

高知工科大学

修士論文

**InGaZnOx への水素導入手法が
電気特性に与える影響**

**Influence of hydrogen doping methods on electrical
properties of an InGaZnOx thin-film**

令和 2 年 3 月 16 日

工学研究科基盤工学専攻

マテリアル工学コース

氏名: 松井 健人

指 導 教 員

古田 守 教授

目次

第一章 序論.....	4
1.1 はじめに.....	4
1.2 薄膜トランジスタ(TFT: Thin-Film Transistor)特性.....	4
1.2.1 電界効果移動度(μ_{FE}).....	5
1.2.2 しきい値電圧(V_{th}).....	6
1.2.3 サブスレッショルド・スイング(S 値: Sub-threshold Swing).....	7
1.3 TFT に用いられる半導体材料.....	7
1.4 酸化物半導体へのプラズマ処理に関する先行研究と課題.....	8
1.4.1 減圧プラズマ処理.....	8
1.4.2 大気圧プラズマ処理.....	9
1.5 本研究の目的及び特徴.....	10
1.6 論文の構成.....	10
参考文献.....	12
第二章 成膜時水素導入した IGZO 単膜評価と TFT への応用.....	14
2.1 はじめに.....	14
2.2 IGZO 単膜作成条件.....	14
2.3 Hall 測定による電気特性評価.....	15
2.3.1 Hall 素子作成条件.....	15
2.4 TG(トップゲート)型 TFT 特性評価.....	16
2.4.1 TFT 作成プロセス.....	16
2.4.2 TFT 特性評価.....	18
2.5 まとめ.....	19
参考文献.....	20
第三章 大気圧プラズマ処理が IGZO 単膜に与える影響.....	21
3.1 はじめに.....	21
3.2 IGZO 薄膜へのプラズマ処理条件.....	21
3.3 Hall 測定による IGZO 薄膜の電気特性評価.....	22
3.4 IGZO 薄膜の透過率・反射率評価.....	24
3.5 TDS による脱離量変化による評価.....	26
3.6 まとめ.....	28
第四章 大気圧水素プラズマ処理が IGZO TFT 特性に及ぼす影響.....	29
4.1 はじめに.....	29

4.2 TFT 作成プロセスと大気圧水素プラズマ処理条件	29
4.3 TFT 特性評価.....	30
4.3.1 TFT 初期特性の酸素流量比依存性	30
4.3.2 TFT 特性評価の膜厚依存性.....	32
4.4 まとめ.....	33
第五章 総括.....	34
5.1 各章で得られた知見の要約.....	34
謝辞.....	35

第一章 序論

1.1 はじめに

近年、パソコンやスマートフォンに代表されるディスプレイデバイスは、高性能化が進みデバイス1つで世界中の多くの人とつながる事ができ、動画・ゲーム・買いものが簡単にできるようになった。現在高性能化に拍車をかけているのは、試験導入されるようになった5G(5th Generation)である。5Gとは、「高速・大容量」「低遅延」「多数端末との接続」という特徴を持っており、4K解像度(kilo resolution)の高繊細な動画やAR(Augmented Reality) / VR(Virtual Reality)を活用した高臨場感のある映像の伝送が可能になることから、これからのIoT(Internet of Things)時代をけん引していくと期待されている[1]。5Gに対応するため現在のディスプレイよりも高精細化や大画面化、高効率化、そしてフレキシブルデバイスなどディスプレイデバイスに要求される性能は大きくなる。

トランジスタの一種である薄膜トランジスタ (TFT: Thin-Film Transistor) は主にディスプレイの駆動素子として用いられており、TFTの性能向上はテレビ・スマートフォン等の発展に大きく寄与する。TFTの性能に大きく寄与するのが半導体材料である。TFTの半導体材料としてアモルファスシリコンが主流だが、2004年に細野教授らによりアモルファスInGaZnO (IGZO) を半導体材料として用いたTFTが報告されて以降、酸化物半導体に関する研究が活発に行われてきた。酸化物半導体はアモルファスシリコンに比較し、10倍以上の電界効果移動度を有し、さらに室温にて成膜可能、可視光に対して透明なことなどから、このような特徴を最大限に生かすことで、将来的にフレキシブルで透明な次世代ディスプレイの実現が期待されている[2]。

本研究では、酸化物半導体IGZOに対する水素を導入することによる電気特性の向上を目的として、成膜時の導入と成膜後に導入を行う大気圧プラズマ処理によるそれぞれの水素導入手法の違いをHall測定、TDS測定を用いて膜物性の評価の観点から比較し検討を行った。本章では、研究背景と目的、意義について述べる。

1.2 薄膜トランジスタ(TFT: Thin-Film Transistor)特性

TFTは金属/酸化膜/半導体(MOS: Metal/Oxide/Semiconductor)の構造を持つ電界効果トランジスタの一種である。このTFTの電気特性のパラメーターとして、電界効果移動度(μ)、閾値電圧(V_{th})、ヒステリシス(ΔV_H)、サブスレッショルドスイング値(S値)などが存在する。ここではその導出方法について述べる。

図 1.1 に IGZO TFT の(a)伝達特性と(b)出力特性を示す。伝達特性とは、ソース-ドレイン電流(I_d)のゲート-ソース電圧(V_g)依存性について、一定のドレイン電圧(V_d)を印加したときの特性を示す。出力特性とは、 V_g が一定の時に I_d の V_d 依存性を示す。TFT のしきい値電圧を V_{th} とすると、 $V_d \gg V_g - V_{th}$ となる領域では I_d は V_d に依存せず一定の値を取り飽和する。この領域は飽和領域と呼ばれる。一方で、 $V_d < V_g - V_{th}$ の領域は I_d が V_d に対して比例する。これは線形領域と呼ばれる。TFT 特性はこの伝達特性と出力特性の 2 つの特性を用いて導出される。

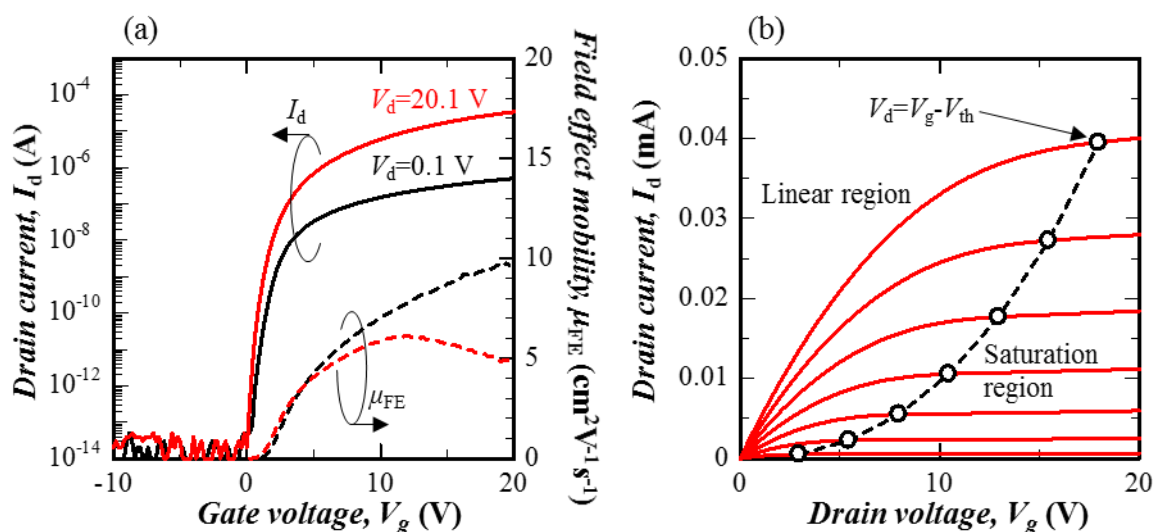


図 1.1 IGZO TFT の (a) 伝達特性および (b) 出力特性
($W/L = 66/12 \mu\text{m}$ 、 $V_g = 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0$ V、 $V_{th} = 2.0$ V)

1.2.1 電界効果移動度(μ_{FE})

まず初めに線形領域における移動度 μ_{lin} の導出を示す。線形領域における I_d は式(1.1)のように表される。

$$I_d = \mu_{lin} \frac{W}{L} C_i \left\{ (V_g - V_{th}) V_d - \frac{1}{2} V_d^2 \right\} \quad (\text{A}) \quad (1.1)$$

この式には W は半導体チャネルの幅、 L はチャネル長、 C_i はゲート絶縁膜の単位容量を示す。また V_d が無視できるぐらい極めて小さいとき式(1.1)中の V_d^2 の項は無視できる。

次にチャネルのトランスコンダクタンス(g_m)と式(1.1)を用いた μ_{lin} の導出を以下に示す。

$$g_m = \frac{dI_d}{dV_g} = \mu_{lin.} \frac{W}{L} C_i V_d \quad (1.2)$$

$$\mu_{lin.} = \frac{L}{W} \frac{g_m}{C_i V_d} \quad (\text{cm}^2/\text{Vs}) \quad (1.3)$$

飽和領域における I_d は式(1.4)のように表され、飽和領域における移動度 $\mu_{sat.}$ の導出は以下のようになる。

$$I_d = \mu_{sat.} \frac{W}{2L} C_i (V_g - V_{th})^2 \quad (\text{A}) \quad (1.4)$$

$$\frac{d\sqrt{I_d}}{dV_g} = \sqrt{\frac{\mu_{sat.} W C_i}{2L}} \quad (1.5)$$

$$\mu_{sat.} = \frac{2L}{W C_i} \left(\frac{d\sqrt{I_d}}{\delta V_g} \right)^2 \quad (\text{cm}^2/\text{Vs}) \quad (1.6)$$

2つの移動度 $\mu_{lin.}$ 及び $\mu_{sat.}$ は V_g 依存性を示すことがあるが、通常最大値が用いられる。

1.2.2 しきい値電圧(V_{th})

しきい値電圧とは、伝達特性において I_d が流れ始めるときの V_g を示し、 I_d の式(1.1)と式(1.4)を用いてそれぞれ以下のように表される。

線形領域では、

$$V_{th} = V_g - \frac{1}{2} V_d - \frac{I_d}{V_d} \frac{1}{\mu_{lin.} C_i} \frac{L}{W} \quad (\text{V}) \quad (1.8)$$

となり、飽和領域では、

$$V_{th} = V_g - \sqrt{\frac{2I_d}{\mu_{sat.} C_i} \frac{L}{W}} \quad (\text{V}) \quad (1.9)$$

と表される。

1.2.3 サブスレッショルド・スイング (S 値: Sub-threshold Swing)

次に S 値について説明する。S 値はしきい値電圧以下において I_d が 10 倍増大するとき必要とする V_g として定義される。

$$S = \frac{dV_g}{d\log_{10}I_d} \text{ (V/dec.)} \quad (1.10)$$

S 値は式(1.10)のように定義される。また TFT 特性に影響を与えるバンドギャップ中のフェルミレベル(E_F)近傍における欠陥準位密度と S 値は密接な関係にある。

$$\begin{aligned} S &= \ln 10 \cdot \frac{k_B T}{e} \left(1 + \frac{eD_{sg}}{C_i} \right) \\ &= 59.5 \left(1 + \frac{eD_{sg}}{C_i} \right) \text{ (mV/dec. at } T = 300 \text{ K)} \end{aligned} \quad (1.11)$$

式(1.11)で k_B はボルツマン定数、 e は素電荷量、 T は絶対温度を表す。 D_{sg} は E_F 近傍の欠陥準位密度を示す。

1.3 TFT に用いられる半導体材料

本研究に用いられる酸化物半導体 IGZO と従来使用されてきた a-Si:H、低温ポリシリコン(LTPS: Low Temperature Poly Silicon)のそれぞれについて述べる。表 1.1 にこの 3 つの TFT 材料の比較を示す。

表 1.1 半導体材料の比較

半導体材料	a-Si:H	LTPS	IGZO
電界効果移動(cm^2/Vs)	<1	10~100	≥ 10
TFTの均一性	○	×	○
プロセス温度($^{\circ}\text{C}$)	150-350	250-550	RT-400
製造コスト	◎	△	◎

まず初めに、a-Si:Hは、プラズマ支援化学気相堆積法(PE-CVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)により低温での成膜、良好な均一性を持つ膜形成が可能であるため、耐熱性の低い安価な大型のガラス基板上に成膜出来る特徴を持つ。そのことから、現在まで主にLCD用TFTに用いられていてきた。しかし図1.2に示すように、a-Si:Hでは非晶質化によ

る結合角の乱れを起因とする軌道の重なりが、大きく異なることによって電界効果移動度が $<1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と低い値を示している[3]。

LTPS は a-Si をエキシマレーザーアニール(Excimer laser anneal: ELA)により熔融・再結晶化することで多結晶化させたシリコンである。この特徴として、多結晶体でありながら 550°C 以下という低い温度で作成可能であり、 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 近くの高い電子移動度をもつため小型高精細ディスプレイの駆動 TFT として用いられている。しかし LTPS の欠点として、結晶化のできる欠陥によって電気特性の不均一性や ELA などの使用数増加に伴う高コスト化が課題である[4,5]。

酸化物半導体 IGZO は、他の材料と比較して有利な点として室温成膜が可能なスパッタリング法を用いることにある。a-Si:H と比較して非晶質同士でありながら電界効果移動度は $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上を示し、均一性の高さから大画面での成膜が可能であり、信頼性も高い特徴を持つ。高い電界効果移動度を持つ理由として、図 1.2 に示すように金属 In が持つ球状の軌道により伝導帯を形成しているため、非晶質化による軌道の乱れが生じた場合でも球状の軌道同士の重なりの変化を小さくできる[2]。このような理由から高い特性を示す酸化物半導体 IGZO を本研究で用いた。

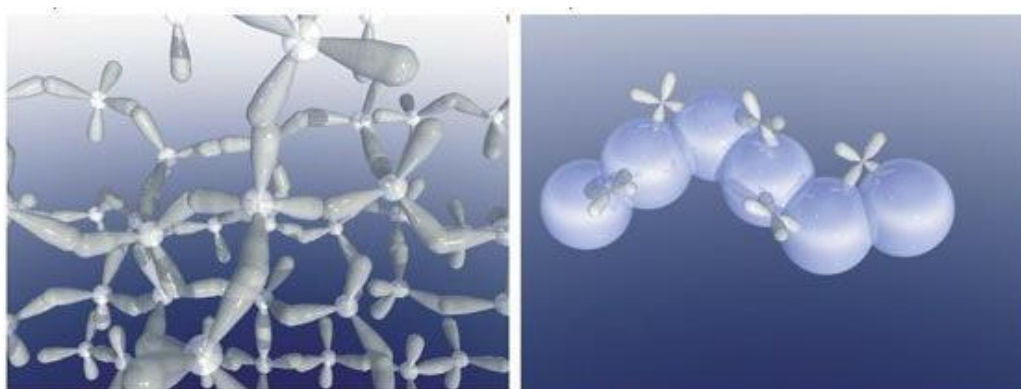
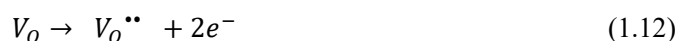


図 1.2 結晶構造のイメージ図(左図 : a-Si、右図 : a-IGZO) [2,3]

1.4 酸化物半導体へのプラズマ処理に関する先行研究と課題

1.4.1 減圧プラズマ処理

IGZO を含む酸化物半導体は、一般的に金属と酸素との結合を有しており、結合が切れた場合酸素欠損(V_o)が生じる。 V_o は半導体のキャリア濃度の変動を起こさせ、移動度などの電気特性に大きな影響を与えることが知られている。 V_o は酸化物半導体内でシャロー・ドナーとして働くことで、1つ生成されると最大2つの自由電子が生成され、キャリア濃度が上昇する。



このキャリア濃度の上昇は、TFT 特性を大きく劣化させる。そのため、一般的にスパッタリング法にて IGZO を成膜する際に、成膜ガスとしてアルゴンと酸素を用いており、ここでの酸素は、酸素欠損を補償する役割も為している。

従来から減圧プラズマ処理が半導体に処理を行うことで、次のことが考えられる。①プラズマダメージによる酸素欠損の生成で抵抗率の低下をもたらす、キャリア濃度の増大をもたらす。②導入するガス種によってイオン半径の大きさや反応性の違いにより生じる効果に違いがみられる。しかしながら、減圧プラズマ処理では、酸化物半導体の優れた点である大画面に対する処理ができない、減圧できる専用の装置を用いるため維持コストが高いなど課題が残る。

1.4.2 大気圧プラズマ処理

大気圧プラズマには、次の2種類のアーク放電に代表される熱平衡プラズマ、コロナ放電や誘電体バリア放電に代表される非熱平衡プラズマに大別される。非熱平衡プラズマでは、電子温度のみが数万度以上の高温であるのに対し、イオン温度やガス温度は常温程度となる。また、これらプラズマは弱電離プラズマであり、プラズマ中での粒子衝突は電子-中性分子、イオン-中性分子の間の2体衝突が支配的となる。したがって、電子衝突による中性分子の電離や励起、解離といった諸反応がプラズマの性質や機能を大きく特徴づける。また、励起/解離反応によって生成されるラジカル種、および、これを起点とした化学反応性は放電プラズマの最大の魅力となる。

大気圧非熱平衡プラズマならではの特徴として、①減圧容器を必要としないため、どこでも安価にプラズマ発生が可能であること、②プラズマ密度が高いこと、③原料としてのガス密度が高いために反応速度が速いこと、などが挙げられる。例えば、③の性質によって電子衝突電離の頻度は高く、したがって、電離増殖は急峻に進み、これは②の高プラズマ密度の要因となる。同様に、電子衝突による励起種やラジカル種の生成などが起こる。しかしながら、大気圧プラズマ処理では平均自由行程の影響から均一性に課題がある。

1.4.3 水素が酸化物半導体へ与える影響

従来研究により、IGZO の電子物性に水素が大きな影響を与えていることが数多く報告されている[6-10]。水素雰囲気下での熱処理や減圧下でのプラズマ処理、またプラズマ支援化学気相堆積 (PE-CVD) 法を用いた水素を含んだ原料ガスで製膜した保護膜により IGZO 中へ水素が拡散することで IGZO のキャリア濃度を増大させることが報告されている[11-13]。また、水素が IGZO に対しキャリア濃度を増大させるシャロー・ドナーとして

働くことは、理論的に説明されており、以下の様なイオン反応式を用いて表されている [10]。



1.5 本研究の目的及び特徴

このように、酸化物半導体 IGZO において水素が与える影響として、シャロー・ドナーとして働きキャリア濃度を上昇させる働きを示してきた。減圧プラズマを用いた水素による影響は報告されているが、大気圧下でのプラズマによる影響は多くは報告されていない。

以上のことより、本研究の目的として自身の研究室で行われている成膜時の水素導入と、成膜後に大気圧下でのプラズマによる水素を導入する事によるそれぞれの影響を膜物性評価や TFT 特性に及ぼす影響を比較し検討を行った。

1.6 論文の構成

第一章 研究背景・目的

本研究の背景、また従来の IGZO に対するプラズマ技術とその課題について述べ、本研究の目的について示した。

第二章 成膜時水素導入した IGZO 単膜評価と TFT への応用

成膜時水素導入を行った IGZO 膜物性への影響を述べる。単膜物性評価は、Hall 測定を用いて行い、その後 TFT を作製し評価を行った。

第三章 大気圧プラズマ処理が IGZO 単膜に与える影響

本章では、成膜時に水素導入を行う方法と、成膜後に大気圧プラズマ装置を用いて大気圧下で水素を導入したプラズマ処理を行う方法のそれぞれが IGZO に与える電気特性について比較・検討を行った。評価方法として Hall 素子・光学測定素子・TDS 測定素子を用いて単膜物性評価を行った。

第四章 大気圧水素プラズマ処理が IGZO TFT 特性に及ぼす影響

前章で得られた結果からメタルマスク IGZO TFT に応用し、TFT 特性に与える影響を評価した結果を述べる。

第五章 総括

本論文を総括し、本研究で得られた知見について述べ、IGZO に対する水素導入による効果についてまとめる。

参考文献

- [1] “ドコモの 5G 研究開発,”[オンライン].
<https://www.nttdocomo.co.jp/corporate/technology/rd/tech/5g/>.
- [2] K. Nomura, *et al.*, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors.", *Nature* 432, pp.488-492 (2004)
- [3] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**(2010) 044305.
- [4] Kamiya T, Durrani Z A. K., Ahmed H, “Reduction of grain-boundary potential barrier height in polycrystalline silicon with hot H₂O-vapor annealing probed using point-contact devices.” 2003 *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 1000
- [5] Higashi S, Abe D, Hiroshima Y, Miyashita K, Kawamura T, Inoue S and Shimoda T, “High-Quality SiO₂/Si Interface Formation and Its Application to Fabrication of Low-Temperature-Processed Polycrystalline Si Thin-Film Transistor.” 2002 *Japan. J. Appl. Phys.* 41 3646
- [7] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, “Effects of diffusion of hydrogen and oxygen on electrical properties of amorphous oxide semiconductor, In-Ga-Zn-O”, *ECS J. Solid State Sci. and Technol.*, **2**(2013) P5.
- [8] Y. Hanyu, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Hydrogen passivation of electron trap in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, *Applied Physics Letters*, **103**(2013) 202114.
- [9] T. Miyase, K. Watanabe, I. Sakaguchi, N. Ohashi, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Roles of hydrogen in amorphous oxide semiconductor In-Ga-Zn-O: comparison of conventional and ultra-high-vacuum sputtering”, *ECS J. Solid State Sci. and Technol.*, **3**(2014) Q3085.
- [10] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Origins of high mobility and low operation voltage of amorphous oxide TFTs: electronic structure, electron transport, defects and doping”, *J. Display Technol.*, **5**(2009) 273.
- [11] H. J. Kim, S. Y. Park, H. Y. Jung, B. G. Son, C. K. Lee, C. K. Lee, J. H. Jeong, Y. G. Mo, K. S. Son, M. K. Ryu, S. Lee and J. K. Jeong, “Role of incorporated hydrogen on performance and photo-bias instability of indium gallium zinc oxide thin film transistors”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **46**(2013) 055104.
- [12] Se. I. Oh, G. Choi, H. Hwang, W. Lu, Snior Member, IEEE, and J. H. Jang, “Hydrogenated IGZO thin-film transistors using high-pressure hydrogen annealing”, *IEEE Trans. on Electron*

Devices, **60**(2013) 2537.

- [13] S. Kim, J. Park, C. Kim, I. Song, S. Kim, S. Park, H. Yin, H. I. Lee, E. Lee, and Y. Park, "Source/drain formation of self-aligned top-gate amorphous GaInZnO thin-film transistors byNH₃plasma treatment", IEEE Electron Device Lett., **30**(2009) 374.

第二章 成膜時水素導入した IGZO 単膜評価と TFT への応用

2.1 はじめに

本章では,成膜時水素導入を行った IGZO と行っていない IGZO とを比較してどのような影響がみられたか単膜物性評価の結果から述べていく。水素がシャロー・ドナーとして働く場合は抵抗率の低下、キャリア濃度の上昇がみられることが考えられる [1] ため、単膜物性評価は、評価項目順に Hall 測定からキャリア濃度の測定を行い、その結果から TFT を作製し評価を行った。

2.2 IGZO 単膜作成条件

まず、DC(Direct Current)マグネトロンスパッタ法により IGZO 成膜を行った。本研究で用いた IGZO の成膜条件を表 2.1 に示す。また、本研究の単膜物性評価では基板に 4 インチのガラスを 1/4 にカットしたものを使用した。また、IGZO 膜厚は、Hall 測定素子は 45nm とした。

表 2.1 IGZO 成膜条件

ターゲット	4 インチ ϕ 多結晶 InGaZnO ₄ [In: Ga: Zn = 1: 1: 1 at %]
膜厚 [nm]	45
	O ₂ /Ar / H ₂ = 0.6 / 29.4 / 0 (P[O ₂] : P[H ₂]=2% / 0%)
成膜ガス流量 [sccm]	O ₂ /Ar/ H ₂ =0.6 / 14.4 / 15.0 (P[O ₂] : P[H ₂]=2% / 5%)
成膜圧力 (背圧) [Pa]	5×10^{-5}
成膜圧力 [Pa]	1.0
成膜電力 (DC) [W]	80
成膜温度	室温

2.3 Hall 測定による電気特性評価

2.3.1 Hall 素子作成条件

Hall 素子はガラス基板上に半導体層を成膜後、アルミ箔で十字型にマスクし DC スッパタリングで Mo/Al/Mo (50/50/20 nm) 電極を 4 隅に成膜し作製した。作製した Hall 素子の構造を図 2.1 に示す。成膜時の O₂ 流量比(P[O₂]) を 4%で固定を行い、H₂ 流量比([H₂])を 0%, 5% に増加させ、Hall 素子作成後アニール温度を未アニール処理から 400°Cまで 50°Cずつ変化させた。表 2.2 は、IGZO 膜の Hall 効果測定条件を示している。



図 2.1 Hall 素子の構図

表 2.2 IGZO 膜の Hall 効果測定条件

基板	ガラス
素子形状	正方形
IGZO 膜厚 [nm]	45
Mo/Al/Mo 電極膜厚 [nm]	50
Mo/Al/Mo 電極間距離 [mm]	4
測定温度 [°C]	23
印加電流決定のための電圧 [V]	0.02
DC 磁場 [T]	0.505

2.3.2 Hall 測定による電気特性評価

IGZO の電気特性評価は、van der Pauw 法を使用した Hall 測定を実施し、キャリア濃度を評価した。キャリア濃度のアニール温度依存の結果を図 2.2 に示す。P[H₂] = 0%は実線、P[H₂] = 5%は点線を示している。

図 2.2 から IGZO 成膜時の P[H₂] = 0%の場合、150°Cからキャリア濃度の上昇傾向を示しているにもかかわらず、P[H₂] = 5%ではアニール温度の増大に従いキャリア濃度の減少傾向がみられる。このことから H₂ 流量比の増加に伴い、未アニール処理ではキャリア濃度の増加がみられるが、アニール温度の増加とともにキャリア濃度が減少する結果となった。

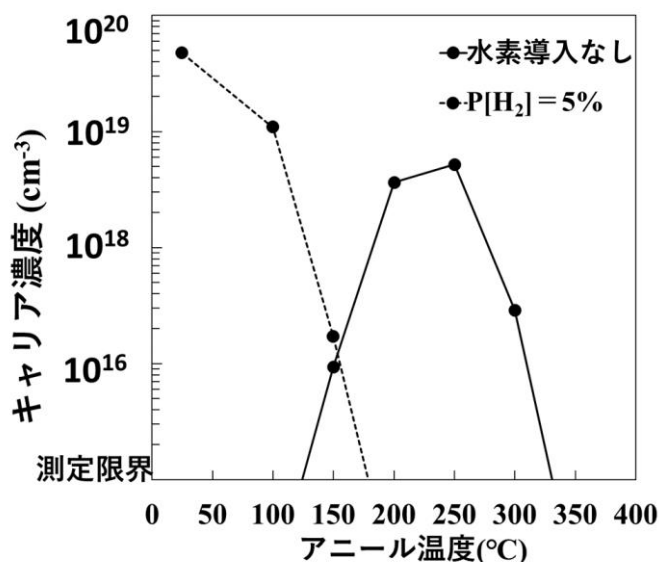


図 2.2 水素流量比別 アニール温度依存性

2.4 TG(トップゲート)型 TFT 特性評価

2.4.1 TFT 作成プロセス

本研究で作製したTG型IGZO TFTを図2.3に示す。このTFTのPL(Protect Layer)およびGI(Gate Insulator)、パッシベーションとしてZeocoat® (ES2110、日本ゼオン株式会社)を用いた [2]。Zeocoat®は、ポリマー中の極性官能基が少なく、吸水性が低く、150°Cでの熱硬化が可能なシクロオレフィンポリマーであることからフレキシブルTFTのGIに求められる要求を満たす有機絶縁膜材料であると言える。次にZeocoat®を用いたTG型IGZO TFTの作製プロセスを示す。

初めに①ガラス基板上へ DC スパッタ法により Mo/Al/Mo (50/50/20 nm) を成膜し、

ウェットエッチングにより S/D 電極パターンニングを行った。次に②IGZO(組成比 In:Ga:Zn=1:1:1 at%)膜 (45 nm) を DC スパッタ法により表 2.1 に示す条件にて成膜し、続いて PL として、Propylene Glycol Monomethyl Ether (PGME) と Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate (PGMEA) を体積比 7:3 で混合した溶媒により 5 倍希釈 (体積比) した Zeocoat® 溶液を、表 2.3 に示す条件によって Zeocoat®PL (100 nm) の形成を行った。その後、③フォトリソグラフィによりチャンネルパターンニングを行い、O₂ プラズマにより PL をドライエッチングし、続けて IGZO をウェットエッチングすることでチャンネルのアイランド形成を行った。次に、④GI として Zeocoat® (400 nm) の形成を表 2.3 に示す条件によるスピコートにより行った。続いて、⑤Al 膜 (50 nm) を DC スパッタ法により成膜し、ウェットエッチングによりゲート電極パターンニングを行った。フォトリソ除去後、Al ゲート電極をマスクとして用い、O₂ プラズマによる Zeocoat®GI のドライエッチングを行った。最後に、⑥パッシベーション層として Zeocoat® (700 nm) を表 2.3 に示す条件によるスピコートにて行い、O₂ プラズマを用いたドライエッチングによりチャンネルと S/D 電極間、ゲート電極と測定用パッド間のコンタクトホールを形成した。TFT 作製後、RTA (Rapid Thermal Annealing) を用い大気雰囲気下、アニール処理 150°C で 1 時間行い伝達特性評価を行った。

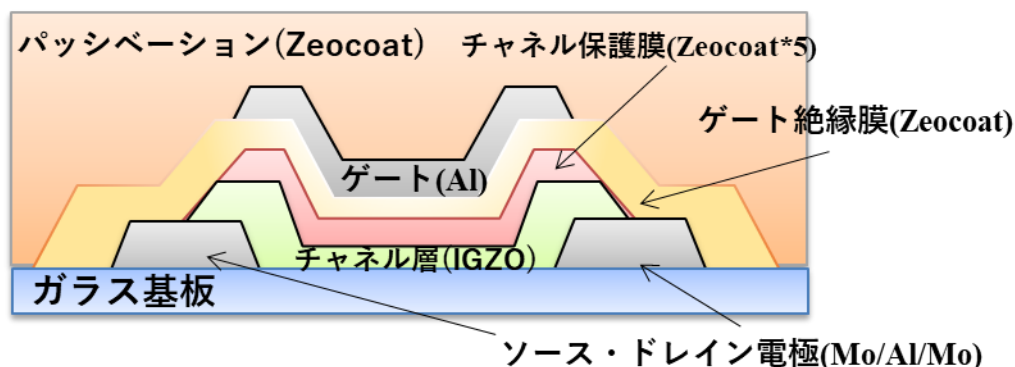


図 2.3 トップゲート型 TFT の構図

表 2.3 PL, GI および IL 形成条件

絶縁層 (膜厚)	PL (100 nm)	GI (300 nm)	パッシベーション (700 nm)
溶液	5倍希釈Zeocoat®	Zeocoat®原液	←
滴下液量[ml]	3.5	←	←
回転数[rpm] / 回転時間[sec]	3000/15	4000/15	1000/15
1次硬化温度[°C] / 加熱時間[min]	90/2	←	←
2次硬化温度[°C] / 加熱時間[min]	150/60	←	←

2.4.2 TFT 特性評価

上記のTFT構造、成膜条件を用いて作製したTFTの伝達特性が図2.4、その時の数値を表2.4に示す。なお測定するにあたりTFT作成後大気雰囲気下アニール処理150°C、1時間行った。ソース・ドレイン間に0.1Vの電圧を印加している。

P[H₂]=0%条件では、十分な伝達特性を示さなかったが、P[H₂]=5%条件では、十分な伝達特性を示した。IGZO TFT が十分な特性を示すには、300°C以上のポストアニール処理が必要であると報告されていることから、150°C大気アニール処理時には、十分な伝達特性を示さなかった[3]。一方で、IGZO TFT が300°C以上のポストアニール処理が必要である条件を成膜時に水素ガスを導入することで、150°C大気アニール時に十分な伝達特性が得られることを確認した。また、水素ガス流量の増大に伴い閾値電圧は、正シフトを示した。

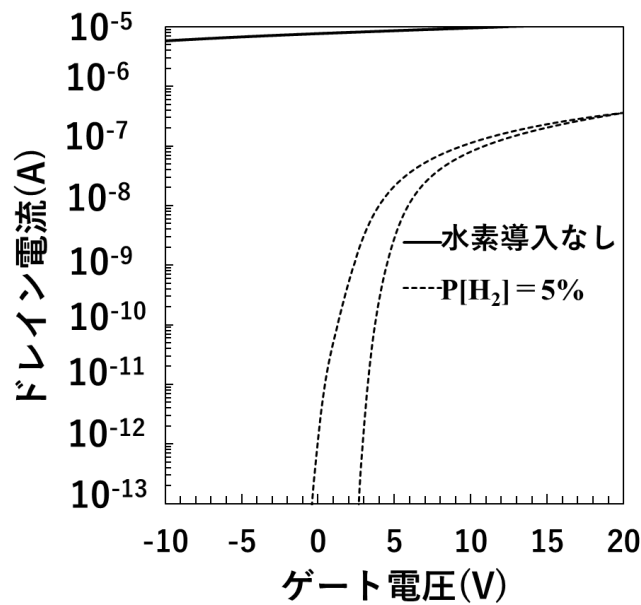


図 2.4 水素流量比別 トップゲート型 TFT 特性

表 2.4 IGZO-TFT の伝達特性

P[H ₂] (%)	0	5
閾値電圧(V)		-0.35
S 値(V/dec)	測定不能	0.51
ヒステリシス(V)		4.67

2.5 まとめ

Hall 測定結果より P[H₂]=0%条件の IGZO 膜は、未アニール処理状態で測定不能なキャリア濃度を示したが、250°C大気アニール処理時に最も低い抵抗率を示した。条件 P[H₂]=5%の未アニール処理時は、H₂ 流量比の増大に伴いキャリア濃度が上昇したことに對して、350°C大気アニール処理時は、増大した。また、150°C~250°C大気アニール処理までの抵抗率の変動は、P[H₂]=0%条件は低下したが、P[H₂]= 5% 条件は増大した。

TFT 結果より P[H₂]=0%条件での 150°C処理においてしきい値が負にシフトしており測定不能な値を示したが P[H₂]=5%条件と H₂ 流量比を増大させると測定可能な領域まで正シフトを示した。

参考文献

- [1] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Origins of high mobility and low operation voltage of amorphous oxide TFTs: electronic structure, electron transport, defects and doping”, *J. Display Technol.*, **5** (2009) 273.
- [2] Y. Nakajima et al., “Low-temperature fabrication of 5-in. QVGA flexible AMOLED display driven by OTFTs using olefin polymer as the gate insulator”, *J. SID*, 19(2011) 861.
- [3] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11 (2010) 044305.

第三章 大気圧プラズマ処理が IGZO 単膜に与える影響

3.1 はじめに

前章で述べた成膜時に水素導入を行うことで低温領域(150°C)においてTFT特性を得る事が分かった。ここで成膜時の水素導入と違う方法として、IGZO成膜後にプラズマ処理を行うことによって水素がどのような違いがみられるかを検討する。処理方法として大気圧プラズマ装置を用いて水素を導入しながらプラズマ処理を行った。IGZO単膜に与える影響の検討を行うためHall素子・光学測定素子・TDS測定素子を用いて単膜物性評価を行った。

3.2 IGZO 薄膜へのプラズマ処理条件

表 3.1 に本研究で使用した IGZO の成膜条件を示す。RF(Radio Frequency)マグネトロンスパッタ法により室温成膜を行った。尚、本研究では4インチガラス基板(厚さ0.7 mm, Corning® EAGLE XG®)を用いた。但し、IGZO 薄膜の光学バンドギャップ評価に関しては、IGZO の光吸収端が350 nm 付近に位置するため、3 cm 角の合成石英ガラス(光吸収端:170~180 nm)を用いた。Van der Pauw 法を用いた Hall 効果測定による電気特性評価および光学特性評価、IGZO 膜厚は45 nm、昇温脱離評価(TDS)は100nm に設定した。

表 3.2 に大気圧プラズマ装置によるプラズマ処理条件を示す。プラズマ処理条件として水素ガス3.5%、プレート移動速度を1, 0.1, 0.02 (mm/s)と変化させ処理を行った。

表 3.1 IGZO 成膜条件

	O ₂ /Ar / H ₂ = 0.4 / 9.6 / 0 (P[O ₂] : P[H ₂]=4% : 0%)
成膜ガス流量 [sccm]	O ₂ / Ar / H ₂ = 0.4 / 4.4 / 5.2 (P[O ₂] : P[H ₂]=4% : 2%)
	O ₂ / Ar / H ₂ = 0.4 / 4.6 / 5.0 (P[O ₂] : P[H ₂]=4% : 5%)
成膜圧力 (背圧) [Pa]	3.0×10 ⁻⁴
成膜圧力 [Pa]	0.48
成膜電力 (RF) [W]	200
成膜温度	室温

表 3.2 大気圧プラズマ処理条件

試料 No./製膜条件	プラズマ処理	水素ガス濃度(%)	プレート移動速度 (mm/s)
No.1 O ₂ /Ar / H ₂ = 0.4 / 9.6 / 0 (P[O ₂] : P[H ₂]=4% : 0%)	無し	—	—
No.2 ↑	あり	3.5	1
No.3 ↑	↑	↑	0.1
No.4 ↑	↑	↑	0.02

3.3 Hall 測定による IGZO 薄膜の電気特性評価

表 3.1 の条件で変化させたサンプルと、P[H₂] = 0%で成膜後表 3.2 の条件でプラズマ処理を行ったサンプルを作製し、どちらも RF マグネトロンスパッタ法により Mo /Al /Mo 電極を 120 nm 成膜した。その際、一片の電極間距離が 6 mm の正方形に切り出した。Hall 効果測定には、ACCENT HL 5500PC Hall 効果測定装置を使用した。Hall 測定条件は第二章(表 2.2)と同条件で測定を行った。

図 3.1 (a) (b) には、IGZO の成膜直後 (as-depo.) のキャリア濃度のプレート移動速度依存性、水素流量比依存性をそれぞれ示している。成膜時の水素導入では流量比の増加に伴い

キャリア濃度 10^{20} cm^{-3} まで増加傾向がみられるのに対して、大気圧プラズマ処理ではキャリア濃度 10^{19} cm^{-3} と一桁低い。

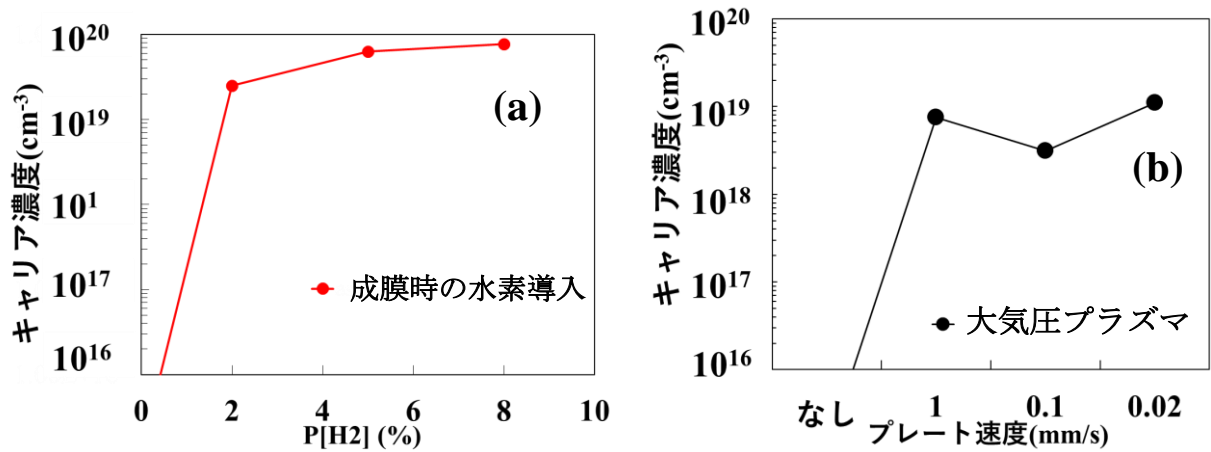


図 3.1 成膜直後の (a)水素流量比別 (b)プレート速度別 IGZO キャリア濃度の変化

次にそれぞれの水素導入手法におけるキャリア濃度のアニール温度依存性を示す。図 3.1 (a) から成膜時の水素導入において、急激な低下がみられた。次に図 3.1 (b) からプラズマ処理を行うことで、 250°C までのキャリア濃度の増加がみられた。このことからプラズマ処理によって 250°C までキャリア濃度の熱的安定性を付与することが分かった。

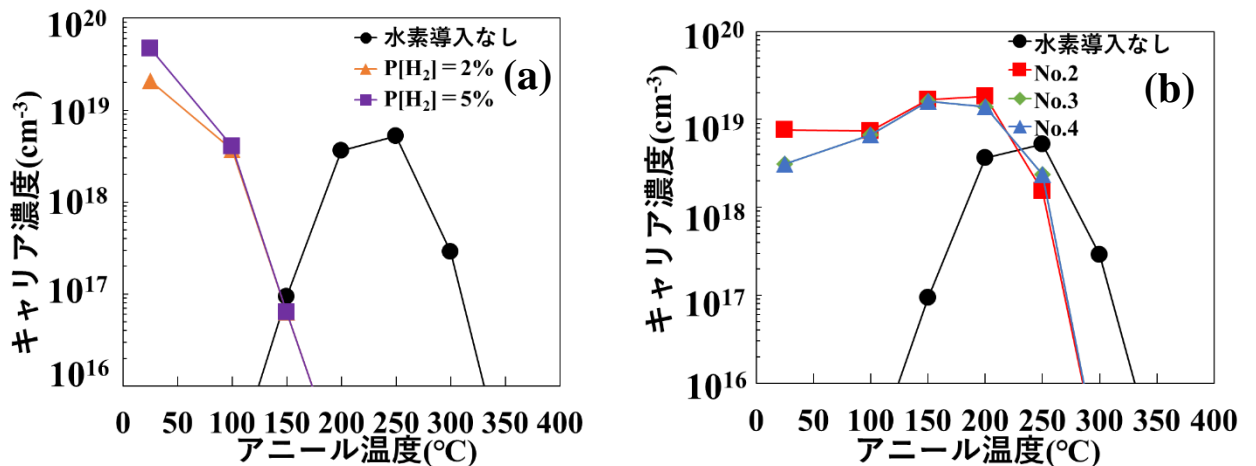


図 3.2 (a)水素流量比別 (b)大気圧水素プラズマ処理した IGZO キャリア濃度のアニール温度依存性

3.4 IGZO 薄膜の透過率・反射率評価

HITACHI U-4100 型分光光度計により大気圧プラズマ処理した IGZO の光学特性を評価した。表 3.3 に分光光度計による IGZO の透過率および反射率測定条件を示す。合成石英ガラス上に IGZO を表 3.2 の条件で 100 nm 成膜したのち、各プレート速度で大気プラズマ処理を行い、紫外 - 赤外領域 (λ : 200 - 2500 nm) を長波長側から短波長側にスイープさせて、透過率および反射率を測定した。図 3.3 に各プレート速度で H₂ プラズマ処理した IGZO を示す。

表 3.3 分光光度計による IGZO 透過率・反射率測定条件

基板	合成石英ガラス
IGZO 膜厚 [nm]	100
光入射角 [°]	5
波長範囲 [nm]	200 - 2500
光源	紫外域: 重水素ランプ、 可視・近赤外: 50W タングステンハロゲンランプ
検出器	光電子倍增管 (UV-VIS) ・ 冷却形 PbS (NIR)

以下の式を用いて吸収係数 (α) を算出した。

$$\alpha = -\ln \left[\frac{T}{(1-R)} \right] / d \quad (3.1)$$

図 3.3 は表 3.1、3.2 の条件における IGZO の as-depo.における測定結果を示したものである。図 3.3 (a) 吸収係数 α において IGZO が低エネルギー側で吸収が増大していることが分かる。図 3.3 (b) 吸収係数 α においてプレート移動速度の低下によって吸収が増大していることがわかる。

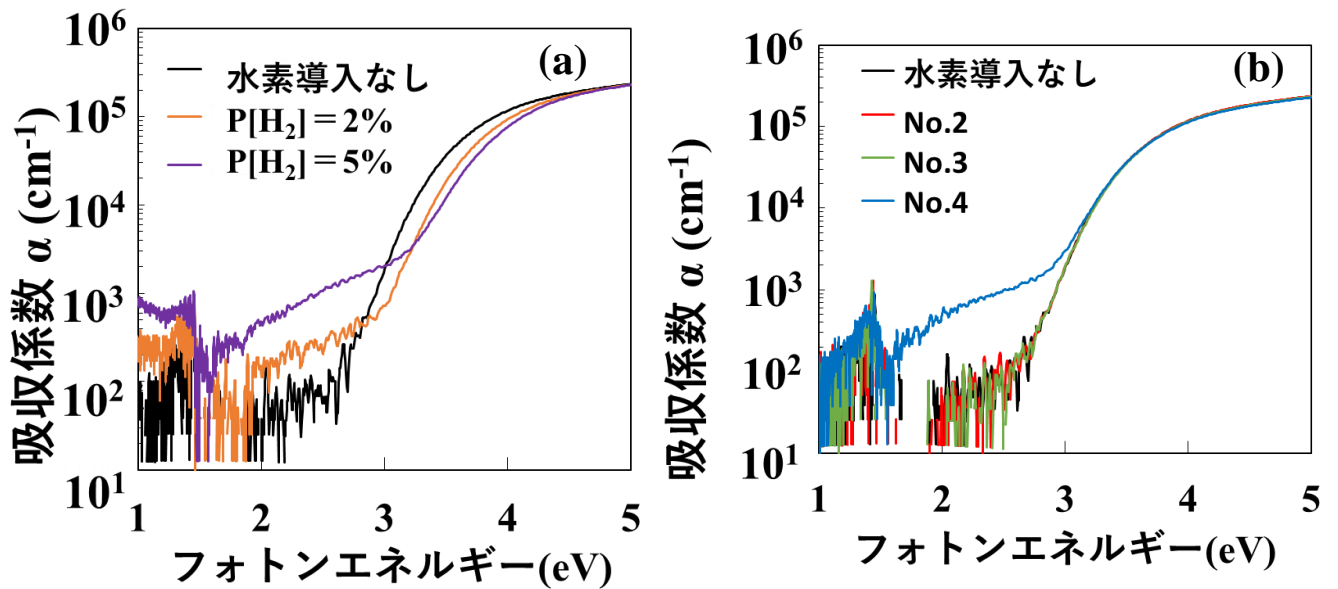


図 3.3 (a) 成膜時の水素導入と(b)大気圧プラズマ処理との吸収係数 α と光子エネルギーの関係

図 3.4 (a)では、P[H₂]=2, 5%と増加するにしたがって 2.98eV から 3.23eV とバンドギャップの拡大がみられた。しかし、図 3.4 (b)は、No.3 から No.4 になるときに 2.0eV から 3.0eV の範囲の低エネルギー側で上昇がみられるもののバンドギャップの大きさには変化はみられなかった。これは、(a)は膜内の深い場所まで水素が入っていることに対して(b)は表面での処理を行っているためバンドギャップの広がりに影響は与えないと考えられる。

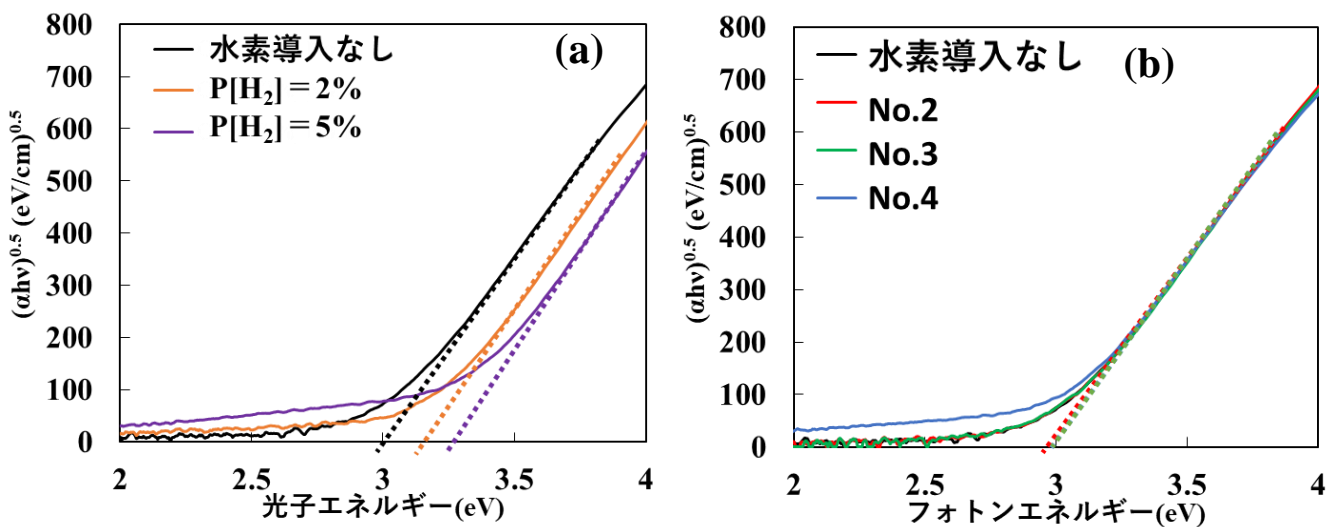


図 3.4 (a) 成膜時の水素導入 と (b)大気圧プラズマ処理の Tauc プロット

表 3.4(a) 成膜時の水素導入を行った IGZO の光学バンドギャップ (E_g)

P[H ₂] (%)	水素導入無し	2	5
E_g (eV)	2.98	3.14	3.23

表 3.5(b) 大気圧水素プラズマ処理した IGZO の光学バンドギャップ (E_g)

プレート速度(mm/s)	水素導入無し	1	0.1	0.02
E_g (eV)	2.98	2.87	2.99	3.00

3.5 TDS による脱離量変化による評価

IGZO 成膜時に H₂ を導入した結果、IGZO TFT の伝達特性評価より 150°C 大気アニール処理時に、IGZO 膜中の欠陥を補償している可能性を示した。また、大気圧プラズマ処理では、Hall 測定により熱的安定性を示すがバンドギャップの変化は見られなかった。これらの結果を引き起こしたのは、成膜時に導入した H₂ の可能性が高い。従って、水素がそれぞれの水素導入手法によって IGZO 膜中にどの様に存在するか調査するために TDS 評価を実施した。成膜条件は表 3.1 と同条件であるが、水素流量比は P[H₂] = 0, 5% の 2 条件とした。TDS 評価用素子は、シリコン基板から 1×5 cm の長方形にカットし、その後 IGZO を 100 nm 成膜した。

TDS 評価の設定値として、質量 m/z の検出範囲を 1~100、昇温レートは 60°C/min 昇温温度は 1000°C とし、 4.0×10^{-7} の高真空中で実施した。TDS 評価は、100 mg に規格化して評価し、結果を図 3.4、図 3.5 に示す。

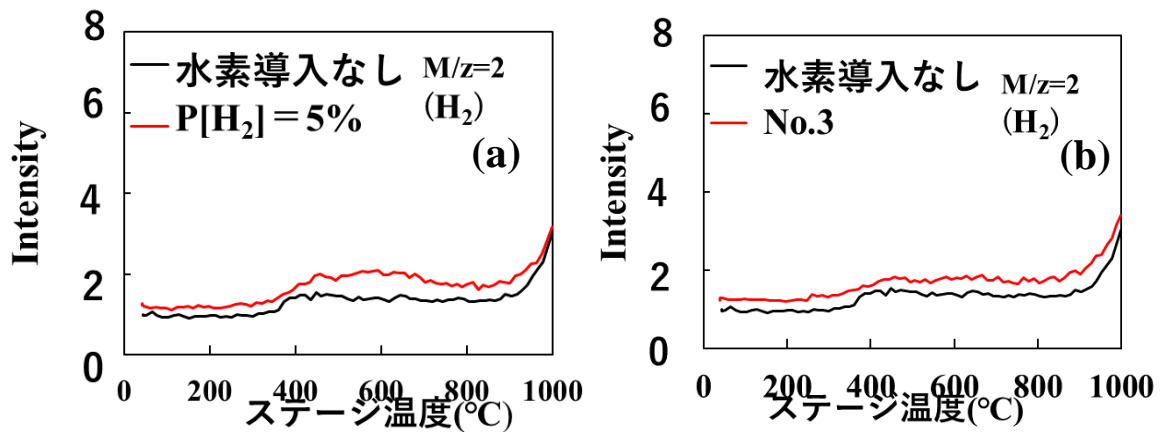


図 3.5 (a) 成膜時の水素導入 と (b)大気圧プラズマ処理における IGZO の H₂ 脱離量

次に、図 3.5(a) (b) のそれぞれの水素導入手法を比較すると全体的に H₂ 脱離量の上昇がみられるが、どちらも同様の挙動を示しており、大きな差は見られない。図 3.6 (a)の成膜時の水素導入において 450°C付近のピークの大きな上昇が見られる。対して図 3.6(b)の大気圧水素プラズマ処理は、ピークに変化は見られないが、250°Cにおいて No.3 の H₂O 脱離量の上昇が見られる。これは、成膜時の水素導入の結果では、全体的に膜中の H₂O が多く存在していることと、大気圧水素プラズマ処理の結果として 450°Cのピークから 250°Cという低い温度で H₂O 脱離量が増加していることから弱い結合などが存在している事が考えられる。

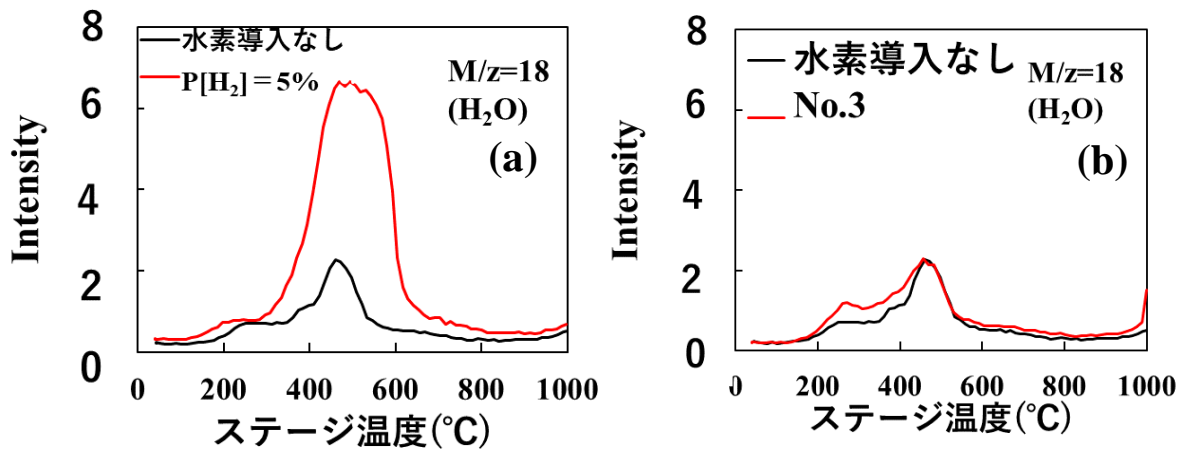


図 3.6 (a) 成膜時の水素導入 と (b)大気圧プラズマ処理における IGZO の H₂O 脱離量

3.6 まとめ

本章では、成膜時の水素導入と成膜後のプラズマ処理と比較を行った。Hall 測定結果のアニール温度依存性において、成膜時の水素導入では、100°C以降からキャリア濃度の急激な低下がみられた。これは、大気中もしくは膜中の酸素と結合しキャリア濃度の上昇に影響する欠陥準位を補償している可能性がある。次にプラズマ処理においては、成膜時に導入した時とは真逆の 250°Cまでのキャリア濃度の増加がみられたことからアニール温度の増大によるキャリア濃度の減少効果よりも水素の効果であるシャロー・ドナーとして働いていることが考えられる。

TDS 測定からは、図 3.6 (a)の成膜時の水素導入において 450°C付近のピークの大きな上昇が見られ、膜中に H₂O が多く存在していることがわかる。図 3.6 (b)大気圧プラズマ処理による効果として 250°Cにおいて No.3 の H₂O 脱離量の上昇が見られる。これはピークよりも低い温度で脱離が生じていることから弱い OH 結合を起因とする H₂O の脱離が見られた事が予想される。この弱結合によって熱的安定性を示していると考えられる。

第四章 大気圧水素プラズマ処理が IGZO TFT 特性 に及ぼす影響

4.1 はじめに

第三章で述べたように単膜評価の結果から成膜時の水素導入では、 H_2 脱離量と H_2O 脱離量から膜中に大量のOHなどが存在していることがわかった。大気圧プラズマ処理においては、 H_2O 脱離量から弱いOH結合などがHall測定結果から熱的安定性を示している可能性がみられた。ここで、応用として成膜時の水素導入と大気圧プラズマ、2つの水素導入手法を用いてTFT評価を行った。

4.2 TFT 作成プロセスと大気圧水素プラズマ処理条件

図 4.1 にメタルマスク TFT 構造作製プロセスについて示す。①酸化膜(SiO_2)付き n^+ -Si 基板上を 2cm 角にカット後、 O_3 処理を 5 分行う。②次に、メタルマスクでパターンを形成した。RF スパッタリング法を用いて半導体層である IGZO を成膜電力は 80 W、成膜圧力は 0.4 Pa、45 nm 成膜した。その後、③ RF スパッタリング法を用いて Mo/Al/Mo を 120 nm を成膜した。その後、大気中 150°C で熱処理を行った。④最後に、有機絶縁膜 SU-8 をスピコート法で成膜し、65°C 1 分、95°C 1 分熱処理し、露光装置を用いて露光後、95°C 2 分、150°C 1 時間を行った。作製後に大気雰囲気中で 150°C、1 時間のアニーリング処理を施し測定を行った。

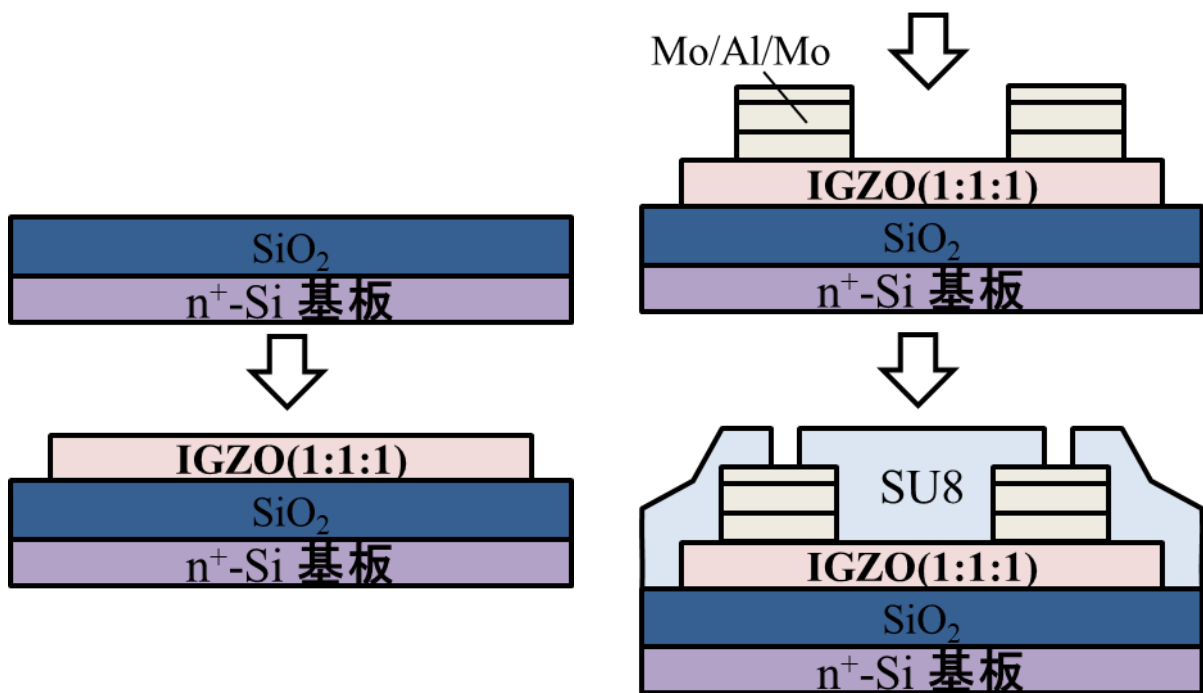


図 4.1 メタルマスク TFT 作成プロセス

4.3 TFT 特性評価

4.3.1 TFT 初期特性の酸素流量比依存性

初めに、大気圧プラズマ処理におけるプレート移動速度を変化させたときの伝達特性について評価を行う。そこで、チャンネル層に対するプラズマ処理の条件として、プレート速度をNo.3 (0.1mm/s) で固定し処理を行った後、TFTを作製し伝達特性の評価を行った。IGZO-TFTのチャンネル層成膜条件は第2章のHall素子と同じ成膜条件を用い、酸素流量比は4%とした。有機絶縁膜SU-8を用いてIGZO TFTのポストアニール処理無しおよび150°C1時間行った後のドレイン電圧 $V_d = 0.1$ Vの際の測定結果を図4.2に示す。この時、測定はすべて同一素子で行い、1時間アニール処理後に測定を行った後、また、表4.1は同一素子の電界効果移動度 (μ_{FE})、サブスレッショルドスイング値 (S値)、閾値電圧 (V_{th})、ヒステリシス (ΔV_H) である。尚、本研究におけるS値はドレイン電流 (I_d) が10 pAから100 pAまで増大するのに要したゲート電圧 V_g 、 V_{th} は I_d が1 nAに達した際の V_g と定義した。また、TFT初期特性評価には半導体パラメータアナライザ (Agilent 4156C) を用い、プローブボックス内で大気雰囲気中、室温で行った。IGZO TFTのおよび150°Cで1時間行った後

の、ドレイン電圧 $V_d=0.1\text{ V}$ の際の測定結果を図4.3に示す。この時、測定はすべて同一素子で行い、 150°C で1時間アニール処理を行った。

表 4.1 IGZO 成膜条件

成膜ガス流量 [sccm]	$\text{O}_2/\text{Ar}/\text{H}_2=0.4/9.6/0$ ($\text{P}[\text{O}_2]:\text{P}[\text{H}_2]=4\%:0\%$)
成膜圧力 (背圧) [Pa]	$\text{O}_2/\text{Ar}/\text{H}_2=0.4/4.6/5.0$ ($\text{P}[\text{O}_2]:\text{P}[\text{H}_2]=4\%:5\%$)
成膜圧力 [Pa]	3.0×10^{-4}
成膜電力 (RF) [W]	0.48
成膜温度 [$^\circ\text{C}$]	200
膜厚[nm]	RT
	45

表 4.2 大気圧プラズマ処理条件

試料 No./製膜条件	プラズマ処理	水素ガス濃度(%)	プレート移動速度 (mm/s)
<u>No.1</u> $\text{O}_2/\text{Ar}/\text{H}_2=0.4/9.6/0$ ($\text{P}[\text{O}_2]:\text{P}[\text{H}_2]=4\%:0\%$)	無し	—	—
<u>No.3</u> ↑	有り	3.5	0.1

図 4.2 に大気圧プラズマ処理と IGZO 成膜時の水素導入による伝達特性結果を示す。大気圧プラズマ処理では TFT 動作を示さず導通状態である。対して成膜時の水素導入($\text{P}[\text{H}_2]=0, 5\%$)において、しきい値電圧 -5.2V で TFT 動作を示した。

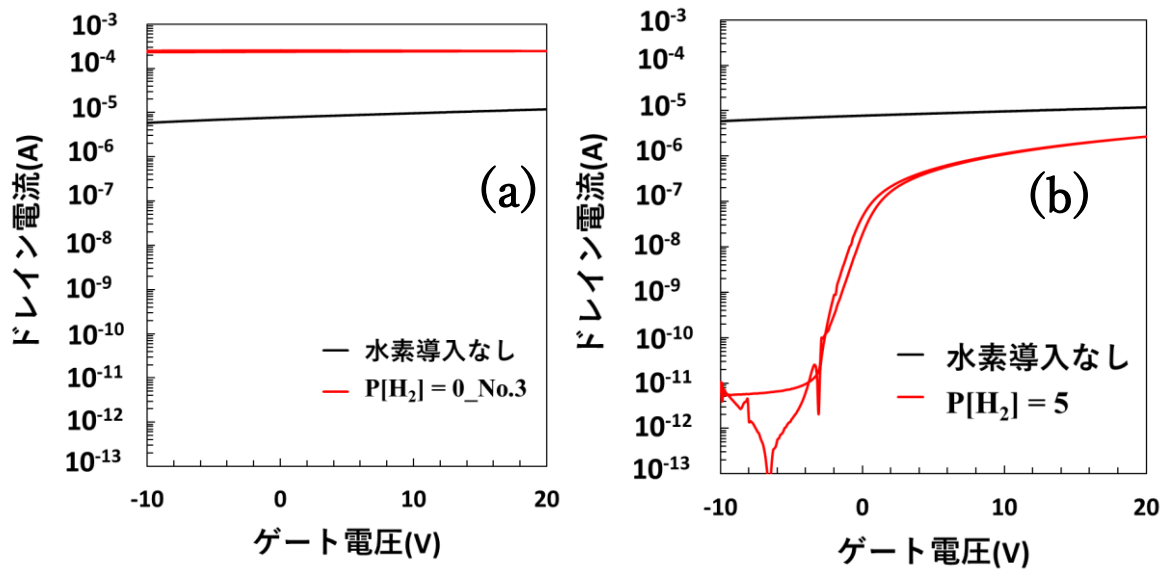


図 4.2 (a)大気圧プラズマ処理 と (b)成膜時の水素導入ありの TFT の伝達特性

4.3.2 TFT 特性評価の膜厚依存性

次にIGZO膜厚の変化によるTFT特性の変化を検討する。この膜厚変化として、膜厚45/20nmと変更させて成膜条件を表4.1、表4.2と同じ条件で行った。

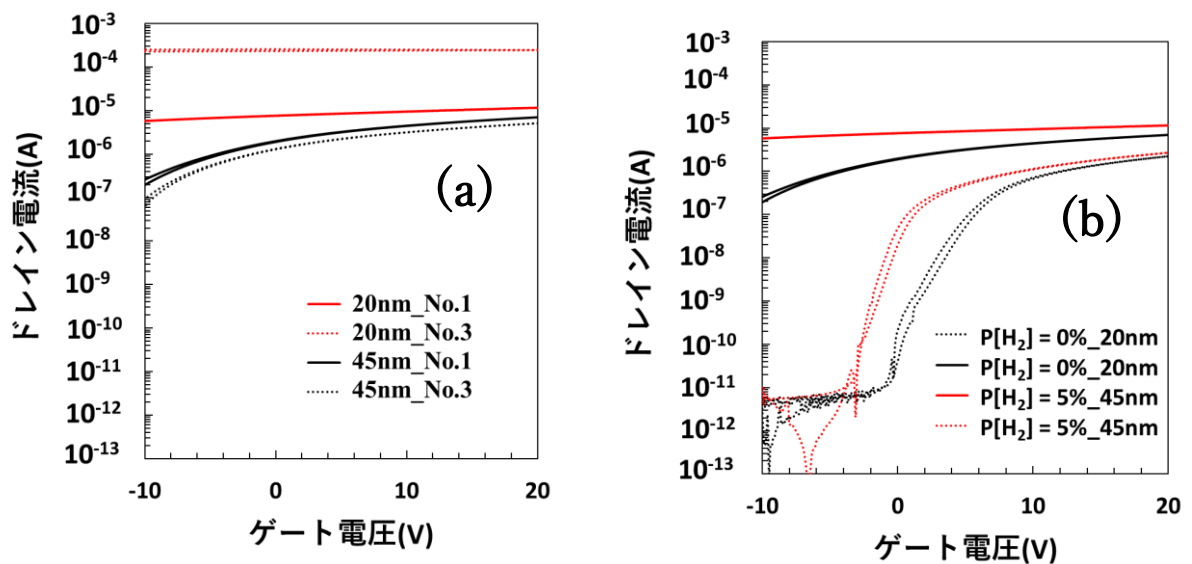


図 4.3 (a) 大気圧プラズマ処理 $P[H_2] = 0\%$ _No.1, No.3 と (b)成膜時の水素導入あり $P[H_2] = 0, 5\%$ のそれぞれの膜厚の TFT 伝達特性

図 4.3 に IGZO 成膜時の膜厚の変化させた際の伝達特性結果を示す。成膜時の水素導入なしでは TFT 動作を示さず導通状態であり大気圧プラズマによる影響は見られなかった。対して成膜時の水素導入あり ($P[\text{H}_2] = 0, 5\%$) において、 $P[\text{H}_2] = 0\%$ では導通を示しているが $P[\text{H}_2] = 5\%$ 条件の 45nm では、しきい値電圧 -5.2V で TFT 動作を示し、20nm においては更にしきい値電圧 -0.9V を示した。しかしながら、大気圧プラズマ処理による違いは見られない。このことから膜厚による影響は見られるが表面処理による水素の影響は微々たるものであることがわかる。

4.4 まとめ

本章では、大気圧プラズマ処理と成膜時の水素導入による違いを見てきたが膜厚・成膜時の水素導入によって導通から TFT 特性を示すなど効果は見られた。しかし、大気圧プラズマ処理を行うことで TFT 特性に大きく違いは見られないことがわかる。このことから第三章でみてきた単膜特性との結果と TFT 特性の結果との相関性がみられなかった。

第五章 総括

5.1 各章で得られた知見の要約

本研究は、水素がIGZOに与える影響を解明するために、IGZOの成膜時に水素を導入することと、成膜後に大気圧プラズマ処理する方法の2つの方法で検討を行った。その研究内容と成果をまとめたものである。以下に各章で得られた結果と知見についてまとめ、本研究の総括とする。

第二章 成膜時水素導入したIGZO単膜評価とTFTへの応用

第2章では、IGZO成膜時の水素導入からHall測定・光学特性・TFT特性を調査した。Hall測定では、IGZO成膜時の水素導入の上昇に伴い、キャリア濃度の上昇がみられるが加熱処理を行うことでその効果が逆転する結果となった。これは、IGZO内で水素がシャロー・ドナーとなってキャリア濃度の上昇を招いたが、加熱温度の上昇に伴い空気中もしくは膜中の酸素と結合することでその効果の減少を招く可能性がある。次に、TFT特性の結果から水素導入を行った場合、導通が改善された。その後加熱処理時間の変更を加える事でしきい値の負にシフトすることが分かった。

第三章 大気圧プラズマ処理がIGZO単膜に与える影響

第三章では、Hall測定・TDS測定を行った。Hall測定から次にホール測定の温度依存性を示す。成膜時の水素導入において、急激な低下がみられ、プラズマ処理においては、250°Cまでのキャリア濃度の増加がみられた。このことから、プラズマ処理は熱的安定性がみられることとなった。

次に、水素-酸素間の結合強度を調査すべく、TDS測定を行った。測定より、熱処理の温度上昇に伴い、IGZOは成膜時に導入した水素のピークの検出、ピーク強度の増大が見られた。また成膜時の水素導入において、250°C~600°Cの範囲で大きな脱離がおこっている。このことから膜中に多くのH₂Oが存在している。大気圧プラズマ処理において、200°C~400°Cの範囲で脱離しており、膜中に弱い結合のH₂Oが存在している。

第四章 大気圧水素プラズマ処理が IGZO TFT 特性に及ぼす影響

第四章では、IGZO 成膜温度の知見の位置づけをすべく、成膜時の水素導入との比較を行ってきたがプラズマ処理による違いは見られなかった。しかし、膜厚による違いははっきりみられた。

謝辞

本研究を進めるにあたり、高知工科大学環境理工学群 教授 古田守先生には研究に対する姿勢から本論文の執筆まで多大なご指導、ご鞭撻を承りました事誠に感謝いたします。研究室に配属されてから今まで大変忙しい身でありながら、自身に気にかけて下さったのにも関わらず、様々なご迷惑をおかけし、誠に申し訳ございません。感謝してもしきれません。この3年間で経験し失敗した事を反省し、同じ過ちを繰り返さぬよう努めてまいります。様々なご指導、心より感謝いたします。

高知工科大学 クリーンルーム維持・管理担当 小松一郎様には研究を行う上で使用するクリーンルームの環境を最適な状態に維持して頂きました。実験を円滑に進めることが出来ました。感謝申し上げます。

本研究に関し、共同研究を通じて大気圧プラズマ装置の使用を許可して頂きました住重アテックス株式会社 坂根 仁様に深く感謝いたします。

同学博士課程在学中の是友大地氏、曲勇作氏、には、研究の基本を数多くのご指導承りました。研究への取り組み方もなにも知らなかった自分に丁寧に教えていただいたおかげで研究に対する理解を深めることが出来ました。

本研究を行う上で先生・先輩・同期の方々など多くの方々のご支援いただけたことを重ねて感謝いたします。