

# 目次

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 序論 .....	1
1.2 ディスプレイ駆動素子: 薄膜トランジスタ(TFT).....	2
1.2.1 ディスプレイ駆動方式と次世代ディスプレイ.....	2
1.2.2 トランジスタ.....	2
1.3 非晶質酸化物半導体.....	5
1.3.1 非晶質半導体.....	5
1.3.2 透明非晶質酸化物半導体 $In_2O_3-Ga_2O_3-ZnO$ .....	5
1.4 TFT の捕獲準位.....	6
1.4.1 帯電型とエネルギー分布.....	7
1.4.2 空間分布.....	8
1.5 背景と目的.....	9
1.6 概要 .....	10
参考文献 .....	11
<b>第 2 章 定電圧ストレスに対する a-IGZO TFT の不安定性</b> .....	<b>13</b>
2.1 諸言 .....	13
2.2 TFT 特性評価方法 .....	14
2.2.1 電界効果移動度( $\mu_{FE}$ ).....	14
2.2.2 閾値電圧 ( $V_{th}$ ).....	15
2.2.3 サブスレッショルド・スイング ( $S$ 値: Sub-threshold Swing).....	16
2.3 電圧ストレスに対する不安定性解析手法.....	17
2.3.1 信頼性解析に用いた a-IGZO TFT 作製プロセス.....	17
2.3.2 発熱解析.....	17
2.3.3 デバイスシミュレーションソフトウェアを用いた欠陥解析.....	18
2.4 定電圧 $V_{gs}$ ストレスによる a-IGZO TFT の不安定性 .....	20
2.4.1 TFT 初期特性.....	20
2.4.2 $V_{gs}$ ストレスによる劣化と拡張指数関数を用いた推算.....	20
2.4.3 $V_{gs}$ ストレスによる劣化の回復と拡張指数関数を用いた推算.....	25
2.4.4 $V_{th}$ シフト量のチャネルサイズ依存性 .....	27
2.5 定電圧 $V_{ds}$ ストレスによる a-IGZO TFT の不安定性.....	31
2.5.1 $V_{ds}$ ストレスによる劣化と回復.....	31

2.5.2 $V_{ds}$ 電圧印加時の発熱解析.....	33
2.6 デバイスシミュレーションによる DOS モデルの推定.....	35
2.6.1 バンド構造の変化による DOS モデルの推定.....	35
2.6.2 シミュレーションによる $V_{th}$ シフトと $S$ 値増加起源の解明.....	37
2.7 結言 .....	41
参考文献 .....	42
<b>第 3 章 交流電圧ストレスを用いた a-IGZO TFT の不安定性解析 .....</b>	<b>44</b>
3.1 諸言 .....	44
3.2 交流電圧ストレスに対する不安定性解析.....	45
3.2.1 交流電圧ストレス印加時の劣化現象.....	45
3.2.2 デバイスシミュレーションによる欠陥密度の推定.....	51
3.3 AC ストレス電圧の切り替わり時間変化による解析 .....	56
3.3.1 a-IGZO TFT の切り替わり時間依存性.....	56
3.3.2 デバイスシミュレーションを用いた過渡解析.....	58
3.4 AC ストレス印加時の劣化モデルの提案.....	64
3.5 結言 .....	65
参考文献 .....	67
<b>第 4 章 高圧水蒸気熱処理による特性改善.....</b>	<b>68</b>
4.1 諸言 .....	68
4.2 高圧水蒸気熱処理.....	69
4.2.1 デバイス構造.....	69
4.2.2 高圧水蒸気熱処理装置.....	69
4.3 TFT 電気特性の改善 .....	73
4.3.1 伝達特性における $\mu_{FE}$ と $S$ 値の改善.....	73
4.3.2 デバイス信頼性に与える影響.....	73
4.4 化学結合状態の変化 .....	75
4.5 膜中酸素および水素の元素分布分析 .....	77
4.5.1 膜中主元素の分析方法.....	77
4.5.2 a-IGZO 中の酸素および水素の元素分布分析 .....	78
4.5.3 拡散係数の推算.....	78
4.6 透明 TFT に対する HPV 効果.....	81
4.7 初期特性の向上と信頼性に対する考察 .....	84
4.8 結言 .....	85

参考文献	87
<b>第 5 章 酸化物半導体の微結晶化による特性改善</b>	<b>89</b>
5.1 諸言	89
5.2 エキシマレーザーシステム	90
5.3 薄膜基礎特性評価	91
5.3.1 IZO 薄膜の電気特性	92
5.3.2 IZO 薄膜の吸収係数の変化	94
5.3.3 IZO 薄膜の結晶化と欠陥量変化	97
5.3.4 熱拡散解析	100
5.4 IZO TFT の伝達特性改善	104
5.4.1 IZO TFT 伝達特性	104
5.4.2 X 線反射率法による膜構造解析	107
5.5 IZO TFT における ELA 効果に関する考察	108
5.6 結言	110
参考文献	111
<b>第 6 章 総括と展望</b>	<b>112</b>
6.1 本研究の総括	112
6.2 今後の展望	113
<b>研究業績</b>	<b>116</b>
<b>謝辞</b>	<b>120</b>

# 第1章 序論

## 1.1 序論

我々は古くから生活を豊かにするため多くの道具を作製してきた。道具の開発は目覚ましい発展を遂げ、現在はその恩恵を受けずに生活することが難しい環境である。これら道具の機能に重要な役割を担う部品を“素子”と呼び、これらの素子に応用が可能である役に立つ物質が“材料”である。何気なくある物質を材料として見出し素子として活用するまでには、我々人間の知恵と工夫が必要である。特に近年、環境問題やコスト削減の観点から、ありふれた元素をいかに高性能な材料として活用するかが求められる。

一方で、我々の生活に重要な役割を果たしている道具の一つに情報・映像配信端末であるディスプレイが挙げられる。我々は情報化社会といわれる環境の中で多くの情報を授受しながら生活している。今後もより多くの情報、臨場感のある映像を伝えるための道具として、ディスプレイが用いられるであろう。さらには、いつでも・どこでも・誰でもこれらの恩恵を受けることができるユビキタスネットワーク社会の実現が迫っており、ディスプレイの果たす役割はさらに重要なものになる。安全かつ環境負荷の少ない社会を実現するためには、ディスプレイも形を変え、次世代へ発展していくと考えられる。この一つとして、透明で湾曲することができるフレキシブルなディスプレイやコンピュータの開発が進められている。これが実現されればユビキタスネットワーク社会に大きく貢献するであろう。近未来予想図として映像作品に用いられてきた未だ実現されていない次世代素子は、これまで映画の中だけの世界であったものを現実のものとし、人々の生活を豊かにするであろうことは想像に難くない。このようなディスプレイを構成する重要な素子に薄膜トランジスタ(TFT : Thin Film Transistor)がある。これは我々の日々の生活を支えるディスプレイに広く使用されている素子であり、次世代ディスプレイにとっても無くてはならない素子である。TFT の機能は画素の表示・非表示を切り替えるスイッチングを行うことであり、その性能を大きく左右するものは TFT に用いられている半導体の薄膜である。TFT を透明でフレキシブルにするためには、半導体薄膜も既存の性能を維持しながら同様の条件を満たさなければならない。金属酸化物の半導体特性に注目が集まったのは、このような背景による。酸化物半導体は 3 eV 以上のバンドギャップを持ち、可視光に対して透明な材料である。また、それ自体は室温で成膜することが可能

で、応用に十分なデバイス特性を備え、次世代ディスプレイの構成材料として最も適していると位置づけられる。本研究では、金属酸化物の機能性応用とその実用化を目的としている。

## 1.2 ディスプレイ駆動素子：薄膜トランジスタ(TFT)

### 1.2.1 ディスプレイ駆動方式と次世代ディスプレイ

ディスプレイの駆動方式には、パッシブマトリクス(PM:Passive Matrix)型駆動方式と、アクティブマトリクス(AM:Active Matrix)型駆動方式<sup>1</sup>とがある。PM型駆動方式はTFTがなく、走査配線と信号配線とで画素を駆動する。しかし、この方式では隣の画素にかかる電圧の影響を受けるため、画素の完全な遮断ができないことや、前画像の残像があるなどの問題がある。そこで、各画素にスイッチングトランジスタを入れて隣接する画素信号の影響を受けないようにしたAM型駆動方式が、大画面化するディスプレイに用いられるようになった。<sup>2</sup> ディスプレイの薄型化・モバイル化などに伴い、トランジスタにも薄型化・微細化が要求され、TFTが使用されるようになった。今後も新しいディスプレイの駆動にはその性能に対応したTFTが必要になると考えられる。次世代ディスプレイとしてはオフィスや電車の窓がすべてディスプレイとして使用できる透明ディスプレイ、<sup>3,4</sup> 巻き取ってコンパクトに持ち歩くことができるフレキシブルディスプレイ、<sup>5,6</sup> 衣服やメガネ、時計などにディスプレイ表示を行うウェアラブルディスプレイなどが提案されている。この次世代ディスプレイのイメージ図とTFTの構造を図1-1に示した。このようなユビキタス社会に適応した次世代ディスプレイ用TFTを開発するにあたり、その構成材料には「透明」であることと「フレキシブル化可能」という大きな二つの条件が求められる。

### 1.2.2 トランジスタ<sup>2</sup>

トランジスタは、バイポーラトランジスタと電界効果トランジスタ(FET: Field Effect Transistor)に分類される。電界効果トランジスタの歴史は、1930年ドイツのLeipzig大学のJulius Edgar Lilienfeldが、固体電子装置の特許をカナダに提出したことから始まる。<sup>7</sup> その後、1947年、点接触型トランジスタがアメリカBell研究所のJohn Bardeen, Walter Houser Brattainによって発明された。翌年には同研究所のWilliam Bradford Shockley Jr.によりバイポーラトランジスタの理論が証明された。その後もBell研究所ではトランジスタの研究が盛

んに行われ、1960年にシリコンの金属/酸化物/半導体(MOS: Metal/Oxide/Semiconductor)トランジスタが発明された。

TFTは金属/絶縁膜/半導体(MIS: Metal/Insulator/Semiconductor) FETに分類されるが、世界で初めてのTFTは1962年に硫化カドミウム(CdS)を用いて試作された。<sup>8</sup>その後、1973年にTFTをアドレス素子として用いたAM型の無機ELディスプレイの試作が報告されている。<sup>9</sup>このように、TFTの研究はII-VI族化合物カルコゲナイド半導体から始まった。当時光導電デバイスとして盛んに研究されていたこれらの材料は、真空蒸着を用いた薄膜が容易に形成でき、 $5\sim 50\text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高いホール移動度を持つ。しかし膜質制御、界面欠陥制御、n型が作製できない、毒性材料であるなど様々な課題を抱えていた。1975年にイギリスDundee大学のSpearらが価電子制御可能な水素化非晶質シリコン(a-Si:H)薄膜を形成、<sup>10,11</sup>1979年にはこれを用いたTFTを報告した。<sup>12</sup>この発明は大変重要であり、現在のディスプレイ駆動TFTの主流はSi系材料である。Siを用いたTFTには、a-Si:H,<sup>13,14</sup>微結晶Si( $\mu\text{c-Si}$ ),<sup>15</sup>低温ポリシリコン(LTPS: Low temperature poly silicon),<sup>16,17</sup>高温ポリシリコン(HTPS: High temperature polu silicon),<sup>18</sup>単結晶Siがある。<sup>19</sup>次世代ディスプレイに対応するTFTの試作にあたって、これらのa-Si:HやLTPSを用いて開発が進められてきた。<sup>20</sup>LTPS-TFTはa-Si:H TFTより二桁高い $100\text{ cm}^2/\text{Vs}$ という高い電界効果移動度を持つ高性能なTFTである。<sup>21</sup>しかし、チャンネルに結晶粒界を含むことでTFT特性のばらつきが生じるなどの課題を抱えている。a-Si:Hを用いた場合には、TFT特性の不均一性を抑えることが可能であるが、a-Si:H TFTの移動度はLTPS-TFTの1/100程度であり、次世代の高精彩ディスプレイ駆動に十分な特性ではない。従って、プラスチック基板などのフレキシブル基板上に、低価格で大面積に形成できる十分な性能を持った素子の開発が望まれている。このような背景から、フレキシブルエレクトロニクス分野では有機TFTが有望であるとされている。また、室温で形成された酸化物半導体を用いたTFTも登場し、<sup>22,23,24</sup>世界初のTFTに用いられた化合物半導体が再び注目されている。これらのTFTチャンネル材料による特徴の違いをSi系TFTと比較して表1-1にまとめた。a-Si:Hは材料の特性としてはa-IGZOと似通っているが、すでに述べたように移動度が低いため数 $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の移動度が必要なOLEDs(Organic light emitting diodes)ディスプレイなど次世代ディスプレイへの対応は困難である。LTPS-TFTの高い移動度は魅力的であるが、TFT特性の均一性やコスト(高温プロセス)の面で課題がある。a-IGZOは低コスト(低温プロセス)、透明、 $\sim 10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の移動度という点で次世代ディスプレイの要求項目を満たす材料である。



図 1-1 透明, フレキシブル, システムオンパネルと薄膜トランジスタの模式図およびそのアプリケーションモデル

表 1-1 TFT チャンネル材料による特徴比較

	a-Si TFT	$\mu$ -Si TFT	LTPS TFT	HTPS TFT	Organic TFT	Oxide TFT
TFT Uniformity	good	good	poor	poor	good	good
Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	< 1	~1	10~600	10~150	~1	~20
Type	n	n, p	n, p	n, p	n, p	n
Temp (°C)	350	~300	600	800~1000	~100	~300
Cost	low	middle	high	high	low	low
<b>安定性</b>	poor	good	good	good	poor	???

## 1.3 非晶質酸化物半導体

### 1.3.1 非晶質半導体<sup>25,26</sup>

非晶質半導体は、1954年、当時世界的なガラス研究拠点であったSheffield大学のグループから発表された $V_2O_5$ を多量に含有する系から始まる。それまで絶縁体であったガラスが半導体として注目を浴びるブレイクスルーとなる発表である。伝導機構は原子価が異なる遷移金属イオン間のホッピングによるものである。その後、非晶質カルコゲナイド半導体の研究がデバイス応用に繋がり、現在のDVD記録層として産業に発展した。また、1975年にはすでに述べたようにa-Si:Hが発見され、アクティブ駆動液晶ディスプレイに代表される非晶質半導体の応用が開けた。次なる発展としては、軽くて落としても壊れない大型ディスプレイをターゲットとしたフレキシブルエレクトロニクスである。フレキシブルエレクトロニクス分野では有機半導体が広く研究されているが、耐久性の点で改善が必要である。また、非晶質材料は、格子の乱れが大きいため価電子帯下端(CBM: Conduction band minimum)と伝導帯上端(VBM: Valence band maximum)間で光吸収が垂直に立ち上がることはなく、指数関数的に裾を引いた形になり、これをアーバックテールと呼ぶ。<sup>27,28</sup> このテール密度は温度に依存して増加するが、非晶質では低温でも見られる。また、長距離の周期構造が失われ周期ポテンシャルに乱れがあるため、CBM および VBM が乱れた形状になる。この乱れがある大きさを超えるとその構造の不規則性に起因する準位<sup>29</sup>に電子が捉えられホッピング伝導を生じるため、結晶性材料と比較すると移動度が低く、性能面でも課題が残る。

### 1.3.2 透明非晶質酸化物半導体 $In_2O_3-Ga_2O_3-ZnO$

フレキシブルエレクトロニクスの台頭にあたって注目を集めた材料が、東京工業大学の研究グループが2003年にScience誌に発表した非晶質 $In_2O_3-Ga_2O_3-ZnO$ (a-IGZO)である。<sup>30</sup>  $In_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ といった酸化金属をZnOに添加したa-IGZO薄膜は、表1-1に示すようにSi系材料と比較して広範囲で均一な高い移動度を持つ半導体特性を得ることができる。ZnO薄膜が通常多結晶状態を安定に保つことに対し、a-IGZO薄膜は500°C以下の熱処理では、非晶質状態を安定に保つ。<sup>25</sup> 非晶質の結晶に対する優位性は、低温で均一な電気特性をもつ薄膜を大面積で実現することが可能となる点である。

またこの材料はSi系材料と比較すると非晶質半導体としては高い電界効果移動度( $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を示した。<sup>30</sup> 典型的な共有結合性半導体であるSiのバンドギャップは、Si



の  $sp^3$  混成軌道の結合および反結合軌道のエネルギー分布によって形成され、指向性の強い  $sp^3$  結合が伝導キャリアの伝導路を形成する。従って、非晶質構造では高密度の深い局在状態を形成してしまい、移動度が劣化する。酸化物は高いイオン性の結合によって構成されており、CBMは金属イオンの  $s$  軌道で形成され、VBMは酸素(陰イオン)の  $2p$  軌道で形成されている。電子の伝導路は空間的に広がった球対称である金属の  $s$  軌道から形成されるため、結晶構造の変化によってキャリア輸送に大きな影響を与えない。

しかしながら、 $\text{InSnO(ITO)}$ 、 $\text{SnO}_2$  や  $\text{ZnO}$  など、透明導電膜として用いられる酸化物薄膜が多種あるように、酸化物では酸素欠陥に起因した高密度のキャリアが容易に生成されてしまう。このような材料系では TFT を作製した場合に電圧無印加時で電流が流れるノーマリオン特性を示すことが多い。<sup>31,32,33,34,35</sup> これらの材料ではカウンタードーピングなどによりキャリアを相殺させない限り、酸素欠陥に起因する残留キャリア濃度が  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  以上となるためである。従って  $\text{In}^{3+}$  や  $\text{Zn}^{2+}$  による空間的に大きく広がった  $s$  軌道から伝導路を形成することで高い移動度が実現できるが、高密度の酸素欠陥による高密度のキャリアの抑制が必要である。そこで、酸素欠陥を抑制する目的で酸素と強い結合性を持つ  $\text{Ga}^{3+}$  が導入され、 $\text{a-IGZO}$  が開発された。

すでに述べたように非晶質構造においてホッピング伝導による移動度の低下を指摘した。しかし、 $\text{a-IGZO}$  では電気伝導度の対数が温度の  $1/4$  乗に対して一時の相関を持つことが確認されており、Hall 効果測定が電圧異常なしで測定されていることから電子の平均自由行程は十分に長い。<sup>36</sup> 従ってホッピング伝導ではなくパーコレーション伝導が支配的であるとされている。これが、高さ分布を持つポテンシャル障壁が存在するものの、キャリア濃度が増加しフェルミ準位がポテンシャル障壁を超えると伝導キャリアがこの影響を受けず、移動度の極端な低下が見られない理由である。

このような特徴から、酸化亜鉛系材料は比較的ありふれた材料でありながら、透明エレクトロニクスやフレキシブルエレクトロニクスのキーマテリアルとして期待されている。

## 1.4 TFT の捕獲準位<sup>2</sup>

TFT は、その材料の構造に起因して多くの電子・正孔捕獲(トラップ)準位を含んでいる。このトラップ準位は、TFT 特性の支配要因の一つとして検討される。非晶質の半導体においては、膜内や界面に多くの電子や正孔のトラップ準位を含む。多結晶の半導体では、これに粒界における捕獲準位が加わる。また酸化物半導体では、酸素欠陥による捕獲準位形成からキャリアが生じる。本研究においてこれらの捕獲準位は大きなキーワードであり、こ

れを中心に解析と検討を進めている. ここでは, TFT における捕獲準位の定義について述べる.

### 1.4.1 帯電型とエネルギー分布

捕獲準位は, 帯電型としてはアクセプタ型捕獲準位 (acceptor-like trap state) とドナー型捕獲準位 (donor-like trap state) がある. アクセプタ型捕獲準位は, フェルミ準位 ( $E_F$ ) より下では負帯電し, 上では中性になるものとして定義できる. ドナー型捕獲準位は,  $E_F$  より上では正帯電し, 下では中性になるものとして定義できる. これらの模式図を図 1-2 に示した. 電気特性に大きな影響を与えるのは, バンドギャップ中の捕獲準位である. CBM や VBM から離れたミッドギャップ近くの捕獲準位を深い準位 (deep state) といい, それぞれの近くに分布した捕獲準位を浅い準位 (shallow state) という. また, あるエネルギーにピークを持ち, ガウス型に分布した準位をガウス型準位 (Gaussian state) といい, CBM や VBM から指数関数的に減少していく捕獲準位を裾状準位 (tail state) という. さらにギャップ内で均一なフラット分布が生じる場合もある.

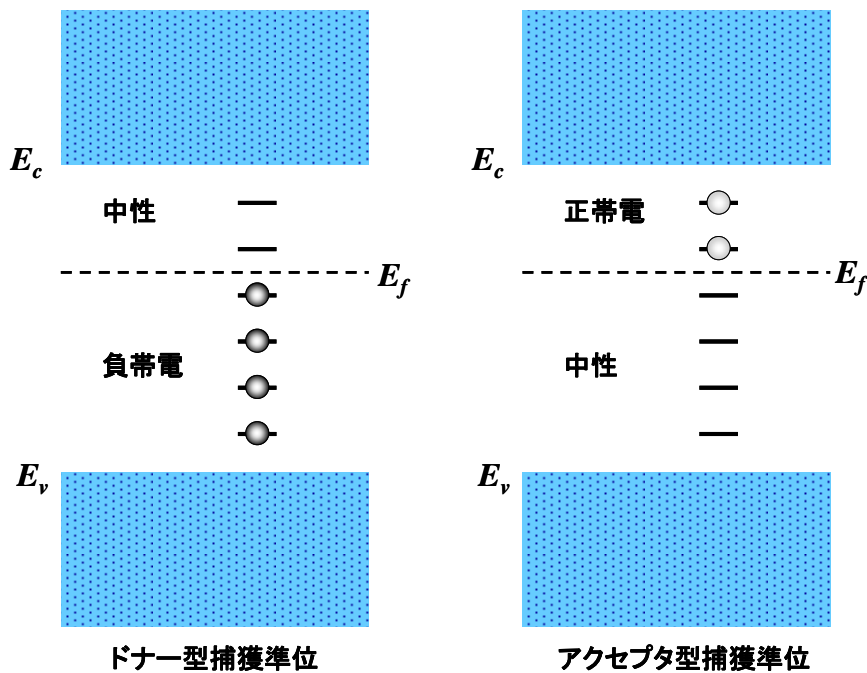


図 1-2 捕獲準位の帯電型

## 1.4.2 空間分布

捕獲準位は、空間分布としては膜内捕獲準位 (bulk trap state, in-grain trap state) と界面捕獲準位 (interface trap state) と粒界捕獲準位 (grain-boundary trap state) とがある。本研究で主に取り上げる a-IGZO TFT は非晶質材料を用いている素子であるため、粒界捕獲準位については検討する必要がない。しかし微結晶粒を持つ酸化物半導体について触れており、比較のために粒界の影響についても述べる。

図 1-3 は、ここで説明する捕獲準位の形成場所を示している。膜内捕獲準位は半導体膜中に存在する捕獲準位であり、半導体のキャリア密度およびキャリア輸送に影響を与える。これが存在する場合、キャリア密度を増加させることが困難である。また、膜内捕獲準位が帯電すると、周囲にデバイ長程度のポテンシャルの山を作り、キャリア輸送が妨げられる。図 1-3 中では多結晶の粒子内に存在する準位として表しているが、非晶質では図 1-4 に示すように粒界が存在しないため膜中全体に広く分布する。界面捕獲準位は半導体と絶縁膜との界面に存在する捕獲準位であり、多結晶(図 1-3)、非晶質(図 1-4)共に同様である。これも半導体のキャリア密度に影響を与える。界面捕獲準位も帯電するとポテンシャルの山を作るが、界面付近の一部のキャリアに影響を与えるのみであり、また量子効果により最界面にはキャリアが少ないため、半導体のキャリア輸送には大きく影響しない。粒界捕獲準位とは、図 1-3 に示す多結晶半導体の結晶粒界に存在する捕獲準位である。結晶粒径が TFT のチャンネルサイズと比較して十分に小さく、隣接する結晶粒界でのポテンシャル障壁が区別できないような場合には膜内捕獲準位として扱うことができる。粒界捕獲準位は結晶粒界付近のキャリア密度や半導体のキャリア輸送に影響を与える。粒界捕獲準位が帯電すると、結晶粒界にポテンシャル障壁が形成され、これによりキャリア輸送が妨げられる。

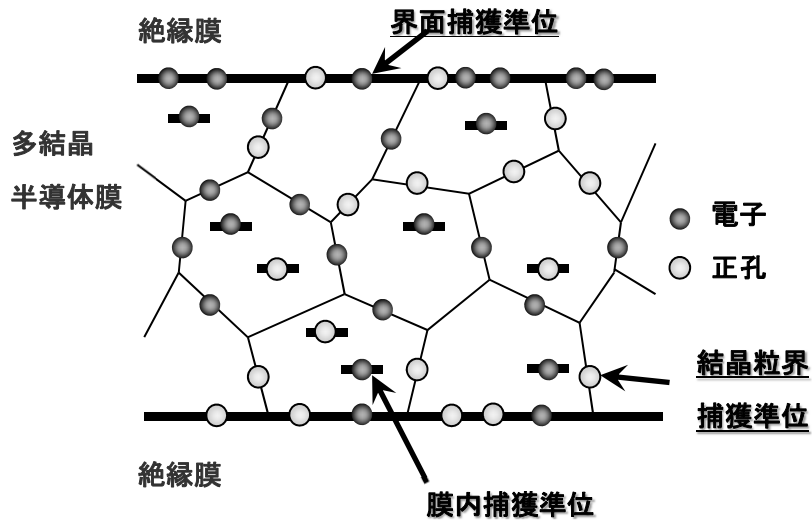


図 1-3 多結晶薄膜の捕獲準位空間分布

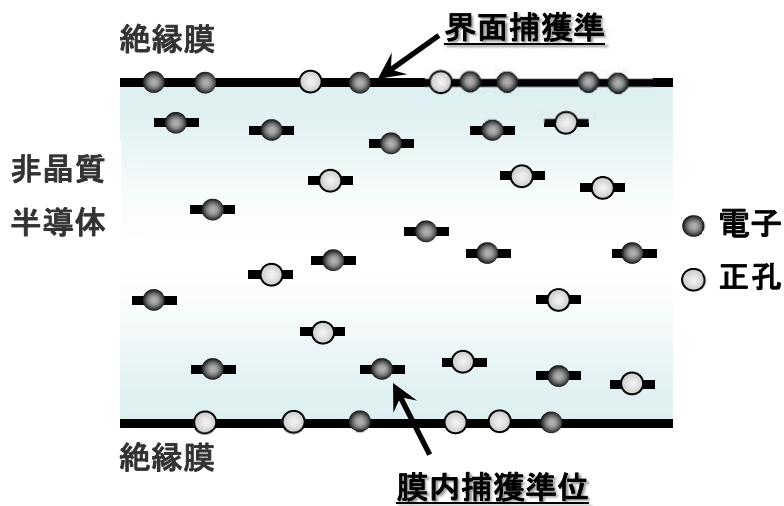


図 1-4 非晶質薄膜の捕獲準位空間分布

## 1.5 背景と目的

本研究では、透明・フレキシブルという機能を持った次世代ディスプレイの実現を目指して、駆動回路に用いられる TFT の開発を進めた。このうち、チャンネル材料には a-IGZO が有望であることを述べたが、電氣的、環境的ストレスに対する不安定性が指摘されている。これには、a-IGZO 薄膜が多く捕獲準位を形成すること、酸化物であるために酸

化・還元反応が生じてしまい環境雰囲気により欠陥密度が変化しやすいこと、電氣的ストレスにより薄膜の電氣特性(欠陥密度)が変化してしまうことなどが挙げらる。これらの不安定性を解決することはデバイスの実用化にあたり非常に重要な課題である。このような背景から、以下の二つを大きな研究課題として取り上げる。

- 1) a-IGZO TFT デバイス特性の不安定性解析
- 2) a-IGZO TFT デバイス特性の安定化手法開発

デバイス特性の不安定性を解析することで、その原因を究明し、安定化手法を提案できると考えた。

## 1.6 概要

本研究では、酸化物半導体を用いた TFT の実用化を目的として、その劣化機構の解明と安定化を目指した。劣化現象としては TFT の電極に電圧ストレスを印加した場合について検討を行った。

2 章では、TFT に対する電氣的なストレスとして定電圧を電極に印加し、その時に生じる劣化現象を調査した。この結果から、これまで Si 系 TFT で劣化量に対して検討されてきた劣化モデルを取り入れ、シミュレーションを用いた劣化機構の解析を行った。

3 章では、定電圧に加えて交流電圧(AC)を用いたダイナミックストレスを加え、劣化現象の調査・解析を行った。また、AC 電圧のパルス形状変化から、劣化現象のモデル化と劣化原因の特定を試みた。

4 章では、劣化モデルから明らかになった欠陥準位の減少を目的として高圧水蒸気熱処理を取り入れ、その効果を検討した。また、高圧水蒸気処理時の酸素と水素の役割について、種々の分析手法を用いて解析を行った。

5 章では、非晶質に起因した裾準位減少を目的として、酸化物半導体の微結晶化による TFT 特性の向上を目指した。エキシマレーザーを用いたアニール方法により、フレキシブルエレクトロニクス分野において有効な低温プロセスによる高性能酸化物半導体 TFT の開発手法を検討した。

## 参考文献

---

- <sup>1</sup> B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester, and J. Tults, *Proc. IEEE*, **59**, 1566 (1971).
- <sup>2</sup> 薄膜材料デバイス研究会編: *薄膜トランジスタ*, 第2章, コロナ社, (2008).
- <sup>3</sup> H. -H. Hsieh, T. -T. Tsai, C. -M. Hu, C. -L. Chou, S. -F. Hsu, Y. -C. Wu, C. -S. Chuang, L. -H. Chang, and Y. Lin, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 714 (2011).
- <sup>4</sup> S. -H. K. Park, S. Yang, H. Oh, C. -S. Hwang, M. Ryu, J. Pi, I. Y. Eom, O. S. Kwon, and E. Park, *IDW Dig. Tech. Pap.*, p 1665 (2011).
- <sup>5</sup> S. Nakano, N. Saito, K. Miura, T. Sakano, T. Ueda, K. Sugi, H. Yamaguchi, I. Amemiya, M. Hiramatsu, A. Ishida, K. Kanomaru, and M. Sawada, *IDW Dig. Tech. Pap.*, p 1271 (2011).
- <sup>6</sup> J. Chen, J. -W. Shiu, W. -W. Chiu, C. -C. Tsai, and C. -Y. Huang, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 107 (2011).
- <sup>7</sup> J. E. Lilienfeld, *US Patent.*, 1745175 (1930).
- <sup>8</sup> P. K. Weimer, *Proc. IRE.*, **50**, p 1462 (1962).
- <sup>9</sup> T. P. Brody, J. A. Asaras, and G. D. Dixon, *IEEE Trans. on Elec. Dev.*, **ED-20**, 995 (1973).
- <sup>10</sup> W. E. Spear and P. G. Le Comber, *Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975).
- <sup>11</sup> W. E. Spear and P. G. Le Comber, *Philosophical Magazine*, **33**, 935 (1976).
- <sup>12</sup> P. G. Le Comber, W. E. Spear, and A. Ghaith, *Electron. Lett.*, **15**, 179 (1979).
- <sup>13</sup> K. Takechi, N. Hirano, H. Hayama, and S. Kaneko, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3993 (1998).
- <sup>14</sup> C. -C. Chian, J. -Y. Nahm, T. Li, J. Kanickia, and Y. Ukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 530 (2001).
- <sup>15</sup> E. Takahashi, Y. Nishigami, A. Tomyo, M. Fujiwara, H. Kaki, K. Kubota, T. Hayashi, K. Ogata, A. Ebe, and Y. Setsuhara, *Jpn. J. Appl. Pjys.*, **46**, 1280 (2007).
- <sup>16</sup> Y. Mishima, M. Takei, N. Matsumoto, T. Uematsu, U. Wakino, T. Kakehi, and M. Okabe, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 31 (1995).
- <sup>17</sup> M. Cao, T. Zhao, K. C. Saraswat, and J. D. Plummer, *IEEE Trans. on Elec. Dev.*, **42**, 1134 (1995).
- <sup>18</sup> T. Ohshima, T. Noguchi, and H. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L291 (1986).
- <sup>19</sup> N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, H. C. Tuan, M. D. Moyer, and L. E. Fennell, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **EDL-3**, 12 (1982).
- <sup>20</sup> 鵜飼育弘, *a-Si:H TFT-LCD の最新技術*, EDリサーチ社, (2006).
- <sup>21</sup> 鵜飼育弘, *低温ポリSi TFT-LCD 技術*, EDリサーチ社, (2005).

- 
- <sup>22</sup> R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 733 (2003).
- <sup>23</sup> P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, Jr, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117 (2003).
- <sup>24</sup> E. M. C. Fortunato et al., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2541 (2004).
- <sup>25</sup> 細野秀雄, 平野正浩, *透明酸化物機能材料とその応用*, シーエムシー出版 (2006).
- <sup>26</sup> A. Facchetti and T. J. Marks ed., *Transparent Electronics From Synthesis of Applications*, Chapter 2, Wiley (2010).
- <sup>27</sup> T. H. Keil, *Phys. Rev.*, **144**, 2 (1966).
- <sup>28</sup> Y. Pan, F. Inam, M. Zhang, and D. A. Drabold, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 206403 (2008).
- <sup>29</sup> P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **109**, 1492 (1958).
- <sup>30</sup> K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Science*, **300**, 1269 (2003).
- <sup>31</sup> M. W. J. Prins, K. -O. Grosse-Holz, G. Muller, J. F. M. Cillessen, J. B. Giesbers, R. P. Weening and R. M. Wolf, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3650 (1996).
- <sup>32</sup> J. B. Giesbers, M. W. J. Prins, and J. F. M. Cillessen *Microelectro. Engin.*, **35**, 71 (1997).
- <sup>33</sup> R. L. Hoffman, B. J. Norris and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 733 (2003).
- <sup>34</sup> B. J. Norris, J. Anderson, J. F. Wager, and D. A. Keszler *J. Phys. D*, **36**, L105 (2003).
- <sup>35</sup> P. F. Carcia, R. S. Mclean, M. H. Reilly, and G. Nunes. Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117 (2003).
- <sup>36</sup> A. Takagi, K. Nomura, H.Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. irano, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **486**, 38 (2005).

## 第2章 定電圧ストレスに対する a-IGZO TFT の不安定性

### 2.1 諸言

非晶質酸化物半導体は, OLEDs や高精彩ディスプレイに代表される, 次世代ディスプレイの駆動回路に用いるスイッチング素子用材料として近年注目を集めている.<sup>1,2,3,4</sup> 特に ZnO に  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を添加した a-IGZO は, 良好な特性を示すことが報告されている<sup>1,2</sup>. その特徴は, 従来用いられている a-Si:H TFT と比較して, 高い電界効果移動度を示す点が挙げられる. さらに, LTPS TFT と比較すると, 非晶質材料の特質である広い面積で安定な電気特性を得ることができるという利点がある. また, ワイドギャップ材料であるため透明であり, 低温成膜が可能であることから, 透明・フレキシブルディスプレイへの応用も期待される. 従って, 「透明エレクトロニクス」「フレキシブルエレクトロニクス」の分野において重要な材料である.<sup>1,2</sup>

しかし, この材料を用いた TFT において電圧ストレスで特性が変化する劣化現象を示すことが報告されている.<sup>5,6</sup> 信頼性を確保することはデバイス応用において極めて重要であり, そのメカニズムを解明することが急がれている. これまで a-IGZO TFT の劣化現象を詳細に報告された例はなく, そのメカニズムも不確かな事柄が多かった. そこで, a-IGZO TFT に定電圧を印加した場合の劣化現象を系統的にまとめ, 劣化メカニズム解明と信頼性向上手法の指針を示す一助とする. a-IGZO を使った TFT を実用化するために, a-Si:H 量産ラインと共用できるプロセスを適用することが可能である. これは, a-IGZO が a-Si:H と同様に非晶質材料であり, 同様のプロセスでデバイスを作製できると考えられるからである. しかし, a-IGZO TFT を実用化するにあたり, a-Si:H TFT と同じプロセスで十分な信頼性を確保することができるかは不明であり, 劣化現象を示している例も報告されている.<sup>7</sup> 従って, 従来の a-Si:H TFT へのプロセス適合性も考慮しつつ, a-IGZO TFT の不安定性の原因を明らかにし, 高性能化手法を確立する指針となる解析を行うことを目的とする.



## 2.2 TFT 特性評価方法<sup>8,9</sup>

### 2.2.1 電界効果移動度( $\mu_{FE}$ )

TFT の特性評価には、出力特性と入力特性(伝達特性)を用いる。出力特性とは、ゲート(G)-ソース(S)間電圧( $V_{gs}$ )を一定とし、ドレイン(D)-ソース間電圧( $V_{ds}$ )を 0V から正電圧方向へスイープした場合に流れるドレイン-ソース間電流( $I_{ds}$ )を測定したものである。また伝達特性とは、上記の  $V_{ds}$  と  $V_{gs}$  が入れ替わり、ある一定の  $V_{ds}$  を印加した状態で  $I_{ds}$  を  $V_{gs}$  に対してプロットしたものをいう。デバイスの性能は伝達特性から導かれる移動度で議論されることが多い。この移動度は、デバイス構造や用いた材料、測定条件によって変化する特性を校正した値であると言うことができ、様々な TFT の性能を比較することができる。まず、 $V_{ds} \sim 0 \text{ V} \ll V_{gs}$  における特性を取り上げる。この領域は線形領域と呼ばれ、物理的に妥当な議論ができ、デバイス特性評価としてわかりやすい。また、移動度の電界強度依存性を無視することができ、ホットキャリアや自己発熱による劣化がないため、測定による劣化を無視できる。ここで、 $I_{ds}$  は

$$I_{ds} = \kappa \left\{ (V_{gs} - V_{th}) V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right\} \quad (2-1)$$

$$= \frac{\mu_{lin} W \varepsilon_o \varepsilon_i}{L t_i} \left\{ (V_{gs} - V_{th}) V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right\} \quad (2-2)$$

のように表される。

$\mu_{lin}$  は線形領域における移動度であり、 $V_{th}$  は後に述べる閾値電圧を示す。また、 $\kappa = \mu \left( \frac{W}{L} \right) c_i$  であり、 $W$  はチャネル幅、 $L$  はチャネル長を示し、 $c_i$  はゲート絶縁膜のキャパシタンス、 $t_i$  はゲート絶縁膜厚、 $\varepsilon_o$ 、 $\varepsilon_i$  はそれぞれ真空の誘電率とゲート絶縁膜の比誘電率である。

ここで、 $\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}}$  を計算すると、

$$\mu_{lin} = \frac{L t_i}{W \varepsilon_o \varepsilon_i V_{ds}} \left( \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right) = \frac{g_m}{\frac{W}{L} c_i V_{ds}} \quad (2-3)$$

となる。

このうち、線形グラフの傾き $\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}}$ が最大のところでの値を用いて算出し、TFTの電界効果移動度 $\mu_{FE}$ とする。しかし、この領域ではS/D電極とチャネル層の接触抵抗が高い場合、 $I_{ds}$ が小さくなるため測定が不可能であるという欠点がある。このような場合には $V_{ds}$ に十分高い電圧(i.e.  $V_{ds} = 10$  V)を印加し、測定した結果に飽和領域の式を用いて移動度を算出し、 $\mu_{FE}$ とする。飽和領域の移動度( $\mu_{sat}$ )の算出式は

$$I_{ds} = \frac{\mu_{sat} W c_i}{2L} (V_{gs} - V_{th})^2 \quad (2-4)$$

より、 $\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}}$ を計算し、 $(V_{gs} - V_{th})$ を上式へ代入して変形すると、

$$\mu_{sat} = \frac{L t i}{W \varepsilon_o \varepsilon_i 2 I_{ds}} \left( \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right)^2 = \frac{g_m^2}{2 \frac{W}{L} c_i I_{ds}} \quad (2-5)$$

となる。

このうち、 $\sqrt{I_{ds}}$ の傾き $\frac{\partial \sqrt{I_{ds}}}{\partial V_{gs}}$ が最大のところでの値を用いて算出する。

この時、移動度を算出した $V_{gs}$ の値が $V_{gs} - V_{th} < V_{ds}$ となり、飽和条件になっていることを確認する。ただし、S端からD端までの電界強度が一定でなく、劣化も生じる可能性があるため物理的に複雑である点に注意する必要がある。

## 2.2.2 閾値電圧 ( $V_{th}$ )

閾値電圧とは、TFTの伝達特性において $I_{ds}$ が流れ始める時の $V_{gs}$ を示す指標であり、 $I_{ds}$ がログスケールで急峻に立ち上がる $V_{gs}$ を表す。移動度を求めたところの $V_{gs}$ 、 $V_{ds}$ 、 $I_{ds}$ の値を用いて、それぞれ次の式に当てはめて算出する。

線形領域では、

$$I_{ds} = \kappa \left\{ (V_{gs} - V_{th}) V_{ds} - \frac{1}{2} V_{ds}^2 \right\}, \quad (2-6)$$

$$V_{th} = V_{gs} - \frac{1}{2} V_{ds} - \frac{I_{ds}}{\kappa V_{ds}} \quad (2-7)$$

の式を用いる。

また、飽和領域では

$$I_{ds} = \frac{\mu_{sat} W c_i}{2L} (V_{gs} - V_{th})^2, \quad (2-8)$$

$$V_{th} = V_{gs} - \sqrt{\frac{2I_{ds}}{\kappa}} \quad (2-9)$$

となる. 上記の方法で算出不可能な場合, もしくは  $V_{th}$  のシフト量などを検討する場合は規格化されたドレイン電流  $I_{ds} \frac{L}{W} = 1 \text{ nA}$  における  $V_{gs}$  の値と定義したほうが都合が良い場合がある. 特に TFT の伝達特性の閾値下領域に階段状のハンプが現れた場合には, 上記の式で導いた値では正確な議論ができない. ここで, 規格化する電流値は ON/OFF 比のほぼ中間にあたる桁として求めるが, 基本的にはハンプを避けた点での議論が必要になる. さらに,  $I_{ds}$  の線形グラフの傾きが最大の点で接線を引き, 接線が  $x$  軸に交わった時の  $V_{gs}$  を  $V_{th}$  とする場合もある. また,  $V_{th}$  は  $N_t$  を用いて

$$V_{th} = \frac{q}{c_i} N_t \quad (2-10)$$

と表される. ここで  $N_t$  は半導体薄膜中の捕獲キャリア密度であり, 従って,  $V_{th}$  が半導体薄膜中の捕獲準位密度に影響されて変化することが解る.

### 2.2.3 サブスレッシヨルド・スイング ( $S$ 値: Sub-threshold Swing)

次に,  $S$  値について説明する. この値は伝達特性の閾値下領域において  $I_{ds}$  が 1 桁増加し 10 倍になるときに要する  $V_{gs}$  の電圧差を示す.  $S$  値を算出する式は一般的に

$$S = \ln(10) \frac{\partial V_{gs}}{\partial (\ln(I_{ds}))} \quad (2-11)$$

と表される. ここで, 式(2-11)と

$$I_{ds} = \kappa(V_{gs} - V_{th})V_{ds} \quad (2-12)$$

を用いて変形すると,

$$S = \ln(10) \frac{1 - \left\{ \frac{\phi_{fr}}{V_{gs}} + \left( \frac{c_i}{q} \right)^{-1} \left( D_{fr} \frac{\phi_{fr}}{V_{gs}} + D_{bk} \frac{\phi_{bk}}{V_{gs}} \right) \right\}}{1 - \left\{ \frac{\phi_{fr}}{V_{gs}} + \left( \frac{c_i}{q} \right)^{-1} \left( D_{fr} \frac{\partial \phi_{fr}}{\partial V_{gs}} + D_{bk} \frac{\partial \phi_{bk}}{\partial V_{gs}} \right) \right\}} V_{gs} \quad (2-13)$$

となり,  $D_{fr}$ ,  $D_{bk}$  はそれぞれ表面界面捕獲準位密度, 裏面界面捕獲準位密度であり,  $\phi_{fr}$ ,  $\phi_{bk}$  はそれぞれ表面, 裏面のポテンシャルバリアである. これにより,  $S$  値は界面準位密度に依存して変化することがわかる.

## 2.3 電圧ストレスに対する不安定性解析手法

### 2.3.1 信頼性解析に用いた a-IGZO TFT 作製プロセス

本実験においては、これまで広く用いられてきた a-Si:H TFT の一般的なものと同じ構造を持つ a-IGZO TFT を作製した。この構造を図 2-1 に示す。まず、G 電極となるモリブデン(Mo)を 200 nm、ガラス基板の上に堆積し、ウェットエッチングによるパターニングを行った後、窒化シリコン薄膜( $\text{SiN}_x$ )を 400 nm 堆積した。その後、TFT の活性層となる a-IGZO を 70 nm 堆積し、ウェットエッチングを行いパターニングした後、S/D 電極となる Mo を 100 nm 堆積し、リフトオフプロセスによりパターニングを行った。それぞれ堆積方法は、Mo および a-IGZO 薄膜では高周波(RF: radio frequency)マグネトロンスパッタリング、 $\text{SiN}_x$  薄膜ではプラズマ援用化学気相堆積法(PE CVD: plasma-enhanced chemical vapor deposition)を用いた。このようにして作製した TFT に対して、ポストアニール処理として 350°C 窒素中で 1 時間熱処理を行った。上記のようなプロセスは、a-Si:H TFT の生産ラインに用いられている手法と同様である。<sup>10</sup>ここで用いた TFT のサイズは、幅( $W$ : width)と長さ( $L$ : length)がそれぞれ 90~150  $\mu\text{m}$  および 8~10  $\mu\text{m}$  である。これらの TFT の G 電極および D 電極に対して、半導体パラメータアナライザ(Agilent, 4156C) を用いて定電圧ストレス  $V_{gs}$ ,  $V_{ds}$  を印加し、室温における特性変化を調査した。

### 2.3.2 発熱解析

劣化のメカニズムを解析するために発熱解析装置 (Infra Scope II, Quantum Focus Instruments Inc.) を用いて赤外放射光のイメージングを行い、電圧印加時の TFT からの発熱現象を調査した。<sup>11</sup> この装置の構成を図 2-2 に示した。室温より十分高い温度に加熱したステージ上に置いた TFT に電圧ストレスを印加しながら、同時に試料表面からの赤外放射光を測定し、温度のイメージングを行った。赤外放射光の受光には、256×256ピクセルのインジウムアンチモン(InSb)を用いた電荷結合素子(CCD: charge-coupled device)を使用した。空間分解能は 2.7  $\mu\text{m}$  であり、温度分解能が 0.1 K で測定波長帯は 0.9~5.6  $\mu\text{m}$  である。材料に対する放射率を設定したのち、試料から放射される赤外線放射輝度を用いて、試料の絶対温度を算出する。このシステムを用いて、TFT の発熱解析を行った。

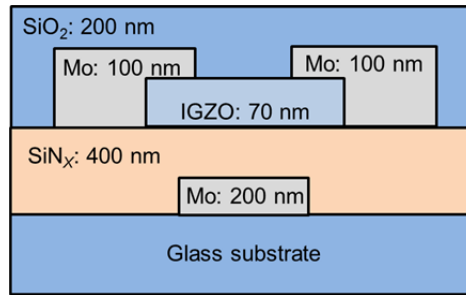


図 2-1 本実験で用いた TFT の構造図

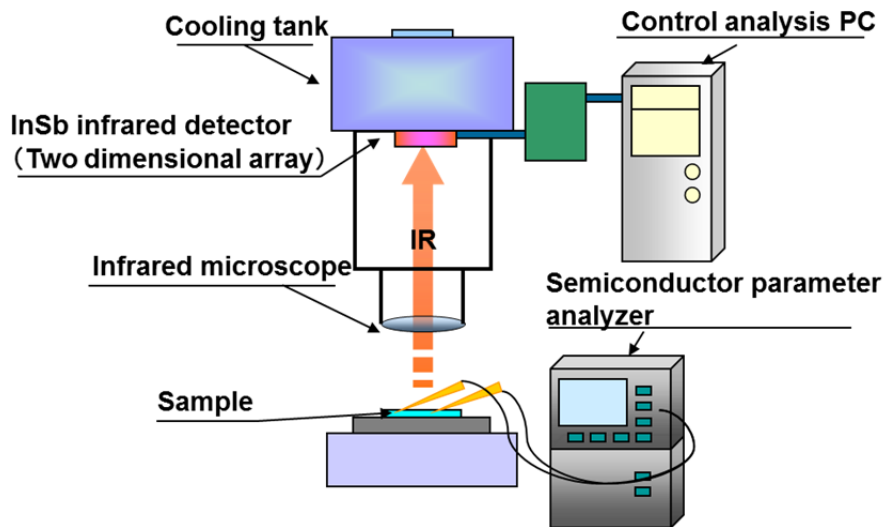


図 2-2 発熱解析装置の概略

### 2.3.3 デバイスシミュレーションソフトウェアを用いた欠陥解析<sup>12</sup>

実験的に測定した TFT の電気特性の変化を、デバイスシミュレーションソフトウェア ATLAS(Silvaco, Inc)を用いて再現することで、特性劣化原因の解析を行った。計算には TFT の断面を描画し、その上に計算点となるメッシュを形成した。メッシュはチャンネル上およびチャンネルとゲート絶縁膜界面に特に細かく設定し、詳細な計算を行った。本実験では、TFT 中に生成される捕獲準位を仮定し、実測値とのフィッティングを行うことで捕獲準位の状態を解析することを目的とする。仮定した捕獲準位は、非晶質に起因したバンドギャップ端にみられる裾状態およびバンドギャップ中にみられるガウス分布を持った準位であり、それぞれドナー型、アクセプタ型捕獲準位を用いた。この捕獲準位密度(DOS: Density of state)の模式図を図 2-3 に示す。ここで、非晶質の構造不規則性に起因する裾状態は、アクセプタ・ドナー型でそれぞれ、

$$g_{TA} = N_{TA} \exp\left(\frac{E - E_C}{E_{TA}}\right), \quad (2-14)$$

$$g_{TD} = N_{TD} \exp\left(\frac{E_V - E}{E_{TD}}\right) \quad (2-15)$$

と表される. このうち,  $E$  は捕獲準位のエネルギー,  $E_C$  と  $E_V$  は伝導帯と価電子帯のエネルギー,  $N_{TA}$  はアクセプタ型捕獲密度,  $N_{TD}$  はドナー型捕獲密度,  $E_{TA}$  および  $E_{TD}$  はそれぞれ裾状態の減衰長を示す. このような裾状態は, 非晶質の不規則な結合角度や結合長の分布によって生成される.

ガウス分布準位は, a-IGZO 薄膜中で深い準位に存在するアクセプタ型の捕獲準位密度および伝導帯付近に存在するドナー型捕獲準位密度として仮定した. 裾状態と浅い準位はいくつか報告があり, 実験的に測定された結果を参考に設定した.<sup>13</sup> これに加えて, 深い準位にアクセプタ型捕獲を用いてシミュレーションを行った. この理由については2.6節にて詳細に述べる. これらガウス分布の捕獲準位密度は,

$$g_{GA} = N_{GA} \exp\left[-\left(\frac{E_{GA} - E}{W_{GA}}\right)^2\right], \quad (2-16)$$

$$g_{GD} = N_{GD} \exp\left[-\left(\frac{E - E_{GD}}{W_{GD}}\right)^2\right]. \quad (2-17)$$

と表現することができる. ここで,  $E_{GA}$  および  $E_{GD}$  はアクセプタ型およびドナー型ガウス分布捕獲準位密度のエネルギー準位,  $N_{GA}$ ,  $N_{GD}$  は捕獲準位密度の最大値,  $W_{GA}$ ,  $W_{GD}$  はガウス分布の半値幅を示す. これらの下付き文字はそれぞれ,  $T$ ,  $G$ ,  $A$ , そして  $D$  が裾状態(Tail), ガウス分布(Gaussian), アクセプタ(Acceptor), ドナー(Donor)を表している.

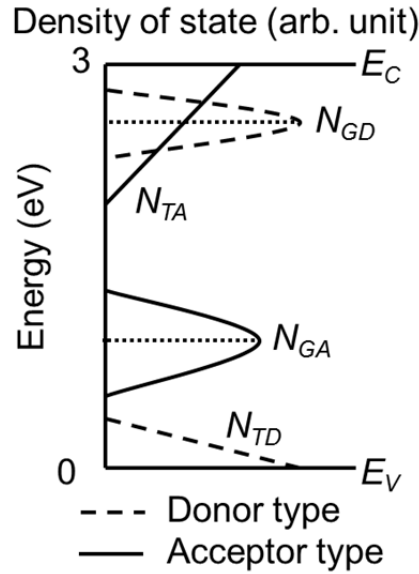


図 2-3 バンドギャップ中の捕獲準位密度分布模式図

## 2.4 定電圧 $V_{gs}$ ストレスによる a-IGZO TFT の不安定性

### 2.4.1 TFT 初期特性

図 2-4 (a), (b)に, a-IGZO TFT の初期特性の測定結果を示す. TFT のチャンネルサイズはそれぞれ  $W/L = 90/8 \mu\text{m}$  である. 図 2-4 (a)は,  $V_{ds} = 0.1 \text{ V}$  と  $V_{ds} = 5 \text{ V}$  における伝達特性, 図 2-4(b)は,  $V_{gs} = 0, 5, 10, 15, 20 \text{ V}$  時の出力特性を示す. 図 2-4 (a)では, 特性はログスケールの  $I_{ds}$  の立ち上がり電圧  $V_{on}$  が  $V_{gs} = 0 \text{ V}$  付近であり, ON/OFF 比が 10 の 8 乗以上という良好な伝達特性が得られている. この時の最大  $\mu_{FE}$  は  $2.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり, 線形グラフの接線から求めた閾値電圧は約  $7.5 \text{ V}$  であった. 図 2-4 (b)では, 出力特性の飽和領域の  $V_{ds}$  において  $I_{ds}$  が増加するキック電流がなく, 良好な出力特性が得られている. また, 特性が  $V_{ds}$  の低い領域で立ち上がっており, これは良好なオーミックコンタクトが得られていることを示す.

### 2.4.2 $V_{gs}$ ストレスによる劣化と拡張指数関数を用いた推算

a-IGZO TFT の特性の劣化を図 2-5 に示す. (a)が伝達特性, (b)が  $\mu_{FE}$  の劣化を表している. ストレス条件は  $V_{gs} = 20 \text{ V}$  であり,  $10^4$  秒間印加した. このうち, それぞれストレス

印加時間が  $0, 10^0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4$  秒後の TFT の特性を測定した. TFT のチャンネルサイズは  $W/L = 90/8 \mu\text{m}$  である. ストレス時間の増加に伴い, TFT の立ち上がり電圧である  $V_{th}$  が  $V_{gs}$  の正電圧方向に平行シフトしていくことが分かる. この時の  $S$  値および  $\mu_{FE}$  のストレス時間に対する変化を図 2-6 に示す.  $S$  値および  $\mu_{FE}$  については, その値に大きな変化はなく劣化していないと言える. また, ON/OFF 比にも大きな変化は見られなかった. TFT の特性が  $S$  値や  $\mu_{FE}$  の変化なしに平行にシフトする劣化現象は, 半導体膜中の深い準位への電子捕獲が原因であると考えられる. この理由については, 2.6 節で詳細に述べる. 本実験で用いた a-IGZO TFT の劣化現象は, ゲートに対する定電圧ストレス下では  $V_{th}$  の平行シフトのみであった.  $\text{SiN}_x$  をゲート絶縁膜に用いた a-Si:H TFT や LTPS TFT では, このような劣化は観測されていない. つまり, a-IGZO 膜中に伝達特性を劣化させる電子捕獲準位が生成されている. 従って, 電子のトラッピング過程がゲート電界の増加に伴って加速され, 捕獲準位が a-IGZO 膜中の深い準位に生成されていると考えた.

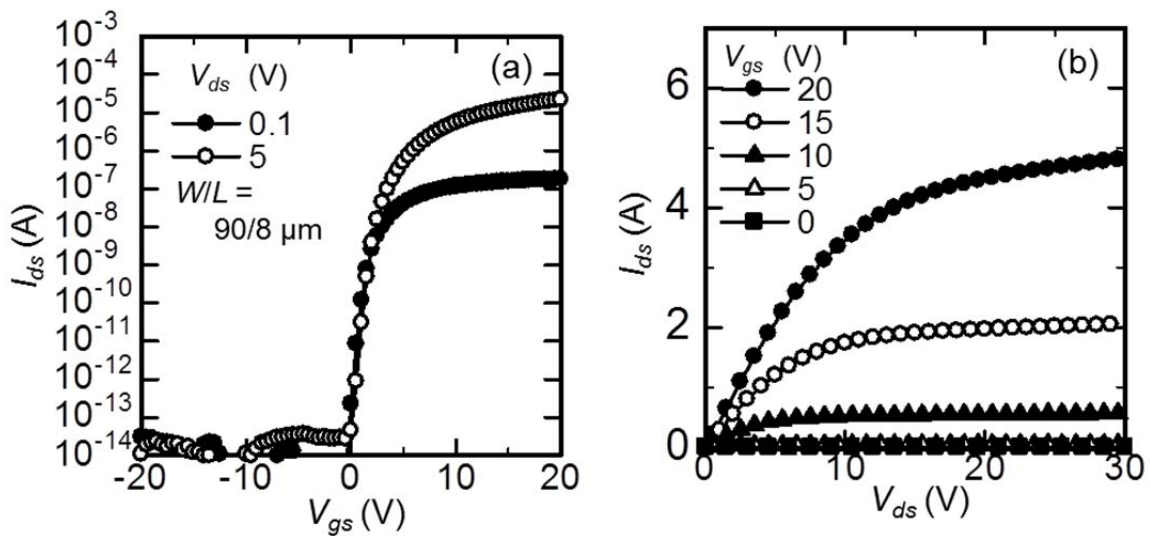


図 2-4  $W/L = 90/8 \mu\text{m}$  の a-IGZO-TFT の初期特性(a)伝達特性(入力特性), (b) 出力特性,



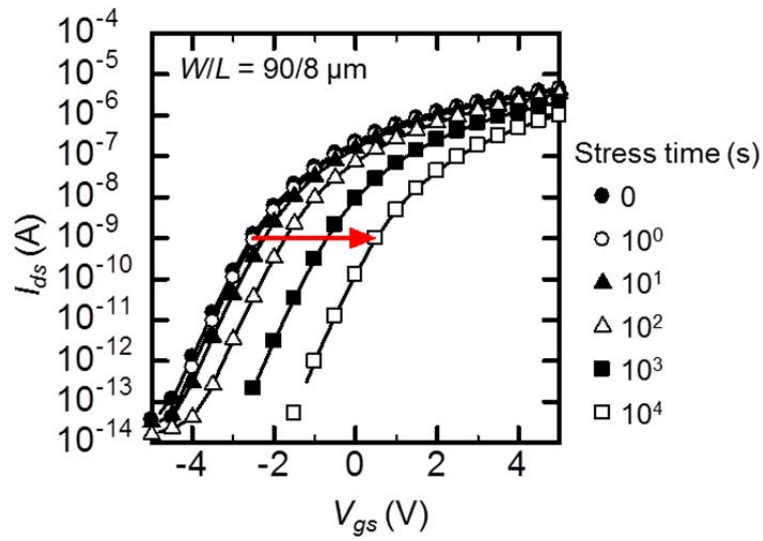


図 2-5 a-IGZO TFT の  $V_{gs}$  定電圧ストレス(20 V)による伝達特性変化. それぞれ, ストレス印加時間 0,  $10^0$ ,  $10^1$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  秒後に測定した  $V_{ds} = 5V$  における特性.

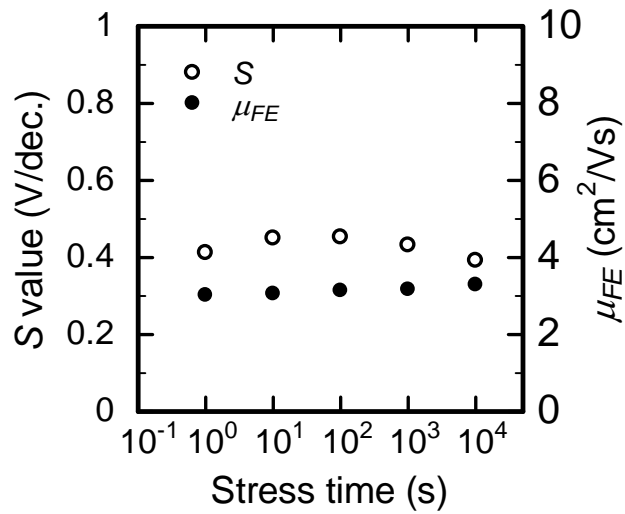


図 2-6 図 2-5 における  $S$  値および  $\mu_{FE}$  のストレス時間に対する変化

次に、同様の TFT でゲート電圧ストレスを 20, 30, 40, 50 V と変化させ、ストレス時間増加と共に変化する特性を測定し、このときの  $V_{th}$  の変化量について検討した。ここで図 2-5 からストレスを  $10^4$  秒印加した場合でも特性は時間とともに平行シフトするのみであったため、ここからは  $10^3$  秒のストレス印加で条件の比較を行った。a-IGZO を用いた TFT において、バイアスストレスが引き起こす  $V_{th}$  シフトの物理は良く解明されていない。しかし、非晶質半導体の電子の励起・再結合のメカニズムは拡張された指数関数の式を用いて表すことができる。用いた式は<sup>14,15</sup>

$$|\Delta V_{th}| = |\Delta V_{th0}| \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t_{stress}}{\tau} \right)^\beta \right] \right\} \quad (2-18)$$

であり、ここで、 $\Delta V_{th0}$  は無限時間における  $V_{th}$  シフト量であり、 $(V_{g-stress} - V_{th-initial})$  の  $\alpha$  乗に比例する。 $V_{g-stress}$  は印加ストレス電圧、 $V_{th-initial}$  はストレス印加前の初期特性における閾値電圧を示しており、 $\alpha$  は界面状態に関連するパラメータである。また、 $t_{stress}$  はストレス印加時間、 $\tau$  はキャリアの捕獲に要する時間、 $\beta$  は拡張された指数関数の指数を示す。この式は、ランダム系における緩和過程に一般的に用いられ、特に  $\beta=0.5$  では双極子相互作用によるエネルギー伝送やアーバックテールの温度依存モデルとして表される。<sup>15</sup> TFT においてはゲート絶縁膜や半導体膜との界面へのキャリア捕獲が生じる場合のモデルとして理解されている。<sup>16,17,18</sup> そこで、この式を応用して  $\Delta V_{th}$  に関するフィッティングを行う。この式では、 $\tau$  と  $\beta$  が大きいほど TFT の信頼性が高いと判断することができる。

$10^3$  秒まで電圧印加を行った場合の  $V_{th}$  変化量をストレス時間に対して図 2-7(a) にプロットした。このとき、シンボルで示す数値が実測結果であり破線はフィッティングを行った計算結果を示す。また、拡張指数関数モデルのフィッティングにより推算したキャリア捕獲時間  $\tau$  をそれぞれのプロット横に示す。この時の  $\beta$  は 0.32~0.5 程度であった。グラフは横軸がストレス時間の対数、縦軸が閾値電圧変化量の対数で描いている。これにより、一定のゲート電圧を  $10^3$  秒印加した際、閾値電圧の変化量はストレス時間の対数に対して、対数的ではなく拡張指数関数的に増加していることが分かる。また、式(2-18)を変形すると

$$\frac{|\Delta V_{th} - \Delta V_{th0}|}{|\Delta V_{th0}|} = \exp \left[ - \left( \frac{t_{stress}}{\tau} \right)^\beta \right] \quad (2-19)$$

のように書くことができる。従って、これを時間に対してプロットし、 $|\Delta V_{th} - \Delta V_{th0}|/|\Delta V_{th0}|$  が拡張されているかをグラフの形状から確認した。これを図 2-7(b) に示す。ここでは、 $S$  値の劣化がみられていないため拡張指数関数モデルが良く適合しており、ゲート絶縁膜および半導体/ゲート絶縁膜界面への電子捕獲が最大の劣化原因であると考えられる。<sup>17,18</sup> キャリア捕獲に要する時間  $\tau$  はストレス電圧の増加に従って小さくなり、高い電圧で劣化が加速されていることがわかる。

次に、このような電子捕獲とは異なり、正孔について検討する。a-IGZOはn型半導体であり、多数キャリアは電子であるがわずかに正孔も存在していると考えられる。従って、負の  $V_{gs}$  電圧印加による劣化現象が正電圧とは逆方向へのシフトとして生じると考えられる。負電圧-20 VをG電極に印加したストレス試験結果を図 2-8 に示す。結果より、特性の負電圧方向への  $V_{th}$ シフトが確認された。電圧印加前の初期状態における  $V_{th}$ が-7 V付近を示し、捕獲準位の多い状態であるためにシフト量が顕著に増大したと考えられるが、負電圧による負方向へのシフトが生じることがわかった。負電圧印加によって a-IGZO 膜中に存在する正孔が半導体膜中において捕獲され、負電圧方向へのシフトを引き起こす正孔捕獲が増加していると考えられる。

これらの結果から、a-IGZO TFT に対して定電圧ストレスをゲート電極に印加すると、正電圧印加では正電圧方向シフト、負電圧印加では負電圧方向シフトが確認された。これらはそれぞれ、半導体膜中における電子の捕獲準位と正孔の捕獲準位が存在するためであると思われる。

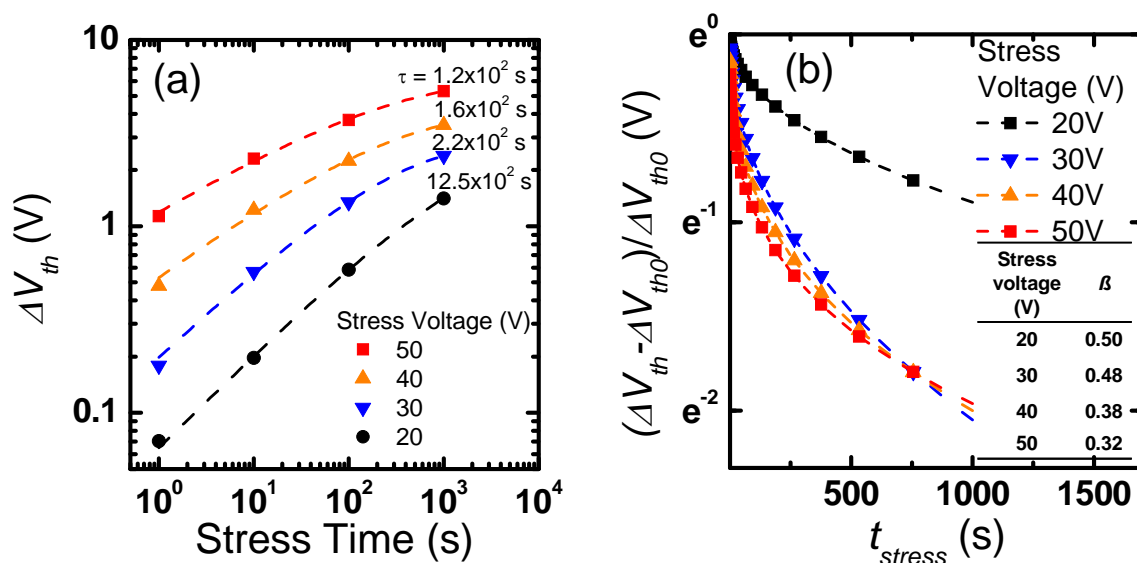


図 2-7 ゲートバイアスストレスが変化した場合のストレス時間に対する  $V_{th}$  のシフト量. (a)測定結果をシンボルで示し、拡張指数関数によるフィッティング結果を破線で示す.

(b)ストレス時間に対する指数関数の拡張を示す.

表 2-1 フィッティングより求めた  $\tau$ ,  $\beta$ ,  $\Delta V_{th0}$  の値のストレス電圧による変化

ストレス電圧 $V_{gs}$ (V)	$\tau \times 10^2$ (s)	$\beta$	$\Delta V_{th0}$ (V)
20	12.5	0.5	2.39
30	2.2	0.48	2.74
40	1.6	0.38	4.03
50	1.2	0.32	6.16

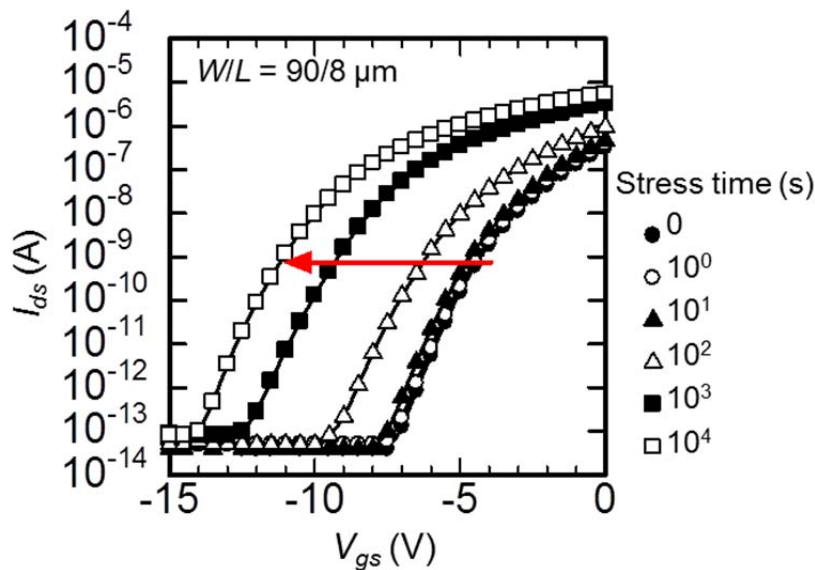


図 2-8  $V_{gs} = -20$  V ストレス印加時の伝達特性変化

### 2.4.3 $V_{gs}$ ストレスによる劣化の回復と拡張指数関数を用いた推算

次に、2.4.2 項と同様の TFT に対してストレスバイアスを印加したあと、素子を大気中室温で放置した場合の特性変化について述べる。図 2-9 は、電気特性の回復過程を示している。 $V_{gs} = 20$  V のストレス電圧を停止した後、TFT にバイアスストレスを印加せずに室温にて放置し、 $10^4$  秒間の特性変化を測定した。ストレス電圧を停止した後、1 秒間の間隔で特性が元の  $V_{th}$  の方向へ戻り始めた。この回復量は時間と共に増加し、 $10^4$  秒後にはストレス印加前と同等の  $V_{th}$  まで回復している。a-IGZO TFT におけるゲートバイアスストレスによる劣化は、室温程度のエネルギーで回復が可能であるということになる。

図 2-10 は、 $V_{gs}$  ストレス電圧を 20, 30, 40, 50V と変化させ、 $V_{th}$  が劣化した後の  $V_{th}$  回復量を時間に対してプロットしている。また、破線は拡張指数関数を用いたフィッティング

の結果であり、推算した $\tau$ の値を図中に示す. このとき、 $\beta$ は $0.19 \pm 0.003$ であり、ほぼ変化がない結果となった. また $\tau$ についても大きな変化はなく、電圧印加時のストレス過程とは異なる結果である. この結果から、回復特性は劣化に影響を与えた $V_{gs}$ の条件には関わらず、一定の条件で回復していくことが分かる. 従って、劣化時の形成された捕獲準位は $V_{gs}$ が変化してもある準位の密度が増加していくことになり、新たな欠陥準位の生成はないと考える.

次に負電圧印加後の回復特性について述べる. この測定結果を図 2-11 に示す. 負の $V_{gs}$ を印加した場合には $V_{th}$ が負電圧方向にシフトしていたが、電圧停止後に回復する傾向が見られた. しかし、初期状態と同等までの回復は見られなかった. このような結果から、 $V_{gs}$ ストレスの増加によって $V_{th}$ の平行シフトが生じることが分かった. このシフト量は $V_{gs}$ のストレス電圧に依存して増加するが、劣化機構や形成される捕獲準位に差異はないといえる. また、この劣化現象は正電圧で正方向へ、負電圧で負方向へ $V_{th}$ をシフトさせ、ストレス電圧を停止したのちに室温で回復していき、このときの回復過程にストレス条件による差異はない.  $V_{th}$ シフトで表される劣化と回復は可動イオンによる影響や膜表面に吸着する分子による影響が考えられるが、印加電圧停止後に回復する可逆変化であることがわかった. しかしながら、この回復過程の起源は明確ではない.

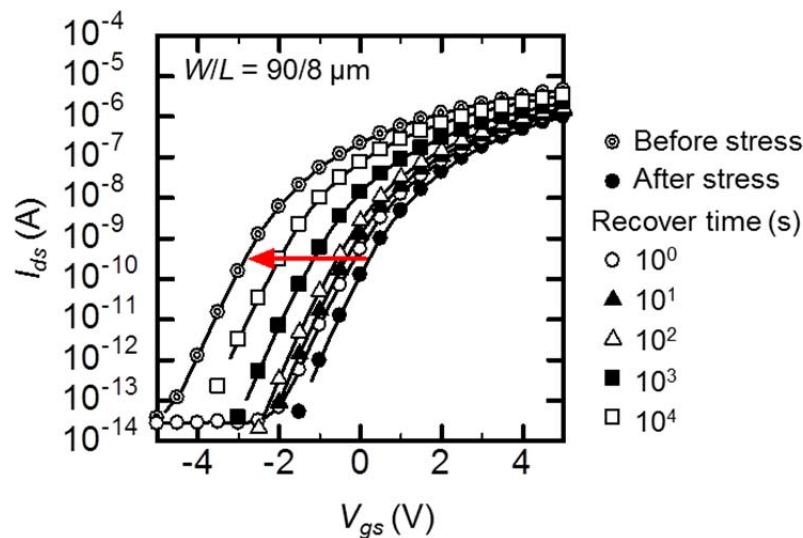


図 2-9  $V_{gs} = 20$  V ストレスを  $10^4$  秒印加した後の特性回復. 室温, 大気中に素子を放置し, ストレス終了時から  $10^0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4$  秒後の特性を示す.

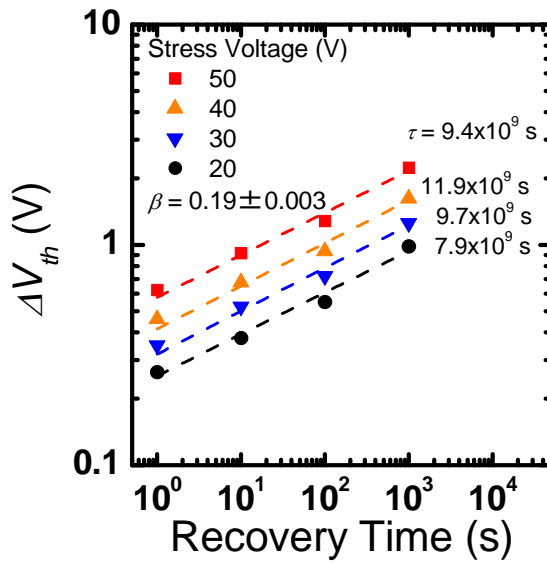


図 2-10  $V_{th}$ 回復量の  $V_{gs}$  ストレス依存性

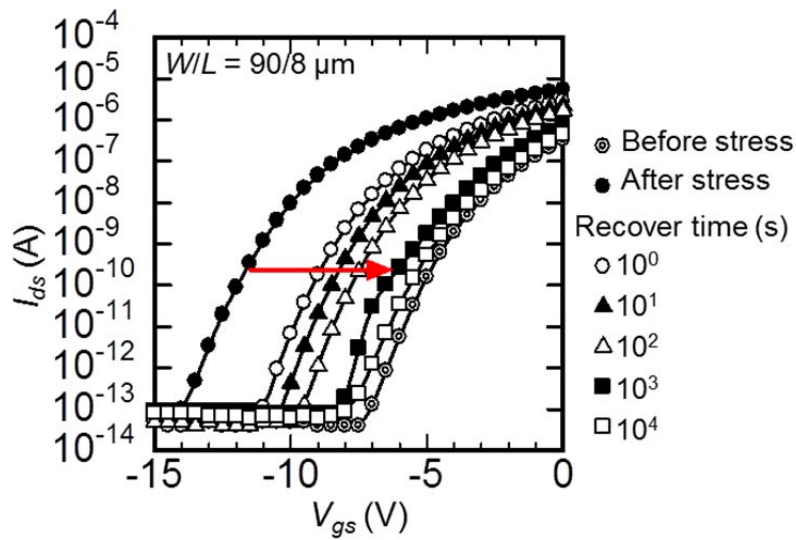


図 2-11 負電圧印加後の回復特性

#### 2.4.4 $V_{th}$ シフト量のチャンネルサイズ依存性

ここまではチャンネルサイズが  $W/L = 90/8 \mu\text{m}$  での結果であったが、ここでチャンネルサイズが変化した場合の劣化現象について説明する. 図 2-12(a)はチャンネル幅を  $90 \mu\text{m}$  に固定し、チャンネル長を  $5, 10, 20 \mu\text{m}$  に変化させた場合の  $V_{th}$ シフト量をストレス時間に対して

プロットしている. 同様に図 2-12(b)ではチャンネル長を  $8\ \mu\text{m}$  としてチャンネル幅を 60, 90, 120,  $150\ \mu\text{m}$  とした場合を示す. これらはすべて  $V_{gs} = 20\ \text{V}$  のストレス電圧を  $10^3$  秒間印加した場合の  $V_{th}$  シフトを示している. このどちらの場合でもフィッティング結果から  $\beta$  がほぼ変化していないことがわかるが, チャンネルサイズが増加するに従って  $\tau$  が減少している. チャンネル幅と長さに対する拡張指数関数により推算した  $\tau$  の変化の様子を示したグラフが図 2-13 である. このグラフから, チャンネル幅の増加およびチャンネル長の増加と共に  $\tau$  が減少していく様子が解る. この結果から, チャンネルサイズが大きくなるほどキャリアが捕獲される確率が高くなり, 捕獲に要する時間も短くなる. したがって捕獲準位密度が増加しやすい状態であると言える. この場合のチャンネルに対する電界集中を考慮すると, S/D 端近傍のチャンネル/ゲート絶縁膜界面に高い電界が生じる. この電界集中領域に関しては 3.3 節でシミュレーション結果を示す. チャンネル幅が広がると電界集中領域が広がることにより捕獲が生じやすくなると考えられる. しかしさらに幅が広がると, 電界集中領域の面積は広がるものの捕獲に要する時間は飽和していくようである. 一方, チャンネル長に対する電界集中を考えると, チャンネル長が増加すると電界が印加される領域が広がることになり, 電子捕獲が生じやすくなる. これらのモデル図を図 2-14 に示す. このように電子の捕獲過程にはその対象領域に依存して変化し, このような現象が時定数の変化に現れていると考えられる.

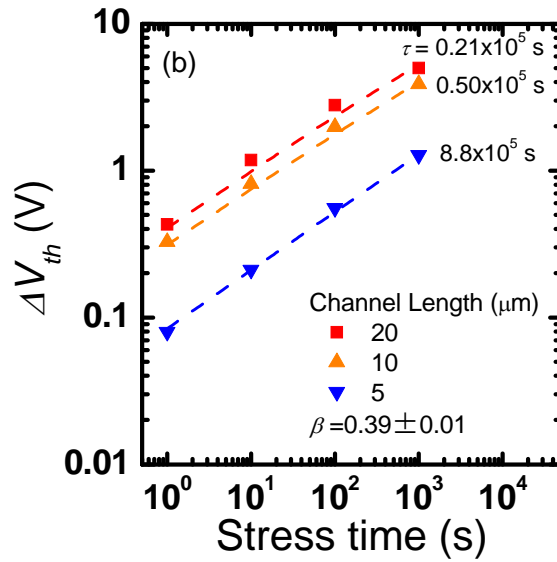
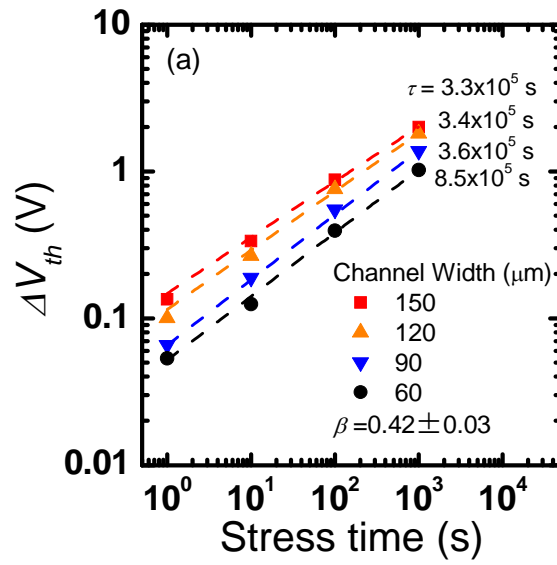


図 2-12  $V_{gs} = 20 \text{ V}$ ,  $10^3 \text{ s}$  ストレス印加時の  $V_{th}$  シフト量のチャンネルサイズ依存性



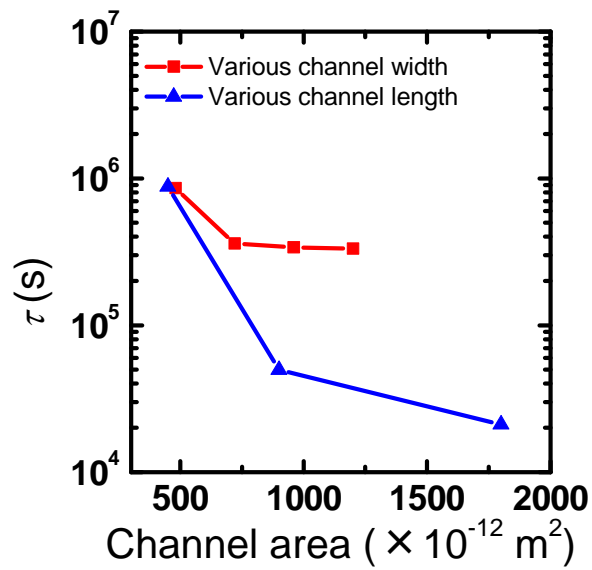


図 2-13 拡張指数関数フィッティングにより推算した時定数のチャンネルサイズ依存性

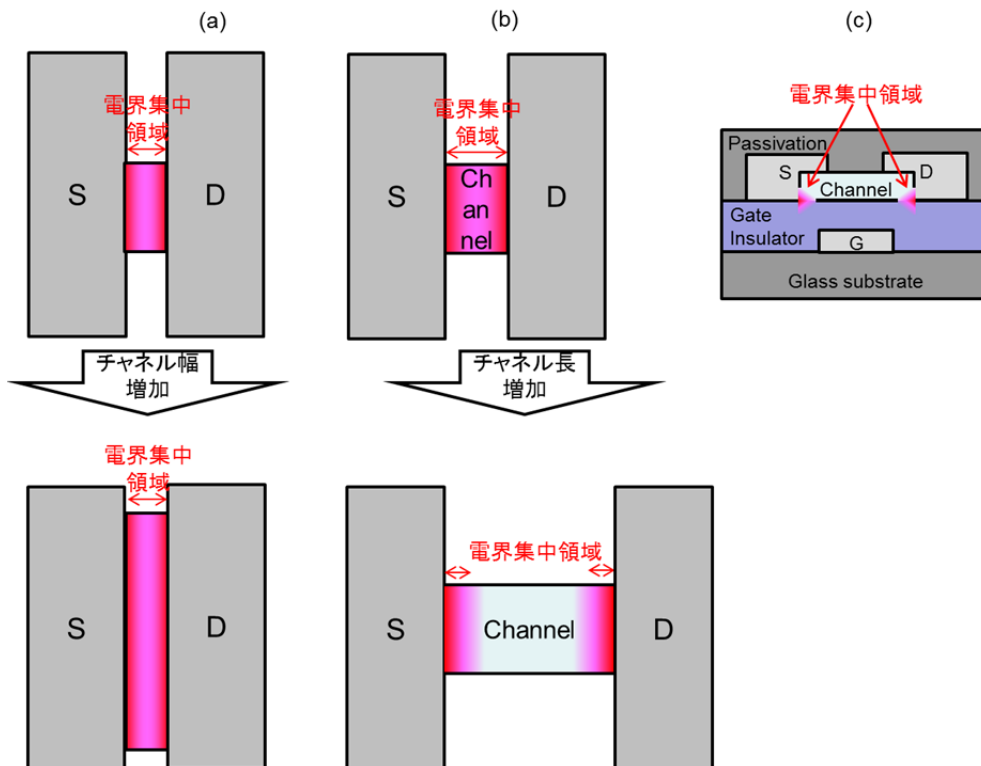


図 2-14 劣化過程のチャンネルサイズ依存性に関する模式図(a)チャンネル幅増加時, (b)チャンネル長増加時, (c)用いたデバイス構造断面図と電界集中領域

## 2.5 定電圧 $V_{ds}$ ストレスによる a-IGZO TFT の不安定性

### 2.5.1 $V_{ds}$ ストレスによる劣化と回復

ここまでは印加ストレスはゲート電圧のみであったが、これに加えてドレイン電圧印加に伴う劣化の影響を調べた。薄膜トランジスタは実駆動時にはドレイン電流の制御によるスイッチングを行うため、ドレイン電圧の影響を調べることは非常に重要である。図 2-15 に、G 電極と D 電極に同時に 20 V 印加した際の伝達特性の変化を示す。グラフから、ストレス印加時間の増加と共に、伝達特性は正電圧方向へ平行シフトすることがわかった。この伝達特性のシフト現象は図 2-5 のゲート電圧印加時の劣化と類似しており、閾値電圧のシフト量はストレス時間とともに増加している。しかしながら、 $V_{th}$  のシフトと同時に  $S$  値の劣化が生じている。この  $S$  値の劣化はゲート電圧ストレスでは見られなかった現象であり、ドレイン電流に起因していると言える。特に  $10^4$  秒のストレス印加時で顕著に表れている。このように  $S$  値の増加を伴う劣化では、 $V_{th}$  のシフトを拡張指数関数のモデル化した式は適応できない。 $S$  値劣化は  $V_{th}$  シフトとは異なり、n 型半導体の場合はバンドギャップ ( $E_g$ ) 中の浅い準位、つまり  $E_F$  付近から CBM までの間における捕獲準位の存在を示唆する。これは TFT の動作原理を考慮して導かれるが、実験的にも報告されている。このような準位の起源は解明されていないが、水素が酸化亜鉛系半導体中の浅いドナー準位を形成すること<sup>19,20</sup>、金属イオンや過剰な酸素が  $E_F$  付近に連続的な欠陥準位を形成することなどが報告されている。<sup>21</sup>

次に、 $V_{ds}$  電圧印加時の劣化に対する回復特性を調べた。この場合においても、ゲート電圧印加後の回復と同様、時間の経過と共に伝達特性の回復現象が見られた。 $10^4$  秒後では、殆ど初期特性まで回復している。この回復量についても、 $S$  値の回復を伴って初期の特性へ回復していくため、単純に  $V_{th}$  シフト量を議論することができず、拡張指数関数を適応できない。しかしながらこの場合でも  $V_{gs}$  ストレスと同様に、熱処理を行わず  $10^4$  秒程度の時間でほぼ初期特性まで回復している。

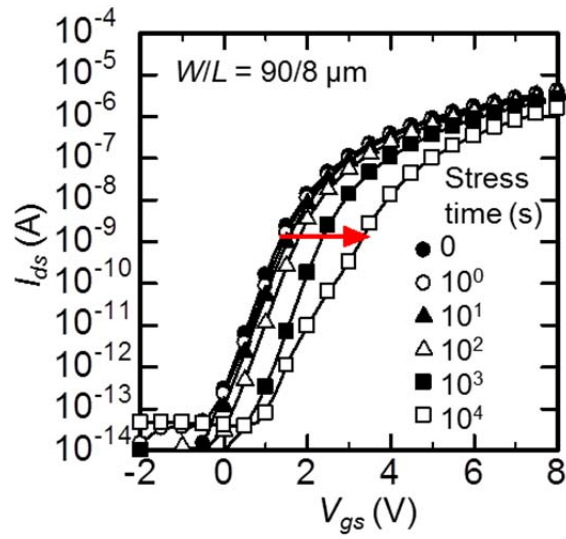


図 2-15  $V_{gs} = V_{ds} = 20 \text{ V}$ ,  $10^4$  秒印加時の特性の劣化

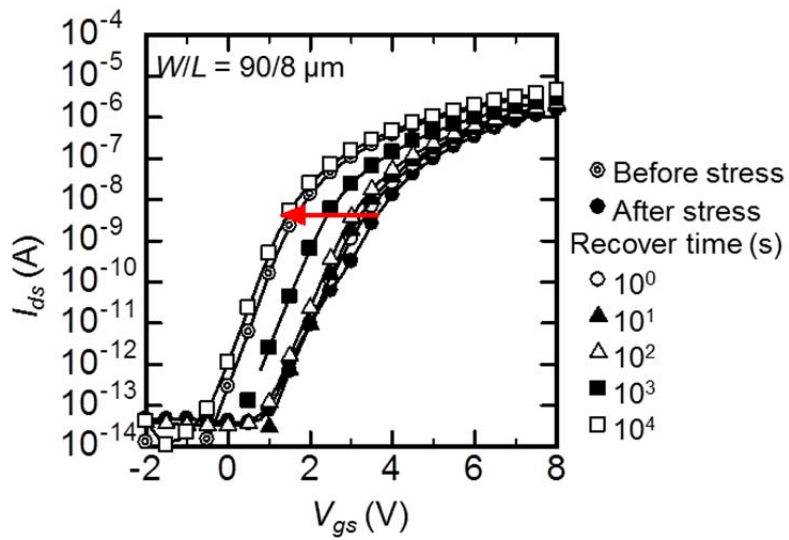


図 2-16  $V_{gs} = V_{ds} = 20 \text{ V}$ ,  $10^4$  秒ストレス印加後の回復

## 2.5.2 $V_{ds}$ 電圧印加時の発熱解析

ドレイン電圧の増加はドレイン電流の増加に伴うジュール発熱による劣化が心配される。Si系のTFTにおいてはドレイン電界印加時の発熱による劣化の加速が指摘されている。<sup>11</sup> そこで、酸化物についても $V_{ds}$  ストレスによる $S$ 値劣化の起源を解明するため、発熱解析装置を用いて発熱分布を観測した。

図 2-17 に TFT の発熱解析結果を示す。図には、 $V_{gs}$  を 20 V に固定し、 $V_{ds}$  を変化させた場合の測定結果を示している。チャンネルサイズは  $W/L = 150/8 \mu\text{m}$  であり、放射率補正のためステージ温度を  $60^\circ\text{C}$  に設定している。チャンネル幅が信頼性測定を行った TFT と比較して大きい、これは発熱の分布を解りやすくする目的で用いている。 $V_{gs}$  印加のみで  $V_{ds}$  が 0 V の時には発熱は観測されないが、 $V_{ds}$  が 20V では  $90^\circ\text{C}$  近い発熱が観測された。 $W/L = 90/90 \mu\text{m}$  のチャンネルでチャンネル長方向、幅方向の発熱温度プロファイルを図 2-18 に示す。この発熱分布を見ると、発熱の中心はドレイン近傍にやや偏っていることがわかる。また、チャンネルサイズ変化による電流変化から投入電力を算出し、これに対する最大発熱温度を図 2-19 に示す。このことから、発熱は電流に起因したジュール発熱であると推定できる。チャンネル幅がストレス試験に用いた素子より大きいため、実際とは異なり高い温度が計測されていると思われるが、相対的な比較には問題ないと考える。このように発熱現象が生じることの確認に初めて成功した。<sup>22</sup>

この現象はドレイン電流に起因するため、 $V_{gs}$  のみの印加では現れない。従って、電気特性の劣化現象として  $V_{ds}$  印加時のみ現れた  $S$  値の劣化に影響していることが示唆される。 $S$  値に影響を与える欠陥準位は  $E_F$  から  $E_C$  下端近傍までに存在する捕獲準位となる。また、 $S$  値は式(2-14)で表すことができ、 $D_{fr}$  と  $D_{bk}$  で示した界面準位に依存していることが解る。従って、 $E_C$  下端近傍の浅いエネルギー準位に存在する、半導体薄膜とゲート絶縁膜の界面近傍にある捕獲準位が原因であると考えられ、この欠陥生成は TFT のジュール発熱によって加速される。

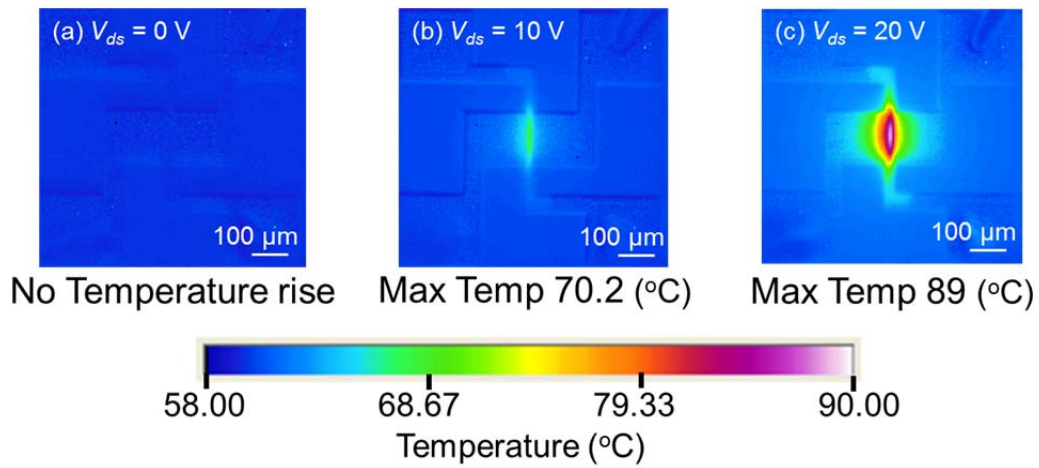


図 2-17  $V_{gs} = 20 \text{ V}$  に固定した場合のチャネル領域における発熱解析の  $V_{ds}$  電圧依存性. チャネルサイズは  $W/L = 150 / 8 \mu\text{m}$  であり, 試料設置ステージは  $60^\circ\text{C}$  に設定している.

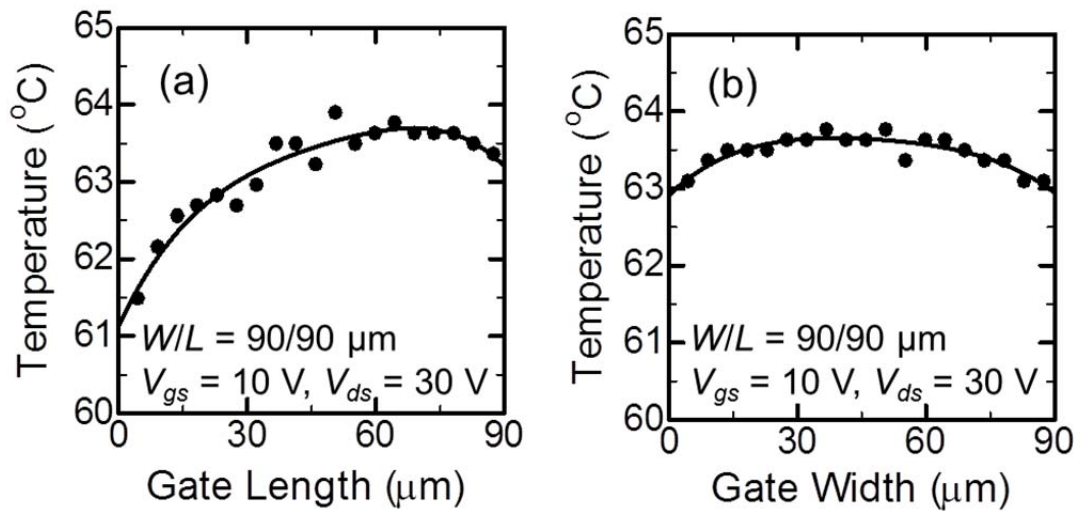


図 2-18 チャネル長(a), チャネル幅(b)方向の発熱分布

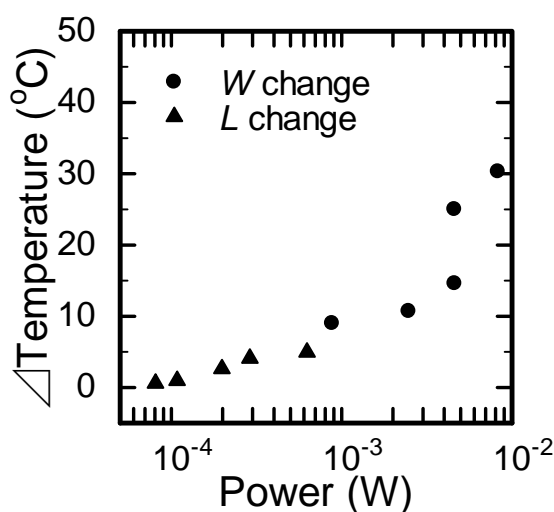


図 2-19 投入電力に対する最大発熱温度

## 2.6 デバイスシミュレーションによる DOS モデルの推定

### 2.6.1 バンド構造の変化による DOS モデルの推定

本実験で用いたデバイスシミュレーションで仮定した DOS モデルは図 2-3 と同様である. a-IGZO の  $E_g$  を 3 eV とし, ギャップ中に存在すると考えられる捕獲準位を過程した. こでまでに述べたように,  $V_{th}$  の平行シフトには電子捕獲が考えられ,  $S$  値の劣化には  $E_C$  下端近傍の捕獲準位の存在が考えられる. このような解析と他グループからの報告<sup>23,24</sup> をもとに, ガウス分布で局在したドナー型捕獲準位 ( $N_{GD}$ ) を過程した. しかし, 本実験でのフィッティングでは, すでに報告されている DOS では電圧印加時の  $V_{th}$  正方向シフトの再現が不可能であった. ここで,  $S$  値に影響を与えず  $V_{th}$  のみを正方向にシフトさせるには,  $E_F$  より十分深い順位に負帯電した捕獲準位を形成すればよい. この場合, 電荷中性条件を保とうとするためエネルギーバンドが上がり, 見かけ上チャネルの  $E_F$  が深い準位方向へ下がる.<sup>8</sup> そのため, チャネルを形成するためにより高い外部印加電圧が必要になり, 結果として  $V_{th}$  の正方向シフトを生むことになる. この模式図を図 2-20 に示す. したがって, 深い準位にアクセプタ型捕獲準位を用いてシミュレーションを行った. これは酸素欠陥に起因する捕獲準位であると考えている. また, 非晶質に起因する裾状態も同様に, ドナー型・アクセプタ型をそれぞれ VBM, CBM に設定した. これは非晶質半導体であれば必ず存在する. ドナー分布の捕獲

準位では,  $N_{GD}$  を CBM 近傍の浅い準位とし  $E_{GD} = E_g - E_C = 0.3 \text{ eV}$  に,  $N_{GA}$  を  $E_C$  から深い準位として  $E_g - E_C = 2.9 \text{ eV}$  に設定した. この深い準位は,  $V_{th}$  の平行シフトを再現するために用いた.  $N_{GD}$  のエネルギーレベル  $E_{GD}$  は測定結果として報告されている値を参考に設定した. <sup>13</sup>  $E_{TA}$  および  $E_{TD}$  も, 同様に他のグループから発表された文献を参考にした. <sup>25,26</sup> その他, シミュレーションに用いた設定値を表 2-2 に示した.

TFT の  $V_{gs}$  に電圧を印加する場合, 負から正へ印加電圧が変化していくと絶縁膜を介して接触している半導体のバンドが下へ曲げられていくことになる. 従って, チャンネルとゲート絶縁膜の界面では  $E_C$  が  $E_F$  へ近づくように変化する. TFT 特性の OFF 領域から閾値電圧領域の間では,  $E_F$  と  $E_i$  はほぼ同一とみなせる.  $E_F$  は閾値電圧領域に達したとき, 設定した  $N_{GD}$  付近を通過することになる. その後  $N_{TA}$  の領域に至り, チャンネルが形成された状態になり TFT 特性の ON 領域となる. 従って, 浅い準位にある  $N_{GD}$  の変化は  $S$  値に影響することになり,  $N_{TA}$  の変化は  $S$  値,  $\mu_{FE}$  および ON 電流に影響与える. しかしここでは, ストレス印加時に  $\mu_{FE}$  の顕著な変化が見られなかったこと, 非晶質の構造変化は生じないと考えられることから,  $N_{TA}$  は変数として扱わないことにした. 従って, ストレス印加による  $S$  値の劣化は  $N_{GD}$  によると考えられる.

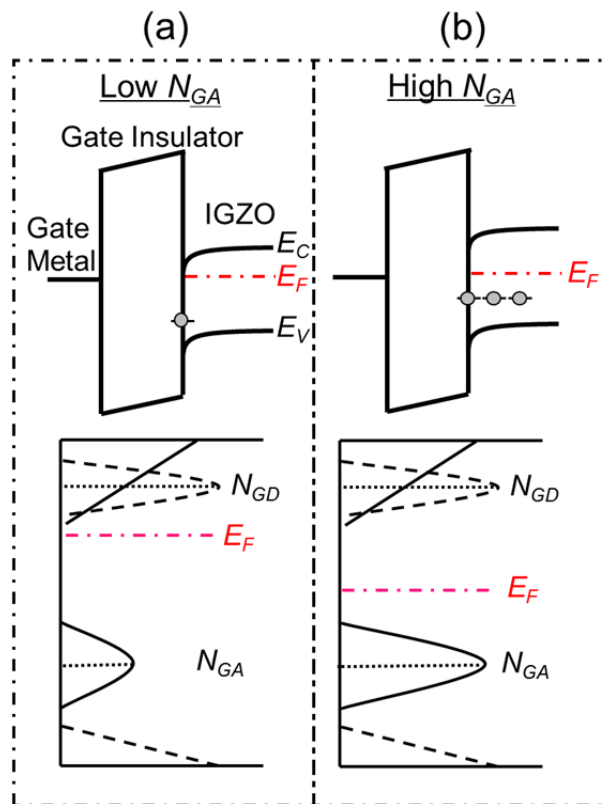


図 2-20 バンドギャップ中における  $N_{GA}$  の量による  $E_F$  の変化

## 2.6.2 シミュレーションによる $V_{th}$ シフトと $S$ 値増加起源の解明

図 2-3 に示した DOS モデルを用いて  $N_{GD}$  を変化させた場合に得られた計算結果を図 2-21 に、 $N_{GA}$  を変化させた場合を図 2-22 にそれぞれ示す。ここで用いた  $N_{GD}$  の値 ( $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ) は測定により求められ報告された数値を引用した。<sup>26</sup> 図 2-21 では、 $N_{GD}$  の増加に伴い  $V_{th}$  が正方向へ平行にシフトすることが解った。また、 $N_{GA}$  が増加すると図 2-22 に示す通り負方向への  $V_{th}$  の平行シフトが生じた。これらの計算から、 $V_{th}$  の正・負電圧方向への平行シフトを再現することに成功し、それぞれの劣化原因の捕獲準位の種類を定性的に説明できた。従って、正の  $V_{gs}$  電圧ストレスによる正方向シフトは  $E_g$  中に存在する  $N_{GD}$  の増加によるものであり、負の  $V_{gs}$  電圧ストレスによる負方向シフトは  $N_{GA}$  の増加によるものである。 $N_{GA}$  の存在するエネルギーレベルが  $\pm 0.5 \text{ eV}$  程度の範囲で変化しても計算結果に変化はなく、 $E_{GA}$  の不確かさは残るが  $E_F$  より十分深い準位に存在すれば同様の計算結果が得られる。 $N_{GD}$  に関しては  $E_F$  より浅い準位に存在していれば同様の結果になり、n 型半導体である a-IGZO では  $E_F$  が  $E_C$  近傍にあるため  $E_{GD}$  はより確からしい値であると思われる。

一般的に、a-IGZO 中では金属—酸化物の弱い結合が存在し、これが切断される為欠陥を生成すると考えられる。酸素欠陥 ( $\text{V}_O^{2\cdot}$ ) や格子間に存在する金属イオン ( $\text{Zn}^+$ ) はドナーとして働き、金属欠陥 ( $\text{V}_M$ ) や格子間酸素 ( $\text{O}^+$ ) はアクセプタとして働く。<sup>13</sup> 起源となる元素の特定は難しいが、上記のようなイオンが生じることで欠陥が生成されていると考えられる。また、これらはイオン化して極性を保ったまま膜中に残存すると思われる。ここで注意すべき点は、 $N_{GD}$  の密度が過剰に増加した場合についてである。すでに述べたように、 $N_{GD}$  は  $E_F$  より浅い準位に存在し  $S$  値に影響を与える。シミュレーションにおいても高い密度の  $N_{GD}$  を設定すると  $S$  値が増加した計算結果が得られた。これは  $V_{ds}$  電圧ストレスを  $10^4$  秒印加した場合に類似しており、これについても検討する必要がある。



表 2-2 シミュレーションに用いた材料物性値および捕獲準位設定値

Symbol	Value	Unit	Description
$N_C$	$4.9 \times 10^{18}$	$\text{cm}^{-3}$	Effective Conduction band DOS
$N_v$	$4.9 \times 10^{18}$	$\text{cm}^{-3}$	Effective Valence band DOS
$N_{GA}$	$1 \times 10^{18}$	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	Peak of gaussian state acceptor type trap density
$N_{GD}$	$3 \times 10^{17}$	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	Peak of gaussian state donor type trap density
$N_{TA}$	$7 \times 10^{19}$	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	Density of tail state at $E_c$
$N_{TD}$	$7 \times 10^{19}$	$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$	Density of tail state at $E_v$
$W_{GA}$	0.01	eV	Half bandwidth of gaussian state donor type trap density
$W_{GD}$	0.12	eV	Half bandwidth of gaussian state acceptor type trap density
$E_{GA}$	0.1	eV	Energy of $N_{GA}$
$E_{GD}$	2.7	eV	Energy of $N_{GD}$
$E_g$	3	eV	Band gap at the 300 K
$\Phi$	4.17		Electronic affinity
$\varepsilon$	12		Permittivity
$\mu_n$	8	$\text{cm}^2/\text{Vs}$	Band mobility (Electron)
$\mu_p$	0.001	$\text{cm}^2/\text{Vs}$	Band mobility (Hole)

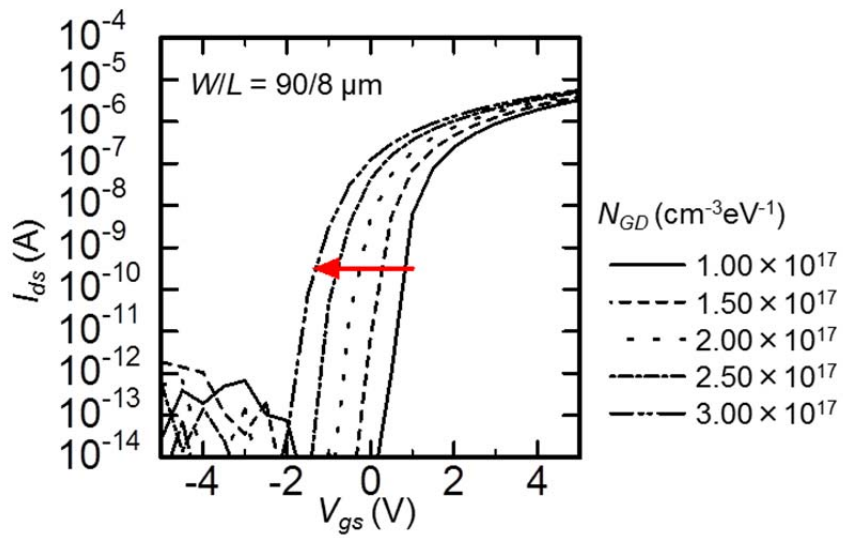


図 2-21  $N_{GD}$  の増加に対する TFT 特性の計算結果

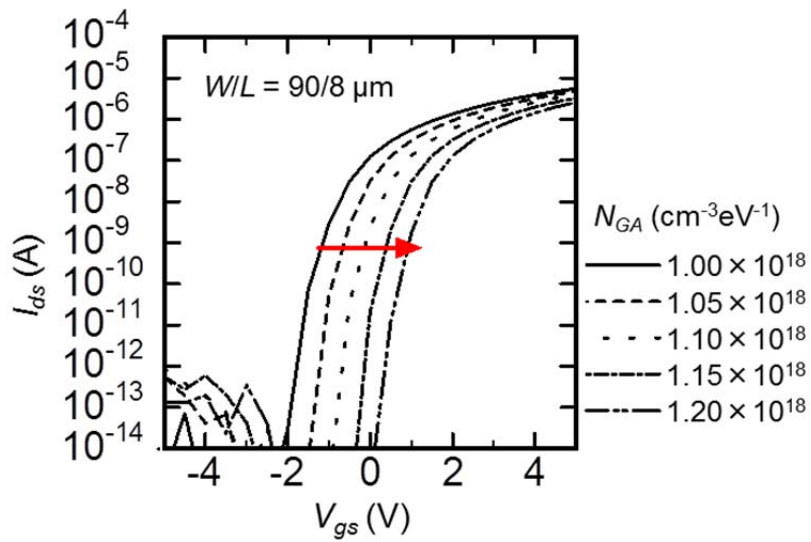


図 2-22  $N_{GA}$  の増加に対する TFT 特性の計算結果

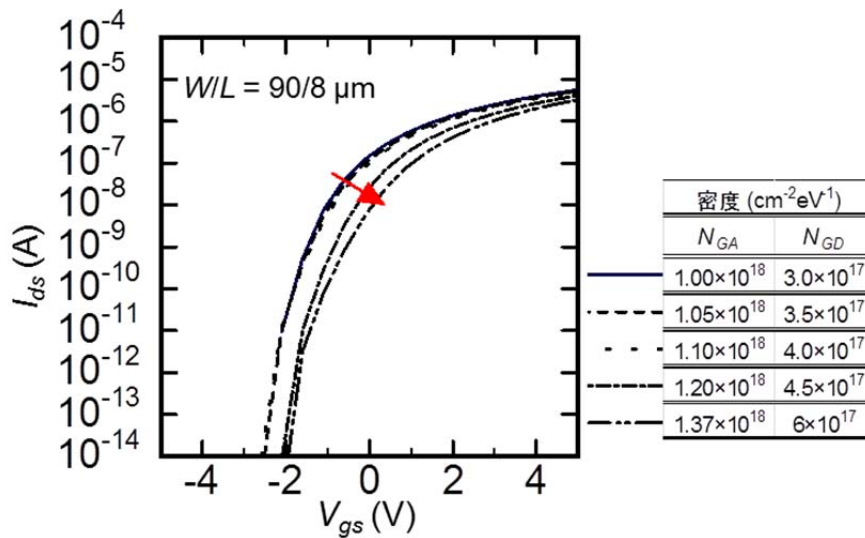


図 2-23  $N_{GA}$  および  $N_{GD}$  の増加に伴う特性の計算結果

すでに述べたように、高密度の  $N_{GD}$  を設定すると  $S$  値の増加が見られた。  $N_{GD}$  が位置するエネルギーレベルが TFT の閾値下領域にあたるためである。  $V_{th}$  の平行シフトは再現できたが、ここでは  $S$  値が増加した  $V_{gs} = V_{ds} = 20$  V のストレス電圧時の測定結果について検討する。

この場合のストレス電圧はゲートとドレインの双方に印加されているため、二種類以上の欠陥の増加が考えられる。正の  $V_{gs}$  印加についてはすでに述べた  $N_{GA}$  の増加で再現することができる。  $S$  値の劣化に関しては、  $N_{GD}$  が過剰に増加した場合に現れるため、少なくともこれら二種類の欠陥の増加が生じていると考えた。  $N_{GA}$  の増加に加えて、  $N_{GD}$  を同時に増加させて測定結果の再現を行った結果が図 2-23 である。  $N_{GD}$  と  $N_{GA}$  の変化は図中の表に示しており、それぞれ横に示す線種に対応している。双方の捕獲準位密度が増加するに従って、TFT 特性の閾値下領域に  $S$  値の増加が再現された。これにより、図 2-15 に示した  $V_{gs} = V_{ds} = 20$  V の TFT 特性の劣化を定性的に説明できた。従って、a-IGZO TFT の  $S$  値劣化は  $E_c$  から浅い準位にガウス分布で局在したドナー型準位の増加による。

## 2.7 結言

本章では, a-IGZO TFT に対して定電圧ストレスを印加した場合に生じる劣化現象の解析について述べた. 実験結果と拡張指数関数モデルを用いたフィッティング, およびデバイスシミュレータを用いた劣化起源となる欠陥の種類推定に成功し, 下記のようなことが明らかになった.

1) ゲート電極に正の定電圧ストレスを印加した場合, ストレス印加時間の増加に伴って TFT 特性が正電圧方向へ平行にシフトした. 負の定電圧ストレスでは, 逆に負電圧方向に平行シフトした. このような  $V_{th}$  の平行シフトは拡張指数関数と良く適合し, 推算された時定数から捕獲準位の生成されやすさおよび捕獲過程を推測することができた.

2) ドレイン電極に正の定電圧ストレスを印加した場合は,  $V_{th}$  のシフトと共に  $S$  値の劣化が見られた. これらの劣化現象の起源となる欠陥の種類を, デバイスシミュレーションを用いることでモデル化することに成功した.  $V_{th}$  の正方向平行シフトは,  $E_F$  より十分深い準位に存在するアクセプタ型のガウス分布をした捕獲準位の増加により引き起こされる.  $S$  値の増加は,  $E_F$  より浅く  $E_C$  下端近傍に存在するドナー型のガウス分布をもった捕獲準位の増加により引き起こされることがわかった.

以上より, a-IGZO にはガウス分布を持った浅いドナー型捕獲準位と深いアクセプタ型捕獲準位が存在し, これらが増加することでデバイス特性の劣化を引き起こす. これらを減少させることが重要である.

## 参考文献

---

- <sup>1</sup> K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- <sup>2</sup> K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Science*, **300**, 1269 (2003).
- <sup>3</sup> F. M. Hosain, J. Nishi, S. Takagi, T. Sugihara, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Koinuma, H. Ohno, and M. Kawasaki, *Physica E*, **21**, 911 (2004).
- <sup>4</sup> T. Hirao, M. Furuta, H. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, T. Hokari, and M. Yoshida, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 18 (2006).
- <sup>5</sup> R. B. M. Cross and M. M. De Souza, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 263513(2006).
- <sup>6</sup> P. Gorrn, P. Holzer, T. Riedi, and W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 063502 (2007).
- <sup>7</sup> C. S. Hwang, S. K. Park, J. I. Lee, S. M. Chung, Y. S. Yang, L. M. Do, and H. Y. Chu, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 237(2007).
- <sup>8</sup> 薄膜材料デバイス研究会編： 薄膜トランジスタ 第2章, コロナ社, (2008).
- <sup>9</sup> S. M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices* 3<sup>rd</sup> ed. Chapter 6, Wiley, New York, (2007).
- <sup>10</sup> J. Y. Kwon, K. S. Son, J. S. Jung, T. S. Kim, M. K. Ryu, K. B. Park, J. W. Kim, Y. G. Lee, S. Y. Lee, and J. M. Kim, *ITC Dig. Tech. Pap.*, P 299 (2008).
- <sup>11</sup> S. Hashimoto, Y. Uraoka, T. Fuyuki and Y. Morita, *Jpn. J. Appl., Phys.*, **46**, 1387 (2007).
- <sup>12</sup> *ATRAS Device Simulation Software User's Manual*, Vol. II, p. 13-2, Silvaco, Santa Clara, CA, (2003).
- <sup>13</sup> T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044305 (2010).
- <sup>14</sup> E.W. Montrollm, *J. Chem. Phys.*, **14**, 202 (1946).
- <sup>15</sup> B.Y. Sveshnikov and V.I. Shirokov, *Opt. Spectrosc.*, **12**, 576 (1962).
- <sup>16</sup> F. R. Libsch and J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1286 (1993).
- <sup>17</sup> C. van Berkel and M. J. Powell, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1094 (1987).
- <sup>18</sup> C. van Berkel and M. J. Powell, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1242 (1987).
- <sup>19</sup> C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012 (2000).
- <sup>20</sup> M. Furuta, Y. Kamada, M. Kimura, T. Hiramatsu, T. Matsuda, H. Furuta, C. Li, S. Fujita and T. Hirao, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **31**, 11 (2010).

- 
- <sup>21</sup> K. Ide, Y. Kikuchi, K. Nomura, M. Kimura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 093507 (2011).
- <sup>22</sup> M. Fujii, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, and J. Y. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 6236 (2008).
- <sup>23</sup> A. M. Kemp, M. Meunier, and C. G. Tannous, *Solid-State Electron.*, **32**, 149 (1989).
- <sup>24</sup> M. Hack, J. G. Chaw, P. G. Lecomber, and M. Willums, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2360 (1990).
- <sup>25</sup> T. Kamiya, K. Nomura and H. Hosono, *J. Disp. Technol.*, **5**, 273 (2009).
- <sup>26</sup> T. C. Fung, C. S. Chuang, C. Chen, K. Abe, H. Kumomi, and J. Kanicki, *AM-FPD Dig. Tech. Pap.*, p 251 (2008).

## 第3章 交流電圧ストレスを用いた a-IGZO TFT の不安定性解析

### 3.1 諸言

すでに述べたように、酸化物半導体は OLEDs ディスプレイや高精細液晶ディスプレイなどの次世代ディスプレイの駆動用 TFT として非常に注目を集めている有望な材料である。従って、酸化物半導体の材料研究とデバイス研究が透明エレクトロニクスの確立の上で必要である。a-IGZO を使った TFT を実用化するために、a-Si:H 量産ラインと共用できるプロセスを適用することが可能である。これは、a-IGZO が a-Si:H と同様に非晶質材料であり、似たプロセスでデバイスを作製できると考えられるからである。また、a-Si:H と比較して性能面、用途の広さで期待できる材料であるとみなされている。<sup>1,2,3</sup> しかし、a-Si:H と同じプロセスでは不十分な信頼性を示していることが報告されている。<sup>4</sup> その他、様々な取組によって不安定性の改善が図られてきたが、実用化には不十分である。<sup>5,6,7</sup> 従って、この不安定性の原因を明らかにし、高性能化手法を確立する指針となる解析を行うことを目的とする。

前章では、a-IGZO TFT の DC ストレスにおける信頼性を述べた。そして、ドレイン電流に起因するジュール発熱の特性についても解析を行った。しかし、a-IGZO TFT の実動作時には、DC ストレスだけでなく AC ストレスによる影響も受けることに注意しなければならない。<sup>8</sup> Lee らは DC と AC で異なった劣化機構を実験的に観測し、報告している。<sup>9</sup> 彼らは DC ストレスと AC ストレスを印加した後、チャージポンピング法を用いて測定した DOS モデルを紹介した。また、AC ストレスでの電氣的劣化のメカニズムを説明した。しかし、我々の結果と計算結果は DC ストレスと AC ストレスの劣化を説明するために別の型の捕獲準位を設定しなければならない。劣化現象は、DC ストレスにおける浅いドナー型捕獲準位に加えて、深いアクセプタ型捕獲準位の増加により生じることを明らかにした。<sup>4</sup> これらの捕獲準位はチャネルとゲート絶縁膜界面に存在すると考えている。高い信頼性を持った a-IGZO TFT を作るためには、これらの捕獲準位の生成機構を深く理解することが必要である。<sup>10,11</sup> そこで、バ

イアス電圧における個々のスイッチングダイナミクスの解析を提案した。この手法ではACストレスの劣化反応における異なるスイッチングパラメータの影響を総合的に理解する助けになる。また、AC ストレス中のエネルギーバンド構造の説明を考慮することで、欠陥生成機構を過渡的に考慮することができる。

本章では、AC ストレスによって引き起こされる劣化現象と、立ち上がり・立ち下りの切り替え時間による効果の影響を説明する。これまで a-IGZO TFT では報告されていない、AC ストレスでの劣化の特徴的な特性についても述べる。

## 3.2 交流電圧ストレスに対する不安定性解析

### 3.2.1 交流電圧ストレス印加時の劣化現象

本章で用いた TFT 構造は第 2 章と同様の、ボトムゲート構造を持つ a-IGZO TFT である。TFT に印加した AC ストレスの電圧は図 3-1 に示す通り、矩形波 20 V、周波数は 1, 100, 500 kHz で G 電極に印加しており、1,  $10^1$ ,  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  秒間印加した。図 3-2 のように、AC ストレス中の DC ストレスの効果を除くため、S/D 電極はグラウンドに落としている。AC ストレス印加による電気特性変化の測定には、ストレス電圧の切り替わり回数効果を解明するため、様々な周波数を用いた。

図 3-3 は、 $V_{gs} = \pm 20$  V、周波数 500 kHz、 $T_r = T_f = 100$  ns の AC ストレスを  $10^4$  秒印加した場合における a-IGZO TFT の伝達特性変化である。特性はストレス印加時間の増加と共に負方向へシフトし、同時に  $S$  値が増加している。これまで G 電極に対する DC ストレス印加では正もしくは負方向への  $V_{th}$  の平行シフトが生じた。D 電極に対する電圧ストレスでは  $S$  値の劣化もみられたが、それ以外では  $S$  値劣化はみられなかった。図 3-4 の  $V_{gs}$  への DC ストレスとの比較を示す。ここで、負 DC ストレスでの負方向シフトが大きいのは初期状態における  $V_{th}$  が負になっており、初期の時点で正孔に関わる捕獲準位が存在するためであると思われる。正 DC 電圧によるシフトは比較的小さいものの正方向への平行シフトが確認され、2 章での実験結果と同じ傾向を示した。AC 電圧では負方向へのシフトがみられるが、これは負 DC 電圧による負方向シフトが大きいためであり、AC 電圧によるシフトではないと考えた。つまり、AC 電圧による特徴的な劣化現象は  $S$  値に現れている。

図 3-5 (a), (b) は、①DC の正電圧( $V_{gs} = 20$  V)、②DC の負電圧( $V_{gs} = -20$  V)、③AC の正電圧( $V_{gs} = 0 \sim 20$  V)、④AC の負電圧( $V_{gs} = 0 \sim -20$  V)、および⑤正負切り替わりを持つ AC 電圧( $V_{gs} = \pm 20$  V)の各ストレス電圧を印加した場合の比較を示す。図 3-5 (a)は、



10<sup>4</sup>秒での AC, DC ストレスにおける閾値電圧の変化を示している。初期特性からの閾値電圧の変化は、①DC の正電圧および③AC の正電圧では正方向へ、②DC の負電圧、④AC の負電圧および⑤正負の AC 電圧では負方向へシフトした。DC ストレスでは、2 章で述べたように印加電圧の極性によって電子か正孔のどちらが捕獲されるか決まるため、それぞれ印加電圧の極性方向にシフトしている。③や④の正負の切り替わりのない AC ストレスでは、DC ストレス時と比較してシフト量が小さくなっているが、これは印加時間の 50%は 0 V になるためであると考えられ、従って  $V_{th}$  のシフトにはパルスに含まれる定電圧領域が影響していると思われる。正負切り替わりのある AC ストレスではこれらの中間値付近を示している。この場合には、電圧切り替わり領域に加えて DC 成分が正負同等に存在するため、DC ストレスによる欠陥増加が正負共に同様に生じている。

次に初期特性からの  $S$  値の変化を図 3-5(b)に示した。 $S$  値の劣化は DC ストレスを 10<sup>4</sup>秒印加した場合で約 20 mV/dec, AC ストレスを 10<sup>4</sup>秒印加した場合で 290 mV/dec であった。この大きな  $S$  値変化は、④AC の負電圧と⑤正負の AC 電圧を印加した場合に特徴的に表れた。ここで、 $\mu_{FE}$  は DC ストレスで安定しており、一方 AC ストレスでは  $S$  値劣化に伴って 10<sup>4</sup>秒で 0.26 cm<sup>2</sup>/Vs 減少した。その他の条件では  $V_{th}$  のシフトのみであり、これらの条件の特徴は正電圧であるということである。従って、 $S$  値の劣化は AC の負電圧領域で生じていることが考えられる。このパルス電圧のうち、切り替わり領域が影響している場合、周波数の増加と共に劣化量が増加することになる。そこで、同様の測定の周波数依存性を検討した。

図 3-6 は、AC 電圧ストレスの周波数を 1, 100, 500 kHz と変化させた場合の  $V_{th}$  と  $S$  値の変化を示している。図 3-6(b)に示す通り、 $S$  値の値は周波数が増加するに従って特に 10<sup>4</sup>秒後に加速されている傾向が見られた。上記の仮定によると図 3-6(a)に示す  $V_{th}$  は一定であることになるが、 $S$  値の傾きと共に  $V_{th}$  も変化するため、この  $V_{th}$  の差は  $S$  値の劣化による影響を受けていると考えられる。

これらの結果から、パルスストレスの ON, OFF の切り替え領域が AC ストレスでの  $S$  値劣化現象の主要原因の一つであると考えられる。ここで、SiN<sub>x</sub>ゲート絶縁膜の中には劣化に対して影響する 2 つのファクターがあると考えられる。一つは、チャネルとの界面に生成する電子捕獲準位である。これは、界面に生成された欠陥準位に電子が捕獲されることで生じる劣化を指し、TFT 特性の平行シフトに影響するが、 $S$  値にも影響し得る。もう一つは、水素を多量に含む SiN<sub>x</sub> から IGZO 中に水素が拡散することで生じる、a-IGZO 中のドナー準位である。<sup>12,13</sup>  $V_{th}$  シフトに関しては DC 領域の電圧印加による影響が主要因であり、図 2-7 および表 2-1 に示したように電圧が低いほどシフト量が小さくなると考えられる。

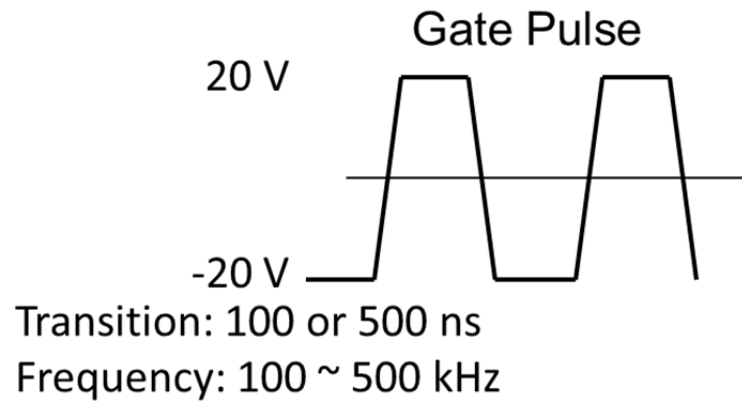


図 3-1 TFT に印加した AC パルス形状

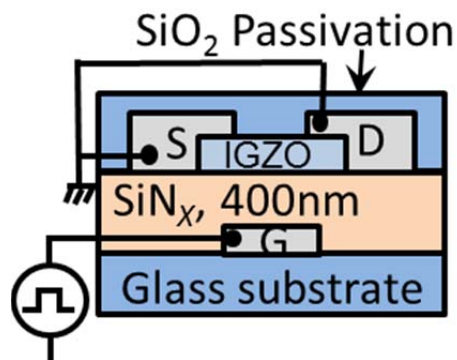


図 3-2 TFT 断面図と電圧印加概略図

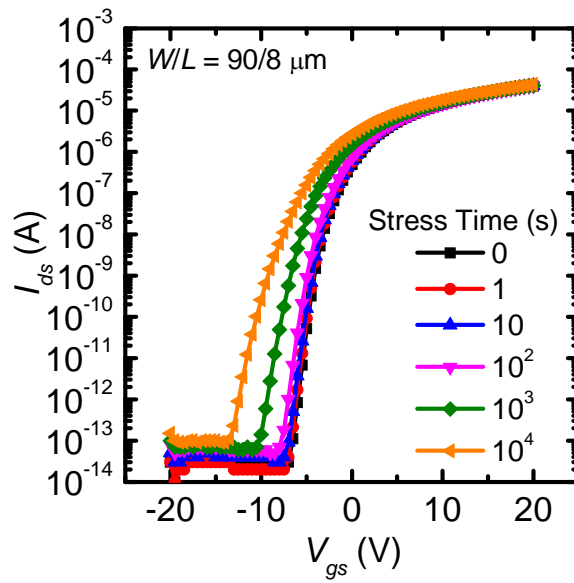


図 3-3 ストレス電圧  $V_{gs} = \pm 20$  V,  $T_r = T_f = 100$  ns, 500 kHz における a-IGZO TFT の特性変化

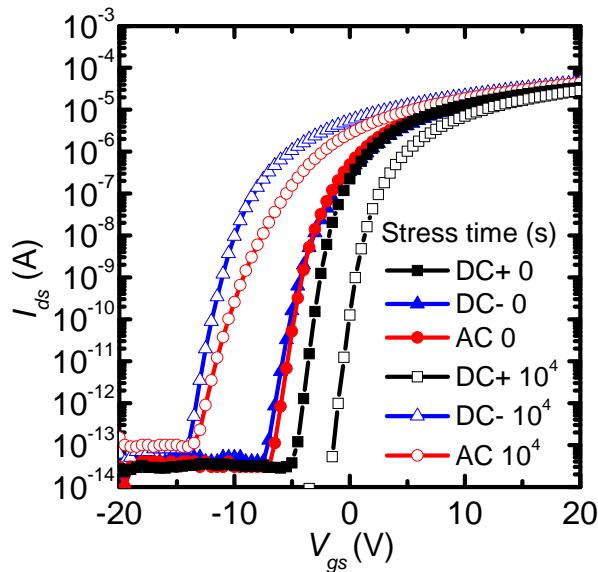


図 3-4 正・負の DC 電圧ストレスと AC 電圧ストレスを  $10^4$  秒印加した場合の特性劣化. □ は正の DC ストレス, △が負の DC ストレス, ○が AC ストレスであり, それぞれストレス印加前の初期特性(色付)と  $10^4$  秒ストレス印加後(白抜き)の特性を示す.

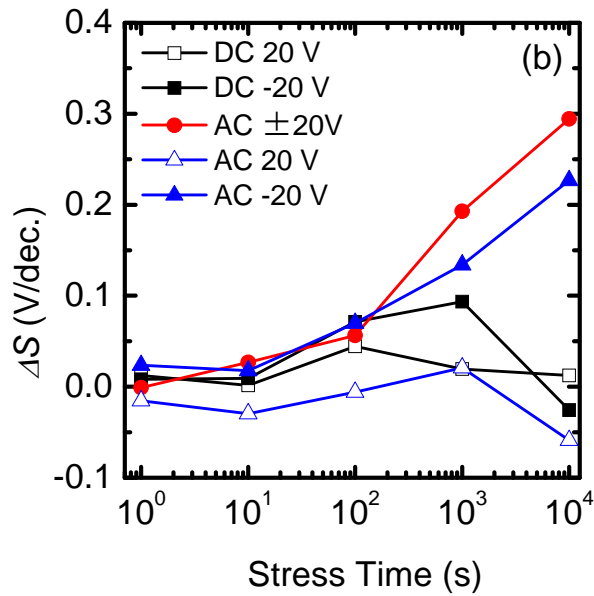
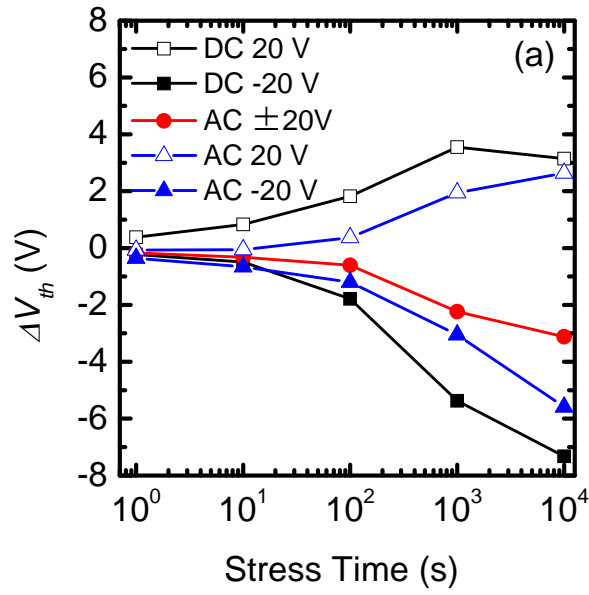


図 3-5 AC ストレスと DC ストレスによるストレス印加時間に対する TFT 特性の  $V_{th}$  変化(a)と  $S$  値の変化(b)

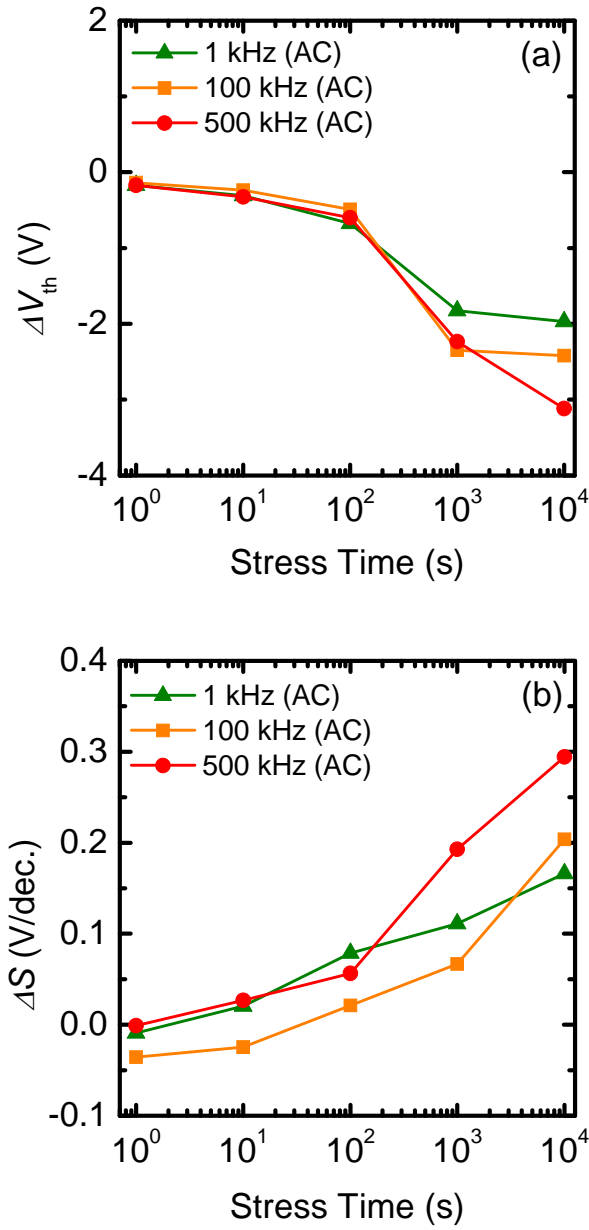


図 3-6 AC ストレスによるストレス印加時間に対する TFT 特性の  $V_{th}$  変化(a)と  $S$  値の変化 (b)の周波数依存性

### 3.2.2 デバイスシミュレーションによる欠陥密度の推定

本実験で用いた試料における AC ストレスによる捕獲準位密度の変化を、デバイスシミュレーションソフトウェア、ATLAS(Silvaco Inc.)を用いて評価した。<sup>14</sup>ここで用いた DOS モデルは 2.6 節と同様であり、 $E_C$  下端および  $E_V$  上端には非晶質に起因する不規則な結晶構造からなる裾状態が存在すると仮定する。また、浅い準位( $E_C-E = 0.15$  eV)にドナー型捕獲準位  $N_{GD}$  を、深い準位( $E_C-E = 2$  eV)にアクセプタ型捕獲準位  $N_{GA}$  を仮定した。浅い準位のドナー型捕獲準位は測定値が報告されており、アクセプタ型捕獲準位についてはすでに述べた通りである。<sup>4</sup> 閾値電圧の負方向への平行シフトは a-Si:H TFT の劣化現象と同様にゲート絶縁膜とチャネル界面近傍の正の固定電荷の増加による影響として考えることができる。そこで、固定電荷を  $N_{FC}$  として、チャネルとの界面側のゲート絶縁膜中に仮定した。ここで、ガウス分布を持つ  $N_{GD}$  半値幅は一定とし、 $N_{GD}$  と  $N_{FC}$  の量を変化させて測定値の再現を行った。

図 3-3 に示したグラフのうち、シンボルは  $V_{gs} = \pm 20$  V、周波数 500 kHz、 $T_r = T_f = 100$  ns の AC ストレスを  $10^4$  秒印加した場合の TFT 特性の測定結果であり、実線はシミュレーションによってフィッティングを行った結果である。(a)はストレス印加過程の  $10^4$  秒間の変化を示し、(b)は印加電圧を停止した後の回復特性を示す。また、この時に用いた欠陥密度を図 3-8 のようにストレス時間に対してプロットした。グラフより、シミュレーションの計算結果は測定結果と良く適合していると言える。回復過程において、 $V_{th}$  はほぼ初期状態まで戻っているが、 $S$  値の回復率は 62%であった。図 3-8 に示した捕獲準位密度に関しては、ストレス印加時の劣化過程では  $N_{GD}$  および  $N_{FC}$  の対数に対して時間が比例する。また回復過程では  $N_{FC}$  が初期値以下まで減少していることに対して  $N_{GD}$  は緩やかに減少していることが解る。増減の傾向を比較すると、 $V_{th}$  の変化が  $N_{FC}$  に対応し、 $S$  値の変化が  $N_{GD}$  に対応していることが良くわかる。ここで  $N_{FC}$  が初期値より減少している点について説明する。ここでは、TFT の正方向シフトの原因となる  $N_{GA}$  を考慮しておらず、 $N_{GA}$  の密度の増減に付随して  $N_{FC}$  の密度が変化する。しかしここでは  $N_{GA}$  の密度変化が明らかではなく、両方の欠陥密度を変更するとシミュレーション上で相反するパラメータが打ち消しあうことになり、シミュレーション結果から相対的な比較をすることができない。従って  $N_{FC}$  のみをパラメータとして用いたため、初期値とのずれが生じていると思われる。ここでは、 $N_{GA}$  が劣化時に増加するが回復時に  $N_{GD}$  と同様緩やかに減少していくために回復過程における  $N_{FC}$  の初期値以下の値が導かれたと思われる。これにより、 $N_{GD}$  と  $N_{GA}$  の回復には  $N_{FC}$  と比較して時間を要することが解る。

図 3-8 より、CBM 近くに存在するドナー準位である  $N_{GD}$  の欠陥密度は、ストレス前で  $1.42 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  であり、AC ストレスを  $10^4$  秒加えた後は二倍程度大きくなる。計算した

ドナー準位密度は、 $\text{SiO}_2$  のゲート絶縁膜を使った報告値より一桁程度高い。Lee らは a-IGZO が AC ストレス後に、CBM 付近に  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$  程度のガウス分布準位をもつと報告している。そこで、計算した高いドナー準位密度から、 $\text{SiN}_x$  のゲート絶縁膜が a-IGZO に対してドナーの供給源として働くと考えた。シミュレーション結果より、CBM 付近のドナー準位  $N_{GD}$  の増加は  $S$  値の大きな劣化に強く関係している。

以上の結果より、 $N_{GD}$  と  $N_{FC}$  の欠陥密度を変化させることで AC ストレス印加時の特性劣化現象を再現することができた。このうち、正の固定電荷を示す  $N_{FC}$  に起因する  $V_{th}$  の負方向シフトは、ストレス電圧停止後に大気中室温で回復可能な捕獲準位であるといえる。これに対して、 $N_{GD}$  は回復に時間を要する。この時、 $N_{GD}$  の起源とされる金属イオンや酸素欠陥は、高いエネルギーを持った電子の衝突によって弱い金属-酸素結合が切断されることで増加していくと思われるが、回復、つまり再結合ともいえる反応が進む時間は  $N_{FC}$  のデトラップに要する時間と比較して長い。

次に、AC ストレスの周波数依存性の測定結果に対しても同様のフィッティングを行い、 $N_{GD}$  と  $N_{FC}$  の変化量の周波数依存性を調べた。図 3-9(a) は  $N_{FC}$  の周波数依存性であり、図 3-9(b) は  $N_{GD}$  の周波数依存性を示している。AC ストレスの周波数が増加する、つまり印加電圧の切り替わり回数が増加すると、 $N_{GD}$  の増加が加速されている。AC ストレスを停止した後の回復過程においては、どの周波数でも  $N_{GD}$  の減少量に特徴的な変化はなかった。この  $N_{GD}$  の傾向と比較して、 $N_{FC}$  の増加に関する傾向は周波数の変化に対して顕著に表れていない。ここで、 $N_{FC}$  の捕獲準位密度の回復過程において、ストレスによって増加した捕獲準位密度より高い回復量を示していることに注意しなければならない。これはすでに述べたように、 $N_{GD}$  を考慮していないために生じたずれであると考えられる。以上のように、シミュレーションを用いて AC ストレス電圧の印加に対する欠陥密度の推測に成功した。しかし、極性が逆で打ち消しあう欠陥密度、今回の場合は  $N_{FC}$  の増加量に関しては、相対的な比較に留める。

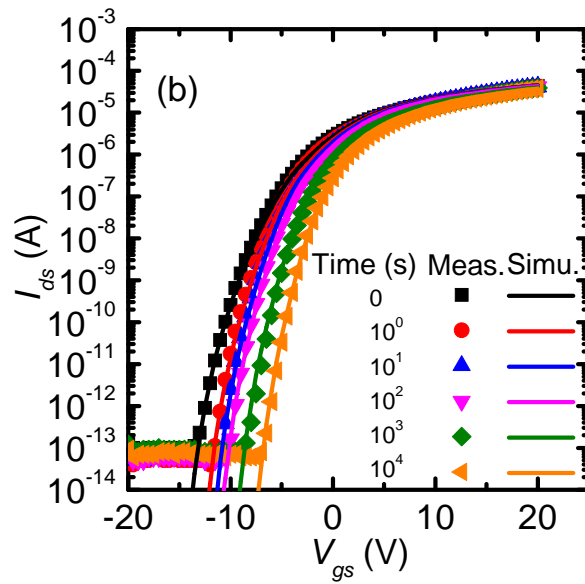
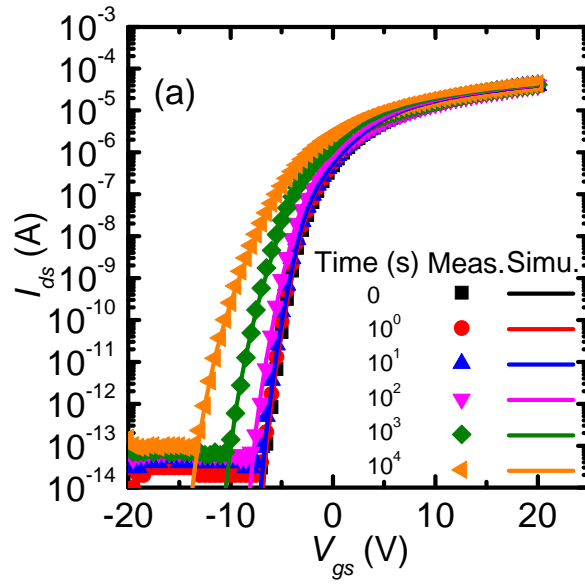


図 3-7 実測結果(シンボル)とシミュレーションによるフィッティング結果(実線). (a)は電圧を  $10^4$  秒印加する間の劣化を示し, (b)はストレス電圧を停止した後の  $10^4$  秒間の回復特性を示す.



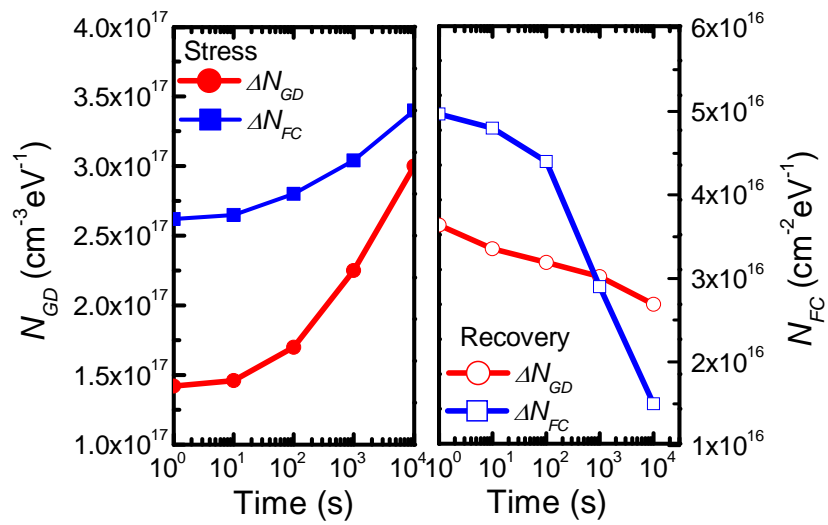


図 3-8 測定結果のフィッティングに用いた欠陥密度. (a)はストレス電圧印加中の  $10^4$  秒間の劣化現象に対するフィッティング, (b)はストレス電圧印加後の  $10^4$  秒間の回復特性に対するフィッティングを示す.

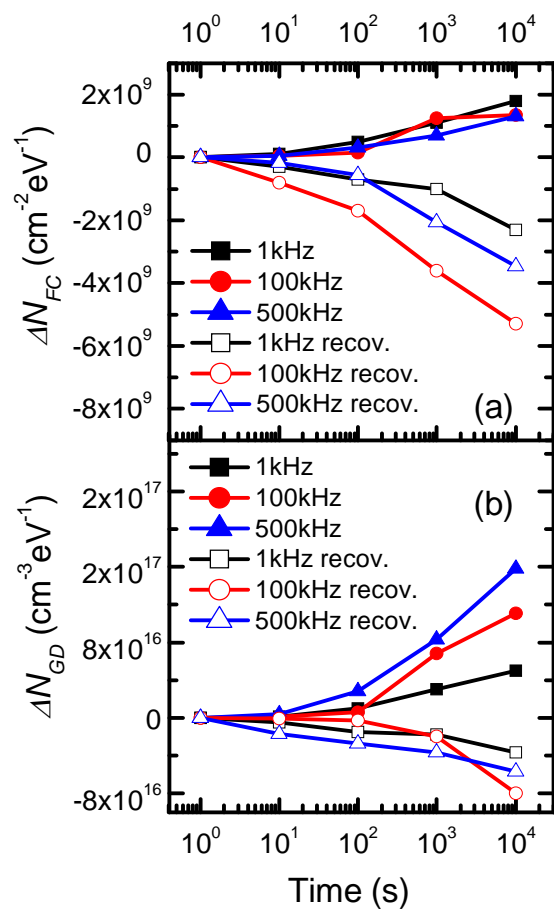


図 3-9  $N_{GD}$ ,  $N_{FC}$  捕獲準位密度の AC ストレス周波数依存性

### 3.3 AC ストレス電圧の切り替わり時間変化による解析

#### 3.3.1 a-IGZO TFT の切り替わり時間依存性

本節では、a-IGZO TFT のゲート電極に印加する AC 電圧ストレスの切り替え時間を変化させ、測定を行った。前節の結果からパルスの負電圧領域の電圧切り替わり時に  $S$  値の劣化が加速されている傾向が見られた。この影響を明らかにするため、AC ストレスのパルスの切り替わり時間を変化させ、同様に  $10^4$  秒印加することで電気的信頼性の変化を検討した。このような測定から、ストレス電圧の正負のどちらの切り替わりが劣化に大きな影響を与えるか決定づけることができる。パルスの形状は 500 kHz における切り替わり時間を 100 ns もしくは 500 ns とした。用いた AC パルス形状は、図 3-10 に示すように立ち上がり時の切り替わり時間( $T_r$ )が 100 ns であるときは立ち下がり( $T_f$ )が 500 ns であり、 $T_r$ が 500 ns の時は  $T_f$ が 100 ns である。また、AC ストレスの電圧は  $V_{gs} = \pm 20$  V で、正負切り替わり領域を持っている。AC ストレスの切り替わりの影響と比較するため、DC ストレスによる TFT 特性も測定した。電圧の切り替わりが急峻であるか緩やかであるかの違いによって、キャリアの捕獲(トラップ)・デトラップの時間による差が観測されると考えた。これらの結果から、AC ストレスにおける劣化メカニズムを説明することができる。

図 3-11 は AC ストレスの切り替わり時間を変化させ、a-IGZO TFT の特性の変化を  $10^4$  秒間測定した結果である。ストレスパルス条件は、図 3-11 (a)は急峻な立ち上がりとゆるやかな立ち下がり(図 3-10(a))であり、図 3-11 (b)は緩やかな立ち上がりと急峻な立ち下がり(図 3-10(b))である。図 3-11 (a)では、TFT 特性はストレス印加時間増加と共に  $S$  値のわずかな上昇を生じた。一方、図 3-11 (b)ではストレス時間増加と共に(a)と比べて劣化が加速されていることがわかる。この切り替わり時間の依存性は、AC ストレスのパルス中の立下り端が劣化を加速していることを示唆する。

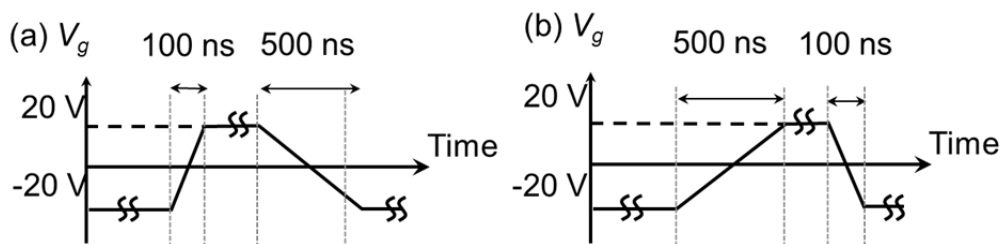


図 3-10 測定に用いた  $T_r$ ,  $T_f$  の異なる AC パルス電圧

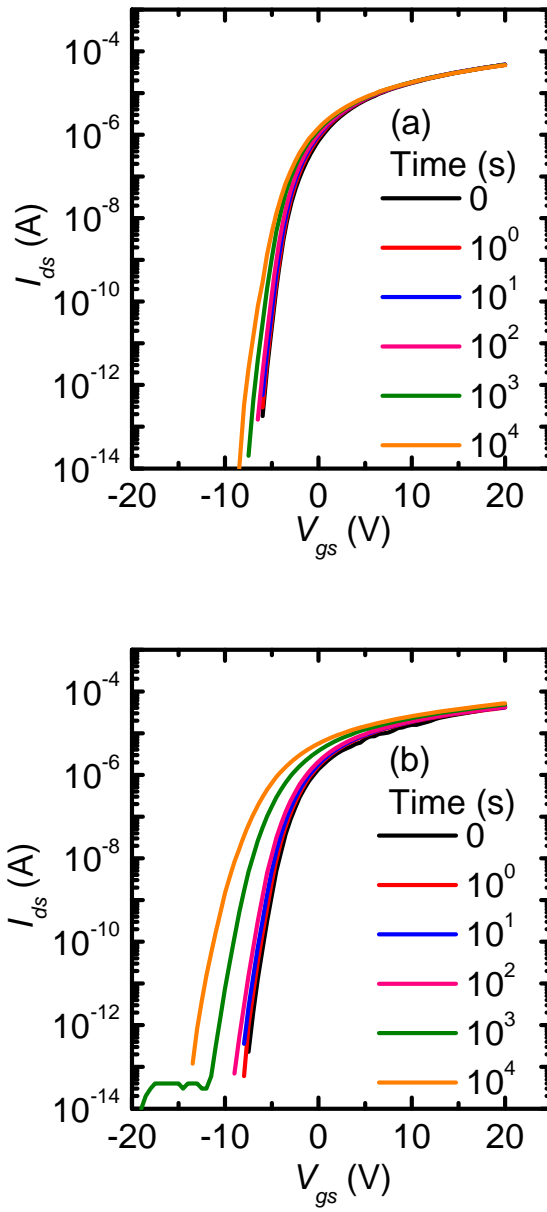


図 3-11 AC ストレス電圧  $V_{gs} = \pm 20$  V, 500 kHz で, (a)  $T_r = 100$  ns,  $T_f = 500$  ns, (b)  $T_r = 500$  ns,  $T_f = 100$  ns 印加時の特性劣化現象.

### 3.3.2 デバイスシミュレーションを用いた過渡解析

すでに述べた印加電圧立ち下がり領域において、エネルギーバンド構造に生じていると思われる現象を考察するため、チャンネル領域のキャリア密度分布と電界分布を調べる必要がある。そこで、デバイスシミュレーションを用いてパルス電圧に追従したキャリア密度と電界の二次元分布の過渡解析を行った。前章では、TFT 特性と欠陥準位の関連を明らかにし、劣化の起源となる欠陥の特性にデバイスシミュレーションを用いたが、ここでは過渡解析にも使用した。AC 電圧ストレスでは G 電極にパルス電圧が印加される為、印加電圧の状態としては(1)低電圧一定領域、(2)電圧立ち上がり領域、(3)高電圧一定領域、(4)電圧立ち下がり領域 といった4つの領域が存在する。特に電圧の切り替わり領域においては電界やエネルギーバンド構造の変化が著しく、劣化の状態を詳細に解析する必要がある。従って、定常状態の計算だけではなく過渡状態を考慮する必要がある。特に、 $V_{gs}$  の変化に対するチャンネル中における電界分布やキャリア密度の過渡解析が重要になる。デバイス構造はすでに述べた図 2-1 を用い、チャンネルとゲート絶縁膜界面およびチャンネル内での変化を見る為、図 3-2 のような断面方向の二次元分布を計算に用いた。チャンネルサイズは長さ 8  $\mu\text{m}$ 、膜厚は 70 nm、ゲート絶縁膜は  $\text{SiN}_x$ 、S/D は Mo、パッシベーション膜に  $\text{SiO}_2$  を設定している。また、ここでも欠陥準位として仮定した図 2-3 の DOS モデルを設定し、欠陥の存在を考慮した過渡解析を行った。

まず、注目すべき領域を明らかにするため、パルス電界に対する  $I_{ds}$  の追従状態の計算を行った。それぞれ、500 kHz で  $T_r = T_f = 250 \text{ ns}$  の AC の正電圧(20 V)を図 3-12 に、AC の負電圧(-20 V)を図 3-13 に、および  $T_r = T_f = 500 \text{ ns}$  の正負切り替わりを含む AC 電圧( $\pm 20 \text{ V}$ )を図 3-14 に、それぞれ電圧印加した場合の  $V_{gs}$ 、 $I_{ds}$ 、電界強度  $E$  を示した。電界強度  $E$  は、チャンネルとゲート絶縁膜界面において最も電界の高い部分を抽出している。それぞれ、(a)がパルスの 1 サイクルを示し、そのうち高電界領域に入る点を赤四角で囲い、この拡大図を(b)に示している。図 3-12 および図 3-13 より、高電界領域において  $I_{ds}$  が生じるのは負電圧の場合のみである。図 3-12(b)の青丸で示すように、正電圧では一瞬パルス状の電流が観測されるものの瞬時に 0 A になり、その後は全く流れない。これに対して、図 3-13(b)の負電圧では青丸で示した高電界領域においてわずかに裾を引くように電流が流れており、これらの電子はチャンネルとゲート絶縁膜界面で高電界にさらされていることになる。次に図 3-14 では、上記の図 3-12 および図 3-13 の複合ともいえる形状をもっており、高電界領域で電流が流れているのは図 3-14(b)の青丸に示すように負電圧へ切り替わった場合のみである。従って、AC 電圧ストレスにおける電圧切り替わり時の劣化現象を解明するためには、電圧が負へ立ち下がる際の -20 V 印加時を検討する必要があることが解った。

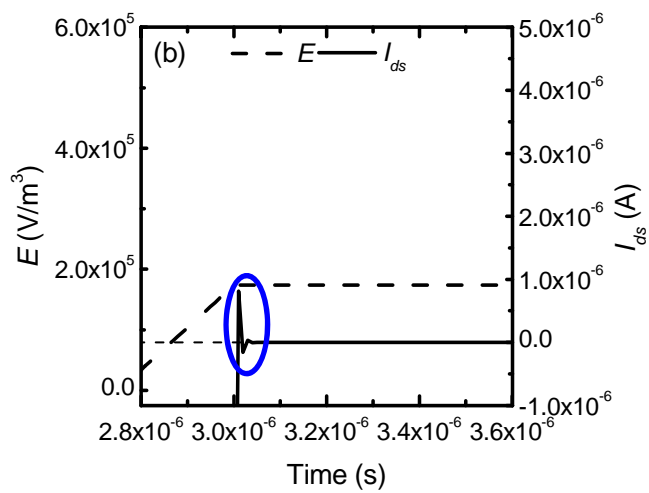
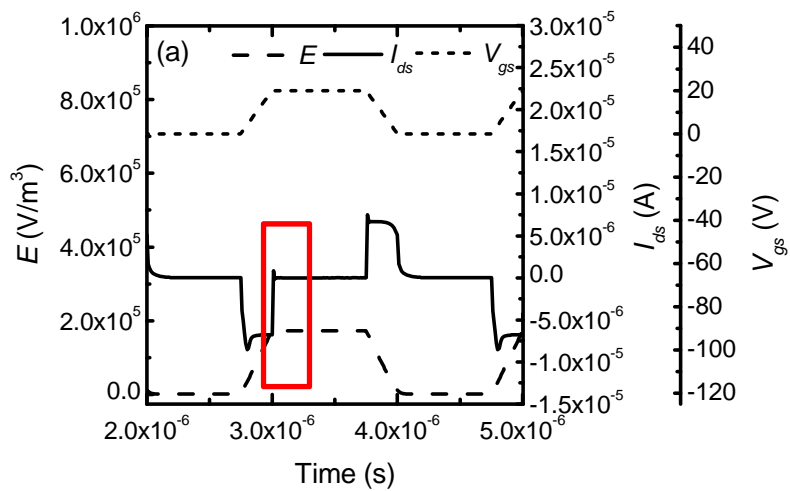


図 3-12 正のパルス電圧を印加した場合の  $V_{ds}$  および  $I_{ds}$  の過渡解析

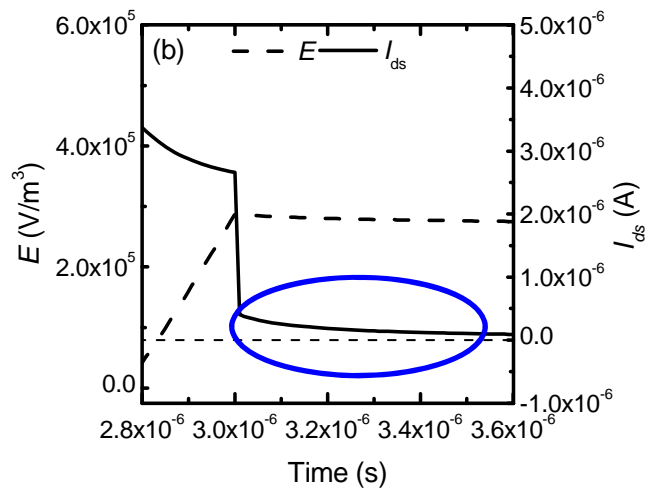
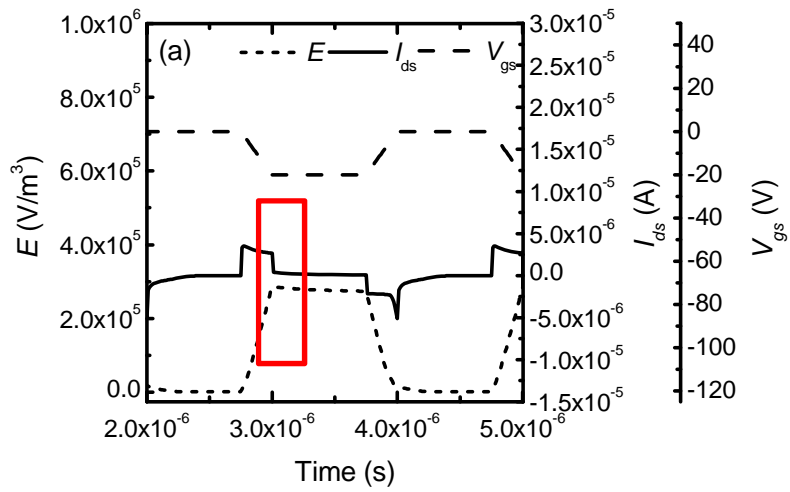


図 3-13 負のパルス電圧を印加した場合の  $V_{ds}$  および  $I_{ds}$  の過渡解析

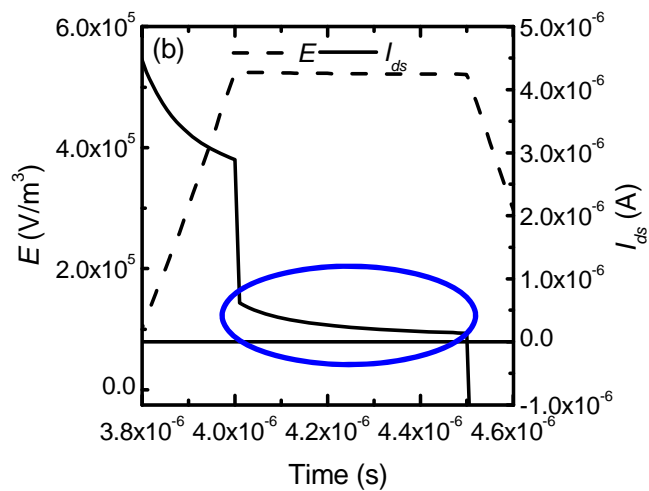
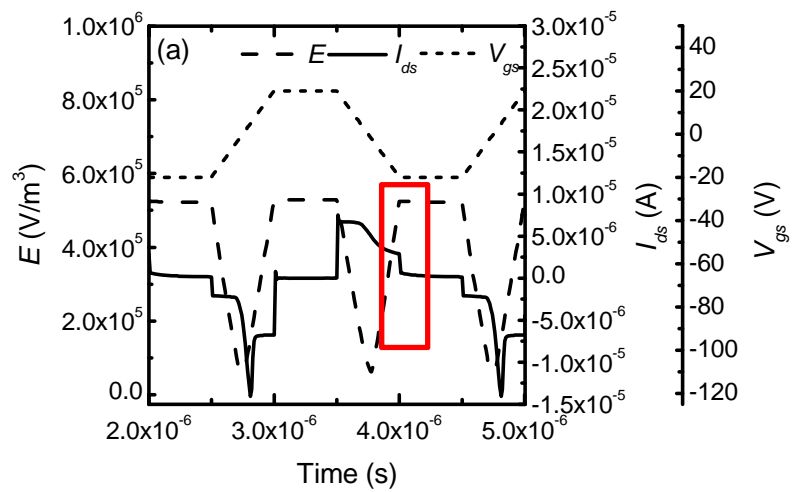


図 3-14 正負のパルス電圧を印加した場合の  $V_{ds}$  および  $I_{ds}$  の過渡解析



次に、電圧の立ち下がり時における-20 V 印加時の状態を詳細に解析した。電界強度(a)と電子濃度(b)の TFT 断面構造における二次元分布を図 3-15 に示す。このうち、チャンネルが形成される a-IGZO/ゲート絶縁膜界面において、高い電界が集中するのは S/D 端近傍であることが解る。また、その点において電子が存在していることもわかる。この領域に存在する電子は高い電界にさらされていることになる。高いエネルギーを持った電子は欠陥生成に寄与することが知られており、<sup>15</sup> 高エネルギー電子の濃度が劣化量に対応すると予想された。そこで、図中の丸印で示した領域に着目し、この高電界領域における電子濃度と電界強度を抽出した。この結果を図 3-16 に示す。(a)が電圧立ち上がり領域における電子濃度、(b)が電圧立ち下がり領域における電子濃度、(c)が電圧立ち上がり領域における電界強度、(d)が電圧立ち下がり領域における電界強度を示す。それぞれ、印加する AC 電圧の切り替わり時間を変化させた場合の計算結果から抽出した値である。これらのグラフのうち、電圧立ち上がり領域図 3-16 (a),(c)に差は現れなかった。しかしながら、電圧立ち下がり領域図 3-16 (b),(d)の、特に-20 V 印加時において電子濃度に差が生じた。この電子濃度を印加電圧の立ち下がり時間に対してプロットし直したものが図 3-17 であり、立ち下り時間が短いほど残留電子濃度が高いことが解る。この時の電界は図 3-16 (d)に示す通りほぼ一定であり、 $3.5 \times 10^5$  V/cm 程度であった。残留電子はすべて同等の電界にさらされていることになる。従って、電子濃度が高い場合に高エネルギー電子が多く生成されており、劣化を生じやすい。

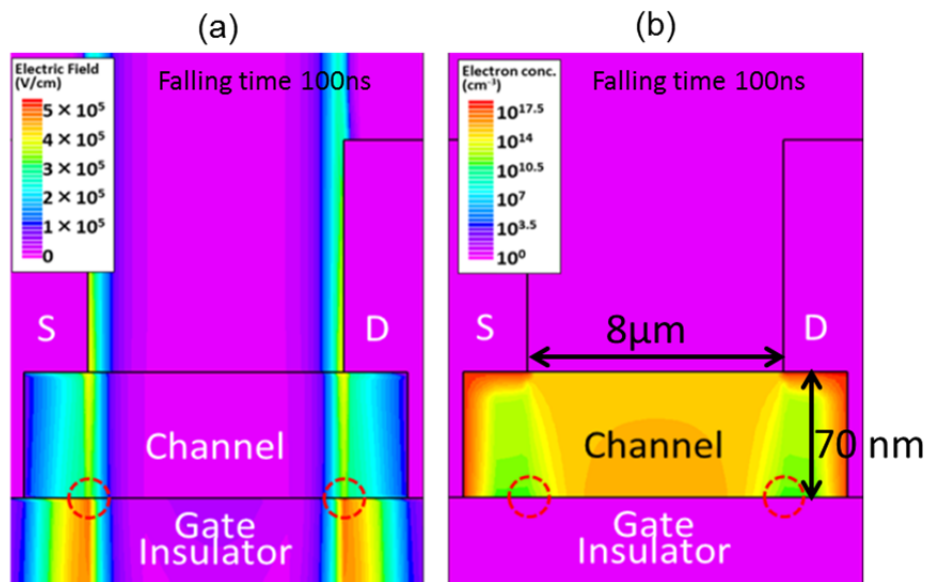


図 3-15 AC 電圧-20 V 時における TFT 断面構造中の電界強度(a)と電子濃度(b)の二次元分布。丸記で示した点はチャンネル/ゲート絶縁膜界面において電界強度が最も高くなった点であり、劣化に影響する領域として物理定数を抽出した点である。

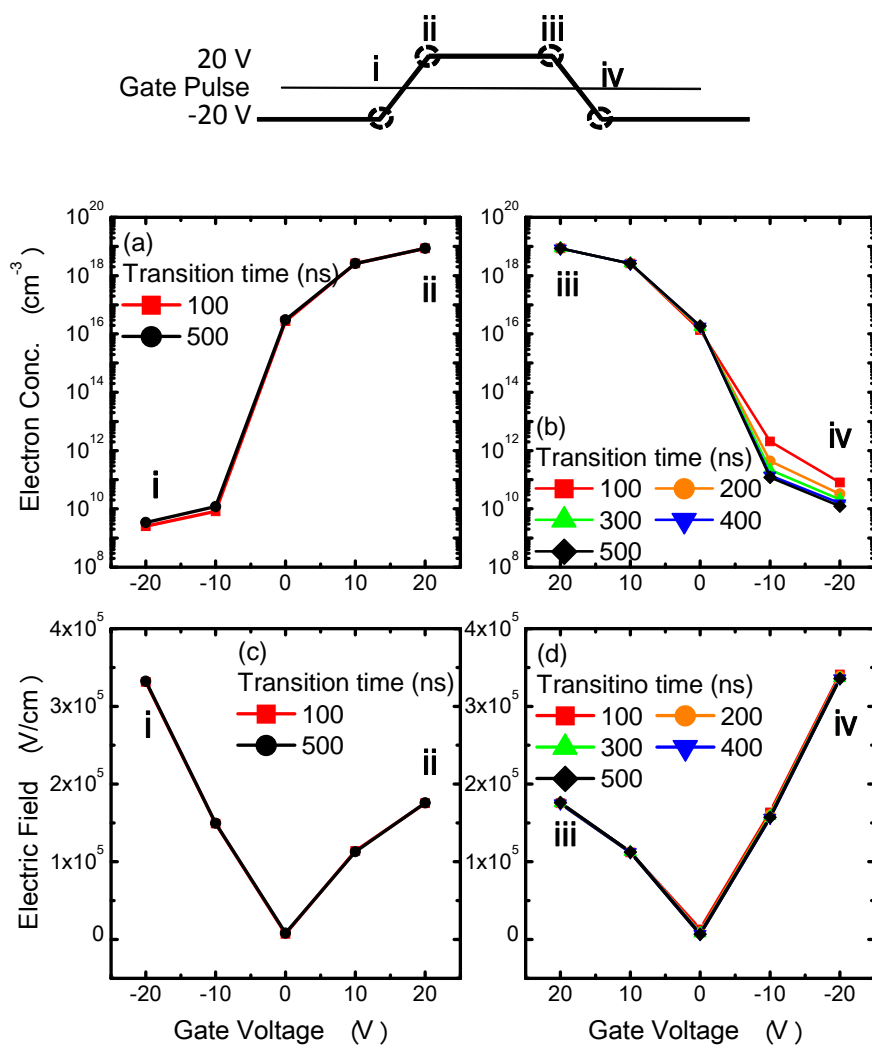


図 3-16 AC パルス印加時の電子濃度と電界強度の切り替え時間長依存性. チャンネル/ゲート絶縁膜界面における S/D 端近傍の最も電界強度が高い点を抽出したプロット.

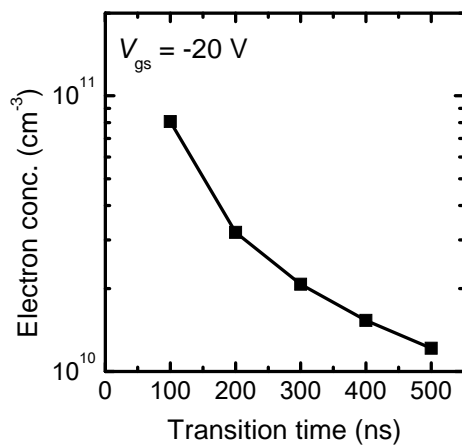


図 3-17 AC パルス-20 V 時における電子濃度の切り替え時間に対する変化.

### 3.4 AC ストレス印加時の劣化モデルの提案

AC ストレスの劣化において、パルス電圧の切り替わりの回数増加に伴って  $S$  値が増加した。DC ストレスの劣化はスイッチングの欠如により、 $S$  値は変化しなかったと思われる。また、AC ストレスにおいては正から負への切り替わり時に劣化が加速されており、このときチャンネル中に残存している電子が高電界にさらされていることが解った。このような実験結果およびシミュレーション結果に基づいて、AC ストレスをゲートに印加した際のパルスの立ち上がりと立ち下りの異なるメカニズムに関して、劣化モデルを提案する。特に残存電子の起源と、劣化過程を考慮したモデルを以下に説明する。また、このモデルを模式図として表したものが図 3-18 である。図 3-18(a)の上段は電圧を印加していない時のゲート電極/ゲート絶縁膜/チャンネル方向のエネルギーバンド構造を示し、下段はソース/チャンネル/ドレイン方向のエネルギーバンド構造を示す。図 3-18(b)は AC 電圧が正に切り替わった瞬間を示し、図 3-18(c)は AC 電圧が負に切り替わった瞬間を示す。また、図 3-18(d)は TFT の断面構造とチャンネル領域における電界強度分布を示しており、図中の点線はバンド構造の表す方向を図示している。

a-IGZO は n 型半導体であるため、ゲート絶縁膜との界面で  $E_c$  が下がり、図 3-18(a)のような構造になる。正の AC パルス電圧が印加された時、もしくは負から正へ切り替わる時、図 3-18(b)のようにチャンネル領域の CBM は下方向へ曲がる。そして電子は S/D 領域からチャンネル領域へ誘起されてくる。この時、多くの電子がチャンネル/ゲート絶縁膜界面近傍の準位に捕獲される。次に、電圧が正から負へ切り替わった場合(図 3-18(c))、チャンネル/ゲート絶縁膜界面ではチャンネルのエネルギーバンドが上へ凸の形状に曲がり、誘起されていた電子が S/D 側へ流出する。S/D 電極とチャンネル領域の界面にエネルギー障壁となるエネルギー準位の差が形成され、即座に電極近傍に位置するチャンネル/ゲート絶縁膜界面に高電界が誘起される。チャンネルに存在する自由電子は高電界の影響を受けずに流出する。しかしこの時、チャンネル中から遅れて流出する電子が存在し、これが図 3-14(b)の青丸で囲ったテール状に減衰していく電流を示す。この遅れて流出する電子は、チャンネル/ゲート絶縁膜界面に捕獲されていた電子が電界の変化によってデトラップされてきたものと思われ、自由電子より遅れて生じる。従って、デトラップされた電子は高電界に曝され、エネルギー的に加速されることになる。こうして高エネルギーを得た電子はチャンネル/ゲート絶縁膜界面を流れ、この際に金属-酸素の弱い結合を切ることができる。これにより、酸素欠陥や格子間金属イオンなどの欠陥準位を生成すると考えた。

特に、シリコン系 TFT では、このような欠陥準位はインパクトイオン化によって生成される。この場合、AC ストレスの電圧切り替わりに起因する高いポテンシャルバリアによって、

高エネルギー電子は界面に衝突する。我々は a-IGZO においても素子構造から考えると同様の現象が生じていると考えた。電氣的ダメージは、ゲート電極に印加している電圧が負へ切り替わった際に高エネルギーを得た電子によって、S/D 端近傍のチャネル/ゲート絶縁膜界面に生じると考えられる。AC ストレスでの  $S$  値増加という特徴的な劣化の実験結果は CBM 付近のドナー準位を用いてデバイスシミュレーションで再現された。従って、 $S$  値劣化の原因は、バイアスストレスが正から負へ変わる時に生成される a-IGZO と  $\text{SiN}_x$  ゲート絶縁膜との界面近傍に存在する浅いドナー準位の増加によって引き起こされる。

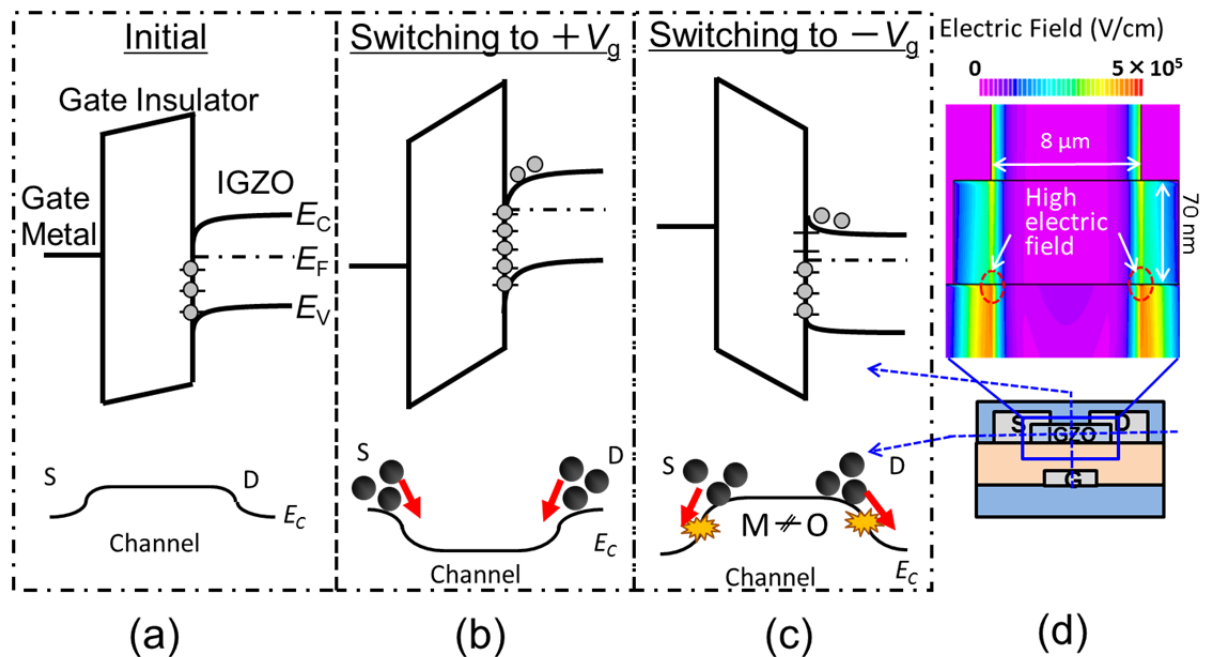


図 3-18 AC ストレス印加時の劣化モデル模式図。上段はゲート電極/ゲート絶縁膜/チャネル構造のバンド図を示し、下段はソース/チャネル/ドレイン方向のバンド図を示す。(a)は電圧無印加時のバンド構造、(b)は印加電圧が正に切り替わった瞬間、(c)は印加電圧が負に切り替わった瞬間を示している。また、(d)は TFT 断面構造と電界強度分布、よおよびバンド構造の示す方向を点線で図示している。

### 3.5 結言

本章では、AC 電圧を a-IGZO TFT に印加し、実動作時に近い状態での劣化現象の解析を行った。この結果として、以下のことが解った。

1) 交流電圧を印加すると, TFT 伝達特性の  $S$  値が劣化するという特徴的な現象がみられた. この原因は, CBM 近くの浅い準位に生じるドナー型捕獲準位であることがわかった.

2) 切り替わり時間変化の測定より, AC パルスの負電圧への切り替わり時に劣化が加速されることが解った. これはチャンネルとゲート絶縁膜界面においてデトラップした電子が高電界に曝される為であり, 金属と酸素の弱い結合を切ることでイオン化した元素が欠陥を生成している.

以上より, a-IGZO TFT の劣化には実動作を考慮した場合でも 2 章と同様に浅いドナー型捕獲準位が原因であると思われる. また, これらは正から負への切り替わり電圧を印加したときに弱い金属-酸素結合を切ることで生成されるため, これら弱い結合を減少させなければならない.

ここで計算した残留電子に印加される電界は  $3.5 \times 10^5 \text{ V/cm}^2$  程度であり, LTPS-Si TFT では  $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}^2$  程度で劣化が生じることが解っている. 欠陥が低減されることで a-IGZO TFT で LTPS-Si TFT 以上の耐電圧が実現される可能性がある.

## 参考文献

---

- <sup>1</sup> T. Kamiya and H. Hosono, *NPG Asia Mater.*, **2**, 15 (2010).
- <sup>2</sup> K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- <sup>3</sup> K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Science*, **300**, 1296 (2003).
- <sup>4</sup> M. Fujii, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, and J. Y. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C091 (2009).
- <sup>5</sup> K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 013502 (2009).
- <sup>6</sup> K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192107 (2008).
- <sup>7</sup> M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 133512 (2008).
- <sup>8</sup> T. C. Fung, K. Abe, H. Kumomi, and J. Kanicki, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 1117 (2009).
- <sup>9</sup> S. Lee, K. Jeon, J.-H. Park, S. Kim, D. Kong, D. M. Kim, D. H. Kim, S. Kim, S. Kim, J. Hur, J. C. Park, I. Song, C. J. Kim, Y. Park, and U.-I. Jung, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 132101 (2009).
- <sup>10</sup> T. Hirao, M. Furuta, H. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, T. Hokari, and M. Yoshida, *SID Dig. Tech. Pap.*, P 18 (2006).
- <sup>11</sup> C. S. Hwang, S. K. Park, J. I. Lee, S. M. Chung, Y. S. Yang, L. M. Do, and H. Y. Chu, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 237 (2007).
- <sup>12</sup> A. Sato, M Shimada, K. Abe, R. Hayashi, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **518**, 1309 (2009).
- <sup>13</sup> C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012 (2000).
- <sup>14</sup> *ATRAS Device Simulation Software User's Manual*, Vol. II, p. 13-2, Silvaco, Santa Clara, CA, (2003).
- <sup>15</sup> 鶴飼 育弘, *薄膜トランジスタ技術のすべて*, 工業調査会, p68 (2007).

## 第4章 高圧水蒸気熱処理による特性改善

### 4.1 諸言

近年の研究で a-IGZO TFT が高い  $\mu_{FE}$ , 低い  $V_{th}$  と  $S$  値を示すことが解ってきたため, 多くの企業が a-IGZO TFT を搭載したデモンストレーション製品を発表している.<sup>1,2,3</sup> 実用化が現実味を帯びてきた一方, 実用化において最も重要である信頼性の確保が急務となっている. 一般的に, a-IGZO TFT の酸素欠陥を減少させ特性を改善するには, 300°C 程度のポストアニールプロセスが有効であると言われている.<sup>4</sup> しかしこれらは信頼性の確保には不十分であり, またそのメカニズムについても明らかになっていない. そこで, 信頼性を改善する手法の開発と信頼性に影響を与える要因を解明することが重要である. ここまで述べてきた劣化現象の解析から, 電気的ストレスに対する劣化の原因として裾状態密度とガウス分布を持った浅い準位, 深い準位を挙げた. このような欠陥を減少させることが, デバイスの高性能化と同時に高信頼性化を実現できると考える.

これまでに, 東京農工大学の鮫島教授らは高圧水蒸気処理を行うことで Si 系 TFT において絶縁膜に用いた  $\text{SiO}_2$  中のダングリングボンドを終端することで膜質を改質し, TFT 特性の向上に成功した.<sup>5,6</sup> また, 東京工業大学の細野教授らの研究グループは Wet 酸素を用いた熱処理によって, a-IGZO TFT の特性改善と信頼性の向上を報告した.<sup>7</sup> これらの報告から, a-IGZO のような酸化物薄膜の特性改善には酸素と水素が存在する雰囲気が必要であると予想した. そこで, a-IGZO の酸素欠陥を減少させる新しい手法として高い酸化力を持つ高圧水蒸気(HPV: high pressure vapor)処理を提案した. これは HPV 処理が水素イオン  $[\text{H}^+]$  と水酸化物イオン  $[\text{OH}^-]$  を高密度で生成できることから,<sup>8</sup> 常圧での処理より改善効果を期待できると考えた.

ここでは, a-IGZO TFT に対する HPV 処理の効果を明らかにするための実験について説明する. 前章に示した通り, 一般的に a-IGZO TFT は電気的なストレスに対して  $V_{th}$  の変化と  $S$  値増加という劣化現象を示す.<sup>9</sup> これらはそれぞれ, 深いアクセプタ型準位と浅いドナー型準位の増加によって説明されている.<sup>9,10</sup> ポストアニール処理は浅い準位を減少させ

ることができると報告されている。しかしながら深い準位はアニール後にも残存しており、これがアニール処理後の  $V_{th}$  の不安定性の原因になると考えられる。<sup>11</sup> ここでは、HPV 処理と大気アニール(AT)処理における a-IGZO TFT の素子性能と  $V_{th}$  の信頼性を調べた。a-IGZO への HPV 処理の効果を明らかにするため、HPV 処理前後の水素と酸素の膜中での変化を検討した。酸化物半導体中への HPV 処理による酸素の効果を明らかにするには、酸素同位体を制御し、 $^{16}\text{O}$  と  $^{17}\text{O}$  を排除した( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ )を用いることが適している。

## 4.2 高圧水蒸気熱処理

### 4.2.1 デバイス構造

本実験では、これまでと同様ボトムゲート構造トップコンタクト型の TFT を用いた。しかしここでは、HPV の効果を明らかにする目的であるため、 $\text{p}^+$  Si 基板をゲート電極とし、熱酸化によって形成した  $\text{SiO}_2$  をゲート絶縁膜とした簡易の構造を用いている。これにより、G 電極とゲート絶縁膜界面の影響を無視することができる。TFT のチャンネルとなる a-IGZO (In:Ga:Zn=2:2:1 at%) は、RF マグネトロンスパッタ法を用いて 70 nm の膜厚を堆積した。成膜環境は室温で、酸素とアルゴンの混合ガス中( $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2) = 5\%$ )である。S/D 電極は Mo/Pt の積層膜を使用し、フォトリソグラフィ技術とリフトオフプロセスを用いて形成した。成膜方法は RF マグネトロンスパッタであり、Ar ガス雰囲気ですそれぞれ 80 nm, 20 nm 堆積した。Mo は a-IGZO と低抵抗接触を形成することが知られているが、Pt は高圧水蒸気処理による Mo の酸化を防ぐ目的でカバー層として使用している。チャンネルのサイズは幅・長さがそれぞれ  $W/L = 90/10 \mu\text{m}$  である。この後、ポストアニール処理として高圧水蒸気熱処理と、比較のために大気雰囲気での熱処理を行った。このプロセスの略図を図 4-1 に示す。

### 4.2.2 高圧水蒸気熱処理装置

高圧水蒸気処理装置は、チャンバーと加熱機構からなる簡便な構造である。装置の構造図を図 4-2 に示す。処理を行うチャンバー内に、ステンレス製の台座と石英製の試料台が設置されており、試料台は  $2\text{cm} \times 2\text{cm}$  が 3 段である。チャンバーの体積は 40 cc、内径  $\phi 38.5 \text{ mm} \times$  高さ 40 mm、材料は SUS316 であり、最大使用温度は  $500^\circ\text{C}$  である。このチャンバーは上下二つに分かれる構造であるが、実験時には接合部にアルミ製のガスケットを挿入し、チェーンクランプで上下の接合部分を挟み込むようにして密閉する。その為チャン



バー耐圧は3 MPa 程度である。このチャンバーを最高温度 800°C まで制御可能な、AC 100 V, 1 kW のマントルヒーターに入れ、汎用温度調整器によって温度と処理時間を設定する。チャンバーには熱電対が挿入されており、温度のモニタリングが可能である。また、チャンバー上部からの SUS 管に圧力計が取り付けられており、この圧力計は最大 30 MPa と最大 1 MPa の二種類がある。

処理時は石英試料台に試料を置き、チャンバー内部に設置したあとマイクロピペットを用いて超純水を投入する。その後、チャンバーを密閉してマントルヒーター内に設置する。設定温度を300°Cとした場合のチャンバー内の実測温度は約270°Cである。この設定温度における投入水量と圧力の関係を図 4-3 に示した。ただし、ここで表示した圧力は大気圧で0を示す圧力計の指示値であるため、大気圧からの圧力上昇分を示すことになる。従って、これ以降の実験グラフ中では大気圧 (0.1 MPa) を加算した値を用いた。

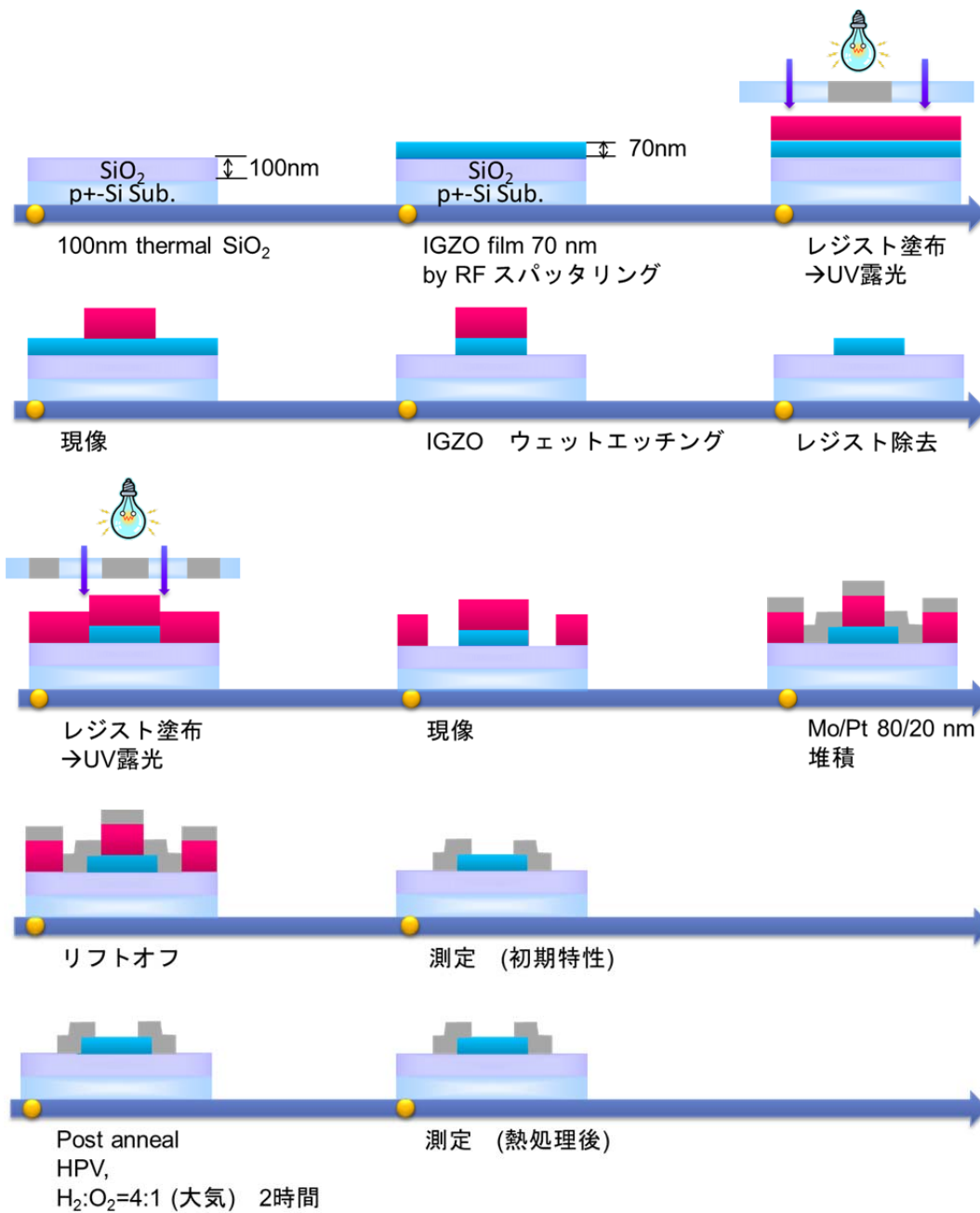


図 4-1 TFT 作製プロセス図

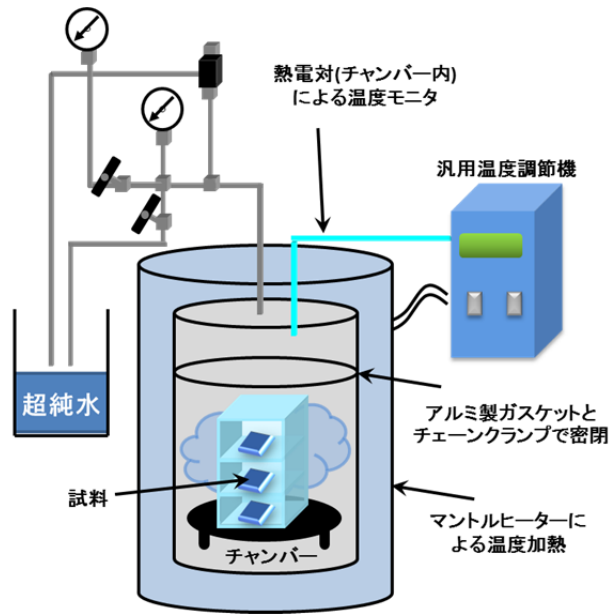


図 4-2 高圧水蒸気熱処理の装置構造図

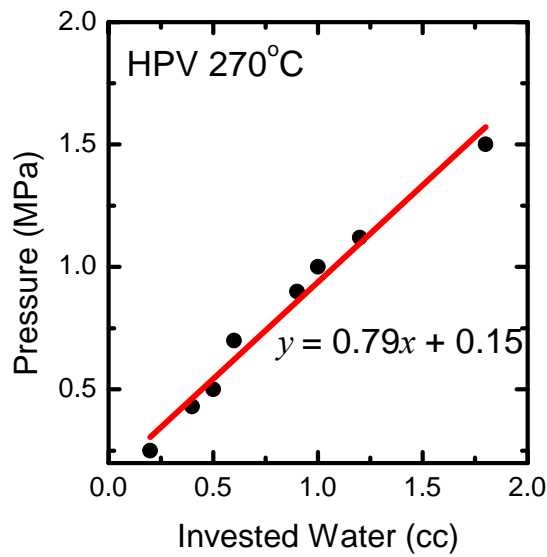


図 4-3 HPV 処理における 270°C での投入水量と大気圧からの圧力上昇の関係

## 4.3 TFT 電気特性の改善

### 4.3.1 伝達特性における $\mu_{FE}$ と $S$ 値の改善

初めに, HPV 熱処理の効果を明らかにするため a-IGZO TFT の電気特性を調べた. この結果を図 4-4 に示す. 図 4-4 は AT アニールと HPV アニールを行った TFT の伝達特性を示している. AT アニール条件は, 300°C, 2 時間, O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 1:4 slm であり, 常圧 (0.1 MPa) である. これに対して, HPV 処理条件は 270°C, 2 時間, 高圧 (0.5 および 1.0 MPa) 水蒸気雰囲気である. HPV 処理で温度が 270°C であるのは, 装置の温度制御性による理由であるが, デバイスプロセスの低温化を目指す意味でも 300°C より低い温度で実験を行うことは目的の一つである. 差し込み表はそれぞれの特性のパラメータを示し, 差し込み図は本実験で用いた TFT 構造図である. 図 4-4 より, 0.5 MPa の HPV 処理を行った TFT が他の特性と比較して最も低い  $S$  値と最も高い  $\mu_{FE}$  を示している. さらに圧力が増加すると, 特性の閾値下領域付近に階段状のハンプが現れている. このように, 特性の改善は圧力に依存していることがわかる. そこで, 圧力の変化に対する特性の依存性を検討した. それぞれ TFT の  $S$  値と  $\mu_{FE}$  を HPV 処理の圧力に対してプロットしたものが図 4-5 である. この結果は, HPV 処理の圧力が 0.8 MPa までは  $\mu_{FE}$  の増加傾向を示し, これ以上の圧力では減少していく.  $S$  値に関して述べると, 0.6 MPa 以上で急激な増加が見られ, さらに 1.1 MPa ではエラーバーが非常に大きくなっている. これはハンプが現れたことに起因している. つまり, HPV の高い圧力領域では  $\mu_{FE}$  と  $S$  値は劣化していることがわかる.

### 4.3.2 デバイス信頼性に与える影響

次に, デバイスの信頼性に与える影響を確認した. 図 4-6 は(a)AT アニール, (b)0.5 Mpa, (c)1.0 MPa の HPV 処理を行った TFT の信頼性測定結果である. ストレス条件は室温大気中において,  $V_{gs} = 20$  V を  $10^4$  秒間印加した. ここで, 用いた TFT は保護膜を使用しておらず, バックチャネル側が大気に曝された状態であることに注意しなければならない. 信頼性の基準として  $V_{th}$  シフト量を算出した際に用いた  $V_{th}$  は, 各ストレス時間での特性の  $I_{ds} = 10^{-9}$  A における  $V_{gs}$  とした. 上記のストレス電圧を印加すると, TFT の特性は正の電圧方向へ平行にシフトした. このとき,  $S$  値の劣化は(c)の 1.0 MPa で処理した TFT でのみ見られた. AT アニールを行った TFT は,  $V_{th}$  のシフト量  $\Delta V_{th}$  が 6.08 V であり, これは 0.5MPa HPV 処理を行った TFT のシフト量  $\Delta V_{th} = 3.99$  V より大きく, 信頼性が悪いことを示している.

またさらに 1.0 MPa HPV 処理では  $\Delta V_{th} = 1.04$  V であり, TFT の伝達特性がより安定化している. しかしながら, ON 電流領域では 0.5 MPa 処理時と同様にシフトしており, ハンプも生じていることから浅い準位の増加が示唆される. シフトが見かけ上小さくみえるのは, 浅い準位が深い準位を相殺しているためである. 従って, HPV 処理を行うことで  $\Delta V_{th}$  が改善するが過剰な場合にハンプが生じることが解った. この結果は, 適切な圧力で HPV 処理を用いれば, a-IGZO TFT の定電圧ストレスに対する信頼性の改善にも効果的であることを明らかにした.

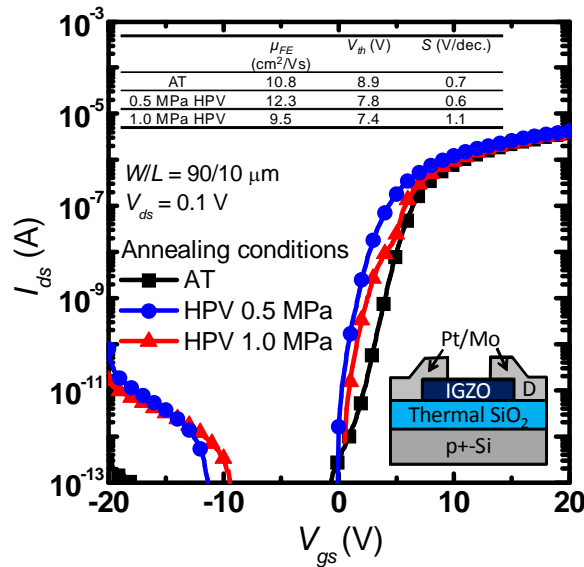


図 4-4 AT 処理と HPV 処理による TFT 特性比較

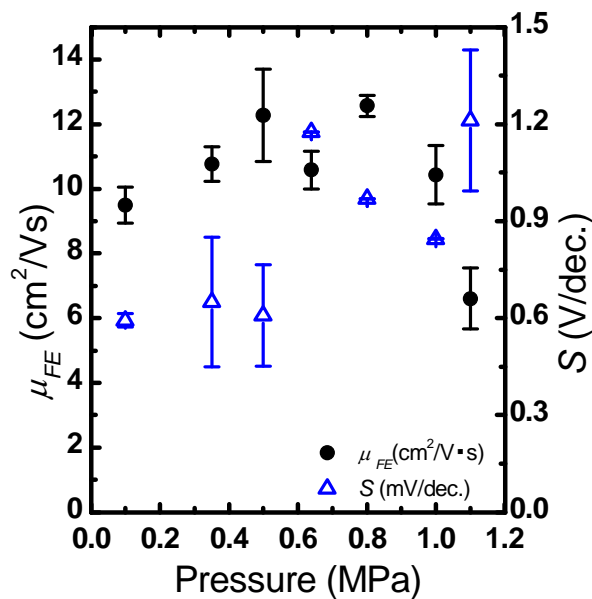


図 4-5 TFT 特性の HPV 処理圧力依存性

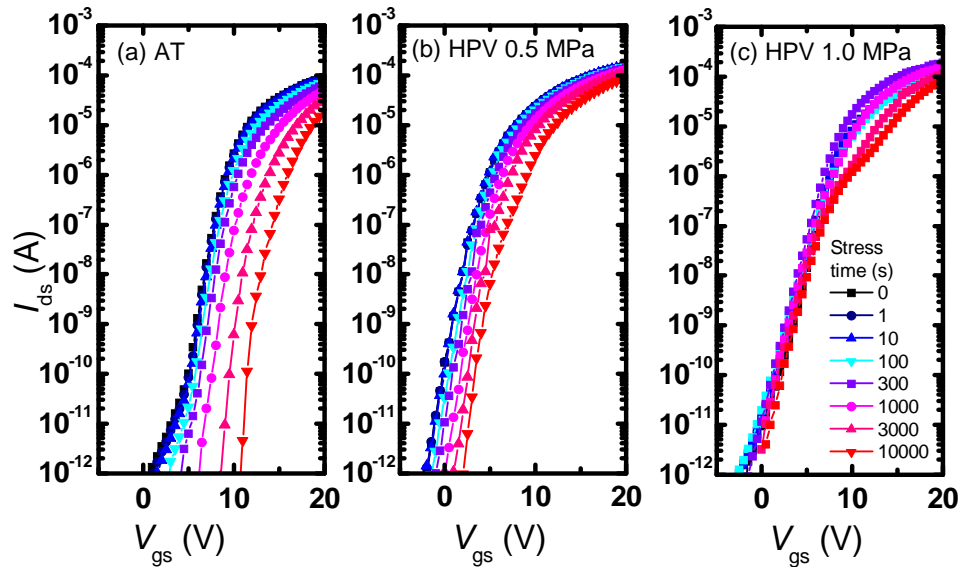


図 4-6 AT 熱処理と HPV 処理を行った TFT のバイアスストレス信頼性

#### 4.4 化学結合状態の変化

信頼性の起源を解析するため、HPV 処理による a-IGZO 薄膜の化学結合状態変化を調べた。アニールを行う前の as-depo 薄膜, 0.5 MPa・1.0 MPa の HPV 処理, AT アニールを行った a-IGZO 薄膜の X 線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定結果を図 4-7 に示す。この測定では、島津製作所, KRATOS AXIS-165 を用いた。図 4-7(a)はアニールを行っていない薄膜, (b)は 0.5 MPa で HPV 処理を行った薄膜, (c)は 1.0 MPa で HPV 処理を行った薄膜, そして(d)は AT アニールを行った薄膜の O1s ピークをそれぞれ示している。この O1s ピークを 3 つのガウス分布を持つ曲線でフィッティングした。フィッティングしたピークの結合エネルギーは  $529.5 \pm 0.22$  eV,  $530.5 \pm 0.16$  eV, および  $531.7 \pm 0.11$  eV である。これらはそれぞれ、酸化物格子中の酸素のうち、酸素欠陥のない金属-酸素(M-O)結合, 酸素欠乏領域( $O_{diff}$ ), 弱い結合(W.B.)を示す。<sup>12,13</sup> ここで、非弾性平均自由行程から算出した測定結果の検出深さは約 6 nm であった。<sup>14</sup>  $O_{diff}$ に関連したピークの全体ピーク( $O_{total}$ )に対する面積比  $O_{diff} / O_{total}$  は、図 4-7(a), (b), (c), (d)においてそれぞれ 43.3%, 10.2%, 57.1%, 29.8%であった。M-O および W.B.に帰属されるピーク的面積比もそれぞれ図 4-8 に示す。図 4-7(b)に示す通り、0.5 MPa で HPV 処理した薄膜が最も大きな M-O 関連ピークと W.B.関連ピーク, および最も小さい  $O_{diff}$  関連ピークを示す。AT アニールを行った薄

膜では、これより低い M-O, W.B. 関連ピークと高い  $O_{diff}$  関連ピークを示している。この解析結果は HPV 処理によって酸素欠陥が減少したことを意味し、これが信頼性の回復の一因であると思われる。一方、1.0 MPa で HPV 処理を行った薄膜で  $O_{diff}$  関連ピークが最も大きくなっている。これは、1.0 MPa 以上の圧力の HPV 処理は a-IGZO 薄膜に悪影響を与えることを示す。この悪影響がすでに述べたハンプを伴う  $S$  値の劣化に関連していると思われる。しかしながら、0.5 MPa という最適な圧力では HPV 処理は酸素欠陥の減少に非常に効果的であり、AT アニールより酸素欠陥を減少させることができる。一般的に、水の pH は圧力に依存して変化することが知られている。<sup>15,16</sup> 環境雰囲気中の圧力が高くなると水の pH は小さくなり、従って水素の活性種が増加する。この傾向は、同時に pOH が大きくなることを意味し、酸素に関連した活性種が減少することになる。これにより、図 4-7(b) および (c) の結果のように、高圧力で a-IGZO 薄膜中の酸素量が減少し、酸素欠陥が増加していると考えられる。しかしながら、HPV 処理は最適な圧力で用いれば a-IGZO 薄膜の膜質を改善することができるがわかる。

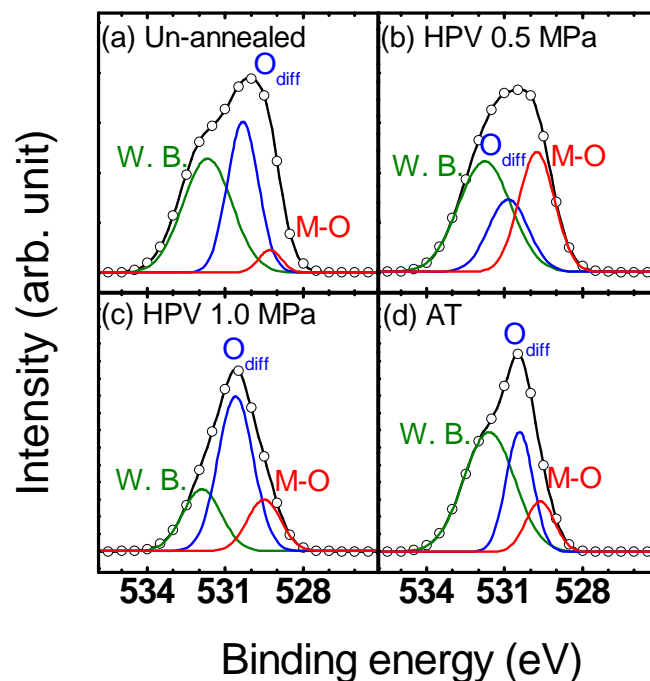


図 4-7 アニール無、0.5 MPa・1.0 MPa の HPV 処理、AT 処理を行った a-IGZO 薄膜の XPS O1s ピーク測定結果とピーク分離。

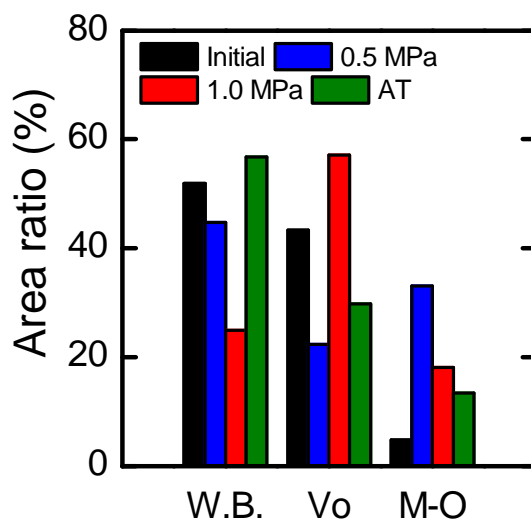


図 4-8 XPS で測定した O1s ピークの分離結果から求めた面積比

## 4.5 膜中酸素および水素の元素分布分析

### 4.5.1 膜中主元素の分析方法

酸素の振る舞いを詳細に解析するため、HPV 処理後の a-IGZO 薄膜の元素分布分析を、二次イオン質量分析法(SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy)を用いて行った。使用した装置は ULVAC-PHI, ADEPT-1010 である。a-IGZO 薄膜中の水素や酸素の分布を知ることは、HPV 処理によるパッシベーション効果を明らかにするために非常に重要である。SIMS は、一次イオンで薄膜をスパッタしながら叩き出された二次イオンの質量を解析することで、薄膜の深さ方向の元素分布を知ることができる。しかしながら、酸素は a-IGZO 薄膜中の主元素であり、処理によって変化する量を詳細にとらえることが困難である。HPV 処理前後の測定を行った場合でも、主元素の変化は大きなプロファイル変化として現れず、正確な解析は不可能である。そこで、 $^{16}\text{O}$ 、および  $^{17}\text{O}$  を排除した酸素同位体水  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (太陽日酸株式会社製)を用いて HPV 処理を行った。この  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  は 99.1%の  $^{18}\text{O}$ 、0.2%の  $^{17}\text{O}$ 、そして 0.7%の  $^{16}\text{O}$  を含む。つまり、天然同位体比とは異なり、通常 99.7%以上の同位体比である  $^{16}\text{O}$  が少なく、0.2%程度しか含まれない  $^{18}\text{O}$  が主となる。この手法を用いれば、天然同位体比の小さい酸素同位体を測定することで HPV 処理前後の酸素プロファイルを正確に知ることができる。



#### 4.5.2 a-IGZO 中の酸素および水素の元素分布分析

図 4-9 は、HPV 処理による元素分布の変化を示しており、(a)が  $^{18}\text{O}$ 、(b)が水素の a-IGZO 薄膜中深さ方向の分析結果である。比較として、熱処理を行っていない薄膜の分析結果も示している。 $^{18}\text{O}$  の濃度は  $^{16}\text{O}$  との天然同位体比で校正されており、この天然同位体比レベルを図中の破線で示す。この比率よりずれた部分が HPV 処理によって影響を受けた分布を示すことになる。また、H は既知の濃度の水素を注入した IGZO を標準試料として用い、濃度換算を行っている。

HPV 処理を行うと、酸素は表面から 5 nm 程度の深さにおいて二桁程度の増加を示し、酸素の拡散深さは約 20 nm であることが解った。すでに述べたように、XPS の測定結果は表面から約 9 nm の深さの情報を含んでおり、SIMS の分析結果の傾向と一致している。すなわち、図 4-7(b)の XPS 測定結果での酸素欠陥ピークの減少と SIMS 分析での酸素の増加が対応している。

#### 4.5.3 拡散係数の推算

SIMS を用いて測定した拡散曲線から拡散係数を求めることができる。この場合、半無限長試料に対するフィックの第二式の解は一般に次式で表される。<sup>17</sup>

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \left\{ \exp(hx - h^2Dt) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + h\sqrt{Dt}\right) \right\} \quad (4-1)$$

ここで、 $C$  は表面から  $x$  の距離における元素濃度であり、 $C_0$  は表面元素濃度、 $D$  は拡散係数、 $t$  は拡散時間である。また、 $\operatorname{erfc}$  は相補誤差関数である。このうち、 $h = k/D$  で  $k$  は表面におけるガス-固体間交換反応速度定数を示す。表面反応速度定数が拡散係数に比べて十分大きく、速やかに表面の濃度が環境雰囲気との平行濃度に達する場合、上式の右辺第二項は省略することができる。すなわち、下記のように書き直すことができる。

$$\frac{C}{C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-2)$$

通常、酸化物半導体に対するガス雰囲気による処理では(4-2)式が適応できる。<sup>18</sup>そこで、この式を用いて SIMS の測定結果における  $^{18}\text{O}$  の拡散曲線のフィッティングを行い、拡散係数を推算した。フィッティングの計算には最小二乗法を用いた。

0.5 MPa と 1.0 MPa で HPV 処理した薄膜の  $^{18}\text{O}$  の SIMS 測定結果と(4-2)式を用いてフィッティングした結果を図 4-10 に示す。 $^{18}\text{O}$  の分布は、 $^{16}\text{O}$  との天然同位体比からのずれによる拡散量を表している。ここで、薄膜表面付近でフィッティング結果と一致しておら

ず、計算結果より低くなっていることがわかる。しかしながら、薄膜に対する物質の拡散は通常表面であるほど大きくなるため、今回の場合には通常の拡散とは異なる現象が生じていると思われ、下記の可能性が考えられる。

(1)表面から酸素の脱離現象が生じた。(2)酸素の含有量に上限が存在し、限界の濃度まで拡散されている。(3) 試料の最表面の汚染により、測定分布がずれた。このうち、酸素の脱離が生じている可能性はあるが、表面から脱離していく場合であってもプロファイルが平坦になることはないと考えられる。次に拡散されていると予想される濃度は $^{16}\text{O}$ では検出されている濃度であり、酸素としての限界濃度である可能性はない。しかしながら、置換できる濃度に限界が存在している可能性がある。また、表面汚染によるプロファイルのずれが生じる可能性があるが、今回の場合は表面から 5 nm 程度の深さで計算結果からのずれが生じている。そのため、汚染だけによるずれとは考え難い。結果として、(2)に挙げた酸素の限界濃度の可能性が考えられる。アニールによって酸素が膜中に拡散されるが、ある点で酸素の置換量に限界が生じる。これは置換できる弱い結合の酸素や酸素欠陥の量とある程度関連すると思われる。しかし明らかな関連性を示すものではないため、定量的な評価は不可能である。また SIMS 分析において表面近傍のプロファイルを正確に議論することは困難である。従って、フィッティングには酸素のプロファイルが下がり始めた点から一定になるまでの傾斜部分について行った。

フィッティングによる計算結果は、傾斜部分においてよく適合している。この時の拡散係数は、0.5MPa で  $1.29 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  であり、1.0 MPa で  $1.34 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  であった。東京工業大学の野村らによると、パルスレーザー堆積法(PLD:Pulsed Laser Deposition)によって堆積した a-IGZO 薄膜中の酸素の拡散係数は、常圧の  $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$  の範囲において  $2 \sim 4 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  である。<sup>18</sup> 係数はおおよそ一致しており、本実験による推算結果が適当であると言える。この拡散係数から、処理圧力が増加するに従って酸素の拡散が促進されていることが解る。しかしながら、圧力が 2 倍になったことを考えると拡散係数の増加は小さい。これは薄膜表面における元素濃度が異なることに起因すると思われる。高圧力では薄膜表面で生成される拡散元素濃度が高くなるため、拡散係数が小さくとも深くまで拡散する。一方、表面から酸素が脱離すると考えた場合に脱離深さが高圧処理時で深くなり、膜表面に低密度層、もしくは高密度の酸素欠陥に起因した高伝導度領域が存在する可能性がある。膜表面は TFT 構造を考えるとチャンネルとなる界面とは逆側になるため、影響は無いように思われる。しかし、バックチャンネル側に気密性の高いパッシベーション膜を用いた場合に信頼性が改善する<sup>19</sup> ことから考えると、バックチャンネル側の薄膜状態は信頼性に影響を与えると考える。

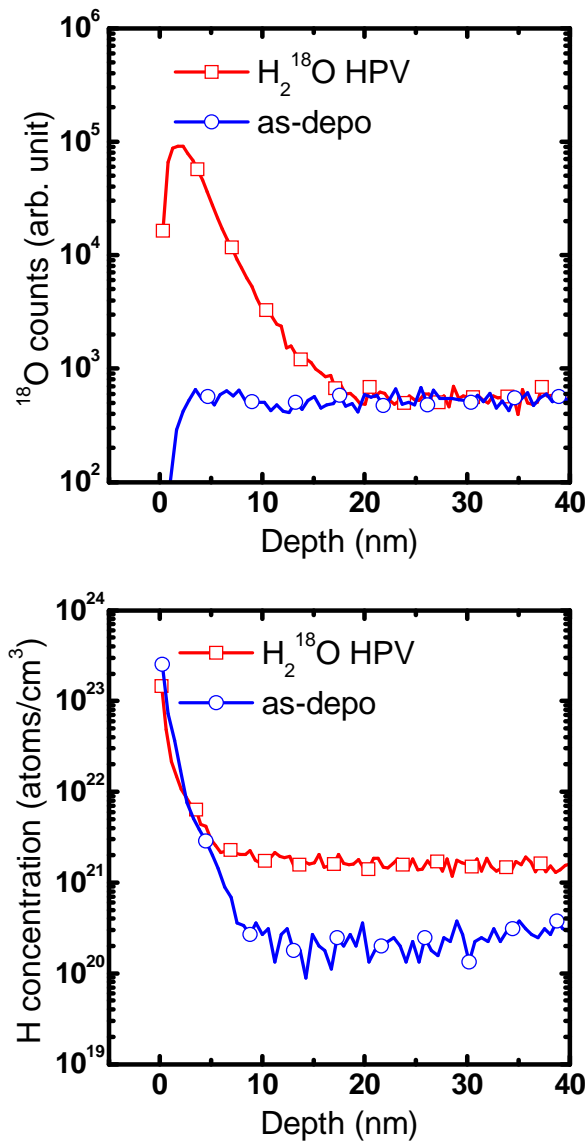


図 4-9 同位体酸素処理を用いた HPV 処理による  $^{18}\text{O}$  と H の元素分布分析変化

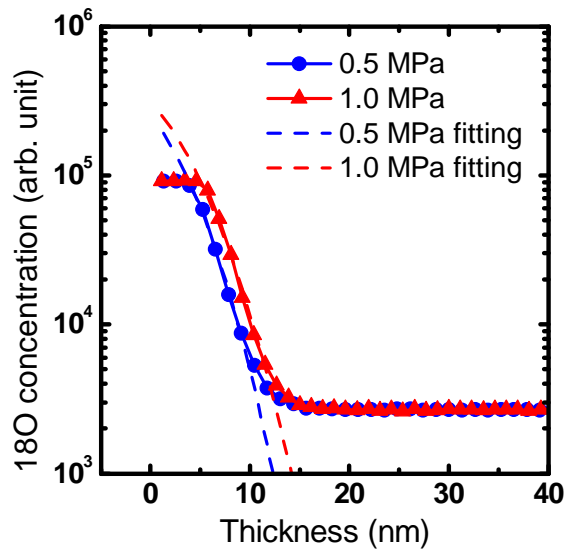


図 4-10 0.5 MPa および 1.0 MPa で HPV 処理した薄膜の 18O 深さ方向元素分布. 破線はそれぞれのフィッティング結果を示す.

#### 4.6 透明 TFT に対する HPV 効果

ここまでの結果から、酸化物に対する HPV の膜質改善効果が示された。しかしながら、a-IGZO と低抵抗で接触する Ti や Mo を電極材料に用いると、高い酸化力を発揮する HPV 処理時に電極の変質が生じる。それゆえ、TFT 特性の劣化を招く。本実験では Mo の上に酸化防止膜として Pt を積層していたが、電極材料も酸化物であればこのような懸念はなくなる。従って、HPV 処理はデバイスの構成材料がすべて酸化物であった場合により効果的ではないかと考えた。そこで、ガラス基板上にすべて酸化物を用いた透明 TFT を作製した。作製プロセスは図 4-1 に示す構造と同様であるが、G 電極を導電膜で形成する必要があるため次のように変更した。

まず、無アルカリガラス基板上に ITO 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング法によって堆積した。成膜条件は 0.5 MPa, RF 電力 100 W, Ar 15 sccm である。その後、リソグラフィ技術を用いて ITO ゲート電極をウェットエッチングにより形成した。用いた溶液は硝酸:塩酸:水=10:18:78 の混合溶液である。その後、ゲート絶縁膜として TEOS( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )ガスをを用いた PECVD により  $\text{SiO}_2$  を 100 nm 堆積した。堆積条件は  $\text{O}_2$ :TEOS=300:30 sccm, 80 Pa, 300°C, 150W である。その後、a-IGZO 薄膜を図 4-1 と同様に成膜・エッチングを行った。フォトリソグラフィ技術とリフトオフプロセスを用いて、ITO 薄膜の S/D 電極を形成した。成膜条

件は G 電極と同様である。最後に、フォトリソグラフィ技術を用いて G 電極のコンタクトホールを形成した。ここで作製した TFT の構造図を図 4-11 に、その写真を図 4-12 に示した。

このようにして作製した TFT はすべて酸化物で構成されており、図 4-12 に示すように透明性を保っている。しかしながら、作製直後の熱処理を行わない場合における TFT 特性にはハンプが生じた。そこで AT アニールおよび 0.5 MPa の HPV 処理を行った。この時の特性を図 4-13 に示し、それぞれ AT アニールと HPV 処理によって改善した電気特性の  $\mu_{FE}$ ,  $V_{th}$ ,  $S$  値, ON/OFF 比を表 4-1 にまとめた。どのパラメータにおいても HPV 処理による特性改善効果が見られており、HPV 処理の酸化物薄膜に対する改質効果が明らかである。ここで、ITO と a-IGZO ではその効果は異なることが予想される。SiO<sub>2</sub> では欠陥低減効果が生じ、ITO, a-IGZO では酸素欠陥の補償と水素によるドナー生成が同時に生じると考えられる。ITO では酸素欠陥が低減されることによるキャリア低減効果があるものの、a-IGZO より低抵抗材料であり酸素欠陥を生じやすく、水素によるドナー生成も生じるため低抵抗な電極として動作すると考える。a-IGZO では 4.4, 4.5 節ですでに述べた改善効果が同様に生じると思われる。また、ITO/a-IGZO 界面の接触抵抗が改善されることで特性が改善されることが予想できる。従って、酸化物を用いた透明ディスプレイ開発には HPV 処理は効果的な特性改善手法であると言える。

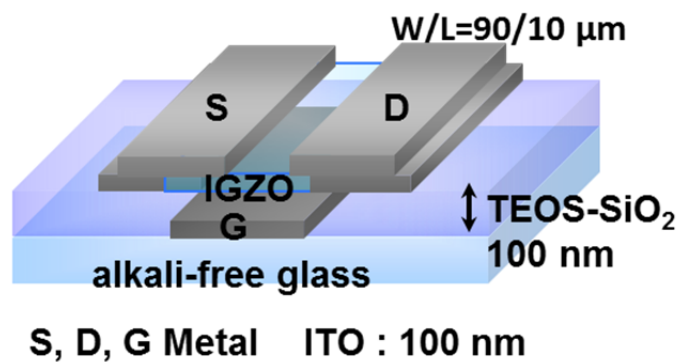


図 4-11 透明 TFT 断面構造および構成材料

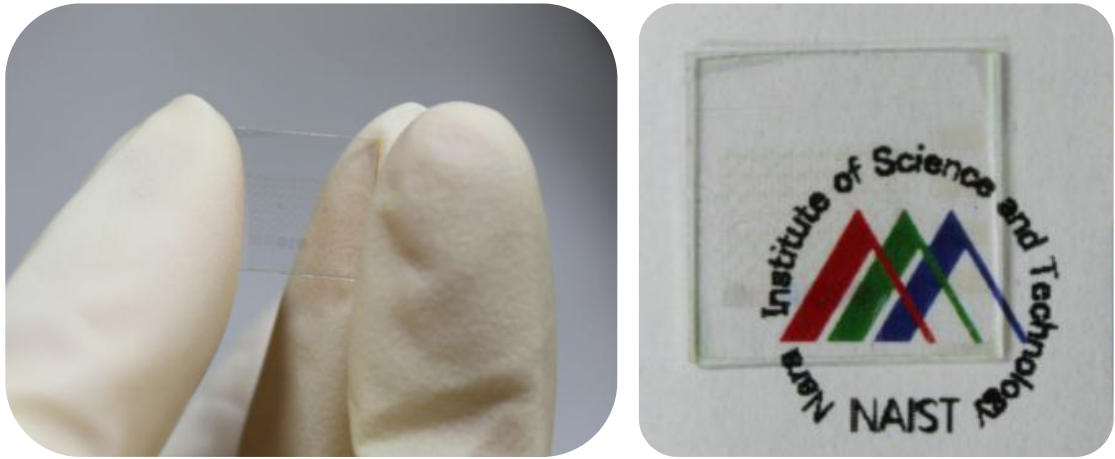


図 4-12 作製した透明 TFT の写真

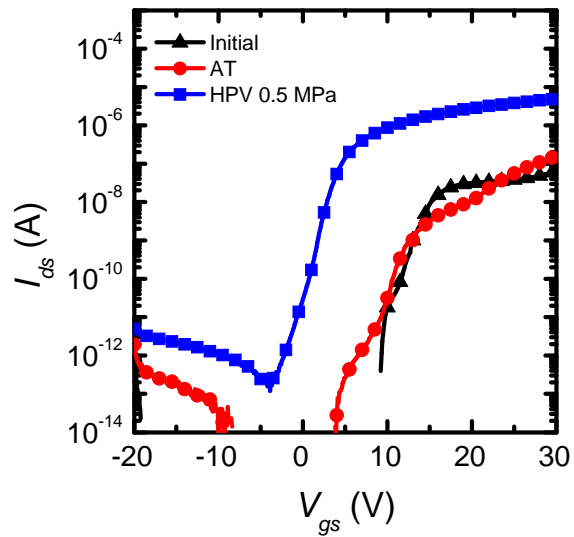


図 4-13 透明 TFT の熱処理前後の特性比較

表 4-1 透明 TFT の電気特性比較

	$\mu_{FE}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$V_{th}$ (V)	$S$ (mV/dec)	ON/OFF ratio
AT	2.1	35.5	N/A	$10^{0.8}$
0.5 MPa HPV	6.7	6.8	851.14	$10^{6.8}$

## 4.7 初期特性の向上と信頼性に対する考察

まず TFT の初期特性について考える. 最適な圧力(0.5 MPa)においては適切な量の酸素による酸素欠陥の低減効果があり, 膜質が向上したと思われる. SIMS 分析の結果から, a-IGZO 膜中でドナーとして働く水素が全体に渡って拡散され, その量は HPV 処理によって  $10^{20}$  atoms/cm<sup>3</sup> から  $10^{21}$  atoms/cm<sup>3</sup> へ一桁増加していることが解った. これにより  $I_{ds}$  が増加し,  $\mu_{FE}$  の向上に繋がった. しかし, 水素の濃度と a-IGZO のキャリア濃度 ( $\sim 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>) を比較すると水素すべてがドナーとして働いているとは考え難く, 深い準位に存在するアクセプト型捕獲準位と相殺していると思われる. また, XPS の結果から, H は OH として存在しているものが多いと考えられる. 次に, 初期特性において 1.0 MPa 程度の高い圧力で  $S$  値劣化が生じた現象についてのべる. a-IGZO 薄膜において, 過剰水素は浅いドナー準位の起源であり, 過剰酸素は CBM 付近の連続的な捕獲準位の起源であると報告されている.<sup>20</sup> これらは  $S$  値およびハンブに影響を与える.<sup>19</sup> HPV 処理は水素と酸素に関連した活性種を積極的に活用する手法であるため, 1.0MPa 以上の圧力で HPV 処理を行った場合の初期特性において, 過剰に拡散された水素や酸素が  $S$  値の劣化およびハンブを引き起こしている可能性がある.

信頼性の改善に関して述べると, 正方向への  $V_{th}$  シフトは電子捕獲によって引き起こされるため,  $V_{th}$  シフトの減少は半導体膜中の電子捕獲準位が減少したことを示唆する. a-IGZO TFT における  $V_{th}$  シフトの不安定性は, 負チャージを帯びた電子捕獲準位の減少や, 気密性の高いパッシベーション膜もしくは酸素に関連したプラズマ処理などを用いることでクーロン散乱が抑制されることにより改善される.<sup>21,22,23,24</sup> 本実験では, XPS および SIMS の結果から薄膜表面(バックチャネル側)における酸素のパッシベーション効果が確認された. これにより  $V_{th}$  の不安定性が改善したと考えられる. 圧力が増加した場合により安定化した点については, SIMS の分析結果で酸素がより深く a-IGZO 薄膜中に拡散していることから, 半導体膜中でパッシベーションされた領域が広いためであると思われる. ここで,  $V_{th}$  のシフトには a-IGZO 中の深い準位が関連することは第 3 章で述べたが, 通常の熱処理では困難なこの欠陥準位の低減に成功したと考えられる. 化学結合状態の測定からは酸素欠陥の増加を示唆する結果が得られているが, この結果は表面における状態であるため測定深さより深い領域で効果があると考えられる. しかし初期特性に関連して述べたように, ハンブが現れるため浅い準位の欠陥が減少していない, もしくは増加させてしまう傾向が見られる.

このようなキャリア生成, 欠陥補償のモデルを図 4-14 に示す. これらの結果から, HPV 処理は a-IGZO TFT に対してパッシベーション膜と同様に働き, バックチャネル側のパッシベーション効果があることが明らかになった. 従って, HPV 処理は最適な圧力で用いればデバイス性能を向上させ, 信頼性を改善させることができる.

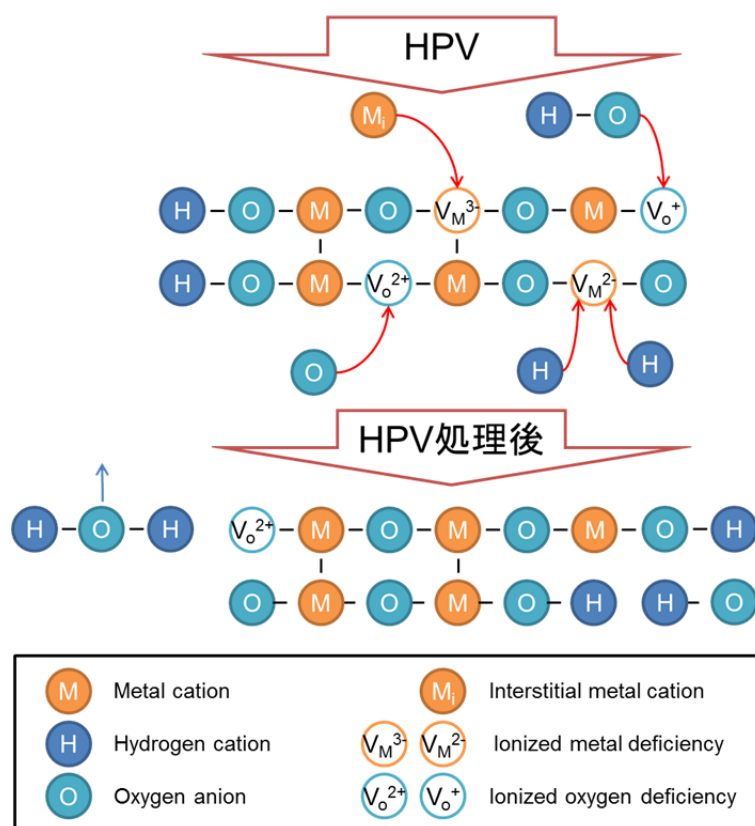


図 4-14 HPV によるキャリア生成, 欠陥補償モデル図

## 4.8 結言

本章では, HPV 処理による a-IGZO TFT の特性改善効果について検討した. また, HPV によって見られた効果が何に起因しているものであるかを解析した. この結果から, 以下のことがわかった.

1) 初期特性においては, 0.5 MPa 程度の HPV 処理で TFT の特性を改善させることができた. 活性種を効果的に a-IGZO 膜中に取り込むことができ, ドナーとして働く水素



が増加したためである。しかし圧力が高くなると過剰水素、過剰酸素により TFT の初期特性が劣化する。

2) 信頼性に関しては、HPV 処理により  $V_{th}$  シフトの改善が見られた。これは TFT のバックチャネル側に酸素が導入され、酸素欠陥を補償し弱い結合を改善するなどのパッシベーション効果を得たためである。さらに圧力が高くなるとパッシベーション効果が顕著に表れ、a-IGZO 膜中の深い準位を減少させる効果がある。

3) HPV 処理による酸素の a-IGZO 薄膜に対する拡散係数は 0.5 MPa で  $1.28 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  であり、1.0 MPa で  $1.61 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$  であることがわかった。圧力が増加すると活性種をより深く薄膜中へ導入することができる。

4) 酸化物薄膜の改質に効果的な HPV 処理は、すべて酸化物薄膜で作製した TFT の特性向上に効果的であり、透明エレクトロニクス分野において有望な手法である。

以上より、ハンプを生成する浅い準位を高圧で増加させているものの、HPV 処理を用いて a-IGZO TFT 中の深い欠陥準位の低減に成功した。今後、浅い準位を同時に減少させるための工夫が必要である。

## 参考文献

---

- <sup>1</sup> K. Miura, T. Ueda, S. Nakano, N. Saito, Y. Hara, K. Sugi, T. Sakano, H. Yamaguchi, and I. Amemiya, *SID Dig. Tech. Pap.*, p. 21 (2011).
- <sup>2</sup> C. -K. Kang, Y. -S. Park, S. -I. Park, Y. -G. Mo, B. -H. Kim, and S. S Kim, *SID Dig. Tech. Pap.*, p. 25 (2011).
- <sup>3</sup> N. Morosawa, Y. Ohshima, M. Morooka, T. Arai, and T. Sasaoka, *SID Dig. Tech. Pap.*, p. 479 (2011).
- <sup>4</sup> K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 13502 (2009).
- <sup>5</sup> T. Samejima, K. Sakamoto, and M. Satoh, *Thin Solid Films*, **335**, 138 (1998).
- <sup>6</sup> H. watanabe and T. Samejima, *Appl. Phys. A*, **77**, 141 (2003).
- <sup>7</sup> K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192107 (2008).
- <sup>8</sup> G. Olofsson and L. G. Helper, *J. of Sol. Chem.*, **4**, 2 (1975).
- <sup>9</sup> M. Fujii, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, and J. Y. Kwon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C091 (2009).
- <sup>10</sup> H. H. Hsieh, T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, and C. C. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 133503 (2008).
- <sup>11</sup> M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 133512 (2008).
- <sup>12</sup> T. Szorenyi, L. D. Laude, I. Bertoti, Z. Kantor, and Z. Geretovszky, *J. Appl. Phys.*, **78**, 6211 (1995).
- <sup>13</sup> M. Chen, X. Wang, Y. H. Yu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang, and L. S. Wen, *Appl. Surf. Sci.*, **158**, 134 (2000).
- <sup>14</sup> 日本表面科学会編, *X線光電子分光法*, p15, 丸善株式会社(1998).
- <sup>15</sup> B. B. Owen and S. R. Brinkley, *Chem. Rev.*, **29**, 461 (1941).
- <sup>16</sup> T. Driesner, *Science*, **277**, 791 (1997).
- <sup>17</sup> A. T. Fromhold, Jr., *THEORY OF METAL OXIDATION*, p107, North-Holland Publishing Company (1976).
- <sup>18</sup> 野村研二, 神谷利夫, 細野秀雄, *薄膜材料デバイス研究会アブストラクト集*, 4004, (2011).
- <sup>19</sup> T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044305 (2010).

- 
- <sup>20</sup> K. Ide, Y. Kikuchi, K. Nomura, M. Kimura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 093507 (2011).
- <sup>21</sup> A. Sato, K. Abe, R. Hayashi, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 133502 (2009).
- <sup>22</sup> J. K. Jeong, S. Yang, D. -H. Cho, S. -H. K. Park, C. -S. Hwang, and K. I. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 123505 (2009).
- <sup>23</sup> T. Arai, N. Morosawa, K. Tokunaga, Y. Terai, E. Fukumoto, T. Fujimori, T. Nakayama, T. Yamaguchi, and T. Sasaoka, *SID Dig. Tech. Pap.*, p 1033 (2010).
- <sup>24</sup> C. -T. Tsai, T. -C. Chang, S. -C. Chen, I. Lo, S. -W. Tsao, M. -C. Hung, J. -J. Chang, C. -Y. Wu, and C. -Y. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 242105 (2010).

## 第5章 酸化物半導体の微結晶化による特性改善

### 5.1 諸言

ここまでは非晶質酸化物半導体に関する劣化現象とその改善について述べてきた。第2章、第3章で述べた a-IGZO TFT の劣化に影響する欠陥の一つに、非晶質の不規則性に起因したバンドギャップ内の裾状態を挙げた。これは非晶質材料にみられるランダムな結晶構造に由来した欠陥準位であるため、結晶化により減少させることが可能である。しかしながら、a-IGZO はスパッタ法を用いると室温で成膜可能であるものの、このような手法で成膜した場合は熱処理による結晶化が困難である。<sup>1</sup> そこで、a-IGZO と比較して結晶化が容易であり、a-IGZO より高い  $\mu_{FE}$  が報告されている<sup>2,3</sup> InZnO(IZO) TFT に着目した。この材料は、組成比によっては透明導電膜としても用いられている材料であり、<sup>4,5</sup> a-IGZO と同様、300°C 程度の熱処理を行うことで酸素欠陥補償や多結晶化により電気伝導率が変化する。<sup>3,6,7</sup> しかし欠点として、多結晶薄膜ではその結晶粒子界面におけるポテンシャルバリアに由来したキャリア輸送の妨害が生じるため、粒界がランダムに生じかつ粒子サイズが  $\mu\text{m}$  程度の大きさを持ちチャンネルサイズより小さい場合に、薄膜面内で電気特性の不均一性が増加する。<sup>8</sup> 従ってデバイス特性の面内均一性の低下が問題となる。そこで、IZO 薄膜の結晶サイズは nm 程度の微結晶粒の作製を目標とした。TFT のチャンネルサイズは  $\mu\text{m}$  程度であるため、これより十分小さい粒子であれば面内均一性を保つことができると考える。

しかし、一般的に薄膜の結晶化には高い温度による熱処理が必要である。<sup>9,10</sup> 酸化物薄膜でも例外ではなく、組成比にもよるが  $\text{In}_2\text{O}_3$  が多い  $\mu_{FE}$  の高い系の IZO 薄膜は 300°C 程度の熱処理で結晶化する。これについては実験結果を本章内で示す。この温度は、フレキシブル基板の耐熱温度以上であり、フレキシブルエレクトロニクスをターゲットとした場合には低温化プロセスの導入が必要である。そこで、基板への熱ダメージの低減を目的として、薄膜にレーザー光を照射して結晶化を行うレーザー結晶化を採用した。この手法では薄膜のみが加熱されるため、バッファー層などを用いることで基板への熱ダメージを抑制することができる。ここで、IZO 薄膜のバンドギャップが 3 eV 以上であり<sup>11</sup>、レーザー光を吸収させる

ためには 400 nm より短波長を用いる必要がある。そこで、XeCl を用いたエキシマレーザーアニーリング(ELA: Excimer Laser Annealing)を採用した。<sup>12</sup> XeCl エキシマレーザーはその波長が 308 nm であり、<sup>13,14</sup> IZO 薄膜の 308 nm 光に対する侵入長が 50nm となり、我々が用いた IZO TFT のチャンネル膜厚(50 nm)と同様になる。そのため、このレーザーを用いることで、IZO 薄膜を 50nm とした場合にレーザー光の 65%程度を吸収することができる。従って、表面の薄膜のみを主に加熱することができ、基板への熱ダメージを低減することが可能であると考た。

## 5.2 エキシマレーザーシステム<sup>15</sup>

M8000V レーザーシステムは XeCl ガスを用いた 308nm の UV 光を発振するエキシマレーザーである。このシステムは Lambda Physik 社 LPX 210 レーザーを二台備え、図 5-1 中のミラーM3 によって結合される。これらの出力ビームは図 5-1 に示す光学系を経て試料に照射される。レンズ LS1 および LS2 は結合されたビームをレーザー源の出口からビームホモジナイザーの入り口へ導く。ホモジナイザーから出力されたレーザー光は、マスクにおいてトップハットプロファイルを持ち、その均一性は、X-Y 二次元方向でばらつき 2.5%以下である。マスクの直前に配置した対物レンズは二つのビームを投影レンズの入射瞳へ導く。投影レンズはマスクのイメージを形成し、このマスクは任意のパターンでデザインすることができる。適したマスクパターンを選択することで、レーザー光のエネルギー密度を自在に配置することができる。マスク自体は光路と共に位置合わせされる X-Y ステージに設置されている。Exitech M8000V システムのパルス幅(半値幅)は約 23 ns である。長パルス幅は、二つのレーザー光の遅延を調整すること、もしくはパルス幅拡張装置を用いることによって実現することができる。ビームは取り外し可能な M4ミラーによって、パルス拡張装置へ反射され、長パルスビームがミラーM5 によって光路に戻される。出力光の最大パルス長は 300 ns にまで達することができる。ウェハの位置調整は X-Y-Z ステージによって、 $\mu\text{m}$  領域で精密に制御可能である。ウェハ上におけるレーザーのエネルギー密度は、エネルギーメーターで確認されている。X-Y-Z ステージが指定の位置へ移動した時、エネルギーメーターが導入され、ウェハが導入される位置におけるエネルギー密度を測定する。エネルギー密度は減衰器のビームスプリッターが回転することで自動的に調整される。エネルギー密度は各レーザー源に対して個別に決定され、減衰器も各レーザー源に対してそれぞれ調整される。ウェハ上における最終的なエネルギー密度は、調整された二つのレーザーエネルギー密度を加えたものである。本実験では、このシステムを用いて波長 308 nm の XeCl エキシマレーザーをパル

スの半値幅 25 nm で、エネルギーを  $30\text{mJ}/\text{cm}^2$  から  $232.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$  まで変化させて試料面に 1 回照射した。

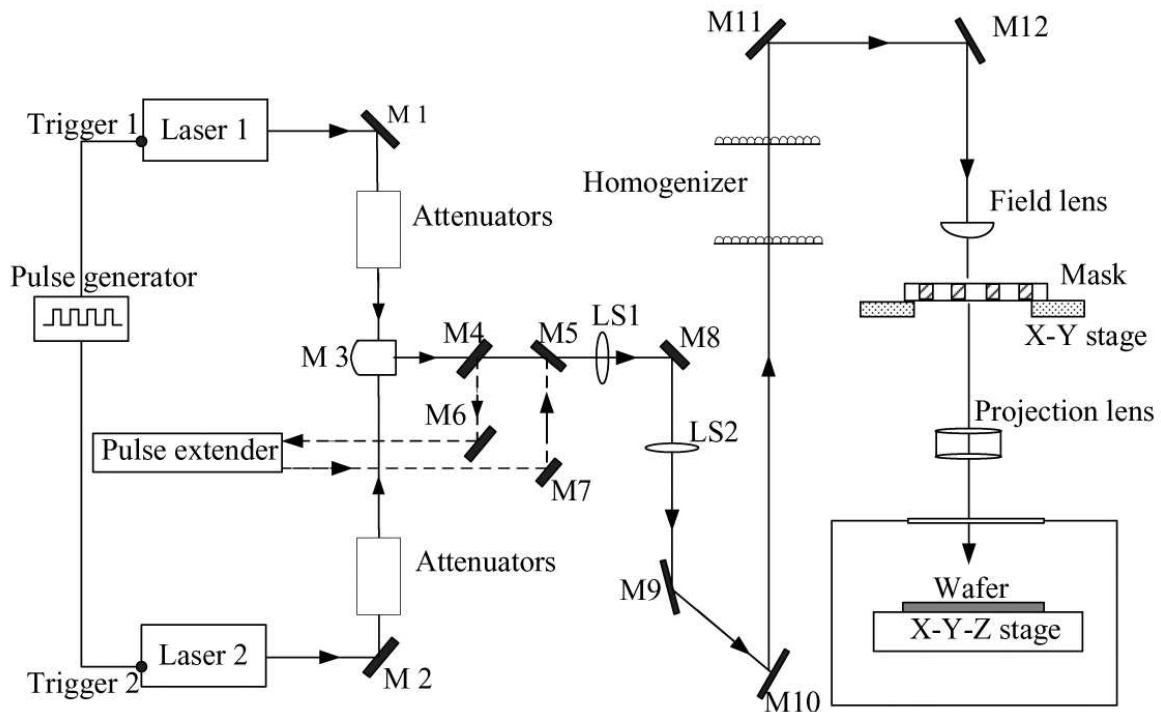


図 5-1 エキシマレーザーシステム Exitech M8000V の配置図. <sup>15</sup>

### 5.3 薄膜基礎特性評価

すでに述べたように、IZO 薄膜は熱処理を行うことで電気伝導度に変化し、導電膜の領域から半導体の領域へ変化する材料である。そこで、まずレーザー照射による薄膜の特性変化を把握する必要があると考えた。ここで用いた試料は、p+ Si 基板上に熱酸化  $\text{SiO}_2$  を 100 nm 形成した後、RF マグネトロンスパッタ法で IZO 薄膜を 50 nm 成膜した。成膜条件は RF 電力 100 W、室温、成膜雰囲気は Ar と  $\text{O}_2$  の混合ガスであり、その比率  $F = \text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$  を 0~10% で変化させた。4 インチ基板上にこれらを形成し、1cm 角にエリアを分けるようにウェットエッチングを施した。この 1cm 角のエリアに対して、 $2.5\text{ mm} \times 1.75\text{ mm}$  の平坦なトップハットプロファイルのレーザーを照射した。このような条件で ELA を行った試料表面およびレーザーエネルギー密度を図 5-2 に示す。高いエネルギー密度でアニールしたエリアではアブレーションに起因するムラが生じているが、低エネルギーアニールのエリアではアブレーションが生じておらず、均一にアニールされていることがわかる。従って、アブレーション

シジョンの生じなかった $\sim 190 \text{ mJ/cm}^2$  程度のレーザーエネルギー密度が妥当であると考えられる。

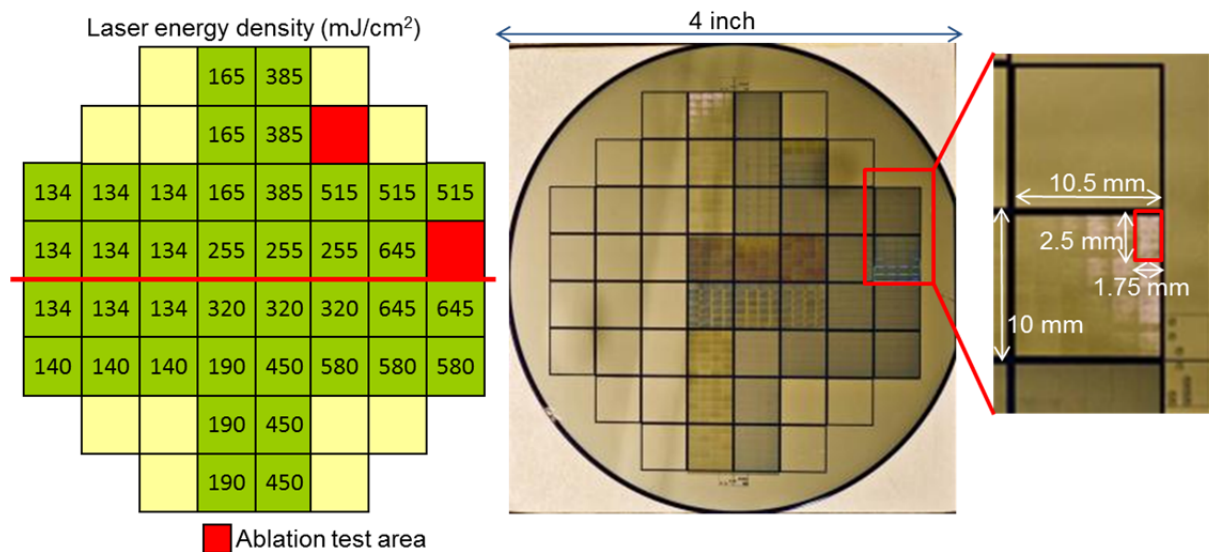


図 5-2 ELA 試料表面写真とアニールエリアサイズ

### 5.3.1 IZO 薄膜の電気特性

まず初めに、本実験で用いた IZO 薄膜が熱処理によってどの程度電気特性を変化させるのか把握する必要がある。すでに述べたように、酸化物半導体および酸化物導電膜は酸素欠陥がキャリア生成源となるため、酸素が存在する雰囲気での熱処理でこれを補償するとキャリアが減少し、電気伝導度が下がる。ここでは、van der pauw 法を用いた Hall 効果測定(東洋テクニカ, RESITEST - 8300)の結果からキャリア密度を調べた。しかしながら、ELA では  $2.5 \text{ mm} \times 1.75 \text{ mm}$  の面積で 1 ショットを照射するため、Hall 効果測定に必要な  $1 \text{ cm}^2$  程度の均一なアニール面積を得ることができない。そこで、大まかな挙動を知る目的で電気炉を用いたアニール処理を行い、その試料の電気特性を調べた。アニール条件は大気雰囲気、 $300^\circ\text{C}$ 、1 時間である。この条件は a-IGZO TFT の作製行程において最適化されたものであり、IZO の最適値とは異なる可能性があるが、今回は a-IGZO と比較して高性能化を目指す目的から同条件を用いた。堆積直後(As-depo)の薄膜とアニール処理後の薄膜のキャリア密度を、成膜時の酸素流量比  $F$  に対してプロットしたものが図 5-3 である。As-depo の試料では、 $F$  値が増加するほどキャリア密度が減少する傾向がある。これは酸素欠陥の減少に起因するキャリア減少であると思われ、酸化物半導体におけるキャリア生成のメカニズムと矛盾しない。熱処理後と比較すると、 $F = 0\%$  ではあまり変化していない。これは

元々の酸素欠陥量が多いために熱処理による欠陥補償が十分に行われず、キャリア密度の減少が顕著に生じていないと思われる。これに対して、 $F$  値が 3%以上では 5 桁程度のキャリア密度の減少が見られた。また、アニール後のキャリア密度は  $F$  値に対する依存性が見られなかった。従って、次のことが言える。(1)  $F = 0\%$ の時、熱処理による酸素欠陥の減少には成膜時の酸素量が影響する。(2) 酸素の存在する雰囲気中で成膜した IZO 薄膜は、熱処理後に同程度のキャリア密度を示す。このような結果から、IZO 薄膜の酸素欠陥が多すぎる場合には熱処理での補償に限界があるが、酸素雰囲気中で成膜すると熱処理で十分に欠陥補償が行われ、そのキャリア密度はある点で飽和する。また  $F$  値 0~10%での XRD スペクトル測定結果を図 5-4 に示す。熱処理による IZO 薄膜の結晶化が確認できた。 $F = 3\%$ で最も高いピークが観測されており、 $F$  値が大きくなるに従って結晶化しにくい傾向が見られた。従って、過剰酸素は結晶化を阻害すると思われる。また、すでに述べたキャリア密度の減少には結晶化による影響もあると考えられるが、 $F$  値変化によらずキャリア密度に大きな差が見られなかったことから、酸素欠陥補償の効果が主要因であると思われる。

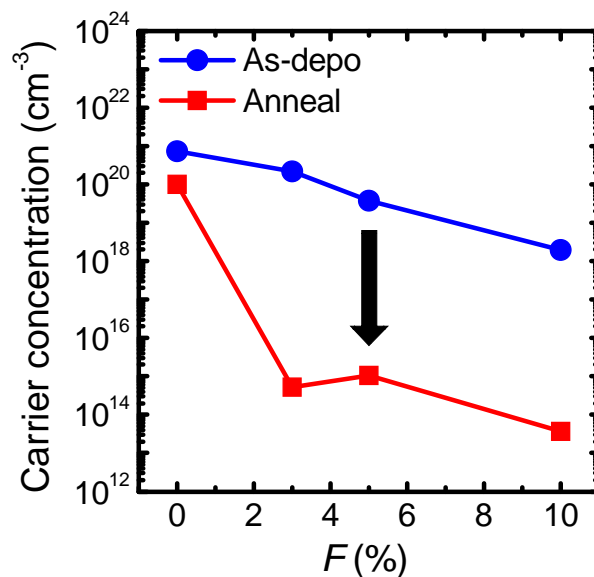


図 5-3 Hall 効果測定により求めたアニール処理前後の IZO 薄膜キャリア密度の成膜時酸素流量比依存性.



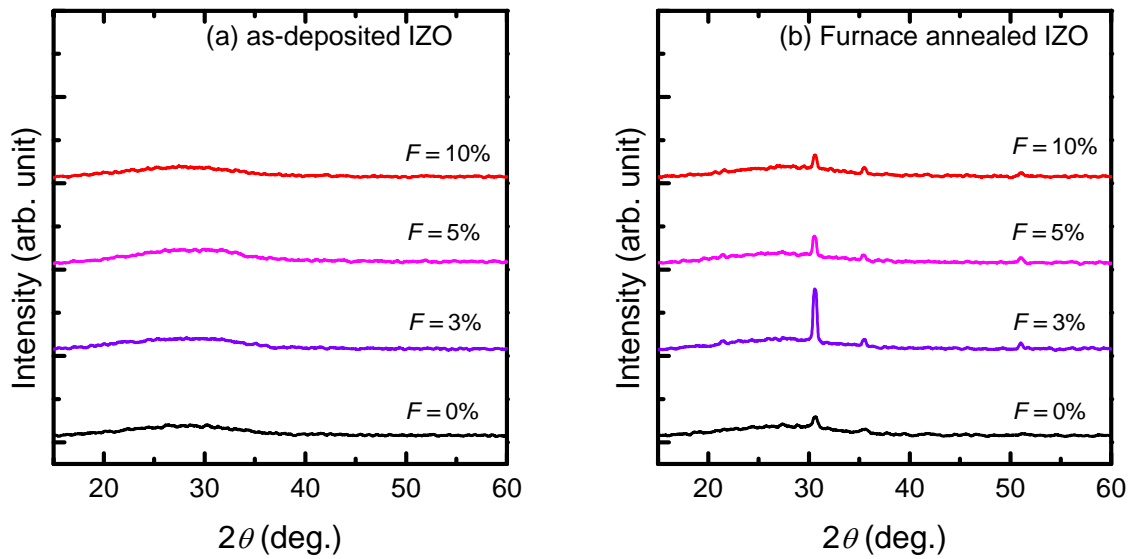


図 5-4 成膜後と300°C 電気炉アニール処理を行った IZO 薄膜の XRD スペクトル. (a)成膜後 IZO 薄膜, (b)電気炉アニール処理を行った IZO 薄膜の, それぞれ  $F$  値を変化させた場合の結果.

### 5.3.2 IZO 薄膜の吸収係数の変化

レーザー照射による IZO 薄膜中の酸素欠陥の増減を吸収係数の変化から評価できるのではないかと考えた. そこで, IZO の成膜時の酸素流量比を変化させ, 酸素欠陥が多い試料と少ない試料をあらかじめ作製し, この吸収係数  $\alpha$  を, 分光エリプソメトリ(J.A. Woollam, M-2000)を用いて測定した. その後レーザー照射を行い, それぞれの吸収係数を測定した. この時のレーザーエネルギー密度は  $90 \text{ mJ/cm}^2$  である. この結果を図 5-6 に示す.  $\alpha$  の光子エネルギーに対する変化を, レーザーアニール前後の試料に対して示している. 黒線  $F = 0\%$ , 赤線は  $F = 3\%$  である. 成膜時の酸素流量比が増加すると, すべてのエネルギーに渡って吸収係数が減少しており, さらにレーザーアニールによっても全体的に  $\alpha$  が減少することがわかる. この  $\alpha$  の値を, 照射したレーザーエネルギー  $308 \text{ nm}$  の点で抽出したものが次の図 5-6 である. 四角シンボル青線で示した結果がレーザーアニール無しの試料の測定結果であり, 丸シンボル赤線で示した結果がレーザーアニール有りの試料を示す. この時の成膜時酸素流量比  $F$  は,  $0, 3, 5, 10\%$  である. 図中の数字 1, 2 は吸収係数の変化点を示している. まず 1 で示した変化においては, 成膜時の  $F$  が  $0\%$  から  $3\%$  へ増加することで急激に  $\alpha$  が減少していることが解る. この時,  $F = 0\%$  における  $\alpha$  は  $2.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  であり,  $F = 3\%$  では  $\alpha$  が  $40\%$  減少した. これは成膜時の酸素流量比の変化により, 成膜過程で膜中に

取り込まれる酸素量が $\alpha$ の変化に影響していると思われる。従って、膜中の酸素欠陥が減少したことによる吸収係数の減少であると考えた。

次に 2 で示した変化において述べると、この点においてはレーザーアニールによる変化を示しているが、わずかに  $\alpha$  が減少することが解った。減少量を計算すると、 $F = 3\sim 10\%$ の領域においてすべて約 20%の減少が見られた。変化点 1 において酸素欠陥の増減が  $\alpha$  の増減に影響すると考えており、ここでもレーザーアニールによって膜中の弱い結合や単体で存在した金属、酸素が正常な金属-酸素結合を形成し、酸素欠陥を減少させた可能性を示唆する。

このような結果から、酸素欠陥の量から考えると成膜時の酸素流量比は 3%以上が適していると思われ、これ以上酸素が増加しても膜中の欠陥量は変化がないと思われる。しかしながら、レーザーアニールでは膜に対して瞬間的に熱を生じさせるため、アニール雰囲気中存在する酸素の膜内取り込みは期待できず、レーザー照射前にはあらかじめ膜中に欠陥を補間する余剰な酸素を残存させることが重要であると考えられる。従って、 $F = 3\%$ 以上で成膜した試料がレーザーアニールに適しているのではないかと予想した。今後は  $F = 3\%$ 以上で成膜した試料について検討していく。

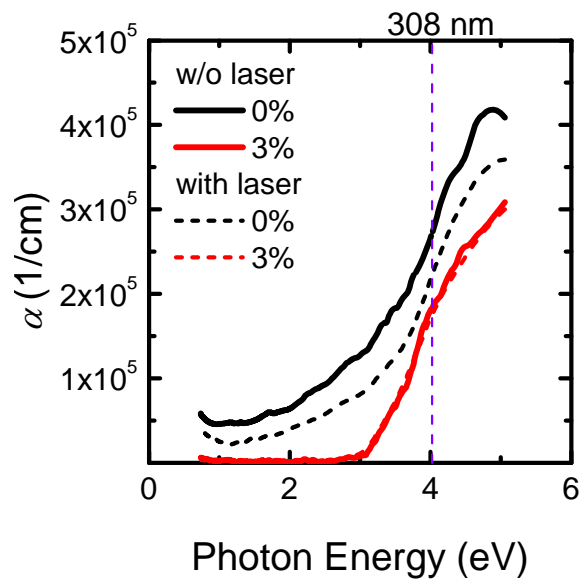


図 5-5 吸収係数  $\alpha$  の光子エネルギーに対する変化. 実線はレーザーアニール無, 破線はレーザーアニール有の試料の測定結果を示し, 黒線は  $F = 0\%$ , 赤線は  $F = 3\%$  である. 図中の破線で示した縦軸は照射したレーザーの波長 308 nm での光子エネルギーである.

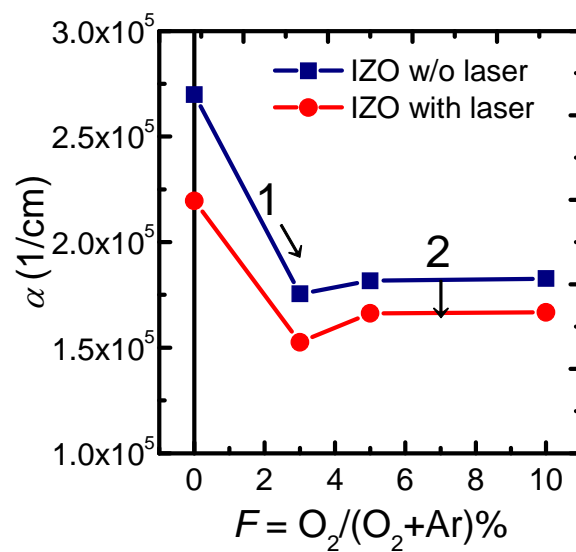


図 5-6 分光エリプソメトリを用いて測定した成膜時酸素流量比に対する吸収係数の変化. 四角のシンボルはレーザーアニール無, 丸のシンボルはレーザーアニール( $90 \text{ mJ/cm}^2$ )有の試料.

### 5.3.3 IZO 薄膜の結晶化と欠陥量変化

IZO 薄膜は堆積時には非晶質であることが多く、熱処理によって多結晶化する。これに伴い、電気特性も変化する。ここではレーザーアニールによって IZO 薄膜の結晶構造の変化を、X 線回折(XRD: X-ray diffraction)を用いて確認した。使用した装置は Rigaku, RINT-TTRⅢである。また、ここで用いた試料の  $F$  値は 5, 10%で、アニールしていないもの、レーザーエネルギー密度 30, 97.5, 165, 232.5  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  でアニールしたもの、電気炉 300°C 大気( $\text{N}_2:\text{O}_2 = 4:1$ , AT)でアニールしたものを比較した。測定した XRD の結果を図 5-7 に示している。AT アニールを用いた理由は、電気炉で熱処理を行った IZO TFT で高い  $\mu_{FE}$  が報告されている為であり、<sup>2,3</sup> 比較として使用している。

図 5-7 に示す通り、どちらの  $F$  値においてもレーザーエネルギー密度が増加するにしたがって結晶化を示すピークが高くなっていることが解る。しかしながら、エネルギー密度が 232.5  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  に達するとピークが全く見られなくなった。これは IZO 薄膜がレーザー照射によりアブレーションし、試料表面から剥離したためであると考えられる。図 5-7(a)では、165  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  のエネルギー密度でアニールした場合に 300°C 大気アニールと同等の結晶化が確認できた。図 5-7(b)では、大気アニールで明確な結晶化を確認することができず、レーザーアニールを行うことで結晶化のピークが現れた。また、 $F$  値が大きいほど結晶化が進みにくい傾向がみられた。シェラーの式  $D = K\lambda/B\cos\theta$  より求めた結晶子サイズは、明確なピークが確認できた範囲(97.5~165  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )で最大約 22 nm, 平均では約 16.8 nm であり、結晶粒は十分小さくナノ結晶であると言える。ここで  $D$  は結晶子サイズ、 $K$  はシェラーの定数(球形と仮定し、1.07 を用いた)、 $\lambda$  は X 線の波長( $\text{CuK}\alpha: 1.54 \times 10^{-10}$  nm),  $\theta$  はブラッグ角である。また、図 5-8 に明らかな結晶化が確認できたピークを抽出した。これらは  $F = 5\%$  で成膜した IZO 薄膜に対して、AT アニールとレーザーアニール 165  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  を行った試料であり、ピーク位置とピーク同定結果を示す。用いた材料の  $\text{In}_2\text{O}_3$  に対する  $\text{ZnO}$  組成比が低いことから、これらのピーク位置はすべて  $\text{In}_2\text{O}_3$  のピークを示し、立方晶、bixbyite 型構造であることがわかった。

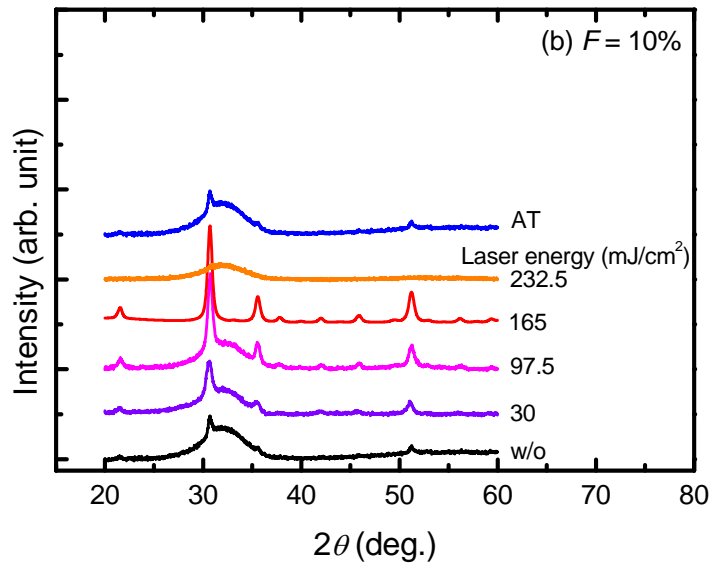
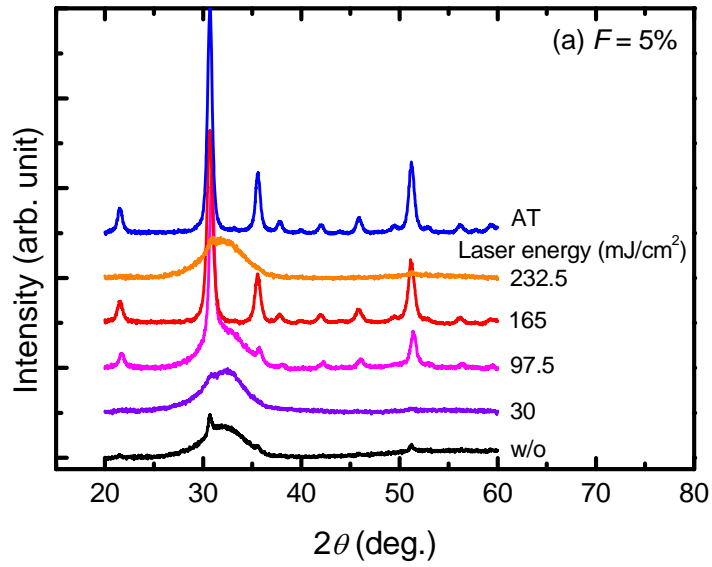


図 5-7 (a)  $F = 5\%$ および(b)  $F = 10\%$ で成膜した IZO 薄膜の XRD 測定結果. それぞれ, アニール無しのもの, 30, 97.5, 165  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  のエネルギー密度でレーザーアニールしたもの, 電気炉  $300^\circ\text{C}$  でアニールしたものを示す.

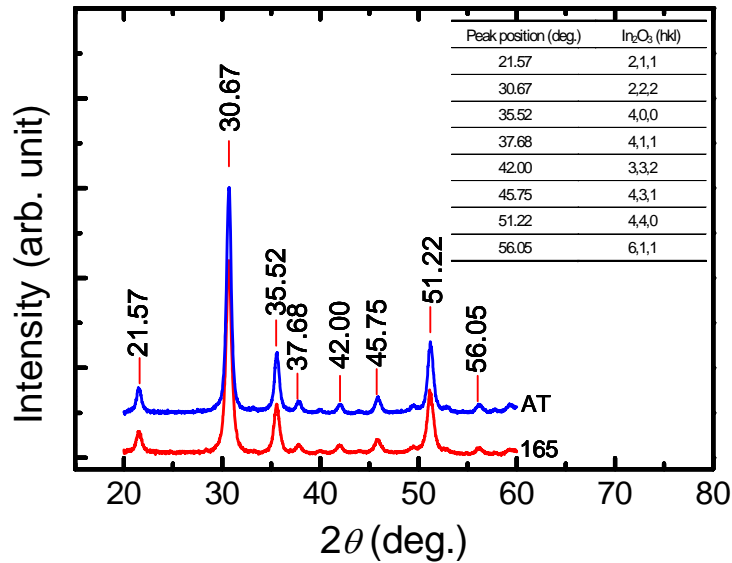


図 5-8 用いた IZO 薄膜の XRD ピーク位置とピークの同定結果

次に、レーザーアニールによって酸素欠陥が減少していることを確かめる為、XPS を用いて O1s 軌道のピークを測定し、その化学結合状態を評価した。ここで用いた薄膜の  $F$  値は 10% である。4.4 節で用いた手法と同様に酸素 1s ピークを測定し、その形状からピーク分離を行うことで、どのような結合が存在しておりそれらがどの程度含まれているかを評価することができる。XPS を用いて測定した O1s ピークを図 5-9 に示している。それぞれ、(a)レーザー照射を行う前と(b)レーザーエネルギー密度  $30 \text{ mJ/cm}^2$ 、(c) $97.5 \text{ mJ/cm}^2$  でアニールを行った IZO 薄膜を用いて測定した。黒線は測定したオリジナルのピークを示しており、明らかに二種類以上のピークの複合であることが見て取れる。金属酸化物において、O1s ピークでは低エネルギー側に金属が完全に酸化され、金属-酸素結合に由来する  $\text{O}^{2-}$  イオンを示すピークが現れる。また高エネルギー側には完全に酸化されず、金属酸化物のマトリックス中で酸素欠乏状態もしくは薄膜表面で弱い結合や O-H 結合を生じた  $\text{O}^{2-}$  イオンを示すピークが現れる。しかしここでは、高エネルギー側のピークを二つに分離することができず、主にどちらか一方を示すピークであると考えられる。ここで、図 5-9 で分離したピークはそれぞれ  $530.2 \pm 0.1 \text{ eV}$  および  $532.0 \pm 0.2 \text{ eV}$  であった。すでに述べた図 4-7 の示すエネルギー差から考えると、これらのピークの間には  $\text{V}_0$  由来のピークが存在する可能性があると思われた。よって、ここで表している高エネルギー側のピークは弱い結合によるものであると考えた。しかしながら、弱い結合を示すピークの減少と共に中間に存在すると思われる  $\text{V}_0$  由来のピークの減少も示唆され、これらが吸収係数の変化に影響を与えている。図 5-9 より、レーザー照射を行っていない薄膜と比較して、照射したレーザーエネルギー密度が増加するに従い、

弱い結合が減少していく様子が解る. 金属-酸素結合を示すピークもわずかに増加していく. 従って, レーザーアニールが薄膜の結合状態を改善するために効果的であることがわかる.

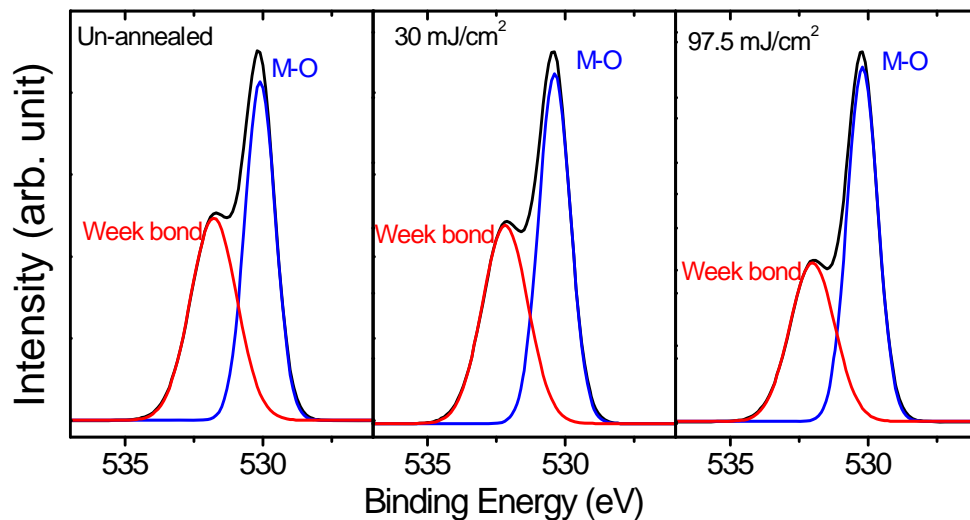


図 5-9 XPS を用いて測定した O1s ピーク. (a)はレーザー照射前, (b), (c)はそれぞれレーザーエネルギー密度  $30 \text{ mJ/cm}^2$  および  $97.5 \text{ mJ/cm}^2$  でアニールを行った試料の測定結果である. 黒線は測定したピークであり, 青線・赤線がピーク分離により求めたそれぞれ M-O 起因, 弱い結合起因のピークを示す.

#### 5.3.4 熱拡散解析

レーザーアニールプロセスを用いるに当たり, 薄膜表面および深さ方向の熱拡散を知ることは処理条件を検討する上で非常に重要である. また目的としている基板への熱ダメージ低減効果があるかどうかを明らかにする必要がある. しかしながら, 瞬間的な温度の拡散状況を実験的にとらえることは困難である. そこで, 薄膜構造を設定し, レーザー照射を行った場合の熱拡散を熱拡散シミュレーションソフトウェア COMSOL を用いて計算した. 計算では, Si 基板表面上に熱酸化  $\text{SiO}_2$  薄膜  $100 \text{ nm}$  を設定し, その上に IZO 薄膜  $50 \text{ nm}$  を設定した. IZO 薄膜の光学定数はそれぞれ分光エリプソメトリで測定した値を用い, 物理定数は報告された値を用いた.<sup>16,17,18</sup>

まず, 図 5-7 に示した XRD の結果より, アブレーションが生じて膜が剥がれたと思われるエネルギー密度  $232.5 \text{ mJ/cm}^2$  の時の薄膜中の温度について計算を行った. この結

果が図 5-10 である。計算には、 $F = 5\%$ 、 $10\%$ で成膜した IZO の光学定数をそれぞれ用いており、成膜時の酸素流量比が変化した場合の温度変化を比較している。しかしながら、 $5\%$ と  $10\%$ では優位な差はみられておらず、ほぼ同等の温度でアニールされていると言える。次に IZO 表面における温度は、どちらも  $1900^{\circ}\text{C}$  以上に達しており、IZO/SiO<sub>2</sub> 界面においては  $1300^{\circ}\text{C}$  程度の温度であった。従って、この温度帯で IZO のアブレーションが生じることがわかった。これはここで用いた IZO の主成分となる In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の昇華点( $850^{\circ}\text{C}$ )より十分高く、IZO 膜が昇華して蒸発したものと思われる。ここで、昇華点と計算によって求めた温度との相関を検討する。図 5-11 は、エキシマレーザーの照射エネルギーを変えた場合の IZO 薄膜表面、IZO/SiO<sub>2</sub> 界面、およびシリコン基板表面における熱拡散計算結果を示す。また、図中  $850^{\circ}\text{C}$  に示した破線は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の昇華点である。XRD の結果からアブレーションが示唆された  $232.5 \text{ mJ/cm}^2$  では明らかに昇華点以上でアニールされていることがわかる。 $165 \text{ mJ/cm}^2$  でも同様であるが、この時 XRD で結晶化のピークが最も高く見られた。アニール温度自体は昇華点を超えているが、アニールされている時間が  $50 \text{ ns}$  程度と極短時間であるため昇華に至らずアブレーションしていないと思われる。 $30, 97.5 \text{ mJ/cm}^2$  では、ELA によって発生する熱が昇華点より十分低い温度であるため、アブレーションは起こらず膜がアニールされていると考えられる。また、このどちらも基板表面での温度はプラスチックなどフレキシブル基板の軟化点( $150^{\circ}\text{C}$ )を下回っている。よって、ELA のエネルギー密度が  $30\sim 165 \text{ mJ/cm}^2$  では IZO 薄膜が効果的にアニールされ、元素の再配置による弱い結合の解消、および結晶化が生じており、昇華・アブレーションといった膜にダメージを与える現象が生じていないと考えられる。



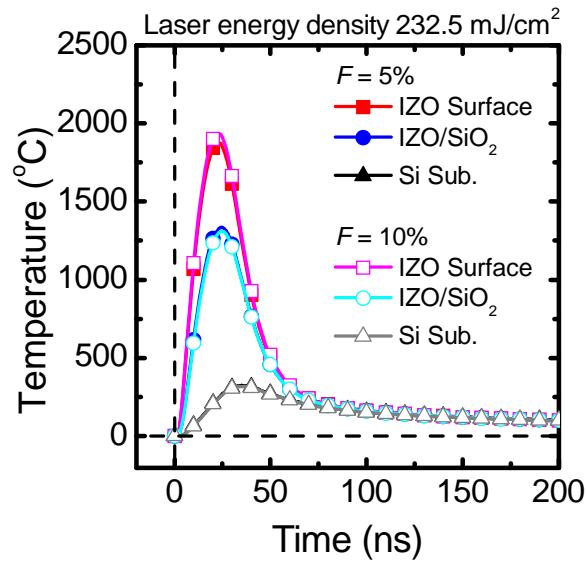


図 5-10  $F = 5\%$ ,  $10\%$ の IZO 薄膜に  $232.5 \text{ mJ/cm}^2$  のエネルギー密度で ELA を行った場合の温度拡散の計算結果. 計算点は IZO 表面, IZO/SiO<sub>2</sub> 界面, および Si 基板表面であり, それぞれ温度変化を時間に対して表している.

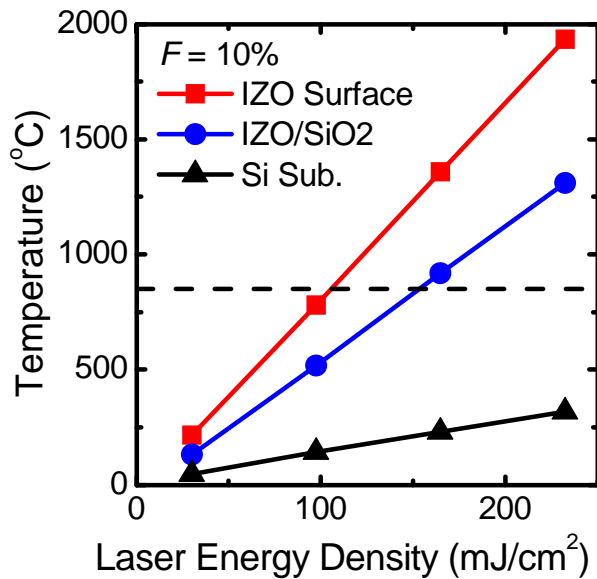


図 5-11 エキシマレーザー照射エネルギーに対する, IZO 表面, IZO/SiO<sub>2</sub> 界面, およびシリコン基板表面における熱拡散計算結果. 図中の破線は In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の昇華点(850°C)を示す.

次に、ここで計算した温度と 5.3.3 で述べた化学結合状態を比較する. 図 5-9 に示したように, XPS を用いて測定した IZO 薄膜の O1s ピークの分離から化学結合状態の解析に成功した. そこで, 低エネルギー側のピークと高エネルギー側のピークの, それぞれピーク全体に対する面積比を求め, これを計算した温度に対して図 5-12 にプロットしている. ここで, 300°C の点は AT アニールを行った IZO 薄膜の結果を示している. 高エネルギー側のピークは金属-酸素の弱い結合に由来しており, 低エネルギー側のピークは金属と完全に結合した酸素を示す. 温度は IZO/SiO<sub>2</sub> 界面における温度を用いた. この時用いた IZO 薄膜の F 値は 10% である. アニール温度の上昇と共に弱い結合に由来するピーク的面積比が減少していくことが分かる. 図 5-7(b) に示す XRD の結果より, 結晶化が十分に進み, 元素の再配置や弱い結合の改善が十分に行われているためであると考えられる. このグラフのうち, AT アニールを行った 300°C での結果が 500°C 程度の ELA と同等以上の結果を示しているが, これは処理時間による影響があると思われる.

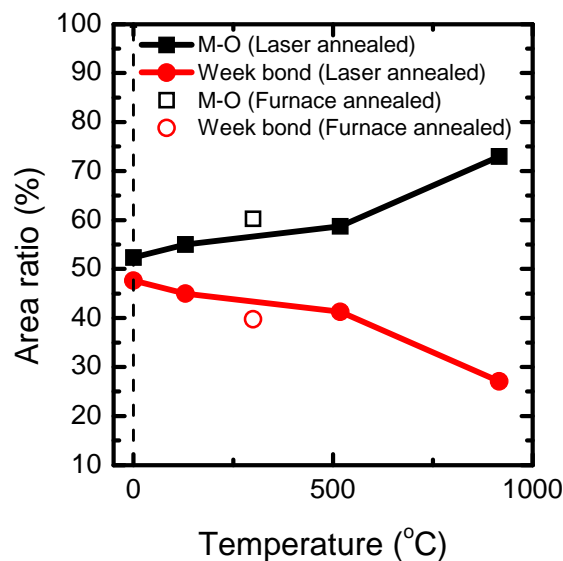


図 5-12 計算した温度に対する O1s ピークの面積比変化. 四角シンボルで示す点は 530.2 ± 0.2 eV のピークであり, 金属-酸素結合の面積比を示す. 丸シンボルで示す点は 532.0 ± 0.2 eV のピークであり, 弱い結合もしくは O-H 結合の面積比を示す. また白抜きのは電気炉 300°C でアニールした時のそれぞれピークの点を示す.

## 5.4 IZO TFT の伝達特性改善

### 5.4.1 IZO TFT 伝達特性

まず, ELA を用いずに AT アニールによる特性を確認した. TFT 構造および作製プロセスは 4.2.1 と同様であり, IZO の堆積条件は 5.3 に述べた通りである.  $F = 0\sim 10\%$  で成膜した IZO 薄膜を用いて作製した TFT の中で最も良い特性を示したものを取り上げる.  $F = 5\%$ , チャネルサイズは  $W/L = 90/10 \mu\text{m}$  を用いた場合に TFT の ON/OFF スwitching 特性が確認できた.  $V_{ds} = 0.1 \text{ V}$  で測定した結果を図 5-13 に示す. ON/OFF の切り替わりは示しているものの,  $S$  値が悪く, ON 電流も  $10^{-7} \text{ A}$  程度と少ない. また,  $\mu_{FE} = 5.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と, IZO TFT としては低い  $\mu_{FE}$  であった.

次に, ここまで解析した IZO 薄膜を用いて, TFT を作製した. 作製プロセスは 4.2.1 と同様であり, IZO 薄膜の堆積条件は 5.3 に述べた通りである. TFT 作製後にすでに述べた条件で ELA を行い, IZO 薄膜のアニールを行っている. ここで, TFT 最上面を覆うパッシベーション膜は用いておらず, チャネルは大気に暴露されていることに注意しなければならない. 従って IZO 膜は直接レーザー光に曝され, レーザー照射時の雰囲気に影響される. ここでは, ELA プロセスは窒素を流入させた雰囲気中で行っている. TFT の作製にはこれまでの薄膜評価の結果を踏まえて,  $F$  値が大きく, レーザーエネルギー密度がアブレーション以下である領域が適していると考えた. 従って,  $F = 5, 10\%$  で, レーザーエネルギー密度が  $30 \sim 165 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  の薄膜に着目した. これらの条件で ELA を行った IZO TFT の伝達特性を図 5-14 に示した. 図 5-14(a) は  $F = 5\%$  成膜 IZO 薄膜, (b) は  $F = 10\%$  成膜 IZO 薄膜を用いた TFT の伝達特性であり, 青線はアニールを行う前の TFT 特性, 黒線はレーザーエネルギー密度が  $97.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , 赤線は  $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  で ELA を行った場合の TFT 特性を示す. 図中の TFT 断面図はここで用いた TFT デバイス構造である. チャネルサイズは  $W/L = 90/10 \mu\text{m}$  であり,  $V_{ds} = 0.1 \text{ V}$  で測定した結果を示している.  $F = 5\%$  ではアニール前では低  $V_{gs}$  で OFF 領域となる電流の減少が見られず, IZO 薄膜の電気伝導度が高いことが予想される結果となった. レーザーエネルギー  $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  の ELA 後では, アニール前と比較してわずかに低  $V_{gs}$  で OFF 領域の電流減少が生じており, IZO 薄膜の電気伝導度が下がっていると考えられる. さらにレーザーエネルギーが上昇して  $97.5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  になると, まったく OFF 電流がみられず常に高い電流が流れる結果となった. これは薄膜の電気伝導度の変化から説明するのは困難であり, レーザー照射による薄膜へのダメージが影響しているのではないかとと思われる. 次に図 5-14(b) の  $F = 10\%$  の場合であるが, これも傾向としては図 5-14(a) と同様である.

しかし、レーザーエネルギー $30 \text{ mJ/cm}^2$ の時の特性が明らかに向上しており、この時の $\mu_{FE}$ は $37.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $S$ 値は $0.18 \text{ V/dec}$ であった。この値は炉を用いて AT アニールを行った試料と比較して、7 倍以上の $\mu_{FE}$ を示し、 $S$  値についても改善が見られた。

この高い特性が実現された時の熱伝導を検討すると、図 5-11 に示した通り、非常に低い値が実現されている。シミュレーション結果では、IZO 薄膜表面で $216.9^\circ\text{C}$ 、IZO/SiO<sub>2</sub> 界面で $130.7^\circ\text{C}$ 、Si 基板表面で $46.9^\circ\text{C}$ である。この温度はフレキシブル基板の軟化点( $150^\circ\text{C}$ )より十分低い。従ってフレキシブル基板を用いて同様の TFT を作製した場合でも、SiO<sub>2</sub> 薄膜 100 nm 程度を介しての熱ダメージは問題ないと言える。

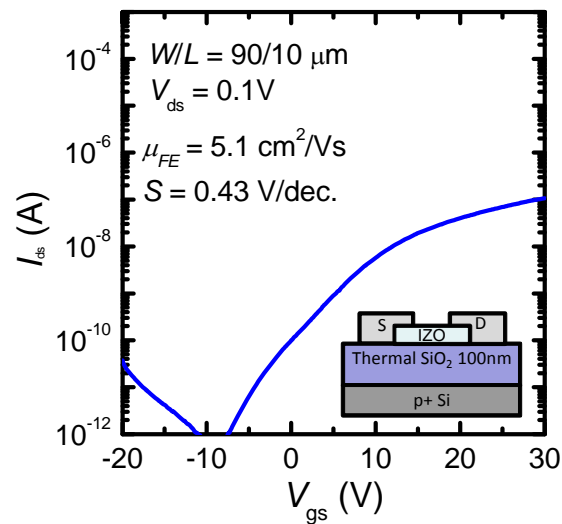


図 5-13 AT アニール処理を行った IZO TFT の伝達特性.

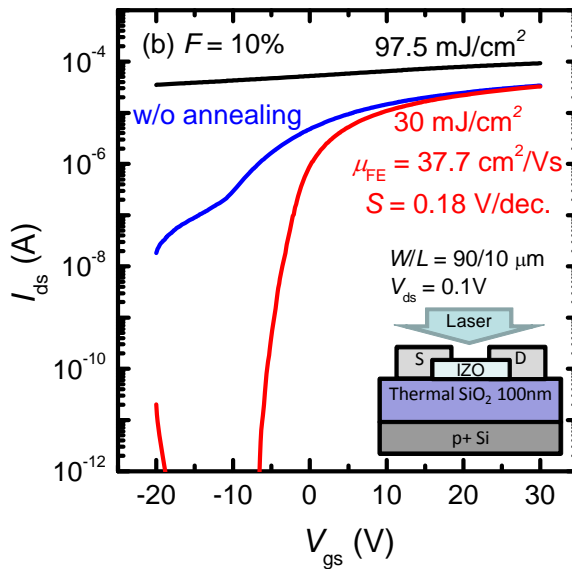
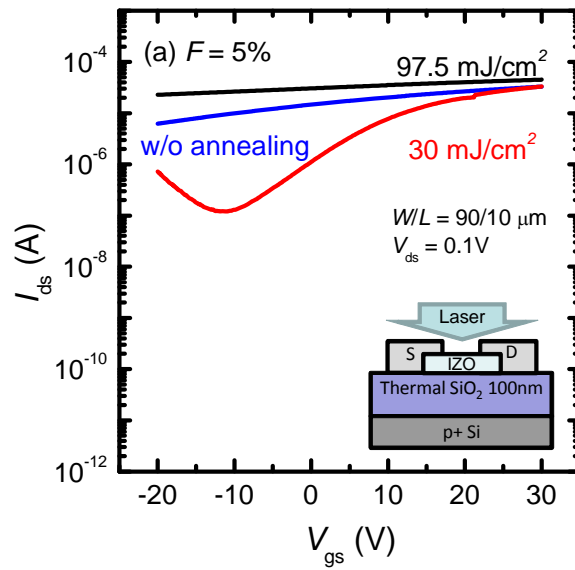


図 5-14 ELA を用いて作製した IZO TFT の伝達特性. (a)  $F = 5\%$  成膜 IZO, (b)  $F = 10\%$  成膜 IZO を用いた TFT の特性を示す. 青線はアニールを行う前の TFT 特性, 黒線はレーザーエネルギー密度が  $97.5 \text{ mJ/cm}^2$ , 赤線は  $30 \text{ mJ/cm}^2$  で ELA を行った場合の TFT 特性. 差し込み図はここで用いた TFT の構造.

#### 5.4.2 X線反射率法による膜構造解析

薄膜に X 線を照射し、その反射スペクトルを測定することで薄膜の構造パラメータを求め、TFT 特性の考察を行う。この手法は X 線反射率法(XRR)と呼ばれており、薄膜に対して X 線を極浅い角度で入射させ、薄膜表面および薄膜界面で反射した X 線の干渉を利用する。入射角度を変化させて得られる X 線反射率のプロファイルは、膜の厚さ、密度などの膜構造が反映される。よって、薄膜の厚さ、密度、ラフネスといった構造の解析が可能になる。

レーザーエネルギー $30\sim 232.5\text{ mJ/cm}^2$ で ELA を行った IZO 薄膜の XRR 測定を、Rigaku, RINT-TTRIII を用いて行った。この結果から求めた薄膜構造パラメータを、表 5-1 に、膜厚のレーザー照射エネルギー依存性を図 5-15 に示す。フィッティングに用いた構造は、[IZO 低密度層/IZO 薄膜/IZO $\cdot$ SiO<sub>2</sub> 混合層/SiO<sub>2</sub>/Si 基板]である。レーザー照射によって表面のラフネスおよび低密度層が増加すると予想されたが、このような傾向は見られなかった。特筆すべき点は、IZO/SiO<sub>2</sub> 中間層の発生である。この中間層は低エネルギーである  $30\text{ mJ/cm}^2$ でのアニールでは生じておらず、レーザーエネルギー密度が増加するに従って中間層膜厚も増加していく。これに伴い、IZO 薄膜と SiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚も減少しており、この二層が混合していく過程を示唆する。中間層の膜厚と IZO, SiO<sub>2</sub> 薄膜の減少量を比較すると、レーザーエネルギー増加によるアブレーションの発生も無視できない。しかし膜表面の低密度化やラフネスの増加が見られないことから、IZO TFT の特性変化は中間層の形成が主要な原因ではないかと考えられる。金沢工業大学の南らは、ZnO 薄膜に Si をドーピングした場合に伝導度が増加することを報告している。<sup>19</sup> 従って、本研究における高エネルギーでの薄膜の高伝導度化は、IZO 薄膜に Si がドーピングされたことによるものと推測できる。

表 5-1 X 線反射測定結果のフィッティングから求めた薄膜の膜厚, 密度, 粗さの, レーザーエネルギー密度依存性

レーザーエネルギー密度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	30			97.5			165			232.5		
	膜厚 (nm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粗さ (nm)	膜厚 (nm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粗さ (nm)	膜厚 (nm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粗さ (nm)	膜厚 (nm)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粗さ (nm)
IZO 表面ラフネス層	2.3	1.28	0.43	1.85	2.7	1.41	2.2	2.39	1.21	1.5	6	0.6
IZO	47.69	6.27	0.54	47.5	6.52	0.38	38.4	6.18	0.56	37.3	7.42	0.6
IZO/SiO <sub>2</sub> 混合層	—	—	—	9.2	3.9	0	12.9	4.2	0	16.3	4.2	0
SiO <sub>2</sub>	97.53	1.82	1.34	94.9	2.34	3.8	91.5	2.32	1.8	87.1	2.35	1.97
Si	Bulk	2.33	0.5	Bulk	2.33	0.5	Bulk	2.33	0.5	Bulk	2.33	0.5

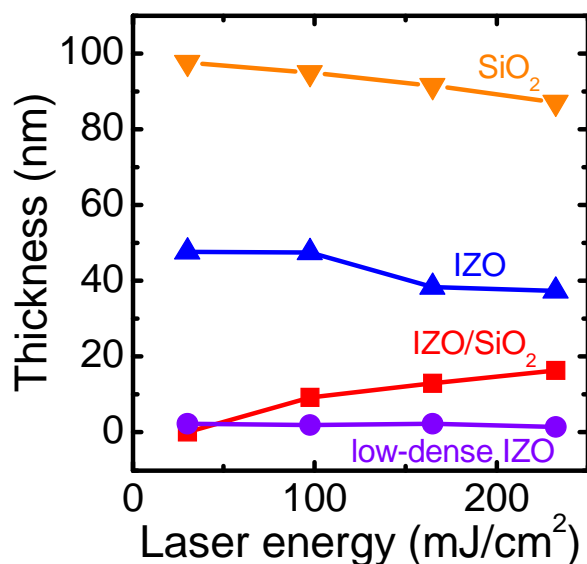


図 5-15 X 線反射測定から推算した膜厚のレーザー照射エネルギー依存性

## 5.5 IZO TFT における ELA 効果に関する考察

ELA を用いることで,  $37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の  $\mu_{FE}$  を持つ IZO TFT が実現できた. IZO 薄膜は酸素流量比 10% で成膜し,  $30 \text{ mJ/cm}^2$  のレーザーエネルギー密度でアニールした場合に最も良い特性を示した. これ以上のレーザーエネルギーでは TFT の OFF 特性が見られなかった. XRR 測定から, IZO/SiO<sub>2</sub> 界面の混合された中間層が増加していくことがわかり, これによるチャネル形成の阻害が TFT 特性の悪化につながったと思われる. この時, IZO 薄膜の明確な結晶化ピークは見られず, 非晶質もしくは十分小さい粒径の微結晶との混合状

態であると思われる。従って広範囲におけるデバイス特性ばらつきやデバイスの曲げ特性にも問題はない。また、XPSにより弱い金属—酸素結合が改善されていることが解り、ELAによる元素の再配置や結合の改善によって高性能な TFT 特性が実現されたと思われる。このモデル図を図 5-16 に示す。ELA 前は非晶質で元素の配置に規則性がなく、また酸素欠陥・結合していない格子間酸素が多い状態である。ELA によって元素が再配置され、格子間酸素による酸素欠陥の補償が生じ、薄膜が改質される。この時、 $\text{SiO}_2$  を 100 nm 介しての熱伝導が  $50^\circ\text{C}$  以下と十分低いことがわかり、ゲート電極との界面に熱ダメージによる影響はないと思われる。従って熱伝導だけを考えると、フレキシブル基板の上にバッファ層を用いずに同様の構造を持つ TFT を作製しても、ELA によって同じ特性を再現することができると考えられる。

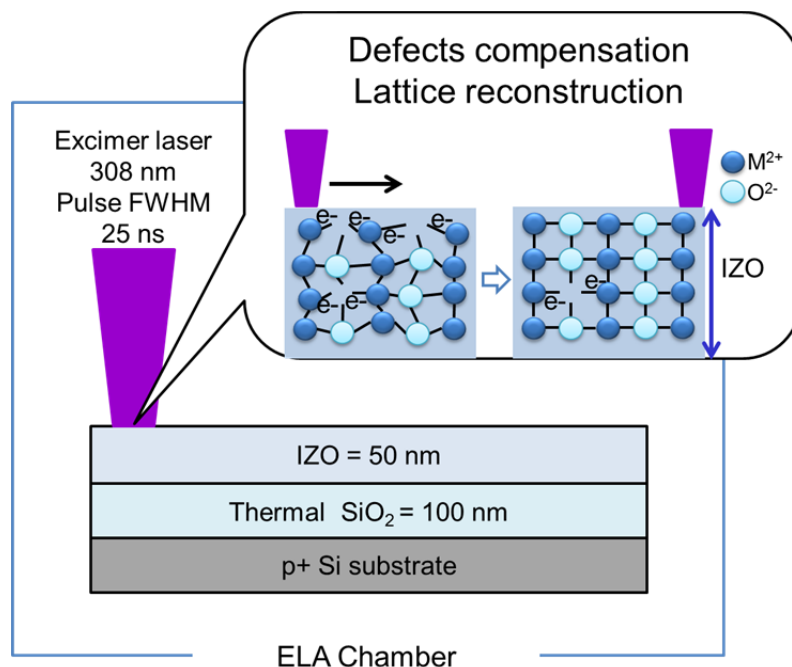


図 5-16 エキシマレーザーアニールによる IZO 薄膜の改質モデル



## 5.6 結言

本章では, デバイスの劣化に影響を与えるバンドギャップ中の裾状態を減少させるため, 酸化物半導体の多結晶化を目指した. 結晶化手法はエキシマレーザーによるレーザー結晶化を検討した. この結果から, 以下のことが解った.

- 1) IZO 薄膜は結晶化によりキャリア密度が減少し, 導電膜から半導体膜になる.
- 2) レーザー照射により IZO 薄膜の酸素欠陥が減少する.
- 3) レーザー照射後, 非晶質もしくは微結晶状態の IZO 薄膜で良好な TFT 特性が実現された. このときの基板への到達温度は  $50^{\circ}\text{C}$  以下である.
- 4) レーザー照射により IZO 薄膜と  $\text{SiO}_2$  薄膜の界面に中間層が形成され,  $97.5 \text{ mJ/cm}^2$  以上の高レーザーエネルギーで照射すると中間層の広がりによる TFT 特性の劣化が生じる.

以上より, IZO TFT の作製プロセスの低温化に成功し, その特性も次世代ディスプレイ駆動に十分な移動度をえることができた.

## 参考文献

---

- <sup>1</sup> 細野秀雄, 平野正浩, 透明酸化物機能材料とその応用, シーエムシー出版 (2006).
- <sup>2</sup> E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, L. Pereira, G. Goncalves, and R. Martins, *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, **1**, R34 (2007) .
- <sup>3</sup> P-T Liu, Y-T Chou, and L-F Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 242101 (2009).
- <sup>4</sup> K. -M. Uang, S. -J. Wang, S. -L. Chen, C. -K. Wu, S. -C. Chang, T. -M. Chen, and B. -W. Liou, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 2516 (2005).
- <sup>5</sup> G. B. Palmer and K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **9**, 3121 (1997).
- <sup>6</sup> P. Barquinha, G. Goncalves, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, *Thin Solid Films*, **515**, 8450 (2007) .
- <sup>7</sup> G. Gonçalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, *Thin Solid Films*, **515**, 8562 (2007).
- <sup>8</sup> 浦岡行治, 低温ポリシリコン薄膜トランジスタの開発, シーエムシー出版(2007).
- <sup>9</sup> P. J. Cannard and R. J. D. Tilley, *J. Solid, State Chem.*, **73**, 418 (1988).
- <sup>10</sup> H. Ohta, W. -S. Seo, and K. Koumoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2193 (1996).
- <sup>11</sup> H. -M. Kim, S. -K. Jung, J. -S. Ahn, Y. -J. Kang, and K. -C. Je, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 223 (2003).
- <sup>12</sup> T. Samejima, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **EDL-7**, 276 (1986).
- <sup>13</sup> P. Ch. van der Wilt, B. D. van Dijk, G. J. Bertens, R. Ishihara, and C. I. M. Beenakker, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1819 (2001).
- <sup>14</sup> R. Ishihara, P. Ch. van der Wilt, B. D. van Dijk, A. Burtsev, J.W. Metselaar, C.I.M. Beenakker, *Thin Solid Films*, **427**, 77 (2003).
- <sup>15</sup> M. He, *Crystallographic Orientation- and Location-controlled Si Single Grains on an Amorphous Substrate for Large Area Electronics*, PhD thesis Delft University of Technology (2007).
- <sup>16</sup> H. Kaga, R. Asahi, and T. Tani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 3540 (2004).
- <sup>17</sup> E. Nishimura, T. Sasabayashi, N. Ito, Y. Sato, K. Utsumi, K. Yano, A. Kaijo, K. Inoue, and Y. Shigesato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 7806, (2007).
- <sup>18</sup> H. Ohta, R. Huang, and Y. Ikuhara, *Phys. Stat. Sol. (RPL)*, **2**, 105 (2008).
- <sup>19</sup> T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, 776 (1986)

## 第6章 総括と展望

### 6.1 本研究の総括

本論文では、次世代ディスプレイに求められる透明・フレキシブルというキーワードの元、酸化半導体を用いた TFT の劣化機構解明と特性改善を目的に進めてきた。劣化機構の一つのモデルを提案し、ここから改善手法を検討してきた。

2章では、a-IGZO TFT に対して定電圧ストレスを印加した場合に生じる劣化現象の解析について述べた。ゲート電極に正の定電圧ストレスを印加した場合、ストレス印加時間の増加に伴って TFT 特性が正電圧方向へ平行にシフトした。負の定電圧ストレスでは、逆に負電圧方向に平行シフトした。このような  $V_{th}$  の平行シフトは拡張指数関数と良く適合したため、電子捕獲のモデルを適応できる。拡張指数関数モデルを用いて推算された時定数から、捕獲準位の生成されやすさおよび捕獲過程を推測することができた。また、ドレイン電極に正の定電圧ストレスを印加した場合では、 $V_{th}$  のシフトと共に  $S$  値の劣化が見られた。これらの劣化現象の起源となる欠陥の種類を、デバイスシミュレーションを用いることでモデル化することに成功した。 $V_{th}$  の正方向平行シフトは、 $E_F$  より十分深い準位に存在するアクセプト型のガウス分布をした捕獲準位の増加により引き起こされる。 $S$  値の増加は、 $E_F$  より浅く  $E_C$  下端近傍に存在するドナー型のガウス分布をもった捕獲準位の増加により引き起こされることがわかった。

AC ストレスの劣化においては、パルス電圧の切り替わりの回数増加に伴って  $S$  値が増加する特徴的な劣化現象が見られた。また、AC ストレスにおいては正から負への切り替わり時に劣化が加速されており、このときチャンネル中に残存している電子が高電界にさらされていることが解った。高エネルギーを得た電子はチャンネル/ゲート絶縁膜界面を流れ、この際に金属-酸素の弱い結合を切るができる。これにより、酸素欠陥や格子間金属イオンなどの欠陥準位を生成する。電氣的ダメージは、ゲート電極に印加している電圧が負へ切り替わった際に高エネルギーを得た電子によって、S/D 端近傍のチャンネル/ゲート絶縁膜界面に生じると考えられる。AC ストレスでの  $S$  値増加という特徴的な劣化の実験結果は CBM 付近のドナー準位を用いてデバイスシミュレーションで再現された。従って、 $S$  値劣化

の原因として、バイアスストレスが正から負へ変わる時の a-IGZO と SiN<sub>x</sub> ゲート絶縁膜との界面近傍に存在する浅いドナー準位の増加によって引き起こされる。

ここまでの劣化現象解析から、信頼性向上手法、HPV 処理を提案した。a-IGZO TFT に対する HPV 処理の効果を検討した結果、最適な圧力(0.5 MPa)においては適切な量の酸素による酸素欠陥の低減効果があり、膜質が向上したと思われる。a-IGZO 膜中でドナーとして働く水素が全体に渡って拡散されており、その量は HPV 処理によって 10<sup>20</sup> atoms/cm<sup>3</sup> から 10<sup>21</sup> atoms/cm<sup>3</sup> へ一桁増加していることが解った。これにより  $I_{ds}$  が増加し、 $\mu_{FE}$  の向上に繋がった。しかし、1.0 MPa 以上の圧力で HPV 処理を行った場合の初期特性において、過剰に拡散された水素や酸素が  $S$  値の劣化およびハンプを引き起こしている可能性がある。信頼性の改善に関して述べると、 $V_{th}$  シフトの減少はチャネルとゲート絶縁膜界面の電子捕獲準位が減少したことを示唆する。本実験では、XPS および SIMS の結果から薄膜表面における酸素のパッシベーション効果が確認され、これにより  $V_{th}$  の不安定性が改善したと考えられる。この効果はより高い圧力で顕著に現れる。このような結果から、HPV 処理は a-IGZO TFT に対してパッシベーション膜と同様に働き、バックチャネル側のパッシベーション効果があることが明らかになった。従って、HPV 処理は最適な圧力で用いればデバイス性能を向上させ、信頼性を改善させることができる。

次に、多結晶酸化物半導体の低温形成手法を検討した。ELA を用いることで、37 cm<sup>2</sup>/Vs 以上の  $\mu_{FE}$  を持つ IZO TFT が実現できた。IZO 薄膜は酸素流量比 10% で成膜し、30 mJ/cm<sup>2</sup> のレーザーエネルギー密度でアニールした場合に最も良い特性を示した。この時、IZO 薄膜は非晶質もしくは十分小さい粒径の微結晶である。従って広範囲におけるデバイス特性ばらつきにも問題はない。また、XPS により弱い金属-酸素結合が改善されていることが解り、ELA による元素の再配置や結合の改善によって高性能な TFT 特性が実現されたと思われる。また、SiO<sub>2</sub> を 100 nm 介しての熱伝導が 50°C 以下と十分低いことがわかり、ゲート電極との界面に熱ダメージによる影響はないと思われる。従って熱伝導だけを考えると、フレキシブル基板上にバッファ層を用いずに同様の構造を持つ TFT を作製しても ELA によって同じ特性を再現することができると考えられる。

## 6.2 今後の展望

本研究で取り上げた a-IGZO が、透明フレキシブルデバイスの主要材料となるためにはいくつかの課題が残っている。ここで述べた特性の劣化現象は HPV 処理や ELA によって一部改善できたと言えるが、下記に述べる点について検討する必要がある。

## 1) 電氣的ストレスに対する劣化過程の定量評価

第2章・第3章では、電氣的ストレスによる a-IGZO TFT の劣化現象解析について取り扱った。劣化に影響を与える欠陥の電氣的な種類と準位に関するいくつかの情報を引き出すことに成功したが、これらの起源となる元素を特定するには至らなかった。これらの特定は今後の課題となる、また、この結果はシミュレーションを用いた解析であり、いくつかの仮定が含まれる。より実動作に近い解析を行うには、実験的に薄膜内の欠陥量の変化を測定しなければならない。電気特性の電圧ストレスに対する継時劣化が薄膜の特性変化によるものであることを明らかにしたい。そこで、電圧ストレスによりドナーやアクセプタといった欠陥が増減する過程を、薄膜中のポテンシャル変化として捉える。これには、デバイス動作中の表面電位顕微鏡(KFM: Kelvin probe force microscopy) 測定が有効であると思われる。これは薄膜の nm 領域で表面ポテンシャルを測定できるため、a-IGZO 薄膜の劣化過程における電位変化の可視化が可能であると考えられる。また、さらに薄膜の深さ方向の分布を見るために、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)もしくは走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning electron microscope)に KFM を設置し、高倍率で試料断面を観察しながら電圧印加時の元素分布と KFM 測定を行えばよい。これにより、不純物の電界による局在過程が観察できると考えられる。

また、本論文では劣化原因となる欠陥の特定を目的としたが、現状の素子において高信頼性を保持できる閾値を明らかにできていない。加速試験ではなく実際のオペレーション条件を鑑みて、信頼性がどの程度かを検討する必要がある。 $V_{th}$  のシフトに関しては、a-Si TFT の実際の応用時に用いられるようなダブルゲート構造でバックチャネル側の電位を制御し  $V_{th}$  を制御する手法などの検討が必要であると思われる。しかしながら、まずは界面準位を低減させる目的で酸化物に適した新たな構造を考案すべきと考える。

## 2) HPV 処理の水素と酸素の影響

第4章で述べた HPV 処理効果について、酸化物半導体に対する有益な影響を明らかにできた。しかしながら、高い圧力で深い準位の低減に成功したものの浅い準位が増加している結果が得られた。これは、水素の役割と酸素の役割をより明らかにすることで解決できると考える。また、高圧雰囲気における水のどのような状態が有効であるのかをつきとめることで、高圧という危険な手法を取らず、より簡便な手法で水の機能性を引き出すことができると思われる。さらに過熱過程と冷却課程の雰囲気を切り分けて検討を行うひつようがある。また、a-IGZO 薄膜および  $\text{SiO}_2$  との界面の改質について、容量-電圧法(C-V 法: Capacitance-Voltage method)を用いた測定が有効であると思われる。これにより、膜中およ

び界面の欠陥密度を推算することができ、どのようなエネルギーレベルの欠陥が変化しているかを明らかにできる。

XPS を用いた解析において、酸素のピークから検討を行ってきた。金属のピークで顕著な変化が見られなかった為であるが、オージェピークで変化が見られる可能性がある。この解析により、金属の水和物の存在の有無を明らかにできるため、検討が必要である。また、酸素が拡散した領域をチャンネルとするトップゲート構造での素子試作では、酸素拡散の影響をより顕著にみることができる。拡散深さを変えることで、酸素が拡散することによる変化を明らかにできる。

### 3) ELA 時に生じる現象解明

第 5 章で述べた ELA による IZO 薄膜改質について、レーザー照射時に薄膜界面で生じる変化について考察した。しかし、今後信頼性の検討を行う必要がある。また、この現象と電気特性との明確な関連性を追求し、デバイスに与える悪影響を防ぐことでより高性能化が期待できる。IZO 薄膜中に選択的にレーザー照射を行うことで IZO 薄膜の電気伝導率の領域分けを行い、電極領域と半導体領域を作り分けることで TFT の電極/チャンネルの良好な界面を形成できると考えられる。これにより、欠陥の少ない界面による高性能な TFT 実現が期待される。

# 研究業績

## I . 投稿論文

1. Mami Fujii, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, "Thermal Analysis of Degradation in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Thin Film Transistors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, No.8, pp.6236-6240 (2008)
2. Mami FUJII, Yukiharu URAOKA, Takashi FUYUKI, Ji Sim JUNG, Jang Yeon KWON, "Threshold Voltage Shift in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO (GIZO) Thin Film Transistors under Constant Voltage Stress", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 04C091, (2009)
3. Mami Fujii, Masahiro Horita, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, Yasuaki Ishikawa and Yukiharu Uraoka, "The Unique Phenomenon in the Amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO TFTs Degradation under the Dynamic Stress", *Appl. Phys. Exp.*, **4**, 104103 (2011)
4. Mami Fujii, Yasuaki Ishikawa, Masahiro Horita, and Yukiharu Uraoka, "Performance and bias stability of improved a-IGZO TFT by high pressure water annealing",  
*to be submitted to Appl. Phys. Lett.*
5. Mami Fujii, Ryoichi Ishihara, Tao Chen, Johan van der Cingel, Mohammad R.T. Mofrad, Masashi Kasami, Koki Yano, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, "Effects of Excimer Laser Annealing of InZnO Thin Films",  
*in preparation*

## II . Proceedings

1. Mami Fujii Tomoki Maruyama, Masahiro Horita, Kiyoshi Uchiyama, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, Yukiharu Uraoka, "Electrical and thermal stress analysis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin-film transistors", *MRS Symp. Proc.*, **1201**, 1201-H05-11, (2010)

### III. 学会発表

#### International conference

1. Mami Fujii, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, Takashi Nakanishi, Mutsumi Kimura, "Degradation in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin film transistor", *International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai*, Osaka Univ., Japan, May 2008 (Poster)
2. Mami Fujii, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, Takashi Nakanishi, Mutsumi Kimura, "Degradation in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin film transistors under Constant Voltage Stress", *The Fifteenth International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices*, Tokyo, Japan, July 2008 (Oral)  
**(Best Student Award)**
3. Mami Fujii, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, Takashi Nakanishi, Mutsumi Kimura, "Threshold Voltage Shift in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO (GIZO) Thin Film Transistors under Constant Voltage Stress", *International Conference on Solid State Devices and Materials*, Tsukuba, Japan, October 2008 (Oral)
4. M.Fujii, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, "Experimental and Theoretical Analysis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Thin Film Transistors under Constant Voltage Stress", *The 5th International Thin Film Transistor Conference 2009*, Ecole Polytechnique, France, March 2009 (Oral)
5. M.Fujii, Hiroshi Yano, Tomoaki Hatayama, Yukiharu Uraoka, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, Takashi Nakanishi, Mutsumi Kimura, "Degradation in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin film transistor", *International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai*, Osaka Univ., Japan, May 2009 (Poster)
6. M.Fujii, Takashi Fuyuki, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, and Yukiharu Uraoka, "Analysis and Improvement of Reliability in IGZO TFT for Next Generation Display", *The 9th International Meeting on Information Display*, Seoul, Korea, October 2009  
**(Invited)**
7. M.Fujii, Ji Sim Jung, Jang, Yeon Kwon, Yukiharu Uraoka, "Electrical and



thermal stress analysis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO Thin-Film Transistor", *Materials Research Society Fall Meetings*, Boston MA, USA, November 2009 (Poster)

8. M.Fujii, Tomoki Maruyama, Masahiro Horita, Yukiharu Uraoka, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, "The unique phenomenon of IGZO TFTs degradation under dynamic stress", *The 6th International Thin-Film Transistor Conference*, Himeji, Japan, January 2010 (Oral)
9. M.Fujii, J. S. Jung, J. Y. Kwon and Y. Uraoka, "The Unique Phenomenon in the Amorphous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO TFTs Degradation under the Dynamic Stress", *International Conference on Solid State Devices and Materials*, The University of Tokyo, Japan, September 2010 (Oral)

**(Young Researcher Award)**

10. Mami Fujii, Ryoichi Ishihara, Tao Chen, Johan van der Cingel, Mohammad R.T. Mofrad, Masashi Kasami, Koki Yano, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, "Effects of Excimer Laser Annealing of Transparent Oxide Semiconductor Films", *Materials Research Society Fall Meetings*, Boston, MA, USA, November 2010 (Oral)
11. Mami Fujii, Ryoichi Ishihara, Tao Chen, Johan van der Cingel, Mohammad R.T. Mofrad, Masashi Kasami, Koki Yano, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Effects of Excimer Laser annealing of Oxide Semiconductor Films", *International Conference on Solid State Devices and Materials*, Nagoya, Japan, September 2011 (Oral)
12. Mami Fujii, Yasuaki Ishikawa, Masahiro Horita, and Yukiharu Uraoka, "Transient Analysis of the Dynamic Stress Degradation in a-IGZO TFTs", *The 11th International Meeting on Information Display*, Seoul, Korea, October 2011 (Poster)
13. Mami Fujii, Yoshihiro Ueoka, Haruka Yamazaki, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Improvement of a-IGZO TFT Performance by High Pressure Vapor Annealing, International", *The 8th International Thin-Film Transistor Congerence*, Lisbon, Poltgal, January 2012 (Poster)

## 国内学会 (Japanese)

1. 藤井茉美, 矢野裕司, 畑山智亮, 浦岡行治, 冬木隆, Ji Sim Jung, Jang Yeon Kwon, "Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO (GIZO) 薄膜を用いた薄膜トランジスタの劣化", 電子情報通信学会 シリコン材料・デバイス(SDM)研究会, 琉球大学, 4月, 2008年
2. M. Fujii, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. S. Jung, J. Y. Kwon, T. Nakanishi, M. Kimura, "Threshold Voltage Shift in Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO (GIZO) Thin Film Transistors under Constant Voltage Stress", 第9回関西コロキウム電子デバイスワークショップ, 関西大学, 9月, 2009年  
(招待講演)
3. 藤井茉美, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, "a-IGZO TFTのAC電圧ストレスによる不安定性" 第71回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 9月, 2010年
4. 藤井茉美, 石原良一, Tao Chen, Johan van der Cingel, Mohammad R. T. Mofrad, 笠見雅司, 矢野公規, 石河泰明, 浦岡行治, "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IZO 薄膜へのエキシマレーザーアニール効果", 薄膜材料デバイス研究会, 奈良, 11月, 2010年 ポスター
5. 丸山智己, 藤井茉美, 堀田昌宏, 石河泰明, 浦岡行治, "a-IGZO TFT への高圧水蒸気熱処理効果", 第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 3月, 2011年
6. 藤井茉美, 石原良一, Tao Chen, Johan van der Cingel, Mohammad R. T. Mofrad, 笠見雅司, 矢野公規, 石河泰明, 浦岡行治, "酸化物半導体薄膜へのエキシマレーザーアニール効果", 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学, 9月, 2011年

## 謝辞

本研究は多くの方々の御協力の下で行われました。末文ではありますが、皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

本研究の機会を与えていただき、的確なご助言と研究遂行に関わる御指導を頂いた浦岡行治教授に深く感謝いたします。研究内容意外でも研究者としての姿勢など、多くを学ばせて頂きました。石河泰明准教授には、研究活動に対し多くの時間を割いて直接御指導頂きました。また、研究内容のみならず研究に従事するための心構えに至るまで御指導御鞭撻を賜り、深く感謝いたします。

複雑系解析学研究室の相原正樹教授、微細素子科学研究室の冬木隆教授、光情報分子科学講座の中嶋琢也准教授には、中間審査などを通して副指導教官として適切なお助言を頂き深く感謝いたします。

実験装置の取り扱いや研究を遂行するための適切な環境整備まで、研究環境全般においてご指導と御協力をいただき、また研究内容に対して有益なご指摘をいただいた堀田昌宏助教に深く感謝いたします。研究室での進捗報告会などでは西田貴司助教、上沼睦典特任助教、鄭彬特任助教より有益なご助言、ご指摘をいただき、感謝申し上げます。

本研究立ち上げにあたり、基本的なことから丁寧にご助言いただきました 高知工科大学 総合研究所 教授 古田守氏、および東京工業大学 応用セラミックス研究所 フロンティア創造共同研究センター 教授 神谷利夫氏、および本研究を進めるにあたり、シミュレーションソフトを用いた解析法の御指導とご助言をいただきました、龍谷大学 理工学部 電子情報学科 教授 木村睦氏に、深く感謝いたします。また、SILVACO Japan の佐嶋和典氏には、同ソフトの使用法を御指導いただき、研究を進める手助けをしていただきました。厚く御礼申し上げます。

出光興産株式会社の矢野公規氏、笠見雅司氏には、有益な資料や情報の提供を通じて研究の援助をしていただきました。また、活発な討論の機会も与えてくださいました。オランダの Delft University of Technology, 石原良一氏, Johan van der Cingel 氏には留学中および共同研究で多くのご助言とご協力を頂きました。パナソニック株式会社の後藤真志氏、森田幸弘氏、深海徹夫氏、泉知明氏には、共同研究を通じて情報交換やディスカッションなど、多くのご助力を頂きました。皆様に深く御礼申し上げます。また、本研究に対して、貴重な試料を提供していただき、有益な討論とご助言をいただきました Samsung Advanced Institute of Technology Ji Sim Jung 氏, Kyoung-Seok Son 氏, Jamg Yeon Kwon 博士に厚く御礼申し上げます。

微細素子科学研究室の博士課程 市川和典氏, 高橋優氏, 大鐘章義氏, 菅原祐太氏, 岩崎良則氏, 岡本大氏には, 本研究を進めるにあたり有意義な討論を通じた御助言をいただき, また研究生活に関わる姿勢など多くの御指導をいただきました. 深く御礼申し上げます.

同研究室で修士課程二年間の研究生活を共に過ごし, 研究活動以外においても多大な御協力を頂いた 入船裕行氏, 大城ゆき氏, そして機能物性解析科学研究室 山下毅彦氏には, 深く感謝いたします. 博士課程へ進学した小原孝介氏, 瀨瀨英典氏, 東條陽介氏, 平田憲司氏には 5 年の在学期間に渡りお世話になりました. 彼らの助けのおかげで大変有意義な時間を過ごすことができました. 御礼申し上げます.

また, 情報機能素子科学研究室において非晶質酸化物半導体グループの後輩である上岡義弘氏, 山崎はるか氏には実験の手助けから研究結果や論文会でのディスカッションなど, ご助力に深く感謝いたします. また, TFT グループとして週報や日々の実験, 考察において多大なご協力を頂いた後輩の川村悠実氏, 町田絵美氏, 山崎浩司氏, 谷真衣氏, 吉嗣晃治氏には, 深く感謝しております.

情報機能素子科学研究室の社会人博士学生である平松雅人氏, 三谷昌弘氏, 後輩である呂莉氏, 西城理志氏, 柿原康弘氏, 紺谷拓哉氏, 土江貴洋氏, 分銅衡介氏, 三浦佑太氏, 張敏氏, 荒木慎司氏, 上武央季氏, 谷口真央氏, 番貴彦氏, Yana Mulyana 氏には, 研究生活に対するご協力に深く御礼申し上げます.  
皆様の今後のご活躍をお祈りいたします.

本研究は, 日本学術振興会による特別研究員に対する特別奨励費(No. 9384)の援助により行われました.

最後に, 5 年間を通じて精神的, 経済的に支えとなってくれた両親と家族, 友人達に心から感謝いたします.