

# 修士学位論文

論文題目 溶液から形成した絶縁膜を用いた

n型 SnO<sub>x</sub>TFT の特性評価

ふりがな  
氏名

熊本勇紀

専攻

電気電子工学専攻

指導教授

相川慎也

修了年月(西暦)

2023年3月

工学院大学大学院



## 修士学位論文概要書

CM21020 熊本 勇紀

薄膜トランジスタ(Thin-film transistor, TFT)は現在、主にフラットパネル等にスイッチング素子として用いられている電界効果トランジスタの一種である。TFT に用いられている半導体材料は無機材料である a-Si から始まり、よりキャリア移動度の高い材料として、アニール処理を施した低温ポリシリコン等が開発された。しかし、コストや大面積化への適性から、無機化合物材料として広いバンドギャップを持つ金属酸化物が用いられ、透明導電膜やガスセンサーなど幅広い用途での活用が考案されている。

酸化物半導体材料は基本的には n 型材料であり、現在、最も透明導電膜として活用されている In は、不純物ドーピングによりアモルファス酸化物の中でも優れたキャリア移動度を示す。しかし、レアアースであるが故にその枯渇と価格の高騰が危惧されているため、代替材料の研究開発が求められている。その候補として、Sn は埋蔵量の豊富な金属であり、正方晶ルチル構造の安定状態である n 型( $\text{SnO}_2$ )と、四面体配位の準安定状態である p 型( $\text{SnO}$ )の両極性を示す材料である。しかしながら、前述した In に比べ、n 型・p 型共にキャリア移動度が低く、その向上が課題となっている。

また、金属酸化物半導体はガスセンサーにも用いられていることから、空気中の吸着ガスや水分による影響を受けやすい。特に、水分は薄膜表面の酸素欠陥に水酸基(-OH 基)として結合し、TFT 特性の劣化を引き起こす(C. Fuh, *et al.*, Thin Solid Films, 2011)。この現象はスイッチング素子としては望ましくないため、パッシベーション膜により半導体層表面を覆うことで大気への曝露を防ぎ、吸着ガスや水分の低減を行うことが必要となる。

半導体層上に成膜するパッシベーション膜には、現在、主に  $\text{SiN}_x$  が採用されている。 $\text{SiN}_x$  は熱膨張率が低く、高温での耐衝撃性・摩耗性に優れている。また、比誘電率が  $\text{SiO}_2$  より高く、非酸化物であるため、パッシベーション膜下の酸化や不純物拡散を防ぐことが可能である。しかし、その成膜には主に CVD が用いられているおり、高温環境下での成膜やアンモニアの使用によりパッシベーション対象への影響が大きい(A. Hauser, *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003)。そこで、酸化物半導体に対し特性変化を伴わないパッシベーション膜、およびその成膜方法の検討が必要である。また、パッシベーション膜には、より吸着ガスや水分の低減を目的とするため、厚膜が望ましい。しかし、スパッタリング法や CVD 等のプロセスでは厚膜の成膜には相応の時間が要され、パッシベーション対象への影響が大きくなる欠点がある。一方で、溶液プロセスでは膜厚の調整が容易であり、尚且つ大面積化への適応も可能であるため、生産性の向上が期待できる。本研究では、溶液から形成可能なパッシベーション膜に着目し、有機材料である CYTOP と無機材料である  $\text{SiO}_2$  を検討した。CYTOP は旭硝子株式会社製のアモルファスフッ素樹脂である。PTFE(poly-tetrafluoro-ethylene)や PMMA(Poly-methyl-methacrylate)などの既存のフッ素樹脂とは異なる非晶質構造であり、可視光透過率が 95%以上という高い透明性を持つ。また、非晶質故に

将来的にはフレキシブルデバイスへの適応が可能な材料である。対して、本研究で用いた  $\text{SiO}_2$  は、分子プレカーサー法により溶液から形成される。分子プレカーサー法とは、溶液中に目的の物質を含んだ金属錯体を単分散分子量で溶解させることにより、加水分解などの溶液反応が起こりにくく、その安定性により長期保存が可能な溶液となる手法である。溶液中の金属錯体の設計を基盤として、目的材料を汎用的配位子により安定な錯体にし、適切なアルキルアミンとの酸塩基反応によって多種類の溶媒に溶解する組成物の作製を行う。

本研究は、n 型  $\text{SnO}_x$  を半導体層として用いたバックゲート型 TFT を作製し、半導体層上へ溶液から形成可能なパッシベーション膜として、有機材料である CYTOP と無機材料である  $\text{SiO}_2$  を成膜し、TFT 特性評価・比較を行った。また、分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  は未だ不明確な部分が多いため、パッシベーション膜形成に先立ち、その電気的特性評価も行った。

本論文の構成は下記のとおりである。第 1 章では、緒言として本論文の目的について述べた。第 2 章では、実験方法について使用機器及び薬品、試料の作製手順とその評価方法について述べた。第 3 章では、まず実験結果から絶縁体として CYTOP と分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  の絶縁性・C-V 特性について比較した後、それぞれをパッシベーションとして用いて作製した n 型  $\text{SnO}_x$  TFT の特性変化について述べた。具体的には、CYTOP は絶縁体としてその絶縁性が確認され、C-V 測定では測定時の周波数の依存性から膜中の電気双極子による影響が示唆された。対して、分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  は絶縁性が確保できず、C-V 測定が不可能であった。また、絶縁性評価時の I-V 測定により、陰極からのみ気泡が生じたことから、膜中のシラノール(-SiOH)基を介したプロトン伝導の可能性が示唆された。次に、TFT の作製とその特性評価から、CYTOP をパッシベーション膜として用いることにより、電界効果移動度及び電流オン/オフ比の向上が確認され、CYTOP による  $\text{SnO}_x$  への電子誘起作用があることが分かった。また、CYTOP/ $\text{SnO}_x$  界面における CYTOP の浸透性と結合性について、オージェ電子分光法(Auger electron spectroscopy, AES)と X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)により解析を行い、 $\text{SnO}_x$  膜表面での F 及び CF による Sn への結合が確認された。分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  についても XPS による解析から、膜中の SiOH 量が過多であることが確認された。

実験方法としては、まず、熱酸化  $\text{SiO}_2$  200 nm 付き Si 基板(15 mm 角)をアセトンと IPA(Iso-propyl alcohol)にそれぞれ浸けて 10 分の超音波洗浄を行い、更に UV 照射を 10 分施すことで洗浄した。次に、下部電極と上部電極により絶縁体として CYTOP、または分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  を挟むキャパシタンス構造を作製した。下部電極として Cr を電子ビーム蒸着装置によって 50 nm 蒸着し、絶縁体層として CYTOP をスピコートによる塗布後、ホットプレートにより 180°C, 30 min で成膜した。最後に上部電極として Cu を抵抗加熱蒸着装置により 50 nm 成膜した。分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  は、まず溶液を Si : シュウ酸 = 1 : 2, Si 濃度 1.0 mmol/g で作製し、溶液をスピコートによる塗布後、対流オーブンにより 70°C, 10min で乾燥させ、ホットプレートにより 350°C, 5h30m と 12 h で成膜し、

CYTOP と同様にキャパシタンス構造を作製した。作製後、半導体パラメーターアナライザ (Keysight Technologies, B2902A) により I-V 測定により絶縁性を確認した後、LCR メータ ((株)エヌエフ回路設計ブロック, ZM2376) と DC 電圧バイアスアダプタ ((株)エヌエフ回路設計ブロック, ZM2329) を用い、直流安定電圧源 (エー・アンド・ディ, AD-8735D) で外部電圧を印加しながら C-V 測定を行った。

次に、n 型  $\text{SnO}_x$  を半導体層に用いたバックゲート型 TFT を作製し、その試料表面へパッシベーション膜として CYTOP、および分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  を成膜した。洗浄した  $\text{SiO}_2$  200 nm 付き Si 基板上 (15 mm 角) に、反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置 (CANON ANELVA, L-332S-FH) を用いて  $\text{SnO}_x$  を、Ar : 5 SCCM,  $\text{O}_2$  : 5 SCCM, プロセス圧 : 0.60 Pa, RF 出力 : 20 W, 膜厚 : 5 nm の条件で成膜した。次に、ソース/ドレイン電極として後に CYTOP を成膜する試料には Ni : 50 nm, 後に  $\text{SiO}_2$  を成膜する試料には Ni と溶媒のシュウ酸が反応を起こすため、Ni : 5 nm, Cr : 45 nm を成膜した。測定は半導体パラメーターアナライザを用い、パッシベーション膜の成膜前後で  $I_D$ - $V_G$  測定によるスイッチング特性の評価、及び I-V 測定による導電性の評価を行った。また、比較のため、パッシベーション膜の溶液を塗布せず、成膜時の熱処理のみを加える前後の測定も行った。

最後に、CYTOP/ $\text{SnO}_x$  界面の分析のため、洗浄した  $\text{SiO}_2$  200 nm 付き Si 基板 (15 mm 角) 上に TFT 作成時と同条件で  $\text{SnO}_x$  を 30 nm 成膜し、CYTOP を 10 nm 成膜した。作製した試料は XPS 解析装置 (日本電子 (株), JPS-9030) による解析を行った。分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  も同様に、洗浄した Si 基板上に 200 nm 成膜し、解析を行った。

CYTOP を用いたキャパシタ構造の特性評価では、CYTOP の膜厚が 310 nm であり、 $\pm 40$  V の範囲で行った I-V 測定により、20 V 以下の範囲では電流値は  $1 \times 10^{-9}$  A 以下、20 V 以上では電流値が  $1 \times 10^{-7}$  A 程度までの増加が確認されたが、十分な絶縁性が示された。その後、C-V 測定を  $\pm 10$  V の範囲で測定周波数を 120, 1k, 10k 100k Hz と連続で変更して行った。その結果、低周波数では 5 V 以上で損失係数の増加が確認されていたが、連続測定により CYTOP 膜自体が熱を持ち、高周波では熱損失が検出されなかった。また、実測値から算出した比誘電率の値は 1.58 と公称値 2.0~2.1 とは差があった。これは溶液の粘度により、成膜した CYTOP 膜表面の平坦性が得られていない可能性がある。また、100kHz での測定値が検出不可であった。これは CYTOP 膜中の C-F 共有結合に由来しており、電気陰性度は F の方が高いために結合の電荷は F に寄ることで負に、C は正に電荷が偏ることとなる。これを電気双極子と呼び、その回転が高周波に追従できず、双極子による分極が妨げられていると考えられる。

分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  を用いたキャパシタ構造の特性評価では、成膜時の加熱時間を 12 h に伸ばしたが、絶縁性が確保できず、5 V 以上で絶縁破壊挙動が確認された。そのため、C-V 測定による特性評価が困難であった。また、I-V 測定時の端子を上部電極と下部電極ではなく、どちらも上部電極に接続したところ、陰極より気泡の発生が確認された。溶液から形成した  $\text{SiO}_2$  には、 $-\text{SiOH}$  基が混在していると予想され、陰極より生じた気泡は

水素であり、膜中の-SiOH 基を介したプロトン伝導が生じていると推測される。

n 型 SnO<sub>x</sub> を用いたバックゲート型 TFT へのパッシベーション膜成膜による効果は、CYTOP の成膜によりヒステリシスの改善と電流オン/オフ比の向上、閾値電圧の負バイアスへの 20 V 以上のシフトが確認された。電界効果移動度を算出し、CYTOP 成膜前後で比較したところ、5.08 cm<sup>2</sup>/Vs の向上が確認された。ヒステリシスの改善はパッシベーションによる SnO<sub>x</sub> 表面の酸素欠陥や吸着水分(-OH 基)の低減効果であると考えられる。しかし、酸素欠陥と-OH 基はどちらも電子トラップとして作用するため、パッシベーションによりそれらが改質されることで正バイアスへのシフトが起きる筈だが、結果に一致しない。また、CYTOP 中の電気双極子により、有機半導体や他の無機化合物半導体では p-doping 効果が報告されているが、同様に結果に一致しない。よって、CYTOP の成膜により、CYTOP/SnO<sub>x</sub> 界面では CYTOP の-CONH 基による結合が成され、-CONH 基の電気陰性度の極性により、電界誘起に由来するキャリア密度の向上が生じていると推測される。

また、分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub> 膜によりパッシベーションを施したバックゲート型 TFT では、SiO<sub>2</sub> 膜の絶縁性が確保できていないため、S/D 電極間の電流が SnO<sub>x</sub> ではなく SiO<sub>2</sub> 中を流れ、TFT としての動作が確認できなかった。SiO<sub>2</sub> 表面の-SiOH 基は TFT 特性の劣化が危惧されるが、半導体層/パッシベーション膜界面での電子トラップとしての作用により n-doping 効果が期待できる。しかし、-SiOH 基が過多であるためにオフ状態の SnO<sub>x</sub> 薄膜よりも高い導電性も持っていると推測される。

XPS による CYTOP/SnO<sub>x</sub> 層界面の解析では、SnO<sub>x</sub> 表面の F 及び C-F による Sn への結合が示唆された。分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub> は、解析により膜中に SiOH が多量に存在することが確認された。

以上の結果より、分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub> を用いた絶縁およびパッシベーションは現状困難であり、膜内からの-OH 基の除去、または錯体設計の再検討が必要である。CYTOP による特性向上が確認されたことにより、n 型金属酸化物のパッシベーションと電子移動度の向上が可能であることが示唆された。

## 目次

|   |    |
|---|----|
| 第 1 章 緒言                                      | 1  |
| 1.1 半導体                                       | 1  |
| 1.2 薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor, TFT)の構造と原理 | 3  |
| 1.2.1 無機半導体材料による TFT                          | 5  |
| 1.2.2 有機半導体材料による TFT                          | 5  |
| 1.3 金属酸化物半導体の特徴と応用例                           | 7  |
| 1.3.1 Sn 系                                    | 7  |
| 1.3.2 In 系                                    | 8  |
| 1.3.3 Zn 系                                    | 9  |
| 1.4 成膜プロセス                                    | 9  |
| 1.4.1 真空プロセス                                  | 10 |
| 1.4.1.1 マグネトロンスパッタリング法                        | 10 |
| 1.4.1.2 熱蒸着法                                  | 11 |
| 1.4.2 溶液プロセス                                  | 13 |
| 1.4.2.1 ゼル-ゲル法                                | 14 |
| 1.5 TFT における絶縁膜                               | 15 |
| 1.5.1 絶縁膜の種類                                  | 15 |
| 1.5.1.1 無機絶縁膜                                 | 15 |
| 1.5.1.1.1 SiO <sub>2</sub>                    | 15 |
| 1.5.1.1.2 SiN <sub>x</sub>                    | 16 |
| 1.5.1.1.3 HfO <sub>x</sub>                    | 16 |
| 1.5.1.2 有機絶縁膜                                 | 17 |
| 1.5.1.2.1 PMMA                                | 17 |
| 1.5.1.2.2 PVA                                 | 17 |
| 1.5.1.2.3 CYTOP                               | 18 |
| 1.5.2 絶縁膜の誘電率による TFT 特性への影響                   | 19 |
| 1.6 電極の選択性                                    | 19 |
| 1.7 研究背景                                      | 21 |
| 1.8 本研究の目的                                    | 21 |
| 第 2 章 実験方法                                    | 22 |
| 2.1 実験使用装置                                    | 22 |
| 2.2 実験使用試料および試薬                               | 22 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 2.3     | 前処理                                      | 23 |
| 2.4     | 絶縁膜の成膜と C-V 特性評価                         | 24 |
| 2.4.1   | CYTOP の成膜条件                              | 25 |
| 2.4.2   | SiO <sub>2</sub> の成膜                     | 25 |
| 2.4.2.1 | 分子プレカーサー溶液の作製                            | 25 |
| 2.4.2.2 | SiO <sub>2</sub> の成膜条件                   | 26 |
| 2.4.3   | C-V 特性評価                                 | 27 |
| 2.5     | CYTOP の SnO <sub>x</sub> への浸透性評価         | 28 |
| 2.6     | バックゲート型 TFT の作製                          | 28 |
| 2.6.1   | n 型 SnO <sub>x</sub> の成膜                 | 29 |
| 2.6.2   | 電極の蒸着                                    | 30 |
| 2.7     | TFT 特性評価                                 | 30 |
| 2.8     | X 線光電子分光法による絶縁膜の分析                       | 31 |
| 2.8.1   | CYTOP と SnO <sub>x</sub> 界面              | 31 |
| 2.8.2   | 分子プレカーサー法による SiO <sub>2</sub>            | 31 |
| 第 3 章   | 結果及び考察                                   | 32 |
| 3.1     | 絶縁膜の作製条件と特性評価                            | 32 |
| 3.1.1   | CYTOP の絶縁性及び C-V 特性評価                    | 32 |
| 3.1.2   | SiO <sub>2</sub> の絶縁性及び成膜温度の依存性          | 34 |
| 3.1.3   | CYTOP と分子プレカーサー法による SiO <sub>2</sub> の比較 | 37 |
| 3.2     | CYTOP の SnO <sub>x</sub> への浸透性           | 38 |
| 3.3     | バックゲート型 TFT の作製                          | 40 |
| 3.3.1   | n 型 SnO <sub>x</sub> の膜厚の依存性             | 40 |
| 3.3.2   | 電極の選択                                    | 40 |
| 3.4     | パッシベーションしたバックゲート型 TFT の特性評価              | 42 |
| 3.5     | XPS による絶縁膜の解析                            | 47 |
| 3.5.1   | CYTOP と SnO <sub>x</sub> 界面              | 47 |
| 3.5.2   | 分子プレカーサー法による SiO <sub>2</sub>            | 49 |
| 第 4 章   | 結言                                       | 51 |
| <参考文献>  |  | 52 |



# 第1章 緒言

## 1.1 半導体

物質の抵抗率を基準に考えたとき、抵抗率の小さいものが導体、大きいものが絶縁体、その中間にあたるものが半導体である。それぞれに抵抗率による明確な定義はないが、一般的におよそ  $10^{-2}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 以下の物質が導体、およそ  $10^7[\Omega \cdot \text{cm}]$ 以上の物質を絶縁体という。<sup>1)</sup>

半導体は熱エネルギーなどにより半導体中の電子のエネルギー状態が変化し、自由電子が励起されることで導電性を示す。その電子のエネルギー状態は低い方から価電子帯、禁制帯、伝導帯の3つに分けられ、これらのエネルギー帯間をキャリア(電子、または正孔)が移動することで電気伝導が生じる。図 1-1 に半導体・絶縁体と導体のバンド構造を示す。

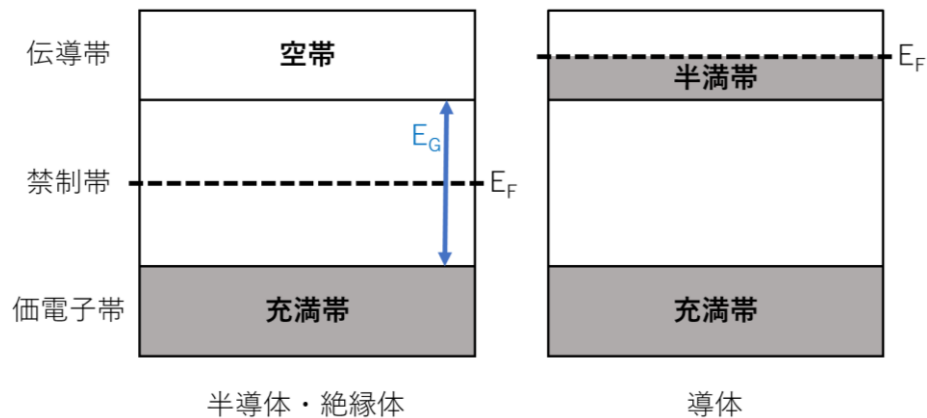


図 1-1 半導体・絶縁体と導体のバンド構造

価電子帯は物体の共有結合に束縛された価電子が詰まっている領域であり、価電子帯から価電子が励起されることにより、自由となった自由電子が存在する領域が伝導帯である。禁制帯は価電子帯と伝導帯の間の電子が存在しない領域である。半導体と絶縁体の差は、この禁制帯の幅であるエネルギーギャップ  $E_G$  であり、絶縁体の方が大きい。また、導体の場合はフェルミエネルギー(フェルミ準位)  $E_F$  が伝導帯中に存在する。

フェルミエネルギーとはそのエネルギー準位に存在する自由電子の平均数を表し、フェルミ-ディラック分布関数  $f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$  ( $k$ : ボルツマン定数,  $T$ : 絶対温度)に

より与えられ、この値が  $1/2$  となるエネルギーのことである。これにより、導体は伝導帯に自由電子(伝導電子)が存在することが示される。<sup>1)</sup>

物理学では、電子が原子核から十分遠くまで引き離され、束縛がなくなったとき(この状態の電子を自由電子と呼ぶ)のエネルギーを  $0 \text{ eV}$  と定義し、真空準位と呼ばれる。

図 1-2 に真空準位から価電子帯までのエネルギーバンド図を示す。

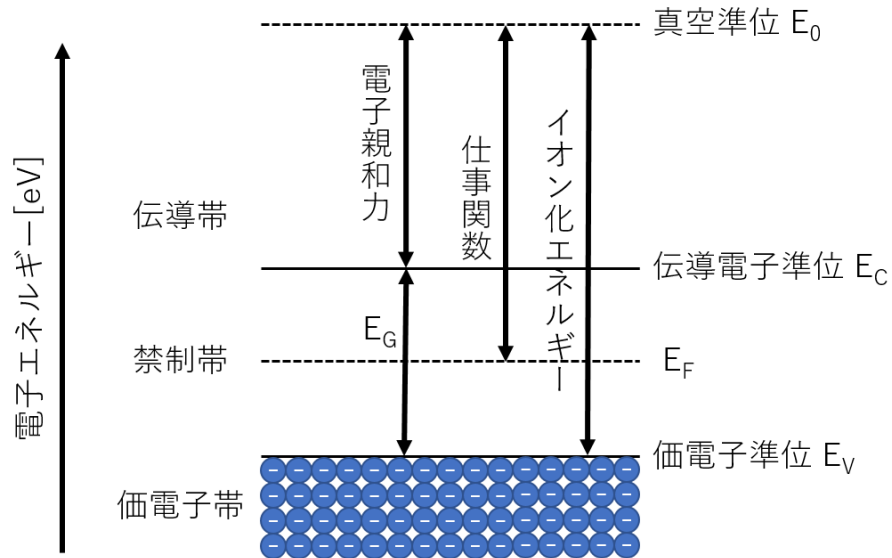


図 2-2 半導体のエネルギーバンド構造

伝導帯の下端を伝導電子準位( $E_C$ )、価電子帯上端を価電子準位( $E_V$ )と呼び、真空準位から伝導電子準位までのエネルギーを電子親和力、フェルミエネルギーまでのエネルギーを仕事関数、価電子準位までのエネルギーをイオン化エネルギー(導体においては仕事関数とほぼ同じとされる)と呼ぶ。

半導体中にドナーやアクセプターと呼ばれる異なる原子(不純物、またはドーパント)を添加(ドーピング)することにより、伝導帯中の電子密度・正孔密度を変化させることができる。この不純物のない 1 種類の原子が共有結合している結晶、または複数種類の原子が一定の割合で共有結合している半導体が真性半導体である。対照的に、不純物の添加によりキャリア密度を制御したものを不純物半導体(外因性半導体)と呼ぶ。

また、電子密度・正孔密度の関係において、電子密度の方が優位なものが n 型半導体、正孔密度の方が優位なものは p 型半導体である。これら 2 種を同時に、もしくは一方のみを用いて作製されたのがトランジスタである。

トランジスタは電極としてエミッタ、ベース、コレクタの 3 点を有した 3 端子構造の固体素子であり、電気信号に対して増幅やスイッチングが可能である。1948 年にアメリカで発明されてから、真空管に代わりエレクトロニクス技術を大きく発展させた素子であり、幅広い分野で使用されている。<sup>1)</sup>

トランジスタは各種素子構造と動作の差異から分類される。その分類を表 1-1~1-3 に示す。<sup>2)</sup>

表 1-1 動作機構による分類

|                            |  |
|----------------------------|--|
| バイポーラトランジスタ<br>(双極性トランジスタ) | p 型半導体と n 型半導体によって npn または pnp の 3 層の積層構造からなる素子。中間層(ベース)に加える信号電圧の変化により両端を流れる電流を制御できる。そのため、増幅素子として用いられる。  |
| ユニポーラトランジスタ<br>(単極性トランジスタ) | トランジスタを構成する半導体を流れる電流が多数キャリア(正孔または電子の一方のみ)によってもたらされる素子であり、電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor)に代表されるように、制御電極からの電界により半導体を流れるキャリアの量を制御する。ただし FET においてはそれぞれの電極の呼称が異なり、電流が流れる電極をソース/ドレイン電極、電圧を印加する電極をゲート電極と呼ぶ。 |

表 2-2 動作モードによる分類

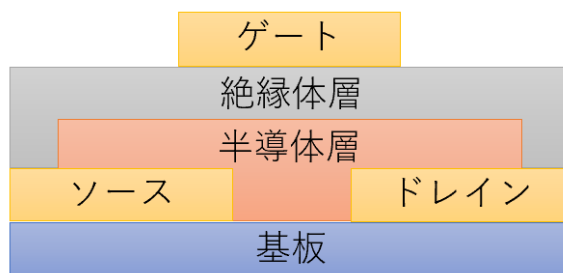
|             |                                |
|-------------|--------------------------------|
| p チャネル型 FET | 半導体を流れるキャリアが正孔である FET          |
| n チャネル型 FET | 半導体を流れるキャリアが電子である FET          |
| エンハンス型 FET  | ゲート電極に電圧を印加することにより電流値が増加する FET |
| デプリーション FET | ゲート電極に電圧を印加することにより電流値が減少する FET |

表 3-3 素子構造による分類

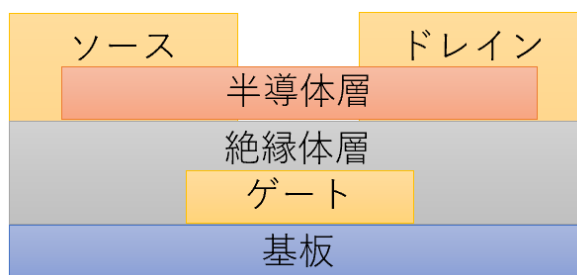
|  |  |
|--|--|
| 接合ゲート型 FET   | pn 接合やショットキー接合を介してゲート電極から電界を加える。ジャンクション型とも呼ばれる。                    |
| MISFET<br>(Metal Insulator Semiconductor<br>Field Effect Transistor) | ゲート電極としての金属-絶縁体-半導体といった構造を取る FET。絶縁体を介してゲート電極から電界を加える。             |
| MOSFET<br>(Metal Oxide Semiconductor<br>Field Effect Transistor)     | MISFET のうち、絶縁体に酸化物を用いた FET。現在の集積回路(LSI)のほとんどはこの MOSFET を集積したものである。 |

## 1.2 薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor, TFT)の構造と原理

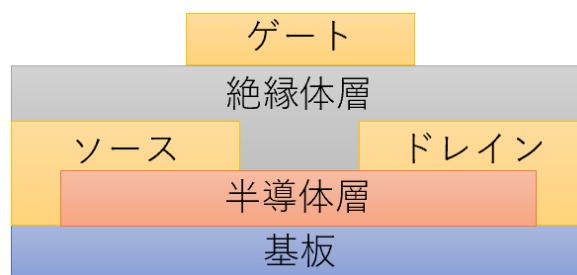
TFT は半導体層、ソース/ドレイン電極、ゲート電極の位置関係によって図 1-4 の(a)から(d)に示すような 4 つの構造種類に分類される。<sup>3)</sup>それぞれ成膜順が異なることにより、必要な作成工程だけではなく、半導体層の形状や露出が異なるため、出力される TFT 特性も異なる。



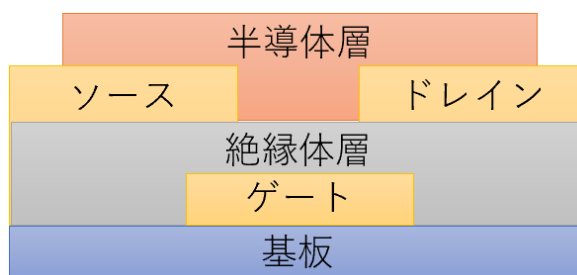
(a) 順スタガ型



(b) 逆スタガ型



(c) 順コプレーナ型



(a) 逆コプレーナ型

図 1-4 TFT の構造 4 種

(a)の順スタガ型と(c)の順コブレナ型は他二つに比べ必要なフォトマスクの枚数を減らせるが、半導体層上にゲート絶縁膜を成膜するためにそのダメージを受けやすい。一方で、(b)の逆スタガ型と(d)の逆コブレナ型はその影響を受けないものの、必要なフォトマスクが増え、半導体層より下に位置する既に成膜された電極による起伏の影響を受けやすい。そのため、現在は作製工程において半導体層へのダメージが少なく、起伏による影響を少なくするためにゲート電極にテーパをつけた逆スタガ型が主流となっている。

### 1.2.1 無機半導体材料による TFT

古くから実用化されてきた半導体は Si を代表とした無機物である。無機半導体の多くは、後述する有機半導体に比べ従来からキャリア移動度が高い材料である。特に Si や Ge のような単元素半導体に比べ、III族とV族を組み合わせた GaAs や II族とVI族を組み合わせた CdTe、IV族同士を組み合わせた SiGe といった化合物半導体のキャリア移動度の方がより高く、高速信号処理・低電圧動作・光反応などの幅広い用途が存在する。しかし、化合物は結晶の欠陥が発生しやすく、脆くなりやすいことからウェアの大型化には適さないという欠点もある。<sup>4)</sup>また、後述する有機半導体に比べ、無機半導体はその作製に大掛かりな装置、施設コストを必要とする。無機物材料はその結晶性や膜中の欠陥の制御によっても導電性が変化するため、成膜時のガス雰囲気や蒸着レート、アニールといった諸条件の最適化が必要になる。

しかし、上記化合物の薄膜化・結晶状態の形成が困難であり、TFT においてはアモルファスシリコン(a-Si)のような薄膜の形成とその大面積化が可能な材料を基本に、より限定的な雰囲気下での形成やアニール処理を施す低温ポリシリコン、a-Si の成膜プロセスを流用可能な金属酸化物半導体が用いられてきた。<sup>5)</sup>各種酸化物半導体については後述する。

### 1.2.2 有機半導体材料による TFT

有機物を電子部品に用いる歴史は新しくなく、1954 年には半導体材料として井口洋夫博士、赤松秀雄博士により研究されていた。更に有機トランジスタとしての研究は、ポリチオフェンによる有機薄膜トランジスタの研究として1984年から始まっている。しかし、当時の有機トランジスタとしての性能は実用化できるレベルではなかったために注目度は低かった。その原因は、Si 系半導体と比較したときの有機材料のキャリア移動度の低さにあり、アモルファス Si(a-Si)や多結晶 Si(poly-Si)のキャリア移動度が約  $1\sim 100\text{ cm}^2/\text{Vs}$  であったのに対し、有機半導体はアモルファス状態で  $10^{-6}\sim 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、単結晶状態でも  $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$  を越える程度であった。<sup>2)</sup>

近年では、キャリア移動度の向上が確認されてきたことにより、欧米を中心に単結晶、もしくは薄膜結晶有機半導体材料を用いたトランジスタが数多く報告されている。これは有機材料の軽量性、柔軟性(耐衝撃性)、大面積対応可能といった特性に着目されているためであり、全て有機材料により構成されたデバイス開発を目的とした研究が活発にされている。<sup>2)</sup>

また、有機材料は溶媒への溶解させることで溶液からの形成が可能であり、加熱による融解も容易であることから印刷プロセスによる大量生産、大面積化が可能であることから、その低コスト性にも注目されている。

現状、多くの導電性・半導体性の有機材料は p 型であり、n 型の有機材料は少ない上、基本的に n 型の動作は有機アニオンが大気中の酸素または水分と容易に反応してしまうために動作環境が限定的である。

TFT においては現在、電子移動度の向上のために無機系半導体材料と同様に異なる元素の添加や、有機半導体層表面に絶縁膜を成膜することによるドーピング効果<sup>6-8)</sup>等のアプローチが成されている。有機半導体はキャリアの有効質量が金属酸化物等と比べても重いことから、比較的隣り合った絶縁体材料による影響を受けやすいとされている<sup>9)</sup>。

有機半導体材料は高分子材料と低分子材料(高分子材料に対して比較的分子である)に大別できる。どちらも基本的に  $\pi$  電子を利用した伝導機構であるが、高分子材料は溶液からの塗布プロセスが主流であるのに対し、低分子材料は真空プロセスが主流となっている。

前述したように有機半導体材料のほとんどが p 型半導体材料であり、取り分け 5 つのベンゼン環が縮合した低分子材料に分類されるペンタセンを代表に、アセン系と呼ばれる縮合多環系化合物は、高いキャリア移動度が報告されたことにより注目され始めた。ペンタセンは真空蒸着法によって容易に成膜でき、熱に対する安定性が高いことから特別な測定手法を用いずとも優れた特性が得られる。アセン系の高いキャリア移動度は高い結晶性に由来しており、単結晶よりも多結晶状態で薄膜化することが多い。そのため、結晶粒界によるトラップも多くなりやすく、ペンタセントランジスタの評価の際には電気的特性以外の要素である、薄膜の状態、結晶状態の観察評価も重視しなければならない。<sup>2)</sup>

他、主要な p 型低分子有機薄膜材料としてフタロシアニン系やアミン系などが挙げられる。フタロシアニン系はアセン系と同様、真空蒸着による成膜が容易であり、熱に対して極めて高い安定性を有する。一方で、アミン系はアモルファス状態で用いられることが多いために大きな移動度は得られないものの、高純度化の検討が進んでおり、安定した素子作製用材料として期待されている。

高分子材料に分類される半導体材料はチオフェン系とビニレン系、およびそれらの誘電体がほとんどを占める。高分子材料は溶液からの塗布という Si 系半導体で

は実現が未だできていない薄膜形成プロセスにより、低コスト化への期待が高い。また、低温プロセスでもあることから、フレキシブル基板を用いたデバイス開発には最適な材料である。電気的特性としては、高分子鎖内の伝導が極めて早いと考えられており、キャリア移動度は高分子鎖間の状態に大きく依存する。そのため、高分子材料は低分子材料よりも純度と精製の問題点が大きく、純度の向上(不純物の除去)や多少の不純物でも影響がない材料、もしくは化学構造の設計が大きな課題となっている。

高分子半導体材料の代表的なもの1つとして、古くから研究されているポリチオフェンが挙げられる。ポリチオフェンの溶解性向上に置換基を導入したポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)は現在、高分子半導体材料の中でも最も検討されている材料である。<sup>2)</sup>

1.1.2 有機半導体 でも述べたように、有機半導体材料の中でも n 型材料は少なく、高分子半導体材料では課題が多く、n 型の開発がほとんど進んでいない。一方で、低分子半導体材料ではフッ素導入による大気中での安定化を目指した材料開発が試みられているものの、電気的特性評価は真空中か不活性ガス雰囲気下で行うものに比べ、未だ大気雰囲気下では酸素による劣化の影響が大きい。

### 1.3 金属酸化物半導体の特徴と応用例

金属酸化物は、近代のデジタル化に伴って重用されているシリコン集積回路においても重要な材料の1つである。前述したように、MOSFET を多数集積したものが集積回路であり、Si の酸化物である  $\text{SiO}_2$  は MOSFET においてゲート酸化膜、フィールド酸化膜、層間絶縁膜など、ワイドギャップの絶縁体として多様な用いられ方をしている。

近年では、 $\text{SiO}_2$  以外の機能性酸化物が絶縁体としてだけでなく、半導体材料や電極としても用いられている。原子価の異なる元素のドーピングや酸素欠陥の制御により、導電性の誘起が可能である。

以下に代表的な金属酸化物半導体材料の特徴とその応用例を示す。

#### 1.3.1 Sn 系

Sn は日本でも古くから青銅等に使用されてきた金属であり、レアアースではないことから埋蔵量は多く、後述する In と比較して枯渇する心配がない。半導体においては、酸化度合や膜中の欠陥によって p 型( $\text{SnO}$ )と n 型( $\text{SnO}_2$ )の両極性を示す材料である。しかし、後述する In 系酸化物半導体材料と比較して p 型・n 型双方ともにキャリア移動度は低い部類である<sup>10)</sup>ため、その向上が課題となっている。

Sn の最も安定した状態は  $\text{SnO}_2$  であり、酸素空孔( $V_O$ )などの欠陥によって n 型透明半導体となる。結晶構造は正方晶ルチル構造を取り、Sn 格子間( $S_{ni}$ )と  $V_O$  に

よって浅いドナー準位が生じる。Sn<sub>ni</sub>やV<sub>O</sub>といった欠陥はSnO<sub>2</sub>の自然な不定比組成に起因するものであり、金属酸化物の球対称ns軌道は電子有効質量m<sub>e</sub>が非常に小さいため、物質中の電子密度分布が均一となり散乱が減少する。<sup>11)</sup>これにより、SnO<sub>2</sub>はSnOに比べ高い移動度を示す。

対称的にp型透明半導体であるSnOは準安定状態であり、四面体配位であるためSn-O-Snの順序で層状の結晶構造を取る。図1-3にSnOとSnO<sub>2</sub>の結晶構造を示す。p型金属酸化物材料では、基本的に酸素イオンの2p軌道が深い局在価電子帯最大値を形成し、ホッピング伝導によるホール輸送経路が異方的であるため、高いホール移動度を得ることが困難とされている。しかし、SnOは、VBMがO 2pの混成軌道で構成されているため、p型酸化物半導体として有望視されている<sup>12)</sup>

Sn酸化物は現在、可燃性ガスを検知するガスセンサー等に用いられ、両極性材料であることを活かし、半導体層にSnのみを用いたCMOSセンサーの研究がされている。<sup>13)</sup>

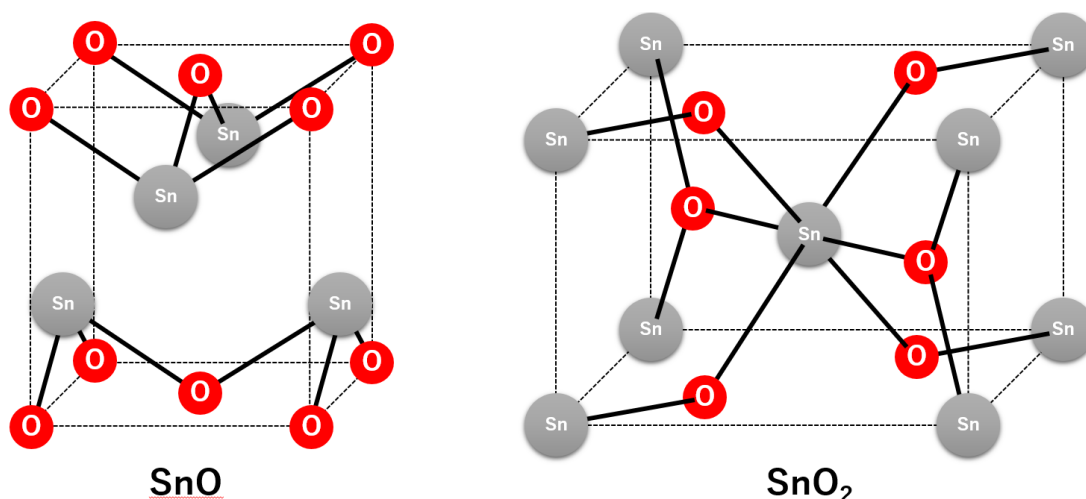


図 1-3 SnO と SnO<sub>2</sub> の結晶構造

### 1.3.2 In 系

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は金属酸化物半導体材料の中でも、最も透明導電膜として使用されている材料であり、更にそのほとんどが膜中にSn(Tin)をドーブしたITO (Indium-Tin-Oxygen)として使用されている。Inはレアアースであるため、埋蔵量が少なく、価格も高騰を続けている。そのため、代替え材料の研究開発が求められている材料でもある。<sup>14)</sup>

結晶構造としてはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は立方晶と六方晶の2種類を取り、六方晶構造は高温高圧化でのみ得られる。立方晶構造はピックスバイト構造と呼ばれ、Inイオンの



周囲には 6 つの酸素イオンが 2 つの陰イオンサイトを空として立方体状に位置する。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中に酸素欠陥が生じると In 由来の電子が 2 つ生じ、これらの電子は欠損部付近に緩く束縛され、伝導帯の下に不純物準位を形成する。ITO の場合、上記のような酸素欠陥による電子の他に Sn に由来した電子が 1 つ生じ、Sn イオンに緩く束縛され伝導帯の下に不純物準位を形成する。これら酸素欠陥や Sn イオンを膜中に増加させると、エネルギー準位が上昇して伝導帯に入り込むことで縮退し、束縛電子が伝導帯に入るため、伝導性が生じる。<sup>14)</sup>このような半導体を縮退半導体と呼ぶ。

また、n 型導電性としては Ga と Zn をドーピングすることにより、IGZO(Indium-Gallium-Zinc-Oxygen)として電界効果移動度 5.6 cm<sup>2</sup>/Vs が報告されている。<sup>(現</sup>在、IGZO より優れた特性を示すアモルファス n 型半導体材料が発見されておらず、In は主にフラットパネルディスプレイに用いられている。<sup>15)</sup>

### 1.3.3 Zn 系

ZnO はウルツ鉱構造で結晶化するが、大きなバルク単結晶化が可能な材料である。そのため、GaN の基板に用いることによる補完や、GaN の代替材料として期待されている。<sup>16)</sup>

ZnO のバンドギャップは、MgO と CdO との合金化によって変化させられることがわかっており、Mg の添加によってバンドギャップは増加し、Cd の添加によって減少する。しかし、ZnO の導電性の制御は大きな課題となっており、長い間、ZnO は他元素によるドーピングを行わない場合、焼結のような熱処理の後ではストキオメトリック組成ではなくなり、熱処理中に酸化亜鉛が部分的に解離することでできた過剰な亜鉛原子が格子間に入り込み、それがドナーとして作用する典型的なドナー型半導体材料として考えられてきた。<sup>17)</sup>しかし、このような点欠陥は深いドナー準位であるため、n 型導電性の要因にはならないことがわかっている。現在、n 型導電性の要因は Zn の結晶成長、または加工環境により水素等の浅いドナーとなる不純物の混入が大きいとされている。<sup>18)</sup>

また、ZnO の p 型化は難しいとされている。その理由としては、まず ZnO 自体が n 型導電性の傾向を示すこと、次に前述した欠陥が p 型ドーピングにおいては補償中心として作用すること、そして最後に浅いアクセプター材料の候補が非常に少ないことの 3 つである。<sup>19)</sup>

Zn 酸化物は MgZnO/ZnO シングルヘテロ構造による発光ダイオードや、ウルツ鉱構造がイオン結合と共有結合の混合であるため、圧電素子として採用されている。<sup>20)</sup>

## 1.4 成膜プロセス

薄膜の代表的な成膜プロセスとして、真空プロセスと溶液プロセスの2種が挙げられる。それぞれ、真空プロセスは乾式法(ドライプロセス)、溶液プロセスは湿式法(ウェットプロセス)と呼ばれ以下にそれぞれの主要な手法とその特徴を記す。

#### 1.4.1 真空プロセス

本研究で用いる真空プロセスによる薄膜の成膜方法は RF マグネトロンスパッタ法と電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法の3種類である。RF マグネトロンスパッタ法は半導体層の a-SnO<sub>x</sub> の成膜に、電子ビーム蒸着法はソース/ドレイン電極の Ni と Cr に、抵抗加熱蒸着法は絶縁膜上のゲート電極である Cu の成膜にそれぞれ用いる。

一般的に真空プロセスでは、チャンバー内を  $10^{-3}$  Pa 以下まで真空引きすることで残留ガスの平均自由行程を伸ばす。これにより気体分子同士の衝突はほとんどなくなり、チャンバー内壁との衝突を繰り返すようになる。また、真空引きにより背圧が低くなり気体分子の総数も減少することで、入射頻度も低下する。<sup>21)</sup>

##### 1.4.1.1 マグネトロンスパッタリング法

図 1-5 にマグネトロンスパッタ法の概略図を示す。

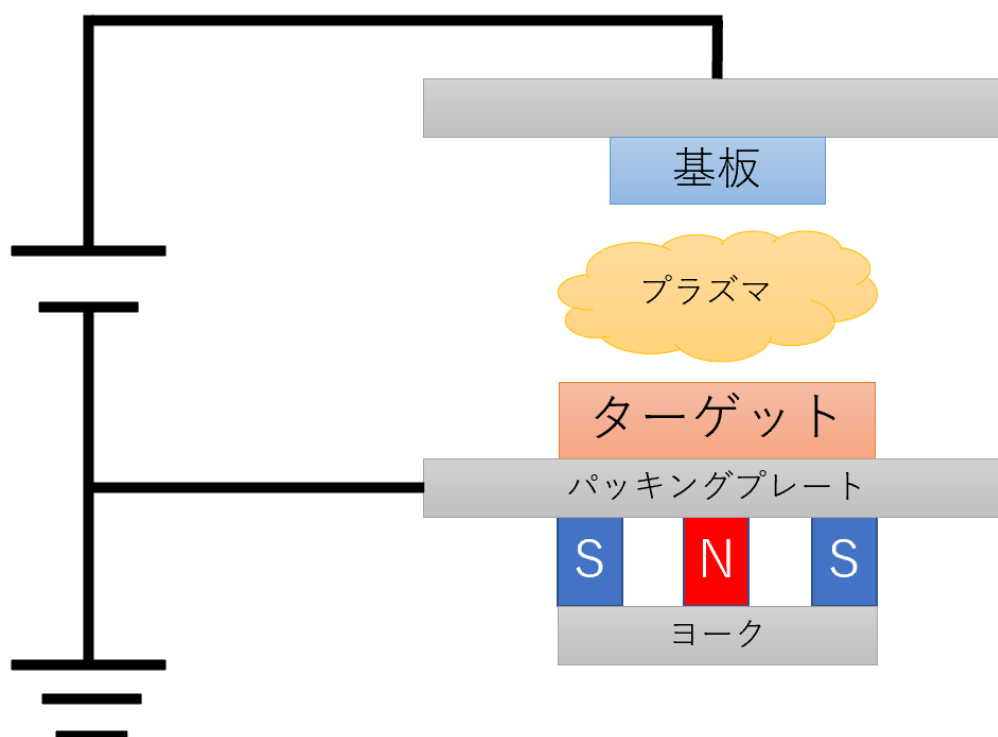


図 1-5 マグネトロンスパッタ概略

真空引きを行ったチャンバー内に Ar ガスを任意の流量で入れ、ターゲットと成膜先の基板間に電界をかける。ターゲット背面の磁石によるプラズマ閉じ込め効果により、1Pa 以下の圧力において数百から 1kV 程の印加電圧で、20 から 200mA/cm<sup>2</sup> 程の高い電流密度の放電が可能となる。また、放電の安定性が基板の位置などに影響されないという特徴も持つ。

しかし、プラズマ閉じ込め効果には欠点もあり、ターゲット表面に背面の磁石による電界に沿ったエロージョンと呼ばれる浸食形状が形成される。これによりターゲットの使用効率が低下し、エロージョンに対向する部分とその周辺において薄膜の物性が異なってくる場合がある。

ターゲットと基板間に高周波(RF)電力を印加することによって、直流電力では放電を維持することができない絶縁物ターゲットにおいても放電が維持することが可能となる。

印加された電力の放電により Ar プラズマを発生させ、Ar イオンはターゲットと基板間にかけて電界によりターゲット表面に衝突し、ターゲットの粒子が基板へとスパッタされる。

また、ターゲットに金属材料を用い、チャンバー内に Ar ガスと共に O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等の反応性ガスを入れ混合ガスとすることで、それぞれ金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物を堆積することが可能な反応性スパッタリング法となる。反応性スパッタリング法はスパッタリング粒子のエネルギーが高いために、基板に熱を加えることなく金属粒子と反応性ガスの化合が生じる。しかし、反応性ガスを用いることにより金属ターゲット表面にも化合物層が形成されるため、特に酸化物は顕著にスパッタリング率が低下し、薄膜堆積速度が遅くなる。<sup>21)</sup>

また、ターゲットと基板間の距離によっては、スパッタリング中のプラズマはターゲット材料だけではなく、基板側にも曝露されるため、僅かなプラズマによる誘起欠陥等が生じる。

#### 1.4.1.2 熱蒸着法

真空蒸着法の内、電子ビーム蒸着法と抵抗加熱蒸着法について示す。

まず、電子ビーム蒸着法の概略図を図 1-6 に示す。電子ビーム蒸着法はタングステン等のフィラメントを抵抗加熱することにより発生する熱電子を、高電圧により加速して蒸着材料に照射し、運動エネルギーが熱へと変換され加熱蒸着が可能となる方法である。<sup>21)</sup>蒸着材料は水冷したるつぼに入れる。

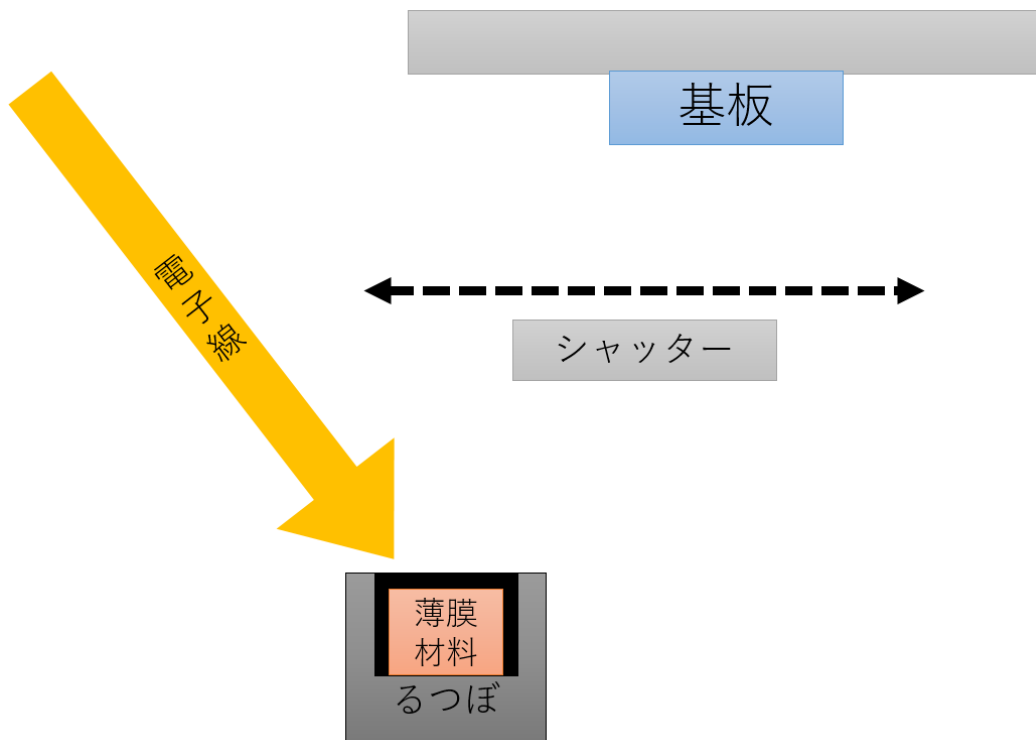


図 1-6 電子ビーム蒸着の概略

電子ビームによる蒸着ではほとんどの薄膜材料を蒸発させることが可能である。

次に抵抗加熱蒸着法の概略図を図 1-7 に示す。抵抗加熱蒸着は、蒸着する物質を高融点金属や発熱体材料上に置き、その両端に電圧を加えていき、電流を流すことでそのジュール熱によって蒸発させる物質を加熱する方法である。<sup>21)</sup>

高真空中であるため発熱体は酸化されないが、薄膜材料と発熱体の組み合わせによっては、加熱することにより合金となり、その部分の融点が下がることで溶断してしまうことがある。

抵抗加熱で蒸発させられる材料は比較的低い温度で蒸発圧が高くなるものに限定されており、金属では Au, Ag, Cu, Al 等、化合物では MgF<sub>2</sub> や SiO<sub>2</sub> 等と更に限られる。

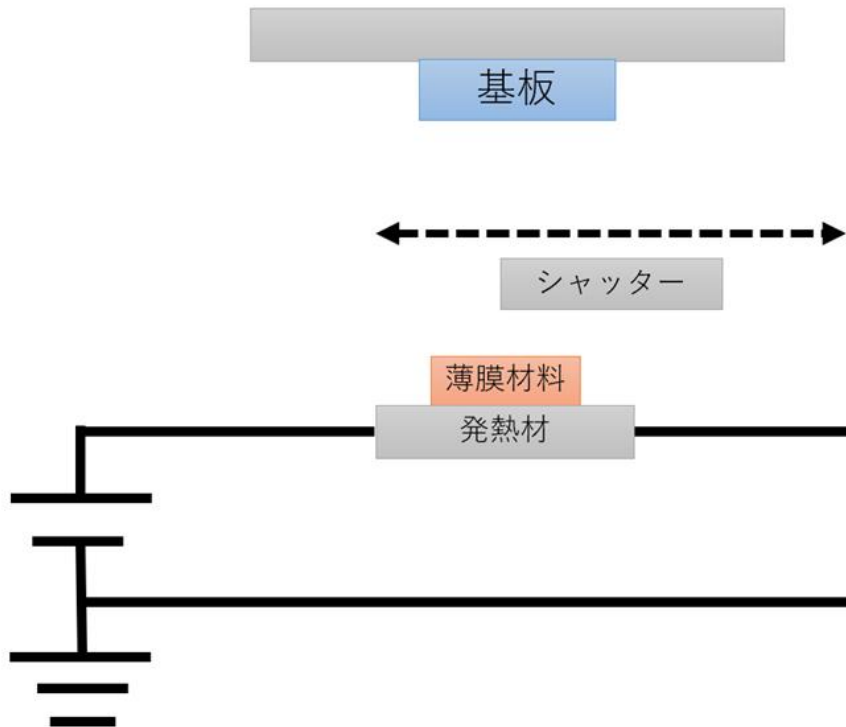


図 1-7 抵抗加熱蒸着の概略

真空蒸着による薄膜は、蒸発材料から飛散する蒸発粒子のエネルギーは蒸発源から得る熱エネルギーだけであり、およそ 0.1~1 eV 程度である。これは真空を用いた薄膜作成技術の中で最も小さく、基板に与えるダメージが小さいことを示す。しかし、これは蒸発粒子が基板に到達した位置から動けないということでもあるため、基板に蒸着した薄膜は膜密度、膜強度が不足しやすい傾向があり、多孔質になりやすい。この現象の対策として、蒸着粒子の基板への入射頻度をチャンバー内の残留気体の入射頻度よりも十分に大きくする必要がある。<sup>21)</sup>

#### 1.4.2 溶液プロセス

『溶液プロセス(Solution process)』は『液相プロセス(Liquid-phase process)』とも呼ばれ、目的の化合物、またはその前駆体を含む液体を基板上にコーティングし、成膜を行う。温度変化による溶解・析出といった物理的な変化だけでなく、化学反応を伴う場合は『液相反応法』とも呼ばれる。

薄膜の成膜において溶液プロセスを用いることの利点として、前述した真空プロセスでは真空装置等の装置・施設にコストがかかってしまうのに対し、溶液プロセスでは必要な装置・施設コストが比較的安価であることが挙げられる。

また、基本的に化学合成において固体では 1000°C以上の高温が必要であるのに

対し、液体は数 100°C程度で実現することが可能である。必要とする 2 種以上の材料が溶解する溶媒であれば、イオン化により溶液中で均質な混合が実現できる。例えば材料 2 種の内、一方の材料 A が溶解し、もう一方の材料 B は溶解しないといった場合でも、溶媒を除去することにより溶解しない材料 B の表面を溶解していた材料 A でコーティングするといったことが可能である。

溶液プロセスに分類される液体から固体への成膜手法には、沈殿法や加水分解法、水熱合成法、ゾル-ゲル法があるが、本研究では分子プレカーサー法による成膜を用いる。ここでは、ゾル-ゲル法と分子プレカーサー法について述べる

#### 1.4.2.1 ゾル-ゲル法

現在、ゾル-ゲル法(sol-gel method)は高性能薄膜の成膜に広く用いられている手法である。溶液からゾル、そしてゲルへと状態を経て更に加熱することにより酸化物を形成する。

ゾルはコロイド溶液とも呼ばれ、液体を分散媒として固体の粒子(コロイド粒子)が分散した溶液のことである。分散媒が水であればヒドロゾル(Hydrosol)、有機溶媒であればオルガノゾル(Organosol)と呼ばれる。

ゲルはゾルがゼリー状に固化したもので、もしくはコロイド粒子が流動性を失った状態のことである。多量の液体成分や空隙を含むことが多いものの、系全体に支持構造を持っているため、その形状を保つことができている状態である。ゼリーはゲルの通称及び製品名であるが、水分を多量に含み一様な分散状態を取るゲルをゼリー(Jelly)、水分が少ないために空隙が発生し、網目構造となるゲルをキセロゲル(Xerogel)とも呼ぶ。

ゾルからゲルへの状態遷移は、濃縮または重合反応によって行われ、代表的なアルコキシド溶液による  $\text{SiO}_2$  の合成では、アルコキシド溶液に水を加えることによって加水分解と共に重縮合反応が起こりゾル化し、溶媒が揮発する温度で乾燥させることによりゲル化する。更に、ゲル状態から高温での焼成を行うことにより残留した溶媒を除去することで固形化し、多孔質  $\text{SiO}_2$  が得られる。このとき、物理吸着水は 200°C程で除去することができ、500°C程までに有機基が取り除かれ、1000°C程までにヒドロキシ基が反応、緻密化が行われる。<sup>22)</sup>

また、ゾル-ゲル法は薄膜の形成だけでなく、液体中のイオンレベルでの分散を利用し、粉末の精製にも用いられる。熱処理を行う際に真空や酸素などの雰囲気にすることで構造の制御が可能となる。

#### 1.4.2.2 分子プレカーサー法

上記ゾル-ゲル法では、成膜過程において化学反応処理が行われ、その不

安定な錯体の反応速度の調整のために分散剤の添加が必要とされている。

それに対し、分子プレカーサー法では、溶液中に目的の物質を含んだ金属錯体を単分散分子量で溶解させるため、加水分解などの溶液反応が起こりにくく、その安定性により長期保存が可能な溶液となる。<sup>23)</sup>

また、ゾル-ゲル法では基板に塗布したばかりのゾルの状態であっても化学反応が進行しているため、塗り直しは不可能である。しかし、分子プレカーサー液では溶媒にも依存するが熱処理前であれば基板への化学的な影響は少なく、水やアルコール等で洗い流すことで基板の再利用が可能である。

分子プレカーサー法は溶液中の金属錯体の設計を基盤とし、目的材料にエチレンジアミン四酢酸やニトリロ三酢酸などの汎用的配位子を用いた安定な錯体と、適切なアルキルアミンとの酸塩基反応によって多種類の溶媒に溶解する組成物が得られる。更に、アルキル基によってプレカーサー膜成分のアモルファス化がされ、均一な膜の生成がされる。<sup>24)</sup>

## 1.5 TFTにおける絶縁膜

TFTにおいて絶縁膜は、主にゲート電極からの電流が半導体層へと直接流れることを防ぎ、電界のみを半導体層へ与える役割を持つ。また、その材質から動作環境への適性や微細化への適性、半導体/絶縁体界面による作用が異なる。

### 1.5.1 絶縁膜の種類

TFTに用いられる絶縁膜も、半導体層に用いられる材料と同様に無機と有機の2種類に大別できる。

従来から、半導体デバイスのゲート絶縁膜や層間絶縁に使用されてきた絶縁材料は、 $\text{SiO}_2$ や $\text{SiN}_x$ といったほとんどが無機材料である。対して、有機材料はポリエチレンやエポキシ樹脂等が主に電力用途に絶縁体として用いられてきた。半導体デバイスにおける有機絶縁膜は、薄膜化が容易であることが重視され、PMMAやPVA、CYTOPといった材料が注目されている。

以下にそれぞれの代表的な材料の特徴について述べる。

#### 1.5.1.1 無機絶縁膜

##### 1.5.1.1.1 $\text{SiO}_2$

絶縁体として扱われている無機材料の中でも $\text{SiO}_2$ は代表的な材料である。自然界にも石英として存在するが、半導体の歴史において、古くからSi結晶表面の熱酸化により容易に形成できるため、半導体

の技術発展に大きく貢献してきた材料である。しかし、熱酸化による形成では堆積膨張により Si/SiO<sub>2</sub> 界面においてダングリングボンドが発生してしまう。しかし、水素アニールを施すことによってこれを終端させ、優れた界面電気特性とすることができる。<sup>25)</sup>

近年では、素子の微細化および集積化に伴い要求されるゲート容量に対して比誘電率が低いため、更なる高誘電率材料が求められている。<sup>26)</sup>

また、Si 結晶の熱酸化による SiO<sub>2</sub> では表面に僅かな水酸基が結合しており、シラノール基(SiOH 基)となる。シラノール基は電子トラップとして作用するため、半導体デバイスにおいては半導体層の性能の劣化、閾値電圧の負の方向へのシフトを引き起こす。<sup>27)</sup> これは絶縁膜による n-doping 効果であるといえる。

#### 1.5.1.1.2 SiN<sub>x</sub>

上記 SiO<sub>2</sub> とは異なり、SiN<sub>x</sub> は自然界には存在しない人工物質である。熱膨張率が低いことから高温での耐衝撃性・摩耗性に優れており、比誘電率においても SiO<sub>2</sub> よりも高いため、現在の集積回路におけるゲート絶縁膜としても期待されている。また、酸化物ではないためにパッシベーション膜や選択酸化用マスク等に用いることで、酸化や不純物拡散を防ぐことができる非酸化物系の代表的な材料である。<sup>28)</sup>

SiN<sub>x</sub> 膜の形成法には高温 CVD 法、プラズマ CVD 法、スパッタリング法、イオン注入、直接窒化、イオンプレーティング等の様々な方法がある。その中でも、高温 CVD 法は従来から試みられてきたが高温環境下で行われるためにパッシベーション対象の材料を選び、プラズマ CVD 法を用いても Si/SiN<sub>x</sub> 界面でのバルクトラップが高密度化してしまうため、半導体デバイスにとって良質な膜が得られにくい。そこで、ヘリウム等の軽キャリアガスの超音速噴流を利用した JVD(Jet Vapor Deposition)等の新たな成膜プロセスが試みられている。<sup>29)</sup>

#### 1.5.1.1.3 HfO<sub>x</sub>

HfO<sub>x</sub> は現在、SiO<sub>2</sub> と比べて高い誘電率を示す High-k 材料の一種として注目されている材料の 1 つである。<sup>30)</sup>

遷移金属の酸化物の中で、電子軌道の内、HfO<sub>x</sub> のように d 軌道の電子がないものは絶縁体の 1 種として扱われる。これは、酸素の p



軌道の価電子帯と d 軌道の伝導帯間で数 eV のエネルギーギャップを有しているためである。<sup>25)</sup>

ゲート絶縁膜に High-k 材料を用いることが試みられている理由については後述する。

#### 1.5.1.2 有機絶縁膜

有機材料の骨格を形成する C は Si と同じ IV 族元素だが、四配位、三配位、二配位の形態を取ることが可能である。Si は四配位しか取りえないのに比べ、C の結合は自由度が高く、これにより有機高分子材料の可塑性が生じている。<sup>31)</sup>

##### 1.5.1.2.1 PMMA

PMMA は一般的にはアクリルと呼ばれる合成樹脂の一種であり、光線透過性はガラスよりも優れた 94% を示す熱可塑性プラスチックである。透過性だけでなくガラスより耐衝撃性・加工性にも優れているため、代替材料として窓や光学レンズ、家電製品にも使用されている。しかし、プラスチックの中では曲げに弱く割れやすい部類であり、汎用樹脂であるために 70~100 °C 程度で変形するほど耐熱温度も低い。<sup>32)</sup>

製造方法としては 2 種類あり、濃硫酸、青酸とアセトンを混合させたアセトシアンヒドリン、メタノールを合わせることでメタクリル酸メチル(MMA)を製造する方法と、イソプチレンを直接酸化法によりメタクロレインに、更に酸化させメタクリル酸にし、メタクリル酸メチル(MMA)を製造する方法があります。メタクリル酸メチル(MMA)は重合をさせることで、アクリル(PMMA)となる。<sup>32)</sup>

##### 1.5.1.2.2 PVA

PVA とはポリビニルアルコール(Poly-Vinyl Alcohol)の略で、ポバールとも呼ばれる合成高分子材料の一種でありながら、親水性が非常に高く、水への可溶性という特異な性質を持つ材料である。そのため、合成繊維ビニロンやポバールフィルムの原料、繊維加工剤、紙加工剤、接着剤、無機物のバインダー、塩化ビニル樹脂の重合安定剤など、広い範囲で利用されている。<sup>33)</sup>

PVA は酢酸ビニルの重合工程、ポリ酢酸ビニルの鹼化工程から作製される。酢酸ビニルの重合方法は塊状重合、パール重合、溶液重合等の方法があるが、工業的にはメタノールによる連続重合法が採用

されており、生成の際の反応熱は溶液の蒸発潜熱により除去される。重合工程により得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を、アルカリ触媒とともに鹼化機によって目的の割合まで鹼化(酢酸基を水酸基に置換)する。PVA 中の酢酸基と水酸基の和に対する水酸基の割合を鹼化度で表し、この鹼化度によって溶解度や水溶液の表面張力が異なる。また、重合工程での重合割合によっても PVA フィルムの機械的性質が異なる。<sup>34)</sup>

重合度・鹼化度が高い程に PVA フィルムの機械的性質は向上し、強靱なフィルムとなる。鹼化度によって溶液中の量に変化する酢酸基は疎水基、水酸基は親水基としての作用を持つため、鹼化度の高い完全鹼化 PVA であれば水素結合により強固な結晶構造となり、冷水に対して不要となる。対して、鹼化度の低い部分鹼化 PVA では、結晶構造が部分的に破壊されているために冷水にも可溶となる。<sup>34)</sup>

#### 1.5.1.2.3 CYTOP

CYTOP は旭硝子株式会社製のアモルファスフッ素樹脂である。PTFE や PMMA などの既存のフッ素樹脂とは異なる非晶質構造であり、可視光透過率が 95%以上という高い透明性を持つ。(また、非晶質故に柔軟性もあり、将来的にはフレキシブルデバイスへの活用が可能である。<sup>35)</sup>

溶液から比較的低温での成膜が可能であり、用途に合わせて A タイプ、M タイプ、S タイプの 3 種類が製造されている。それぞれポリマー両末端の官能基が異なり、使用する基板に合わせて結合するものを選択できる。A タイプはシランカップリング剤併用により金属・ガラス表面、専用プライマー併用によりプラスチック表面との結合が成される。M タイプは他結合補助剤を使用せずに金属・ガラス表面で結合し、S タイプは非接着性であるが高い UV 耐性を持つ。

また、スピンのコーティング法とディップコーティング法、それぞれに用いる専用フッ素溶媒は蒸発温度が異なる。このため、CYTOP 塗布後の成膜に必要なベイク温度も異なる。<sup>35)</sup>

成膜した CYTOP 膜中には、その組成から多量の C-F 結合が存在している。それぞれの電気陰性度は C が 2.55 KJ/mol であるのに対し、F は 3.98 KJ/mol、その差は 1.43 KJ/mol 程度である。このことから C-F 結合は共有結合であり、F の方が電気陰性度が高いために結合の電荷は F に寄ることによって負に、C が正に電荷が偏ることになる。これを電気双極子と呼ぶ。

CYTOP 膜中の電気双極子による閾値電圧の正方向へのシフト、p-doping 効果が有機半導体材料<sup>6~8)</sup>や金属半導体材料<sup>9)</sup>で確認されている。

本研究では、CYTOP 上にゲート電極を製膜するため、表面が平滑かつ膜厚が均一となるスピンのコーティングによる塗布を採用したため、塗布後は溶媒蒸発温度の 180°C、30 分のベイク条件で統一した。

### 1.5.2 絶縁膜の誘電率による TFT 特性への影響

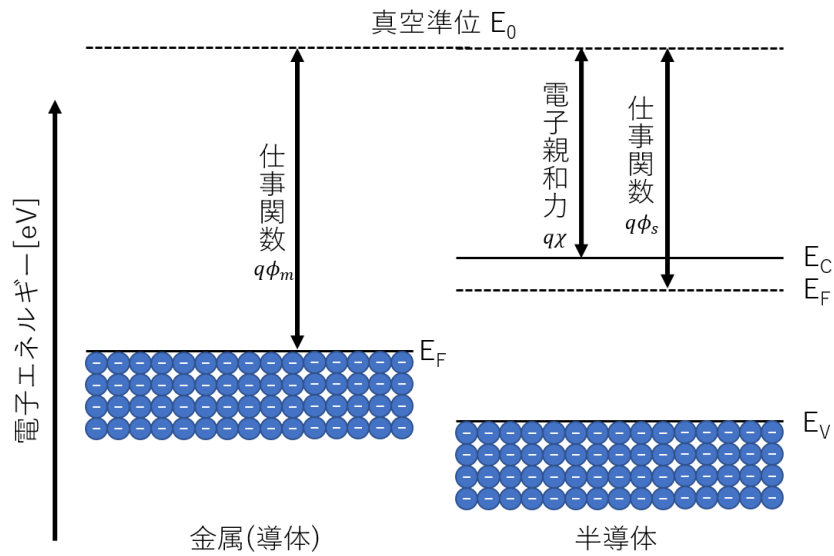
LSI の高性能化に伴うトランジスタの微細化・集積化において、ゲート絶縁膜においても 1nm 未満の更なる薄膜化が求められる。これほどの厚さでは電子のトンネル効果によって絶縁膜を電子が通り抜ける直接トンネル電流が発生してしまう。この問題の解決のために用いられているのが High-k 材料であり、直接トンネル電流を減少させることが可能となる。<sup>28)</sup>

しかし、High-k 材料をゲート絶縁膜として用いる際に最も大きな問題と考えられているのが、ゲート絶縁膜と Si との界面で生じる界面反応である。High-k 材料として期待されている物質の多くは金属酸化物であり、Si の表面に堆積・熱処理を行うと、金属酸化物/Si 界面での反応により、SiO<sub>2</sub> や金属酸化物のシリケート(珪酸塩、SiO<sub>2</sub> と金属の化合物)が形成される。シリケートは誘電率が低いため、絶縁膜全体の誘電率が低く抑えられなくなる。このため、金属酸化物 High-k 材料を用いる際の界面反応の発生メカニズムや、界面反応を抑制する表面処理技術の研究が行われている。<sup>30)</sup>

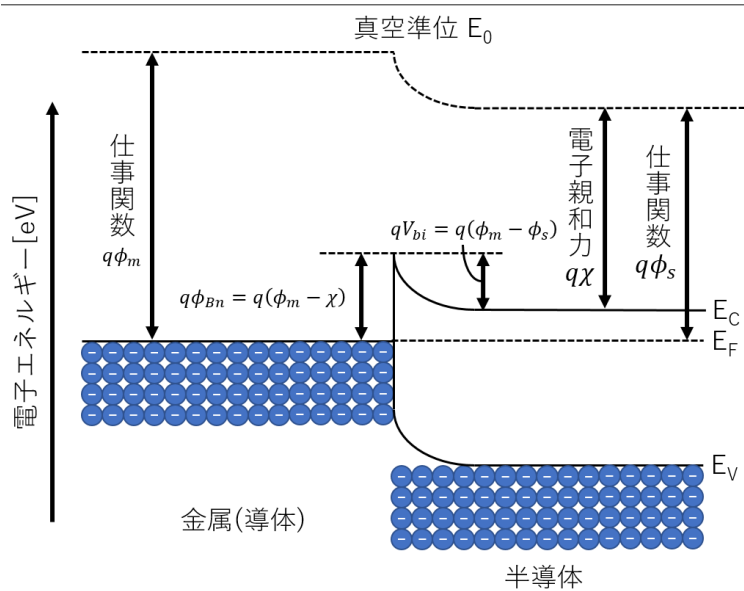
### 1.6 電極の選択性

半導体層に蒸着する S/D 電極材料は、電極から半導体層へのキャリア注入を考慮し、材料を選ぶ必要がある。金属(導体)と半導体の接触において、2つの物質間にはポテンシャル障壁が生じる。その際のバンド図を図 1-7 に示す。<sup>36)</sup>

図 1-7(a)に示すように、金属と半導体の仕事関数 $q\phi$ (フェルミ準位と真空準位のエネルギー差)は異なるため、接触させた際のポテンシャル障壁の高さ $q\phi_{Bn}$ は、金属の仕事関数 $q\phi_m$ と半導体の電子親和力 $q\chi$ の差となる。また、半導体から金属へのキャリアの注入の場合、障壁の高さ $qV_{Bi}$ は導体と半導体の仕事関数の差 $q(\phi_m - q\phi_s)$ の差となる。<sup>(1)</sup>



(a) 非熱平衡状態の金属と半導体のエネルギーバンド図



(b) 熱平衡状態の金属と半導体のエネルギーバンド図

図 1-7 金属と半導体の接触

このポテンシャル障壁による接触抵抗が無視できるほどに小さいものをオーミック接触と呼ぶ。半導体デバイスのキャリアの注入の観点から、電極材料の仕事関数は目的の半導体材料の電子親和力に近いものを選択する必要がある。<sup>36)</sup>

本研究では SnOx の電子親和力は SnO の 3.0 eV から SnO<sub>2</sub> の 4.8 eV の範囲である(ため、仕事関数が 5.04 ~ 5.35 eV 程である Ni を採用した。<sup>37)</sup>

## 1.7 研究背景

近年、電子デバイスの需要の向上により、高移動度かつフレキシブルにも対応可能な酸化物半導体が求められている。<sup>38)</sup> その中でも、 $\text{SnO}_x$ は現状、n型だけではなくp型半導体としても成膜可能な両極性材料であり<sup>39)</sup>、Inの代替材料として期待されているが、p型だけではなく依然としてn型半導体としてもInに比べ低移動度であるためにその向上が課題である。

また、酸化物は大気中のガスや水分の影響を受けやすく、ガスセンサー以外の活用には大気への曝露を防ぎ、吸着ガスや水分の低減効果があるパッシベーション膜が必要である。特に、水分は薄膜表面の酸素欠陥に水酸基(-OH基)として結合し、TFT特性の劣化を引き起こす<sup>40)</sup>。

現在、主にパッシベーション膜に採用されているのは $\text{SiN}_x$ である。 $\text{SiN}_x$ は熱膨張率が低いことから高温での耐衝撃性・摩耗性に優れており、比誘電率においても $\text{SiO}_2$ よりも高い。更に、非酸化物であることによりパッシベーション膜下の酸化や不純物拡散を防ぐことが可能である。しかし、その成膜方法には主にCVDが用いられており、高温環境下での成膜やアンモニアの使用によりパッシベーション対象への影響が大きい<sup>41)</sup>。そこで、酸化物半導体に対し特性変化を伴わないパッシベーション膜、およびその成膜方法の検討が必要である。また、パッシベーション膜の膜厚は、より吸着ガスや水分の低減を目的とするため、厚膜の成膜が求められる。しかし、スパッタリング法やCVD等のプロセスでは厚膜の成膜には相応の時間が要され、パッシベーション対象への影響が大きくなる欠点が挙げられる。一方で、溶液プロセスでは成膜する膜厚の調整が容易であり、尚且つ大面積化への適応も可能であることから、生産性の向上が期待できる。

本研究では、溶液から形成可能なパッシベーション膜として、有機材料であるCYTOPと無機材料である $\text{SiO}_2$ を検討した。CYTOPは旭硝子株式会社製のアモルファスフッ素樹脂であり、可視光透過率が95%以上という高い透明性を持つ。また、非晶質故に柔軟性もあり、将来的にはフレキシブルデバイスへの適応が可能な材料である。対して、 $\text{SiO}_2$ は分子プレカーサー法により溶液から形成を行うが、この手法による $\text{SiO}_2$ は未だ不明確な部分が多いため、その電気的特性を明らかにする必要がある。

## 1.8 本研究の目的

私たちは、n型 $\text{SnO}_x$ を半導体層として用いたバックゲート型TFTを作製し、半導体層上へ溶液から形成可能なパッシベーション膜として、有機材料であるCYTOPと無機材料である $\text{SiO}_2$ を成膜し、TFT特性の評価・比較を行った。また、分子プレカーサー法による $\text{SiO}_2$ は未だ不明確な部分が多いため、パッシベーション膜形成に先立ち、絶縁体を電極で挟むキャパシタンス構造により同様に溶液から形成可能なCYTOPと電気的特性の評価・比較も行った。

## 第2章 実験方法

### 2.1 実験使用装置

実験において使用した機器を表 2-1 に示す。

表 2-1 実験使用機器一覧

| 実験装置名                      | 製作会社                        | 型番           |
|----------------------------|-----------------------------|--------------|
| ダイジングソー                    | ディスコ(株)                     | DAD522       |
| 反応性 RF マグネトロン<br>スパッタリング装置 | アッベ化学(株)                    | L-332S-FH    |
| 接針式表面形状測定装置                | Bruker Corporation          | Dek-tak XT-E |
| 抵抗蒸着装置                     | アルバック機工(株)                  | VPC-410      |
| 電子ビーム蒸着装置                  | 日本電子(株)                     | JBS-Z0501EVC |
| スピコーター                     | ミカサ(株)                      | 1H-DX2       |
|                            |                             | 1H-D2        |
| ホットプレート                    | msa ファクトリー(株)               | PH121        |
| 電流電圧特性評価装置                 | 特注                          |              |
| 半導体パラメーター<br>アナライザ         | Keysight<br>Technologies(株) | B2902A       |
| LCR メータ                    | (株)エヌエフ回路設計ブロック             | ZM2376       |
| DC 電圧バイアスアダプタ              | (株)エヌエフ回路設計ブロック             | ZM2329       |
| 直流安定電圧源                    | エー・アンド・デイ                   | AD-8735D     |
| オージェ電子分光装置                 | 日本電子(株)                     | JAMP-9500F   |
| X線光電子分光装置                  | 日本電子(株)                     | JPS-9030     |

### 2.2 実験使用試料および試薬

実験において使用した試料および薬品を表 2-2 に示す。

表 2-2 実験使用試料・薬品一覧

| 薬品名            | 製造                | Cat No.      | Lot No.  |
|----------------|-------------------|--------------|----------|
| CYTOP          | 旭硝子(株)            | CTL-809M     | 170146   |
| CYTOP 溶媒       | 旭硝子(株)            | CT-Solv. 180 | 170361   |
| テトラエトキシシラン, 3N | 関東化学(株)           | 40863-08     | 201Y2196 |
| シュウ酸           | 富士フイルム<br>和光純薬(株) | 144-62-7     | JCP7728  |

### 2.3 前処理

まず、熱酸化 SiO<sub>2</sub> 200nm 付き Si ウェハから、15 mm 角の Si 基板の切り出しを行う。切り出し時の粉塵による Si 基板表面への影響を抑制するため、事前にダイシングレジストを Si ウェハ表面にスピナーを用いて 3000rpm, 60sec で塗布し、その後、ホットプレートにより 120 °C, 10 min のベイクを行った。



図 2-1 ダイシングソー

次に、切り出した Si 基板の表面のダイシングレジストを除去と洗浄を行う。アセトンに浸けて 10 分、IPA(Isopropyl alcohol)に浸けて 10 分の超音波洗浄を続けて行い、ダイシングレジストを除去した。その後、Si 基板表面に付着している IPA をドライエアーによって吹き飛ばし、UV 照射装置によって生じさせたオゾン(O<sub>3</sub>)に曝すことで、C 由来の塵の除去を行った。

## 2.4 絶縁膜の成膜と C-V 特性評価

C-V 測定の際に用いるキャパシタンス構造を図 2-2 に示す。

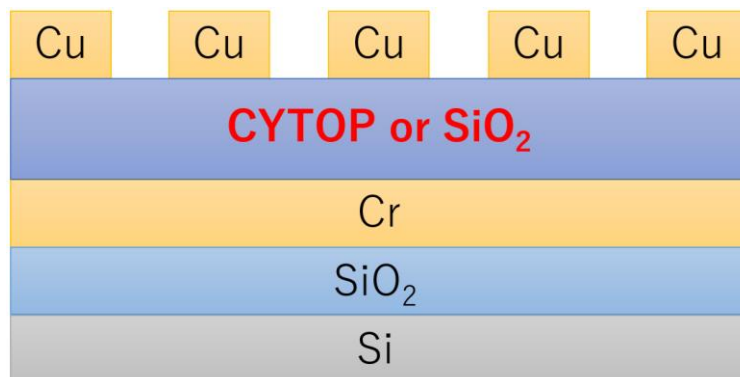


図 2-2 C-V 測定に用いるキャパシタンス構造

洗浄した SiO<sub>2</sub> 200nm 付き Si 基板上に、まず下部電極として耐熱温度の高い Cr を蒸着し、次に測定対象である CYTOP、または分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub> を溶液から成膜、最後に上部電極として Cu を蒸着した。

Cr は図 2-3 に示す電子ビーム蒸着装置により 50nm、Cu は図 2-4 に示す抵抗加熱蒸着装置(ULVAC KIKO inc., VPC-410)によって 50nm をそれぞれ成膜するが、溶液から形成する CYTOP、SiO<sub>2</sub> については後述する。



図 2-3 電子ビーム蒸着装置外観





図 2-4 抵抗加熱蒸着装置外観

#### 2.4.1 CYTOP の成膜条件

CYTOP は原液(CTL-809M)を溶媒(CT-Solv. 180)で薄めることによって溶液の粘度を調節でき、塗布後のスピンの回転速度と時間を調節することによっても膜厚の調整が可能である。

原液：溶媒 = 1：0.1 の濃度に調整し、スピンコート条件を以下のように設定した。

1. Slope : 5 sec
2. 3000 rpm : 30 sec

塗布後、大気雰囲気下でホットプレートにより 180 °C, 30 min のベイクを施し、絶縁膜を形成させた。

#### 2.4.2 SiO<sub>2</sub> の成膜

##### 2.4.2.1 分子プレカーサー溶液の作製

今回の SiO<sub>2</sub> を成膜目的材料とした分子プレカーサー溶液中の錯体は図 2-5 に示すものを設計した。

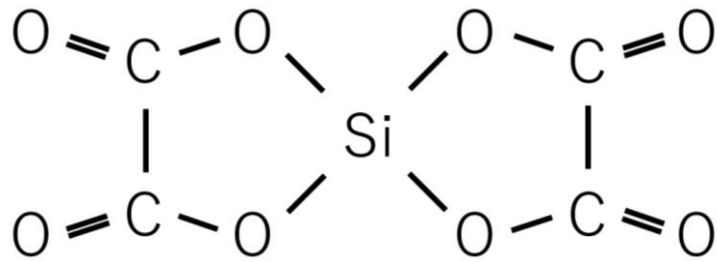


図 2-5 分子プレカーサー溶液中の錯体

Si とシュウ酸の分子量比が 1 : 2 となるように分子量を調節し、尚且つ、溶液中の Si が 1.0 mmol/g となるように溶液を作製した。作成手順を図 2-6 に示す。

|   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1 | シュウ酸： 1.713 g                       |
| 2 | エタノール： 5.000 g                      |
| 3 | TEOS： 1.511 g                       |
| 4 | 攪拌 … 300 rpm<br>還流 … 180 °C, 1 hour |

図 2-6 分子プレカーサー溶液の作成手順

還流後は攪拌させながら常温となるまで放冷し、その後、フィルターにより濾過を施した。

#### 2.4.2.2 SiO<sub>2</sub> の成膜条件

分子プレカーサー溶液のスピンコート条件は、以下のように設定した。

1. Slope : 5 sec
2. 2000 rpm, 30 sec

塗布後、まずコンベクションオーブンにより 70 °C, 10 min で溶媒であるエタノールを揮発させた後、大気雰囲気下でホットプレートにより焼成を行った。

溶液から成膜した SiO<sub>2</sub> 膜は、膜中に SiOH 基が混在する。その除去のためには熱処理温度が少なくとも 350~400 °C 程度必要とされる<sup>42)</sup>。また、

後述する TFT の作製においては、 $\text{SiO}_2$  膜を電極に使用する Ni の耐熱温度  $400\text{ }^\circ\text{C}$  以下で成膜する必要があるため、焼成温度は  $350\text{ }^\circ\text{C}$  とした。焼成時間については依存性を調査する必要があるため、加熱温度は  $350\text{ }^\circ\text{C}$  のまま、 $5\text{ h } 30\text{ m}$  と  $12\text{ h}$  で焼成した試料を作製した。

### 2.4.3 C-V 特性評価

作製したキャパシタンス構造の試料は、半導体パラメータアナライザを用いて I-V 測定により絶縁性を確認し、LCR メータと直流安定化電源を用いて C-V 測定を行った。C-V 測定時の外部電圧源による電圧印加回路を図 2-7 に、LCR メータの測定条件設定を表 2-3 に示す。周波数は依存性を調べるため、随時変更を行う。

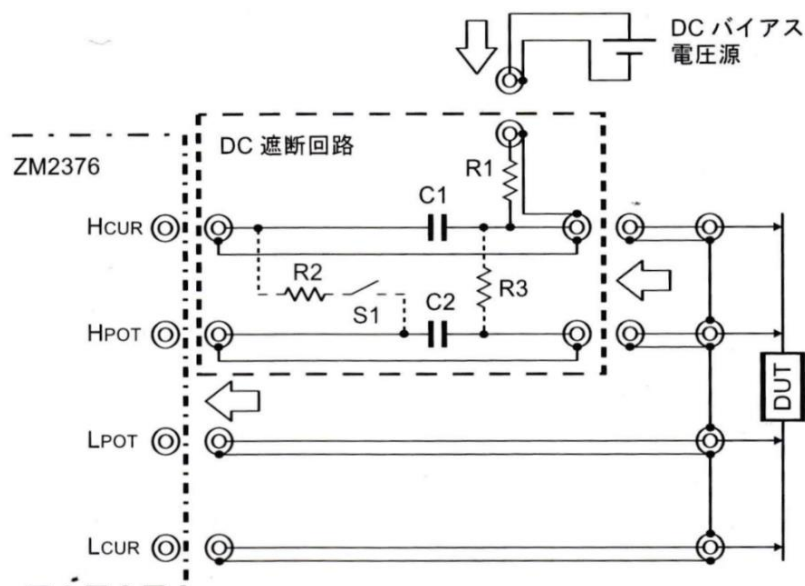


図 2-7 外部 DC 電圧印加回路

表 2-3 LCR メータの測定条件設定

|         |              |
|---------|--------------|
| 測定範囲    | 1 M $\Omega$ |
| 測定速度    | MED          |
| 測定回数    | 256          |
| トリガーモード | Man          |
| ケーブルの長さ | 4 m          |
| バイアス電圧  | 0.000        |
| 測定信号レベル | 1.00         |

## 2.5 CYTOP の SnO<sub>x</sub> への浸透性評価

洗浄した熱酸化 SiO<sub>2</sub>200nm 付き Si 基板上に、後述する三元スパッタ装置により SnO<sub>x</sub> を酸素分圧 50 %，プロセス圧 0.60 Pa，RF 出力 100 W で 200 nm 程成膜し，更にその上に CYTOP を 100 nm 成膜した。

作製した試料をオージェ電子分光装置により，2 nm のエッチングと成分分析を繰り返す Depth profile を行った。

オージェ電子分光装置は，試料に電子線を照射することで引き起こされるオージェ遷移により，試料表面から放出されるオージェ電子を分光・検出する装置である。オージェ電子の運動エネルギーは電子軌道の準位差に相当するエネルギーを持って放出されるため，得られるオージェスペクトルは元素・化学状態に特有のピーク位置・形状となり，元素・化学状態の同定・定量を行うことが可能である。Li 以上の全元素測定可能であり，光電子分光装置と比較すると遷移金属の分析に優れる。検出下限は 0.1~1 atm% 程度であり，測定試料は導電性があまりないものであっても，中和電子銃の使用や高傾斜での分析によりチャージアップ現象をある程度緩和させた測定も行えることから，絶縁体である CYTOP の測定も可能である。

本実験では，CYTOP 中の F の検出を行うことで，SnO<sub>x</sub> 膜中への浸透性を評価した。

## 2.6 バックゲート型 TFT の作製

バックゲート型 TFT とは，基板の Si 自体をゲート電極，SiO<sub>2</sub> をゲート絶縁膜として用いる構造であり，図 1-3 の中では(b)の逆スタガ型が最も近い構造である。構造図を図 2-8 に示す。

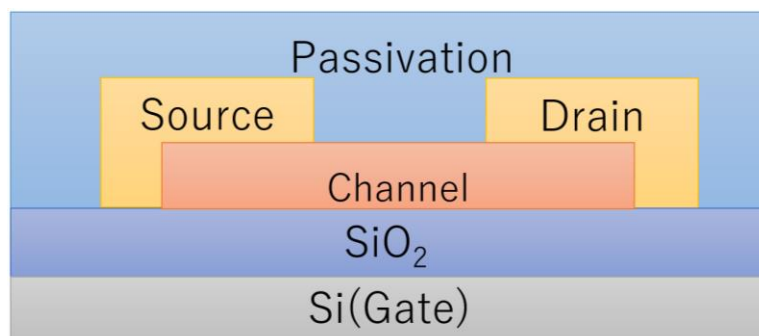


図 2-8 バックゲート型 TFT の構造

まず，C-V 測定時に用いたキャパシタンス構造と同様に，SiO<sub>2</sub>200nm 付き Si 基板を洗浄し，半導体層，S/D 電極，アニール，パッシベーション膜の順に成膜を行った。半導体層の SnO<sub>x</sub> の成膜，S/D 電極の Ni，Cr の蒸着については後述する。アニール条件は SnO<sub>x</sub> の I<sub>on/off</sub> 比が 200°C のアニールによって最も向上したという報告<sup>43)</sup>から，200 °C，

30min とした。

パッシベーション膜の成膜については塗布後，CYTOP は 180 °C, 30 min, SiO<sub>2</sub> は 350 °C, 30 min であるが，比較のため，溶液を塗布せずにパッシベーション膜成膜時の熱処理のみを加えた資料も作製した。

### 2.6.1 n 型 SnO<sub>x</sub> の成膜

n 型 SnO<sub>x</sub> 膜は図 2-9 に示す反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置 (CANON ANELVA, L-332S-FH) を用いて成膜した。条件調査の結果，最適化した成膜条件を表 2-4 に示す。また，膜厚の測定に用いる接針式表面形状測定装置 Dek-tak では，10 nm 以下の膜厚の測定に信頼性がないため，まず 20nm 以上の成膜を行い，成膜レートの確認を行うことでプロセス時間から算出している。



図 2-9 反応性 RF マグネトロンスパッタリング装置外観

表 2-4 三元スパッタ装置による n 型 SnO<sub>x</sub>成膜条件

|           |                             |
|-----------|-----------------------------|
| 真空到達度(背圧) | 5.00×10 <sup>-4</sup> Pa 以下 |
| ガス流量      | Ar : 5.0 SCCM               |
|           | O <sub>2</sub> : 5.00 SCCM  |
| プロセス圧     | 0.60 Pa                     |
| RF 出力 Pf  | 20 W                        |
| 目的膜厚      | 約 5 nm                      |

プロセス時間については現状、バイアス電圧 V<sub>dc</sub> に依存していると考えられ、ターゲット表面の酸化具合やチャンバー内、シャッター表面の導電率の影響を受けて変動するため、成膜レートの事前確認が必要である。

### 2.6.2 電極の蒸着

電極の材料は『1.6 電極の選択性』でも述べたように、電極材料の仕事関数と SnO<sub>x</sub> の電子親和力を考慮し、Ni を選択した。しかし、Ni は分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub> の成膜過程において、溶液中のシュウ酸と反応してしまうため、SiO<sub>2</sub> を成膜する試料では Ni 上を Cr によってカバーした。

材料の蒸着は電子ビーム蒸着装置を用い、後に CYTOP をパッシベーション膜として成膜する試料は Ni を 50 nm、後に SiO<sub>2</sub> を成膜する試料は Ni を 5 nm、Cr を 45 nm 成膜した。

## 2.7 TFT 特性評価

作製した TFT の特性評価は、電流電圧特性評価装置によって暗所でプローバーを接続し、半導体パラメーターアナライザーによって I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 測定によるスイッチング特性と、ゲート電圧を加えずに S/D 間の I-V 測定による導電性の評価を行う。

尚、測定はパッシベーション膜の成膜前後、及びパッシベーション膜成膜時の熱処理を加える前後で測定を行った。

I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 測定と I-V 測定の測定条件を以下に示す。

- ◆ I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 測定
  - ドレイン電圧 V<sub>D</sub> : 10 V
  - ゲート電圧 V<sub>G</sub> : -40 V → +40 V → -40 V
- ◆ V 測定
  - 印加電圧 V : 0 V → +40 V → 0 V → -40 V → 0 V

## 2.8 X線光電子分光法による絶縁膜の分析

### 2.8.1 CYTOP と SnO<sub>x</sub> 界面

洗浄した熱酸化 SiO<sub>2</sub> 200nm 付き Si 基板の上に、バックゲート型 TFT の作成時と同様の成膜条件で SnO<sub>x</sub> を 30 nm 成膜し、更にその上に CYTOP を原液：溶媒 = 1：10 の濃度に調整し、スピコート条件を以下のように設定した。

1. Slope : 5 sec
2. 4000 rpm : 30 sec

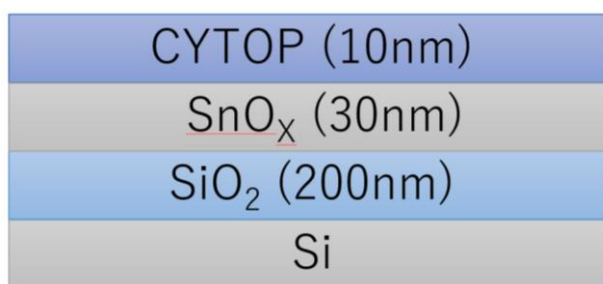
塗布後、ホットプレートにより大気下で 180 °C, 30 min のベイクを施し、CYTOP を 10 nm 成膜した。作製した試料の構造を図 2-10(a)に示す。

作製した試料は X 線光電子分光装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, 日本電子(株), JPS-9030)によりスペクトルデータを得て、JEOL 社の SpecSurf 2.0.1 を用いて解析を行った。使用した X 線源は MgKa である。得られたデータはバックグラウンドを差し引き、CYTOP の C1s ピーク(CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>O)位置のキャリブレーション、デコンボリューション解析を行った。また、カーブフィッティングにはガウス-ローレンツ複合関数を用いた。

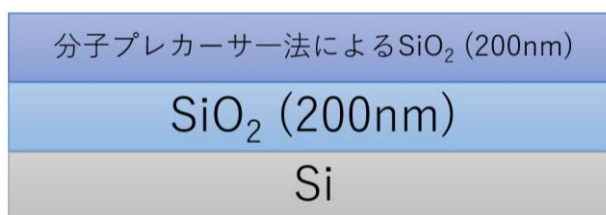
### 2.8.2 分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub>

洗浄した熱酸化 SiO<sub>2</sub> 200nm 付き Si 基板の上に、『2.4.2.2 SiO<sub>2</sub> の成膜条件』で述べたのと同様に焼成時間を 350 °C, 30 min として 200 nm 程成膜を行った。作製した試料の構造を図 2-10(b)に示す。

作製した試料は CYTOP と同様に、XPS による解析を行った。



(a)



(b)

図 2-10 XPS による分析を行った試料の構造

### 第3章 結果及び考察

#### 3.1 絶縁膜の作製条件と特性評価

##### 3.1.1 CYTOP の絶縁性及び C-V 特性評価

CTL-809M : CT-Solv. 180 = 1 : 0.1 で調節した溶液から成膜した CYTOP の膜厚は Dek-tak による測定から、310 nm 程であった。

絶縁確認のため、I-V 測定により得られたグラフを図 3-1 に示す。

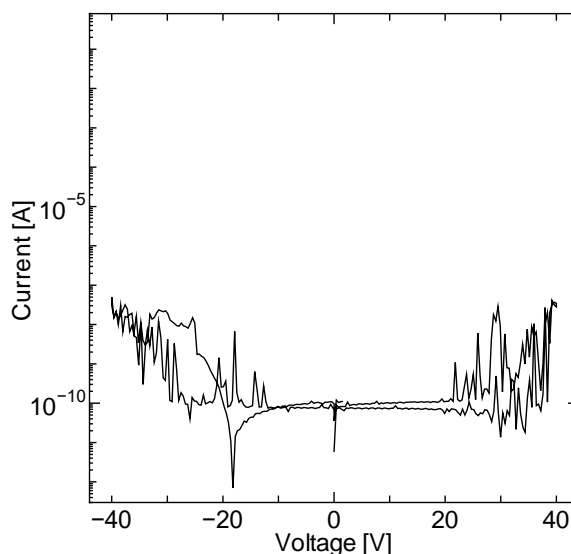


図 3-1 CYTOP の I-V 特性

この結果から、CYTOP を流れる電流は最大でも  $1 \times 10^{-7}$  A 未満、安定している電圧  $\pm 10$  V の範囲では  $10^{-10}$  A オーダーであることから、リーク電流は微小であり、絶縁性が確認された。

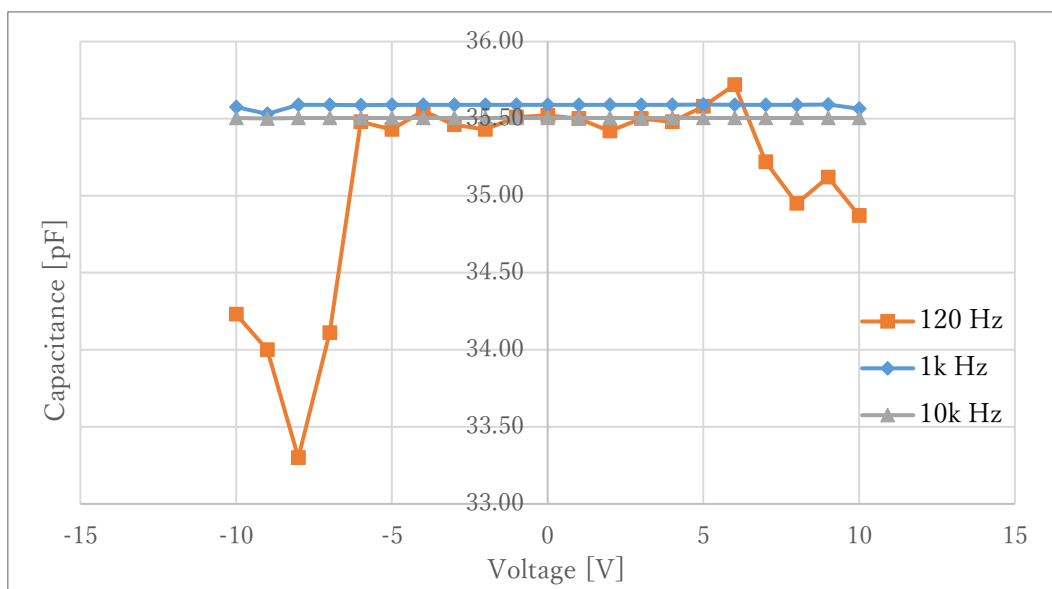
次に、C-V 測定では 11 V 以上では損失が大きく測定不可であったため、測定範囲を  $\pm 10$  V とし、手動で電圧を 1 V 毎変更して測定した。また、測定周波数は 120, 1 k, 10 k, 100 kHz を順に変更して行った。C-V 特性と C-V 測定時の損失係数 D のグラフを図 3-2 に示す。

周波数を 100 kHz に設定した測定は、測定値がエラーを示し不可能であった。これは、CYTOP 中の C-F 結合の電気双極子による影響であると考えられる。C-V 測定中の周波数により、双極子はその極性のために電界の切り替えに従って回転を行う。高周波ではその回転が電界の切り替えに追従できなくなったことで、CYTOP 膜中で双極子による分極が起きなくなり、静電容量が非常に小さな値を取ったと考えられる。<sup>44)</sup>

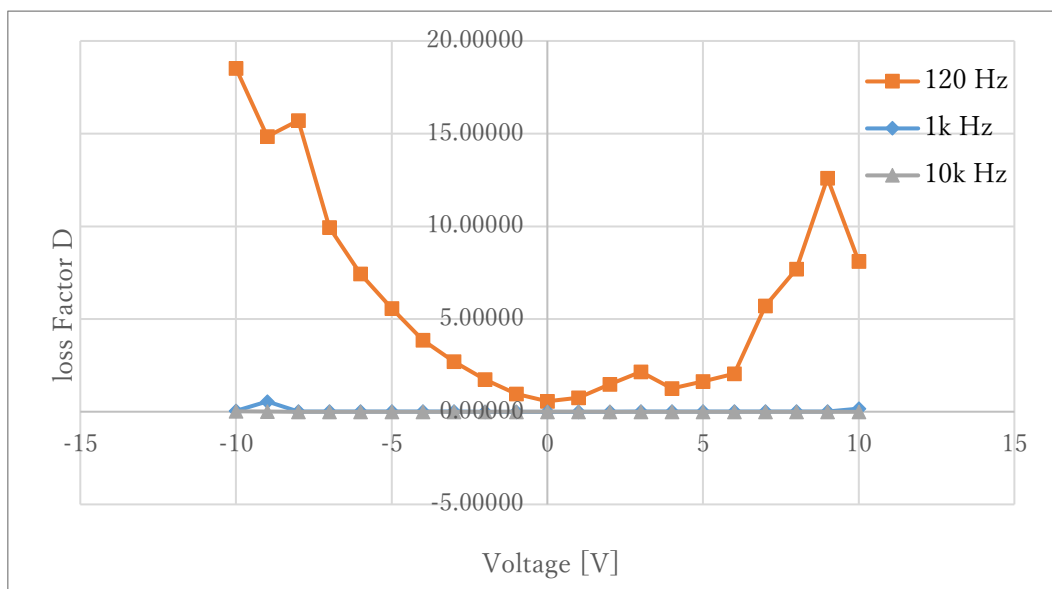
120Hz の測定では損失が大きく、静電容量値も電圧が高くなるにつれて不安定



となっているものの、1 kHz と 10 kHz ではあまり損失が大きくなり安定した値を取っている。これは C-V 測定を連続で行ったことにより、CYTOP 膜が熱を持った可能性が考えられる。C-V 測定における損失とは絶縁体の抵抗による熱損失であり、一般的に絶縁体の抵抗温度係数は負であるため、ジュール熱により抵抗成分が減少したためである。



(a) CYTOP の C-V 特性と測定周波数の依存性



(b) 損失係数 D-電圧 V の相関

図 3-2 CYTOP の C-V 特性

上記測定結果から、それぞれの測定周波数における比誘電率 $\epsilon_s$ を次式(1)より算出した。算出した値を表 3-1 に示す。尚、販売元である旭硝子の公称値は 2.0～2.1 であることから、実測値としては値が低い。

$$\epsilon_s = \frac{Cd}{\epsilon_0 S} \quad (1)$$

( $C$  : 静電容量実測値,  $d$  : CYTOP の膜厚,  $\epsilon_0$  : 真空誘電率,  
 $S$  : 上部電極 Cu の面積)

表 3-1 C-V 測定結果から算出した比誘電率

| 測定周波数[Hz] | 比誘電率 $\epsilon_r$ |
|-----------|-------------------|
| 120       | 1.576             |
| 1 k       | 1.586             |
| 10 k      | 1.583             |

CYTOP の膜厚をある程度厚くするため、今回は溶液の濃度を高くした。そのため、粘度が高くスピコートにより表面の平坦性が保持できなかった可能性がある。それにより、電極の平行性が失われたことで誤差が大きくなったと考えられる。

### 3.1.2 SiO<sub>2</sub> の絶縁性及び成膜温度の依存性

分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub> を 350 °C で 5 h 30 m と 12 h で焼成し、キャパシタンス構造を作成した。膜厚は 200 nm 程度であった。この試料の I-V 測定では、±40 V の範囲だけではなく、測定箇所を変え、±5 V でも測定を行った。それらの結果を図 3-3 に示す。また、±40 V の範囲での I-V 測定後の電極の様子を図 3-4 に示す。

図 3-3(a)において、5 h 30 m の焼成を行った SiO<sub>2</sub> 膜は 0 V から +3 V までは電流値が 10<sup>-9</sup> A オーダーであるものの、その後 4 V 程から 10<sup>-5</sup> A オーダーまで電流が急激に増加している。これは絶縁破壊が起きていることを示している。しかし、(b)の 12 h の焼成を行った SiO<sub>2</sub> 膜では、0 V から +5 V の正の電圧値ではこのような現象が見られないものの、連続して負の電圧印加後、-4 V 程で 10<sup>-10</sup> A オーダーから 10<sup>-8</sup> A オーダーまでの増加が確認された。これらの結果から、耐電圧性が焼成時間に依存していることが示された。

一方で、図 3-3(b), (d)のように±40 V の範囲で I-V 測定を行ったところ、グラフからは±5 V での I-V 測定と同様に、12 h の焼成を行った SiO<sub>2</sub> の方が僅かながら耐電圧性があることが確認できる。しかし、端子を当てている Cu 電極からは大量の気泡の発生が観察され、図 3-4 に示すような表面状態となった。

この気泡の発生要因として、 $\text{SiO}_2$  膜中に溶媒が残留していると仮定すると、ジュール熱による蒸発や電気分解により気体が発生し、 $\text{SiO}_2$  膜自体を破壊していると考えられる。しかし、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ , 12 h の焼成条件は溶媒の除去には十分な条件であるため、溶媒が残留しているとは考えにくい。

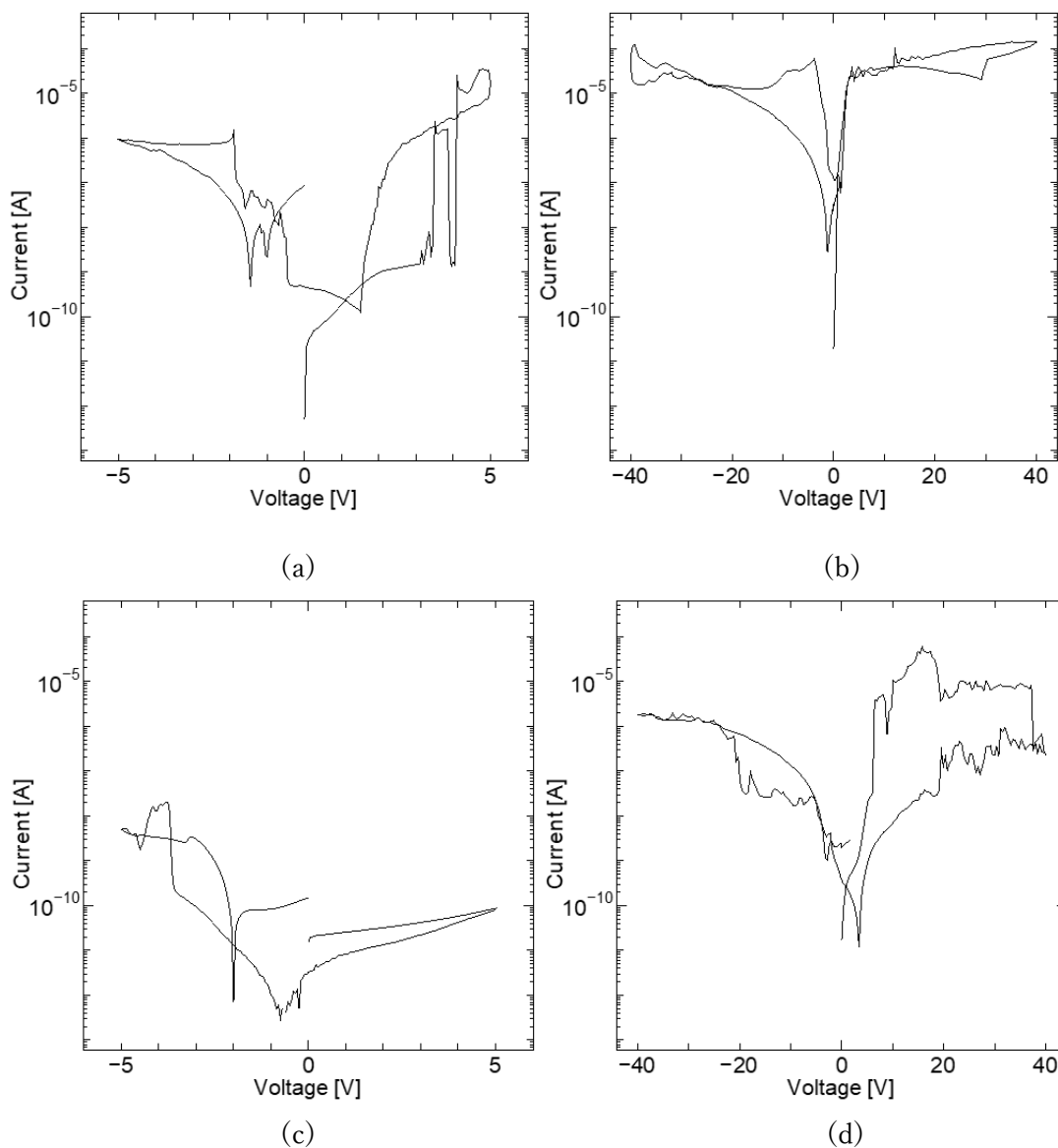


図 3-3 (a)5 h 30 m の焼成を行った  $\text{SiO}_2$  の  $\pm 5$  V の I-V 特性  
 (b)5 h 30 m の焼成を行った  $\text{SiO}_2$  の  $\pm 40$  V の I-V 特性  
 (c)12 h の焼成を行った  $\text{SiO}_2$  の  $\pm 5$  V の I-V 特性  
 (d)12 h の焼成を行った  $\text{SiO}_2$  の  $\pm 40$  V の I-V 特性



図 3-4 ±40 V の I-V 測定後の電極

そこで、プローバーを上部電極 Cu と下部電極 Cr に接続するのではなく、図 3-5 に示すようにどちらも上部電極 Cu の異なる 2 箇所接続し、±40 V の範囲で I-V 測定を行った。その結果、図 3-6 に示すように陰極からのみ図 3-4 と同様の現象が発生した。

電極から生じているものに極性があることから、溶媒のジュール熱による蒸発ではなく、膜中の物質が電圧の印加により陰極側へ移動していることがわかった。溶液から成膜した  $\text{SiO}_2$  は、膜中にシラノール基(-SiOH)が混在しやすいことから、この発生している気体が  $\text{H}_2$  であると仮定すると、電流によりシラノール基のシロキサン(Si-O-Si)への縮合反応が促進されるとともに、図 3-7 に示すように結合から離れた水素イオン  $\text{H}^+$ は、シラノール基を介してプロトン伝導を起こしていると考えられる。

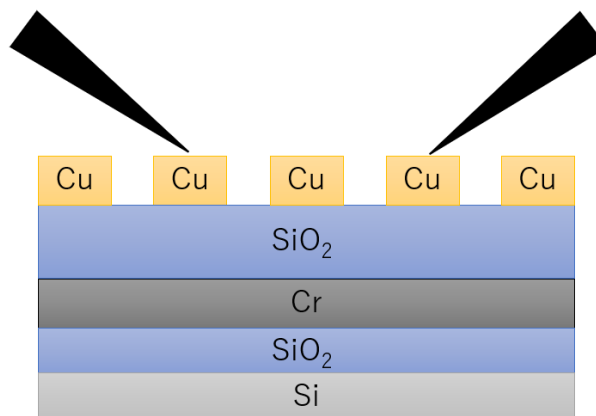


図 3-6 上部電極 Cu のみの接続

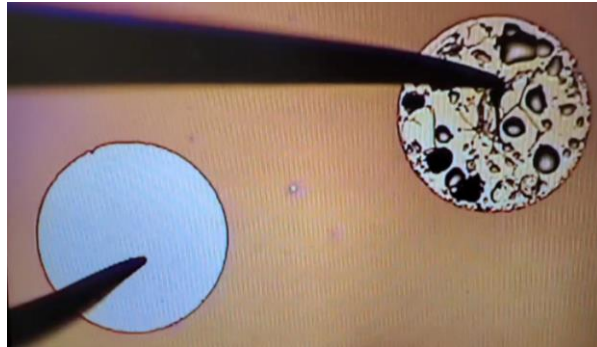


図 3-6 陰極からのみの気体の発生

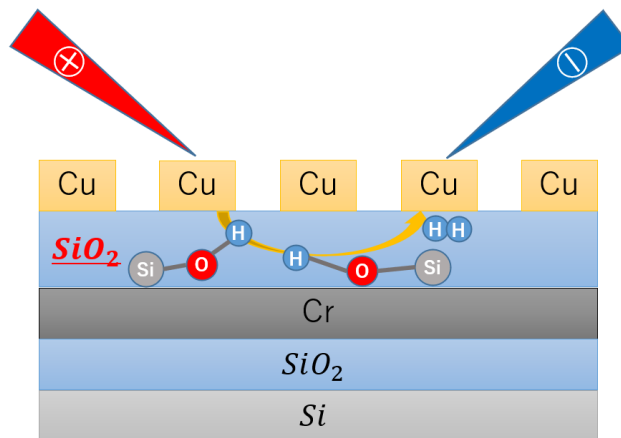


図 3-7 シラノール基を介したプロトン伝導

### 3.1.3 CYTOP と分子プレカーサー法による $\text{SiO}_2$ の比較

CYTOP は 300 nm 程度の薄膜であっても絶縁性が取れていることが確認でき、C-V 測定から測定周波数に依存性があり、C-F 結合が電気双極子としての作用を持つことが示唆された

分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  膜では膜中のシラノール基を介したプロトン伝導が発生してしまうため、発生した  $\text{H}_2$  によっても膜が破壊されてしまうこともあり現状では絶縁膜としての活用ができない。

多孔質シランの表面上での観察では、シラノール基は 900 °C の熱処理を施しても半数近くが残留することが報告されている。<sup>45)</sup>そのため、焼成条件の調整による除去は現実的ではない。溶液中の水分の徹底した除去や新たな錯体設計の試みが必要である。

### 3.2 CYTOP の SnO<sub>x</sub> への浸透性

オージェ電子分光装置による Depth profile では、図 3-8 に示すようなエッチングで行った。それにより得られた分析結果を図 3-9 に示す。

エッチングは Ar<sup>+</sup>イオンビームによるものであるため、本来その深さにはない物質がある程度残留してしまう。図 3-9 において、CYTOP/SnO<sub>x</sub> 界面から、およそ 10 nm の範囲において F の検出がされているが、SnO<sub>x</sub> 膜の Intensity が 100 nm 程は一定であることから、CYTOP の溶液からの成膜による浸透であれば、このような単純な減衰傾向ではなく、一定量の含有が連続すると推測される。よって、この SnO<sub>x</sub> 膜中から検出されている F は CYTOP エッチングによる残留物質であると考えられ、溶液状態の CYTOP の SnO<sub>x</sub> 膜中への浸透性は限りなくないと言える。

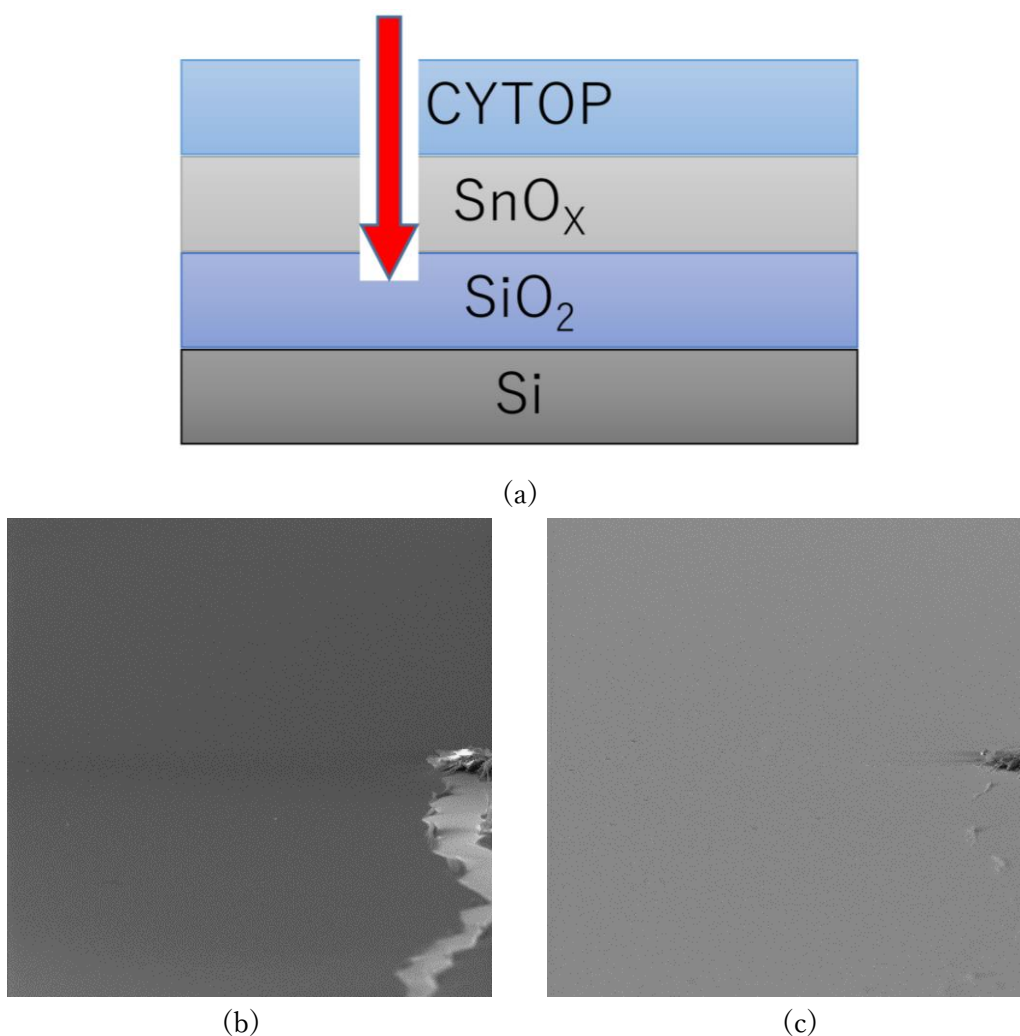


図 3-8 (a)エッチングの断面概要図  
(b)エッチング前の表面, (c)エッチング後の表面

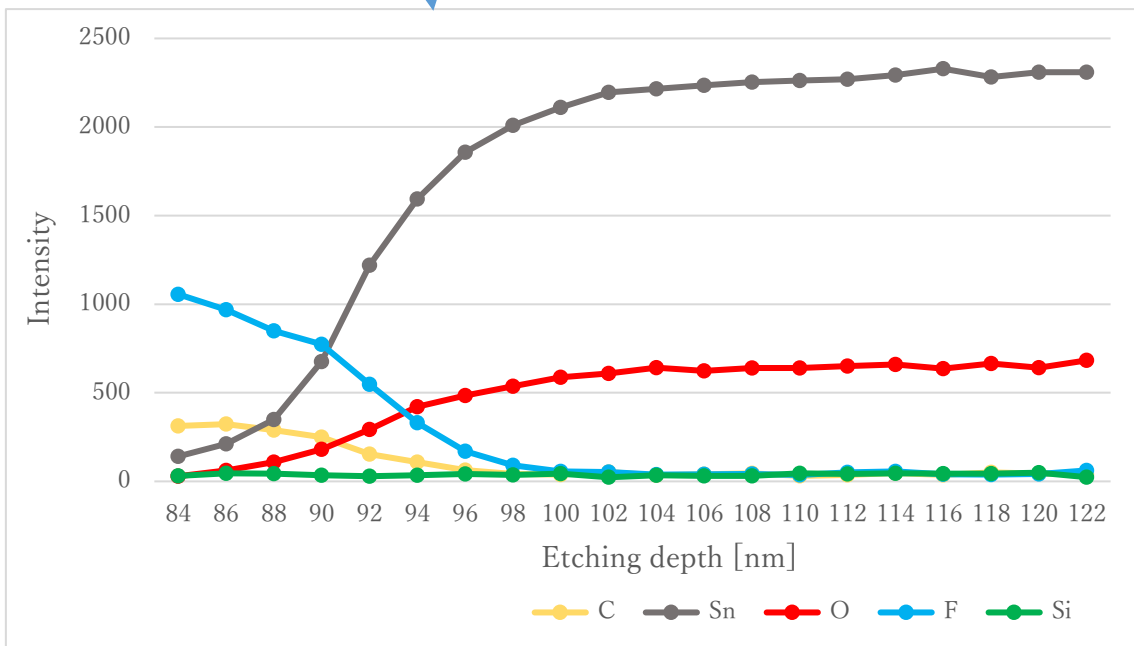
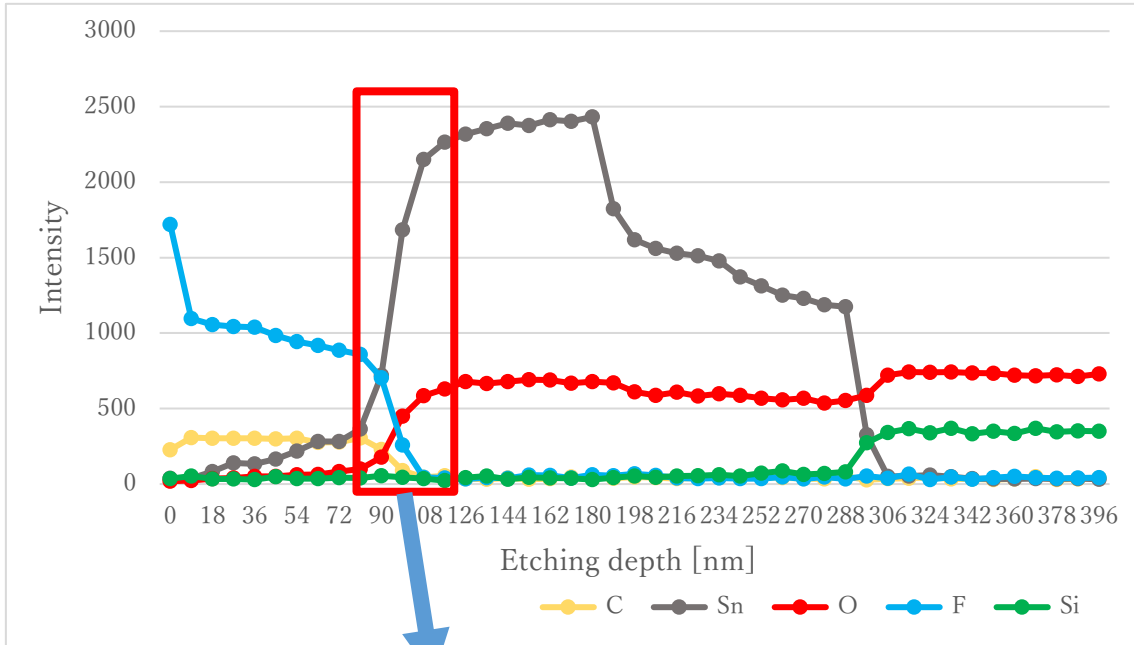


図 3-9 オージェ電子分光装置による Depth profile

### 3.3 バックゲート型 TFT の作製

現在の安定した n 型 SnO<sub>x</sub> の成膜条件は表 2-4 に示した通りであるが、膜厚による I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 特性の変化と電極の選択について記しておく。

#### 3.3.1 n 型 SnO<sub>x</sub> の膜厚の依存性

図 3-10 に SnO<sub>x</sub> の成膜時間(膜厚)と I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 特性の関係性を示す。SnO<sub>x</sub> の膜厚を薄くするほど、電流オン/オフ比 I<sub>on/off</sub> が大きくなり、ヒステリシスが減少していることがわかる。今回作製した TFT はチャンネル長：350 μm、チャンネル幅：1 mm であり、主にヒステリシスの要因となっているのは、チャンネル/電極間のアクセス抵抗であると推測される。また、膜厚が厚い場合、膜中の酸素空孔量が増え、酸素空孔による電子トラップ作用によりヒステリシスの増加と電子移動度の低下、電流オン/オフ比の低下を引き起こしていると考えられる。

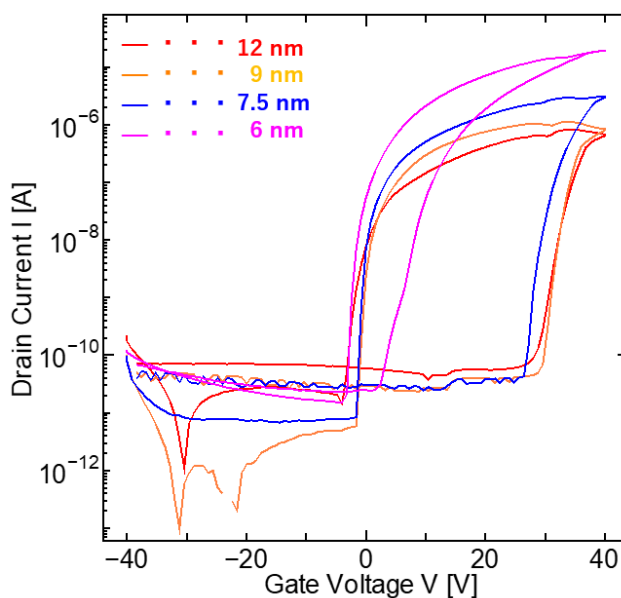


図 3-10 成膜時間(膜厚)依存性

#### 3.3.2 電極の選択

SnO<sub>x</sub> へのキャリア注入が可能な金属として、Ni の他に Al と Ag が上げられる。それぞれを蒸着した際の I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 特性の比較を図 3-11 に示す。安定性の比較のため、測定可能であった数箇所での測定結果をまとめてグラフ中に示しておく。



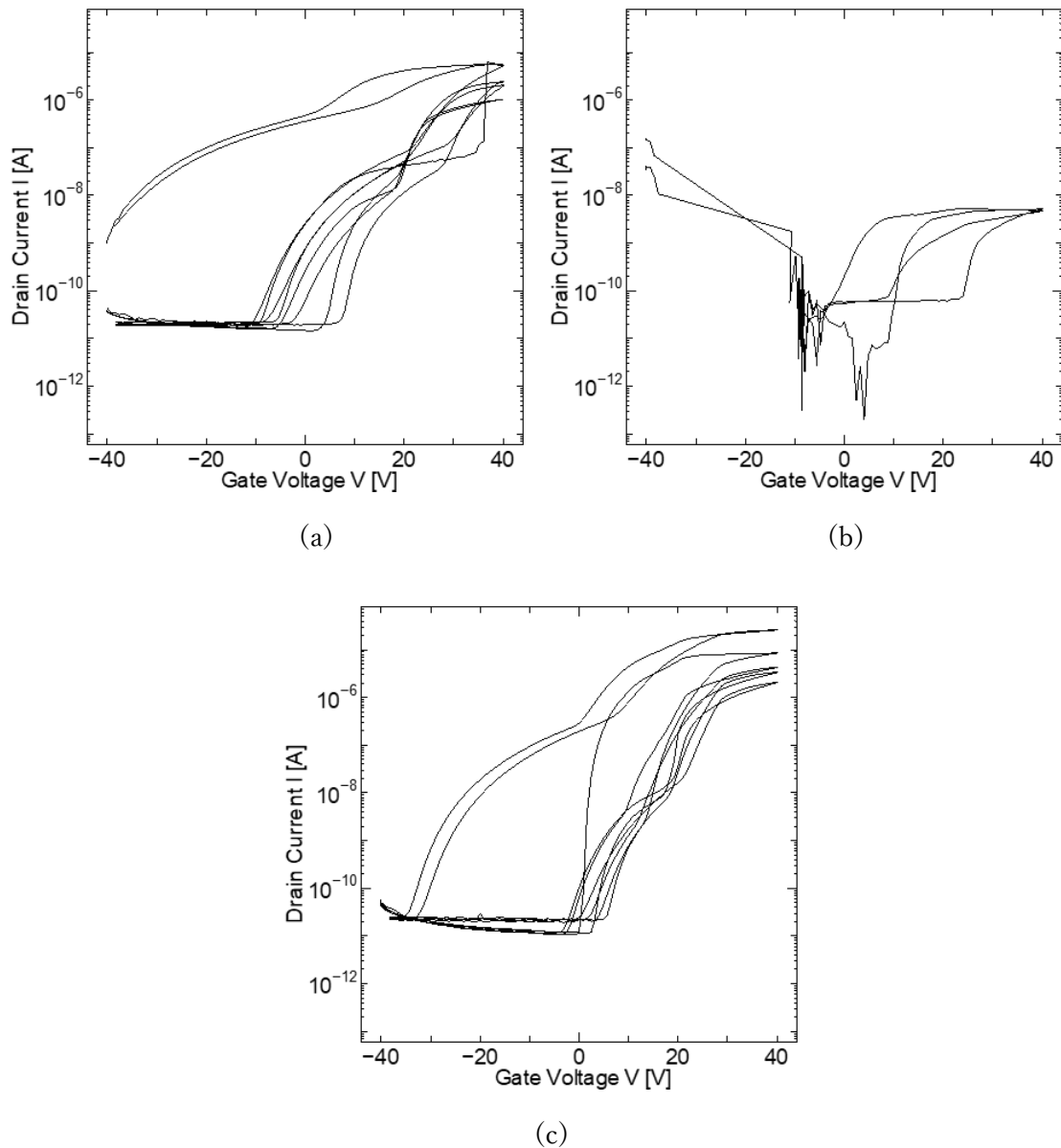


図 3-11 電極(a)Al, (b)Ag, (c)Ni の比較

図 3-11(a)の Al では、2 段階の立ち上がりが確認された。これは、 $\text{SnO}_x$  と Al の界面において、Al 側が僅かに酸化層を形成している可能性がある。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は昇華性があり、Al の蒸着時に Al と共に混合物として成膜され、それにより  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜と  $\text{SnO}_x$  膜の両方でスイッチング挙動が起こったと考えられる。

(b)の Ag を電極用いた TFT では、大きなリーク電流が確認された。これは Ag がイオン化しやすい材料であるためであり、図 3-12 に示すように、Ag が電圧の印加によってイオン化し、Si 基板表面の  $\text{SiO}_2$  膜中へと遷移している。遷移した Ag イオンにより  $\text{SiO}_2$  膜中に導電経路が形成され、リーク電流が流れていると考

えられる。Ag は低電圧動作であれば活用可能な材料であるといえる。

(c)から、電極に Ni を用いたものは他 2 つに比べ、安定したスイッチング挙動を示していることが確認できた。

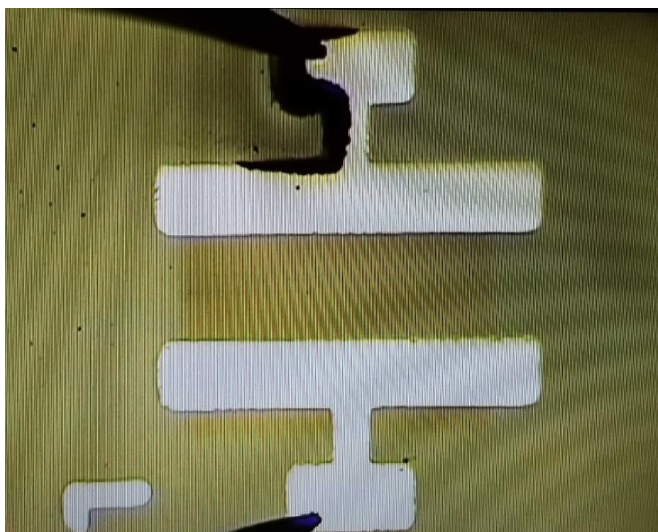


図 3-12 電極 Ag を用いた場合の  $I_D$ - $V_G$  測定後

### 3.4 パッシベーションしたバックゲート型 TFT の特性評価

作製したバックゲート型 TFT の CYTOP 前後と、溶液を塗布せず CYTOP 成膜時の 180 °C, 30 min の熱処理のみを加える前後で行った測定結果の比較を図 3-13 に示す。また、それぞれの電界効果移動度 $\mu$ を次式(2)により算出し、表 3-2 に示す。

$$\mu = \frac{g_m l}{C_i W V_D} \quad (2)$$

( $g_m$ : ドレイン電流の傾き,  $l$ : チャネル長,  $C_i$ : ゲート絶縁膜の静電容量,  
 $W$ : チャネル幅,  $V_D$ : ドレイン電圧)

図 3-13(a), (b)から、CYTOP の成膜により  $\text{SnO}_x$  の導電性が向上し、 $I_{\text{on/off}}$  も向上している。電界効果移動度 $\mu$ を算出したところ、+5.07  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  程の向上となっている。(c), (d)の熱処理のみを加えた膜は、加熱による特性の変化があまり見られない。このことから、この TFT 特性の向上は CYTOP による効果であると言える。しかし、当初期待していた p-doping 効果、閾値電圧の正方向へのシフトが確認されず、むしろ負の方向へ 20 V 以上推移していることが確認できる

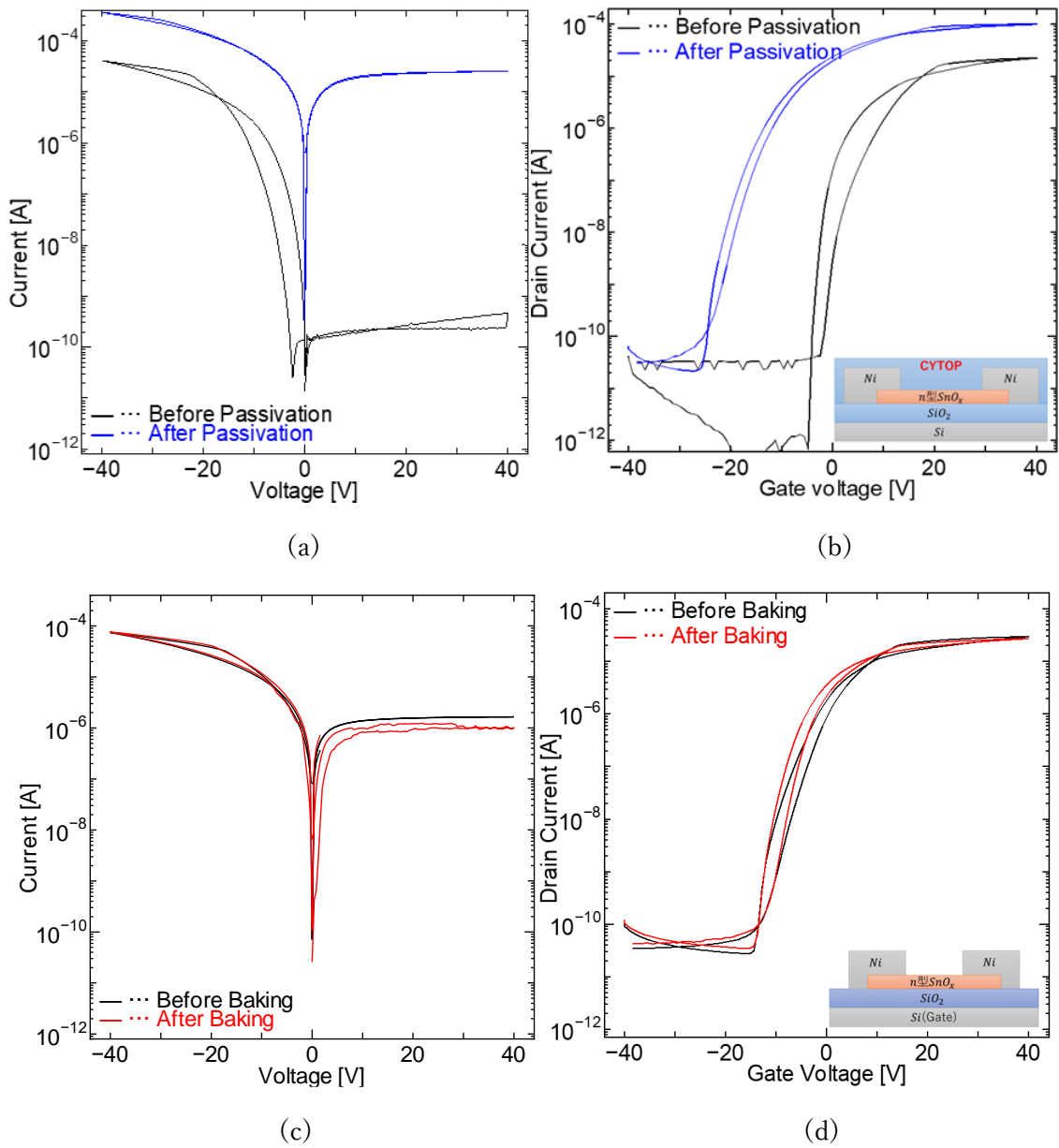


図 3-13 CYTOP を成膜前後の TFT の(a)導電性の変化と(b)  $I_D$ - $V_G$  特性の変化  
熱処理のみを加える前後の(c)導電性の変化と(d)  $I_D$ - $V_G$  特性の変化

表 3-2 CYTOP 成膜と熱処理による電界効果移動度の変化

|          | 電界効果移動度 $\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ] |          |
|----------|---|----------|
|          | 前   | 後        |
| CYTOP 成膜 | 1.723022                                  | 6.796509 |
| 熱処理のみ    | 2.578097                                  | 2.025548 |

CYTOP のパッシベーションにより SnO<sub>x</sub> 膜表面の酸素欠陥や、水分の吸着による-OH 基の結合が抑制されていると考えられるが、単にそれら表面の要素が改善された場合、どちらも電子トラップとしての作用により閾値電圧を負の方向へシフトさせる。そのため、パッシベーションにより正の方向へのシフトが予想されるが<sup>46)</sup>、本結果に一致しない。

また、ゲート電極へ正電圧印加時、CYTOP 膜中による電気双極子による電子トラップの抑制が報告されている<sup>47)</sup>が、本結果では負電圧印加時からスイッチング特性を示しているため、電子トラップの抑制だけでなく、電子誘起作用が考えられる。その要因として、CYTOP(M タイプ)の末端官能基である-CONH 基に着目した。-CONH 基の電気陰性度の分布は図 3-14 に示すような状態となっている。

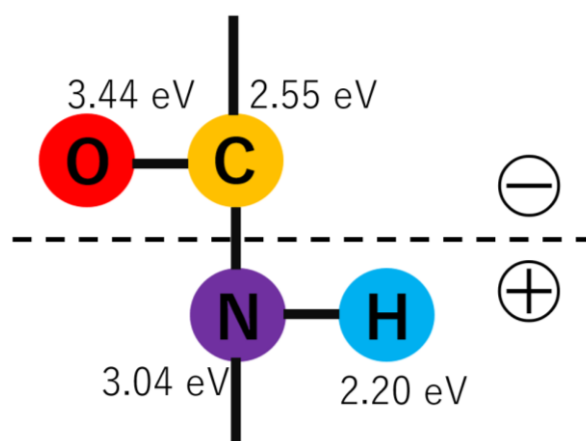


図 3-14 CYTOP 末端官能基の電気陰性度

この結合において、CYTOP と SnO<sub>x</sub> を主に繋ぐのは C-N 結合であり、この結合を境に電気陰性度の分布を C-O と N-H に大別すると、C-O 結合の方が電気陰性度の平均値が大きい。そのため、電子は O-C 結合側により、極性としては O-C が負、N-H が正となる。この極性を持つ末端官能基が SnO<sub>x</sub> 表面へ図 3-15 に示すように結合することにより、SnO<sub>x</sub> 膜中に電子が誘起されたと考えられる。SnO<sub>x</sub> の膜厚が 5 nm と TFT としても薄い部類であるため、界面による電子誘起の影響が大きいと考えられる。

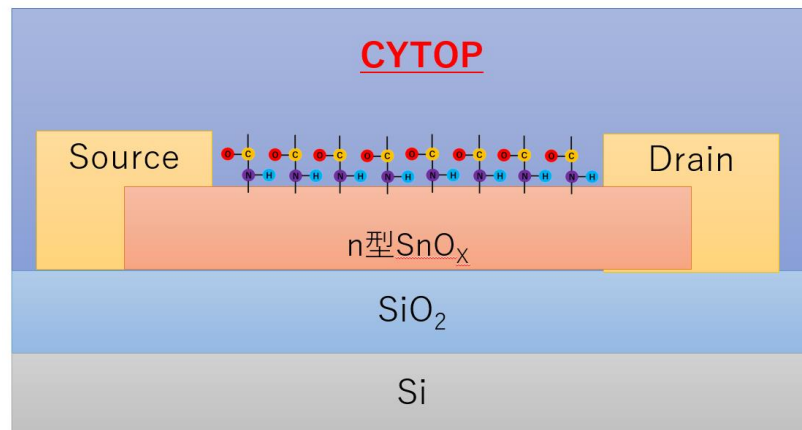


図 3-15 CYTOP/SnO<sub>x</sub>界面の結合

次に、分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub>膜の成膜前後と、成膜時の 350 °C, 30 min の熱処理のみを加える前後で行った測定結果の比較を図 3-16 に示す。また、測定結果より算出したそれぞれの電界効果移動度 $\mu$ を表 3-3 に示す。

図 3-16(b)の結果から、分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub>のパッシベーションでは、明確なスイッチング挙動が得られなかった。SnO<sub>x</sub>のオフ状態の電流よりもプロトン伝導により SiO<sub>2</sub>中を流れる電流の方が大きいため、S/D 電極間の半導体層ではなく、キャパシタンス構造と同様に、SiO<sub>2</sub>中でプロトン伝導が生じていると考えられる。測定後、図 3-17 に示すように、電極付近に黒墨が確認された。これは、電極側面より生じている水素によるものであると推測される。

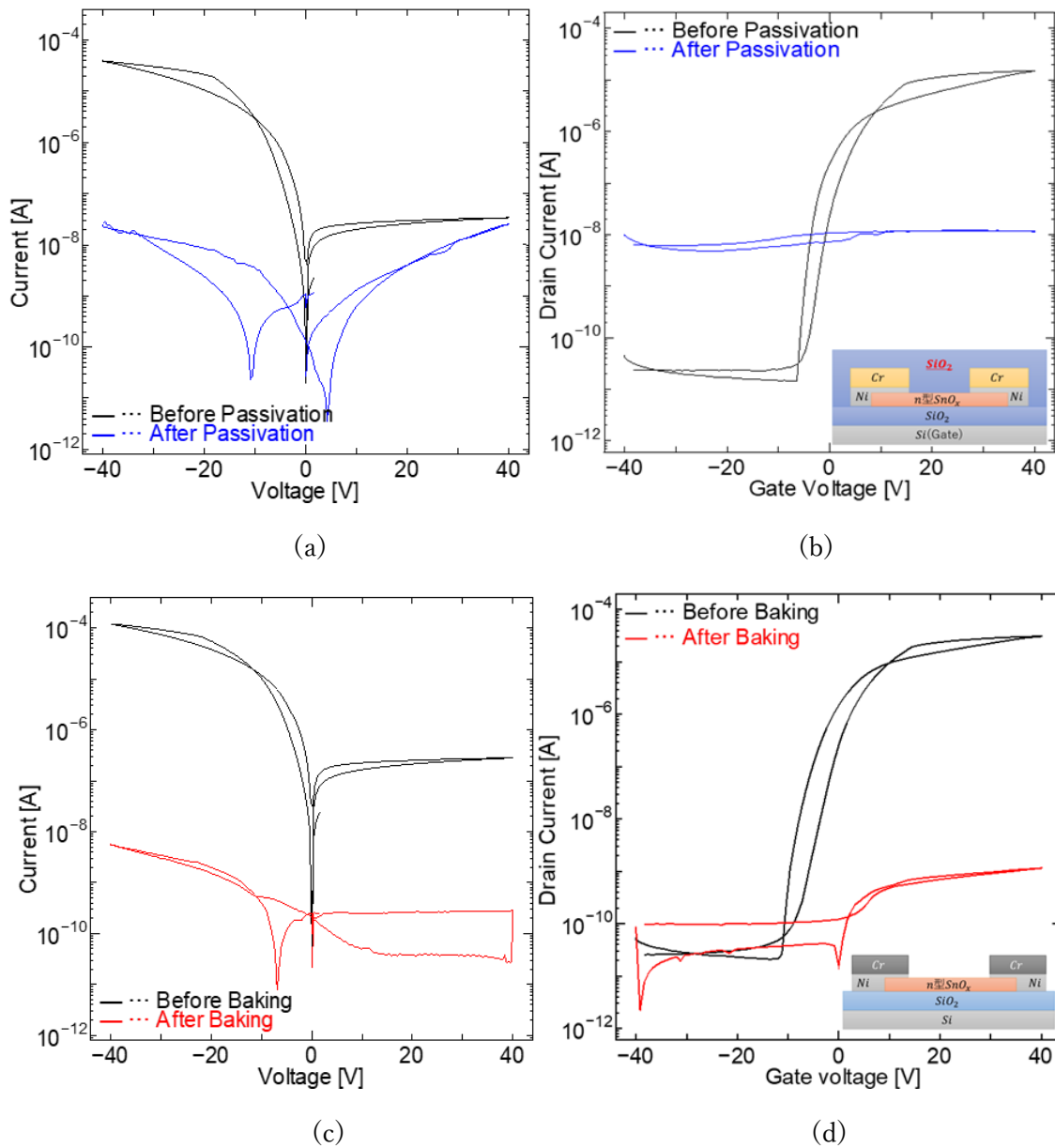


図 3-16 SiO<sub>2</sub>を成膜前後の TFT の(a)導電性の変化と(b) I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 特性の変化  
熱処理のみを加える前後の(c)導電性の変化と(d) I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub> 特性の変化

表 3-3 SiO<sub>2</sub>成膜と熱処理による電界効果移動度の変化

|                     | 電界効果移動度 $\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs] |          |
|---------------------|-------------------------------------|----------|
|                     | 前                                   | 後        |
| SiO <sub>2</sub> 成膜 | 1.599974                            | —        |
| 熱処理のみ               | 1.899789                            | 1.669860 |

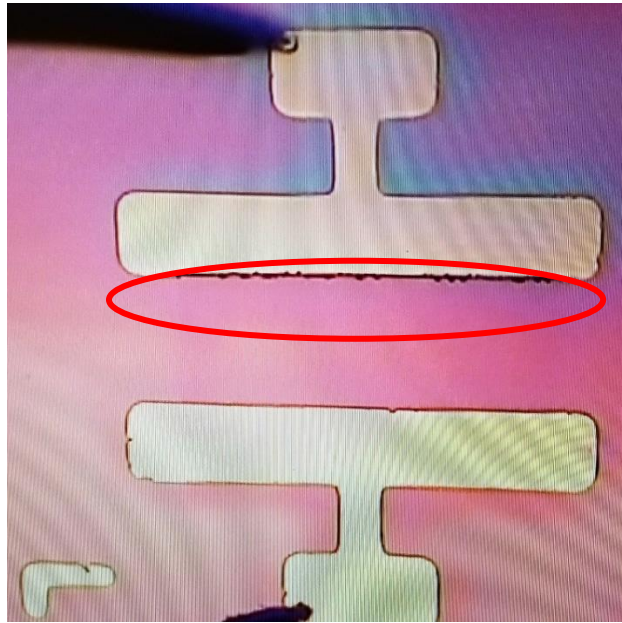


図 3-17 SiO<sub>2</sub> でパッシベーションした TFT の I<sub>D</sub>-V<sub>G</sub>測定後

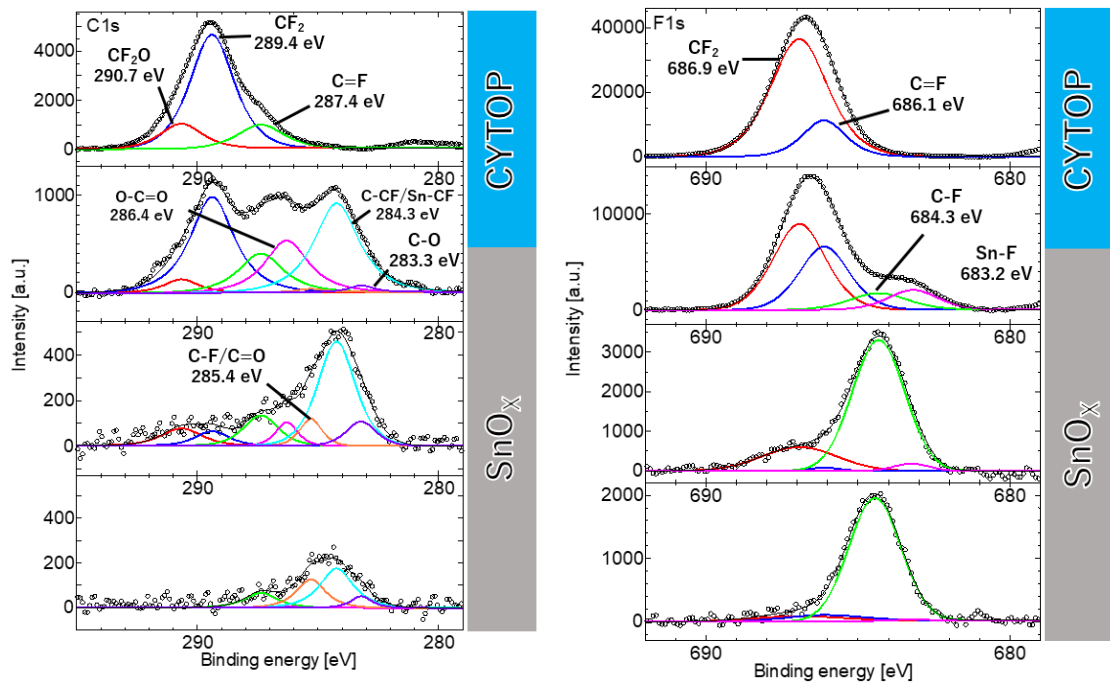
### 3.5 XPS による絶縁膜の解析

#### 3.5.1 CYTOP と SnO<sub>x</sub> 界面

試料表面から Ar によるエッチングを行い, CYTOP 表面, CYTOP/SnO<sub>x</sub> 界面, SnO<sub>x</sub> 膜中の Depth profile を行った. 解析により得られた CYTOP と SnO<sub>x</sub> の C1s, F1s, Sn3d<sub>3/2</sub>, Sn3d<sub>5/2</sub> の XPS スペクトルを図 3-18 に示す.

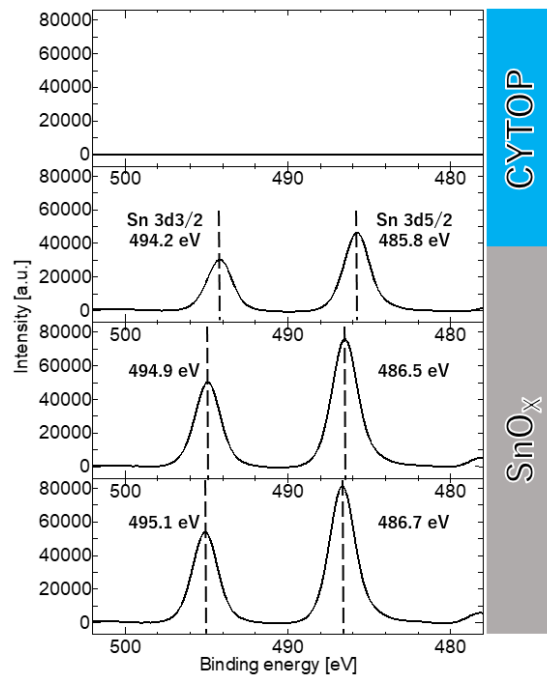
Sn3d と C1s, F1s との比較により, 1 度目のエッチング後, 十分な CYTOP 由来の CF<sub>2</sub>O・CF<sub>2</sub>・CF の結合状態と Sn3d<sub>3/2</sub>, Sn3d<sub>5/2</sub> のピークが確認されていることから, 界面付近の解析がされていることがわかる.

試料表面の CYTOP の C1s ピークのデコンボリューションは, 先行研究による CYTOP の XPS 解析を参考に CF<sub>2</sub>O (290.7 eV), CF<sub>2</sub> (289.4 eV), 共有結合 C=F (532.1 eV) にピークの分離を行った<sup>48)</sup>. また, キャリブレーションはこれらのピークを基に行った. 次に, 1 度目のエッチング後の CYTOP/SnO<sub>x</sub> 界面では, CYTOP 成膜前から SnO<sub>x</sub> 上に付着していたコンタミネーション(C)により, 多数の C 結合種が確認された. C=O (285.3 eV) や C-O (283.2 eV) の他, 半イオン結合による C-F 結合 (286.3 eV) の存在が示唆された. C-F 結合の結合エネルギーは C=O 結合と非常に近い値を取るため<sup>49)</sup>, この 2 種のピークの分離は困難である. また, 284.2 eV には -CF<sub>x</sub> と C の結合種である C-CF<sub>x</sub> が位置する<sup>50-51)</sup>. CYTOP/SnO<sub>x</sub> 界面より更にエッチングを行ったことにより, 284.2 eV のピークのみが他ピークと比較して SnO<sub>x</sub> 膜表面近傍にも存在していることが確認された. しかし, 今回のエッチング条件では SnO<sub>x</sub> 層を nm オーダーで削れていない点を考慮する必要がある.



(a) C1s

(b) F1s



(c) Sn3d<sub>3/2</sub>, Sn3d<sub>5/2</sub>

図 3-18 CYTOP/SnO<sub>x</sub> 積層の XPS による Depth profile



次に、F1s ピークの場合、CYTOP のピークは  $\text{CF}_2$ (686.9 eV) と  $\text{CF}(\text{CB})$ (686.1 eV) とした<sup>51)</sup>。CYTOP/ $\text{SnO}_x$  界面ではピークから  $\text{CF}_2$  の量が相対的に減少しており、対照的に C-F と Sn-F(683.2 eV) と推測されるピークが現れている<sup>52)</sup>。更に、エッチング後の  $\text{SnO}_x$  領域では C-F のみが  $\text{SnO}_x$  膜表面近傍に比較的存在していることが確認された。C1s ピークの分離結果と合わせ、 $\text{SnO}_x$  上への CYTOP の成膜により、界面では  $\text{CF}_2$  結合中の F が一部解離することで  $\text{SnO}_x$  膜へと結合し、 $\text{CF}_2$  結合状態から半イオン結合状態である -CF 状態へと変わった後、こちらも Sn への結合が成されていると考えられる。

また、 $\text{Sn}3d_{3/2}$ 、 $\text{Sn}3d_{5/2}$  のピークより、 $\text{SnO}_x$  表面近傍ではピーク位置が負の方向へとシフトしている。F ドープが施された Sn 酸化物(FTO)では、F ドープ量に比例して  $\text{Sn}3d$  ピークの正の方向へのシフトが報告されており<sup>53)</sup>、Sn-C のピーク位置は  $\text{Sn}3d_{3/2}$  が 493.8 eV、 $\text{Sn}3d_{5/2}$  が 485.4 eV であるため<sup>52, 54)</sup>、負の方向へのシフトは  $-\text{CF}_x$  の結合によるものであると推測される。しかし、C1s ピークで報告されている Sn-C のピーク位置は 484.3 eV であることから<sup>55)</sup>、Sn- $\text{CF}_x$  のピーク位置は C- $\text{CF}_x$  の位置に近く、こちらもピークの分離が困難である。

よって、以上の XPS 解析により、 $\text{SnO}_x$  膜表面での Sn-F 結合と Sn-CF 結合の可能性が示唆された。これらの結合により、 $\text{SnO}_x$  膜表面の酸素空孔が低減されており、電子移動度の向上に寄与していると考えられる。

### 3.5.2 分子プレカーサー法による $\text{SiO}_2$

試料表面の分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  層を、Ar により 10 nm 程度エッチングを行い、XPS による解析を行った。得られた O1s の XPS スペクトルを図 3-19 に示す。

ピークは  $\text{SiO}_x$ (532.1 eV)、 $\text{SiO}_2$ (532.7 eV)、 $\text{SiOH}$ (533.3 eV) に分離を行った。 $\text{SiO}_x$  は膜中の Si と O の割合や結合状態にもより、異なるピーク分離が可能であるが、 $x < 2$  の代表的なピークとして 532.1 eV に位置させた<sup>56)</sup>。 $\text{SiOH}$  の 533.3 eV のピークに関しては、Si 表面の  $\text{SiOH}$  基が 533.5 eV に位置することが報告されている<sup>57)</sup>。

解析結果により、 $\text{SiO}_2$  成分より  $\text{SiOH}$  成分の方が多く、多量の水酸基が膜中に混在していることが示唆された。 $-\text{SiOH}$  基によるプロトン伝導はその密度が高い程起こりやすいため、その低減が課題である。

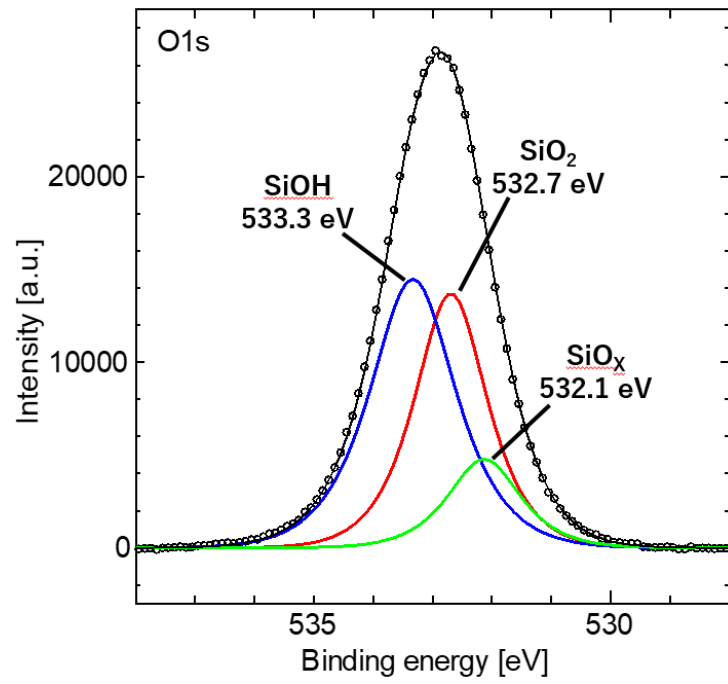


図 3-19 分子プレカーサー法による SiO<sub>2</sub> の O1s XPS スペクトル

## 第4章 結言

私たちは、半導体層上に絶縁膜を成膜することによるドーピング効果に着目し、p-doping 効果をもたらす材料として有機材料である CYTOP と、n-doping 効果をもたらす材料として無機材料である  $\text{SiO}_2$  の 2 種を、溶液から成膜可能な絶縁膜として比較対象とした。また、分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  の成膜は未だ不明確な部分が多いため、その電気的特性の評価を行う必要があった。

キャパシタンス構造による絶縁膜の特性評価では、CYTOP は絶縁膜としての機能が確認でき、測定周波数の依存性から膜中の C-F 結合による電気双極子の存在が示唆された。対して、 $\text{SiO}_2$  膜は絶縁性が得られず、C-V 特性評価を行えなかった。この要因として、膜中の -SiOH 基の存在が XPS 解析により明らかとなり、プロトン伝導が生じていると推察される。-SiOH 基の熱処理のみによる除去は困難であるため、錯体の再設計による水酸基結合の抑制が必要である。

半導体層に用いた  $\text{SnO}_x$  は両極性材料であるが、n 型・p 型共にキャリア移動度は依然として低いため、絶縁膜をパッシベーション膜として成膜することによりその改善を試みた。その結果、CYTOP による電子移動度と電流 on/off 比の向上、及び閾値電圧の負バイアスへのシフトが確認された。電気双極子による p-doping 効果はもたらされなかったが、XPS による解析により、CYTOP 中の  $\text{CF}_2$  共有結合が界面で半イオン結合 C-F となり、 $\text{SnO}_x$  膜表面で Sn-F、Sn-CF 結合が形成され、酸素空孔が改善されたことにより、電子密度が向上したと考えられる。一方で、分子プレカーサー法による  $\text{SiO}_2$  は、プロトン伝導によりパッシベーション膜としての機能が得られなかった。

<参考文献>

- 1) 樋口英世, 『例題で学ぶ半導体デバイス入門』, 森北出版株式会社, p. 1-24 (2010)
- 2) 長谷川悦雄, 『有機エレクトロニクス』, 工業調査会, pp.84-87, 92-99 (2005)
- 3) 堀田定吉, 『a-Si TFT の液晶ディスプレイへの応用』, 応用物理学会, 59(10), p. 1294-1305 (1990)
- 4) 住友電工 半導体事業部, 『化合物半導体とは』, URL: [https://sei.co.jp/sc/com\\_semi/](https://sei.co.jp/sc/com_semi/), 参照日: 2023 年 2/06
- 5) 釘宮敏洋, 『高移動度酸化物半導体材料』, 神戸製鋼技報, 65, 2 (2015)
- 6) K. C. Kwon, *et al.*, Organic Electronics, 15, 11, p. 3154-3161 (2014)
- 7) J. Veres, *et al.*, Chem. Mater., 16, 4543-4555 (2004)
- 8) M. Yoon, *et al.*, Curr. Appl. Phys., 29, 72-77 (2021)
- 9) P. Jeon, *et al.*, J. Mater. Chem. C, 3, 2751-2758 (2015)
- 10) P. K. Nayak, *et al.*, Scientific Reports, 4, 4672 (2014)
- 11) K. Jenifer, *et al.*, J. Electron. Mater. 49, 7098-7111 (2020)
- 12) P.C. Hsu, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 05DC071 (2013).
- 13) A. Kumar, *et al.*, ACS Nano, 4, 1, 11-14 (2010)
- 14) 南内嗣, 『透明導電膜の新展開—ITO とその代替材料開発の現状—』, シーエムシー, p. 34-36 (2015)
- 15) K. Nomura, *et al.*, Nature, 432, p.488-492 (2004)
- 16) A. Janotti, *et al.*, Rep. Prog. Phys., 287, 1, p. 58-65 (2009)
- 17) E. Fortunato, *et al.*, Adv. Mater., 24, 2945 (2012)
- 18) A. Janotti, *et al.*, Journal of Crystal Growth, 287, 1, p. 58-65, (2006)
- 19) Chris G. *et al.*, Phys. Rev. Lett., 85, 1012, (2000)
- 20) 藤田静雄, 『ZnO の基本物性と光デバイス応用』, レーザー研究, 39, 3, p.165-170, (2000)
- 21) 明石和夫, 『ドライプロセスによる表面処理・薄膜形成の基礎 / 表面技術協会編』, コロナ社, pp. 55-59, 74-79 (2013)
- 22) J. Livage, *et al.*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2, 2, p. 132-138 (1997)
- 23) TFTECH, 『新材料開発の可能性を広げる分子プレカーサー液』, URL: <http://tftech-global.co.jp/contents.html>, 参照日: 2023 年 2/06
- 24) 佐藤光史, 『分子プレカーサー法の厚膜成膜への展開』, 表面技術, 69, 11, p. 507-510 (2018)
- 25) 鯉沼秀臣, 『酸化物エレクトロニクス』, 培風館, p.45 (2001)
- 26) 渡部平司, 『熱酸化 SiO<sub>2</sub>/SiC 界面原子構造と界面電気特性の評価』, 表面科学, 33, 11,

- p. 639-644 (2012)
- 27) L. Chua, *et al.*, Nature, 434, 194–199 (2005)
  - 28) 産業技術総合研究所『究極の薄さの窒化シリコン膜の形成に成功』, URL : [https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2001/pr20011220/pr20011220.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2001/pr20011220/pr20011220.html), 参照日: 2023年2/06
  - 29) M. Hua, *et al.*, IEEE Transactions on Electron Devices, 62, 10 (2015)
  - 30) T. J. Yen, *et al.*, Nanomaterials., 11, 92 (2021)
  - 31) 大木義路, 『誘電体物性』, 培風館, p.76 (2002)
  - 32) 樹脂プラスチック材料協会『アクリル樹脂・メタクリル樹脂(PMMA)の特徴・用途・構造・加工・耐熱・接着・劣化・耐熱・欠点』, URL : <https://www.jushiplastic.com/poly-methyl-methacrylate#PMMA-3>, 参照日: 2023年2/06
  - 33) Kuraray Poval, 『ポバールについて』, URL : <https://www.kuraray-poval.com/ja/aboutkuraraypoval>, 参照日: 2023年2/06
  - 34) 田中智, 『ポリビニルアルコール(PVA)の製法, 性質と応用』, 化学と教育, 40, 12, p.844-845 (1992)
  - 35) AGC 株式会社, 『CYTOP®技術資料』, p. 3
  - 36) S.M.ジュー, 『半導体デバイス(第2版)—基礎理論とプロセス技術—』, 産業図書, p.204-205 (2006)
  - 37) 静電気学会, 『静電気ハンドブック』, オーム社, p.1239-1240 (1998)
  - 38) H. Luo, *et al.*, ECS J. Solid State Sci. Technol., 3, Q3091 (2014)
  - 39) P.-C. Hsu, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 13724 (2014)
  - 40) C. Fuh, *et al.*, Thin Solid Films, 520, 5, p. 1489-1494 (2011)
  - 41) A. Hauser, *et al.*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 75, 3–4, p. 357-362 (2003)
  - 42) H. Li, *et al.*, Microporous and Mesoporous Materials, 97, 1–3, 29, p. 42-48 (2006)
  - 43) H.Luo, *et al.*, ECS J. Solid State Sci. Technol., 3, 9, Q3091 (2014)
  - 44) 高田じゅん, 『高分子の誘電特性』, 東亜合成グループ研究年報, 2-5 TREND, 第21号 (2018)
  - 45) K. Koseki, *et al.*, ACS Sustainable Chem. Eng., 9, 30, 10093–10099 (2021)
  - 46) C. Lee, *et al.*, Applied Surface Science, 559, 1, 149971 (2021)
  - 47) K. J. Heo, *et al.*, IEEE Journal of the Electron Devices Society, 10, p. 660-665 (2022)
  - 48) Y. Hanada, *et al.*, Opt. Express, 18, 2, 446-450 (2010)
  - 49) T. Kobayashi, *et al.*, Microelectromechanical Systems, 21, 1 p. 62-67 (2012)
  - 50) I. Muzammil, *et al.*, Plasma Processes and Polymers, 10, 14 (2017)
  - 51) G. Chen, *et al.*, ELECTROCHEM COMMUN, 10, 7-11 (2008)
  - 52) X. Zhou, *et al.*, Ionics, 26 (2020)

- 53) J. Li, *et al.*, IEEE Transactions on Electron Devices, 66, 10, pp. 4205-4210 (2019)
- 54) X. Ren, *et al.*, Nano Energy, 54, p. 322-330 (2018)
- 55) X. Hui, *et al.*, J. Mater. Chem. A, 6, 13153-13163 (2018)
- 56) R. Alfonsetti, *et al.*, Applied Surface Science, 70-71, 1, p. 222-225 (1993)
- 57) N. Liu, *et al.*, Visualized Experiments, 105 (2015)

## 謝辞

本論文を完成するにあたり多大なご指導をいただいた主査であります本学大学院電気・電子工学専攻 相川 慎也准教授, 副査であります本学大学院電気・電子工学専攻 鷹野一朗教授, 本学大学院電気・電子工学専攻 永井裕己准教授に深く感謝いたします。そして, 分子プレカーサー溶液の作製にご協力いただいた酸化物エレクトロニクス研究室の方々, 並びに MBSC 棟クリーンルーム管理室の方々に深く感謝いたします。また, 多方面にわたりご協力, ご助言をいただいた高機能デバイス研究室の皆様に感謝いたします。