

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：15201

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22415

研究課題名（和文）酸化物半導体の低温固相成長制御による高性能フレキシブルデバイスの創出

研究課題名（英文）Low-temperature solid-phase crystallization of oxide semiconductors and its application to high-performance flexible devices

研究代表者

曲 勇作（Magari, Yusaku）

島根大学・学術研究院理工学系・助教

研究者番号：20874887

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では高移動度酸化物薄膜トランジスタの実現を目的に、酸化物半導体の固相結晶化技術の開発を行った。水素濃度を制御した多結晶In₂O₃:H膜において、格子像が確認できる優れた結晶性を低温（～300℃）で実現しつつ、金属的伝導から半導体伝導にキャリア濃度を約3桁制御することに成功した。本手法により作製した多結晶In₂O₃:H薄膜トランジスタにて多結晶シリコンを凌ぐ、世界最高の電界効果移動度139.2 cm²V⁻¹s⁻¹を実現した。これら主たる成果により、フレキシブル素子応用に向けた基盤技術の構築並びに、高移動度酸化物半導体デバイス応用の可能性を拓いた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで酸化インジウム薄膜は太陽電池用の窓層（透明導電膜）として研究が活発であるが、金属的伝導を示し半導体としての用途は限定されていた。本研究では、酸化インジウムスパッタ成膜時に導入した水素がキャリア補償・結晶性制御に重要な役割を果たしていることを明らかにした。固相結晶化In₂O₃:H薄膜は高移動度(> 130 cm²V⁻¹s⁻¹)・ワイドバンドギャップ(～3.7 eV)・低温プロセス(～300℃)、大面積均一性の特徴を有するため、高性能・低消費電力FETや、高精細・透明・フレキシブルディスプレイなどの次世代半導体材料への発展が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Oxide semiconductors have been extensively studied as active channel layers of thin-film transistors (TFTs) for electronic applications. However, the field-effect mobility (μ_{FE}) of oxide TFTs is not sufficiently high to compete with that of low-temperature-processed polycrystalline-Si TFTs (50 - 100 cm²V⁻¹s⁻¹). Here, we propose a simple process to obtain high-performance TFTs, namely hydrogenated polycrystalline In₂O₃ (In₂O₃:H) TFTs grown via the low-temperature solid-phase crystallization (SPC) process. In₂O₃:H TFTs fabricated at 300 °C exhibit superior switching properties with $\mu_{FE} = 139.2$ cm²V⁻¹s⁻¹. The hydrogen introduced during sputter deposition plays an important role in enlarging the grain size and decreasing the carrier density in SPC-prepared In₂O₃:H. We believe these SPC-grown In₂O₃:H TFTs have a great potential for use in future electronic applications.

研究分野：半導体工学

キーワード：酸化物半導体 薄膜トランジスタ 固相結晶化 水素化 高移動度 低温プロセス フレキシブルデバイス 電子デバイス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ワイドギャップ酸化物半導体である非晶質 **In-Ga-Zn-O (IGZO)** は次世代ディスプレイの薄膜トランジスタ (**TFT**) の半導体材料として活発に研究が行われており一部実用化が始まっている [**K. Nomura et al., Nature 432 (2004) 488**]. **IGZO** は非晶質シリコンに比較し **10** 倍以上高い電界効果移動度 ($\mu_{FE} > 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) や極めて低いリーク電流、優れた大面積均一性などの特徴を有しているが、多結晶シリコン ($\mu_{FE} = 50\text{--}100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) との比較においては更なる高移動度化が求められている。

酸化物 **TFT** の高移動度化に向けて、新たな組成・デバイス構造が提案されているが、報告されている μ_{FE} は **70** $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下であり、プロセスの複雑化やアニール温度の増大 (> 400) が問題である [**S. Y. Lee et al., Trans. Electr. Electron. Mater. 21 (2020) 3**].

組成制御では、空間的に広がった非占有 *s* 軌道が伝導帯下端を構成する金属イオン、特に **In₂O₃-rich** 組成にすることで、高移動度化 ($\mu_{FE} \sim 50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) が図られている。**In₂O₃** 組成の増大に伴い、キャリア移動度は増大する反面、酸素欠損など真性欠陥がドナー準位を形成し、容易に縮退状態 (キャリア濃度 $N_c > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) となり、キャリア濃度の制御性に課題がある。そのため **In₂O₃** 薄膜は太陽電池用の窓層 (透明導電膜) として研究が活発であり、半導体としての用途は限定されていた。

2. 研究の目的

我々はこれまで非晶質 **IGZO** の電子物性に対する水素の影響について研究してきた。その中で、**IGZO** スパッタ成膜時に意図的に水素を導入したところ、欠陥補償に必要な熱処理温度を従来の **300** から **150** に大幅に低減できることを見出した [**S G M. Aman et al., Appl. Phys. Express 11 (2018) 081101**]. 本研究では高移動度が期待できる **In₂O₃** 膜に対し水素添加を試み、低温固相成長メカニズムおよび、キャリア生成・輸送機構を明らかにし、それらの制御技術を確認することで、**100** $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超えるキャリア移動度を有するデバイスを実現する。

3. 研究の方法

合成石英基板上にパルス **DC** マグネトロンスパッタ法により **Ar+O₂+H₂** 雰囲気にて、酸素流量比を **1%** に固定し、水素流量比 ($R[\text{H}_2] = \text{H}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2+\text{H}_2)$) を **0~5%** に変化させ **In₂O₃** および **In₂O₃:H** 膜を **50 nm** 成膜した。その後、大気および窒素雰囲気にて **150~350**、**1** 時間のアニール処理を施した。

膜中水素濃度を二次イオン質量分析法 (**SIMS**)、膜の構造を **X** 線回折法・後方散乱電子回折 (**EBS**)・透過型電子顕微鏡 (**TEM**)、電気特性を **Hall** 効果測定、により評価した。また、熱酸化 **SiO₂/p⁺-Si** 基板をゲート絶縁膜/ゲートとするボトムゲート型 **In₂O₃:H TFT** を作製し、評価した。

4. 研究成果

4.1. **In₂O₃, In₂O₃:H** 膜物性

図 **1** に水素未導入 **In₂O₃ (R[H₂] = 0%)** および水素添加 **In₂O₃:H (R[H₂] = 5%)** の **250** アニール前後における **EBS** 像を示す。**as-depo.** 膜において、水素未導入膜では数十 **nm** の結晶粒が確認され、**In₂O₃:H** では結晶粒は確認されず、水素添加により気相成長が抑制され膜が非晶質化していることがわかった。**250** アニール後において、**In₂O₃** では結晶粒径に大きな変化は見られなかったのに対し、**In₂O₃:H** では結晶粒径の大幅な増大 ($\sim 200 \text{ nm}$) が確認された。よって、成膜初期の結晶核密度の制御が固相結晶化後の結晶粒径増大に重要であることがわかった。

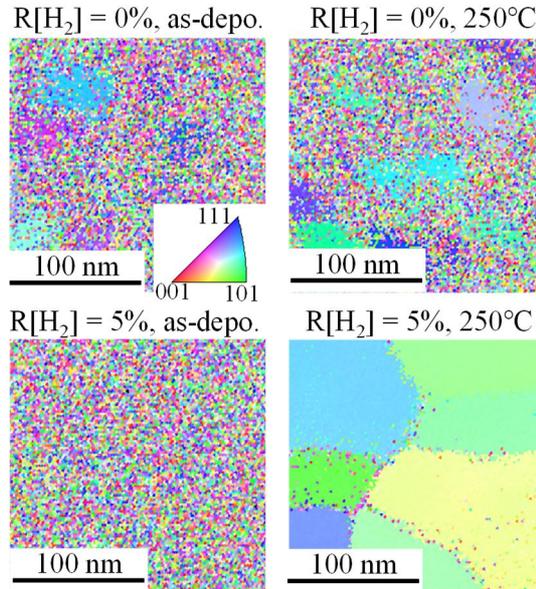


図 1 各 $R[H_2]$ で成膜した In_2O_3 , $In_2O_3:H$ 膜の 250 °C アニール前後の EBSD 像

図 2(a) に各 $R[H_2]$ で成膜した In_2O_3 , $In_2O_3:H$ 膜の Hall 移動度 (μ_H) のアニール温度依存性を示す。 In_2O_3 ($R[H_2] = 0\%$) では、アニール温度の増大に伴い緩やかに μ_H は増大した。一方、 $In_2O_3:H$ では、アニール温度 200 °C において、 μ_H は急激に増大し、 $R[H_2] = 5\%$ では水素未導入膜の約 5 倍の $\mu_H = 104.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示した。これは固相結晶化に伴う結晶性の向上に起因する(図 1)。

図 2(b) に In_2O_3 , $In_2O_3:H$ 膜のキャリア濃度 (N_e) のアニール温度依存性を示す。as-depo. 膜において、水素添加により N_e は $7.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($R[H_2] = 0\%$) から $5.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($R[H_2] = 5\%$) に約 1 桁増大した。大気雰囲気でのアニール処理により、水素未導入膜 ($R[H_2] = 0\%$) では、 N_e に大きな変化は見られなかった。一方、 $R[H_2] = 3, 5\%$ で成膜した $In_2O_3:H$ では、固相結晶化が始まる 200 °C 付近から N_e が急激に減少し始めた。 $R[H_2] = 5\%$ で成膜した膜では 300 °C 以上で $N_e < 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を示し、水素未導入膜 ($2.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) に比較し約 2 桁の N_e の減少に成功した。

SIMS 測定の結果、as-depo. 膜において、水素添加により膜中水素濃度が約 1 桁増大していたことから as-depo. 膜における N_e の増大は、水素によるドーピング効果が考えられた。また水素添加膜において、300 °C アニール前後で、膜中水素量に大きな変化は見られなかった一方で、300 °C アニール後に大幅な N_e の減少が見られたことから、アニール後に水素ドナーが不活性化し、キャリア補償として働いていることが示唆された。現在、放射光を用いた硬 X 線光電子分光法により、ギャップ内欠陥準位の評価を行っており、水素添加膜では固相結晶化後に酸素欠損に起因すると思われる欠陥準位が減少していることが明らかになりつつある。

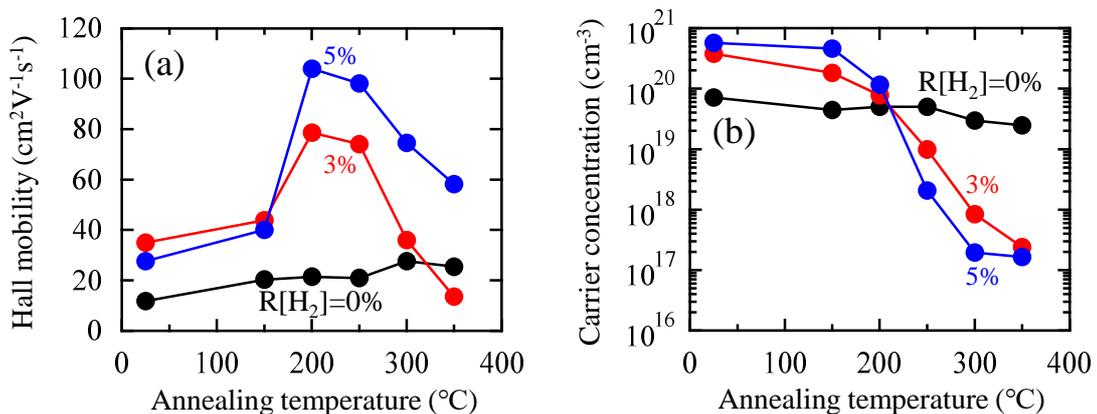


図 2 (a) 各 $R[H_2]$ で成膜した In_2O_3 , $In_2O_3:H$ 膜の Hall 移動度のアニール温度依存性(窒素)
(b) 各 $R[H_2]$ で成膜した In_2O_3 , $In_2O_3:H$ 膜のキャリア濃度のアニール温度依存性(大気)

4.2. $In_2O_3:H$ TFT 特性

図 3 に $R[H_2] = 5\%$ で成膜した $In_2O_3:H$ を活性層に用いた TFT の伝達特性を示す。固相結晶化温度は 300 °C とした。

水素未導入 In_2O_3 TFT では、スイッチング特性を示さなかった一方、非縮退化した $In_2O_3:H$ TFT では、 $\mu_{FE} = 139.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、S 値(SS) = 0.19 Vdec.⁻¹、しきい値電圧 (V_{th}) = -0.2 V の優れたスイッチング特性を示した。得られた μ_{FE} は多結晶シリコンの μ_{FE} (50–100 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) に匹敵

し、報告されている酸化物 TFT では最も優れた特性である。

また図 3 に TFT の活性層領域の断面 TEM 像を示す。アモルファス相は見られず、格子像がはっきり確認でき、TFT 駆動時にキャリアの輸送経路となるゲート絶縁膜から 5 nm ほどのフロントチャネル界面においても良好な結晶性が確認できた。

以上の結果より、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 膜の結晶性の向上、特にフロントチャネル界面の結晶性の向上に加え、水素の欠陥補償効果によるトラップ準位の減少が TFT 特性向上に寄与したものと考えられる。

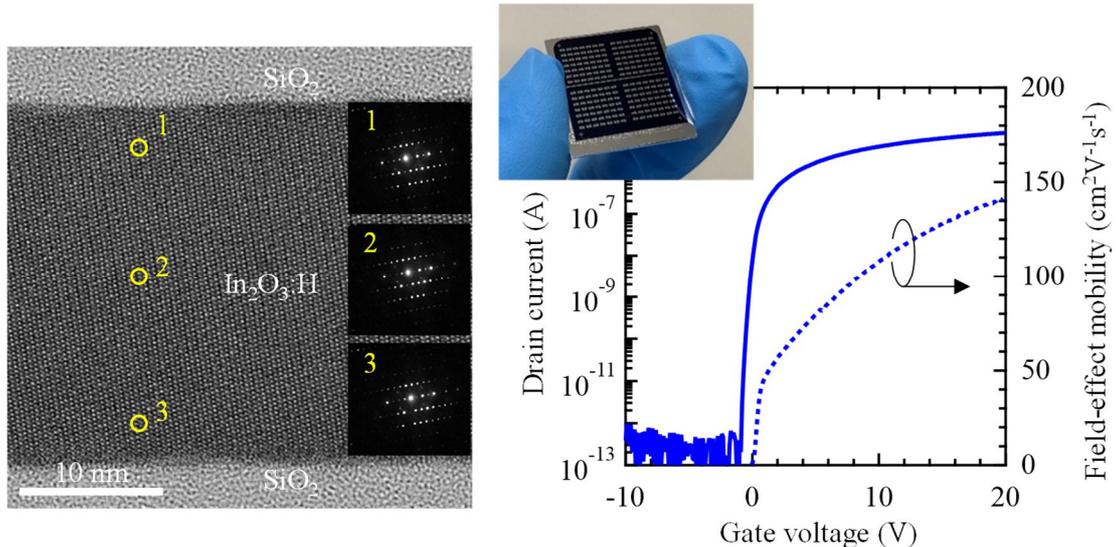


図 3 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ ($\text{R}[\text{H}_2] = 5\%$)TFT 活性層領域の断面 TEM 像および TFT 伝達特性

4.3. まとめ

本研究では高移動度酸化物薄膜トランジスタの実現を目的に、酸化物半導体の固相結晶化技術の開発を行った。水素濃度を制御した多結晶 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 膜において、格子像が確認できる優れた結晶性を低温($\sim 300^\circ\text{C}$)で実現しつつ、金属的伝導から半導体伝導にキャリア濃度を約 3 桁制御することに成功した。本手法により作製した多結晶 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 薄膜トランジスタにて多結晶シリコンを凌ぐ、世界最高の電界効果移動度 $139.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を実現した。固相結晶化 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{H}$ 薄膜は高移動度($> 130 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)・ワイドバンドギャップ($\sim 3.7 \text{ eV}$)・低温プロセス($\sim 300^\circ\text{C}$)、大面積均一性の特徴を有するため、高性能・低消費電力 FET や、高精細・透明・フレキシブルディスプレイなどの次世代半導体材料への発展が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Magari Yusaku, Kataoka Taiki, Yeh Wenchang, Furuta Mamoru	4. 巻 13
2. 論文標題 High-mobility hydrogenated polycrystalline In ₂ O ₃ (In ₂ O ₃ :H) thin-film transistors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1~8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28480-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kataoka Taiki, Magari Yusaku, Makino Hisao, Furuta Mamoru	4. 巻 15
2. 論文標題 Nondegenerate Polycrystalline Hydrogen-Doped Indium Oxide (In _x O:H) Thin Films Formed by Low-Temperature Solid-Phase Crystallization for Thin Film Transistors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 187~187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15010187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Velichko Rostislav, Magari Yusaku, Furuta Mamoru	4. 巻 15
2. 論文標題 Defect Passivation and Carrier Reduction Mechanisms in Hydrogen-Doped In-Ga-Zn-O (IGZO:H) Films upon Low-Temperature Annealing for Flexible Device Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 334~334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15010334	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Magari Yusaku, Mehadi Aman S G, Sasaki Daichi, Furuta Mamoru	4. 巻 52
2. 論文標題 P 12: Activation of IGZO Devices at 150 °C via Reduction Process Using Hydrogen Gas During Sputtering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SID Symposium Digest of Technical Papers	6. 最初と最後の頁 1096~1099
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/sdtp.14884	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furuta Mamoru, Shimpo Kenta, Kataoka Taiki, Tanaka Daiki, Matsumura Toshihiro, Magari Yusaku, Velichko Rostislav, Sasaki Daichi, Kawashima Emi, Tsuruma Yuki	4. 巻 52
2. 論文標題 7 4: High Mobility Hydrogenated Polycrystalline In Ga O (IGO:H) Thin Film Transistors formed by Solid Phase Crystallization	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SID Symposium Digest of Technical Papers	6. 最初と最後の頁 69 ~ 72
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/sdtp.14612	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Velichko Rostislav, Magari Yusaku, Makino Hisao, Furuta Mamoru	4. 巻 60
2. 論文標題 Investigation of the effect of adding a moderate amount of hydrogen on the properties of tin oxide films deposited by DC magnetron sputtering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 055503 ~ 055503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abf49d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kono Syuya, Magari Yusaku, Mori Marin, Aman S. G. Mehadi, Fruehauf Norbert, Furuta Hiroshi, Furuta Mamoru	4. 巻 60
2. 論文標題 Hydrogenated In-Ga-Zn-O thin-film transistors with anodized and fluorinated Al ₂ O ₃ gate insulator for flexible devices	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBM05 ~ SBBM05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abdf74	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Magari Yusaku, Furura Mamoru	4. 巻 60
2. 論文標題 Effects of water and hydrogen introduction during In-Ga-Zn-O sputtering on the performance of low-temperature processed thin-film transistors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBM04 ~ SBBM04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abd9d2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Magari Yusaku, Aman S. G. Mehadi, Koretomo Daichi, Masuda Kentaro, Shimo Kenta, Makino Hisao, Kimura Mutsumi, Furuta Mamoru	4. 巻 12
2. 論文標題 Record-High-Performance Hydrogenated In-Ga-Zn-O Flexible Schottky Diodes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 47739 ~ 47746
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c12638	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Magari Yusaku, Furuta Mamoru	4. 巻 98
2. 論文標題 Low-Temperature Processed Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor with In-Ga-Zn-O Channel Deposited by Ar+ ₂ +H ₂ Sputtering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 89 ~ 95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/09807.0089ecst	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yusaku Magari, Wenchang Yeh, and Mamoru Furuta
2. 発表標題 High-mobility (>100 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) In ₂ O ₃ :H Thin-film Transistors by Solid-phase Crystallization
3. 学会等名 The 29th International Display Workshops (IDW '22) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yusaku Magari, Wenchang Yeh, and Mamoru Furuta
2. 発表標題 High-mobility hydrogenated polycrystalline In ₂ O ₃ (In ₂ O ₃ :H) thin-film transistors
3. 学会等名 242nd ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 曲 勇作、片岡 大樹、葉 文昌、古田 守
2. 発表標題 固相結晶化In2O3:Hによる薄膜トランジスタの高移動度化(> 100 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
3. 学会等名 シリコン材料・デバイス研究会(SDM) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 曲 勇作、片岡 大樹、古田 守、葉 文昌
2. 発表標題 水素化In2O3(In2O3:H)固相結晶化温度がキャリア輸送特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 曲 勇作、葉 文昌、古田 守
2. 発表標題 酸化物半導体の低温形成技術とフレキシブルデバイス応用
3. 学会等名 電気学会 電気材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曲 勇作、片岡 大樹、古田 守、葉 文昌
2. 発表標題 高移動度水素化多結晶In2O3:H 薄膜トランジスタ
3. 学会等名 第18回 薄膜材料デバイス研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 曲 勇作、片岡 大樹、古田 守、葉 文昌
2. 発表標題 高移動度水素化In ₂ O ₃ :H 薄膜トランジスタ
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Rostislav Velichko, Yusaku Magari, and Mamoru Furuta
2. 発表標題 Low-temperature activation mechanism in Hydrogen-doped In-Ga-Zn-O films for flexible device applications
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 片岡 大樹、曲 勇作、古田 守
2. 発表標題 固相結晶化In ₂ O ₃ :Hの膜物性・電気特性評価
3. 学会等名 第17回 薄膜材料デバイス研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神寶 健太、田中 大貴、松村 俊宏、片岡 大樹、曲 勇作、古田 守、佐々木 大地、川島 絵美、霍間 勇輝
2. 発表標題 水素添加多結晶IGZO:H膜による高移動度薄膜トランジスタ
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------