibromosilane の還元および silacyclopropane の熱分解が知られている。1,2-hydrogen shift reaction は比較的低いエネルギー（200~250 kJ/mol）で進行するため、特に hydrosilane の熱分解反応では重要な反応である (Figure 14)^{60,93,94}。1,1- H_2 elimination はそれと比較すると若干高いエネルギー（230~270 kJ/mol）を要するが、それでも Si-Si 結合の homolytic cleavage（300 kJ/mol 以上）よりも低いエネルギーで済むため、熱反応では無視できない。また、 SiH_4 の熱分解は 1,1- H_2 elimination で進行する⁹⁵。chain abridgement や 1,2-Si shift reaction は短波長の紫外線（一般に $\lambda < 300 \text{ nm}$ ）を照射した際にも発生しうる (Figure 15)。環状ケイ素化合物で chain abridgement が進行すると環が縮小する。ただしこの反応は高いエネルギーが必要なため、短波長でなければ進行しない。

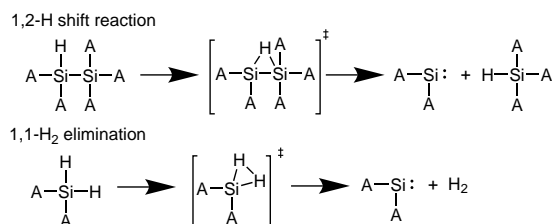


FIG. 14. 1,2-hydrogen shift reaction と 1,1- H_2 elimination. A は任意の原子

silylene の特徴的な反応は σ 結合に対する挿入反応であり、これは極めて速やかに進行する (Figure 16)。Si-H 結合、H-H 結合、N-H 結合、P-H 結合、O-H 結合、S-H 結合、F-H 結合、Cl-H 結合に対する挿入反応がよく知られている。このうち Si-H 結合への silylene の挿入反応は、 SiH_4 を用いた CVD 中にオリゴマー $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ が生成する機構として重要である。はじめに silylene の空 p 軌道に Si-H 結合の電子が配位し、そのあとで silylene の lone pair が Si に供与され、Si-Si 結合が形成される。この挿入反応の活性化エネルギーを実験的に求めると -2~-4 kJ/mol 程度の値となる。これは中間体 (silylenoid) の存在を示唆している⁹⁶。計算においても、複数の中間体の存在が示唆されている⁹⁷。いずれにしても、この挿入反応にはほとんどエネルギー障壁がないため、反応は極めて早い。Table VIII に示したように高真空中ですら SiH_2 の寿命が μsec オーダーであるのは、反応性の高さが原因である。

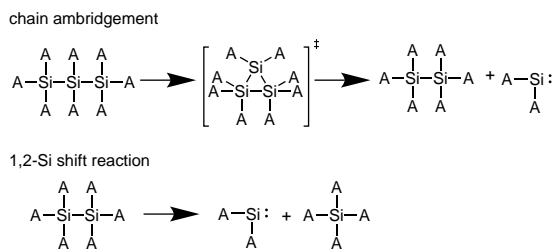


FIG. 15. chain ambridgement と 1,2-Si shift reaction。A は任意の原子

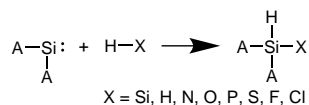
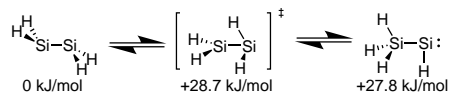


FIG. 16. silylene の挿入反応。A は任意の原子

3. silene

H_2SiSiH_2 はシレン (silene) またはジシレン (disilene) と呼ばれる活性種である。形式的に $\text{Si}=\text{Si}$ 二重結合として表記されることも多いが、実際は電子が局在化しており二重結合は形成しない (diradical である)。同族元素である炭素は安定な $\text{C}=\text{C}$ 二重結合を形成するのとは対照的である。(嵩高い置換基で silene を保護することで単離した報告⁹⁸はあるが、一般的な silene は単離できない)。通常 silene は singlet であるため ESR 不活性である。

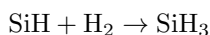
silene は主に silylene の異性化や二量化で生じる (Figure 17)。また cyclotrisilane の光分解によっても silene が生成する。

FIG. 17. silene と silylene の異性化⁹⁹。エネルギーは CCSD(T)/cc-pVTZ による計算値

olefine と [2+2] 環化付加反応または [2+2+2] 環化付加反応を起こすことも知られている¹⁰⁰。

4. silyne

SiH はシリン (silyne) と呼ばれる。古い文献ではシリリジン (silylidyne) の表記も見られる。silyne は ArF 等のエキシマーレーザーによる水素化ケイ素の分解で生成し、また PECVD の際にも生成する事が知られている活性種であるが、反応性が高いこともあり、他の活性種と比較すると研究は進んでいない。 $\text{Si}-\text{H}$ 結合や $\text{H}-\text{H}$ 結合に対して挿入反応を起こすことは分かっている。



III. 水素化ケイ素の光重合

A. 背景

シクロペンタシラン (CPS) またはシクロヘキサシラン (CHS) に光照射すると重合が進行し、polyhydrosilane が得られる。この polyhydrosilane を有機溶媒で希釈したものが液体シリコンインクであり、これを塗布し加熱することによって a-Si 薄膜を作製することができる (Figure 18) ^{3,22,39}。

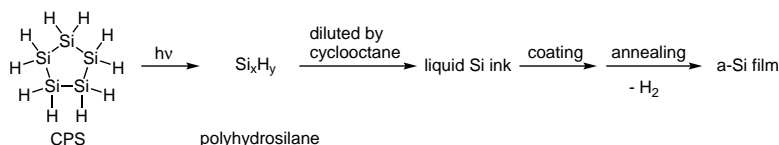


FIG. 18. CPS を原料にした液体シリコンインク (liquid Si ink) の調製と、a-Si 膜の作製

この手法において均一かつ緻密な a-Si 膜を得るためには、適切な分子量分布を有する polyhydrosilane を重合することが不可欠である。これは polyhydrosilane の分子量によって、インクの濡れ性や凝集物の発生度合いが変わるためである。分子量の低い polyhydrosilane は濡れ性が悪く、例えば熱酸化膜付き Si 基板に塗布すると塗布膜が凝集してしまうため、均一な a-Si 膜は得られない。一方、分子量の高すぎる polyhydrosilane を用いると、有機溶媒に対する溶解性が低いため凝集物が析出しやすくなり、均一な a-Si 膜は得られない。これまでの検討の結果、CPS モノマーに $\lambda = 365\text{nm}$ の光を照射して得られる重量平均分子量 10^4g/mol 前後の polyhydrosilane が液体シリコンインクとして好適であることが分かった。

しかしながら、CPS や CHS の光重合速度は製造ロットによって大きく変動するために、そのような分子量分布の polyhydrosilane を得るための重合条件は安定しなかった。重合速度が変動する原因はこれまで分かっておらず、このため、実験者が経験に基づき毎回微調整しながら光重合を実施してきた。実用化を進めるには、同一の重合条件で再現性良く塗布に適した polyhydrosilane が得られることが不可欠であり、このためには光重合の機構を解明し、反応を制御する必要があった。

ところが、これまで水素化ケイ素の光重合は前例がなく、まったく反応機構は分かっていなかった。一般的な有機ケイ素化合物 ($\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$, R=alkyl, aryl) に光を照射した際に進行するのは、分子量増加ではなく、分子量減少である。特に分子量の高い有機ケイ素ポリマーを太陽光にさらすと分子量が下がるという現象は古くから知られていた。光によって Si-Si 結合開裂が進行するためである。

研究初期に想定していた反応機構は、光による Si-Si 結合開裂で Si ラジカルが生成し、これが連続的に再結合することで高分子を形成するというモデルであった (Figure 19)。しかし、この旧来のモデルでは実験結果の多くを説明できない。その一つが、CPS 光重合の波長依存性である。 $\lambda=365\sim 390\text{ nm}$ における CPS の吸光度は極めて小さいにもかかわらず、重合が順調に進み分子量は増加する。一方で $\lambda=254\text{ nm}$ は CPS の吸光度は高いにもかかわらず、重合はほとんど進まず分子量もほとんど増加しない。また、光重合生成物は球状高分子であることが実験的に判明しているが、旧来モデルでは直鎖状生成物しか生成しないことになっている。

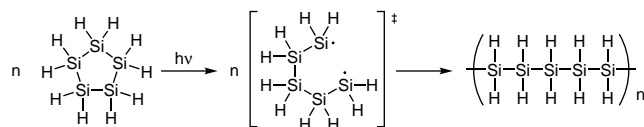


FIG. 19. 旧来の CPS 光重合モデル (現象を説明できない)

このように光重合の解明および制御は避けて通ることが出来ない問題であった。そこで今回、実験と計算に基づき、これらの課題に取り組んだ。

B. 実験

1. 原料と使用設備の概要

CPS は (株) トリケミカル研究所によって製造された物を、CHS は (株) 日本触媒によって製造された物を用いた。それぞれ使用前に減圧蒸留した。

CPS、CHS およびそのポリマーはいずれも酸素と反応するため、すべての操作は N_2 雰囲気グローブボックス内で実施した (O_2 、 H_2O ともに 1 ppm 以下)。

光重合用の光源としてはキセノンランプ LAX-303(朝日分光)を用いた。バンドパスフィルタ(朝日分光。中心波長 $\lambda = 254, 313, 365$ または 390 nm、半値幅 10 nm)を用いて、目的の波長のみを重合に利用した。またこのときの出力は、紫外線積算光量計 UIT-250(ウシオ電機)でモニターしながら、 15 mW/cm^2 になるよう調整した。

重合の進行は gel-permeation chromatography (GPC) によって分析した。キャリアとして cyclohexene (東京化成、流量 1 mL/min) を用いて有機溶媒系 GPC カラム Shodex KF-805L(昭和電工)により成分を分離し、多角度レーザー光散乱検出器 Dawn Heleos(Wyatt Technology)、粘度検出器 ViscoStar-II (Wyatt Technology) および示差屈折率検出器 Optilab rEX (Wyatt Technology) で分析した。示差屈折率計のクロマトグラムからはモノマー量を算出した。ピーク分離にはガウス関数 (Eq(3)) を使用し、エクセルのソルバー機能 (準ニュートン法による最小値探索) を用いてフィッティングした。

$$f(t) = a \cdot \exp\left(-\frac{(t-b)^2}{2c^2}\right) \quad (3)$$

ここで a はピーク強度、 b はクロマトグラムの retention time [min]、 c^2 は分散である。なお、ピーク強度 a と試料中のモノマー濃度が比例することは予め確認済みである。

多角度レーザー光散乱検出器 (Multi Angle Light Scattering, MALS) のデータからは絶対分子量を得た。また粘度検出器のデータからは Mark-Houwink-桜田式のプロットを取得し、ここから高分子の分子形状を判定した。

2. CPS および CHS の可視紫外吸収スペクトル測定

初めに、遮光保存状態での可視紫外吸収スペクトルの変化を測定した。CPS および CHS をグローブボックス中で蒸留し、遮光状態で室温 ($T=23-24$ °C) で保存した。一定時間おきにそこから 0.2 mL をサンプリングしてスクリーキャップ付き石英セル S15-UV-1 (GL Sciences Inc.、光路長 $l=0.1 \text{ cm}$) に充填し、密封し、測定試料とした。測定試料をグローブボックスから取り出し、速やかに紫外可視分光光度計 V-630(日本分光)によって $\lambda = 700 \rightarrow 190 \text{ nm}$ の範囲で、スキャン速度 200 nm/min にて可視紫外吸収スペクトルを測定した。測定で得た吸光度 A は、モル吸光係数 $\epsilon[\text{mol}^{-1}\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}]$ に換算した。 $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ の関係 (Lambert-Beer law) があり、モル濃度 c は CPS は 6.40 mol/L 、CHS は 5.37 mol/L であり、またセルの光路長 $l=0.1 \text{ cm}$ である。

次に、光照射時の可視紫外吸収スペクトルの変化を測定した。蒸留済みの CPS($500 \mu\text{L}$) をメカニカルピペットで計り採り、ホウケイ酸ガラス瓶 (アズワン製スクリー管瓶 No.1、開口部 $\phi 7.2 \text{ mm}$ 、胴径 $\phi 16.5 \text{ mm}$ 、容量 4 mL) に入れた。磁気攪拌子を入れ、容器の蓋を閉めた後に、攪拌をしながら光照射 ($\lambda=365 \text{ nm}$, 1 mW/cm^2) を実施した。30 min 毎にガラス瓶内の液体 ($200 \mu\text{L}$) をメカニカルピペットでサンプリングし、スクリーキャップ付き石英セル S15-UV-1 (GL Sciences Inc.、光路長 $l=0.1 \text{ cm}$) に充填し、可視紫外吸収スペクトルを測定した。残った物質は引き続き光照射を継続し、累計 120 min まで測定した。

3. CPS および CHS の光重合

CPS または CHS(500 μL) をメカニカルピペットで計り採り、ホウケイ酸ガラス瓶 ($\lambda=313\sim 390$ nm。アズワン製スクリー管瓶 No.1、開口部 ϕ 7.2 mm、胴径 ϕ 16.5 mm、容量 4 mL) または石英セル ($\lambda=254$ nm のみ。GL Sciences 製スクリーキャップ付石英セル S15-UV-10、光路長 1.0 cm、容量 3.5 mL) に入れた。磁気攪拌子を入れ、容器の蓋を閉めた後に、攪拌をしながら光照射を実施した。一定時間照射後、容器内の液体 (5 μL) をメカニカルピペットで計り採り、これを cyclohexene (200 μL) で希釈し、GPC で分析した。残った物質は引き続き光照射を継続した。

4. polyhydrosilane 添加を伴った光重合

CPS または CHS(500 μL) をメカニカルピペットで計り採り、ホウケイ酸ガラス瓶 (アズワン製スクリー管瓶 No.1、開口部 ϕ 7.2 mm、胴径 ϕ 16.5 mm、容量 4 mL) に入れた。事前に重合しておいた polyhydrosilane (25 μL , 5 vol%相当) をメカニカルピペットで計り採って、上記モノマーに添加した。磁気攪拌子を入れ、蓋を閉めた後に、攪拌をしながら光照射を実施した。一定時間経過後、ガラス瓶内の液体 (5 μL) をメカニカルピペットで計り採り、これを cyclohexene (200 μL) で希釈し、GPC で分析した。

5. 活性種トラップ剤添加を伴った光重合

CPS(500 μL , 3.2 mmol) をメカニカルピペットで計り採り、ホウケイ酸ガラス瓶 (アズワン製スクリー管瓶 No.1、開口部 ϕ 7.2 mm、胴径 ϕ 16.5 mm、容量 4 mL) に入れた。さらに triethylsilane (510 μL , 3.2 mmol) をメカニカルピペットで計り採って添加した。磁気攪拌子を入れ、蓋を閉めた後に、攪拌をしながら $\lambda=365$ nm で光照射を実施した。一定時間経過後、ガラス瓶内の液体 (5 μL) をメカニカルピペットで計り採り、これを cyclohexene (200 μL) で希釈し、GPC で分析した。

また比較のために、CPS(500 μL) に cyclohexane(510 μL) を加え、同様の条件で光照射および GPC 測定を実施した。

6. 光重合体の分析

CPS ポリマーの形状を推測するために、核磁気共鳴 (^1H NMR および ^{29}Si NMR) で分析した。前述の手順で CPS に $\lambda=365$ nm を照射して重合し、CPS が消費されたことを確認した後、光重合体を toluene-d8 で希釈し、NMR サンプルチューブに封入した。核磁気共鳴装置 AVANCE III (Bruker BioSpin Inc.) を用いて ^1H NMR(400 MHz) および ^{29}Si NMR(80 MHz) を測定した。

7. 励起状態および遷移状態の計算

水素化ケイ素およびその活性種の吸収スペクトルを、時間依存密度汎関数法 (time dependent density functional theory, TD-DFT) を用いて計算した。ソフトウェアは Gaussian 09 を用いた¹⁰¹。汎関数には B3LYP を、基底関数系には 6-311++G**を用いた。対象とした分子は CPS、CHS、 Si_5H_9 ラジカル、 Si_6H_{11} ラジカルである。各分子の安定構造を計算し、その基底状態 (singlet) から第一励起状態 (singlet) への遷移を計算した。遷移の波長 $L(n)$ および振動子強度 $f(n)$ ($n = 1, \dots, 20$) 取得し、これを半値幅=10 nm のローレンツ関数を用いてスペクトルとした。具体的には、波長 λ [nm] における吸収 $I(\lambda)$ は Eq(4) で算出した。

$$I(\lambda) = \sum_{n=1}^{20} \frac{f(n)}{4(\lambda - L(n))^2/10^2 + 1} \quad (4)$$

C. 結果

1. CPS、CHS の可視紫外吸収スペクトル

CPS および CHS の UV-Vis を Figure 20, 21 に示した。蒸留直後の純粋な CPS および CHS はそれぞれ $\lambda > 300$ nm, > 280 nm の光を吸収しないことがわかる。一方で、それを室温 (23-24°C) で保管すると時間の経過とともに吸収は徐々に長波長シフトした。長期間保存したものは $\lambda=365$ nm にも吸収を持つことがわかる。これら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 (CPS、CHS の熱反応の詳細は Section IV で扱う)。

CPS に $\lambda=365$ nm を照射した際の UV-Vis を Figure 22 に示した。なお、これら $t=30, 60, 90, 120$ min における重合試料の重量平均分子量 M_w はそれぞれ $1.0 \times 10^4, 3.0 \times 10^4, 3.3 \times 10^4, 4.5 \times 10^4$ g/mol であった。平均分子量の高いものほど長波長側に吸収を持っており、特に分子量の大きな polyhydrosilane は $\lambda=390$ nm にも吸収を持つことがわかる。ケイ素の連鎖を持つ化合物は Si 数が増加するほど σ 共役 (σ conjugation) の影響で吸収が長波長側にシフトする⁷⁴ことが知られており、polyhydrosilane もその例外ではない。

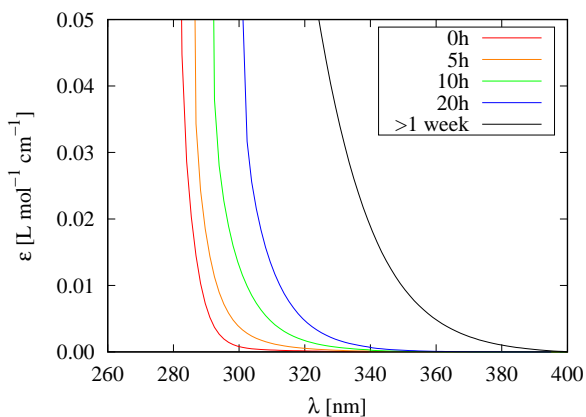


FIG. 20. CPS の可視紫外吸収スペクトル。
保管は室温、窒素雰囲気、遮光条件

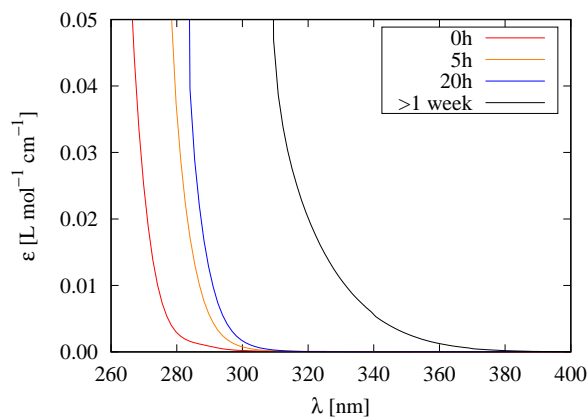


FIG. 21. CHS の可視紫外吸収スペクトル。
保管は室温、窒素雰囲気、遮光条件

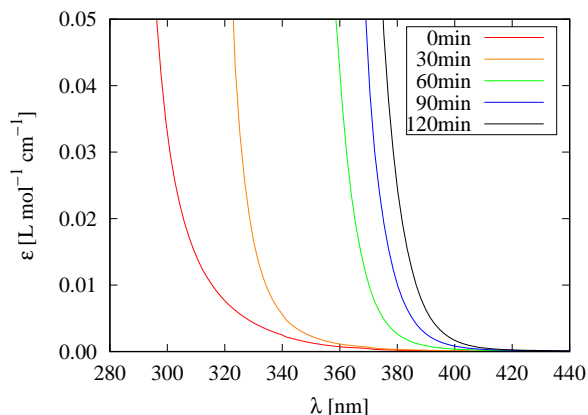


FIG. 22. $\lambda=365$ nm, $1 \text{ mW}/\text{cm}^2$ を照射した CPS の可視紫外吸収スペクトル。 $t=30, 60, 90, 120$ min における重量平均分子量 M_w はそれぞれ $1.0 \times 10^4, 3.0 \times 10^4, 3.3 \times 10^4, 4.5 \times 10^4$ g/mol (MALS による絶対分子量)

2. CPS の光重合

CPS に $\lambda = 254, 313, 365, 390$ nm の光を照射した際の、残存 CPS モノマー量の変化を Figure 23 に、重量平均分子量 M_w の変化を Figure 24 に示した。波長 λ [nm] におけるモノマー消費速度 $v(\lambda)$ は CPS の場合、 $v(313) > v(365) > v(390) > v(254)$ だった。Figure 20 に示したように、短波長ほど CPS の吸光度は高くなるが、その一方で、短い波長では CPS の光重合はほとんど進まず分子量も CPS ダイマー程度までしか上がっていない。これに対して、CPS の吸光度が低い $\lambda=365, 390$ nm では、初期の重合速度こそ速くないものの、後半で重合が加速し分子量が伸びる傾向が見られた。

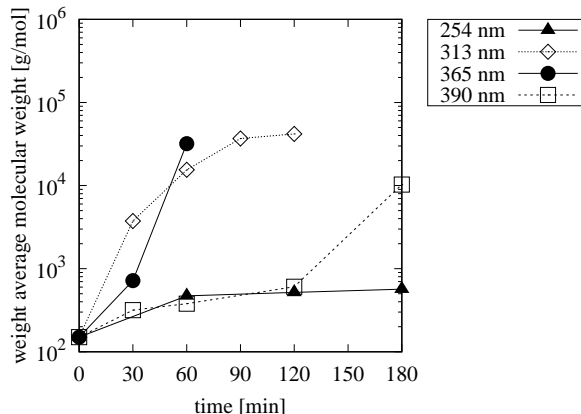
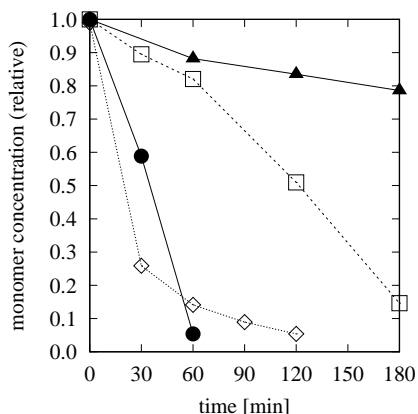


FIG. 23. 純粋な CPS の光重合におけるモノマー残量の変化 FIG. 24. 純粋な CPS の光重合における重量平均分子量の変化

3. polyhydrosilane の添加の影響

前述のように、CPS および CHS は遮光状態でも熱反応により徐々にオリゴマーを生成し、光吸収が長波長シフトする。この微量のオリゴマーが光重合の速度に影響を及ぼしていると予想した。そこで、予め重合しておいた polyhydrosilane を CPS に微量添加し、光重合を試みた。その結果を Figure 25, 26 に示した。 $\lambda=365, 390$ nm では予想通り大幅に重合速度が向上したが、一方で $\lambda=313, 254$ nm ではほとんど効果がなかった。また、照射波長 λ が長いほど最終的に到達する分子量が大きくなる傾向があった。

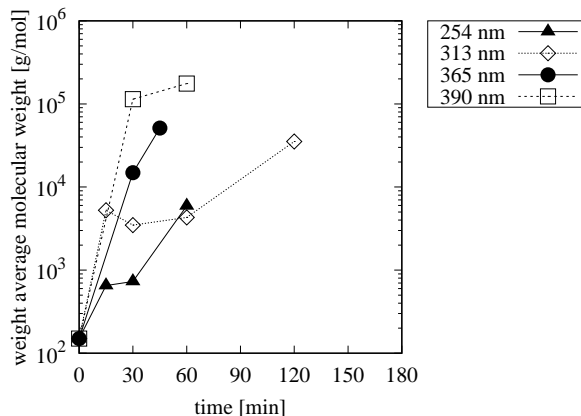
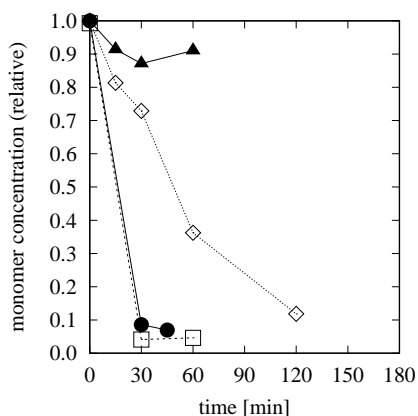


FIG. 25. CPS にポリマー (10 vol%) を添加した際の光重合におけるモノマー残量の変化

FIG. 26. CPS にポリマー (10 vol%) を添加した際の光重合における重量平均分子量の変化

4. 活性種トラップ剤の影響

トリエチルシラン ($(C_2H_5)_3SiH$) は silylene とは速やかに反応して失活させるが、その一方で silyl ラジカルとは反応しないことが知られている。このため、トリエチルシランの添加の有無で大幅に反応速度が変化すれば silylene が関与していると推定される^{60,102}。

CPS にトリエチルシランを添加した後に $\lambda = 365\text{nm}$ で光重合を実施した結果を Figure 27, 28 に示した。また、比較のために (silylene とは反応しない) シクロヘキサンを添加して同一濃度まで希釈した際の光重合の結果も併せて示した。

トリエチルシランを添加すると明らかに重合が阻害されている。また、トリエチルシランが消費された後の重合速度は、シクロヘキサン希釈と概ね同等である。このことから、重合反応に silylene が関与していることが分かる。旧来モデル (Figure 19) では活性種として silyl ラジカルのみを想定していたが、この結果から、silylene も関与していることが示唆された。

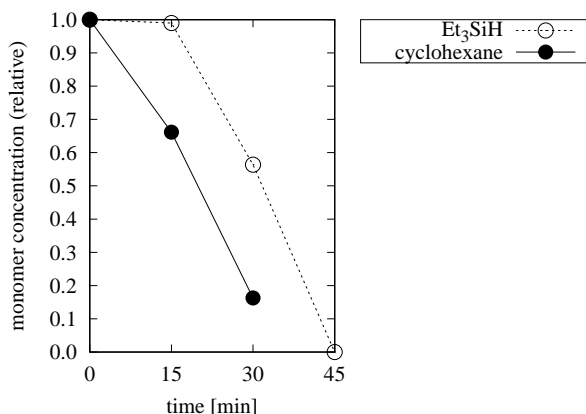


FIG. 27. CPS にトリエチルシラン (1 equiv.) を添加した際の光重合におけるモノマー残量の変化

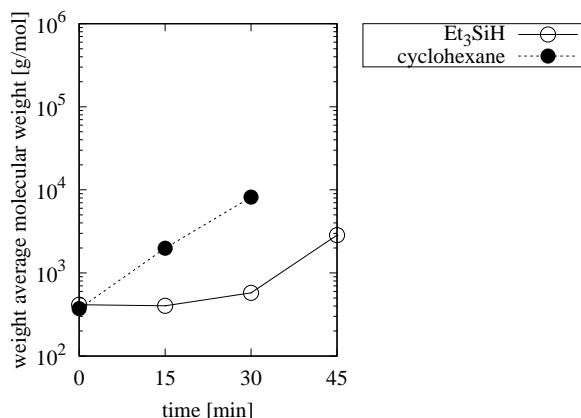


FIG. 28. CPS にトリエチルシラン (1 equiv.) を添加した際の光重合における重量平均分子量の変化

5. CHS の光重合

CPS との比較のために CHS の光重合を実施した (Figure 29, 30)。CHS の吸収は CPS よりも短波長側にあることから予測されるとおり、 $\lambda = 365 \sim 390\text{ nm}$ では重合が極めて遅かった。一方で、光照射前に予め polyhydrosilane (10 vol%) を添加すると、光重合はスムーズに進行した。照射波長の影響や重合速度に多少の差はあるものの、最終的に得られる高分子の分子量分布は概ね CPS と同様だった。

6. CPS ポリマーの構造の分析

CPS 光重合体の構造を NMR と GPC で分析した。CPS ポリマーの NMR 実測値を Figure 31-34 に示した。¹H NMR では 6 つのシャープなピーク $\delta = 3.03$ (quin, $J = 3.51\text{ Hz}$), 3.14 (s), 3.18 (quin, $J = 3.76\text{ Hz}$), 3.25 (t, $J = 3.76\text{ Hz}$), 3.29 (t, $J = 3.76\text{ Hz}$), 3.30 (t, $J = 3.76\text{ Hz}$) ppm と、 $\delta = 3.0 \sim 4.2\text{ ppm}$ にブロードなピークが検出された。このシャープなピークのカップリング定数から判断すると、分裂はいずれも H-Si-Si-H のカップリング由来である。Table IX から判断すると、 $\delta = 3.03\text{ ppm}$ は SiH_1 、それ以外のシャープなピークは SiH_2 または SiH_3 である。

またブロードなピークはかなり低磁場まで広がっている。 SiH_1 や SiH_0 に隣接するピークは低磁場シフトすることから、ブロードなピークは SiH_1 や SiH_0 の近辺の SiH_3 や SiH_2 であると推測される。

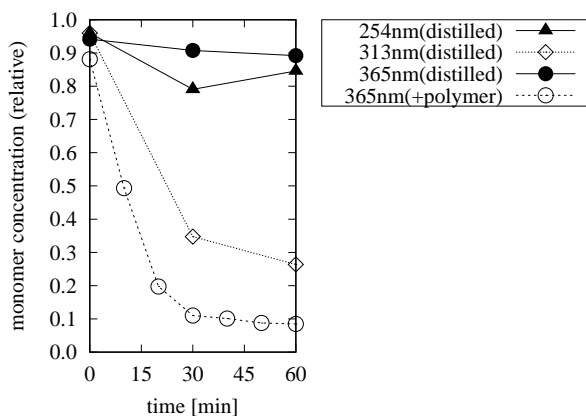


FIG. 29. CHS 光重合時のモノマー濃度変化

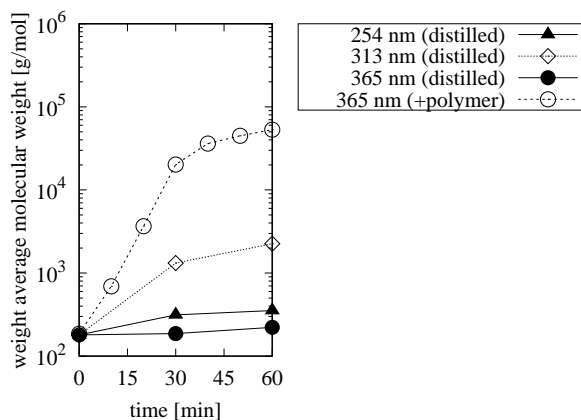


FIG. 30. CHS 光重合時の重量平均分子量変化

^{29}Si NMR では $\delta = -111.98, -107.74, -103.31, -99.33, -99.20, -98.93$ ppm にピークが検出された。Si NMR ではピーク強度は $\text{SiH}_3 > \text{SiH}_2 > \text{SiH}_1 > \text{SiH}_0$ であるので、これと Table IX から、 $\delta = -111.98, -107.74$ ppm は SiH_2 、 $-103.31, -99.33, -99.20, -98.93$ ppm は SiH_3 である。

これらの結果から分かるように、CPS ポリマーは SiH_2 だけでなく、多数の SiH_3 や SiH_1 も有している。この結果は CPS ポリマーが多数の分岐を持つ事を示している。

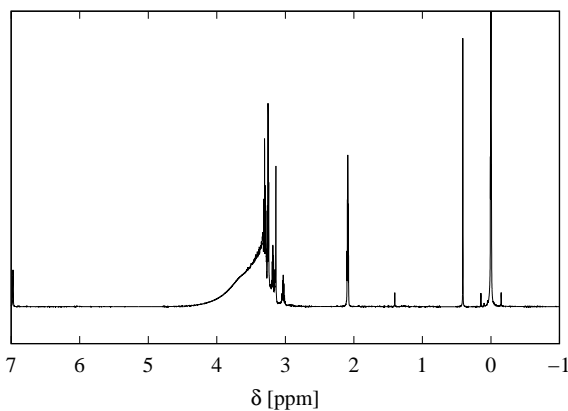


FIG. 31. CPS polymer の ^1H NMR(400 MHz, toluene-d8). $\delta = 0$ ppm は基準物質 (tetramethylsilane)、2.1 および 7.0 ppm は toluene-d8 の残留ピーク

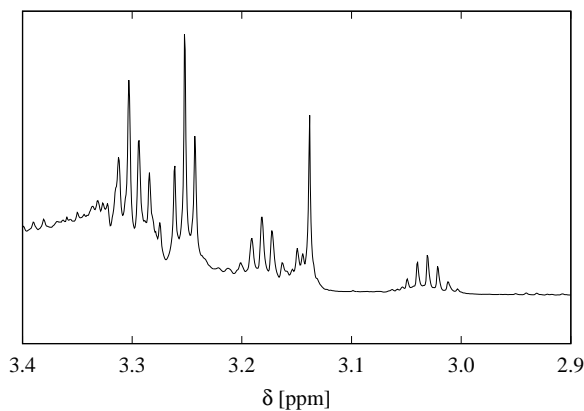


FIG. 32. CPS polymer の ^1H NMR(400 MHz, toluene-d8)

固有粘度 $[\eta]$ と分子量 M の間には Mark-Houwink-桜田の式 ($[\eta] = kM^a$) が成り立つことが経験的に知られており、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、 $0.5 < a < 0.8$ のとき分子はフレキシブル、 $a < 0.5$ のとき分子は球状である¹⁰³。CPS および CHS の重量平均分子量 M_w と a の関係を Figure 35, 36 に示した。これらは様々な波長 ($\lambda = 254 \sim 390$ nm) と時間 ($t = 0 \sim 10$ h) の組み合わせで重合した結果をプロットした物である。重合波長 λ の影響は見られず、いずれの場合も分子量の低い光重合初期は $a = 0.6 \sim 1.0$ 程度であり、重合の進行とともに小さくなり、最終的には $a = 0.2 \sim 0.3$ に収束した。また、CPS と CHS で差は見られなかった。

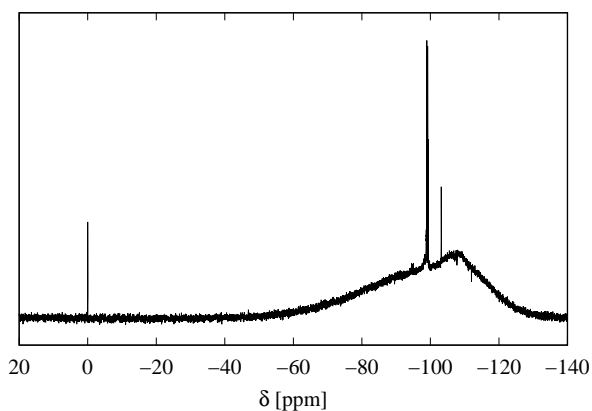


FIG. 33. CPS polymer の ^{29}Si NMR(80 MHz, toluene-d8). $\delta = 0$ ppm は基準物質 (tetramethylsilane)、 $-70\sim-130$ の拡大 ppm のベースラインの乱れはサンプル管由来

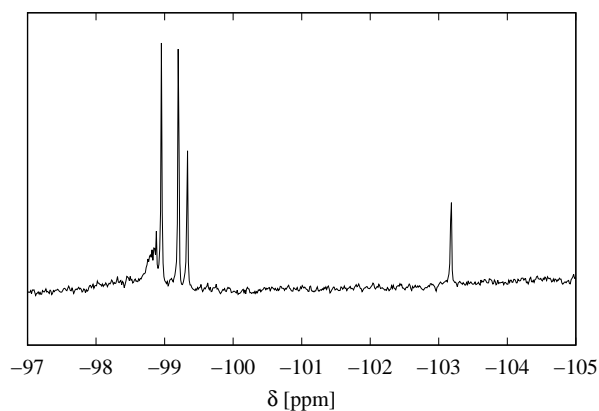


FIG. 34. CPS polymer の ^{29}Si NMR(80 MHz, toluene-d8)

核種	hydrosilane 構造	部位	δ [ppm]
^1H	linear, branched	SiH_3	3.3~3.4
		SiH_2	3.2~3.3
		SiH_1	3.0 前後
	cyclic	SiH_2	3.3~3.5
		SiH_1	2.9~3.2
^{29}Si	linear, branched	SiH_3	-85~-100
		SiH_2	-95~-110
		SiH_1	-120~-125
		SiH_0	-160 前後
	cyclic	SiH_2	-90~-110
		SiH_1	-105~-120
		SiH_0	-160 前後

TABLE IX. hydrosilane の chemical shift δ の目安

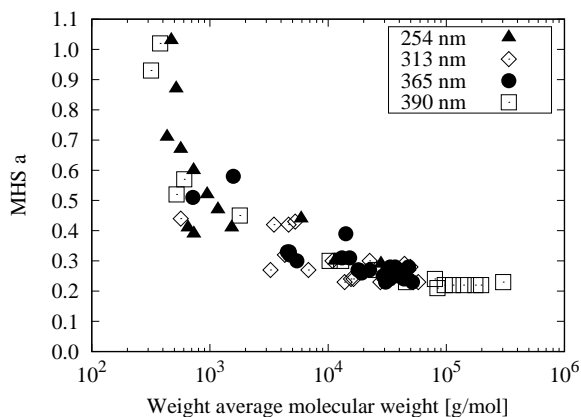


FIG. 35. CPS ポリマーの重量平均分子量 M_w と Mark-Houwink-桜田式の a 。
凡例の値は重合波長 λ

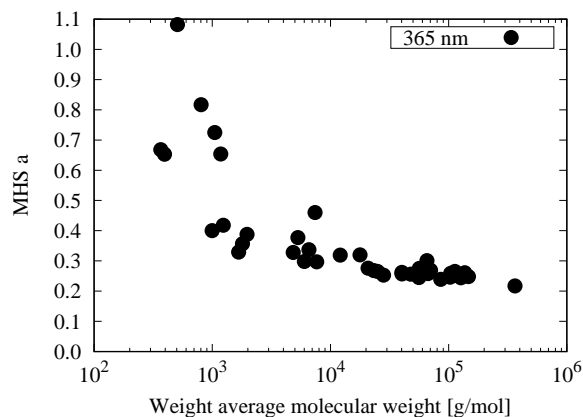


FIG. 36. CHS ポリマーの重量平均分子量 M_w と Mark-Houwink-桜田式の a 。
重合波長 $\lambda = 365\text{nm}$

7. 活性種の吸光スペクトルの計算結果

有機化合物の励起を計算する手法の一つとして、時間依存密度汎関数 (time dependent density functional theory, TD-DFT) 法が知られている。この手法で CPS、CHS およびその活性種の吸収スペクトルを計算した (Figure 37, 37)。CPS および CHS は $\lambda > 250$ nm に吸収を持たないが、水素原子が 1 つ外れた Si_5H_9 ラジカルおよび Si_6H_{11} ラジカルは $\lambda = 400$ nm 程度まで吸収を持つことも分かった。Section II の Table VI に示した通り、Si ラジカルは中性のケイ素化合物よりも長波長側に吸収を持つことは実験的に知られており、矛盾しない。また、これらの低エネルギーでの励起は $\text{Si-Si}\sigma \rightarrow \text{Si-Si}\sigma^*$ に相当することも分かった (Figure 39, 40)。

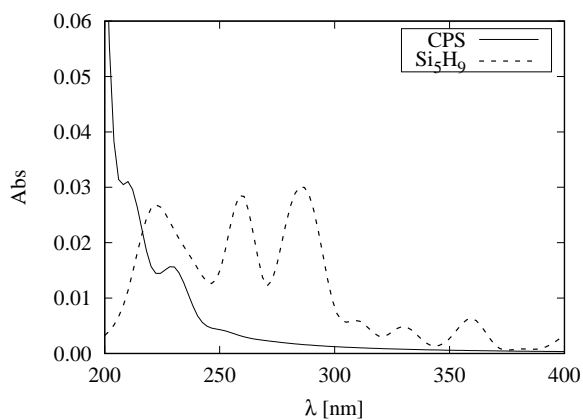


FIG. 37. CPS および Si_5H_9 ラジカルの可視紫外吸収スペクトル (計算値)

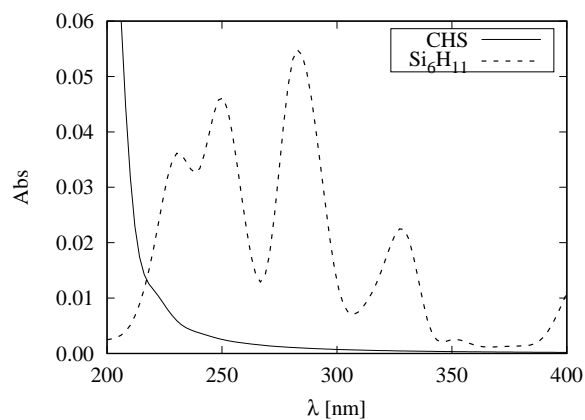


FIG. 38. CPS および Si_6H_{11} ラジカルの可視紫外吸収スペクトル (計算値)

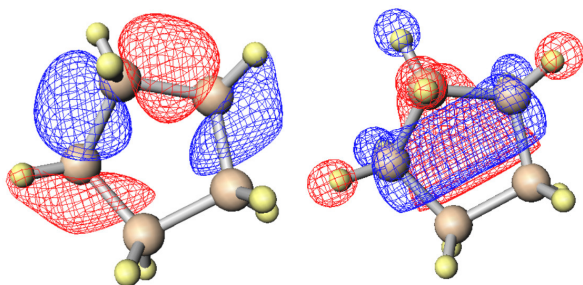


FIG. 39. CPS の軌道 : (左) $\text{Si-Si}\sigma$ (HOMO)、(右) $\text{Si-Si}\sigma^*$ (LUMO)

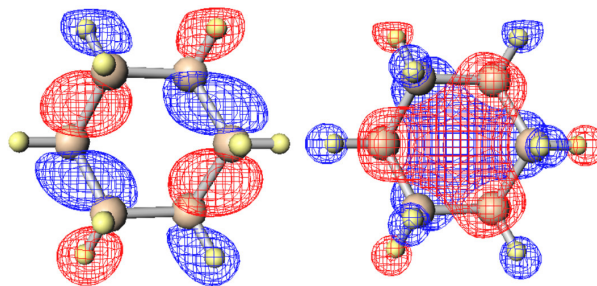


FIG. 40. CHS の軌道 : (左) $\text{Si-Si}\sigma$ (HOMO-1)、(右) $\text{Si-Si}\sigma^*$ (LUMO+1)

D. 考察

CPS 光重合の反応機構として、多段階で進行する機構を提案する。波長によって多少経路が異なるため、まずは $\lambda = 365, 390$ nm に関する機構を述べ、その後で 254, 313 nm に関する機構を述べる。なお、ここでは CPS のみ示すが、CHS も同等の機構で反応する。

1. $\lambda = 365 \sim 390$ nm における光重合

純粋な CPS は $\lambda = 365, 390$ nm にほとんど吸収を持たないが、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側にシフトすることは Figure 20 に示した通りである（熱反応の詳細は Section IV で述べる）。これらの結果から、 $\lambda = 365 \sim 390$ nm 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（またはポリマー）である。CPS モノマーに微量のポリマーを添加した場合、 $\lambda = 365, 390$ nm における光重合が著しく加速されることも、分子量の高い成分の光吸収が重合に寄与していることを示唆している。

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 (Figure 41)。CPS 製造ロットごとに重合速度が異なるのも、混入しているオリゴマーの量が異なるためである。

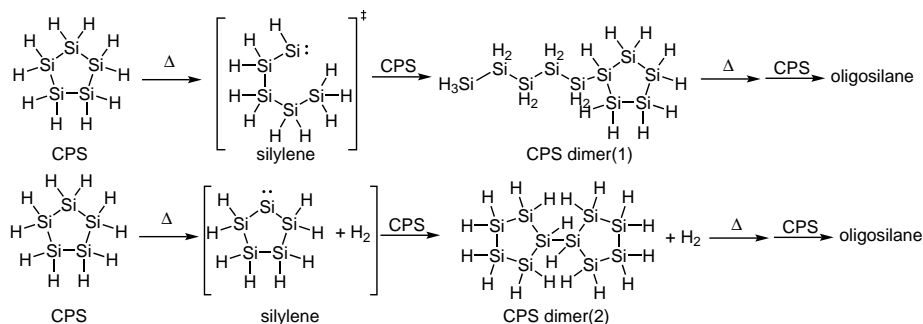


FIG. 41. 反応 (A) : 熱反応によるオリゴマーの生成。(上)1,2-hydrogen shift reaction による silylene 生成、(下) 1,1-H₂ elimination による silylene 生成

一般の水素化ケイ素と同様、CPS オリゴマー（またはポリマー）が光を吸収すると Si-Si 結合開裂が進行し silyl ラジカルを生成する (Figure 42)。重合初期の系内に最も多い分子は CPS モノマーであることから、その silyl 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 ラジカルが生成する。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¹⁰⁴。

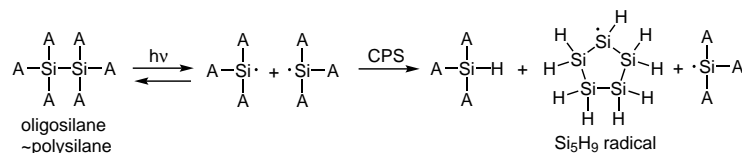
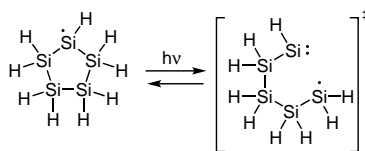


FIG. 42. 反応 (B1) : 光反応による Si-Si 結合の開裂と radical transfer。A = H or Si

Figure 37 に示した通り、Si₅H₉ ラジカルの光吸収は CPS モノマーよりも長波長側にあり、 $\lambda = 365, 390$ nm を吸収することができる。光吸収による Si-Si 結合開裂によって silylene を生成する (Figure 43)。

silylene が CPS の光重合に関与していることは Figure 27 に示した。silylene 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 0 であり、このため反応に選択性はなく、衝突した Si-H 結合と無差別に反応する。

FIG. 43. 反応 (C1) : 光反応による Si_5H_9 radical の開環反応

重合初期は系内に CPS モノマーが多数存在するため、silylene は CPS と反応して CPS 二量体が生成する (Figure 44)。重合中期は CPS が減るため、silylene は系内のポリマーとも反応するようになる (Figure 45)。このとき、ポリマーの末端 Si-H 結合と反応すると直鎖ポリマーが生成し、ポリマーの内部 Si-H 結合と反応すると分岐ポリマーが生成する。ポリマーの Si-H 結合の数は (内部 Si-H) > (末端 Si-H) であるので、確率的に分岐ポリマーの生成が優勢になる。このことは、反応の進行とともに光重合生成物が球状に近付き、最終的に多数の分岐を持つポリマーになるという実験結果と一致する。

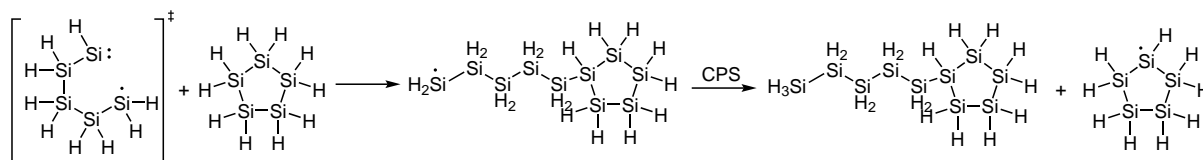


FIG. 44. 反応 (D1) : silylene と CPS の反応

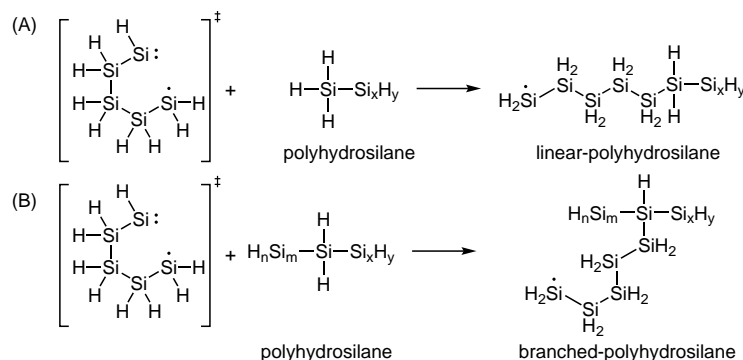


FIG. 45. 反応 (D2) : silylene と polyhydrosilane の反応 : (a) 末端 Si-H 結合との反応、(b) 内部 Si-H 結合との反応

重合後期になると CPS モノマーがほとんど残存しないため、反応の組み合わせが変わる。光照射によって発生した silyl ラジカルは別のポリマーの水素を引き抜くことでラジカルが移動する (Figure 46)。非環状ポリマーの silyl ラジカルが光を吸収すると、Si-Si 結合開裂を伴い、新たな silylene と silyl が生成する。

重要なことは、非環状ポリマーの Si-Si 結合開裂では必ず分子量が低下するという点である。生成した silylene が別の分子と反応することで分子量は回復するが、系全体の平均分子量はほとんど変化しない。

ここでは簡単なモデルとして環状シランと非環状シランの分子量変化を Figure 48 に示した。このモデルでは、step が奇数回の時に Si-Si 結合開裂によって silylene を生成し、step が偶数回の時にその silylene がモノマーと反応して成長するものとした。環状シランは順調に分子量が成長するが、その一方で非環状シランではなかなか分子量が上がらない。

このように、分子量を順調に伸ばすためには環状水素化ケイ素が光反応で開環して silylene を生成することが重要であり、環状水素化ケイ素の開環が出来なくなった時点で分子量の成長はほぼ止まるのである。実際に Figure 24, 30 を見ても、重量平均分子量の成長は次第に鈍化している。

さらに重合が進むと $\lambda=365$ nm による光重合は停止する。Figure 22 に示したように分子量の高いポリマーは $\lambda=365$

nm を吸収するため、過度に増えると Si_5H_9 ラジカルが光吸収するのを阻害するためである。これに対して $\lambda=390$ nm はポリマーにも吸収されにくいいため、分子量の成長はしばらく続く。

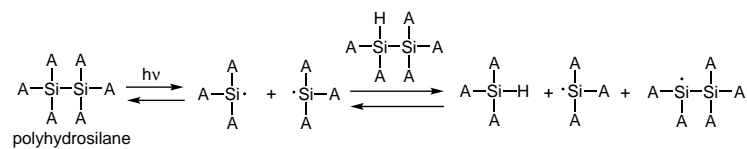


FIG. 46. 反応 (B2): 光反応による Si-Si 結合の開裂と radical transfer。A = H or Si

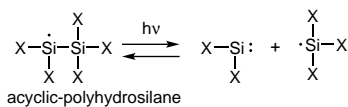


FIG. 47. 反応 (C2): 光反応による Si-Si 結合開裂を伴う silylene の生成

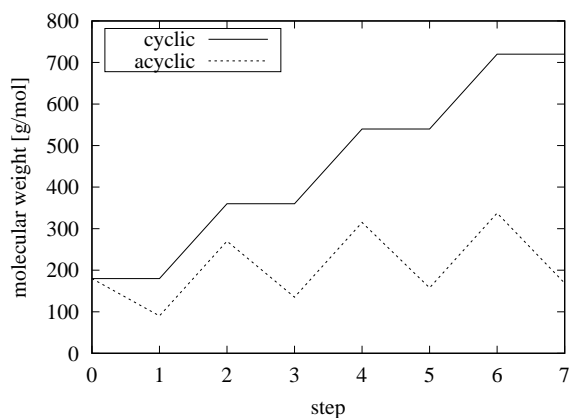


FIG. 48. シランの分子量の成長 (単純なモデル)。step が奇数の時に Si-Si 結合開裂により silylene を生成。step が偶数の時にその silylene がモノマーと反応して成長。なお開裂する Si-Si 結合は、環状シランの場合は環内部の Si-Si 結合とし、非環状シランの場合は分子中央の Si-Si 結合とした

2. $\lambda=254\text{ nm}$ における光重合

この波長では CPS モノマーが直接光吸収出来るため CPS の Si-Si 結合開裂によって silyl ラジカルが発生し、さらにラジカル移動が進行することで Si_5H_9 ラジカルが生成する (Figure 49)。

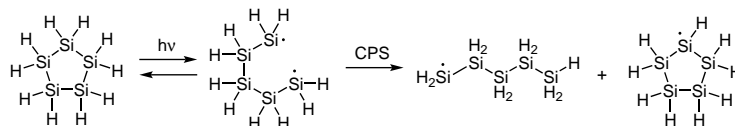


FIG. 49. 反応 (B3) : CPS の開環反応およびラジカル移動

Si_5H_9 ラジカルのとおりうる反応は 2 通り考えられる。(a) 光吸収によって開環し silylene を生成 (Figure 43 と同等)、(b) ラジカル再結合による dimer 形成 (Figure 50) である。Section II の Table VIII に示した通り、流体中を移動できる Silyl ラジカルは寿命は数~数十 $\mu\text{ sec}$ 程度であり、それほど長くはない。(a) の経路で反応するには、Si ラジカル分子同士が衝突して再結合する前に、光を吸収する必要がある。

ここで問題になるのは、CPS モノマーの吸光度である。物体内部を光が透過するとき、光強度 I が入射光強度 I_0 の $1/e$ まで減衰する長さを侵入長 (penetration depth) L_p と呼ぶ。 $\lambda = 254\text{ nm}$ における CPS のモル吸光係数 $\epsilon=225\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、モル濃度 $c = 6.40\text{ mol/L}$ を元に侵入長 L_p を計算すると、 $L_p = 2.4\ \mu\text{ m}$ である。

$$-\log \frac{I_0/e}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot L_p$$

$$L_p = -\log \frac{1}{e} \cdot \frac{1}{\epsilon \cdot c} = 2.4[\mu\text{m}]$$

Si_5H_9 ラジカルは多数の CPS モノマーに囲まれた状態で存在する。言い換えると、CPS モノマーによって遮光された状態である。この状態で光を吸収する確率は低い。(これに対して、 $\lambda=365, 390\text{ nm}$ の光は CPS モノマーには吸収されないため、容易に Si_5H_9 ラジカルまで到達できる)。

このため、大部分の Si_5H_9 ラジカルは経路 (b) の再結合によって失活すると考えられる。実際に、CPS を $\lambda=254\text{ nm}$ で重合した場合に得られる生成物は重量平均分子量 $M_w = 500\sim 700\text{ g/mol}$ 程度の小分子であり、CPS2~3 分子程度としか反応していない。

このように $\lambda=254\text{ nm}$ においては、CPS モノマーそのものの吸光度の高さが原因で、活性種 silylene をうまく生成できない。微量のポリマーを添加した場合にも光重合に影響がほとんど見られないのは、大量に存在する CPS モノマーが光を吸収してしまうためである。

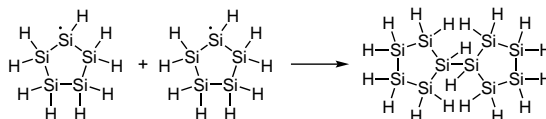


FIG. 50. 反応 (E) : ラジカル再結合による停止反応の例

3. $\lambda=313\text{ nm}$ における光重合

$\lambda=313\text{ nm}$ の初期の反応は $\lambda=365\sim 390\text{ nm}$ の反応と同様である。オリゴマーの光吸収による Si-Si 結合開裂で silyl ラジカル生成、ラジカル移動による Si_5H_9 ラジカル生成、さらに光吸収による Si-Si 結合開裂で silylene 生成、silylene 挿入反応による成長反応、である (Figure 42, 43, 44 と同等)。 $\lambda=313\text{ nm}$ はそれほど分子量の大きくないオリゴマーでも吸収出来ることもあり、反応初期は順調に重合が進む。

ただし、重合が進むとすぐに $\lambda=313$ nm による Si_5H_9 ラジカルの開環反応 (Figure 43) は進行しにくくなる。Figure 22 に示したように、polyhydrosilane は重量平均分子量 M_w が 10^4 g/mol オーダーになると $\lambda=313$ nm を強く吸収するためである。このため発生した Si_5H_9 が光吸収しづらくなり、 $\lambda=254$ nm における重合と同様に、ラジカル再結合が優位になる。この結果、成長が早期に鈍化する。実際の分子量増加を見ると $M_w > 10^4$ で高分子成長が鈍化していることがわかる (Figure 24)。(これに対して、 $\lambda=365\sim 390$ nm の光はポリマーの吸光度はそれほど高くはないため、比較的 Si_5H_9 ラジカルに到達しやすい)。

このように $\lambda=313$ nm による光重合は、ポリマーの吸光度の高さによって阻害される。

4. 光照射による高分子成長に必要な条件

高分子の成長に必要な条件は、環状構造かつ Si-H 結合を持つ水素化ケイ素に対して適切な波長を照射することである。このうちのいずれかが欠けても光重合は進行しない。

まず活性種 silylene の生成には Si-Si 結合の開裂を伴うため、非環状のケイ素化合物に光を照射しても平均分子量を上げることが出来ない (Si-Si 結合の組み替えになるだけである)。代表的な水素化ケイ素である SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 が光重合をしないことは Section II に示した通りであるが、これは非環状だからである。また、Calcium monosilicide (CaSi) から合成した非環状水素化ケイ素 (Si_xH_y) に光照射しても、ほとんど polyhydrosilane は得られなかった¹⁰⁵。

次に、生成した silylene が分子量増加に寄与するためには Si-H 結合への挿入反応が不可欠であり、このため、Si-H 結合のないケイ素化合物では分子量増加が進まない。有機ケイ素化合物が環状、非環状を問わず光重合しないのは、silylene が発生したとしても反応する部位がないためである。このように、CPS あるいは CHS といった環状水素化ケイ素を用いることで初めて光重合が可能となる。

光重合に有効な波長範囲は「モノマーに吸収されない波長」かつ「ポリマーに吸収されにくい波長」である。分子量成長のキーになる反応 C1 を阻害しないことが重要である (Table X)。このような理由で、CPS および CHS の光重合には $\lambda=365$ nm が適している。また、波長の選定によって多少の分子量調整は可能であり、長波長側にすれば平均分子量は上がり、短波長側にすれば下がる。ただし、あまり波長域が外れると重合はうまく進行しなくなる。

照射波長 λ [nm]	素反応			
	光反応前	初期	中期	後期
390~365	A	B1→C1→D1	B1→C1→D2	B2→C2→D2
313	A	B1→C1→D1	B1→E	-
254	-	B3→E	-	-

TABLE X. 各波長における反応経路

E. 結論

CPS および CHS の光重合に関して実験および計算を行い、それを元に新しい重合機構を提案した。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 Si_5H_9 ラジカルの生成、(3) Si_5H_9 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。今のところ、この機構では (a) CPS や CHS が製造ロット毎に重合速度が変わる理由、(b) CPS や CHS の光重合の波長依存性、(c) 生成するポリマーが分岐を持った球状高分子になる理由など、実験結果が矛盾無く説明できる。この反応機構から分かるとおり、水素化ケイ素の光重合は「環構造かつ Si-H 結合を持つ水素化ケイ素」の場合にのみ順調に進行する。

また、この実験を通して、CPS や CHS の重合前に polyhydrosilane を少量添加することで、製造ロットごとの重合速度の変動を抑制出来ることを見いだした。実際にこれまで複数の製造ロットで重合を実施し比較したが、いずれも再現性良く重合が進行した。重合速度の変動は実用上大きな問題だったが、この手法でほぼ解決した。

IV. 水素化ケイ素の熱反応 (低温)

A. 背景

Section III に示したように、CPS や CHS に混入しているオリゴマーは光開始剤の役割を果たしており、光重合の開始には欠かせない要素である。これらのオリゴマーは遮光環境・室温であっても徐々に生成するらしいことは経験的に分かっていた。

しかし、このような低温での熱反応を詳細に検討した前例はほとんどない。従来の水素化ケイ素の熱反応の研究は a-Si 膜の作製を念頭に置いた研究が多く、必然的に高温での反応にのみ注目が集まった。脱水素反応を起こすには SiH_4 では約 370°C 、 Si_2H_6 では約 300°C 、 Si_3H_8 では $300\sim 310^\circ\text{C}$ が最低限必要なためである⁵⁹。それ以下の温度域での熱反応としては、 250°C 前後での Si_3H_8 の反応の報告例⁶⁰ があるが、この温度域でも今回の目的にはまだ高温である。

そこで今回は $110\sim 190^\circ\text{C}$ における CPS および CHS のモノマー消費速度および重量平均分子量の変化を測定し、比較した。また Mark-Houwink-桜田の式を元に、熱生成物の形状を見積もった。さらに、CPS と CHS の反応性の差を説明するために、それぞれの熱反応の活性化エネルギーを密度汎関数法 (DFT) および分子軌道法 (MO) による計算で見積もった。

B. 実験

1. 原料と使用設備の概要

CPS は (株) トリケミカル研究所によって製造された物を、CHS は (株) 日本触媒によって製造された物を利用した。それぞれ使用前に減圧蒸留してから用いた。

CPS、CHS およびそのポリマーはいずれも酸素と反応するため、すべての操作は N_2 雰囲気グローブボックス内で実施した (O_2 、 H_2O ともに 1 ppm 以下)。

分子量分布の測定には gel-permeation chromatography (GPC) を用いた。キャリアとして cyclohexene (東京化成、流量 1 mL/min) を用いて有機溶媒系 GPC カラム Shodex KF-805L(昭和電工) で分離し、多角度レーザー光散乱検出器 Dawn Heleos(Wyatt Technology)、粘度検出器 ViscoStar-II (Wyatt Technology) および示差屈折率検出器 Optilab rEX (Wyatt Technology) で分析し、クロマトグラム、絶対分子量分布および Mark-Houwink-桜田式のプロットを得た。示差屈折率計のクロマトグラムはガウス関数を用いてピーク分離し、そのピーク強度からモノマー残量を算出した。

生成物の分析にガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) を用いた。装置は GCMS-QP2010(島津製作所) を用いた。気化室は 250°C 、イオン源は 200°C に設定した。CHS のキシレン溶液 ($2\text{ wt}\%$) を注入し、キャリアとして He ガスを用いて DB-5MS カラムで分離し、分析した。

2. CPS および CHS の熱反応

初めにホットプレートを目的温度 T に設定し、30 分間予熱して温度が安定するのを待った。CPS または CHS ($250\ \mu\text{L}$) をホウケイ酸ガラス瓶 (アズワン製スクリー管瓶 No.1、底面積 1.63 cm^2 、開口部 $\phi 7.2\text{ mm}$ 、胴径 $\phi 16.5\text{ mm}$ 、容量 4 mL) に採り、ホットプレート上に乗せ、すぐに金属容器 ($\phi 70 \times 95\text{ mm}$) で全体を覆って遮光した。30 分後にガラス瓶をホットプレートから下ろし、遮光下で 5 分間放冷した。ガラス瓶内の液体 ($5\ \mu\text{L}$) をメカニカルピペットでサンプリングし、cyclohexene ($200\ \mu\text{L}$) で希釈し、GPC で分析した。また、ガラス瓶は再度ホットプレート上に乗せて加熱実験を継続した。

さらに、CHS は GC-MS によって分子量の高い成分を分析し、その質量を得た。

3. 計算

計算には Gaussian 09 Rev. D を使用した¹⁰¹。分子軌道法として Møller-Plesett の 2 次摂動法 (MP2) を用いた。また密度汎関数法として B3LYP を用いた。それぞれ基底関数系として 6-311++G**を用いた。

計算した分子は SiH₄, Si₂H₆, CPS, CHS である。SiH₄ と Si₂H₆ は今回の実験とは直接関係なく、実験値 (文献値) との比較・参照用である。各分子の 1,2-hydrogen shift reaction および 1,1-H₂ elimination の遷移状態の構造を予測して分子モデルを作成し、そこから Gaussian keyword `opt(ts,calcAll)` を用いて遷移状態を探索した。ただ一つの虚数振動を持つ構造に収束するまで、モデル作成と遷移状態探索をひたすら試行錯誤した。その後、その遷移状態の構造を用いて `irc` で極限的反應座標 (intrinsic reaction coordination, IRC) の計算を行った。

また、活性化エネルギーを計算するために、反応前後の中性分子のエンタルピー計算も実施した。

C. 結果

1. 熱反応

温度 $T = 110, 130, 150, 170, 190$ °Cにおいてモノマーの加熱実験を行った。

CPS 加熱実験の結果の一例として、 $T=130$ °Cにおける変化を追跡した際の示差屈折率検出器 (RI) のクロマトグラムを Figure 51 に示した。retention time (rt) が小さいほど大きな分子であることを示している。rt = 11.9 min のピークが CPS monomer である。加熱によって rt=11.4 min に新たなピークが出現し、これは時間とともに増加した。多角度レーザー光散乱検出器 (MALS) によって求めたこのピークの絶対分子量は 300~500 g/mol であり、これは CPS dimer に相当する。他の温度 T においても、最初に出現するピークは rt=11.4 min であり、絶対分子量はいずれもほぼ 300~500 g/mol だった。ある程度 dimer が増えた後に、800 ~ 5000g/mol 程度の分子量を持つオリゴマーが増加しはじめた。

CHS 加熱実験の結果の一例として、 $T=130$ °Cにおける変化を追跡した RI クロマトグラムを Figure 52 に示した。rt=11.7 min のピークが CHS monomer である。加熱によって rt=11.3 min に新たなピークが出現し、このピークの絶対分子量は 300~800 g/mol であり、CHS dimer に相当する。他の温度 T のにおいても、やはり最初に出現するピークは rt=11.3 min だった。その後、800 ~ 3000 g/mol 程度の分子量を持つオリゴマーが増加した。

なお、dimer に相当する物質は GC-MS で検出できている (Figure 53)。 $m/z=359.91$ は $\text{Si}_{12}\text{H}_{24}$ (exact mass = 359.91) に相当する。これ以上分子量の大きい成分は (蒸気圧が低すぎるために) GC-MS ではほとんど検出出来なかった。

このように、CPS・CHS とともに、どの温度においても最初に生成するのは dimer であり、その後にオリゴマーが生成した。

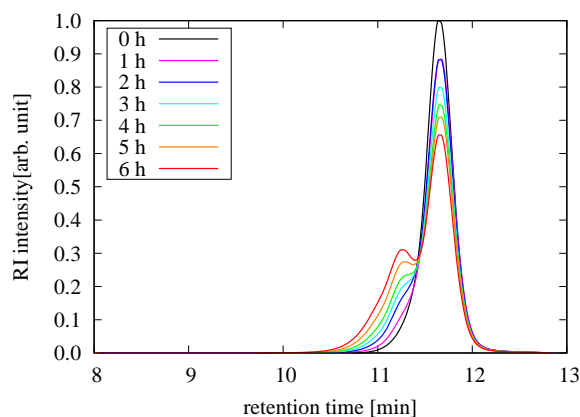
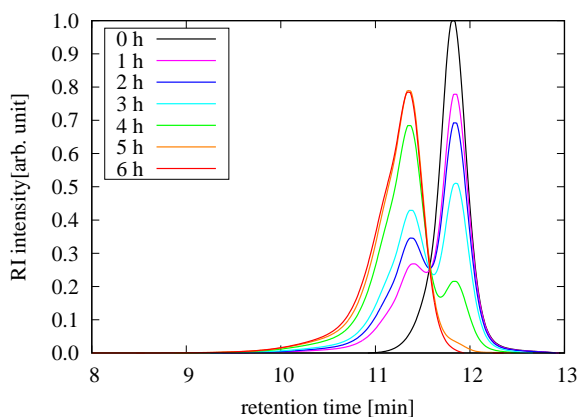


FIG. 51. CPS の熱生成物 ($T=130$ °C) のクロマトグラム (RI) FIG. 52. CHS の熱生成物 ($T=130$ °C) のクロマトグラム (RI)

モノマー残量の経時変化を Figure 54 に示した。 $T < 190$ °Cでは monomer の気化はそれほど影響がないため、monomer の減少は主に反応による消費である (190 °Cでは CPS 蒸気がガラス瓶上部で凝集している様子が目視で分かる。このためそれなりの量が気化している)。CPS、CHS とともに温度が上昇するに従って反応速度が上昇しており、特に CPS は 130 °C以上で、CHS は 150 °C以上で反応が加速していることが分かる。同じ温度で比較すると、CPS のほうが CHS よりも明らかに反応が速い。

なお、モノマー残量の変化を反応速度式でフィッティングしようと試みたが、うまくフィッティング出来なかった。反応の最初期は monomer と monomer の反応だけ考えていれば良いが、中盤以降は monomer と polymer も反応するため、反応式が複雑化する。このために、シンプルな反応速度式でのフィッティングは出来ない。

熱反応生成物の重量平均分子量の変遷を Figure 55 に示した。monomer 消費率 < 50%での分子量変化には、CPS と CHS の差はほとんど無く、また温度の影響もほとんど見られない。反応初期はいずれの場合にも dimer が生成するためである。なお、CPS で $T=190$ °Cの場合には初期に平均分子量 M_w が 1×10^3 g/mol を超えているが、これは反応が早

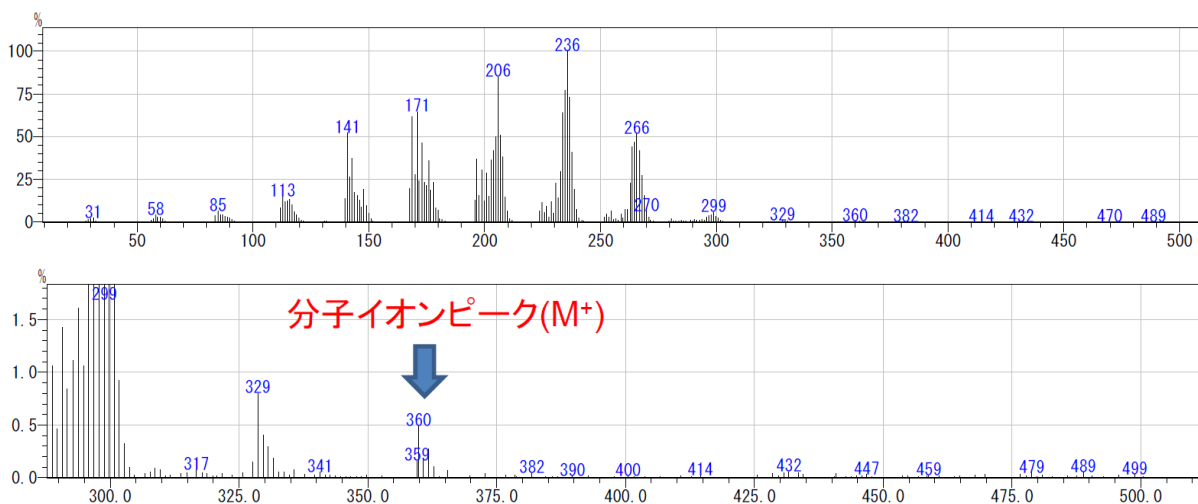


FIG. 53. CHS dimer の MS。(上)dimer の質量分析、(下) $m/z=360$ 近傍の拡大。主な質量ピークは $m/z=359.91$ ($\text{Si}_{12}\text{H}_{24}$), 329 ($\text{Si}_{11}\text{H}_{21}$), 299 ($\text{Si}_{10}\text{H}_{19}$), 266 (Si_9H_{14}), 236 (Si_8H_{12}), 206 (Si_7H_{10}), 171 (Si_6H_3), 141 (Si_5H_1) (データ提供 : (株) 日本触媒事業創出本部)

すぎるために初回のサンプリング時に既に oligomer が生成していること、気化の影響が出ていることが原因だと推測している。

monomer 消費率 $> 50\%$ での分子量変化は、monomer の種類や温度によって差が生じている。CHS のほうが CPS よりも急速に分子量が上昇している。CHS の場合は最終的に不溶性の淡黄色の固体が生成したが、CPS の場合は長時間加熱しても粘性液体のままだった。monomer 消費速度は CPS のほうが CHS よりも速かったが、分子量増加は CHS のほうが CPS よりも速い。

熱反応生成物の分子形状を解析するために Mark-Houwink-桜田の式 ($[\eta] = kM^a$) を用いて a 値を算出し、Figure 56 に示した。 a は高分子の形状を反映しており、一般に $a > 0.8$ は棒状、 $0.5 < a < 0.8$ はフレキシブル、 $a < 0.5$ は球状である。CPS や CHS の熱反応生成物は、反応初期は $a > 0.5$ であり、反応が進行するとともに a が小さくなり、やがて $a=0.3\sim 0.4$ に収束した。これは熱反応生成物が徐々に球状に近付いていることを示している。

Section III に示したように、光重合の場合、十分に重合した polymer は M_w が $10^4 \sim 10^5$ g/mol、 a が $0.2\sim 0.3$ 程度であり、重合を途中で止めた polymer は M_w が $10^3 \sim 10^4$ g/mol、 a が 0.3 前後であった。これらと比較すると熱反応生成物は光重合が不十分な状態と比較的近い形状である。

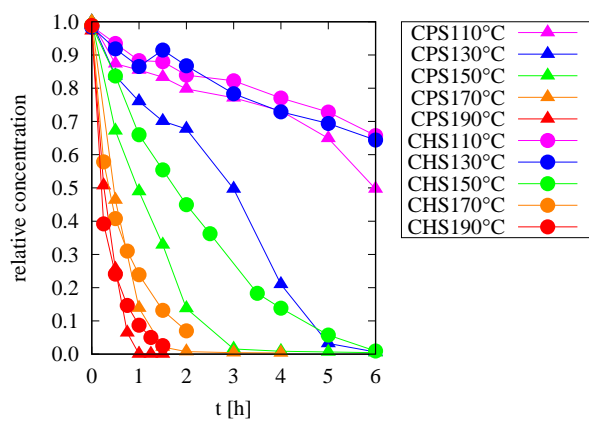


FIG. 54. monomer 残留量の経時変化

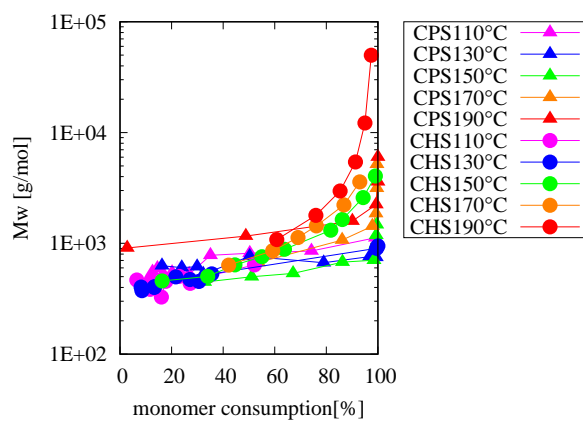


FIG. 55. 熱生成物の重量平均分子量変化

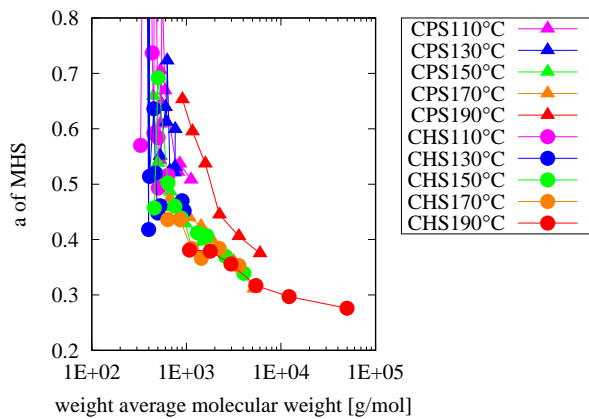


FIG. 56. Mark-Houwink-桜田の式から算出した a

2. 遷移状態の計算

Section II で示したとおり、水素化ケイ素の熱反応で重要なのは 1,2-hydrogen shift reaction と 1,1-H₂ elimination による活性種シリレンの発生である。CPS や CHS についても同様の機構を計算した (Figure 57-60)。遷移状態のエネルギー計算値を Table XI に示した。B3LYP による計算値は MP2 よりも若干低い値となっている。分子が近接する場合に過度に安定に見積もる現象 (基底関数重なり誤差, basis set superposition error) が知られており、特に DFT で顕著である。今回の結果もその影響であると考えられる。SiH₄ や Si₂H₆ に関する B3LYP と MP2 の計算値を比較すると、MP2 のほうが実験値・文献値と近い値が得られている。

また、極限反応座標を Figure 65-68 に示した。B3LYP は若干低めになるが、傾向はほぼ同じである。この図からも分かるとおり、逆反応にはほとんどポテンシャルの山がない。これは既知の現象である¹⁰⁶。

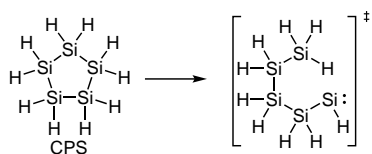


FIG. 57. CPS の 1,2-hydrogen shift reaction による活性種生成

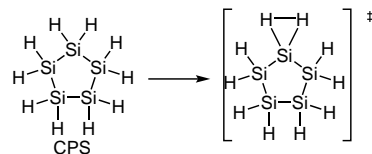


FIG. 58. CPS の 1,1-H₂ elimination による活性種生成

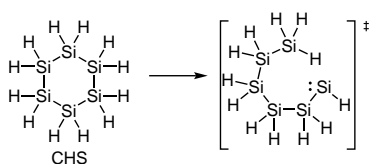


FIG. 59. CHS の 1,2-hydrogen shift reaction による活性種生成

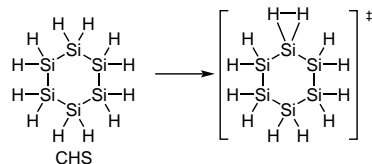


FIG. 60. CHS の 1,1-H₂ elimination による活性種生成

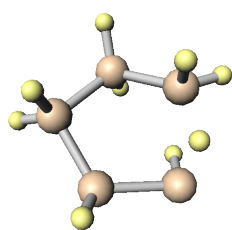


FIG. 61. CPS の 1,2-hydrogen shift reaction の遷移状態

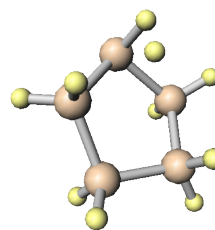


FIG. 62. CPS の 1,1-H₂ elimination の遷移状態

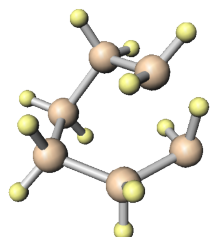


FIG. 63. CHS の 1,2-hydrogen shift reaction の遷移状態

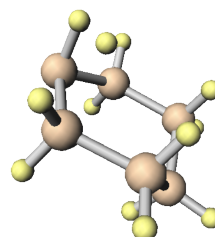


FIG. 64. CHS の 1,1-H₂ elimination の遷移状態

	1,2-H shift reaction				1,1-H ₂ elimination			
	B3LYP	MP2	ref	expl ⁶³	B3LYP	MP2	ref	expl ⁶³
SiH ₄	-	-	-	-	232	257	257 ¹⁰⁷	256
Si ₂ H ₆	216	224	227	218	185	231	237 ⁹⁴	236
CPS	163	174			199	207		
CHS	178	186			205	216		

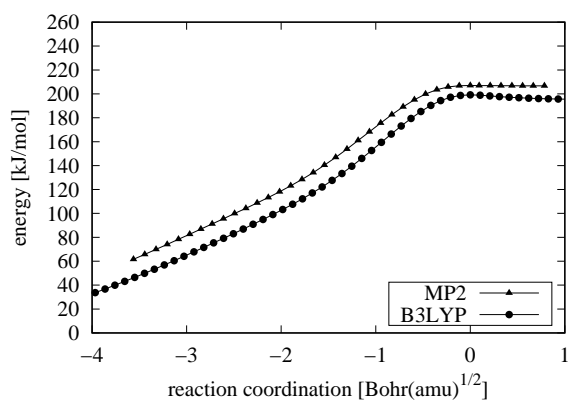
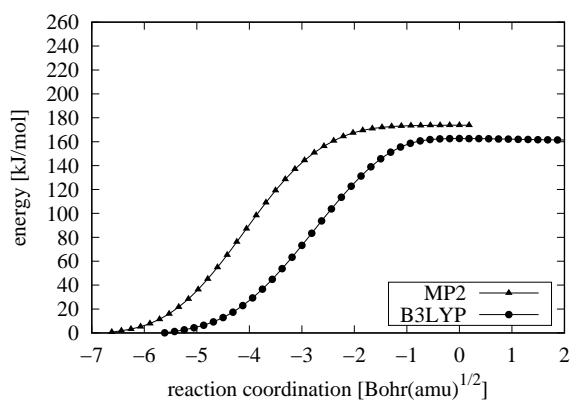
TABLE XI. 計算により求めた活性化エネルギー E_a [kJ/mol]。basis set = 6-311++G**

FIG. 65. CPS の 1,2-hydrogen shift reaction の intrinsic reaction coordinate

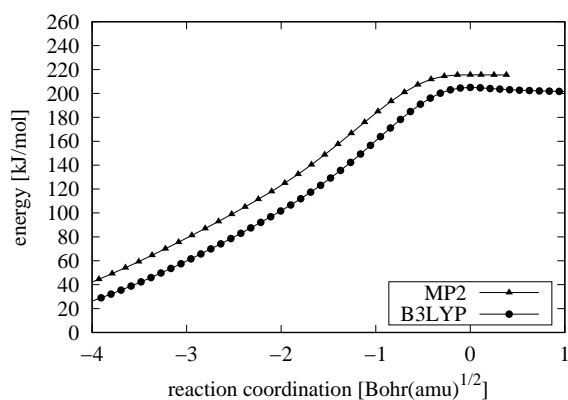
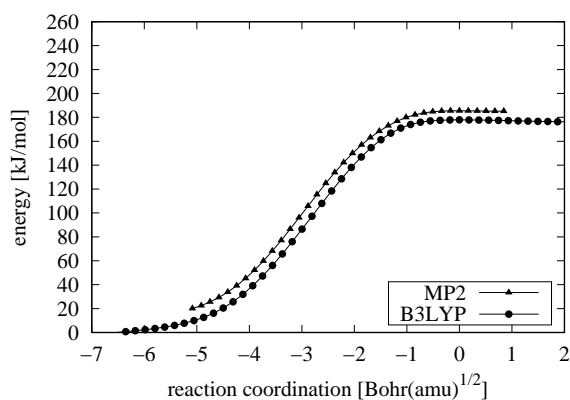
FIG. 66. CPS の 1,1-H₂ elimination の intrinsic reaction coordinate

FIG. 67. CHS の 1,2-hydrogen shift reaction の intrinsic reaction coordinate

FIG. 68. CHS の 1,1-H₂ elimination の intrinsic reaction coordinate

D. 考察

1. 活性化エネルギーの評価

Eyring equation(Eq(5)) によって速度定数 k を見積もることが出来る。

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E^\ddagger}{RT}\right) \quad (5)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数、 E^\ddagger は活性化エネルギー、 R は気体定数である。モノマーの消費を一次反応と仮定すると、時間 t におけるモノマー濃度 $C(t)$ は Eq(6) で示される。

$$C(t) = C_0 \cdot \exp(-kt) \quad (6)$$

ここで C_0 はモノマー初期濃度、 k は速度定数、 t は時間である。モノマー 1% を消費するために必要な時間 t_1 は Eq(6) から求めることができる (Eq(8))。 $E^\ddagger=100\sim 200$ kJ/mol の反応に関する室温での t_1 は Table XII のようになる。

$$0.99C_0 = C_0 \cdot \exp(-kt_1) \quad (7)$$

$$t_1 = -\frac{\ln(0.99)}{k} \quad (8)$$

E^\ddagger [kJ/mol]	25°C	50°C	100°C	200°C
100	9 min	22 sec	0.1 sec	0.1 μ sec
125	152 days	3 days	7 min	65 msec
150	1×10^4 years	86 years	15 days	37 sec
175	2×10^8 years	9×10^5 years	131 years	6 h
200	6×10^{12} years	1×10^{10} years	4×10^5 years	144 days

TABLE XII. 温度 $T=25\sim 200^\circ\text{C}$ におけるモノマー 1%消費の所要時間 t_1 。Eq(8)、Eq(5) から算出した

この計算値から分かるとおり、室温で速やかに進行するためには活性化エネルギーは 100 kJ/mol 以下であることが求められる。今回計算した活性化エネルギーは最も低い反応でも 174 kJ/mol であり、100 °C 以下ではほとんど進行しないことになる。反応の進行度合いから推測すると活性化エネルギー E^\ddagger は 100~125 kJ/mol 程度であり、計算結果とは合わない。分子軌道法で算出した活性化エネルギーは一般的な silylene 生成の活性化エネルギーと同水準であることから、計算そのものが誤っているとは考えにくい。反応に他分子が関与している可能性が高い。

2. 室温における熱反応機構の可能性

CPS モノマー 1 分子 (あるいは CHS モノマー 1 分子) から活性種が生成する反応機構では、活性化エネルギーが高いことから、室温ではほとんど進行しない。このため、他分子が関与していることが考えられる (Table XIII)。

	反応	関与する分子	可能性
(a)	開環重合	アニオン	低
(b)	脱水素縮合反応	遷移金属触媒	極低
(c)	silica による影響	silica	中
(d)	配位による安定化	求核性物質	中

TABLE XIII. 非加熱で進行しうる水素化ケイ素の高分子量化反応と、その可能性

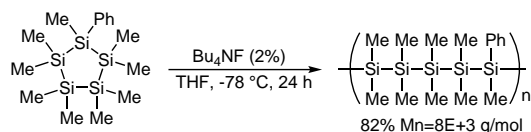
環状ケイ素化合物の開環重合 (ring-opening polymerization) は、触媒量のアニオン系開始剤によって進行する (Figure 69)^{108,109}。開始剤として実績があるのは tetrabutylammonium fluoride ((C₄H₉)₄NF)、trimethylsilyl potassium (KSi(CH₃)₃)、dimethylphenylsilyl potassium (KSi(CH₃)₂(C₆H₅)) および cuprate (Li₂Cu(CN)(Si(CH₃)₂(C₆H₅))₂) であり、この反応で分子量分布の比較的狭い直鎖状 polysilane が得られる。CPS あるいは CHS の場合にも何らかの塩基が混入するとそれが開始剤として機能する可能性はあるが、ただし、Figure 56 に示したように CPS および CHS の熱反応生成物は球状であり、これは開環重合の特徴とは一致しない。開環重合である可能性は低いと考えている。

金属を触媒とした脱水素縮合反応 (dehydrocoupling) は広く研究されている (Figure 70)。触媒としては前周期遷移金属のメタロセン (Cp₂TiMe₂, Cp₂ZrBu₂, Cp₂HfBu₂, Cp₂V)^{110,111}、後周期遷移金属 (Rh(PPh₃)₃Cl, [Ir(cod)Cl]₂, IndNi(PPh₃)Me, [Pd(allyl)Cl]₂, Pt(cod)Cl₂)¹¹²⁻¹¹⁴ などである (Me = methyl, Bu = butyl, Ph = phenyl, Cp = cyclopentadienyl, Ind = indenyl, cod = cyclooctadiene)。また、金属表面では低温でも SiH₄ の脱水素反応が進行することも知られている。金属としては Ni, Rh, Pt, Mo, Ta, W, Cu, Au, Pd などが研究されている¹¹⁵⁻¹¹⁸。特に Ni の場合は古くから知られており、無触媒では 400 °C 以上が必要な反応が、Ni 存在下では 160~180 °C 程度で進行するようになる¹¹⁹。CPS あるいは CHS の場合にも遷移金属錯体が混入すれば脱水素縮合は進行するはずであるが、ただし、CPS や CHS には金属不純物はほとんど含まれていないことは分析されている (Table XIV)。1 ppm 以下の微量の金属で目に見えるほど反応が進むとは考えにくい。

SiH₄ はシリカ存在下では分解が速い事が経験的に知られている。CPS や CHS の保管、光重合、熱重合はいずれもホウケイ酸ガラス瓶内で行っており、その際にガラス表面 (シリカ) の影響で分解が進む可能性がある。ただし、シリカの影響や反応機構は現時点でははっきりとしておらず、どの程度の影響があるのかは未解明である。

水素化ケイ素の Si は電子欠損性であり、求核性物質の配位を受けやすい。また silylene の Si も電子欠損であり、求核性物質が配位することで silylenoid を形成して安定化する (Figure 71)^{120,121}。配位する元素としては N, P, O, S, F, Cl などであり、silylenoid を形成することでそれぞれ 105, 75, 54, 38, 29, 8 kJ/mol 安定化する¹²²。このようにして、配位による安定化で活性種が低エネルギーでも発生しやすくなる可能性は考えられる。CPS や CHS は液相で扱うため、気相と比べて物質の衝突頻度は高い。配位性物質が系内に混入すればその周囲の CPS や CHS に影響を及ぼしやすい。現在のグローブボックス環境で考えられる混入物は水またはエタノールである。ただし、その実験的根拠はまだない。

現時点では (a) 開環重合 (b) 金属の触媒反応である可能性は低く、(c) ガラス表面の影響または (d) 配位性物質の影響が考えられる。

FIG. 69. cyclosilane の開環重合¹⁰⁸。Me = CH₃, Bu = C₄H₉, Ph = C₆H₅

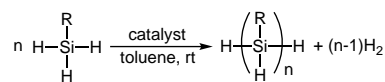
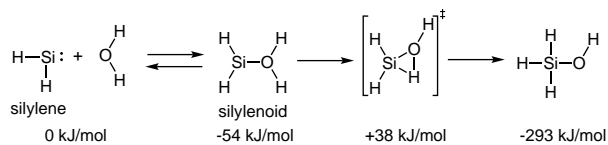


FIG. 70. hydrosilane の脱水素縮合。R = alkyl, aryl

FIG. 71. silylenoid の形成とそのエネルギー¹²²

E. 結論

CPS および CHS の $T = 110 \sim 190^\circ\text{C}$ における熱分解反応を GPC で分析し、また想定される熱反応の活性化エネルギーを計算した。高温になるほどモノマー消費速度は上昇し、特に CPS の場合は 130°C 以上で、CHS の場合は 150°C 以上で速やかに反応が進行した。いずれの場合にも反応初期にはまず dimer が生成し、その後 10^3 g/mol オーダーの分子量を持つ球状高分子が生成することが分かった。モノマー消費速度は CPS のほうが速く、一方で分子量増加速度は CHS のほうが速かった。

活性化エネルギーの計算値を比較すると、CPS・CHS の 1,2-hydrogen shift reaction はそれぞれ 174 kJ/mol 、 186 kJ/mol であり、1,1- H_2 elimination は 207 kJ/mol 、 216 kJ/mol であった。これらの計算値は、実験結果から予測される活性化エネルギーよりも高い。実験的には室温であってもゆっくりとオリゴマーが生成しており、このことから活性化エネルギーは高くとも 125 kJ/mol と予測される。計算結果と実験結果のズレの原因は未確定であるが、現在の所、ガラス表面の酸素原子または水の酸素原子等の配位による安定化の影響を疑っている。

金属	含有量 [ppb]	金属	含有量 [ppb]
Li	10	Be	10
Na	50	Mg	20
K	50	Ca	50
Rb	10	Sr	10
Cs	10	Ba	20
Ti	20	Cr	10
Mo	10	Mn	10
Fe	20	Co	10
Ni	10	Cu	10
Zn	20	Al	250

TABLE XIV. CPS の金属不純物（トリケミカル研究所、出荷時）。CPS の toluene 溶液 (10 wt%) を ICP-MS により測定。多くの製造ロットでは、これら基準値の $1/5 \sim 1/2$ 程度しか含まない

V. 水素化ケイ素の熱反応 (高温)

A. 背景

Section IV では CPS および CHS の 200 °C 以下での熱反応を実施したが、液相中での反応は複雑なため、実験的に活性化エネルギーを見積もることは困難だった。そこで次は気相中における高温での熱反応から実験的に活性化エネルギーを見積もり、一般的な水素化ケイ素である SiH_4 や Si_2H_6 と比較することにした。

ただし、気相中の熱反応の厳密な解析も容易ではない。熱 CVD 中の変化は (a) gas-phase material transport、(b) heat transfer、(c) gas-phase reaction、(d) gas-to-surface transport、(e) surface reaction の少なくとも 5 つを考える必要がある。最もシンプルな水素化ケイ素である SiH_4 の解析ですら多くの研究者によって数十年かけて解析されてきたことは Section II で触れたとおりである。

そこで今回は初期の SiH_4 や Si_2H_6 の研究と同様のやりかたで、最も基本的な“見かけの活性化エネルギー”(apparent activation energy) を算出した。チャンパー内に十分な量の原料を供給し続けることで反応律速にすると、前述の反応要素は多くが無視できるようになり、計測が容易になる。具体的には、原料濃度を一定に保った状態で基板温度 T を変えながら膜の堆積速度 (deposition rate) r を測定する。堆積速度 r および速度定数 (rate constant) k は次の式で近似される。

$$r = kC^n \quad (9)$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

ただし、 C は concentration、 n は order of reaction (SiH_4 や Si_2H_6 は一次反応なので $n=1$)、 A は prefactor、 E_a は apparent activation energy、 R は気体定数、 T は基板温度である。

この式を変形すると、 r は T の関数として、次の式で記述できる。

$$\ln(r) = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} + (\ln A + n \ln C) \quad (11)$$

$(x,y) = (\frac{1}{T}, \ln(r))$ をプロットし直線近似すると、その傾きから E_a が算出出来る。この手法はアレニウスプロットと呼ばれる、一般的な E_a の計算手法である。

今回は大気圧 CVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD) 専用チャンパーを利用して $T=400 \sim 450$ °C で成膜し、 E_a を見積もった。

B. 実験

1. 原料と使用設備の概要

CPS は (株) トリケミカル研究所によって製造された物を、CHS は (株) 日本触媒によって製造された物を利用した。CPS および CHS はいずれも酸素と反応するため、すべての操作は N_2 雰囲気グローブボックス内で実施した (O_2 、 H_2O ともに 1 ppm 以下)。

成膜設備として、CPS 大気圧 CVD 用に特注したチャンパー (有限会社デザインシステム) を用いた。この設備は Figure 72 に示すように 2 つのチャンパーで構成されている。上部チャンパーは成膜用であり、 $\phi 100$ mm の基板 1 枚をセットすることができ、ヒーター (b) で最高 460 °C まで加熱できる。下部チャンパーは原料供給用であり、液体原料をセットすることができ、ヒーター (a) で最高 260 °C まで加熱できる。2 つのチャンパーはボールバルブ (A) で接続されており、原料供給の開始・停止を切り替えることが出来る。なお、事前にヒーター設定温度と内部温度のずれは熱電対を用いて測定してある。成膜設備に液体原料を導入する際の容器として、ホウケイ酸ガラス瓶 (アズワン製スクリー管瓶 No.02, 開口部 $\phi 5.4$ mm、胴径 $\phi 11.7$ mm、容量 2 mL) を用いた。このときスクリー管瓶の蓋は使用せず、スクリー管瓶本体のみを用いた。

基板は日本電気硝子(株)無アルカリホウケイ酸ガラス OA-10G ($\phi 100 \times 0.7\text{mm}$) を使用した。成膜後の a-Si の膜厚は光干渉式膜厚計 FilmTek3000M (Scientific Computing International 社) を用いて、基板中央から格子状 (10 mm 間隔) に 25 点測定し、平均値を採った。a-Si の膜密度は X'Pert PRO MRD Epi (Panalytical 社) を用いた X 線反射率 (X-Ray reflectivity, XRR) 法によって基板中央付近を測定した。

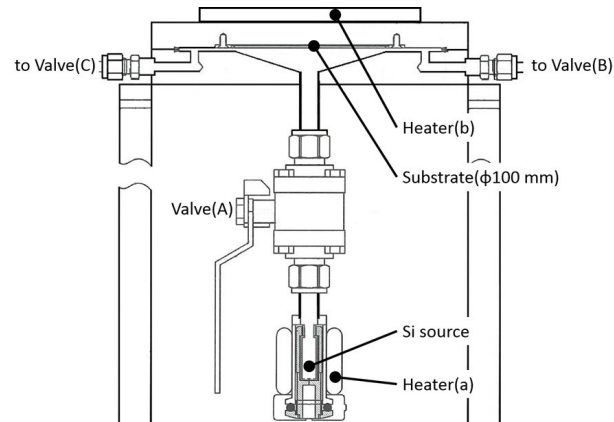


FIG. 72. CPS 大気圧 CVD 用チャンバーの断面。SUS 製。基板サイズは $\phi 100\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 。Valve(B)(C) は閉じたまま運用した

2. 実験手順

基本的な成膜操作は以下の通り。使用直前にガラス基板を UV/Ozone cleaner UV253V8 (Filgen 社) を用いて表面を清浄化した。成膜設備の上部チャンバーを開き、ガラス基板をセットし、上部チャンバーを閉じ、バルブ類をすべて閉じた。上部チャンバーおよび下部チャンバーを目的温度になるようにヒーターを設定した。90 min 余熱したあと、液体原料の入ったガラス瓶を下部チャンバーにセットし、すぐにバルブを開いて成膜を開始した。目的時間が経過した後、速やかにバルブを閉じ、またヒーターをオフにして放冷した。約 30 min 放冷した後、上部チャンバーを開放して基板を取り出した。この基板表面に堆積した a-Si の膜厚を測定した。

C. 結果

1. 飽和条件の探索

E_a の測定を行う際には、飽和条件であることが必要である。そこで最初に原料温度 $T_{source} = 214^\circ\text{C}$ (設定温度 240°C) に固定し、CPS および CHS の量 V を $10 - 60 \mu\text{L}$ の範囲で変えて成膜を実施し、膜厚 d の変動を観察した。結果の一部として、基板温度 $T_{substrate} = 355^\circ\text{C}$ (設定温度 420°C) における膜厚の変動を Figure 73, 74 に示した。

ここから分かるように CPS は $40 \mu\text{L}$ 以上で、CHS は $10 \mu\text{L}$ 以上でほとんど差が見られない。 $T_{substrate} = 332 \sim 380^\circ\text{C}$ いずれにおいても同様の傾向があった。このため、飽和条件を作る環境として、CPS は $60 \mu\text{L}$ 、CHS は $20 \mu\text{L}$ 、原料温度 $T_{source} = 214^\circ\text{C}$ (設定温度 240°C) を採用した。

2. 堆積速度の算出

基板温度 (実測値) $T_{substrate}$ における堆積速度を測定した。CPS から作製した a-Si の密度は加熱温度によって変化するため、堆積量 $w [\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}]$ は膜厚 $d [\text{nm}]$ と膜密度 $\rho [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$ から $w = d \cdot \rho \times 0.1$ で算出した。

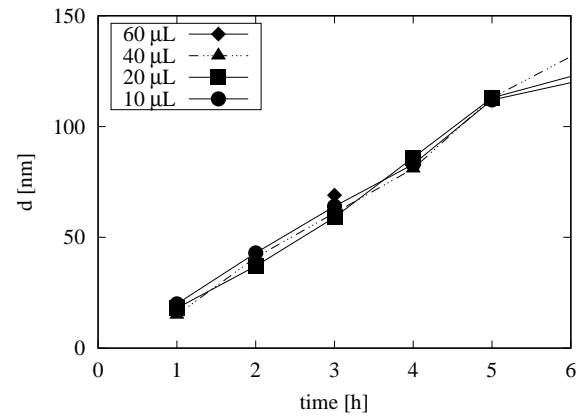
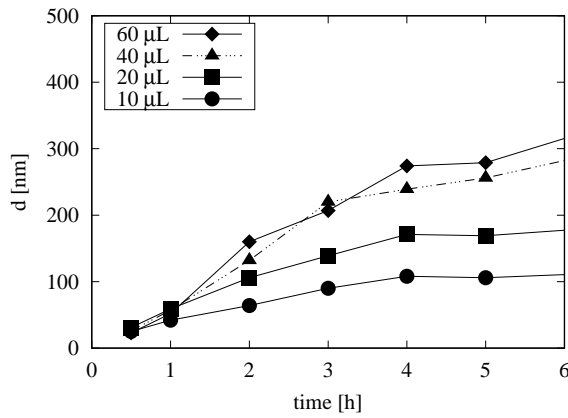


FIG. 73. CPS を用いた大気圧 CVD による膜厚 d の推移。FIG. 74. CHS を用いた大気圧 CVD による膜厚 d の推移。
 $T_{source} = 214^\circ\text{C}$ 。体積は装置に充填した液体 CPS の量 $T_{source} = 214^\circ\text{C}$ 。体積は装置に充填した液体 CHS の量

時間 $t[\text{h}]$ における堆積量 $w[\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}]$ を Figure 75, 76 に示した。ここから分かるように、CPS は $t > 3 \text{ h}$ で、CHS は $t > 4 \text{ h}$ 以降で原料の枯渇による速度減衰が見られる。このため、枯渇していない領域 ($t \leq 3 \text{ h}$) で直線近似し、その傾きを堆積速度 $r[\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$ とした (Table XV)。

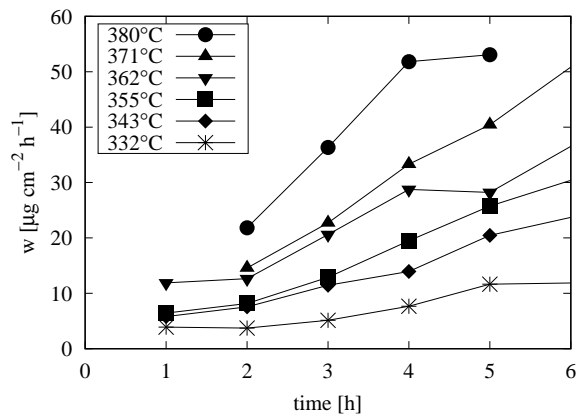
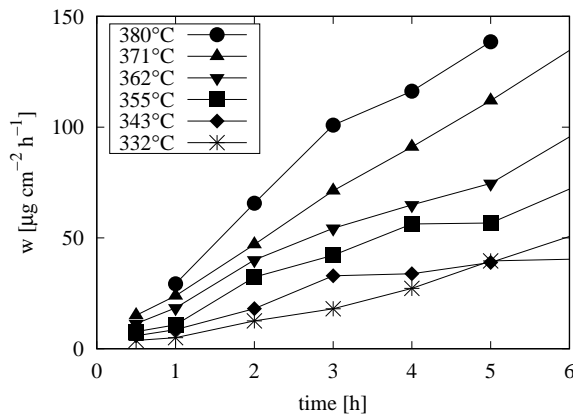


FIG. 75. CPS を用いた大気圧 CVD 法による堆積量の推移。FIG. 76. CHS を用いた大気圧 CVD 法による堆積量の推移。
 $T_{source} = 214^\circ\text{C}$ 。 $V = 60\mu\text{L}$ $T_{source} = 214^\circ\text{C}$ 。 $V = 20\mu\text{L}$

source	$T_{substrate} [^\circ\text{C}]$					
	332	343	355	362	371	380
CPS	6.02	10.86	15.69	21.60	23.86	34.76
CHS	1.97	3.19	5.15	7.69	8.88	13.43

TABLE XV. 大気圧 CVD 法における CPS および CHS の deposition rate $r[\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$ 。 $T_{source} = 114^\circ\text{C}$

この結果を元した Eq(11) によるアレニウスプロットを Figure 77 に示した。この傾きから算出した、大気圧 CVD 法における CPS と CHS の見かけの活性化エネルギー E_a はそれぞれ 115 kJ/mol 、 130 kJ/mol である。大気圧 CVD における SiH_4 および Si_2H_6 の E_a はそれぞれ $160\text{-}230 \text{ kJ/mol}$ (平均 200 kJ/mol) および 130 kJ/mol である。

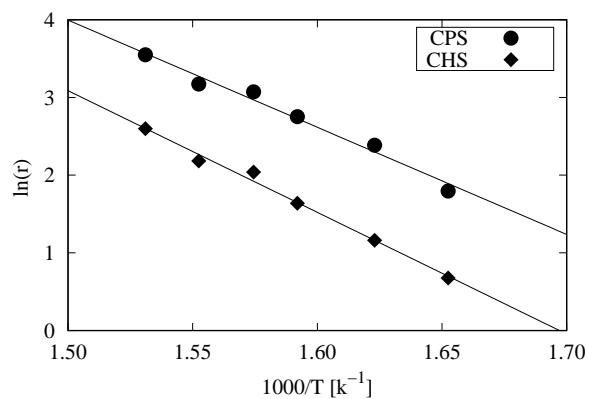


FIG. 77. CPS および CHS の大気圧 CVD 法による a-Si 成膜に関する Arrhenius plot

	見かけの E_a		1,2-H shift reaction		1,1-H ₂ elimination	
	expl	ref(expl)	calcd	expl	calcd	expl
SiH ₄		160-230 ^{57,58,123-126}	-	-	257	256
Si ₂ H ₆		130 ¹²⁷	224	218	231	236
CPS	115	n/a	174	n/a	207	n/a
CHS	130	n/a	186	n/a	216	n/a

TABLE XVI. 見かけの活性化エネルギー E_a と、素反応の活性化エネルギー。単位は kJ/mol。calcd は MP2/6-311++G**による計算値 (Section IV で計算したもの)

D. 考察

Figure XVI に示したとおり、 SiH_4 や Si_2H_6 の見かけの活性化エネルギーは、素反応の活性化エネルギーよりも小さめに算出される。CPS や CHS も同様であり、1,2-hydrogen shift reaction の計算値よりも約 50 ~ 60 kJ/mol 程度低めの値となっている。絶対値は異なるが相対的な大小関係は同じであり、 $\text{SiH}_4 > \text{Si}_2\text{H}_6 \sim \text{CHS} > \text{CPS}$ である。CPS と CHS の見かけの活性化エネルギーの差は 15 kJ/mol であり、これは素反応の活性化エネルギーの差とほぼ同水準である。

明らかに SiH_4 が大きいのが、これは 1,2-hydrogen shift reaction 経路での反応経路がなく、高エネルギーを要する 1,1- H_2 elimination 経路で進行するためである。

熱 CVD による a-Si 膜の作製に関しては、基板のダメージを抑制するためにより低温で実施できることが好ましい。Ea からは CPS は低温で成膜できると予想されるが、実際に CPS は SiH_4 よりも若干低温で成膜出来る。ただし、プラスチック基板上への成膜で期待される 200 °C 以下の温度では CPS でも成膜は出来ず、今のところ 320 °C は必要である。それ以下の温度でも熱分解反応は進行するものの、得られるのは a-Si 膜ではなく、polyhydrosilane 膜である。

hydrosilane	E_a [kJ/mol]	a-Si 化する温度 [°C]
SiH_4	160-230	> 400
Si_2H_6	130	370
CPS	115	320
CHS	130	320

TABLE XVII. 熱分解に関する見かけの活性化エネルギー E_a と、a-Si になる最低温度 (目安)

E. 結論

332~380 °C における CPS と CHS の堆積速度から見かけの活性化エネルギー E_a を算出したところ、それぞれ 115 kJ/mol および 130 kJ/mol であった。 SiH_4 と比較すると明らかに低く、 Si_2H_6 と比較すると同水準である。これは熱分解の反応機構の差に起因するものと考えられる。CPS や CHS を用いると SiH_4 よりも低温での a-Si 成膜が可能である。また十分な蒸気を供給できるなら、より高速な成膜が可能になると予測される。

VI. 液体シリコンの経時変化 (室温)

A. 背景

液体シリコンインクの実用化を考えると、使用の都度光重合するのではなく、あらかじめまとまった量を重合しておき、必要量を分取して使用出来ることが好ましい。しかし実際には、重量平均分子量 $M_w > 10^4$ g/mol の CPS ポリマーや CHS ポリマーは、無希釈のまま保存すると 1 日も経たずに硬化する。これに対して、それらのポリマーに微量の有機溶剤を添加しておくことで粘度上昇が抑制されることが経験的に分かっている。

ただし、これまでその原理は不明だった。材料の保存安定性向上は実用上大きな課題であり、そのため添加剤の効果は有用な情報である。そこで今回、CPS ポリマーにいくつかの溶剤を添加し、分子量分布の経時変化を観測し、比較した。溶剤としては飽和炭化水素 (cyclohexane)、オレフィン (cyclohexene)、芳香族 (toluene)、脂肪族エーテル (tetrahydrofuran)、芳香族エーテル (4-methylanisole) および CPS モノマーを用いた (Figure 78)。いずれも室温では hydrosilane と反応しにくい化合物である。

また、それらの溶剤が CPS ポリマーに及ぼす影響を考えるためにハマカー定数 (Hamaker constant) を計算した。ハマカー定数 A_{132} とは「material 3 の中で、material 1 と material 2 を距離 ∞ まで引き離すのに要するエネルギー」に相当し、 $A_{132} > 0$ は material 1 と material 2 の間に引力が働いていることを、 $A_{132} < 0$ は斥力が働いていることを示す (Figure 79)。

今回は Table XVIII に示す 2 種類のハマカー定数 A_a および A_b を計算した。これらのハマカー定数と実験結果を比較することで、CPS ポリマーの経時変化を解釈した。

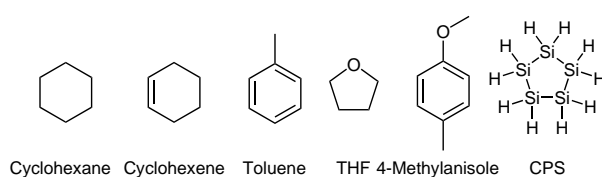


FIG. 78. CPS ポリマーへの添加物。いずれも室温では hydrosilane と反応しない

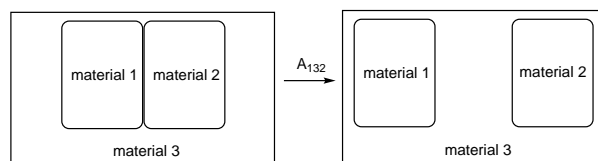


FIG. 79. ハマカー定数 A_{132} のイメージ。material3 の中で、material1 と material2 を距離 ∞ まで引き離すのに必要なエネルギー A_{132} をハマカー定数と呼ぶ

material	A_a	A_b
1	polyhydrosilane	polyhydrosilane
3	vacuum	solvent
2	solvent	polyhydrosilane

TABLE XVIII. ハマカー定数 A_a および A_b の material の指定。 A_a からは CPS ポリマーと溶剤の相互作用の強度、 A_b からは CPS ポリマー同士の相互作用の強度を見積もることが出来る

B. 実験

1. 原料と使用設備の概要

CPS は (株) トリケミカル研究所によって製造された物を、使用前に減圧蒸留してから用いた。CPS およびそのポリマーは酸素と反応するため、すべての操作は N_2 雰囲気グローブボックス内で実施した (O_2 、 H_2O ともに 1 ppm 以下)。

添加剤として使用した Cyclohexane, Cyclohexene, Toluene, 4-Methylanisole, Tetrahydrofuran (THF) は、いずれも一般的な市販品 (関東化学または東京化成) を用いた。これらをそれぞれガラス瓶 (容量 20 mL) にとり、窒素ガスをバブリングすることで溶存酸素を除去した。約 30 min 後、ガラス瓶の蓋を閉め、速やかにグローブボックス内に導入した。

CPS ポリマーは gel-permeation chromatography (GPC) によって分析した。キャリアとして cyclohexene (東京化成、流量 1 mL/min) を用いて有機溶媒系 GPC カラム Shodex KF-805L (昭和電工) により成分を分離し、多角度レーザー光散乱検出器 Dawn Heleos (Wyatt Technology)、粘度検出器 ViscoStar-II (Wyatt Technology) および示差屈折率検出器 Optilab rEX (Wyatt Technology) で分析した。

2. 添加剤の影響

CPS モノマー (500 μ L) および CPS ポリマー (25 μ L) をメカニカルピペットで計り採り、ホウケイ酸ガラス瓶 (アズワン製スクリー管瓶 No.1、開口部 ϕ 7.2 mm、胴径 ϕ 16.5 mm、容量 4 mL) に入れた。磁気攪拌子を入れ、容器の蓋を閉めた後に、攪拌をしながらキセノンランプで光照射 ($\lambda = 390$ nm, 15 mW/cm², 30 min) を実施し、CPS ポリマーを得た。

CPS ポリマーにいずれかの溶剤 (50 μ L) を添加した (Figure 78)。その後、遮光下で 12 時間後および 24 時間後にガラス瓶内の液体 (5 μ L) をメカニカルピペットでサンプリングし、cyclohexene (200 μ L) で希釈し、GPC で分子量分布を測定した。

3. Hamaker 定数の計算

ハマカー定数の計算手法としては誘電率と屈折率から近似解を得る手法、Simple spectral method (SSM) および Full spectral method (FSM) などが知られている。今回は Simple spectral method で計算した。計算式は以下の通り。

$$A_{132} = \frac{3k_B T}{2} \sum_{n=0}^N \sum_{s=1}^S \frac{(\Delta_{13} \Delta_{23})^s}{s^3}$$

$$\Delta_{kj} = \frac{\varepsilon_k(iX_n) - \varepsilon_j(iX_n)}{\varepsilon_k(iX_n) + \varepsilon_j(iX_n)}$$

$$X_n = n \frac{4\pi^2 k_B T}{h}$$

$$\varepsilon(iX_n) = 1 + \frac{C_{UV}}{1 + (X_n/\omega_{UV})^2} + \frac{C_{IR}}{1 + (X_n/\omega_{IR})^2}$$

ここで k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数である。温度 $T=298$ K とした。また、 $N=5000$ 、 $S=7$ とした。実用上はこの程度で十分である。ハマカー定数の material 1~3 の取り方は Table XVIII の通り。それぞれの物質パラメータ C_{UV} 、 ω_{UV} 、 C_{IR} 、 ω_{IR} は文献値¹²⁸ をそのまま用いた。計算で得られたハマカー定数の単位は $k_B T$ とした。 k_B はボルツマン定数 (1.38×10^{-23} J/K)、 $T=298$ K とした。

C. 結果

1. 添加剤の影響

CPS ポリマーに有機溶剤を添加し、その影響を比較した。添加溶剤としては水素化ケイ素と反応しにくい飽和炭化水素 (cyclohexane)、不飽和炭化水素 (cyclohexene)、芳香族炭化水素 (toluene)、脂肪族エーテル (THF)、芳香族エーテル (methylanisole) を選定した。また CPS モノマーは CPS ポリマーの溶解性が高いため、候補に加えた。

添加剤を加えた際の分子量分布の変化を Figure 80-85 に示した。分子量分布が変化する場合、減少する領域は分子量 ($> 10^5$ g/mol) という共通点があった。この高分子量成分の減少に要する時間が12時間以内なのは4-Methylanisole、THF、CPS モノマーであり、24時間以内なのは Cyclohexene であり、まったく変化が見られないのが Toluene と Cyclohexane であった。

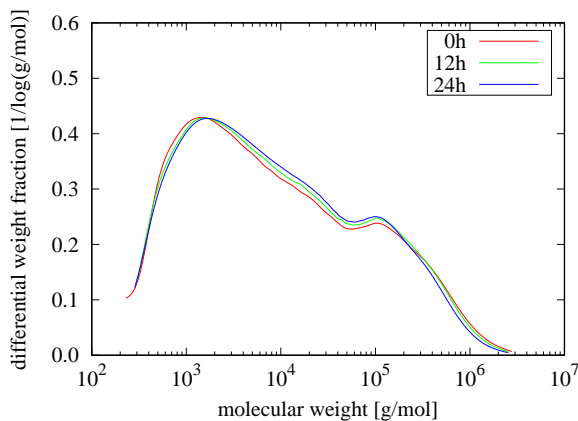


FIG. 80. CPS ポリマーに Cyclohexane(10 vol%) 添加した際の分子量分布の経時変化

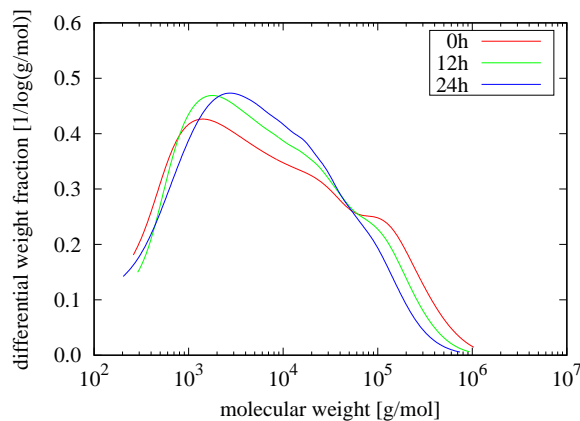


FIG. 81. CPS ポリマーに Cyclohexene(10 vol%) 添加した際の分子量分布の経時変化

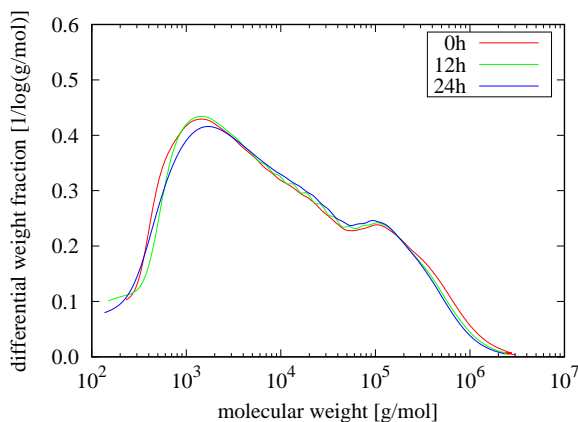


FIG. 82. CPS ポリマーに Toluene(10 vol%) 添加した際の分子量分布の経時変化

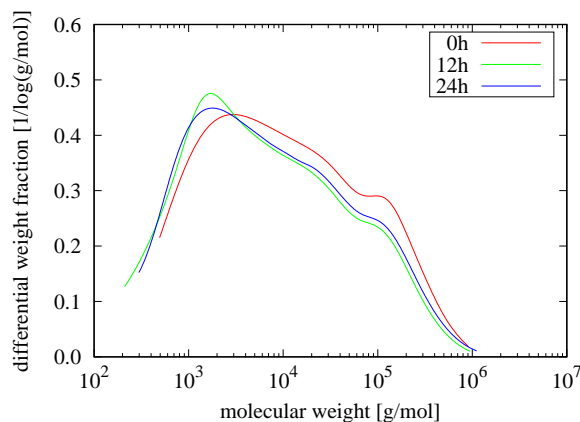


FIG. 83. CPS ポリマーに THF(10 vol%) 添加した際の分子量分布の経時変化

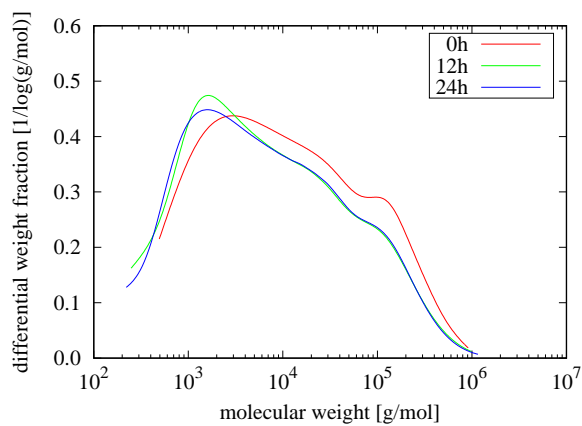


FIG. 84. CPS ポリマーに 4-Methylanisole(10 vol%) 添加した際の分子量分布の経時変化

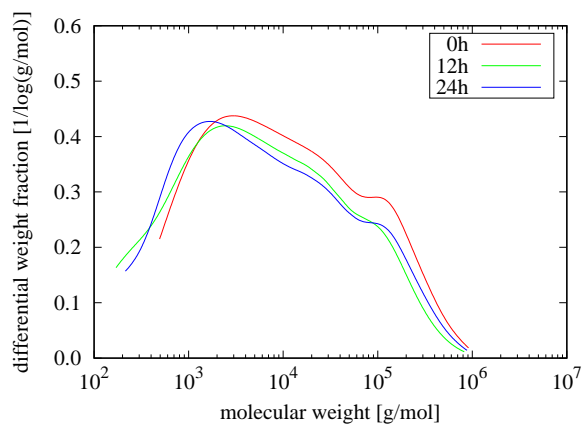


FIG. 85. CPS ポリマーに CPS モノマー (10 vol%) 添加した際の分子量分布の経時変化

2. Hamaker 定数と実験結果の比較

各添加剤に関して計算したハマカー定数 Aa , Ab を Figure 86 に示した。

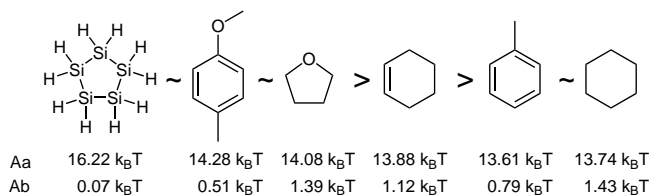


FIG. 86. 高分子成分への影響の強さ。左ほど高分子量成分の減少への影響が強いことを示す。数値は SSM により計算したハマカー定数 Aa および Ab 。単位は $k_B T$ (k_B はボルツマン定数、 $T=298$ K とした)

D. 考察

CPS の光重合では、重合初期には $10^3 \sim 10^4$ g/mol に 1 つのピークトップを持つ分子量分布を示すが、光重合が進行するとやがて $10^3 \sim 10^4$ g/mol と 10^5 g/mol に二峰のピークトップを示すようになる。このうち、溶剤添加で減少するのは分子量の大きい側のピークである。添加した溶剤はいずれも室温では polyhydrosilane との反応性は低いため、化学反応によって結合切断に至った可能性は低い。また、遮光状態であるため、Si-Si 結合もそれほど進行しないと考えられる。Section IV で示したように結合切断の活性化エネルギーには最低でも 170 kJ/mol 程度必要である。

このため、高分子成分の減少は解離であると考えた。GPC で観測される分子量 $10^3 \sim 10^5$ g/mol のポリマーは共有結合で構成された分子、それが分子間力で会合体を形成したものが分子量 $10^5 \sim 10^6$ のポリマーと想定した。この会合体は分子間力で形成されており、室温では吸着と脱離の平衡状態にあると想定した。ここに溶剤を添加した際の平衡を Figure 87 に示した。

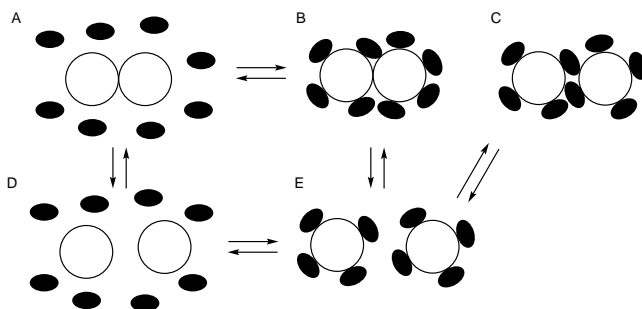


FIG. 87. 会合体と溶剤の状態の模式図。白丸は CPS polymer、黒丸は溶剤分子を示す。また、状態 A, B, C は見かけの分子量が大きい状態を示す。

ハマカー定数 Aa が大きい溶剤ほど CPS ポリマー表面への吸着が有利であるため、状態 A よりも状態 B、状態 D よりも状態 E になりやすい。またハマカー定数 Ab が小さい溶剤では、状態 B や状態 C よりも状態 E になりやすい。このため Aa が大きく、かつ Ab が小さい溶剤は状態 E に落ち着きやすいと期待される。実際の高分子量成分の低減効果と Aa , Ab の順列を比較すると、 Aa の効果の方がより強い。他に Aa が大きくなる炭化水素としては cyclodecane ($Aa=15.16k_B T$), methyldecalin (15.15), tetralin (15.09), decalin (15.06), cyclooctane (14.78) などがあり、これらも会合体の解離には有用であると予想される。

E. 結論

CPS ポリマーに微量の溶剤を添加し、分子量分布の変化を測定した。溶剤の種類によっては分子量 $> 10^5$ g/mol の成分が減少した。影響が強い溶剤は CPS monomer、4-Methylanisole、THF であり、中程度は Cyclohexene であり、影響がなかったのが Toluene と Cyclohexane であった。この順序はハマカー定数と強い相関が見られた。CPS ポリマー-真空-溶剤の間のハマカー定数が大きくなる溶剤ほど、CPS ポリマーの高分子量成分が減少しやすい傾向があった。GPC で観測される分子量 $10^3 \sim 10^5$ g/mol のポリマーは共有結合で構成された分子、それが分子間力で会合体を形成したものが分子量 $10^5 \sim 10^6$ g/mol のポリマーであると考えられる。

VII. 水素化ケイ素の分子間力

A. 背景

Section VI では高分子量の hydrosilane は会合体を形成する可能性が示唆された。それを数値的に評価するために、水素化ケイ素の分子間力を見積もり、比較することにした。ただし分子間力の実測は容易ではない。そこで計算によって算出した。

ファンデルワールス力 (van der Waals force) は分散力 (dispersion force)、誘起力 (induced force)、配向力 (orientation force) の 3 成分で構成されている。このうち分散力が支配的であり、特に無極性物質の場合はファンデルワールス力と分散力はほぼ同等と見なすことができる。距離 r だけ離れた分子間の分散力によるポテンシャル $E(r)$ は式 (12) で近似される。

$$E(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad (12)$$

C_6 、 C_8 および C_{10} はそれぞれ dipole-dipole dispersion coefficient、dipole-quadrupole dispersion coefficient および dipole-octapole plus quadrupole-quadrupole dispersion coefficient と呼ばれる。このうち、特に影響が大きい C_6 が分散力の指標として一般に利用されている。 C_6 の計算手法としては London formula、Casimir-Polder integration、dipole oscillator strength distribution (DOSD)、Sternheimer equation¹²⁹ などが知られている。今回は簡便な計算法である London formula と Casimir-Polder integration を用いた。

London formula は分子の持つ静的分極率 (static polarizability) α と第一イオン化ポテンシャル (1st ionization energy) I から C_6 を求める近似式であり、式 (13) で示される。

$$C_6 = \frac{3}{4}\alpha^2 I \quad (13)$$

この式による計算値は H_2O のような極性を持つ小分子の場合には誤差が大きくなる傾向があるが、無極性分子であればほぼ正確な値を得ることが出来る。

Casimir-Polder integral は、分子 A と分子 B それぞれの分極率の振動数 ω 依存性を元に C_6 を計算する (式 (14))。

$$C_{6AB} = \int_0^\infty \alpha_A(i\omega)\alpha_B(i\omega)d\omega \quad (14)$$

B. 計算

静的分極率 α およびイオン化ポテンシャル I の計算には Gaussian16 Rev. A03 を用いた。計算法としては B3LYP および 2nd order Moller-Plesset (MP2) method を用いた。基底関数系としては Pople の split valence basis set(6-31++G**, 6-311++G**) および Dunning の correlation consistent basis set(aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ) を用いた。

各分子の安定構造を計算し、その分極率 (α_{XX} , α_{XY} , α_{YY} , α_{ZX} , α_{YZ} , α_{ZZ}) から isotropic polarizability α_{iso} を式 (15) で計算した。この α_{iso} の値を静的分極率 α とした。

$$\alpha_{iso} = \frac{\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}}{3} \quad (15)$$

第一イオン化ポテンシャル I は最高被占軌道 (HOMO) の eigenvalue E_{HOMO} と式 (16) の関係がある。

$$I = -E_{HOMO} \quad (16)$$

このようにして求めた α と I から式 (13) で C_6 を計算した。

Casimir-Polder integration には Materials Studio DMol³ ver.2017 を使用した^{130,131}。時間依存密度汎関数法 (time-dependent density functional theory, TD-DFT) の近似には標準的な adiabatic local density approximation (ALDA) を用いた。汎関数として局所密度近似 (local density approximation, LDA) の PWC, VWN、一般化勾配近似 (GGA) の PW91, PBE, rPBE, PBEsol, BP, BLYP, BOP, HCTH, VWN-BP を用いた。基底関数系として double-numerical basis set including polarization function (DNP)、DNP with diffuse valence orbitals (DNP+) または triple-numerical basis set (TNP) を用いた。DMol³ の計算出力ファイルから C_6 の値をそのまま読み取った。

計算手法の妥当性を評価するために C_6 の実験値が既知の物質 H_2 , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , $H_2C = CH_2$, $H_2C = CHCH_3$, $HC \equiv CH$, C_6H_6 , HF , HCl , HBr , Cl_2 , CCl_4 , NH_3 , CH_3NH_2 , CO , CO_2 , COS , $HCHO$, CH_3CHO , H_2O , CH_3OH , $(CH_3)_2O$, H_2S , CS_2 , SO_2 , SiH_4 , SiF_4 を利用した¹³²。

また、16 種類の水素化ケイ素 ($SiH_4 \sim Si_9H_{20}$, $Si_3H_6 \sim Si_9H_{18}$) に関して London formula と Casimir-Polder integral で C_6 を計算した (Figure 88)。比較のために類似構造を持つ炭化水素化合物 ($CH_4 \sim C_9H_{20}$ および $C_3H_6 \sim C_9H_{18}$ に関しても同様の手法で C_6 を計算した。前述の通り、計算精度と計算コストの観点から London formula は MP2/aug-cc-pVDZ で計算し、Casimir-Polder integration は PBE/DNP+ で計算した。

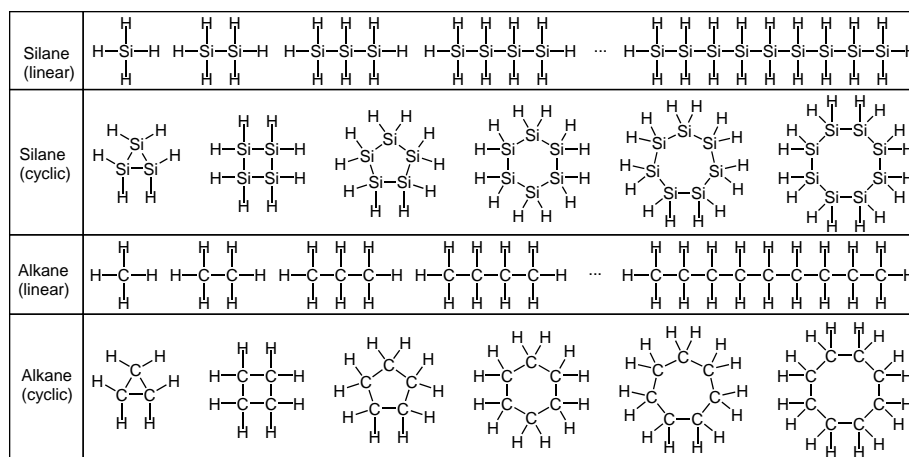


FIG. 88. 計算した silane(Si_nH_{2n+2} , Si_nH_{2n}) と alkane(C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n})

C. 結果

1. C_6 計算値と実験値の比較

最初に計算の妥当性を検証するために C_6 実験値が既知の有機化合物に関して C_6 を計算した。London formula (Eq(13)) を用いる場合は、B3LYP および MP2 を用いて分極率 α 、イオン化ポテンシャル I を計算した。Casimir-Integration (Eq(14)) を用いる場合は、LDA および GGA を用いた。

いずれの計算手法においても、 C_6 の実験値と計算値はほぼ直線関係にあった。London formula を用いた際には、B3LYP はかなり過小評価する傾向にあり、一方で MP2 は比較的实验値に近い値が得られた。これは B3LYP がイオン化ポテンシャルを過小評価する傾向があったことが影響している。基底関数系の影響を比較すると、6-31G や 6-311G は分極率を多少過小評価する傾向があり、cc-pVDZ や cc-pVTZ が比較的良好な結果が得られた。ただし、aug-cc-pVTZ は計算コストが高く、特に MP2 と組み合わせた場合には C_6H_6 程度でも計算時間は長時間に及んだため実用性は低い。これらの結果から、London formula による C_6 計算には MP2/aug-cc-pVDZ が適していると判断した。この手法で得た C_6 は実験値よりも小さい値になる傾向があったが、 $R^2=0.97$ であることから、ばらつきは十分に小さく、同一の計算手法で相対比較するのであれば十分な精度である。

method	basis set	α		I		C_6	
		slope	R^2	slope	R^2	slope	R^2
B3LYP	6-31++G**	0.94	0.964	0.77	0.692	0.47	0.986
	6-311++G**	0.94	0.966	0.77	0.690	0.47	0.985
	aug-cc-pVDZ	1.02	0.987	0.75	0.694	0.57	0.975
	aug-cc-pVTZ	1.02	0.988	0.76	0.695	0.58	0.967
MP2	6-31++G**	0.91	0.963	1.11	0.731	0.59	0.978
	6-311++G**	0.92	0.964	1.11	0.729	0.60	0.978
	aug-cc-pVDZ	1.02	0.988	1.10	0.730	0.76	0.967
	aug-cc-pVTZ	0.99	0.987	1.08	0.707	0.83	0.968

TABLE XIX. 計算値と実験値の相関。slope は直線近似の傾き、 R^2 は相関係数を示す。

Casimir-Polder integration を用いた場合は、汎関数による差はほとんど見られず、一方で基底関数系は計算結果に強い影響が見られた。TNP を使うと特にばらつきが大きくなる傾向があった。DNP+ を用いると、 C_6 の計算値は実験値よりも過大評価する傾向はあったが、ばらつきは小さかった。これらの結果から Casimir-Polder integration による C_6 計算には PBE/DNP+ が適していると判断した。PBE/DNP+ による C_6 計算値は実験値よりも過大評価する傾向があったが、 $R^2=0.99$ であり、ばらつきは少なく、相対比較に使用するには十分である。

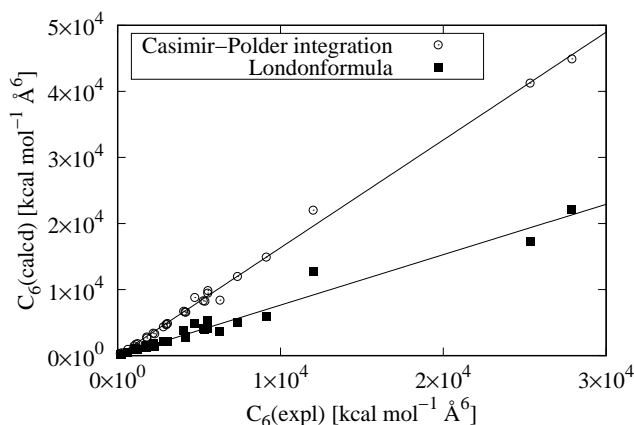
MP2/aug-cc-pVDZ を用いた London formula および PBE/DNP+ を用いた Casimir-Polder integration によって C_6 計算値と実験値との比較を Figure 89 に示した。

2. 水素化ケイ素の C_6

水素化ケイ素および炭化水素の C_6 を、分子量の二乗に対してプロットした結果を Figure 90, 91 に示した。いずれも、同系統の分子は同一直線上に乗っている。

Table XXI に $C_6 = k \cdot M_w^2$ で直線近似した際の比例定数 k を示した。前述の通り London formula は C_6 を若干過小評価し、Casimir-Polder integration は C_6 を過大評価するため k 計算値そのものは異なるが、その相対値はほぼ同じだった。分子の種類によって k が異なり、その大小関係は silane(linear) > silane(cyclic) ~ alkane(linear) > alkane(cyclic) だった。

functional	DNP		DNP+		TNP	
	slope	R^2	slope	R^2	slope	R^2
PWC	1.25	0.992	1.63	0.995	1.46	0.976
VWN	1.25	0.992	1.62	0.995	1.46	0.976
PW91	1.28	0.997	1.64	0.996	1.45	0.978
PBE	1.29	0.997	1.64	0.996	1.46	0.978
rPBE	1.30	0.997	1.65	0.996	1.47	0.978
PBEsol	1.28	0.996	1.62	0.995	1.45	0.977
BLYP	1.34	0.998	1.70	0.996	1.52	0.980
BOP	1.31	0.998	1.66	0.996	1.48	0.980
BP	1.27	0.997	1.60	0.996	1.43	0.978
HCTH	1.23	0.996	1.57	0.995	1.40	0.975
VWNB	1.27	0.997	1.60	0.996	1.43	0.978

TABLE XX. 計算値と実験値の相関。slope は直線近似の傾き、 R^2 は相関係数を示すFIG. 89. C_6 の実験値と計算値の相関。London formula は MP2/aug-cc-pVDZ を、Casimir-Polder integration は PBE/DNP+ を用いた

3. Si 連鎖の影響

連鎖とは同じ元素が連続して共有結合で繋がっている状態のことであり、長い連鎖を形成できるのは全元素の中で炭素とケイ素のみである。特にケイ素化合物の場合は、連鎖によって光学特性が変わることが知られている。そこで、Figure 92 に示すように、Si 連鎖の一部を別の元素で置換することで、連鎖を切断した。London formula による計算値 (Figure 93) も、Casimir-Polder integration による計算値 (Figure 94) も同様に、Si の連鎖を切断すると C_6 が低下する傾向が

	London formula	Casimir-Polder integration
silane(linear)	4.4 (1.00)	10.4 (1.00)
silane(cyclic)	3.9 (0.88)	8.5 (0.82)
alkane(linear)	3.5 (0.80)	8.3 (0.80)
alkane(cyclic)	3.1 (0.71)	7.3 (0.70)

TABLE XXI. $C_6 = k \cdot M_w^2$ でフィッティングした際の比例定数 k 。括弧内は silane(linear)=1 とした場合の相対値

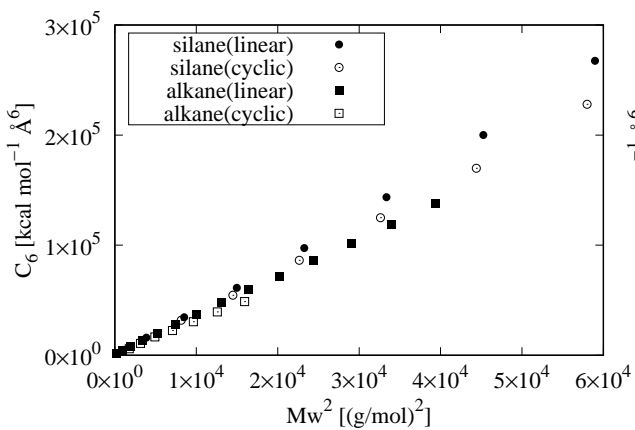


FIG. 90. London formula(MP2/aug-cc-pVDZ) で計算した C_6

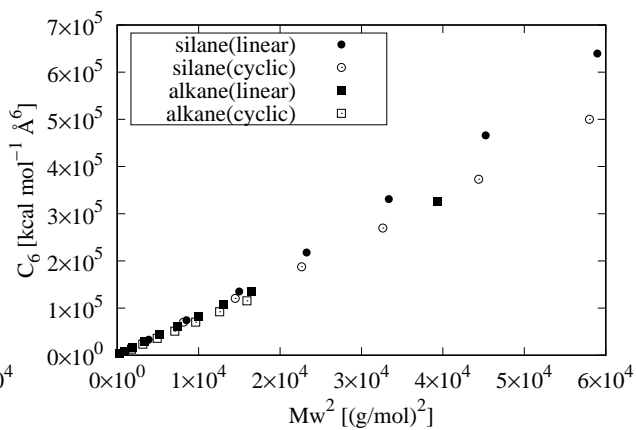


FIG. 91. Casimir-Polder Integration(PBE/DNP+) で計算した C_6

あった。特に電気陰性度の大きい元素で置換するほど C_6 が低下する傾向があり、特に $X=O$ の場合には C_6 が半減した。

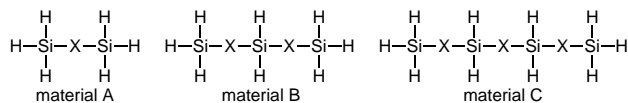


FIG. 92. 主鎖の一部を置換した hydrosilane。X=CH₂, NH, O, PH, S

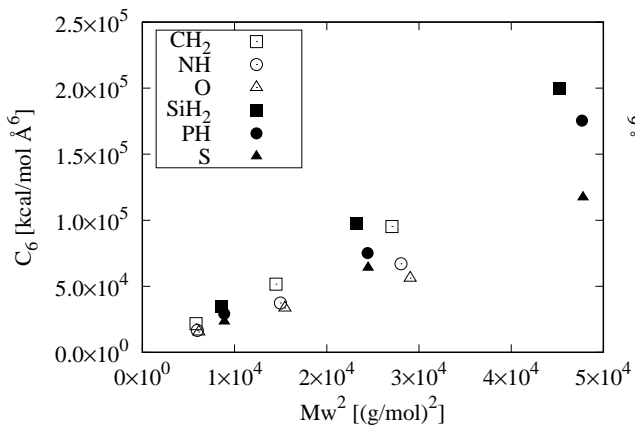


FIG. 93. 主鎖の一部を置換した hydrosilane の C_6 。London formula(MP2/aug-cc-pVDZ) によって計算した

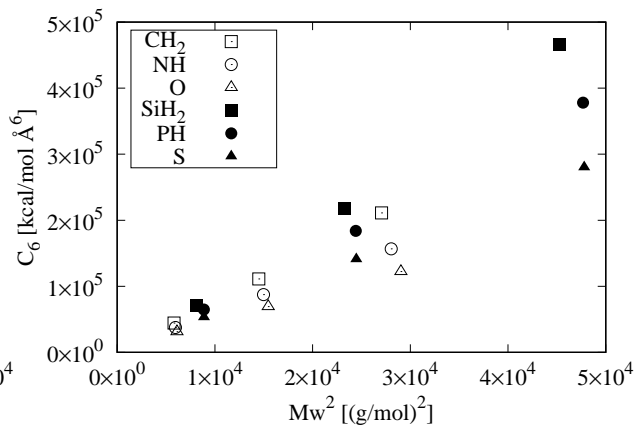


FIG. 94. 主鎖の一部を置換した hydrosilane の C_6 。Casimir-Polder integration(PBE/DNP+) によって計算した

X	London formula	Casimir-Polder integration
CH ₂	3.5 (0.81)	7.8(0.77)
NH	2.4 (0.56)	5.7 (0.56)
O	2.0 (0.46)	4.3 (0.43)
SiH ₂	4.4 (1.00)	10.1 (1.00)
PH	3.5 (0.81)	7.8 (0.78)
S	2.5 (0.57)	5.8 (0.58)

TABLE XXII. $C_6 = k \cdot M_w^2$ でフィッティングした際の比例定数 k 。括弧内は X=SiH₂ を 1 とした場合の相対値

D. 考察

水素化ケイ素 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ および Si_nH_{2n}) および炭化水素化合物 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ および C_nH_{2n}) の C_6 を n に関して並べなおした結果を Figure 95, 96 に示した。炭化水素化合物は n の増加に伴う C_6 の増加は緩やかであるのに対して、水素化ケイ素は著しく上昇することが分かる。この要因は2点ある。まず、Si は C よりも原子量が大きいため M_w が上昇しやすい。さらに Si 連鎖を有する水素化ケイ素は k が比較的大きい。Si 連鎖によって k が上昇する現象は σ 共役 (σ conjugation) に起因すると考えられる。Si 連鎖を持つケイ素化合物は σ 電子が非局在化することで光や電磁波に対する応答性が変化することは古くから知られている。例えば poly(dialkylsilane) は分子量増加とともに紫外線吸収波長が長波長シフトすることは Section II で示した⁷⁴。今回の水素化ケイ素の k の変化も同様に σ conjugation と関連していると想像される。

これらの要因によって、水素化ケイ素の C_6 は上昇しやすい。Section VI では高分子量成分が会合体を形成する可能性を指摘した。今回の計算結果から、高分子量成分の分子間力は大きな値になると予想できる。この結果のみでは会合体形成の証明には至らないものの、可能性としては充分考えられる。

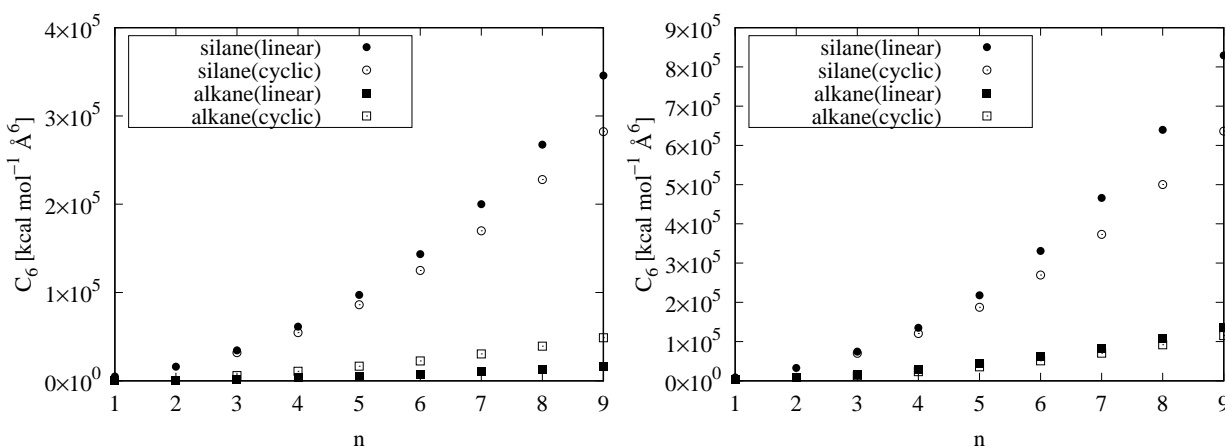


FIG. 95. London formula(MP2/aug-cc-pVDZ) により求めた hydrosilane($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, Si_nH_{2n}) および hydrocarbon($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n}) の C_6

FIG. 96. Casimir-Polder integral(PBE/DNP+) により求めた hydrosilane($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, Si_nH_{2n}) および hydrocarbon($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n}) の C_6

E. 結論

分子間力の指標である dipole-dipole dispersion coefficient C_6 を London formula および Casimir-Polder integration によって計算した。London formula に必要な静的分極率 α とイオン化ポテンシャル I は MP2/aug-cc-pVDZ を用いて計算することで実験値と比較的近い値が得られ、Casimir-Polder integration は PBE/DNP+ を用いて計算することで実験値と比較的近い値が得られることがわかった。これらを用いて水素化ケイ素の C_6 を計算した結果、いずれの計算方法においても、水素化ケイ素の分子量の増加に伴い C_6 が著しく上昇する傾向が得られた。このことから、CPSあるいは CHS のポリマーのうち、特に分子量の高い成分が会合体を形成する可能性は十分に考えられる。

VIII. スロットダイコート法による液体シリコンインクの塗布

A. 背景

前述の研究によって液体シリコンインクの反応が解明され、制御しやすくなった。最後に、それらの知見に基づいて液体シリコンインクから a-Si 薄膜を作製した。

液体材料を平坦な基板上に塗布する手法としてはスピコート法が多用されている。この手法では、液体材料を乗せた基板を高速で回転させることで、液体材料を遠心力によって強制的に塗り広げる。この回転の最中に溶媒気化による溶質固定化が進行するため、均一膜が得られる。小さな基板の上に塗布するのであれば、スピコート法は非常に優れた塗布方法である。ただし、スピコート法における液体材料の利用効率は一般に 5% 以下であり、大部分の液体材料は廃棄される。このため、高価な材料には適していない。また、通常は 1 krpm 以上の高速で回転させるため、大面積基板になるほど適用は困難になるという問題もある。

これに対して、スリットダイコート法 (slot-die coating, slit coating) は省液性に優れ、大面積にも対応可能な塗布法として知られている。基板直上に設置した細長いスリットから液体材料を押し出し、基板表面に塗り広げる手法である (Figure 97)。利用する液体材料はほぼすべて基板の上に残るため、利用効率は高い。また、連続的に大面積に塗布することが可能であり、装置によってはロール・ツー・ロール方式 (roll-to-roll) にも対応可能である。

ただし、スリットダイコート法では、スピコート法と比較して均一化は容易ではない。スロットダイコート法は基板上に液体材料を乗せるだけの塗布法であり、塗布した後は液体材料に外力を加えることが出来ないためである。したがって、スリットダイコート法で均一な塗布膜を得るためには、液体材料が自発的に濡れ広がる条件を整えることが不可欠である。具体的には (a) 液体材料の溶媒、(b) 液体材料の溶質、(c) 基板表面の 3 つを適切に調整することが必要である。液体シリコンインクの場合、溶質 (CPS または CHS のポリマー) を変更することは出来ず、また、溶解性の問題から溶媒の種類も一部の飽和炭化水素に限定される。純度の問題から、界面活性剤を加えることも出来ない。このため、ガラス基板の表面状態を変えることで塗布性を向上させることにした。

溶液を基板上に塗布する場合、均一な溶質膜の形成の成否はハマカー定数によって予測できる。溶質、溶媒、基板の間のハマカー定数 $A_{\text{solute-solvent-substrate}}$ が 0 よりも大きく、なおかつ、空気、溶質、基板の間のハマカー定数 $A_{\text{air-solute-substrate}}$ が 0 よりも小さい場合に、均一な溶質膜が得られると期待できる。ハマカー定数の計算手法の一つである Simple Spectral Method (SSM) を用いて、solute = CPS ポリマー、solvent = cyclooctane とした場合に $A_{\text{solute-solvent-substrate}} > 0$ かつ $A_{\text{air-solute-substrate}} < 0$ を満たす substrate の候補を探索すると、a-Si が適切であることが分かった^{128,133}。

ただし、ガラス基板表面に a-Si 膜を形成するためにプラズマ誘起化学気相堆積 (PECVD) 法のような真空プロセスを使うようでは本末転倒である。そこで、CPS を原料に用いた簡易大気圧 CVD 法によってガラス表面に薄い a-Si 膜を成膜することにした。この手法では単純な設備と操作によって、短時間で極薄い a-Si 膜を作製することが出来る。その膜の上に、スリットダイコート法により液体シリコンインクを塗布し、厚い a-Si 膜を作製した。

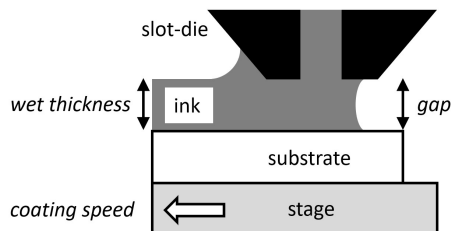


FIG. 97. スロットダイコート法の模式図。主な制御パラメータは (a) gap = slot-die と substrate の間の距離、(b) wet thickness = 基板上に乗せる液体材料の厚み、(c) coating speed = stage の水平移動速度の 3 つ

B. 実験

1. 原料と使用設備の概要

CPS は (株) トリケミカル研究所によって製造された物を利用した。

基板表面エネルギー測定用の試験液体として市販の diiodomethane (Sigma-Aldrich, 99%) および ethylene glycol (関東化学, 99.5%) を精製することなくそのまま用いた。また、イオン交換水は実験の数時間前に採取した。いずれも室温 25 °C の実験室に数時間おいて、温度が安定した後で使用した。

ガラス基板として 100 × 100 × 0.7mm の無アルカリホウケイ酸ガラス Eagle XG(コーニング) を用いた。

液体の接触角は接触角計 Dropmaster DM300 (協和界面科学) を用いて測定した。

液体シリコンインクの塗布には、卓上スロットダイコーター 理化ダイ-50 ((株) テクノマシーン) を用いた (Figure 98, 99)。

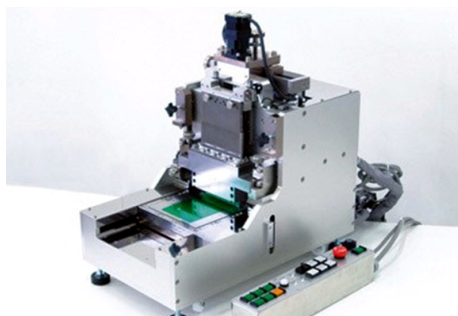


FIG. 98. スロットダイコーター理化ダイ-50((株) テクノマシーン) の外観。設置面積 55 cm×40 cm

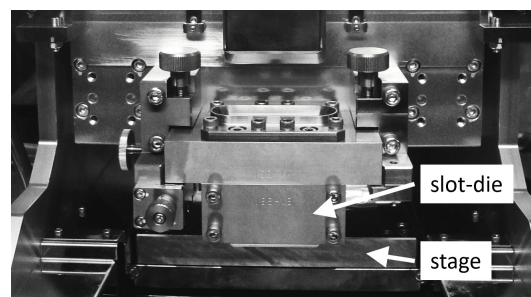


FIG. 99. スロットダイコーター理化ダイ-50の塗工部分。塗工幅=50 mm、スロット幅=20 μ m、最大基板サイズ 150×150 mm

a-Si の膜厚測定は光干渉式膜厚計 FilmTek3000M (Scientific Computing International) を用いた。フィッティングには Tauc Lorentz モデルを使用した。1 層目をガラス基板としてパラメータを設定し、2 層目を a-Si 層として複素屈折率や膜厚をフィッティングで求めた。

膜密度の測定には、X 線回折装置 X'Pert PRO MRD Epi (Panalytical) を用いた X 線反射率法 (X-ray reflectivity, XRR) を用いた。Cu - K_{α} (45 kV, 40 mA)、線源スリット 1/32°、検出器スリット 0.27°を用いて、角度 $\theta=0.1\sim 4.0$ °の範囲で測定し、そのうち $\theta=0.15\sim 0.25$ °のデータを用いて解析ソフト X'Pert Reflectivity ver.1.3a(Panalytical) によって Genetic algorithm によるフィッティングで膜密度を得た。

導電率測定用の櫛歯電極作製には、メタルマスク (Figure 100) と真空蒸着装置 VTR-300M/1ERH (アルバック機工) を用いた。電圧-電流の関係は、半導体パラメータアナライザ 4155C (Agilent) を用いて測定した。また、photoconductivity はソーラーシミュレーター XES-40S1 (三永電機) を用いて疑似太陽光 (AM1.5G, 100 mW/cm²) を照射しながら測定した。

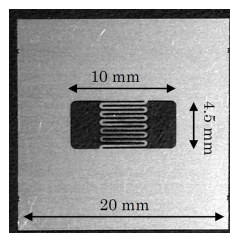


FIG. 100. 櫛歯電極用メタルマスク。電極間隔 $d=0.025$ cm、電極長さ $L=6.167$ cm

2. ガラス基板の表面処理

ガラス基板は使用直前にイオン交換水およびアセトンによる超音波洗浄をそれぞれ15分間行い、乾燥後にUV-Ozone cleaner UV253V8(Filgen)を用いたUV/O₃洗浄を10分間行い、表面の有機物汚染を除去した。

この基板を速やかにグローブボックス内へ移動させ、簡易大気圧CVDによる表面処理を行った。この処理の設備はFigure 101に示した。400℃に予熱したホットプレート上にガラス基板を乗せ、その上に小さなガラス片をおいた。ガラス片の上にCPS 2 μLを滴下し、速やかに金属製の蓋をかぶせて表面処理を行った。15分後に金属蓋を外したところ、ガラス基板表面に薄いa-Si膜が堆積していた。光干渉式膜厚計FilmTek3000M (Scientific Computing International)によって膜厚を測定したところ、約10 nmだった。

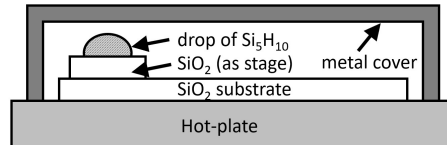


FIG. 101. 簡易大気圧CVD法の模式図。metal coverはCPS蒸気を外に逃がさないための覆いであり、密閉性は無い。

3. 基板の表面エネルギー測定

表面処理前後の基板の表面エネルギーはvan Oss法で計算した¹³⁴。試験用液体としては(1)イオン交換水、(2)diiodomethaneおよび(3)ethylene glycolを用いた。

簡易大気圧CVDによりa-Si膜を堆積させたガラス基板の上に、3種類の試験用液体をそれぞれ2 μL乗せ接触角を測定した。お互いの試験用液体が影響しないように、液滴間隔は少なくとも1 cm以上開けた。無作為に選択した10点で接触角を測定し平均値を計算することで、イオン交換水の接触角 θ_1 、diiodomethaneの接触角 θ_2 、ethylene glycolの接触角 θ_3 とした。また、同様の手順で無処理ガラス基板の接触角も測定した。

計算式はEq(17)を用いた。

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_S^{LW}} \\ \sqrt{\gamma_S^+} \\ \sqrt{\gamma_S^-} \end{pmatrix} = 1/2 \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_{L1}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{L1}^-} & \sqrt{\gamma_{L1}^+} \\ \sqrt{\gamma_{L2}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{L2}^-} & \sqrt{\gamma_{L2}^+} \\ \sqrt{\gamma_{L3}^{LW}} & \sqrt{\gamma_{L3}^-} & \sqrt{\gamma_{L3}^+} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \gamma_{L1}(1 + \cos \theta_1) \\ \gamma_{L2}(1 + \cos \theta_2) \\ \gamma_{L3}(1 + \cos \theta_3) \end{pmatrix} \quad (17)$$

ここで γ_S^{LW} は基板のLifshitz-van der Waals成分、 γ_S^+ および γ_S^- は基板の酸塩基相互作用成分である。これらを用いて、基板の表面エネルギー γ_S をEq(18) (van Oss-Chaudhury-Good theory)で計算した。

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (18)$$

なお、試験液体のパラメータは文献値を使用した (Table XXIII)。

solvent	γ_L^{LW}	γ_L^+	γ_L^-
(1) water	21.8	25.5	25.5
(2) diiodomethane	50.8	0.01	0
(3) ethylene glycol	29.0	1.92	47.0

TABLE XXIII. 試験溶媒の表面エネルギーの成分 (20℃)¹³⁵。単位は mN/m

4. 液体シリコンインクの作製

CPS モノマー (3000 μL) をメカニカルピペットで計り採り、ホウケイ酸ガラス瓶 (アズワン製スクリー管瓶 No.1、開口部 ϕ 7.2 mm、胴径 ϕ 16.5 mm、容量 4 mL) に入れた。さらに CPS ポリマー (150 μL) をメカニカルピペットで計り採って加えた。磁気攪拌子を入れ、容器の蓋を閉めた後に、攪拌をしながらキセノンランプで光照射 ($\lambda=365$ nm, 15 mW/cm²) を実施した。一定時間照射後、容器内の物質 (5 μL) をメカニカルピペットでサンプリングし、これを cyclohexene (200 μL) で希釈し、GPC で分析した。約 2 時間後にモノマーが消費され、このときの数平均分子量および重量平均分子量はそれぞれ 3.9×10^3 および 5.9×10^4 g/mol だった。

重合終了後、速やかに cyclooctane を加えて目的濃度 (2 ~ 25 wt%) に希釈し、メンブレンフィルタ (PTFE 製、ポア径 0.20 μm) を用いて濾過した。得られた溶液を液体シリコンインクとして a-Si 成膜に使用した。

5. スロットダイコート法による塗布と a-Si 成膜

基板とスロットダイの間隔 (gap) は 10 μm になるように調整し、また、ステージの水平移動速度は 10 mm/s に設定した。また、焼成用ホットプレートは目標温度 (325 ~ 450 $^{\circ}\text{C}$) になるよう、使用の 30 分前から余熱した。

コーターのインクタンクに液体シリコンインクを充填した。コーターステージに基板を乗せたあと、スロットダイコーターを駆動させて液体シリコンインクを塗布した。塗布終了後、速やかに基板をホットプレート上に乗せて 15 分間 (または 30 分間) 焼成した。

基板を放冷した後にグローブボックスから取り出し、光干渉式膜厚計によって a-Si の膜厚を測定し、X 線反射率法 (X-ray reflectivity, XRR) によって a-Si の膜密度を測定した。

6. a-Si の導電率測定

a-Si 膜の導電率測定は、成膜直後と水素ラジカル後の 2 種類を測定した。

水素ラジカル改質装置 (YouTech) のステージ上に a-Si 試料を置き、チャンバーを 6×10^{-4} Pa まで減圧した。ステージ温度を 220 $^{\circ}\text{C}$ 、タングステンフィラメント温度を 1850 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、H₂ 流量 16 sccm で 15 min、水素ラジカル処理を実施した。H₂ を止め、放冷した後、試料を取り出した。

導電率測定は水素ラジカル処理の有無にかかわらず同一の手順で行った。a-Si 膜の自然酸化膜を除去するために、試料を 1%HF に約 10 sec 浸漬させ、水洗し、すぐに乾燥させた。この a-Si 試料の上に櫛歯電極用メタルマスクを乗せた状態で真空蒸着装置の中に入れ、100~200 nm のアルミニウムを蒸着することで櫛歯電極を作製した。

明導電率 (photoconductivity) σ_{photo} は疑似太陽光 (AM1.5G, 100 mW/cm²) を照射しながら測定し、暗導電率 (dark-conductivity) σ_{dark} はシールド遮光ボックス内で測定した。半導体パラメータアナライザの電圧範囲は $V = -1 \sim +1$ V、ステップ $\Delta V = 10$ mV とした。計算は Eq(19) を用いた。

$$\sigma = \frac{I}{V} \cdot \frac{d}{LT} \quad (19)$$

ここで電極間隔 $d=0.025$ cm、電極長さ $L=6.167$ cm、a-Si 膜厚 d は事前に測定した値を用いた。電流電圧比 $\frac{I}{V}$ はパラメータアナライザで測定した結果を最小二乗法で直線近似した値を用いた。

C. 結果

1. 基板の表面エネルギー測定

洗浄したガラス基板の表面エネルギー γ_S を van Oss 法で測定したところ、いずれも $46 \sim 47 \text{mJ/m}^2$ の範囲内だった。これに対して、簡易大気圧 CVD 法による表面処理を行ったガラス基板の γ_S は $51 \sim 54 \text{mJ/m}^2$ まで上昇した。表面処理によって濡れ性が大幅に改善され、Figure 102 に示したように非極性有機溶媒の接触角は大幅に小さくなった。簡易大気圧 CVD 法の加熱温度や時間、表面に堆積した a-Si の膜厚による表面エネルギーへの影響はあまり見られず、いずれの場合でも濡れ性は十分に改善された。

Simple Spectral Method で計算したハマカー定数を Table XXIV に示した。 $A_{\text{solute-solvent-substrate}}$ はともに正の値であることから溶液の塗布は可能であることを示している。 $A_{\text{solute-solvent-substrate}}$ は基板処理前後で符号が変わっている。処理前は正であるので（溶媒の乾燥工程で）溶質膜が分裂することを示しており、一方で、処理後は負であるので溶質膜は分裂しないことを示している。実際の塗布時の現象もそれと一致していた。

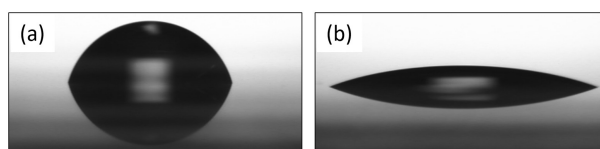


FIG. 102. diiodomethane の接触角の映像。(a) 表面処理前、(b) 表面処理後。いずれも液適量は $2 \mu\text{L}$

	表面処理前	表面処理後
$\gamma_S [\text{mJ/m}^2]$	$46 \sim 47$	$51 \sim 54$
$A_{\text{solute-solvent-substrate}} [\text{J}]$	7.4×10^{-22}	1.5×10^{-20}
$A_{\text{air-solute-substrate}} [\text{J}]$	8.0×10^{-22}	-5.5×10^{-20}

TABLE XXIV. 簡易大気圧 CVD 法を用いたガラス基板の表面処理の影響。表面エネルギー γ_S は van Oss 法による実験値。ハマカー定数 A は solute=polyhydrosilane, solvent=cyclooctane, substrate= SiO_2 (処理前) または a-Si(処理後) として SSM により計算した値^{128,133}

2. 液体シリコンインクの作製

これまで CPS および CHS は 0.5mL スケールで光重合を実施していたが、今回は CPS の重合スケールを 3mL まで引き上げた。5 vol%相当のポリマーを予め添加してから光重合を行うことで、重合はスムーズに進行し、従来と同様に分子量が上昇した。モノマー量が増えたぶんだけ重合所要時間は長くなったが、分子量分布や溶解性には特に差は生じなかった。

3. スロットダイコート法による塗布と a-Si 成膜

初めに基板処理の有無による塗布性の差を確認した。これらの a-Si 膜の様子を Figure 103 に示した。表面処理のないガラス基板の場合、液体シリコンインク塗布膜にムラが発生し、そのまま不均一な a-Si 膜が得られた。一方で簡易大気圧 CVD 法で表面処理したガラス基板の場合、ムラは発生せず、均一な a-Si 膜が得られた。

液体シリコンインクの Si 濃度および塗布量 (wet-thickness) を変えた場合の a-Si 膜厚を Figure 104 に示した。焼成条件はいずれも 400°C 30 min である。塗布量を増やすとその分 a-Si は厚くなるが、 270nm を超えたあたりから亀裂や剥

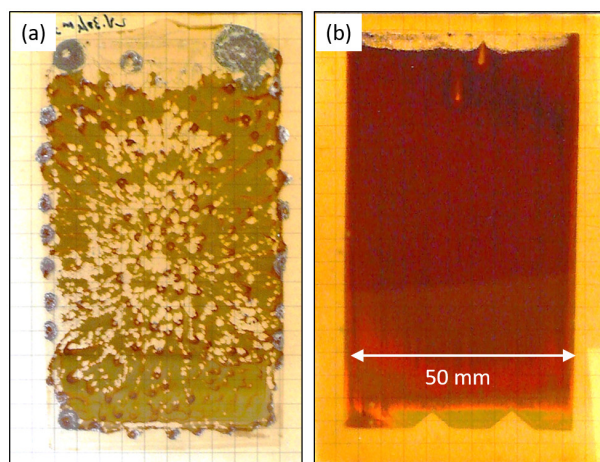


FIG. 103. 液体シリコンインクをスロットダイコート法を用いて塗布・成膜した a-Si. (a) 表面処理前、(b) 表面処理後

離が見られるようになった。特に 300 nm を超えるとそれが顕著であった。焼成温度、時間を変えても、厚い膜の亀裂はほとんど抑制出来なかった。液体シリコンインクの平均分子量を上げると若干亀裂は現象する傾向はあったが、それでも 270 nm を超えて亀裂が皆無な a-Si 膜は作製できなかった。薄い a-Si 膜を狙った場合はムラが出来やすく、均一な膜は 30 nm 程度が下限であった。

焼成温度と焼成時間を変えた場合の、膜厚、膜密度、導電率を Figure 105-107 に示した。また、外観を Figure 108 に示した。いずれも液体シリコンインクの濃度は 10 wt%、wet-thickness は $7 \mu\text{m}$ である。300 および 325 °C で焼成した膜は光学バンドギャップが大きく、まだ a-Si と呼べるほどの膜になっていない。350 °C 以上ではほぼ膜厚は 100 nm となり、膜密度は $1.8\sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ に成っている。焼成時間は 15 分と 30 分でほとんど差が無かった。400 °C 以上に加熱した膜の導電率は大きく差がなかった。a-Si 膜を得るには 350 °C 以上が好ましいことが分かる。

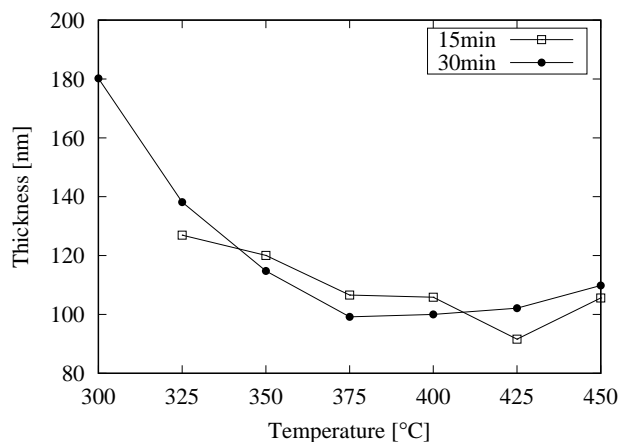
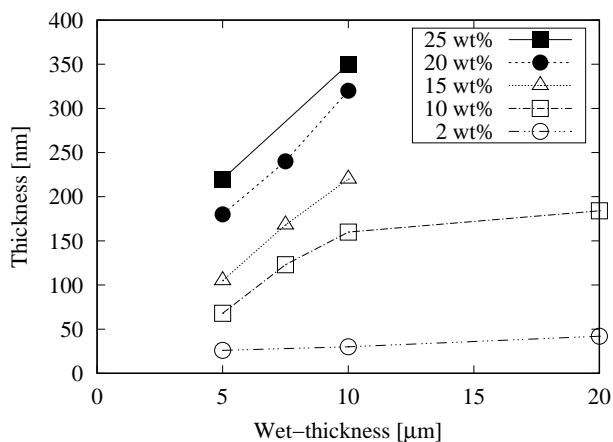


FIG. 104. 液体シリコンインク濃度および塗布量による a-Si 膜厚の変化。T=400 °C, t=30 min

FIG. 105. 焼成温度による a-Si 膜厚の変化。Si 濃度 10 wt%、Wet-thickness $7 \mu\text{m}$

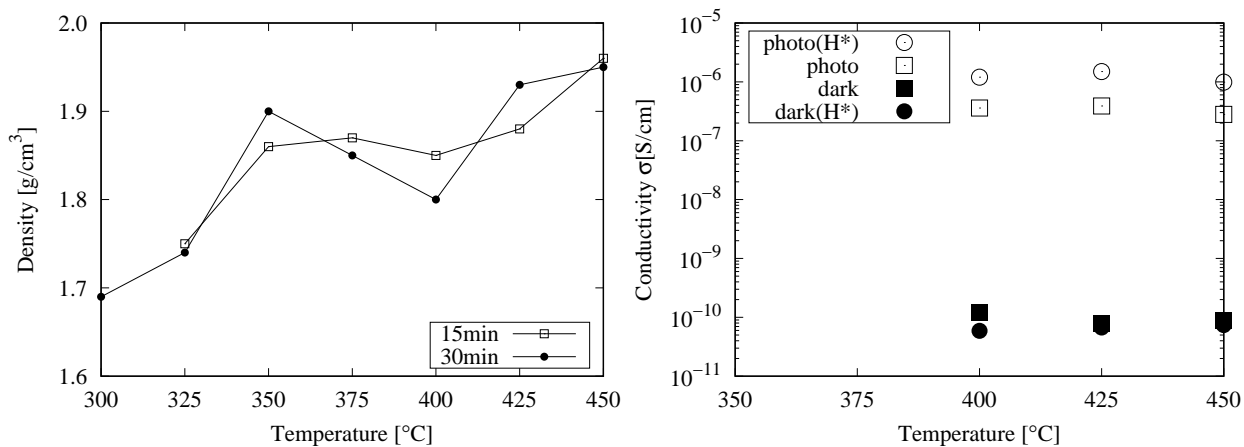


FIG. 106. 焼成温度による膜密度の変化。Si 濃度 10 wt%、Wet-thickness 7 μ m
 FIG. 107. 焼成温度による導電率の変化。Si 濃度 10 wt%、Wet-thickness 7 μ m

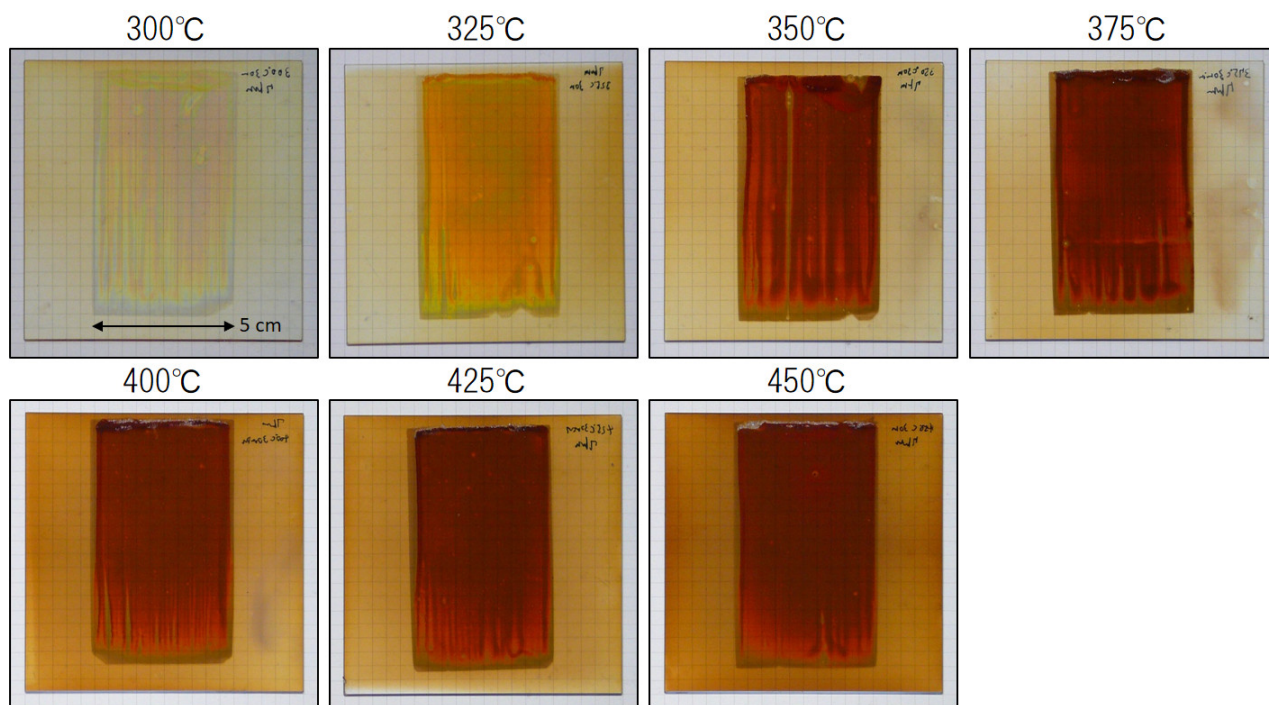


FIG. 108. a-Si 膜の外観。Si 濃度 10 wt%、wet-thickness 7 μ m、焼成時間 30 min

D. 考察

スロットダイコート法で作製した a-Si 膜をスピコート法で作製した a-Si と比較した結果を Table XXV に示した。まず、原料の利用効率は概算で 50 倍程度に改善された。a-Si の膜厚は、スピコート法では約 150 nm が上限でそれを超えると亀裂が入ったが、スロットダイコート法では 250 nm 程度までは亀裂や剥離のない膜が得られた。スピコート法では塗布膜を遠心力で強制的に塗り広げるため歪みが残るが、スロットダイコート法にはそれがない。この歪みの影響で、スピコート膜は焼成時により亀裂が入りやすいと考えられる。a-Si 膜の物性そのものはスピコート法と大差なかった。同じ液体シリコンインクを同じ温度で処理していることを考えると妥当な結果といえる。

PECVD 法と比較すると物性はまだ劣ることが分かる。太陽電池として使う場合には一般に明導電率 $\sigma_{photo} > 10^{-5}$ S/cm、暗導電率との比 $\frac{\sigma_{photo}}{\sigma_{dark}} > 10^5$ であることが好ましいとされており、それと比較するとまだ明導電率は多少不足している。これは膜密度が PECVD 製の a-Si と比較して 1 割程度低いことが電気特性に悪影響を及ぼしていると考えられる。液体シリコンインクを使う上では、加熱時に溶媒や低分子量の水素化ケイ素（主に SiH_4 ）の脱離が避けられず、その場所が空孔となって低密度化の原因となる。今のところこれを抑制する手段はない。

	スロットダイコート法	スピコート法	PECVD(一般)
原料	液体シリコンインク	液体シリコンインク	SiH_4 , Si_2H_6
真空設備	不要	不要	要
原料利用効率	> 95%	< 5%	<< 1%
膜厚 [nm]	30~250	30~150	任意
膜密度 [g/cm^3]	1.8~2.0	1.8~2.0	2.1~2.3
光導電率 [S/cm]	1.2×10^{-6}	2.0×10^{-6}	$> 1 \times 10^{-5}$
暗導電率 [S/cm]	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-10}	$< 1 \times 10^{-10}$

TABLE XXV. 各種手法で作製した a-Si 膜の物性

E. 結論

スロットダイコート法を用いて液体シリコンインクを塗布することで、迅速に a-Si 膜を作製出来ることを示した。スロットダイコート法では、スピコート法のようにインクを強制的に平坦化することが出来ないため、塗布前にガラス基板の表面処理を行うことが重要だった。この表面処理として、極めて簡単な大気圧 CVD 法による極めて薄い a-Si 層をガラス表面に形成させる手法が有効であることを示した。短時間の処理で液体シリコンインクの濡れ性が大幅に改善され、塗布時の撥液を抑制することができ、結果として均一な塗布膜を得ることが出来た。この現象はハマカー定数からも説明出来る。

スロットダイコート法を用いて液体シリコンインクを塗布したことにより、材料利用効率はスピコート法の 50 倍程度にまで改善された。a-Si 膜の膜質は、スピコート法で得た a-Si 膜と同等もしくは多少良質だった。特に膜厚はスピコート法よりも厚くすることが可能であり、250 nm 程度までなら亀裂や剥離のない a-Si 膜が得られた。

液体シリコンインクを用いた a-Si 成膜法は真空設備を必要としないこともあり、コンパクトな設備で実施できる。また、 SiH_4 と異なり、CPS、CHS および液体シリコンインクは爆発する恐れがなく、取り扱い比較的容易である。さらに今回の結果が示すように、塗布法の選定によって材料使用効率を大幅に引き上げることも可能である。

IX. 総括

A. 液体シリコンインクとはなにか

これまで液体シリコンインクは「シクロペンタシラン (CPS) またはシクロヘキサシラン (CHS) の光重合生成物を有機溶剤で希釈した溶液」という程度の認識だったが、今回の一連の実験によって内容物がより鮮明となった。

光重合物の分子量は $10^2 \sim 10^7$ g/mol の範囲に広がっているが、これらは Figure 109 および Table XXVI に示すように、いくつかの領域に分類出来る。

モノマー (monomer) は CPS(Si_5H_{10}) や CHS(Si_6H_{12}) そのものであり、これらは化学反応で合成される。分析値 (NMR、IR、UV-Vis) や物性 (沸点、融点、密度、分子構造) など、既によく知られている通りである。

オリゴマー (oligomer) は主にモノマーの熱反応によって生成する。室温程度であってもオリゴマーは生成するが、生成が顕著になるのは CPS では 130°C 以上、CHS では 150°C 以上である。活性化エネルギーの低い CPS のほうが反応速度は速い。オリゴマーの分子量はそれほど大きくはない。光反応の開始剤として機能するため、光重合の初期速度を決定づける成分である。CPS や CHS は製造ロットによって光重合速度がばらつくが、これはオリゴマー含有量が異なるためである。

ポリマー (polymer) は光反応の主生成物である。2 段階の光反応 (silyl ラジカルの生成 \rightarrow silylene の生成) と成長反応 (silylene の挿入反応) によって成長する。生成物は多くの分岐鎖を持った水素化ケイ素ポリマーであり、その分子形状は球状である。塗布材料としての濡れ性や、加熱後の a-Si の膜質を決定づけるため、液体シリコンインクとしては最も重要な成分である。

会合体 (aggregate) はポリマーのうちの高分子量成分が分子間力で集合したものであり、溶媒和しやすい添加剤を加えると解離が見られる。液体シリコンインクのナノインプリント法における整形性は、この会合体の影響を強く受けると想像される (今回の研究ではその解析にまでは至っていない)。

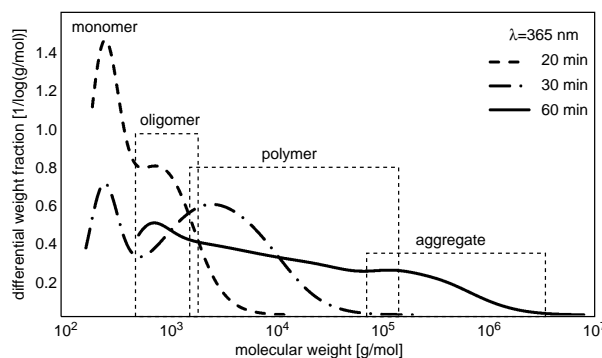


FIG. 109. 液体シリコンインクの分子量分布とその分類

	monomer	oligomer	polymer	aggregate
Mw[g/mol]	150(CPS), 180(CHS)	$3 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$	$10^3 \sim 10^5$	$10^5 \sim 10^7$
生成	化学合成	熱 or 光	光反応	会合
形成	共有結合	共有結合	共有結合	分子間力
溶媒添加時	変化なし	変化なし	変化なし	解離

TABLE XXVI. 液体シリコンインクの内容物

このような成分が生成するプロセスのイメージ図を Figure 110 に示した。CPS あるいは CHS は室温でも徐々にオリゴマーが生成する。ここに $\lambda=313\sim 390$ nm の光を照射すると重合が開始され、ポリマーが生じる。水素化ケイ素の分子

間力は分子量の二乗に比例するため、ある程度大きなポリマーが生成するとやがて会合体を形成する。塗布材料として利用する場合は有機溶媒で希釈するが、この際に水素化ケイ素と混和性の良い溶媒を用いると会合体は徐々に解離する。

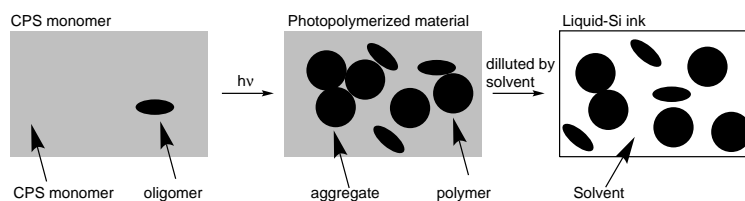


FIG. 110. 液体シリコンインクの作製プロセス（イメージ図）

このような液体シリコンインクをスピコート法やスロットダイコート法で基板上に塗布し、加熱をすると a-Si 膜が得られた。加熱温度によって得られる膜の物性が異なり、だいたい 350 °C 以上であれば良質な a-Si 膜が得られることが判明した。液体シリコンインクを用いた a-Si 成膜法は真空プロセスを必要としないため、大面積の a-Si を迅速に作製できる可能性を秘めている。また、スリットダイコート法ではインクのロスが極めて少ないためコスト上も有利である。

今回の研究により不明瞭だった液体シリコンインクの正体がある程度解明され、またこれによって制御が可能となった。これらの知見は、今後液体シリコンインクを取り扱う上での基盤として利用できると思われる。

B. 各章の結果

Section III では CPS および CHS の光重合実験の結果を元に、光反応に関する機構を提案した。この機構は 1 段階の熱反応、2 段階の光反応、そして活性種の成長反応の、計 4 ステップで進行する。この機構によると、スムーズな光重合を行うためには、Si-H 結合を有する環状ケイ素化合物を用いる必要があること、そして、モノマーには吸収されない波長の光を照射する必要があることが分かる。これらは実際の実験結果と矛盾しない。また、CPS モノマーおよび CHS モノマーの光重合を行う前に、微量の CPS ポリマーまたは CHS ポリマーを添加しておくことで再現性良く光重合出来ることが分かった。これまで問題視されていた製造ロット毎の重合速度のばらつきはこれで解消できた。

Section IV では CPS および CHS の 110~190 °C における熱反応を検討した。いずれの温度においても、初期に二量体、やがて三量体が生成することが分かった。想定される熱反応の活性化エネルギーを分子軌道法 (MP2/6-311++G**) によって計算したところ、CPS および CHS の熱反応 (1,2-hydrogen shift reaction) の活性化エネルギーはそれぞれ 174 および 187 kJ/mol であった。ただし、活性化エネルギー 175 kJ/mol の反応は 100 °C 程度ではまったく進行しない。実験的に得たモノマー消費速度から予測される活性化エネルギーはせいぜい 125 kJ/mol 程度であり、これは計算結果よりも 50 kJ/mol 程度低い。このズレは他分子の影響で活性化エネルギーが低くなっていると考えられる。求核性物質の配位による安定化を予想しているが、現時点では推測の域を出ない。

Section V では CPS および CHS の 400 °C 近傍での熱反応の速度から、見かけの活性化エネルギーを算出した。それぞれ 115 kJ/mol および 130 kJ/mol だった。これは SiH₄ の約 200 kJ/mol よりも大幅に低く、Si₂H₆ の 130 kJ/mol と同水準である。これらは熱分解の反応機構の差 (1,1-H₂ elimination と 1,2-hydrogen shift reaction の差) に起因するものと考えられる。CPS や CHS を用いると SiH₄ よりも低温での a-Si 成膜が可能である。また十分な蒸気を供給できるなら、より高速な成膜が可能になると予測される。

Section VI では CPS ポリマーに溶剤を微量添加した際の分子量分布を測定した。溶剤の種類によっては分子量 > 10⁵ g/mol の成分が時間とともに減少した。影響が強い溶剤は CPS monomer、4-Methylanisole、THF であり、中程度は Cyclohexene であり、影響がなかったのが Toluene と Cyclohexane であった。この順序はハマカー定数と強い相関が見られた。CPS ポリマー-真空-溶剤の間のハマカー定数が大きくなる溶剤ほど、CPS ポリマーの高分子量成分が減少しやすい傾向があった。このことから、GPC で観測される分子量 10³ ~ 10⁵ g/mol のポリマーは共有結合で構成された分子、それが分子間力で会合体を形成したものが分子量 10⁵ ~ 10⁶ のポリマーであると考えられる。

Section VII では分子間力の指標である dipole-dipole dispersion coefficient C_6 を London formula および Casimir-Polder integration によって計算した。London formula に必要な静的分極率 α とイオン化ポテンシャル I は MP2/aug-cc-pVDZ を用いて計算することで実験値と比較的近い値が得られ、Casimir-Polder integration は PBE/DNP+ を用いて計算することで実験値と比較的近い値が得られることがわかった。これらを用いて水素化ケイ素の C_6 を計算した結果、いずれの計算方法においても、水素化ケイ素の分子量の増加に伴い C_6 が著しく上昇する傾向が得られた。このことから、CPS あるいは CHS のポリマーのうち、特に分子量の高い成分が会合体を形成する可能性は十分に考えられる。

Section VIII ではスロットダイコート法を用いて液体シリコンインクを塗布することで、迅速に a-Si 膜を作製出来ることを示した。ここではガラス基板の表面処理をすることで均一な塗布が可能であることを実証した。極めて簡単な大気圧 CVD 法による極めて薄い a-Si 層をガラス表面に形成させることで、液体シリコンインクの濡れ性が大幅に改善され、塗布時の撥液を抑制することができ、結果として均一な塗布膜を得ることが出来た。これはハマカー定数から予測される現象と一致する。スロットダイコート法を用いて液体シリコンインクを塗布したことにより、材料利用率はスピコート法の 50 倍程度にまで改善された。また、この手法は真空設備を必要としないこともあり、コンパクトな設備で実施可能である。

C. 今後の展望

これまでの液体シリコンインクを用いた a-Si 作製検討では、既存の真空プロセス（例えば CVD 法）の代替手法としての利用を念頭に置いてきた。このため、平坦な基板の上に平坦な a-Si 膜を作製することを目標とする検討が大部分を占めていた。

今後は、液体材料であることを活かした、真空プロセスでは出来ない成膜の重要性が高まると考えられる。既に一部の検討が進められているが、微細孔の埋め込みやインプリント法による微細構造法などがそれにあたる。

液体材料は毛細管現象によって細い孔ほど埋まりやすい。この現象を利用して、多孔質カーボンの細孔内への Si 埋め込みは既に行われた。次に求められる埋め込みは、半導体デバイスの製造に利用されるような規則正しい溝や孔に対して、剥離や亀裂のないコンフォーマルな a-Si 膜を作製する技術である。

この場合に問題になるのは焼成時の脱ガスと収縮である。水素化ケイ素の熱分解工程では、1,2-hydrogen shift reaction により SiH_4 などのガスが発生しうる。また水素化ケイ素の密度は約 1.0 g/cm^3 であり、一方で a-Si は $2.1\sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ である。これらの影響で、液体シリコンを用いた a-Si 成膜時には必ず収縮する。

このため、収縮の方向性を制御することが求められる。例えば 3 次元のうち 1 軸方向のみに収縮するのであれば、剥離や亀裂のない膜を作製することが可能である。一部の塗布材料では既に実現されており、液体シリコンインクでも制御できる可能性はある。

また、液体シリコンインクを用いたナノインプリント法による造形では、 $120\sim 200 \text{ nm}$ 程度の構造体を作製することには既に成功している。ただし、再現性や歩留まりは未だ低い状態であり、このため、微細モールド内での流動や反応の解明など取り組むべき内容は多い。また、より微細なパターンの作製も求められる。

このように、平坦膜以外の a-Si を作製する技術はより高度な制御が要求され、このためには液体シリコンインクの組成や構造に関する知見がより一層重要になると考えられる。

X. 謝辞

本研究は 2008～2012 年の JST ERATO プロジェクト、2012～2014 年の JST ALCA プロジェクトおよび JAIST 博士後期課程によるものです。その間、下田達也教授には常にご指導、ご助言をいただきました。深く感謝いたしております。

また、同期間中、増田貴史助教からは理論および測定を初めとして様々なご指導、ご助言をいただきました。これまで高分子や数式をほとんど扱ったことがなく、当初は測定の意味も理解していませんでしたが、無事に実験を遂行し研究をまとめるに至りました。

深田和宏博士には様々な計算手法を基礎から教えていただきました。特に、独学ではとても扱えそうになかったハマカー一定数関係の理論と計算を、長い時間をかけて教えていただきました。

ERATO、ALCA プロジェクトを通じて同じ Si テーマを担当していた申仲栄博士には多くの実験でご協力いただきました。また、様々なアイデアをいただきました。

ERATO プロジェクトでは JSR 株式会社松木安生博士、川尻陵博士、王道海氏には様々なご指導、ご助言、ご協力をいただきました。ERATO プロジェクトでの液体シリコンの基礎実験が無ければ、今回の研究はまとめられませんでした。

JAIST の三谷忠興名誉教授、JAIST 知識科学系の Dam Hieu Chi 准教授、山梨大学の杉山歩准教授にはメカニズムや計算に関するご助言いただきました。

ALCA プロジェクトでは大平圭介准教授、Dr. Pham Tien Lam にご指導、ご助言いただきました。

JAIST 情報科学系の前園涼教授、本郷研太准教授からは、量子力学計算による分子間力の計算に関するご指導をいただきました。

株式会社日本触媒様からはシクロヘキサシランをご提供いただきました。また、阿部剛博士、秋山達彦氏からは、シクロヘキサシランの GC-MS の測定値をいただきました。

副指導教員である小矢野幹夫教授、副テーマ指導教員である高村禅教授にお世話になりました。

皆様のご指導、ご助言、ご協力のおかげで、研究をまとめることが出来ました。心より感謝いたします。

XI. 付録

A. 業績

論文 (査読あり)

- H. Takagishi, T. Masuda, K. Yamazaki and T. Shimoda, "Fabrication of n-type Si nanostructures by direct nanoimprinting with liquid-Si ink", *AIP Advances* **2018**, 8, 015214
- H. Takagishi, H. Noge, K. Saito and M. Kondo, "Fabrication of interdigitated back-contact silicon heterojunction solar cells on a 53-m-thick crystalline silicon substrate by using the optimized inkjet printing method for etching mask formation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, 56, 040308

論文 (査読なし)

- 高岸秀行, 野毛宏, 齊藤公彦, 近藤道雄 「インクジェット印刷を用いた結晶シリコン太陽電池の作製技術」『ケミカルエンジニアリング』(2016) vol. 61, p600-605, 化学工業社

学会発表

- 高岸秀行, 野毛宏, 齊藤公彦, 近藤道雄 「インクジェット印刷を利用した裏面電極型ヘテロ接合太陽電池の作製」第1回フロンティア太陽電池セミナー (京都大学), 2016-11-17
- 高岸秀行, 野毛宏, 齊藤公彦, 近藤道雄 「インクジェット印刷を利用した薄型結晶シリコン基板上への裏面電極型ヘテロ接合太陽電池の作製」 [15p-P13-13], 第77回応用物理学会秋季学術講演会 (新潟朱鷺メッセ)2016-09-15
- 高岸秀行, 佐藤愛子, 野毛宏, 齊藤公彦, 近藤道雄 「汎用塗料のインクジェット印刷によるエッチングマスク形成法を用いた裏面電極型ヘテロ接合太陽電池の作製」 [15p-2S-1], 第76回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場), 2015-09-15
- 高岸秀行, 申仲栄, 増田貴史, 大平圭介, 下田達也 「液体シクロペンタシランを用いた大気圧 CVD 法による a-Si:H 薄膜の作製」 [19a-E14-1], 第61回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学), 2014-03-19
- 高岸秀行, 松木安生, 増田貴史, 申仲栄, Pham Tien Lam, 大平圭介, 下田達也 「スリットコート法を用いた a-Si:H 薄膜の作製」 [29p-A3-5], 第60回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学), 2013-03-29
- 高岸秀行, 王道海, 松木安生, 下田達也 「CaSi を原料とした液体ヒドロシランおよびアモルファスシリコンの合成」 [13p-PB6-1], 第73回応用物理学会秋季学術講演会 (愛媛大学), 2012-09-13

論文 (共著)

- H. Noge, H. Takagishi, K. Saito, M. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, 56, 090301
- T. Masuda, H. Takagishi, K. Yamazaki and T. Shimoda, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 9969
- T. Masuda, A. Iwasaka, H. Takagishi and T. Shimoda, *J. Am. Ceram. Soc.* **2016**, 99, 1551
- R. Kawajiri, H. Takagishi, T. Masuda, T. Kaneda, K. Yamazaki, Y. Matsuki, T. Mitani and T. Shimoda, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 3385
- C. Guo, K. Ohdaira, H. Takagishi, T. Masuda, Z. Shen and T. Shimoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, 55, 04ES12
- Z. Shen, T. Masuda, H. Takagishi, K. Ohdaira and T. Shimoda, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4417

- T. Masuda, H. Takagishi, Z. Shen, K. Ohdaira and T. Shimoda, *Thin Solid Films* **2015**, 589, 221
- H. Murayama, T. Ohyama, A. Terakawa, H. Takagishi, T. Masuda, K. Ohdaira and T. Shimoda, *Can. J. Phys.* **2014**, 92, 928
- R. Kawajiri, H. Takagishi, Y. Matsuki, T. Mitani and T. Shimoda, *Appl. Phys. Express* **2014**, 7, 055503
- J. Zhang, M. Trifunovic, M. van der Zwan, H. Takagishi, R. Kawajiri, T. Shimoda, C. I. M. Beenakker, R. Ishihara, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 243502

学会発表 (共著)

- H. Takagishi, H. Noge, K. Saito, M. Kondo "Application of inkjet printing to back contact patterning of thin IBC-SHJ solar cells", The 27th Photovoltaic Science and Engineering Conference (Lake Biwa Otsu Prince Hotel) 2017-11-14
- 野毛宏, 高岸秀行, 齊藤公彦, 近藤道雄 「バックコンタクト型ヘテロ接合 Si 太陽電池における a-Si:H 表面電界層の効果」 [16a-A24-10], 応用物理学会 (新潟朱鷺メッセ), 2016-09-16
- 過程, 大平圭介, 高岸秀行, 増田貴史, 下田達也 「液体 Si を用いた Si ヘテロ接合太陽電池の作製」 [22a-W321-3], 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学), 2016-03-22
- 過程, 大平圭介, 高岸秀行, 下田達也 「液体 Si を用いて製膜した a-Si パッシベーション膜の耐熱性」 [11a-C2-5], 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (東海大学), 2015-03-11
- 溝口雅裕, 増田貴史, 申仲栄, 高岸秀行, 下田達也 「液体シリコンから作製した a-Si:H 薄膜のグリーンレーザ結晶化」 [20a-A25-11], 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学), 2014-09-20
- 申仲栄, 増田貴史, 高岸秀行, 大平圭介, 下田達也 「シクロペンタシランを用いた並列蒸着法による常圧での a-Si:H 膜の作製」 [18p-E12-17], 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学), 2014-03-18
- 増田貴史, 申仲栄, 高岸秀行, 大平圭介, 下田達也 「シリコンインクを用いたアモルファス SiC 膜の作製」 [19a-D2-4], 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学), 2014-03-19
- 佐久間陽, 大平圭介, 増田貴史, 申仲栄, 高岸秀行, 下田達也 「溶液プロセス a-Si:H 膜の基礎物性の焼成時間依存性」 [19a-D2-3], 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学), 2014-03-19
- 溝口雅裕, 増田貴史, 申仲栄, 高岸秀行, 下田達也 「グリーンレーザ照射による液体原料 Si 薄膜へのテクスチャ形成とその太陽電池への応用」 [19a-D2-5], 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 (青山学院大学), 2014-03-19
- 佐久間陽, 大平圭介, 増田貴史, 申仲栄, 高岸秀行, 下田達也 「溶液プロセス a-Si:H 膜の膜厚方向の構造的特性への焼成の影響」 [18a-A4-2], 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (同志社大学), 2013-09-18
- 申仲栄, 増田貴史, 高岸秀行, Lam Pham Tien, 大平圭介, 下田達也 「液体原料を用いた蒸着法による常圧での a-Si:H 膜の作製 (メカニズム)」 [28a-A4-8], 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学), 2013-03-28
- 増田貴史, 申仲栄, 高岸秀行, Pham Tien Lam, 大平圭介, 下田達也 「液体原料を用いた蒸着法による常圧での a-Si:H 膜の作製 (膜特性)」 [28a-A4-9], 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学), 2013-03-28
- 佐久間陽, 大平圭介, 増田貴史, 申仲栄, 高岸秀行, Pham Tien Lam, 下田達也 「溶液プロセス a-Si:H 膜の膜厚方向の特性分布」 [29p-A3-4], 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学), 2013-03-29

B. CPS の合成と分析

cyclopentasilane (CPS) は (株) トリケミカル研究所 (山梨県) にて製造・販売されていた (1 g 27000 円) が、2015 年には製造中止になり、2017 年時点では国内調達は困難となっている。このため JST ERATO プロジェクトで実施した CPS 合成手順および分析値をここに記載しておく。

1. 取り扱い上の注意

取り扱いに注意が必要なのは $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ と CPS である (Table XXVII)。

$\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ は水分で容易に加水分解するため、極力空気には触れさせないようにする。なお、長期間グローブボックスの中におくと金属が錆びるので、合成後、すぐに還元して CPS に変換することが好ましい。

CPS は空気にさらすと発熱、発火する。特にベンコット、キムワイブ等に付着した状態では容易に炎上するので、不活性雰囲気中でアルカリ水によって失活させるほうが良い。CPS (およびその高分子) の失活は NaOH 水溶液または KOH 水溶液による加水分解が最も簡単な処理である。中性に近い水ではほとんど加水分解しないので、アルカリ濃度は多少高いほうが良い (10 wt% で良い)。なお、CPS 加水分解時に発生する SiH_4 は高濃度では発火するため、十分に窒素で希釈した後に排気する。

	酸素	水	推奨環境	危険性
Ph_2SiCl_2	安定	やや不安定	空気中で可。ただし使用後は密封	ゆっくり加水分解して HCl 発生
$\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$	安定	安定	空気中で安定	安定で安全
$\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$	安定	不安定	合成は窒素気流下が好ましい	加水分解して HCl 発生
Si_5H_{10}	不安定	ほぼ安定	グローブボックス環境	発火性

TABLE XXVII. CPS 合成関係の材料とその安定性

2. 合成原料

特殊な試薬は使用しておらず、いずれも市販品 (Sigma-Aldrich、関東化学または和光純薬) を精製せずにそのまま用いた。金属 Li は鉱物油に浸漬して保存してあるため、使用直前に引き上げ、シクロヘキサンで軽くオイルを洗い流してから使用した。シリカゲルは、Silica Gel60 (Merck 製、0.040-0.063 mm for column chromatography) を加熱真空乾燥 (100 °C、ロータリーオイルポンプ使用) したものを使用した。

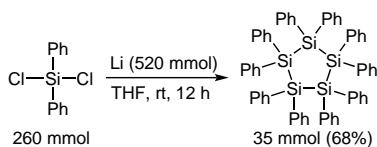
なお、decaphenylcyclopentasilane ($\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$) [1770-54-3] は大阪ガスケミカル株式会社から OGSOL SI-30-10 という名称で販売されているので、これを購入して利用すると最初の合成工程は省略できる。

また、今回は塩化水素ガスを発生させるために食塩と硫酸 ($2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$) を用いたが、量産する場合には HCl ボンベを使うと手間がかからない。

3. decaphenylcyclopentasilane の合成

フラスコに金属 Li (3.6 g, 520 mmol) を採り、THF (200 mL) を加え、 N_2 気流下で攪拌した。 Ph_2SiCl_2 (56 mL, 260 mmol) を滴下漏斗を用いて 1 時間かけて Li 懸濁液に滴下し、 N_2 気流下、室温で 11 時間攪拌した。

ビーカーに氷水 (約 300 mL) を入れ、そこへ反応溶液を流し込むと、生成物の白色固体が析出した。この固体を濾取り、十分に水およびシクロヘキサンで洗浄した後に真空デシケータで乾燥させた。この固体をフラスコに採り、ヒーター (設定値 100 °C) で加熱攪拌しながら酢酸エチルとシクロヘキサン混合液 (1:1) を加え、溶解させた。その後ヒーター

FIG. 111. $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ の合成

を外して室温まで放冷させると $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ の白色固体が析出した。固体を濾取し、シクロヘキサンで洗浄し、真空乾燥させ、 $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ (32 g) を得た。収率 68%。

4. cyclopentasilane の合成

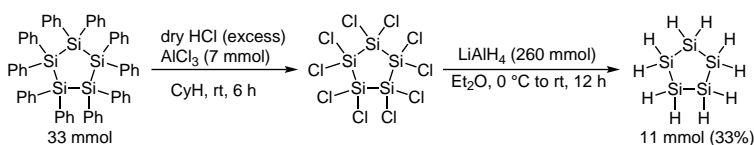


FIG. 112. CPS の合成

フラスコに $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ (30 g, 33 mmol) および cyclohexane (100 mL) を採った後、 AlCl_3 (1 g, 7 mmol) を加えて攪拌した。別のフラスコに大量の NaCl を採り、そこに滴下漏斗を用いて濃硫酸をゆっくりと加えることで dry HCl gas を発生させた。その HCl gas を N_2 気流で押しだし、 $\text{Si}_5\text{Ph}_{10}$ 懸濁液に吹き込むことで塩素化を行った。

溶液を微量サンプリングし、2枚の NaCl 板の間に挟み込んで FT-IR を測定すると、 Ph 基が残留している場合は Si-Ph の振動ピーク ($\nu = 1430\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$) が検出される。 HCl を約 6 時間吹き込み続けたところ Si-Ph ピークは検出されなくなったので、 HCl の供給を止めた。反応溶液にはしばらく N_2 ガスを吹き込むことで、溶液内に残留している HCl を除去した。

これ以降の処理はグローブボックス内 ($\text{O}_2 < 1\text{ ppm}$) で行った。水冷ジャケット付きのフラスコに LiAlH_4 (10 g, 260 mmol) およびジエチルエーテル (30 mL) を採り、約 $0\text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却しながら攪拌した。そこへ先程の反応溶液を 1 時間かけて滴下した。その後、冷却を止めて室温で 12 時間攪拌した。ガラスフィルターにシリカゲルを敷き詰め、反応溶液を濾過した。残渣は cyclohexane で洗い、生成物の回収率を上げた。

濾液にシリカゲル (溶液 100 mL に対して約 20 g) を加え、1 時間ほど攪拌することで金属不純物を吸着させた後、濾過した。常圧蒸留によって溶媒を留去した後、減圧蒸留 ($40\sim 45\text{ }^\circ\text{C}$, $5\sim 10\text{ Torr}$) によって無色透明の cyclopentasilane (1.7 g, 11 mmol) を得た。収率 33%。

5. cyclopentasilane の分析

分析には NMR、FT-IR、GC-MS を用いた。

NMR 測定には核磁気共鳴装置 Avance III (Bruker BioSpin Inc.) を用いた。グローブボックス内で CPS を toluene- d_8 に溶解させ、 $\phi 5\text{ mm}$ サンプルチューブに封入して密封し、測定した。 ^1H のスペクトルを Figure 113 に、 ^{29}Si スペクトルを Figure 114 に示した。

グローブボックス内で CPS を KBr 板の上に数滴のせ、その上から別の KBr を乗せて挟み込んだ。その状態でグローブボックスの外に出し、すぐに赤外分光計 Alpha (Bruker Optics) にて FT-IR を測定した。IR スペクトルを Figure 115 に示した。

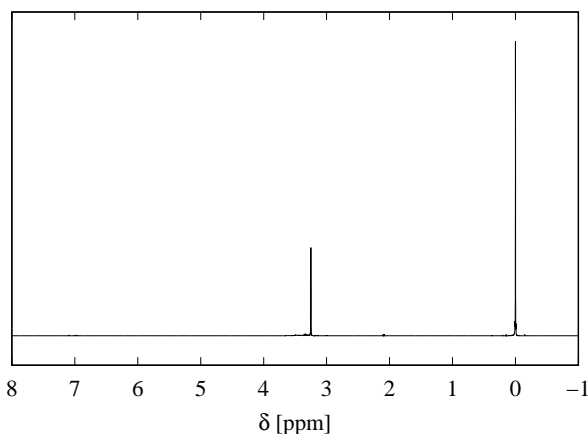


FIG. 113. CPS の ^1H NMR(400 MHz, toluene-d₈, 積算 32 回)。 $\delta=3.25$ ppm (基準 tetramethylsilane = 0 ppm)

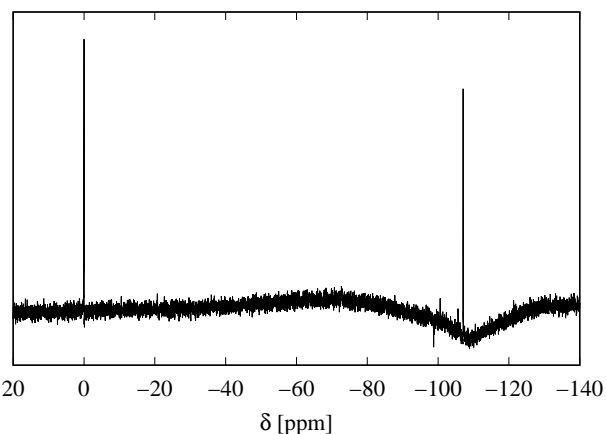


FIG. 114. CPS の ^{29}Si NMR(80 MHz, toluene-d₈, 積算 1024 回)。 $\delta = -107.0$ ppm (基準 tetramethylsilane = 0 ppm)

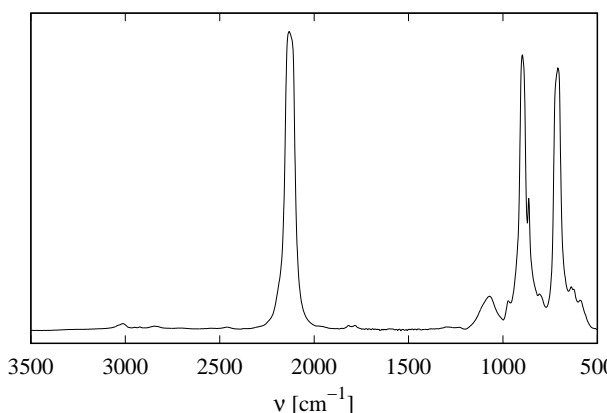


FIG. 115. CPS の FT-IR, KBr(neat, 積算 32 回)。
 $\nu=2132(\text{s}), 897(\text{s}), 863(\text{w}), 710(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$

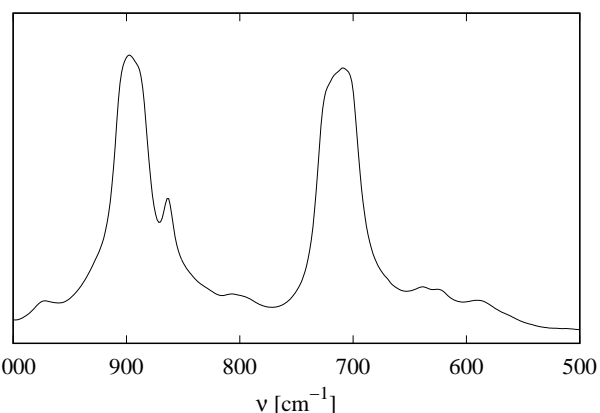


FIG. 116. CPS の FT-IR, KBr(neat)(拡大)

GC-MS は島津製作所 GC17A+QP-5000 を用いた。キャリアガスは He(20 mL/min)、カラム温度は 70 → 200 °C (昇温速度 3 K/min)。CPS/toluene 溶液 (約 0.5 μ g/mL) をグローブボックス内で GC 用セプタム付きバイアルに封入し、空気に触れないように測定した (導入量 0.5 μ L)。CPS ピークの MS を Figure 117 に示した。m/z= 149.95(30%, Si₅H₁₀), 140.85(19%), 139.85(21%; Si₅), 119.90(13%), 118.90(22%), 117.90(100%, Si₅H₁₀ - SiH₄), 116.90(26%), 115.90(75%), 114.90(19%), 113.90(25%), 112.90(44%), 111.85(39%; Si₄), 85.90(21%; Si₅H₁₀ - 2SiH₄), 84.95(31%), 83.90(24%; Si₃), 57.00(10%), 56.00(8%)

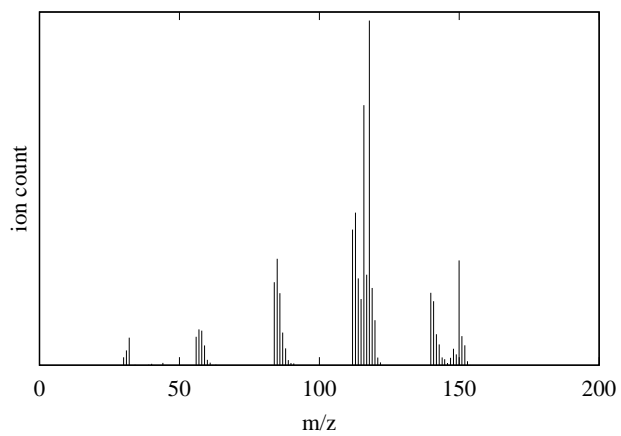


FIG. 117. CPS のマスペクトル

-
- ¹ T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, and Y. Takeuchi, *Nature* **440**, 783 (2006).
 - ² Y. Matsuki, H. Iwasawa, D. Wang, Y. Koshikiya, and T. Shimoda, *Solution-processed silicon films and transistors*, Tech. Rep. (JSR, 2007).
 - ³ T. Shimoda and T. Masuda, *Japanese Journal of Applied Physics* **53**, 02BA01 (2014).
 - ⁴ P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, and T. Strauch, *Journal of Crystal Growth* **463**, 145 (2017).
 - ⁵ M. Manabe, T. Okamura, H. Nishimura, Y. Tomizawa, Y. Ikeda, and T. Fuyuki, in *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2014) pp. 1084–1086.
 - ⁶ U. Jäger, A. Wolf, C. Wufka, S. Mack, Y. Tomizawa, T. Imamura, M. Soeda, Y. Ikeda, and T. Shiro, in *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (2014) pp. 1111–1115.
 - ⁷ E. Hengge and G. Bauer, *Angewandte Chemie International Edition in English* **12**, 316 (1973).
 - ⁸ E. Hengge and G. Bauer, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **106**, 503 (1975).
 - ⁹ E. Hengge and F. Lunzer, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **107**, 371 (1976).
 - ¹⁰ E. Hengge and D. Kovar, *Angewandte Chemie International Edition in English* **16**, 403 (1977).
 - ¹¹ R. Janoschek, E. Hengge, H. Stüger, and L. Nyulaszi, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **122**, 31 (1991).
 - ¹² R. S. Grev and H. F. Schaefer, *Journal of the American Chemical Society* **109**, 6569 (1987).
 - ¹³ V. S. Mastryukov, M. Hofmann, and H. F. Schaefer, *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 5581 (1999).
 - ¹⁴ D. Schmidt, U. Böhme, J. Seidel, and E. Kroke, *Inorganic Chemistry Communications* **35**, 92 (2013).
 - ¹⁵ N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, second edition ed. (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997) pp. 328 – 366.
 - ¹⁶ M. Haas, V. Christopoulos, J. Radebner, M. Holthausen, T. Lainer, L. Schuh, H. Fitzek, G. Kothleitner, A. Torvisco, R. Fischer, O. Wunnicke, and H. Stueger, *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 14071 (2017).
 - ¹⁷ K. H. Chung, N. Yao, J. Benziger, J. C. Sturm, K. K. Singh, D. Carlson, and S. Kuppurao, *Applied Physics Letters* **92**, 113506 (2008).
 - ¹⁸ K. Pokhodnya, J. Sandstrom, C. Olson, X. Dai, P. R. Boudjouk, and D. L. Schulz, in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (2009) pp. 001758–001760.
 - ¹⁹ S. Guruvenket, J. M. Hoey, K. J. Anderson, M. T. Frohlich, R. A. Sailer, and P. Boudjouk, *Thin Solid Films* **589**, 465 (2015).
 - ²⁰ Z. Shen, T. Masuda, H. Takagishi, K. Ohdaira, and T. Shimoda, *Chem. Commun.* **51**, 4417 (2015).
 - ²¹ C. Guo, K. Ohdaira, H. Takagishi, T. Masuda, Z. Shen, and T. Shimoda, *Japanese Journal of Applied Physics* **55**, 04ES12 (2016).
 - ²² T. Masuda, Y. Matsuki, and T. Shimoda, *Thin Solid Films* **520**, 6603 (2012).
 - ²³ A. C. Bedini, S. Muthmann, J. Allgaier, K. Bittkau, F. Finger, and R. Carius, *Ultrasonics Sonochemistry* **34**, 289 (2017).
 - ²⁴ M. Mews, C. Mader, S. Traut, T. Sontheimer, O. Wunnicke, L. Korte, and B. Rech, *Applied Physics Letters* **105**, 122113 (2014).
 - ²⁵ C. M. Hansen, *Progress in Organic Coatings* **51**, 77 (2004).
 - ²⁶ T. Masuda, A. Iwasaka, H. Takagishi, and T. Shimoda, *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 1651 (2016).
 - ²⁷ M. Hiroko, O. Tatsushi, T. Akira, T. Hideyuki, M. Takashi, O. Keisuke, and S. Tatsuya, *Canadian Journal of Physics* **92**, 928 (2014).
 - ²⁸ H. Murayama, T. Ohyama, I. Yoshida, A. Terakawa, T. Masuda, K. Ohdaira, and T. Shimoda, *Thin Solid Films* **575**, 100 (2015), seventh international conference on hot-wire CVD (Cat-CVD) process.
 - ²⁹ J. Zhang, R. Ishihara, H. Takagishi, R. Kawajiri, T. Shimoda, and C. I. M. Beenakker, in *2011 International Electron Devices Meeting* (2011) pp. 14.5.1–14.5.4.
 - ³⁰ J. Zhang, M. Trifunovic, M. van der Zwan, H. Takagishi, R. Kawajiri, T. Shimoda, C. I. M. Beenakker, and R. Ishihara, *Applied Physics Letters* **102**, 243502 (2013).
 - ³¹ M. Trifunovic, T. Shimoda, and R. Ishihara, *Applied Physics Letters* **106**, 163502 (2015).

- ³² J. Xie, G. Cao, and X. Zhao, *Materials Chemistry and Physics* **88**, 295 (2004).
- ³³ H. Jung, M. Park, Y.-G. Yoon, G.-B. Kim, and S.-K. Joo, *Journal of Power Sources* **115**, 346 (2003).
- ³⁴ K. Yano, N. Tatsuda, T. Masuda, and T. Shimoda, *Microporous and Mesoporous Materials* **247**, 46 (2017).
- ³⁵ B. Fuchsbichler, C. Stangl, H. Kren, F. Uhlig, and S. Koller, *Journal of Power Sources* **196**, 2889 (2011).
- ³⁶ R. Kawajiri, H. Takagishi, Y. Matsuki, T. Mitani, and T. Shimoda, *Applied Physics Express* **7**, 055503 (2014).
- ³⁷ G. R. S. Iyer, E. K. Hobbie, S. Guruvenket, J. M. Hoey, K. J. Anderson, J. Lovaasen, C. Gette, D. L. Schulz, O. F. Swenson, A. Elangovan, and P. Boudjouk, *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 2680 (2012).
- ³⁸ H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, N. Toyoda, T. Aoki, I. Yudasaka, Y. Matsuki, T. Shimoda, and M. Furusawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **46**, L886 (2007).
- ³⁹ T. Masuda, N. Sotani, H. Hamada, Y. Matsuki, and T. Shimoda, *Applied Physics Letters* **100**, 253908 (2012).
- ⁴⁰ T. Masuda, H. Takagishi, Z. Shen, K. Ohdaira, and T. Shimoda, *Thin Solid Films* **589**, 221 (2015).
- ⁴¹ K. Ohdaira, C. Guo, H. Takagishi, T. Masuda, Z. Shen, and T. Shimoda, in *2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)* (2016) pp. 0694–0697.
- ⁴² G. R. S. Iyer, E. K. Hobbie, S. Guruvenket, J. M. Hoey, K. J. Anderson, J. Lovaasen, C. Gette, D. L. Schulz, O. F. Swenson, A. Elangovan, and P. Boudjouk, *ACS Applied Materials & Interfaces* **4**, 2680 (2012).
- ⁴³ R. Ishihara, J. Zhang, M. Trifunovic, J. Derakhshandeh, N. Golshani, D. M. R. T. Mofrad, T. Chen, K. Beenakker, and T. Shimoda, *IEICE TRANSACTIONS on Electronics* **E97-C**, 227 (2014).
- ⁴⁴ T. Sontheimer, D. Amkreutz, K. Schulz, P. H. Wöbkenberg, C. Guenther, V. Bakumov, J. Erz, C. Mader, S. Traut, F. Ruske, M. Weizman, A. Schnegg, M. Patz, M. Trocha, O. Wunnicke, and B. Rech, *Advanced Materials Interfaces* **1**, 1300046 (2014), 1300046.
- ⁴⁵ P. M. Sberna, M. Trifunovic, and R. Ishihara, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **5**, 5642 (2017).
- ⁴⁶ M. Trifunovic, P. M. Sberna, T. Shimoda, and R. Ishihara, *Thin Solid Films* **638**, 73 (2017).
- ⁴⁷ B. Kämpken, V. Wulf, N. Auner, M. Winhold, M. Huth, D. Rhinow, and A. Terfort, *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 535 (2012).
- ⁴⁸ X. Lu, K. J. Anderson, P. Boudjouk, and B. A. Korgel, *Chemistry of Materials* **27**, 6053 (2015).
- ⁴⁹ S. Guruvenket, J. M. Hoey, K. J. Anderson, M. T. Frohlich, R. Krishnan, J. Sivaguru, M. P. Sibi, and P. Boudjouk, *J. Mater. Chem. C* **4**, 8206 (2016).
- ⁵⁰ R. Kawajiri, H. Takagishi, T. Masuda, T. Kaneda, K. Yamazaki, Y. Matsuki, T. Mitani, and T. Shimoda, *J. Mater. Chem. C* **4**, 3385 (2016).
- ⁵¹ T. Masuda, H. Takagishi, K. Yamazaki, and T. Shimoda, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 9969 (2016).
- ⁵² H. Takagishi, T. Masuda, K. Yamazaki, and T. Shimoda, *AIP Advances* **8**, 015214 (2018).
- ⁵³ D. L. Schulz, J. Hoey, J. Smith, A. Elangovan, X. Wu, I. Akhatov, S. Payne, J. Moore, P. Boudjouk, L. Pederson, J. Xiao, and J.-G. Zhang, *Electrochemical and Solid-State Letters* **13**, A143 (2010).
- ⁵⁴ D. Padanyi-Gulyas and A. D. Bodo, in *SAE Technical Paper* (SAE International, 2005).
- ⁵⁵ S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, *Applied Physics Letters* **67**, 3114 (1995).
- ⁵⁶ F. Wöhler and H. Buff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **103**, 218 (1857).
- ⁵⁷ T. R. Hogness, T. L. Wilson, and W. C. Johnson, *Journal of the American Chemical Society* **58**, 108 (1936).
- ⁵⁸ J. H. Purnell and R. Walsh, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **293**, 543 (1966).
- ⁵⁹ E. M. Tebben and M. A. Ring, *Inorganic Chemistry* **8**, 1787 (1969).
- ⁶⁰ A. J. Vanderwielen, M. A. Ring, and H. E. O'Neal, *Journal of the American Chemical Society* **97**, 993 (1975).
- ⁶¹ S. C. Gau, B. R. Weinberger, M. Akhtar, Z. Kiss, and A. G. MacDiarmid, *Applied Physics Letters* **39**, 436 (1981).
- ⁶² F. B. E. Jr. and R. G. Gordon, *Journal of Applied Physics* **54**, 5381 (1983).
- ⁶³ M. A. Ring and H. E. O'Neal, *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 10848 (1992).
- ⁶⁴ P. Ho, M. E. Coltrin, and W. G. Breiland, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 10138 (1994).
- ⁶⁵ B. Aka and E. Boch, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **150**, 257 (2002).
- ⁶⁶ Y. Muranaka, T. Motooka, D. Lubben, and J. E. Greene, *Journal of Applied Physics* **66**, 910 (1989).
- ⁶⁷ R. Becerra, M. Ponz, M. Castillejo, M. Oujja, J. Ruiz, and M. Martin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:*

- Chemistry **101**, 1 (1996).
- ⁶⁸ B. Albinsson, H. Teramae, H. S. Plitt, L. M. Goss, H. Schmidbaur, and J. Michl, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 8681 (1996).
- ⁶⁹ J. Thingna, R. Prasad, and S. Auluck, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **72**, 1096 (2011).
- ⁷⁰ M. C. Piqueras, R. Crespo, and J. Michl, *Molecular Physics* **100**, 747 (2002).
- ⁷¹ U. Itoh, Y. Toyoshima, H. Onuki, N. Washida, and T. Ibuki, *The Journal of Chemical Physics* **85**, 4867 (1986).
- ⁷² G. Maier, H. P. Reisenauer, and J. Glatthaar, *Chemistry - A European Journal* **8**, 4383 (2002).
- ⁷³ A. V. Baklanov and L. N. Krasnoperov, *The Journal of Physical Chemistry A* **105**, 4917 (2001).
- ⁷⁴ R. D. Miller and J. Michl, *Chemical Reviews* **89**, 1359 (1989).
- ⁷⁵ N. Ma, Y. Yu, Z. Sun, and S. Huang, *Journal of Luminescence* **126**, 827 (2007).
- ⁷⁶ C. W. Carlson and R. West, *Organometallics* **2**, 1792 (1983).
- ⁷⁷ R. West, L. D. David, P. I. Djurovich, K. L. Stearley, K. S. V. Srinivasan, and H. Yu, *Journal of the American Chemical Society* **103**, 7352 (1981).
- ⁷⁸ P. Trefonas, P. I. Djurovich, X.-H. Zhang, R. West, R. D. Miller, and D. Hofer, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **21**, 819 (1983).
- ⁷⁹ J. Laleve, A. Dirani, M. El-Roz, X. Allonas, and J. P. Fouassier, *Macromolecules* **41**, 2003 (2008).
- ⁸⁰ S.-M. Chen, A. Katti, T. A. Blinka, and R. West, *Synthesis*, 684 (1985).
- ⁸¹ G. Katzer, M. C. Ernst, A. F. Sax, and J. Kalcher, *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 3942 (1997).
- ⁸² K. Tonokura, T. Murasaki, and M. Koshi, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 555 (2002).
- ⁸³ N. Tada, K. Tonokura, K. Matsumoto, M. Koshi, A. Miyoshi, and H. Matsui, *The Journal of Physical Chemistry A* **103**, 322 (1999).
- ⁸⁴ A. Kono, S. Hirose, and T. Goto, *Japanese Journal of Applied Physics* **38**, 4389 (1999).
- ⁸⁵ A. Kono, N. Koike, H. Nomura, and T. Goto, *Japanese Journal of Applied Physics* **34**, 307 (1995).
- ⁸⁶ J. Zhou, J. Zhang, and E. R. Fisher, *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 10521 (2005).
- ⁸⁷ A. J. McKinley, T. Karatsu, G. M. Wallraff, D. P. Thompson, R. D. Miller, and J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **113**, 2003 (1991).
- ⁸⁸ K. Matsumoto, M. Koshi, K. Okawa, and H. Matsui, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 8796 (1996).
- ⁸⁹ L. Gammie, I. Safarik, O. P. Strausz, R. Roberge, and C. Sandorfy, *Journal of the American Chemical Society* **102**, 378 (1980).
- ⁹⁰ L. Gammie, C. Sandorfy, and O. P. Strausz, *The Journal of Physical Chemistry* **83**, 3075 (1979).
- ⁹¹ R. Becerra and R. Walsh, *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 5765 (1987).
- ⁹² M. Haaf, A. Schmiel, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, and R. West, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 12714 (1998).
- ⁹³ T. N. Bell, K. A. Perkins, and P. G. Perkins, *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 116 (1984).
- ⁹⁴ M. T. Swihart and R. W. Carr, *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 7434 (1997).
- ⁹⁵ A. A. Onischuk, V. P. Strunin, M. A. Ushakova, and V. N. Panfilov, *International Journal of Chemical Kinetics* **30**, 99 (1998).
- ⁹⁶ J. M. Jasinski, R. Becerra, and R. Walsh, *Chemical Reviews* **95**, 1203 (1995).
- ⁹⁷ K. Matsumoto, S. J. Klippenstein, K. Tonokura, and M. Koshi, *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 4911 (2005).
- ⁹⁸ R. West, M. J. Fink, and J. Michl, *Science* **214**, 1343 (1981).
- ⁹⁹ L. Sari, M. C. McCarthy, H. F. Schaefer, and P. Thaddeus, *Journal of the American Chemical Society* **125**, 11409 (2003).
- ¹⁰⁰ M. Weidenbruch, *Organometallics* **22**, 4348 (2003).
- ¹⁰¹ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin,

- V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, "Gaussian16 Revision A.03," (2016), gaussian Inc. Wallingford CT.
- ¹⁰² P. Trefonas, R. West, and R. D. Miller, *Journal of the American Chemical Society* **107**, 2737 (1985).
- ¹⁰³ T. Masuda, Y. Matsuki, and T. Shimoda, *Polymer* **53**, 2973 (2012).
- ¹⁰⁴ C. R. Kleijn, *Thin Solid Films* **365**, 294 (2000).
- ¹⁰⁵ H. Takagishi, D. Wang, Y. Matsuki, and T. Shimoda, in *The 73rd JSAP Autumn Meeting* (2012) pp. 13p-PB6-1.
- ¹⁰⁶ E. W. Ignacio and H. B. Schlegel, *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 1758 (1992).
- ¹⁰⁷ K. L. Walker, R. E. Jardine, M. A. Ring, and H. E. O'Neal, *International Journal of Chemical Kinetics* **30**, 69 (1998).
- ¹⁰⁸ M. Suzuki, J. Kotani, S. Gyobu, T. Kaneko, and T. Saegusa, *Macromolecules* **27**, 2360 (1994).
- ¹⁰⁹ E. Fossum and K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **28**, 1618 (1995).
- ¹¹⁰ C. Aitken, J. F. Harrod, and E. Samuel, *Journal of Organometallic Chemistry* **279**, C11 (1985).
- ¹¹¹ J. Y. Corey, X. H. Zhu, T. C. Bedard, and L. D. Lange, *Organometallics* **10**, 924 (1991).
- ¹¹² L. S. Chang and J. Y. Corey, *Organometallics* **8**, 1885 (1989).
- ¹¹³ F.-G. Fontaine and D. Zargarian, *Organometallics* **21**, 401 (2002).
- ¹¹⁴ K. A. Brown-Wensley, *Organometallics* **6**, 1590 (1987).
- ¹¹⁵ D. C. Kershner and J. W. Medlin, *Surface Science* **602**, 693 (2008).
- ¹¹⁶ L. Dubois and B. Zegarski, *Surface Science* **204**, 113 (1988).
- ¹¹⁷ L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, *Surface Science* **149**, 133 (1985).
- ¹¹⁸ L. H. Dubois and R. G. Nuzzo, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2**, 441 (1984).
- ¹¹⁹ H. von Wartenberg, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **79**, 71 (1912).
- ¹²⁰ K. P. Steele and W. P. Weber, *Inorganic Chemistry* **20**, 1302 (1981).
- ¹²¹ K. P. Steele and W. P. Weber, *Journal of the American Chemical Society* **102**, 6095 (1980).
- ¹²² K. Raghavachari, J. Chandrasekhar, M. S. Gordon, and K. Dykema, *Journal of the American Chemical Society* **106**, 5853 (1984).
- ¹²³ E. L. Petersen and M. W. Crofton, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 10988 (2003).
- ¹²⁴ C. J. Giunta, R. J. McCurdy, J. D. Chapple-Sokol, and R. G. Gordon, *Journal of Applied Physics* **67**, 1062 (1990).
- ¹²⁵ T. Kojima, K. Iwata, and the late Takehiko Furusawa, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **22**, 677 (1989).
- ¹²⁶ P. Neudorfl, A. Jodhan, and O. P. Strausz, *The Journal of Physical Chemistry* **84**, 338 (1980).
- ¹²⁷ C. H. Hong, C. Y. Park, and H. Kim, *Journal of Applied Physics* **71**, 5427 (1992).
- ¹²⁸ T. Masuda, Y. Matsuki, and T. Shimoda, *Journal of Colloid and Interface Science* **340**, 298 (2009).
- ¹²⁹ S. Botti, A. Castro, X. Andrade, A. Rubio, and M. A. L. Marques, *Phys. Rev. B* **78**, 035333 (2008).
- ¹³⁰ B. Delley, *The Journal of Chemical Physics* **92**, 508 (1990).
- ¹³¹ B. Delley, *The Journal of Chemical Physics* **113**, 7756 (2000).
- ¹³² A. Tkatchenko and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 073005 (2009).
- ¹³³ T. Masuda, Y. Matsuki, and T. Shimoda, *Thin Solid Films* **520**, 5091 (2012).
- ¹³⁴ C. D. Volpe, D. Maniglio, M. Brugnara, S. Siboni, and M. Morra, *Journal of Colloid and Interface Science* **271**, 434 (2004).
- ¹³⁵ C. van Oss, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **78**, 1 (1993).