

(論文)

高移動度酸化物半導体 a-IGZTO を用いたトップゲート型薄膜トランジスタの水素プラズマ処理による特性安定性

西山功兵^{*1} (理学博士)・越智元隆^{*1} (工学博士)・寺前裕美^{*2}・後藤裕史^{*3}

Stabilization of Characteristics by Hydrogen Plasma Treatment for Top-gate Thin-film Transistor using High-mobility Oxide Semiconductor, a-IGZTO

Dr. Kohei NISHIYAMA · Dr. Mototaka OCHI · Yumi TERAMAE · Hiroshi GOTO

要旨

ディスプレイ分野で高い関心を集めている高移動度酸化物半導体 a-IGZTO を用いたトップゲート型薄膜トランジスタに対して、低抵抗ソース・ドレイン形成プロセスに対する水素プラズマ処理の有効性を明らかにした。水素プラズマ処理により a-IGZTO 膜のシート抵抗は減少し、この低抵抗状態は熱処理に対して安定性が高いことを示した。また、X線光電子分光分析から、a-IGZTO が物理的にスパッタリングされていることを示唆する OH 基がアルゴンプラズマ照射後に観測されるが、水素プラズマを照射した場合には a-IGZTO が水素ラジカルによって還元され、金属成分が生じる還元反応であることが示された。この還元反応により、水素プラズマを用いたトップゲート型 TFT の熱処理に対する安定性が高められたと考えられる。

Abstract

Top-gate thin film transistors (TFTs) using a high mobility oxide semiconductor, amorphous In-Ga-Zn-Sn-O (a-IGZTO), are attracting much attention in the field of flat panel displays. Here, the effectiveness of hydrogen plasma treatment for the formation process of low electrical resistance source / drain has been clarified. The hydrogen plasma treatment has reduced the sheet resistance of an a-IGZTO film, and this low resistance state has demonstrated a high stability under heat treatment. An X-ray photoelectron spectroscopy has confirmed the existence of OH group after argon plasma irradiation, which suggests that a-IGZTO has been physically sputtered. Meanwhile, it has been shown that the hydrogen plasma irradiation causes the a-IGZTO to be reduced by hydrogen radicals, the reduction reaction producing metallic components. This reduction reaction is considered to have made the top-gate type TFT treated by hydrogen plasma more stable under the heat treatment.

検索用キーワード

薄膜トランジスタ, 酸化物半導体, In-Ga-Zn-Sn-O, In-Ga-Zn-O, トップゲート, 水素プラズマ, アルゴンプラズマ, 光電子分光

ま え が き = ビックデータ, AI, IoT, 自動運転などの新しい技術が我々の社会をますます豊かにしている。このようなデジタル社会は電子デバイスによって支えられており、その最も重要な要素の一つに電流制御機能を有するトランジスタが挙げられる。トランジスタ以前の電子デバイスには真空管が使われていたが、小型化ができないという問題があった。トランジスタの発明により、小型化・高性能化の道が拓け、今日のように生活のあらゆる場面で電子デバイスを活用する社会が実現している。トランジスタの半導体材料にはシリコンが用いられることが多く、電子デバイスの歴史は、シリコンを用いたトランジスタの進化の歴史といえる。電子デバイスの一つであるディスプレイ分野においても大面積製造が可能でコストの安い非晶質シリコン (amorphous silicon, 以下 a-Si という) を用いた薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor, 以下 TFT という) が広く普及している。近年は、TFT の高性能化要求の高まりに応えるべく、半導体特性を示すシリコン以外の新しい材料として酸化物材料 (以下、酸化物半導体という) が提案されている。酸化物半導体は、a-Si と同様に大面積での薄膜形成が可

能という特徴を持ちながら、a-Si TFT に比べて 20 倍以上の高移動度を実現できる材料である。例えば、TV, タブレット, ノート PC などに使用される液晶ディスプレイ向けの半導体材料として、非晶質 In-Ga-Zn-O (a-IGZO)^{1), 2)} や、より高移動度を示す非晶質 In-Ga-Zn-Sn-O (以下、a-IGZTO という)^{3), 4)} が量産されている。また最近では、有機 EL ディスプレイ (Organic Light Emitting Diode, 以下 OLED という) での採用も増加傾向にあり、さらにメモリなどの半導体分野への展開も検討されている。このような市場の広がりに合わせて、当社では酸化物半導体材料および TFT プロセスの開発に取り組んできた。

電流駆動である OLED では、特性を安定させるために TFT の寄生容量低減が求められている。寄生容量を低減させるためには、TFT の構造を従来のボトムゲート型構造からトップゲート型 (プレーナ型とも呼ぶ) 構造⁵⁾ に変更することが不可欠である。トップゲート型構造とボトムゲート型構造の最も大きな違いの一つは、酸化物半導体層の導体化プロセスである。トップゲート型構造では、ゲート電極をマスクにして導体化処理を施

*1 技術開発本部 応用物理研究所 *2 技術開発本部 応用物理研究所 (現 大阪支社) *3 (株)コベルコ科研 ターゲット事業本部

すことにより、酸化物半導体膜の抵抗を選択的に減少させることができる。この低抵抗領域をソース・ドレイン領域 (Source/Drain 領域, 以下S/D 領域という) として使用することにより、ゲート電極とS/D領域の間にオーバーラップをなくすことができ、寄生容量を低減できるというメリットがある。しかし、TFTとして機能させるためには、一つの活性化層 (a-IGZTO など) の中に、半導体と導体の2種類の特性を持つ領域を作り分ける必要がある。S/D領域形成の方法は、プラズマ処理^{6)~9)}、アルミニウムとの反応^{10), 11)}、イオン注入^{12), 13)}、レーザー照射¹⁴⁾などのいくつかの方法がこれまでに提案されている。これらのうち、水素プラズマ照射は、水素の質量が軽いいため、酸化物半導体への物理的なダメージが小さいと期待される。また、酸化物半導体は水素があると導体化しやすく¹⁵⁾、その傾向は高移動度材料でより顕著であることから、水素プラズマ照射による低抵抗化が期待できる。さらに、酸化物半導体は一般的に酸素欠損により伝導キャリアが増加するが、熱処理することにより適切なキャリア量に調整し、TFT特性を改善できることが知られている¹⁶⁾。このため、製造プロセス中の熱処理に対して安定な導体化プロセスが求められている。

そこで当社は、高移動度酸化物半導体a-IGZTOに対して、熱処理に対するプロセスウィンドウの広い水素プラズマを用いた製造プロセスを開発した。本稿では、水素プラズマ処理を行ったトップゲート型TFTの伝達特

性が優れた耐熱性を有することを示し、X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 以下XPSという) を用いて、水素プラズマ処理によるソース・ドレイン形成のメカニズムについて考察した結果を報告する。

1. 実験方法

a-IGZTO膜のシート抵抗および結合状態を評価するために、ガラス基板上に厚さ40 nmのa-IGZTOをガス圧0.13 Pa, O₂/(Ar+O₂) 流量比4%の条件でDCマグネトロンスパッタリングにより成膜した。成膜したa-IGZTO膜を大気中で350℃, 1 h熱処理し、アルゴンプラズマ照射または水素プラズマ照射を行った。プラズマ照射は、それぞれRF電力の異なる平行平板型のプラズマ装置を用いた。プラズマ照射したフィルムに対して、シート抵抗を4探針法で測定し、XPS測定を行った。

伝達特性評価に用いたa-IGZTO-TFTの製造プロセスと、製造プロセスによるシート抵抗変化を評価するための抵抗評価素子について、それぞれプロセスに対応する断面構造を図1に示す。ガラス基板上にSiO₂のバッファ層をプラズマ化学気相成長法 (Plasma Enhanced-Chemical Vapor Deposition, 以下PE-CVDという) により形成した後、基板温度を室温にしてa-IGZTOをDCマグネトロンスパッタリングにより40 nm成膜し、ウェットエッチングにてパターニングを行った。その後、大気雰囲気にて350℃, 1 hの熱処理を行い、SiO₂ゲート絶縁体 (Gate Insulator, 以下GIという) 膜をSiH₄/N₂O

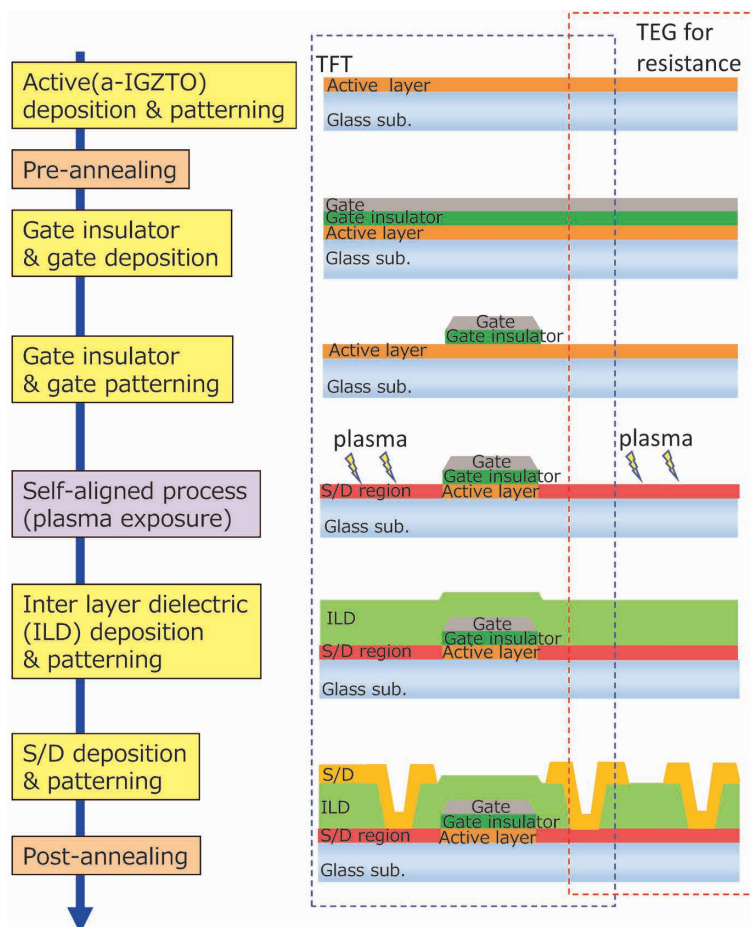


図1 トップゲート型TFTおよび抵抗評価素子 (TEG) の製造プロセスフローと断面構造

Fig.1 Fabrication flow and cross-sectional schematics of top-gate TFT and test element group (TEG) for resistance

の混合ガスを使用して、250~300℃の各温度でPE-CVDにより150 nm成膜した。つぎに、Moゲート電極をDCマグネトロンスパッタリングにより成膜し、ゲート電極をウェットエッチング、ゲート絶縁膜を反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching, 以下RIEという)によりパターンニングした。さらに、ゲート電極をマスクとして、酸化半導体表面にアルゴンプラズマまたは水素プラズマを照射してS/D領域を形成した。その後、PE-CVDにてSiO₂を保護膜として形成し、ドライエッチングによりコンタクトホールを形成後、Mo合金S/D電極をDCマグネトロンスパッタリングにより形成した。伝達特性は、半導体パラメータアナライザにて測定した。この際、TFTと同じプロセスを経た抵抗評価素子も測定することにより、S/D領域の電気抵抗の変化を評価した。

2. 実験結果と考察

2.1 熱処理に対するTFT伝達特性の安定性

まず、ガラス基板上に成膜したa-IGZTO薄膜に対して、アルゴンプラズマ処理と水素プラズマ処理をそれぞれ実施した際のシート抵抗のプラズマ照射時間依存性を図2に示す。成膜、熱処理 (Pre-anneal) 後のa-IGZTO薄膜のシート抵抗は約10⁴ kΩ/□であり、いずれのプラズマ処理においてもシート抵抗はいちじるしく減少することがわかった。照射時間が15 sと短い場合でも十分な

効果が得られると考えられる。

つぎに、水素プラズマ照射工程を用いたTFT伝達特性について、プラズマ照射時間依存性を図3に示す。シート抵抗測定で確認されたように、わずかなプラズマ照射時間であっても良好なTFT伝達特性が得られた。また、プラズマ照射時間の増加に伴い閾値電圧がわずかに負電圧方向へシフトする様子もみられた。

アルゴンプラズマ照射と水素プラズマ照射を用いたTFTの熱処理 (Post-Annealing, 以下PA熱処理という) に対するドレイン電流の安定性を図4 (a) に示す。PA熱処理温度が200℃以下では、アルゴンプラズマ照射と水素プラズマ照射のどちらの場合もドレイン電流の低下はみられない。しかし、アルゴンプラズマ照射したTFTは、200℃以上では熱処理温度の増加に伴いドレイン電流が急激に低下した。いっぽう、水素プラズマ照射したTFTは少なくとも250℃まではドレイン電流の低下がみられない。このプラズマ照射方法の違いによるドレイン電流の変化について考察するために、ドレイン電流とS/D領域のシート抵抗の関係を図4 (b) に示す。ここで、S/D領域のシート抵抗は、図1に示すように、同一基板内のTFT素子 (同じプロセスにて作製された素子) を測定した。S/D領域のシート抵抗が約50 kΩを超えると、ドレイン電流の急激な低下がみられた。この50 kΩという値は、当社のTFT構造で1 mAを流すために必要な導電率に対応する値であることから、熱処理

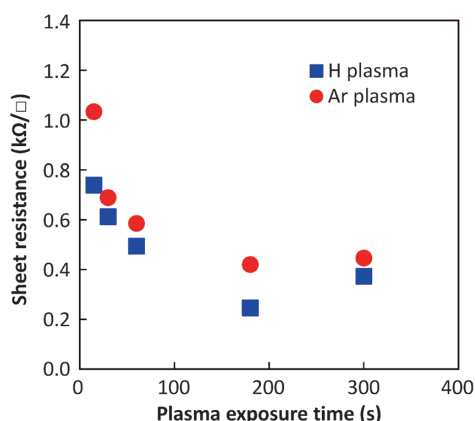


図2 酸化半導体 (a-IGZTO) におけるシート抵抗のプラズマ照射時間依存性

Fig.2 Dependence on plasma exposure time of sheet resistance on oxide semiconductor (a-IGZTO)

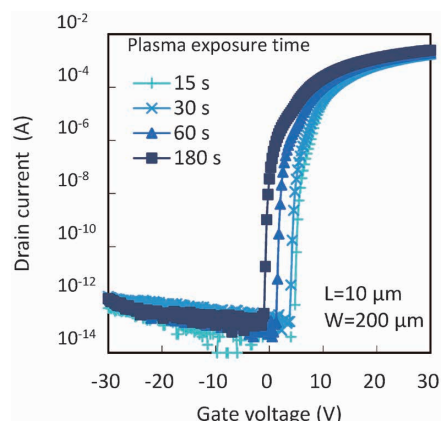


図3 トップゲート型TFTの伝達特性の水素プラズマ照射時間依存性

Fig.3 Dependence of hydrogen plasma exposure time of Id-Vg curve of top-gate TFT

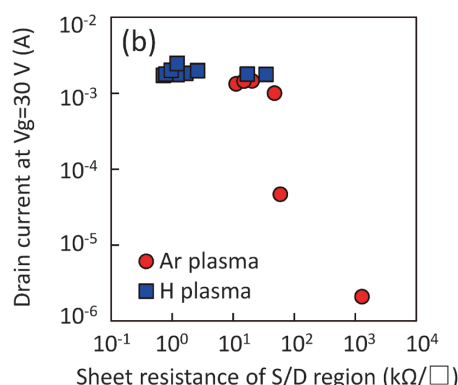
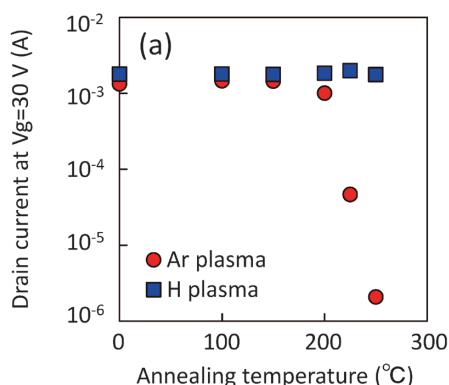


図4 (a) ドレイン電流のアニール温度依存性, (b) S/D領域のシート抵抗とドレイン電流の関係

Fig.4 (a) Dependence on annealing temperature of drain current, (b) Relation of drain current vs. sheet resistance on S/D region of a-IGZTO

によりS/D領域の抵抗が上昇して抵抗成分となり、急激なドレイン電流の低下を引き起こしたと考えられる。

2.2 XPS分析によるS/D領域形成メカニズムの考察

酸化物半導体の抵抗が上昇する要因として、a-IGZTO構成元素の酸化が疑われる。そこで、酸化還元のような化学状態の変化をとらえるために、水素プラズマ照射およびアルゴンプラズマ照射した酸化物半導体の結合状態の変化をXPS分析により検証した。TFT製造プロセスの影響を評価するために、熱処理したa-IGZTOに対して、RIE工程によるゲート絶縁膜のドライエッチングを模擬した CHF_3/Ar 混合ガスプラズマ（以下、RIEプラズマという）を照射した後に、導体化処理のためにアルゴンプラズマおよび水素プラズマをそれぞれ照射し、XPS分析を行った。a-IGZTOを構成する元素のうち、キャリア源となっているInに着目し、金属・酸化物・水酸化物のケミカルシフトの差が比較的大きいIn $3d_{5/2}$ ピークのプラズマ処理による影響を比較した（図5）。In $3d_{5/2}$ のピークは、金属Inに対応する443.73 eV、 In_2O_3 に対応する444.65 eV、 $\text{In}(\text{OH})_3$ に対応する445.13 eVを用いてピーク分離を行った。各ピークの半値幅は1.8 eVとし、プロセスによって変化しないものとして解析した。プラズマ処理前は、 In_2O_3 に対応する444.65 eVのピークが支配的であることがわかる（図5 (a)）。これに対して、ゲート絶縁膜のRIEプラズマ工程を模擬した（ CHF_3/Ar ）混合ガスでは水酸化物 $\text{In}(\text{OH})_3$ に対応する445.13 eVのピークが成長する（図5 (b)）。RIEプラズマの場合には、フッ素ラジカル、水素ラジカル、アルゴンイオンがプラズマ中に存在する。このため、酸化物半導体に対して、フッ素ラジカル（またはC-Fx）との反

応²¹、水素ラジカルとの反応、アルゴンイオンによるスパッタリング効果が複合的に作用していると考えられる。つぎに、プラズマ照射の効果を確認した。図5 (c)に示すように、アルゴンプラズマ照射後には、さらに $\text{In}(\text{OH})_3$ に対応するピークが増大している。いっぽう、図5 (d)に示すように、水素プラズマ照射後にはIn $3d_{5/2}$ のピークが大きく低エネルギー側にシフトし、水酸化物のピークの割合が小さくなり、金属結合を示すピークが出現する。この結果は水素プラズマ照射によるInの還元を示唆している。なお、RIEプラズマ工程を省略した場合でも同様の結果が得られているため、RIEプラズマ工程の影響はほとんどなく、導体化処理に支配されていることがわかった。

これらの結果から、a-IGZTOに対するアルゴンプラズマ照射と水素プラズマ照射の影響について想定されるメカニズムを図6に示す。アルゴンプラズマ処理の効果は、アルゴンイオンによる表面の物理的なスパッタリングと推察される。表面がスパッタされ、キャリア源となる酸素欠損を生じることにより低抵抗化していると考えられる⁸⁾。ただし、アルゴンイオンの質量が大きいため、酸素原子だけではなく、a-IGZTOを構成するすべての原子（In, Ga, Zn, Sn, O）がスパッタリングされてダングリングボンドが形成される。その後、大気中の水分に暴露されて、a-IGZTOの最表面がOH基で修飾された結果がXPSで観測されたと推察される。いっぽう、水素原子の質量はアルゴン原子よりもいちじるしく小さいため、水素プラズマ処理の場合には、a-IGZTO表面における物理的なスパッタ効果は小さいと考えられる。水素プラズマ中において、水素の電離により生成された水素カ

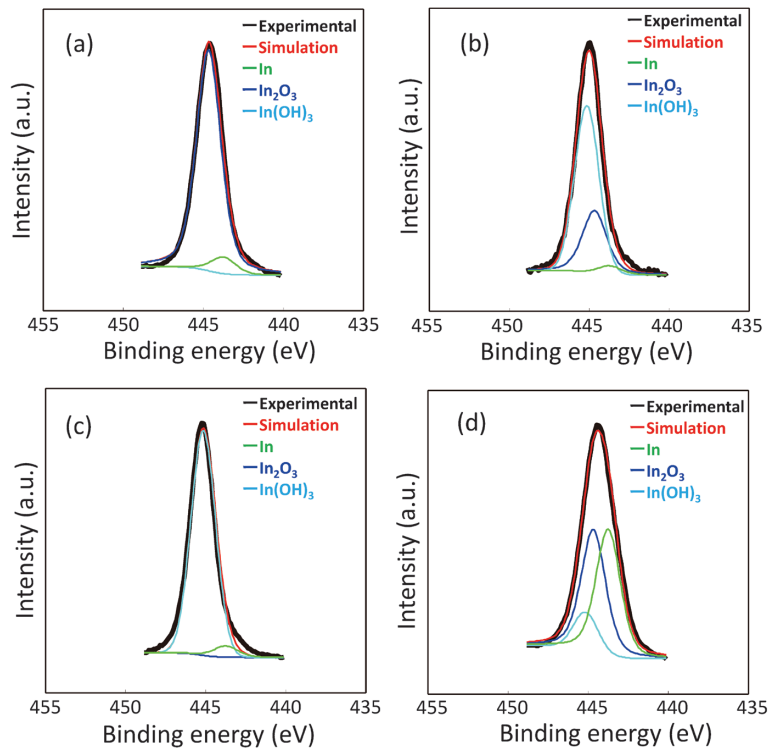


図5 a-IGZTO薄膜表面のIn $3d_{5/2}$ ピークのXPSスペクトル
(a) プラズマ照射なし, (b) RIE工程後, (c) RIE工程後にアルゴンプラズマ照射, (d) RIE工程後に水素プラズマ照射

Fig.5 In $3d_{5/2}$ peaks of XPS spectra on the a-IGZTO thin film surfaces.
(a) no plasma exposure, (b) after RIE, (c) RIE and argon plasma, and (d) RIE and hydrogen plasma exposure

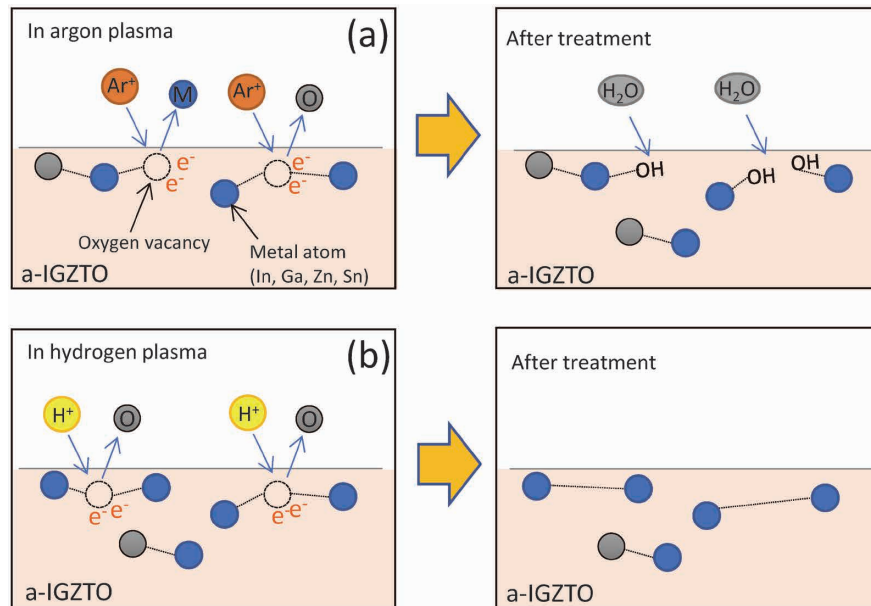


図6 プラズマ処理による低抵抗化のメカニズム, (a) アルゴンプラズマ照射と (b) 水素プラズマ照射のメカニズムの模式図
 Fig.6 Schematic representation of a possible mechanism to explain the difference between the (a) argon and (b) hydrogen plasma exposure

チオン（プロトン）がa-IGZTO表面からOもしくはOH基を脱離させる。すなわち、In-O結合が還元して金属結合が生成することにより、キャリアが増加し、S/D領域の電気抵抗が減少したと考えられる。このように、同じa-IGZTOの低抵抗化という現象であるが、アルゴンプラズマ処理と水素プラズマ処理では低抵抗化のメカニズムが異なるため、TFT特性に与える影響にも違いが生じたと考えられる。ここで、a-IGZTOに対する昇温脱離ガス分析（Thermal Desorption Spectrometry, 以下TDSという）では、100℃付近からOH基の脱離が始まり、400℃以上ではInの脱離が観測される。このため、In-OH結合よりもIn-In結合の方がより安定であると推察される。また、図3に示したように、水素プラズマ照射時間を長くすることによりTFTの閾値電圧が負電圧方向へシフトする傾向がある。チャネル部にはプラズマを照射していないにもかかわらず、TFT特性に影響を与えていることから、水素プラズマによるプロトンはa-IGZTO膜内部にも侵入していると考えられる。以上の結果をふまえると、アルゴンプラズマ処理に比べて水素プラズマ処理ではa-IGZTO表面により安定な金属成分が生じるため、その後の熱処理で酸化されにくい。また、その影響が内部まで及んでいることから、表面が酸化されても内部の低抵抗状態が維持されるため、図4に示したように、高い耐熱性を示したのと考えられる。

むすび = OLED向けトップゲート構造の高移動度a-IGZTO TFTについて、水素プラズマを用いて製造した場合には熱処理に対して広いプロセスウィンドウが得られることを示した。また、水素プラズマを用いた導体化において、XPS分析からプロトンにより酸化物半導体が還元されることにより金属成分が増加することを示した。その結果、a-IGZTOの導体化状態が安定化し、熱処理に対し

て電気抵抗の上昇を抑制できることを明らかにした。

本稿では、ディスプレイ分野で使用される酸化物半導体について、最新の材料とプロセスの影響について報告したが、半導体メモリのような電子デバイスの分野でも高性能化のために酸化物半導体の適応が検討され始めており、当社のa-IGZTOを用いた半導体メモリの評価結果も報告されている¹⁷⁾。このような分野においても、これまでの酸化物半導体開発において得られた材料開発および分析技術によるプロセス設計指針の知見が応用可能であると考えており、さらなる酸化物半導体の利用拡大に貢献していきたい。

参考文献

- 1) K. Takechi et al. J. Appl. Phys. 1998, Vol.84, p.3993-3999.
- 2) K. Nomura et al. Nature. 2004, Vol.488, p.432.
- 3) M. Ochi et al. Proc. IDW'18. 2018, p.308.
- 4) 後藤裕史ほか. こべるにくす. 2020, No.50, p.21-24.
- 5) 薄膜材料デバイス研究会編. 薄膜トランジスタ. コロナ社, 2008, p.229
- 6) J. Park et al. Appl. Phys. Lett. 2008, Vol.93, p.053501-1-053501-3.
- 7) H. Lu et al. Proc. 2016 23rd International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices. 2016, p.131-134.
- 8) Y. Magari et al. ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017, Vol.6, p.Q101-Q107.
- 9) H. Tsuji et al. IDW '20. 2020, p.149-150.
- 10) N. Morosawa et al. Jpn. J. Appl. Phys. 2011, Vol.50, Article 096502.
- 11) T. Liang et al. IEEE J. Electron Devices Soc. 2018, Vol.6, p.680-684.
- 12) Z. Ye et al. IEEE Tran. Electron Devices. 2012, Vol.59, p.393-399.
- 13) R. Chen et al. IEEE Electron Device Lett. 2012, Vol.33, p.1150-1152.
- 14) M. Nakata et al. IEEE Transactions on Industry Application. 2017, Vol.53, p.5972-5977.
- 15) M. Nakata et al. Jpn. J. Appl. Phys. 2019, Vol.58, No.9, Article 090602.
- 16) 森田晋也ほか. R&D神戸製鋼技報. 2015, Vol.65, No.2, p.72-77.
- 17) J. Wu et al. IEEE Transactions on Electron Devices. 2021, Vol.68, Issue12, p.6617-6622.