

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 4月 1日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360144

研究課題名（和文） リソグラフィーレス液体ナノデバイス作製プロセスの基盤確立と不揮発性メモリ応用

研究課題名（英文） Study on lithography-less solution process for nano-devices and its application to nonvolatile memories

研究代表者

徳光 永輔（TOKUMITSU EISUKE）

北陸先端科学技術大学院大学・グリーンデバイス研究センター・教授

研究者番号：10197882

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、液体原料を用いたリソグラフィーレスの全く新しいナノデバイス作製プロセスを提唱した。最初に液体原料の基礎物性の理解から研究を開始し、強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、半導体 In-Zn-O (IZO) 等の薄膜の形成実験を通して、液体原料の熱的性質と成膜特性および電気的特性との関連を明らかにし、原料溶液の設計指針を策定した。次に強誘電体ゲート型の不揮発性メモリ素子をすべて液体原料から作製し、良好な電気的特性を得ることに成功した。さらにインプリントによる酸化物薄膜のパターニングに成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this research project, a novel device fabrication process using liquid sources without conventional lithography techniques has been proposed. It was confirmed that the physical properties of thin films are closely related to thermal properties of source solutions and design concept for source solutions are defined. Next, ferroelectric-gate nonvolatile memory devices have been demonstrated using the proposed total solution process. In addition, the direct patterning of oxide films using solution process has been achieved.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2010年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：分科／電気電子工学、細目／電子・電気材料工学

キーワード：電子・電気材料、電子デバイス・機器、ナノ材料、半導体超微細化、マイクロ・ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

シリコン集積回路は素子の微細化とともに発展したが、シリコン集積回路作製プロセスはリソグラフィー、スパッタリングや蒸着等の高真

空プロセス、気相成長、エッチング等どれをとっても巨大な投資が必要であり、かつこれらのプロセスは原料の使用効率が圧倒的に悪い。従って将来にわたって持続的に極微細

半導体デバイスを発展させているためには、まったく新しい低環境負荷のデバイス作製プロセスを構築すべきである。既存のリソグラフィ技術に代わり有望なのがナノインプリント技術である。しかし、現状ではナノインプリントリソグラフィ (NIL) と呼ばれ、フォトレジストに対応する有機樹脂にインプリント法でパターンを形成し、それをマスクにして薄膜をエッチングする技術であり、現状のナノインプリント技術は既存のリソグラフィ技術の代替手段になるだけで、将来の低コスト、低環境負荷のナノデバイス作製プロセス構築のための有効な解決策とはならない。従って従来にない新たな思想の電子デバイス作製プロセスの構築が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、従来からの NIL とは異なり、ナノインプリント法により半導体、絶縁体、金属等の様々な機能性材料を、液体原料を用いて基板上に塗布し、それを直接「型押し」してパターンを形成するリソグラフィレスの全く新しいナノデバイス作製プロセスを提唱している。これにより原料の利用効率が格段に改善し、低コストで低環境負荷の革新的なナノサイズデバイス作製プロセスが実現できると期待される。

本研究の目的は、半導体、絶縁体、金属等の様々な機能性材料の液体原料を用いたリソグラフィレスの全く新しいナノデバイス作製プロセスを提唱し、その実現に向けて学術的および技術的な基盤を確立するとともに、不揮発性メモリ素子へ本手法を適用し、その可能性、将来性を明らかにすることである。

3. 研究の方法

本研究では目的達成のため、基礎的な現象の理解からデバイス応用までを段階的に実施した。初年度は基礎的実験を行い、液体原料の基礎物性を把握するとともに、ゲート絶縁膜となる $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 薄膜、チャンネルとなる酸化物半導体薄膜を液体原料から作製して特性を評価した。次年度は、前年度の基礎的知見に基づき、デバイス応用を念頭に研究を進め、チャンネルとなる酸化物半導体薄膜の液体原料による形成とデバイス特性評価に注力した。最終年度は、種々の材料の溶液設計を行い、強誘電体をゲートとする不揮発性メモリデバイスの試作と酸化物薄膜のパターニングまで研究を進めた。

4. 研究成果

本研究ではまず最初に、液体プロセスの基礎となる原料溶液の物性を把握し、薄膜の特性との関連を調べた。強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 薄膜、およびデバイスではチャンネルとなる酸化物半導体薄膜の In-Zn-O (IZO) を液体原料から作製して特性を評価したところ、薄膜の成膜特性、電気的特性と、原料溶液の熱的性質が密接

に関連していることを明らかにした。さらに PZT 薄膜を液体原料から形成する際、結晶化前のゲル膜にインプリント時と同じような圧力を印加することで、薄膜のリーク特性および強誘電特性が向上するというまったく新しい知見が得られた。従ってインプリントによる直接パターニングを行った場合にも同様の効果が期待できる。

次に様々な種類の溶質、溶媒を用いて原料溶液を調整し、これらを用いて酸化物半導体薄膜 IZO をチャンネルとした薄膜トランジスタ (TFT) を SiO_2 をゲート絶縁膜として作製して、薄膜の焼成温度および焼成後に得られる素子特性を系統的に調査した。得られた TFT の電気的特性 (オン・オフ比、移動度、サブスレッショルド係数) は、液体原料の熱的性質を顕著に反映することを明らかにした。さらに得られた基礎的知見に基づき原料溶液の設計指針を策定し、その指針に沿ってゾルゲル溶液と MOD 溶液との混合系溶液を用いて In-Zn-O をチャンネルとする薄膜トランジスタを作製したところ、従来の市販溶液では 600°C のアニール温度が必要であったものが、 400°C 程度で良好なトランジスタ特性が得られ、 200°C 程度の低温化に成功した。また溶解性、塗布性、成膜性、均一性を考慮し、インジウムアセトナートと塩化亜鉛をプロピオン酸に溶解した原料溶液を用いたところ、良好な電気的特性を持つ IZO チャンネル薄膜トランジスタが実現できた。 500°C 焼成の IZO 薄膜をチャンネルに用いた場合、チャンネル移動度は $3\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度で、特性のばらつきも小さく均一性、再現性も良好であった。

次にすでに検討した強誘電体の $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ をゲート絶縁膜に用い、電極材料とチャンネル材料もすべて液体原料から形成して、強誘電体ゲート構造の不揮発性メモリ素子をはじめ実現した。下部のゲート電極には LaNiO_3 (LNO)、上部のソース・ドレイン電極にはインジウム・スズ酸化物 (ITO) を用いて、ボトムゲート型のデバイスを作製している。特に下部電極と PZT 界面においては、結晶格子が連続になっている様子が透過型電子顕微鏡観察から明らかとなり、今までは高度な真空プロセスによって形成されてきた酸化物エピタキシャル構造が、スピコート法を用いた簡便な液体プロセスにおいても実現されていることが明らかとなった。また、LNO に形成した PZT が良好な強誘電特性を持つことを確認した。

下部ゲート電極、強誘電体ゲート絶縁膜、チャンネル層、ソース・ドレイン電極それぞれについて、焼成温度の最適化を行い、素子を作製したところ、オン・オフ比 10^7 以上、メモリウインドウ (しきい値のシフト量) 2 V、サブスレッショルド係数 0.4 V/decade、電界効果移動度 0.2 cm^2/Vs であった。電極まで含

めてすべての層を液体原料で作製した無機トランジスタの動作を実現した。

これと平行してインプリントによる種々の酸化材料のパターニング実験を行い、当初の目的を達成した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1. Gwang-Geun Lee, Yoshihisa Fujisaki, Hiroshi Ishiwara, and Eisuke Tokumitsu, “Low-voltage Operation of Ferroelectric Gate Thin Film Transistors Using Indium Polymer Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)”, Applied Physics Express 4, pp.091103-1-3, 2011-8 (査読有り)
2. Gwang-Geun Lee, Eisuke Tokumitsu, Sung-Min Yoon, Yoshihisa Fujisaki, Joo-Won Yoon, and Hiroshi Ishiwara, “The flexible non-volatile memory devices using oxide semiconductors and ferroelectric polymer poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)”, Applied Physics Letters Vol.99, No.1, 012901-1-3, 2011-7 (査読有り)
3. Takaaki Miyasako, Bui Nguyen Quoc Trinh Masatoshi Onoue, Toshihiko Kaneda, Phan Trong Tue, Eisuke Tokumitsu, and Tatsuya Shimoda, “Ferroelectric-Gate Thin-Film Transistor Fabricated by Total Solution Deposition Process”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, pp.04DD09-1-6, 2011-4 (査読有り)
4. Takaaki Miyasako, Bui Nguyen Quoc Trinh, Masatoshi Onoue, Toshihiko Kaneda, Phan Tron Tue, Eisuke Tokumitsu, and Tatsuya Shimoda, “Totally solution-processed ferroelectric-gate thin-film transistor”, Applied Physics Letters Vol.97, No.17, 173509 1-3, 2010-10 (査読有り)
5. Toshihiko Kaneda, Joo-Nam Kim, Eisuke Tokumitsu and Tatsuya Shimoda, “Improvement of Sol-Gel Derived $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ Film Properties Using Thermal Press Treatment”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 49, pp.09MA08-1-3, 2010-9 (査読有り)

6. Jinwan Li, Hiroyuki Kameda, Bui Nguyen Quoc Trinh, Takaaki Miyasako, Phan Tron Tue, Eisuke Tokumitsu, Tadaoki Mitani and Tatsuya Shimoda, “A low-temperature crystallization path for device-quality ferroelectric films”, Applied Physics Letters Vol.97, No.10, 102905 1-3, 2010-9 (査読有り)

7. Eisuke Tokumitsu and Tomohiro Oiwa, “Fabrication of IGZO and In_2O_3 -Channel Ferroelectric-Gate Thin Film Transistors”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.1250, 1250-G13-07, pp.145-150, 2010-8 (査読有り)

8. Gwang-Geun Lee, Sung-Min Yoon, Joo-Won Yoon, 藤崎芳久、石原宏、徳光永輔、“有機強誘電体 P(VDF-TrFE) と無機酸化物半導体 IGZO を用いた強誘電体ゲート薄膜トランジスタの作製と評価”、信学技報 (IEICE Technical Report)、Vol. 110、No. 15、pp. 71-75、SDM2010-16、OME2010-16 (2010-04) (査読無し)

9. Eisuke TOKUMITSU and Yohei KONDO, “Fabrication and Characterization of ITO/BZN Thin Film Transistors”, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 54, No. 1, pp. 539-543, 2009-1 (査読有り)

[学会発表] (計 28 件)

1. Ken-ichi Haga and Eisuke Tokumitsu, “Fabrication and Characterization of An-Sn-O series oxide thin film transistors”, ITC 2012(8th International Thin-Film Transistor Conference), Lisbon, Portugal, Jan. 30-31, 2012
2. Takaaki Miyasako, Masatoshi Onoue, Hirokazu Tsukada, Eisuke Tokumitsu, and Tatsuya Shimoda, “Solution-processed oxide thin-film transistors using La-Ta-O/Bi-Nb-O stacked gate insulator”, 2011 Fall meeting, Materials Research Society, Boston, U. S. A., S2. 8, Nov. 28-Dec. 2, 2011
3. 清水貴也、羽賀健一、徳光永輔、金田敏彦、下田達也、“様々な液体原料を用いた In-Zn-O 薄膜の形成と薄膜トランジスタ

- タ応用”、薄膜材料デバイス研究会、第8回研究集会、(ポスターセッション)、4P43、龍谷大学アバンティ響都ホール(京都)、11/4-5、2011
4. Joo-Nam Kim, Toshihiko Kaneda, Eisuke Tokumitsu, Tatsuya Shimoda, “Leakage Current property of the PZT films improved by thermal press treatment”, The 10th international conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT 2011), The Shilla Jeju, Korea, Oct. 18-21, 2011
 5. Eisuke Tokumitsu, Yasuhiro Takahashi, Toshihiko Kaneda, Tatsuya Shimoda, “Source solution dependence on electrical properties of In-Zn-O channel thin film transistors”, E-MRS 2011 Fall Meeting, XII6, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland, Sep.19-23, 2011
 6. Gwang-Geun Lee, Yoshihisa Fujisaki, Hiroshi Ishiwara, Eisuke Tokumitsu, “Low voltage operation of ferroelectric thin film transistors using P(VDF-TrFE) and IGZO”, 第72回応用物理学学会学術講演会、31p-C-7、山形大学小白川キャンパス、2011-8
 7. Bui Nguyen Quoc Trinh, Takaaki Miyasako, Toshihiko Kaneda, Phan Trong Tue, Pham Van Thanh, Eisuke Tokumitsu, and Tatsuya Shimoda, “SUB-MICRON FERROELECTRIC-GATE THIN FILM TRANSISTOR USING SOL-GEL ITO CHANNEL AND STACKED (BLT/PZT) INSULATOR”, International Symposium on Intergrated Functionalities (ISIF 2011), Cambridge, U.K. July 31-Aug. 4, 2011
 8. Eisuke Tokumitsu and Kazuya Kikuchi, “Switching Characteristics of $\text{In}_2\text{O}_3/(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric-Gate Thin Film Transistors”, EMF 2011(12th European Meeting on Ferroelectricity), 5F-10, Bordeaux Univ., France, June 26th - July 1st, 2011
 9. 菊池和哉、徳光永輔、 “ In_2O_3 をチャンネルに用いた強誘電体ゲートTFTの電気的特性”、第58回応用物理学関係連合講演会、24a-BE-27、神奈川工科大学、2011-3(3/24-27)
 10. 高橋泰裕、徳光永輔、 “液体プロセスによる In_2O_3 及び In-Zn-O (IZO) チャンネル薄膜トランジスタの形成”、第58回応用物理学関係連合講演会、26a-KL-23、神奈川工科大学、2011-3(3/24-27)
 11. Eisuke Tokumitsu and Yasuhiro Takahashi, “ In_2O_3 & IZO Channel Thin-Film Transistors Prepared by Chemical Solution Process”, 7th International Thin-Film Transistor Conference (ITC2011), Cambridge, UK, March 3-4, 2011
 12. Gwang-Geun Lee, Sung-Min Yoon, Yoshihisa Fujisaki, Hiroshi Ishiwara, Eisuke Tokumitsu, “Fabrication of Organic P(VDF-TrFE) Film on PEN Substrate or Flexible IGZO-channel Ferroelectric-gate TFTs”, 2010 Fall meeting, Materials Research Society, Boston, U.S.A., Nov.28-Dec.2, 2010
 13. G.-G. Lee, S.-M. Yoon, J.-W. Yoon, Y. Fujisaki, H. Ishiwara, E. Tokumitsu, “Flexible Ferroelectric-TFTs Using IGZO-Channel and P(VDF-TrFE)”, The 17th International Display Workshops (IDW' 10), Fukuoka, Dec.1-3, 2010
 14. 羽賀健一、徳光永輔、 “スパッタ法による Al-Zn-Sn-O チャンネル TFT の作製”、薄膜材料デバイス研究会、第7回研究集会、(ポスターセッション)、6P34、奈良100年会館、11/5-6、2010
 15. 高橋泰裕、徳光永輔、 “液体プロセスによる In_2O_3 及び In-Zn-O (IZO) 薄膜の形成と酸化物チャンネル薄膜トランジスタへの応用”、薄膜材料デバイス研究会、第7回研究集会、(ポスターセッション)、5P33、奈良100年会館、11/5-6、2010
 16. Takaaki Miyasako, Bui Nguyen Quoc Trinh, Toshihiko Kaneda, Masatoshi Onoue, Phan Trong Tue, Eisuke Tokumitsu, Tatsuya Shimoda, “Ferroelectric-Gate Thin-Film Transistor Fabricated by Total Solution Deposition Process”, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, E-3-4L, pp.1092-1093, Sep.21-24, 2010

17. 羽賀健一、徳光永輔、“スパッタ法による Al-Zn-Sn-O チャンネル TFT の作製”、第 7 1 回応用物理学会学術講演会、16a-ZJ-1、長崎大学文教キャンパス、2010-9
18. Gwang-Geun Lee、Sung-Min Yoon、Joo-Won Yoon、Yoshihisa Fujisaki、Hiroshi Ishiwaru、Eisuke Tokumitsu、“Flexible non-volatile memory TFT with IGZO-channel and ferroelectric polymer”、第 7 1 回応用物理学会学術講演会、16a-NJ-5、長崎大学文教キャンパス、2010-9
19. (invited) Eisuke Tokumitsu，“Recent progress on ferroelectric-gate thin film transistors with oxide channel”，International Conference on Electronic Materials 2010 presented by International Union of Materials Research Societies (IUMRS-ICEM 2010)，Korea International Exhibition Center，GyeongGi-Do，Korea，Aug. 22-27，2010
20. Eisuke Tokumitsu，Youhei Kondo，Tomohiro Oiwa，“Preparation of Bi-Zn-Nb-O (BZN) High-K Gate insulator by Sputtering for Oxide Channel Thin Film Transistors”，16th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WoDiM 2010)，Blatislava，Slovakia，June 28-30，2010
21. Eisuke Tokumitsu，Ken-ichi Haga and Tomohiro Oiwa，“Fabrication of IGZO and In₂O₃-Channel Ferroelectric-Gate Thin Film Transistors”，2010 MRS Spring meeting，Materials Research Society，San Francisco，U. S. A.，April 5-9，2010
22. 奥村優作、徳光永輔、“ゾルゲル法による酸化物チャンネル薄膜トランジスタの作製”、第 57 回応用物理学関係連合会講演会、18p-TR-1、東海大学湘南キャンパス、2010-3
23. Gwang Geun Lee, SungMin Yoon, JooWon Yoon, Yoshihisa Fujisaki, Hiroshi Ishiwaru, and Eisuke Tokumitsu，“Fabrication of IGZO-channel Ferroelectric-gate TFTs with Organic P(VDF-TrFE) Film”，2009 fall meeting，Materials Research Society，Boston，MA，U. S. A.，Nov. 30-Dec. 4，2009
24. 羽賀健一、大岩朝洋、徳光永輔、“IGZO および In₂O₃ をチャンネルに用いた強誘電体ゲート TFT の作製”、薄膜材料デバイス研究会 第六回研究集会、(ポスターセッション) 3P40、京都龍谷大学、2009-11-5, 6
25. 奥村優作、徳光永輔、“ゾルゲル法による ITO 及び In₂O₃ 薄膜の形成と酸化物チャンネル薄膜トランジスタへの応用”、薄膜材料デバイス研究会 第六回研究集会、(ポスターセッション) 2P39、京都龍谷大学、2009-11
26. Gwang geun Lee、Hoowon Yoon、Yoshihisa Fujisaki、Hiroshi Ishiwaru、Eisuke Tokumitsu，“Ferroelectric Behaviors of P(VDF-TrFE) Thin Films on Transparent ITO Electrode”、第 70 回応用物理学会学術講演会、11p-L-2、富山大学五福キャンパス、2009-9
27. E. Tokumitsu，T. Oiwa，“Fabrication of In-Ga-Zn-O channel thin film transistors with high-k and ferroelectric gate insulators”，23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors (ICANS 23)，the Netherland，Aug. 23-28，2009
28. (invited) Eisuke Tokumitsu，“Recent Progress and Future Prospects of Oxide-channel Ferroelectric-gate Thin Film Transistor with Large Charge Controllability”，2009 MRS Spring meeting，Materials Research Society，San Francisco，U. S. A.，April 13-17，H8. 5，2009

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

徳光 永輔 (TOKUMITSU EISUKE)

北陸先端科学技術大学院大学・グリーンデバイス研究センター・教授

研究者番号：

10197882

(2) 研究分担者 なし