

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820125

研究課題名(和文) 高精細フレキシブルディスプレイに向けた塗布型薄膜トランジスタの低温作製技術開発

研究課題名(英文) Low temperature process in printed thin-film transistors toward high-resolution flexible displays

研究代表者

石河 泰明 (Ishikawa, Yasuaki)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授

研究者番号：70581130

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)：次世代ユビキタス情報端末となるフレキシブルデバイスの実現には、高性能プリントド薄膜トランジスタが必要である。塗布型InZnOを利用した薄膜トランジスタの高性能化のため、OHラジカル処理など、様々な化学反応による材料改善を試み、高歩留り・高性能を両立する湿潤酸素処理技術の開発に成功した。また、塗布型電極の界面層形成を検討し、スパッタによるAg電極より塗布型Ag電極がInZnOトランジスタに適していることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Flexible devices, which supports next generation ubiquitous information terminal, need high performance, printed thin-film transistors (TFTs) to activate its display. The printed InZnO thin-film transistors were developed with several post-anneal process including oxihydride-radical treatment. The wet-O<sub>2</sub> anneal process, which was proposed in this study, served higher electrical properties with quite good yield than the TFTs with conventional anneal process. We also examined the interface layer between channel material and electrode, in printing process, and found that the printed Ag did not make interface layer, but sputtered Ag formed interface layer which will be relatively high resistive material, AgO.

研究分野：半導体工学

キーワード：酸化物半導体 薄膜トランジスタ InZnO OHラジカル

1. 研究開始当初の背景

高精細ディスプレイ開発において、低温ポリシリコンや酸化物半導体が活用されてきた。これら材料の特長を活かした電子端末のポータブル化が図られている。次世代ユビキタス情報通信社会において、より自由度の高い端末開発が期待されており（ユビキタス端末）、その中で、フレキシブル基板にも作製可能なプリント法によるデバイス作製技術（プリントドエレクトロニクス：PE）が注目を集めている（図1）。従来のような高価な真空装置を利用しないため、大幅なプロセスコストダウンが期待でき、素子作製時の材料利用率も従来1%以下であったものを50%以上にすることが期待でき、使用材料省資源化にも大きく寄与する。

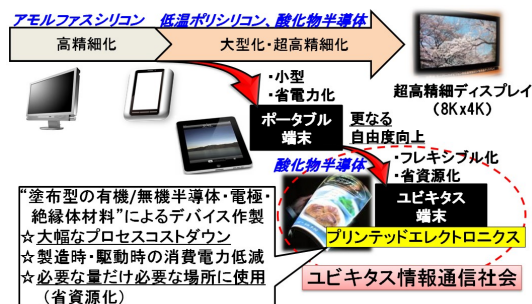


図1 プリントドエレクトロニクスの役割

PE分野の展開として、有機半導体によるデバイス作製が広く研究されているが、素子特性は既存ディスプレイ素子に比べて極めて低く、歩留り、特性安定性、信頼性も実用レベルに達していない。これに対して特性安定性、信頼性を両立する塗布型無機材料として、InZnO（酸化物半導体の一種）がある。ただし、薄膜トランジスタ（TFT）を作製するにあたり、以下課題がある。

- チャネル膜の焼成温度が高く、フレキシブル基板に適用できない。
- 塗布型電極材料は現在、Ag、Cu、C、ITOと選択肢が少なく、また、塗布型チャネル膜と相性の良い電極材料が見つからない。更に、電極焼成時の界面での反応・拡散が懸念されている。

以上示すように、塗布型チャネル膜及び塗布型電極に対しての焼成温度低下及び電極界面の解析が重要な課題となっている。

塗布型酸化物半導体材料によるデバイス作製において、半導体材料内の残留不純物が電気的特性に強く影響する。残留不純物の影響を劇的に改善する酸素ラジカル焼成法を我々はこれまでに提案してきた。本手法は、高温（600度）焼成時と同程度の不純物濃度を300度焼成で実現するものであり、また、従来焼成法よりも高い電界効果移動度を達成することができる。

2. 研究の目的

本研究では、酸素ラジカルより更に強い酸化力をもつOHラジカルを導入し、焼成温

度の低下及びデバイス特性の改善を試みた。また、塗布型酸化物半導体に対して塗布型電極が形成する界面について基本的な観察を行い、デバイス化に適する電極材料の選定を行った。

3. 研究の方法

本研究では、以下2つの検討を行った。

- (1) 既存酸素ラジカル照射焼成装置にOHラジカル導入機構を追加した、OHラジカル焼成処理装置を開発した（図2）。OHラジカルは、UV/O<sub>3</sub>機構（UV光照射及びオゾンナイザー）にO<sub>2</sub>が通過することで発生するO<sub>3</sub>と水が反応し、生成される。当開発装置では、Wet-O<sub>2</sub>としてガスを導入するし、OHラジカルを生成させる。塗布型InZnO-TFTに対してOHラジカル焼成処理を行い、焼成温度の低下を検討し、またデバイス特性の改善を試みた。

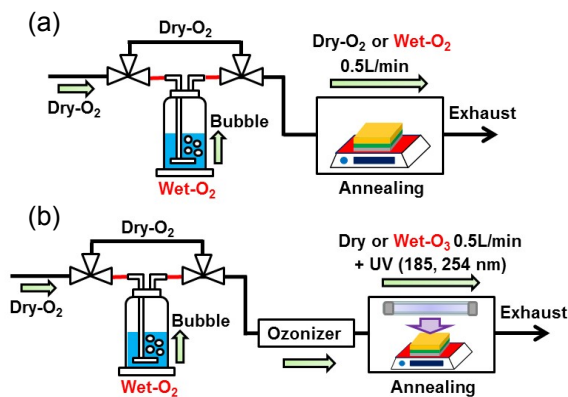


図2 作製したOHラジカル焼成処理装置。(a)UV/O<sub>3</sub>機構駆動無しの場合。(b)UV/O<sub>3</sub>機構駆動ありの場合

- (2) 塗布型酸化膜と電極の界面状態を観察し、酸化物半導体と接触することで懸念される絶縁性金属酸化物の形成について検討する。従来スパッタ法で製膜したInGaZnOに対して、従来酸化物TFTに利用されているMoやTiと比較するためAgをスパッタ法で製膜し、電極種による影響を検討した。その後、塗布型Agについても検討を行った。また、塗布型酸化物材料InZnOに対して塗布型Ag及びスパッタAgを製膜した時の界面についても影響を調査した。

4. 研究成果

- (1) OHラジカル照射による素子作製温度低温化及びデバイス特性向上検討

まず、図2に示すようなOHラジカル焼成処理装置を作製した。Dry-O<sub>2</sub>を水洗浄することでWet-O<sub>2</sub>化し、UV/O<sub>3</sub>機構に導入する。ここで、OHラジカル処理の効果を簡便にみるため、水分量の精密な制御は行っていない。Dry-O<sub>2</sub>の場合、相対湿度が3.5%(25.4度n時)であるが、Wet-O<sub>2</sub>では、相対湿度は59.5%(18.0度の時)となっている。また、本装置では、従来の酸素ラジカル機構も利用で

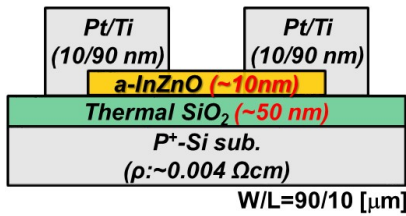


図3 作製した InZnO-TFT 概要図

きるようにした。

作製した InZnO-TFT を図 3 に示す。InZnO は、 $H_2O$  を主溶媒とした In/Zn 比=77/23 の前駆体溶液をスピコート法によりゲート絶縁膜（熱酸化による  $SiO_2$ ）上に塗布し、150 度でホットプレート上で形成した。Ti 及び Pt を積層したソース、ドレイン電極をスパッタ法及びリフトオフ法により形成した。低抵抗 Si 基板（抵抗率 $<0.002 \Omega \text{ cm}$ ）をゲート電極として利用した。ここで、水系溶媒を用いた理由としては、焼成温度をより低減できるためである。一般的な有機系溶媒の場合、熱分解温度が 350 度以上となってしまふ。酸素ラジカル処理（Dry- $O_2$ +UV/ $O_3$  処理）することで、300 度まで焼成温度を低下できるが、水系溶媒であれば、熱分解反応を 200 度程度に低下でき、UV/ $O_3$  処理により処理温度低減効果が更に発揮されると考えた。

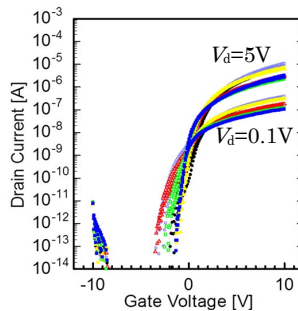


図4 従来熱処理後の InZnO-TFT の伝達特性

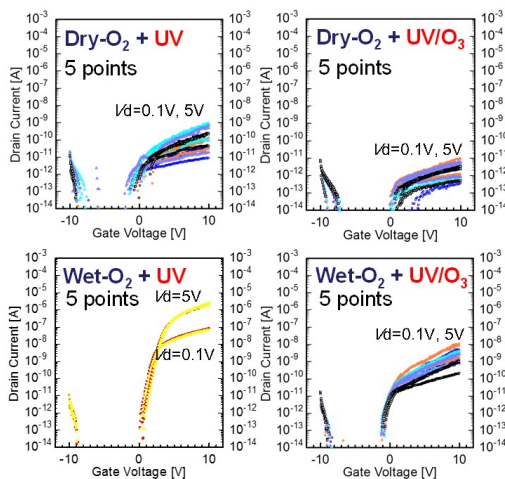


図5 InZnO-TFT に対しての OH ラジカル照射効果

図 4 に従来 Dry- $O_2$  熱処理を 300 度で行った場合の伝達特性を示す。同一基板の上の 6TFT のデータを示している。比較的広い範囲で特

性がばらついているが、移動度  $0.6 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  程度、on/off 比  $10^7$  以上となった。図 5 に Dry- $O_2$  及び Wet- $O_2$  に対して UV 照射のみ施した雰囲気熱処理及び UV/ $O_3$  機構を駆動させた場合の熱処理後の InZnO-TFT（同一基板上 5 点）の伝達特性を示す。処理温度は装置設定上限値である 290 度とした。

Dry- $O_2$  に UV 光及び UV/ $O_3$  処理をしても特性が改善されず、むしろ低い特性を示した。一方、Wet- $O_2$  の場合、特性改善傾向が得られた。UV/ $O_3$  処理の場合、Dry- $O_2$  で得られた特性よりも向上され、従来熱処理に比べ低い特性となり、UV 照射のみでは、更に向上が確認された。以上示したように、Wet- $O_2$ +UV/ $O_3$  処理による特性改善効果を期待したが、Wet- $O_2$ +UV 処理により特性改善及び歩留りの大幅な改善が確認された。 $H_2O$  に対して 185nm 及び 254nm の UV 照射することにより OH ラジカルが生成されるが、 $O_3$  との反応で OH ラジカルの生成が促進される。当研究で得られた結果から、OH ラジカルはその酸化力が強すぎ、デバイス特性向上には適していないことが判明した。そこで、UV 照射せずに Wet- $O_2$  のみの処理を施した結果を図 6 に示す。

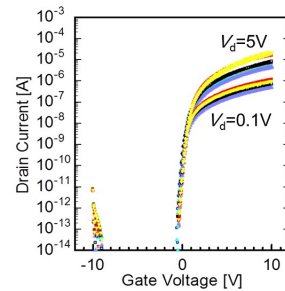


図6 InZnO-TFT に対して Wet- $O_2$  処理を行った時の伝達特性（6TFT のデータ）

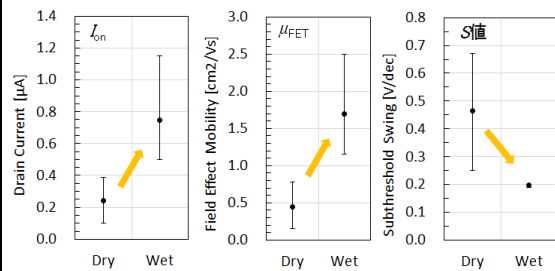


図7 Wet- $O_2$  処理による特性改善

Wet- $O_2$ +UV よりも良好な伝達特性を示した。図 7 に Wet- $O_2$  及び Dry- $O_2$  処理による特性変化を示す。Wet- $O_2$  処理により、On 電流、移動度、サブショルドスイング値がそれぞれ改善し、また、良好な歩留りを得た。

素子作製温度は 290 度であり、従来素子作製温度 300 度と比べて大幅な低下には至らなかったが、Wet- $O_2$  処理によりデバイス特性及びその歩留りが大幅に改善されることが判明した。当研究により、産業上でのデバイス作製で極めて重要な課題である歩留りを飛躍的に改善することが実証された。

(2) 塗布型 InZnO チャンネルと塗布型電極界面  
面検討

塗布型電極として Ag が広く用いられている。しかし、酸化物半導体の電極として Ag はあまり用いられていない。これは、スパッタなどで作製した Ag 電極堆積後、チャンネル膜とのコンタクト形成を促す焼成プロセスで Ag が凝集し、また、酸化物と反応し絶縁体 AgO の形成が懸念されるためである。既にデバイスに用いられているスパッタ法で形成した InGaZnO 及び Mo 電極は材料安定性及び仕事関数の関係から良好な界面を形成することが知られている。また、Ti も界面層で低抵抗材料 TiO<sub>2</sub> が形成されるため、比較的広く用いられている。そこで、Mo、Ti に対して Ag をスパッタ法で堆積した時のデバイス特性の変化を検討した。図 8 に TFT 伝達特性結果を示す。尚、電極堆積したのみの効果を見るため、電極形成後の熱処理は行っていない。

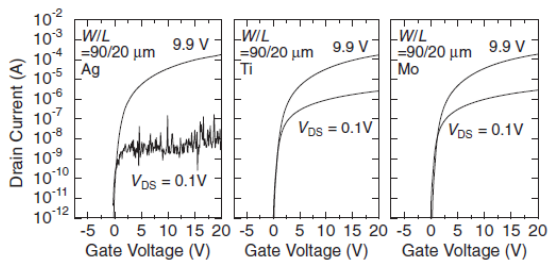


図 8 ソース・ドレイン電極に Ag、Ti、Mo を用いた時の InGaZnO-TFT の伝達特性

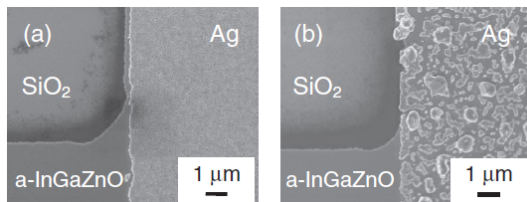


図 9 塗布 Ag 電極表面の SEM 像 (a) 200 度焼成、(b) 250 度焼成

従来電極の Mo 及び Ti では、良好な TFT 特性が得られたが、Ag では、低 V<sub>DS</sub>時に高いノイズを有した特性が確認された。コンタクト抵抗として、Mo 電極時の 4 倍の値が Ag 電極で得られた。これは、AgO が界面に形成され、V<sub>DS</sub>が低い時（低電界時）は、Ag/InGaZnO 界面のポテンシャル障壁が電子の移動を阻害していると考えられる。また、本検討から、チャンネル長を 15 μm より短くすることで安定した特性が得られることも確認された。

スパッタ法では、Ag は焼成処理しなくても AgO が形成されてしまうことが示唆された。塗布型 Ag の場合は、電極材料として焼成プロセスは必要不可欠であり、AgO 形成抑制には、電極焼成温度低減が重要と考えられる。本研究では、塗布型 Ag 電極（粒径 10~50nm のナノ Ag ペースト）を利用。標準焼成温度 200 度）塗布後の電極凝集状態を確認した（図 9）。

Ag 電極は、オフセット法により塗布した。

250 度焼成の場合、Ag 電極の凝集が確認され、デバイス特性はほとんど得られなかったが、200 度焼成の場合は、凝集が起こっておらず、塗布型 Ag ペーストにおいては、焼成温度が低減できるナノ Ag ペーストが必要不可欠である。界面での AgO 形成を確認するため、ナノ Ag ペースト及びスパッタ Ag を InZnO チャンネル膜に付着させた際の界面状態を観察した結果を図 10 に示す。焼成温度は 200 度とした。塗布法はスクリーン印刷を用いた。

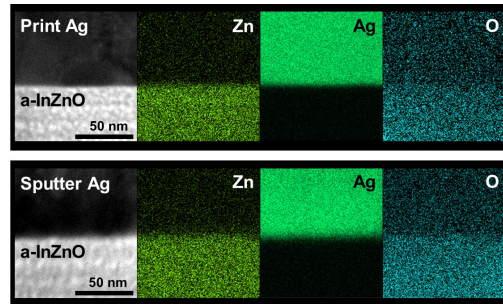


図 10 塗布型 Ag 及びスパッタ Ag を堆積した InZnO 膜界面の断面 TEM 像及びその元素分布

InZnO/Ag の界面において、断面 TEM 像及び Zn・Ag 元素分布双方で、塗布型 Ag 電極形成時の方が明瞭に分かれていることが確認された。TFT の on 電流は、一桁程度、塗布型 Ag 電極の方が高くなり、スパッタ Ag 電極時は、AgO 界面層が形成されていることが示唆された。スパッタ方の場合、スパッタ粒子が基板にある程度エネルギーを有して付着するが、その際に界面で反応し、界面層を形成しているものと考えられる。一方、塗布型 Ag の場合、焼成温度を抑制できれば、酸化物半導体との反応も抑制され、界面層の形成が低減されるものと考えられる。

以上から、酸化物半導体に対して塗布型 Ag 電極を形成する際に懸念されていた界面層形成は、焼成温度を低減することで回避でき、むしろスパッタ Ag 電極よりも良好なデバイス特性が期待できることが本研究により明らかになった。

塗布型酸化物半導体 TFT の開発に当たり、塗布型チャンネル膜材料開発は国内外で広く進められてきたが、チャンネル膜特性の進展がこれまで主に議論されており、電極の塗布化については、まだほとんど研究が進んでいない。PE 分野の発展において、塗布型無機材料によるデバイス構築するうえでは、電子輸送を担うチャンネル材料の塗布化開発に加え、塗布型電極との界面物性、塗布型絶縁膜材料の開発、塗布型パッシベーション材料の開発が必要である。本研究では、塗布型チャンネル膜を用いた TFT に対して Wet-O<sub>2</sub> 熱処理法がデバイス特性及び歩留りに向上に効果があること

が明らかとなり、産業上においても重要な知見を示した。また、塗布型チャンネル膜に対して 200 度焼成の塗布型 Ag 電極により良好な界面が形成されることを示した。

今後、本研究で得られた知見及び技術を組み合わせ、また、本研究者が開発した塗布型絶縁膜及びパッシベーション膜を融合することで、全塗布型酸化半導体 TFT 開発が可能になる。当研究成果は、今後の研究を進展させるうえでも、極めて重要な知見を与えたものと思われる。

## 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 2 件)

- ① Y. Ueoka, T. Nishibayashi, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, Y. Osada, M. Horita, and Y. Uraoka, “Analysis of printed silver electrode on amorphous indium gallium zinc oxide”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 04EB03. (査読有)  
DOI:10.7567/JJAP.53.04EB03.
- ② Y. Ueoka, Y. Ishikawa, J. P. Bermundo, H. Yamazaki, S. Urakawa, Y. Osada, M. Horita, Y. Uraoka, “Effect of contact material on amorphous InGaZnO thin-film transistor characteristics”, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 03CC04. (査読有)  
DOI:10.7567/JJAP.53.03CC04.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 長田至弘、石河泰明、藤井茉美、浦岡行治、“溶液プロセスによる非晶質 InZnO 薄膜トランジスタ特性に対する湿式酸素アニールの影響”、第 62 回応用物理学春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学、神奈川県平塚市。
- ② 浦川哲、石河泰明、長田至弘、藤井茉美、堀田昌宏、浦岡行治、“塗布型 a-InZnO 薄膜トランジスタに向けた銀ナノペーストの印刷適性”、第 62 回応用物理学春季学術講演会、2015 年 3 月 11 日～14 日、東海大学、神奈川県平塚市。
- ③ Y. Osada, Y. Ishikawa, M. Fujii, and Y. Uraoka, “Effect of Wet-O<sub>2</sub> Annealing on the Characteristics of Solution-Derived Amorphous InZnO Thin-Film Transistors”, 21<sup>st</sup> International Display Workshops, 2014 年 12 月 3 日～5 日, TOKI MESSE Niigata Convention Center, 新潟県新潟市。
- ④ S. Urakawa, Y. Ishikawa, Y. Osada, M. Fujii, M. Horita, and Y. Uraoka, “Printability of Screen Printed Silver for Oxide Thin-Film Transistor toward a Printable Device”, 21<sup>st</sup> International Display Workshops, 2014

年 12 月 3 日～5 日, TOKI MESSE Niigata Convention Center, 新潟県新潟市。

- ⑤ Y. Ishikawa, J. P. Bermundo, H. Yamazaki, M. Fujii, and Y. Uraoka, “Interface Control toward Highly Reliable Amorphous InGaZnO Thin-Film Transistors (invited)”, 14<sup>th</sup> International Meeting on Information Display, 2014 年 8 月 26 日～29 日, EXCO, Daegu, Korea.
- ⑥ Y. Ueoka, T. Nishibayashi, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, Y. Osada, M. Horita, and Y. Uraoka, “Analysis of Printed Ag Electrode on a-InGaZnO”, 45<sup>th</sup> International Conference of Solid State Devices and Materials, 2013 年 9 月 24 日～27 日, Hilton Fukuoka Sea Hawk, 福岡県福岡市。
- ⑦ Y. Ueoka, Y. Ishikawa, J. P. Bermundo, H. Yamazaki, S. Urakawa, Y. Osada, M. Horita, and Y. Uraoka, “Unique property of a-InGnZnO/Ag Interface on Thin-Film Transistor”, 20<sup>th</sup> International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices, 2013 年 7 月 2 日～5 日, Avanti Kyoto Hall, 京都府京都市。

[図書] (なし)

[産業財産権]

○出願状況 (なし)

○取得状況 (なし)

[その他]

なし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

石河 泰明 (ISHIKAWA, Yasuaki)  
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・准教授  
研究者番号：70581130

(2) 研究協力者

上岡 義弘 (UEOKA, Yoshihiro)  
Juan Paolo Bermundo (BERMUNDO, Juan Paolo)  
長田 至弘 (OSADA, Yukihiro)