

液相プロセスによるシリコン膜の形成とトランジスタの作製

Solution-Processed Silicon Films and Transistors

松木安生
Yasuo Matsuki

岩沢晴生
Haruo Iwasawa

王道海
Daohai Wang

古敷谷善孝
Yoshitaka Koshikiya

下田達也
Tatsuya Shimoda

The use of solution processes as opposed to conventional vacuum processes and vapour-phase deposition for the fabrication of electronic devices has received considerable attention for a wide range of applications, with a view to reducing processing costs. In particular, the ability to print semiconductor devices using liquid-phase materials could prove essential for some envisaged applications, such as large-area flexible displays. Recent research in this area has largely been focused on organic semiconductors, some of which have mobilities comparable to that of amorphous silicon (a-Si) but issues of reliability remain. Solution processing of metal chalcogenide semiconductors to fabricate stable and high-performance transistors has also been reported. This class of materials is being explored as a possible substitute for silicon, given the complex and expensive manufacturing processes required to fabricate devices from the latter. However, if high-quality silicon films could be prepared by a solution process, this situation might change drastically. Here we demonstrate the solution processing of silicon thin-film transistors (TFTs) using a silane-based liquid precursor. Using this precursor, we have prepared polycrystalline silicon (poly-Si) films by both spin-coating and ink-jet printing, from which we fabricate TFTs with mobilities of $108\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $6.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectively. Although the processing conditions have yet to be optimized, these mobilities are already greater than those that have been achieved in solution-processed organic TFTs, and they exceed those of a-Si TFTs ($<1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

1 はじめに

薄膜電子デバイス製造における薄膜形成方法としては、従来からCVDなどの真空プロセスによる方法が広く用いられている。一方、真空プロセスに対して応用範囲が広くコストダウンが可能な液相プロセスが注目されている¹⁻⁷⁾。印刷法による半導体の製造技術は、大面積のフレキシブルディスプレイの製造手段として、特に重要である。この分野の最近の研究としては、有機半導体に関するものが多く⁸⁻¹¹⁾、その移動度はアモルファスシリコン(a-Si)に匹敵するものも報告¹¹⁾されているが、信頼性の点で多くの課題が残っている。一方、有機半導体より安定で高性能な金属カルコゲニド半導体を用いる液相プロセスも報

告^{12,13)}されているが、半導体としてはシリコン半導体ほどの性能は報告されていない。

本論文では、液相プロセスによるシリコン薄膜トランジスタ作製のための、液体シリコン前駆体材料の開発について論じる^{14,15)}。著者らは、この液体シリコン前駆体材料を用い、スピコート法およびインクジェット法により、多結晶シリコン(poly-Si)膜の形成に成功した。このpoly-Si膜を用いてTFTを作製したところ、電界効果移動度がそれぞれ $108\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ および $6.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の高性能半導体であることがわかった。プロセス条件については、まだ最適化されていないが、この性能は液体プロセスで作製した有機TFTの移動度($1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)に比べ大幅に優れていること

を示している。

2 実験

2.1 材料作製とSi膜の分析

UV光照射したシクロペンタシラン(CPS)の30vol.%トルエン溶液を調製し、成膜後のa-Si膜厚が約100nmとなるように、石英基板上にスピコートした。サンプルa・b・cの加熱条件は、それぞれ300 /10分・300 /120分・540 /120分とした。全ての実験は、酸素濃度0.5ppm以下の窒素雰囲気グローブボックス内で行なった。ラマン分光分析では、約480 cm^{-1} にa-Si膜であることを示す典型的なピークが観察された。膜中不純物は二次イオン質量分析(SIMS)で極わずかに検出されたが、TFT性能に悪影響を及ぼすアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属は共に1ppm以下で、ほぼ完全なシリコンであった。また、有機溶媒に由来すると考えられる残留炭素は、わずか200ppmであった。グローブボックス内の酸素濃度を0.5ppm以下にすることで、成膜後のシリコン膜中酸素含量を2000ppm以下に制御した。ポリシラン膜がa-Si膜に変化する過程について、昇温脱離ガス分析装置(TDS)を用いて発生ガスのマススペクトルの分析を行った。

2.2 スピコート法によるTFTの作製

評価用のn-チャンネルTFTは、以下の手順で作製した(断面の模式図を図4dに示す)。最初に石英基板にプラズマCVDで SiO_2 下地層を作製した。これに波長172nm、照度10 mWcm^{-2} のUV光を10分間照射し基板表面を洗浄した後、窒素雰囲気グローブボックス内で液体シリコン材料(UV光照射CPSの12vol.%トルエン溶液)を2000rpmでスピコートした。スピコートした基板を、あらかじめ200℃に加熱したホットプレート上に置き、400℃まで10分間かけて昇温し30分間保持した後、さらに10分間を400℃まで昇温し2時間保持し、膜厚50nmのa-Si膜を作製した。次いで、このa-Si膜に波長308nmのエキシマレーザー光(345 mJcm^{-2})を照射し、a-Si膜をpoly-Si膜に変換した。poly-Si膜をエッチングでパターニングした後、プラズマCVDで膜厚120nmの SiO_2 ゲート絶縁膜(Gox)を形成した。さらに、タンタル膜をスパッタリングで成膜し、エッチングでパターニングしてゲート電極を形成した。ソース・ドレイン領域は、ゲート電極をマスクとしたリンイオンの自己整合注入法により形成した。次いで、層間絶縁膜を形成し、コンタクトホールを通じてアルミニウムをスパッタリングで成膜し、ソース・ドレイン電極を形成することによりTFTを作製した。TFTのチャンネル幅とチャンネル長は共に10 μm とし

た。塗布法で作製したシリコン膜は、純度、成膜条件(エッチング特性、レーザー結晶化条件等)の製造工程において、CVD法で作製したシリコン膜と同様に処理することができた。この結果は、この膜の本質が従来の半導体シリコン膜とほぼ同等であることを示している。なお、比較評価用のTFTは、シリコン膜をCVDで形成した工程以外、全て同一条件で作製した。

2.3 インクジェット法によるTFTの作製

リソグラフィ法を用いる代わりに、インクジェット法でチャンネル部のシリコン薄膜パターンを直接描写し、前項(2.2)と同一構造のTFTを試作した。窒素雰囲気グローブボックス内で、UV光照射したガラス基板上にCPSの10vol.%トルエン溶液をインクジェットでパターン形成した。この溶液粘度はトルエンの粘度とほぼ同等で、ピエゾ素子のプリントヘッド¹⁷⁾から吐出するのに適していた。この溶液の品質は室温、遮光下であれば数ヶ月以上安定であり、プリントヘッドからの吐出性も安定しており、再現性も良好であった。1滴が10ngの液滴を3滴、チャンネル部位に着弾させ、スピコート膜と同様の温度540℃で焼成した。次いで、波長308nmのエキシマレーザーを用いて照射エネルギー450 mJcm^{-2} で多結晶化させ、直径30-40 μm のpoly-Si膜に変換した。シリコンパターンの膜厚は、中心部分が300nm、パターン周辺部が薄膜傾向であった。ゲート絶縁膜の形成後は、スピコート法によるTFTと同一条件で作製した。得られたTFTのチャンネル幅およびチャンネル長は、それぞれ36 μm 、2 μm であった。

3 結果と考察

3.1 液体シリコンの作製

著者らは、シリコン薄膜が形成可能な新規前駆体材料の開発を行ってきた^{14,15)}。この前駆体材料から得られるシリコン薄膜は、高純度の半導体薄膜に変換する必要があり、その候補は必然的に炭素フリー、酸素フリーの水素化シリコン化合物に絞られる。典型的な水素化シリコン化合物は、直鎖構造の $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ と環状構造の Si_nH_{2n} である。これらの水素化シリコン化合物は、 $n \geq 3$ では室温下で液体であり、約300℃以上の加熱で分解してa-Siに変化する。 $n < 10$ の場合、沸点は300℃以下であり、熱分解を起こす前に化合物が蒸発することから、液相プロセスにおいては、これらの化合物をそのまま利用することは困難であり、さらに高分子量化する必要がある。

高分子量の水素化ポリシランは、既に、キッピング法^{16,17)}で合成されていたが、有機溶媒への溶解性が極め

て低いことから、半導体用途への応用は現在に至るまで、ほとんど検討されていなかった。仮に水素化ポリシランを溶解する溶媒が見つければ、理想的な液体シリコン材料になり得ると考えられる。また、高分子量のポリシランの製造法としては、環状シラン化合物の金属触媒による開環重合が報告されている^{18,19)}。著者らは、環状構造を有する高純度の水素化シラン化合物から、高純度の水素化ポリシランを得るために、金属触媒法ではなく、光による開環重合法を検討した。モノマーとして、熱的に比較的安定で蒸留精製が可能であり、さらに、UV照射により高い光重合反応性を示す可能性があるCPS:Si₅H₁₀を選択した。

まず、Henggeらの方法^{20,21)}によりCPSモノマーを合成した。CPSモノマーの沸点は194℃で、ほとんどの炭化水素溶媒に溶解した。これを蒸留精製後、波長405nmのUV光を照射して光重合を行なった。UV光を照射すると、CPSは徐々に粘性を増し、更には白色固体の水素化ポリシランに変化することがわかった。この白色固体は一般的な炭化水素溶媒には全く不溶であったが、CPSモノマー自体には溶解しCPSを含む炭化水素溶媒にも溶解することが

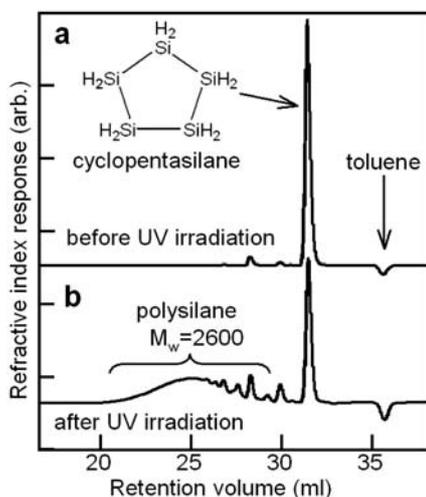


Fig. 1 Gel permeation chromatogram (GPC) of liquid precursor for Si film.

a, Cyclopentasilane (CPS) and **b**, UV-irradiated CPS, both of which were diluted with toluene (1 vol. %) before GPC measurements. The UV-irradiation conditions were 405 nm, 100 mWcm⁻², and a 10 min irradiation for 1 cm³ of CPS. The broad peak around Mw=2600 corresponds to polysilanes of various molecular weights as a result of the photo-induced polymerisation of CPS.

わかった。この溶液は、塗布性も良く、濃度調整によりシリコン膜厚の制御が可能であった。実際のプロセスでは、未反応のCPSモノマーにポリシランが溶解している状態、つまりCPSモノマーが完全に重合する直前でUV照射を停止し、この重合液を溶媒で希釈し、さらに不溶部を濾過することにより、「液体シリコン材料」を製造した。

CPSの重合は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を使用して追跡した。図1に、CPSモノマー (図1a) とUV照射後のCPS (図1b) のGPC測定結果を示す。UV照射後サンプルではポリスチレン換算でMw=2600のブロードなピークが観察され、これは、CPSモノマーが重合したポリシランに由来するものである。分子量は、ガラス基板への濡れ性に大きく影響することから、GPC測定をポリシランの分子量分布の制御、最適化に利用した。

3.2 液体シリコンの熱分解挙動について

スピコートしたポリシラン膜からa-Si膜への変換過程をTDSで追跡した。ポリシランのプレバーク過程と、ポストアニール過程で発生するガス (H₂, SiH₂, SiH₃) の総量との関係を図2に示す。

プレバークを300℃で10分間行なったサンプルaでは280℃付近でSiH₂とSiH₃のピークが現れ、次いで、300~400℃の間で強い水素のピークが観察された。この結果は、300℃/10分の加熱ではポリシランがa-Siに殆ど変換し

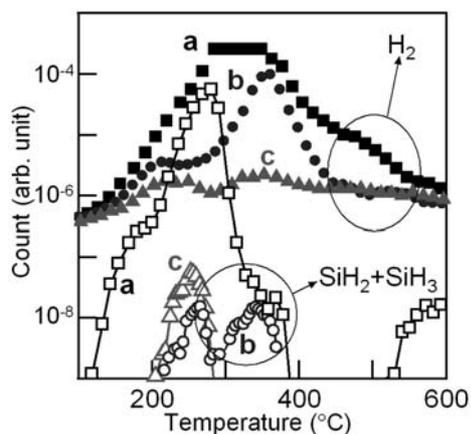


Fig. 2 Thermal desorption spectrum (TDS) of solution-processed a-Si film.

Three samples were prepared by the thermal decomposition of polysilane under the following conditions: sample a, 300℃ for 10 min; sample b, 300℃ for 120 min; sample c, 540℃ for 120 min. Desorbed gases from the samples were analysed by mass spectroscopy while the samples were heated in a vacuum.

ていないためと考えられる。ポリシランの結合エネルギー: Si-Si(224kJmol⁻¹), Si-H(318kJmol⁻¹)²²から, 280 以下の温度では, まずポリシラン中のSi-Si結合が解裂し, 280 以上の温度でSi-H結合が解裂する。3次元シリコンネットワーク構造は280 以上の温度で開始すると考えられる。

プレベークを300 で2時間行なったサンプルbでは, サンプルaと比較してSiH₂とSiH₃の分解ピークが3~4桁小さい値を示した。サンプルcでは, サンプルaあるいはサンプルbに比べ, 極わずかな量の分解ガスしか放出されず, この結果は, 540 で2時間のプレベークで完全にa-Siに変換したためと考えられる。TDS分析に用いたサンプルa・b・c中に存在する水素原子の総量(H/Siの元素比)は, それぞれ22%・3%・0.3%以上と推定される。

従って, ポリシラン膜からa-Si膜への変換過程は以下のように考えられる。スピコートしたポリシラン膜を加熱すると, まずトルエンやCPS等の揮発成分が蒸発し, 次いで280 以下の温度でポリシラン中のSi-Si結合が解裂し, ポリシランの構成分子がSiH₂あるいはSiH₃として放出される。さらに, 300 付近ではSi-H結合が解裂し, 3次元のa-Siネットワークが形成される。

3.3 液体シリコンを用いたa-Si TFTの作製

シリコン膜の電気特性を評価するために, スピコート法でa-Si膜を成膜し, これをチャネルに用いてボトムゲート型TFTを作製した。このTFTの移動度は10⁻³~10⁻⁴cm²V⁻¹s⁻¹で, この値は従来のプラズマCVDで得られるa-Si膜の値より3~4桁低い。この低い移動度の原因としては, シリコン膜中のダングリングボンドを終端する水素原子濃度が低いためと考えられる。プラズマCVDで形成されたSi膜では水素濃度が5~20%であるのに対して, スピコート法で成膜し, 540 で2時間焼成した膜では0.3%程度であり, 移動度の低下原因であるダングリングボンドが相当量含まれている。一方, スピコート成膜し300 以下で焼成した膜は20%以上の水素を含み, 半導体特性は示すものの, このような低温焼成膜は, 大気中では容易に酸化されてしまうため, a-Si膜にはなじみにくい。良質なa-Si膜を作製する上では, 焼成温度の低温化と酸化防止との両立が今後の技術課題となる。

3.4 スピコート法によるpoly-Si TFTの作製

液体シリコン材料の基本的な潜在性能を明らかにする目的で, 低温多結晶シリコン(LTPS)TFTへの応用について検討した。液体シリコンより作製した低水素濃度のa-Si膜について, 従来のエキシマレーザーによる多結晶化²³を

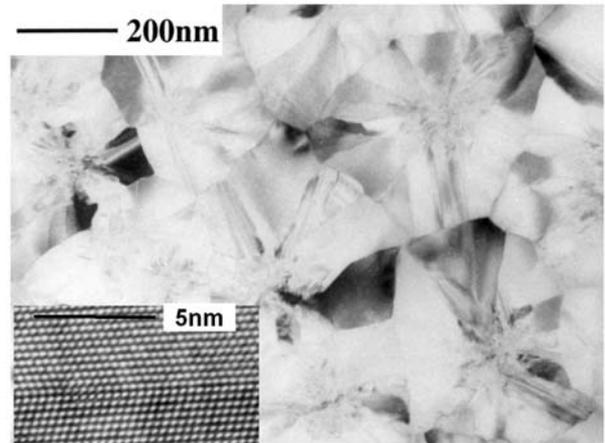


Fig. 3 A TEM image of a solution-processed poly-Si film.

The film was formed by spin-coating and baking of the liquid silicon materials followed by laser crystallization. The high-resolution TEM image inserted in the figure clearly highlights the atomic image of the silicon crystal. The micrograph also illustrates that the grain size in the film is about 300 nm, which is comparable to that of conventional CVD-formed poly-Si film.

検討した。液体シリコン材料を用い, スピコート法でa-Si膜を成膜し, 波長308nmのXeClエキシマレーザーの強度を変えて照射した。強度が増すにつれ, シリコン膜は褐色から淡黄色に変化した。この現象は, a-Siからpoly-Siに変化したことを示唆している。図3のTEM像は, レーザー照射の結果, 結晶成長が起こっていることを明確に示している。ラマン分光分析では, 従来のCVD法で作製したa-Si膜の結晶化挙動とほぼ同一であることが確認できた²⁴。ラマンスペクトルにおける結晶ピークの半値幅(FWHM)は, レーザー強度が増すにつれ狭くなり, 300mJcm⁻²で6.3cm⁻¹の最小値に達した。その後, さらに強度を上げると, ラマンスペクトルのピーク形状はわずかにブロードになった。これはミクロ結晶化が進行したためと推測される。

次いで, 従来のLTPS TFT製造工程を参考に, スピコート法で作製したpoly-Si膜をチャネルに使用したTFTを作製した。そのトランジスタ特性を図4に示す。移動度は74~108cm²V⁻¹s⁻¹で良好な特性を示した。図4b)には, 移動度:108cm²V⁻¹s⁻¹, on/off電流比:7桁, しきい値電圧:5.0V, S-factor:0.83V/decのTFT特性結果を示す。

移動度は, レーザー結晶化の条件だけでなく, シリコン膜中の酸素量によっても影響を受け, 移動度108cm²V⁻¹s⁻¹

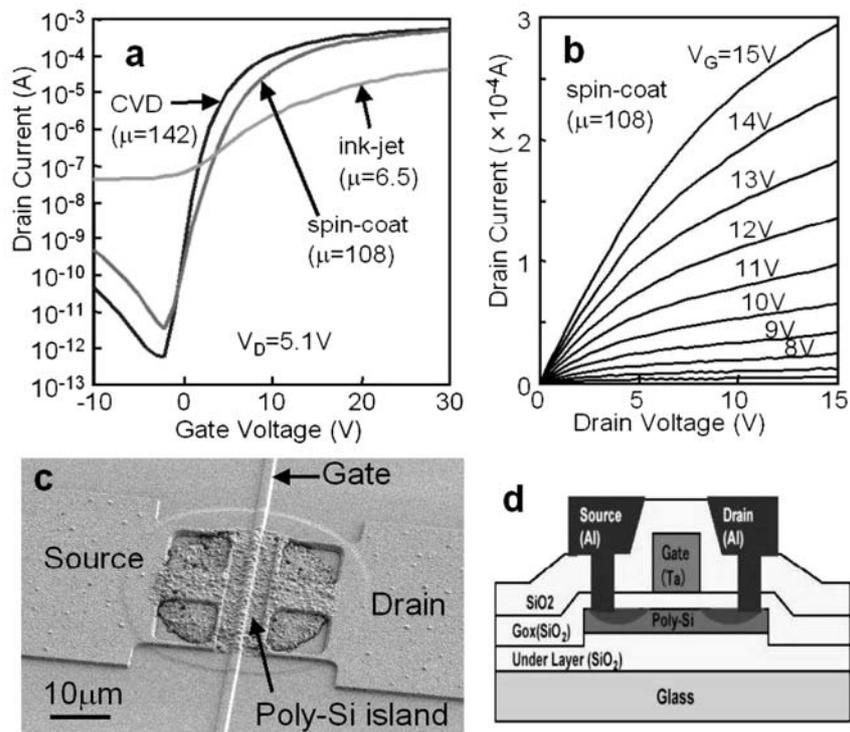


Fig. 4 The structure and characteristics of solution-processed LTPS TFTs.

a, The transfer characteristics of LTPS TFTs, whose silicon film was formed by CVD, spin-coating and ink-jet printing, respectively. The drain current of the ink-jetted TFT is normalized to have the same channel width and length as the CVD-formed and the spin-coated TFTs, for comparison. **b**, The output characteristics of the TFT using spin-coated silicon film whose transfer properties are shown in **a**. **c**, An SEM image of the TFT made from ink-jetted silicon film, whose transfer characteristics are shown in **a**. **d**, A cross-sectional schematic of a fabricated TFT. Gox, SiO₂ gate insulator.

を示したpoly-Si中の酸素濃度は1100ppmであった。CPS及びポリシランは、酸素に敏感であるため²⁵⁾、CPSモノマーは、酸素を含む不純物を除去するために光重合前に繰り返し蒸留精製が必要である。さらに使用する溶媒も、使用前に酸素濃度0.5ppm以下のグローブボックス中に数日間放置して、脱酸素化処理を行なう必要がある。このような低酸素シリコン膜から作製されたTFTの移動度は50~100cm²V⁻¹s⁻¹の値を示したが、レーザー照射条件等のバラツキの影響もあり、酸素濃度と移動度には良い相関は認められなかった。しかしながら、グローブボックス中の酸素濃度を制御しなかった場合は、シリコン膜中の酸素濃度は8000ppmとなり、TFTの移動度は最高でも20cm²V⁻¹s⁻¹にとどまった。さらに、グローブボックス内の酸素濃度を意図的に10ppmにした場合には、得られる膜は酸素7%を含有する絶縁体膜であった。

3.5 インクジェット法によるpoly-Si TFTの作製

最後に、インクジェット法で形成したpoly-Si膜でTFTを試作し、液体シリコン材料の印刷応用の可能性について実証した。シリコンパターンは、図4cに示すように、表面が荒れていた。シリコン島の外周の円形部分は、乾燥あるいは収縮過程において形成された液滴の残渣であると推察され、それが一度、円形領域の外側に広がったものと考えている。液体シリコンインクの着弾時の収縮現象の制御や、濡れ性に関してまだ十分に把握できていないために、形成すべきシリコン膜の膜厚が厚すぎる結果になった。厚膜シリコンの結晶化条件としては、より強いレーザー照射量が必要で、スピコートで成膜した膜厚60nmのSi膜と、インクジェットで成膜した膜厚300nmのSi膜の結晶化に使用したレーザー強度は、それぞれ345mJcm⁻¹、450mJcm⁻¹であった。後者のレーザー強度は、サンプル

の膜厚から推定し最適条件ではなかったために、図4cに示す表面膜荒れが生じたと考えている。

インクジェット法で作製したTFTは、図4aに示すように $6.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の移動度、3桁のon/off電流比で動作したが、この低い移動度は、低い結晶化度と表面荒れに起因すると考えている。一方で、高いoff電流値は、ゲート絶縁膜からのリーク電流が、むしろソースとドレイン間の通電に原因があると考えている。これらはシリコン膜の膜厚に関係していると考えられる。このような厚膜シリコン中には多くのダングリングボンドが含まれ、結晶化も不完全でTFT性能に敏感に影響することから、インクジェット法で、薄く、均一なa-Si膜が成膜出来れば、poly-Si膜の表面状態と電気特性を改善できると考えられる。しかしながら、マイクロ液滴の挙動は、肉眼で見えるマクロ液滴の挙動とは著しく異なることが知られており^{26,27)}、液体シリコン材料をインクジェット印刷に実用応用するためにはマイクロ液滴の性質を更に解明する必要がある。

4 まとめ

著者らは、液体シリコン材料を用いてスピコート法あるいはインクジェット法で高品質のpoly-Si膜が形成できることを実証した。スピコート法で作製したTFTの移動度は $108\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示し、これは従来のLTPS TFTと比べて遜色のない結果であったが、a-Si TFTでは芳しい結果は得られなかった。インクジェット法で作製したTFTの性能と比較して、スピコート法で作製したTFTの性能の方が現状では優れているが、材料とプロセスの両面からの改良により、TFT性能も改善できると考える。

TFTの全ての層を液体材料から形成して高性能シリコンTFTを製造することがこの研究の究極の目的である。著者らは、チャンネルシリコン以外に、絶縁材料、ソース・ドレインのためのドーパントシリコン材料、電極用の金属膜について検討中で、これらの液体材料のインクジェットプロセスも検討中である。これらの成果により、高性能TFT作製のための新規な、低エネルギー、低コスト、高生産性なプロセスを確立できるものと考えている。

謝辞

本研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けてセイコーエプソン株式会社と共同実施した研究成果の一部をまとめたものである。関係者各位に感謝致します。

発表先
Nature 440, 783 (2006)。

文献

- 1) T. Shimoda et al.: *Tech. Digest of SID '99*, (1999) p.376.
- 2) S. Miyashita et al.: *Proc. of Asia Display/IDW'01*, (2001) p.1399.
- 3) P. Peumans, S. Uchida and S. R. Forrest: *Nature*, **425**, 158 (2003)
- 4) S. Okamura, R. Takeuchi and T. Shiozaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6714 (2002)
- 5) R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi: *J. Appl. Phys.*, **82**, 865 (1997)
- 6) I. Yudasaka, H. Tanaka, M. Miyasaka, S. Inoue, T. Shimoda: *SID 04 Digest*, (2004) p.964.
- 7) M. Furusawa et al.: *Tech. Digest SID'02*, (2002) p.753.
- 8) H. Sirringhaus et al.: *Science*, **290**, 2123 (2000)
- 9) T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend and T. Shimoda: *Tech. Digest of IEDM*, (2000) p.623.
- 10) G. H. Gelinck, et al.: *Nature Materials*, **3**, 106 (2004)
- 11) A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos and T. L. Breen: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8812 (2002)
- 12) B. A. Ridley, B. Nivi and J. M. Jacobson: *Science*, **286**, 746 (1999)
- 13) D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel and A. Afzali: *Nature*, **428**, 299 (2004)
- 14) T. Aoki et al.: US Patent Application 2004/0029364.
- 15) T. Shimoda et al.: US Patent 6541354.
- 16) F. S. Kipping: *J. Chem. Soc.* **125**, 2291 (1924)
- 17) P. John, I. M. Oder, J. Wood: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1496 (1983)
- 18) M. Suzuki, J. Kotani, S. Gyobu, T. Kaneko and T. Saegusa: *Macromolecules*, **27**, 2360 (1994)
- 19) M. Cypryk, Y. Gupta and K. Matyjaszewski: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1046 (1991)
- 20) E. Hengge and G. Bauer: *Angew. Chem.*, **85**, 304 (1973)
- 21) E. Hengge and G. Bauer: *Monatsh. Chem.*, **106**, 503 (1975)