

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号：26402
研究種目：若手研究（B）
研究期間：2010-2011
課題番号：22760232
研究課題名（和文） ミストの特性を利用した応用技術の開発 I
－電子デバイス作製技術の為のミスト法－
研究課題名（英文） Application technology development harnessing mist characteristics
-The mist method for fabrication technology of electronic devices-
研究代表者 川原村 敏幸(KAWAHARAMURA TOSHIYUKI)
高知工科大学・ナノテクノロジー研究所・講師
研究者番号：00512021

研究成果の概要（和文）：

ミスト法に関するメカニズムや挙動を明確にすることに成功し、様々な実験を加速できた。更に、ミスト CVD 法を用いて酸化物 TFT の本質的な非真空化へのアプローチに成功し、ミスト CVD 法の電子デバイス作製技術への応用展開を進められた。

研究成果の概要（英文）：

It succeeded in clarifying the mechanism and behavior about the mist method. As a result, any researches have been stepped up. Moreover, the index of non-vacuum process conversion of the TFT fabrication process was demonstrated. Application development of the mist CVD to the electronic device fabrication technology was promoted.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 22 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
平成 23 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料、ミスト、薄膜、成長、加工、電子デバイス

1. 研究開始当初の背景

近年の電子デバイスの発展は目を見張るものがあり、我々の生活基盤を支え、豊かなものとしている。日本は、この電子デバイス開発に関して、世界のトップを走っているのは確かである。しかし最近では、韓国や中国等をはじめとした海外勢による技術革新により、その経済的優位性は危機に瀕している。さらに、環境問題を掲げた政策がこれらの開発に大きな課題を挙げている。環境負荷を軽減させる技術の開発に対して、日本が得意とする、高度で精細な技術、他国には真似のできない技術の開発が、今後の日本経済を支えるために必要であると申請者は考える。

さて、電子デバイスの代表としてディスプレイが挙げられるが、次世代ディスプレイの開発の為に、より移動度の高い薄膜トランジスタが必要とされている。そこで、酸化亜鉛(ZnO)をはじめとする酸化物半導体が注目されている。現在、酸化物半導体を作製する為の手法として、大面積基板やフレキシブル基板への薄膜成長を可能とするスパッタリング法が主に用いられているが、スパッタリング法はプラズマを用いるため、薄膜に対して多くのダメージを与えてしまい、電子デバイス用として必要とされる高品質な半導体薄膜を作製するには限界がある。つまり、電子デバイス用の半導体薄膜作製のためには、大面積基板などへの適応が可能で、ダメージの無い薄膜を作製できる手法が適している。

申請者が開発してきた技術の一つに、特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構成が可能で、汎用高純度試薬を原料として用いることができ、プラズマ等の高エネルギー付与を必要としない、大面積展開可能且つ、安全で低コストで省エネルギーな機能性薄膜の作製技術「ミスト法」がある。これまでの研究において、このミスト法を応用したミスト化学気相成長(CVD)法を用いて、金属酸化物薄膜を大面積基板へ作製する為の技術開発と、作製薄膜の評価を行ってきた。ミスト法の最大の特徴は、「ミスト(霧)」を扱うことにある。つまり、「ミスト(霧)」とは、サブ μm ~ 数 μm の液滴、かつ、速度を持たずに空中に滞留(浮遊)している液滴を指し、蒸発及び拡散しやすく、重力場の中でも落下速度が格段に遅い、等の挙動を示す。この挙動のため、

- (1) 「気」及び「液」の両方の性質を持ち合わせたものとして扱うこと、
- (2) 搬送、整流、形成すること

等が可能となる。同様の手法として、スプレー法が存在するが、スプレーで作製した液滴は数十 μm 以上のサイズで、速度を持ち、空中に数秒という単位で滞留することができない。つまり、「ミスト(霧)」を扱うミスト法

は、スプレー法とは全く異なった技術であると言える。現在既に、「ミスト(霧)」を利用した技術は多く確立しており、薄膜成長技術の他に、生活用として室内の加湿、医療用として薬液吸引器、娯楽用としての演出などに利用されている。これらに加え、薄膜の加工(エッチング)や、除煙、動力、空間内への映像投射等も、将来この技術を利用して可能になると考えられる。

これらの背景のもと、ミスト法に関する原理を解明し、電子デバイスを作製するための基本技術の確立が必要であると考え、本研究を提案した。

2. 研究の目的

本研究では以下に示す3つの研究を行った。

(1) ミストの挙動に関する研究

申請者はこれまでも、ミスト CVD 法を用いて酸化亜鉛(ZnO)系薄膜の作製を試みてきた。しかしながら酸化亜鉛(ZnO)系薄膜は、他の手法で作製した薄膜よりも特性が悪く、改善の余地がある。これは、ミスト CVD の原理が明確でないからである。そこでまずは、この「ミスト(霧)」の挙動や性質に関する理論、及び、「ミスト(霧)」を利用した技術開発に力を入れ、ミスト法がより精練した技術として確立する事を目的とした。

(2) 酸化ガリウム薄膜への導電性付与

ミスト CVD 法では、酸化ガリウム(Ga_2O_3)等に代表されるように、非常に特性の良い薄膜が出来る材料系がある。従来手法ではできなかった $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ というコランダム型の単結晶薄膜の作製に成功している。酸化亜鉛(ZnO)系材料ではこのようにはいかない。材料に依存した薄膜特性の差は、ミスト CVD 法における反応をナノレベルで理解する為には必要であると考えられる。

酸化ガリウム(Ga_2O_3)は、5 eV とワイドバンドギャップであり、現在パワーデバイス材料として開発中である SiC を凌駕する材料であると期待されている。そこで、 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 薄膜に対して、導電性を付与させることを目的とした。

(3) ミスト CVD 法による酸化物薄膜トランジスタの作製

電子デバイス作製工程の大気圧プロセス転換は、環境負荷低減の観点や設備投資、安全管理、装置メンテナンス等の点から要望されている。これらの理由から、ミスト CVD 法で作製した薄膜を用いた薄膜トランジスタ(TFT)を試作し、その特性を評価することで、ミスト CVD 法の可能性を見出すことを目的とした。

TFT の大気圧プロセス転換として、スピコートやスプレー法を用いて活性層を作製

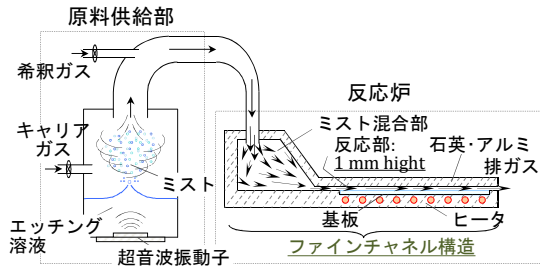


図3.1 ファインチャンネル型ミストCVDシステム

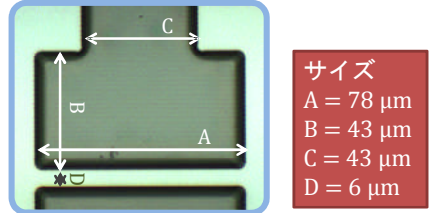


図3.2 エッチングパターン

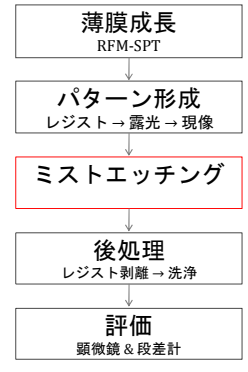


図3.3 エッチングプロセスフロー

するなどが既に行われている。しかしながら実際には全てのプロセスを大気圧プロセスに転換する必要があり、上述の様な手法では連続して薄膜を作ることができないなどの欠点があり、達成が難しいと予想される。しかしながら、ミスト CVD 法を用いると、連続して薄膜を作製することができるため、TFT 作製プロセスの全てのプロセスについて大気圧プロセスへの転換が可能であると期待できる。本実験では、絶縁層(AI₂O₃)と活性層(ZnO, IGZO)を、ミスト CVD 法を用いて作製し、それぞれの酸化物 TFT の特性を評価した。

3. 研究の方法

(1) ミストの挙動に関する研究

当初ミスト CVD 法を中心として薄膜の成長(デポジション)を中心に研究を進めていたが、最近反応を操作すれば、成長だけではなくエッチング(加工)もできることを発見し、ミストエッチングを開発した。この時温度に依存したパターンの形状の違いから、ミストの挙動が判明した。

まず、ファインチャンネル型のミスト CVD システム(図 3.1)を試作し、スパッタリングなどを用いて作製した様々な薄膜にレジストでパターン(図 3.2)を描画し、塩酸及び硝酸の混合溶液を用意し、ミストエッチングにより各温度でパターンを形成した。レジストを剥離洗浄後、パターンの状態を確認した(図 3.3)。

(2) 酸化ガリウム薄膜への導電性付与

α-Ga₂O₃ のドーパントとして、Sn⁴⁺があげられる。入手しやすい塩化錫をドーパント剤として選択した。ところが、SnCl₄は液状であり、空中にある水分と反応してしまう為、安定ではない。一方で、SnCl₂は、粉末であり、取り扱いが容易である。そこで、

$SnCl_2 + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow SnCl_4 + 2H_2O$ の反応を利用して、α-Ga₂O₃ に対し Sn⁴⁺をドーピングする方法を思いついた。

まず、SnCl₂を H₂O₂ + 2HCl の混合溶液に溶解し、十分に拡販した後 GaAcac₃ を溶解した溶液を原料とした。装置には、ファインチャンネル型のミスト CVD システム(図 3.1)を用い、α-Ga₂O₃ の単結晶ができる成膜温度を求め、その温度領域で、Sn のドーピング量による電気特性の変化について調べた。

(3) ミスト CVD 法による酸化物薄膜トランジスタの作製

誘電率の高い AlO_x 薄膜を絶縁層に、酸化亜鉛(ZnO)と酸化インジウムガリウム亜鉛(IGZO)を活性層とした、酸化物 TFT を作製した。作製プロセスは、図 3.4 に示すとおりである。

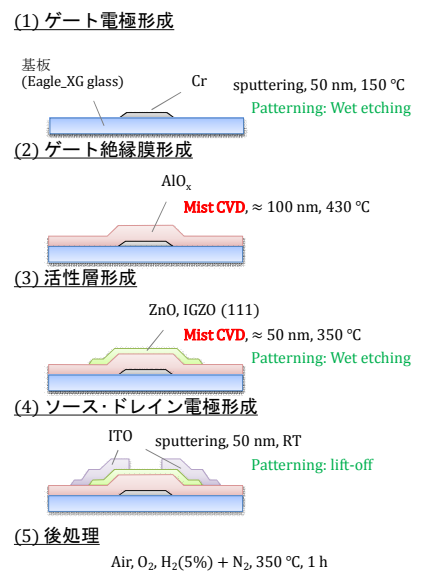


図3.4 酸化物薄膜トランジスタの作製工程

4. 研究成果

(1) ミストの挙動に関する研究

ミストエッチングにより形成したパターン形状(図 4.1)には、基板温度による依存が見られた。低温領域では、液滴が直接パターンに当たっている様子がわかる。一方で、約 130°C よりも高温では、綺麗にパターン化されている。これは、反応炉に飛んできたミスト(微小液滴)が、熱によって完全に蒸発、もしくは、ミスト(液相)周りが蒸気膜(気相)に覆われ、液滴自身は直接基板に付着することなく、ガスによって反応が進行しているということが推測できる(図 4.2)。

このことより、ミスト法はある温度領域以上では、ガスによる反応が進行すること判明した。そのため、溶液法と比較し、均質な薄膜が作製できることが判明した。さらに、反応炉において雰囲気などを操作することにより、ミストの状態をガスもしくは駅に簡単に操作できることも判明した。

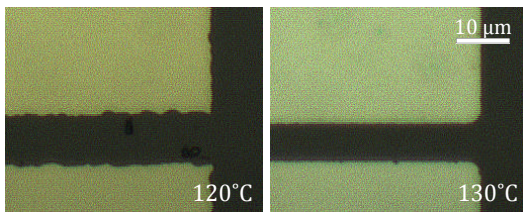


図4.1 エッチングの温度依存

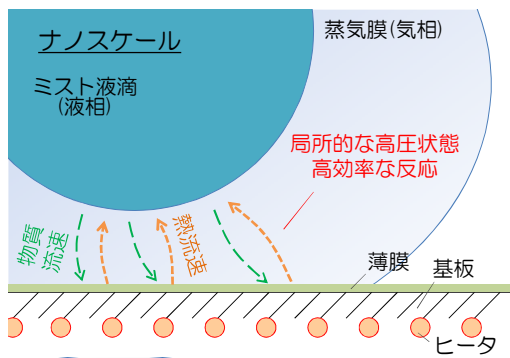


図4.2 エッチングの温度依存

(2) 酸化ガリウム薄膜への導電性付与

本実験で用いた原料では、酸化ガリウム薄膜は、425°C よりも高温であれば、 α 型と β 型が混在し、350°C よりも低温であれば、結晶化が困難であった。そのため、 α 型のみが形成される 400°C に成膜温度を設定し、成膜時間を 10 min と固定し、Sn のドーピング量を 0-10% のドーピング量で導電性や結晶性の変化などについて調べた。その結果を図 4.3 及び 4.4 に示す。導電率は、 0.28 Scm^{-1} が得られ、世界で初めて $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の導電化に

成功した。また、ドーピング量を増加させると、その結晶性が向上することも確認した。

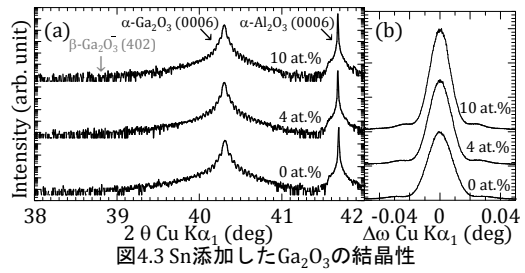


図4.3 Sn添加したGa₂O₃の結晶性

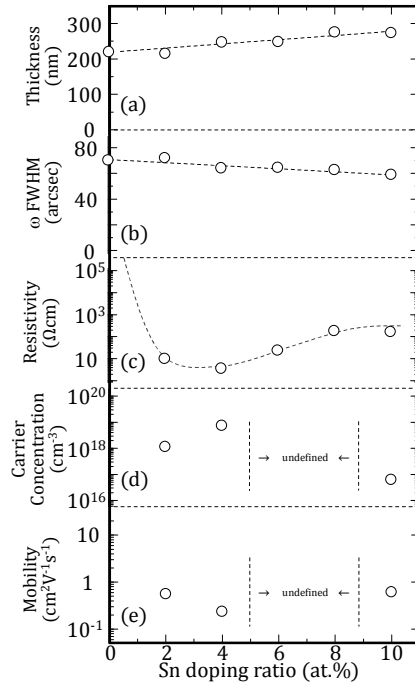


図4.4 Sn添加したGa₂O₃の特性

(3) ミスト CVD 法による酸化物薄膜トランジスタの作製

まず、ZnO を活性層に用いた薄膜 TFT を作製したところ、あまり優秀な特性を得ることができなかった。この原因は、薄膜中に大量の不純物が存在するからであると考えられた。一方で、IGZO を活性層に用いた酸化物 TFT は比較的良い特性を得られた。

酸化物 TFT の出力特性と伝達特性を図 4.5 に示す。AlO_x 薄膜の作製温度は 430°C で、厚みは 116 nm で、このとき、IGZO 薄膜の作製温度は 350°C、調合時原料混合比は 1:1:1、厚みは 47 nm である。利用した薄膜はそれぞれ事前に特性を測定しており、AlO_x 薄膜の絶縁耐圧(E_{BD})は 5.9 MV/cm、誘電率(k)は 6.8、IGZO 薄膜の組成比は 16:37:47(In:Ga:Zn)であった。

出力特性の結果より低ドレイン電圧領域でのドレイン電流の線形性が確認でき、IGZO 薄膜とソース・ドレイン電極間の接触は良好であることが分かる。伝達特性から、

最小ドレイン電流 1.8 pA、電界効果移動度: $\mu_{lin} = 4.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、及びオン/オフ比: $> 9.8 \times 10^8$ 、ゲート電圧 20 V 時のリーク電流: $< 1 \text{ pA}$ 、ドレイン電流 10~100 pA 間のサブスレッシュヨルド係数(S): 0.55 V/dec.、ドレイン電流 1 nA 時のヒステリシス(ΔV_H): 1.47 V であった。これまでに報告されている大気圧手法で作製された IGZO TFT と同程度の性能の酸化物 TFT の作製に成功したといえる。

しかしながら一方で、移動度やサブスレッシュヨルド係数(S)、ヒステリシス(ΔV_H)は、改善の余地がある。本実験では、 AlO_x 薄膜作製後 IGZO 薄膜作製までの間、数時間大気中に放置しており、IGZO/ AlO_x 界面や IGZO 薄膜中にトラップが形成されていることは否めず、プロセス改善をする事によりそれらの特性の改善が期待される。

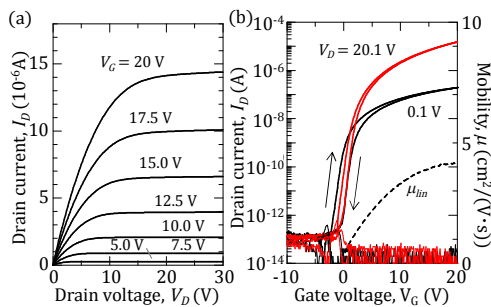


図4.5 IGZO TFTの出力特性と伝達特性

表1 IGZO TFTの電気特性

Mobility μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	linear	4.2
	saturation	4.0
V_{GS} at $I_{DS} = 1 \text{ nA}$ (V)		0.39
S (V/dec.) @ 10-100 pA		0.55
Hysteresis (V)		0.68
I_{on}/I_{off} at $V_{GS} = 30/-10 \text{ V}$		$> 10^8$

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① T. Kawaharamura and T. Hirao, "Development and Research on the Mechanism of Novel Mist Etching Method for Oxide Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.51 (2012) pp.036503. (10.1143/JJAP.51.036503)
- ② T. Kawaharamura, Giang T. Dang, and M. Furuta, "Successful growth of conductive highly-crystalline Sn-doped $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ thin films by fine channel mist chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.51 (2011) pp.040207. (10.1143/JJAP.51.040207)
- ③ T. Kawaharamura, H. Orita, T. Shirahata, A. Yoshida, S. Fujita, and T. Hirao, "Influence of annealing under reducing ambient on properties of ZnO thin films prepared by mist CVD",

Physica Status Solidi (c), Vol.9 (2011) pp.190-193. (10.1002/pssc.201100281)

〔学会発表〕 (計 8 件)

- ① 「ミスト CVD 法による IGZO TFT の作製」, 川原村 敏幸, 王大鵬, 古田 守, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学, 2012 年 3 月 17 日), 合同セッション K, 17p-E4-12 (17 日 16:30-16:45)
- ② 「誘電泳動法による半導体 CNT 薄膜トランジスタの作製」, 戸田 達也, 古沢 浩, 古田 守, 川原村 敏幸, 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学, 2012 年 3 月 17 日), 17.4, 18a-B2-8 (18 日 11:00-11:15)
- ③ "Green processes of ZnO transparent conducting thin films with mist CVD", Toshiyuki Kawaharamura, Hiroyuki Orita, Takahiro Shirahata, Takashi Hirao, Shizuo Fujita, 2011 MRS Fall Meeting & Exhibit (Hynes Convention Center, Boston, MA, USA, Nov. 28 - Dec. 2, 2011), M13.11 (Dec. 1 20:00-23:00), pp.205
- ④ 「ミスト CVD 法による IGZO TFT の作製」, 川原村 敏幸, 王大鵬, 鄧 太江, 古田 守, 薄膜材料デバイス研究会第 8 回研究集会 (龍谷大学 アバンティ響都ホール & マリアージュ・グランデ, 2011 年 11 月 4,5 日), 4R02 (4 日 20:00-20:20(発表, ランプセッション), 5 日 13:00-15:20(ポスター))
- ⑤ "Study on the behavior of mist droplets and the mechanism in the mist Chemical Vapor Deposition", T. Kawaharamura, S. Fujita, and T. Hirao, 15th Intl. Conference on II-VI Compounds - II-VI 2011 (Mayan Riviera, Mexico, Aug. 21-26, 2011), Thu-LNP01, (25 18:30-20:30), pp.90
- ⑥ 「ミストデポジション法による酸化マグネシウム(MgO)薄膜作製 ~ 大気圧下、低温成長への挑戦 ~」, 川原村 敏幸, 織田 容征, 白幡 孝洋, 井川 拓人, 伊藤 大師, 吉田 章男, 藤田 静雄, 平尾 孝, 発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会 (2011 年 1 月 28-29 日), P.12 (1 月 28 日 口頭発表 13:00-15:06, ポスター発表 15:15-16:45)
- ⑦ "A Novel Solution-based Vapor-etching Technique: Mist-etching", 川原村 敏幸 (Toshiyuki Kawaharamura), 平尾 孝 (Takashi Hirao), 2010 MRS Fall Meeting & Exhibit (Hynes Convention Center, Boston, MA, USA, Nov. 28 - Dec. 3, 2010), G6.50 (Nov. 30 20:00-23:00)
- ⑧ 「ミスト法における局所反応場でのミスト液滴の挙動」, 川原村 敏幸, 平尾 孝,

第 71 回 応用物理学会学術講演会 (長崎大, 2010 年 9 月 14-17 日), 合同セッション K, 15p-ZJ-12 (15 日 16:00-16:15)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: ドーパントを添加した結晶性の高い導電性 α 型酸化ガリウム薄膜およびその生成方法

発明者: 川原村 敏幸

権利者: 高知工科大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-164748

出願年月日: 2011.07.27

国内外の別: 国内

名称: 酸化マグネシウム (MgO) 絶縁膜の成膜方法、酸化マグネシウム絶縁膜および酸化マグネシウム絶縁膜の成膜装置

発明者: 白幡 孝洋, 織田 容征, 吉田 章男, 平尾 孝, 川原村 敏幸

権利者: 高知工科大学, 東芝三菱電機産業システム株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2011-008549

出願年月日: 2011.01.17

国内外の別: 国内

[その他]

受賞等

① 第 8 回 薄膜材料デバイス研究会 ベストペーパーアワード 平成 23 年 11 月 5 日

② 第 7 回 薄膜材料デバイス研究会 ベス

トペーパーアワード 平成 22 年 11 月 6 日

展示・出展

① イノベーション・ジャパン 2011 - 大学見本市, (東京国際フォーラム, 東京, 日本, 2011 年 9 月 21-22 日), M-37

② 第 5 回 国際先端表面技術展・会議 - ASTEC 2011 (東京ビックサイト東 6 ホール&会議場, 東京, 日本, 2011 年 2 月 16-18 日), I-07

本人ホームページ

<http://www.nano.kochi-tech.ac.jp/tosiyuki/index.html>

本人博士論文:

<http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/57270>

本人通年成果一覧:

http://www.kochi-tech.ac.jp/kut_J/university/pdf/prof/kawaharamura-toshiyuki.pdf

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川原村 敏幸 (Kawaharamura Toshiyuki)
高知工科大学

ナノテクノロジー研究所・講師

研究者番号: 00512021

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし