JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	溶液法を用いたSiC物質の創製
Author(s)	村上，達也
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-5
Issue Date	2020-06-02
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/16749
Rights	
Description	基盤研究(C)（一般），研究期間：2017～2019，課題番号：17K06013，研究者番号：90397232，研究分野：酸化物エレクトロニクス

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２ 年　 ６ 月　 ２ 日現在

機関番号：１３３０２
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：１７Ｋ０６０１３

研究課題名（和文）溶液法を用いたSiC物質の創製

研究課題名（英文）Creation of SiC materials using the solution method

研究代表者
村上　達也（Murakami, Tatsuya）

北陸先端科学技術大学院大学・ナノマテリアルテクノロジーセンター・技術専門職員

研究者番号：９０３９７２３２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,800,000円

研究成果の概要（和文）：液体SiCは、原料であるCyclopentasilane （CPS: Si5H10）に不飽和炭素化合物を混合し、光や熱を照射することで得る事が出来る。本研究を通し、CPSから生成する反応中間体（活性種）に関する情報を初めて得る事ができた。具体的には、CPS光反応は室温の熱で発生した高次シランが反応の起点になる、続いて、高次シランの光吸収によりケイ素活性種（silylene）が発生している、最後に、このsilyleneが不飽和炭化水素化合物の付加反応を誘起している事を見出した。今後は反応中間体構造の同定と「液体SiC→固体SiC」変換過程の構造・状態変化の解明に取り組む。

研究成果の学術的意義や社会的意義
液体SiC材料は熱や光で脱水素化する事で半導体SiC となる新物質である。このSiC は化学的安定性、高い機械強度、不純物ドーピングによるp/n 型特性の出現等、優れた特性を兼ね備えている。液体SiC分子内では、単独のSi とC 物質では見られないH 転移･離脱反応が発現する。本研究の目的は「液体SiC」を舞台とし、脱水素化過程に伴う「液体SiC→固体SiC 相転移機構」を解明することである。そしてH の働きの理解の元でSiC の物性を引き出し、低摩耗性の機械保護膜や高耐熱SiC-TFT への応用等、過酷な環境下で動作可能な素子の開発を追及する。

研究成果の概要（英文）：Liquid SiC material is a new material that becomes semiconductor SiC by dehydrogenation by heat or light.This SiC has excellent properties such as chemical stability, high mechanical strength, and p/n-type properties due to doping.In the liquid SiC molecule, the H-transfer/leavage reaction occurs, which is not seen in single Si and C materials.The purpose of this study is to elucidate the mechanism of the liquid-SiC to solid-SiC phase transition during the dehydrogenation process.Based on the understanding of the function of H, the physical properties of SiC will be elucidated, and the development of devices that can operate under severe environments will be pursued, such as low abrasion mechanical protection films and applications to high heat-resistant SiC-TFTs.

研究分野：酸化物エレクトロニクス

キーワード：溶液プロセス　SiC

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

１．研究開始当初の背景

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

我々は当初、化学的な手法を駆使した Si 物質の創出を目指し、Si-H 系からなる「液体 Si」を創出した。液体 Si は Si_5H_{10} の構造式を持つ分子の集合体であり、光や熱で脱水素化することで良質な半導体 Si となる。次に研究代表者らは液体 Si と炭素化合物との間で発生する特異な H 転移反応を利用し、両物質を融合させた「液体 SiC」を創出した。この物質は合成に金属触媒を用いず、不融化処理も不要であり、Si/C 組成を任意に制御できるといった、従来の有機ケイ素物にない特徴を備えている。つまり液体 SiC とは、半導体用途に耐え得る高純度化を実現した初めての液状の有機ケイ素物質である。そして、この SiH-CH 系物質から H を脱離する事で得た膜が、Si には無い多くの優れた機械特性 (耐摩耗性、耐食性、耐熱性) や半導体特性を示す事を明らかにしてきた。

２．研究の目的

本研究の目的は液体 SiC を舞台とし、脱水素化過程に伴う液体 SiC→固体 SiC 相転移機構を解明することである。液体 SiC の脱水素化は、特徴を異にする 2 種類の物質 (液体 Si と炭素化合物) を融合させる。脱水素化過程では、液体 SiC 分子内に存在するたった 1 本の Si-C 結合が両物質の物理的な相分離を防ぐ。その効果は Si と C 物質間で協同的な化学反応を誘起する。本研究の目的は、液体 Si と不飽和炭化水素化合物間の反応機構の解明を目的とする。そして最もシンプルな炭素源として、アセチレンを用いた液体 SiC の創出に挑む。

３．研究の方法

液体 SiC とは脱水素化により半導体 SiC となる液体物質である。液体 SiC は、原料である Cyclopentasilane (CPS: Si_5H_{10}) に不飽和炭素化合物を混合し、光や熱を照射することで得る事が出来る。そこで本研究では CPS の反応評価のため、CPS に熱や光のエネルギーを投入した際に起こる構造変化を、UV-vis の吸収スペクトル測定(日本分光製 V-600)、過渡吸収スペクトル(日本ユニソク製)、により評価した。光重合用光源には朝日分光社の MAX-303 を用い、254～365nm 内で任意波長を、照射強度 15mW/cm^2 で照射した。光照射により反応消費される CPS 量の推移は、Agilent 社サイズ排除クロマトグラフィー (SEC、1200 シリーズ) と Wyatt 社多角度静的光散乱計 (MALLS、DawnHELEOS) により測定をした。

液体 SiC の合成には、CPS に微量のポリシランを添加し、アセチレンガスをバブリングしつつ UV 光照射する手法を用いた。得られた液体 SiC を、スピンコート法で 2000rpm30 秒の条件でガラス基板上に製膜し、ホットプレートで 400℃15 分焼成をした。焼成後の SiC 薄膜は、透過反射スペクトル (SCI 社 Filmtek 3000) 測定を行い、吸収係数並びに光学バンドギャップを求めた。

４．研究成果

CPS への炭素の付加反応には、熱や光 (365nm) のエネルギーが必要である。本節では、この付加反応の機構を明らかにする。熱エネルギー (室温＝25℃) を投入した CPS の UV-vis 吸収スペクトルを図 1 に示す。蒸留直後の CPS、室温遮光状態 5, 10, 20 時間、1 週間後を示す。保持時間と共に吸収端が長波長シフト (300nm から 390nm) した。有機ケイ素化合物の吸収端の長波長シフトは、分子量増加によるものと知られている 。CPS は室温で熱反応が進行し、高次シランが生成することが明らかとなった。

蒸留直後の CPS に UV 光を照射しても重合は開始しないが、蒸留後に遮光状態で 1 週間放置した CPS は UV 光により光重合が進行する。図 1 から、CPS 中に生じる高次シランが光重合の起点になる示唆される。そこで蒸留直後の CPS に、予め重合した高分子量のポリシランを添加することで、光重合が促進される事を確認する。比較のため 3 条件で CPS がどの程度反応するかを評価した (図 2)。蒸留した CPS に (1) 254 nm の UV 光照射　(2) 365 nm の UV 光照射 (3) ポリシラン 5wt%を添加して 365 nm の UV 光照射を行った。図 2 から、蒸留直後の CPS は 254、365nm のどちらの光活性も低く反応量は 10~20%に留まった。一方ポリシラン添加した CPS は光活性が高く、反応量は 80～90%に達した。CPS 中の高次シランが光反応起点になって

いる。

CPS の光重合起点は系内のポリシランが担う事が明らかとなった。そこで光照射によって発生する活性種を評価した。266 nm 光照射したポリシランの 350～557nm の過渡吸収スペクトルを図 3 に示す。複数のピーク位置に短寿命ピーク (τ < 0.01 msec) が検出されている。吸収の減衰速度から、silyl, silylene, silene 等のケイ素ラジカルが発生していることを示している。別の実験から Silylene が主な成分である事が明らかとなった。

CPS の反応起点は高次シランから発生する Silylene であることが明らかになった。そこで CPS にポリシランを微量添加後、アセチレンをバブリングしながら 365m 光照射して液体 SiC (A) を合成した。比較のため、ポリシランを添加せずに同じ工程を施した液体 SiC (B) も準備した。図 4 は、この 2 つの工程で得た液体材料をガラス基板上に塗布し、400℃で焼成した後の膜の Tauc Plot を示す。液体 SiC(B)からは光学バンドギャップ 1.63eV の膜が得られた。この値は非晶質 Si 膜と同水準である 。つまりアセチレン由来の C は系内に存在せず、CPS がそのまま Si に変換された事を示す。一方液体 SiC(B)からは光学バンドギャップ 2.02 eV の膜を得た。これは Si-Si 結合よりも強固な Si-C 結合を系内に取り込み、バンド端シフトが発生したためと考えられる 。つまりアセチレンの付加反応で系内に Si-C 結合を取り込んだ「液体 SiC」が得られたと判断できる。

以上の実験結果から次の 3 点が明らかとなった。

(1)CPS 光反応は室温の熱で発生した高次シランが反応の起点
(2)高次シランの光吸収によりケイ素活性種（silylene）が発生
(3)この silylene が不飽和炭化水素化合物の付加反応を誘起

光学バンドギャップの測定結果から、「液体 SiC」の形成にはポリシランへの光照射で生じる silylene が必要と分かる。これを踏まえ、液体 SiC 形成時には、silyele+alkyne による反応 (図 5) を通して環化付加反応 (cycloaddition) および Si-C 結合を形成すると推定される。ただし一般には三員環は不安定なので逆反応も起こり得る。

本研究では、CPS とアセチレンを出発物質とした「液体 SiC」の創出に取り組み、その目的を達成する事ができた。塗布法によりバンドギャップが 2.02 eV を示す SiC 薄膜が形成可能な「液体 SiC」を得た。CPS とアセチレンの反応機構において、Si-C 形成の反応起点は silylene が担う事を見出した。高次シランの光反応で発生した silylene が Si-C 結合を介して Acetylene を CPS 系内に取り込むと結論付けた。

本研究を通し、CPS から生成する反応中間体 (活性種) に関する情報を初めて得る事ができた。これら知見は液体 SiC の「液体→固体」変換過程における分子の状態や構造を追跡し、その膜物性をより高度に制御する際の鍵となる。今後は反応中間体構造の同定と「液体 SiC→固体 SiC」変換過程の構造・状態変化の解明に取り組む。

本研究は「液体 SiC」という新材料の創出に留まらず、固体や気体材料とは異なるアプローチによる半導体 SiC の新たな物性の探求に繋がる。更に SiC の対象を「硬い固体」から「柔らかい液体」へ転換させる本研究は「SiC」の概念と領域を拡大し、物質科学や材料工学に新しい材料と方法論を提案してゆくと期待される。

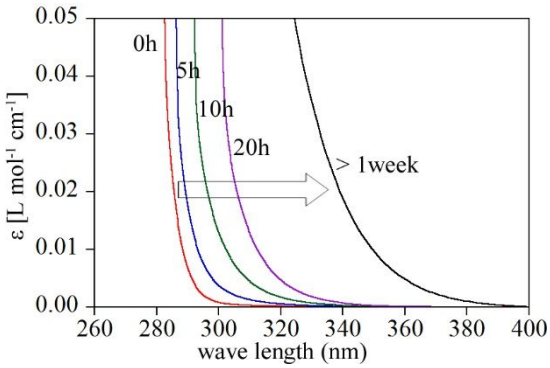

図 1. 室温遮光状態での CPS の吸収スペクトル変化。蒸留直後の CPS を 0h と表記。5 時間程度で長波長シフトが発生

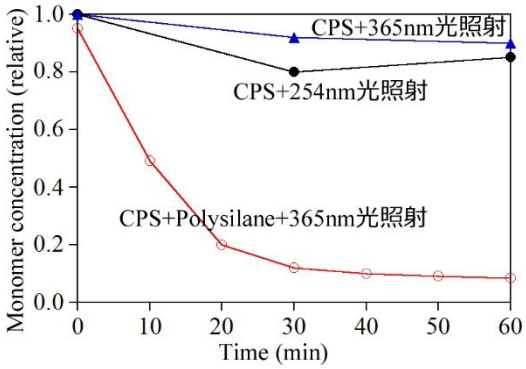

図 2. UV **光照射した** CPS **量の推移。縦軸が残存** CPS **量、横軸は** UV **光照射時間。ポリシラン添加で光重合が速やかに進行。**

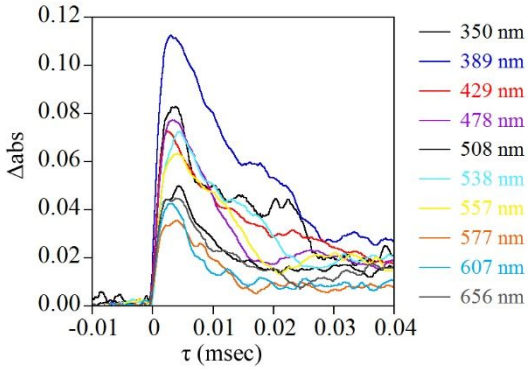

図 3. **ポリシランの過渡吸収スペクトル。ポンプ光** 266 nm。**複数の短寿命ピーク**（τ<10 μsec）**を検出。**

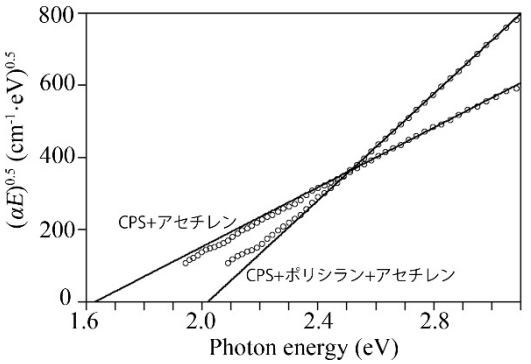

図 4. **液体** SiC(A)(B)**の焼成後の塗膜の** Tauc plot。CPS**＋ポリシラン＋アセチレン組成の液体** SiC **からワイドギャップの** SiC **膜を得た。**

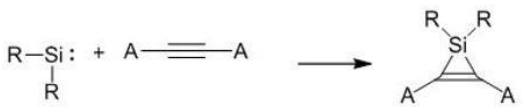

図 5. silylene+alkyne **による液体** SiC **の生成機構(推定)**

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計0件

〔学会発表〕　計1件（うち招待講演　0件／うち国際学会　0件）

１．発表者名 村上達也
２．発表標題 SiCインクから作成したP型アモルファスシSiC薄膜の光電子分光法による評価
３．学会等名 第78回応用物理学会 秋季学術講演会
４．発表年 2017年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	増田　貴史 (Masuda Takashi) (70643138)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・講師 (13302)	