

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360325

研究課題名(和文) 高密度プラズマ反応制御による酸化半導体薄膜の低温高品質形成法の開発と膜特性評価

研究課題名(英文) Development of novel plasma-enhanced processes for low-temperature formation of high quality oxide semiconductor films

研究代表者

節原 裕一 (Setsuhara, Yuichi)

大阪大学・接合科学研究所・教授

研究者番号：80236108

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、反応過程の解明を通じたプラズマの高度制御により、酸化半導体薄膜トランジスタを形成するプロセスの低温化と高品質化を実現する新しいプロセスの確立を目的とし、低インダクタンス内部アンテナにより生成される低ダメージ高密度プラズマを援用したスパッタ製膜プロセスの開発に主眼をおいて研究を行った。その結果、各種ポリマーの耐熱温度よりも低い温度でも良好な特性を示す薄膜トランジスタを形成可能であることが示され、新たな製膜技術としての発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：This research project has been carried out for development of novel plasma-enhanced processes to form high quality oxide semiconductor films at low substrate temperature using inductively coupled high-density low-damage plasma sources sustained with low-inductance antenna. The results of the present project have exhibited that good quality semiconductor films can be successfully formed at substrate temperatures as low as or lower than those acceptable for processing of a variety of polymers.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：プラズマ加工 低損傷プロセス 反応性製膜 半導体薄膜 低温形成

1. 研究開始当初の背景

東京工業大学の細野教授等による発見 [K.Nomura et al., Nature 432 (2004)p.488] を契機に、アモルファス透明酸化半導体 a-IGZO は、高速・高機能デバイス (3次元・高精細ディスプレイ等) の実現に最適な高移動度かつ透明な薄膜トランジスタ (TFT) 用の半導体材料として、世界的に注目され、内外で研究開発が展開されている。

現状の a-IGZO を用いた TFT 製造プロセスでは、製膜のみで $5 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$ 程度の移動度が容易に得られるが、TFT 特性 (移動度、閾値電圧) のばらつきが顕著であることから、デバイス化には『高温でのポストアニール処理 ($\gg 300^\circ\text{C}$)』が不可欠となっている。このため (プロセス温度が高すぎるため)、ポリマーを基材とするフレキシブルデバイスへの適用が困難であり、プロセス温度の低減が、次世代に向けた課題となっている。

これまでの研究 [K.Nomura et al., Appl.Phys.Lett. 93 (2008) 192107; H.Hosono et al., J.Non-Cryst.Sol. 354 (2008) 2796] では、水蒸気アニール (水蒸気雰囲気: 酸素よりも高い酸化力) により、良好なアニール効果が示されているが、 300°C 以上の加熱が不可欠であるのが現状である。さらに、
a) 昇温脱離ガス分析: 300°C 以上での酸素分子、Zn 原子の脱離
b) 紫外可視吸収特性: $2.0 \sim 3.7 \text{ eV}$ 付近の吸収 (ドナー欠陥)

では、アニールにより特性が改善されるが、
c) EXAFS: アニールの前後で配位構造の変化がみられないことも示されている。

一方、産業界での当該デバイス製造では、大面積製膜に対応するため、高周波マグネトロンスパッタ製膜 (プラズマ密度 $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) が採用されているが、先述と同様に、ポストアニール処理 [$\gg 300^\circ\text{C}$] が不可欠であり、ポリマー基材上での良好なデバイス形成は困難であるのが現状である。

上記の問題を解決して、フレキシブルデバイスの創成に向けた低温プロセスを実現するため、本研究では、超低電位・高密度プラズマ発生・制御技術 (独自技術) を用いて、スパッタ製膜プロセスの『格段の反応性向上→プロセスの低温化』と『低損傷のプロセス制御→高品質化』によりブレイクスルーし、デバイス形成の低温化 [ポリマー基材への適用] と高品質化を実現する新しい薄膜形成プロセスを開発することを着想した。

研究代表者等は、高周波誘導結合アンテナの小型化に基づくプラズマ生成制御技術を世界に先駆けて開発 (JST 有用特許) し、大面積かつ高密度のプラズマ生成と超低電位 (5V 以下) の同時達成を実証している。特に、本技術では、高周波容量結合放電に比べて、1桁~2桁高いプラズマ密度を実現しており、高密度の反応性プロセスによ

り、『格段の反応性向上→プロセスの低温化』の課題を解決する。さらに、従来の高周波放電に比べて、イオン衝撃エネルギーを格段に低減した超低電位のプラズマ生成に成功しており、『低損傷のプロセス制御→高品質化』の課題を解決する。

2. 研究の目的

本研究では、高密度プラズマによる反応性促進の効果を、荷電粒子・ラジカル・光との複合反応として捉え、反応過程の解明を通じたプラズマの高度制御により、デバイス形成の低温化と高品質化を実現する新しいプロセスの開発を目的としており、以下の項目を設定して、研究を行った。

- (1) 高密度プラズマとの相互作用の解明
- (2) 高密度プラズマ酸化アニールプロセスの開発
- (3) 高密度プラズマ支援スパッタ製膜における反応過程の解明
- (4) 高密度プラズマ支援スパッタ製膜プロセス制御法の開発
- (5) 膜特性評価とプロセスの最適化

3. 研究の方法

本研究の初年度に構築したプラズマ支援スパッタ製膜系の模式図を図1に示す。マグネトロンスパッタターゲットの周辺に、埋込型の低インダクタンスアンテナを配置することで、プラズマ支援スパッタ製膜系を構成した。本装置は、低ダメージのプラズマをスパッタ製膜プロセスに重畳した反応性スパッタ製膜系であり、高密度プラズマをスパッタ放電に重畳することにより、気相のイオン化とラジカル生成 (反応性分子の解離) が促進され、薄膜の高品質化と製膜速度の向上に資することが期待される。実験では、純度 99.99% の InGaZnO_4 焼結体をスパッタリングターゲットとして用いた。製膜室に放電気体としてアルゴン-酸素混合ガスを導入し、低インダクタンスアンテナ (LIA) に周波数 13.56 MHz の高周波電力を供給することにより高周波誘導結合プラズマを生成し、ターゲットに負バイアスを印加して、水冷基板ホルダー上に設定した基板の上に IGZO 薄膜を形成した。

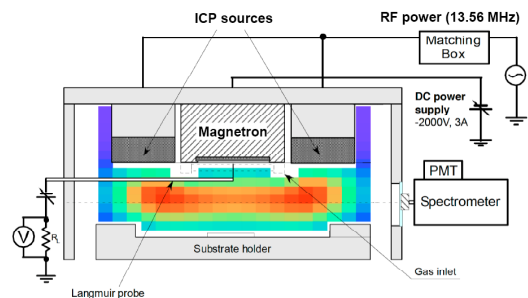


図1 本研究で用いたプラズマ支援スパッタ製膜系の模式図

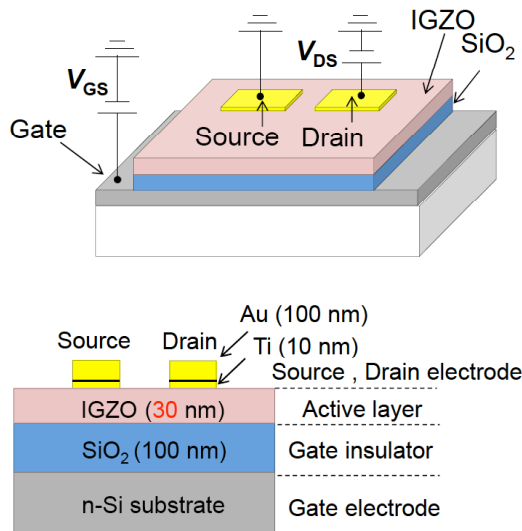


図2 本研究で用いたボトムゲート型薄膜トランジスタの模式図

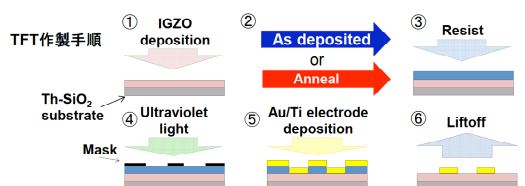


図3 本研究におけるボトムゲート型薄膜トランジスタの作製手順

本研究では、図2に示す構造のボトムゲート型薄膜トランジスタ (TFT) を形成し、製膜した IGZO 薄膜の電気的特性 (半導体特性) を評価した。当該ボトム型 TFT の形成においては、図3に示すように、ゲート酸化膜として熱酸化膜が形成されたシリコン基板の上に IGZO 薄膜を形成し、紫外線リソグラフィによるパターンニングの後、電極膜を製膜し、リフトオフにより電極パターンを形成した。

さらに、本研究では、上記のプラズマ支援スパッタ製膜系における反応制御性に関する理解を深めるため、上述の IGZO 製膜系とは別の製膜チャンバーにシリコンターゲットを装着したプラズマ支援スパッタ製膜系を用いて、微結晶シリコン薄膜の形成実験も並行して行い、相補的に得られる知見を本研究での製膜プロセス制御法の開発に役立てた。

4. 研究成果

まず、本研究で用いた低ダメージ高密度プラズマと IGZO 薄膜との相互作用について調べるため、アルゴンプラズマを用いて製膜した IGZO 薄膜における化学結合状態に着目し、X線光電子分光法 (XPS) を用いて、In_{3d_{5/2}} XPS スペクトルの解析を行った。アルゴンプラズマを用いて製膜した IGZO 薄膜の In_{3d_{5/2}} XPS スペクトルでは、In-O に対応す

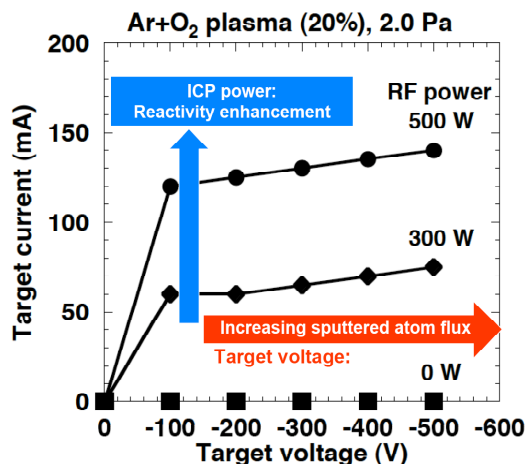


図4 プラズマ支援スパッタ製膜系 (IGZO ターゲット) のターゲット放電特性

るピークと共に In-In に対応するピークが観測され、熱アニール (大気中で 400°C まで加熱して 1 時間保持) を施すことにより、In-In に対応するピークは消失し、十分な酸化状態を形成することができた。

上述のアルゴンプラズマを用いて製膜した IGZO 薄膜にアルゴン-酸素混合プラズマを照射したところ、水冷基板ホルダー上で低温に保った状態にも関わらず、In-In に対応するピークが減少しており、当該プラズマ照射による酸化促進効果が確かめられた。

次に、本研究で構築したプラズマ支援スパッタ製膜系におけるターゲット放電特性について調べた。LIA に周波数 13.56MHz の高周波電力を供給してアルゴン-酸素混合プラズマ (全圧 2.0Pa、酸素分圧比 20%) を生成してターゲット放電に重畳した際の、ターゲット放電の電圧-電流特性を図4に示す。

ターゲット材料として用いた IGZO 焼結体の電気抵抗が高いため、高周波プラズマを重畳していない状態 (高周波電力=0W) では、直流バイアスでスパッタ放電を維持できないのに対し、高周波プラズマを重畳することにより、スパッタ放電が可能になっている。さらに、通常のマグネトロンスパッタ放電では、ターゲット電流はターゲット電圧の 3~15 乗で急激に増加するが、本実験ではターゲット電圧の増加に伴うターゲット電流の増加は緩やかである。これは、ターゲット近傍のプラズマが、直流のマグネトロン放電よりも、LIA による誘導結合放電の方が支配的であることを示唆しており、高電圧シースでのイオン飽和電流特性と同様の依存性となっている。上記のようなターゲット放電特性は、高抵抗のシリコンターゲットを用いた場合にも同様である。

また、通常のマグネトロン放電では、ターゲット電流はターゲットバイアス (直流、高周波) に顕著に依存するため、ターゲットバイアスの変化により、製膜速度 (スパッタ粒子の放出) と同時に、気相のプラズ

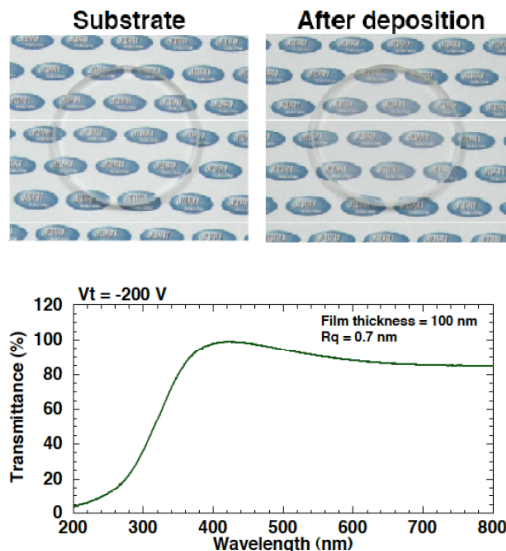


図5 本研究で製膜した IGZO 薄膜の光学的特性 (膜厚=100nm)

マ密度ならびに製膜における反応性も変化し、両者を独立に制御することは困難である。これに対し、本技術におけるターゲット電流は、LIA により生成するプラズマ密度に支配される (イオン飽和電流と同様の依存性を示す) ため、気相のプラズマ密度あるいは反応性を一定に保った状態で、直流電圧により製膜速度を独立に制御することが可能であり、製膜プロセスにおける製膜粒子 1 個当たりの反応性 (イオン、ラジカル) を高精度かつ広範に制御することが可能である。これは、スパッタリング率 (イオン 1 個当たりのスパッタ放出原子数) がターゲット電圧に依存するためである。

石英基板上に製膜した膜厚が 100nm の IGZO 薄膜の光学的特性を図5に示す。可視域において良好な透過率を有する薄膜が形成可能であることを示している。

加えて、ボトム型 TFT を形成して半導体特性について調べたところ、基板温度が 130°C 程度の低温に保った状態で形成した IGZO 薄膜においても、プロセス条件を最適化することにより、図6に示すような良好な半導体特性を示すことが確かめられた。この IGZO 薄膜トランジスタの伝達特性について調べたところ、 $14\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 程度の高い移動度が得られていることが分かった。この実験結果は、LIA を用いて生成される高密度かつ低ダメージの誘導結合プラズマをスパッタ放電に重畳することで気相の反応性を制御する手法により、各種ポリマーの耐熱温度よりも低い温度でも、製膜のみのプロセスで良好な TFT を形成可能であることを示している。

さらに、大面積での低温製膜プロセスでの実用化に向けて、良好かつ均質な TFT を製膜のみで形成することが求められる。その際、半導体として動作する IGZO 薄膜を低温で形成可能なプロセスウィンドウを従来

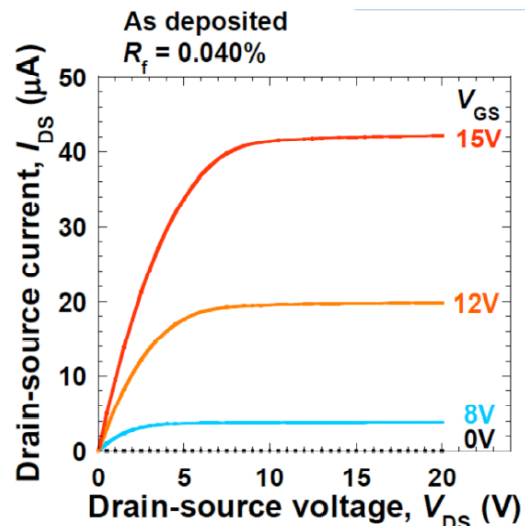


図6 本研究で形成した IGZO 薄膜トランジスタの半導体特性

の高周波スパッタプロセスに比べてに拡大することが必須である。

この点に着目して、本研究での高密度プラズマを援用したスパッタ製膜プロセスの制御に関する実験では、製膜時の気相の反応性を制御することで、トランジスタとして動作するプロセスウィンドウを従来よりも格段に広域化することが可能であることを明らかにした。

これまでに行った研究成果 (低温での高品質製膜、プロセスウィンドウの拡大) は、大面積での低温製膜プロセスの実現に必須の課題に対する解決策となることが期待され、今後、大型の基板での実証実験を行うことにより実用化に繋げて行くことが急務であると考えられる。

また、本研究で開発したプロセスは、他の酸化物薄膜 (Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{ZnO}:\text{Al}$ 等) の低温・高品質形成にも応用可能であり、高機能デバイス (ゲート絶縁膜、パッシベーション) の他、医療デバイスなど、幅広い学術分野と技術開発への寄与が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara and Akinori Ebe, Plasma-Enhanced Reactive Magnetron Sputtering Assisted with Inductively Coupled Plasma for Reactivity-Controlled Deposition of Microcrystalline Silicon Thin Films, Japanese Journal of Applied Physics 52 (2013) 11NB05. doi:10.7567/JJAP.52.11NB05 【査読有り】

[学会発表] (計 34 件)

- ① Yuichi Setsuhara, Soichiro Osaki, Kosuke

- Takenaka and Akinori Ebe, RF plasma sources for PECVD and soft-material processes, The International Symposium on Plasma-Nano Materials and Processes, Seoul, Korea, (2014.04.01-2014.04.05) 【招待講演】
- ② Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Soichiro Osaki, Yutaro Suyama, Hirofumi Ohtani, Atsuki Kanai, Properties of ICP-Enhanced Reactive Sputter Discharge for Formation of Advanced Semiconductor Films, 6th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma 2014) / 7th International Conference on Plasma Nano Technology & Science(IC-PLANTS 2014), Nagoya, Japan, (2014.03.02-2014.03.06)
- ③ Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Hirofumi Ohtani, Atsuki Kanai, Soichiro Osaki, Plasma-Enhanced Reactivity-Controlled Sputter Deposition Process for Low-Temperature Formation of Semiconductor Films, 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-8)/31st Symposium on Plasma Processing (SPP-31), Fukuoka, Japan, (2014.02.04-2014.02.07)
- ④ Yuichi Setsuhara, Soichiro Osaki, Kosuke Takenaka and Akinori Ebe, Advanced reactive sputter deposition system enhanced with ICPs driven by new type of low-inductance antenna modules, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2013), Las Vegas, USA., (2013.12.02-2013.12.06) 【招待講演】
- ⑤ Yuichi Setsuhara, Development of advanced ICP-enhanced reactive sputter deposition technologies for flexible devices, The workshop of the Joint Institute for Plasma Nano Materials (IPNM), Nagoya, Japan, (2013.10.23) 【招待講演】
- ⑥ 節原 裕一, 竹中 弘祐, 大谷 浩史, 金井 厚毅, 大崎 創一郎, 江部 明憲, 高品質半導体薄膜作製のためのプラズマ支援反応性スパッタリングプロセスの高度制御, 第 74 回応用物理学学会学術講演会, 京都 (2013.09.16-2013.09.20)
- ⑦ Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Akinori Ebe, ICP-Enhanced Reactive Sputter Deposition Processes for Low-Temperature Formation of IGZO TFT, 35th International Symposium on Dry Process (DPS2013), Jeju, Korea, (2013.08.29-2013.08.30)
- ⑧ Yuichi Setsuhara, Soichiro Osaki, Kosuke Takenaka, Akinori Ebe, ICP-Enhanced Reactivity-Controlled Sputter Deposition with New Type of Low-Inductance Antenna Modules for High-Rate and Large-Area

- Deposition of Functional Films, The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2013), Jeju, Korea, (2013.08.25-2013.08.30)
- ⑨ Yuichi Setsuhara, Yasufumi Ohchi, Ken Cho, Kosuke Takenaka, Akinori Ebe, Plasma-Enhanced Sputtering Assisted with ICP via New Type of Low-Inductance Antenna for Reactivity-Controlled and Low-Damage Formation of Semiconductor Films, 13th International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Germany, (2012.09.13)
- ⑩ Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka and Akinori Ebe, Process Control Capabilities of ICP-Enhanced Sputter Discharge for Reactive Large-Area Deposition of Functional Films, The 15th Korea-Japan Workshop for Advanced Plasma Process and Diagnostics, Seoul, Korea, (2012.06.08) 【招待講演】
- ⑪ 節原 裕一, 趙 研, 大地 康史, 竹中 弘祐, 江部 明憲, プラズマ支援反応性スパッタリング法による透明アモルファス酸化物半導体薄膜トランジスタ低温形成技術の開発, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京, (2012.03.15-2012.03.18)
- ⑫ Yuichi Setsuhara, Plasma-Assisted Deposition of Functional Thin Films and Process Analyses for Development of Flexible Electronics, International Union of Materials Research Society (IUMRS)-International Conference in Asia (ICA) 2011, Taipei, Taiwan, (2011.09.20) 【招待講演】

6. 研究組織

(1) 研究代表者

節原 裕一 (SETSUHARA, Yuichi)
大阪大学・接合科学研究所・教授
研究者番号：80236108

(2) 研究分担者

()

(3) 連携研究者

竹中 弘祐 (TAKENAKA KOSUKE)
大阪大学・接合科学研究所・助教
研究者番号：60432423