

Title	熱処理およびUV処理によるインジウム酸化物ハイブリッドクラスターゲルのゲル-固体化過程の観察と低温化に向けた応用
Author(s)	芳本, 祐樹
Citation	
Issue Date	2018-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/15335">http://hdl.handle.net/10119/15335</a>
Rights	
Description	Supervisor: 下田 達也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

# 目次

§1. 序論.....	4
1.1 半導体材料.....	4
1.2 液体プロセスによる機能性酸化物薄膜作製 <sup>[8-14]</sup> .....	6
1.3 酸化物ゲルに対する紫外線照射.....	9
1.4 本研究の目的と内容.....	10
§2. InO ゲルの熱による固体化過程の解明.....	12
2.1 緒言.....	12
2.2 実験.....	13
2.2.1 溶液調製および試料作製方法.....	13
2.2.2 TG-DTA による熱分析.....	13
2.2.3 膜厚測定.....	13
2.2.4 再溶解実験 <sup>[1-3]</sup> .....	14
2.2.5 UV-VIS 測定.....	14
2.2.6 FT-IR.....	14
2.2.7 XRD 測定.....	15
2.2.8 組成分析.....	15
2.2.9 TDS 分析.....	15
2.3 結果と考察.....	16
2.3.1 InO 溶液の TG-DTA による熱分析.....	16
2.3.2 膜厚変化による解析.....	18
2.3.3 再溶解性による解析.....	19
2.3.4 UV-VIS.....	20
2.3.5 FT-IR.....	21
2.3.6 XRD.....	23
2.3.7 組成分析.....	24
2.3.8 TDS 分析.....	24
2.4 結言.....	26
2.5 参考文献.....	27
§3. InO ゲルの室温紫外線処理による固体化促進メカニズムの解明.....	28
3.1. 緒言.....	28
3.2. 実験.....	28
3.2.1. 試料作成方法.....	28
3.2.2. 膜厚測定.....	29

3.2.3. 再溶解実験 .....	29
3.2.4. UV-VIS 測定 .....	29
3.2.5. HEXRD 測定 <sup>[10-12]</sup> .....	29
3.2.6. FT-IR.....	30
3.2.7. XRD 測定.....	30
3.2.8. 組成分析 .....	30
3.2.9. TDS 分析 .....	30
3.3. 結果と考察.....	31
3.3.1. 膜厚変化による解析 .....	31
3.3.2. 再溶解性による解析 .....	32
3.3.3. UV-VIS .....	33
3.3.4. HEXRD.....	34
3.3.5. FT-IR.....	37
3.3.6. XRD.....	38
3.3.7. 組成分析 .....	39
3.3.8. TDS 分析 .....	40
3.4. 結言 .....	41
3.5. 参考文献 .....	42
§4. InO ゲルの熱紫外線処理による固体化メカニズムの解明 .....	43
4.1. 緒言 .....	43
4.2. 実験 .....	44
4.2.1. 溶液調製および試料作成方法.....	44
4.2.2. 膜厚測定.....	44
4.2.3. UV-VIS 測定 .....	44
4.2.4. FT-IR.....	44
4.2.5. XRD 測定.....	44
4.2.6. 組成分析 .....	44
4.3. 結果と考察.....	45
4.3.1. 膜厚による解析 .....	45
4.3.2. UV-VIS .....	46
4.3.3. FT-IR.....	47
4.3.4. XRD.....	48
4.3.5. 組成分析 .....	49
4.4. 結言 .....	50
4.5. 参考文献 .....	50
§5. 熱処理、室温紫外線処理、熱紫外線処理により形成した InO 薄膜の電気的特	

性評価 .....	51
5.1. 緒言 .....	51
5.2. 実験 .....	52
5.2.1. 溶液調製および基板洗浄 .....	52
5.2.2. TFT 素子作製と評価 .....	52
5.3. 結果と考察.....	53
5.4. 結言 .....	55
5.5. 参考文献 .....	55
§6. UV 照射浸漬法を用いた全液相・全酸化物薄膜トランジスタの作製と評価	56
6.1. 緒言 .....	56
6.2. 実験 .....	56
6.2.1. 溶液調製 .....	56
6.2.2. 各材料に対する UV 照射浸漬法の適用 .....	57
6.2.3. TFT 作製と評価 .....	58
6.3. 結果と考察.....	60
6.3.1. 各材料に対する UV 照射浸漬パターンニング .....	60
6.3.2. TFT 作製と評価 .....	62
6.4. 結言 .....	65
6.5. 参考文献 .....	65
§7. 液体プロセスによる低温酸化物 TFT 形成の作製.....	66
7.1. 緒言 .....	66
7.2. 実験 .....	67
7.2.1. チャンネル材料の低温形成 .....	67
7.2.2. チャンネルストッパー材料の低温形成 .....	68
7.2.3. 低温酸化物 TFT の作製.....	69
7.3. 結果と考察.....	72
7.3.1 チャンネル材料の低温形成 .....	72
7.3.2 チャンネルストッパー材料の低温形成 .....	78
7.3.3 低温酸化物 TFT の作製と評価 .....	80
7.4. 結言 .....	83
7.5. 参考文献 .....	83
§8. 総括.....	84
§9. 謝辞.....	88

# §1. 序論

## 1.1 半導体材料

現代の便利な社会を支えるディスプレイやセンサーなどのエレクトロニクスには必ずといって良いほど「半導体」と呼ばれる材料が用いられている。半導体は平たく言えば電気を良く通す導電体と電気をほとんど通さない絶縁体の中間の電気伝導率を有する材料である。この半導体の有する特性は増幅およびスイッチングに利用されている。増幅作用は小さな電流を大きな電流へと変換する作用で、スイッチング作用は前述の増幅作用を応用し小さな電流を制御することにより大きな電流の on と off を切り替えることができる作用である。これらの作用を利用することで様々なエレクトロニクスが成り立っている。逆に言えば、半導体をより発展させることでエレクトロニクスの発展および社会の発展に大きく寄与することができる。

先述したエレクトロニクスの中でディスプレイは近年で大きく発展した。1970年代に開発された時計や電卓の表示用液晶ディスプレイ (Liquid crystal display: LCD) を皮切りに、1980年代にはワードプロセッサや小型の LCD を用いたテレビが開発された。さらに 1990年代には大型の LCD が開発され、2000年代にはさらに大型で高精細な LCD が開発され、現在ではより薄く大きく超高精細映像を表示可能な有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ (Organic electro-luminescence display: OLED) が開発されている。LCD では水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) を半導体層とする薄膜トランジスタ (thin-Film Transistor: TFT) によって駆動していた<sup>[1-3]</sup>。a-Si:H による TFT では移動度が $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度である。

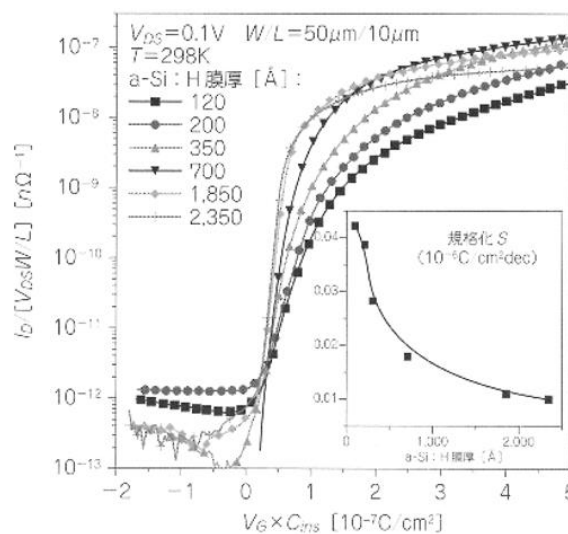


図 1.1 a-Si:H TFT の伝達特性<sup>[4]</sup>

一方 OLED のような超高精細映像を表示するためのディスプレイの駆動素子用 TFT にはより高移動度のものが求められるようになり a-Si:H よりも高い特性を有する TFT および TFT 用半導体膜の開発が要求されていた<sup>[2]</sup>。そこで a-Si:H TFT を超える移動度を有する TFT 用半導体材料として注目を集めたのが多結晶 Si と酸化物半導体である。多結晶 Si は 1000 °C 以上で焼成する高温多結晶 Si とエキシマレーザーによって 600 °C 以下の低温で焼成する低温多結晶 Si がある。高温多結晶 Si TFT では移動度は 10~150  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、低温多結晶 Si TFT では 10~600  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度であり高精細ディスプレイの駆動素子として十分使用可能である<sup>[3]</sup>。

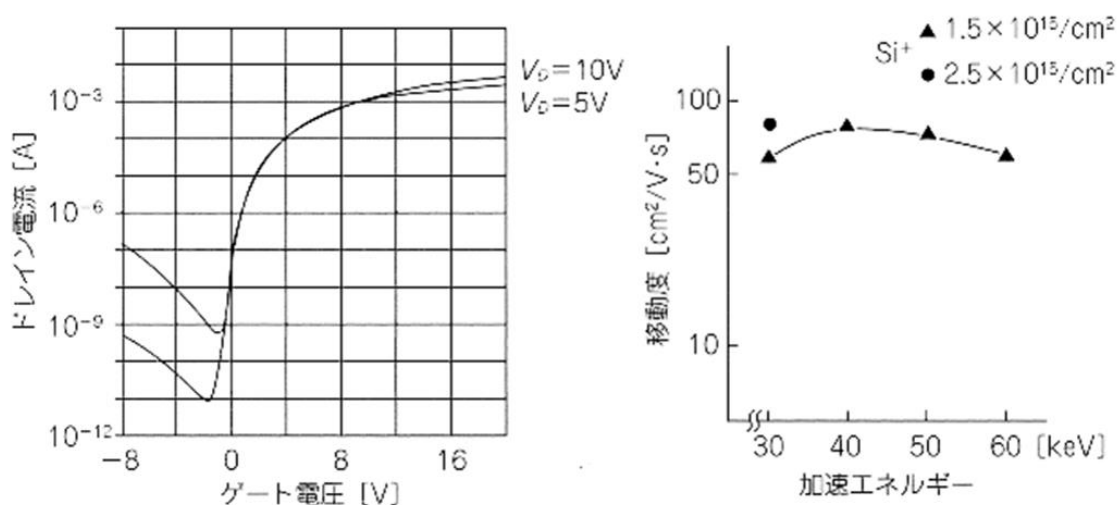


図 1.2 多結晶 Si TFT の伝達特性および移動度のイオン注入加速度エネルギー依存性<sup>[5]</sup>

また、2004 年に東京工業大学、野村らによって Nature 誌から発表された論文によるとアモルファス酸化物半導体である a-InGaZnO を用いた TFT によって移動度 10  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  が達成された<sup>[7]</sup>。このアモルファス酸化物半導体の特筆すべき点はキャリア輸送特性が母体である酸化物半導体母体結晶材料、a-InGaZnO の場合  $\text{In}_2\text{O}_3$  や  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}_2$  と類似するという点である。Si のような共有結合性半導体の場合、キャリア伝導経路は  $\text{sp}^3$  軌道により構成されている。この  $\text{sp}^3$  軌道は空間的に強い指向性を有するのでアモルファス化し周期的な構造が損なわれると伝導経路は非常に大きく影響を受け伝導されるキャリアが大きく減少し結果的に大幅にキャリア移動度が減少する。一方で酸化物半導体の場合、伝導帯が金属の s 軌道により構成されており、s 軌道は球対称であるためアモルファス構造となっても電子構造があまり影響を受けずキャリア輸送特性が大きく変化しないといえる<sup>[3]</sup>。

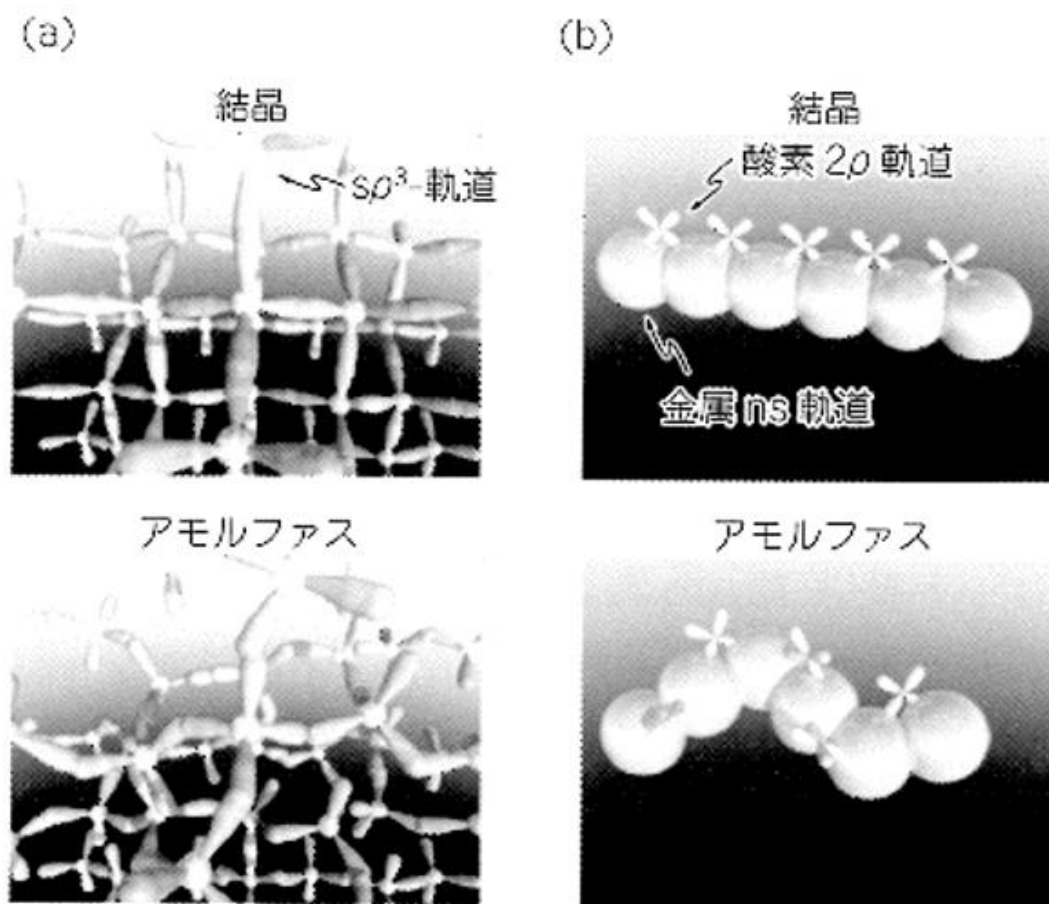


図 1.3 半導体材料におけるキャリア伝導経路

(a) 共有結合性半導体; Si, (b) 酸化物半導体<sup>[6,7]</sup>

次世代の OLED や超高精細 LCD の駆動素子としては、素子間の均一性やその低いリーク電流などから酸化物半導体、特に a-InGaZnO による TFT が大きく注目を集めている。また、更なる高移動度化や低温化、高安定化、高信頼性化などの観点から様々な InGaZnO に類似する酸化物半導体材料についても研究が盛んに行われている。

## 1.2 液体プロセスによる機能性酸化物薄膜作製<sup>[8-14]</sup>

前節で記述した酸化物半導体材料は現在、主にスパッタリングとフォトリソグラフィ・エッチングにより形成・パターンニングされている。他の誘電体や透明導電体として用いられる酸化物材料においてもスパッタリングや化学気相成長や原子相堆積などの真空中での形成が主となっている。これらは一般に真空プロセスと呼ばれており、高品質で均一な機能性薄膜をある程度の低温、大面積で形成でき量産ベースでも使用されている。しかしながら、真空プロセスをコストやエネルギーの効率といった面から見ると課題が存在する。例として酸化

物半導体薄膜による TFT チャネルパターン形成に特によく用いられているスパッタリングおよびフォトリソグラフィ・エッチングプロセスについて材料利用効率の観点から観察すると以下ようになる。まず、基板全面にスパッタリングにより酸化物半導体膜を形成する。この際、ターゲットからスパッタされた材料が基板に付着するのは約 5~10%である。さらに基板全面に形成された薄膜をフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成しエッチングすることでパターンを得る。この際基板上に残るパターンは基板全体の 10%以下程度の面積である。すなわちスパッタリング・フォトリソグラフィ・エッチングによる機能性酸化物薄膜パターンの形成では材料利用効率は 0.1%以下となる。また、真空プロセスではその名のとおり真空設備を必要とする。真空設備はどれも大型であり、近年の基板の大型化に伴って装置も大型化するので設置や維持コストも莫大なものとなる。上記のように真空プロセスは資源やエネルギーの利用効率面に課題を有している。つまり持続可能社会の実現が叫ばれるこの世の中において、酸化物機能性薄膜を用いたエレクトロニクスがより発展するためには生産プロセスにブレークスルーが必須となると予想される。

酸化物機能性薄膜の生産プロセスのブレークスルーとなる機能性薄膜形成プロセスとして液体プロセスが注目を集めている。液体プロセスはその名のとおり液体材料を出発原料として酸化物機能性薄膜を形成できるプロセスである。液体プロセスでは液体材料を基板上にコーティングし焼成を行なうことで酸化物機能性薄膜を得られる非常に簡便なプロセスであり製膜に真空設備を必要としないため製膜装置の設置維持コストは真空プロセスのそれと比較し非常に低減できる。さらに液体の特性を利用し印刷法と組み合わせることで基板上の所望の箇所に自在に塗布ができるため材料・資源の利用効率も飛躍的に向上できると期待されている。

液体プロセスにおいて一般的によく用いられるものとしてナノ粒子分散液、ゾル-ゲル法、有機金属分解法 (Metal-Organic decomposition: MOD) などがある。ナノ粒子分散液は金属酸化物コロイドがナノメートルオーダーの微粒子状となって分散している分散液である。これをインクジェット法やスクリーン印刷などで基板上に塗布することで所望の薄膜およびパターンを形成することができる。ゾル-ゲル法では金属アルコキシドを溶媒中で加水分解しオリゴマー化しその後脱水および脱アルコール反応によってゲル化させゲルを基板上に塗布することで所望の薄膜を形成できるプロセスである。MOD 法ではカルボン酸塩やβ-ジケトネートなどの有機金属錯体を有機溶剤に溶解させた溶液を加熱し有機成分を熱分解させることで所望の薄膜を形成できるプロセスである。

下田研究室では主に MOD 法による機能性酸化物の形成について詳細に検討を行ってきた。下田研究室では特に溶液の構造およびそれから形成されるゲル



の構造に着目し、よりよい機能を有する酸化物薄膜の形成に取り組んできた。つまり溶液の構造とそれから得られるゲルの構造を基礎として溶液およびゲルの設計によって酸化物の機能性を向上するというアプローチを取ってきた。その中で非常に興味深い構造を有する溶液材料およびゲルを発見した<sup>[15]</sup>。それは金属酸化物コアに有機リガンドが配位した有機と無機ハイブリッドのクラスターが分散した溶液そしてそれらが凝集したゲルで、ハイブリッドクラスター溶液、ハイブリッドクラスターゲルと呼んでいる。これらの溶液構造およびゲル構造に関する詳細な検討がこれまでに行われてきた。しかしながら、どのようなプロセスを経てゲルが金属酸化物に変換するかがわかっていない。ゲルから固体へと至るプロセスを詳しく解析することで固体化させやすい材料系やプロセス性を付与させる材料設計などが行えるようになり、真空プロセスに劣らない機能を有する酸化物薄膜の形成が可能になるといえる。

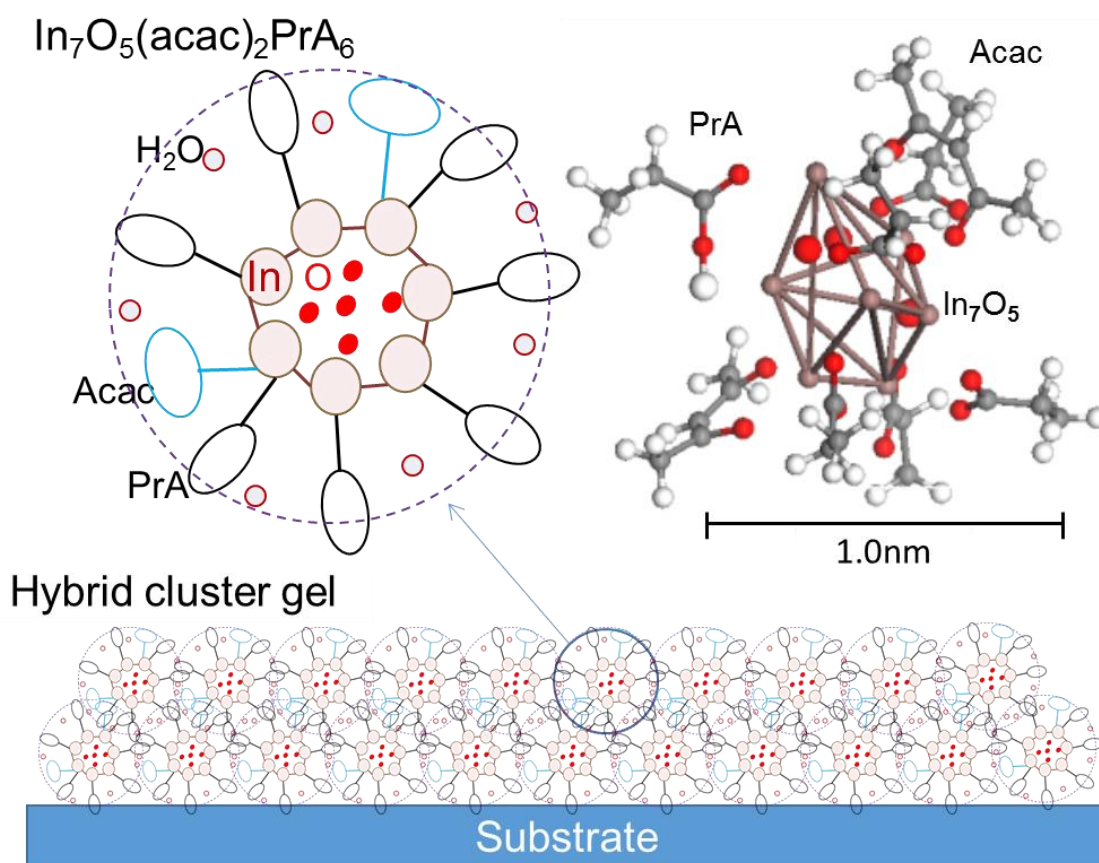


図 1.4 質量分析やフーリエ変換赤外分光法、高エネルギーX線回折実験の結果を用いて第一原理計算によってモデル化した  $\text{In-O}$  ハイブリッドクラスターとハイブリッドクラスターゲル<sup>[15]</sup>

### 1.3 酸化物ゲルに対する紫外線照射

液体プロセスでは、溶液材料を加熱によって固体化させるが、液体から固体へと変換する際、中間状態としてゲルという状態を経ることがわかっている。北陸先端科学技術大学院大学、下田研究室ではこのゲル状態に着目し溶液からゲルへの変換過程、ゲルから固体膜への変換過程メカニズムを解明した。先行研究で用いられた系の溶液材料はコアとなる金属一酸素に配位子や溶媒に起因する有機物が配位したクラスターが溶媒中に分散しているような溶液であることがわかり、それを溶媒の沸点程度の温度で乾燥することによりクラスター同士が **van der Waals** 相互作用のような物理的な力で凝集していることを見出し、これをクラスターゲルと定義づけた。このクラスターゲルを更に高温で加熱することによりコアに配位している有機物が分解・脱離することにより金属一酸素ネットワークが形成・強化され固体に至ることを見出した。またクラスターゲルは焼成を行った後の固体構造を内包しており、配位子にプロセス性や機能性を付与することができる。そのひとつの例として、**InGaZnO** ゲルに対し **UV/O<sub>3</sub>** 処理を行うことで焼成後の **InGaZnO** 膜の半導体特性が劇的に向上したというものがある<sup>[16]</sup>。本来 **UV/O<sub>3</sub>** 処理は基板に対する表面処理・改質に用いられる洗浄方法である。**UV** の持つエネルギーと **UV** により発生する **O<sub>3</sub>** を以て有機物に起因する不純物を分解・除去するというものである。この **UV** と **O<sub>3</sub>** による有機物除去を **InGaZnO** ゲルに施すことで焼成後の **InGaZnO** 膜内にある有機物に起因する不純物を低減することで膜質の高品質化および膜特性の高性能化を行った。

一般的にゲルは形態を保持する力によって分類できる。ゲルの形態が **Van der Waals** 相互作用のような物理的な力による凝集によって保持されている場合物理ゲルとして分類される。一方でゲルの形態が共有結合のような化学結合によって保持されている場合化学ゲルとして分類される。クラスターゲルは先述の通り物理的な力による凝集により形態を保持されるため物理ゲルであり、アルコキシド系の溶液はゲル形成時に化学ゲルとなることが多い。ゲルの形態を保持する力を判別するための指標として再溶解性というものがある。再溶解性とはゲルが溶媒に対しどの程度溶解するかの指標である。再溶解性の高いゲルは溶媒に対し可溶性を示し、逆に再溶解性の低いゲルは溶媒に対し難溶性を示す。再溶解性の高低は、ゲル自身の形態を保持している力に依存する。その力が分子間力による凝集などの物理的力の場合再溶解性は高くなる。逆に共有結合やイオン結合などの化学的力の場合再溶解性は低くなる。**UV** により固体化した部分は再溶解性が低く **UV** 非照射部分は再溶解性が高くなる。これは言い換えれば溶媒浸漬に対するエッチング選択比として捉えることができる。私は溶液法により作製したゲルの **UV** による選択的固体化と再溶解現象を組み合わせ新規パターンニング手法を開発した<sup>[17-21]</sup>。

## 1.4 本研究の目的と内容

上述のように、UV 照射はゲルの固化に非常に有効であり、特にクラスターゲルに適している。しかしながら、UV による固体化促進のメカニズムは、特にクラスターゲルについては完全には理解されていない。本研究では、In-O 系をクラスターゲル材料として選択した。その理由は、その構造と各種特性が先行研究で十分に研究されているからである。InO クラスターゲルの熱分解と UV 照射の固体化過程を調べ、UV 照射による固体化促進の特徴を明らかにする。熱および紫外線凝固に関する理解に基づいて、良好な特性を有する InO 膜の低温製作を可能にする熱と UV の組み合わせの効果が明らかにされることを目指す。

まず第 2 章において InO クラスターゲルの熱による固体化プロセスを熱的挙動、化学変化、電子状態やバンド構造の変化、組成の変化など様々な変化を観察しそれらを総合し InO クラスターゲルが固体  $\text{In}_2\text{O}_3$  へと変換する過程を観察し InO クラスターゲルがどのような温度でどのように反応しどのような状態へと至るのかを明らかにする。第 3 章においては第 2 章で得られた知見を基に室温での UV 処理による InO ゲルの固体化促進作用のメカニズムを解明する、分析方法は第 2 章と同様で、第 2 章で得られた知見との相違から室温 UV 処理が InO クラスターゲルへ与える影響を推測する。第 4 章では UV 照射と熱の複合による処理、熱 UV 処理により InO クラスターゲルがどのように変化するかを詳細に観察する。第 5 章ではそれまでに得られた知見を電気的特性の観点から裏付けるためにそれぞれの処理により形成した InO 膜を用いて TFT を作製し評価する。第 6 章では、博士前記課程で開発した InO クラスターゲルに対する UV 照射による固体化促進作用と再溶解現象を利用したパターニング法、UV 照射浸漬法を他のクラスターゲル系材料に対し適用しクラスターゲルに対する UV 照射の汎用性の高さや有効性の高さを実証する。第 7 章では、熱 UV 処理による酸化物材料の低温形成に着目しディスプレイやデバイス向けの TFT に採用できるようなチャンネル材料の開発を行い、実際にガラス基板上に駆動素子 TFT を作製し評価する。さらにその後先述の駆動素子 TFT 上に実際に電気泳動式ディスプレイを実装し動作を目指す。加えて、フレキシブル基板上への展開も同時に行う。

## 1.5 参考文献

- [1] 武 宏, 「液晶ディスプレイ発展の系統化調査」, 国立科学博物館産業技術史資料情報センター, (2015)
- [2] 古田 守, 平尾 孝, 「映像ディスプレイからみた TFT 技術の今後の展望」, 三井造船技報, (2008)
- [3] 鶴飼 育弘, 「薄膜トランジスタ技術のすべて」, 工業調査会, (2007)
- [4] S. Martion, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 40 (2001) pp. 530–537
- [5] T. Oshima, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, pp.L291-L293, (1986).
- [6] H. Hosono, *et al.*, *Non-Cryst. Sol.*, pp198-200 (1996).
- [7] K. Nomura. *et al.*, *Nature*, 432, 488-492, (2004)
- [8] 下田 達也, “マイクロ液体から直接に薄膜デバイスを形成する技術 - マイクロ液体プロセス - ”: まてりあ 第 44 巻 第 4 号 (2005).
- [9] 作花 済夫, ゼル-ゲル法の応用, アグネ承風社 (1997).
- [10] 作花 済夫, ゼル-ゲル法の科学, アグネ承風社 (1988).
- [11] S. Sakka, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 3, (1994) 69.
- [12] L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [13] R. W. Schwartz, T. Schneller, and R. Waser, *C. R. Chimie*, 7 (2004) 433.
- [14] L. Fei, M. Naeemi, G. Zou, and H. Luo, *The Chemical Record*, 13 (2013) 85.
- [15] T. Kaneda, D. Hirose, T. Miyasako, P. T. Tue, Y. Murakami, S. Kohara, J. Li, T. Mitani, E. Tokumitsu and T. Shimoda, *Journal of Material Chemistry C*, 2, 40-49, 2014.
- [16] K. Umeda, T. Miyasako, A. Sugiyama, A. Tanaka, M. Suzuki, E. Tokumitsu and T. Shimoda, *Journal of Applied Physics*, 113, 184509, 1-6, (2013).
- [17] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, *APCOT2016*, Ishikawa, Japan, 5a-2, (2016).
- [18] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, *MNC2016*, Kyoto, Japan, 11P-11-43, (2016).
- [19] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, *EM-NANO2015*, Niigata, Japan, P1-16, (2015).
- [20] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, *ICFPE2016*, Yamagata, Japan, 0125, (2016).
- [21] 芳本祐樹, 永原幸児、下田達也、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 18p-A11-17, (2014).

## §2. InO ゲルの熱による固体化過程の解明

### 2.1 緒言

本研究で使用する溶液は Chemical Solution Deposition (CSD) 法と呼ばれる金属錯体やアルコキシド系の溶質を前駆体とする溶液を用いる方法のうち、金属錯体を溶質として用いる Metal Organic Decomposition (MOD) 法によるものである。この MOD 法では溶媒の揮発・乾燥に従い溶質同士が凝集し、ゲルとなることが分かっている。先行研究においても溶液からゲルへの変換過程は十分に検討・理解されている。つまり液体プロセスにおける溶液から固体へいたる過程の前半部分(溶液→ゲル)は解明済みで後半部分(ゲル→固体)は定性的な解明はなされているが定量的および物性的な解明は不十分である。そこで本研究の本章における位置づけは、先行研究でなされた溶液からゲルへの変換過程の理解を基礎としゲルから固体へと至る過程を理解することにある。そこで本章では、InO ゲルが熱処理により固体へと変化する過程を様々な分析、実験により観察しそのメカニズムを解明することを目的とする。まず初めに示差熱-熱重量測定 (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis: TG-DTA)により溶液の熱挙動を観察し溶液がゲルとなる温度や固体化が開始されると予想される温度などを明らかにする。その後室温からある程度高温までの各温度で焼成された InO 薄膜について膜厚を測定し焼成の程度を見積もる。次に再溶解実験を行い、InO ゲルの凝集の度合いを観察する。次に紫外-可視分光法 (Ultraviolet-Visible spectroscopy: UV-VIS)によりバンド構造や電子状態の熱処理による変化を観察する。FT-IR 測定によっては有機官能基の熱処理による変化を測定し XRD によって結晶性の熱処理による変化を観察し、ある程度の高温度で焼成した InO 薄膜について組成分析を行い他の測定で得られた知見と総合し最終的に熱処理による固体化メカニズムを導出し後の章で議論する紫外線による固体化の基礎とする。

## 2.2 実験

### 2.2.1 溶液調製および試料作製方法

本研究では In(III)-acetylacetonate (In-acac) (和光純薬)を Propionic acid (PrA) (関東化学)に溶解させた溶液を使用した。3章、4章、5章で使用する溶液も本項で述べた溶液と同様のものである。典型的な溶液の濃度は 0.4 mol/kg で、所望濃度に調製した溶液を 110 °C / 1000 rpm で 1 時間攪拌し溶液調整とした。攪拌後、InO 溶液が常温に戻るのを待ってから 0.2 $\mu$ m 孔のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりフィルタリングを行った。以上の工程を行った溶液を標準溶液とし以下 InO 溶液と呼称する。膜厚測定、FT-IR 測定、XRD 測定には 20 mm × 20 mm の Pt 付き Si 基板を、再溶解実験、組成分析には 20 mm × 20 mm の SiO<sub>2</sub>(100 nm)付き Si 基板、UV-VIS 測定には 20 mm × 20 mm 合成石英基板を使用した。これらの基板は、アセトン中、エタノール中、純水中でそれぞれ順番に 5 分間超音波洗浄し 100 °C で 1 分間ホットプレート上で乾燥させ O<sub>2</sub> プラズマアッシングを 15 W / 180 sec の条件で行い基板洗浄工程とした。フィルタリング後の溶液をスピコート法により各実験で使用する基板上に塗布することでゲル膜および固体膜を得た。温度や時間等の条件は各実験項目で詳述する。

### 2.2.2 TG-DTA による熱分析

InO 溶液の熱挙動分析を行うため、示差熱-熱重量測定(Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis: TG-DTA)を行った。InO 溶液を Pt パン中に 10 $\mu$ l 程度滴下し室温から 1000 °C までの温度範囲を 10 °C/min の昇温速度、乾燥空気雰囲気下で測定を行った。尚、測定前に空の Pt パンの TG-DTA 測定を行い InO 溶液の TG-DTA 測定結果のバックグラウンド補正を行った。測定装置は EXSTAR TG-DTA6200 (SII 社製)を用いた。

### 2.2.3 膜厚測定

次に温度による焼成の程度を見積もるために、焼成温度に対する膜厚の変化をプロットした。焼成温度はスピコート直後のもの、100~200 °C (50 °C 間隔)、250~350 °C (25 °C 間隔)、400~800 °C(100 °C 間隔)で焼成を行った。焼成時間は 200 °C 以下のものはスピコート後に所望の温度で 1 分間、250~350 °C のものは 100 °C のホットプレート上で 30 秒間乾燥後、所望の温度にて 5 分間ホットプレート上で焼成を行った。400 °C 以上のものは 150 °C のホットプレート上で 30 秒間乾燥した後 250 °C のホットプレート上で 5 分間、仮焼成を行い、最終的な所望温度での焼成を急速熱処理装置(RTA, ULVAC)にて大気環境下で 5 分間焼成を行った。これらのサンプルをエリプソメーター(GES5E, SEMILAB)により膜厚を測定した。

#### 2.2.4 再溶解実験<sup>[1-3]</sup>

ゲルの物性の中に再溶解性という指標がある。再溶解性とは、一度製膜したゲル膜を溶媒に浸漬し溶媒に対しゲル膜がどの程度溶解するかという物性値である。この物性値はゲル膜がどのような相互作用によって形態を保持しているかに依存する。再溶解性が高いすなわちゲル膜が溶媒に対し可溶である場合、ゲルの形態を保持している力は *van der waals* 相互作用による物理的相互作用である。Vdw 力は比較的弱い相互作用であるため溶媒に浸漬した際に溶媒による斥力でゲル内の粒子同士の相互作用が断たれ溶解する。つまり再溶解性が高いゲル膜は *vdw* 力による物理的相互作用により形態を保持しているといえる。一方、再溶解性が低い、すなわちゲル膜が溶媒に対し不溶である場合、ゲル膜の形態を保持している力は共有結合のような化学的相互作用によるものであるといえる。化学結合は比較的結合が強いため溶媒に浸漬しても不溶となる。つまり再溶解実験とは基板上に形成したゲル膜を溶媒、本研究の場合 PrA に浸漬し可溶部と不溶部の割合を算出するものである。本項における実験では、ゲルの乾燥温度は 100 °C, 150 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 250 °C とし乾燥時間はそれぞれの温度で 1 分間とした。PrA に浸漬する前の膜厚を *Thickness1*、浸漬後の膜厚を *Thickness2* とし下記の式に代入し再溶解性 (*Re-dissolving ability*) を算出した。

$$Re - dissolving\ ability\ (\%) = \frac{Thickness1 - Thickness2}{Thickness1} \times 100$$

#### 2.2.5 UV-VIS 測定

紫外-可視光領域の吸収特性から電子状態やバンド構造を推測するため紫外可視分光法(Ultraviolet visible spectroscopy: UV-VIS)測定を行った。サンプル作製条件は 2.2.3 膜厚測定に示したものと同様である。測定は UV-VIS spectrometer (V630, JASCO)により 190~600 nm の波長領域で測定を行った。測定から得られた吸光度を膜厚で補正しプロットを行った。

#### 2.2.6 FT-IR

本研究に用いた InO 溶液は金属錯体の有機溶媒による溶液であり *acac* や PrA に起因する有機物が多く含まれている。この有機物、もとい官能基の状態をフーリエ変換赤外分光法(Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR)法により測定した。測定したサンプルは室温、100~200 °C (50 °C 間隔)、250~350 °C (25 °C 間隔)、400 °C、500 °C で乾燥または焼成を行った。FT-IR 測定は全反射法により 500~4000cm<sup>-1</sup> の波数範囲で測定を FT-IR spectrometer (Spectrum 100, Perkin

Elmer)により測定を行った。測定により得られたスペクトルデータを膜厚により補正しプロットした。

#### 2.2.7 XRD 測定

熱処理により得られた InO 薄膜の結晶性の評価のため X 線回折 (X-ray diffraction: XRD)測定を行った。サンプル作製条件は 2.3.3 と同様である。測定は X 線回折計 (X'Pert PRO MRD Epi, PANanalytical)により 20~45°の 2θ スキャン範囲で行った。

#### 2.2.8 組成分析

500 °C 焼成により得られた InO 薄膜の組成を知るためにラザフォード後方散乱 (Rutherford backward scattering: RBS/ 核反応法 (Nuclear reaction analysis: NRA)/ 水素前方散乱 (Hydrogen Forward scattering: HFS)の三種の組み合わせによる RBS/NRA/HFS 分析により InO 薄膜の組成を調べた。尚、測定装置は Pelletron (3SDH, National Electrostatic Corp.)を使用し、(株)東レリサーチセンター社による依頼分析により行った。

#### 2.2.9 TDS 分析

500 °C 焼成により得られた InO 膜の有機物の残留について検討するため昇温脱離ガス分析を行った。測定モードは定性分析、昇温温度はステージ温度 1000 °C まで、昇温レートは 10 °C/min とし昇温脱離ガス分析 (Thermal Desorption Spectrometry: TDS) 装置 (TDS1200, ESCO) にて公益財団法人 材料科学技術振興財団による依頼分析により行った。



## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 InO 溶液の TG-DTA による熱分析

図 2.1 に InO 溶液の TG-DTA 測定結果を示す。溶液の重量は 106 °C までで急激な吸熱反応を伴いながら著しく低下した。これは、溶媒の揮発によるピークであると推定できる。その後温度の上昇と共に緩やかに発熱しながら重量が減少した。271 °C で重量減少を伴う発熱ピークを示し、この反応は 331 °C で終了する。これは、In-O コアに配位するリガンド有機分子が熱分解することによる燃焼ピークあるいは、酸化のピークである。つまり InO 溶液は 271 °C から固体化反応を開始し 331 °C で終了するといえる。この温度帯の間で金属-酸素ネットワークを強く成長させ InO 固体となる。ここで各温度を以下のように定義する。

Tev : end of evaporation = 106 °C

Tss : start of solidification = 271 °C

Tes : end of solidification = 331 °C

図 2.2 に Tss での TG を 100% として再構成した TG-DTG 曲線を示す。Tss における重量は Tev のおよそ 61% に減少している。Tss では Tev のおよそ 41% まで重量減少する。Tev~Tss までの温度領域において InO 溶液はゲル状態となる。更に言えば、先行研究で見出されたハイブリッドクラスターゲル状態<sup>[4]</sup>となり、In-O クラスターは  $\text{In}_2\text{O}_5(\text{acac})_2(\text{PrA})_6$  という組成で構成される。

先述の通り In-O クラスターは 2 種のリガンドが In-O コアに配位している。さらにハイブリッドクラスターゲル内には残留溶媒成分が含まれるので、大別して 2 種類の有機物が含有されていることとなる。一つはコアに配位するリガンド、もう一つは残留溶媒である。リガンドには先述の通り 2 種類ありそれぞれが acac、PrA であり、溶液調整中に配位子交換が起こるため、PrA がより多く In-O コアに配位する。これによりコアに対する配位エネルギーは PrA の方が大きいと言える。DTA 曲線中に見られた熱反応においては有機物の分解や脱離反応は吸熱反応、金属原子や有機物の酸化は発熱反応である。ゲルにおける熱反応ではこれらが同時に進行しておりより支配的な反応がピークとして現れる。

これらの前提を基に考えると、Tev~Tss の間では、ごく緩やかに発熱し一定の重量減少が起こっている。つまり残留溶媒が緩やかに酸化し同時に分解、脱離していることが予想される。Tss~Tes の間では、重量減少を伴って発熱反応を示している。先述のとおり発熱反応は金属原子および有機物の酸化に帰属でき、本来重量は酸素を取り込むため増加するはずである。しかしながら得られた実験結果では重量は減少している。つまり重量変化の観点ではリガンドの分解反応が支配的で、熱反応的には金属および有機物の酸化反応が支配的であるような反応であると言える。Tes 以上の温度では、DTA 曲線は緩やかに上昇している。しかし重量は変化していない。これは InO 固体の酸化が温度上昇と共に緩やか

に進み、酸素を取り込みながら、残存する有機物が熱により分解・脱離し、取り込まれる酸素と脱離する有機物の重量が釣り合って総合的な重量変化が見られない状態であると推測できる。

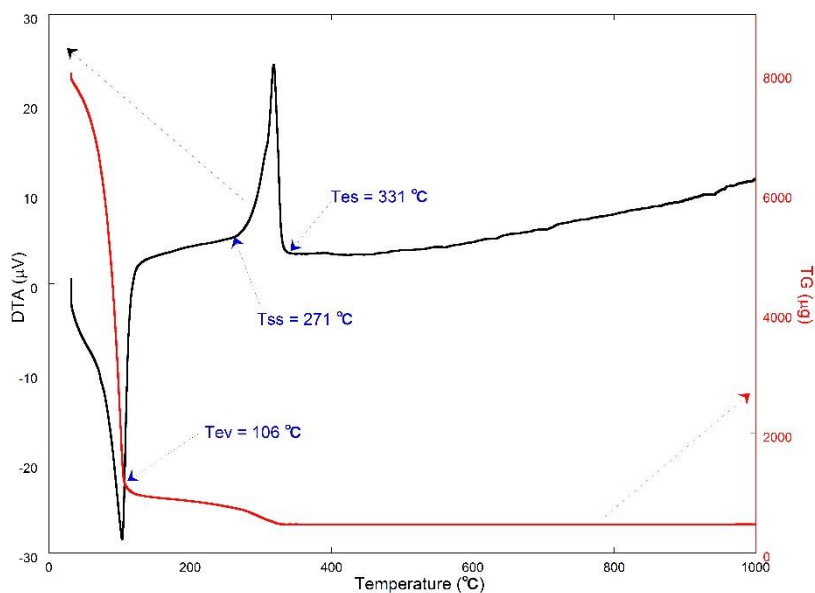


図 2.1 InO 溶液の TG-DTA 測定結果. 図内黒線が DTA, 図内赤線が TG を示す.

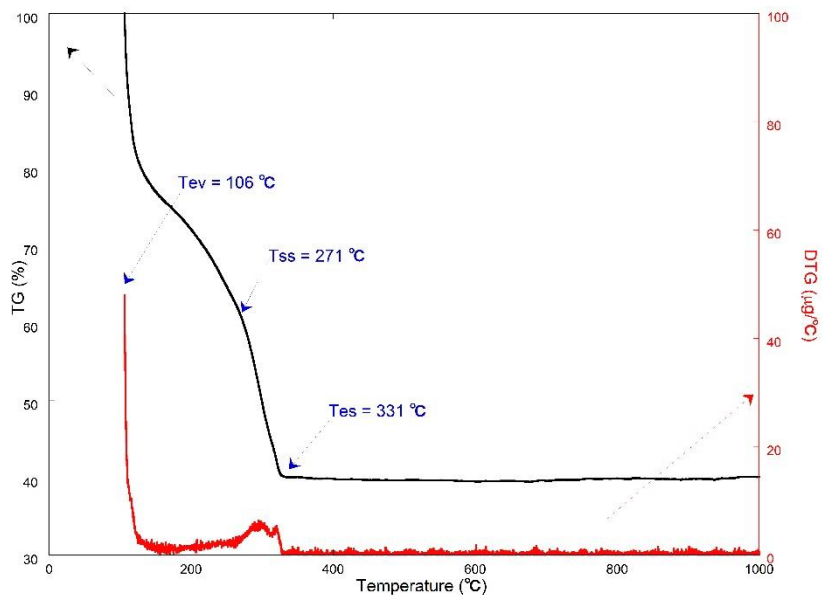


図 2.2 Tev における TG を 100 として再構成した InO 溶液の TG-DTA 曲線

### 2.3.2 膜厚変化による解析

図 2.3 に熱処理により形成した InO 膜の膜厚測定結果を示す。スピコート直後の室温乾燥 InO 膜の膜厚は 178 nm であった。100 °C 乾燥のものは 153 nm で、以後 250 °C まで線形に減少し続け 250 °C で乾燥したサンプルの膜厚は 52 nm となった。100 °C 乾燥のサンプルと比較すると、66%膜厚が減少している。100 ~ 250 °C は  $T_{ev} \sim T_{ss}$  に対応するのでこの間の膜厚減少は残留溶媒の脱離と分解によるものであるといえる。その後 275 ~ 325 °C (TG/DTA の  $T_{ss} \sim T_{es}$  に対応)の間でも膜厚は減少し 325 °C 処理のサンプルの膜厚はおおよそ 40 nm となった。しかし、この間の膜厚の減少は少なく、100 °C 乾燥試料に対して 74%の膜厚減少であり、250 °C 試料に対してわずか 8 ポイントの減少にとどまっている。しかし、TG 測定では 275 ~ 325 °C で急激な重量減少が観測されており TG 測定と膜厚測定で違いが観られる。

この結果の違いは、TG 測定と膜厚測定の試料の厚み違いによると思われる。TG/DTA の試料はゲルの膜厚が数 mm 程度と厚くバルク状態であるが、膜厚測定の試料の厚さは 100nm 程度と薄く、極薄膜である。したがって、分解ガスの放出や外部酸素との反応が薄膜の場合はスムーズに進行するが、バルクではガス放出や酸素との反応が遅く、昇温に対して遅れが生ずる。したがって、膜厚測定の方が各温度でのゲル中の有機物の存在状態を正確に反映していると言える。図 2.3 に挿入した図は 200 °C における熱処理時間と膜厚との関係を示す。ほぼ 1 分の加熱で膜厚減少がほぼ飽和しているため、図 2.3 は各温度の飽和膜厚を正確に反映しているとみてよい。したがって、100 °C 乾燥試料のほぼ 2/3 の体積を残留溶媒が占めていると結論できる。

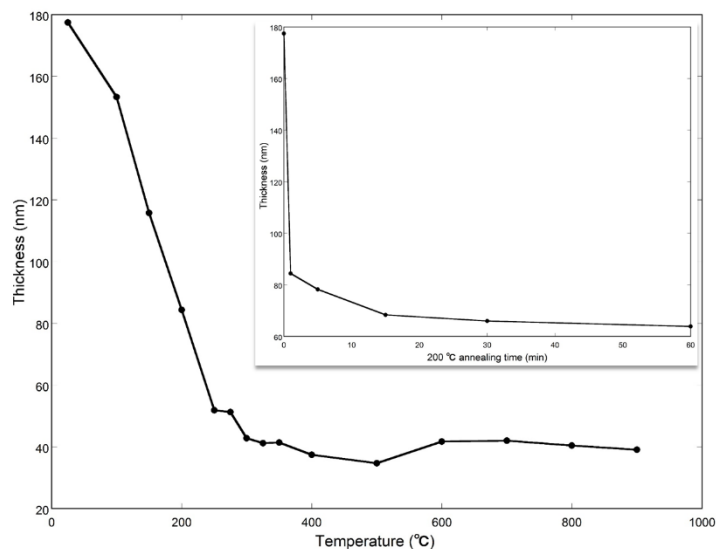


図 2.3 焼成温度による膜厚変化

挿入した図は膜厚の 200 °C での焼成時間依存性を示す。

### 2.3.3 再溶解性による解析

熱処理により形成した InO ゲル膜の再溶解実験の結果を図 2.4 に示す。ゲル膜形成温度が 100~180 °C の間では再溶解性は 100%となり、物理ゲルであることが分かる。190 °C では、再溶解性は 38%、200 °C で 21%と急激な低下を示した。250 °C で形成したゲルの再溶解性は 0%となり完全に不溶となった。再溶解性はゲルの形態保持力を示す指標であるので 190 °C を境として化学結合が生じていることが示唆された。ここで現れる化学結合は有機リガンドの脱離に伴うコア同士の結合であると予想される。2.3.1 TG-DTA において InO 溶液が固体化を開始する温度は 271 °C からであることが分かっている。再溶解性と TG-DTA による固体化開始温度の乖離を理解するためには本研究で使用した InO 溶液のリガンドに注目する必要がある。先述のとおり InO 溶液のリガンドには 2 種類、acac と PrA がある。InO クラスターの組成の一例である  $\text{In}_2\text{O}_5(\text{acac})_2(\text{PrA})_6$  から分かるように In-O コアに対する配位エネルギーは PrA のほうが大きい。すなわち In-O コアに対する acac の結合力は PrA に比べ弱いといえる。本実験で 190 °C で大きく再溶解性が低下したのは acac リガンドの脱離による In-O コアの結合によるものであると考えられる。

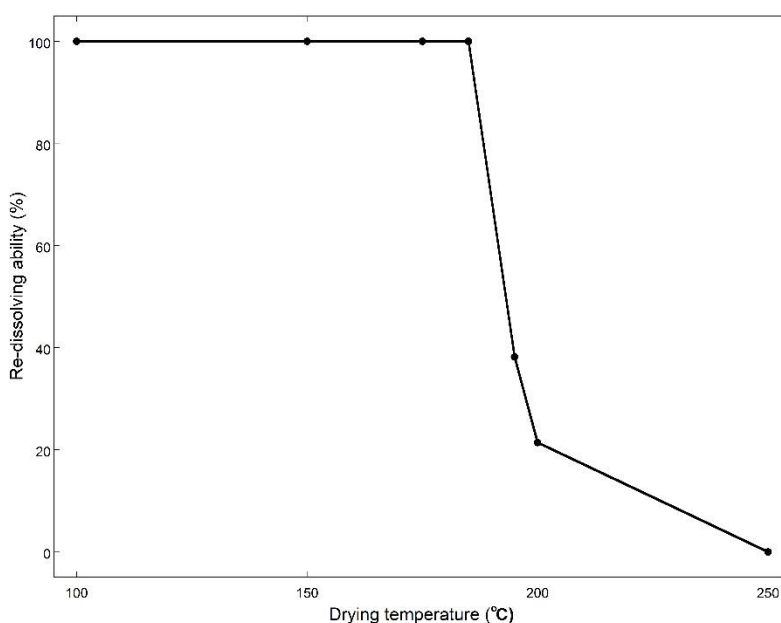


図 2.4 乾燥温度による再溶解性の変化

### 2.3.4 UV-VIS

図 2.5 に熱処理により形成した InO 膜の光学吸収特性を示す。図には参考としてスパッタで製膜した InO 膜の特性も示してある。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶の光学バンドギャップは 3.5eV(354nm)であるので、良質な結晶固体では吸収端はその付近に現れる。スパッタ薄膜はそれに近い吸収特性を示している。しかし、液体プロセスで作製した試料は、高温焼成の試料でも全く異なる吸収特性を示している。図 2.5 では全体的に乾燥温度を上昇させる毎に長波長側に吸収特性を持つようにシフトしていることが分かる。吸光特性は大きく 3 つのグループに分かれる。室温～150 °C、250～275 °C、300～800 °C である。第 1 グループはハイブリッドクラスターの吸光特性である。吸収端は測定限界の 190 nm 以下の短波長側にあり、幾分テールを引いている。第 3 グループは、2.3.1 の TG/DTA で示されたようにクラスターが融合して結晶化とバルク化が起こった後の試料の吸光特性である。310 nm 付近に明確なショルダー状のピークを持ち、可視光領域までテールを引く吸光特性を示す。第 2 グループは第 1 グループから第 3 グループへの遷移領域である。250 °C で 245 nm にわずかにピークが観られる。

液体プロセスにより形成した InO 膜の光学吸収特性の理解のために、第 3 グループの特性を詳しく見る。第 3 グループの吸収は吸収波長の異なる二つのサイトからの吸収特性を示している。一方は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> バルク結晶の吸収由来のもの、他方はより短波長側での吸収である。600 °C,700 °C,800 °C の吸光特性においては、この短波長側の吸収端が観測され、210nm 程度である。これより低い温度では、より短波長の吸収を持つと思われる。図 2.5 によると、ハイブリッドクラスターの InO 核は、温度とともに成長して吸収は長波長になっているので、短波長側の吸収サイトはハイブリッドクラスターから生じた InO クラスター由来であると推定される。

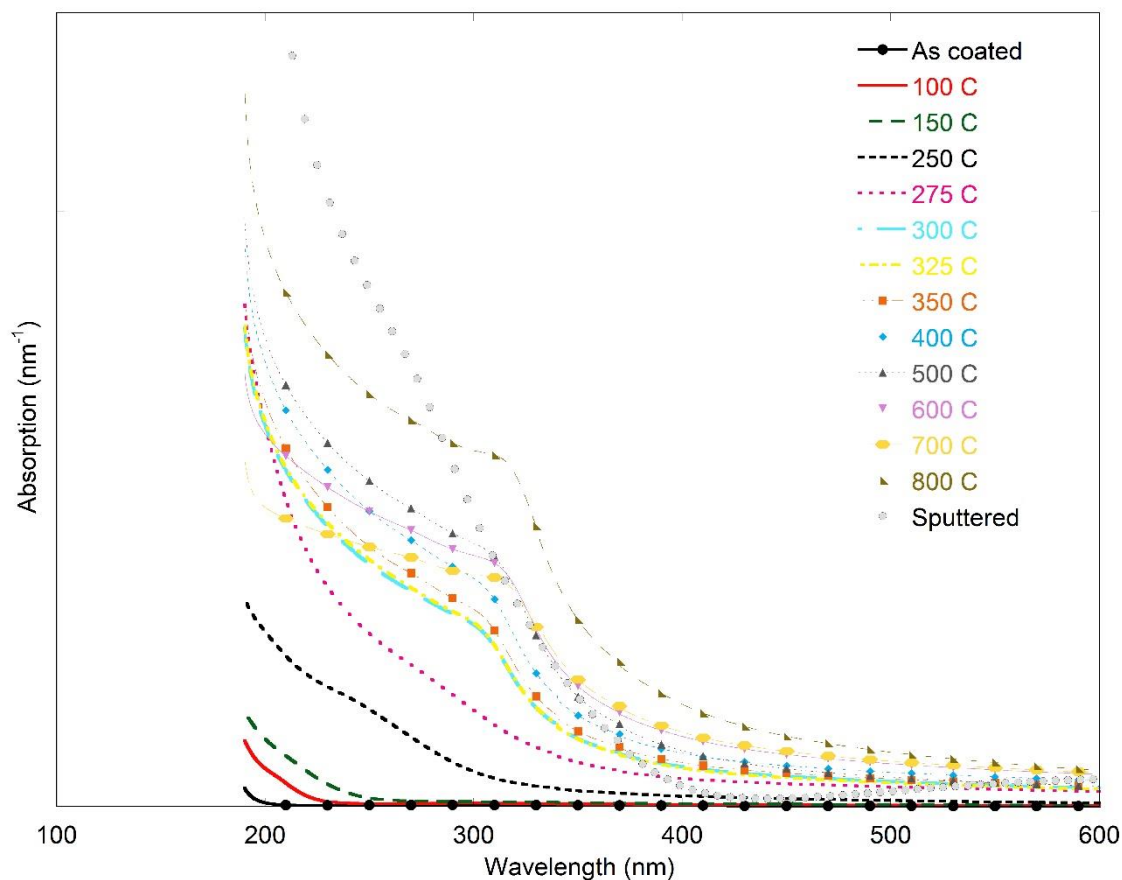


図 2.5 室温から 800 °C で熱処理した InO 膜の光学吸収特性

### 2.3.5 FT-IR

図 2.6 に熱処理による InO 膜の FT-IR 測定結果を示す。まず室温乾燥後のゲル膜の IR スペクトルで各ピークの同定を行う。3400-3600 $\text{cm}^{-1}$ にあるブロードなピークは OH の伸縮振動ピークに帰属できる。また、2963 $\text{cm}^{-1}$ にあるピークは C-H の伸縮振動に帰属される。1400-1600 $\text{cm}^{-1}$ にあるピーク群はアセチルアセトンやプロピオンに関連するピークであり、1430 $\text{cm}^{-1}$ 、1482 $\text{cm}^{-1}$ 、1540 $\text{cm}^{-1}$ のピークはそれぞれ COO $^{-}$ の対称伸縮運動、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>の変角振動、COO $^{-}$ の非対称伸縮運動に帰属できる<sup>[5]</sup>。

熱処理による InO 膜の IR スペクトルを見てみる。2.3.1 TG/DTA、2.3.4 UV-VIS の結果を踏まえて試料を第 1 グループ(室温～200 °C)、第 2 グループ(250～275 °C)、第 3 グループ(300 °C～)に分けて、IR スペクトルの変化を観ると分かりやすい。第 1 グループでは、室温乾燥の出発ゲル膜とほぼ同じスペクトルを維持している。再溶解試験では、180～190 °Cにかけて一部リガンドが外れて In-O コア同士の結合が起きていることが示唆されたが、有機リガンドシェルは第 1 グループでは全体として室温乾燥ゲル膜とほぼ同じ状態にある。このように第 1 グループ

はクラスターゲルの状態にあることが、FT-IR 測定からも裏付けられた。第 3 グループは、TG/DTA、UV-VIS の結果によると有機リガンドが外れて In-O が固体化した領域である。FT-IR スペクトルはこれを明確に裏付けている。すなわち、 $1400\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  のピーク群および  $3400\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  の OH のピークが大きく減衰しており、有機官能基が消失したことを示している。代わりに、 $700\text{cm}^{-1}$  以下の領域に鋭いピーク群が発現している。これらのピークは温度を上げる毎にそのピーク強度を増す傾向が見られた。これらの鋭いピークは結晶化による  $\text{In}_2\text{O}_3$  バルク由来の周期的金属-金属または、金属-酸素によるピークであると考えられる。このように、FTIR の結果は、第 3 グループでは  $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶の生成を強く示しているが、一方で  $1540\text{cm}^{-1}$  のピークが  $500^\circ\text{C}$  の焼成によっても変化無く残っており、 $500^\circ\text{C}$  焼成でも完全に無機膜になっていないことを示している。これは、UV-VIS の結果と大変良く符合する。UV-VIS の結果では、 $500^\circ\text{C}$  焼成の試料は In-O クラスターとバルク  $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶の混合物であることが示唆された。これを参考にすると、In-O クラスター構造の一部に有機リガンド由来の有機物が残留していることが示唆される。これらを総合して考えると In-acac とプロピオン酸による溶液から作製した InO 膜は高温で焼成しても内包された有機物が脱離しないで一部クラスター状態が保持している系と言える。

第 2 グループは、第一から第三への遷移領域、すなわちクラスターゲルから、 $\text{In}_2\text{O}_3$  結晶と In-O クラスターの混合材料へ移り変わる温度領域である。したがって、 $1400\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  のピーク群と  $3400\text{-}3600\text{cm}^{-1}$  の OH のピークは減衰し、 $700\text{cm}^{-1}$  以下の低端数領域でブロードなピークが発現している。

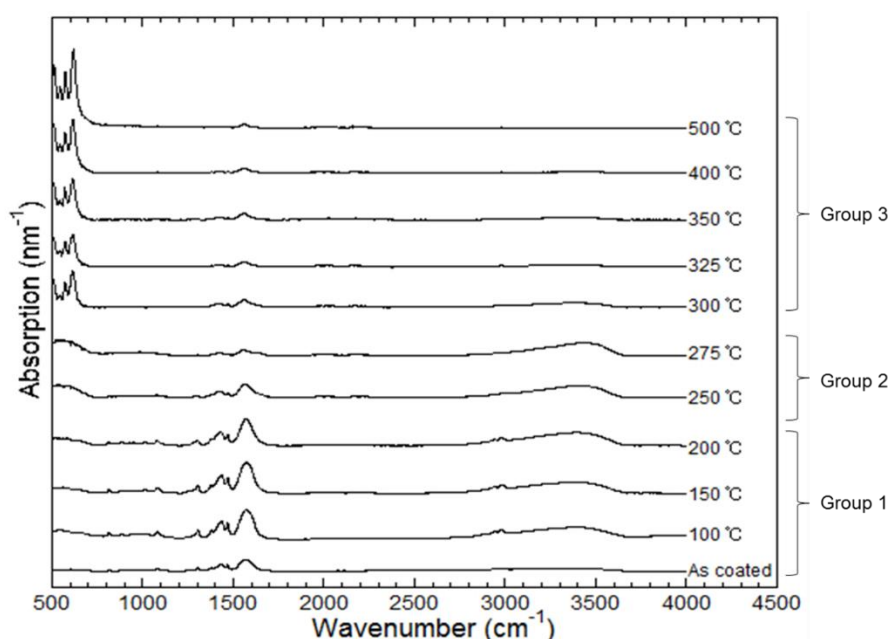


図 2.6 室温から  $500^\circ\text{C}$  の温度で熱処理を行った InO 膜の FT-IR スペクトル

### 2.3.6 XRD

図 2.7 に熱処理により形成した  $\text{InO}$  薄膜の X 線回折スペクトルを示す。本実験においても他の分析同様に温度によりグループで分けて議論する。まず、第一グループ (室温 $\sim$ 200  $^{\circ}\text{C}$ ) はクラスターゲル状態であるため周期性のピークは発現しない。次に第二グループ (250 $\sim$ 275  $^{\circ}\text{C}$ ) ではクラスターゲルからアモルファス固体を経て結晶化をスタートする温度帯であるので XRD では  $2\theta=29\text{-}32^{\circ}$  にかけてブロードなピークを示した。第 3 グループ (300  $^{\circ}\text{C}$   $\sim$ ) からは  $\text{In}_2\text{O}_3(222)^{[6-10]}$  に明確な結晶性のピークが発現する。

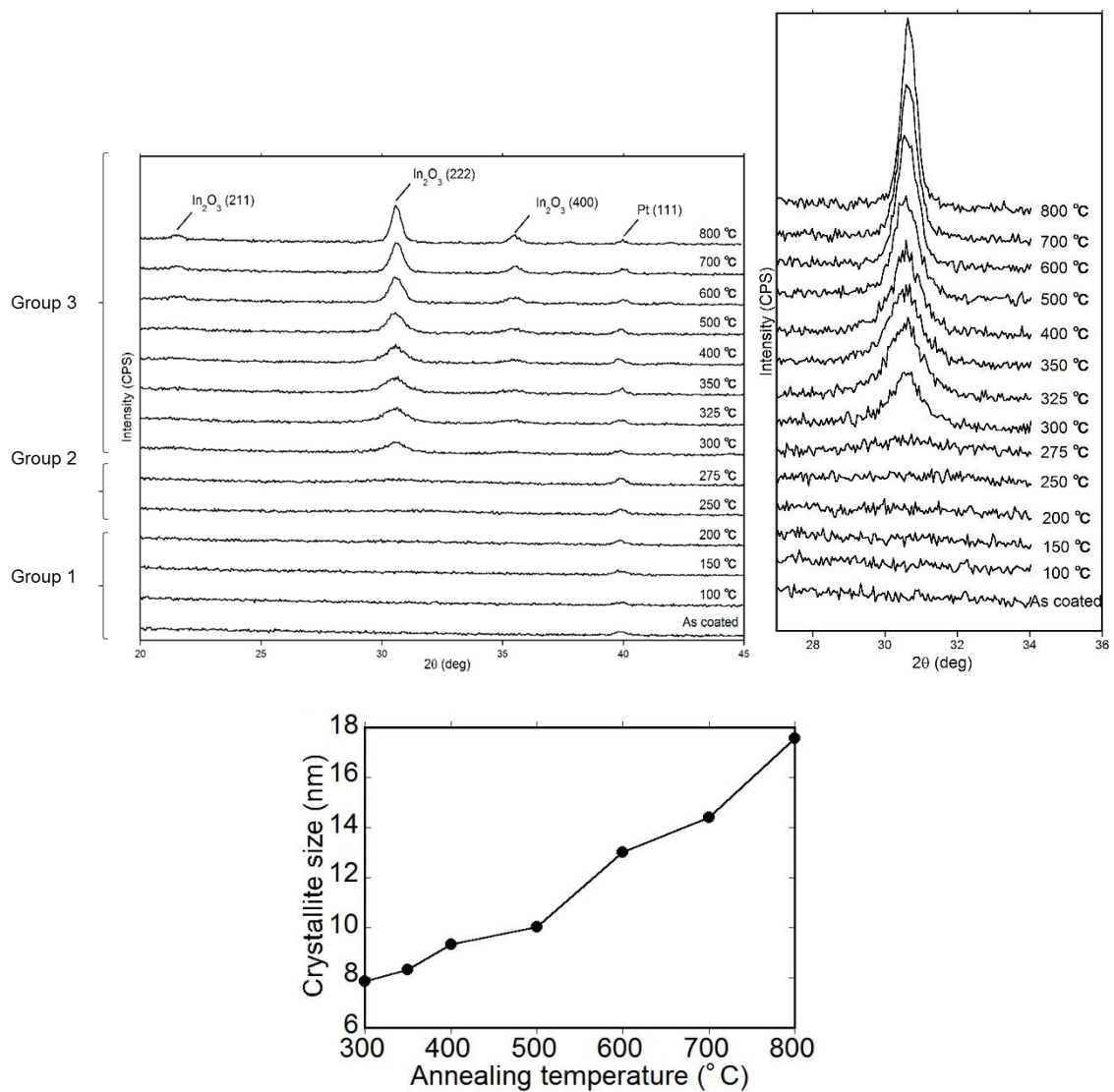


図 2.7 熱処理により形成した  $\text{InO}$  膜の XRD スペクトル  
および加熱温度による結晶子サイズの変化



### 2.3.7 組成分析

図 2.8 に熱処理(500 °C 焼成)による InO 膜の RBS/NRA/HFS 分析の結果から得られた深さ方向の元素比率分布を示す。まず、表面に見られる元素濃度分布は吸着による汚染のものである。図を見て分かるように 500 °C で焼成した薄膜の深さ方向に各元素濃度に勾配は認められず均一な膜となっていることが分かる。In を 1 としたときの組成比は  $\text{InO}_{1.60}\text{C}_{0.44}\text{H}_{0.84}$  となり、FT-IR や UV-VIS で示唆された有機物の残留が裏付けられた。また、組成比から構造を考えると、In と O の比率はおよそ 1 : 1.6 であり結晶  $\text{In}_2\text{O}_3$  の In と O の比率に近い値となっている。つまり結晶  $\text{In}_2\text{O}_3$  を基礎とする構造に C および H が不純物として混在している構造であるといえる。

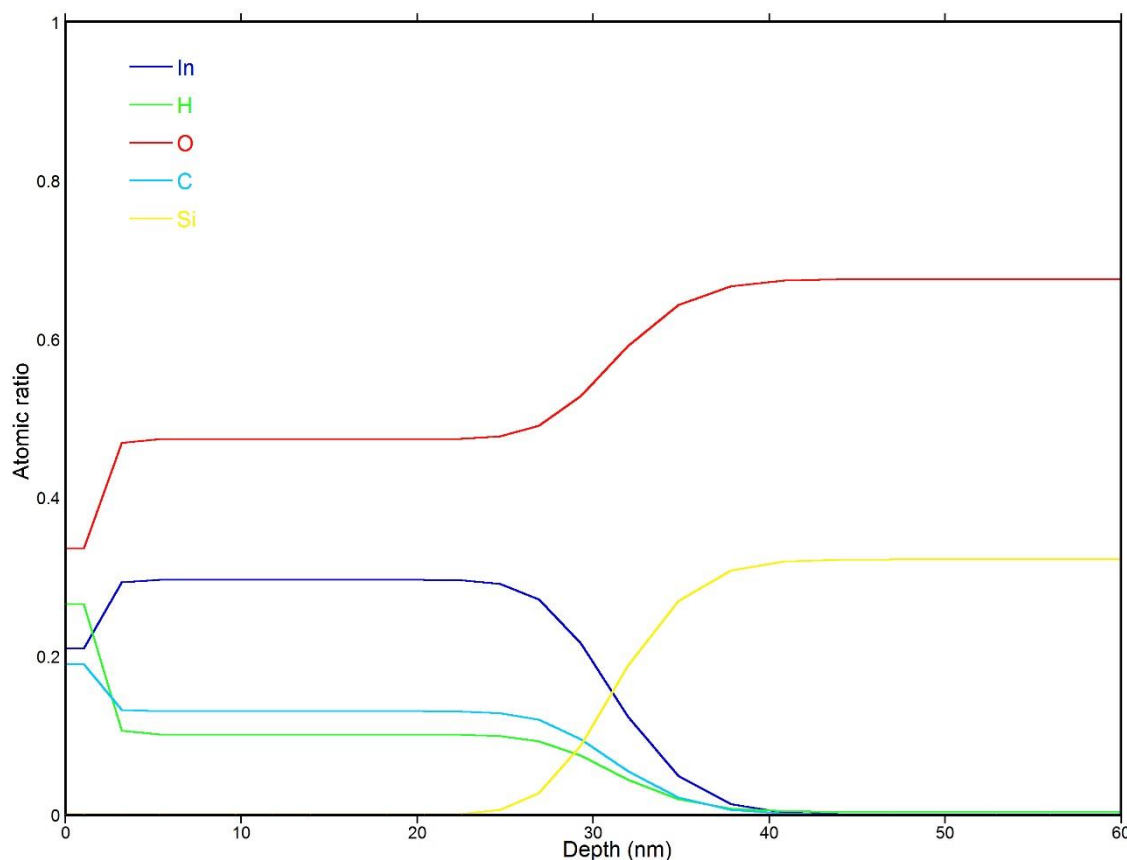


図 2.8 RBS/NRA/HFS により測定した 500 °C 焼成の InO 膜の組成分析結果

### 2.3.8 TDS 分析

図 2.9 に炭素由来の  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $M/z = 28$ )の脱離スペクトルを図 2.10 に  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $M/z = 44$ )の脱離スペクトルをそれぞれ示す。図 2.10 に示した  $\text{CO}^+$ または  $\text{C}_2\text{H}_4$  は 300 °C 付近と 500 °C 付近に脱離ピークを示した。500 °C 焼成の InO 膜の TDS 分析結果は 2.3.5 FT-IR および 2.3.7 組成分析で示したとおり InO 膜内に

有機物が多く残留していることを示している。

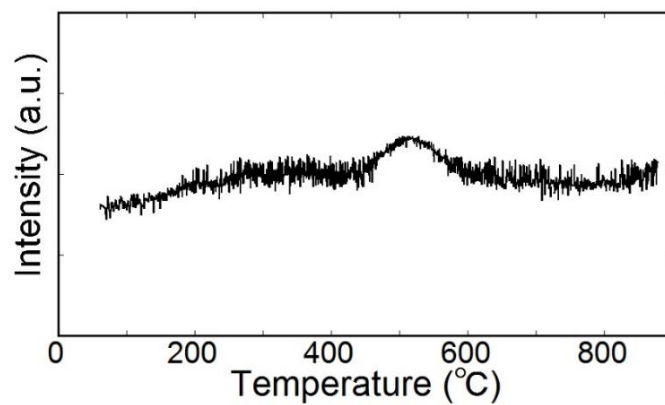


図 2.9. 500 °C 焼成の InO 膜の M/z =28 脱離スペクトル

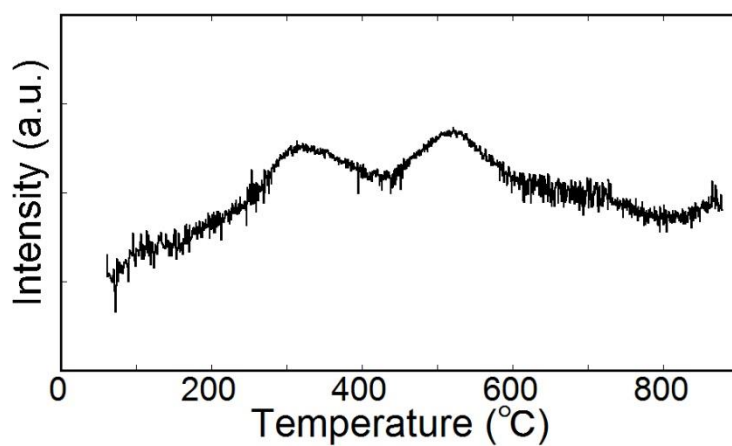


図 2.10. 500 °C 焼成の InO 膜の M/z =44 脱離スペクトル

## 2.4 結言

本章において、液相プロセスにより作製した InO ゲルの熱処理による固体化過程を様々な分析を用いて詳細に観察してきた。熱処理においては、InO ゲル内の有機物が温度の上昇とともに脱離することで固体へといたることが確認できた。さらに有機物の脱離と In-O-In ネットワーク形成の二つの観点から詳細な温度を割り出した。190 °C で acac の脱離が発生し In-O コア同士の結合が開始されゲルの凝集力が化学的結合による力に変換される。しかしながら、結合が起こった In-O コア同士であっても、PrA リガンドが配位している。これが脱離し始める  $T_{ss} = 271$  °C 付近では、本研究では 275 °C 焼成のことであるが、XRD においてブロードなピークが観測されある程度の秩序性を有する InO 固体となっていることがわかった。300 °C で焼成した InO 膜では結晶性のピークが FT-IR から示唆、XRD で確認された。さらに焼成温度を上昇させることで結晶性が向上した。これらの結果をまとめ InO ゲルの熱による固体化過程は以下のように記述できる。

- 1) 190 °C で acac の脱離が発生し In-O コア同士の結合が開始
- 2) 250 °C で PrA リガンドが脱離し始め更なる In-O コアの結合が広範囲に拡大
- 3) 271 °C で本格的に PrA リガンドが脱離し In-O-In ネットワークが成長し結晶化が開始
- 4) 331 °C でリガンドの分解・脱離反応が終了しそれ以降徐々に残留有機物が脱離および In の酸化が緩やかに起こる。され、ゲルの形態保持力の vdW 力から
- 5) 500 °C の焼成においても残留有機物が 10 at%程度残留

しかしながら、UV-VIS から本研究で作製した液相プロセスによる InO 膜が理想的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶とは異なる電子状態を取っている可能性が示唆され、FT-IR、元素分析、からそれらが残存有機物による不純物に起因するものであると実証された。

## 2.5 参考文献

- [1] 廣瀬大亮, 北陸先端科学技術大学院大学, 学位博士論文, (2014)
- [2] D. Hirose and T. Shimoda, *Japan Journal of Applied Physics*, 02BC01-102BC01-7, 53, (2014).
- [3] L. Fei, M. Naeemi, G. Zou, and H. Luo, *The Chemical Record*, 13 (2013).
- [4] T. Kaneda, D. Hirose, T. Miyasako, P. T. Tue, Y. Murakami, S. Kohara, J. Li, T. Mitani, E. Tokumitsu and T. Shimoda, *Journal of Material Chemistry C*, 2, 40-49, (2014).
- [5] Y. Murakami, J. Li, D. Hirose, S. Kohara, and T. Shimoda, *Journal of Material Chemistry C*, 3, 4490-4499, (2015).
- [6] L.V. Morozova, P. A. Tikhonov, V. B. Glushkova, *Inorg. Mater.*, 27, 217-220, (1991).
- [7] A. E. Solov'eva, *Inorg. Mater.*, 24, 558-562, (1988).
- [8] A. E. Solov'eva, V. A. Zhdanov, *Inorg. Mater.*, 21, 827-831, (1985).
- [9] D. Taylor, *Br. Ceram. Trans. J.*, 83, 92-98, (1984).
- [10] A. E. Solov'eva, V. A. Zhdanov, *Inorg. Mater.*, 18, 540-543, (1982).

## §3. InO ゲルの室温紫外線処理による固体化促進 メカニズムの解明

### 3.1. 緒言

修士課程における研究において InO ゲルに対し UV を選択的に照射し再溶解性による選択比を発現させパターニングする手法を開発した<sup>[1-5]</sup>。その研究の中で InO ゲルに対する UV 照射には固体化促進作用があることが分かっている。しかしながら固体化促進のメカニズムに関する理解は不十分であった。現代のエレクトロニクス、特にディスプレイやセンサーはウェアラブルと呼ばれるような柔らかい基材上に作製されている<sup>[6-9]</sup>。これらに用いられる機材はポリマーによるものが多く、基材による上部エレクトロニクスの作製温度が制限される。つまり機能性酸化物薄膜の低温形成への要求が高まっている。本章では、室温 UV 処理により InO ゲルの固体化促進作用のメカニズムを解明し InO 膜の低温形成を可能とする基礎知見を得ることを目的とする。

本章においても、2 章で行った分析・実験と同様のものを室温 UV 照射により形成した InO 膜に対して行い、2 章で得た知見を基に室温 UV 処理の特異性・優位性について抽出する。まず初めに室温 UV 処理時間による膜厚の変化を観察し光分解による焼成効果の度合いを調べる。その後再溶解実験によってゲルの形態保持力の変化を観察する。次に UV-VIS により電子状態やバンド構造の変化を追い、HEXRD により In-O クラスターの大きさの変化を観察する。その後 FT-IR により官能基の状態変化を観察し、XRD により結晶性あるいはアモルファス性の有無を検討する。最後に RBS/NRA/HFS 法により組成分析を行いそれまでに得られた InO ゲルの室温 UV 処理による変化に関する知見と総合し InO ゲルに対する室温 UV 照射による固体化促進メカニズムについて解明する。

### 3.2. 実験

#### 3.2.1. 試料作成方法

本章で実験に使用した試料の作製方法を示す。溶液および各実験に使用した基板および基板洗浄方法は 2.2.1 で示したものと同一である。InO 溶液を洗浄済みの基材上にスピコート法によって塗布し、100 °C で乾燥しその後 UV 照射装置(UV300H, SAMCO)によって室温のステージ上にて窒素環境下で UV を照射した。光源の低圧水銀灯で生成される UV 光は 254 nm : 185 nm = 8 : 2 のものである。処理時間は 5 分、15 分、30 分、60 分の 4 水準とした。

### 3.2.2. 膜厚測定

形成した InO 薄膜の光分解反応の度合い、あるいは焼成の度合いを見積もるために膜厚変化の室温 UV 照射時間依存性を測定した。膜厚測定は 2.2.3 と同様にエリプソメトリーにより測定した。

### 3.2.3. 再溶解実験

室温 UV 処理によるゲルの凝集力の変化を観察するために再溶解実験を行った。再溶解性は各照射時間により形成した InO 膜を PrA に 1 分間浸漬し浸漬前後での膜厚から算出した。

### 3.2.4. UV-VIS 測定

熱処理による InO 薄膜と同様に電子状態やバンド構造の室温 UV 処理による変化の観察のため UV-VIS 測定を行った。測定波長範囲は熱処理によるサンプルの測定と同様に 190~600 nm とし、得られた吸収スペクトルを膜厚で補正しプロットした。

### 3.2.5. HEXRD 測定<sup>[10-12]</sup>

ゲルや液体はアモルファス構造を有しており、結晶に見られる長期的な周期性、あるいは規則性を持たない材料である。しかしながら、アモルファスにおいては短距離において試料に特有な構造を有しておりこれが短距離秩序性として現れる。アモルファス構造における短距離秩序性は二体分布関数によって評価することができる。二体分布関数はある粒子と距離  $r$  だけ離れた場所に粒子が存在する確率として解釈できる。この二体分布関数は Pair Distribution Function (PDF) 解析によって評価できる。本実験では室温 UV 照射により InO ゲルがどのように構造変化するのか見積もるために PDF 解析により二体分布関数を評価した。PDF 解析は以下の手順で行った。

- 1) 室温 UV 処理を行った InO 膜を粉末状にしたサンプルの X 線回折スペクトルに吸収因子、偏光因子、バックグラウンド補正を行うことで  $I(Q)$  を得る。
- 2) コンプトン散乱成分を差し引きし Faber-Ziman 型構造因子  $S(Q)$  を求める。
- 3) 算出した  $S(Q)$  をフーリエ変換し二体分布関数  $G(r)$  および全相関関数  $T(r)$  を得る。

$I(Q)$ 、 $S(Q)$ 、 $G(r)$  および  $T(r)$  には以下のような関係がある。

$$S(Q) = \frac{(I_c(Q) - c(Q) - \langle |f(Q)|^2 \rangle)}{|f(Q)|^2} + 1$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin e(Qr) M(Q) dQ$$

$$T(r) = G(r) + 4\pi\rho r$$

ここで  $f(Q)$  は原子散乱因子であり、 $c(Q)$  はコンプトン散乱の計算値、 $M(Q)$  はフーリエ変換の打ち切り誤差を緩和するための関数、 $\rho$  は原子密度であり、 $Q$  は  $4\pi\sin\theta/\lambda$  ( $2\theta$ : 回折角、 $\lambda$ : 入射 x 線波長) である。フーリエ変換によって  $S(Q)$  から  $G(r)$  を得るとき、フーリエ変換の理想的な範囲としては 0 から  $\infty$  にとる必要がある。しかし、この操作は実際の実験系では不可能である。実際の実験系でより精度よく測定を行うためには積分範囲を広くとる必要がある。 $Q$  は  $4\pi\sin\theta/\lambda$  であるので入射 x 線波長を短くすることで取りうる  $Q$  の範囲は大きくなる。この実験系が可能である SPring-8 BL04B02 において高エネルギー X 線回折実験を行った。測定を行った試料は 3.2.1 で示した条件で形成した InO 膜および比較用試料として 100 °C で 1 分間乾燥した InO 膜および 250 °C で 5 分間焼成した InO 膜を基板上から削り取り粉末サンプルとしたものを用いた。これらの粉末サンプルを 2mm 径の石英キャピラリ内に封入し測定を行った。測定に使用した入射 X 線は波長 0.2 Å (入射エネルギー : 61.5keV) であり、 $Q$  は 0~20Å<sup>-1</sup> の範囲で測定を行った。

### 3.2.6. FT-IR

室温 UV 処理による InO 膜内の有機物、特に官能基の変化を観察するため FT-IR 測定を行った。サンプルの作製条件は 3.2.1 の通りで測定条件は熱処理によるものと同様に ATR 法により 500~4000cm<sup>-1</sup> の波数範囲で測定を行い、得られたデータを膜厚で補正しプロットした。

### 3.2.7. XRD 測定

室温 UV 処理による InO 膜がどのような結晶構造をとるか、あるいは結晶構造をとらないかを観察するために XRD 測定を行った。測定は熱処理によるサンプルに対して行ったものと同様に X 線回折計により 20~45° の  $2\theta$  スキャン範囲で行った。

### 3.2.8. 組成分析

室温 UV 処理により InO 膜がどのような組成をとるか確認するために RBS/NRA/HFS 法により組成分析を行った。室温 UV 処理を 60 分間行った InO 膜について熱処理によるサンプルの測定と同様の測定条件で測定を行った。

### 3.2.9. TDS 分析

室温 UV 処理により形成した InO 膜の残存有機物について検討するため TDS 分析を行った。室温 UV 処理を 60 分間行った InO 膜について 2.2.9 と同様の測定条件で TDS 分析を行った。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1. 膜厚変化による解析

図 3.1 に膜厚変化の室温 UV 処理時間依存性を示す。処理時間 0 分の膜厚は 100 °C で 1 分間乾燥した InO 膜の膜厚を示しており 153.34 nm である。5 分間の室温 UV 処理により膜厚は 105.65 nm となり 47.69 nm 減少した。その後 15 分、30 分、60 分でそれぞれ 92.37 nm、85.32 nm、78.25 nm と減少した。処理時間が長くなる毎に減少量は低下していき処理時間 1 分当たりの膜厚減少量は最初の 5 分間は平均 9.54 nm/min で減少したのに対し、処理時間 30~60 分の 30 分間では 0.24 nm/min の減少レートで減少した。つまり室温 UV 照射は照射直後に InO ゲルに作用し一気に分解することが示唆された。また 2.3.2 で示したとおり 100 °C 乾燥 InO ゲルの約 2/3 は残留溶媒であり、単純な計算によれば約 100 nm の厚みである。リガンドに配位している有機物のみ UV が作用するのであれば膜厚減少量は本実験で観測されたものよりも小さい値であることが容易に推測できる。つまり室温 UV 処理において UV はほとんど InO ゲル内の残留溶媒成分に作用し分解・脱離させていることが分かる。一方室温 UV 処理を 60 分間行った InO 膜の膜厚は 78.25 nm である。Tss の膜厚、つまり溶媒が揮発しきった膜厚 51.87 nm から予想される残存溶媒成分の量は膜体積の約 1/3 である。つまり UV が分解できる残存溶媒成分が未だ潤沢に残っている膜厚であるのに対し 1 分あたりの膜厚減少量は 0.24 nm/min と最初の 5 分間と比べ非常に小さなものとなっている。この結果から考えられるのは UV による有機物の結合状態の変化である。つまり UV の作用は分解・脱離だけでなく有機官能基の結合状態の変化あるいは、構造の変化も考えられるということである。故に以下の様に推測できる。室温 UV 処理開始直後は残留溶媒成分が潤沢に InO ゲル内に存在するため、コアによる束縛力が弱い残留溶媒に作用し分解し脱離させ膜厚を減少させる。同時コアに強く束縛される残存溶媒やリガンドに対しても作用し分解しコアから脱離させるのではなく再結合し構造を変化させる光反応が起きる。ある程度分解が進むと UV は先述の后者の反応に大きく寄与するため膜厚減少量が小さくなる。



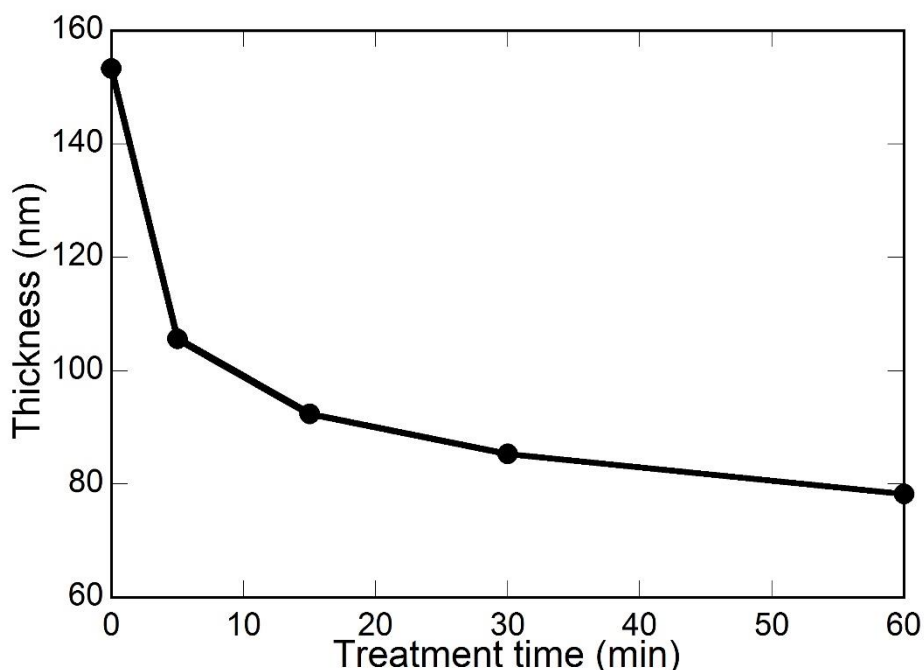


図 3.1 室温 UV 処理時間による膜厚変化

### 3.3.2. 再溶解性による解析

室温 UV 処理による InO 膜の再溶解性の変化について図 3.2 に示す。熱処理による InO ゲルサンプルでの測定では 190 °C を閾値として急激に再溶解性が低下したのに対し室温 UV 処理では、わずか 4 分間の処理によって再溶解性が 38.5% まで低下した。以降室温 UV 処理時間が長くなる毎に再溶解性は低下し 16 分間の処理で 23% となり 200 °C 乾燥の InO ゲルと同様の値となった。その後 24 分間以上の処理により再溶解性は約 4% まで低下し飽和した。以上で述べたとおり室温 UV 処理による再溶解性の変化は熱処理温度によるそれと大きく異なる結果となった。再溶解性はゲルの形態保持に関わる力が物理的凝集力か化学的結合によるものかを示すものである。2.3.3 で明らかになったとおり熱処理により物理ゲルであった InO ゲルが化学ゲルとなるのは 190 °C で acac リガンドが脱離し In-O クラスタ同士が結合がきっかけとなる。逆に言えば In-O クラスタ同士が結合すれば化学ゲル化するといえる。本実験に当てはめて考えてみれば 4 分間程度の室温 UV 処理によって In-O クラスタに UV が作用しリガンドの脱離によるコア同士の結合を引き起こしているといえる。3.3.1 において室温 UV 処理によりリガンド分子の分解と再結合が起こっている可能性を述べた。これを考慮すると、リガンド分子の分解と再結合の最中に隣接する In-O クラスタの In-O コアと再結合する、つまりコア同士の結合を引き起こすと考えられる。この結合により InO ゲルが物理ゲルから化学ゲルへと変換し短時間の室温 UV 処

理によって再溶解性を低下していると考えられる。

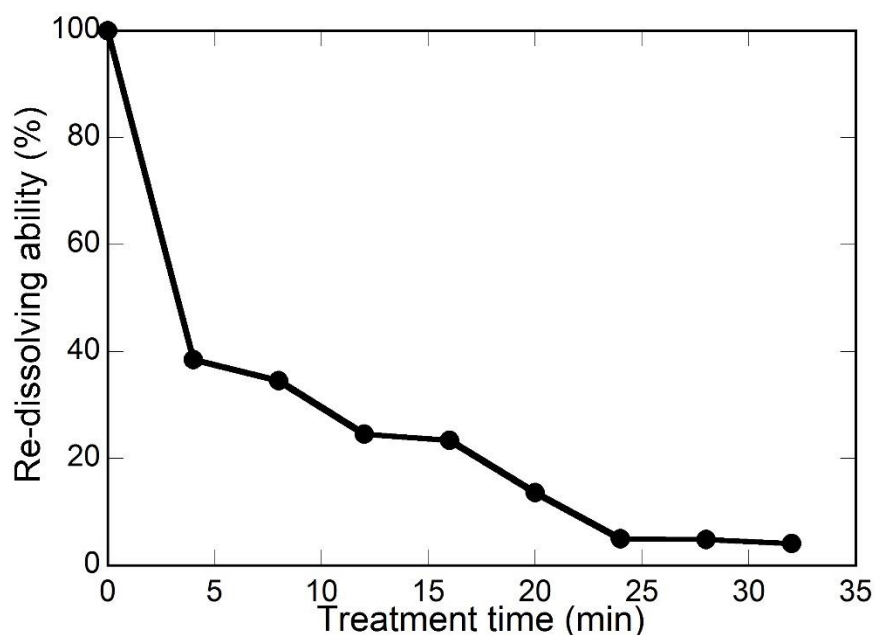


図 3.2 再溶解性の室温 UV 処理時間による変化

### 3.3.3. UV-VIS

図 3.3 に室温 UV 処理により形成した InO 膜の UV-VIS スペクトルを示す。室温 UV 処理では、短時間の処理で 250 nm 付近にピークが生じ、その後処理時間とともに大きく成長してきていることが特徴的である。このピークは、60 分の試料ではショルダー型ではなく明確なピークとなっている。これはバルク状の結晶体ではなく、粒径のそろったクラスターが試料内に形成されていることを示している。その形成メカニズムは次のように考えられる。In-O クラスターに UV 照射を施すと 1 nm 程度のハイブリッドクラスターのリガンドが外れて、コア同士が融合してある間隔で InO の濃淡ができ、ピークの兆候が現れる。さらなる UV 光の照射で高濃度部分がクラスター化し原子の配列も秩序化するので、ピークは大きくなる。

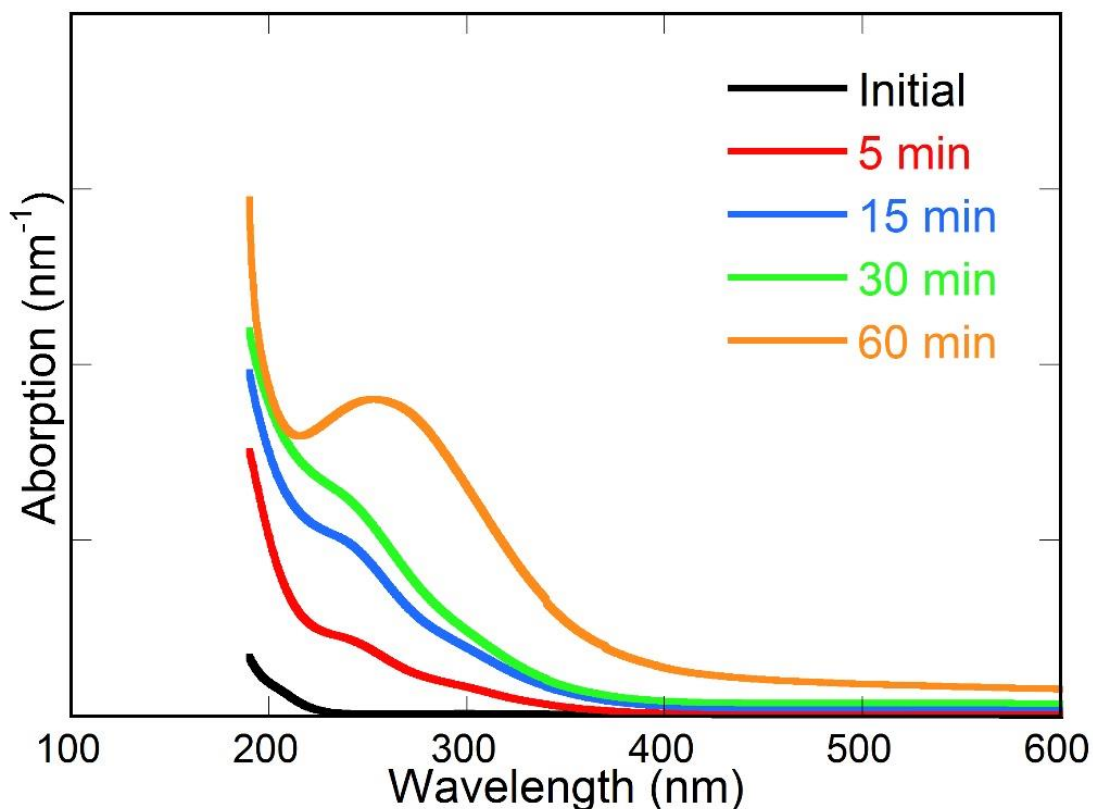


図 3.3 光学吸収スペクトルの室温 UV 照射による変化

#### 3.3.4. HEXRD

図 3.4 に PDF 解析より得られた  $S(Q)$  をフーリエ変換することにより得られる  $G(r)$  を示す。250 °C で仮焼成を行ったサンプルはやや鋭いピークが  $r = 20 \text{ \AA}$  まで見られ微結晶化している。つまり直径 4 nm の範囲で微結晶化している。一方 100 °C 乾燥のサンプルおよび乾燥後 UV を照射したサンプルは 250 °C 仮焼成で見られたような短距離的秩序性は見られなかった。しかしながら、 $r = 10 \sim 50 \text{ \AA}$  の範囲で 10 Å 間隔のピークが観測された。つまり 1 nm 程度の大きさの周期的構造であり、これが先行研究で見られた  $\text{In}_7\text{O}_5(\text{acac})_2(\text{PrA})_6$  クラスタである。このクラスタ性を示すピークは加熱温度の上昇によりシェルの有機物が分解されることでクラスタ性を失い消失するが、60 分間の室温 UV 処理でも消失することなくピークが観測された。つまり室温 UV 処理ではクラスタ性が維持されたまま光分解反応が起こり、膜厚変化や再溶解性、光学吸収特性などに変化が起こる。

また、得られた  $G(r)$  および膜厚変化から In-O クラスタの体積や直径の変化量を見積もることができる。一つの微細構造体を立方体と仮定し、薄膜試料の体積を  $V(t)$ 、面積を  $S$ 、厚みを  $T(t)$ 、微細構造体のピッチを  $d(t)$  とすると、試料中

の微細構造体の個数  $N(t)$ が次のように求まる。ただし、 $t$ は UV 照射時間。

$$N(t) = \frac{V(t)}{d(t)^3} = \frac{ST(t)}{d(t)^3}$$

UV 照射時間に従い  $T(t)$ は減少し、 $d(t)$ は大きく変化しないので、 $N(t)$ は減少する。この時、UV 照射によって In は蒸発せずに  $\text{In}_2\text{O}_3$  の総量は変化しないと仮定すると、最初のクラスターゲル中の In-O クラスターの体積を  $v(0)$ 、UV 照射  $t$  分後の In-O クラスターの体積を  $v(t)$ として次の関係が成り立つ。

$$v(0) \cdot N(0) = v(t) \cdot N(t) = \text{constant}$$

従って、UV 照射による In-O クラスターの体積の増加割合は、次のようになる。

$$\frac{v(t)}{v(0)} = \frac{N(0)}{N(t)} = \frac{ST(0)}{d(0)^3} \frac{d(t)^3}{ST(t)} = \left(\frac{d(t)}{d(0)}\right)^3 \left(\frac{T(0)}{T(t)}\right) \text{-----式 3.1}$$

また、UV 照射による In-O クラスター直径の増加割合は、次のようになる。

$$\left(\frac{v(t)}{v(0)}\right)^{1/3} = \left(\frac{d(t)}{d(0)}\right) \left(\frac{T(0)}{T(t)}\right)^{1/3} \text{-----式 3.2}$$

G(r)および膜厚変化から得られた  $d(t)$ および  $T(t)$ は表.3 に示す。有効数字に注意

t (min)	d ( $10^{-10}$ m)	T ( $10^{-9}$ m)
0	1.247	153.341
5	1.2925	105.654
15	1.242	92.365
30	1.273	85.319
60	1.2445	78.249

表.3 UV 照射による微細構造体ピッチと膜厚変化

これらの数値を式 3.1、式 3.2 に代入し求めた体積増加割合および直径増加割合の UV 照射時間依存性を図 3.5 に示す。5 分間の UV 照射により体積はおよそ 1.62 倍、直径は 1.17 倍となり 60 分間の UV 照射により体積はおよそ 1.95 倍、直径は 1.25 倍となった。

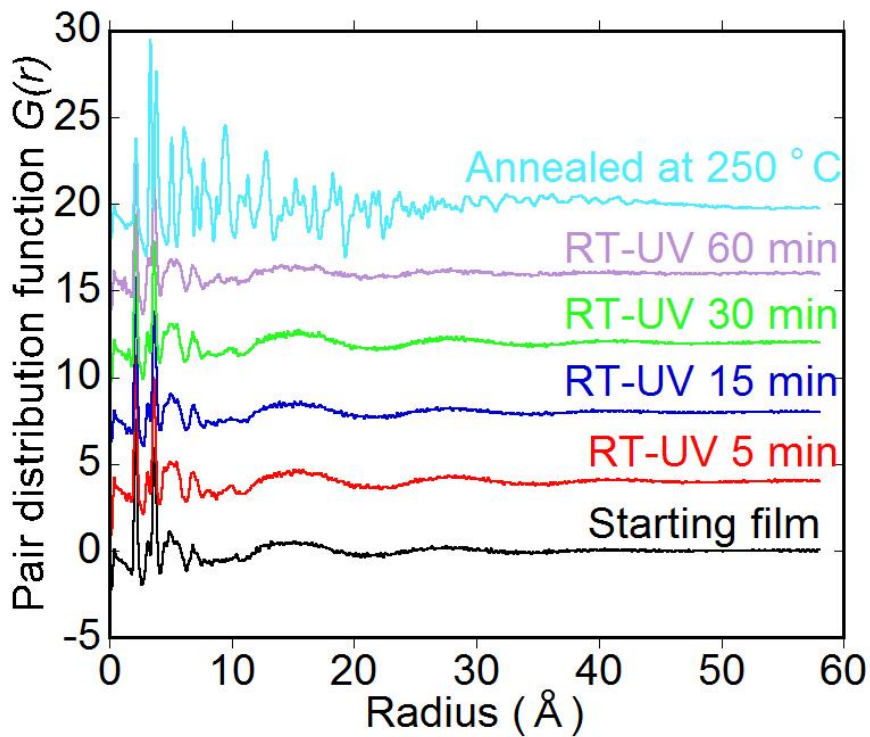


図 3.4 HEXRD および PDF 解析により得られた  $G(r)$

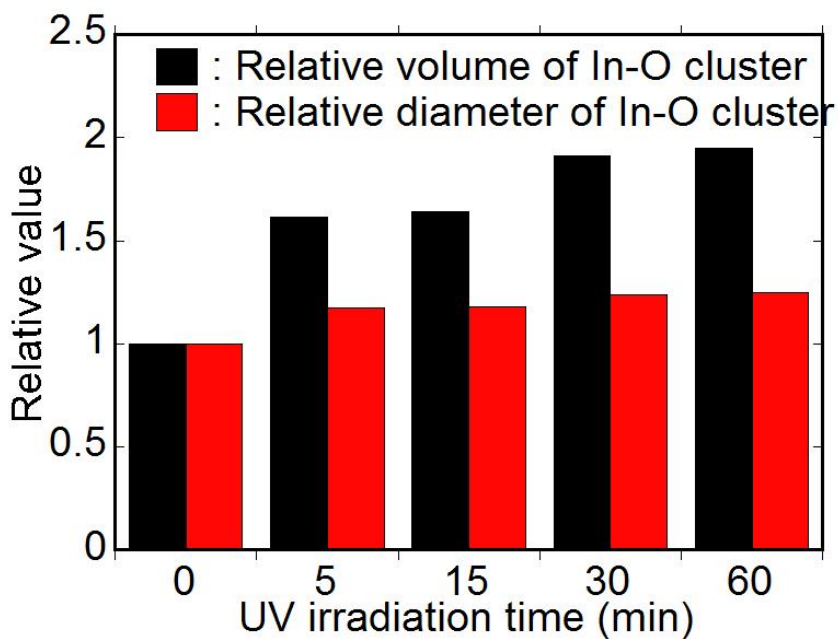


図 3.5  $G(r)$ から計算した相対体積および相対直径の室温 UV 処理による変化

### 3.3.5. FT-IR

図 3.6 に室温 UV 処理による InO 膜の IR スペクトルを示す。初期状態の IR スペクトルとして 100 °C 乾燥の InO ゲル膜の結果を示した。各ピークは 2.3.5 と同様に以下のとおり帰属できる。3400-3600 $\text{cm}^{-1}$ にあるブロードなピークは OH<sup>-</sup>の伸縮振動ピークに帰属できる。また、2963 $\text{cm}^{-1}$ にあるピークは C-H の伸縮振動に帰属される。1400-1600 $\text{cm}^{-1}$ にあるピーク群はアセチルアセトンやプロピオンに関連するピークであり、1430 $\text{cm}^{-1}$ 、1482 $\text{cm}^{-1}$ 、1540 $\text{cm}^{-1}$ のピークはそれぞれ COO<sup>-</sup>の対称伸縮運動、CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>の変角振動、COO<sup>-</sup>の非対称伸縮運動に帰属できる。これらの前提の下、UV 照射によるゲル内の反応を考えてみる。図 3.1 の膜厚変化を見ると UV 照射 5 分で膜厚の大きな減少があり、図 3.3 の UV-VIS 測定からは 250 nm 付近にピークが生じ始めており、再溶解性実験によると一部不溶化が起こっている。これらを総合すると、UV 照射でリガントの一部が外れ、In-O コア同士の結合 (発熱反応) が起こり 250 nm の吸収に対応する大きなクラスター構造が生じることになる。大きなクラスターの内部ではある程度電子が非局在化するので 250 nm の吸収が起こる。この時、各有機官能基は再構成されるので、初期状態の 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$ にある各ピークの間状態のモードの振動を与える有機物の状態も出現し、ピーク同士の融合が起こる<sup>[13]</sup>。この後 UV 照射を続けると、大きなクラスターは徐々に秩序化され、有機物は分解し炭素としてクラスターに結合するか薄膜外に放出される。先の研究では、LaZrO の前駆体ゲルに UV 照射すると、炭素は酸素と結合して安定状態で薄膜内に残ることが示されている<sup>[14]</sup>。この炭素と酸素の結合は多くのモードを持つので特定の IR 吸収ピークは示さない。したがって、UV 処理の進んだ UV60 分ではピークの殆ど消えた状態に落ち着く。UV-VIS と FTIR の結果を合わせると、UV 処理 15 分は興味ある中間状態である。すなわち、大きなクラスターの生成は進んでいるが有機物は種々の振動モードの状態が多く残っている状態である。UV 処理による固体化はこのような中間状態を取ることが特徴といえる。

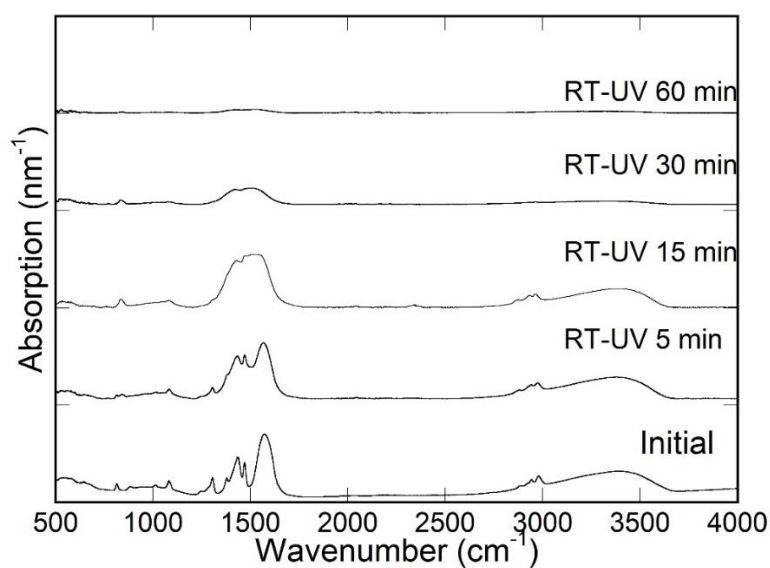


図 3.6 室温 UV 処理による InO 膜の FT-IR スペクトル

### 3.3.6. XRD

図 3.7 に室温 UV 処理による InO 膜の薄膜 XRD の結果を示す。全てのサンプルにおいて結晶性の鋭いピークおよびアモルファス構造に起因するハローパターンは観測されなかった。つまり室温 UV 処理により形成した InO 膜は  $\text{In}_2\text{O}_3$  のような結晶性の薄膜でも  $\text{InO}_x$  のようなアモルファス固体でもない薄膜であることが予想される。

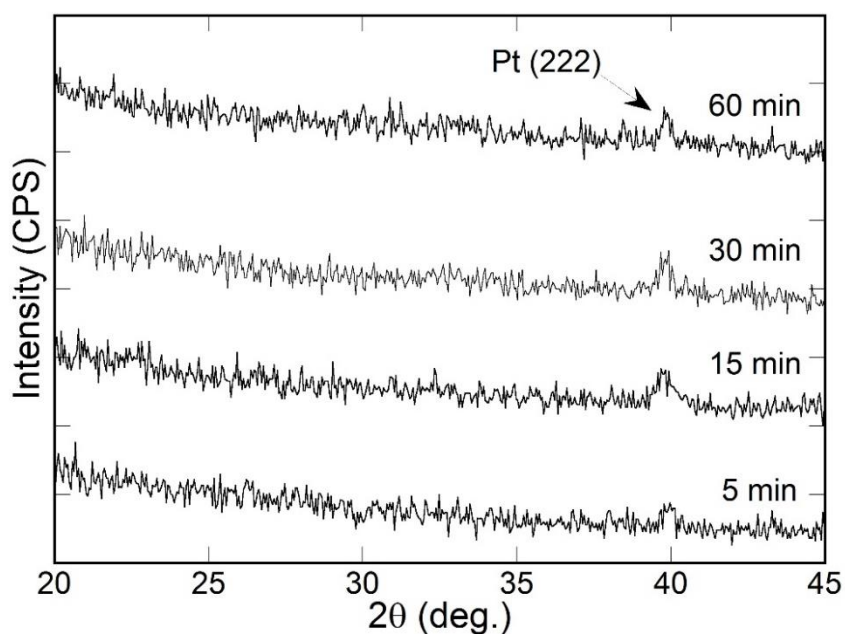


図 3.7 室温 UV 処理により形成した InO 膜の XRD スペクトル

### 3.3.7. 組成分析

図 3.8 に室温 UV 処理を 60 分間行った InO 膜の RBS/NRA/HFS 法による深さ方向の元素分析結果を示す。室温 UV 処理による InO 膜の測定結果では、膜表面と膜内部に元素比率の勾配が認められる。室温 UV 処理によるサンプルの組成は膜表面と膜内部でそれぞれ  $\text{InO}_{2.96}\text{C}_{1.00}\text{H}_{2.04}$ 、 $\text{InO}_{3.54}\text{C}_{2.33}\text{H}_{2.62}$  となった。まく表面部および膜内部においても多くの炭素が検出された。これは 3.3.1 膜厚測定、3.3.5 XRD および 3.3.6 FT-IR の結果を強く支持するものである。膜表面は In および O 濃度が高く、C 濃度が低くなっており、逆に膜内部は C 濃度が高く In および O 濃度が低くなっている。これは UV による反応の度合いの差として捉えることができる。UV は表面から照射されるので、表面の In-O クラスタが最も強く UV によって光分解される。よって膜表面に存在する C は UV により分解されるので C 濃度は低くなる。分解された In-O クラスタは In-O-In ネットワークを直ちに形成し、この In-O-In ネットワークがより強く UV を吸収し成長するため膜表面の In および O 濃度が高くなる。膜内部では底部に近くなるほど UV 強度は減衰するので、In-O クラスタの分解は進みづらい。これによって表面と膜内部とのあいだの元素分布勾配が生ずると理解できる。

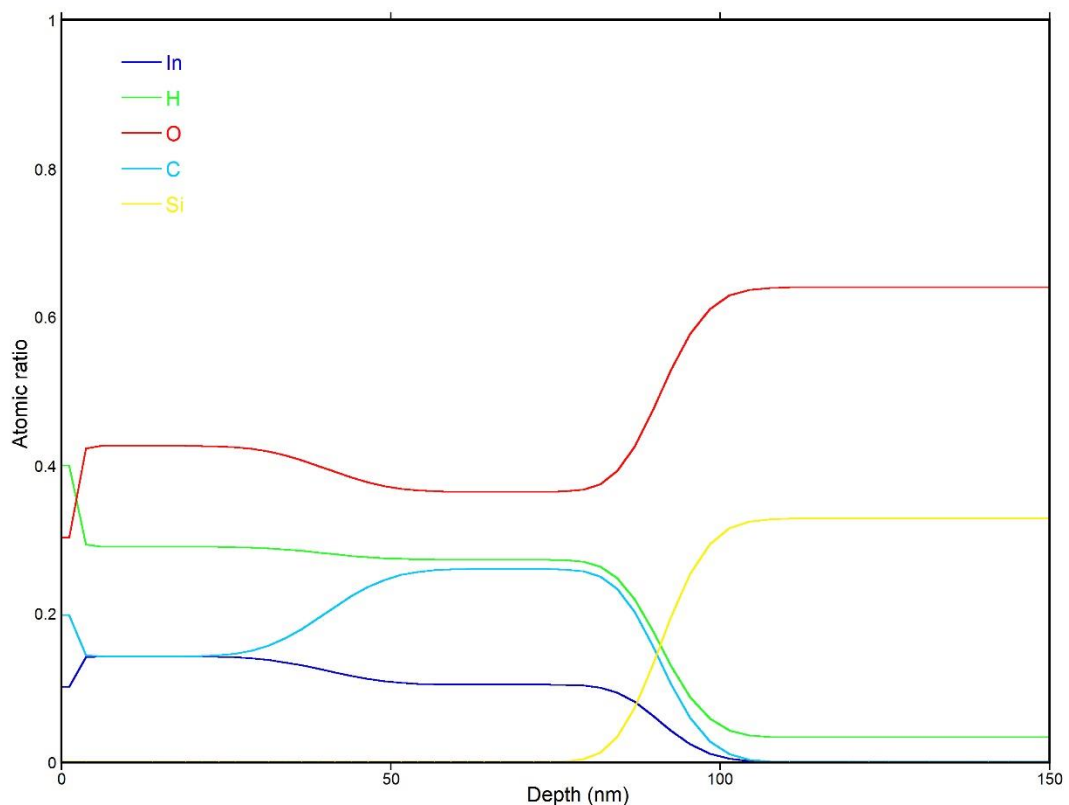




図 3.8 RBS/NRA/HFS 法による測定した室温 UV 処理 60 分により  
形成した InO 膜の深さ方向の元素分析結果

### 3.3.8. TDS 分析

図 3.9 に炭素由来の  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $M/z = 28$ )の脱離スペクトルを図 3.10 に  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $M/z = 44$ )の脱離スペクトルをそれぞれ示す。参考のため図内に青線で熱処理によるサンプルの測定結果を記載した。 $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  および  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  ともに  $400^\circ\text{C}$  以下に脱離ピーク群を示した。さらに  $500^\circ\text{C}$  においても脱離ピークが観測された。これは残留溶媒やリガンド、UV によって分解された有機物の脱離を示していると考えられる。そして熱処理によるものと比較して最も特徴的なのが  $630^\circ\text{C}$  付近および  $700^\circ\text{C}$  付近に明確な脱離ピークが出現することである。これは熱処理 ( $500^\circ\text{C}$  焼成) によるサンプルでは見られなかった脱離である。脱離温度は炭素化合物の結合強さを表しているため、結合エネルギーについて考察する。 $\text{C-H}$  結合、 $\text{C-C}$  結合、 $\text{C-O}$  結合の結合エネルギーはそれぞれ  $413, 348, 352$   $\text{kJ/mol}$  である。一方、 $\text{C=C}$  結合と  $\text{C=O}$  結合の結合エネルギーはそれぞれ  $607, 724\text{kJ/mol}$  であるので、高温側のピークはおそらく結合エネルギーの大きい  $\text{C=O}$  結合あるいは  $\text{C=C}$  結合由来の可能性が大きい。3.3.5 FT-IR における解析で、UV 照射によって有機官能基が炭化されて、その炭素が InO や酸素と結合して膜の欠陥を終端している可能性を示唆したが、室温 UV 処理によるサンプルの高温側のピークはそれを裏付けている。

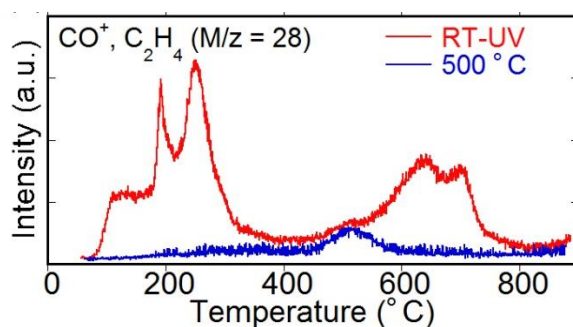


図 3.9. RT-UV 処理による InO 膜の  $M/z=28$  脱離スペクトル

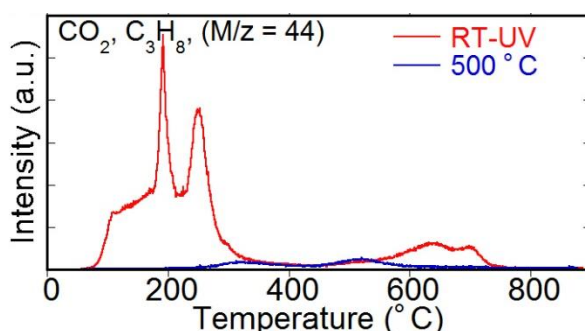


図 3.9. RT-UV 処理による InO 膜の  $M/z=44$  脱離スペクトル

### 3.4. 結言

本章において室温 UV 処理による InO ゲルの固体化促進過程を 2 章と同様の分析・実験を用いて観察してきた。室温 UV 処理では熱処理による固体化過程で見られた温度に閾値をもつような変化は起こらず、処理直後から様々な物性の変化が観察された。膜厚測定からは 5 分間の処理により膜厚面約半分程度になり 60 分間の処理によって膜厚減少はほぼ飽和するが飽和した膜厚の厚みは熱処理での飽和膜厚に比べ厚く有機物が多量に残留していることが示唆された。再溶解実験からは 4 分間の処理によって再溶解性が 38%程度に減少し In-O-In ネットワークが形成されていることが示唆された。また FT-IR からは UV によって有機官能基が分解され、さらに再構成されている可能性が示唆された。UV-VIS からは In-O コアの濃淡が発生し処理時間が長くなる毎に濃淡が大きくなり高濃度部分で原子が秩序化することが示唆された。HEXRD 測定の結果から In-O コアが成長していることがわかり UV-VIS で示唆された In-O コアの濃淡の発生と顕著化を指示する結果となった。様々な結果から InO ゲルの室温 UV 処理による固体化促進過程は以下のようなものと推測できる。

- 1) UV 照射開始と同時にゲル内の多くの残留溶媒成分が分解・脱離される。
- 2) 残留溶媒の分解・脱離と同時にリガンド分子にも UV が作用し分解・脱離あるいは分解・再結合させる。
- 3) リガンド分子の脱離によって In-O コア同士が結合し化学ゲル化し始め固体化の始点が形成される。
- 4) 形成された固体化の始点から更にコア同士の結合が広範囲に広がり固体へと至る。

しかしながら組成分析においては室温 UV 処理 60 分の InO 膜には In 比率および C 比率に深さ方向の分布が認められた。上記で推測した反応は UV が照射される側、すなわち表面で優先的に起こることがわかった。また、多量の炭素が残留していることが確認された。そして室温 UV 処理によっては熱処理では起こらなかった炭素-酸素あるいは炭素-炭素の結合状態をより強固なものへの変換し安定化させる作用があることがわかった。

### 3.5. 参考文献

- [1] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, APCOT2016, Ishikawa, Japan, 5a-2, (2016).
- [2] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, MNC2016, Kyoto, Japan, 11P-11-43, (2016).
- [3] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, EM-NANO2015, Niigata, Japan, P1-16, (2015).
- [4] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, ICFPE2016, Yamagata, Japan, 0125, (2016).
- [5] 芳本祐樹, 永原幸児、下田達也、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 18p-A11-17, (2014).
- [6] L. Zhou, A. Wanga, S. Wu, J. Sun, S. Park, and T. N. Jackson, *Applied Physics Letters*, 88, 083502, 1-3, (2006)
- [7] R. Hattori, S. Yamada, Y. Masuda, N. Nihei, R. Sakurai, *SID 04 DIGEST*, 136-136, (2004)
- [8] N. Chang, C. Su, S. Chang, *Applied Physics Letters*, 92, 063501, 1-3, (2008)
- [9] T. Sekitani, T. Yokota, U. Zschieschang, H. Klauk, S. Bauer, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai, T. Someya, *Science*, 326, 5969, 1516-1519.
- [10] 遠藤裕久, 八尾誠, “構造不規則系の物理” 吉岡書店 (1994).
- [11] 早稲田嘉夫, 松原英一郎, “X 線構造解析” 内田老鶴圃 (1998).
- [12] 廣瀬大輔, 北陸先端科学技術大学院大学, 学位博士論文, (2014).
- [13] K. Umeda, T. Miyasako, A. Sugiyama, A. Tanaka, M. Suzuki, E. Tokumitsu and T. Shimoda, *Journal of Applied Physics*, 113, 184509, 1-6, (2013).
- [14] J. Li, P. Zhu, D. Hirose, S. Kohara, and T Shimoda, *Scientific Reports*, no.6, 29683, pp.1-15, (2016).

## §4. InO ゲルの熱紫外線処理による固体化メカニ ズムの解明

### 4.1. 緒言

近年、Internet of Things (IoT)<sup>[1-4]</sup>と呼ばれるモノをインターネットとつなげてより便利で豊かな世界を目指す動きが世界中で活発となっている。この IoT の中でウェアラブルなディスプレイやセンサーなどのエレクトロニクス<sup>[5-8]</sup>の需要の増大が予想され、現実には増大し始めている。ウェアラブルディスプレイやセンサーにおいて使用される基板はポリマーを礎とするものがほとんどであり、エレクトロニクスの作製温度に上限が設けられる。代表的なポリマー基板としてはポリエチレンテレフタレート (PET) やポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリイミド (PI) などがあり、これらの劣化温度は 100~250 °C である。当然この基板上に作製されるエレクトロニクスは基板に応じたプロセス温度を設定する必要があり、様々なエレクトロニクスに利用される機能性酸化物薄膜の低温形成の必要性は高まるばかりであるといえる。

本研究では、2 章において熱処理による InO ゲルの固体化メカニズムを解明し 3 章において InO ゲルに対する室温 UV 処理による固体化促進メカニズムを解明した。本章では、熱と UV を組み合わせた熱 UV 処理による固体化メカニズムを解明し機能性酸化物薄膜、InO 膜の低温形成に関する基礎的知見を得ることを目的とする。本章においても、2 および 3 章で行った分析・実験とほとんど同様のものを 200 °C-UV 照射により形成した InO 膜に対して行い、2 および 3 章で得た知見を基に 200 °C-UV 処理による低温形成の基礎知見を得る。まず始めに 200 °C-UV 処理時間による膜厚の変化を観察し熱分解と光分解の組み合わせによる焼成効果の度合いを調べる。次に UV-VIS により電子状態やバンド構造の変化を追い、FT-IR により官能基の状態変化を観察し、XRD により結晶性あるいはアモルファス性の有無を検討する。最後に RBS/NRA/HFS 法により組成分析を行いそれまでに得られた知見と総合し InO ゲルに対する 200 °C-UV 処理による固体化メカニズムについて解明する。

## 4.2. 実験

### 4.2.1. 溶液調製および試料作成方法

本章で実験に使用した InO 膜の形成方法を以下に示す。InO 膜の形成に使用した溶液や基板、基板洗浄方法は 2.2.1 および 3.2.1 と同様である。洗浄済みの基板に対し InO 溶液をスピコート法により塗布し、100 °C で 1 分間乾燥後、試料表面温度 200 °C にて窒素環境下で UV を照射した。処理時間は 5 分、15 分、30 分、60 分の 4 水準である。以後上記の処理を 200 °C-UV 処理と呼称する。

### 4.2.2. 膜厚測定

形成した InO 薄膜の光分解と熱分解の組み合わせ反応による焼成の度合いを見積もるために膜厚変化の 200 °C-UV 処理時間依存性を測定した。膜厚測定は 2.2.3 および 3.2.2 と同様にエリプソメトリーにより測定した。

### 4.2.3. UV-VIS 測定

熱処理および室温 UV 処理による InO 薄膜と同様に電子状態やバンド構造の 200 °C-UV 処理による変化の観察のため UV-VIS 測定を行った。測定波長範囲は熱処理によるサンプルの測定と同様に 190~600 nm とし、得られた吸収スペクトルを膜厚で補正しプロットした。

### 4.2.4. FT-IR

200 °C-UV 処理による InO 膜内の官能基の変化を観察するため FT-IR 測定を行った。サンプルの作製条件は 4.2.1 の通りで測定条件は熱処理および室温 UV 処理によるものと同様に ATR 法により 500~4000cm<sup>-1</sup> の波数範囲で測定を行い、得られたデータを膜厚で補正しプロットした。

### 4.2.5. XRD 測定

200 °C-UV 処理による InO 膜がどのような結晶構造をとるか、あるいは結晶構造をとらないかを観察するために XRD 測定を行った。測定は熱処理および室温 UV 処理によるサンプルに対して行ったものと同様に X 線回折計により 20~45° の 2θ スキャン範囲で行った。

### 4.2.6. 組成分析

200 °C-UV 処理により InO 膜がどのような組成をとるか確認するために RBS/NRA/HFS 法により組成分析を行った。200 °C-UV 処理を 60 分間行った InO 膜について熱処理および室温 UV 処理によるサンプルの測定と同様の測定条件で測定を行った。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. 膜厚による解析

図 4.1 に 200 °C-UV 処理時間による膜厚変化を示す。5 分間の処理により膜厚は 73.4 nm に減少し 15 分間の処理によって 63.8 nm に減少した。室温 UV 照射では 30 分および 60 分の間にもわずかながら膜厚減少が観測されたが、200 °C-UV 処理においては 30 分間および 60 分間の処理によりそれぞれ 61.1nm、60 nm となり膜厚減少はほとんど飽和した。5 分間の 200 °C-UV 処理によって処理前の膜厚から約 80 nm 減少し減少量の飽和値 93 nm の約 90%減少していることが分かる。熱処理による InO 膜では 270 °C までは残留溶媒分子および一部のリガンド分子の反応、270 °C 以上からリガンド分子の反応が開始するが、UV 照射では残留溶媒とリガンドの反応が同時に進行する。室温 UV 処理では、照射エネルギーの多くは残留溶媒の反応に利用されるが同時に InO ゲルを固化させる程度のリガンド反応も起こり、InO 核の結合が小規模に起こると推定された。一方、200 °C-UV 処理では熱によって残留溶媒は半分以上(おそらく 70%以上)が取り除かれているので UV エネルギーはリガンドの分解に多く振り向けられ、InO 核の結合が活発に起こる。これは、単なる 200 °C の熱処理では起こりえない熱 UV 特有の反応形態である。

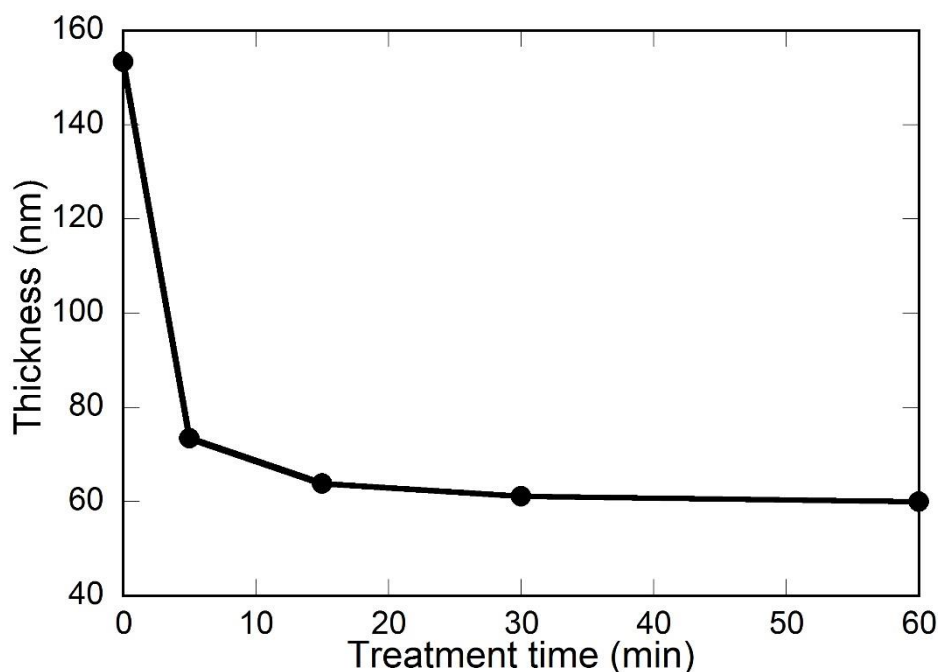


図 4.1 200 °C-UV 処理時間による膜厚変化

#### 4.3.2. UV-VIS

図 4.2 に 200 °C-UV 処理によって形成した InO 幕の光吸収特性を示す。示された光吸収特性を観ると、全体的に熱処理の 250 °C と 325 °C の中間的な吸光特性を示している。はっきりしたピークは確認できないが、UV 照射時間に従い 300nm 付近の吸収が向上していることが分かる。図 4.1 の膜厚変化では最初の 5 分で全体の 90%以上が収縮して、その後の収縮はわずかつ進行したが、吸光特性は 5 分から 15 分にかけて大きく変化している。有機物の除去後に 200 °C-UV 処理による InO の固体化が大きく進展することを示唆している。最終的に InO は高温熱処理品のようなバルク結晶になるほど成長はしないが、室温 UV 処理で観られるような InO クラスタよりも大きく成長している。200 °C-UV 処理の加熱により残留溶媒がある程度除去され、UV はリガンド除去に効率的に使用されるので InO 核の融合が促進されるためであるといえる。

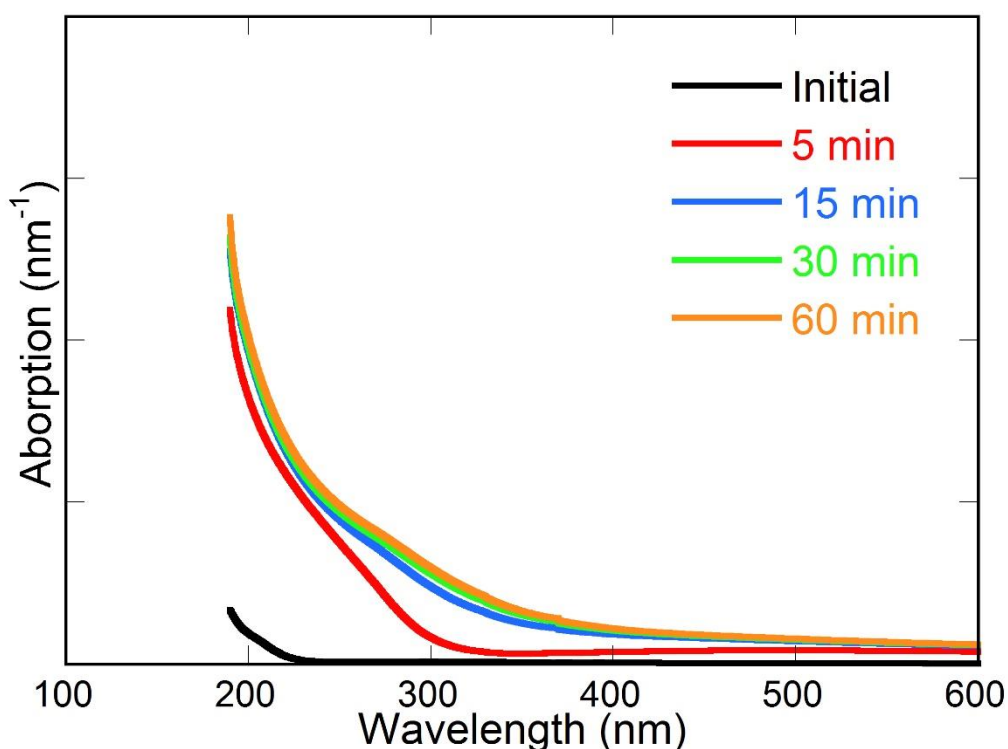


図 4.2 光学吸収スペクトルの 200 °C-UV 処理時間による変化

### 4.3.3. FT-IR

図 4.3 に 200 °C-UV 処理により形成した InO 膜の FT-IR スペクトルを示す。5 分間の処理によって 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  にある有機官能基のピークが大きく減衰していることが分かる。加えて 2964  $\text{cm}^{-1}$  にある C-H の伸縮振動に起因するピークも消失している。15 分間の処理によって 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  のピーク群はさらに減衰する。30 分以上の処理によってピークは観測できなくなる。1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  のピークの減衰に着目する。室温 UV 処理による InO の測定結果では 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  のピークは 15 分以下の処理によってブロードピークとなった。これは UV による官能基の分解と再結合による再構成によって書くピークの間状態のモードの振動を与える有機物の状態が出現するからである。200 °C-UV 処理によってはこのようなブロードなピークは観測されなかった。200 °C の熱のみでは FT-IR の 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  にあるピークが大きく減衰するほど有機物を分解できないことが 2.3.5 から分かっている。3.3.5 からは UV によって様々なモードの有機物に再校正され有機物が残留することが分かっている。この二つの事実を考慮すると、200 °C-UV 処理によって以下のことが起こっている可能性が示唆される。

- 1) UV によって有機官能基が分解される。
- 2) 分解された有機官能基が 200 °C の熱によって脱離される。

以上のような反応は残留溶媒に対してもリガンド分子に対しても区別なく起こるので 200 °C-UV 処理による InO 膜では 5 分過ぎから残留溶媒の分解・除去およびリガンド分子の分解による In-O コアの結合が非常に効率的に進み、15 分過ぎからリガンド反応がさらに進展し、30 分で炭素が安定化もしくは除去されて有機物由来のピークが消える。

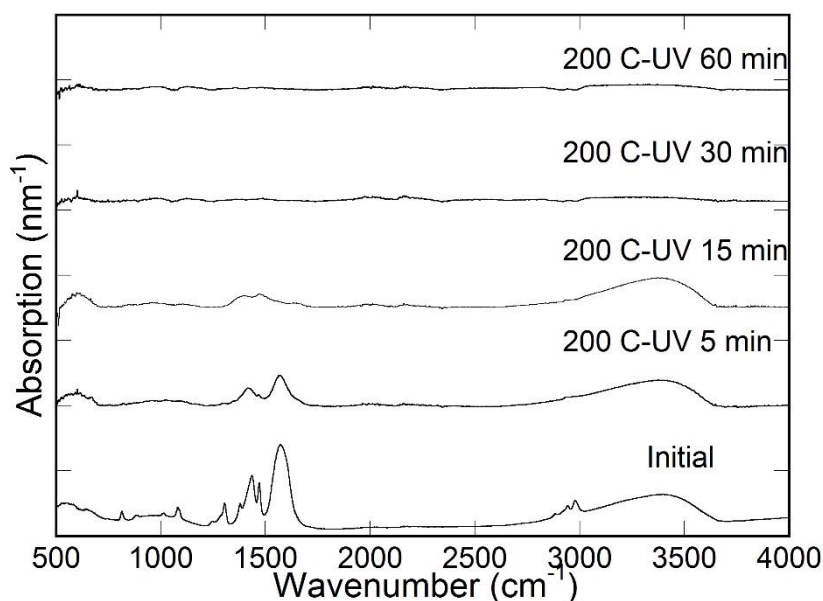


図 4.3 FT-IR スペクトルの 200 °C-UV 処理時間による変化



#### 4.3.4. XRD

図 4.4 に 200 °C-UV 処理により形成した InO 膜の XRD スペクトルを示す。5 分間の処理によってアモルファス構造に起因するハローパターンが発現した。60 分間の処理によっても同様のハローパターンを示しており、200 °C-UV 処理により形成した InO 膜はアモルファス固体であることが分かった。かつ 5 分間という短時間での処理によってもハローパターンが発現していることから短時間の処理によってしっかりと固体化しているといえる。

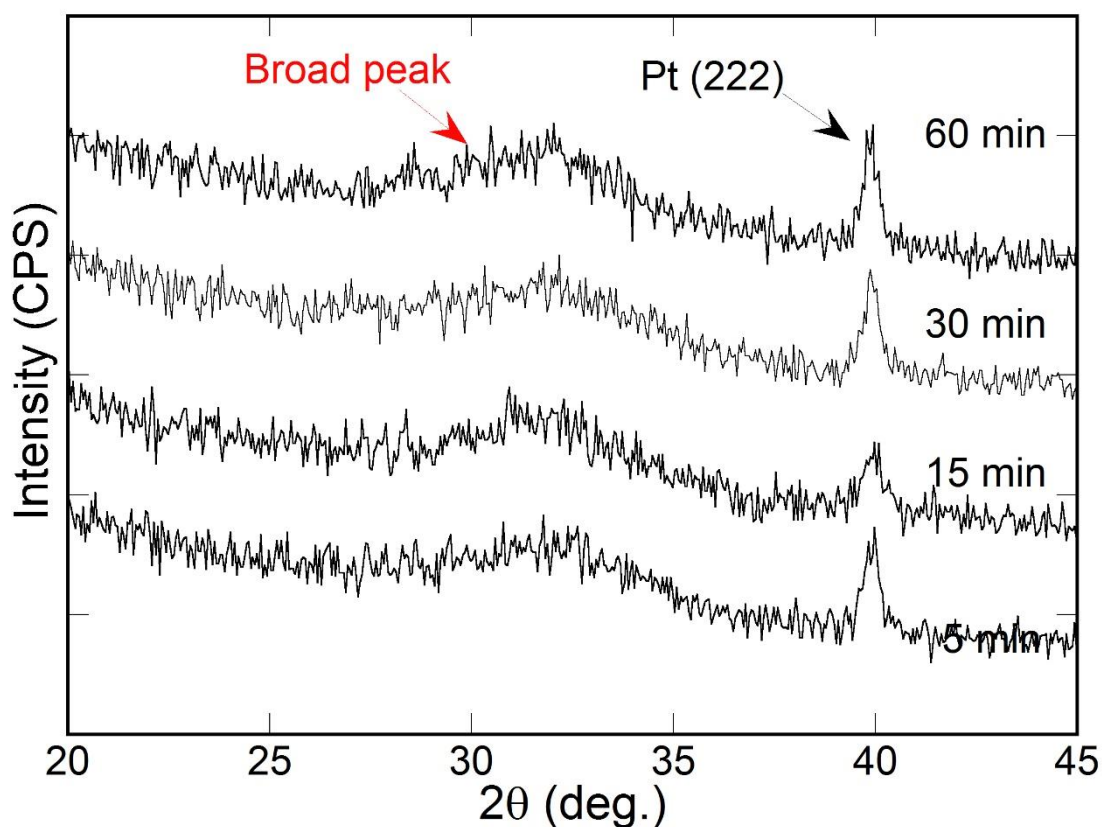


図 4.4 200 °C-UV 処理により形成した InO 膜の XRD 測定結果

#### 4.3.5. 組成分析

図 4.5 に RBS/NRA/HFS 法により測定した深さ方向の元素分析結果について示す。図に示した 200 °C-UV 処理によるサンプル組成は  $\text{InO}_{2.32}\text{C}_{0.09}\text{H}_{1.03}$  となった。500 °C での熱処理によるサンプルと比較すると O 濃度が高く C 濃度が低くなっていることがわかる。これは FT-IR の項目で議論したことを支持するデータである。つまり、200 °C-UV 処理では、最初の数分間で残留溶媒や弱く配位している acac が熱により分解および除去され、それ以降の 200 °C-UV 処理が非常に効率的に In-O クラスタに作用し、有機物の分解及び In-O-In の成長を引き起こし結果として膜中に残存する C が非常に少なくなる。

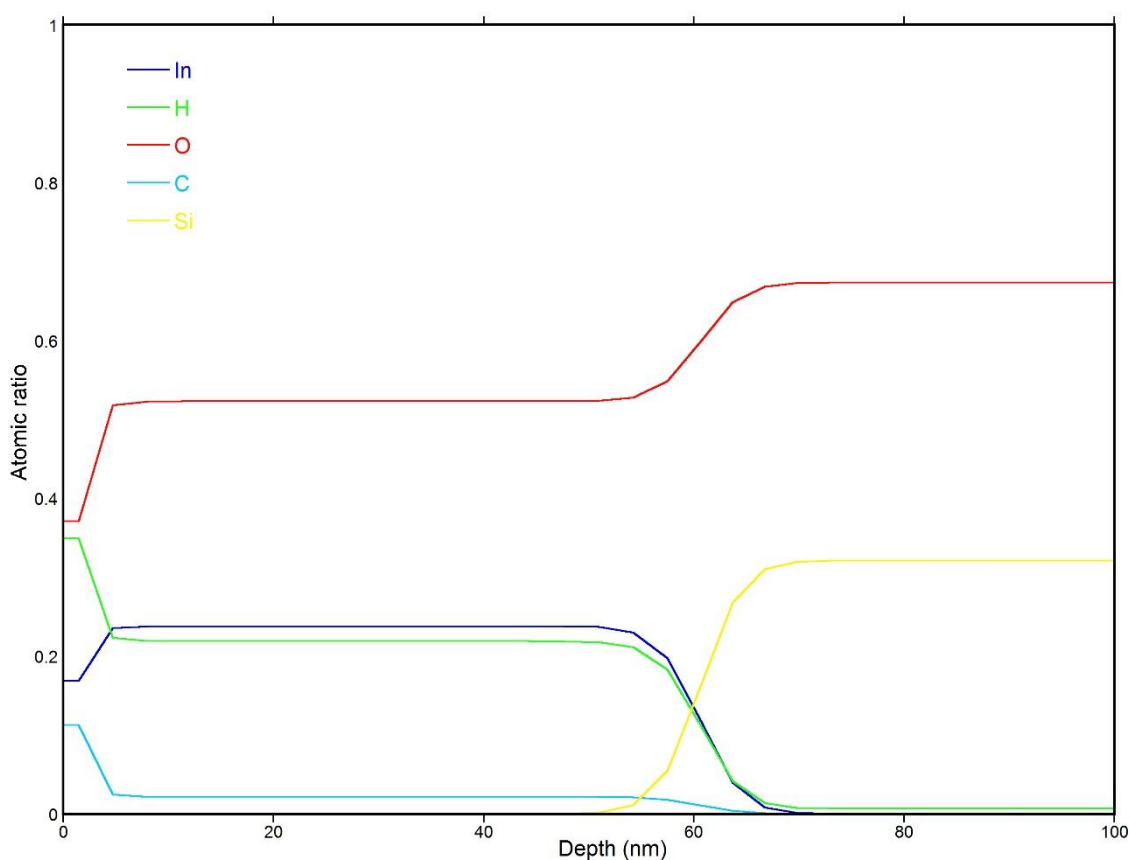


図 4.5 RBS/NRA/HFS 法により測定した 60 分間の 200 °C-UV 処理によって作製した InO 膜の深さ方向の元素分析結果

#### 4.4. 結言

本章において 200 °C-UV 処理による InO ゲル膜の固体化過程を様々な実験や分析を用いて詳細に観察した。200 °C-UV 処理による InO ゲルの固体化過程は以下のように考えられる。

- 1) 200 °C-UV 処理開始直後は 200 °C の熱によって残留溶媒成分が熱脱離あるいは熱分解され、系から取り除かれる。
  - 2) 露出したリガンド分子に UV が作用し分解された有機物を 200 °C の熱が脱離させる。
  - 3) リガンド分子の脱離に伴って In-O コア同士が結合し熱と UV のエネルギーによって In-O-In のネットワークが形成・成長しアモルファス固体へと至る。
- また、組成分析から C 濃度が非常に低く有機物に起因する欠陥が非常に少ない膜ができていることが確認された。また、UV 照射による有機物の分解と再構成による構造の安定化、酸素欠陥の修飾の可能性についても示唆された。更に言えば 200 °C-UV 処理による有機物除去効果が非常に高いことが実証され機能性酸化物薄膜の低温形成に対する有用性が実証された。

#### 4.5. 参考文献

- [1] J.Gubbi, R. Buyya, S. Marusic, M. Palaniswami, *Future Generation Computer Systems*, 29, 1645-1660, (2013).
- [2] Q. Zhu, R. Wang, Q. Chen, Y. Liu, W. Qin, *International conference on Embedded and Ubiquitous Computing*, 347-352, (2010).
- [3] X. Jia, Q. Feng, T. Fan, Q. Lei, *2<sup>nd</sup> International Conference on Consumer Electronics, Communications and Networks*, 1282-1285, (2012).
- [4] I. Lee, K. Lee, *Business Horizons*, 58, 431-440, (2015).
- [5] L. Zhou, A. Wang, S. Wu, J. Sun, S. Park, and T. N. Jackson, *Applied Physics Letters*, 88, 083502, 1-3, (2006)
- [6] R. Hattori, S. Yamada, Y. Masuda, N. Nihei, R. Sakurai, *SID 04 DIGEST*, 136-136, (2004)
- [7] N. Chang, C. Su, S. Chang, *Applied Physics Letters*, 92, 063501, 1-3, (2008)
- [8] T. Sekitani, T. Yokota, U. Zschieschang, H. Klauk, S. Bauer, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai, T. Someya, *Science*, 326, 5969, 1516-1519.

## §5. 熱処理、室温紫外線処理、熱紫外線処理により形成した InO 薄膜の電気的特性評価

### 5.1. 緒言

本章では、2~4 章で解明した事柄を電気的特性の観点から裏付けることを目的とする。2 章では、熱処理による InO ゲルの固体化過程について解明し、InO ゲルが物理ゲルから化学ゲルに変換する温度 (190 °C)、固体化開始温度 ( $T_{ss} = 271$  °C) および終了温度 ( $T_{es} : 331$  °C) の明確化、InO 膜がアモルファス構造をとる温度帯 (250~275 °C)、多結晶体となる温度 (300 °C~) など様々な温度を同定した。さらに多結晶体である温度 500 °C においても膜内に有機物があり構造の内部にアモルファス構造が残っている可能性が示唆された。つまり熱処理による InO 膜は理想的  $\text{In}_2\text{O}_3$  を基礎とした構造に有機物がところどころに存在する構造となっており非常に欠陥の多い膜となっていることが予想される。3 章では、室温 UV 処理による固体化促進作用のメカニズムについて検討し、UV が残留溶媒の分解およびリガンドの分解に寄与し、リガンドの分解によって In-O コア同士の結合を引き起こしていることが分かった。また室温 UV 処理は深さ方向に作用の分布があり、表面のほうが UV による作用が強いことが分かっている。室温 UV 処理により形成された InO 膜は多量の有機物を含んでおり、結晶性やアモルファス性を有していないことが分かっている。すなわち固体 InO としての機能、半導体性を有していないことが予想される。4 章では 200 °C-UV 処理による固体化メカニズムについて検討し、光分解と熱分解の組み合わせにより非常に高品質な膜ができていることが示唆された。よって熱処理によるものよりも優れた電気的特性を有していることが予想される。

上記のような予想を TFT の作製・評価によって裏付けるのが本章における目的である。

## 5.2. 実験

### 5.2.1. 溶液調製および基板洗浄

本実験で作製した TFT のチャンネル層として使用した InO の前駆体溶液は 2～4 章で使用した溶液と濃度以外は同じである。濃度はチャンネル層の膜厚を 20～30 nm 程度となるように 0.2 mol/kg とし溶液を調整した。所望濃度に調製した溶液を 110 °C / 1000 rpm で 1 時間攪拌し溶液調整とした。攪拌後、InO 溶液が常温に戻るのを待ってから 0.2 μm 孔のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりフィルタリングを行った。基板は 20 mm × 20 mm の SiO<sub>2</sub>(100 nm) 付き Si 基板 (田中貴金属) を使用しアセトン中、エタノール中、純水中でそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、その後 100 °C で 1 分間乾燥し O<sub>2</sub> プラズマアッシング処理を 15 W / 180 sec の条件で行い基板洗浄とした。

### 5.2.2. TFT 素子作製と評価

図 5.1 に本章で作製した TFT の素子構造を示す。作製手順は以下の通りである。洗浄した基板の上に InO 溶液をスピコート法により塗布し 100 °C にて 1 分間乾燥しゲル膜を形成した。その後各焼成条件に従って焼成を行なった。まず熱処理によるサンプルは 200 °C、250 °C、300 °C、400 °C、500 °C でそれぞれ 5 分間大気雰囲気下にて焼成した。室温 UV 処理によるサンプルは室温 UV 処理を 60 分間行った。200 °C-UV 処理によるサンプルは 200 °C-UV 処理を 60 分間行った。尚 200 °C-UV 処理によるサンプルと比較するため 200 °C で UV 照射なしで 60 分間焼成したサンプルも併せて用意した。これら全てのサンプルについてフォトリソグラフィによりレジストパターンを形成し ITO-02 (関東化学) によるエッチングによりチャンネルパターンを形成した。チャンネルパターン形成後マスクパッタによりソースドレイン電極(ITO : Sn 10%)を形成した。ソースドレイン電極形成後、それぞれのプロセス温度よりも 50 °C 低い温度でホットプレート上にて 5 分間ポストアニールを行い半導体パラメータアナライザー (4155C Semiconductor Parameter Analyzer, Agilent) により TFT 特性を評価した。

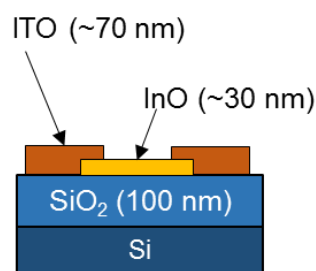


図 5.1 作製した TFT 構造

### 5.3. 結果と考察

図 5.2 および 5.3 に熱処理 InO 薄膜、UV 処理 InO 膜をチャンネルに用いた TFT の結果を示した。図 5.3 には、室温 UV と 200CUV の両方の結果を示した。図 5.2 において、200 °C、250 °C は電界効果がなく、300 °C、400 °C、500 °C で熱処理した InO 薄膜のチャンネルの TFT は電界効果を示し、半導体として機能している。TFT 特性は 300 °C 焼成のサンプルが  $I_{on}/I_{off}$ 、 $SS$ 、電界効果移動度 ( $\mu_{eff}$ )、 $V_{th}$  がそれぞれ  $5.0 \times 10^3$ 、6.9 V/decade、 $0.053 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、-26.6 V となった。400 °C 焼成のサンプルでは  $I_{on}/I_{off}$ 、 $SS$ 、 $\mu_{eff}$ 、 $V_{th}$  がそれぞれ  $3.0 \times 10^5$ 、0.7 V/decade、 $7.318 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、-39.3 V となった。500 °C 焼成のサンプルでは  $I_{on}/I_{off}$ 、 $SS$ 、電界効果移動度 ( $\mu_{eff}$ )、 $V_{th}$  がそれぞれ  $7.5 \times 10^5$ 、1.4 V/decade、 $2.354 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、-29.3 V となった。ただし、 $V_{th}$  は大きく負にシフトしており、酸素欠損が多いチャンネル膜になっている<sup>[1,2]</sup>。

一方、図 5.3 に示した UV 処理を施した InO 薄膜をチャンネルに用いた TFT 特性は、室温 UV 処理では電界効果が得られなかったが、200 °C-UV 処理では大変良好な特性が得られた。TFT 特性は  $I_{on}/I_{off}$ 、 $SS$ 、 $\mu_{eff}$ 、 $V_{th}$  がそれぞれ  $1.3 \times 10^6$ 、1.5 V/decade、 $0.434 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、-2.5 V となった。熱処理による InO 薄膜チャンネルによる TFT 特性に較べて、 $V_{th}$  のシフトが小さいのが特徴である。熱処理で作製した InO 膜に比べて欠陥が非常に少ないことが示唆される。図 5.4 に 200 °C 熱処理で UV 照射有りとなしとの TFT 特性を比べてみた。UV 照射の効果は絶大であることが分かる。クラスターゲルのリガンドが外れないと、InO 核の結合や成長は起こらず膜は半導体にはならない。熱のみではリガンドを外すには、275 °C 以上の温度が必要である。しかし、UV を併用すると低温でリガンドを外すことができ、200 °C でも大変優れた半導体膜になることが証明された。

	$I_{on} / I_{off}$	$SS (V / decade)$	$\mu_{eff} (\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$V_{th} (V)$
Thermal UV 200 °C	$1.3 \times 10^6$	1.5	0.43	-2.5
300 °C	$5.0 \times 10^3$	6.9	0.053	-26.6
400 °C	$3.0 \times 10^5$	0.7	7.318	-39.3
500 °C	$7.5 \times 10^5$	1.4	2.354	-29.3

表 5. 電界効果の発現した TFT の特性

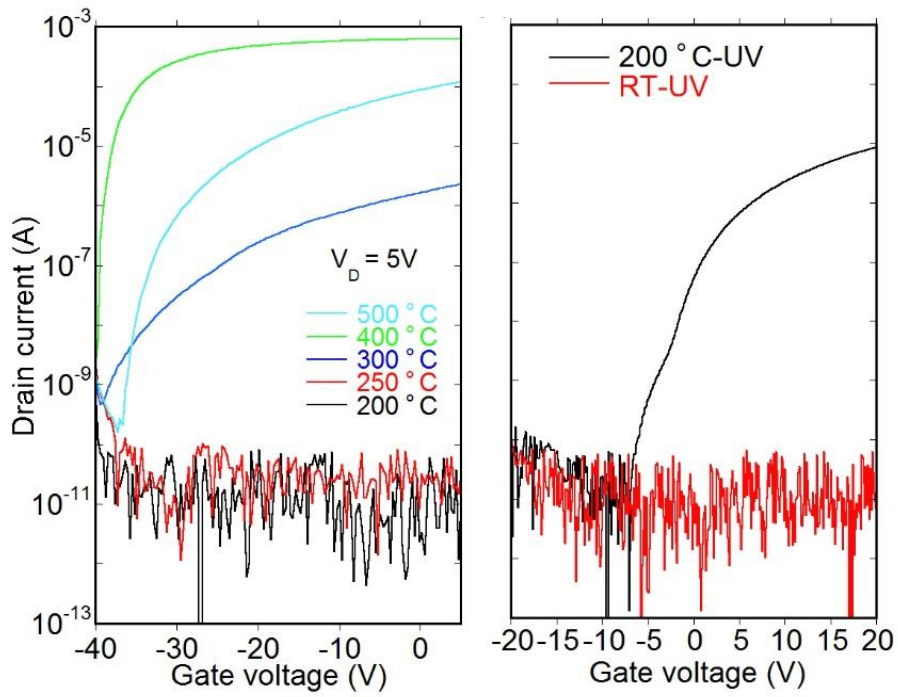


図 5.2 熱処理 InO 膜の TFT 特性 図 5.3 UV 処理 InO 膜の TFT 特性

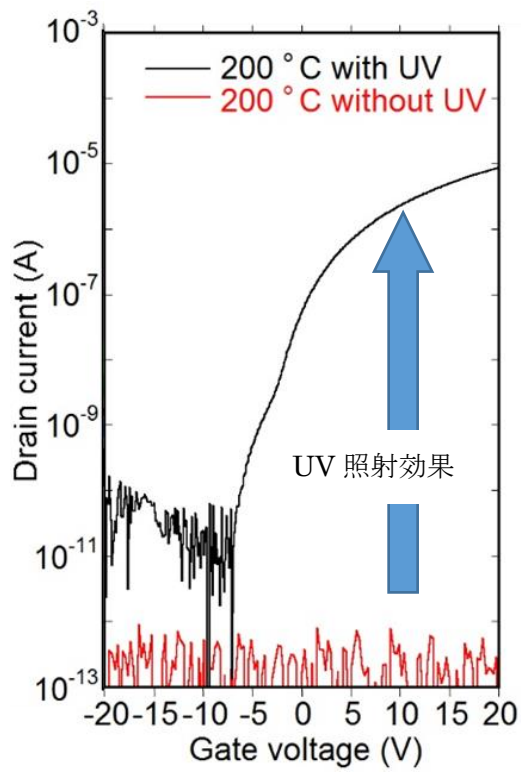


図 5.4 200 °C 焼成における UV 照射の有無の影響

## 5.4. 結言

本章では 2~4 章で検討を行ってきた InO 膜の電気的特性、特に TFT 特性について評価した。熱処理によるサンプルでは 200 °C および 250 °C で焼成した InO 膜をチャネルとした TFT では電界効果が発現せず InO 薄膜は絶縁体であることが示唆された。300 °C 以上で焼成した InO 膜による TFT では電界効果が発現した。400 °C で焼成したものでは電界効果移動度が  $7.32 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  と非常に良好な値を得た。しかしながら熱処理によるものは全体的に  $V_{th}$  が  $-40 \sim -30 \text{ V}$  程度であり酸素欠損が非常に多い InO 膜となっている。一方で UV 処理による InO 膜を用いた TFT では、室温 UV 処理によるサンプルでは電界効果は発現せず絶縁体であったものの、200 °C-UV 処理による TFT で非常に良好な TFT 特性が発現した。 $I_{on}/I_{off}$ 、 $SS$ 、 $\mu_{eff}$ 、 $V_{th}$  がそれぞれ  $1.3 \times 10^6$ 、 $1.5 \text{ V/decade}$ 、 $0.434 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $-2.5 \text{ V}$  となった。熱処理によるものと比較し特筆すべきは  $V_{th}$  であり熱処理によるものよりもネガティブシフトが大幅に低減されている。この電気的特性から 200 °C-UV により形成した InO 膜は非常に欠陥が少ない膜となっていることが分かる。3 章において UV により In-O コアが炭素によって終端・安定化される可能性が示唆された。また、4 章で、特に 4.3.5 組成分析で O 濃度が高く C 濃度が低いことが示された。つまり 200 °C-UV 処理で得られた InO 膜は UV による In-O コアの炭素終端と、熱および UV による残留溶媒成分の効率的な除去によって電子状態的にも欠陥の少ない高品質な膜が形成されているといえる。

## 5.5. 参考文献

- [1] 細野秀雄, 物性研究・電子版, Vol.3, No.1, (2014)
- [2] 薄膜材料デバイス研究会, 薄膜トランジスタ, コロナ社, (2008)



## §6. UV 照射浸漬法を用いた全液相・全酸化物薄膜トランジスタの作製と評価

### 6.1. 緒言

3 章において室温 UV 処理による固体化促進作用のメカニズムについて検討した。室温 UV 処理によって InO クラスターのリガンド分子が分解し、コア同士の結合を引き起こし分解した有機物の炭素の結合状態を変化させ結果的に炭素による構造安定化を行い固体へと変換する。この作用を有効に活用したプロセスとして UV 照射浸漬法<sup>[1-5]</sup>というゲルに対する選択的 UV 照射による選択的固体化と再溶解減少を利用したパターンニング手法を博士前期課程在籍時に開発し InO ゲルに対し適用した。本章では InO ゲル以外のハイブリッドクラスター系の材料ランタンルテニウム酸化物、ランタンジルコニウム酸化物、インジウムガリウム酸化物、および ITO に対し UV 照射浸漬法を適用し各材料単体のパターンニングと積層・パターンニングによる全液相・全酸化物による TFT を作製することを目的とする。

### 6.2. 実験

#### 6.2.1. 溶液調製

##### 1) LaRuO<sup>[6,7]</sup>

本章において作製する TFT のゲート電極材料としてアモルファス構造であり加工性が高く高導電性を有するランタンルテニウム酸化物 (LaRuO) を採用した。LaRuO 前駆体溶液は酢酸ランタンを PrA に溶解させた LaO 前駆体溶液とニトロシル酢酸ルテニウムを PrA に溶解させた RuO 前駆体溶液を La と Ru の金属比率が 25 : 75 となるように混合した 0.35 kg/mol の溶液を使用した。高導電性発現のためキレート剤として Monoethanolamine (MEA) を二等量添加し LaRuO 溶液とした。この LaRuO 溶液を 110 °C/1000 rpm の条件で攪拌し、常温に戻ってから 0.2 μm 孔の PTFE フィルターによりフィルタリングした。

##### 2) LaZrO<sup>[8,9]</sup>

本章において作製する TFT のゲート絶縁膜材料として絶縁体材料であるランタンジルコニウム酸化物 (LaZrO) を採用した。LaZrO 前駆体溶液は酢酸ランタンを PrA に溶解させた LaO 前駆体溶液とジルコニウムブトキシドを PrA に溶解させた ZrO 前駆体溶液を 1 : 1 で混合した 0.4mol/kg の溶液を使用した。この溶液を 110 °C/1000 rpm の条件で攪拌し、常温に戻ってから 0.2 μm 孔の PTFE フィルターによりフィルタリングした。

### 3) InGaO

本章において作製する TFT のチャネル材料としてインジウムガリウム酸化物 (InGaO) を採用した。InGaO 前駆体溶液は InO 溶液にガリウムアセチルアセトナートを PrA に溶解させた溶液を 10wt% 添加した 0.2 mol/kg の溶液を使用した。この溶液を 110 °C/1000 rpm の条件で攪拌し、常温に戻ってから 0.2 μm 孔の PTFE フィルターによりフィルタリングした。

### 4) ITO

本章において作製する TFT のソースドレイン電極材料としてインジウムスズ酸化物 (InSnO: ITO) を採用した。ITO 前駆体溶液は InO 溶液に塩化スズを 2-メトキシエタノールに溶解させた溶液を 10wt% 添加した 0.2 mol/kg の溶液を使用した。この溶液を 110 °C/1000 rpm の条件で攪拌し、常温に戻ってから 0.2 μm 孔の PTFE フィルターによりフィルタリングした。

Material	Precursor	Solvent	Ratio	Concentration
LaRuO	La-acetate	PrA	La:Ru = 25:75	0.35 mol/kg
	Ru(NO <sub>3</sub> )acetate	PrA		
LaZrO	La-acetate	PrA	La:Zr = 1:1	0.4 mol/kg
	Zr-butoxide	PrA		
InGaO	In-acac	PrA	In:Ga = 9:1	0.2 mol/kg
	Ga-acac	PrA		
ITO	In-acac	PrA	In:Sn = 9:1	0.2 mol/kg
	Sn-chloride	2ME		

表 6.1 各材料の調整条件

#### 6.2.2. 各材料に対する UV 照射浸漬法の適用

まず典型的な UV 照射浸漬法のプロセスフローを図 6.1 に示す。まず溶液を基板上にスピコート法により塗布し乾燥しゲル膜を形成する。形成したゲル膜に対しマスクを被覆し室温 UV 処理を窒素環境下で 10~30 分ほど行う。室温 UV 処理を行ったゲルは、マスクによって被覆されている部分は UV による固体化促進作用を受けないので再溶解によってエッチング可能である。逆に UV を受ける部分は 3 章に示した固体化促進作用により固化し再溶解されなくなる。これによってゲルパターンを得ることができる。更に得られたゲルパターンを所望の温度で焼成することで所望の酸化物固体パターンを得ることができる。

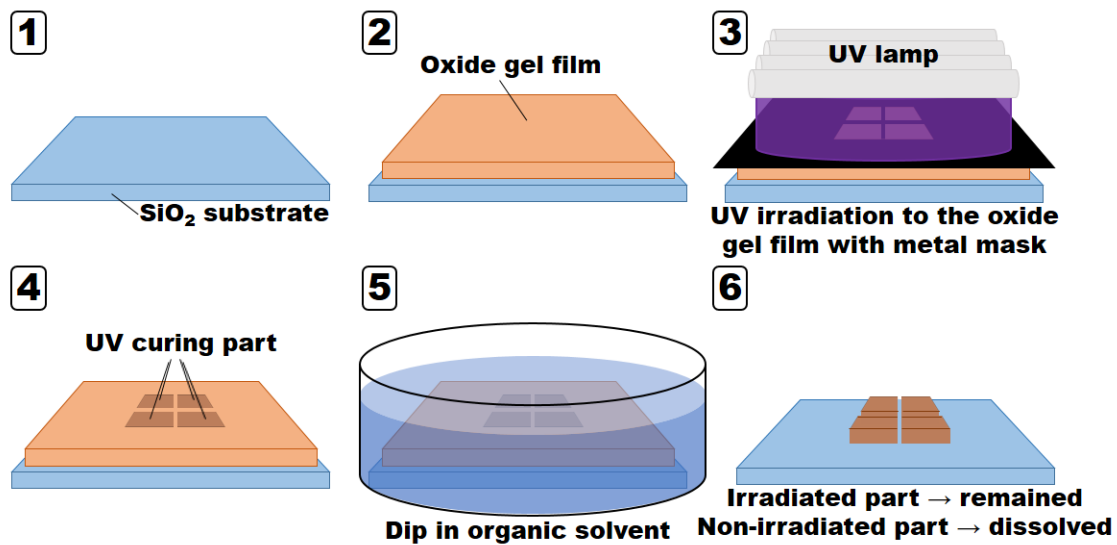


図 6.1 UV 照射浸漬法によるゲルパターニングプロセスフロー

本章では様々な材料系に対し UV 照射浸漬法を適用し汎用性および有用性を示すために、UV 照射浸漬法による全液相全酸化物 TFT の作製を行う。最初の標準パターニング条件として InO ゲルに対するパターニングと同一の条件を採用する。スピコートにより塗布したゲル膜を 100 °C で 1 分間乾燥し、メタルマスクを被覆し 20 分間窒素環境下で室温 UV 処理を行う。室温 UV 処理後、有機溶媒に浸漬する。本研究では全ての溶液が PrA 溶媒であるので浸漬溶媒は PrA とし浸漬時間は 50 秒とした。浸漬後に光学顕微鏡または目視によってゲルパターンの成否を確認する。

### 6.2.3. TFT 作製と評価

本章で作製する TFT は図 6.2 に示した構造の通りである。基板は SiO<sub>2</sub>(100 nm) つき Si 基板を使用した。まず初めに LaRuO 前駆体溶液を塗布し、LaRuO ゲルを UV 照射浸漬法によりパターニングし、ゲルパターン形成後 250 °C で 5 分間仮焼成し、その後 RTA により真空環境下で 500 °C で 20 分間焼成を行なった。その後 LaZrO 前駆体溶液をスピコートにより塗布し 150 °C で 30 秒間乾燥後、250 °C で 5 分間仮焼成を行なってから、400 °C で 10 分間焼成を行ないこの工程を 5 回繰り返した。5 層積層したときの膜厚はおよび 230 nm 程度である。これをフォトリソグラフィによりコンタクトホールを形成し、ホール形成後 500 °C、酸素環境下で 20 分間 RTA により本焼成を行なった。次に InGaO 前駆体溶液を塗布し InGaO ゲルを形成し UV 照射浸漬法によりパターニングし 250 °C で 5 分間仮焼成し 500 °C、酸素環境下で 20 分間 RTA により本焼成を行なった。最後

にソースドレイン電極として ITO パターンを形成した。形成法は ITO 前駆体溶液を塗布・乾燥し UV 照射浸漬法によりゲルパターンを形成し、パターニング後 250 °C で 5 分間仮焼成し 500 °C、酸素環境下で 20 分間 RTA により本焼成を行なった。また、SiO<sub>2</sub> (100 nm) つき Si 基板を用いて SiO<sub>2</sub> をゲート絶縁膜、Si をゲート電極に見立て、InGaO および ITO の UV 照射浸漬法によるパターニングを利用した簡易 TFT の作製も同時に行なった。InGaO および ITO のパターニングおよび焼成条件は先述の通りである。これらの TFT を半導体パラメータアナライザーにより TFT 特性を評価した。

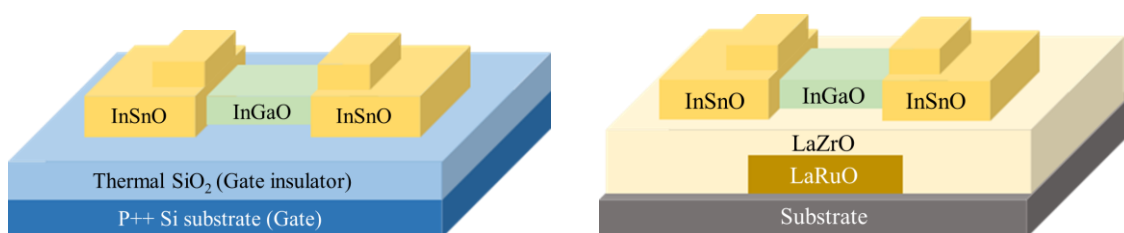


図 6.2 本章で作製した TFT 構造. 左) 簡易構造、右) 全液相・全酸化物 TFT

### 6.3. 結果と考察

#### 6.3.1. 各材料に対する UV 照射浸漬パターンニング

##### 1) ゲート電極材料 LaRuO

InO ゲルのパターンニングと同一の条件で行った LaRuO ゲルのパターンニング結果を図 6.3 に示す。浸漬前の写真を見ると UV 照射による反応による色の濃淡が出ていたが、PrA 浸漬により全て溶出した。図 6.3 に見られる色の濃淡は UV と反応していることを意味しているが、それでも全て溶出したので、考えられる要因としては、UV 照射時間が短い、さらに浸漬時間が長いということが考えられる。よって室温 UV 処理時間を 20 分から 30 分にし PrA 浸漬時間を 50 秒から 25 秒へ変更し再度パターンニング実験を行った。結果を図 6.4 に示す。図 6.4 を見て分かるとおり条件の最適化により UV 照射浸漬法による LaRuO ゲルのパターンニングが可能となった。

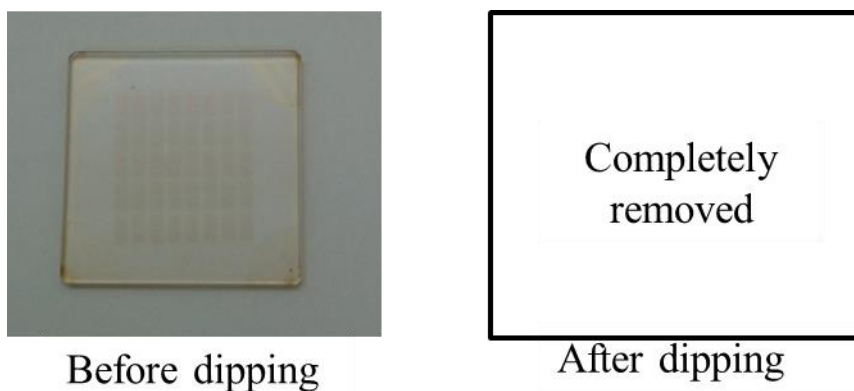


図 6.3 InO ゲルのパターンニング条件と同様の条件で行った LaRuO ゲルのパターンニング結果

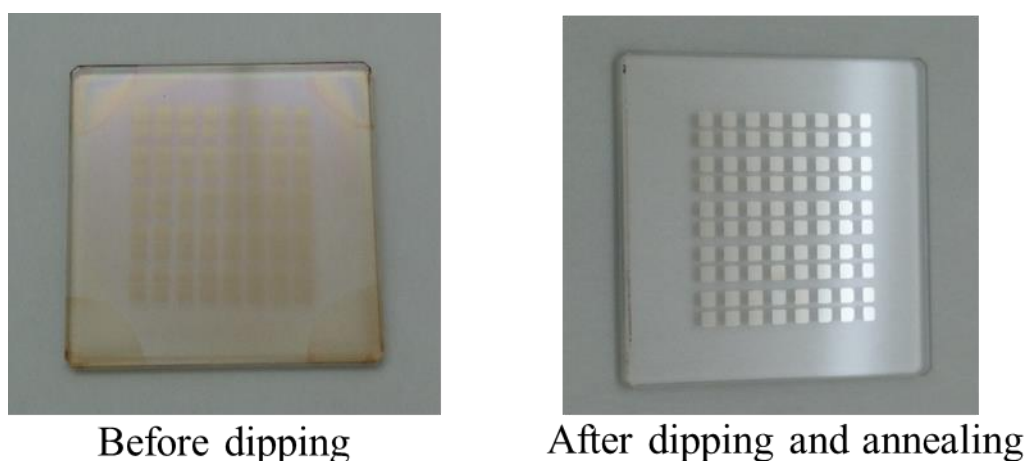


図 6.4 室温 UV 処理 30 分、PrA 浸漬 25 秒で行った LaRuO ゲルのパターンニングの結果

## 2) ゲート絶縁膜材料 LaZrO

LaZrO に対する UV 照射浸漬法によるゲルパターニングの結果を図 6.5 に示す。図 6.5 を見て分かるとおりのゲルパターンが形成できた。先行研究において LaZrO ゲルに対する UV 処理の効果があることが明らかになっていたので非常に妥当な結果である。

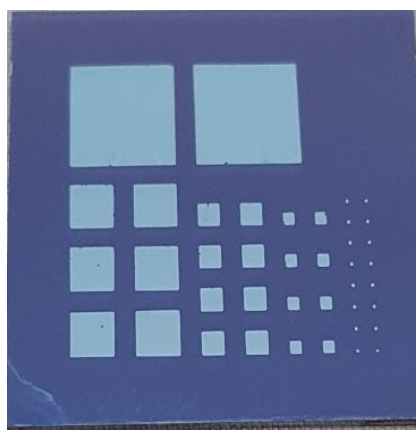


図 6.5 InO ゲルのパターニングと同様の条件で行った LaZrO ゲルのパターニング結果

## 3) チャネル材料 InGaO およびソースドレイン電極材料 ITO

InGaO および ITO に対する UV 照射浸漬法によるゲルパターニングの結果を図 6.6 および図 6.7 にそれぞれ示す。どちらもゲルパターンの形成に成功した。InGaO ゲルおよび ITO ゲルは UV 照射浸漬法によるゲルパターニングが可能である InO ゲルをベースとした材料系であるのでこれについても非常に妥当な結果であるといえる。



図 6.6 InO ゲルのパターニングと同様の条件で行った InGaO ゲルのパターニング結果



図 6.7 InO ゲルのパターニングと同様の条件で行った ITO ゲルのパターニング結果

### 6.3.2. TFT 作製と評価

図 6.8 に作製した簡易 TFT の上部からの写真を示す。パターニングは成功し設計したとおりの構造となった。図 6.9 に作製した簡易構造 TFT の伝達特性評価結果を示す。図に示したとおり良好な TFT 特性を示した。 $I_{on}/I_{off}$  は  $5.3 \times 10^5$ 、 $V_{th}$  は  $-4.42$  V、 $SS$  は  $1.5$  V/decade、 $\mu_{eff}$  は  $0.28$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  となった。UV 照射浸漬法を利用した簡易構造 TFT の作製に成功した。



図 6.8 UV 射浸漬法により作製した簡易構造 TFT の上部写真

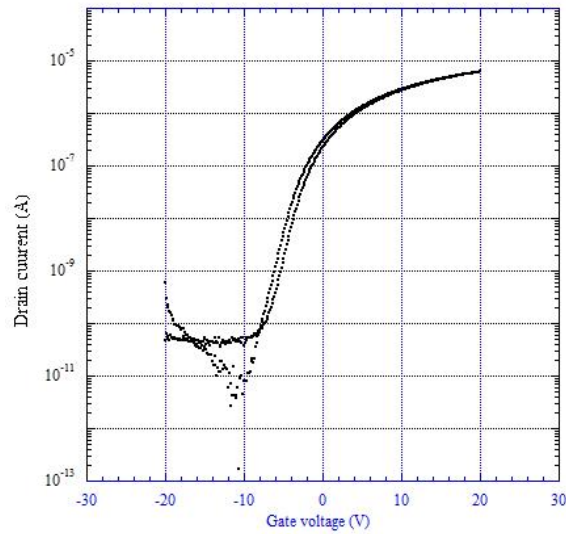


図 6.9 UV 照射浸漬法により作製した簡易構造 TFT の伝達特性.  
 $V_D = 1 \text{ V}$ にて測定を行った.

次に全液相・全酸化物 TFT の上部からの光学顕微鏡像を図 6.10 に示す。UV 照射浸漬法による単層によるパターニングおよび積層構造の作製に成功した。この TFT の作製に真空プロセスを一切使っていないのが特筆すべき点である。図 6.11 に作製した TFT の伝達特性評価結果を示す。図によると簡易構造と同様に良好な特性を示した。 $I_{on}/I_{off}$  は  $2.3 \times 10^5$ 、 $V_{th}$  は  $-2.2 \text{ V}$ 、 $SS$  は  $1.9 \text{ V/decade}$ 、 $\mu_{eff}$  は  $0.26 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  となった。以上によって非真空プロセスによる全液相・全酸化物 TFT の作製に成功した。

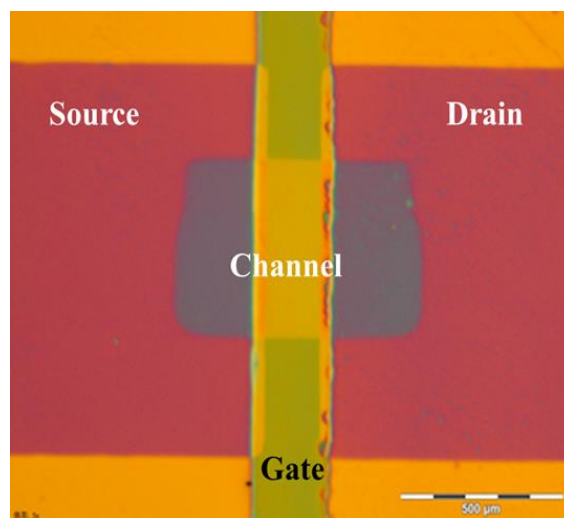


図 6.10 UV 照射浸漬法により作製した全液相・全酸化物 TFT の光学顕微鏡像



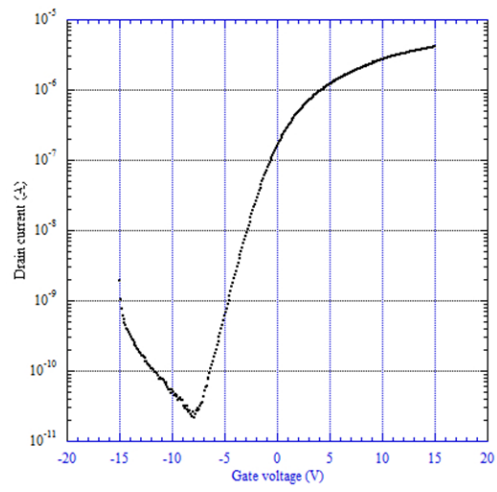


図 6.11 UV 照射浸漬法により作製した  
全液相・全酸化物 TFT の伝達特性  
 $V_D = 1V$  にて測定を行った.

#### 6.4. 結言

本章では、ハイブリッドクラスター溶液系の材料に対し UV 照射浸漬法を適用しパターニングを行い全液相・全酸化物 TFT を作製した。InO をベースとする InGaO および ITO は InO と同様の条件においてパターニングが可能であり、この 2 材料を使用した簡易構造の TFT では良好な TFT 動作を発現した。また、LaRuO、LaZrO、InGaO および ITO を使用した全酸化物・全液相 TFT を作製し構造の作製、TFT の動作を確認した。本章で使用した材料の前駆体溶液は、先述の通り全てハイブリッドクラスター溶液である。本章の実験では室温 UV 処理による固体化促進作用に着目し、UV 照射浸漬法によるパターニングを行った。結果として、全てにおいて成功し、ハイブリッドクラスター溶液およびハイブリッドクラスターゲルに対する室温 UV 処理による固体化促進作用の汎用性および有用性が示された。

#### 6.5. 参考文献

- [1] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, APCOT2016, Ishikawa, Japan, 5a-2, (2016).
- [2] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, MNC2016, Kyoto, Japan, 11P-11-43, (2016).
- [3] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, EM-NANO2015, Niigata, Japan, P1-16, (2015).
- [4] Y. Yoshimoto, J. Li and T. Shimoda, ICFPE2016, Yamagata, Japan, 0125, (2016).
- [5] 芳本祐樹, 永原幸児、下田達也、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道, 18p-A11-17, (2014).
- [6] K. Nagahara, D. Hirose, J. Li, J. Mihara, T. Shimoda, *Ceramics International*, 42, 7730-7741, (2016).
- [7] 永原幸児, 北陸先端科学技術大学院大学, 学位博士論文, (2016)
- [8] J. Li, P. Zhu, D. Hirose, S. Kohara, and T Shimoda, *Scientific Reports*, no.6, 29683, 1-15, (2016).
- [9] S. Inoue, T. T. Phan, T. Hori, H. Koyama, and T. Shimoda, *Physica Status Solidi A*, 212, 2133-2140, 2015.

## §7. 液体プロセスによる低温酸化物 TFT の作製

### 7.1. 緒言

北陸先端科学技術大学院大学、下田研究室では、酸化物薄膜トランジスタ (TFT) を低温で溶液法により作製する。更にそれを発展させフレキシブル電子ペーパー実装のためのアクティブマトリクスバックプレーン (AMBP) TFT を作製している<sup>[1]</sup>。まず、TFT を構成する材料各層の低温形成方法を確立しその後積層することで TFT を作製し AMBP を作製しガラス基板上での電子ペーパーの実装を行っている。フレキシブル電子ペーパーを実現するために基板はポリイミドとしプロセス最高温度は 200 °C とした。

先述の通り、北陸先端科学技術大学院大学、下田研究室では 200 °C で酸化物 TFT を作製する。そのために TFT を構成する各材料を低温で形成する必要がある。そこで私はこれまでに得られた結果から室温 UV 処理および 200 °C-UV 処理によるチャンネル材料およびチャンネルストッパーの低温形成に取り組んだ。

チャンネル材料に関しては 2~5 章で使用した InO 溶液も使用可能であったが、炭素の残留による他層との界面への影響や信頼性への影響を懸念しその影響を極力低減できるような材料系の選定を行った。具体的には無機酸塩の純水溶液または配位子交換をしづらい 2ME 溶液による前駆体溶液を選択した。また、InO だけでなく亜鉛を添加したインジウム亜鉛酸化物 (InZnO: IZO<sup>[2, 3]</sup>) についても低温形成を試みた。

チャンネルストッパーについてはこれまで下田研究室で標準的にチャンネルストッパー材料の前駆体溶液であるポリシラゼン<sup>[4]</sup>を用いた SiON 膜を採用し、これについて室温 UV 処理および 200 °C-UV 処理による 200 °C での低温形成を試みた。

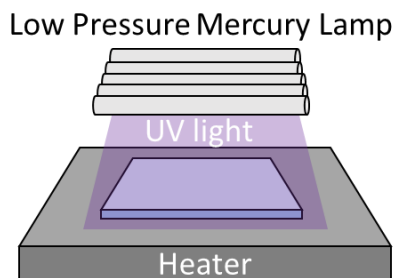


図 7.1 熱 UV 処理

## 7.2. 実験

### 7.2.1. チャネル材料の低温形成

#### 1) 溶液調製

本章ではチャネル材料に硝酸塩と純水による溶液または硝酸塩と 2ME の溶液を使用する。純水による溶液は仕込みの段階で炭素が完全に 0 であり 2ME による溶液では仕込みの炭素量を極端に低減できる。本章では、この炭素低減材料系と熱 UV 処理により、より高品質なチャネル材料を開発しデバイス応用向け低温 TFT へと応用する。材料は InO および InZnO の 2 種類とした。InO 前駆体溶液は硝酸インジウム三水和物を純水に溶解させた 0.4 mol/kg の溶液 (以下で水系 InO 溶液と呼称)と硝酸インジウムを 2ME に溶解させた 0.4 mol/kg の溶液 (以下で 2ME 系 InO 溶液と呼称)の 2 種類の溶液を調整した。さらに亜鉛を添加した IZO 前駆体溶液についても以下で記述する。IZO 前駆体溶液は硝酸亜鉛水和物を純水に溶解させた ZnO 前駆体溶液を水系 InO 溶液に添加し In : Zn = 1 : 1 となるように調製した 0.4 mol/kg の溶液 (以下で水系 IZO 溶液と呼称)と硝酸亜鉛を 2ME に溶解させた ZnO 前駆体溶液を 2ME 系 InO 溶液に添加し In : Zn = 1 : 1 となるように混合した 0.4 mol/kg の溶液(以下で 2ME 系 IZO 溶液と呼称)の 2 種類の溶液を調整した。

#### 2) TG-DTA 測定

水系 InO 溶液、2ME 系 InO 溶液、水系 IZO 溶液および 2ME 系 IZO 溶液の熱分解挙動を観察するため TG-DTA による熱分析を行った。TG-DTA 測定は室温から 600 °C の範囲で 10 °C/min の昇温速度、乾燥空気雰囲気下で測定を行った。

#### 3) 電気的特性評価

各溶液により作製したゲル膜に対し 200 °C-UV 処理し InO 膜を形成しその電気的特性を評価した。各溶液を SiO<sub>2</sub>(100 nm) つき Si 基板上にスピコート法により塗布し 100 °C で 1 分間乾燥しゲル膜を形成した。その後、200 °C のステージ上で 0~180 分間、窒素環境下で処理を行い InO または IZO 薄膜を形成した。形成した薄膜をフォトリソグラフィによりパターンニングしチャネルパターンを形成した。その後ポストアニールを 200 °C ホットプレート上で 10 分間行いダイレクトプローブ法により伝達特性を評価した。

#### 4) HEXRD 測定<sup>[5-7]</sup>

形成した InO はアモルファス構造であることが予想される。そこで高エネルギーを有する SPring-8, BL04B2 において HEXRD 実験を行った。測定を行った試料は水系 InO 溶液から形成したゲルに 200 °C-UV 処理を行ったサンプルで

あり、処理時間は0～60分間とした。形成したInO膜および比較用試料として150℃で30分間乾燥したInO膜を基板上から削り取り粉末サンプルとしたものを用いた。これらの粉末サンプルを2mm径の石英キャピラリー内に封入し測定を行った。測定に使用した入射X線は波長0.2Å(入射エネルギー：61.5keV)であり、Qは0～20Å<sup>-1</sup>の範囲で測定を行った。

## 7.2.2. チャネルストッパー材料の低温形成

### 1) 溶液調製

本研究で作製するTFTにはチャネル膜の後工程に対する保護層としてチャネルストッパー層を挿入した。チャネルストッパー層に求められる条件としては、設定したプロセス最高温度(200℃)よりも低温で形成できること、チャネル層よりも絶縁性が高いこと、チャネル層と良好な界面を形成することおよびチャネルストッパー層エッチング時にチャネルが影響を受けないことが挙げられる。これらの条件を満たす候補材料として私が着目したのはポリシラザン(PSZ)由来のSiON膜である。サンワ化学株式会社製ポリシラザン溶液、トレスマイルを前駆体溶液として使用した。この溶液を0.2μm孔のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりフィルタリングを行った。

### 2) UV-VIS 測定

ポリシラザン溶液のUV処理に対する親和性を検証するためUV-VIS測定により紫外可視光の吸光特性を測定した。ポリシラザン溶液を石英製のボトルに封入し石英ボトルをバックグラウンドとして測定を行った。測定波長は190～700nmとした。

### 3) 電気的特性評価

作製したSiON膜の絶縁性を評価するためPt/SiON/Pt構造を作製しその絶縁性を評価した。サンプル作成方法は、20×20mmのPt付きSi基板上にポリシラザン膜をスピコートし100℃で1分間乾燥し、種々の条件にて処理を行った後、マスクパッタにてPt上部電極を形成しフッ酸処理によってゲートを露出させ素子を作製した。SiON作製条件は以下の通りである。

- 550℃ / 20 min / O<sub>2</sub> in RTA
- 200℃ / 30 min on HP
- 200℃ / 30 min / wet O<sub>2</sub>.
- UV / N<sub>2</sub> / RT / 30 min
- UV / N<sub>2</sub> / 200℃ / 30 min
- UV / N<sub>2</sub> / 200℃ / 60 min

- UV / O<sub>3</sub> / 200 °C / 30 min
- UV / N<sub>2</sub> / RT / 30 min → 200 °C / 30 min / O<sub>3</sub>
- 200 °C / 30 min / O<sub>3</sub>

また、比較のためにチャンネル層として使用した InO 膜についても同様の構造を作製し評価を行なった。評価は半導体パラメータアナライザーを用いて行った。

### 7.2.3. 低温酸化物 TFT の作製

#### 1) 溶液調製

本実験では作製した酸化物 TFT を構成する材料のうち未記述のものについて記述する。まず、ゲート絶縁膜については LaZrO であり、前駆体溶液は酢酸ランタンを PrA に溶解させた LaO 前駆体溶液にジルコニウムブトキシドを PrA に溶解させた ZrO 前駆体溶液を La と Zr の比率が 3:7 となるように混合した 0.2 mol/kg の溶液を使用した。この溶液に対しオートクレーブ処理を行い 0.2 $\mu$ m 孔のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりフィルタリングした。

次にパッシベーション層用材料について記述する。パッシベーション材料はシルセスキオキサン (SQ) 由来の SiOR 膜を採用した。シルセスキオキサン溶液は感光性シルセスキオキサン溶液 (S-06, Merck) を使用しこれを 0.2 $\mu$ m 孔のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりフィルタリングした。

#### 2) ガラス基板上での TFT 作製

ガラス基板上にて先述の材料系を用いて TFT を作製した。構造は図 7.1 に示したとおりである。以下で作製手順について詳述する。

20 × 20 mm のガラス基板をナンバリングした後、PK-LCG217 液(ガラス基板洗浄剤)に浸漬、超音波洗浄を行い純水でリンスし乾燥、O<sub>2</sub>アッシング装置にて表面処理を行い洗浄工程とした。ゲート電極はスパッタ法によるプラチナをリフトオフによりエッチングしゲート電極パターンを得た。その後 0.2 mol / kg の LaZrO 前駆体溶液をスピコートし 150 °C で 5 分間乾燥後 200 °C-UV 処理を 1 時間行った。1 層につき約 30 nm 程度の膜厚となるので上記の工程を 8 回繰り返してターゲット膜厚を 240 nm とした。ゲート絶縁膜はフォトリソグラフィによるレジストパターンニングの後、ITO-02 およびバッファードフッ酸(BHF)処理・レジスト剥離によってコンタクトホールを形成した。チャンネル層は 0.4 mol/kg の水系 InO 溶液をスピコート法により塗布し 100 °C で 1 分間乾燥し 200 °C-UV を 1 時間行いフォトリソグラフィによってレジストパターンニングを行い ITO-07 によりウェットエッチングでエッチングしレジストを剥離することでチャンネルパターンを得た。チャンネルストッパー層はポリシラザン溶液を塗布し 100 °C で 1 分間乾燥し室温 UV 処理を行いその後 200 °C / O<sub>3</sub> 環境下で 30 分間焼成しフォトリ

ソグラフィおよび CF<sub>4</sub> エッチングによりパターンを形成した。ソースドレイン電極は Pt および ITO をスパッタ法により形成した後リフトオフによりエッチングしパターンを形成した。作製した TFT の伝達特性を半導体パラメータアナライザーにより評価した。

### 3) 電気泳動ディスプレイ実装

電気泳動ディスプレイは 7.2.2. 2)に記載した手順で TFT を作製した後にパッシベーション層は 30wt%に希釈した SQ 溶液をスピコートにより塗布した後、フォトリソグラフィおよび CF<sub>4</sub> エッチングによりパターンを形成した。画素電極およびコンタクト電極はそれぞれ Pt、Al をスパッタ法で形成した後リフトオフによりエッチングすることでそれぞれパターンを形成した。その後、表示体のみを切り出すためダイシング加工を行い、電気泳動シートを貼り付けワイヤボンディング・封止処理を行い駆動回路と接続することで電子ペーパーを実装した。

Specifications	
Display Area	6 mm × 6 mm
Number of Pixel	24 × 24
Pixel Size	250 μm × 250 μm
Gray Scale	2 (Monochrome)
Aperture Ratio	84.60%
Display Media	Electrophoretic Material
Driver	External
Driving Method	Line-at-a-time
Driving Voltage	15 V

表 7.1 作製した電気泳動ディスプレイのスペック

Layer	Material	Precursor Material	Solvent	Annealing Condition
Gate-line	Pt/Ti	Sputter		RT
Gate Insulator	La-Zr-O	La-acetate Zr-butoxide	PrA	UV-N <sub>2</sub> / 200°C / 60 min × 8
Channel Layer	In-O	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	UV-O <sub>3</sub> / 200°C / 5 min
Channel Stopper	SiO <sub>2</sub>	Polysilazane		UV-N <sub>2</sub> / RT / 30 min O <sub>3</sub> / 200°C / 30 min
Source-line / Drain Electrode	Pt/ITO	Sputter		RT
Passivation	SiO <sub>2</sub>	Silsesquioxane		UV-N <sub>2</sub> / 200°C / 30 min
Pixel Electrode	Pt	Sputter		RT
Contact Electrode	Al	Sputter		RT

図 7.2 駆動素子用 TFT の各構成材料と条件

#### 4) ポリイミド基板上での TFT 作製

ガラス上で作製した TFT をフレキシブル基板上にも応用するためポリイミド基板上でも TFT 作製を行った。ポリイミドフィルムは東洋紡社製ゼノマックスを使用した。まずはポリイミドフィルムを取り回しやすくするためガラス基板を裏面から貼り付け一体となったものをポリイミド基板とした。ポリイミド基板に対し濡れ性均一化層として  $\text{Si}_3\text{N}_4$  をスパッタ法により 50 nm 形成した。PK-LCG217 液(ガラス基板洗浄剤)に浸漬、超音波洗浄を行い純水でリンスし乾燥、 $\text{O}_2$  アッシング装置にて表面処理を行い洗浄した。ゲート電極はスパッタ・リフトオフによりパターンを得た。その後 0.2 mol/kg の  $\text{LaZrO}$  前駆体溶液をスピコートし 150 °C で 5 分間乾燥後 200 °C-UV 処理を 1 時間行った。1 層につき約 30 nm 程度の膜厚となるので上記の工程を 5 回繰り返しターゲット膜厚を約 150 nm とした。ゲート絶縁膜はフォトリソグラフィによるレジストパターンニングの後、ITO-02 およびバッファードフッ酸 (BHF) 処理・レジスト剥離によってコンタクトホールを形成した。チャンネル層は 0.4 mol/kg の水系  $\text{InO}$  溶液をスピコート法により塗布し 100 °C で 1 分間乾燥し 200 °C-UV を 1 時間行いフォトリソグラフィによってレジストパターンニングを行い ITO-07 によりウェットエッチングしでチャンネルパターンを得た。チャンネルストッパー層はポリシラザン溶液を塗布し 100 °C で 1 分間乾燥し室温 UV 処理を行いその後 200 °C/ $\text{N}_2$  環境下で 30 分間焼成しフォトリソグラフィおよび  $\text{CF}_4$  エッチングによりパターンを形成した。ソースドレイン電極は Pt および ITO をスパッタ法により形成した後リフトオフによりエッチングしパターンを形成した。作製した TFT の伝達特性を半導体パラメータアナライザーにより評価した。



## 7.3. 結果と考察

### 7.3.1 チャネル材料の低温形成

#### 1) TG-DTA 測定

図 7.3 に各溶液の TG-DTA 測定結果を示す。(a)および(b)にそれぞれ示した硝酸塩水溶液系(水系) InO および IZO においては、純水の沸点である概ね 100 °C 程度で大きな重量減少を伴う吸熱反応が観察され、これは溶媒である純水の揮発によるものと考えられる。両材料共に 200 °C で 95%程度重量を減少させほとんど焼成が完了していると考えられ 200 °C プロセスに適しているといえる。一方、(c)および(d)にそれぞれ示した硝酸塩 2ME 溶液(2ME 系) InO および IZO では 110 °C で大きな重量減少を伴う吸熱反応が観察された。これは水系と同様に溶媒である 2ME の揮発であると考えられる。さらに 120 °C 付近で重量減少を伴う発熱反応が観察された。これは 2ME に含まれるアルコール成分と硝酸が反応してできた生成物による燃焼ピークであると考えられる。また、340 °C 付近に見られる発熱ピークは有機物の燃焼によるピークであると考えられる。これは 2ME 系溶液中で 2ME と硝酸が配位子交換し M-O-M に 2ME に起因する有機物が配位している可能性が示唆された。200 °C における重量は加熱開始前の重量に対し約 8%程度でそれ以降大きく重量減少しないことから 2ME 系においても 200 °C プロセスに適しているといえる。

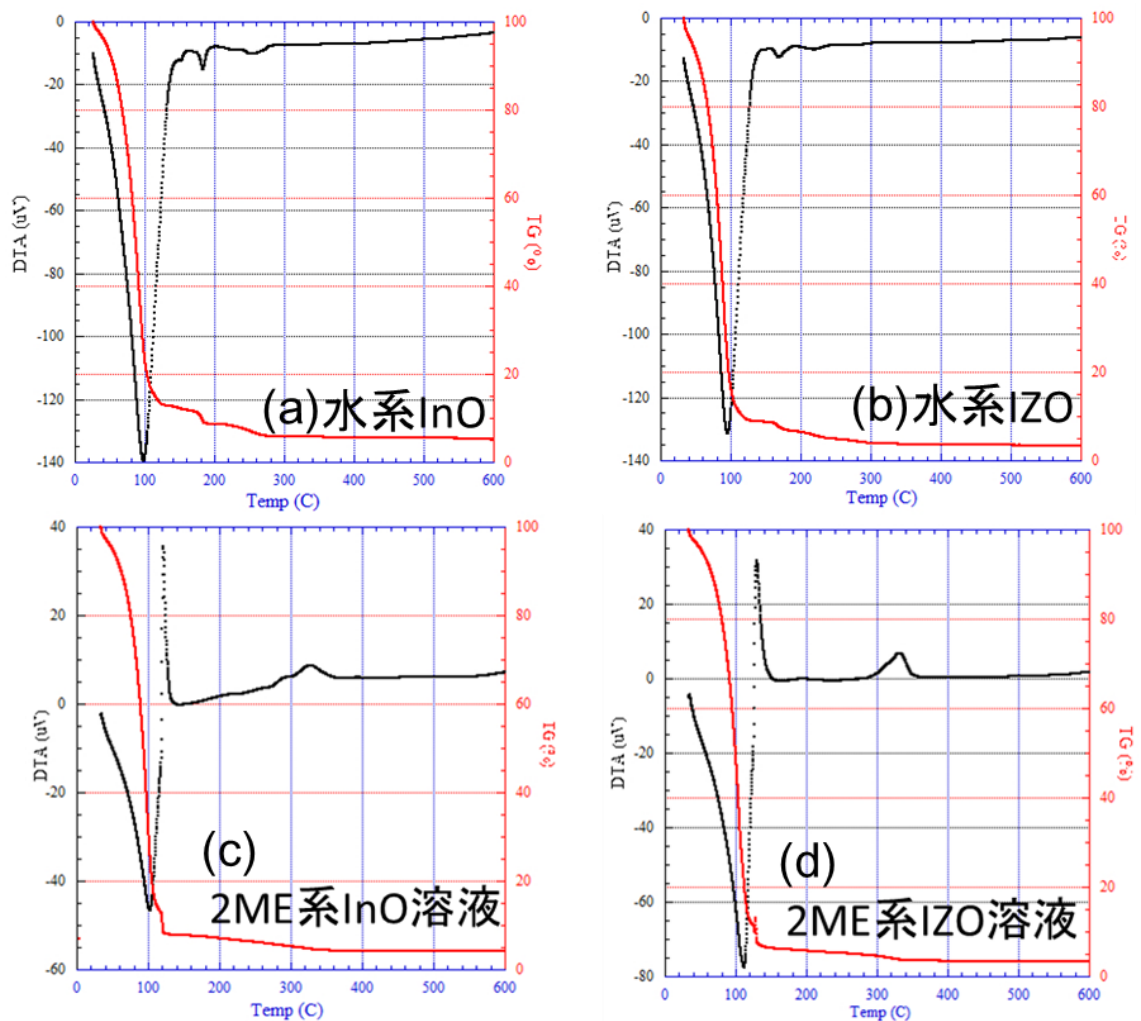


図 7.3 各材料の TG-DTA 測定結果、(a) 水系 InO 溶液、(b) 水系 IZO 溶液  
(c) 2ME 系 InO 溶液、(d) 2ME 系 IZO 溶液

## 2) 電気特性評価

各材料に対し 200 °C-UV 処理を行い半導体特性の時間依存性を評価した。各材料を SiO<sub>2</sub>/P++Si 基板にスピコート法で塗布しホットプレート上で 100 °C で乾燥しその後 UV アニールを 5~180 分を行いフォトリソグラフィによりパターンニングしホットプレート上で 200 °C で 10 分間ポストアニールしダイレクトプローブ法により特性を評価した。水系 InO および IZO の特性評価結果を図 7.4 (a) および (b) に示した。水系 InO において図内黒線で示した 5 分から赤線で示した 15 分の間で劇的に特性が向上した。しかし  $V_{th}$  が非常に不安定である傾向が観察された。また水系 IZO に関しては時間を長くする毎に特性が向上し  $V_{th}$  が非常に安定化している傾向が観察された。2ME 系 InO および IZO の特

性評価結果を図 7.4 (c)および (d)に示した。2ME 系 InO においても図内黒線で示した 5 分から赤線で示した 15 分の間で劇的に特性が向上し、 $V_{th}$  が非常に不安定である傾向が観察された。また 2ME 系 IZO についても同様に概ね時間を長くする毎に特性が向上し  $V_{th}$  が非常に安定化している傾向が観察された。

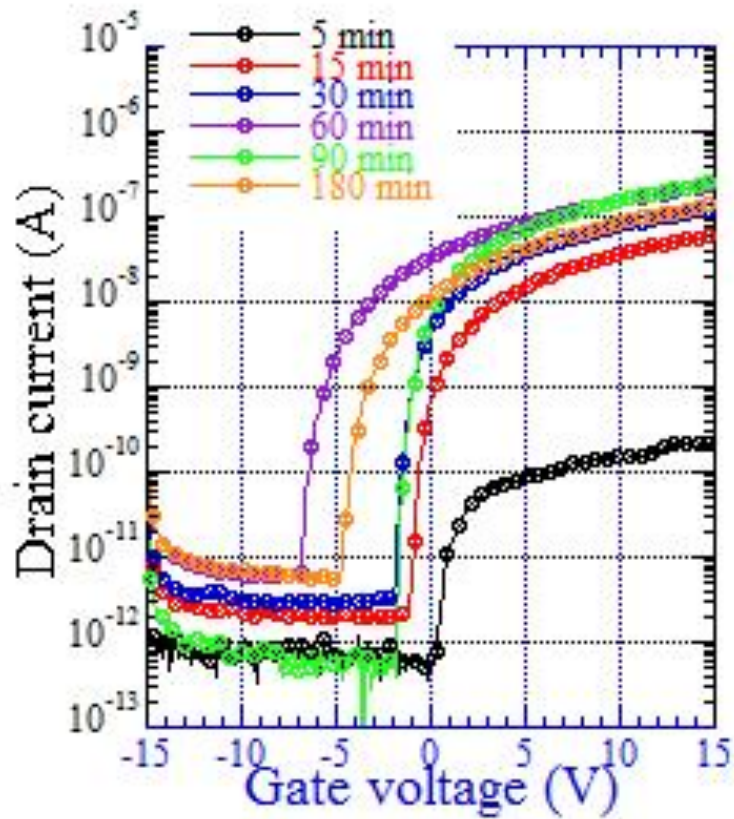


図 7.3 (a) 水系 InO に対し 200 °C-UV 処理を行って形成した InO 膜の伝達特性

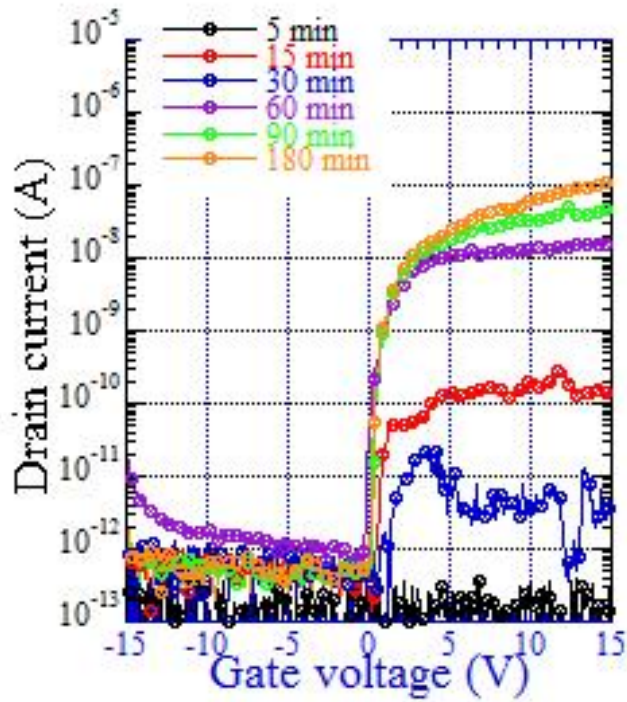


図 7.4 (b) 水系 IZO に対し 200 °C-UV 処理を行って形成した IZO 膜の  
伝達特性

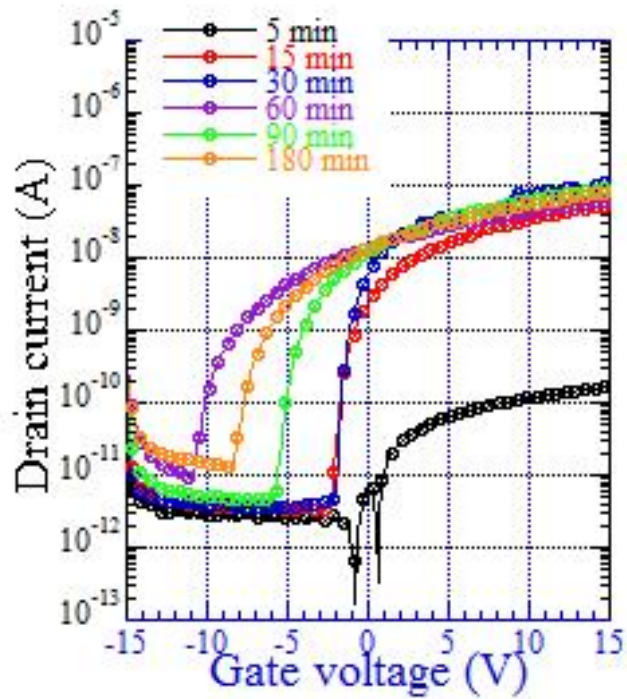


図 7.4 (c) 2ME 系 InO に対し 200 °C-UV 処理を行って形成した InO 膜の  
伝達特性

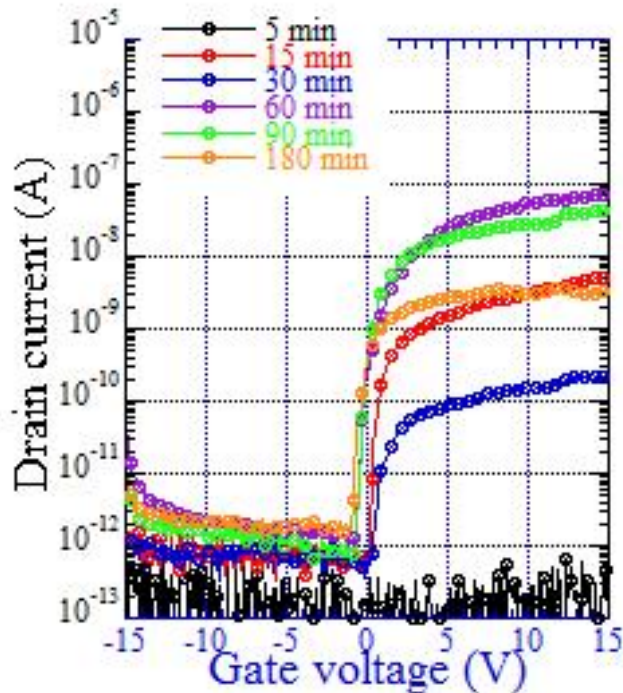


図 7.4 (d) 2ME 系 IZO に対し 200 °C-UV 処理を行って形成した IZO 膜の  
伝達特性

### 3) HEXRD

水系 InO の測定結果を図 7.5 に示す。(a)が  $S(Q)$ 、(b)が  $G(r)$ の結果である。 $S(Q)$ において黒線で示した乾燥ゲルサンプルについては低  $Q$  側 ( $Q=0.5\sim 1.8$ ) においてピークが見られた。これはゲル内に 1 nm 程度の構造体がある程度存在していることを意味する。本実験では溶媒に純水を用いたゲルを使用したので、水和による擬似クラスターゲル状態になっているのではないかと考えられる。一方、赤線および青線で示した 200 °C-UV 処理済みのサンプルではピークが消失している。これらのピークはゲルの有する中・長距離秩序性でこれが 200 °C-UV により消失したと考えられる。また  $Q \geq 2$  で見られるピークは上記で述べたものより短距離な秩序に起因するピークである。これらが 200 °C-UV により成長している様子が観察された。また  $G(r)$ においては 200 °C-UV 済みのサンプルについては鋭いピークが 20 Å 程度まで観察された。これらは低結晶性といわれる結晶性の構造である。これらが 200 °C-UV によって成長しておりそれによって特性が大幅に向上したと考えられる

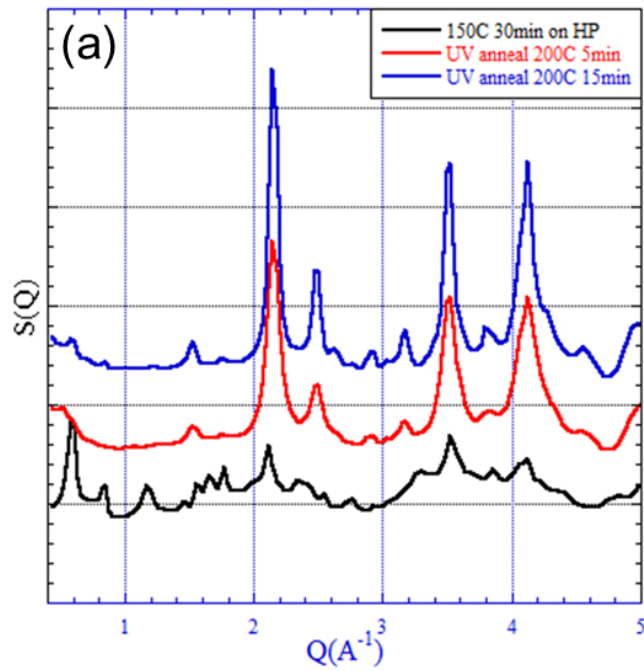


図 7.5 (a) 200 °C-UV 処理により形成した InO サンプルの高エネルギーX 線回折測定により測定した構造因子  $S(Q)$

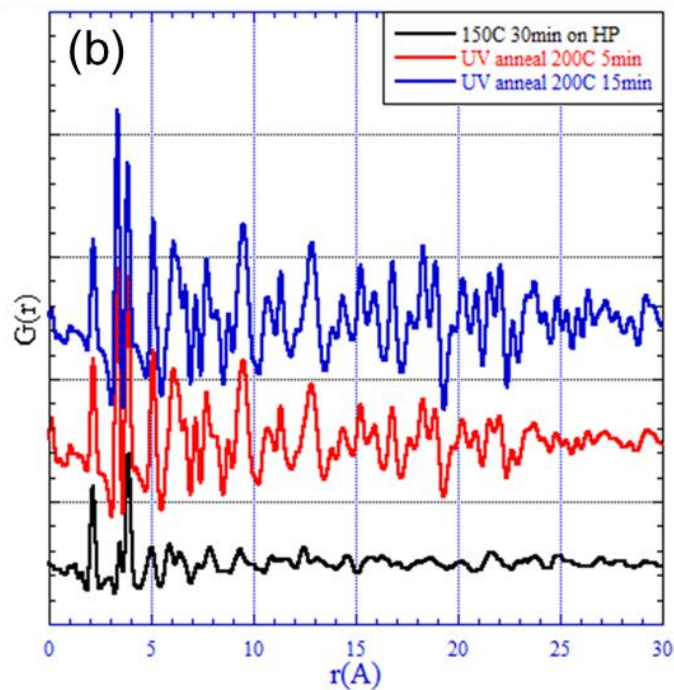


図 7.5 (b) 200 °C-UV 処理により形成した InO サンプルの高エネルギーX 線回折測定により測定した二体分布関数  $G(r)$

### 7.3.2 チャネルストッパー材料の低温形成

#### 1) UV-VIS 測定

図 7.6 に結果を示す。PSZ 溶液は本研究で用いる UV 照射装置の光源波長 254 nm および 185 nm に強い吸収を示し UV との親和性が非常に高いと考えられる。。

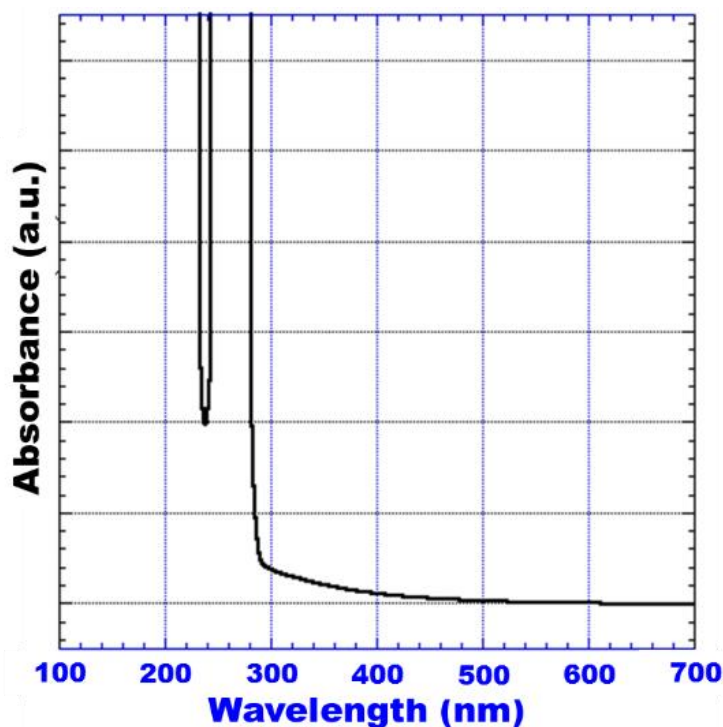


図 7.6 ポリシラザン溶液の紫外・可視光吸収スペクトル

#### 2) 電気特性評価

結果は UV 処理もしくは 200 °C-UV 処理を施したサンプルについては図 7.7 内太線で示した InO よりも高い絶縁性を示した。中でも最も絶縁性が高かったのは室温・窒素雰囲気内で UV を 30 分行った後、オゾン環境下にて 200°C で焼成を行ったサンプルであった。この条件で焼成を行ったサンプルは UV/N<sub>2</sub> 処理でバルクを SiON 化し後のオゾン環境下でのアニールにより表面のみ SiO<sub>2</sub> になっていると考えられチャネルである InO と良好な界面を形成すると期待できる。またエッチングは InO に影響を与えない CF<sub>4</sub> による RIE でエッチング可能であるためチャネルストッパー層として適していると考えられる

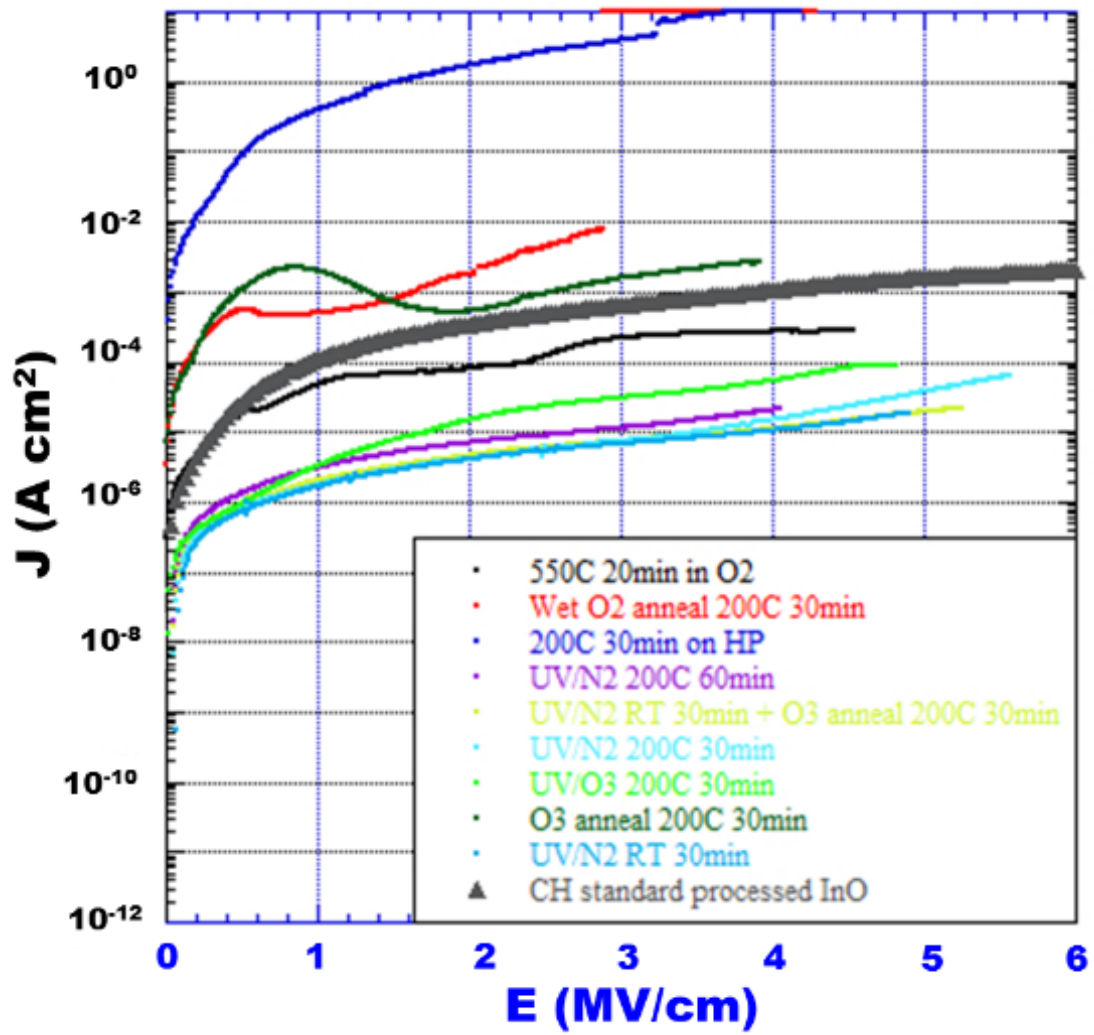


図 7.7 種々の条件で作製した SiON 膜の電気的特性  
図内に太線でチャネルとして使用した InO の同様の測定結果を示す.



### 7.3.3 低温酸化物 TFT の作製と評価

#### 1) ガラス基板上での TFT 作製

作製したガラス基板上での低温酸化物 TFT の光学顕微鏡像を図 7.8(a)に示す。これにより液体プロセスによる低温酸化物 TFT の構造の作製に成功した。また、TFT 特性の評価結果を図 7.8(b)に示す。図 7.8(b)を見ると非常に良好に動作しているといえる。 $I_{on}/I_{off}$ ,  $SS$ ,  $V_{th}$ ,  $\mu_{eff}$ ,  $V_{hys}$  はそれぞれ  $4.3 \times 10^4$ ,  $0.54 \text{ V/decade}$ ,  $0.67 \text{ V}$ ,  $0.67 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $1.3 \text{ V}$  となった。

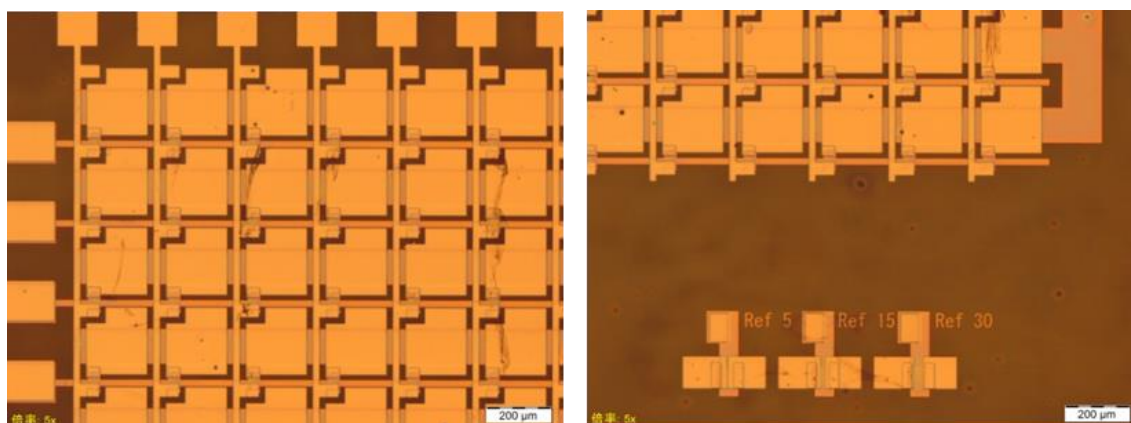


図 7.8 (a) ガラス基板上で作製した低温酸化物 TFT の光学顕微鏡像  
左): 回路部, 右): シングル TFT 部

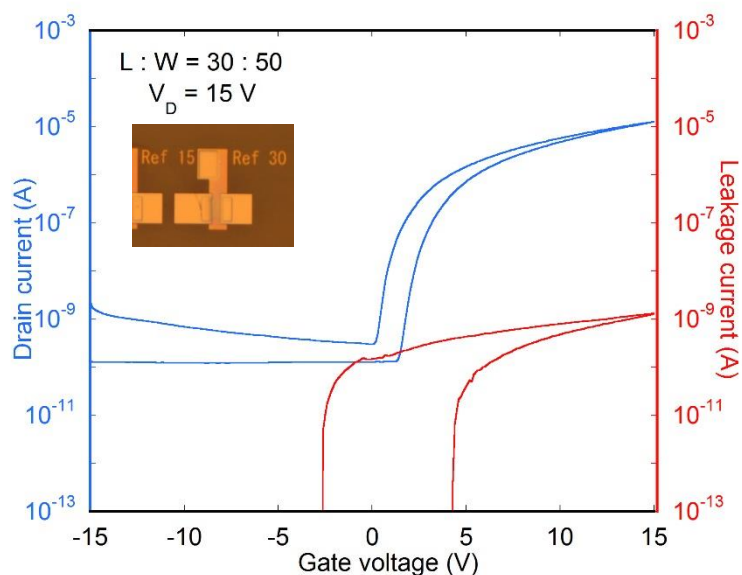


図 7.8 (b) ガラス基板上で作製した低温酸化物 TFT の伝達特性

## 2) 電気泳動ディスプレイ実装

実装した電気泳動ディスプレイの駆動時の写真を図 7.9 に示す。自走した電気泳動ディスプレイは向かって右半分が表示できなくなっているがそれ以外の部分では白黒のチェッカーパターンが表示されている。この右半分の非表示部分については実装作業のワイヤボンディングの際にパッシベーション層から Al パッド以上の層が剥離したことによると考えられる。実装時に問題があったもののバックプレーン TFT は駆動し電気泳動ディスプレイの実装に成功した。



図 7.9 液体プロセスにより作製した低温酸化物 TFT を駆動素子として動作した電気泳動ディスプレイのチェッカーパターン表示時の写真

## 3) ポリイミド基板上での TFT 作製

作製したポリイミド基板上での低温酸化物 TFT の光学顕微鏡像を図 7.10(a)に示す。これにより液体プロセスによるフレキシブル基板上での低温酸化物 TFT の構造の作製に成功した。また、TFT 特性の評価結果を図 7.10(b)に示す。図 7.8(b)を見ると非常に良好に動作しているといえる。 $I_{on}/I_{off}$ ,  $SS$ ,  $V_{th}$ ,  $\mu_{eff}$ ,  $V_{hys}$  はそれぞれ  $1.4 \times 10^6$ , 1.1 V/decade, -1.04 V,  $0.21 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , 1.2 V となった。

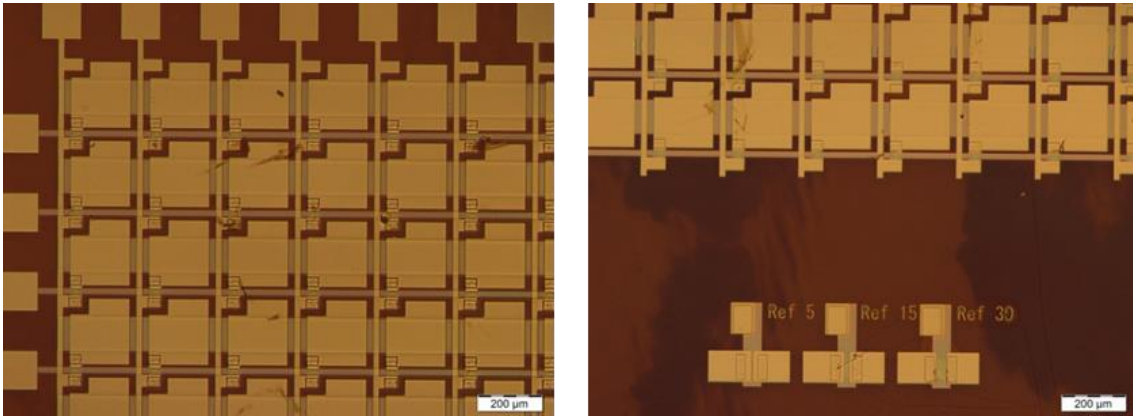


図 7.10 (a) ポリイミド基板上で作製した低温酸化物 TFT の光学顕微鏡像  
 左): 回路部, 右): シングル TFT 部

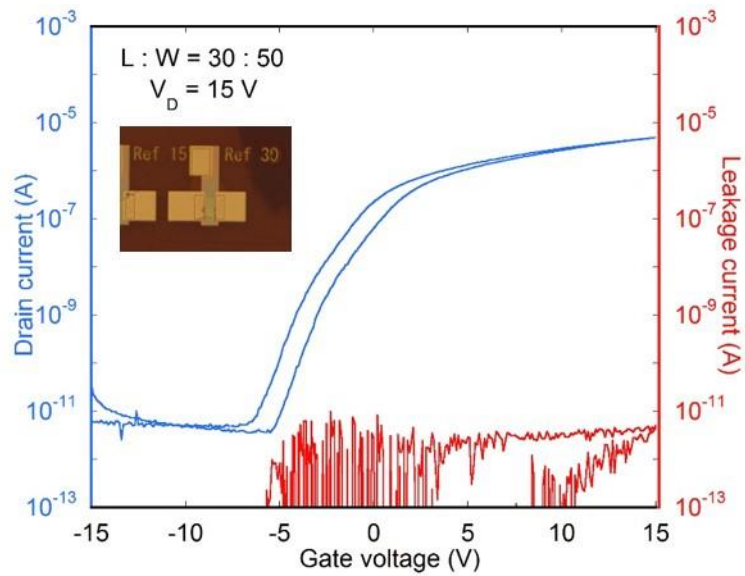


図 7.8 (b) ポリイミド基板上で作製した低温酸化物 TFT の伝達特性

#### 7.4. 結言

本章においては室温 UV 処理および 200 °C-UV 処理に特化した酸化物材料の低温形成に取り組みそれによる酸化物 TFT をガラス基板上に作製し、それを駆動素子とする電気泳動ディスプレイのアクティブマトリクスバックプレーン TFT を作製した。さらにフレキシブル基板であるポリイミド基板上にも TFT 作製を行い、動作を実現した。

#### 7.5. 参考文献

- [1] NEDO 公開試料, “特長ある機能性液体材料の実用化に向けた研究”, (2017)
- [2] 芳本祐樹, 李金望, 下田達也, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡県, 7p-C23-4, (2017)
- [3] Y.Yoshimoto, J. Li, T. Shimoda, EM-NANO2017, Fukui, Japan, PO1-25, (2017).
- [4] H. T. C. Tu, S. Inoue, P. T. Tue, T. Miyasako, T. Shimoda, *IEEE Trans. Electron Devices*, 60, 3, 1149-1153, (2013).
- [5] 遠藤裕久, 八尾誠, “構造不規則系の物理” 吉岡書店 (1994).
- [6] 早稲田嘉夫, 松原英一郎, “X 線構造解析” 内田老鶴圃 (1998).
- [7] 廣瀬大輔, 北陸先端科学技術大学院大学, 学位博士論文, (2014).

## §8. 総括

酸化物材料は様々な特性・物性を示す多様な材料であり、次世代を担うエレクトロニクスへの応用が期待され、多くの研究者によって日夜研究がなされている。酸化物材料は多くの場合 CVD やスパッタ法などによる真空プロセスにて形成される。高品質な膜を得られるプロセスであるそれらもコスト面に多くの課題を有しているのが現状であり、それらが持続可能社会への発展を妨げる可能性がある。上記のような問題を解決できる低エネルギー、低コスト、高スループットな技術が求められている。そこで下田研究室では液体プロセス、液体材料を起源として様々な酸化物材料およびそれらを用いたデバイスを作製するプロセス、の研究を行ってきた。液体プロセスでは液体材料をベースにし機能性酸化物薄膜を得ることができ、大気圧下での製膜が可能であり装置も小型である。更に所望の箇所に必要な量だけ滴下することが可能であるので非常に材料利用効率が高く高スループットなプロセスである。故に、上記のような要求にこたえることのできるプロセスとして近年注目されている。しかしながら溶液プロセスにより作製した酸化物薄膜の示す特性は真空プロセスで作製したそれよりも劣ることが多い。下田研究室では、その原因が液体から固体へと変換する過程への理解が不十分であることに起因するとして、溶液の構造および固体変換時の中間体構造に注目し研究を行ってきた。そこで興味深い構造を有する液体および中間体、ハイブリッドクラスター溶液およびハイブリッドクラスターゲルの存在を明らかにした。そしてこれらに対する効率的な固体化プロセスとして UV 照射を提案し効果の高さを実証してきた。そこで、ハイブリッドクラスターゲルが UV 処理によってどのように変化しなぜ固体化が促進されるのかを研究した。

UV 処理による固体化促進作用を理解するためにはハイブリッドクラスターゲルが熱によってどのようにして固体へと至るかの理解が重要であるので 2 章において詳細に検討を行った。InO クラスターゲル膜は 250 °C 程度までは多くの残留溶媒によってゲル状態を維持する。200 °C 以上で In-O コアに配位する acac リガンドの脱離が開始されるが直接的に固体化、機能発現へは寄与しない。そして 271 °C を閾値として In-O コアに配位する多くのリガンド分子が熱分解され In が酸化され In-O-In ネットワークの形成と成長が引き起こされる。更に 271 °C を始点としたリガンド分子の熱分解と In の酸化による In-O-In ネットワークの形成と成長反応は 331 °C まで継続しその間に結晶化し半導体としての機能を有する固体となる。しかしながら、500 °C で焼成した InO 膜においても 10at% 程度の有機物が残留しており、その電子状態や構造は理想的な In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体とは異なることが分かった。つまり InO クラスターゲルの固体化には In-O コアに配位するリガンド分子の脱離が必要であり、半導体機能の発現には結晶化が必要で

ある。InO クラスターゲルを高温で焼成した InO 膜は結晶化し半導体性を発現するが InO クラスターゲルに起因する有機物が残留している。以上のことが 2 章で明らかとなった。

次に第 3 章において室温 UV 処理によるゲル-固体変換過程を詳細に観察した。室温 UV 処理によって InO クラスターゲル内の多くの残留溶媒成分が分解されていることが明らかになり、同時にリガンドに対する分解作用も発生していることがわかった。2 章において InO クラスターゲルの固体化に必要な条件としてあげたリガンド分子の分解が引き起こされこれによってコア同士が結合し固体化が促進されている。また、残留溶媒およびリガンドも含めた有機物は分解され脱離するものもあれば再構成され膜内に残留していることが明らかになった。残留する有機物は UV によって最初の状態よりも高い結合エネルギーを有する状態へと変化していることもわかった。私はこれを有機物の UV による炭素化であり、InO 膜内に存在する酸素関連欠陥を終端させ安定化させる作用があると予想した。

第 4 章では、熱と UV 処理の組み合わせによる熱 UV 処理について検討を行った。温度は 200 °C と設定し、200 °C-UV 処理とした。200 °C-UV 処理においては数分間の処理によって In-O-In ネットワークが効率的に形成され固体化していることが分かった。200 °C という熱によって残留溶媒成分が除去され効率的に UV がコアに配位するリガンド分子の分解に作用していることも明らかとなった。また、200 °C-UV 処理による InO 膜は炭素の含有率が 2at% と非常に低いことが分かった。第 3 章においては室温 UV 反応による有機物の分解・脱離と分解・再構成が生じていると言及した。本章における結果を第 3 章における結果と照合して考えると、200 °C-UV 処理によっても有機物の分解と再構成は発生し炭素化し欠陥を終端し安定化されるが、大半の有機物は UV により分解された時点でより結合エネルギーの低いものへとなり 200 °C の熱によって容易に分解されていると予想される。200 °C-UV 処理による効果は以下の通りである。

- 1) 熱による残留溶媒成分の除去とそれによる UV によるリガンド分子分解の高効率化
- 2) UV による有機物の分解と熱による効率的な除去
- 3) UV による有機物の炭素化とそれによる欠陥の終端

第 5 章においては熱処理、室温 UV 処理、200 °C-UV 処理により形成した InO 膜の電気的特性を評価した。評価の結果、熱処理により作製した InO 膜は 300 °C で電界効果を発現し 400 °C 以上の焼成によって高い電界効果移動度を有する InO 膜となっていることが分かった。300 °C は固体化反応開始温度から終了温度の中間温度であり、ゲルが固体化し結晶化を開始する温度であり、結晶性があまりよくないため低移動度となった。400 °C 以上の InO 膜では  $7.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  と非

常に高い移動度を発現した。これは結晶性の成長に伴う半導体性の向上であると考えられる。しかしながら熱処理により作製した InO 膜の電気特性では  $V_{th}$  が大きく負の側にシフトしており、欠陥が多い膜となっていることが示唆され 2 章で議論した内容とよく符合する結果となった。室温 UV 処理によって電界効果は発現しなかったが、200 °C-UV 処理によって作製した InO 膜は電界効果を発現させた。この膜の特筆すべき点は  $V_{th}$  のネガティブシフトが大きく低減されていることである。この結果は 4 章で予想した炭素による欠陥の終端を支持しているといえる。

6 章においては、博士前期課程において開発した UV による選択的固体化促進と再溶解現象を用いたパターニング法、UV 照射浸漬法を他のハイブリッドクラスター系材料に適用した。InO ハイブリッドクラスター溶液をベースとする InGaO および ITO については InO と同様の条件でパターニングが可能であった。また、LaZrO についても InO と同様の条件でパターニングが可能であり、LaRuO については条件を最適化することでパターニングが可能となった。ハイブリッドクラスターゲルの UV による固体化促進作用の汎用性の高さおよび有用性を示した。

7 章においてはデバイス応用を目指した TFT 開発のために低温で高性能に機能するチャネル膜材料の開発およびチャネル膜の保護膜となるチャネルストッパー材料の開発を行い、実際に電気泳動ディスプレイ駆動用 TFT と電気泳動ディスプレイの作製を行った。さらにフレキシブル基板上へも TFT 作製を発展させた。4 章 5 章において低温で動作する InO 膜を作製したがわずかながら残っている炭素の影響を懸念し原料段階で炭素非含有および炭素低含有の材料系の設計を行い硝酸塩の水溶液および 2ME 溶液を採用した。材料系は InO および IZO を採用した。これらの溶液材料から 100 °C 乾燥によりゲルを形成し 200 °C-UV 処理により焼成し電界効果の有無および優劣を観察した。InO 膜はいずれの溶液系においても処理時間による  $V_{th}$  シフトが大きくなった。IZO 膜ではいずれの系においても処理時間によって特性が向上し  $V_{th}$  は 0~1V の間となり Zn による欠陥終端効果が顕著に見られた。チャネルストッパー膜についてはポリシラザン由来の SiON 膜を採用し室温 UV 処理と O<sub>3</sub> 環境下での焼成によるものが最も絶縁性が高い結果となった。これらおよび下田研究室の他のメンバーにより低温化された材料系を集積し低温酸化物 TFT の作製を行った。得られた TFT の移動度は  $0.67\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  となった。この駆動素子を用いて電気泳動ディスプレイを作製し駆動を確認した。実装工程のワイヤボンディング時に電極部の剥がれが発生しこれによりディスプレイの半面が表示できなかったことが今後の課題となる。また、フレキシブル基板上でも TFT が動作し 200 °C-UV による低温形成の有用性が示された。

本研究で用いた手法や得られた結果が酸化物の低温形成や液体プロセス全体の  
大いなる発展へと貢献できることを心から期待する。



## §9. 謝辞

本論文は、北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科において平成 25 年 4 月から 5 年間にわたり行ってきた研究の成果をまとめたものです。本研究を進めるにあたり、数多くの方々からご指導、ご鞭撻を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) マテリアルサイエンス研究科 下田 達也教授には的確なご指導と多大なるご助力とご助言を頂いたことを心から感謝いたします。下田研究室で過ごした 5 年間で様々な経験をさせていただきました。この様な恵まれた環境を提供していただいたことに感謝いたします。JAIST に来て多くのことを学び様々な人と出会い成長でき非常に良かったと思います。

増田 貴史助教には修士 2 年の頃から、ご助力とご助言いただいたことを心から感謝いたします。月度報告会や論文、資料作成、実験につきまして様々ご指導いただきましたことをここに感謝いたします。

前グリーンデバイス研究センターの研究員の皆様、現シングルナノイノベティブデバイス研究活動拠点の研究員の皆様には実験および研究に関して多くのご指導を頂きました。また、皆様の研究への姿勢に感化され、学ぶべきことが非常に多くありました。特に李 金望様には 5 年間を通じて、様々なご助言やご指導を頂きました。論文や学会発表の際に多大なご指導いただきましたこと、ここに感謝いたします。

JASRI/Spring-8 尾原 幸治氏には、高エネルギー X 線実験において、多大なご協力頂いたこと心から感謝しております。非晶質の解析について全く知識のなかった私に対して、丁寧にご指導頂きました。厚く御礼申し上げます。尚、第 7 章で記述しました HEXRD 実験につきましては JASRI/Spring-8 におきまして課題番号: 2016B1398 課題名: 「高エネルギー X 線回折測定を用いた硝酸塩系 InO ゲルおよび IZO ゲルの構造解析」、および課題番号: 2017A1409 課題名: 「高エネルギー X 線回折測定を用いた水溶液系 InO ゲルの構造解析および種々の処理による構造変化の観察」において行われました。

下田研究室のメンバーには公私に渡って 5 年間お世話になりました。いつも楽しく明るい研究室であったのは研究室の皆様のおかげであったと感じております。特に深田 和宏様、有賀 智紀様、廣瀬 大亮様、永原 幸児様には、いつも気にかけて頂き、助言そして多大なるご助力頂いたこと本当に感謝いたします。研究に関する相談や、どんな小さな事柄にも快く対応して頂いたことは、研究を行っていく上で非常に心強いものとなりました。

凸版印刷株式会社 小山 浩晃様には公私にわたり大変お世話になりました。実験や研究活動においてご助言や激励の言葉を数々頂きましたことをここに感謝いたします。卒業し社会人になっても「アニキ」と慕わせていただければ非常に幸しいいたします。

ここには書ききれない関係者及び友人にも感謝いたします。

最後に、常に最良の理解者であり、全ての支えとなって頂いた家族に心から感謝いたします。本当にありがとうございました。

皆様に支えられて行ってきた本研究の成果が将来のテクノロジーの発展に寄与することを願っています。この論文を作成するにあたり、お世話になった皆様方への感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。

本研究に関わる著者の業績

[国内学会口頭発表(査読なし)]

・ 芳本祐樹, Phan Trong Tue, 堀朋子, 井上聡, 下田達也, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-E8-6, 青山学院大学, 3 月 17-20 日, (2014).

・ 芳本祐樹, 永原幸治, 下田達也, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A11-17, 北海道大学, 9 月 17-20 日, (2014).

・ 芳本祐樹, 李金望, 下田達也, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7P-C23-4, 福岡国際会議場, 9 月 5-8 日, (2017).

・ 乾京介, 芳本祐樹, 李金望, 本多孝弘, 井上聡, 下田達也, 平成 28 年度応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, B03, 富山県民会館, 12 月 10 日, (2016)

・ 乾京介, 芳本祐樹, 李金望, 下田達也, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 7P-C23-15, 福岡国際会議場, 9 月 5-8 日, (2017)

[国際学会ポスター発表(査読あり)]

・ Yuuki Yoshimoto, Tatsuya Shimoda, 5<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2015), P1-80, TOKI MESSE Niigata Convention Center, Niigata, Japan, June 16-19, (2015)

・ Yuuki Yoshimoto, Jinwang Li, Tatsuya Shimoda, The International Conference on Flexible and Printed Electronics 2016 (ICFPE2016), P12-3, Yamagata university, Yamagata, Japan, September 6-8, (2016).

・ Yuuki Yoshimoto, Jinwang Li, Tatsuya Shimoda, 29<sup>th</sup> International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016), 11P-11-43, ANA Crowne Plaza Kyoto, Kyoto, Japan, November 8-11, (2016)

・ Yuuki Yoshimoto, Tatsuya Shimoda, 6<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2017), P1-25, Aossa Fukui, Fukui, Japan, June 19-21, (2017)

[国際学会口頭発表(査読あり)]

• Yuuki Yoshimoto, Jinwang Li, Tatsuya Shimoda, Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT2016), 5a-2, KANAZAWA BUNKA HALL, Ishikawa, Japan, June 26-29, (2016).

[刊行論文]

• Yuuki Yoshimoto, Jinwang Li, Tatsuya Shimoda, “Solid conversion behaviors of Indium oxide gel comprising of hybrid clusters with thermal- and/or ultraviolet-treatments for low temperature processing.” *Ceramics International*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.120>

[受賞暦]

• **EM-NANO 2017, Poster Award.**