

令和元年6月20日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06297

研究課題名(和文) 原子状酸素支援分子線エピタキシー法による酸化亜鉛半導体フレキシブルデバイスの開発

研究課題名(英文) Development of ZnO-based semiconductor flexible device fabrication processes by using atomic-oxygen-assisted molecular beam epitaxy growth

研究代表者

村中 司 (MURANAKA, Tsutomu)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：20374788

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではMBE法と原子状酸素ラジカルを利用した独自の低損傷・低温成長が可能な成膜プロセスにより、フレキシブル応用が可能な酸化亜鉛半導体デバイス作製技術の開発を行った。MBE成長実験と詳細な構造解析により、PET、PEN、PCなどの各種有機フレキシブル基板上におけるZnO薄膜の成長機構を明らかにした。また、電気的・光学的評価によりフレキシブル基板上におけるZnO薄膜の特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、フレキシブル基板における低温形成半導体薄膜形成プロセスに関する学問的理解および工学的制御プロセスの知見が得られた。また、本手法は従来プロセスでは不可能であった大面積・低コストのフレキシブル連続成膜と低温デバイス作製をシンプルな真空一貫プロセスで可能にする画期的なアプローチを提案するものであり、今後、応用分野の急速な拡大が期待されるフレキシブルデバイス作製技術の新たな可能性を拓くものである。

研究成果の概要(英文)：In order to prepare ZnO films on non-heat-resistant and low-cost plastic substrates, growth temperature should be reduced less than 100 degrees Celsius. From such a viewpoint, we have recently demonstrated highly transparent and conductive ZnO films grown by atomic-oxygen-assisted molecular beam epitaxy growth. In this study, the ZnO films prepared under various growth conditions were carefully characterized by X-ray diffraction, I-V measurements and optical transmittance measurements to investigate the structural, electrical and optical properties of the ZnO films on polyethylene naphthalate (PEN), polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) substrates.

研究分野：電子デバイス

キーワード：酸化亜鉛半導体 透明導電膜 フレキシブル

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、フレキシブルディスプレイなどの次世代ディスプレイへの応用に向けて酸化半導体が注目されている。特に、ワイドバンドギャップ材料である酸化亜鉛(ZnO)半導体は安価で豊富であり、有害物質を含まないことから環境負荷も極めて少ない。また、多様な光・電子・磁気機能を有しており、透明導電膜、センサー、半導体光・電子デバイス、光回路、ナノデバイス、表面処理薄膜など幅広い範囲への応用が期待されている。現在、国内外における ZnO の形成手法としては、スパッタリング法、ゾル-ゲル法、熱分解法、化学気相堆積(CVD)法等の手法が用いられている。しかしながら、これらの手法は、薄膜の形成時およびデバイス作製時に、高温での熱処理が必要となり、プラスチックなどのフレキシブル基板への形成が困難であった。研究代表者はこの課題を克服する為、分子線エピタキシ(MBE)法および原子状酸素ラジカル(Atomic Oxygen, O\*)を利用した独自の ZnO 系薄膜の形成手法の開発とそのデバイス応用に取り組んできた。図1に本研究で使用するプロセス装置を示す。真空チャンバー内で金属亜鉛(Zn)を加熱蒸発させ、酸素(O<sub>2</sub>)はガスボンベから成膜チャンバー内に流入させる。また、流路の途中に設置したプラズマ容器内で活性化させた後に基板に供給する。酸素ラジカルの高い反応性を利用して ZnO 薄膜を形成するため、酸素と Zn を反応させるのに必要なエネルギーを基板から熱エネルギーとして与える必要がなく、非加熱成膜が可能になり、耐熱性の低い各種プラスチック基板にも対応できる(図2)。この手法により、ZnO に Ga ドープを添加した GZO 透明導電膜の形成や ZnO 薄膜トランジスタ(TFT)の試作・評価を行い、Si 基板上において厚さ 50nm 以下のチャンネル層を有する極薄膜トランジスタの開発に成功している。

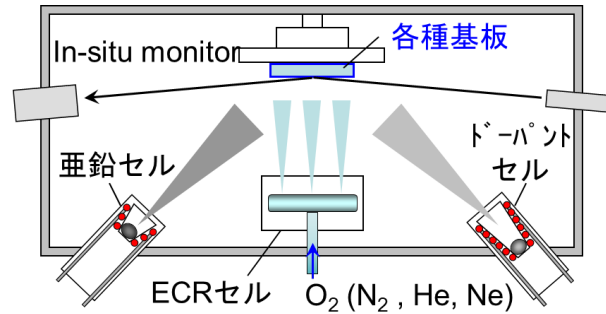


図1 原子状酸素支援 MBE ZnO 成膜装置

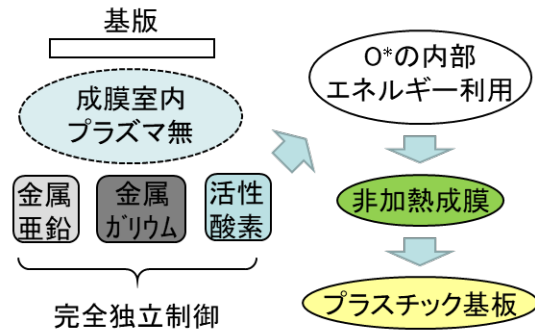


図2 本技術の原理と特長

2. 研究の目的

本研究は、分子線エピタキシ(MBE)法と原子状酸素ラジカル(O\*)を利用した独自の低損傷・低温成長が可能な成膜プロセスにより、フレキシブル応用が可能な ZnO デバイス作製技術の開発を目指すことにある。また、PET、PEN、PC などの各種有機フレキシブル基板上における構造・特性安定性に関するメカニズムを解明し、フレキシブル ZnO 系酸化半導体デバイスプロセスの最適化と新たなデバイス応用の可能性を開くことにある。

3. 研究の方法

本研究では、上記に示した目的のもと、主に以下の点に焦点を当て検討を行った。

- (1) 各種有機フレキシブル基板上における ZnO 薄膜の形成と構造評価。
- (2) 電気的評価・光学的評価によるデバイス性能に影響を与える ZnO 薄膜特性の評価。

また、上記から得られた結果を基に、フレキシブルデバイス特性改善に向けた問題点の抽出と安定性に関する評価・そのメカニズム解析プロセスの検討を行い、ZnO 系フレキシブルデバイスの最適化を行う。

4. 研究成果

まず、各種フレキシブル基板上に形成した GZO 透明導電膜の成長条件依存性、光学的特性、電気的特性、大きな曲げ変形に伴う電気抵抗率の変化を詳細に調査した。高真空排気した MBE 成長チャンバー内に各種基板を設置し、Zn 温度 360 - 380°C、Ga 温度 600 - 850°C、酸素流量 30 sccm、マイクロ波出力 400 W の条件で 2 時間 GZO 薄膜の成長を行った。成長後の評価は、主に、膜厚測定、透過率測定、電気抵抗率測定を行った。各種フレキシブル基板上で成膜を行った場合においてもガラス基板上 GZO 薄膜と同程度の抵抗率( $\sim 4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ )を示した。図3に示すようにどのフレキシブル基板上においても明瞭な

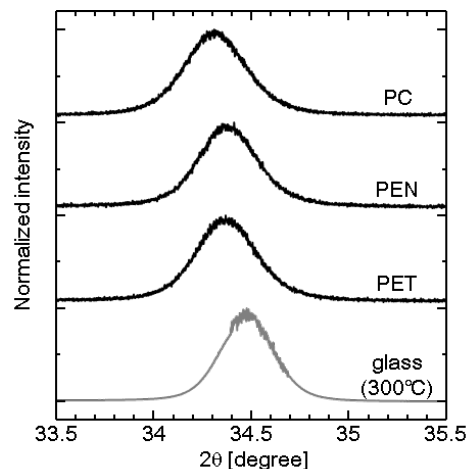


図3 各種基板上で成長した GZO 薄膜の ZnO(0002)面近傍の XRD 測定結果

ZnO(002)XRD ピークが観測された。基板間における半値全幅の違いは少ない。ガリウム添加量の増加に伴い c 格子定数の増大傾向が見られた。また、PET, PEN に比べて PC 基板上的 GZO 薄膜の c 格子定数の増大は大きい。どの基板上においても可視光領域で高い透過率(>85%)が得られた。GZO 薄膜に繰り返し曲げ負荷を与えた時の抵抗率の評価を行った。曲げ変形を加えた基板上 GZO 薄膜の抵抗率は曲げた回数に応じて、抵抗率が上昇することを明らかにした。PC に比べて PET 上における GZO 薄膜は抵抗率の変化が少ないことを明らかにした。

次にフレキシブル応用が可能なロール・ツー・ロール(RTR)方式によって形成した GZO 透明導電膜の成膜条件について検討した。図 4 に示す直立型の RTR チャンバー内に幅 250 mm、厚さ 100 mm、ロール状の PET フィルムを設置し、亜鉛温度 355 - 380°C、ガリウム温度 800°C、酸素流量 25 sccm、マイクロ波出力 650 W、フィルムの送り速度 9 - 13 mm/min の条件で GZO 薄膜の成膜を行った。図 5 に送り速度 9 mm/min、各亜鉛セル温度(T<sub>Zn</sub>)一定の条件で形成した GZO 薄膜の膜厚分布コンタ図を示す。どの亜鉛セル温度条件においても幅(250 mm)方向の膜厚分布は非常に均一であることが確認された。送り方向における膜厚分布に関しては、T<sub>Zn</sub>=370 まで非常に均一な分布であるが、T<sub>Zn</sub>=375 以上においては成膜開始時と成膜終了時において膜厚に差があることを確認した(図 6)。現在、GZO 透明導電膜の低抵抗化に関して成膜条件の最適化を行っており、膜厚 200 nm 以下の試料でも ~5×10<sup>-4</sup> Ωcm の抵抗率を有する特性が得られている。研究開発当初においては亜鉛セル温度 375°C 以上において成膜開始時と成膜終了時における膜厚差が大きいことを確認していたが、この点を克服するため、新たに成膜プロセスの最適化を行い、4 時間以上の長時間成長においても膜厚が変化しない成膜条件を見出した。

上記に示すようにフレキシブルデバイスとしての特性改善に向けた問題点の抽出と安定性に関する評価・そのメカニズム解析プロセスの検討を行い、ZnO 系フレキシブルデバイスプロセスの最適化を行った。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 村中司、小野裕俊、寺田佳史、渡辺三志郎、鍋谷暢一、松本俊、『プラズマ支援分子線堆積法によるフレキシブル基板上への GZO 透明導電膜の形成と評価(3)』、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019 年 3 月 12 日、東京工業大学
2. 村中司、土屋雄平、榊原守章、小野島紀夫、鍋谷暢一、松本俊、平木哲、河野裕、木島一広、吉村千秋、萩原茂、『ロール・ツー・ロール方式による GZO 透明導電膜のプラズマ支援堆積』、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 19 日、早稲田大学
3. 村中司、中山智矢、中島伸、岡島康介 1、鍋谷暢一、松本俊、『プラズマ支援分子線堆積法によるフレキシブル基板上への GZO 透明導電膜の形成と評価(2)』、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 16 日、パシフィコ横浜

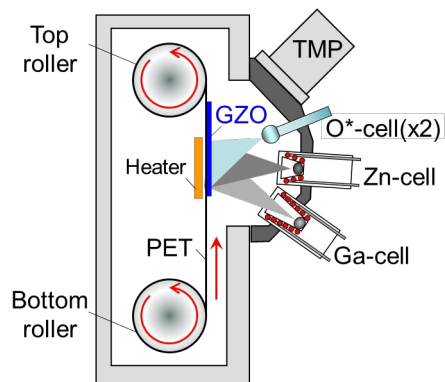


図 4 ロール・ツー・ロール (roll-to-roll, RTR) 方式を採用したガリウム添加酸化亜鉛 (GZO) 成長装置

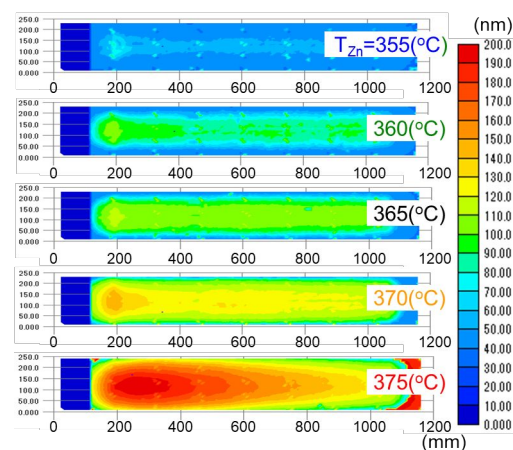


図 5 RTR 方式で形成した GZO 薄膜の膜厚分布図

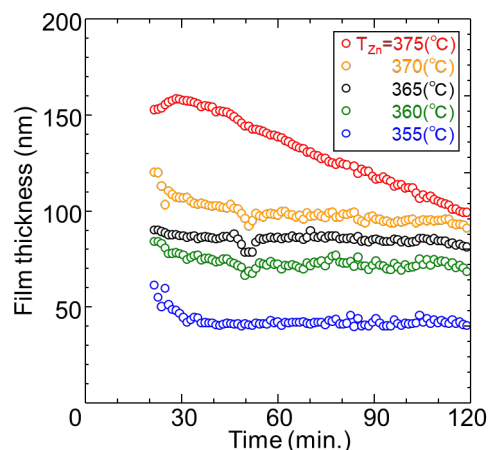


図 6 プロセス時間と送り方向における膜厚分布の関係

4. 池内達紀、若林岳、佐々木涼介、高木誠也、村中司、鍋谷暢一、松本俊、『極薄チャンネル ZnO-TFT における熱処理の効果』、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 9 月 14 日、朱鷺メッセ

〔図書〕(計 1 件)

1. 村中司、結晶工学スクールテキスト(第 14 版)結晶工学の基礎、第 5 章『分子線エピタキシャル法(実践編)』、応用物理学会、45-58(2018)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ee.yamanashi.ac.jp/muranaka/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：鍋谷 暢一

ローマ字氏名：NABETANI, Yoichi

所属研究機関名：山梨大学

部局名：大学院総合研究部

職名：教授

研究者番号(8桁): 30283196

### (2)研究協力者

なし