

(解説)



KOBELCOの電子材料機能発現技術

田内裕基*1・越智元隆*1(博士(工学))・釘宮敏洋*2(博士(工学))

Development of Functional Electronic Materials at KOBELCO

Yuki TAUCHI・Dr. Mototaka OCHI・Dr. Toshihiro KUGIMIYA

要旨

拡大する電子デバイスの性能を向上させるうえで、電子材料のもつ機能を最大限に発揮させることが重要となる。そのため、素材開発に際してはデバイス製造プロセスやデバイス構造を考慮することが必要であり、当社は製造プロセス開発、デバイス評価技術の構築をあわせて進めてきた。酸化半導体材料の開発では素材単体の電気特性評価に加え、薄膜トランジスタの作成、評価を進めデバイス特性と材料の特性の相関を明らかにした。また光ディスク用記録膜の開発では材料開発とあわせて記録信号特性評価を進めた。お客様に安心して使っていただく電子材料素材の開発のための要素技術について解説する。

Abstract

To enhance the performance of expanding electronic devices, maximizing the functionality of electronic materials is crucial. Hence, when developing these materials, it is essential to consider the device manufacturing process and device structure. Kobe Steel has thus been simultaneously advancing the construction of manufacturing processes and device evaluation technology. In the development of oxide semiconductor materials, Kobe Steel has not only conducted electronic evaluations of individual materials, but has also proceeded with the creation and evaluation of thin-film transistors, revealing the correlation between device characteristics and material properties. Furthermore, in the development of recording films for optical disks, Kobe Steel has conducted recorded signal evaluations in conjunction with materials development. This paper explains the essential technologies for developing electronic materials that customers and users can confidently rely on.

検索用キーワード

電子材料, TFT, 酸化半導体, 素子, PITS, 光ディスク, 記録膜

まえがき = 情報端末機器の多様化やAIの進展、自動車のEV化など、今後もエレクトロニクス社会に関連する技術の適用は進展・拡大していくのに伴い、それらを支える電子デバイス特性の要求もますます高まっていくであろう。同時にそうした要求の実現には、電子デバイスを支える素材、つまり電子材料のもつ機能を最大限に発現させる技術が欠かせない。そのためには、まず物性が見える化、次に原子レベルでの材料設計、そして顧客に提供した素材の物性が電子デバイスや部材レベルとして維持できること、が重要となる。

当社の電子材料開発の取り組みは、1980年代の光磁気記録媒体用磁性材料スパッタリングターゲット材料の開発をはじめとし¹⁾、ダイヤモンド薄膜およびデバイスの開発²⁾や半導体製造装置用アルミ電極の表面処理開発³⁾などへ拡大してきた。中でも薄膜形成に用いられるスパッタリングターゲット材料は、光記録媒体用反射材料、フラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display, 以下FPD) 用のアルミ合金配線材料、酸化半導体材料へと対象を広げている。これら電子材料は原子レベルの材料設計による物性制御を実施しており、あわせてユーザーに提供した素材の物性値が電子デバイスや部材レベルとして維持できることが重要となってきた。

図1に当社の電子材料開発の考え方と関連する要素技術を示す。一般に、これまで素材メーカーは電子材料をユーザであるデバイスメーカーや部材メーカーに提供し、デバイスメーカーはその素材を用いて電子デバイスを製造し、評価を行ってきた。この過程には、提供した材料の物性がユーザサイトでの電子デバイス製造において維持できるかどうか問題となる。お客様で所望の特性が得られなかった場合、素材メーカーは電子デバイスの製造プロセスに問題があるのか、素材そのものに問題があるのかを切り分けることが難しい。その場合、素材メーカーでも評価技術力を高めユーザ目線で自ら評価できることが必要とされる⁴⁾。そこで当社では図1に示すように、顧客サイトで行う電子デバイス試作と電子デバイス評価環境を自社内に構築し、電子デバイス特性の良否判断を自ら行うこととしている。不良の場合、材料起因なのか、製造プロセス起因なのかを切り分けるだけでなく、電子材料の機能発現を維持するための製造上のキープロセスや条件を見出し、これをお客様に情報提供することも行っている。これによってユーザサイトでの電子デバイス製造条件の最適化を大幅に短縮することも可能である。

本稿では、こうした当社の電子材料開発における要素技術と、要素技術を用いた材料開発の考え方について概説

*1 技術開発本部 応用物理研究所 *2 技術開発本部 企画管理部

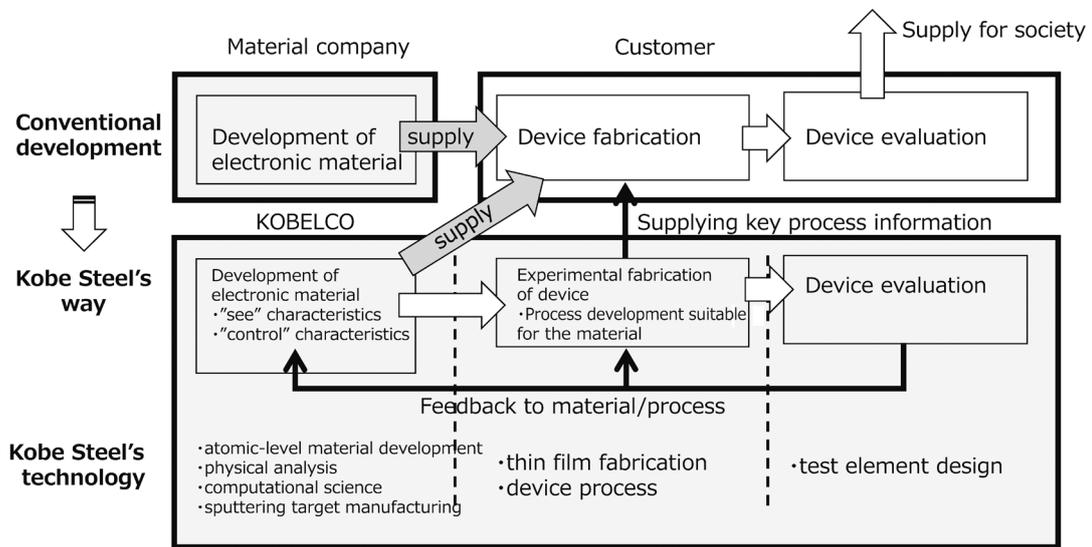


図1 当社の電子材料開発におけるプロセスと要素技術の関係
Fig.1 Kobe Steel's R&D process for electronics material and technology

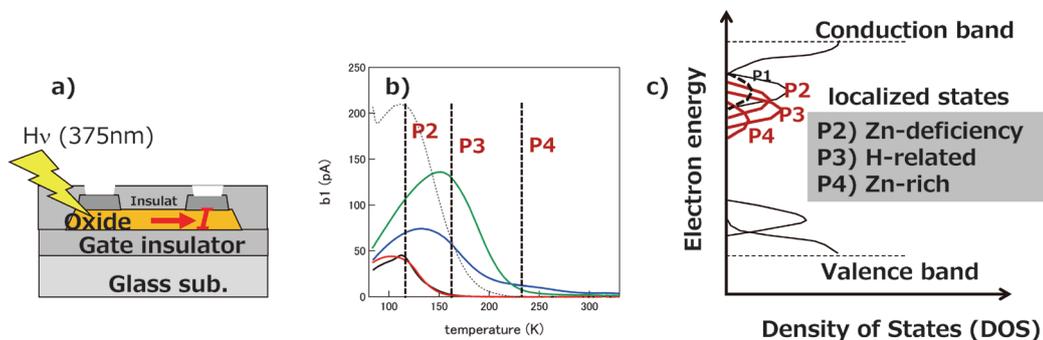


図2 PITSによる解析例^{5),6)}。 a) PITS測定のための評価用テストエレメント、 b) 作製条件の異なる試料のPITS評価結果、 c) PITSから得られた情報をもとにした電子状態図

Fig.2 Example of PITS analysis^{5),6)}。 a) test element for PITS, b) comparison of PITS result with different test element fabrication processes, c) band structure diagram deduced from PITS analysis

し、量産採用いただいた適用例として、「FPD用酸化半導体材料の開発」と「光ディスク用記録膜材料の開発」について紹介する。

1. 電子材料機能発現のための要素技術

適用例を紹介する前にここでは電子材料機能発現のための要素技術を紹介する。当社の電子材料開発の考え方は前述のとおりであるが、図1の下段に示すとおり、電子材料開発、電子デバイス試作、電子デバイス評価それぞれに、要素技術が必要となる。

1.1 電子材料開発

電子材料開発に必要な要素技術として図1左のように、原子レベルの材料設計技術や物理分析技術、場合によっては計算科学や、スパッタリングターゲット製造技術が必要となる。ここで最大のポイントは物性に見える化であり、物理分析技術や計算科学がそれにあたる。物理分析技術といっても欠陥や原子の配列を直接的にみる技術もあれば、欠陥準位など電気的な欠陥としてみる技術もある。また直接測定や観測することが難しい物性値であれば、第一原理計算などを用いて計算する計算科学も重要となってきている。

物性に見える化の例として、PITS (Photo-Induced

current Transient Spectroscopy) による酸化半導体材料の欠陥解析の例を図2に示す。PITSによる解析方法^{6),7)}は割愛するが、図2 a)に示すような評価用テストエレメントに対してPITSによる解析を実施した結果が図2 b)である。図2 b)の縦軸は欠陥密度の量に対応し、横軸の温度は活性化エネルギーに対応する。この解析によって、図2 c)に示すように、酸化半導体材料の電子状態解析が世界で初めて可能となり、図中に示すように欠陥がZnなどの材料起因によるものと水素(H)など酸化半導体材料周辺の材料による製造プロセス起因によるものとの切り分けが可能となった。

1.2 電子デバイス試作および評価

電子デバイスの良否を判断するうえで必要なデバイス試作技術および評価技術を素材メーカーである当社が保有していることが当社の特徴である。電子デバイスは何層かの薄膜を積層する構造が多く、薄膜形成技術やそれらをパターニング (フォトリソとエッチングを繰り返す工程) する技術を用いて試作する。薄膜の積層はパターニング工程を繰り返すことによって得られ、これに必要な設備、クリーンルームを当社では保有している。実際にユーザサイトで製造される電子デバイスには、トランジスタ、センサ、有機EL素子、光記録媒体などさま

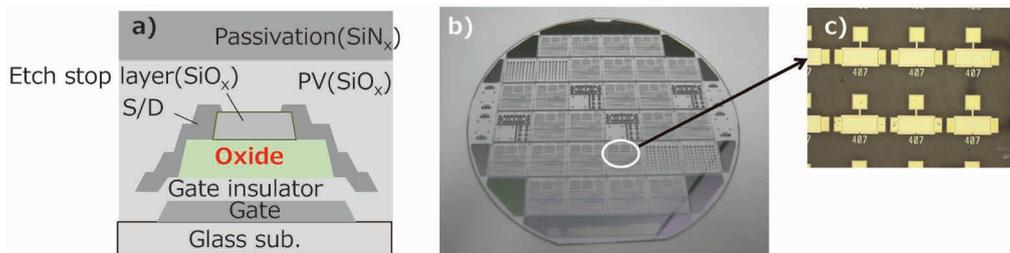


図3 薄膜トランジスタの評価用テストエレメントの設計例, a) 薄膜トランジスタの断面構造, b) 6インチガラスウェハに試作した薄膜トランジスタなどの評価用テストエレメント, c) 薄膜トランジスタの光学顕微鏡像

Fig.3 Example of test element design for TFT evaluation, a) sectional structure of TFT, b) test element for TFT evaluation on 6-inch glass, c) Optical microscope image of TFT

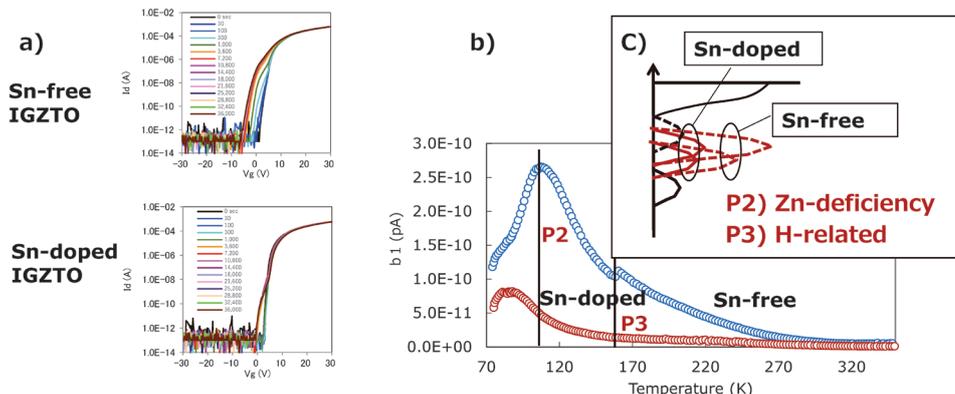


図4 当社が開発したSn-doped IGZTOの特性, a) 薄膜トランジスタの信頼性試験結果 (上はSn-free, 下はSn-doped), b) PITS解析例, c) PITS解析から得られる電子状態図

Fig.4 Transfer characteristic of KOBELCO's Sn-doped IGZTO TFTs, a)NBITS test (upper: Sn-free, lower: Sn-doped IGZTO), b) PITS analysis (blue: Sn-free, red: Sn-doped IGZTO), c) Band structure diagram of IGZTO deduced from PITS

ざまである。デバイスの種類や構造が変われば、そこに用いられる薄膜の組成やパターンも異なり、当社ではデバイスに合わせた試作が可能である。

図3は薄膜トランジスタの評価用テストエレメントの設計例を示している。図3 a)は薄膜トランジスタのテストエレメント断面構造図であり、b)はガラスウェハ上に試作した薄膜トランジスタのTEG (Test Element Group) である。TEGとは、電子デバイスの評価のためにさまざまな特性を個別に見える化する手法である。

さまざまな特性とは、電気抵抗率の線幅依存性、コンタクト抵抗率のコンタクト面積依存性、トランジスタの電流-電圧特性のゲート長依存性などである。評価の対象に応じて素子の形状や構造を個別に設計しており、1枚のウェハ上に構造の異なる素子を形成している。このように、デバイス試作技術と同様評価する対象に合わせてTEGを設計する。

2. 電子材料機能発現技術の適用例の紹介

本章では電子材料機能発現技術の適用例として、FPD用酸化物半導体材料の開発と、光ディスク用記録膜材料の開発について紹介する。

2.1 FPD用酸化物半導体材料の開発

FPDはスマートフォンやタブレットに代表されるIT製品の根幹であり、近年は高精細化や低消費電力化だけでなく、折りたたみ可能なものやウェアラブル向けなどの新しい機能も提案されている。ここではコベルグループが開発し、すでにFPDメーカーにて量産採用が拡大

している酸化物半導体材料 (In-Ga-Zn-Sn-O: IGZTO) について紹介する。

東京工業大学の細野名誉教授が開発した酸化物半導体材料 (In-Ga-Zn-O: IGZO)⁸⁾ はアモルファス構造を有しながら、電子移動度が $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高いこと、ワイドギャップ材料であるためリーク電流が極めて低いことが最大の特徴であり、広くFPDの画素を駆動するスイッチングトランジスタに採用されてきた。さらに電子移動度が向上すれば、トランジスタの微細化によって高精細化やディスプレイの狭額縁化などが進むなど大きなメリットがあり、FPDメーカーから我々素材メーカーへの要求が高まっていた。いっぽうで高移動度化は信頼性の低下につながるトレードオフの関係が認められており⁹⁾、これをブレークスルーする技術が望まれていた。

図4に当社が開発したSn-doped IGZTOの特性と、Sn-free IGZTOとの比較を示す。図4 a)はドレイン電流とゲート電圧の関係である。あるゲート電圧を境にドレイン電流が流れる良好なスイッチング特性が得られているが、ここに375 nmの光を長時間照射していくと、立ち上がりのゲート電圧、つまりしきい値電圧が負側にシフトする現象がみられている (詳しくはNBITSという信頼性試験¹⁰⁾ によるもの)。しきい値シフトはSn添加によって抑制されていることがわかる。このしきい値シフトは図2 c)でも言及したP2やP3と呼ばれる欠陥が多いことが原因であり、これらをいかに抑制するかがポイントであった。材料探索の過程において、P2と呼ばれるZn起因の欠陥はSnをドーピングすることで抑制で

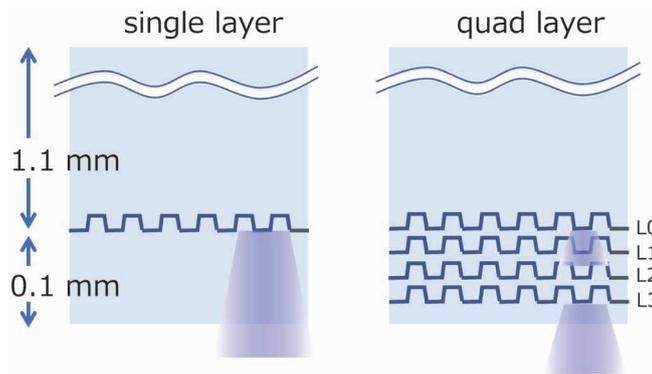


図5 1層ディスクと4層ディスクの構造
Fig.5 Structure of single layer disk and quad layer disc

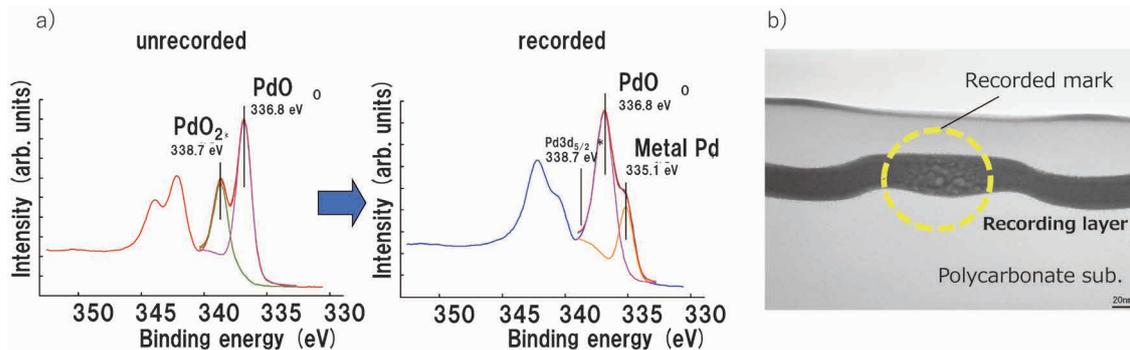


図6 未記録部と記録部のXPS分析結果と記録部分の断面TEM像, a) XPS分析結果, b) 断面TEM像
Fig.6 XPS analysis of unrecorded and recorded area and sectional TEM image of recorded disc, a) XPS analysis, b) Sectional TEM image

きること、またP3と呼ばれるH起因の欠陥はSnのドーピングと水素をともなう製造プロセスの最適化で抑制できることをPITS分析により見出すことに成功した。図4 b)の解析のとおりSn添加によって欠陥密度に相当する縦軸の値を低減し、PITSの結果から想定される電子状態図(図4 c))のように欠陥の制御を可能にした。その結果、Sn-doped IGZTOでは量産レベルでも問題とならないしきい値シフト量に抑えることができ、電子移動度は従来のIGZOの3倍を超える $29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を実現することができた¹¹⁾。また水素をともなう製造プロセスの最適化も重要であることから、これらの情報はユーザーサイトであるFPDメーカーとも情報共有を進め、短期間での採用につながった。

2.2 光ディスク用記録膜材料の開発

情報のデジタル化に伴い爆発的に増加しているデータの長期的な保管には、従来の磁気テープに加え光ディスクが選択肢の一つであり、ディスクの記録密度の増加が求められている。光ディスクはこれまでにCD、DVD、Blu-rayディスクとその記録容量を拡大してきた。CD-RやDVD-R、BD-Rといった記録型ディスクの記録ではレーザーの熱で光学特性が変化する記録膜材料が用いられている。その記録膜には有機色素材料や相変化材料が使われてきたが、いずれも入射したレーザー光を信号として取り出すために反射層としてアルミ合金や銀合金の層が必要である。図5に単層ディスクと多層(4層)ディスクの構造を示す。記録密度の増加には記録レイヤの多層化が手段となるが、反射層が存在すると反射層で光が吸収され、奥の層への記録が難しいという問題があり、新た

な構造や材料が望まれていた。

この課題に対し、当社は反射と記録を兼ねる高屈折、低消費係数かつ熱で分解する無機系材料として酸化物材料に着目し探索を進めた結果、従来に無い新たな材料としてPd酸化物系材料を開発¹²⁾した。同材料の酸化状態の見える化手段として、未記録部と記録部のXPS分析を実施した結果を図6 a)に示す。未記録部には反応性スパッタリングにより形成された過酸化物のPdO₂が認められるが、記録後にはPdO₂は無く、金属Pdが認められる。このことからレーザーによる熱でPdO₂が分解し、金属Pdに還元されたことがわかる。この状態変化によって光学特性が変化する。さらに断面TEMを用いて実際の記録部分を直接観察した結果(図6 b)), Pd過酸化物の分解による酸素放出によって記録部がポラス構造になっており、かつ体積膨張していることを確認した。前記の酸化物から金属への状態変化による光学特性変化に加え、膜形態および膨張による光学的な干渉が組み合わさって記録による反射率変化を引き起こしていることがわかり、記録のメカニズムを証明している。

さらに、記録膜材料としては光学的、化学的性質を満たすだけでなく、記録媒体として良好な信号特性や耐環境性を確保することも必要であり、媒体作製技術、信号特性評価技術を導入し材料開発を進めた。図7には各種検討材料における記録パワーと、ジッター¹³⁾の関係をグラフにしたものである。ジッターは記録された信号の立ち上がり、立ち下りのタイミングの基準周波数からのずれを標準偏差としてあらわしたものであり、小さいほど良好な信号となる。今回は評価用テストエレメント

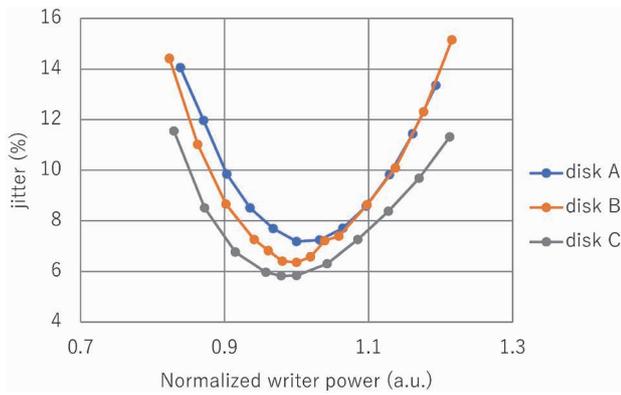


図7 各種検討材料における記録パワーと信号品質の関係

Fig.7 Relationship between signal quality and write power on various materials

として図5の左に示す1層ディスクそのものを自社で作成し、ジッターを評価し良好な材料組成の記録膜材料を開発した。その後実施いただいたお客様での成膜およびディスク作製、信号特性評価においても良好な特性を再現でき、本材料は多層Blu-rayディスクの記録材料として実用化された。

このように、材料の探索、物理分析による物性値の見える化、評価用テストエレメントを用いたデバイス特性検証を自社サイトで一貫して行うことにより、お客様にとってより使いやすい材料の提供ができた好例であるといえる。

むすび= IoTの拡大に伴い、電子機器が飛躍的に増加する中、機器の性能向上に寄与できる材料が果たす役割はより大きくなるであろう。材料のもつ物性値をデバイスレベルや部材レベルまで維持しつつ、その物性値がデバイスの機能として最大限に発現できる素材を提供することが素材メーカーとしての使命でもあろう。

当社の電子材料機能発現技術により、電子材料の設計と製造、電子デバイスの試作と機能特性評価まで、一貫して開発できる環境を今後も維持・発展しながら、材料を使っていただく電子デバイスメーカーだけでなく、さらにその電子デバイスを使うお客様が安心を大前提として使っていただける材料を引き続き提供していきたい。

参考文献

- 1) 吉川一男ほか. R&D神戸製鋼技報. 1989, Vol.39, No.4, p.12-15.
- 2) 小橋宏司. R&D神戸製鋼技報. 1989, Vol.39, No.4, p.43-45.
- 3) 久本 淳ほか. R&D神戸製鋼技報. 1998, Vol.48, No.3, p.84.
- 4) 岩間公秀. 知的資産創造. 2006, 7月号, p.80-93.
- 5) 高原輝行ほか. 粉体粉末冶金協会講演概要集. 1994, 春季, p.262.
- 6) Hino et al. JVST B32. 031210 (2014).
- 7) K. Hayashi et al. Jpn. J. Appl. Phys.56, 03BB02 (2017).
- 8) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono. Nature. 432, 488-492 (2004).
- 9) Yu-Shien Shiah et al. Nature Electronics. 4,800-807 (2021).
- 10) JH Stathis and S Zafar. Microelectronics Reliability. vol.46, No.2, p.278-286 (2006).
- 11) M. Ochi et al. Proc. IDW'18. p.308 (2018).
- 12) 株式会社神戸製鋼所, 田内裕基および志田陽子, 光情報記録媒体, 特許第4969624号, 平成24年7月4日
- 13) 久保田重夫. 光学. 1983, Vol.12, No.6, p.437-443.