

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15371

研究課題名（和文）低温製膜されたIGZO薄膜の酸素欠陥制御によるフレキシブル機能デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of flexible functional devices by controlling oxygen-related defects in IGZO thin films prepared at low temperatures

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
・准教授

研究者番号：70754795

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年実用化された酸化物半導体IGZOを溶液化し塗布することで作製した薄膜トランジスタは、濃度5ppmのオゾンへの暴露によりオン電流が1000分の1以下に減少し可視光照射により元の値にリセット可能なことから、オゾンガスセンサーとして働くことが分かった。その感度はIGZO膜中の水酸基量と正に相関することより、水酸基から供給される電子がオゾンとの反応に寄与するという反応機構を提案した。また、金、IGZO、金の積層構造では一方向にのみ電流が流れることから、下部の金とIGZOの間はオーミック接触、上部の金とIGZO間はショットキー接触となりダイオードとして働く可能性が見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

センサーやディスプレイ等を高分子フィルムや紙の上に搭載したフレキシブル半導体回路を低コストかつ単純な工程で可能な溶液法で作製するには、電子回路の基本素子であるトランジスタのみならず、センサーや電源など多様な素子もフレキシブル化する必要がある。本研究成果は、オゾンガスセンサーと電源の主要素子であるダイオードを溶液化されたIGZOを用いて作製する手法の確立につながるものであり、フレキシブルデバイスの作製に大いに貢献すると思われる。

研究成果の概要（英文）：A thin-film transistor (TFT) fabricated by coating a solution of the oxide semiconductor In-Ga-Zn-O (IGZO), which has recently been put into practical use, exhibits a drain current that is reduced to less than one thousandth of its original value when exposed to ozone at a concentration of 5 ppm, and can be reset to its original value by irradiating it with visible light. In other words, it has been found to function as an ozone gas sensor. Since the detection sensitivity is positively correlated with the amount of hydroxyl groups in the IGZO film, a reaction model has been proposed in which electrons supplied from the hydroxyl groups contribute to the reaction with ozone. In addition, it has been found that a gold/IGZO/gold stacked structure, in which current flows in only one direction, has the potential to function as a diode, because an ohmic contact is formed between the lower gold and IGZO, while a Schottky contact is formed between the upper gold and IGZO.

研究分野：電気電子工学

キーワード：酸化物半導体 ガスセンサー ショットキー接触 溶液法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、多くの半導体回路は、小さな IC チップ中に集積された形で用いられる。それに対し、センサーやディスプレイ等を高分子フィルムや紙の上に搭載したフレキシブル半導体回路は、電子回路の活用範囲を大きく広げる可能性を持つ技術の一つである。これにより、例えば、車両の窓に貼って情報を表示、あるいは、服や皮膚に貼って体調をセンシングする等の応用が期待される。一方、課題となるのはその製造方法である。フレキシブル半導体回路の寸法は数 m 四方に及ぶことが想定されるため、数 mm 角の IC チップ用に最適化された従来の真空プロセスを流用すると大きなコストと長い作製期間が必要となる。そこで、半導体と金属配線の原料溶液を印刷機で基板へ塗布し、加熱するだけで薄膜形成が可能な「溶液法」が注目されている。

申請者は、従来の材料と比して 10 倍以上高い電子移動度を有する酸化物半導体 InGaZnO(IGZO)の溶液化と半導体回路作製を試みてきた。その結果、250°C という低温のプロセスにて、従来のアモルファスシリコンを超える移動度($\mu = 5\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を有するフレキシブル薄膜トランジスタ(TFT)の試作に成功した。一方、課題として、移動度、あるいは薄膜の導電率の一層の向上のための知見の蓄積が必要、センサーや電源などの多様なデバイスもフレキシブル化する必要、の 2 点がある。本研究は、これらを解決し、溶液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。

は、については、今回はオゾンガスを低い消費電力で高感度検出可能なオゾンセンサーについて研究を行った。オゾンガスは、強力な殺菌・消毒作用を持つ一方で毒性が強いオゾンで、適度な濃度に調整するために必要である。

2. 研究の目的

これまでの研究の結果、IGZO 原料溶液から、従来のアモルファスシリコン以上の移動度($> 5\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を有する IGZO 薄膜を 300 °C 以下の低温で作成する手法が確立された。その過程で、IGZO 膜の電気特性が最良となる原料組成が、高温作成時(In:Ga:Zn = 1:1:1)と低温作成時(In:Ga:Zn = 6:1:3)で異なることが判明した。原因を探索したところ、いずれの場合も、酸素空孔の含有量が極小となる組成比で、電気特性が最良となることが判明した。この結果は、一般的な酸化物半導体では電子供給源として電気伝導を促進する酸素空孔が、低温成膜 IGZO では逆に電気伝導の阻害要因となることを示唆している。そこで、この原因の解明、および、それ以外の電気伝導支配要因の有無を調べることで、溶液法 IGZO-TFT の特性改善のための知見を得ることを本研究の目的(I)とした。

上記探索の過程で、この薄膜の電気特性は紫外線照射に敏感であること、電極に金を用いた際にショットキー接合を思わせる特性が発現することが見出された。そこで、「紫外光あるいはオゾンセンサーの検討」を本研究の目的()に、「ショットキーバリアダイオードの検討」を目的()とした。

3. 研究の方法

(I) 溶液法 IGZO-TFT の特性改善のための知見の蓄積、(II)周囲の環境を検知するためのセンサー素子(III)、無線による電力受け取りに必要な整流素子に関連し、以下の研究を行った。

(I) 溶液法 IGZO-TFT の特性改善のための知見の蓄積

前述の通り、溶液法 IGZO-TFT の特性改善を目的として、酸素空孔が電子の移動を阻害する機構の解明と、酸素空孔以外の要因の検討を行った。酸素空孔を評価するために有力な手掛かりの一つが O1s 電子の X 線電子分光(XPS)ピークであるが、酸素空孔の存在を示すピークと通常の格子酸素のピークのエネルギーが近いために、ピーク分離条件設定時の恣意性を排除しづらく、結果としてピーク強度の客観的な評価が難しい。そこで、作製条件を変えた試料からの多数のスペクトルを同時にピーク分離できる環境を作成することで、ピーク分離条件の絞り込みを行い、ピーク分離の正確性を向上させた。また、酸素空孔の生成条件の解明のために、IGZO 溶液の TG-DTA 測定も行った。

(II) IGZO 薄膜 TFT を用いた紫外光またはオゾンセンサーの開発

に示したセンサーとしての性質は、本 IGZO に多く含まれる酸素空孔や OH 基等により発現する可能性が現時点で示唆されるが、実用化には詳細な機構の解明が必要となる。加えて、紫外光照射の際に観測されたドレイン電流の減少率は、これまで前例の無い 1/10000 以下という値であったため、超高感度センサーの実現が期待される。まず、本現象の原因が紫外光であるか、紫外光により生じたオゾンであるかの切り分けを行った。さらに、その検出感度の定量化と、さらなる高感度化に向けた研究も行った。

(III) IGZO 薄膜を用いたショットキーバリアダイオードの開発

上記の金とのショットキー接合の実用化には、その機構の解明が不可欠となる。申請者は、低温成膜 IGZO に多くの酸素空孔、OH 基が含まれることを明らかにしたが、これと仕事関数低下の関

係は不明である。そこで、上記(I)の解析手法を援用してそれを解明する。次に、ショットキーバリアダイオードを試作し、整流特性を始めとする電気特性を評価し、実用化への課題を調べる。ダイオードは整流回路のみならず、無線給電回路や昇圧回路の主要構成素子でもある。こうした一見単純な構造でダイオードが作製できれば、フレキシブル回路への無線給電の実現に大きく前進する。

4. 研究成果

(I) 溶液法 IGZO-TFT の特性改善のための知見の蓄積

本 IGZO では、Ga の比率の増加にしたがいドレイン電流が減少、すなわち膜の導電性が低下する傾向がみられる。「研究の方法」に記載の通り、様々な条件で作製した IGZO の O1s XPS スペクトルを同時にピーク分離することで、IGZO 中の Ga 比の増加に伴い、酸素空孔の存在を示すピークの強度が単調増加する傾向が、より明瞭に確認できた(図 1)。さらに、IGZO 溶液を TG-DTA 測定した結果、IGZO の焼成過程の最後に起こる OH 基の脱離に起因する 300 付近のピークが、Ga 比率の増加に伴い 340 程度に上昇する傾向が見られた(図 2)。すなわち、本研究での 300 焼成では、Ga 比が多い場合には十分に焼成されなかったことが、酸素空孔の増加につながったと考えられる。

また、光吸収測定と紫外光電子分光(UPS)測定を組み合わせることでバンド構造を推定した結果、Ga 比の増加により、伝導帯下端とドナー準位のエネルギー差が増加する。一方、In 比を増加させるとドレイン電流は増加するにも拘わらず、バンド構造に大きな変化は見られない。以上から、本試料においては、バンド構造はドレイン電流を支配する第一の要因ではないと考えられる。

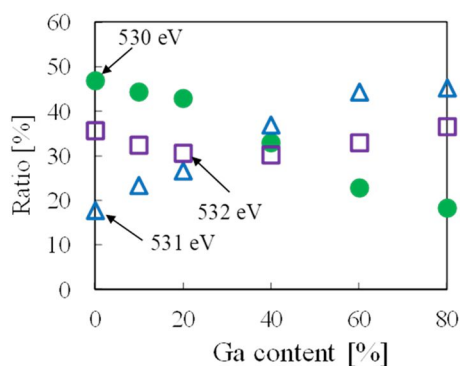


Fig. 1 Intensity ratio of each O1s component peak as functions of Ga content (a) and In content (b); solid green circles: 530 eV (bonded with metal), open blue triangles: 531 eV (adjacent to oxygen vacancy), and open purple squares: 532 eV (bonded weakly to the surface).

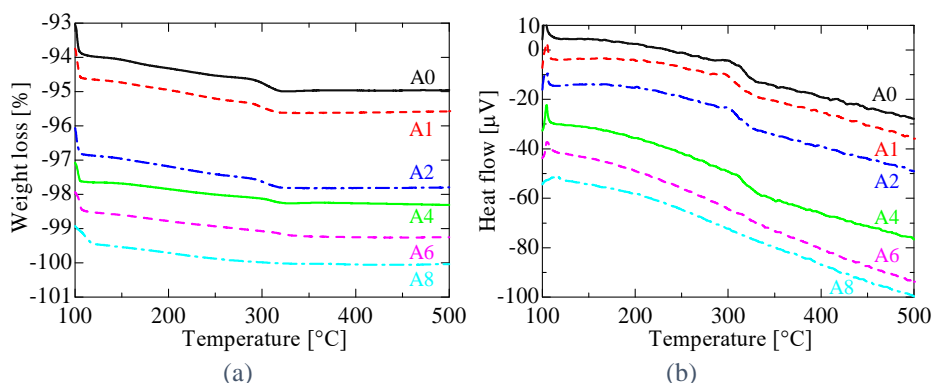


Fig. 2 TGA (a) and DTA (b) spectra of the precursor solutions of IGZO with various Ga contents, observed in the solution-processed IGZO films with Ga contents of 0 (solid black, A0), 10 (broken red, A1), 20 (chain deep blue, A2), 40 (solid green, A4), 60 (broken pink, A6), and 80 (chain light blue, A8) mol %. To improve visibility, each curve is shifted vertically by 1% in (a) and by 10 μV in (b).

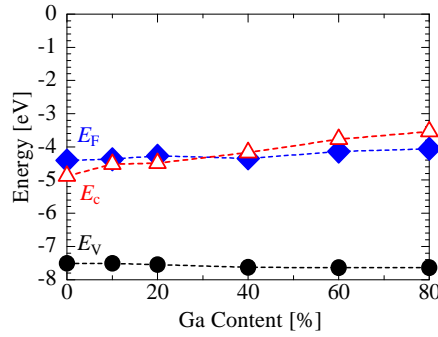


Fig. 3 E_c (open red triangles), E_f (solid blue diamonds), and E_v (solid black circles), as functions of Ga (a) and In (b) contents.

(II) IGZO 薄膜 TFT を用いた紫外光またはオゾンセンサーの開発

オゾンと紫外光のどちらに反応しているかを切り分けるために、光を遮断しオゾンの暴露のみを受けた試料、および、試料周囲を窒素でパージし、オゾンを生成させず光のみが影響するようにした試料を作製した結果、再現性が十分ではないものの、オゾンの影響が強く示唆される結果となった。そこで、試料を無声放電により生成したオゾンに暴露させた結果、大きくドレイン電流が減少し、本現象はオゾンに起因することが明らかになったため、本現象のオゾンセンサーとしての利用をめざして研究を行った。

オゾンセンサーは、強力な殺菌・消毒作用を持つ一方で毒性が強いオゾンを、適度な濃度に調整するために必要である。溶液法 IGZO は大気中で短時間で作製可能であるため、本現象によるオゾンセンサーを作成出来れば、小型、低コストなセンサーの実現が期待できる。In: Ga: Zn 比を様々に設定して調製した IGZO 前駆体溶液を基板に塗布し、大気中 260 ~ 400 で焼成した IGZO を用いて TFT を作製した。その TFT をオン状態に保ちつつ濃度 5 ppm 程度のオゾンに暴露し、ドレイン-ソース間電流 (I_D) へのオゾンの影響を評価した。ここで、オゾン検出感度 S は、60 秒間のオゾン暴露を行った場合、行わなかった場合のドレイン電流変化率 I_{Dg} 、 I_{Da} を用い、以下の式で計算した。

$$S = -\log(\Delta I_{Dg} / \Delta I_{Da})$$

オゾン検出感度の組成依存性、焼成温度依存性を評価したところ、組成については In 比率約 70% のとき電流は 1/100 に減少し、極めて高感度なセンサーが実現できる可能性があることが分かった(図 4)。また、焼成温度が 340 以下のとき、オゾン暴露によりオン電流は 100 分の 1 以下に減少し、オゾンを高感度に検出できる一方、焼成温度 360 以上では検出感度が低い(図 5)。X 線光電子分光(XPS)および、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)測定より、酸素空孔や水酸基が多く含まれるときにオゾンに対する感度が高い傾向が認められ、これらがオゾンとの反応に深く関与していることが示唆された(図 6)。

その後、OH 基密度を可変させるために成膜時の湿度を変化させた結果、高湿度時に OH 基密度は高くなる一方、感度は向上せず、逆に低くなった。これまで、本 TFT を高湿度下で

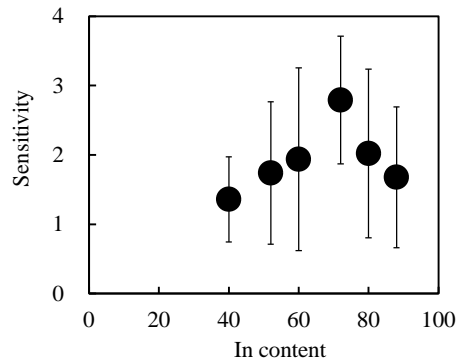


Fig. 4 Dependence of ozone detection sensitivity S on the In content.

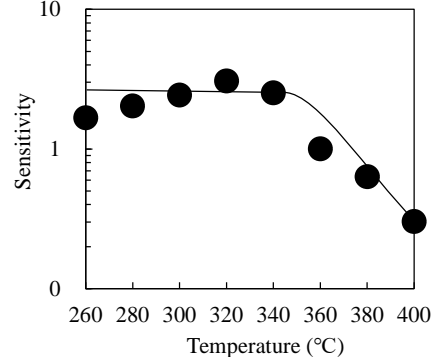


Fig. 5 Dependence of ozone detection sensitivity S on the firing temperature.

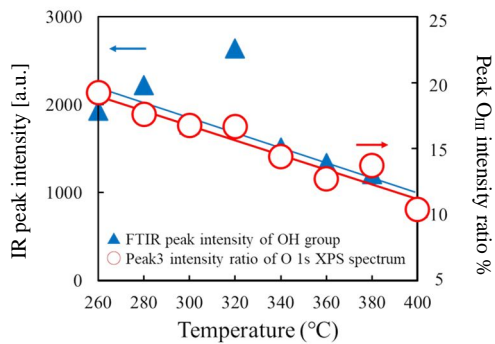


Fig. 6 Dependence of the intensity of IR peak attributed to OH groups (solid blue triangles) and that of the peak O_{III} due to OH groups in O 1s XPS spectra (open red circles) on firing temperature.

製すると膜質と電気特性が悪化する傾向が見られた。また、さらに本 TFT の電気特性は、ドナーとして働くはずの酸素空孔が多いほど悪化する結果がこれまでの研究で得られている。これらの結果を考慮すると、OH 基の増加は、感度向上よりも、欠陥の増加による膜質悪化を原因とする感度減少効果の方が大きいと考えられる。

本 TFT のガスセンサーへの応用のために、検出感度と並び重要であるのが、高頻度の繰り返し利用を可能にするガス暴露後の回復挙動である。ガス暴露後に減少したドレイン電流の暗所での回復には通常数日を要するため、そのままでは連続使用が難しい。一方、本研究において、オゾンによりオン電流が減少した後の TFT にバンドギャップエネルギーよりやや小さい可視光を照射したところ、オン電流が直ちにオゾン暴露前の値に回復することを偶然見出した。これは、一度オゾンに反応した IGZO-TFT を照射が容易な可視光により初期状態に戻せることを示す知見であり、センサーを繰り返す使用するために有用である。

(III) IGZO 薄膜を用いたショットキーバリアダイオードの開発

ショットキーバリアダイオードは、フィルム状電子回路等に無線送電するための給電回路に適用可能と考えられる。(1)と同様の方法で製膜した IGZO 膜に、ソース端子として Al 電極、ドレイン端子として Au 電極を蒸着し TFT とした結果(図 8)、組成 In: Ga: Zn = 2: 0: 1、膜厚約 10nm において、再現性が低いものの、順・逆方向電流比 1×10^2 が得られた(図 9)。一方、同組成のまま膜厚を 50nm としたところ再現性が向上したものの、順・逆方向電流比は低下する傾向があった。すなわち、整流特性と安定性はトレードオフの関係にある可能性が示唆された。

ただし、上記の素子は TFT 構造であるために動作にゲートバイアス電圧が必要である課題があった。この解決のために、Au-IGZO-Al の順に積層した構造を作製したが、整流特性が見られなかった。原因解析の結果、IGZO 塗布後の焼成の熱によりショットキー接触が消滅した可能性が示されたため、IGZO 焼成後に取り付ける電極を Al から Au に変更し(図 10)、その電極と IGZO 間における新たなショットキー接触形成をめざした。その結果、機器分析でのショットキー接触の有無の確認は未実施であるものの、図 11 に示す通り、順方向電流の方が大きくなる傾向が確認できた(図 11)。

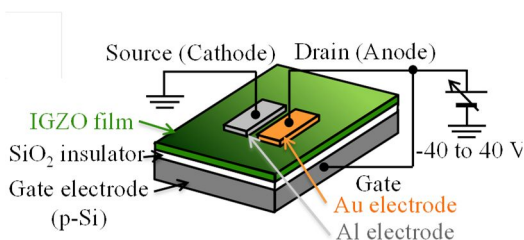


Fig. 7 Structure of the solution-processed IGZO or IZO TFT, in which Au and Al electrodes are used as the drain and the source, respectively.

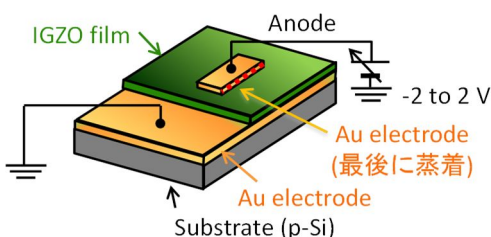


Fig. 9 Au/IGZO/Au stack layer structure fabricated by the solution process. In this structure, the Schottky contact should be formed between IGZO and upper Au electrode used as Anode.

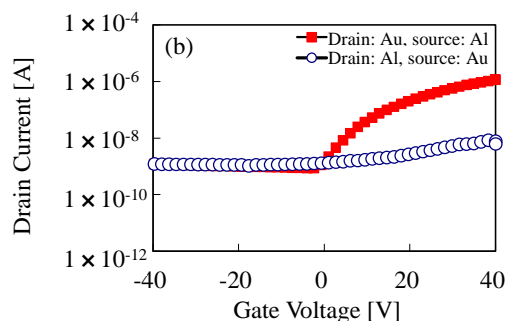


Fig. 8 Transfer characteristics of the IGZO TFTs with metal contents of In:Ga:Zn = 2:0:1.

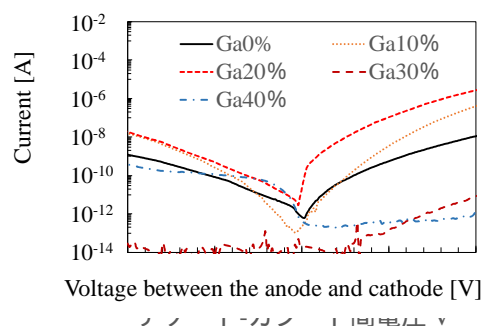


Fig. 10 Transfer characteristics of the Schottky contact shown in Fig. 10, formed between Au electrode and IGZO with the metal content of In:Ga:Zn = 6:1:3.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morimoto Takaaki, Yang Yicheng, Ochiai Yusuke, Fukuda Nobuko, Ohki Yoshimichi	4. 巻 126
2. 論文標題 Effects of metal content on electrical and physical properties in solution-processed IGZO thin films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 Id.388, pp.1-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s00339-020-03579-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 笹島 宏青, 森本 貴明, 石井 啓介
2. 発表標題 溶液法 IGZO-TFT のオゾン検出感度に成膜時の湿度が及ぼす影響
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroharu Sasajima, Takaaki Morimoto, Keisuke Ishii
2. 発表標題 Ozone Gas Sensing and Photo-Refreshing in Solution-Processed IGZO-TFTs
3. 学会等名 2023 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 笹島 宏青, 森本 貴明, 石井 啓介
2. 発表標題 溶液法IGZO薄膜の組成比がオゾン検出感度に与える影響
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 森本 貴明, 笹島 宏青, 田内 千裕, 石川 航平, 石井 啓介
2. 発表標題 溶液法IGZOとAu電極によるショットキーバリアダイオードの作製
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 笹島 宏青, 森本 貴明, 石井 啓介
2. 発表標題 溶液法IGZO-TFTのドレイン電流にオゾンガスが与える影響
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会, 10a-N403-1
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹島 宏青, 森本 貴明, 石井 啓介
2. 発表標題 溶液法IGZO-TFTのオゾンガス検出感度に焼成温度が与える影響
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会, [26a-E307-5]
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森本 貴明, 山川 泰史, 石井 啓介
2. 発表標題 溶液法IGZO, IZO とAu 電極の間でのショットキー接触の形成
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会, 18p-Z16-1
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------