

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790051

研究課題名(和文) シンプルな元素構成の新酸化膜半導体材料を用いた薄膜トランジスタの特性制御

研究課題名(英文) Control of thin-film transistor characteristics using amorphous oxide semiconductors of simple composition

研究代表者

相川 慎也 (AIKAWA, SHINYA)

工学院大学・総合研究所・助教

研究者番号：40637899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファス酸化物半導体を用いた薄膜トランジスタ(TFT)は、適切な温度で適切な時間、空气中で熱処理を行うことで優れた特性を示すことが知られている。一方で、TFT特性に及ぼす熱処理効果の理解は不十分であった。本研究では、アニール時間依存の薄膜抵抗測定により、熱処理下では、短時間領域で支配的な過剰酸素の脱離と、長時間で生ずる酸化の2つのステージがあることを見出すとともに、過剰酸素は加熱しなくとも真空保管にて容易に脱離することを明らかにした。これらの知見から、低酸素分圧条件下でも膜内にしっかりと酸素結合を形成できるIn-Si-O(SiO₂: 10 wt.%)が、TFT材料として優れると結論づけた。

研究成果の概要(英文)：Thin film transistors (TFTs) using an amorphous oxide semiconductors show superior electrical properties by annealing in air under appropriate conditions (time and temperature). However, the annealing effect to improvement of the TFT properties has been still unclear. In this study, we investigated the annealing time dependence of the film resistivity and found that there are two effects by the heat treatment: One is desorption of excess oxygen which is dominated by a short annealing time, another is oxidation. In contrast to the desorption, this is occurred by a long time scale. Furthermore, the excess oxygen can easily diffuse out of the film without annealing in a vacuum storage conditions. Consequently, we conclude that the In-Si-O with 10 wt.% of SiO₂ in its composition is useful for TFT material because the In-Si-O can form strong oxygen bindings even when low oxygen partial pressure conditions were used.

研究分野：薄膜エレクトロニクス

キーワード：薄膜トランジスタ 酸化物半導体 表面・界面物性 半導体物性 ディスプレイ応用

1. 研究開始当初の背景

次世代の高精細大画面ディスプレイに搭載するスイッチング素子の候補材料として、酸化物半導体が注目されている。一般に、酸化物半導体は、非晶質構造にもかかわらず高い電界効果移動度を示すこと、電子による伝導のみが可能であるために低リーク電流が実現可能なことが特徴である。このため、従来材料である非晶質シリコンと比較して、素子の微細化が原理的に可能であり、機器の低消費電力化にメリットがある。

これまでの研究では、独自に開発した新元素構成の酸化膜半導体材料 (In-Si-O: 酸化インジウムに酸化シリコンを少量添加) を用いて薄膜トランジスタ (TFT) を作製し、先行材料 (IGZO: インジウム, ガリウム, 亜鉛の混合酸化膜) に匹敵する特性を実現してきた。酸化インジウム系半導体を用いた薄膜トランジスタにおいては、適切な温度で適切な時間、空气中で熱処理を行うことにより優れた特性を示すことが分かっている。熱処理によって酸化膜内で酸素の脱着が生じると理解されているが、それがトランジスタ特性に及ぼす詳細な機構は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、熱処理による酸化膜半導体の酸化還元反応と薄膜トランジスタの電気特性との直接的関係を理解し、トランジスタ特性を制御することを目的とする。酸化膜半導体材料における熱処理の本質的效果を理解した上で、この知見をもとに熱処理温度の低温化条件を探索し、プラスチック基板上への薄膜トランジスタの形成とその安定動作をデモンストレーションする。

3. 研究の方法

目的達成に向けて、まずは、1 wt.%の WO_3 を添加した In-W-O をターゲットとして用い、酸素濃度 11% で成膜した TFT の導電率を評価した。手始めに In-W-O を用いた理由としては、研究開始当初は、成膜条件に関して In-Si-O よりも多くの蓄積があったことと、In-Si-O 開発の手がかりとなった結合解離エネルギーが、W-O と Si-O とでは比較的近い値を示すため、両者では同様の傾向を示すことに基づいている。

TFT チャネルの膜厚、幅、および長さは、それぞれ、10 nm, 1000 μm , および 350 μm とし、端子には Au 電極 (厚さ: 40 nm) を用いた。形成直後に、熱処理を加えずに、半導体パラメータアナライザーを用いて、大気中、室温、暗所にて電気特性評価を実施した。As-depo 膜の電流-電圧特性評価を行った後、同一サンプルを用いて、大気中 250°C で熱処理を行い、同様の特性評価を繰り返し実施した。

4. 研究成果

図 1 に、薄膜導電率のアニール時間依存を

示す。アニール時間は、同一サンプルに対するトータルのプロセス時間としてプロットしている。また、導電率は、ゲート電圧として 30 V 印加した際の完全に蓄積層が形成された状態でのリニア領域として見積もっている。同図において、アニール時間が 5 分までは、導電率は上昇するのに対し、以降はゆるやかに減少していく。アニール時間 5 分までの短時間領域での挙動は、過剰酸素の脱離として説明できる。過剰酸素は、電子トラップの役割をすることが他のグループの研究成果から明らかとなっている。したがって、これらが膜内に多量に存在する場合には、実効的なキャリア密度が低下し、高抵抗な振る舞いを示す。また、過剰酸素は膜内で他の原子と結合していないため、250°C 程度の比較的低温の熱処理、かつ大気中の酸化雰囲気でも有るにも関わらず容易に脱離する。このため、導電率が上昇する。

一方で、5 分以降のアニール時間では、過剰酸素はすべて抜け出した状態となっており、電子トラップ密度をこれ以上減少させることはできない。この状態での、さらなる熱処理は酸素空孔への酸素補償 (すなわち酸化) を促す。酸化物半導体では、酸素欠損によりキャリアが生成されるため、酸化はキャリア密度の低下を意味する。結果として、図 1 において、アニール時間 5 分までの短時間領域では過剰酸素の脱離、5 分以降の長時間領域では酸化として現象の説明が可能である。ここで、過剰酸素の含有量は成膜条件 (酸素分圧) に強く左右されるため、上記で述べたアニール時間は絶対的なパラメータではないことに注意すべきである。また、本実験において導電率のピーク位置は、細かく測定していないため図 1 のプロット位置からずれるかもしれない。しかしながら、ここで重要なのは、アニールによる導電率変化の挙動が 2 つのステージに分けて説明できるということである。

上記の議論を進めていく中で、偶然にも真空デシケータ内に保管していた In-Si-O サンプルで、過剰酸素の脱離と同様の現象が見ら

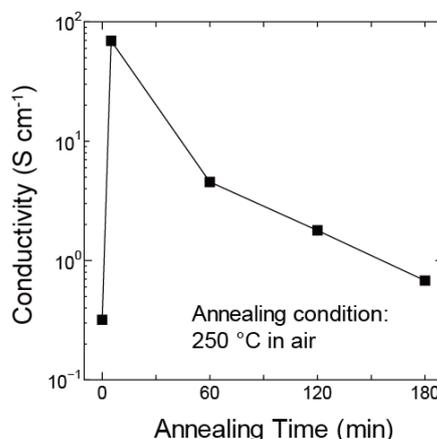


図 1 In-W-O 薄膜導電率のアニール時間依存

れたため詳細を調査した。このサンプルは、3 wt.%のSiO₂が添加されたIn-Si-O (IS03)であり、特段の加熱なしに10 Pa程度の真空中保管のみで導電率が大きく変化した。このことは、アモルファス酸化物半導体の動作不安定性の解明につながるるとともに、うまく制御できればプロセスの低温化につながるものと期待できる。

TFTは以下の方法により、2種類を作製し特性の比較に基づいて、過剰酸素の脱離によるキャリア伝導メカニズムの変化を議論した。

DC マグネトロンスパッタにより、SiO₂/Si基板上にIn-Si-Oチャンネル層を成膜後、Mo電極を形成しバックゲート構造のTFTを作製した。SiO₂添加量が3および10 wt% (それぞれIS03およびIS010)のターゲットを用いた。IS03は酸素濃度50%で成膜した。作製直後は良好なTFT特性を示したが、10 Pa程度の真空中に保持しただけで電界変調しない金属的挙動となった(図2(a))。この変化は可逆的であり、大気中に一定期間放置することで再び半導体的特性を示すことが分かった。これは、膜内で弱く結合している(あるいは非結合の)過剰酸素の脱離に起因するためである。膜中の過剰酸素を減少させるために、

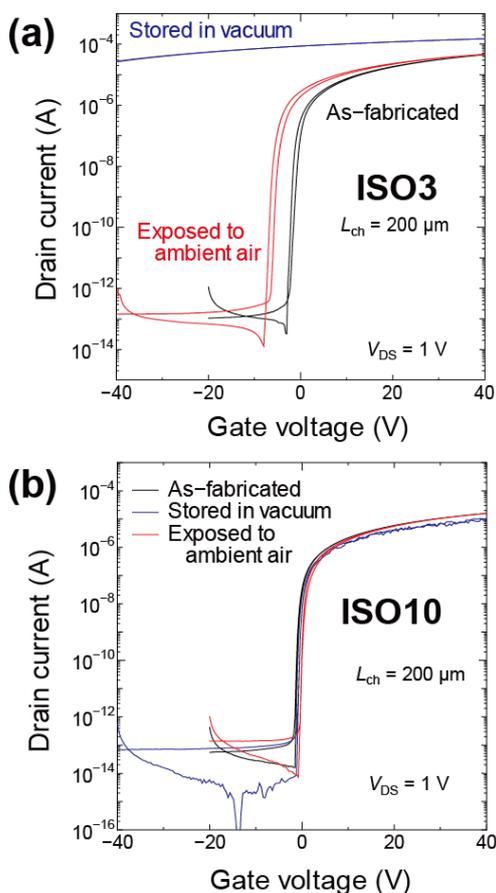


図2 作製直後、真空中保管、および真空中保管後の大気暴露状態でのIn-Si-O TFTの伝達特性。(a) IS03, (b) IS010。

低酸素分圧下でも酸素を取り込みやすい(低いGibbs自由エネルギーを持つ)Siの添加量を増やしたIS010を用いて8.3%の酸素濃度でTFTを作製した。IS03とまったく同じ条件の保管状態にもかかわらず、極めて安定性の高いTFT動作を実証することができた(図2(b))。

さらに、チャンネル長を50 - 350 μmの範囲で変化させ、得られたTFT特性からチャンネル長としきい値電圧(V_{th})の関係をプロットすると、IS03およびIS010では、それぞれ図3(a)および(b)に示す結果となった。真空保管後のIS010では V_{th} は一定であったのに対し、IS03では大きく負にシフトした。この結果から、真空保管前後のIS03の伝導メカニズムについて、キャリア密度に依存するフェルミレベルの位置変化を見積もった。算出に関する詳細は既発表論文(雑誌論文②)に記載されているため、ここでは結果だけを述べる。図4に示すように、トラップ要因である過剰酸素の脱離により、実効キャリア密度が増加し、伝導メカニズムがトラップ制限伝導からパーコレーション伝導に変化する。この伝導メカニズム変換が、真空中保管のみというマイルドな条件で生ずる。パーコレーション伝導が支配的となることで、TFT特性がチャンネル形状に顕著に依存する。特に、図3(a)に示したように V_{th} のシフトとして明瞭に観測される。一方で、IS010においては、上記のような伝導メカニズムの変化は生じない。

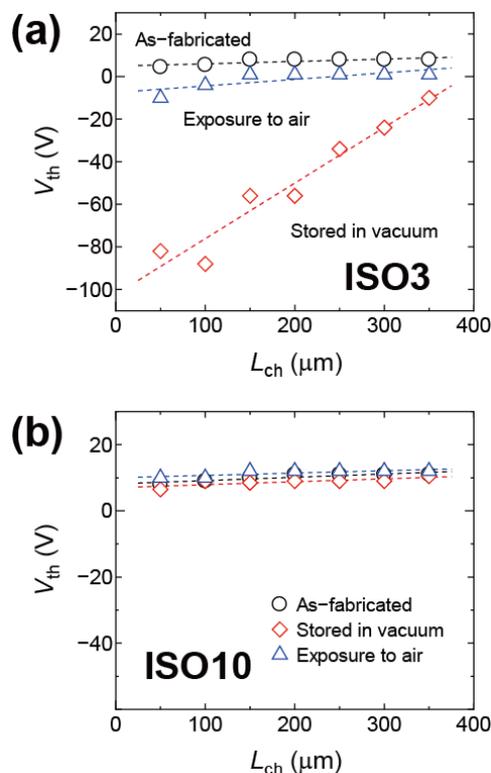


図3 作製直後、真空中保管、および真空中保管後の大気暴露状態でのIn-Si-O TFTの V_{th} のチャンネル長依存。(a) IS03, (b) IS010。

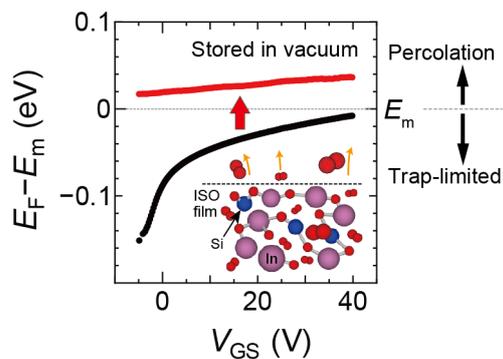


図4 IS03における真空保管後のフェルミレベル位置の変化。

アモルファス酸化物半導体では過剰酸素を極力膜内に取り込まないことが重要である。そのためには、成膜時の酸素濃度は極力低くする必要がある。しかしながら、低酸素分圧下では、酸素空孔を余計に作りすぎてしまい半導体として動作しなくなる。本研究にて扱ったIS0は、キャリアサプレッサーとしてSiを含む。Siは低酸素濃度での成膜でも膜内にしっかりと酸素を取り込める低Gibbs自由エネルギーを持つとともに、取り込んだ後に放しにくい高い酸素結合解離エネルギーを有する。このためIS010は、過剰酸素の脱離による酸素空孔生成（キャリア密度上昇）を効果的に抑制できる。

以上から、アモルファス酸化物半導体における熱アニールの目的は次の2つに集約できる：(1)脱水（プロトン脱離）。膜中にプロトンが存在すると、TFT動作不安定性の要因となるため（プロトンが電荷の働きをする）、アニールにより取り除いてやる必要がある。これは、一般的に知られている事実である。

(2)過剰酸素の除去。本研究課題にて扱った過剰酸素は、トラップサイトとなるため、実効的なキャリア密度の抑制に寄与する。しかしながら、電荷トラップである以上、不安定性やヒステリシスの要因となる。そのため、アニールにより除去する必要がある。

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 8件)

- ① K. Kurishima, T. Nabatame, M. Shimizu, N. Mitoma, T. Kizu, S. Aikawa, K. Tsukagoshi, A. Ohi, T. Chikyow, A. Ogura: Influence of Al_2O_3 layer insertion on the electrical properties of Ga-In-Zn-O thin-film transistors, *J. Vac. Sci. Technol.*, A vol. 33, p. 061506 (2015), 査読有. DOI: 10.1116/1.4928763
- ② S. Aikawa, N. Mitoma, T. Kizu, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Suppression of excess oxygen for environmentally

stable amorphous In-Si-O thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.* vol.106, p.192103 (2015), 査読有. DOI: 10.1063/1.4921054

- ③ N. Mitoma, S. Aikawa, W. Ou-Yang, X. Gao, T. Kizu, M.-F. Lin, A. Fujiwara, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Dopant selection for control of charge carrier density and mobility in amorphous indium oxide thin-film transistors: Comparison between Si- and W-dopants, *Appl. Phys. Lett.* vol.106, p.042106 (2015), 査読有. DOI: 10.1063/1.4907285
- ④ M.-F. Lin, X. Gao, N. Mitoma, T. Kizu, W. Ou-Yang, S. Aikawa, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Reduction of the interfacial trap density of indium-oxide thin film transistors by incorporation of hafnium and annealing process, *AIP Adv.* vol.5, p.017116 (2015), 査読有. DOI: 10.1063/1.4905903
- ⑤ X. Gao, S. Aikawa, N. Mitoma, M.-F. Lin, T. Kizu, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Self-formed copper oxide contact interlayer for high-performance oxide thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* vol.105, p.023503 (2014), 査読有. DOI: 10.1063/1.4890312
- ⑥ K. Kurishima, T. Nabatame, M. Shimizu, S. Aikawa, K. Tsukagoshi, A. Ohi, T. Chikyo, A. Ogura: Influence of Al_2O_3 gate dielectric on transistor properties for IGZO thin film transistor, *ECS Trans.* vol.61, pp.345-351 (2014), 査読なし. DOI: 10.1149/06104.0345ecst
- ⑦ T. Kizu, S. Aikawa, N. Mitoma, M. Shimizu, X. Gao, M.-F. Lin, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Low-temperature processable amorphous In-W-O thin-film transistors with high mobility and stability, *Appl. Phys. Lett.* vol.104, p.152103 (2014), 査読有. DOI: 10.1063/1.4871511
- ⑧ N. Mitoma, S. Aikawa, X. Gao, T. Kizu, M. Shimizu, M.-F. Lin, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Stable amorphous In₂O₃-based thin-film transistors by incorporating SiO₂ to suppress oxygen vacancies, *Appl. Phys. Lett.* vol.104, p.102103 (2014), 査読有. DOI: 10.1063/1.4868303

[学会発表] (計 9件)

- ① 木津 たきお, 相川 慎也, 生田目 俊秀, 塚越 一仁: 二層 InSiO 薄膜トランジスタの水素還元とオゾン酸化効果, 2016

年 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学, 東京), 2016 年 3 月 19 日.

- ② T. Kizu, S. Aikawa, N. Mitoma, M. Shimizu, X. Gao, M-F. Lin, T. Nabatame, K. Tsukagoshi: Low-temperature Processable Amorphous In-W-O Thin-film Transistors, The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics and The 9th Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (Ibaraki, Japan), 2015 年 10 月 20 日.
- ③ 木津 たきお, 相川 慎也, 生田目 俊秀, 塚越 一仁: 二層 InSiO 構造を用いた薄膜トランジスタ, 2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場, 愛知), 2015 年 9 月 15 日.
- ④ 相川 慎也, 三苫 伸彦, 木津 たきお, 生田目 俊秀, 塚越 一仁: 過剰酸素の抑制による真空環境で安定な In-Si-O TFT, 2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場, 愛知), 2015 年 9 月 13 日.
- ⑤ 三苫 伸彦, 相川 慎也, 欧陽 威, 高 旭, 木津 たきお, 林 孟芳, 藤原 明比古, 生田目 俊秀, 塚越 一仁: アモルファス酸化インジウム薄膜トランジスタにおける電荷密度および移動度の添加元素依存性, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (東海大学, 神奈川), 2015 年 3 月 11 日.
- ⑥ 三苫 伸彦, 相川 慎也, 高 旭, 木津 たきお, 清水 麻希, 林 孟芳, 生田目 俊秀, 塚越 一仁: シリコン添加により制御された酸化インジウム薄膜トランジスタ, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学, 北海道), 2014 年 9 月 18 日.
- ⑦ 木津 たきお, 相川 慎也, 三苫 伸彦, 清水 麻希, 高 旭, 林 孟芳, 生田目 俊秀, 塚越 一仁: 低温プロセスで高移動度かつ高安定な a-InWO TFT, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道大学, 北海道), 2014 年 9 月 18 日.
- ⑧ K. Kurishima, T. Nabatame, M. Shimizu, S. Aikawa, K. Tsukagoshi, A. Ohi, T. Chikyo, A. Ogura: Influence of electrical properties for IGZO TFT with Al₂O₃ gate insulators by PE-ALD method, 14th International Conference on Atomic Layer Deposition 2014 (Kyoto, Japan), 2014 年 6 月 4 日.
- ⑨ K. Kurishima, T. Nabatame, M. Shimizu, S. Aikawa, K. Tsukagoshi, A. Ohi, T. Chikyo, A. Ogura: Influence of Al₂O₃ Gate Dielectric on Transistor Properties for IGZO Thin Film Transistor, 225th ECS Meeting

(Orlando, Florida, USA), 2014 年 5 月 14 日.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

①

名称: 薄膜トランジスタ、酸化物半導体、およびその製造方法

発明者: 塚越 一仁, 相川 慎也, 木津 たきお, 清水 麻希, 三苫 伸彦, 生田目 俊秀

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2015/051845

出願年月日: 2015 年 1 月 23 日

国内外の別: 外国

②

名称: 薄膜トランジスタおよびその製造方法

発明者: 生田目 俊秀, 塚越 一仁, 相川 慎也, 知京 豊裕

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/062188

出願年月日: 2014 年 5 月 2 日

国内外の別: 外国

[その他]

ホームページ等

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwa1058/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

相川 慎也 (AIKAWA, SHINYA)

工学院大学 総合研究所 助教

研究者番号: 40637899