

# 次世代ディスプレイ実現に向けた 高移動度酸化物半導体材料の開発

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

情報機能素子科学研究室

筈井 重和

## <目次>

第1章 序論	5
1.1 緒言	5
1.2 透明電極 (ITO, IZO, ITZO) の概説	6
1.3 結晶半導体 c-IZO の特徴	7
1.4 非晶質半導体 a-ITZO の特徴	9
1.5 酸化物トランジスタの製造	9
1.5.1 コンベンショナル TFT (電極リフトオフ法)	9
1.5.2 コンベンショナルタイプ TFT (バックチャネルエッチングタイプ)	10
1.5.3 ボトムゲート型 TFT	12
1.6 本論文の構成	14
<参考文献>	16
第2章 結晶酸化物半導体材料(c-IZO)の構造と 導電メカニズム	17
2.1 緒言	17
2.2 多結晶IZO(p-IZO)の電気特性、構造解析	17
2.2.1 単層膜の作製と評価	17
2.2.2 多結晶IZO(p-IZO)の構造	20
2.3 p-IZOの導電モデル	24
2.3.1 実験・評価方法	24
2.3.2 p-IZO膜のホール効果の温度依存性	24
2.3.3 粒界散乱モデルの適用	27
2.3.4 多結晶シリコンモデル (setoモデル) の適用	28
2.3.5 VRHモデルの適用	33
2.4 p-IZO のTFT特性	35
2.4.1 移動度のバラツキについて	35
2.4.2 実験・評価方法	35
2.4.3 結果	36
2.4.4 考察	38
2.5 p-IZO の製造プロセス検討	39

2.5.1	窒化膜積層の可能性	39
2.5.2	実験・評価方法TFT作製方法	40
2.5.3	結果	41
2.6	結言	42
	<参考文献>	43

## 第3章 結晶酸化物半導体のプロセス検討 44

3.1	緒言	44
3.2	スパッタリング装置の雰囲気ガス測定	45
3.2.1	スパッタ装置による違い	45
3.2.2	酸化物半導体膜の電気物性の背圧による影響	47
3.2.3	放電方式による違い	50
3.3	水導入事例	51
3.3.1	p-IZOの水入りスパッタ成膜	52
3.3.2	p-IZOの水素入りスパッタ成膜	54
3.3.3	水導入による酸化メカニズム	54
3.4	結言	56
	<参考文献>	58

## 第4章 非晶質酸化物半導体材料(a-ITZO)の 導電メカニズム 59

4.1	緒言	59
4.2	a-ITZOとa-IGZOの比較（電気特性）	59
4.2.1	ホール効果の温度依存性（アレニウスプロット）	59
4.2.2	導電率の温度依存性（バリアブルレンジホッピングプロット）	63
4.3	光学特性	65
4.4	結言	69
	<参考文献>	71

第5章	非晶質酸化物半導体材料(a-ITZO)の TFTへの応用	72
5.1	緒言	72
5.2	a-ITZO TFTの作製	72
5.2.1	バックチャネルエッチング(BCE)法の長所	72
5.2.2	メタルマスクスパッタによる a-ITZO TFTの作製と評価	74
5.2.3	BCE法によるa-ITZO TFTの性能評価	76
5.2.4	保護膜付きa-ITZO TFTのプロセス検討(スパッタ条件)	79
5.2.5	保護膜付きa-ITZO TFTのプロセス検討(TFT作製)	81
5.2.6	保護膜付きa-ITZO TFTの評価結果	83
5.3	a-ITZO TFTの接触抵抗解析	86
5.3.1	TLM解析によるソース・ドレイン電極接触抵抗の定量化	86
5.4	結言	90
	<参考文献>	91
第6章	a-ITZOの信頼性試験と有機EL・周辺 回路への適用可能性	93
6.1	緒言	93
6.2	a-ITZO TFTの信頼性試験	94
6.2.1	バイアスストレス試験	94
6.2.2	評価条件	95
6.2.3	評価結果	95
6.2.4	考察	97
6.3	a-ITZOの発熱現象	100
6.3.1	発熱解析の狙い	100
6.3.2	a-ITZOとa-IGZOの比較	100
6.4	結言	102
第7章	本研究の総括	104
	謝辞	107

# 第1章 序論

## 1. 1 緒言

液晶テレビ、パソコン、携帯電話などのディスプレイを駆動する半導体にはシリコンが用いられるが、近年、このシリコンに代わる新しい材料として酸化物半導体が注目されている。シリコンは材料の性質上、高い動画性能と大面積均一性を同時に満足することが難しいが、酸化物半導体を用いることでこれらの両立が可能となる。このため酸化物半導体はコモディティ（日用品）化した従来型ディスプレイから脱却し、新しい付加価値を実現する技術の本命材料として、国内外のパネルメーカーが実用化を急いでいる。

たとえば、現在の 40 インチクラスの液晶テレビでは、フルハイビジョン画質（1080x1980 ピクセル）を 2 倍速の 120 Hz で駆動する。この動画性能を実現するには、移動度が  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の半導体が必要であり、アモルファスシリコン（a-Si）が使用される。しかしながら、さらなる高精細と高い動画性能に対する要求から、半導体に必要とされる移動度もますます高い移動度が求められており、現行の a-Si では性能限界に近い。

a-Si にエキシマレーザーを照射することで、その移動度を、 $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  から  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上に高めることができ、低温ポリシリコン（LTPS）として実用化されている<sup>1)</sup>。レーザー結晶化とは、a-Si にエキシマレーザーをラインビーム状に照射し、 $0.2 \mu\text{m}$  以上の粒径からなる多結晶構造とする技術である。ところが、エキシマレーザーはラインビームの均一性や安定性などの理由でスキャン長さに制限があり、大面積パネルの生産には向いていない。さらに a-Si と比較して工程が長くなるため、コストを下げるのが難しい。そのため、LTPS はスマートフォンやデジタルカメラのビューファインダーなど、比較的小型で付加価値の高い精密ディスプレイ用途が中心である。

このような中、2004 年に東工大の細野研グループは、高精細と大面積を両立できる材料としてインジウム、ガリウム、亜鉛から構成されるアモルファス酸化物材料（以下 a-IGZO）を提案した<sup>2)</sup>。a-IGZO は導電性の担い手である電子の軌道が球形のインジウム 5s 軌道で形成され、構造が多少乱れても電子の移動が阻害されず、アモルファスでありながら  $10\sim 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の移動度を有する。同時に、a-IGZO はアモルファス構造ゆえに、結晶サイズや結晶粒界などの制御が不要であり、移動度のばらつきが少なく、大面積化が容易である。

もともと a-Si が、大型テレビに向いていたのも、アモルファス構造に起因する。ただし、シリコンの電子軌道は x, y, z 方向に広がった sp<sup>3</sup> 軌道で構成されるため、構造の乱れが電子の移動を大きく阻害する。それゆえ、a-Si の移動度は最大  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度であり、現行品以上の高精細と大面積を両立することは困難といわれている。

このように a-IGZO は LTPS のような高い動画性能と a-Si の大面積均一性という両者の長所を安価に実現できることが特徴である。それゆえ、フルハイビジョンよりさらに高精細な 2K4K (1920x3840 ピクセル) や 4K8K (4320x7680 ピクセル) のディスプレイを 2 倍速、4 倍速以上で駆動することが可能な半導体として期待されている。

移動度が高いことは有機 EL の駆動に対しても有利に作用する。有機 EL は電荷注入による自己発光素子であり、一画素に流すことのできる電流に比例して輝度が決まる。発光材料の効率にもよるが、有機 EL を駆動するためには  $10\sim 20\text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上の移動度が必要とされるため、同様に a-IGZO が適している。

このように、酸化物半導体の先駆けとなった組成は a-IGZO であるが、一方で筆者らは酸化ガリウムの代わりに酸化錫を添加した系として a-ITZO を検討した。また、酸化インジウムに酸化亜鉛をドーピングし、結晶形態を有する c-IZO を検討した。これらはもともと透明電極である結晶 ITO や非晶質 IZO (a-IZO<sup>®</sup>) の技術が発端となっている。そこで本章では、a-IZO を中心とする透明電極の特徴について簡単に述べ、次に、酸化物半導体として c-IZO や a-ITZO に注目・検討した経緯について触れる。

## 1.2 透明電極 (ITO, IZO, ITZO) の概説

酸化物を用いた電子デバイスへの応用としては、透明電極の事例が最も多く、昔から多くの材料系が研究されてきた。この中で最も産業利用の実績が多く、市場をリードしてきた材料は ITO である。これは、ITO が他の材料と比較して、透明性、導電性の点で優れており<sup>3-7)</sup>、液晶ディスプレイ用材料に適用されたからである。導電メカニズムに関して言えば、ITO は  $\text{In}_2\text{O}_3$  に 5~10 wt% の  $\text{SnO}_2$  を添加したものであり、 $200\text{ }^\circ\text{C}$  以上に加熱すると、In サイトに Sn が固溶置換する。これによりドーピング効果が発現し、キャリア濃度は  $10^{21}\text{ cm}^{-3}$  以上を示す。比抵抗は  $2\times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$  以下の良導体である<sup>8,9)</sup>。

他方、液晶駆動用電極として ITO にない特徴を有する材料として、IZO<sup>®</sup> (以下 a-IZO) がある。筆者らは、1990 年初頭から、酸化インジウムと酸化亜鉛からなる a-IZO を、ITO を同様、液晶駆動用透明電極として開発してきた<sup>10-12)</sup>。

a-IZO は  $\text{In}_2\text{O}_3$  に 10 wt% 程度の酸化亜鉛を添加した材料である。ただし、インジウムと亜鉛の価数はそれぞれ 3 価と 2 価であることからわかるように亜鉛の役割はドーピングでない。それどころか、両者のイオン半径差は大きいため、亜鉛の存在は酸化インジウムの結晶化を阻害する方向に働く。このことから、亜鉛の役割は  $\text{In}_2\text{O}_3$  の非晶質構造を維持することで、 $\text{In}_2\text{O}_3$  が元来保有している酸素欠損濃度を安定に存在させることにある。これにより、a-IZO は室温から  $300\text{ }^\circ\text{C}$  までの幅広い温度で比抵抗が  $3\sim 4\times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$  前後の安定した値を示す。

以上のことから、a-IZO は ITO ほど低抵抗ではないが、安定した非晶質構造を有するため、加熱処理に対して鈍感であり、抵抗値のバラツキが小さいという特徴を有す。また、非晶質ゆえに高精細なエッチング特性が可能であり、画素のごく一部を占める TFT

やキャパシタの形状を反映した微細加工が容易にできる。つまり、大面積均一性と高精細加工という、まさに液晶産業を支えてきた、ジャイアントマイクロエレクトロニクスを実現する材料として、a-IZOは国内外の多くのメーカーに採用されてきた。

また、パネル構成によってはAlなどの配線金属を加工するエッチング液への耐性も要求される。a-IZOはもともとアモルファス構造である上に、薬液耐性に劣るZnを含んでいる。よってエッチング加工は容易だが、ほとんどの薬液に対しては耐久性に乏しい。そこで、添加材料としてSnO<sub>2</sub>を選定し、プロセスの耐久性を高めた。SnO<sub>2</sub>は古くからネサガラスと呼ばれ、ITOの次に実用実績の多い透明電極である<sup>13-17</sup>)。また、SnO<sub>2</sub>は薬液耐性が高いことでも有名であり、a-IZOに混入することで、エッチング液に対して耐性を付与できることがわかった。このような経緯により、もう一つの透明電極グレードとしてa-ITZOを検討した。

### 1.3 結晶半導体 c-IZO の特徴

上述のようにa-IZOは、幅広い温度で比抵抗の変化が少なく、工程上有利な特徴を有するが、InとZnの混合比によって、その特性は大きく異なる。図1-1は、InとZnの混合割合を変えたスパッタリングターゲットを用い、RFスパッタリング法によりガラス基板上にIn-Zn-Oの混合薄膜を成膜後、比抵抗を測定したものである。

その結果、成膜直後の状態では、Zn比の増加に伴って抵抗が多少上昇する傾向があるものの、全範囲に渡って比抵抗は10<sup>-2</sup> Ωcm以下と、導電材料の性質を示す。次にこの薄膜を空气中、300℃、1時間の条件でアニールすると全組成に亘って抵抗値が上昇するが、その大きさは組成比によって異なる。表1-1にアニール後の形態と特性を分類した。

In/(In+Zn)が60 at%から80 at%の範囲では安定な非晶質構造を保ち、比較的比抵抗が低い領域となる。一方、In/(In+Zn)が90 at%以上では、ビックスバイト構造のIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のInサイトにZnが置換固溶し、比抵抗は10<sup>2</sup> Ωcm程度まで上昇する。また、In/(In+Zn)が40 at%以下では酸素との反応により、キャリア濃度が減少し、これも比抵抗は10<sup>2</sup> Ωcm程度まで上昇する。

この結果から、IZOが半導体特性を示す組成範囲として、In/(In+Zn)が、20%以下、20~60%、90%以上の3つの領域があることがわかる。このうち20%以下の領域は、ZnOにInをドーピングした系であり、導電機構、TFT動作機構はじめ多くの報告がある。また、20~60%の領域はa-IGZOでガリウムを省略した系に相当し、a-IGZOよりもキャリア濃度が多いことを除き、物性的に大きく異なる点はないと考えられる。

なお、IZOの組成と結晶構造・電気物性の関係は、Ginleyらのグループも同様の研究を行っている。彼らはIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ターゲットとZnOターゲットをコスパッタする方法を用いており、同様の結果を得ている<sup>18)</sup>。

一方で、ビックスバイト構造のp-IZOが半導体としてどのような挙動を示すのか、報

告例はほとんどなかった。また、結晶構造を有することから、TFT 特性のバラツキの要因になり得る粒界散乱の程度も把握する必要がある。これらを踏まえ、第 2 章では、p-IZO 半導体の導電モデルを観察するために、ホール効果の温度依存性を評価した。

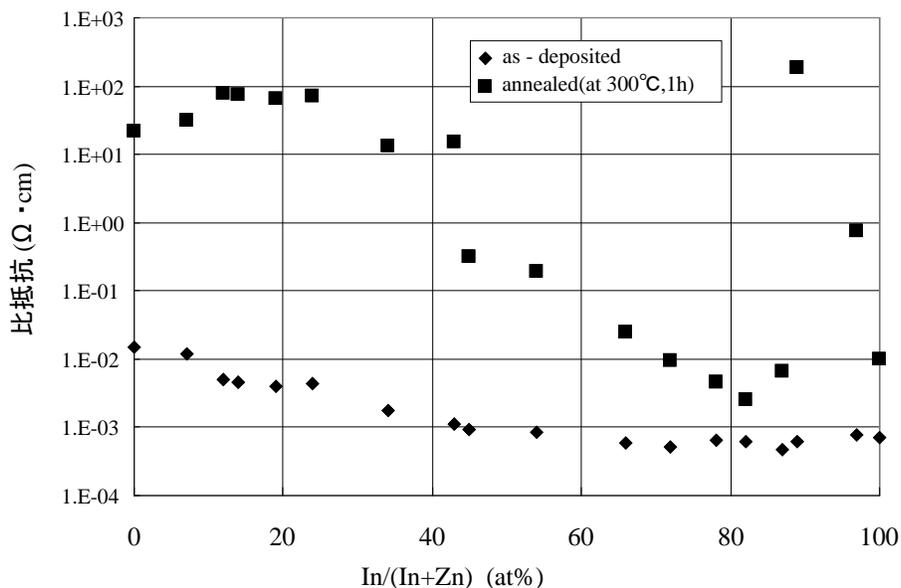


図 1-1 スパッタ成膜した In-Zn 系酸化物薄膜の初期抵抗とアニール後の抵抗

表 1-1 In-Zn 系酸化物薄膜のアニール後の構造と比抵抗の関係

In/(In+Zn) at%	構造	比抵抗 Ω cm	
0~20	ウルツ鉱型	$10^1 \sim 10^2$	半導体
20~60	アモルファス	$10^{-1} \sim 10^2$	半導体
60~90	アモルファス	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	導電体
90~100	ビックスバイト	$10^{-2} \sim 10^3$	半導体

## 1.4 非晶質半導体 a-ITZO の特徴

1.2 で述べたように、もともと透明電極として検討した a-ITZO も、In の組成を調整することで、電気伝導度を電極材料から半導体材料の領域に低減することができる。このとき配線金属との選択エッチング性は失われないので、TFT のフォトマスクプロセスを減らすことができる。第3節では、このような a-ITZO の製造プロセスの特徴と導電メカニズムについて詳細に論じる。また第4節ではこのようにして得た a-ITZO についてバックチャネルエッチングによる素子を実際に作製した。さらに製造プロセスにおいて必ず議論になるアニールの効果について、TLM(Transmission Line Model)解析を行って、プロセス途中でアニールを行うことの妥当性について確認した。

## 1.5 酸化物トランジスタの製造

本研究では、熱酸化膜シリコン上にチャネルから作製した TFT (以下、コンベンショナル TFT) と、ガラス上にゲート電極から作製した TFT (以下、ボトムゲート型 TFT) の2種類を使用した。また、コンベンショナル TFT のソース・ドレイン電極は、通常はリフトオフ法より加工したが、選択エッチング技術を用いる場合は、バックチャネルエッチング法により作製した。これらの製造プロセスを、断面構成図を用いて説明する。コンベンショナル TFT で用いるマスク枚数は2枚、ボトムゲート型は6枚である。

### 1.5.1 コンベンショナル TFT (電極リフトオフ法) (図 1-2)

- 1) 熱酸化膜(100 nm)が形成された Si ウェハを基板として使用し、酸化物半導体をスパッタ成膜する。次にフォトリソプロセスにより所定の形状にパターンニングする。酸化物半導体として IZO を用いる場合は PAN(リン酸、硝酸、酢酸の混合酸) を、ITZO を用いる場合は蔞酸を使用した。
- 2) ネガ型レジストを前面にスピンコートし、フォトマスクを用いて露光後、現像することで、ソース・ドレインを形成する部分に穴の開いたパターンを形成する。続いてこの基板をスパッタ装置に装填し、Ti(5 nm), Au(50 nm)の順に成膜する。次に、この基板をアセトンかメーカーの専用剥離液に浸漬してレジスト部分を金属ごと剥離(リフトオフ)する。最後に空气中、300 °C、1 時間の条件でアニールすることでコンベンショナルタイプの TFT を得る。

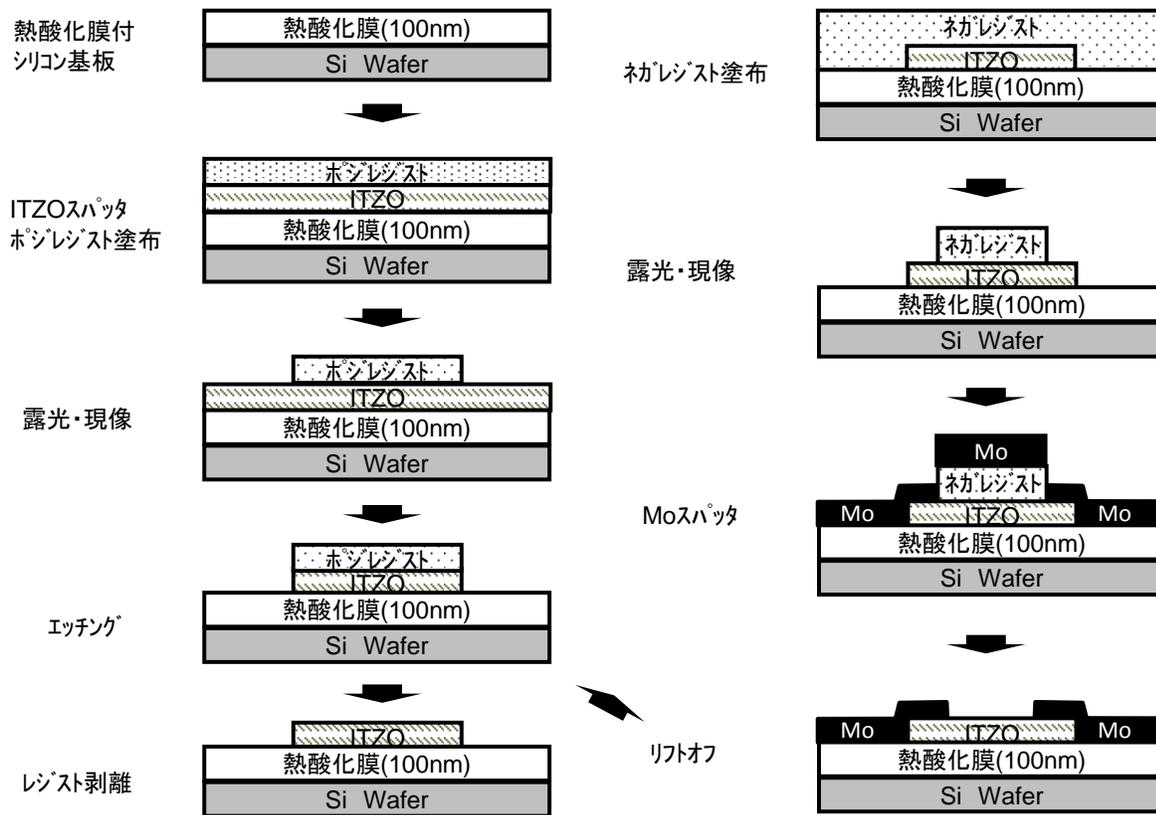


図 1-2 コンベンショナル型 TFT の製造プロセス(リフトオフ法)

1.5.2 コンベンショナルタイプ TFT (バックチャネルエッチングタイプ) (図 1-3)

- 1) 半導体の形成、加工までは、上記と同じ。なお、バックチャネルエッチングの場合は選択エッチングが可能な ITZO をチャネル材料として用いる。
- 2) スパッタリング法により Mo(50 nm)/Al(100 nm)/Mo(50 nm) を成膜する。続いてフォトリソプロセスと PAN によるウェットエッチングによりこの積層金属をソース・ドレイン形状に加工する。最後に空气中、300 °C、1 時間の条件でアニールすることでコンベンショナルタイプの TFT を得る。このようにして得られた熱酸化膜付きシリコン上の素子の正面図と写真を図 1-4 に示す。

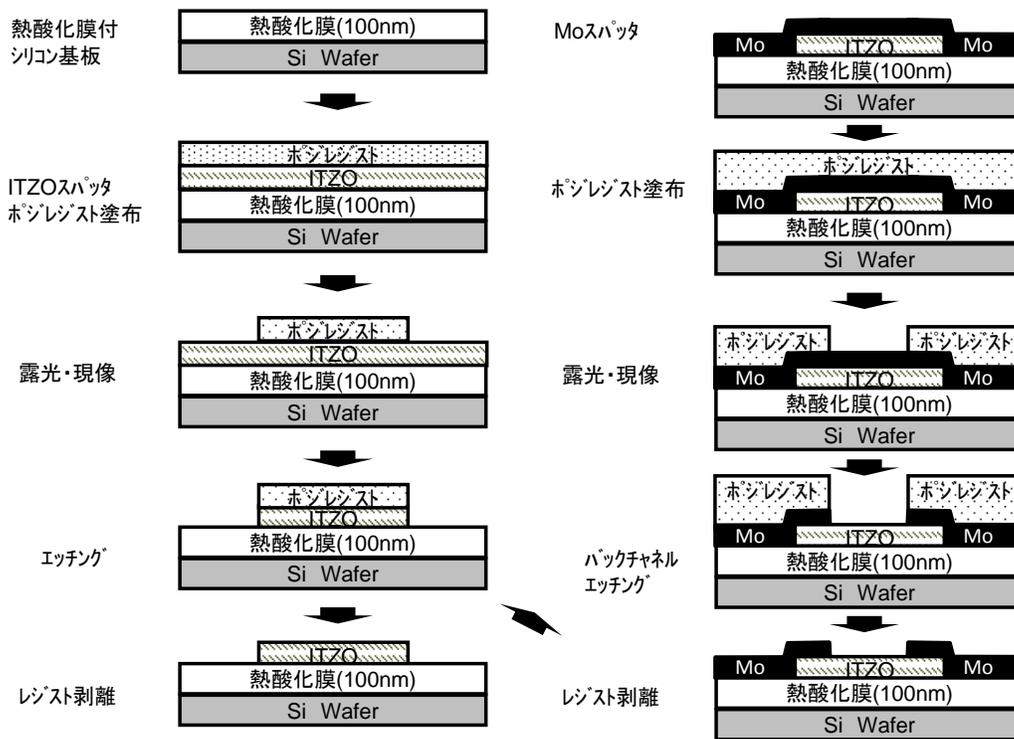


図 1-3 コンベンショナル型 TFT の製造プロセス (バックチャネルエッチング法)

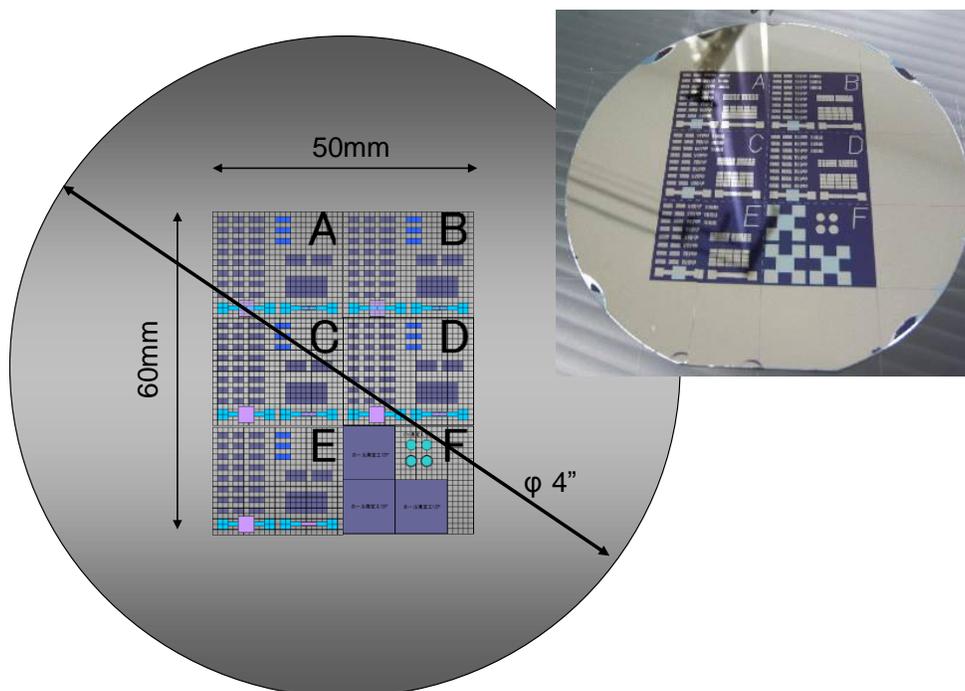


図 1-4 コンベンショナル型 TFT (正面図、写真)

### 1.5.3 ボトムゲート型 TFT

コンベンショナルタイプの TFT では半導体材料の初期性能を主に確認するが、動作信頼性まで評価する場合には、保護膜が必須となる。また、発熱解析を行う場合には、ガラス上に TFT を積層し、実パネルと同じ放熱条件で測定しなければならない。ガラス上に保護膜付きの TFT を作製する場合のプロセスを図 1-5 に示す。左からフォトマスクのイメージ図、TFT チャネル部分の断面図、コンタクト Pad 部分の断面図を示している。

- 1) 4 インチφのガラス(Eagle2000)基板にゲート電極となる Cr(100 nm)をスパッタ成膜し、フォトリソプロセスにより所定の形状にパターニングする。なお、Cr は CAN(硝酸セリウム系)によるウェットエッチング法により加工した。
- 2) ゲート絶縁膜として SiO<sub>2</sub>(200 nm)を PE-CVD 法により堆積する。プロセスガスは SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> の混合ガスを用い、設定温度は 500°C (基板温度は 350°C)に設定した。続いて酸化物半導体材料として ITZO(45nm)を設定温度 260°C (基板温度 150°C)でスパッタ成膜する。ITZO はフォトリソプロセスにより必要部分のみ残し、他は CH<sub>4</sub>によるドライエッチングで、チャネル形状に加工した。
- 3) 層間絶縁膜 (エッチストップ膜)として SiO<sub>2</sub>(200nm)を PE-CVD 法により堆積する。基板温度は本研究では 150°C~205°Cの範囲で検討した。次にフォトリソと CF<sub>4</sub>によるドライエッチングにて電極 Pad 部分の Cr 電極を露出させた。
- 4) 続いて再度フォトリソとドライエッチングにより、酸化物半導体上の層間絶縁膜にコンタクトホールを形成する。
- 5) Mo(50 nm)もしくは ITO(100 nm)をスパッタ成膜し、フォトリソプロセスによりソース・ドレインの形状にパターニングする。なお、Mo は PAN (リン酸、硝酸、酢酸の混酸)によるウェットエッチング、ITO は CH<sub>4</sub>によるドライエッチングにより加工した。
- 6) 最後に再び PE-CVD 法により SiO<sub>2</sub>膜を 200 nm 成膜しパッシベーション膜とした。電極 Pad 部分に、フォトリソプロセスとドライエッチングにより、コンタクトホールを開けた。この後、空气中、もしくは窒素中で 300 °C ~ 350 °Cの条件で 1 時間アニールしてボトムゲート型 TFT を得た。チャネル部分の拡大図を図 6 に示す。

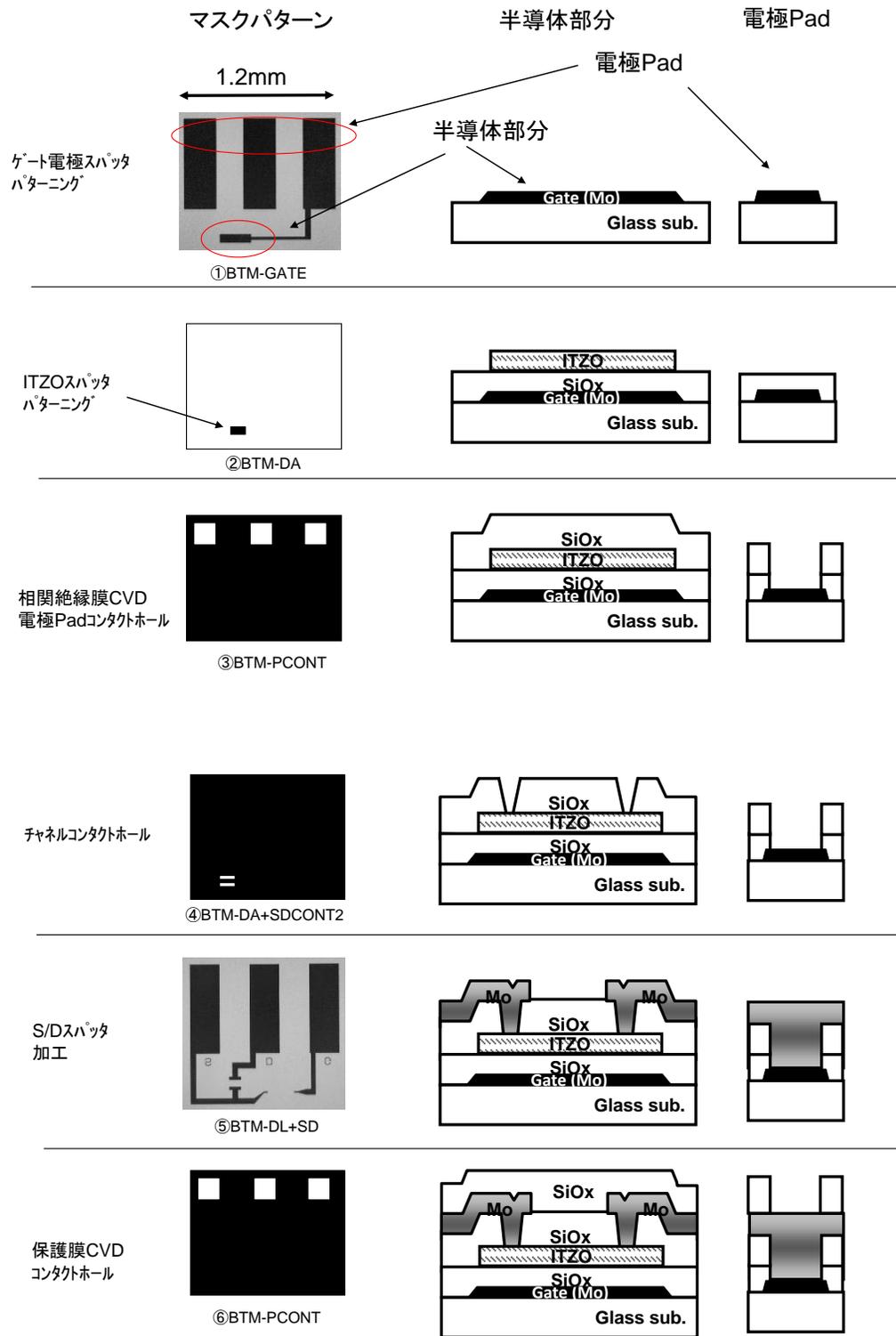


図 1-5 ボトムゲート型 TFT の製造プロセス (マスクパターンと断面図)

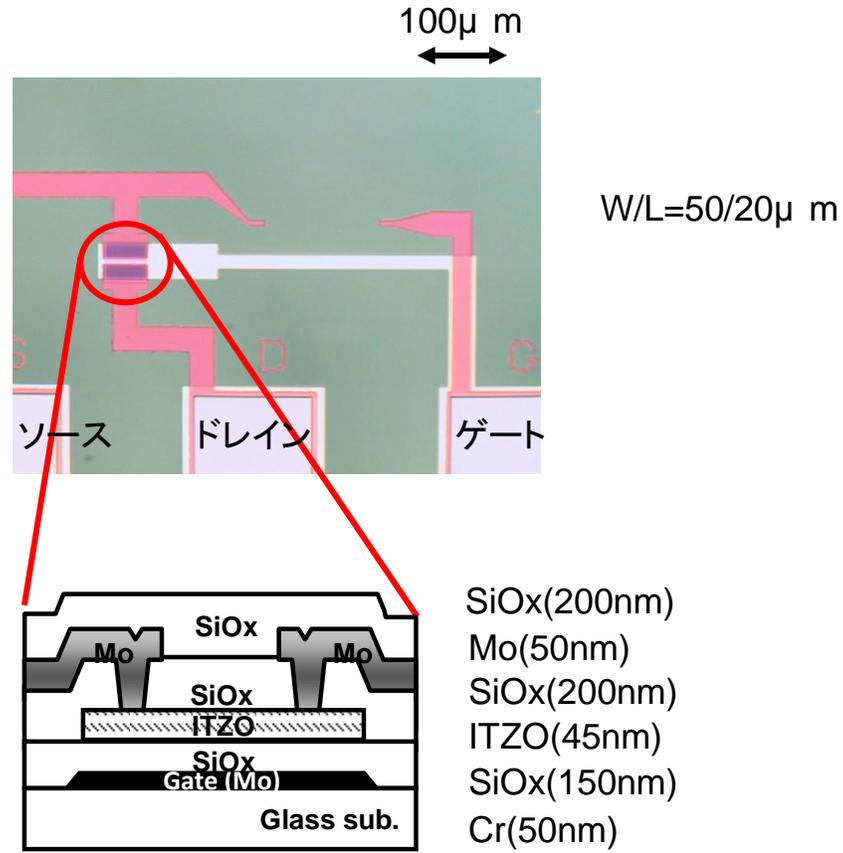


図 1-6 a-ITZO をチャネルに用いた TFT 素子の光顕写真と断面図

## 1.6 本論文の構成

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、その導電メカニズム、製造プロセスにおける注意点を明らかにした。また、TFT 動作における劣化機構の界面と安定化を目指した。

第 2 章では、結晶酸化物半導体材料として p-IZO を選定し、ホール効果の温度依存性を評価することで、電気伝導現象を明らかにした。次に、従来から報告されている低温ポリシリコンの導電モデルと比較した。また、コンベンショナルタイプの TFT を作製し、結晶材料の場合に危惧される移動度のバラツキを評価した。

第 3 章では結晶酸化物半導体 p-IZO のスパッタリング条件について考察した。酸化物半導体はキャリア濃度の制御が非常に重要であるが、装置の背圧やスパッタ圧力、放電方式によって容易に変わること示した。そこで、安定して良好な TFT 特性を得るための手法として水導入スパッタを提案した。

第 4 章では、非晶質酸化物半導体材料として、a-ITZO を選定した。第 2 章の p-IZO と同様にホール効果の温度依存性を評価し、代表的な酸化物半導体である a-IGZO と比較した。さらに、In 回りの動径分布関数の評価とあわせ、a-ITZO が高移動度の半導体特性を示す理由を示した。また、電極材料との選択エッチング性を活かして、コンベンショナルタイプの TFT をバックチャネルエッチング方式で試作し、TFT の性能を確認した。

第 5 章では、a-ITZO の製造において最も重要なプロセスの一つであるアニールに注目した。チャンネル形成後に行うアニール処理が、TFT 特性に与える影響について TLM 解析を用いて比較評価した。

第 6 章では a-ITZO の発熱解析とリングオシレータの評価結果を示した。高移動度の酸化物半導体は、有機 EL や周辺回路に積極的に使用される機会が多く、従来の液晶駆動より過酷な動作条件が要求される。その一例として、発熱解析とリングオシレータによる動作試験を行い、劣化の状況を確認した。

〈参考文献〉

- 1) T. Sameshima et al., IEEE Electron Dev. Lett., EDL-7, 276 (1986)
- 2) K. Nomura et al., Nature, 482, 432 (2004)
- 3) G. Rupprecht, Z. Phys., 139, 504 (1954)
- 4) H. J. J. van Boort and R. Groth, Philips Tech. Rev., 29 17 (1968)
- 5) J. L. Vossen, RCA Rev., 32, 289 (1971)
- 6) D. B. Fraser and H. D. Cook, J. Electrochem. Soc., 119, 1368 (1972)
- 7) S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal and G. M. Stuffsud, Thin Solid Films, 72, 463 (1980)
- 8) I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., 48, 3524 (1977)
- 9) G. Frank and H. Kostlin, Appl. Phys., A27, 197 (1982)
- 10) 井上一吉, 月間ディスプレイ, 3月号, 15 (1998)
- 11) 井上一吉, 機能材料, 19, 9, 39 (1999)
- 12) A. Kaijo, K. Inoue, S. Matsuzaki and Y. Shigesato and I. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys., 38, 9A, 5224 (1999)
- 13) Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, J. Electrochem. Soc., 123, 299C-310C (1976)
- 14) K. J. Button, D. G. Fonstand and W. Dreybradt, Phys. Rev., B4, 4539 (1971)
- 15) J. A. Marley and R. C. Dockerty, Phys. Rev., 140, A304-A310
- 16) M. Nagasawa, S. Shionoya and S. Makishima, Jpn. J. Appl. Phys., 4, 195 (1965)
- 17) M. Nagasawa and S. Shionoya, J. Phys. Chem. Solids, 29, 1959 (1968)
- 18) Ginley D et al. NREL Report No. PR-520-39868(2006)

# 第2章 結晶酸化物半導体材料(c-IZO)の 構造と導電メカニズム

## 2.1 緒言

多結晶材料の懸念は電気抵抗の高い結晶粒界が移動度のバラつきを招くことである。実際LTPSでは、半導体チャンネルを横切る粒界ポテンシャルの高さや数によって移動度が下がるため、均一な特性を得ることが困難である。これを回避する目的で、チャンネル内の結晶を電流の流れる方向に成長させた、疑似単結晶 Si 技術 (SELAX)<sup>1)</sup> や、結晶方位を制御して粒界の影響を減らす方法 (CGS)<sup>2)</sup>、明確な粒界が発生しないように、結晶粒を20 nm程度に抑える技術 (微結晶シリコン)<sup>3)</sup>などの例が報告されている。それでも大面積均一性、性能、低コストを同時に満足することは今なお難しい。

本章で取り上げる酸化物半導体IZOは、酸化インジウムに少量の亜鉛をドーピングしたものである。第1章で示したとおり、In-Zn系酸化物はZnの濃度により透明電極から半導体まで、電気伝導度を制御することができるが、ここではZnを10 at%以下の範囲の材料を使用した。このIZOは空气中でアニールすると多結晶化し、半導体としての性質を示す。以下、多結晶IZOをp-IZO (poly-crystalline IZO) と表記し、LTPSと同様に粒界が存在するか確認した。さらに、ホール効果の温度依存性を詳細に調べ、チャンネル長の異なるTFTを作製し、電気伝導メカニズムについて考察する。

## 2.2 多結晶IZO (p-IZO) の電気特性、構造解析

### 2.2.1 単層膜の作製と評価

$Zn/(In+Zn) < 10\%$ の割合で $In_2O_3$ 粉末とZnO粉末を混合し焼結したスパッタリングターゲットを用意した。このターゲットをスパッタ装置に装着し、RF 100 Wの条件でガラス基板上に100 nmの膜厚で室温で成膜した。このようにして得られたIZO膜を電気炉に入れ、200 °C、250 °C、300 °Cの条件で空气中でアニールを行い、処理時間毎にXRDを測定した。スパッタリング成膜とXRD評価の詳細を表2-1に示す。XRD測定の結果、IZO膜は200 °Cのアニールでは2時間まで非晶質だが、3時間後に僅かに結晶化した。アニール温度の高い方が結晶化は短時間で進み、250 °Cでは1時間、300 °Cでは30分で結晶化が完遂した。いずれの試料も $In_2O_3$ のビックスサイト構造であり、

表2-1 本章で使したスパッタ装置、XRD装置と各条件

<スパッタ装置と成膜条件>

スパッタ装置	SRV-4300(神港精機)
ターゲット組成	ZnO / (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO) < 10 wt%
ターゲットサイズ	4 インチφ
到達圧力	5 × 10 <sup>-4</sup> Pa
スパッタ圧力	0.1 Pa
スパッタガス	Ar 100%
基板温度	室温
スパッタパワー	RF 100 W
T-S 距離	100 mm
膜厚	100 nm

<XRD装置と評価条件>

XRD測定装置	Ultima-III(リガク製)
X線:	Cu-Kα線(λ=1.5406 Å, グラファイトモノクロメータにて単色化)
測定:	2θ-θ反射法、連続スキャン(1.0° /分)
サンプリング間隔	0.02°
スリット	DS,SS:2/3° ,RS:0.6mm

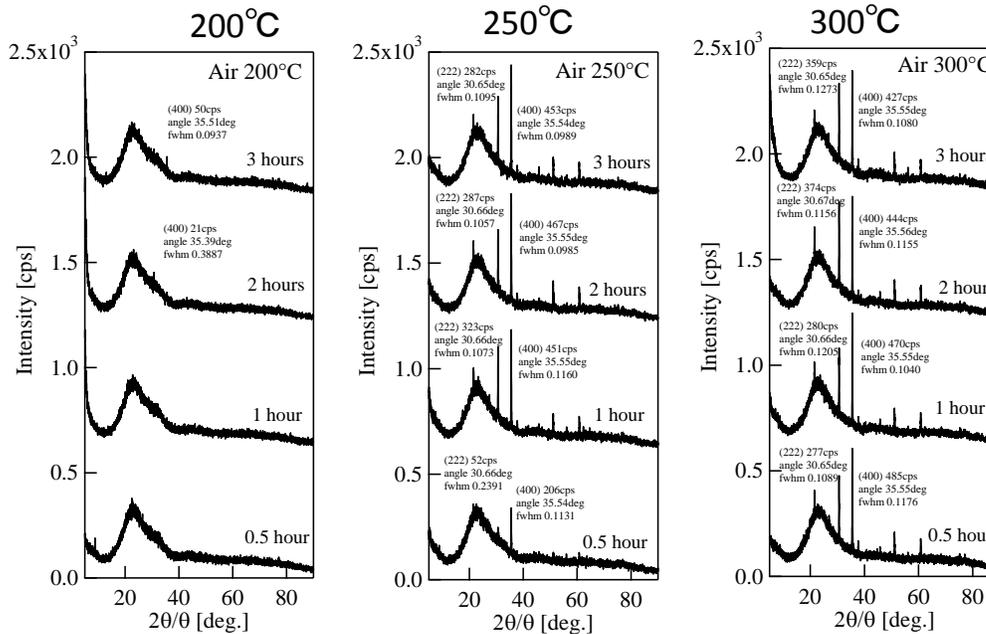


図2-1 大気アニール条件と結晶性の関係

(211), (222), (400), (440)等のピークが認められた (図2-1)。以下、アモルファス状態のIZOをa-IZOと、結晶化したIZO膜をp-IZOとそれぞれ略記する。

XRD測定に使用した試料と同じ条件でアニールした試料について、ホール効果測定を行い、キャリア濃度と移動度の変化を追跡した。ホール効果の測定系を図2-2に示す。また、キャリア濃度と移動度のアニール時間依存性を図2-3に示す。まず、as-depo膜のキャリア濃度は $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、透明電極グレードのアモルファスIZO<sup>4,5)</sup>と同程度であった。アニールによってキャリア濃度は減少し、250 °Cと300 °Cでアニールした試料は最終的に $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 前後に収束した。移動度については、200 °Cのアニールでは移動度の低下はみられないが、250 °Cと300 °Cでアニールした試料は $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後となった。なお、図1と図2を比べると、先に結晶化が始まり、次にキャリア濃度や移動度が減少しているのがわかる。つまり、p-IZOは結晶化が完遂しても、空气中アニールによって、さらに酸化して酸素欠損が潰れることを示している。

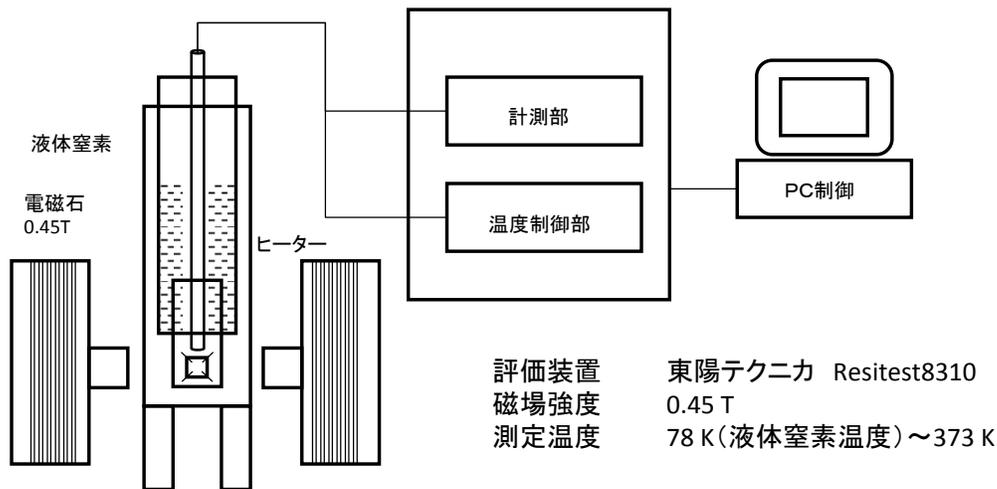


図2-2 ホール効果測定装置の体系図

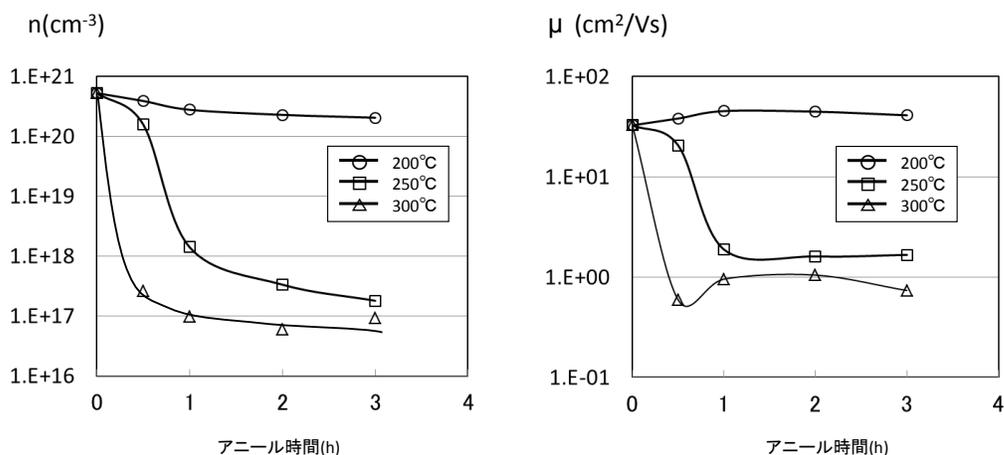


図2-3 IZO膜の空气中アニールによるキャリア濃度と移動度の変化

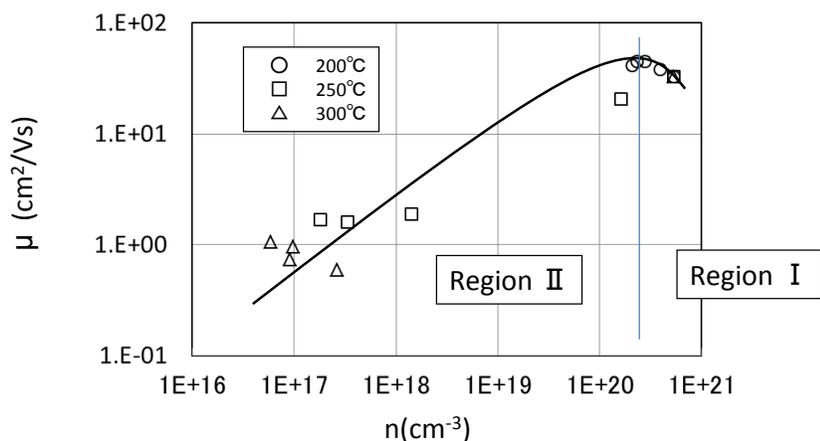


図2-4 IZO膜の空气中アニールによるキャリア濃度と移動度の関係

なお、p-IZO膜は結晶化を伴いながら、アニール条件や時間によってキャリア濃度、移動度とも一見多様に変化するよう見えるが、横軸をキャリア濃度、縦軸を移動度にとれば、その過程は温度によらず系統的な挙動を示す(図2-4)。移動度の最大値はキャリア濃度が $2 \sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の時であり、as-depo薄膜の、キャリア濃度が多い領域(Region I)ではイオン化不純物散乱が支配的である<sup>6)</sup>。加熱によってキャリア濃度が減少したregion IIでは、ITOと同様に粒界散乱が効いてくるのか、それともp-IZO特有の散乱機構が存在するのか、次節以降で確認する。

## 2.2.2 多結晶IZO(p-IZO)の構造

空气中300°Cで2時間アニールしたp-IZO膜のSEM写真を、as-depo膜と比較した(図2-5)。その結果、SEM像ではp-Siで報告されているような明確な結晶粒構造は観察されず、コントラストが付きにくい材料といえる。ところが、角度選択反射電子検出器(ASB検出器)を用いることで、結晶方位の違いによる電子の潜り込み深さの違い(チャンネルリングコントラスト)を強調することができ、平面TEM像に近い像が得られる

### <SEM>

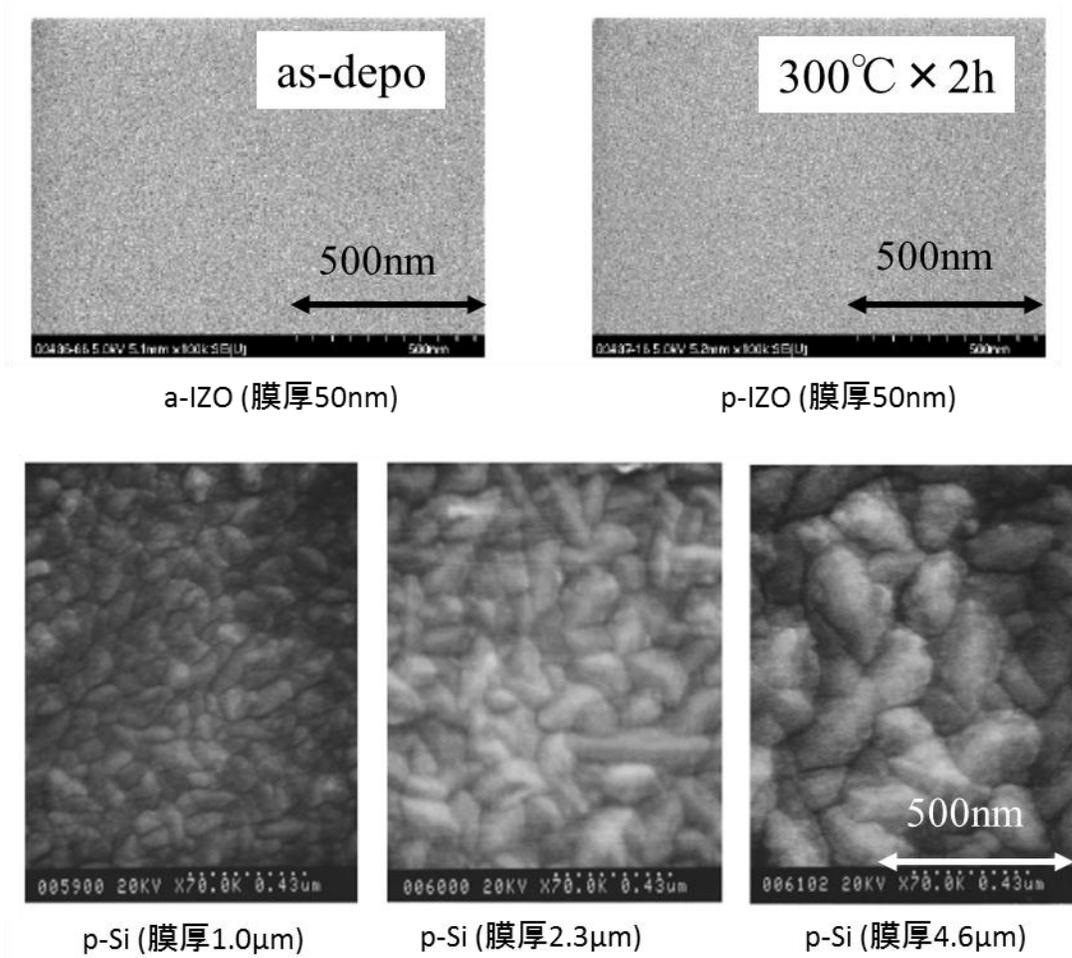


図2-5 p-IZO膜のXRD像とSEM像、および典型的なポリシリコン多結晶構造<sup>8)</sup>との比較

図2-6 にASBによる反射電子像を示す。その結果、2~4  $\mu\text{m}$ 程度の結晶粒子が現れ、その中心から十字状の模様と周辺部の複雑な構造が観察された。さらに、同じ試料の別の場所になるが、電子後方散乱像 (EBSD) を図2-7 に示す。EBSDとは、電子線を試料に照射することで得られた散乱像が、結晶構造や配向などによって一義的に決まることを利用した解析法である<sup>7)</sup>。この電子線を走査することで、広範囲の組織評価が可能になる。ここでは、p-IZO 試料面の 6  $\mu\text{m}$   $\times$  8  $\mu\text{m}$ の領域に対して、0.2  $\mu\text{m}$ のステップサイズで走査して像を得た。結晶の方位は色分けされている。その結果、p-IZOはランダム配向した10  $\mu\text{m}$ 程度のドメイン構造を有すこと、さらにドメインの内部でもサブミクロンから最大 2  $\mu\text{m}$ 程度の領域を単位として方位ズレが生じていることがわかった。

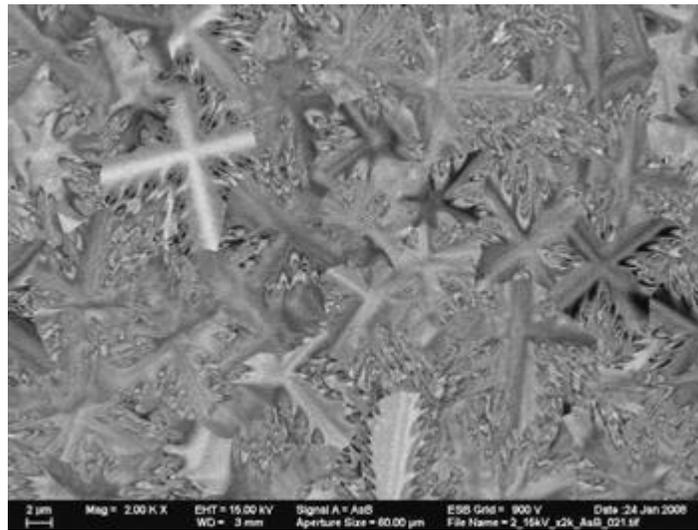


図2-6 ASB検出器を用いたp-IZO膜

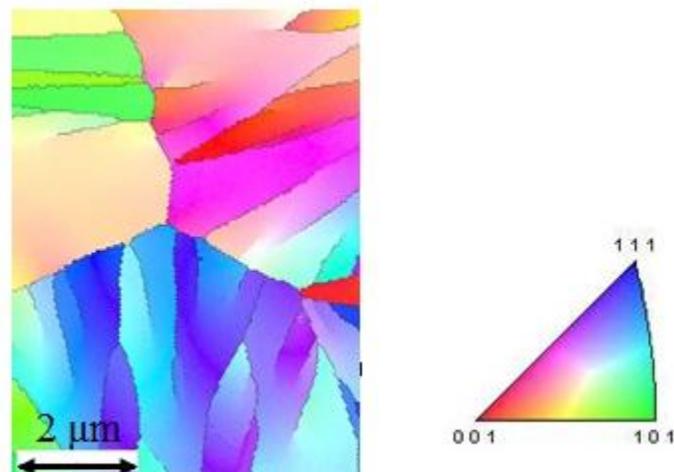


図2-7 EBSD (電子後方散乱) による結晶方位マッピング

このように、p-IZOはASB検出器を用いたSEM測定や、EBSD法を用いて観察することで、結晶方位のミスマッチによる多結晶的な構造が認められる。しかし、これがp-Siの場合と同様に移動度を低下させる散乱源として働くかどうかの問題である。そこで、p-IZOをp-Siと同様の多結晶導電体と見なした図2-8のモデルを立てた。次に、このような多結晶構造を有する半導体の導電現象を探るため、ホール効果の温度依存性を測定し、このモデルへの適合を試みた。ホール効果を測定することにより、キャリア濃度と移動度とを分離することができる。さらに温度依存性を評価することで、粒界散乱の程度を見積もることができる。

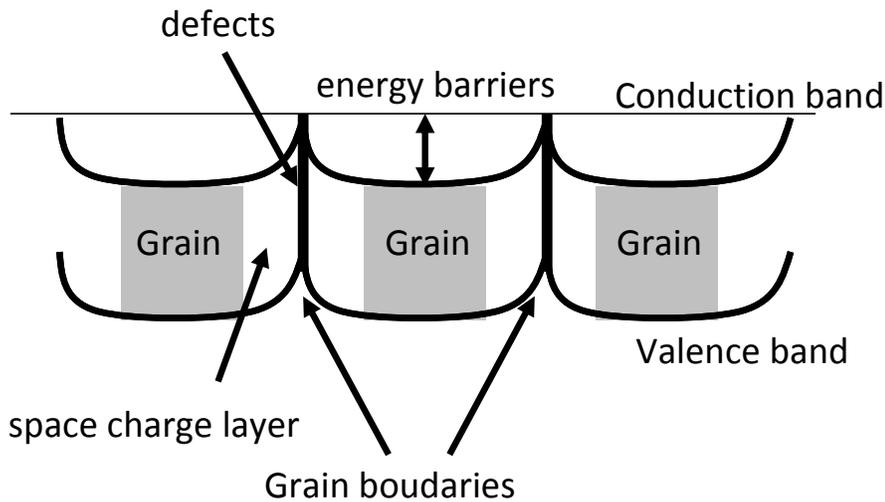


図2-8 粒界散乱モデル

本研究で用いる結晶酸化物半導体への期待は、結晶粒同士の界面には物理的な粒界が存在するものの、LTPSと異なってそれが電子伝導の障壁にならず、移動度のバラツキを招かないことである。なぜなら、粒界部分のa-IZOは構造の乱れにより非晶質状態になっていると考えられるが、非晶質のa-IZOはもともと結晶IZOと比較して極端に移動度が低下しないからである。本章では、この仮説をp-IZOの単膜のホール効果、およびTEGを用いたTFT評価により考察する。

## 2.3 p-IZOの導電モデル

### 2.3.1 実評・評価方法

2.2節で使用した試料のうち、300 °Cで1時間と2時間の条件でそれぞれアニールしたp-IZOをモデル試料として選んだ。これに、アニール前のas-depo膜を加えた3試料を使ってホール効果の温度依存性を評価した。なお、測定温度を上げすぎると、p-IZOがアニールされてしまい、酸化状態が変わるため、最初に上限温度を検討した。図2-10に、p-IZO膜のキャリア濃度を、温度を上昇させながら測定した結果を示す。当初、室温からの温度の上昇に伴ってキャリアが励起されてキャリア濃度は上昇するが、400 Kを超えると急激に減少する。これは、400 K以上で空気中の酸素がp-IZO中に取り込まれ、キャリア源である酸素欠損が潰れていくことを示している。この結果から、ホール効果の温度依存性の上限を373 K (100 °C) と定めた。一方、低温側は装置の仕様のとおり、液体窒素温度に設定した。

### 2.3.2 p-IZO膜のホール効果の温度依存性

室温スパッタにより得られたp-IZO膜について、空气中300 °Cで1時間、および2時間アニールし、これにas-depoを加えた3種類のホール効果測定用素子を用意した。素子は1 cm×1 cmにカットし、四隅に金をマスク蒸着した上に爪先の形状をした治具を圧着させて導通を確保した。なお、ホール素子の電極の取り方は、四隅に付着させた銀ペーストからリード線を引き回す方法が確実だが、測定中の幅広い温度変化により銀ペーストが試料から剥離することがあるため、圧着方式とした。いずれの方法によっても同じ測定値が得られることを、同じ試料を用いた電気抵抗値の比較測定で確認した。

図2-11にホール効果の温度依存性評価の結果を示す。左から順に、導電率、キャリア濃度、移動度の温度依存性をアレニウスプロットで表した。測定は液体窒素温度から室温まで行った。その結果、As-depoのa-IZO膜は測定温度範囲でほぼ一定の導電率 ( $3 \times 10^{-4}$  S/cm) を示した。この挙動は、多結晶ITOや透明電極グレードのa-IZO (Zn/(In+Zn)=17 at%)<sup>4,5)</sup>の報告と同様であり、縮退半導体としての性質を示した。一方、アニールにより結晶化したp-IZOの導電率は加熱時間の増加に伴って低下した。また、測定温度による導電率の変化は、300 °C、1時間の条件では1桁以上、2時間の条件では約5桁にも及んだ。これらの挙動をキャリア濃度 (図2-11中)と移動度 (図2-11右)とに分けて考察する。

### 測定方法 (ACホール・Van der Pauw)

測定機 Resitest8300(東陽テクニカ)  
 磁場 0.45T  
 測定温度 78~400K 20ポイント  
 試料サイズ 1cm × 1cm

銀ペーストだと熱履歴で剥離することがあるため、右のように電極圧着により測定

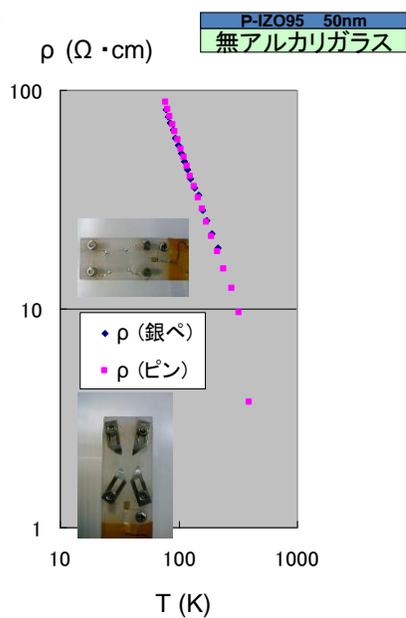


図2-9 ホール効果測定のための電極取出しによる性能の違い

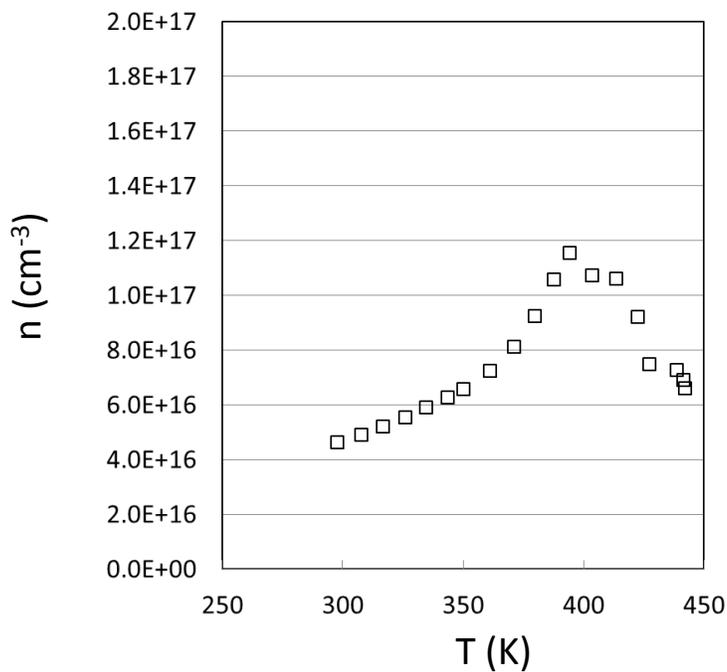


図2-10 p-IZO膜のキャリア濃度の測定温度依存性

まず、as-depo膜では、移動度とキャリア濃度はそれぞれ、約 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ でほぼ一定の値を示した。これらはアニールによって、移動度、キャリア濃度とも減少したが、温度依存性は特異な挙動を示した。具体的には、移動度はアニール時間の増加に伴って、より急峻な測定温度依存性を持つ（図2-11中）が、キャリア濃度については1時間のアニールでは $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度で変化は少なく、2時間アニールした試料のみ測定温度に依存して変化した（図2-11右）。

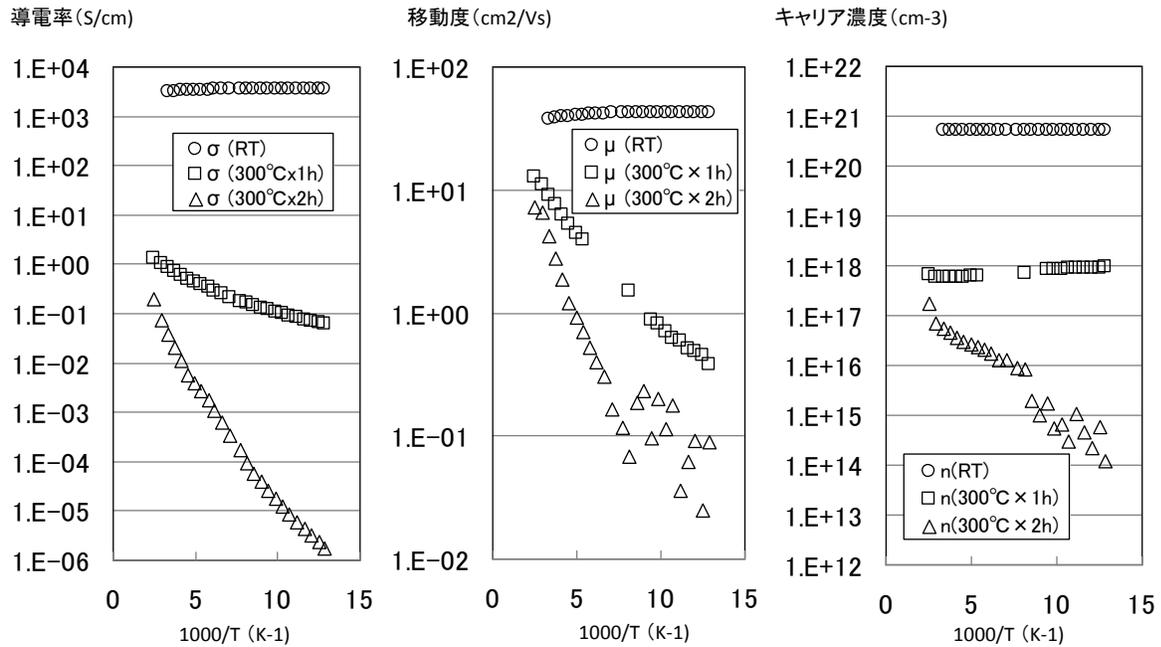


図2-11 p-IZO薄膜の導電率、ホール移動度、キャリア濃度の温度依存性（アレニウスプロット）

### 2.3.3 粒界散乱モデルの適用

図2-11のようにアレニウスプロットによって概ね直線的な変化を示すことは、熱活性化型のポテンシャルが存在することを意味し、ポリシリコンと同様の粒界散乱モデル<sup>8)</sup>の適用が可能である。As-depo膜、300 °Cのアニール膜（1時間、2時間）の移動度とキャリア濃度それぞれの活性化エネルギーを導出し、図2-12のようなポテンシャルモデルを想定した。まず、as-depoの状態ではアモルファスの状態であるとともに縮退半導体であり、伝導帯の上にフェルミレベルが存在する、金属伝導的なモデルとして描ける。300 °C、1時間の条件でアニールすると、多結晶構造となり、結晶粒同士の間はポテンシャルが存在し、キャリア（電子）はそれを乗り越えなければ移動できなくなる。そしてその粒界ポテンシャルは移動度の活性化エネルギーから29.2 meVと算出された。しかし、キャリア濃度自体は $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度と比較的多く、なお、縮退状態を示す。300°C、2時間の条件でアニールしたp-IZOはさらに酸化が進むことでキャリア濃度が減少し、縮退が解けるとともに、移動度の活性化エネルギーもさらに大きくなり、66.5 meVとなった。なお、移動度に関しては150 K ( $1000/T \sim 7 (1/K)$ ) 前後で傾きが変わっている（図2-10中）ため、さらに詳細に伝導機構を考察することとした。

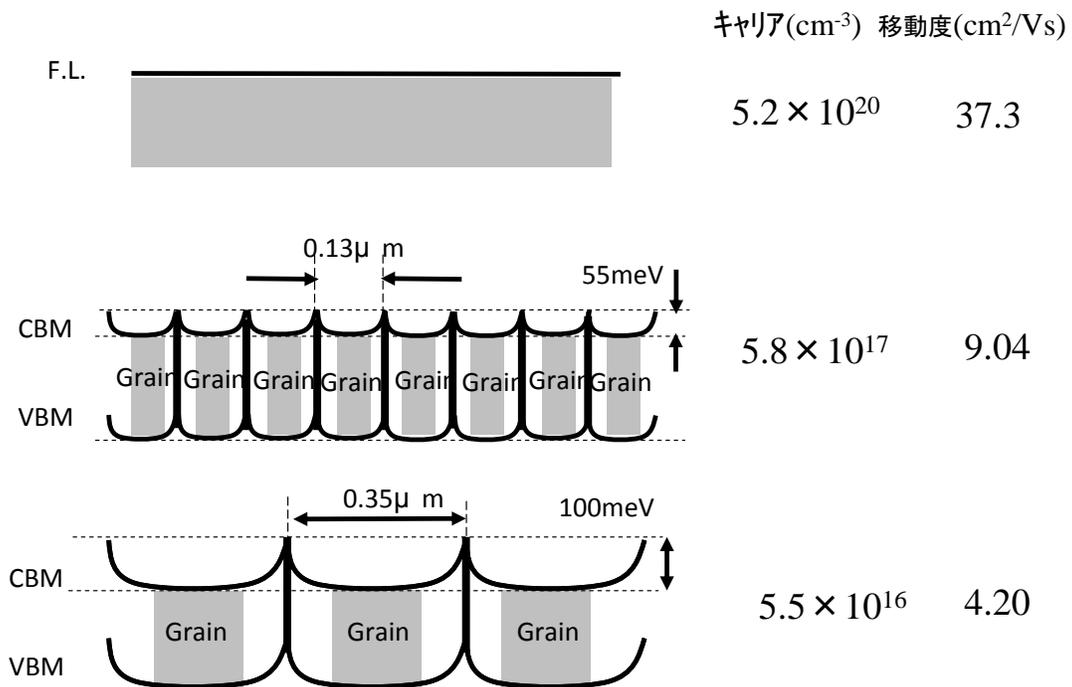


図2-12 a-IZO膜（上段）、p-IZO膜（中段、下段）の導電モデル

#### 2.3.4 多結晶シリコンモデル (setoモデル) の適用

この粒界散乱モデルの妥当性をポリシリコンの伝導機構から考察する。ポリシリコンの粒界散乱モデル粒界散乱についての考察は古く、1971年のKamins<sup>9)</sup>や1975年にJohn YとW. Seto<sup>10)</sup>らが、多結晶モデルを提唱した。例えばSetoモデルでは、多結晶の構造に関して以下の仮定の下、理論と実験の照合を試みた。

- p-Si膜の粒径は細かい。
- 粒内のエネルギーバンド構造は単結晶Siのモデルが適用できる。
- p-Si内のドーピングは均一である。
- すべてのドーピング原子がイオン化している。
- すべての粒径は同じサイズであり、方形であること。
- 一次元方向の伝導で表現する。
- 粒界の膜厚は無視する。
- 欠陥は粒界に存在するトラップとして振る舞う。

これらの条件の下、ベーテの熱電子放出理論に従って、電圧 $V_a$ を印加した場合、粒界ポテンシャル $V_B$ を超えて流れる電流密度は次式で与えられる。

$$J = en \left( \frac{kT}{2m^* \pi} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_B}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right], \quad (2-1)$$

ここで $n$ は結晶バルク内の電子密度、 $m^*$ は電子の有効質量である。この式は印加電圧 $V_a$ における粒界から結晶粒、および結晶粒から粒界への電流の収支が考慮されている。ここで、大量の粒界が膜内に存在し、一つ一つの結晶粒サイズが膜厚と比較して小さければ、 $V_a \ll kT / e$ であり、2-1式は次のように簡略化される。

$$J = e^2 n \left( \frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_B}{kT}\right) \quad (2-2)$$

(2-2)式はオームの法則が成立しており、結晶粒のサイズを $L$ とすれば伝導度の式として次のように書き換えることができる。

$$\sigma = Le^2 n \left( \frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_B}{kT}\right) \quad (2-3)$$

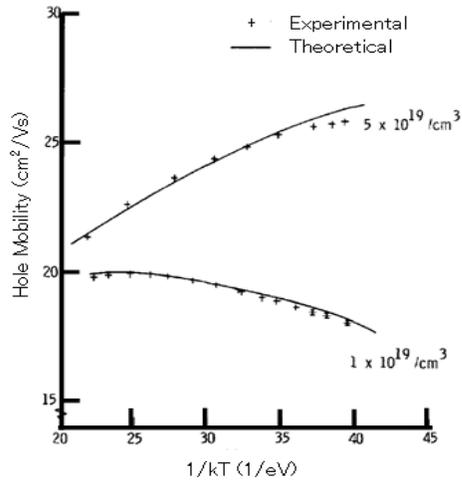
$\sigma = n e \mu$  の関係式から、

$$\mu = Le \left( \frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_B}{kT}\right) \quad (2-4)$$

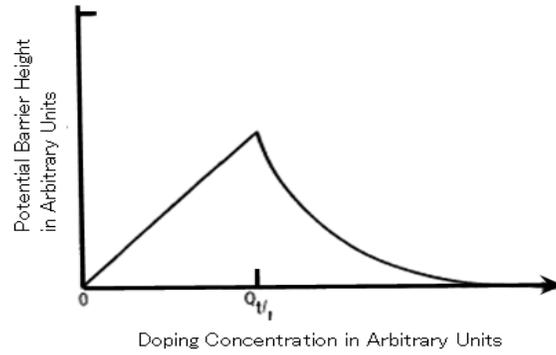
が与えられる。この式の意味は、温度の上昇に伴って、粒界を乗り越えて伝導に寄与する電子が増えることを、指数関数の項が示している。その一方で、電界によるドリフト電流の効果が熱エネルギーによって打ち消され、温度が上昇すると逆温度の平方根に比例して移動度が低下する効果も考慮されている。そして、どちらが優勢に働くかによって、p-Siの移動度は、温度の上昇に伴って、移動度が上昇するケースと減少するケースがある（図2-13）。

さらに厳密に言えば、活性化エネルギーの項に関しては、ドーピングの濃度に依存して変化する。ドーピング量が小さい場合、ドーパ元素はバンドギャップ内のトラップを埋めるために消費され、空間電荷を形成することでポテンシャルを押し上げる。しかし、トラップが埋め尽くされると、キャリア濃度の上昇に伴ってポテンシャルは下がっていく。このため、ポテンシャル障壁の高さはドーピング量によって最大値を持つ（図2-12右）。

p-IZOの場合はp-Siと異なり、キャリア濃度の制御はドーピングではなく、アニールによって行われる。そして、今回のような空気中でのアニールは酸素欠損を減少する方向に作用する。また、アニールによる非晶質から結晶への構造変化を伴いながら、キャリア濃度と同時にトラップ密度も減少すると考えられる。結晶化の過程で発生した粒界がp-Siと同様のsetoの粒界散乱モデルで説明できるかどうかを検証する。



p-Siにおける、ホール移動度の温度依存性。グラフはキャリア濃度が $5 \times 10^{19}$  (EB=5meV)と $1 \times 10^{19}$  (EB=22meV)の場合を示す。



ポテンシャル障壁の高さがドーピング量で変わる様子

図2-13 キャリア濃度と粒界ポテンシャル、移動度の関係 (Setoモデル)

移動度の温度依存性を2-4の理論式と合わせて、グラフに示した (図2-14)。まず、as-depo膜に関しては、もともと非晶質であり、理論曲線に近づけることはできても、一致させることはできなかった。300℃、1時間の条件で熱処理したp-IZOについては、全測定温度域でフィッティングさせることはできなかったものの、理論値と測定値の比較的良い一致を見せた。300℃、2時間の条件で熱処理したp-IZOについては、測定温度域でほぼ一致した。

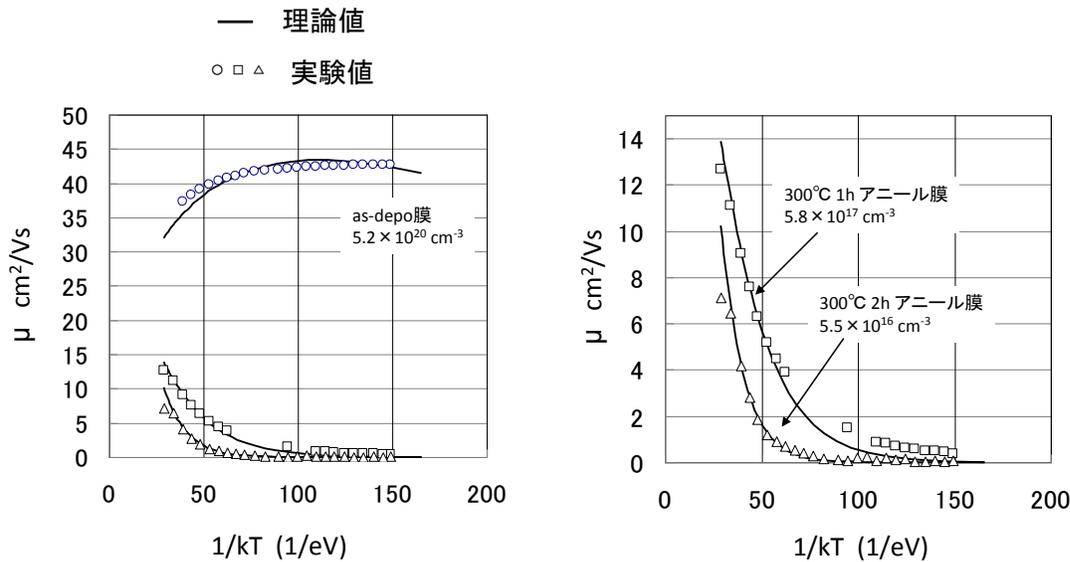


図2-14 IZO膜のSetoモデルへの適用 (右はアニール膜の拡大図)

フィッティングパラメータの合わせこみによって、結晶粒径のサイズと粒界のポテンシャルを求めることができる(表2-2)。計算の結果、300 °C、1時間で熱処理したp-IZOの粒径は0.13 μm、粒界ポテンシャルは55 meV、同様に2時間で熱処理したp-IZOの粒径は0.35 μm、粒界ポテンシャルは100 meVと求められ、単純にアレニウスプロットで求めた値よりも深くなった。また、この粒径サイズはEBSPで観察された一次粒子と二次粒子のうちの一次粒子側に相当する。さらに、55 meVや100 meVという粒界ポテンシャルはp-Siのそれに匹敵するほど大きい。以上の結果から、図2-12で例示したp-IZOの粒界散乱モデルを、図2-15のように修正した。グレーの部分にはキャリア濃度が多い箇所、白の部分には空乏化している部分を表す。

表2-2 Setoモデル適用時の結晶パラメータ

	キャリア濃度 $n(\text{cm}^{-3})$	粒界ポテンシャル $V_B(\text{meV})$	粒径 $L(\mu\text{ m})$
As-depo	$5.2 \times 10^{20}$	—	—
300°C 1h	$5.8 \times 10^{17}$	55	0.13
300°C 2h	$5.5 \times 10^{16}$	100	0.35

$$\sigma = Le^2 n \left( \frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{eV_B}{kT}\right)$$

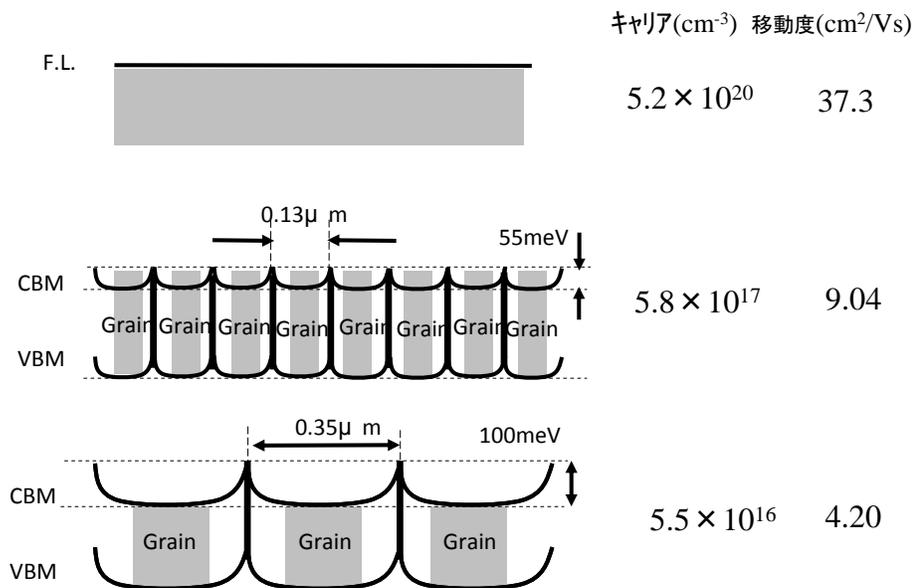


図2-15 IZO膜の導電モデル (アニール条件による違い)

### ①As-depoのa-IZO

移動度、キャリア濃度の温度依存性は非晶質透明電極のa-IZOと同じであり、粒界のない縮退半導体と考えられる。図2-15では、フェルミレベルまで電子が埋まり、その上の準位が空いているモデルとして示した。

### ②300 °C、1時間アニールしたp-IZO

(2-4)式に完全にフィッティングすれば、setoモデルを適用した図2-8のような粒径ポテンシャルとして描くことができるが、厳密には全温度域に渡って合わせることはできないことがグラフからわかる。これを、p-IZOの移動度と電子密度の温度依存性から考察する。

アニール前のa-IZOの電子、移動度の温度依存性は殆どなく、縮退伝導としての挙動を示した。しかし、300 °Cで1時間アニールすると、電子はas-depoのa-IZO膜と場合と同様に縮退状態にあったが、移動度は熱活性型の依存性を示した。この状態は図2-16のような移動度端を有するモデルとして説明できると考えられる。このモデルはアモルファスの導電現象を現しており、状態密度は伝導帯、価電子帯それぞれからバンドの裾がのびて、状態密度のギャップは消失している。しかし、ギャップ内の状態はアンダーソン局在しているため、移動度で見た場合はギャップが存在するというものである。このモデルであれば、キャリア濃度は縮退しているが、移動度は活性化エネルギーを有する現象を説明できる。なお、フェルミ準位が移動度ギャップの中にあると、フェルミ準位にある電子は電気伝導に寄与することができない。伝導を起こすには、局在した状態のフェルミ準位にある電子を、伝導に寄与しうる最低の状態である移動度端まで励起しなければならない。この点で、300 °Cで1時間アニールしたp-IZOは、構造的には結晶だが、フェルミレベルが移動度ギャップ中にピン止めされた、アモルファス半導体と同様の伝導挙動を示す。

図2-16の中央の図では、バルク中の電子がフェルミレベルに達していることで、電子密度が縮退していること示している<sup>11)</sup>。しかし、これらの電子が伝導に寄与するためには熱エネルギーが必要であり、その値は、移動度の活性エネルギーの55 meVである。

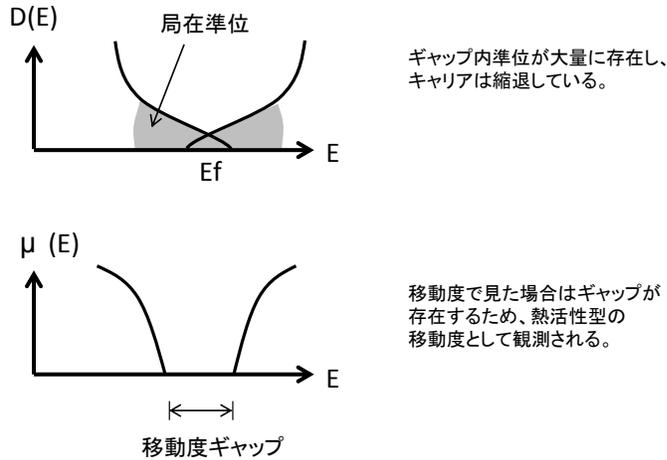


図2-16 移動度端のイメージ

### ③300 °C、2時間アニールしたp-IZO

アニール時間をさらに1時間延ばすことで、前述のバンドの裾の重なりが消失し、キャリア濃度も熱活性型の温度依存性を示すと考えられる。Setoモデルの計算値ともよく一致することから、粒界散乱モデルが適用可能と考えられる。

#### 2.3.5 VRHモデルの適用

もう一つの伝導の可能性として、バリアブルレンジホッピング (以下VRH) がある。VRHとはMott<sup>12)</sup>が提唱した理論であり、フェルミエネルギーが移動度端より低いとき、特に低温で観察されるホッピング過程をいう。VRHでは、伝導を支配するのは最近接へのホッピングではなく、エネルギーレベルが同等であれば比較的遠距離のサイトをトンネル効果によりホッピングできる。実際p-IZOにおいても、移動度の温度依存性をアレニウスプロットすれば大まかな直線性が得られたが、厳密にはより低温域では傾きが緩やかになった (図2-11)。これは、低温では局在準位間をトンネリングにより電導する現象が見えている可能性、つまりVRHモデルとして考えられる。

理論的には、ホッピングの際のエネルギー差を  $\Delta E$  とすると、与えられた位置から半径  $R$  以内にある、単位エネルギー範囲あたりの状態密度は、フェルミエネルギーの近くでは、

$$(4\pi/3)R^3N(E_F) \quad (2-5)$$

で与えられる。従って、最小の活性化エネルギーで距離  $R$  を跳ぶホッピング過程の場合、このエネルギー  $\Delta E$  は

$$\Delta E = 1/(4\pi/3)R^3 N(E_F) \quad (2-6)$$

となる。活性化エネルギーに関する限り、電子の跳ぶ距離が高いほど  $\Delta E$  は低くなる。しかし遠距離のホッピングにはトンネル効果を伴い、局在波動関数の減衰距離を  $1/\alpha$  とすると、その確率には因子

$$\exp(-2\alpha R) \quad (2-7)$$

が入る。それ故、

$$\exp(-2\alpha R) \exp(-\Delta E/kT) \quad (2-8)$$

が最大となるような、最適のホッピング距離  $R$  が存在する。これは

$$2\alpha R + 1/\{(4\pi/3)R^3 N(E_F)kT\} \quad (2-9)$$

が最小値になるとき、すなわち

$$R = \{9/8\pi N(E_F)\alpha kT\}^{1/4} \quad (2-10)$$

の時に生じる。これを ( ) 式の  $R$  に代入すると、ホッピングの確率である伝導度

$$A = \exp(-B/T^{-1/4}) \quad (2-11)$$

の形となる。

電気伝導度の温度依存性を上式に従ってプロットした結果を図2-17に示す。単純にアレニウスプロットしたグラフ (図2-11左) と比較すると、300 °Cで1時間でアニールしたp-IZOについては、より良好な直線性が得られた。一方、300 °Cで2時間アニールしたp-IZOは、 $T^{-1/4}=0.28$ 付近、すなわち160 K前後で傾きが変化している。よって、VRHモデルよりも前述の粒界散乱モデルの方が、評価結果をより忠実に説明できると考えられる。

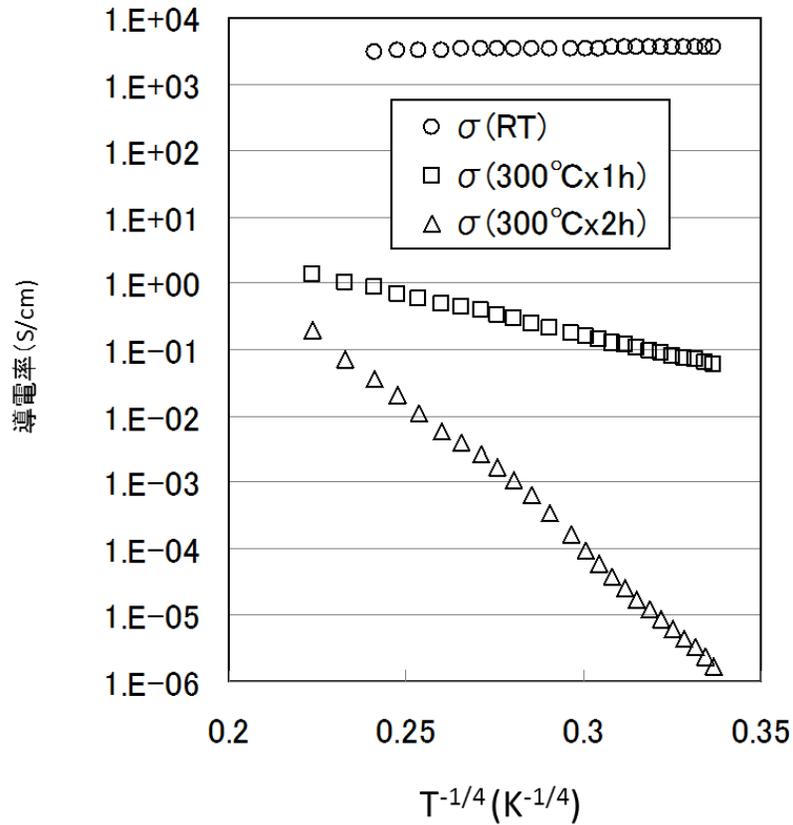


図2-17 VRH(Variable Range Hopping)モデルの適用

## 2.4 p-IZO のTFT特性

### 2.4.1 移動度のバラツキ

空气中でアニールしたp-IZOの単層膜試料のホール効果測定により、導電現象を明らかにした。最終的に空气中300 °Cで2時間アニールした場合、LTPSと同様のSetoモデルで示されることがわかった。冒頭で示したように、LTPSの課題は、チャンネル間の粒界のポテンシャルの高さ・数・方位によって、電界効果移動度がばらつくことである。このため、p-IZOに関しても、TFT素子を作製し、移動度のバラツキを確認した。

## 2.4.2 実験・評価方法

厚さ100 nmの熱酸化膜付きシリコンを基板に用い、最初にIZO (Zn/(In+Zn) < 10 at%)を50 nmの膜厚で全面にスパッタした。次に、フォトリソグラフィ法により、チャンネルの形にパターニングし、空气中、300 °C、2時間の条件でアニールさせて結晶化した。なお、チャンネルの大きさは、チャンネル長 (L) を5  $\mu\text{m}$ ~200  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅 (W) を20  $\mu\text{m}$ ~200  $\mu\text{m}$ まで変化させたマスクを使用した。ソース・ドレイン電極はTi/Auの積層構造とした。Auは密着性に劣ることと、仕事関数が深く、n型半導体であるp-IZOとオーミック接合にならないため、コンタクトメタルとしてTiを使用した。なお、Ti、Auともに薬品耐性が高いため、パターニングはリフトオフ法を用いた。p-IZO膜の成膜条件図2-17に示す。また、TFTの製造はリフトオフ法 (図1-2) を用いた。

### スパッタ条件

スパッタ装置	SRV-4300 (神港精機)
成膜条件	スパッタ圧力 0.12Pa
	スパッタ出力 RF 100W
	スパッタガス Ar100%
	基板温度 室温
	膜厚 50nm

### 加工条件

レジスト	OFPR800 (ポジ型; 東京応化)
現像液	2.38% TMAH; 東京応化)
エッチング液	硝酸セリウム系; 関東化学)
レジスト剥離液	アセトン

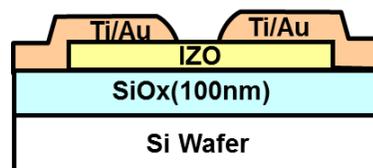


図2-18 p-IZO TFTの製造プロセスと素子断面図

## 2.4.3 結果

このようにして得た各TFTについて、チャンネル幅が20  $\mu\text{m}$ と100  $\mu\text{m}$ の伝達特性を図2-19に示す。また、電界効果移動度のチャンネル長依存性を図2-20に示す。その結果、電界効果移動度はチャンネル長・幅のいずれにも依存せず、 $20 \pm 4 \text{cm}^2/\text{Vs}$ の範囲に収まった。一方、伝達特性の平方根から求めた閾値電圧については、チャンネル長の増大に伴って漸増する傾向が表れた。これは、チャンネル長が長くなると、ドレイン電圧による電界が相対的に低下するためであり、 $V_{\text{th}} = 7 \text{V}$  前後を示した (図2-21)。

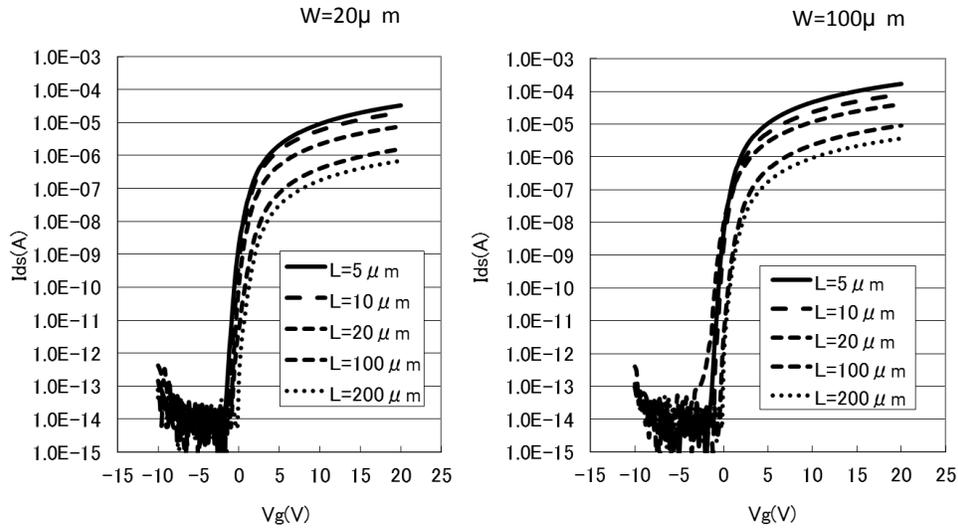


図2-19 伝達特性のチャネル長依存性 @Vds = 1 V

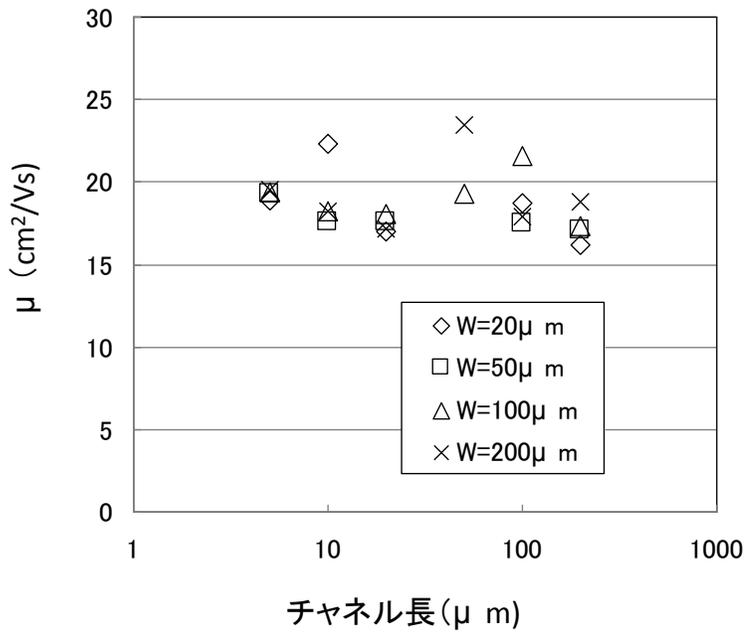


図2-20 移動度のチャネル長依存性@Vds=1V

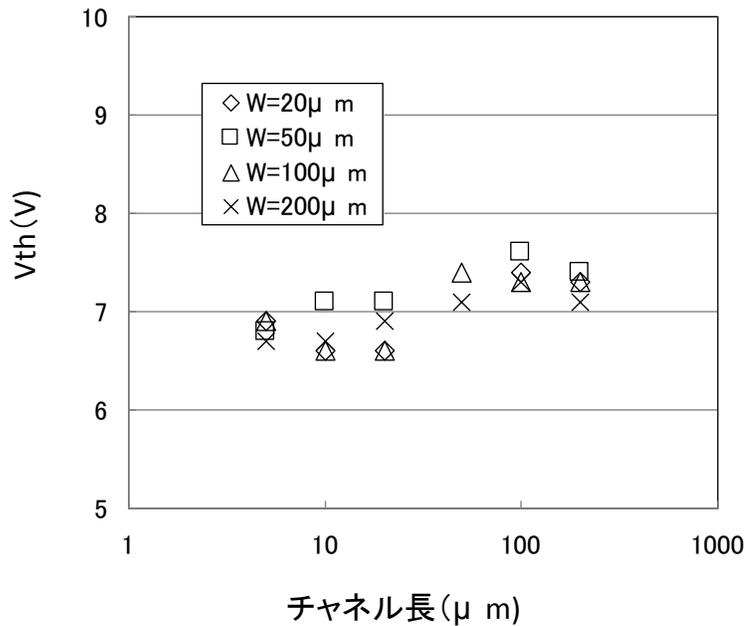


図2-21 V<sub>th</sub>のチャネル長依存性@V<sub>ds</sub>=1V

#### 2.4.4 考察

p-IZOの移動度が、チャネル長やチャネル幅によって変化するかどうか、確認したが、大きな違いは認められなかった。EBSPによれば、p-IZOは数10 μm程度の非常に大きなドメインを有し、ドメインの中に方位の異なる結晶粒が存在する。本検討で使用したチャネルの大きさはドメインと同程度であるが、このドメインが電気伝導の散乱源として積極的に働いているとは言い難い。なお、p-Siの場合は、チャネル長が粒径に近づくと単結晶シリコンに近い移動度が観測されるようになり、僅かな方位ずれがバラツキにつながる。p-IZOの移動度のバラツキが、LTPSほど大きくない理由として次のように考察する。

図2-11より、p-IZOの移動度をy軸に外挿すると、粒界の影響を受けない移動度を見積もることができるが、せいぜい50 cm<sup>2</sup>/Vsである。一方、単結晶の酸化インジウム移動度は200 cm<sup>2</sup>/Vsを超える<sup>13)</sup>ことを考慮すると、p-IZOの粒内の散乱は測定値に影響を与えるほど大きいと言える。よって、p-IZOにも粒界散乱は存在するかもしれないが、その影響は粒内の散乱によって緩和されていると考えられる。他方、LTPSの移動度は数百cm<sup>2</sup>/Vsを示すため、僅かな粒界ポテンシャルの違いが測定値に影響する。これが、シリコンの結晶粒径や方位の精密な制御が必要な所以である。

## 2.5 p-IZO の製造プロセス検討

### 2.5.1 窒化膜積層の可能性

p-IZOは多結晶構造を有しながら、低温ポリシリコンで見られるような大きなバラツキが存在しないことを示した。ここではさらに、p-IZO膜に保護膜として窒化膜のSiNxを積層し、TFTとして動作するかどうか確認した。

SiNx膜は耐湿性などのパッシベーション性に優れる一方、製造工程においてプラズマにより原料ガスから分解した水素の影響を考慮しなければならない。例えば、ITO膜上に積層する場合、CVD工程でITOの表面が還元され、金属Inを主成分とする微粒子が生成するとの報告がある<sup>14)</sup>。酸化物半導体の場合は、原料ガスとして用いたSiH<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>の分解物として生成した水素がチャンネル中に残ってドナー化し、Off電流が増加する恐れがある<sup>15,16)</sup>。水素によるドナーの生成や酸化物半導体膜の還元を防止するため、IGZO中のGaの代わりにHfを導入した例がある<sup>17-20)</sup>。Hf-IZOを用いれば、SiNxを保護膜として使用してもTFT動作することが示されている。しかしながら、Hfの添加は移動度よりも安定性を重視することが目的であり、性能の低下は避けられない<sup>21)</sup>。

SiNx以外のTFTの保護膜の種類として、SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が考えられるが、これらも一長一短がある。SiO<sub>2</sub>膜は耐湿性、ガス遮断性とも劣るため、単独でパッシベーション膜として用いるのは困難である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は、パッシベーション性に優れる上、ALD(Atomic Layer Deposition)法で成膜するため、チャンネルへの水素ドーピングの心配も少ない。しかし、ALD法は成膜速度が3 nm/minとPE-CVDと比較して1/10以下と遅く、量産性に課題がある。面積も現状では第2世代程度と、発展途上の技術である<sup>22)</sup>。

さらに、SiNx、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ともスパッタを用いる方法が報告されている<sup>23,24)</sup>が、いずれもメタルターゲットを用いた反応性スパッタによる試作段階の技術であり、大面積均一性、量産性の点で課題が残る。

このような状況を踏まえると、p-IZOのように、面内バラツキが比較的小さく、かつ高移動度の酸化物半導体に、パッシベーション性に優れる窒化膜をPE-CVD法で成膜してTFT動作が確認できれば、産業上の意義は大きいと考えられる。窒化膜の反応は下記の化学式であらわすことができる。



## 2.5.2 実験・評価方法

- 1) 4 インチ  $\phi$  のガラス (Eagle2000) 基板にゲート電極として Cr (100 nm) をスパッタ成膜し、フォトリソプロセスによりゲート電極の形状にパターニングする。Cr のエッチングは CAN (硝酸セリウム系) によるウェットエッチング法により行った。
- 2) ゲート絶縁膜として  $\text{SiO}_2$  (200 nm) を PE-CVD 法により堆積する。プロセスガスは  $\text{SiH}_4, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2$  の混合ガスを用い、設定温度は  $500^\circ\text{C}$  (基板温度は  $350^\circ\text{C}$ ) とした。
- 3) 続いて酸化物半導体ターゲットとして、4 インチの IZO ( $\text{Zn}/(\text{In}+\text{Zn}) < 10 \text{ at}\%$ ) をスパッタ装置にセットし、酸素分圧 10 %、室温、RF 100 W の条件で膜厚 45 nm になるようにスパッタ成膜した。このようにして得たアモルファス状態の a-IZO 膜を、フォトリソプロセスによりチャネル形状にパターニングした。a-IZO 膜の加工は  $\text{CH}_4$  と Ar の混合ガスによるドライエッチングにより行った。
- 4) 再びフォトリソプロセスにより Cr ゲート電極取出し用のコンタクトホールを形成した。この後、空气中  $300^\circ\text{C}$ 、1 時間の条件でアニールを行い、IZO を結晶化させ、p-IZO とした。
- 5) フォトレジストを全面に塗布し、最初にソース・ドレイン形状のパターンを現像してから Cr (100 nm) をスパッタ成膜した。次にレジスト剥離液 (DMSO) に浸漬してソース・ドレイン電極を得た。
- 6) 保護膜として  $\text{SiN}_x$  (200 nm) を PE-CVD 法により堆積した。プロセスガスとして  $\text{SiH}_4, \text{CH}_4, \text{N}_2$  混合ガスを用い、設定温度は  $170^\circ\text{C}$  (基板温度は  $250^\circ\text{C}$ ) とした。
- 7) 最後に、ゲート電極、ソース・ドレイン電極のためのコンタクトホールをフォトリソプロセスにより形成した。ドライエッチングには、 $\text{CF}_4$  と Ar の混合ガスを用いた。このようにして、保護膜に  $\text{SiN}_x$  を使用した p-IZO TFT を得た。チャネル幅とチャネル長はそれぞれ  $66 \mu\text{m}$ 、 $20 \mu\text{m}$  である。

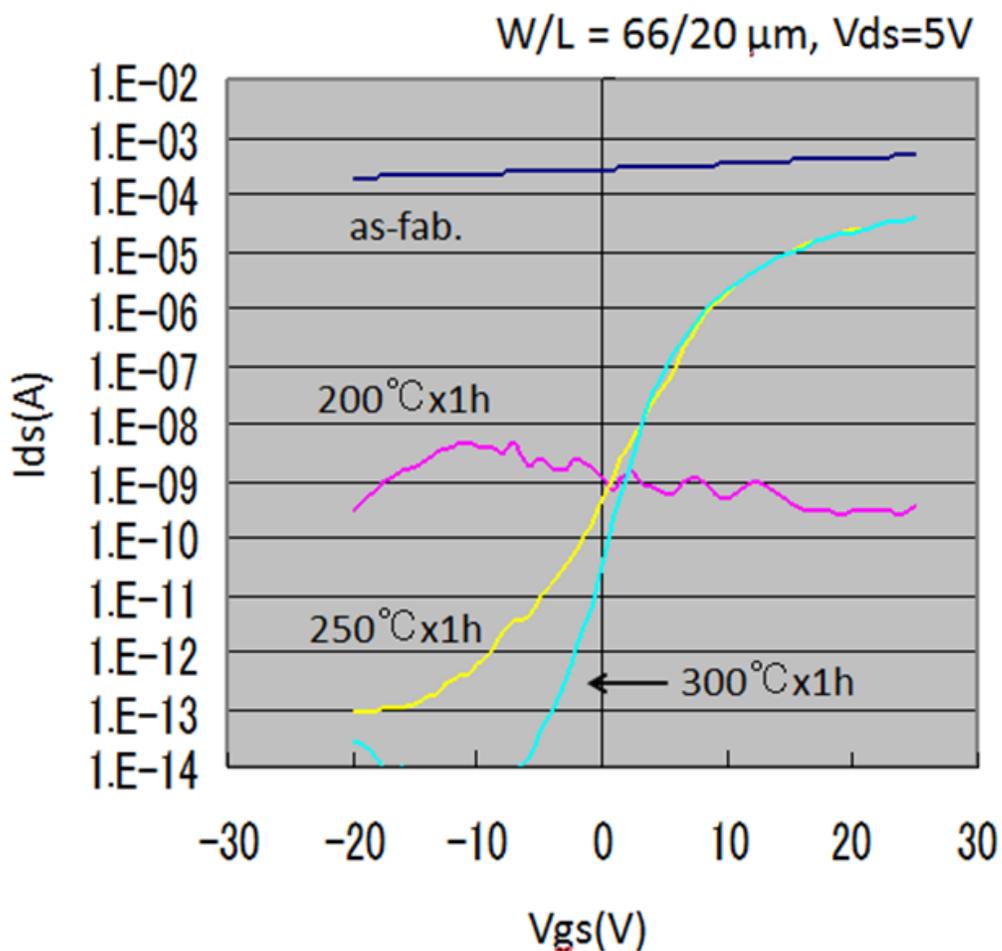


図2-22 保護膜にSiNx膜を使用したp-IZO TFTの伝達特性

### 2.5.3 結果

SiNx保護膜付きp-IZO TFTの伝達特性を図2-22に示す。コンタクトホールを形成した直後のas-depo素子ではOn/Off特性を示さなかったが、空气中、 $250^\circ\text{C}$ 以上のアニールでトランジスタ特性を示した。

## 2.6 結言

表面分析、ホール効果の温度依存性、各種導電モデルを想定したプロット、およびチャンネルの大きさを変えたTFTの評価結果から、p-IZOの導電モデルを総括する。

まず、as-depoの非晶質状態では、透明導電材料のa-IZOと同様の縮退伝導を示す。空気中のアニールによって結晶化すると、最終的には低温ポリシリコンと同様、Setoらの粒界散乱モデルで説明可能である。ただし、アニールの途中段階では、構造的には結晶性を示すが、導電モデルとしては、非晶質的な挙動を示すことが、ホール効果の温度依存性から示された。具体的には、キャリア濃度は縮退しているが、移動度のみ熱活性化型の温度依存性を示すことから、乱れた系特有の移動度ギャップが存在するものと考えられる。その象徴的な現象がVRHモデルであり、幅広い温度範囲で導電度が温度の $-1/4$ 乗に比例した。すなわち、伝導電子は熱エネルギーを伴わずに、局在準位間をトンネル効果によりホッピング伝導していると考えられる。

また、300 °C、2時間の条件でアニールしたp-IZO膜は、最終的には100 meVの粒界ポテンシャルを示した。さらに、Setoモデルのフィッティングで得られたp-IZOの粒径は0.35  $\mu\text{m}$ であり、LTPSの報告値に近い値となった。このため、酸化物半導体も結晶化することで、LTPSと同様に粒界が電子伝導の障壁となり、移動度の均一性を損なう可能性が危惧された。

他方、チャンネルの大きさを変化させたマスクを使用してTFTを作製し、移動度のバラツキを評価した結果、 $20 \pm 4 \text{cm}^2/\text{Vs}$  の範囲に収まった。このことから、EBSPで確認された数10  $\mu\text{m}$ 程度の大きなドメイン構造の境界は、積極的に電気伝導の散乱源になっていないと思われる。チャンネル長がサブミクロン単位まで小さくなれば、p-Siと同様に結晶と非晶質の移動度の違いに起因する移動度のバラツキが観測されるかもしれないが、その可能性も小さいと推測される。p-IZOの移動度は結晶粒内でもせいぜい50  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度であることが、ホール移動度の温度依存性から見積もられた。このことは、p-IZOはLTPSと同様に粒界散乱が存在するかもしれないが、その影響は粒内の散乱によって緩和されている可能性が高い。

散乱機構に関するp-IZOのこのような性質は、移動度の大面積均一性を実現する上で、移動度は高いが粒界ポテンシャル敏感なLTPSより有利と言える。さらに、酸化物半導体の結晶化温度は300°C程度とアモルファスシリコンに対して行う処理と比較してはるかに低温である。つまり、生産現場においてはオープンやRTA装置などを用い、大面積を一括して結晶化することが可能である。LTPSの移動度ムラの課題である、レーザーアニールのスキヤムラは、結晶酸化物半導体には当てはまらない。

<参考文献>

- 1) M. Tai, M. Hatano, S. Yamaguchi, T. Noda, Seong-Kee Park, T. Shiba, and M. Ohkura, IEEE Trans Electron Dev. 51 (2004) 934.
- 2) S. Yamazaki, AM-LCD, pp. 81-84, 1998.
- 3) T. Sakamoto, N. Yoshida, H. Harada, T. Kishida, S. Nonomura, T. Gotoh, M. Kondo, A. Matsuda, T. Itoh, and S. Nitta A, J. Non-Cryst. Solids, 84, 266 (2000)
- 4) N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, Thin Solid Films, 496, 99 (2006)
- 5) A. Kaijo, K. Inoue, S. Matsuzaki and Y. Shigesato and I. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys., 38, 9A, 5224 (1999)
- 6) H.-C. Lee, O. O. Park, Vacuum 75, 275 (2004)
- 7) Jeffrey K. Farrer, C. Barry Carter, J. Mater. Sci 41, 5169 (2006)
- 8) K Nakahata, A Miida, T. Kamiya, C. M Fortmann, and I. Shimizu, Thin Solid Films, 337, 45 (1999)
- 9) T. I. Kamins, J. Appl. Phys, 42, 4357 (1971)
- 10) John Y, W. Seto, J. Appl. Phys, 46, 5247 (1975)
- 11) 日本材料科学会編 電気伝導の基礎と材料, p. 323, 裳華房 (2000)
- 12) N. F. Mott, Philos. Mag. 22, 7 (1970).
- 13) O. Bierawgena, and J. S. Speck, Appl. Phys. Lett., 97, 072103 (2010)
- 14) J. -H. Lan and J. Kanicki, Thin Solid Films 304, 123 (1997)
- 15) J. S. Park, T. S. Kim, K. S. Son, W. -J. Maeng, H. -S. Kim, M. Ryu, and S. Y. Lee, Appl. Phys. Lett 98, 012107 (2011)
- 16) L. Y. Chen, W. H. Chen, J. J. Wang, F. C. N. Hong, and Y. K. Su, Appl. Phys. Lett. 85, 5628 (2004)
- 17) S. Morita, S. Yasuno, A. Miki and T. Kugimiya IDW (2010) AMDp-30 755
- 18) S. Kim, S. W. Kim, C. J. Kim and J. -S. Park, J. Electrochem. Soc., 158 (2) H115 (2011)
- 19) J. S. Park, T. S. Kim, K. S. Son, K. -H. Lee, W. -J. Maeng, H. -S. Kim, E. S. Kim, K. -B. Park, J. -B. Seon, W. Choi, M. K. Ryu and S. Y. Lee, Appl. Phys. Lett., 96, 262109 (2010)
- 20) K. Ghaffarzadeh, A. Nathan, J. Robertson, S. Kim, S. Jeon, C. Kim, U. -I. Chung, and J. -H. Lee, Appl. Phys. Lett, 97, 143510 (2010)
- 21) D. P. Gosain and T. Tanaka Jpn. J. Applied. Phys., 48 03B018 (2009)
- 22) 鷺尾圭亮、村田和俊、森康成、宮武直正 三井造船技報 No. 194 (2008-6)
- 23) T. Serikawa and A. Okamoto, J. Electrochem. Soc., 131, 2928 (1984)
- 24) E. Fukumoto, T. Arai, N. Morosawa, K. Tokunaga, Y. Terai, T. Fujimori and T. Sasaoka Journal of the SID 19/12, 867 (2011)

# 第3章 結晶酸化物半導体のプロセス検討

## 3.1 緒言

スパッタリング法による薄膜形成の最大の長所は、大面積かつ均一な薄膜が、比較的容易に得られることである。液晶駆動電極として用いられるITOの成膜技術は、同じ組成の焼結体ターゲットをDCもしくはACスパッタリングすることによって得られ、20年近くに渡って、大型化の歴史を辿ってきた。液晶ディスプレイが普及し始めた1990年代当初は、第1世代と呼ばれる300 mm×350 mmのサイズであったが、現在は8.5世代(2200 mm×2600 mm)や10世代(2850 mm×3050 mm)のマザーガラスを用いて大量生産が行われている。これによってパネルの製造単価が下落し、大型液晶テレビが世界的に普及するに至っている<sup>1,2)</sup>。

酸化物半導体も透明電極と同じスパッタリング法を用いて製造することが可能である。しかしながら、現在は大型の液晶パネルの製造インフラがすでに整っており、パネル化技術の完成度を考慮すると、90年代から2000年代のときと同じように、小サイズから大型サイズへ徐々に大型化が進むとは考えにくい。つまり、酸化物半導体を用いたディスプレイ開発は、小型のラボラインで検証を終えると、比較的速やかに大型機でのラインテストに移行すると考えられる。

ところが、酸化物半導体の電気特性の均一性や再現性に対する要求は、透明電極と比較すると非常に厳しい。この原因は、移動度のキャリア濃度依存性のグラフを見ると理解しやすい(第2章 図2-4)。透明電極はキャリア濃度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以上の縮退半導体であり、図2-4のグラフではRegion Iに位置する。この領域でキャリア濃度が増加すると、電子散乱によって移動度は低下する。従って、多少キャリア濃度がばらついても、キャリア濃度と移動度の積で現される電気伝導度は変化しにくい。これに対し、酸化物半導体は通常キャリア濃度が  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  以下のregion IIに位置する。この領域は、わずかのキャリア濃度の変化で移動度は大きく変わるため、電気伝導度(オン電流)はさらに大きく変化する。このことから、酸化物半導体は透明電極と比較するとプロセスマージンは狭く、キャリア濃度の変動因子は着実に抑えておく必要がある。

さらにスパッタプロセスを検討する上で、生産ラインにおいてRFスパッタは通常用いない。RFスパッタはターゲットの抵抗によらず放電が可能であり、材料探索には適しているが、電源設備が煩雑になるデメリットがある。酸化物半導体の生産では、メーカー既存のITOスパッタ装置を転用するケースが多いため、DCスパッタにより、S値、移動度など、材料が本来有する性能を引き出す必要がある。

このように、酸化物半導体の生産技術に関する課題として、大型化へのスムーズな移行、プロセスの再現性、放電方式の制約などが上げられる。これらを踏まえ、小型の実

験用スパッタ検討の段階から、装置や放電方式(RF/DC)の違いによるトランジスタ特性への影響を把握すべきと考えた。そこで、チャンバー内のガス成分に注目し、四重極質量分析計(Q-MAS)を用いて比較検証した。この結果から、スパッタ中に水を導入することを提案し、酸化物半導体の単膜ならびにトランジスタ特性に与える影響について調べた。これらのプロセスパラメータを明らかにすることで、トランジスタ特性の、装置間のバラつきや基板サイズによる影響を小さくできることを期待した。

## 3.2 スパッタリング装置の雰囲気ガス測定

### 3.2.1 スパッタ装置による違い

表3-1に雰囲気ガスの比較に用いた2つのスパッタ装置の仕様を示す。装置Bの方がチャンバー容積が大きい、排気速度の高い主排気ポンプを用いており、 $10^{-4}$  Pa 台に達する時間はスパッタ装置A, Bともほぼ同程度に設計されている。スパッタチャンバー内の残留ガスの測定は、それぞれのスパッタ装置に同一の四重極質量分析計(Q-MAS)を交互に取付け、測定装置による差が出ないように注意した。チャンバー内のガス成分測定の手順は、装置A, Bとも  $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後、キャリアガス(Ar)を10 sccm流し、チャンバー内圧力が0.55 Paになるようにメインバルブの開度を調整した後、質量数1～50のスペクトルを評価した。Q-MASによるチャンバー内の測定条件を表3-2に、結果を図3-1にそれぞれ示す。図3-1では、グラフの縦軸は導入したキャリアガスの $^{36}\text{Ar}$ を基準とした。Arには3種類の同位体が存在し、その存在比は、 $^{36}\text{Ar} : ^{38}\text{Ar} : ^{40}\text{Ar} = 3 : 0.6 : 1000$ である。 $^{36}\text{Ar}$ は残留ガスと同程度の濃度で存在するため、 $^{36}\text{Ar}$ を基準とすることで、Q-MAS測定時のレンジが同じとなり、より正確な比較が可能となる。

表3-1 比較に使用したスパッタ装置の仕様

	装置A	装置B
スパッタ装置名	HSM552(島津製作所)	比較用スパッタ装置(他社)
チャンバー容量	25L	50L
排気系	RP(635L/分) TMP(550L/分)	RP(360L/分) DP(1700L/分)
ターゲットサイズ	4インチφ	4インチφ
T-S距離	40mm	100mm
10 <sup>-4</sup> Pa台への 所要時間	~1h	~1h

表3-2 四重極質量分析装置(Q-MAS)の測定条件

Q-MS装置名	MSQ-400(日本真空)
測定開始前チャンバー背圧	5 × 10 <sup>-4</sup> Pa
測定開始時導入ガス	100% Ar 10sccm
測定中チャンバー圧力	0.55Pa

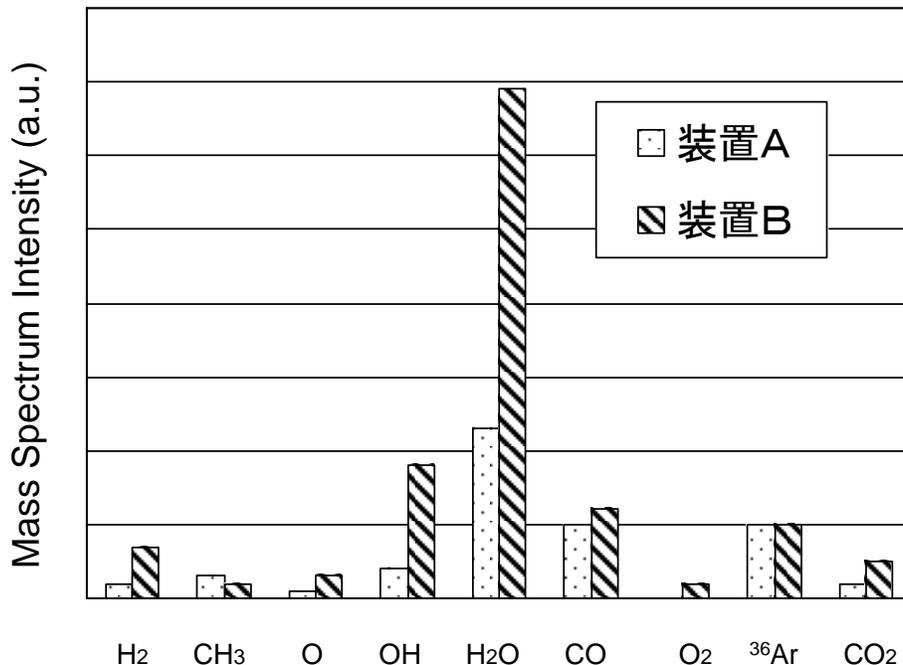


図3-1 スパッタ装置A, スパッタ装置Bの残留ガス成分の比較(系内圧力 :  $5 \times 10^{-4}$  Pa)

測定の結果、装置A, Bとも、排気圧力、ガス流量、測定圧力を同一に設定しても、水分に帰属するマススペクトル ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ) は装置Bの方が3倍程度大きな値を示した。これは、容量と排気速度が異なるスパッタ装置に対しては、数字上は同一条件で設定しても、残留ガス濃度は異なることを示している。本実験では、測定中の圧力を装置Aと装置Bとで同一にするために、排気バルブの開度を調整したため、装置Bの排気速度が遅くなったと考えられる。このように、スパッタ装置が異なれば、全く同一のチャンバー形状と排気系でない限り、同一の雰囲気を再現することは困難なことを示している。

### 3. 2. 2 酸化物半導体膜の電気物性の背圧による影響

上述の結果から、酸化物半導体のスパッタ条件を決める上で、真空度はスパッタ装置毎に管理する必要があるといえる。図3-2は、到達真空度とスパッタ圧力を変えて IZO をガラス上に50nmの膜厚でスパッタし、空气中、300℃、1時間の条件で、アニールした単膜のキャリア濃度の温度依存性を調べたものである。その結果、背圧を  $7 \times 10^{-5}$  Pa、スパッタ圧力を 0.2 Pa とした p-IZO 膜(Sample a)のアニール後のキャリア濃度は  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超え、温度依存性も金属的な挙動を示した。背圧を  $5 \times 10^{-4}$  Paとした p-IZO 膜(Sample b)は室温でのキャリア濃度は  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  となり、温度依存性も半導体的に変化した。また、スパッタ圧力を 1.0 Pa と高圧にした Sample c のキャリア濃度はさらに減少した。このように p-IZO のキャリア濃度は、アニール前の到達真空度やスパッタ圧力によってキャリア濃度が大きく異なることがわかった。

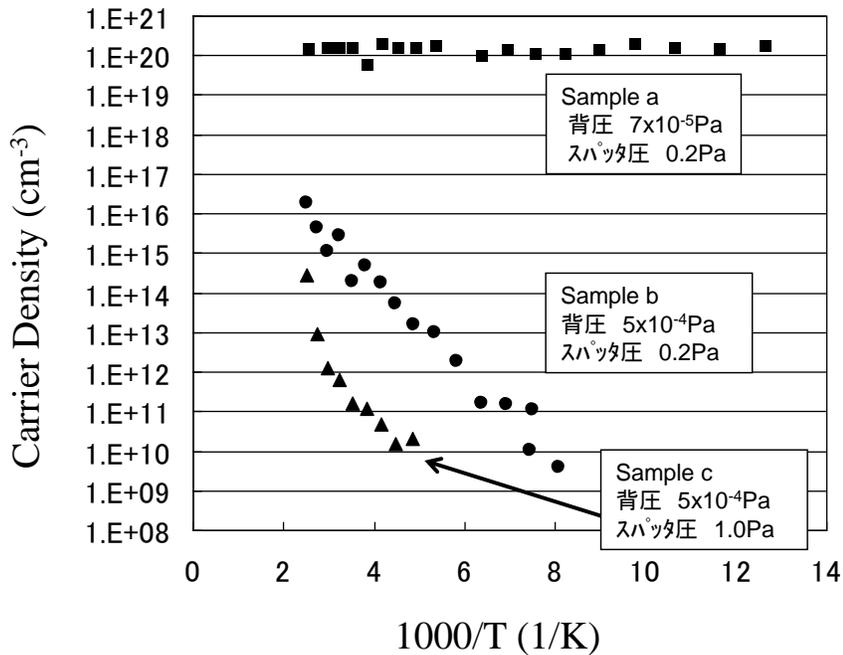


図3-2 p-IZO膜のキャリア濃度の温度依存性

これら3種類の p-IZO 膜のXRD回折データを図3-3に示す。十分真空引きし、高真空でスパッタした、最も水分の少ない条件で得た p-IZO 膜は、(222)が主ピークであり、次いで(400)と(622)が観測される。他方、背圧、スパッタ圧力とも比較的高い圧力、すなわち水分の多い条件で得た p-IZO 膜の(400)方位はほとんど消失し、(222)と(622)方位のみ観測された。これは、水分を積極的に導入しながらITOの結晶化について検討した例<sup>3)</sup>と同様の結果である。よって、水分によって配向性が変化するのは、ビックスバイト構造共通の事象であると考えられる。ただし、キャリア濃度の変化は、ITOの場合と異なり、IZO は非常に大きな違いとして現れている。これは、ITOは錫によるドナー効果により、常に  $10^{20}\text{cm}^{-3}$  以上のキャリアが存在する中での変化を観測しているのに対し、IZO は酸素欠損のみがキャリアであるため、スパッタ中の水分の違いがキャリア濃度に直接影響するためである。それゆえ、p-IZO においては残留水分の管理が非常に重要であることが示された。

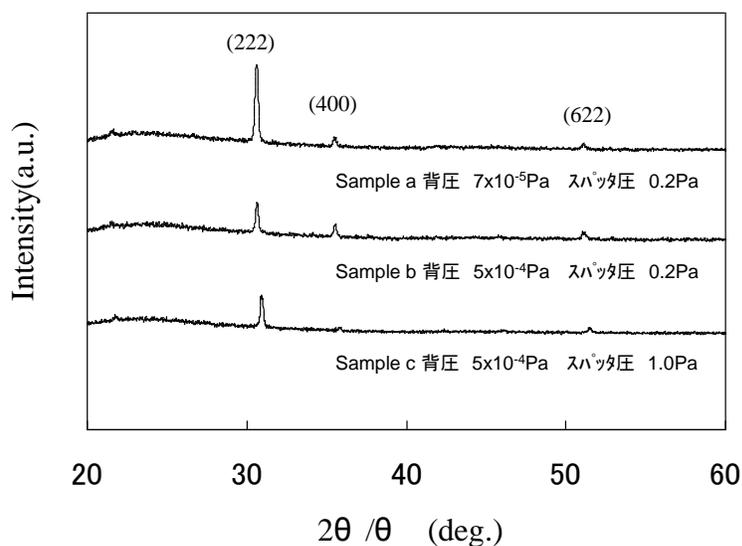


図3-3 p-IZO膜のXRD評価

図3-4に、IZO 膜のスパッタ開始時の背圧の異なる 2 種類のチャネルを用いたコンベンショナル型 TFT の伝達曲線を示す。ホール効果で得たキャリア濃度の結果がそのまま特性の違いに反映されている。背圧を  $7 \times 10^{-5}$  Pa まで真空引きし、キャリア濃度が  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えた Sample a は、伝達特性もリーキーな特性を示した。

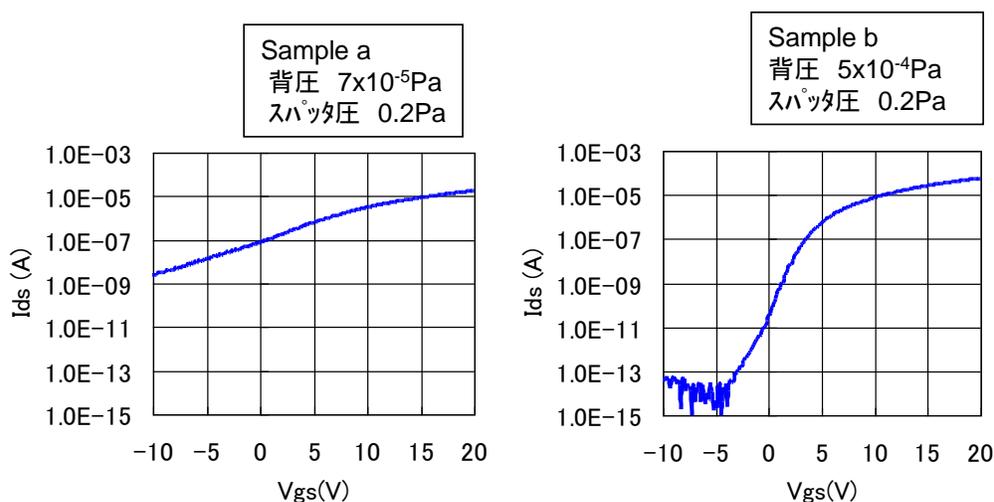


図3-4 異なる背圧でスパッタを開始して得たIZO膜をチャネルに使用したp-IZO TFTの伝達特性の比較

### 3.2.3 放電方式による違い

次に RF スパッタと DC スパッタが、トランジスタ特性に与える影響を調べた。スパッタ装置 A を使用し、 $5 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した後、キャリアガス (Ar) を 10 sccm 流し、チャンバー内圧力が 0.55 Pa になるようにメインバルブの開度を調整した。次に RF スパッタ → DC スパッタの順で放電を行いながら、質量数 1~50 のスペクトルを測定した。ここでも導入ガスの Ar に 0.3% の割合で含まれる  $^{36}\text{Ar}$  の同位体で規格化し、放電前、RF 放電中、DC 放電中の順で雰囲気ガスを比較した。

その結果、スパッタ開始によって新たな  $\text{O}_2$  ガスの発生が観測された (図3-5)。導入ガスは Ar のみであることから、この  $\text{O}_2$  ガスは、スパッタによってたたき出された酸化物ターゲット中の酸素が検出されたものである。また、RF スパッタよりも DC スパッタを行った時に、より多くの  $\text{O}_2$  ガスが検出された。同じパワーであれば、RF スパッタよりも DC スパッタの方がターゲット中の酸素をたたき出しやすく、得られた薄膜はより還元状態になりやすいことを示している。酸化物をスパッタする場合、酸素を導入して材料の酸化度を調整することが通常行われるが、DC スパッタの方がより多くの酸素導入が必要といえる。また、放電によって、もともと残留ガスとして含まれていた  $\text{H}_2$ , O, OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  などの濃度が上昇した。これは放電開始により、輻射熱によってチャンバー内部の特にプラズマに近い部分の温度が上昇し、新たに脱離したガスと思われる。

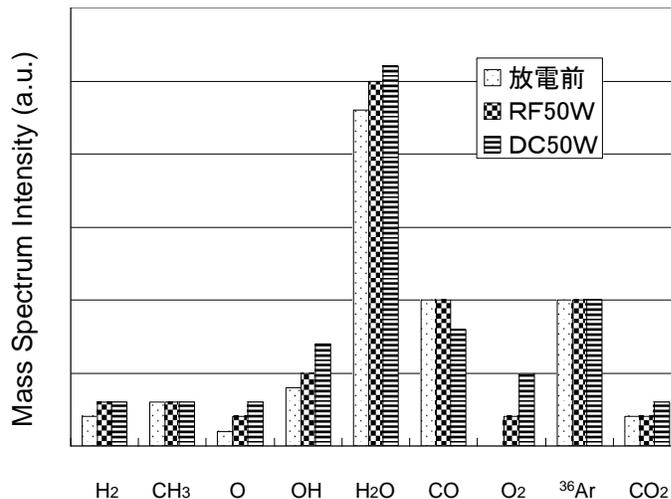


図3-5 放電方式の違いによるチャンバー内のガス雰囲気の比較

図3-6にスパッタの放電方式をDCとRFとで行ったIZO-TFTの伝達特性を示す。TFTの作製方法は第2章に示したとおりであり、ここでは放電方式のみを変えている。RFスパッタ法により得たIZO-TFTは多少S値が甘いものの、Off電流は $10^{-13}$ A以下と、良好なTFT特性を示した。他方、DCスパッタ法により得たTFTはOff電流が大きく上昇した。これは酸

素分圧を増加させても改善せず、10%導入してさらに強制酸化した場合はOff電流が高いまま、On電流が低下した。よって、酸素のみでIZOチャネルの酸化状態を制御するのは困難と考えられる。

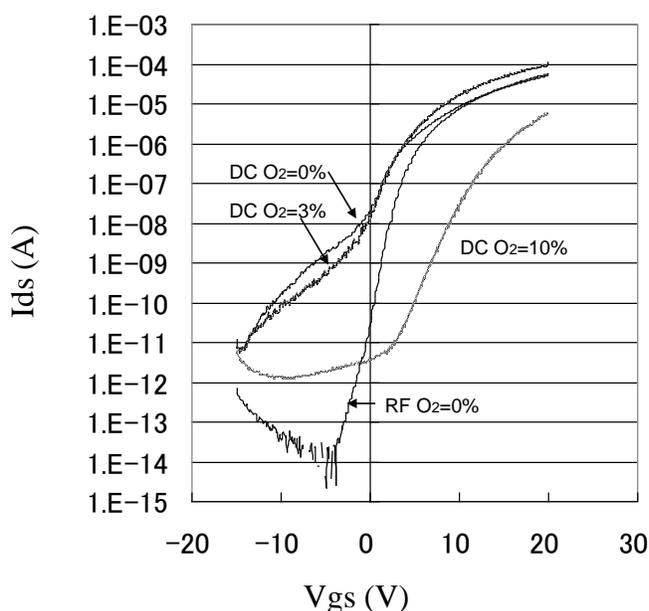


図3-6 放電方式の異なるIZO膜をチャネルに使用したp-IZO TFTの伝達特性の比較

### 3.3 水導入事例

以上の結果から、RFスパッタとDCスパッタとでは、DCスパッタの方が酸素が抜けやすいため、効率よく酸化させる必要があることがわかった。しかし、単純に酸素を導入しただけでは、Off電流が下がらないことから、チャネル部分の酸化は不十分と思われる。そして、背圧を変えた試験の結果から、p-IZOの酸素欠損をDCスパッタ法で効率的に潰し、Off電流の小さいトランジスタ特性を得るためには、積極的に水分を導入すべきとの考えに至った。

なお、スパッタリング中に水を導入する技術は90年代から複数の報告があり、多くはITO用に開発されている。結晶ITOと比較して、抵抗は2~3倍高くても、耐熱性のないプラスチック基板上への成膜や、エッチング性に優れた透明電極のニーズは当時からあった。従って、ITOの水入りスパッタ成膜は、ITOを積極的に非晶質にすることが目的であった。

その後、太陽電池用電極への要求が出始めた。太陽電池に求められる透明電極は、可視領域の透過率が高く、電極のオーム損が小さいことが求められる。つまり、バンドギャップが広く、移動度の高い材料が適している。このような背景で鯉田らは適度に水を

導入した酸化インジウムの製法を考案し、移動度 $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を得ている。これまでの水導入スパッタ技術に関して表 1 にまとめた。

表3-3 従来の水入りスパッタ技術

酸化物材料	概要	文献
ITO	スパッタ時に水を導入することで、積極的に非晶質にする。水素がドナーとして残り、 $200^\circ\text{C}$ 以下で低抵抗な膜が得られる。樹脂基板へのスパッタ技術として優れる。	1)
ITO	水導入だけでは非晶質性が不足、一部微結晶部分が残る。エッチングの残渣になる。このため、水と同時に水素も導入する。	2)
ITO	非晶質ITOの水導入によるナノクリスタル核生成と成長が、微細構造に与える影響を調べた。酸素欠損はOHによって効率的に補償される。さらに酸素のダングリングボンドを終端するので、結晶化も抑えられる。	3)
$\text{In}_2\text{O}_3$	適度な水分を導入して結晶化した $\text{In}_2\text{O}_3$ は、結晶粒内の不純物散乱ならびに表面の粒界散乱を減少する効果がある。	4)

### 3.3.1 p-IZOの水入りスパッタ成膜

スパッタ装置Cに水導入設備を取り付け、表 2 の条件で熱酸化膜付きシリコンウェハー上にIZOをスパッタ成膜した。スパッタ時の水の濃度は、0～27%まで変化させた。次にソース・ドレイン電極として金をマスク蒸着し、最後に空气中、 $300^\circ\text{C}$ 、1時間の条件でアニールした。このようにして得られたコンベンショナルタイプのTFTの伝達特性を図3-7に示す。 $\text{H}_2\text{O} = 0\%$  ( $\text{Ar} = 100\%$ )の条件では、ノーマリーオンの特性だったものが、水分の増加とともに $\text{I}_\text{on}$ 電流が減少し、 $\text{H}_2\text{O}$ 濃度が2%と9%のときにノーマリーオフ特性となった。なお、 $\text{H}_2\text{O}$ を27%導入した場合は酸化が進行しすぎ、TFT動作はするものの、オン電流が大幅に低下した。

このように、DCスパッタにおいては酸素だけ導入してもOn/Off特性に優れたトランジスタは得ることは困難だったが、水を導入することで、改善できることが示された。

表3-3 p-IZO 膜のスパッタ条件

ターゲット組成	ZnO / (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO) < 10 wt%
ターゲットサイズ	2インチφ
到達圧力	1×10 <sup>-4</sup> Pa
スパッタ圧力	0.6 Pa
スパッタガス	H <sub>2</sub> O/(Ar+H <sub>2</sub> O) = 0, 0.1, 2, 9, 27 %
基板温度	室温
スパッタパワー	DC 100W
基板-ターゲット距離	170 mm
p-IZO 膜厚	50 nm
アニール条件	空气中 300°C 1h

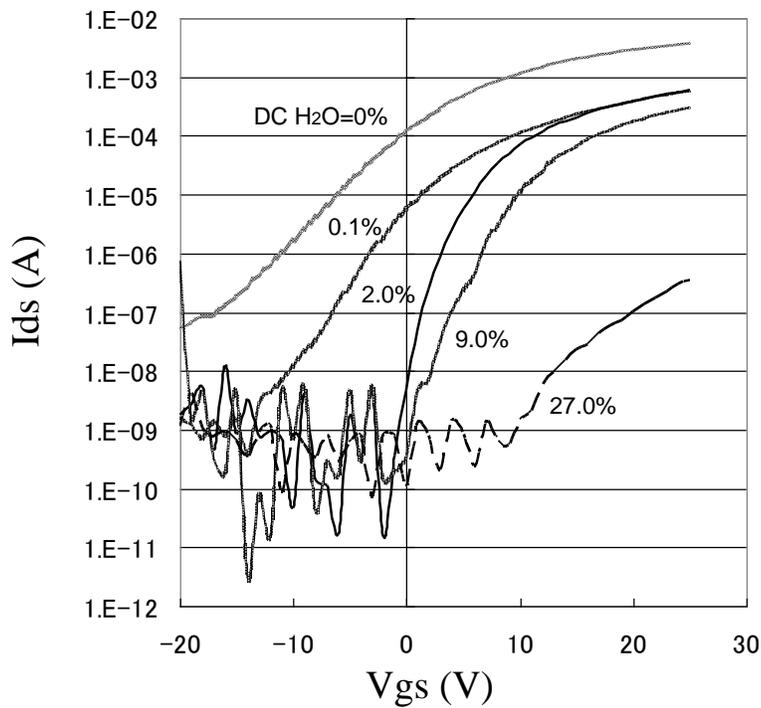


図3-7 DCスパッタ成膜した p-IZO TFT の伝達特性～水濃度依存性

### 3.3.2 p-IZOの水素入りスパッタ成膜

水導入と同じ効果が水素でも期待できないか、前述と同様にコンベンショナルタイプのTFTを作製し、伝達特性を測定した。結果を図3-8に示す。まず、水素のみ導入した場合は完全に導体化し、TFT動作しなかった。水素と酸素を同時に導入するとOn/Off特性を示すことがわかった。水素と酸素の導入比については詳細な検討を行っていないが、図8のように  $H_2:O_2=1:2$  周辺が最適と考えられる。

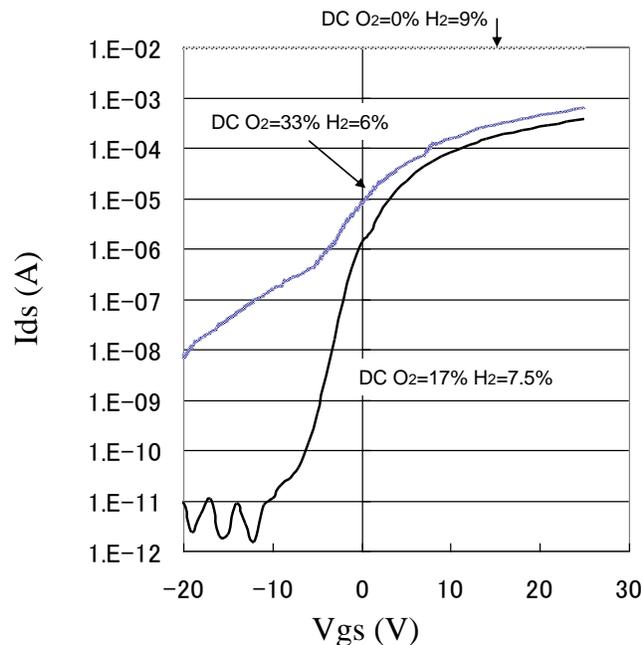


図3-8 DCスパッタ成膜した p-IZO TFT の伝達特性～水素・酸素濃度依存性

### 3.3.3 水導入による酸化メカニズム

水、もしくは水素と酸素の導入によって、p-IZOが効果的に酸化され、DCスパッタにおいて良好なTFT特性が得られることを示した。水導入の効果については、次のように説明される。

酸素単独よりもヒドロキシラジカルの酸化力が強いことは活性酸素の分野でも知られている。活性酸素には、スーパーオキシド( $\cdot O_2^-$ )、一重項酸素( $O_2$ )、過酸化水素( $H_2O_2$ )、ヒドロキシラジカル( $HO\cdot$ )が存在する。いずれも不対電子を持ち、強い酸化力を有するが、最も反応性に富むのはヒドロキシラジカルである。水を導入した場合は、プラズマ中でヒドロキシラジカルが多く生成するため、効率的に酸化が促進する。

プラズマ内部では反応1～3に示すように電子衝突による水分子や酸素分子の、解離反応を経て、ヒドロキシラジカルが生成される<sup>8)</sup>。



この反応式から、効率的なヒドロキシラジカルの生成には水と酸素の両方が必要なことがわかる。本実験では水しか導入していないが、酸化物をスパッタした場合、ターゲットからたたき出された酸素によって（反応2）が進み、最終的にヒドロキシラジカルの生成まで進むと考えられる。また、図3-5で示したように、スパッタによりターゲットからたたき出される酸素は、同じパワーであればRF放電よりもDC放電の方が多いため、（反応3）がより効率的に進む。このため、水入りスパッタの効果はDC放電の時に、より顕著な効果として発現すると考えられる。

一方、酸素のみ導入した場合は、水の供給源が残留水分だけであり（反応1）、（反応3）ともに進まなくなる。残留水分は装置のチャンバー容量やポンプの能力によって異なる上、排気によりスパッタ中も刻々と減少する。そしてこれが酸化物半導体の酸化状態の再現性や装置間のバラツキを招く要因と考えられる。表3-4に活性酸素の酸化還元電位を示す。酸化還元電位はヒドロキシラジカルが最も高く、続いて原子状酸素、オゾンの順である。このことから、効率的な酸化のためには水導入が有効なことが理解できる。

表3-4 活性酸素の酸化還元電位

名称	記号	酸化還元電位 (V vs. SHE)
ヒドロキシラジカル	$\cdot OH$	2.05
酸素原子	$O$	1.78
オゾン	$O_3$	1.52
過酸化水素	$H_2O_2$	1.30
酸素分子	$O_2$	0.94

本検討では、これらの活性種がプラズマ中でどの程度存在するか、定量化までは行わなかった。しかし、Arのイオン化エネルギーは15.8eVである一方、 $H_2O$ がHとOHとに解離するのに必要なエネルギーは9.19eVであることから、プラズマ中で水成分はほぼ完全に分解されていると考えられる。

なお、プラズマ中で発生したヒドロキシラジカルによるIZOのスパッタ成膜メカニズムは次のように説明される。ヒドロキシラジカルの強い酸化力によって、成膜中にインジウムのダングリングボンドが酸素よりも優先的に終端される。In-OH結合の生成により、基板上での気相結晶化が抑制され、完全な非晶質構造を得ることができる。そしてこのIZO膜を加熱処理すると、固相結晶成長が自由に進行し、酸素欠損の少ないp-IZO膜が得られると考えられる。一方、スパッタ中に酸素のみ供給した場合、In-O結合が優

勢となるため、元来結晶構造が安定なIZO膜は、短距離秩序を有すると考えられる。そしてこのような膜を加熱処理しても、as-depoでの秩序が固相結晶の妨げとなり、最終的に酸素欠損の多いp-IZO膜となると考える。

また、スパッタ装置に水を導入する方法は、溶存ガスの脱気機構や安定気化装置の追加、さらにはチャンバーや配管のメンテナンスの点で注意を払う点が多い。そのため、水の変わりに、水素と酸素を導入する方法を検討した。その結果、水素と酸素によっても、水導入と同様の効果が得られた。さらに、図3-8の結果は、スパッタ速度やスパッタ圧力を調整することで、爆発下限界の4%より少ない濃度でも適用可能であることが示された。

水素と酸素をプラズマ中に導入し、ヒドロキシラジカルを生成する反応スキームは次のとおりと考えられる。



もしくは、



これらのどの反応が優勢に進んでいるかは、プラズマ発光により確認することができる。具体的には、酸素と水素の導入バランスを変えながらヒドロキシラジカルの発光強度の変化を観測すればよい。

### 3.4 結言

本章では、生産ラインで結晶酸化物半導体p-IZOを得ることを想定した実験を行い、次の知見を得た。

- (1) 同じ圧力に設定しても、装置の形状や容量が異なれば、残留ガス成分の比率は異なる。
- (2) RFスパッタよりもDCスパッタの方がターゲット中の酸素をたたき出しやすく、得られた薄膜はより還元状態になりやすい。さらに、装置の背圧やスパッタ圧力が異なると、得られたp-IZOのアニール後の電気伝導度は大きく異なる。直接的に

は残留水分がp-IZOの電気特性に影響を与える。

- (3) (1) と (2) の結果から、再現性の高いp-IZOを得るためには、水を積極的に導入することが有効である。また、水を導入することで、量産で用いられるDCスパッタ法でIZOを充分酸化することが可能となる。さらに、アニールによる固相結晶化により高配向のp-IZO膜を得ることができる。
- (4) スパッタ導入ガスとして水素と酸素を用いても、水を導入した場合と同様の効果が期待できる。
- (5) 水、水素、酸素を導入したスパッタの検討の結果、酸化力の強いヒドロキシラジカルが酸化物半導体のキャリア濃度、すなわちTFT特性を支配していると考えられる。

<参考文献>

- 1) 北原洋明, 新液晶産業論, 工業調査会, p. 59 (2004)
- 2) 日経コンピュータ (755), 44-53, 2010-04-28
- 3) M.H. Wang, Y. Onai, Y. Hoshi, H. Lei, T. Kondo, T. Uchida, S. Singkarat, T. Kamwanna, S. Dangtip, S. Aukkaravittayapun, T. Nishidee, S. Tokiwa, and Y. Sawada, Thin solid Films, 516(2008) 5809
- 4) 特開平 1990-163363 日本真空
- 5) 特開平 1997-50712 日立製作所
- 6) M.H. Wang, Y. Onai, Y. Hoshi, H. Lei, T. Kondo, T. Uchida a, and S. Singkarat, J. Appl. Phys., 93(2003)15
- 7) T. Kamwanna, S. Dangtip, S. Aukkaravittayapun, T. Nishide, S. Tokiwa, and Y. Sawada, J. Non-Cryst. Sol. 354 (2008) 2805
- 8) 飯島崇文, 牧瀬竜太郎, 村田隆昭, 東芝レビュー Vol.61, NO.8 (2006)

# 第4章 非晶質酸化物半導体材料(a-ITZO)の導電メカニズム

## 4.1 緒言

非晶質 ITZO(a-ITZO)は非晶質 IGZO(a-IGZO)の中のガリウムを錫に置換えたものであり、a-IGZOと同様に非晶質酸化物半導体である。a-IGZOにおいて、インジウムは電子の導電パス、ガリウムは電子密度の安定制御、亜鉛は非晶質状態を安定化させる役割をそれぞれ担っている。このうちガリウムは酸素との結合が強い一方で、a-IGZO中に過度に存在すると電子の導電パスであるインジウムの5s軌道の繋がりを減らし、移動度の低下を招く。

我々はこのガリウムを錫に置き換えることで、移動度を落とすことなく、トランジスタとして動作可能なことを見出した。透明電極のITOは結晶の酸化インジウム中のインジウムサイトに錫が固溶置換することでドナーとしての効果が現れ、良好な導電性を示す。しかしながら、本研究対象のa-ITZOは、非晶質のIZOに錫を添加するため、キャリアの発生を抑制しながら、高い移動度の実現が可能ではないかと考えた。もともと酸化錫はそれ自体が導電物質であり、電子のパスであるインジウムの5s軌道の繋がりを維持することを期待した。第2章ではp-IZOのホール効果の温度依存性の結果を中心に導電機構を議論したが、本章ではa-ITZOについて、同様の方法で高移動度の起源を探ることとする。

## 4.2 a-ITZOとa-IGZOの比較（電気特性）

### 4.2.1 ホール効果の温度依存性（アレニウスプロット）

ITZOターゲットをスパッタ装置（島津製作所製 HSM-552）に装着し、DC 100 Wの条件でガラス基板上に50 nmの膜厚で室温で成膜した。次にこのITZO膜を300 °Cの電気炉に入れ、アニール時間を15分、1時間、3時間の3種類の条件で処理した。また、比較のためIGZO111膜についても同様にDC 100 Wの条件でガラス上に50 nmの膜厚で成膜し、300 °C、1時間の条件でアニールした。これら4種類の薄膜をホール効果装置（第2章、表2-1, 図2-2）にセットし、液体窒素温度から100 °Cの範囲で温度を変化させながら比抵抗、キャリア濃度、移動度を測定した。

最初に各試料の室温での比抵抗、キャリア濃度、移動度を表4-1に示す。酸化物半導体の移動度はキャリア濃度の増加によって上昇するため、a-IGZO膜と公平な比較ができ

るように、a-ITZO膜のキャリア濃度に幅を持たせた3種類のa-ITZO膜を用意した。a-ITZOはキャリア濃度の高い順にHD(High Density), MD(Medium Density), LD(Low Density)とした。比較に使用したa-IGZOのキャリア濃度はa-ITZOのMD膜とLD膜の間の値となった。各単膜の比抵抗の温度依存性を図1に示す。いずれの試料もアレニウスプロットにより直線的に変化することから、熱活性型の電気伝導挙動で示される。厳密に言えば、a-IGZO膜のみ直線から少しずれるが、これについては後述する。

表 4-1 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の室温での電気物性値

半導体薄膜	熱処理条件	$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
a-ITZO(HD)	300°C, 15分	$3.3 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{19}$	15.4
a-ITZO(MD)	300°C, 1時間	$1.3 \times 10^{-1}$	$3.6 \times 10^{18}$	13.6
a-ITZO(LD)	300°C, 3時間	$1.3 \times 10^0$	$3.9 \times 10^{17}$	12.1
a-IGZO	300°C, 1時間	$5.0 \times 10^0$	$2.5 \times 10^{18}$	5.0

HD : High carrier Density  
 MD : Medium carrier Density  
 LD : Low carrier Density

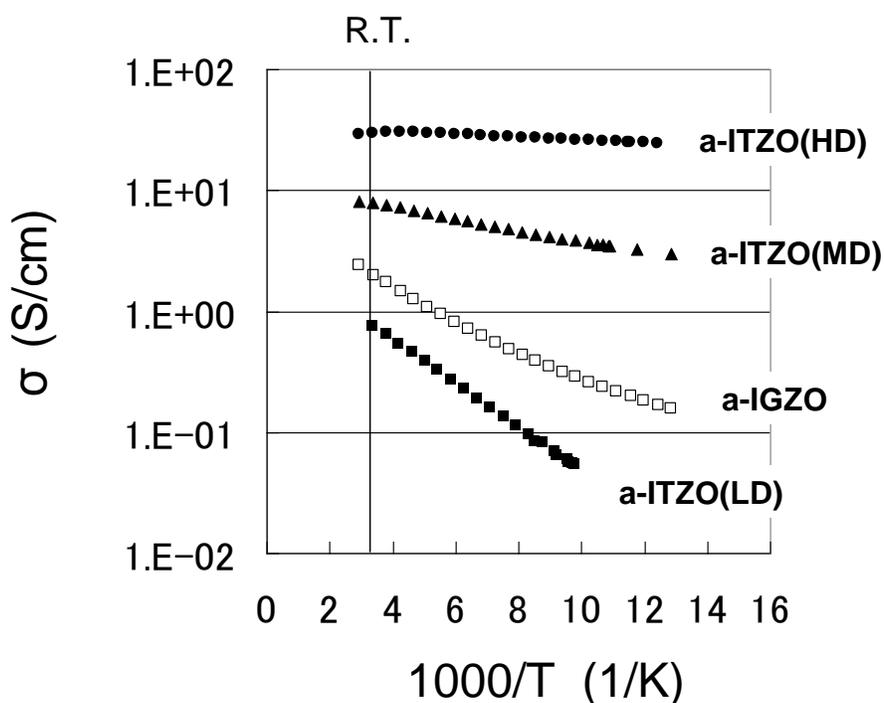


図 4-1 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の導電率の温度依存性

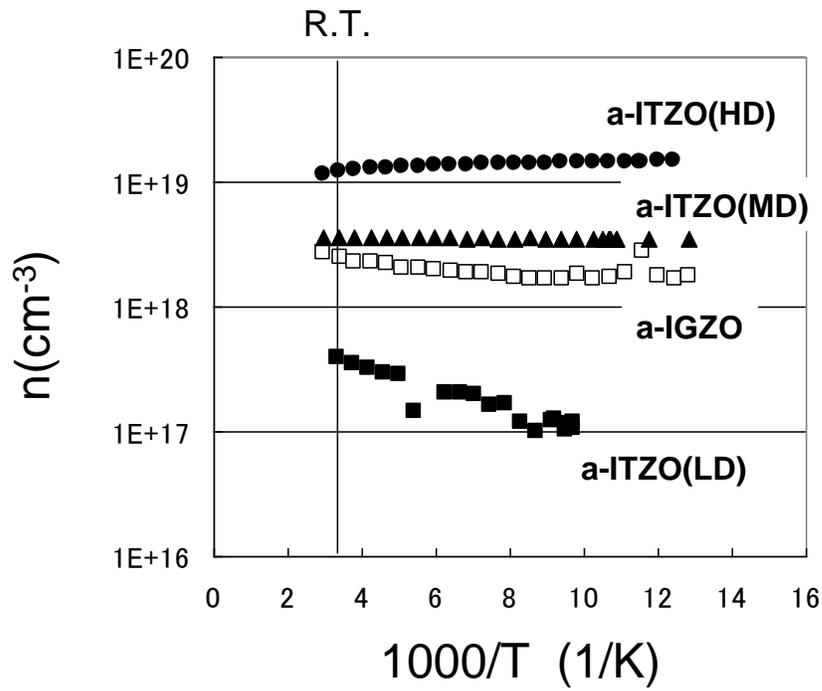


図 4-2 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜のキャリア濃度の温度依存性

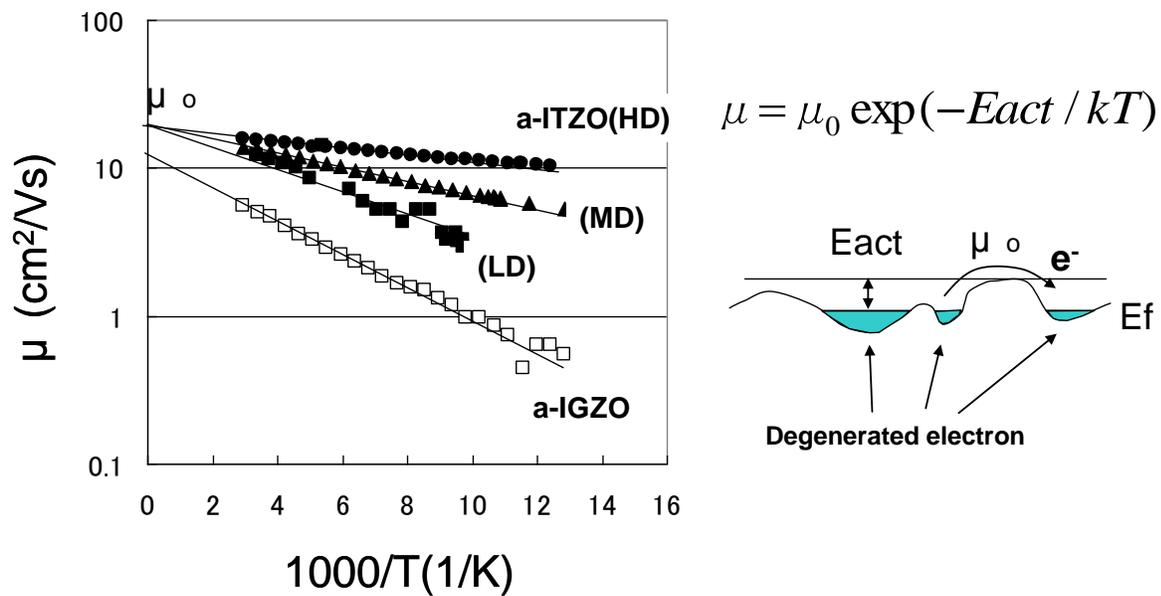


図 4-3 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜のホール移動度の温度依存性

図4-2にキャリア濃度の温度依存性を示す。a-ITZOのLD膜以外の3つの試料は温度の変化によらず概ね一定のキャリア濃度を示し、縮退状態にある。一方で、ホール移動度の温度依存性については、いずれも熱活性型の挙動を示している(図4-3)。従って、a-ITZOのHD膜とMD膜、およびa-IGZO膜はポテンシャルの谷に電子が縮退しており、熱エネルギーの力を借りて移動する導電モデルとして描くことができる。図4-3において $E_f$ はフェルミエネルギー、 $E_{th}$ はポテンシャル障壁の影響を受けずにバンド伝導を起こすのに必要なエネルギーをそれぞれ表す。ホール効果の温度依存性を評価することで、 $E_{th}-E_f$ が活性化エネルギーとして観測される。そこで、移動度の式を

$$\mu_{HALL} = \mu_0 \exp(-E_{act}/kT) \quad (4-1)$$

と定義し、固有移動度( $\mu_0$ )と活性化エネルギー( $E_{act}$ )とを求めた。結果を表4-2に示す。ここで固有移動度とは、ポテンシャルバリアの影響を受けない、材料本来が保有する移動度(つまりバンド伝導時の移動度)を示し、In5s軌道の重なり程度に関係する。この結果、a-ITZO膜の $\mu_0$ はいずれのキャリア濃度の試料についても $17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度を示した。一方、a-IGZO膜の $\mu_0$ は $11.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と、a-ITZO膜と比較して2/3程度にとどまった。この実験事実から、a-ITZO膜の特徴として以下が示される。

- ①アニールの時間の制御によりキャリア濃度は変化するが、固有移動度 $\mu_0$ はいずれも同程度の値を示すことから、構造変化は発生していない。よって、ITZO膜の非晶質構造は $300 \text{ }^\circ\text{C}$ のアニールを経ても安定に存在する。パネル作製の生産プロセスを考慮すると、十分な耐熱性といえる。
- ②バンド伝導時の移動度 $\mu_0$ の値から、a-ITZO膜の方が、a-IGZO膜よりも金属5s軌道の重なりが大きい。

表 4-2 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の固有移動度と活性化エネルギー

$$\mu_{HALL} = \mu_0 \exp(-E_{act}/kT)$$

半導体薄膜	熱処理条件	Eact(meV)	$\mu_0(\text{cm}^2/\text{Vs})$
a-ITZO(HD)	300°C, 15分	3.8	17.0
a-ITZO(MD)	300°C, 1時間	10.3	17.7
a-ITZO(LD)	300°C, 3時間	14.6	17.3
a-IGZO	300°C, 1時間	17.9	11.9

HD : High carrier Density  
 MD : Medium carrier Density  
 LD : Low carrier Density

ここで a-ITZO 膜や a-IGZO 膜の導電パスについて説明する。n 型半導体では陽イオンの比占有軌道が電子の導電パスになるが、高速な導電パスの形成には、その非占有軌道が大きく広がっていることが重要である。一般に、 $(n-1)d10ns0$  ( $n \geq 4$ ,  $n$  は主量子数) という電子配置を持つ陽イオンの s 軌道は等方的に大きく広がっているため、その陽イオンが近接することで軌道面の重なりが大きくなり、分散の大きな伝導帯バンドが形成される。この考え方は、イオンが規則的に整列する結晶だけでなく、アモルファスの物質に対しても当てはまることが実証されている<sup>1)</sup>。

本研究で用いた a-ITZO 膜や a-IGZO 膜についても基本は In5s 軌道によって伝導帯バンドが形成される。しかし、a-IGZO 膜の場合、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  のバンドギャップは 4.6 eV と、 $\text{In}_2\text{O}_3$  の 3.4 eV と比較して 1eV 以上も広いため、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の添加により、In5s の軌道の重なりは減少すると考えられる。一方、 $\text{SnO}_2$  のバンドギャップは 3.75eV 程度であり、 $\text{In}_2\text{O}_3$  のそれに近い。よって、a-ITZO 膜は  $\text{SnO}_2$  を添加しても  $\text{In}_2\text{O}_3$  の軌道の重なりは維持されるため、高移動度を示すと考えられる<sup>2)</sup>。

#### 4.2.2 導電率の温度依存性 (バリアブルレンジホッピングプロット)

図1のアレニウスプロットでは、a-IGZO膜の温度依存性は完全に直線でなかったため、温度の $-1/4$ 乗でプロットした。その結果、a-IGZO膜に関してはより良好な直線性が得られた(図4-4)。過去にも、酸化インジウム系材料の導電率がこのようなバリアブルレンジホッピング (VRH) モデルでプロットした例はいくつか報告されている<sup>3,4)</sup>。たとえば、東工大のTakagiらは、a-IGZOのキャリア濃度を変えてホール効果の温度依存性を調べ、キャリア濃度が $10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ を下回ると縮退が解けて熱活性伝導、さらに、 $10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ 台になるとVRH伝導になると説明している。

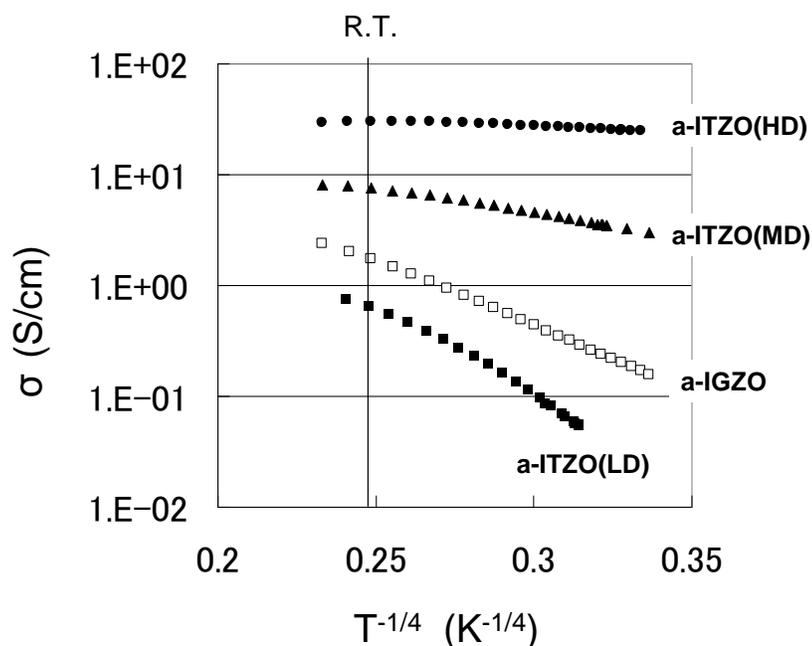


図 4-4 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の導電率の温度依存性 (VRH プロット)

本検討においては a-IGZO 膜のキャリア濃度は  $2.5 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-3}$  であるが、VRH プロットの方が明らかに直線性に優れており、ポテンシャルの間をトンネリング伝導する電子が存在することを表している。他方、a-ITZO を VRH プロットすると、いずれも上に凸の曲線となってしまうことから、図 4-1 で示したような熱活性型伝導が優勢であると考えられる。

以上の結果を踏まえると、a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の導電モデルは似ているが低温での導電挙動は異なり、a-ITZO 膜は熱活性伝導、a-IGZO 膜は VRH もしくは VRH と熱活性伝導の重ね合わせとして説明できる。それらの違いは  $\text{SnO}_2$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の添加元素の違いによるものである。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を添加した場合は、IZO のバンドギャップを広げるとともに、ポテンシャル障壁は高くなり、一部の電子はトンネリング電導する。一方  $\text{SnO}_2$  を添加した場合は、ポテンシャル障壁は比較的低いために、トンネリング電導する電子は存在するかも知れないが、熱活性による電導の方が優勢であり、温度を下げても観測には引っかかってこないものと考えられる。

a-ITZO と a-IGZO それぞれの電子伝導のイメージを図 4-4 に示した。

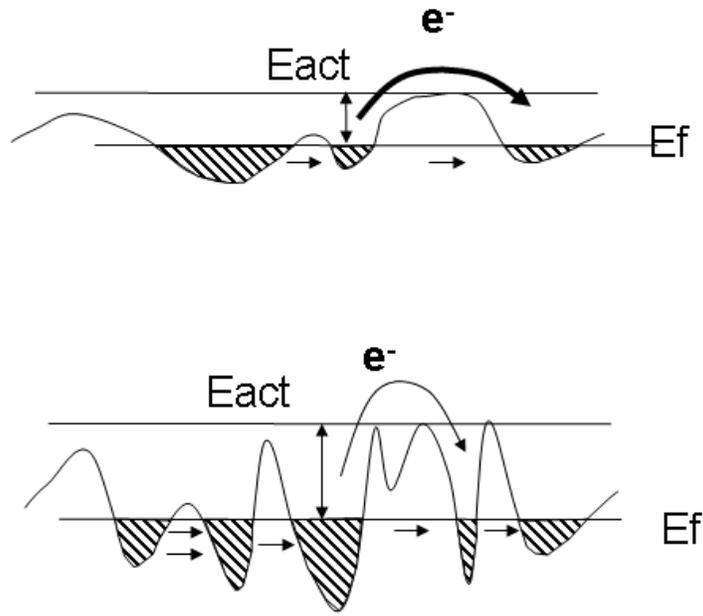


図4-5 a-ITZO膜(上) とa-IGZO膜 (下) の導電モデルのイメージ

### 4.3 光学特性

添加元素による違いが、移動度や導電率の温度依存性に影響するのであれば、光学特性にも現れると考えられる。ここではa-ITZO膜、a-IGZO膜それぞれの薄膜の光学特性を評価し、移動度との相関を調べた。なお、測定に使用した薄膜はTaucプロットやドルーデ理論に基づいた解析を行うため、350nmの厚めの単層膜を用いた。

図4-6にa-ITZO膜とa-IGZO膜の透過率を示す。まず、近紫外領域ではa-IGZO膜の方がより短波長側から立ち上がっているのがわかる。

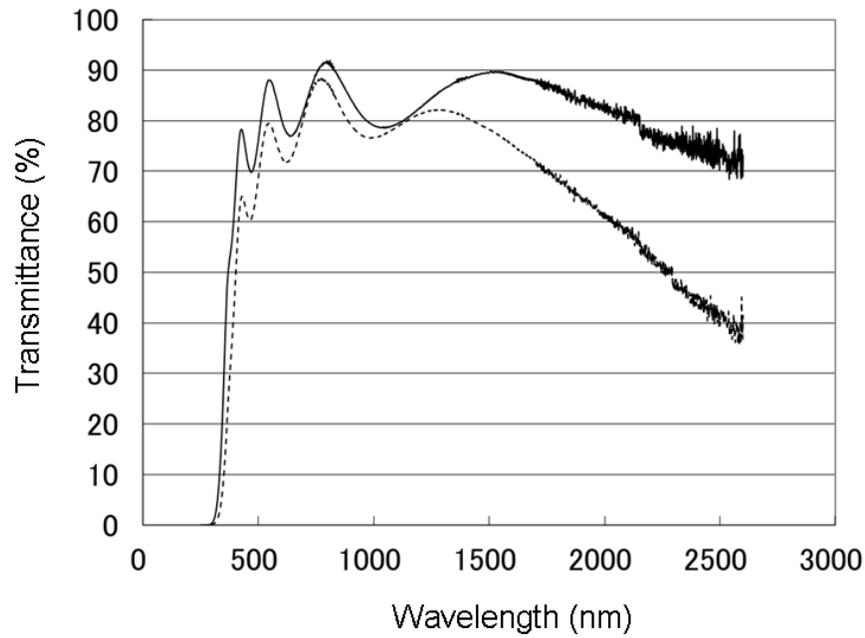


図 4-6 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の透過率 (実線 : a-IGZO, 破線 : a-ITZO)

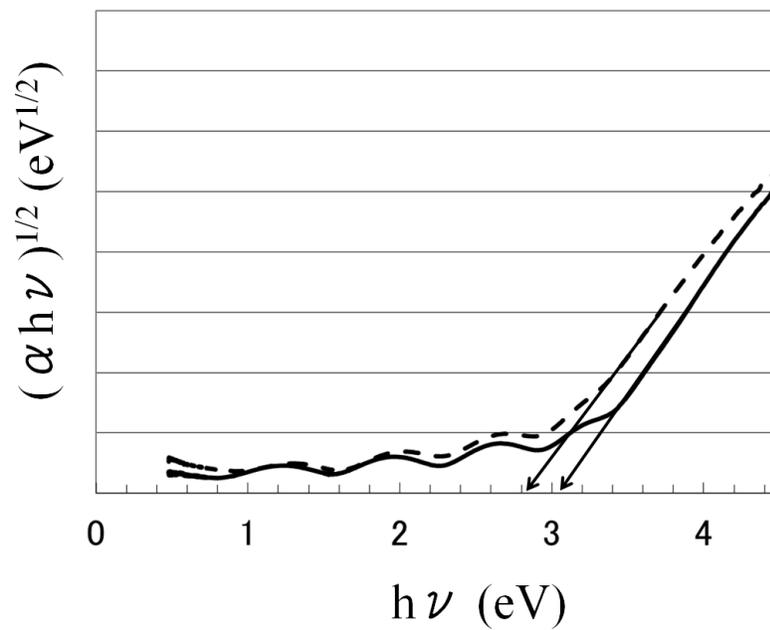


図 4-7 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の光学バンドギャップ算出 (実線 : a-IGZO, 破線 : a-ITZO)

次に、バンドギャップを求めるために Tauc プロットした結果を図 4-7 に示す。Tauc プロットとは、伝導帯 (Conduction Band: CB) および価電子帯 (Valence Band: VB) における電子の状態密度 (Density Of States: DOS) が、3 次元物質ではエネルギーの平方根に比例することを利用して、バンドギャップを求める方法である。間接遷移型の半導体では Tauc プロットは、

$$(h\nu\alpha)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (4-2)$$

の式で表現される<sup>5)</sup>。ただし、 $h$ :プランク定数、 $\nu$ :振動数、 $\alpha$ :吸光係数、 $A$ :定数、 $E_g$ :バンドギャップである。この式に基づいて x 軸に外挿すると、a-ITZO 膜と a-IGZO 膜のバンドギャップはそれぞれ 2.82 eV と 3.05 eV. となる。このバンドギャップの差は、添加元素の  $\text{SnO}_2$  と  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に違いによるものであり、a-ITZO 膜は  $\text{In}5s$  結合の重なりが大きい分、バンドギャップは狭くなることが示された。

近赤外のプラズマ吸収をドルーデ理論式とフィッティングさせ、有効質量を計算

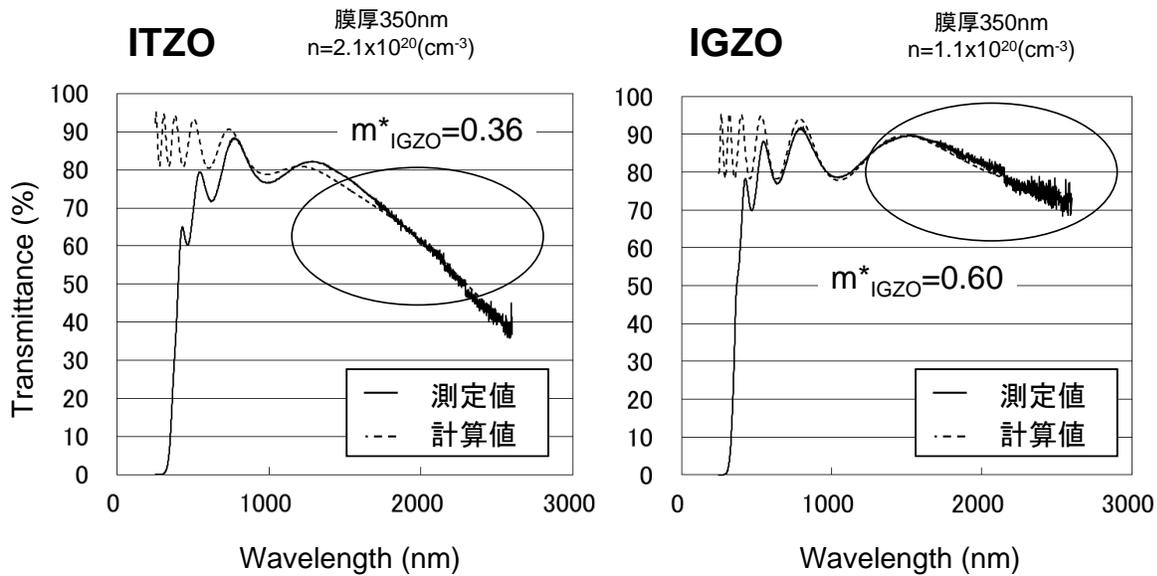


図 4-6 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の透過率とドルーデ理論式によるフィッティング

また、図 4-6 の赤外領域での透過率の低下は自由電子のプラズマ吸収によるものである。そして、ホール効果で求めたキャリア濃度と移動度をドルーデの式に適用することで、有効質量( $m_{opt}$ )と緩和時間( $\tau$ )を求めることができる。具体的には、透過率と反射率は薄膜の屈折率( $n$ )、消衰係数( $k$ )、膜厚によって決定されるので、 $n$  と  $k$  とから  $\omega_N$  と  $\omega_p$  が導出される。

$$n^2 - k^2 = \epsilon_{opt} - \frac{\omega_N^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (4-3)$$

$$2nk = \frac{\gamma}{\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (4-4)$$

ただし  $\omega_N$  と  $\omega_p$  は次式で定義される。

$$\omega_N = \left( \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_{opt}^*} \right)^{1/2} \quad (4-5)$$

$$\omega_p = \left( \frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{opt} m_{opt}^*} - \gamma^2 \right)^{1/2} \quad (4-6)$$

式(4-5)から有効質量が求まる。また、 $\mu = e\tau/m_{opt}^*$  の関係から、緩和時間を求めることができる。表 4-3 に膜厚 350 nm の a-IGZO 膜と a-ITZO 膜の、ホール効果から求めた移動度とキャリア濃度、および光学特性とのフィッティングにより求めた有効質量と緩和時間を示す。

	ITZO	IGZO
$n(\text{cm}^{-3})$	$2.14 \times 10^{20}$	$1.12 \times 10^{20}$
$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	19.3	12.0
$m^*_{\text{opt}}$	0.36	0.60
$\tau (\text{s})$	$3.9 \times 10^{-15}$	$4.1 \times 10^{-15}$

膜厚: 350nm  
熱処理条件: 空気中, 300°C, 1h

表 4-3 a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の有効質量と緩和時間

その結果、ホール効果で求められた、a-ITZO 膜と a-IGZO 膜の移動度の違いは、緩和時間よりも有効質量の違いによるものであることが明らかになった。本来、有効質量は

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (4-7)$$

で表現されるように、物質の電子構造と密接に関連するものである。a-ITZO 膜の有効質量が a-IGZO 膜よりも軽いことは、物質中での波数  $k$  に対するエネルギー曲線の曲率が大きいことを意味している。このことから、a-ITZO の方が 5s 軌道の重なりが大きく、バンドの分散が大きいことの表れであると考えられる。

#### 4.4 結言

a-IGZO よりも移動度の高い材料として a-ITZO を提案した。いずれも材料もキャリアの起源は酸素欠損であり、In5s 軌道のつながりによって電子伝導する。ガリウムの代わりに錫を用いることで、錫自体も s 軌道のつながりに関与し、高い移動度が実現すると考えられる。

a-ITZO と a-IGZO の移動度を比較する上では、キャリア濃度の異なる a-ITZO 膜を用

意してホール効果を測定した。その結果、キャリア濃度の多少にかかわらず、液体窒素温度から 373 K までの幅広い温度で a-IGZO よりも移動度が高いことが示された。また、a-ITZO の移動度の活性化エネルギーは、a-IGZO よりも小さい。これは、a-ITZO の伝導体のポテンシャルの凹凸は、a-IGZO と比較して小さいことを意味する。これは、a-ITZO の s 軌道の繋がりがより密になっていることの裏づけである。

これを支持するデータが、a-IGZO の移動度の温度依存性に現れた。a-ITZO、a-IGZO いずれもアレニウスプロットで説明できるが、a-IGZO は厳密には $-1/4$ 乗の方が、直線性がよい。これは、a-IGZO は同じエネルギー準位が等しい局在ポテンシャル間をトンネル伝導（バリアブルレンジホッピング）することを示し、伝導体のポテンシャルの凹凸の高さを反映したものと考えられる。

さらに光学特性から両者の有効質量と緩和時間とを求めた結果、移動度の違いは有効質量に起因することがわかった。a-ITZO の有効質量が a-IGZO よりも小さいことは、伝導体のバンドがより広がっていることを意味するが、これも s 起動の繋がりの多さを間接的に示したものであるといえる。

<参考文献>

- 1) H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, and H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Sol.* 203, 334 (1996)
- 2) S. Tomai, M. Nishimura, M. Itose, M. Matuura, M. Kasami, S. Matsuzaki, H. Kawashima, F. Utsuno, and K. Yano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 03CB01 (2012)
- 3) G. Peleckis, X. Wang, and S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 022501 (2006)
- 4) A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiyama, M. Hirano, and H. Hosono, *Thin Solid Films* 486, 38 (2005)
- 5) Tauc, J. (1968). "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si". *Materials Research Bulletin* 3: 37-46.

# 第5章 非晶質酸化物半導体材料(a-ITZO) のTFTへの応用

## 5.1 緒言

第4章ではa-ITZOの導電モデルをホール効果測定と光学測定によって評価し、a-IGZOと比較して移動度が高い理由について解説した。本章ではこのa-ITZOをTFTのチャンネルとして使用し、初期性能、信頼性について調べた結果を議論する。

また、a-ITZOは薬液耐性の高い $\text{SnO}_2$ <sup>1)</sup>を含むため、ソース・ドレイン電極材料との選択エッチング性を持たせることが可能である。これによりバックチャンネルエッチング法(BCE法)によるa-ITZO TFTを作製した。

さらに、酸化物半導体全般に関連するが、チャンネル形成後のプロセス雰囲気や温度によって、チャンネル自体の酸素欠損量の変動するため、最終的に得られるTFTの挙動が変わる恐れがある。そこで、チャンネル形成直後にプロセスの最高温度以上でアニールを行ってチャンネルの安定化を試みた。一方でこのようなプロセス途中の高温アニール処理は、ソース・ドレイン電極界面での寄生抵抗を招く恐れがあり、伝送路(Transmission Line Model; TLM)解析を行ってその妥当性を評価した。

## 5.2 a-ITZO TFTの作製

### 5.2.1 バックチャンネルエッチング(BCE)法の長所

半導体の製造は、成膜・フォトリソエッチングの繰返しであり、工程の長さはフォトマスクの枚数で決まる。マスク数が少ないほど、総工程時間を短くすることができ、生産性が向上する。マスク数を少なくする有力な方法の一つが、BCE方式であり、a-ITZOを半導体に用いることで実現する。BCE方式とは、半導体は溶解しないが金属配線電極は溶解するような薬液を用い、半導体膜上に形成したソース・ドレイン電極を、エッチストップ膜を使わずに、直接エッチングする技術である。これにより露光プロセスを1回分省略することができる<sup>2)</sup>。一般的な酸化物半導体材料のa-IGZOは、薬液耐性の少ない酸化亜鉛を含むため、金属配線のMoやAlをエッチングする際に用いられるPAN(リン酸、酢酸、硝酸の混合酸)に対して易溶である。このためエッチング工程時に半導体膜を保護する必要があるが、この保護膜は半導体部分のみを覆うよう加工しなければならない、

パターンニングのためのマスク工程が入る。

一方のa-ITZOは、化学的に安定な酸化錫を含むためPANにほとんど溶解せず、金属配線をエッチングする際の保護膜が不要となる。図5-1にa-ITZO, a-IGZO, およびMo電極を30 °CのPANに浸漬した際のエッチング速度を示す。測定はテスターを用い、電気抵抗の上昇率が膜厚の減少率に比例すると仮定して計算した膜厚減少分をプロットした。その結果、Moとa-IGZOのエッチング速度はそれぞれ 32 nm/s, 1 nm/sであるが、a-ITZOは測定限界以下であった。

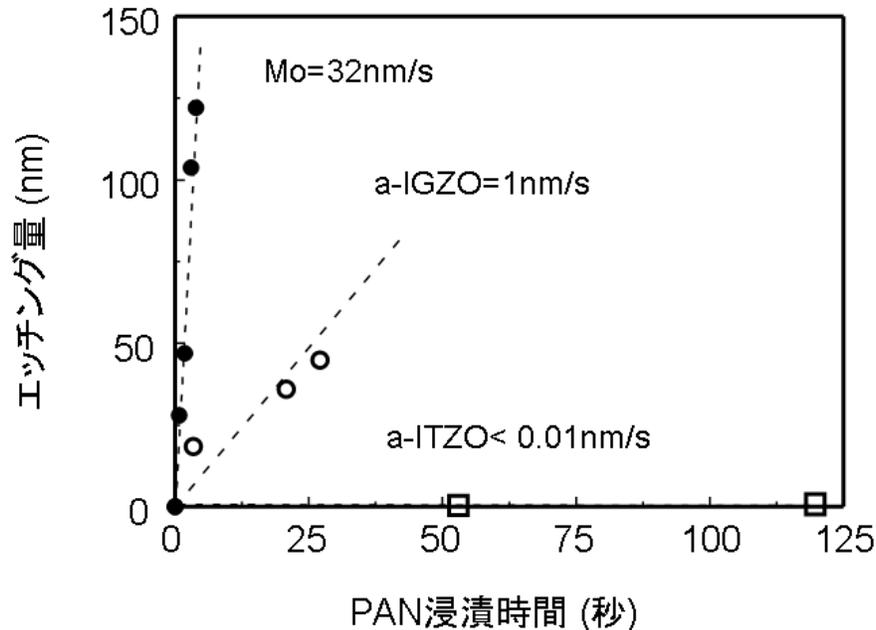


図5-1 Mo, a-IGZO, a-ITZOのエッチング時間とエッチング量の関係

また、a-ITZOのエッチングには蔘酸を用いることができる。蔘酸は非晶質のITO膜やIZO®膜などの透明電極用のエッチング液として古くから実績のある薬液である<sup>3,4)</sup>。蔘酸は直接SnO<sub>2</sub>を溶解するわけではなく、Inと錯体を形成しながら<sup>5)</sup>残ったSnO<sub>2</sub>が基板から剥離されるメカニズムでエッチングが進行する。このため、SnO<sub>2</sub>の組成が多い場合はエッチング残渣が残ることがあり、必要に応じて界面活性剤を混入させる必要がある<sup>6)</sup>。代表的な酸化物薄膜の蔘酸に対するエッチング速度を図5-2に示す。a-ITZOのエッチング速度はZnOを含むため透明電極のIZO®に近い。また、蔘酸のみでも残渣は残らない。

このように、蔘酸によってa-ITZOをチャンネル形状に加工した後、PANを用いてMoを選択エッチングすれば、製造工程におけるマスク数を減らすことができる。しかしながら、BCE方式は、バックチャンネル部分の汚染や電池反応の可能性などで、膜減りがなくともTFT動作に悪影響を及ぼす恐れがある。そこで本検討では、最初に薬液の影響を受けないメタルマスクを用いたエリアマスク法によりa-ITZO TFTを作製して本来の性能

を把握した。次に BCE 法によって TFT を試作し、その動作性能をエリアマスク品と比較した。

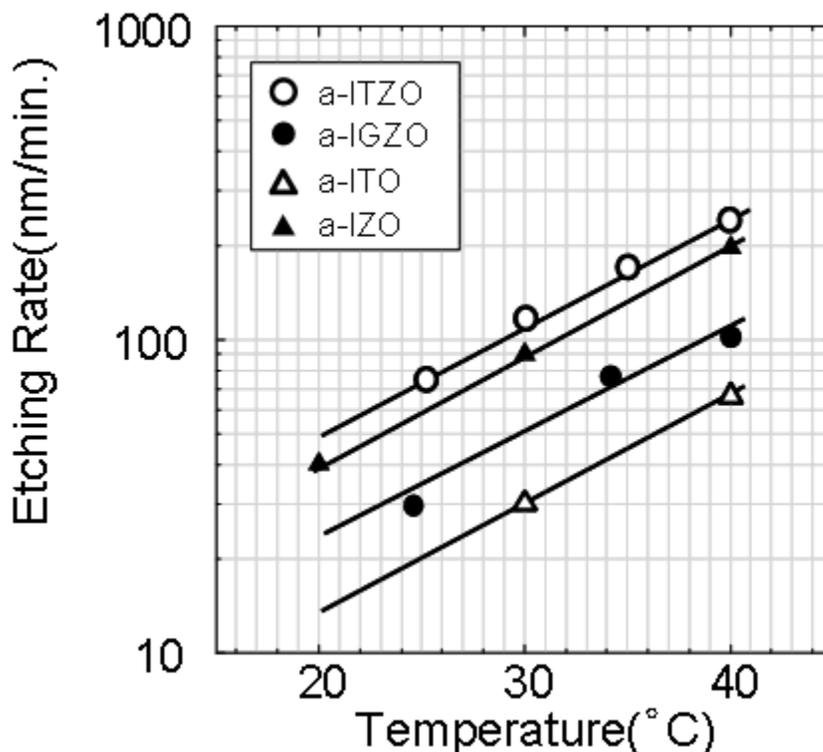


図 5-2 蔘酸によるエッチング速度の温度依存性

### 5.2.2 メタルマスクスパッタによる a-ITZO TFT の作製と評価

熱酸化膜付き (厚さ 100 nm) のシリコンウェハー (4 インチ  $\Phi$ ) を基板として使用し、スパッタ装置 (島津製作所 HSM-552) にセットして、チャンネル上のメタルマスクとともに a-ITZO をスパッタ成膜した。スパッタ出力は 100 W、スパッタ圧力は 0.65 Pa、基板温度は室温、酸素分圧は 30 % とし、膜厚 50 nm の a-ITZO 膜を形成した。次にソース・ドレイン形状のマスクを用いて、Ti (5 nm)、Au (50 nm) の順にスパッタ成膜し、a-ITZO TFT を得た。Au は良導体だが、酸化物膜への密着性に劣るために Ti をコンタクトメタルとして使用した。また、Au と Ti の仕事関数はそれぞれ 5.1 eV、4.3 eV<sup>7)</sup> であり、n 型酸化物半導体のイオン化ポテンシャル (4.5 eV 前後) と比較すると、Ti の方がオーミック接触が取りやすいことも、Ti をコンタクトメタルとして使用した理由である。メタルマスク TFT の構成図を図 5-3 に示す。W/L = 200 / 1000  $\mu\text{m}$  である。

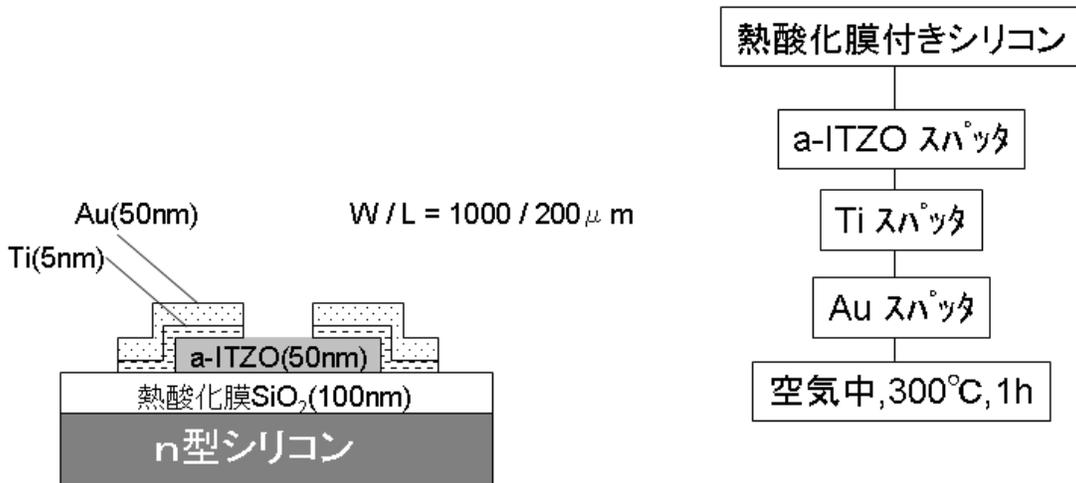


図 5-3 メタルマスクにより作製した a-ITZO TFT の断面図

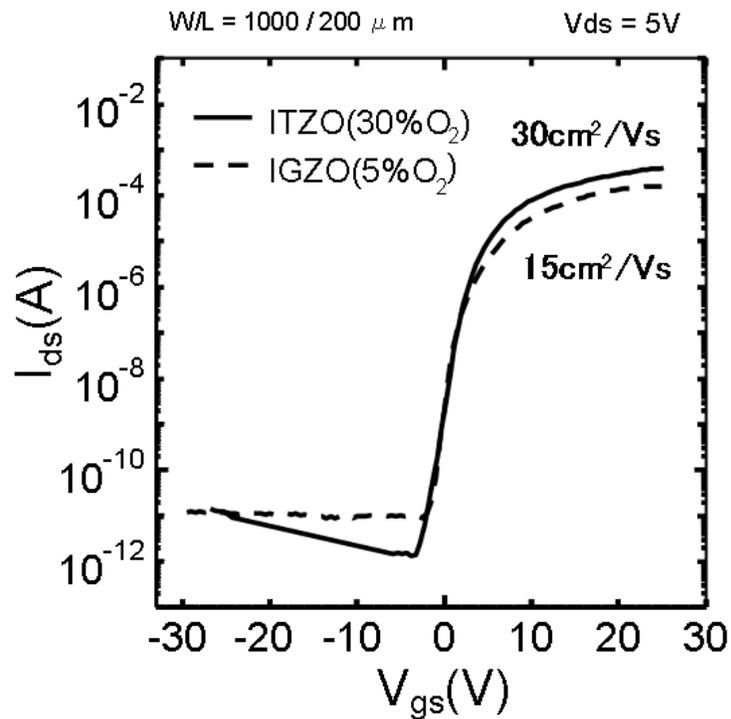


図 4 メタルマスクで作製した a-ITZO TFT 素子の伝達特性

次にこのa-ITZO TFTをプローバーにセットし、半導体パラメータアナライザ装置（東陽テクニカ製 SCS-4200）を用いて伝達特性を評価した。その結果、得られた電界効果移動度は $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。酸素分圧を5%に調整し、他は全く同様の工程で得たa-IGZO TFTの電界効果移動度は約 $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、2倍の性能が得られた（図5-4）。さらに、これらの基板をPANに15秒浸漬後、水洗し、空气中、 $300^\circ\text{C}$ 、1時間の条件でアニールした後、再度伝達特性を評価した。15秒の浸漬はa-IGZOのおよそ1/3が溶解する時間に過ぎないが、a-IGZOはTFTとして動作しなかった。一方、a-ITZO TFTはPAN浸漬前の性能を維持した（図5-5）。

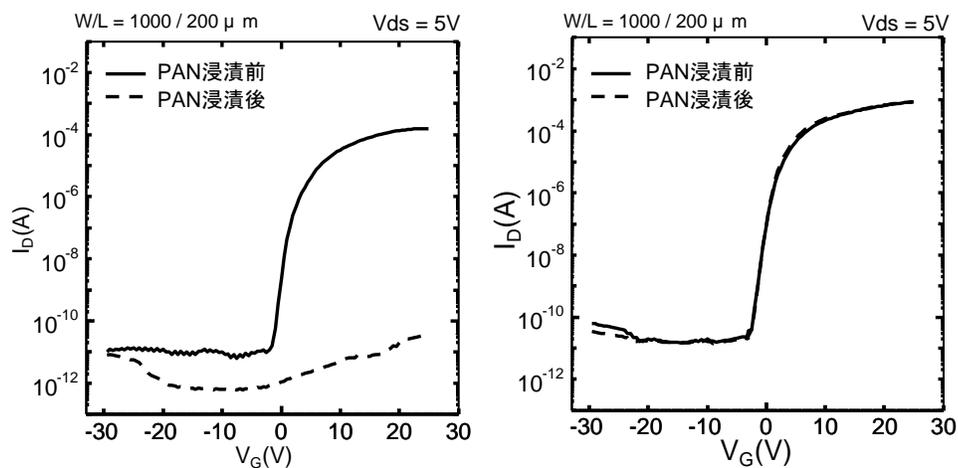


図5-5 PAN 浸漬（15秒）前後のTFTの伝達特性の変化  
左：a-IGZO TFT 右：a-ITZO TFT

### 5.2.3 BCE法によるa-ITZO TFT の性能評価

厚さ100 nmの熱酸化膜を表面に形成したシリコンウェハー（4インチΦ）を基板として使用し、スパッタ装置（島津製作所 HSM-552）にセットし、メタルマスクを使用しないでa-ITZOをスパッタ成膜した。スパッタ条件は、前述のエリアマスクスパッタ条件と同様とした。次に全面にa-ITZOが形成された熱酸化膜付きシリコンにポジレジストをスピ

ンコート法により塗布し、露光、現像した。次に蔘酸に浸漬してa-ITZOをエッチングした。その後、レジスト剥離液に浸漬し、レジストを剥離した。

次に、このチャンネル形状に加工したa-ITZO付き基板を再度スパッタ装置にセットし、Moを全面にスパッタした。再びレジストを塗付し、露光・現像の後、PANを使ってMoをエッチングした。Moのエッチングが終了すると、a-ITZOのバックチャンネル部分がPANに接触するが、前記のとおりa-ITZOはPANに不溶であり、選択エッチングが可能である。最後にレジストを剥離し、空气中、300 °C、1時間の条件でポストアニールして、BCE法によるa-ITZO TFTを得た(図5-6)。

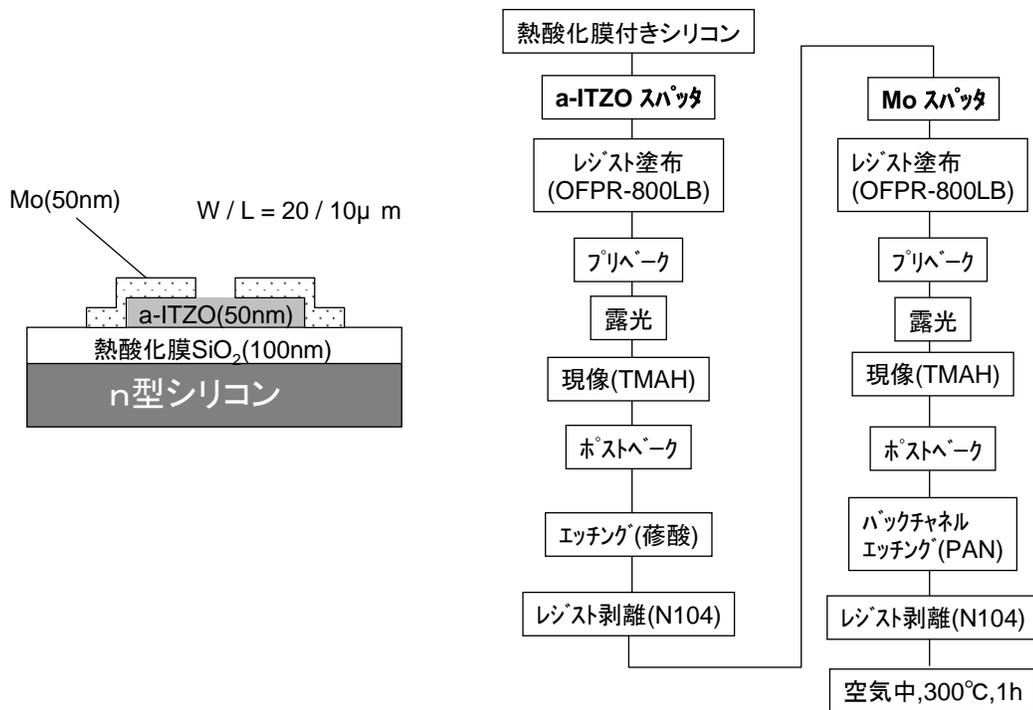


図5-6 バックチャンネルエッチング法により得たa-ITZO TFT の断面図

このようにして得た a-ITZO TFTの伝達特性を図5-7に示す。W/L = 20/10  $\mu\text{m}$  である。電界効果移動度は20  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ と、メタルマスクにより得たa-ITZOと比較すると約3割小さくなった。また、伝達特性の平方根から算出した $V_{th}$ も-0.7 Vと、デプレッション側にシフトした。メタルマスクで得たTFTをPANに浸漬してもTFT特性に変化はなかったが、実際に溶解を伴う反応下ではa-ITZO自体も影響を受けることを示している。

特性劣化への対策としては、PANによるエッチングの後に、 $\text{O}_2$ プラズマや  $\text{N}_2\text{O}$ プラズマ等でa-ITZOのバックチャンネルを酸化処理する方法が考えられる<sup>8)</sup>。

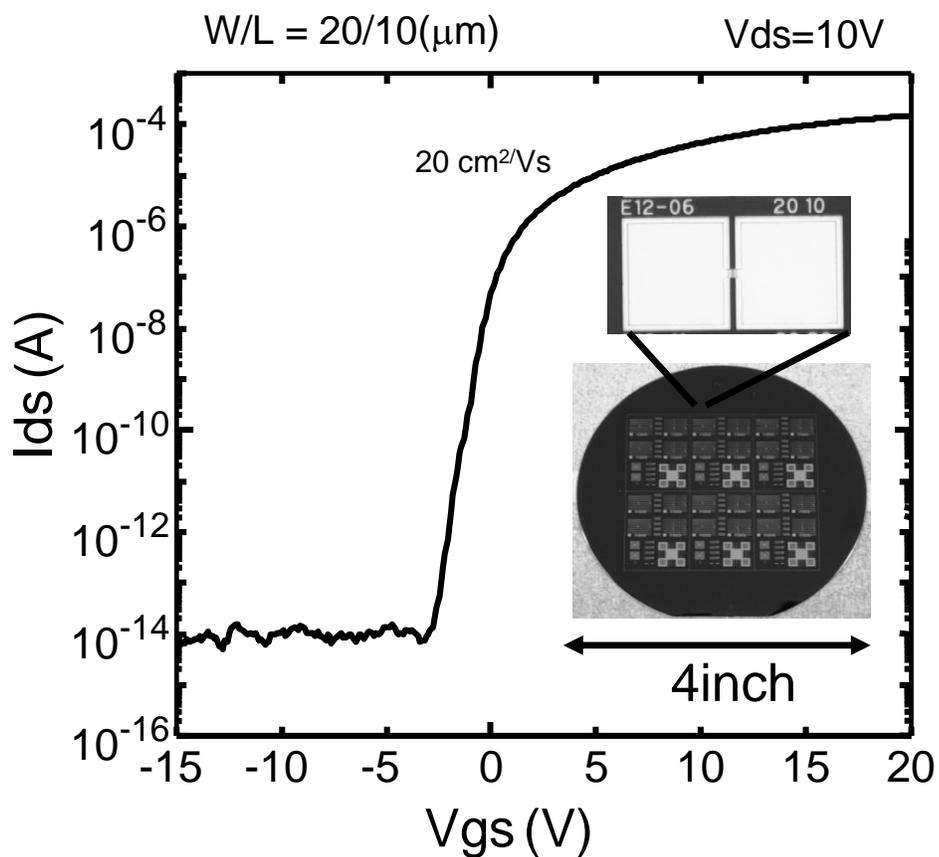


図5-7 メタルマスク a-ITZO TFT素子の伝達特性

表5-3 バックチャネルエッチング法により作製したa-IGZO TFTの報告例<sup>9-11)</sup>

	Samsung	AUO	LGD
Active layer	IGZO	IGZO	IGZO
S/D electrode	Mo	Mo	MoTi/AlNd/Mo
Etching Method	Wet	Wet	Wet+Dry
Etching Selectivity	1:10	1:120	
Mobility(cm <sup>2</sup> /Vs)	8.0	4.6	16.0
S Factor(V/dec)	1.0	0.88	

BCE法によりa-IGZO TFTを試作した例を表5-3に示す。従来の報告値では、ウェットエッチングとドライエッチングの組合せで移動度 $16 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が最高値である。今回の実験で得た $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ は、本来のa-ITZOの性能が発揮されていないが、それでもa-IGZOと比較すると移動度は十分高い値を示した。

#### 5.2.4 保護膜付きa-ITZO TFT のプロセス検討（スパッタ条件）

これまでは熱酸化膜付きシリコン上にa-ITZOをスパッタ成膜して性能を確認した。しかし、実際のパネルではガラス上にTFTを作製する上、動作信頼性を確保するために、保護膜を堆積させる必要がある。本節では基板に4インチφの無アルカリガラスを使用し、プラズマCVDとスパッタリングの組み合わせにより、ボトムゲート・トップコンタクトタイプのa-ITZO TFTを作製した。プロセスの詳細は第1章5-1に示した。

a-ITZOのスパッタ製膜に先だって、薄膜のキャリア濃度、移動度の酸素分圧依存性をホール効果により評価した。酸素分圧は $\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2) = 0, 1, 3, 6, 10, 30, 50 \%$ の7種類とした。TFTの製造プロセスでは $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度でアニールして用いることが多いことを考慮し、本実験でも、空气中で $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1時間アニールし、その前後の値を調べた。

キャリア濃度の酸素分圧依存性を図5-8に示す。比較のためa-IGZOの薄膜も同様に評価した。その結果、a-ITZO, a-IGZOともスパッタ時の酸素分圧の増加によりキャリア濃度は減少し、アニールによって上昇するが、その絶対値は大きく異なる。a-ITZOはアニールによって酸素分圧依存がなくなり、一様に $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度を示す。図5-9では、これをキャリア濃度とホール移動度の関係としてプロットした。a-ITZOのアニール後のキャリア濃度が酸素分圧によらず1点に収束しているのがわかる。また、a-IGZOと比較すると、同じキャリア濃度でありながら、ホール移動度が倍以上高いことが特徴である。第3章でも同組成のa-ITZOのホール移動度をa-IGZOと比較したが、今回異なるスパッタ装置によっても同様の結果が示されている。

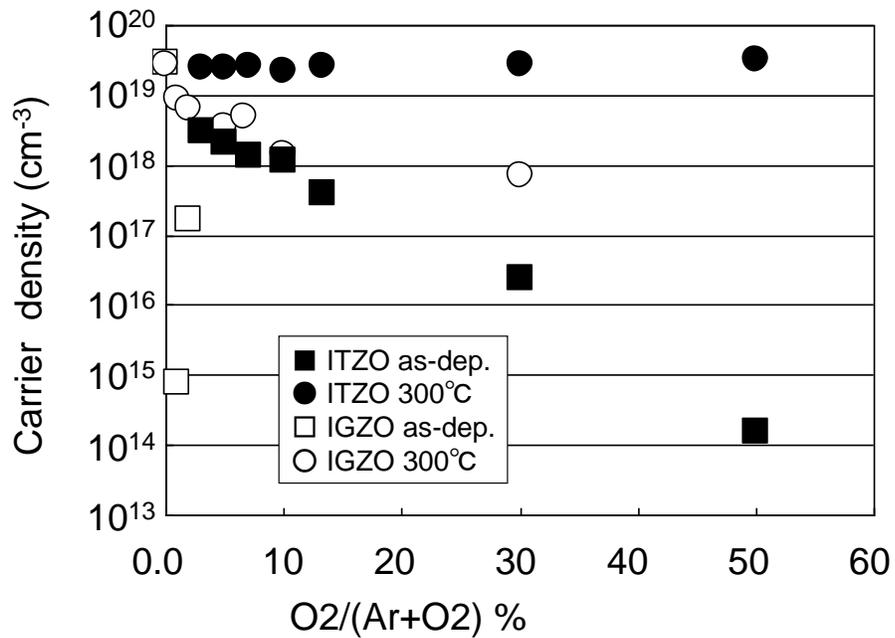


図5-8 a-ITZO, a-IGZO薄膜のキャリア濃度の酸素分圧依存性

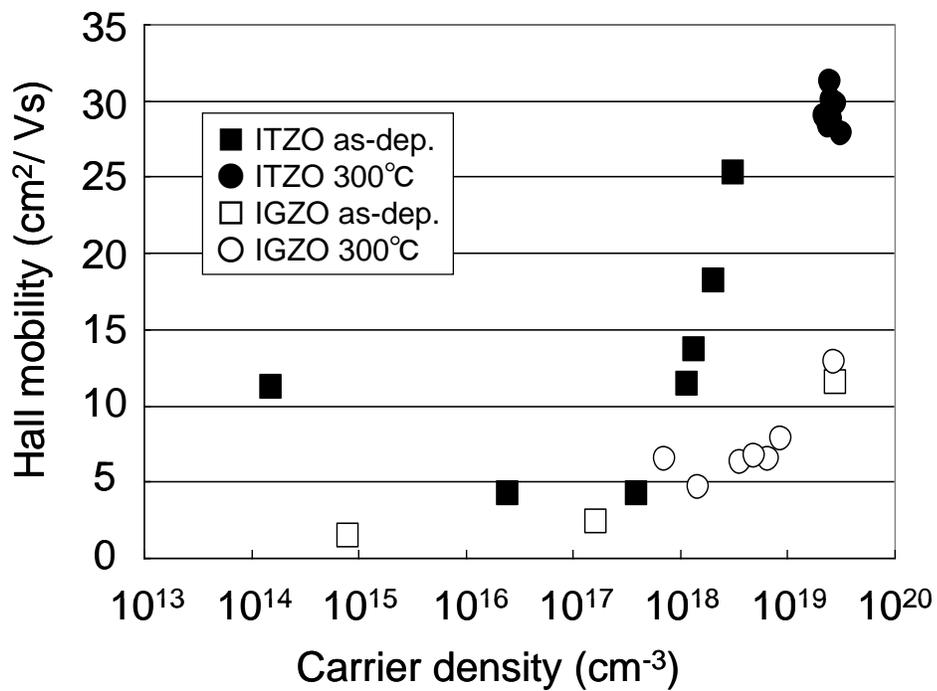


図5-9 a-ITZOとa-IGZOのホール移動度のキャリア濃度依存性

キャリア濃度の酸素分圧依存性が、アニールによって最終的にほぼ1点に収束することは、a-ITZOにとってはスパッタのプロセスウィンドウが広いことを意味する。しかし、酸素分圧が高すぎると、スパッタ速度が減少することに加え、酸素負イオンによるa-ITZO膜自体へのダメージが懸念される。逆に酸素分圧が小さすぎると、ターゲット表面が還元されてできる低級酸化物によって、パーティクルが発生する恐れがある。パーティクルの発生はTFTなどの電子デバイスに対して歩留まりの低下につながる。以上を考慮して、本検討における酸素分圧は30 %とした。なお、比較に用いたa-IGZOの最適酸素分圧は10 %とした。

### 5.2.5 保護膜付きa-ITZO TFT のプロセス検討 (TFT作製)

ボトムゲート型TFTの製造プロセスの概要は1.5.2に示したが、各工程の詳細を記したプロセスフローを図5-10に示す。このようにして得たa-ITZOとa-IGZOの各TFTの伝達特性、および電界効果移動度のゲート電圧依存性を図5-11に示す。

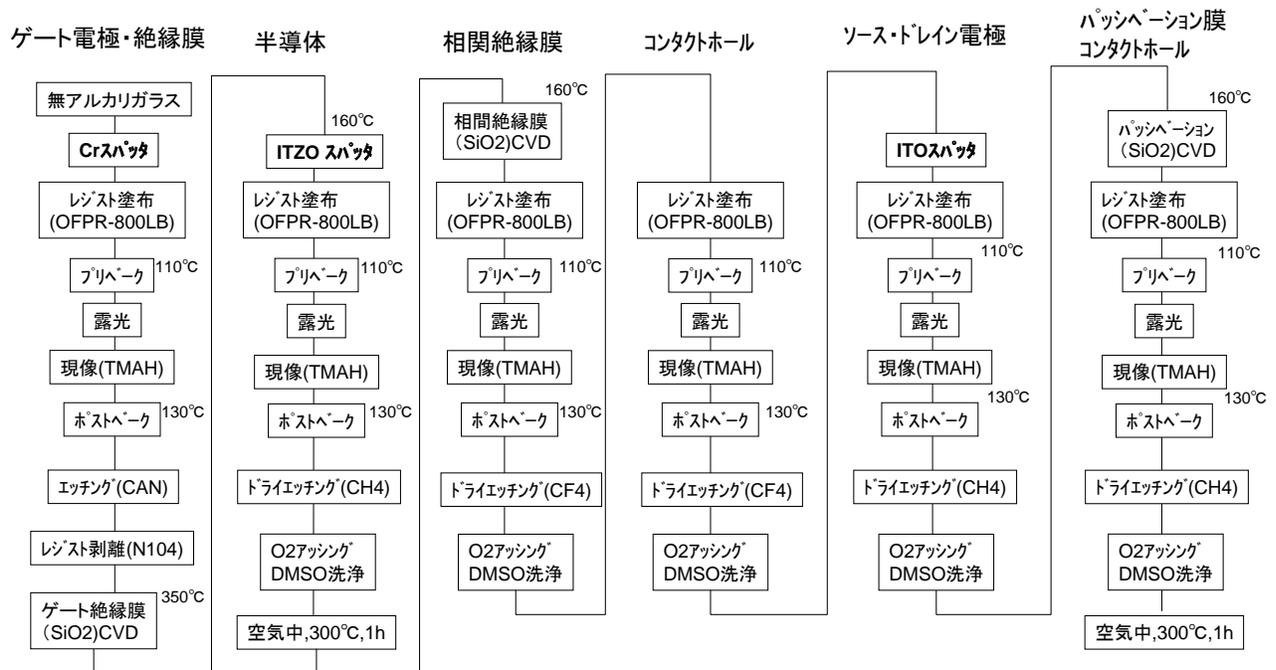


図5.10 ボトムゲート型TFTの製造プロセス詳細

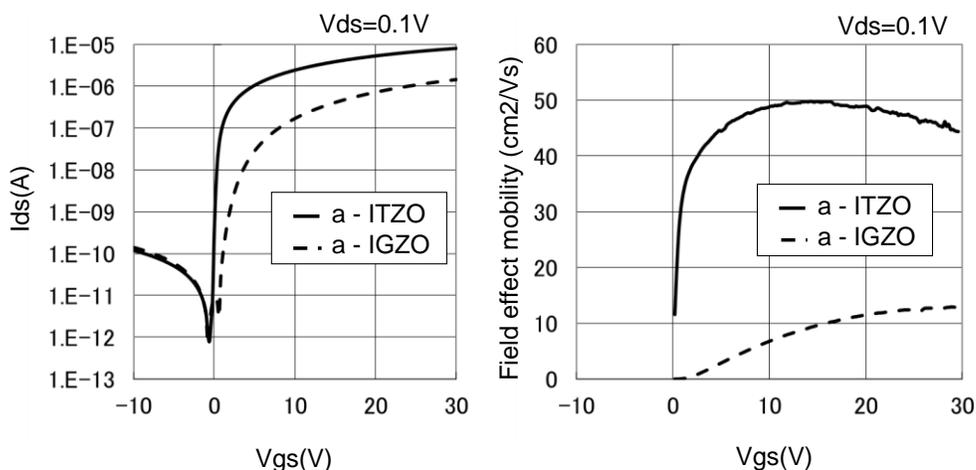


図5-11 a-ITZO TFT と a-IGZO TFT の伝達特性 (左) とドリフト移動度のゲート電圧依存性 (右)

一般に酸化物TFTの製造では、成膜やフォトリソにおいてアニールの工程が入る。本検討においても、ITZOのスputa成膜は160 °Cで実施するが、その後も層間絶縁膜やパッシベーション膜、フォトリソによるベークの工程で110 °Cから160 °Cのアニール処理が行われる。このときa-ITZO自体が酸化・還元反応を起こし、キャリア濃度が刻々と変化することが図5-8からも予測される。本検討では最終的に空气中、300 °C、1時間の条件でアニール処理を実施するが、同様の工程を、ITZOのパターン形成後にも行えば、後工程の加熱プロセスによる影響を受けにくくなることが期待できる。ただし、このような中間アニールの工程は、a-ITZOチャネル表面を酸化するため、ソース・ドレイン電極との接触抵抗の増加の有無を確認しなければならない。接触抵抗の増加の影響は、チャネル長が小さくなった時に相対的に大きく観測される。本検討では、チャネル長を8, 15, 20, 30  $\mu m$ と変えたマスクを使用し、TLM解析を行って、中間アニールの影響を評価した。なお、今回のマスクパターンによって得られたa-ITZO TFTのチャネル部分の顕微鏡写真を図5-12に示す。

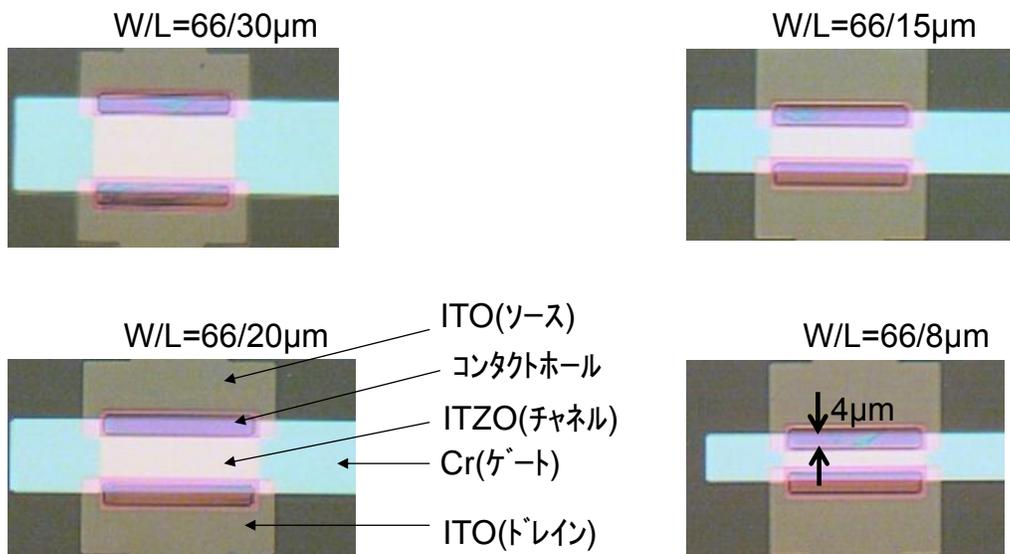
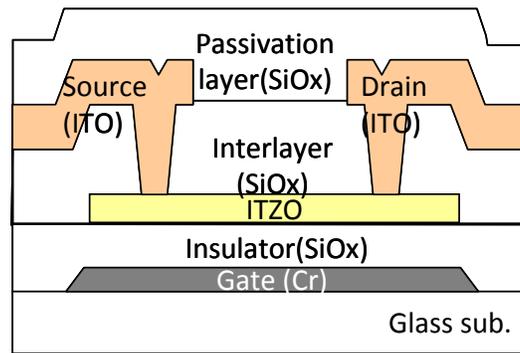


図5-12 a-ITZO TFT素子の断面図とチャネル部分の光学顕微鏡写真

#### 5.2.6 保護膜付きa-ITZO TFT の評価結果

図5-10に記載した製造プロセスによって得た、a-ITZO TFTの伝達特性のチャネル長依存性を、図5-13（中間アニールあり：左、中間アニールなし：右）に示す。チャネル長の減少に伴って、ドレイン電流値はいずれも増加するが、中間アニールを行ったTFTはその電流の上がり方が小さい。この違いは、電界効果移動度のチャネル長依存性としてプロットすると明確な違いとして表れる（図5-14）。中間アニールなしの電界効果移動度は $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後で一定だが、中間アニールありの場合は、チャネル長の低下とともに減少した。

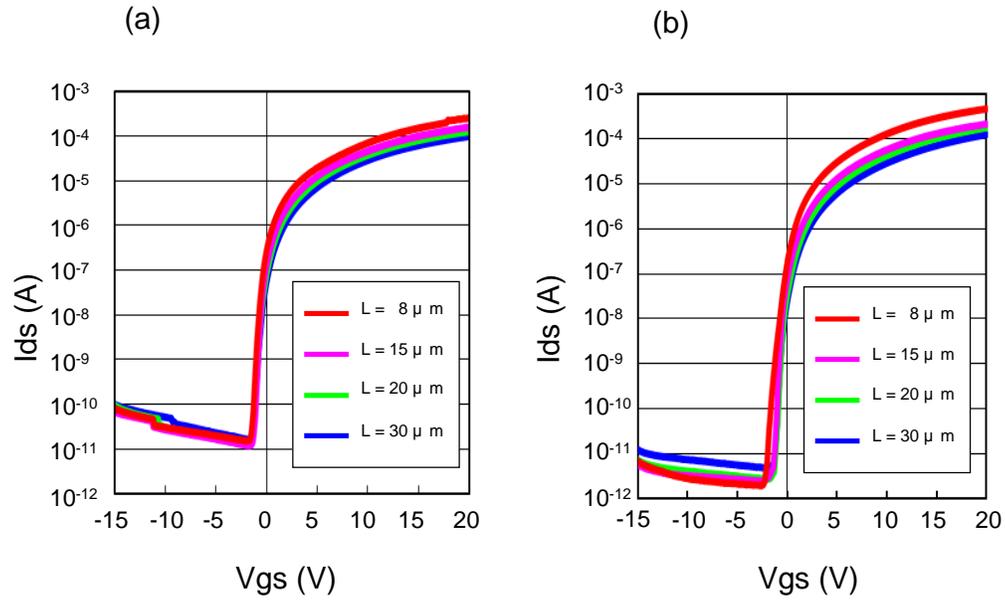


図5-13 a-ITZO TFT の伝達特性のチャンネル長依存性  
 (a) 中間アニールあり、 (b) 中間アニールなし

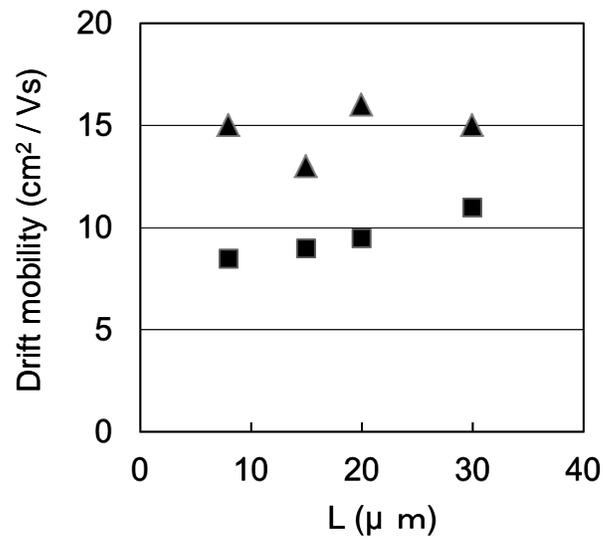


図5-14 a-ITZO TFTの電界効果移動度のチャンネル長依存性  
 ( ■ 中間アニールあり、 ▲ 中間アニールなし )

また、同一の素子の出力特性を図5-15に示す。チャンネル幅は66  $\mu\text{m}$ 、チャンネル幅は30  $\mu\text{m}$ である。中間アニールありの方が全体的に電流値は小さく、特に、低ドレイン電圧部分で電流の上昇が抑制されているのがわかる。これは、クラウディング効果と呼ばれ、チャンネルとソース・ドレイン電極の接触抵抗が高い場合に観測される現象である<sup>12-14)</sup>。  $V_g = 14\text{ V}$ のときの抵抗を原点付近の傾きから求めると、アニールありの場合190  $\text{k}\Omega$ 、アニール無しの場合は145  $\text{k}\Omega$ となった。このため、両者のチャンネル抵抗が等しいとすれば、アニールありの場合、チャンネルとソース・ドレイン界面に各々22.5  $\text{k}\Omega$ の抵抗が存在することとなる。

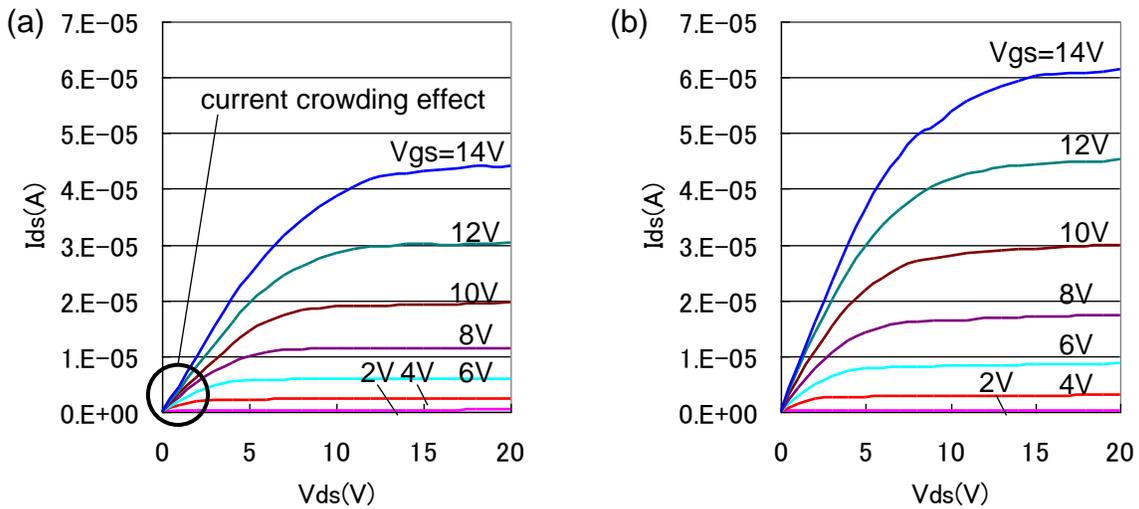


図5-15 a-ITZO TFTの出力特性  
(左：中間アニールあり、右：中間アニールなし)

以上の結果から、中間アニールを行うと、a-ITZOの表面抵抗が上昇し、ソース・ドレイン電極との接触抵抗が高くなる可能性が示された。しかしながらこの現象は、アニールによってa-ITZO膜のキャリア濃度が増加 (図5-8) することと矛盾するため、XPSによる表面分析を行って、酸素の結合状態を確認した。結果を図5-16に示す。横軸は $O_{1s}$ の結合エネルギーである。縦軸は529.8 eVの格子酸素のピークで規格化している。その結果、わずかではあるが、中間アニール有りのa-ITZOの方が、高波数側のショルダーピークが小さいことが分かった。この $O_{1s}$ 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、 $529.7 \pm 0.03\text{ eV}$ 、 $531.24 \pm 0.08\text{ eV}$ 、 $532.2 \pm 0.09\text{ eV}$ である。これらはそれぞれ、酸化物格子中の酸素のうち、周囲に酸素欠損のない金属-酸素結合( $O_{\text{lat}}$ )、酸素欠損が近傍に存在する場合の金属-酸素結合( $O_{\text{vac}}$ )、OH結合を伴う金属-酸素結合( $O_{\text{OH}}$ )にそれぞれ相当する<sup>15-17)</sup>。その結果、中間アニールを行うこと、表面のOH結合を伴う酸素が増加する一方、酸素欠損が減少傾向にあ

ることがわかった。これらは僅かな違いであるが、最表面に導通を阻害する成分が発生したと考えられる<sup>18)</sup>。さらに、酸素欠損の違いをXPSで評価した事例として、ITZO<sup>18)</sup>やZrを添加したZnSnO<sup>19)</sup>があるが、いずれも酸素欠損の僅かな差がTFT特性にとっては大きな違いとなって現れている。今回のケースも、a-ITZOバルク全体としてはアニールによって抵抗が減少するが、XPSで観測されるような最表面部分に関していえば、酸素欠損の減少、すなわち抵抗の増大が実際に起こっているといえる。そしてこれがソース・ドレイン電極との接触抵抗として観測されたものと考えられる。

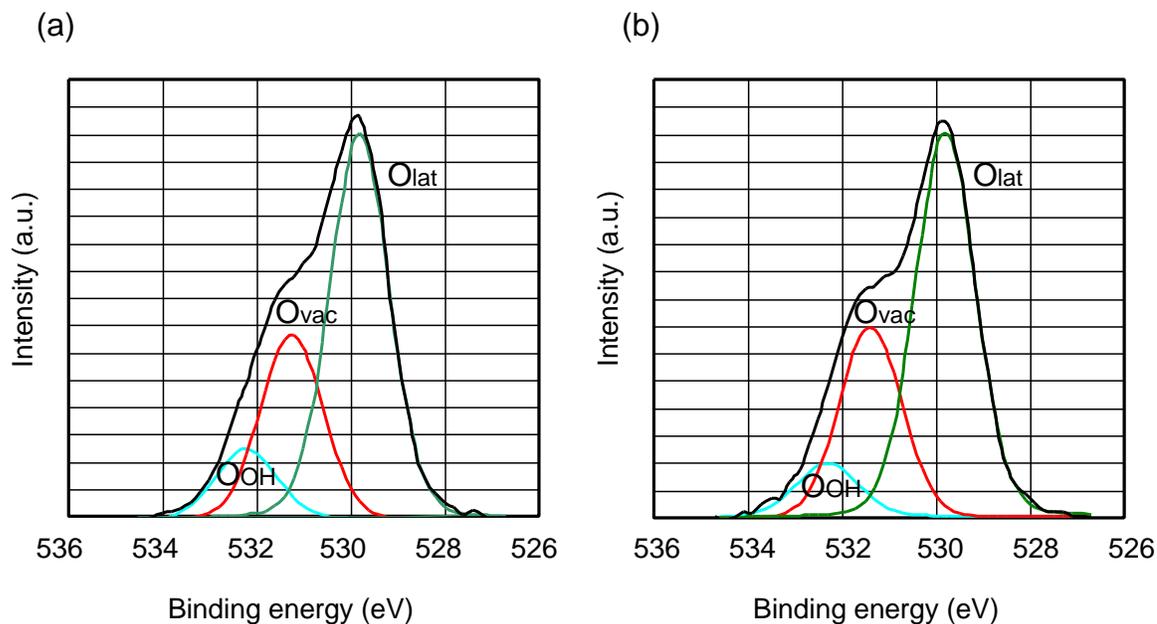


図5-16 a-ITZO TFTの出力特性  
(左：中間アニールあり、右：中間アニールなし)

## 5.3 a-ITZO TFTの接触抵抗解析

### 5.3.1 TLM解析によるソース・ドレイン電極接触抵抗の定量化

中間アニールによって発生した接触抵抗の程度を定量化するために、TLM解析を行った。TLM法とは、Transmission Line Model (伝送線路モデル)の略である。接触抵抗のない理想的なTFTでは、公式に従って正しい移動度を求めることができるが、今回のようにソース・ドレイン電極とバックチャネルの間に接触抵抗の存在が疑われる場合、

ゲート電圧とチャネル長を変えながらOn抵抗を評価することで、新たに発生した接触抵抗の値や、本来チャネルが有する移動度を求めることができる<sup>20-26)</sup>。ここでその原理について簡単に説明する。

線形領域において、すなわち低ドレイン電圧の場合、電界効果移動度を $\mu_{FE}$ 、閾値電圧を $V_{th}$ ととし、MOSFETのグラジュアル・チャネル近似を用いるとドレイン電流は次式であらわされる。

$$I_{ds} = \mu_{FE} C_{ins} \frac{W}{L} (V_G - V_{th}) V_{ds} \quad (5-1)$$

一方、TFTのOn抵抗の合計は次式で表すことができる。

$$R_T = \frac{V_{ds}}{I_{ds}} = r_{ch} L + R_s + R_d \quad (5-2)$$

ここで、 $r_{ch}$ は単位チャネル長あたりのチャネル抵抗、 $R_s$ および $R_d$ はそれぞれソースおよびドレイン抵抗である。

(5-1)式と(5-2)式を用いて、TFTのOn抵抗の総計 $R_T$ をTFT電界効果移動度および閾値電圧の関数として次式に示す。

$$R_T = \frac{L}{\mu_{FE} C_{ins} W (V_g - V_{th})} \quad (5-3)$$

理想的なTFT（コンダクション・チャネル）に対して同様の式を算出する。真性電界効果移動度 $\mu_i$ 、および閾値電圧 $V_{ti}$ の関数としてチャネル抵抗は、直列抵抗を無視したコンダクションチャネルに相当する。

$$r_{ch} = \frac{1}{\mu_i C_{ins} W (V_g - V_{ti})} \quad (5-4)$$

これらの関係式から、TFTのソースおよびドレイン直列抵抗と真性電界効果移動度および閾値電圧は、異なるチャネル長を有するTFTを用いて次のように算出できる。

$$R_T = \frac{V_{ds}}{I_{ds}} = R_s + R_d + \frac{L}{\mu_i C_{ins} W (V_g - V_{ti})} = 2R_0 + \frac{L + 2\Delta L}{\mu_i C_{ins} W (V_g - V_{ti})} \quad (5-5)$$

(5-5)式は、ソース・ドレイン電極とチャネル抵抗の総和で表わされるTFTのOn抵抗は、

新たに発生した寄生抵抗によって設計値からのズレが生じることを示している。具体的には、チャンネル長を横軸に、縦軸に直列抵抗をとって測定値をプロットすると原点を通らない直線となるが、ゲート電圧を変えると共通する1点が現れる。その座標を  $L = -2\Delta L$ 、 $R_T = 2R_0$  と表わす。この  $\Delta L$  と  $R_0$  が、寄生抵抗の存在により見かけ上変化した、片チャンネル辺りのチャンネル長の増減分と、寄生抵抗の大きさを示す。

本検討で得た中間アニールありと中間アニールなしのTFTに対してTLM解析を適用した結果を図5-17に示す。その結果、中間アニールなしの場合、 $O_n$ 抵抗のチャンネル長依存のグラフは各点を外挿すると原点を通るが、中間アニール有りの場合は原点を通らなかった。従って、中間アニールを行うことで、バックチャンネルとソース・ドレインの界面に接触抵抗が発生していることがわかった。外挿して得られる交点から  $\Delta L$  と  $R_0$  を求めると、 $\Delta L$  は  $2\ \mu\text{m}$ 、 $R_0$  は  $2 \times 10^4\ \Omega$  となった。この  $R_0$  の値は、図5-15の出力特性の傾きの違いから得た  $22.5\ \text{k}\Omega$  と概ね同じ値となった。これらより、中間アニールにより発生した寄生抵抗は、チャンネルとソース・ドレイン電極間に存在することが確実となった。

TLM解析の結果からにより描ける接触抵抗モデルを図5-18に示す。中間アニール無しの場合、ITZOのバックチャンネルに抵抗成分がないため、ソース・ドレイン間を流れる電流は最短距離を通り、その長さは実効チャンネル長  $L$  として表わされる。中間アニール有りの場合、ITZOバックチャンネル表層部分に  $2 \times 10^4\ \Omega$  の抵抗が発生する。ソース・ドレイン間を流れる電流はその抵抗部分を介してチャンネルを流れるため、ソース・ドレインそれぞれ  $\Delta L$  ほど遠回りすることとなる。またこの  $\Delta L$  の値は、コンタクトホール幅  $4\ \mu\text{m}$  (図5-12) の半分に相当することから、コンタクトホール面全体の平均が観測値として現れたと考えられる。

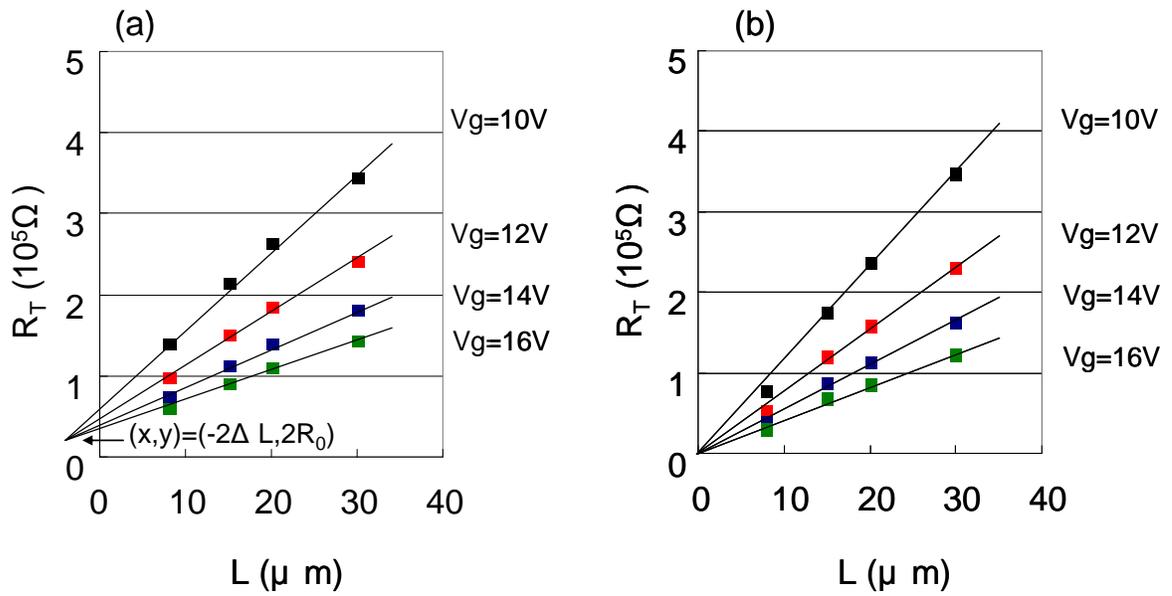


図5-17 a-ITZO TFTのTLM解析結果  
(左：中間アニールあり、右：中間アニールなし)

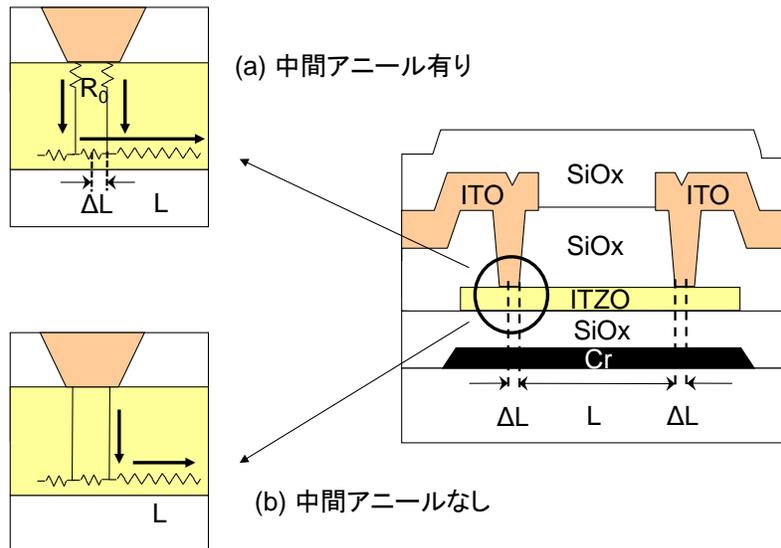


図5-18 a-ITZO TFTの中間アニールによる接触抵抗の模式図

## 5.4 結言

第4章ではa-IGZOと比較して高い移動度を有するa-ITZOを提案し、電子伝導の挙動の違いをホール効果の測定結果を中心に考察した。本章では、このa-ITZOをチャンネルに使用し、もう一つの特徴であるバックチャンネルエッチング法を用いてTFTを試作した。その結果、移動度は少し低下して $20\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度に留まったものの、a-IGZOよりも依然高い移動度を示した。

一方で、チャンネル形成直後にアニール処理（中間アニール処理）を行うと、チャンネル長の短いTFTほど、 $0_n$ 抵抗が増加し、移動度が小さく見積もられた。この原因を、TLM解析を使って確認したところ、寄生抵抗の存在が示された。詳細な解析の結果、中間アニールを行ったa-ITZO TFTの実効チャンネル長は、バックチャンネルに貫通させたコンタクトホール幅の半分に相当することがわかった。このことから、中間アニールによる寄生抵抗は、a-ITZOバックチャンネルとソース・ドレイン電極の界面に存在することが示された。

なお、本検討での中間アニールは、空気中で行ったものであり、真空や窒素下などの還元雰囲気で行えば、このようなチャンネル界面の接触抵抗の課題が解決する可能性は高い。ただし、還元が進行することで、リーキーなTFT特性になったり、実効チャンネル長が短くなるケースも有りうる。これらは半導体・電極の材料の組合せや、素子構成によっても変わる。従って実際のTFT製造プロセスにおけるアニールの雰囲気や温度の設定は、個々に合わせこむ必要がある。

<参考文献>

- 1) F. SEBY, M. POTIN-GAUTIER, E. GIFFAUT, and O. F. X. DONARD, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3041(2001)
- 2) T-H Tsai and Y-F Wu, *J. Microelectronic Eng.* 83 Issue 3, 536(2006)
- 3) 特開平5-62966号公報
- 4) 特開平11-264995号公報
- 5) 特開2009-84673号公報
- 6) 特開平7-141932号公報
- 7) H.B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* 48, 4729(1977)
- 8) 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)
- 9) J. -H. Lee, D. -H. Kim, D. -J. Yang, S. -Y. Hong, K. -S. Yoon, P. -S. Hong, C. -O. Jeong, H. -S. Park, S. Y. Kim, S. K. Lim, and S. S. Kim, *SID08 digest*42.2 p.625
- 10) TAOS2010 Process Development and Reliability Study of a-IGZO Thin Film Transistor M. -C. Hung, W. -T. Lin, C. -H. Tu, J. -J. Chang, P. -L. Chen, C. -Y. Wu, C. -J. Lin, H. -L. Chiu, C. -Y. Huang, Y. -C. Kao
- 11) S. M. Lee, C. I. Ryoo, J. W. Park, J. Han, D. -W. Kim, Y. -Y. Kim, I. -K. Kang, K. -H. Seo, Y. J. Koh, D. -M. Han, Y. -H. Choi, H. -S. Seo, B. C. Kim, and S. Y. Cha *SID2011 digest*9.3 p.104
- 12) Kazushige Takechi, Mitsuru Nakata, Toshimasa Eguchi, Hirotaka Yamaguchi<sup>1</sup>, and Setsuo Kaneko, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 081606
- 13) S. Martin, C. -S. Chiang, J. -Y. Nahm, T. Li, J. Kanichi, and Y. Ugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 530 (2001)
- 14) E. Elangovan, K. J. Saji, S. Parthiban, G. Gonçalves, P. Barquinha, R. Martins, and E. Fortunato, *IEEE EDL*, 32, 1391 (2011)
- 15) S. Jeong, J. -Y. Lee, S. S. Lee, Y. Choi, and B. -H. Ryu, *J. Phys. Chem. C* 115, 11773 (2011)
- 16) T. Szorenyi, L. D. Laude, I. Bertoti, Z. Kantor, and Z. Geretovsky, *J. Appl. Phys.* 78, 6211 (1995)
- 17) 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) J. C. Moon
- 18) J. C. Moon, F. Aksoy, H. Ju, Z. Lu, and B. S. Mun, *Current Appl. Phys.*, 11, 513 (2011)
- 19) Y. S. Rim, D. L. Kim, W. H. Jeong, and H. J. Kim *Appl. Phys. Lett.*, 97, 233502, (2010)
- 20) H. H. Berger ; *Solid-St. Electron.* 15, 145 (1972)
- 21) E. Yamaguchi, T. Nishioka, Y. Ohmachi ; *Solid-St. Electron.* 24, 263 (1981)
- 22) V. Y. Niskov, G. A. Kubetskii ; *Sov. Phys. Semicond.* 4, 1553 (1971)

- 23) A. J. Willis, A. P. Botha ; Thin Solid Films, 146, 15 (1987)
- 24) G. S. Marlow, M. B. Das ; Solid-St. Electron. 25, 91 (1982)
- 25) B. D. Ahn, H. S. Shin, H. J. Kim, J. -S. Park, and J. K. Jeong, Appl. Phys. Lett., 93, 203506 (2008)
- 26) S. Lee, H. Park, and D. C. Paine, J. Appl. Phys., 109, 063702(2011)

# 第6章 a-ITZOの信頼性試験と有機EL・周辺回路への適用可能性

## 6.1 緒言

第1章で述べたように、酸化物半導体は、LTPS で実現した高精彩画質と、a-Si の大面積均一性という両者の長所を安価に両立できることに特長がある。代表的な材料の a-IGZO は、高精細タブレットや大面積の有機 EL テレビのバックプレーンとして市場に供給が開始された。同時に、次世代の高画質テレビを実現するインフラや環境も整備されつつある。たとえば総務省は 2014 年 7 月に 4k2k テレビを衛星放送の CS で開始することを決定した<sup>1)</sup>。また、さらなる高画質を実現するために NHK 放送技術研究所が開発中のスーパーハイビジョンの仕様が ITU-R 勧告として承認され、テレビの国際規格となった。具体的には画素数が水平 7,680 本×垂直 4,320 本、フレームレートが倍速の 120Hz、12 階調表示が SHV 映像のテレビ仕様と決定した。

このような状況で、酸化物半導体に求められる移動度も、当初 1 桁あれば十分と言われていたが、 $20\sim 30\text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上が必要とされ始めている (図 1)。この背景には、移動度が高いほど高周波数動作が有利であり、周辺回路への適用が拡大できることが上げられる。たとえば、画素部に外付けされる回路として、シフトレジスタ、レベルシフトなどがあるが、動作周波数が高ければ、ゲートドライバはもちろん、マルチプレクサへの適用も余裕を持って設計できる。これによって、画素部に外付けされる回路接続端子が大幅に減少でき、パネルの外形をシンプルに設計することが可能となる<sup>3)</sup>。

本研究で用いる a-ITZO は a-IGZO と比較すると移動度が約 3 倍高く、今後の高性能ディスプレイのロードマップの実現に向けて、有利な材料であると期待できる。他方、高移動度の特徴を活かすことは、液晶の On/Off 制御のようなスイッチング素子として動作させた時には起こらなかった課題が発生する可能性がある。本章では、a-ITZO を題材に、高移動度の酸化物半導体を有機 EL の駆動と周辺回路を想定して駆動した場合の懸念点を掲げ、評価結果を示す。

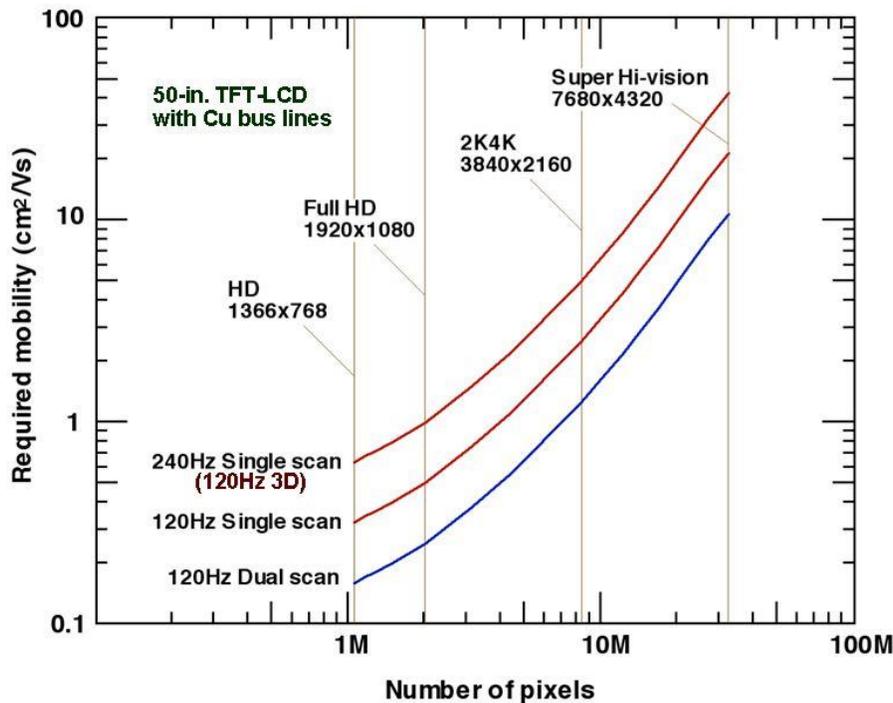


図 6-1 次世代 FPD に要求される TFT 移動度の見積もり例<sup>2)</sup>  
 50 型パネルで Cu 配線を想定し、TFT は Non-S/A 構造で設計ルール  $5\mu\text{m}$  を仮定。

## 6.2 a-ITZO TFTの信頼性試験 (DCストレス)

### 6.2.1 チャンネル成膜直後のアニール処置がバイアスストレス試験に与える影響

第4章で、a-ITZOのチャンネル製膜直後に空气中、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1 時間の中間アニール処理を行うと、チャンネル表面の酸化によってソース・ドレイン電極との界面に接触抵抗が発生することを示した。接触抵抗のTFT性能に与える影響は、チャンネル長が小さくなるほど、相対的に大きくなる。周辺回路などにa-ITZO TFTを適用する場合も、中間アニール処理は不要と考えられる。しかし、中間アニールはチャンネル界面の酸化状態を安定化させたり、接触抵抗が低温ポリシリコンで用いられるLDD (Lightly Doped Drain) 構造のような役割を果たし、信頼性試験においては有利に作用する可能性がある。そこで、第4章で使用した中間アニール有/無の2種類のa-ITZO TFT に対して信頼性試験を行い、

VthシフトとS値の変化を調べた。この試験で成績の良好な方のプロセスを、発熱解析や高周波動作試験などに用いるTFTの製法として採用する。

### 6.2.2 評価条件

評価試料は中間アニール有／無の2つのa-ITZO TFT (W/L = 50/20 μm)を使用した。測定はケースレー社製のSCS-4200を使用し、ストレス印加、伝達特性評価とも空气中、50℃で行った。ストレス条件としてPBTS(Positive Bias Temperature Stress)試験を行い、ソース・ゲート間に+20Vの電圧を10,000秒印加した。伝達特性は、Vds = 10V, Vgs = -10 ~ 20Vの条件で測定した。

また、伝達特性から、VthとS値の経時変化を追跡した。VthはIds = 10<sup>-9</sup>Aの時のVgと定義した。S値は定義式  $S = \Delta V_{gs} / \ln(\Delta I_{ds})$  に従い、Ids = 10<sup>-10</sup>A ~ 10<sup>-9</sup>Aの範囲を適用した。

### 6.2.3 評価結果

中間アニール有／無のa-ITZO TFTの伝達特性グラフの時間変化を図6-2に、VthとS値の経時変化を図6-3に示す。10000秒のストレス試験の結果、中間アニール無の場合-1.26V, 中間アニール有の場合-2.8Vを示した。S値に関しては、中間アニール無の場合は、0.45V/dec前後で一定だったが、中間アニール有の場合は、0.56V/decまで増加した。

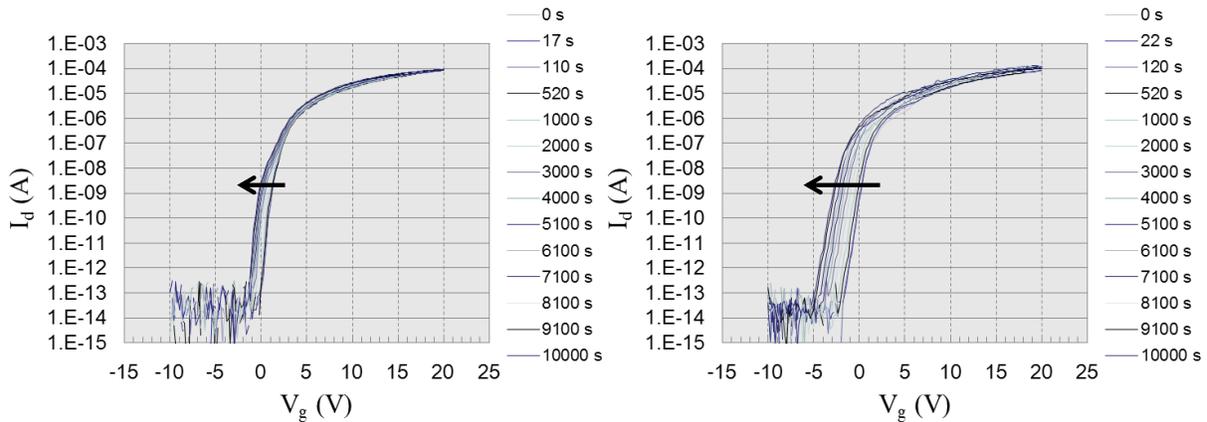


図 6-2 ITZO-TFT の伝達特性の変化(左：中間アニール無、右：中間アニール有)

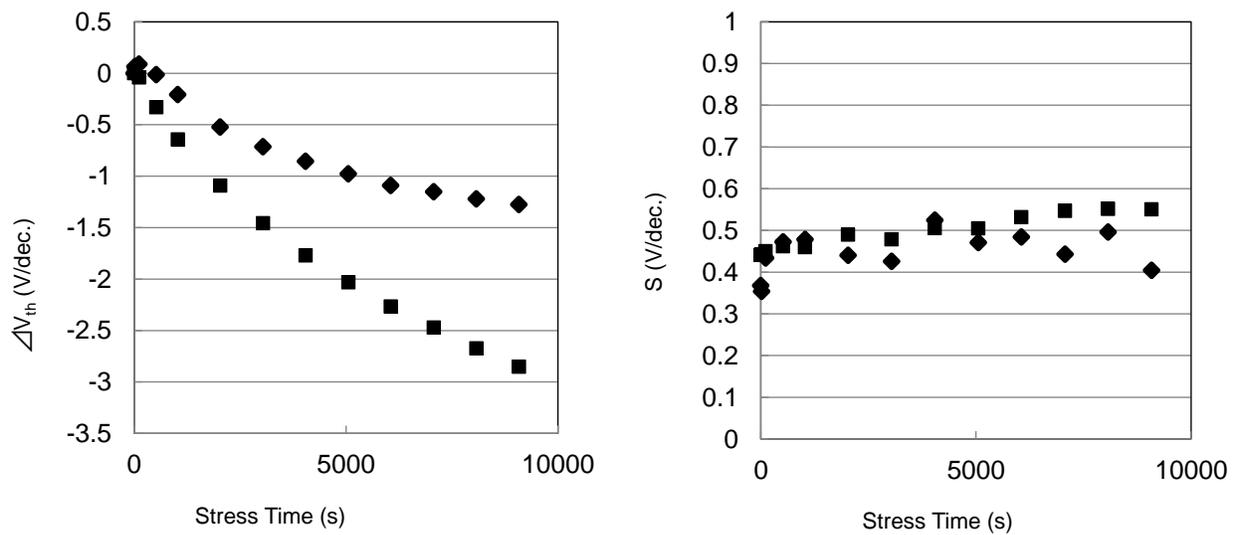


図 6-3 ITZO-TFT の  $V_{th}$  と  $S$  値の変化 (◆ : 中間アニール無、■ : 中間アニール有)

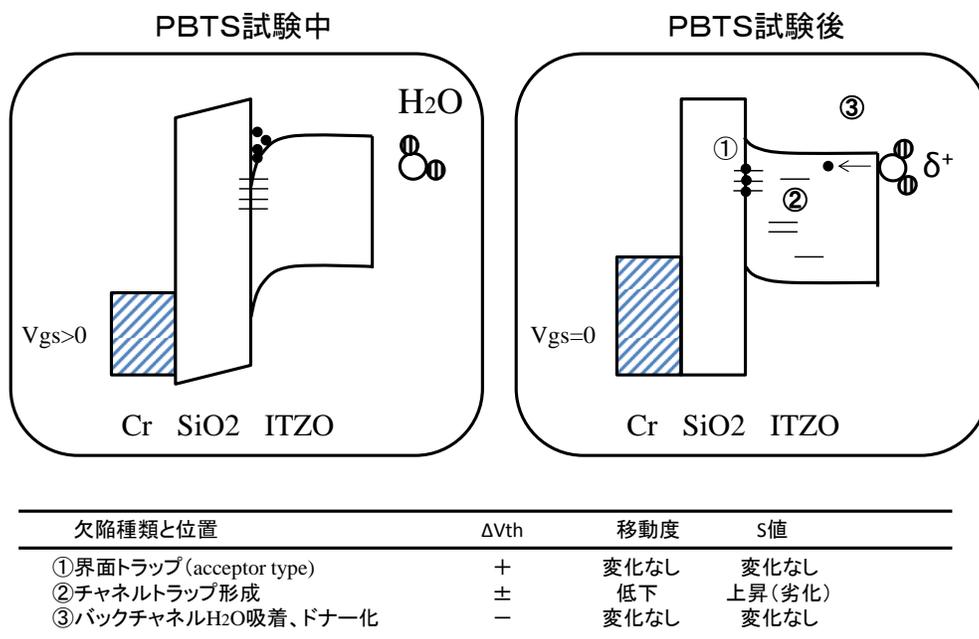


図 6-4 PBTS 試験による一般的な劣化モデル

#### 6.2.4 考察

PBTS 試験を行った場合、一般的には  $V_{th}$  は正方向にシフトするが<sup>4-9)</sup>、逆の結果になった。酸化半導体のバイアスストレス試験では、主に次の3つの現象が報告されており、その原理は次のように説明される(図6-4)。

- ①PBTS 試験中にゲート絶縁膜とチャネルの界面に蓄積された電子がトラップを埋めて負帯電化(アクセプタ化)する。この固定化された電子はバンドを上方に押し上げる。この状態で伝達特性を測定すると、ゲート電圧は余計に必要なため、 $V_{th}$  は正シフトとして観測される。ただしこれは単なる界面の帯電現象であり、移動度やS値は変化しない。
- ②PBTS 試験中に何らかの原因でチャネルのバルクに欠陥準位が生成する<sup>10)</sup>。 $V_{th}$  のシフトの有無と方向は、欠陥準位の種類(ドナー型・アクセプタ型)と深さによるため、一義的に決まらない。また、ゲートバイアスをかけても最初に欠陥準位を埋める必要があるため、移動度の低下やS値の上昇(劣化)を招く例が多い。
- ③PBTS 試験中にチャネル表面に大気中の水分子が吸着する<sup>11,12)</sup>。水分子自らは正に分極するとともに、電子がチャネルに供与される。チャネルの電子密度の増加により、 $V_{th}$  は負方向にシフトする。新たな準位の形成はないため、移動度やS値は変化しない。

これらから、PBTS 試験で負方向にシフトするケースは、チャネル内に浅い欠陥準位が生成してドナーとして振舞うか、バックチャネル表面に水分子が吸着する場合が考えられる。本素子はエッチストップ膜と保護膜に被覆されているため、バックチャネルへの水分の吸着による負方向へのシフトは考えにくい。一方、PBTS 試験では電流は流れないが、試験中に伝達特性の測定を行う際は電流が流れる。この電流によってチャネル部位へ欠陥が生成する可能性がある。

これに関連する現象が第4章で認められている。図4-15に今回の試験に用いた a-ITZO TFT の出力特性を示したが、より多くの電流が流れる中間アニールなしの素子において、 $V_{ds} = 20\text{ V}$  近傍でキック現象が認められる。キックとは、ドレイン付近の高電界空乏領域で、衝突電離が発生し、n型デバイスであれば、電子はドレインへ吸い寄せられるが、正孔は浮遊領域に蓄積され、その領域が正に帯電する現象を言う。このためにソース・チャネル障壁が低下し、チャネル電流が増す。

本素子の伝達特性を測定する条件は、 $V_{ds} = 10\text{ V}$ 、 $V_{gs} = 20\text{ V}$ (最大)であり、ドレイン電圧は半分であるが、温度は $50^\circ\text{C}$ と比較的高く、電流も $10^{-4}\text{ A}$ が流れており、ドレイン電極付近では衝突電離が発生した可能性がある。

同様の事例が a-ITZO のドレイン電流ストレス試験で認められる。図6-5に、同じ素子構成で膜厚が25 nm, 45nm, 75nm, 100 nmの4種類のチャネル膜厚の a-ITZO 素子の伝達特性を示す。また、図6-6にこれらの素子に対してドレインストレス試験を行った結果

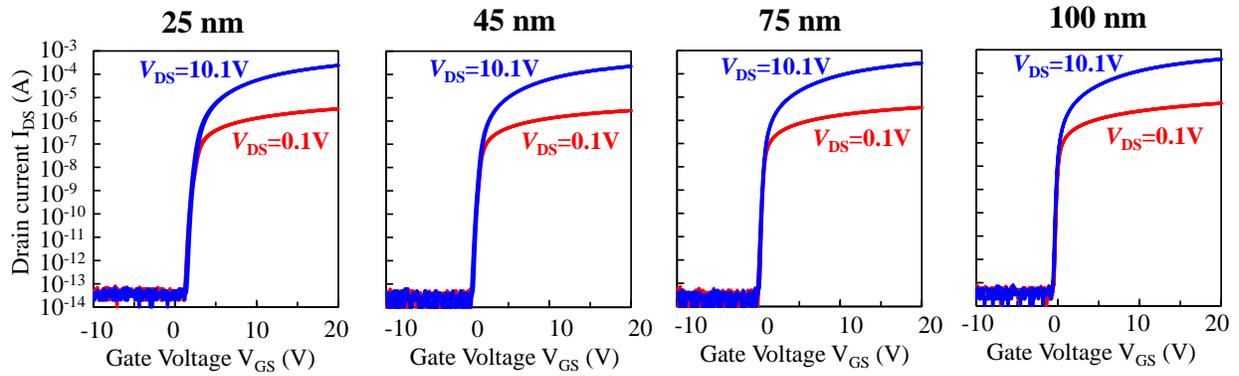


図 6-5 a-ITZO TFT のチャネル膜厚別伝達特性

表 6-1 a-ITZO TFT の初期性能一覧 (チャネル膜厚別)

Thickness (nm)	25	45	75	100
$\mu_{\text{in}}$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	35.3	28.7	33.2	46.3
$V_{\text{GS}}$ at $I_{\text{DS}} = 1 \text{ nA}$ (V)	2.05	1.19	0.44	-0.16
Hysteresis $\Delta V_{\text{H}}$ (V)	0.03	0.12	0.08	0.02
Subthreshold swing SS (V/dec.)	0.18	0.17	0.14	0.09

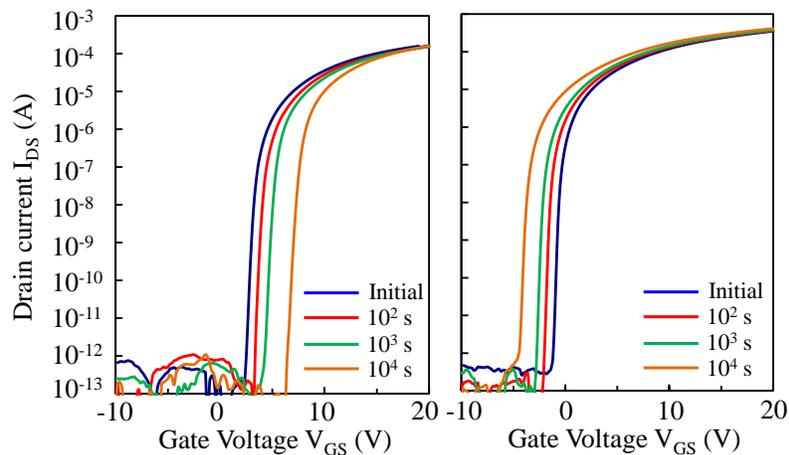


図 6-6 a-ITZO TFT のストレス試験結果(左:チャネル膜厚 25nm, 右:チャネル膜厚 100nm)

を示す<sup>13)</sup>。Vgs = Vds = 10 V とし、基板温度は、効果を強調して確認するため 100 °C に設定した。その結果、Vth のシフトの方向にチャネル膜厚の依存性があり、膜厚が薄ければ正方向に、膜厚が厚ければ負方向にシフトすることがわかった(図 6-6)。これは、ドレインストレス試験中にドレイン電極側の高電界によって生じた正孔が原因の、浮遊体効果 (Floating Body Effect) として説明できる(図 6-7)。衝突電離によって発生した電子はドレイン電極に吸い寄せられる一方、正孔は浮遊領域であるバックチャネル側に蓄積する。この正孔によってソース・チャネル障壁が減少し、負方向の Vth シフトとして観測される。膜厚が厚い場合はゲートバイアスによってチャネル全体が空乏化しないので、浮遊体効果が強く現れたといえる。

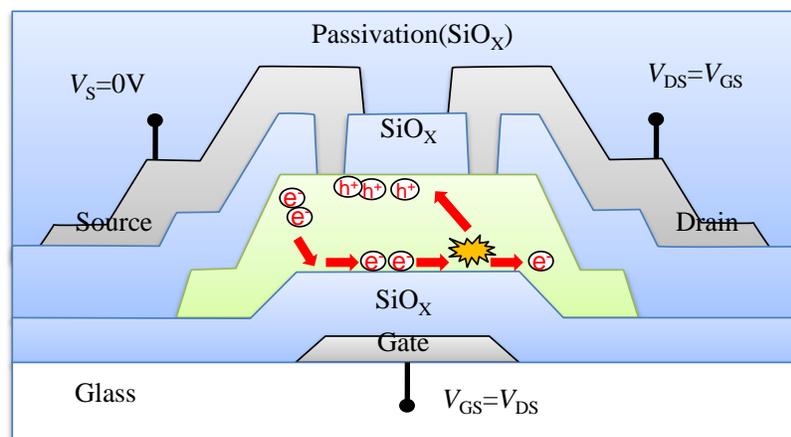


図 6-7 衝突電離により発生した正孔のバックチャネル領域への蓄積現象<sup>13)</sup>

この現象を踏まえ、今回の中間アニールの効果について次のように考える。中間アニールを行うことで、バックチャネル側に抵抗成分が新たに発生するが、PBTS 試験による Vt シフトは負の方向へ増加した。界面接触抵抗の存在によって、浮遊領域に蓄えられた正孔の寿命が延びると考えられる。これにより、蓄積した正孔が横方向に拡散し、ソース・ゲート界面の電子注入ポテンシャルを下げる可能性が考えられる。

以上の結果から -ITZO TFT ではチャネル形成後の中間アニールは、ストレス試験の点からも閾値シフトを増強するため不要と結論した。以後、発熱解析や高周波試験に用いる素子はすべて、中間アニールなしの素子を用いた。

## 6.3 a-ITZO TFT の発熱現象

### 6.3.1 発熱解析の狙い

発熱現象は、主に酸化物半導体を有機 EL ディスプレイのバックプレーンとして使用した場合に注意すべき項目である。有機 EL の駆動は液晶の場合と異なり、TFT にとって比較的大電流が一方向に流れる状態が続く。また、有機 EL の駆動 TFT は電流-電圧特性が平らな飽和領域部分で用いられるため、動作電圧は有機 EL 素子にかかる電圧と同等以上となる。さらに TFT のチャンネルにかかる電圧はピンチオフ状態のためドレイン側に集中しやすい<sup>14)</sup>。通常、駆動用 TFT と有機 EL は直列に接続され、同じ電流が流れることを考えると、輝度を得るために必要な有機 EL の消費電力以上が、駆動 TFT 側で消費される。この電力は熱に変わるだけであり、この熱が TFT 自体の動作を不安定にしたり、有機 EL の劣化を促進させる弊害にもつながる<sup>15)</sup>。

このことから、有機 EL 駆動用 TFT は、On-Off のスイッチングに用いる液晶駆動用 TFT と比較すると、より過酷な条件で使用される。さらに、飽和領域の電流は(6-1)式のように閾値電圧の 2 乗に比例することから、僅かな閾値電圧の変化が電流値のバラツキ、すなわち画質に影響を与える。移動度はもちろんのこと、閾値電圧を変える要因となる発熱現象はできる限り抑制する必要がある。

$$I = \frac{1}{2} \frac{W}{L} \mu C_{ins} (V_G - V_{th})^2 \quad (6-1)$$

この式が示すように、同一の素子サイズ・形状であれば、移動度の高い酸化物半導体材料を用いることで、同じ電流を得るために必要な電圧を低く設計することができる。これにより、TFT の発熱（消費電力）が抑制され、移動度の変化や閾値電圧のシフトの低減に有利に働くものと期待される。

### 6.3.2 a-ITZO と a-IGZO の比較

移動度の違いによる発熱の差を確認するため、素子構成、サイズとも全く同一の a-ITZO TFT と a-IGZO TFT を使用し、ドレインストレスによる発熱試験を行った。試験方法は、両者のゲート電圧を 20 V に固定し、ドレイン電流を 0  $\mu$ A から 100  $\mu$ A まで 10  $\mu$ A/s の速度で等速スイープさせ、ドレイン電圧の上昇と、素子の発熱状況を追跡した。両素子とも W/L = 30/30  $\mu$ m とし、基板温度は 40°C に揃えた。発熱解析装置は Quantum Focus Instruments Inc. 社の Infra Scope II を用いた。測定回路の概要と、電流印加条件を図 6-8 に示す。

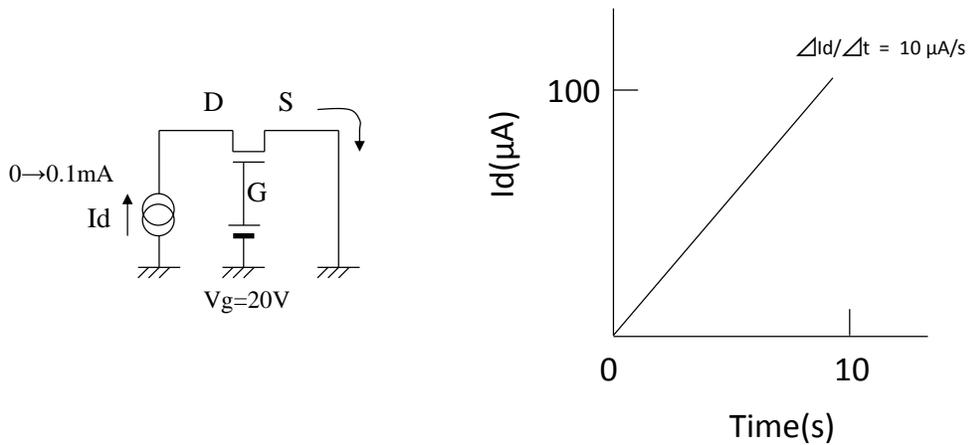


図 6-8 発熱試験のモデル回路（左）と、電流印加方法（右）

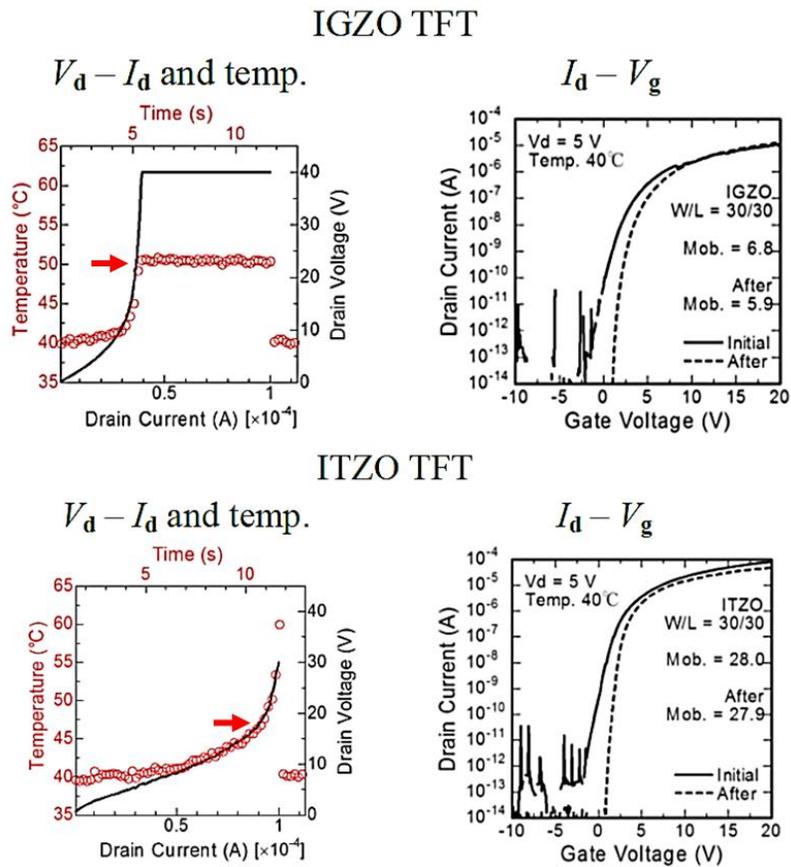


図 6-9 a-IGZO と a-ITZO の発熱特性（左）と伝達特性（右）

図 6-9 の右図が、発熱解析に使用した a-IGZO と a-ITZO の伝達特性である。試験前の移動度はそれぞれ  $6.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $28.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、a-ITZO の移動度が約 4 倍高い。これらの素子に、図 6-8 で示したようなパターンで電流を印加した結果、a-IGZO はドレイン電圧 40 V でリミッターが動作し、電流は  $60 \mu\text{A}$ 、発熱温度は  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  でそれぞれ飽和した。一方、a-ITZO TFT は  $100 \mu\text{A}$  流してもなお、リミッターは動作しなかった。

また、発熱温度が  $50^\circ\text{C}$  に達したときの電流値は IGZO が  $35 \mu\text{A}$ , ITZO が  $95 \mu\text{A}$  となった。以上の結果から、a-ITZO の方が a-IGZO よりも移動度が高いため、同じ発熱量ならより多くの電流を流すことができることが示された。さらに、電圧×電流で示される消費電力は a-ITZO の方が小さいことを確認した<sup>16)</sup>。

## 6.4 結言

酸化物半導体の高移動度特性は、液晶駆動に加え、有機EL駆動やドライバ回路などへの用途が期待される。このうち有機EL駆動に関しては、高移動度材料を用いることで、トランジスタの消費電力の低減につながることを期待できる。本章では、同じTFTサイズのIGZOとITZOを用い、発熱試験を行った。

その結果、同じ発熱温度で比較した場合、移動度の高い素子の方が、より多くの電流を流すことができた。これは、同じドレイン電流であれば、発熱量が少ないことを意味する。すなわち同じ輝度であれば、高移動度のa-ITZOを用いた方が消費電力が抑制できることが示された。

<参考文献>

- 1) 産経新聞記事2013年1月28日
- 2) Matsueda, Y., "Required Characteristics of TFTs for Next generation Flat Panel Display Backplanes," The Proceedings of the 6th International Thin-Film Transistor Conference, pp.314-317, 2010
- 3) 西部徹、茨木伸樹 東芝レビュー Vol.55 No.2(2000)
- 4) E. Chong, Y. S. Chun, and S. Y Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14, H96(2011)
- 5) D. Y. Yoo, E. Chong, D. H. Kim, B. K. Ju, S. Y. Lee, Effect of magnesium oxide passivation on the performance of amorphous indium-gallium-zinc-oxide thin film transistors
- 6) G. Baek, K. Abe, A. Kuo, H. Kumomi, and J. Kanicki, *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 58, 12(2011)
- 7) S. -H. Choi, J. -H. Jang, J. -J. Kim, and M. -K. Han, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 33, 381(2012)
- 8) B. Kim., H. N. Cho, W. S. Choi, S. -He. Kuk, Y. H. Jang, J. -S. Yoo, S. Y. Yoon, M. Jun, Y. -K. Hwang, and M. -K. Han, *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, 33, 528 (2012)
- 9) M. Mativenga, S. Hong, and J. Jang, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 023503 (2013)
- 10) J. -Y. Kwon, D. -J. Lee, K. -B. Kim, *Electronic Materials Letters*, 7, 1 (2011)
- 11) S. -Y. Huang, T. -C. Chang, M. -C. Chen, S. -C. Chen, C. -T Tsai, M. -C. Hung, C. -H. Tu, C. -H. Chen, J. -J. Chang, W. -L. Liao, *Electrochem. Sol. State Lett.*, 14, H177(2011)  
1099-0062/2011/14(4)/H177/3/\$28.00 VC The Electrochemical Society
- 12) J. K. Jeong, H. W. Yang, J. H. Jeong, Y. G. Mo and H. D. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 93, 123508(2008).
- 13) M. Furuta, D. Wang, J. Jiang, T. Kawaharamura, C. Li, S. Tomai, M. Sunagawa, E. Kawashima, M. Nishimura, M. Kasami, and K. Yano, "Floating Body Effects in High-mobility Oxide Thin-film Transistor" Proc, of IMID' 13.
- 14) M. Fujii, H. Yano, T. Hatayama, Y. Uraoka, T. Fuyuki, J. J-. Sim, T. Fuyuki, J. J. Sim, and K. -J. Yeon, *Jpn J. Appl. Phys.*, 47, 6236 (2008).
- 15) 服部励治, [特別招待論文] TV 応用を目指す有機 EL ディスプレイの駆動方式 - 現状と課題. - "電子情報通信学会技術研究報告. EID, 電子ディスプレイ. 107, 21 (2007).
- 16) S. Urakawa, S. Tomai, Y. Ueoka, H. Yamazaki, M. Kasami, K. Yano, D. Wang, M. Furuta, M. Horita, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 053506(2013)

## 第7章 本研究の総括

本論文は、a-IGZO よりもさらに移動度の高い酸化物半導体材料として、結晶質の p-IZO と非晶質の a-ITZO とを提案し、それぞれの導電メカニズムと TFT としての特徴をまとめたものである。以下に本研究において得られた主要な成果を列挙し、本研究の結論とする。

### (1) p-IZO の導電モデル

p-IZO はアニール前の非晶質の状態では、透明導電材料と同様の縮退半導体である。空气中でアニールすると結晶化するが、結晶化の初期は、非晶質の乱れた系と同様の VRH (Variable Range Hopping) 伝導が観察される。充分アニールを行うこと、移動度の温度依存性は結晶シリコンで提唱された Seto モデルの理論式に一致し、多結晶粒界散乱モデルが適用できる。粒界ポテンシャルは 100meV と計算され、LTPS に匹敵するが、TFT 特性における移動度のバラツキは小さい。これは、IZO 系材料の移動度はシリコン系材料と異なり、結晶と非晶質とで大きく変わらないためと考察した。

### (2) p-IZO の製造プロセス

生産でのスパッタを想定して、DC 放電による成膜を行って電気伝導現象を調べた。その結果、スパッタチャンバー内の残留水分が、p-IZO の電気伝導度に大きく影響することがわかった。再現性の高い電気特性の p-IZO を得るためには、スパッタ中に水を導入することが有効である。水の導入によって、酸化力の弱い DC スパッタ法によっても、IZO を充分酸化でき、アニールによる固相結晶化により高配向の p-IZO 膜が得られる。また、スパッタ導入ガスとして水素と酸素を用いても、水を導入した場合と同様の効果が期待できる。

水導入や、水素・酸素導入の本質は、酸素ラジカルよりも酸化力の強いヒドロキシラジカルがプラズマ中で発生し、酸化物半導体を効果的に酸化するためと考えられる。

### (3) a-ITZO の導電モデル

a-IGZO には酸化状態を安定化させる元素としてガリウムが含まれるが、移動度を落とす要因にもなっている。ガリウムの代わりに錫を用いることで、金属 s 軌道のつながりが保持され、高移動度の酸化物 TFT が得られることを示した。

a-IGZO と a-ITZO の導電モデルをホール効果の温度依存性を用いて考察した結果、a-ITZO の移動度の活性化エネルギーは、a-IGZO よりも小さかった。これは、a-ITZO の伝導帯のポテンシャルの凹凸は、a-IGZO と比較して小さく、a-ITZO の s 軌道の繋がりがより密になっていることを反映している。

また、a-IGZO の温度依存性は、厳密には温度の $-1/4$ 乗でプロットした方が、直線性が

よい。これは、a-IGZO はエネルギー準位が等しい局在ポテンシャル間を VRH 伝導によってトンネリングすることを示し、伝導体のポテンシャルの凹凸が高いことの裏づけと考えられる。一方、a-ITZO の場合は単純に熱活性伝導として観測された。

さらに光学特性から両者の有効質量と緩和時間とを求めた結果、移動度の違いは有効質量に起因することがわかった。a-ITZO の有効質量が a-IGZO よりも小さいことは、伝導体のバンドがより広がっていることを意味するが、これも s 軌道の繋がり部分の多さを示したものとといえる。

#### (4) a-ITZO の製造プロセス

a-ITZO は移動度が高いばかりでなく、薬液耐性に優れる錫を含有する。このため、ソース・ドレイン電極のエッチング加工の際に a-ITZO の保護膜が不要となる。よって、バックチャンネルエッチング法が適用でき、製造コストの増加に繋がるフォトマスクプロセスを減らすことができる。本論文では、a-ITZO の PAN 耐性を活かしてソース・ドレイン電極を保護膜なしでエッチングし、a-ITZO TFT を作製した。その結果、移動度は少し低下して  $20 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  程度に留まったものの、a-IGZO よりも依然高い移動度を示した。

なお、製造プロセスにおける注意点として、チャンネル形成直後にアニール処理（中間アニール処理）を行うと、バックチャンネルとソース・ドレイン電極の界面に接触抵抗が発生することを TLM 解析により示した。

#### (5) a-ITZO の各種ストレス試験

高い移動度を有する a-ITZO は有機 EL の駆動 TFT や周辺回路への適用が期待される。有機 EL では TFT からの発熱が、周辺回路では高周波動作による劣化がそれぞれ課題として想定される。

発熱解析に関して、全く同じサイズの a-ITZO と a-IGZO を比較した。その結果、a-ITZO は a-IGZO よりも移動度が高いため、同じ発熱量であれば、より多くの電流を流すことができることが示された。さらに、電圧×電流で示される消費電力は a-ITZO の方が小さいことを確認した。

#### (6) 今後の課題

本研究で扱った高移動度酸化物半導体の実用化と普及に向けて、今後の課題を 2 点掲げる。

##### ① ドライバ回路を想定した動作試験と素子構成の改良

酸化物半導体の移動度の高さを活かす用途として、高精細液晶や有機 EL の駆動に加え、ドライバ回路への適用がある。特に回路については、チャンネル長を短くするとともに、TFT 自体を小さくし、寄生容量を減らす設計によって、高移動度のメリットが活かされる。素子構成も逆スタガ型から自己整合技術を適用した構成などへの転換が必要となる。評価項目についても、DC ストレス試験に加え、高周波動作によるストレス試験や発熱解

析が必要である。

高周波試験は、酸化物半導体のドライバ回路への適用を想定した試験である。たとえば走査線数 2160 本の 4k2k テレビを 4 倍速の 240Hz で動作させる場合、ゲートドライバに必要な周波数は、走査線数とリフレッシュレートの積であり、約 520kHz と計算される。さらに RGB に振分けを行うデマルチプレクサは、計算上 3 倍の、1.5MHz の動作周波数が必要である。現実には完全な矩形波を出力する必要があるため、数字よりも余裕をもった設計が必要になる。

現在 a-ITZO がこれらドライバ回路に適用した場合を想定して、逆スタガ構造で 19 段のリングオシレータを作製し、954 kHz での動作特性を確認している。既にディメンションを改良したパターンも設計済みで、さらなる高性能化を図っている。

## ②低温プロセスの実現

次世代のディスプレイは、大型・小型いずれも高精細の方向に進みつつあるが、より低温で作製するニーズには根強いものがある。民生用の70インチ以上の大型ディスプレイは、マンションのエレベータや通路のサイズの関係で、搬入が厳しくなっている。その点、ローラブルディスプレイであれば、搬入・セッティングの点で自由度が広がり、普及に繋がる。小型モバイルであれば、プラスチック基板を用いることでさらなる軽量化が図れ、魅力ある商品が実現できる。

もともと酸化物半導体は、従来のシリコンTFTと異なって低温で作製できることが期待されたが、絶縁膜・保護膜材料のプロセスに300°C以上を必要としており、実現に至っていない。これは、現行のプラズマCVD法では原料のSiH<sub>4</sub>の分解が進まず、動作信頼性を確保するパッシベーション性に優れた膜を得ることが難しいためである。

プラズマCVDよりも低温で原料の分解効率を高めた高密度プラズマ技術として、ECR方式、ホットワイヤー方式、ヘリコン波方式、ICP方式などがある。これらの方式によれば耐熱性のプラスチックやフィルム基板上に緻密なSiO<sub>2</sub>膜を成膜することが可能になる。さらに、SiF<sub>4</sub>などより結合力の強い原料ガスも分解可能になり、水素フリーでのプロセスが実現できる。水素はシリコンTFTでは必要だったが、酸化物半導体にとっては還元作用やドナーとして振る舞い、動作信頼性に悪影響を及ぼす要因となっていた。これら、低温プロセスで大面積・軽量のディスプレイを実現することが、高移動度の酸化物半導体のメリットを活かした商品に直結すると考える。

# 謝辞

本研究の遂行にあたり、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 浦岡行治教授には始終懇切なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、物質創成科学研究科 太田淳教授、森本積准教授、石河泰明准教授には、中間審査会、公聴会等で貴重なご意見を頂戴しました。深く感謝致します。

本研究は出光興産株式会社 先進技術研究所で行ったものであり、本研究の機会を与えて頂きました、元先進技術研究所長 福島淳氏、統括マネージャー 井上一吉氏に厚く感謝致します。

本研究を進めるに当たり直接の上司としてご指導・ご鞭撻を頂きました出光興産株式会社 先進技術研究所 半導体材料研究室長 矢野公規氏、主任研究員 柴田雅敏氏には多くのご理解とご配慮を頂きました。心より感謝致します。また、共同研究者として有益な議論およびご協力を頂きました、出光興産株式会社電子材料部 高橋淳一氏、松崎滋夫氏、笠見雅司氏、西村麻美氏、川嶋浩和氏、糸瀬将司氏、出光興産株式会社先進技術研究所 長崎義和氏、松浦正英氏、飯塚隆氏、宇都野太氏、江端晃一氏、寺井恒太氏、砂川美佐氏、川嶋絵美氏、霍間勇輝氏、早坂紘美氏を始めとする関係各位に深く感謝致します。薄膜の表面分析、構造解析、データ解析に関して、出光興産株式会社先進技術研究所 順毛直憲氏、石井晋氏には多大なるご協力を頂くとともに、有益なご討論を行いました。深く感謝致します。

本論文の第5章、6章におきまして、保護膜付きのTFTの作製・評価・解析全般にわたって、高知工科大学ナノテクノロジー研究所古田守教授ならびに、平松孝浩助教（当時）、王大鵬助教からは多大なるご指導とご協力を賜りました。深く感謝致します。また、TFTの回路設計やマスク設計、さらには評価に関しまして、龍谷大学理工学部木村睦教授、並びに松田時宜助教には多大なるご協力を頂きました。

また、本論文の作成にあたり、物質創成科学研究科、堀田昌弘助教、上岡義弘氏、浦川哲氏初め浦岡研究室の方々には大変有意義な討議をさせて頂きました。また、論文の提出はじめ各種の手続きに関して、秘書の森田友紀子氏には大変お世話になりました。

本研究はこれら多くの方々のご指導とご協力により達成された結果であり、ここに心より厚くお礼申し上げます。

最後に本研究を遂行するにあたり、常日頃より私を励まし支えてくれた家族に感謝します。

<論文発表>

1. High-Performance Thin Film Transistor with Amorphous  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$  Channel Layer  
Shigekazu Tomai, Mami Nishimura, Masayuki Itose, Masahide Matuura, Masashi Kasami, Shigeo Matsuzaki, Hirokazu Kawashima, Futoshi Utsuno, and Koki Yano  
Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 03CB01
2. The deterioration phenomenon of amorphous  $\text{InSnZnO}$  transistors derived from the process of annealing.  
Shigekazu Tomai, Hiromi Hayasaka, Misa Sunagawa, Emi Kawashima, Susumu Ishii, Mami Nishimura, Masashi Kasami, Koki Yano, Dapeng Wang, and Mamoru Furuta  
ECS Solid State Letters, 2 (12) P107-P109 (2013)
3. The electrical conduction properties of poly-crystalline indium-zinc-oxide film  
Shigekazu Tomai, Kota Terai Tadanori Junke, Yuki Tsuruma, Kazuaki Ebata, Koki Yano, and Yukiharu Uraoka  
Journal of Applied Physics (in press)

<国際学会>

1. Amorphous Oxide Semiconductor (ITZO) for High Performance Thin Film Transistor  
Shigekazu Tomai, Masashi Kasami, Mami Nishimura, Masayuki Itose, Masahide Matsuura Shigeo Matsuzaki, Hirokazu Kawashima, Futoshi Utsuno, and Koki Yano  
AMFPD(2011)

<雑誌寄稿>

1. 筈井重和 ディスプレイ用半導体の開発動向と出光の酸化物半導体材料,  
出光技報 第56巻1号 (2013)

<発表論文(共著)>

1. High-Mobility Thin-Film Transistors with Polycrystalline In-Ga-O Channel fabricated by DC Magnetron Sputtering  
Kazuaki Ebata, Shigekazu Tomai, Yuki Tsuruma, Takashi Iitsuka, Shigeo Matsuzaki, and Koki Yano  
Applied Physics Express 5 (2012) 011102

2. Thermal analysis of amorphous oxide thin-film transistor degraded by combination of joule heating and hot carrier effect

Satoshi Urakawa, Shigekazu Tomai, Yoshihiro Ueoka, Haruka Yamazaki, Masashi Kasami, Koki Yano, Dapeng Wang, Mamoru Furuta, Masahiro Horita, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka

Applied Physics Letters, 102(5) 053506-1-053506-4