

# 省エネ、省資源、環境保護のための半導体デバイスの低温作製



北陸先端科学技術大学院大学  
先端科学技術研究科 マテリアルサイエンス系 教授

堀田 将氏

今日、我々の生活に溶け込んでいる家電製品や自動車には、トランジスタ(Tr)などの半導体デバイスが広く用いられている。高速用Trは、約1420℃の熔融Siから成長した単結晶ウェハ上に、最高温度1000℃近くの高温で作製する。また、フラットパネルディスプレイの画素駆動などの低速用には、多結晶Siの薄膜トランジスタ(Thin-Film Transistor: TFT)が用いられているが、多結晶といえども安定動作のために最高約600℃のプロセスが必要である。Trは、半導体の他に良質な絶縁体膜が必要で、用途により1000℃程度での熱酸化、あるいは約400℃での化学気相成長(CVD)法から作られている。これらの温度は一般家庭にとっては極めて高温で、そのエネルギー源は化石燃料の消費であり、地球温暖化をもたらす。我々は、少しでもこの問題の解決になるように、Tr作製プロセスの最高温度を200℃以下の低温とし、さらに省資源化のために地表上で最も資源が豊富な元素、クラーク数が1、2位の酸素(O)と珪素(Si)を基本材料とした、半導体デバイス・材料作製技術の研究をしている。ここでは、紙上へのTr作製を最終目的とした、我々の研究の一端を紹介する。

## 1. 結晶化誘発層とレーザーを用いた多結晶Si薄膜の形成

図1に、我々が提案している結晶化誘発層を用いた多結晶Si薄膜の形成法を示す。安価なガラス、樹脂、紙などは結晶情報が無い非晶質であるために、それらの上に通常500℃以下で堆積したSi薄膜は、非晶質か欠陥の多い結晶化膜となる。そこで、より低温で結晶化を促すために、Si薄膜堆積前に結晶性絶縁体膜を低温で基板上に形成して、その表面の結晶情報をSi薄膜の結晶化を誘発する種とした。ここでは、その結晶性絶縁膜を結晶化誘発(CI)層と呼ぶ。CI

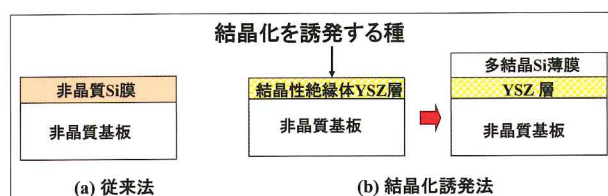


図1 従来法と結晶化誘発法との比較  
(a)非晶質基板は結晶情報が無いため、その上に堆積するSi薄膜は、非晶質か欠陥の多い多結晶となる。(b)結晶性絶縁体層の結晶情報により、その上に堆積するSi薄膜は、低温でも結晶化が誘発される。

層材料には、1) Si(格子定数 $a=0.543$  nm)との格子不整合が小さいこと、2)熱的・化学的に安定なこと、3)室温付近で結晶化すること等が必要となる。我々は、その材料として $a=0.515$ nmのイットリア安定化ジルコニア(YSZ:  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ )を用いた。図2に、YSZ—CI層上に430℃で堆積したSi薄膜の断面TEM像を示す。図から、CI層界面の結晶情報に刺激されて、Si原子がCI界面から周期的に成長していることが分かる。さらにより低温結晶化を図るために、パルス幅が10 ns以下のNd:YAGパルスレーザー(波長532nm)照射による固相での結晶化を試みた。その結果を図3に示す。図から、レーザー照射により結晶化を促せば(a)、(b)、照射がない場合(c)に比べて結晶粒がより大きくなることや、CI層がない場合(a)に比べてある場合(b)、(c)は、粒径がより均



図2 結晶化誘発YSZ層上に430℃で堆積した多結晶Si薄膜の断面透過電子顕微鏡(断面TEM)像。SiがYSZの結晶情報に刺激されて界面から結晶成長している。(Appl. Phys. Express, Vol. 2, pp. 04120 1-3, 2009.)

一になっていることが分かる。このようなSi結晶化膜を用いれば、実用上必要な基板内でのデバイスの均一動作が期待できる。レーザー照射された場所では、一瞬約1000℃位の高温にはなるが、ビーム径が1cm以下と小さく、パルス幅が10ns以下と極めて短いために、その熱は直ちに熱拡散して、100ns程度で無くなる。そのため、耐熱性の無い基板上でも結晶化膜ができ、実効的には室温作製である。

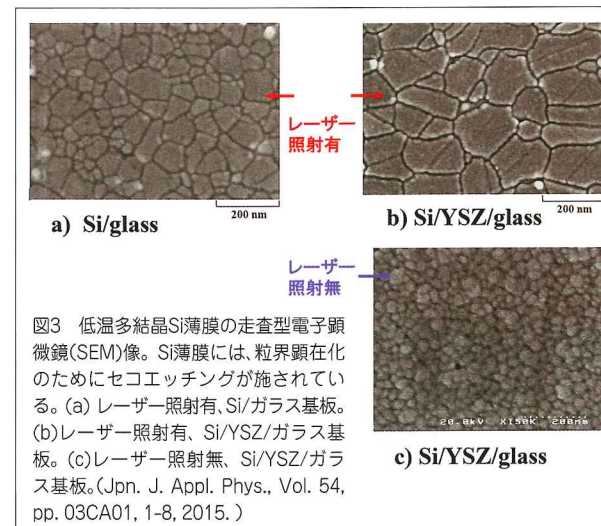


図3 低温多結晶Si薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像。Si薄膜には、粒界顕在化のためにセコエッチングが施されている。(a)レーザー照射有、Si/ガラス基板。(b)レーザー照射有、Si/YSZ/ガラス基板。(c)レーザー照射無、Si/YSZ/ガラス基板。(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 54, pp. 03CA01, 1-8, 2015.)

## 2. シリコンオイル(SO)とオゾン(O<sub>3</sub>)ガスを用いた酸化Si膜の低温作製

酸化Si膜は、大気圧化学気相成長(APCVD)法により堆積している。SOを窒素ガスバブリングにより発生させたSO蒸気とO<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>(5%以下)ガスを同時に反応炉に入れ、両者の200℃の熱分解反応により形成する。SOは、シャンプーや化粧品にも使われる等、人体に無害であり、O<sub>3</sub>は大気中に放出しても問題の無いガスである。一方、従来の低温作製材料源であるTEOS(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 通称テオス)は、価格がSOより1桁高いこと、のどや目に痛みを与える毒性があること、大気中の水分と反応する等の不便さがある。図4に、SOとO<sub>3</sub>ガスにより200℃でSi基板上に約100nm堆積した酸化Si薄膜のSEM像を示す。図から、表面が平坦で滑らかであり、膜厚が均一に堆積し

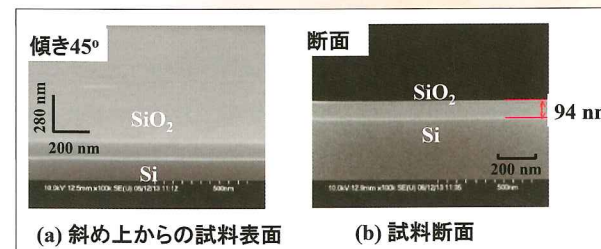


図4 シリコンオイルとオゾンにより200℃でSi基板上に堆積した酸化Si膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像。(a)斜め45度。(b)断面。(Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48, pp. 035502, 2009.)

ていることが分かる。種々の分析から、熱酸化膜と同等な化学組成の酸化Si膜が形成されていること、デバイスでは問題となるFe、Niなどの重金属濃度が極めて低いこと等が示された。ただ、有機Si系材料を用いる如何なる低温堆積法でも問題となっている膜中の水分系不純物(OH)の低温除去が、今後の課題である。

## 3. セルロースナノペーパー(CNP)上へのトランジスタ作製



図5 (a)セルロースナノペーパー(CNP)と普通紙との比較(阪大 能木提供、応物物理 Vol.84, No.6,p.536, 2015年) CNPはnmオーダー幅のセルロース繊維で構成されているため、光の乱反射が少なく、透明になる。(b) CNPを基板としたTFTの模式図。本研究は、大阪大学 能木雅也 教授との共同研究である。

図5に、CNPと通常の白い紙を比較した写真と、その上に形成したTrの模式図を示す。CNPは通常紙に比べて透明で、表面凹凸がnmレベルと平滑である。紙は植物のセルロース繊維から作られ、通常紙のその幅は $\mu$ mオーダーであるが、CNPのものは数十nm以下と極めて細い。そのため、CNP内で光の乱反射が少なく、CNPは透明であり、その表面も平滑となる。この平滑さは、厚さ数100nm以下のTFTにとっては、必要不可欠な材料仕様であり、通常紙では望めない。また、セルロースは地球上全ての植物に含まれる無尽蔵な天然資源であるとともに、自然に戻るものである。石の原料であるSi、OやCI層のZrも天然に多くあることから、CNP上に形成したトランジスタは、まさしく土に返せる究極の使い捨て半導体デバイスと期待できる。