

# ミストを利用した薄膜作製技術「ミストCVD法」の開発と「a-IGZO/ $\text{AlO}_x$ 構造を有する酸化物TFTの大気圧形成」

川原村 敏幸\*    王 大鵬    古田 守

(受領日：2012年5月9日)

高知工科大学 ナノテクノロジー研究所  
〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

E-mail: \*kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

**要約：**現在ミストを用いた金属酸化物薄膜の作製技術「ミストCVD 法」の開発を主に行っている。例えば、我々の身の回りに存在する電子デバイスを作製する為には、一般に真空プロセスが用いられている。デバイス作製を行う際、環境負荷低減の為にはプロセス全てを非真空プロセスに置き換えた方が良く、本手法はその要望を達成できる手法のひとつである。そこで昨年度、ゲート絶縁膜 ( $\text{AlO}_x$  薄膜) と活性層 (IGZO 薄膜) とを共にミストCVD 法を用いて作製した酸化物薄膜トランジスタ (TFT) を形成し、その駆動を確認した。TFT 特性として、電界効果移動度:  $\mu = 4.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、on/off 比:  $>9.8 \times 10^8$ 、ゲート電圧20 V時のリーク電流:  $<1 \text{ pA}$  を得た。

本報では、前半で、ミストCVD 法の特徴に関して既存の製膜手法と比較しながら詳細に説明し、後半で、ミストCVD 法を用いて作製した酸化物TFT について報告する。

## 1. はじめに

我々が現在主力を尽くして開発に取り組んでいるのが、ミスト化した原料溶液を基板上に搬送し反応させる手法「ミスト法」である。本報ではこのミスト法に関する原理や特性について説明し、ミスト法を用いて作製した酸化物薄膜トランジスタ (Thin film Transistor: TFT) の電気特性について紹介する。

## 2. 緒言

### 2.1 ミストとは

さて、この技術を説明するに当たって、まずはミストについて語らなければいけない。最近、加湿器や美容器などに、ミストという言葉がよく用いられているが、材料のどのような状態を表すかご存じだろうか。ミストとは、速度を持たず空中に浮遊している液滴もしくはその集合体のことを言う。同意語としてスプレー等の言葉が存在するが、スプレーとは、スプレーする等の意味が表すように、液滴を吹き付けるという意味を持つ。両方とも液滴のことを意味するが、その状態については大きな差異が存在する。一般にこの差異は軽視されがちであるが、薄膜成長に適応させるときは非常に重要な要素となり、我々はこの性質を重宝している。本報では、ま

ずそのことについて深く理解して頂こうと思う。

### 2.2 ミスト法とその歴史

ミスト法は、Ⅰ. 溶液を何らかの手法で「ミスト (霧) 状」とし、Ⅱ. キャリアガス等によって搬送し、Ⅲ. 薄膜化させる、という非常に単純なプロセスからなる手法である (図1)<sup>1)</sup>。これを成膜に用いるとき、ミスト塗布 (mist deposition) 法、ミスト化学気相成長 (mist Chemical Vapor Deposition: mist CVD) 法、ミスト気相エピタキシー (mist Vapor Phase Epitaxy: mist VPE) 法等と呼び、エッチング加工に用いるときミストエッチング (mist etching) 法と呼ぶ。装置としては、特殊な部品や真空を必要とせず簡単な構成が可能で、汎用高純度試薬を原料として用いることができる。

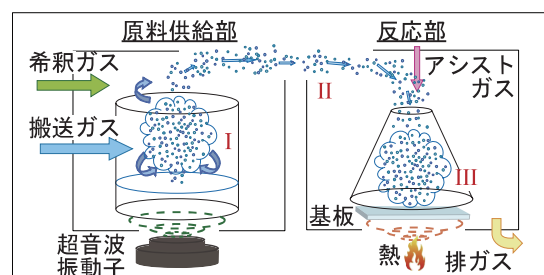
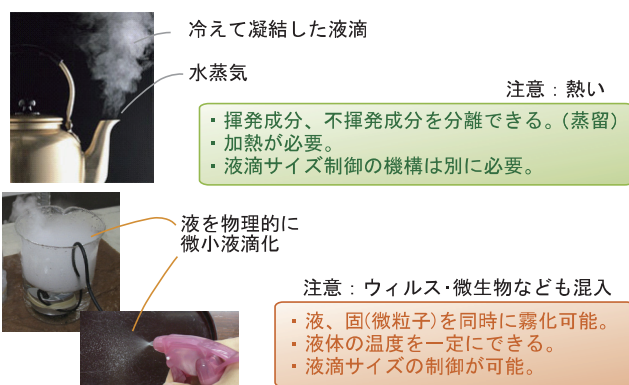


図1 ミストCVD法の概念図



	液滴サイズ [μm]	液滴量 [L]	標準偏差	発生液滴滞留 の可否
加圧式	> 10	数p	—	×
加圧式 + 分級	0.7 - 6	数百a~数p	≒ 1.5	×
回転ディスク式	3 - 150	数十f~数p	≒ 1.1	×
ピエゾ式	10~	数p~	—	×
サーマル式	10~	数p~	—	×
超音波式	1-10	数百a~数p	≒ 1.5	○
静電式	0.3-4	数十a~数十f	—	○
スチーム式	5~1000	数十f~数m	—	×

図2 各種液滴生成技術とその比較

そのため、高エネルギー付与を必要としない、安全で低コストで環境負荷の少ない手法である。古くは1980年頃より開発がされていたようである<sup>2)</sup>が、2003年頃より京都大学藤田研究室において著者らが、ミストガスの整流を工夫することによって大面積に渡り均質な薄膜を作製する為の技術開発に取り組みだして以降、多くの研究が進められ、最近になってミスト法の原理などが判明してきた<sup>3)</sup>。その中でも最大の特徴が、マイクロサイズサブマイクロサイズの液滴、つまり「ミスト」を扱うことにある。この程度のサイズであるミストは、液体であるが搬送が可能であり、僅かな雰囲気の変化で簡単に気化するため、液及びガスの両方の性質を兼ね備えている。この両性質が薄膜の成長や加工に対して非常に特異な性質を発揮する。

本報では、まずミストの発生技術を説明し、ミスト法の位置づけを明確にし、スプレー法との差異について論及し、ミスト法を用いて作製した酸化物薄膜トランジスタ (Thin film Transistor: TFT) の電気特性について紹介する。

### 3. 液滴について

#### 3.1 液滴の発生技術

ミスト法について説明する前に、ここではミストやスプレーなどの液滴を発生させる技術について説明する。液滴を発生させる技術は大別すると、熱によって蒸気化したガスを凝縮させる方法と、物理的に液を千切り液滴を発生させる手法の2種に分類することができる (図2)<sup>4)</sup>。前者は、揮発性成分と不揮発性成分を分離することができるが、逆に言えば、不揮発性成分が溶解した溶液を原料として用いるような薄膜成長には適応することができない。また、加熱が必要であり液滴サイズの制御が直接的には難しい。後者はスプレーや超音波噴霧などに代表

され、揮発性成分だけではなく不揮発性成分も同時に液滴とすることが可能であり、サイズや温度を制御する事ができる。

薄膜成長に用いられる各種液滴発生方式について、その発生時の液滴サイズと一滴あたりの液滴量、液滴サイズの標準偏差、発生液滴を空中へ滞留させられるか否かを表にした (図2右下)。水蒸気が凝結する場合 (スチーム式) も比較として掲示した。加圧式は現在最も一般的に用いられている手法であり、圧縮した空気や高圧ガスを用いて、液体を霧状とし飛散させる方法である。液滴サイズは10μm以上でありその分散も比較的大きい。加圧式には、邪魔板や邪魔壁を用いることによって大きな液滴を捉え分級するという手法も有り、サブミクロンオーダーの液滴を生み出す方法もある。ただし分級と同時にその発生量も制限される。回転ディスク式は、高速回転しているディスク上に液体を滴下し、遠心力によってディスク端で霧状にして飛散させる方法である。いずれの方法もスプレー法として良く用いられている。ピエゾ式やサーマル式はインクジェット法などで用いられる様に、サイズの揃った液滴を位置制御して供給することが可能であるが、10μm以下のサイズの液滴を生成するのは困難だとされている。超音波式は超音波振動子を用いて液滴を大量に発生させる方法であり、数μm程度の均一な液滴を得ることができる。静電式は、液滴を噴霧する細管に直流もしくは交流の電圧をかけて液体を霧状とする手法であり、その液滴サイズはサブミクロンオーダーと非常に小さいが、発生量は非常に少なくなる。

それぞれの液滴発生技術は、発生した液滴を空中に滞留させられるか否かで分類することができる。加圧式や回転ディスク式等は、液滴発生時に大きな初速度を有し、同時に液滴サイズが比較的大きく重力空間ではすぐに落下してしまう為、空中に滞留さ

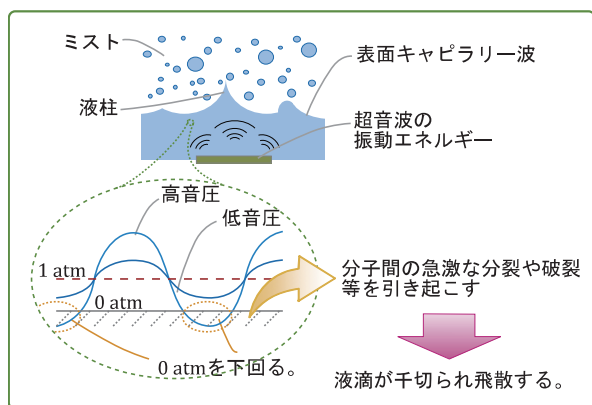


図3 超音波による噴霧メカニズム概念

せることができない。一方で、超音波式や静電式は発生時の初速度は非常に小さく、液滴サイズが比較的小さい為、空中で滞留することが可能である。この違いは原料の取り扱い方法として大きな差異を生じる。つまり、加圧式等の場合（スプレー）では、直接基板に対して原料を吹き付けなければならないが、液滴が空中に滞留できる超音波式等の場合（ミスト）は、整流することが可能である。これがスプレーとミストの違いであり、スプレーとミストでは均質膜を作製する為の技術開発が異なってくる。我々が開発しているミスト法では、液滴を発生させる技術として、液滴が空中に滞留することが可能である超音波噴霧を利用しており、これまでに整流技術を工夫することによって均質膜の作製に成功してきた。

### 3.2 超音波噴霧によるミストの発生

ところで、超音波噴霧の原理について簡単に紹介しておこう。超音波の振動エネルギーを液体に与えると、液面や液内部に周波数固有のキャピラリー波（毛細表面波, capillary wave）やキャビテーション（空洞現象, cavitation）が発生する。このときその振幅が液の表面張力や重力よりも大きくなると、液の規則的分裂が起こり、液体が噴霧する（図3）<sup>5)</sup>。加えて、毛細表面波によって水の表面張力が減少し、霧状になりやすくなると言う報告もある。超音波による液体噴霧の原理は様々な説が提唱されているが、上述した原理はそれらの中でも最も有力な説である。また、一般に音源は面状であるため、周波数に応じて空間的に音圧の強弱が生じ、指向性が生じる（図4）。このため可聴音よりも遙かに効率よく音が集約し、効率よくミスト化できる。我々が通常用いている周波数（2.4 MHz）であれば、理論的には3  $\mu\text{m}$  程度の液滴が発生していることになる<sup>6)</sup>。

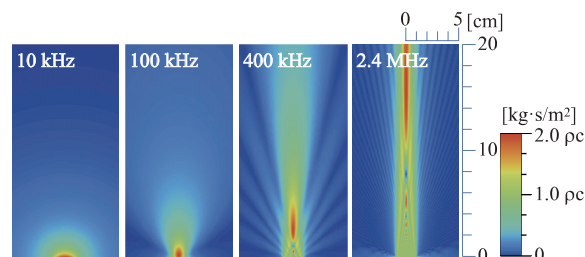


図4 超音波の指向性

## 4. ミストの位置付け

以上で記載したように、発生した液滴を空中に滞留させることが可能な液滴発生技術を利用しているミスト法であるが、各種薄膜作製法と区別するとどういった利点があるのであろうか。本節ではそれに関して説明する。

### 4.1 薄膜成長法の分類

我々の身の回りに存在する電子機器には、機能薄膜から構成された電子デバイスが用いられている。その為これらの機能薄膜を作製する方法は、これまでに多くの手法が提案されてきている。よく教科書などで見られる薄膜作製手法の分類は、図5に示す様に、反応時の原料の状態によって、気相成長と液相成長法とに大別され、気相成長法は更に原料をどのようにに反応させるかによって、物理気相成長（Physical Vapour Deposition: PVD）法と化学気相成長（Chemical Vapour Deposition: CVD）法とに大別される。物理気相成長（PVD）法は、固体原料を、熱や、プラズマ、イオンビーム、電子線などによって、昇華、分子化、イオン化、原子化して基板上に薄膜を形成する手法で、基本的には真空プロセスで、巨大で複雑で緻密性の高い装置が必要である。一方で化学気相成長（CVD）法では、ガス状の原料を基板に供給し化学反応により薄膜を成長させる。原料が液体であれば気化させ、固体であれば融解気化、昇華、もしくは、溶媒に溶解した後気化させる等により原料を搬送し薄膜を成長させる。

これらの手法は反応の観点から考えると、平衡反応系と非平衡反応系に分けられる。全ての物理気相成長（PVD）法と一部の化学気相成長（CVD）法は非平衡反応系であり、一般的な化学気相成長（CVD）法や液相成長法は平衡反応系である。非平衡反応系



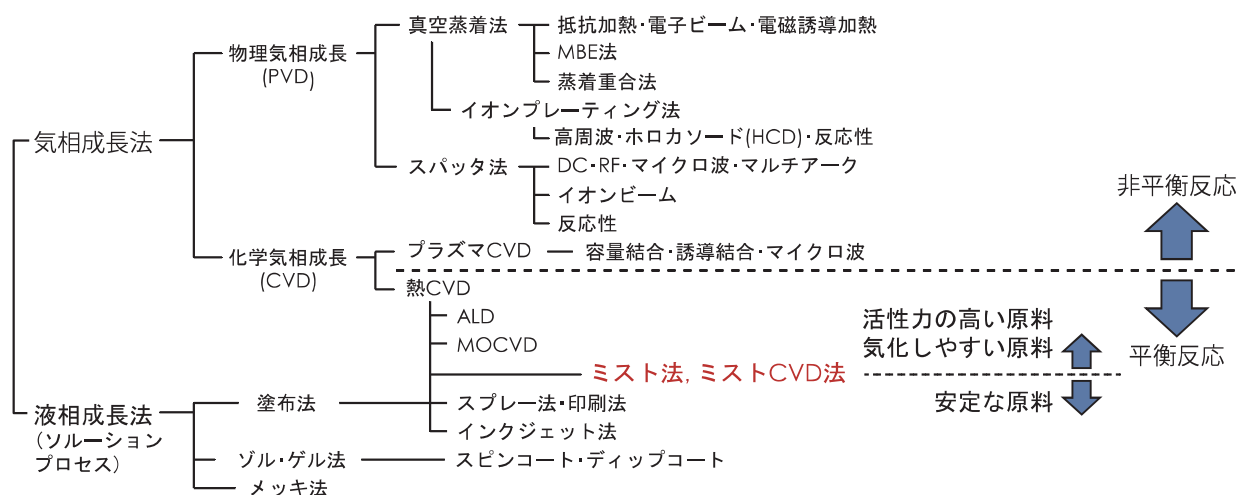


図5 各種薄膜成長法

では反応を無視できる為、原料の組成、ガス種、圧力、印加電力などの成膜条件が、均質な薄膜や結晶性の高い薄膜の決め手となる。一方で平衡反応系では、化学反応についても考慮しなければいけないため、均質な薄膜や結晶性の高い薄膜を作製するのは非平衡反応系に比べ難しくなる。さらに、副反応や原料中に含まれる目的材料とは関係の無い不純物の混入を防ぐのに工夫が必要となる。しかしながら、平衡反応系は非平衡反応系に比べ穏やかに成長が進み、歪み（ストレス）やダメージの少ない薄膜が作製できる等の利点がある。

#### 4.2 平衡反応系におけるミスト法

一般に平衡反応系では原料の状態を操作することは重要な要素である。つまり、供給時には安定で反応時には高活性な材料が理想的である。しかしながら温度や圧力や雰囲気等を変化させることなしに、自発的にその状態を変化させる材料は存在しない。そこで、原料に関して全く対照的な二つの手法が考案された。非常に活性力が強い材料を用いる手法と、標準状態で安定な材料を用いる手法である。前者は熱化学気相成長（CVD）法や有機金属化学気相成長（Metal Organic Chemical Vapour Deposition: MOCVD）法等に当たり、非常に活性力が強く蒸気圧の高い材料を真空下や不活性ガス中で保持し、反応炉にて活性ガス等と混合させる事により基板表面もしくは気相で反応させ、薄膜を成長させる手法である。後者は、ゾル・ゲル法や塗布法等の液相成長法（ソリューションプロセス）であり、標準状態で安定な原料を基板上に塗布もしくは噴射し、熱や電界等のエネルギーを付加し基板表面にて反応させ、薄膜を成長させる手法である。その為一般に

熱化学気相成長（CVD）法や有機金属化学気相成長（MOCVD）法等では、用いられる原料は危険性を伴い、安全に対する装置構成やシステム設計が必要になるが、不純物の混入が少なく結晶性の高い薄膜を得られる。一方で、標準状態で安定な原料を扱う液相法では、溶液中に存在する不活性成分が薄膜中へ残留することや、反応に伴う液から固への体積変化によって生じるクラックや剥離などの発生が避けられないが、装置構成が非常に簡単になり汎用試薬を用いることができ、環境負荷が少なく初期投資コスト及び維持コスト共に安価になる。

ミスト法では基本的に、標準状態で安定な原料の溶液をミスト化させる。ところが一度ミスト状にしてしまえば、先にも述べた通り僅かな雰囲気の変化で簡単に気化する。つまりミスト法は、安定な原料をミスト化することによって活性化させやすい状態にし、反応炉にて薄膜を成長させる、まさに両者の特徴を生かした手法である。

#### 4.3 ミスト法とスプレー法の差異

ミスト法とスプレー法の大きな違いは、空中に滞留させることが可能な液滴（ミスト）を用いているか、滞留させられない液滴（スプレー）を用いるかである。実際に液滴のサイズからすると、ミストはスプレーよりも更に一桁以上小さい。このためミストは重力空間中でも落下速度が非常に遅くなり、空中に滞留させることが可能になる（図6）<sup>7)</sup>。その為、ミスト法では搬送が可能となり、整流することにより均質な薄膜を作製する事ができるようになる。つまりスプレー法よりも原料の取扱について一つ自由度が高いわけである。この自由度の高さは、単にそれだけでは終わらない。スプレー法では一般に、

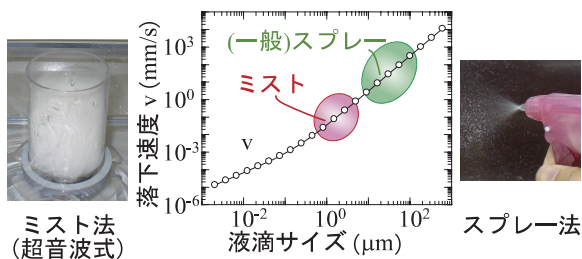


図6 液滴落下速度

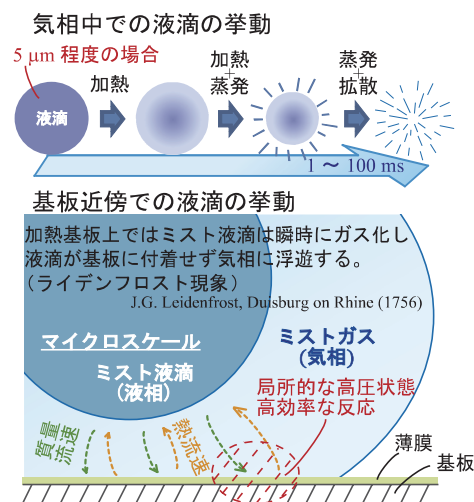


図7 ミストの挙動

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	lanth anoid	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Actin oid	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

図8 ミスト化学気相成長 (CVD) 法で作製に成功した金属酸化物

原料液を基板上に直接塗布させた後反応させるか、原料を基板到達前に気化させ反応させるかである。ところが、ミスト法では、整流を工夫させることにより、液滴を基板近傍まで搬送させることができる。さらに、ライデンフロストという（液滴が加熱基板に接触する直前瞬時に熱により液滴表面が気化し液滴自身が直接基板に付着せず浮遊する）現象<sup>8)</sup>を用いて、気相で反応させることも可能となる（図7）。我々が開発しているミスト化学気相成長 (CVD) 法では、この原理を大いに利用している。実はミスト法で扱うサイズの液滴が完全に蒸発する時間は、想像よりも遙かに遅く数〜数百ms ほどかかる。これらの液滴が反応空間に対して1秒間に数億個も供給されるため、液滴自体がマイクロサイズの超微細な分散型原料供給源とも言える。一般的な化学気相成長 (CVD) 法では、原料供給側から下流側に向けて、原料が消費されていくため、膜厚ムラが発生してしまう為、基板を回転させる等の工夫がされる。

ミストCVD 法では、上記の原理により原料消費による膜厚ムラの発生を抑制することが可能となる。

つまりミスト (CVD) 法は、スプレー法のように汎用試薬を扱え、化学気相成長 (CVD) 法のように均質な薄膜を作製できるため、スプレー法と化学気相成長 (CVD) 法の中間的手法であると定義できる<sup>9)</sup>。

## 5. ミスト (CVD) 法で作製可能な薄膜

ミスト (CVD) 法は、上記記載の様に、大気圧下で汎用の試薬を用いて均質な薄膜を作製する事が可能な手法である<sup>3)</sup>。これまでに、金属酸化物薄膜を中心として、酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ )<sup>10)</sup>、酸化ガリウム ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )<sup>11,12)</sup>、酸化錫 ( $\text{SnO}$ )、酸化インジウム ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>13)</sup>、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )<sup>14)</sup>等や、それらの混合材料である酸化亜鉛マグネシウム ( $\text{ZnMgO}$ )<sup>15)</sup>や酸化インジウム錫 (ITO) 等の作製に成功している (図8)。また、有機薄膜

表 1 大気圧手法を用いて作製した酸化物TFTの特徴

Source materials	Insulator	Channel layer	Post annealed	TFT properties	Ref.
ZnAc <sub>2</sub> , In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (0.2:0.2 mol), 2ME	SiN <sub>x</sub> 400 nm (PECVD), 150°C	IZO 15 nm	300°C(5min) 450°C(3h), Air	$\mu=6.57$ , on/off=10 <sup>9</sup> , $V_{on}=-1.5$ , $V_t=-0.3$ , $S=0.15$	[23]
ZnAc <sub>2</sub> , In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , ETA in 2ME	ATO (ALD), 220 nm, (成膜温度 : 不明)	IGZO(In:Ga:Zn) 3:1:1-3, 約 25 nm	(80°C(5min)+ 400°C(10min), Air)×2, 400°C(1h), Air	In:Ga:Zn=3:1:1, $\mu=5.8$ , on/off=6×10 <sup>7</sup> , $V_t=8.1$ , $S=0.28$	[24]
ZnAc <sub>2</sub> , SnCl <sub>2</sub> , ZrCl <sub>4</sub> , 2ME	Th-SiO <sub>2</sub> , (SiO <sub>2</sub> /p <sup>+</sup> -Sisub.)		500°C(2h)	Zr:Sn:Zn=0.3:7:4, $\mu=4.02$ , on/off=3.6×10 <sup>6</sup> , $V_t=3.1$ , $S=0.94$	[25]
ZnAc <sub>2</sub> , In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 2ME, EMA (25:1)	SiN <sub>x</sub> (成膜温度, 膜厚 : 不明)	ZrZnSnO (膜厚 : 不明)	Spin coating, 400°C(3h)	In:Ga:Zn=5:1:2, $\mu=1.25$ , on/off=4×10 <sup>6</sup> , $V_t=-5.09$ , $S=1.05$	[26]

の作製にも成功している<sup>16)</sup>。それぞれの薄膜の特性については、各文献を参照して頂き、本報告では割愛させて頂く。

## 6. ミスト化学気相成長 (CVD) 法によるIGZO/AlO<sub>x</sub> 酸化物薄膜トランジスタ (TFT) の作製

### 6.1 大気圧プロセスで薄膜トランジスタを作製する意義

現在我々の身の回りに溢れているディスプレイ。それに対する要望は年々高くなるばかりである。薄膜トランジスタ (Thin film Transistor: TFT) は、ディスプレイの表示を制御するのに欠かせないデバイスであるが、今後更に展開される高精細化や大型化に対してこれまでの材料や構造では表示速度において既に限界が見えてきている。例えば、アモルファスシリコンTFTの移動度は、0.5 cm<sup>2</sup>/(V・s)程度であり、4K×2K ディスプレイでは、60 Hz 表示の場合80型、120 Hz 表示の場合50型が限界と報告されている<sup>17)</sup>。そこで、最近になって金属酸化物を活性層に用いたTFTの開発が進められてきた。特に酸化インジウムガリウム亜鉛 (IGZO)<sup>18, 19)</sup>、酸化インジウム亜鉛 (IZO)<sup>20)</sup>、酸化錫亜鉛 (ZTO)<sup>21)</sup>等を用いた、非晶質の金属酸化物によるTFTの開発は非常に目覚ましく、移動度が10 cm<sup>2</sup>/(V・s)を超える報告がされている。

一方で、半導体工場の電力割合を調べてみると、13.2%もの電力を真空ポンプに費やしていることが報告されている (図9)<sup>22)</sup>。環境負荷低減の為に、TFT作製プロセス全てを非真空プロセスに置き換える試みは非常に重要である。これまでにゾル・ゲ

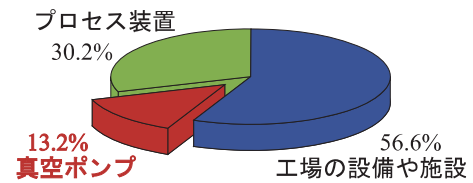


図9 300mm半導体工場の電力割合

ル法やスピコート法などによって、IGZOやIZOを活性層に持つTFT<sup>23-26)</sup>を作製した論文も報告されて来ている (表1)。しかしながらこれらの論文でもゲート絶縁膜はプラズマCVD等の真空プロセスが用いられている。TFT作製プロセスの非真空プロセス化には、ゲート絶縁膜と半導体層両方の非真空プロセス化が不可欠である。この要望に対して、既にスピコートでゲート絶縁膜 (AlO<sub>x</sub>) 及び活性層 (ZTO) 薄膜を形成した酸化物TFTに関する報告が上がっている<sup>27)</sup>。そこで、我々もミスト化学気相成長 (CVD) 法を用いて酸化物TFTの作製を試みた。

ミストCVD法は先にも記載した通り、ゾル・ゲル法やスピコート法等とは異なりCVDであるため<sup>9)</sup>、連続して薄膜を積層させることが可能であるというメリットがある。また、スピコートのように適切な膜厚にする為に数回に亘る処理を必要としない。このミストCVD法を用いて、酸化アルミニウム (AlO<sub>x</sub>) をゲート絶縁膜、酸化インジウムガリウム亜鉛 (IGZO) を活性層とするIGZO TFTを作製し、ミストCVD法によるTFT作製プロセスの非真空プロセス転換について検証した。



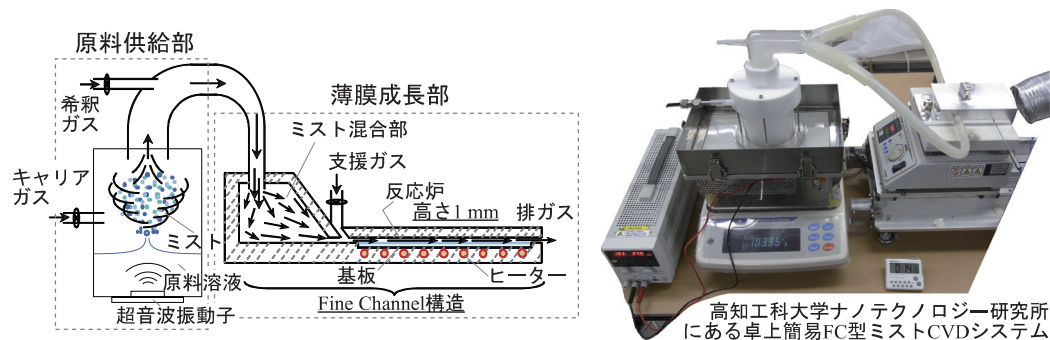


図10 ファインチャンネル（FC）式ミスト化学気相成長（CVD）システムの概略図及び実装置写真

表2  $\text{AlO}_x$ 薄膜の作製条件

Solute	: Aluminum acetylacetonate( $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) <sup>b</sup>
Solvent (mixing ratio)	: Distilled water <sup>c</sup> , Methanol <sup>d</sup> (10:90)
Solution concentration	: 0.020 mol/L
Thickness	: $\approx 50$ nm (for $E_{BD}$ ), $\approx 200$ nm (for FT-IR), $\approx 100$ nm (for TFT)
Substrate temperature	: 300, 350, 400, 430°C
Substrate	: $\text{p}^+\text{-Si}$
Growth system	: 30 mm or 100 mm ver. Fine Channel type mist CVD system <sup>f</sup>
Carrier gas / flow rate	: Air, 2.5 L/min, (Air, 2.5 L/min $\times 2$ for TFT)
Dilution gas / flow rate	: Air, 4.5 L/min, (Air, 10 L/min $\times 2$ for TFT)
Ultrasonic transducer <sup>a</sup>	: 2.4 MHz, 24 V-0.625 A, 3 (Frequency, Power, Number)

<sup>a</sup> HONDA ELECTRONICS CO., LTD, HM-2412

<sup>b</sup> Aluminum acetylacetonate, 99%, Sigma-Aldrich Co.

<sup>c</sup> Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

<sup>d</sup> Methanol, 99.8%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.;

<sup>e</sup> Advantec Co Ltd

<sup>f</sup> Please refer to [3,28]

表3 IGZO薄膜の作製条件

Solute1	: Indium acetylacetonate( $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) <sup>b</sup>
Solute2	: Gallium acetylacetonate( $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ) <sup>c</sup>
Solute3	: Zinc acetylacetonate( $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ) <sup>d</sup>
Solvent (mixing ratio)	: Distilled water <sup>c</sup> , Methanol <sup>f</sup> (10:90)
Solution concentration	: 0.030 mol/L (1:1:1) <sup>g</sup>
Thickness	: $\approx 200$ nm, $\approx 50$ nm (for TFT)
Substrate temperature	: 150, 200, 250, 300, 350, 400, 430°C
Substrate	: Quartz <sup>h</sup> , Eagle XG <sup>i</sup>
Growth system	: 30 mm or 100 mm ver. Fine Channel type mist CVD system <sup>j</sup>
Carrier gas / flow rate	: Air, 2.5 L/min, (Air, 2.5 L/min $\times 2$ for TFT)
Dilution gas / flow rate	: Air, 4.5 L/min, (Air, 10 L/min $\times 2$ for TFT)
Ultrasonic transducer <sup>a</sup>	: 2.4 MHz, 24 V-0.625 A, 3 (Frequency, Power, Number)

<sup>a</sup> HONDA ELECTRONICS CO., LTD, HM-2412

<sup>b</sup> Indium(III) acetylacetonate, 99.99%, Sigma-Aldrich Co.

<sup>c</sup> Gallium(III) acetylacetonate, 99.99%, Sigma-Aldrich Co.

<sup>d</sup> Zinc acetylacetonate, > 95%, nacalai tesque, Inc.

<sup>e</sup> Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

<sup>f</sup> Methanol, 99.8%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

<sup>g</sup> In:Ga:Zn, atomic ratio

<sup>h</sup> Mitorika Glass Co., Ltd

<sup>i</sup> Corning Inc.

<sup>j</sup> Please refer to [3,28]

## 6.2 $\text{AlO}_x$ 及びIGZO薄膜の作製

薄膜作製には、自作のファインチャンネル型ミストCVDシステムを用いた（図10）<sup>28)</sup>。 $\text{AlO}_x$ 薄膜及びIGZO薄膜のそれぞれの作製条件を表2，3に示す。金属アセチルアセトナート化合物を溶質に、メタノールと蒸留水の混合溶液を溶媒として原料溶液を作製した。 $\text{AlO}_x$ 薄膜は、 $\text{p}^+\text{-Si}$ 基板を用い、膜厚は絶縁耐圧評価用として50 nm程度、FT-IR測定用に200 nm程度に揃えた。設定温度は、300、350、400、430°Cとした。IGZO薄膜は、原料調合時に各金属アセチルアセトナートを1:1:1の組成比で溶解した溶液を用いた。比較サンプルとスパッタリングで作製したIGZO薄膜を用いた。この時、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ の粉末をそれぞれ各金属元素の比が1:1:1になるよう調合したターゲットを、圧力1 Pa、基板温度200°C、Arと $\text{O}_2$ の混合ガス（28/2 (sccm/sccm)）にてスパッタした。

作製した $\text{AlO}_x$ 薄膜は、エリプソメトリー（Ellip-sometry; J.A. Woollam製WVASE32）を用いて膜厚や光学特性、原子間力顕微鏡（Atomic Force Micro-scope: AFM; 東陽テクニカ製Nano-RJ）を用いて表面状態、フーリエ変換赤外

分光（Fourier Transform InfraRed spectroscopy: FT-IR; 日本分光製JASCOFT/IR 6300）を用いて薄膜中の結合状態の評価を行った。組成分析にはX線光電子分光法（X-ray Photo-electron Spectroscopy: XPS）を用いた。また、絶縁耐圧についても評価した。

IGZO薄膜では、表面状態、膜厚に関する評価については $\text{AlO}_x$ 薄膜の場合と同様である。その他、X線回折（X-Ray Diffraction: XRD; Rigaku製ATX-G）を用いて結晶構造、ラザフォード後方散乱（Rutherford Back Scattering: RBS）を用いて組成分析を行った。

## 6.3 $\text{AlO}_x$ 薄膜の特徴

絶縁耐圧及び表面形状を図11に示す。絶縁耐圧（EBD）は400°C以上の膜では6 MV/cmとPLD法などで作製した $\text{AlO}_x$ 薄膜と同程度の絶縁性を有する膜を成長できている<sup>29,30)</sup>。IGZO TFT作製時に用いた430°Cの $\text{AlO}_x$ 薄膜では、絶縁耐圧及び誘電率（ $k$ ）はそれぞれ、 $E_{BD}=5.9$  MV/cm、 $k=6.8$ であった。しかしながら、基板温度350°C以下で絶縁耐圧は急激に低下した。XPSによる組成分析からは基

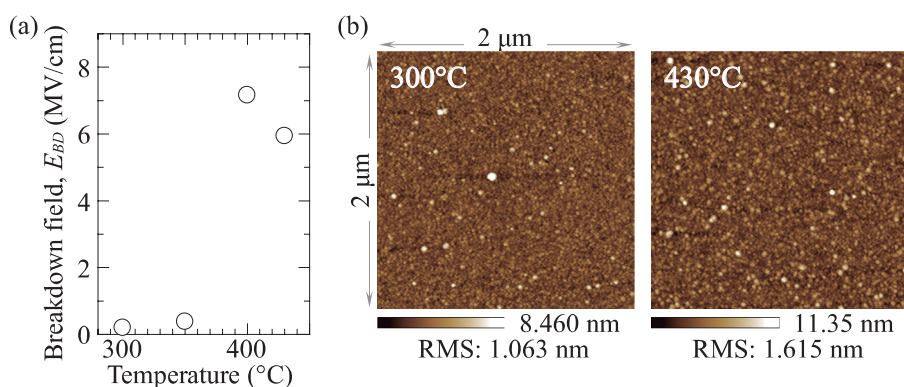


図11 ミストCVD 法で作製した $\text{AlO}_x$  薄膜の(a)破壊電界強度 ( $E_{BD}$ ) と(b)表面形状

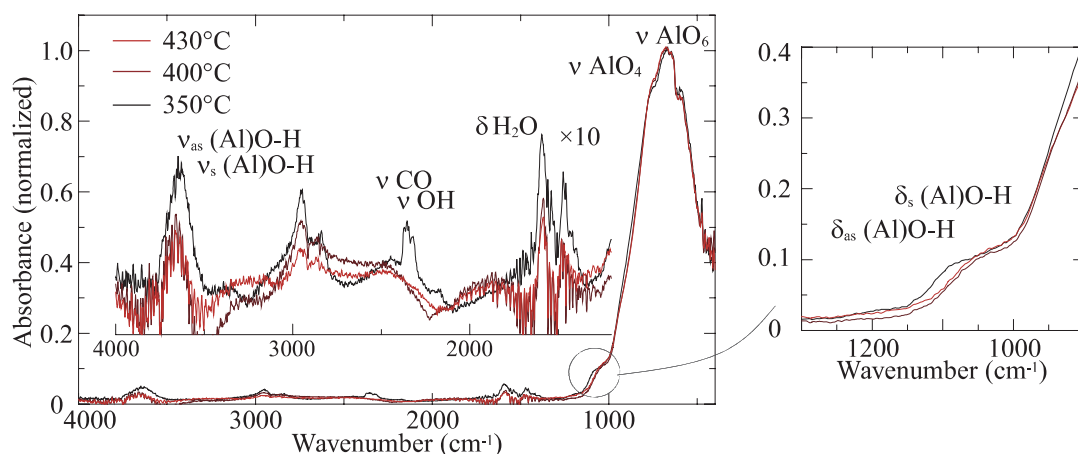


図12 ミストCVD法で作製した $\text{AlO}_x$  薄膜のFT-IR 測定結果

板温度に対する依存はなく、 $\text{Al}:\text{O} = 1:1.4\text{-}1.6$ 程度であった。ピンホールなども認められない(図11(b))。つまり、成長温度に依存した表面形状の変化や薄膜の組成比によって絶縁性が損なわれているわけではない。

そこで、薄膜の結合状態について調べた。FT-IR による分析結果を図12に示す。より顕著な吸収を得るため膜厚を200 nmと厚めの $\text{AlO}_x$  薄膜を用意した。ただし、300°Cでは成長速度が遅い為、FT-IR 測定用の薄膜を作製していない。本実験で作製した $\text{AlO}_x$  薄膜では全て、680  $\text{cm}^{-1}$  付近に非常にブロードで大きなピーク(半値幅約400  $\text{cm}^{-1}$ )が見られた。これらのピークは、 $\nu \text{AlO}_6$ や $\nu \text{AlO}_4$ 由来のピークであり<sup>31)</sup>、 $\text{AlO}_x$  薄膜が形成されていることを示している。一方で、400°C以上で成膜した $\text{AlO}_x$  薄膜と350°Cで成膜した $\text{AlO}_x$  薄膜を比較すると、1100  $\text{cm}^{-1}$  付近のシグナルと、2350  $\text{cm}^{-1}$  付近のシグナルが異なっていることが分かる。1100  $\text{cm}^{-1}$  付近のシグナルは、 $\delta_s(\text{Al})\text{O-H}$ 、もしくは、 $\delta_{as}(\text{Al})\text{O-H}$  由来のシグナルである<sup>31)</sup>。また、2350  $\text{cm}^{-1}$  付近の

ピークは、 $\nu \text{OH}$  由来 (2330  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>32)</sup>、もしくは、表面等に吸着した $\nu \text{CO}$ 由来 (2350  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>33)</sup>のピークである。製膜温度によって薄膜中の結合状態が異なっていることが示唆される。熱重量(Thermogravimetry: TG)分析によれば<sup>34, 35)</sup>、 $\text{AlAcac}_3$  の昇華プロセスには210°C及び240°C近辺の二つの吸熱反応が見られ、本実験条件では十分に熱分解が進行していると考えられる。しかしながら、(超臨界前の状態での反応ではあるが) 水/エタノール中での反応で、 $\text{AlAcac}_3$  は、 $\gamma\text{-Alumina}$  ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) ベーマイトへ変わるという報告がある<sup>36)</sup>。

ところで、成長速度及び表面荒さの対数は、温度の逆数に比例していない(図13)。350°C近辺でその特性が変わっている事が分かる。これは、反応過程が低温と高温で変わっている事を示している。これらの測定結果から、350°C以下の低温では、反応過程が変わり、ベーマイト等の $\text{AlOOH}$ <sup>37, 38)</sup> が形成されている事が示唆され、その為、絶縁耐圧が極端に悪くなっていると考えられる。式(1)に示されるアレニウスの式を用いて、 $\text{AlAcac}_3$  が反応して $\text{AlO}_x$



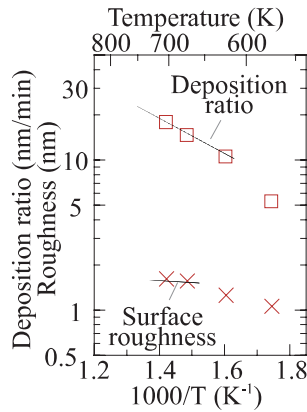


図13 ミストCVD 法で作製した $\text{AlO}_x$  薄膜の成膜速度と表面荒さ

薄膜が成長する際の活性化エネルギー ( $E_a$ ) を求めた。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ファインチャンネル (FC) タイプのミストCVDシステムを用いたときは、搬送されたミスト原料がファインチャンネル (FC) 内で一気に気化するため、溶媒が気化した雰囲気中で原料の反応が進行する<sup>3)</sup>。本実験においてミストCVD法を用いて $\text{AlO}_x$  薄膜を作製するときに必要な活性化エネルギーは23.5-26 kJ/molであった。 $\text{AlAcac}_3$ の熱分解での活性化エネルギーは、空気雰囲気下で28 kJ/mol<sup>39, 40)</sup>、水蒸気雰囲気下で、17.3 kJ/mol<sup>41)</sup>と報告されており、溶媒が気化した雰囲気中で反応が進行していることが認められる。成膜速度は、430℃で18 nm/min、ラフネスは、1.6 nmと、比較的高速かつ滑らかに薄膜成長が進行している。

#### 6.4 IGZO 薄膜の特徴

以下では、ミストCVD法で作製したIGZOをM-IGZO、スパッタリングで作製したIGZOをSPT-IGZOと呼ぶこととする。M-IGZO 及びSPT-IGZOのX線回折測定結果、及び組成比を、図14に示す。SPT-IGZOでは30度付近に多少ハローが見られるが、M-IGZO及びSPT-IGZO共に回折ピークは見られず、非晶質であることが分かる。RBSによれば、SPT-IGZOとM-IGZOのIn:Ga:Znの組成比は大分異なった。SPTでは、ターゲットに含有される各金属酸化物のスパッタ率が異なり、実際に得られた薄膜の組成比は36:27:37となった。ミストCVD法では、原料成分の化学反応速度に依存するため、成膜温度及び原料調合時の各金属原料の混合比によって変化し、IGZO TFT作製時に用いた、各金属原料混合比1:1:1、基板温度350℃の条件で作製したM-IGZOでは、16:37:47であった。M-IGZOはSPT-IGZOと比べZnを基準とするとInが少なくGaが多い。これらの値に関しては、その他の組成分析技術と比較検討中である。

M-IGZO及びSPT-IGZOの成長速度と表面荒さ、及び、表面状態をそれぞれ図15、16に示す。SPT-IGZOの成長速度はその条件によって大きく変化するが、今回用いた条件では、10 nm/min程度であった。ミストCVD法では、成長速度は溶液濃度等に影響されるが、本実験の様に比較的薄い濃度条件でも、スパッタリングと比較し、数倍の速度でIGZO薄膜が成長できる事が分かる。表面状態については、SPT-IGZOは基板の研磨痕が見られるように非常に滑らかな膜が成長する一方で、M-IGZOは成長温度によってその表面状態が大きく変化する。350℃以上の温度領域では数nm 程度の表面荒さの膜を成長できる。しかしながら、280~300℃あたりの温度領域で図15(b)に見られる様に、非常に凹凸の荒

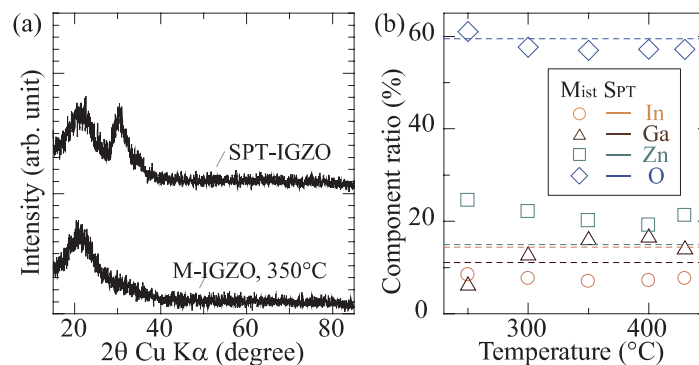


図14 スパッタリング及びミストCVD法で作製したIGZO薄膜の(a)XRD 測定結果と、(b)RBS による組成分析結果。

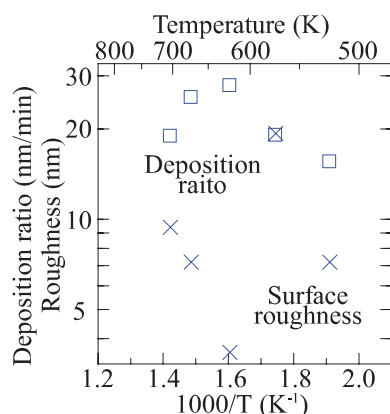


図15 ミストCVD 法で作製した $\text{AlO}_x$ 薄膜の成膜速度と表面荒さ。

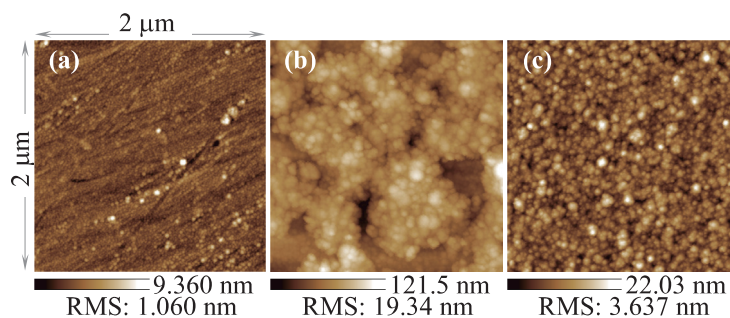


図16 IGZO薄膜の表面AFM像。(a) スパッタリング、(b) ミストCVD 法: 300°C、(c) ミストCVD法: 350°C。

い膜となる。成長速度や表面荒さについても同様の結果が見られる。IGZOの様な多元混晶を化学成長手法で作製する場合、それぞれの先駆材料によって化学反応速度が異なるため、各温度領域で支配的な反応が変わり、このような挙動が見られる。

### 6.5 Mist 法によるIGZO/ $\text{AlO}_x$ 酸化物TFTの作製

IGZO/ $\text{AlO}_x$  酸化物 TFTの構造及び作製工程を図17に示す。まずスパッタリングでゲート（クロム（Cr））電極を配線し、ゲート絶縁膜（ $\text{AlO}_x$ ）と活性層（IGZO）とをミストCVD法で作製した。それぞれの作製条件は、表2、3に示すものと同様であり、作製温度はそれぞれ、430°C及び350°Cである。これまでのプロセスにおけるパターン形成は全てウェットエッチングを用いた。その後フォトリソistにより活性層をパターン形成し、スパッタリングでソース・ドレイン（酸化インジウム錫（ITO））電極を配線した。この時ソース・ドレイン電極はリフトオフプロセスによりパターン形成した。最後に活性層を還元処理するために、 $\text{H}_2$ と $\text{N}_2$ の混合ガス雰囲気下350°Cにて1時間熱処理をした。本実験においてはIGZO薄膜への影響を考慮し、パッシベーションは行っていない。今回作製した酸化物 TFTのチャネル幅と長さの関係は $W/L=30/45$  ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ) であ

る。伝達測定を測定するときは、室温の暗室で行った。

### 6.6 IGZO/ $\text{AlO}_x$ 酸化物 TFTの特性

図18に、ゲート絶縁膜（ $\text{AlO}_x$ ）と活性層（IGZO）をミストCVD法で作製した酸化物 TFTの出力特性と伝達特性を示す。 $\text{AlO}_x$  薄膜の作製温度は430°Cで、厚みは116 nm、IGZO薄膜の作製温度は350°C、調合時原料混合比は1:1:1、厚みは47 nmである。出力特性の結果より低ドレイン電圧領域でのドレイン電流の線形性が確認でき、IGZO薄膜とソース・ドレイン電極間の接触は良好で有ることが分かる。伝達特性から、最小ドレイン電流1.8 pA、電界効果移動度:  $\mu_{\text{lin}} = 4.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 、及び on/off 比:  $> 9.8 \times 10^8$ 、ゲート電圧20 V時のリーク電流:  $< 1 \text{ pA}$ 、ドレイン電流10~100 pA間のサブスレッショルド係数(S): 0.55 V/dec.、ドレイン電流1 nA時のヒステリシス ( $\Delta V_H$ ): 1.47 Vであった。これまでに報告されている大気圧手法で作製されたIGZO TFTと同程度の性能の酸化物 TFTを作製できたと言える。しかしながら、移動度 ( $\mu$ ) やサブスレッショルド係数(S)、ヒステリシス ( $\Delta V_H$ ) は、改善の余地がある。報告されているSPT-IGZO TFTと比較して、S値が大きいこと、また時計回

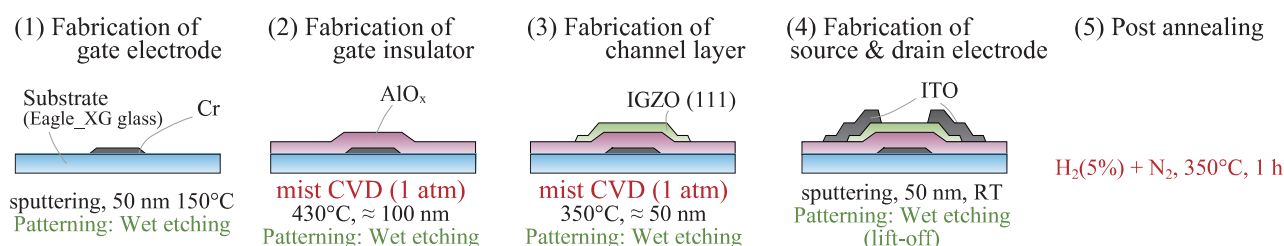


図17 IGZO/ $\text{AlO}_x$  酸化物TFTの構造及び作製工程

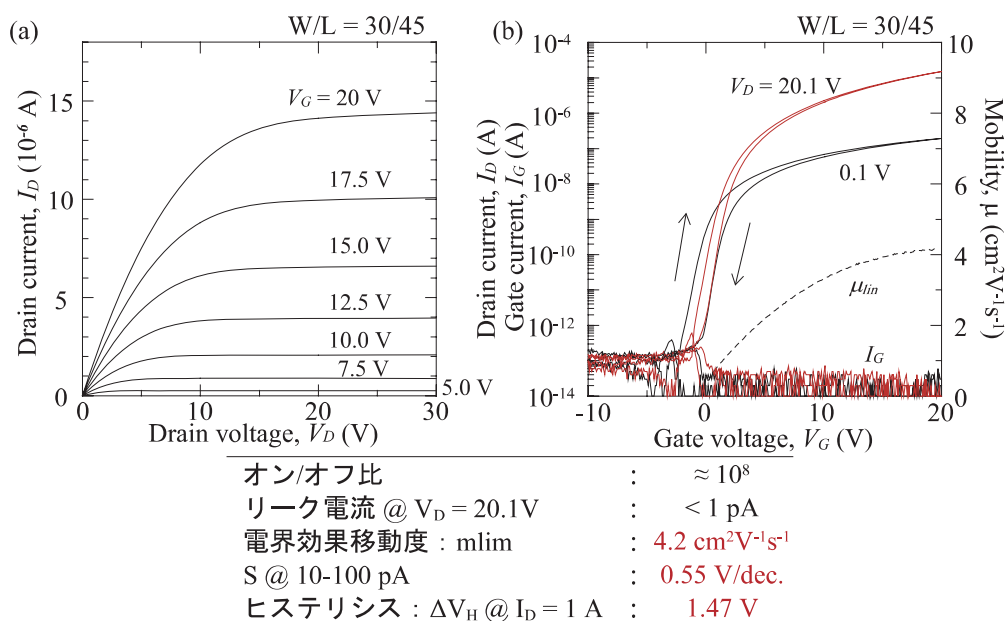


図18 IGZO/AlO<sub>x</sub> 酸化物 TFTの (a) 出力特性と (b) 伝達特性

りのヒステリシスが見られる事から、IGZO/AlO<sub>x</sub> 界面での準位や電子トラップの存在が示唆される。本実験ではIGZOとAlO<sub>x</sub> 薄膜で最適製膜温度が異なるため、AlO<sub>x</sub> 薄膜作製後 IGZO 薄膜作製までの間、数時間大気中に放置している。その為、IGZO/AlO<sub>x</sub> 界面やIGZO薄膜中にトラップが形成されていることは否めない。

ところで、IGZO 薄膜では酸素空孔がドナーとして機能することが理論的に知られている<sup>42, 43)</sup>。水を溶媒として用いるミストCVD法では、薄膜の成長時、水蒸気雰囲気下で反応が進行する為、酸素空孔の少ない金属酸化物薄膜の作製が期待できる<sup>3, 9)</sup>。更に、ミストCVD法では原料や溶媒に有機物を用いる事が多く、CやN等の不純物がかなりの量含まれていることが示唆される<sup>44)</sup>。ミストCVD法を用いて酸化物 TFTを作製する際に還元雰囲気下で熱処理をしたのは、これらの理由による。本実験で作製した酸化物 TFTは、熱処理しない場合や空气中で熱処理した場合は十分な特性が得られず、FG (H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) 雰囲気下で熱処理した場合に、図18に示す TFT特性が得られた。

## 6.7 AlO<sub>x</sub> 薄膜表面の処理による効果

AlO<sub>x</sub> 薄膜を各条件下で処理した場合の表面張力を図19に示す。AlO<sub>x</sub> 薄膜を作製後しばらく空中においておいたAlO<sub>x</sub> 薄膜と蒸留水との接触角は約50°であった (図19(a))。AlO<sub>x</sub> 薄膜は理想的には親水性であるので、AlO<sub>x</sub> 薄膜表面に有機物等が付着して接触角を悪化させていると考えられる。室温、

O<sub>3</sub> 雰囲気 (図19(b))、300°C、Ar 雰囲気 (図19(c))、300°C、O<sub>3</sub> 雰囲気 (図19(d)) でそれぞれ5分間処理すると、接触角の低下が見られた。特に、300°C、O<sub>3</sub> 雰囲気 で5分処理したサンプルは、超親水化 ( $\approx 0^\circ$ ) している様子が見られる。O<sub>3</sub> により、AlO<sub>x</sub> 薄膜上に存在する有機物等が除去されている。この処理工程をミストCVD法によるIGZO/AlO<sub>x</sub> 酸化物 TFT作製工程に導入し、界面及び活性層中におけるトラップの削減について試みてみた。

## 6.8 IGZO/AlO<sub>x</sub> 界面処理によるTFT伝達特性の変化

IGZO 薄膜形成前に、AlO<sub>x</sub> ゲート絶縁膜表面を300°C、O<sub>3</sub> 雰囲気下で処理した後 IGZO薄膜を形成した酸化物TFTと、O<sub>3</sub> 処理せずに IGZO薄膜を形成した酸化物 TFTの比較を図20に記す。ここでは、酸化物 TFTのチャネル幅と長さの関係はW/L= 20/45 ( $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ) である。O<sub>3</sub> によるIGZO/AlO<sub>x</sub> 界面処理により、移動度 ( $\mu$ ) やサブスレッショルド係数 (S) は若干改善し、ヒステリシス ( $\Delta V_H$ ) が大きく低減している事が分かる。このことから、界面処理によりIGZO/AlO<sub>x</sub> 界面やIGZO薄膜中に存在する電子トラップが減少したと考えられる。しかしながら、これまでに報告されてきたスパッタリングで形成されたIGZO TFT<sup>45)</sup>と比較すると、その移動度 ( $\mu$ ) やサブスレッショルド係数 (S) はまだ劣っており、この要因に関しては、組成比 (今回のIGZO薄膜はIn 組成比が小さい) が影響している可能性もある。



## 7. まとめ

速度を持たず大気中に滞留させられ自由度の高い「ミスト」を整流することによって均質な薄膜の作製が可能であるミスト化学気相成長（CVD）法について、理論面から実用まで簡単に紹介した。また、ミストCVD法の、連続して積層させることが可能であるというメリットを活かして、ゲート絶縁膜（ $\text{AlO}_x$ ）と活性層（IGZO）を、ミスト化学気相成

長（CVD）法で作製した酸化物 TFT を作製しその特性について解説した。

より詳しく本技術に関する情報を入手したい時は、参考文献<sup>3)</sup>や著者のWebページ（<http://www.nano.kochi-tech.ac.jp/tosiyuki/index.html>）を参照して頂けたらと思う。また、本技術に関する相談などがあれば、連絡頂ければ幸いである。

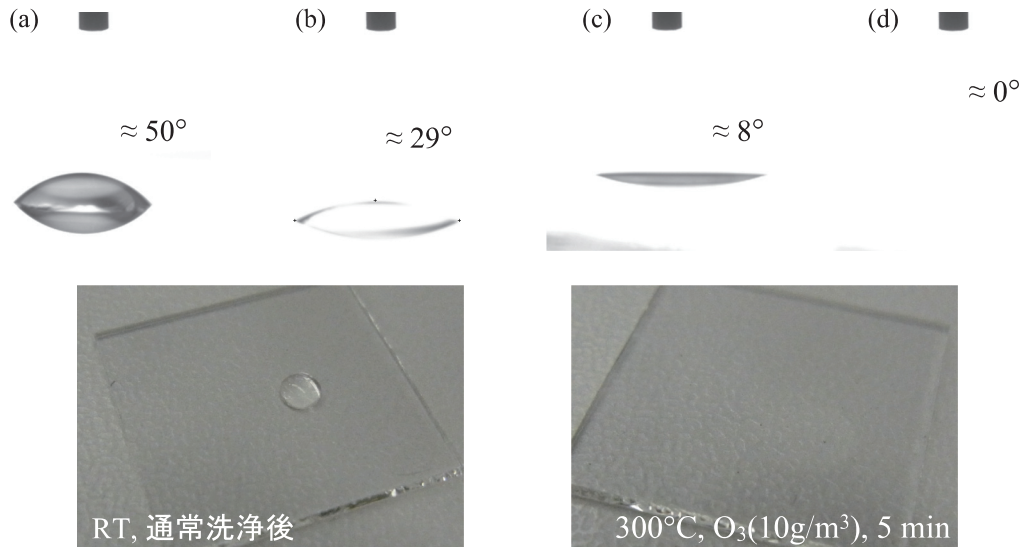


図19 各処理による $\text{AlO}_x$ 薄膜の表面張力の変化。(a) RT, 通常洗浄後、(b) RT,  $\text{O}_3(10\text{g/m}^3)$ , 5 min、(c)  $300^\circ\text{C}$ , Air, 5 min、(d)  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{O}_3(10\text{g/m}^3)$ , 5 min

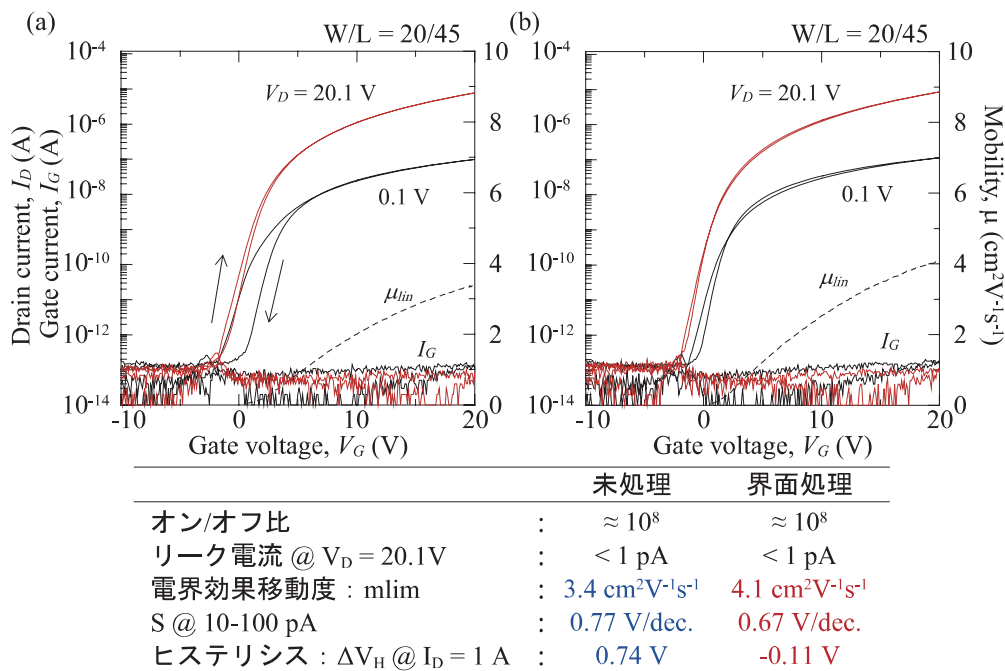


図20 (a) 界面を処理していない IGZO/ $\text{AlO}_x$  酸化物 TFT と、(b) 界面を処理した IGZO/ $\text{AlO}_x$  酸化物 TFT の伝達特性

# 文献

- (1) T. Kawaharamura, H. Nishinaka, and S. Fujita, "Growth of Crystalline Zinc Oxide Thin Films by Fine-Channel-Mist Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) pp.4669-4675.
- (2) G. Blandenet, M. Court, and Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrosol process", *Thin Solid Films*, **77** (1981) pp.81-90.
- (3) 川原村敏幸: "ミストCVD法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究", 京都大学大学院 工学研究科 博士論文, (2008), <http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/57270>
- (4) M. Kerker, "LABORATORY GENERATION OF AEROSOLS", *Advances in Colloid and Interface Science*, **5** (1976) pp.105-172.
- (5) 千葉 近, "超音波噴霧", 山海堂 (1990).
- (6) R.J. Long, "Ultrasonic Atomization of Liquids", *J. Acoustical Soc. Amer.*, **34** (1962) pp.6-8.
- (7) 奥山喜久夫ら, "微粒子工学", オーム社出版局 (1992)
- (8) J.G. Leidenfrost, "De aquae communis nonnullis qualitatibus", *Duisburg on Rhine* (1756)
- (9) 川原村敏幸, 平尾 孝, 藤田静雄, 吉田章男, 織田容征, 白幡孝洋, 畑野 良, 森 一晴, "ミストを利用した薄膜成長技術および加工技術の開発", *コンバーテック*, **39** No.6 (2011) pp.111-117.
- (10) T. Kawaharamura, H. Nishinaka, and S. Fujita, "Growth of Crystalline Zinc Oxide Thin Films by Fine-Channel-Mist Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) pp.4669-4675.
- (11) D. Shinohara and S. Fujita, "Heteroepitaxy of Corundum-Structured  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates by Ultrasonic Mist Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) pp.7311-7313.
- (12) T. Kawaharamura, G.T. Dang, M. Furuta, "Successful Growth of Conductive Highly Crystalline Sn-Doped  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films by Fine-Channel Mist Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) pp.040207.
- (13) K. Kaneko, T. Nomura, I. Kakeya, and S. Fujita, "Fabrication of Highly Crystalline Corundum-Structured  $\alpha$ -(Ga<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloy Thin Films on Sapphire Substrates", *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) pp.075501.
- (14) 川原村敏幸, 織田容征, 白幡孝洋, 井川拓人, 伊藤大師, 吉田章男, 藤田静雄, 平尾 孝, "ミストデポジション法による酸化マグネシウム(MgO)薄膜作製 ~ 大気圧下、低温成長への挑戦~", *ITE Technical Report*, **35** No.4 (2011) IDY2011-3 45-48.
- (15) T. Ikenoue, H. Nishinaka, and S. Fujita, "Fabrication of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) thin films by ultrasonic spray-assisted mist deposition method", *Thin Solid Films*, **520** (2012) pp.L857.
- (16) Y. Kamada, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, and S. Fujita, "Linear-Source Ultrasonic Spray Chemical Vapor Deposition Method for Fabrication of ZnMgO Films and Ultraviolet Photodetectors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) pp.1978-1981.
- (17) 日経マイクロデバイス, 2008.5.5号
- (18) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors", *Nature*, **432** (2004) pp.488.
- (19) M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Trap densities in amorphous-InGaZnO<sub>4</sub> thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) pp.133512.
- (20) N.L. Dehuff, E.S. Kettenring, D. Hong, H.Q. Chiang, J.F. Wager, R.L. Hoffman, C.-H. Park, and D.A. Keszler, "Transparent thin-film transistors with zinc indium oxide channel layer", *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) pp.064505.

- (21) H.Q. Chiang, J.F. Wager, R.L. Hoffman, J. Jeong, and D.A. Keszler, "High mobility transparent thinfilm transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer", *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) pp.013503.
- (22) 設備エネルギー削減研究会 (ISMT), (2008).
- (23) K-B. Park, J-B. Seon, G.H. Kim, M. Yang, B. Koo, H.J. Kim, M-K. Ryu, and S-Y. Lee, "High Electrical Performance of Wet-Processed Indium Zinc Oxide Thin-Film Transistors", *IEEE Electron Device Lett.*, **31** (2010) pp.311.
- (24) P.K. Nayak, T. Busani, E. Elamurugu, P. Barquinha, R. Martins, Y. Hong, and E. Fortunato, "Zinc concentration dependence study of solution processed amorphous indium gallium zinc oxide thin film transistors using high-k dielectric", *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) pp.183504.
- (25) Y.S. Rim, D.L. Kim, W.H. Jeong, and H.J. Kim, "Effect of Zr addition on ZnSnO thin-film transistors using a solution process", *Appl. Phys. Lett.*, **97** (2010) pp.233502.
- (26) G.H. Kim, B.D. Ahn, H.S. Shin, W.H. Jeong, H.J. Kim, and H.J. Kim, "Effect of indium composition ratio on solution-processed nanocrystalline In-GaZnO thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) pp.233501.
- (27) C. Avis and J. Jang, "High-performance solution processed oxide TFT with aluminium oxide gate dielectric fabricated by a sol-gel method", *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) pp.10649–10652.
- (28) T. Kawaharamura and S. Fujita, "An approach for single crystalline zinc oxide thin films with fine channel mist chemical vapor deposition method", *Phys. Stat. Solidi (c)*, **5** (2008) pp.3138-3140.
- (29) S.Y. Wu, M. Hong, A.R. Kortan, J. Kwo, J.P. Mannaerts, W.C. Lee, and Y.L. Huang, "High-quality thin single-crystal  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on Si (111)", *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) pp.091908.
- (30) J. Kim, J. Song, O. Kwon, S. Kim, C.S. Hwang, S.H. Park, S.J. Yun, J. Jeong, and K.S. Hyun, "Improvement in electrical insulating properties of 10nm-thick Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film grown on Al/TiN/Si substrate by remote plasma annealing at low temperatures", *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) pp.2734-2736.
- (31) G.K. Priya, P. Padmaja, K.G.K. Warriar, A.D. Damodaran, and G. Aruldas, "Dehydroxylation and high temperature phase formation in sol-gel boehmite characterized by Fourier transform infrared spectroscopy", *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** (1997) pp.1584-1587.
- (32) T. Tsuchida, K. Kodaira, "Hydrothermal synthesis and characterization of diasporite,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O", *J. Mater. Sci.*, **25** (1990) pp.4423-4426.
- (33) P. Galhotra, "Carbon dioxide adsorption on nanomaterials", *University of Iowa Theses and Dissertations*, (2010).
- (34) M. Shirodker, V. Borker, C. Nather, W. Bensch and K.S. Rane, "Synthesis and structure of tri (acetylacetonate) aluminium (III)", *Indian J. Chem.*, **49** (2010) pp.1607-1611.
- (35) M.A. Frutis, M. Garcia, C. Falcony, G. Plesch, S.J. Sandoval, "A study of the dielectric characteristics of aluminium oxide thin films deposited by spray pyrolysis from Al (acac)<sub>3</sub>", *Thin Solid Films*, **389** (2001) pp.200-206.
- (36) C. Bouwquet, C. Elissalde, C. Aymonier, M. Maglione, F. Cansell, J.M. Heintz, "Tuning Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallinity under supercritical fluid conditions: effect on sintering", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28** (2008) pp.223-228.
- (37) W. Brostow and T. Datashvili, "Chemical Modification and Characterization of Boehmite Particles", *Chemistry & Chem. Technol.*, **2** (2008) pp.27-32.
- (38) M.B. McBride and L.G. Wessellink, "Chemisorption of Catechol on Gibbsite, Boehmite, and Noncrystal-



- line Alumina Surface” , *Environ. Sci. Technol.*, **22** (1988) pp.703-708.
- (39) T. Maruyama and S. Arai, “Aluminum oxide thin films prepared by chemical vapour deposition from aluminium acetylacetonate” , *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) pp.322-323.
- (40) J.G-. Mendoza, M.G-. Hipolito, M.A-. Frutis, and C. Falcony, “Microstructural characteristics and carbon content of carbon content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films as a function of deposition parameters” , *J. Mater.Sci.: Mater. Electr.*, **15** (2004) pp.629-633.
- (41) J.S. Kim, H.A. Marzouk, P.J. Reucroft, J.D. Robertson, C.E. Hamrin Jr., “Effect of water vapor on the growth of aluminum oxide films by low pressure chemical vapor deposition” , *Thin Solid Films*, **230** (1993) pp.156-159.
- (42) T. Kamiya, K. Nomura, M. Hirano, and H. Hosono, “Electronic structure of oxygen deficient amorphous oxide semiconductor  $\text{a-InGaZnO}_{4-x}$  : Optical analyses and first-principle calculations” , *Phys. Stat.Solidi (c)* , **5** (2008) pp.3098-3100.
- (43) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Electronic structure of the amorphous oxide semiconductor  $\text{a-InGaZnO}_{4-x}$ : Tauc—Lorentz optical model and origins of subgap states” , *Phys. Stat. Solidi (a)* , **206** (2009) pp.860.
- (44) T. Kawaharamura, H. Orita, T. Shirahata, A. Yoshida, S. Fujita, and T. Hirao, “Influence of annealing under reducing ambient on properties of ZnO thin films prepared by mist CVD” , *Phys. Stat.Solidi (c)* , **9** (2012) pp.190-193.
- (45) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “ Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistor” , *Sci. Technol. Adv. Matter.*, **11** ( 2010 ) pp.044305.

# Development of the Novel Thin Film Fabrication Technology using Mist, “Mist CVD” and Oxide TFT with a-IGZO/ $\text{AlO}_x$ Stack Grown under Atmosphere by the Mist CVD.

Toshiyuki Kawaharamura\*, Dapeng Wang, and Mamoru Furuta

(Received: May 9th, 2012)

Institute for Nanotechnology, Kochi University of Technology,  
185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami city, Kochi 782-8502

E-mail: \*kawaharamura.toshiyuki@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** There is a lot of display in our life and our desire to use in high performance display is increasing over the years. Thin film transistor (TFT) is one of the indispensable devices to controlling a display. However, in the conventional amorphous Si (a-Si:H) TFT, the mobility is limited about  $0.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . Also, it cannot respond to achieve larger-area and highly-definition display in near future. It is said that the high-definition display ( $4\text{K}\times 2\text{K}$  or  $8\text{K}\times 4\text{K}$ ) of 60 Hz or 120 is difficult to drive by a-Si:H TFT over the size of 80 inch or 50 inch. Recently, development of TFT which used the metal oxide such as indium gallium zinc oxide (IGZO), indium zinc oxide (IZO), and zinc tin oxide (ZTO) for the active layer has been furthered. Especially, there are some reports that the mobility exhibits over  $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

On the other hand, the conversion of TFT fabrication process to a non-vacuum process is attempted for environmentally friendly. The IGZO or IZO TFTs fabricated by spin coating method or sol-gel method have been reported. However, in these reports, the gate insulator was prepared by vacuum process such as plasma-enhanced chemical vapour deposition (PE-CVD). It is very important for the non-vacuum process conversion of TFT fabrication process to fabricate both a gate insulator and a semiconductor lm by a non-vacuum process. Thus, we had attempted to convert TFT fabrication process to non-vacuum process with a gate insulator and a channel layer grown by mist CVD.

The mist CVD is one of the solution process and can be performed even under atmospheric pressure using a simple and easy system conuguration with low cost and environmental friendliness. And the mist CVD is the suitable techniques for preparing metal oxide thin films, such as zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ), gallium oxide ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ), tin oxide ( $\text{SnO}$ ), indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), ferric oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), and magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) and these oxide alloy, such as zinc magnesium oxide ( $\text{ZnMgO}$ ) and indium tin oxide (ITO) (Fig.8). In the mist CVD, there is a big merit that stacked films can be continuously grown because the source solution does not directly attach to surface of the target film.

In this paper, we report the fabrication and properties of oxide TFT consisting of both the

channel layer (IGZO) and the gate insulator ( $\text{AlO}_x$ ) grown with the mist CVD, and demonstrate the index of non-vacuum process conversion of the TFT fabrication process. In the gate insulator, an  $\text{AlO}_x$  thin film grown at  $430^\circ\text{C}$  exhibited the break down field ( $E_{BD}$ ) and the dielectric constant ( $k$ ) of 5.9 MV/cm and 6.8, respectively. In the channel layer, each metal composition ratio of an IGZO thin film grown at  $350^\circ\text{C}$  was 16:37:47 (In:Ga:Zn). The field-effect mobility ( $\mu_{\text{in}}$ ), on/off ratio, and gate leakage current of oxide TFT exhibit  $4.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ,  $> 10^8$ , and  $> 1 \text{ pA}$ , respectively.