

ERATO「下田ナノ液体プロセス」プロジェクト 追跡評価報告書

総合所見

本プロジェクトは、半導体素子製造において真空処理やリソグラフィ等複雑なプロセスによる高エネルギー消費、高コスト、環境負荷の問題点を克服するため、液体原料の付加的なコーティングにより薄膜や nm オーダーの微細構造を作製し、ナノサイズのデバイスを直接形成するプロセスの科学・技術の基礎を確立する意欲的な研究開発であった。理論解析、材料作製、デバイス試作評価をバランスよく基礎と応用を両立した展開で進め、以下のような優れた研究成果をあげ、また、次世代に託される期待と課題も明らかになった。

シリコン系材料関連では、まず液体のシリコン水素化物シクロペンタシラン(CPS)の分子構造、安定性、熱・光重合反応に加え、液体の均一塗布に重要な吸着性を van der Waals エネルギーから解明する理論的解析を行った。実験的には 1ppm 以下の酸素抑制雰囲気で CPS 塗布と加熱によりシリコン薄膜が作製された。次いで p、n ドーピングを行って太陽電池を試作し、さらに塑性変形によるナノレオロジープリンティング(n-RP)のパターン形成を成功させて FET を実現できたのは目標達成への大きな進展であった。絶縁体、導電体、SiC 等のシリコンファミリ材料膜も液体原料から作製し物性評価できたのは集積化信号処理回路やパワーデバイスへの広い応用の可能性を示唆しており高く評価できる。さらに、CPS を気化し加熱基板上に堆積する LVD(Liquid source vapor deposition)法は超 LSI のナノ微細孔充填方法としても期待される。

酸化物系材料関連では、強誘電体膜、絶縁膜、半導体膜、導電膜を、種々の金属酸化物の液体原料の塗布、UV 光/オゾン処理、オートクレーブ処理、乾燥後圧力印加等の処理によって作製し、クラスターゲルの形成により低温で優れた材料特性を得ることに成功した。また、レオロジー制御により n-RP を可能にし、作製された TFT は優れた電気的特性を示し、アレイ素子で電気泳動ディスプレイの試作に成功した。強誘電性 PZT 膜が 450℃と通常より 100℃程度低い焼成温度で得られ、そのピエゾアクチュエータの実現とバイオセンサへの応用等成果を上げた。また、 μm レベルの微細金属配線が液体原料塗布とインプリントなどにより実現され、大面積透明電極配線として応用の進展が期待される。

以上のように、液体原料を用い必要なところに必要な量の材料を使うことでプロセスの簡素化と省資源・省エネルギーの技術が開発され学術的・技術的に有用で優れた結果を得たと考えられる。しかし、CVD 法により作製されたシリコンによる太陽電池や TFT そして強誘電体メモリ FeRAM 等が既に商品化されている中で、本プロセスでは、CPS 原料の酸素極小雰囲気下の取り扱い上の問題があり、既成デバイスに競合する産業化には課題が多いと思われる。その一方、n-RP による簡便プロセスを用い 200℃以下の低温で TFT アレイが製作可能である特長を生かした紙やプラスチック基板上の安価なプリンタブルエレクトロニクスへの発展が期待される。低温作製 PZT 膜の圧電性を用いた細胞解析マイクロデバイスは新

たな応用展開として評価できるが、種々のシリコン基板上 PZT 膜素子が既に開発・市販されており、上記の低温形成 TFT との一体化等で本技術しかできない独自の応用へと展開されることが期待される。

液体原料を用いて付加的なプロセスによりナノデバイスを直接形成するという上記の挑戦的な研究成果が、今後、技術進展の速度が早まってくる未来社会に一層還元され、有効活用されることが期待される。

1. 研究成果の発展状況や活用状況

本プロジェクト終了後、研究成果をさらに深化させる進展をもたらしており、具体的にはシリコン系の展開、酸化物系の展開、n-RP の展開、金属配線の開発に大きく分類される。

シリコン系の展開としては、まず液体 CPS 原料を常圧で加熱気化させ加熱基板上のみに形状に依存せずアモルファスシリコン膜を作製する LVD 法が開発された。従来の液体コーティングや CVD 法では不可能であった 3.5nm 径のポアへの堆積が可能になることを見出し、多層の超 LSI の nm サイズ微細孔にシリコン膜を充填できる新方法として注目される。次いで、CPS に炭化水素原料を加えた LVD 法や光反応によりバンドギャップの大きい SiC 膜を合成し、液体プロセスによるパワー半導体作製に関する 3 件の科研費研究として進展させ、また液体原料から Si と同じ IV 属 Ge の作製に関する科研費研究へと展開させた。応用デバイスとしては、CPS に UV 光照射で得られたポリシランのエキシマーレーザ光照射により 200℃以下で多結晶 TFT を製作し、紙基板上でも電子タグ、フレキシブルディスプレイ、バイオセンサ応用への可能性を示した。一方、薄膜太陽電池研究は JST の ALCA(先端的低炭素化技術開発)に移して別途展開させたが変換効率は 2.2%であった。また、均一な溶液塗布のために重要な濡れ性が van der Waals 力を考えたハマカー一定数により決まることはプロジェクト中で示す一方で、これを整理し計算法を論文化することによりその考え方の公開・普及に努めた。

酸化物系の展開では、代表的な強誘電体 PZT でこれまでのプロセスに 200℃での UV 光/オゾン処理を組み込むことにより強誘電性の良好な薄膜を得ることに成功した。この PZT 膜を Si ウェハのメンブレン上に堆積させた構造で逆圧電効果による集積化 PZT/TFT アクチュエータを作製し、これを用いたマイクロポンプアレイにより 1 細胞解析についての CREST 研究へと発展させた。また、この UV 光/オゾン処理により作製した高絶縁性 LaZrO ゲート膜と InO チャネル膜の TFT で高い誘電率に由来する $3000\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達する新奇な移動度を得た。NEDO プログラムで紙基板も使用可能な最高プロセス温度 200℃で LaZrO と InO 膜の TFT アレイを作製し、ガラス基板上に電気泳動ディスプレイを試作して低コストのフレキシブルディスプレイへの可能性を実証した。

n-RP の展開では、液体原料を用いて作製したシリコンの近赤外線センサ応用を科研費研究で進めた。また、酸化物で技術の精緻化を図り 30nm 幅の RuLaO 細線や 160nm の短チャネ

ル長の TFT の良好な電気的特性を得て、さらに電気泳動ディスプレイ用 24x24TFT バックプレーンの精度向上を果たすことができた。

金属配線の開発では、ガラス板上の撥水性ポリプロピレンカーボネイトをインプリントでパターン形成し、その上に塗布した Ag インクの自己組織的パターンニングとメッキによる銅細線パターンを得ることができた。この技術は JST のマッチングプランナープログラム事業(現 A-STEP)となり、自動車フロントガラスのヒーターや 5G 用アンテナの企業との共同研究開発へと結びついている。

上述のように、プロジェクト中に得られた研究成果を生かし、ALCA、NEDO プログラム、CREST、マッチングプランナープログラム事業、科研費等計 9 件の競争的研究資金を獲得したのも、本プロジェクトの研究成果を継続的に発展させ幅広く活用させた証左であるといえる。

2. 研究成果から生み出された科学的・技術的および社会的・経済的な波及効果

(1) 研究成果の科学的・技術的観点からの貢献

シリコンの液体原料としての環状水素化シリコン CPS について、合成法、取り扱い方、そして構造決定等の基礎的性質を精査し、熱反応と光重合によるポリマー形成、シリコン膜堆積反応機構を理論・実験の両面から進め大きな科学的発展の礎を蓄積した。塗布時の液体原料凝集防止は従来経験的要素が大きかったが、van der Waals エネルギーを考慮した誘電関数スペクトル解析による吸着の理論的解釈を可能にした学術的貢献は大きい。また、酸素との反応性が高く取り扱い困難な CPS の使用可能な環境を果敢に整えて、CPS 塗布、熱・光処理により真性シリコン半導体膜を得て p 型と n 型不純物ドーブも進め、さらに酸化や炭素・金属の液体原料導入で絶縁体、SiC、シリサイド、Al 導体のシリコンファミリ材料膜の合成によりシリコンデバイス実現に重要な基盤を整えたのは大きな技術的進歩であった。ポリイミド基板上 350℃で製作された単一粒子シリコン TFT で大きい電子、正孔移動度を示す低温 Si TFT を実現し、さらに 200℃以下で製作された TFT の基本的な動作を確認したことは、紙基板上に、フレキシブルデバイスを作製できることを実証した点で、技術的価値がある。さらに、nm サイズのポアの内部への堆積が、LVD 法の CPS のキャピラリー凝縮により可能になることを見出したことは、超 LSI の微細孔にシリコン膜を充填できる製造工程の新技术として注目される。一方、液体原料より作製された pin 構造アモルファス太陽電池では変換効率 2.2%は商品化素子と比べかなり低く、大きな技術的改良なくして実用化は難しいと考えられる。

酸化物系材料は、従来ゾルーゲル法、有機金属分解法、水熱法を用いた液体からの合成が報告されていたが、本プロジェクトでは液体原料の選択、反応の解析、UV 光/オゾン処理、オートクレーブ処理、n-RP などの技術を駆使すると同時に新しい合成法や工夫によって、大きな学術的・技術的貢献となった。特に、n-RP 法で加わる応力印加による強誘電性

の改善、オートクレーブ処理による低温製膜やクラスターゲルの存在割合増大による有機物排除と物性向上、UV 光/オゾン処理による絶縁性改善、BN0 (BiNbO) の大誘電率などの新しい改良プロセス、反応機構、物性が見出された。さらに、InO や InGaZnO の半導体膜にソース、ドレイン、チャネルを n-RP で形成した TFT でゲート漏れ電流が非常に小さく良好な電気特性を得たのは評価できる。また、これらの TFT を集積化しアクティブマトリックスを作製し、電気泳動ディスプレイの表示を実現した成果も技術的に評価できる。このように作製された TFT がアレイ素子でも使え、本液体原料を用いたプロセスが有効であることを示した。

以上の研究成果は、本プロジェクト開始から追跡調査時点までに、学術論文 129 報、国内 9 件、海外 4 件の招待講演で発表され、また、膜形成やクラスターゲルについてまとめた全 590 頁にのぼる英文書籍 (Springer 社) を出版したことは、研究成果を広く公表し普及させ、世界からの注目度を上げることにつながり高く評価できる。

(2) 研究成果の社会的・経済的観点からの貢献

開発されたシリコン・酸化物系材料・デバイスのプロセスが従来の真空技術やパターンニング等の複雑・高価な工程無しに、低温で安価に材料や FET 等デバイス製作が可能という特長を持つが、シリコン系では 1ppm 以下の酸素抑制雰囲気下処理が難しいことから、現在確立されている既存のシリコン膜素子応用ではなく、特長を生かした特定分野への開拓が適していると考えられる。まず、紙やプラスチック基板上に TFT を容易に形成できることから安価な電子タグ、フレキシブルディスプレイ、センサ等巨大な市場が見込まれるプリンタブルエレクトロニクスへの応用が期待される。また、高集積 IC の複雑な多層膜や異材料界面の微細孔への充填は従来技術では困難であるが CPS を用いたシリコンの LVD 法では可能であり、微細化の限界が見えてきている半導体製造法の改良に有益と考えられる。

450℃で得られる PZT 強誘電性・圧電性薄膜の応用展開の 1 つとして細胞解析マイクロデバイスが試作された。しかし、既存の従来技術で単結晶シリコン上に種々の PZT 膜や有機膜を用いたセンサ、アクチュエータ、アレイ素子が試作、商品化されていることを考えると、上述の TFT と組み合わせて、すべて液体原料から紙やプラスチック基板上に作製した機能センサ・アクチュエータ、情報素子、バイオ素子等安価で機能性の高い素子実現による商品化が期待される。

n-RP では、シリコン、酸化物ともに容易に nm から μm サイズの凹凸や複雑な形状パターンを形崩れ無しにスケラブルに形成できることから、小型電子・電気素子だけでなく光学素子、撥水・浸水性等の機能性表面形成、自動車のガラスヒータやアンテナ等種々の幅広い応用が期待できる。また、Van der Waals 力の理解に基づいた材料設計によるインクジェット染色法は実績があり、異分野での展開も期待される。

特許は、国内 76 件、海外 45 件が出願され国内 44 件、海外 23 件が権利化されたのは本技術の実用化の点からも大きく評価できる。今後、これらの有益な研究開発の成果を企業との共同開発や技術移転により社会還元されることを期待する。

(3) その他の特記すべき波及効果

環境や人にやさしい天然染料を用いた草木染は良い風合いを持つが退色しやすいという欠点があったが、van der Waals 力の理解に基づいた材料設計により改善したインクジェット染色法を確立した。これは異なる分野間の技術の連携として注目され、当初予想されていない大きな波及効果である。プロジェクトメンバーがベンチャー企業「ククルス」を設立し地域連携を進め、その活動により 2019 年に国連の持続可能な目標の達成を目指す文部科学大臣賞を受賞するなどの新たな産業分野での発展は非常に好ましい成果である。

プロジェクト期間中・終了後に出願した特許は国内 76 件、海外 45 件で、多くが企業との共願になっており、実用への期待が高く、企業との連携を進める上で非常に有益で、本技術の社会還元が一層図られることを期待したい。

本プロジェクトは、参画した関連研究員が深いスキルを身に着け、現在、大学、企業で活躍しており、研究開発の人材育成にも貢献している。

3. その他

本プロジェクトでは、液体原料を用いたシリコン系材料の創製や n-RP による nm サイズのパターンニングプロセスを実証した一方で、酸素のほとんど存在しないような設備下での実験的研究が必要である。得られた成果は ERATO で支援することでこのような設備を構築することができ、研究開発が進み今後の産業発展にも役立ちそうな重要な成果が得られたものと考えられる。今後も本研究を進め、これらの技術がさらに発展して厳密な雰囲気制御された高価な設備がなくてもシリコン系材料を液体原料に、特定用途のデバイス開発がされるようになると汎用的な技術となり、応用展開がもっと広がるのではないかと期待される。