

# 博士論文

溶液プロセスを用いたポリシロキサン  
パッシベーションによる $\alpha$ -InGaZnO薄膜  
トランジスタの信頼性向上とその機構  
に関する研究

吉田 尚史

物質創成科学研究科研究科

情報機能素子科学研究室

2019 年 3 月

# 目次

第1章	序論.....	1
1.1	序論 .....	1
1.2	ディスプレイの開発 .....	3
1.2.1	フラットパネルディスプレイ .....	3
1.2.2	透明薄膜トランジスタ .....	6
1.2.3	酸化物半導体の概説 .....	8
1.2.4	InGaZnO の電子物性.....	9
1.2.5	InGaZnO の信頼性低下要因.....	12
1.3	ポリシロキサン材料.....	14
1.3.1	シロキサンの構造 .....	14
1.3.2	シロキサン合成 .....	16
1.3.3	シロキサンの特徴 .....	18
1.4	背景と目的 .....	20
1.5	本論文の構成 .....	21
第2章	透明絶縁性シロキサン材料の開発.....	28
2.1	緒言 .....	28
2.2	シロキサン樹脂の設計と合成 .....	29
2.3	ディスプレイ向け材料としての特性評価 .....	32
2.3.1	測定装置と試料作製方法 .....	32
2.3.2	赤外分光(FT-IR)測定による反応性の解析 .....	33
2.3.3	熱重量分析(TGA)によるシロキサン樹脂の耐熱性分析 .....	34
2.3.4	透明シロキサン材料 .....	36

2.3.5	誘電特性の評価 .....	37
2.4	フォトリソグラフィ特性の付与 .....	38
2.4.1	フォトリソグラフィ技術の概説 .....	38
2.4.2	ポジ型感光性シロキサン材料の開発 .....	39
2.4.3	ネガ型感光性シロキサン材料の開発 .....	42
2.5	有機・無機ポリシロキサンの透明絶縁膜としての用途 .....	44
2.6	結言 .....	45
第3章	フッ素含有シロキサンを用いた高信頼性 $\alpha$ -IGZO TFT パッシベーション材料の開発 .....	49
3.1	緒言 .....	49
3.2	パッシベーション材料 .....	50
3.3	デバイス作製 .....	51
3.3.1	$\alpha$ -IGZO TFT の作製 .....	51
3.3.2	パッシベーション膜の形成 .....	52
3.4	TFT 特性評価方法 .....	53
3.4.1	TFT 初期特性評価方法 .....	53
3.4.2	信頼性評価方法 .....	55
3.5	フッ素含有非感光性シロキサンパッシベーション材料の特性比較 .....	56
3.5.1	フッ素含有非感光性シロキサン材料 .....	56
3.5.2	フッ素含有シロキサンパッシベーション材料による TFT 初期特性への影響 .....	57
3.5.3	フッ素系添加剤とフッ素系シロキサン樹脂の TFT に対する影響の比較 .....	60
3.5.4	フッ素含有シロキサンパッシベーション材料の信頼性評価 .....	62

3.6 ポジ型感光性フッ素含有シロキサンパッシベーション材料 .....	64
3.6.1 ドライエッチング工程の問題 .....	64
3.6.2 フォトリソグラフィによるパッシベーション層形成工程 .....	66
3.6.3 ポジ型感光性フッ素含有シロキサンパッシベーション材料による TFT 初期特性への影響 .....	68
3.6.4 ポジ型感光性フッ素含有シロキサンパッシベーション材料の信頼性 評価 .....	70
3.7 <i>a</i> -IGZO 層の状態分析 .....	74
3.7.1 SIMS による <i>a</i> -IGZO 層内のフッ素元素分析 .....	74
3.7.2 XPS による酸素欠損解析 .....	75
3.8 フッ素の <i>a</i> -IGZO TFT に対する効果 .....	76
3.9 結言 .....	78
第4章 低温硬化型-非感光/感光性シロキサンを用いた高信頼性 <i>a</i> -IGZO TFT パ ッシベーション材料の開発 .....	84
4.1 緒言 .....	84
4.2 シロキサンを用いたパッシベーション材料 .....	85
4.3 低温硬化可能な非感光性シロキサンパッシベーション材料の特性評価 .....	86
4.3.1 低温硬化型シロキサン材料 .....	86
4.3.2 低温硬化型シロキサンパッシベーションの成膜 .....	87
4.3.3 低温硬化型シロキサン材料で保護した TFT の初期特性 .....	87
4.3.4 低温硬化型シロキサン材料で保護した TFT の信頼性評価 .....	89
4.4 <i>a</i> -IGZO 層への影響に関する分析 .....	91
4.4.1 SIMS による水素、OH 元素分析 .....	91
4.4.2 XPS による IGZO の結合状態に関する解析 .....	91

4.5	低温硬化型シロキサン材料から生成される不純物によるデバイスへの影響 .....	93
4.6	低温硬化可能なネガ型感光性シロキサン材料 .....	94
4.6.1	感光性シロキサン材料の優位点 .....	94
4.6.2	低温硬化型ネガ型感光性材料によるデバイス作製 .....	95
4.7	低温硬化可能なネガ型感光性シロキサンパッシベーション材料の特性評価 .....	96
4.7.1	低温硬化型ネガ型感光性シロキサン材料 .....	96
4.7.2	低温硬化型ネガ型シロキサン材料で保護した TFT の初期特性 .....	96
4.7.3	低温硬化型ネガ型シロキサン材料で保護した TFT の信頼性評価 .....	98
4.8	SIMS による $\alpha$ -IGZO 層の分析 .....	101
4.9	低温硬化型パッシベーション材料による信頼性への影響 .....	102
4.10	結言 .....	102
第 5 章	まとめと今後の展望 .....	107
5.1	まとめ .....	107
5.2	今後の展望 .....	109
第 6 章	謝辞 .....	112

研究業績

謝辞

# 第1章 序論

## 1.1 序論

過去半世紀以上に渡って電子デバイス領域において目覚ましい発展をしてきた半導体エレクトロニクスデバイスの発展の歴史はアメリカ AT&T ベル研究所によって革命的な素子であるトランジスタの発明が発端となり、その後大量のトランジスタを同時に作製する集積回路作製プロセス技術が開発されると我々の生活に急激に影響を与えるようになった。特に近年では、テレビ、パーソナルコンピューター、スマートフォン等のエレクトロニクス製品は我々にとって必要不可欠なものであり、情報化社会における伝達手段として重要な存在となった。

工業文明の発展によりブラウン管方式のディスプレイ (CRT: Cathode Ray Tube) が登場し、さらに多結晶 Si やアモルファス Si (*a*-Si) を用いた薄膜トランジスタ (TFT: Thin Film Transistor) と液晶技術の発展により、板のように薄い液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) が発明された。半導体素子の一種である TFT がそれぞれの画素の液晶に適切な電圧を与え、表示、非表示を切り替えるスイッチングとして働いており、ディスプレイの性能に大きな影響を与えている。TFT の製造工程は薄膜積層、リソグラフィといったプロセスを繰り返し施すことにより構成されている。TFT の発展においてリソグラフィ技術は重要であり、この技術の継続的な進歩により素子の微細化が進展すると、高速化、高集積化が達成された。これら技術により低消費電力で、薄く、製造コストの低い TFT 液晶ディスプレイが我々の生活の中で主流となった。さらに今では有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ (OLED: Organic Light Emitting Diode) が注目されている。様々な有機発光材料を蒸着プロセスあるいはインクジェットプロセスにより成膜し、電圧を掛けて発光表示させる。低電力で高い輝度を得ることができ、消費電力、視認性、応答速度の点で優れているだけでなく、バックライトを必要としないため、非常に薄型にすることができる。OLED 開発には TFT-LCD で培われた技術がとても重要であり、更なる TFT 技術の向上が行われてきた。

近年では、これまでのスピードや消費電力を追い求める開発指針とは違った視点で、ディスプレイのフレキシブル化という新しい応用を切り開こうという動きも盛んになってきている。従来の結晶欠陥の少ない完全結晶の高いキャリア移動度、均一性、高い発光効率などを利用した単結晶半導体からフレキシブル

エレクトロニクスデバイスへの応用を目指した多結晶やアモルファスの無機や有機半導体にも注目が集められるようになってきた。図 1-1 のように、これら材料を薄膜化し、有機フィルムのような柔軟な基板の上に積層させることで軽く、曲げたり、巻いたり、折りたたんだりできる新たなフレキシブルデバイスへの開発も行われており、LG からは巻取式ディスプレイ、サムソンからは折り畳み可能なスマートフォンのモデルも発表されている(図 1-2)。これら次世代デバイスの中で TFT 技術の開発は重要であり、特に酸化物半導体は透明で移動度が高く、比較的低温で成膜可能な材料として注目を集めており、様々な応用研究がなされている。本研究では、これら酸化物半導体を用いた高性能なデバイスをより簡単に低コストで作製することで幅広い分野への実用化を可能にすることを目的としている。

Stage	•UBP UnBreakable Plane	•UBP UnBreakable Bendable	•UBR UnBreakable Rollable	•UBF UnBreakable Foldable
Launched in the market	2012	2013 (Curved) 2014 (Bended)	-	-
Product				

図 1-1: サムスン電子のフレキシブルディスプレイロードマップ [1]

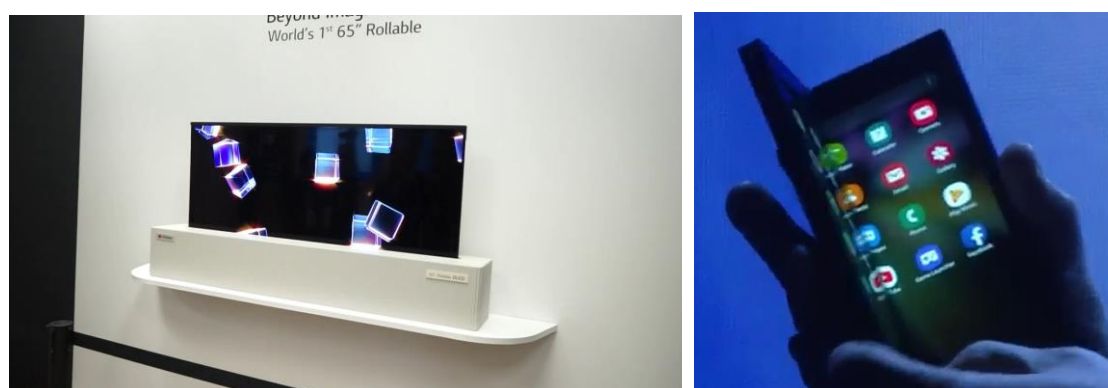


図 1-2: LG の巻取式ディスプレイ(左)サムソンの折り畳み可能なスマートフォンのモデル(右)

## 1.2 ディスプレイの開発

### 1.2.1 フラットパネルディスプレイ

CRT に代わるディスプレイとして、薄型で平坦な映像表示装置であるフラットパネルディスプレイ(FPD: Flat Panel Display)が開発された。FPD には LCD、プラズマディスプレイ(PDP: Plasma Display Panel)、OLED、電子ペーパーなどがあり、現在ではテレビ、携帯電話、パーソナルコンピュータを始めとして、様々な機器に導入されており、生活必需品になっている。それまで表示デバイスは発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)や PDP などの技術が研究されていたが、各々の表示部を発光させることやその大型化が難しい状況であった。このような中、非発光型で、液晶材料により表示を制御する LCD が IC および TFT の発展と共に低電圧、低消費電力ディスプレイとして普及した。

液晶の商品化は、1973 年にシャープ社が世界初液晶電卓を発売したのを始めに、1981 年にはカラーフィルターを組み込むことでカラー化も行われ、動的散乱、TN(Twisted Nematic)、VA(Virtual Alignment)、IPS(in-plane switching)モードがアクティブマトリックス駆動法等の様々な技術と共に発展し、2000 年代には CRT から LCD へとほぼ置き換えられた。現在では、LCD だけでなく、OLED の発展も進んでいる。1987 年にコダック社の C. W. Tang らによって低分子有機発光材料を用いた薄膜積層型デバイス [2]が報告され、また 1990 年にはケンブリッジ大学の J. Burroughes らによって高分子を用いた OLED の原型 [3]が報告されて以来、低分子材料を昇華させて基板に蒸着させる方法と高分子材料を用いてインクジェット法などによりコーティングを行う製造方法が報告されてきた。1997 年にはパイオニア社が世界初有機 EL 搭載カーステレオを発表し、2007 年にはソニー社により世界初 11 インチ OLED が商品化され、近年では、スマートフォンなどの小型ディスプレイには Samsung 社の R,G,B 三色の低分子材料の蒸着技術、大型ディスプレイには LG Display 社の白色発光型有機分子材料とカラーフィルターを用いた技術が主に用いられている。また、JOLED 社から世界初インクジェットを用いた OLED が商品化されている。蒸着法の 2～3 割コストが下げられる特徴をもつ。また、近年ではディスプレイの高精細化が求められており、4K2K(3840 × 2160)の解像度を持つ 4K テレビや 8K4K(7680 × 4320)の解像度を持つ 8K テレビが商品化されている。このようにディスプレイの技術は進歩しており、より高解像度のディスプレイを駆動させるためにこれまで主に



用いられてきた *a*-Si 材料に比べ高い電界効果移動度を有する TFT が必要とされている。

図 1-3 には、LCD、OLED を用いた主要なディスプレイ(デスクトップモニター、テレビ、PC: Personal Computer、モバイルフォン)の総面積成長見込みを示している [4]。LCD や OLED 等の FPD の需要は、今後も成長を続け、2025 年には 2 億 5000 万平方メートルまで増加する見込みである。2016 年では、フロントプレーンで用いられているのは、ほぼ LCD になるが、今後は LCD だけでなく、OLED を用いたテレビやモバイルフォンが普及していくだろうと考えられている。

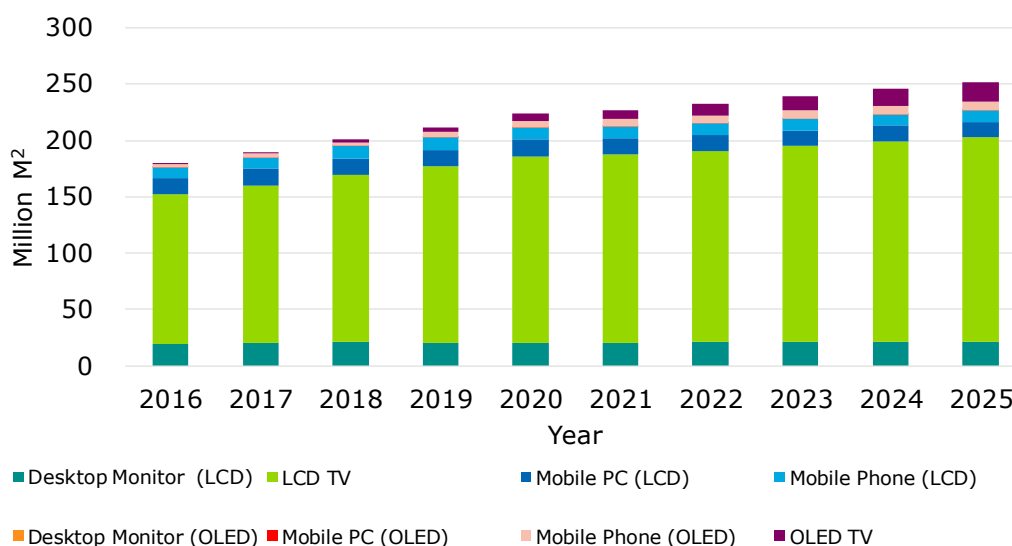


図 1-3: LCD、OLED を用いた主要なディスプレイの総面積成長見込み [4]

高精細ディスプレイに用いられる半導体層として酸化物半導体(Oxide), LTPS (Low Temperature Poly-Si) TFT を用いたディスプレイの総面積成長見込みの比較を図 1-4 に示している。2016 年の段階では、LTPS は Oxide TFT を用いたディスプレイに比べ 2 倍の面積量になるが、様々な利点を有する Oxide TFT の技術開発が期待され、2019 年にはこれらはほぼ同面積となり、2025 年には Oxide TFT が非常に広い面積を占めると見積もられている。今後普及され则认为られている 4K2K (3840 × 2160)や 8K4K (7680 × 4320)の超高精細ディスプレイの用途では、LTPS、Oxide TFT のような *a*-Si TFT に比べ非常に高い移動度を有する TFT が必要となる。近年、アモルファス-InGaZnO (*a*-IGZO)を代表とする Oxide TFT の発展が著しく、*a*-Si とプロセス類似性が高いため製造ラインを活用でき、

低温形成プロセスでも高移動度かつ大面積化にも適用可能な点で Oxide TFT を用いたディスプレイは、拡大していこうと考えられている。

図 1-5 は Oxide TFT を用いたディスプレイの収入シェアの見積もりである。2016 年では、モバイル PC がシェアの半分を占めていたが、今後は Oxide TFT の TV への利用が増加し、特に OLED TV にて主に用いられるようになると見積もられている。OLED の性能を十分に発揮するためには、駆動回路を構成する TFT に高い移動度が求められ、大面積で均一に成膜可能な Oxide TFT は相性の良い材料である。

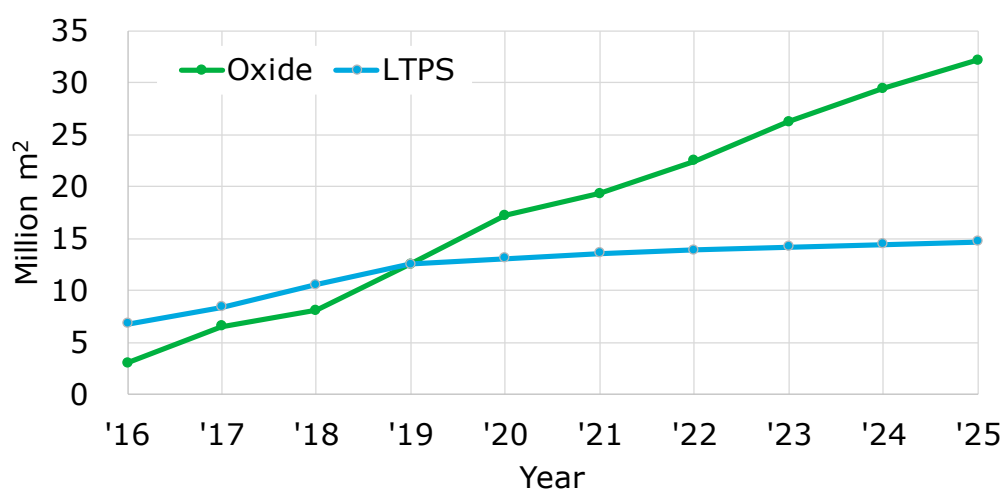


図 1-4 : Oxide, LTPS を用いたディスプレイの総面積成長見込み [4]

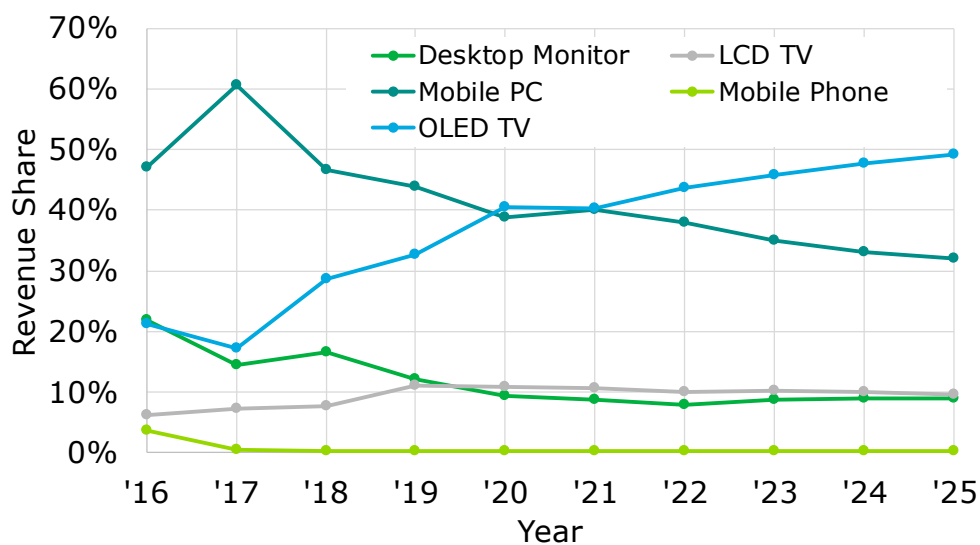


図 1-5: Oxide TFT を用いたディスプレイの収入シェアの見積もり [7]

### 1.2.2 透明薄膜トランジスタ

TFT の原型となる発明は 1930 年に J. E. Lilienfeld により報告 [5]されており、真空管の問題点であるフィラメントによる短寿命性、高電圧駆動、コストへの解決策として提案がなされた。1934 年には、O. Heil により半導体やゲート絶縁膜が明示された 3 端子の電界効果素子が発明された [6]。その後、1947 年に真空管に変わる技術として半導体素子であるトランジスタを AT&T ベル電話研究所の J. Bardeen、と W. H. Brattain によってシリコンを用いた点接触型トランジスタ [7]として発明、さらに 1948 年には、W. B. Shockley の p-n 接合を用いたバイポーラトランジスタとして報告された [8]。また、テキサス・インスツルメントの J. S. Kilby らにより集積回路の基本概念が発明された [9]。その後の研究で 1960 年代に入ると D. Kahng と M. Atalla により高密度集積回路として発展した MOSFET(metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)が報告され [10] [11]、MOSFET の研究が IC の主役となった。その後、RCA 社の P. K. Weiner らが TFT の技術に注目し、当時一般的に検討されていた Ge や Si 等の単結晶材料ではなく、ガラス基板上に多結晶の硫化カドミウム(CdS)を半導体薄膜として用いて、ゲート絶縁膜には酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )、ゲート、ドレイン、ソース電極には金(Au)を用いた TFT を報告した [12]。1971 年には RCA 社の B. J. Lechner らがアクティブマトリックス(AM)型の LCD を用いた表示に関して発表 [13]してからは、ディスプレイ技術の発展のために、多くの研究者が LCD の研究を行うことになった。

これまで TFT に用いられてきた材料の特性として、CdS は真空蒸着で容易に多結晶膜が形成でき、 $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の電界効果移動度であった [12] [14]。セレン化カドミウム(CdSe)では多結晶構造を低温で容易に形成でき、 $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の高いホール電子移動度、高いオン電流と低いオフ電流が得られた [15] [16] [17]。テルル(Te)を用いても、 $250 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の高いホール正孔移動度が得られた [18]。これら半導体は、TFT 材料として大変注目を集めてきたが、組成の均一性、界面に起因する特性の不安定性、p チャネルであること、またこれら材料が特定化学物質として認定され、毒性があるなど、問題を有していた。同様の時期に材料の探索が行われており、結晶 Si を用いた MOSFET による AM-LCD が発表された [19]が、基板サイズの制限や透明性に欠点があった。1975 年には、現在の TFT に大きな影響を与えた発明として、イギリス Dundee 大学の W. E. Spear らが水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)薄膜を形成し [20] [21]、1979 年にはこれを用いた優れた特性を有する TFT が報告された [22]。

こうして TFT の研究が盛んになり、様々な材料が開発された。Si-TFT 技術には、*a*-Si の他に多結晶シリコン(poly-Si)タイプとして、高温 poly-Si TFT、低温 poly-Si (LTPS) TFT 等が用いられてきた。まず *a*-Si を用いたデバイスは、各々の TFT の特性の均一性が得られ、高いオンオフ電流比をもつため、様々なディスプレイ用途で十分な性能を有していたが、電荷移動度が低いため OLED 等の高解像度ディスプレイや次世代ディスプレイへの応用が難しい。多結晶シリコン (Poly-Si)を用いた TFT は、高い移動度を有し、駆動速度も速いため、LCD 製品の高開口率化、低消費電力化、高解像度化、周辺回路の内蔵化が可能であるが、大きなオフ電流が欠点となる。ディスプレイ用の Poly-Si TFT としては、これまでの高温プロセスタイプから 600°C 以下、ガラス基板上で作製可能な低温プロセスタイプへの研究が盛んに行われてきた。高温 Poly-Si TFT は微細加工性や高解像性に優れるため、プロジェクタ等の表示部の小型軽量化が重要な用途にて利用された。LTPS は、透明性の高いガラス基板上にて用いることが可能で *a*-Si を蒸着した後に、パルスレーザーによって結晶化させる ELA (Excimer Laser Annealing)を行うことで質の高い Poly-Si を形成させた [23] [24]。電子の移動度は *a*-Si の 100 倍以上であり、*a*-Si では実現できない高精細なディスプレイの作製を可能にした。

フレキシブルディスプレイの実用化のために、軽量、柔軟性やプリンタブルエレクトロニクスとしての応用の可能性を有する有機物半導体(OTFT)を用いた TFT が注目を集めている。OTFT は、1984 年に東工大の工藤らによりメロシアンを用いた研究が報告され [25]、その後三菱電機の肥塚らによりポリチオフェンを用いたデバイスが報告された [26]。しかしながら、これら OTFT の移動度は低く、TFT としての可能性を示す程度の性能であった。1997 年には、ペンタセンを用いた OTFT が移動度  $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超え、*a*-Si に匹敵する TFT が報告された [27]。その後も主にフレキシブルディスプレイへの活用を目的として、研究が進められ TFT としての性能が向上されていったため [28] [29] [30]、主に電子ペーパーの用途等で検討が行われている。しかしながら、従来の TFT に比べると未だトランジスタの信頼性、均一性、酸素や水分、熱などの環境に対する耐性の低さが問題となる。近年、ディスプレイ用 TFT として透明酸化物半導体 (TOS)が盛んに研究されるようになった。TOS の中でも、現在は *a*-IGZO TFT が主流となっており、フレキシブルなプラスチック上で形成されたデバイスも報告されている [31]。*a*-IGZO TFT は、移動度が  $10\text{--}40\text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり *a*-Si TFT や OTFT より高く、*a*-IGZO の非晶質な構造のために LTPS TFT より特性ばらつきが少ない利点がある。これら代表的な半導体材料を表 1-1 にまとめた。

表 1-1: TFT チャネル材料の特性比較

	<b>a-IGZO TFT</b>	<b>a-Si TFT</b>	<b>LTPS TFT</b>	<b>OTFT</b>
Mobility( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	10-40	<1	>100	<2
On/off ratio	>10 <sup>8</sup>	<10 <sup>6</sup>	<10 <sup>7</sup>	<10 <sup>8</sup>
Leak current	Low	High	High	High
Process temp	(RT)-400 °C	150-350 °C	250-500 °C	RT-200 °C
Bias stress	>a-Si	Poor	Good	Poor
Process cost	Low	Very low	Very high	Low

### 1.2.3 酸化物半導体の概説

酸化物半導体は、大きなバンドギャップを有しており、可視光領域において透明でかつ比較的、電荷移動度が高い特性を有しているため、次世代材料として研究されてきた。研究自体は古くから行われており、1964年には  $\text{SnO}_2$  TFT が報告され [32]、その後単結晶  $\text{ZnO}$  を用いた FET が報告されているが [33]、その後主だった研究が報告されることは少なかった。東京工業大学の細野らは、大きな電子移動度を持つ透明 n 型アモルファス半導体 (TAOS) の仮説を 1996 年に発表した [34] [35]。この仮説は、 $(n-1)d^{10}s^0$  の配置を有する重金属からなる酸化物が透明電子アモルファス半導体の候補であると予測した。IGZO を用いた酸化物は 1985 年君塚らにより初めて報告され [36]、1995 年に単結晶 IGZO が合成され、ホモロガス構造が明らかとなる [37]。2003 年には東京工業大学の野村らによって単結晶 IGZO を用いた TFT が報告され [38]、2004 年には PET(Polyethylene Terephthalate) フィルム上に室温で a-IGZO を成膜した透明フレキシブル TFT が報告され [31]、これまでの Si 材料に代わる半導体材料として注目を集めていった。

#### 1.2.4 InGaZnO の電子物性

酸化物半導体である *a*-IGZO は  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$  の 3 元素のアモルファス状態からなり、300~400 °C の熱処理では結晶構造を持たないとされている。代表的な半導体であるシリコンは共有結合性の強い材料でそのバンドギャップは Si の 3*s*、3*p* 軌道の  $sp^3$  混成軌道より形成される [39]。そのため、歪んだアモルファス構造中では単結晶に比べて移動度が劇的に低下してしまう。一方で IGZO 等の酸化物半導体では、金属イオンと酸素イオンが形成する静電ポテンシャルにより、陽イオンのエネルギー準位は上昇、陰イオンのエネルギー準位は下降し、価電子帯(VBM: Valance Band Minimum)が酸素等の陰イオンの *p* 軌道、伝導帯(CBM: Conductive Band Minimum) が金属等の陽イオンの *s* 軌道から構成される。*s* 軌道は空間的指向性を持たないため、アモルファス構造のような乱雑な構造であっても結晶構造と同等の軌道の重なりを有することが可能である(図 1-6)。そのため、この材料はアモルファス半導体としては高い移動度 ( $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) を示す [31]。

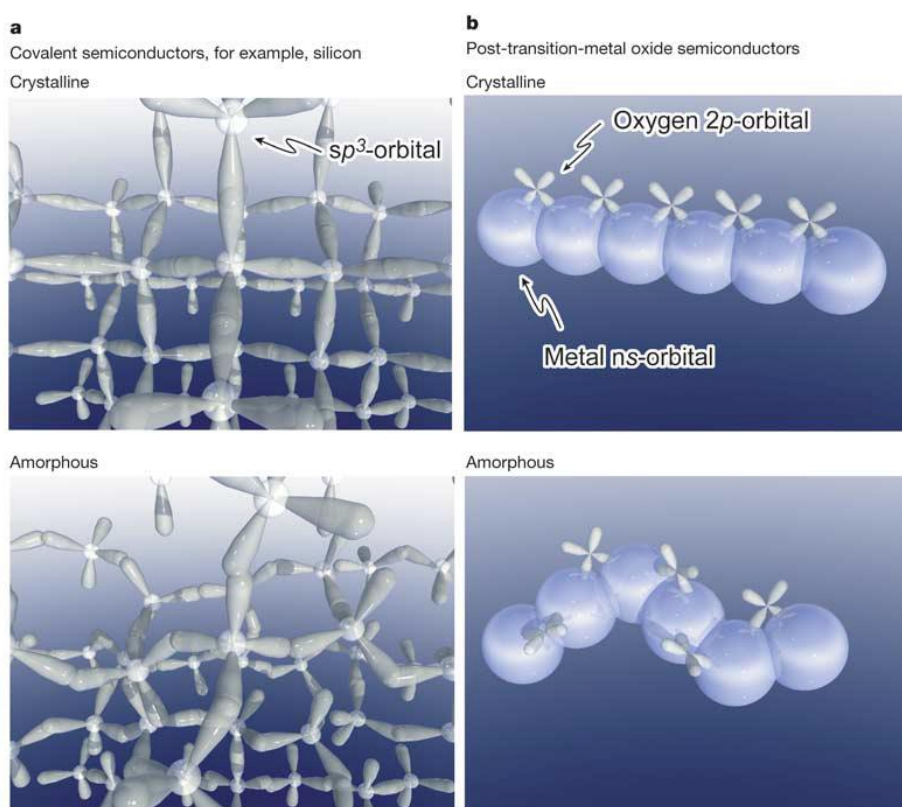


図 1-6: 結晶 Si と *a*-Si、結晶 IGZO と *a*-IGZO の伝導帯 [31]

InZnO や ZnO 系の酸化物半導体は、移動度が高くなるが、TFT に必要な低いキャリア密度で安定なチャネルを作製することが難しい等の問題がある。そこでガリウム(Ga)を含む *a*-InGaZnO を用いることで、移動度は少し低下するが、半導体特性は安定で制御可能になり、TFT への応用が可能になった。また、ZnO が加えられることで In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶化を抑制するためアモルファス酸化物となり、結晶状態を用いた LTPS より面内ばらつきが少ないため、大画面ディスプレイ用途としても有望である。図 1-7 は、*a*-Si TFT と *a*-IGZO TFT の出力特性と伝達特性を表している [40]。伝達特性 ( $I_{ds}$ - $V_{gs}$  カーブ)をみると *a*-IGZO のオン電流は高く、サブスレッショルド・スウィング(S 値: Sub-threshold swing)、オフ電流は低い。また、出力特性 ( $I_{ds}$ - $V_{ds}$  カーブ)は低いドレイン電圧( $V_d$ )において *a*-Si が非直線的であるのに比べ *a*-IGZO は直線的である。つまり *a*-IGZO を用いた TFT は、オフリーク電流が非常に低く、移動度も高い。そのため TFT の保持能力が高く、描画中のデータ線の保持電荷が喪失することによるフリッカーやクロストーク等の問題が解消され、画素電圧のリフレッシュ周波数を低減することが可能になり、駆動電力の低減にもなる。さらにこの酸化物半導体を用いた TFT の構造は、一般的にボトムゲート型が採用され、トップゲート型である LTPS に比べマスク枚数を減らすことが可能なため、製造プロセスのコストを抑えることができる。ボトムゲート型には、エッチストップ型とチャネルエッチ型の 2 種類が存在し、より簡素化された構造を有するチャネルエッチ型はトップゲート型より小面積な TFT 構造の作製が可能であり、従来比べより高開口率化、小型化、狭縁化が実現できる。

この他の技術として、さらに高い移動度を示すアモルファス ITZO (In-Sn(Tin)-Zn-O) [41]や強い結合エネルギーにより O を安定化し、信頼性の改善が可能な Ga を含む IGO (InGaO) 多結晶等が報告されている [42]。IGO は結晶構造を有することで HF 処理のエッチング耐性が強く、バックチャネルエッチ型 TFT 構造に使用できるだけでなく、粒界による移動度の低下が少なく高移動度を維持することが可能である。このような有利な特性を有する酸化物半導体の中で *a*-IGZO はその後更なる研究が行われてきた。2009 年、半導体エネルギー研究所 (SEL) により、単結晶でもアモルファスでもない CAAC (c-axis aligned crystal) 構造が発見された [43][44]。CAAC-IGZO は高い c 軸配向性を有しながら、結晶粒界が明確に現れないことが特徴であり、*a*-IGZO より高い信頼性を有すると報告された。

酸化物 TFT は通常、300 °C 以上の温度で加熱処理を行うことにより移動度や信頼性等のデバイス特性が向上するため、フレキシブル基板上にデバイスを形成させるためにポリイミドフィルムのような高い耐熱性を有する有機フィルム

を使用する [45] [46]、ガラス基板上に高温で作製した TFT を有機フィルム上へ転写する [47]等の高温加熱処理が可能な方法で高性能な TFT を作製した。低温プロセスでフィルム上にデバイス作製を行うために、エキシマーレーザーを用いたアニーリング方法(ELA)も提案されている [48]。さらに、溶液塗布が可能な様々な酸化物半導体材料を用いた TFT の研究が報告されている [49]。プレカーサーとしてインジウム硝酸塩水和物、ガリウム硝酸塩水和物、酢酸亜鉛水和物等を用いることで、低温プロセス、スピコートやインクジェット等の溶液プロセスでの半導体層の成膜を可能にした。フレキシブルディスプレイへの適用を実現するために、低温、溶液プロセスによる成膜を行うために現在も引き続き盛んに研究されている。このように *a*-IGZO TFT は *a*-Si より移動度が高く、LTPS に比べリーク電流の少ない酸化物半導体として、LCD、OLED、Q-LED (quantum dot light emitting diode)等様々なディスプレイのバックプレーンに利用されている。

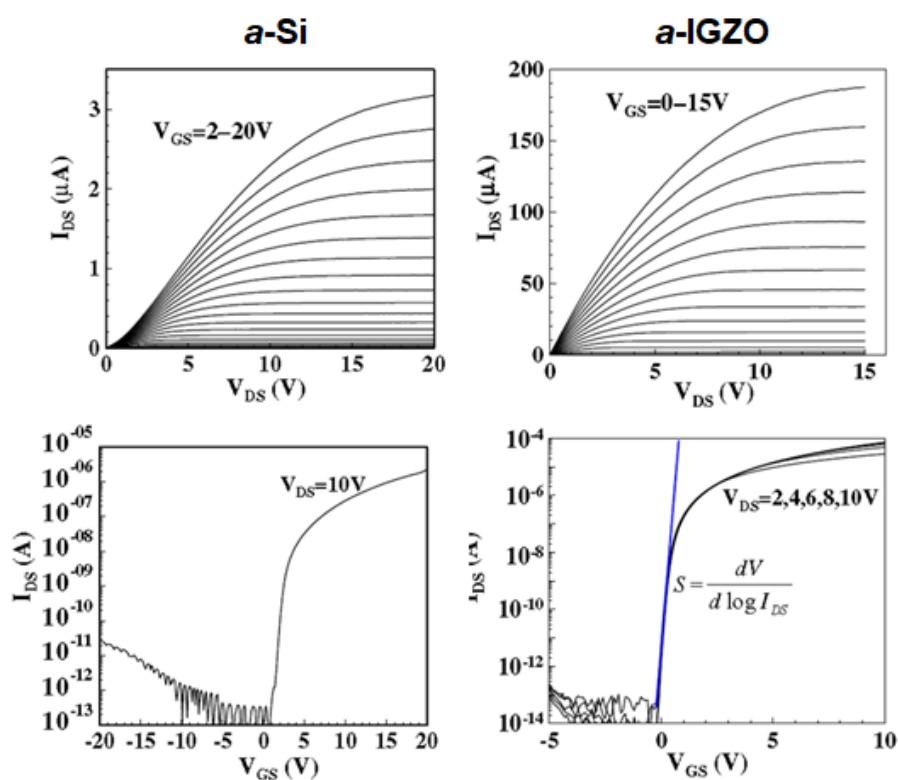


図 1-7: *a*-Si TFT と *a*-IGZO TFT の出力特性と伝達特性 [40]



### 1.2.5 InGaZnO の信頼性低下要因

*a*-IGZO TFT は、様々な要因により正バイアスストレス (PBS)、負バイアスストレス (NBS)、光照射負バイアス (NBIS) に弱いことが報告されている [50]。例えば、チャネルゲート間に位置するゲート絶縁膜は良好な TFT 特性を得るために、平坦性、誘電材料として高い電気抵抗、オン電圧を下げるため高い静電容量を必要とする。この絶縁層に不純物等による膜質の低下が生じると、ゲートからチャネルやチャネルからゲートへの電荷注入が引き起こされ、高いリーク電流が生じてしまう [51]。次に、膜や大気中から生じた水素がゲート絶縁膜とチャネルの層間に影響を与え、浅い電荷トラップ準位を形成する [52] [53]。さらに *a*-IGZO TFT は金属酸化物中の酸素が抜けることでフリーな電子が生成されて半導体として働くことが出来るが、この酸素欠損が金属酸化物中のイオン化された準安定状態( $\text{Vo}^{2+}$ )となり [54]、深いホールトラッピング準位として働くので電荷濃度が高くなる。特に光照射バイアスストレスにおいて信頼性を低下させる原因となる [55]。また、高いゲート電圧やドレイン電圧を印加することにより生じるジュール熱が信頼性への影響を及ぼし、ゲート電圧により閾値電圧( $V_{th}$ )が正シフト、ドレイン電圧により  $V_{th}$  が負シフトすることが報告されている [56]。このように *a*-IGZO TFT は  $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  の高移動度を示す反面 TFT の安定性や膜の均一性に問題がある [57] [58]。そのため一般的に *a*-IGZO TFT を用いたデバイスは、 $300^\circ\text{C}$  以上の高温でのアニーリングが行われており、さらに酸素条件下でのアニーリングは酸化物半導体を酸化十分な状態にさせドナー欠陥を抑えることができる [57]。熱によるアニーリングをすることで、特に Zn-O の部分的に弱い結合を除き、*a*-IGZO 層をより安定な状態にする [58]。

さらに図 1-8 に示されるように大気中存在する酸素や水蒸気により *a*-IGZO のバックチャネルに影響を及ぼす。特にボトムゲート構造において信頼性低下の問題となっている [59] [60]。水蒸気がバックチャネルに吸着した場合、電子ドナーとして働き、チャネル内の電子を増加させる。その結果、キャリア濃度が増加し  $V_{th}$  は負電圧側にシフトを起こすため、低い電圧領域にて半導体を動作させる必要がある。一方、同様に酸素がバックチャネルに吸着した場合、電子を捕獲しチャネル中に空乏層を形成する。キャリア濃度が低下したことにより  $V_{th}$  は正電圧側にシフトし、半導体を動作させるために高い電圧を必要とする。さらにこの酸素は NBIS 中の不安定性の原因となる。酸素が吸着したチャネルを光照射することにより酸素が光脱離を引き起こす [61]。この際に捕獲された電子がチャネルに開放されて  $V_{th}$  が負電圧側にシフトする。

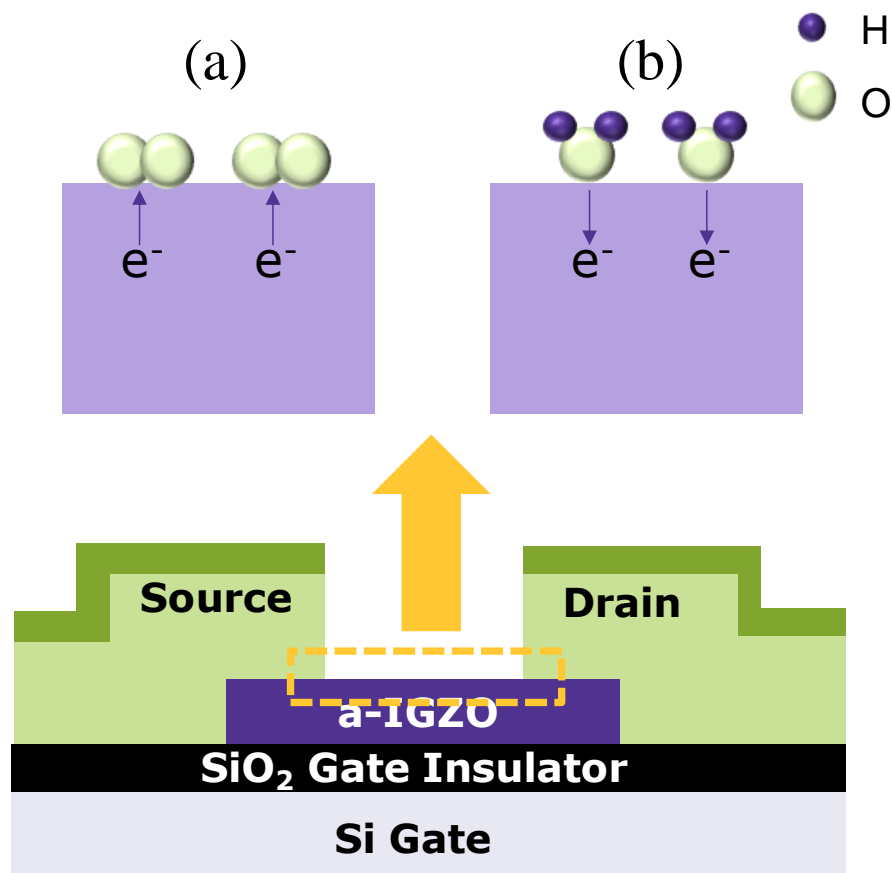


図 1-8: 未保護の *a*-IGZO TFT のチャネル層への(a)酸素による電子の捕獲と(b)水分による電子の注入

これら酸化物半導体の安定性低下は、ガスバリア性の高いパッシベーション膜によるチャネルの保護やゲート絶縁膜やゲート電極をパッシベーション層として用いたトップゲート構造 [62]によって解消できることが報告されている。実際、一般的に *a*-IGZO TFT では SiO<sub>x</sub> [63], SiN<sub>x</sub> [64], TiO<sub>x</sub> [65], MgO [66], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [67], AlO<sub>x</sub> [68]や HfO<sub>2</sub> [67]等をパッシベーション膜として用いており、大気下でのバイアスストレス印加後の  $V_{th}$  シフトが抑えられ、デバイス特性を向上させることが出来る。

## 1.3 ポリシロキサン材料

### 1.3.1 シロキサンの構造

シロキサン材料は、炭素を主成分とする一般的な有機樹脂とは異なり、有機—無機の両方の特性を有する材料として光学材料、電子材料等の分野で関心が高まっている。この無機的な特性を有するシロキサン結合（Si-O 結合）を基本骨格としたシリコーンレジン（シリコーン樹脂）は、図 1-9 に示すように M、D、T、Q の 4 つの基本構造単位から形成されており、1 官能性の構造  $R_3SiO_{1/2}$  を M 構造、2 官能性の構造  $R_2SiO_{2/2}$  を D 構造、3 官能性の構造  $RSiO_{3/2}$  を T 構造、4 官能性の構造  $SiO_2$  を Q 構造と表記できる。その中で主に D 構造を基本骨格とする鎖状ポリマーからなるものをシリコーンオイル、T 構造からなるものをシルセスキオキサンという。シリコーンオイルは安全性が高く、低表面張力、高撥水性を持つため化粧品、医療、食品用途や高い耐熱性、高引火点、粘度—温度特性から熱媒、冷媒、作動油、潤滑油等で用いられる。シリコーンオイル等の D 構造からなる樹脂は一般的な有機樹脂に比べ高い耐熱性を有しているが、T 構造や Q 構造からなるシロキサン樹脂（図 1-10）は、その 3 次元ネットワーク構造の効果によりさらに高い耐熱性、機械特性、バリア性、電気絶縁性を有する。Q 構造はより高密度に架橋された構造ではあるが、ガラスのように硬く加工性、耐衝撃性が低い。また、合成時の反応性が高く高分子量化してしまう点と有機溶剤や他の有機材料との相溶性が悪いため、Q 構造比率が高い樹脂は扱いづらい。T 構造からなるシルセスキオキサン [70] は有機官能基を有しており、有機材料との混合やその官能基により様々な特性の付与が可能である。このようにシリコーンレジン（シリコーン樹脂）は古くから工業化されている材料であるが、この複雑な構造から合成手法により様々な異なる構造が得られ、その性質も無機物の特異的な性質と共に樹脂構造に由来する特性も存在するため、明らかになっていない部分が多い。

Structure	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{O} \end{array}$
Unit	$(\text{R}_3\text{SiO}_{1/2})_n$	$(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_n$	$(\text{RSiO}_{3/2})_n$ (Silsesquioxane)	$(\text{SiO}_{4/2})_n$
Si-O binding	1	2	3	4
Symbol	M	D	T	Q
Property	-	Oil ~ Rubber (Flexibility)	Resin	Silica

図 1-9: シリコーンレジンの4つの基本単位

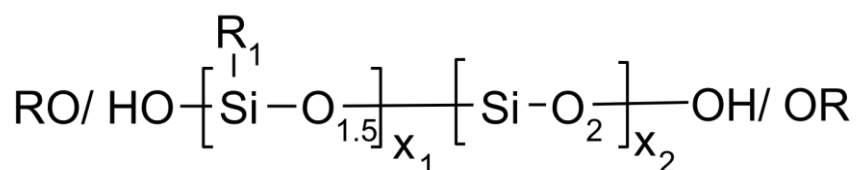


図 1-10: 本研究で用いたシロキサン樹脂の構造

また、シロキサンは図 1-11 のように様々な構造を取る事が可能である。図に示すように主に T 構造から構成される樹脂は、分子量分布の狭いケージ構造(かご型)を取る事も可能である。これらケージ構造や類似構造を利用した新しい分子の構築に関する興味も高い [71] [72] [73] [74]。ケージ構造の他にランダム型、ラダー型、不完全なケージ構造が存在する。かご型シロキサンは分子量、分散度が制御されており、低シュリンク、高クラック耐性を有するが、その高く制御された構造は製造難度が高い。そこで不完全かご型シロキサンを用いることで簡便に製造が可能でかご型シロキサンに近い特性を持ちながら、シロキサンの末端には、シラノールやアルコキシドが存在しており、その比率により樹脂の特性を変化させることも可能である。これら理由より、本論文では主に T 構造からなるシルセスキオキサンと Q 構造を有するシロキサン樹脂を用いて、デバイスのパッシベーション膜としての特性を議論する。

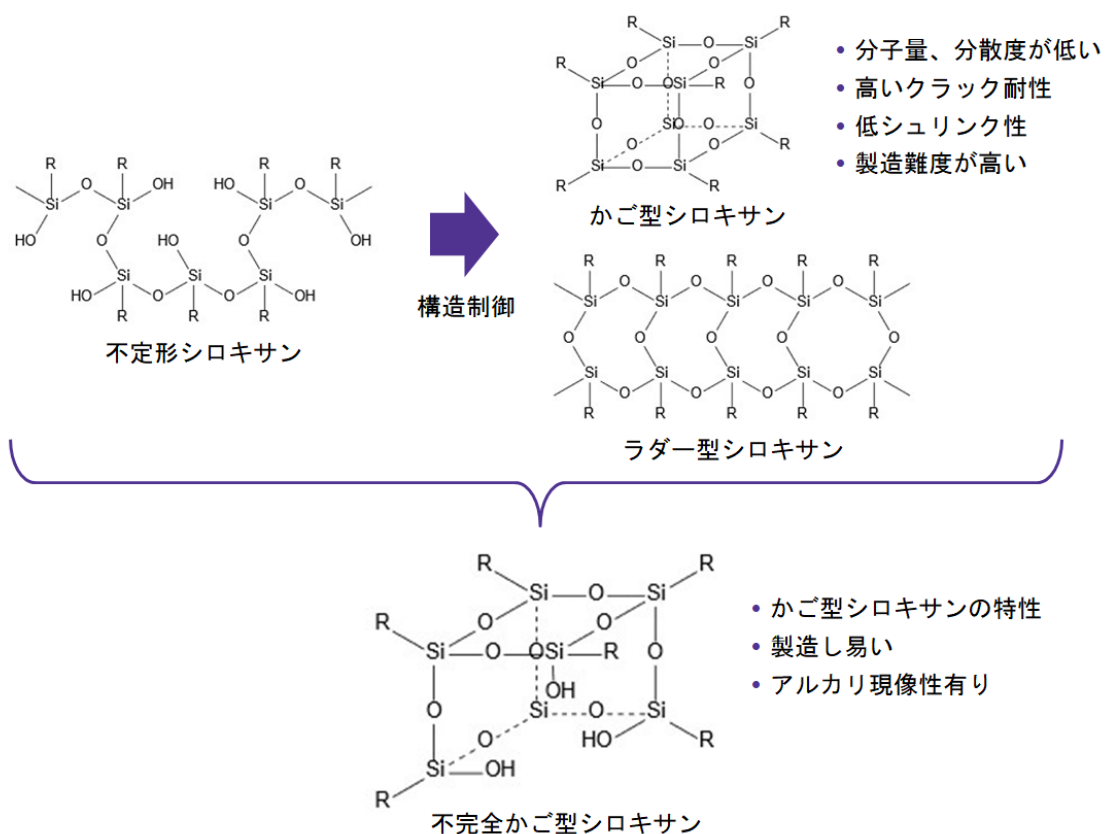


図 1-11: シロキサン樹脂の種々の構造

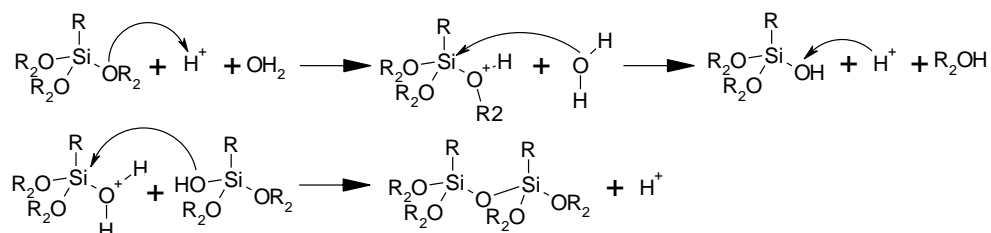
### 1.3.2 シロキサン合成

シロキサン合成の出発原料としては、一般的にクロロシラン( $R_nSiCl_{4-n}$ )やアルコキシシラン( $R_nSi(OR')_{4-n}$ )が用いられる。 $R$ にはメチルやフェニル等の様々な官能基を用いることで容易に樹脂に導入することが可能である。1960年代に J. F. Brown らによりフェニルトリクロロシランを原料として、水酸化カリウムを用いてシラノールの大部分が縮合された高分子量のポリフェニルシルセスキオキサンの合成が報告された [75]。また、フェニルトリエトキシシランを原料としたアルコキシシランからの合成では、M. M. Sprung らにより触媒として水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液を用いたポリフェニルシルセスキオキサンの合成が報告されている [76]。ポリメチルシルセスキオキサンの初期の実用例として D. F. Meril らによりメチルトリクロロシランをアセトン、トルエンの混合溶媒中で加水分解し、加熱により合成している [77]。メチルトリメトキシシランからメタノール中、塩酸によって自立膜を形成可能な樹脂を合成している

[78]。フェニルメチルシルセスキオキサンに関しても多くの研究、特許が報告されており、Owen 社はフェニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシランとバナジウム [79]、鉄 [80]、アルミニウム [81]のキレート触媒により合成した特許を報告している。

シロキサン樹脂は図 1-12 に示すようにこれらシランモノマーを酸や塩基触媒と水により、加水分解・重縮合を行うことで合成される。ゾルゲル反応ともいわれるこの反応機構は酸条件下と塩基条件下で異なる。酸性条件では、プロトンがアルコキシの酸素を求電子的に攻撃し、水と反応することにより、アルコールとして遊離する。さらに生成されたシラノールにプロトンが求電子的に付加し、別のシランモノマーがケイ素を求核攻撃することでシロキサン結合が生成されると考えられている。塩基性条件では、水酸化物イオンがケイ素を求核攻撃することでシラノールを生成し、さらに水酸化物イオンがシラノールの水素を求核攻撃することでアニオン化され、別のシランモノマーのケイ素を求核攻撃することでシロキサン結合が生成される。

#### 酸性条件



#### 塩基性条件

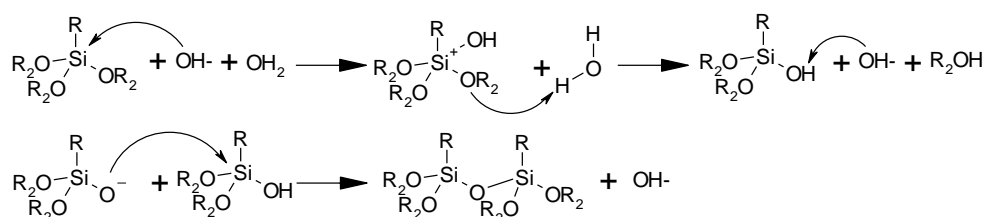


図 1-12: 酸性、塩基性条件下でのシロキサン加水分解・重縮合

このようにアルコキシシランを用いた場合は酸や塩基により加水分解が生じるが、クロロシランの加水分解・重縮合の反応性はアルコキシシランよりも高く、大抵触媒を含まない状態でも反応が進行する。クロロシランを用いた場合、副生

成物として塩酸が生じ、触媒として作用する事も理由の一つである。シロキサン骨格中のシラノール基は電氣的に分極しており、弱酸性を示し、一般的な構造の場合、pH 4-5 程度が安定である。反応中に生じたシラノール基は不安定であり、加水分解反応と重縮合が同時に進行していく逐次、競争反応である [82] [83]。反応条件によりシロキサン重合は平衡反応となり、酸性条件下で反応させた後、塩基溶液で平衡化させることも可能である [84]。これらシロキサンの反応性は R によっても大きく変化する。Loy らによって研究されているように、トリアルコキシシランの塩酸酸性または水酸化ナトリウムの塩基性条件下におけるゾルゲル反応で R の種類による反応性が変化し、R がメチル基の時には容易にゲル化するが、イソブチル、イソプロピル、t-ブチル等の立体障害をもつ官能基やベンゼン等の芳香族環、プロピル、ドデシルのようにアルキル基を延ばすことにより反応性を抑えることが可能である [85]。

### 1.3.3 シロキサンの特徴

これら有機—無機ハイブリッド材料であるシロキサン樹脂は様々な特徴を有する。シロキサン結合の主な骨格である Si-O の結合エネルギーは 444 kJ/mol と炭素結合(C-C)の 356 kJ/mol より高く、非常に安定している。シロキサンの硬化機構は、図 1-13 のようになる。基板上に塗布後、熱をかけることにより、シロキサン樹脂合成時の反応と同様にシラノールの縮合が起こり硬化は進む。

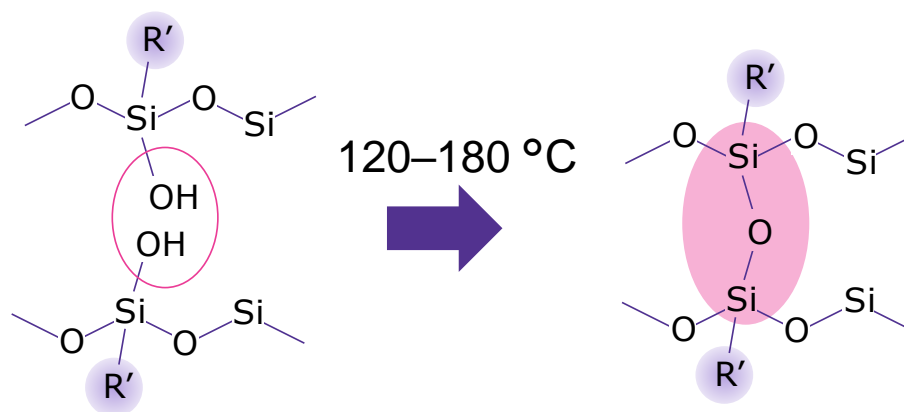


図 1-13: 基板塗布したシロキサンの熱によるシラノールの重縮合

このように硬化したシルセスキオキサンを主骨格とする樹脂の主な特性として以下のようなものが挙げられる。

- ・可視光領域においてガラス同等の高い透明性を有するため透明材料として用いられる

- ・300℃以上の高温プロセス後においても、熱分解は抑えられ、高い透明性、残膜率を有する熱安定性の高い材料である。

- ・塗布後の工程に使用されるエッチング液等の様々な薬液に対して、減膜、膨張が抑えられた薬液耐性に優れる。

- ・劣化の因子として挙げられる光、熱、水に対して、有機樹脂では劣化が現れる高温高湿条件においても変色や劣化現象が見られない高い耐候性を有する

- ・主成分はガラスなどの無機物質に近く高い硬度、耐擦傷性を有する。さらにシルセスキオキサン側の側鎖や主鎖への有機基の導入を行うことで柔軟性を与えることも可能である。

- ・シリカや種々の有機絶縁体に比べ低い誘電率、低いリーク電流、高い絶縁破壊電圧を有し電気絶縁性に優れる。層間絶縁膜 [86]等の電子デバイス用絶縁材料として有用である。

- ・安定なシロキサン骨格を有するため特に T 構造以上の高架橋構造は温度による分解をも少なく、アウトガスが少ない。

- ・段差のある基板上で優れた平坦性と配線間の埋め込み性を示す。

- ・塗布工程の際に通常ガラス状の無機材料であると溶液塗布は難しく、真空プロセスを用いた蒸着方法を使用するが、末端のシラノール、アルコキシ、有機鎖により溶液状にすることでスピコート、ロールコート、スリットコート、スプレーコート、インクジェット等の溶液プロセスの塗布が可能である。

- ・感光性材料を加えることでフォトリソグラフィープロセスによるパターン形成が可能である。

以上のような特性を有するシロキサン材料は様々な分野にて応用の可能性があり、低誘電率層間絶縁膜材料、耐熱電線用絶縁膜、光学材料への適用 [87][88]の可能性もある。半導体デバイス、センサデバイス、パワーデバイス、ディスプレイ、太陽電池などの電子デバイスの絶縁膜材料や表面保護材料、また多層配線用層間絶縁膜への展開が期待されている [89]。



## 1.4 背景と目的

本章で述べたように *a*-IGZO は、透明フレキシブルディスプレイを可能にする TFT のチャネル材料として有望であるが、電氣的、環境的ストレスに対して不安定であり、信頼性の問題が生じている。これら信頼性の低下を抑えるために各社、研究機関において様々なパッシベーションを用いた研究が行われてきた。パッシベーション層には、主にプラズマ化学気相蒸着(プラズマ CVD)プロセスにより成膜された無機系絶縁材料である  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が用いられ、良好な効果を得ることができた。しかしながらプラズマ CVD プロセスは過剰なキャリアやトラップを生成し、チャネル層への影響により TFT の性能が低下させるリスクがある。シロキサン樹脂は、透明絶縁材料として優れた特性を有しており、より簡便で低コストである溶液プロセスによって成膜を行うことができる。これら特性を有するシロキサン材料を *a*-IGZO TFT のパッシベーション膜として用いることで良好なデバイス特性が得られたことが報告されている[89]。

そこで本研究では、これら優れた特性を活かしながら、デバイス特性に良好な影響を及ぼすと報告されているフッ素の影響[90]を調べるため、第 2 章でまず新しいシロキサン材料の合成を行い、第 3 章でフッ素含有シロキサンパッシベーション材料を用いて 300 °C で焼成することで、フッ素化合物を分解させ、フッ素イオンの拡散により IGZO 層へのフッ素の導入を試みた。また、プラズマダメージを引き起こすドライエッチング工程を省くためにポジ型感光性材料の開発を行い、前記非感光性材料と同様のフッ素導入による効果を評価した。さらに第 4 章では近年求められている低温プロセスによるデバイスの製造を目的としてシロキサンパッシベーション材料の低温プロセス化に関してシリカ構造の比率を変更することで開発し、さらにドライエッチングによる影響を除くために感光性の付与も行った。低温硬化のためにシリカ構造の比率を増やすとポジ型に用いる感光剤との相溶性が低下するので、ここでは光酸/塩基発生剤を加えたネガ型感光性材料を開発した。第 5 章では、これらパッシベーションの有用性とそれぞれの樹脂や組成物がデバイス特性に与える影響を総括した。

## 1.5 本論文の構成

本研究では、*a*-IGZO を用いたデバイスの更なる実用化を目的に、ポリシロキサン材料をパッシベーション層として用いて TFT の性能向上を目指し、様々なシロキサンパッシベーション層の TFT に与える効果の検討を行った。

第 2 章では、様々なシロキサン樹脂の合成を行い、それら樹脂の熱安定性、誘電特性等の樹脂特性の評価、フォトリソグラフィープロセスにより、パターン形成可能な材料の開発を行った。

第 3 章では、溶液プロセス可能なフッ素含有非感光性シロキサン、ポジ型感光性シロキサン材料を用いてパッシベーション中フッ素のチャネル層への影響を調査した。パッシベーション材料中のフッ素化合物の種類、フッ素量の検討を行い、デバイス特性、電氣的ストレスに対する信頼性の評価を行うことで導入方法、フッ素量の最適化を行った。また、フッ素導入によるチャネル層中の膜状態の解析を行った。

第 4 章では、非感光性シロキサン材料をパッシベーション材料として溶液プロセスかつ低温での成膜を行い、デバイス特性、電氣的ストレスに対する信頼性の評価を行った。フレキシブルデバイスを実用化するには、有機フィルムを基板とする必要があり、一般的には低温プロセスを必要とする。種々のシロキサン材料にて特性の比較を行い、その影響について膜状態の解析を交えながら議論する。さらに、低温硬化型パッシベーション材料としてネガ型感光性シロキサン材料を用いることで、ドライエッチングプロセスに影響されない TFT の評価を行った。樹脂としては非感光性シロキサン材料と同様の構造にはなるが、成膜プロセスの違いにより、デバイスの性能に生じた差に関して議論する。

第 5 章では、これまで研究してきた *a*-IGZO TFT のパッシベーション材料としてシロキサン材料を用いた技術に関する総括を行い、この技術を利用したデバイスに関する実用化への展開の可能性を示した。また高性能な次世代ディスプレイのために更なるデバイス特性の向上を目的として新規シロキサン材料を用いた今後の開発に関して議論する。

## 引用文献

- [1] Y.-C. Jeong, *SID Symp. Dig. of Tech. Papers*, P-212, (2018).
- [2] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, *Journal of Applied Physics*, 65, 3610, (1989).
- [3] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, 347, 539, (1990).
- [4] IHS Markit, *35th IHS Markit Display Japan Forum*, (2018).
- [5] J. E. Lilienfeld, *US Patent.*, 1745175, (1930).
- [6] O. Heil, *UK Patent.*, 439457, (1936)
- [7] W. H. Brattain, and J. Bardeen, *Phys. Rev.*, 71, 230, (1948).
- [8] W. Shockley, *Bell Syst. Tech. J.*, 28, 435, (1949).
- [9] J. S. Kilby, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-23, 648, (1976).
- [10] D. Kahng, *U.S. Patent.*, 3102230, (1960).
- [11] M. Atalla, *U.S. Patent.*, 3056888, (1960).
- [12] P. K. Weimer, *Proc. IRE*, 50, 1462, (1962).
- [13] B. J. Lechner, F. J. Marlowe, *Proc. IEEE*, 59, 1566, (1971).
- [14] W. Ruppel, and R. W. Smith, *RCA Rev.*, 20, 702, (1959).
- [15] F. V. Shallcross, *RCA Rev.*, 24, 676, (1963).
- [16] P. K. Weimer, G. Sadasiv, L. Meray-Horvath, and W.S. Homa, *Proc. IEEE*, 54, 354, (1966).
- [17] G. D. Dixon, T. P. Brody, and J. A. Asars, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-20, 995, (1973).
- [18] R. S. Muller, and R.W. Dutton, *Proc. IEEE*, 59, 1511, (1971).

- [19] M. Ernstoff, A.M. Leupp, M. J. Little, and H. T. Peterson, *IEEE Intl Electron Devices Meeting Technical Digest*, 548, (1973).
- [20] W. E. Spear, and P. G. Le. Comber, *Solid State Commun.*, 17, 1193, (1975).
- [21] W. E. Spear, and P. G. Le. Comber, *Philosophical Magazine*, 33, 935, (1976).
- [22] P. G. Le. Comber, W. E. Spear, and A. Ghaith, *Electron. Lett.*, 15, 179, (1979).
- [23] T. Sameshima, S. Usui, and M. Sekiya, *IEEE Elect. Dev. Lett.*, 7, 276, (1986).
- [24] H. Kuriyama, S. Kiyama, S. Noguchi, T. Kuwahara, S. Ishida, T. Nohda, K. Sano, H. Iwata, H. Kawata, M. Osumi, S. Tsuda, S. Nakano, and Y. Kuwano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30, 3700, (1991).
- [25] K. Kudo, M. Yamashina, and T. Moriizumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 130, (1984).
- [26] H. Koezuka, A. Tsumura, and T. Ando, *Synth. Met.*, 18, 699, (1987).
- [27] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, and T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices*, 44, 1325, (1997).
- [28] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, *Nature*, 445, 745, (2007).
- [29] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, *Nature Mater.*, 9, 1015, (2010).
- [30] K. Fukuda, Y. Takeda, M. Mizukami, D. Kumaki, and S. Tokito, *Sci. Rep.*, 4, 3947, (2014).
- [31] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, 432, 488, (2004).
- [32] H. Koelmans, and H. A. Klasens, *Solid State Electron.*, 7, 701, (1964).
- [33] G. F. Boesen, and J. E. Jacobs., *Proc. of the IEEE.*, 56, 2094, (1968).
- [34] H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, and H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 198-200, 165, (1996).
- [35] H. Hosono, M. Yasukawa, and H. Kawazoe, *J. Non-Cryst. Sol.*, 203, 334, (1996).
- [36] N. Kimizuka, and T. Mohri, *J. Solid State Chem*, 60, 382, (1985).

- [37]N. Kimizuka, M. Isobe, and M. Nakamura, *J. Solid State Chem.*, 116, 170, (1995).
- [38]K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, and H. Hosono, *Science*, 300, 1269, (2003).
- [39]平野正浩、細野秀雄、透明酸化物機能材料とその応用、シーエムシー出版、2006.
- [40]T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11, 044305, (2010).
- [41]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).
- [42]H. Q. Chiang, D. Hong, C. M. Hung, R. E. Presley, and John F. Wager, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 24, 2702, (2006).
- [43]岸田英幸、山崎 舜平、坂倉 真之、渡邊 了介、坂田 淳一郎、秋元 健吾、宮永 昭治、廣橋 拓也、特許第 5211261 号、2013.
- [44]S. Yamazaki, *ECS trans.*, 64, 155, (2014).
- [45]M. Noda, K. Teramoto, E. Fukumoto, T. Fukuda, K. Shimokawa, T. Saito, T. Tanikawa, M. Suzuki, G. Izumi, S. Kumon, T. Arai, T. Kamei, M. Kodate, S. No, T. Sasaoka, and K. Nomoto, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers*, 43, 998, (2012).
- [46]N. Saito, T. Ueda, K. Miura, S. Nakano, T. Sakano, Y. Maeda, H. Yamaguchi, and I. Amemiya, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers*, 44, 443, (2013).
- [47]S. Eguchi, H. Shinoda, T. Isa, H. Miyake, S. Kawashima, and M. Takahashi, *SID Int. Symp. Digest Tech. Papers*, 43, 367, (2012).
- [48]M. Nakata, H. Tsuji, Y. Fujisaki, H. Sato, Y. Nakajima, T. Takei, T. Yamamoto, and T. Kurita, *Appl. Phys. Lett.*, 103, 14211.1, (2013).
- [49]C-H. Choi, L-Y. Lin, C-C. Cheng, C-H. Chang, I. Son, M. Smith, S. Kim, T. Lee, Y. Moon, and S. Cho, *ECS J. Solid State Sci. and Technol.*, 4, 3044, (2015).
- [50]A. Suresh, and J. F. Muth, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, 033502, (2008).
- [51]J.-S. Park, H. Kim, and I.-D. Kim, *J. Electroceram.*, 32, 117, (2014).

- [52]J. Lee, J. S. Park, Y. S. Pyo, D. B. Lee, E. H. Kim, D. Stryakhilev, T. W. Kim, D. U. Jin, and Y. G. Mo, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 123502, (2009).
- [53]H. Yamazaki, Y. Ishikawa, M. Fujii, Y. Ueoka, M. Fujiwara, E. Takahashi, Y. Andoh, N. Maejima, H. Matsui, F. Matsui, H. Daimon, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3, Q20, (2014).
- [54]H.-K. Noh, K. J. Chang, B. Ryu and W. J. Lee, *Phys. Rev. B*, 84, 115205, (2011).
- [55]B. Ryu, H-K. Noh, E-A. Choi and K. J. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 022108, (2010).
- [56]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).
- [57]K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 192107, (2008).
- [58]K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 013502, (2009).
- [59]D. Kang, H. Lim, C. Kim, I. Song, J. Park, Y. Park, and J. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 192101, (2007).
- [60]J-S. Park, J. K. Jeong, H-J. Chung, Y-G. Mo and H. D. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 072104, (2008).
- [61]S. Yang, D. -H. Cho, M. K. Ryu, S. -H. K. Park, C. -S. Hwang, J. Jang, and J. K. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 213511, (2010).
- [62]J. K. Jeong, S. Yang, D-H. Cho, S-H. K. Park, C-S. Hwang, and K. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 123505, (2009).
- [63]J. K. Jeong, H. W. Yang, J. H. Jeong, Y-G. Mo, and H. D. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 123508, (2008).
- [64]A. Sato, K. Abe, R. Hayashi, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 133502, (2009).
- [65]H-S. Seo, J-U. Bae, D-W. Kim, C. Ryoo, I-K. Kang, S-Y. Min, Y-Y. Kim, J-S. Han, C-D. Kim, Y-K. Hwang, and I-J. Chung, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 41, 1132, (2010).

- [66]D. Y. Yoo, E. Chong, D. H. Kim, B. K. Ju, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films*, 520, 3783, (2012).
- [67]K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, 520, 3778, (2012).
- [68]T. Arai, N. Morosawa, K. Tokunaga, Y. Terai, E. Fukumoto, T. Fujimori, T. Nakayama, T. Yamaguchi, and T. Sasaoka, *SID Symposium Digest of Tech. Papers*, 41, 1033, (2010).
- [69]R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, and T. Suzuki, *Chem. Rev.*, 95, 1409, (1995).
- [70]M. G. Voronkov, and V. I. Lavrent'yev, *Top. Curr. Chem.*, 102, 199, (1982).
- [71]P. G. Harrison, *J. Organometal. Chem.*, 542, 141, (1997).
- [72]A. Provatas, and J. G. Matison, *Trends Polym. Sci.*, 5, 327, (1997).
- [73]海野雅史、松本英之、ケイ素化学協会誌、第 8 巻、16、(1997).
- [74]J. F. Brown Jr., L. H. Vogt Jr., A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, and K. W. Krantz, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6194, (1960).
- [75]M. M. Sprung, and F. O. Guenther, *J. Polym. Sci.*, 28, 17, (1958).
- [76]D. F. Meril, *Canadian Patent.*, 868996, (1971).
- [77]Y. Abe, H. Hatano, and T. Gunji, *J. polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 33, 751, (1995).
- [78]I. M. Thomas, *U.S. Patent*, 3457224, (1969).
- [79]L. Levene, *U.S. Patent*, 3474070, (1969).
- [80]I. M. Thomas, *US. Patent*, 3491054, (1970).
- [81]C. J. Brinker, D. E. Clark, and D. R. Ulrich, "Better Ceramics Through Chemistry", *Materials Research Society*, (1984).
- [82]J. J. van Beek, D. Seykens, J. B. H. Jansen and R. D. Schuiling, *J. Non-Cryst. Solids*, 134, 14, (1991).
- [83]N. Yamazaki, S. Nakahama, J. Goto, T. Nagawa, A. Hirano, *Comtemp. Top. Polym. Sci.*, 4, 105, (1984).

- [84]D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider, K. Rahomian, *Chem. Mater.*, 12, 3624, (2000).
- [85]D. Nguyen, V. McGahay, G. Endicott, B. Agarwala, H. Rathore, S. Yankee, *Proc. Electrochem. Soc.*, 112, 97-8, (1997).
- [86]N. Yasuda, S. Yamamoto, Y. Wada, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 30, 1188, (2001).
- [87]N. Yasuda, S. Yamamoto, Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida, *Chem. Lett.*, 31, 244, (2002).
- [88]Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3599, (2003).
- [89]J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3(2), Q16, (2014).
- [90]L. X. Quian, W. M. Tang, and P. T. Lai, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3, P87, (2014).

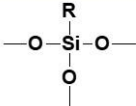
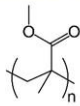
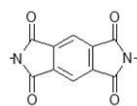
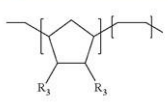


## 第2章 透明絶縁性シロキサン材料の開発

### 2.1 緒言

有機系樹脂と無機系樹脂の物性を相互に比較してみると、大きく異なる特性を有する。一般的に無機系樹脂は、高い耐熱性、耐候性、硬度、架橋密度等の利点を有するが、膜収縮による高い応力、低柔軟性、低クラック耐性、脆性、高価である等の短所を有する。有機系樹脂は、無機系樹脂の特性と長所、短所が逆になり、長所として柔軟性、低応力、合成の容易さ、厚膜化、安価等の点が挙げられ、有機－無機ハイブリッド材料にすることで欠点を補うことが可能である。有機系樹脂としてはアクリル系、ポリイミド系、オレフィン系の樹脂が透明誘電材料として用いられてきた。それぞれの長所、短所を表 2-1 にまとめた。シロキサン樹脂はこれら有機樹脂と比較して、密着性、クラック耐性の面で劣る部分もあるが、高い透明性、熱耐性、平坦性を有しており、さらに低誘電率となるため、デバイスの平坦化膜や層間絶縁膜として優れている。このように各々の特性を活かしながら有機－無機ハイブリッド材料の開発を行っている。

表 2-1: 種々樹脂のデバイス絶縁材料として求められる特性に関する比較

	Siloxane	Acryl	Polyimide	Cyclo-olefin
Structure				
Transparency	◎	○	X	◎
Thermal durability	◎	△	○	△
Planarization	◎	○	△	○
Chemical Durability	○	○	○	△
Water uptake	○	△	△	◎
Adhesion	△	◎	○	△
Crack resistance	X	◎	◎	○
Low-k	◎	△	△	◎

例えば、ポリシロキサンーアクリルハイブリッドは無機成分と有機成分がナノオーダーで均一に分散し、無機成分同士がマトリックスを形成しているため、柔軟性、耐摩耗性を両立した上でシリカ/アクリルの単純なブレンド品に比べ耐候性が高くなる[1]。ポリイミドーシリカハイブリッドでは、単純分散では有機樹脂と無機相が相分離を生じるところをポリイミドの前駆体であるポリアミック酸の両末端にトリメトキシシリル基を導入し、その後テトラエトキシシランとの反応によりハイブリッド化させることでポリイミド独自の特性に更なる耐熱性を与えることができる[2]。またγ-グリシドキシプロピル等のエポキシ基を有するシロキサンを用いることでエポキシ樹脂の高い加工性、密着性を活かしながら、優れた耐熱性、耐候性が得られる[3]。有機－無機ハイブリッド材料の中でシロキサン骨格を主とする樹脂は、耐熱性や機械的物性だけでなく、低誘電率、平坦性、埋め込み性もあり、層間絶縁膜[4]、平坦化膜[5]として様々なデバイスで検討されてきた。これら特性は単純な有機樹脂に比べ優れている。シロキサン材料は純粋な無機系材料であるシリカの特性を活かしながら、有機系樹脂の利点を活かした材料である。

## 2.2 シロキサン樹脂の設計と合成

J. F. Brown らによりシルセスキオキサンの合成が報告[6]されて以来、合成方法を中心に開発されてきた。その開発は樹脂の種類や構造制御が主体であったが、近年ではその物性に注目され電子デバイスへの適用を目指して研究されてきた[4][7][8]。本研究では *a*-IGZO TFT のパッシベーション材料への展開を目的として、樹脂の検討を行った。今回検討した樹脂の構造を図 2-1 に示す。それぞれ導入された官能基の種類によって、樹脂に特異的な物性を与える。例えばフェニル官能基(Ph)を有すると膜に柔軟性を与え、有機化合物や有機溶剤に対して良好な相溶性を与える。一方メチル(Me)やシリカ(Q)基が含まれると膜の硬度上昇、薬液耐性の向上、低温焼成での硬化が可能になる。さらに Q 構造が導入されることにより、より緻密なネットワークを構成可能になる。フッ素アルキル基(F)を導入すると、高い疎水性の付与と更に低誘電率となる。これらの特性を踏まえ今回検討した樹脂の官能基比率を表 2-2 に示した。それぞれの樹脂の特性に関して以下で説明する。

**MePh6040**：メチル基 (Me) 60%、フェニル基 (Ph) 40%の比率となる。Ph 基の柔軟性に由来する高いクラック耐性と良好な薬液、熱安定性を有する。

MePhQ504010：メチル基 (Me) 50%、フェニル基 (Ph) 40%、シリカ構造 (Q) 10%の比率となる。MePh6040 よりも優れた薬液、熱安定性を示す。Q 構造を入れることにより、クラック耐性は低下するが、ポジ型感光性材料に用いることで、フォトリソグラフィ工程におけるパターン形成後の焼成によるフローを抑えることができ、解像度の高い綺麗なパターンを形成することができた。また、樹脂の反応性も上昇し、低温焼成での硬化が可能となった。

MeQ7030：メチル基 (Me) 70%、シリカ構造 (Q) 30%の比率となる。Ph 基を減らしたことで有機系部位が非常に少なく、純粋な無機に最も近い構造である。そのため、Q 構造に由来する緻密なネットワークを形成し、低温焼成で高い硬度を示した。この緻密な膜が、TFT の保護膜としての性能を向上させると考えた。MeQ6040(Q 構造 40%)、MeQ5050(Q 構造 50%)も合成可能であるが、樹脂溶液としての安定性が低く、冷蔵保管(5 °C)でも分子量増加がみられた。

MePhF603010：メチル基 (Me) 60%、フェニル基 (Ph) 30%、フルオロアルキル基 (F) 10%の比率となる。F 基の比率をさらに増やすとスピコートでの塗布性が悪化、またシロキサン膜形成後にそのフィルム上にフォトレジストを塗布すると塗布欠陥がみられたため、F 基の導入を 10%とした。F 基を用いることで疎水性の向上により膜の吸水性は下げられ保護膜としての性能が向上すると考えた。また、過去の研究から *a*-IGZO チャネルにフッ素を導入すると TFT の性能と信頼性が改善されると報告されており[9]、本研究ではこのフッ素アルキル基をフッ素源の一つとして用いた。

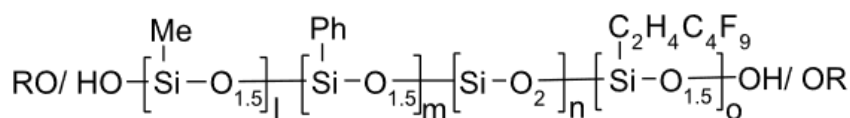
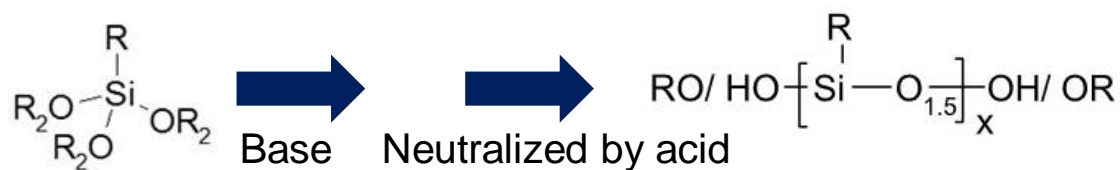


図 2-1: シロキサン樹脂の基本構造

表 2-2: シロキサン樹脂(図 2-1)の官能基比率

Polymer	l	m	n	o
MePh6040	60	40	-	-
MePhQ504010	50	40	10	-
MeQ7030	70	-	30	
MePhF603010	60	30	-	10

これらシロキサン樹脂は図 2-2 に示すようにアルコキシシランモノマーを出発原料、塩基を触媒として、同時に水を加え加水分解・重縮合することによって反応を行い、最後に酸にて中和を行った。図 2-2 はそれぞれの触媒タイプとその特徴を示す。塩基性触媒だと反応性が早い、平衡反応であり、分子量の分散度の低い樹脂が得られる。誘電材料用途では、残存金属による影響の懸念が生じるため、主に有機系塩基触媒を使用した。樹脂の物性は触媒の種類によっても影響を受け、例えば MePh6040 において酸性触媒と塩基性触媒で合成を行い、350℃で1時間焼成後のクラック耐性を比較したところ、酸性触媒では膜厚が 5 μm を超えるとクラックが生じ始めるのに対し、特に高濃度の塩基性触媒で合成された樹脂は 10 μm 以上の膜厚でもクラックが生じなかった。これは塩基性触媒にすることで、樹脂はケージに近い構造を取り、シュリンクが減少、クラックの生じにくい樹脂構造になったことが示唆される。最後に溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) あるいはプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) に溶剤置換を行った。このようにシロキサン樹脂の合成は、反応ステップ数も少なく、簡便な合成かつ量産化も比較的容易に行うことが可能であり、反応条件や官能基を変更することでそれぞれ用途に合わせて魅力的な特徴を組み込むことが可能である。



Acid	Metal type	Organic type
HCl, CH <sub>3</sub> COOH, Acetyl Cl, Maleic acid, Citric acid	NaOH, NaOMe, KOH	TMAH, Cholin, TBAH
- Reaction: Slow - Random	- Reaction: Fast - Cage like - High conc. Base - High Cracking threshold	- Reaction: Fast - Cage like. Random - Metal free - Controllable Mw, ADR

図 2-2: シロキサン樹脂の反応プロセスと触媒タイプによる特徴

## 2.3 ディスプレイ向け材料としての特性評価

### 2.3.1 測定装置と試料作製方法

フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)：シリコン基板上に厚さ 1 μm で塗布後、ホットプレートにて 130 °C、90 秒間プリバークした後、180 °C、30 分間窒素雰囲気下で焼成。日本分光製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR 6100 を用いて室温にて測定した。ここでの測定では、特に Si-OH や Si-O 結合に着目し、これらプロセスによるシロキサン膜の硬化状況を確認した。

熱重量分析(TGA)：シリコン基板上に厚さ 1 μm で塗布後、ホットプレートにて 130 °C、90 秒間プリバークした後、400 °C、30 分間窒素雰囲気下で焼成し、基板からサンプルを削り取る。Rigaku 製熱分析装置 TPD-type R を用いて、窒素雰囲気下 700 °C までの熱重量減少量を測定することでシロキサン樹脂とその導入官能基による耐熱性の違いを確認した。

透過率測定：ガラス基板上に厚さ 2 μm で塗布後、非感光性シロキサン材料はホットプレートにて 130 °C、90 秒間プリバークした後、250 °C、60 分間窒素雰囲気下で焼成。感光性シロキサン材料は 100 °C、90 秒でプリバークし、露光、現像、現像後過剰露光等のリソプロセスを行った後、250 °C、60 分間窒素雰囲気下

で焼成。島津製作所製 MultiSpec-1500 を用いて 300–900 nm の透過率を測定した。ディスプレイ用途において透過率は重要な特性の一つであり、一般的には 95% 以上の高い透過率が求められる。

比誘電率、リーク電流測定：n 型シリコン基板上に厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  で塗布後、非感光性シロキサン材料はホットプレートにて 130  $^{\circ}\text{C}$ 、90 秒間プリベークした後、感光性シロキサン材料は 100  $^{\circ}\text{C}$ 、90 秒間プリベークし、露光、現像、現像後過剰露光等のリソプロセスを行った後、180  $^{\circ}\text{C}$  あるいは 250  $^{\circ}\text{C}$ 、60 分間窒素雰囲気下で焼成。日本セミラボ製水銀プローブ MCV530 を用いて CV、IV の測定を行った。TFT は電気信号の伝搬遅延を抑えるために、低誘電率材料により配線間容量を低減する必要がある。また、電流のリークもデバイスを劣化させる要因の一つである。

### 2.3.2 赤外分光(FT-IR)測定による反応性の解析

シロキサン樹脂は高温で焼成することにより、反応プロセスを進行させることができる。種々の官能基を有するシロキサン樹脂に関して、溶剤乾燥させた後、30 分間各々の温度で焼成後 FT-IR 測定を行い、その構造的変化を調査した(図 2-3)。一般的にシロキサン樹脂の IR スペクトルの帰属では、1100–1200  $\text{cm}^{-1}$  付近にケージ構造等比較的構造安定な Si-O-Si 結合、1000–1100  $\text{cm}^{-1}$  付近にアモルファスな Si-O-Si 結合、900  $\text{cm}^{-1}$  付近に Si-OH 結合を示す吸収帯が現れる[10][11]。シロキサン樹脂(MePh6040, MePhQ504010, MeQ7030) を 180  $^{\circ}\text{C}$ 、30 分にて焼成した後の FT-IR 測定結果を図に示した。MePh6040 では、900  $\text{cm}^{-1}$  に Si-OH に由来するピークが顕著に残っていた。これは、MePhQ504010、MeQ7030 に比べ焼成後のシラノールの縮合、シロキサンの硬化が進んでいないことを示唆している。図 2-4 は、MePh6040 をシリコン基板上に塗布後 180  $^{\circ}\text{C}$  あるいは 300  $^{\circ}\text{C}$ 、30 分にて焼成後の FT-IR 測定結果を示している。300  $^{\circ}\text{C}$  で焼成することにより、900  $\text{cm}^{-1}$  の Si-OH に由来するピークは消失し、1037  $\text{cm}^{-1}$  周辺にはネットワーク状に硬化が進んだ Si-O-Si 結合に由来するピークが増加した。このような大きな変化は MePhQ504010、MeQ7030 では確認されなかった。そのため、MePhQ504010、MeQ7030 は 180  $^{\circ}\text{C}$  の焼成にてある程度の反応が進行していると考えられる。

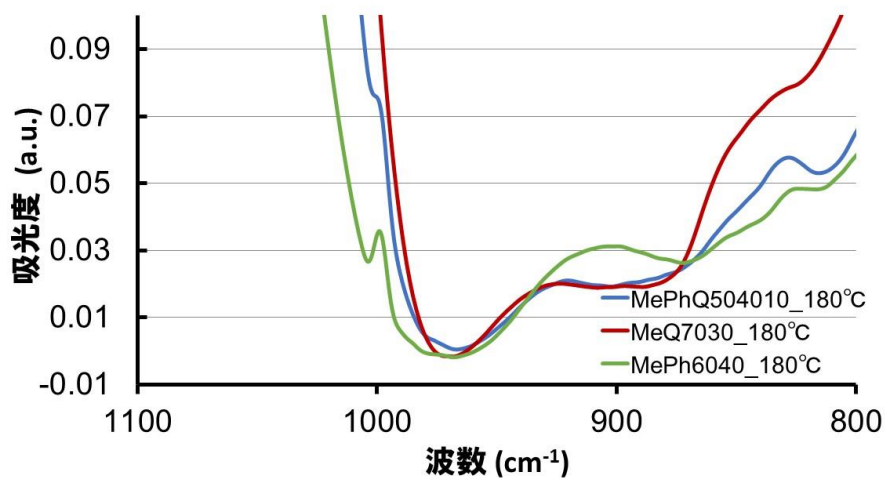


図 2-3: 180 °C にて焼成した種々のシロキサン樹脂の FT-IR スペクトル

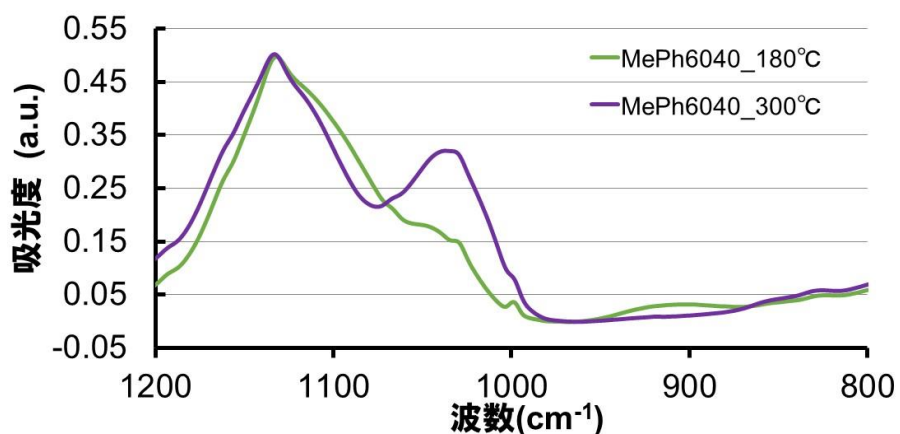


図 2-4: 180 °C あるいは 300 °C にて焼成した MePh6040 の FT-IR スペクトル

### 2.3.3 熱重量分析(TGA)によるシロキサン樹脂の耐熱性分析

一般的な有機樹脂を 250 °C 以上の高温で焼成すると分解が始まり、分解物の昇華、着色が生じる。それに比べガラスや炭酸カルシウム等の無機系材料では 500 °C 以上の高温下でも分解は少ない[12]。そこで無機系樹脂であるシロキサンを主骨格とする樹脂の耐熱性とそのシロキサン樹脂の官能基による耐熱性の影響に関して TGA 分析を用いて調査した。試料はシリコン基板上に塗布、大部分のシラノール、アルコキシシラン部位の反応が進むと考えられる 400 °C にて 30

分焼成した後、膜から削り取り準備し、最大 700 °C までの温度範囲にて TGA 測定時の重量減少量を測定した結果を図 2-5 に示す。アクリル樹脂は低耐熱性のために 200 °C にて 30 分焼成した膜を用いた。それぞれの試料を 5% 重量減少時の温度で比較したところ、アクリル樹脂では 260 °C であったのに対して、有機官能基が比較的多い MePh6040 では 430 °C 付近から減少し始め、5% 減少は 485 °C、MePhQ5040 では 5% 減少は 560 °C、最も無機成分の比率が高い MeQ7030 では 700 °C 以上の高温でも大きな重量減少はみられず、5% 減少は 813 °C であった。10% フッ素系官能基が導入された MePhF603010 の 5% 重量減少は 483 °C で MePh6040 と同等であった。このことより、有機系官能基の少ない MeQ7030 は優れた耐熱性を有し、高温プロセスが必要な用途での適用も可能であることが示された。

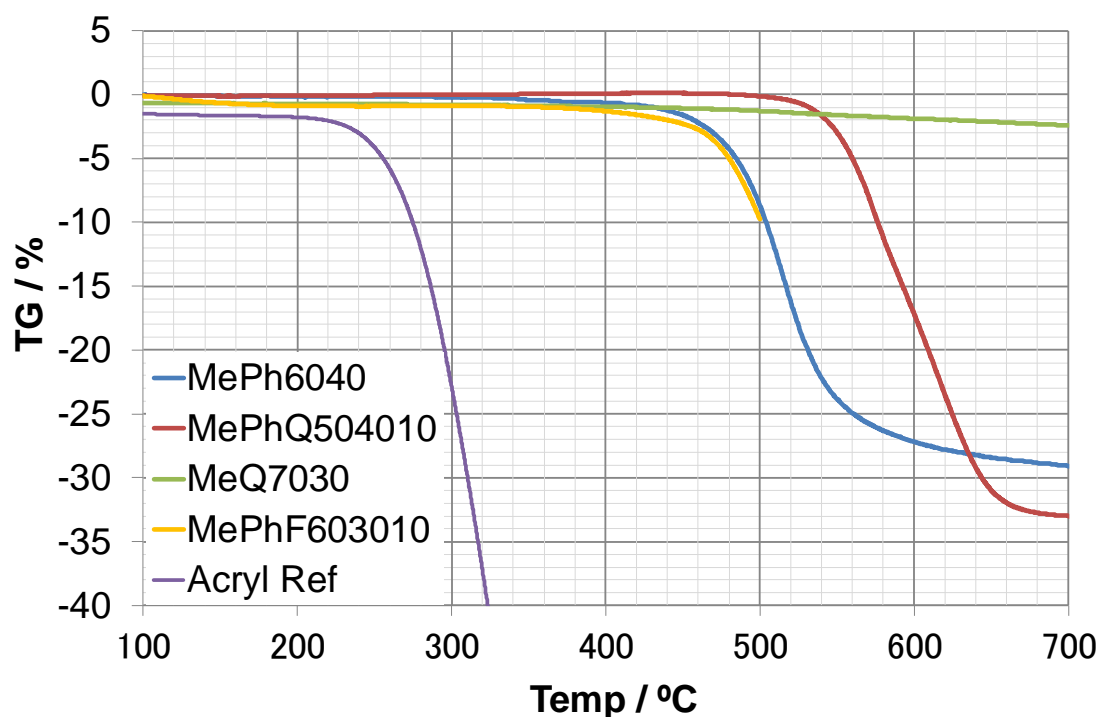


図 2-5: 種々シロキサン樹脂の TGA 測定結果



### 2.3.4 透明シロキサン材料

ディスプレイ用途、特にパッシベーションや平坦化膜においては、無機ガラスの材料の透明性は最も重要な特性である。図2-6は非感光性シロキサン材料であるMePh6040、MePhQ504010、MeQ7030、MePhF603010、ポジ型感光性シロキサン材料P-SX 1(MePhQ504010, ジアザナフトキノン誘導体(DNQ))、ネガ型感光性シロキサン材料NGP-SX 2(MeQ7030, 光酸/塩基発生剤)をガラス基板上、250℃にて焼成したサンプルの300–900 nmにおける透過率を示している。全ての非感光性シロキサン材料、ネガ型シロキサン材料に関して400 nm以上の可視領域では99%以上の高い透過率を有していたが、ポジ型シロキサン材料は透過率97%であった。透過率低下の原因は組成に含まれるDNQによる影響である。DNQは紫外領域だけでなく、可視の短波長領域にも吸収を有するため、現像後に過剰露光し、インデンカルボン酸に変化させることで可視領域の吸収を抑えることは可能だが、吸収を完全に無くすことはできない。また、250℃にて焼成することでその有機成分が炭化、黄変を起こしていることも原因であると考えられる。しかしながら、ディスプレイの用途としては十分透過性は得られることが確認できた。一部、100%を超える高い透過率を示しているが、これは塗布されたシロキサン材料が基板であるガラスに比べ低屈折であり、基板表面の反射を抑えている事が原因である。

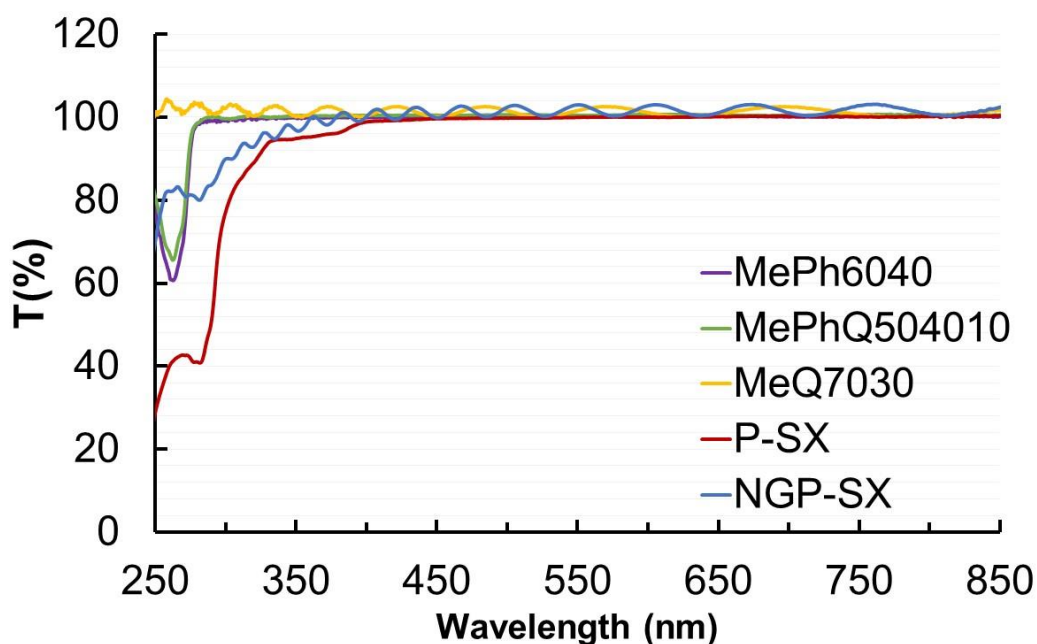


図 2-6: 種々シロキサン樹脂と感光性材料の可視-紫外領域の光透過率

### 2.3.5 誘電特性の評価

誘電特性は多層化されたデバイスの絶縁層にとって重要な特性の一つであり、平坦化膜やパッシベーション膜としても微細化された配線の低抵抗化と配線間容量の低減には低誘電率絶縁材料が必要とされている。一般的な平坦化膜であるアクリル樹脂の比誘電率は 3.5–3.8、ポリイミド樹脂は 3.5[8][13]、TEOS-CVD による  $\text{SiO}_2$  は 3.9 であり[14]、さらに低い誘電率の材料が好ましいと考えられている。表 2-3 はシロキサン材料を 180 °C あるいは 250 °C で焼成した後の比誘電率、リーク電流、絶縁破壊電圧を示した。これら材料の中でシロキサン樹脂を 250 °C にて焼成した試料は 2.9 から 3.2 の低い誘電率であった。特にフッ素添加剤を加えた材料 nP-SX 2(MePh6040+フッ素添加剤)とフッ素系官能基を有するシロキサン樹脂 nP-SX 5(MePhF603010)は MePh6040 に比べ低い値を示していた。また P-SX 1 は、組成に含まれる DNQ による影響で比誘電率が 3.2 に上昇していた。これら材料は絶縁破壊電圧(B. D. V)も高く、2 MV/cm でのリーク電流は低い値を示した。180 °C にて焼成した基板は 3.1 から 4.0 と焼成温度により比誘電率の値に違いが生じた。特に MeQ7030, NGP-SX 1、NGP-SX 2 は、それぞれ 4.0、3.7、3.9 と高い値を示した。これは 180 °C 程度の低温焼成の場合、材料に含まれるシラノールの縮合が抑えられ、極性の高い残存シラノールの量が多くなるためである。

これらの誘電特性は TFT を保護するパッシベーション材料としては十分なレベルではあるが、ゲートとチャネルの間に存在するゲート絶縁膜としても利用可能である[15]。高質なゲート絶縁膜は TFT のスイッチング特性を向上させるためにとても重要である。ゲート絶縁膜はより良好なデバイス特性を得るためにリーク電流を抑え、膜厚を薄くすることが必要とされる。これらシロキサン材料は表 2-3 に示される通り、低いリーク電流、高い絶縁破壊電圧を有し、良好な誘電特性を有していた。さらに、スピコート、ロールコート、スリットコート、スプレーコート、インクジェット等の様々な方法で塗布が可能でその膜厚も塗布速度や塗出量等の条件によって簡単に変更することができる。さらに、250 nm の薄い膜厚でも物理的な細孔やボイド等が現れない均一な膜を形成することが可能であった。以上より、シロキサン材料は溶液塗布型のゲート絶縁膜としての応用の可能性も有している。

表 2-3: 180 °C あるいは 250 °C で焼成した種々の非感光性、ポジ、ネガ型感光性シロキサン材料の電気特性

Sample	Dielectric Constant	B. D. V (MV/cm)	Leakage current @2 MV/cm (nA/cm <sup>2</sup> )
MePhQ504010 [180 °C]	3.1	5.0	22
nP-SX 1 (MePh6040) [180 °C/ 250 °C]	3.1 / 3.1	4.4/3.6	8.3 / 6.0
nP-SX 2 (MePh6040+フッ素添加剤) [250 °C]	3.0	2.9	10
MeQ7030 [180 °C]	4.0	4.3	36
nP-SX 5 (MePhF603010) [250 °C]	2.9	5.0	6.0
P-SX 1 (MePhQ504010+DNQ) [250 °C]	3.2	3.5	500
NGP-SX 1 (MePhQ504010+光酸/塩基発生剤) [180 °C]	3.7	2.8	4600
NGP-SX 2 (MeQ7030+光酸/塩基発生剤) [180 °C]	3.9	3.5	60

## 2.4 フトリソグラフィ特性の付与

### 2.4.1 フトリソグラフィ技術の概説

層間絶縁膜、平坦化膜等の電子デバイス用材料として使用する上で絶縁層は、配線に合わせたパターンを形成する必要がある。そのため CVD プロセスにて蒸着された膜は、その上層にフォトレジストを塗布後、フトリソグラフィによってパターンを形成し、ドライエッチングによりフォトレジストで保護されていない部分を削ることで任意のパターンを形成した絶縁層となる[16]。しかし

ながら、ドライエッチングプロセスは、絶縁膜の他にフォトレジスト層を必要とするため、これら 2 層を成膜しなければならない。また最適化が難しいドライエッチングプロセスを必要としており、このプロセスによるデバイスへのダメージが懸念される。

そこで様々な絶縁膜材料に感光性を付与する研究が行われてきた。特にシロキサン材料自体にフォトリソグラフィ特性を付与した研究では、H. Ban らによってレジスト材料としてフェニルシルセスキオキサンオリゴマーをフリーデルクラフト反応によりアセチル化を行い、アルカリ現像可能なアセチル化フェニルシルセスキオキサンオリゴマーを合成し、増感剤を加えることで紫外(UV: Ultraviolet)、深紫外、電子ビーム、X 線に感光する高解像度な材料を開発した[17]。Y. Kusaka らは LCD のパッシベーション兼平坦化膜として TMAH (Tetramethylammonium hydroxide) 水溶液による現像が可能なネガ型のシロキサン材料を報告した。従来に比べアルカリ溶解速度を上昇させて現像性を改良、さらに 3  $\mu\text{m}$  以上塗布してもクラックが発生しない平坦化膜を形成することが可能である[18]。T. Inoue らはドライエッチングのマスク材料としてベンゾイルフェニルシルセスキオキサンと DNQ の混合材料で高アスペクト比のパターンを形成することを報告した[19]。H. S. Sachdev らは p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサンと p-メトキシベンジルシルセスキオキサンの共重合樹脂を出発物としてその水酸基を DNQ で修飾した高感度、高コントラストなレジスト材料を報告している[20]。このように感光性材料としての研究は行われてきた。特に DNQ を用いた感光性レジスト材料に関しては、従来からノボラック樹脂を用いたフォトレジスト材料として研究されている[21]。

#### 2.4.2 ポジ型感光性シロキサン材料の開発

上記合成したシロキサン樹脂を用いて感光性材料の調製を行った。シロキサン樹脂にポジティブタイプの感光特性を付与するために、g 線(436 nm)、h 線(405 nm)、i 線(365 nm)の UV 波長に感光可能な 2,1,5-DNQ-sulfonate を用いた。図 2-7 にはその吸収波長を示した[21]。この組成物は DNQ/ノボラックを用いたポジティブ感光性材料と類似したリソグラフィシステムによって感光し、TFT 製造工程中の現像工程で一般的に用いられ、かつ溶剤現像程の環境等への負荷が少ない TMAH 水溶液にて現像が可能なことも利点である。

まずシロキサン樹脂のアルカリ溶解速度(ADR: Alkaline Dissolution Rate)を 2.38%TMAH 水溶液に対して 500–1000  $\text{\AA}/\text{s}$  となるように樹脂の調製を行い、DNQ を加えて DNQ/シロキサン溶液を作製する。図 2-8 に示すように、まずこの溶液

をシリコン基板上に塗布を行い、100℃で90秒焼成することで、溶剤を揮発させる。g, h あるいは g, h, i 線露光装置により、塗布基板を露光してDNQの反応を起こさせる。その際にマスクを用いて光を遮ることにより露光部分を制御する。次に露光した基板を2.38% TMAH 水溶液中に60秒から120秒程度浸し、露光部を溶解させ未露光部を残すことでホールやライン等のパターンを形成させる。最後に未露光部に400 mJ/cm<sup>2</sup>以上の過剰な光を当てることで残存している感光性化合物を反応させた後、200℃以上で焼成を行った。

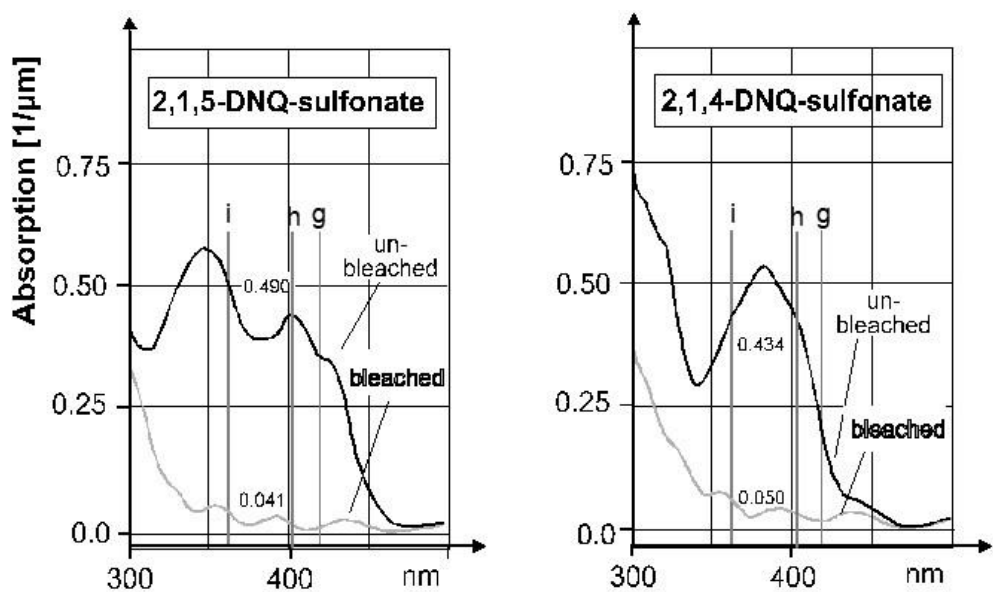


図 2-7: ジアザナフトキノンの UV 吸収波長[21]

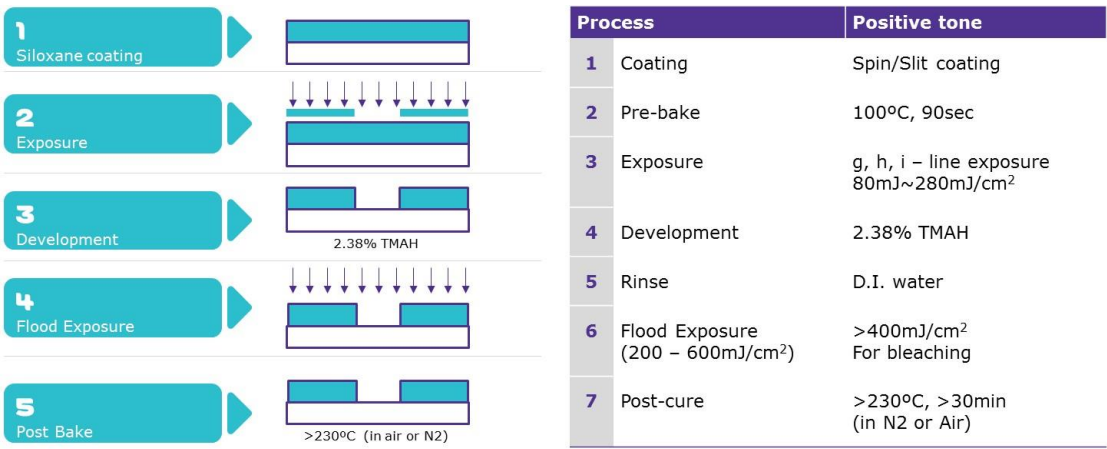


図 2-8: ポジ型リソグラフィのプロセス

露光エリアと未露光エリアに関して図 2-9 に示した。アルカリ現像性を有する樹脂に DNQ を加えることで、シラノールと DNQ の水素結合による相互作用が生じ、ADR が低下する。そのため露光前は TMAH 等のアルカリ現像液に対して溶解しづらい状態となる。一方露光部の状態に関して説明する。図 2-9 の反応式に示される通り、DNQ は光を当てることにより、窒素が脱離し、生じたカルベンからケテンが得られウルフ転位と同様の反応が起こり、さらに大気中の水と反応することによりインデンカルボン酸が生じると考えられている[21]。以上の理由で未露光部は TMAH 水溶液に溶解しづらいが、露光部は溶解し易く、パターンのコントラストを生じることができる。

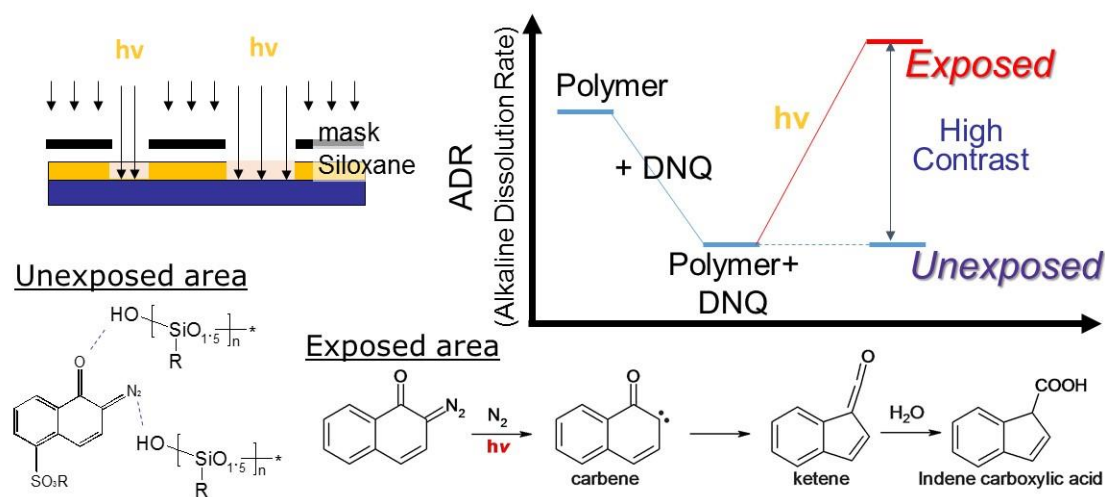


図 2-9: ポジ型感光性材料の露光メカニズム[21]

図 2-10 は 2.38% TMAH にて現像後と 230 °C で焼成後に得られたパターンの形状を示している。現像、焼成後の膜厚は初期膜厚 2.5  $\mu\text{m}$  に対して 95%以上の高い残膜率を示した。また、解像度 3  $\mu\text{m}$  のコンタクトホールが得られ、MePhQ504010 を用いた場合には、焼成後でもパターンに高いテーパーをつけることが可能である。一方 MePh6040 の場合はパターンが消失してしまった。MePhQ504010 は Q 構造を有することで、現像後の膜が高架橋密度の状態で硬化が進むので、焼成工程での熱による形状のフローが抑えられるためと考えられる。

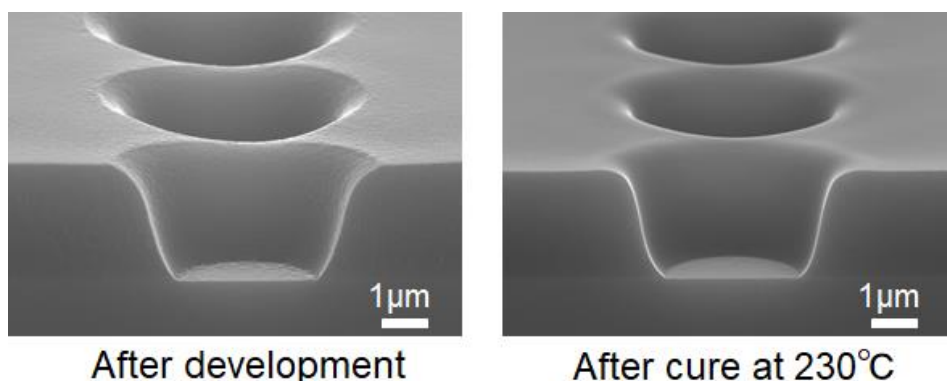


図 2-10: ポジ型シロキサン材料を用いた膜の現像後、焼成後の SEM 像

#### 2.4.3 ネガ型感光性シロキサン材料の開発

一方でシロキサン材料は、光酸発生剤や光塩基発生剤を加えることでネガ型の感光特性を与えることができる。ネガ型材料はポジ型材料とは逆に露光部がアルカリ現像液に対して不溶、未露光部が可溶な状態となる。本実験での光酸発生剤としては図 2-11 に示すナフタリイミド誘導体を用いた。この化合物は g, h, i 線等の UV 光を当てることにより脱離したスルホン酸基が酸として生じる。

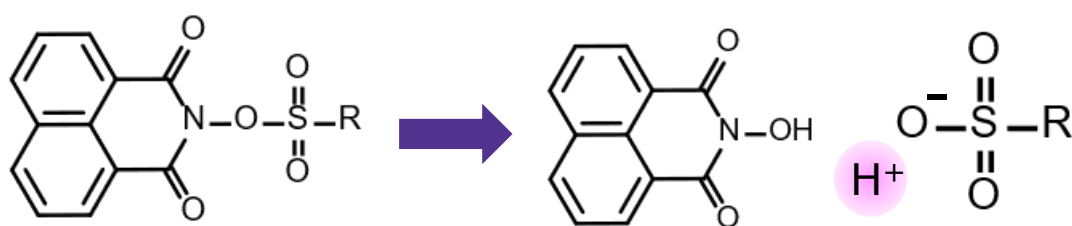


図 2-11: 光酸発生剤の構造と酸発生メカニズム

シロキサン樹脂の 2.38%TMAH 水溶液に対する ADR は基本的には残渣を抑えるためにポジ型より高く 1000 Å/s 以上となるように樹脂の調製を行い、光酸発生剤を加えてネガ型シロキサン溶液を作製する。図 2-12 に示すように、まずこの溶液をシリコン基板上に塗布を行い、100℃で 90 秒焼成することで、溶剤を揮発させる。gh あるいは ghi 線露光装置とマスクを用いて、塗布基板を露光し

て酸を発生させた後、シロキサン反応を進めるために 80–120 °C で 60 秒程度の間、熱を加える。この工程により、図 2-11 のように露光部では、シロキサンの縮合反応が進み、アルカリ現像液への溶解が抑えられる。次に露光した基板を 2.38%TMAH 水溶液中に 60 秒から 120 秒程度浸し、未露光部を溶解させ露光部を残すことでホールやライン等のパターンを形成させる。最後に露光部に 400 mJ/cm<sup>2</sup> 以上の過剰な光を当てることで残存している光酸発生剤を反応させた後、180 °C 以上で焼成を行った。

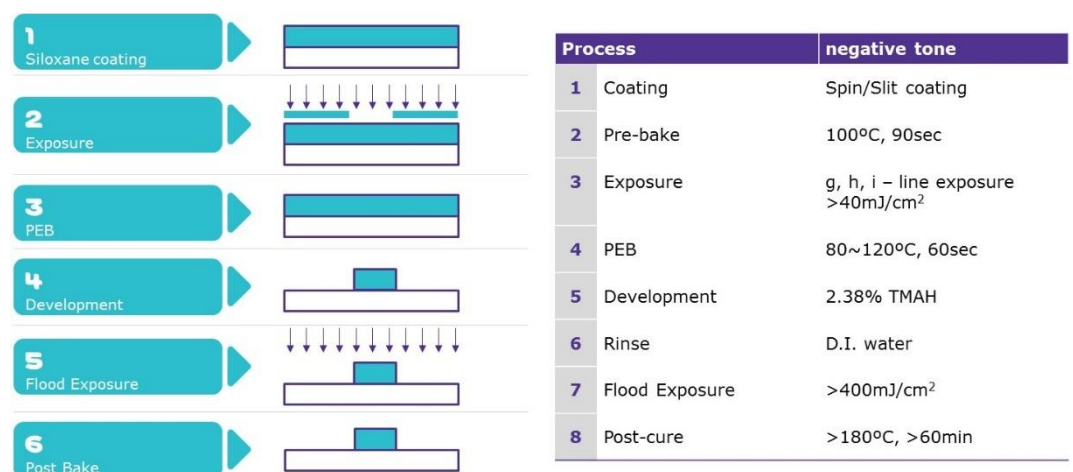


図 2-12: ネガ型リソグラフィのプロセス

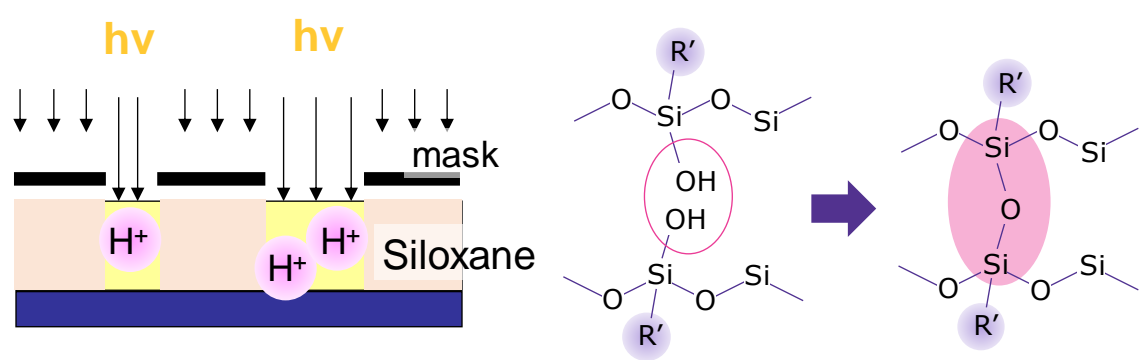


図 2-13: ネガ型感光性材料の露光メカニズム

ここで得られたパターン形状を図 2-14 に示した。現像後、230 °C で焼成後の膜厚は初期膜厚 2.0  $\mu$ m に対して 95%以上の高い残膜率を示し、解像度 3  $\mu$ m の



コンタクトホールのパターンが得られた。ネガ型の場合、ポジ型に比べ露光感度が高く、コントラストを得やすい反面、プロセス条件に対して敏感である。

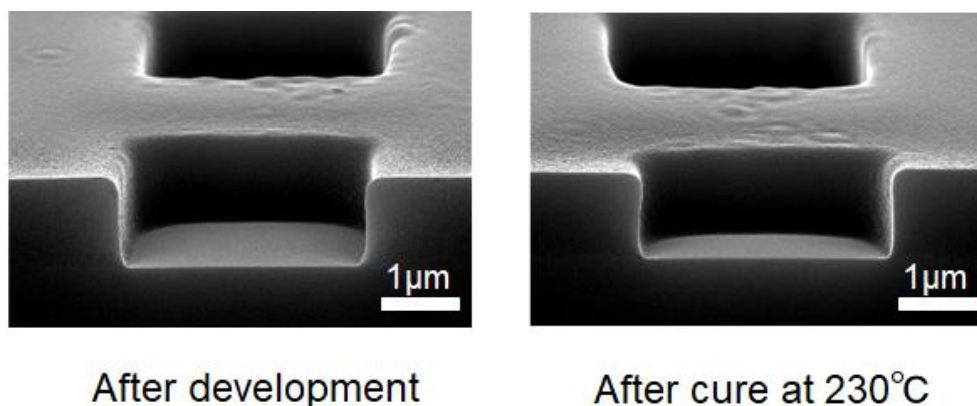


図 2-14:ネガ型シロキサン材料を用いた膜の現像後、焼成後の SEM 像

以上のように、ポジ型、ネガ型の両方でパターン形成が可能である。これら選択は、既存の製造装置との相性によるところもあるが、一般的には焼成前であれば過剰露光により、溶解性を上げる事ができるためリワーク性に優れること、時間や温度条件等のプロセス変化に対するマージンが広い傾向にあることからポジ型材料が好まれる。

## 2.5 有機・無機ポリシロキサンの透明絶縁膜としての用途

これら特性を活かしたポリシロサン材料のディスプレイ分野での用途を図 2-15 に示した。チャネル材料としては *a*-Si TFT、酸化物半導体、OTFT 等の次世代デバイスの絶縁材料[22][23]としての用途の可能性を有する。まず、ポリシロキサンの利点は厚膜かつ高温焼成でも高い透明性を維持することができる点にある。また、TFT は多層に複雑な構造を形成する必要があり、その製造工程で必要なエッチング液に対して高い耐性を必要とされる。そして、ポリシロサン材料をゲート平坦化膜として用いると、平坦性の高い膜を形成することができ、また材料の低誘電率特性が電気信号のシグナルディレイを低減することが可能である。これら特性を有するため、ピクセル平坦化膜としての利用の可能性も有する。通常の有機材料に比べて高いバリア特性も有するためパッシベーション膜

としても有用である。これらポリシロキサンは、低いリーク電流、高い絶縁破壊電圧を有するため良質なゲート絶縁膜も形成することが可能である。さらに、ポリシロキサンは高い耐熱性を有するため、酸化物半導体の特性改善に必要なアニーリング工程にも耐えうる。このように TFT 内にて様々な部材としての応用の可能性があるが、本研究では特に *a*-IGZO TFT のパッシベーション材料への応用に関して研究を行った。

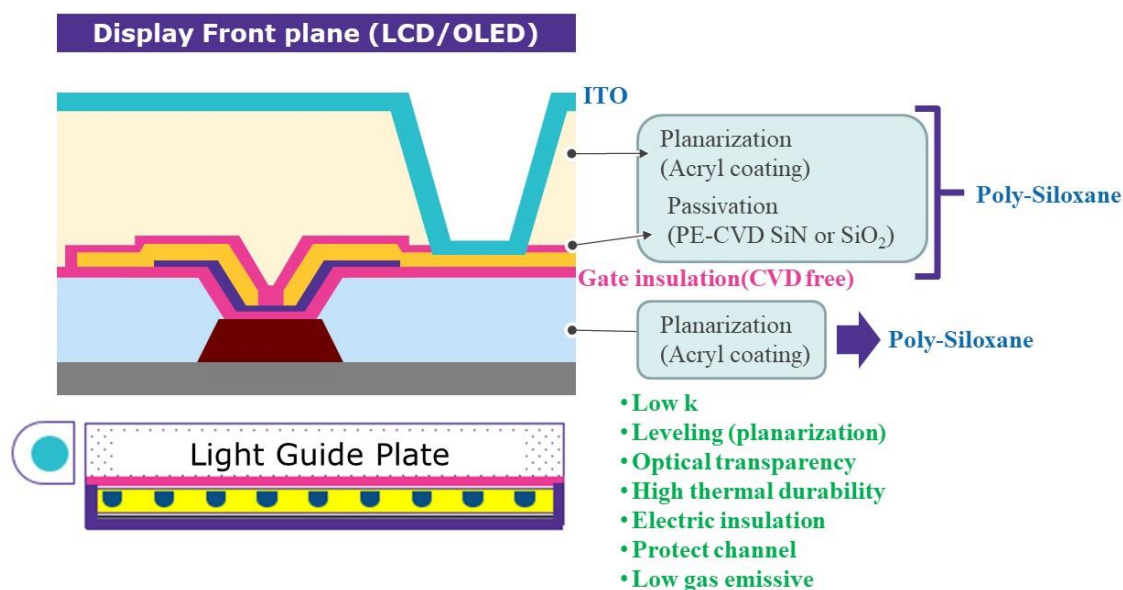


図 2-15: ディスプレイのバックプレーンにおけるシロキサン材料の用途、可能性

## 2.6 結言

本章では、シロキサン樹脂の合成、ディスプレイ材料として必要とされる種々の特性と樹脂の官能基による効果に関して明らかにした。また、樹脂にフォトリソグラフィ特性を付与したシロキサン材料を開発した。まず MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030、MePhF603010 の 4 種類の樹脂を合成し、アルカリ現像液への溶解性を持たせるために、樹脂のシラノール量の制御も行った。次にディスプレイ材料用の特性として、FT-IR によるシロキサン硬化の解析、TGA による耐熱性の解析、可視光透過性の確認、誘電材料としての評価を行った。シロキサン中シラノールの硬化に関して MePhQ504010、MeQ7030 では 180 °C の焼

成にてある程度の反応が進行していた。シロキサンは 400 °C 以上の耐熱性を有し、Q 構造を多く含む MeQ7030 は、800 °C にて焼成を行っても重量減少は 5% 以下に収まった。シロキサン樹脂の可視光領域における透過率は非常に高く、感光剤を加えた組成においても 95% 以上の高い透過率を維持することが可能であった。比誘電率は 3–4、リーク電流、絶縁破壊電圧も優れており、その中でも樹脂やポジ型組成物は低い誘電率を示した。そのため、高い純度を必要とするゲート絶縁膜としての応用の可能性も有していた。シロキサン樹脂に感光性材料として DNQ を用いて、高透過率、高アスペクトな 3  $\mu\text{m}$  コンタクトホール形成が可能なポジ型感光性材料を得ることができた。またネガ型材料においても 3  $\mu\text{m}$  コンタクトホールを得ることができた。これら材料を用いて、次章より a-IGZO TFT のパッシベーション材料としての評価を行う。

## 引用文献

- [1] 高田泰廣、透明樹脂・フィルムへの機能性付与と応用技術、技術情報協会、2014 年、第 1 章、第 4 節
- [2] 伊掛浩輝、透明樹脂・フィルムへの機能性付与と応用技術、技術情報協会、2014 年、第 1 章、第 11 節
- [3] 久保耕司、透明樹脂・フィルムへの機能性付与と応用技術、技術情報協会、2014 年、第 1 章、第 14 節
- [4] D. Nguyen, V. McGahay, G. Endicott, B. Agarwala, H. Rathore, S. Yankee, *Proc. Electrochem. Soc.*, 97-8, 112, (1997).
- [5] J. Chen, M. Stifanos, W. Fan, J. Nedbal, J. Rose, A. Krishnamoorthy, E. Brouk, P. Smith, and B. Daniels, *Proc. SID '06*, 1878, (2006).
- [6] J. F. Brown Jr., L. H. Vogt Jr., A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, and K. W. Krantz, *J. Am. Chem. SOC.*, 82,6194, (1960).
- [7] N. P. Hacker, G. Davis, L. Figge, T. Krajewski, S. Lefferts, J. Nedbal, R. Spear, *MRS Proc.*, 476, 25, (1997).
- [8] C. Kulchaisit, Y. Ishikawa, M. N. Fujii, H. Yamazaki, J. P. Soria Bermundo, S. Ishikawa, T. Miyasako, H. Katsui, K. Tanaka, K. Hamada, M. Horita, and Y. Uraoka, *J. Display. Technol.*, 12, 263, (2016).
- [9] L. X. Quian, W. M. Tang, and P. T. Lai, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3, P87, (2014).
- [10] M. A. Goldman, D. B. Graves, G. A. Antonelli, S. P. Behera, and J. A. Kelber, *Journal of Applied Physics* 106, 013311, (2009).
- [11] T. Oh and C. K. Choi, *Journal of the Korean Physical Society*, 56, 1150, (2010).
- [12] A. C. Garay, V. Heck, A. J. Zattera, J. A. Souza, and S. C. Amico, *Journal of Reinforced Plastic and Composites*, 30, 1213, (2013).
- [13] D. W. V. Krevelen and K. T. Nijenhuis, *Properties of Polymers*, 4<sup>th</sup> ed., Delft, Netherlands, Elsevier, (2009).

- [14]S. Saito, T. Nishiguchi, N. Kameda, Y. Morikawa, M. Kekura, and H. Nonaka, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 52, 242, (2009).
- [15]C. Kulchaisit, J. P. Soria Bermundo, M. N. Fujii, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, *AIP Advances*, 8, 095001, (2018).
- [16]笹子勝、感光性樹脂が身近になる本、シーエムシー出版、2002 年、第 2 章
- [17]H. Ban, A. Tanaka, and Y. Kawai, *Polym.*, 31, 564, (1991).
- [18]Y. Kusaka, S. Nakamura, K. Azuma, T. Sasaki, T. Unate, Y. Nakatani, A. Nakasuga, K. Matsukawa, S. Murakami, K. Ohkura, and T. Kikkawa. *Proc. IDW'06*, 969, (2006).
- [19]T. Inoue, H. Sugiyama, K. Nate, and A. Mizushima, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 24, 189, (1989).
- [20]H. S. Sachdev, J. R. Whitaker, K. G. Sachdev. *Microelectron. Eng.*, 21, 223, (1993)
- [21]R. Dammel, *Diazonaphthoquinone-Based Resists*, Bellingham, WA, SPIE Optical Engineering Press, (2013).
- [22]T.-S. Chang, T.-C. Chang, P.-T. Liu, C.-H. Tu, and F.-S. Yeh, *IEEE Electron Device Lett.*, 27, 902, (2006)
- [23]J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3(2), Q16, (2014).

## 第3章 フッ素含有シロキサンを用いた高信頼性 $a$ -IGZO TFT パッシベーション材料の開発

### 3.1 緒言

酸化物半導体は OLED 等の次世代デバイスの重要な材料として注目を集めている[1]。その中でも、特に  $a$ -IGZO は低温プロセスでの製造可能性、広い面積での高い均一性等の魅力的な特性だけでなく、高移動度、低い閾値電圧、小さいサブスレッショルド・スイングを示し、優れた電気特性を有する[2]。そのため、 $a$ -Si に比べ高性能な TFT を作製することが可能であり、最近では同様に大面積での量産化も行われている。

しかしながら、 $a$ -Si[3]、Poly-Si[4][5]、OTFT[6][7]で生じるバイアスストレスによるデバイス特性の低下と同様に  $a$ -IGZO TFT は正バイアスストレス (PBS)、負バイアスストレス (NBS)、光照射負バイアス (NBIS) 印加後の安定性に問題がある[8]。安定性を下げる様々な要因が報告されている。絶縁層中の水素によってチャネル中に浅い準位を生成し、ゲート絶縁膜とチャネル間にて電子がトラップされることが報告されている[9][10]。また、 $a$ -IGZO は酸素空孔による準安定状態を有する[11]。この酸素空孔がイオン化され、特に光照射ストレスを行った際に深刻な TFT 性能の劣化が引き起こされる[12]。そこでデバイスの信頼性を改良するためにポリシロキサンをパッシベーション層として用いることで、チャネル層は水や酸素から保護され、PBS、NBS、NBIS に対して  $V_{th}$  シフトは低い値を示し、デバイスを安定化させることができたと報告がある[13][14]。

ポリシロキサンは、高い透明性、耐熱性、平坦性、後工程にて頻繁に使用されるストリッパー等の薬液に対する耐性を有しておりとても有用な材料である。また  $\text{SiF}_4$  と  $\text{N}_2$  ガスによって形成されたフッ素化ゲート絶縁膜( $\text{SiNx:F}$ )によってデバイスの信頼性を大幅に改善させることができた[10][15]。真空プロセスで成膜したフッ素化シリコン窒化膜( $\text{SiNx:F}$ )をパッシベーション層として用いてデバイスの信頼性の向上を行った研究も報告されている[16]。さらに、直接  $a$ -IGZO 層にフッ素イオンの注入を行い、信頼性の改善とその量による効果も研究されている[17]。本研究では、ポリシロキサンを用いた更なるデバイスの安定化を目的として、フッ素含有シロキサン材料を用いて、フッ素のチャネルへの拡散とフッ素の量とシロキサンの構造による  $a$ -IGZO TFT に対する効果を調査した。

## 3.2 パッシベーション材料

これまで信頼性改善のために様々な方法が研究されてきた。 $\alpha$ -IGZO TFT の電気特性を改善するために、デバイスを窒素と酸素条件下で高温にてアニーリングすることにより酸素欠陥を抑え、より良質な酸化物半導体膜を形成させることができる[18]。さらにバックチャネルを水や酸素から保護するためにパッシベーション材料が研究されてきた。 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  等の無機絶縁膜は、プラズマ化学気相蒸着(プラズマ CVD)によって形成され、良質なパッシベーション膜となる[19][20]。しかしながら、プラズマ CVD プロセスは  $\alpha$ -IGZO TFT のチャネル層にダメージを与えてしまう。プラズマ CVD によるデバイスへの深刻な影響を抑えるために、チャネルを 2 層形成する構造によって酸素の少ない  $\alpha$ -IGZO 層の上に酸素の多い  $\alpha$ -IGZO 層を形成して  $\alpha$ -IGZO への酸素の吸着を抑えられたことが報告されている[21][22]。プラズマ CVD はチャネルへのダメージが懸念されている上に高価な装置を用いた製造プロセスと複雑な技術が必要である。近年では、原子層堆積法(ALD 法)にて優れた膜を作製することができる[23]。ALD 法は原子レベルで制御された極薄膜の成膜が可能であり、積層回数によって膜厚の制御も可能である。また、アスペクト比の高い基板に対しても均一に積層することが可能でピンホール等の欠陥も少ない。しかしながら、ALD 法での成膜は蒸着時間が長く、膜を厚くするのが難しい。さらに、ほとんどのスパッタ法での成膜は、プラズマプロセスによる過剰なキャリアや電荷トラップの生成のために成膜後に TFT の劣化が生じる。

一方で  $\alpha$ -IGZO TFT のパッシベーション層を溶液プロセスにて成膜した研究も報告されている。例えば B-staged bisbenzocyclobutene(BCB)を主骨格とした樹脂[24]、パラフィンワックス[25]、CYTOP[26]等は溶液プロセスにより成膜が可能である。溶液プロセスは非常に均一性の高い膜が形成されるため、広い面積で安定的なデバイスを作製する事が可能である。さらに、材料に感光性を持たせることは重要な特性であり、感光性を有し、溶液プロセスにより成膜されたパッシベーション材料は反応性イオンエッチング(RIE)のようなドライエッチング工程を行わずにパッシベーション膜に微細なパターンを形成することができる。また、溶液プロセスが可能な材料はインクジェット法により成膜することができ、RIE エッチングなしで直接パターンの形成を行うことも可能である。成膜は溶剤の種類や粘度によって簡単に制御することが出来る。さらに、インクジェットで直接塗布するプロセスであるため、材料を無駄なく使用することが可能である。このように、シンプルで素早く塗布することができる溶液プロセスは次世代の

大面積用途の量産において高い処理能力を有し、生産のスループットを上げるために大きなポテンシャルを持つプロセスである。

### 3.3 デバイス作製

#### 3.3.1 *a*-IGZO TFT の作製

本研究では図 3-1 に示すようなボトムゲート・トップコンタクト構造の *a*-IGZO TFT を用いた。まず高濃度に電子がドーピングされた *n* 型シリコンウェハ(比抵抗  $< 0.002 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ )を基板かつゲート電極として用いた。基板上にはゲート絶縁膜(GI: Gate Insulator)として 100 nm の熱酸化シリコン膜が成膜されている。この Si/SiO<sub>2</sub> 基板をショックパルス法(硫酸：過酸化水素混合)により洗浄を行い、室温にて酸素、アルゴンガスを用いて高周波(RF: radio frequency)マグネトロンスパッター蒸着法によって膜厚 70 nm の *a*-IGZO チャンネル層を堆積させた。*a*-IGZO のターゲットの混合比は 2:2:1:7 である。フォトリソグラフ技術を用いたフォトリソグラフィ技術を通して、チャンネル層を 0.02 mol/L HCl によってウェットエッチングさせることによって各々孤立したチャンネルを形成させた。さらにこの TFT 上にソース・ドレイン電極として、モリブデン(Mo)を 80 nm、白金(Pt)を 20 nm、RF マグネトロンスパッター法によって堆積させ、リフトオフプロセスを用いてパターンを形成させた。電極の Mo が酸化されやすいため、Pt によってこれを覆うことで積層膜を形成させている。このように作製された TFT を N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (4:1)の条件下、2 時間 300 °C でポストアニーリング処理を行った



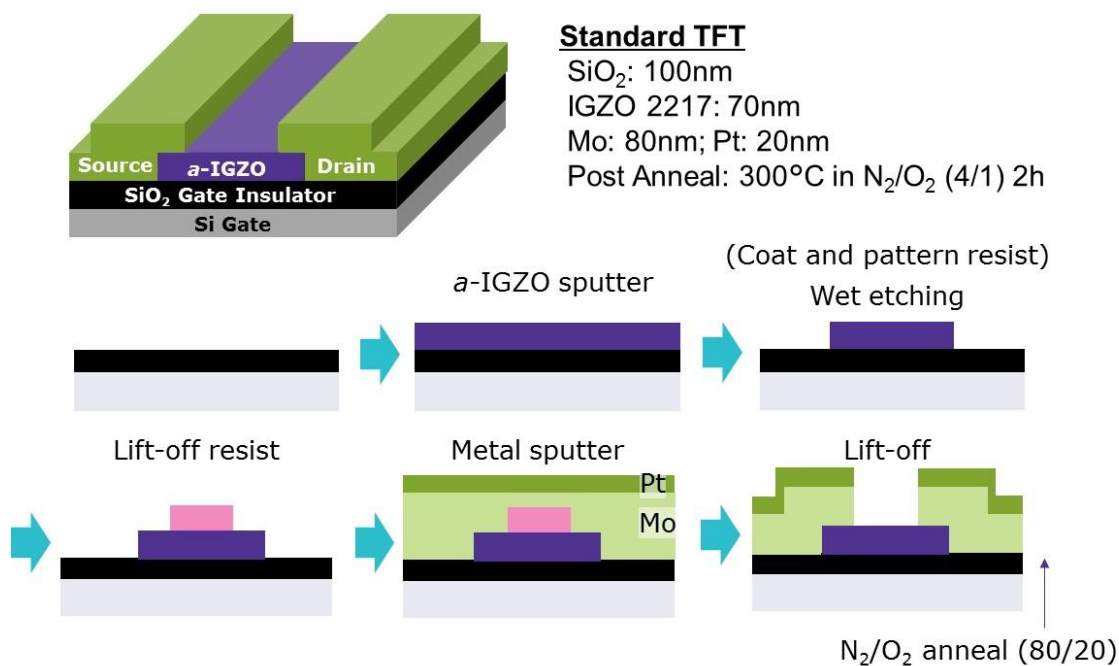


図 3-1: *a*-IGZO TFT の構造とデバイス製造プロセス

### 3.3.2 パッシベーション膜の形成

作製した *a*-IGZO TFT のチャネル層を保護するために、溶液プロセスにてシロキサンパッシベーション層を形成させた。まず、種々の非感光性シロキサン材料をスピン条件 1000–3000 rpm、15 秒間にて膜厚 1 μm 程度となるようにスピコートを行った。次に塗布したサンプルを 130 °C にて 90 秒間、プリベークを行い、シロキサン材料に含まれる溶剤の除去を行った。その後、300 °C で 1 時間ホットプレートにて焼成を行い、シロキサン中のシラノールやアルコキシシランの縮合による硬化を行った。さらにパッシベーション上にフォトレジストを塗布し、露光装置で光を照射、現像を行うことでホールパターンを形成させ、ドライエッチングプロセスを用いて、フォトレジストで保護されていないシロキサン膜中のホール部分に電極とのコンタクトさせるためのホールを開けた(図 3-2)。ドライエッチングは誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング(ICP-RIE)にて CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 混合ガスを用いた。エッチングガスは CF<sub>4</sub>: 40 sccm/ O<sub>2</sub>: 10 sccm/ Ar: 100 sccm (total 150 sccm)、RIE は ICP: 500 W、バイアス電力: 200 W、室温条件にて行った。エッチング時間は 30 秒から 100 秒間にてシロキサン材料の組成によって変更した。最後に酸素条件下で 300 °C にて 2 時間ポストアニーリングを行った。

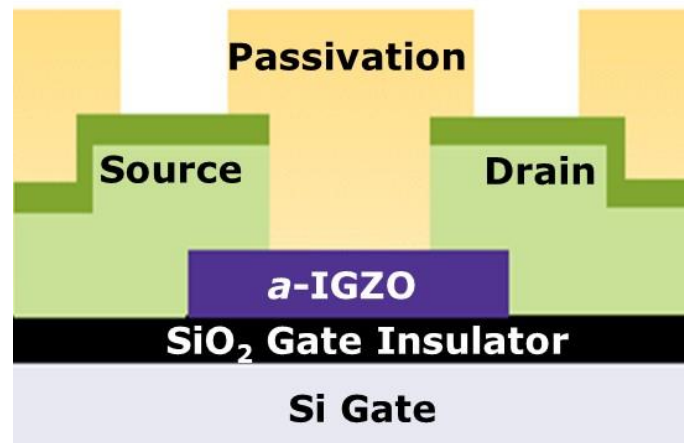


図 3-2: パッシベーション層で保護された *a*-IGZO TFT の構造

### 3.4 TFT 特性評価方法

#### 3.4.1 TFT 初期特性評価方法

TFT の特性評価には、ゲートソース間の電圧( $V_{gs}$ )を一定にして、ドレインソース間の電圧( $V_{ds}$ )を正電圧方向にスイープした時に流れるソースドレイン間の電流( $I_{ds}$ )を測定する出力特性と  $V_{ds}$  を一定にして、 $V_{gs}$  を正電圧方向にスイープした時に流れる  $I_{ds}$  を測定する伝達特性を用いる(図 3-3) [27]。伝達特性では、 $V_{gs}$  を印加した場合、チャンネルに電荷が蓄積され、チャンネルの抵抗率が減少することにより、 $I_{ds}$  に流れる電流が増加し、TFT がオフ状態からオン状態へとスイッチングする。出力特性では、 $V_{ds} < V_{gs} - V_{th}$  (閾値電圧)の領域を線形状態と呼び、 $I_{ds}$  が  $V_{ds}$  に依存して上昇するが、 $V_{ds} > V_{gs} - V_{th}$  となると電流は飽和状態となり、 $I_{ds}$  の変動が少ない。TFT の特性はこれらから導きだされる移動度( $\mu$ )、閾値電圧( $V_{th}$ )、サブスレッショルドスイング値( $S$ )から議論される。また、オン電流は特に有機エレクトロルミネッセンス(OLED)の駆動のために、その高さは重要であり、オフ電流は消費電力に影響を与え、これらスイッチング特性のオンオフ比も重要な特性である。電気特性は主に伝達特性を用いて導き出され、線形領域の移動度( $\mu$ )の算出は、 $V_{ds}$  が小さい場合、下記式を用いる。 $V_{ds} = 0.1 \text{ V}$ 、 $C_{ox}$  はシリコン酸化膜 GI の静電容量、 $W$  はチャンネル幅、 $L$  はチャンネル長になる。

$$I_{ds} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} V_{ds} (V_{gs} - V_{th}) \quad (1)$$

$\mu$  は線形領域における電界効果移動度である。 $\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}}$  を計算すると得られる式(2)とトランスコンダクタンス( $g_m$ )から算出される。 $g_m$  は TFT の伝達特性の測定により、 $V_{gs}$  を変化させた時の  $I_{ds}$  の変化率を用いる。

$$\mu = g_m \frac{L}{WC_{ox}V_{ds}} \quad (2)$$

この式は  $V_{ds}$  が十分低い値の際に用いられ、 $\mu$ 、 $g_m$  は  $V_{gs}$  に依存する。TFT では  $g_m$  が最大の際の移動度を用いる。閾値電圧( $V_{th}$ )は、伝達特性において  $I_{ds}$  が急激に流れ始める  $V_{gs}$  の値であり、線形領域(1)あるいは飽和領域における  $I_{ds}$  の式と2点の電流電圧特性から連立方程式の解として求めることができる。また、 $I_{ds}$  の線形グラフの傾きが最大となる点での接線と  $x$  軸が交わる点を  $V_{th}$  とする方法もある。本研究では  $V_{th}$  のシフト量に着目し、より簡略化させるために  $I_{ds}=1 \text{ nA}$  の  $V_{gs}$  を  $V_{th}$  として用いる。 $S$  は、 $I_{ds}$  が 10 倍に増加するときに要する  $V_{gs}$  の変化量となる。算出式としては、

$$S = \ln(10) \frac{\partial V_{gs}}{\partial (\ln(I_{ds}))} \quad (3)$$

で定義される。一般的に  $S$  値は低い程、急勾配な伝達カーブが得られ、即座にオン電流を流すことが可能である。

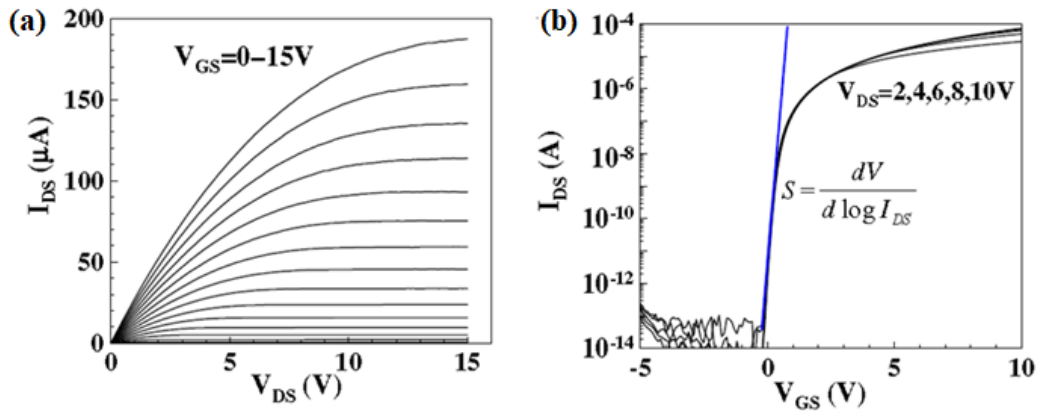


図 3-3: *a*-IGZO TFT の出力特性(a)と伝達特性(b)[28]

### 3.4.2 信頼性評価方法

TFT の信頼性評価において、バイアスストレス測定はとても重要な解析手法である[8]。 *a*-IGZO TFT に正バイアスストレス (PBS)、負バイアスストレス (NBS)、光照射負バイアス (NBIS) 印加した後の伝達特性の変化を  $\mu$ 、 $V_{th}$  の変化度合い、ハンプ現象の有無からデバイスの劣化具合を確認する[28][29]。本章では、これら劣化の主な原因である酸素や水分[30][31][32]から TFT を保護するためにパッシベーション材料を用い、その性能を評価した。

ソース/ドレイン電圧( $V_{ds}$ )は 0 V にて、PBS はゲート電圧( $V_{gs}$ )を 20 V、NBS はゲート電圧( $V_{gs}$ )を -20 V にて 10000 秒間印加後の *a*-IGZO TFT のデバイス特性を測定することで信頼性を評価した。TFT のチャネルサイズは幅 90  $\mu\text{m}$ 、長さ 10  $\mu\text{m}$  を使用した。デバイス特性の評価には半導体パラメーターアナライザー (Agilent, 4156C)を用い、室温、大気中、暗所にて行った。図 3-4 は *a*-IGZO TFT にバイアスストレス印加時のエネルギー状態のダイアグラムを表している。PBS によって GI との界面付近に蓄積された電子が、弱く結合した酸素の浅いアクセプター型準位によって捕獲されたため、酸素イオン( $\text{O}^{2-}$ )を形成し、 $V_{th}$  は正シフトを起こす。NBS によって GI との界面付近のホールが、酸素欠陥に由来する深いドナー型準位によって捕獲されたため ( $\text{V}_\text{o}^{2+}$ )、 $V_{th}$  は負シフトしやすいと考えられている[33]。

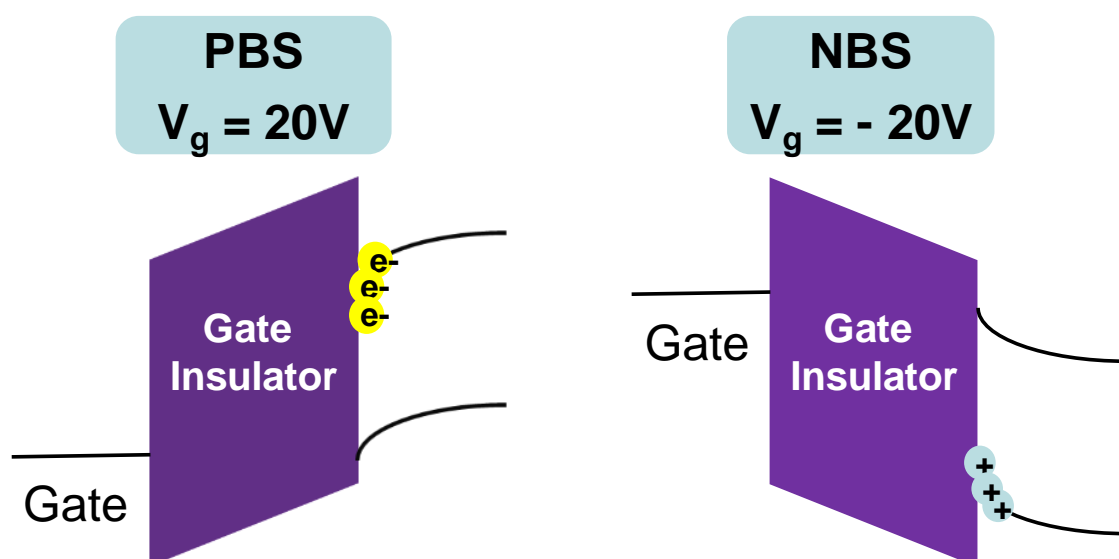


図 3-4: 正バイアスストレス (PBS)、負バイアスストレス (NBS) 印加時のエネルギーダイアグラム

## 3.5 フッ素含有非感光性シロキサンパッシベーション材料の特性比較

### 3.5.1 フッ素含有非感光性シロキサン材料

$\alpha$ -IGZO TFT の信頼性を向上させるために、シロキサン系パッシベーション層を溶液プロセスにより成膜した。本研究では、パッシベーションとなる溶液にフッ素化合物の添加を行い、成膜後のデバイスへの影響を研究するために電気特性、膜状態を解析した。ここで用いた材料を図 3-5、表 3-1 に示した。これらはシロキサン樹脂に種々の量にてフッ素添加剤を加え調製を行った[34]。過去の研究で nP-SX 1 が効果的にパッシベーションとして働くことは確認されている[13]。今回、同様にシロキサン樹脂 MePh6040 (Me 60%/ Ph 40%)の樹脂を用いて、それぞれフッ素系添加剤を樹脂 100%に対して 0.3wt%、1.0wt%、10wt%添加した nP-SX 2, 3, 4 を調製した。またフルオロアルキル含有シロキサン樹脂として MePhF603010 を用いた材料を nP-SX 5、この材料にフッ素系添加剤を同様に 0.3wt%添加した材料を nP-SX 6 として調製を行った。

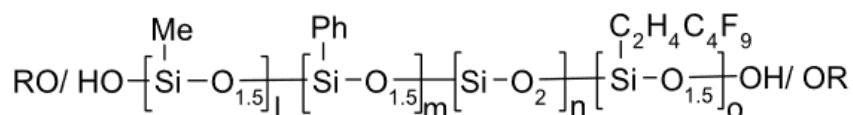


図 3-5: シロキサン樹脂の構造

表 3-1: 非感光性シロキサン材料の構成

サンプル	樹脂	フッ素添加剤量
nP-SX 1	MePh6040	無
nP-SX 2	MePh6040	0.3 wt%
nP-SX 3	MePh6040	1 wt%
nP-SX 4	MePh6040	10 wt%
nP-SX 5	MePhF603010	無
nP-SX 6	MePhF603010	0.3 wt%

### 3.5.2 フッ素含有シロキサンパッシベーション材料による TFT 初期特性への影響

これらシロキサン材料を溶液プロセスにて成膜し、シロキサン保護されたTFTとリファレンスとしてパッシベーション無しのTFTの電気特性の測定を行った。図3-6に示されるようにシロキサン材料により保護されたTFTの $V_{gs}$ を0–10 Vで段階的に上昇させた際の出力特性( $I_d$ - $V_d$ )は、いくつかのTFTにてピンチオフ領域に到達していなかったが、これはチャネル層の純度による影響で線形領域、飽和領域の間でパッシベーション層による劣化や接触抵抗は見られず、その曲線は明確な推移を示していた。特にnP-SX 2は低い $V_{ds}$ での立ち上がりや飽和状態が明確になっており、良好な出力特性を示している。これらの結果からパッシベーション材料のバックチャネルに対する劣化の影響は特にないと考えられる。さらに、図3-7の伝達特性が示すようにこれら全てのシロキサン材料によって保護されたTFTへの $V_{gs}$ の印加量をスweepさせた際の電気特性は、低いゲートリーク電流と明確なスイッチング特性を示した。

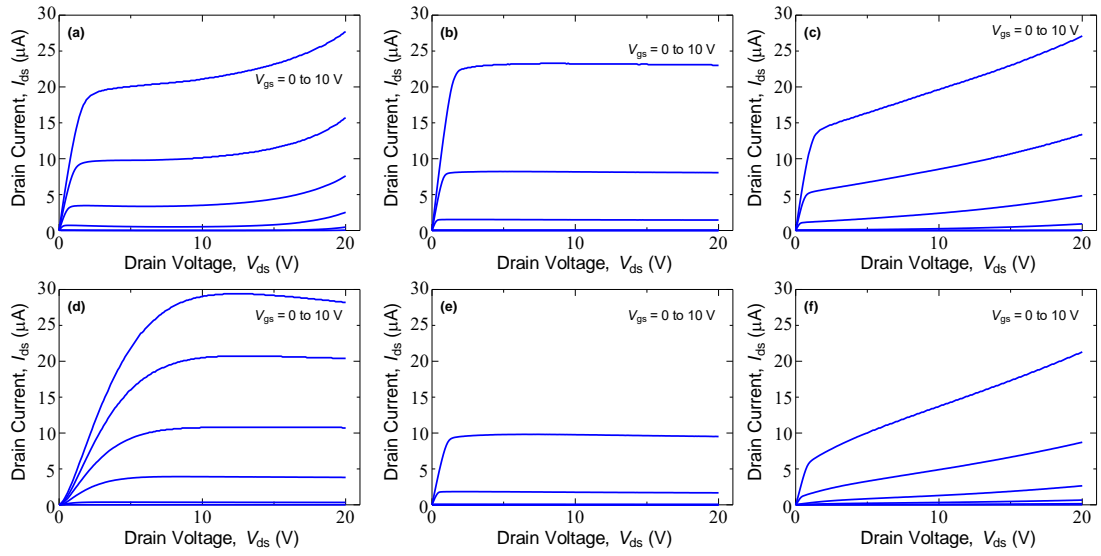


図 3-6: 出力特性 ( $I_{ds}$ - $V_{ds}$  curves) (a) nP-SX 1 (b) nP-SX 2 (c) nP-SX 3 (d) nP-SX 4 (e) nP-SX 5 (f) nP-SX 6

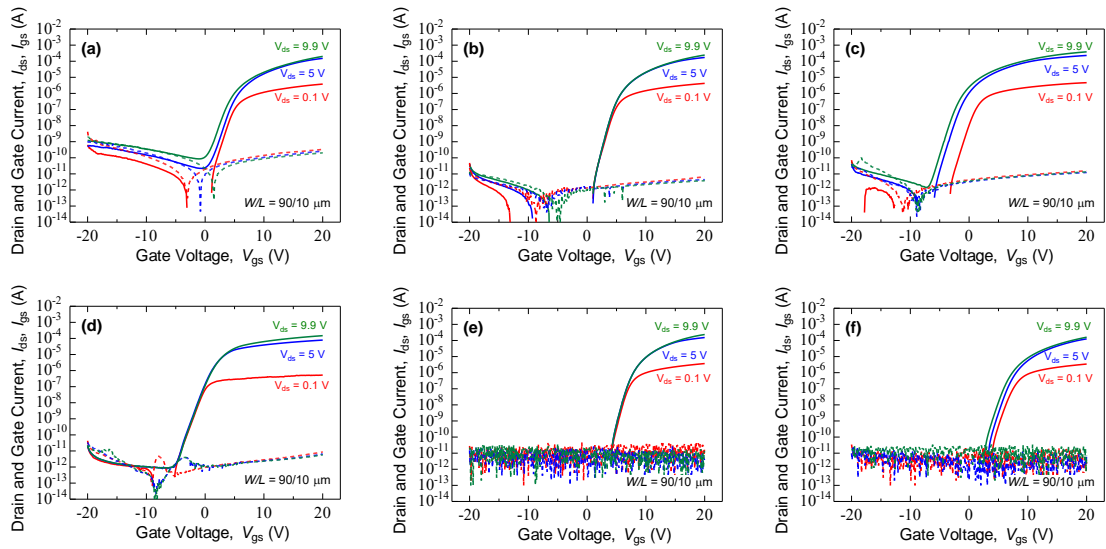


図 3-7: 伝達特性 ( $I_{ds}$ - $V_{gs}$  curves, 実線) とゲートリーク電流 ( $I_{gs}$ , 破線) (a) nP-SX 1 (b) nP-SX 2 (c) nP-SX 3 (d) nP-SX 4 (e) nP-SX 5 (f) nP-SX 6

表3-2に、同様にシリキサン材料によって保護されたTFTとリファレンスとして用いた保護膜無しのTFTに関して、伝達特性から求めた移動度、 $V_{th}$ を示してい

る。これらデータは作製したサンプルの中で、数箇所TFTの位置を変更して測定した値の平均である。著者らの提供した材料を使った過去の研究にて、シロキサン材料Me100(Me 100%)、MePh6040をTFTの保護膜として用いて、それに含まれる水素の拡散とTFT特性への効果を報告している[13]。

本研究では、フッ素含有シロキサン材料で保護された全てのTFTにて、フッ素を含まないシロキサン材料に比べ高い移動度を得ることが出来た。フッ素による効果をより明確にするために、フッ素をパッシベーション層に導入するいくつかの方法を検討した。nP-SX 1, 2, 3, 4はメイン樹脂としてMePh6040を用いたが、その中でもnP-SX 2, 3, 4はそれぞれの添加量にてフッ素添加剤を導入した。nP-SX 5,6はフッ素系樹脂としてMePhF603010を用い、nP-SX 6はフッ素アルキル系添加剤を含む。表3-2は各々のシロキサン材料で保護されたTFTの初期特性を数回測定した平均値、標準偏差を示している。これらTFTはそれぞれの位置のTFTにて良好な均一性を有しており、特にnP-SX 2, 5, 6にて保護されたTFTは、高い移動度を示し、特性のばらつきが少なくさらに良好な均一性を有している。これは最適化されたフッ素量による効果であると考えられる。実際、フッ素添加量の多いnP-SX 3, 4は比較的特性のバラツキが大きい、これは焼成後の炭素、フッ素分解成分が多く、デバイス内での拡散比率が均一になっていないことが示唆されている。nP-SX 2, 3, 4の移動度は、nP-SX 1と比較して各々36%, 31%, 56%上昇した(平均 $8.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ から $10.50\text{-}12.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )。シロキサン材料に加えるフッ素添加剤の量を増やすほど移動度も上昇しており、実験ではnP-SX 4が最も高い移動度( $12.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を示した。さらにフッ素系シロキサン樹脂(MePhF603010)を用いたnP-SX 5, 6においてもnP-SX 1より高い移動度を示した。これらフッ素系シロキサン樹脂も同様に移動度の向上を示すこと、さらにフッ素添加剤によっても移動度向上のためのフッ素量の調整が可能であることが示された。



表 3-2: 未保護 TFT、それぞれ異なるフッ素量を含むシロキサン材料で保護された TFT の移動度、 $V_{th}$

Sample	mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_{th}$ (V)
Unpassivated	$7.39 \pm 1.57$	$6.50 \pm 0.30$
nP-SX 1	$8.04 \pm 1.24$	$3.67 \pm 1.57$
nP-SX 2	$10.95 \pm 0.41$	$3.77 \pm 0.12$
nP-SX 3	$10.50 \pm 1.37$	$1.49 \pm 1.87$
nP-SX 4	$12.54 \pm 2.03$	$2.20 \pm 2.35$
nP-SX 5	$9.84 \pm 0.78$	$6.14 \pm 0.42$
nP-SX 6	$10.88 \pm 0.42$	$2.87 \pm 2.13$

### 3.5.3 フッ素系添加剤とフッ素系シロキサン樹脂の TFT に対する影響の比較

フッ素系シロキサン材料 nP-SX 5 は、10mol% のフルオロアルキル基を有する (MePhF603010)。この樹脂に含まれるフッ素の量は nP-SX 2 等に含まれるフッ素添加剤の量に比べ、非常に大きな量ではあるが、表 3-3 に示すように nP-SX 5 の移動度 ( $\mu = 9.84 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) は、フッ素を含まない nP-SX 1 ( $8.04 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) より高い値ではあるものの、フッ素添加剤を用いた nP-SX 2 ( $10.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) 程高い値を示さなかった。そこでフッ素系添加剤とフッ素系シロキサン樹脂を用いたパッシベーションから生成されるフッ素の量に関して脱ガス分析 (TDS: Thermal desorption spectrometry) によって比較を行った。図 3-8 は脱ガス分析時の測定イメージ図と測定条件である。これらパッシベーション材料をシリコンウェハ上に塗布し、プリベーク 130 °C で 90 秒焼成した後、250 °C で 1 時間焼成したサンプルをチャンバーに投入し、100 °C から 400 °C まで 20 °C/min にて昇温している間に生じる脱ガスに関して分析を行った。図 3-9 は TDS 測定による nP-SX 1, 4, 5 のフッ素に関連する化学種の分解を示している。nP-SX 1, 5 と比較して nP-SX 4 では、フッ素に由来する  $M/z$  19 が強く現れており、フルオロアルキル添加剤が比較的多く分解されていることが考えられる。そのため、フッ素系添加剤は容易に分解

され、生成されたフッ素イオンが *a*-IGZO 層に拡散し、デバイス特性に良好な効果を与えているのではないかと推察した。

表 3-3: パッシベーション材料の構成とそれで保護された TFT の移動度、 $V_{th}$

サンプル	樹脂	フッ素 添加剤量	Mobility ( $\mu$ )	$V_{th}$
nP-SX 1	MePh6040	無	$8.04 \pm 1.24$	$3.67 \pm 1.57$
nP-SX 2	MePh6040	0.3wt%	$10.95 \pm 0.41$	$3.77 \pm 0.12$
nP-SX 4	MePh6040	10wt%	$12.54 \pm 2.03$	$2.20 \pm 2.35$
nP-SX 5	MePhF603010	無	$9.84 \pm 0.78$	$6.14 \pm 0.42$

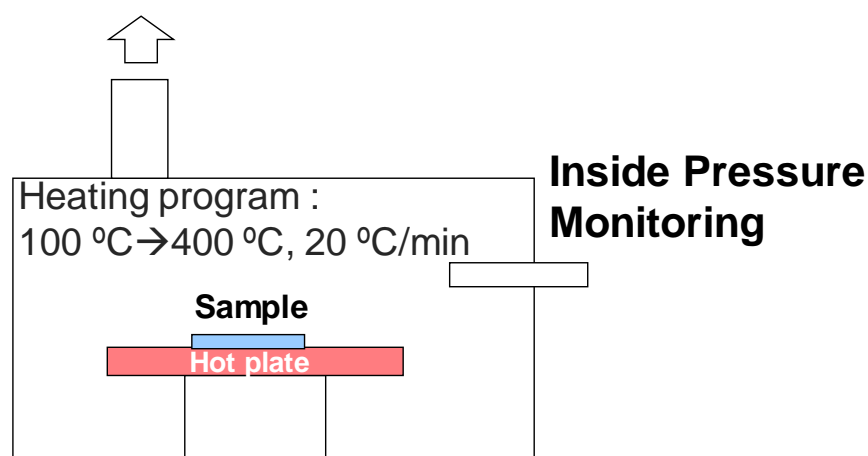


図 3-8: TDS による脱ガス分析時の測定図

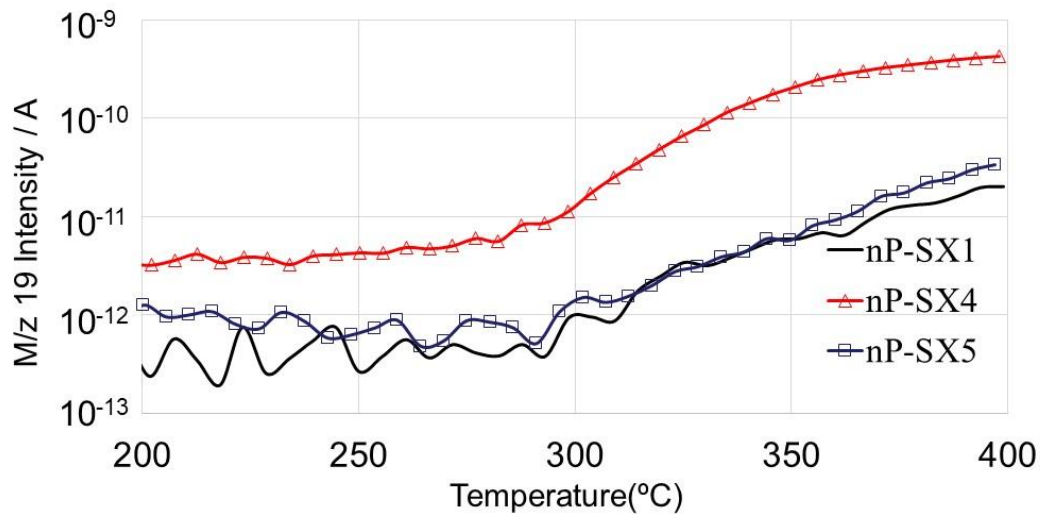


図 3-9: TDS 測定による nP-SX 1, 4, 5 からのフッ素発生量

### 3.5.4 フッ素含有シロキサンパッシベーション材料の信頼性評価

正バイアスストレス(PBS:  $V_{gs} = 20$  V)、負バイアスストレス(NBS:  $V_{gs} = -20$  V)にて、10000 秒間印加後のデバイス特性測定による *a*-IGZO TFT の信頼性評価をパッシベーション無し(un-passivated)、フッ素非含有パッシベーション(nP-SX 1)、フッ素含有パッシベーション(nP-SX 2)を用いた TFT にて行った(図 3-10, 11) 。それぞれバイアスストレス後の  $V_{th}$  シフト量の比較を行うと、パッシベーション膜を用いた TFT は PBS、NBS 後それぞれ 0.5 V、-1.1 V であり、未保護の TFT の+6.2 V、-2.6 V に比べて、PBS、NBS 後の  $V_{th}$  シフト量は共にかなり抑えられている。さらに、フッ素化されたシロキサン材料で保護された TFT は移動度が高いことに加え、バイアスストレス後の  $V_{th}$  シフトが低かった。特に nP-SX 2 では良好な PBS, NBS に対する安定性を有しており、 $V_{th}$  シフトはそれぞれ+0.2 V、-0.1 V と低い値であった。図 3-12 は、フッ素添加剤、フッ素樹脂を用いた材料(nP-SX 1~6)にて保護された *a*-IGZO TFT に対して 10000 秒間 NBS を行った後の伝達曲線である。パッシベーション無し TFT(図 3-11)、nP-SX 1 では NBS 印加の時間と共に大きなハンプが  $I_{ds}$  の立ち上がり付近にて現れていた。しかしながら、パッシベーション内にフッ素を含む nP-SX 2~6 で保護された TFT ではハンプは見られなかった。

これまで研究されてきたスパッタ成膜による SiNx[21]、パラフィンワックス [25]、PE-CVD にて成膜された SiOx [23]、溶液プロセスにより成膜されたポリメ

チルメタクリレート[35]では大きな  $V_{th}$  シフトやハンプ現象が見られているため、ハンプが小さく、小さな  $V_{th}$  シフトを示し、非常に良好な電気特性を有するフッ素添加されたシロキサンパッシベーション層は、これら従来の材料に比べ優秀なパッシベーションの効果をも有する。さらに、シロキサン材料で保護された TFT は従来用いられてきた熱 ALD  $AlO_x$  [23]、スパッタ  $Al_2O_3$  [36]、ALD  $Y_2O_3$  [37] や 2 層パッシベーションである  $Al_2O_3/SiNx$  [38]、パリレン/ $Al_2O_3$  [39]、溶液プロセスにより成膜された  $HfO_2$  [35]、シラノールレスのシロキサン材料[40]に匹敵する安定性を有していた。

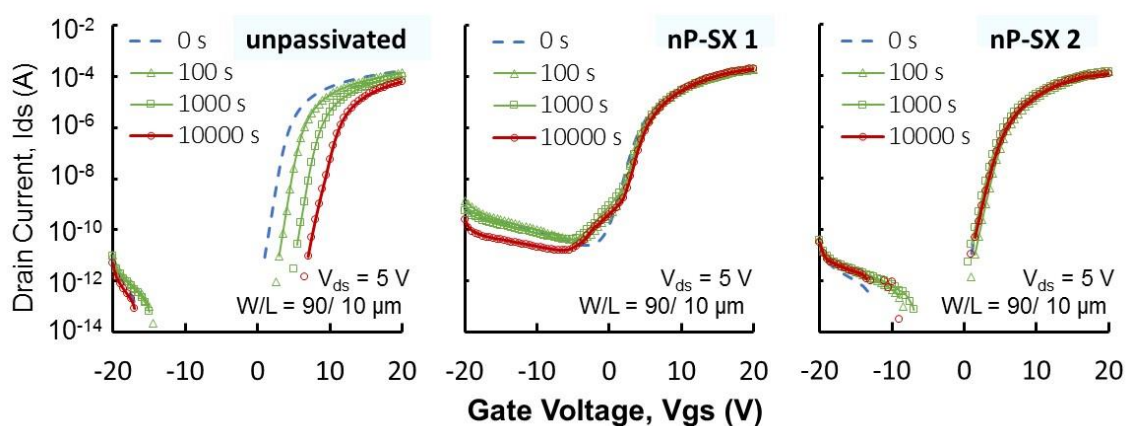


図 3-10: PBS ( $V_{gs} = 20$  V)後の伝達特性

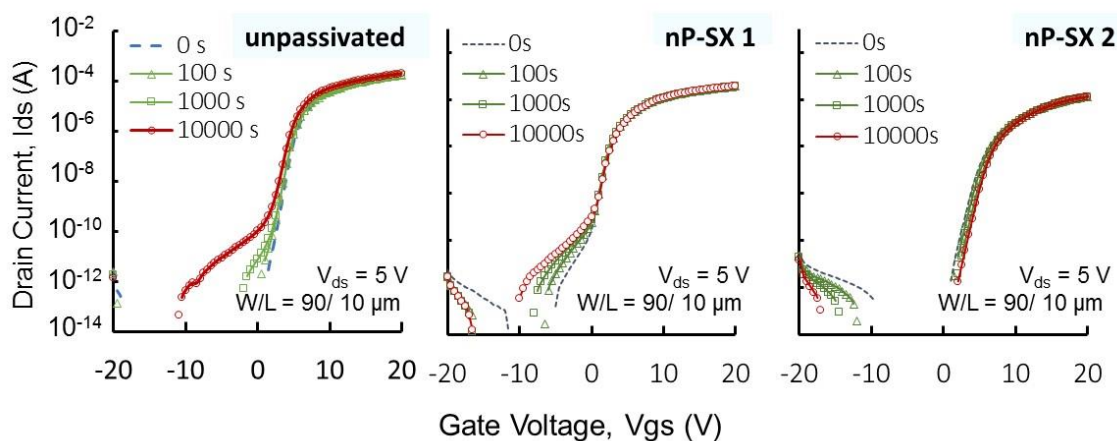


図 3-11: NBS ( $V_{gs} = -20$  V)後の伝達特性

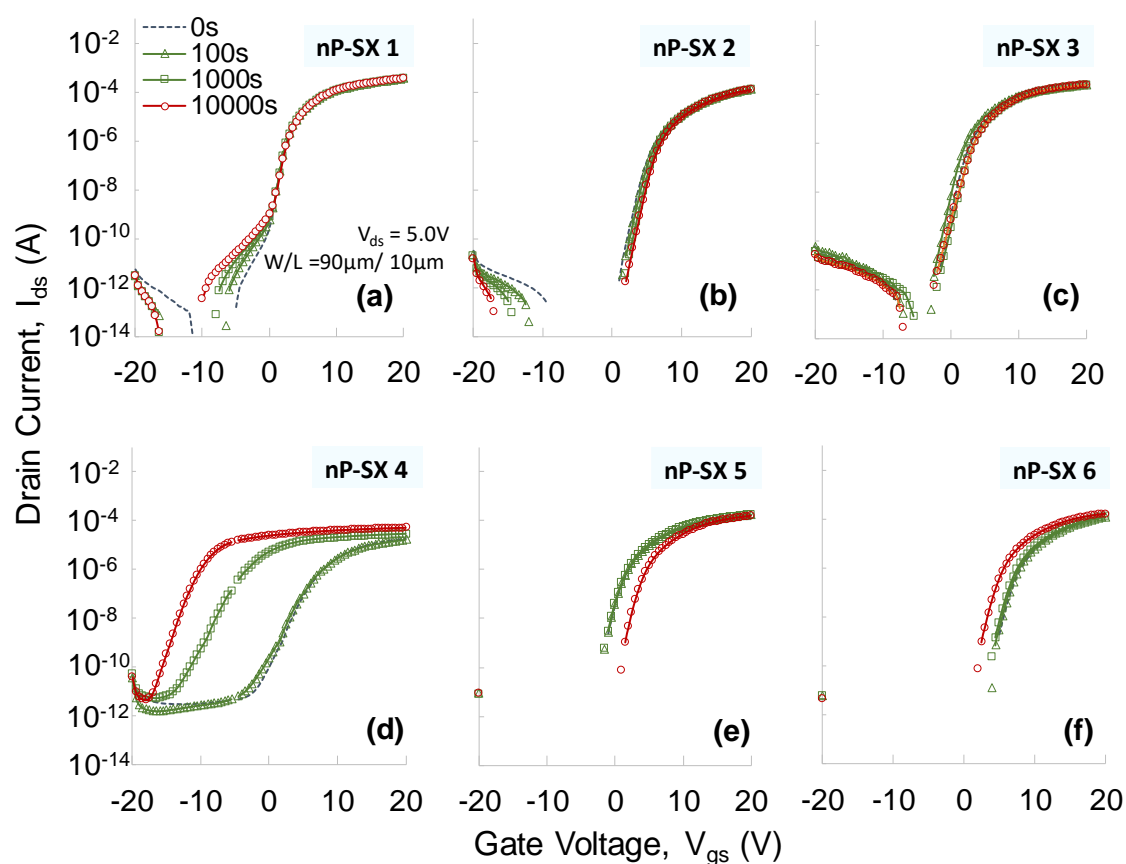


図 3-12: NBS ( $V_{gs} = -20$  V)後の伝達特性 (a) nP-SX 1, (b) nP-SX 2, (c) nP-SX 3, (d) nP-SX 4, (e) nP-SX 5, (f) nP-SX 6

### 3.6 ポジ型感光性フッ素含有シロキサンパッシベーション材料

#### 3.6.1 ドライエッチング工程の問題

バックチャネルへの影響は水分や酸素等の主に大気下で生じる影響だけでなく、デバイス作製時のプロセスからも影響を受け、蒸着工程でのプラズマダメージ、パターン形成用のフォトレジスト、その剥離液、酸化物半導体、電極等金属のウェットエッチング液、ドライエッチングプロセスを用いる事によりデバイスは劣化する。電極と接触させ伝達特性を測定するためコンタクトホールを形

成させる必要があるが、非感光性パッシベーション材料を用いた場合、レジストによるフォトリソプロセスとドライエッチング工程が必要となり、バックチャネルに深刻なダメージを与える。図 3-13 は、浦岡らによって報告されたドライエッチングプロセス後の伝達曲線である[41]。パッシベーション材料としてはシロキサン樹脂 Me100(Me 100%)を用いて、初期特性、ドライエッチング後、その後 O<sub>2</sub> アニーリングを行った際のデバイス特性を測定している。デバイスの初期特性を測定する際に、彼らは電極と接続するためにパッシベーションの一部を物理的に引っ掻く事を取り除いた。初期特性としては、高い移動度となり、電流のスイッチングも明確で良好な伝達特性を示している(図 3-13、表 3-4)。ドライエッチングはフォトレジストの塗布、パターン形成後に本研究で行われた条件と同様 ICP-RIE にて CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 混合ガスを用いて行い、エッチング後レジストを剥離した。ドライエッチング後、V<sub>th</sub> は負電圧側に大きくシフトを起こし、非常に大きな移動度を示した。またオン電流は上昇しているが、ハンプ現象がみられスイッチング特性は悪くデバイスの劣化がみられたため、ICP-RIE によるドライエッチングは、シロキサンパッシベーションと *a*-IGZO の層間にダメージを与えていると考えられる。SiH 含有シルセスキオキサンを用いた誘電材料の酸素プラズマ処理による劣化は報告されており、処理後に比誘電率とリーク電流が増加する[42]。また、この材料を 350 °C でアニーリングすることでプラズマによるダメージを元の状態に修復することが可能であると報告されている[42]。*a*-IGZO TFT の場合でも、300 °C で 2 時間酸素アニーリングすることにより、移動度、V<sub>th</sub> が初期に近い状態になるが、サンプル内のデバイス特性の均一性は悪く、また完全に元の状態には戻らなかった。そのため、ドライエッチングを行わない感光性を用いたコンタクトホール形成は高性能なデバイスを製作する上で重要な方法である。

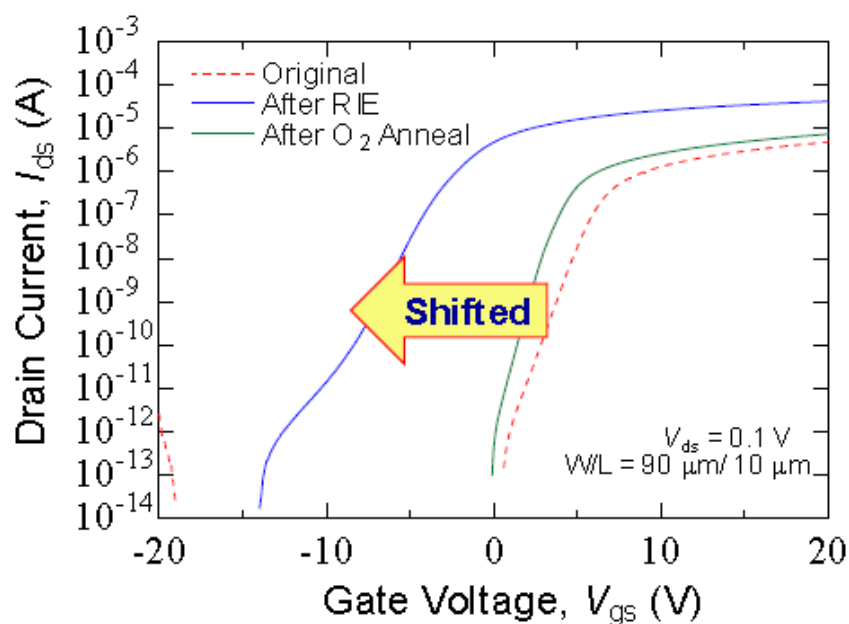


図 3-13: ドライエッチング、O<sub>2</sub>アニーリングによる *a*-IGZO TFT の伝達特性の変化[41]

表 3-4: ドライエッチング、O<sub>2</sub>アニーリングによる *a*-IGZO TFT の  $\mu$ ,  $V_{th}$ ,  $S$  の変化値[41]

Me100	Before RIE	After RIE	After O <sub>2</sub> annealing
$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	12.44 ± 0.19	80.77 ± 4.03	16.10 ± 0.50
$V_{th}$ (V)	7.72 ± 0.14	-1.92 ± 1.00	5.44 ± 0.31
$S$ (V/dec)	0.19 ± 0.07	0.27 ± 0.11	0.18 ± 0.09

### 3.6.2 フォトリソグラフィによるパッシベーション層形成工程

フォトリソグラフィ技術には、紫外線を照射した部分が硬化するネガ型と照射部分が現像液に可溶となり、感光していない部分がパターンとして残るポジ型の2種類ある。露光には、紫外線、主にディスプレイ分野では g 線(436 nm)、

h 線(405 nm)、i 線(365 nm)が用いられ、この時マスクによって照射部分を決めることにより、基板上にマイクロメートルオーダーで様々なパターンを形成することが可能である。図 3-14 には、非感光性シロキサン材料を用いた場合とポジ型感光性シロキサン材料を用いた場合のコンタクトホールを形成する工程を示している。感光性シロキサン材料を用いた場合、次のような主に 4 つの工程となる。①TFT 上に材料を塗布し、100 °C に 90 秒間プリベークを行うことによって溶剤を乾燥させる。②フォトマスクを用いながら紫外線を露光し、③ 2.38%TMAHaq で現像することでコンタクトホールのパターンが形成される。④ この基板を紫外線照射、焼成することでシロキサン材料の硬化が完了する。同様に非感光性シロキサン材料にてコンタクトホールを形成させようとする、上層にフォトレジストを用いた工程が必要となり、複雑な工程となる。そのため、感光性シロキサン材料を用いるとより簡便な工程によるコスト削減、大スケールでの均一性の向上、RIE による劣化を抑える事が可能である。

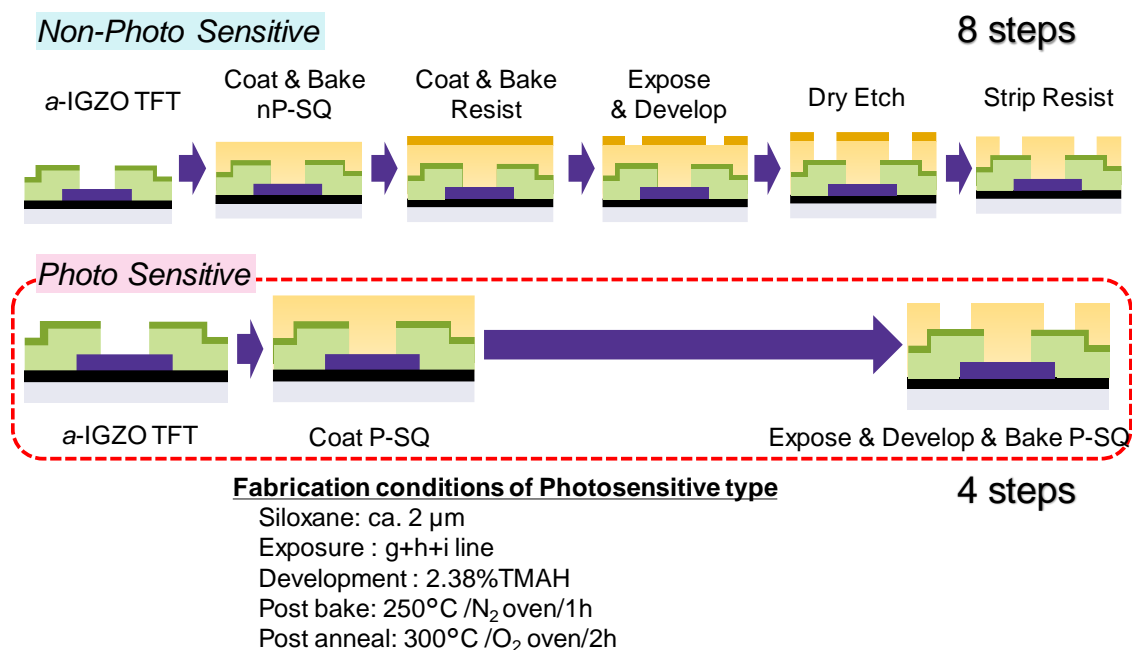


図 3-14: パッシベーション層とコンタクトホールの形成工程



### 3.6.3 ポジ型感光性フッ素含有シロキサンパッシベーション材料による TFT 初期特性への影響

ポジ型感光性シロキサン材料として、**P-SX 1** と **P-SX 2** を調製した。シロキサン樹脂としては **MePhQ504010** を用いて、感光材料ジアザナフトキノン(DNQ)を加えた。DNQ を用いた感光性レジスト材料に関しては、フォトリジスト材料が研究されているが[44]、主にノボラック樹脂を用いており、またフォトリジストはパターンの形成に用いられた後には剥離される。今回は誘電材料として優れたシロキサン樹脂を主骨格に用いて、このパッシベーション層のコンタクトホール形成を行った。さらに **P-SX 2** にはフッ素系添加剤を加えた。これら材料の構成は表 3-5 に示される通りである。これら材料により保護された TFT の出力特性( $I_d$ - $V_d$ )を図 3-15 に示す。感光性シロキサン材料も非感光性シロキサン材料と同等に線形領域、飽和領域の間で大きな劣化や接触抵抗は見られなかった。特に **P-SX 2** は良好な出力特性を示す曲線となっており、明確な飽和領域が確認できた。このことから、パッシベーションによるバックチャネルへの劣化は抑えられ、フッ素化された **P-SX 2** が好ましい結果となった。これら TFT の伝達特性が図 3-16 であるが、ゲートリーク電流( $I_{gs}$ )が少なく、明確なスイッチング特性も得られた。

表 3-5: ポジ型感光性シロキサン材料の構成

Sample	Polymer	Fluorine Additives	Photo lithography
P-SX 1	MePhQ504010	No	Yes
P-SX 2	MePhQ504010	1 wt%	Yes

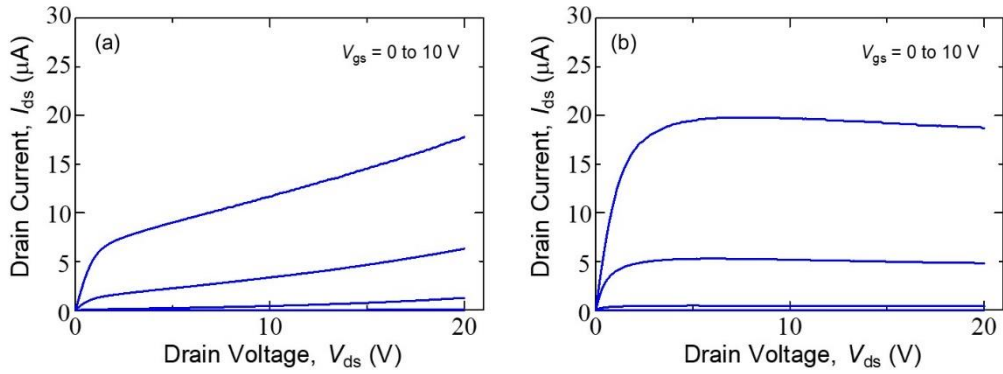


図 3-15: 出力特性 ( $I_{ds}$ - $V_{ds}$  curves) (a) P-SX 1 (b) P-SX 2

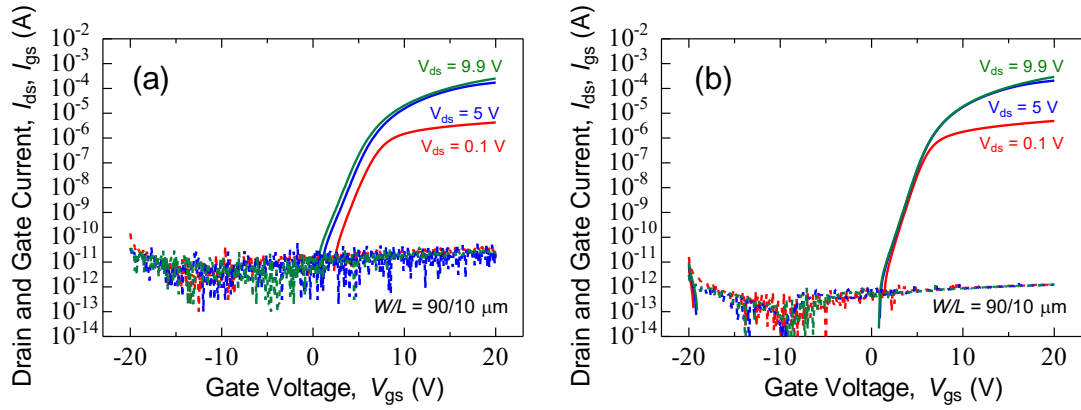


図 3-16: 伝達特性 ( $I_{ds}$ - $V_{gs}$  curves, 実線) とゲートリーク電流 ( $I_{gs}$ , 点線) (a) P-SX 1 (b) P-SX 2

感光性シロキサン材料 P-SX 1, 2 で保護された TFT の初期特性として複数の位置を測定し、移動度、 $V_{th}$  の平均と標準偏差を表 3-6 に示した。いずれの TFT もパッシベーションで保護されていない TFT より移動度も高く、均一性があり良好なデバイス特性を有しているが、特にフッ素を含有した P-SX 2 は、さらに高い移動度( $10.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を示し、未保護の TFT( $7.39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )より 37%、P-SX 1 ( $9.58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )より 6%高い移動度であった。

表 3-6: 未保護 TFT、ポジ型感光性シロキサン材料で保護された TFT の移動度、 $V_{th}$

Sample	mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_{th}$ (V)
Unpassivated	$7.39 \pm 1.57$	$6.50 \pm 0.30$
P-SX 1	$9.58 \pm 0.54$	$4.14 \pm 0.14$
P-SX 2	$10.11 \pm 0.72$	$3.83 \pm 0.54$

#### 3.6.4 ポジ型感光性フッ素含有シロキサンパッシベーション材料の信頼性評価

非感光性シロキサン材料と同様に感光性シロキサン材料 P-SX 1、P-SX 2 で保護した TFT も PBS (20 V)、NBS (-20 V)にて 10000 秒間電圧を印加しながら、デバイス特性を測定することで信頼性の評価を行った。PBS 後 (図 3-17)は、P-SX 1、P-SX 2 共に  $V_{th}$  のシフトは非常に小さかった。また、これらパッシベーション層を有する TFT は NBS 後 (図 3-18)の  $V_{th}$  のシフトがそれぞれ-1.0 V、-0.3 V と小さい値を示し、さらにハンプ現象が抑えられ、特にフッ素添加剤を含有する P-SX 2 はハンプが完全になくなった。図 3-19 に感光性シロキサン材料、非感光性シロキサン材料で保護された TFT の PBS、NBS 後の測定結果をまとめた。これら結果は非感光性シロキサン材料、感光性シロキサン材料で保護された TFT 共に同様の傾向となっており、フッ素系材料を含有することで移動度の向上だけでなく、 $V_{th}$  シフトとハンプ現象を抑えることが可能であった。

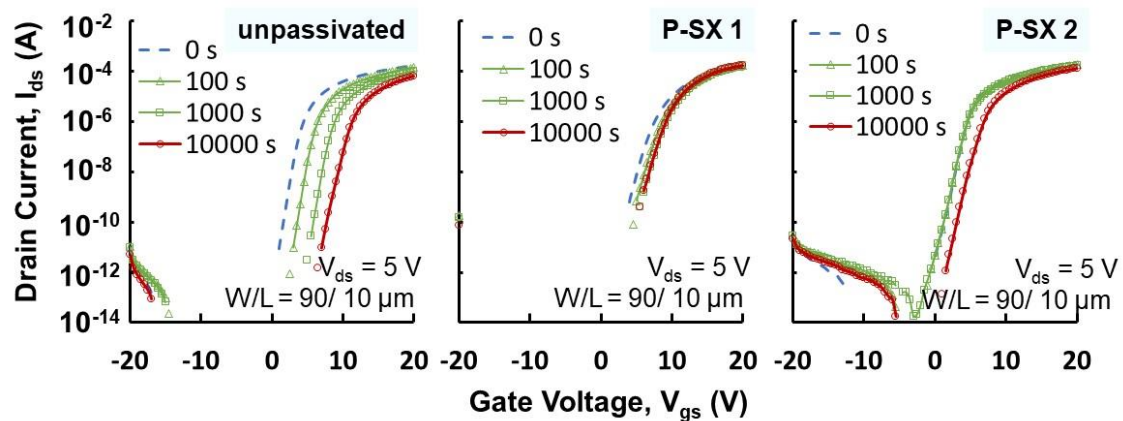


図 3-17: PBS ( $V_{gs} = 20$  V)後の伝達特性

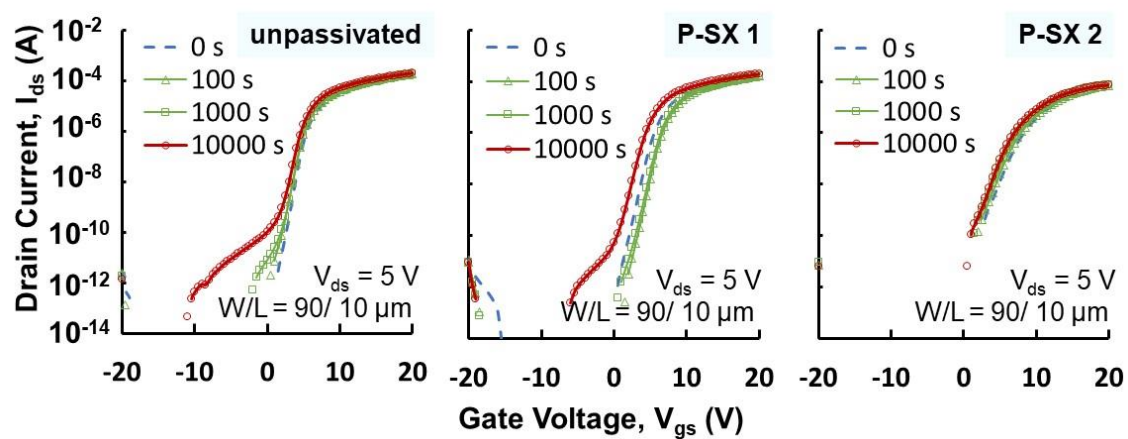


図 3-18 NBS ( $V_{gs} = -20$  V)後の伝達特性

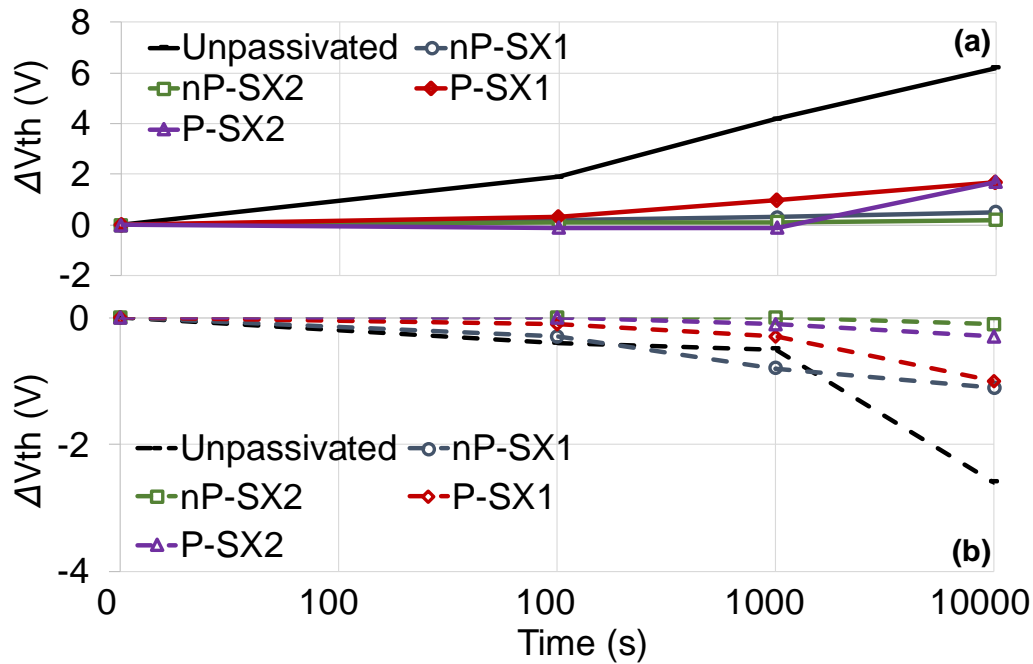


図 3-19: 未保護、非感光/感光性シロキサン材料で保護されたTFTの(a) PBS ( $V_{gs} = 20$  V)、(b) NBS ( $V_{gs} = -20$  V)後の $\Delta V_{th}$

$\alpha$ -IGZO TFT は NBIS に対して不安定で非常に深刻なデバイス性能の劣化を起こす。NBIS による閾値のシフトは 460 nm 以下の波長で生じるが、 $\alpha$ -IGZO ではこの波長エネルギーが VBM からフェルミレベルのエネルギーと一致しており、460 nm 以下の光を照射すると表面の酸素欠陥の電子が CBM に励起され、残った正孔は負のゲート電圧によってドリフトし、ゲート絶縁膜との界面に蓄積され、 $V_{th}$  は負にシフトすると考えられている[44]。未保護の TFT、フッ素非含有パッシベーション材料 (nP-SX 1, P-SX 1)、フッ素含有パッシベーション材料 (nP-SX 2, P-SX 2)により保護された TFT に NBIS を行った際の伝達特性を図 3-20 (a)-(e)、これらの  $V_{th}$  シフトをまとめたグラフを図 3-20(f)に示した。NBIS はゲート電圧( $V_{gs}$ )を-20 V 印加しながら、キセノンランプ(単一波長 400 nm)で 5000 lux 程度 10000 秒間の条件で行った。これら結果からシロキサンパッシベーションで保護された TFT は P-SX 1 を除いた全てにおいて、NBIS 後に高い信頼性を有しており、未保護の TFT(-9.3 V)に比べ低い  $V_{th}$  シフトとなった。フッ素非含有パッシベーション材料 nP-SX 1、P-SX 1 の  $V_{th}$  シフトはそれぞれ-4.0 V、-9.2 V であった。特にフッ素含有パッシベーション材料 nP-SX 2、P-SX 2 においては  $V_{th}$  シフトがそれぞれ-3.0 V、-5.9 V と NBIS に対して比較的安定な結果が得られた。また、未保護、フッ素非含有パッシベーション材料の TFT は NBIS を開始してす

ぐオフ電流が上昇するが、これらと比較してフッ素含有パッシベーション材料ではオフ電流の上昇は明らかに抑えられた。以上の結果から、フッ素含有パッシベーション材料は高い信頼性を有し、その効果はフッ素により顕著に現れることが明らかとなった。

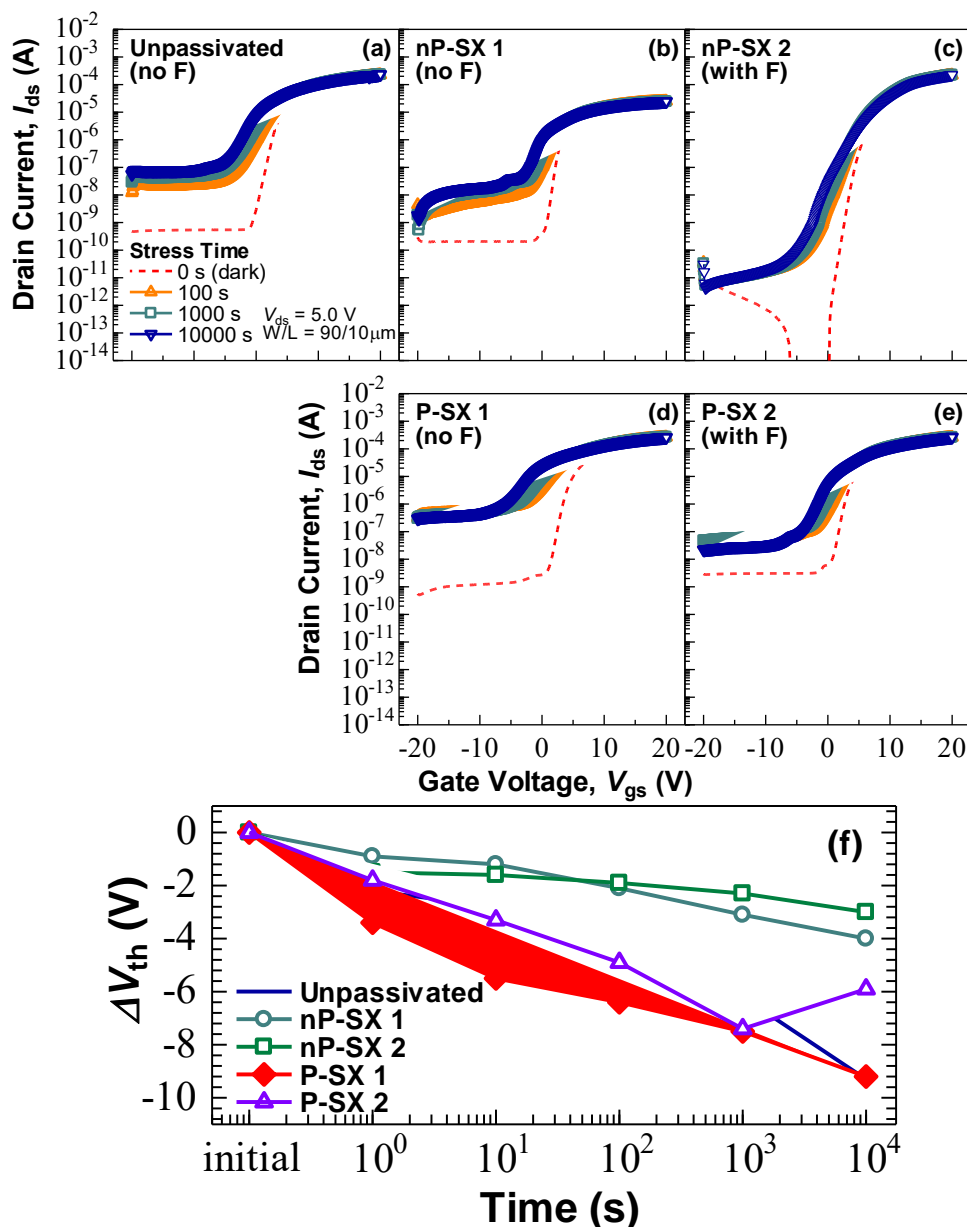


図 3-20: NBIS ( $V_{gs} = -20$  V, キセノンランプ( $\lambda = 400$  nm) 5000 lux、10000 秒間) 後、(a) 未保護のTFT、(b) nP-SX 1、(c) nP-SX 2、(d) P-SX 1、(e) P-SX 2で保護されたTFTの伝達特性と(f)これらTFTの $\Delta V_{th}$

### 3.7 $\alpha$ -IGZO 層の状態分析

#### 3.7.1 SIMS による $\alpha$ -IGZO 層内のフッ素元素分析

デバイスに良好な結果をもたらすフッ素の注入量を明確にするために、二次イオン重量分析法(SIMS: secondary ion mass spectrometry, ADEPT-1010)を用いて  $\alpha$ -IGZO 層内の元素の分布情報を分析した。図 3-21 は、各々のフッ素非含有パッシベーション材料(nP-SX 1, P-SX 1)とフッ素含有パッシベーション材料(nP-SX 2, P-SX 2)で保護された  $\alpha$ -IGZO 層の SIMS プロファイルである。質量 19 は 19F と 18O+1H に起因する値である。今回のケースでは、nP-SX 1 と 2、P-SX 1 と 2 の 16O + 1H のカウントがほぼ同じ強度であるため、nP-SX 2 と P-SX 2 に関する質量 19 のカウントの増加は、主に 19F による増加と等しいと考えられる。以上より、フッ素含有パッシベーション材料は、パッシベーション層だけでなく、 $\alpha$ -IGZO 層でも高いフッ素濃度の検出が確認されたため、nP-SX 2 と P-SX 2 では  $\alpha$ -IGZO 層へフッ素が拡散されていると考えられた。

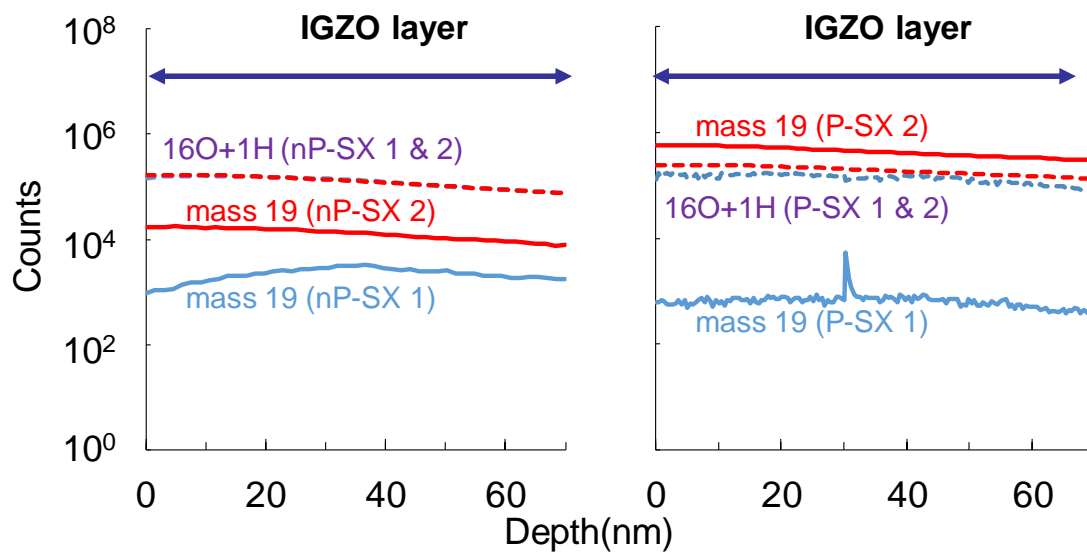


図 3-21: 非感光性材料(nP-SX 1、nP-SX 2)と感光性材料(P-SX 1、P-SX 2)における  $\alpha$ -IGZO 層内の SIMS プロファイル (mass 17 と 19)

### 3.7.2 XPS による酸素欠損解析

酸化物に電子をドーピングする方法として酸素欠損( $V_o$ )を形成させ、元々酸素に束縛されていた電子を自由に移動させる状態にすることで電子がドーピングされた状態となり、高い移動度を持たせることができる。しかしながら、酸素欠陥が増加することにより安定性は低下する。例えば、NBISでの不安定性は酸素欠陥による影響が大きい[12][45]。サブギャップ状態である酸素欠陥を減らすことでNBISによる $V_{th}$ シフトは抑えることが可能である[46][47]。金属酸化物中の酸素の結合状態を確認するためにX線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, Kratos AXIS-165)を用いてnP-SX 1, 2、P-SX 1, 2にて保護された $\alpha$ -IGZO層におけるO1sの化学結合状態を測定した結果が図3-22である。これらO1sピークは3つのガウス分布を持つ曲線でフィッティングした。各々ピークの結合エネルギーは $530.1 \pm 0.1$  eV ( $O_M$ ),  $531.0 \pm 0.1$  eV ( $O_{def}$ ), and  $532.1 \pm 0.1$  eV ( $O_I$ )であり、それぞれ酸素欠陥のない金属-酸素結合( $O_M$ )、酸素欠陥近傍の結合状態( $O_{def}$ )、水素や炭素等金属以外と結合した状態を含む( $O_I$ ) の結合エネルギーである[48][49]。そのためO1s中の $O_{def}$ 領域の比率が、酸素欠陥の量と関連付けることが可能である。nP-SX 1とnP-SX 2の $O_{def}$ の比率を比較するとそれぞれ46%、31%となり、nP-SX 2の $O_{def}$ 比率が低い事が分かる。P-SX 1と2でも同様の結果が得られ、P-SX 2で保護されたTFTの方が $O_{def}$ の比率は50%から35%に抑えられていた。これら結果からnP-SX 2とP-SX 2で保護されたTFTは、フッ素添加剤の効果によって酸素欠陥が抑えられたと考えられる。

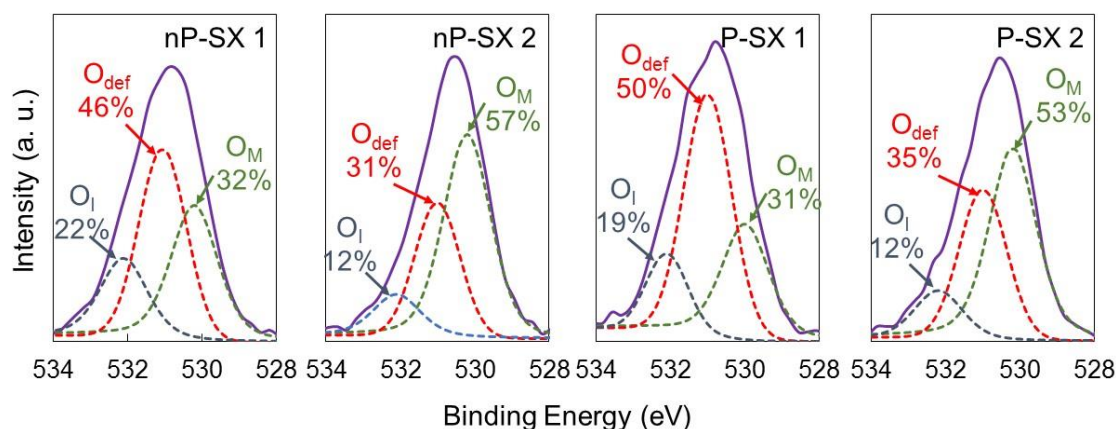
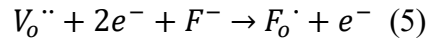
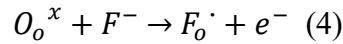


図 3-22: XPS による nP-SX 1, 2、P-SX 1, 2 で保護された  $\alpha$ -IGZO 層中パッシベーション層付近の O1s の化学結合状態



### 3.8 フッ素の *a*-IGZO TFT に対する効果

以前の研究で、フッ素によって *a*-IGZO TFT の電気特性を向上させる事が可能であると議論されている[50]。下記の反応で示されるように、そこではフッ素の量はデバイス特性に重要であることが結論付けられている。



フッ素原子と酸素原子は同程度の原子半径を有する。式(4)で示されているようにフッ素は酸素に置き換えられ、電気陰性度の差異により自由電子が生み出され、移動度が向上する。さらに式(5)のように、フッ素は*a*-IGZO層の酸素欠陥を占有し、電子トラップが消失するので、バイアスストレス後の信頼性向上、特にNBISにて安定性が得られる。このフッ素のデバイスへの効果に関して図3-23を用いて説明する。図のようにその効果は(a) *a*-IGZO層の酸素がフッ素に置き換えられ、その際に生じた自由電子によって移動度が向上すること。(b)フッ素が*a*-IGZO層の酸素欠陥を占有し、電子トラップが消失するので、バイアスストレスに対する安定性が良く信頼性向上につながる。(c) フッ素によって生じた水素結合が水酸基を中和させ、ホールやハンプ現象を抑えることである。

これらメカニズムに関してはバイアスストレスの結果からも明らかになっている。nP-SX2 はPBS、NBS、NBISに対して良好な安定性を有している。 $V_{th}$ シフトはそれぞれ+0.2 V、-0.1 V、-3.0 Vであり、NBS後のハンプもみられない。ハンプの主な原因は、弱いOH結合から解離した水素がソース/ドレインとチャネルの界面に移動するためである。水素イオンからの正電荷により寄生TFTがソース/ドレインとチャネルの界面に生成され、本来のTFTの動作が始まるより低い電圧にて電流が流れ始めてしまう。ハンプ現象を抑えるためには、水酸基から水素が解離するのを妨げるように安定化させる必要がある。図3-23(c)のようにフッ素を用いてH-F間で強い水素結合を生じさせ、水酸基を中和させることでホールの発生やハンプ現象を除去することが可能である。NBISに関してはフッ素の導入によりバイアスストレス後のオフ電流の上昇が抑えられていた。例えばフッ素を含有していない保護膜では、図3-24左のようにNBISによりVBM付近に存在するVoが中和された状態から光照射による電子の励起によりVo<sup>+</sup>、Vo<sup>2+</sup>が生成され、ホールが生成される。また生成されたホールはNBIS時フェルミレベル付近に形

成されたドナーのような欠陥により捕獲される。これらの現象によりNBIS時に $V_{th}$ の負シフトが引き起こされる。そこでフッ素をIGZO中に拡散させることで $V_o$ が占有され、光照射による $V_o$ 中のホールの形成を抑制し(図3-24右)、デバイスの信頼性が向上する[16]。

さらに、nP-SX 2はフッ素導入することでnP-SX 1より移動度が20%上昇した( $9.16 \text{ cm}^2/\text{Vs} \Rightarrow 10.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )。とりわけフッ素添加剤を10%導入し、フッ素が最も多いnP-SX 4は、移動度 $12.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となった。つまりフッ素の量が移動度の向上に大きな影響を与えていることが示唆された。しかしながら、フッ素添加剤の投入が多すぎるとデバイスの均一性が低下、信頼性も悪化してしまう。過剰なフッ素原子はキャリアの供給元としてだけでなく、格子内欠陥にもなりうる[51]。また、フッ素系シロキサン樹脂を用いたnP-SX 5ではフッ素による効果を効率的に得ることはできなかった。なぜならフッ素系シロキサン樹脂は耐熱性が高すぎるため、 $300^\circ\text{C}$ の熱では分解が足りず、十分な量のフッ素を生成しなかったためである。そのため、フッ素の拡散を制御するためには、フッ素添加剤の構造、添加量と焼成温度の関係が重要であった。

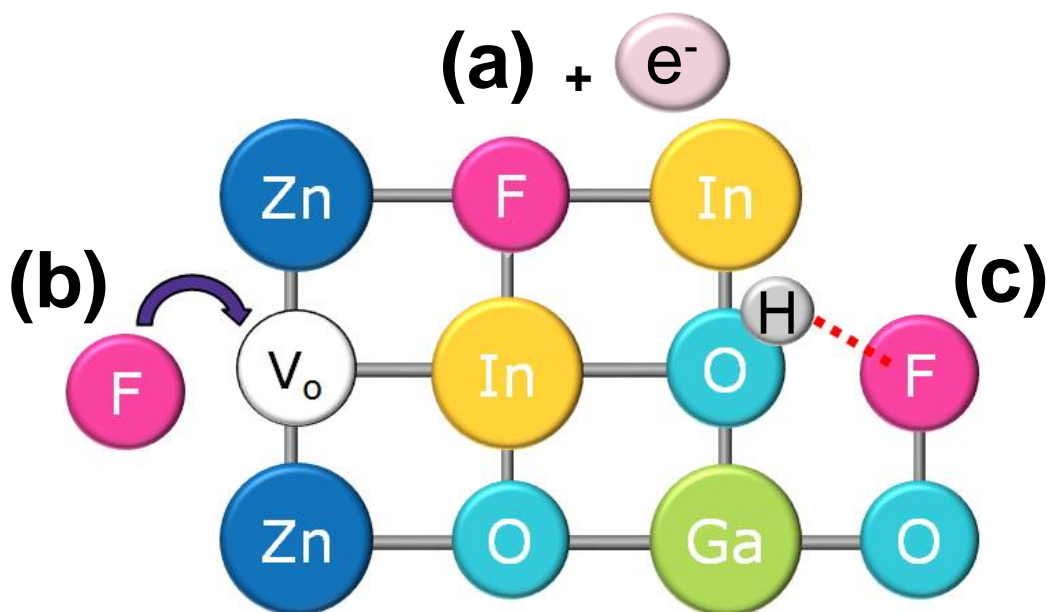


図 3-23: *a*-IGZO へのフッ素ドーピングのイメージ図

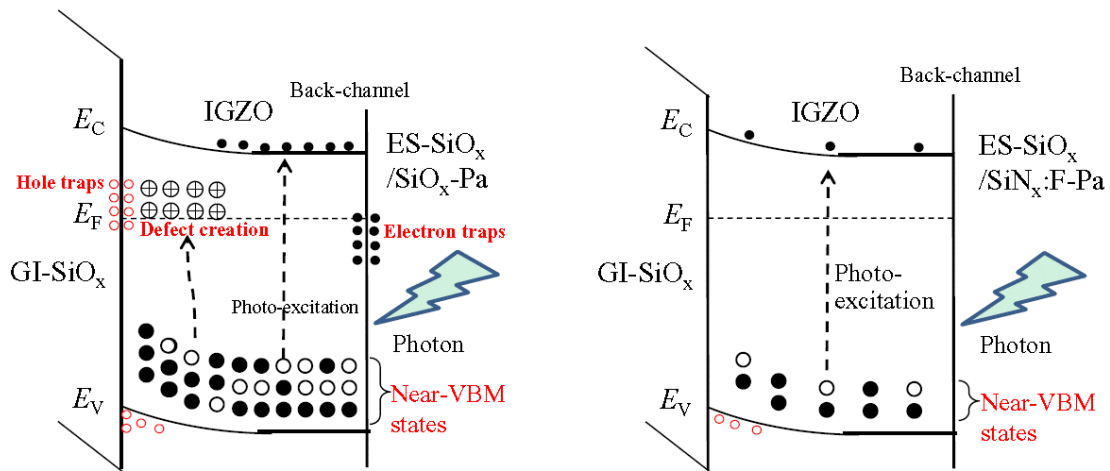


図 3-24: 酸素欠損による NBIS への影響(左)とフッ素を有する SiNx:F による信頼性の安定化(右)[16]

### 3.9 結言

本章では、*a*-IGZO TFT において盛んに研究されているフッ素による TFT 特性の改善に関して研究した。これまで真空プロセスでの絶縁層の成膜時や直接イオンを注入することによるフッ素導入が行われてきたが、今回溶液プロセスとフッ素添加剤あるいはフッ素系のシロキサン材料による簡便な方法で作成したフッ素含有パッシベーション材料により *a*-IGZO TFT を保護し、その特性改善への効果と詳細なメカニズムに関して明確にした。フッ素添加剤を用いたパッシベーションは、そのフッ素が酸素欠陥の占有や OH 結合の中和を行うことでデバイスの改善に機能していた。実際、シロキサン中にフッ素を添加することで高い移動度を示し、ハンプ現象を抑えることが可能なことを明らかにした。さらにポジ型感光性材料を用いても同様の傾向を確認できた。しかしながら、過剰なフッ素は PBS、NBS に対する安定性を損ない、またデバイスの劣化も生じた。さらに、シロキサン樹脂の官能基をフッ素系に変更した樹脂を合成し、デバイス特性が改善されることを確認した。その結果、デバイス特性への改善効果はフッ素添加剤を加えたパッシベーション材料の方が大きかった。図 3-21 の SIMS 分析の結果からも示されるように、フッ素含有シロキサンパッシベーション中のフッ素が熱により分解し、フッ素イオンの拡散が *a*-IGZO 層まで生じている。しかしながら、フッ素系のシロキサン樹脂は、シロキサンネットワークにより耐熱性

が高く、フッ素アルキルの添加剤に比べてフッ素イオンの生成、拡散が難しいことが原因であると考えられた(図 3-9, 3-25)。以上の結果によって、フッ素の効果をより明確にした上に、フッ素添加剤によりパッシベーションの組成を最適化することで *a*-IGZO TFT のデバイス特性と信頼性を向上させることが明らかになった。

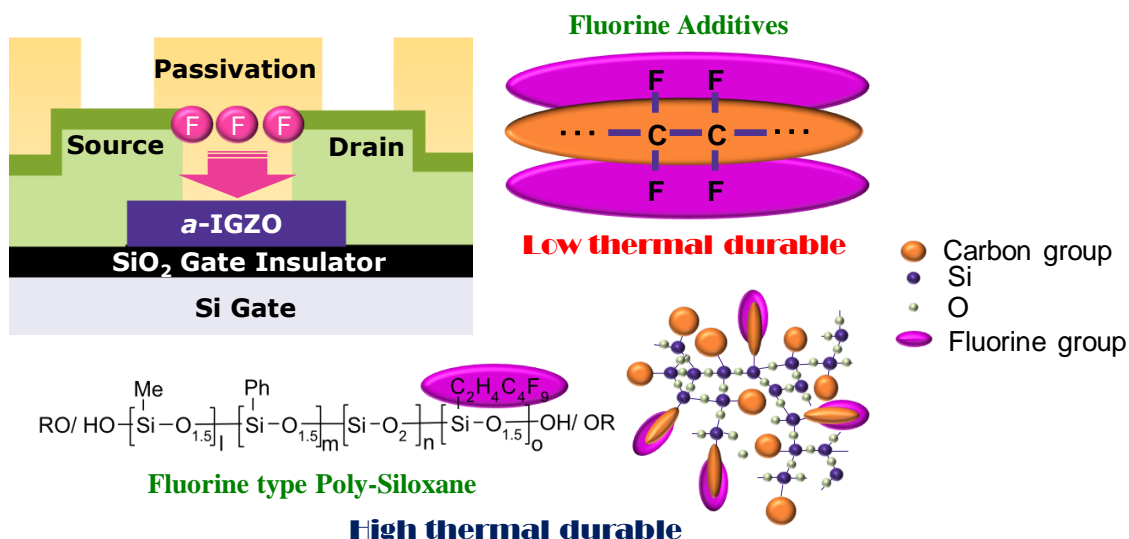


図 3-25: フッ素添加剤、フルオロアルキル含有シロキサン樹脂の構造模式図とフッ素拡散のイメージ

## 引用文献

- [1] E. Fukumoto, T. Arai, N. Morosawa, K. Tokunaga, Y. Terai, T. Fujimori, and T. Sasaoka, *Proc. IDW'10*, 631, (2010).
- [2] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, 432, 488, (2004).
- [3] K. S. Karim, A. Nathan, M. Hack, W. Milne, *IEEE Elect. Dev. Lett.*, 25, 188, (2004).
- [4] D. N. Kouvatsos, and D. Davazoglou, *Thin Solid Films*, 426, 250, (2003).
- [5] S. Inoue, H. Ohshima, and T. Shimoda, *IEDM Tech. Dig.*, 527, (1997).
- [6] S. J. Zilker, C. Detcheverry, E. Cantatore and D. M. de Leeuw, *Appl. Phys Lett.*, 79, 1124, (2001).
- [7] A. Salleo and R. A. Street, *Phys. Rev. B*, 70, 5324, (2004).
- [8] A. Suresh, and J. F. Muth, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 033502, (2008).
- [9] J. Lee, J. S. Park, Y. S. Pyo, D. B. Lee, E. H. Kim, D. Stryakhilev, T. W. Kim, D. U. Jin, and Y. G. Mo, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 123502, (2009).
- [10] H. Yamazaki, Y. Ishikawa, M. Fujii, Y. Ueoka, M. Fujiwara, E. Takahashi, Y. Andoh, N. Maejima, H. Matsui, F. Matsui, H. Daimon, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3, Q20, (2014).
- [11] H.-K. Noh, K. J. Chang, B. Ryu and W. J. Lee, *Phys. Rev. B*, 84, 115205, (2011).
- [12] B. Ryu, H-K. Noh, E-A. Choi and K. J. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 022108, (2010).
- [13] J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3, Q16, (2014).
- [14] J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, M. Fujii, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.*, 107, 033504, (2015).
- [15] H. Yamazaki, Y. Ishikawa, M. Fujii, J. P. Bermundo, E. Takahashi, Y. Andoh, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 5, N17, (2016).
- [16] M. Furuta, J. Jiang, M. P. Hung, T. Toda, D. Wang, and G. Tatsuoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 5, Q88, (2016).

- [17]L. X. Quian, W. M. Tang, and P. T. Lai, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 3, P87, (2014).
- [18]C.-S. Fuh, S. M. Sze, P.-T. Liu, L.-F. Teng, and Y.-T. Chou, *Thin Solid Films*, 520, 1489, (2011).
- [19]H-S. Seo, J-U. Bae, D-W. Kim, C. Ryoo, I-K. Kang, S-Y. Min, Y-Y. Kim, J-S. Han, C-D. Kim, Y-K. Hwang, and I-J. Chung, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 41, 1132, (2010).
- [20]K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, 520, 3778, (2012).
- [21]R. Zhan, C. Dong, P.-T. Liu, and H.-P. D. Shieh, *Microelectron. Reliability*, 53, 1879, (2013).
- [22]C. Dong, J. Shi, J. Wu, Y. Chen, D. Zhou, Z. Hu, H. Xie, R. Zhan, and Z. Zou, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 20, 7, (2014).
- [23]J. Tanaka, Y. Ueoka. K. Yoshitsugu, M. Fujii, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, K. Takechi, and H. Tanabe, *ECS J Solid State Sci. and Technol*, 4, Q61, (2015).
- [24]T. Mudgal, N. Walsh, R. G. Manley, and K. D. Hirschman, *MRS Proc.1692, mrss14-1692-cc12-02*, (2014).
- [25]G.-W. Chang, T.-C. Chang, Y.-E. Syu, T.-M. Tsai, K.-C. Chang, C.-H. Tu, F.-Y. Jian, Y.-C. Hung, and Y.-H. Tai, *Thin Solid Films*, 520, 1608, (2011).
- [26]S. H. Choi, J.-H. Jang, J.-J. Kim, and M.-K. Han, *IEEE Electron Device Lett.*, 33, 381, (2012).
- [27]T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11, 044305, (2010).
- [28]D. Kawakami, Y. Yasutaka, H. Nishizawa, and Y. Majima, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 45, L1127, (2006).
- [29]C.-Y. Huang, J.-W. Tsai, T.-H. Teng, C.-J. Yang, and H.-C. Cheng, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 39, 5763, (2000).
- [30]D. Kang, H. Lim, C. Kim, I. Song, J. Park, Y. Park, and J. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 192101, (2007).
- [31]J.-S. Park, J. K. Jeong, H.-J. Chung, Y.-G. Mo, and H. D. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 072104, (2008).
- [32]J. K. Jeong, H. W. Yang, J. H. Jeong, Y.-G. Mo and H. D. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 123508, (2008).
- [33]W.-T. Chen, S.-Y. Lo, S.-C. Kao, H.-W. Zan, C.-C. Tsai, J.-H. Lin, C.-H. Fang, and C.-C. Lee, *IEEE Elect. Dev. Lett.*, 32, 1552, (2011).

- [34] Y. Uraoka, Y. Ishikawa, N. Yoshida, K. Taniguchi, and T. Nonaka, WO 2018/097284 A1, (2017)
- [35] S. Hong, S. P. Park, Y.-G. Kim, B. H. Kang, J. W. Na, and H. J. Kim, *Sci. Rep.*, 7, 16265, (2017).
- [36] S.-Y. Huang, T.-C. Chang, N.-C. Chen, S. C. Chen, C.-T. Tsai, M.-C. Hung, C.-H. Tu, C.-H. Chen, J.-J. Chang, and W.-L. Liao, *Electrochem. Solid State Lett.*, 14, H177, (2011).
- [37] H. Jung, W.-H. Kim, B.-E. Park, W. J. Woo, I.-K. Oh, S. J. Lee, Y. C. Kim, J.-M. Myoung, S. Gatineau, C. Dussarrat, and H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 10, 2143, (2018).
- [38] S.-H. K. Park, M.-K. Ryu, H. Oh, C.-S. Hwang, J.-H. Jeon, and S.-M. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 31, 020601, (2013).
- [39] X. Zhou, G. Wang, Y. Shao, L. Zhang, H. Lu, S. Chen, D. Han, Y. Wang, and S. Zhang, *SID Symp. Digest of Technical Papers*, 48, 1258, (2017).
- [40] C. Kulchaisit, Y. Ishikawa, M. N. Fujii, H. Yamazaki, J. P. Soria Bermundo, S. Ishikawa, T. Miyasako, H. Katsui, K. Tanaka, K. Hamada, M. Horita, and Y. Uraoka, *J. Display. Technol.*, 12, 263, (2016).
- [41] J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka and Y. Uraoka, *21st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)*, Kyoto, 145, (2014).
- [42] Q. Yuan, G. Yin, and N. Zhaoyuan, *Plasma Sci. and Technol.*, 15, 86, (2013).
- [43] R. Dammel, *Diazonaphthoquinone-Based Resists*, Bellingham, WA, SPIE Optical Engineering Press, (2013).
- [44] 細野秀雄、学術の動向、公益財団法人日本学術協力財団、20巻、5\_62、2015年
- [45] M. D. H. Chowdhury, P. Migliorato, and J. Jang, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 173506, (2010).
- [46] K. H. Ji, J.-I. Kim, H. Y. Jung, S. Y. Park, R. Choi, U. K. Kim, C. S. Hwang, D. Lee, H. Hwang, and J. K. Jeong, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 103509, (2011).
- [47] K.-S. Son, J. S. Park, T. S. Kim, H.-S. Kim, S.-J. Seo, S.-J. Kim, J. B. Seon, K. H. Ji, J. K. Jeong, M. K. Ryu, and S. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 122108, (2013).
- [48] K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, 10, 45, (2011).
- [49] J. C. Fan, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, 48, 3524, (1977).

- [50] J.-S. Seo, J.-H. Jeon, Y. H. Hwang, H. Park, M. Ryu, S.-H. K. Park, and B.-S. Bae, *Sci. Rep.*, 3, 2085, (2013).
- [51] B. Liu, M. Gu, X. Liu, S. Huang, and C. Ni, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 122101, (2010).



## 第4章 低温硬化型-非感光/感光性シロキサンを用いた 高信頼性 $\alpha$ -IGZO TFT パッシベーション材料の開発

### 4.1 緒言

前章でも述べたように $\alpha$ -IGZO TFTは他の半導体材料に比べ、低温で高い移動度、低 $V_{th}$ を示し、さらにバイアスストレスに対して良好な安定性を示すため[1][2]、OLED等を用いた次世代ディスプレイ用途への展開が期待されている。さらにこれらのテクノロジーは有機フィルム上にTFTを作製することでフレキシブルディスプレイのような魅力的なデバイスとすることができる。しかしながら、有機フィルムはポリイミドフィルムのような300℃以上の高い耐熱性を有するフィルムを除いて、一般的に耐熱性が低く、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)では143~260℃、ポリエチレンナフタレート(PEN)では120~200℃、ポリエチレンテレフタレート(PET)では78~150℃と低温である[3]。低温プロセスで作製したTFTは、高温でのアニーリングにより酸素欠陥を減らし、良質な酸化半導体膜を形成させることができない[4]。パッシベーション層の役割は重要であるが、有機フィルムが耐えうる低温にて優れたパッシベーション層を成膜可能な材料は限られてしまう。これまで、 $\alpha$ -IGZOの信頼性問題を解決するために、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_x$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ のような無機のパッシベーション材料を用いた改善が数多く報告されている[5][6]。これらパッシベーション材料は一般的にPE-CVDあるいはALD法によって成膜され、特にALDは制御された純粋な誘電層を形成させる優れた方法である[7][8][9][10]。これら真空プロセスによる無機材料の成膜は、複雑な製造技術を必要とし良質な膜を形成させる際に400℃以上の高温プロセスとなる事やALDに関しては成膜時間が長く、厚膜の形成は難しいといった欠点がある。

溶液プロセスで成膜可能なパッシベーション材料として、B-staged bisbenzocyclobutene (BCB)[11]、パラフィンワックス[12]、CYTOP[13]、poly-(dimethylsiloxane) (PDMS)[14]等の有機系パッシベーション材料が報告されてきた。このような溶液材料はRIEを用いず、インクジェットを用いた直接的なプロセスでパターンを形成させることでプラズマダメージを抑えることも可能である。それゆえ溶液プロセスはデバイスの簡便な製造方法であり、大面積でのデバイス製造にも適用可能である。しかしながら、溶液プロセスにより成膜可能な多

くの有機材料は、高温焼成プロセスにより不純物の除去を行い、高い信頼性を有するパッシベーション材料を形成させる必要がある。低温で焼成すると反応性官能基や溶剤が劣化の原因となる不純物として残ってしまう。また膜は不完全で密度の低い構造を形成してしまう等、溶液プロセスで形成した膜は低温で硬化させることは難しい。したがって多くの低温硬化有機材料はバイアスストレスに対する十分な信頼性を満たすことはできなかった。またシンナーやエッチャント、レジストストリッパ等の有機、酸、塩基溶液に対する耐性が足りない。さらにこれら溶剤耐性や下地との密着性が足りないことによりパッシベーション材料上にさらにデバイス層を積み上げるといった構造を作製することは難しい。低温焼成でのフレキシブルデバイスの製造を行うために、溶液プロセスでの成膜が可能なパッシベーションが報告されている。先ほどの有機系材料のうちパラフィンワックス、CYTOP、poly(dimethylsiloxane)(PDMS)に加え、溶液プロセスでの成膜可能な $\text{HfO}_2$ [15]をパッシベーションとして用いたデバイスは、 $200^\circ\text{C}$ 以下の低温の溶液プロセスで成膜可能で先進的なフレキシブルデバイスに用いる候補である。本章では、無機材料で不純物が少なく、主に $\text{SiO}$ 骨格で構成されているシロキサンパッシベーション材料を用いることにより、これらの問題を抑えることが可能な材料の開発を行なった。

## 4.2 シロキサンを用いたパッシベーション材料

浦岡らは PE-CVD による無機膜成膜の代替として溶液プロセスを用いて成膜される有機無機ハイブリッドシロキサン材料を報告した[16][17]。これらシロキサンパッシベーション材料は  $a$ -IGZO TFT の電気特性、PBS, NBS, NBIS による信頼性を改善する。感光性シロキサン材料は  $a$ -IGZO TFT 上にパッシベーション層を形成し、ドライエッチングを用いないフォトリソグラフィ工程によりコンタクトホール形成が可能である。この保護された TFT は、優れたデバイス特性を有するだけでなく、水分ストレスに対しても  $V_{th}$  シフトは小さく、十分な信頼性を示した[17]。さらに、第3章でも記述したように、フッ素含有シロキサンパッシベーション材料を用いてデバイス特性をさらに改良することができた[18]。しかしながら、これら研究は、 $300^\circ\text{C}$  にてアニーリングすることでデバイス特性を改良しており、有機フィルム上に成膜が必要なフレキシブル TFT では、これより低温で硬化可能な材料が求められている。本章では、 $180^\circ\text{C}$  での低温硬化プロセス条件にて非感光性あるいは感光性シロキサン材料が PBS、NBS に対

して高い信頼性を有する事を報告する。シロキサンパッシベーション材料は、Tタイプ構造( $\text{RSiO}_{3/2}$ )と Qタイプ構造( $\text{SiO}_2$ )による3次元架橋構造を有しており、直鎖の有機樹脂に比べ、優れたバリア特性を示した。Q構造の量を変更することで低温硬化型構造をデザインし、様々な官能基を用いたそれぞれの樹脂に対しての効果を調査した。さらに  $\alpha$ -IGZO 層の固体状態を SIMS や XPS 分析を行うことで、これらシロキサンパッシベーション材料によって優れたデバイス特性を示す理由を明確にした。

### 4.3 低温硬化可能な非感光性シロキサンパッシベーション材料の特性評価

#### 4.3.1 低温硬化型シロキサン材料

図 4-1、表 4-1 の通り 3 つのタイプの樹脂を非感光性シロキサン材料として  $\alpha$ -IGZO TFT のチャネル保護のために用いた。MePh6040 は、メチル(Me) 60%、フェニル(Ph) 40%、MePhQ504010 は Me 50%、Ph 40%、Q 10%、MeQ7030 は Me 70%、Q 30%の組み合わせである。それぞれの樹脂の特徴は、第 2 章で示した通り官能基によりその特性は変化する。低温焼成にてシロキサンの縮合を促進させるために触媒として、これらのシロキサン材料に熱酸あるいは塩基発生剤を加えた。これら触媒により、ポストバーク中のシラノールやアルコキシシランの縮合に対する活性化エネルギーは下げられ、膜硬化の反応速度は増加する。

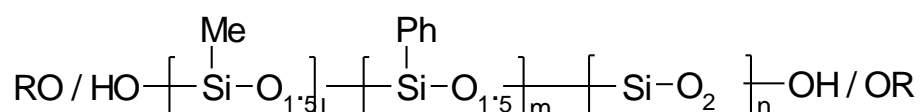


図 4-1: シロキサン樹脂の構造

表 4-1: シロキサン樹脂(図 4-1)の官能基比率

Polymer	l	m	n
MePh6040	60	40	-
MePhQ504010	50	40	10
MeQ7030	70	-	30

#### 4.3.2 低温硬化型シロキサンパッシベーションの成膜

第 3 章の TFT 作製方法と同様に n 型シリコンウェハをゲート電極として、100 nm の熱酸化シリコン膜を GI として用い、*a*-IGZO (2:2:1:7) を 70 nm 蒸着、電極として 80 nm の Mo、20 nm の Pt を積層した *a*-IGZO TFT を作製し、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (4:1) の条件下、2 時間 300 °C でポストアニーリング処理を行った。この *a*-IGZO TFT にパッシベーション材料として、MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030 をスピンドット条件 1000–3000 rpm/ 15 秒にて膜厚 1 μm 程度となるようにスピンドットを行った。次に塗布したサンプルを 130 °C で 90 秒間、プリベークを行い、シロキサン材料に含まれる溶剤の除去を行った後、180 °C で 1 時間大気条件下にて焼成を行い、シロキサン材料の硬化を行った。成膜したパッシベーション膜にコンタクトホールを形成するために、シロキサン膜上にフォトレジストを塗布、ホールパターンの形成を行い、RIE を用いてシロキサン膜をドライエッチさせソース/ドレイン電極をプローブ電極と接続可能にした。最後に、シロキサン材料で保護された *a*-IGZO TFT を酸素条件下で 150 °C にて 2 時間ポストアニーリングを行った。

#### 4.3.3 低温硬化型シロキサン材料で保護した TFT の初期特性

図 4-2、表 4-2 はシロキサン材料(MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030)にてパッシベーションされた *a*-IGZO TFT を  $V_{ds} = 0.1$  V にて測定を行った伝達特性( $I_{ds}$ - $V_{gs}$ )と電界効果移動度( $\mu$ )を示した。MePh6040 で保護された TFT は移動度が低く (3.91 cm<sup>2</sup>/Vs)、 $V_{th}$  も負電圧を示しており、デバイス特性の劣化に影響を及ぼしているのは明らかでパッシベーション材料として最適ではなかった。しかしながら、MePhQ504010、MeQ7030 で保護された TFT に関する初期の伝達曲線は、

良好なスイッチング特性を示し、ハンプも現れなかった。特に、MePhQ504010では、 $V_{ds}$ を0.1 Vから9.9 Vに変更した際の $V_{th}$ シフトは小さく、これらのシロキサンパッシベーション材料の中で最も高い移動度( $8.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を示した。

表 4-2: 低温プロセスを用いてシロキサン保護された TFT の移動度、 $V_{th}$

Sample	mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_{th}$ (V)
MePh6040	$3.91 \pm 3.84$	$-5.01 \pm 9.77$
MePhQ504010	$8.34 \pm 0.58$	$1.47 \pm 4.66$
MeQ7030	$4.33 \pm 0.33$	$0.16 \pm 2.54$

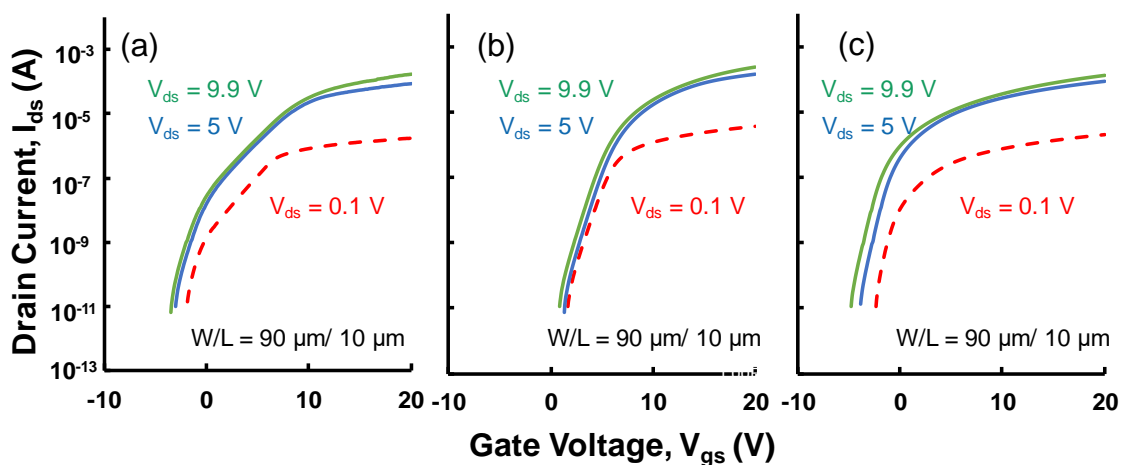


図 4-2: (a) MePh6040 (b) MePhQ504010 (c) MeQ7030 で保護された TFT の伝達特性( $V_{ds} = 0.1, 5, 9.9 \text{ V}$ )

#### 4.3.4 低温硬化型シロキサン材料で保護した TFT の信頼性評価

低温プロセスにて硬化されたそれぞれ異なるタイプのパッシベーション材料を用いた *a*-IGZO TFT の信頼性を確認するために、PBS、NBS を行った後のデバイス特性を評価した。図 4-3 は、未保護、MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030 で保護された TFT に対して 10000 秒間 PBS を行った際の伝達特性への影響を示している。表 4-3 は PBS、NBS を 10000 秒行った後の  $V_{th}$  シフトとハンプ現象に関して示している。未保護の TFT は、バイアスストレス前の初期状態と比べ PBS、NBS 後にそれぞれ 6.2 V、-2.6 V 程  $V_{th}$  がシフトする。しかしながら、シロキサンパッシベーション材料によって保護された TFT は、PBS(10000 秒間)後の  $V_{th}$  シフトがそれぞれ 0.7 V、0.9 V、-0.7 V と抑えられる。その中でも、MePhQ504010 で保護された TFT は、他のパッシベーション材料に比べ、デバイスの劣化が少なかった。それは PBS 後の  $V_{th}$  シフトが低いだけでなく、NBS 後の  $V_{th}$  シフト(-0.8 V)も同様に低く、またハンプも現れなかった。MePh6040 を 300 °C で焼成させた際には、移動度が高く、PBS、NBS に対する信頼性も良好であった[16]が、180 °C の低温で焼成した際には、バイアスストレスを印加すると明らかに大きなハンプが引き起こされた。

このように異なったシロキサンプッシベーション材料を用いた際の各々のパフォーマンスの違いはシロキサンの構造に起因していると考えられる。大気からの影響を抑える高い密度のバリア構造を低温条件でも形成するために、MePhQ504010 中のシリカ構造は、シラノールの縮合を促進する働きがある。この低温硬化可能なパッシベーション材料は、高温焼成されたシロキサン材料[17]や従来から用いられてきた熱 ALD  $AlO_x$ [7]、スパッタ  $Al_2O_3$ [8]、ALD  $Y_2O_3$ [9]や 2 層パッシベーションである  $Al_2O_3/SiNx$ [10]、パリレン/ $Al_2O_3$ [19]、溶液プロセスにより成膜された  $HfO_2$ [15]、高温で焼成されたシラノールレスのシロキサン材料[20]にも匹敵する安定性を有していた。特に、パラフィンワックス[12]や CYTOP[13]等の従来の溶液プロセスかつ低温焼成型のパッシベーション材料と比較して、さらに高いストレスを印加してもより高い信頼性を有していた。

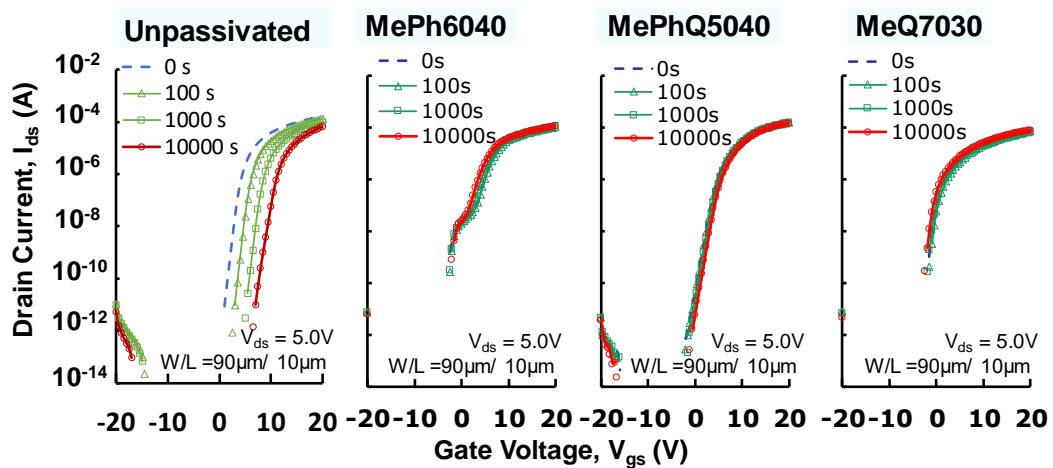


図 4-3: PBS ( $V_{gs} = 20$  V)後の伝達特性

表 4-3: 未保護、シロキサン材料で保護された $a$ -IGZO TFTをPBS(20 V)、NBS(-20 V)印加した後の $V_{th}$ シフトとハンプ現象( $V_{ds} = 5$  V)

Sample	$\Delta V_{th}$		Hump
	PBS	NBS	
未保護	6.2 V	-2.6 V	Exist
MePh6040	0.7 V	-2.5 V	Exist
MePhQ504010	0.9 V	-0.8 V	None
MeQ7030	-0.7 V	-4.3 V	None

## 4.4 $\alpha$ -IGZO 層への影響に関する分析

### 4.4.1 SIMS による水素、OH 元素分析

パッシベーション材料による  $\alpha$ -IGZO 層への影響を調査するために、SIMS を用いてパッシベーションと  $\alpha$ -IGZO 層の境界付近を分析した。図 4-4 は、MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030 で保護された TFT の  $\alpha$ -IGZO 層中に検出された 1.2H と 16O+1H の SIMS プロファイルである。MePhQ504010 と MeQ7030 を用いた際に検出された H、OH の量は低くなっており、MePh6040 と比較してそれぞれ MePhQ504010 では、30% (H)、21% (OH)、MeQ7030 では、6.5% (H)、17% (OH) に減少していた。ハンプ現象の原因の一つは、電極との界面に存在する水素とそれによって生み出される浅い電子電荷トラップ準位による寄生トランジスタである[21][22]。したがって、SIMS によって検出された H、OH の濃度が比較的低い MePhQ504010、MeQ7030 では、実際のデバイス測定でもハンプ現象が現れなかった。

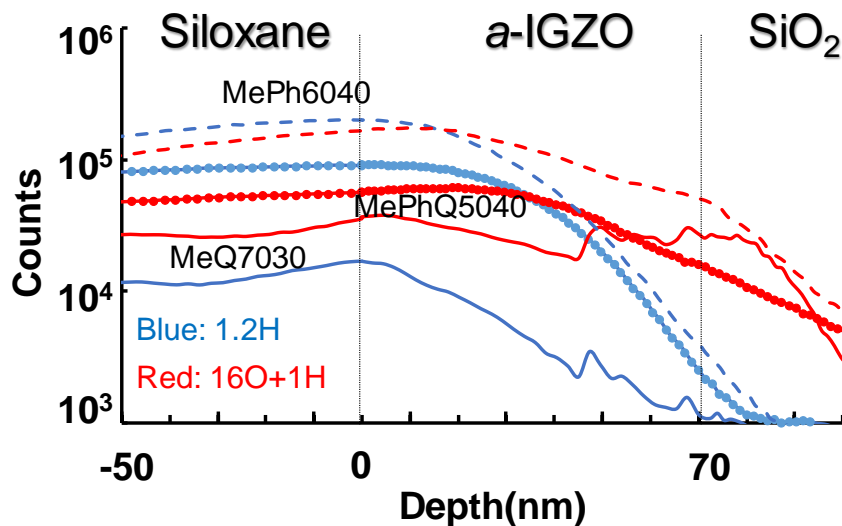


図 4-4: MePh6040(破線)、MePhQ504010(点線)、MeQ7030(実線)で保護された TFT の  $\alpha$ -IGZO 層付近にて検出された 1.2H と 16O+1H の SIMS プロファイル

### 4.4.2 XPS による IGZO の結合状態に関する解析



*a*-IGZO TFT の電気特性に影響を及ぼす酸素の結合状態を明確にするために、*a*-IGZO 層の結合状態を XPS にて分析した。酸素欠損は準安定状態 ( $\text{Vo}^{2+}$ ) を作り[23]、その量は *a*-IGZO TFT の安定性に影響を及ぼす[24]。図 4-5 は、XPS を用いた *a*-IGZO とパッシベーション材料(MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030)の界面付近のバルク領域、*a*-IGZO バルク領域の  $\text{O}1\text{s}$  に関する化学結合状態を示している。これら  $\text{O}1\text{s}$  のスペクトルをガウス分布フィッティングによって各々ピークの結合エネルギー  $530.2 \pm 0.1 \text{ eV}$  ( $\text{O}_\text{M}$ ),  $531.1 \pm 0.1 \text{ eV}$  ( $\text{O}_\text{def}$ ), and  $532.2 \pm 0.1 \text{ eV}$  ( $\text{O}_\text{I}$ )に分離した。それぞれ酸素欠陥のない金属-酸素結合( $\text{O}_\text{M}$ )、酸素欠陥近傍の結合状態( $\text{O}_\text{def}$ )、水素や炭素等金属以外と結合した状態を含む( $\text{O}_\text{I}$ ) の結合エネルギーである[25][26]。*a*-IGZO 中の OH の量に関しては、 $\text{O}_\text{I}$  のピーク面積に含まれる。*a*-IGZO とパッシベーション材料の界面付近のバルク領域、*a*-IGZO バルク領域において MePhQ504010 で保護された *a*-IGZO は、MeQ7030、MePh6040 と比較して  $\text{O}_\text{I}$  のピーク面積は小さかった。MePhQ504010 と MeQ7030 のピーク面積は、それぞれパッシベーション材料との界面付近のバルク領域で 16%、29%、*a*-IGZO バルク領域で 3%、28%となり、MePhQ504010 は多くが金属との結合や酸素欠陥の状態であることが示されている。

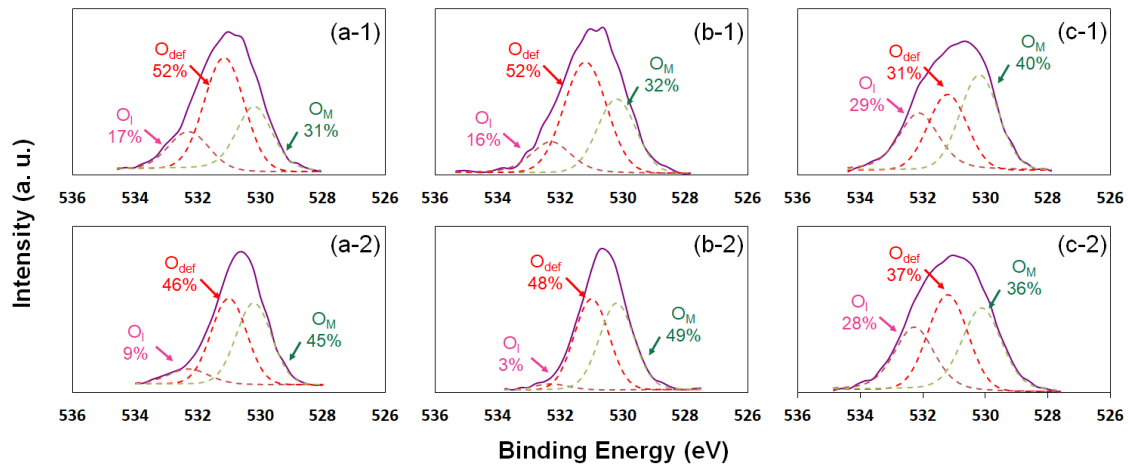


図 4-5: (a) MePh6040, (b) MePhQ504010, and (c) MeQ7030で保護されたTFTに関するXPSの $\text{O}1\text{s}$ スペクトル[(x-1)はパッシベーションとの界面付近の*a*-IGZO、(x-2)は*a*-IGZOバルク]

## 4.5 低温硬化型シロキサン材料から生成される不純物によるデバイスへの影響

SIMS の結果から示されるように MeQ7030 における  $\alpha$ -IGZO 中の H、OH 量は低かったが、XPS の結果では、MeQ7030 の  $O_{1s}$  ピーク面積は高かった。これは MeQ7030 を焼成した際に副生成物として発生する水による影響であると考えられる(図 4-6)。MeQ7030 は他の樹脂に比べ、シラノールの量が多く、180℃ 焼成にて比較的多くの水が発生する。そしてこの低い焼成温度では効果的に水分が蒸発されず、フィルムから除去されないため TFT 中に水分が残留した。この TFT 内に残留した水分の影響は  $\alpha$ -IGZO TFT のデバイス特性の劣化の起因となる。Kulchaisit らはシロキサンのシラノール縮合で生成される水の影響とパッシベーション中の OH 結合が  $\alpha$ -IGZO TFT の特性を劣化させると報告していた[20]。TFT 中の残留水分が  $\alpha$ -IGZO 層と反応し、In-OH、Ga-OH、Zn-OH に水素化され、これらの結合が電気特性の劣化を引き起こす[21][27]。

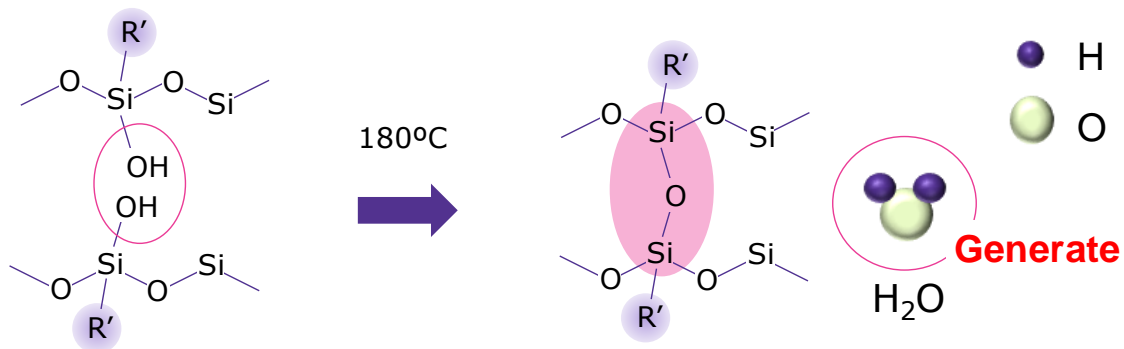


図 4-6: 焼成時のシロキサン縮合と水分の発生

しかしながら、シラノールの量と樹脂の構造はトレードオフの面もあり、溶液シロキサン樹脂は、低温でのシロキサン縮合による反応性を向上させるためにシリルアルコキシドよりシラノールの量が多い構造にする必要がある。一方でシラノールは縮合後に水分発生させる。また、低温焼成可能なシロキサン材料は、高密度な膜構造を得るために、シラノール末端増加の原因にもなる Q 構造を含む必要がある。したがって、シロキサン縮合のための良好な反応性の維持、高密

度構造の増加を行いながら、効果的に水分量を最小化するために、Q 構造の最適化が必要とされている。

以上の結果より、MePhQ504010 が MeQ7030 の移動度( $4.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )に比べ、高い移動度( $8.34 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )と良好な信頼性を有しているのは、高密度シリカ構造の導入により優れたパッシベーション膜にする上で、最小限の劣化に抑えられるように不純物の量を最適化しているためである。シロキサン材料で保護された *a*-IGZO TFT は、シリカ構造の利用と水分生成を抑えるためにシラノール縮合を減らすことで低温硬化のプロセスにおいても非常に優れた電気特性を得ることが可能である。

## 4.6 低温硬化可能なネガ型感光性シロキサン材料

### 4.6.1 感光性シロキサン材料の優位点

200 °C以下の低温焼成かつ溶液プロセスにて成膜可能なパッシベーション材料はいくつか報告されてきたが[12][13][14][15]、これら材料はソース/ドレイン電極と接触させるためのコンタクトホール形成の際にドライエッチングプロセスを必要とする。ドライエッチングは、デバイスに対してプラズマによるダメージを引き起こし、パッシベーション層の成膜プロセス中にデバイス特性が低下させる。また、Dタイプの構造(RSiO)から構成されるPDMSは、真空プロセスや焼成により酸化分解を起こすことで低分子の環状シリコーンを生成し、デバイス中で接点障害の原因となる[28]。SiOを主骨格としたシロキサン材料は、優れたパッシベーション性能だけでなく、製造の後工程で用いるシンナー、エッチャント、レジストストリッパ等の薬液への十分な耐性を他の有機パッシベーション材料に比べて有している。以前、浦岡らは感光性シロキサンパッシベーション材料を用いてRIEプロセスやフォトレジストを用いず、より簡便なフォトリソグラフィ工程でコンタクトホールを形成した[17]。このパッシベーション材料は電気特性を改善し、バイアスストレス後に高い信頼性を有していた。しかしながら、これら感光性パッシベーション材料は300 °Cとほとんどのフレキシブル基板では耐えられない焼成温度であった。低温プロセスにおいても感光性を有する材料は、デバイス劣化の可能性を減らすだけでなく、次世代フレキシブルディスプレイのプロセスコストを下げる目的としても重要である。ここでは、180 °Cの低温プロセスにおいても高い信頼性を有する感光性シロキサンパッシベ

ン材料とパッシベーションの成膜プロセスがチャネルに与える影響に関して報告する。

#### 4.6.2 低温硬化型ネガ型感光性材料によるデバイス作製

$\alpha$ -IGZO TFT の作製は、本章の非感光性シロキサン材料で保護した際と同様の方法にて行った。ネガ型感光性シロキサン材料で異なる点としては、パッシベーションの成膜工程である。ネガ型感光性シロキサン材料は、UV 照射した部分を硬化させることにより、現像液に対して不溶となり、コンタクトホール形成が可能である。非感光性、ネガ型感光性シロキサン材料のパッシベーション形成プロセスを図 4-7 に示す。この感光プロセスを用いることで、非感光性で必要な 8 工程から 5 工程に減らすことが可能である。ここで除かれたプロセスの中でも、特にレジスト塗布、ドライエッチング、レジスト剥離のようなデバイスの劣化の原因となりうるプロセスをスキップすることで高信頼性のデバイス製造のためのスループットを改善することができる。まず、膜厚  $1\ \mu\text{m}$  程度となるようにネガ型感光性シロキサン材料のスパインコートを行い、塗布したサンプルを  $100\ ^\circ\text{C}$  に 90 秒間、プリベークすることでシロキサン材料に含まれる溶剤の除去を行った。次にフォトリソマスクを用いながら UV 照射を行った後、照射部分の反応を促進させるために  $100$  あるいは  $120\ ^\circ\text{C}$  にて 60 秒間追加焼成を行った。パターンサイズや材料によってこの温度を変更する必要がある。それから、 $2.38\%$  TMAH 水溶液を用いて現像を行うことで、未露光部分にコンタクトホールを形成させた。SiO 結合から成るシロキサン材料を硬化させるために TFT 全体に  $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  以上 UV 照射した後、大気条件下にて  $180\ ^\circ\text{C}$  で 1 時間ポストベークを行った。最後に、非感光性パッシベーション材料と同様に  $\text{O}_2$  条件下にて  $150\ ^\circ\text{C}$  で 2 時間アニーリングを行った。

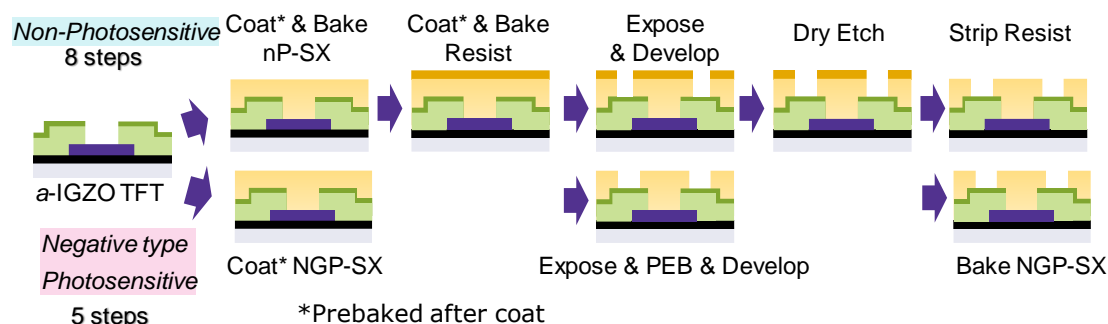


図 4-7: パッシベーション層とコンタクトホールの形成工程

## 4.7 低温硬化可能なネガ型感光性シロキサンパッシベーション材料の特性評価

### 4.7.1 低温硬化型ネガ型感光性シロキサン材料

$\alpha$ -IGZO TFTのパッシベーション材料として、2種類の低温硬化ネガ型感光性シロキサン材料を評価した(表4-4)。シロキサン樹脂として、NGP-SX 1はMePhQ504010(Me 50%/ Ph 40%/ Q 10%)、NGP-SX 2はMeQ7030(Me 70%/ Q 30%)を使用した。これらシロキサン樹脂はアルカリ現像液への溶解性を持たせるために、シラノールを有する構造を合成し、感光剤として光酸発生剤あるいは光塩基発生剤を加えて、ネガ型感光性組成物とした。これら感光剤は露光後に触媒を発生させることでシラノールの縮合を促進させる。そのため未露光部は、アルカリ現像液に溶解し、コンタクトホールのパターンを形成させることができる。これら樹脂のシラノール量は、現像時間や露光条件を決める要因の一つであり、ラインのタクトタイムにも影響するためデバイス製造工程において重要であり、60~100秒にて露光部、未露光部に明確なコントラストが現れるように調整した。

表 4-4: ネガ型シロキサン材料の構成

Sample	Polymer	n	m	l	Photolithography
NGP-SX 1	MePhQ504010	50	40	10	Nega
NGP-SX 2	MeQ7030	70	-	30	Nega

### 4.7.2 低温硬化型ネガ型シロキサン材料で保護した TFT の初期特性

図 4-8 は未保護、NGP-SX 1,2 によって保護された TFT の伝達特性が示されている。NGP-SX で保護された TFT は初期特性として TFT の劣化はみられず、 $V_{ds}$  を 0.1 V から 9.9 V に変更した際の  $V_{th}$  シフトは小さかった。これら TFT の移動度、 $V_{th}$  を表 4-5 に示した。未保護、NGP-SX 1,2 を用いた際の移動度は、それぞれ  $7.39 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $6.93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $10.91 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、特に NGP-SX 2 の移動度は未

保護の TFT に比べ 48% 上昇、 $V_{th}$  は 6.50 V から 3.37 V に減少した。さらに本章で議論した非感光性のシロキサンパッシベーション (MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030) よりも高い移動度であった。これは、感光性シロキサン材料を用いることにより、RIE プロセスを行わないことでコンタクトホール形成時の TFT へのダメージが避けられること、また NGP-SX はコンタクトホール形成時に UV 照射と反応促進のためのソフトベークを行い、その後ポストベークを行う 2 段階の焼成プロセスとなっており、膜の硬化は徐々に行っていることが理由であると考えられる。2 段階焼成で徐々に硬化を行うと非感光性シロキサン成膜の際のように急激に焼成するプロセスと比較して、TFT 特性の劣化の原因となる不純物の残存量を減らすことができると考えた。さらに、この 2 段階プロセスによって TFT に対する残留応力をわずかに減らしながらシロキサン膜が成膜されるようになる。残留応力が高いと TFT 特性が劣化させられると報告されている [29]。

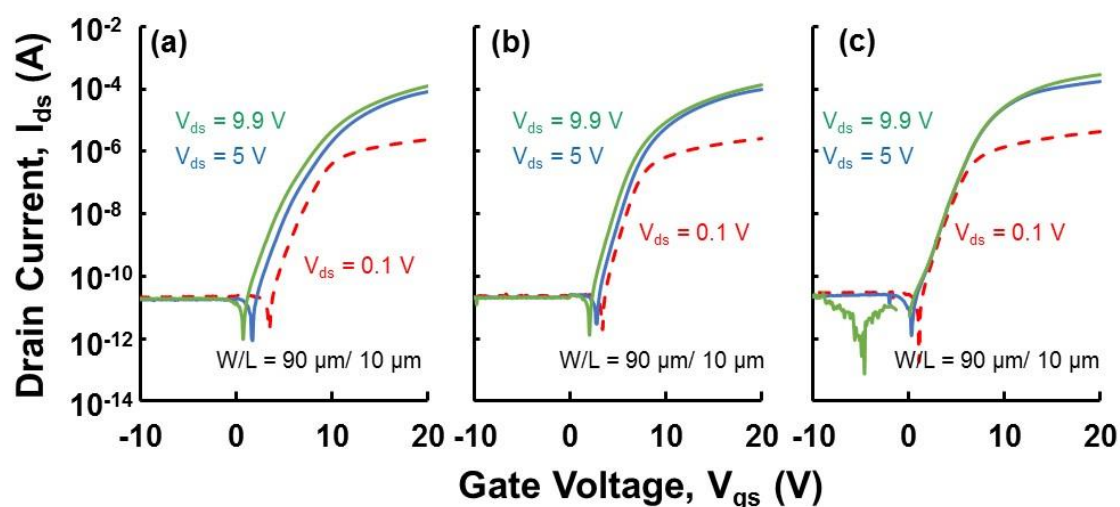


図 4-8: (a) 未保護 (b) NGP-SX 1 (c) NGP-SX 2 で保護された TFT の伝達特性 ( $V_{ds} = 0.1, 5, 9.9$  V)

表 4-5: 未保護、低温硬化ネガ型シロキサン材料で保護された TFT の移動度、 $V_{th}$

Sample	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_{th}$ (V)
Un-passivated	$7.39 \pm 1.57$	$6.50 \pm 0.30$
NGP-SX 1	$6.93 \pm 0.19$	$5.76 \pm 0.39$
NGP-SX 2	$10.91 \pm 0.19$	$3.37 \pm 0.80$

#### 4.7.3 低温硬化型ネガ型シロキサン材料で保護した TFT の信頼性評価

ネガ型感光性シロキサン材料で保護された  $\alpha$ -IGZO TFT にバイアスストレスを印加した後の信頼性が図 4-9、図 4-10 に示されている。PBS あるいは NBS を 10000 秒印加した後の  $V_{th}$  シフトに関して、NGP-SX 1 の場合はそれぞれ +2.0 V、-0.9 V であり、NGP-SX 2 の場合は +2.4 V、-1.8 V であった。今回 NGP-SX 1,2 にて保護した TFT は、180 °C の低温で焼成されているが、それにもかかわらず NGP-SX はどちらも未保護 TFT(+6.2 V/-2.6 V)と比較して低い  $V_{th}$  シフトと高い安定性を有していた。さらにこれら TFT は、300 °C の高温で焼成されたポジ型感光性シロキサン材料に匹敵するデバイス特性を有していた[17]。

この優れた特性の理由として、エッチングダメージを引き起こす RIE プロセスを用いないことと NGP-SX のシンプルな組成にある。この組成は、シロキサン樹脂がより無機タイプであるだけでなく、感光剤の量も少ないため低い炭素量となっている。一般的に、過剰な炭素量によって  $\alpha$ -IGZO TFT のデバイス特性は劣化することが知られており、炭素量を制御することは重要である[30]。また、NGP-SX 2 は非感光性シロキサン材料(MeQ7030)と同様の樹脂を用いている。これらパッシベーション材料を用いた 2 種類の TFT にてハンプ現象は現れなかったが、NGP-SX 2 は非感光性シロキサン材料 MeQ7030 の NBS 後  $V_{th}$  シフト(-4.3 V)と移動度( $4.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )に比べ、非常に低い  $V_{th}$  シフト、高い移動度を示していた。NGP-SX 2 が MeQ7030 を超える特性改善の主となる理由は、RIE を用いずフォトリソグラフィ工程を用いて成膜できることであり、それによりプラズマダメージを受けなくなるためである。

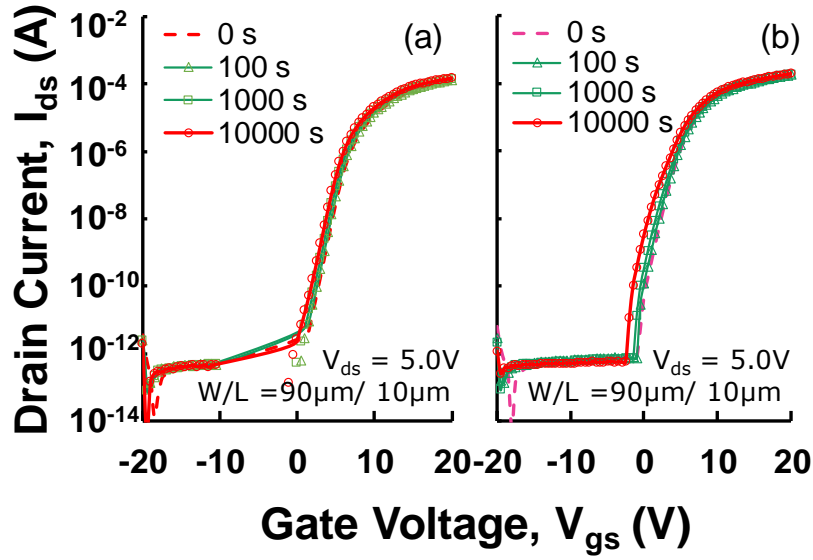


図 4-9: NBS 印加後(a)NGP-SX 1 と(b)NGP-SX 2 で保護された TFT の伝達特性

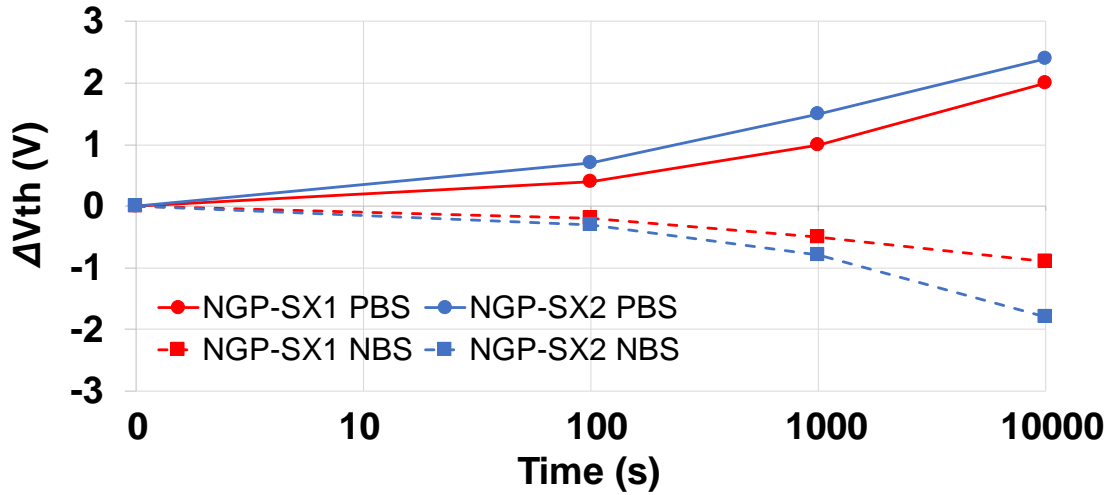


図 4-10: ネガ型感光性シロキサン材料で保護されたTFTのPBS ( $V_{gs} = 20$  V)、NBS ( $V_{gs} = -20$  V)後の $\Delta V_{th}$

$\alpha$ -IGZO TFTに長時間ストレスを印加した時の $V_{th}$ シフトに影響する値の理論的な見積もりとその要因を評価するために拡張指数関数モデルを用いた[31]。

$$|\Delta V_{th}| = |\Delta V_0| \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right] \right\} \quad (1)$$



$\Delta V_0$ は極めて長い時間バイアスストレスを印加すると仮定した際の $V_{th}$ シフトであり、 $V_{g-stress}$  (ストレス印加した電圧) –  $V_{th-initial}$  (ストレス印加する前の $V_{th}$ )から得られる。 $T$ はストレスを印加した時間、 $\tau$ はキャリアの捕獲に要する時間、 $\beta$ は拡張された指数関数の指数を示す。TFTにおいて、ゲート絶縁膜や半導体膜との界面へのキャリア捕獲が生じるモデルとして、この式を用いて $V_{th}$ シフトのフィッティングを行った[32][33][34]。実験データと式(1)から導き出される $\tau$ と $\beta$ は値が大きいほどTFTの信頼性が高いと考えられている。図4-11は、上記式から導き出されるフィッティング曲線を示す。NGP-SX 1の $\tau$ はPBS/NBS後それぞれ $0.48 \times 10^6 / 3.10 \times 10^8$ 、 $\beta$ は0.36/ 0.31であった。NGP-SX 2についてもそれぞれ同様に導き出され、 $6.53 \times 10^6 / 3.98 \times 10^6$ 、 $\beta$ は0.29/ 0.40であった。これら2種類のTFTのPBS後における $\tau$ や $\beta$ を高温で焼成したポジ型のシロキサン材料( $\tau: 1.8 \times 10^4$ 、 $\beta: 0.5$ 程度)と比較すると特に $\tau$ は同等以上の値を示しており[35]、高い信頼性を示している。さらにTFTの決定定数( $R^2$ )は、0.95を超え非常に高い良好なフィッティングがなされている。この結果から劣化メカニズムは欠陥形成や不純物等というより、主に電荷捕獲と注入によって行われていることが示唆される[36]。

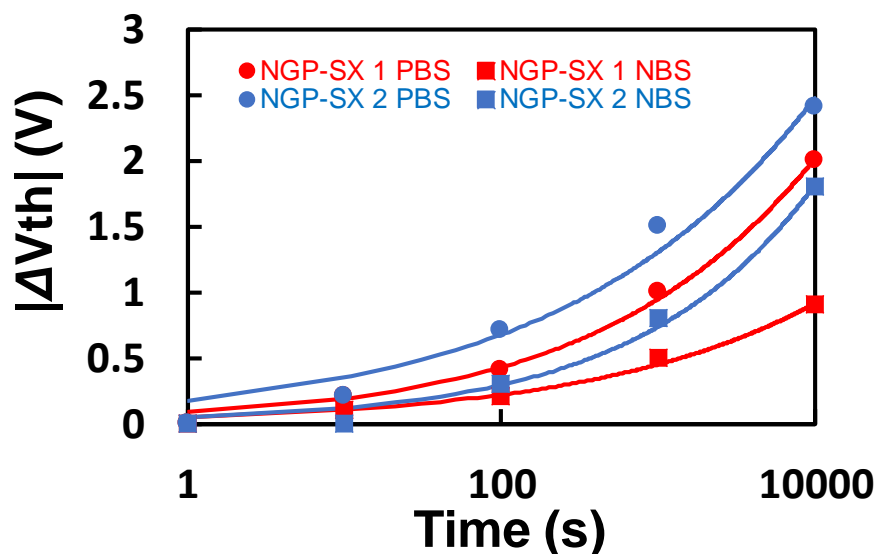


図 4-11: NGP-SX 1 と NGP-SX 2 で保護された TFT の PBS、NBS 後の  $\Delta V_{th}$  に関する拡張指数関数モデルを用いたフィッティング

## 4.8 SIMS による $\alpha$ -IGZO 層の分析

図 4-12 は、SIMS を用いてパッシベーション層と  $\alpha$ -IGZO 層の界面付近と  $\alpha$ -IGZO 層内に関して元素の分布情報を分析した結果である。NGP-SX 2 を測定したところ  $^{13}\text{C}$  のカウントは、パッシベーション層と  $\alpha$ -IGZO 層の界面付近では NGP-SX 1 より 93%低い検出量となった。NGP-SX 1 の高い炭素量は、シロキサン構造中のメチル、フェニル基による影響が最も大きい。これら炭素はパッシベーション層から  $\alpha$ -IGZO 層に拡散を起こしていることが SIMS の結果から分かる。また、NGP-SX 2 で保護された TFT に関して、パッシベーション層から  $\alpha$ -IGZO 層内の全体で  $^{16}\text{O}+^1\text{H}$  や  $^1\text{H}$  の量が少なかった。これは NGP-SX 2 が NGP-SX 1 よりシラノール基の縮合が容易に起こり、原因となる OH や H が脱離するためである。さらに NGP-SX 2 は樹脂中により高い比率で Q 構造を有しており、この構造によって NGP-SX 1 と比較して高密度の大気バリア構造となる。

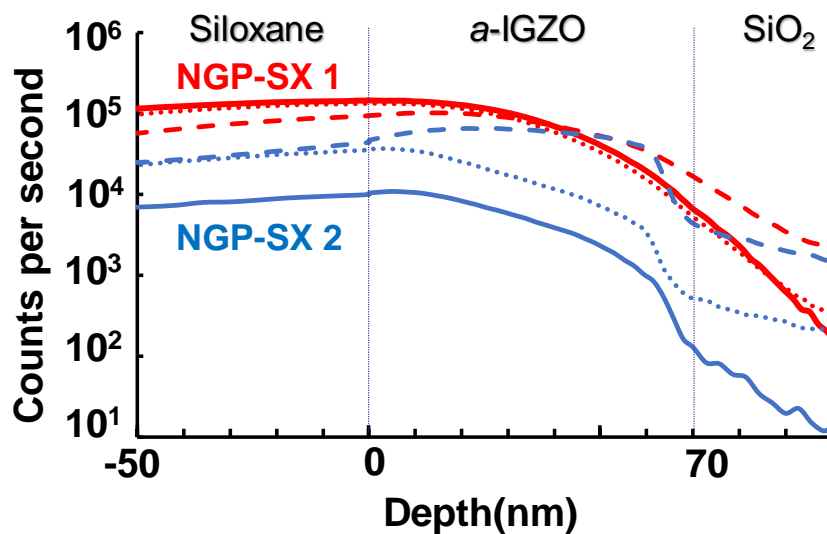


図 4-12: NGP-SX 1 と NGP-SX 2 で保護された TFT の  $\alpha$ -IGZO 層付近にて検出された  $^{13}\text{C}$ (実線)、 $^{16}\text{O}+^1\text{H}$  (破線)、 $^1\text{H}$ (点線)の SIMS プロファイル

## 4.9 低温硬化型パッシベーション材料による信頼性への影響

NGP-SX2は、構成材料中に含まれる炭素成分の量が少なく、Q構造に由来するシリカのような無機材料を主成分になる。そのため、このパッシベーションは $\alpha$ -IGZO層への炭素の拡散量が低く、NGP-SX1と比較して高い移動度となる。さらに、このシリカ構造は大気に対して高密度なバリア構造を形成すると考えられ、デバイスの信頼性を改善することが可能である。NGP-SX2はNGP-SX1より反応性が高いため、シロキサン縮合が進み、焼成後の膜中にシラノール基が残りにくい。またネガ型感光性の2段階焼成プロセスにより、徐々に硬化を進めることになるため、縮合時に発生しデバイス劣化の原因となる水分が効率的に除去される。非感光性シロキサン材料であるMeQ7030は、RIEによってコンタクトホールを形成する。しかしながら、MeQ7030は高密度の構造を有しているため、エッチングレート(ドライエッチングによって削られる速度)が他の樹脂に比べ、非常に遅くコンタクトホールを形成するためには長い時間エッチングを行う必要があり、TFTに対してプラズマダメージを引き起こす。そこで、感光性シロキサン材料であるNGP-SXを用いることでRIEプロセスをスキップし、プラズマによる影響を無くし、より高信頼性のデバイス特性を得ることができた。

## 4.10 結言

本章では、構造制御された非感光性、感光性シロキサンパッシベーション材料を用いることで、溶液プロセスが可能かつ低温焼成でも高信頼性の $\alpha$ -IGZO TFTを得られる事を示した。まず、非感光性シロキサン材料として3つのタイプの樹脂(MePh6040, MePhQ504010, MeQ7030)を用いて、180℃の低温にて焼成を行い $\alpha$ -IGZO TFTの特性を評価した。これらシロキサン材料のうちMePhQ504010で保護されたTFTは8.34 cm<sup>2</sup>/Vsの高い移動度とPBS、NBS印加後にハンプは見られず、非常に小さい $V_{th}$ シフトであった。この材料は、180℃焼成後素早く硬化し、良好なバリア特性が現れる。また、不純物として残存する水分も少ないため、デバイス特性の劣化が小さかった。さらにMePhQ504010、MeQ7030の樹脂を用いたネ

ガ型感光性シロキサン材料によって $\alpha$ -IGZO TFTを保護することによって、180 °Cの低温焼成でも高移動度、高信頼性のデバイスを得ることができた。感光性パッシベーション材料はコンタクトホールを形成する際にRIEプロセスは必要とせず、材料の有する感光特性によってコンタクトホールの形成が可能である。MeQ7030を用いたNGP-SXでは、10.91 cm<sup>2</sup>/Vsと未保護のTFTと比較して48%高い移動度を示し、PBS、NBS後の $V_{th}$ シフトも小さかった。

これら溶液プロセスにて塗布可能な低温硬化型シロキサン材料と他の低温硬化型材料を比較したのが表4-6である。比較表にも示される通り、本章での材料はこれら低温硬化型材料と同等の移動度を有し、かつ長い時間バイアスストレスを印加しても $V_{th}$ シフトは少ない。さらに、高い平坦性、薬液耐性、下地との密着性を有し、感光性付与が可能である。これらの低温プロセスにおいて得られた高いデバイス特性は、今後 $\alpha$ -IGZO TFTには必要な材料であり、有機系基板を必要とするフレキシブルデバイスにおいても必要不可欠な材料となり得る。

表 4-6: 種々の低温パッシベーション材料の成膜温度、工程、PBS 後の  $\Delta V_{th}$

Passivation	Paraffin[12]	CYTOP[13]	HfO <sub>2</sub> [15]	MePhQ504010	NGP-SX 2
<b>Cure temp.</b>	室温	180 °C	150 °C	180 °C	180 °C
<b>Process</b>	No description of contact hole fabrication (Actual device usually need dry etching)			Dry etching	Photo lithography
<b>Mobility (cm<sup>2</sup>/Vs)</b>	12.02	12.3 (saturation mobility)	9.60	8.34	10.91
<b><math>\Delta V_{th}</math> after PBS</b>	<1.0 V V <sub>gs</sub> =30 V, 1000 s at 30 °C	2.8 V V <sub>gs</sub> =20 V, 5000 s V <sub>ds</sub> =0 V at 30 °C	1.68 V V <sub>gs</sub> =20 V, 10000 s V <sub>ds</sub> =10.1 V	0.9 V V <sub>gs</sub> =20 V, 10000 s V <sub>ds</sub> =0 V 室温.	2.1 V V <sub>gs</sub> =20 V, 10000 s V <sub>ds</sub> =0 V 室温.

## 引用文献

- [1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, 432, 488, (2004).
- [2] J. Lee, J. S. Park, Y. S. Pyo, D. B. Lee, E. H. Kim, D. Stryakhilev, T. W. Kim, D. U. Jin, and Y. G. Mo, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 123502, (2009).
- [3] M.-C. Choi, Y. Kim, and C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 581, (2008).
- [4] C.-S. Fuh, S. M. Sze, P.-T. Liu, L.-F. Teng, and Y.-T. Chou, *Thin Solid Films*, 520, 1489, (2011).
- [5] H.-S. Seo, J.-U. Bae, D.-W. Kim, C. Ryoo, I.-K. Kang, S.-Y. Min, Y.-Y. Kim, J.-S. Han, C.-D. Kim, Y.-K. Hwang, and I.-J. Chung, *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, 41, 1132, (2010).
- [6] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, 520, 3778, (2012).
- [7] J. Tanaka, Y. Ueoka, K. Yoshitsugu, M. Fujii, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, K. Takechi, and H. Tanabe, *ECS J Solid State Sci. and Technol*, 4, Q61, (2015)
- [8] S.-Y. Huang, T.-C. Chang, N.-C. Chen, S. C. Chen, C.-T. Tsai, M.-C. Hung, C.-H. Tu, C.-H. Chen, J.-J. Chang, and W.-L. Liao, *Electrochem. Solid State Lett.*, 14, H177, (2011)
- [9] H. Jung, W.-H. Kim, B.-E. Park, W. J. Woo, I.-K. Oh, S. J. Lee, Y. C. Kim, J.-M. Myoung, S. Gatineau, C. Dussarrat, and H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 10, 2143, (2018).
- [10] S.-H. K. Park, M.-K. Ryu, H. Oh, C.-S. Hwang, J.-H. Jeon, and S.-M. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 31, 020601, (2013).
- [11] T. Mudgal, N. Walsh, R. G. Manley, and K. D. Hirschman, *MRS Proc.1692, mrss14-1692-cc12-02*, (2014).
- [12] G.-W. Chang, T.-C. Chang, Y.-E. Syu, T.-M. Tsai, K.-C. Chang, C.-H. Tu, F.-Y. Jian, Y.-C. Hung, and Y.-H. Tai, *Thin Solid Films*, 520, 1608, (2011).
- [13] S. H. Choi, J.-H. Jang, J.-J. Kim, and M.-K. Han, *IEEE Electron Device Lett.*, 33, 381, (2012).
- [14] X. Xu, L. Feng, S. He, Y. Jin, and X. Guo, *IEEE Electron Device Lett.* 33, 1420, (2012).

- [15] S. Hong, S. P. Park, Y.-G. Kim, B. H. Kang, J. W. Na, and H. J. Kim, *Sci. Rep.*, 7, 16265, (2017).
- [16] J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3, Q16 (2014).
- [17] J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, T. Nonaka, M. Fujii, and Y. Uraoka, *Appl. Phys. Lett.* 107, 033504, (2015).
- [18] N. Yoshida, J. P. Bermundo, T. Nonaka, K. Taniguchi, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 51, 125105, (2018).
- [19] X. Zhou, G. Wang, Y. Shao, L. Zhang, H. Lu, S. Chen, D. Han, Y. Wang, and S. Zhang, *SID Symp. Digest of Technical Papers*, 48, 1258, (2017).
- [20] C. Kulchaisit, Y. Ishikawa, M. N. Fujii, H. Yamazaki, J. P. Soria Bermundo, S. Ishikawa, T. Miyasako, H. Katsui, K. Tanaka, K. Hamada, M. Horita, and Y. Uraoka, *J. Display. Technol.*, 12, 263, (2016)
- [21] K.-H. Liu, T.-C. Chang, K.-C. Chang, T.-M. Tsai, T.-Y. Hsieh, M.-C. Chen, B.-L. Yeh, and W.-C. Chou, *Appl. Phys. Lett.*, 104, 103501, (2014).
- [22] M. Mativenga, M. Seok, and J. Jang, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 122107, (2011).
- [23] H.-K. Noh, K. J. Chang, B. Ryu and W. J. Lee, *Phys. Rev. B*, 84, 115205, (2011).
- [24] B. Ryu, H.-K. Noh, E.-A. Choi and K. J. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 022108, (2010).
- [25] K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, 10, 45, (2011).
- [26] J. C. Fan, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, 48, 3524, (1977).
- [27] S. Bang, S. Lee, Y. Ko, J. Park, S. Shin, H. Seo, and H. Jeon, *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 290, (2012).
- [28] G. Camino, S. M. Lomakin, and M. Lazzari, *Polymer*, 42, 2395, (2001).
- [29] J. H. Kwon, J. H. Park, M. K. Lee, J. W. Park, Y. Jeon, J. B. Shin, M. Nam, C.-K. Kim, Y.-K. Choi, and K. C. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 15829, (2018).
- [30] Y. Ueoka, T. Nishibayashi, Y. Ishikawa, H. Yamazaki, Y. Osada, M. Horita, and Y. Uraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 04EB03, (2014).
- [31] J. M. Lee, I. T. Cho, J. H. Lee, and H. I. Kwon, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 093504, (2008).

- [32]F. R. Libsch and J. Kanicki, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1286, (1993).
- [33]C. van Berkel and M. J. Powell, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 1094, (1987).
- [34]C. van Berkel and M. J. Powell, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 1242, (1987).
- [35]H. Yamazaki, Y. Ishikawa, M.-N. Fujii, J. P. Bermundo, E. Takahashi, Y. Andoh, and Y. Uraoka, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5, N1 (2016).
- [36]M.-N. Fujii, Y. Ishikawa, K. Miwa, H. Okada, Y. Uraoka, and S. Ono, *Sci. Rep.*, 5, 18168, (2015).

## 第5章 まとめと今後の展望

### 5.1 まとめ

次世代フレキシブルディスプレイの実現のために重要な半導体材料である酸化半導体の *a*-IGZO に関して、TFT の保護膜を用いて電圧ストレス印加時の劣化の改善を行ってきた。保護膜としては、溶液プロセスにて塗布可能なシロキサン材料を用いることで、真空プロセスによる成膜に比べ、容易に成膜が可能であり、また高性能、高信頼性のデバイスを作製することができた。本論文では、保護膜として用いたシロキサン樹脂の合成と樹脂特性、TFT 保護膜として用いた際のデバイス特性、デバイス特性に影響するメカニズムの解明の検討を行ってきた。

第2章では、シロキサン樹脂を TFT の保護膜として用いる優位点を明確にするために、その特性を紹介した。シロキサン樹脂は、酸や塩基による反応で簡単に合成することができるが、合成条件や官能基を変更することでそれぞれの樹脂に特徴を与えられる。シロキサン樹脂は可視光領域では非常に透明性が高くディスプレイ用途に相性の良い材料であった。第4章で TFT の低温硬化型保護膜として検討した MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030 に関して FT-IR 測定を行うことで、Q 構造を導入することにより硬化性が向上することを明らかにした。また、TGA を用いてこれらシロキサン樹脂とアクリル樹脂の耐熱性を比較したところ、シロキサン樹脂を用いると 450°C 以上の高い耐熱性を有しており、Q 構造の導入により更に耐熱性が向上した。これらシロキサン樹脂の比誘電率を分析したところ低誘電率、高い絶縁破壊電圧、低リーク電流を示し、デバイスの層間絶縁膜として非常に良好な特性を有していた。また、これらシロキサン樹脂は感光特性の付与が可能であり、感光剤 DNQ を加えることでポジ型に、光酸あるいは塩基発生剤を加えることでネガ型の感光性材料にすることができた。

第3,4章にてシロキサン材料を *a*-IGZO TFT のパッシベーション材料として用いてその効果の検討を行なった。第3章では、*a*-IGZO TFT の特性改善のために溶液塗布型フッ素含有シロキサン材料を *a*-IGZO TFT のパッシベーション材料として用いた。これらパッシベーション材料としてはフッ素系添加剤を加えたシロキサン樹脂やフッ素官能基を有するシロキサン樹脂を用いた。フッ素含有シロキサンパッシベーション材料を用いることで移動度の向上、バイアスストレスを印加後の  $V_{th}$  シフトの抑制がみられ、デバイス特性を向上させることがで



きた。特に添加剤としてフッ素を加えることでフッ素系シロキサン樹脂を用いるよりも効率的に特性が向上することが示された。TDS による測定結果からもフッ素添加材料から分解されたフッ素量は多く、分解温度が低いことによるものだと考えられた。また、フッ素の添加量により移動度やバイアスストレスによる信頼性に変化が見られ、添加量の最適化が重要であった。これら材料にて保護された TFT の IGZO 層を SIMS、XPS にて確認したところ、フッ素がチャンネル層に拡散されており、このことにより信頼性低下の原因となる酸素欠陥が減少していることが明らかになった。

第 4 章では、*a*-IGZO TFT の次世代フレキシブルディスプレイへの応用にて重要な特性である低温プロセスにて成膜可能なパッシベーション材料の開発を行った。シロキサン樹脂としては、MePh6040、MePhQ504010、MeQ7030 を用いて、180 °C の低温にて硬化が可能な非感光性シロキサン材料、ネガ型感光性シロキサン材料を開発した。非感光性シロキサン材料をパッシベーション層として用いた場合、未保護の TFT と比較して、MePh6040 ではデバイスの劣化がみられたが、Q 構造を有する MeQ7030 、特に MePhQ504010 で保護された TFT は移動度、信頼性の向上が得られ、優れた特性を有していた。チャンネル層への水素や OH の拡散による影響を確認するために SIMS、XPS を測定したところ、特に MePhQ504010 は硬化で生じる水分の影響が少ない結果となった。また、MePhQ504010 は MeQ7030 に比べコンタクトホールを形成させるために必要なドライエッチングの時間も少ないため、プラズマダメージによる影響も比較的小さく、そのため最も良好な特性が得られたと考えられる。より簡便なプロセスにて成膜を行うこと、また RIE によるプラズマダメージを無くすために、これら樹脂を用いてネガ型感光性シロキサン材料を開発した。非感光性材料である MePhQ504010 同様に優れた特性を有しており、特に MeQ7030 を用いた非感光性材料ではデバイスの劣化を起こしていたのに対して、同じ樹脂を用いたネガ型感光性材料は、高い移動度を示すことができた。チャンネルに含まれる炭素、水素、OH の量を SIMS により分析した結果から MeQ7030 で保護された TFT は炭素成分が少ないことと水分またはシラノールに由来する成分が少ないことを示した。無機材料に近い組成である MeQ7030 は、デバイス劣化の原因とも考えられている炭素の量が少なく、またシラノール樹脂の縮合が容易に行われるため、チャンネル層に拡散される不純物成分が少なく、良好なデバイス特性が得られたと考えられる。

## 5.2 今後の展望

本論文では、溶液プロセスで成膜されたシロキサン材料が  $\alpha$ -IGZO TFT のパッシベーション層として高い性能を有する事が示され、現行の真空プロセスを用いた成膜に代わり、工程数が少なく、安価で容易な成膜方法として期待される。また、シロキサン材料を用いることで低温プロセスでもパッシベーション層の成膜が可能であり、低温プロセスにて成膜されたチャネル層と共に用いることで耐熱性の低い有機フィルム上でのデバイス作製が可能となる。

$\alpha$ -IGZO を次世代ディスプレイとしての可能性を広げるためには様々な課題があり、シロキサン材料をベースとして、引き続き下記のような評価、開発を行っていくべき点がある。

### シロキサンプッシベーション材料の組成最適化と有機フィルム上に形成可能な $\alpha$ -IGZO での特性評価

本研究では、フッ素添加剤によるデバイスへの効果を重点的に行ってきたが、他の要因によるデバイスへの影響を調査する。例えばパターン形成の触媒としている光酸あるいは塩基発生剤の種類、量の変更、薬液耐性、密着性、パターン性能改良のために用いている添加剤や樹脂を変更して評価を行い、それらの影響を調査する。また、パッシベーション材料としての特性に焦点を当てるためにシリコン基板上に作製した  $\alpha$ -IGZO TFT を用いて、その後の保護膜作製、アニーリングを低温プロセスにすることで評価を行ってきたが、実際のフレキシブルデバイス工程に近づけるために有機フィルム上や低温成膜可能な酸化物半導体を用いての評価を行う必要があると考えている。

### 超低誘電率パッシベーション材料の開発

配線の微細化に伴い、電気信号の伝搬遅延を抑えるために、低誘電率パッシベーション材料を用いて配線間容量を低減する必要がある。これまで有機、無機、有機・無機ハイブリッドの塗布あるいは CVD により成膜可能な材料が提案されてきた。コロイダルシリカを核として、ポロゲン材料とシロキサン骨格で修飾することにより、低誘電率シロキサン材料( $k=2.0$ )を開発した。この材料は、溶液プロセスにより塗布した後、 $160^{\circ}\text{C}$  以上で焼成することにより、膜内に空孔を形成し、低誘電率膜を形成することが可能である。この低誘電率材料を用いてデバイス特性評価を行っていきたいと考えている。

## 超高誘電率ゲート絶縁膜の開発

塗布型シロキサン材料がゲート絶縁膜としても使用可能であることは示されているが、一般的なシロキサン材料は比誘電率 3-4 程度と低誘電率である。高誘電ゲート絶縁膜はチャネル領域に高密度に蓄積された電荷キャリアを誘発し、高い電界を形成させることができるため、高い移動度を有するデバイスとなる。しかしながら、 $\alpha$ -IGZO TFT に対して溶液プロセスによって塗布された高誘電ゲート絶縁膜材料は報告されていない。チタン酸バリウムナノ粒子をシロキサン樹脂にて分散することにより、平坦性の良好な比誘電率 6 – 13 の高誘電材料を得ることができた。最初の試作では、これら材料を用いることにより、16 – 30  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  と高い移動度を有するデバイスを作製することができた。今後は焼成温度、膜厚による影響やそれぞれの膜の状態の解析を行っていく。

## 研究業績

### A. 原著論文

1. **N. Yoshida**, J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, T. Nonaka, K. Taniguchi, and Y. Uraoka, "Fluorine incorporation in solutionprocessed poly-siloxane passivation for highly reliable *a*-InGaZnO thin-film transistors", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, 125105 (2018)
2. **N. Yoshida**, J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, T. Nonaka, K. Taniguchi, and Y. Uraoka, "Low temperature cured poly-siloxane passivation for highly reliable *a*-InGaZnO thinfilm transistors", *Appl. Phys. Lett.* **112**, 213503 (2018).
3. **N. Yoshida**, J. P. Bermundo, Y. Ishikawa, T. Nonaka, and Y. Uraoka, "Photosensitive polysiloxane passivation fabricated at low temperature for highly reliable amorphous InGaZnO thin-film transistors", *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **57**, 090306 (2018).

### B. 特許

1. 浦岡行治、石河泰明、吉田尚史、谷口克人、野中敏章 “保護膜を具備する薄膜トランジスタ基板およびその製造方法 ” WO 2018/097284 A1、2017

### C. 国際学会

1. **N. Yoshida**, J. P. Bermundo, T. Nonaka, K. Taniguchi, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "High Reliability Fluorine-Containing Polysilsesquioxane Passivation Layer for *a*-InGaZnO Thin-Film Transistors“, The 23<sup>rd</sup> International Display Workshops (IDW'16), AMD 1-3 Fukuoka, Japan, December (2016)

## 第6章 謝辞

本論文をまとめるにあたり、御支援、御協力を頂いた皆様に深く感謝申し上げます。

奈良先端科学技術大学院大学 浦岡行治教授には、社会人学生として大学院博士後期課程に入学する幸運な機会を頂き、また研究遂行するにあたり的確なご助言、ご指導を承り心より感謝致します。先生にご助力頂いたことにより、我々の材料が次世代 TFT に用いられる酸化物半導体の保護膜として有用であることを明確にすることができました。石河泰明准教授には、実験内容に関するご助言や論文執筆の際のご指導等、多大なご協力を頂いたことを深く感謝致します。

量子物性科学研究室の柳久雄教授、有機光分子科学研究室の荒谷直樹准教授には、中間審査、本審査を通して副指導教官として適切なご助言を頂き深く感謝致します。

Bermundo Juan Paolo特任助教には、直接ご指導頂き、デバイス関連の知識に疎い私に対する指導に多大なお時間を割いて頂き感謝いたします。親身にご指導頂いたことで研究も順調に進み、我々とも密接な協力関係を築けているのではないかと感じております。

研究環境を整備頂き、御助言、御協力頂いた上沼睦典助教、藤井茉実助教、学生生活をサポートして下さった森田友妃子様、技術的にサポート頂いた小池徳貴様、岡島康雄様、実験、装置の使用法等サポートして頂きました木瀬香保利様、Kulchaisit Chaiyanan様、及川賢人様、岡田広美様、Aimi Syairah Binti Safaruddin様、その他情報機能素子科学研究室の皆様に感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、社会人博士への入学を勧めて頂き、研究に関してご助力頂きました野中敏明様、社会人博士への入学を許可して頂きました青木宏幸様、谷口克人様、研究活動を御協力頂きました山本敦子様、山崎章様、福家崇司様、横山大志様、高橋恵様、芝山聖史様、露木沙羅様、浦部慈子様、田上雄基様、多田裕美様に感謝致します。

最後に、奈良先端科学技術大学院大学で研究を行なうにあたり、精神面で支えとなってくださった両親に感謝致します。