

液相プロセスによる酸化物薄膜トランジスタの作製

梅田 賢一*, 東 耕平*, 野本 麻紀*, 平井 博幸*, 田中 淳*, 鈴木 真之*

Fabrication of Solution-Processed Oxide Thin Film Transistors

Kenichi UMEDA*, Kouhei HIGASHI*, Maki NOMOTO*, Hiroyuki HIRAI*,
Atsushi TANAKA*, and Masayuki SUZUKI*

Abstract

In recent years, the transparent amorphous oxide semiconductor (TAOS) has attracted attention as an active layer for next generation TFTs. With the aim of reducing manufacturing cost, the solution-processed TAOS has been also under review. In this paper, we report on film formation, material analysis and fabrication of InGaZnO₄ and In-Zn-O TFTs using the solution-based process.

1. はじめに

酸化物半導体材料は可視域での光学透明性と電気伝導性の2つの特徴を有する物質として注目を集めている。特に近年、この透明導電性を生かし、太陽電池やディスプレイの透明電極材料としてITOが幅広く用いられるなど、われわれの生活にとっても身近な材料となってきた。しかしながら、これまで注目を浴びてきたのは主として透明導電性材料としてであり、半導体デバイスそのものの機能を担う材料という観点ではあまり注目を浴びてこなかった。

このような状況下、東京工業大学の細野秀雄教授などのグループは、InGaO₃(ZnO)₅を用いた単結晶の透明酸化物トランジスタを2003年に、さらにアモルファスInGaZnO₄相による室温成膜薄膜トランジスタ(TFT)を2004年に順次発表した^{1), 2)}。特に、アモルファスのInGaZnO₄は、室温成膜であるにも関わらずアモルファスシリコンの10倍という高い移動度を示しており、この発見以降、In-Ga-Zn-O系を中心とした酸化物半導体材料が、次世代ディスプレイ用のTFTの活性層として注目を集めるきっかけとなった。

このIn-Ga-Zn-O系を始めとした透明アモルファス酸化物半導体は、「TAOS(Transparent Amorphous Oxide Semiconductor)」と称され、細野らの発表以降、さまざまな研究機関やメーカーが研究開発を行ない、技術躍進を遂げている。特に、日本や韓国、台湾のパネルメーカーが中心となって大型のディスプレイの試作が活発に

行なわれており、信頼性や安定性の議論、さらには量産化に向けた技術検討も進み、かなり実用化に近いレベルにまで達してきている^{3), 4)}。

一方で、ディスプレイの面積化トレンドのなか、有機材料基板を用いたフレキシブルディスプレイへの次世代戦略や、脱真空プロセスによって製造コストを下げる狙いとして液相プロセスによるTAOS-TFT作製の研究開発も盛んである。一例として、Oregon州立大学を中心にZnO(2003年⁵⁾), Zn-Sn-O(2006年⁶⁾), In-Zn-O(2007年⁷⁾)などが報告されており、特に近年は報告数が劇的に増加している。またSID2009において、サムスン電子が液相プロセスで作製したTAOS-TFT駆動の4インチ液晶ディスプレイを報告するなど⁸⁾、液相プロセスによるTFT作製に対する世のなかの期待はますます高まっている。しかしながら、液相プロセスにおいては、真空成膜と比較してプロセス温度がまだまだ高いこと、良質な薄膜を得ることが困難であるということが、今後乗り越えなければならない課題として挙げられ、現時点でも『低温プロセスでもいかに高移動度で安定な素子が得られるのか』といった技術視点で、世界の研究機関を巻き込んだ競争が繰り上げられている。

2. 弊社における取り組み

ここで弊社におけるIn-Ga-Zn-O系を中心とした酸化物半導体材料に関する研究概要を紹介する。われわれの

本誌投稿論文(受理2012年11月12日)

*富士フイルム(株)R&D統括本部
先端コア技術研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*Frontier Core-Technology Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

グループでは、酸化物半導体材料自身の持つ真の特性、ポテンシャルを把握するため、アモルファスから単結晶まで、より広い視野に立って多角的に材料研究に取り組んでいる。さらに基礎的な材料物性評価から、TFTデバイスとしての信頼性、安定性に至るまで、実用的な視点も踏まえて研究を推進してきた。以下に、これまでに得られた具体的な研究結果事例を記す⁹⁾。

- [I]：セラミックス固相法を用い、半導体特性を示す領域における $\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{ZnO}_{4-\delta}$ (δ :酸素欠陥量)の基礎的物性を精密に評価した。結晶相としてのGa固溶領域やそれに関連した電気特性を明らかにした。
- [II]：反応性固相エピタキシャル法を用いて InGaZnO_4 単結晶膜を作製した。プロセス改良の可能性を検討すると同時に、単結晶という視点から電気特性の評価を行ない、単結晶膜を用いて、材料固有の測定雰囲気依存性を明らかにした。
- [III]：液相プロセスに適応した InGaZnO_4 、 In-Zn-O 原料を合成した。スピコートおよびインクジェット法を用いて、デバイスの作製・評価を行ない、良好な特性を有する酸化物TFTの作製に成功した。
- [IV]：スパッタ成膜法により作製した In-Ga-Zn-O TFTの信頼性向上のため、保護層として新規に酸化ガリウム層を採用した。閾値シフト抑制など、信頼性の向上に成功した。
- [V]：可視光領域における In-Ga-Zn-O TFTの光安定性向上を図る狙いで、 In-Ga-Zn-O 膜の In/Ga 比に注目して組成変調を行なった。光学バンドギャップの拡大を実現させ、TFTの光安定性向上を達成した。
- [VI]：スパッタ成膜アモルファス In-Ga-Zn-O 膜において、 200°C 付近でのポストアニールが導電率に与える影響を評価した。In-Situ測定により精査することで、膜中の含有水分がポストアニール後の導電率に大きく影響を与えることを明らかにした。

以下の章では、上記 [III] に記した液相プロセスによる酸化物TFT作製に関して詳細に報告する。

3. 液相プロセスによる InGaZnO_4 、 In-Zn-O TFTの作製および評価

3.1 プレカーサー材料の合成および評価

液相プロセスで酸化物材料を作製するための原料としては、金属アルコキシド、金属有機酸塩、硝酸塩、塩化物などのさまざまな候補がある。本報告では、出発原料として、有機金属化合物である金属アルコキシドを採用し、酸化物半導体のプレカーサー溶液を作製した。金属アルコキシドは、金属原子とアルコール基が結合した状態の材料であり、塩素などの不要な元素を最初から排除

しておくことが可能なため、電子デバイスを作製するための原料としては好ましい¹⁰⁾。

InGaZnO_4 プレカーサー溶液の合成フローをFig. 1に示す。In原料としては、 $\text{In}(\text{O-C}_3\text{H}_7)_3$ (高純度化学製3N)、Ga原料としては、 $\text{Ga}(\text{O-C}_3\text{H}_7)_3$ (添川理化学製3N)、さらにZn原料としては $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (高純度化学製3N)を用いた。ここでは、作製する膜の組成として InGaZnO_4 を目指すこととし、各原料の量を適切に調整している。また、溶解性および経時安定性を向上させるために、溶媒として $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ジエチルエタノールアミン) (和光純薬工業製)を用いた。得られた溶液の組成比をICP測定により求めるところ、 $\text{In}:\text{Ga}:\text{Zn}=1:1:0.95$ であった。

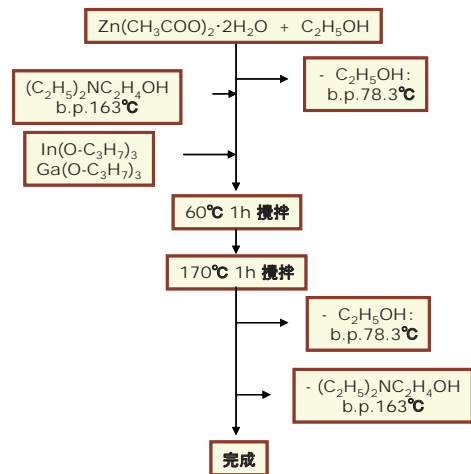


Fig. 1 Synthesis flow of InGaZnO_4 precursor solution.

作製した InGaZnO_4 プレカーサー溶液の熱分解特性を、TG-DTAを用いて測定した (Fig. 2)。約 400°C までで有機物

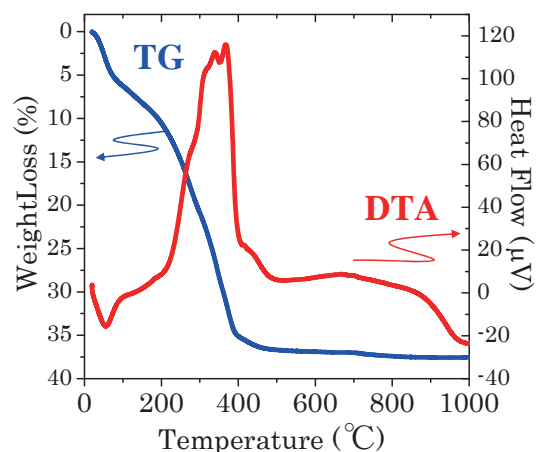


Fig. 2 TG-DTA characteristics of InGaZnO_4 precursor solution.

の燃焼による重量減少が終了しており、焼成温度の上昇とともに脱水縮合重合が進行していることが確認された。次に、得られた InGaZnO_4 溶液の塗布膜 (スピコート膜)

におけるXRDパターンの焼成温度依存性をFig. 3に示す。600℃焼成まで安定なアモルファス相として存在し、700℃以上の焼成にて単相で結晶化することを確認した。これらは、真空成膜による報告例と同等の傾向であり、溶液を出発源としても単相のInGaZnO₄が形成可能であることが確認された。

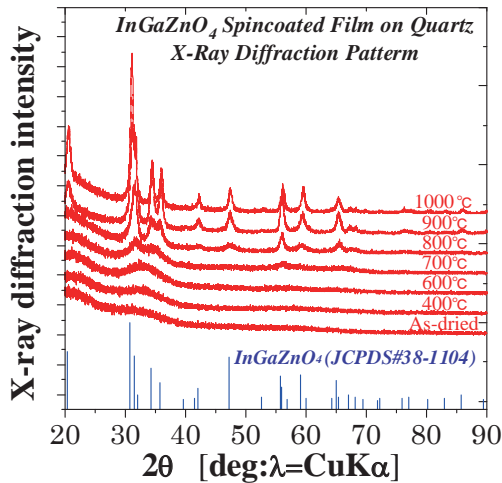


Fig. 3 Annealing temperature dependence of the XRD patterns of InGaZnO₄ film.

3.2 TFTの作製および評価

前述のInGaZnO₄溶液を用い、スピコート法およびインクジェット法それぞれによるTop-Gate型TFTを作製して、電気特性を評価した。インクジェット法によりパターンニング成膜を行なう場合は、装置ごとに適性を考慮し、最適な溶液パラメータ（粘度、表面張力、濡れ性など）を選択する必要がある。今回はインクジェット装置にFUJIFILM Dimatix社製DMP2831を用い、溶液に対しては粘度を中心とした調整を行なった。具体的には、前述したInGaZnO₄溶液（粘度45cps）に対し、アルコール可溶かつ粘性の高いシクロヘキサノールを添加して、粘度9.89cpsのインクジェット用InGaZnO₄溶液（Printable Ink）を調合した。

TFT作製フローをFig. 4に示す。石英基板上にInGaZnO₄

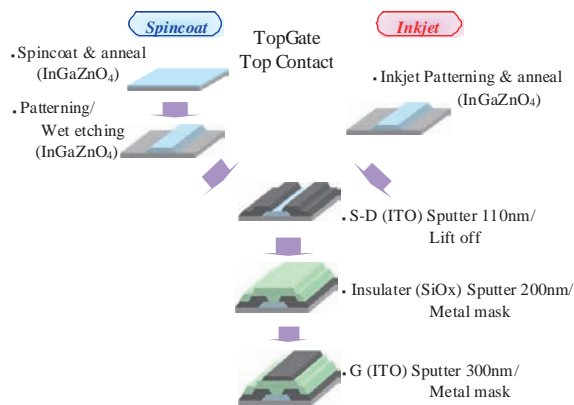


Fig. 4 Process flow of TFT fabrication.

薄膜を形成し、スピコート膜の場合にはフォトリソグラフィを用いてパターンニングを行なった。ソース・ドレイン電極作製以降の工程に関しては、InGaZnO₄膜の形成方法に関わらず、プロセスを共通とした。スピコート膜、インクジェット膜、ともに900℃焼成膜を用いて作製したTFTの特性をFig. 5に示す。ともに良好なTFT特性が得られていることが確認されたが、インクジェット膜ではスピコート膜に比べて若干、特性が劣っていることがわかる。これは薄膜形成時の乾燥速度に由来したパターンの乱れ、膜質の不均一化などが生じているためだと推測され、今後の課題である。

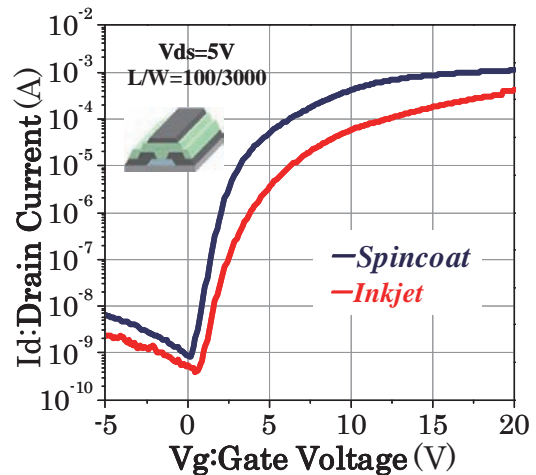


Fig. 5 Vg-Id characteristics of spin-coated and inkjetted InGaZnO₄ TFTs (At an annealing temperature of 900°C).

3.3 プロセス温度の低温化

前述のTFTは良好な特性を示したが、プロセス温度に900℃という高い温度を必要としており、実用化に際して使用する基板材料に大きな制約が生じる。また、高温焼成によりInGaZnO₄膜が多結晶となっているため、粒界による素子特性への影響、特に不均一性などの問題が懸念される。しかしながら今回作製したInGaZnO₄膜では、アモルファス状態のままでは、On電流が著しく低下し、良好なTFT特性を示さなかった。このため、活性層の酸化半導体層をアモルファス状態に保ったままでも良好なTFT特性を示すよう、プロセス低温化を軸に出発材料の改良を行なった。プロセス低温化のためには、組成、形態（微粒子など）、溶液設計、プロセス制御など、さまざまなアプローチが存在する。特に、今回はIn-Ga-Zn-O系のキャリア濃度を制御しているといわれているGaに着目し、Ga濃度を低減させ、キャリア濃度を増加させることで、On電流の向上とプロセス低温化の両立を狙った。そのなかで、Gaを含まないIn-Zn-O(=IZO：本報告ではIn：Zn=1：1の組成比)系にて特徴的な効果が得られたので報告する。

In-Zn-O系においても、InGaZnO₄と同様の合成方法を用いて、アルコキシドを出発原料としたプレカーサー溶液

を得た。スピコート膜のXRD評価では、600℃焼成までアモルファス状態を示し、熱分解特性を含めInGaZnO₄とほぼ同様の材料特性を示すことが確認された。

続いて、熱酸化膜付きSi基板上にスピコート法によりIn-Zn-O膜を形成し、600℃焼成後、簡易評価用TFT素子を作製した。通常の大気雰囲気下では、電気特性は導電性を示したが、水分を除去したDry Air中にて測定を実施すると、TFT動作を示すことが確認された。さらに同様の条件下では400℃焼成のIn-Zn-O膜においてもTFT動作が確認でき、一般的なガラス基板を使用できる温度領域までプロセス温度を低温化できることを明示した (Fig. 6)。プロセス低温化に対して、Ga濃度の低減 (除去) という組成制御が有効に働いたと考えられる。

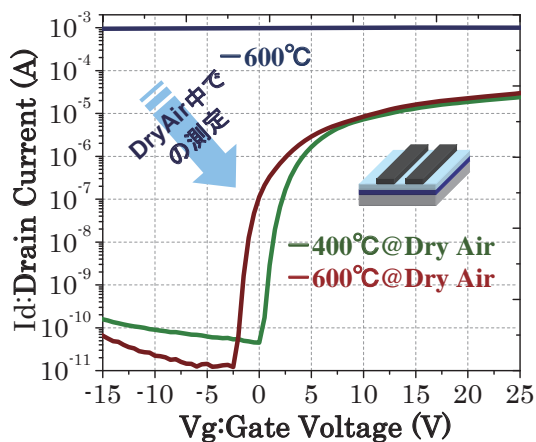


Fig. 6 Influence on measurement environment for spin-coated In-Zn-O TFTs, and annealing temperature dependence.

この簡易評価用の試料では作製した活性層 (In-Zn-O膜) が直接、外気にさらされる構造であるため、電気特性が雰囲気に対して大きく影響を受ける結果となった。類似した傾向は真空成膜で作製された酸化物TFTにおいても報告されているが、今回のように液相プロセスで作製した場合には、溶液の溶媒成分や膜中に存在する残留成分、欠陥などの影響により、真空成膜で形成した試料に比べて、より影響を受けやすくなっているものと推測される^{11), 12)}。

最後に、In-Zn-OにおいてもInGaZnO₄と同様にしてインクジェット用の溶液を調整し、Top-Gate型TFTを作製して特性評価を行なった。Fig. 7に示すように600℃焼成膜にて、スピコート膜、インクジェット膜、ともにInGaZnO₄と同レベルの良好なTFT特性を示した。また、本実験で作製したTFTは、ゲート絶縁膜が保護層として機能し、活性層が外気から遮蔽された構造となっているため、通常雰囲気下においてもTFT動作を確認することができた。

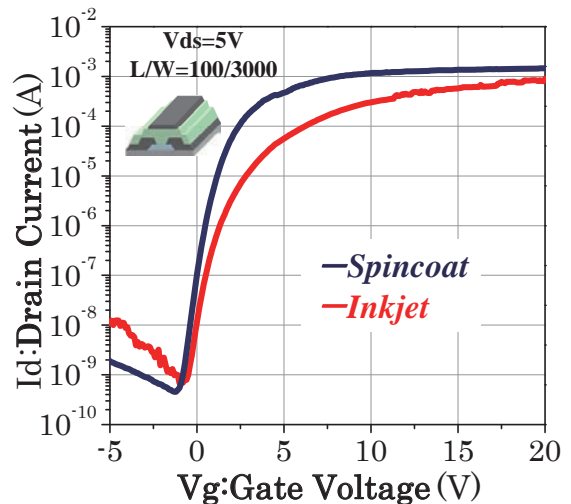


Fig. 7 Vg-Id characteristics of spin-coated and inkjetted In-Zn-O TFTs (At an annealing temperature of 600°C).

4. まとめ

前述したように近年、脱真空プロセスとして、液相を介して薄膜トランジスタを構築する概念『Solution-Processed TFT』が隆盛しつつある。そのなかで、さまざまなプリンティング技術とそれに適応した材料設計が求められてきており、本研究では、TFTとして良好に機能し得るInGaZnO₄およびプロセス低温化に対して有効なIn-Zn-O形成用のプレカーサー溶液の合成を行ない、さらにインクジェットに対応したPrintable Inkの作製に成功した。今後、これらの技術を生かしさらなる技術発展を目指し、新たな応用展開へと広げていきたい。

参考文献

- 1) Nomura, K.; Ohta, H.; Ueda, K.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. *Science*, **300**, 1269-1272 (2003).
- 2) Nomura, K.; Ohta, H.; Takagi, A.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. *Nature*, **432**, 488-492 (2004).
- 3) 細野秀雄, 野村研二. 酸化物TFTの最近の動向と展望. 月刊ディスプレイ. 1月号, 4-13 (2011).
- 4) Kamiya, T.; Nomura, K.; Hosono, H. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 044305 (2010).
- 5) Norris, B.J.; Anderson, J.; Wager, J.F.; Keszler, D.A. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, L105-107 (2003).
- 6) Herman, G.S. *TAOS2006*, 3 (2006).
- 7) Lee, D.H.; Chang, Y.J.; Herman, G.S.; Chang, C.H. *Adv. Mater.* **19**, 843-847 (2007).
- 8) Souk, J.H.; Roh, N.S. *SID Symposium Digest of Technical Papers.* **40** (1), 622-624 (2009).
- 9) 第57 回応用物理学関係連合講演会 (2010) :
(a) 梅田賢一, 田中淳, 鈴木真之. セラミックス固相法によるIn_{2-x}Ga_xZnO_{4-δ}固溶系の研究. 17a-TL-2.

(b) 奈良裕樹, 高田真宏, 梅田賢一, 望月文彦, 田中淳, 鈴木真之. InGaZnO₄単結晶薄膜の作製と電気特性評価. 17a-TL-3.

(c) 梅田賢一, 平井博幸, 東耕平, 南宮麻紀, 田中淳. 液相プロセスによる In-Ga-Zn-O, In-Zn-O TFT の作製. 17a-TL-7.

(d) 中山昌哉, 板井雄一郎, 多田宏, 今井真二, 三島康由. IGZO-TFT 活性層上の GaO 層の効果. 17a-TL-8.

(e) 濱威史, 望月文彦, 田中淳, 鈴木真之. 高Ga濃度 IGZO TFT の可視光照射時における光安定性. 17a-TL-9.

第58回応用物理学関係連合講演会 (2011) :

(f) 高田真宏, 小野雅司, 望月文彦, 田中淳, 鈴木真之. IGZO 薄膜における導電率温度依存性の In-situ 測定. 24a-BS-4.

10) Bradley, Donald C. Chem. Rev., **89**, 1317-1322 (1989).

11) Kim, Y.H.; Kim, H.S.; Han, J.I.; Park, S.K. Appl. Phys. Lett. **97**, 0921051-0921053 (2010).

12) Kang, D.; Lim, H.; Kim, C.; Song, I.; Park, J.; Park, Y.; Chung, J. Appl. Phys. Lett. **90**, 192101-192103 (2007).

(本報告中にある“IGZO”はシャープ(株)の登録商標です。)