

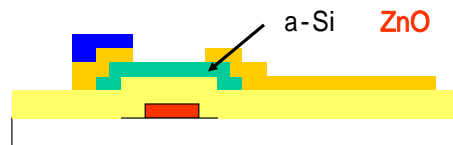
## 1-2 ZnO-TFT 技術の開発（カシオ計算機株式会社）

### テーマ概要

コア研究室が開発する ZnO 薄膜技術と、当社の持つアモルファスシリコン（以下 a-Si）TFT 技術を融合し、高性能な ZnO-TFT を開発する。投資額を最小に抑えつつ、次世代高性能ディスプレイを実現する。

### ZnOによる高性能アクティブマトリクスの開発

半導体層をZnOに置き換えて  
高移動度TFTを最小投資で実現する！



#### 特徴

移動度20～30cm<sup>2</sup>/Vsec  
a-Si設備 + スパッタ改造/導入で量産

#### 効果

|             | a-Si   | ZnO(目標) | p-Si   |
|-------------|--------|---------|--------|
| 低電圧化        | VG=28V | VG=12V  | VG=12V |
| ゲートドライバー一体化 | 困難     | 可       | 可      |
| 投資金額抑制      | -      | 小       | 大      |

(注) VGはON/OFF比を6桁以上にするための電圧幅。

#### 課題

基本素子性能の早期実現  
プロセス構築、信頼性、歩留まり確保。  
CMOS化。CMOSができれば、p-Si置き換えが可能になる。

### フェーズ

(平成 15 年度)

- ・基本素子構造、プロセス原型の開発

本事業開始以前に高知工科大学で行なわれていた ZnO-TFT 作製実験の取り組みは、ハードマスクを用いた mm オーダーの素子の作製のみであった。

アクティブマトリクスディスプレイに供される集積度の TFT アレイを作製するには、フォトリソグラフィーを用いた μm オーダーの加工技術（以下フォトリソ加工）が必須となる。まずは本事業の目標に則り、a-Si-TFT の素子構造と製造プロセスに準拠することを前提に、ZnO-TFT フォトリソ加工に関する調査を行なった（図 1）。

:ZnOを側面から侵し、加工寸法に悪影響を及ぼす(最悪、断線させる)薬液  
 :ZnOを表面から侵し、膜減りさせる薬液

|              | 用途       | 成分                 |  | 含有率   | ZnOを... |                                     |
|--------------|----------|--------------------|--|-------|---------|-------------------------------------|
| ウェットエッチング用   | Al用      | 硝酸                 | HNO <sub>3</sub>   | 2~10  | 激しく侵す   | Al/ZnOの積層構造部でZnO膜を側面から侵す(ZnO配線が痩せる) |
|              |          | 酢酸                 | CH <sub>3</sub> COOH   | 6     |         |                                     |
|              |          | リン酸                | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 67~75 |         |                                     |
|              |          | 水                  | H <sub>2</sub> O   | 17    |         |                                     |
|              | Cr用      | 硝酸第二セリウム塩          | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                                | 10~20 | 激しく侵す   | Cr/ZnOの積層構造部でZnO膜を側面から侵す(ZnO配線が痩せる) |
|              |          | 過塩素酸               | HClO <sub>4</sub>  | 5~10  |         |                                     |
|              |          | 水                  | H <sub>2</sub> O   | 70~85 |         |                                     |
|              | ITO用     | 塩酸                 | HCl  | 15~25 | 激しく侵す   | (画素電極に使うだけならZnOとは触れない)              |
|              |          | 硝酸                 | HNO <sub>3</sub>   | 1~5   |         |                                     |
|              | ZnO用(暫定) | 酢酸                 | CH <sub>3</sub> COOH   | 0.5~1 | /       | /                                   |
| 水            |          | H <sub>2</sub> O   | 99~99.5  |       |         |                                     |
| フォトリソ用薬液(必須) | レジスト     | 2-エトキシエチルアセテート     | CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                | >55   | (影響未確認) | (影響未確認)                             |
|              |          | クレゾールノボラック樹脂       | (企業秘)  | 15~30 |         |                                     |
|              |          | ナフトキノンジアジド化合物      | (企業秘)  | 5~15  |         |                                     |
|              | 現像液      | テトラメチルアンモニウムヒドロキシド | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH  | 2.38  | 侵す      | ZnO膜を側面から侵す(ZnO配線が痩せる)              |
|              |          | 水                  | H <sub>2</sub> O   | 95~99 |         |                                     |
|              | 剥離液      | アルコールアミン           | HO-R-NH <sub>2</sub> * (R=C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> )                                       | 10~20 | 侵す      | レジストが溶解されZnOが露出すると、ZnO膜を表面から侵す      |
|              |          | グリコールエーテル          | R'- (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH* (R'=C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> ) | 30~40 |         |                                     |
| 水            |          | H <sub>2</sub> O   | 40~50  |       |         |                                     |
|              |          | 界面活性剤              | (企業秘)  | 微量    |         |                                     |

図1. ZnO膜の薬液耐性

この結果、ZnO膜は、既存のa-Si-TFTの製造プロセスで用いられるほとんど全ての薬液に対し耐性が無いことが判明した。例えば、AlやCrを材料とするドレイン配線をエッチングする工程を経ると、そのエッチング液でZnO膜も一緒に溶けてしまう。これは、単にa-Si膜をZnO膜に置き換えるだけでは、製造プロセスが成り立たないことを意味している。

そこで当社は、素子構造の変更を検討した(図2)。

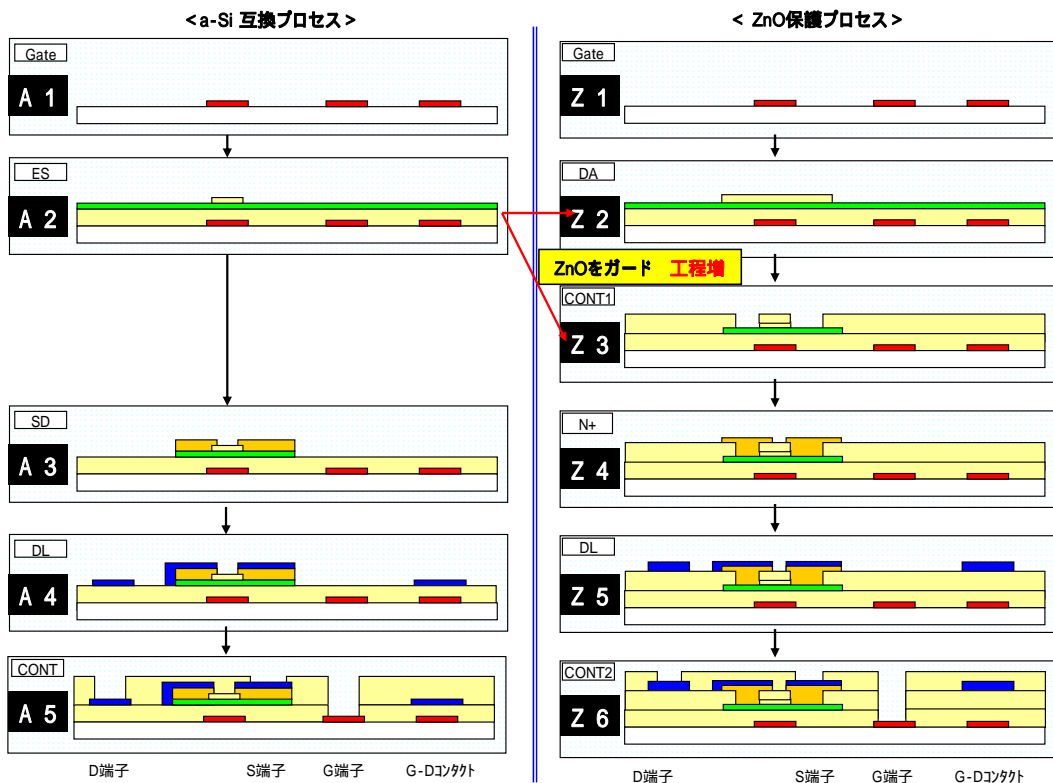


図2. ボトムゲート型 ZnO-TFT 構造とプロセス

図左列 A1～5 が a-Si TFT 互換プロセス、右列 Z1～6 が新たに考案したプロセスである。緑色で図示した部位が ZnO 膜、淡黄色が絶縁膜、濃黄色がコンタクト層、赤/青がメタル配線である。互換プロセスでは、A5 工程で絶縁膜が形成されるまでの間、ZnO 膜の端部が露出したままになるため、A3、A4 工程のエッチング時に一緒に ZnO も溶けてしまう。新プロセスでは、Z3 の工程を追加し、一旦絶縁膜で ZnO 膜の端部を覆った後、コンタクトホールを形成する。更に、Z4 の工程でコンタクト層を形成するので、この段階で ZnO 膜の露出部分を完全に無くすることができる。Z5 工程でメタル配線をエッチングする際には、絶縁膜とコンタクト層がエッチング液の進入を阻むので ZnO が一緒に溶けることはない。

この新プロセスと素子構造は、結果的には最終年度に到るまでこれを採用することになったほど ZnO-TFT 技術の本質に関わる考案となった。これ無しには ZnO-TFT の製造は困難と考えられる。独占性の高い有用な知的財産となった。

(平成 16 年度)

・液晶駆動 (ZnO-TFT のスイッチング動作) の実証

ZnO-TFT がスイッチング動作の負荷に耐え得る性質を持っているかの検証を行なうこととした。ZnO に限らず、新規材料 TFT の研究開発報告では、一般に静特性データは幾多の報告があるが、動特性についての報告は皆無に等しい。この点を鑑み、本事業の特徴付けとして、動特性が目に見える形で反映されるディスプレイとしての評価を行なうことを主眼に置いている。しかし当時は ZnO 膜の成膜・加工とも精度に乏しい状況であったという事情もあり、まずは TFT アレイを微細にせずとも作製可能な、7 セグメント (図 3) 形式による液晶表示実証を行なうことを目標とした。

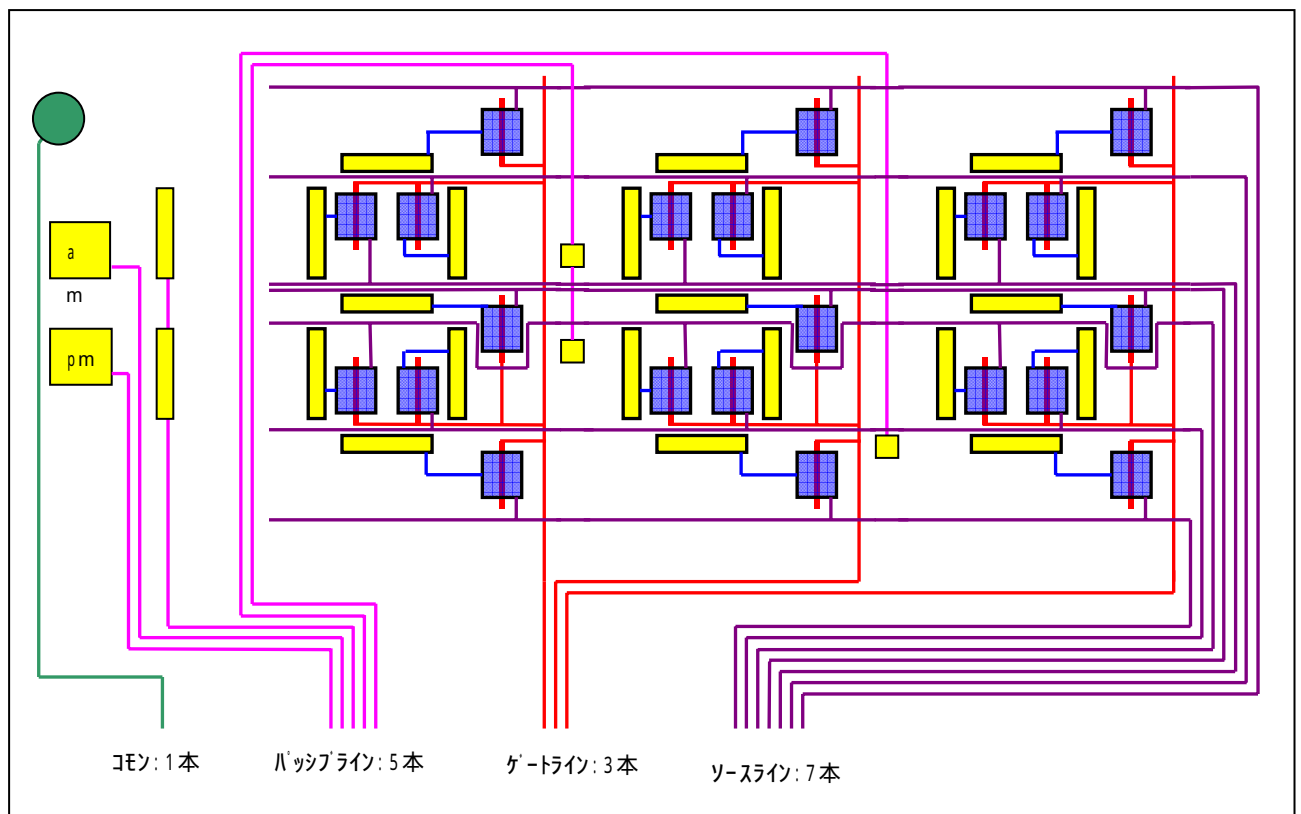


図 3. 7 セグメント表示概念図

ZnO の成膜はコア研究室で実施した。その他の工程は当社で実施、絶縁膜・メタル配線の材料・加工条件は当社の a-Si TFT プロセス条件を用いた。この結果、7 セグメントモノクロ表示の液晶ディスプレイ（以下 LCD）の表示動作に成功し、平成 16 年 9 月 16 日開催の第 1 回研究成果発表会にて、実物の展示および報告を行なった（図 4）。ZnO-TFT を用いた液晶のアクティブ駆動例としては世界初である。また、当社の保有する a-Si TFT プロセスを用いて実働する ZnO-TFT-LCD を作製したという点で、ZnO 技術と既存技術の適合性確認においても一歩前進した知見を得た。



図 4 . 7 セグメントモノクロ LCD 表示

フェーズ  
(平成 17 年度)  
・微細化

身近なところの例を挙げれば、普及価格帯のデジタルカメラや携帯電話の小型の液晶画面には、一平方センチメートルあたりおよそ 8,000 ~ 10,000 個の TFT が集積された a-Si TFT-LCD が搭載されている。1 画素のサイズは一辺 0.1mm 以下となり、そのうち TFT が占有を許される面積は極めて小さなものとなる（図 5）。

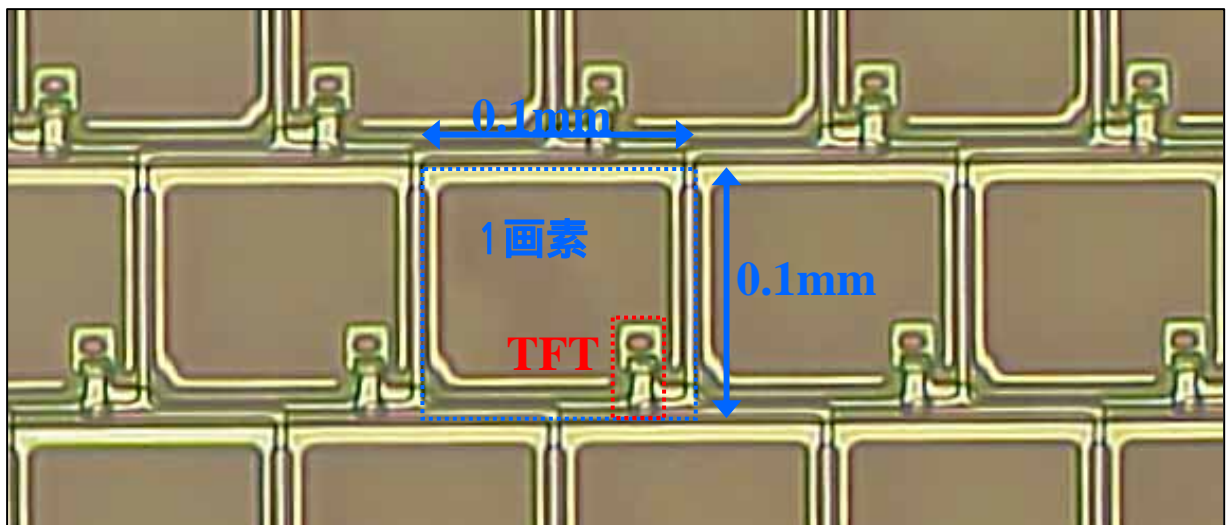


図 5 . LCD 用 TFT アレイ拡大写真

TFT サイズを縮小してもスイッチング性能を落とさないためには、電界効果移動度（以下、移動度）を高くすることが根本対策となる。

高移動度化を目指すにはトップゲート型構造の TFT が有利とのコア研究室の提案を受けた。有利になる理由は、本事業で用いている、スパッタ方式によって成膜される ZnO 膜の性状にある（図 6）。

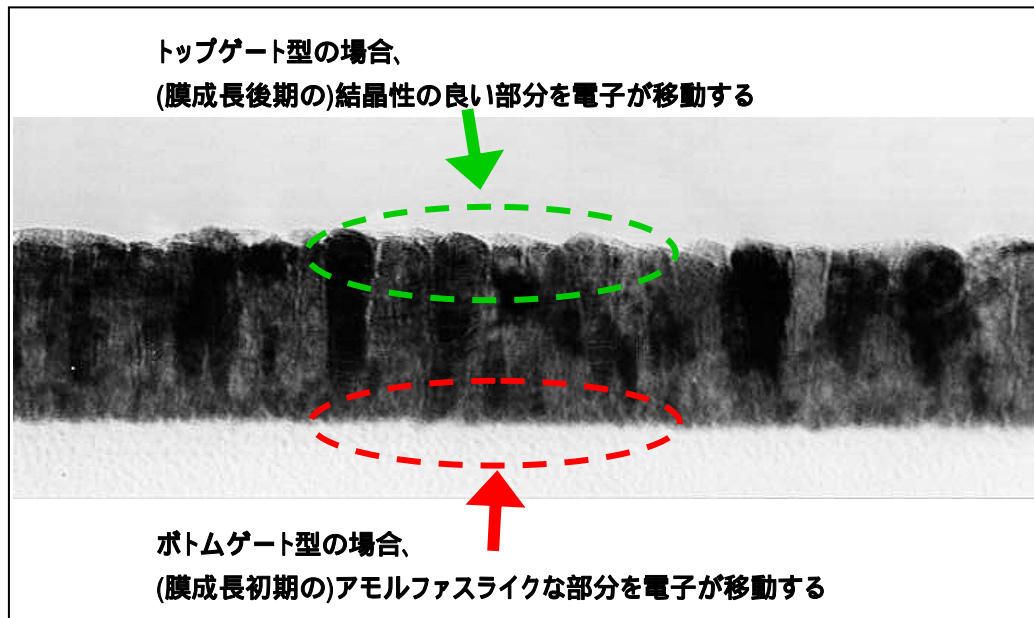
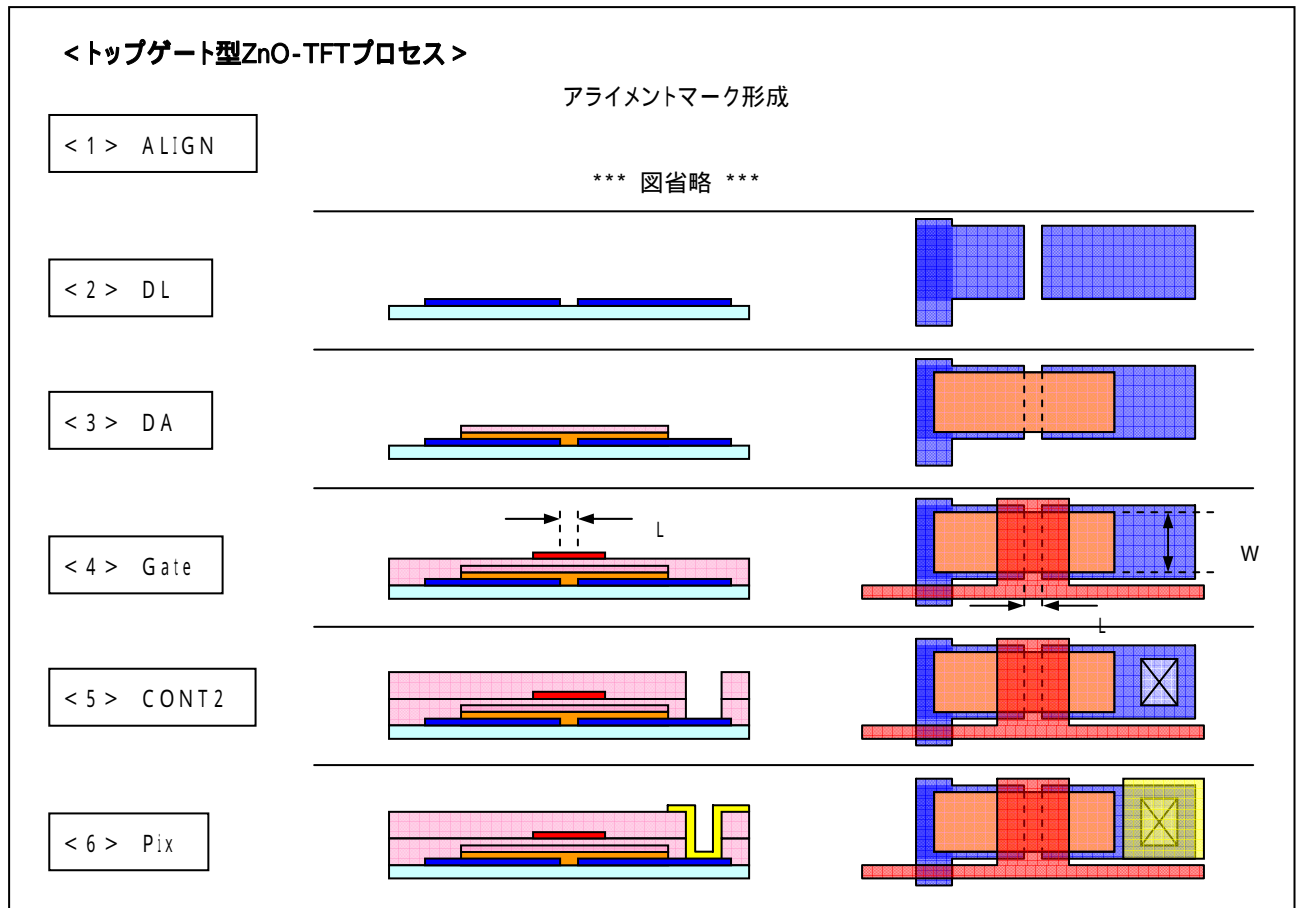


図 6 . スパッタ ZnO 膜断面の結晶状態

ZnO 膜の断面を透過電子顕微鏡により観察した。スパッタ成膜 ZnO は柱状結晶状になることが知られていた。しかし実際には、成膜開始序盤の ZnO はアモルファスライクな成長をしており、成膜が進むにつれ徐々に柱状の結晶が成長していっていることがわかる。ボトムゲート型 TFT の場合、ゲート電位が下側からかかるため、電子の移動には赤で図示したアモルファスライクな部分が使われることになり、ZnO 膜の結晶性の良さが活かされない。対してトップゲート型 TFT の場合、ゲート電位が上側からかかるため、電子の移動には緑で図示した結晶性の良い部分が使われることになり、移動度の向上が期待できる。

当社は、これまでのボトムゲート型での技術開発経緯も踏まえ、トップゲート型 ZnO-TFT の構造とプロセスの検討を行なった（図 7）。



橙色で図示した部位が ZnO 膜、桃色が絶縁膜、赤/青がメタル配線、黄色が画素電極である。考案したこのプロセスフローでは、工程 3 で ZnO 膜を形成する前に工程 2 でメタル配線のエッチングを終えてしまう。工程 3 で ZnO 膜を形成、工程 4 で成膜するゲート絶縁膜が ZnO 膜の端部を覆ってガードすることも兼ねるので、この段階で ZnO 膜の露出部分を完全に無くすることができる。ボトムゲート型のように ZnO 膜をガードするためだけに工程を増やす必要がないのはメリットである。

高移動度化が期待できそうな点、プロセスメリットの点から、開発の比重をトップゲート型に移すこととした。

ディスプレイとしての評価には、ZnO-TFT カラー液晶ディスプレイ（以下 ZnO-LCD）の試作を行なうこととした（図 8）。試作する ZnO-LCD は当社の実製品 a-Si TFT-LCD（対角 1.46 インチ、61,600 画素）に準拠した設計とし、本事業が実製品レベルの技術水準にあることの実証を目標とした。



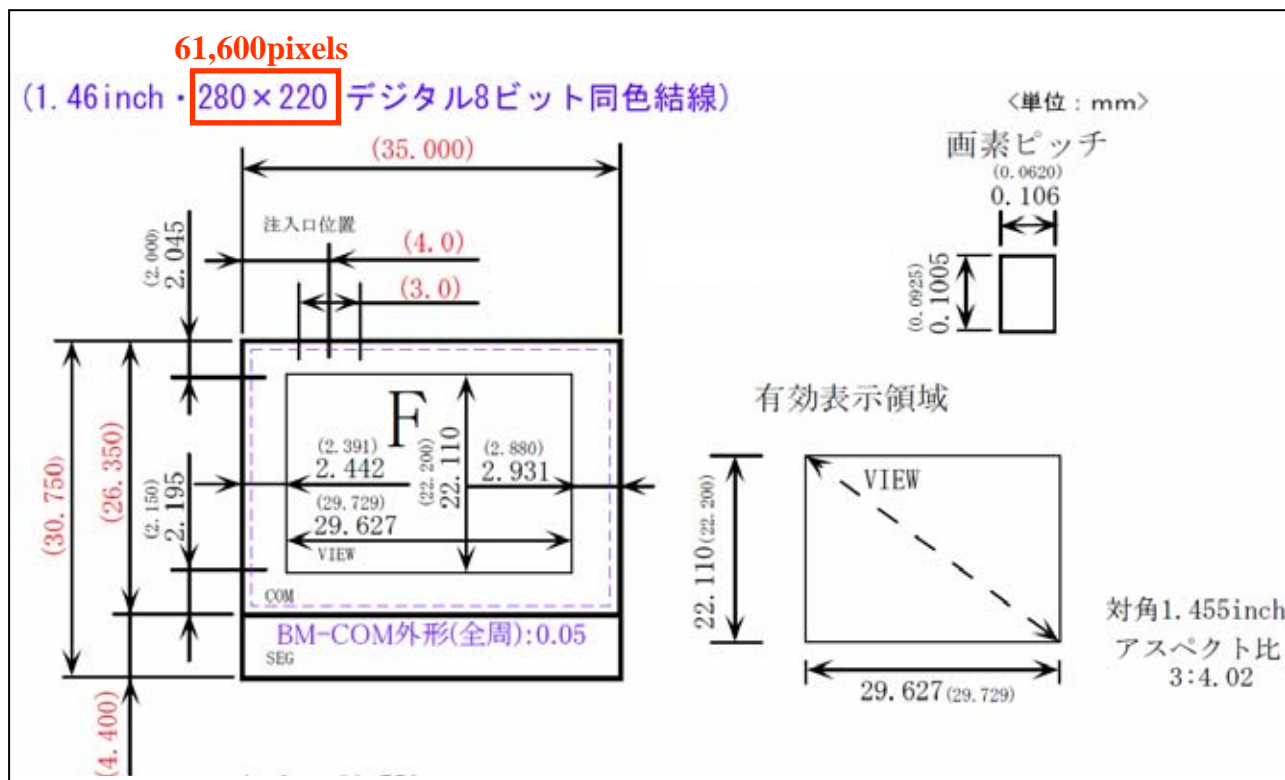


図8．試作 ZnO-LCD スペック

ZnO の成膜はコア研究室で実施した。また、コア研究室の設備・技術が充実してきたこともあり、今回はコア研究室と当社間での複合プロセスとした。複合とは言っても、実際には ZnO-TFT アレイプロセスの全ての工程をコア研究室で実施することが可能であり、このレベルの設備とプロセス技術を有する研究機関は他に例が無いと思われる。フェーズ に向けて、さらには高知県での新産業創出に向けて貢献できる有用なリソースである。

この結果、6万画素カラー-ZnO-LCD の表示動作に成功し、平成 17 年 10 月 14 日開催の第 2 回研究成果発表会にて、実物の展示および報告を行なった（図 9）。



図9．トップゲート型 ZnO-LCD 表示

駆動能力は犠牲にせず、製品に用いるサイズまで TFT アレイの微細化を図れたという意味では、この表示実証によって一定の成果を得ることはできた。しかし、表示品位としては全く満足のいかないものであることは明らかである。

(平成 18 年度)

・プロセス最適化

前年度より、コア研究室と当社間でプロセスをクロスして試作実験を行ってきた結果、絶縁膜に用いている窒化シリコン（以下 SiN）膜の成膜条件が、ZnO-TFT の特性に大きく影響を及ぼすことがわかってきた。

当社で用いているプラズマ CVD SiN 膜は、a-Si TFT 用に成膜条件を最適化している。具体的には、水素化アモルファスシリコン（a-Si:H）の変質を防ぐため、極力 Si-H を供給してやる環境での成膜を行なう。一方、ZnO は酸化物であるため、a-Si:H とは逆の環境を好む可能性がある。この点を考慮し、当社装置での SiN 成膜条件の最適化を進めることとした（図 10）。

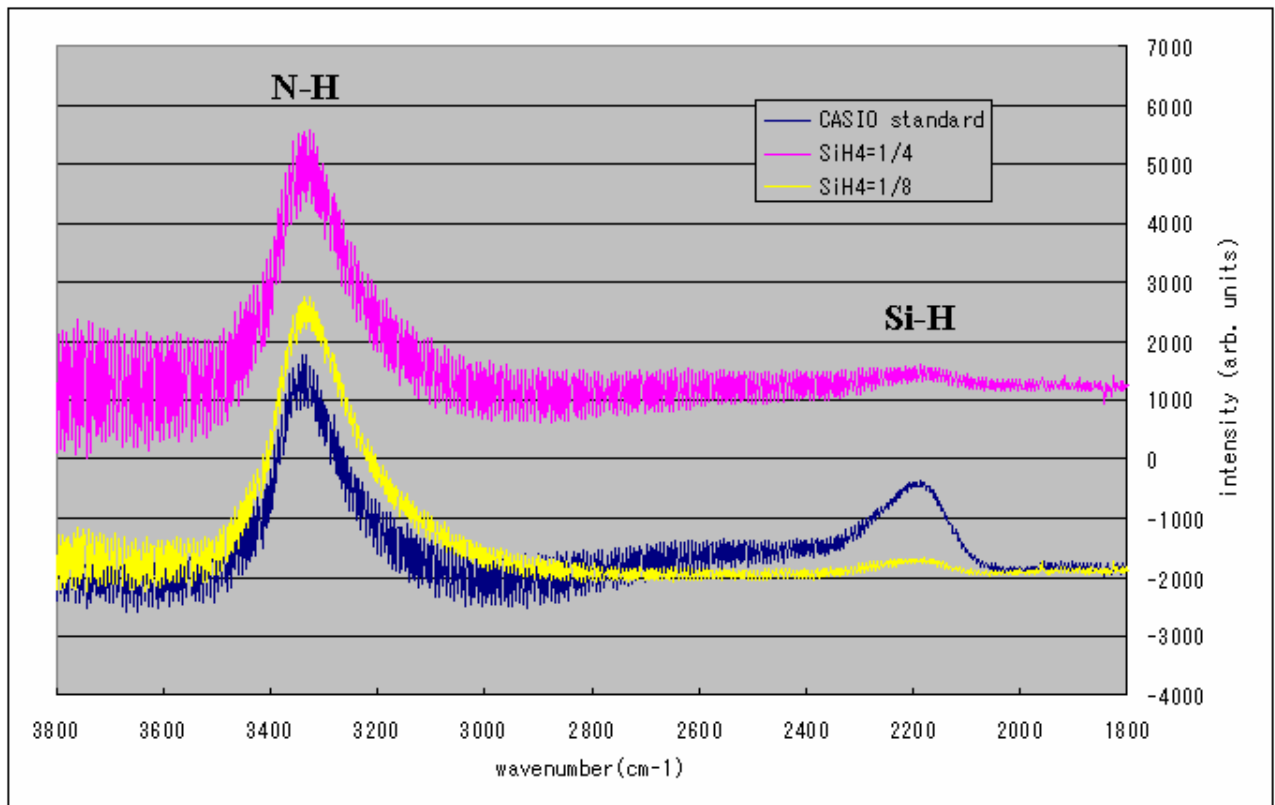


図 10 . SiN 膜の Si-H/N-H 分析

赤外分光計により SiN 膜の分析を行なった。2200cm<sup>-1</sup> のピークが SiN 膜中の Si-H 結合による吸収に帰属される。青色が当社の標準（a-Si TFT 向けの）SiN 膜のデータである。Si-H 結合に起因するピークが大きく現れており、Si-H が効果的に膜中に取り込まれる成膜条件になっていることがわかる。そこで、Si-H の主たる供給源と考えられる、原料ガスの SiH<sub>4</sub> に着目した。

桃色、黄色のデータが、SiH<sub>4</sub> ガスの量をそれぞれ 1/4、1/8 に減らして SiN を成膜した結果である。1/4 に減らしたところで Si-H 結合に起因するピークがほとんど現れなくなっている。Si-H がほとんど膜中に取り込まれない成膜条件に変わったことがわかる。これは、SiH<sub>4</sub> の量を減らしたこ



とで単位体積あたりのプラズマ強度が増し、SiH<sub>4</sub>分子がSiとHに解離しやすくなり、Si-Hが供給されにくくなったためと考えられる。

このSiH<sub>4</sub>を減らしたSiN膜をゲート絶縁膜に用い、当社でトップゲート型ZnO-TFT TEGを作製し、静特性を測定した(図11)。

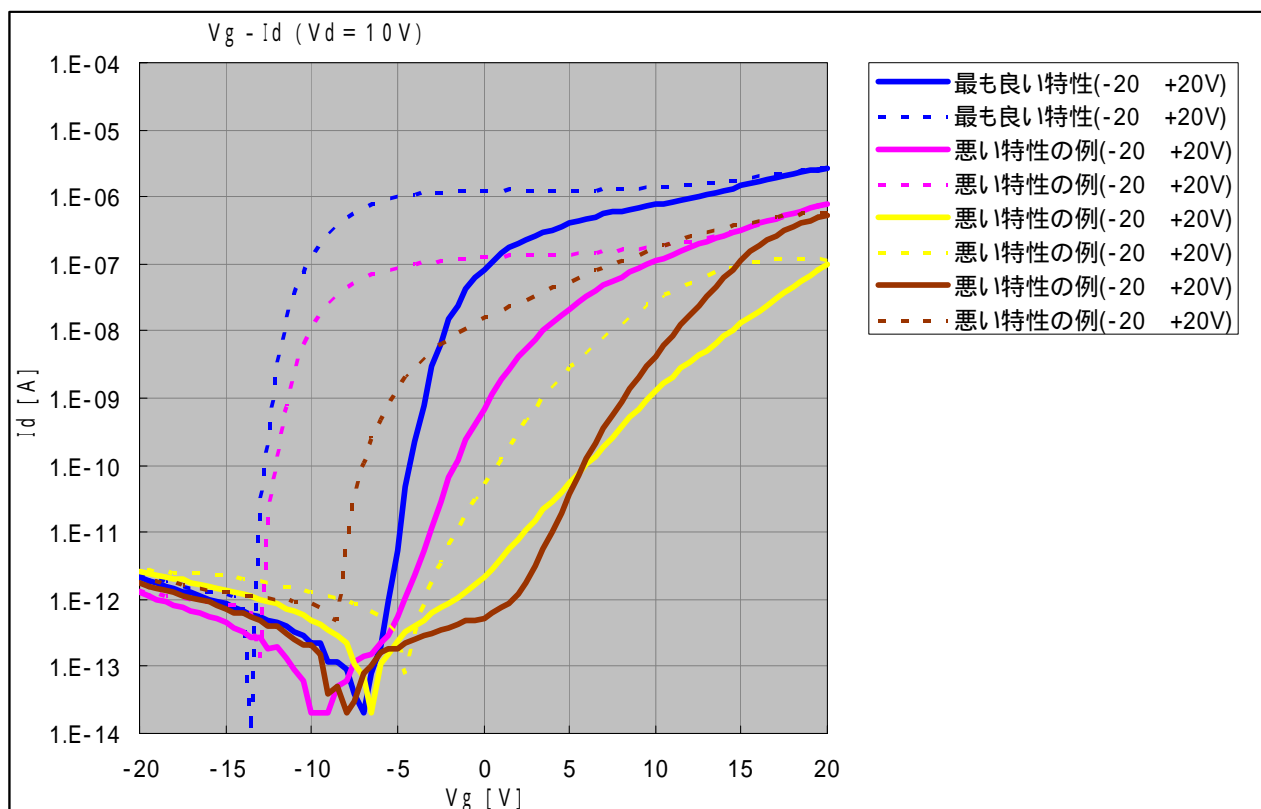


図11. トップゲート型ZnO-TFT Vg-Id 特性例

TFT動作を示すようになったという点では、成膜条件の変更が功を奏したと言える。しかし、最も良い特性(青線)を示した素子はノーマリーオンであり、液晶の駆動用途には好ましくない特性である。また、同一のプロセス条件で作製したにも関わらず静特性が揃っていない。更に、off on時とon off時でヒステリシスを持つ、芳しくない特性になることがわかった。

トップゲート型では、ZnO膜にダメージを与えず、良質のSiNゲート絶縁膜を形成することが必要だが、プラズマCVD法を使う以上、両立する解がないかも知れない。しかし、プラズマCVD以外の成膜方法を導入したのでは、a-Siプロセスとの融合により低投資額で高性能TFTを実現できるという本事業のメリットが失われてしまう。

一方、ボトムゲート型であれば、ZnOより先にゲート絶縁膜を成膜してしまうため、ZnOへのダメージを考えず、最適な成膜条件を選ぶことができる。また、すでに図7に示したように、ZnO膜の成膜序盤の結晶性を改善できれば、移動度を上げられる可能性もある。

将来の更なる高性能化の手法としてはトップゲート型も見据えつつ、ZnO-LCDプロセス開発はボトムゲート型でリトライすることとした。

(平成 19 年度)

・ZnO-LCD 技術確立

最終年度の成果として、ZnO-LCD の高品位表示実証を目標とした。

ボトムゲート型 ZnO-LCD に採用した TFT 構造を示す (図 12)。

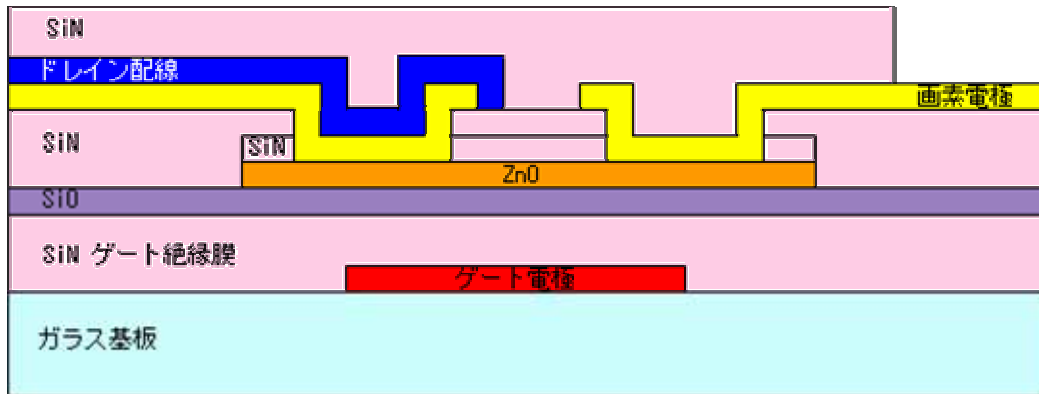


図 12 . ボトムゲート型 ZnO-LCD に採用した TFT 構造

本質的には 15 年度のボトムゲート型の構造・プロセスを踏襲したものである。

ゲート絶縁膜が SiO/SiN の積層になっていることが特徴であるが、これは、従来通り SiN 膜上に ZnO 膜を成膜するより、SiO 膜上に成膜した方が ZnO 膜の結晶性が向上するという実験結果を受けたものである (詳細については 1-1 コア研究室の報告を参照されたい)。LCD としてのスペックも 17 年度と同一である (図 8)。

作製したボトムゲート型 6 万画素カラー ZnO-LCD は、17 年度のそれに対し大幅な表示品位の改善に成功し、製品並みの表示ができることを実証した。この結果は平成 19 年 10 月 25 日開催の最終年度研究成果報告会にて展示発表を行なっている (図 13)。



図 13 . ボトムゲート型 ZnO-LCD 表示

本事業では、一貫してディスプレイという形での成果発表に拘って技術開発を進めてきた。成果物である ZnO-LCD は、最終年度には製品並みの完成度を示すに到り、本事業が単なる学術研究レ

ベルに止まらない成果を上げたことをアピールできた。共同研究という事業形態における“産”の果たすべき役割という意味で、当社が貢献できた部分であると考えている。

#### 今後の展開

ディスプレイメーカーとしての視点では、液晶のアクティブ駆動用素子としての適合性確認において、一定の成果は得られたと捉えている。しかし、ZnO-LCD の開発を通じ、液晶表示との組み合わせにおいては、低温成膜や透明 TFT といった ZnO-TFT の特徴を発揮させにくいことに気づかされたのも事実である。

「どんな表示方式と ZnO-TFT を組み合わせたら魅力あるディスプレイができるか？」

ここではその方式を明らかにすることはできないが、液晶にこだわらず、ZnO-TFT の使いどころを探索していく必要がある。

デバイスメーカーとしての視点では、10,000 個/cm<sup>2</sup> 程度の集積度の TFT アレイを作製可能な技術基盤ができたと捉えている。TFT アレイ基板そのものを、機能性基板という位置付けで売り物にするビジネスも考えられる。

更に、設備投資額抑制の前提条件であった a-Si プロセスとの整合性についても知見を得ることができた。しかし、製品への用途提案なくしてコストメリットだけでは、プロセスは容易には置き換わらない。

「当社ならではの ZnO-TFT 製品を生み出したい！」

「そのためにはどんな機能を盛り込めればいいのか？」

その意味では、現状では液晶のスイッチング機能を確認できたにすぎない。要求特性を見極め、技術開発の方向性を探る必要がある。