

研究助成報告書(中間・終了)

No.1

整理番号	H27-J-118	報告者氏名	李 金望
------	-----------	-------	------

研究課題名

ハイブリッドクラスター設計による高度機能酸化物材料のソフトプロセス

<代表研究者> 機関名：北陸先端科学技術大学院大学 職名：研究員 氏名：李 金望

<共同研究者> 機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：
機関名： 機関名： 機関名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、トランジスタの主要構成材料である絶縁体及び半導体を主な対象材料として、ソフトプロセスを開発し、単層材料の高性能化を行い、電界効果界面（絶縁体/チャネル界面）の拡散を最大限に抑制し、高性能トランジスタを得ることを目的とする。

この目的を達成するため、以下の研究を行いました。まずは、前駆体ハイブリッドクラスター（HB クラスター）に着目して、アートクレーブ（AC）処理を用いて、構造が均一で安定性が高い HB クラスターを合成した。次に、紫外線（UV）照射による低温プロセスを開発しました。さらに、トランジスタを試作して、その特性を評価しながらプロセスを改善しました。

結果として、200°Cのプロセス温度で良好な絶縁膜及び半導体膜が得られ、さらに、プロセスの最高温度が 200°Cで、良好な酸化物トランジスタの作製に成功した。トランジスタの特性としては、電界効果移動度が~2 cm²/Vs、On/Off 比が 5 枠以上、Off 電流が 100pA 以下であり、すべて目標値に達している。ヒステリシス幅については 0.4V~数V の範囲であり、改善する必要がある。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

原著論文(査読あり)

1. Jinwang Li, Peixin Zhu, Daisuke Hirose, Shinji Kohara, and Tatsuya Shimoda, "Hybrid Cluster Precursors of the LaZrO Insulator for Transistors: Properties of High-Temperature-Processed Films and Structures of Solutions, Gels, and Solids," *Scientific Reports*, 6, 29682; doi:10.1038/srep29682 (2016)

投稿中の論文(査読あり)

2. Peixin Zhu, Jinwang Li, Phan Trong Tue, Satoshi Inoue, Tatsuya Shimoda, "Hybrid Cluster Precursors of the LaZrO Insulator for Transistors: Lowering the Processing Temperature of Transistors," In submission.

特許申請

1. 下田達也、李金望、諸培新、佐野義之「絶縁膜形成用前駆体溶液とその製造方法、絶縁膜とその製造方法及び薄膜トランジスタ及びその製造方法」出願番号：特願 2015-76104

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究の目的】

現代の IT 社会は高度に発達した半導体等の電子デバイスに全面的に依存している。これらの膨大な数の電子デバイスの製造には真空プロセスやフォトリソグラフィといった手法が採用されている。これらは微細化や性能を確保するには優れた手法であるが、エネルギー・資源の利用効率の極めて低いのが難点である。例えば、真空工程及びフォトリソグラフィ工程では材料の利用効率は高々数%程度ある。従って、電子デバイスを作製するエネルギー・資源は今や莫大な量に上り、少なからず地球環境に影響を与えている。今後持続可能な発展を実現するためには先進的な技術が必要である。

そのため、デバイスを溶液プロセス及びそれを利用した印刷技術によって作製する研究が活発化している。すでにサイズが数 10 ミクロン程度のデバイスの印刷は実現されつつある。しかし、半導体等の製造に必要なミクロン以下の印刷技術は世の中に存在しなかった。最近、当研究センターでは独自な微細印刷法（ナノレオロジープリンティング: nRP）を開発し、特徴サイズがミクロ以下（チャネル長 500 nm）で、しかも全層が酸化物セラミックス（オールセラミックス）のトランジスタを実現した（下田グループ, *J. Mater. Chem. C* 2: 40-49(2014)）。nRP 法は酸化物前駆体ゲルのレオロジー特性を利用して型押成形によりパターンを形成する技術であり、大気中で行うことができる。酸化物セラミックス材料は大気中で安定であり、nRP 等の脱真空製造技術に対して最適の材料種である。特にナノパターンの成形に関しては、微細成形が可能な酸化物のアモルファス材料も開発し、数十 nm の微細パターンを nRP 法で得ている。

nRP 法でオール酸化物セラミックスのトランジスタができるることは実証されたので、トランジタの高性能化やフレキシブル化が今後の課題である。現在の溶液プロセスによる全層酸化物のトランジスタはゲートリーアークが高い ($\sim 10^8 \text{ A}$)、伝達特性のヒステリシスが大きい ($> 1 \text{ V}$) ので、実用化の障害になっている。しかし、酸化物トランジスタは特徴的には高いポテンシャルを有しているので、高性能で高信頼なトランジスタの作製は原理的に可能である。

高性能デバイスに達していないのは材料が本来の性能を発揮していないことである。本質的な性能を発揮させるために、①単層材料の特性を着実に確保すること、そして②積層時に層間拡散を起こさないことが基本である。しかし、高性能な単層材料の作製には 500°C 以上の高温焼成が必要であるので、積層の際に高温焼成による層間拡散が発生し、各層の性能が劣化してしまう、とのような矛盾点がある。

この困難性を開拓するためには材料のソフトプロセス、すなわち簡便な溶液プロセスを用いながら低い温度条件で高性能材料を作製するプロセスが必要である。さらに低温プロセス化すると安価なフレキシブル基板上にデバイスの作製も可能になる。本研究では申請者らが提唱してきたハイブリッドクラスター（HB クラスター：後述）溶液の設計と製作によって高度機能酸化物材料のソフトプロセスの実現を目指す。

本研究は、トランジスタの主要構成材料である絶縁体及び半導体を主な対象材料として、ソフトプロセスを開発し、単層材料の高性能化を行い、電界効果界面（絶縁体/チャネル界面）の拡散を最大限に抑制し、高性能トランジスタを得ることを目的とする。具体的には、プロセス温度を 200°C 以下に低下させ、高温作製のトランジスタと同等な電界効果移動度を維持ながら、Off 電流が 100 pA 以下、伝達特性のヒステリシス幅が 0.5V 以下、On/Off 比が 5 衍以上を実現することである。

【研究の経過】

ソフトプロセスの開発の具体的な手法としてハイブリッドクラスター（HB クラスター）を有する溶液を設計・作製し、材料そのものに低温分解と固体化促進特性を持たせることと、固体化を促進する紫外光//オゾン（UV/O₃）照射等の低温アニールをアシストする手法、が考えられる。

先ず、HB クラスターについて、説明する。前駆体溶液を調製する際に原料と溶媒の間にリガンド交換などの反応が発生し、溶質が既に多量体の有機-無機錯体クラスターになっている。これらのク

ラスターの核は酸化物のような構造であり（例えば、 In_aO_b ）、核の周囲には溶質及び溶媒からの有機リガンド（例えば、 In_7O_5 の周囲に $(acac)_x(EtCOO)_y$ が配位している（図 1）。ただし、a,b,x,y はある分布を持つ。その溶液を 100°C で乾燥させるとゲル状固体となり、クラスターは秩序のあるより明確な構造になる（図 2）。図 2 から秩序構造の周期は 1 nm であることが分かる。これはクラスターのサイズと一致する。このような特徴のある In_2O_3 前駆体は優れた nRP 特性を示し、それはクラスターの有機物質の熱分解に大きく寄与している。（下田グループ, J. Mater. Chem. C 2: 40-49(2014)）

他の材料（絶縁体の ZrO_2 や $LaZrO$ 、導電体の RuO_2 等）においても、溶液及び乾燥後の膜はナノオーダーの HB クラスターが構造単位であることが明らかになっている。また、アモルファス材料においては、300°C ないし 400°C 以上に焼成してもクラスター的な構造を保っている。

従って、HB クラスター構造いた酸化物の液体プロセスにおいて一般的に出現する構造であると期待される。しかし、今まで酸化物液体プロセスの世界ではこのようなクラスター構造は殆ど注目されず、それが固体形成に果たす役割は全然認識されていなかった。ところが、酸化物材料において溶液から固体までの変化を HB クラスターの構造変化とその秩序性の変遷としてとらえると、材料の形成過程が明確に把握でき、材料の高性能化や成形性に明確な指針を与える。

また、申請者らの先行研究により、UV 照射を併用すると 300°C 以下の低温で前駆体を分解させ、固体化が進行する能力を有することを確認した。しかも、前駆体クラスター溶液の調製条件によっては、UV 吸収の能力が向上した現象を観察した。UV 吸収の向上で固体化を更に促進することを期待した。

本研究は更に系統的な研究を行い、クラスター構造の最適化並びに UV 照射の低温成膜プロセスの開発によって 200°C 以下のソフトな手段で酸化物 TFT を開発してきた。材料としては、絶縁体材料 ($LaZrO$) 及びチャネル材料 (InO) を中心に展開してきた。 $LaZrO$ は我々の高温プロセスの研究で良好な絶縁体/チャネル界面を形成する材料である。

まずは低温焼成が可能である絶縁体の HB クラスター前駆体を開発した。オートクレーブ (AC) 処理で溶媒の沸点以上の温度と 1 大気圧以上の圧力との条件で溶液を調製し、低温製膜に最適な前駆体を見出した。また、熱分析 (TG/DTA)、高精度質量分析、シンクトロン X 線回折 (Spring-8) や XAFS などで溶液及びゲルや固体の構造を詳細に解析し、調製条件と構造や性能の関係を分析した。さらに、TFT を試作して評価し、最高プロセス温度が 200°C で良好な酸化物 TFT を作製することに成功した。

【結果と考察】

まずは、絶縁体 $LaZrO$ を詳細に検討した。クラスター溶液の AC 処理による吸光特性の変化を図 3 (左) に示す。AC 処理によって吸光の能力が顕著に向上了り、吸光範囲が長波長側に拡大した。これは低温 UV 照射焼成に有利である。また、この現象は AC 処理によってクラスターの構造が変化していたことを示唆した。熱分析の結果 (図 3 (右)) により、AC 処理によって熱分解の発熱ピークがマルチピークから単一のピークになったので、クラスターの構造が单一化になったことが分かった。また、ピークの位置が高温側にシフトしたので、クラスターの構造が安定化になったことが分かった。

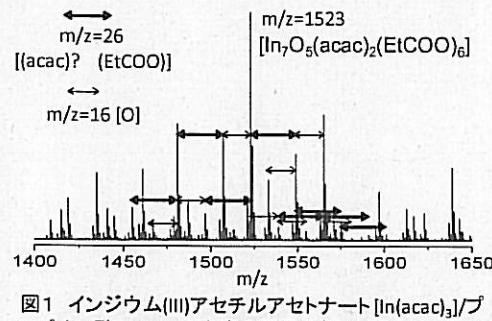


図 1 インジウム(III)アセチルアセトナート [$In(acac)_3$]/プロピオン酸 [EtCOOH] 溶液の質量分析スペクトル。ピックの位置は錯体の分子量に対応する。このスペクトルによって、錯体は多量体 $[In_7O_5(acac)_2(EtCOO)_6]$ のハイブリッドクラスター構造になっている。ピックの間隔はリガンド交換に対応する。

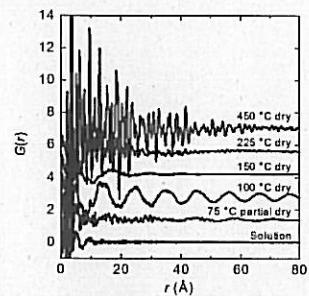


図 2 図 1 の $In(acac)_3$ /プロピオン酸溶液及び乾燥後の二体相関関数。 100°C で乾燥後に 1 nm 程度のクラスター周期構造が顕著に見える。

は有機金属前駆体を用

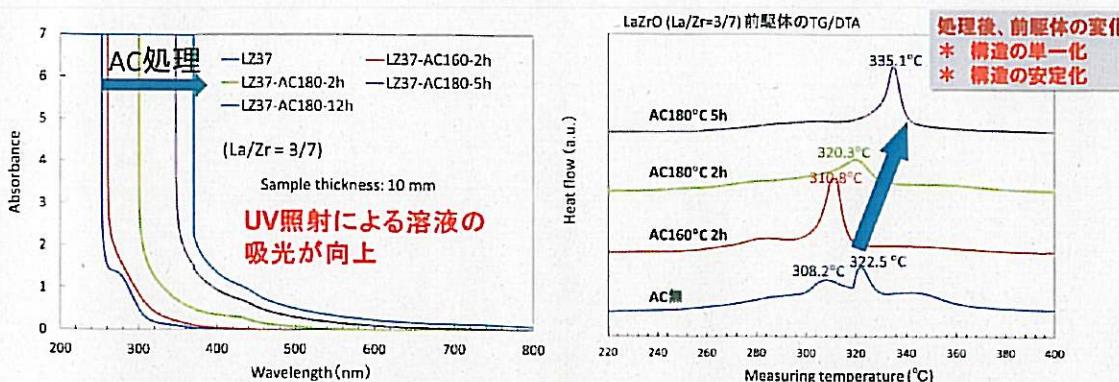


図3. (左)LaZrO前駆体溶液の可視-紫外吸収スペクトル (右)LaZrO前駆体ゲルの熱分析

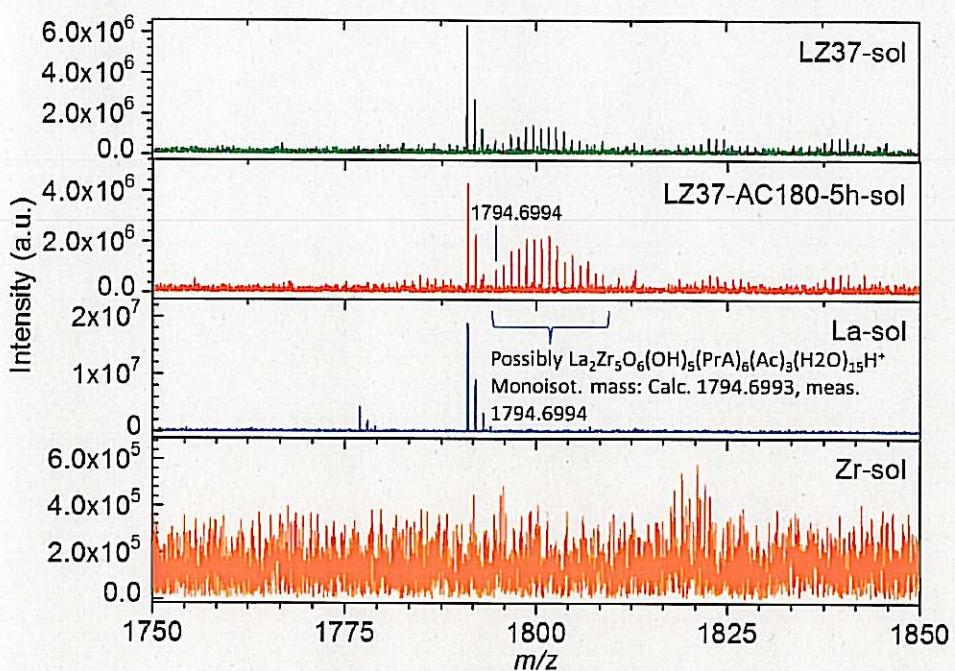


図4. LaZrO前駆体溶液の質量分析結果

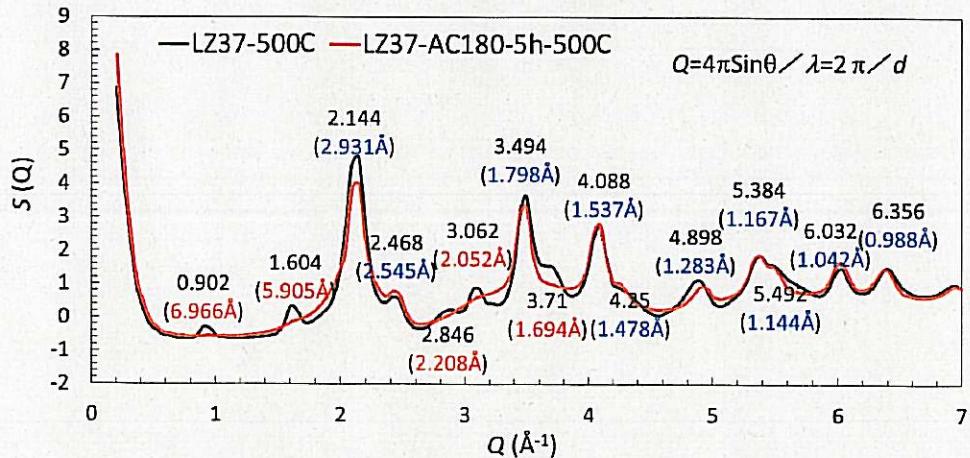


図5. 500°C焼成後のLaZrO固体のシンクロトロンX線回折結果

クラスター構造を高精度質量分析で解析した(図4)。その結果、 $\text{La}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ 組成のクラスター核が形成したことが分かった。つまり、LaおよびZrが別々の単位構造を形成し存在したに対して、同じ単位構造の中に入つて溶液の中でも固体酸化物のような微細構造ができた。シンクロトロンX線回折による構造解析の結果(図5)、高温焼成後の固体が立方 ZrO_2 の構造を有していた。そして、AC

処理のない溶液からなる固体が不純相を有したに対して、AC 処理後の溶液が不純相が殆ど消えた。従って、AC 処理によって溶液中のクラスター構造が均一になって、不純相由来の構造が La-Zr-O クラスターの中に吸収された。また、この結果は溶液中のクラスター構造が焼成後も大分残っていたことを示唆している。つまり、溶液調整の段階で、クラスターをきちんと形成しなければ良質な膜にならない可能性が高い。

XAFS で局所的な構造を詳細に分析した。図 6 に Zr-O 多面体の配位数 (CN, O 原子の数) 及び Zr-O, Zr-Zr の距離 (R) を示す。このデータにより、溶液、ゲル、そして、固体の局所的な構造が溶液の AC 処理によって変化したことが分かった。例えば、高温焼成の固体において、AC 処理によって CN が減少し、R が増えた。これが AC 処理によって La がクラスターの中にはいり Zr を置換し、チャージのバランスで O が減少したと、La のイオン半径が Zr より大きくて原子間距離が増えたと、一致している。(詳細は *Scientific Reports*, 6, 29682; doi:10.1038/srep29682 (2016)をご参照ください。)

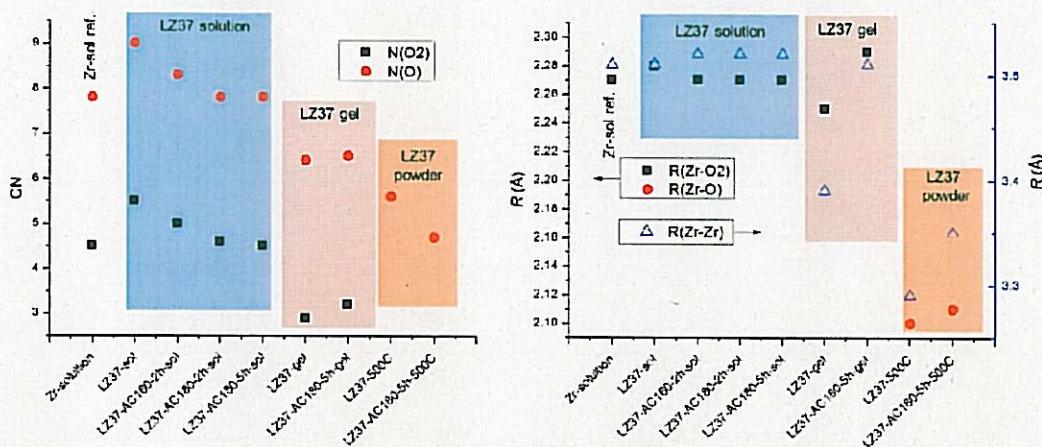


図6. LaZrO 溶液、ゲル及び500°C 焼成後の固体のXAFS分析結果

以上の結果を踏まえて低温焼成を研究した。図 7 に各条件で焼成した膜の厚を示す。500°C 焼成した膜の厚を 100%とした場合、200°CでのUV 照射において、AC 処理した溶液からなる膜が 100.8% の厚になった。一方、AC 処理のない溶液からなる膜の厚が 120.0% だった。つまり、AC 処理によって、200°Cのプロセス温度で、緻密な膜を作製することに成功した。

InO 溶液についても研究した。その詳細はここに述べないが、200°Cのプロセス温度でもよい半導体性のある InO 膜を作製することに成功した。

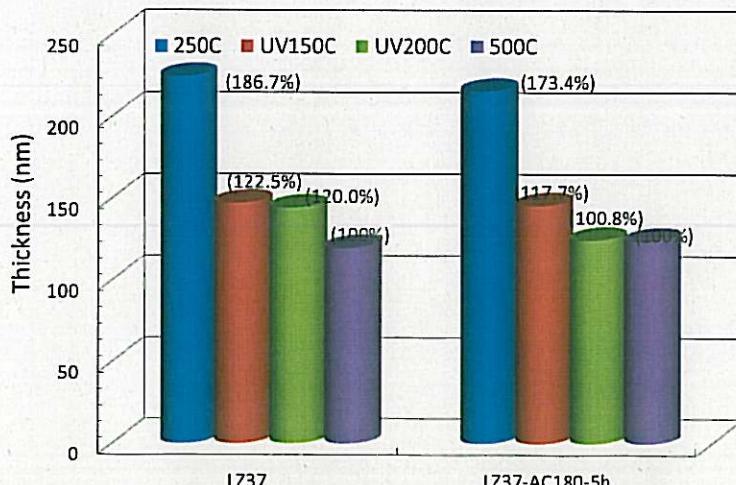


図7. 各条件で焼成したLaZrO膜の厚み

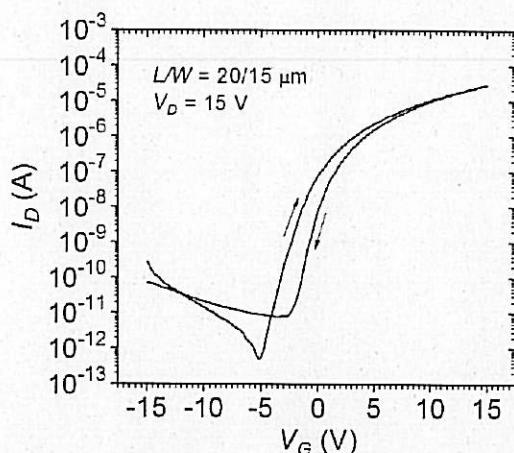


図7. 最高プロセス温度が200°Cで作製したTFTの特性の一例

以上の結果を用いて、TFT を試作し評価した。異なる材料 (LaZrO、InO など) の積層において塗れ性やパターニングに関する課題も解決した結果、最高プロセス温度が 200°Cで良好な TFT を作製することに成功した。図 7 に TFT 特性の一例を示す。トランジスタの特性としては、電界効果移動度が $\sim 2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、On/Off 比が 5 枠以上、Off 電流が 100pA 以下であり、すべて目標値に達している。ヒステリシス幅については 0.4V～数 V の範囲であり、改善する必要がある。

この研究の発展として、200°Cプロセスの TFT を駆動素子としてガラス基板上にアクティブラトリクスディスプレイ回路を開発してディスプレイを実装し、画像を表示するに成功した。現在、フレキシブル基板上にディスプレイを試作している。