

PDF issue: 2025-05-12

## アモルファス酸化物半導体の多次元評価と薄膜トラ ンジスタ特性の制御

安野, 聡

<mark>(Degree)</mark> 博士(工学)

(Date of Degree) 2013-03-25

(Date of Publication) 2013-08-23

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) 甲5776

(URL) https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005776

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



## 博士論文

# アモルファス酸化物半導体の多次元評価と 薄膜トランジスタ特性の制御

## 平成 25 年 1月

## 神戸大学大学院工学研究科

## 安野 聡

目次

, 第11	章 序 <b>論</b>	
1.1	はじめに	1
1.2	フラットパネルディスプレイ(FPD)	2
1.3	アモルファス酸化物半導体	5
1.4	アモルファス酸化物半導体に関する研究の現状と課題	7
1.5	本研究の目的	8
1.6	本論文の構成	8
参考	文献	10

### 第2章 a-IGZO 薄膜、トランジスタの作製方法と評価技術

2.1 はじめに	13
2.2 a-IGZO 薄膜の成膜方法	13
2.3 薄膜トランジスタ(TFT)	15
2.4 a-IGZO 薄膜の評価技術	18
2.4.1 マイクロ波光伝導減衰法(µ-PCD)	18
2.4.1.1 µ-PCD の原理	18
2.4.1.2 <i>µ</i> -PCD の装置構成	20
2.4.2 組成、電子状態分析	22
2.4.3 表面形態、構造評価	23
2.4.4 放射光分析	23
2.5 電気特性評価	24
2.6 まとめ	25
参考文献	26

第3章 a-IGZOの膜質評価技術に関する研究

3.1 はじめに	29
3.2 µ-PCD の a-IGZO 薄膜への適用	30
3.3 ピーク反射率成分	32
3.3.1 Power law 特性	32
3.3.2 吸収スペクトル測定	35
3.3.3 ピーク反射率と a-IGZO TFT 特性の相関性	36

3.4 温度依存性	38
3.4.1 速い減衰成分	40
3.4.2 遅い減衰成分	43
3.5 a-IGZO 薄膜の電子状態とピーク反射率成分の相関	44
3.6 まとめ	46
参考文献	48
第4章 a-IGZO TFT プロセス評価技術に関する研究	
4.1 はじめに	51
4.2 a-IGZO TFT プロセスで生じる問題	51
4.2.1 組成分布	52
4.2.2 エッチングダメージ	52
4.2.3 保護膜形成	53
4.2.4 熱処理	53
4.2.5 a-IGZO 膜厚	53
4.3 a-IGZOの組成依存性評価	54
4.3.1 Ga 濃度依存性	54
4.3.2 コスパッタを利用した組成傾斜 a-IGZO 薄膜の評価	58
4.4 Ar <sup>+</sup> プラズマダメージ評価	60
4.4.1 Ar <sup>+</sup> プラズマ処理	60
4.4.2 XPS による状態分析	63
4.5 CVD による SiOx 保護膜形成プロセス評価	66
4.6 熱処理温度依存性	67
4.7 膜厚依存性	70
4.8 まとめ	71
参考文献	73

5.1					
5.2	.2 トランジスタ性能に影響を及ぼすパラメーター				
5.3	a-IO	GZO 薄膜の成膜ガス圧力依存性	77		
5.	3.1	構造特性評価	78		
5.	3.2	電子状態分析	· 81		
5.3.3 水素濃度分析		83			
5.3.4 トランジスタ特性評価		86			
5.3.5 μ-PCD による膜質評価		88			

5.3.6 考察	89
5.4 酸素欠損生成機構に関する研究	91
5.4.1 XAFS 解析	91
5.4.2 HAXPES による状態密度分析	95
5.5 電極/a-IGZO 界面の状態分析	96
5.6 まとめ	99
参考文献	101
第6章 結論	104
<b>謝</b> 辞	108

研究成果一覧	, 110

### 第1章 序論

#### 1.1 はじめに

フラットパネルディスプレイ(Flat Panel Display: FPD)は、その特質である利便性、省スペース(薄い)性、携帯性からこの十年程の期間において、ディスプレイの主役であったブラウン管 (Cathode Ray Tube: CRT)に置換わり、今では代表的なヒューマンマシンインターフェースとし て人類にとって欠かすことのできない技術、電子デバイスとなっている。近年では、TV 用ディスプレイの大型化やスマートフォン、タブレット端末の普及と発展に伴ったさらなる高精細 化への進展や要望が高まっており、ディスプレイ技術は今大きな変化点、転換期を迎えている と言える。

2004 年、東京工業大学の野村、細野らによってアモルファス酸化物半導体を活性層とした 薄膜トランジスタによる動作実証が報告された<sup>1)</sup>。アモルファス酸化物半導体にはアモルファ ス InGaZnO(a-IGZO)が用いられており、これを薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor: TFT)の 活性層に用いると a-Si:H(水素化アモルファスシリコン) TFT より一桁大きな電界効果移動度が 得られることから、大きな反響を呼び、高精細液晶や有機 EL など次世代 FPD への応用が期待 される材料の有力候補となった。特にアモルファス酸化物半導体は、バンドギャップが大きく 透明、低温での成膜・熱処理でも良好なスイッチング特性を示すなど優れた特質があり、現在、 各種アモルファス酸化物系材料を活性層に用いた研究開発は盛んに行われている<sup>2-5)</sup>。近年で は酸化物半導体 TFT を使用した液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display: LCD)や有機 EL ディ スプレイ(Organic Light Emitting Diode: OLED)、電子ペーパーの試作など、実用的な研究開発の 報告も頻繁に行われている<sup>6)</sup>。一方で、バイアスストレスによるしきい値シフトや光照射によ って起こる光劣化(10<sup>3</sup> 秒以上の長い光応答特性)に見られるように、安定性、信頼性で改善し ていくべき事項があり、実用化へ向けた課題も多い<sup>7-9)</sup>。またアモルファス酸化物半導体 TFT の実用化や量産化を踏まえた場合、酸化物半導体薄膜の膜質や欠陥を評価(モニタ)する手法が 必要となるが、有効な評価手法を見出せていないのが現状である。

このような状況のもと、本研究ではアモルファス酸化物半導体 TFT の実用化・量産化を念 頭におき、酸化物半導体薄膜や TFT 作製プロセスに適用可能な膜質評価手法の開発を検討す るとともに、多次元的な評価(キャラクタリゼーション)により a-IGZO 薄膜の物理的機構を検 証し、プロセス改善や材料開発へのフィードバックを行うことを目的とした研究を行った。

本章は本論文の導入章として、アモルファス酸化物半導体の基礎物性と応用分野について述 べ、続いてアモルファス酸化物半導体の現状の研究や課題についての説明を行う。

1

#### 1.2 フラットパネルディスプレイ (FPD)

FPDは、外光やバックライトを使用する非発光型ディスプレイと、それ自体が発光する自発 光型ディスプレイに大別される。非発光型ディスプレイとして代表的なものは LCD である。 一方、自発光型ディスプレイには、有機 EL(OLED)に代表される電界発光(Electroluminescence: EL) ディスプレイ、およびプラズマディスプレイ(Plasma Display Panel: PDP)がある<sup>10,11)</sup>。特に 液晶ディスプレイは先述の FPD の普及拡大の急先鋒であり、さらなるフラットパネル化とと もに大画面化、高画質化が進んでいる。現在普及している LCD の多くの液晶表示素子は、TFT 駆動型のアクティブマトリクス(Active Matrix: AM)型液晶ディスプレイであり、これは 1971 年 に RCA 社の Lechner らの提案したものが基礎となっている<sup>12)</sup>。これが現在主流となっている 高性能薄膜トランジスタのルーツであり、各画素にスイッチ素子としての電界効果トランジス タと信号蓄積容量を付加するものである<sup>13)</sup>。この TFT 駆動型の AM 型 LCD の実現には、ガラ ス基板上に TFT を構成する半導体層を大面積で形成する必要があり、水素含有材料を用いた グロー放電による a-Si:H TFTを実現したイギリス Dundee 大学の Spear らの功績が大きい<sup>14-16)</sup>。 1980 年代後半より AM 型 LCD が実用化され、小型テレビ、投射型ディスプレイ、計算機端末 モニタとして利用され始め<sup>17)</sup>、AM 型 LCD は産業的に大きな飛躍を遂げ、今日に至る巨大な FPD マーケットに成長した。

一方で、近年 AM 型 LCD を主とした FPD は、さらなる大型化や高精細化、3 次元化へ向け た動きから、動画解像度、応答速度、コントラスト比などの点で解決すべき課題があるのが現 状である。LCD では主に動画解像度の課題克服のため、フレーム周波数の高速化が当該課題 に有効であり<sup>18)</sup>、4 倍速駆動(240 Hz)の製品も一部市販され始めているが、さらなる高フレー ムレート化を達成するため TFT へ要求される移動度も高くなってきている。

TFT に要求される移動度については次に示すように考えることができる<sup>19)</sup>。TFT には、選択時間 *T*(s)内に液晶容量ならびに補助容量を所定の電位に充電する能力が求められる。TFT の 選択時間 T は、走査線数 *n*、60Hz を基準とした駆動フレームレート比 *m* を想定した時、式(1.1) で表される。

$$T = \frac{1}{60 \times n \times m} \tag{1.1}$$

式(1.1)から明らかなように、高解像度化、駆動フレームレートの増加に伴って TFT の選択 時間の短縮化が起こる。

一方、TFT による画素充電に必要な時定数 *τ*(s)は、液晶容量 *C<sub>LC</sub>*(F)、蓄積容量 *C<sub>S</sub>*(F)、TFT の
 ON 抵抗 *R<sub>TFT</sub>*(Ω)を用いて、

$$\tau = R_{TFT} \times (C_{LC} + C_S) \tag{1.2}$$

で表され、大画面化、画素容量( $C_{LC}+C_S$ )の増大とともに充電に必要な時定数 $\pi$ が増大する。

TFT の ON 抵抗  $R_{TFT}$ は、TFT が線形領域で動作している場合、電界効果移動度 $\mu$ 、チャネル 幅 W、チャネル長 L、ゲート絶縁膜の単位容量  $C_{INS}$ (F)、TFT のゲート電圧  $V_G$ (V)、ドレイン電 圧  $V_D$ (V)、閾値電圧  $V_t$ (V)を用いて式(1.3)で表される。

$$R_{TFT} = \frac{V_D}{I_D} = \frac{1}{\mu \frac{W}{L} C_{INS} (V_G - V_t)}$$
(1.3)

TFT による画素の充電が、選択時間内で実行されるには、≪<T を満たしておく必要がある。 このため、TFT に要求される移動度は式(1.4)に表現される。

$$\mu \gg \frac{(C_{LC} + C_s)}{\frac{W}{L}C_{INS}(V_G - V_t)} \times 60 \times n \times m$$
(1.4)

以上より、FPD の高精細化や大画面化による画素容量の増大、走査線数  $n \ge$ 駆動フレームレート比の増大とともに、TFT には高い移動度が要求されることがわかる。50 インチの画素数  $4k \times 2k$  の LCD を 240Hz で動作させるためには、移動度 5~10cm<sup>2</sup>/Vs が必要とされており<sup>20)</sup>、 a-Si:H TFT では要求される移動度を達成することがもはや不可能なため、a-Si に代わる TFT 材料や技術が求められている。

一方、有機 EL ディスプレイ(OLED)についても同様に TFT の高性能化が求められている。 OLED に使用される TFT は電流駆動で操作されるため、高輝度化には、電流値を増大される ため、さらに移動度の高い TFT が必要となる。またドライブ TFT の電流値のばらつきが輝度 ばらつきの要因となるため、TFT には特性の均一性、つまり電流ストレスに対する信頼性が強 く求められる。このため、現在、a-Si に比較して移動度、信頼性が優れる低温 Poly-Si(LTPS) TFT が OLED に使用されているが、エキシマレーザー結晶化による大画面への適用の制約や、結 晶性のレーザーによる依存性が大きいことから、TFT 特性のばらつきが発生するなど、大型化 のトレンドに対しては課題があり、大画面 OLED の量産には至っていない。

現在、次世代ディスプレイ用材料として研究開発が進められている材料としてアモルファス 酸化物半導体と有機半導体があげられる。前節にて述べた通り、2004年の東工大野村らによ る a-IGZO TFT の発表以来、a-IGZO を基本とした様々な酸化物半導体 TFT の研究開発が行わ れており、また有機半導体についてもペンタセン、フラーレンを中心とした材料での研究が盛 んに行われている<sup>21,22)</sup>。現在主流もしくは研究開発の進んでいる各種 TFT の特徴を比較した ものを表 1.1 にまとめる。

チャネル領域	a-InGaZnO <sub>4</sub>	a-Si	Poły-Si	Organics
成膜方法	スパッタリング	PECVD	レーザー アニール	蒸着
プロセス温度 (℃)	RT	300	450	100
<b>電界効果</b> 移動度 (cm <sup>2</sup> /Vs)	~12	0.5	30~300	~5
透過度(%)	>80	<20	<20	>80
大面積化	0	0	×	0

## 表1.1 各種TFTの特徴の比較<sup>13, 21-25)</sup>

#### 1.3 アモルファス酸化物半導体

酸化物半導体を使用したデバイスの歴史は古く、1960年代頃から SnO<sub>2</sub>や In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO などを用いたデバイスの試作が既に報告がされているが <sup>26-28)</sup>、1975年の a-Si:H の発見とそれを用いた TFT や太陽電池などへの応用研究の急速な発展により <sup>29)</sup>、以来注目される事が少なくなった(図 1.1)。その後、80年代後半の銅酸化物系の超伝導体研究を発端として、エレクトロニクス分野において再び酸化物材料が注目され、2000年代より再度 TFT に関する研究開発が行われるようになった。2000年代初頭には Sb ドープ SnO<sub>2</sub> TFT や ZnO をベースとした TFT が多数報告されているが <sup>30-36)</sup>、先述の通り 2004年に、アモルファス半導体 TFT において現在最も代表的かつ一般的となった a-IGZO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO の 3 元系)を活性層として用いた TFT で ~8cm<sup>2</sup>/Vs の高移動度が得られたことから <sup>1,2</sup>、パネルメーカーや各研究機関による研究開発が加速度的に増加し、今や国際学会(例えば IDW'12)などでは Special Topics として Oxide TFT section が設けられるなど、TFT 活性層の標準材料として着実に認識されつつある。実用化に向けた研究も旺盛で、OLED ディスプレイ <sup>37-39)</sup>、フレキシブルディスプレイ <sup>6,40)</sup>、フレキシブル 電子ペーパー<sup>41-43</sup>などの試作の報告が相次いでいる。



図1.1 酸化物TFTの歴史44)

ここで、アモルファス酸化物半導体(a-IGZO)の主な特徴を以下にまとめる<sup>20,45-47)</sup>。

(1)高い電子移動度(10~50cm2/Vs)が得られる。

(2)室温で成膜したアモルファス薄膜でも半導体デバイスが駆動する。

(3)フェルミ準位( $E_F$ )は、バンドギャップの中央付近から CBM(Conduction Band Minimum)まで 連続的に変化させることができる。すなわち、熱活性状態から縮退伝導までの制御が可能。

(4)特別な欠陥不活性化処理を必要としない。

以上の特徴の多くは、イオン結合性の強いアモルファス酸化物半導体が、結合が共有性の強い SiやGaAsとは大きく異なる電子構造を有していることに起因する。共有結合性半導体である Siのバンド構造はSiのsp<sup>3</sup>混成軌道の結合及び反結合軌道のエネルギー分裂により構成されて おり、指向性の強いsp<sup>3</sup>結合が伝導キャリアのパスを形成している。このため、アモルファス 構造になると構造のランダムネスの増加により、軌道は変形しやすい結合角の分布に集中し、 大きな異方性のため結合角の変化に対して軌道の重なりが小さくなる、すなわち伝導キャリア のパスが大きく変化し、アモルファスの場合は移動度の著しい劣化が認められる。例えば、単 結晶 Si の電子移動度が>1500cm<sup>2</sup>/Vs であるのに対して、アモルファス構造を持つ a-Si:H では <1cm<sup>2</sup>/Vs まで低下する。

一方、a-IGZO に代表されるアモルファス酸化物半導体は、伝導キャリアのパス(CBM)は空間的に拡がった球対称の金属の空のs軌道(a-IGZO の場合は In<sup>5s</sup>軌道)を主体として形成されるため、アモルファス構造に起因するランダムネスの増加により結合角が変動しても、s軌道の重なりは大きな影響を受けず、比較的高い移動度を示す<sup>48)</sup>。加えて、a-Si においては、ダングリングボンドに起因するギャップ内準位がフェルミ準位のピニングを引き起こし、TFT 動作特性が得られないなどの問題が生じるため、水素原子をダングリングボンドに結合させることによって、ギャップ内準位を低減するプロセスが必須である。一方、酸化物半導体では先述したように、金属の非占有準位が伝導帯を形成するため、酸素欠損などができても、金属の非結合準位は伝導帯内か CBM から近いところに形成されるため、フェルミ準位をピニングするような準位はバンド内には存在しないと考えられている。このため、a-Si のような欠陥の不活性化処理を必要とせず TFT を駆動させることが可能である。

#### 1.4 アモルファス酸化物半導体に関する研究の現状と課題

前節で説明してきたように 2004 年の a-IGZO TFT の報告以来、アモルファス酸化物半導体 による TFT の研究開発が盛んに実施されるようになり、OLED ディスプレイ<sup>37-39</sup>、フレキシ ブル(OLED)ディスプレイ<sup>6,40)</sup>、フレキシブル電子ペーパー<sup>41-43)</sup>などの試作品の報告が相次いで いる。また、素材や製造装置の開発も進んできており、第8世代マザーガラス基板対応の a-IGZO スパッタターゲット、成膜装置も市販され始めている。その他、成膜手法では、さらなる低温 プロセス、フレキシブルデバイスへの展開を踏まえた溶液プロセス(塗布法)に関する研究も盛 んである<sup>49,50)</sup>。

一方で、実用化や量産化プロセスに関する課題が多く存在する。a-IGZOのバンドギャップ は~3.2eV程度であるが<sup>51,52)</sup>、バンドギャップより高いエネルギーは当然のことながら、それ よりも低いエネルギーであっても、負バイアス印加下で光照射をすると閾値が負側へシフトす る<sup>53,54)</sup>。この要因としては、VBM(Valence Band Maximum)もしくは直上に存在する準位から電 子が励起され、結果生成される正孔がゲート絶縁膜界面でトラップされることが指摘されてい るが<sup>54)</sup>、詳細なメカニズムは解明されているとはいえない。さらに重要な要因として、光照 射により生じたしきい値シフトなどのTFT 特性の変化が継続し、光により電子を放出した準 位が準安定状態を形成するため、これが初期状態へ回復するのに数時間単位で時間を要するこ とが多く指摘されている<sup>55,56)</sup>。実用面において、閾値のシフトは安定性、信頼性の点でも大き な問題であり、詳細な物理的機構と改善に向けた研究や成果が求められている。

また、a-IGZOはTFT プロセスで必ず実施されるエッチングプロセス、特にドライエッチン グに対する耐性が極めて弱く、このためコストメリットの大きい4マスク(半導体層がソース・ ドレインのエッチングの影響を直接受ける)による実用化の目処が立っておらず、現状報告さ れているものは、ほとんど5マスクプロセスでの作製によるものが多い。同様に直接 a-IGZO 薄膜表面に成膜しプロセスの影響がある保護膜形成に関してもダメージや特性劣化に関する 同様の課題があり、保護膜形成条件の最適化(低温度成膜)やバックチャネル側の高抵抗化とし て N<sub>2</sub>O プラズマ処理や、活性層の二層化などの提案がなされている。その他、TFT 特性に影 響の大きい欠陥の種類や生成機構に関しては、シミュレーションによる予測技術は整いつつあ るものの、これを系統的に実証した事例はほとんどないのが現状である。

7

#### **1.5** 本研究の目的

前節までに説明してきた様に、アモルファス酸化物半導体については、実用化のための課題 は多いものの、様々なアプローチや改善策によってこれらの課題を克服する動きが活発であり、 酸化物半導体 TFT を使ったディスプレイの試作品の発表も相次いでいる。このため酸化物半 導体 TFT は、現在、量産化のフェーズに移行している途上とも言える。量産化に当たっては インラインにおいて酸化物半導体の膜質や欠陥を評価(モニタ)する手法が必要となるが、先述 の通り、接合容量法や電気的特性評価では薄膜試料の測定が困難で、かつ電気的コンタクトが 必要なため素子作製が必要であり、その他一般的な光電子分光法、発光分析などによる評価で は、欠陥密度が低いために検出が難しく、得られる結果(スペクトル)の解釈も困難といった問 題があるため、有効な評価手法が見出されていないのが現状である。

以上の状況のもと、本研究ではアモルファス酸化物半導体 TFT の実用化、量産化を念頭に 置き、アモルファス酸化物半導体薄膜あるいは TFT プロセスに適用可能な評価手法の開発を 検討する。また加えて多次元的な評価(キャラクタリゼーション)によって種々の物理的機構を 解明することで、プロセス改善や材料開発へのフィードバックを行うことを目的とする。

本研究の評価対象材料とするアモルファス酸化物半導体については、一般的かつ最も実用化 に有力視されている a-IGZO を評価対象とした。

また、本研究では膜質を評価する際、その指標(物差し)として主にトランジスタ特性に着目 している。これは a-IGZO において、TFT 特性が最も重要かつ必要な要素となるからである。 ここでは、膜質=TFT 特性と捉え TFT 特性を単膜状態でモニタ可能な評価手法の確立やキャリ アダイナミクスを検討するためマイクロ波光電導減衰法(μ-PCD)に着目した研究を行う。さら に、多次元的な評価(キャラクタリゼーション)により、成膜パラメーターや欠陥生成機構、状 態密度など a-IGZO における物理的機構を解明し、プロセス改善や材料開発へのフィードバッ クを行うための指針を得ることも目的とする。

#### **1.6** 本論文の構成

本論文では、本章で説明した研究目的を実施するために行った内容を以下の様に構成している。

第2章では、本研究を進めていく上で必要な a-IGZO 薄膜の成膜方法と a-IGZO TFT 作製方 法について述べる。 a-IGZO TFT は各種物理分析により得られる諸特性との相関性を検討する ための指標として必要になるトランジスタ特性を得るために作製した。次に本研究の主目的で ある各種評価手法についての説明をする。特に、第3章及び第4章において、a-IGZO の膜質 評価手法として着目し検討した µ-PCD の原理や装置構成などの詳細な説明と、主に第5章で 用いる各種物理分析手法と放射光(SPring-8)による硬 X 線光電子分光法(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)や X 線吸収微細構造解析(X-ray Absorption Fine Structure::XAFS)についての説明をする。

第3章では、μ-PCD による a-IGZO 薄膜の膜質評価の有効性について検証し、得られる過 渡光応答特性の物理的機構の解明を行った結果について述べる。μ-PCD により得られる a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性は複数の成分により構成されていることが示唆されている。こ のため本研究では、光強度依存性や温度依存性により、過渡光応答特性の構成成分のメカニズ ムを明らかにしていく。また、トランジスタ特性とピーク反射率強度の相関性に着目し、μ -PCD が a-IGZO 薄膜の膜質評価に有用な評価手法であることを実証する。

第4章では、前章にて確立したμ-PCD(特にピーク反射率強度)と膜質(トランジスタ特性)の 相関性のメカニズムを基礎に、TFT 作製の実プロセスにおいてどのような工程で応用展開でき るのかを検討し、a-IGZO TFT の実用化・量産化における評価手法としての有用性を検討する。 評価項目とする TFT プロセスには、特性劣化やばらつきの要因となる、エッチング(プラズマ) ダメージや、膜組成分布、温度分布、膜厚分布、保護膜形成プロセスに着目し、トランジスタ 特性結果と併せた検証を行い、各プロセスへ応用展開できることを実証する。

第5章では、多次元的な評価(キャラクタリゼーション)によって a-IGZO 薄膜の成膜パラメ ーターや、酸素欠損生成に関する物理的機構を解明しプロセス改善や材料開発へのフィードバ ックを行うことを検討する。これは前章までのµ-PCD を応用したプロセス管理とは対比する ものであるが、双方ともに酸化物 TFT の実用化には相補的であり、かつ必要不可欠なもので ある。特に本章では、近年成膜パラメーターの一つとして注目される成膜ガス圧力依存性につ いて、a-IGZO 薄膜の物理特性(水素濃度、膜密度、電子状態など)を詳細に評価し、ガス圧力メ カニズムの解明についての考察を行う。その他、a-IGZO 膜の主たる欠陥である酸素欠損につ いて、放射光による XAFS 解析を行い、酸素欠損に関して元素種の観点などから物理的機構を 検討した結果や HAXPES によって酸化物半導体/金属電極界面の結合状態を詳細に評価した結 果をまとめる。

第6章では、本研究で得られた成果を総括し、本論文の結論とする。

9

#### 参考文献

1) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T, Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Nature, 432, 488 (2004)

2) K. Nomura, A. Takagi, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono: Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4303 (2006)

3) H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumoni, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono: Appl. Phys. Lett., **89**, 112123 (2006)

4) J. K. Jeong, J. H. Jeong, H. W. Yang, J.-S. Park, Y.-G. Mo, and H. D. Kim: Appl. Phys. Lett., 91, 113505 (2007)

5) H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, and D. A. Keszler: Appl. Phys. Lett., **86**, 013503 (2005)

6) S. Nakano et al., in Proceedings of the 18th IDW (Society for Information Display, Nagoya, 2011), P.12711

7) T. Aoi, N. Oka, Y. Sato, R. Hayashi, H. kumomi, and Y. Shigesato: Thin Solid Films, **518**, 3004 (2010)

8) D. P. Gosain, and T. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., 48, 03B018 (2009)

9) P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato: J. Electrochem. Soc., 156, H161 (2009)

10)谷千束, ディスプレイ先端技術, 共立出版, (1998)

11)時任静士,安達千波矢,村田英幸,有機 EL ディスプレイ,オーム社,(2004)

12) B. J. Lechnre, F. J. Marlowe, E. O. Nester, and J. Tults, proc. IEEE, 59, 1566 (1971)

13)薄膜材料デバイス研究会, 薄膜トランジスタ, コロナ社, (2008)

14)W. E. Spear, and P. G. Le Comber, Solid State Commun., 17, 1193 (1975)

15) W. E. Spear, and P. G. Le Comber, Philosophical Magazine, 33, 935 (1975)

16)P. G. Le Comber, W. E. Spear, and A. Ghaith, Electron. Lett., 15, 179 (1979)

17)M. J. Powell, IEEE Trans. Electron Devices, 36, 2753 (1989)

18)I. Mori, Y. Sato, Y. Ooishi, and K. Ono, proc. IDW'07, 79 (2007)

19)古田守,酸化物半導体の形成方法,薄膜トランジスタの特性・信頼性・今後の課題,情報機構, (2011)

20) 雲見日出也, 応用物理, 79, 981 (2010)

21) M. Kitamura, and Y. Arakawa: Jpn. J. Appl. Phys., 50, 01BC01 (2011)

22) W. Kang, M. Kitamura, M. Kamura, S. Aomori, and Y. Arakawa: Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 02BK10 (2012)

23) 大友明, 川崎雅司, 大野英男, 固体物理, 40, 407 (2005)

- 24) T. W. Kelley, P. F. Baude, Chem, Mater, 16, 4413 (2004)
- 25) H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumoni, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono: Appl. Phys. Lett., **89**, 112123 (2006)
- 26) H. Klasens and H. Koelmans, Solid-State Electron., 7, 701 (1964)
- 27)G. F. Boesen and J. E. Jacobs, Proc. IEEE, 56, 2094 (1968).
- 28) A. Aoki and H. Sasakura, Jpn. J. Appl. Phys. 9, 582 (1970)
- 29)田中一宣, アモルファス半導体の基礎, オーム社, (1982)
- 30) M. W. J. Prins, K. O. Grosse-Holz, G. Müller, J. F. M. Cillessen, J. B. Giesbers, R. P. Weening, and R. M. Wolf, Appl. Phys. Lett., **68**, 3650 (1996)
- 31)Y. Ohya, T. Niwa, T. Ban, and Y. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 40, 297 (2001)
- 32)S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata and T. Kawai, J. Appl. Phys., 93, 1642 (2003)
- 33) J. Nishii, F. M. Hosain, Jpn. J. Appl. Phys., 42, L347 (2003)
- 34) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, Science, 300, 1269 (2003)
- 35) P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly and G. Nunes Jr., Appl. Phys. Lett., 82, 1117 (2003)
- 36) R. L. Hoffman, B. J. Norris and J. F. Wager : Appl. Phys. Lett., 82, 733 (2003)
- 37) S.-H. K. Park, C.-S. Hwang, C. Byun, M. Ryu, J.-I. Lee, H. Y. Chu, and K. I. Cho, IMID'07, 1249 (2007)
- 38) H. N. Lee, J. W. Kyung, S. K. Kang, D. Y. Kim, M. C. Sung, S. J. Kim, C. N. Kim, H. G. Kim and S. T. Kim, IDW '06, 663 (2006)
- 39) M.-C. Sung, H.-N. Lee, C. N. Kim, S. K. Kang, D. Y. Kim, S.-J. Kim, S. K. Kim, S.-K. Kim, H.-G. Kim and S.-t. Kim : IMID'07, 9 (2007)
- 40) Y.-H. Kim, C.-H. Chung, J. Moon, D.-J. Park, S.-J. Lee, G. H. Kim, and Y.-H. Song, IMID'07, 717 (2007)
- 41) M. Ito, M. Kon, T. Okubo, M. Ishizaki and N. Sekine, IDW / AD '05, 845 (2005)
- 42) M. Ito, M. Kon, M. Ishizaki, C. Miyazaki, K. Imayoshi, M. Tamakoshi, Y. Ugajin and N. Sekine : IDW '06, 585 (2006)
- 43)M. Ito, M. Kon, C. Miyazaki, N. Ikeda, M. Ishizaki, Y. Ugajin, and N. Sekine, IEICE Trans. Electron, E90-C, 2105 (2007)
- 44)薄膜材料デバイス研究会, 薄膜トランジスタ, コロナ社, (2008) 付録 (http://www.tfmd.jp)
- 45) 細野秀雄, 酸化物半導体と鉄系超伝導, シーエムシー出版, (2010)
- 46) 細野秀雄, 応用物理, 81, 728 (2012)
- 47) H. Hosono, J. Non-Cryst. Sol., 352, 851 (2006)

48) H. Hosono, M. Yasukawa, and H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Sol., 203, 334 (1996)

49)D. Kim, C. Y. Koo, K. Song, Y. Jeong, and J. Moon, Appl. Phys. Lett., 95, 103501, (2009)

50)G. H. Kim, B. D. Ahn, H. S. Shin, W. H. Jeong, H. J. Kim, and H. J. Kim, Appl. Phys. Lett., 94, 233501 (2009)

51) K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **92**, 202117 (2008)

52) J. W. Park, P. S. Jeong, S. H. Choi, H. Lee, B. H. Kong, and H. K. Cho, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 111603 (2009)

53)C. S. Chuang, T. C. Fung, B. G. Mullins, K. Nomura, T. Kamiya, H. P. D. Shieh, H. Hosono, and J. Kanicki, SID int. symp. Dig. Tech. Pap. **39**, 1215. (2008)

54) K. Nomura, T. kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 99, 053505 (2011)

55) J. H. Kim, U. K. Kim, Y. J. Chung, and C. S. Hwang, Appl. Phys. Lett., 98, 232102 (2011)

56) P. Migliorato, M. D. H. Chowdhury, J. G. Um, M. Seok, and J. Jang, Appl. Phys. Lett., 101, 123502 (2012)

### 第2章 a-IGZO薄膜、トランジスタの作製方法と評価技術

#### 2.1 はじめに

本章では、本研究の目的であるアモルファス酸化物半導体の膜質評価開発や多次元評価による種々の物理的機構の解明を進めていく上で必要となる a-IGZO の成膜技術、TFT 作製プロセス、評価技術について説明する。

a-IGZO 薄膜の成膜方法については DC スパッタリング<sup>1-3)</sup>、PLD<sup>4,5)</sup>、塗布法<sup>6,7)</sup>など様々な試 みがなされている。既存 a-Si のインフラの有効活用など産業的な観点や、簡便に品質の良い薄 膜が得られる点などから、DC スパッタリングが主流となっており、本研究における a-IGZO 薄膜の成膜方法としても DC スパッタリングを採用している。

本実験で用いた TFT のデバイス構造は、TFT 特性と安定性、先述の a-Si TFT の TFT プロセスとの互換性から、主流となっている逆スタガ型のボトムゲート構造を採用した。電気特性評価としては、電流-電圧特性(*I<sub>a</sub>-V<sub>g</sub>*)、負バイアス光ストレス評価を実施している。

評価技術では、まず始めに第3章の「酸化物半導体の膜質評価技術に関する研究」及び第4 章の「酸化物半導体 TFT プロセス評価技術に関する研究」において主体となる評価技術のμ -PCD について説明する。次に多次元評価による物理的機構の解明のために本研究の全般に渉 って必要となる各種物理的手法や放射光(SPring-8)による評価技術について説明する。

#### 2.2 a-IGZO 薄膜の成膜方法

本実験で使用する a-IGZO 薄膜の形成には、現在主流となっている DC スパッタリング法を 採用した。DC スパッタリングでは、1~10<sup>-3</sup> Torr 程度の不活性ガス(Ar など)中で基板とタ ーゲットを対向させ、DC 電圧を印加することでプラズマを発生させる。プラズマによりイオ ン化した Ar がターゲット向かって加速し衝突することによりターゲットの物質がスパッタリ ングされて基板に堆積し薄膜を形成する。このとき、同時にターゲットから高エネルギーのγ-電子が生じ、Ar 原子と衝突する際に Ar 原子をイオン化(Ar<sup>+</sup>)させ、プラズマを持続させている <sup>8)</sup>。スパッタターゲットには低抵抗なセラミックスターゲットが必要となる。このため、本実 験では低抵抗化処理を施した InGaZnO4(組成比 1:1:1:4)を主に使用している(図 2.1)。

本研究では、成膜した薄膜中における酸素欠損量の低減やキャリア密度制御を目的としてスパッタガスの Ar に 4%の O<sub>2</sub> ガズを混入させている。

また、第4章において a-IGZO 薄膜の組成依存性を μ-PCD 及び TFT 特性により評価する際 に多元スパッタ(Co-sputte)法 <sup>9,10)</sup>を用いた成膜を実施した(図 2.1)。多元スパッタ法を使用する ことで、同一基板面内に組成の異なる(組成傾斜を有する)a-IGZO 薄膜や所望の組成を持った a-IGZO 薄膜を成膜することができる。特に組成傾斜付薄膜では組成分布に依存した傾向(TFT 特性や各種物理特性)をマッピング評価により明らかにすることが可能となる。本実験ではス パッタリングターゲットに In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の3つを使用して組成傾斜付の a-IGZO 薄膜や 所望の組成を持つ a-IGZO 薄膜の成膜を実施した。



・基クークッドのハウー(W)を調整することで、 所望の組成を持ったa-IGZO薄膜の 成膜が可能。基板を回転有り。 ・基板を回転無しで成膜することで、 基板面内においてIn、Ga、Znの組成傾斜の あるa-IGZO薄膜の成膜が可能。

#### 図2.1 本研究で使用したスパッタ成膜手法

#### 2.3 薄膜トランジスタ(TFT)

本節では、本研究の第3章、第4章、第5章における a-IGZO TFT の *I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>* 測定と負バイアス 光ストレス測定に使用する a-IGZO TFT デバイス構造と TFT 製造プロセスについて説明する。 図 2.2 にボトムゲート型の a-IGZO TFT 素子の断面図を示す。また図 2.3 に本研究で使用した a-IGZO TFT の製造プロセスとプロセスフローを示す。表 2.1 には本研究で使用した a-IGZO TFT 製造プロセス条件を示す。S/D(ソース/ドレイン)電極には Ti もしくは Mo を使用している。 尚、SiOx/SiN 保護膜形成は負バイアス光ストレス評価向けの TFT 素子のみについて実施し、 その他(*I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>* 測定)の評価については、保護膜形成プロセス前の段階の TFT 素子を評価に用いて いる。

本研究で用いた a-IGZO TFT 作製プロセスを概略すると、ゲート金属となる低抵抗 Si 基板上 にゲート絶縁膜(SiO<sub>2</sub>:厚さ 200nm)を熱酸化により形成し、その上に a-IGZO 薄膜(50nm) を成膜した。この a-IGZO 薄膜の成膜は前節で説明したように、DC スパッタリングによって 行い、1 ターゲットもしくは多元スパッタ(Co-sputte)法を用いている。その後、a-IGZO 薄膜を ウェットエッチングでパターニングしている。次に a-IGZO 薄膜の膜質改善のために熱処理を 実施した。熱処理の条件は 350℃、1 h を基本とし、大気中もしくは水蒸気雰囲気にて行った。 その後、a-IGZO 薄膜の上に S/D 電極(Ti もしくは Mo:厚さ 200nm)をリフトオフで形成し (ソース・ドレイン間のチャンネル長 L:10µm、チャネル幅:200µm)、その上にパッシベ ーション絶縁膜(SiOx/SiN)を形成した。パッシベーション絶縁膜形成後、電気的特性を測定 するためにフォトリソグラフィーとドライエッチを行い、コンタクトホールを形成した。



図2.2 ボトムゲート型 a-IGZO TFT素子断面図



図2.3 ボトムゲート型 a-IGZO TFT製造プロセス

工程	項目	条件	
	基板履歴	n型低抵抗 4インチもしくは6インチSi基板	
①私払がの基本のの元序	洗浄装置	リンサードライヤー	
	酸化装置	酸化炉	
②熱酸化SiO₂膜形成	温度	1100°C	
	SiO2膜厚	200nm	
	成膜装置	DCスパッタ装置()	
③a-IGZO膜形成	成膜条件	・プロセス開始真空度(ベース圧力)1.0×10 <sup>^</sup> -3(Pa)以下 ・プロセス圧力 0.13~1.33Pa ・ガス流量 : Ar_24sccm, O <sub>2</sub> _1sccm ・DCパワー : ~200W	
	成膜温度	RT	
④a-IGZO素子分離	レジスト	AZ650F5	
	現像液	AZ300MIF	
	エッチング液	ITO-07N	
	レジスト剥離	ТОК104	
⑤熱処理	熱処理条件	350℃、1h、大気中もしくは水蒸気雰囲気中	
<u> </u>	レジスト	AZ5214E	
	現像液	NMD-W	
ar Vine	成膜装置	DCスパッタ装置()	
⑦Mo,Ti電極成膜	成膜条件	・プロセス開始真空度(ベース圧力)1.0×10 <sup>^</sup> −3(Pa)以下 ・プロセス圧力 0.26Pa ・DCパワー:300W ・成膜温度:RT	
⑧リフトオフ	リフトオフ条件	アセトン超音波	
	成膜装置	CVD装置	
⑨保護膜形成  ⑪コンタクトホール形成	成膜条件	・プロセスガス : N2O/SiH ・成膜温度 : 150℃	
	レジスト	AZ650F5	
	現像液	AZ300MIF	
	エッチング	装置 : RIE プロセスガス : Ar_CHF3 100_60	
	レジスト剥離	ТОК106	

### 表2.1 ボトムゲート型 a-IGZO TFT作製のためのプロセス条件

#### 2.4 a-IGZO 薄膜の評価技術

本節では本研究の第3章及び第4章の a-IGZO 薄膜の膜質評価及び TFT プロセス評価に適用 した µ-PCD に関する説明と、本研究の全般に渉って使用する各種物理分析について説明する。

#### 2.4.1 マイクロ波光伝導減衰法(µ-PCD)

μ-PCD は励起光源としてのレーザーと、時間に対するキャリア数の変化を捉えるプローブ としてのマイクロ波を利用した測定手法であり、これにより得られる再結合ライフタイムは、 微量の欠陥や汚染に鋭敏に反映し、電極付けなどを必要とせず非接触、非破壊で評価できるこ とから、Si インゴットや Si ULSI デバイスプロセスの代表的な評価技術となっている<sup>11)</sup>。本 技術の基本となっている Si のライフタイム測定の起源は、Shockley の報告によるインゴット 上の Si に均一な分布を持つ少数キャリアを注入し、少数キャリアの減衰曲線を測定したもの である<sup>12)</sup>。その後、Grove が Si のデバイス開発の立場から、ライフタイムについての詳細を まとめている<sup>13)</sup>。マイクロ波を使った光導電性評価については、1960 年代より研究が行われ ていたが<sup>14-18)</sup>、Warman らや Usami らによる定量的な評価<sup>19-23)</sup>が基礎となり、現在のμ-PCD の発展に繋がっていると考えられる。また、本手法の汎用性の高さから、HgCdTe<sup>24)</sup>、GaAs<sup>25-27)</sup>、 AlGaAs<sup>28)</sup>、SiC<sup>29)</sup>、CIS<sup>30)</sup>、アモルファスシリコン<sup>31-33)</sup>、ポリシリコン<sup>34-36)</sup>など様々な半導体材 料への適用がなされている。

本研究において評価対象となる a-IGZO については TFT での用途を前提としているため、膜 質=トランジスタ特性と捉えて、トランジスタ特性と相関性のあるパラメーターを単膜状態、 電極付けなし、非接触でモニタ可能な評価手法の確立を行う必要があり、汎用性や適用性の高 いµ-PCD による a-IGZO の膜質評価手法の研究を行うに至った。

#### 2.4.1.1 µ-PCD の原理

μ-PCD は、対象試料のバンドギャップよりもエネルギーの大きな光パルスを照射し、伝導 帯に自由電子を、価電子帯に正孔を発生させる。その結果、光パルス照射中もしくは照射直後 は、過剰キャリアの存在によって導電率が高くなり、その後時間経過に伴って、様々な再結合 過程を経て過剰キャリアが減少し、導電率も減少する。μ-PCD はこの導電率の時間的変化の マイクロ波パワーをモニタすることにより、過剰キャリアの減衰波形を取得し、ライフタイム やそれぞれの成分の時定数を求めるものである(図 2.4)<sup>37)</sup>。ライフタイムのメカニズムについて は、通常はショックレー・リード・ホールが提唱した過剰キャリアの再結合モデル(SRH モデ ル)<sup>38-41)</sup>による解釈を適用することが多く、この点は他のライフタイム測定手法(Surface Photovoltaic 法  $^{42,43}$ 、Electron Beam Induced Current 法  $^{44,45}$ 、蓄積効果測定法  $^{46}$ 、MOS 法  $^{47}$ 、光 導電減衰法  $^{48}$ などと同様である。 $\mu$  -PCD は非破壊、非接触(電極付けを必要としないため比較 的測定が簡便に行える)、試料形状の自由度が高くまたインラインでの工程管理に有用である ことが特徴と言える。

 $\mu$ -PCD 測定において、レーザーパルス照射後の導電率  $\sigma$  は(2.1)式で表される<sup>49,50)</sup>。

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta \sigma \tag{2.1}$$

ここに、 $\sigma_0$ は定常状態での導電率、 $\Delta \sigma$ は光照射によって生じた導電率の変化分を示す。ここで導電率の変化分  $\Delta \sigma$ は(2.2)式のように記述できる。

 $\Delta \sigma = q(\mu_n + \mu_p) \Delta n$ 

(2.2)

qは素電荷、 $\mu_n$ は電子の移動度、 $\mu_p$ は正孔の移動度である。また特に a-IGZO ではホールは局 在性が強く、電子比べて移動度は低いと予想されるため(2.2)式は(2.3)式のように簡略化できる。

 $\Delta \sigma = q \mu_n \Delta n \tag{2.3}$ 

試料に照射されたマイクロ波は、上記の示したように試料中の自由キャリア密度で決まる導電率に基づいたマイクロ波反射率で反射される。μ-PCD ではこれをマイクロ波反射パワー(ΔP) としてモニタしており、(2.4)式のように表される。

 $\Delta P = A \Delta \sigma$ 

(2.4)

ここで、A は感度因子である。



図2.4 µ-PCDによるライフタイム測定の模式図37)

#### 2.4.1.2 µ-PCDの装置構成

本研究で使用したµ-PCD 装置の構成を図 2.5 に示す。測定装置は、図に示すように、パルスレーザ、マイクロ波発振器、方向性結合器、マジック、信号用導波管、参照用導波管、ミキサ、信号処理装置、コンピュータ、ステージコントローラ、試料台、X-Yステージ、基板保持部、ミラー等を備えている。マイクロ波発振器から発振された周波数 26 GHz のマイクロ波は、方向性結合器を通過し、マジックティーにより 2 方向の導波管に分岐される。両導波管に分かれたマイクロ波は試料中で反射し、再びマジックティーを通過して、位相調整されたマイクロ波とミキサにて混合されて反射率信号となる。参照用導波管から試料に照射されたマイクロ波は、試料中おキャリア密度で決まる導電率に基づいた反射率で反射される。一方、信号用導波管には、半導体レーザー(YLF: third-harmonic yttrium lithium fluoride 349nm(3.55eV))が設置されている。a-IGZO のバンドギャップ~3.2eV よりも十分大きく、光励起によるキャリア生成に適したものである<sup>51,52)</sup>。レーザー強度(フォトンフラックス)は試料に適した強度が選択可能であり、本研究では1×10<sup>13</sup>~1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>の間から試料構造に適切な強度を選択して測定を実

施している。レーザー光をパルス照射すると、試料表面近傍に過剰キャリアが生成され、導電 率が増加する。その結果、反射マイクロ波の強度(パワー)も増加する。マジックティーの出力 は、信号マイクロ波と参照マイクロ波の差分になるため、ミキサ出力は実質的に試料中に生成 された過剰キャリア密度に相関した信号となる。この信号の時間変化をモニタすることで、キ ャリア生成⇒キャリア再結合の変化を捉えることができ、ライフタイムなども求めることがで きる。

本研究で用いた差動型のµ-PCD 法は、レーザー光の照射による試料の導電率の変化分のみ を抽出する手法であるため、キャリア密度の高い低抵抗の試料でも検出器の出力は飽和せず、 直線性の良好な領域(Signal – Rho curve)で動作させることが可能である。さらに、マイクロ波 発振器のノイズや機械的振動による外乱をキャンセルでき、例えばキャリア密度に対して、過 剰キャリア密度が小さい場合(バックグラウンドが高い)でも、変化分の反射率信号を S/N よく 検出でき、微細な差異を捉えやすいことも特徴である。



図2.5 µ-PCDの装置構成図

#### 2.4.2 組成、電子状態分析

本件研究で使用した a-IGZO 薄膜の組成や不純物元素濃度(水素)、電子状態の分析には X 線 光電子分光法(XPS)、硬 X 線光電子分光(HAXPES)、2 次イオン質量分析(SIMS)、高分解能反跳 粒子検出法(HR-ERDA)を用いた。

#### • XPS

XPS は試料に X 線(Al K<sub>a</sub>、Mg K<sub>a</sub>などが一般的)を照射し、試料から放出される光電子の運動エネルギーを計測することによって、電子の束縛エネルギーを求め、定性分析(元素の同定) や組成分析を行うものである <sup>53,54)</sup>。また、本分析手法は組成分析だけでなく結合状態の情報を 得ることができるのが大きな特徴である。電子の脱出深さは非常に短いので、XPS で検出され る光電子は試料表面数原子層からの情報が多くを占めることになる。また、プローブに X 線 を用いているため、チャージアップの影響が軽微であり、試料損傷も少ない(非破壊分析)。本 研究では、モノクロメーターにより単色化した X 線(Al K<sub>a</sub>)による高エネルギー分解能での測 定を実施している。プローブ径は 100  $\mu$  m、光電子取り出し角度は 30°、45°で測定を実施している。X 線のエネルギーを高くした HAXPES については次節にて説明する。

#### • SIMS

SIMS は、一次イオンを試料に照射し、試料から放出される二次イオンを質量分離して試料 表面の構成元素や組成分析を行うものである<sup>53)</sup>。数百 eV~数+ keV のエネルギーもったイオ ンビーム(Oや Cs<sup>+</sup>が一般的)を試料表面に照射することで、試料内部に侵入したイオンが、内 部原子と衝突を繰り返し、ある深さで停止する。また一次イオンによって衝突された試料を構 成する原子自体も他の試料原子と衝突を繰り返す衝突カスケードを引き起こす。この衝突カス ケードによって固体内の一部の原子が試料表面より飛び出すスパッタ粒子を質量分析する。全 元素の微量分析が可能であるため、試料中の不純物量を調べることに適している。一方で二次 イオン収率が母材によって変化する問題があるため、定量するためには標準試料が必要となる。

• HR-ERDA

HR-ERDAは、入射イオンとの弾性衝突により、反跳された標的原子を検出するものであり、 標的原子と弾性衝突して後方に散乱されたイオンを検出するラザフォード後方散乱分光法 (RBS)と補完的な分析手法である<sup>55-57)</sup>。標的原子の同定・定量と深さ方向分布の原理は、基本 的には RBS の場合と同様である。元素の同定は運動エネルギーと運動量保存の法則で定まる 反跳躍エネルギーにより、深さの情報は入射イオンと反跳イオンの試料通過時のエネルギー損 失量から得られ、元素濃度は測定された反跳イオンの収量がそれに比例する。本研究では特に、 XPS や AES のような電子遷移過程を利用する分析手法では検出困難な水素について HR-ERDA により評価を行っている。また、薄膜中の水素分析を行う目的で磁場型検出器を用

22

いた高深さ分解能の分析を実施している。入射イオンには 480keV の N<sup>+</sup>イオンを用い、試料の 入射角度は試料法線に対して 70°、散乱角度は 30°として測定を実施している。

#### 2.4.3 表面形態、構造評価

a-IGZO 膜の表面形態(ラフネス)や結晶構造、膜密度など物理特性を知ることは、トランジス タ特性や膜質を左右する成膜メカニズムを考察していく上で重要である。表面形態やラフネス の評価には原子間力顕微鏡(AFM)や結晶構造には X 線回折法(XRD)、膜密度には X 線反射率法 (XRR)を用いる。

#### 2.4.4 放射光分析

本研究では a-IGZO 薄膜のバルク(深部)や電極/半導体層界面における結合状態を非破壊で評価することや、状態密度(価電子帯)の詳細な評価、各金属元素周りの局所構造解析を行うため、 放射光を用いる硬 X 線光電子分光(HAXPES)や X 線吸収微細構造解析(XAFS)による評価を実施する。

放射光の特徴は、

・極めて明るい X 線であり、実験室系装置(X 線管)に比べ、1 億倍を超える輝度が得られる。 このため S/N の良いスペクトルを得ることができる。

・赤外線から硬 X 線領域までの広い波長領域をカバーしており、実験に必要な波長を任意に 連続的に選択できる(高エネルギー、連続スペクトル) などが挙げられる<sup>58,59</sup>。

• XAFS

XAFS は、X線の吸収スペクトルの微細構造を調べることにより、試料を構成する元素の局所的な原子配置や電子状態、配位数(価数)を調べることができる手法である<sup>58,59)</sup>。特に本研究の対象材料であるアモルファス構造を持つ材料評価に有用である。XAFS は、吸収端近傍と吸収端から数百 eV 以上の領域で、その微細構造の起源が異なることから、一般的に前者をXANES、後者を EXAFS と呼ぶ。本研究では特にこの EXAFS に現れる振動構造から導出される動径分布関数に着目した評価を行う。本分析は SPring-8 BL14B2 にて実施する。

• HAXPES

XPS と基本原理は同じであり、試料から放出される光電子を検出することによって、元素の 結合状態や価電子帯近傍の状態密度を調べる手法である<sup>59)</sup>。一般的な XPS と異なるのは X 線 のエネルギーが高いことであり、本研究では 8keV を使用している。このため、光電子の非弾 性平均自由行程は 5~10nm に達し、ほぼバルクからの情報を検出することになる。一方で、 エネルギーの増加とともに、光イオン化断面積は急速に小さくなるが、この信号強度の減少を 補うため上述した SPring-8 のような高輝度光源が必要となる。本分析は SPring-8 の BL46XU 及び BL47XU にて実施する。

#### 2.5 電気特性評価

トランジスタ特性は本研究の主となる膜質評価や各種物理分析結果との相関性を見定める 上で非常に重要な指標となる。このため、a-IGZO TFT を作製し各電気特性評価を実施する。 電気特性評価としては、電圧-電圧特性評価(I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>)と光照射下での負バイアス光ストレス測定 を実施する。

・I<sub>d</sub>-V。測定

 $I_d$ -V<sub>g</sub>測定は、ソース・ドレイン間(V<sub>DS</sub>)に 10V、ゲートバイアス(V<sub>g</sub>)は-30~30V を実施した。 また、得られた  $I_d$ -V<sub>g</sub>曲線から飽和移動度、S 値(サブスレッショルドスイング、スイッチング 特性)、しきい値、 $I_{on}/I_{off}$ 比などを求めた。

飽和移動度(μ<sub>SAT</sub>)は以下の式(2.5)から算出している<sup>60,61)</sup>。

$$I_{DS} = \mu_{SAT} \frac{W}{L} C_{OX} (V_G - V_t)^2$$
(2.5)

ここで、COX はゲート絶縁膜の単位面積当りのキャパシタンスを示す。

S値は以下の式(2.6)に表現され、伝達特性のオフ領域からオン領域へと遷移するしきい値下 領域において、 $I_{ds}$ が1桁増加するために必要な $V_{gs}$ の増分として定義される<sup>61)</sup>。つまり、S値 が小さいほど、 $I_{ds}$ の立ち上がりは急峻となるため、スイッチング特性が良いことを示す。

$$S = \frac{dV_{GS}}{d\log I_{DS}}$$
(2.6)

・負バイアス光ストレス測定

ゲートバイアス-20V を印加した a-IGZO TFT 素子の上部より波長 400nm、光強度  $0.1 \mu$ W/cm<sup>2</sup> の LED 光を照射し、任意の照射時間の間隔において  $I_d$ - $V_g$ 測定を実施し、しきい値の時間変化 を計測する。また本評価は 60℃の環境下で試験を実施する。

#### 2.6 まとめ

本章では、本研究の目的である a-IGZO 薄膜の膜質評価開発や多次元評価による種々の物理 的機構の解明を進めていく上で必要となる成膜技術、TFT 作製プロセス、評価技術について説 明した。

a-IGZO 薄膜の成膜は DC スパッタ法により実施した。特に第4章で評価する所望の組成比率や、ウェハ面内において意図的に組成傾斜を付けた a-IGZO 薄膜の作製に Co-sputter 法を用いている。

評価技術では、第3章と第4章において主な評価手法となるµ-PCD について、原理、装置 構成などを説明した。その他、多次元評価のために使用した XPS、SIMS、HR-ERDA、XRR、 AFM、放射光分析として XAFS、HAXPES について述べた。いずれの評価においても、a-IGZO 薄膜における成膜条件や酸素欠損に関する重要なデータを与える事とともに、各種物理分析の 評価事例が未だ極めて少ない a-IGZO において、有効な評価手法を確認できたことも意義が大 きく、アモルファス酸化物半導体を多次元的に評価する体制を構築することにも繋がっている。

#### 参考文献

1) H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 89, 112123 (2006)

2) S. Nakano, N. Saitoh, K. Miura, T. Sakano, T. Ueda, K. Sugi, H. Yamaguchi, I. Amemiya, M. Hiramatsu, A. Ichida, K. Kanomaru, and M. Sawada, proc. IDW'11, 1271 (2011)

- 3) M. Ono, M. Takata, F. Mochizuki, A. Tanaka, and M. Suzuki, proc. IDW'11, 1689 (2011)
- 4) K. Nomura, T. kamiya, M. Hirano and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 95, 013502 (2009)
- 5) K. Nomura, T. kamiya, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 93, 192107 (2008)
- 6) D. Kim, C. Y. Koo, K. Song, Y. Jeong, and J. Moon, Appl. Phys. Lett., 95, 103501, (2009)
- 7) G. H. Kim, B. D. Ahn, H. S. Shin, W. H. Jeong, H. J. Kim, and H. J. Kim, Appl. Phys. Lett., 94, 233501 (2009)

8)小林春洋, スパッタ薄膜 基礎と応用, 日刊工業新聞社, (1993)

- 9) H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Thin Solid Films, 516, 1516 (2008)
- 10) M. Ryu, S. Yang, S. Park, C. Hwang, and J. Jeong, Appl. Phys. Lett., 98, 72104 (2009)
- 11)日本電子工業振興協会,エピタキシャルウェーハのエピ層ライフタイム品質評価方法に関する調査研究報告書,(2000)
- 12) W. Shockley, Electron and Holes in Semiconductors (D. Van Nostrand Company, 1950)
- 13) A. S. Grove, Physics and Technology of Semiconductor Devices (John Willy and Sons, Inc., 1967)
- 14) A. P. Ramsa, H. Jacobs, and F. A. Brand, J. Appl. Phys., 30, 1054 (1959)
- 15) H. Jacobs, A. R. Ramsa, and F. A. Brand, Proc. IRE 49, 229 (1960)
- 16) S. Deb and B. R. Nag, J. Appl. Phys., 33, 1604 (1962)
- 17) K. Kalikstein, B. Kramer, and S. Gelfman, J. Appl. Phys., 39, 4252 (1969)
- 18) B. Kramer, S. Gelfman, and K. Kalikstein, Phys. Rev. B, 6, 556 (1972)
- 19) P. P. Infelta, M. P. de Haas, and J. M. Warman, Rad. Phys. Chem., 10, 353 (1977)
- 20) M. P. de Haas, and J. M. Warman, Chem. Phys., 73, 35 (1982)
- 21) M. P. de Haas, M. Kunst, J. M. Warman, and J. B. Verberne, J. Phys. Chem., 87, 4089 (1983)
- 22) M.Kunst, and A. Werner, J. Appl. Phys., 58, 2236 (1985)
- 23) 宇佐美晶, 櫛田知義, 応用物理, 50, 607 (1981)
- 24) M. C. Chen, J. Appl phys., 65, 945 (1988)
- 25) B. Rastegar, and J. F. Wanger, Semi. Sci, Technol., 1, 207 (1986)
- 26) A. Werner, M. Kunst, G. Beck, J. Chirsten, and G. Weiman, Phys. Rev. B, 34, 5918 (1986)
- 27) A. Werner, M. Kunst, and T. D. Moustakas, Appl. Phys. Lett., 56, 1558 (1990)

- 28) A.Werner, A. M. Agarwal, T. D. Moustakas, and M. Kunst, Proc. Mat. Res. Soc. Symp., 145, 481 (1989)
- 29) M. Ichimura, N. Yamada, H. Tajiri and E. Arai, J. Appl. Phys., 84 (1998) 2727
- 30) H. J. Lewernez, K. D. Husemann, M. Kunst, H. Goslowsky, S. Fiechter, and H. Neff, J. Mat. Sci., 21, 4419 (1986)
- 31) A. Werner, and M. Kunst, Appl. Phys. Lett., 46, 69 (1985)
- 32) M. Kunst, and A. Werner, Solid State Com., 54, 119 (1985)
- 33) A. Werner, M. Kunst, and R. Konenkamp, Phys. Rev. B, 33, 8878 (1986)
- 34) S. Sumie, K. Yamashita, F. Ojima, and H. Takamatsu, Kobe Steel Eng. Rep., 57 (2007) 8.
- 35) S. Sumie, F. Ojima, K. Yamashita, K. Iba, and H. Hashizume, J. Electrochem. Soc., 152 (2005) G99.

36) Y. Sugawara, Y. Uraoka, H. Yano, T. Hatayama, T. Fuyuki, and A. Mimura, Jpn. J. Appl. Phys., 46 (2007) 7607

- 37)住江伸吾, 高松弘行, R&D 神戸製鋼技報, 52, 87 (2002)
- 38) W. Shockley, and W. T. Read, Phys. Rev., 87, 835 (1952)
- 39) R. N. Hall, Phys, Rev. 87, 387 (1952)
- 40) M. Ichimura, H. Tajiri, T. Ito, and E. Arai, J. Electrochem. Soc., 145, 3265 (1998)
- 41) D. Macdonald, and A. Cuevas, Phys. Rev. B, 67, 075203 (2003)
- 42) E. D. Johnson, J. Appl. Phys., 28, 1349 (1957)
- 43) D. L. Lile, and P. Das, Solid State Electron, 18, 699 (1975)
- 44) L. Jastrzebski, H. C. Gatos, and J. Lagowski, J. Appl. Phys., 48, 1730 (1977)
- 45) 冬樹隆, 松波弘之, 田中哲郎, 電気通信学会技報, SSD78-102, 85 (1978)
- 46) B. Lax, and S. F. Neustadter, J. Appl. Phys., 25, 1148 (1954)
- 47) 宇佐美晶, 大蔵勝徳, 工藤敦士, 応用物理, 48, 789 (1979)
- 48) 宇佐美晶, 藤井義麿郎 工藤敦士, 応用物理, 47, 1024 (1978)
- 49) K. Kunst, and G. Beck, J. Appl. Phys., 63, 1093 (1988)
- 50) K. Kunst, and G. Beck, J. Appl. Phys., 60, 3558 (1986)
- 51) K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **92**, 202117 (2008)
- 52) J. W. Park, P. S. Jeong, S. H. Choi, H. Lee, B. H. Kong, and H. K. Cho, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 111603 (2009)
- 53) 大西孝治, 堀池靖浩, 固体表面分析 1, 講談社, (1995)
- 54) 日本表面科学会, X 線光電子分光法, 丸善出版, (1998)

55) K. Kimura, K. Nakjima, and H. Imura: Nucl. Instr. and Meth. B 140, 397 (1998)

56) K. Hayashi, N. Kawakami, C. Ichihara, and K. Kobayashi: Physica B 376-377, 307 (2006)

57) M. Tomita, H. Akutsu, Y. Oshima, N. Sato, S. Mure, H. Fukuyama, C. Ichihra: J. Vac. Sci. Techol. B 28, 554 (2010)

58) 渡辺誠, 佐藤繁, 放射光科学入門, 東北大学出版会, (2004)

59) 安保正一, 杉浦正治, 永田正之, Spring-8 の高輝度放射光を利用した先端触媒開発, NTS, (2006)

60) Schroder, D. K., *Semiconductor material and device characterization*. John Wily and Sons, Inc., 3rd ed., 2006.

61) 薄膜材料デバイス研究会, 薄膜トランジスタ, コロナ社, (2008)

### 第3章 a-IGZOの膜質評価技術に関する研究

#### 3.1 はじめに

a-IGZO に代表される酸化物半導体は、次世代 FPD 用の TFT 材料として有力視されている <sup>1-4)</sup>一方、酸化物半導体を用いた TFT 特性の安定性、信頼性の改善のため、膜質(欠陥密度、準 位)などの品質確保が実用化へ向けた重要な課題となっている<sup>5-7)</sup>。特に酸化物半導体のバルク 欠陥(膜質)やゲート絶縁膜界面もしくはバックチャネルおよびソース/ドレイン界面状態が移 動度やしきい値のばらつきに寄与し、パネルの品質や歩留まりに影響が大きいため、これらの 品質確保が重要な課題となっている<sup>8)</sup>。その他、大面積における膜質の均一性の確保や、スパ ッタ成膜や熱処理によるばらつきの低減、各 TFT プロセス工程の最適化など、量産化に向け た歩留まり向上の取り組みも重要な事項となる。

しかしながら、現状ではこうした欠陥や界面状態についての十分な評価、解釈は行われてい ない。さらに実用化に向けてこうした酸化物半導体の膜質や欠陥を評価(モニタ)する手法が求 められているが、一般的な光電子分光法などによる評価では、大面積のガラス基板には対応で きず、また検出限界が欠陥密度に比べ十分でないため検出が困難である。また、発光分析では スペクトルが複雑で解釈が困難といった問題がある<sup>9</sup>。従来の半導体薄膜の特性の評価方法と しては、通常、半導体薄膜にゲート絶縁膜やパッシベーション絶縁膜を形成して電極付けを行 ったうえで、移動度やしきい値などの特性を測定しているが、電極付けを必要とする接触型の 測定方法では、電極付けのための時間やコストがかかる。また電極付けをすることで、半導体 薄膜に新たな欠陥が生じるおそれがあり、更に製造歩留まり向上の観点からも電極付けを必要 としない製造ラインに設置可能な非接触型の測定方法の確立が求められていた。

そこで本研究では、非接触で半導体薄膜の特性を評価することが可能なマイクロ波光導電減 衰法(μ-PCD)に着目した研究を行い、これを提案していく。この技術は、Siウェハや多結晶 ポリシリコンの結晶性評価で一般的に使用される手法で、半導体薄膜を形成した試料にレーザ ーを照射し、レーザー照射で励起された過剰キャリア密度に応じて変化するマイクロ波の反射 率の変化を測定することによって、半導体薄膜の結晶性や膜質を評価するものである<sup>10-17)</sup>。μ -PCD による a-IGZO への応用を検証するにあたって、a-IGZO 薄膜の膜質=トランジスタ特性 と捉え、μ-PCD の結果と膜質の指標となるトランジスタ特性の相関性に着目した研究を行い、 μ-PCD が a-IGZO の膜質管理として有用な評価手法かどうかを検討した。

本章では、a-IGZO 薄膜の µ-PCD 測定によって得られるキャリアの過渡光応答波形のメカニ ズム、構成成分を検証するため、照射レーザーの光強度依存性や測定時の温度依存性評価を行 う。さらにトランジスタ特性との相関性や、ICTS を使ったトラップ準位との比較によって考 察したメカニズムの正当性を評価する。本章の µ-PCD による a-IGZO 薄膜の検証を基礎とし、 次章の各種 TFT プロセス評価の応用へ展開する。

29

#### 3.2 μ-PCD の a-IGZO 薄膜への適用

 $\mu$ -PCD は、2 章図 2.5 に示したコベルコ科研製 $\mu$ -PCD 評価システム(LTA-1820SP)を用いて 測定を行った。測定には励起光源として 349m(3.55eV)のパルスレーザーと、26GHz のマイク ロ波を使用しており、詳細は第 2 章にまとめた。a-IGZO 薄膜も同様に第 2 章で述べた成膜条 件で成膜を行い、水蒸気熱処理無し(以降 as-deposited と称す)と水蒸気熱処理後(以降 Wet annealing と称す)の 2 条件の a-IGZO 薄膜について  $\mu$ -PCD 測定を実施しそれぞれの過渡光応答 特性を得た。

図 3.1 に a-IGZO 薄膜の as-deposited 試料と Wet annealing 試料からの過渡光応答特性結果を 示す。両試料ともに SRH 理論(第 2 章参照)から予測される指数型の減衰ではなく、非指数関数 型の減衰波形を示している。またその他、レーザー照射時(0 $\mu$  s 近傍)のピーク反射率を見る と(図 3.1 挿入図)、Wet annealing 試料の方が as-deposited 試料と比較して、ピーク反射率強度が 高いことがわかる。これはレーザー照射より光生成される過剰キャリア密度の差異を反映した ものと考えられ、特に Wet annealing 試料では、レーザー照射中に存在するキャリア密度が多 く、as-deposited 試料に比べて光生成された過剰キャリアの再結合やトラップが少ないことを 示している。ピーク反射率以降の減衰挙動に着目すると、少なくとも 2 種類の異なる時定数を もつ成分が存在することがわかる。レーザー照射後(0 $\mu$ s)~0.2 $\mu$ s 近傍の速い減衰成分が支配 的な領域と、数 $\mu$ s に及ぶ遅い減衰成分の領域が双方の試料で確認され、また試料間で減衰成 分の傾きが異なることから時定数には差異があると推定される。

以上より、熱処理有無に関わらず、a-IGZO から得られる過渡光応答特性は、図 3.2 の模式 図に示すように、パルスレーザー照射中の光生成された過剰キャリア密度に起因するピーク反 射率(1. Peak)と、レーザー照射後におこる光生成された過剰キャリアの再結合過程を示す速い 減衰過程(2. Fast decay)、これに続いて起こるマイクロ秒オーダーの遅い減衰過程(3. Slow decay)により構成されることがわかった。他の半導体材料の過渡光応答特性においても同様に 複数の成分により応答波形が構成されることが報告されており<sup>18-20)</sup>、それぞれのメカニズムに ついて議論がなされている。試料間におけるそれぞれの成分の差異と応答波形の構成成分のメ カニズムについては次節より説明をしていく。


図 3.1 a-IGZO 薄膜(as-deposited、Wet annealing)の過渡光応答特性 挿入図はピーク反射率近傍を拡大したものを示す シンボルは測定値、実線は式(3.5)によりフィッティングした結果を示す



図 3.2 μ-PCD により得られる a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性の 各成分を表した模式図

# 3.3 ピーク反射率成分

前節では、μ-PCD により得られる as-deposited 試料と Wet annealing 試料からの過渡光応答 特性が、それぞれ、レーザー照射時のピーク反射率領域と2種類の減衰成分から構成されるこ とを示した。また、双方でこれらの成分に差異があることも認められた。本節ではピーク反射 率強度に着目し、そのメカニズムについての考察とトランジスタ特性との相関性について検討 し、μ-PCD(ピーク反射率)による a-IGZO の膜質評価の有用性を検証する。

# 3.3.1 Power law 特性

図 3.3 に $\mu$ -PCD 測定時のレーザー強度を変化させて評価した a-IGZO 薄膜(as-deposited と Wet annealing)の過渡光応答特性の光強度依存性の結果を示す。光強度(photon flux)は 1×10<sup>13</sup>、 1×10<sup>14</sup>、2×10<sup>14</sup>、5×10<sup>14</sup>、1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>の5条件とした。両試料ともに照射光強度の増加に伴って、ピーク反射率強度が増加する。また、全ての光強度において同じ光強度の場合を比較すると Wet annealing の方が as-deposited よりもピーク反射率強度が高いことがわかる。一方、二つの減衰成分については、照射光強度に依存した顕著な変化は認められない。



図3.3 a-IGZO薄膜(as-deposited、Wet annealing)の過渡光応答特性の光強度依存性 (a) as-deposited, (b)Wet annealing

図 3.4 に各照射光強度に対して、as-deposited、Wet annealing それぞれのピーク反射率強度を プロットしたものを示す。これより、ピーク反射率強度は光強度に対してほぼ線形の関係を取 ることが認められる。 *μ*-PCD におけるピーク反射率強度が半導体膜中に存在する過剰キャリ ア密度に対応すると仮定すると、このような光強度に対するピーク反射率強度の関係はべき乗 則(Power law 特性)の式(3.1)によって表すことできる<sup>21)</sup>。

$$S_{
m peak} \propto F^{\, \gamma}$$

ここで  $S_{\text{peak}}$  は過渡光応答特性のピーク反射率強度、F は光強度である。指数  $\gamma$  が過剰キャリアの再結合過程を表すという Rose らによるメカニズムの報告以降、多くの半導体材料の光導電性における Power law 特性の研究が行われ、再結合メカニズムについての考察や検討がなされてきている<sup>22-24</sup>。

(3.1)

また  $\gamma$  は式(3.2)に表現されるように、フェルミレベル近傍の指数関数的に拡がった DOS(density of states、状態密度)を表すことが知られている。

$$\gamma = \frac{T_C}{T + T_C} \tag{3.2}$$

 $T_c$ は特性温度を示しており、式(3.3)<sup>25-27)</sup>に示されるように伝導帯テイルステートの指数関数的 な拡がりを表す。これまでに水素化アモルファスシリコンにおいて、 $\gamma$ と DOS の相関性につ いて多くの報告がなされており<sup>28-31)</sup>、テイルステートに存在するエネルギーE を持つトラッ プ密度  $N_{ct}$  (E) は。

$$N_{ct}(E) = \frac{N_{ct}}{k_B T_C} exp[(E - E_C)/k_B T_C]$$
(3.3)

であらわされる。

レーザー照射による過剰キャリアの発生に起因してバンド内の擬フェルミレベルは伝導帯 側に向かって移動する。さらに光強度が増加にすると過剰キャリア密度も増加していき、やが て擬フェルミレベルは伝導帯下端の指数関数的に拡がった DOS(バンドテイル)に到達する。こ のためγは伝導帯のテイルステートの指数関数的な拡がりを強く反映することが報告されて いる<sup>31)</sup>。本研究では as-deposited 試料と Wet annealing 試料のγは双方ともに同じ 0.8 が得られ ている。このことは、双方の伝導帯テイルステートの拡がりが同様であることを示している。 一方でピーク反射率強度には試料間で差異が認められており、Wet annealing は as-deposited に 比べて値が高い。このことは、Wet annealing の方が as-deposited に比べて伝導帯のテイルステ ートでの再結合確率が低いことを示している。a-Si では熱処理においてバンドテイルの拡がり は変化せずに、テイルの傾きのみが変化する事(すなわち欠陥密度が変化する)が報告されてい る<sup>32)</sup>。さらに a-IGZO では水蒸気熱処理によって、伝導帯のテイルステートが改善されること が報告されている<sup>33,34)</sup>。このことは、上述の通り *µ*-PCD 測定において光生成された過剰キャ リアの再結合中心と成り得る準位が as-deposited に比べて Wet annealing の方が低減しているこ とを示しており、本結果で示された傾向と矛盾しない。本節の結果はピーク反射率強度が伝導 帯テイルステート中のトラップ密度を反映する可能性があることを示唆している。





### 3.3.2 吸収スペクトル測定

これまでにピーク反射率に伝導帯のテイルステートが影響する可能性があることがわかっ てきたが、ここで過剰キャリア密度への影響が大きいと予想される光吸収量についても検証を 行う必要がある。as-deposited 試料及び Wet annealing 試料のバンドギャップを見積もるため、 吸収スペクトル測定を行った。図 3.5 に双方の吸収スペクトルの測定結果を示す。また本結果 から Tauc plot を使用して求めたバンドギャップは as-deposited で 3.00 eV、Wet annealing で 3.08eV であった。これらの結果は、レーザーのエネルギー3.55eV(3.49nm)において、as-deposited の方が Wet annealing よりも吸収される光量が多いことを示している。一方、これまで測定結 果からは Wet annealing の方がピーク反射率強度が高いことが認められている。このため、ピ ーク反射率強度のメカニズムについては光の吸収量によるメカニズムでは説明がつかないこ とになり、前節のピーク反射率強度がテイルステートに存在する欠陥密度を反映したとする考 察が優勢であると考えられる。



図3.5 a-IGZO薄膜(as-deposited、wet annealing)の吸収スペクトル Tauc plotより求めたバンドギャップはas-deposited:3.00eV、wet annealing:3.08eV

# 3.3.3 ピーク反射率と a-IGZO TFT 特性の相関性

前節にまでにおいて、ピーク反射率強度が伝導帯のテイルステートを反映しているというメ カニズムを考察してきたが、ここではさらにこれを検証、実証するため、前節と同様の処理 (as-deposited と Wet annealing)を施した a-IGZO 薄膜を使用した TFT によるトランジスタ特性の 評価を実施する。これはトランジスタ特性(移動度やスイッチング特性)がテイルステートの影 響を強く受けることから、ピーク反射率強度との相関性を検討する際に、良い指標となると考 えられたためである。具体的には、良好なトランジスタ特性を示す a-IGZO は、バンド内やテ イルステートにおける欠陥密度が改善されており、同種の a-IGZO 薄膜をμ-PCD 測定すれば、 高いピーク反射率強度を示すと予想する。

図 3.6 に a-IZGO TFT (as-deposited、Wet annealing)の I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>の測定結果示す。トランジスタ特性として電界効果移動度(飽和移動度: µ sAT)とスイッチング特性のサブスレッショルドスイン グ(S 値)、しきい値を算出したものを表 3.1 に示している(各パラメータの算出方法は第 2 章に 記述している)。双方のトランジスタ特性を比較すると、Wet annealing 試料の方が as-deposited 試料に比べて飽和移動度が高く、また S 値が低下していることから、水蒸気熱処理によりトラ ンジスタ特性が改善されていることがわかる。すなわち以上の結果は、水蒸気熱処理によって 伝導帯のテイルステートの欠陥密度が改善されていることを示している。また、水蒸気熱処理 によるトランジスタ特性の改善効果については、同様の報告がなされている<sup>33,35)</sup>。

以上の結果は、これまでに提唱してきたμ-PCD の過渡光応答特性から得られる反射率ピー ク強度が伝導帯のテイルステートを強く反映するメカニズムを補足し、裏付けるものであり、 μ-PCD が a-IGZO 薄膜の膜質評価に有効な手法であることを示している。



図3.6 a-IGZO TFT(as-deposited、Wet annealing)のI<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測定結果 Vds=10V

表3.1 a-IGZO TFT(as-deposited, Wet annealing)のトランジスタ特性 (飽和移動度、S値、しきい値、On/Off比)

	µ <sub>SAT</sub> (cm²/Vs)	SS	V <sub>th</sub> (V)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub> ratio
		(V/decade)		
as-deposited	0.8	0.29	0.25	10 <sup>6</sup>
annealing	8.4	0.24	-0.75	10 <sup>8</sup>

## 3.4 温度依存性

本節では a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性の温度依存性について説明する。 µ-PCD に限定さ れず、様々な手法によって得られる光伝導特性の温度依存性は、キャリアダイナミクスや減衰 成分のメカニズムに対して有益な情報が得られることが多い。本節では特に光生成された過剰 キャリアの減衰過程に着目する。前節で既に a-IGZO 薄膜には2種類の時定数の減衰過程が存 在することが確認されている(速い(0.数μs 程度)減衰成分と数μs に及ぶ遅い減衰成分)。速い 時定数の減衰成分はおおよそ指数関数的であるが、遅い時定数の減衰成分については時間とと もに時定数が変化する非指数関数型的な傾向が確認されている。非指数関数型の減衰過程につ いては、しばしば様々な半導体材料において確認されている現象であり、光励起後にトラップ されたキャリアが連続的に伝導帯(或いは価電子帯)に放出されるのに伴い、時間経過とともに 再結合確率が変動することに起因するメカニズムが報告されている<sup>35)</sup>。これは、キャリアが 減衰していく時間的経過に伴って、擬フェルミレベルが定常状態の方向へ変化し、その結果電 子と正孔の擬フェルミレベル間にある再結合中心の密度が時間経過とともに変化することに 起因していると考えられ、光強度依存性で見られた過剰キャリア密度増加の逆過程となる。こ のような、トラップされたキャリアの放出と再結合過程に関連したプロセスは、拡張指数関数 型モデルで説明できることが多い<sup>37-39</sup>。このため、本研究では各減衰成分の時定数を算出する ために、主に遅い減衰成分に対する拡張指数関数型モデルと、速い減衰成分に対する指数関数 型の項を組み合わせた以下の式(3.4)を使用した<sup>38)</sup>。ここでは過剰キャリア密度が光導電性(本 研究におけるマイクロ波の反射率)と等価なものであると仮定する。

$$n(t) = n_0 \{ exp(-t/\tau_1) + exp[-(t/\tau_2)^{\beta}] \}$$
(3.4)

 $n_0$ は光励起直後のキャリア密度、 $\tau_1 \ge \tau_2$ は速い時定数と遅い時定数、 $\beta$ は拡張指数係数を表す。 表 3.2 には図 3.1 の過渡光応答特性から算出した as-deposited と Wet annealign の $\tau_1 \ge \tau_2$ 、 $\beta$ を示す。

これより、 $\beta$ については双方で類似の値が確認されるが、 $\tau_1$  と $\tau_2$ は異なることがわかった。 一般的に $\beta$ は平衡状態への緩和過程を示すことが知られており<sup>40-42</sup>、双方における $\beta$ の類似性 は、遅い時定数の減衰過程が as-deposited と Wet annealing で同じメカニズムであることを示唆 している。一方、Wet annealing の $\tau_1$  と $\tau_2$ は as-deposited よりも大きくなっており、これらはキ ャリアトラップや再結合中心として機能する欠陥密度などに起因した可能性が考えられる。 次節より早い減衰成分と遅い減衰成分の起源についての考察を行う。

	$ au_1$ (ns)	$ au_2$ (ns)	β
as-deposited	53	65	0.39
Wet annealing	75	144	0.37

# 表3.2 a-IGZO薄膜(as-deposited, Wet annealing)の過渡光応答特性の フィッティング結果

# 3.4.1 速い減衰成分

図 3.7 に $\mu$ -PCD 測定時の温度を変化させて評価した a-IGZO 薄膜(as-deposited と Wet annealing)の過渡光応答特性の温度依存性の結果を示す。測定時の温度は、301, 373, 423, 473, 523 K の 5 条件とした。また、図 3.8 には式(3.4)を使用して求めた $\tau_1$  と $\tau_2$ を各温度に対してプロットした結果を示す(as-deposited の全ての温度と Wet annealing の 532K の遅い減衰成分については、バックグラウンドノイズの影響で時定数の算出が困難であったため、図 3.8 の結果からは除外している)。



図3.7 a-IGZO薄膜(as-deposited、Wet annealing)の過渡光応答特性の温度依存性 (a) as-deposited, (b)Wet annealing



図3.8 a-IGZO薄膜(as-deposited、Wet annealing)の過渡光応答特性から得られた 各減衰成分の時定数の温度依存性

これより、nと2は測定時の温度変化に対してそれぞれ異なった振る舞いをすることがわかる。速い減衰成分のnは温度に対する時定数の変化が僅かであるのに対して、遅い減衰成分の 2.は温度に対して大きく時定数が変化しており、温度が高くなるのに伴って、時定数が小さく なることが認められる。以上の結果より、速い減衰成分は温度依存性が小さく、遅い減衰成分 は熱活性なメカニズムであることが推定される。

ここで、速い時定数成分の非温度依存性について、Shockley-Read-Hall(SRH)理論に基づいて、 そのメカニズムを考察する。バンド内に存在する1つの準位によるSRH 再結合のライフタイ ムは式(3.5)のように表される<sup>43-46</sup>。

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n) + \tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n}$$
(3.5)

ここで  $n_0 \ge p_0$ は熱平衡時の電子及び正孔密度、 $\Delta n \ge \Delta p$ は励起時の過剰電子と過剰正孔密度、 $\tau_{n0} \ge \tau_{n0}$ は電子と正孔の捕獲時定数である。さらにここで、 $n_1 \ge p_1$ 次のように定義される。

$$n_1 = N_C \exp(\frac{E_T - E_C}{kT}) \tag{3.6}$$

$$p_1 = N_V \exp(\frac{E_C - E_G - E_T}{kT})$$
(3.7)

*E<sub>T</sub>* は再結合中心のエネルギー準位、*E<sub>c</sub>*は伝導帯端のエネルギー位置、*E<sub>G</sub>*はバンドギャップ、 *N<sub>c</sub>* と *N<sub>V</sub>* は伝導帯と価電子帯の有効状態密度、*k* はボルツマン定数を示している。以上の式 (3.6)、(3.7)から明らかなように、捕獲されたキャリアが放出される過程は熱力学的理論に基 づくものであり、温度が減少すると放出確率は小さくなる。また、再結合準位がバンド端に近 い場合は、捕獲されたキャリアの放出確率は大きくなる。これに対して、再結合準位がバンド の中心(深い準位)に存在する場合は、*n*<sub>1</sub> と *p*<sub>1</sub> は式(3.5)の項の中では影響の小さいものとなる。 つまり、深い準位が関与する再結合過程の場合は温度の影響が小さくなることを示している。 このため、a-IGZO 薄膜の速い時定数成分で認められた弱い温度依存性は、速い減衰成分がバ ンド内の深い準位による再結合過程に支配的である可能性を示唆している。

さらに、HAXPES により、a-IGZO の価電子帯~1.5eV 近傍に深い準位が存在することが示 唆されている<sup>33)</sup>。他のメカニズムや準位の可能性も否定はできないが、本実験で確認されて いる速い減衰成分はこの価電子帯側の深い準位が関与する可能性が考えられる。事実、この価 電子帯近傍の準位は、水蒸気熱処理によって密度が減少することが明らかにされており<sup>33)</sup>、 これは Wet annealing の速い減衰成分の方が as-deposited よりも時定数が大きい結果と傾向が一 致する。

42

## 3.4.2 遅い減衰成分

次に遅い減衰成分のメカニズムについての説明をする。種々の半導体材料の過渡光応答特性 でしばしば確認される遅い減衰成分は、前節で触れたように次ぎに示すメカニズムでよく説明 されている。バンド内のある準位にトラップされていたキャリアがある時定数を持って伝導帯 (もしくは価電子帯)に放出され、その後直ちに再結合によりキャリアが消滅するかもしくは再 度トラップされ、その結果、遅い減衰成分が観測される。このため遅い減衰成分の時定数は捕 獲されていたキャリアの放出確率に支配的となる。

ここで、Wet annealing で確認された遅い減衰成分の時定数の温度依存性に対して、捕獲キャリアの放出確率を使ったアレニウス・プロット式(3.8)により、活性化エネルギーを求めた<sup>47-50</sup>。

$$T^{2} / e_{n} = \tau_{2} T^{2} = B \exp(E_{A} / kT)$$
 (3.8)

B は定数、 $E_A$  は $r_2$  に対する活性化エネルギーを示す。ここで、捕獲断面積の温度依存性に ついては無視できるものとし仮定し、 $E_A$  は電子(もしくは正孔)捕獲準位と伝導帯(もしくは価 電子帯)間のエネルギー値と一致するとした。図 3.9 に Wet annealing における $r_2$ のアレニウス・ プロットの結果を示す。温度の逆数と、 $r_2$ に T2 を乗じたプロットから良い直線関係が得られ ており、この傾きから  $E_A$  を 0.2eV と見積もった。これは、キャリアの放出過程が伝導帯の下 端から 0.2eV のエネルギー位置、もしくは価電子帯の上端 0.2eV の位置でトラップされたキャ リアの放出過程が起こっていることを示唆している。



図3.9 a-IGZO薄膜(wet annealing)の過渡光応答特性から得られた遅い時定数の アレニウスプロット

活性化エネルギーは0.2eVと見積もられた

# 3.5 a-IGZO 薄膜の電子状態とピーク反射率成分の相関

**a-IGZO**の電子状態として、これまでに以下のようなバンドダイヤグラムが予測、提案されて いる<sup>51,52)</sup>。前節までに得られた μ -**PCD** による過渡光応答特性の各成分との関係を以下にまと める。



図3.10 現在予測されているa-IGZOの電子状態密度分布

電界効果移動度に影響が大きいのは、伝導帯近傍のテイルステートや欠陥準位と考えられる (図 3.10 中の①tail states)。これまでのµ-PCD による評価結果から、熱処理によって伝導帯近 傍のテイルステートの欠陥密度が減少することが示唆された。Hino は Fourier transform deep-level transient spectroscopy (FT-DLTS)を用いてチャネル層の直接評価を行い、熱処理により 伝導帯近傍のテイルステートの密度が減少すること、さらにテイルステートの密度と TFT の 電界効果移動度に相関性があることを直接的に示した<sup>53)</sup>。本章において過渡光応答特性にお えけるピーク反射率強度のメカニズムは上記測定と一致するものであり、テイルステートが再 結合中心と働いていることを意味している。

図 3.10 中②の深い準位(deep states)は、過渡光応答特性の速い減衰成分に関与していること が示唆され、また HAXPES の結果<sup>33)</sup>や光応答特性の波長依存性の結果からも深い準位の存在 は明らかになっている。深いエネルギー位置に存在するため、これらの準位は電子占有の状態 であり、電気特性への直接的な影響は少ないが、光耐性を改善する上では重要な因子となる。 また過渡光応答特性の遅い減衰成分のアレニウスプロットで確認された 0.2eV 近傍のトラ ップ準位に近い、伝導帯下 0.2eV の浅い準位の存在も予測されている(図 3.10 中の②defect states)。ここで、当該準位の存在を確認するため、別途 Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy (ICTS)測定により a-IGZO 薄膜中における電子トラップの評価を実施したところ (図 3.11)<sup>54)</sup>、伝導帯下端の 0.2eV 近傍に電子トラップが存在することが明らかなった。その他、 C-V 測定などの結果から、伝導帯下端の 0.1-0.3eV 近傍に局在的な準位が存在することが数例 報告されている <sup>57, 58)</sup>。これらの電子トラップのエネルギー位置は、本実験で得られた結果と も非常に近いものであり、過渡光応答特性で確認される遅い減衰成分が電子トラップ起因であ る可能性が高いことを示唆している。このような浅い準位が存在する場合、キャリアの減衰が トラップからの放出に律速されるため見かけ上、減衰時間が長くなる。一方で、光照射により 電子放出を伴う現象(光劣化、PPC: Persistent Photocurrent )等が準安定状態に起因しているとす る報告や予想もなされており <sup>55,56)</sup>、今回得られた遅い減衰成分のメカニズムについては今後も 系統的な検討が必要である。第 5 章において、a-IGZO 薄膜への光照射による影響、効果につ いて、物理解析による観点からその物理的機構を検討した結果を述べる。



図3.11 a-IGZO薄膜のICTS測定結果<sup>54)</sup> (a)ICTSスペクトルの温度依存性(0V), (b)ICTSスペクトルの温度依存性(-1V), (c)rT<sup>2</sup>のアレニウスプロット(活性化エネルギーは0.2eVと算出される)

### 3.6 まとめ

本章ではµ-PCD により得られる a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性を構成する成分の種類や各成分と a-IGZO TFT 特性、a-IGZO 薄膜の膜質(欠陥密度、準位)の相関性を検証した。

この結果、a-IGZO 薄膜の過渡応答特性は主に3つの成分:レーザー照射時のピーク反射率 と2つの時定数をもつ減衰成分から構成されることが明らかになった。

①ピーク反射率

ピーク反射率強度は µ-PCD 測定時のレーザー照射時における過剰キャリアの生成過程と再 結合過程によって決まる値である。ピーク反射率強度の光強度依存性(Power law 特性)から、 再結合過程に伝導帯のテイルステートが大きな影響を及ぼす可能性があることが示唆された。 このため、テイルステートは TFT 特性においても重要な影響を及ぼすことから、ピーク反射 率強度と TFT 特性に何らかの相関があることが予測された。そこで、これらを比較したとこ ろ、ピーク反射率強度と a-IGZO TFT 特性間で良い相関性(ピーク値が高いほどトランジスタ特 性(飽和移動度、S 値)が良い)結果が得られ、予想したメカニズムを補足する結果が得られた。 µ-PCD により得られるピーク反射率強度が a-IGZO 薄膜の膜質評価に優れた手法であること 示した。

②速い減衰成分

励起レーザー照射直後(①のピーク反射率の後)に、時定数数十 ns オーダーの早い時定数をも つ減衰成分が認められた。過渡光応答特性の温度依存性評価から、この速い減衰成分は温度に 対する変化が少ないことがわかった。SRH 理論に基づく考察から、弱い温度依存性は深い準 位を介した再結合過程が支配的であると推測された。その他、HAXPES による実験結果から は深い準位が存在し、熱処理によってこの準位密度が減少することがわかっている。これらの ことは、速い減衰成分の時定数が熱処理により改善(大きくなる)されることと相関があり、速 い減衰成分が深い準位に支配的であることを裏付けるものである。

③遅い減衰成分

速い時定数の後、数µsオーダーの遅い時定数成分が現れる。時定数には温度依存性が認められた。このメカニズムを捕獲されていたキャリアがある時定数を持って伝導帯(もしくは価電子帯)に放出され、直ちに再結合によりキャリアが消滅するかもしくは再度トラップされる結果が遅い減衰を起こすと仮定し、捕獲キャリアの放出率を使ったアレニウス・プロットから活性化エネルギー0.2eVを得た。バンド端から0.2eVのエネルギー位置でのトラップ準位が関与する可能性が示唆された。これはICTSにより見積もった電子トラップ準位と近いものである。一方で、光劣化、PPCを引き起こすとされる準安定状態が関与したメカニズムである可能性も否定はできないため、遅い減衰成分のメカニズムについては今後も系統的な検討が必要で

ある。

以上より、a-IGZO 薄膜における µ-PCD の過渡光応答特性評価は、a-IGZO TFT 特性など、 膜質や欠陥密度などの予測、見積もりに有用であることを示すことができた。特にピーク反射 率はトランジスタ特性との相関性もよく、実用面(インライン)において膜質管理へ展開される ことが期待できる。

### 参考文献

- 1) K. Nomura, A. Takagi, T, Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4303 (2006)
- 2) H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumoni, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **89**, 112123 (2006)
- 3) J. K. Jeong, J. H. Jeong, H. W. Yang, J.-S. Park, Y.-G. Mo, and H. D. Kim, Appl. Phys. Lett., 91, 113505 (2007)
- 4) H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, and D. A. Keszler, Appl. Phys. Lett., **86**,013503 (2005)
- 5) A. Suresh and J. F. Muth, Appl. Phys. Lett., 92, 033502 (2008)
- 6) Y.-K. Moon, S. Lee, D.-H. Kim, D.-H. Lee, C.-O. Jeong, and J.-W. Park, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 031301 (2009)
- 7) P. Görrn, P. Hölzer, T. Riedl, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, and S. Kipp, Appl. Phys. Lett., **90**, 063502 (2007)
- 8) T. Arai, N. Morosawa, K. Tokunaga, Y. Terai, E. Fukumoto, T. Fujimori, T. Nakayama, T. Yamaguchi, and T. Sasaoka, SID 10 Digest, 1033 (2010)
- 9) N. Yamaguchi, S. Taniguchi, T. Miyajima, and M. Ikeda, J. Vac. Sci. Techno. B 27, 1746 (2009)
- 10) P. P. Infelta, M. P. de Haas, and J. M. Warman, Rad. Phys. Chem., 10, 353 (1977)
- 11) M. P. de Haas, and J. M. Warman, Chem. Phys., 73, 35 (1982)
- 12) M. P. de Haas, M. Kunst, J. M. Warman, and J. B. Verberne, J. Phys. Chem., 87, 4089 (1983)
- 13) M.Kunst, and A. Werner, J. Appl. Phys., 58, 2236 (1985)
- 14) 宇佐美晶, 櫛田知義, 応用物理, 50, 607 (1981)
- 15) S. Sumie, K. Yamashita, F. Ojima, and H. Takamatsu, Kobe Steel Eng. Rep., 57, 8 (2007)
- 16) S. Sumie, F. Ojima, K. Yamashita, K. Iba, and H. Hashizume, J. Electrochem. Soc., 152, G99 (2005)
- 17) Y. Sugawara, Y. Uraoka, H. Yano, T. Hatayama, T. Fuyuki, and A. Mimura, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 7607 (2007)
- 18) T. E. Murphy, K. Moazzami, and J. D. Phillips, J. Electron. Mater., 35, 543 (2006)
- 19) B. Berger, N. Schüler, S. Anger, B. G. Wendrock, J. R. Niklas, and K. Dornich, Phys. Stat. Sol. (a) **208**, 769 (2011)
- 20) M. Ichimura, N. Yamada, H. Tajiri and E. Arai, J. Appl. Phys., 84, 2727 (1998)
- 21) A. Rose, Concept in photoconductivity and Allied Problems, (Interscience, New York 1963)

22) A. Dahshan, H. H. Amer, A. H. Moharam, and A. A. Othman, Thin solid films 513, 369 (2006)

23) D. H. Lee, K. Kawamura, K, Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Thin solid films, **518**, 3000 (2010)

- 24) M. A. Kastner and D. Monroe, Solar Energy Mater. 8, 41 (1982)
- 25) 応用物理学会, アモルファスシリコン, オーム社, (1993)
- 26) T.Leroux, Solid-StateElectronics, 29, 47 (1986).
- 27) M.Shur, and M.Hack, J.Appl.Phys., 55, 3831 (1984).
- 28) J.Z. Liu, and S. Wagner, Phys. Rev. B, 39, 11156 (1989)
- 29) I. Balberg, J. Non-Cryst. Solids, 299-302, 531 (2002)
- 30) D. Mendoza, and W. Pickin, Phys. Rev. B, 40, 3914 (1989)
- 31) J. A. Schmidt, C. Longeaud, and J. P. Kleider, Thin solid films, 493, 319 (2005)
- 32) S. Yamazaki, Philosophical Magazine Part B, 56, 79 (1987)
- 33) K. Nomura, T. kamiya, M. Hirano and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 95, 013502 (2009)
- 34) M. Kimura, T. Kamiya, T. Nakanishi, K. Nomura, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 96, 262105 (2010)
- 35) K. Nomura, T. kamiya, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 93, 192107 (2008)
- 36) T. Pisarkiewicz, Opt-Electron. Rev., 12, 33 (2004)
- 37) Y. F. Chen, Phys. Rev. B, 40, 3437 (1989)
- 38) J. Reemts, and A. Kittel, J. Appl. Phys., 101, 013709 (2007)
- 39) D. S. Ginger, and N. C. Greenham, J. Appl. Phys., 87, 1361 (2000)
- 40) S. Mondal, and A. K. Raychaudhuri, J. Appl. Phys., 98,023501 (2011)
- 41) H. X. jiang, and J. Y. Lin, Phys. Rev. Lett., 64, 2547 (1990)
- 42) G. Beadie, W. S. Rabinovich, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, S. C. Binari, and J. A. Freitas, Appl. Phys. Lett., **71**, 1092 (1997)
- 43) W. Shockley, and W. T. Read, Phys. Rev., 87, 835 (1952)
- 44) R. N. Hall, Phys, Rev. 87, 387 (1952)
- 45) M. Ichimura, H. Tajiri, T. Ito, and E. Arai, J. Electrochem. Soc., 145, 3265 (1998)
- 46) D. Macdonald, and A. Cuevas, Phys. Rev. B, 67, 075203 (2003)
- 47) H. Okada, and T Minemoto, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 020203 (2011)
- 48) H. Okushi and Y. Tokumaru, Jpn. J. Appl. Phys. 19, L335 (1980)
- 49) H. Kiyata, H. Okushi, K. Okano, Y. Akiba, T. Kurosu, and M. Iida, Appl. Phys. Lett. 61, 1808 (1992)

50) P. Hacke, T. Detchprohm, K. Hiramatsu, N. Sawaki, K. Tadatomo, and K. Miyake, J. Appl. Phys. 76, 304 (1994)

51) T. kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, IEEE J. Display Technol., 5, 273 (2009)

52) T. kamiya, and H. Hosono, NPG Asia Mater., 2, 15 (2010)

53) A. Hino, S. Kosaka, S. Morita, S. Yasuno, T. Kishi, K. Hayashi, and T. Kugimiya, ECS Solid State Lett., 1, Q51 (2012)

54) K. Hayashi, A. Hino, S. Morita, S. Yasuno, H. Okada, and T. Kugimiya, Appl. Phys. Lett., 100, 102106 (2012)

55) J. H. Kim, U. K. Kim, Y. J. Chung, and C. S. Hwang, Appl. Phys. Lett., 98, 232102 (2011)

56) P. Migliorato, M. D. H. Chowdhury, J. G. Um, M. Seok, and J. Jang, Appl. Phys. Lett., 101, 123502 (2012)

57) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, Sci. Technol. Adv. Mater. 11, 044305 (2010)

58) M. Kimura, T. Nakanishi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 92, 133512 (2008)

# 第4章 a-IGZO TFT プロセス評価技術に関する研究

### 4.1 はじめに

前章にてμ-PCD により得られる a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性が主に 3 つの成分により構成されることが明らかになった。特に成分の1 つであるピーク反射率強度は、伝導帯のテイルステートの密度を強く反映しトランジスタ特性との相関性が良く、膜質管理など実用面での展開に有用であることを示した。本章ではこのピーク反射率強度に着目した応用的な検証を行うことを目的とする。前章で得られたメカニズムの正当性を確認しつつ、TFT 作製の実プロセスにおいてどのような場面で応用展開できるのかを検討する。

これまでに記述してきたように、酸化物半導体 TFT は酸化物半導体薄膜の安定性、信頼性 の改善のため、膜質(欠陥密度)などの品質確保が実用化へ向けた重要な課題であり<sup>1-3)</sup>、その他、 大面積における膜質の均一性の確保や、スパッタ成膜や熱処理ばらつきの低減、各 TFT プロ セス工程の最適化など、量産化を念頭においた歩留まり向上へ向けた取り組みも重要な事項と なってきている。こうした酸化物半導体の膜質や欠陥を評価(モニタ)する手法を確立すること は、酸化物 TFT の実用化、量産化の一助となると考えられる。そこで本章では、前章で実証 したμ-PCD による a-IGZO 薄膜の膜質評価技術を応用展開するため、次のステップとして、 さらに実用面での展開を想定した各種 TFT プロセスにμ-PCD 評価を適用し、その有効性を見 極めることを目的とした。

# 4.2 a-IGZO TFT プロセスで生じる問題

μ-PCD への適用を検討する各 TFT プロセスや各種処理工程を抽出するため、a-IGZOTFT で 一般的なボトムゲート型 TFT プロセスのフローを以下に示す。

### 1) ゲート電極

1)-1:ゲート電極材料成膜 →1)-2:フォトリソグラフィー →1)-3:電極エッチング →

1)-4:フォトレジスト剥離

#### 2) MOS 構造

2)-1:絶縁膜成膜 →2)-2:a-IGZO 膜成膜 →2)-3:フォトリソグラフィー →2)-4 : a-IGZO 膜エ ッチング →2)-5:フォトレジスト剥離 →2)-6 : 熱処理

### 3) ソース・ドレイン電極

3)-1:ソース・ドレイン成膜 →3)-2:フォトリソグラフィー →3)-3:電極エッチング → 3)-4:フォトレジスト剥離

#### 4) 保護膜

4)-1:保護膜成膜 →4)-2:フォトリソグラフィー →4)-3:保護膜エッチング(コンタクトホール) →4)-4:フォトレジスト剥離

#### 5) 画素電極

5)-1:透明電極成膜 →5)-2:フォトリソグラフィー →5)-3:透明電極エッチング → 5)-4:フォトレジスト剥離

以上の TFT プロセスのうち、特に 2)-2:a-IGZO 膜成膜、2)-6:熱処理、4)-1:保護膜成膜がトラ ンジスタ特性への影響が大きく、また品質管理の点で重要な工程であると考えられる。その他、 上記に示した TFT プロセス工程のフローは5マスクプロセス(エッチストップ型)を想定したも のであるが、近年はコストメリットの大きい4マスクプロセス(チャネルエッチ型)が着目され ている。しかしながら、4マスクプロセスの場合、3)-3:電極エッチング工程で半導体層がソー ス・ドレインの影響を受ける問題が実用化へのボトルネックとなっている<sup>4)</sup>。このため、3)-3: 電極エッチングの工程管理への展開も重要であると考えられるため、先に挙げた工程に加えて 4マスクプロセスを想定したプラズマエッチングについての検証も行う。

### 4.2.1 組成分布

a-IGZO 薄膜の成膜工程は、a-IGZO 薄膜の物理特性や TFT プロセス工程を経た後に最終的に 得られるトランジスタ特性にも大きく影響を与えることから最も需要な工程であると言える <sup>5-7)</sup>。成膜パラメーターとしては、ターゲットの組成、パワー、スパッタガス中の酸素分圧、総 スパッタガス圧、ターゲットと基板の位置(距離)、基板温度など様々なものがある。特に a-IGZO TFT 特性(電界効果移動度やバイアスストレス耐性)が a-IGZO 組成に非常に敏感であることが 報告されており<sup>8-11)</sup>、成膜工程における組成ばらつきの低減や組成比率の管理が重要と考えら れる。本節ではこの組成比率のモニタを目的とし、 $\mu$ -PCD による組成依存性についての評価 を行う。a-IGZO の組成については、In 濃度が高いほど、電界効果移動度が高くなり<sup>8,11)</sup>、また Ga 濃度が高くなると電界効果移動度は低下するものの、ストレス耐性や光劣化に対する特性 が改善されることが知られている<sup>9)</sup>。前節で $\mu$ -PCD と電界効果移動度には相関性があること が明らかになっているため、組成比率と電界効果移動度の相関性に着目した検討を行う。

# 4.2.2 エッチングダメージ

前節で述べたように、バックチャネルエッチ型の TFT プロセス工程は低コスト化の点で有 用な工程であるものの、エッチストップレイヤー型 TFT に比べて特性が著しく悪くなること が多い<sup>4)</sup>。この要因は主に、ソース・ドレイン電極のドライエッチングが、バックチャネルに 与える深刻なダメージにあり、実際にドライエッチングによりバックチャネル表面が粒状に荒 れることが報告されている<sup>12)</sup>。このため、チャネルエッチ型の TFT プロセスの実用化のため には、同工程の最適化やプロセス管理が重要と考えられる。前章では主にバルク領域の情報を μ-PCD により検出しており、エッチングによるダメージは a-IGZO 薄膜の表面近傍で起こる 現象と予測されるが、ここでは表面のダメージ(欠陥)をμ-PCD で検出できるかどうかに着目 した検証を行う。

### 4.2.3 保護膜形成

イオン結合性物質の表面は水蒸気や酸素分子を吸着しやすく、バックチャネルが露出した a-IGZO TFT は雰囲気に敏感なため、信頼性の高い TFT 動作を得るためには保護膜は必須の工 程である<sup>13-15)</sup>。しかし、a-Si TFT 等で一般的なプラズマ CVD の SiN 膜を堆積すると、SiN 膜 からの水素の混入により SiN 膜/半導体界面近傍が導体化し、良好なスイッチング特性は得ら れない。このため、一般的には SiO<sub>2</sub>を使用することが多いが、SiN に比べると水素の混入は少 ないものの、CVD 成膜工程によって TFT 特性が劣化することがほとんどである。このように バックチャネルの導体化や特性劣化は深刻な問題であるが、トラップやキャリア密度の不活性 化(水素混入や酸素欠損生成)による高抵抗化については、TFT のオン電流値に対する影響はほ とんどないため、活性層の二層化<sup>16</sup>、酸化性保護膜<sup>17,18</sup>、N<sub>2</sub>O プラズマプロセス(過剰酸素の 領域を生成する)<sup>19)</sup>などが提案されている。以上のように a-IGZO TFT の特性はその上層に設け る保護膜の形成条件にも非常に敏感であり、保護膜形成工程はその後の TFT 特性を大きく左 右する重要なプロセスであると言えるµ-PCD により本プロセスへの応用を検討する。

### 4.2.4 熱処理

a-IGZO TFT は熱処理無し(3.3.3 参照)でも比較的良好なスイッチング特性を示すものの、実 用化に耐えうる特性を発現するためには、200℃以上の熱処理が必須である<sup>31-34)</sup>。一方で、200 ~400℃近傍の処理温度領域で著しく特性が変化することから、各素子のばらつきを低減する ためには基板面内において熱処理を均一に実施することが求められる。前章で示したように熱 処理によって電界効果移動度が改善する傾向が見られており、熱処理温度と膜質に相関がある と捉え、μ-PCD による熱処理の工程管理への応用を検証する。

### 4.2.5 a-IGZO 膜厚

a-IGZO 膜厚が TFT 特性への影響が大きいことが報告されている。スパッタ成膜工程におい て、ターゲットからの距離によって基板面内で膜厚が異なる可能性があるため、膜厚の制御の モニタも重要な工程管理と言える。本研究で使用する μ-PCD の励起光源の波長は 3.55eV で、 a-IGZO のバンドギャップや吸収係数(3.3.2 参照)を考慮すると、その侵入深さは約 300nm 程度 であり、実質的にはそれより深い位置までの情報(励起→再結合の過程が起こる深さ)を検出す ることになる。TFT で使用される膜厚は一般的には 50nm 程度が多い。このため、 µ-PCD で は膜全体のキャリア密度を反映するため、膜厚にも敏感な情報が得られるものと推定される。

### 4.3 a-IGZO の組成依存性評価

組成依存性評価として、a-IGZO 薄膜の Ga の組成比を変えた In:Ga:Zn=1:0.7:1、1:1:1、1:2:1 の3種類と、6インチウェハ面内で組成傾斜のある a-IGZO 薄膜を評価に用いた。Ga 組成比が a-IGZO TFT の電界効果移動に影響が大きいことが報告されているため<sup>8-10)</sup>、Ga 比率の異なる 上記3種類の a-IGZO 薄膜を選択している。また、成膜には第2章で説明した In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 ZnO の3つのターゲットによるコスパッタ法を使用し、カソードのパワーを調整することによ り所望の組成比を持つものや、成膜時の基板回転を止めることで組成傾斜のある a-IGZO 薄膜 を成膜した。また同種の a-IGZO 薄膜を使用した TFT を作製しトランジスタ特性から移動度を 算出しµ-PCD 測定結果の検証に使用した。

### 4.3.1 Ga 濃度依存性

図 4.1 に 3 種類の Ga 濃度の異なる a-IGZO TFT の  $I_d$ - $V_g$ の測定結果を示す。また、トランジ スタ特性として電界効果移動度(飽和移動度: $\mu_{SAT}$ )とサブスレッショルドスイング(SS)、しきい 値を算出したものを表 4.1 に示している。上記パラメーターの算出方法は第 2 章に示した通り である。各試料ともに明瞭なスイッチング特性を示しており、また Ga 濃度に依存したトンジ スタ特性の変化も見られる。Ga 組成比の最も低い 1:0.7:1 では、オン電流と飽和移動度が最も 高く、S 値は最も小さい。Ga 濃度に依存して移動度が変化する同様の傾向が報告されている <sup>8-10)</sup>。



図4.1 Ga濃度の異なるa-IGZO TFT(In:Ga:Zn=1:0.7:1, 1:1:1, 1:2:1)のI<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測 定結果 (V<sub>ds</sub>=10V)

表4.1 Ga濃度の異なるa-IGZO TFT(In:Ga:Zn=1:0.7:1, 1:1:1, 1:2:1)の トランジスタ特性 (飽和移動度、S値、しきい値、On/Off比)

In : Ga : Zn ratio	$\mu_{\rm SAT}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	SS (V/decade)	V <sub>th</sub> (V)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub> ratio
1:0.7:1	11.5	0.26	2	$5 \times 10^{8}$
1:1:1	8.3	0.46	3	$4 \times 10^8$
1:2:1	4.4	0.83	5	$2 \times 10^8$



図4.2 Ga濃度の異なるa-IGZO薄膜(In:Ga:Zn=1:0.7:1, 1:1:1, 1:2:1)の過 渡光応答特性

挿入図はピーク反射率近傍を拡大したものを示す

図 4.2 に Ga 組成比の異なる 3 種の a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性結果を示す。各試料におい て、前章で確認されたものと同様に非指数関数型の減衰波形が確認される。その他、ピーク反 射率強度は Ga 組成比に依存して変化し、Ga 組成比が小さくなるのに伴ってピーク反射率強度 が大きくなる傾向が認められる。一方、減衰成分については大きな変化は認められない。各減 衰成分については、前章によりそれぞれのメカニズムが明らかになっているが、以降はピーク 反射率強度のみに着目して議論を進める。

図 4.3 に飽和移動度に対してピーク反射率強度をプロットしたものを示す。これより、ピー ク反射率強度は飽和移動度の増加に伴って値が高くなり、直線関係にあることがわかる。これ は前章で認められた飽和移動度とピーク反射率強度の相関性の傾向と一致し、またS値との相 関性も良い。以上の結果は、前章の考察を基にすると、伝導帯近傍(テイルステートなど)の準 位密度に差異があることを示唆している。a-IGZO において、Zn は伝導帯下に浅い(小さい)の 準位の形成に関与することが報告されている<sup>8)</sup>。また、S値は伝導帯のテイルステートを強く 反映することが知られており、本実験結果のS値については Ga 組成比の低下(言い換えれば Zn 組成比の増加)に伴った明らかな改善の傾向が見られている。

その他、a-IGZO における電子移動度はキャリア密度による影響を強く受けることが知られ ている<sup>11)</sup>。本実験における a-IGZO 薄膜のキャリア密度は 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> 程度であり Ga 組成比の減 少に伴ってキャリア密度は増加する。本実験におけるキャリア密度の範囲において、キャリア 密度が増加するとフェルミ準位は伝導帯側にシフトし、結果有効な再結合中心や捕獲準位が減 少する。これにより、トランジスタ特性が改善される(移動度が増加する)。以上の結果から、 Ga 組成比が減少すると、再結合中心や捕獲準位などのサブギャップ(テイルステートなどを含 む)が改善される(見かけ上低減される)と推定される。このため、本実験では、Ga 組成比の 低い a-IGZO では、μ-PCD 計測におけるレーザー照射時により多くの過剰キャリアが残るた め、Ga 組成比の高い a-IGZO に比べてピーク反射率が高くなると考えられた。



図 4.3 Ga 濃度の異なる a-IGZO 薄膜(In:Ga:Zn=1:0.7:1, 1:1:1, 1:2:1) のピーク反射率強度と同種の a-IGZO TFT から得られた飽和移動度の関係

# 4.3.2 コスパッタを利用した組成傾斜 a-IGZO 薄膜の評価

次にさらに実用面(インラインにおける基板面内評価)での適用を念頭に置いた、組成傾斜を 意図的に付けた a-IGZO 薄膜の μ-PCD のマッピング評価を実施した。

6 インチガラス基板上に組成傾斜のある a-IGZO を成膜するため、第2章で説明したコスパ ッタ法を使用した。また意図的に組成傾斜をつけるために、基板の回転は行わずに成膜を行っ ている。これにより、例えば  $In_2O_3$ ターゲットに近いところは In リッチな組成比になり、ZnO ターゲットに近いところは Zn リッチな組成比になる。成膜後、大気中にて 350℃、1 時間の熱 処理を実施し、6 インチ基板全体の $\mu$ -PCD マッピング測定を実施し、それぞれ測定箇所毎の ピーク反射率強度を算出しマッピング表示した。マッピング測定はスキャニングピッチ 1mm で計測を実施している。また、同種の組成傾斜 a-IGZO 膜を使用した TFT を6インチ基板上に 作製し(作製方法は第2章に示した通り)、基板上に作製した TFT についてそれぞれ I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測定 を実施し、飽和移動度を算出した。6インチウェハ上に TFT を作製した概観写真を図 4.4 に示 す。

図4.5(a)に6インチウェハ上TFTのI<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測定から算出した飽和移動度のマッピング結果を、 図 4.5(b)に6インチガラス基板上 a-IGZO 膜の $\mu$ -PCD マッピング(ピーク反射率強度)結果を示 す<sup>20)</sup>。図 4.5(a)の結果から、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び ZnO ターゲット近傍では、飽和移動度が低く、一方 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ターゲットに近い位置(図 4.5(a)中長円形 1)の TFT では飽和移動度が高い傾向が確認される。 Iwasaki らによりコスパッタ法を用いた同様の a-IGZO の組成依存性と移動度に関する報告が なされており<sup>8)</sup>、In/(In+Ga)比率が増加すると移動度が増加するという、本実験結果と同様の 傾向が見られている。また、図 4.5(b)の $\mu$ -PCD マッピングの結果からは、長円形 2 で示す図 4.5(a)の長円形 1 と同様の領域でピーク反射率強度が高い。またその他、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び ZnO ター ゲット近傍でピーク反射率強度が低い傾向が確認され、これらも図 4.5(a)の特徴と相関が良い。 以上のことから、前章及び前節にて認められてきた傾向と同様、飽和移動度とピーク反射率強 度に非常に強い相関性があることわかる。

本節では a-IGZO TFT から得られる飽和移動度と µ-PCD から得られるピーク反射率強度の 相関性を改めて確認した。これは前章で解明したピーク反射率のメカニズムを補足するもので あり、また µ-PCD のマッピング測定の有用性を示すものである。また、µ-PCD による a-IGZO 薄膜の評価がパネル作製工程におけるインラインへの展開のみならず、コスパッタと µ-PCD マッピングの組み合わせを応用することで材料開発における開発ツールとしての可能性があ ることも見出した。

58



図 4.4 6 インチ Si ウェハ上に作製した組成傾斜付 a-IGZO TFT の概観写真 ウェハ面内を 300 ブロックに区切りそれぞれ TFT を作製している



(a) 飽和移動度マッピング

(b) ピーク反射率強度マッピング

# 4.4 Ar<sup>+</sup>プラズマダメージ評価

先述したように、4マスクプロセスを適用したバックチャネルエッチ型の a-IGZO TFT で は後工程(ソース・ドレインのドライエッチ)で特性が著しく劣化する(移動度の低減)などダメ ージに関する問題が生じることが多い。このため、プラズマプロセスによる a-IGZO 薄膜表面 のダメージをモニタする目的で、プラズマ処理が a-IGZO 薄膜に与える影響をμ-PCD により 評価することを検討した。プラズマ処理には一般的な Ar<sup>+</sup>プラズマを使用した。

評価には a-IGZO 薄膜(In:Ga:Zn=1:1:1 ターゲットを使用して成膜)を熱処理(大気中、350℃、 1 時間)用いた。また同種の a-IGZO 薄膜を使用した TFT を作製し Ar<sup>+</sup>プラズマ処理後の I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> 測定を実施した。

# 4.4.1 Ar<sup>+</sup>プラズマ処理

Ar<sup>+</sup>プラズマ処理は反応性イオンエッチング装置(Reactive Ion Etching: RIE)装置を使用して 実施した。ガス圧力 0.5Pa、パワーは 50W とした。暴露時間は 1、3、5、30、300 秒の 5 条件 で実施している。

図 4.6 に a-IGZO TFT の Ar<sup>+</sup>プラズマ処理前後(5 条件)における I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測定結果を示す。Ar<sup>+</sup>プ ラズマ処理前の TFT 特性を見積もると、飽和移動度 8.3cm<sup>2</sup>/Vs、SS 値 0.33V/dec と良好なトラ ンジスタ特性を示している。一方、ほとんどの Ar<sup>+</sup>プラズマ処理時間によって、オフ電流が大 幅に増加することがわかる。わずか 3 秒ほどの暴露によって、導体化が起こりスイッチング特 性を示さない。これはプラズマによって a-IGZO 表面近傍に酸素欠損が生成され、キャリアと なる電子が増加することに起因する <sup>21,22</sup>。a-IGZO がプラズマなどに極めて敏感な反応を示す ことがわかる。



図4.6 各Ar<sup>+</sup>プラズマ処理後のa-IGZO TFTの $I_d$ - $V_g$ 測定結果 ( $V_{ds}$ =10V) Ar+プラズマ処理は0s, 1s, 3s, 5s, 30s, 300sの6水準

次に図 4.7 に a-IGZO 薄膜の Ar<sup>+</sup>プラズマ処理前後(5 条件)における過渡光応答特性結果を示 す。各暴露条件においてこれまでに確認されたものと同様の非指数関数型の減衰波形が確認さ れる。ピーク反射率強度に着目すると Ar<sup>+</sup>プラズマ処理時間の増加に伴って強度が減少するこ とが確認される。図 4.8 には Ar<sup>+</sup>プラズマ処理時間に対してピーク反射率強度をプロットした ものを示す。これより、処理時間とピーク反射率強度間で良い直線関係が認められ、双方にお いて強い相関性があることが明らかである。また、これらの結果はピーク反射率が表面状態の 影響を強く受けている事を示唆している。これは、バルク領域に対するプラズマプロセスの影 響は小さいと推測されるからである。本結果と第 3 章(a-IGZO の膜質評価技術に関する研究) や前章(4.3 a-IGZO の組成依存性評価)の実験結果を併せて考察すると、過渡光応答特性から 得られるピーク反射率はバルク領域の状態と表面状態の双方の影響を反映しているものと考 えることができる。特に表面状態については、再結合中心や捕獲準位となり得るような表面準 位がピーク反射率に影響していると考えられ、本実験では Ar<sup>+</sup>プラズマにより生成される酸素 欠損が表面準位となることで、過剰キャリアの再結合確率が増加し、ピーク反射率が減少する ものと考えられる。

一方で、実際の TFT プロセス工程では Ar の他に SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> など様々なエッチングガスが使用 されている<sup>12)</sup>。今後こうしたエッチングガスについての傾向を把握することは重要であり課 題でもある。その他、ドライ工程のみならず、ウェット工程への応用についても今後検討する 必要がある<sup>23,24)</sup>。



図 4.7 各 Ar<sup>+</sup>プラズマ処理後の a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性 Ar+プラズマ処理は 0s, 1s, 3s, 5s, 30s, 300s の 6 水準



図 4.8 Ar<sup>+</sup>プラズマ処理時間とa-IGZO 薄膜のピーク反射率強度の関係

# 4.4.2 XPS による状態分析

Ar<sup>+</sup>プラズマ処理による表面状態の影響を調べるため、XPS による評価を実施した。図の 4.9(a)に各 Ar<sup>+</sup>プラズマ暴露後の a-IGZO 薄膜のバレンスバンドスペクトルを示す。図 4.9(b)に はバレンスバンド端近傍を拡大したものを示す。また、図 4.10(a)O1s、(b)Ga2p<sub>2/3</sub>、(c)In3d, (d)Zn2p2a スペクトルを示す。a-IGZO のバレンスバンドは主に O2p と Zn3d 軌道により構成さ れている。また、各 Ar<sup>+</sup>プラズマ処理時間に依存してバレンスバンド端がシフトしていること が確認される。ここでバレンスバンド端を、O2pの低結合エネルギー側の立ち上がり(4-5eV近 傍)を外挿したものと、ベースラインの交点と定義すると、バレンスバンド端のエネルギー値 は各 Ar<sup>+</sup>プラズマ暴前で 3.4eV、300 秒暴露後で 3.8eV となる。同様の各 Ar<sup>+</sup>プラズマ処理時間 に依存したエネルギーシフトは、図 4.9 及び 4.10 の Zn3d、 In4d、O1s、Ga2p<sub>2/3</sub>、In3d, (Zn2p<sub>2/3</sub> スペクトルでも確認される。このことから、以上のような高結合エネルギー側へシフトする現 象は、チャージアップに起因するよりはむしろフェルミレベルシフトを反映したものと推測さ れる<sup>25-27)</sup>。Min らは ZnO において、酸素欠損起因のフェルミレベルシフトが XPS の(結合)エ ネルギーシフトに反映されることを報告している<sup>25)</sup>。本実験では、図 4.6 に示したように Ar<sup>+</sup> プラズマ処理によって導体化する現象が認められている。このため、a-IGZO 薄膜表面近傍の フェルミレベルは伝導帯下端に近づいていくと推測される。フェルミレベルが伝導帯下端に近 づくにつれ、熱的励起による自由電子は増加する。このため、XPS 測定結果により観測されて いるエネルギーシフトは主にフェルミレベルの変化に起因するものと考えられる。また、図 4.9(b)のバレンスバンド端を見ると、6eV 近傍のシグナル強度が各 Ar<sup>+</sup>プラズマ暴露時間の増加 に伴って、減少する傾向が認められる。バレンスバンドにおける同エネルギー近傍のシグナル が酸素欠損量に依存して変化することが報告されており<sup>28)</sup>、同様の現象(Ar<sup>+</sup>プラズマによって 酸素欠損が増加した)を示唆していると考えられる。



図 4.9 各 Ar<sup>+</sup>プラズマ処理後の(a)バレンスバンドスペクトル (b)はバレンスバンド端近傍を拡大したもの



図 4.10 各 Ar<sup>+</sup>プラズマ処理後の(a)O1s、(b)Ga2p<sub>3/2</sub>、(c)In3d、 (d)Zn2p<sub>3/2</sub>スペクトル

## 4.5 CVD による SiO<sub>2</sub>保護膜形成プロセス評価

前節までの実験結果により、過渡光応答特性から得られるピーク反射率はバルク状態だけで はなく、表面状態も反映することが示唆された。前節では表面準位(ダメージ)に着目した検証 を行ったが、本節では保護膜形成により表面準位を改善した場合を想定した評価を実施し、ピ ーク反射率における表面準位の関与についての検証と確認を行う。

a-IGZO における保護膜形成には Plasma-enhanced chemical vapor deposition(PECVD)が一般的 であるが、その成膜条件が形成後の TFT 特性(すなわち保護膜/a-IGZO の界面状態)に与える影 響は大きく、a-IGZO TFT の実用化に向け保護膜形成のプロセスも大きな課題の一つと言える。 近年、低温(~150°C)PECVD による SiO<sub>2</sub>保護膜形成で、a-IGZO 表面(界面)準位が低減されるこ とが報告されており<sup>30)</sup>、本実験における保護膜形成においても低温での成膜を実施した。SiO2 保護膜は 50nm とした。また、SiO<sub>2</sub>はバンドギャップ 8.9eV 程度であり、3.55eV の励起レーザ ーは SiO<sub>2</sub>層で吸収されずに a-IGZO に届くため、a-IGZO の上層に SiO<sub>2</sub>層があっても $\mu$ -PCD 測定から過渡光応答特性を得ることは可能であると考える。

図 4.11 に a-IGZO 薄膜の SiO<sub>2</sub> 保護膜形成前後における過渡光応答特性結果を示す。これよ り、保護膜形成後のピーク反射率は形成前に比較して若干値が高くなっていることが確認され る。本実験では低温プロセスと最適化された条件での形成により、表面準位が低減されている と予想される。このため光生成された過剰キャリアに対して働く再結合中心や捕獲準位が低減 され、ピーク反射率が増加したものと推定される。この結果は、前節までに考察された、ピー ク反射率はバルクと表面状態を反映するとした結論を補足するものである。前節の Ar<sup>+</sup>プラズ マによるダメージとは反対に、適切な保護膜形成条件により表面準位が低減されピーク反射率 が増加したものと考えられる。



図 4.11 SiO<sub>2</sub>保護膜形成前後における a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性
#### 4.6 熱処理温度依存性

a-IGZO TFT は最適なプロセス工程を得ることで、熱処理なしでも比較的良好なスイッチン グ特性を示すことが知られているものの、信頼性や安定性の点で実質的には 350℃程度の熱処 理工程が必要となる<sup>31-34)</sup>。さらに前節までに述べたとおり、a-IGZO 成膜後のプラズマプロセ スなど後工程によりダメージが入ることがほとんどであり、熱処理よってダメージを回復させ ることが必須となっている。

このため本節では a-IGZO 薄膜の熱処理温度依存性を µ-PCD により評価し、温度処理モニ タへの展開の可能性を検討した。熱処理には大気中、1 時間の条件を基本とし、熱処理として 150, 200, 250, 300, 350℃の 5 条件を実施した。また同熱処理工程を実施した a-IGZO 薄膜を使 用した TFT も作製し I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測定を実施した。

図 4.12 に a-IGZO TFT の各熱処理条件と熱処理未実施(as-depsited)における  $I_d$ - $V_g$ 測定結果を示す。as-deposited 試料を含めた全ての TFT においてスイッチング特性が確認される。飽和移動度と SS 値を図中に記載しているが、熱処理温度の増加に伴ってトランジスタ特性が改善される傾向が見られており、これまでに報告されている傾向と一致する <sup>31-34)</sup>。

図 4.13 に a-IGZO 薄膜の各熱処理条件と熱処理未実施(as-deposited)における過渡光応答特性結果を示す。各熱処理条件においてこれまでに確認されたものと同様の非指数関数型の減衰波形が確認される。ピーク反射率に着目すると熱処理温度の増加に伴って増加する傾向が確認される。

図 4.14には各熱処理温度に対してピーク反射率強度をプロットしたものを示す。これより、 熱処理温度とピーク反射率間で良い直線関係が認められ、双方において強い相関性があること は明らかである。併せて図 4.14には各熱処理条件の a-IGZO TFT から算出した飽和移動度とピ ーク反射率をプロットしたものを示している。双方の関係については、単純な直線関係ではな いものの、飽和移動度の高いものに対して、反射率ピーク値も増加する傾向が認められる。μ -PCD によって a-IGZO 薄膜の熱処理温度に対する変化を捉えることできることが示され、前 節 4.3.2(コスパッタ法による組成傾斜 IGZO 膜の評価)で使用したμ-PCD マッピングを適用さ せることで、大型基板上の熱処理むらなどの検出への展開が期待できることがわかった。



図4.12 各熱処理温度のa-IGZO TFTのI<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測定結果 (V<sub>ds</sub>=10V) 熱処理温度はas-depsited(未実施)、150℃, 200℃, 250℃, 300℃, 350℃の6条件



図 4.13 各熱処理温度の a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性 熱処理温度は as-depsited(未実施)、150℃, 200℃, 250℃, 300℃, 350℃の



図 4.14 熱処理温度とa-IGZO 薄膜のピーク反射率強度の関係

4.7 膜厚依存性

μ-PCDにより a-IGZO 膜厚ばらつきの検出を目的とした膜厚依存性評価を実施した。a-IGZO 膜厚は 20、40、60、80、100、500nm の 6 条件とし、それぞれ 350℃、1 時間での熱処理を実施している。

図 4.15(a)に a-IGZO 薄膜の各膜厚における過渡光応答特性結果を示す。ピーク反射率に着 目すると膜厚の増加に伴って増加する傾向が確認されている。これは、先述した通り、マイク ロ波の反射率が a-IGZO 薄膜全体の過剰キャリア密度を反映するためであり予想通りの結果と 言える。図 4.15(b)には各熱処理温度に対してピーク反射率強度をプロットしたものを示す。 これより、a-IGZO 膜厚とピーク反射率間で良い直線関係が認められる。以上の結果は、*μ*-PCD が a-IGZO 膜厚の分布(差異)を検出できることを示しており、前節までの膜質や各プロセス条 件のモニタに加えて、膜厚値のばらつきを評価できることを示している。一方で、ピーク反射 率はこれまでに検証してきたパラメーター全て含んだ結果を反映していることにもなる。*μ* -PCD により a-IGZO 薄膜を評価する際は、各成分の切り分けや、適用させる工程を見極めて 活用する必要があることにも注意が必要である。



図 4.15 (a)a-IGZO 薄膜の各膜厚における過渡光応答特性 (b)a-IGZO 薄膜の膜厚とピーク反射率強度の関係

#### 4.8 まとめ

本章ではµ-PCD 測定により得られる過渡光応答特性のピーク反射率強度に着目し、a-IGZO TFT プロセス評価への応用展開を目的とした検証を実施し、その結果、様々な TFT プロセス 工程へ応用できることを明らかにした。

(1)a-IGZO の組成依存性についての評価では、In:Ga:Zn 比率に依存したピーク反射率強度の 変化が認められ、さらに同組成比の TFT 特性から求まる飽和移動度、S 値との相関が良いこと がわかった。第3章で明らかにしたピーク反射率強度と移動度(=膜質、テイルステートなど) との相関性を改めて実証する結果である。また特に μ-PCD マッピングと TFT 移動度のマッピ ング特性は完全に一致した傾向を示しており、インラインでの組成バラツキなどの工程管理へ 適用できることを実証し、さらにコスパッタ法と μ-PCD マッピングを組み合わせることで材 料開発、材料探索における開発ツールとしての有効性を示すことにも繋がっている。

(2)エッチング工程を想定した Ar<sup>+</sup>プラズマ処理の評価では、暴露時間に依存したピーク反射 率強度の変化が認められた。これは同処理を行った a-IGZO TFT の I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>特性や XPS による分 析結果からも明らかなように、Ar<sup>+</sup>プラズマによって、a-IGZO 薄膜表面に酸素欠損が生成され ることに起因する。酸素欠損の生成により、キャリアとなる電子が増加し、I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>特性では導 体化現象が認められた。一方、その酸素欠損が再結合中心や捕獲準位となるため、ピーク反射 率強度が減少するものと推定された。μ-PCD がドライエッチング工程のプロセス管理に有用 であることを実証した。一方で実際のプラズマに使用されるプロセスガスには様々なものが有 り、近年はウェットエッチングによる検討も進んでいることから、今後他のガス種やエッチャ ントについての適用についての検証を行っていく必要がある。

(3)SiO<sub>2</sub>保護膜形成による a-IGZO 表面(保護膜/a-IGZO 界面)準位の低減に起因して、ピーク 反射率強度が増加する傾向が認められた。上層に SiO<sub>2</sub>層(保護膜)を形成しても問題なく、過渡 光応答特性を得ることもできており、幅広いプロセス工程へµ-PCD が活用できることが期待 される。先述の Ar<sup>+</sup>プラズマ暴露や第3章の結果と併せて、ピーク反射率はバルク状態だけで はなく、表面や界面状態も反映した結果を示すことが明らかになった。

(4)熱処理依存性評価では、処理温度の増加に伴ってピーク反射率強度が増加し、同処理を 実施した a-IGZO TFT の飽和移動度も増加する傾向を示した。熱処理によって a-IGZO のサブ ギャップ(テイルステートや深い準位など)が改善された結果であると考えられる。また、 μ -PCD マッピングを適用すれば、大面積基板における熱処理むらなどの検出にも有用であると 考えらえる。今後はどの程度の温度の差異を判別できるか等、系統的な評価を実施していく必 要がある。

71

(5)a-IGZO 薄膜の膜厚依存性評価では、膜厚の増加に伴ってピーク反射率強度が増加する 傾向が認められた。前章で実施した吸収係数と励起波長の侵入深さを考慮とすると、本節で検 証した a-IGZO 薄膜の膜厚 20~500nm 程度の範囲では、a-IGZO 膜全体の情報を検出している と考えられ、膜厚が厚いほど励起キャリア密度は増加することを反映した結果と言える。この ことは、µ-PCD が a-IGZO 膜厚変化を検出できることを示している。一方で、ピーク反射率 がこれまでに挙げような複数のパラメーターを反映した結果であることも示しており、それぞ れの切り分けや、適用させる工程を見極めて評価に使用する必要がある。

# 参考文献

- 1) A. Suresh and J. F. Muth, Appl. Phys. Lett., 92,033502 (2008)
- 2) Y.-K. Moon, S. Lee, D.-H. Kim, D.-H. Lee, C.-O. Jeong, and J.-W. Park, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 031301 (2009)
- 3) P. Görrn, P. Hölzer, T. Riedl, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, and S. Kipp, Appl. Phys. Lett., **90**, 063502 (2007)
- 4) 雲見日出也, 応用物理, 79, 981 (2010)
- 5) T. Aoi, N. Oka, Y. Sato, R. Hayashi, H. kumomi, and Y. Shigesato, Thin Solid Films 518, 3004 (2010)
- 6) D. P. Gosain, and T. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 48, 03B018 (2009)
- 7) P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato, J. Electrochem. Soc. **156**, H161 (2009)

8) T. Iwawsaki, N. Itagaki, T. Den, H. kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **90**, 242114, (2007)

9) J. Y. Huh, J. H. Jeon, H. H. Choe, K. W. Lee, J. H. Seo, M. K. Ryu, S. H. K. Park, C. S. Hwang, and W. S. Cheong, Thin solid films, **519**, 6868, (2011)

- 10) D. Kim, C. Y. Koo, K. Song, Y. Jeong, and J. Moon, Appl. Phys. Lett., 95, 103501, (2009)
- 11) K. Nomura, A. Takagi, T, Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4303 (2006)
- 12) H. Kumomi, IEEE J. Display Technol., 5, 531 (2009)
- 13) D. Y. Yoo, E. Chong, D. H. Kim, B. K.Ju, and S. Y. Lee, Thin Solid Films 520, 3783 (2012)

14) S. Y. Huang, T. C. Chang, M. C. Chen, T. C. Chen, F. Y. Jian, Y. C. Chen, H. C. Huang, D. S. Gan, Surf. Coat. Techol. (2012)

15) K. Nomura, T, Kamiya, and H. Hosono, Thin Solid Films 520, 3778 (2012)

16) S. I. Kim, J. S. Park, C. J. Kim, J. C. Park, I. Song, and Y. S. Park, J. Electrochem, Soc., **156**, H184 (2009)

17) J. K. Jeong, H. W. Yang, J. H. Jeong, Y. G. Mo, and H. D. Kim., Appl. Phys. Lett., 93, 123508 (2008)

18) H. S. Seo, K J. U. Bae, D. H. Kim, Y. Park, C. D. Kim, I. B. Kang, I. J. Chung, J. H. Choi, and J. M. Myoung, Electrochem. Solid State Lett., **12**, H348 (2009)

19) J. Park, S. Kim, C. Kim, S. Kim, I. Song, H. Yin, K. K. Kim, S. Lee, K. Hong, J. Lee, J. Jung, E. Lee, K. W. Kwon, and Y. Park, Appl. Phys. Lett., 93, 053505 (2008)

20) S. Yasuno, T. Kugimiya, S. Morita, A. Miki, F. Ojima and S. Sumie, Appl. Phys. Lett., 98, 102107

(2011)

21) J. S. Park, J. K. Jeong, Y. G. Mo, and H. D. Kim, Appl. Phys. Lett., 90, 262106 (2007)

22) J. S. Kim, F. Cacialli, A. Cola, G. Gigli, and R. Cingolani, Appl. Phys. Lett., 75, 19 (1999)

23) M.-C.Hung, W.-T.Lin, J.-J.Chang, P.-L.Chen, C.-Y.Wu, C.-J. Lin, H.-L. Chiu, C.-Y. Huang, and Y.-C. Kao, TAOS' 10, 12, 2010,.

24) H.-H.Lu, T.-H.Shih, H.-C.Ting, L.-C.Lee, C.-W.Chou, C.-Y. Chen, and Y.-H. Lin, IDW' 10, 2010

25) C. H. Min, S. Cho, S. H. Lee, D. Y. Cho, W. G. Park, J. G. Chung, E. Lee, J. C. Lee, B. Anass, J. H. Lee, C. S. Hwang, and S. J. Oh, Appl. Phys. Lett., **96**, 201907 (2010)

26) S. J. Kang, J. Y. Baik, A. Thakur, H. D. Kim, H. J. Shin, J. Chung, J. Lee, and J. Lee, Chem. Phys. Lett., **510**, 234 (2011)

27) K. Nomura, T, Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi, and H. Hosono, J. Appl. Phys., 109, 073726 (2011)

28) D. Y. Cho, J. H. Kim, U. K. Kim, Y. J. Chung, J. Song, C. S. Hwang, J. M. Lee, and S. J. Oh, J. phys. Chem. C, **114**, 11962 (2010)

30) S. H. Choi and M. K. Han, IEEE Electron Device Lett., 33, 396 (2012)

31) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, IEEE J. Display Techno., 5, 273 (2009)

32) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 93, 192107 (2008)

33) Y. Kikuchi, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Thin Solid Films, **518**, 3017 (2010)1

34) P. Barquinha, L. Pereira, G. Goncalves, R. Martins, and E. Fortunato, J. Electrochem. Soc., 156 H161 (2009)

# 第5章 トランジスタ特性の制御に関する研究

#### 5.1 はじめに

前章までに、μ-PCD を使用した a-IGZO 薄膜の膜質評価や TFT プロセス評価に関する検討 を実施し、その有用性と応用性が高いことを明らかにした。一方で、a-IGZO TFT の実用化の ためには、これまでのプロセス管理に加えて、プロセス改善も相補的で重要なものである。事 実、トランジスタ特性はプロセス条件などの影響を受けやすく、先述したような安定性や信頼 性の課題を解決するために TFT プロセスや成膜条件などの最適化も重要な課題である<sup>1-3)</sup>。近 年、スパッタ成膜時のガス圧力がトランジスタ特性に影響を及ぼす事例が報告されている<sup>4-5)</sup>。 そこで本研究では始めにスパッタ成膜時のガス圧力依存性に着目し、成膜時のガス圧力の違い が a-IGZO 薄膜の物理特性(水素濃度、膜密度、電子状態など)に与える影響ついて調査した。 さらに、成膜時のガス圧力とトランジスタ特性との相関についても検討を行った。

また、トランジスタ特性にはバンド内の準位(欠陥)が大きく関与すると考えられているが <sup>6-10)</sup>、欠陥の生成機構に関するメカニズムなどが良く分かっていないのが現状である。こうし たことから、欠陥生成に関するメカニズムを詳細に調査し、それを明確にすることは、材料開 発やプロセスへのフィードバック、材質改善への指標を見定める上で非常に重要であると考え られる。a-IGZO では主に酸素欠損に起因する欠陥が電気特性に大きな影響を及ぼすと考えら れており、シミュレーションによる予測技術は整いつつあるものの<sup>9,10)</sup>、これを系統的に実証 した事例はほとんどない。発光分析などによる評価では、欠陥密度が低いために検出が難しく、 得られる結果(スペクトル)の解釈も困難といった問題がある。また XPS は結合状態(価数)評価 には有効な手法であるが、前述した欠陥密度の問題や、構成元素のひとつである Zn など、ケ ミカルシフトが小さい元素も存在することから、酸素欠陥がどの金属-酸素結合から選択的に 起こっているかを把握することが難しく、欠陥評価に対する有効な評価手法が見出されていな いのが現状である。そこで本研究では、元素選択性のある XAFS(EXAFS)分析を行い、各金属 元素の動径分布関数から酸素配位数を比較することによって酸素欠損生成のメカニズムを明 らかにすることを検討する。

本材料系における酸素欠損生成のカニズムが明らかになれば、材料開発における材料設計 の方向性を明確にすることが可能であり、開発の迅速化、新規材料のアイデアへ繋がる可能性 が高い。また加えて TFT プロセスの改善といった点でも指針が得られる可能性があり、今後 のディスプレイ産業への貢献が期待される。

75

# 5.2 トランジスタ特性に影響を及ぼすパラメーター

a-IGZO TFT に求められるトランジスタ性能は大きく次の3つに大別することができる。 ① 移動度

序章で説明したように FPD の大画面、高精細化に伴う高フレームレートに対応するために は高移動度材料が必須となる<sup>11,12</sup>。a-IGZO が次世代 TFT 材料として着目されるに至ったのは、 本性能が高い特性を示すことが最も大きな要因と考えられる。一方で、酸化物材料で理論回路 への適用も検討されていることから、近年ではさらなる高移動度を目指した研究が盛んに行わ れている。移動度に影響の大きい要因となるのは、酸化物組成、TFT 構造(ダブルチャネル構 造など)、成膜条件(ガス圧力、酸素分圧)、熱処理(温度、雰囲気)、絶縁膜の種類である<sup>13-23)</sup>。

②安定性(バイアスストレス、光耐性など)

酸化物 TFT は液晶ディスプレイのみならず、有機 EL ディスプレイに用いるバックプレーン 用 TFT への適用も盛んに研究されている。有機 EL 素子では直接的に電流を流し続ける電流駆 動 TFT を想定しているため、高い移動と高い電流安定性(ストレスに対しても)が要求される。 これは、TFT の僅かな特性変化が有機 EL 素子の発光強度に対しては大きな輝度変化に繋がる ためである<sup>24</sup>。

安定性に対する要因としては、酸化物組成、成膜条件(ガス圧力)、熱処理(温度、雰囲気)、絶 縁膜の種類、保護膜形成などが挙げられる<sup>13-27)</sup>。

#### ③信頼性(ばらつきなど)

アモルファス構造という特性上、成膜による特性ばらつきなどは少ないと予想されるが、後 工程では TFT 特性のばらつきが生じる可能性があり、例えばソース・ドレイン材料による閾 値のばらつきの報告などがある。

信頼性の要因としては、熱処理、ソース・ドレイン材料、保護膜形成などが挙げられる<sup>22,22-28)</sup>。

本章では以下の項目についての評価検討を行い、トランジスタ特性の制御に関する研究を行 う。

・a-IGZO 薄膜の成膜時のガス圧力依存性と各種物理パラメーターやトランジスタ特性の相関 ・a-IGZO 薄膜の酸素欠損生成機構に関する評価

・a-IGZO/電極界面の状態分析

## 5.3 a-IGZO 薄膜の成膜ガス圧力依存性

a-IGZO 薄膜のスパッタ成膜時における各種成膜条件 (例えばスパッタガスの Ar/O<sub>2</sub>比など) が a-IGZO TFT のトランジスタ特性に与える影響は大きく<sup>1-3)</sup>、実用化のためには成膜条件の最 適化を行う必要がある。近年、スパッタ成膜時のガス圧力がトランジスタ特性に影響を及ぼす 事例が報告されている<sup>4-5)</sup>。Jeong らは成膜時のガス圧力(プロセス時のスパッタガス圧力)を低 下させることで、a-IGZO 薄膜が高密度化し、a-IGZO TFT のデバイス特性(電界効果移動度な ど)が改善することを報告している。その他、Nakano らも同じくスパッタガス圧力を低減する ことで、a-IGZO TFT のバイアスストレス耐性が向上することを報告している。一方で、これ らの報告では、高密度化に伴いバルク欠陥の低減しトランジスタ特性が改善するとしているが、 詳細なメカニズムは明らかにされていない。またガス圧力が影響するその他の物理特性につい ても詳細な研究は行われていないのが現状である。このため、本節では a-IGZO 薄膜のスパッ タ成膜時におけるガス圧力がトランジスタ特性へ与える要因やそのメカニズムを明らかにす ることを目的として、多次元的な評価による成膜ガス圧力依存性の検証を行った。

a-IGZO 薄膜については第2章で述べた成膜条件で DC スパッタリング法により成膜を行った。成膜には Ar/O<sub>2</sub>混合ガスを用い、スパッタリングの際のガス圧を 0.13Pa と 1.33Pa の2条件とした。なお、成膜については、チャンバー内壁から脱ガスの影響を少なくするため、チャンバー内圧力が 1×10<sup>-3</sup>Pa(ベース圧力)に到達した後に成膜プロセスを開始している。成膜後、水蒸気熱処理後(Wet annealing)を実施した。また同様のプロセスにより a-IGZO 薄膜を使用したTFT を作製し、得られるトランジスタ特性、物理特性、ガス圧力の相関性ついて考察を行った。

#### 5.3.1 構造特性評価

始めにスパッタ成膜時のガス圧力の異なる a-IGZO 薄膜の構造を調べるため、XRD 測定を実施した。図 5.1 にスパッタガス圧力 0.13Pa と 1.33Pa で成膜した a-IGZO 薄膜の XRD 測定結果を示す。双方において、2 つのハローピーク(34°と 58°近傍)が認められる。これらは a-IGZO 薄膜を XRD で評価した結果と一致しており<sup>19,22</sup>、また 0.13Pa と 1.33Pa で大きな差異は認められない。

次に XRR 法により a-IGZO 薄膜の膜密度とラフネスを評価した。図 5.2 にスパッタガス圧力 0.13Pa と 1.33Pa の a-IGZO 薄膜の XRR プロファイルを示す。図中の挿入図は臨界角近傍を拡 大したものである。この結果から明らかなように、スパッタガス圧力を 0.13Pa として成膜し た試料では 1.33Pa で成膜したサンプルよりも臨界角が大きいことがわかる。XRR において臨 界角は薄膜の膜密度と比例関係にあるため、スパッタガス圧力 0.13Pa の方が 1.33Pa よりも a-IGZO 薄膜の膜密度が大きいことになる。ここで、表面コンタミ層/a-IGZO 薄膜/Si 基板の 3 層モデルを仮定し、実測データのシミュレーションフィッティングを実施した。シミュレーシ ョン結果と実測データで全体的に良い一致を示している(図 5.2 中の実線がシミュレーション フィッティング結果を示す)。また、シミュレーションフィッティングによって導出された膜 密度、ラフネスの結果を表 5.1 に示す。この結果から、a-IGZO 薄膜表面のラフネスは 0.13Pa で成膜した試料の方が 1.33Pa で成膜されたサンプルよりも小さいことが認められる。

図 5.3 の(a)と(b)にはスパッタガス圧力0.13Paもしくは1.33Paで成膜した a-IGZO 薄膜の AFM 像を示す。これらの結果から、スパッタガス圧力に依存して表面形状が異なることが分かる。 ガス圧力が増加すると表面ラフネス(Ra)が増加しており、XRR 法と同様の傾向が認められる。 スパッタガス圧力に依存して膜密度やラフネスが変化する同様の傾向は a-IGZO を含め、TiO<sub>2</sub>、 SnO<sub>2</sub>、LiCoO など様々な酸化物材料で確認されている <sup>5,29-32)</sup>。



図 5.1 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の XRD 測定結果



図 5.2 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の XRRプロファイル 挿入図は臨界角近傍の拡大図を示す。 実線は汚染層/a-IGZO/Si 基板の3層構造でシミュレーションフィッティング を行った結果

Sputtering pressure	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Roughness (nm)	
0.13 Pa	6.05	0.60	
1.33 Pa	5.71	1.33	

表 5.1 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の XRR プロファイルの シミュレーションフィッティングパラメーター

**(a)** 







図 5.3 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の AFM 観察結果 (a) 0.13Pa, (b) 1.33Pa

## 5.3.2 電子状態分析

次に成膜時のガス圧力の異なる a-IGZO 薄膜の状態密度や結合状態を調べるため、放射光に よる HAXPES 分析を実施した。元素の結合状態や電子状態分析には XPS が最適な手法の1つ であると考えられるが、一般的な軟 X 線励起の XPS では分析深さが数 nm と極めて浅く、膜 質の主たる部分を占める試料深部(バルク)の分析には不向きである。また、価電子帯近傍につ いては強度(光イオン化断面積が小さい)の点で詳細な評価が困難な場合が多い。これに対して、 硬 X 線領域の励起光を用いれば、プローブの進入深さを深くすることが可能で、試料本来の 膜質を反映するバルクの情報を得ることができる<sup>33,34)</sup>。またフォトンエネルギーが増加する のに伴って、光イオン化断面積は小さくなるが、高いフォトンフラックスによりこれを補うこ とができる。このため、本節では上記に挙げた測定が可能な SPring-8 BL47XU の HAXPES を 使用して評価を行った。

図 5.4(a)に成膜時のガス圧力の異なる a-IGZO 薄膜の価電子帯スペクトルを示す。価電子帯 は主に~6eV までの O2p 軌道と 8eV 近傍の Zn3d 軌道により形成される。ガス圧力に依存した スペクトル形状の大きな変化は認められないが、バンド端位置については僅かに 1.33Pa の方 が高結合エネルギー側へのシフトが認められ、Zn3d についても同様のシフトの傾向が確認さ れる。その他、フェルミ直下に局在的な準位が認められる((a)の挿入図)。この準位の起源に ついては明らかではないが、HAXPES によりフェルミ直下に同様の準位が観測された報告例 があり <sup>34,46)</sup>、光照射(ここでは HAXPES 測定で使用する X 線)により生じた準安定的な準位と の推測がなされている <sup>34)</sup>。

図 5.4(b)、(c)、(d)、(e)に O1s、In3d、Ga2p、Zn2p の内殻光電子スペクトルを示す。O1s で はガス圧力の高い1.33Paの533eV近傍で僅かなスペクトル形状の差異(肩が出ている)が認めら れる。結合エネルギーから判断すると水酸化物などに由来した結合状態を示していると推定さ れ<sup>35,36)</sup>、試料間で水素(水酸化物)濃度が異なる可能性が示唆される。その他、他の内殻スペク トルについては、先の価電子帯のバンド端と同様に 1.33Pa の方が僅かに高結合エネルギー側 ヘシフトしている傾向が確認される。この様な全体的なシフトは a-IGZO 薄膜におけるフェル ミ準位のエネルギーレベルの変化よる差を反映している可能性が高いと推定される。その他、 内殻光電子スペクトルにおいてガス圧力に依存した結合状態の顕著な差異は認められなかっ た。

81



図 5.4 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の HAXPES 測定結果 (a)バレンスバンド、(b)O1s、(c)In3d<sub>5/2</sub>、(d)Ga2p<sub>2/3</sub>、(e)Zn2p<sub>3/2</sub>

# 5.3.3 水素濃度分析

次に前節の HAXPES の O1s スペクトルで示された水酸化物含有量の傾向を確認するため、 ガス圧力の異なる a-IGZO 薄膜の HR-ERDA 及び SIMS 分析を実施した。HR-ERDA は水素の 絶対濃度を調べる目的で実施したが、分析深さが数十 nm と浅いため、a-IGZO 薄膜の深部で の水素分布の挙動を調べるために SIMS 分析も併せて実施している。

図 5.5 にスパッタガス圧力 0.13Pa と 1.33Pa の a-IGZO 薄膜の HR-ERDA スペクトルを示す。 図中の矢印は最表面から反跳された水素イオンを示している。分析深さは先の XRR により求 めた a-IGZO 薄膜の膜密度を仮定すると 20nm 程度と見積もられた。双方の HR-ERDA スペク トルを見ると、表面ピーク以外のエネルギー領域ではほぼ平坦なスペクトル形状となっている。 これは表面近傍を除いた a-IGZO 薄膜のバルク領域では深さ方向に対して水素濃度がほぼ一定 であることを示している。表 5.2 に HR-ERDA のシミュレーションフィッティングから求めた 両サンプルの平均水素濃度を示す。これより、成膜ガス圧 0.13Pa の方が、1.33Pa に比べて a-IGZO 薄膜中に取り込まれる水素濃度が低いことがわかった。これは HAXPES で確認された O1s のスペクトル形状の試料間の差異の傾向と一致する。

また同様に成膜ガス圧力の異なる a-IGZO 薄膜を SIMS により分析した結果を図 5.6(a) Hプ ロファイル、(b) OH プロファイルとして示す。双方ともほぼ同様のプロファイルを示しており、 HAXPES で示唆されたように、a-IGZO 薄膜中の H は OH(水酸化物)の形態で存在している事 が認められた。また水素濃度に関しても HR-ERDA や HAXPES の結果と同様の傾向が認めら れ、成膜ガス圧力 0.13Pa の方が 1.33Pa に比べて H 及び OH の強度が低く、膜中の水素濃度が 低いことを示している。ここで、水素の供給源について考える。a-IGZO 薄膜中の水素の供給 源としては成膜チャンバー中の残留水分や、水蒸気熱処理により混入した成分の可能性が考え られる。このため、水蒸気熱処理前(as-deposited)における成膜ガス圧力の異なる a-IGZO 薄膜 の HR-ERDA 及び SIMS 分析の結果を、それぞれ図 5.5 と図 5.6(a)と(b)に前述の水蒸気熱処理 後(wet annealed)の結果と併せて示す。また、HR-ERDA から求めた平均水素濃度を表5.2に 示す。これより成膜ガス圧力 1.33Pa のサンプルでは熱処理前で 10.8at%、これに対して 0.13Pa のサンプルでは HR-ERDA での検出限界以下の濃度であることがわかった。SIMS 分析の結果 でも同様の傾向が見られており、成膜時の圧力が 0.13Pa のサンプルでは水蒸気熱処理によっ て水素濃度が僅かに増加し、1.33Paのサンプルではこれとは逆に水蒸気熱処理によって水素濃 度が減少したことになる。つまり、0.13Pa で成膜したサンプルにおいて水蒸気熱処理後に確認 される膜中の水素は水蒸気熱処理に起因するもの、一方、1.33Paのサンプルで確認される水素 は成膜時に混入したものと推定される。



図 5.5 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の HR-ERDA スペクトル

表 5.2	各成膜ガス	圧力の a-IGZ(	)薄膜の平均	水素濃度
HR-ER	DA スペクト	ルより算出して	いる	

Sputtering pressure		as-deposited	wet annealed H conc. (at.%)	
		H conc. (at.%)		
	0.13 Pa		1.1	
2	1.33 Pa	10.8	4.4	



図 5.6 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の SIMS 測定結果 (a)H<sup>-</sup>プロファイル, (b)OH<sup>-</sup>プロファイル

# 5.3.4 トランジスタ特性評価

図 5.7 にスパッタガス圧力 0.13Pa と 1.33Pa で成膜した a-IGZO 薄膜を使用した a-IGZO TFT の I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>の測定結果を示す。また、トランジスタ特性として飽和移動度(µ<sub>SAT</sub>)とサブスレッショルドスイング(SS)、しきい値を算出したものを表 5.3 に示している。両試料ともに良好なスイッチング特性を示しているが、成膜時のガス圧力に依存してトランジスタ特性に差異が認められる。ガス圧力の低い 0.13Pa で作製した a-IGZO を用いた TFT の方が、オン電流と飽和移動度が高く、S 値が小さい。

図 5.8 に負バイアス光ストレス試験結果(ストレス時間に対してしきい値のシフト量をプロ ットしたもの)を示す。この結果より、ストレスに対するしきい値シフト量は1.33Pa で作製し た a-IGZO を用いた TFT の方が明らかに大きく、ガス圧力の低い 0.13Pa で作製した a-IGZO を 用いた TFT の方が負バイアス光ストレス耐性が良いことがわかる。近年、このような a-IGZO 薄膜への光照射によって生じるしきい値シフトが問題となっているが、適切なガス圧力を選択 することによる改善効果が非常に大きいことから、実用化や特性改善のための重要なパラメー ターの一つであることがわかった。また、前節の HAXPES の価電子帯スペクトルで認められ たフェルミ直下の準位が光照射による準安定状態を表したものと推測されており<sup>34)</sup>、前節で はガス圧の大きい 1.33Pa の方が準位密度が大きいことが認められていた。これは、本節の負 バイアス光ストレスの結果において、1.33Pa の方がしきい値シフトが大きいことと相関性があ る。光照射による準安定状態のメカニズムは明らかになっておらず、今後も Electron Spin Resonance(ESR)などと併せた検証によりメカニズムを明らかにする必要がある。



図5.7 各成膜ガス圧力のa-IGZO TFTのI<sub>d</sub>-V<sub>g</sub>測定結果 (V<sub>ds</sub>=10V)

表5.3 各成膜ガス圧力のa-IGZO TFTのトランジスタ特性 (飽和移動度、S値、しきい値、On/Off比)

Sputtering pressure	$\mu_{\rm SAT}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	SS (V/decade)	V <sub>th</sub> (V)	I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub> ratio
0.13 Pa	8.4	0.24	-0.75	10 <sup>8</sup>
1.33 Pa	6.8	0.26	-0.75	10 <sup>8</sup>



図5.8 各成膜ガス圧力のa-IGZO TFTの光ストレスバイアス試験結果 ストレス条件 Vg:-20V, 温度:60℃ 照射光 波長:400nm、強度0.1 µ W/cm<sup>2</sup>

# 5.3.5 µ-PCD による膜質評価

第3章及び第4章にてμ-PCD(ピーク反射率強度)と膜質(電界効果移動度)に相関性があり、 a-IGZO 薄膜の膜質評価に有用であることを見出してきた。本節では、前節までに得られてき たガス圧力に依存した a-IGZO 薄膜の物理特性やトランジスタ特性の傾向をさらに検証するた め、μ-PCD による評価を実施した。図 5.9 にスパッタガス圧力 0.13Pa と 1.33Pa で成膜した a-IGZO 薄膜の a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性結果を示す。各試料において、前章までに確認さ れたものと同様に非指数関数型の減衰波形が確認される。その他、ピーク反射率強度はガス圧 力に依存して変化しており、0.13Pa で成膜した a-IGZO 膜のほうが 1.33Pa で成膜した a-IGZO 膜から得られたよりピーク反射率強度が高い。これは前章までに認められたトランジスタ特性、 特に移動度が高い方が、射率ピーク強度が高くなる傾向と一致する。このため、ガス圧力の低 い 0.13Pa の方が、テイルステートなどバンド内の欠陥密度が低い事が示唆される。



図 5.9 各成膜ガス圧力の a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性

#### 5.3.6 考察

以上の結果からまず始めに成膜ガス圧力が水素濃度に及ぼす影響について考察する。通常、 スパッタ成膜時に混入される酸素や不純物(水素など)は、ベース圧力(成膜プロセス開始前のチ ャンバー真空度)や、酸素や水素などの分圧、スパッタレート(反応時間)等の要因に影響を受け る  $^{37-41}$ 。Shimakawa らは、ZnO 膜のスパッタ成膜において、ZnO 膜中の O はスパッタガスの 酸素ラジカルやイオンが Zn と反応したものが主な起源となっていることを明らかにしている <sup>37)</sup>。また、その他、ITO や Al-ZnO など様々な酸化物材料において、スパッタ成膜時のベース 圧力が水素濃度に大きな影響を及ぼすことが報告されている。こうしたことは、スパッタ成膜 中にスパッタチャンバー中に存在する酸素や水素の量が、成膜された後の膜中含有量に大きく 影響することを示している。一方、本実験ではスパッタガス導入(成膜プロセス開始)前のベー ス圧力は全ての成膜条件において一定(1×10<sup>-3</sup>Pa以下)である。このため、スパッタチャンバー 中に存在する残留水分はほぼ同じとみなすことができ、本実験において確認される a-IGZO 膜 中の水素濃度の差異は、主にスパッタ粒子(IGZO)と水素との反応時間に起因するものと推定さ れる。各スパッタガス圧力で成膜した時のスパッタレートは、0.13Pa で 9.8nm/min、1.33Pa で 6.1nm/min であり、ガス圧力が低下すると、スパッタレートが増加する傾向が見られた。ガス 圧力の違いによりスパッタレートが異なる要因については、スパッタ粒子の運動エネルギーが 大きく関与していると予測される(詳細は後述する)。このため、スパッタレートの遅い場合 (1.33Pa)では、スパッタ粒子がチャンバー中水素と反応する時間が長くなるため、スパッタレ ートが速いもの(0.13Pa)よりも膜中の水素濃度が高くなると考えられる。

一方で、水蒸気熱処理による水素の挙動については、熱処理前に含有する水素量が関係して いると考えられる。水素濃度が高い場合(10at%程度)は、水蒸気熱処理によってある程度の水 素が脱離して水素濃度は減少する。これに対して水素濃度が低い場合(1at%以下)は、熱処理の 雰囲気で決まる水素濃度で平衡するため、水蒸気熱処理によって 1at%程度の水素が混入する ことが考えられる。

その他、成膜時のガス圧力に依存した各物理特性やトランジスタ特性への影響が確認され、 ガス圧力が a-IGZO TFT プロセスにおいて重要なパラメーターの一つとなることが明らかにな った。特にガス圧力に大きく依存する水素は、a-IGZO 中にてドナーとして振舞うことが予測 されており<sup>10)</sup>、水素濃度を詳細に評価することは重要である。次にこれら各物理特性やトラ ンジスタ特性にガス圧力が影響するメカニズムを考察する。

スパッタリングプロセスでは、膜を形成するためのターゲットから反跳されたスパッタ粒子 が存在する(図 5.10)。そしてこれらのスパッタ粒子の運動エネルギーが、膜の構造や物性に大 きな影響を与え得ることは想像に難くない。成膜時、チャンバー中のスパッタガス圧力が増加 すると、スパッタ粒子はガス中 Ar や O<sub>2</sub> との衝突や散乱確率が増加するため、その運動エネル ギーが減少する<sup>31)</sup>。このため、スパッタガス圧力が低いと、基板(膜を体積させる)上に到達す るスパッタ粒子のエネルギーは高くなる。スパッタ粒子のエネルギーが高いことは、基板や基 板上に既に体積している膜を構成する元素のマイグレーションを引き起こすため、膜の緻密化 や空隙を少なくすると予測され、膜中の欠陥密度の低減など、電気特性の改善に繋がると考え られる<sup>30)</sup>。これは、µ-PCD により得られるピーク反射率強度の傾向と一致する。実際、ITO や ZnO、SnO<sub>2</sub> など他の酸化物材料においても、成膜時のスパッタガス圧力の減少による化学 量論組成(特に酸素)もしくは結晶性による欠陥密度の低減が要因となってホール移動度が増 加するなどの報告がなされている<sup>32, 39, 40)</sup>。以上のことは、本実験においてガス圧力の低い方 が(0.13Pa)、高いもの(1.33Pa)に比べて表面ラフネスが減少した実験事実と一致する。

さらに、チャンバー中にはターゲットから反跳された Ar 粒子や、カソードによって基板方 向へ加速される Oイオンなど、様々な種類のガス粒子などが存在している<sup>4245)</sup>。これらの粒 子は成膜中の膜に対して構造を乱すようなダメージを与え、電気特性の劣化を招く事が考えら れる。これらのガス粒子の運動エネルギーは主にカソード電圧に決定されることが知られてい る。本実験では、0.13Pa の時のカソード電圧は-328V、1.33Pa の時は-323V であり、本実験で 使用したガス圧力の範囲ではカソード電圧の差はほとんどない。このため、Ar 粒子や O2-イオ ンによる構造や電気特性へのガス圧力による差異はほとんど無視できると考えられる。



図5.10 DCスパッタリングの模式図

## 5.4 酸素欠損生成機構に関する研究

a-IGZO では主に酸素欠損由来の欠陥が電気特性に大きな影響を及ぼすと考えられている。 近年は第一原理計算などによるシミュレーション解析によって、欠陥に関する情報や予測が整 ってきている<sup>9,10)</sup>。一方で、物理的な手法によってこれらを直接的に検証した事例は極めて少 なく、当該事例に適した評価手法の確立や分析結果が求められている。このため、本節では酸 素欠損生成がどの金属(In, Ga, Zn)-酸素結合からより選択的に起こるかを評価するため、元素選 択性のある XAFS によって各金属元素の動径分布関数から酸素配位数や結合距離を比較し、酸 素欠損生成のメカニズムやそれぞれの金属-酸素結合の安定性などを明らかにすることを検討 した。

## 5.4.1 XAFS 解析

XAFS 測定は SPring-8 BL14B2 にて測定を実施した。a-IGZO 薄膜を構成する金属元素の In-K, Ga-K, Zn-K 吸収端について、19 素子 SSD による蛍光法、複数回のクイックスキャンによるス ペクトルの積算を実施した。

測定に使用した a-IGZO 薄膜は石英基板上に DC スパッタリングにより成膜した。膜厚は 500nm である。組成比は In:Ga:Zn=1:1:1 のターゲットを使用し、成膜時のパラメーターは、パ ワー200W、室温、O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>+Ar=4%とし、プロセス時のガス圧を 1mTorr とした。次に熱処理温度 (350℃、650℃)と雰囲気(大気、窒素)をパラメーターとして条件を振った熱処理を実施した。

図 5.11 に In-K, Ga-K, Zn-K の XAFS スペクトルをそれぞれ示す。吸収端近傍のスペクトル形状は、一般的に対象原子の電子状態(価数)や対称性を表すとされる。スペクトル形状を比較すると、Ga-K 及び Zn-K の 650℃熱処理のもの以外では大きな差異は認められない。650℃のみ形状が異なることについては、IGZO は 650~700℃近傍で多結晶化することが報告されており<sup>19</sup>、本試料においても多結晶化した影響ではないかと推定される。

図 5.12 (b)に各熱処理条件における Ga-K 吸収端の XAFS スペクトルから導出した Ga 原子周 りの動径分布関数を示す。全ての試料において Ga-O に由来する第一隣接ピークが確認され、 また 650℃熱処理のみ、Ga-Ga(Zn)に由来する第二近接ピークが確認される。これは先述した 通り多結晶化した影響により他の試料に比べて短距離秩序性が増加した事に由来すると考え られる。一方、試料間で第一隣接ピークから推定される酸素配位数や Ga-O 結合距離に大きな 変化は認められていない。

図 5.12(a)と(c)には各熱処理条件における Zn-K 及び In-K 吸収端の XAFS スペクトルから導出した動径分布関数をそれぞれ示す。Ga と同様に 650℃熱処理では第二隣接ピークの出現が確認される。一方、双方ともに酸素配位の第一隣接ピーク(Zn-O, In-O)に僅かな変化が認められ、熱処理により僅かに酸素配位数が増加しているように見られる。

結合距離の詳細な議論にはシミュレーション解析による検討が必要であるが、各元素の第一

隣接(Metal-O)の In-O が最も結合距離が大きく、Ga-O が最も短い傾向が見られている。これは IGZO の理想的な構造(結晶)から想定される傾向と一致する。Ga-O は結合距離が小さいため結 合エネルギーが In に比べて大きいことが示唆される。このため、In は Ga に比べて酸素欠損が 生成され易い可能性が考えられる。熱処理前(as-deposited)の状態では、Ga に比べて In 原子周 りの方が酸素欠損を多く含んでいたため、熱処理によって新たに In-O が生成され、酸素配位 数が増加したものと推定される。また、IGZO や他の酸化物材料では酸素欠損が電子ドナーと なることが知られている。実際に IGZO では In 濃度が高くなるにつれ、キャリア密度が高く なることが報告されており、In が酸素欠損を導入しやすいことを示している。

本実験により、a-IGZO を構成する各金属元素に依存して、熱処理による局所構造の振る舞 いが異なることが示唆された。各元素(In、Zn, Ga)の特性、特質を現わした結果である可能性 が高く、XAFS が酸化物系のアモルファス材料に対して有効な手法となることを示している。 今後は更なる検討(シミュレーション解析による酸素配位数、結合距離の算出)などにより、他 の物理パラメーター(密度、組成)や電気特性(TFT 特性、バイアスストレス耐性)との相関につ いて検討していく必要がある。一方で今回の実験では酸素欠損量の変化を XAFS により捉えや すくする目的で窒素熱処理による酸素欠損導入を試みたが、各元素について予想していたほど の大きな変化は認められなかった。今後、熱処理前のベース真空度の低減や真空加熱などによ る酸素欠損導入を検討し、欠陥に関するメカニズムを解明する必要がある。



図 5.11 各熱処理条件における a-IGZO 薄膜の XAFS スペクトル (a)In-K、(b)Ga-K、(c)Zn-K



図 5.12 各熱処理条件における a-IGZO 薄膜の動径分布関数 (a)In、(b)Ga、(c)Zn

### 5.4.2 HAXPES による状態密度分析

前節の実験結果により Ga は他の金属元素に比較して酸素との結合距離が短いため、結合エネルギーが高く、酸素欠損を生成しにくい元素であることが示唆された。このため、本節では Ga に着目し、Ga 比率の異なる a-IGZO 薄膜の電子状態密度を HAXPES により評価した。 HAXPES は 5.3.2 と同じく SPring-8 の 産業用ビームライン BL47XU で測定を実施している。

図 5.13 に Ga 濃度の異なる a-IGZO 薄膜のバレンスバンドスペクトルを示す。図中の挿入図 にはフェルミ準位近傍を拡大したものを示している。バンド端のテール部分などに大きな差異 は認められない。一方、一部の試料では 5.3.2 で認められたものと同様に、フェルミ直下に局 所的な準位が認められる。この起源については明らかにされていなものの、フェルミ直下にこ のような準位が存在すると、これまで(4.3.2 など)の I<sub>d</sub>-V<sub>g</sub> 測定で認められる様な良好なスイッ チング特性は得られないと予測されている。このため、このフェルミ直下の準位は HAXPES 測定時の X 線、すなわち光照射によって形成された準位の可能性が考えられ、a-IGZO TFT の 実用化において最も重要な光耐性に関する物理的機構と相関があると推定される。事実 Ga 濃 度が高いほど光耐性がよくなる結果が報告されている。その他、光照射によって価電子帯近傍 に存在する酸素欠損から電子が放出されそのエネルギー準位が変動して準安定状態になるこ とも予測されている。前述の XAFS 測定の結果からも明らかなように、Ga 濃度が高いことは a-IGZO 薄膜における酸素欠損量が少ないことを示唆している。これらのことは、Ga 濃度が高 いと準安定化状態を引き起こす酸素欠損量が少なく、結果 HAXPES で確認されるフェルミ直 下の準位密度も Ga 濃度の増加に伴って減少すると推定される。



図 5.13 Ga 濃度の異なる a-IGZO 薄膜のバレンスバンドスペクトル 挿入図はフェルミ準位近傍を拡大したもの

## 5.5 電極/a-IGZO 界面の状態分析

a-IGZO 薄膜は各種プロセスによる影響(ダメージ)を受けやすい課題があり、先述してきたバ ックチャネルエッチングの問題に加えて<sup>12)</sup>、電極(ソース・ドレイン)/a-IGZO 界面の状態が要 因となって TFT 特性(しきい値など)のばらつきが大きくなることが報告されている<sup>28)</sup>。一方で、 これまでに実際に界面がどのような結合状態になっているかを詳細に評価し検証した事例は 数少ない。このため、a-IGZO TFT の課題である安定性、信頼性に大きく関与する界面近傍の 結合状態を明確に把握することは重要である。元素の結合状態分析には XPS が最適な手法の1 つであると考えられるが、一般的な軟 X 線励起の XPS では分析深さが数 nm と極めて浅い。 そのため、金属電極/a-IGZO 界面を分析するにはイオンエッチングを使用する必要があるが、 イオン照射によって化学結合状態が変化するリスクを伴うため、正確な評価が実施できていな いのが現状である。一方、硬 X 線領域の励起光を用いた HAXPES によれば、プローブの進入 深さを深くすることが可能で、これまでは不可能であった金属電極/a-IGZO 界面近傍を非破壊 で測定することが可能と考えられる。このため、本説では HAXPES により、金属電極/a-IGZO 界面近傍やバルクにおける詳細な結合状態に関する情報を調べることを目的として検討を行 った。

測定は BL46XU ビームラインの硬 X 線光電子分光装置を用いた。条件は、X 線エネルギー:7939eV、X 線入射角:10°、光電子検出角(TOA:Take off angle):15°、30°、80°とした。表面 近傍、界面近傍、バルクにおける状態を把握するために、TOA は 15°、30°、80°の3 条件を 選択している。

試料は熱酸化膜付 Si 基板上に a-IGZO 薄膜を DC スパッタリングにより 100nm 成膜し、大気中にて 350℃の熱処理を実施した。次に、a-IGZO 薄膜上に各電極膜(Ti、Mo) 10nm を DC スパッタにより成膜し、N<sub>2</sub>雰囲気にて、300℃の熱処理を実施したものを分析に供した。

図 5.14(a)、(b)、(c)、(d)に Ti(10nm)/a-IGZO 構造における In3d<sub>5/2</sub>、Ga2p<sub>3/2</sub>、Zn2p<sub>3/2</sub>、Ti1s の 光電子スペクトルを示す。In3d<sub>5/2</sub>スペクトルより、445~446eV 近傍に In-Oxide と考えられる ピークが確認された。これは主に、a-IGZO 薄膜もしくは金属電極中へ拡散した In が酸化され ているもの(金属電極膜厚が薄く膜全体が酸化されている可能性があるため)に起因すると推 定される。その他、444eV 近傍に In メタル成分と考えられるピークが確認された。TOA の大 きなものほど、メタル成分のピークが大きくなることから、界面近傍から深さ方向において、 In のメタル層が形成されていることが予想される。Ti1S では、Ti 電極膜厚が薄く、また表層 の Ti 酸化層との切り分けが困難であるため断定はできないが、深部(TOA=80°)においても Ti-Oxide と考えられるピークが確認されることから、Ti/-alGZO 界面近傍にも Ti 酸化層が形成 されていることが予想される。この酸素の供給源としては a-IGZO が考えられる。Ti によって a-IGZO から酸素が奪われる(還元される)ことにより界面近傍に In メタル層及び Ti 酸化層が形 成されたと推定される。a-IGZO を構成する他の元素の光電子スペクトル(Zn2p<sub>3/2</sub>、Ga2p<sub>3/2</sub>)につ いては(Zn2p<sub>3/2</sub>についてはピークシフト量が小さい点もあるが)、メタル成分と考えられる顕著

96

なピークは確認されなかった。またこれらの結果は、前節 XAFS 分析で認められた In は Ga に比べて還元されやすい傾向と一致するものである。

図 5.15(a)、(b)、(c)、(d)に Mo(10nm)/a-IGZO 構造における In3d<sub>5/2</sub>、Ga2p<sub>3/2</sub>、Zn2p<sub>3/2</sub>、Mo3d の光電子スペクトルを示す。In3d<sub>5/2</sub>スペクトルより、445~446eV 近傍に In-Oxide と考えられ るピークは確認されるものの、Ti 電極構造で確認された In メタル成分と考えられるピークは 確認されなかった。これらのことから、Mo 電極では界面近傍での In の還元反応などが起こっ ていない可能が示唆される。他の元素(Zn2p<sub>3/2</sub>、Ga2p<sub>3/2</sub>)についても、メタル成分と考えられる 顕著なピークは確認されなかった。

以上の結果より、電極に Ti を適用した場合は、界面近傍に In メタル層(還元層)や Ti 酸化層 が形成され、Mo を電極にした場合は還元層は形成されないことを確認した。TFT 特性におい て Ti と Mo を比較した場合、Ti を電極して使用した方が V<sub>th</sub>のばらつきが大きいことが報告<sup>28)</sup> されており、電極/a-IGZO の界面状態の差異が、TFT 特性へ影響する可能性が示唆された。



図 5.14 Ti(10nm)/a-IGZO 薄膜構造の HAXPES 測定結果 (a)In3d<sub>5/2</sub>、(b)Ga2p<sub>2/3</sub>、(c)Ga2p<sub>3/2</sub>、(d)Zn2p<sub>3/2</sub>



図 5.15 Mo(10nm)/a-IGZO 薄膜構造の HAXPES 測定結果 (a)In3d<sub>5/2</sub>、(b)Ga2p<sub>2/3</sub>、(c)Ga2p<sub>3/2</sub>、(d)Zn2p<sub>3/2</sub>

5.6 まとめ

本章では、a-IGZO TFT の電界効果移動度や負バイアス光ストレスなどトランジスタ特性への影響の大きい成膜時のガス圧力依存性に着目した多次元的な評価を実施し、そのメカニズムを考察した。加えて a-IGZO の欠陥の主要因とされる酸素欠損の生成機構について、a-IGZO 薄膜を構成する各金属元素(In, Ga, Zn)の特性を XAFS 分析により明らかにし、また a-IGZO TFT の特性ばらつきの要因の一つとなる金属電極/a-IGZO 界面近傍の結合状態を HAXPES により評価した。

・a-IGZO 薄膜における成膜時のガス圧力依存性

a-IGZO 薄膜の DC スパッタリング時の成膜ガス圧力の異なる 0.13Pa と 1.33Pa の 2 種類について各種物理分析とトランジスタ特性を評価した。この結果、各物理特性について以下に記す傾向が認められた。

膜密度:0.13Pa>1.33Pa

ラフネス: 0.13Pa<1.33Pa

水素濃度: 0.13Pa<1.33Pa

フェルミ直下の準位密度:0.13Pa<1.33Pa

ピーク反射率強度(µ-PCD): 0.13Pa>1.33Pa

他方、TFT 特性では、ガス圧の低い 0.13Pa で成膜した a-IGZO を用いて作製した TFT の方 が 1.33Pa で成膜した a-IGZO を用いて作製した TFT に比べて電界効果移動度や S 値が改善さ れ、さらに負バイアスストレス試験においてもしきい値変動が少なく良好な特性を示した。ま た μ-PCD によるピーク反射率強度は第3章、第4章で明らかにしたように移動度との相関性 が良く、本章の結果とも矛盾しない。このため、ガス圧力の低い 0.13Pa で成膜した a-IGZO を 用いて作製した TFT は 1.33Pa で成膜した a-IGZO を用いて作製した TFT に比べて伝導帯のテ イルステートなどバンド内の欠陥準位が改善されているものと考えられる。また、ガス圧力の 膜密度やラフネスへの影響は、スパッタ粒子の運動エネルギーが大きく関与していると推定さ れ、ガス圧力が低いほど運動エネルギーは高くなることに起因する。スパッタ粒子のエネルギ ーが高いことは、基板や基板上に既に体積している膜を構成する元素のマイグレーションを引 き起こすため、膜の緻密化や空隙を少なくすると予測でき、膜中の欠陥密度の低減などに繋が る。このことはガス圧力の低い 0.13Pa で成膜された a-IGZO を用いた方が TFT 特性が良いこ とと相関性があると言える。ガス圧力に依存した水素濃度の変化は、そのメカニズムも運動エ ネルギー、すなわちスパッタレートに起因し、チャンバー内残留水分との反応時間の差異を反 映したものと考えられる。また、a-IGZO TFT における水素は、バイアスストレス時のしきい 値シフトの要因となる可能性が示唆されており<sup>4)</sup>、負バイアス光ストレス試験で確認された、 1.33Paの方がしきい値シフトが大きいことと矛盾しない。

99

以上の結果では、a-IGZOの成膜時のガス圧力の低い方が TFT 特性が良くなるとの結果であったが、先述したガス圧力やカソード電圧に起因した運動エネルギー考えると、必ずしもガス 圧力を低くすればトランジスタ特性が良くなることでは無いことに気がつく。それは、ガス圧力が極端に低いまたはカソード電圧が大きくなると、Ar 粒子や O2-イオンにより、体積中の膜へのダメージが無視できなくなるほど大きくなることが予想されるためである。このため、成膜時のガス圧力には最適な領域があると予測され、これらを正確に求めるためにそれぞれの成膜装置の、ガス種、ターゲットと基板の距離、そしてガス圧力などを総合的かつ系統的に調べる必要がある。

#### ·酸素欠損生成機構

本実験により、熱処理条件に依存して a-IGZO を構成する各金属元素の局所構造の振る舞い が異なることが示唆された。Ga-O は In-O や Zn-O に対して安定的に存在し、これは Ga-O が 最も結合距離が短く、そのために結合エネルギーが高くなる事に起因すると推定された。各元 素(In、Zn, Ga)の特性を XAFS により実証できた事例であり、XAFS が酸化物系アモルファス 材料に対して有効な手法となることを示している。今後は更なる検討(シミュレーション解析 による酸素配位数、結合距離の算出)などにより、他の物理パラメーター(密度、組成)や電気特 性(TFT 特性、バイアスストレス耐性)との相関について検討していく必要がある。一方で今回 の実験では酸素欠損量の変化を XAFS により捉えやすくする目的で窒素熱処理による酸素欠 損導入を試みたが、各元素について予想していたほどの大きな変化は認められなかった。今後、 熱処理前のベース真空度の低減や真空加熱などによる酸素欠損導入を検討し、酸素欠損生成機 構の解明に関して今後もさらに系統的な評価を進めていく必要がある。

#### ・電極/a-IGZO 界面の状態分析

入射 X 線エネルギーの高い HAXPES により、埋もれた界面および界面より深い位置に存在 する a-IGZO を構成する元素や電極材料の結合状態を非破壊で評価し、電極材料によって界面 状態が異なることを見出した。電極に Ti を適用した場合は、界面近傍に In メタル層(還元層) や Ti 酸化層が形成され、Mo を電極にした場合には還元層は形成されないことを確認した。電 極界面状態が TFT 特性のばらつきなどへ影響されていることが示唆されており、Ti のほうが Mo よりもばらつきが大きいことから、界面の還元層がばらつきの要因の一つではないかと推 定された。また、還元層はでは In のメタル状態が他の元素(Zn, Ga)と比較してよく検出されて いることから、In は他の元素よりも還元反応が起こりやすい(電極構成元素に酸素を供給しや すい)と推定され、XAFS 分析で認められた傾向と一致する。

## 参考文献

- 1) T. Aoi, N. Oka, Y. Sato, R. Hayashi, H. kumomi, and Y. Shigesato, Thin Solid Films 518, 3004 (2010)
- 2) D. P. Gosain, and T. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 48, 03B018 (2009)
- 3) P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato, J. Electrochem. Soc. **156**, H161 (2009)
- 4) S. Nakano et al., in Proceedings of the 18th IDW (Society for Information Display, Nagoya, 2011), P. 12711
- 5) J. H. Jeong, H. W. Yang, J. S. Park, J. K. Jeong, Y.-G. Mo, H. D. Kim, J. Song, and C. S. Hwang: Electrochem. Solid-State Lett. 11, H157 (2008)
- 6) T. kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, IEEE J. Display Technol., 5, 273 (2009)
- 7) T. kamiya, and H. Hosono, NPG Asia Mater., 2, 15 (2010)
- 8) H. Omura, H. Kumomi, K. Nomura, T. kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, J. Appl Phys., 105, 093712 (2009)
- 9) W. J. Lee, B. Ryu, K. J. Chang, Physica B, 404, 4794 (2009)
- 10) T. kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, Phys. Status. Solid A., 207, 1698 (2010)
- 11)古田守,酸化物半導体の形成方法,薄膜トランジスタの特性・信頼性・今後の課題,情報機構, (2011)
- 12) 雲見日出也, 応用物理, 79, 981 (2010)
- 13) T. Aoi, N. Oka, Y. Sato, R. Hayashi, H. kumomi, and Y. Shigesato, Thin Solid Films 518, 3004 (2010)
- 14) D. P. Gosain, and T. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. 48, 03B018 (2009)
- 15) P. Barquinha, L. Pereira, G. Gonçalves, R. Martins, and E. Fortunato, J. Electrochem. Soc. 156, H161 (2009)
- 16) T. Iwawsaki, N. Itagaki, T. Den, H. kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 90, 242114, (2007)
- 17) J. Y. Huh, J. H. Jeon, H. H. Choe, K. W. Lee, J. H. Seo, M. K. Ryu, S. H. K. Park, C. S. Hwang, and W. S. Cheong, Thin solid films, **519**, 6868, (2011)
- 18) D. Kim, C. Y. Koo, K. Song, Y. Jeong, and J. Moon, Appl. Phys. Lett., 95, 103501, (2009)
- 19) K. Nomura, A. Takagi, T, Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4303 (2006)
- 20) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, IEEE J. Display Techno., 5, 273 (2009)

- 21) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., 93, 192107 (2008)
- 22) Y. Kikuchi, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Thin Solid Films, **518**, 3017 (2010)1
- 23) P. Barquinha, L. Pereira, G. Goncalves, R. Martins, and E. Fortunato, J. Electrochem. Soc., 156 H161 (2009)
- 24)細野秀雄, 平野正浩, 酸化物半導体と鉄系超伝導, シーエムシー出版, (2010)
- 25) D. Y. Yoo, E. Chong, D. H. Kim, B. K.Ju, and S. Y. Lee, Thin Solid Films 520, 3783 (2012)

26) S. Y. Huang, T. C. Chang, M. C. Chen, T. C. Chen, F. Y. Jian, Y. C. Chen, H. C. Huang, D. S. Gan, Surf. Coat. Techol. (2012)

27) K. Nomura, T, Kamiya, and H. Hosono, Thin Solid Films 520, 3778 (2012)

28) T. Arai, N. Morosawa, K. Tokunaga, Y. Terai, E. Fukumoto, T. Fujimori, T. Nakayama, T. Yamaguchi, and T. Sasaoka, SID 10 Digest, 1033 (2010)

29) T. Tökle, A. Kriltz, and A. Rechtenbach: Thin solid films 518 (2010) 4242

30) C. Ziebert, B. Ketterer, M. Rinke, C. Adelhelm, S. Ulrich, K. H. Zum Gahr, S. Indris, and T. Schimmel: Surf. Coatings Tech. 205 (2010) 1589

31) K. Meyer, I.K. Schuller, and C.M. Falco: J. Appl. Phys. 52 (1981) 5803.

32) M. S. Huh, B. S. Yang, J. Lee, J. Heo, S. J. Han, K. Yoon, S. –H. Yang, C. S. Hwang, and H. J. Kim: Thin solid films **518** (2009) 1170

33) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa,H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai, S. Zaima: Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1005.

34) K. Nomura, T, Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi, and H. Hosono: J. Appl. Phys. 109 (2011) 073726

35) R. Sanjinés, C. Coluzza, D. Rosenfeld, F. Gozzo, Ph. Alméras, F. Lévy, and G. Margaritondo: J. Appl. Phys. **73**, 3997 (1993)

36) T. Szörényi, L.D. Laude, I. Bertóti, Z. Kántor, and Zs. Geretovszky: J. Appl. Phys. 78, 6211 (1995)

37) S. Shimakawa, Y. Kamada, T. Kawaharamura, D. Wang, C. Li, S. Fujita, T. Hirano, and M. Furuta: Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 03CB04 (2012)

38) A. I. Rogozin, M. V. Vinnichenko, A. Kolitsch, and W. Möller: J. Vac. Sci. Techol. A 22, 349 (2004)

- 39) D. K. Kim, and H. B. Kim: J. Alloys Compd. 522, 69 (2012)
- 40) B. H. Lee, I. G. Kim, S.W. Cho, and S. H. Lee: Thin solid films 302, 25 (1997)
- 41) P. M. Martin, and W. T. Pawlewicz: J. Non-Cryst. Solids, 45, 15 (1981)
- 42) D. Noguchi, Y, Kawamata, and T. Nagatomo: Jpn. J. Appl. Phys. 43, 4351 (2004)
- 43) M. Yamagishi, S. Kuriki, P.K. Song, and Y. Shigesato: Thin solid films 442, 227 (2003)
- 44) P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei, and I. Yasui: Jpn. J. Appl. Phys. 38, 2921 (1999)
- 45) I. Brodie, L. T. Lamont, Jr., and R. L. Jepsen: Phys. Rev. Lett. 21, 1224 (1968)

46) K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano, and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **92**, 202117 (2008)

## 第6章 結論

第1章にて述べたように、近年 a-IGZO を主としたアモルファス酸化物半導体による TFT の 研究開発が盛んに実施されている。FPD 向け酸化物半導体 TFT の実用化に対する課題は多い ものの、様々なアプローチや改善策によってこれらの課題を克服する動きは活発で酸化物半導 体 TFT を使った FPD の試作品の発表も相次いでいる。また、第8世代マザーガラス基板対応 の a-IGZO スパッタターゲットや成膜装置も市販され始め、酸化物半導体 TFT は次世代 FPD の最有力候補として定着しつつあり、また実用化から量産化のフェーズに移行している状況で ある。量産化に当たっては材料や製造装置が整備される事に加えて、インラインにおける酸化 物半導体の膜質や欠陥を評価(モニタ)する手法も必要となるが、これまでに有効な手法は見出 されていなかった。このような状況のもと、本研究ではアモルファス酸化物半導体 TFT 作製 プロセスに適用可能な評価手法の開発を検討することで、アモルファス酸化物半導体 TFT の 実用化・量産化の進展に寄与する立場を採った。また加えて、上記プロセス評価に対比しかつ 相補的となるプロセス改善にも目を向け、多次元的な評価(キャラクタリゼーション)による a-IGZO 薄膜の物理的機構の解明から、プロセス改善や材料開発へのフィードバックを行うこ とを目的とした研究も行ってきた。

第2章では、本研究における a-IGZO 薄膜の膜質や TFT プロセス評価に最も重要な手法とな るμ-PCD について、原理や装置構成とその特徴を述べた。さらに、多次元評価のために使用 した様々な評価手法についてまとめた。いずれの評価においても、a-IGZO 薄膜における成膜 条件や酸素欠損に関する重要なデータを与えるとともに、各種物理分析の評価事例が極めて少 ない a-IGZO に関する有効な評価手法を確認できたことも意義が大きく、アモルファス酸化物 半導体を多次元的に評価する体制を構築することにも繋がった。

第3章ではµ-PCD により得られる a-IGZO 薄膜の過渡光応答特性を構成する成分や各成分 とトランジスタ特性や a-IGZO 薄膜の膜質(欠陥密度、準位)の相関性を明らかにした。特にマ イクロ波のピーク反射率成分がトランジスタ特性と相関性が非常に強いことを見出したこと は、アモルファス酸化物半導体 TFT を使用した FPD の実用化、量産化の進展に寄与するため の大きな発見であったと言える。過渡応答特性を構成する各成分の概要を以下に示す。

(1)ピーク反射率

ピーク反射率は µ-PCD 測定時のレーザー照射時における過剰キャリアの生成過程と再結合 過程が関与するものである。特にこのピーク反射率の強度は再結合過程に影響のある伝導帯の テイルステートを強く反映したものであることがわかり、これが要因となってトランジスタ特 性と良い相関性が得られることが示唆された。このため、ピーク反射率強度をモニタすること でトランジスタ特性=膜質を評価することが可能となり、実用面(インライン)における膜質管 理への展開が期待できることがわかった。

(2)速い減衰成分

励起レーザー照射直後(ピーク反射率の後)に、時定数数十 ns オーダーの早い時定数をもつ減 衰成分が認められた。本成分については温度依存性が弱く、SRH 理論に基づくと、深い準位 を介した再結合過程が支配的なメカニズムであることがわかった。

(3)遅い減衰成分

速い減衰成分の後に、数µsオーダーの遅い減衰成分出現することが認められた。捕獲キャ リアの放出率を使ったアレニウス・プロットからバンド端から 0.2eV のエネルギー位置でのト ラップ準位が関与し、ICTS の結果から電子トラップによるメカニズムが優勢と考えられた。 一方で本減衰成分については、光劣化、PPC に関係すると考えられている準安定状態を介した メカニズムである可能性も否定はできないため、遅い減衰成分については今後も系統的な評価 による詳細な検証が必要である。

第4章では前章で明らかにした $\mu$ -PCDの過渡光応答特性のピーク反射率強度とトランジス タ特性の関係に着目し、a-IGZO TFT プロセス評価へ $\mu$ -PCD を応用展開することを目的とした 検証を行った。その結果、以下に示す様々な TFT プロセスへ $\mu$ -PCD が応用できることを実証 した。

(1)組成依存性評価

a-IGZO 薄膜の In:Ga:Zn 比率に依存したピーク反射率強度の変化が認められ、さらに同組成 比のトランジスタ特性から求まる飽和移動度、S 値との相関が良いことがわかった。また特に µ-PCD マッピングと TFT 移動度のマッピング特性は完全に一致した傾向を示しており、イン ラインでの組成バラツキなど膜質管理へ適用できることを実証した。さらにコスパッタ法と µ -PCD マッピングを組み合わせることで材料開発、材料探索における開発ツールとしての有効 性を示すことにも繋がった。

(2) Ar<sup>+</sup>プラズマダメージの評価

Ar<sup>+</sup>プラズマ暴露時間に依存したピーク反射率強度の変化が認められ、a-IGZO 薄膜表面に形成される酸素欠損量が要因となっていることがわかった。これにより、コストメリットの大きい4マスクプロセスにおけるドライエッチング工程へのプロセス管理に有用であることが示された。一方で実際のプラズマに使用されるプロセスガスには様々なものが有り、近年はウェットエッチングによる検討も進んでいることから、今後他のガス種やエッチャントについての検証を行っていく必要がある。

(3)SiO2保護膜形成プロセス評価

保護膜形成による a-IGZO 表面(保護膜/a-IGZO 界面)準位の低減に起因して、ピーク反射率強 度が増加する傾向が認められた。上層に SiO<sub>2</sub>層(保護膜)を形成しても問題なく、過渡光応答特 性を得ることもできており、幅広いプロセス工程へ μ-PCD が活用できることが示された。戦 述の Ar<sup>+</sup>プラズマ暴露や第3章の結果と併せて、ピーク反射率は a-IGZO のバルク状態だけで はなく、表面や界面状態も反映した結果を示すことが明らかになった。

(4)熱処理依存性評価

熱処理温度の増加に伴ってピーク反射率強度が増加する傾向が確認され、熱処理によって a-IGZO のサブギャップ(テイルステートや深い準位など)が改善された結果を反映したもので あることがわかった。

(5)膜厚依存性評価

膜厚の増加に伴ってピーク反射率強度が増加する傾向が認められた。膜厚が厚いほどマイク ロ波を反射する励起キャリア数が増加することを反映した結果と言える。μ-PCD が a-IGZO 膜厚変化を検出できることを示しており、先述した膜質や各プロセス条件のモニタに加えて、 膜厚値のばらつきを評価できることを実証した。一方で、ピーク反射率が上記に挙げような複 数のパラメーター含んだ結果を反映していることも示しており、それぞれの成分の判別や、適 用させる工程を見極め評価に用いていく必要があることもわかった。

第5章では、a-IGZO TFT の電界効果移動度や負バイアス光ストレスなどトランジスタ特性 への影響の大きい成膜時のガス圧力依存性に着目した多次元的な評価を実施し、ガス圧の低い 0.13Pa で成膜した a-IGZO を用いて作製した TFT の方が 1.33Pa で成膜した a-IGZO を用いて作 製した TFT に比べて電界効果移動度や S 値が改善され、さらに負バイアスストレス試験にお いてもしきい値変動が少なく良好な特性を示した。その他、膜密度、ラフネス、水素濃度や状 態密度の評価結果を勘案すると、ガス圧力依存性のメカニズムとして、スパッタ粒子の運動エ ネルギー(スパッタリングレート)とチャンバー内不純物の反応時間の寄与が大きいことがわ かった。一方で、ガス圧を低くし過ぎると、Ar 粒子や O<sup>2</sup>イオンによるダメージが懸念される こともわかった。このため、成膜時のガス圧力には最適な領域があると予測され、これらを正 確に求めるためにそれぞれの成膜装置の、ガス種、ターゲットと基板の距離、そしてガス圧力 などを総合的かつ系統的に調べることで、トランジスタ特性を改善できると推定される。特に、 近年問題となっている負バイアス光ストレスなどに関しては、ガス圧力による改善効果が大き いことから、実用化や特性改善のための重要なパラメーターの一つであることが明らかになっ た。

また加えてa-IGZOの欠陥の主要とされる酸素欠損の生成機構について、放射光によるXAFS 分析を実施し、a-IGZO 薄膜を構成する各金属元素(In, Ga, Zn)の特性を明らかにした。この結 果、Ga-O が最も結合距離が短いことに起因して、酸素との結合エネルギーが大きいことがわ かった。XAFS 解析がアモルファス酸化物半導体の材料開発において、含有元素の特質を調べ ることのできる有効な手法であることがわかった。

その他、電極/a-IGZO 界面の状態を HAXPES を用いて評価し、電極を構成する金属元素の種類によって、界面状態が大きく異なることがわかった。特に Ti は界面に低価数(金属状態の可能性もある)酸化 In を含んだ還元層を形成し、TFT 特性のばらつきの要因となっている可能性

があることがわかった。一方、電極に Mo を用いた場合は還元に起因した In 酸化物の状態変化(低価数化)は認められず、Ti に比べて界面状態を均一に保つことが示された。

以上のように、本研究ではµ-PCD を主としたアモルファス酸化物半導体 TFT 作製プロセス に適用可能な膜質評価手法を確立することに成功した。特にピーク反射率強度をモニタするこ とで、様々なプロセス(組成分布、プラズマダメージ、保護膜形成)の工程管理に適用させるこ とが可能であり、インラインにおける検査方法の観点で、現在量産化のフェーズにある酸化物 半導体 TFT の進展に一層の寄与をもたらすことができるものと考えられる。また、研究開発、 プロセス改善の点においても、本手法を応用することで、TFT を作製することなく、単膜状態 でトランジスタ特性を予測することが可能で、材料開発や最適プロセス抽出の迅速化が可能と なることが期待される。

## 謝辞

本論文は神戸大学大学院工学研究科 電気電子工学専攻 教授 喜多隆先生にご指導賜りまと めることができました。喜多先生の懇切なるご指導と暖かいご配慮と励ましに深甚なる謝意を 表します。また、本論文を執筆するにあたり、貴重なご指導を賜りました電気電子工学専攻 林 真至教授、応用化学専攻 水畑 穣教授に謹んで謝意を表します。

本研究は株式会社コベルコ科研の技術開発活動の一環として実施したものであり、長期にわたりアモルファス酸化物半導体の評価技術開発に取り組む機会を与えて頂いたコベルコ科研に心より感謝致します。研究遂行にあたり、格別のご配慮とご支援を賜りました株式会社コベルコ科研元社長中村秀樹様(現顧問)、社長川田豊様、技術本部長上窪文生様、エレクトロニクス事業部長鈴木康平様、同事業部技術部長藤原英樹様、同物理解析元センター長工藤克敏様(現大阪支店)、ターゲット事業本部技術部理事楠本栄典様に厚く御礼申し上げます。また、エレクトロニクス事業部物理解析センター表面・物性解析室室長三宅修吾様には神戸大学大学院博士課程への進学や本テーマの遂行にあたり、多くの助言とご支援を賜りました、ここに御礼申し上げます。また、本研究において要となる評価装置(μ-PCD)に関して強力なご支援と有用なご助言を賜りましたLEO事業本部理事の住江伸吾様に御礼申し上げます。

また本テーマは著者が2009年10月~2011年3月に株式会社神戸製鋼所 電子技術研究所 薄 膜材料研究室に出向した際の酸化物半導体材料開発やその評価手法の確立における取り組み が重要なきっかけとなっており、出向期間中並びに帰任後の本研究遂行中において多大なるご 支援とご指導、激励のお言葉を頂きました株式会社神戸製鋼所 電子技術研究所 薄膜材料研究 室 元室長 中井淳一様(現 株式会社コベルコ科研 ターゲット事業本部 技術部 技術室 室 長)、室長 釘宮敏洋様、同室 主任研究員 林和志様に深く感謝致します。

また株式会社コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 技術部 技監 岡田廣様、物理解析セン ター ナノ組織解析室 室長 山元清史様、表面・物性解析室 主任技師 稲葉雅之様、主任技師 藤 川和久様、主任技師 森一弘様、三井所亜子様、高橋真様、横溝臣智様、早川敬済様、若林琢 巳様、北原周様、黒田真矢様、小北哲也様、高梨泰幸様、関門事業所 物理解析室 日吉直樹様 には日々の実験や解析に関して惜しみないご協力とご理解を戴きました。皆様に心より感謝致 します。また、主任技師 山下圭三様、主任部員 尾嶋太様をはじめとする LEO 事業本部の皆様 には、μ-PCD に関して強力なご支援を戴きました。皆様に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、アモルファス酸化物半導体材料に関する有益な助言や深い議論を戴 きました株式会社神戸製鋼所 電子技術研究所 薄膜材料研究室 主任研究員 平野貴之様、主任 研究員 横田嘉宏様(現 株式会社コベルコ科研 エレクトロニクス事業部 技術部 主任研究員)、 日野綾様、岸智弥様、森田晋也様、田尾博昭様に深く感謝いたします。特に森田様には神戸製 鋼所への出向期間中から帰任後の現在に至るまで多くの御意見と御討論を頂き、また切磋琢磨

108

し合えた事が本研究を完遂するための大きな推進力となっていたと実感しております。ここに 深く御礼申し上げます。

本研究における XAFS (BL14B2) および HAXPES (BL47XU、BL46XU) を使った実験は、放射光施設 SPring-8 の重点産業利用課題及び一般課題(課題 No.2010A1854、No.2011A1732、No.2012A1759、 No.2012B1882) により実施した成果であり、実験に関してご支援いただいた廣沢一郎様をはじ めとする公益財団法人高輝度光科学研究センターの関係者の皆様に御礼申し上げます。

最後に、本研究が完成に至ったのは、妻と二人の娘たち、両親の忍耐と協力によるものであ り、心から感謝致します。

2013年 安野 聡

# 研究成果一覧

#### 1. 研究論文/Papers

1) S. Yasuno, T. Kita, S. Morita, T. Kugimiya, K. Hayashi, and S. Sumie, "Transient photoconductivity responses in amorphous In-Ga-Zn-O films", Journal of Applied Physics, vol. 112, p053715-1-6, 2012.

2) S. Yasuno, T. Kita, S. Morita, A. Hino, K. Hayashi, T. Kugimiya, and S. Sumie, "Application of microwave photoconductivity decay method to characterization of amorphous In-Ga-Zn-O films", IEICE Transactions on Electronics, vol. E95-C, p1724-1-6, 2012.(Invited paper)

3) S. Yasuno, T. Kita, A. Hino, S. Morita, K. Hayashi and T. Kugimiya, "Physical properties of amorphous In-Ga-Zn-O films deposited at different sputtering pressures", to be published in Japanese Journal of Applied Physics.

4) S. Yasuno, T. Kugimiya, S. Morita, A. Miki, F. Ojima and S. Sumie, "Correlation of photoconductivity response of amorphous In-Ga-Zn-O films with transistor performance using microwave photoconductivity decay method" Applied Physics Letters, Vol. 98, p102107-1-3, 2011.

5) K. Hayashi, A. Hino, S. Morita, S. Yasuno, H. Okada, and T. Kugimiya, "Electron traps in amorphous In-Ga-Zn-O thin films studied by isothermal capacitance transient spectroscopy", Applied Physics Letters, vol. 100, p102106-1-4, 2012.

6) A. Hino, S. Kosaka, S. Morita, S. Yasuno, T. Kishi, K. Hayashi, and T. Kugimiya, "Direct Evaluation of Electron Traps in Amorphous In-Ga-Zn-O Thin Film Transistors Using Transient Capacitance Technique" ECS Solid State Letters, Vol. 1, Q51-Q53, 2012.

7) S. Morita, S. Yasuno, A. Miki, and T. Kugimiya, "Effects of additive elements on TFT characteristics in amorphous IGZO films under light illumination stress", IEICE Transactions on Electronics, vol. E94-C, p1739-1-6, 2011.(Invited paper)

8) A. Hino, S. Morita, S. Yasuno, T. Kishi, K. Hayashi, and T. Kugimiya, "Effect of H and OH desorption and diffusion on electronic structure in amorphous In-Ga-Zn-O metal-oxide-semiconductor diodes with various gate insulators" Journal of Applied Physics, vol. 112, p114515-1-7, 2012.

#### 2. 国際学会/Proceedings

1) S. Yasuno, S. Morita, A. Miki, T. Kugimiya, and F. Ojima, "Direct correlation of photo conductivity decay with transistor performance in amorphous oxide semiconductor films evaluated by microwave photo conductivity decay method", The 17th Information Display Workshops, p759-762, 2010.

2) S. Morita, S. Yasuno, A. Hino, and T. Kugimiya "Effects of additive elements on TFT characteristics in amorphous IGZO films under light illumination stress", The 17th Information Display Workshops, p755-758, 2010.

3) S. Yasuno, T. Kita, S. Morita, K. Hayashi, T. Kugimiya, and S. Sumie, "Effects of argon plasma irradiation on amorphous In-Ga-Zn-O film evaluated by microwave photoconductivity decay method", The 18th Information Display Workshops, p103-106, 2011.

4) S. Yasuno, T. Kita, A. Hino, S. Morita, K. Hayashi and T. Kugimiya, "Physical properties of amorphous In-Ga-Zn-O films deposited under various sputtering pressure", The 19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Display and Devices, p147-150, 2012

5) A. Hino, S. Morita, S. Yasuno, T. Kishi, K. Hayashi and T. Kugimiya, "Electronic structure in amorphous In-Ga-Zn-O metal-oxide-semiconductor diodes with various gate insulators", The 19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Display and Devices, p21-24, 2012

6) A. Hino, S. Kosaka, S. Morita, S. Yasuno, T. Kishi, K. Hayashi and T. Kugimiya, "Evaluation of Trap States in Amorphous In-Ga-Zn-O Using 50-nm-Thick Metal-Oxide-Semiconductor Diodes", The 12th International Meetings on Information Display, p645-646, 2012

#### 3. 国内学会

1) 安野聡、森田晋也、釘宮敏洋、尾嶋太、"マイクロ波光導電減衰法による IGZO 薄膜のキャ リアライフタイム測定"、第71 回応用物理学会学術講演会、2010

2) 安野聡、喜多隆、高橋真、日野綾、森田晋也、林和志、釘宮敏洋、"a-IGZO 薄膜における 物理特性の成膜ガス圧力依存性"、第73回応用物理学会学術講演会、2012

3) 日野綾、小坂修司、安野聡、岸智弥、森田晋也、林和志、釘宮敏洋、"IGZO 薄膜を用いた MOS ダイオードによるトラップ準位の研究"、第73回応用物理学会学術講演会、2012

### 4. 受賞歴

1) The 17th Information Display Workshops (IDW'10)

Outstanding Paper Poster Award presented to S. Morita, S. Yasuno, A. Hino, and T. Kugimiya "Effects of additive elements on TFT characteristics in amorphous IGZO films under light illumination stress"

2) The 18th Information Display Workshops (IDW'11)

Outstanding Paper Poster Award presented to S. Yasuno, T. Kita, S. Morita, K. Hayashi, T. Kugimiya, and S. Sumie, "Effects of argon plasma irradiation on amorphous In-Ga-Zn-O film evaluated by microwave photoconductivity decay method"