

THE CHEMICAL TIMES

2019 No.4 (通巻254号)

ISSN 0285-2446

特集 表面処理技術

- シリコン製剤による体内水素発生と医薬応用 _____ 小林 悠輝、小林 光 02
今村 亮一、島田 昌一
- ミストCVD法による各種薄膜形成技術 _____ 四戸 孝 08
- 極薄超精密無電解金めっき _____ 真島 豊 12
- Cu配線を備えた酸化物半導体薄膜トランジスタにおける _____ 西山 功兵、越智 元隆 18
キャップ層の導入による特性安定化 後藤 裕史



シリコン製剤による体内水素発生と医薬応用

Hydrogen generation in the body from Si-based agent and its medical application

大阪大学産業科学研究所 特任研究員 **小林 悠輝**

Yuki Kobayashi (Specially Appointed Researcher)
Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

大阪大学産業科学研究所 教授 **小林 光**

Hikaru Kobayashi (Professor)
Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

大阪大学医学系研究科 准教授 **今村 亮一**

Ryoichi Imamura (Associate Professor)
Osaka University Graduate School of Medicine

大阪大学医学系研究科 教授 **島田 昌一**

Shoichi Shimada (Professor)
Osaka University Graduate School of Medicine



キーワード

シリコン微粒子、酸化ストレス、ヒドロキシルラジカル

要旨

シリコンを原料として形成するシリコン製剤を開発した。シリコン製剤は、pH7~9の中性領域の水と反応して、水素が発生する。発生水素量はpHの増加と共に顕著に増加するが、水素発生反応前後でpHは変化しない。したがって、OH⁻イオンが触媒となり水素発生反応が進行している。pH8.3、36℃の腸内疑似環境で、シリコン製剤1gから400mL以上の水素が20時間以上持続的に発生する。シリコン製剤を経口摂取した場合、pHの低い胃内では反応せず、唾液や腸液でアルカリ性環境となる腸内で水素発生反応が起こる。マウス、ラット、さらに犬等を用いる動物実験において、酸化ストレスが大きな原因となって誘発される種々の疾病が防止できることがわかってきた。

01 | はじめに

体内では、呼吸、代謝、紫外線照射、環境汚染等の内的及び外的要因によって、活性酸素の一種であるヒドロキシルラジカル(OHラジカル)が常時発生している^{1),2)}。ヒドロキシルラジカルは、活性酸素中最も高い酸化力を有しており、DNA、RNA、脂質等を酸化(酸化ストレス)して、種々の酸化ストレス性の疾病の大きな原因の一つとなっている。例えば、国内だけで1300万人もの患者がいる慢性腎臓病³⁾、1000万人の患者がいる糖尿病⁴⁾、難治性疾患であるパーキンソン病⁵⁾等の大きな原因と

なっている。さらに、酸化ストレスは老化を促進させる⁶⁾。

酸化ストレス性の疾病を防止するには、還元剤を体内に多く存在させヒドロキシルラジカルを消滅させることが有効と考えられる。水素水の摂取によって、種々の酸化ストレス性の疾病が防止されるという報告が多くされている⁷⁻⁹⁾。しかし、水の飽和水素濃度は1.6ppmと低く、1Lの飽和水素水に含有される水素は気体換算で18mLに過ぎない。市販されている水素水の水素濃度は、飽和濃度よりも格段に低い。さらに、水素が吸収され各器官に輸送されたとしても、器官中の水素濃度は1時間程度で元の濃度に戻る¹⁰⁾。したがって、常に体内で発生するヒドロキシルラジカルを水素水で消滅させるには無理がある。ポリフェノール、ビタミンC、ビタミンEも抗酸化作用があるが、これらを常時多量に体内に存在させることは不可能に近い。さらに、これらは過酸化水素やスーパーオキシドアニオンラジカル等の生理作用を有する活性酸素も消滅させるため、多量に摂取すれば免疫力の低下等の弊害が起こる可能性がある。

我々が開発したシリコン製剤は、体内の水と反応して水素が多量に発生する。シリコンも水との反応で生成するシリカも物質的には無毒であるため、経口摂取できる。本稿では、シリコン製剤の水素発生能と疾病防止効果について記述する。

02 | シリコン製剤による体内水素発生

シリコンバルク、例えばシリコンウェーハは中性領域の水とはほとんど反応しない。一方、シリコン微粒子は中性領域の水

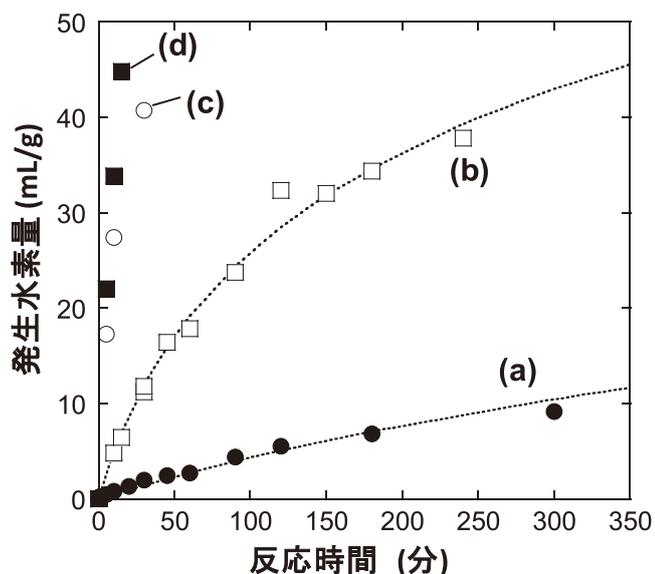
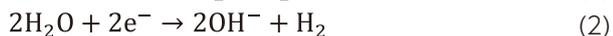
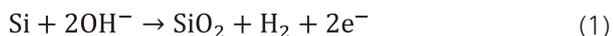
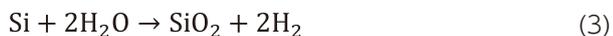


図1 シリコン微粒子と中性領域の水溶液との反応による発生水素量と反応時間の関係:(a) pH7.0の超純水との反応、(b) pH7.4の水道水との反応、(c) pH8.0のホウ酸バッファーとの反応、(d) pH8.6のホウ酸バッファーとの反応

と反応して多量の水素が発生する^{11,12)}。図1に、シリコン微粒子と中性領域の水溶液との反応で発生する水素量と反応時間の関係を示す。pH7.0の超純水とも反応して水素が発生するが、水素発生速度は極めて遅い(図1a)。pH7.4の水道水との反応では、水素発生速度がかなり増加する(図1b)。pH8.0(図1c)、pH8.6(図1d)の弱アルカリ性水溶液との反応では、水素発生速度は飛躍的に増大する。一方、水溶液のpHは、水素発生反応前後で変化しない。以上の結果から、水素発生反応は以下の反応スキームで起こると考えられる。



反応(1)の反応速度は、(2)の反応速度に比較して極めて遅い。したがって、水素発生速度は、OH⁻イオン濃度の増加、すなわちpHの増加によって著しく増加する。OH⁻イオンは反応(1)で消費されるが反応(2)で生成するため、以下の全体反応(反応(1)+反応(2))が起こればOH⁻イオンの濃度は変化しない。



以上の結果は、シリコン製剤を経口摂取した場合、胃酸(pH1.5~2.0)のために酸性となる胃内では反応せず、胆汁や腸液(pH~8.3)の分泌によってアルカリ性環境となる腸内で水と反応して水素が発生することを示している。腸内で発生した水素は効率よく吸収され、各器官に輸送され、そこで発生するヒドロキシルラジカルを消滅させると考えられる。

図2に、36℃、pH8.3の腸内擬似環境下で、シリコン製剤から発生する水素量と反応時間の関係を示す。シリコン製剤に表面処理を施さない場合、水素発生速度は遅い(図2a)。しかし、好適な表面処理を施すことによって、水素発生速度は格段に増大する(図2b)。水素発生は20時間以上持続し、発生水素量は400mL/g以上である。この発生水素量は、飽和水素水22L以上に含まれる水素量に相当している。このように、シリコン製剤

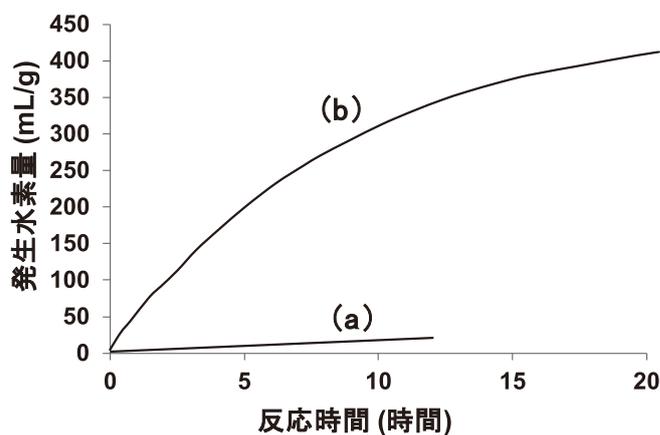


図2 腸内擬似環境におけるシリコン製剤からの発生水素量と反応時間の関係:(a) 表面処理無し、(b) 表面処理有り

では、多量の水素が持続的に発生するために、以下に示すように酸化ストレスが大きな原因となっている疾病を防止することができる。

図3では、シリコン製剤からの発生水素量と時間の関係を詳細に解析した。球形のシリコン製剤を仮定した場合、発生水素量、 V_H 、は、反応前の半径、 r_0 、と水素発生反応による半径の減少量、 Δr 、を用いて次式で与えられる。

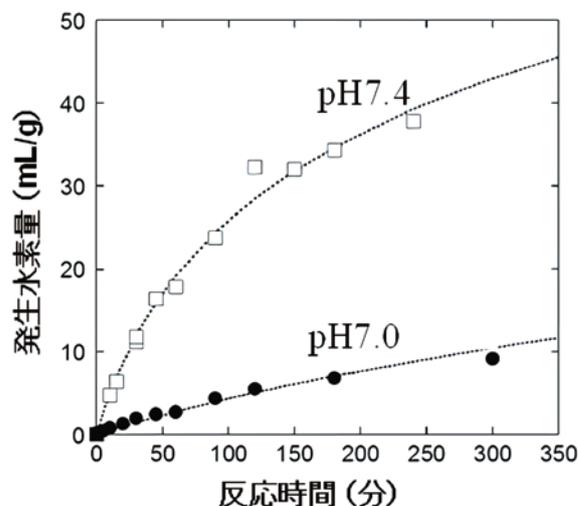


図3 発生水素量と反応時間の解析。点線は、酸化シリコン膜を陰イオンが内側に移動する過程を律速過程として計算した結果。

$$V_H = a_1[r_0^3 - \{r_0 - \Delta r(t)\}^3] \quad (4)$$

ここで、 a_1 は定数である。酸化シリコン膜の体積は元のシリコン体積の約2.2倍になることから、酸化膜厚を l_{ox} として以下の式が得られる。

$$r_0^3 - [r_0 - \Delta r(t)]^3 = 0.46[\{r_0 - \Delta r(t) + l_{ox}(t)\}^3 - \{r_0 - \Delta r(t)\}^3] \quad (5)$$

ここで、陰イオン(本研究ではOH⁻イオン)の酸化シリコン膜中の移動が律速過程である場合、酸化シリコン膜厚、 l_{ox} 、と反応

時間、 t 、の関係は、次式で与えられる¹³⁾。

$$l_{ox} = \frac{kT}{a_2} \ln \frac{a_2 a_3 (t+t_0)}{kT} - \frac{W}{a_2} \quad (6)$$

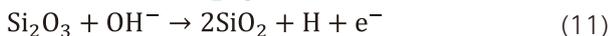
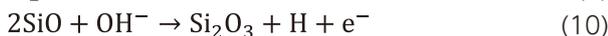
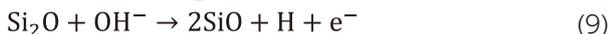
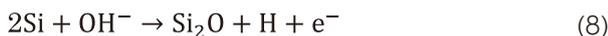
ここで、 a_2 、 a_3 は定数、 W は陰イオンの移動の活性化エネルギーで、 t_0 は以下の式で与えられる。

$$t_0 = \frac{kT}{a_2 a_3} \exp\left[\frac{a_3}{kT} \left\{l_{ox}(0) + \frac{W}{a_3}\right\}\right] \quad (7)$$

(4)~(7)式を用いて、発生水素量、 V_H 、と反応時間、 t 、の関係を求めることができる。このように求めた関係を、図3に点線で示す。計算結果(点線)が実験結果をよく再現している。これは、酸化シリコン膜中の移動種が陰イオン、すなわちOH⁻イオンであり、その内部への移動が水素発生反応の律速過程であることを示している。

以上の結果から考察したシリコン製剤の水素発生機構を以下に示す。溶液中のOH⁻イオンが酸化シリコン膜の表面に吸着する。吸着OH⁻イオンは、酸化シリコン膜中に電界を誘起する。OH⁻イオンの内部移動はその電界によって促進され、酸化シリコン膜/シリコン製剤界面で反応(1)が起こり水素が生成すると共に、シリコン、または酸化シリコンの伝導帯に電子が生成する。酸化シリコンの伝導帯に生成した電子は、拡散によって容易に酸化シリコン膜表面に移動し、ダングリングボンド等の表面準位に捕獲される。一方、シリコン中に生成した電子はトンネル機構、または酸化シリコン中のギャップ準位を介するホッピング機構によって酸化シリコン膜の表面に移動する。水分子は、表面準位に捕獲された電子を受け取り、酸化シリコン膜表面上で反応(2)が起こる。

反応(1)は、一段階の反応ではなく、以下に示すように多段階の反応である。



反応(8)は、酸化シリコン膜/シリコン製剤界面で起こる。界面反応が進行するにつれて、反応(8)~(10)の結果生成するサブオキシド(Si₂O、SiO、Si₂O₃)は界面から徐々に遠ざかる。した

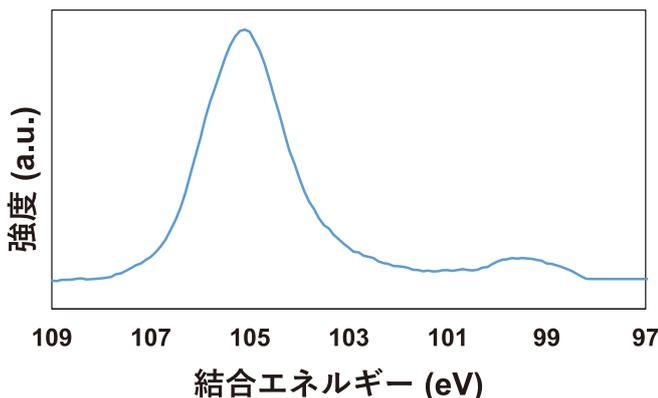


図4 シリコン製剤とpH8.2の水溶液との反応で水素発生を行い、水素発生反応が停止した後に観測したSi 2p領域のXPSスペクトル。

がって、反応(9)~(11)は界面から少し離れた位置で起こると考えられる。

図4に、水素発生反応が終了した後に観測したシリコン製剤のX線光電子分光スペクトル(XPS)を示す。光電子は、表面垂直方向で観測した。Si 2p領域のXPSスペクトルには、105.2eVに酸化シリコン膜によるピークが、99.5eVにシリコンによるピークが観測されている。これらのピークの面積強度比から^{14,15)}、酸化シリコン膜の膜厚が6.7nmと見積もられた。球形では解析的に酸化膜厚が求まらないために、半径と高さ等しい円柱形を仮定した¹⁶⁾。図4の結果は、6.7nmの酸化シリコン膜が形成されるとOH⁻イオンの酸化膜中の移動が防止されることを示している。

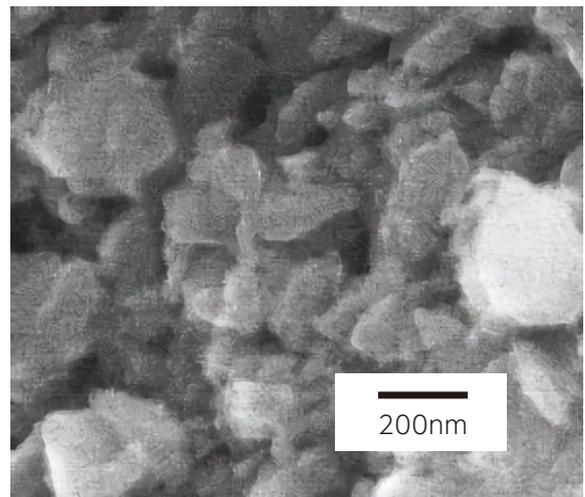


図5 シリコン製剤のSEM写真

シリコン製剤の走査電子顕微鏡(SEM)写真を図5に示す。微粒子が凝集して100nm程度の凝集体を形成していることがわかる。前述したように、シリコンも酸化シリコンも物質的には無毒であるが、それが血管に侵入して、例えば脳に輸送され

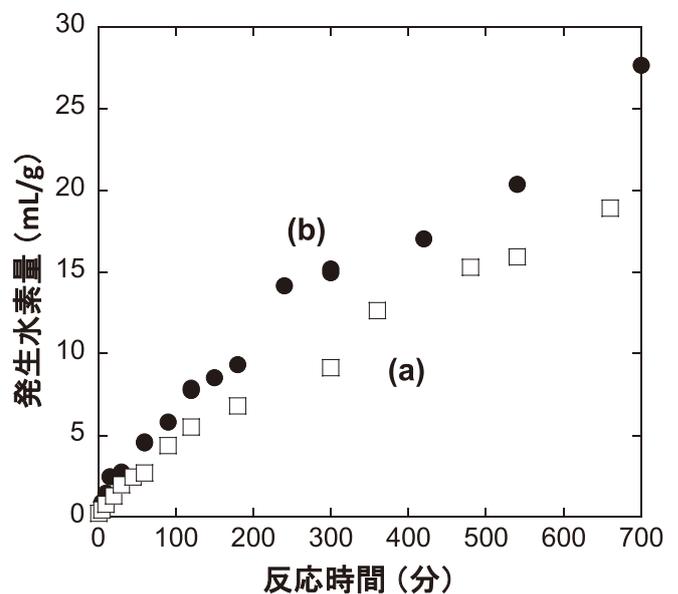


図6 シリコン微粒子とpH7の超純水との反応による発生水素量と反応時間の関係:(a) 平均結晶子径23.4 nm、(b) 平均結晶子径 13.8 nm

03 | シリコン製剤の医薬応用

ば脳梗塞の原因となる可能性がある。シリコン製剤は、凝集処理によって100nm程度のサイズになっているため、血管に侵入することはないと考えられる。28日間反復経口投与毒性試験(2,000mg/日・kg投与)、単回経口投与毒性試験、復帰突然変異試験等の安全性試験を行ったが、いずれの群の雌雄とも死亡例は認められず、一般状態、体重、摂餌量、尿検査、血液学的検査、及び剖検においてシリコン製剤の投与に起因すると考えられる異常は認められなかった。

図6に、二種類の結晶子径を持つシリコン微粒子と超純水との反応で生成する水素量と反応時間の関係を示す。平均結晶子径が13.8nmのシリコン微粒子の水素発生速度は、それが23.4nmのシリコン微粒子の～1.5倍であった。平均結晶子径から求めた表面積は23.4nmのシリコン微粒子で110m²/g、13.8nmのシリコン微粒子で190m²/gである。この表面積の比は1.7で、水素発生速度の比～1.5と比較的良好一致を示している。一方、凝集体サイズから求めた表面積は、二種類のシリコン微粒子について12.8m²/gと13.4m²/gであり、ほぼ同一である。これらの結果は、シリコン微粒子の水素発生速度は結晶子サイズに大きく依存するが、凝集体のサイズにはほとんど依存しないことを示している。

最近の我々の研究では、シリコン製剤のサイズを10μm程度に、その形状を球状に近い形にすることに成功している。シリコン系の材料であるアスベストは針状の形状を有しているため、吸引すれば肺に残留して、肺がん等を誘発する危険性がある。一方、同じシリコン系の材料であり円盤状の形状を有する珪藻土は、食品添加物として認可されている。シリコン製剤も球状に近い形状を有してサイズも大きい場合、上述したように毒性試験を行っても弊害は認められていない。

シリコン製剤では、20時間以上にわたり400mL/g以上の水素が腸内擬似環境で発生する。したがって、酸化ストレスが大きな原因となって誘発する疾病を効果的に防止できると期待される。シリコン製剤を経口摂取した場合、腸内で水素が発生し吸収されるが、シリコン製剤自身は吸収されないという、従来の医薬とは全く異なる機序で医薬効果を及ぼす。シリコン製剤自身は吸収されないため、我々が調べた範囲では副作用は全く観測されていない。

図7に、抗酸化力を測定するBAPテストの結果を示す。BAPテストでは、赤色のFe³⁺イオンが存在する溶液に試料を添加すると、抗酸化物質の作用で無色のFe²⁺イオンが生成し、その色の変化を光度計で観測する。通常食と比較し高脂肪食を摂取した場合、抗酸化度が低下することが知られている。BAPテストの結果、高脂肪食にシリコン製剤を含有させた飼料を摂取させると、高脂肪食のみならず通常食摂取ラットと比較しても高い抗酸化力を有していた。

大阪大学大学院医学研究科との共同実験で、種々の疾患モデルマウス、モデルラットを用いる動物実験を行った。図8に、酸化ストレスが大きな原因となって誘発される疾病を示す。この中で、根治療法がない慢性腎不全、急性腎不全、パーキンソン病等の難治性疾患にもシリコン製剤の医療効果が観測された。また、糖尿病、うつ病、難聴等、多数の患者がいる疾病にも医療効果が確認された。

図9には、犬にシリコン製剤を摂取させた効果が示してある。

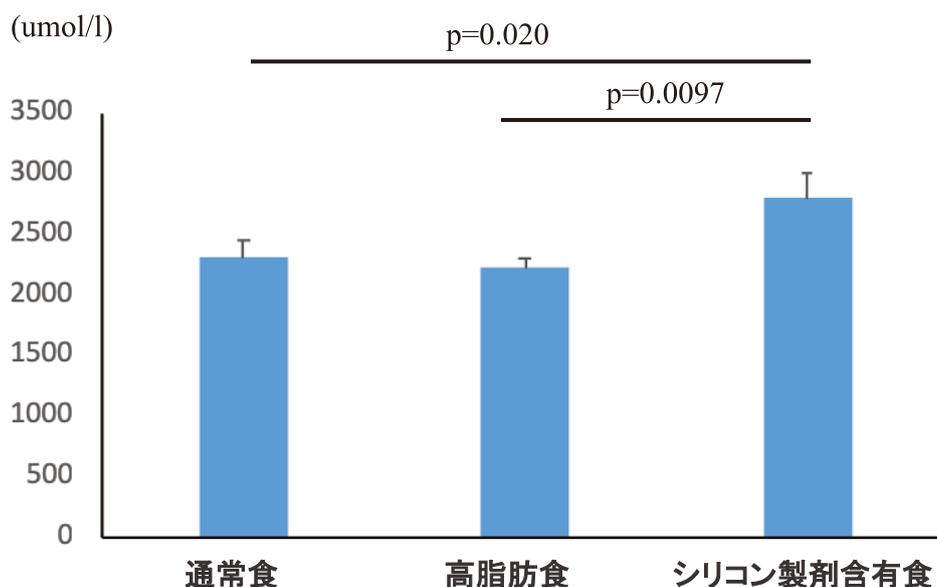


図7 抗酸化力を測定するBAPテスト:ラットを用いる動物実験

アレルギー性皮膚炎が発症している13歳のゴールデンリトリバー(体重約15kg)に、0.5~1g/日のシリコン製剤を1か月摂取させた。その結果、①抜け毛の箇所(背中とシッポ)が大幅に改善された、②アレルギーの症状(頻繁に足で体をかく)が大幅に改善され、今までアレルギーの薬を毎食与えていたが、不要になった。

図10では、外耳炎を発症しているチンチラに、1日0.5gのシリコン製剤を摂取させた。一週間後に明らかな効果が現れ、21日間摂取させた場合、外耳炎が大幅に改善した。

時間以上)発生する能力を持つ。したがって酸化ストレス性の疾病を副作用なしで防止する条件、①多量の還元剤を体内に存在させる、②常時還元剤を体内に存在させる、③活性酸素中ヒドロキシルラジカルのみを消去させる、を満たしている。マウス、ラット、さらに犬や猫を用いる動物実験によって、シリコン製剤は種々の酸化ストレス性の疾病の予防や治療効果があることがわかった。シリコン製剤1gから発生する水素は飽和水素水22L以上に含有される水素に相当するが、シリコン製剤と水素水は質的にも異なる可能性が高い。我々の実験的研究及び理論計算から、ヒドロキシルラジカルと水素分子はほとんど反応しないことがわかってきた。シリコン製剤から発生する発生期の水素(水素原子)が疾病防止に関与している可能性が高いと考えている。

シリコン製剤は、ペットフード、食品、サプリメント、医薬等、多方面に応用できる。現在、種々の用途に向けての応用研究開発が進行中である。

04 | まとめと今後の展望

シリコンを主成分とするシリコン製剤は、好適な表面処理を施すことによって、多量(400mL/g以上)の水素を長時間(20

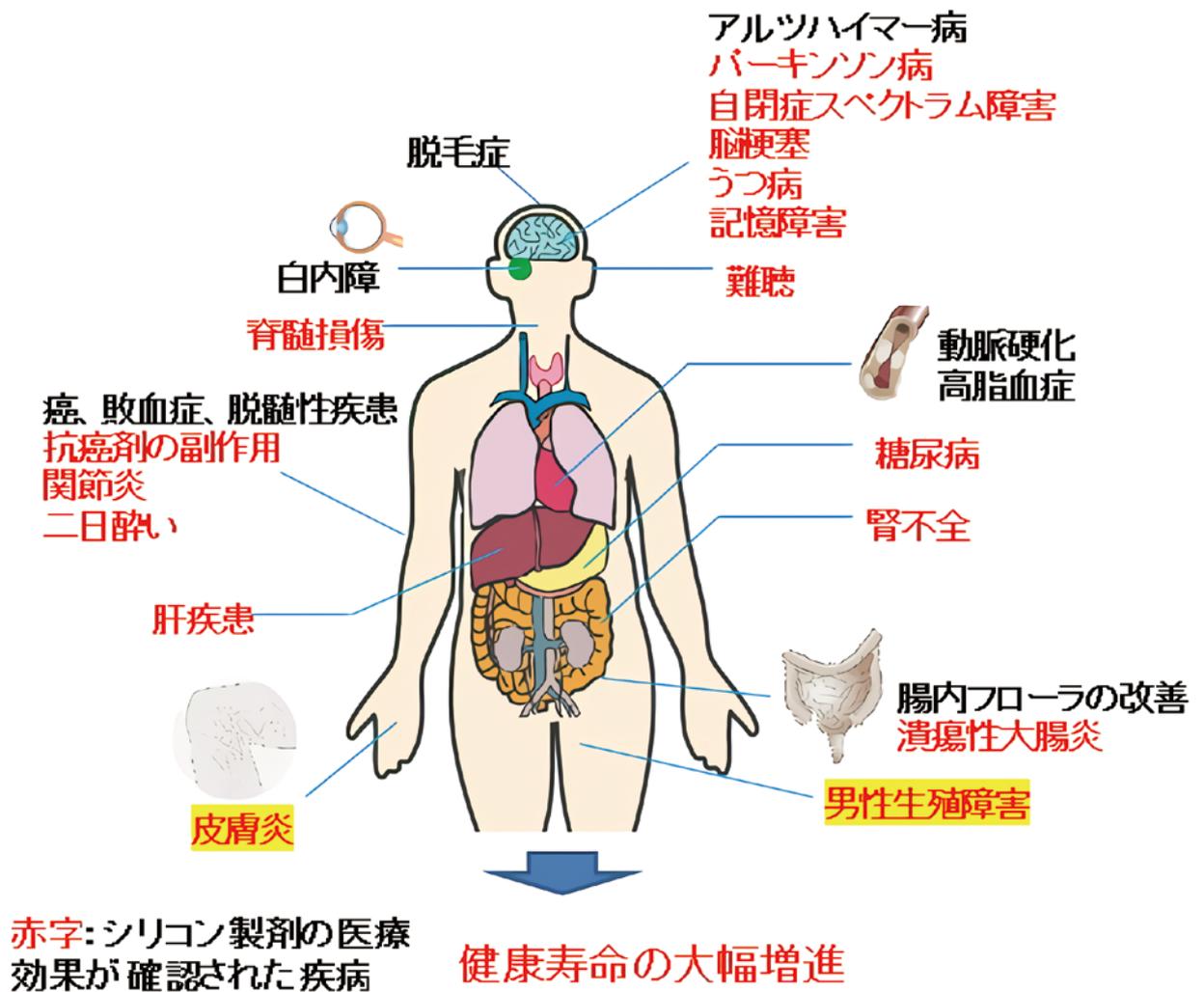


図8 酸化ストレス性の疾病とシリコン製剤の効果が観測された疾病

(a) 摂取前



(b) 摂取後



図9 シリコン製剤の摂取効果:犬のアレルギー性皮膚炎

(a) 摂取前



(b) 摂取後



図10 シリコン製剤の摂取効果:チンチラの外耳炎

参考文献

- 1) D. R. Johar, L. H. Bernstein, *Diabetes Res. Clinical Practice*, **126**, 222-229 (2017).
- 2) K. Panda, R. Chattopadhyay, M. K. Ghosh, D. J. Chattopadhyay, and I. B. Chatterjee, *Free Radic. Biol. Med.* **27**(9/10), 1064-1079 (1999).
- 3) O. Boutaud, L. J. Roberts, *Free Radic. Biol. Med.* **51**, 1062-1067 (2011).
- 4) S. Tangvarasittichai, *World J. Diabetes*, **6**(3), 456-480 (2015).
- 5) T. S. Smith, J. P. Bennett, *Brain Res.* **765**(2), 183-188 (1997).
- 6) N. Getoff, *Radiation Phys. Chem.* **76**(10), 1577-1586 (2007).
- 7) Y. Saitoh, Y. Yoshimura, K. Nakano, N. Miwa, *Exp. Oncol.* **31**(3), 156-162 (2009).
- 8) K. Nagatani, H. Nawashiro, S. Takeuchi, S. Tomura, N. Otani, H. Osada, K. Wada, H. Katoh, N. Tsuzuki, K. Mori, *Med. Gas Res.* **3**:13 (2013).
- 9) K. Fujita, T. Seike, N. Yutsudo, M. Ohno, H. Yamada, H. Yamaguchi, K. Sakumi, Y. Yamakawa, M. A. Kido, A. Takaki, T. Katafuchi, Y. Tanaka, Y. Nakabeppu, M. Noda, *PLOS ONE*, **4**(9), e7247-1-10 (2009).
- 10) C. Liu, R. Kurokawa, M. Fujino, S. Hirano, B. Sato, X. K. Li, *Sci. Rep.* **4**, 5485-1-7 (2014).
- 11) Y. Kobayashi, S. Matsuda, K. Imamura, H. Kobayashi, *J. Nanopart. Res.* **19**, 176-1-9 (2017).
- 12) K. Imamura, Y. Kobayashi, S. Matsuda, T. Akai, H. Kobayashi, *AIP Adv.* **7**, 085310-1-10 (2017).
- 13) D. D. Eley, P. R. Wilkinson, *Proc. R. Soc. London. Ser A* **254** 327-342. (1960).
- 14) F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **38**(9), 6084-6096 (1988).
- 15) H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, and H. Tsubomura, *J. Appl. Phys.* **69**(3), 1736-1743 (1991).
- 16) O. Renault, R. Marlier, N. T. Barrett, E. Martinez, T. Baron, M. Gely, B. De Salvo, *Surf Interface Anal.* **38**(4), 486-488 (2006).

ミストCVD法による各種薄膜形成技術

Thin film formation technologies by mist CVD method

株式会社FLOSFIA 取締役CTO **四戸 孝**
 Takashi Shinohe (CTO & Director)
 FLOSFIA INC.

キーワード ミストCVD、酸化ガリウム、セラミックス

01 | はじめに

ミストCVD (Chemical vapor deposition: 化学気相成長法) は、霧状 (ミスト) にした前駆体溶液を加熱した基板上に輸送して化学反応により薄膜を形成する手法であり、溶液にさえできれば原料として用いることができるので、広範な材料の成膜を行うことができる。本稿では、ミストCVD法の原理と成膜可能な膜種、適用用途例として、京都大学発ベンチャーの(株)FLOSFIAで取り組んでいるコランダム構造酸化ガリウム ($\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$) によるパワー半導体デバイスとセラミックス成膜によるサーミスタを紹介する。

図1に示すように、原材料は直径数ミクロンのミストのカプセルの中に含まれた状態で輸送され、基板表面で加熱されて少しずつ気化し、化学反応により高品質膜が堆積する。堆積する最終段階では、通常的气体を用いるCVD法と同様の化学反応

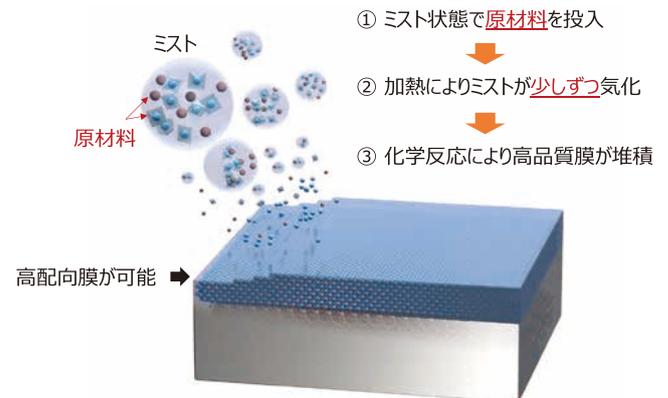


図1 ミストドライ®法 (MIST EPITAXY®法含む) の原理

02 | ミストCVD法

ミストCVD法は、液体原料を霧状 (ミスト) にして高温に加熱された基板上に輸送し、非真空プロセスで成膜する方法であ

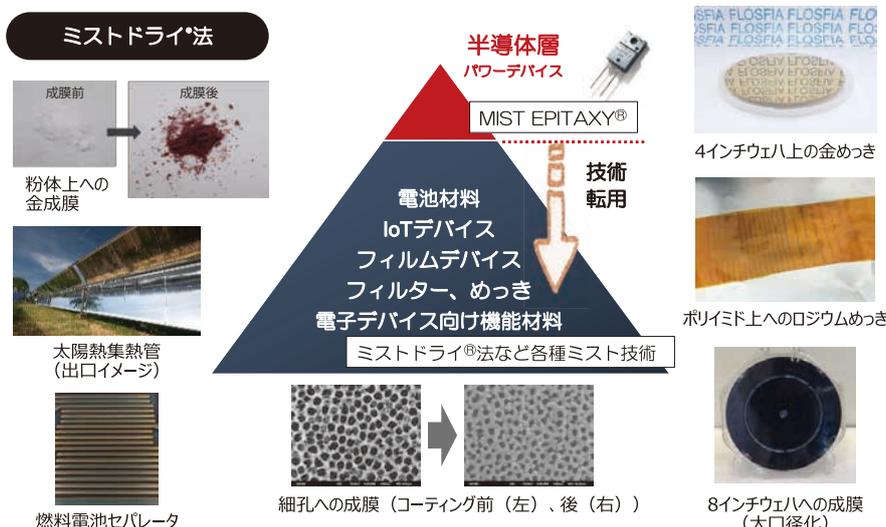


図2 各種薄膜形成技術への適用

が起きているので、高品質な膜を堆積することが可能となる。一方で、ガス状態にするのが難しくても溶液にさえできれば原料として用いることができるので、広範な材料の成膜を行うことができる。当社では、この成膜の特徴をとらえてミストドライ®法と呼んでおり、特にエピタキシャル成長をさせる場合には独自にアレンジしたMIST EPITAXY®法を用いている。比較的低温で大気圧下での結晶成長ができ、準安定相金属酸化物であっても結晶構造に近い基板を選択することで成膜が可能となる。

ミストドライ®法は図2に示すように、粉体のコーティング、フィルターへのコーティング(細孔径制御)、金属表面へのコーティング(耐食性向上)、金めっき、ポリイミド上へのロジウムめっき、ポリマーの大気圧重合など半導体以外の成膜技術にも幅広く適用可能であり、8インチウエハ上への大口径成膜にも対応できる。

これまでミストドライ®法で成膜してきた金属酸化膜を周期律表上に示した(表1)。パワーデバイス用の酸化ガリウムをはじめ、半導体・磁性材料の酸化鉄、耐腐食性膜・保護膜の酸化クロム、絶縁膜の酸化シリコン・酸化アルミニウム、光触媒の酸化チタン、電極の金・銅、金めっき下地・はんだ下地のニッケル、触媒のロジウム、保護膜、意匠性膜に用いるポリスチレンやPMMA (Polymethyl methacrylate:ポリメタクリル酸メチル樹脂)、太陽電池用の硫化亜鉛など多彩な材料の成膜が可能である。

03 | コランダム構造酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)によるパワー半導体デバイス¹⁻²⁾

酸化ガリウムGa₂O₃にはいくつかの結晶多形が存在するが、最もバンドギャップが広くパワーデバイスに向いているのがコランダム構造の α -Ga₂O₃である。熱的に最安定なのが β 構造³⁾で、通常の結晶成長手法では β 構造のみが得られる。バルク基板が市販されており、デバイス開発が国内外で盛んにおこなわれている。 β 構造以外は相性の良い下地基板上にエピタキシャ

ル成長で作製されるが、最近までGa₂O₃に適した成長方法が知られてこなかったため、これらの物性値に関するデータは十分ではない。

サファイア基板上にミストCVD法による結晶成長を行うと、X線ロッキングカーブ半値幅60arcsecという高品質な α -Ga₂O₃単結晶が得られることが2008年に京都大学から報告された⁴⁾。これが、超高压・高温環境以外で成膜された初めての α -Ga₂O₃単結晶であり、まだ材料が登場してから10年ほどしか経っていない。透過型電子顕微鏡による断面観察において、らせん転位密度は観察限界以下、刃状転位密度は10¹⁰cm⁻²であった⁵⁾。その後、 α -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃をバッファ層として用いて2桁の転位密度低減が図られ⁶⁾、m面やa面などの他の面方位での成長、HVPE法(Hydride vapor phase epitaxy:ハイドライド気相成長法)による成長⁷⁾なども行われるようになってきた。

酸化ガリウムGa₂O₃のパワーデバイス開発は、バルク基板が市販されている β -Ga₂O₃が先行していたが、2008年にミストCVD法で成膜に成功した α -Ga₂O₃は、広く流通しているサファイア基板上に成膜できるという特徴を活かして、急速にデバイス開発が立ち上がってきた。材料物性から予測されるパワーデバイスの性能指数(バリガ性能指数)では、 α -Ga₂O₃は、SiC(Silicon carbide:炭化ケイ素)、GaN(Gallium nitride:窒化ガリウム)、 β -Ga₂O₃をはるかに凌いでおり(表2)、パワーデバイスとしてのポテンシャルは非常に高い。

当社では、2015年にSiC-SBD(Schottky barrier diode:ショットキーバリアダイオード)の1/7の特性オン抵抗を持つ縦型SBDの試作例を報告した⁸⁾。小面積素子(直径30 μ mと60 μ m)ではあるが、耐圧531Vで特性オン抵抗0.1m Ω cm²、耐圧855Vで特性オン抵抗0.4m Ω cm²が得られている。これらの値をパワーデバイスの特性比較を行う図面にプロットすると、既にSiC限界を超える特性が実証されていることがわかる(図3)。

その後、実用化を見据えたプロセス開発が進められ、2インチの金属支持基板上に10 μ m程度の薄膜 α -Ga₂O₃を張り合わせたウエハレベルでのプロセスが構築された⁹⁾。熱伝導性の低

表1 ミストドライ法で成膜できる金属酸化膜

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lanthanoid	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Actinoid	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

表2 パワー半導体材料の性能比較

材料名	Si	4H-SiC	GaN	β -Ga ₂ O ₃ (β ガリア構造)	α -Ga ₂ O ₃ (コランダム構造)	
バンドギャップ E _g (eV)	1.1	3.3	3.4	4.5	5.3	
移動度 μ (cm ² /Vs)	1,400	1,000	1,200	300	300(推定)	
絶縁破壊電界強度 E _c (MV/cm)	0.3	2.5	3.3	7	10(推定)	
比誘電率	11.6	9.7	9	10	10(推定)	
バリガ性能指数 Si = 1	低周波 ($\epsilon\mu E_c^2$)	1	340	870	2,307	6,726(推定)
	高周波 (μE_c^2)	1	50	104	117	238(推定)

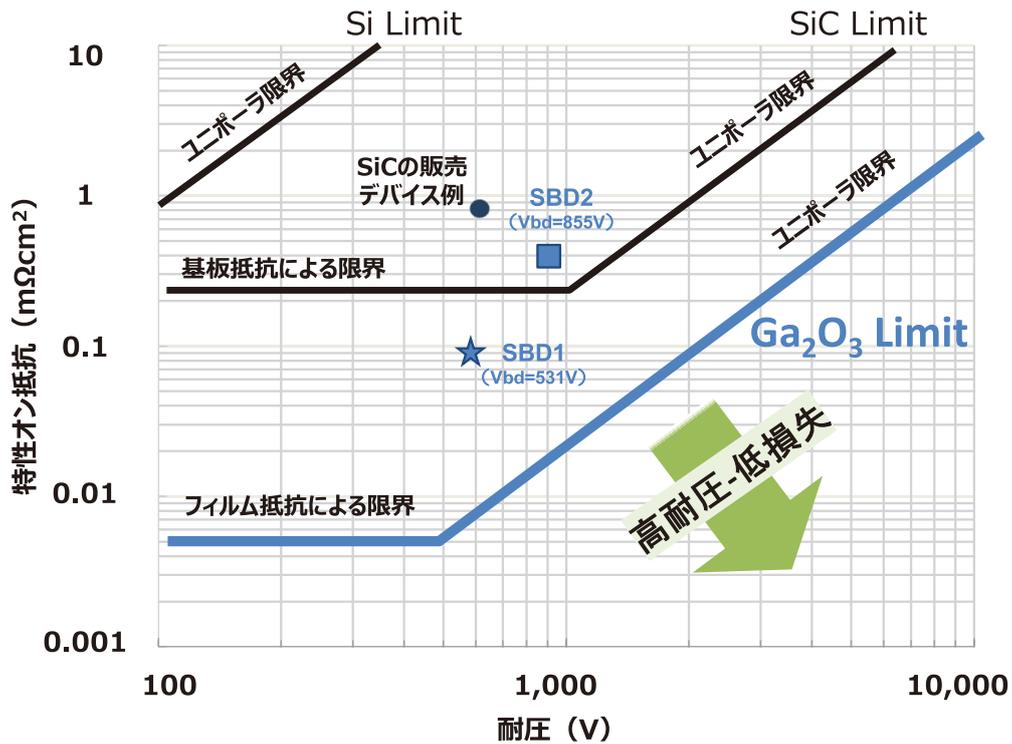


図3 小面積 α -Ga₂O₃ SBDのベンチマーク

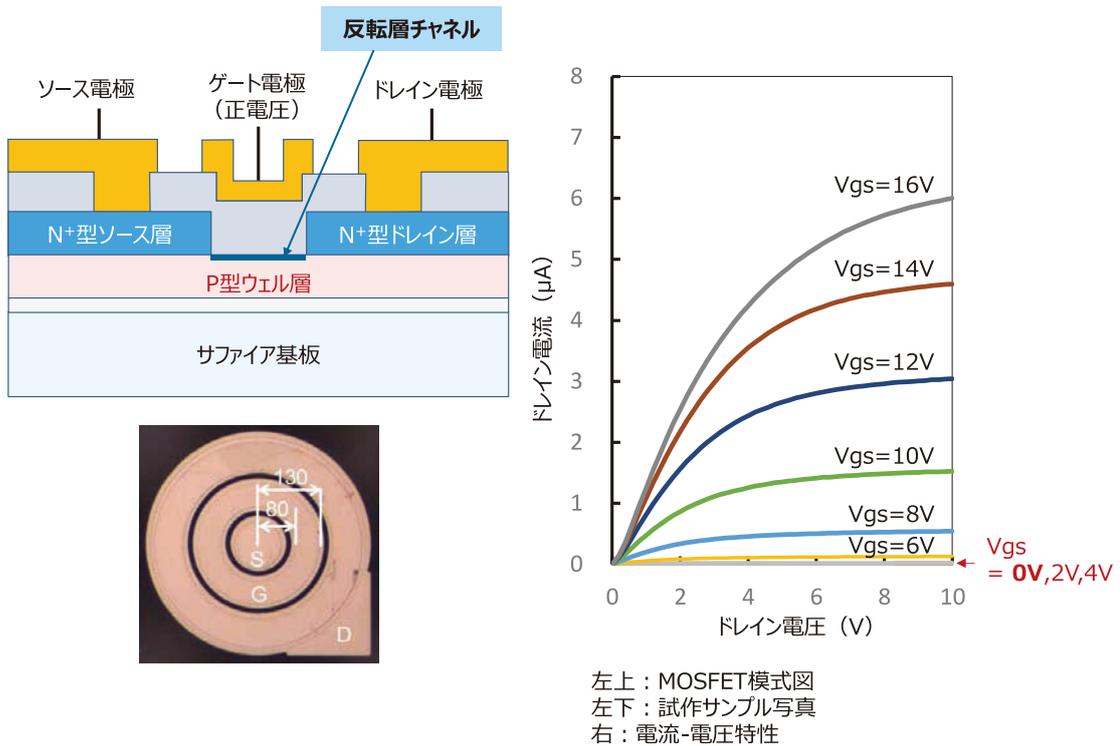


図4 MOSFETのノーマリオフ動作実証

い酸化物半導体を薄膜とすることにより、実用レベルのアンペア級素子を標準的なTO220パッケージに実装して熱抵抗を測定した結果は市販のSiC-SBDと同等の良好な値が得られている。スイッチング試験では市販のSiC-SBDと同等以上の高速特性を示しており、1MHz昇圧コンバータに組み込んだ試験でも市販SiC-SBDと同程度の高効率性能が実証された。

2018年7月には当社からMOSFET (Metal oxide semiconductor field effect transistor:金属酸化物半導体電界効果トランジスタ)のノーマリオフ動作実証をアナウンスした¹⁰⁾。新規開発されたp型層をp型ウェル層として用いた横型MOSFETを試作し、反転層チャネルによるノーマリオフ動作を実証した(図4)。測定した電流・電圧特性から外挿したゲート閾

値電圧は7.9Vと高く、高速動作でも負ゲートバイアスなしで誤動作しにくい特性を示した。これにより、電気自動車をはじめとする安全・安心が求められる幅広い電源領域での適用が期待される。

04 | セラミックス成膜によるサーミスタ

セラミックスは身近にある「陶器」と同様に、ペースト状の材料を焼き固める「焼結法」で合成されており、1000℃を超える高温処理により、結晶(多結晶体)を形成して機能を発現させる。しかしながら、焼結の過程で生じる粒界や溶媒の抜け道として生じる穴はデバイス特性の限界となっていた。

2019年1月には当社からミストドライ®法を用いることで、原子層レベルでセラミックスを化学合成することにより高品質セラミックスの合成に成功したとのアナウンスを行った¹¹⁾。これにより、焼結法では不可能であった配向性を持ち表面凹凸が極めて小さな薄膜の高品質セラミックスが実現された(図5)。ミストドライ®法では、1000℃を超えるような高温処理は不要であり、すべての工程を300℃から800℃程度の温度に抑えることができるので、Si半導体の部品の中にセラミックス部品の機能を組み込むことが可能となる。その結果、セラミックス部品でしか得られなかった多様な機能をメモリーやイメージセンサ、パワーデバイス、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems:微小電気機械システム)デバイスなどあらゆる半導体にインテグレーションできるようになる。実際にサーミスタの実証試作に取り組み、小型表面実装サーミスタの試作に成功している。粒界がなく高純度で配向性の材料を活用することでデバイスの高機能化が可能となり、薄膜化による低抵抗化や大電流化、材料選択の自由度向上に伴うセンシング温度の感度アップ、温度補償用途等で期待されている高周波特性の改善などが可能となる。

05 | まとめ

ミストCVD法は非真空プロセスで広範な材料を高品質成膜できる技術であり、これまでの薄膜成長方法にはない可能性を秘めている。本稿では、ミストCVD法の適用用途例として、我々が開発したコランダム構造酸化ガリウム(α -Ga₂O₃)によるパワー半導体デバイスとセラミックス成膜によるサーミスタを紹介した。いずれも従来の薄膜形成技術では成膜できなかった材料を用いて新たな付加価値をもった部品の創出につながっており、今後の大きな飛躍が期待される。

参考文献

- 1) 人羅俊実, 金子健太郎, 藤田静雄, 電気学会誌 **137**(10), 693-696 (2017).
- 2) K. Kaneko, *Journal of the Society of Materials Science, Japan* **66**(1), 58-65 (2017).
- 3) M. Higashiwaki, K. Sasaki, A. Kuramata, T. Masui, S. Yamakoshi, *Phys. Status Solidi A* **211**(1), 21-26 (2014).
- 4) D. Shinohara, S. Fujita, *Japanese Journal of Applied Physics* **47**(9), 7311 (2008).
- 5) K. Kaneko, H. Kawanowa, H. Ito, S. Fujita, *Japanese Journal of Applied Physics* **51**(2R), 020201 (2012).
- 6) R. Jinno, T. Uchida, K. Kaneko, S. Fujita, *Applied Physics Express* **9**(7), 071101 (2016).
- 7) Y. Oshima, E. G. Villora, K. Shimamura, *Applied Physics Express* **8**(5), 055501 (2015).
- 8) M. Oda, R. Tokuda, H. Kambara, T. Tanigawa, T. Sasaki, T. Hitora, *Applied Physics Express* **9**(2), 021101 (2016).
- 9) 河原克明, 織田真也, 徳田梨絵, 神原仁志, 奥田貴史, 人羅俊実, 第78回応用物理学会秋季学術講演会(福岡, 2017-9-5/8, 応用物理学会)5a-C17-10 (2017).
- 10) <https://flosfia.com/20180713/> (参照2019-8-1).
- 11) <https://flosfia.com/20190108/> (参照2019-8-1).

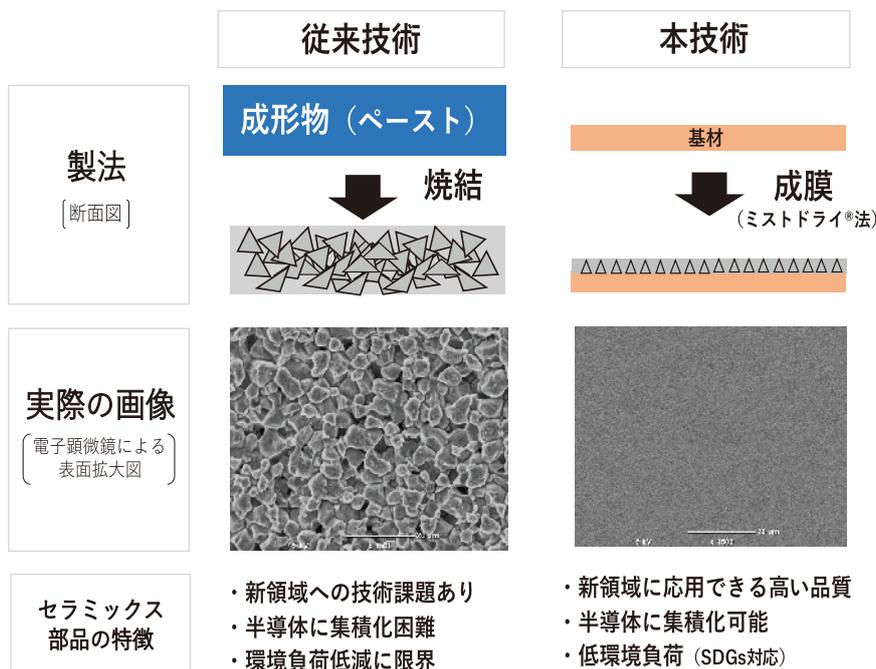


図5 ミストドライ®法による高品質セラミックス薄膜

極薄超精密無電解金めっき

Ultrathin ultraprecision electroless Au plating

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 教授 真島 豊

Yutaka Majima (Professor)

Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology



キーワード

無電解金めっき、セルフターミネーション、ナノギャップ電極

01 はじめに

めっきは、金属あるいは非金属の物体の表面に金属の被膜をつくる表面処理方法である。金は、イオン化傾向が最も小さいため錆びにくく、やわらかく、重く、安定で、無毒な貴金属である。金の膜を材料表面に形成する無電解金めっきは、3400年前に行われた記録があり極めて長い歴史を持つ。金めっきは、ボンディング性などの物理的性質、低接触抵抗性などの電気的性質、信頼性が要求される電子機器内のデバイスの電気的な接続に用いられるなど、さまざまな優れた特性を有する。

我々の研究室では、ナノ粒子や分子を半導体として用いる数ナノメートルスケールの固体基板上トランジスタの実現に向けた研究開発に長らく取り組んできた^{1)~6)}。1~5nmのナノ粒子や分子と電気的な接続を行うソース/ドレイン電極対と、その近傍にサイドゲート、ボトムゲート、あるいはトップゲート電極を配置した3端子構造からなるナノギャップ電極を固体基板上に作製している^{7)~9)}。ナノギャップ電極とは、ナノサイズのギャップを有する電極対であり、我々の3端子構造ではソース/ドレイン電極対のことを示す。

ナノギャップ電極の作製方法は、機械的ブレードジャンクション法、エレクトロマイグレーション法、斜め蒸着法、電解めっき法、自己組織化単分子膜を用いたナノリソグラフィ法など、多様な方法がこれまで試みられてきた。いずれの方法においても、最初にある程度のギャップを持つ電極対構造、あるいは電極ワイヤ構造をトップダウン手法であるフォトリソグラフィ技術、あるいは電子ビームリソグラフィ(EBL)技術¹⁰⁾で作製し、より狭いギャップを作製するという点が共通している。これはナノ粒子や分子などの数ナノメートルスケールの半導体材料をマクロな電子回路に接続して利用するためには、トップダウン手法とナノギャップ作製手法の融合が必要不可欠であるということを示唆している。

我々が開発してきた無電解金めっきを施したナノギャップ電極の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す(図1)。本無電解金めっきでは、薬品としては、ヨードチンキ、金箔、L(+)-アスコルビン酸(ビタミンC)といった身近にある材料を用いている。

SiO₂/Si基板上にEBLでAu/Ti層からなる初期電極対とサイドゲート電極を作製し、フォトリソグラフィで電極/パッドを作製し、Au電極表面に無電解金めっきを行っている。断面TEM像は、EBLと無電解金めっきで作製したナノギャップ電極を基板面に対して垂直方向、すなわち横方向から観察している。ハッチング部分は、EBLで作製した初期電極対である。この像から明らかのように、金めっきの厚さは、厚いところで約38nmであるが、電極対の間のギャップ部では10nm以下である。用途にもよるが一般的なめっき膜厚がマイクロメートルオーダーであることを考えると、10nmのめっき厚は、100分の1であり、極薄膜の金めっきを行っていることになる。ギャップ部の金めっきの膜厚が、厚いところと比較して、4分の1となっているのは、ギャップ部でのめっきが抑制されるセルフターミネーション機能が働いているからである。さらに、ギャップ部分の最も狭い間隔に相当するギャップ長は、本断面TEM像では9nm程度であるが、条件を整えると3nmに制御することが可能である。ナノギャップ電極

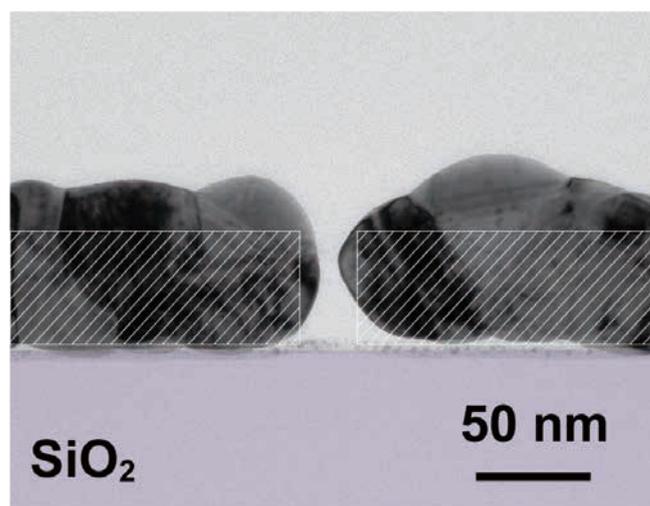


図1 無電解金めっきにより作製したナノギャップ電極の断面透過型電子顕微鏡(TEM)像

ハッチング部分は、電子線リソグラフィにより作製した初期電極対部分を示す。初期電極とめっき層の界面は観察されず、全ての界面で連続的にエピタキシャル成長しており、多結晶構造となっている。

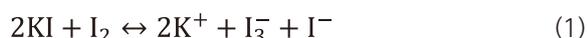
の表面は、平滑で、初期電極とめっき層の界面の区別がつかない。断面TEM像の濃淡は、結晶方位を反映するため、初期電極は多結晶構造となっている。初期電極表面において、この無電解金めっき膜は、それぞれの微結晶金表面と結晶性を持って接続するエピタキシャル成長している。本稿では、このような極薄で、エピタキシャル成長する超精密な無電解金めっき手法について紹介する。

02 | ヨードチンキを用いた無電解金めっき

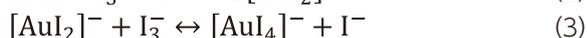
無電解金めっき液は、以下のように準備する⁷⁾⁻⁸⁾。金箔 (Au:99.99%、109x109mm².65 mg) をヨードチンキ (100ml中にI₂ 6g、添加物として、KI、エタノールを含有) に溶かし (図2a)、静置後、L(+)-アスコルビン酸を加える (図2b)。静置後、黄色い上澄み液を取り出す。L(+)-アスコルビン酸をさらに加える (図2c)。

洗浄した容器に8 mlの超純水に8 μlの上記めっき液を加え1000倍に希釈し、サンプルを30秒ほど浸すことにより、無電解金めっきが進行する。洗浄後、必要に応じて、新たにめっき液を用意し、無電解金めっきを繰り返す。

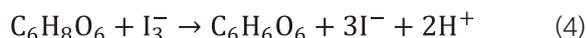
ヨードチンキ内では以下の化学平衡が成り立っている。



ヨードチンキ内で金は、次の化学平衡のもと溶解する。



還元剤のL(+)-アスコルビン酸を加えると、次式の平衡状態は右側に動く。



ヨウ素は、ヨードチンキに含まれているエタノールにはよく溶けるが、水にはあまり溶解しないため、過剰な純水で希釈した際

には、(1)式の平衡状態は右側に動く。

還元剤のL(+)-アスコルビン酸と、金電極の自己触媒作用により、(2)式が左に動くことにより、金表面に金が析出し、めっきが進行する。

03 | 無電解金めっきの均一な核生成と自己停止(セルフターミネーション)機能

本無電解金めっきでは、金電極の全表面において初期段階から均一に核生成がすすみ、一様な金のエピタキシャル成長を施すことが可能である。さまざまな、初期金電極構造に、無電解金めっきを行った際のSEM像を図3に示す。何れの場合も、表面は平滑で、電極対は接続すること無くギャップが保たれている。我々はこのギャップが保たれる現象を、無電解金めっきのセルフターミネーション機能と呼んでいる。セルフターミネーション機能のメカニズムは、ギャップ長が数nmに狭くなると金イオンの拡散によるギャップ部への供給が起こりにくくなり、ギャップ間での成長が止まることで説明できる (図4)。

無電解めっき後にギャップが存在することは、電極対が電気的に短絡しないことを意味する。初期電極対と無電解金めっき後のギャップ長のヒストグラムを図5に示す。90個の初期電極 (平均初期ギャップ長25nm) を含むチップに無電解金めっきを行った際、1つの電極対も短絡することなく、平均ギャップ長3.0nm (標準偏差1.7nm) のナノギャップ電極チップが無電解金めっきにより作製できている。このことは、数nmスケールのトランジスタのプラットフォームとなるナノギャップ電極チップを、本無電解金めっきで作製することが可能であることを意味する。

04 | エッチングとクラスタリング

本無電解金めっきでは、めっきが進行すると反応式(2)が左に進行することにより、I₃⁻イオンが生成する。反応式(2)において、I₃⁻イオン濃度が増加すると反応式(2)が右に進行することにより、エッチングが起こることがある (図6)。図1の断面TEM像に示したように、本無電解金めっきでは、初期電極構造とめ

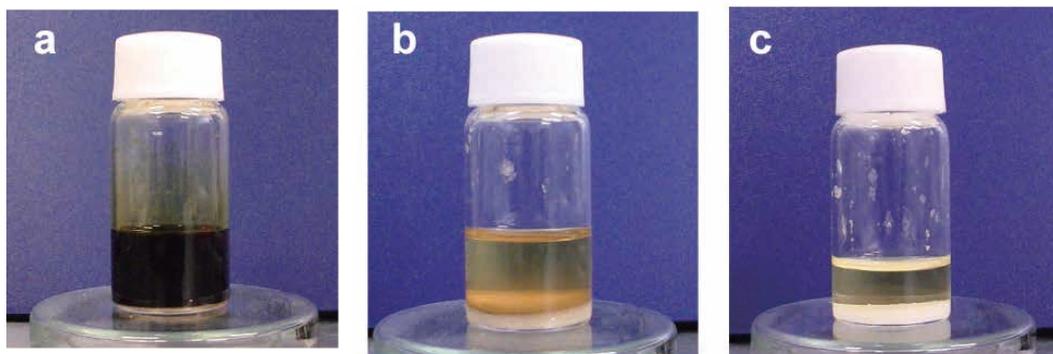


図2 めっき液の様子 a: ヨードチンキに金箔を加えた溶液、b: 1回目のアスコルビン酸を加えた後の溶液、c: 上澄み液に2回目のアスコルビン酸を加えた溶液。この溶液を1000倍希釈して、めっき液とする。

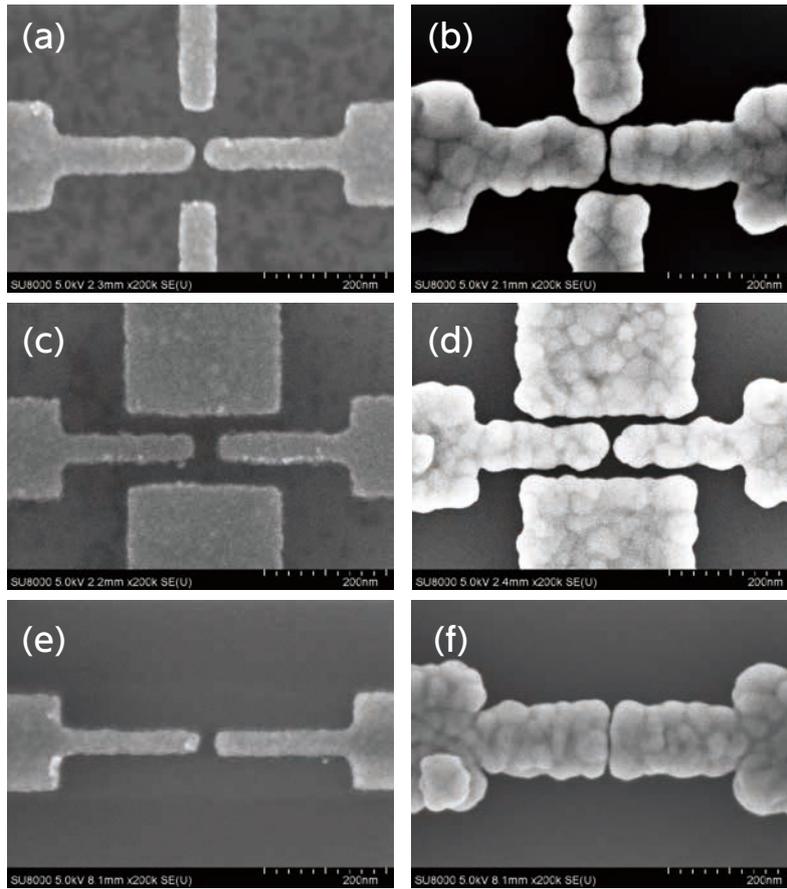


図3 無電解金めっきのセルフターミネーション (a)、(c)、(e): 初期金電極対のSEM像。(b)、(d)、(f): 初期電極対(a),(c),(e)それぞれに無電解金めっきを行った後のSEM像。セルフターミネーション機能により、上下左右の電極対は短絡せず、ギャップが存在する。

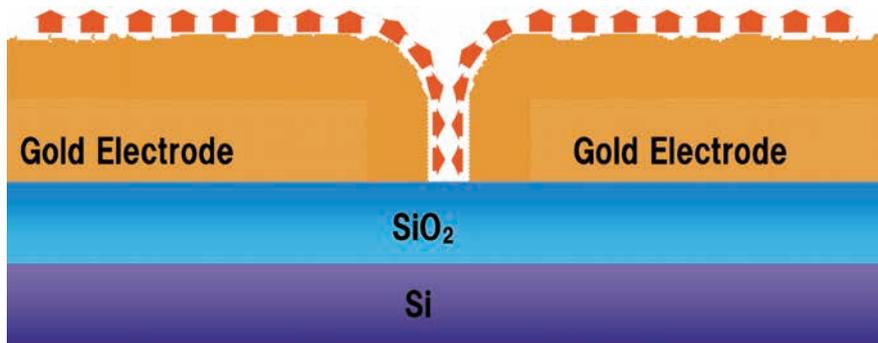


図4 セルフターミネーションの模式図。矢印は成長速度を示す。ギャップ長が狭くなると金イオンの拡散による電極表面への供給が起きにくくなり、電極間が短絡すること無く成長が止まる。

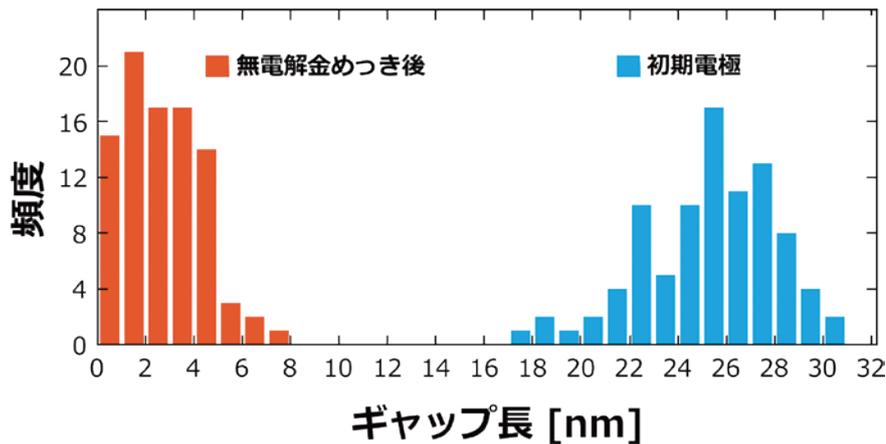


図5 初期電極と、無電解金めっき後のギャップ長のヒストグラム。初期電極の平均ギャップ長は25nm、無電解金めっき後の平均ギャップ長は3nm。90電極対中、短絡した電極対はゼロ。

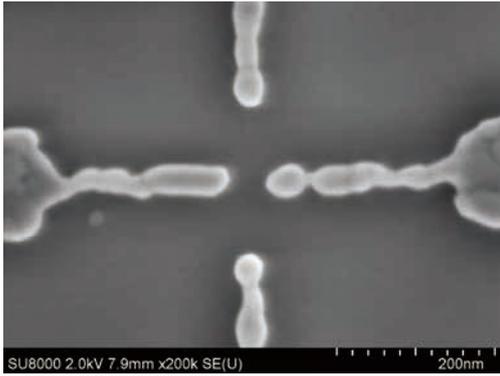


図6 無電解金めっき溶液浸漬時にエッチングを起こした状況におけるSEM像。初期電極構造がエッチングにより削られていく。エッチングが起きた際の表面は平滑である。

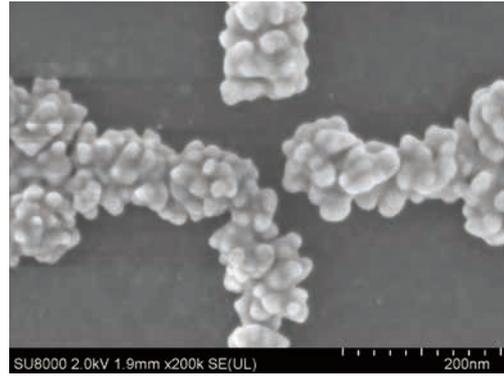


図7 めっき液中で成長したクラスターが、電極表面に物理吸着し、さらにめっきを進行させた際のSEM像。クラスター表面でめっきが進行したため、凸凹のある表面となっており、初期電極構造をなぞった平滑表面とは異なる。このように、本めっきではめっき中にクラスターが付着した際にはSEM像で判別できる。また、左と下の電極はクラスターがギャップを埋めることにより短絡接続している。クラスターが付着する状況では、セルフターミネーション機能は使えない。

き層の境界が無く、多結晶構造の初期電極の配向状態をめっき層は継承しつつ、エピタキシャル成長しており、表面は平滑である。特にめっきの初期過程では、めっき進行が可能な活性表面を得ることは極めて重要である。本めっき方法では、めっきとエッチングが共存しており、めっき時間の進行と共にめっきからエッチングにモードが連続的に移行する。このエッチングモードは、めっきが可能な活性表面状態をつくる、前処理過程として利用することができる。活性表面が形成されると、次の金めっき液の浸漬時にめっきが進行する。

本金めっきは、上澄み液を純水で希釈することによって、無電解金めっきが開始する。液中において核が発生すると、核は金クラスターとして時間の経過と共に成長する。めっき液中で発生したクラスターを敢えて初期電極上に吸着させた際のSEM像を図7に示す。金クラスターは、電極上に物理吸着する傾向がある。SEM像では、表面が粒状の金で覆われており、図3(b)のSEM像と比較すると、凹凸が大きくなっている。クラスターが表面に物理吸着するとクラスター表面でめっきが成長することにより図7のような粒状の表面となる。このように本手法では、クラスターの吸着の有無をSEM像で判別することができる。このことから、本無電解金めっきでは、エッチングモードとクラスターの吸着を避けた条件で、金めっきを進行させることができる。

05 | 分子定規無電解金めっき

1~5nmのナノ粒子や分子をナノギャップ間で電気的に接続したナノ電子デバイスを作製するためには、ギャップ長はナノ粒子や分子の大きさと同じにする必要がある。電気伝導機構がトンネル過程である場合、抵抗はトンネル距離に対して指数関数的に変化し、真空ギャップの場合、1 Å (0.1nm) で一桁抵抗が変化する。したがって、ギャップ長を精密に制御することは、ナノ電子デバイスの収率を向上させることにつながる。上記の無電解金めっきでは、ギャップ長が狭くなった際の金イオンの拡散律速によるセルフターミネーションにより、ギャップ長を制御しており、ギャップ長の標準偏差は1.7nmである。さらなる精密なギャップ長制御に向けて、分子同士の絡まりあい (Interdigitation) により、ギャップ長を分子鎖長によって制御する分子定規無電解金めっき法を以下に示す⁹⁾。

界面活性剤、モノアルキルトリメチルアンモニウムブロマイド (図8) では、アルキル鎖長を選択することにより分子長を調節できる。トリメチルアンモニウム基は金の表面に弱く化学吸着し、金表面を覆いつつも、金めっきを進行させることができる。

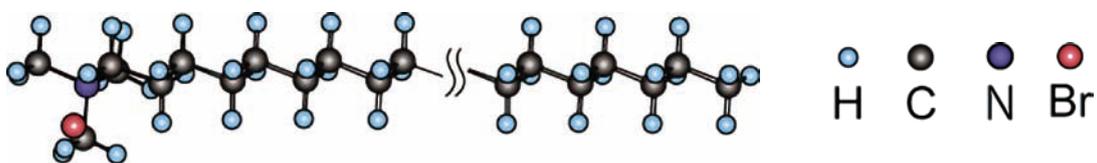


図8 界面活性剤、モノアルキルトリメチルアンモニウムブロマイド($C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3Br$)の構造

金イオン源として塩化金酸、界面活性剤、酢酸、還元剤としてL(+)-アスコルビン酸を用いる。上記界面活性剤水溶液(25mM、28ml)(図9(a))に、塩化金酸(50 mM、120 μ l)を混合すると、界面活性剤の臭化物イオンが金と錯体を形成することにより橙色に変色する(図9(b))。緩衝溶液とすべく酢酸

を適宜加える。L(+)-アスコルビン酸(100 mM、3.6 ml)を加え、金イオンを3価から1価に還元する。このとき、溶液は再び透明になる(図9(c))。本溶液に、試料を浸漬することにより、金表面に界面活性剤がある状態で、金イオンを還元することによりめっきは進行する。

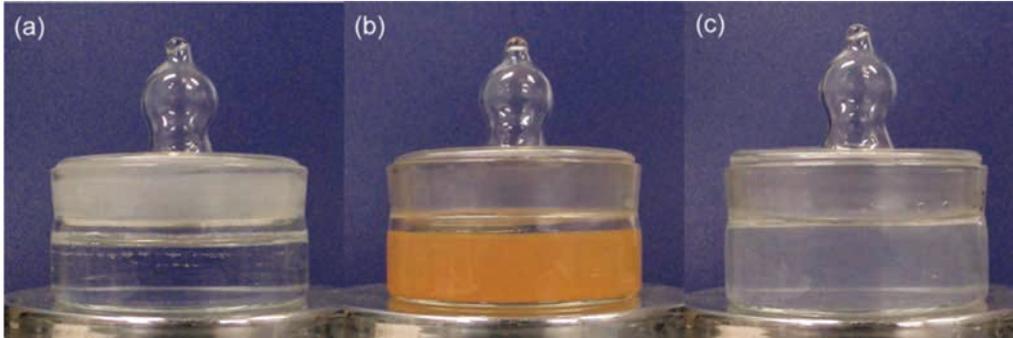


図9 溶液の色の变化 ((a):界面活性剤溶液、(b):塩化金酸投入後、(c):L(+)-アスコルビン酸溶液投入後)

界面活性剤としてDecyltrimethylammonium bromide (C_{10} TAB)を用いた際のめっき前後のSEM像を図10に示す。めっき後にナノギャップ電極が形成されている。めっき後の平均ギャップ長と標準偏差は、ヒストグラムよりそれぞれ2.5nm、0.6nmとなっている(図11)。ヨウ素を用いた無電解金めっき

(図5)では、ギャップ長、標準偏差は、それぞれ3.0nm、1.7nmである。このように分子定規無電解金めっきでは、ヨウ素を用いた無電解金めっきよりも、ギャップ長が狭く、ギャップ長のばらつきの小さいナノギャップ電極を形成することができる。

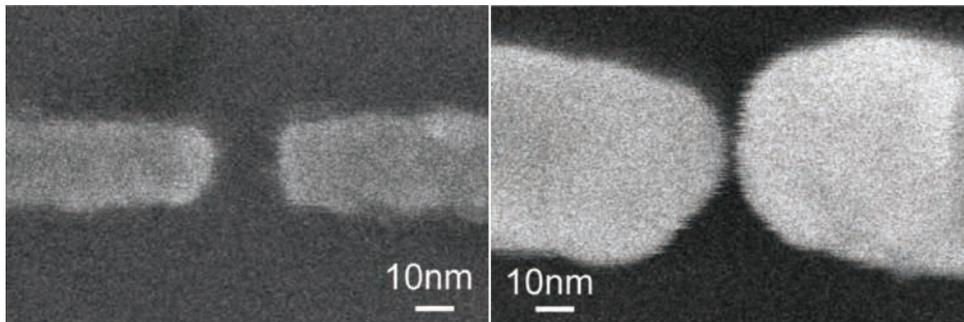


図10 界面活性剤としてDecyltrimethylammonium bromide (C_{10} TAB)を用いた金めっき前後のナノギャップ電極のSEM像 (左:初期電極、右:無電解金めっき後)

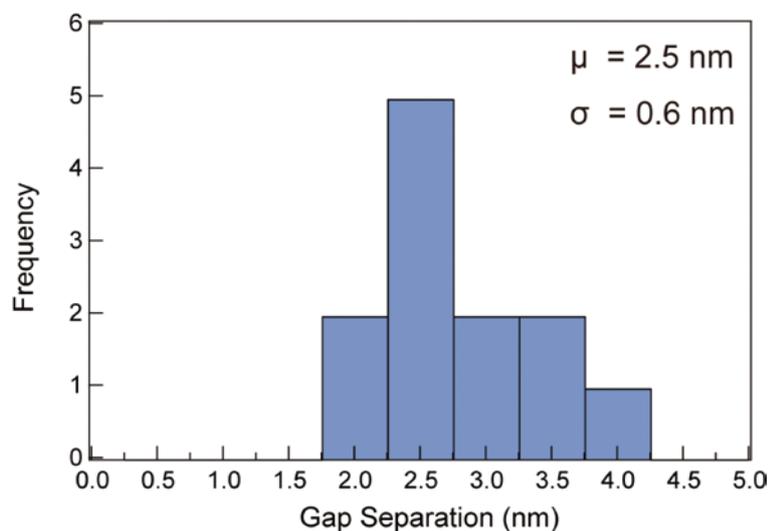


図11 界面活性剤として C_{10} TABを用いた金めっき後のギャップ長のヒストグラム

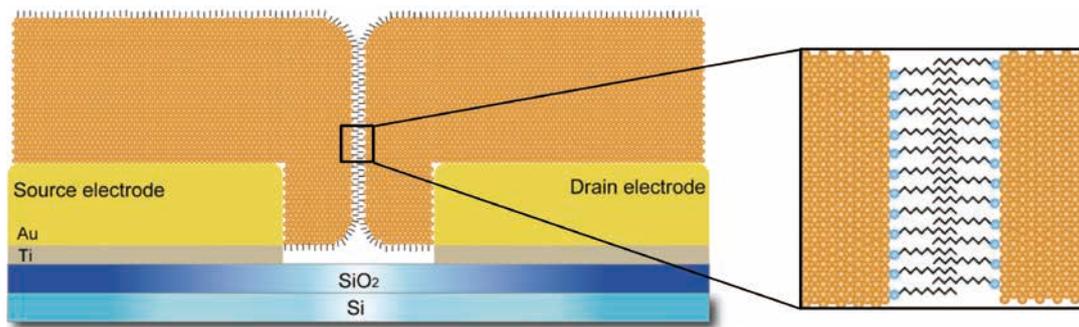


図12 分子定規無電解金めっきの模式図

C₁₀TABの分子長(1.85nm)を考えると、平均ギャップ長は分子長の2倍よりも小さい。このめっきでは、電極表面に界面活性剤が弱い化学吸着により並んだ状態でめっきが進行し、ギャップ長が2分子長を下回った所で分子同士は、図12の模式図に示すようにインターディジテーションし、めっきの成長が停止するセルフターミネーション機能が働く。このように分子定規無電解金めっきでは、界面活性剤の分子鎖長を選択することにより、ギャップ長を2.5~3.2nmの範囲で、標準偏差1nm以下で高精度に制御することが可能である。

界面活性剤は金表面と弱く化学吸着しているため、金表面から取り除くことが可能である。また、チオール基を含む例えばアルカンチオール溶液に浸漬すると、界面活性剤はアルカンチオールに置き換わり、ナノギャップ表面をアルカンチオールの自己組織化単分子膜で被覆することが可能である。

分子定規無電解金めっきでは、ヨウ素無電解金めっきのようなエッチングモードが存在しないため、めっきが進行する活性表面を得るための前処理が必要となる。

06 | まとめ

本稿では、10nmの極薄超精密無電解金めっき方法について概説した。めっき表面は極めて平滑であり、クラスターの吸着を判別できる。セルフターミネーション機能は、ギャップ長を3nm、ばらつきを2nm以下に抑えると共に、電気的な短絡を防ぐことができる。ヨウ素を用いた無電解金めっきでは、めっきとエッチングの真逆の反応が共存するため、反応を理解しつつ複数回めっきを行うことにより、被金めっき表面と境界が無いエピタキシャル成長を進行させることができる。分子定規無電解金めっきでは、界面活性剤の鎖長を選択することにより、ギャップ長を精度よく制御することができる。

本めっきをおこなった試料の表面は、めっきが継続する活性表面であるため、本めっき後に商業的に確立している厚付け金めっきを行うことができる。

このように本無電解金めっきは、ナノデバイスのプラットフォームとなるナノギャップ電極を提供すると共に、試料の被めっき表面との境界が存在しない極薄無電解金めっき膜としての利用、さらには、強固で接触抵抗の小さい厚付け金めっきのシード層として有用である。

参考文献

- 1) 真島豊, CSJ Current Review 31:分子アーキテクニクス 第13章「単分子トランジスタ」(日本化学会, 2018)
- 2) Y. Azuma, Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Majima, Single-Electron Transistor Fabricated by Two Bottom-Up Processes of Electroless Au Plating and Chemisorption of Au Nanoparticle. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 090206(1-3) (2010).
- 3) N. Okabayashi, K. Maeda, T. Muraki, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **100** 033101(1-3) (2012).
- 4) K. Maeda, N. Okabayashi, S. Kano, S. Takeshita, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron Transistor. *ACS Nano* **6**(3), 2798-2803 (2012).
- 5) Y. Majima, G. Hackenberger, Y. Azuma, S. Kano, K. Matsuzaki, T. Susaki, M. Sakamoto, T. Teranishi, Three-input gate logic circuits on chemically assembled single-electron transistors with organic and inorganic hybrid passivation layers. *Science and Technology of Advanced Materials* **18**(1), 374-380 (2017).
- 6) C. Ouyang, K. Hashimoto, H. Tsuji, E. Nakamura, and Y. Majima, Coherent Resonant Electron Tunneling at 9 and 300 K through a 4.5 nm Long, Rigid, Planar Organic Molecular Wire. *ACS Omega* **3**(5), 5125-5130 (2018).
- 7) Y. Yasutake, K. Kono, M. Kanehara, T. Teranishi, M. R. Buitelaar, C. G. Smith and Yutaka Majima, Simultaneous fabrication of nanogap gold electrodes by electroless gold plating using a common medical liquid. *Appl. Phys. Lett.* **91**(20) 203107(1-3) (2007).
- 8) V. M. Serdio V., Y. Azuma, S. Takeshita, T. Muraki, T. Teranishi and Y. Majima, Robust nanogap electrodes by self-terminating electroless gold plating. *Nanoscale* **4**(22) 7161-7167 (2012).
- 9) V. M. Serdio V., T. Muraki, S. Takeshita, D. E. Hurtado S, S. Kano, T. Teranishi, Y. Majima, Gap separation-controlled nanogap electrodes by molecular ruler electroless gold plating. *RSC Advances* **5**(28), 22160-22167 (2015).
- 10) Y. Y. Choi, T. Teranishi, Y. Majima, Robust Pt-based nanogap electrodes with 10 nm scale ultrafine linewidth. *Appl. Phys. Express* **12**(2), 025002 (2019).

謝辞

無電解金めっき手法の研究開発に対して、安武裕輔助教(東京大学総合文化研究科)、Victor Serdio博士(Mursla Nanosensor)、村木太郎氏(ローム)、武下宗平氏(リコー)ならびに寺西利治教授(京都大学)、SEM像の観察に対して宮川みちよ氏(東京工業大学フロンティア材料研究所)に、深く謝意を表します。

Cu配線を備えた酸化物半導体薄膜トランジスタにおけるキャップ層の導入による特性安定化

Improvement of the electrical characteristics of Oxide-TFTs with Cu electrode using Double-stacked active layers

株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 応用物理研究所 西山 功兵
Nishiyama Kohei

KOBE STEEL, LTD. Technical Development Group, Applied Physics Research Laboratory

株式会社神戸製鋼所 技術開発本部 応用物理研究所 主任研究員 越智 元隆
Ochi Mototaka (Senior Researcher)

KOBE STEEL, LTD. Technical Development Group, Applied Physics Research Laboratory

株式会社コベルコ科研 ターゲット事業本部 担当部長 後藤 裕史
Goto Hiroshi (General Manager)

KOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC. Sputtering Target Business



キーワード

Oxide semiconductor, IGZO, Thin film transistor

01 | はじめに

薄型ディスプレイ(Flat Panel Display、以下、FPDと呼ぶ)は高精細化、大型化が進み、すでにフルハイビジョンの4倍の画素数を誇る4K-TVは珍しいものではなくなった。さらに世界に先駆けて日本では、2018年12月から一部で8K衛星放送が開始され、16倍の画素数を誇る大画面8Kディスプレイが、超高精細映像による高い臨場感を生み出す新世代のディスプレイとして注目を集めている。高精細を実現するために大きな役割を担っているのが、薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor、以下、TFTと呼ぶ)である。FPDは各画素内にそれぞれTFTが配置されており、「TFTの小型化(半導体の高移動度化)」と「配線の微細化」により、各画素の開口率を上昇させ、高精細化を実現している。現在FPDのTFTに用いられる半導体材料は「アモルファスシリコン:a-Si」、「低温ポリシリコン:Low Temperature Poly-Silicon(LTPS)」、「酸化物半導体」の主に3種類がある。a-Si TFTは大型ディスプレイで主流であるが、電界移動度(以下、単に移動度と呼ぶ)が低く、高精細には不向きである。LTPS TFTは3つの中では最も移動度が高いが、リーク電流が高いというデメリットを併せ持っている。そのため2個のTFTを直列につなぐことで、ソース・ドレイン電極(以下、S/D電極と呼ぶ)間にかかる電圧を半減させて、リーク電流を抑えるデュアルゲート方式の採用が多いため、移動度から期待されるほどのTFTの小型化は実現できない¹⁾。またLTPSは結晶化に必要な装置の制約や大面積での均一性を確保できない等の問題から、a-Si TFTほどの大面積での製造はできない。これらに対して2004年に細野らが開発した酸化物半導体In-Ga-Zn-O(以下、IGZOと呼ぶ)TFTは移動度が約 $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、LTPS TFTには劣るものの、a-Si TFTの20倍以上の移動度と低リーク電流という

特徴を備えているため、TFTの小型化ができ、最も高精細向けといえる材料である²⁾。また、スパッタリング法で成膜できるため、大面積成膜が容易なうえ、既存のa-Si TFTの製造プロセスのほとんどが適用でき、すでに国内外のディスプレイメーカーで量産されている。FPDの狭額縁化、高精細化、あるいは、有機ELなどの近年の高性能化の要求に伴い、酸化物半導体TFTにも更なる移動度が求められている。高移動度酸化物半導体として、In-Sn-Zn-O^{3),4)}、In-Ga-O⁵⁾、In-Ga-Zn-O^{6),7)}、In-W-Zn-O⁸⁾、Zn-O-N⁹⁾などの多くの材料が提案されているが、ゲート負バイアスや光照射に対する特性の安定性(例えば、ゲート負バイアス+光照射試験:Negative Bias Temperature Illumination Stress)などに課題がある。我々のグループでは、高移動度と光ストレスに対する信頼性を両立させた材料としてIn-Ga-Zn-Sn-O(以下、IGZTOと呼ぶ)であるKOS-B03C(商品名)を提案している^{10),11)}。一方、大型FPDで主流となっているCu配線において、Cuが酸化物半導体内へ拡散することでTFTの特性劣化を引き起こすことが問題となっている^{12),13)}。

本稿では、酸化物半導体TFTに対するCu配線を導入した際の特性劣化問題とその解決策として酸化物キャップ層を用いた積層型の酸化物半導体TFTを紹介する。

02 | 配線材料のエッチング加工

FPDの大型化、高精細化のためには配線の低抵抗化もまた重要な要素である。FPD製造時の熱履歴に耐えるために、耐熱性に優れるTi、Cr、Mo、Taなどの高融点金属が初期に普及した¹⁴⁾⁻¹⁷⁾。その後のFPDの大型化・高精細化に伴い、配線の高電気抵抗率に起因する信号遅延を解決するために、上記金属に比

べて電気抵抗率が一桁程度低いAl合金配線が台頭してきた。純Alでは電気抵抗率は低いものの、耐熱性が低く、製造の熱履歴によってAl配線の表面にヒロック(半球状突起物)を生じるなどの信頼性にかかわる問題があった。そこで電気抵抗率と耐熱性を両立させた材料として、Al-Ta、Al-Nd材料が開発され、FPDの普及に貢献した^{18)・21)}。最近では、更なる高精細化のために配線の細線化が進んだ結果、Al配線であっても細線では高抵抗になるという問題が生じ、さらに電気抵抗の低いCu配線の導入が進んでいる。

TFTで用いられる配線の加工には、一般的に、反応性ガスを用いるドライエッチングと、薬液を用いるウェットエッチングとが用いられる。Al配線は両技術により加工され、Cu配線はウェットエッチングにより加工される。Cu配線のウェットエッチングでは、酸系のエッチング液が使用されており、過酸化水素を主剤としたエッチング液が多く用いられる。過酸化水素は、自己分解を経て最終的に水と酸素になるクリーンな材料である。エッチング液中の過酸化水素は酸素を供給する酸化剤として機能し、例えば硫酸と過酸化水素の混合液によるCuの溶解では、まず、過酸化水素によってCuが酸化されCuOを形成する。次にCuOと硫酸が反応することでCuSO₄とH₂Oとなり、水溶液中にCuが溶解していく²²⁾。実際のCuのエッチングでは、単なる溶解ではなく、エッチング後の寸法精度や表面状態もまた重要な要素になるため、各エッチング液メーカーによって種々の添加剤が混合されている。本来であれば、エッチング速度の選択比から、Cu配線のみを溶解させることが望ましい。そのため、酸化物半導体にはエッチング液に対する耐性が求められる。IGZO系酸化物半導体の場合、Cu配線で用いられる過酸化水素系エッチング液の耐性はIn、Ga、Znの構成比によって異なる。図1に過酸化水素系エッチング液に対するIGZO系酸化物半導体のエッチング速度とIGZO系酸化物半導体の組成比の関係を示す。エッチング速度はエッチング液を一定時間使用して、酸化物半導体がエッチングされた量から算出している。Zn添加量の多い領域ではエッチング速度が高く、Ga添加量の多い領域では低くなる傾向がみられる。

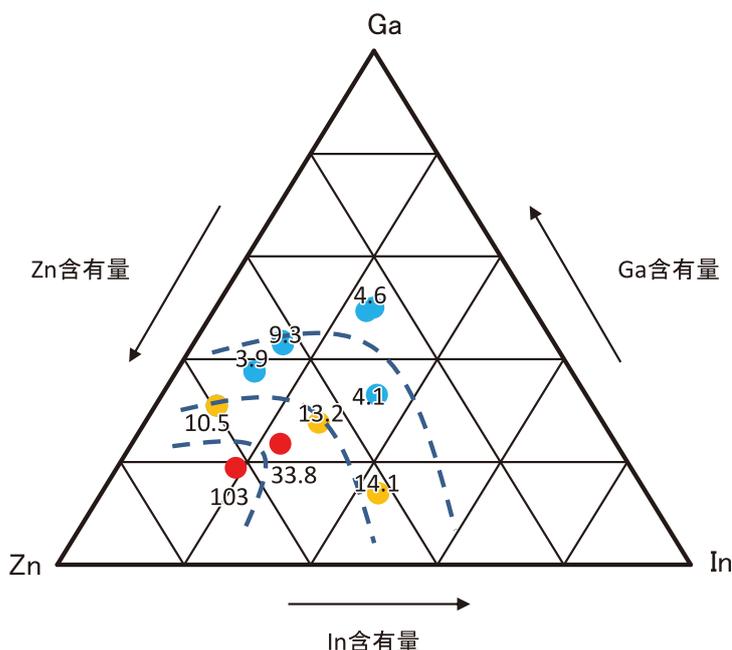


図1 In-Ga-Zn-O系における過酸化水素系に対するエッチング速度。図中の数字はエッチング速度(nm/min)を表している

03 | バックチャンネルエッチ(BCE)型TFT

図2に代表的なTFTの断面構造を示す。TFTの製造工程が簡略化でき、TFTの微細化に優れるBack Channel etch(BCE)型とよばれる構造が酸化物半導体TFTでは主流になっている。Etch-stop layer(ESL)型では、酸化物半導体からなる半導体層上にESLと呼ばれる保護膜(SiO₂など)があり、S/D電極のエッチング液から保護されている(図2(a))。対してBCE構造はESLがないため、フォトリソグラフィーのマスクの数を減少させることができ、コストメリットと微細化に有利な構造といえる。一方で、半導体層はS/D電極のエッチング液に直接曝されることになるため、酸化物半導体にはエッチング液に対する耐性が求められる。

TFTでは、ゲート電極とソース電極間に電圧が印加されると、ゲート絶縁体と半導体層の界面(以下、チャンネル領域と呼ぶ)に電荷が蓄積する。S/D電極間に電圧を印加することでその電荷がドレイン電流として流れるため、電荷が蓄積するチャンネル領域の状態がTFT特性に影響を及ぼすことは一般的によく知られている。加えて酸化物半導体TFTでは、チャンネル領域の反対側であるバックチャンネル領域の状態もまたTFT特性に影響を与える。例えば、BCE型TFTにおいてS/D電極にMoを用いた場合に、Moエッチング時にバックチャンネル領域にMo酸化層(MoO₃)が形成され、それにより価電子帯端からバンドギャップ中にかけて連続的なギャップ内準位が生成することで、スイッチング特性の良さを示すサブスレッショルド・スイング値(以下、S値と呼ぶ)が劣化することが確認されている²³⁾。このように、バックチャンネル領域の特性がTFT特性へ及ぼす影響は無視できない。

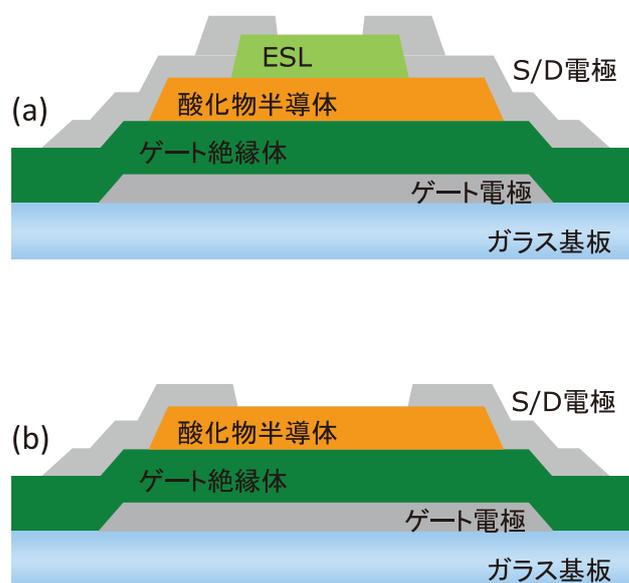


図2 TFT断面模式図 (a)ESL構造、(b) BCE構造。

04 | Cu配線がTFT特性に与える影響

酸化物半導体TFTに与えるCu配線の影響を検証するために、単層型の酸化物半導体TFTにおいてS/D電極にMo-Nb電極を用いた素子とCu/Mo-Nb電極を用いた素子、および積層型の酸化物半導体TFTにおいてCu/Mo-Nb電極を用いた素子の3種類の素子を比較した(図3)。積層型では伝導を担う酸化物半導体とは別の酸化物薄膜(以下、キャップ層と呼ぶ)を上層に積層している。TFTの作製は、ゲート電極をスパッタリング法で成膜し、ゲート絶縁体を化学蒸着(Chemical Vapor Deposition:CVD)で成膜した。次に酸化物半導体とキャップ層を室温においてスパッタリング法で成膜した。酸化物半導体はIGZTO系材料(KOS-B03C)を用いた。酸化物半導体およびキャップ層は、シュウ酸系エッチング液を用いて、同時にパターンニングした。その後400℃、大気雰囲気にて1時間熱処理を実施した。S/D電極としてMo-NbとCuをスパッタリング法で成膜し、両者を過酸化水素系エッチング液にて同時にパターンニングした。その上層にSiN/SiO₂からなる保護膜を成膜し、最後

に250℃、窒素雰囲気にて熱処理を実施した。Cu/Mo-Nb電極においてMo-NbはCu配線から酸化層へ直接拡散するのを防ぐ役割を担う(図3(b))。半導体層のキャップ層は製造プロセス中にCuが拡散してくるのを防ぐ役割を担う(図3(c))。酸化物半導体単層のTFTと比較すると、Mo-Nb電極ではS値が0.23V/dec.と良好なスイッチング特性を示し(図3(d))、Cu/Mo-Nb電極ではS値が0.92V/dec.と劣化している(図3(e))。一方、キャップ層を用いた酸化物半導体積層のTFTでは、Cu/Mo-Nb電極であっても0.17V/dec.と良好なS値が得られている(図3(f))。これらS値の異なる酸化物半導体TFTのチャンネル領域を含む深さ方向SIMS分析を行った(図3(g),(h))。単層型では伝導を担う酸化物半導体にCuが拡散して侵入しているのに対し、積層型ではCuが拡散しているもののキャップ層で止まり、伝導を担う酸化物半導体まで到達していないことがわかった。キャップ層を積層することで、製造プロセス中にS/D電極から酸化物半導体へのCuの拡散を防ぐことができ、その結果良好なS値が得られたものと考えられる。このようなバックチャンネル領域へのCuの拡散により、S値が劣化するという挙動は半導体層にIGZOを用いた場合も同様である。また、IGZOを半導体

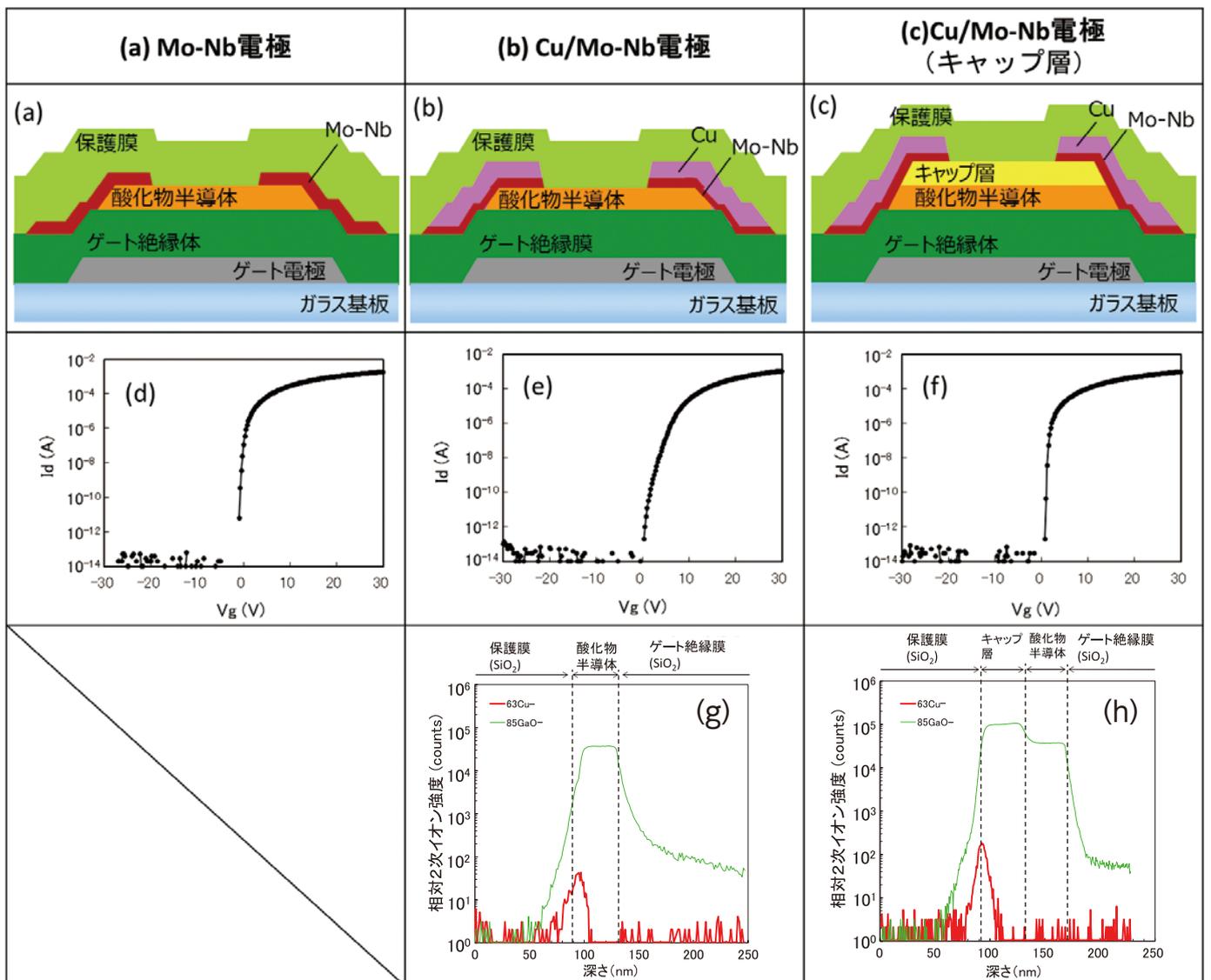


図3 TFT転送特性およびSIMS分析。酸化物半導体単層で(a) Mo-Nb電極と(b) Cu/Mo-Nb電極、(c) キャップ層/酸化物半導体の積層構造でCu/Mo-Nb電極を用いたTFTの断面構造の模式図、(d)、(e)、(f)それぞれの構造でのTFT転送特性、(g)酸化物半導体単層、(h)キャップ層/酸化物半導体の積層でCu/Mo-Nb電極を用いたTFTのチャンネル部のSIMS分析。

層とし、Cu配線を用いた際にS値が劣化する現象は、S/D電極にCu/Ti材料を用いた素子についても報告されている^{23)・25)}。一般に、S値は総トラップ密度 $N_t = D_{it} + tN_{sg}$ に關係しており、次の式を用いて推定することができる。

$$S = \log_e 10 \times k_B T / q \times [1 + q(D_{it} + tN_{sg}) / C_{ox}] \quad (1)$$

ここで q は素電荷、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 t は酸化物半導体層の厚さ、 C_{ox} は面積あたりのゲート容量である。 D_{it} はチャネル領域における E_f に近いトラップ準位の面積密度であり、 N_{sg} は酸化物半導体層のバルク領域における浅いトラップ準位の体積密度である。IGZOを用いたTFTの報告では、S/D電極のエッチング等の製造プロセス中にバックチャネル部に付着し拡散したCuはIGZO中でアクセプターライクなトラップ準位を生成、結果として連続的な状態密度の変化によるリーク電流をもたらし、 I_d - V_g 曲線のS値を劣化させると報告されている²⁴⁾。これに対し、キャップ層によって保護した場合には、Cu拡散がキャップ層で止まっているため、伝導を担う酸化物半導体中に、トラップ準位が生成されず、S値が劣化しないと考えられる。このようにCu配線を用いた酸化物半導体TFTでS値劣化するという問題は、Cuの拡散を抑制できるキャップ層を採用することで改善が見込める。

05 | キャップ層材料によるCu配線の影響抑制

次に、Cuの拡散を防ぐキャップ層について説明する。トランジスタ特性を酸化物半導体が担うため、キャップ層はキャリア密度が高くないことが望ましい。また、Cu配線のエッチング時にキャップ層が溶解されないために、キャップ層は過酸化水素系エッチング液の耐性が必要である。これらの条件を満たすた

めには、①酸化物薄膜の結晶化、②組成の最適化の2つのアプローチが有効である。以下では、キャップ層の2つのアプローチに対し、一般的なIGZOに比べて相対的にIn添加量が少なく、Zn添加量の多い組成(以下、IGZO(Zn-rich)と呼ぶ)とGa添加量の多い組成(以下、IGZO(Ga-rich)と呼ぶ)を用いて開発を行った。

5.1. 結晶化技術を用いたキャップ層材料

結晶化によるエッチング耐性向上について述べる。純粋な Ga_2O_3 薄膜がアモルファスであるのに対し、ZnO薄膜が結晶性を示すことから、IGZOに対しZn添加量を増やしたIGZO(Zn-rich)を用いて結晶化を検証した。図4(a)に成膜時のプロセスガス中の酸素の割合(以下、単に酸素分圧と呼ぶ)の異なるスパッタリング条件で形成したIGZO(Zn-rich)のX線回折(X-ray diffraction:XRD)スペクトルを示す。酸素分圧4%の場合には、結晶性に由来するピークはほとんど見られず、非晶質に由来するハローパターンが観測された。対して酸素分圧が高くなると、 2θ =約 $30^\circ \sim 40^\circ$ や 60° 付近に $InGaZn_6O_9$ に由来する結晶性ピークが出現した。結晶化の度合いを判断するために、 $2\theta=33^\circ$ 付近にある最も大きい $InGaZn_6O_9$ ピークから半値幅と結晶子の大きさを見積もった(図4(b))。酸素分圧4%のIGZO(Zn-rich)に比べて酸素分圧12%では、およそ半値幅が半減、結晶子のサイズが倍になり、この領域での急激な結晶化がみられる。さらに酸素分圧40%まで結晶性が継続して高まっていることが分かった。過酸化水素系エッチング液に対するエッチング速度も27nm/min(酸素分圧4%)から15nm/min(酸素分圧40%)と低下し、IGZO(Zn-rich)において結晶化によるエッチング耐性の向上がはっきりと確認できた。これらのIGZO(Zn-rich)を用いたTFTを評価したところ、酸素分圧4%ではエッチング速度が高く、S/Dエッチング時にIGZO(Zn-rich)薄膜が消失した。エッチング耐性の改善した酸素分圧12%、20%では、それぞれS値が0.47V/dec.、0.44V/dec.、

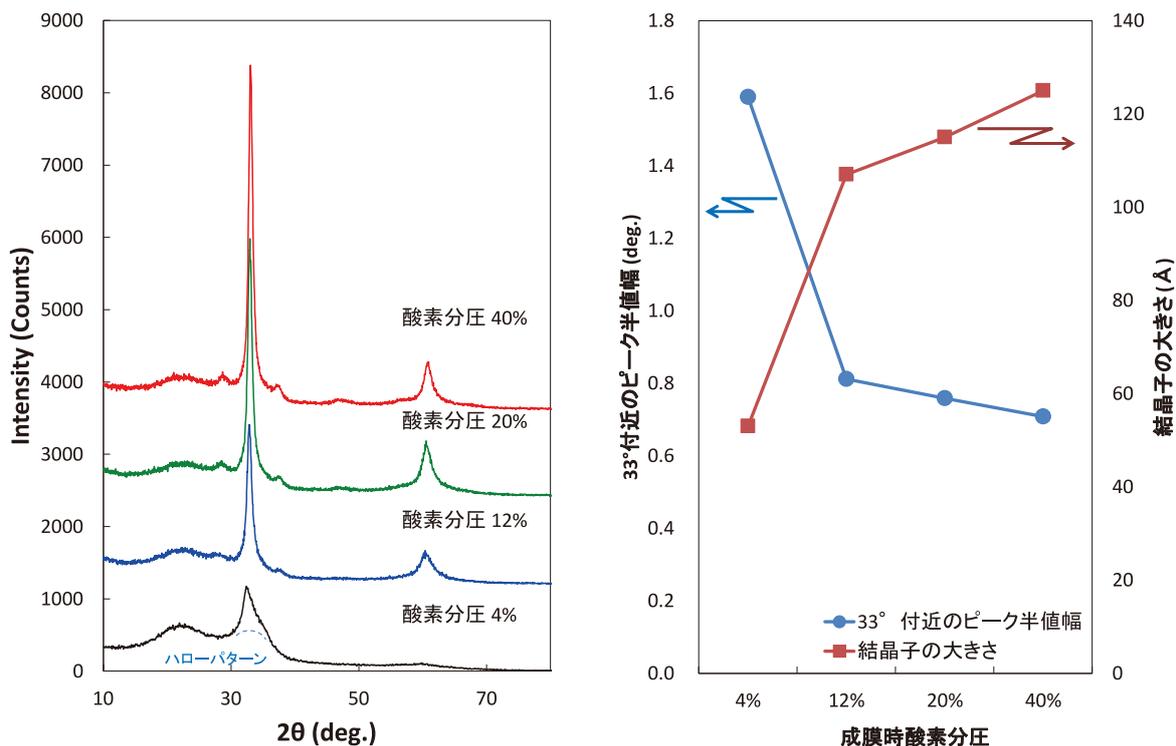


図4 (a)IGZO(Zn-rich)におけるXRDの酸素分圧依存性。(b) $InGaZn_6O_9$ のXRDピークの半値幅と結晶子の大きさ。

最も結晶化傾向の強い酸素分圧40%でS値が0.33V/dec.まで改善できることが確認でき、結晶化とS値改善が同じ傾向であることが分かった。これらの結果から、図3(d)で示したリファレンスのS値0.23V/dec.には及ばないものの、キャップ層の結晶化はS値改善に効果的であるといえる。

5.2. 組成適正化技術を用いたキャップ層材料

エッチング耐性を向上させるもう一つの方法である組成の最適化を行った。図5にS/Dの過酸化水素系エッチング液の各酸化物半導体におけるエッチング速度を示す。前節で説明したIGZO(Zn-rich)(酸素分圧4%)のデータの一部を合わせて記

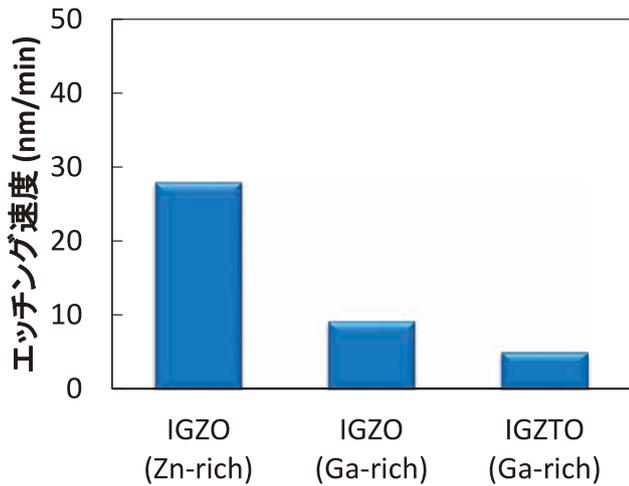


図5 過酸化水素系エッチング液に対する酸化物半導体のエッチング速度。

載している。IGZO(Zn-rich)の場合は結晶化により過酸化水素系エッチング液の耐性を獲得したが、IGZO(Ga-rich)では図1からもわかるように、結晶化しなくともエッチング速度が低くなる。またIGZO(Ga-rich)にSnを添加することで、エッチング速度がさらに低くなり、耐性が向上することがわかった。以下、Snを添加したIGZO(Ga-rich)をIGZTO(Ga-rich)と呼ぶ。

Cu/Mo-Nb電極を備えた積層型の酸化物半導体TFTにおいて、キャップ層にそれぞれIGZO(Ga-rich)とIGZTO(Ga-rich)を用いたTFTの転送特性を図6(a)と(b)に示す。IGZO(Ga-rich)のキャップ層では転送特性から得られるS値は1.28V/dec.であり、図3(d)で示したリファレンスに比べて悪い。対して、IGZTO(Ga-rich)では0.17V/dec.と良好なスイッチング特性が得られた。図6(c)と(d)に両者のチャンネル領域のSIMS分析の結果を示す。図6(d)からIGZTO(Ga-rich)では、キャップ層中でCu成分が急激に減少していることがわかった。対してIGZO(Ga-rich)のキャップ層はエッチングによる膜厚の減少に加え、キャップ層中にCu成分が減衰しきらずに、伝導を担う酸化物半導体中に裾を引いている様子が見られた(図6(c))。これらの結果、IGZO(Ga-rich)では、よりチャンネル領域近傍までCuが拡散したことで、酸化物半導体の特性にも影響を与え、S値の劣化につながったものと予測される。

キャップ層IGZTO(Ga-rich)においてCu拡散による影響が抑制された要因のひとつは、図5で示したようにIGZO(Ga-rich)に比べて、過酸化水素系エッチャントに対する

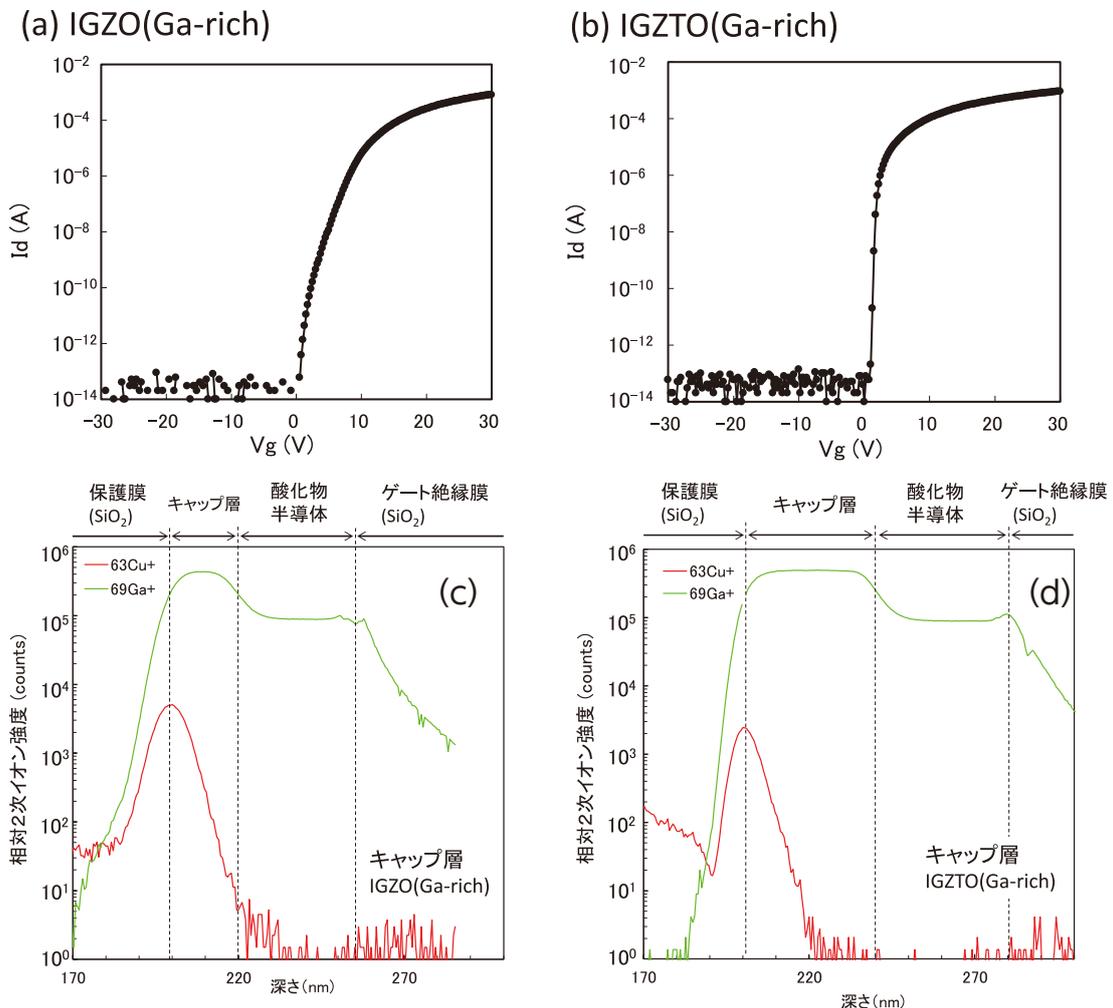


図6 キャップ層(a)IGZO(Ga-rich)(b)IGZTO(Ga-rich)を用いたときのTFT特性(c)IGZO(Ga-rich)と(d)IGZTO(Ga-rich)の深さ方向SIMS分析

IGZTO(Ga-rich)のエッチング速度が低く、膜減りが回避されたことが主因である。二つ目は、キャップ層の表面からの組成変化によるものと考えている。それぞれのキャップ層について昇温脱離ガス分析法(Thermal Desorption Spectroscopy: TDS)で分析を行った。図7は m/z 18(H_2O)と m/z 64(Zn)のTDSスペクトルである。これにより元素の結合性の強さを調べた。 H_2O とZnスペクトルのいずれもIGZTO(Ga-rich)のピークが高温側にシフトし、Sn添加による脱離量の低下が観測された。一般的なIGZOでは熱処理にともなうZnの熱脱離が生じやすく、表面組成の変動が顕著であることが報告されている²³⁾。これは、膜中に導入された水素が一OH基を形成し、M-O(金属-酸素)結合エネルギーが弱まることによって、Znの脱離が促進されるためであるが、Sn添加によってM-O結合の低下が抑制されたといえる。TFTの製造プロセスでは最大400°Cの熱処理が加えられているため、IGZO(Ga-rich)ではZnの脱離が生じ、IGZTO(Ga-rich)では抑制されたと考えられる。つまり、このZn脱離によるキャップ層表面領域の欠陥を介してCu拡散が促進されたのではないかと推測している。このようにIGZTO(Ga-rich)は、Sn添加によりZn脱離も少なく、エッチング耐性も良好であったという2つの特徴を獲得し、リファレンスのMo-Nb電極と同等の最も良好なS値を示すことが分かった。

06 | まとめ

酸化物半導体TFTにおいては、バックチャンネル領域の状態を適切に制御することが重要である。本稿ではバックチャンネル影響を与える要因の一つであるCu配線について報告した。キャップの層の結晶化、および組成の適正化により、Cu配線を用いた際のTFTのS値劣化を改善した。エッチング耐性の低いIGZO(Zn-rich)において、高酸素分圧で成膜し、酸化物薄膜を結晶化させることで過酸化水素系エッチング耐性を獲得し、リファレンスのMo-Nb電極に若干劣るものの、S値が改善することを示した。またIGZO(Ga-rich)にSn添加することで、過酸化水素系エッチャント耐性に加え、Znの熱脱離抑制効果を付与することで、Mo-Nb電極同等までS値改善することを示した。Cu拡散を抑制するためにキャップ層を導入するとS値の改善効果は得られるが、その機能を十全に発揮するためには、Sn添加し最適な組成を選択することが重要である。本稿では、S値の改

善について焦点を絞って開発を行ったが、さらにTFTへのストレス耐性付与などを可能にするキャップ層を開発することで、FPD分野に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 松尾 拓哉, シャープ技報 104(9), 13-17 (2012).
- 2) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature* **432**, 488-492 (2004).
- 3) S. Tomai, M. Nishimura, M. Itose, M. Matuura, M. Kasami, S. Matsuzaki, H. Kawashima, F. Utsuno, K. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 03CB01 (2012).
- 4) C.-S. Fuh, P.-T. Liu, W. -H. Huang, S. M. Sze, *IEEE Electron Device Lett.* **35**(11), 1103-1105 (2014).
- 5) K. Ebata, S. Tomai, Y. Tsuruma, T. Iitsuka, S. Matsuzaki, K. Yano, *Appl. Phys. Express*, **5**(1), 011102 (2012).
- 6) H. Jeon, S. Na, M. R. Moon, D. Jung, H. Kim, H.-J. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **158**(10), H949-H954 (2011).
- 7) M. Tsubuku, S. Yamazaki, Proc. 22th IDW'15 (Otsu, 2015-12-9/12, International Display Workshops General Incorporated Association), 179-182.
- 8) H. W. Park, K. Park, J. Y. Kwon, D. Choi, K. B. Chung, *IEEE Trans. Elec. Dev.*, **64**(1), 159-163 (2017).
- 9) Y. Ye, R. Lim, J. M. White, *J. Appl. Phys.*, **106**(7), 074512 (2009).
- 10) M. Ochi, K. Nishiyama, Y. Teramae, H. Goto, T. Kugimiya Proc. 25th IDW'18 (Nagoya, 2018-12-12/14, International Display Workshops General Incorporated Association), 308-311.
- 11) 日本工業新聞2019年2月1日掲載, <https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00504706> (参照2019-7-9)
- 12) J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(20), 1943 (1988).
- 13) J. Jeong, G. J. Lee, J. Kim, B. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **100**(11), 112109 (2012).
- 14) D. E. Castleberr, G. E. Possin, Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers(SID'88), p.232-234 (1988).
- 15) H. Tanaka, S. Motte, M. Hoshino, K. Takahashi, M. Ohta, T. Sakai, T. Yamazaki, Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers(SID'87), p.140-142 (1987).
- 16) K. Suzuki, T. Aoki, M. Ikeda, Y. Okada, Y. Zohta, K. Ide, Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers(SID'83), p.146-147 (1983).
- 17) M. Ikeda, M. Dohjo, Y. Oana, *J. Appl. Phys.* **66**(5), 2052-2055 (1989).
- 18) E. Iwamura, T. Ohnishi, K. Yoshikawa, *Thin Solid Films* **270**(1-2), 450-455 (1995).
- 19) T. Onishi, E. Iwamura, K. Takagi, K. Yoshikawa, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(5), 2728-2735 (1996).
- 20) 大西 隆, 岩村栄治, 高木勝寿, 吉川一男, R&D 神戸製鋼技報 **48**(3), 29-34 (1998).
- 21) T. Onishi, E. Iwamura, K. Takagi, *Thin Solid Films* **340**(1-2), 306-316 (1999).
- 22) 川村利光, 表面技術**57**(11), 768-772 (2006).
- 23) M. Ochi, A. Hino, H. Goto, K. Hayashi, T. Kugimiya, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**(5), 247-252 (2017).
- 24) Y. H. Tai, H. L. Chiu, L.-S. Chou, *J. Electrochemical Soc.* **159**(5), J200-J203 (2012).
- 25) S. H. Lee, D. J. Oh, A. Y. Hwang, D. S. Han, S. Kim, J. K. Jeong, J. W. Park, *IEEE Electron device Lett.* **36**(8), 802-804 (2015).

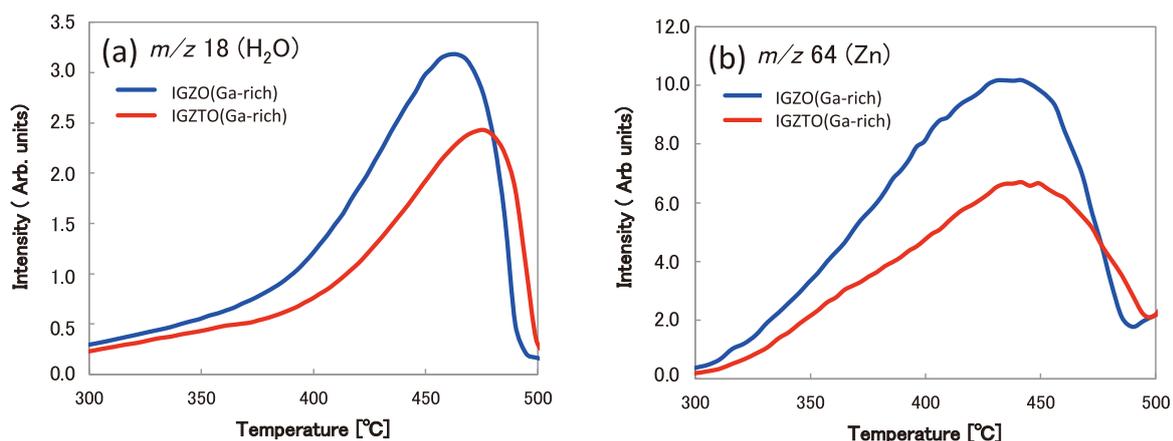


図7 昇温脱離ガス分析法(TDS) (a) H_2O 脱離 (b) Zn脱離



キーワード解説

酸化ストレス

体内の酸化反応によって起こる生体に有害な作用のこと。体内では、代謝等によって酸素から、種々の活性酸素が生成する。その中でヒドロキシルラジカル(OHラジカル)が最も酸化力が強く、DNA、RNA、脂質等が酸化され種々の疾患の大きな原因となる。

ミストCVD

CVD(Chemical Vapor Deposition:化学気相成長法)は、目的成分を含む原料ガスにエネルギーを加えて化学反応を起こし、基板上に薄膜を堆積する方法。これに対してミストCVDは、霧状にした前駆体溶液を導入して基板上で加熱し、化学反応を起こして薄膜を形成する方法である。ガス化が難しい成分でも溶液にできれば原料にできるため、広範な材料の成膜が可能である。

無電解金めっき

通常の電気めっきと異なり、電流を使用せずに目的基板上に金を成膜するめっき方法。イオン化傾向の差を利用して卑金属上に金を析出させる置換金めっきと、還元剤を用いて金上に金を厚付けする自己触媒型金めっきがある。コストや性能面からシアン含有タイプが主流だが、環境に配慮したノーシアンタイプも増えている。

Oxide semiconductor(酸化物半導体)

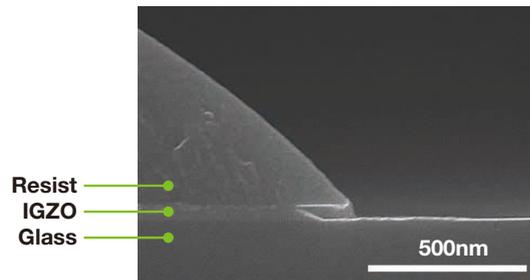
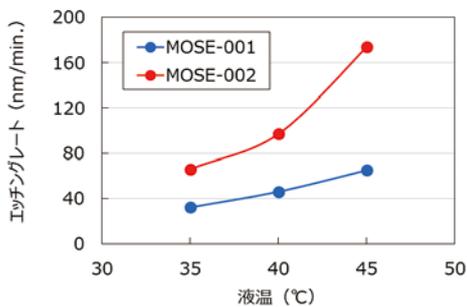
主に金属酸化物からなる半導体で、多くが広いバンドギャップを有し、可視光を透過する。代表的なITO(Indium tin oxide:酸化インジウムスズ)は透明電極としてLCDやタッチパネルなどに応用されている。IGZO(Indium, Gallium, Zincから構成される酸化物)はTFT(Thin Film Transistor:薄膜トランジスタ)を小型化できるため、各社のディスプレイで採用されている。

金属酸化物半導体エッチング液 MOSEシリーズ

サイドエッチング量が小さく、IGZO膜の微細加工が可能です。

酸性の有機酸系組成で、制御しやすい低速エッチングレートを実現しました。

アモルファスITOエッチング液として使用することもできます。



製品名	使用温度	処理方法
MOSE-001 (低速タイプ) MOSE-002 (高速タイプ)	30~50°C	ディップ、スプレー両用

※無断転載および複製を禁じます。