

有機／無機界面を有する極低電圧フレキシブルトランジスタの安定化

Stabilization of low voltage driving flexible thin-film transistor with organic / inorganic interface

研究代表者 奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 助教 藤井茉美

Mami Fujii

Electric double layer transistors (EDLTs) using ionic liquid (IL) are capable of achieving ultra-high carrier accumulation and extremely low operating voltage. However, chemical reactions cause structural change on the semiconductor/IL interface resulting in unstable device operation and degradation. In this work, we propose a method of depositing a 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilane (FDTS) mono-layer which acts as a barrier layer in the interface between the semiconductor and IL insulator. We achieved the isolation of the chemical reaction from electric double layer, and damage reduction of the amorphous InGaZnO (a-IGZO) semiconductor film by using FDTS barrier layer. Thus, this FDTS barrier layer is effective to improve the reliability of EDLTs using a-IGZO and IL.

要旨

電気二重層トランジスタ (EDLT) は、超高密度のキャリアを蓄積可能であり、理論限界に近い低い動作電圧を達成することができる。しかし、これまでの我々の研究で、イオン性液体を用いた EDLT では酸化物半導体との界面で化学反応が生じ、半導体表面の構造変化を引き起こすことがわかってきた。その結果、デバイス動作が不安定になり、デバイス寿命が短くなる。そこで、半導体層とイオン性液体との間の保護層として、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルトリエトキシシラン (FDTS) 層を堆積する方法を提案した。単分子膜の FDTS 層を界面に導入することにより、電気二重層における静電注入と化学反応とを分離することに成功し、半導体層表面の構造変化抑制効果があることを示した。従って、この手法は酸化物半導体／イオン液体を用いた EDLT デバイスの信頼性改善に効果的であり、低駆動電圧フレキシブル TFT の実用化技術として貢献することができる。

1. まえがき

ヒトの身近に、また直接人体に設置できるフレキシブル素子は、IoT 社会で重要な役割を担うと予想される。人体の熱で発電する熱電素子や人体に貼り付けて健康状態をセンシングするセンサー素子など、IoT におけるフレキシブルエレクトロニクスの用途は拡大している。これに伴い、人体に近い環

境で使用する素子に求められる安定性・信頼性はますます厳しくなるであろうと考えられる。

安定なフレキシブル素子の実現に対する主な課題は、以下の2点である。①無機材料では信頼性と性能確保のため高温処理が必須であり、フレキシブル化が困難であること、②柔軟な有機材料は熱処理が不要であるが、長期的な信頼性に欠けることである。これらを解決するため、低温形成可能な無機材料 (InGaZnO) のスイッチングデバイスに、同じく低温形成可能で比較的安定な有機材料であるイオン液体 (IL) を組み合わせた素子を提案する。

我々のこれまでの研究で、InGaZnO (IGZO) とイオン液体 (IL) を用いた電気二重層トランジスタ (EDLT) は、従来の熱酸化 Si 絶縁膜より長期信頼性に優れるものの、全く異なる劣化メカニズムを示すことがわかっている⁽¹⁾。フィッティングモデルにより、この劣化は IL と IGZO の界面に発生した化学反応による半導体層の劣化であると推測された。特に IGZO は水分によってその電気特性を変化させるため、環境雰囲気湿度が高い場合に劣化が加速されることがわかった⁽²⁾。

EDL における IGZO へのキャリア蓄積およびキャリア密度変化は、静電注入と化学反応によって生じると考えられる。そこで、化学反応による影響のみを明らかにするため、まずはこれら2つの要因を分離する手法を検討する必要がある。具体的には、図1に示す1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルトリエトキシシラン (FDTS) を IGZO

／IL界面に導入した。この材料は安定で且つ疎水性の薄膜表面を実現できるため、ILや大気からの水分の影響を効果的に抑制できると考えた。これにより、IGZOとILの直接の接触を防止し、静電注入のみによるキャリア蓄積を実現する。同時に、FDTS保護層を堆積させることにより、化学反応によるEDLTデバイスの長時間の電気特性劣化を抑制することを目指す。

本研究では、フレキシブルエレクトロニクスに重要な低温形成可能という特性を持つIGZOを半導体チャネル、EMIM-TFSIイオン液体を絶縁体として使用した。これにより、極低消費電力化が可能なEDLT構造におけるIGZOとEMIM-TFSIイオン液体の間に生じる化学反応抑制を目的とする。

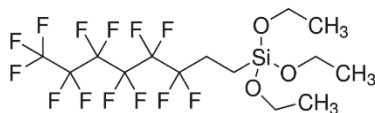


図1 FDTSS構造図

2. 実験

2.1. FDTS界面保護層形成

FDTSは自己組織化単分子膜(SAM)として多くの分野で使用されており⁽³⁾、単純な化学気相堆積(CVD)法により非常に緻密で薄いSAM膜を堆積することができる。FDTSは疎水性の長いフッ素結合鎖を持つため、堆積した薄膜表面を疎水性に保つことができる。そこで、IGZO表面の水滴接触角を測定することでFDTS膜の有無による表面改質状態を検討した。

IGZO膜およびIGZO膜上にFDTS膜を形成する手法は以下の手順である。

① IGZO成膜

高ドーパ低抵抗 p^+Si 基板上に、RFマグネトロンスパッタリング法を用いてIGZO薄膜を堆積した。堆積条件は表1の通りである。スパッタリング装置はロードロックチャンバーを備え、成膜用メインチャンバーの真空度は $1.0 \times 10^{-5} Pa$ まで到達する。サイズは、ターゲット、サンプルステージともに2インチφである。成膜時のガス流量はマスフローコントローラにより制御し、酸素・アルゴンの各ガスラインから混合してチャンバー内に導入する。

成膜時圧力は、ガスを導入後、メインチャンバーのバタフライバルブを調節することで設定する。

表1 IGZO堆積条件

ターゲット組成	酸素流量比	投入電力	成膜圧力
In: Ga: Zn: O = 2: 2: 1: 7	(O ₂ /Ar+O ₂) =4.5%	100 W	0.6 Pa

② FDTS膜の成膜準備

密閉容器に、IGZO/ p^+Si 基板および40 μL のFDTS原液を入れ、密閉する。

③ FDTS膜の成膜

120℃の対流オーブンに入れて2時間加熱し、気化したFDTSをIGZO表面に気相堆積させる。

2.2. 薄膜評価用試料の作製手法

ILをIGZOチャネルの上に滴下すると、電界無印加時においても界面で化学反応が起こり、IGZO表面に影響を与える可能性が高い。その影響を明らかにするため、以下の実験を行った。

洗浄を行った SiO_2/p^+Si 基板上に、RFマグネトロンスパッタリング法を用いてIGZO薄膜を堆積した。堆積条件や装置構成は表1および2.1節と同様である。IGZO堆積後、薄膜上に1-エチル-3-メチルイミゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド(EMIM-TFSI)(図2)⁽⁴⁾ILを滴下し、試料を一定時間グローブボックス内で放置した。その後ILを除去して、評価試料を作成した。手法は以下の手順である。ここで用いたグローブボックスは、窒素ガスをグローブボックス中へ導入し、露点を約-47~-50℃で保持したものとする。これは、イオン液体が吸湿することで変質してしまうことを防ぐためである。

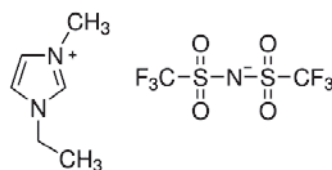


図2 EMIM-TFSIイオン液体の化学構造

次にIGZOを堆積した基板の洗浄を行った。洗浄にはアセトン、メタノール、超純水を用いて、各

5分間超音波洗浄を行う。その後、窒素ブローにより基板表面を乾燥させる。ここで、実験開始前に使用するイオン液体の N_2 ガス中加熱による脱水工程を導入した。マイクロピペットを用い、使用するイオン液体を耐熱容器に移し、ホットプレートで $90^\circ C$ 、 90min 加熱する。この作業はグローブボックス中で行った。ILの滴下は、マイクロピペットを用い、ホットプレートで脱水したILをIGZO薄膜上に滴下する。滴下量は各 $1\mu L$ である。この作業もグローブボックス中で行っている。このようにして作製したIL滴下IGZO薄膜基板を、グローブボックス内の窒素雰囲気中で一定時間放置した。最後に、設定時間が経過した後、基板上的ILを除去するため洗浄を行う。試料をグローブボックスから取り出し、アセトン、メタノール、超純水を用いて各5分間洗浄を行った。その後、窒素ブローで基板表面を乾燥させる。

2.3. EDLT素子作製方法

イオン液体ゲートを用いてトップゲート、トップコンタクト型のIGZO-TFTを作製した(図1a)。作製したTFTは、膜厚 100nm の熱酸化 SiO_2 ゲート絶縁体および高ドープされたp型シリコン($<0.01\Omega\cdot\text{cm}$)ゲートを有するボトムゲート、トップコンタクトTFTとしても動作することができる。膜厚 70nm のIGZOチャンネルは、室温で高周波(RF)マグネトロンスパッタリングによって堆積させた。パターン形成は、Karl Suss MJB-3マスクアライナを用いて行い、 0.05mol/L の塩酸でエッチングした。ソース、ドレイン、およびサイドゲート電極は、RFマグネトロンスパッタリングを用いて、モリブデン(80nm) / プラチナ(20nm)を堆積し、リフトオフ法によりパターン形成を行った。その後、試料を乾燥疑似大気条件($N_2/O_2=4:1$)で $300^\circ C$ 、2時間アニールを行った。イオン液体の正しい位置をアライニングするために、感光性シロキサン⁽⁵⁾(Merck KGaA)を用いてマスクアライニングでカバー膜を形成し、シロキサン硬化のため、窒素中(2時間、 $250^\circ C$)、および酸素中(2時間、 $300^\circ C$)でアニールを行った。

次に、FDTS膜を素子上に成膜した。作成したEDLTの構造を図3に示す。

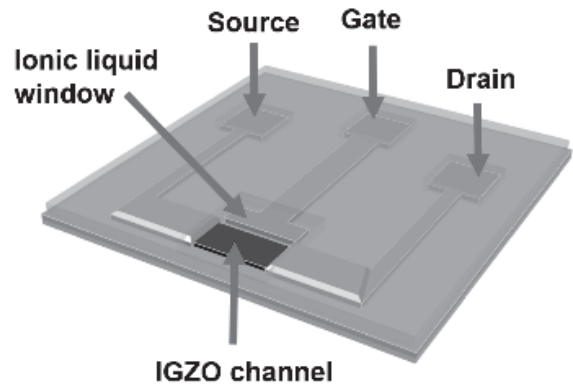


図3 IGZO-EDLTの構造

2.4. EDLT電気特性測定環境

先行研究である小森ら^(2,6)の研究により、大気中のIGZOとILとの接触による劣化は、大気中の水分と酸素濃度が高いために化学反応を加速するのではないかと予測された。従って、大気環境中の酸素と水分の影響を極力排除するため、ILの滴下からEDLTの電気的特性までのプロセスはすべて露点 $-8^\circ C$ 、酸素含有量 3ppm 以下の高純度窒素グローブボックス内のフローバーシステムで行った。ここで、窒素グローブボックス内の温度は $25^\circ C$ である。我々の実験室(相対湿度約 40%)の大気中と、我々が測定に用いた窒素グローブボックス中(露点 $-8^\circ C$)との室温における水分および酸素含有量を表2に示す。

表2 室温($25^\circ C$)環境における高純度窒素グローブボックスと大気中の酸素、水分含有量比較

	水分(ppm)	酸素(ppm)
大気中 (相対湿度 40%)	17000 (1.7%)	230000 (23%)
窒素グローブ ボックス	0.54	3

3. 結果

3.1. FDTS成膜前後の水滴接触角測定

FDTS膜を堆積する前後の2種類の試料について水滴接触角を各10回測定した。この時の接触角画像の一例を図4に示し、接触角の平均値を表3に示した。FDTSが堆積されていないIGZO表面の接触角は 57.36° であったのに対して、FDTSを堆積したIGZO表面では 103.81° に増加し、表面の疎水性が向上した。この接触角の増

加はFDTSによりIGZO表面に自己組織化膜が形成され、FDTSのシリカ部がIGZO表面と結合してFDTSのフッ素鎖がサンプル表面から上へ向き、このフッ素原子が表面疎水性を大幅に向上させたと考えられる。従って、FDTS膜がIGZO上に形成されたと判断できる。

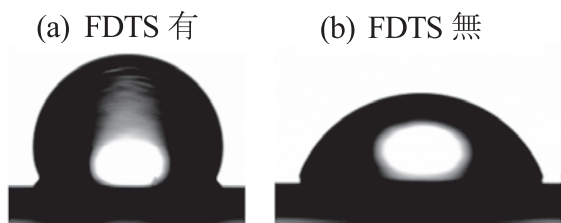


図4 接触角測定時、水滴を基板表面に滴下した時の側面からの撮影画像。FDTS有り (a) およびFDTS無し (b)。

表3 FDTS有・無各試料表面における水滴接触角10回測定の平均値

FDTS	接触角 平均
有り	103.81°±0.68
無し	57.36°±3.7

3.2. EDLT素子の電気特性

次に、トランジスタのチャンネルとゲート電極に接触するように設計したIL滴下領域に、金線を用いてILを滴下した。これは窒素グローブボックス内で行った。ILをEDLT上に滴下した後、撮影した光学顕微鏡像を図5に示す。EDLTの伝達特性は、B1500A半導体パラメータアナライザを使用して評価した。測定では、EDLTのドレイン電極にドレイン電圧 (V_{ds}) = 0.1Vの定電圧を印加し、ソース電極をアースに接続し、ゲート電圧 (V_{gs}) を掃引速度0.5V/sで-3V~3Vまで掃引した。

図6に、FDTS有り (W-FDTS)、無し (W/O-FDTS) の2種類のEDLT特性を示している。双方とも良好なスイッチング特性を示しており、FDTS膜が界面に存在してもEDLが形成されていることがわかった。しかし、電気特性の性能には表4に示したような差があった。ここで、特性の立ち上がりを示す閾値電圧 (V_{th}) は、ドレイン電流 (I_{ds}) をトランジスタのチャンネル幅・長さで

規格化した値のうち、 $I_{ds} = 1$ nAに達した点の V_{gs} とした。また、閾値電圧より V_{gs} が4V高い点での I_{ds} をオン電流とした。電流の立ち上がりの急峻さを示すサブスレッショルドスイング (S. S.) は式1によって計算し、最小値をS. S. 値とした。得られた結果を表4に示す。

特性の閾値電圧は、W/O-FDTSで-1.95V、W-FDTSで-1.43Vと、W-FDTSの方が低電圧 ($V_{gs} = 0$ Vに近い) であり、且つ2.67 μ Aの高いドレイン電流を有する。また、S. S. 値もW/O-FDTSの241 mV/decに対して171 mV/decと小さく、W-FDTSのEDLTはより高性能な初期特性を示すと言える。初期特性においてもFDTS層による何らかの反応抑制効果が生じていると考えられる。

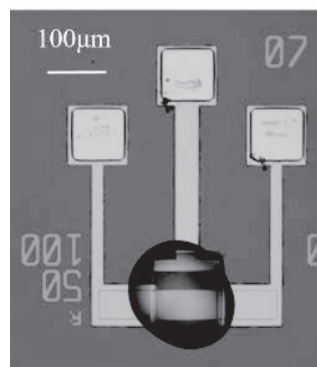


図5 チャンネル膜上にILを滴下したEDLTの光学顕微鏡像

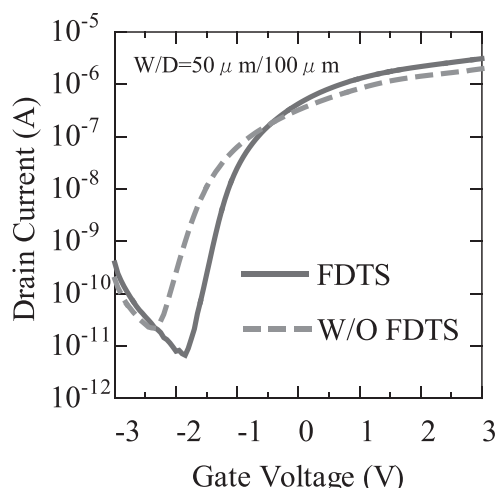


図6 FDTS含有と含有しないEDLTの初期トランスファ特性測定結果

表4 FDTS有・無の試料におけるEDLT特性のパラメータ比較

FDTS	$I_{on} (\mu A)$	$S.S. (mV/dec)$	$V_{th} (V)$
有り	2.67 at $V_{gs}=2.56 V$	171	-1.43
無し	1.46 at $V_{gs}=2.07 V$	241	-1.95

$$S.S = \ln(10) \times \frac{dVg}{d\ln(I_d)} \quad \text{式 1}$$

3.3. EDLT素子の電氣的信頼性

次に、EDLTの電氣的な信頼性試験を行った。ここでは $-3 V$ 、 $3 V$ 、 $-3 V$ の順で V_{gs} を負電圧から正電圧、さらに負電圧へ戻すよう掃引し、EDLTの正電圧掃引(Forward)と負電圧掃引(Reverse)の両特性を測定した。 V_{gs} の掃引速度は $0.5 V/s$ である。また、ドレイン電圧は $V_{ds}=0.1 V$ 印加で一定とした。ここで、ForwardとReverseの閾値電圧差をヒステリシス幅と呼ぶ。この V_{gs} 往復掃引を測定1回とし、49回繰り返し測定を行った際の1回目と49回目の結果を図7に示す。

図7(b)に示したように、W/O-FDTSのEDLTは、測定中、閾値電圧が明らかに正電圧側へシフトしていった。さらにヒステリシス幅の減少も示すことが確認できた。一方、図7(a)に示すようにW-FDTSのEDLTではこの現象は確認されず、閾値電圧やヒステリシス幅の変動が小さかった。図8は、図7における1~49回測定のうち、初期特性からの閾値電圧の変化量をプロットしたものである。W/O-FDTSのEDLTは、Forward, Reverseそれぞれ $0.4 V$ および $0.8 V$ の閾値電圧シフトを観測した。これは、W/O-FDTSのEDLTがスイッチングするためにより高い印加電圧を要することを示し、半導体層のキャリアの減少を引き起こす劣化現象を生じていることになる。ここで、Reverse特性のシフト量がForward特性よりも大きくなるため、ヒステリシス幅が減少していくことになる。W-FDTSのEDLTは試験の初期段階でW/O-FDTSと同様の特性シフトが発生したが、10サイクル目程度から後期段階ではシフトが生じず、減少傾向であった。また、ForwardとReverse

eの差も保持されたままであり、ヒステリシス幅に大きな変化が見られない。この結果より、ILとIGZO界面にFDTS層が導入された場合、電界印加によって生じる劣化からIGZO層または界面状態を効果的に保護できることを証明している。このようなキャリア変化は半導体層の組成変動や界面欠陥状態の変化によるものと推測される。そこで、この劣化がどのような現象に起因しているのかを、界面の化学結合状態から検討する。

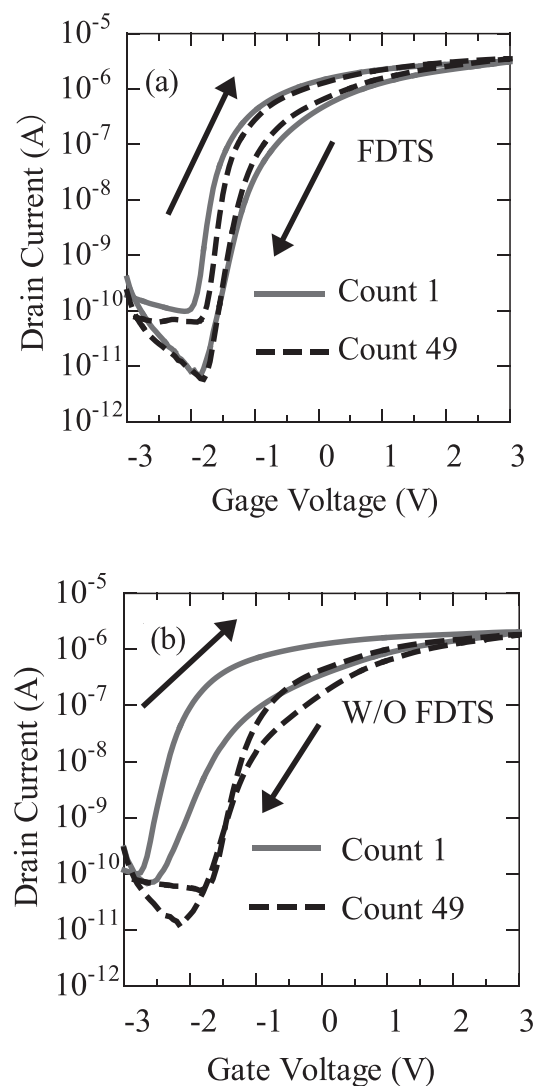


図7 電気特性繰り返し測定結果。(a) FDTS有り素子の特性、(b) FDTS無し素子の特性

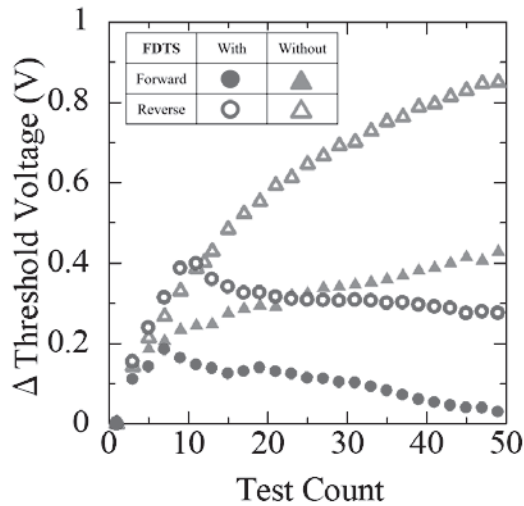


図8 電気特性の閾値電圧変化量

3.4. 表面化学結合状態分析

IGZOとILの界面で生じる劣化現象を明らかにするため、光電子分光法(XPS)を用いた表面化学結合状態分析を行った。分析対象は、ILを滴下した後、窒素グローブボックス内で一定時間放置し、その後ILを洗浄し露出したIGZO表面である。特に本研究では、酸素のO 1sピークおよび、In, Ga, Znの金属元素ピークを分析した。IGZO薄膜のO 1sピークは、その異なる酸素接合状態に依存して、530.0 eVの金属酸素結合(M-O)、531.2 eVの酸素欠乏領域(M-Vo)、そして532.0 eVの金属-OH結合(M-OH)など弱い結合に分離することができる。(7, 8)

窒素グローブボックス環境において、FDTS有り(W-FDTS)、無し(W/O-FDTS)の2種類のIGZO表面にILを滴下し、窒素グローブボックス環境下で1分、10分、1時間、24時間、360時間(15日間)放置した。各5つのグループで、それぞれ設定時間に到達した後にILを洗浄した。

洗浄したIGZO表面をXPSにより測定し、その結果におけるO 1sピークを分離した。ピーク分離から得た3つのピークの面積比を図9に示す。放置時間が増加するに従い、金属酸素結合と金属-OH結合の割合が明らかに変化していく傾向がみられた。W/O-FDTS試料において、金属酸素結合は62%から59%に減少し、金属-OH結合は16%から19%に増加した。一方、W-FDTSではIGZO表面の結合エネルギーの割合は安定し

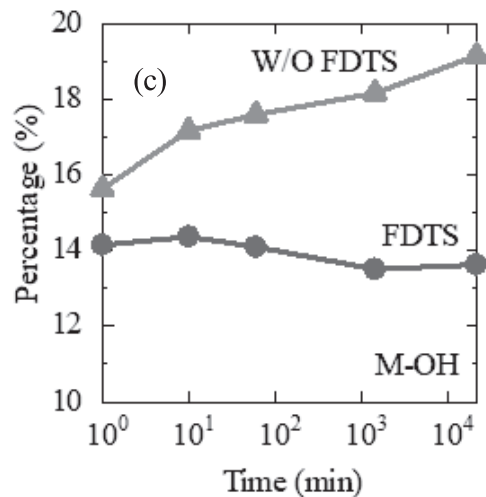
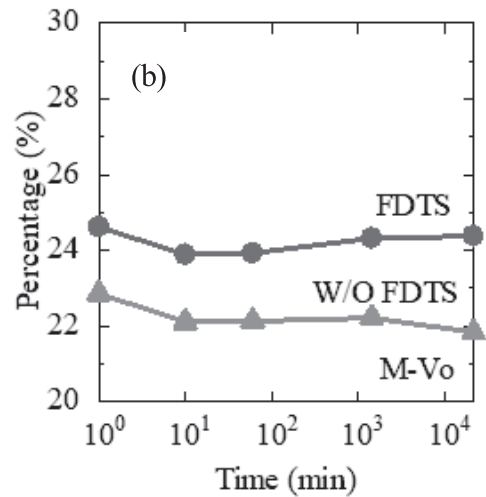
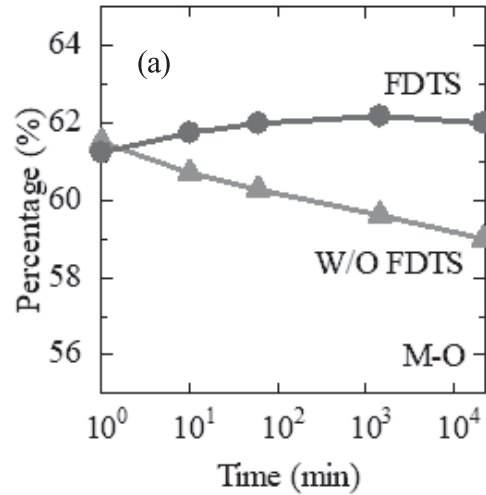


図9 O 1sピークフィッティングから得た3つのピークの存在比。(a) 金属-酸素接合、(b) 酸素欠乏領域、(c) 金属-OH接合

ており変化が小さい。FDT Sによる界面保護がない場合、IGZOの金属酸化物が分解されている可能性が示唆される。また、M-OHなど弱い結合の増加については、イオン液体内に含まれている水分の影響であると考えられる。

そこで、次にIn, Ga, Znの各金属ピークについて分析をおこなった。W/O-FDT SおよびW-FDT Sのそれぞれ3種類の金属ピーク強度変化を図10に示した。これより、W-FDT Sでは各金属元素が時間に対して同様な推移をたどることに対して、W/O-FDT SではIn, Gaに対してZnの減少率が小さくなっていることがわかった。IGZOではInがキャリヤ生成を担うため、Inが減少してZnが増加するような組成の場合、半導体膜の電気抵抗率は増加することになる。従って、図7で見られたトランジスタ特性の高抵抗化を示す正シフトは、IGZO膜の組成比が変化したことによると考えられる。ILによって、IGZO表面ではこのような電気抵抗率を変化させる反応が生じるが、FDT S膜を導入することで抑制できることがわかった。

4. まとめ

本研究では、低駆動電圧フレキシブルTFTの高信頼性化のため、IGZOとILを用いたEDLT界面で生じる劣化現象を抑制することを目的とした。これまでの研究で、界面における科学反応による電気特性劣化が予測されていた。そこで、この劣化現象を抑制するため、界面に自己組織化単分子膜の導入を提案した。この界面層導入したEDLTの電気的信頼性測定から、長期的な駆動における劣化が抑制されることが明らかになった。

界面層(FDT S)を導入したことで劣化現象に差が見られたことから、界面で生じる劣化要因の解析が可能となった。IGZO薄膜表面のX線光電子分光分析により、界面層の有無で化学結合状態に差が生じていることが分かった。特にFDT S層導入によりIGZOの金属-酸素結合および、金属元素の減少が抑制される結果を得た。このような結合状態の変化が、電気特性の劣化を引き起こしていると考えられる。従って、本研究で提案したFDT Sによる界面保護は、IGZO/IL界面を有するEDLTの界面化学反応による電気特性劣化を抑制する

効果的な手法であることが示された。これにより、低駆動電圧フレキシブルTFTの高信頼性を確保するために有効な技術を提案することができた。

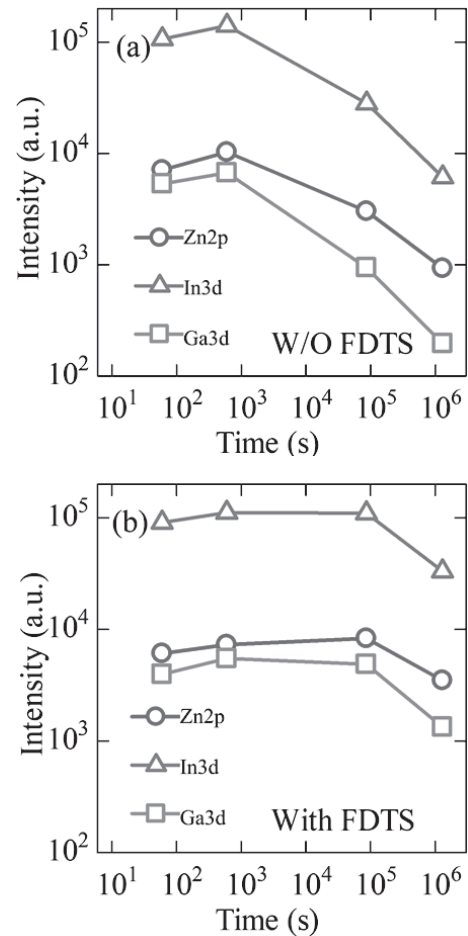


図10 In, Ga, Znの各金属ピーク強度変化。(a) W/O-FDT S, (b) W-FDT S

5. 参考文献

- (1) M. N. Fujii, Y. Ishikawa, K. Miwa, H. Okada, Y. Uraoka, and S. Ono, *Sci. Rep.* 5, 18168 (2015)
- (2) 小森健太 修士論文 奈良先端科学技術大学院大学(奈良)2017
- (3) Srinivasan, U. Houston, M.R. Howe, R.T. Maboudian, R., *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol.7, no.2, pp. 252-260, Jun 1998.
- (4) S. Ono, K. Miwa, S. Seki, and J. Takeya, *Appl. Phys. Lett.* 94, 39 (2009).
- (5) J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, M. N. Fujii, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.* 107, 033504 (2015).
- (6) 岡田広美 特別課題研究報告書 奈良先端科学技術大学院大学(奈良)2016

(7)S. Jeong, Y. G. Ha, J. Moon, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Adv. Mater.* 22, 1346 (2010).

(8)P. Liu, T. P. Chen, X. D. Li, Z. Liu, J. I. Wong, Y. Liu, and K. C. Leong, *ECS Solid State Lett.* 2, Q21 (2013).

6. 謝辞

この度、マツダ財団様よりご支援いただき本研究を遂行することができました。心より感謝申し上げます。