

題 目

酸化物半導体薄膜トランジスタの新規プロセス技術およびフレキシブル化技術に関する研究

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	3
1.3 本論文の構成	4
第 2 章 酸化物半導体と実験手法	6
2.1 酸化物半導体	6
2.2 薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor: TFT).....	12
2.3 薄膜作製手法	17
2.4 測定手法	20
2.4.1 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM).....	20
2.4.2 透過率測定	21
2.4.3 X 線回折法 (X-ray Diffraction: XRD).....	22
2.4.4 X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS).....	23
2.4.5 伝送長法 (Transfer length method: TLM).....	24
第 3 章 溶液プロセスによる ZnO および Al 添加 ZnO (AZO) 薄膜の特性評価	26
3.1 はじめに	26
3.2 ZnO および AZO 薄膜形成と TFT の作製	26
3.2.1 前駆体溶液の作製	26
3.2.2 薄膜形成プロセス	30
3.2.3 TFT 作製プロセス	31
3.3 ZnO および AZO 薄膜の構造解析.....	33

3.3.1	膜厚測定	33
3.3.2	AFM 観察	34
3.3.3	透過率測定	34
3.3.4	XRD 測定	38
3.3.5	XPS 測定	39
3.3.6	シート抵抗測定	40
3.3.7	TFT の電気特性	41
3.4	ガラス基板以外の ZnO 系薄膜の研究動向	45
3.4.1	異なる基板上の ZnO および AZO 薄膜形成と TFT の作製	47
3.4.2	膜厚評価	47
3.4.3	AFM 観察	48
3.4.3	XRD 測定	49
3.4.4	深さ方向 XPS 測定	50
3.4.5	シート抵抗測定	52
3.4.6	伝達特性	52
3.5	まとめ	54
第 4 章 ZnO/AZO 積層構造による TFT の高性能化		56
4.1	はじめに	56
4.2	酸化物半導体の積層構造による高性能化	56
4.3	AZO バッファ層の焼結雰囲気による依存性	57
4.3.1	試料構造	58
4.3.2	AFM 観察	59
4.3.3	XRD 測定	59
4.3.4	TFT 伝達特性	60
4.4	AZO バッファ層の膜厚による依存性	62
4.4.1	試料構造	62
4.4.2	XRD 測定	62
4.4.3	UPS 測定	63

4.4.4	断面 TEM と SSRM 測定	65
4.4.5	シート抵抗測定	67
4.4.6	TFT の電気特性	68
4.5	まとめ	70
第 5 章	エキシマ光を用いた低温化プロセスによる In ₂ O ₃ 薄膜形成と特性評価	71
5.1	はじめに	71
5.2	エキシマ光を用いた低温形成プロセス	71
5.2.1	エキシマ光	71
5.2.2	低温化プロセス	73
5.3	In ₂ O ₃ 薄膜形成と TFT の作製	75
5.3.1	前駆体溶液の作製	75
5.3.2	薄膜形成プロセス	76
5.3.3	TFT 作製プロセス	77
5.4	In ₂ O ₃ 薄膜の構造解析	78
5.4.1	フーリエ変換赤外分光光度計測定	78
5.4.2	AFM 観察	82
5.4.3	XRD 測定	82
5.4.4	In ₂ O ₃ -TFT 特性評価	85
5.5	まとめ	87
第 6 章	フレキシブル応用を目指した ZnO 薄膜の繰り返し曲げ耐久性評価... ..	88
6.1	はじめに	88
6.2	フレキシブルデバイスの研究動向	88
6.3	フレキシブル基板と繰り返し曲げ試験	89
6.3.1	シクロオレフィンポリマー (Cyclo Olefin Polymer: COP)	89
6.3.2	COP 基板上への ZnO および AZO 薄膜形成	90
6.3.3	繰り返し曲げ耐久試験	90

6.4 ZnO および AZO 薄膜の曲げ耐久試験評価.....	91
6.4.1 表面観察	92
6.4.2 リアルタイム抵抗測定	94
6.4.3 XRD 測定.....	96
6.4.4 表面ひずみ	97
6.4.5 ナノインデンテーション	98
6.5 まとめ	103
第7章 結論	104
参考文献	107
研究業績	113
謝辞	118

第 1 章 序論

1.1 研究背景

過去数十年の半導体技術は飛躍的に向上しており、近年では身の回りのあらゆる「モノ」にセンサや通信機能が備わることで「インターネット」上で情報共有を行うことが可能となる IoT (Internet of Things) 社会が急速に普及している。IoT 社会が実現することで、人手を介さずに「インターネット」を通じて多種多様なソフトウェアであらゆるデータを収集・分析・可視化することで、離れた「モノ」の操作や「モノ」の状態を遠隔で知り、離れた「モノ」同士での送受信が可能となる。IoT 社会の応用分野は幅広く、生活分野では家電、住宅、自動車など、産業分野では製造、建設、運輸、金融、防犯、医療などの分野で期待されている。こうした IoT の市場は 2020 年代に日本で年間約 1 兆円に迫ると言われ、世界市場では 5 兆円以上の規模となっており、世界の IoT 市場はこれからますます拡大していくと予想されている^[1,2]。

IoT 社会の実現に向けてこれまでの半導体製品の技術向上も必要となっている。現在の半導体製品のほとんどにはシリコン (Si) 基板を用いた電界効果トランジスタ (Field Effect transistors: FET) や薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistors: TFT) などの半導体デバイスが使われており、集積化や微細加工化など様々な研究・開発がされ、今日の生活分野や産業分野を支えている。また、IoT 社会の実現に向けて、近年ではこれまでの Si 基板を用いた硬い半導体デバイスから、柔らかい、曲がる、伸縮するといった複雑な形状に変化が可能なフレキシブルデバイスの需要が増えてきている。このフレキシブルデバイスの実現に向けて数十年にわたって研究・開発されてきたが、すべての半導体デバイスや配線などをフレキシブルなものにすると、消費電力が大きい、性能が低い、寿命が短いといった問題があり、大きな制約となっている。そこで、近年ではフレキシブル・ハイブリッド・エレクトロニクス (Flexible Hybrid Electronics: FHE) と呼ばれる技術が注目されている。FHE は従来の Si 基板を利用した半導体技術や MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術とフィルムや箔、布、紙などの柔

軟性を有する材料を用いるフレキシブルエレクトロニクスが融合システムを構成する技術である^[3-5]。FHE によって、Si 半導体デバイスが持つ低消費電力と高い信頼性が保たれ曲げても影響を受けないように MEMS 技術により微細加工することで、柔軟性を保ちつつ品質の高い製品を実現できることになる。その応用例として薄型ディスプレイやバッテリー、IoT センサや RFID 機器などがある。図 1.1 に FHE の概要図を示す。

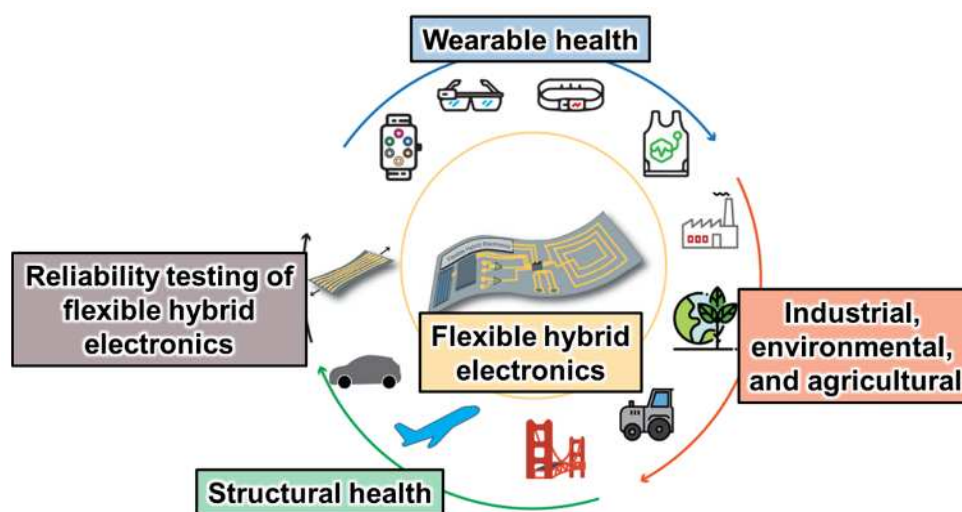


図 1.1 フレキシブル・ハイブリッド・エレクトロニクスの概要図^[5]。

FHE の実現にはいくつかの要求項目がある。フレキシブル基板上への低温での配線やデバイス作製，150℃以下の部品の実装，バッテリーレス化，大面積・大量生産・低コスト化，長期の信頼性や曲げ耐性などの項目が挙げられる^[5]。これらの要求項目，特に配線技術や大面積・大量生産・低コスト化を解決するため，プリントドエレクトロニクス (Printed Electronics: PE) という技術がある^[3]。PE はこれまでの印刷機器全般の印刷技術により電子デバイスや電子回路を作製する技術であり，これまで金属，絶縁体，半導体材料を用いた PE に関する研究が行われている。印刷による配線やデバイス作製にはいくつかのメリットがある。Si 半導体デバイスでは，微細加工にフォトリソグラフィやエッチングの工程があり，電極の形成には蒸着があり，デバイス作製には多くの工程があることから，さらなる大面積・大量生産・低コスト化が困難とされている。一方，PE は真空

プロセスで用いた真空装置は使用せず、非真空下での溶液処理可能な材料を選択的に塗布することで、フォトリソグラフィやエッチング工程を省き配線やデバイスを作製できるため、電力や化学薬品等の製造環境コストも減らすことができる。また、PEは溶液を使用するため材料費の節約やロール・ツー・ロールによる大面積・大量生産化ができ、FHEの要求項目をクリアすることができる[6-8]。

他方で、材料の面に関してもSiに代わる半導体材料の研究が世界中の研究機関、企業で行われている。その1つに酸化物半導体がある。酸化物半導体のほとんどはワイドバンドギャップを有しているため可視光の領域において透明であることから、透明酸化物半導体 (Transparent Oxide Semiconductor: TOS) と呼ばれている。TOSは高い電子濃度や移動度を有しており、Siベースのデバイスに比べ低消費電力となる点や室温で成膜ができるためプラスチック基板上にも成膜することができる点から、フレキシブルデバイスやウェアラブルデバイスなどの次世代エレクトロニクスへの応用が期待されている材料である。TOSをトランジスタのチャンネル層として用いた研究の報告としては、東京工業大学のグループによって2003年に $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5$ を用いた単結晶のTFTが発表され^[9]、2004年にはスパッタ法により室温で成膜されたアモルファス InGaZnO_4 (a-IGZO) TFTが発表された^[10]。また、2012年にはシャープと半導体エネルギー研究所の共同開発によって新しい結晶構造を持つC-Axis Aligned Crystal-InGaZnO (CAAC-IGZO) がディスプレイのTFTのチャンネル領域の材料として実用化されるなど^[11]、現在も数多くの企業や大学で研究が行われている。近年は、先に述べたようなPEへの応用に向けて、溶液プロセスによるTOS薄膜を作製するための研究も盛んとなってきており、IGZOを主体として ZnO 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 などの材料が研究されている^[12-15]。

1.2 研究目的

本研究では、酸化物半導体のFHEの実現に向けて、大面積・大量生産・低コスト化を目指した溶液プロセスによる酸化物TFTの開発、酸化物薄膜の低温プ

プロセス開発、酸化物薄膜の繰り返し曲げ耐性について新しい知見を得るため詳細に実験を行い議論している。大面積・大量生産・低コスト化に向けて、Siに代わる半導体材料として酸化物半導体、特に地殻埋蔵量が豊富で比較的安価に入手が可能であり、ベビークリームなどの医療品にも用いられており生体適合性が高い酸化亜鉛 (ZnO)を用いた。また ZnO に Al を添加した Al-doped ZnO (AZO) を溶液プロセスを用いて薄膜形成し、構造解析と電気特性を評価することを目的とした。また、異なる Al 添加量の AZO 薄膜を積層させた積層 TFT を作製、その諸特性を評価して、酸化物半導体の積層構造の優位性について評価した。次に、低温プロセス開発には、同じく酸化物半導体であり結晶化温度が 170 °C 前後にある酸化インジウム (In_2O_3) を溶液プロセスとエキシマ光と呼ばれる波長 172 nm の深紫外線を用いて薄膜形成とその諸特性を評価し、新しい酸化物半導体の低温化プロセスの開発を目的とした。最後に、FHE に必要な曲げ耐性の評価については、フレキシブル基板上に形成した ZnO および AZO 薄膜をパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法を用いて薄膜形成し、繰り返し曲げ耐性試験を行い繰り返し曲げた後の構造解析および電気特性を評価し、破壊メカニズムを解明することを目的とした。本論文は、それらの研究成果ならびに得られた新しい知見についてまとめたものである。

1.3 本論文の構成

本論文は7章から構成されている。

本章では本研究の研究背景と目的について述べた。

第2章では、まず本研究で用いた酸化物半導体の特徴とその研究動向について述べる。次に、TFTの動作原理を述べた後に、半導体薄膜の薄膜成膜方法について述べる。最後に、本研究で用いた各測定手法の原理や測定方法について述べる。

第3章では、酸化物半導体デバイスの大面積・大量生産・低コスト化として、溶液プロセスを用いて ZnO と AZO を薄膜化し、Alの添加量、焼結雰囲気条件、基板の種類による薄膜への影響について述べる。ZnO系前駆体溶液の作製方法および示差熱分析による評価し、スピコート法を用いて ZnO系薄膜を形成し

た。Al の添加量に対する薄膜の結晶構造，表面状態，電気特性の変化を評価した。その後，作製した ZnO 系薄膜を TFT へと加工し，それぞれの TFT 特性および薄膜作製条件の依存性，TFT 特性の改善について評価した。また，成膜する基板の種類による依存性を評価するために，ガラス基板，Si 基板，サファイア基板上に ZnO 系薄膜を形成しその諸特性を評価したので，それらの結果について述べる。

第 4 章では，溶液プロセスによる酸化物半導体の積層構造による特性改善を目的に，高抵抗 AZO バッファ層と ZnO チャンネル層を積層させた ZnO/AZO 積層構造を作製しその諸特性を評価したので，それらの結果について述べる。積層させた AZO 薄膜の成膜条件や膜厚を制御し，ZnO および AZO 単層膜のものに比べ特性が改善する最適な条件を調査した。

第 5 章では，200 °C 以下の低温プロセスでのデバイス作製を目指し，エキシマ光と熱処理を組み合わせた新規低温薄膜形成プロセスの開発と検証を行ったので，それらの実験結果について述べる。前駆体溶液にはカーボンフリーの In_2O_3 水系前駆体溶液を用いて，エキシマ光と 200 °C 以下の低温の熱処理を組み合わせ In_2O_3 薄膜を形成した。作製した In_2O_3 薄膜のエキシマ光の照射時間と熱処理温度による依存性を，表面状態や結晶性などの構造解析と電気特性から評価した。

第 6 章では，酸化物半導体の曲げ耐性を評価するために，PLD 法を用いてフレキシブル基板上に ZnO および AZO 薄膜を形成し，繰り返し曲げ耐性試験を行ったので，それらの結果について述べる。繰り返し曲げ試験機を自作し，作製した試料を 10,000 回の繰り返し曲げ試験を行い，表面観察による構造解析と電気特性を評価した。また，曲げた際の破壊メカニズムを調査するためにナノインデンテーション法を用いて，試料の硬度と弾性率の測定と破壊メカニズムを評価したので，それらの結果について述べる。

第 7 章では本研究での成果および課題について考察し，本論文の結論とする。

第 2 章 酸化物半導体と実験手法

2.1 酸化物半導体

本節では、酸化物半導体の特徴について述べる。まず、今回取り上げた薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistors: TFT) の半導体層に用いられている半導体材料について説明する。TFT は、現在普及しているフラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display: FPD) の中の主流である液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display: LCD) の駆動用素子として用いられている。現在の TFT の半導体層には、非晶質シリコン (Amorphous Silicon: a-Si)、低温多結晶シリコン (Low Temperature Poly-Silicon: LTPS)、有機半導体、そして酸化物半導体が使用されている。表 2.1 にそれぞれの半導体材料の TFT の特徴を示す。a-Si は、半導体領域に非晶質のシリコンを用いた TFT で、プラズマ化学気相堆積 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) 法やスパッタ法を利用して、350 °C 以下で作製できる。電子移動度は $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度でそれほど大きくはないが、大面積に形成できるため、現在の大型ディスプレイ用 TFT の主流となっている。LTPS は、半導体領域が結晶化した TFT であり、PECVD 法によって堆積させた a-Si 膜をエキシマレーザーなどを用いて結晶化させ LTPS TFT が作製されている。LTPS TFT は $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い電子移動度を持つため、画素内の TFT だけでなく周辺回路も基板上に併せて作製することができ、ディスプレイの小型化・低コスト化に有効である。しかし、大型ディスプレイ用としては製造装置が大型になることや、大面積に形成した際に特性が不均一になるという課題がある。有機物半導体は、室温および塗布で形成可能という特徴を有するとともに、Si や酸化物半導体と比較して柔軟性があり衝撃に強いという性質があるため、プラスチック基板を用いたディスプレイ用の半導体材料として期待されている。半導体を溶液状にすることで PE にも対応可能なため、FHE の研究開発に用いられている。有機物半導体の課題としては、移動度や大気安定性の改善があり、特性を向上させるためのさまざまな取り組みが各研究機関で進められている。最後に、酸化物半導体は第 1 章でも説明したが、高い電子移動度を有しておりスパッタ法

にて容易に作製が可能である。酸化物半導体の中でも a-IGZO はアモルファスであることから LTPS に比べ画面内のばらつきが少なく、大型ディスプレイに用いられている。最近では、高い生産効率と低コスト化を目指して、塗布形成可能な酸化物半導体の研究も行われている。また近年では、フレキシブルディスプレイや LCD では必要となる外部からの光源を必要としない自発光式のディスプレイであるマイクロ LED ディスプレイなどの次世代表示デバイスの開発が進展している。次世代表示デバイスの実現には、高フレームレート、大面積、高精細なことが求められており、高い電子移動度を持つ半導体材料が必要である。高い電子移動度を有する酸化物半導体は次世代表示デバイスを実現可能にすると期待されている^[16-18]。

表 2.1 各半導体材料の用いた TFT の特徴^[16]。

	a-Si	LTPS	有機物	酸化物
移動度	0.5~1.5 cm ² /Vs	>100 cm ² /Vs	<5 cm ² /Vs	10~80 cm ² /Vs
大面積化	○ (スパッタ法)	× (エキシマ レーザ)	○ (塗布法)	○ (スパッタ法)
低温形成	○	△	○	○
プロセス温度	<350 °C	600 °C	<100 °C	<300 °C
特徴・課題	特性の 経時変化大	特性の ばらつき大	安定性に課題	比較的安定

次に、同じアモルファス材料であるにもかかわらず、アモルファス酸化物半導体 (Amorphous Oxide Semiconductor: AOS) は a-Si に比べて、高い移動度を示す理由を以下に述べる^[19]。a-Si のほとんどの構造は、Si の 4 配位網目構造により形成されているが、これだけでアモルファス構造をつくることは困難である。そこで、ダングリングボンドを形成することで実効的な平均配位数を低くし、アモルファス構造を形成しやすくしている。図 2.1 (a) のように、Si のバンドギャ

ップは sp^3 混成軌道の結合および反結合軌道のエネルギー分裂によってできている。しかし、ダングリングボンドの形成によって、バンドギャップのほぼ中央に電子を一つだけもつ欠陥準位が形成される。この準位は、電子と正孔のどちらに対しても捕獲中心として働く。これがギャップ内準位と呼ばれ、電子をドープしてもダングリングボンドに捕獲されてしまいエネルギーバンドを動かすことができないピンニングを引き起こし、FET などのデバイスが動作しなくなる原因となる。そのため、Si のダングリングボンドに水素原子を結合させることにより、バンドギャップ内からギャップ内準位を除去するパッシベーションがされており、実際、a-Si:H に含まれる水素はこの役割を担っている。これに対して、酸化物半導体の場合は、図 2.1 (b) のように各イオンが結晶中につくる静電ポテンシャル (Madelung potential) が陽イオンのエネルギー準位を上げ、酸素イオンの $2p$ 軌道が価電子帯上端 (VBM: Valence Band Maximum) を、陽イオンの非占有 s 軌道が伝導帯下端 (CBM: Conduction Band Minimum) を形成している。よって酸化物半導体のようなイオン性物質のバンドギャップは、各イオンの電子親和力とイオン化エネルギーの差だけで決まらず、静電ポテンシャルの寄与が大きいことにより大きなバンドギャップが実現される。単結晶の移動度に関しては、Si の電子移動度がおよそ $1,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であるのに対し、TOS では ZnO, In_2O_3 , SnO_2 でも $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度と Si に比べ 1 桁程度低い。しかし、アモルファス構造になると、a-Si では $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にも満たない一方で、AOS は $10\sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の比較的高い値を示す。この違いはイオン結合性の強い AOS が Si や GaAs のような共有結合性の高い物質とは異なる電子軌道を有していることに起因する。

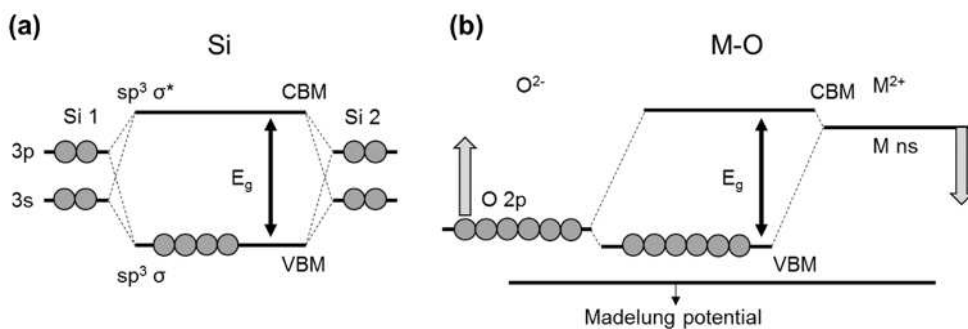


図 2.1 (a)Si と (b)酸化物半導体の電子構造の模式図。

図 2.2 (a) に示すように、Si のような典型的な共有結合による半導体材料のバンドギャップは Si の sp^3 混成軌道の結合および反結合軌道のエネルギー分裂によって形成されており、指向性の強い sp^3 結合がキャリアの伝導路を形成する。そのため、図 2.2 (b) のような共有結合半導体材料のアモルファス構造では、比較的高密度で深い局在状態を形成してしまい、そのために移動度が大幅に劣化する。例えば、キャリア濃度 10^{19} cm^{-3} において単結晶 Si の電子移動度は $1,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であるのに対して、a-Si では約 $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ にまで大きく低減する。これに対し、ZnO や IGZO のようなイオン結合性の強い金属酸化物では、電子の伝導路は図 2.2 (c) に示すように空間的に広がった球対象な金属元素の s 軌道から構成されている。そのため、図 2.2 (d) のようなアモルファス構造中の歪んだ結合によってもキャリア輸送は大きな影響を受けず、共有結合性の材料に比べ、比較的大きい電子移動度が得られる。この違いこそが、AOS が a-Si に比べ高い移動度を示す要因である。

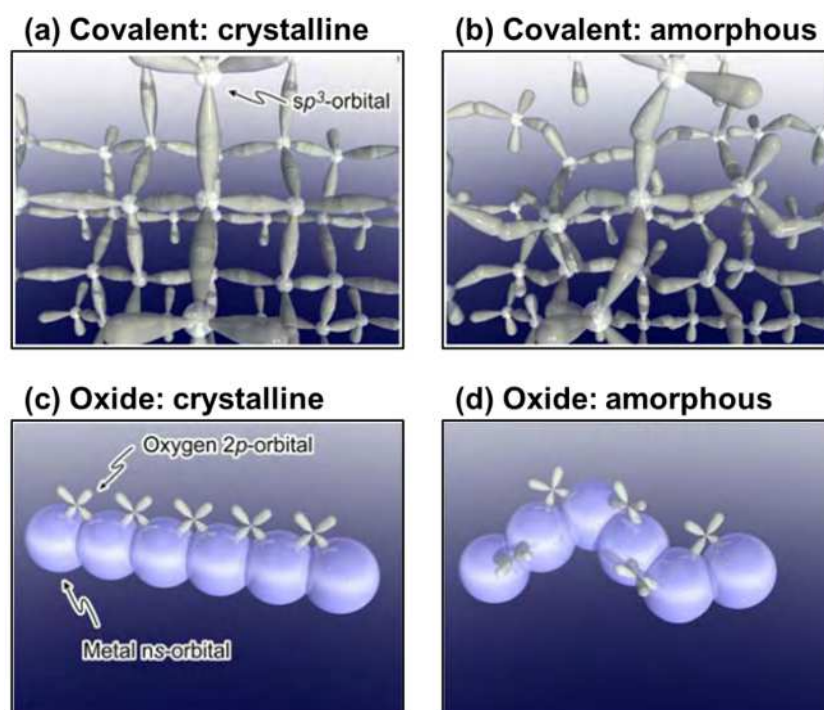


図 2.2 共有結合性半導体の (a)単結晶と (b)アモルファス、酸化物半導体の (c)単結晶と (d)アモルファスの電子伝導路の模式図。

次に、数ある酸化物半導体の中でも、本研究では ZnO と In₂O₃ の 2 つの材料に着目し、実験に用いたのでこれら材料の特徴について述べる。

ZnO は、地殻埋蔵量が豊富であり比較的低コストで入手することのできる材料である。ZnO には多種多様な物性を有しており、様々な分野に応用されており、古くはゴムや触媒、顔料、セラミック、めっき、UV カット材料など、また近年では光電導性、圧電性、蛍光性、および特異な界面的な性質を利用して、バリスター、表面弾性フィルター、電子写真用感光剤、ガスセンサー、蛍光体などの幅広い分野で用いられている。ZnO は II -VI 族化合物半導体で、室温で約 3.37 eV のバンドギャップエネルギーを持つ直接遷移形半導体であり、電子の価電子帯から伝導帯へのバンド間遷移に基づく基礎吸収端を紫外部に持つため、紫外光領域における強い吸収波長領域 (320 ~ 380 nm) と可視光領域 (380 ~ 780 nm) における大きな透過率を保有している^[20]。ZnO の結晶構造は、図 2.3 (a) のように六方晶ウルツ鉱型の結晶構造をしており、一方の原子 4 個が四面体に配位されて四面体の中心に他方の原子 1 個が配位する構造となっている。Zn 原子と O 原子との距離は 0.1992 nm であり、結合状態は共有結合とイオン結合の中間に位置している。格子定数は $a = 0.3252$ nm, $c = 0.5213$ nm で、 c 軸方向に極性を持つ有し c 軸方向に成長しやすい材料である。しかし、ZnO などの酸化物半導体では作製過程において酸素不足な状態になりやすいため、必ずしも

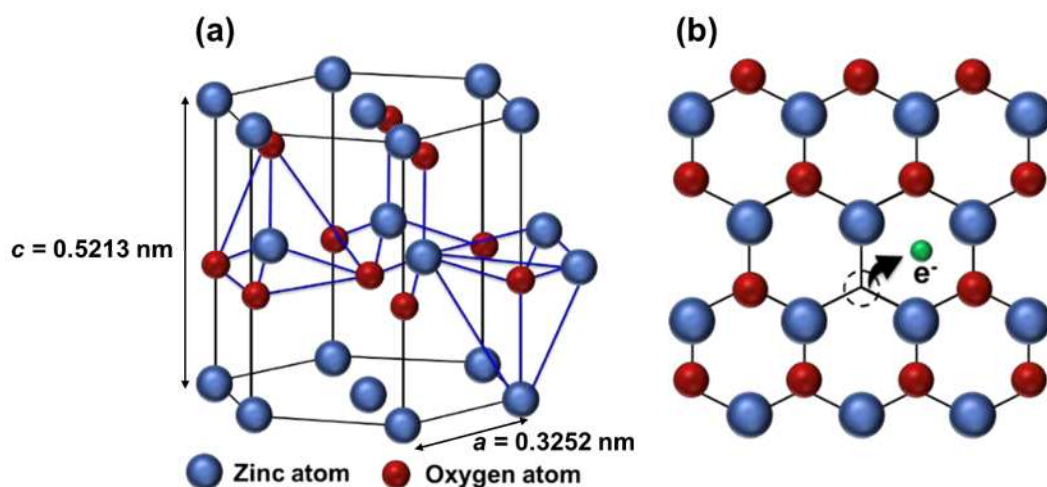


図 2.3 (a)ZnO の結晶構造と (b)酸素欠陥により n 型導電性を示す原理の模式図.

組成比が $\text{Zn}:\text{O}=1:1$ とはならず、ストイキオメトリから外れた状態となる^[21]. ZnO 結晶が酸素不足な状態となると、図 2.3 (b) のように、結晶中に格子間亜鉛、酸素空孔などの結晶欠陥ができていていると考えられる. この結晶欠陥により自由電子が発生し半導体のキャリアとして働くので、 ZnO は n 型半導体としての性質を示す.

次に、 In_2O_3 の特徴について述べる. In_2O_3 は、In が希少金属の 1 つであることから高価な材料ではあるが、Sn を添加した透明導電膜 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) や IGZO などに用いられている. ITO は高い透明性と導電性を有していることから、ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池などの電極材料として幅広い分野で用いられている. 図 2.4 に In_2O_3 の結晶構造を示す. In_2O_3 はバンドギャップが 3.75 eV のワイドギャップ半導体であり、結晶構造は立方晶系と六方晶系の 2 種類の異なる結晶系を有している. 立方晶系は、常圧あるいはそれよりも低い圧力で安定な結晶相で、ビックスバイト構造と呼ばれる. 格子定数は 1.0118 nm と比較的大きい. 六方晶系は、高圧で安定な結晶相でありコランダム型構造を有する^[22].

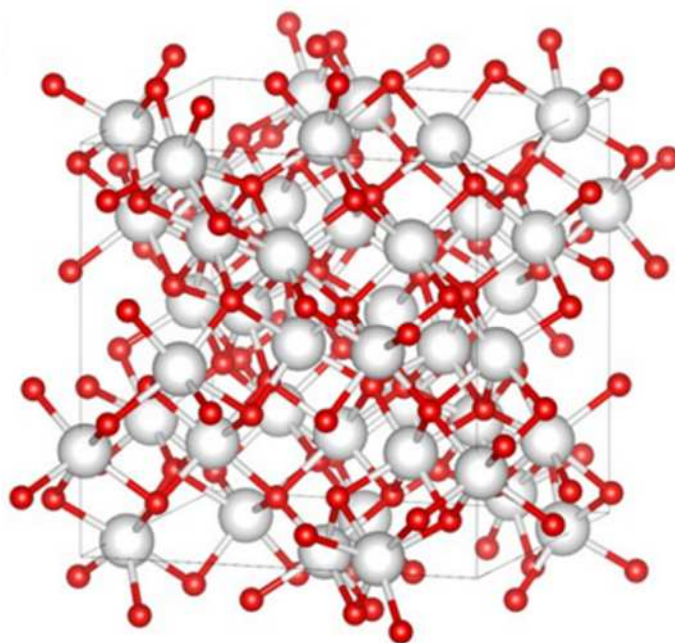


図 2.4 In_2O_3 の結晶構造^[22].

2.2 薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor: TFT)

次に、本節では酸化物半導体材料を用いた TFT の特徴について述べる。図 2.5 に示すように TFT はゲート/ソース/ドレイン (Gate/Source/Drain) 電極の 3 端子の素子から構成されており、トップゲート型とボトムゲート型がある。トップゲート型はコープレーナ型とスタガード型、ボトムゲート型はインバーテッド型と呼ばれることもある。トップゲート型構造は、チャンネル層が一番下に形成されゲート電極が一番上に形成される。ボトムゲート型は、ゲート電極が一番下に形成されゲート絶縁膜の上にチャンネル層が形成される^[16]。

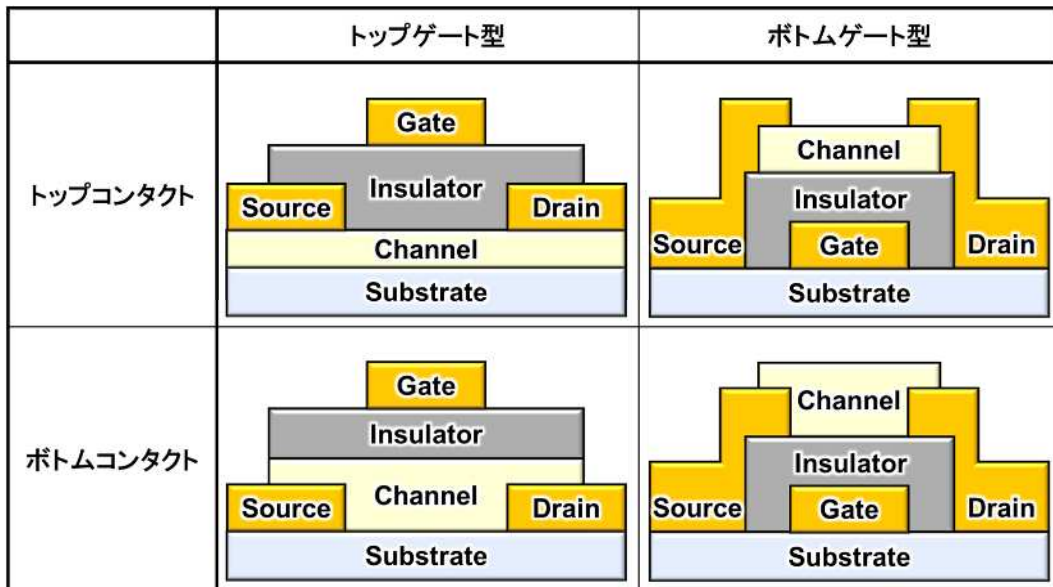


図 2.5 主な TFT の構造図。

次に TFT の動作原理と動作特性について述べる^[23]。図 2.6 に動作原理の模式図を示す。まずゲート端子に電圧 V_G を印加し、ソース/ドレイン端子の電位 V_S , V_D を同電位とした状態について考える。図 2.6 (a) のようにゲート端子とチャンネル層は絶縁膜層を介して並行平板キャパシタを形成しているため、ゲート-半導体間で電気力線が終端し、静電エネルギーが最小となるように、チャンネル層表面に電荷が発生する。発生した電荷の一部は自由に動くことのできるキャリアで

あるので、チャンネル層表面の電位は V_s となる。また、チャンネル層に発生した電荷密度は静電容量の式より、

$$q_a = c_i V_G \quad (2-1)$$

$$c_i = \frac{\epsilon_i}{t_i} \quad (2-2)$$

と表すことができる。ここで、 q_a はチャンネル層の単位面積当たりの電荷密度、 c_i はゲート絶縁膜の単位面積当たりの静電容量、 ϵ_i はゲート絶縁膜の誘電率、 t_i はゲート絶縁膜の膜厚であり、 V_G はゲート-ソース間電圧である。この電荷密度 q_a には、自由に動くことができるキャリアの電荷密度 q_c と捕獲準位に捕獲された電子の電荷密度 q_t が存在する。 q_c はチャンネル層の電荷密度 q_a から捕獲準位の電荷密度 q_t を引いたものであり、

$$q_c = q_a - q_t = c_i V_{GS} - q N_t = c_i (V_{GS} - V_{th}) \quad (2-3)$$

$$N_t = \frac{q_t}{q} \quad (2-4)$$

$$V_{th} = N_t \left(\frac{c_i}{q} \right)^{-1} \quad (2-5)$$

と表すことができる。ここで、 q は素電荷、 N_t は捕獲キャリア密度であり、チャンネル層に捕獲された電子の個数を表すパラメータである。また、 V_{th} は閾値電圧であり、 V_G が V_{th} を超えると TFT の電流が立ち上がる。TFT において、 $V_{th} < 0$ のもの、つまり $V_G = 0$ で TFT の電流が立ち上がっておりノーマリーオンのものをデプレッション型と呼び、 $V_{th} > 0$ のもの、つまり $V_G = 0$ で TFT の電流が立ち上がっていないノーマリーオフのものをエンハンスメント型と呼ぶ。チャンネル層の表面に電荷が発生した状態で V_D が V_s より少し大きくなるよう電圧を印加すると、図 2.6 (b) のようにキャリアはチャンネル層内の電界に比例した速度 v で移動するためドレイン電流 I_D が発生し、 I_D は式(2-3)を用いて、

$$I_{DS} = W q_c \mu E = \frac{\mu W C_i}{L} (V_{GS} - V_{th}) V_{DS} \quad (2-6)$$

と表すことができる．ここで、 W はチャネル層幅、 L はゲート長、 μ は移動度、 $V_{DS} = V_D - V_S$ はドレイン-ソース間電圧である．さらに V_{DS} を印加すると、図 2.6 (c) のようにチャネル層には電位分布 $V_{CS}(y)$ が生じるため、 V_G を $V_{GC} = V_{GS} - V_{CS}(y)$ で置き換える必要があり、さらに電界 E は、

$$E(y) = \frac{\partial V_{CS}(y)}{\partial y} \quad (2-7)$$

と表すことができ、式(2-6)は、

$$I_{DS} = \mu W c_i (V_G - V_{CS}(y) - V_{th}) \frac{\partial V_{CS}(y)}{\partial y} \quad (2-8)$$

となり、式(2-8)の微分方程式を満たす I_D は容易に得られ、

$$I_{DS} = \frac{\mu W c_i}{y} \left\{ (V_G - V_{th}) V_{CS}(y) - \frac{1}{2} V_{CS}(y)^2 \right\} \quad (2-9)$$

となり、 $y=L$ の場合、

$$I_{DS} = \frac{\mu W c_i}{L} \left\{ (V_G - V_{th}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{CS}^2 \right\} \quad (2-10)$$

が得られる．式(2-10)が成立する領域を線形領域という．さらに高い V_{DS} を印加すると、チャネル層には $V(y) = V_G - V_{th}$ となる場所 y がかならず存在し、図 2.6 (d) のようにキャリアが存在しない領域が生じる．この点をピンチオフ点と呼ぶ．このピンチオフ点を超える領域において I_D は、

$$I_{DS} = \frac{\mu W c_i}{2L} (V_G - V_{th})^2 \quad (2-11)$$

となる．式(2-11)が成立する領域を飽和領域と呼び， I_D は V_{DS} に依存せず， V_G によって決まる一定の値になる．

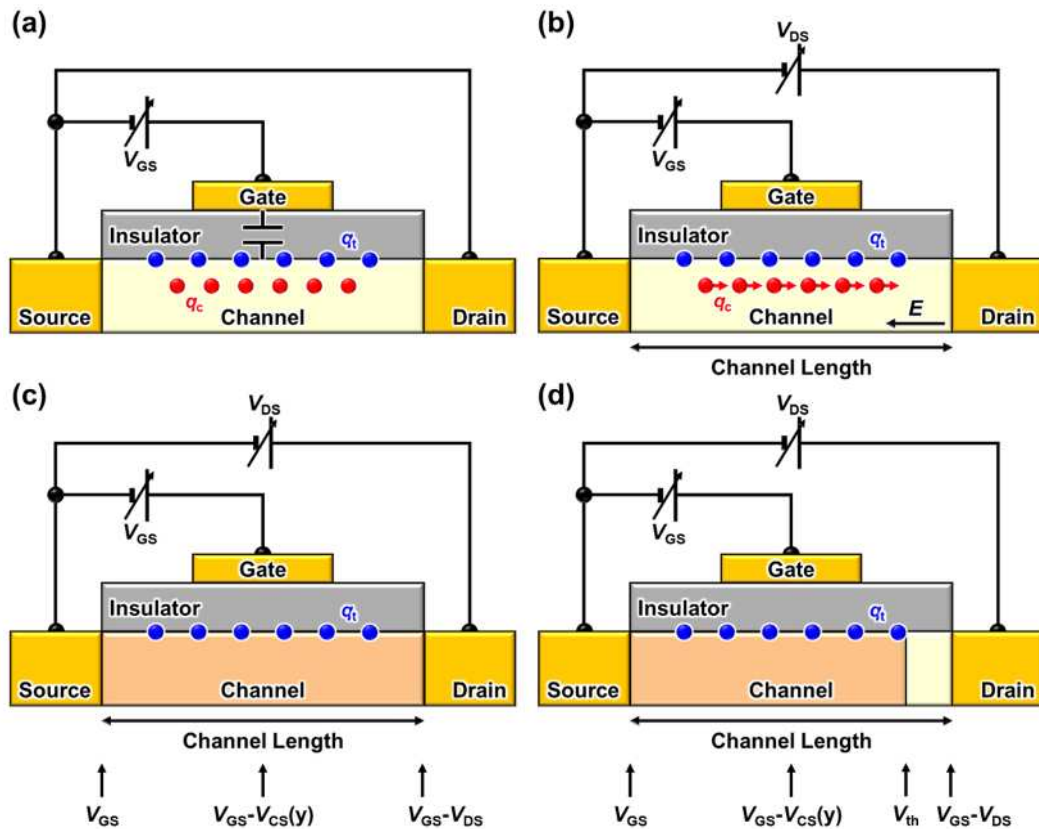


図 2.6 TFT の動作原理：(a) V_{GS} を印加，(b)わずかな V_{DS} を印加，(c)線形領域 ($V_{DS} < V_{GS} - V_{th}$)，(d)飽和領域 ($V_{DS} > V_{GS} - V_{th}$)．

この動作原理を図 2.7 のエネルギーバンドを用いて電界効果を説明する．通常，ゲート電極と半導体の仕事関数差や界面電荷の影響で電圧を印加していなくてもバンドに曲がりが生じるが，ここでは説明を簡略するために無バイアス時はフラットバンド電圧状態であると仮定する．図 2.7 (a) は，無バイアス時のエネルギーバンドである．異なる材料を接合するとき，材料ごとにエネルギーバンドも異なるが，フェルミレベル (Fermi level: E_f) は等しくなる．また，チャンネル領域は真性半導体なので，キャリアがほとんど存在せず，空乏化しているといえる．図 2.7 (b) は，ゲート電極に正バイアスを印加した時のエネルギーバンドである．

正の V_{GS} を印加していくと、ゲート電極のエネルギーバンドは下がり、これに引きずられるようにゲート絶縁膜やチャネル領域のエネルギーバンドも下に曲がるため、伝導帯の下端 (Conduction-band edge: E_c) が E_f に近づき、電界効果として電子が誘起される。この時キャリア濃度は指数関数的に増加し、エネルギーバンドは E_c と E_f がほとんど等しくなる程度まで曲がる。また、さらに V_{GS} を正に印加すると徐々に電子が誘起され、空乏状態から徐々に蓄積状態へと遷移する。図 2.7 (c) はゲート端子に負のバイアスを印加した時のエネルギーバンドである。負の V_{GS} を印加すると、逆にエネルギーバンドが上がり、電界効果として正孔が誘起される。その他、エネルギーバンドの上と下および電子と正孔を入れ替えれば、ゲート端子に正バイアスを印加したときと同じである。一般的に酸化物半導体では酸素欠損ができて電子の捕獲準位は深い準位に形成され、動作に影響を与えるようなトラップは形成されにくく、TFT にとっては有利な特徴を有している。a-Si TFT は負ゲートバイアスを印加するとホールが誘起されてしまうことで I_{DS} が流れてしまうのに対し、酸化物 TFT はそのバンドギャップ内にホール捕獲準位があるとされており、そのギャップ内準位にホールが捕獲されることでピンニングが生じ、低い Off 電流をもたらしていると考えられている^[23]。

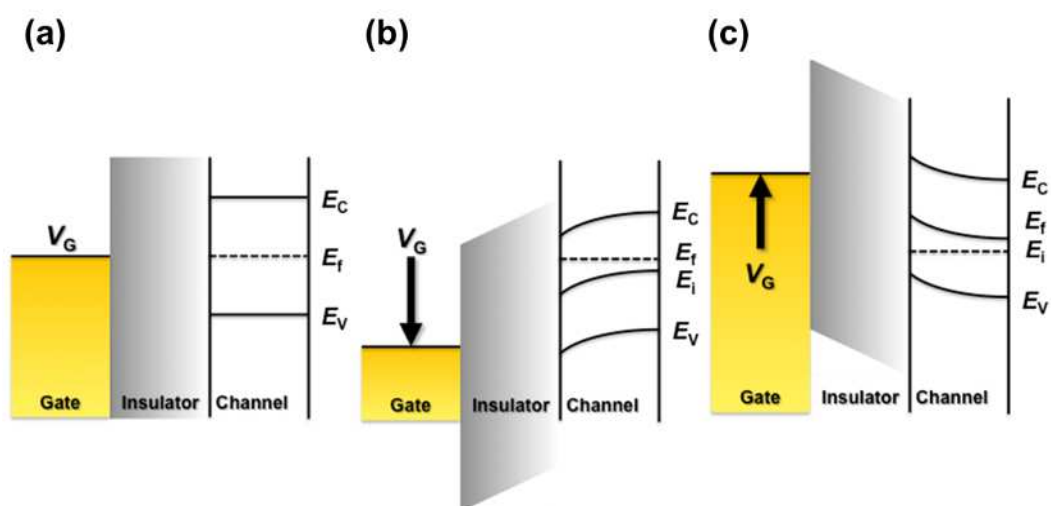


図 2.7 MOS 構造のエネルギーバンド : (a)無バイアス時, (b)正バイアス印加時, (c)負バイアス印加時.

次に、典型的な TFT の電流-電圧特性を図 2.8 に示す。図 2.8 (a) のような I_D と V_{GS} の関係を伝達特性といい、TFT の *On/Off* 特性を評価する際によく用いられる。 V_{th} 以下の微小な電流の特性評価ために片対数プロットしたものがよく用いられる。図 2.8 (b) のような I_D と V_{DS} の関係を出力特性といい、先に述べたように $I_D \propto V_{DS}$ となる線形領域と I_D が V_{DS} に対して飽和している飽和領域が存在する。出力特性はある値の V_G を印加している時の V_{DS} 印加に対する I_D の変化を示しており、電流増幅特性の評価によく用いられる。特に、飽和領域における V_G の変化量 ΔV_G に対する、 I_D の変化量 ΔI_D を表したものを伝達コンダクタンス g_m と呼び、 g_m は式(2-12)で表すことができる。

$$g_m = \frac{\Delta I_D}{\Delta V_G} = \frac{\mu W c_i}{L_G} (V_G - V_{th}) \quad (2-12)$$

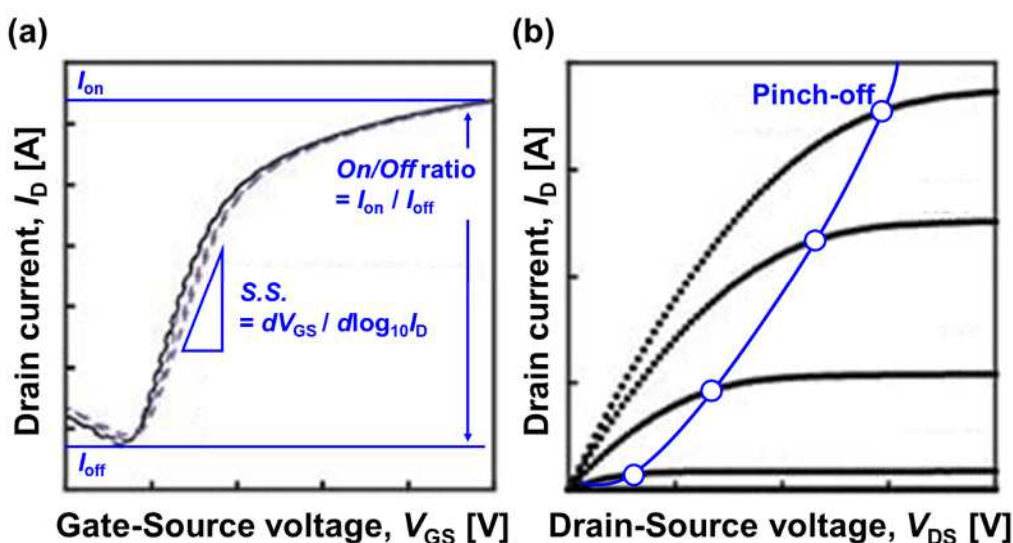


図 2.8 TFT の電流-電圧特性：(a)伝達特性，(b)出力特性。

2.3 薄膜作製手法

前節で述べたように、本研究では酸化物半導体材料で低コストかつ大面積加工を可能にする溶液プロセスを用いたデバイス作製と、将来的には PE を視野に入れたデバイス作製を目的としている。本節では、酸化物半導体材料の薄膜形成

の 1 つの手法である溶液プロセスについて述べる。酸化物半導体材料の薄膜形成には、図 2.9 に示しているような様々な手法が存在し、大きく 2 つのプロセスに分けられる。1 つはドライプロセスであり、分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法^[24]やパルスレーザー堆積 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法^[25]、スパッタ法^[26]、気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法^[27]などがある。ドライプロセスは、真空下で成膜する手法が多く、高品質な薄膜を形成することができるが、真空状態を維持するための維持コストや成膜を行う真空チャンバでは大型化が難しいため、低コスト、大面積加工に不向きである^[21]。もう 1 つのウェットプロセスは、ドライプロセスとは異なり真空装置を必要とせず大気下での成膜を可能にするため、大面積加工に向いている^[28]。また、成膜装置も簡便であるためドライプロセスに比べて製造環境コストを低く抑えて成膜することが可能である。さらに、スパッタ法などのターゲットに比べ材料を溶液で作製するため材料面でも安価になり、不純物の添加も可溶性の材料を用いれば自由に添加させることができる。溶液法による薄膜形成プロセスには、用いる溶媒により大きくゾルゲルプロセスと水溶液プロセスに分類されている。ゾルゲルプロセスは酸化物、および酸化物と有機分子が複合した

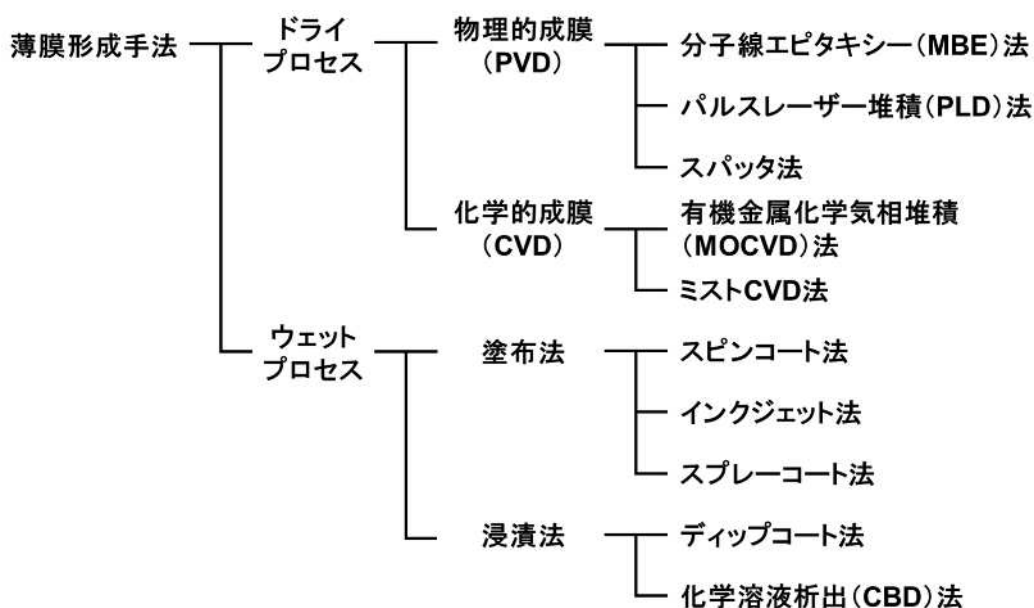


図 2.9 薄膜形成手法の分類.

有機無機ハイブリッド材料などが用いられる。溶液中におけるこれらの原料化合物を加水分解，重合反応によって，溶液を金属酸化物の微粒子が溶解したゾル状態へ遷移させ反応を進めてゲル状態に変え，さらに加熱処理を行うことにより，多結晶や非晶質の薄膜を形成するプロセスである^[29]。水溶液プロセスは水を溶媒として溶液を作製し薄膜を形成するプロセスであり，大気中の高温加熱が必要な合成法と比較すると，低温で金属酸化物の直接合成が可能である。そのためデバイスプロセスの低温化を可能にする手法として，近年活発に研究が行われている。

溶液塗布の手法に関しては様々な報告がある。表 2.2 に溶液塗布の手法とその特徴をまとめたものを示す^[30]。手法としては，溶液を基板の上部から流していき（フロー）薄膜を形成するノズルフロー法，溶液をミスト状にして薄膜を形成するスプレー法，基板を溶液に浸漬させ基板を引き上げ薄膜を形成するディップ法，ロールの表面に溶液を付着させ基板に転写し薄膜を形成するロール法などがある。

表 2.2 溶液プロセスのコーティング技術^[30]。

	ノズル フロー	スプレー	ディップ	ロール	スピン コート
高品質化	×	△	○	○	○
大サイズ基板	○	○	△	○	△
曲面基板への成膜	○	○	×	×	△
溶液の収率	×	△	△	○	△

本研究では，比較的容易に溶液の塗布が可能なスピコート法を用いた。図 2.10 にスピコート法の概略図を示す。スピコート法は，基材をスピコーターと呼ばれる装置に固定し，溶液を滴下，回転させ，遠心力により溶液を均一に塗り広げ余分な溶液を基材から離脱させ，薄膜を形成する方法である。この手法を用いたコーティングは(1)基材上への溶液の滴下，(2)回転により生じた遠心力を利用した過剰な溶液の脱離，(3)溶液の蒸発という 3 つのプロセスを経て

いる。基材の表面が平面に近く、質量が小さい場合に適している。実際の産業の場においては、半導体ウェハ上へのフォトレジストの塗布や反射防止膜などに代表される光学フィルターの形成に使用されており、形状が円盤状の基材に均一薄膜を形成するのに特に適している。

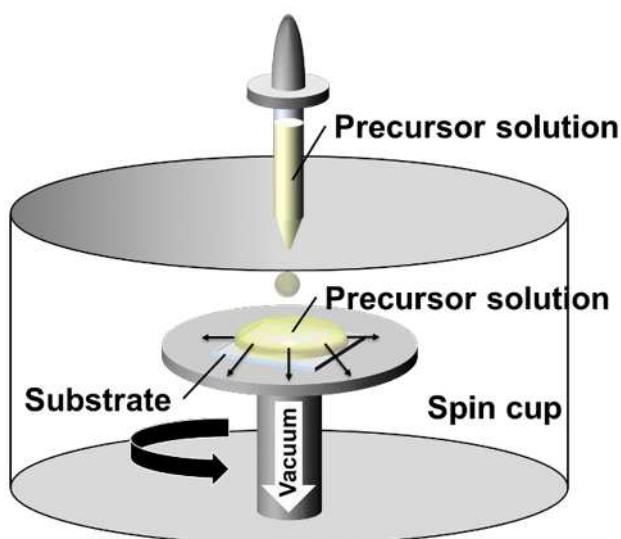


図 2.10 スピコート法の概略図。

2.4 測定手法

本節では、本研究に用いた酸化物半導体薄膜の表面観察，透過率評価，結晶性評価，組成分析，抵抗測定 of 各測定手法について述べる。

2.4.1 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM)

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) は走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) の 1 つの手法であり，探針と試料に作用する原子間力を検出し，探針と試料表面を微小な力で接触させ，探針が先端に取り付いたカンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離をフィードバック制御しながら水平に走査することで，表面形状を画像化する顕微鏡で

ある^[31]. カンチレバーの押し付け力（たわみ信号）は「光てこ方式」により検出され、半導体レーザをカンチレバー背面に照射し反射したレーザ光を光センサで検出する. 図 2.11 に AFM の測定構成図を示す.

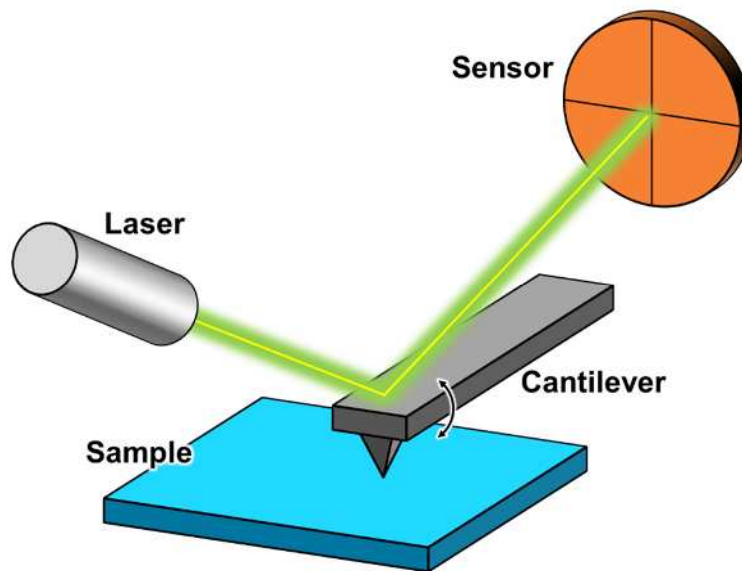


図 2.11 AFM の構成図.

2.4.2 透過率測定

透過率測定は、紫外・可視光・赤外光を試料に入射し透過した光を測定することで、試料の透過率と吸光度を求めることができる. 入射光の強度を I_0 , 透過光の強度を I とすると、透過率 T は式(2-13)で表すことができる.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2-13)$$

次に、Lambert law^[32,33]により、吸光度 α は式(2-14)で求めることができる.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (2-14)$$

ここで d は薄膜の膜厚を表す. 次に, Tauc プロット^[34]により, 光学バンドギャップ E_g は式(2-15)で求めることができる.

$$(ahv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (2 - 15)$$

ここで, h はプランク定数, ν は振動数, A は物質の屈折率の関数, n は試料の遷移の種類によって決まり, ZnO は直接遷移であるため $n=2$ で導出した. 最後に $h\nu - (ah\nu)^2$ のグラフ作成し, E_g は透過率が急激に減少したところ, すなわち $h\nu - (ah\nu)^2$ のグラフにおいて $(ah\nu)^2$ が急激に増加した箇所の接線を引き横軸との切片を E_g とし, バンドギャップを求めることができる.

2.4.3 X線回折法 (X-ray Diffraction: XRD)

X線回折法 (X-ray Diffraction: XRD) は, 規則的に並んだ結晶に特定の角度で X線を入射すると, 回折された X線が強め合うことがある^[35]. 図 2.12 に XRD の回折の模式図を示す. 格子間距離 d の結晶に対して入射角 θ で X線を入射すると, 第 1 面と第 2 面で回折された X線は $2 \times d \times \sin\theta$ の光路差が生じる. 回折された X線が強め合う条件は, 光路差が X線の波長 λ の整数倍になるときに起きるため, 式(2-16)で表すことができる.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2 - 16)$$

ここで, n は 1 以上の整数である. この式は, Bragg の回折条件と呼ばれる重要な式である^[36]. 物質はそれぞれに特有な規則性を持つ結晶をつくることから, XRD では化合物の種類を調べることができる. また, 試料に対して X線の入射角を 1° 以下で固定し, 検出器の角度だけを変化させる XRD を微小角入射 XRD (Grazing Incidence XRD: GI-XRD) と呼ぶ. GI-XRD は, XRD に比べると, X線が試料深く侵入しないため回折ピークは弱くなるが, 薄膜からの回折成分が増加

する．XRD は基板面に平行な結晶面からの回折が得られ単結晶膜に向いているが，GI-XRD は多結晶膜に向いている．

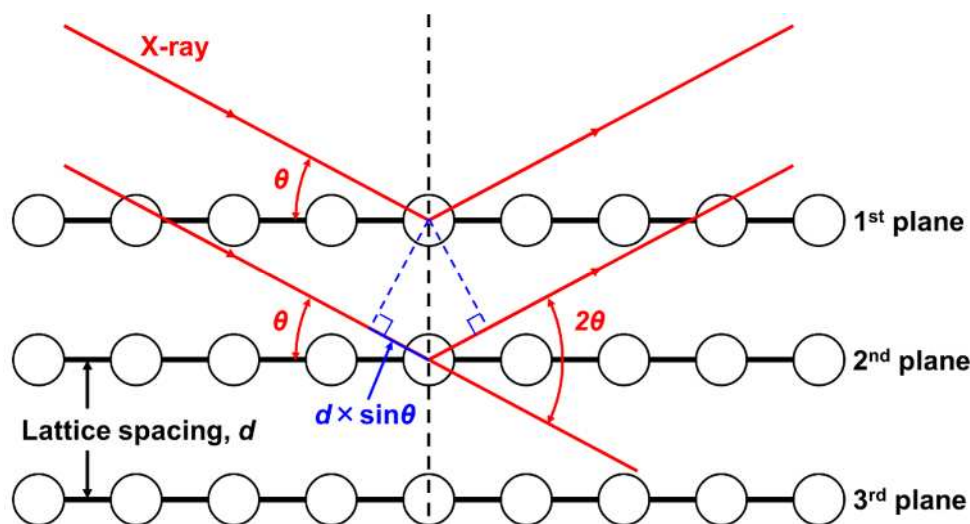


図 2.12 XRD 測定の様式図．

2.4.4 X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) は、原子の置かれている化学環境、すなわち、化学結合状態、配位子の分極状態および配位状態、電子の局在・非局在、さらには価電子の電子状態などの知見を得る手法として幅広く用いられている^[37]。図 2.13 に XPS の概要図を示す。XPS では、試料表面を X 線で励起して原子核に束縛された電子を真空準位に放出し、その放出された光電子の運動エネルギー (E_{kin}) を測定することで、原子中の各軌道に固有な電子の束縛エネルギー (E_{B}) を式(2-17)により求める。

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Phi \quad (2-17)$$

ここで、 $h\nu$ は励起 X 線のエネルギー、 Φ は装置に固有な仕事関数である。原子の存在する環境の違い、特に外殻の電荷密度の変化によって、内殻軌道の束縛エネルギーの値が変化することが知られている。この束縛エネルギーの変化は化

学シフトと呼ばれている。この化学シフトを検討することで、内殻電子と価電子の相互作用および固体中の場の力の定量的な解析が可能であり、固体表面の各原子の電荷や価電子の分極状態や軌道の混成状態などの化学結合状態の解析に広く応用できる。

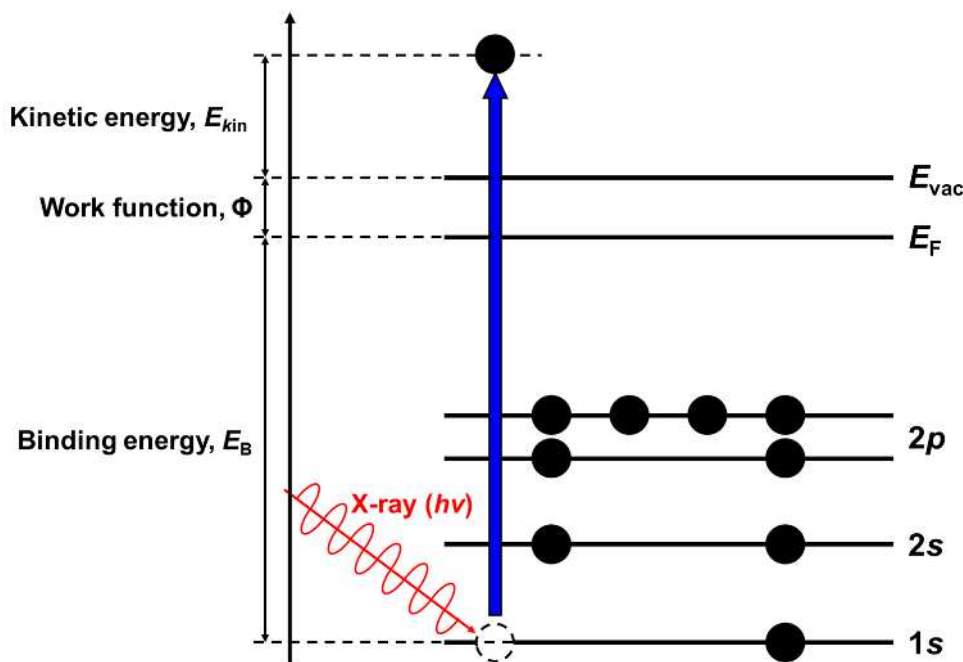


図 2.13 XPS 測定の様式図。

2.4.5 伝送長法 (Transfer length method: TLM)

伝送長 (Transfer length method: TLM) 法は、半導体薄膜のシート抵抗 (R_{sh}) と金属と半導体薄膜との間の接触抵抗 (R_C) を測定する際に用いられる測定法である。図 2.14 に TLM 法の概要図を示す。 R_{sh} は、単位面積当たりの抵抗値であり、表面抵抗率とも呼ばれる。 R_{sh} は薄膜の抵抗 R_S 、電極間距離 L と試料の幅 W を用いると式(2-18)で表すことができる。

$$R_{sh} = R_S \times \frac{W}{L} \quad (2-18)$$

また、電極を押さえて測定して得られた抵抗 R は式(2-19)で表される。

$$R = R_S + 2R_C = R_{sh} \frac{L}{W} + 2R_C \quad (2-19)$$

このことから、異なる電極間距離 L で 2 端子測定を行い、 R を測定し x 軸を L 、 y 軸を R としてプロットし近似直線を求めると、傾きが R_{sh}/W 、 y 軸との切片が $2R_C$ となり、 R_{sh} と R_C を求めることができる。

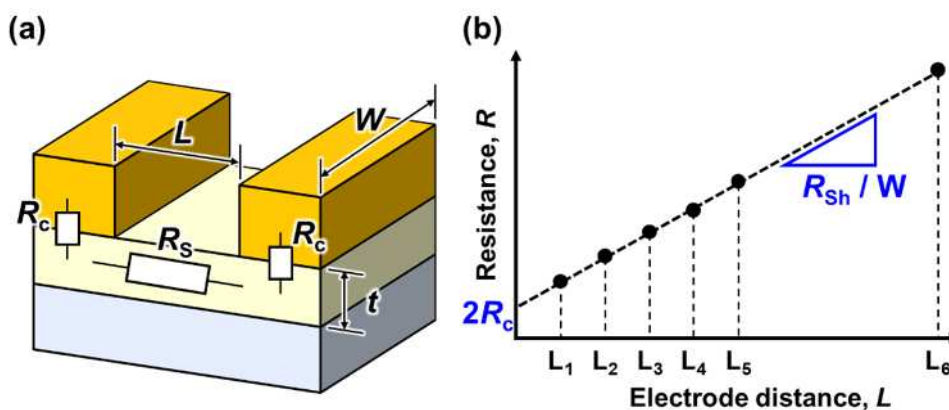


図 2.14 TLM 法の模式図：(a)試料の各抵抗，(b)TLM 法により得られる近似線。

第3章 溶液プロセスによる ZnO および Al 添加 ZnO (AZO) 薄膜の特性評価

3.1 はじめに

本章では、酸化物半導体である ZnO を用いて、溶液プロセスによる大面積・大量生産・低コスト化を目指した実験結果について述べる。ZnO の導電性を向上させるために In や Ga といった希少金属を使用せず、Al を添加した ZnO (AZO) を用いてその添加量が薄膜に与える影響や薄膜形成条件の最適化を行った。まず、溶液プロセスにおいて重要な前駆体溶液の条件からはじまり、スピコート法による ZnO および AZO 薄膜を形成し、Al の添加量と薄膜形成時の焼結雰囲気による影響を表面観察、結晶性評価、組成分析、電気特性から評価した。また、酸化物半導体を用いた新たなデバイス開発を目指し、基板の種類をガラス基板、Si 基板、a 面サファイア基板の3種類にして ZnO および AZO 薄膜を形成し、表面観察、結晶性評価、組成分析、電気特性を評価した。基板による薄膜への影響について詳しく評価したので、それらの結果も併せて述べる。

3.2 ZnO および AZO 薄膜形成と TFT の作製

本節では ZnO 系薄膜形成に使用する前駆体溶液の作製を行い、熱重量-示差熱分析 (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis: TG-DTA) を測定することで、乾燥温度・焼結温度の検討を行った結果とスピコート法による前駆体溶液の塗布、焼結を行う薄膜形成プロセスとその条件について述べる。また、得られた ZnO および AZO 薄膜をトップゲート型スペーサ構造の ZnO-TFT, AZO-TFT に作製する方法について述べる。

3.2.1 前駆体溶液の作製

ZnO 系前駆体溶液は、酢酸亜鉛二水和物 (富士フィルム和光純薬㈱, 267-00235) と 2-メトキシエタノール (富士フィルム和光純薬㈱, 055-01096) を母体材料と

して用いた。また、ガラス基板への濡れ性改善と溶液中での Zn の析出防止のための添加剤としてモノエタノールアミン(富士フィルム和光純薬株, 012-12455)と^[38], ZnO のドーパントとして導電性の改善のため Al を選択し^[39], その母体材料として塩化アルミニウム六水和物(富士フィルム和光純薬株, 014-01861)を用いた。溶質となる酢酸亜鉛二水和物と塩化アルミニウム六水和物のモル比が, それぞれ Zn/Al = 100/0~94/6 mol%となるように調整し, そこにモノエタノールアミンを添加し, 全体のモル濃度が 0.5 mol/L になるように, 溶媒として 2-メトキシエタノールを用いて希釈した。その後, 60 °C まで温度を上げ 3 時間攪拌することで Al の濃度が 0~6 mol% の透明な ZnO, AZO の前駆体溶液を作製した。表 3.1 に作製した ZnO 系前駆体溶液の条件を示す。

表 3.1 ZnO 系前駆体溶液の条件。

Material	Concentration	Molecular weight	Ratio
Zinc Acetate Dihydrate (CH ₃ COO) ₂ Zn · 2H ₂ O	0.5 mol/L	219.50 g/mol	Zn/Al =100/0 ~94/6 mol%
Aluminium(III) Chloride Hexahydrate AlCl ₃ · 6H ₂ O		241.43 g/mol	
2-Aminoethanol H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH		61.08 g/mol	
2-Methoxyethanol CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH			

今回のプロセスの焼結温度を決定するために, 熱重量 (Thermogravimetry: TG) -示差熱(Differential Thermal Analysis: DTA) 分析による前駆体溶液の反応過程の評価を行った。TG-DTA について簡単に説明する^[40]。図 3.1 に TG-DTA の反応モデルを示す。x 軸は温度を, y 軸は TG, DTA をそれぞれ示している。TG は, 試料温度を一定のプログラムに従って変化させながら, その試料の質量を温度の関数として測定し, 測定の前後の重量差 (減量率) を求めることで, 脱水, 分解,

酸化・還元などの化学変化や、昇華、蒸発、吸脱着などの質量変化を伴う物理変化の検出に利用される。DTA は、試料を加熱または冷却した際に起こる物理的変化や化学的变化に伴い試料内で発生する熱変化を基準物質との温度差として検出する手法であり、脱水・昇華、転移、融解、結晶化、磁気変態、酸化・吸着のような挙動が検出できる。

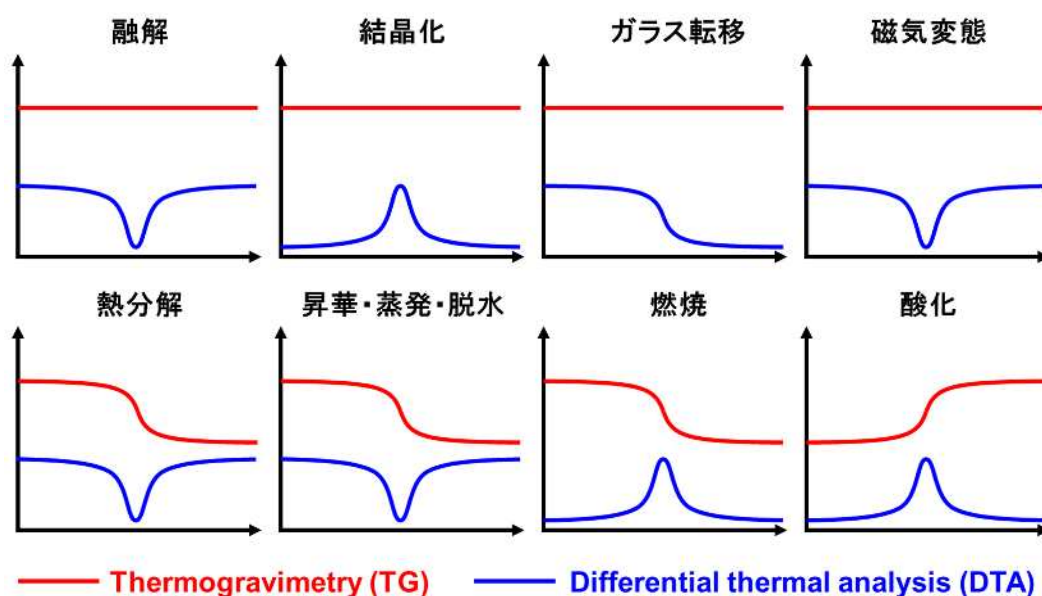


図 3.1 TG-DTA 反応モデル。

図 3.2 に作製した前駆体溶液を TG-DTA により評価した結果を示す。測定条件として、昇温レートは 10 °C/min で 1 時間かけて最高温度 600 °C まで昇温し、前駆体溶液の反応プロセスを評価した。この結果を前述した TG-DTA の反応モデルを参考に解析を行ったところ、100~150 °C、200~250 °C、400~450 °C の 3 点で TG の減少と DTA の吸熱、発熱ピークが得られた。100~150 °C にかけての TG の大きな減少と DTA の大きな吸熱ピークは有機溶媒の蒸発に由来するものと考えられる。200~250 °C にかけての TG の減少と DTA の吸熱ピークはカルボン酸の昇華、縮合反応に由来するものと考えられる。最後に、400 °C~450 °C での DTA の発熱ピークは ZnO の結晶化に由来するものと考えられる。

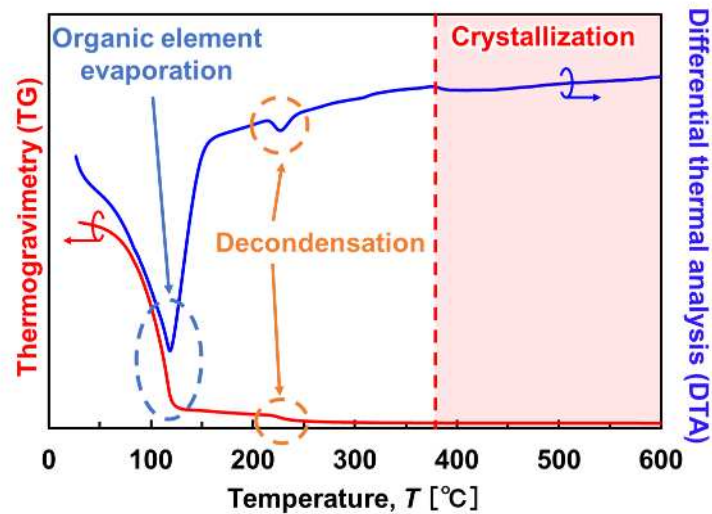


図 3.2 作製した ZnO 前駆体溶液の TG-DTA 測定結果.

TG-DTA の結果から、作製した前駆体溶液の反応過程を図 3.3 に示す^[41].

- (a) まず、酢酸亜鉛二水和物に 2-メトキシエタノールを加え溶解させる。
- (b) 母体材料が溶解することによりエステル結合 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO-Zn}$) する。
- (c) エステル結合した母体材料が加水分解反応を起こし、カルボン酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COOH}$) とアルコール (Zn-(OH)_2) に分離する。
- (d) さらに加熱することでアルコールが脱水縮合反応を起こし、水分子が脱離する。このような加水分解、脱水縮合といった反応を経ることによって酢酸亜鉛二水和物から ZnO を形成することが可能である。

これらの結果から、前駆体溶液の中間乾燥温度は 100 °C、240 °C の 2 段階に、焼結温度は 500 °C に固定した。

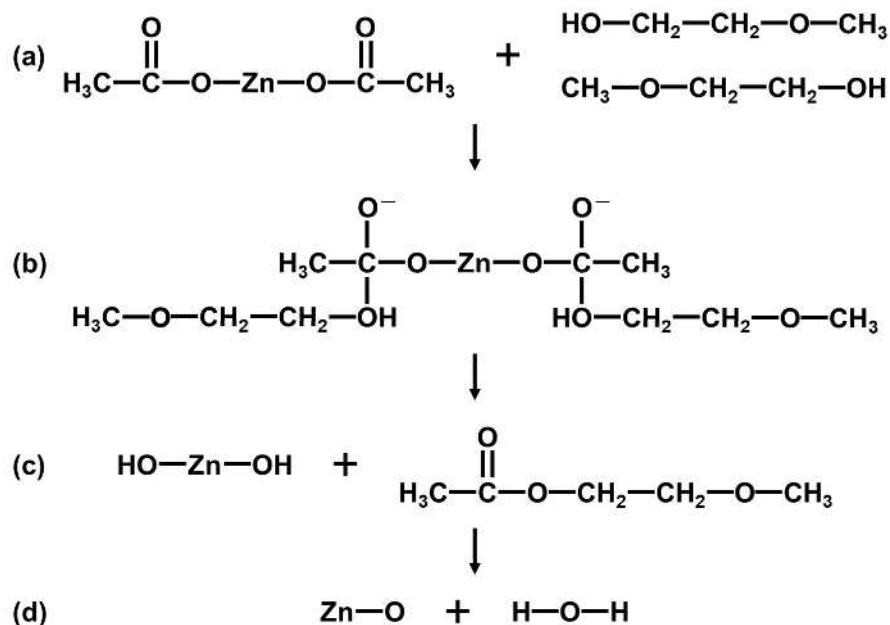


図 3.3 作製した ZnO 前駆体溶液の反応過程^[41].

3.2.2 薄膜形成プロセス

次に、スピコート法による ZnO ならびに AZO 薄膜の作製と成膜プロセスについて述べる。本研究では基板材料に EAGLE XG ガラス (Corning 社, 以下ガラス基板と表記する) を用いた。図 3.4 にプロセスの模式図を示す。まず, 10 mm 角のガラス基板をトルエン, アセトン, イソプロパノールの順に各 3 分間, 超音波洗浄機を用いて有機洗浄を行った。次に, 基板の上に作製した前駆体溶液を滴下し, スピコータ (MIKASA 社, 1H-DX2) を用いて 500 rpm で 5 秒間回転させ 2,500 rpm で 20 秒間回転させ, ホットプレートを用いて 100 °C で 1 分間, 240 °C で 9 分間乾燥を行った。この基板への前駆体溶液の滴下から乾燥までを 1, 2 回繰り返す。最後に焼結炉を用いて 500 °C で 2 時間焼結し薄膜を作製した。このとき, 焼結雰囲気として N₂ および O₂ 雰囲気状態の 2 種類の状態でそれぞれ行った。

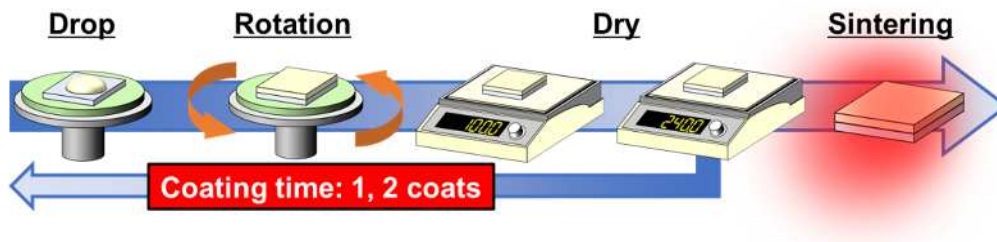


図 3.4 スピンコート法の模式図.

3.2.3 TFT 作製プロセス

本項では、スピンコート法で成膜した ZnO および AZO 薄膜をトップゲート型スペーサ構造の ZnO-TFT, AZO-TFT に作製する方法について述べる。

(1) 素子分離 (アイソレーション)

作製した薄膜を有機洗浄し、基板にフォトレジスト (Dow chemical 社, Microposit S1813) を滴下し、スピンコータで 2,000 rpm で 5 秒間回転させた後、5,000 rpm で 30 秒間回転させ塗布し、100 °C に設定した恒温槽内で 30 分間乾燥を行う。乾燥後はマスクアライナ (MIKASA 社, MA-20), フォトマスクを用いてフォトレジストを塗布した薄膜サンプルにアライメントし、6.5 秒間紫外線露光を行った後、現像液 (Dow chemical 社, MF-319) を用いて現像を 1 分 20 秒間行った。現像後、純水でリンスし、純水を除去するために 100 °C に設定した恒温槽内でポストバークを行った。次に、リン酸 (富士フィルム和光純薬株, 167-02161), 過酸化水素水 (富士フィルム和光純薬株, 084-07441), 純水を 1:1:100 で混合したエッチング溶液を用いてウェットエッチングを行い、不要な箇所の ZnO, AZO をすべて溶解させた。最後に、アセトン→アセトン→イソプロパノールの順にそれぞれ 3 分間超音波洗浄を行い、フォトレジストを除去した。

(2) オーミック電極 (ソース・ドレイン) の形成

手順(1)と同様にフォトレジストの塗布・乾燥を行った。次にマスクアライナとフォトマスクを用いてオーミック電極のマスクパターンを薄膜サンプルにアライメントし、紫外線露光を 6.5 秒間行った。その後、リフトオフを容易にするためトルエンに 10 分間含浸した。これはトルエンに含浸することにより露光部

分のフォトリソの高分子結合が切れ、レジストの表面は現像されにくくなる現象を利用するためであり、現像後にレジストの断面形状がテラス状になり、リフトオフが容易になる仕組みである^[42]。含浸後、同条件で現像、ポストバークを行い、電子線 (Electron Beam: EB) 蒸着法、抵抗加熱 (Resistance Heating: RH) 蒸着法により Ti/Au を 50/50 nm 蒸着した。蒸着後、アセトンに含浸し、超音波洗浄機を用いて 1 分間程度、不要箇所のリフトオフを行った。リフトオフ後、アセトン→アセトン→イソプロパノールの順にそれぞれ 3 分間超音波洗浄を行い、基板に付着している不要なフォトリソを除去した。

(3) ゲート絶縁膜，ゲート電極の形成

手順(1)と同様にフォトリソの塗布・乾燥を行った。次に手順(2)と同様にゲート電極のパターニングを行い、EB 蒸着法、RH 蒸着法により、ゲート絶縁膜として HfO_2 を 70 nm、ゲート電極として Ti/Au を 20/100 nm 蒸着した。その後リフトオフを行い、サンプルを洗浄した。

図 3.5 にトップゲート型 TFT の作製フローを、図 3.6 に作製した ZnO-TFT および AZO-TFT の構造図を示す。ゲート長 (L_G) が $2 \mu\text{m}$ 、スペーサ長 (L_S) が $2 \mu\text{m}$ 、チャンネル幅 (W) が $50 \mu\text{m}$ の試料を測定した。

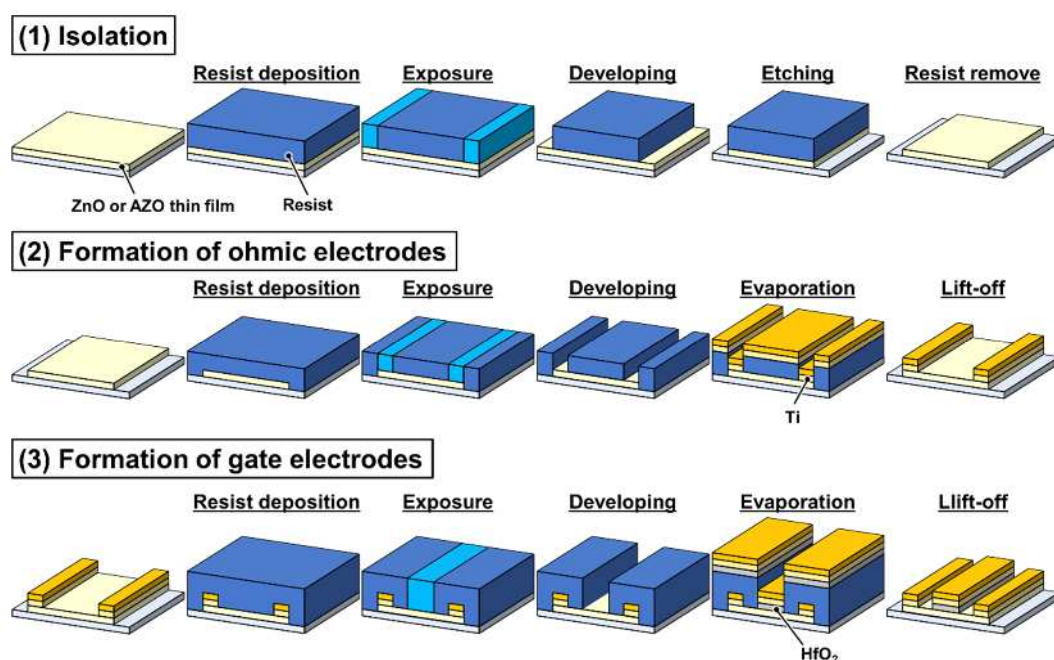


図 3.5 トップゲート型 TFT の作製フロー。

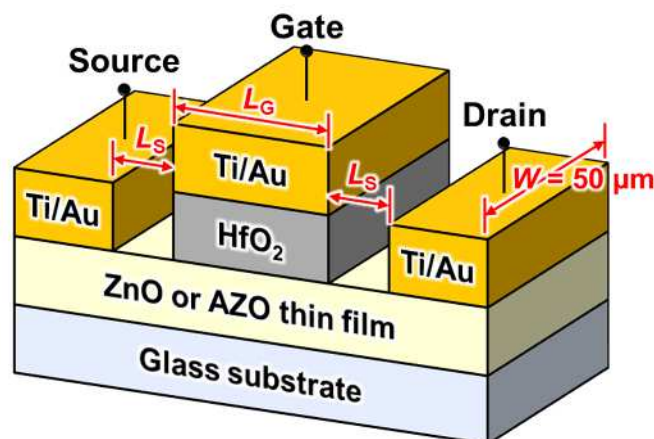


図 3.6 作製した ZnO-TFT および AZO-TFT の試料構造.

3.3 ZnO および AZO 薄膜の構造解析

本節では，作製した ZnO および AZO 薄膜の構造解析と電気特性を評価したので，それらの結果について述べる．構造解析には，膜厚測定，AFM による表面観察，GI-XRD 法による結晶性評価，XPS 法による各分子の結合状態の評価，また，電気特性には TLM 法によるシート抵抗の評価，TFT の伝達特性の評価を行った．

3.3.1 膜厚測定

まず，作製した ZnO および AZO 薄膜の膜厚を測定した．図 3.7 に ZnO および AZO 薄膜の膜厚測定の結果を示す．図 3.7 から，1 回塗りでは 40~65 nm，2 回塗りでは 60~100 nm の膜厚が得られ，Al の添加量を増加させると膜厚が増加する傾向を示した．焼結雰囲気による膜厚の差異はないことが分かった．Al 添加量により膜厚が増加した要因として，それぞれの前駆体溶液とガラス基板との濡れ性が挙げられる．濡れ性は固体表面に対する液体の親和性を表しており，濡れ広がり均一性に大きく影響している．作製した前駆体溶液の材料の一つである酢酸亜鉛二水和物には，疎水基であるメチル基 (-CH₃) が含まれている．Al 添加量の多い AZO 前駆体溶液では含有している酢酸亜鉛二水和物の分量が

少なくなり疎水基であるメチル基も減少するため、わずかに濡れ性が向上し膜厚が増加したと考えられる。

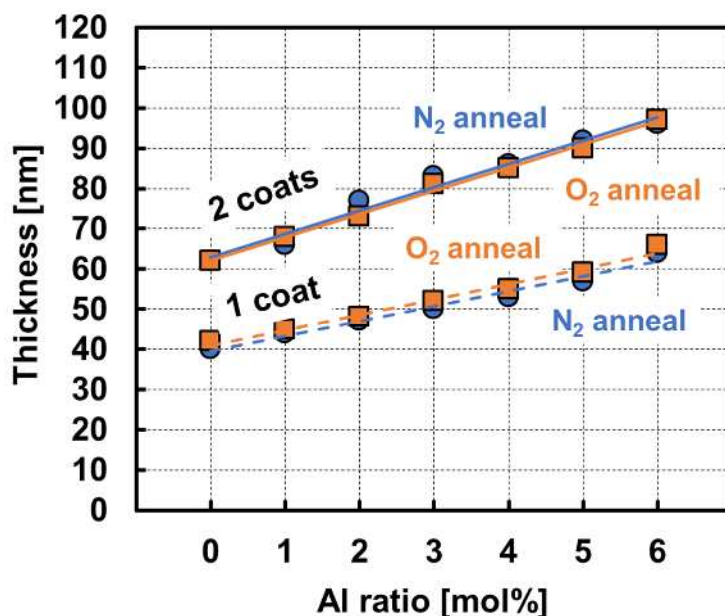


図 3.7 作製した ZnO および AZO 薄膜の膜厚測定結果.

3.3.2 AFM 観察

次に、作製した ZnO および AZO 薄膜表面の AFM 観察を行った。図 3.8 に ZnO および AZO 薄膜の AFM 観察の結果を示す。Al を添加すると二乗平均面粗さ (RMS) は徐々に増加し、成膜回数、焼結雰囲気によらず 4 mol% 添加した AZO 薄膜が最も粗くなった。また、焼結雰囲気による表面モフォロジーや RMS の差異はほとんど見られなかった。いずれも RMS が 5 nm 以下と比較的平坦な膜が得られた。

3.3.3 透過率測定

次に、作製した ZnO および AZO 薄膜の透過率を測定した。図 3.9 に N₂ 雰囲気焼結した ZnO および AZO 薄膜の透過率測定の結果と Tauc プロットから求め

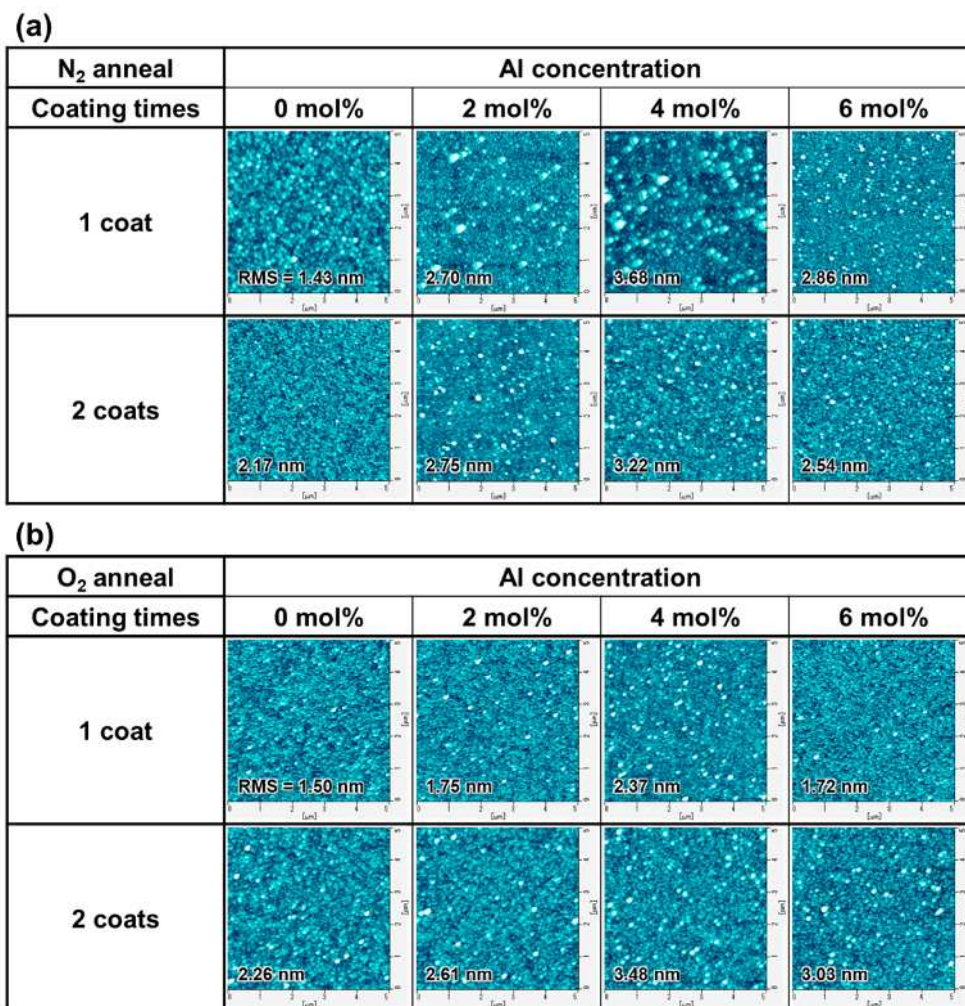


図 3.8 異なる雰囲気焼結した ZnO および AZO 薄膜の AFM 観察結果 : (a)N₂ 雰囲気, (b)O₂ 雰囲気.

た $h\nu-(ah\nu)^2$ のグラフを, 表 3.2 に Tauc プロットから求めた各試料の E_g を示す. 図 3.10 に O₂ 雰囲気焼結した ZnO および AZO 薄膜の透過率測定の結果と Tauc プロットから求めた $h\nu-(ah\nu)^2$ のグラフを, 表 3.3 に Tauc プロットから求めた各試料の E_g を示す. いずれも可視光領域である 380 nm~780 nm の範囲では 90% の透過率を有していることが分かった. また, Al の添加量が増加すると, 吸収端の位置が紫外波長域にシフトしていることが確認された. E_g を見積もったところ, Al 添加率を増加すると E_g が徐々に増加することが分かった.

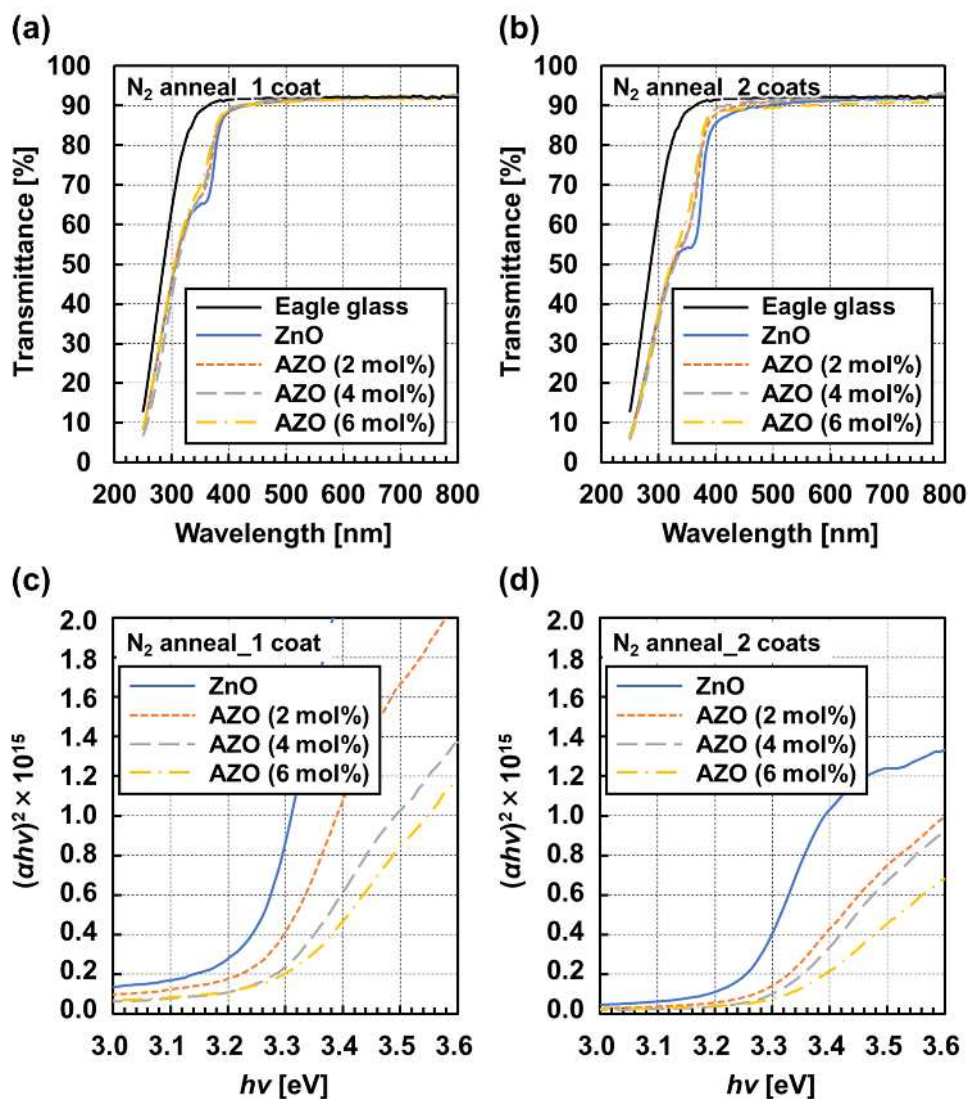


図 3.9 N₂ 雰囲気中で焼結した成膜回数の異なる ZnO および AZO 薄膜の透過率測定結果と Tauc プロット：(a)透過率_1 回塗り，(b)透過率_2 回塗り，(c)Tauc プロット_1 回塗り，(d)Tauc プロット_2 回塗り。

表 3.2 N₂ 雰囲気中で焼結した ZnO および AZO 薄膜の光学バンドギャップ。

Coating time	Al concentration			
	0 mol%	2 mol%	4 mol%	6 mol%
1 coat	3.23 eV	3.25 eV	3.26 eV	3.29 eV
2 coats	3.24 eV	3.27 eV	3.30 eV	3.32 eV

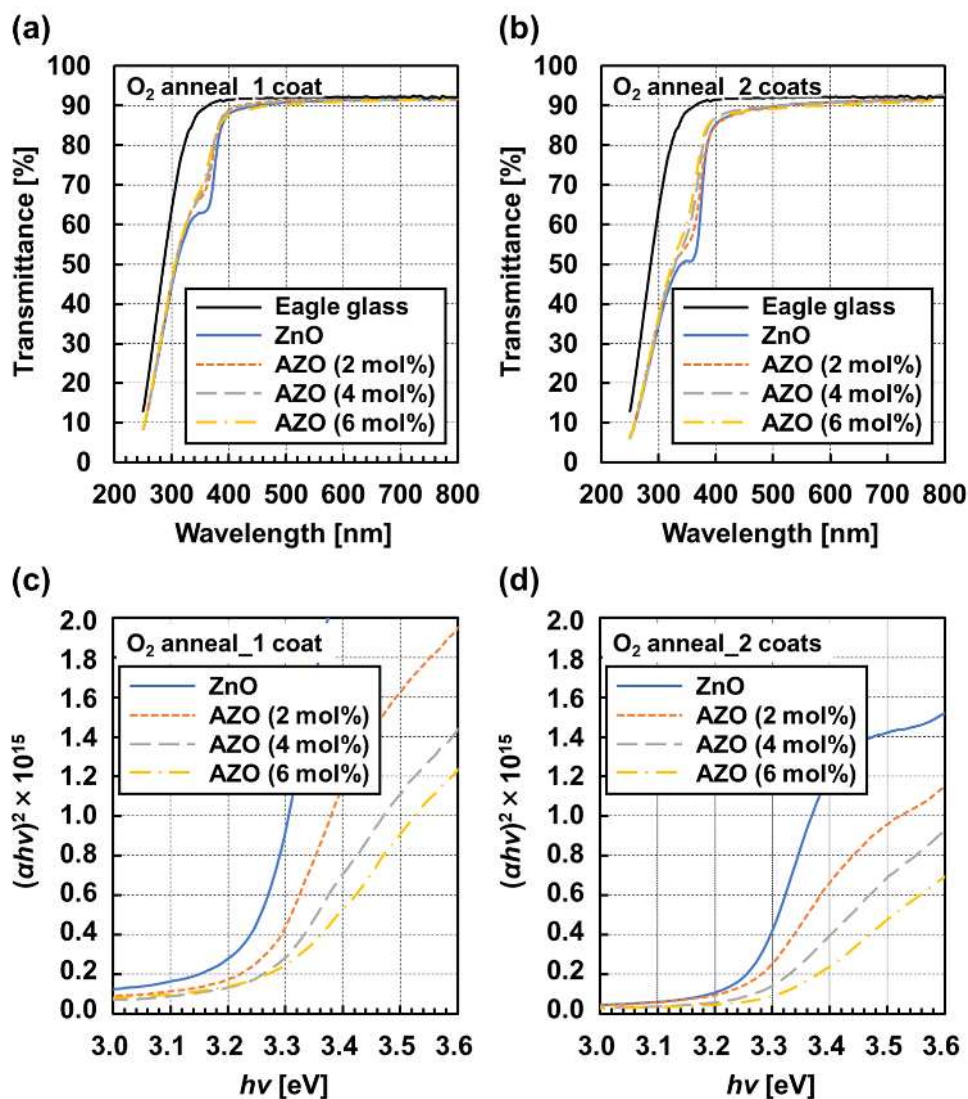


図 3.10 O₂ 雰囲気中で焼結した成膜回数の異なる ZnO および AZO 薄膜の透過率測定結果と Tauc プロット：(a)透過率_1 回塗り，(b)透過率_2 回塗り，(c)Tauc プロット_1 回塗り，(d)Tauc プロット_2 回塗り。

表 3.3 O₂ 雰囲気中で焼結した ZnO および AZO 薄膜の光学バンドギャップ。

Coating time	Al concentration			
	0 mol%	2 mol%	4 mol%	6 mol%
1 coat	3.24 eV	3.24 eV	3.24 eV	3.27 eV
2 coats	3.24 eV	3.24 eV	3.26 eV	3.29 eV

3.3.4 XRD 測定

次に、GI-XRD 測定により作製した ZnO および AZO 薄膜の結晶性の評価を行った。図 3.11 に N₂ 雰囲気および O₂ 雰囲気で焼結した ZnO および AZO 薄膜の XRD 測定結果を示す。すべての薄膜から ZnO(100), (002), (101)面を主とした回折ピークが観測され、作製した ZnO, AZO 薄膜は多結晶の薄膜であることが分かった。また、ZnO 薄膜が最もピーク強度が大きく、Al 添加率が増加するとピーク強度が弱くなり、添加量が多いほどアモルファス化する傾向が見られた。

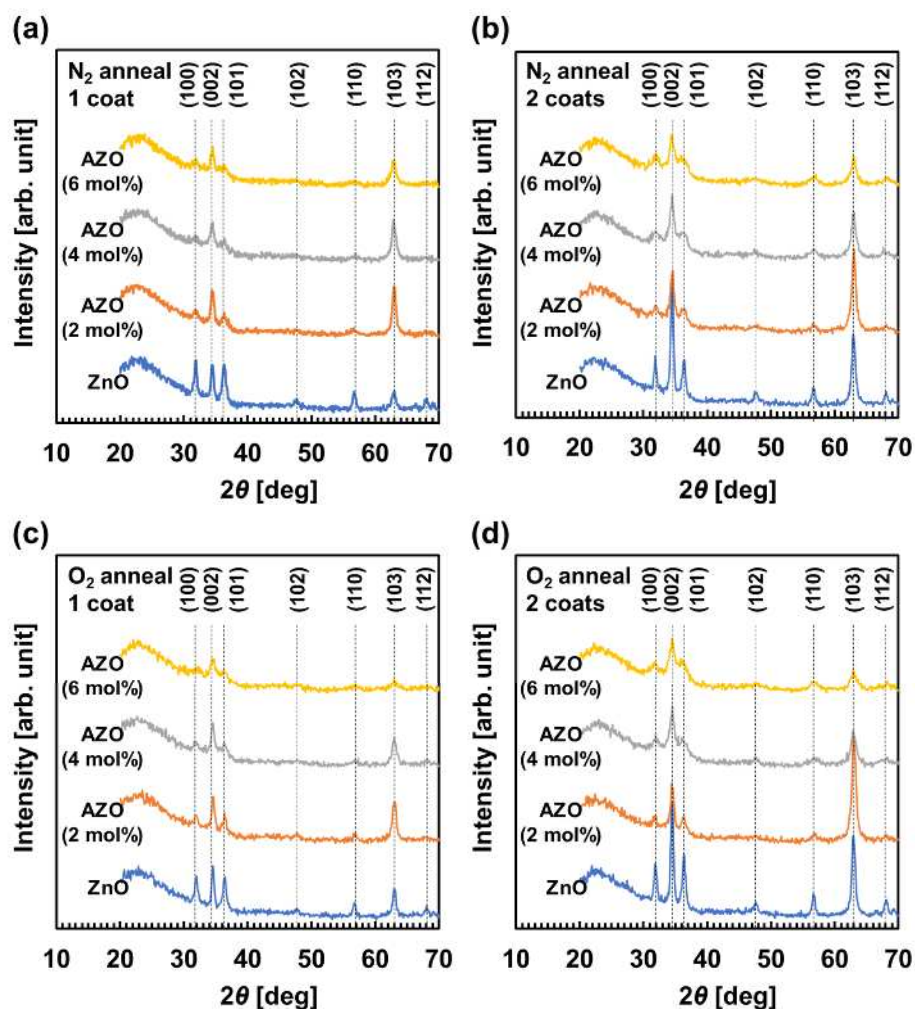


図 3.11 異なる雰囲気と成膜回数で焼結した ZnO および AZO 薄膜の GI-XRD 測定結果：(a)N₂ 雰囲気_1 回塗り，(b)N₂ 雰囲気_2 回塗り，(c)O₂ 雰囲気_1 回塗り，(d)O₂ 雰囲気_2 回塗り。

これは、取り込まれた Al^{3+} イオンは Zn^{2+} イオンよりも小さく、 ZnO 格子内で Al^{3+} イオンが Zn^{2+} に置き換わると、 ZnO の結晶格子が崩れたためアモルファス化したと考えられる^[43, 44].

3.3.5 XPS 測定

次に、XPS を用いて作製した ZnO および AZO 薄膜表面の化学結合状態を評価した。図 3.12 に N_2 雰囲気および O_2 雰囲気で焼結した AZO (2, 6 mol%) 薄膜の O 1s 軌道の XPS 測定結果を示す。それぞれのサンプルから得られた O 1s のスペクトルを、 CO や水分子の吸着などによる OH 起因の表面汚染 (OH : 533.4 eV), AZO 薄膜中の酸素欠陥 (O_v : 532.2 eV), 金属 (Zn^{2+}) と O^{2-} との結合 (M-O : 531.6 eV) の 3 つが存在する^[45]と仮定し、スペクトル分解を行った。 AZO (2 mol%) 薄膜では、焼結雰囲気によらず OH のピーク強度は変わらないため、表面の汚染レベルは同等程度であると分かる。しかし、中央に位置する O_v のピークは O_2 焼結に比べて、 N_2 焼結では大きく減衰していた。これは薄膜表面における O_v が焼結雰囲気に大きく影響されることを示しており、酸素の脱離による酸素欠損に由来するものと考えられる^[45]。次に AZO (6 mol%) 薄膜では AZO (2 mol%) 薄膜と同様に、表面における汚染レベルはほとんど同じと予想される。しかし、 AZO (2 mol%) 薄膜と比べて AZO (6 mol%) 薄膜は M-O のピークが低くなっている。これは金属 (Zn) と酸素 (O) の結合状態が弱いことを示しており、薄膜の表面情報しか得られていないため断定はできないが、薄膜のアモルファス化が予想できる。この結果は XRD による構造解析を支持する結果となっており、先の結果でも Al を過剰添加するにつれアモルファス化が観察できた。

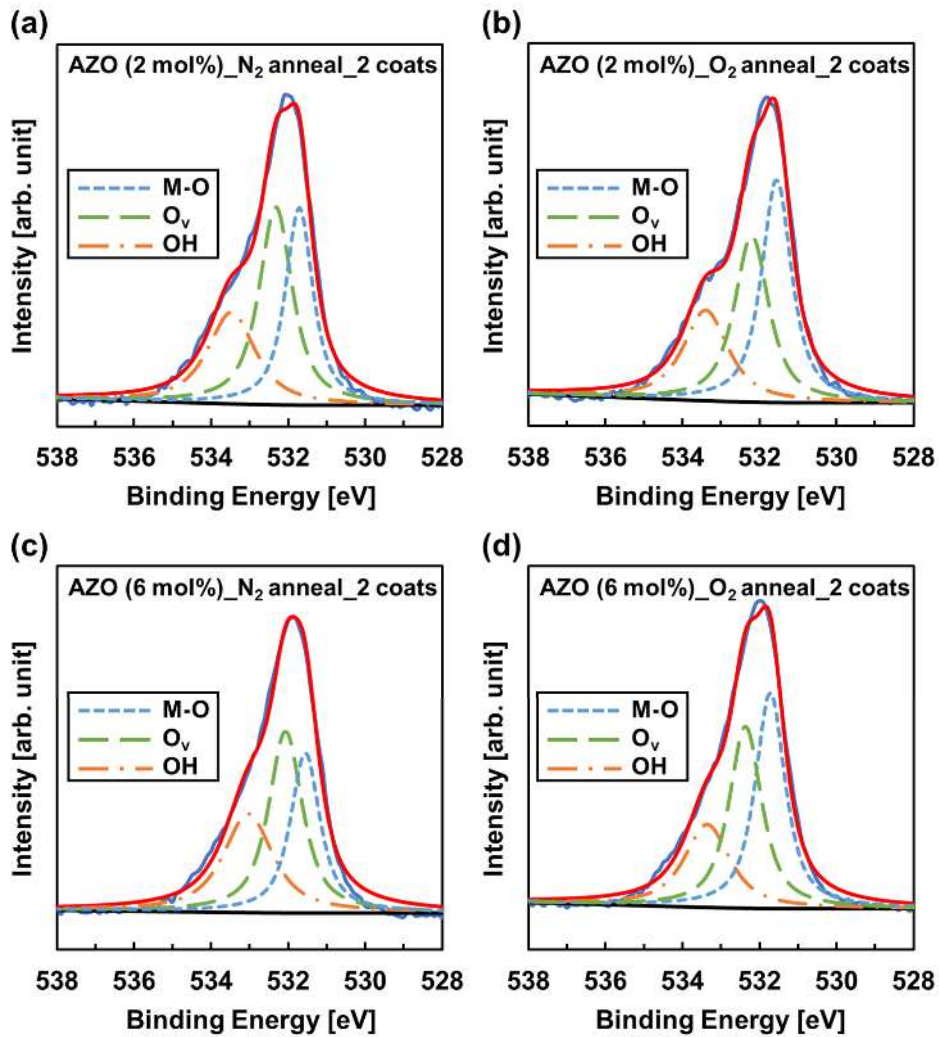


図 3.12 異なる雰囲気焼結した AZO (2, 6 mol%) 薄膜の XPS 測定結果 : (a)AZO (2 mol%)_N₂ 雰囲気, (b)AZO (2 mol%)_O₂ 雰囲気, (c)AZO (6 mol%)_N₂ 雰囲気, (d)AZO (6 mol%)_O₂ 雰囲気.

3.3.6 シート抵抗測定

次に、TLM 法により作製した ZnO および AZO 薄膜のシート抵抗 (R_{sh}) の評価を行った。図 3.13 に N₂ 雰囲気および O₂ 雰囲気焼結した ZnO および AZO 薄膜の R_{sh} の結果を示す。いずれの焼結雰囲気においても R_{sh} は Al の添加量が 2 mol% の AZO 薄膜が最も小さく、N₂ 雰囲気のもので $R_{sh} = 282 \text{ k}\Omega/\text{sq.}$ の値を示し、Al のわずかな添加量の制御と焼結雰囲気により約 5 桁の R_{sh} を変動させる

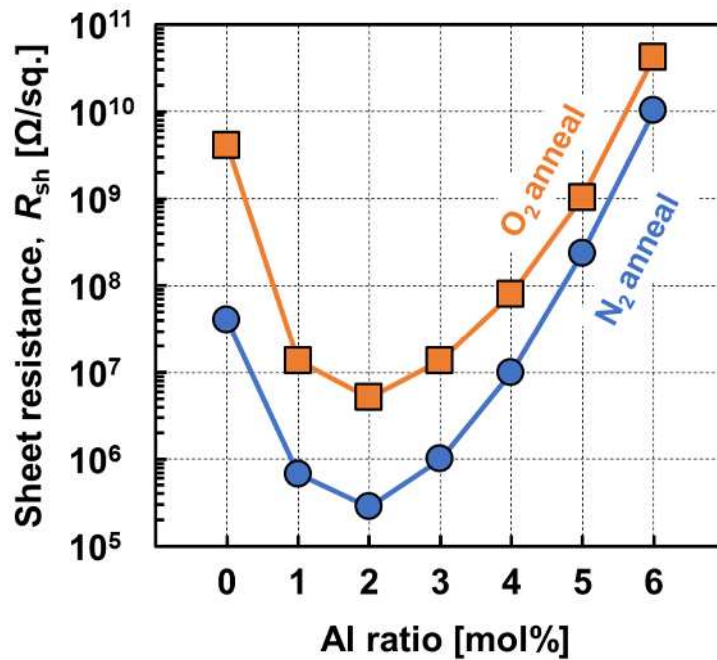


図 3.13 作製した N₂ 雰囲気および O₂ 雰囲気で焼結した ZnO および AZO 薄膜のシート抵抗測定結果.

ことができるということが分った. Al 添加量が 2 mol% の AZO 薄膜の R_{sh} が最も低くなった要因として, 薄膜を形成した際に ZnO 中の Al が Zn に置換し, Al の価電子が放出され自由電子となることでキャリア密度が増加, R_{sh} の減少につながったと考えられる^[39, 46]. また, N₂ 雰囲気と O₂ 雰囲気焼結した ZnO 薄膜の R_{sh} の差が約 2 桁あったが, AZO (6 mol%) 薄膜では 1 桁未満にまで縮まっていく傾向が見られた. XPS 測定の結果と併せて考えると, ZnO は酸素の脱離による酸素欠陥に由来して約 2 桁の R_{sh} の差が生まれ, 過剰に Al を添加すると AZO 薄膜中に Al₂O₃ などの酸化物が生成されている可能性があり, 焼結雰囲気による影響が少なくなり R_{sh} の差が縮まったと考えられる.

3.3.7 TFT の電気特性

ここでは, 作製した ZnO-TFT および AZO-TFT の TFT 特性評価について述べる. 図 3.14 に N₂ 雰囲気焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT の伝達特性の結果を, 図 3.15 に O₂ 雰囲気焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT の伝達特性の結果

を示す. いずれの TFT も $L_G = 2 \mu\text{m}$, $L_S = 2 \mu\text{m}$, $W = 50 \mu\text{m}$ の素子を用いて測定を行い, V_{DS} は 10 V 一定に印加した. また, 表 3.4 に N_2 雰囲気, 表 3.5 に O_2 雰囲気で焼結した TFT の g_m , On/Off 比, V_{th} , $S.S.$, μ_{FE} をまとめたものを示す. いずれ焼結雰囲気においても 2 mol% の AZO-TFT で最も高い 3.04×10^8 の On/Off 比が得られ, N_2 雰囲気で焼結した AZO-TFT はディスプレイの駆動用素子の TFT に求められる On/Off 比である 10^6 以上の値を得ることができた. O_2 雰囲気に比べ N_2 雰囲気で焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT の On 電流が多く流れた要因は, XPS 測定の結果から N_2 雰囲気で焼結した ZnO および AZO 薄膜中の酸素欠陥が多く, 電子濃度が濃くなったことが要因として挙げられる. また, 焼結雰囲気においてヒステリシス (ΔV_H) に顕著な差が表れた. ヒステリシスは, ゲート電圧を負バイアスから正バイアスに印加した時の閾値電圧を V_{thf} , 正バイアスから負バイアスに印加した時の閾値電圧を V_{thr} として算出し, その差がヒステリシス $\Delta V_H = |V_{thf} - V_{thr}|$ であり, 小さいほど特性が良いとされる. N_2 雰囲気に比べ O_2 雰囲気で焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT のヒステリシスが 1 桁ほど減少した. ヒステリシスは, ゲート絶縁膜/チャネル界面に存在する界面準位に関するパラメータとして挙げられる. 一般的に連続した物質の境目である半導体チャネルと絶縁膜の界面には多数の欠陥が存在し, そして TFT のチャネル内, 及び絶縁膜界面に存在する欠陥は, 本来電子が存在出来ないバンドギャップ内にも様々なキャリアトラップ準位を形成すると考えられている. これはゲート絶縁膜/チャネル界面へのキャリアトラップが原因とされる. N_2 雰囲気に比べ O_2 雰囲気焼結すると膜中の酸素欠陥が少なく, ゲート絶縁膜/チャネル界面の欠陥が少なくなることからキャリアトラップがほとんどなくヒステリシスが小さくなったと考えられる.

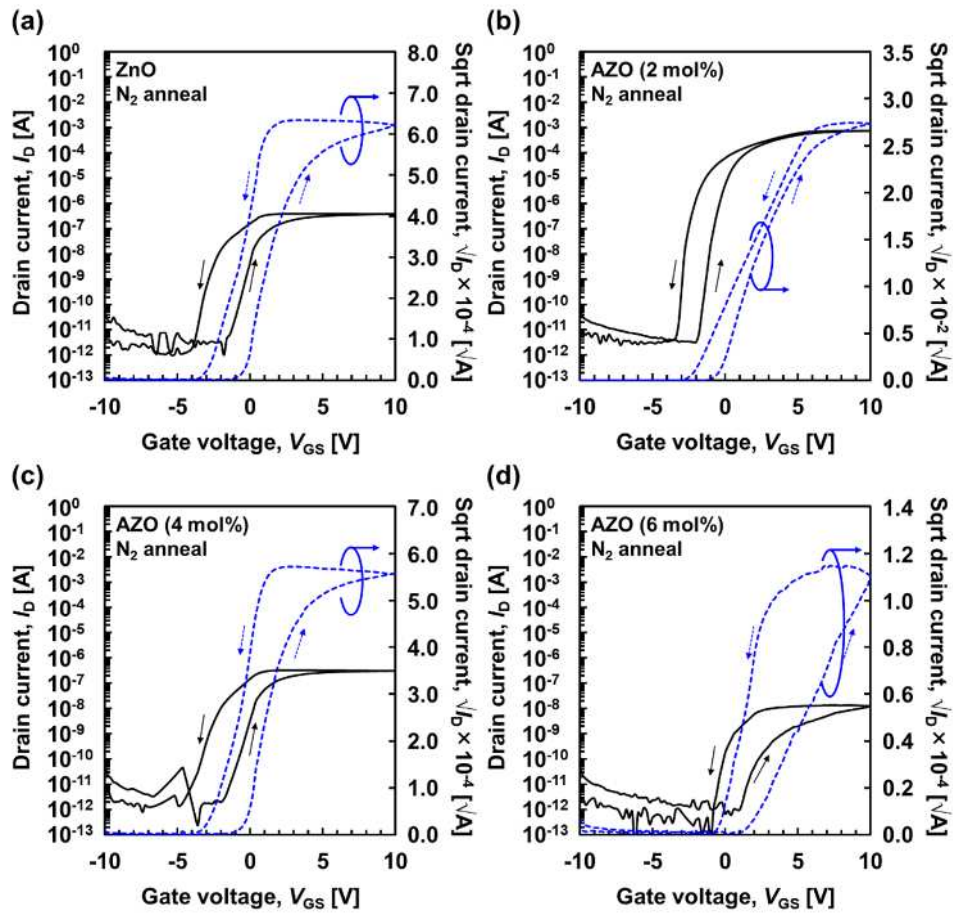


図 3.14 N₂雰囲気中で焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT の伝達特性結果:(a)ZnO, (b)AZO (2 mol%), (c)AZO (4 mol%), (d)AZO (6 mol%).

表 3.4 N₂ 雰囲気中で焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT の各パラメータ.

Parameter	Al concentration			
	0 mol%	2 mol%	4 mol%	6 mol%
g_m [S]	1.06×10^{-7}	1.54×10^{-4}	1.20×10^{-7}	7.89×10^{-9}
<i>On/Off</i> ratio	4.11×10^5	3.04×10^8	7.60×10^5	4.40×10^5
V_{th} [V]	-0.42	-0.78	-0.49	1.61
ΔV_H [V]	2.50	1.23	2.35	1.96
<i>S.S.</i> [V/dec.]	0.49	0.32	0.54	0.73
μ_{FE} [cm ² /Vs]	2.58×10^{-2}	9.51×10^0	2.72×10^{-2}	2.11×10^{-4}

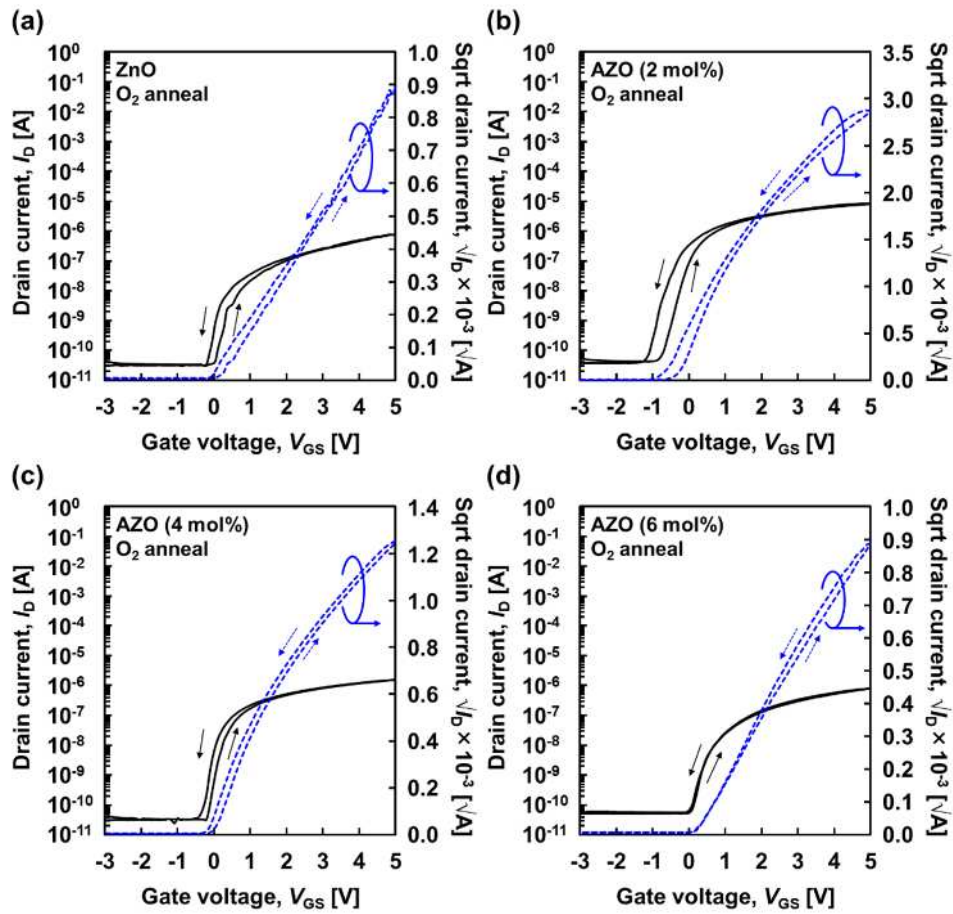


図 3.15 O₂ 雰囲気中で焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT の伝達特性結果: (a)ZnO, (b)AZO (2 mol%), (c)AZO (4 mol%), (d)AZO (6 mol%).

表 3.5 O₂ 雰囲気中で焼結した ZnO-TFT および AZO-TFT の各パラメータ.

Parameter	Al concentration			
	0 mol%	2 mol%	4 mol%	6 mol%
g_m [S]	4.49×10^{-7}	4.05×10^{-6}	6.53×10^{-7}	2.35×10^{-7}
<i>On/Off</i> ratio	2.61×10^4	2.18×10^5	6.37×10^4	1.57×10^4
V_{th} [V]	0.12	-0.27	0.09	0.44
ΔV_H [V]	0.31	0.45	0.18	0.08
<i>S.S.</i> [V/dec.]	0.31	0.19	0.15	0.21
μ_{FE} [cm ² /Vs]	7.93×10^{-2}	4.70×10^{-1}	9.75×10^{-2}	1.87×10^{-2}

3.4 ガラス基板以外の ZnO 系薄膜の研究動向

本節では、まずガラス基板から Si 基板，サファイア基板についても実験を行った理由について述べる．Si ウェハは現在のあらゆる電子製品に搭載されている半導体製品の製造に欠かせない材料である．その応用分野は広く III 族元素や V 族元素の不純物添加により導電性を持たせることもできるため，バックゲート型の FET など基板に用いられることもある．2017 年に東京大学の高木らは図 3.16 (a) のような構造の極めて小さな電圧制御で動作可能な量子トンネル電界効果トランジスタ (Tunnel Field Effect Transistor: TFET) を開発した^[47]．開発したトランジスタは従来の半分以下の低い電圧で動作する他，極めて小さな待機時消費電力を実現し，図 3.16 (b) の伝達特性から 8 桁を超える *On/Off* 比を持ち基板の種類によって使用する条件に応じ選択することができる．この TFET は基板に p 型 Si を使用しており，半導体中のエネルギー障壁をトンネリングする電流を，ゲート電極の電圧によって制御しスイッチングを行う素子である．ただ，これまで TFET は，オン状態とオフ状態とで十分な電流比を取ることが難しいといった課題を抱えていた．また材料としても，これまでは InGaAs や GaSb などの III-V 化合物半導体や，分子吸着を利用した MoS₂ や WSe₂ などが用いられ，既存の半導体技術への組み込みや大規模集積化が難しく実用化の面で大きな課題があった．開発したトンネル FET は，酸化物半導体材料と IV 族半導体材料を

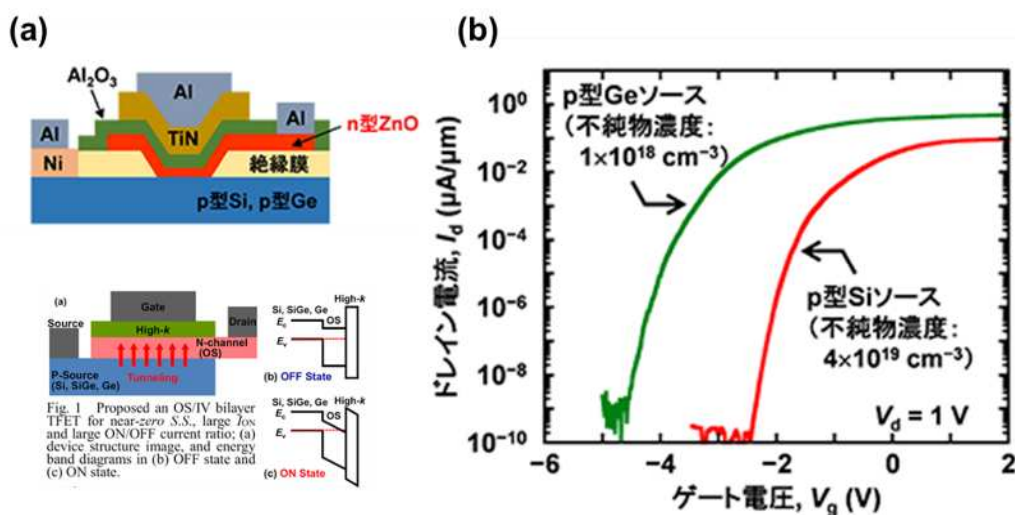


図 3.16 トンネル電荷効果トランジスタの (a)試料構造と (b)伝達特性.

積層した構造であり，酸化物半導体は第 2 章で述べたような材料や本研究で使用している ZnO があり，Si や Ge などの IV 族半導体材料は大規模集積回路の基板材料でありそれぞれ実用化実績のある材料となっている．高木らが開発した TFET の ZnO 層は PLD 法で成長させたものであり，本研究において用いた溶液プロセスにすることで低コストかつ大面積加工も可能にできることから，将来的には低消費電力駆動素子の開発のため Si 基板を選択した．

一方，サファイア基板はその優れた機械的・熱的特性，化学的安定性，光透過性等の特徴を生かし一部の用途には使われていた．しかし，高価で大量生産が出来ないという理由から飛躍的な普及には至っていなかった．それは，大量に採用される用途自体もなかったため，生産性と結晶品質を共に満足させる結晶育成技術や加工技術の開発が求められなかったことも背景にある．しかし，近年の技術の進歩により，安価でかつ安定量産を実現することが出来るようになってからは，単結晶サファイアは広く工業材料として普及するようになった．中でも青色・白色 LED を製造するための GaN を成長させる基板や液晶プロジェクタの輝度向上に欠かせない偏光子保持基板として大量に使用されるようになったことが大きな転機となり量産技術確立に拍車が掛かったことが大きい．最近では，シリコン・オン・サファイア (Silicon on Sapphire: SOS) 基板を利用した高速かつ高周波駆動するデバイス用途としても採用され始めており，今後さらに大規模な CMOS 回路を構成したデバイスにも採用されることが期待されている^[48]．サファイアは自然界に存在する Al と O からなる酸化アルミニウムのコランダム構造を持つ結晶体であり，基板としては a 面， c 面， r 面が存在する．今回は a 面サファイア基板を使用した．我々の使用する ZnO とサファイア基板との物性定数から，両者の結晶構造と熱膨張係数が近いこと，従来から c 面サファイアを基板として c 軸配向の ZnO 成長が試みられてきたが， a 軸の長さが両者の間で約 32%異なるために面方向での格子整合性が悪く，面内で回転ドメインが生成され易いという問題があった^[49]．2000 年に P. Fons らが分子線エピタキシー法で ZnO と a 面サファイア基板の間で ZnO[1120]//Al₂O₃[0112] において原子位置のずれが非常に小さくなることを利用すれば，単結晶 ZnO 膜がエピタキシャル成長できることを報告した^[50]．我々はこれに着目し，溶液プロセスを用いて単結晶基板である a 面サファイア基板上にこれまでのガラス基板上の ZnO 薄膜よりも結晶性の高い薄膜が得られることを期待して， a 面サファイア基板を選択した．

3.4.1 異なる基板上的 ZnO および AZO 薄膜形成と TFT の作製

3.2 節で述べたときと同じ手順で p 型 Si 基板 (Advantech 社, (100)面, $0.02 \Omega\text{cm}$) および a 面サファイア基板 (フルウチ化学株) に ZnO, AZO 薄膜を形成した. その他の条件として Si 基板の熱酸化膜 (SiO_2) の膜厚は 100 nm, 基板サイズはすべて 10 mm 角に加工したものを用了. 前駆体溶液には, Al の添加量が 0, 2, 4, 6 mol%となるよう調合した 4 種類の ZnO 系前駆体溶液を使用した. 次に, スピンコート法を用いて各基板上に薄膜の形成プロセスについて述べる. 3 種類の基板を各々トルエン→アセトン→アセトン→2-プロパノールの順に各 3 分間, 超音波洗浄機を用いて有機洗浄を行った. 次に, スピンコート法を用いてガラス基板, Si 基板, サファイア基板上に ZnO および AZO 薄膜を形成した. サファイア基板は作製した前駆体溶液を滴下すると濡れ広がらなかったため, エキシマランプ (ウシオ電機株, Min-Excimer) を用いて基板表面の残留有機物を取り除き, 濡れ性を向上させた. スピンコータを用いて 500 rpm で 5 秒間回転させ 2500 rpm で 20 秒間回転させ, ホットプレートを用いて 100°C で 1 分間, 240°C で 9 分間乾燥を行った. この基板上への前駆体溶液の滴下から乾燥までを 2 回繰り返す, 最後に焼結炉を用いて 500°C で 2 時間焼結し薄膜を作製した. この時, 焼結雰囲気は N_2 雰囲気で行った. 作製した ZnO および AZO 薄膜の膜厚測定, AFM, XRD, XPS による構造解析を行った. また, 作製した薄膜を TFT へ特化し電気特性も評価した.

3.4.2 膜厚評価

まず, 異なる基板上に形成した ZnO および AZO 薄膜の膜厚を測定した. 図 3.17 に ZnO および AZO 薄膜の膜厚測定の結果を示す. 図 3.17 から, ガラス基板では 60~100 nm, Si 基板では 60~70 nm, サファイア基板では 70~110 nm となり基板により膜厚が変化することが分かった. これは作製した前駆体溶液と各基板の濡れ性が異なっているためであると考えられる.

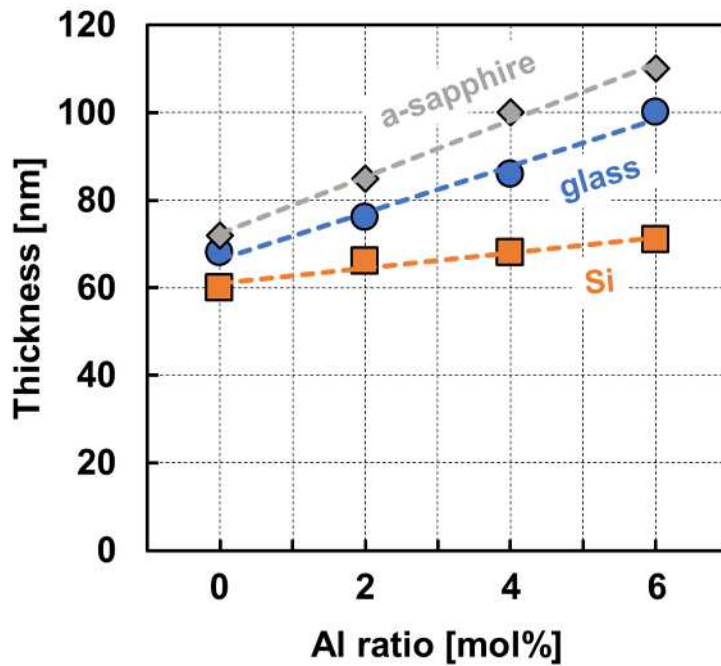


図 3.17 異なる基板上に作製した ZnO および AZO 薄膜の膜厚測定結果.

3.4.3 AFM 観察

次に、異なる基板上に作製した ZnO および AZO 薄膜表面の AFM 観察を行った。図 3.18 に異なる基板上の ZnO および AZO 薄膜の AFM 観察結果を示す。基板による ZnO および AZO 薄膜の表面モフォロジーに大きな変化はなく、RMS にも大きな差異はなかった。作製した前駆体溶液と各基板の濡れ性による膜厚への影響は顕著に現れたが、薄膜表面への影響はほとんどないことが分かった。

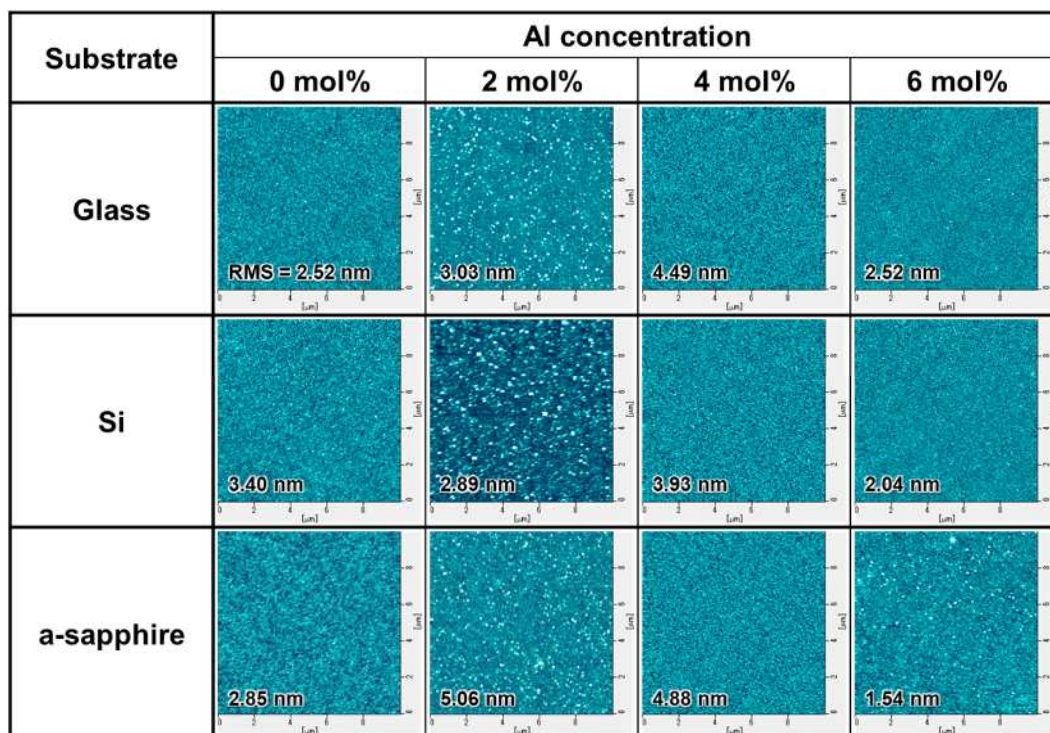


図 3.18 異なる基板の上に作製した ZnO および AZO 薄膜の AFM 観察結果.

3.4.3 XRD 測定

次に、XRD 法を用いて作製した ZnO および AZO 薄膜の結晶性の評価を行った。図 3.19 に ZnO および AZO 薄膜の XRD 測定の結果を示す。すべての薄膜から、ZnO(002)面のもと考えられる回折ピークが観測され、作製した ZnO および AZO 薄膜は c 軸に配向した薄膜であることが分かった。ガラス基板と Si 基板のピーク強度に大きな差異はなかったが、サファイア基板の上に形成した ZnO および AZO 薄膜のピーク強度は強く現れ、配向性の高い薄膜が得られた。また、3.3.4 節で述べたように Al を添加すると ZnO の結晶格子が崩れアモルファス化する傾向を示すが、サファイア基板を用いることで AZO 薄膜を形成しても結晶格子は崩れず、配向性の高い薄膜が得られることが分かった。

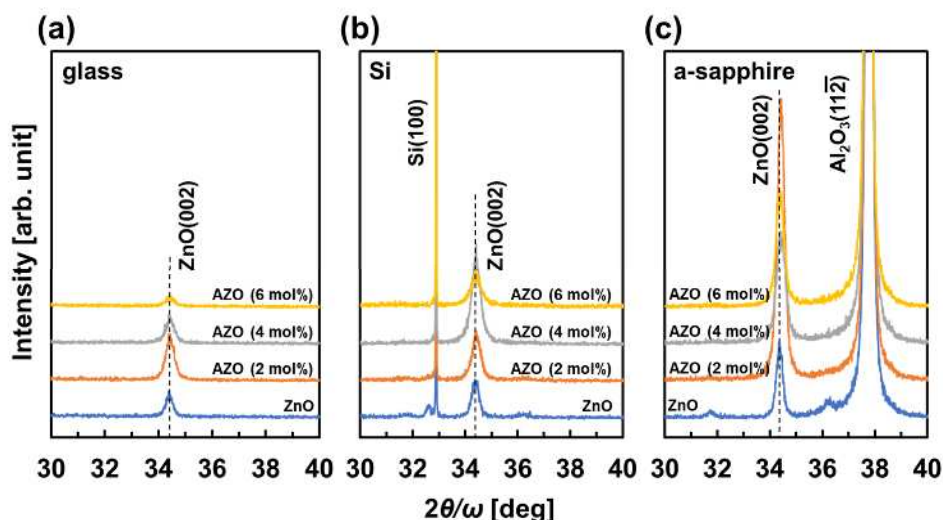


図 3.19 異なる基板上に作製した ZnO および AZO 薄膜の XRD 測定結果：(a)ガラス基板，(b)Si 基板，(c)サファイア基板.

3.4.4 深さ方向 XPS 測定

次に，異なる基板上に作製した AZO (2 mol%) 薄膜の深さ方向の XPS 測定をした．図 3.20 に AZO (2 mol%) 薄膜の深さ方向 XPS 測定の結果を示す．深さ方向 XPS 測定は，Ar イオンの照射により表面をスパッタして試料内部を露出させ，膜表面から順次表面組成分析を行う手法である．測定深さは測定開始後，0，1，4，8，12，16 分経過後に順次測定を行った．今回，スパッタ速度が約 5 nm/min であり膜厚が 80 nm であることから，0，1 分経過後は薄膜表面付近の状態であり，4，8 分経過後は膜中の状態，12，16 分経過後は基板付近および基板の状態の XPS 測定の結果を表す．いずれの試料も AZO 膜中の化学結合状態は大きな変化は無く，深さ方向にほぼ一定．サファイア基板のみ，基板界面寄りで Al 2p のピーク強度が増加していた．また深さ方向の組成変化の結果から，Zn 2p は膜中に均一に分布していることが分かる．O 1s では表面から膜中にかけては均一に分布がされているが膜の中間付近から基板に近づくにつれ a 面サファイア基板のみ O 1s の組成量が少なく，Al 2p についても膜の中間付近から Al の組成量が急激に増大していることが得られた．基板界面寄りで Al 2p のピーク強度が増加していることから，基板に近いところでノンストイキオメトリーな層が形成されている可能性がある．

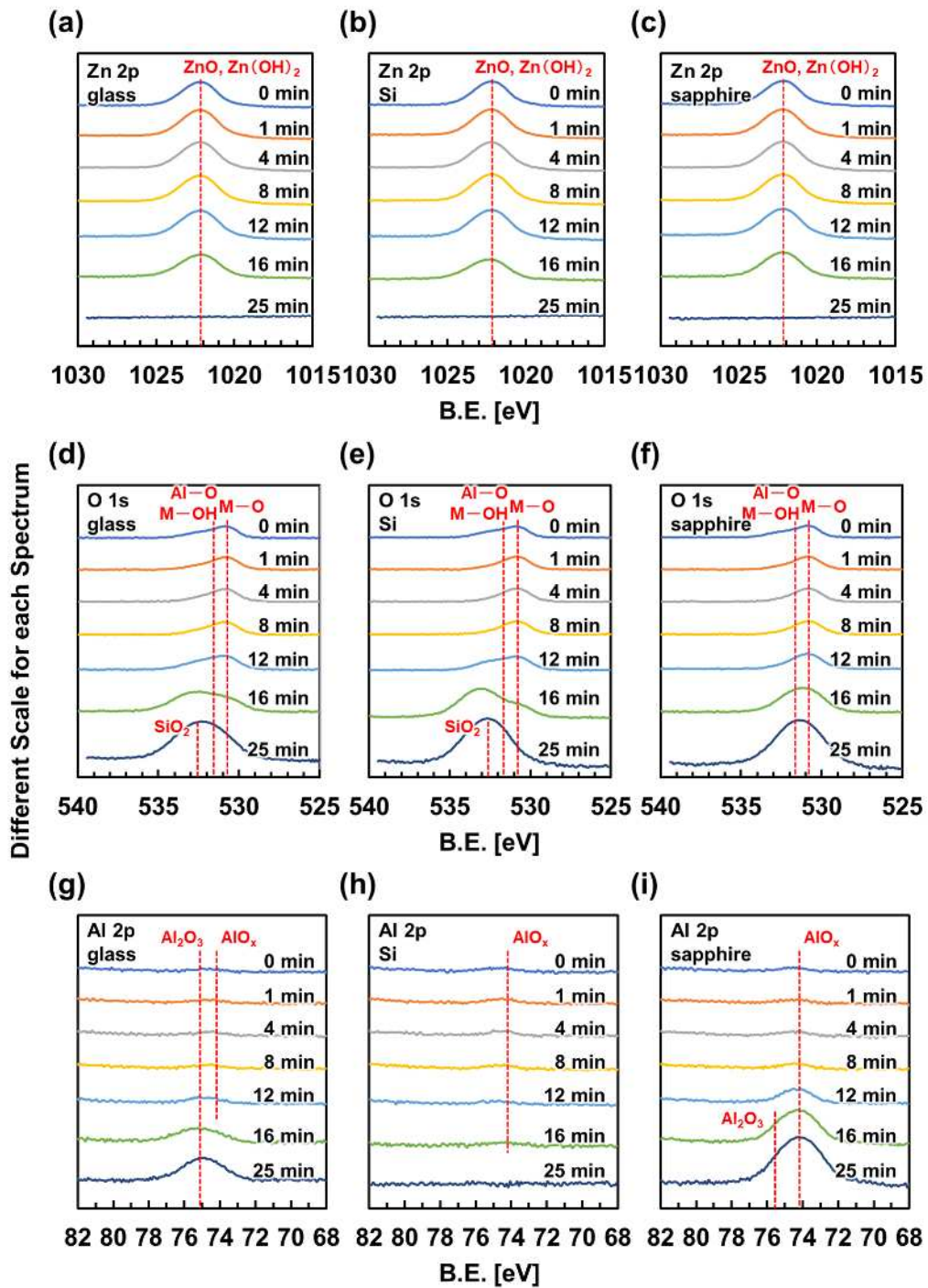


図 3.20 異なる基板上に作製した AZO (2 mol%) 薄膜の深さ方向 XPS 測定結果：
 (a) Zn 2p_ガラス基板，(b) Zn 2p_Si 基板，(c) Zn 2p_サファイア基板，(d) O 1s_ガラス基板，
 (e) O 1s_Si 基板，(f) O 1s_サファイア基板，(g) Al 2p_ガラス基板，
 (h) Al 2p_Si 基板，(i) Al 2p_サファイア基板。

3.4.5 シート抵抗測定

次に、TLM 法により異なる基板の上に作製した ZnO および AZO 薄膜のシート抵抗を測定した。図 3.21 に ZnO および AZO 薄膜のシート抵抗測定の結果を示す。いずれの基板においても AZO (2 mol%) 薄膜の R_{sh} が減少する傾向が見られたが、ガラス基板に比べ Si 基板およびサファイア基板でシート抵抗が約 2 桁高くなった。ガラス基板と Si 基板では、結晶性や膜中の結合状態に大きな差異はないが、膜厚が約 10 nm ほど薄いことためシート抵抗が増加したと考えられる。サファイア基板については、ガラス基板に比べ膜厚は厚いが、XPS 測定の結果から基板界面付近でノンストイキオメトリーな層が形成され電気伝導を阻害する層が形成され、ガラス基板に比べ R_{sh} が増加したと考えられる。

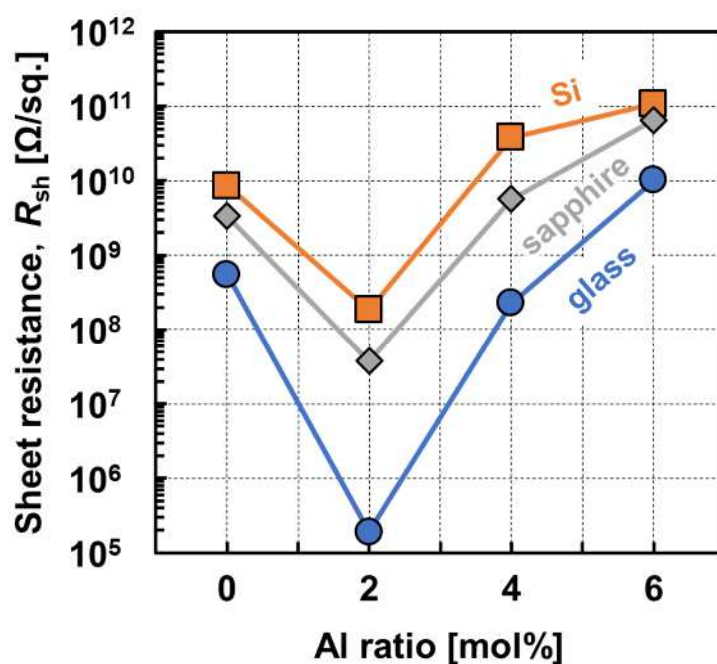


図 3.21 異なる基板の上に作製した ZnO および AZO 薄膜の TLM 測定結果。

3.4.6 伝達特性

最後に、異なる基板の上に作製した AZO (2 mol%)-TFT の TFT 特性を評価した。図 3.22 に異なる基板の上に作製した AZO-TFT の伝達特性の結果を示す。いずれ

の TFT も $L_G = 2 \mu\text{m}$, $L_S = 2 \mu\text{m}$, $W = 50 \mu\text{m}$ の素子を用いて測定を行い, V_{DS} は 10 V 一定で印加した. また表 3.6 に各 TFT の g_m , On/Off 比, V_{th} , $S.S.$, μ_{FE} をまとめたものを示す. シート抵抗の結果に反映して On 電流が変化し, On/Off 比はガラス基板の時に最も大きくなった. Off 電流は Si 基板, サファイア基板で増加していた. ガラス基板に比べて Si 基板, サファイア基板と AZO (2 mol%) 薄膜との界面に欠陥が多く存在し, チャンネル膜と基板との界面に電流が流れ Off 電流が流れたと考えられる. いずれのパラメータにおいてもガラス基板上のものが優位性を示した. ガラス基板では, AZO 薄膜の結晶性は最も低く Al の置換と酸素欠陥により On 電流を大幅に流すことができ, 基板界面との欠陥も少ないため Off 電流が流れなくなり, 安定した特性が得られたと考えられる. 溶液プロセスにおいては膜の状態に大きな変化はなくとも電気特性では基板の影響を大きく受けることが分った.

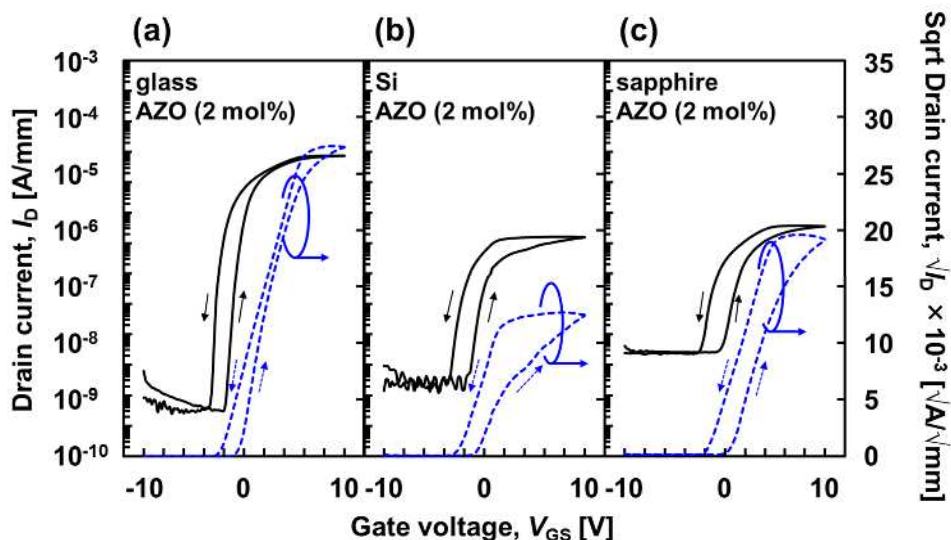


図 3.22 異なる基板上に作製した AZO (2 mol%)-TFT の伝達特性結果 : (a)ガラス基板, (b)Si 基板, (c)サファイア基板.

表 3.6 異なる基板上に作製した AZO (2 mol%)-TFT の各パラメータ.

Parameters	Substrate		
	Glass	Si	a-sapphire
g_m [S]	1.54×10^{-4}	7.19×10^{-6}	2.32×10^{-5}
<i>On/Off</i> ratio	3.04×10^8	1.28×10^5	1.76×10^4
V_{th} [V]	-0.78	-0.94	0.55
ΔV_H [V]	1.23	1.52	2.27
<i>S.S.</i> [V/dec.]	0.32	0.40	0.56
μ_{FE} [cm^2/Vs]	9.51×10^0	6.31×10^{-2}	6.32×10^{-2}

3.5 まとめ

本章では、溶液プロセスによる酸化物デバイスの大面積・大量生産・低コスト化を目指し、ZnO 薄膜と Al 添加量の異なる AZO 薄膜をスピコート法により形成し、Al の添加量、焼結雰囲気条件、基板の種類による薄膜への影響を詳しく調べた。Al の添加により表面には大きな差異は見られなかったが、Al を添加していくと光学バンドギャップが徐々に増加していき、結晶性も多結晶からアモルファスへと崩れていくことが分かった。焼結雰囲気による影響としては、N₂ 雰囲気で焼結することで薄膜表面の酸素欠陥が増加し、O₂ 雰囲気で焼結したものと比べてキャリア濃度が増加したことが示唆された。その結果、Al を 2 mol% 添加し N₂ 雰囲気で焼結した AZO (2 mol%) 薄膜が最もシート抵抗が減少し 282 k Ω /sq. のシート抵抗が得られ、Al 添加量と焼結雰囲気によりシート抵抗を 5 桁以上制御することができることが分かった。また、TFT の電気特性を見ても、AZO (2 mol%) 薄膜が最も特性が良く、*On/Off* 比が 3.04×10^8 と液晶ディスプレイに求められる 10^6 以上の *On/Off* 比が得られた。Al は 2 mol% 添加し、かつ N₂ 雰囲気で焼結することが最適であることが分かった。

ガラス基板、Si 基板、a 面サファイア基板による依存性については、作製した前駆体溶液と使用した基板との濡れ性により膜厚に依存性が現れ、結晶性は

ZnO と最も格子定数が近接しているサファイア基板が最も回折ピークが大きく、結晶化した ZnO 薄膜を得るにはサファイア基板が最も有効であることが分かった。しかし、サファイア基板では基板との界面にノンストイキオメトリーな層が形成され、電気特性では On 電流, Off 電流ともに良好な結果が得られなかった。今回の実験結果からは、汎用性のあるガラス基板の TFT 特性が最も優位性があり、基板の種類によって薄膜の結晶性や電気特性が大きく異なり、溶液プロセスにおいても基板選択が重要であることについて明らかにした。種々の基板上に酸化物薄膜デバイスを作製する上で重要な知見が得られた。

第 4 章 ZnO/AZO 積層構造による TFT の高性能化

4.1 はじめに

第 3 章では、大面積・大量生産・低コスト化が可能な溶液プロセスを用いて、酸化物半導体である ZnO と導電性を改善させるために Al を添加した AZO の薄膜を作製し、構造解析と電気特性を評価したことを述べた。Al を 2 mol% 添加することで導電性が最も向上し、液晶ディスプレイに求められる *On/Off* 比以上の結果が得られた。本章では、閾値電圧やヒステリシスなどのさらなる TFT 特性の向上を目指して、酸化物薄膜の積層構造の着目し、高抵抗 AZO バッファ層と ZnO チャンネル層を積層させた ZnO/AZO 積層構造の TFT を作製し評価したので、これらの結果について述べる。

4.2 酸化物半導体の積層構造による高性能化

近年、従来の FPD の駆動用素子である TFT に使用されている a-Si に替わる材料として酸化物半導体が注目され、特に真空装置を用いず大面積・大量生産・低コスト化が可能な溶液プロセスを用いた TFT の開発が注目されている。しかし、溶液プロセスでは、膜中の欠陥により電気特性や安定性が乏しく、これまでドーピングや溶液材料の変更、新規後処理など様々なアプローチがされてきた。最近では、異なる酸化物半導体によるヘテロ接合を利用し積層構造酸化物 TFT の開発が報告されている^[51, 52]。ヘテロ接合チャンネルは、高移動度のチャンネルと低 Off 電流を維持するためのチャンネル層により、電気特性を改善し安定性を確保することができる。また、材料によってはヘテロ接合界面に高濃度の 2 次電子ガスを生成することができ、移動度を大きく改善することができると報告されており、将来の TFT 技術開発に大きな影響を与えることが示唆されている^[53]。これまで溶液プロセスによる積層構造酸化物 TFT が開発されており、Kim らは溶液プロセスにより In₂O₃ と ZnO を 200 °C で成膜し積層させた TFT を開発し、In₂O₃ と ZnO 界面に形成された 2 次元電子ガスにより移動度 11.4 cm²/Vs, *On/Off*

比 10^7 と低温でかつ高性能の TFT の報告がある^[54]. 他にも, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{IZO}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{IGO}$, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{IGZO}$, IZO/IGZO などの積層構造を用いて研究されている^[55-60]. 図 4.1 に溶液プロセスによるヘテロ接合チャンネルを利用した積層構造酸化物 TFT のプロセス温度と移動度の関係をまとめたものを示す.

本章では, 積層構造酸化物 TFT の報告と第 3 章の結果を基に, Al を過剰に添加し高抵抗化させた AZO 薄膜をバッファ層とし, 基板と ZnO 薄膜のチャンネル層との間に挿入した ZnO/AZO 積層構造 TFT を作製し, AZO バッファ層の焼結雰囲気と膜厚による依存性を評価したので, それらの結果について述べる.

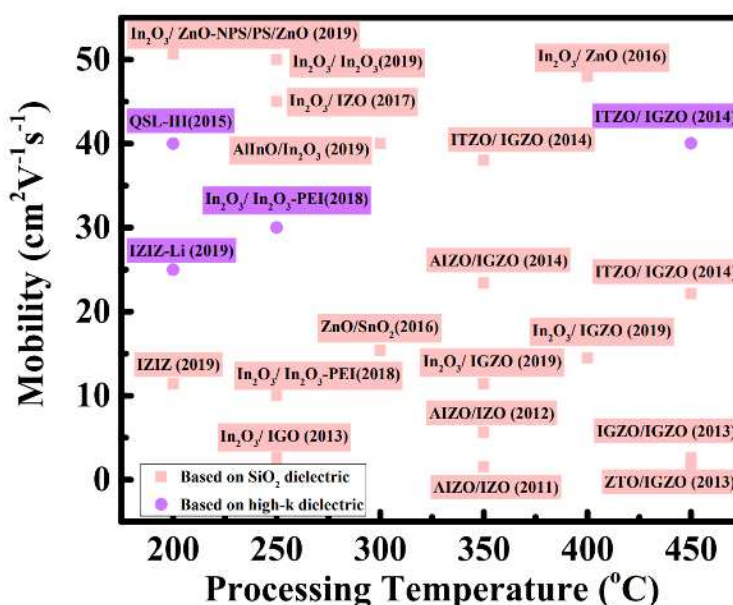


図 4.1 溶液プロセスによるヘテロ接合を利用した積層構造酸化物 TFT の移動度とプロセス温度のまとめ^[53].

4.3 AZO バッファ層の焼結雰囲気による依存性

本節では, ZnO/AZO 積層構造の優位性を評価するため, AZO (6 mol%) バッファ層の焼結雰囲気を変え, 表面観察, 結晶性評価による構造解析, バンド構造の推察および電気特性を評価したので, これらの結果について述べる. なお, 前駆体溶液, 薄膜形成および TFT 加工の詳細は, 第 3 章に記載している.

4.3.1 試料構造

まず、ZnO 前駆体溶液は、酢酸亜鉛二水和物、モノエタノールアミン、2-メトキシエタノールを母体材料として用い、濃度 0.5 mol/L の前駆体溶液を調合した。AZO (6 mol%) 前駆体溶液は、酢酸亜鉛二水和物、塩化アルミニウム六水和物、モノエタノールアミン、2-メトキシエタノールを母体材料として用い、濃度 0.3 mol/L、酢酸亜鉛二水和物と塩化アルミニウム六水和物とのモル比が Zn/Al = 94/6 mol%になるよう調合した。次に、スピコート法を用いて ZnO 薄膜および AZO 薄膜を形成した。まず、10 mm 角のガラス基板をトルエン、アセトン、イソプロパノールの順に各 3 分間、超音波洗浄機を用いて有機洗浄を行った。洗浄後、AZO 前駆体溶液を滴下し 500 rpm で 5 秒間回転後、2,500 rpm で 20 秒間回転させ、ホットプレートを用いて 100 °C で 1 分間、240 °C で 9 分間乾燥を行った。乾燥後、焼結炉を用いて N₂ および O₂ 雰囲気下で 500 °C で 2 時間焼結し、膜厚 30 nm の AZO バッファ層を形成した。AZO バッファ層形成後、ZnO チャンネル層を同様の手順で滴下から乾燥までのプロセスを 1, 2 回行い、焼結炉を用いて N₂ 雰囲気下で 500 °C で 2 時間焼結し、膜厚 40, 80 nm の ZnO チャンネル層を形成した。形成した ZnO/AZO 積層膜を TFT へと加工した。作製した TFT の素子長は $L_G = 2 \mu\text{m}$, $L_S = 2 \mu\text{m}$, $W = 50 \mu\text{m}$ である。図 4.2 に作製した TFT の試料構造を示す。

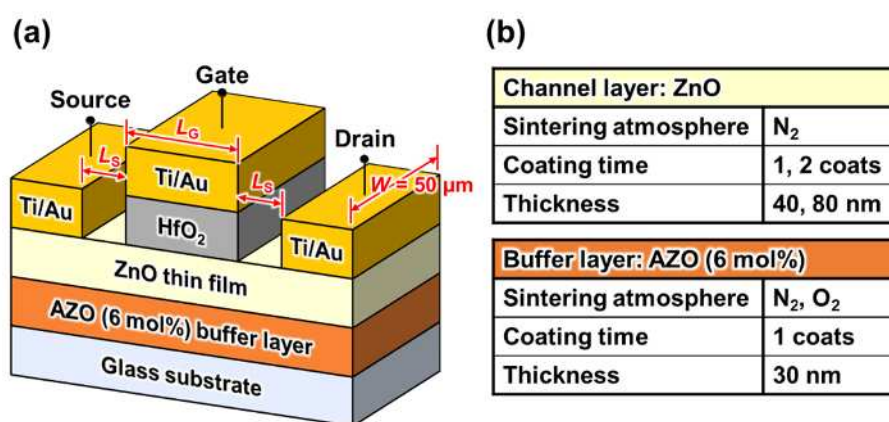


図 4.2 作製したバッファ層の焼結雰囲気の異なる ZnO/AZO 積層 TFT: (a)試料構造, (b)作製条件.

4.3.2 AFM 観察

まず、作製した ZnO/AZO 積層構造表面の AFM 観察を行った。図 4.3 に AZO バッファ層の焼結雰囲気の異なる ZnO/AZO 積層構造の AFM 観察の結果を示す。表面観察の結果、バッファ層の有無に関わらず表面モフォロジーに大きな差異はなく、RMS 粗さについても数 nm と平坦な薄膜であることが分かった。

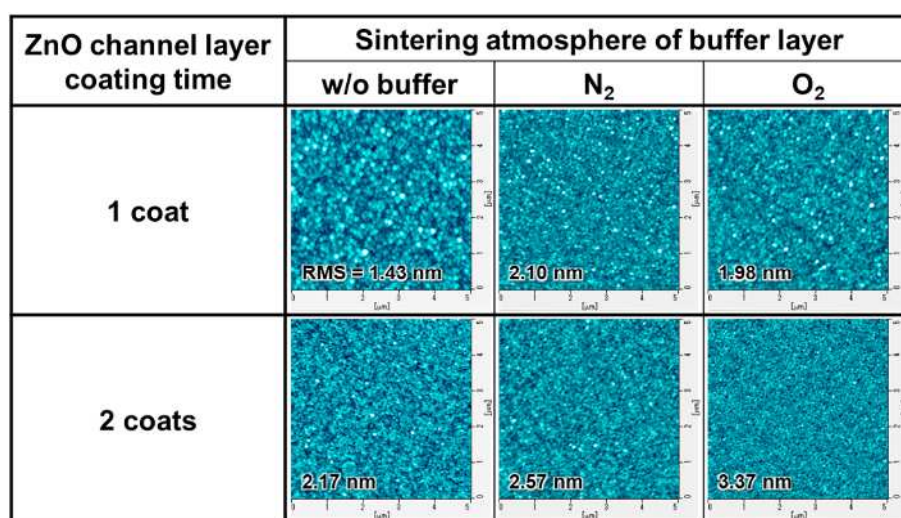


図 4.3 焼結雰囲気の異なる AZO バッファ層の ZnO/AZO 積層構造の AFM 観察結果。

4.3.3 XRD 測定

次に、GI-XRD 測定により作製した ZnO/AZO 積層構造の結晶性を評価した。図 4.4 に AZO バッファ層の焼結雰囲気の異なる ZnO/AZO 積層構造の GI-XRD 測定の結果を示す。XRD 測定の結果、焼結雰囲気によらず AZO バッファ層を積層することで ZnO(002)面の回折ピークが強く現れた。第 3 章で述べた XRD 測定の結果を考慮すると、多結晶の AZO (6 mol%) 薄膜上に ZnO 薄膜を形成することで、結晶化が促進されたことが示唆される。また、O₂ 雰囲気焼結した AZO バッファ層上に積層すると、ZnO 薄膜の結晶性がさらに向上することが分かった。O₂ 雰囲気焼結することで界面付近の ZnO 薄膜の O の欠陥が抑制され、結

晶性が向上したと示唆される。XRDの結果から、AZO バッファ層は O₂ 雰囲気
で焼結する方が結晶性向上に効果があることが分かった。

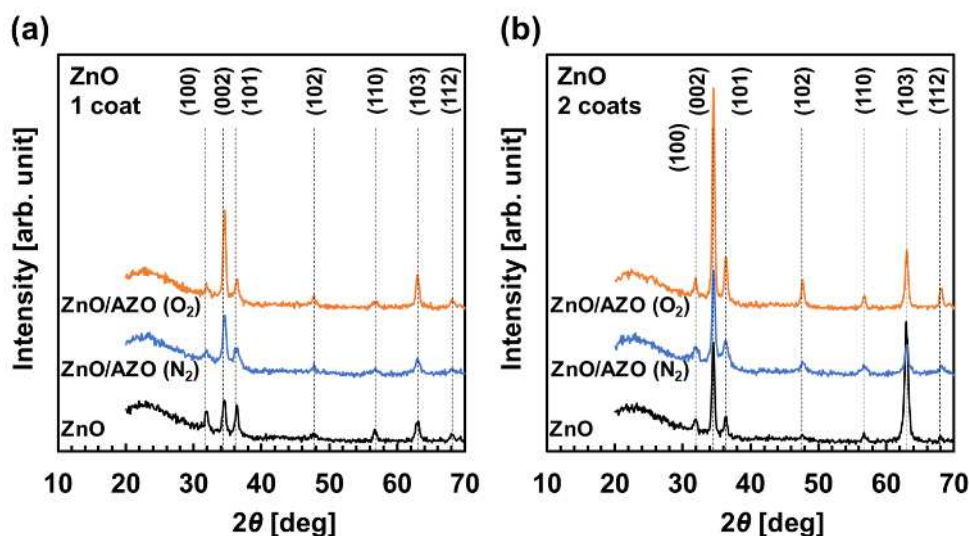


図 4.4 焼結雰囲気の異なる AZO バッファ層の ZnO/AZO 積層構造の AFM 観察
結果：(a)ZnO 薄膜_1 回塗り，(b)ZnO 薄膜_2 回塗り。

4.3.4 TFT 伝達特性

次に、作製した ZnO/AZO 積層構造 TFT の伝達特性を評価した。図 4.5 に AZO
バッファ層の焼結雰囲気の異なる ZnO/AZO 積層構造 TFT の伝達特性結果を示
す。また、表 4.1 に伝達特性から得られた各パラメータをまとめたものを示す。
TFT 測定の結果、バッファ層の焼結雰囲気によらず ZnO-TFT の *On/Off* 比の
 1.67×10^4 に比べて *On* 電流が増加し、ZnO/AZO の *On/Off* 比は AZO バッファ層
を N₂ 雰囲気で焼結した 3.94×10^4 、O₂ 雰囲気で焼結したものでは 6.16×10^4 と増
加した。また、AZO バッファ層を O₂ 雰囲気で焼結した ZnO/AZO 積層 TFT は、
ZnO-TFT に比べ閾値電圧が正にシフトしており、ヒステリシスも改善された。
On 電流が増加した要因として、AZO バッファ層を積層することで ZnO チャネ
ル層の結晶性が向上していることが XRD 測定から分かっていることから、結晶
性が向上し電気伝導性が向上したことによると示唆される。また、AZO バッ

ア層と ZnO チャンネル層の界面に電子濃度の高い層が形成され、その結果、閾値電圧が正にシフトしたと示唆される。以上の結果から、O₂ 雰囲気中で焼結した AZO バッファ層を用いることにした。

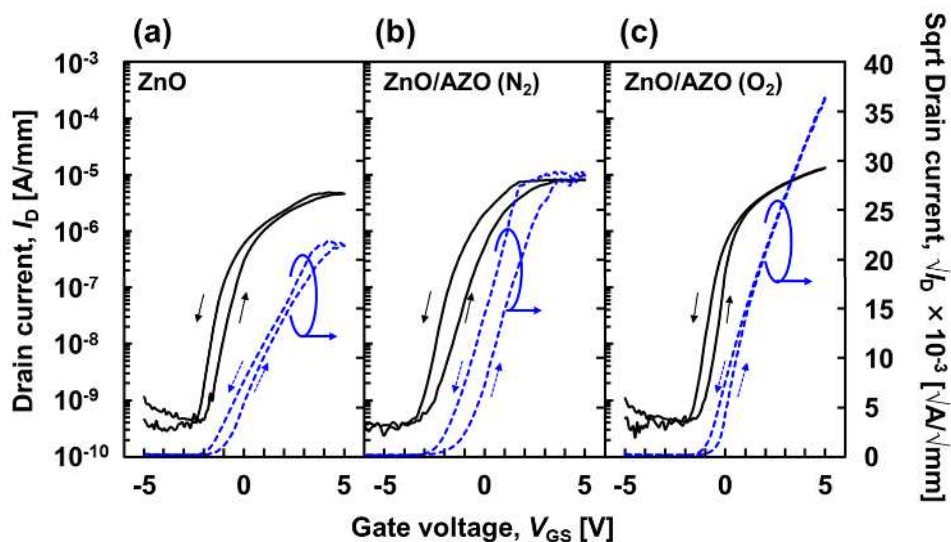


図 4.5 AZO バッファ層の焼結雰囲気異なる ZnO/AZO 積層構造の TFT 伝達特性結果：(a)ZnO 単層膜，(b)AZO バッファ層_N₂，(c)AZO バッファ層_O₂。

表 4.1 AZO バッファ層の焼結雰囲気異なる ZnO/AZO 積層構造の TFT の各パラメータ。

Parameter	ZnO	ZnO/AZO	
	2 coats	N ₂ atmosphere	O ₂ atmosphere
g_m [S]	1.22×10^{-7}	2.01×10^{-7}	2.32×10^{-7}
On/Off ratio	1.67×10^4	3.94×10^4	6.16×10^4
V_{th} [V]	-1.08	-1.55	-0.31
ΔV_H [V]	0.73	1.13	0.54
$S.S.$ [V/dec.]	0.39	0.52	0.34
μ_{FE} [cm ² /Vs]	8.01×10^{-3}	1.51×10^{-2}	9.88×10^{-2}

4.4 AZO バッファ層の膜厚による依存性

前節では、AZO バッファ層の焼結雰囲気による依存性を評価し、O₂ 雰囲気では焼結した AZO バッファ層を積層することで ZnO チャンネル層の結晶性が大きく向上し、電気特性においても On 電流が向上し TFT 特性が改善されたことを述べた。これらの結果を基に、本節では、AZO バッファ層の膜厚を変更し、諸特性を測定し依存性について評価したので、これらの結果について述べる。

4.4.1 試料構造

4.3 節で述べた手順で AZO バッファ層の成膜回数を 1~4 回まで行い、膜厚の異なる AZO バッファ層の ZnO/AZO 積層 TFT を作製した。図 4.6 に作製した試料構造を示す。ZnO チャンネル層の膜厚は 40, 80 nm, AZO バッファ層の膜厚は 30 nm~100 nm, 素子長は $L_G = 2 \mu\text{m}$, $L_S = 2 \mu\text{m}$, $W = 50 \mu\text{m}$ である。

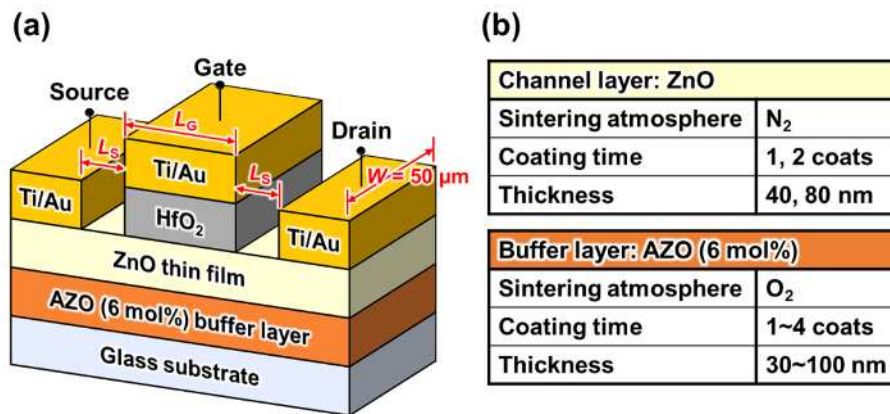


図 4.6 作製したバッファ層の膜厚の異なる ZnO/AZO 積層 TFT : (a)試料構造, (b) 作製条件.

4.4.2 XRD 測定

GI-XRD 測定により、作製したバッファ層の膜厚が異なる ZnO/AZO 積層構造の結晶性を評価した。図 4.7 に AZO バッファ層単層膜と AZO バッファ層の膜

厚の異なる ZnO/AZO 積層構造の GI-XRD 測定の結果を示す. XRD 測定の結果, AZO バッファ層は 1 回塗りでわずかに結晶化しており, 成膜回数を重ねると微結晶化する傾向を示した. AZO バッファ層の膜厚によらず AZO バッファ層上に ZnO チャネル層を成膜することで, ZnO チャネル層の ZnO(002)面の回折ピークが増加し結晶性は向上された. しかし, AZO バッファ層の膜厚を増加させても結晶性に顕著な変化は見られなかった. AZO バッファ層の膜厚を増加させても ZnO チャネル層の結晶性は変化していないことから, AZO バッファ層の膜厚による結晶構造や回折ピークの依存性はないことが分かった.

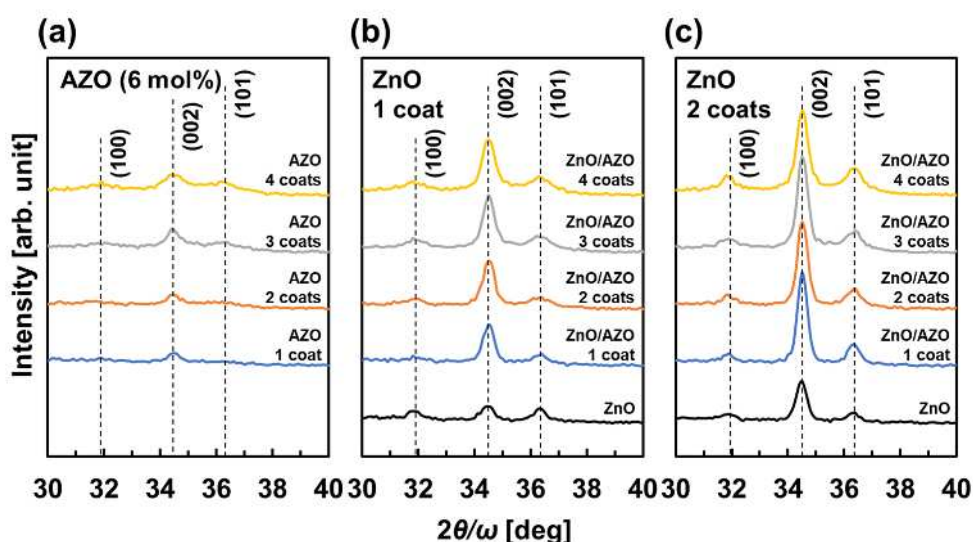


図 4.7 AZO バッファ層の膜厚の異なる ZnO/AZO 積層構造の GI-XRD 測定結果 : (a)AZO 単層膜, (b)ZnO 薄膜_1 回塗り, (c)ZnO 薄膜_2 回塗り.

4.4.3 UPS 測定

次に, ZnO/AZO の積層構造のバンド構造を推定するため, 紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS) により伝導帯と価電子帯の位置を測定した. UPS は, XPS 測定と近似した測定法となり XPS では X 線を用いて組成分析を行うのに対して, UPS は紫外線を用いて試料に照射し放出される電子の運動エネルギー分布を測定し, 数 nm 程度以下試料極表面の価電子状態に関する

知見を得る手法である^[61]. 図 4.8 に UPS 測定の測定原理を示す. 半導体の場合, エネルギーが $h\nu$ (21.22 eV) の紫外線を試料に照射すると価電子帯の電子が励起され, さらに真空準位以上に励起された電子を検出し, 真空準位から励起されたエネルギーの幅 (W) とするとイオン化ポテンシャルは式(4-1)で表される.

$$\text{Ionization potential} = h\nu - W \quad (4-1)$$

この測定で価電子帯の上端のポテンシャルの位置を特定することができる.

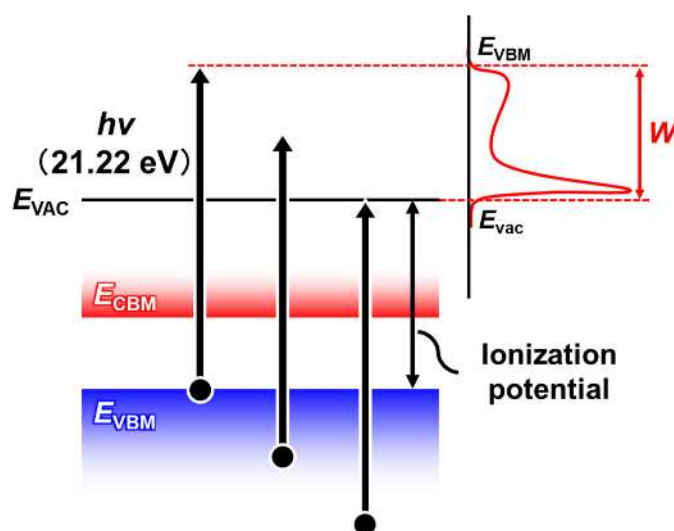


図 4.8 UPS 測定の原理図.

図 4.9 (a) および (b) に N_2 焼結した ZnO 薄膜と O_2 雰囲気中で焼結した AZO 薄膜の UPS 測定の結果を示す. UPS 測定の結果から, ZnO と AZO のイオン化ポテンシャルはそれぞれ 7.5 eV, 7.2 eV であった. この結果と第 3 章の透過率測定から得られたバンドギャップを基にバンド構造を推定した. 図 4.9 (c) に ZnO と AZO のバンド構造を示す. ZnO/AZO 積層構造では, 0.35 eV で伝導帯のバンド不連続が生じていることが分かった. この構造では ZnO/AZO の界面に高濃度の 2 次元電子の存在を明らかにすることはできないが, ZnO/AZO 積層構造による TFT の特性が向上したことから, バンド不連続による ZnO チャンネル層の電子散乱が抑制できていると示唆された.

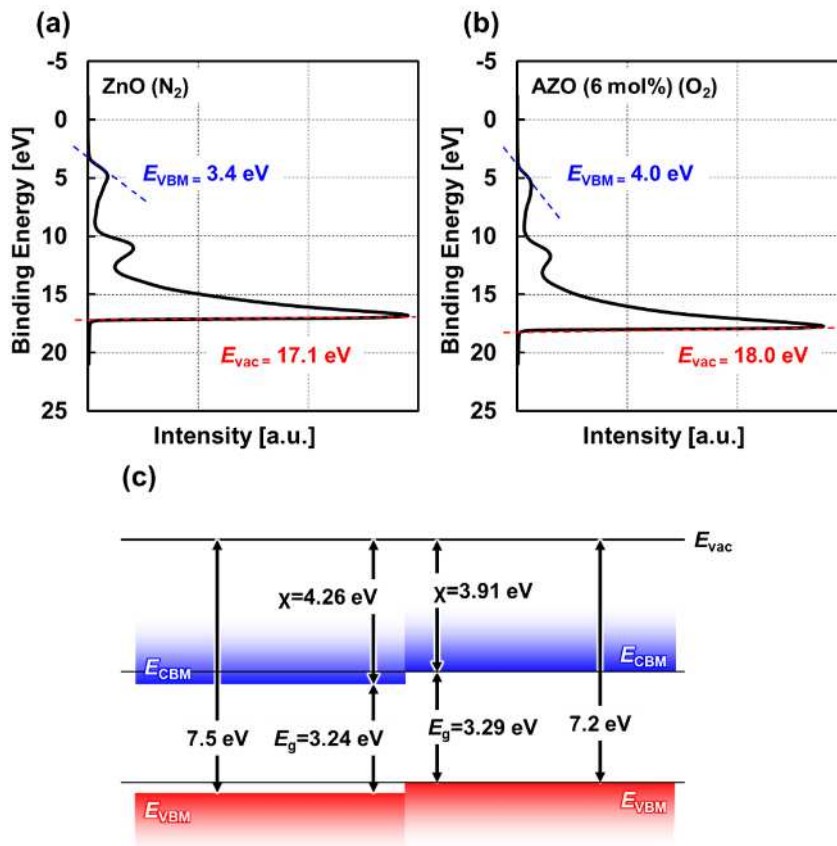


図 4.9 ZnO および AZO 薄膜の UPS 測定の結果とバンド構造図：(a)ZnO の UPS 測定結果，(b)AZO の UPS 測定結果，(c)UPS 測定とバンドギャップを基に考察したバンド構造図．

4.4.4 断面 TEM と SSRM 測定

次に，ZnO/AZO 積層構造の断面の状態を評価するため，断面に透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) と伝導度の評価には走査型広がり抵抗顕微鏡法 (Scanning Spreading Resistance Microscopy: SSRM) を用いて測定した．TEM は，薄片試料に電子を入射し試料を直進して透過した電子と散乱した電子を検出し，数十 μm ～サブ nm の原子配列構造まで観察することができる．TEM 観察には，薄膜を集束イオンビーム (Focused Ion Beam: FIB) を用いて集束したビームを試料に照射して加工し，試料断面の薄片試料を取り出し TEM 観察を行う．また，SSRM は，試料にバイアス電圧を印加し探針直下に存在するキャリア

を探針に流入させ、その電流を対数アンプで増幅して抵抗値として計測する手法である。図 4.10 に SSRM の原理図を示す。このとき、印加したバイアス電圧は探針の直下で急激に減衰し、探針に流入できるキャリアは探針の極近傍に存在するものに限られこれを抵抗値として検出することになる^[62]。このような局所的な抵抗を広がり抵抗と呼ぶ。SSRM は、バイアスが印加された試料の表面を導電性探針で走査し、抵抗値の分布を二次元的に計測することで探針直下の広がり抵抗を可視化する手法となっている。

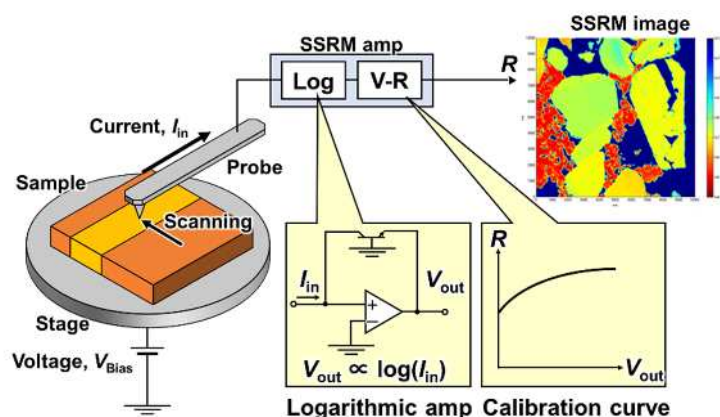


図 4.10 SSRM 測定 の 原理 図 .

図 4.11 (a) に ZnO/AZO の積層構造の断面 TEM 像を示す。断面 TEM 像の結果から、AZO (6 mol%) 薄膜上の ZnO の粒径分布は 40~50 nm であり結晶相も観察できた。ZnO は粒径が大きいため結晶同士の粒界が少なく、結晶になっているため電気伝導が高い可能性があることが分かった。一方、AZO (6 mol%) の粒径は約 10 nm であり、ZnO に比べ小さい粒子が緻密に形成されていることが分かった。結晶粒が小さい結晶同士の粒界が多いため、高抵抗な層になっていると考えられる。また、ZnO、AZO の膜中や特に ZnO/AZO の界面に空間が存在していることが観察された。膜中の空間は成膜時の乾燥および焼結時に前駆体溶液の有機溶媒が蒸発した際に形成されたものと考えられる。ZnO/AZO 界面に空間が多く形成されていることから構造欠陥が生じ電気伝導にも影響があることが示唆される。

図 4.11 (b) に SSRM 測定の結果を示す。SSRM 測定の結果から、ZnO 層、AZO (2 mol%) では粒界が少なく、伝導パスが形成されていることが観察された。また AZO (6 mol%) バッファ層は成膜するごとに界面が形成されていることが分かり、粒界が多く存在し高抵抗バッファ層として機能していることが SSRM 測定からも分かった。

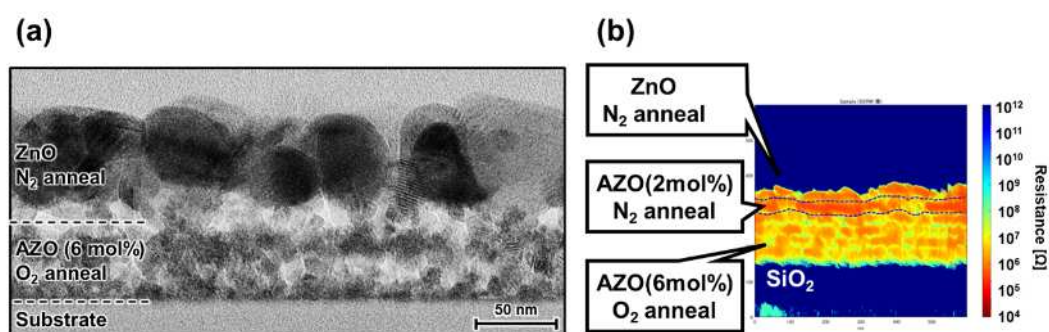


図 4.11 ZnO/AZO 積層構造の断面状態：(a)TEM 像，(b)SSRM 測定。

4.4.5 シート抵抗測定

次に、TLM 法により作製した ZnO/AZO 積層構造のシート抵抗を測定した。図 4.12 に AZO バッファ層の膜厚の異なる ZnO/AZO 積層構造のシート抵抗測定の結果を示す。ZnO 単層膜に比べ AZO バッファ層を積層することで、1 桁以上シート抵抗が減少した。AZO バッファ層を積層することで ZnO チャネル層の結晶性が向上したことで電気伝導度が向上したと示唆される。また、AZO バッファ層の膜厚を増加させるごとに徐々にシート抵抗が減少していく傾向を示した。XRD 測定の結果から、AZO バッファ層の膜厚を増加させても ZnO チャネル層の結晶性は顕著に変化しなかった。AZO バッファ層の 1 回塗りから 4 回塗りへのシート抵抗の減少は、AZO バッファ層の膜厚が増加したことによるものと考えられ、また、AZO バッファ層の上層ほど結晶性が向上し低抵抗化な層が形成されていることを示唆している。

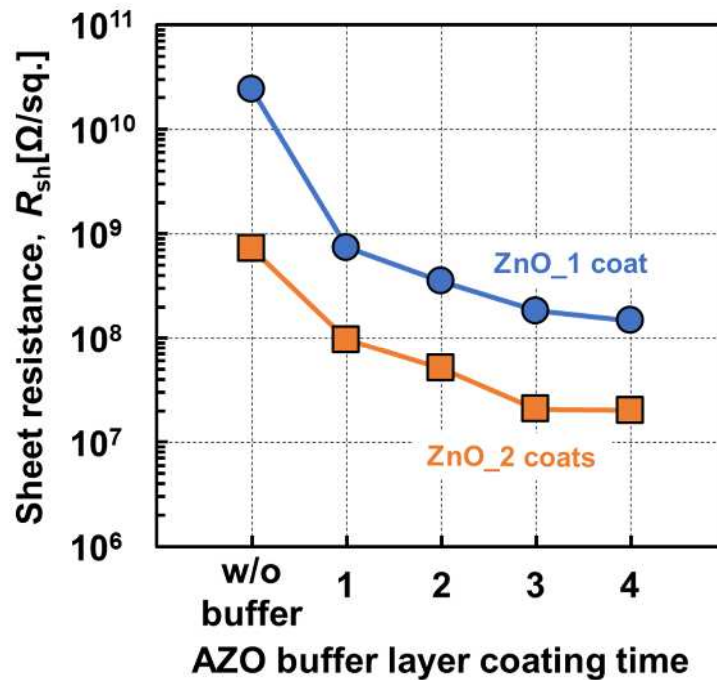


図 4.12 AZO バッファ層の膜厚の異なる ZnO/AZO 積層構造のシート抵抗測定結果.

4.4.6 TFT の電気特性

次に、作製した ZnO/AZO 積層構造 TFT の伝達特性を評価した。図 4.13 に AZO バッファ層の膜厚の異なる ZnO/AZO 積層構造 TFT の伝達特性結果を示す。また、表 4.2 に伝達特性から得られた各パラメータをまとめたものを示す。AZO バッファ層を積層することで On 電流の増加が見られ、AZO バッファ層を 2 回塗りした ZnO/AZO 積層 TFT が最も良好な特性となり、On/Off 比は 3.67×10^5 と ZnO-TFT に比べ 1 桁以上向上させることに成功した。AZO バッファ層を 2 回塗り以上すると On 電流の顕著な変化はなくなり、また AZO バッファ層の膜厚を増加させると、Off 電流が徐々にブロードな立ち上がりとなりドレイン電流の急峻な立ち上がりが観測されなくなった。シート抵抗測定の結果より、AZO バッファ層の膜厚を増加すると徐々にシート抵抗が減少していたことから、AZO バッファ層は 1 回塗りでは高抵抗な薄膜であったが、複数回塗りするとバッファ層の上層ほど低抵抗な層となり伝導パスが形成されていることが示唆される。

AZO バッファ層の積層は ZnO チャンネル層結晶性や TFT 特性の改善に有効であることが分かったが、膜厚が厚すぎると Off 電流が流れてしまい必ずしも特性改善につながらないことが分かった。

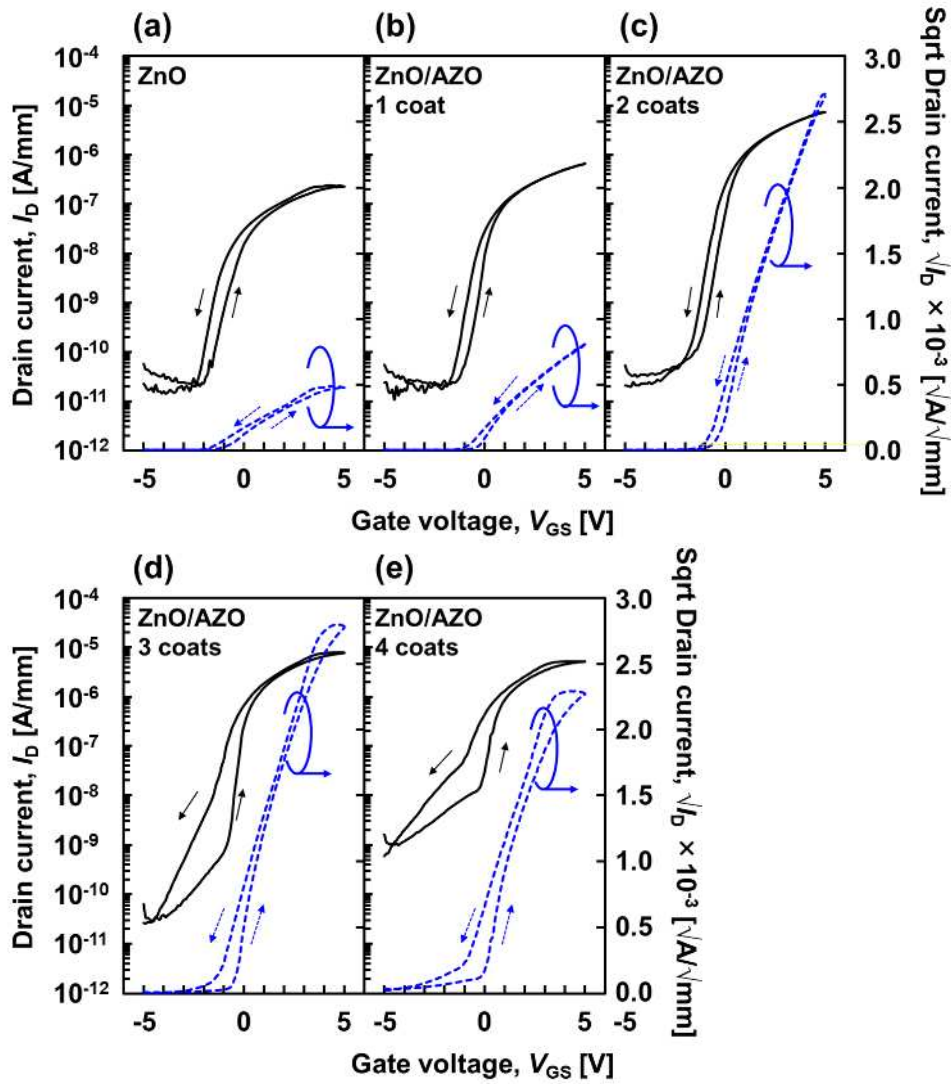


図 4.13 AZO バッファ層の膜厚の異なる ZnO/AZO 積層構造の TFT 伝達特性結果：(a)ZnO 単層膜, (b)ZnO/AZO_1 回塗り, (c)ZnO/AZO_2 回塗り, (d)ZnO/AZO_3 回塗り, (e)ZnO/AZO_4 回塗り。

表 4.2 AZO バッファ層の膜厚の異なる ZnO/AZO 積層構造の TFT の各パラメータ.

Parameter	ZnO	ZnO/AZO			
	2 coats	1 coat	2 coats	3 coats	4 coats
g_m [S]	1.22×10^{-7}	5.19×10^{-7}	3.12×10^{-6}	3.12×10^{-6}	2.31×10^{-6}
<i>On/Off</i> ratio	1.67×10^4	6.14×10^4	3.67×10^5	3.04×10^5	8.91×10^3
V_{th} [V]	-1.08	-0.12	-0.36	-0.69	-0.17
ΔV_H [V]	0.73	0.91	0.55	0.74	1.15
<i>S.S.</i> [V/dec.]	0.39	0.35	0.45	0.31	0.49
μ_{FE} [cm^2/Vs]	8.01×10^{-3}	3.13×10^{-2}	3.24×10^{-1}	7.41×10^{-1}	5.94×10^{-1}

4.5 まとめ

本章では、閾値電圧やヒステリシスなどのさらなる TFT 特性の向上を目指し、高抵抗 AZO バッファ層と ZnO チャンネル層を積層させた ZnO/AZO 積層構造を製作し、AZO バッファ層の焼結雰囲気と膜厚による依存性について評価したことについて述べた。AZO バッファ層を積層することで ZnO チャンネル層の結晶性が向上し、 O_2 雰囲気焼結することで電気特性では On 電流の増加や閾値電圧のシフトなど積層構造による優位性を見出した。しかし、AZO バッファ層を成膜するごとに上層ほど微結晶化され低抵抗な層となりバッファ層全体の抵抗値が減少し Off 状態が維持されなくなったことから、バッファ層が厚くなるにしたがい絶縁性として機能しなくなることが分かった。ZnO/AZO 積層構造にすることで、ZnO 単層膜に比べて ZnO チャンネル層の結晶性向上と電気特性が改善し、酸化物半導体の積層構造 TFT の特性改善に大きく影響することを明らかにした。

第 5 章 エキシマ光を用いた低温化プロセスによる In_2O_3 薄膜形成と特性評価

5.1 はじめに

本章では、溶液プロセスによるフレキシブルデバイスの作製を目的に、水系前駆体溶液を用いた酸化物半導体の $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の低温形成プロセスの開発を試みたので、これらの結果について述べる。一般的なゾルゲルプロセスでは高分子材料である有機溶媒を用いるため加水分解や脱水縮合などの反応を経る必要があり、そのためには高い熱処理が必要である。また、低温での薄膜形成では炭素などの残留成分が多く残り、結晶化度が悪く、デバイスの性能の低下が明らかである。そこで、本研究では有機溶媒を用いない水溶液プロセスで行うことにした。酸化物半導体には、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の低温でも結晶化し導電性も有する In_2O_3 を使い、波長 172 nm の紫外光であるエキシマ光と熱処理を組み合わせ薄膜を形成し、表面観察、結晶性、電気特性を評価したのでそれらの結果について述べる。

5.2 エキシマ光を用いた低温形成プロセス

本節では、本研究の低温形成プロセスで用いた波長 172 nm の紫外線であるエキシマ光の特徴と、紫外線を用いた酸化物半導体の低温形成プロセスについて検討したので、それらについて述べる。

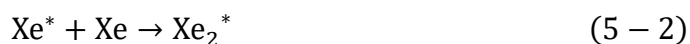
5.2.1 エキシマ光

Xe, Kr, Ar, Ne などの希ガス原子に放電などにより加速された自由電子を衝突させると、軌道電子がエネルギーの高い軌道に励起される。励起された原子は基底状態になる際に特定の単一波長の紫外光 (Ultraviolet: UV) を発光し、この光をエキシマ光と呼ぶ^[63]。エキシマ光を発生する原子として Xe を用いて発光の原理を説明する。図 5.1 に Xe エキシマ光の発光機構の分子モデルを示す。放電空間中の Xe 原子は放電プラズマ中の電子 (e) に衝突され励起 (Xe^*) あるいは

電離 (Xe^+) される。



これらと Xe 原子がさらに衝突し、様々な衝突過程を経てエキシマ発光の基となる Xe_2^* が生成される。



Xe_2^* の寿命はナノ秒オーダーと大変短く直ちにエネルギーの低い状態に戻り解離して、最終的に安定な状態（基底状態）の Xe 原子に戻る。この時にエネルギー ($h\nu$) が放出され、172 nm の波長の光として放射される。

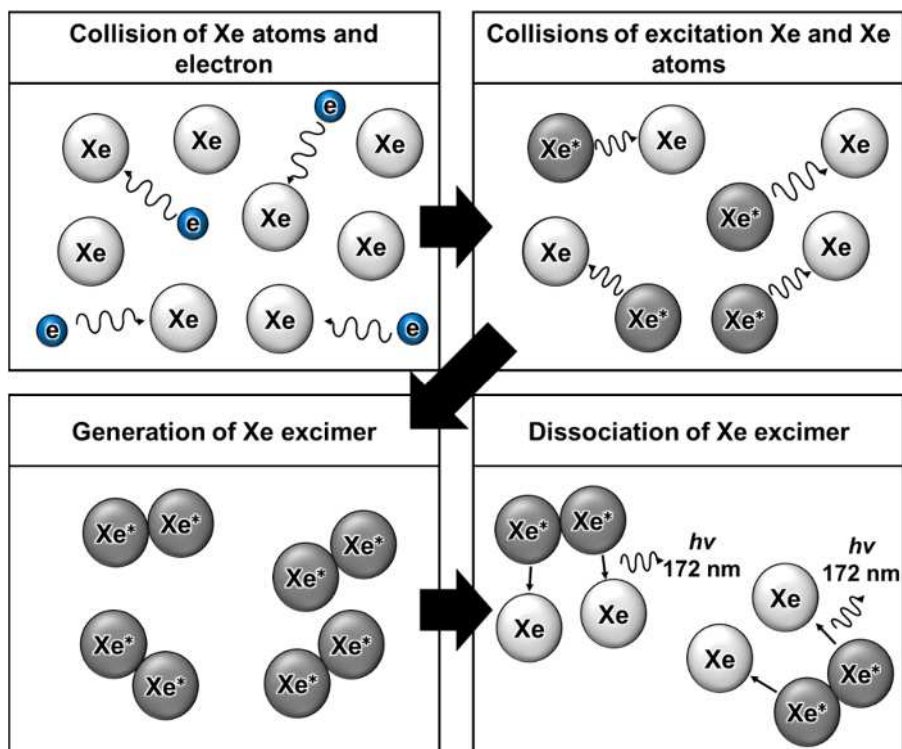


図 5.1 Xe_2^* のエキシマ光の発光機構。

エキシマ光の特徴は分子結合の切断とオゾン及び活性酸素種の生成である。図 5.2 に各種分子結合エネルギーと波長の関係を示す^[64]。今回、実験で使用するエキシマ光の波長が 172 nm であるため、そのエネルギーである 698 kJ/mol 以下の結合エネルギーを持つ分子にエキシマ光を照射すると、分子がエキシマ光を吸収することでその結合が切断される。この特徴を活かして、基板表面に付着している有機物をエキシマ光により切断し、活性酸素種と切断された有機分子とが結合し揮発性物質となり洗浄することができる。また、洗浄後の基板表面は非常に不安定な状態となり周囲に存在する活性酸素と結合すると、基板表面は OH, CHO, COOH 等の親水性の高い官能基が形成されることで、基板表面の親水性を向上することができる。エキシマ光の用途として紫外線オゾン洗浄、表面改質、フォトエッチングなど幅広い分野で使用されている^[65]。

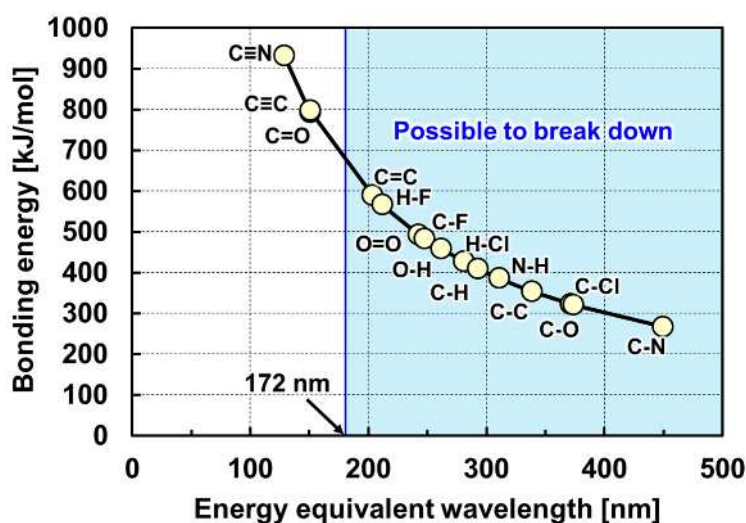
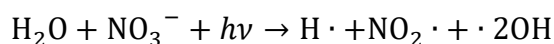


図 5.2 各分子の結合エネルギーと波長の関係。

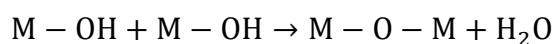
5.2.2 低温化プロセス

これまで溶液プロセスによる酸化物半導体を用いた様々な低温形成プロセスに関する研究が行われており、UV と熱処理を組み合わせた低温形成プロセスも報告されている^[66-68]。金属塩の前駆体溶液に短波長の深紫外光 (Deep UV: DUV)

を照射すると溶液中の材料が活性化されることで、金属塩の分解や膜の酸化に効果的に作用し、この性質を用いてフォトリソグラフィを用いずにパターンニングできるダイレクトパターンニングの報告もされている^[68]。これらの報告は、前駆体溶液に有機溶媒、添加材、金属塩に炭素系材料を用いており高温熱処理が必要となっている。その中で、NHK 技研の宮川らはカーボンフリーの金属酸化物前駆体溶液を用いたダイレクトパターンニング法を開発した^[69]。宮川らが開発されたダイレクトパターンニングは、前駆体溶液に超純水と硝酸金属塩のみを使用している。前駆体溶液に 185 nm と 254 nm の DUV を照射すると H₂O と硝酸基 (NO₃) は以下の反応によりヒドロキシラジカル (·OH) が生成される。



生成されたヒドロキシラジカルは活性酸素種の一つで強力な酸化剤であり、金属イオンとヒドロキシラジカルが結合する。ヒドロキシラジカルと結合した金属イオンは、熱などのエネルギーを与えることで以下の化学変化により金属酸化物を生成することができる。



以上のような反応プロセスにより、前駆体溶液に金属硝酸塩と水を用いることで効率的に金属酸化物を生成することが可能となる。本研究では、硝酸インジウム三水和物と超純水を用いた前駆体溶液を作製し、波長 172 nm のエキシマ光を用いて実験を行った。図 5.3 にエキシマ光による低温形成プロセスの概要図を示す。

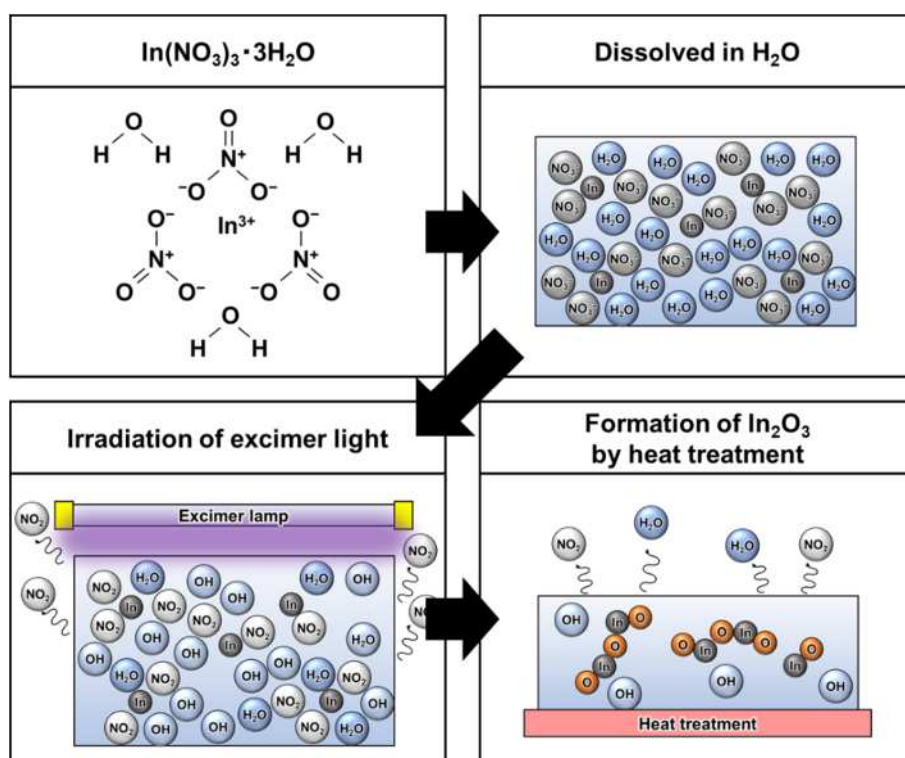


図 5.3 エキシマ光を用いた In_2O_3 の低温形成プロセス.

5.3 In_2O_3 薄膜形成と TFT の作製

本節では、前節で説明したエキシマ光と低温形成プロセスを用いて In_2O_3 薄膜を形成し諸特性を評価したので、これらの結果について述べる. 今回の低温形成プロセスの優位性を評価するために、エキシマ光の照射時間と熱処理の温度による依存性を評価することにした.

5.3.1 前駆体溶液の作製

前駆体溶液の出発材料として、硝酸インジウム三水和物（富士フィルム和光純薬株, 091-94571）と超純水（富士フィルム和光純薬株, 210-01303）を選択した. 超純水 30 ml に硝酸インジウム三水和物を 3.193 g 調合し, 60°C で 3 時間以上の攪拌を行い, 濃度 0.3 mol/L の In_2O_3 水系前駆体溶液を作製した. 表 5.1 に In_2O_3 水系前駆体溶液の作製条件を示す.

表 5.1 In₂O₃ 水系前駆体溶液の作製条件.

Material	Concentration	Molecular weight	Weight
Indium(III) Nitrate Trihydrate In(NO ₃) ₃ · 3H ₂ O	0.3 mol/L	354.88 g/mol	3.193 g
Ultrapure Water H ₂ O			30 ml

5.3.2 薄膜形成プロセス

次に、スピコート法を用いて作製した水系前駆体溶液を塗布し薄膜化した。成膜前の基板の表面処理として、15 mm 角のガラス基板をトルエン、アセトン、イソプロパノールで各 3 分間ずつ超音波洗浄を行った後、エキシマランプを用いて波長 172 nm、照度 10 mW/cm² のエキシマ光を 30 分間照射し親水化処理を行った。その後、溶液を滴下し回転数 2,000 rpm で 30 秒間回転させ溶液を均一に塗布した。塗布した直後の膜を As depo. 膜とし、As depo. 膜に対してエキシマ光を 5~90 分間照射し、最後にホットプレートを用いて 100~200 °C で 30 分間の熱処理を行い、膜厚 30 nm の薄膜を形成した。エキシマ光は大気雰囲気下で、エキシマ光と基板間距離は 2 mm で照射した。図 5.4 に In₂O₃ 薄膜の成膜プロセスの概略図を示す。プロセスの違いによる影響を調べるために、(a)エキシマ光のみ、(b)熱処理のみ、(c)エキシマ光+熱処理の 3 通りを行った。

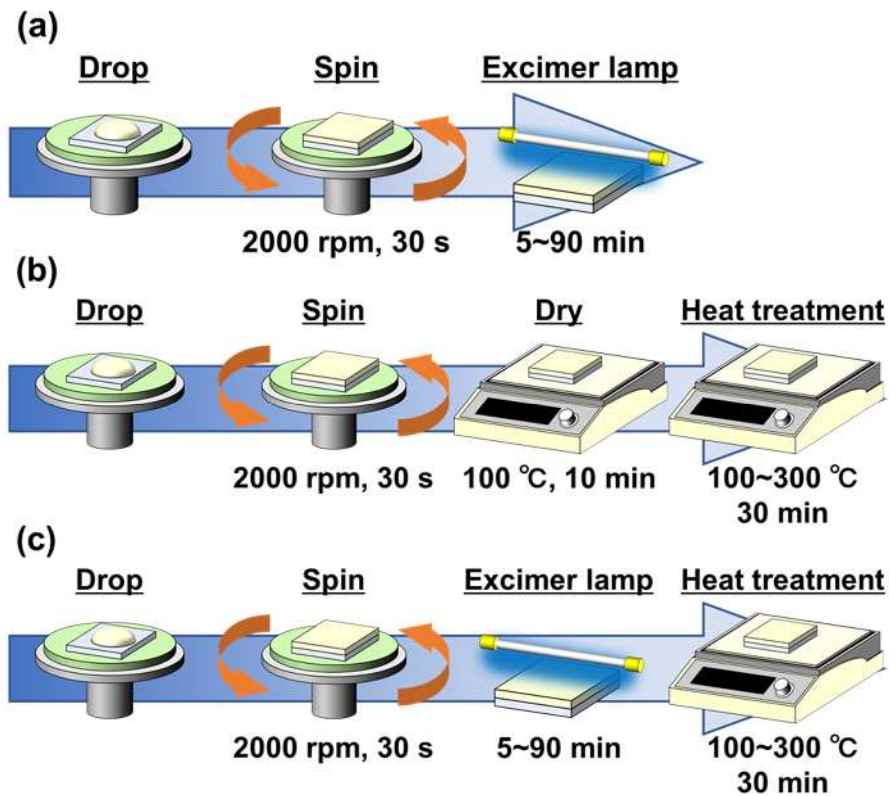


図 5.4 スピンコート法とエキシマ光を組み合わせた In₂O₃ 薄膜の形成プロセス：
 (a)エキシマ光照射のみ，(b)熱処理のみ，(c)エキシマ光照射+熱処理.

5.3.3 TFT 作製プロセス

エキシマ光照射と熱処理を施した In₂O₃ 薄膜をトップゲートスペーサ型 TFT へと加工し，電気特性を評価した．作製手順は 3 章に記載の通りに行なった．図 5.5 に作製した In₂O₃-TFT の試料構造を示す．オーミック電極に Ti/Au をそれぞれ 50/50 nm，ゲート絶縁膜に HfO₂ を 70 nm，ゲート電極に Ti/Au をそれぞれ 20/100 nm を EB 蒸着法と抵抗加熱を用いて蒸着した．また， $L_G = 8 \mu\text{m}$ ， $L_S = 2 \mu\text{m}$ ， $W = 50 \mu\text{m}$ の試料を測定した． V_{GS} - I_D 特性は， V_{DS} を 10 V， V_{GS} を -10V~10V で 0.2 V ステップで測定した．

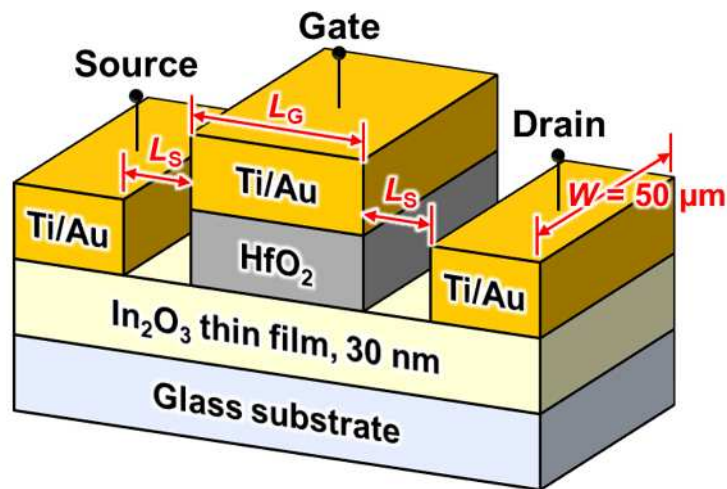


図 5.5 作製した In_2O_3 -TFT の試料構造.

5.4 In_2O_3 薄膜の構造解析

本節では作製した薄膜を主にフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FTIR), AFM および XRD を用いて, 薄膜中の原子の結合状態, 表面状態, 結晶性による構造解析と, 電気特性による評価を行ったので, それらの結果について述べる.

5.4.1 フーリエ変換赤外分光光度計測定

FTIR は試料に赤外光を照射し, 透過または反射した光量を測定する手法である. 赤外光は, 分子結合の振動や回転運動のエネルギーとして吸収されるため, 分子の構造や官能基の情報をスペクトルから得ることができ, 物質定性・同定に関する有効な情報を得ることができる. 全ての化合物は異なるスペクトルを持っていることから, スペクトル上のピークの高さや面積を用いて特定の分子の定量を行うことも可能である. 図 5.6 に主な化学結合のスペクトルを示す. 横軸が波長, 縦軸は透過率を示している. スペクトル全体を $4,000\sim 1,500\text{ cm}^{-1}$ と $1,500\sim 650\text{ cm}^{-1}$ の二つの領域に分かれており, 前者は伸縮振動と呼ばれる吸収のみが現れるので比較的簡単なスペクトルとなり, 官能基毎に決まった位置に

ピークが現れるため構造決定に有用である。後者には変格振動と単結合伸縮振動に由来する複雑な吸収スペクトルが現れ、概ね化合物固有のスペクトルが得られる。本実験では溶媒として水を用いていることから OH 基に関係している $3,400\text{ cm}^{-1}$ 周辺のスペクトルのみに注目し、薄膜の評価を行った。

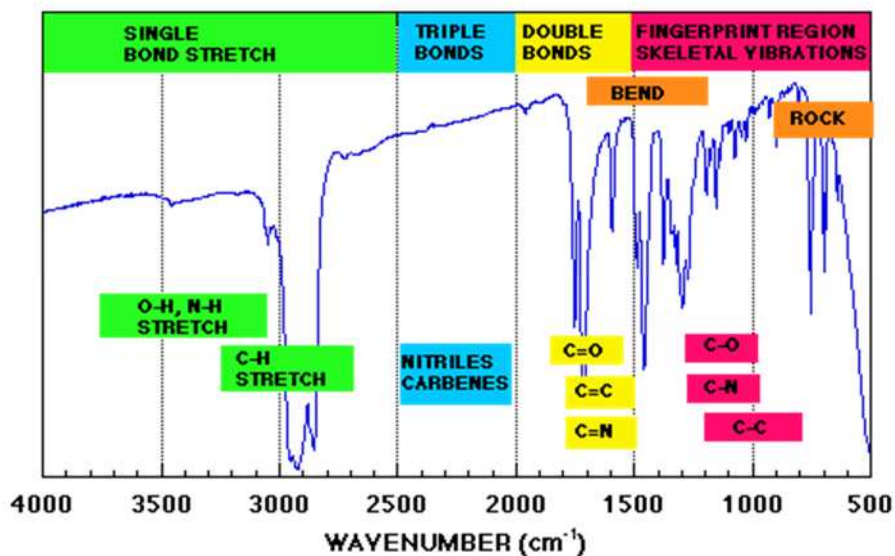


図 5.6 主な結合のスペクトル領域。

図 5.7 (a) にエキシマ光照射のみの In_2O_3 薄膜の FTIR 測定の結果を、図 5.7 (b) に $3,400\text{ cm}^{-1}$ の As depo. の透過率から 100%引いたものが吸収度を示し、As depo. の吸収度を 100%として規格化した結果を示す。As depo. の状態からエキシマ光を 5 分間照射すると OH 基の量が僅かに増加し、5 分以上照射すると膜中の OH 基の量が急激に減少して、その後、単調に減少する傾向を示した。OH 基の結合エネルギーが 458.0 kJ/mol であることから、5 分間のエキシマ光照射では水と硝酸塩の分解により、OH 基が生成されピークの増加が観察されたと考えられる。また、5 分以上照射すると OH 基の分解によってピーク強度が減少したと考えられる。

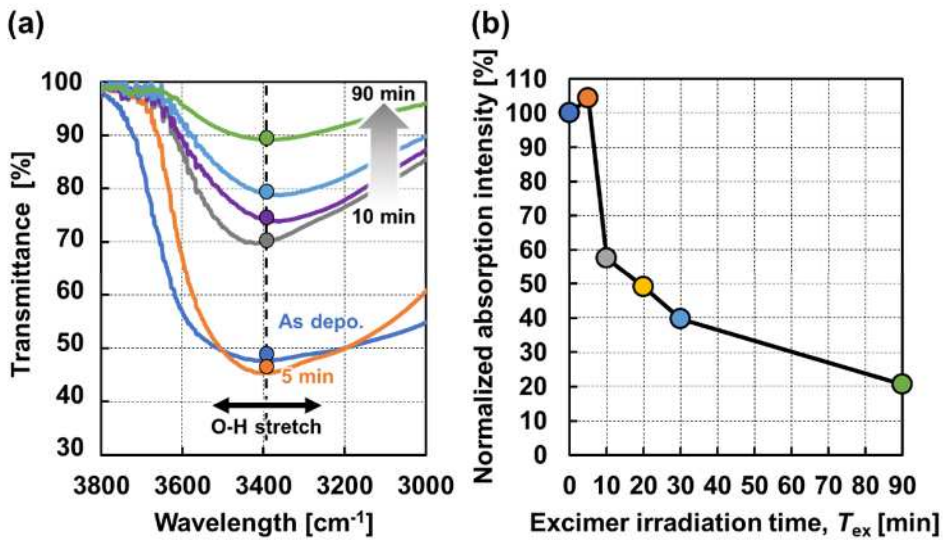


図 5.7 エキシマ光照射のみで作製した In_2O_3 薄膜の FTIR 測定結果: (a)FTIR 測定結果, (b)As depo.の吸収度の規格化.

図 5.8 (a) に熱処理のみの In_2O_3 薄膜の FTIR 測定の結果を, 図 5.8 (b) に $3,400\text{ cm}^{-1}$ の As depo.の吸収度を 100%として規格化した結果を示す. 熱処理の温度を上昇させていくと OH 基が減少した. これは, 水分の蒸発と In_2O_3 の生成に

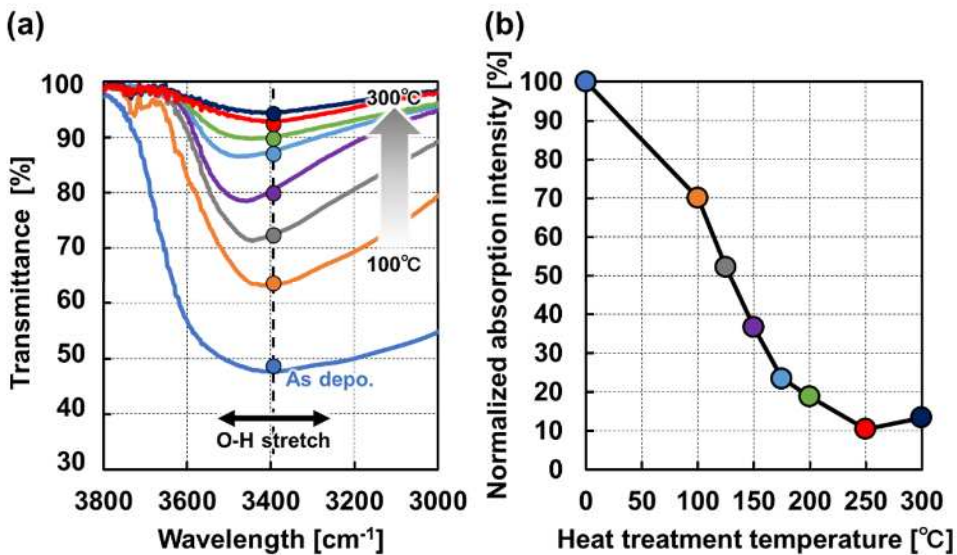


図 5.8 熱処理のみで作製した In_2O_3 薄膜の FTIR 測定結果: (a)FTIR 測定結果, (b)As depo.の吸収度の規格化.

において M-O 結合が増加し OH 基が減少したと考えられる。以上の結果から、エキシマ光を 5 分間照射すると硝酸塩と H₂O が分解することにより OH 基が増加し、5 分以上エキシマ光を照射すると生成された OH 基がさらに O と H に分解されると示唆される。

最後に、90 分間のエキシマ光照射と熱処理を組み合わせで作製した In₂O₃ 薄膜の FTIR 測定を行なった。図 5.9 (a) にエキシマ光照射と熱処理の In₂O₃ 薄膜の FTIR 測定の結果を、図 5.9 (b) に 3,400 cm⁻¹ の As depo.の吸収度を 100%として規格化した結果を示す。エキシマ光と熱処理を組み合わせた薄膜の OH 基は、エキシマ光照射で OH 基が急激に減少し、熱処理を行うと OH 基が徐々に減少することが分かった。また、90 分間のエキシマ光の照射した後、200 °Cの熱処理を組み合わせた薄膜と、300 °Cの熱処理のみの薄膜において、OH 基の残留量がほぼ同等であることが分かった。これは、エキシマ光照射によるプロセスによって 100 °C程度の低温化が可能であることを示唆している。

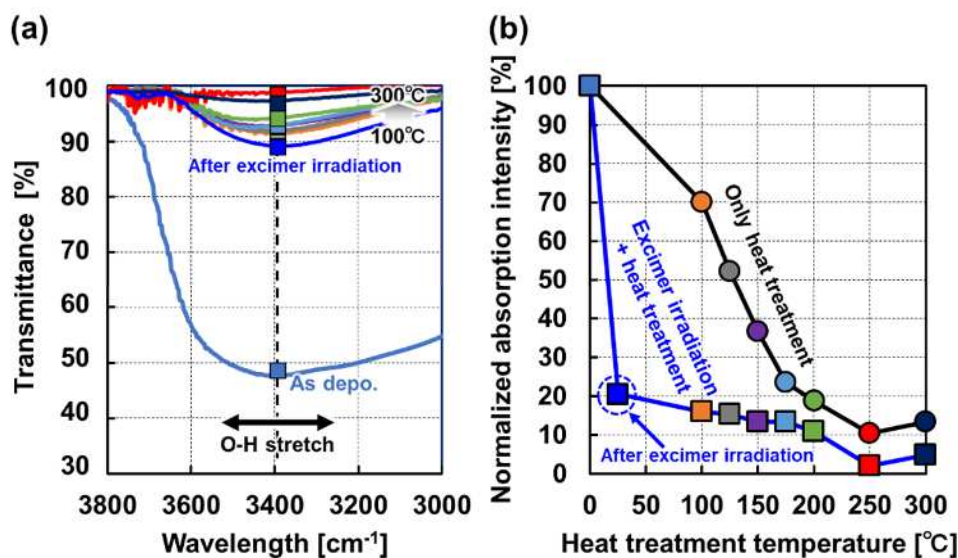


図 5.9 エキシマ光照射と熱処理で作製した In₂O₃ 薄膜の FTIR 測定結果：(a)FTIR 測定結果，(b)As depo.の吸収度の規格化。

5.4.2 AFM 観察

次に、作製した In_2O_3 薄膜表面の AFM 観察を行った。図 5.10 にエキシマ光照射と熱処理で作製した In_2O_3 薄膜の AFM による表面観察の結果を示す。エキシマ光を照射しない薄膜でも RMS 粗さが 2 nm 以下で比較的平坦であったが、エキシマ光を照射した薄膜は RMS 粗さが 1 nm 以下とさらに平坦化されていることが分かった。その要因としては、基板への親水化処理と同じく基板と前駆体溶液の密着度が上昇し、また、エキシマ光照射中による表面改質により薄膜表面の残留成分が除去されたため、表面がより平坦になったと考えられる^[71]。

5.4.3 XRD 測定

次に、GI-XRD 法により作製した In_2O_3 薄膜の結晶性を評価した。図 5.11 にエキシマ照射と熱処理で作製した In_2O_3 薄膜の GI-XRD による結晶性の結果を示す。熱処理のみでは、200 °C の熱処理によりわずかに回折ピークが現れた。 In_2O_3 の結晶化温度が 160 °C 付近にあることから、アモルファス膜が形成されていると考えられる^[72]。エキシマ光を 20 分間照射に熱処理 150 °C を与えた場合は、 In_2O_3 の回折ピーク以外にも In の回折ピークも現れるようになり、より熱処理温度が高くなると In_2O_3 の回折ピークが強くなるようになる傾向を示した。エキシマ光の長時間の照射により分解された In^{3+} が 100 °C 程度の熱処理により析出し、より高温で熱処理することで酸化され In_2O_3 になっていることが示唆される。熱処理のみのもものと比べるとエキシマ光を 30 分以上の照射と 200 °C の熱処理により、 In_2O_3 の回折ピークが明瞭に観測され微結晶化していることから、エキシマ光照射をプロセスに組み込むことで、プロセスの低温化ができることが示唆される。

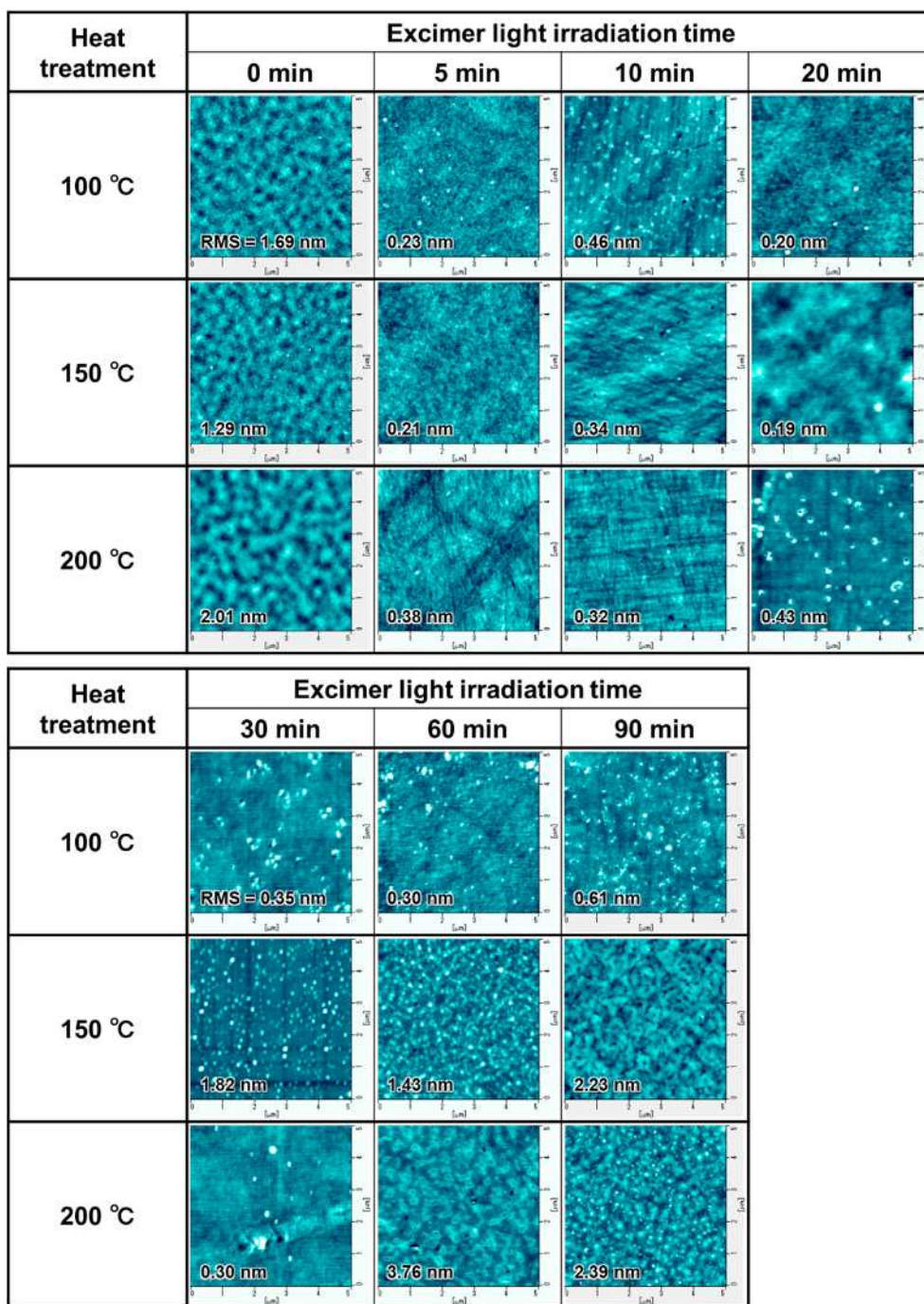


図 5.10 エキシマ光照射と熱処理で作製した In_2O_3 薄膜の AFM 測定結果.

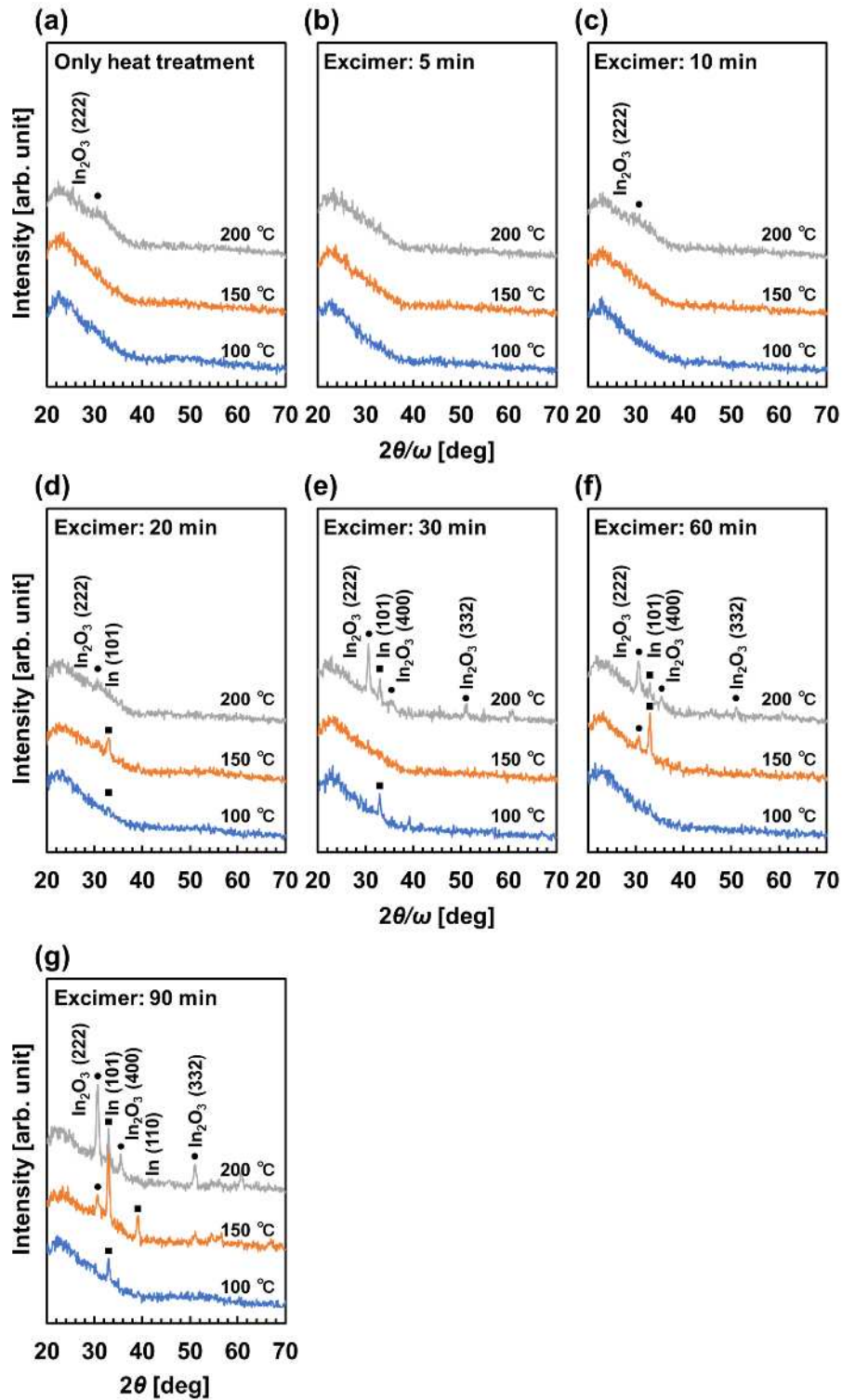


図 5.11 エキシマ光照射と熱処理で作製した In_2O_3 薄膜の GI-XRD 測定結果：(a) 熱処理のみ，(b)5 分間，(c)10 分間，(d)20 分間，(e)30 分間，(f)60 分間，(g)90 分間エキシマ光照射。

5.4.4 In₂O₃-TFT 特性評価

最後に、作製した In₂O₃-TFT の伝達特性を測定した。図 5.12 に熱処理のみの In₂O₃-TFT の伝達特性の結果を示す。熱処理をしていない薄膜と 150 °C で熱処理をした薄膜の In₂O₃-TFT はいずれも電流の変調は全く観測されず、TFT 動作をしなかった。150 °C までの熱処理ではアモルファスな膜であることや、FTIR 測定の結果から膜中に OH 基が多く残留していることから、In₂O₃ の形成が不完全でありキャリアの輸送を妨げている可能性があると考えられる。また、200 °C で熱処理をした薄膜の In₂O₃-TFT は、ゲート電圧によるドレイン電流の変調を観測し TFT 動作した。この時の *On/Off* 比は 5.89×10^1 であった。これは、膜中の OH 基が分解し、分解した O と In が酸化され、チャンネル層として機能する In₂O₃ が形成されたことが示唆される。フレキシブルデバイスの作製に必要な 200 °C 以下の低温形成で TFT 動作が得られたものの、一般的なディスプレイに用いられる 10^6 以上の *On/Off* 比は得られなかった。

図 5.13 に 90 分間のエキシマ光照射と熱処理をした In₂O₃-TFT の伝達特性の結果を示す。エキシマ光を照射し、熱処理を施していない In₂O₃-TFT は TFT 動

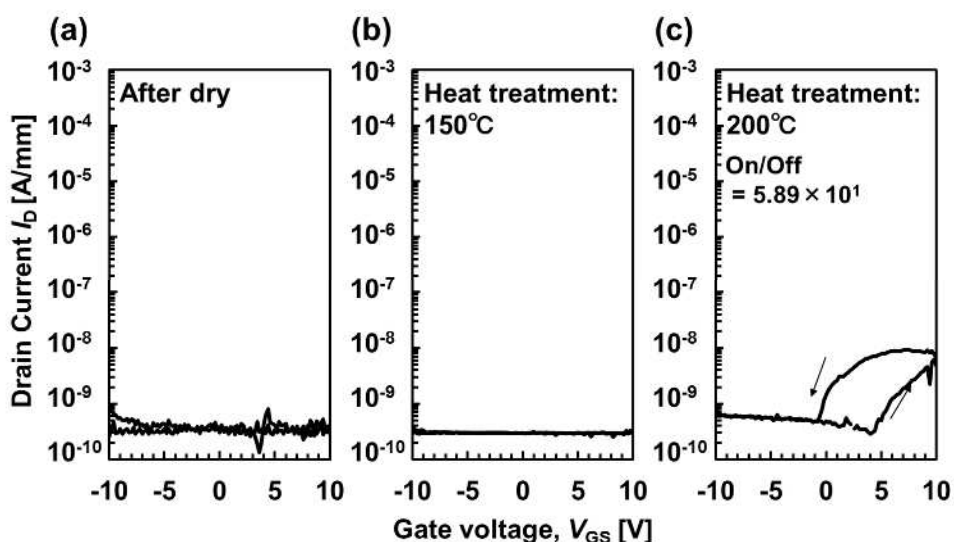


図 5.12 熱処理のみで作製した In₂O₃-TFT の伝達特性結果：(a)熱処理無し，(b)150 °C熱処理，(c)200 °C熱処理。

作をしなかったが、100 °Cの熱処理をすると TFT の動作を示し、 7.25×10^1 の *On/Off* 比が得られた。FTIR 測定の結果より、200 °Cの熱処理のみの薄膜と、エキシマ光と 100 °Cの熱処理を施した薄膜の OH 基量が同等であり、伝達特性の結果が類似していた。このことから、エキシマ光と熱処理による OH 基の分解ならびに酸化が促され、200 °Cの熱処理のみの In_2O_3 薄膜と同程度の品質の薄膜であると考えられる。また、熱処理温度を高くすることで On 電流が向上していき、150 °Cの熱処理をすることで 7.24×10^2 の *On/Off* 比が、200 °Cの熱処理をすると

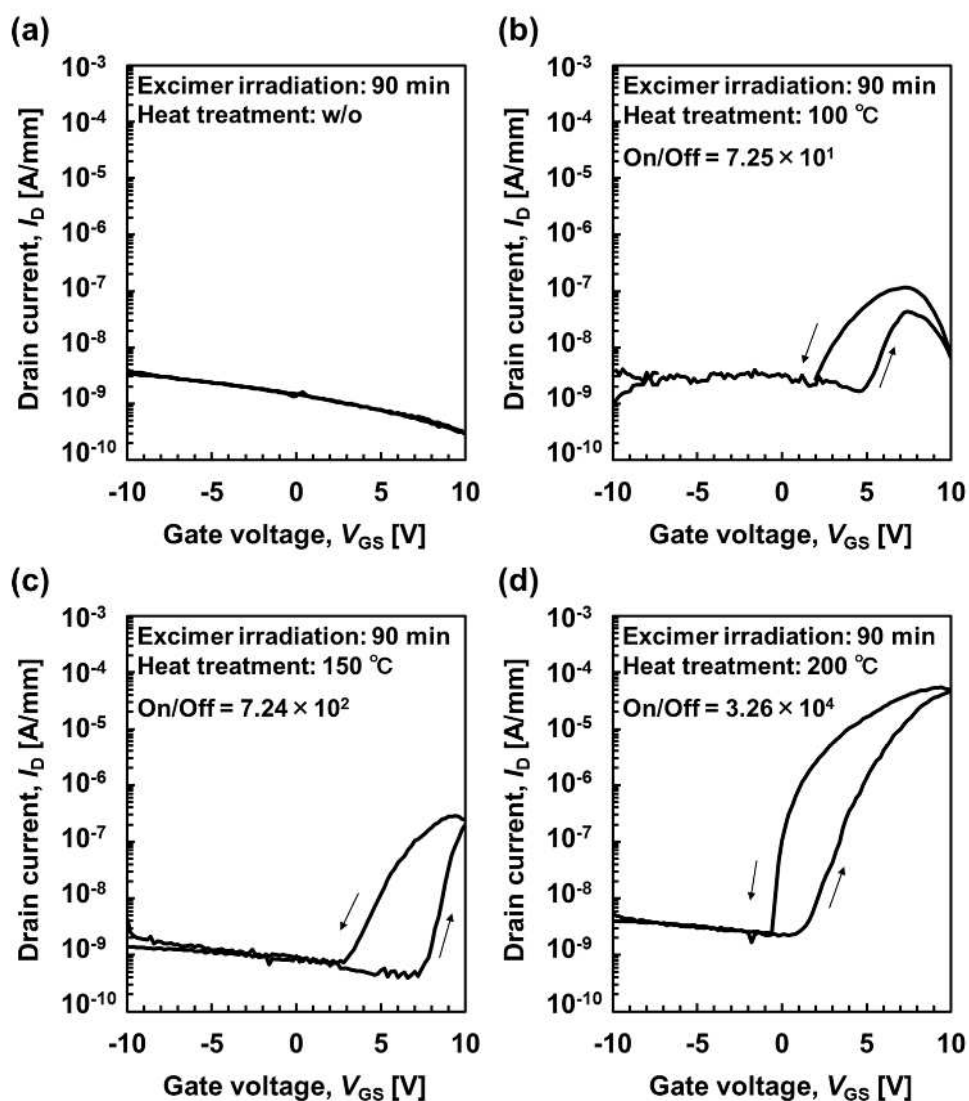


図 5.13 エキシマ光照射と熱処理で作製した In_2O_3 -TFT の伝達特性結果：(a)熱処理無し，(b)100 °C熱処理，(c)150 °C熱処理，(d)200 °C熱処理。

3.26×10^4 の *On/Off* 比が得られた。伝達特性の結果から、On 電流が向上した要因として、熱処理のみの薄膜に比べ電気伝導に寄与する In_2O_3 結晶がより多く生成され、キャリア濃度と電気伝導が上昇したと考えられる。これらの伝達特性の結果は、FTIR と GI-XRD の結果を支持しており、薄膜中の OH 基の減少量とそれに伴う In_2O_3 の生成によって特性が改善することにつながったと考えられる。

5.5 まとめ

本章では、溶液プロセスによるフレキシブルデバイスの開発に向けて、エキシマ光と熱処理を組み合わせ In_2O_3 薄膜の低温形成プロセスを開発し、諸特性を評価したことを述べた。FTIR 測定と GI-XRD 測定から、エキシマ光を照射することで薄膜の OH 基が増加し、さらに長時間エキシマ光を照射すると OH 基が分解し、そこに熱処理を加えることで効率的に In_2O_3 が生成されることを明らかにした。エキシマ光を照射することで水系前駆体溶液中の分子の化学結合を薄膜化する前に分解し、熱処理により分解された原子・分子を結合させ所望の酸化物を形成する手法で、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の比較的低温で酸化物を形成するプロセスの開発に成功した。また、エキシマ光プロセスと熱処理を組み合わせ作製された In_2O_3 -TFT において、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下での低温プロセスで TFT の動作を確認し、 3.26×10^4 の *On/Off* 比が得られた。今回の低温形成プロセスでは、エキシマ光照射による分子の切断と熱処理による酸化で効率良く酸化物を形成することができ、その有効性について明らかにした。

第6章 フレキシブル応用を目指した ZnO 薄膜の繰り返し曲げ耐久性評価

6.1 はじめに

本章では、FHE が実現した際に重要となる、曲げても動作するデバイスの作製と、その曲げ耐久性の評価および曲げた際の破壊メカニズムについて調べたので、それらの内容について述べる。まず、フレキシブル基板として用いたシクロオレフィンポリマー (Cyclo Olefin Polymer: COP) の特徴を述べる。次に、COP 基板上にパルスレーザー堆積法 (Pulsed Laser Deposition: PLD)法を用いて ZnO 薄膜を形成し、自作した繰り返し曲げ試験機を用いて試験を行った後、表面観察、結晶性評価、電気特性を測定し基板厚さによる依存性を評価した。また、曲げ試験による試料の破壊メカニズムとフレキシブルデバイスの最適な試料構造をナノインデンテーションを用いて議論したので、それらの結果について述べる。

6.2 フレキシブルデバイスの研究動向

近年、技術の進歩が進むにつれて、有機 EL ディスプレイや 4K, 8K の高精細ディスプレイなどが市場に出回っている。現在はプラスチックの有機 EL を用いた折りたたみスマートフォンなどが販売されるようになるなど、形状を自在に変化することができるフレキシブルデバイスの研究開発が積極的に行われている。フレキシブルデバイスのような次世代デバイスは、軽くて薄く、落としても壊れない、設置する形状に支配されないといった特徴を有することが必須となってくる。また、従来の Si のような硬い基板は用いず、プラスチックなどの樹脂基板を用いる必要がある。そのため、フレキシブルデバイスに用いられる半導体材料は、低温での成膜が可能かつ高移動度を有する材料を選択する必要がある。現在は、フレキシブルデバイスに用いる半導体材料として、アモルファス相で高い移動度を有する酸化物半導体が注目されており、ZnO, In₂O₃, Ga₂O₃, SnO₂, CuO, Cu₂O, IGZO といった酸化物半導体を用いたフレキシブルデバイスに関する研究が行われている^[73-78]。

6.3 フレキシブル基板と繰り返し曲げ試験

6.3.1 シクロオレフィンポリマー (Cyclo Olefin Polymer: COP)

本研究では、フレキシブル基板にシクロオレフィンポリマー (Cyclo Olefin Polymer: COP) 基板を使用した。COP は、シクロオレフィン類をモノマーとして合成され、分子構造内に脂環構造を有するポリマーである^[79]。図 6.1 (a) に COP の構造式を示す。特徴として、高い透明性、低複屈折性、低い吸水率、高い耐熱性精密成形性などがある。図 6.1 (b) にプラスチック基板の吸水率と耐熱温度の関係を、図 6.1 (c) プラスチック基板の透過率を示す。図 6.1 (b) より、COP は可視光領域である波長 380 nm~780 nm において透過率 90 %以上であり、ガラス基板と同程度の透明性を有していることが分かる。また、図 6.1 (c) より、COP は他のプラスチック基板に比べ吸水率がかなり小さく、耐熱性も優れていることが分かる。これらの特徴から、COP は光学レンズ・プリズムなどの光学部品、シリンジ・バイアル・光学検査セルなどの医療機器、ノート PC・携帯電話などの液晶バックライト用導光板など幅広い分野で利用されている^[80]。以上のことから、本研究においてはフレキシブル基板に COP 基板を使用することにした。

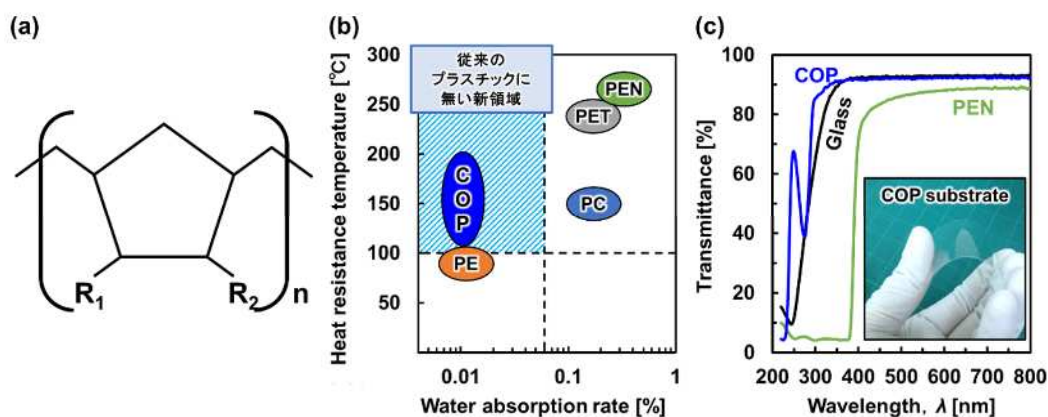


図 6.1 (a)COP の構造式とプラスチック基板の (b)吸水率と耐熱温度の関係と (c)透過率.

6.3.2 COP 基板上への ZnO および AZO 薄膜形成

COP 基板上に 2 端子デバイスを作製した。まず、基板洗浄として 16 mm×8 mm のサイズで、基板厚さ 188, 100, 50 μm の COP 基板をアセトン、イソプロパノールで各 3 分間超音波洗浄し、100 $^{\circ}\text{C}$ の恒温槽で 3 分間乾燥させた。その後、 SiO_2 バッファ層を EB 蒸着法により 200 nm 形成した。次に、PLD 法を用いてチャンネル層として ZnO および AZO 薄膜を 40 nm 成膜した。AZO のターゲットは $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3=98/2$ wt% で調合されたものを使用した。成膜の際に用いたレーザーは Nd:YAG レーザ (スペクトラフィジックス社, 第 4 高周波, 266 nm), レーザ強度は 30 mJ/pulse, ターゲットと基板との距離は 40 mm, 成膜温度は室温 (非加熱) で成膜を行った。その後、電極間距離が 6 mm になるよう試料の両端に Ti/Au 電極を EB 蒸着法と抵抗加熱により 50/50 nm 形成した。図 6.2 に作製した試料の構造図を示す。

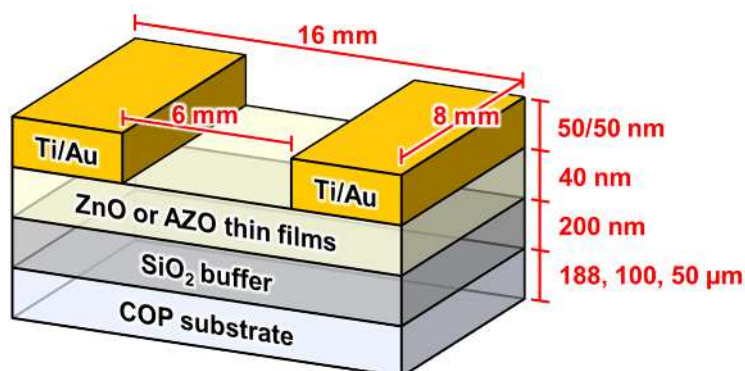


図 6.2 作製した試料の構造図.

6.3.3 繰り返し曲げ耐久試験

繰り返し曲げ耐久試験を行うにあたり、安定化電源、ステッピングモータ、トグルスイッチ、モータドライバ、Arduino を用いて繰り返し曲げ試験機を作製した。図 6.3 に作製した繰り返し曲げ試験機の全体像を示す。

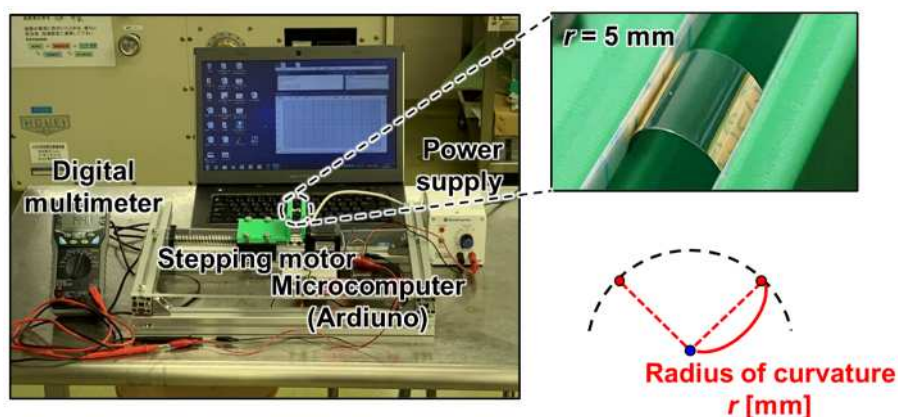


図 6.3 作製した繰り返し曲げ試験機.

曲げ試験は、図 6.4 に示すように、凸と凹の 2 方向で繰り返し実施し、1 秒間に 2 回試料が曲がるようにした。また、曲線上にある点における曲線の曲がり具合を円に近似し、その円の半径である曲率半径 r の値は 5 mm とし、10,000 回まで曲げた。

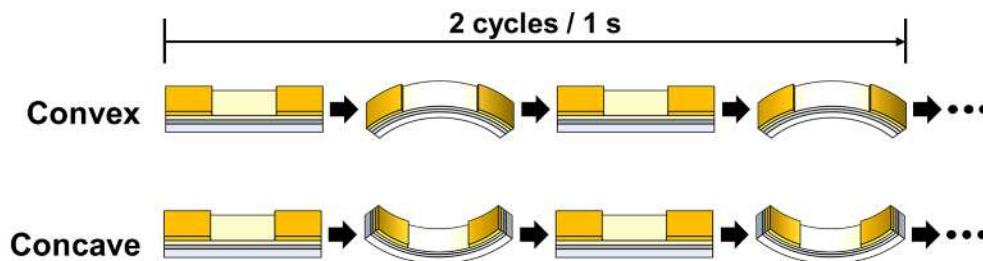


図 6.4 繰り返し曲げ試験の試験方法.

6.4 ZnO および AZO 薄膜の曲げ耐久試験評価

本節では、作製した試料を繰り返し曲げ試験機を用いて 100~10,000 回曲げ、共焦点レーザ顕微鏡を用いて試料の表面状態の観察、試料から金線を延ばし抵抗のリアルタイム測定、薄膜の結晶構造を評価するために GI-XRD 測定した結果について述べる。また、繰り返し曲げ試験結果から、試料の破壊メカニズムをひずみとナノインデンテーション法による硬度と弾性率から推察したので、そ

これらの結果について述べる。

6.4.1 表面観察

まず、COP 基板のみと作製した試料を 10,000 回まで曲げた際の表面観察を行った。図 6.5 に任意の回数凸方向に曲げた際の各基板厚さの COP 基板、ZnO 薄膜 AZO 薄膜および SiO₂ バッファ層の表面観察結果を示す。図 6.5 (a) の COP 基板の曲げ試験結果より、基板厚さ 188 μm の COP 基板は、1,000 回でクラックが発生して 2,500 回で破断した。基板厚さ 100 μm の COP 基板では、10,000 回曲げるとクラックが発生した。基板厚さ 50 μm の COP 基板では、10,000 回曲げてもクラックは観察されなかった。基板厚さを薄くすることで曲げ試験において基板自体の耐久性が向上することが分かった。図 6.5 (b) の ZnO 薄膜と図 6.5 (c) に AZO 薄膜および SiO₂ バッファ層の曲げ試験結果より、基板厚さ 188 μm の COP 基板上に形成した ZnO および AZO 薄膜は、100 回曲げるとクラックが発生して 500 回曲げると破断した。基板厚さ 100 μm の COP 基板上に形成した ZnO および AZO 薄膜は、1,000 曲げるとクラックが発生して 3,500 回曲げると破断した。しかし、基板厚さ 50 μm の COP 基板上に形成した ZnO、AZO 薄膜および SiO₂ バッファ層にはクラックが発生せず、188 μm と 100 μm の COP 基板よりも耐久性があることが確認された。

また、試料表面に発生したクラックをより詳細に観察するために、曲げている状態の表面観察を行った。図 6.6 に、基板厚さ 188 μm の COP 基板上に形成した ZnO 薄膜と SiO₂ バッファ層の曲げている状態の表面観察の結果を示す。フラットな状態から曲率半径 5 mm まで曲げると、SiO₂ には 1 μm 程度のクラックも確認された。SiO₂ バッファ層のクラックは SEM による断面の観察でも、このようなクラックは確認されている。この状態から再び平坦な状態に戻すと ZnO 薄膜が凸方向に 160 nm 程度の段差が生じていることが確認された。これは、ZnO 薄膜は材料特有の硬さにより、繰り返しの曲げに対しても割れることなく伸縮していたと考えられる。

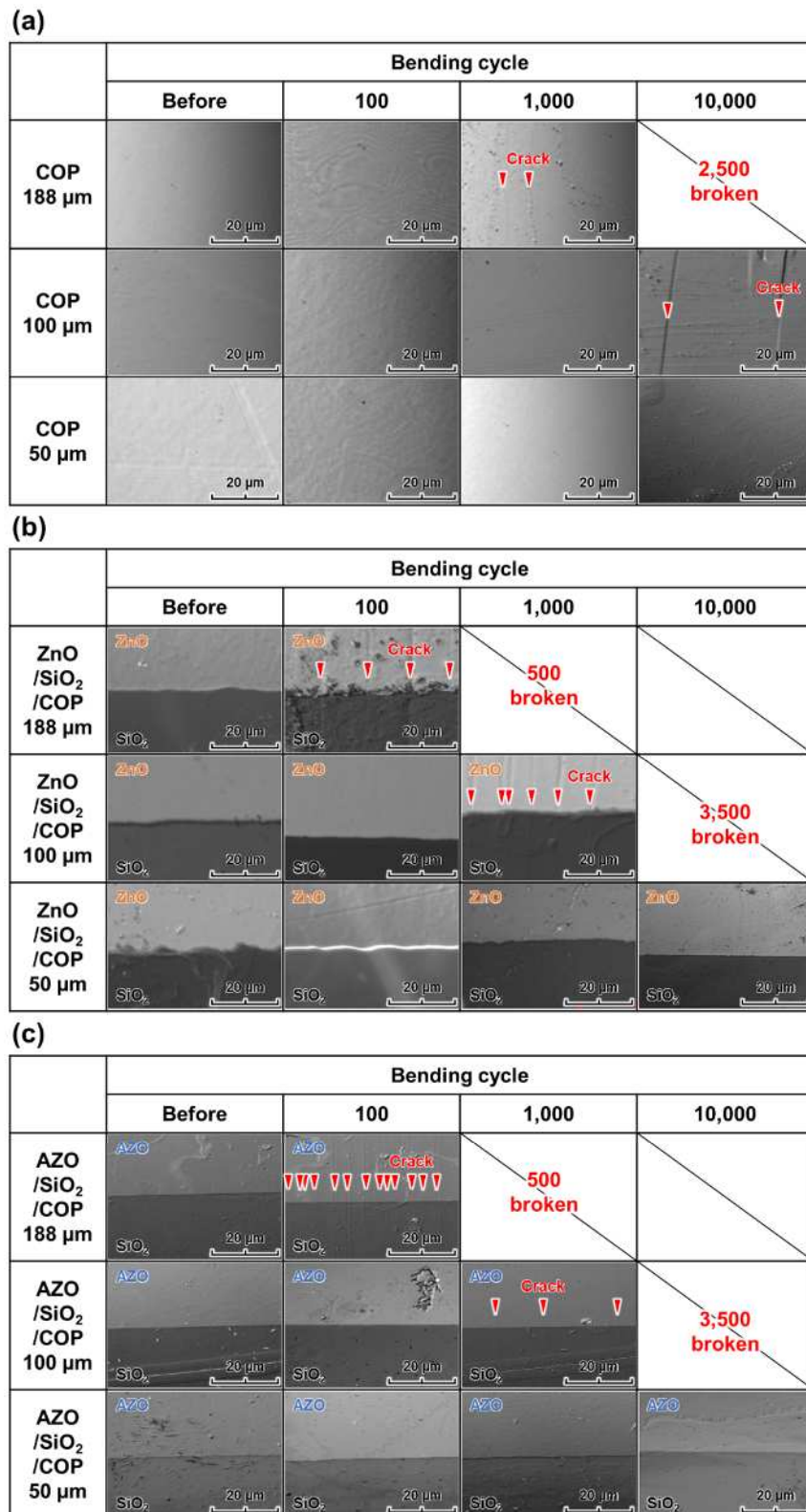


図 6.5 繰り返し曲げ試験後の COP 基板，SiO₂ バッファ層，ZnO および AZO 薄膜の表面観察結果：(a)COP 基板，(b)ZnO 薄膜，(c)AZO 薄膜。

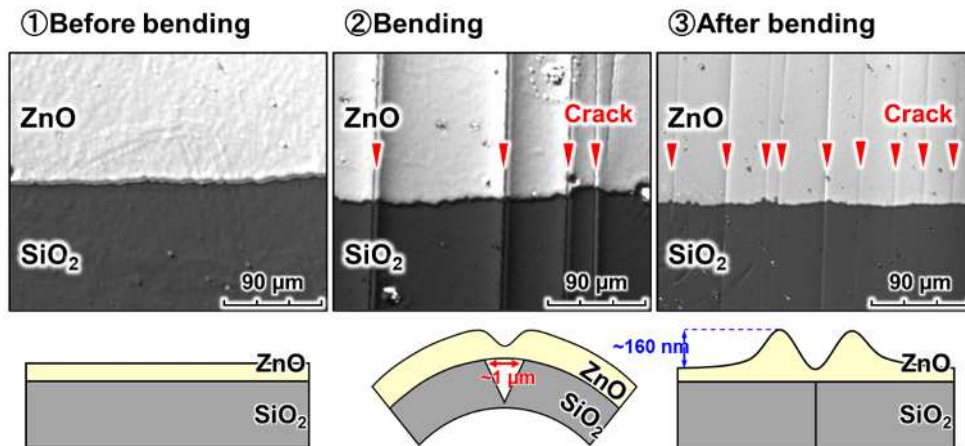


図 6.6 曲げた状態の SiO₂ バッファ層と ZnO 薄膜の表面観察結果.

6.4.2 リアルタイム抵抗測定

次に、作製した試料を 10,000 回まで曲げているまでのリアルタイムの抵抗を測定した. 図 6.7 に 10,000 回まで凸方向および凹方向に曲げた際の ZnO と AZO 薄膜のリアルタイム抵抗測定の結果を示す. 横軸は曲げ回数, 縦軸は曲げる前の抵抗値 (R_0) に対する曲げた後の抵抗値の比 (R/R_0) である. 図 6.7 (a) より, 基板厚さ 188 μm の COP 基板では, 凸方向に曲げた瞬間に抵抗値が約 3 桁増加し, 500 回程度で破断し測定不能になった. 凹方向に曲げると 200 回で抵抗値が増加し, 600 回で測定不能になった. 図 6.7 (b) より, 基板厚さ 100 μm の COP 基板では, 凸方向に 3,000 回曲げると抵抗値が約 1 桁急激に増加し, 3,500 回程度で破断し測定不能になった. 凹方向に曲げると 4,000 回曲げると抵抗値が増加したが破断されなかった. 図 6.7 (c) より, 基板厚さ 50 μm の COP 基板では, 凸方向, 凹方向ともに 10,000 回曲げても抵抗の急激な増加はせず, 10,000 回の曲げ耐性のあるデバイスの作製に成功した. リアルタイム抵抗測定の結果, 曲げた瞬間に抵抗値がわずかに増加しフラットに戻すと抵抗値が戻り, 振動した波形が現れた. 曲げの方向に応じた抵抗変化は, ZnO および AZO 薄膜の圧電効果によるものと示唆される. 圧電効果は, 水晶やセラミックスに圧力を加えることで結晶内に分極が生じ電圧が発生する現象である. ZnO には圧電効果があり, ZnO ナノロッドやナノチューブを用いた圧電デバイスが研究されている. ZnO および

AZO 薄膜を曲げることで圧力が加わり、膜中で電圧が発生し抵抗値がわずかに変化し、同期的に振動した波形が得られたと考えられる^[81].

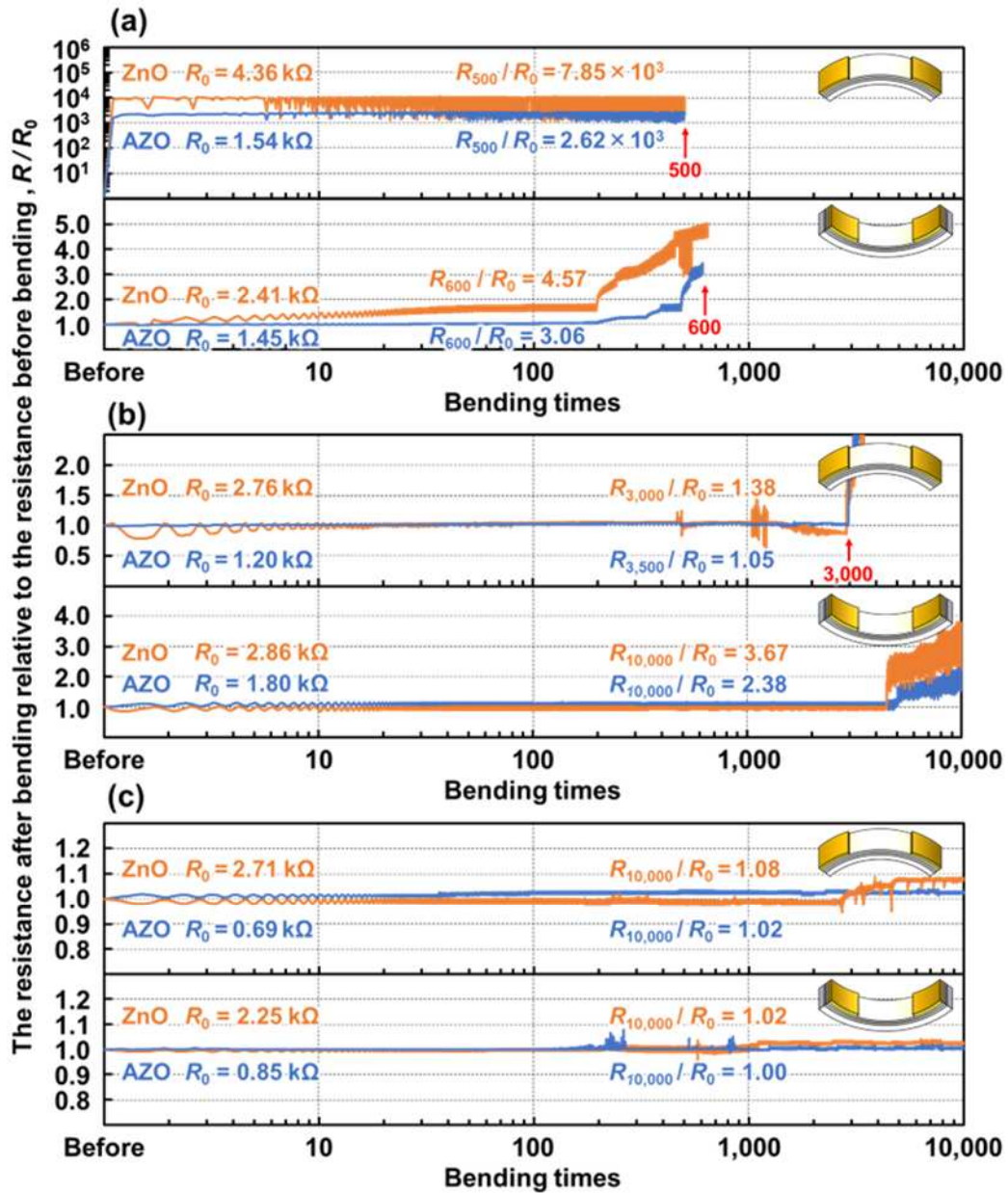


図 6.7 繰り返し曲げ試験による作製した ZnO および AZO 薄膜のリアルタイム抵抗測定結果：(a)COP (188 μm), (b)COP (100 μm), (c)COP (50 μm).

6.4.3 XRD 測定

次に、GI-XRD 法により作製した試料の 10,000 回まで曲げた際の結晶性を評価した。図 6.8 に 10,000 回凸方向に曲げた際の ZnO と AZO 薄膜の GI-XRD 測定の結果を示す。図 6.8 より、GI-XRD 測定の結果から、基板厚さ 188 μm の COP 基板の ZnO および AZO 薄膜は、成膜直後では微結晶であり XRD パターンでは、

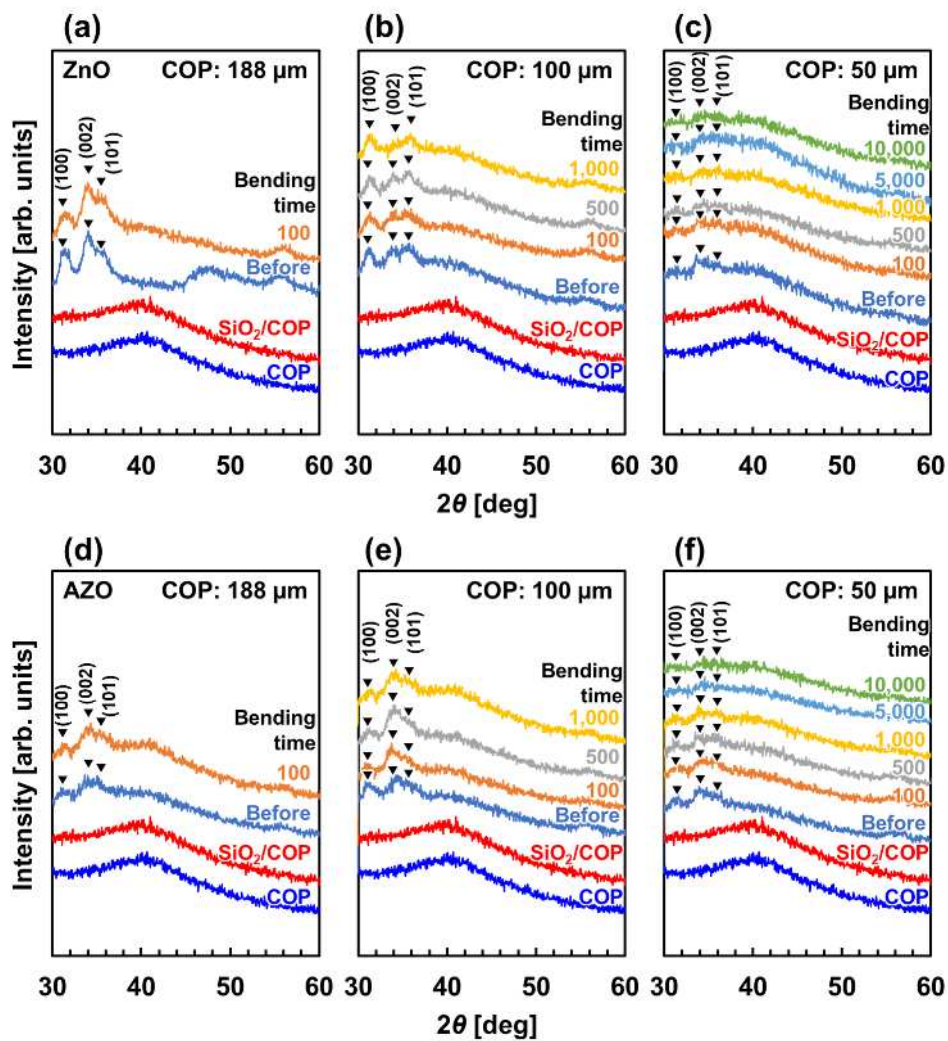


図 6.8 繰り返し曲げ試験による ZnO および AZO 薄膜の GI-XRD 測定結果：(a) COP (188 μm)_ZnO, (b) COP (100 μm)_ZnO, (c) COP (50 μm)_ZnO, (d) COP (188 μm)_AZO, (e) COP (100 μm)_AZO, (f) COP (50 μm)_AZO.

主に(002)面，(100)面，(101)面から回折ピークが観察された．また基板厚さが薄くなるにつれてアモルファス化する傾向があることが分かった．アモルファス化の原因は，ZnO や AZO 薄膜の成膜時に発生する熱によって基板が変形し，応力歪みが生じてより薄い COP 基板ほど結晶化が抑制されたためと考えられる．基板厚さ 50 μm の COP 基板で曲げ試験を繰り返しても，結晶化することなくアモルファス状態が維持されていた．微結晶化していた ZnO および AZO 薄膜に比べ，アモルファス化していた ZnO および AZO 薄膜の方が繰り返し曲げ耐久性に優れていたため，アモルファスな状態の方が曲げに対する耐性が高いということが明らかになった．繰り返しによる結晶構造変化の徴候を調べることはフレキシブルデバイス応用の観点からも非常に重要である．

6.4.4 表面ひずみ

基板を薄くした場合の耐久性を向上させる要因について検討した．実際にフレキシブル基板を凸方向に曲げると，図 6.9 のように外側は膨張し内側は収縮する力が働き，引っ張りひずみと圧縮ひずみの表面ひずみ (ε_s) が生じる． ε_s は式(6-1)で求めることができる^[82]．

$$\varepsilon_s = \frac{\left\{2\pi \left(r + \frac{h_s}{2}\right)\right\} - 2\pi r}{2\pi r} = \frac{h_s}{2r} \quad (6-1)$$

ここで， h_s は基板厚さ， r は曲率半径である．式(6-1)を用いて $r=5 \mu\text{m}$ で ε_s を求めると，188 μm では 1.88，100 μm では 1.00，50 μm では 0.50，これらの結果から，基板厚さを薄くすると表面ひずみが抑制され，SiO₂ バッファ層，ZnO および AZO 薄膜にかかるひずみが抑えられクラックが発生しなくなったと考えられる．また，ひずみが生じた際の抵抗変化率を表すひずみゲージ ($\Delta R/R_0$) は式(6-2)で求めることができる^[83]．

$$\frac{\Delta R}{R_0} = K \times \varepsilon_s = K \times \frac{h_s}{2r} \times 100 \quad (6-2)$$

ここで、 ΔR は曲げたときの抵抗変化、 R_0 は曲げる前の抵抗値、 K はゲージ率である。ひずみゲージでは、表面のひずみに比例する関係にあり、基板が薄いほど抵抗値の変化率は小さくなるのが分かる。以上より、基板の厚みを薄くすることで、基板表面のひずみが抑えられ曲げた際にクラックが発生せず抵抗値の変化も低減できたことが示唆される。

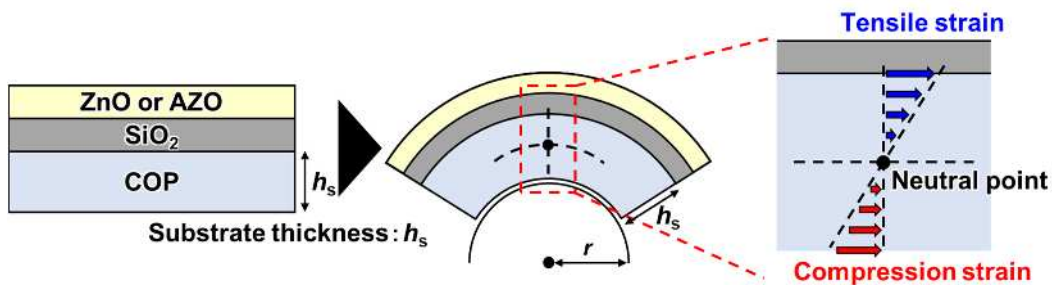


図 6.9 曲げた際に基板表面に生じる表面ひずみ。

6.4.5 ナノインデンテーション

実験に用いた材料が伸縮自在であることを確認するため、ナノインデンテーション法を用いて硬度と弾性率を求めることにした。ナノインデンテーション法は、薄膜や材料の表面にダイヤモンド素材の圧子を押し込み、その時の圧子にかかる荷重 P 、押し込み付深さ h 、圧子の接触射影面積 A から、薄膜や材料の硬度と弾性率を求める手法である^[84]。図 6.10 (a) にナノインデンテーション法の測定の仕組みを、図 6.10 (b) にナノインデンテーション法による荷重と変位の関係を示す。試料に圧子を荷重 P_{\max} で押し込み試料表面にくぼみが形成される。その後、除荷すると弾性変形によりくぼみの深さが変化する。除荷後の深さ h_c は、最大押し込み深さを h_{\max} 、図 6.10 (b) より除荷中の曲線の傾きを S とすると式(6-3)で求めることができる。

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (6-3)$$

ここで、 ε は圧子形状に関する定数を示しており、今回測定に用いたものはバーコビッチ圧子であるため 0.75 と定義される。また、圧子の断面積 A は式(6-4)で求めることができる。

$$A = 24.56h_c^2 \quad (6-4)$$

最後に、圧子の断面積 A と測定時の最大荷重 P_{max} を用いて硬度 H 、複合弾性率 E_r 、試料のヤング率 E を式(6-5)、(6-6)、(6-7)で求めることができる。

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (6-5)$$

$$E_r = \frac{\pi S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (6-6)$$

$$E = (1 - \nu^2) \cdot \left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right)^{-1} \quad (6-7)$$

ここで、 β は圧子の形状定数 ($\beta=1.034$)、 ν は各試料のポアソン比 (COP=0.382, $\text{SiO}_2=0.17$, ZnO および $\text{AZO}=0.25$)、 ν_i は圧子のポアソン比 ($\nu_i=0.07$)、 E_i は圧子の弾性率 ($E_i=1.141$)である^[85-87]。

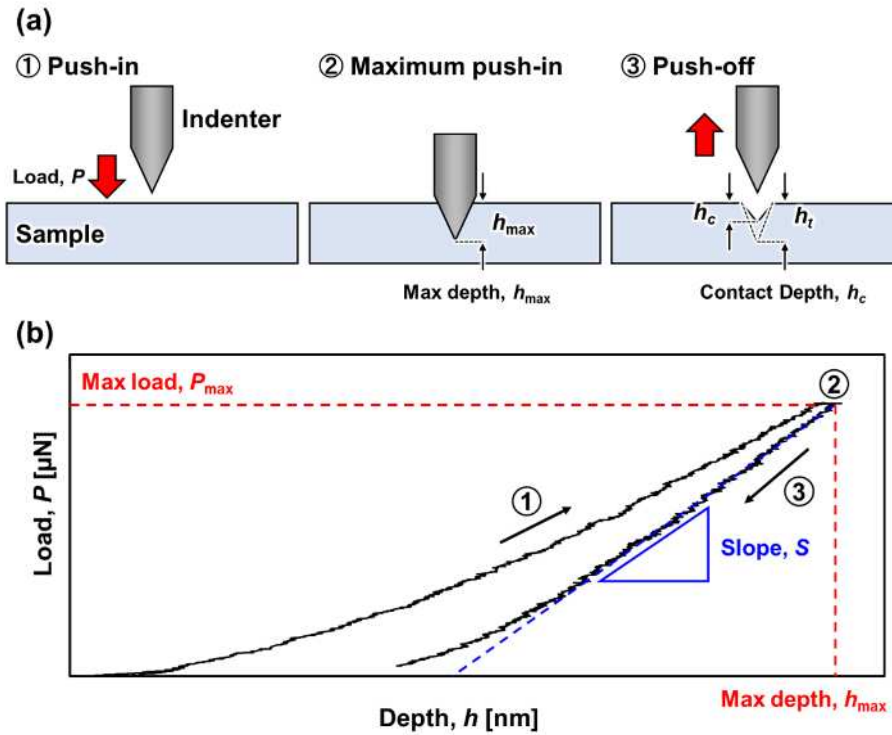


図 6.10 (a)ナノインデンテーション法の原理と (b)荷重と変位の関係.

ナノインデンテーション法により，各試料に 25, 50, 100, 250, 300, 500, 1000 μN の荷重をかけ薄膜の硬度と弾性率を評価した．図 6.11 に，COP 基板， SiO_2 バッファ層，ZnO および AZO 薄膜に 100 μN の荷重を加えたときのナノインデンテーションの結果を示す．

また，図 6.11 の結果から，各試料の h_{max} , P_{max} , S 求めた．表 6.1 に 100 μN の荷重で行ったナノインデンテーションの結果から求めた h_{max} , P_{max} , S をまとめたものを示す．

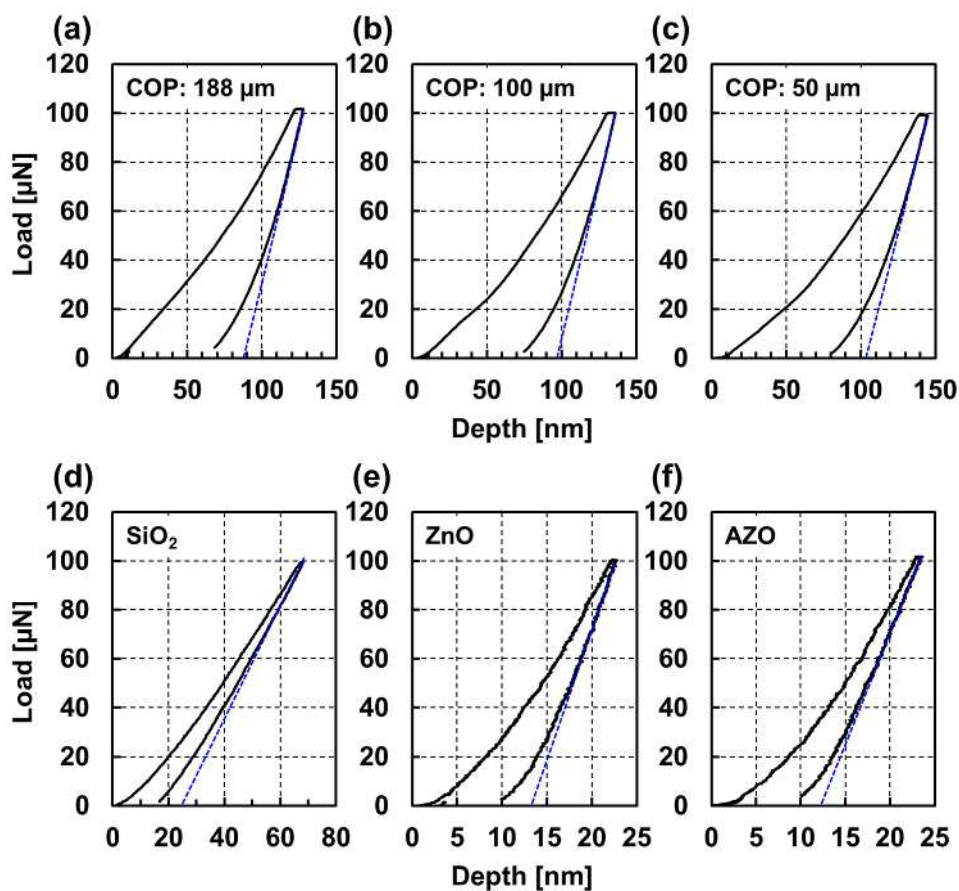


図 6.11 ナノインデンテーション法による各試料の測定結果：(a)COP (188 μm), (b)COP (100 μm), (c)COP (50 μm), (d)SiO₂ バッファ層, (e)ZnO 薄膜, (f)AZO.

表 6.1 荷重 100 μN のナノインデンテーション法で測定した各試料の各パラメータ.

Sample	h_{max} [nm]	P_{max} [μN]	S [$\mu\text{N}/\text{nm}$]
COP (188 μm)	127.50	101.62	2.35
COP (100 μm)	136.04	100.05	2.44
COP (50 μm)	144.53	99.18	2.27
SiO ₂	68.22	99.31	2.02
ZnO	22.82	100.32	10.24
AZO	23.66	101.61	9.03

また、表 6.1 の結果と式(6-3) ~ (6-7)を用いて各試料の硬度 H とヤング率 E を算出した。図 6.12 にナノインデンテーションの結果から求めた各試料の硬度とヤング率の関係を、表 6.2 に 100 μN の荷重で行ったナノインデンテーションの結果から求めた各試料の H と E の値を示す。ナノインデンテーションの結果、基板厚さ 188, 100, 50 μm の COP 基板は、 H と E 値がそれぞれ 0.45 と 6.5, 0.36 と 6.1, 0.32 と 5.4 であった。SiO₂ バッファ層の H と E はそれぞれ 4.1 と 19.5 であり、COP 基板材料よりも硬く、弾力のある材料であることが分かった。ZnO の H と E はそれぞれ 17.1 と 231.1, AZO の H と E はそれぞれ 17.9 と 202.7 であり、ZnO と AZO は SiO₂ バッファ層よりもさらに硬く、弾力のある材料であることが分かった。ZnO および AZO 膜の硬度および弾性率は、これまでに報告された値と同程度であった^[88-90]。作製した試料構造は、COP 基板、SiO₂ バッファ層、ZnO および AZO 薄膜の順に硬度および弾性率の両方が徐々に増加することが示された。その結果、基板の厚みを薄くすることで歪みやクラックが緩和され、本研究で検討した酸化物積層構造は繰り返し曲げに対して耐久性があることが分かった。さらに、この酸化物積層構造はひずみの制御が可能であり、フレキシブルで曲げられるデバイスへの有効性を示すことができた。

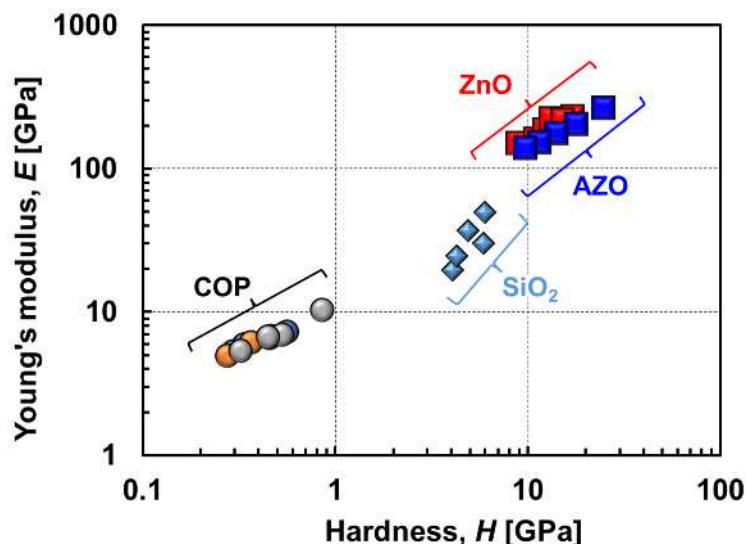


図 6.12 ナノインデンテーション法から求めた COP 基板、SiO₂ バッファ層、ZnO および AZO 薄膜の H と E 。

表 6.2 荷重 100 μN のナノインデンテーション法で測定した COP 基板, SiO_2 バッファ層, ZnO および AZO 薄膜の H と E .

Sample	Hardness, H [GPa]	Young's modulus, E [GPa]
COP (188 μm)	0.45	6.5
COP (100 μm)	0.36	6.1
COP (50 μm)	0.32	5.4
SiO_2	4.1	19.5
ZnO	17.1	231.1
AZO	17.9	202.7

6.5 まとめ

本章では, 酸化物薄膜を用いた FHE が実現した際に必要となる繰り返し曲げ耐性について, 基板厚みの異なる COP 基板上に ZnO 薄膜および AZO 薄膜を成長させ, 1 万回までの繰り返し曲げ耐久試験を行い, 表面観察と結晶性による構造解析および 2 端子抵抗による電気抵抗を測定し評価したことを述べた. ZnO 薄膜と AZO 薄膜の抵抗値は, COP 基板の厚さを 50 μm にすることで 2 端子測定抵抗変化がほとんど無く, また GI-XRD 測定から, 基板厚さを薄くするにしたがい, ZnO 薄膜と AZO 薄膜の非晶質性を確認した. ナノインデンテーションの結果, COP 基板や SiO_2 バッファ層よりも ZnO 薄膜や AZO 薄膜の方が弾性率や硬度が高く, ZnO 薄膜や AZO 薄膜はより曲げ耐性のある材料であることが分かった. 酸化物多層構造は歪みを効果的に緩和し, COP 基板の厚みを薄くすることで表面歪みが減少し, 耐屈曲性が向上したと考えられる. 今回の実験から, 曲げた際の破壊メカニズムを電気特性と結晶性を関連付け, ZnO 系材料が弾性率ならびに硬度が高く曲げ耐性のある材料であることを初めて明らかにした. また, 酸化物積層構造の有効性を明らかにし, 酸化物半導体を FHE に応用展開できる可能性も示唆された.

第7章 結論

本論文では、これまでの Si 基板を用いた半導体技術と柔軟性を有する材料を用いたフレキシブルエレクトロニクスを組み合わせた FHE の開発に向けて、薄膜デバイスの高性能化、低温化、フレキシブル化について酸化物半導体を用いて実験と得られた研究成果について議論した。

第2章では、本論文で用いた酸化物半導体の特徴と a-Si, LTPS, 有機半導体と比較しその優位性を説明した。酸化物半導体の大きな特徴としては、アモルファス相で高い移動度を有し様々な成膜手法に適応していることが挙げられる。また、本研究では半導体デバイスとして TFT を選択し電気特性を評価したため、TFT の動作原理や重要なパラメータを説明した。さらに、本研究では半導体薄膜の成膜手法を低コストで大面積・大量生産が可能な溶液プロセスを選択し、溶液プロセスの優位性について説明した。最後に、本研究で行った AFM, 透過率, XRD, XPS, TLM 法について説明した。

第3章は、溶液プロセスによる酸化物半導体である ZnO と AZO 薄膜を形成し、ZnO と AZO 薄膜の構造解析と電気特性を評価したことについて述べた。溶液プロセスで作製した ZnO と AZO 薄膜は多結晶の薄膜であり、Al を添加することで結晶格子が乱れアモルファス化する傾向が見られた。また、Al を 2 mol% 添加し N₂ 雰囲気で焼結 AZO 薄膜は、Al の添加と酸素欠陥によってドーパントとして機能し、シート抵抗が 282 kΩ/sq. で最も減少し、また Al 添加量と焼結雰囲気を制御しシート抵抗を約 5 桁変化させることができた。TFT 特性では AZO (2 mol%)-TFT で 3.04×10^8 とディスプレイの駆動用素子の TFT に求められる On/Off 比である 10^6 以上の値を得ることに成功した。この結果を基に、基板をガラス基板, Si 基板, サファイア基板に変更し、基板による薄膜への影響についても評価した。最も格子定数が近接しているサファイア基板が最も回折ピークが大きく、結晶化した ZnO 薄膜を得るにはサファイア基板が最も有効であることが分かったが、Si 基板とサファイア基板は界面に欠陥があり電気特性は良好な特性が得られなかった。溶液プロセスにおいて、基板の種類によって結晶性や電気特性に影響を与え、基板の選択は非常に重要であることが分かった。

第4章では、第3章の結果を基に閾値電圧やヒステリシスなどの TFT 特性の高性能化を目指し、異なる Al 添加量の AZO 薄膜を積層させた ZnO/AZO-TFT を作製し、その諸特性を評価したことを述べた。積層構造にすることで TFT 特性の安定性が向上し、界面に生成される 2 次元電子ガスにより高移動度な TFT を作製することができると期待されている。本研究では、微結晶化された AZO バッファ層上に ZnO チャンネル層を積層すると、ZnO 単層に比べ結晶性が大きく向上し AZO バッファ層の焼結雰囲気と膜厚に依存性があることが分かった。O₂ 雰囲気焼結し 2 回塗りし膜厚 50 nm の AZO バッファ層を積層させた ZnO/AZO 積層構造は、ZnO 単層膜に比べ *On/Off* 比を 1 桁以上向上し、閾値電圧を正にシフトし、ヒステリシスを減少することに成功した。

第5章では、半導体デバイスのフレキシブルデバイスの開発を目指し、エキシマ光と熱処理を組み合わせ低温形成プロセスの開発と諸特性を評価したことについて述べた。前駆体溶液には炭素成分を一切使用しない水溶液を使用し、エキシマ光を照射することで水溶液中の分子を分解し熱処理により酸化物半導体薄膜を形成するプロセスを開発した。本研究では、低温で結晶化する In₂O₃ を用いて低温形成プロセスにより薄膜を形成し諸特性を評価した。エキシマ光を照射すると、薄膜中の残留成分である OH 基が多く取り除かれ表面がより平坦になった。また、エキシマ光を照射すると前駆体溶液の分解が促進されて薄膜の結晶性が向上し、In₂O₃ が効率よく生成されることが分かった。電気特性も 100 °C の熱処理で TFT 特性が現れ 200 °C の熱処理で 3.26×10^4 の *On/Off* 比が得られ、明瞭な TFT 特性を得ることに成功した。この低温形成プロセスにより In₂O₃ 薄膜を 200 °C 以下で形成することに成功し、結晶性や構造解析と電気特性から提案した低温形成プロセスの有効性について明らかにした。

第6章では、酸化物半導体のフレキシブル化に関する研究を行い、特に繰り返し曲げた際の耐久性に注目し実験を行い、それらの結果について述べた。フレキシブル基板には COP を用いて、SiO₂ バッファ層と ZnO と AZO 薄膜を形成し自作した繰り返し曲げ試験機を用いて試験し、繰り返し曲げ耐久性と破壊メカニズムを評価した。厚さの薄い基板を用いることで 1 万回の繰り返しの曲げに対して破壊されず、抵抗の変化や薄膜の結晶性もほとんど変化せず、基板厚さを

薄くすることで耐久性が向上することが分かった。また、ナノインデンテーション法から COP 基板, SiO_2 バッファ層, ZnO と AZO 薄膜の順に硬度と弾性率が増加していき, 作製したままの酸化物積層構造は繰り返しの曲げに対して高い耐久性があることが分かり, ZnO 系材料が弾性率ならびに硬度が高く曲げ耐性のある材料であることを初めて明らかにした。今回作製した酸化物積層構造は, 酸化物半導体を FHE に応用展開できる可能性も示唆された。

以上, 本論文では FHE の開発に向けた酸化物半導体を用いた薄膜デバイスの高性能化, 低温化, フレキシブル化について議論した。ここに記した研究成果は, さらなる特性の改善に向けた追加の実験による解析や条件の最適化が必要となるが, 種々の酸化物デバイス作製において重要な成果と知見であると確信している。将来現れる次世代酸化物半導体デバイスの開発に役立つことを望み, 本研究の結論とする。

参考文献

- [1] 境野 哲, 情報の科学と技術, 67, 11, 560-565 (2017).
- [2] 近藤 信一, 横幹, 12, 1, 16-22 (2018).
- [3] Y. Khan, M. Garg, Q. Gui, M. Schadt, A. Gaikwad, D. Han, N. A. D. Yamamoto, P. Hart, R. Welte, W. Wilson, S. Czarnecki, M. Poliks, Z. Jin, K. Ghose, F. Egitto, J. Turner, and A. C. Arias, *Advanced Functional Materials*, 26, 47, 8764-8775 (2016).
- [4] Y. Ma, Y. Zhang, S. Cai, Z. Han, X. Liu, F. Wang, Y. Cao, Z. Wang, H. Li, Y. Chen, and X. Feng, *Advanced Materials*, 32, 15, 1902062 (2020).
- [5] Y. Khan, A. Thielens, S. Muin, J. Ting, C. Baumbauer, and A. C. Arias, *Advanced Materials*, 32, 15, 1905279 (2020).
- [6] A. S. Dahiya, D. Shakthivel, Y. Kumaresan, A. Zumeit, A. Christou, and R. Dahiya, *Nano Convergence*, 7, 33 (2020).
- [7] X. Wang and J. Liu, *Micromachines* 2016, 7, 12, 206 (2016).
- [8] O. Song, D. Rhee, J. Kim, Y. Jeon, V. Mazánek, A. Söll, Y. A. Kwon, J. H. Cho, Y. -H. Kim, Z. Sofer, and J. Kang, *npj 2D Materials and Applications* 6, 64 (2022).
- [9] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Science*, 300, 5623, 1269-1272 (2003).
- [10] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Nature*, 432, 488-492(2004).
- [11] 松尾 拓哉, シャープ技報, 104 (2012).
- [12] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, *Advanced Materials*, 24, 22, 2945-2986 (2012).
- [13] C. -S Li, Yu. -N. Li, Yi. -L. Wu, B. -S. Ong, and R. -O. Loutfy, *J. Mater. Chem.*, 19, 11, 1626-1634 (2009).
- [14] Y. Meng, G. Liu, A. Liu, H. Song, Y. Hou, B. Shin, and F. Shan, *RSC Advances*, 5, 37807- 37813 (2015).
- [15] J. -L. Chiang, B. K. Yadlapalli, M. -I Chen, and D. -S. Wu, *Nanomaterials*, 12, 20 (2022).

- [16] 山本 敏裕, NHK 技研 R&D, 145, 3 (2014).
- [17] A. Tixier-Mita, S. Ihida, B. -D. Ségard, G. A. Cathcart, T. Takahashi, H. Fujita, and H. Toshiyoshi, *Japanese Journal of Applied Physics*, 55, 4S, 04EA08 (2016).
- [18] A. Sharma, C. Madhu, and J. Singh, *International Journal of Computer Applications*, 89, 15, 36-40 (2014).
- [19] 神谷 利夫, *応用物理*, 82, 8, 698-702 (2013).
- [20] Ü. Özgür, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. -J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98, 041301 (2005).
- [21] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Reports on Progress in Physics*, 72, 126501 (2009).
- [22] J. A. Spencer, A. L. Mock, A. G. Jacobs, M. Schuber, Y. Zhang, and M. J. Tadjer, *Applied Physics Reviews*, 9, 1, 011315 (2022).
- [23] 浦岡 行治, 神谷 利夫, 鮫島 俊之, 木村 睦, 清水 耕作, 中村 雅一, 東清一郎, 堀田 將, 古田 守, 竹知 和重, 佐野 直樹, “薄膜トランジスタ”, コロナ社 (2008).
- [24] D. G. Schlom, *APL Materials*, 3, 062403 (2015).
- [25] H. M. Christen and G. Eres, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 264005 (2008).
- [26] J. E. Greene, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 35, 05C204 (2017).
- [27] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, *Chemical Vapor Deposition*, 19, 297-322 (2013).
- [28] 作花 濟夫, “ゾルゲル法の科学”, アグネ承風社 (1988).
- [29] 作花 濟夫, “ゾルゲル法の応用”, アグネ承風社 (1997).
- [30] 濱口 滋生, *New Glass*, 30, 115 (2015).
- [31] F. J. Giessib, *Reviews of Modern Physics*, 75, 949-983 (2003).
- [32] I. Oshina and J. Spigulis, *Journal of Biomedical Optics*, 26, 100901 (2021).
- [33] J. H. Lambert, “Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae,” Nabu Press (1760).
- [34] J. Tauc, *Materials Research Bulletin*, 3, 37-46(1968).

- [35] M. A. Moram and M. E. Vickers, *Reports on Progress in Physics*, 72, 036502 (2009).
- [36] W. H. Bragg and W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A*, 88, 428-438 (1913).
- [37] F. A. Stevie and C. L. Donley, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38, 063204 (2020).
- [38] 村山 正樹, 井上 幸司, 三重県科学技術振興センター工業研究部 研究報告, 32 (2008).
- [39] Y. Ammaih, A. Lfakir, B. Hartiti, A. Ridah, P. Thevenin, and M. Siadat, *Optical and Quantum Electronics*, 46, 229-234 (2014).
- [40] 葉山 忠徳, 熱測定, 18, 38-40 (1991).
- [41] S. Cimitan, S. Albonetti, L. Forni, F. Peri, and D. Lazzari, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329, 73-80 (2009).
- [42] M. Hatzakis; B. J. Canavello; and J. M. Shaw, *IBM Journal of Research and Development*, 24,452-460 (1980).
- [43] A. J. Ghazai, E. A. Salman, and Z. A. Jabbar, *American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences*, 26, 202-211 (2016).
- [44] P. L. Sari, H. Munawaroh, S. Wahyuningsih, and A. H. Ramelan, *Indonesian Journal of Chemistry*, 20, 54-59 (2020).
- [45] Y. S. Rim, W. H. Jeong, D. L. Kim, H. S. Lim, K. M. Kimb, and H. J. Kim, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 12491 (2012).
- [46] S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, and R. S. Katiyar, *Materials Science and Engineering B*, 103, 16-25 (2003).
- [47] K. Kato, H. Matsui, H. Tabata, M. Takenaka, and S. Takagi, *IEEE International Electron Devices Meeting*, 377-380 (2017).
- [48] T. Nakamura, H. Matsushashi, Y. Nagatomo, *Oki Technical Review*, 71, 4 (2004).
- [49] 小池 一步, 小室 友範, 延 鳳平, 尾形 健一, 佐々 誠彦, 井上 正崇, 矢野 満明, *材料*, 52, 1414-1419 (2003).
- [50] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu, *Applied Physics Letters*, 77, 1801 (2000).

- [51] J. Sheng, K. -L. Han, T. Hong, W. -H. Choi, and J. -S. Park, *Journal of Semiconductors*, 39, 011008 (2018).
- [52] J. -W. Jo, K. -H. Kim, J. Kim, S. G. Ban, Y. -H. Kim, and S. K. Park, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 2679-2687 (2018).
- [53] Y. Li, C. Zhao, D. Zhu, P. Cao, S. Han, Y. Lu, M. Fang, W. Liu, and W. Xu, *Nanomaterials*, 10, 965 (2020).
- [54] D. Khim, Y. -H. Lin, T. D. Anthopoulos, *Advanced Functional Materials*, 29, 1902591 (2019).
- [55] J. -S. Seo and B. -S. Bae, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 15335-15343 (2014).
- [56] A. Abliz, C. -W. Huang, J. Wang, L. Xu, L. Liao, X. Xiao, W. -W. Wu, Z. Fan, C. Jiang, J. Li, S. Guo, C. Liu, and T. Guo, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 7862-7868 (2016).
- [57] G. X. Liu, A. Liu, F. K. Shan, Y. Meng, B. C. Shin, E. Fortunato, and R. Martins, *Applied Physics Letters*, 105, 113509 (2014).
- [58] X. Yu, N. Zhou, J. Smith, H. Lin, K. Stallings, J. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 7983-7988 (2013).
- [59] K. Liang, Y. Wang, S. Shao, M. Luo, V. Pecunia, L. Shao, J. Zhao, Z. Chen, L. Moe, and Z. Cuia, *Journal of Materials Chemistry C* 2019, 7, 6169-6177 (2019).
- [60] N. Tiwari, R. N. Chauhan, P. -T. Liu, and H. -P. D. Shieh, *RSC Advances*, 6, 75693-75698 (2016).
- [61] L. Scudiero, Dan E. Barlow, Ursula Mazur, and K. W. Hipps, *Journal of the American Chemical Society*, 123, 4073-4080 (2001).
- [62] R. C. Germanicus, F. Lallemand, D. Chateigner, W. Jouha, N. Moulitif, O. Latry, A. Fouchet, H. Murray, C. Bunel, and U. Lüders, *Nano Express*, 2, 010037 (2021).
- [63] 川崎 実, *表面技術*, 53, 490 (2002).
- [64] 有川 一樹, *表面技術*, 69, 451 (2018).
- [65] 吉原啓太, *表面技術*, 69, 80 (2018).
- [66] W. Ke, G. Fang, Q. Liu, L. Xiong, P. Qin, H. Tao, J. Wang, H. Lei, B. Li, J. Wan, G.

- Yang, and Y. Yan, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 6730-6733 (2015).
- [67] Y. -H. Kim, J. -S. Heo, T. -H. Kim, S. Park, M. -H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G. -R. Yi, Y. -Y. Noh, and S. K. Park, *Nature*, 489, 128-132 (2012).
- [68] Y. S. Rim, H. Chen, Y. Liu, S. -H. Bae, H. J. Kim, and Y. Yang, *ACS Nano*, 8, 9680-9686 (2014).
- [69] M. Miyakawa, M. Nakata, H. Tsuji, and Y. Fujisaki, *Scientific Reports*, 8, 12825 (2018).
- [70] J. L. Arrondo, A. Muga, J. Castresana, and F. M. Goñi, *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 59, 23-56 (1993).
- [71] G. H. Kim, H. S. Shin, B. D. Ahn, K. H. Kim, W. J. Park, and H. J. Kim, *Journal of The Electrochemical Society*, 156, H7-H9 (2009).
- [72] F. O. Adurodiya, L. Semple, and R. Brüning, *Thin Solid Films*, 492, 153 (2005).
- [73] J. Sheng, H. -J. Lee, S. Oh, and J. -S. Park, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 33821-33828 (2016).
- [74] S. J. Lee, Y. Kim, J. -Y. Hwang, J. -H. Lee, S. Jung, H. Park, S. Cho, S. Nahm, W. S. Yang, H. Kim, and S. H. Han, *Scientific Reports*, 7, 3131 (2017).
- [75] Y. Li, R. Yao, H. Wang, X. Wu, J. Wu, X. Wu, and W. Qin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 11711-11720 (2017).
- [76] J. Sheng, H. -J. Jeong, K. -L. Han, T. Hong, and J. -S. Park, *Journal of Information Display*, 18, 159-172 (2017).
- [77] M. Wang, X. Li, X. Xiong, J. Song, C. Gu, D. Zhan, Q. Hu, S. Li, and Y. Wu, *IEEE Electron Device Letters*, 40, 419-422 (2019).
- [78] H. -W. Jang, G. -H. Kim, and S. -M. Yoon, *ACS Applied Electronic Materials*, 2, 2113-2122 (2020).
- [79] 原内 洋輔, 寶川 卓士, 足達 慧, 荒井 邦仁, 澤口 太一, 早野 重孝, 内山 進, *高分子論文集*, 75, 477-485 (2018).
- [80] 宝川 卓士, *日本接着学会誌*, Vol. 47, 215-219 (2011).
- [81] S. -H. Shin, Y. -H. Kim, M. H. Lee, J. -Y. Jung, J. H. Seol, and J. Nah, *ACS Nano*,

- 8, 10844-10850 (2014).
- [82] S. -I. Park, J. -H. Ahn, X. Feng, S. Wang, Y. Huang, and J. A. Rogers, *Advanced Functional Materials*, 18, 2673-2684 (2008).
- [83] H. Liu, Q. Li, S. Zhang, R. Yin, X. Liu, Y. He, K. Dai, C. Shan, J. Guo, C. Liu, C. Shen, X. Wang, N. Wang, Z. Wang, R. Wei, and Z. Guo, *Journal of Materials Chemistry C*, 45, 12121-12141 (2018).
- [84] 三宅 晃司, 佐々木 信也, *応用物理*, 79, 341-345 (2010).
- [85] J. -G. Lim, K. Kwak, and J. -K. Song, *Optics Express*, 25, 16409-16418 (2017).
- [86] V. Chivukula, M. Wang, H. -F. Ji, A. Khaliq, J. Fang, and K. Varahramyan, *Sens. Sensors and Actuators A*, 125, 526-533 (2006).
- [87] S. -K. Wang, T. -C. Lin, S. -R. Jian, J. -Y. Juang, J. S.-C. Jangc, and J. -Y. Tseng, *Applied Surface Science*, 258, 1261–1266 (2011).
- [88] M. P. Manoharan, A. V. Desai, G. Neely, and M. A. Haque, *Journal of Nanomaterials*, 849745 (2008).
- [89] L. -W. Ji, S. -J. Young, T. -H. Fang, and C. -H. Liu, *Applied Physics Letters*, 90, 033109 (2007).
- [90] V. A. Coleman, J. E. Bradby, C. Jagadish, P. Munroe, Y. W. Heo, S. J. Pearton, D. P. Norton, M. Inoue and M. Yano, *Applied Physics Letters*, 86, 203105 (2005).

研究業績

論文誌

- 1 永山 幸希, 松田 宗平, カルトシュタイン オリバー, 大浦 紀頼, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “フレキシブル基板上に形成した酸化亜鉛薄膜トランジスタの曲げ耐性評価”, 表面と真空, 61, 274-279 (2018).
- 2 Kazuyori Oura, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, and Shigehiko Sasa, “Improved Electrical Performance of Solution-Processed Zinc Oxide-Based Thin-Film Transistors with Bilayer Structures”, Journal of Information Display, 23, 105-113 (2021).
- 3 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, 竹添 法隆, 清水 昭宏, 伊藤 寛泰, “溶液プロセスを用いた酸化インジウム薄膜のエキシマ光による低温形成と薄膜トランジスタの特性評価”, 表面と真空, 65, 139-144 (2022).
- 4 Kazuyori Oura, Toshihiro Kumatani, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, and Shigehiko Sasa, “Repeated bending durability evaluation of ZnO and Al-doped ZnO thin films grown on cyclo-olefin polymer for flexible oxide device applications”, Japanese Journal of Applied Physics, 61, 101001 (2022).

国際学会発表

- 1 Kazuyori Oura, Keisuke Takano, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, and Shigehiko Sasa, “Solution-Processed Al-doped ZnO (AZO) Multilayer Thin-Film Transistors using Composition Controlled AZO Buffer toward Transparent Electronics”, Materials Research Meeting 2019, G2-12-P12 (2019).

- 2 Kazuyori Oura, Keisuke Takano, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, and Shigehiko Sasa, “Structural analysis and characterization of bilayer AZO thin film transistor by solution process”, 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2020-24-7 (2020).
- 3 Kazuyori Oura, Hideo Wada, Masatoshi Koyama, Yoshiyuki Harada, Toshihiko Maemoto, Shigehiko Sasa, “Durability Evaluation of Multilayer Oxide Thin-Films Formed on Cyclo-Olefin Polymer Substrate by Repeated Bending Tests”, 9th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, MP2-6 (2022).

国内学会発表

- 1 佐々木 祥太, 木村 史哉, 大浦 紀頼, 孫 屹, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々誠彦, “塗布プロセスによる酸化亜鉛系薄膜トランジスタの作製と評価ープリンテッドエレクトロニクス応用を目指してー”, 日本材料学会第2回半導体エレクトロニクス部門委員会研究会 (2016).
- 2 佐々木 祥太, 木村 史哉, 大浦 紀頼, 孫 屹, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々誠彦, “溶液プロセス及びインクジェットプロセスによる酸化亜鉛系薄膜トランジスタの作製と評価”, 平成 28 年度電気関係学会関西連合大会, P-18 (2016).
- 3 大浦 紀頼, 木村 史哉, 佐々木 祥太, 孫 屹, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々誠彦, “溶液プロセスによる Al 添加 ZnO 薄膜トランジスタの作製と高性能化”, 応用物理学会関西支部平成 28 年度第 3 回講演会, P-15 (2017).

- 4 大浦 紀頼, 木村 史哉, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “溶液法により形成した Al 添加 ZnO 薄膜トランジスタの焼結雰囲気による影響と Al 添加量依存性”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 8a-PA4-8 (2017).
- 5 永山 幸希, カルトシュタイン オリバー, 松田 宗平, 大浦 紀頼, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “シクロオレフィンポリマー上に室温形成した酸化亜鉛薄膜トランジスタの曲げ劣化に関する一考察”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6a-A203-9 (2017).
- 6 大浦 紀頼, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “溶液法により形成した Al 添加 ZnO-TFT の特性評価と基板依存性”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-224A-2 (2018).
- 7 大浦 紀頼, 高野 圭祐, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “溶液プロセスによる酸化物薄膜トランジスタの作製とバッファ層導入による高性能化”, 平成 30 年電気関係学会関西連合大会, G6-3 (2018).
- 8 熊谷 敏宏, 大浦 紀頼, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “酸化物半導体を用いたフレキシブル薄膜トランジスタの室温形成と曲げ耐性評価”, 平成 30 年度電気関係学会関西連合大会, G6-24 (2018).
- 9 熊谷 敏宏, 大浦 紀頼, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “フレキシブル酸化物薄膜トランジスタの室温形成と曲げ耐性評価”, 応用物理学会関西支部平成 30 年度第 3 回講演会 (2019).
- 10 高野 圭祐, 大浦 紀頼, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “溶液法を用いた酸化物薄膜トランジスタの開発と低温化プロセスの開発”, 応用物理学会関西支部平成 30 年度第 3 回講演会 (2019).

- 11 大浦 紀頼, 高野 圭祐, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “溶液塗布法による Al ドープ ZnO 積層膜のシート抵抗と薄膜トランジスタの特性評価”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-PB5-22 (2019).
- 12 熊谷 敏宏, 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “Al 添加 ZnO 薄膜の PLD 成長における成長分圧依存および熱処理効果”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-PA5-4 (2020).
- 13 高野 圭祐, 大浦 紀頼, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, 竹添 法隆, 清水 昭宏, 伊藤 寛泰, “水系前駆体溶液とエキシマ光アシストアニーリングによる溶液プロセスを用いた酸化インジウム薄膜の低温形成”, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-D419-12 (2020).
- 14 熊谷 敏宏, 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “フレキシブルデバイス応用に向けた酸化物薄膜の繰り返し曲げ耐久性評価”, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 10a-Z20-10 (2020).
- 15 高野 圭祐, 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “エキシマ光アシストアニーリングによる溶液プロセスを用いた酸化インジウム薄膜の低温形成と TFT の特性評価”, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, 3Ba10S (2020).
- 16 熊谷 敏宏, 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “フレキシブル基板上に形成した酸化物薄膜の繰り返し曲げ耐性とそのリアルタイム抵抗測定評価”, 2020 年日本表面真空学会学術講演会, 3Ba09S (2020).

- 17 大浦 紀頼, 熊谷 敏宏, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “フレキシブル基板上に形成した酸化物薄膜の繰り返し曲げ耐久性評価と X 線回折による構造解析”, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-P06-6 (2021).
- 18 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “溶液プロセスによる酸化物積層薄膜トランジスタの作製と AZO バッファ層の焼結雰囲気および膜厚依存性”, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 19p-Z33-3 (2021).
- 19 大浦 紀頼, 和田 英男, 小山 政俊, 前元 利彦, 佐々 誠彦, “COP 基板上に形成した酸化亜鉛系薄膜の繰り返し曲げ耐久性評価”, 2021 年度電子材料研究会『フレキシブル素子応用に向けた新規薄膜電子材料の合成と評価』, EFM-21-011 (2021).

受賞歴

電気学会 2021 年電子・情報・システム部門 技術委員会奨励賞

謝辞

本研究の遂行と本論文をまとめるにあたり，終始適切なるご指導，ご鞭撻を賜った新機能複合材料デバイス研究室 前元利彦教授に対し，心から感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり多大なるご指導，ご助言を頂いた大阪工業大学大学院工学研究科電気電子・機械工学専攻 佐々誠彦特任教授，小山政俊准教授に対し，この場を用いて心から感謝の意を表します。

本研究の遂行に際して数々のご指導を頂いた大阪工業大学大学院工学研究科電気電子・機械工学専攻 小池一步教授，廣芝伸哉特任准教授，大阪工業大学一般教育科 原田義之教授，藤元章教授，大阪工業大学ナノ材料マイクロデバイス研究センター 和田英男教授に対し，この場を用いて心から感謝の意を表します。

本研究におけるデバイス加工，測定についてご指導いただいたウシオ電機株式会社 竹添法隆氏，清水昭宏氏，伊藤寛泰氏，本学大学院卒業生 孫屹氏（現 シャープ(株)），佐々木祥太氏（現 三菱電機(株)），木村史哉氏（現 (株)ジャパンディスプレイ）に深く感謝します。

また，本研究にて実験の補助やお手伝い頂いた本学大学院卒業生 熊谷敏宏氏（現 キオクシア(株)），高野圭祐氏（現 マイクロンメモリジャパン），本学博士前期課程2年次 高木善之氏，同1年次 駒井伯成氏，程能聖貴氏，電気電子システム工学科 笠原綾祐氏，弓削凱晃氏，その他ご協力いただいたナノデバイス研究室，新機能複合材料デバイス研究室，次世代デバイス・プロセス研究室，ナノマテリアル研究室，物質応用ナノシステム研究室の大学院生，卒業生ならびに卒業研究生に感謝の意を表します。

最後に，本研究遂行にナノ材料マイクロデバイス研究センターの設備および装置を使用させていただいたことに深く感謝いたします。