

令和元年6月19日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06327

研究課題名(和文) 酸化物半導体を用いた透明ダイオードの開発とエネルギーハーベスティング回路への応用

研究課題名(英文) Development of transparent diodes using oxide semiconductors and these applications to energy harvesting circuits

研究代表者

前元 利彦 (MAEMOTO, TOSHIHIKO)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：80280072

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：シクロオレフィンポリマーをフレキシブル基板とする酸化亜鉛薄膜トランジスタの作製プロセスを開発し、曲げ耐性試験及び特性劣化のメカニズムを解明した。繰り返しの曲げ耐性試験では、曲率半径5 mmで100回の繰り返しでもTFTは安定に動作したことから、酸化物材料でも有機材料並みの柔軟性を有することを明らかにした。他方、MIS構造を有する酸化物ダイオードを開発し、最大電流値7.0 mA/mm、4桁以上の整流比が得られた。また、フレキシブルTFTの作製プロセスを用いて、曲率15 mmの曲げに対してもフラットな状態と比べてほぼ整流比の低下のないフレキシブルな酸化物ダイオードの作製にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、酸化物ワイドバンドギャップ半導体でかつ透明な酸化亜鉛を用いて完全透明なプレーナ型の酸化物ダイオードを開発することを目的として研究を行った。さらに応用展開として、マイクロ波を直流電流に整流変換するアンテナであるレクテナへ利用することで、微弱電波やマイクロ波エネルギーを高効率で電流に常時変換できるエネルギーハーベスティング回路への応用を目指した。酸化物デバイスが有機材料並みの柔軟性を有することを明らかにし、柔らかいフィルム素材の上に酸化物半導体を形成する技術は、ウェアラブルセンサなど人間の生体情報を計測する技術への応用も期待できる。

研究成果の概要(英文)：We developed a fabrication process of zinc oxide thin film transistor using cyclo-olefin polymer as a flexible substrate, and elucidated the mechanism of bending resistance test and property deterioration. In the repeated bending resistance test, the TFT operated stably even with 100 times of repetition with a radius of curvature of 5 mm, and it was clarified that the oxide material has flexibility comparable to that of the organic material. On the other hand, an oxide diode having a MIS structure was developed, and a maximum current value of 7.0 mA/mm, a rectification ratio of four digits or more was obtained. In addition, using a flexible TFT fabrication process, we succeeded in fabricating a flexible oxide diode with almost no decrease in rectification ratio compared to a flat state for a bend of 15 mm in curvature.

研究分野：電子デバイス工学

キーワード：酸化物半導体 透明ダイオード レクテナ エネルギーハーベスティング

1. 研究開始当初の背景

電磁波を受電して、さらに整流して電気として取り出す装置はレクテナと呼ばれ、古くから研究されてきた。特に、放送・通信用の弱電用のレクテナは広く薄く電磁波を拾うので「エナジーハーベスティング(エネルギーの収穫、環境発電技術)」と呼ばれ、回収電力は mW 以下の微小な電力となる。これまでのアプローチとして、ゼロバイアスダイオードを用いた回路(フランス、Proc. of SPS 2004, 251, 2004)、共振器利用による自己バイアス(東北大、電子情報通信学会総合大会、2006)、キャパシタによる昇圧回路(ATR、Proc. of IMWS-IWPT2012, 39, 2012)、アンテナ開口系拡大による入力マイクロ波の増加(米 Intel、Proc. of RWS2009, 16, 2009)がある。エナジーハーベスティング用レクテナには高い Quality Factor をもち、広帯域で利用可能な弱電用整流回路の開発が望まれる。非接触回路である RFID タグを開発する上でも、全波整流回路に搭載する整流デバイスを作製することが必要になる。上記の用途については、弱電用のダイオードが最善とされるが半導体材料のコストが高く、今のところ開発例の報告例がない。他にも用途拡大のために高周波領域での利用や低コスト化が求められる。それらの要求に加えフレキシブル化に関して言えば、酸化物ワイドギャップ半導体である酸化亜鉛(ZnO)は最適な材料であるが、ZnO は p 型 ZnO の作製が極めて困難なため、pn 接合ダイオードの実現は困難とされてきた。

本研究では、フレキシブルで透明なレクテナへの利用を目的として、pn 接合やショットキー障壁を必要としない自己整流型ダイオード(Self-Switching Diode; SSD)に着目した。SSD は薄膜トランジスタを利用し、異種材料の接合を用いず容易に整流効果を得ることができる。また、ZnO をレクテナに用いることでバッテリーレスな回路をフレキシブルかつ透明にできる可能性があり、さまざまな製品にシームレスに装着でき、工学的な用途も拡大すると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、pn 接合やショットキー型の接合を用いずに酸化物ワイドバンドギャップ半導体でかつ透明な酸化亜鉛(ZnO)を用いて完全透明でフレキシブルなプレーナ型のダイオードを開発することを目的とする。さらに応用展開として、電波を用いた高周波タグのデータを非接触で読み書きする RFID(Radiofrequency identifier)システムや、マイクロ波を直流電流に整流変換するアンテナであるレクテナ(Rectifying antenna)へ利用することで、無線 LAN のような微弱電波やマイクロ波エネルギーを高効率で電流に常時変換できるエナジーハーベスティング回路への応用を目指す。

3. 研究の方法

フレキシブル基板としてシクロオレフィンポリマー(Cyclo-Olefin Polymer; COP、日本ゼオン社製)を用いて実験を行った。COP 基板の特徴として、他のフレキシブル基板である PET(Polyethylene terephthalate)や PEN(Polyethylene naphthalate)に比べて吸水性が非常に低く寸法安定性に優れていることである。さらに可視光領域においてガラス基板と同程度の透過率を持っており、透明デバイスへの応用が可能であることなどが挙げられる。また、形成性にも優れており、ナノインプリント法を用いた微細加工技術にも応用可能である。このような特徴を有しており半導体基板としても有用であると考え、COP を酸化物デバイスの作製における基板として使用することにした。

本研究ではまず、フレキシブル基板上での酸化物薄膜の電気的特性や曲げ耐性を評価するために、COP 基板上に薄膜トランジスタを作製しプロセスの開発を行った。COP 基板上にトップゲート型構造の ZnO-TFT を作製するために、COP 基板上に半導体層である ZnO 薄膜をパルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition; PLD)を用いて 40 nm 成長した。成長条件は酸素分圧 1.0×10^{-4} Torr、レーザーは Nd:YAG(Spectra-Physics 社製)第 4 高調波(波長:266 nm、繰り返し周波数:10 Hz)、レーザー強度は 30 mJ/pulse で成膜を行った。成長温度は非加熱で行った。ZnO 薄膜をフレキシブル基板上に直接形成するとクラックが発生するので、シリコン酸化膜(SiO₂)バッファ層を挿入した。ソース・ドレイン電極ならびにゲート電極として Ti と Au の積層電極を電子ビーム蒸着法により形成した。全てのプロセス加工は 100 °C 以下で行った。

4. 研究成果

(1) フレキシブル基板上 ZnO トランジスタの作製と曲げ耐性の評価

ZnO-TFT の曲げ変形による特性評価については、まずフラットな状態の特性を測定し、曲率半径を 20 mm から 10 mm、7 mm と小さくし、最後に平坦な状態に戻して特性評価を行った。ゲート長 $L_g = 3 \mu\text{m}$ の TFT のドレイン電圧 $V_{DS} = 5\text{V}$ での伝達特性およびリーク電流の測定結果を図 1 に示す。平坦な状態での TFT の on/off 比は 2.9×10^5 であった。曲率半径 20 mm、10 mm の状態での on/off 比はそれぞれ 1.7×10^5 、 8.6×10^4 であり平坦な状態での値と大きな差はなかった。さらに曲率半径を 7 mm まで曲げるとソース、ドレイン間およびソース、ゲート間に電流が全く流れず、トランジスタのドレイン電流の変調特性も得られなかった。表面観察を行うと多数の SiO₂ クラックが曲げ方向に対して垂直方向に生じていることが確認された。最後に、平坦な状態での特性を測定すると、元の平坦な状態でのドレイン電流から一桁程度の電流値の減少は見られたが、特性はほぼ復活して明瞭なトランジスタ特性が得られることが分かった。

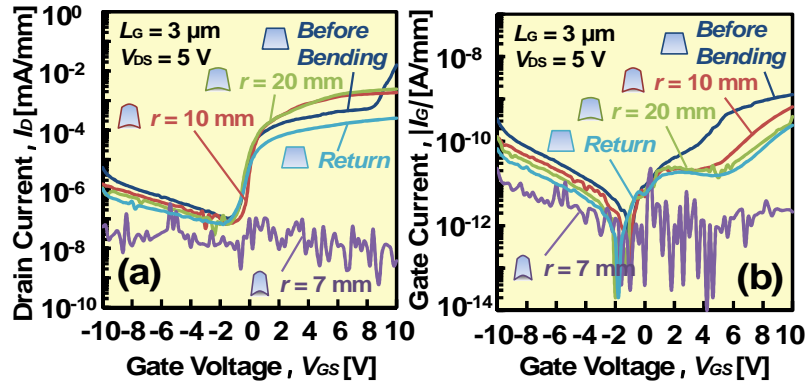


図1 ZnO フレキシブル TFT の曲げ試験における(a)伝達特性、(b)ゲートリーク電流

(2) フレキシブル ZnO-TFT の特性劣化のメカニズム解析

COP 基板上的の曲げ変形による抵抗値の上昇と TFT の特性変化のメカニズムを解明するために、COP 基板上的の ZnO 薄膜の曲げ耐性試験におけるより詳細な表面状態の観察と SEM による断面の観察を行った。光学顕微鏡観察から、曲率半径 20 mm 程度までの曲げ状態では SiO₂ バッファ層および ZnO チャンネル層にはクラックは見られなかった。曲率半径 10 mm ならびに 7 mm まで曲げると、下地のバッファ層の SiO₂ には曲げ方向に対して垂直にクラックが発生した。しかし、SiO₂ 上に形成した ZnO 薄膜にはクラックが見られず、ZnO は曲げ変形に対して耐性を持つことが示された。さらに、興味深いことに平坦に戻すと、SiO₂ のクラックが消失するような振る舞いを示した。

次に SiO₂ バッファ層のクラックの生じ方や形をより詳細に観察するため SEM による断面観察を行った。COP 基板の上に SiO₂ を 600 nm 形成し、クラックが発生する曲率半径が 5 mm になるように変形させ、曲げた状態で SEM 観察を行った。SEM 観察の結果を図 2 に示す。

SEM 観察の結果から、SiO₂ クラックは曲げ方向に対して裂けるように垂直な方向に生じることが分った。これは引っ張りによる SiO₂ 表面が破断した結果であると推察される。また、SiO₂ の破断したエッジ部は凸方向に突き出すような形状となっていることも観察された。曲げ耐性試験における TFT の曲げ変形による特性変化は、下地の SiO₂ バッファ層が破断して、また突き出すような形のクラックの発生によるものと推察される。そして ZnO チャンネル層が下地の SiO₂ バッファ層のクラックの形状に対応して、局部的に延伸され変形することで引き起こされたと考えられる。

基板の膜厚が ZnO 薄膜の電気特性に影響を及ぼすことが明らかになったことから、COP 基板の厚さを 188 μm から 25 μm まで変化させ、2 端子デバイスの曲げ抵抗の測定を行った。測定結果を図 3 に示す。グラフの縦軸は各基板厚さの試料の電極間距離 L_c が 6 μm のとき、端子電圧を一定として、半導体パラメータアナライザを用いて曲率半径を変化させながら抵抗値を測定し、それらの値から電流値を求めた。平坦なときの電流値で規格化した値であり、横軸は曲率半径を表している。基板の厚さが薄くなるにしたがい、電流値の減少すなわち抵抗の増大する曲率半径がより小さい半径側にシフトしていくことが分った。表面ひずみの関係と今回の測定結果から、基板の厚さを薄くすることによって表面ひずみを緩和でき、SiO₂ バッファ層のクラック発生と抵抗値の増加が起こる曲率半径をより小さな方向にシフトさせることを見出した。

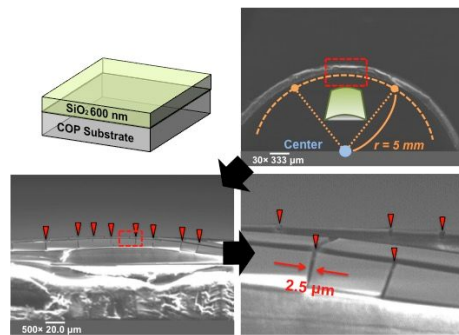


図2 COP 基板上 SiO₂ の曲げ試験の断面 SEM 観察

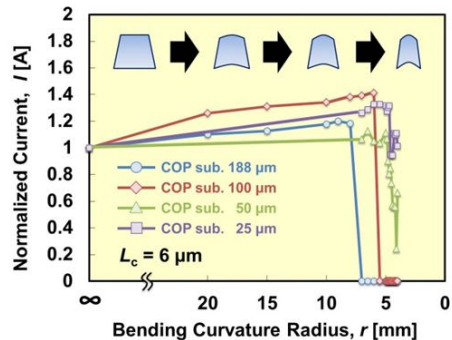


図3 COP 基板の厚さを変化させたときのドレイン電流値の比較

(3) フレキシブル ZnO-TFT の繰り返し曲げ耐性の評価

他方、理想的なフレキシブルデバイス実現のためには、繰り返し曲げても特性が変わらないことが要求される。一般的にフレキシブルデバイスとして製品を市場に出すためには数十万回以上の曲げ耐性が必要であると言われている。次に COP 基板 25 μm 上に作製した 2 端子デバイスおよび ZnO-TFT の繰り返し曲げ試験を行なった結果について述べる。

COP 基板 25 μm 上の 2 端子デバイスの繰り返し曲げ抵抗測定を行った。曲率半径を 5 mm までとして繰り返し 100 回曲げ、平坦時と曲がっている状態の抵抗値を測定し、抵抗値がどのよう

に変化するのか評価した。測定結果を図4に示す。複数回の曲げ試験時の初期の曲げ段階で抵抗値の減少が見られた。繰り返し曲げることで抵抗値の平坦時と曲げている時の変化幅は小さくなり、最終的に抵抗値は曲げる前の抵抗値のおよそ0.8倍程度の値で安定した。複数回曲げた後に抵抗値が変化した原因としてはチャンネル層のZnOとTi/Au電極の密着性が増したことや、ZnOが圧電材料であることから圧電効果が特性に影響した可能性も考えられる。しかし、明確に抵抗値が下がる原因は未解明であるため、今後、より多数回の繰り返し実験を行い、それらの原因を詳細に調べる必要がある。顕微鏡観察の結果、100回までの繰り返し曲げ試験ではZnOチャンネル層やSiO₂バッファ層、電極部分にクラック等は発生しておらず、曲率半径5mmにおける100回までの曲げ耐性を確認することができた。

25 μm厚COP上に作製されたZnO-TFTの繰り返し曲げ試験の測定結果を図5に示す。元の平坦時のon/off比は 5.2×10^5 、相互コンダクタンス g_m は0.07 mS/mmであり、100回曲げた後の平坦時のon/off比は 1.6×10^7 、 g_m は0.14 mS/mmであった。100回の繰り返し曲げ試験を行なったがon/off比、 g_m ともに曲げによる特性の低下は見られなかった。また、曲げ回数が多くなるに従って、前述の2端子デバイスの繰り返し曲げ測定の結果と同様、ソース・ドレイン電極間の抵抗値が減少することによりオン電流が増加し、その結果on/off比も向上した。平坦時の特性と曲率半径5mm時を比較すると、これも前述の2端子デバイス同様に曲率半径5mm時の曲げている状態の方が平坦時よりも電流値が増加した。100回の曲げ試験後の顕微鏡による表面観察の結果、デバイス表面にクラックやピンホール等は見られなかった。閾値電圧に関しては、曲率半径の変化による閾値電圧の変動も ± 1 V以内であった。これらの結果から、曲率半径5mm下で100回の繰り返し曲げ耐性を有する酸化物TFTの作製に成功した。今後、基板の厚さおよびTFTの構造最適化を行うことによって、曲率半径1mm以下でも安定動作する酸化物半導体を用いた超フレキシブルトランジスタの実現も期待できる。

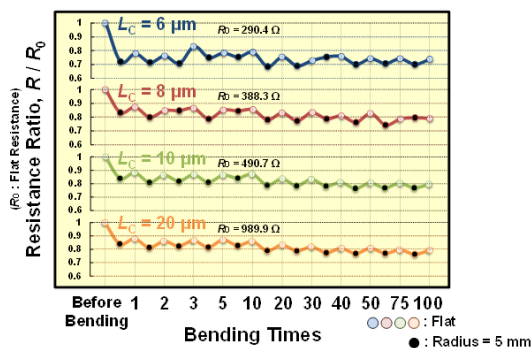


図4 複数回の曲げたときの2端子デバイスの抵抗値の変化

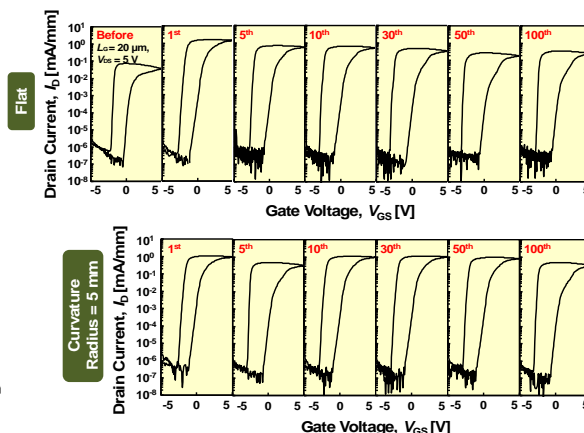


図5 複数回の曲げたときのZnO-TFT伝達特性の変化(ゲート長 $L_g=20 \mu\text{m}$)

(4) フレキシブル自己整流ダイオードの作製と評価

今までの研究成果をもとにフレキシブルな自己整流ダイオード(ZnO-SSD)を作製し、それらの曲げ試験を行った。試料構造および曲げ試験状態を図6に示す。フラットな状態から測定し、そこから徐々に曲率を上げていきそのときの電圧-電流特性を測定した。その時の電流-電圧特性を図7に示す。作製したZnO-SSDから明瞭な整流特性と整流比 10^4 が得られた。またフレキシブル基板上にZnO-SSD(曲げられるダイオード)の作製に成功し、曲率半径15mmまで特性劣化なく曲げ耐性があることが分かった。

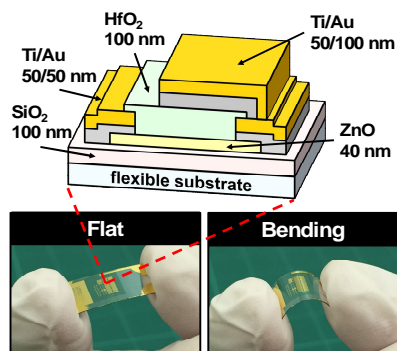


図6 ZnO-SSDの試料構造(上)と曲げ試験中の写真(下)

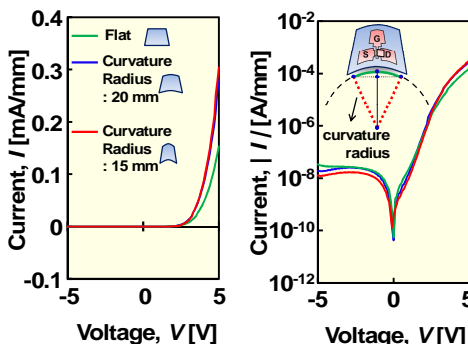


図7 ZnO-SSDの電流-電圧特性と曲げ試験の結果

以上、極薄の COP 基板上的 ZnO 薄膜デバイスにおいては、電氣的・機械的特性の劣化はほぼなく有機デバイス並みの柔軟性があることを明らかにした。柔らかいフィルム素材の上に電子部品を形成する技術は当初の目的であるレクテナへの利用の他、新しいセンシング技術、ウエラブルセンサなど人間の生体情報を計測する技術への応用も期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計3件)

1. 永山 幸希、松田 宗平、カルトシュタイン・オリバー、大浦 紀頼、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、フレキシブル基板上に形成した酸化亜鉛薄膜トランジスタの曲げ耐性評価、表面と真空 61、査読有、2018、274-279、<https://doi.org/10.1380/vss.61.274>
2. Shotaro Shinya, Toyokazu Kaneko, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, and Shigehiko Sasa, Effects of He plasma treatment on zinc oxide thin film transistors, IEEE Xplore, 査読有、2017、66-67、DOI:10.1109/IMFEDK.2017.7998045
3. 木村 史哉、アブドゥラ ハナキ、孫 屹、佐々木 祥太、永山 幸希、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、溶液法を用いた酸化亜鉛系薄膜トランジスタの作製および熱ナノインプリント法による酸化物薄膜のダイレクトパターンニング、電子情報通信学会 信学技報、査読無、ED2016-132,SDM2016-149、2017、13-16

[学会発表](計22件)

1. 熊谷 敏宏、大浦 紀頼、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、酸化物半導体を用いたフレキシブル薄膜トランジスタの室温形成と曲げ耐性評価、電気関係学会関西連合大会、2018 年
2. 大浦 紀頼、高野 圭祐、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、溶液プロセスによる酸化物薄膜トランジスタの作製とパッファ層挿入による高性能化、電気関係学会関西連合大会、2018 年
3. 大浦 紀頼、小山政俊、前元利彦、佐々誠彦、溶液法により形成した Al 添加 ZnO-TFT の特性評価と基板依存性、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2018 年
4. 松田宗平、永山幸希、カルトシュタイン・オリバー、木村史哉、小山政俊、前元利彦、佐々誠彦、真空および非真空プロセスにより成長した酸化亜鉛系薄膜へのエキシマ光照射効果、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年
5. 新屋 翔太郎、金子 豊和、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、ZnO TFT に対する He プラズマ処理の影響、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年
6. 大浦 紀頼、木村 史哉、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、溶液法により形成した Al 添加 ZnO 薄膜トランジスタの焼結雰囲気による影響と Al 添加量依存性、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年
7. 永山 幸希、松田 宗平、カルトシュタイン オリバー、木村 史哉、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、シクロオレフィンポリマー上に室温形成した酸化亜鉛薄膜トランジスタの曲げ劣化に関する一考察、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年
8. 永山 幸希、松田 宗平、カルトシュタイン オリバー、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、フレキシブル基板上に形成した酸化物薄膜の曲げ耐性評価、2017 年真空・表面科学合同講演会、2017 年
9. 前元 利彦、プリンテッド&フレキシブルエレクトロニクスに向けた酸化物半導体のデバイス・プロセス開発、次世代プリンテッドエレクトロニクスコンソーシアム(招待講演) 2017
10. Oliver Kaltstein, Koki Nagayama, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, Shigehiko Sasa, Bending Experiment and Resistance Evaluation of Zinc Oxide Thin Films Grown on Cyclo Olefin Substrates, The 2017 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2017) (国際学会), 2017.
11. Shotaro Shinya, Toyokazu Kaneko, Masatoshi Koyama, Toshihiko Maemoto, and Shigehiko Sasa, Effects of He plasma treatment on zinc oxide thin film transistors, The 2017 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (国際学会), 2017.
12. 永山 幸希、芦田 浩平、孫 屹、カルトシュタイン オリバー、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、酸化亜鉛を用いた MIS 型セルフスイッチングダイオードの作製と評価、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年
13. 松田 宗平、永山 幸希、孫 屹、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、葛西 誠也、酸化亜鉛を用いた MIS 型セルフスイッチングダイオードの作製と評価、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年
14. 木村 史哉、アブドゥラ ハナキ、孫 屹、佐々木 祥太、永山 幸希、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、溶液法を用いた酸化亜鉛系薄膜トランジスタの作製および熱ナノインプリント法による酸化物薄膜のダイレクトパターンニング、電子情報通信学会研究会 機能ナノデバイスおよび関連技術、2017 年
15. 芦田 浩平、永山 幸希、孫 屹、カルトシュタイン オリバー、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、フレキシブル基板上に形成した酸化亜鉛薄膜の曲げ耐性評価、電気関係学会関西連合大会、2016 年
16. 佐々木 祥太、木村 史哉、大浦 紀頼、孫屹、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、溶液プ

ロセス及びインクジェットプロセスによる酸化亜鉛系薄膜トランジスタの作製と評価、電気関係学会関西連合大会、2016年

17. S. Matsuda, K. Nagayama, K. Ashida, Y. Sun, M. Koyama, T. Maemoto, S. Sasa and S. Kasai, Fabrication and characterization of zinc oxide based self-switching nano-diode, International Workshop on ZnO and Related Materials, 2016年
18. F. Kimura, S. Sasaki, K. Oura, Y. Sun, M. Koyama, T. Maemoto and S. Sasa, Fabrication and characterization of AZO multi-layer thin film transistors using AZO thin film buffers by sputter method, International Workshop on ZnO and Related Materials, 2016年
19. ハナキ アブドゥラ、木村 史哉、永山 幸希、芦田 浩平、孫 屹、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、ナノインプリント法によるシクロオレフィンポリマーを用いた酸化亜鉛系薄膜のダイレクトパターンニング、第77回 応用物理学会 秋季学術講演会、2016年
20. 大溝 悠樹、新屋 翔太郎、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、IZO 薄膜トランジスタのヒステリシス特性改善の検討、第77回 応用物理学会 秋季学術講演会、2016年
21. 木村 史哉、佐々木 祥太、孫 屹、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、溶液法により形成した高抵抗 AZO 薄膜をバッファ層に用いた AZO 積層薄膜トランジスタの作製と評価、第77回 応用物理学会 秋季学術講演会、2016年
22. 佐々木 祥太、木村 史哉、大浦 紀頼、孫 屹、小山 政俊、前元 利彦、佐々 誠彦、塗布プロセスによる酸化亜鉛系薄膜トランジスタの作製と評価 - プリンテッドエレクトロニクス応用を目指して -、日本材料学会 第2回半導体エレクトロニクス部門委員会研究会、2016年

〔その他〕

ホームページ等

大阪工業大学 ナノ材料マイクロデバイス研究センター

<http://www.oit.ac.jp/japanese/nanotech/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：吉村 勉

ローマ字氏名：YOSHIMURA Tsutomu

所属研究機関名：大阪工業大学

部局名：工学部

職名：教授

研究者番号(8桁)：00460767