

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06207

研究課題名(和文)アモルファス酸化物半導体の双安定性と不安定性の起源解明および応用開拓

研究課題名(英文) Bistability/instability of amorphous oxide semiconductor, and its application development

研究代表者

井手 啓介 (KEISUKE, IDE)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：70752799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファス酸化物半導体は、従来の結晶性半導体やアモルファス半導体、有機半導体とは全く異なる電子構造、欠陥を持つ新しい半導体である。アモルファスであり、かつ多元素から成る極めて複雑な系であるために、欠陥解析およびデバイスの不安定性の起源解明は困難であると考えられていた。本研究では、HAADF-STEM観察、昇温脱離ガス分析、In-situエリプソメトリ解析、硬X線光電子分光法などのアモルファス酸化物に有効な測定手段を選定・用いることで、欠陥種を特定し、その化学結合状態やギャップ内準位への影響を明らかにした。また、それらの知見を用いることでアモルファス酸化物蛍光体などの応用を開拓した。

研究成果の概要(英文)：Amorphous oxide semiconductor (AOS) is relatively new functional material compared with amorphous Si, crystalline ZnO etc. Since AOS has amorphous structure (i.e., non-order) and several components such as In, Ga, Zn and O, it seems hard to figure out the defect species and the mechanism of instability due to the complexity of structure. In this study, we carefully choose the effective method on AOS, like HAADF-STEM, thermal desorption spectroscopy, in-situ ellipsometry, Hard X-ray spectroscopy and so on. As a result, we succeeded to figure out the chemical states of excess oxygen in AOS and the effects of hydrogen on subgap defect states. Finally, we obtain new functional AOS materials, e.g. AOS phosphor and ultra-wide bandgap AOS.

研究分野：酸化物半導体デバイス

キーワード：アモルファス酸化物半導体 弱結合酸素 不純物水素 膜構造

### 1. 研究開始当初の背景

アモルファス酸化物半導体(AOS)は2004年に薄膜トランジスタの活性層として有望であるという報告がなされた。室温でプラスチック基板上に作製しても高い移動度や良好なスイッチング特性が得られ、そのため既に多くの薄型ディスプレイに採用されている。一方で物性科学的には、AOSが薄膜のみでしか得られないことから研究方法が限られており、理解は進んでいない。AOSの物性や欠陥はSiや有機物など既存の半導体と電子構造・欠陥構造が大きく異なることから、それらの物理的・構造的起源を理解することにより、それらを利用した新しい現象の発見や応用が期待される。

これまで我々の研究グループでは、アモルファス酸化物が容易に過剰酸素を取り込み、それが電子トラップとしてトランジスタ特性へ重大な影響を与えることを明らかにしてきた。また、不純物水素も成膜環境によって多量に取り込まれることを報告してきた。これらの不純物種は欠陥やトランジスタとしての双安定性や不安定性に影響を与えると考えられる。しかしながら、これら不純物種の化学結合状態や欠陥準位への影響は明らかになっていない。一般にアモルファス、かつ多元の構成元素を持つ本系においては、欠陥解析が極めて困難であると考えられてきた。

### 2. 研究の目的

本研究では、結合状態の異なる水素や酸素を意図的に導入したTF T・薄膜を作製し、過剰酸素、不純物水素が欠陥、TF T特性、双安定性に与える影響を明らかにし、それらの化学結合状態やメカニズムを調べることを目的とする。

### 3. 研究の方法

上述のように、アモルファス超薄膜の欠陥構造などを調べる手段は限られているが、これまでの研究により、従来から使われているC-V法やTF Tの光応答、第一原理計算やデバイスシミュレーションなどの理論計算、分光エリプソメトリその場測定や放射光硬電子分光・X線回折・EXAFS (SPring-8)などの先端分析が有効であることを報告しており、これらを利用することで目標を達成する。

### 4. 研究成果

まず、アモルファス酸化物中の過剰酸素の化学状態を調べるために、1. 高い酸素分圧での成膜、2. オゾン雰囲気での酸化処理、の2つの方法を用いて薄膜を作成した。これらの膜について硬X線を用いた光電子分光測定により O1s のコアスペクトルを測定した。

(図1) オゾン雰囲気処理を行った膜に関しては高エネルギー側にサテライトピークが観測され、アモルファスネットワーク中のMetal-Oxygen と異なる状態の酸素の存在が明らかとなった。この結果は、双安定性を示す Negative-U 欠陥のモデルと矛盾の無い結果であった。また、オゾン処理により深い欠陥準位が極端に小さくなるという興味深い結果が得られた。

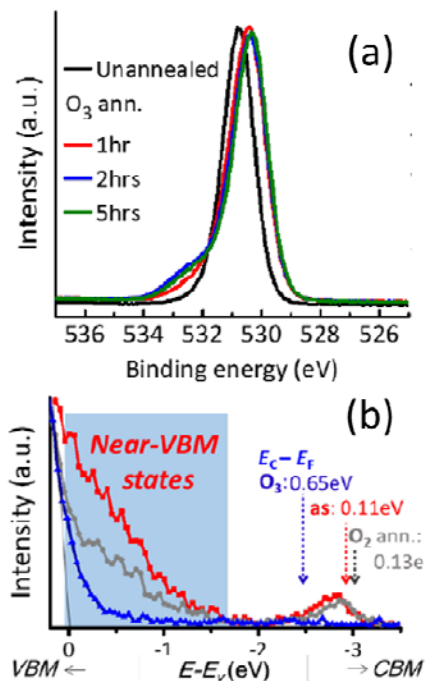


図1 オゾン処理をした a-IGZO 膜の (a) 光電子分光 O1s 準位の測定と (b) バンドギャップ内欠陥準位の評価

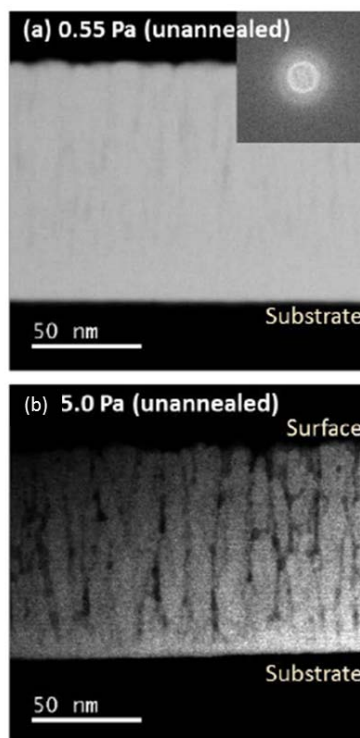


図2 a-IGZO 膜の HAADF-STEM 像

高い成膜圧力を用いた a-IGZO の形成によっても過剰酸素の取り込みが促進される結果が得られたために、HAADF モードの STEM 像観察を行った。(図 2) 一般にアモルファス構造の実空間 TEM 観察は得られる情報がないはずであるが、本研究で採用した HAADF モードでは原子番号が観察像のコントラストとして反映されるため、アモルファス構造の粗密観察に有用であった。高い成膜圧力を用いた場合には、堆積前駆体の平均自由行程が短いために低密度膜を形成することが分かった。また柱状のポイドが確認され、昇温脱離ガス分析結果との考察により、ポイドの内部表面に過剰酸素や水のような弱結合種が吸着しているといった可能性が示唆された。この膜のトランジスタ特性は  $V_{th} > 10V$  であったが、 $300^{\circ}C$  の熱処理によって弱結合種を除去することができ、良好なトランジスタ特性が得られた。

a-IGZO は、 $10^{20}$ - $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の高濃度の不純物水素を含んでいることが広く知られている。また不純物水素は正バイアスストレス劣化を助長することや浅いドナー形成、キャリア補償、深い欠陥準位形成などの複数の役割が報告されている。最大の注目は長期不安定性に影響を与える深い欠陥準位であるが、今までの報告から、いくつかの要因でそれらが形成されていると考えられる。そこで本研究では  $H_2$  プラズマ処理、大気圧水素アニールおよび高温高圧アニールを行い、水素の役割および欠陥準位への影響を調査した。光電子分光測定による  $O1s$  スペクトルとの相関を確認し、酸素欠損がつくる準位および  $-OH$  がつくる準位を差分スペクトルより見出した。(図 3)

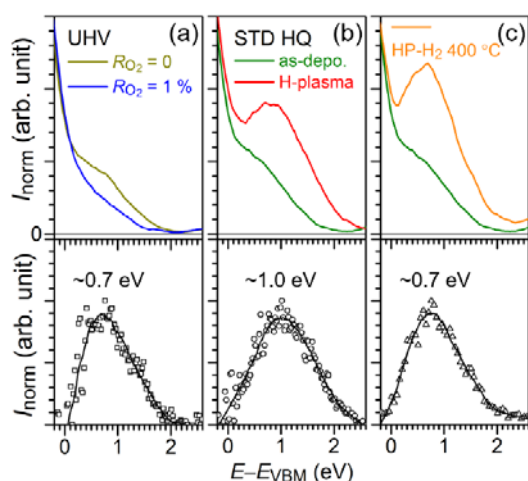


図 3 光電子分光法による価電子帯直上の欠陥直接観察。水素処理や UHV スパッタを用いて作り分けた薄膜が示す欠陥準位の差分スペクトル (下段)。

以上の研究により、不純物種が与える欠陥準位・トランジスタ特性への影響を明らかにし、その化学結合状態を示してきた。そして上記の結果をフィードバックすることにより、超ワイドギャップアモルファス酸化物半導体を実現し、またアモルファス酸化物半導体の蛍光体としての応用を実現し出版した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

①Ide, K., Kishida, Y., Ueda, S., Ohashi, N., Hiramatsu, H., Hosono, H., & Kamiya, T. (2017, May). P - 13: Quantitative Analysis and Deconvolution of Subgap States in Amorphous In - Ga - Zn - O. *In SID Symposium Digest of Technical Papers* (Vol. 48, No. 1, pp. 1273-1275). (査読有り)

②Ide, K., Kikuchi, M., Sasase, M., Hiramatsu, H., Kumomi, H., Hosono, H., & Kamiya, T. (2016, July). Why high-pressure sputtering must be avoided to deposit a-In-Ga-Zn-O films. *In Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AMFPD), 2016 The 23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices* (pp. 298-301). IEEE. (査読有り)

③Ide, K., Kikuchi, M., Ota, M., Sasase, M., Hiramatsu, H., Kumomi, H., ... & Kamiya, T. (2017). Effects of working pressure and annealing on bulk density and nanopore structures in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(3S), 03BB03. (査読有り)

④Watanabe, N., Kim, J., Ide, K., Hiramatsu, H., Kumigashira, H., Ueda, S., ... & Kamiya, T. (2017). Amorphous Gallium Oxide as an Improved Host for Inorganic Light-Emitting Thin Film Semiconductor Fabricated at Room Temperature on Glass. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6(7), P410-P414. (査読有り)

⑤Kim, J., Sekiya, T., Miyokawa, N., Watanabe, N., Kimoto, K., Ide, K., ... & Hosono, H. (2017). Conversion of an ultra-wide bandgap amorphous oxide insulator to a semiconductor. *NPG Asia Materials*, 9(3), e359. (査読有り)

⑥Tang, H., Kishida, Y., Ide, K., Toda, Y., Hiramatsu, H., Matsuishi, S., ... & Kamiya, T. (2017). Multiple Roles of Hydrogen Treatments in Amorphous In-Ga-Zn-O Films. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6(7), P365-P372. (査読有り)

〔学会発表〕 (計 15 件)

- ①T. Kamiya, K. Ide, H. Kumomi and H. Hosono, “What have been clarified for defects in a-In-Ga-Zn-O and what we can obtain?” The 16<sup>th</sup> meeting on information display 2016/8/23-2016/8/26
- ②T. Kamiya, K. Ide, H. Kumomi and H. Hosono, “Development of new amorphous oxide semiconductors: How to understand and control their defects?” International conference on electronic materials and nanotechnology for green environment 2016/11/6-2016/11/9
- ③T. Kamiya, H. Kim, K. Ide, H. Kumomi and H. Hosono, “Importance of oxygen- and hydrogen-related defects to develop new amorphous oxide semiconductor materials” The 23<sup>rd</sup> international conference on display workshops in conjunction with asia display 2016/12/7-2016/12/9
- ④金正煥、関谷拓実、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫「超ワイドギャップアモルファス酸化物半導体の欠陥制御と光・電子デバイス応用」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016/9/13
- ⑤K. Ide, M. Kikuchi, M. Sasase, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono and T. Kamiya, “Why high-pressure sputtering must be avoided to deposit a-In-Ga-Zn-O films” the 23<sup>rd</sup> international workshop on active-matrix flatpanel displays and devices 2016/8/6-2016/8/8
- ⑥N. Watanabe, J. Kim, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Hosono and T. Kamiya, “Light-emission properties and electronic structure of amorphous oxide thin film phosphor” The 16<sup>th</sup> meeting on information display 2016/8/23-2016/8/26
- ⑦岸田陽介、井手啓介、上田茂典、平松秀典、大橋直樹、細野秀雄、神谷利夫、「アモルファス IGZO における弱結合酸素の電子状態解析」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016/9/13
- ⑧渡邊脩人、金正煥、井手啓介、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫「アモルファス酸化物蛍光体薄膜の多色化と電子構造」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016/9/13
- ⑨T. Kamiya, K. Ide, H. Kumomi and H. Hosono “Doping and charge compensation in amorphous oxide semiconductors” 2015 International workshop on dielectric thin films for future electron devices: science and technology 2015/11/2-2015/11/4
- ⑩K. Ide, H. Hiramatsu, H. Hosono and T. Kamiya “Chemical states of weakly-bonded oxygens in amorphous In-Ga-Zn-O film and their effects on TFT” The 9<sup>th</sup> international symposium on transparent oxide and related materials for electronics and optics 2015/10/19-2015/10/21
- ⑪H. C. Tng, K. Ide, S. Ueda, H. Hiramatsu, N. Ohashi, H. Kumomi, H. Hosono and T. Kamiya “Effects of thermal annealing on elimination of deep defects in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film

transistors” The 9<sup>th</sup> international symposium on transparent oxide and related materials for electronics and optics 2015/10/19-2015/10/21

⑫井手啓介、小林雄太郎、平松秀典、上田茂典、大橋直樹、雲見日出也、細野秀雄、神谷利夫「a-In-Ga-Zn-O における過剰酸素の化学結合状態とその欠陥準位」薄膜材料デバイス研究会第 12 研究集会 2015/10/30-2015/10/31

⑬K. Ide H. Hiramatsu, S. Ueda, N. Ohashi, H. Kumomi, H. Hosono and T. Kamiya “Effects of weakly-bonded oxygen on subgap states in amorphous In-Ga-Zn-O and its chemical states” International thin-film transistor conference 2016/2/25-2016/2/26

⑭Y. Kishida, H. Tang, K. Ide, H. Hiramatsu, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hosono and T. Kamiya “Multi-step annealing to control weakly-bonded oxygen in a-IGZO films and TFTs” International thin-film transistor conference 2016/2/25-2016/2/26

⑮T. Kamiya, K. Ide, H. Kumomi and H. Hosono “Competition of oxygen and hydrogen: a key to developing new amorphous oxide” International thin-film transistor conference 2016/2/25-2016/2/26

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

細野・神谷・平松・片瀬研究室

<http://www.msl.titech.ac.jp/~hosono/>

神谷・片瀬研究室

<http://www.msl.titech.ac.jp/~tkamiya/>

フロンティア材料研究所

<http://www.msl.titech.ac.jp/>

東工大元素戦略拠点

<http://www.ties.titech.ac.jp/>

元素戦略研究センター

<http://www.mces.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井手 啓介 (IDE KEISUKE)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教  
研究者番号：70752799

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし