

システムオンパネルの実現に向けた
化合物半導体による薄膜素子に関する研究

鍋坂 恭平

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

指導教員 浦岡 行治 教授

2017年 3月 10日提出

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 分散型無機 EL 素子	2
1.2.1 EL デバイス	2
1.2.2 分散型無機 EL ; ZnS 蛍光体	4
1.2.3 分散型無機 EL 素子の原理	5
1.2.4 分散型無機 EL 蛍光体の課題と本研究の目的	7
1.3 抵抗変化メモリ	9
1.3.1 不揮発性メモリ	9
1.3.2 抵抗変化メモリ (ReRAM)	10
1.3.3 抵抗変化メモリの動作メカニズム	12
1.3.4 抵抗変化メモリの課題	13
1.4 本論文の構成	14
参考文献	15
第2章 分散型無機 EL 素子の高輝度化	18
2.1 諸言	18
2.2 超短パルスレーザー	18
2.2.1 レーザについて	18
2.2.2 フェムト秒レーザーとピコ秒レーザー	19
2.3 素子作製手法	20
2.3.1 分散型無機 EL 蛍光体 ZnS の原料	20
2.3.2 乳鉢による粉砕処理法	21
2.3.3 超短パルスレーザーの照射	22
2.3.4 赤外線急速加熱焼成法	23
2.3.5 スクリーン印刷法による無機 EL 素子の作製と評価	24
2.3.6 ZnS 粉末の評価方法	25
2.4 レーザアブレーションによる特性評価	26
2.4.1 レーザ照射後の蛍光体評価	26
2.4.2 考察	29

2.5	照射条件による発光特性の変化	31
2.5.1	照射時間依存性	31
2.5.2	レーザ強度依存性	32
2.5.3	レーザ照射の最適条件と考察	33
2.6	粉碎処理とレーザ照射処理による特性評価	36
2.6.1	処理による EL 輝度特性の比較.....	36
2.7	結論	38
	参考文献	40
第 3 章	HfO₂/InGaZnO 積層型抵抗変化メモリの開発.....	41
3.1	諸言	41
3.2	抵抗変化材料 HfO ₂ の素子特性	42
3.2.1	TiN/HfO ₂ /Ti 素子の作製.....	42
3.2.2	特性評価および考察.....	43
3.3	HfO ₂ /InGaZnO スタック構造の特性評価	46
3.3.1	TiN/InGaZnO/HfO ₂ /Ti 素子の作製と評価	46
3.3.2	アニール処理による特性変化.....	48
3.4	新型抵抗変化メモリの低面積化	52
3.4.1	メモリ素子の作製工程.....	52
3.4.2	メモリ素子の特性評価.....	54
3.5	結論	58
	参考文献	60
第 4 章	総括と今後の展望.....	62
4.1	本研究の総括	62
4.2	今後の展望	64
	研究業績.....	65
	謝辞.....	66

第1章 諸言

1.1 はじめに

近年、インターネットやデジタル放送などの普及に伴い、高画質の映像情報や必要なデータ情報を「いつでも・どこでも・誰でも」入手できる、また、近い将来にはあらゆるモノがネットワークでつながる IoT(Internet of Things)のユビキタス社会の実現化が目指されている。デジタル・ネットワークで用いられる情報機器の1つであるディスプレイは、視覚を通じて機械から人間へと情報を伝えるマンーマシンインターフェースとして重要な役割を担っており、我々の日常生活で欠かすことの出来ない最も重要な機器である。そこで多くの人々は、ディスプレイに対して高機能化・多機能化が求められる上で、同一パネル上への機能回路搭載したシステムオンパネル (System on Panel) 技術開発が強く要求されている。特に、低消費電力化・フラットパネル化および高精細、大画面、多色性といった表示機能などの向上を求めるようになった。このため、ディスプレイの技術開発や用途の拡大が進み、ディスプレイデバイスが果たすべき役割や機能が多様化していく傾向にある。そういった中で、人々がディスプレイに対する欲求はさらに加速し、省スペース化、利便性や収納性などが考えられた携帯型ディスプレイへの研究開発が盛んに行われるようになった。その携帯型ディスプレイとして、フレキシブルディスプレイが挙げられる。フレキシブルディスプレイは超薄型・軽量で柔軟であるため耐衝撃性に優れているという特徴を持ち、これまでとは全く異なる形態のディスプレイである。メモリ、センサ、ディスプレイ等を含むフレキシブルデバイスは、丸めて便利に持ち運びが出来るため「いつでも・どこでも・誰でも」最先端のサービスや情報を受け取ることが出来る IoT 社会を支える技術的な基盤を構成するものとして期待されており、近年、急速に技術開発が進展している。特に、ディスプレイのバックライトに用いられている EL(Electro Luminescence)デバイスやデータを処理するメモリは必要不可欠な要素技術といえる。

1.2 分散型無機 EL デバイス

1.2.1 EL デバイス

EL デバイスは電界を用いて励起させ発光を得るデバイスのことで、EL を利用したデバイスの中には無機化合物を用いた無機 EL と有機化合物を利用した有機 EL が存在する。表 1.1 にそれぞれの EL の特徴を示す。

有機 EL は、ジアミン類の発光体薄膜に電圧を印加して発光させる自発光型のデバイスである。発光ダイオードの一種であるため、Organic Light Emitting Diode: OLED とも呼ばれている。有機 EL は低分子系と高分子系に分かれおり、低分子系も高分子系も発光のメカニズムは同じであるが薄膜の形成方法が異なる。低分子系は真空蒸着法を用いて有機薄膜を形成するため大型化には向かないのに対し、高分子系はスピノコートや印刷などで製膜するため大画面化に適している。しかし、高分子系は寿命が短く、また作製プロセスが確立されていないといった課題を抱えている。他のディスプレイと比較しても、視認性、高視野角、応答速度（数 μsec ）、消費電力の点で優れている。また、現在フラットパネルディスプレイの主流である LCD と比較して、バックライトなどの光源およびカラーフィルタが不要であることから、既存ディスプレイの更なる薄型化、低消費電力化が期待されている。その反面、現行の有機 EL では、長寿命化と低コスト化が大きな課題と言われている[1]。

無機 EL は、電流注入型の素子である有機 EL と異なり、容量性の素子である。従って、素子内の蛍光体粒子の電界励起を利用することで発光を得ているため均一な発光が可能である。中でも薄膜型と分散型に分類される[2,3]。蒸着やスパッタなどの真空プロセスが必要な薄膜型は、蒸着工程が必要なために大型化は難しいが、視野角が大きく、堅牢で視認性に優れる。それに対し、分散型はスクリーン印刷を用いて発光材料の粉末を誘電体に分散させたものを塗布して作製する。真空プロセスを使用しないため非常に安価であり、形状の自由度も大きく大画面なディスプレイの形成が可能である。また室温プロセスであるため、基板材料としてプラスチックを選択でき、構造が非常に簡単な完全固体デバイスであるため、環境信頼性（動作温度範囲）に優れており振動や衝撃に強い軽量・薄型・フレキシブルといった特長を持つ。これらの特長から、次世代ディスプレイとして期待が高まっており、フレキシブルディスプレイへの応用が可能である。しかし、現在開発されているものでも EL 輝度が 100 cd/m^2 と実用化レベルには不十分で、駆動には $200\sim 300 \text{ V}$ の高電圧が必要である。低輝度の課題が改善されれば、より広い市場での商品展開が期待される。

表 1.1 各種 EL 素子の特徴

	有機 EL	無機 EL	
		薄膜型	分散型
フレキシブル	◎	×	○
輝度	◎	◎	▲
環境安定性	▲	○	◎
コスト	▲	○	◎
寿命	▲	○	○

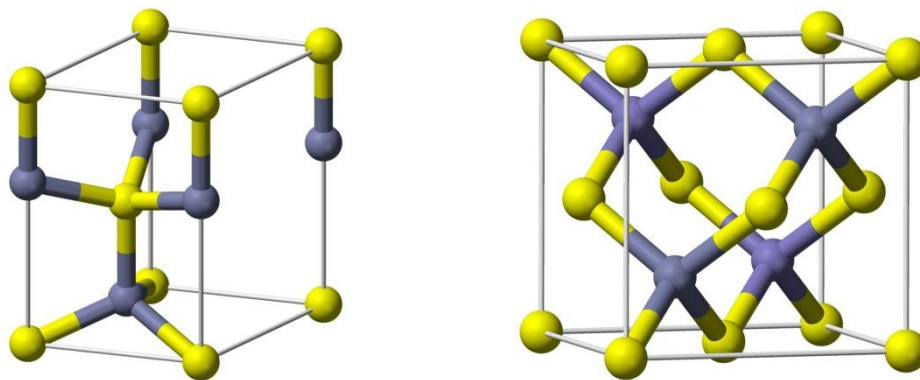
1.2.2 分散型無機 EL ; ZnS 蛍光体

分散型無機 EL 素子に使用する蛍光体材料は II-VI 族の半導体材料である ZnS やアルカリ土類金属硫化物を母体材料とし遷移金属や希土類金属イオンを発光中心としてドーピングした材料が一般的に用いられている。最近では、ペロブスカイト型酸化物を用いた無機 EL の開発が盛んに行われているが、実用化に結びついているものはまだ存在していない[4]。

ZnS をベースとした無機 EL 素子は、研究開発の歴史が長く分散型無機 EL の中でも代表的な材料といえる。ZnS 中にドーパされた Cu などの I 族元素は Zn と置換して深いアクセプタ準位を形成し、Cl などの VII 族元素は S と、Al などの III 族元素は Zn と置換して深さ 0.1 eV 程度のドナー準位を形成する。ドナーとアクセプタをドーピングした ZnS では、ドナー・アクセプタ対発光が見られ、室温においても高い効率で発光する[5]。

ZnS は結晶構造多形をとる。ZnS において典型的な結晶構造である Hexagonal 構造と Cubic 構造を図 1.1 に示す。Hexagonal 構造は 1025°C より高温において安定であり、Cubic 構造は 1025°C より低温において安定である[6]。

ZnS は広いエネルギーバンドギャップ(3.7 eV)を持つワイドバンドギャップ半導体の一つであり[7]、発光中心となる活性剤を導入することで紫外線領域から可視光領域まで幅広い発光色を選択することができる。活性剤としては Cu, Cl, Mn, Al, Pb, I など様々な材料が用いられており、発光材料として、ZnS:Cu,I(青色)や ZnS:Cu,Cl(青緑色)、ZnS:Cu,Mn(橙色)などが挙げられる[8]。分散型無機 EL の発光特性は、活性剤を導入した無機蛍光体の発光特性に大きく依存している。



(a) Hexagonal 構造

(b) Cubic 構造

図 1.1 : ZnS の結晶構造模型
(黄色 : 亜鉛原子, 灰色 : 硫黄原子)

1.2.3 分散型無機 EL 素子の原理

図 1.2 に、分散型無機 EL の典型的な素子構造を示す。分散型 EL は、誘電体バインダ中に無機 EL 蛍光体粉末を分散させ、これに電界を印加して発光を得る。絶縁体層は両電極間の短絡を防止すると同時に絶縁耐圧の増強と安定な動作を得る役割を担っている。これらの各層はわずか数十 μm の厚みであり、素子の外部を覆う保護 PET フィルムを考慮しても、厚さが約 100 μm の構造が可能である。

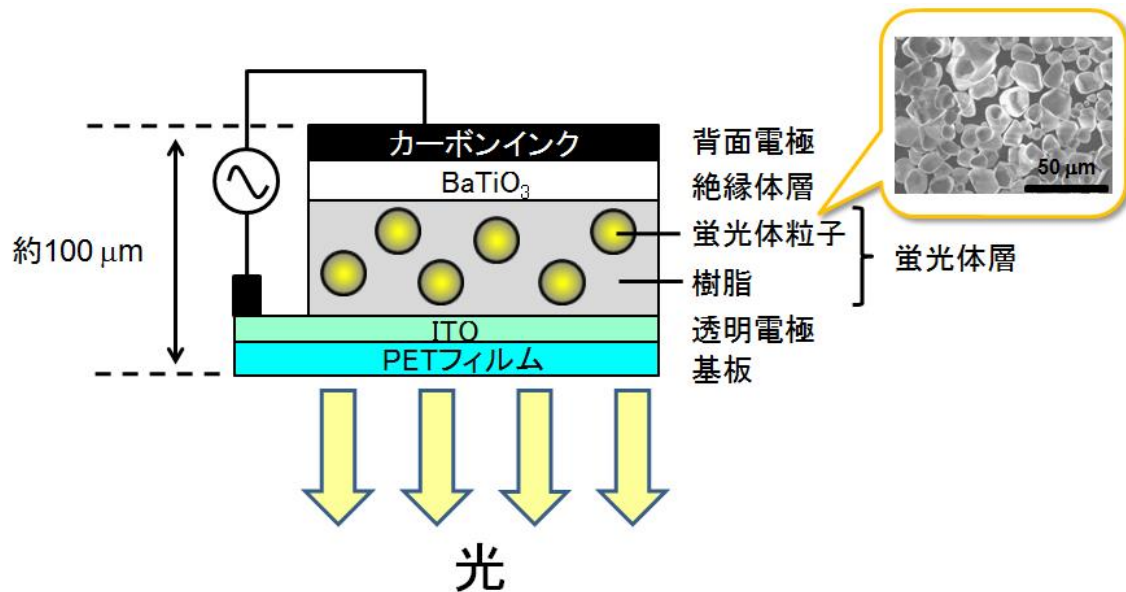


図 1.2 : 分散型無機 EL の素子構造

分散型無機 EL には ZnS 粉末に Cu および Cl をドーピングした蛍光体を一般的に用いられており、発光原理について Cu および Cl をドーピングしたものを例として説明する。Cu ドーピングの際に固溶限界を超えた Cu が ZnS 粉末内において図 1.3 に示すようなナノサイズの Cu_2S 針状結晶を析出し、EL 発光がその結晶周辺で起きると報告されている[9]。

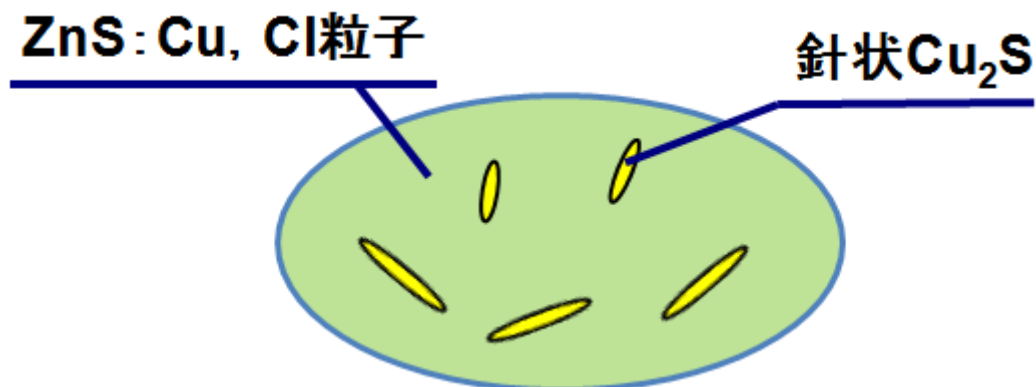


図 1.3 : ZnS:Cu,Cl 粒子のモデル図

以下に，分散型無機 EL の一般的な発光原理について述べる[10]． ZnS のバンドギャップが 3.7 eV であるのに対し，Cu₂S はバンドギャップが非常に小さく ($\sim 25\text{ meV}$)，室温で電子が励起できる． 図 1.4 に交流電圧印加時の Cu₂S 針状結晶周辺におけるエネルギーバンドのモデル図を示す． ZnS 粒子に交流電圧を印加すると，Cu₂S 針状結晶先端において非常に高い電界 ($\sim 10^6\text{ V/cm}$) が誘起される． この時，針状結晶先端からドナー・アクセプタ準位に電子と正孔がトラップされる． 半周期後に電界が反転したとき，準位にトラップされている電子と正孔が再結合することによりドナー・アクセプタ間のエネルギーに相当する波長の光を放出する． このように，Cu₂S 針状結晶はキャリアの発生源としての役割を果たしている．

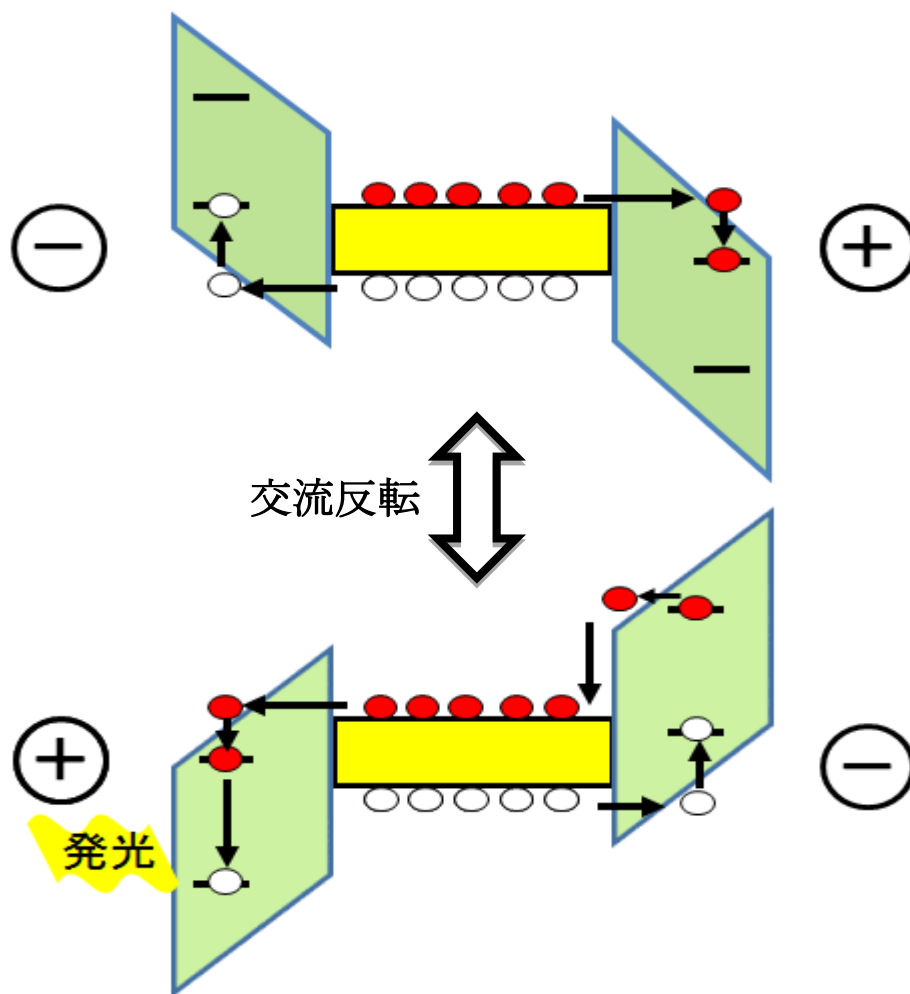


図 1.4 : Cu₂S 針状結晶周辺のエネルギーバンドのモデル(電界印加時)

以上のことから、Cu ドープは、(1)ZnS 中におけるアクセプタ準位の形成、(2) Cu₂S 針状結晶の析出、の 2 つの効果として働き、EL 発光に欠かせない要素となっている。特に、Cu₂S 針状結晶は分散型無機 EL においてキャリアの発生源としての役割を果たしている。その Cu₂S 針状結晶は、Cu ドープ時に ZnS 粉末内に存在する結晶相境界に析出する[11]。ZnS において典型的な結晶構造としては Hexagonal 構造と Cubic 構造が挙げられ、その Hexagonal 構造と Cubic 構造の多結晶状態を形成することによって Cu₂S 針状結晶の析出場所となる結晶相境界を高密度に作ることができる。つまり、針状結晶が高密度に形成することができるため分散型無機 EL 素子の高輝度化につながる。図 1.5 にその様子モデルを示す。高輝度の分散型無機 EL 素子の実現には、高密度に結晶相境界を有する多結晶状態の ZnS 蛍光体を多く作り出すことが重要になっている。

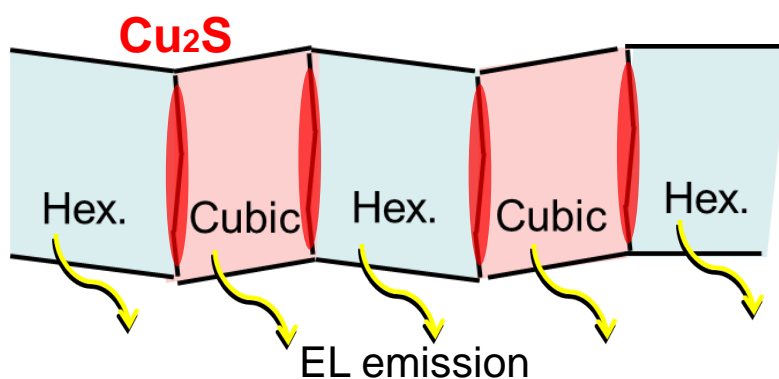


図 1.5 ZnS 粉末内の結晶相境界における Cu₂S 針状結晶析出のモデル

1.2.4 分散型無機 EL 蛍光体の課題と本研究の目的

無機 EL 蛍光体の作製プロセスにおいて、まず 1025°C を超える高温における第一焼成により Hexagonal 構造を形成する。その後、1025°C より低温における第二焼成を施すことにより Cubic 構造を形成させ、Hexagonal 構造と Cubic 構造の混合構造を有することで、高密度に Cu₂S 針状結晶を析出させ、ZnS 蛍光体を作製する。一般的に、これら 2 つの焼成には 8~10 時間程度の時間を要する。この Cu ドーピングを短時間で効率的に行う手法として、堀口および紺谷は ZnS 蛍光体の高輝度化に取り組んできた[12, 13]。これまでの報告において、微粒化処理を施した ZnS 蛍光体と Cu の混合粉末に対して急速加熱焼成を施した蛍光体を用いて作製した EL 素子は、10 kHz・212 V の交流電圧印加時に約 270 cd/m² の EL 発光を観測した。

この手法により 15 分という大幅に短縮された焼成時間で高輝度蛍光体を作製することに成功している。しかしながら、その発光輝度は、様々なアプリケーションへの応用を目指す上で、未だ不十分であり、さらなる輝度向上(300 cd/m² 以上)が求められている。

図 1.6 には、ZnS 蛍光体に対して機械的圧力を与える前と後の粉末の PL 測定の結果を示している。機械的圧力を与えた ZnS 蛍光体は、処理前に比べると発光波長 450nm における PL 強度が大きく減少していることが確認された¹¹⁾。これは、機械的圧力を与えることで蛍光体表面にダメージを与えてしまい蛍光体粉末に発光失活となる表面欠陥が生成され非発光再結合中心が増加していると予測される。表面欠陥の生成を減らすことができれば、発光輝度を向上させることができる。

本研究では、ZnS 蛍光体に対して超短パルスレーザーを照射することによってストレスを加え、その ZnS 蛍光体を用いて作製した分散型無機 EL 素子の発光輝度の向上を目的とする。超短パルスレーザーを用いることで、ZnS 蛍光体に加わる熱的・機械的ストレスを照射条件によって細かく操作することができると考えている。レーザー照射を行った ZnS 蛍光体の結晶性や発光特性を評価し、レーザー照射による効果の検討を行いレーザー照射条件の最適化を行うことで EL 発光輝度の向上に繋げる。

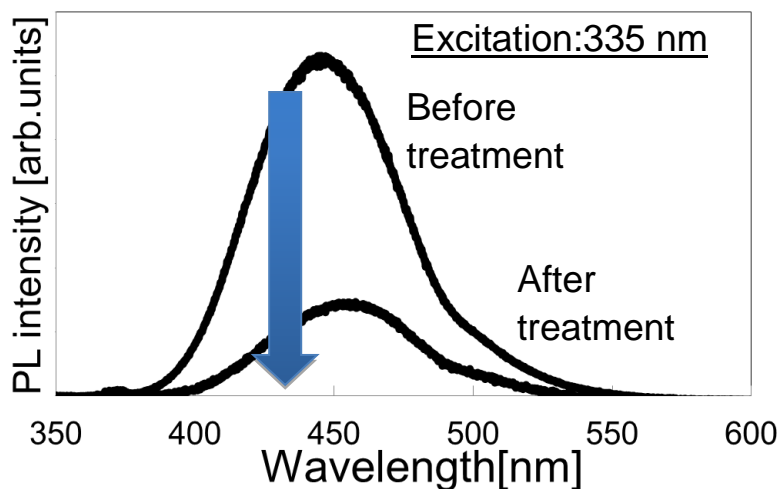


図 1.6 機械的粉砕によって生じる PL 強度の変化

1.3 抵抗変化型メモリ

1.3.1 不揮発性メモリ

不揮発性メモリは、パソコンやスマートフォン、データサーバーなど至るところで使用されており、我々の生活において必要不可欠なものとなっている。不揮発性メモリの中でも、主に NAND フラッシュメモリは半導体プロセスの微細化技術の発展と多値化により容量密度を増加し続けている[14]。微細化の限界が近づく昨今において、メモリは従来の2次元型から3次元構造へと変化しており高記録密度化が進められている[15]。このように大容量化が進む不揮発性メモリの市場は、今後もさらに拡大し続けるといわれている。要因としては、一年間に生み出されるデジタルデータ量が増加し続けており IoT 社会によりビッグデータ時代の到来が近いことが挙げられ 2020 年には 44 ZB/year にまで達するといわれている[16]。このような時代を支える技術として不揮発性メモリの需要はますます高まってきている。ただし、一方でデータ量の劇的な増加に伴ってデータの書き換えや読み出しにかかる電力の増加やアクセスするために必要な時間が課題となっており、高速かつ低消費電力での動作が可能な新規不揮発性メモリの研究開発が盛んに行われている。高速かつ低消費電力動作の要求を満たす不揮発性メモリとして、これまで多くの新規メモリが提案されてきている(図 1.7)[17]。

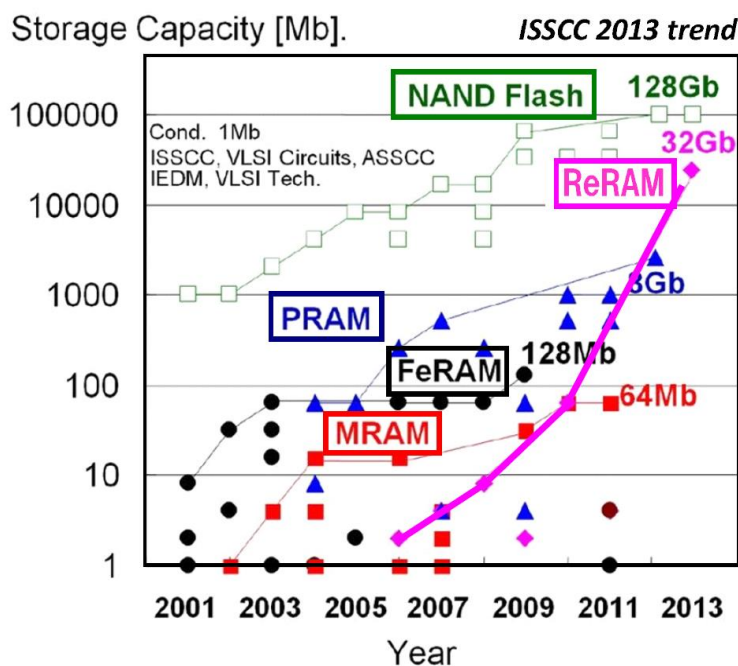


図 1.7 各種不揮発性記憶メモリの容量トレンド[17]

各種メモリの特性を表 1.2 に示す[18-24]. その中でも, 次世代メモリとして特に注目されているものは抵抗変化型メモリ(Resistive Random access memory: ReRAM)や相変化メモリ(Phase Change RAM; PRAM)が挙げられる. これらのメモリは, シンプルな構成であることから大容量化に向けた研究開発が積極的に進められている. ストレージ用途やその高速性から DRAM と HDD・SSD との間のアクセス速度のギャップを補うストレージクラスメモリへの応用が期待されている[25,26]. 特に, ReRAM はフラッシュメモリに変わる次世代メモリとして注目されており, 単純なセル構造のため微細化・積層化が容易であり高速動作性を有していることから超高密度化が期待されている.

表 1.2 各種メモリの特性比較[18-24]

	NAND Flash	NOR Flash	FeRAM	MRAM	PRAM	ReRAM	SRAM	DRAM
不揮発性	○	○	○	○	○	○	×	×
セル・サイズ [F ²]	4		10~20	10~20	6~8	5~8	100~150	6~8
容量	◎	○	△	△	○	◎	×	○
書き込み時間	1 ms	20 μs	30-100 ns	10-50 ns	50 ns	25 ns	0.4 ns	< 15 ns
消去時間	0.1 s	50 ms	15 ns	< 25 ns	120 ns	-	0.4 ns	< 15 ns
書き込み電圧	15 V	12 V	0.9~3.3 V	1.8 V	3 V	-	1.2 V	2.5 V
読み出し時間	70 ns		80 ns	< 25 ns	60 ns	< 15 ns	0.4 ns	< 15 ns
書き換え回数	10 ⁵	10 ⁵	10 ¹⁶ ~10 ¹²	10 ¹⁶	10 ¹²		10 ¹⁵	10 ¹⁵
データ保持時間	10 年	10 年	10 年	10 年	10 年	10 年	0.1 s	0.1 s
読み出し形式	非破壊	非破壊	破壊	非破壊	非破壊	非破壊	非破壊	非破壊
消費電力	○	○	◎	○	○	○	○	○
待機電流値	< 1 μA	< 1 μA	< 1 μA	< 1 μA	< 1 μA	< 1 μA	100 μ-1 μA	100 μ-1 μA
動作電流	○	○	◎	△	△		◎	◎

1.3.2 抵抗変化メモリ(ReRAM)

ReRAM とは, 電圧印加による素子の抵抗値の変化をデータとして記録するメモリである. 金属酸化物からなる抵抗変化層を電極で挟んだ構造を有しており, このシンプルな MIM(Metal-Insulator-Metal)構造は大容量化に対して非常に有用なものである.

金属酸化物の抵抗変化現象が初めて報告されたのは 1960 年代であった[27,28]. しかし, 安定した動作も実現できていなかったことから当時はメモリとして応用可能なものとして期待されていなかった. 2000 年代に入り半導体プロセスの進展により微細な素子の製造が可能となり金属酸化物の薄膜化でリーク電流の少ない素子が作製できるようになったことで注目度は急速に高まった. [29,30]

ReRAM の動作には, 印加時のパルスの極性に応じてユニポーラ型とバイポーラ型に分類される. 図 1.8 も ReRAM の素子構造とユニポーラ型およびバイポーラ型の I-V 特性例を示す. どちらの場合もパルス電圧を印加することで, 素子は高抵抗状態(High resistances state: HRS) と低抵抗状態(Low resistance state: LRS)との間を可逆的に遷移

する。そして HRS、LRS をそれぞれデータの「0」、「1」に対応させることで、メモリとして用いることができる。ニッケル酸化物等で多くみられるユニポーラ型では、LRS から HRS へと遷移させる高抵抗化動作 (Reset 動作)、HRS から LRS に遷移させる低抵抗化動作 (Set 動作) が同じ極性の電圧を用いて行われる。また、酸化ハフニウムや酸化タンタルを用いたバイポーラ型の ReRAM では、Set 動作と Reset 動作にはそれぞれ極性の異なる電圧が与えられる。抵抗値を読み出す場合には Set、Reset よりも小さい電圧を印加し、素子に流れる電流値を検出する。ユニポーラ型の ReRAM とは異なり、Set 動作に大きな電圧が必要ないことは大きな利点である。また動作速度も一般的にはバイポーラ型の方が速い。このためバイポーラ型の ReRAM は、消費電力と高速動作の観点からユニポーラ型に対して有利であると言われている。

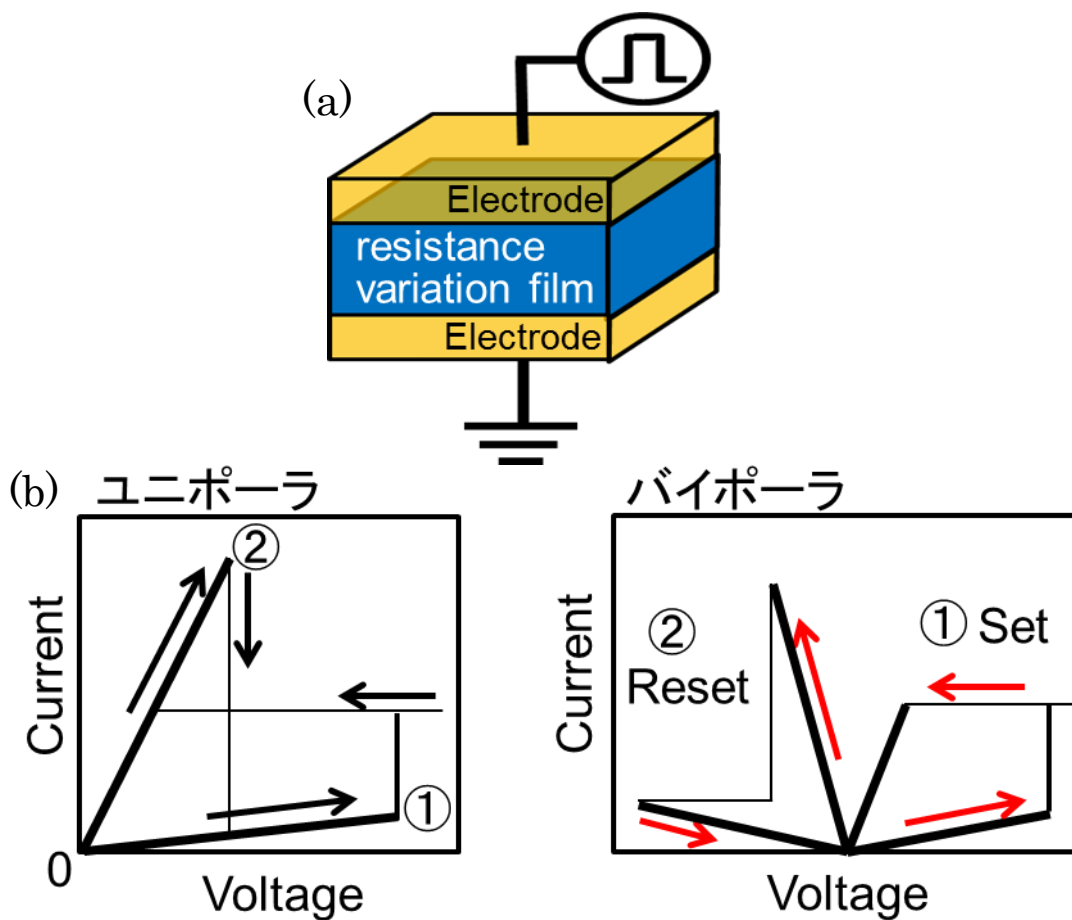
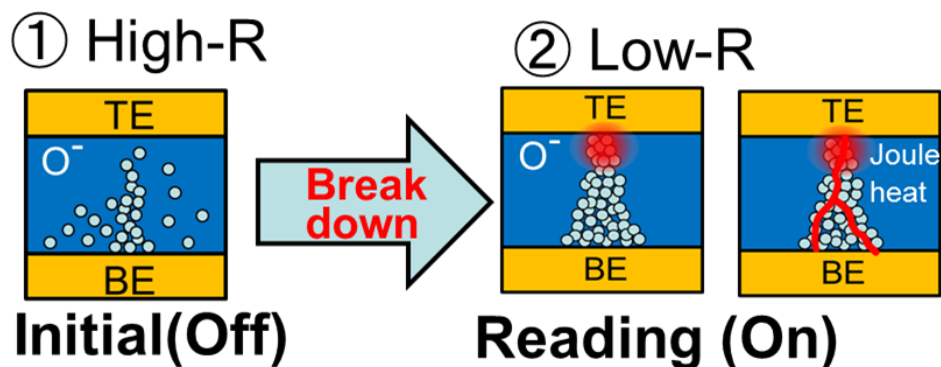


図 1.8 (a)ReRAM 抵抗変化型メモリの模式図
(b) ユニポーラ型・バイポーラ型 ReRAM の抵抗変化 I-V 特性

1.3.3 抵抗変化メモリの動作メカニズム

ReRAM 抵抗変化メカニズムについては学会や論文等で議論が繰り返されており、未だに明確にはなっていない。ここでは、その中でもバイポーラ型の抵抗変化メカニズムについて数多く報告されているものを説明する。バイポーラ型の抵抗変化現象は、酸素欠損領域内の酸素移動により起きる。図 1.9 はそのメカニズムを模式的に示したものである。抵抗変化層は絶縁性の高い金属酸化物によって構成されているため初期状態の抵抗変化素子は高い抵抗値を持っている。ここに電圧印加することで絶縁破壊をおき、酸素欠損領域が形成される。このプロセスをフォーミングといい、フォーミングに必要な印加電圧は Set/Reset 動作時の電圧よりも大きい。絶縁破壊時に、酸素欠損で構成されている電流パスは一般的に導電性フィラメント(Conductive filament: CF)と呼ばれている。フォーミングによる導電性フィラメント形成の後、正極性の Reset パルスを印加することで電極・抵抗変化膜中に存在する酸素イオンは電界と逆方向へと移動するため抵抗変化素子は LRS から HRS へと変化する。また、電圧印加によるジュール熱によりフィラメントの温度は上昇するため非常に酸素イオンが移動しやすい状態となり、過剰に電圧をかけすぎるとフィラメントが導電性パスとなり HRS から LRS へ変化しなくなる。この現象をブレイクダウンと呼ばれている。Set 動作の場合、Reset とは逆の極性で Set パルスを印加する。周囲の金属酸化物層は絶縁体であるため、電流は導電性フィラメント部分に集中し発生したジュール熱で局所的に温度が上昇する。電界と熱の影響により、導電性フィラメント内の酸素イオンは下部電極型へと移動しフィラメント内の酸素イオンが減少し HRS から LRS へと変化する。HRS と LRS の抵抗値の違いはフィラメント内の酸素イオンの数に起因するものであることから、ReRAM の抵抗変化現象は酸化・還元反応により発現するものであると言える。

図 1.9 バイポーラ型 ReRAM の抵抗変化メカニズム



1.3.4 抵抗変化型メモリの課題と本研究の目的

バイポーラ型の抵抗変化型メモリは大容量化と高速動作において優れたポテンシャルを有しており次世代の不揮発性メモリとして様々な用途に展開することが期待できる。抵抗変化メカニズムも、多くの報告によって解明されている[31-37]。課題として、抵抗変化メモリが実用化可能かどうか見極める必要がある。抵抗変化層の材料としては酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ニッケルに加え、酸化アルミニウム、酸化タングステン等が挙げられる。ここに示した以外の材料も含めると、実に 30 種類以上の酸化物が ReARM 材料として報告されている[38-42]。中でも、高い抵抗変化率を持つ HfO_2 を用いた抵抗変化メモリは多く報告されており実用化に近づきつつある。しかし、抵抗変化層 HfO_2 だけでは動作メカニズムである酸素イオンが動きにくく Set/Reset 動作が非常に確認しにくい。実用化を考えた場合、 Hf/HfO_2 積層膜を用いた抵抗変化メモリが報告されている[43-46]。Hf 膜は抵抗変化膜の導電性フィラメントと酸素イオン受け渡しを促す酸素リザーバー層としての役割をしている。

本研究では、 HfO_2 膜を抵抗変化層として、非晶質 InGaZnO (以下、 InGaZnO)膜を抵抗変化現象を促す酸素リザーバー層とした $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ スタック構造の抵抗変化メモリを提案した(図 1.10)。酸化物 TFT のチャンネル材料として用いられる InGaZnO と High-K ゲート絶縁膜として期待されている HfO_2 膜と積層することで、将来的な SoP の実現に向けて低コストで作製可能な抵抗変化メモリの作製と評価を行った。

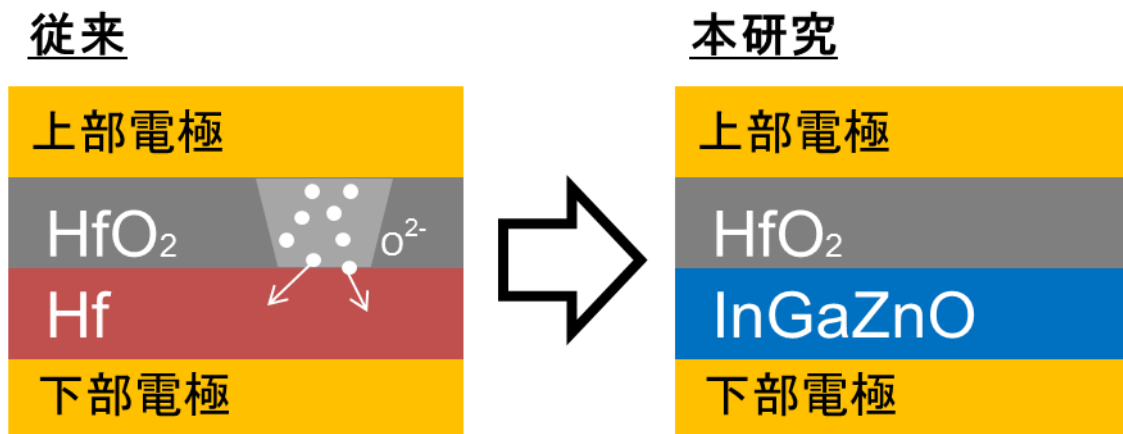


図 1.10 本研究で提案した $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ 積層メモリ

1.4 本論文の構成

本論文は、第1章「序論」から第4章「結論」までの全4章で構成されている。1.2節・1.3節で述べた研究題目について以下に示す。

分散型無機 EL デバイスの高輝度化

- ◆ 超短パルスレーザーの照射による ZnS 粒子への機械的ストレス印加
- ◆ 超短パルスレーザーの照射条件による発光特性への影響
- ◆ 分散型無機 EL デバイスの実用化に向けたレーザー照射処理の可能性

HfO₂/InGaZnO 積層抵抗変化メモリの開発

- ◆ 実用化に向けた HfO₂ 抵抗変化メモリの課題
- ◆ 酸素リザーバー層としての InGaZnO 膜の有用性

第2章では、「分散型無機 EL 素子の高輝度化」について述べる。無機 EL 素子に用いる ZnS 蛍光体への超短パルスレーザー照射によって、発光特性がどのように変化しているかについて述べる。異なるパルス幅のレーザーを用いることで EL 輝度向上のメカニズムを PL スペクトル, EL 輝度, XRD パターン, SEM の評価によって明らかにし、最適なレーザーの照射条件で発光特性の影響を検討した。さらに、高輝度化に向けてレーザー照射が有用であるかを検討し、乳鉢による粉砕処理と合わせて評価を行った。

第3章では、「HfO₂/InGaZnO 積層抵抗変化メモリの開発」について述べる。HfO₂ 抵抗変化メモリの特性について評価を行ったのち、課題解決のための手法を検討した。また、今回酸素リザーバー層としての InGaZnO が抵抗変化材料である HfO₂ と積層したことによってメモリ特性にどのような影響を与えているのかを述べる。

参考文献

- 1) 河村正行, よくわかる有機 EL ディスプレイ, 電波新聞社 (2003)
- 2) G. Destriau, *J. Chem. Phys.*, 33, 620 (1936)
- 3) B. Dogil et al., *Cryst. Res. Technol.*, 18, K84 (1983)
- 4) T. Minami, *Solid-State Electronics* 47 2237–2243 (2003)
- 5) 谷口彰敏, 最新無機 EL 開発動向～材料特性と製造技術・応用展開～, 情報機構 (2007)
- 6) 中西洋一郎, *OPTRONICS*, 6, 123 (2004)
- 7) P. Goldberg, *Luminescence of Inorganic Solids*, Academic Press (1966)
- 8) 松村正一, 電子ディスプレイデバイス, オーム社 (1984)
- 9) A. G. Fischer, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1043 (1962)
- 10) A. G. Fischer, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 733 (1963)
- 11) A. C. Wright, I. V. F. Viney, *Philosophical Mag. B.*, 81, 279 (2001)
- 12) 堀口昌吾, 修士論文, 奈良先端科学技術大学院大学(奈良)2011
- 13) 紺谷拓哉, 修士論文, 奈良先端科学技術大学院大学(奈良)2012
- 14) R. Katsumata et al., *VLSI Tech. Dig.*, p. 136. (2009)
- 15) IDC Data Growth, Business Opportunities, and the IT Imperatives
<http://www.emc.com/leadership/digital-universe/2014iview/executive-summary.htm>.
- 16) 日経エレクトロニクス 2015 年 8 月号 p. 29.
- 17) ISSCC 2013 Trends, <http://isscc.org/trends/>.
- 18) Eil Lusky, Yoshi Shacham-Diamand, Gill Mitenberg, Assaf Shappir, Ilan Bloom, Boaz Eitan, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol.51, no.3, pp.444-451, (2004)
- 19) Tetsuo Endoh, Kazushi Kinoshita, Takuji Tanigami, Yoshihisa Wada, Kota Sato, Kazuya Yamada, Takashi Yokoyama, Noboru Takeuchi, Kenichi Tanaka, Nobuyoshi Awaya, Keizou Sakiyama, and Fujio Masuoka, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol.50, no.4, pp.945-951, (2003)
- 20) Donghuwa Kwak, Jaekwan Park, Keonsoo Kim, Yongsik Yim, Soojin Ahn, 2007 Symposium on VLSI Technology, 2-1, (2007)
- 21) Yu-Hsien, Chao-Hsin Chen, Ching-Tzung Lin, Chun-Yen Chang, Tang-Fu Lei, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol.53, no.4 (2006)
- 22) Naoya Inoue, Naoya Furutake, Akio Toda, Munehiro Tada, and Yoshihiro Hayashi, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol.52, no.10, pp. 2227 -2235, (2005)
- 23) Agostino Pirovano, Andrea L. Lacaita, Fabio Pellizzer, Sergey A. Kostylev, Augusto Benvenuti, and Roberto Bez, *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol.51, no.5, pp.714-719, (2004)
- 24) 澤 彰仁; 遷移金属酸化物による抵抗変化型不揮発性メモリ(ReRAM), 応用物理, vol.75, no.9, pp.1109-1114, (2006)

- 25) G.W. Burr, J.C. Scott, C.H. Lam, K. Gopalakrishnan, and R.S. Shenoy: IBM J. of Research and Development, 52, 449. (2008)
- 26) K. Takeuchi: ECS Transactions, 58, 3. (2013)
- 27) T. W. Hickmott: J. Appl. Phys. 33 2669. (1962)
- 28) J. F. Gibbons, and W. E. Beadle: Solid-State Electron 7 785. (1964)
- 29) W. W. Zhuang, W. Pan, B. D. Ulrich, J. J. Lee, L. Stecker, A. Burmaster, D. R. Evans, S. T. Hsu, M. Tajiri, A. Shimaoka, K. Inoue, T. Naka, N. Awaya, K. Sakiyama, Y. Wang, S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Iganatiev: IEDM Tech. Dig., p. 193. (2002)
- 30) I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D.-S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U.-I. Chung, and J. T. Moon: IEDM Tech. Dig., 2004, p. 587.
- 31) B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke: J. Appl. Phys. 98, 033715(2005).
- 32) B. Chen, Y. Lu, B. Gao, Y.H. Fu, F.F. Zhang, P. Huang, Y.S. Chen, L.F. Liu, X.Y. Liu, J.F. Kang, Y.Y. Wang, Z. Fang, H.Y. Yu, X. Li, X.P. Wang, N. Singh, G. Q. Lo, and D. L. Kwong: IEDM Tech Dig., p. 283, (2011)
- 33) Z. Wei, T. Takagi, Y. Kanzawa, Y. Katoh, T. Ninomiya, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, K. Katayama, S. Fujii, R. Miyanaga, Y. Kawashima, T. Mikawa, K. Shimakawa, and K. Aono: IEDM Tech. Dig., p. 721. , (2011)
- 34) H. Y. Jeong, J. Y. Lee, and S. Y. Cho: Appl. Phys. Lett. 97, 042109 (2010)
- 35) N. Xu, B. Gao, L.F. Liu, B. Sun, X.Y. Liu, R.Q. Han, J.F. Kang and B. Yu: VLSI Tech. Dig., p. 100. , (2008)
- 36) X. Guan, S. Yu, and H. S. P. Wong: IEEE Trans. Electron Devices 59, 1172. (2012)
- 37) A. Kawahara, R. Azuma, Y. Ikeda, K. Kawai, Y. Katoh, Y. Hayakawa, K. Tsuji, S. Yoneda, A. Himeno, K. Shimakawa, T. Takagi, T. Mikawa, and K. Aono: IEEE J. Solid-State Circuits 48 178. (2012)
- 38) C. Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, and Y. Sugiyama: Appl. Phys. Lett. 91, 223510 (2007)
- 39) H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai: IEDM Tech. Dig., 2008, p. 297.
- 40) K. Jung, J. Choi, Y. Kim, H. Im, S. Seo, R. Jung, D. C. Kim, J.-S. Kim, B. H. Park, and J. P. Hong: J. Appl. Phys. 103, 034504. (2008)
- 41) Y. Wu, B. Lee, and H. S. P. Wong: VLSI Tech. Dig., p. 136, (2010)

- 42) E. K. Lai, W. C. Chien, Y. C. Chen, T. J. Hong, Y. Y. Lin, K. P. Chang, Y. D. Yao, P. Lin, S.-F. Horng, J. Gong, S. C. Tsai, C. H. Lee, S. H. Hsieh, C. F. Chen, Y. H. Shih, K. Y. Hsieh, R. Liu, and C. Y. Lu: *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 04DD17 (2010)
- 43) X. Guan, S. Yu, and H. S. P. Wong: *IEEE Trans. Electron Devices* 59, 1172. (2012)
- 44) Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, T. Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, K. Horiba, H. Kumigashira, and M. Oshima: *IEDM Tech. Dig.*, p. 293., (2008)
- 45) M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, and N. Awaya: *Appl. Phys. Lett.* 89, 223509 (2006)
- 46) S. Yu, B. Lee, and H. S. P. Wong, Metal oxide resistive switching memory, in *Functional Metal Oxide Nanostructures*, New York: Springer-Verlag, (2011)

第2章 分散型無機 EL 素子の高輝度化

2.1 諸言

これまでの研究において、乳鉢を用いた微粒化処理を行うことで輝度向上を行ってきた。蛍光体に対して機械的ストレスをかけ輝度を向上させるプロセスは工業用でも多く用いられており、ボールミルなどの装置を用いて蛍光体を粉砕し高輝度化する技術が一般的となりつつある[1]。

本研究では、ZnS 蛍光体に対して超短パルスレーザーを照射することによって機械的ストレスを加え、その ZnS 蛍光体を用いて作製した分散型無機 EL 素子の発光輝度の向上を目的とする。超短パルスレーザーを用いることで、ZnS 蛍光体に加わる熱的・機械的ストレスを照射条件によって細かく操作することができ、作製過程における表面欠陥の生成を抑えることができると考えている。レーザー照射を行った ZnS 蛍光体の結晶性や発光特性を評価し、レーザー照射による効果の検討を行いレーザー照射条件の最適化を行うことで EL 発光輝度の向上に繋げる。

2.2 超短パルスレーザー

2.2.1 レーザについて

レーザーは様々な特性を持っており、新しい科学技術の分野を切り開いてきた。1980年代後半から超短光パルス発生と増幅に関する技術が急速に発展し、分析や計測の光源だけでなく加工にも広く応用されており自動車組み立ての溶接や半導体の微細加工、また眼の手術などが挙げられる。

現在では、レーザーのパルス幅はフェムト秒の領域からアト秒の領域までに到達している。特に、フェムト秒レーザーは研究や産業への応用が様々な分野で用いられている。フェムト秒レーザーは 1000 兆分の 1 秒の時間幅に高強度の光を集中したパルス光で、レーザーと物質との相互作用において非線形性が顕著になり多光子吸収を利用したプロセスや熱的影響が無視できる。これを利用して光ピンセットやレーザーを用いた超微細な加工が可能であるため物理だけでなく医療の分野でも注目されている[2]。

ターゲットに対してレーザを照射した際に、レーザアブレーションと呼ばれる現象が起きる[3]。レーザアブレーションは高強度のパルスレーザを物質に照射した時に見られる爆発的な浸食現象あり、その原理はパルス幅によって大きく変わってくる。パルス幅による原理の違いについては 2.2.2 項で解説する。レーザアブレーション時にプラズマの発生とともに固体表面の構成物質が爆発的に放出されることを利用した PLD(Pulsed Laser Deposition)法といわれる薄膜形成の成膜法が存在する。レーザアブレーションには、プラズマの発生、衝撃波の発生、荷電粒子や原子分子、クラスターなどさまざまな粒子や光の放出など、いろいろな物理現象が伴う。このような現象を加工、医療、材料創製などへ応用しようという研究はすでに実用化されている。さらに、エキシマーレーザやフェムト秒レーザなど新しいレーザの開発と装置技術の成熟に伴って、既存技術の高度化あるいは新しい応用分野の開拓など、レーザの応用研究はますます盛んになっている。

2.2.2 フェムト秒レーザとピコ秒レーザ

レーザのパルス幅がフェムト秒とピコ秒の領域でのレーザアブレーションのメカニズムについて述べる。図 2.1 にそれぞれのレーザアブレーションのメカニズムの概略図を示す。レーザを照射した場合、励起した電子の衝突によって粒子内部の振動エネルギーが増加する。この時、パルス幅が長い場合は振動エネルギーが熱運動に変換され粒子内部で急激な熱が発生し固体表面では爆発的な昇華が起きる。一方、パルス幅が短いフェムト秒レーザの場合は電子・フォノン結合時間より短いため振動エネルギーが熱運動に変換される前に内部応力として蓄積され原子内部の反発力によって固体表面では破壊と飛散が起きる。つまり、ピコ秒レーザのレーザアブレーションは熱的課程となりフェムト秒レーザのレーザアブレーションは非熱的過程での機械的なアブレーションであるといえる[4-6]。各々のレーザアブレーションのメカニズムが ZnS 蛍光体にどんな影響を与えるかを調べ、EL 素子の発光輝度向上にどちらが適しているかを検討する。

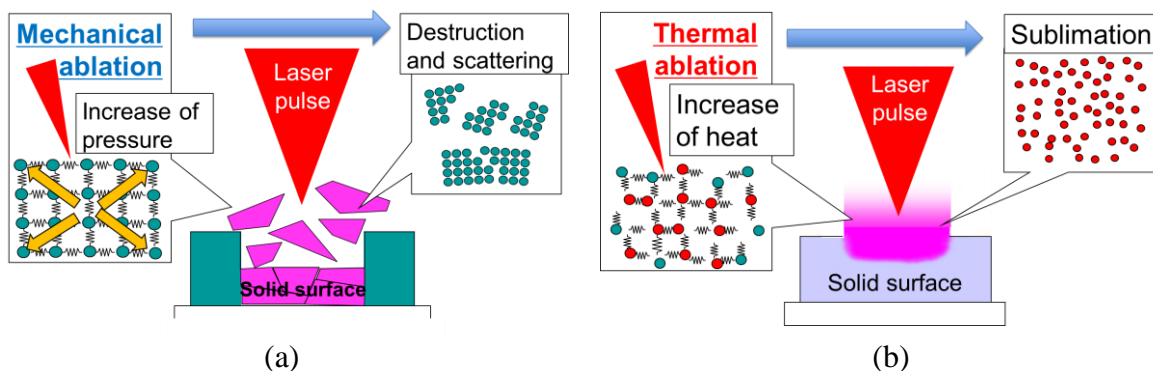


図 2.1 パルス幅がフェムト秒(a)とピコ秒(b)の領域におけるレーザーアブレーションのメカニズム

2.3 素子作製手法

2.3.1 分散型無機 EL 蛍光体 ZnS の原料

本実験では、出発材料として Hexagonal 構造を有する平均粒径 $16 \mu\text{m}$ (粒径分布; $11 \sim 51 \mu\text{m}$ (図 2.2))の ZnS 粉末を使用した。高周波誘電結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)発光分析により原料粉末の金属不純物(Fe, Ni, Cu, Mn, Pb, Cd)を測定した結果、各元素の含有量率は 0.1 ppm 以下であった。一般的に、ZnS 蛍光体に利用される不純物濃度は $0.1 \sim 10000 \text{ ppm}$ である。従って、原料の ZnS 粉末における不純物の存在は無視できる。

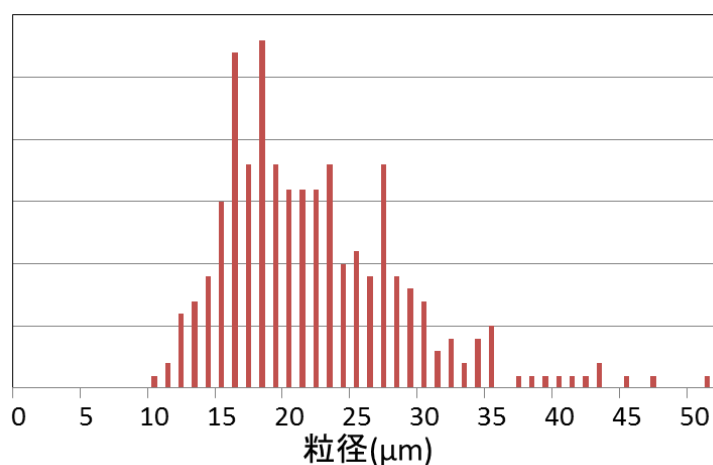


図 2.2 ZnS 粉末の粒径分布

2.3.2 乳鉢による粉砕処理法

微粒化処理には、乳鉢(アズワン, MP-04, 組成比 SiO_2 :約 70%, Al_2O_3 :約 25%)と、マグネット乳棒(アズワン, MP-04, 組成比 SiO_2 :約 70%, Al_2O_3 :約 25%)を用いて行った。作製条件として、乳鉢に ZnS 粉末(Hexagonal 構造, 平均粒径 16 μm)を 2 g 投入し、乳鉢スターラー(アズワン, MMPS-T1)の回転数を 100 rpm で行った。堀口氏の研究結果[7-9]から、粉砕処理時間が長くなるにつれて ZnS 粉末の相転移が起こり Hexagonal 構造から Cubic 構造の粉末へと増えていっているのがわかる (図 2.3)。また、80 h の粉砕時間では Cubic 構造の粉末の割合が多く作製した EL 輝度も大きく下がってしまっていた。本研究では、粉砕の最適条件として粉砕処理時間を 1 h で行った。

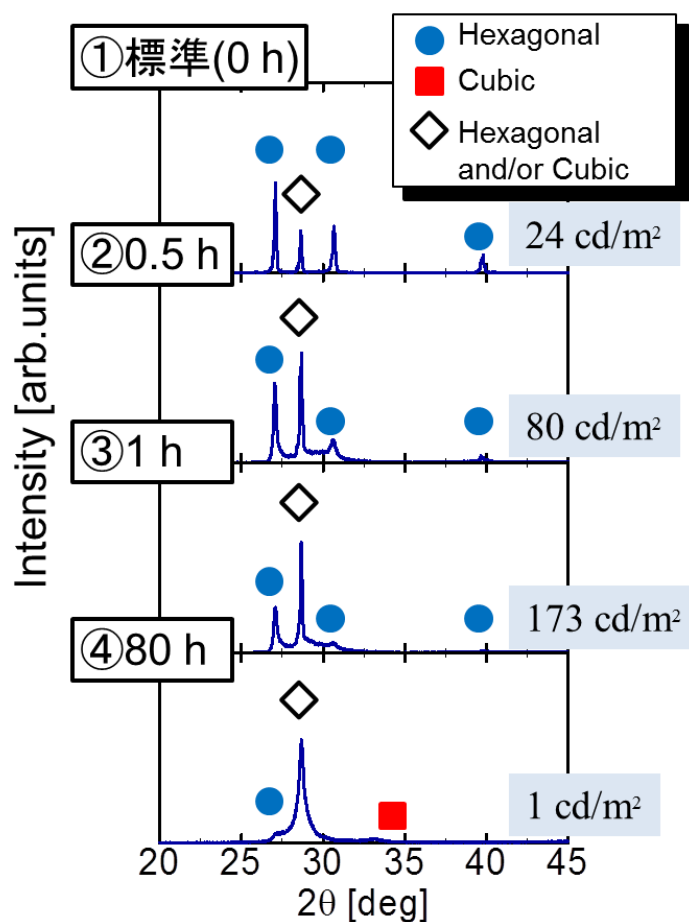


図 2.3 粉砕時間による ZnS 粉末の XRD パターンの変化と作製したデバイスの EL 輝度[7-9]

2.3.3 超短パルスレーザーの照射

ZnS 粉末に対してのレーザー照射は、図 2.4 に示すように行った。照射時には、ZnS 粉末を 1 ml のエタノール中に 300 mg 投入し攪拌させつつスクリー管の上部からレーザーを照射している。チャープパルス増幅された Ti サファイアレーザーシステム（サイバーレーザー、IFRIT SP-1）からのフェムト秒レーザーパルス列（波長 800 nm、パルス持続時間 250 fs、繰り返し周波数 1 kHz）を 10 cm の凸レンズを通して測定した。パルス照射時間およびパルスエネルギーは、レーザーシステムと凸レンズとの間にビームラインを置く機械的シャッターおよび勾配中性濃度フィルタによって制御された。ピコ秒レーザーを用いた実験では、パルス増幅後にチャープパルス圧縮器を制御することにより、パルス持続時間を 2 ps に調整した。パルス持続時間は、マッハツェンダー干渉計を備えたシングルショット自己相関器（ポジティブライト、SSA）によって評価され、その精度は 50 fs から 5 ps の検出範囲にある。エタノールの水面にレーザーの集光点を合わせ、レーザー照射によってアブレーションされた ZnS 粒子が飛散するのを防ぐためにスクリー管上部にはカバーレンズを取り付けた。照射条件には、レーザー強度・照射時間・パルス幅を変化させて行った。レーザー照射後の粉末については、N₂ 雰囲気下で 80°C の状態でエタノールを揮発させ取り出した。

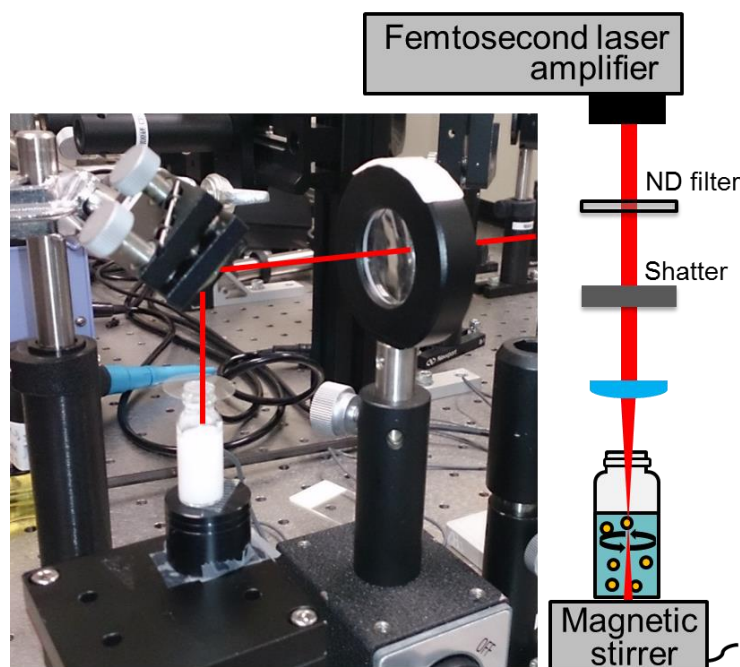


図 2.4 レーザー照射装置の概要

2.3.4 赤外線急速加熱焼成法

ZnS 蛍光体に活性剤を導入するために、赤外線急速加熱焼成を行った、図 2.5 に赤外線急速加熱焼成装置の概要を示す。ZnS 粉末と Cu 粉末（高純度化学、純度：4N 平均粒径：1 μm ）を質量比 2000：1 (500 ppm)で混合したものをカーボンブロックに入れ、真空雰囲気下でカーボンブロック内部を 800°Cまで加熱させた後この温度を維持し 15 分間の焼成を行った[10]。温度プロファイルを下の図 2.6 に示す。また ZnS 粉末から生じるガスはロータリーポンプにより連続的に排気することで約 30 Pa の真空度を維持した。焼成後は、自然冷却によって室温まで下がっていることを確認しサンプルを取り出した。

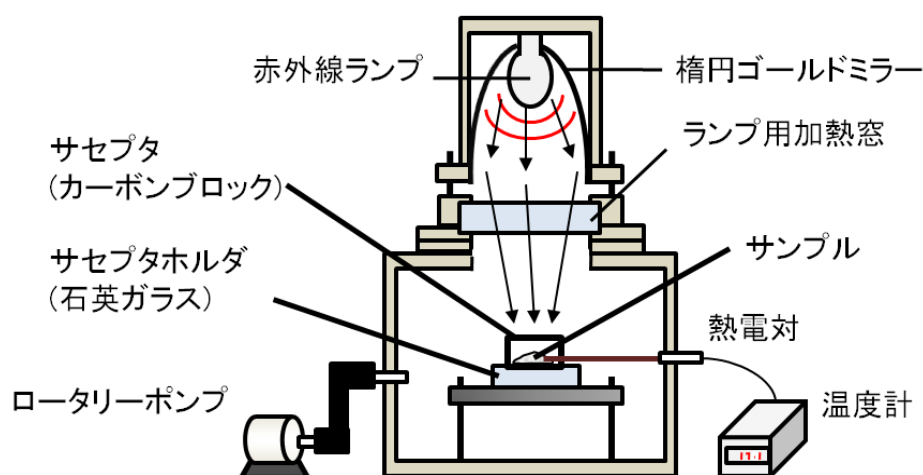


図 2.5 赤外線急速加熱焼成装置の概略図

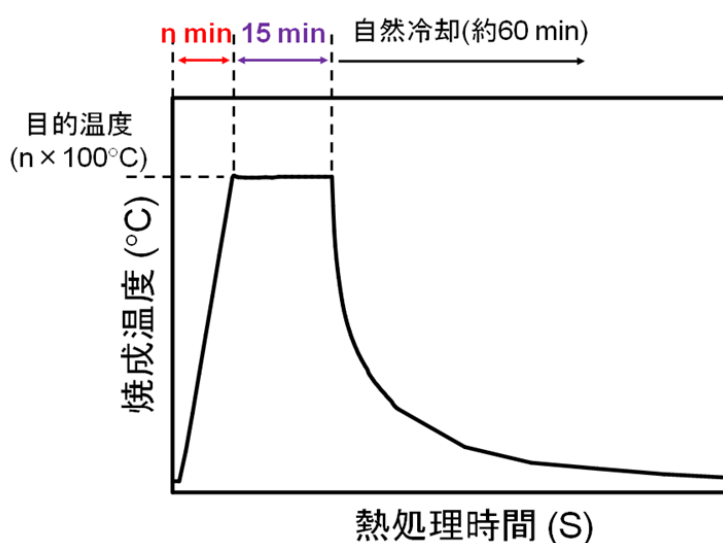


図 2.6 赤外線急速加熱焼成による温度プロファイル

2.3.5 スクリーン印刷法による無機 EL 素子の作製と評価

図 2.7 に本研究で作製した EL 素子の構造を示す。分散型無機 EL 素子の作製には、卓上型半自動印刷機(ニューロン精精密工業株式会社, DP-320)によってスクリーン印刷法で行った。基盤には酸化インジウムスズ(Indium Tin Oxide: ITO, 100 nm)を堆積したプラスチック(PET)フィルムを用いた。処理を行った ZnS 粉末に樹脂(シアノエチルプルラン(CR-S)・シアノエチルポリビニルアルコール(CR-V), 信越化学)を混ぜ蛍光体層のインク(ZnS 粉末 : CR-V : CR-S = 質量比 3 : 1 : 1)として基板に塗布した。次に誘電体層となるチタン酸バリウム(Barium Titanium (IV) Oxide: BaTiO₃)を塗布し、さらに背面電極となるカーボンインクを誘電体層上に塗布した。各層の塗布後, 80°Cで 10 分間の加熱により溶剤を乾燥させインクを固化させた。各層におけるスクリーン印刷の各パラメータを表 2.1 に示す[11]。

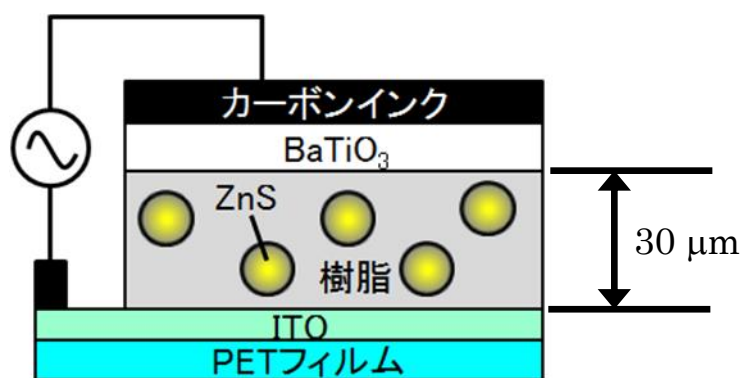


図 2.7 分散型無機 EL 素子の構造図

表 2.1 各層において卓上型半自動印刷機の各パラメータの条件

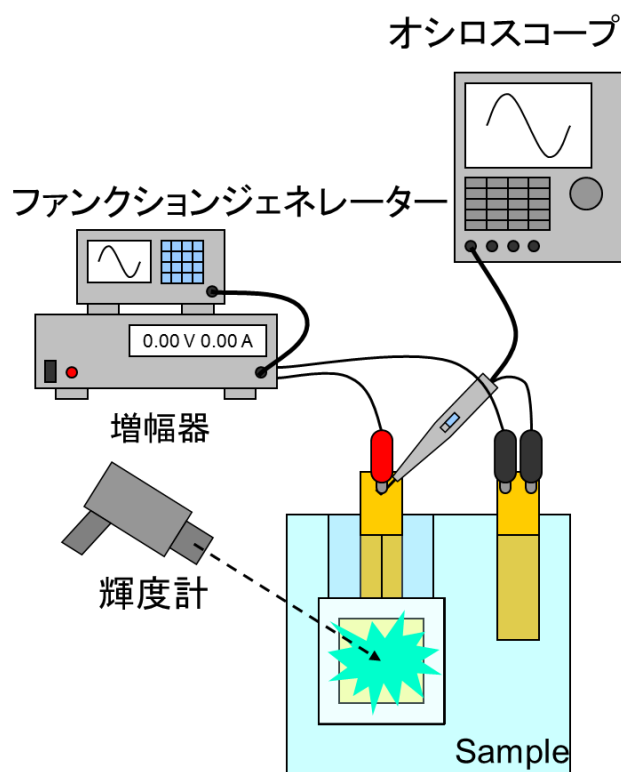
各パラメータ	蛍光体層	絶縁体層	電極層
メッシュと基板の間隔	2.0 mm	2.0 mm	2.0 mm
コート量	20 mm	20 mm	20 mm
プリント量	100 mm	100 mm	100 mm
コート速度	50 mm/sec	50 mm/sec	50 mm/sec
プリント速度	150 mm/sec	300 mm/sec	300 mm/sec
押し込み量	3→12	3→12	3→12
スキージ上昇遅延	3.0 sec	3.0 sec	3.0 sec
印圧	0.2 MPa	0.2 MPa	0.2 MPa

2.3.6 ZnS 粉末の評価方法

ZnS 粉末の表面構造観察は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)(JEOL, JSM-7400F)を用いて行った。また、ZnS 粉末の結晶構造評価は、X線回折(X-ray Diffraction: XRD)パターンを測定・比較することにより行った。XRD パターンは X 線回折装置(RIGAKU, RINT-TTR III)により測定した。更に、ZnS 粉末の発光特性評価として、蛍光分光光度計(JASCO, FP-6500)を用いてフォトルミネッセンス(Photoluminescence: PL)を室温にて測定した。PL 測定は、励起光の波長を固定し蛍光強度を測定したものである。測定した ZnS 粉末において最も強い蛍光が生じる波長が最適励起波長となる。PLE 吸収スペクトルを測定し、スペクトルのピークを最適励起波長として用いた。

ZnS 粉末の EL 発光特性の評価は、評価対象となる ZnS 粉末を用いて分散型無機 EL 素子を作製した後に行った。作製方法の詳細については、2.6 節で述べる。無機 EL デバイスの駆動にはパルス発生器(Tabor Electronics Ltd., Model 5061)と増幅装置(Matsusada Precision Inc., POP300-1)を使用し、10 kHz の交流電圧を印加した。印加電圧はオシロスコープ(YOKOGAWA, DL1540L)を用いて測定し、EL 発光の輝度は輝度計(KONICA MINOLTA, LS-110)を用いて測定した(図 2.8)。

図 2.8 発光輝度測定装置の概略図



2.4 レーザアブレーションによる特性評価

ZnS 蛍光体粉末に対して超短パルスレーザーを照射することによって、固体表面ではレーザーアブレーションという現象が起きる。レーザーのパルス幅がピコ秒とフェムト秒の領域では、各々レーザーアブレーションのメカニズムが異なることが報告されている。詳細については、2.2.2 節の通りである。そこで、各々のレーザーを照射し ZnS 蛍光体粉末の発光特性を評価し輝度向上のメカニズムを考察した。

2.4.1 レーザ照射後の蛍光体評価

ZnS 蛍光体粉末に対してパルス幅の違う 2 種類(2 ps, 250 fs)のレーザーを強度 0.15 mJ で 30 分間照射し、Cu ドープを行った。レーザー照射せずに Cu ドープを行った ZnS 蛍光体粉末を含めた 3 種類のサンプルを用いて SEM および XRD・PL によって ZnS 蛍光体粉末の評価を行い、発光輝度の向上に効果のあるレーザーを検討した。

照射前とフェムト秒レーザー照射後の ZnS 粒子の SEM 画像を図 2.9 に示す。照射前の ZnS 粒子では粒子表面がなめらかであるのに対し、照射後の ZnS 粒子では粒子表面に小さな傷やひずみが確認できる。これは、レーザーアブレーションによる剥離によってできたものだと考えられる。また、2 種類のレーザーを照射した ZnS 蛍光体粉末の Cu ドープ前後の XRD パターンおよび ZnS 蛍光体粉末の標準回折パターンを図 2.10 に示す。Cu ドープ前の XRD パターンは、どちらのレーザーも Hexagonal 構造特有のピーク(27° , 30.5° , 39.5° 付近のピーク)の強度が大きく Hexagonal 構造の ZnS 粒子であることが確認できる。Cu をドープすることによって、XRD パターンは Hexagonal 構造特有のピーク強度が減少しており 28.5° 付近に観測される Cubic 構造と Hexagonal 構造の共通ピーク強度が増加している。さらに、Cubic 構造特有の 33° 付近のピークが出現していることから Cubic 構造の ZnS 粒子の割合が増加している。照射レーザーのパルス幅による XRD パターンの違いはほとんど見られなかった。

作製過程の ZnS 蛍光体粉末の PL 発光スペクトルの変化を図 2.11 に示す。PL 発光スペクトルの測定は励起波長 330 nm において行った。Cu ドープすることによって発光波長 450 nm における PL 発光スペクトルが大きく回復した。ピコ秒レーザーを照射したサンプルに比べフェムト秒レーザーを照射したサンプルの方が多く回復している。

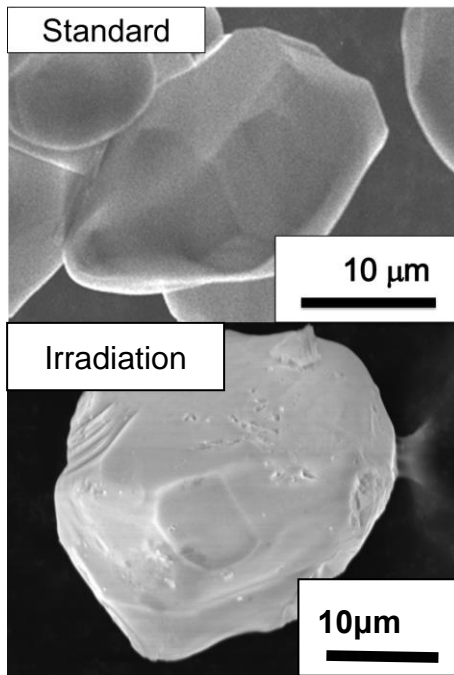


図 2.9 照射前後の SEM 画像

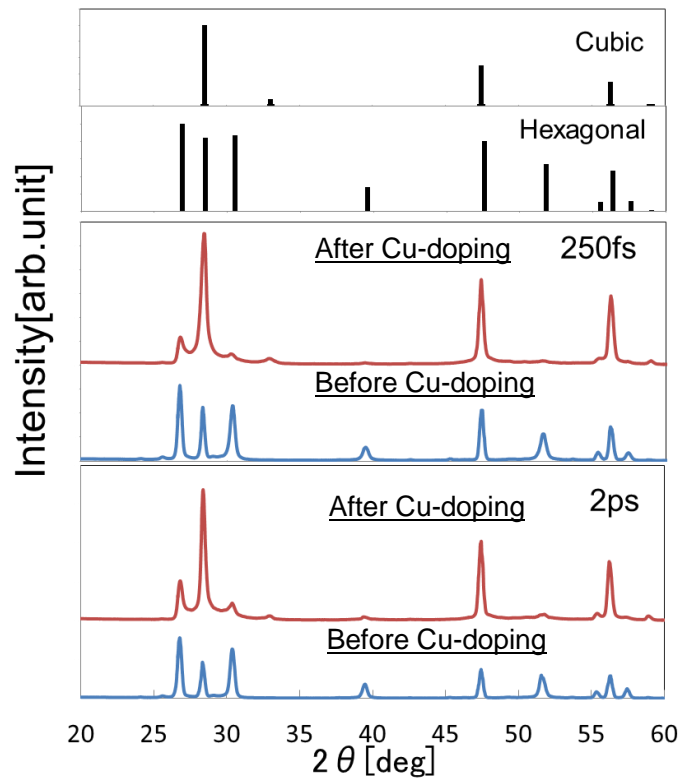


図 2.10 Cu ドープ前後の ZnS 粒子の XRD パターン及び標準回折パターン

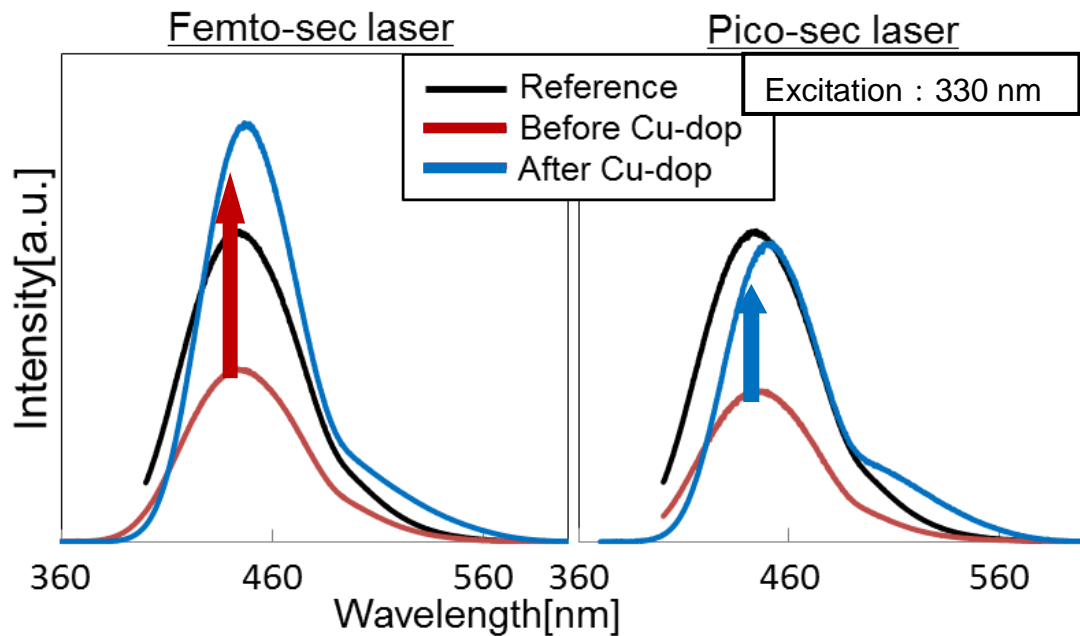


図 2.11 作製過程の PL 発光スペクトルの変化

レーザを照射した ZnS 蛍光体粉末を用いて作製した分散型無機 EL 素子の発光輝度の測定結果を図 2.12 に示す。発光輝度の測定は、交流電圧を 10kHz で印加して行った。さらに、レーザ照射を行わずに Cu ドープを行った ZnS 蛍光体粉末を含めた 3 種類のサンプルの PL 発光スペクトルを比較した結果を図 2.13 に示す。これらの結果から、フェムト秒レーザを照射した ZnS 蛍光体粉末はピコ秒レーザを照射した ZnS 蛍光体粉末に比べて EL 発光輝度・PL 強度ともに大きく向上している。

また、焼成後の PL スペクトルにはピークシフトが確認された。ピーク位置はピコ秒レーザとフェムト秒レーザで違っており、照射していないサンプルとピコ秒レーザは 445 nm にピークがあるのに対し、フェムト秒レーザを照射したサンプルは波長 443 nm にシフトしている。

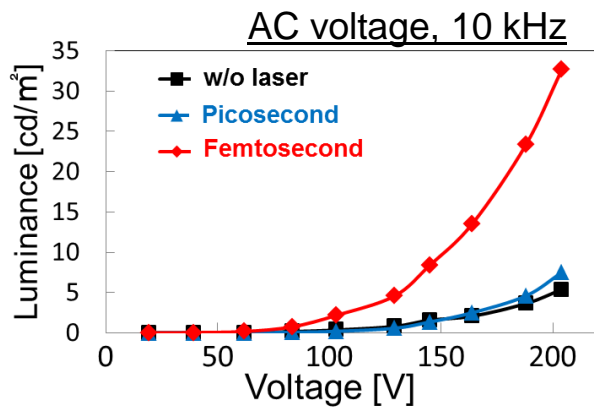


図 2.12 EL 素子の発光輝度

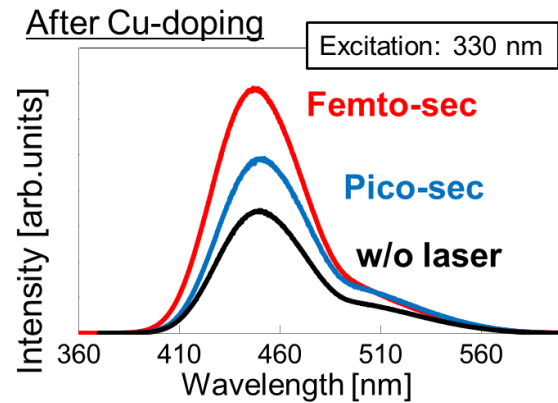


図 2.13 PL 発光スペクトルの比較 (Cu ドープ後)

2.4.2 考察

ZnS 蛍光体粉末は、SEM 像からレーザー照射後に粒子表面に小さい傷やひずみが確認された。解析の結果、平均粒径はほとんど変化していなかった。これは、レーザーを照射することによって粉碎処理とは違い ZnS 粒子の内部に機械的ストレスが加わったと考えられる。また、XRD 測定の結果よりピコ秒及びフェムト秒レーザーを照射することによって Cubic 構造固有のピークが出現したことから Hexagonal 構造の ZnS 粒子が Cubic 構造を含めた多結晶状態に変化したと考えられる。多結晶状態に変化したことで、結晶粒界が増加し Cu₂S 結晶が析出しやすい状態に変化したといえ EL 輝度の向上につながると考えられる。

PL 発光スペクトルでは、2 種類のレーザーともに Cu ドープ後の ZnS 蛍光体粉末は波長 450nm 付近において大きく回復していた。特に、フェムト秒レーザーを照射したサンプルの回復量が多いことからレーザーアブレーションの課程で熱的ストレスが少ない機械的なプロセスで ZnS 粒子をアブレーションしていたと考えられる。機械的なレーザーアブレーションは、Cu ドープ後の結晶性向上において表面欠陥を大きく低減させたと思われる。表面欠陥の低減によって、フェムト秒レーザーを照射した ZnS 粒子は PL ピーク強度・EL 発光輝度ともに最も高い結果を出している。これらの結果から、フェムト秒レーザーの機械的なレーザーアブレーションは、EL 発光輝度向上に最適であると考えられる。

また、ピークシフトの要因としては 440 nm および 460 nm の 2 種類の発光ピークの重ね合わせによるものと考えられる。Lee 氏らの報告によると、440 nm の発光ピークは Hexagonal 構造の伝導帯から ZnS 内における Zn 空孔に起因する欠陥準位、もしくは Cu ドープにより形成された Cu の格子間準位との発光であり、460 nm の発光ピークは Cubic 構造の伝導帯から ZnS 内における Zn 空孔に起因する欠陥準位、もしくは Cu ドープにより形成された Cu の格子間準位との発光であると考えられる[12-14]。ピーク分離を行ったが(図 2.14)、発光過程の起源が同じであり、サンプルが粉末であるため、PL 強度により、Hexagonal 構造と Cubic 構造の割合を評価することが困難である。発光波長 510 nm 付近のピークは、価電子帯から ZnS 内における S 空孔による欠陥準位との発光、もしくは S 空孔による欠陥準位と Zn 空孔による欠陥準位のドナー・アクセプタ対再結合による発光であると考えられる[15-17]。

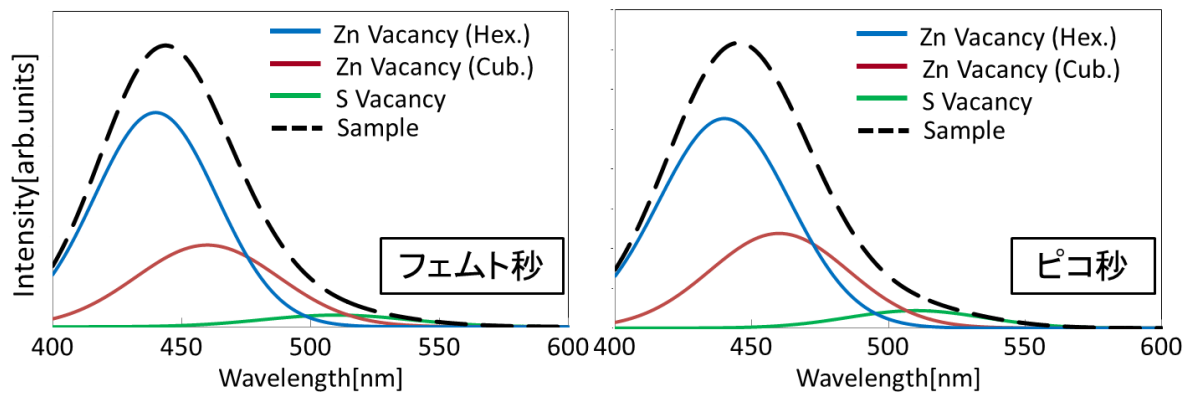


図 2.14 : レーザ照射した ZnS 蛍光体粉末の PL 発光ピークの分離

2.5 照射条件による発光特性の変化

2種類のレーザー照射によって ZnS 蛍光体の発光特性の変化とその評価を行った結果、フェムト秒レーザーが無機 EL 素子の発光輝度向上に適していると判断した。そこでフェムト秒レーザーの照射条件についてより詳細に検討し、XRD および PL 発光スペクトルで ZnS 蛍光体を評価したうえで無機 EL 素子の発光輝度向上のレーザー照射最適条件を導き出す。

2.5.1 照射時間依存性

フェムト秒レーザー(パルス幅：250 fs)の強度を一定(0.10 mJ)にし、繰り返し周波数 1 kHz で照射時間をのばしていき PL 発光スペクトルの変化と EL 発光輝度を測定する。用意したサンプルは照射時間 15 min, 30 min, 120 min のものである。図 2.15 には、標準サンプルと Cu ドープ前のレーザー照射したサンプルの PL 発光スペクトルを示す。励起波長は 339nm で測定を行った。レーザーの照射時間をのばしていくと発光波長 450 nm 付近における PL 発光スペクトルは標準サンプルから減少している。レーザー照射を行った ZnS 蛍光体を用いて無機 EL 素子を作製し、交流電圧を 10 kHz で印加し発光輝度を測定した。図 2.16 には、出力電圧 212 V を印加した場合の発光輝度を示す。照射時間をのばしていくと、EL 発光輝度は増加していく。ZnS 蛍光体に対してレーザーを照射した時、照射後の PL 発光スペクトルが減少したことから機械的な圧力をかけた時と同様に表面欠陥が生成されてしまい非発光再結合中心ができてしまっていると思われる。それに比べて、EL 素子の発光輝度が増加しているのは照射時間の増加によって照射された ZnS 粒子の Cubic 構造の割合が増え多結晶状態の結晶粒界に Cu₂S 結晶が多く析出した事によるものと考えられる。

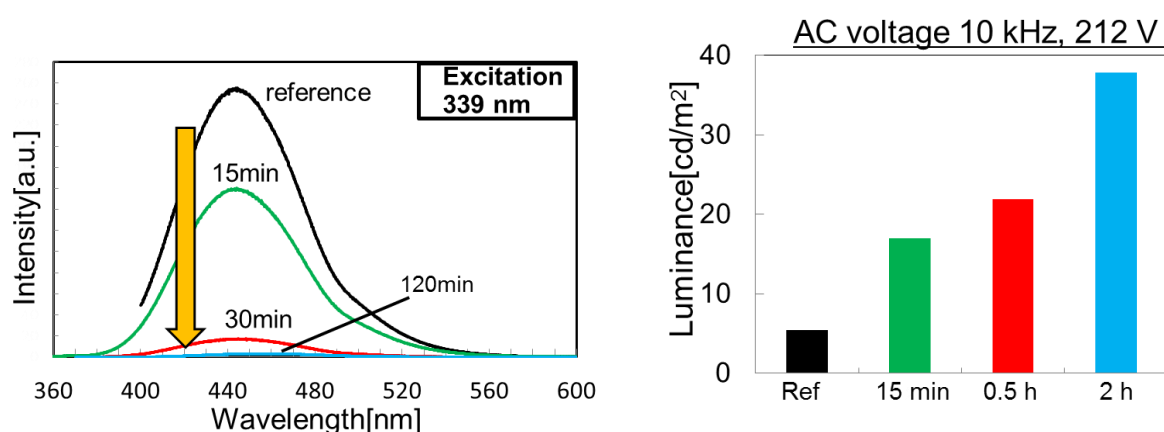


図 2.15 PL スペクトルの時間依存性

図 2.16 EL 発光輝度の時間依存性

2.5.2 レーザ強度依存性

フェムト秒レーザの照射時間を一定にし，レーザ強度を変えて PL 発光スペクトルの変化と EL 発光輝度を測定する．まず，レーザ強度は 0.05 mJ, 0.15 mJ, 0.26 mJ の 3 種類で，ZnS 蛍光体に 30 分間照射した．図 2.17 に，標準サンプルと Cu ドープ前のレーザ照射したサンプルの PL 発光スペクトルを示す．励起波長は 339 nm で測定を行った．レーザ強度をあげていくと発光波長 450 nm 付近における PL 発光スペクトルは標準サンプルから減少していく．レーザ照射を行った ZnS 蛍光体を用いて無機 EL 素子を作製し，交流電圧を 10 kHz で印加し発光輝度を測定した．図 2.18 には，出力電圧 212 V を印加した場合の発光輝度を示す．レーザ強度を上げていくと，0.15 mJ までは EL 発光輝度は増加していくがそれ以上レーザ強度を上げると EL 発光輝度は大きく減少した．

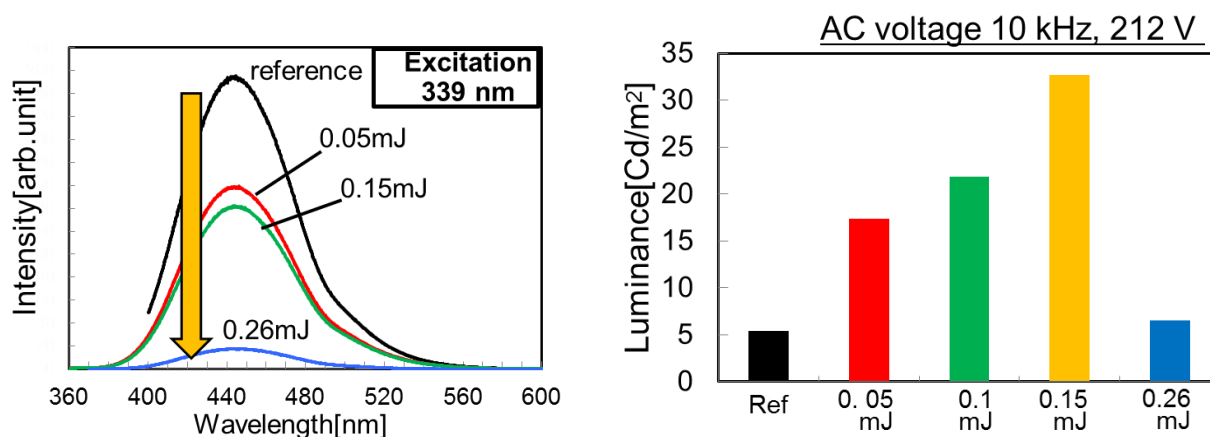


図 2.17 PL スペクトルの強度依存性

図 2.18 EL 発光輝度の強度依存性

照射時間依存性の場合と同様に，レーザ照射による PL 発光スペクトルの減少は表面欠陥の生成によるものと思われる．また，多結晶状態の増加によって EL 素子の発光強度が増加した．

しかし，レーザ強度 0.15 mJ 以上の強いレーザを照射すると多結晶状態の粒子を破壊してしまい結晶粒界への Cu_2S 結晶の析出量が減ってしまい発光強度が大きく減少してしまう．さらに，破壊された結晶粒子界面では表面欠陥が生成され PL 強度も同様に大きく減少したと考えられる．

2.5.3 レーザ照射の最適条件と考察

これまで EL 発光輝度の変化について 2 つの要因を記してきた。ZnS 蛍光体の結晶粒界に析出する Cu₂S 結晶の量によって発光輝度が向上する。しかし、ZnS 蛍光体に機械的なストレスを加えた時に生成される表面欠陥によって発光輝度が低下している。それぞれの要因によって作製した EL 素子の発光輝度は大きく変化する。つまり、EL 発光輝度向上には表面欠陥の生成を抑制しつつ多結晶状態を作り出し結晶粒界に Cu₂S 結晶を析出させることが求められる。より表面欠陥の生成を抑えるには、PL 発光スペクトルの低下が少ないレーザー強度の低いレーザーで長時間の照射を行うことが適していると考えた。また、時間依存性から長時間の照射が輝度向上につながっていることから長時間の照射における強度依存性を調べた。

照射時間を長時間(5 h)に変更しレーザー強度を 0.015 mJ, 0.05 mJ, 0.15 mJ の 3 種類で照射を行い ZnS 蛍光体の評価を行った。短時間(0.5 h)の照射および長時間(5 h)の照射による、EL 素子の発光輝度の強度依存性を図 2.19 に示す。これまでと同様に、10 kHz の交流電圧で 212 V 印加したときの結果である。短時間の照射ではレーザー強度を上げると発光輝度が増加していたのに対し、長時間の照射では発光輝度が大きく低下しレーザー強度の上昇とともに発光輝度が減少した。短時間の照射の場合と長時間の照射の場合では、発光輝度の変化に別のメカニズムがあると考えられる。これらのサンプルについて、XRD 測定と PL 発光スペクトル測定を行い評価した。

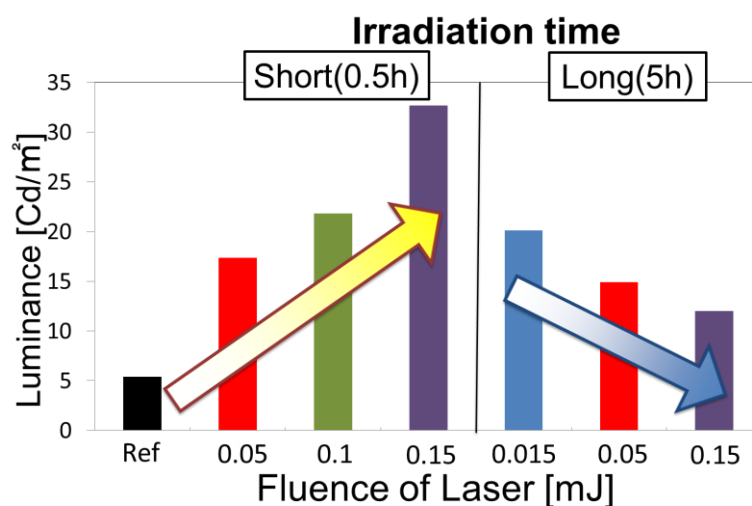


図 2.19 短時間照射および長時間照射における EL 発光輝度のレーザー強度依存性

まず、ZnS 蛍光体に生成されている表面欠陥を評価するためにレーザ照射したサンプルの PL 発光スペクトルについて調べた。図 2.20 では、Cu ドープする前の PL 発光スペクトルについて示す。励起波長は 335 nm で測定を行った。

表面欠陥の生成を少なくするために、低いレーザ強度で長時間の照射を行ったサンプル(0.015 mJ, 5 h)は照射エネルギー量を同等とした条件となるレーザ強度 0.15 mJ 照射時間 0.5 h のサンプルに比べて PL 強度が大きく下回っている。PL 強度の低下が少なかった低強度・短時間照射条件であっても、長時間の照射によって PL 強度が大きく減少した。長時間照射を行ったサンプルはすべて同様の結果になっており、フェムト秒レーザ照射においては表面欠陥の生成は避けられず、短時間の照射で多結晶状態を作り出す必要があると考えられる。

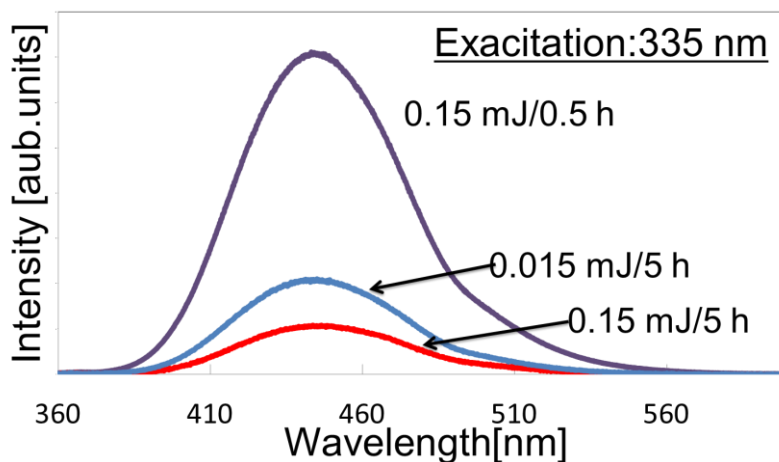


図 2.20 PL 発光スペクトル

次に、レーザの照射条件による結晶状態を XRD パターンによって評価を行った。EL 輝度向上には結晶粒界が多く存在する多結晶状態が必要となる。レーザの照射条件による Hexagonal 構造と Cubic 構造の含有割合を XRD パターンより調べる。図 2.21 には、レーザの照射による XRD パターンを示す。その結果から導き出した Hexagonal 構造と Cubic 構造の含有割合を表 2.2 に示す。リートベルト法によって定量比を算出することで含有割合を求めた。

強いレーザ強度で長時間照射した時、ほぼ Cubic 構造に変質している。レーザ強度を上げ照射時間を長くすることによって Cubic 構造の粒子に変質する割合を増やすことができる。しかし、Cubic 構造の粒子の割合が多すぎると結晶粒界が減ってしまい EL 輝度向上につながらないと考えられる。現在の結果から、短時間の焼成で強いレーザ強度で照射することが最適であると思われる。

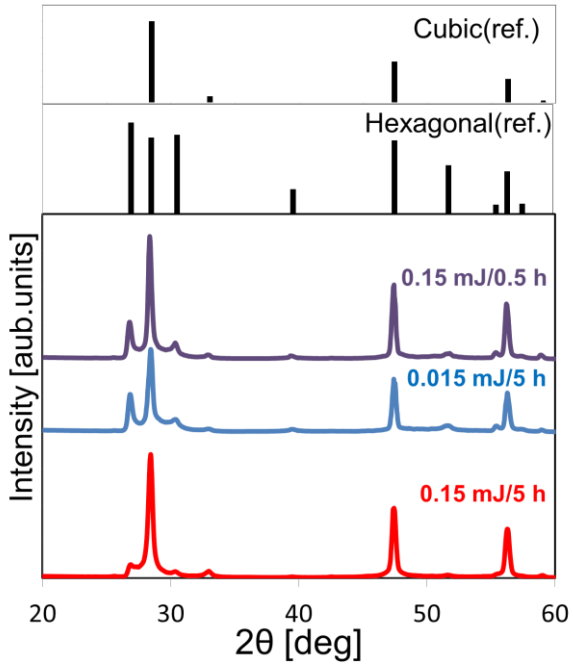


表 2.2 レーザ照射条件による Hexagonal 構造と Cubic 構造の含有割合

Quantitative analysis (Rietveld method)		
	Hexagonal	Cubic
0.15 mJ/0.5 h	33.6%	66.4%
0.015 mJ/5 h	43.0%	57.0%
0.15 mJ/5 h	11.9%	88.1%

図 2.21 レーザ照射条件による XRD パターン

2.6 粉砕処理およびレーザー照射処理による特性評価

これまで、超短パルスレーザーによる輝度向上のメカニズム解明と照射条件による特性変化について評価を行ってきた。しかし、乳鉢による粉砕処理による変化に比べるとフェムト秒レーザー照射による変化はまだ小さく、まだデバイスとして輝度も不十分である。そこで、本研究では乳鉢による大きな機械的圧力とレーザー照射による機械的圧力の両方を加え発光特性の変化を評価した。

2.6.1 処理による EL 輝度特性の比較

乳鉢による粉砕処理およびフェムト秒レーザー照射を行ったサンプル、また粉砕処理後にフェムト秒レーザーを照射したサンプルを用意し各々の EL 輝度を測定した。粉砕処理と比較して最適条件でのフェムト秒レーザー照射による EL 輝度向上（基準の 5.5 倍）は粉砕処理（基準の 7 倍）による EL 輝度向上に比べ小さかったが、粉砕処理後にレーザー照射を行った場合にはさらなる輝度向上（基準の 9 倍）が見られた(図 2.22)。この結果は、フェムト秒レーザー照射による相転移のメカニズムが粉砕処理による相転移のメカニズムと同じでないことを意味する。また、各処理を行ったサンプルの SEM 画像(図 2.23)によると粉砕処理を行ったサンプルは表面が傷つき細かい粒子が見られるのに対しレーザー処理を行ったサンプルは大きく変化していなかった。このことから、粉砕処理は表面から機械的圧力を加えレーザー処理は内部から機械的圧力を与えることによって大きく輝度が向上したと考えられる。

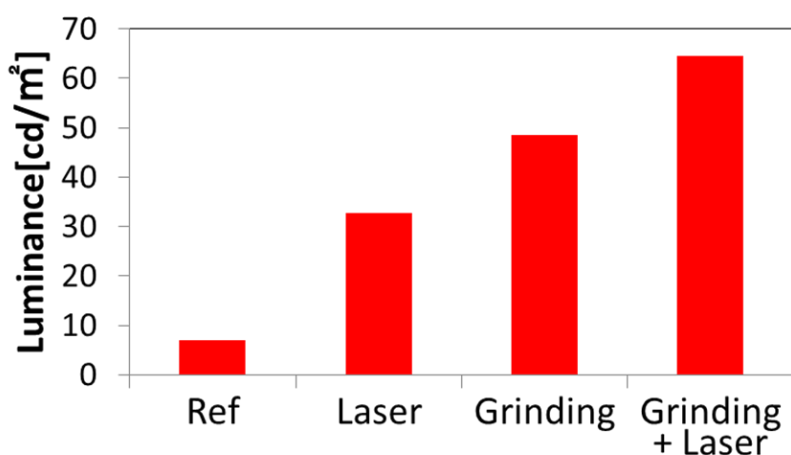


図 2.22 各処理による発光輝度の変化

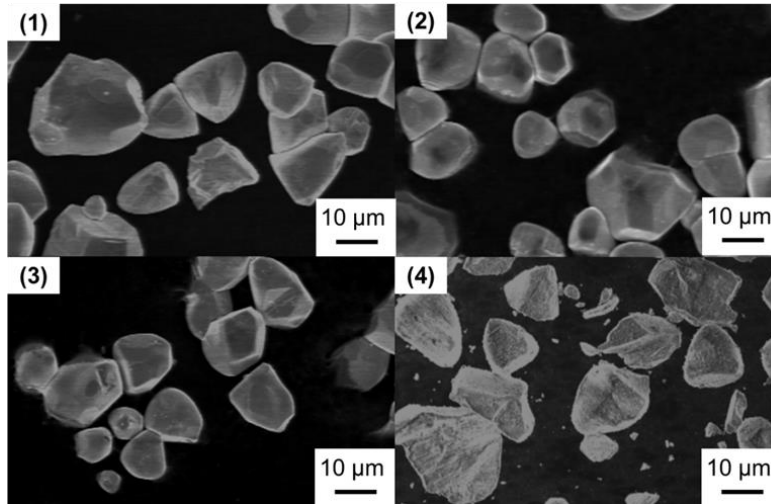


図 2.23 各処理の ZnS 粒子 SEM 画像(1)処理無し (2)ピコ秒レーザー(3)フェムト秒レーザー(4)粉砕処理

レーザー照射による結晶表面の機械的ダメージは粉砕処理によるダメージよりも小さく、レーザー処理による機械的改質は主に結晶内部で起こる。EL 輝度の変化よりも PL 特性の変化が小さいこともこの仮説により説明できる。PL 発光の検出は、335 nm 励起光の侵入深さが 100 nm 未満であるため、粒子の表面のみが励起される[18]。一方、EL 発光の検出は結晶全体に電界を印加している。これらの結果から、ZnS 蛍光体は、粉砕処理とフェムト秒レーザー照射の両方により、表面のみならず内部結晶も改質され、両者の相乗効果によりさらなる輝度向上が得られたことが考えられる(図 2.24)。ZnS のバンドギャップエネルギーは 3.7 eV であるため、800 nm の光は結晶に対して透明である。これは、フェムト秒レーザーの光学的侵入深さが平均結晶サイズ (約 16 μm) よりもはるかに大きいことを示唆している。このため、結晶表面のみならず結晶内部まで均一にフォトメカニカル効果が生じたと思われる。

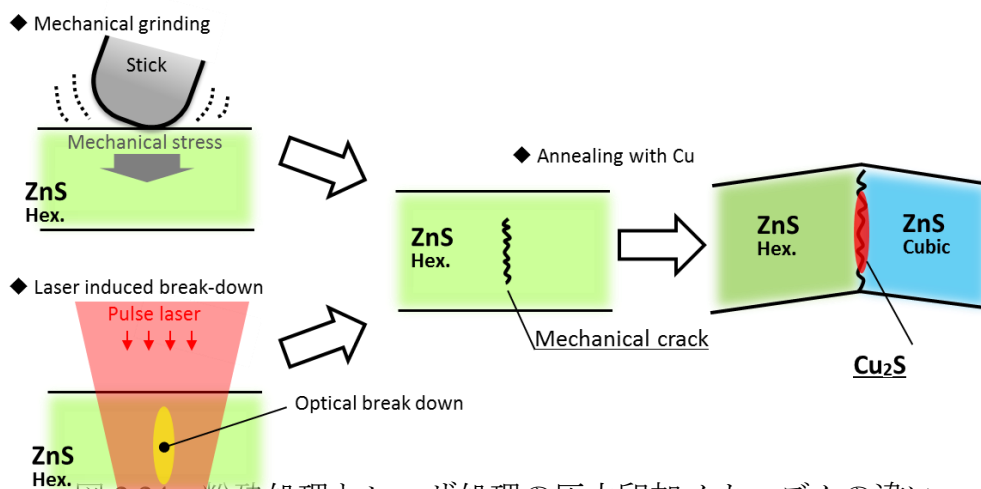


図 2.24 粉砕処理とレーザー処理の圧力印加メカニズムの違い

2.7 結論

本研究では、ZnS 蛍光体への超短パルスレーザー照射による影響と無機 EL 素子の高輝度化を目的として、様々なレーザー照射条件において ZnS 蛍光体の発光特性の変化を解析した。そして、EL 発光輝度の照射時間依存性やレーザー強度依存性から輝度向上にむけて照射条件の最適化を図った。

はじめに、ZnS 蛍光体に対してパルス幅の異なる 2 種類のレーザーを照射し粒子の状態と発光特性の変化について調べた。粒子表面ではアブレーションが起きており Hexagonal 構造の ZnS 蛍光体は Cubic 構造を含んだ多結晶状態へと変化していた。また、ピコ秒レーザー(2 ps)とフェムト秒レーザー(250 fs)によるレーザーアブレーションのメカニズムの違いによる発光特性の変化を測定した結果、フェムト秒レーザーを照射したサンプルの方が EL 素子の発光輝度が高かった。フェムト秒レーザーは Cu ドープによる PL ピーク強度の大きな回復が観測され、より発光輝度向上に適していると考えた。

次に、フェムト秒レーザーを用いて照射条件(レーザー強度・照射時間)を変化させ発光特性の変化を調べた。PL 強度は照射時間が延びるにつれて減少し、EL 発光輝度は増加した。PL 強度の減少から、フェムト秒レーザーの照射によって機械的アブレーションが起き、表面欠陥が生成されたと予測される。一方、照射時間の増加によって ZnS 蛍光体内の Cubic 構造の割合が増え多結晶状態となったことが観測された。結晶粒界に Cu₂S 結晶が多く析出し EL 発光輝度が向上したと思われる。レーザー強度を変化させた場合についても同様の結果が得られた。また、レーザー強度が 0.15 mJ を超えたところで EL 発光輝度が大きく減少した。これは、非常に高いレーザー強度で照射したために粒子を破壊してしまい本来粒界にできる Cu₂S 結晶が析出されなかったためだと考えられる。EL 発光輝度向上には、より表面欠陥を生成させずに多結晶状態を作り出し結晶粒界に Cu₂S 結晶を析出させることが最適である。より表面欠陥の生成を抑えるには、PL 発光スペクトルの低下が少ないレーザー強度の低いレーザーで長時間の照射を行うことが適していると思われる。そこで、短時間照射時と長時間照射時における発光特性の変化を調べ、表面欠陥の生成を抑える照射条件を検討した。長時間照射の場合、レーザー強度を限りなく小さくしても表面欠陥が生成されてしまい発光輝度が大きく低下してしまう。これにより、より表面欠陥の生成を抑えるには短時間の照射でレーザー強度を上げることが重要であると考えられる。

また、レーザ照射による改質プロセスは、粉碎処理による結晶表面での改質プロセスとは異なっていると考えられる。そこで、粉碎処理とレーザ照射による改質プロセスの解明と更なる輝度向上を目指し実験を行った。測定結果から、粉碎処理後にレーザ処理を行うことで9倍以上の輝度向上が確認できた。これまで輝度向上に用いられてきた粉碎処理と新しく提案したレーザ照射による機械的ストレスの印加は輝度向上に対して両立することがわかった。改質プロセスとしては、粉碎処理は表面から機械的圧力を加えレーザ処理は内部から機械的圧力を与えることによって大きく輝度が向上したと考えられる。レーザ照射処理を他の無機 EL 材料に応用することで高輝度化に有用であることを示し、将来的に分散型無機 EL 素子実用化の可能性を示した。

参考文献

- 1) H. Ito, Japan Patent H3-316033 (1991)
- 2) 増原宏, 細川陽一郎, レーザーが拓くナノバイオ(Neobook,京都,2005)
- 3) 岡田龍雄, 杉岡幸次, レーザーアブレーションの物理と応用, vol. 5, p.1279-1286 (2004)
- 4) W. B. Armstrong, J. A. Neev, L. B. Da Silva, A. M. Rubenchik, B. C. Stuart, *Laser in Surgery and Medicine*, 30, 216-220 (2002)
- 5) J. Yang, Y. Zhao, X. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 094101 (2006)
- 6) A Vogel, J Noack, G Huttman, G Paltauf, *Appl. Phys. B* 81, 1015-1047 (2005).
- 7) 堀口昌吾, 修士論文, 奈良先端科学技術大学院大学(奈良)2011
- 8) M. Durandurdu, *J. Phys. Chem. Solids*, 70, 645 (2009)
- 9) J. Baars, G. Brandt, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 905 (1973)
- 10) Yung-Tang Nien, In-Gann Chen, *Applied Physics Letters* 89, 261906 (2006)
- 11) 紺谷拓哉, 修士論文, 奈良先端科学技術大学院大学(奈良)2012
- 12) Y. Hosokawa, M. Yashiro, T. Asahi, and H. Masuhara, *J. Photochem. and Photobiol. A* 142, 197-207 (2001).
- 13) J. C. Lee, D. H.Park, *Mater. Lett.*, 57 , 2872 (2003)
- 14) X. Wang, J. Shi, Z. Feng, M. Li, C. Li, *phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 4715 (2011)
- 15) T. KryshTAB, V. S. Khomchenko, J. A. Andraca-Adame, *J. Crystal Growth*, 275, e1163 (2005)
- 16) Y. T. Nien, I. G. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 261906 (2006)
- 17) H. Y. Lu et al., *J. Crystal Growth*, 269, 385 (2004)
- 18) S. S. Kumar et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 251, 435 (2006)
- 19) S. Adachi, *The Handbook of Optical Constants of Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 2012) p. 207.

第3章 HfO₂/InGaZnO 積層型抵抗変化メモリの開発

3.1 諸言

システムオンパネル (SoP) には、表示部分・ドライバー回路・バッテリー・センサー・CPU といった様々な要素デバイスが必要であり、それらの研究開発は重要であると言える。SoP を実現する上で不可欠である不揮発性メモリは、次世代メモリとして期待されている抵抗変化メモリを用いる。抵抗変化材料としてよく知られている酸化チタン、酸化ハフニウム、酸化ニッケルに加え、酸化アルミニウム、酸化タングステン等も抵抗変化特性を示す。ここに示した以外の材料も含めると、実に 30 種類以上の酸化物が ReARM 材料として報告されている[1-5]。中でも、高い抵抗変化率を持つ HfO₂ を用いた抵抗変化メモリは多く報告されており実用化に近づきつつある。しかし、抵抗変化層 HfO₂ だけでは動作メカニズムである酸素イオンが動きにくく Set/Reset 動作が非常に確認しにくい。実用化を考えた場合、Hf/HfO₂ 積層膜を用いた抵抗変化メモリが多く報告されている。Hf 膜は抵抗変化膜の導電性フィラメントと酸素イオン受け渡しを促す酸素リザーバー層としての役割をしている[6-9]。これは Hf/HfO₂ 積層膜に限らず、Cu₂O/CuO や TaO₂/Ta₂O₅ などでも用いられており特性の向上が報告されている[10-13]。

本研究では、HfO₂ 膜を抵抗変化層として、InGaZnO 膜を抵抗変化現象を促す酸素リザーバー層とした HfO₂/InGaZnO スタック構造の抵抗変化メモリを提案し、作製・評価する。ワイドバンドギャップ酸化物半導体材料 InGaZnO 膜は酸化物 TFT のチャネル材料として用いられ製造プロセスが容易であることと低オフリークで高性能であるため、ディスプレイ用途に用いられ既に製品化されている。また、近年では InGaZnO は抵抗変化材料としても注目されている。High-K ゲート絶縁膜としても期待されている HfO₂ 膜と積層することで[14]、将来的な SoP の実現に向けて TFT と低コストで作製可能な抵抗変化メモリの作製と評価を行った。




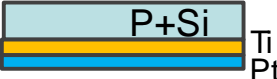

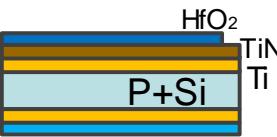
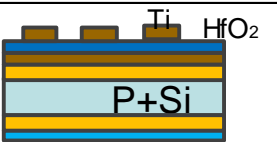
3.2 抵抗変化材料 HfO₂ の素子特性

HfO₂(酸化ハフニウム)と InGaZnO 各々のメモリ特性を調べるために、シンプルなパターンを用いてテストサンプルを作製し特性評価を行った。今回、HfO₂/InGaZnO スタック構造のメモリについても同時に作製を行い、特性を比較した。

3.2.1 TiN/HfO₂/Ti 素子の作製

HfO₂は反応性スパッタや原子層堆積等で堆積を行い、膜質については堆積時の酸素分圧を変えることで制御することができる[15]。本研究での堆積については反応性スパッタ装置を用いたが、酸素の流量を調節できないため膜質の制御は困難であった。電極としては、TiN/Ti で挟み作製を行った。電極の堆積に EB 蒸着装置を用いたが、下部電極 TiN の配線抵抗が大きかったため基板にコンタクトするバックコンタクト型を採用した。作製を容易にするため上部電極 Ti 以外はベタ膜での作製を行い、上部電極のサイズ(円：直径 100 μm)により素子サイズの制御を行った。表 3.1 に素子作製プロセスと素子構造を示す。

表 3.1 素子作製工程表

Substrate	0	P+ Si substrate Thickness: 380±20 μm (0.001~0.003 ohm·cm)	
Back BHF cleaning	1	BHF Cleaning 1. BHF(1%), 1 min 2. rinse(water)	
Back electrode deposition	2	EB deposition Ti (100 nm), Pt (50 nm)	
Bottom BHF cleaning	3	BHF cleaning 1. BHF(1%), 1 min 2. rinse(water)	
Bottom electrode deposition	4	EB deposition Ti (100 nm), TiN (50 nm)	
HfO ₂ layer deposition	5	HfO₂ deposition HfO ₂ (50 nm) 100 W Pre sputtering: 5 min~ Depo time: 7 min 30 sec (Depo rate: 400 nm/h) Depo temp: Room temp	
Top electrode deposition	6	EB deposition Ti (50 nm) Shadow mask(Circle, 100 μm)	

3.2.2 特性評価および考察

作製した ReRAM に対し電圧印加を行い、電流—電圧(I-V)特性を評価した。測定には、半導体パラメータ・アナライザ(Agilent Technologies 社製 4156B)を使用し、VEEプログラム(ver. 6.2)により評価を行った。

1 サンプル($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$)につき 1000 以上の素子が入っており、その中から 10 点の素子(サイズ：直径 $100 \mu\text{m}$)を測定し評価を行った。評価は初期特性および書き込み時、読み出し時の電気特性を調べた。初期特性は、メモリの Off 状態でブレイクダウン前の高抵抗状態を示す。書き込み特性では、高電圧をかけ高抵抗状態から低抵抗状態へと変化する特性を示す。書き込み後の読み出し特性では、抵抗変化後の低抵抗状態をメモリの On 状態として測定を行った。下部電極をグランドとし、上部電極に電圧を印加した。書き込み特性では、コンプライアンス電流値(CC: Compliance current)として 100 mA に設定した。初期特性と読み出し特性は 2 V まで電圧をかけ、書き込み時のブレイクダウン特性は 20 V まで電圧をかけ測定を行った。図 3.1 にその結果を示す。ブレイクダウン電圧については素子によって 6.4~13.6[V]と大きくばらついており、ブレイクダウン前の電流値が 10^{-7} A と非常に高いリーク電流となっている[16]。図 3.2 に示すように初期特性と読み出し特性は非常に安定しておりばらつきが見られず、メモリウインドウについても ON/OFF 比 ($=\log(\text{高抵抗値}/\text{低抵抗値})$) が 8 以上を維持している。抵抗変化膜 HfO_2 が抵抗変化メモリとして非常に良い特性であるといえる(図 3.2)。

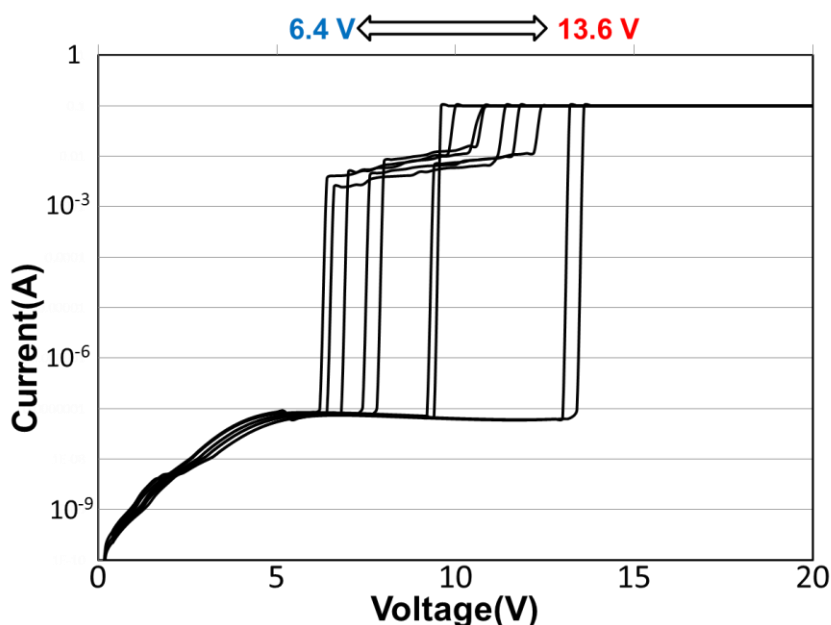


図 3.1 CC 100 mA での書き込み特性

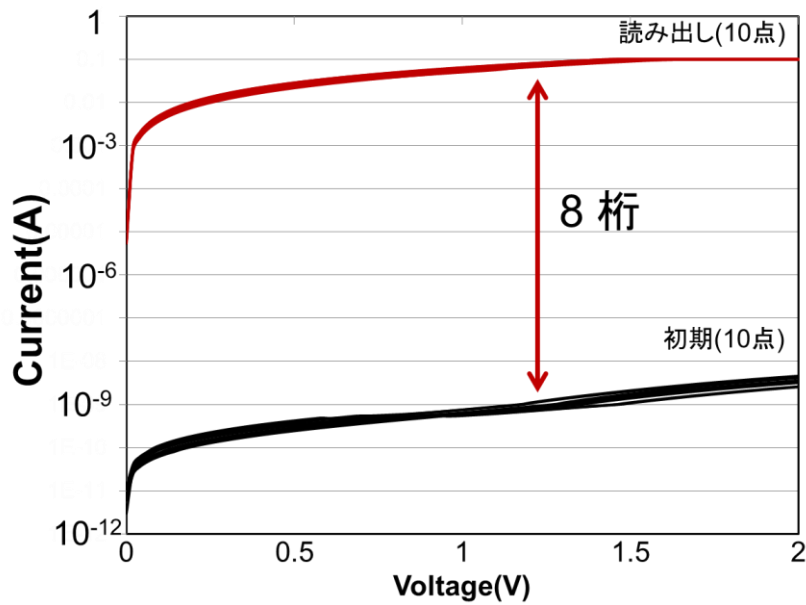


図 3.2 CC 100 mA での初期特性と読み出し特性

また、ブレイクダウン電圧のばらつきが HfO_2 膜の膜厚のばらつきによるものかどうかを調べるために 10 か所のエリア内から距離の近いサンプルを測定し評価した結果 (図 3.3), ブレイクダウン電圧のばらつきは面内のどの領域においても確認されており膜厚の影響ではないと考えられる. 素子サイズが大きいことで特性にばらつきが出ていると考えられるので, 3.4 節で素子サイズの小面積化について検討・評価を行った.

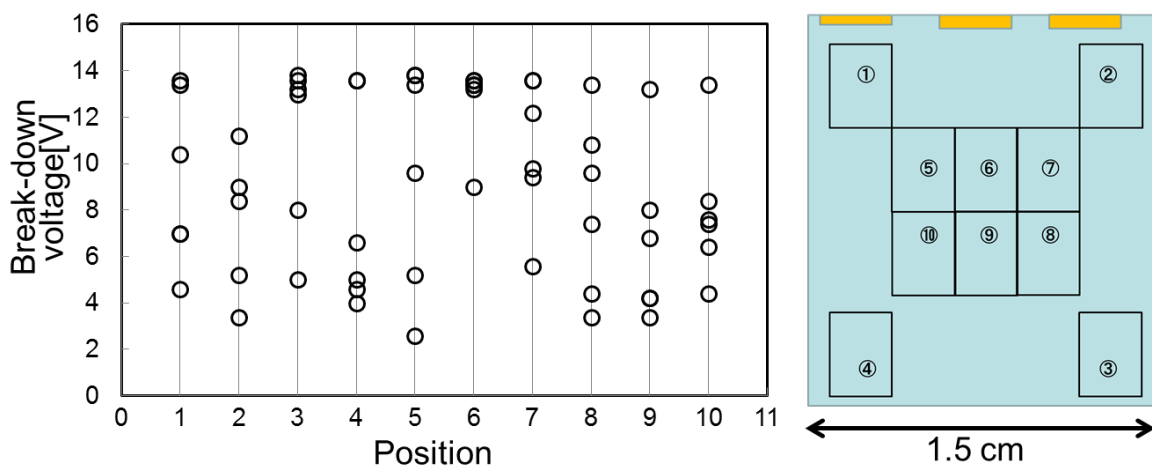


図 3.3 ブレイクダウン特性のエリア依存性

書き込み時の高電圧印加時にハードブレイクダウンを防ぐために電流制限をかけているのだが、そのコンプライアンス電流値を変化させた時(10 μ A~100 mA)の初期/読み出し時の特性の変化を調べた(図 3.4)。CC 1 mA~100 mA では、コンプライアンス電流値を下げることによって読み出し電流値も下がっていることが確認された。CC 10 μ A~1 mA ではコンプライアンス電流値を変化させても読み出し電流値は変化しなかった。CC 1 mA でブレイクダウンメカニズムが変わっていると考えられる。抵抗変化時に電流が流れすぎると、導電性フィラメントの部分にジュール熱が発生してしまいハードブレイクダウンが起きる。CC 1 mA 以上では、このハードブレイクダウンが起きていると考えられる。ハードブレイクダウンでは、導電性フィラメントが切れず低抵抗状態のまま抵抗変化が起きなくなるので OTP(One-time programmable)ファイルメモリとして適している。また、CC 1 mA 以下では ReRAM の Set/Reset 動作に適したソフトブレイクダウンの状態であるといえる。

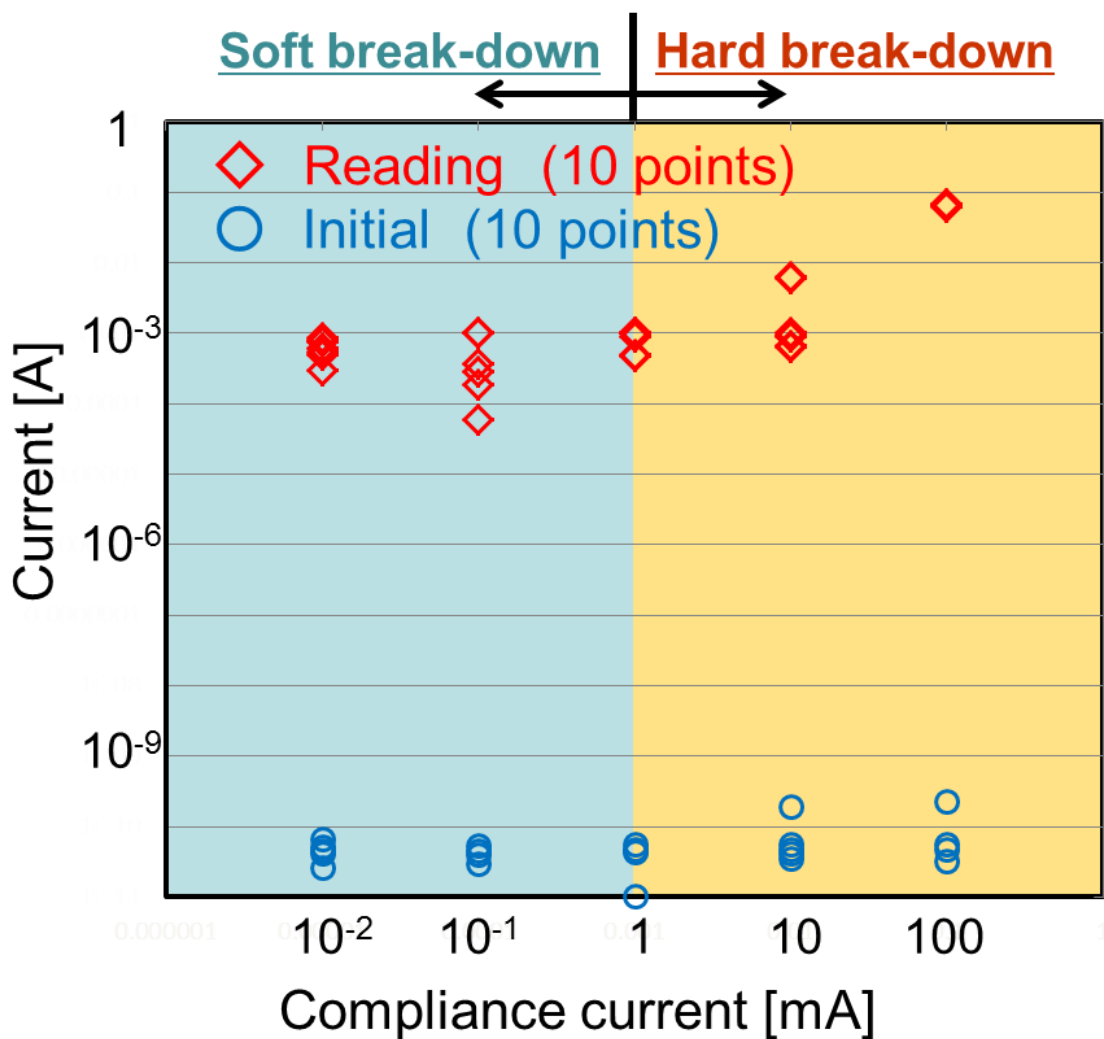


図 3.4 読み出し特性の CC 依存性

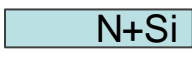


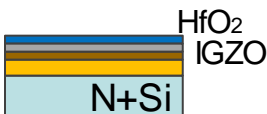
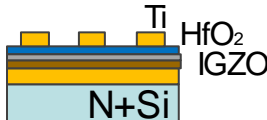
3.3 HfO₂/InGaZnO スタック構造の特性評価

酸化物半導体である InGaZnO はスイッチング素子のチャネル材料として多く用いられているが，最近では抵抗変化材料としても注目されている．HfO₂/InGaZnO のスタック構造のテストサンプルを作製し HfO₂ や InGaZnO のメモリ特性と比較・評価を行った．

3.3.1 TiN/InGaZnO/HfO₂/Ti 素子の作製と評価

InGaZnO 膜は，トランジスタとのコンパチブルプロセスを想定し均一な膜で膜厚および酸素分圧など同条件での堆積を行った．スタック構造素子の作製プロセスを表 3.2 に示す．InGaZnO 膜の特性を評価するために，単層でのサンプルも同時に作製し各々の特性を比較した．測定は各サンプル中 10 素子の初期特性(高抵抗状態)および書き込み時(ブレイクダウン)，読み出し時(低抵抗状態)の特性を調べた．

表 3.2 スタック構造素子の作製工程表

Substrate	0	P+ Si substrate Thickness: 380±20 μm (抵抗率:0.001~0.003 ohm·cm (規格))	
BHF cleaning	1	BHF cleaning 1. BHF(1%), 1 min 2. Rinse(water)	
Bottom electrode deposition	2	EB deposition Ti (100 nm), TiN (50 nm)	
Oxide layer (IGZO)	3	Oxide sputter(Metal mask 使用) IGZO (50nm) Ar:O ₂ =19.1:0.9 (O ₂ -4.5%), 0.6 Pa 100W, Depo time:5min	
HfO ₂ layer deposition	4	HfO₂ deposition HfO ₂ (50 nm) 100 W Pre sputter : 5 min Depo time : 7 min 30 sec (Rate : 400 nm/h) Depo temp : RT	
Top electrode deposition	5	EB deposition Ti (100 nm) Metal mask (Circle, Φ100 μm)	

InGaZnO 単層のメモリ特性を図 3.5 に示す。InGaZnO のブレイクダウン特性は、HfO₂ に比べて 3~7 V とばらつきは小さいものの、初期抵抗値が低くメモリウインドウ (ON/OFF 比) が 1 程度と非常に小さい。

スタック構造の抵抗変化特性を図 3.6 に示す。ブレイクダウン特性が非常にばらついており、HfO₂ 膜の特性によるものと考えられる。ただし、全体的にブレイクダウン電圧は下がっており InGaZnO 膜の影響が見られた。また、書き込み特性で 2 段階の抵抗変化が見られたものもあり、HfO₂ 膜と InGaZnO 膜の抵抗変化現象が出ている。初期電流値のばらつきについては、単層のメモリ特性で見られていないことから InGaZnO/HfO₂ 積層によるものであると考えられる。特性のばらつきは、非常に重要な問題で、メモリ特性を比較評価するうえで解決すべき問題である。評価を行った本サンプルに対し様々な条件でアニール処理を行うことで、メモリ特性の対する影響を検討した。

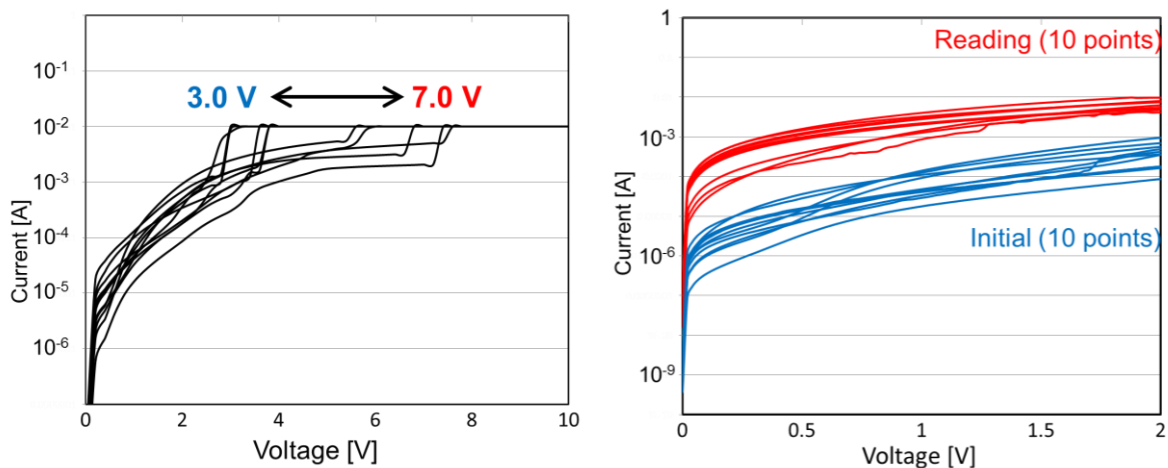


図 3.5 InGaZnO 単層メモリ特性

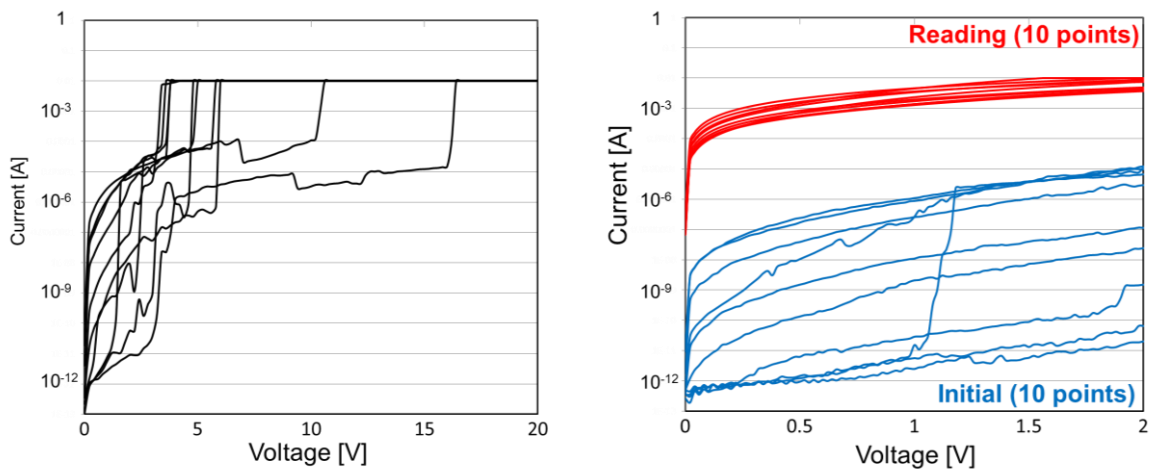


図 3.6 HfO₂/InGaZnO スタック構造メモリ特性

3.3.2 アニール処理による特性変化

スタック構造のメモリ特性を改善するために、アニール処理を行いメモリ特性への影響を検討した。本研究での HfO_2 膜の役割としては抵抗変化材料のため、酸素雰囲気と窒素雰囲気でのアニール処理でメモリ特性評価を行った。アニール条件は、それぞれ 300°C で 2 時間行っている。図 3.7 に酸素雰囲気下での HfO_2 単層メモリのアニール処理前後の特性を示す。初期特性は非常に安定した特性を示しているのに対し酸素雰囲気下でアニールを行うことでばらつきが見られたが、平均的にみると初期抵抗値が高くなったことでメモリウインドウが若干大きくなっている。一方、図 3.8 の窒素雰囲気下でのアニール処理後の特性では初期特性・読み出し特性ともに大きくばらつきが見られた。また、メモリウインドウが窒素雰囲気下のアニールにより小さくなっているのが確認された。この 2 つの測定結果から HfO_2 の抵抗変化メカニズムでの酸素イオンが大きく影響しているものと考えられる。酸素雰囲気下で酸素が充填されたことで、膜中の酸素欠損による電子伝導が起きにくくなり抵抗値が高くなったと考えられる。しかし、 HfO_2 単層メモリはアニール処理によって特性のばらつきを改善することができていなかった。同様に、 InGaZnO 単層と $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ スタック構造についても評価を行った。

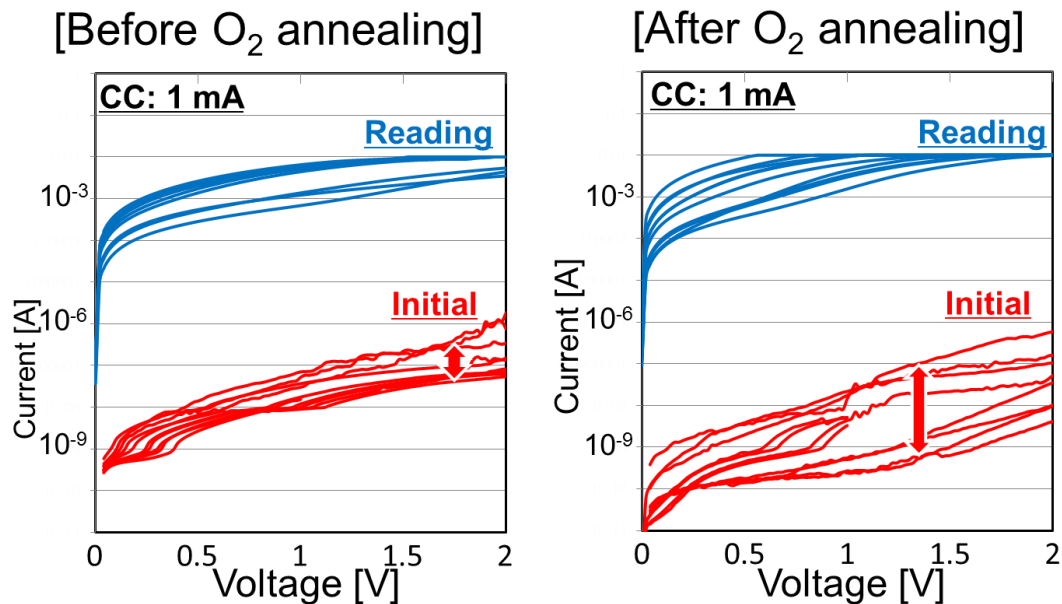


図 3.7 酸素雰囲気下アニール処理前後の HfO_2 単層のメモリ特性

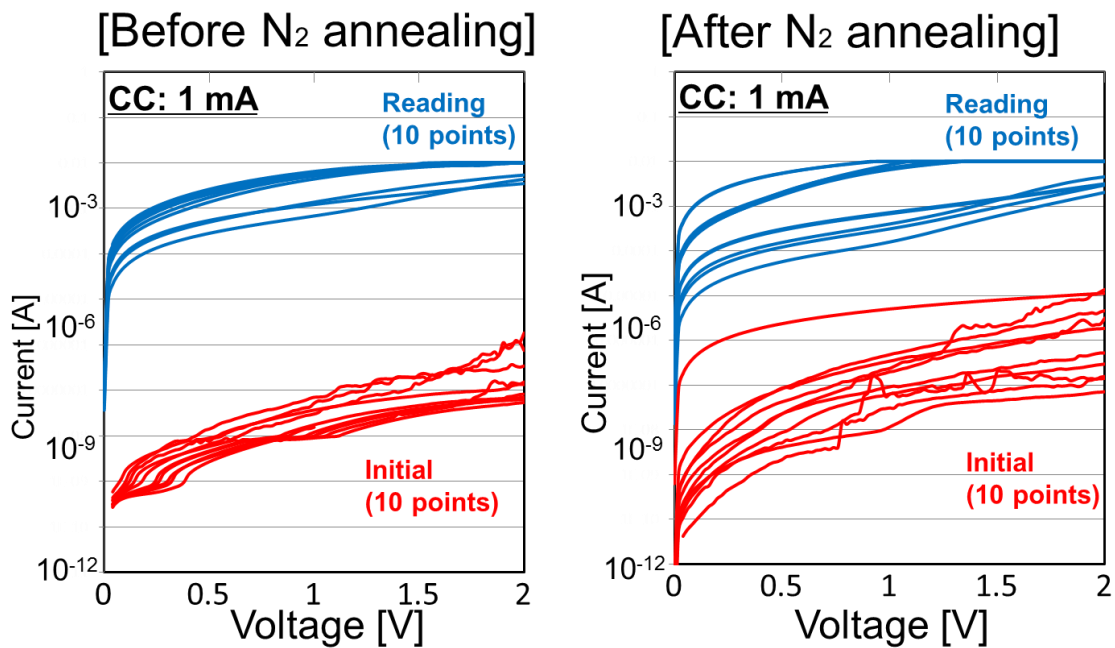


図 3.8 窒素雰囲気下アニール処理前後の HfO_2 単層のメモリ特性

InGaZnO を用いたトランジスタでは、大気雰囲気下でのアニール処理を行うことでトランジスタ特性の改善が報告されている[17]. InGaZnO 単層・ $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ 積層メモリに関して、TFT と同様の条件($\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$, 300°C , 2 h)でアニール処理を行いメモリ特性への影響を評価した. 図 3.9 に示すように、InGaZnO 膜については窒素雰囲気下と大気雰囲気下($\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$)それぞれでアニール処理を行うことで低抵抗状態となり抵抗変化現象は見られなくなった. また、 $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ スタック構造のサンプルも大気雰囲気下でのアニール処理によりブレイクダウン特性が HfO_2 膜の抵抗変化のみになっていることが確認された. 特性のばらつきについても改善されており、書き込み特性は非常に安定しているといえる(図 3.10). 初期特性は、ばらつきについて同様の結果が見られたが平均的に見ても初期抵抗値が低くなったことでメモリウインドウが小さくなっている (図 3.11). 今回のアニール処理ではサンプル作製後に行うことで処理前後の特性比較を行ったが、各層堆積後にアニール処理を行うことでメモリ特性を向上させつつ特性のばらつきについても改善できると考えられる.

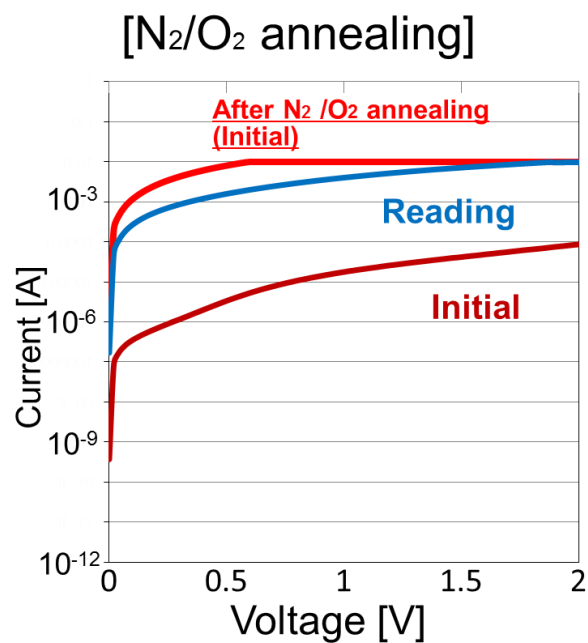


図 3.9 アニール処理による InGaZnO 単層のメモリ特性
(左：窒素雰囲気, 右：大気雰囲気)

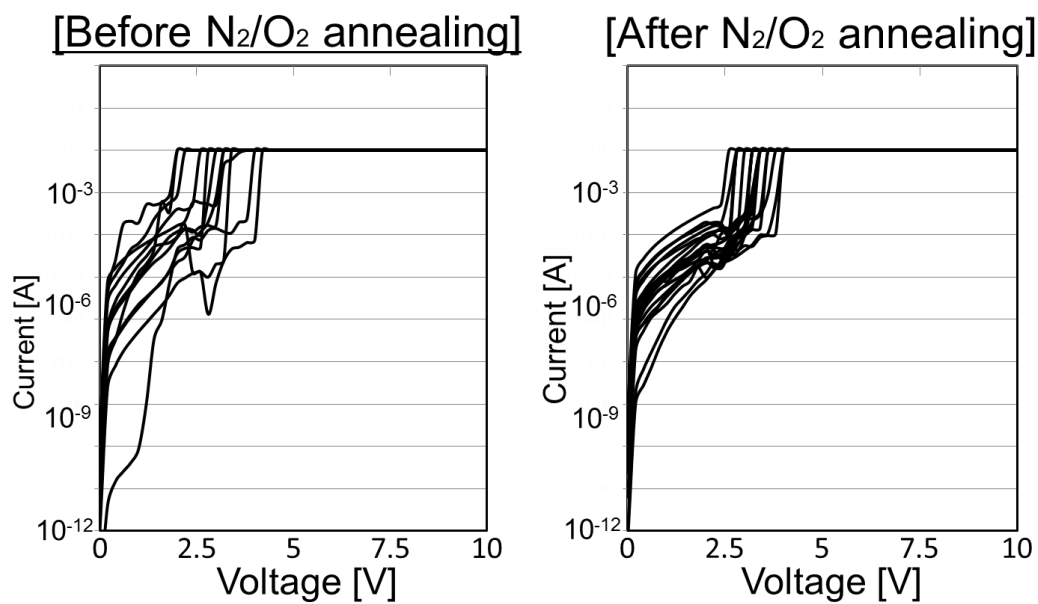
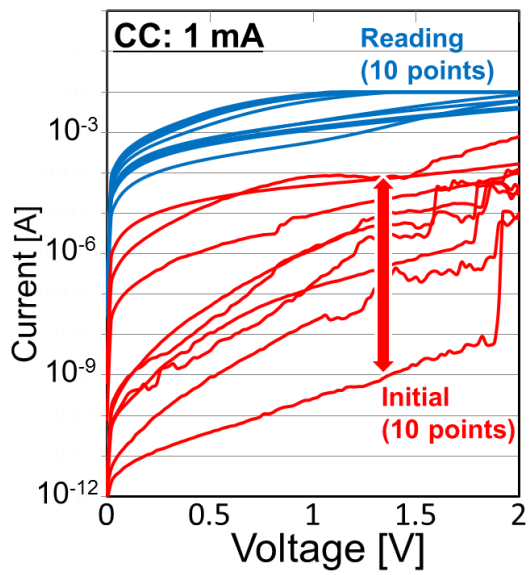


図 3.10 大気雰囲気下アニール処理による HfO₂/InGaZnO のブレイクダウン特性

[Before N₂/O₂ annealing]



[After N₂/O₂ annealing]

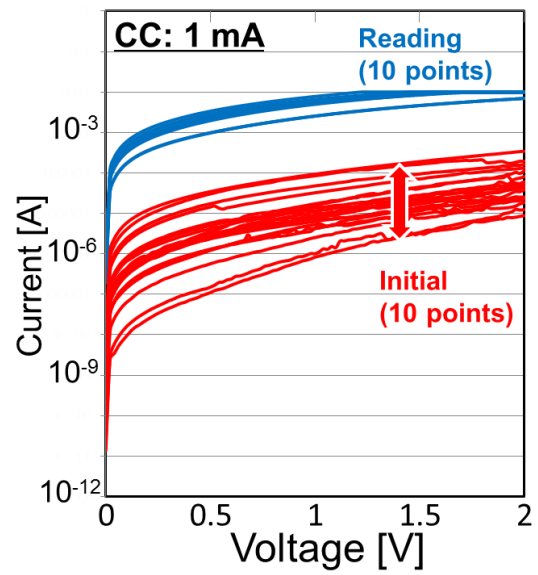


図 3.11 大気雰囲気下アニール処理による HfO₂/InGaZnO のメモリ特性

3.4 HfO₂/InGaZnO 積層型抵抗変化メモリの小面積化

メモリ素子を作製する上で、素子サイズは非常に重要な要素となっている。本項では、コンタクトホールをあけた SiO₂ 膜を挟むことでメモリ素子サイズをコントロールし、特性を評価した。

3.4.1 メモリ素子の作製工程

本実験では、素子サイズをコントロールしたバックコンタクト型抵抗変化メモリを作製した。メモリ素子構造とパターン図を図 3.12 に示す。洗浄や堆積などの作製方法は、前述の作製工程と同じである。InGaZnO/HfO₂ 層の下に絶縁層として SiO₂ 膜を 200 nm 堆積させコンタクトホールとして 4²~100² μm² のパターンをウェットエッチングにより形成した。また、測定の際に近くの素子と干渉しない HfO₂ にくらべて抵抗率の低い InGaZnO 膜をウェットエッチングによりパターニングを行った。上部電極はリフトオフによりパターニングを行った。表 3.3 にサンプルの作製工程を示す。

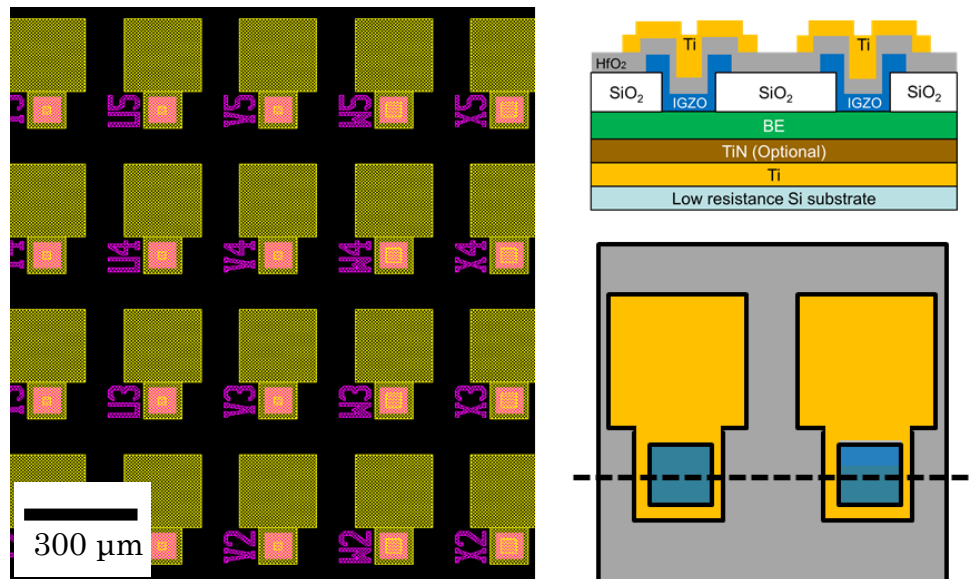
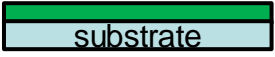
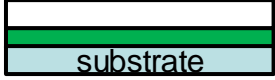
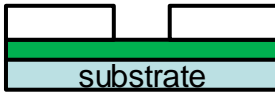
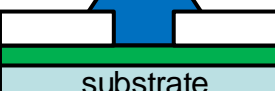
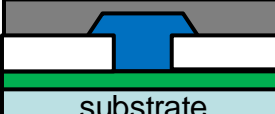
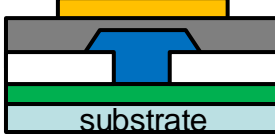


図 3.12 メモリ素子構造とパターン図

表 3.3 メモリ素子作製工程表

Substrate	0	N+ Si substrate Thickness: 525±25 μm (抵抗率:0.001~0.0015 ohm*cm (規格))	
BHF cleaning	1	BHF cleaning 1. BHF (1 %), 1 min 2. Rinse(water)	
Bottom electrode deposition	2	EB deposition Ti (100 nm), TiN (50 nm)	
SiO2	3	PE-CVD SiO2 (200 nm)	
SiO2 pattern	4	Mask allinar posi-resist: AZ-GXR-602 300 rpm(3 sec), 3000 rpm(15 sec), 6000 rpm(2 sec) PreBake: 100 °C, 60 sec 露光: 10 sec 現像: 15 sec(AZ300MIF) PostBake: 120 °C, 90 sec	
Contact hall	5	Wet process BHF (バッファードフッ酸)	
InGaZnO layer deposition	6	Oxide sputter(Metal mask 使用) InGaZnO (70nm) Ar:O2=19.1:0.9 (O2-4.5%), 0.6 Pa 100W, Depo time:5min	
InGaZnO layer pattern	7	Mask allinar 上と同条件	
HfO2 layer deposition	8	HfO2 deposition HfO2 (10/30/50nm) 100 W Pre sputter : 5 min Depo temp: RT	
TE pattern	9	Mask allinar 上と同条件	
Top electrode deposition	10	EB deposition Ti (50 nm) , Pt (50 nm)	
TE pattern	11	Rift-off Aceton	

3.4.2 メモリ素子の特性評価

素子サイズ $4^2 \sim 40^2 \mu\text{m}^2$ の HfO_2 単層サンプル(膜厚: 30 nm)に DC スweep で電圧をかけ書き込み特性を評価した(図 3.13)。前項のサンプルでは、ブレイクダウン電圧が 9.4 ~ 17.4 V と非常にばらついていた。本サンプルでは、小面積化したことによってブレイクダウン電圧のばらつきが小さくなっていることが確認された。 $20^2 \mu\text{m}^2$ 以下のサイズにすることによって 1 V 以下のばらつきに抑えることができ HfO_2 膜の安定した特性であるといえる。これは、素子面積によって形成されるフィラメントサイズの違いによるものと考えられ、フィラメントサイズが小さくなることによってブレイクダウン電圧のばらつきが小さくなっていると考えている。 SiO_2 膜のコンタクトホールによってデバイスサイズをコントロールしたことによりブレイクダウン時の電流値がテストサンプルでは 10^{-8} A から 10^{-9} A へと 1 桁下がっており、メモリウインドウが向上している。ただ、ブレイクダウン電圧はメモリ素子として非常に高く膜厚や素子構造を検討することで改善できると考えている。

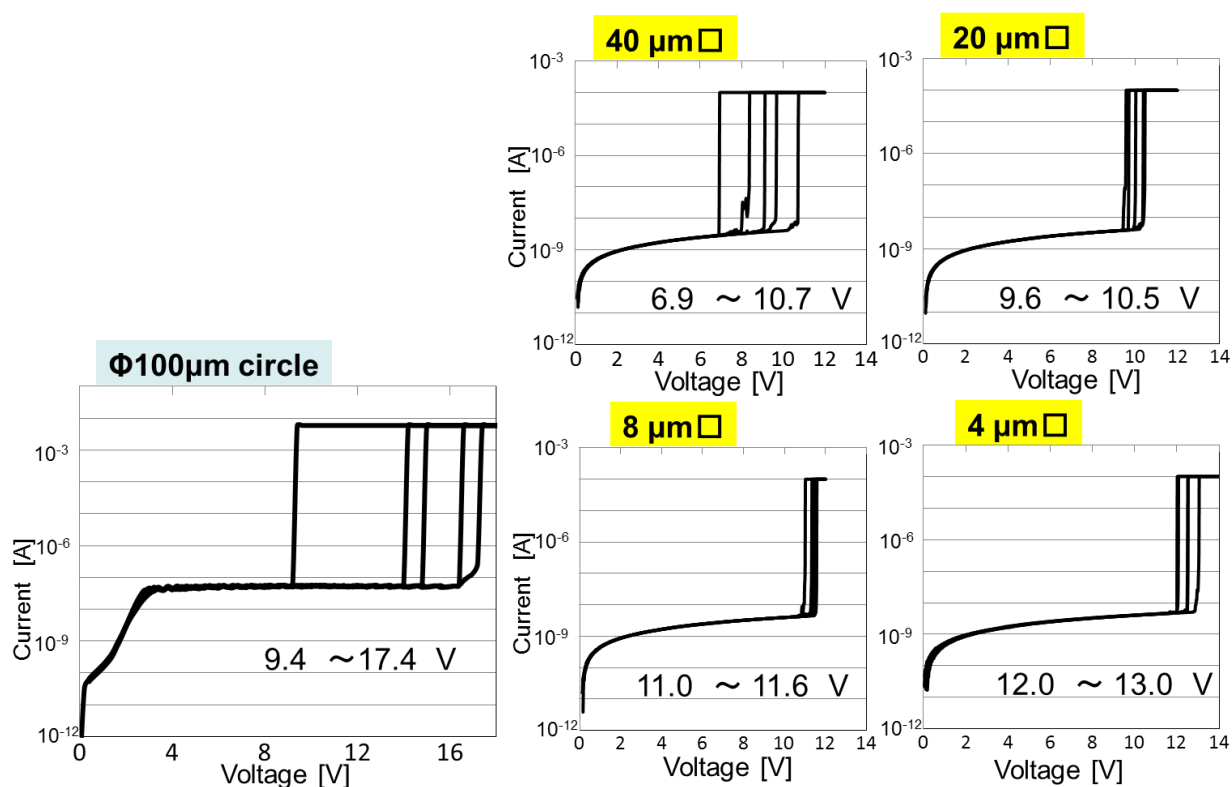


図 3.13 HfO_2 単層メモリ素子サイズによる書き込み特性

同様に、InGaZnO 単層サンプル(8^2 , $20^2 \mu\text{m}^2$)のサイズ依存性を調べた(図 3.14). 前項のサンプルではブレイクダウン電圧が 3.0 ~ 7.0 V とばらついていたが、小面積化した InGaZnO 単層のサンプルでは HfO₂ 単層のサンプルと同じようにブレイクダウン電圧のばらつきが小さくなっていることが確認された。

小面積化したことによって特性のばらつきを改善できたため、HfO₂ 単層・InGaZnO 単層・HfO₂/InGaZnO メモリ各々の特性の評価を行った。単層・スタック構造メモリ(素子サイズ: $8^2 \mu\text{m}^2$)の書き込み特性を図 3.15 に示す。ブレイクダウン電圧について、HfO₂ 単層メモリは 11.3 V, InGaZnO 単層メモリは 4.5 V に対し、スタック構造メモリの書き込み特性では 3.5 V と 6.2 V の二段階の抵抗変化が確認でき 2 種類の単層メモリを組み合わせたとような結果となっている。また単層メモリのブレイクダウン電圧と比べても非常に低くなっており、メモリ特性として改善されたといえる。しかし、大気雰囲気下でのアニール処理を行うことで、ブレイクダウン電圧が高くなり多少のばらつきが見られた。今回、InGaZnO の TFT 作製プロセスに合わせたアニール条件で作製を行ったが、メモリと TFT の特性変化に最適化したアニール条件が必要と考えている。

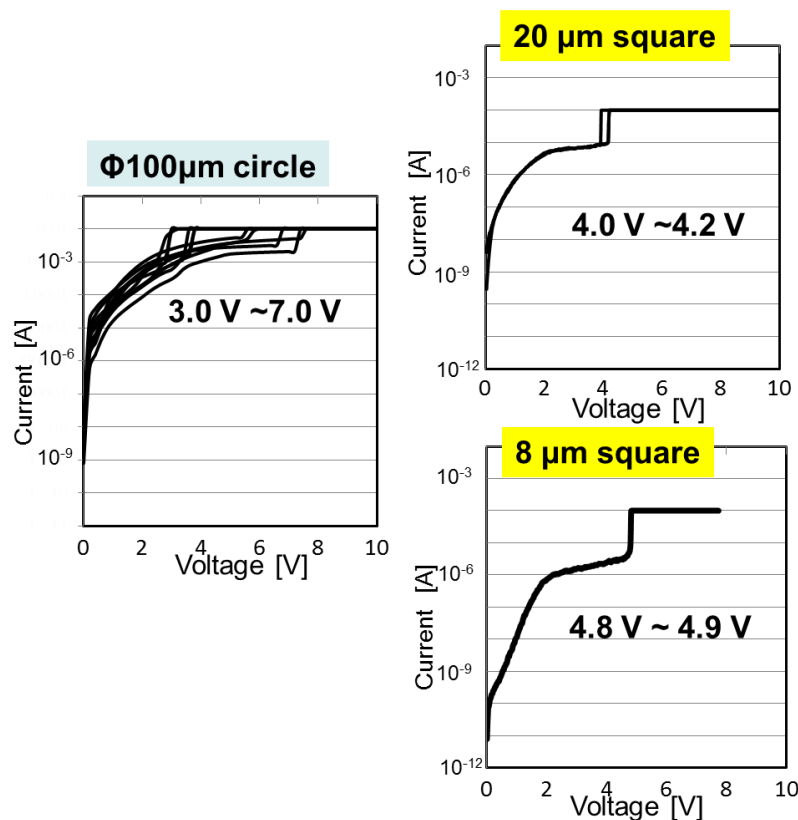


図 3.14 InGaZnO 単層メモリ素子サイズによる書き込み特性

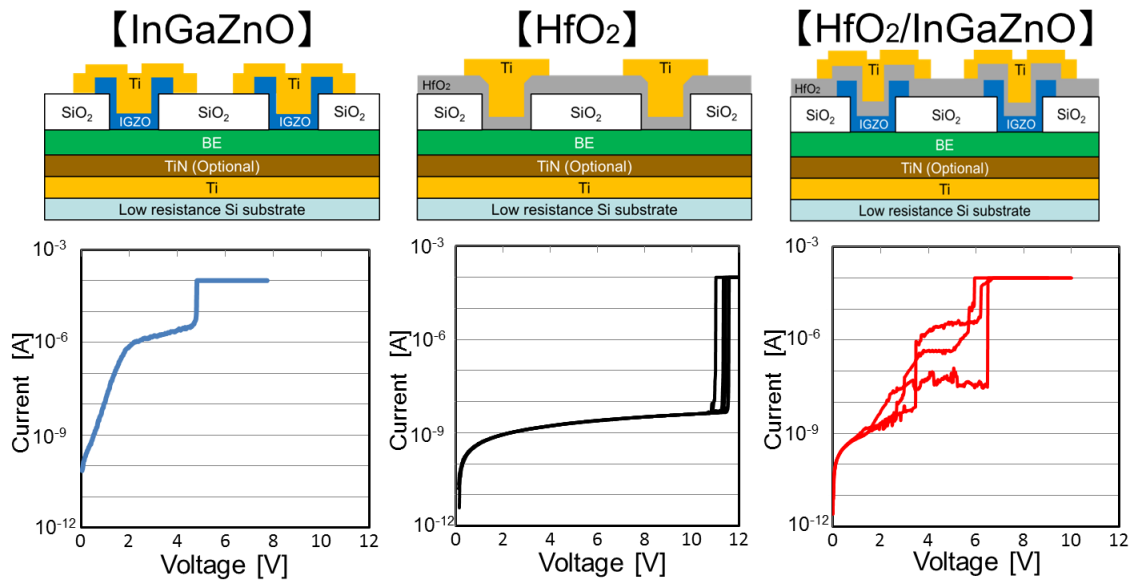


図 3.15 単層・スタック構造メモリ(サイズ： $8^2 \mu\text{m}^2$)の構造と書き込み特性

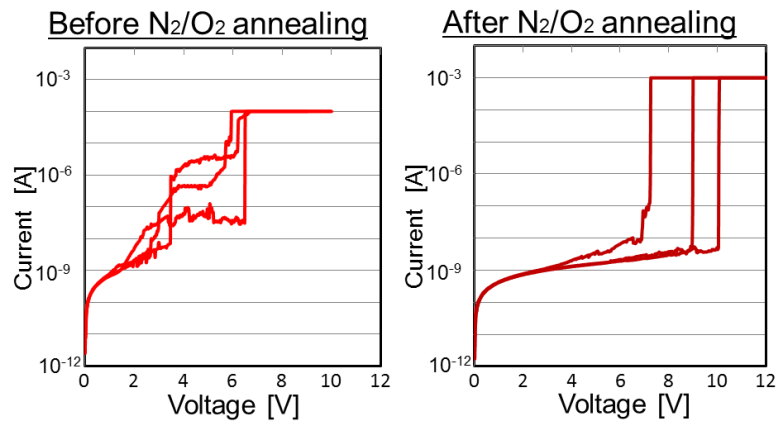


図 3.16 大気雰囲気下アニール処理による $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ メモリの書き込み特性

本研究では、抵抗変化材料として高い抵抗変化率を持つ HfO_2 を用いてメモリ特性の評価を行った。従来では、抵抗変化現象を促す酸素リザーバー層として Hf が多く用いられてきた[18-23]。報告されている Hf/HfO_2 積層メモリの特性を図 3.17 に示す[24]。図 3.17 において、 HfO_2 の膜厚については本研究で用いたサンプルの膜厚(30 nm)に比べると非常に薄く、それにより HfO_2 単層メモリのブレイクダウン電圧は 4 V 程度と非常に低い。 Hf/HfO_2 積層することで、ブレイクダウン電圧が 2 V と大きく下がっており酸素リザーバー層の効果といわれている。本研究においても、 InGaZnO 膜でも同様の結果が得られており、 InGaZnO 膜が HfO_2 膜中との酸素イオンの受け渡しを担い抵抗変化現象を促す酸素リザーバー層としての役割を果たしているものと考えられる。

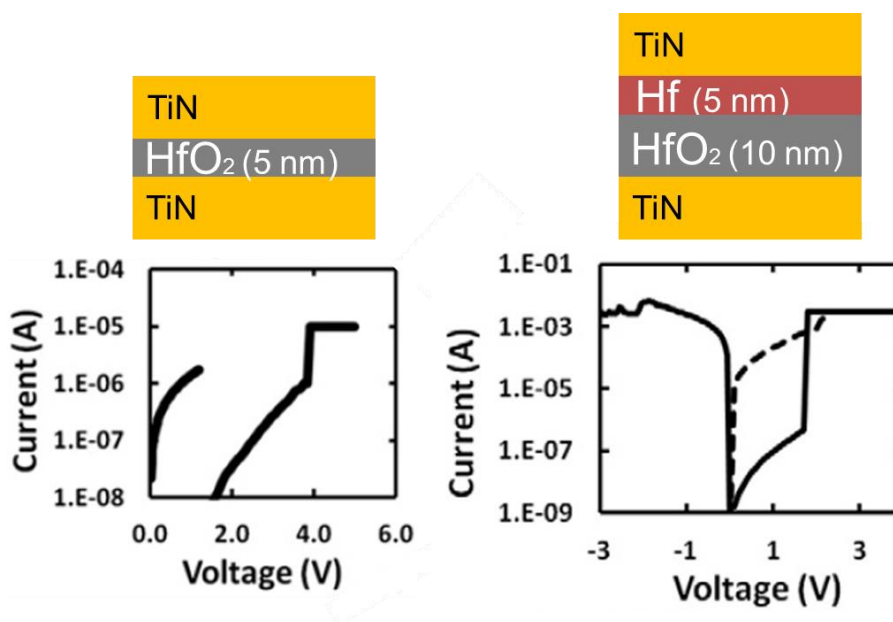


図 3.17 Hf/HfO_2 積層メモリの特性の報告例[24]

3.5 結論

本研究では、 HfO_2 膜を抵抗変化層として、 InGaZnO 膜を抵抗変化現象を促す酸素リバーザー層とした $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ スタック構造の抵抗変化メモリの作製・評価を行った。High-K ゲート絶縁膜として期待されている HfO_2 膜と酸化物 TFT のチャネル材料として用いられているワイドバンドギャップ酸化物半導体材料 InGaZnO 膜を抵抗変化メモリ用いることで、将来的な SoP の実現に向けて TFT と同一プロセスで作製可能な抵抗変化メモリを目指した。

抵抗変化材料として用いた HfO_2 膜の OTP 特性を、テストサンプルを用いて調べた。ブレイクダウン電圧については素子によって 6.4~13.6[V]と大きくばらつきが見られ、ばらつきのエリア依存性は全く見られなかった。メモリウインドウについて ON/OFF 比が 8 以上を示しており、非常に良いメモリ特性であるといえる。ブレイクダウン時のコンプライアンス電流を変えた結果、1 mA で読み出し電流値が安定しメモリウインドウについても ON/OFF 比が 5 以上を維持していた。コンプライアンス電流 1 mA で、ハードブレイクダウンとソフトブレイクダウンに変化すると思われ用途によってコンプライアンス電流を変化させることで可能である。また、 InGaZnO 単層・ $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ スタック構造の書き込み特性では、 HfO_2 膜と同様にばらつきが見られた。要因は、素子サイズが大きいことによるものと考えられる。また、TFT 作製においても用いられているアニール処理によってメモリ特性の信頼性評価を行った。

HfO_2 単層メモリに対し酸素雰囲気下と窒素雰囲気下でアニール処理を行った結果、それぞれでアニール後に初期・読み出し特性のばらつきが確認された。しかし、酸素雰囲気下の場合で膜中に酸素が入ったことで平均的に初期抵抗値が高くなりメモリウインドウが向上した。 InGaZnO 単層メモリでは、TFT 作製での一般的な条件として大気雰囲気でのアニール処理を行ったことで低抵抗状態になり抵抗変化現象が起きなくなった。これは、 InGaZnO 膜中の酸素が抜け酸素欠損が増えたことによって導電性パスが多く形成されていると考えられる。 $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ スタック構造メモリでは、大気雰囲気下でのアニール処理によって特性のばらつきは改善できたものの初期抵抗値は低くなってしまっていた。これは積層した状態でアニール処理を行ったことによるものと思われる。

メモリ特性のばらつきを改善するためにメモリ素子の素子サイズをコントロールすることでメモリ特性の評価を行った。下部電極と抵抗変化層の間に絶縁膜である SiO_2 膜を挟み、パターンングによって形成したコンタクトホールによってメモリ素子サイズのコントロールを行った。 HfO_2 単層および InGaZnO 単層メモリでは素子サイズを小さくしたことによって書き込み特性のばらつきの改善が見られた。これは、メモリ素子サイズを変えることによって膜中の酸素イオンの移動によって形成されるフィラメントのサイズも変化しブレイクダウン時の電圧に大きく影響すると考えている。単層メモリのばらつきを改善できたことで、 $\text{HfO}_2/\text{InGaZnO}$ スタック構造のサ

ンプルで特性評価を行った結果、2段階の抵抗変化が見られ各々の単層メモリを組み合わせたような特性が得られた。単層メモリのブレイクダウン電圧と比べても非常に低くなっている。HfO₂/InGaZnO スタック構造にすることによってメモリ特性として向上したといえる。しかし、HfO₂/InGaZnO 積層メモリにアニール処理を行うことで、書き込み特性のばらつきが見られた。本研究では、InGaZnO を用いた TFT 作製プロセスに合わせたアニール条件で作製を行ったが、メモリと TFT の特性に最適化したアニール条件が必要と考えている。

報告されている Hf/HfO₂ 積層メモリの書き込み特性と比較すると、本サンプルは抵抗変化層 HfO₂ 膜の膜厚が厚くブレイクダウン電圧が非常に高い。積層することでブレイクダウン電圧が下がっていることから、InGaZnO 膜が HfO₂ 膜中の抵抗変化現象を促す酸素リザーバー層としての役割を果たしているものと思われる。

HfO₂/InGaZnO 積層メモリの素子構造や膜の堆積条件などを検討することでメモリ特性のさらなる向上が見込める。今後、前述したように、InGaZnO の製膜条件およびアニール条件に加え、InGaZnO 膜厚の検討を進めることで、Hf/HfO₂ 積層メモリと同等の特性が得られるであろう。

参考文献

- 1) C. Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, and Y. Sugiyama: *Appl. Phys. Lett.* 91 223510 (2007)
- 2) H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai: *IEDM Tech. Dig.*, p. 297. (2008)
- 3) K. Jung, J. Choi, Y. Kim, H. Im, S. Seo, R. Jung, D. C. Kim, J.-S. Kim, B. H. Park, and J. P. Hong: *J. Appl. Phys.* 103, 034504 (2008).
- 4) Y. Wu, B. Lee, and H.-S. P. Wong: *VLSI Tech. Dig.*, p. 136. (2010)
- 5) E.-K. Lai, W.-C. Chien, Y.-C. Chen, T.-J. Hong, Y.-Y. Lin, K.-P. Chang, Y.-D. Yao, P. Lin, S.-F. Horng, J. Gong, S.-C. Tsai, C.-H. Lee, S.-H. Hsieh, C.-F. Chen, Y.-H. Shih, K.-Y. Hsieh, R. Liu, and C.-Y. Lu: *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 04DD17.(2010)
- 6) X. Guan, S. Yu, and H.-S. P. Wong: *IEEE Trans. Electron Devices* 59, 1172. (2012)
- 7) Z. Wei, Y. Kanzawa, K. Arita, Y. Katoh, K. Kawai, S. Muraoka, S. Mitani, S. Fujii, K. Katayama, M. Iijima, T. Mikawa, T. Ninomiya, R. Miyanaga, Y. Kawashima, K. Tsuji, A. Himeno, T. Okada, R. Azuma, K. Shimakawa, H. Sugaya, T. Takagi, R. Yasuhara, K. Horiba, H. Kumigashira, and M. Oshima: *IEDM Tech. Dig.*, p. 293., (2008)
- 8) M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi, and N. Awaya: *Appl. Phys. Lett.* 89, 223509. (2006)
- 9) S. Yu, B. Lee, and H.-S. P. Wong, *Metal oxide resistive switching memory*, in *Functional Metal Oxide Nanostructures*, New York: Springer-Verlag, (2011)
- 10) M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U.-I. Chung, I.-K. Yoo, and K. Kim: *Nature Materials* 10, 625. (2011)
- 11) J. J. Yang, M. X. Zhang, J. P. Strachan, F. Miao, M. D. Pickett, R. D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams: *Appl. Phys. Lett.* 97, 232102, (2010)
- 12) A. Prakash, D. Jana, and S. Maikap: *Nanoscale Research Lett.* 8, 418, (2013)
- 13) A. Kawahara, K. Kawai, Y. Ikeda, Y. Katoh, R. Azuma, Y. Yoshimoto, K. Tanabe, Z. Wei, T. Ninomiya, K. Katayama, R. Yasuhara, S. Muraoka, A. Himeno, N. Yoshikawa, H. Murase, K. Shimakawa, T. Takagi, T. Mikawa, and K. Aono: *ISSCC Dig. Tech. Pap.*, p. 220. (2013)
- 14) Y.S. Park, S.Y. Lee, J.S. Lee, *IEEE Electron Device Letters*, vol.31, 10 (2010)
- 15) Y. Morita, S. Migita, W. Mizubayashi and H. Ota, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011)
- 16) S. Cimino, A. Padovani, L. Larcher, V.V. Afaniaev, H.J. Hwang, Y.G. Lee, M. Jurczac, D. Wouters, B.H. Lee, H. Hwang, L. Pantisano, *Microelectronic Engineering* 95, 71–73, (2012)

- 17) Y. Ueoka, Y. Ishikawa, J. P. Bermundo, H. Yamazaki, S. Urakawa, Y. Osada, M. Horita, and Y. Uraoka, *Japanese Journal of Applied Physics* 53, 03CC04 (2014)
- 18) J. P. Lehan, Y. Mao, B. G. Bovard, and H. A. Macleod, *Thin Solid Films*, vol. 203, pp. 227–250, (1991)
- 19) M. F. Al-Kuhaili, *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 27, no. 3, pp. 383–387, Dec. (2004)
- 20) T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, I. Valov, R. Waser, and M. Aono, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 70–77, Jan. (2012)
- 21) Y.-S. Chen, H.-Y. Lee, P.-S. Chen, T.-Y. Wu, C.-C. Wang, P.-J. Tzeng, F. Chen, M.-J. Tsai, and C. Lien, *IEDM Tech. Dig.*, vol. 31, no. 12, pp. 1473–1475, (2010)
- 22) I.-S. Park, K.-R. Kim, S. Lee, and J. Ahn, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 4B, pp. 2172–2174, Apr. (2007)
- 23) D. Ielmini, F. Nardi, and S. Balatti, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 59, no. 8, pp. 2049–2056, (2012)
- 24) F. D. Stefano, M. Houssa, V. V. Afanas'ev, J. A. Kittl, M. Jurczak, A. Stesmans, *Thin Solid Films*, 533, 15–18 (2013)

第4章 総括と今後の展望

4.1 本研究の総括

分散型無機 EL 素子の研究では、ZnS 蛍光体への超短パルスレーザー照射による影響と無機 EL 素子の高輝度化を目的として ZnS 蛍光体の発光特性の変化を解析した。ピコ秒レーザー(2 ps)とフェムト秒レーザー(250 fs)によるレーザーアブレーションのメカニズムの違いによる発光特性の変化を測定した結果、フェムト秒レーザーを照射したサンプルの方が EL 素子の発光輝度が向上した。フェムト秒レーザーの機械的なアブレーションは Cu ドープによる PL ピーク強度の大きな回復が観測され、より発光輝度向上に適していると思われる。フェムト秒レーザーの照射条件(レーザー強度・照射時間)は短時間の照射(30min)でレーザー強度を上げる(0.15mJ) ことが最適であり ZnS の表面欠陥を抑え非発光再結合中心ができにくくなっている。レーザー照射による改質プロセスは粉碎処理による結晶表面での改質プロセスとは異なっていると考えられたため、改質プロセスの解明と更なる輝度向上を目指し実験を行った。測定結果から、粉碎処理後にレーザー処理を行うことで9倍以上の輝度向上が確認できた。これまで輝度向上に用いられてきた粉碎処理と新しく提案した超短パルスレーザー照射による機械的ストレスの印加は輝度向上に対して両立することがわかった。改質プロセスとしては、粉碎処理は表面から機械的圧力を加えレーザー処理は内部から機械的圧力を与えることによって大きく輝度が向上したと考えられる。レーザー照射処理を他の無機 EL 材料に応用することで将来的に実用性があることを示した。また、現在工業的に用いられているボールミルや超音波処理にレーザー処理を追加することによって更なる輝度向上が望める。

新型抵抗変化メモリの研究では、HfO₂ 膜を抵抗変化層として、InGaZnO 膜を抵抗変化現象を促す酸素リバーザー層とした HfO₂/InGaZnO スタック構造の抵抗変化メモリの作製・評価を行った。抵抗変化材料として用いた HfO₂ 膜の OTP 特性をテストサンプルを用いて調べた。ブレイクダウン電圧については素子によって 6.4~13.6[V]と大きくばらつきが見られ、素子サイズが大きいことによって膜質の違いが顕著にでているものと考えられる。ブレイクダウン時のコンプライアンス電流は、1 mA で読み出し電流値が安定しておりブレイクダウンのメカニズムの違いが影響していると考えられる。CC: 1 mA 以上でハードブレイクダウンが起きていると思われ、OTP に適した条件となっている。また、メモリウインドウについても ON/OFF 比が 5 以上を維持しており、メモリ特性として非常に良い結果といえる。また、InGaZnO 単層・HfO₂/InGaZnO スタック構造の OTP 特性では、ブレイクダウン特性で HfO₂ 膜と同様にばらつきが見られ、改善するために膜中の酸素が大きな要因であると考えアニール処理により信頼性評価を行った。HfO₂ 単層メモリに対し酸素雰囲気下と窒素雰囲気下

でアニール処理を行った結果、それぞれでアニール後に特性のばらつきが確認された。しかし、酸素雰囲気下の場合で膜中に酸素が入ったことで初期抵抗値が高くなりメモリウインドウが向上した。InGaZnO 単層メモリでは、窒素雰囲気および大気雰囲気下でアニール処理を行ったことで低抵抗状態になり抵抗変化現象が起きなくなった。これは、InGaZnO 膜中の酸素が抜け酸素欠損が増えたことによって導電性パスが多く形成されていると考えられる。HfO₂/InGaZnO スタック構造メモリでは、大気雰囲気下でのアニール処理によって特性のばらつきは改善できたものの初期抵抗値は低くなってしまっていた。これは積層した状態でアニール処理を行ったことによって合金化したものと思われる。アニール処理を行う場合は、HfO₂ 膜を先に蒸着し酸素雰囲気下でアニール後に InGaZnO 膜を堆積し大気雰囲気下でアニールを行うことが最適であると考えられる。

メモリ素子の素子サイズをコントロールし、メモリ特性の評価を行った。HfO₂ 単層および InGaZnO 単層メモリでは素子サイズを小さくしたことによって書き込み特性のばらつきの改善が見られた。これは、メモリ素子サイズを変えることによって膜中の酸素イオンの移動によって形成されるフィラメントのサイズも変化しブレイクダウン時の電圧に大きく影響すると考えている。単層メモリのばらつきを改善できたことで、HfO₂/InGaZnO スタック構造のサンプルで特性評価を行った。その結果、2段階の抵抗変化が見られ各々の単層メモリを組み合わせたような特性が得られた。単層メモリのブレイクダウン電圧と比べても非常に低くなっており、InGaZnO 膜が HfO₂ 膜中の抵抗変化現象を促す酸素リザーバー層としての役割を果たしているものと考えられ、HfO₂/InGaZnO スタック構造にすることによってメモリ特性として向上したといえる。

抵抗変化材料である HfO₂ 膜に InGaZnO 膜を積層したことによって、メモリ特性の改善が見られた。この結果から High-K ゲート絶縁膜として期待されている HfO₂ 膜と酸化物 TFT のチャンネル材料として用いられているワイドバンドギャップ酸化物半導体材料 InGaZnO 膜を抵抗変化メモリ用いることで、将来的にシステムオンパネルの実現に向けて高性能な抵抗変化メモリと TFT の同一プロセスでの作製が期待できる。報告されている Hf/HfO₂ 積層メモリの書き込み特性と比較すると積層することでブレイクダウン電圧が下がっていることから、InGaZnO 膜が HfO₂ 膜中の抵抗変化現象を促す酸素リザーバー層としての役割を果たしているものと思われる。

4.2 今後の展望

今後の研究課題として、更なる検討が必要な点を以下に述べる。

分散型無機 EL 素子の高輝度化

フェムト秒レーザー照射によって分散型無機 EL 素子の高輝度化に成功したが、一般的な有機 EL と比較するとまだ輝度が不十分であるといえる。更なる高輝度化のためには、母体材料・ドーピング材料の選定と割合、スクリーン印刷条件による素子構造を検討することが必要である。

本研究では分散型無機 EL 素子の母体材料として代表的な ZnS 蛍光体を用いて評価を行ったが、1.2.2 節で述べたようなアルカリ土類金属硫化物やペロブスカイト型酸化物などの他の材料によるレーザー照射の影響を調べる必要がある。材料によっては、ZnS と違う発光メカニズムを持つものがあるので、各々の材料でレーザー照射による影響を調べる必要がある。

企業より販売されている ZnS 蛍光体(GG65 Global Tungsten & Powders Corp.)を、本研究と同様のプロセスにより作製を行った場合、報告されている輝度(49.2 cd/m²)にくらべて4分の1程度の輝度(11.8 cd/m²)しか確認できなかった[1]。ドーピング材料の量やスクリーン印刷の最適条件等を検討することによって実用的な輝度(300cd/m²以上)を出すことができると考えられる。

HfO₂/InGaZnO 積層メモリの開発

酸素リザーバー層として InGaZnO 膜を積層することでブレイクダウン電圧を下げることができた。しかし、報告されている Hf/HfO₂ 積層メモリの書き込み特性と比較すると膜厚が厚すぎるためブレイクダウン電圧が非常に高い。素子構造を検討するとともに、それぞれの膜の最適な堆積条件を調べる必要がある。また、本研究では InGaZnO を用いた TFT 作製プロセスに合わせたアニール条件で評価を行ったが、アニール条件についてメモリと TFT の特性が両立できるように最適化することによって特性のばらつきを改善でき実用化の可能性がより高まると思われる。HfO₂/InGaZnO 積層メモリの評価をメモリ特性で調べたが、HfO₂/InGaZnO の膜特性を解析することによって明確に酸素リザーバー層によるメモリ特性の向上のメカニズムを考察できると考えている。

- 1) Global Tungsten & Powders Corp. EL phosphor (U.S.)
http://www.globaltungsten.com/en/products-services_phosphor.html

研究業績

投稿論文

Kyohei Nabesaka, Yasuaki Ishikawa, Yoichiroh Hosokawa*, and Yukiharu Uraoka
“Photomechanical modification of ZnS microcrystal to enhance electroluminescence by ultrashort-pulse laser processing”, Applied Physics Express 10, 021201 (2017)

学会発表 国際会議 口頭発表

- 1) Kyohei Nabesaka, Yasuaki Ishikawa, Takahiro Doe, Nobuyoshi Taguchi, Yoichiroh Hosokawa, and Yukiharu Uraoka “Femtosecond Laser Irradiation to ZnS Phosphor for Inorganic Electroluminescent Displays” The 2013 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai(IMFEDK 2013), C-3,Osaka(Kansai University), Japan, June 2013

学会発表 国際会議 ポスター発表

- 2) Kyohei Nabesaka, Yasuaki Ishikawa, Takahiro Doe, Nobuyoshi Taguchi, Yoichiroh Hosokawa, and Yukiharu Uraoka “Atomization Process Utilizing Femto-sec Laser Irradiation for ZnS Phosphor” The 2013 International Device Physics Young Scientist Symposium (IDYS 2013), Nara (NAIST), Japan, March 2013
- 3) Kyohei Nabesaka, Yasuaki Ishikawa, Takahiro Doe, Nobuyoshi Taguchi, Yoichiroh Hosokawa, and Yukiharu Uraoka “Femtosecond Laser Irradiation to ZnS Phosphor for Inorganic Electroluminescent Displays” The 20th International Display Workshops (IDW’13), Hokkaido (Sapporo Convention Center), Japan, December 2013

学会発表 国内会議

- 1) 鍋坂 恭平, 石河 泰明, 土江 貴洋, 田口 信義, 細川 陽一郎, 浦岡 行治” 超短パルスレーザーによる微粒化処理を行った ZnS 蛍光体の作製”, 2013 年度応用物理学会春季講演会, 神奈川工科大学, 3 月, 2013 年
- 2) 鍋坂 恭平, 石河 泰明, 土江 貴洋, 田口 信義, 細川 陽一郎, 浦岡 行治” 超短パルスレーザーを照射した無機 EL ディスプレイ用 ZnS 蛍光体の作製”, 2013 年度応用物理学会秋季講演会, 同志社大学, 9 月, 2013 年
- 3) 鍋坂 恭平, 山内 祥光, 門 圭佑, 藤井 茉美, 石河 泰明, 浦岡 行治” High-K ゲート絶縁膜による TFT の高性能化と低消費 ReRAM の搭載”, 2016 年度応用物理学会春季講演会, 東京工業大学, 3 月, 2016 年

謝辞

本研究は多くの方々のご協力の下で行われました。末文となりましたが、本研究を支えてくださった皆様に感謝の辞を述べさせていただきます。

主指導教員である浦岡行治教授には、本研究に携わる機会を与えていただき、また、研究を進めるにあたり、有益なご助言と熱心な御指導、御鞭撻を賜りました。また、研究活動に対する姿勢や研究者としての心構え、または、たくさんの励みのお言葉をいただきました。心より感謝いたします。

有機固体素子科学研究室の中村雅一教授には、副指導教員として適切かつ丁寧な御助言を数多くいただきました。生体プロセス工学研究室の細川陽一郎教授には副指導教官として研究内容について御討論と有益な御助言を多くいただいたうえ、本研究を進めるにあたりフェムト秒レーザー照射装置等の実験環境を御提供していただきました。生体プロセス工学研究室の片山健夫助教、安國良平助教、飯野敬矩特任助教、研究員の前野貴則氏には、本研究に多くの時間を割いて協力してくださいました。心より改めて深く感謝いたします。

実験装置の取り扱いや研究を遂行するための適切な環境整備、研究環境全般において御指導とご協力をいただき、また研究内容に対して有益なご指摘をいただいた情報機能素子科学研究室の石河泰明准教授、山内祥光氏、共同研究員の宮永良子氏に深く感謝いたします。研究内容以外でも、研究に従事するための姿勢に至るまで多くを学ばせて頂きました。

情報機能素子科学研究室の上沼睦典助教、藤井茉美助教、Juan Paolo Soria Bermundo 特任助教、渡壁明雄氏、川平博敏氏には、グループミーティングや研究進捗報告会の場で、有益なご指摘、ご助言を数多くいただき、心より感謝いたします。また、小池徳貴氏には成膜装置の使用法並びにメンテナンスなど多くのご助力を頂きました。技術職員の皆様に深く感謝いたします。

情報機能素子科学研究室秘書の森田友紀子氏には、研究生活全般において親身になって支えてくださり、大変お世話になりました。深く感謝いたします。

本研究に対して、貴重な研究材料や測定装置を御提供くださり、御指導と有益な討論、ご助言をいただきました有限会社イメージテック 田口信義氏に厚く御礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室の卒業生 上岡義弘氏、西城理志氏、山崎浩司氏、土江貴洋氏、紺谷拓哉氏、上武央季氏、番貴彦氏、山崎はるか氏、吉嗣晃治氏、Yana Mulyana 氏、浦川哲氏には本研究を進めるにあたり有益なご助言を数多くいただきました。また、研究生活に対する姿勢など多くの御指導御鞭撻を賜りました。厚く御礼申し上げます。

同研究室で博士課程五年間の研究生活を共に過ごし、研究活動以外においても多大な御協力を頂いた、荒木慎司氏、長田至弘氏、何超氏、門圭佑氏、菱谷大輔氏、吉永

征矢氏に深く感謝いたします。五年の在学期間に渡りお世話になりました。彼らの助けのおかげで大変有意義な時間を過ごすことができました。御礼申し上げます。

情報機能素子科学研究室 後輩であるの Kulchaisit Chaiyanan 氏、木瀬香保利氏、姜雲建氏、内山俊祐氏、岡崎駿氏、岡田広美氏、多田雄貴氏、仁枝嘉昭氏、藤本裕太氏、來福至氏、劉洋氏、及川賢人氏、唐木裕馬氏、河村祐亮氏、多和勇樹氏、富永雄太氏、野口一輝氏、橋間裕貴氏、張松氏には、研究生活において多くのご協力を頂き大変感謝しております。

皆様の今後のご活躍をお祈りいたします。

最後に、五年間を通じて精神的な支えであった友人達と、精神的・経済的に支えとなってくれた両親と家族に心から感謝いたします。