

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：34316

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870717

研究課題名(和文)多元系酸化物の格子欠陥のメカニズム解明

研究課題名(英文)Lattice defects of multi metal oxide materials

研究代表者

松田 時宜(Matsuda, Tokiyoshi)

龍谷大学・革新的材料・プロセス研究センター・客員研究員

研究者番号：30389209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物薄膜トランジスタ(TFT)の半導体層であるInGaZnO₄(IGZO)の格子欠陥を明らかにするため、電子スピン共鳴法(ESR)により調査した。IGZO粉末にプラズマによって導入される格子欠陥を評価したところ、2種類のESR信号を見出した。これらのESR中心は、信号の熱安定性などの評価から、IGZOの主成分であるGa₂O₃、In₂O₃、ZnO中のESR信号とは異なる特性を示すことが明らかになった。これらIGZO中の格子欠陥の形成メカニズムを2種類提案した。また、ストレス耐性の高い新規レアメタルフリー材料の提案を行い、スパッタリング法、ミストCVD法による薄膜を用いたTFTの形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Lattice defects in oxide semiconductor of InGaZnO₄ (IGZO) were investigated using electron spin resonance (ESR). We found Two ESR signals in IGZO powder induced by plasma. The temperature dependence and shape of the ESR signals were different from those of Ga₂O₃, In₂O₃, and ZnO which were ingredients of IGZO. Hence, ESR centers in IGZO were different from those of Ga₂O₃, In₂O₃, and ZnO. Therefore, we proposed the two ESR centers induced in InO layer and (Ga, Zn)O layer in IGZO. We proposed novel rare-metal-free oxide semiconductor with stable against the voltage and illumination stress. The novel oxide semiconductor film were successfully deposited by RF magnetron sputtering and mist CVD method.

研究分野：酸化物半導体

キーワード：薄膜トランジスタ プラズマ 格子欠陥 電子スピン共鳴 RFマグネトロンスパッタリング ミストCVD
レアメタル 酸化物半導体

1. 研究開始当初の背景

酸化物半導体は、古くより電子材料として用いられ、近年 ZnO や InGaZnO₄ (IGZO) を始めとした材料が新しく薄膜トランジスタの活性層として見いだされている。RF マグネトロンスパッタリング法によってガラス基板に形成される ZnO や InGaZnO₄ (IGZO) は、薄膜トランジスタ (TFT) の活性層として従来利用されている非晶質シリコン材料に対し、電流量(電界効果移動度)と特性の安定性(駆動条件での劣化特性)の両面で、10 倍以上良好な電気的特性を示す。そのため、新規デバイス応用への研究開発が進み、液晶ディスプレイ駆動用素子として製品化されている。さらに、酸化物半導体としては IGZO、InSnZnO、InGaO、SnO などの新しい TFT デバイスが提案されており、研究開発は依然として拡大している¹。酸化物半導体として代表的なアモルファス IGZO 薄膜トランジスタ (a-IGZO TFT) は、電界効果移動度が高い要因として、IGZO が非晶質であっても、In イオンの 5s 軌道が大きく広がっている事があげられている²。

a-IGZO TFT の実用化に際して、電気的特性の劣化過程に関する研究がなされ、メカニズムとして材料中の格子欠陥(金属イオン、酸素空孔)による劣化、水分子や水素などの不純物による劣化などがあげられている。これら格子欠陥に関する研究がなされているにも関わらず、他の実用化されている Si や GaN などの半導体材料と比較すると未解明な部分が多い。現在広く使われている半導体材料(単結晶 Si、アモルファスシリコン、GaN、GaAs、SiO₂ 等の絶縁膜)や ZnO を始めとする酸化物材料の格子欠陥は ESR 法によりその詳細が明らかにされてきた³。ESR 法には格子欠陥に存在する不対電子に感度がある事や、最高感度で 10⁹ ~ 10¹⁰ 個程度の不対電子を捉えられるという特長がある。それにより、不対電子の周囲の状態(結晶構造の影響・周囲の配位子の情報・核スピンによる超微細構造など)が信号に現れるため、その影響をとらえることができる。同時に、Si や化合物半導体、酸化物をはじめ、アルカリハライド・有機物などの膨大なバックデータがあるという利点がある。同時に IGZO の構成成分である Ga₂O₃、In₂O₃、ZnO に関しても ESR によって格子欠陥を評価した例があげられる。したがって、IGZO デバイスの特性の要因を明らかにするためにも、従来の材料研究の進展にならって、ESR 法を用いて格子欠陥を直接捉える試みがなされてきた。しかし、IGZO に関しては ESR 信号が出ないため、これまでに IGZO 中の格子欠陥を直接観察することに成功した例はなかった。

2. 研究の目的

本研究は、多元系酸化物材料の格子欠陥の詳細を明らかにし、新規材料デバイスの性能向上

に寄与することを目的とする。

応募者は、プラズマ処理装置や ESR 測定装置を自研究室に導入し、IGZO 材料の最表面にプラズマによるダメージを意図的に導入し、直接格子欠陥の信号を ESR によって検出することに世界で初めて成功した。今後本手法を用いることにより多元系酸化物半導体材料の格子欠陥を調査することができる。

3. 研究の方法

真空チャンバ中に設置された電極に IGZO、Ga₂O₃、In₂O₃、ZnO の粉末を設置し、表 1 に示すような条件で Ar、O₂ などによるプラズマを生成し、所定の時間処理を行った。

表 1. 酸化物半導体の RF プラズマ処理条件

プラズマ処理条件	値
ガス	Ar, O ₂
ガス流量 [sccm]	20
圧力 [Pa]	0.6
RF パワー [W]	75
処理時間 [min.]	60, 120
温度	無加熱
ベース真空度 [Pa]	~ 5.0×10 ⁻⁵

その後、プラズマ処理された試料を取り出し、直径 4 mm の石英ガラス製の ESR 試料管に導入した。ESR 測定は表 2 に示すような測定条件で行った。

表 2. ESR 測定条件。

ESR 測定条件	値
ESR 測定装置	JEOL RE-1X
マイクロ波パワー [mW]	1
磁場変調 [mT]	0.1
磁場変調周波数 [kHz]	100
時定数 [s]	0.1
測定温度	RT

4. 研究成果

その結果、図 1 に示されるような ESR 信号を検出する事に成功した。IGZO 中に検出された 2 種類の ESR 信号(A: g = 2.003、B: g = 2.003)は、その構成材料である Ga₂O₃、In₂O₃、ZnO とは

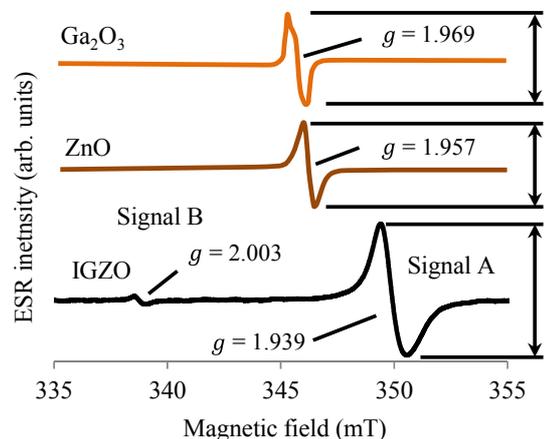


図1 酸化物半導体のESR信号

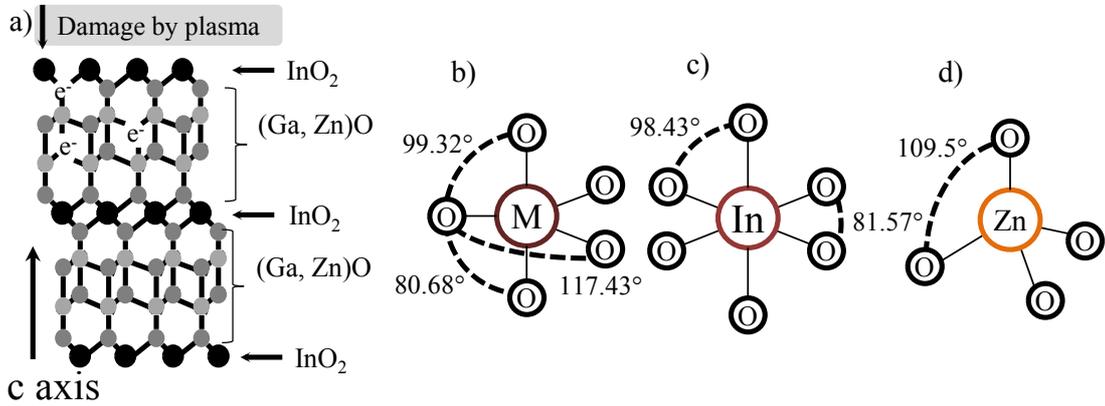


図2 (a)IGZOの格子中の(b)(Ga, Zn)Oの配位状態,(c) In-Oの配位状態,及び(c) ZnO中のZn-Oの配位状態

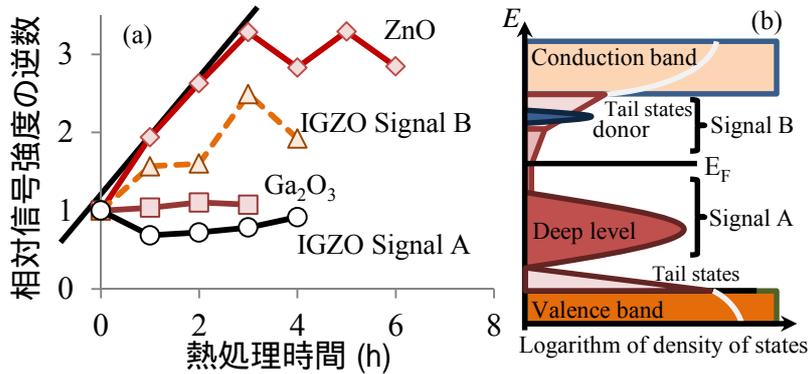


図3 (a) Ga₂O₃, ZnO, IGZOの酸化物半導体材料中で検出されたESR信号の熱安定性及び(b)IGZO中に検出された各ESR信号(A, B)のバンド構造中のモデル⁴

違う位置に検出された。一般的に ESR 信号の位置は ESR 共鳴中心の周囲の状況を反映している。ゆえに IGZO 中の金属イオンはそれぞれ図 2(a)の IGZO の格子構造の中で図 2(b)及び(c)のような配位をしているため、Ga₂O₃、In₂O₃、ZnO とは違う位置に ESR 信号が検出されたと考えられる。

また、各酸化物半導体の ESR 信号に対して

熱処理を行うことにより、図 3(a)に示すように各 ESR 信号の熱安定性を評価した。その結果 IGZO 中に検出された ESR 信号の熱安定性より、ESR 信号 A と B は異なる ESR 中心に起因していると考えられる。また、マイクロ波パワーに対する ESR 信号強度の依存性からも、ESR 信号 A と B の ESR 中心は異なるという事が示唆された。また、ZnO 中の ESR 信号は二次反応で減衰する

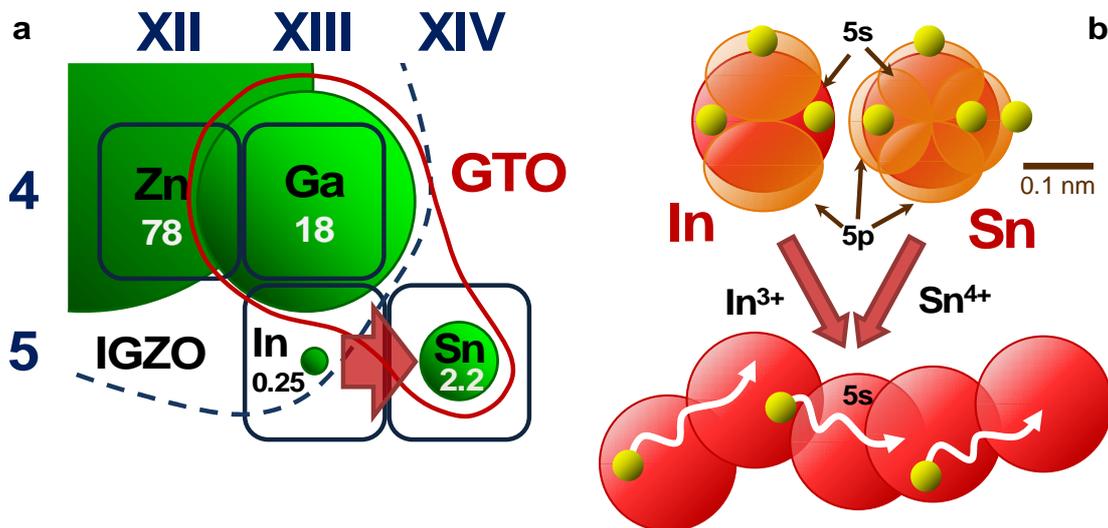


図4 (a) 元素の周期律表の本研究に関する元素を示す部分であり、数値は地殻埋蔵量(ppm)を、円の半径は相対的な量を示す。(b) InとSnの基底状態の電子構造及び5s軌道が形成する軌道の模式図

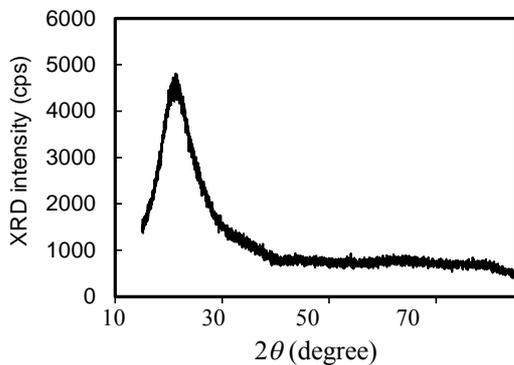


図5 GTO薄膜のX線回折パターン

という結果が得られた。これにより、ZnO 中の ESR 信号は単純な熱反応ではなく、例えば電子の動きと格子の動き等の相互作用により減衰していると考えられる。

図 3(b)に示すように IGZO 中のバンド構造はバンドギャップ内の深い順位に大きなトラップ準位を持っていると考えられている。今回の結果により、IGZO 中の2種類の ESR 信号が、それぞれ信号 A は深いトラップ準位に、信号 B は浅いトラップ準位に影響しているというモデルを提案した。

さらに IGZO 薄膜を石英ガラス基板に作製して ESR 信号を測定することに成功した。これにより今後 IGZO 薄膜の格子欠陥とその TFT デバイス特性との対応を付けることが可能となる。酸化物半導体薄膜の格子欠陥の評価を結晶性粉末材料において行い、結晶構造などより対応をつける事ができた。また今後酸化物半導体薄膜の格子欠陥とその薄膜デバイス特性との相関をとることができると考えられる。

これらの研究結果により、IGZO 中の格子欠陥は熱に対して比較的安定なものが存在することが明らかになった。これに対して TFT デバイスは熱及び電圧ストレス、ならびに光及び電圧ストレスに対して特性がシフトするという課題がある。したがって、特性シフトを抑制するためには Zn を含まないこ

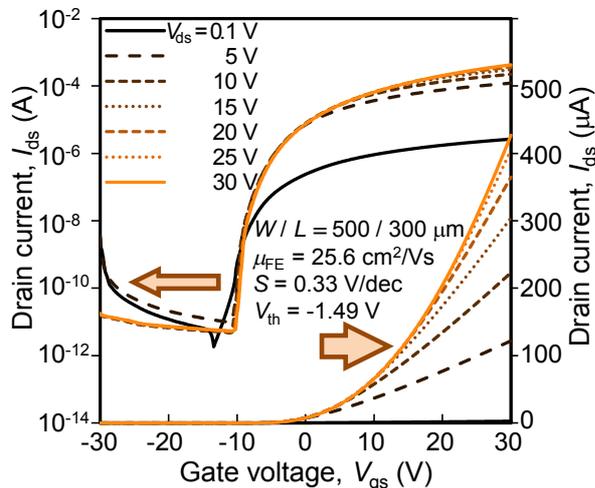


図6 GTO TFTのソース・ドレイン電流-ゲート電圧特性

とが一つの解決策であると考えられる。

図 4 に示すようにインジウムは希少金属であり、地殻埋蔵量が限られていて、かつ特定の地域に偏在しているため、代替材料の探索が各方面で進められている。そこでわれわれは、 In^{3+} と同じ電子配置を持つ Sn^{4+} に注目し、Ga-Sn-O (GTO)の酸化物半導体としての特性を評価するに至った。

図 5 に示すように、GTO 薄膜は X 線回折によって評価するとアモルファスである。また図 6 に示すように、GTO 薄膜を半導体層として形成した TFT は良好な特性を示すことが明らかになった。⁵

すなわち、TFT オフ電流は十分低く、立ち上がりは急峻であり、高い TFT オン電流が得られることが明らかになった。飽和特性も良好であり、各種ストレス試験に対して高い安定性を示す事が明らかになった。

参考文献:

- ¹ Kamiya, Hosono, et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 11, 044305, (2010)
- ² Nomura, Hosono, et al., Nature 432, 488, (2004)
- ³ Chikoidze, Fujita, et al., JAP 120, 025109 (2016)
- ⁴ 発表論文(雑誌論文) 及び
- ⁵ 発表論文(雑誌論文)

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計7件)

- Tokiyoshi Matsuda, Kenta Umeda, Yuta Kato, Daiki Nishimoto, Mamoru Furuta, and Mutsumi Kimura, "Rare-metal-free high-performance Ga-Sn-O thin film transistor", Scientific Reports, 7, 44326, (2017) 「査読有り」
DOI:10.1038/srep44326
- Daichi Koretomo, Tatsuya Toda, Tokiyoshi Matsuda, Mutsumi Kimura, and Mamoru Furuta, "Anomalous Increase of Field Effect Mobility in In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistors Caused by Dry-Etching Damage Through Etch-Stop Layer", IEEE Trans. Electr. Dev., Vol. 63, Issue 7, 2785, (2016) 「査読有り」
DOI:10.1109/TED.2016.2568280
- Tokiyoshi Matsuda, and Mutsumi Kimura. "Comparison of defects in crystalline oxide semiconductor materials by electron spin resonance", Journal of Vacuum Science and Technology A Letters, Vol. 33, No. 2, 020601, (2015). 「査読有り」
DOI:10.1116/1.4904400
- Takashi Kojiri, Tokiyoshi Matsuda, and Mutsumi Kimura, "Thermally enhanced threshold voltage shifts in amorphous

In-Ga-Zn-O thin film transistor”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, 125802, (2014).「査読有り」
DOI:10.7567/JJAP.53.125802
Tokiyoshi Matsuda, Daiki Nishimoto, Kota Takahashi, and Mutsumi Kimura,
“Evaluation of Damage in InGaZnO₄ Induced by Plasma using Electron Spin Resonance Measurement”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, 03CB03 (2014).「査読有り」
DOI:10.7567/JJAP.53.03CB03

〔学会発表〕(計 31 件)

Invited talk, Tokiyoshi Matsuda, and Mutsumi Kimura, Evaluation of Defects in Oxide Semiconductors using Electron Spin Resonance (ESR), 2016 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2016) Sun Moon Lake, Taiwan, August 13, 2016
Invited talk, Tokiyoshi Matsuda and Mutsumi Kimura, Evaluation and Development of New Oxide Semiconductor, Energy Materials and Nanotechnology (EMN Prague), Grandior Prague, June 21-24, 2016, Prague, Czech
Invited talk, Tokiyoshi Matsuda and Mutsumi Kimura, Relationships between the Defects and Electrical Properties of Oxide Semiconductor, 2016 Emerging Technologies Communications Microsystems Optoelectronics Sensors 2016, May 25-27, 2016, Montreal, Canada
招待講演, 松田 時宜 (12) SID'15 Display week 2015 報告(AMD 関連), SID 日本支部 SID 報告会 2015 年 7 月 28 日(火) 16:00-16:30, 電子情報通信学会技術報告書(信学技報) EID2015-1-4 電子ディスプレイ, Vol. 115, No.157, (2015) 東京.
招待講演, 松田 時宜, 新規酸化物半導体 TFT の形成及び評価
酸化物半導体討論会, 2015 年 5 月 18 日(月) 東京工業大学 12:00-12:25.

〔その他〕

<http://researchmap.jp/toki>
<https://scholar.google.co.jp/citations?user=u9xAI7MAAAAJ&hl=ja>
https://www.researchgate.net/profile/Tokiyoshi_Matsuda

6 . 研究組織

(1)研究代表者

松田 時宜 (MATSUDA, Tokiyoshi)
龍谷大学・革新的材料・プロセス研究センター・客員研究員
研究者番号：30389209

(2)研究協力者

木村 睦 (KIMURA, Mutsumi)

古田 守 (FURUTA, Mamoru)