

令和元年6月13日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18177

研究課題名(和文) 溶液法で作成したフレキシブルIGZO半導体の物性の解明と特性改善

研究課題名(英文) Evaluation and improvement of physical properties of IGZO flexible semiconductors prepared by solution method

研究代表者

森本 貴明 (Morimoto, Takaaki)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・電気情報学群
・助教

研究者番号：70754795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：我々はこれまで、比較的高い特性を持つIndium gallium zinc oxide薄膜トランジスタ(IGZO-TFT)が溶液法により作製可能であることを確認したが、作製条件の最適化は不十分であった。本研究では作製条件の影響を調べた結果、Inが多く、Gaが少なく、また焼成温度が高いほどオン電流が大きいことが分かった。X線光電子分光より、酸素空孔は電流を阻害する散乱源として働き、それが少ないとオン電流が大きいという機構が示された。さらに、2.0eV付近に見られるブロードなフォトルミネッセンス(PL)の強度が酸素空孔量と良く相関することより、これが酸素空孔量の指標として使えることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フレキシブル半導体デバイスを低コストで作製する研究自体は、ここ数年活発にされている。しかしながら、こうしたデバイスへの応用に不可欠な、低温焼成されたIGZO薄膜の物性について系統的な研究はこれまでほとんど行われていない。また、フレキシブルデバイスへの応用研究は、基本的なトランジスタ、配線作製に関するものが大半であるため、センサーの形成に関する研究開発の試みは報告例が極めて少ない。本研究は、そのような基礎的な知見の蓄積によって、溶液法によるトランジスタの特性向上や、新たなデバイスの開発に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：We confirmed that Indium-gallium-zinc-oxide thin film transistors (IGZO-TFT) with relatively high performance can be fabricated by solution process. On the other hand, optimization of the preparation conditions was insufficient. In this study, we investigated the effects of the conditions, and revealed that the on-current is large when the amount of In is large, the amount of Ga is small, and the sintering temperature is high. Instrumental analysis such as X-ray photoelectron spectroscopy showed the following mechanism: Since oxygen vacancies act as a scattering center that inhibits the current, the on-current becomes large when the amount of oxygen vacancies is small. Furthermore, the intensity of the broad photoluminescence (PL) observed around 2.0 eV was found to correlate well with the amount of oxygen vacancies, which indicates that PL can be used as an index of the amount of oxygen vacancies.

研究分野：電子材料工学、誘電体・半導体物性、電子回路

キーワード：溶液法 酸化物半導体 透明半導体 酸素空孔 フレキシブルデバイス

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多くの電子回路では、半導体回路はシリコン基板上に集積されて IC や LSI チップとなり、それらが回路基板にはんだ付けされて用いられる。対して、プリンターなどを用い、高分子フィルムや紙などの上に直接半導体材料や導電性材料を印刷して作製されるフレキシブル半導体デバイスは、電子回路の活用範囲を大きく広げる技術として、現在注目されつつある。例えば、高分子フィルム上にセンサーや表示デバイスを形成しポスターのように貼って用いる、あるいは、衣服上にセンサーを形成することで、人の体調異常を検出できる衣服とするなど、様々な応用が考えられる。

しかし、上述のフレキシブル半導体デバイスは、大きさ数 mm 角の IC チップに比べて格段に大きいため、その作製技術が課題となる。従来の半導体は、シリコン基板を真空の処理室へ入れ、高品質な膜を作製できる真空プロセスを用いて作成されていた。しかし、フレキシブル半導体を作製するには、巨大な真空処理室が必要で大きなコストが掛かる。これらの課題を解決する手法として、印刷機によって基板上に半導体と金属配線を印刷する技術が注目されている。印刷は大気中で行うために真空処理室が不要で、さらに、大型の高分子フィルムや曲面への回路形成が可能である。研究代表者のグループは、作製した IGZO インクを基板に均一に塗布する技術や、良好な電気特性を得るための焼成手法を確立し、薄膜トランジスタ(TFT)において従来よりのアモルファスシリコン以上の移動度($\mu=5$)を達成した。一方、実用化のために解決すべき課題として、MOSFET を構成するために IGZO と組み合わせるための高分子ゲート絶縁膜の特性が低い、特性向上に不可欠な半導体インクの物性の知見がまだ少ない、といった点が挙げられる。本研究は、これらの課題を解決し、印刷法によりフレキシブルデバイスを作製することを目標としている。

2. 研究の目的

IGZO 薄膜トランジスタ(IGZO-TFT)の特性向上を目的として、TFT の重要な構成要素であるゲート絶縁膜材料を SiO_2 から YSZ、 Al_2O_3 、 YAlO_3 等に置き換えるためことを目標に研究を開始したところ、IGZO-TFT の特性は、ゲート絶縁膜以上に、焼成温度や Ga や In 比率に大きく影響されることと、これらの条件の最適化がまだ不十分であることが分かった。しかし、これらの条件がどのようなメカニズムで電気特性に影響を与えるのか、については不明であった。その解明を目的に、本研究の目的は以下 2 点とした。

- (1)IGZO 薄膜における In, Ga 量が酸素空孔量及び電気特性に与える影響の解明
- (2)酸素空孔検出手段としてのフォトルミネッセンス測定 of 検討

3. 研究の方法

- (1)IGZO 薄膜における In, Ga 量が酸素空孔量及び電気特性に与える影響の解明

前述のとおり、IGZO-TFT の作製における、焼成温度と Ga, In 比率が電気特性に与える影響を解明した。表 I に示した通り、(a)組成比を本プロセスにおける現時点での最適比である In:Ga:Zn=6:1:3 に設定し、焼成温度を 300 - 800 度の範囲に設定、(b)In:Zn=1:1 に保ちつつ Ga 比率を 0~80%の範囲で設定、(c) Ga:Zn=1:3 に保ちつつ In 比率を 0~80%の範囲で設定した IGZO 薄膜を作製し、これらの条件が電気特性に与える影響を評価するとともに、その原因を、物性評価により調べた。

- (2)酸素空孔検出手段としてのフォトルミネッセンス測定 of 検討

酸素空孔は、測定手法が限られるため、その検出や定量が難しい。例えば、酸素空孔による $\text{O}1s$ 電子の X 線光電子分光(XPS)ピークのシフトから酸素空孔を検出する方法が用いられるが、ピークのシフト量が半値幅と比べて小さいため、ピーク分離が難しい課題があった。そこで、別の方法としてフォトルミネッセンス(PL)測定に注目した。これまで、IGZO と組成の近い ZnO で見られる 2.36eV の PL が酸素空孔に起因すると報告されているものの、IGZO では酸素空孔の PL の報告は少ない。そこで我々は、PL 測定による IGZO 中の酸素空孔の検出を試みた。Ga 比率を 0-80%、焼成温度を 300-600°C の間で変えた IGZO 膜について XPS 測定と PL 測定を行い、量測定結果の相関を調べた。

Table I. Conditions of various samples prepared

Parameter	Composition	Sintering condition
(a) Sintering temperature	In:Ga:Zn = 6:1:3	300 - 600 °C, 1 hour
(b) Ga content	In:Ga:Zn = 1:x:1, $x/(2+x) = 0 - 80\%$	300 °C, 1 hour
(c) In content	In:Ga:Zn = y:1:3, $y/(4+y) = 0 - 80\%$	300 °C, 1 hour

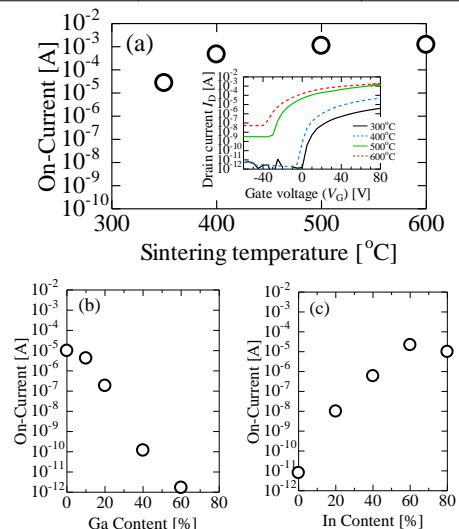


Fig. 1. On-current measured at V_G (gate voltage) = 80 V in IGZO TFTs, as functions of sintering temperature (a), Ga content (b), and In content (c). (Inset) I_D - V_G characteristics of IGZO TFTs sintered at various temperatures.

4. 研究成果

(1) IGZO 薄膜における In, Ga 量が酸素空孔量及び電気特性に与える影響の解明

① I_D - V_G 特性

図 1 に、IGZO-TFT の I_D - V_G 特性 ((a) 挿入図)、および $V_G = 80V$ の時のドレイン電流 (以降オン電流) を焼成温度 (a)、Ga 比率 (b)、あるいは In 比率 (c) の関数としてプロットした結果を示す。焼成温度の上昇、Ga 比率の減少、In 比率の増加とともにオン電流が増加する。この原因を解明するために、XPS 測定を行った。

② XPS スペクトル

図 2 に、 $O 1s$ 電子の XPS スペクトルを 530, 531, 532eV にピークを持つ 3 成分でガウス分離した結果例 ((a) 挿入図) と、それより得た各成分の強度を、図 1 と同様の関数として示す。530eV の成分は、In, Ga, Zn と結合した酸素のうち、酸素欠損に隣接しないもの、531eV の成分は酸素欠損に隣接するものに起因する。また、532eV の成分は、表面に弱く結合した酸素に起因する。焼成温度の低下、Ga 含有量の増加、In 含有量の減少に従い、酸素空孔に隣接しない格子酸素の数は減少し、酸素空孔に隣接する格子酸素の数は増加する。言い換えると、IGZO 中の酸素空孔は増加する。

上記の結論を踏まえて、図 1 の I_D - V_G 特性を見ると、酸素空孔が増加する条件でオン電流が減少する事がわかる。酸素空孔は、電子を供給するドナーとして働く場合と、電子の輸送を妨げるトラップあるいは散乱中心として作用する場合は報告されているが、上記結果より、溶液法 IGZO では主に後者の働きをしていると考えられる。この事実は、溶液法による IGZO 薄膜の電気伝導機構が酸素空孔に支配されていることを示唆している。それ故、IGZO 薄膜中の酸素空孔をより確実に検出するべく、次項の (2) に記載の研究により、酸素空孔量の定量を試みた。

(2) 酸素空孔検出手段としてのフォトルミネッセンス測定の見直し

図 3 に PL スペクトルを示す。2.0eV 付近に見られる幅の広い PL の強度は、焼成温度の上昇あるいは Ga 比率の低下に伴い低下する。全試料での最大強度で規格化された PL ピーク強度と XPS 測定で求めた酸素空孔量 (図 2(a), (b)) の比の関係を図 4 に示す。両者は良く相関する。さらに、この PL と同様に 2~3eV 付近に検出されるブロードな PL が、ZnO で 2.36eV、 In_2O_3 で 2.64eV に見られ、それらは酸素空孔に起因する。よって、上の PL は酸素空孔に起因すると考えられる。これより、PL 測定からも、焼成温度の低下、Ga 比率の増加、In 比率の減少に従い、酸素空孔が増加することが確認された。ここで、焼成温度が低く Ga 比率が高いほど酸素空孔が多いのは、低温では Ga が酸化せず IGZO の形成が不十分となるためと考えられる。

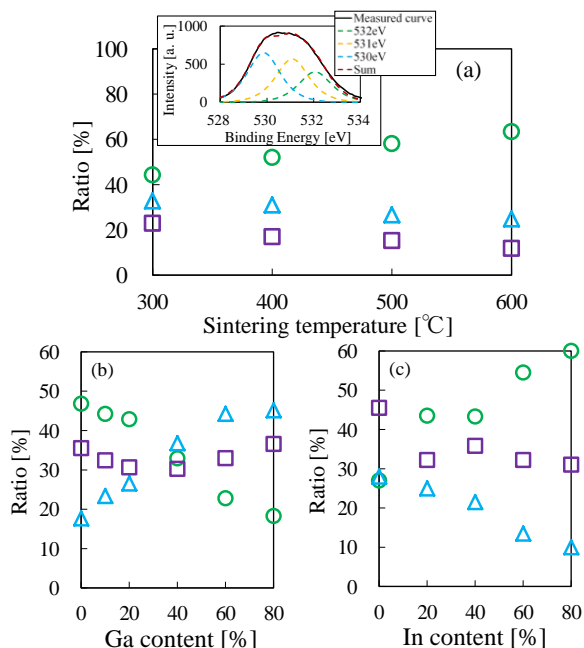


Fig. 2. Intensity ratios of O 1s XPS peaks due to lattice oxygen (○), due to oxygen adjacent to oxygen vacancy (△), and due to oxygen bonded weakly on the surface of the IGZO (□), as functions of sintering temperature (a), Ga content (b), and In content (c). (Inset) Result of peak fitting performed on the XPS spectrum of the IGZO film sintered at 300 °C.

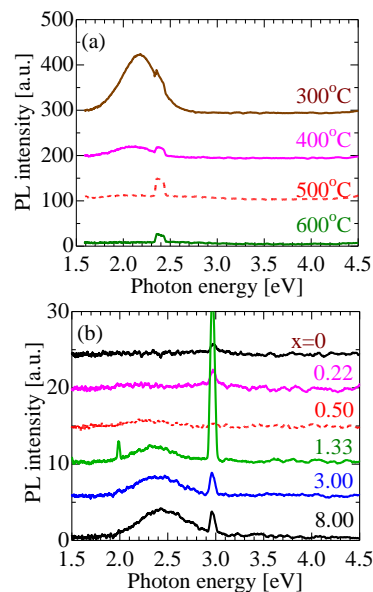


Fig. 3 (a) PL spectra of IGZO films with a metal ratio of In:Ga:Zn=6:1:3 sintered at 300 - 600°C. (b) Those of IGZO films sintered at 300°C with metal ratios of In:Ga:Zn=1:x:1.

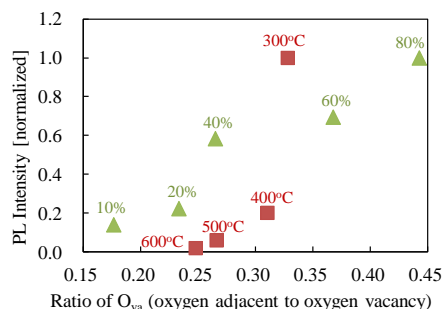


Fig. 4 Correlation between intensity of the PL and that of the XPS Peak O_{vac} , in the cases where the sintering temperature (■) and the Ga ratio (▲) were changed. The PL intensity was normalized by its maximum value of all the samples.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 2 件）

- (1) T. Morimoto, Y. Kuroda, and Y. Ohki
Dielectric absorption behavior of YAlO₃ at terahertz frequencies
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 56, pp. 102601(1)-(5) (2017.9)
- (2) Y Takamori, T. Morimoto, N. Fukuda, and Y. Ohki
Effects of ultraviolet photon irradiation and subsequent thermal treatments on solution-processed amorphous indium gallium zinc oxide thin films
AIP Advances Vol.8, 115304 (2018.11)

〔学会発表〕（計 9 件）

- (1) Takaaki Morimoto, Yuki Takamori, Nobuko Fukuda, and Yoshimichi Ohki
Degradation of transfer characteristics of solution-processed IGZO thin-film transistors by UV irradiation and its recovery by heat treatment
International Conference on Advanced Materials 2017, B1-O28-002 (2017. 8) Kyoto
- (2) 森本貴明, 大木義路
テラヘルツ周波数帯における高誘電率無機結晶の吸収スペクトル
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6a-A502-4 (2017.9) 福岡
- (3) 落合祐輔, 森本貴明, 福田伸子, 大木義路
溶液法 IGZO 薄膜における Ga 比率がバンド構造に与える影響
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6a-A203-3 (2017.9) 福岡
- (4) 高森悠圭, 森本貴明, 福田伸子, 大木義路
IGZO 薄膜の光吸収に与える紫外光照射と熱処理の影響
第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 6a-A203-4 (2017.9) 福岡
- (5) 高森悠圭, 森本貴明, 福田伸子, 大木義路
IGZO TFT の伝達特性に与える酸素空孔の影響
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-E201-9 (2018.3) 東京
- (6) 森本貴明, 落合祐輔, 福田伸子, 大木義路
フォトルミネセンス測定による溶液法 IGZO 中の酸素空孔の定量
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-F104-1 (2018.3) 東京
- (7) 森本貴明, 大木義路
高誘電率無機結晶に現れるテラヘルツ吸収帯
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-231A-1, 名古屋, 2018.9.
- (8) 森本貴明, 楊宜橙, 福田伸子, 大木義路
溶液法 IGZO 薄膜の組成比と焼成温度が電気特性に与える影響
2018 年 放電学会年次大会, 3-2, 横浜, 2018.12.
- (9) 森本貴明, 楊宜橙, 福田伸子, 大木義路
溶液法 IGZO 中の酸素空孔密度の組成比依存性および深さ分布
第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 10p-M116-1, 東京, 2019.3.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

6. 研究組織

(1) 研究分担者：なし

(2) 研究協力者：なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。