

(解説)

高移動度酸化物半導体材料

High Mobility OXIDE Semiconducting Material



釘宮敏洋*¹ (博士(工学))
Dr. Toshihiro KUGIMIYA



越智元隆*¹
Mototaka OCHI



後藤裕史*¹
Hiroshi GOTO



森田晋也*¹
Shinya MORITA



高梨泰幸*¹
Yasuyuki TAKANASHI



金丸守賀*² (理博)
Dr. rer. nat. Moriyoshi KANAMARU

We have developed a new Zn-free oxide semiconducting material (KOS-H07) with high field effect mobility above $80\text{cm}^2/\text{Vs}$ in a thin film transistor (TFT). The field effect mobility is 8 times higher than that of conventional In-Ga-Zn-O (IGZO)-TFT. The TFT of etch stop layer structure requires nothing beyond the conventional process for a TFT. The new oxide TFT shows excellent characteristics with a positive threshold voltage of 0.5V, sub-threshold swing (SS) of 0.19V/decade. We also investigated the activation energy of the TFT compared to IGZO-TFT, so it can be assumed to have the same behavior of electron conduction as TFT.

まえがき = 液晶ディスプレイに代表されるフラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display : FPD, 以下 FPD という) は, 中小型のスマートフォンやタブレットにおける高精細化, 大型TVにおける高解像度化など, 顧客への高付加価値訴求が続いている。そして, ディスプレイにおけるこうした機能や性能の向上は, ディスプレイに用いられる材料性能に支えられている。

これまで, ディスプレイの一つ一つの画素を駆動する薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor : TFT, 以下 TFT という) の半導体材料にはアモルファスシリコン (以下, a-Si という) や低温ポリシリコン (Low-Temperature Polycrystalline-Silicon : LTPS, 以下 LTPS という) が用いられてきたが, 細野らが開発した In-Ga-Zn-O (以下, IGZO という) 酸化物半導体¹⁾ が注目されており, 一部で量産採用が始まっている。

表 1 に a-Si, LTPS, IGZO の特徴を示す。IGZO に代表される酸化物半導体は, 電子の流れやすさの指標となる電界効果移動度 (μFE) が a-Si の 20 倍程度と高いこと, スパッタリングによって膜形成が可能であること, すなわち大面積成膜が容易であること, また a-Si を用いる

TFT の製造プロセスがほとんど適用できること, などのメリットがある。とくに電界効果移動度については, 前述した中小型ディスプレイや大型ディスプレイの高精細化や高解像度化に必要なスペックを満足しており, これが IGZO が注目されている大きな理由である。

図 1 に IGZO 酸化物半導体の歴史概要を示す。2007 年にディスプレイの世界最大の国際学会 (Society for Information Display : SID) にて韓国の LG 電子が世界で初めてディスプレイ試作を披露²⁾ し, 続いて 2008 年には SAMSUNG 電子³⁾ が続いた。これが直接の契機となり, 2012 年には国内メーカのシャープが量産を開始してスマートフォンやタブレットに搭載し, 2013 年には韓国 LG Display が 55 インチの有機発光ダイオード (Organic Light Emitting Diode, 以下 OLED という) TV の量産を開始した。

一方, IGZO よりも高い電界移動度を有する新しい酸化物半導体材料の開発も進んでいる。これは, 画素だけでなく, 額縁部の制御ドライバにも TFT を適用したい要求からきている。表 2 にこれまで発表されている代表的な高移動度材料^{4)~11)} を示す。In-Sn-Zn-O (ITZO), ZnO, IWO などが提案されているが, 電界効果移動度は $30\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度と競合する LTPS の p 型 MOS の電界効果移動度の約半分であること, また半導体材料中のキャリア密度を増加させて移動度を上げた場合 (パーコレーシ

表 1 ディスプレイに用いられる半導体材料の比較
Table 1 Comparison of semiconducting materials used in FPD

Material	a-Si	LTPS	IGZO
Film formation	CVD at 250 °C	CVD + Laser anneal + Activation anneal around 600 °C	PVD at R. T.
Field Effect Mobility	0.5 cm^2/Vs	60 cm^2/Vs at pMOS	10 cm^2/Vs at nMOS
TFT reliability	Good	Good	under development (but low off-leak current)
Fabrication cost	Low	High (due to Laser anneal)	Low
Productivity using Larger-sized substrates	High	Low	High

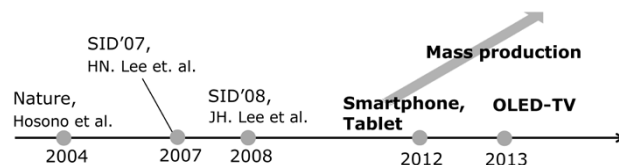


図 1 IGZO を用いたディスプレイの歴史
Fig. 1 History of display using IGZO material

*¹ 技術開発本部 電子技術研究所 *² (株)コベルコ科研 ターゲット事業本部

表2 高移動度半導体材料の組成

Table 2 Compositions of semiconducting materials used in FPD

System	Mobility	Ref.
In-Sn-Zn-O (ITZO)	~ 30 cm ² /Vs	APL, 95, p.173508, 2009. (ETRI), IDW'10. (SONY), SID'13. (SAMSUNG, KOBELCO)
Zn-Sn-O	~25 cm ² /Vs	APL, 86, p.13503, 2005. APL, 90, p.63502, 2007.
ZnO, In-Zn-O, In-Sn-O	~ 25 cm ² /Vs (negative V _{th})	APL, 89, p.62103, 2006., etc.
ZnON, IWO	~ 50 cm ² /Vs (negative V _{th}), 20 cm ² /Vs	SID'13. (Applied Materials), APL, 102, p.102101, 2014

オン伝導)では、電界移動度は満足できるものの、TFTのI_d-V_g特性(スイッチング特性)の立ち上がり電圧であるしきい値がマイナスになるなどの問題を残している。

当社は60cm²/Vs以上の高電界効果移動度を実現しつつ、キャリア密度を抑制し、TFTのしきい値をほぼ0Vにできる新しい酸化半導体を開発した。本稿では同酸化半導体材料の特性およびこれを用いたTFT特性について述べる。

1. 高移動度酸化半導体材料の設計

IGZO酸化半導体材料を構成するZnは、安定なアモルファス構造を形成する役割をもつ¹⁾反面、化学的な耐性が弱いことが欠点でもある。図2(a)にIGZO(原子比In:Ga:Zn=1:1:1)薄膜をスパッタリングにて成膜し、Al配線のウェットエッチングに用いられるPANエッチャント、Cu配線に用いられるH₂O₂ベースのエッチャントに浸せきした場合のIGZO薄膜表面のZn濃度を測定した結果を示す。また、図2(b)にPANエッチャントに浸せきさせたIGZO薄膜を用いたTFTのI_d-V_g特性を示す。図2(a)から、エッチャント浸せき後に表面のZn濃度が低下していることがわかる。このZnの脱離に伴う欠陥密度の増加によって、図2(b)に示したTFTのI_d-V_g特性におけるハンプ(hump)と呼ばれるこぶ状特性がみられていると考えられる。

そこで当社は、Znを含有しない新規の酸化半導体材料(商品名KOS-H07)を開発し、エッチャントへの溶解性(化学耐性)を評価した。その結果を表3に示す。参照として従来のIGZO薄膜、In-Ga-Zn-Sn-O(IGZTO)

表3 酸化半導体材料のエッチャントへの溶解性比較

Table 3 Comparison of solubility to etchants for oxide thin films

Etchant	Purpose	IGZO	KOS-B02	KOS-H07
ITO-07N	Active patterning	27 nm/min	24 nm/min	9 nm/min
PAN	Al/Mo patterning	80 nm/min	Not dissolvable	Not dissolvable
H ₂ O ₂ based	Cu/Mo patterning	4 nm/min	2 nm/min	Not dissolvable
H ₂ O ₂ + Fluoride based	Cu/Ti patterning	102 nm/min	26 nm/min	Not dissolvable

薄膜(商品名KOS-B02)を示す。KOS-H07薄膜はPANエッチャント耐性はもとより、H₂O₂にフッ化物を加えたTi配線のエッチャントにも耐性があることがわかる。

2. 高移動度酸化半導体薄膜を用いたTFT特性

2.1 KOS-H07薄膜を用いたTFT特性

KOS-H07薄膜を用いたTFTの断面図を図3(a)に、KOS-H07薄膜を用いたTFTの製造プロセスフローを図3(b)に示す。酸化半導体薄膜の上部にエッチストップ層(Etch Stop Layer:ESL)を挿入したESL型TFTを用いた。酸化半導体薄膜のパターニングの後にプレアニール処理を行い、さらに最終保護絶縁膜形成後にポストアニール処理を行っている。酸化半導体薄膜の膜厚は40nmとした。図3(b)に示したTFT製造プロセスフローは、参照としたIGZO薄膜を用いたTFT製造フローと全く同じである。図4は酸化半導体薄膜を形成する際のスパッタリングプロセスにおける成膜速度を示したグラフである。横軸はスパッタリングプロセスガス(Ar+O₂の混合ガス)中のO₂分圧を示している。開発したKOS-H07酸化半導体薄膜のスパッタレートは参照のIGZO酸化半導体薄膜よりも20~30%高く、成膜工程の生産性向上にも寄与できることがわかった。

図3(b)で示したTFTの製造プロセスフローに従って完成させたKOS-H07薄膜を用いたTFTにおけるI_d-V_g特性を図5に示す。この特性から得られる飽和電界効果移動度は80.1cm²/Vs、しきい値電圧は0.5V、サブスレシヨルド係数SSは0.17decade/Vが得られた。参照で得られたIGZO薄膜を用いたTFTの移動度の約10倍が得られており、一般的なLTPSのp型MOSと比較しても同等もしくは高い値が得られていることがわかった。ま

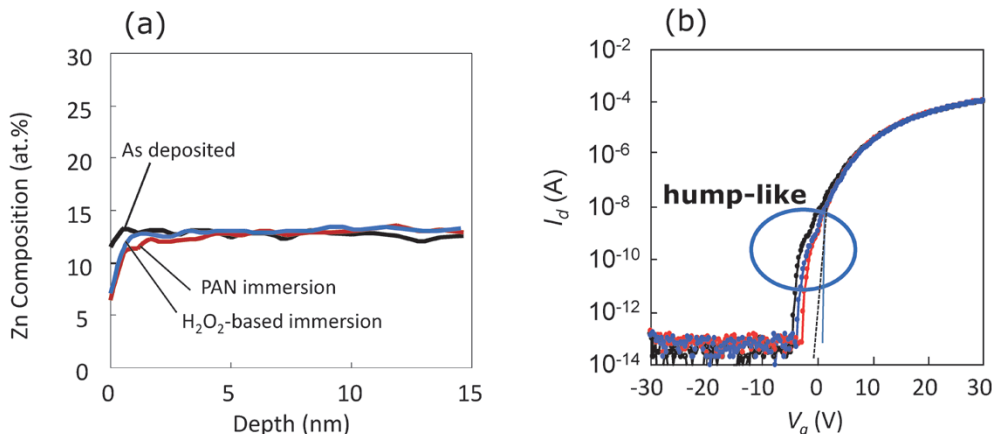


図2 (a) エッチャント浸せき後のIGZO薄膜表面のZn組成濃度、(b) I_d-V_g特性
Fig.2 (a) Zn composition at IGZO film surface after etchant immersion, (b) I_d-V_g characteristics

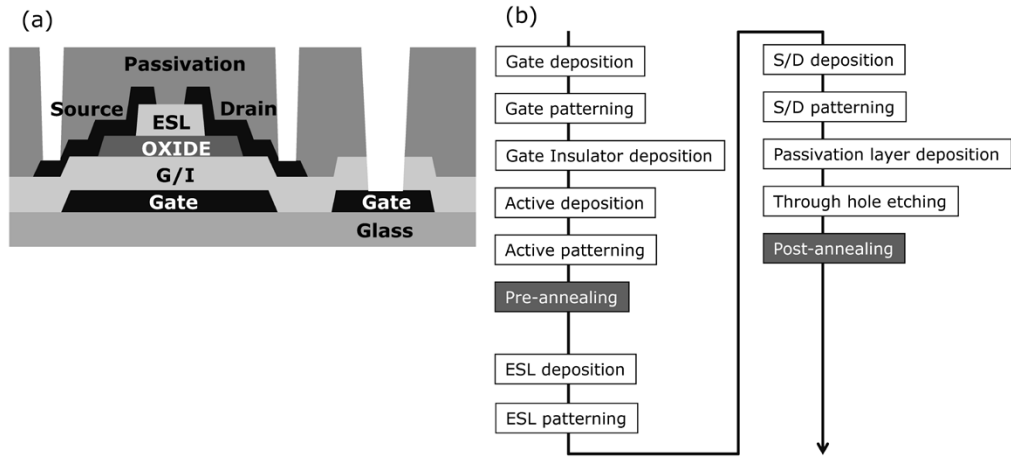


図3 (a) ESL型TFTの断面構造, (b) TFT製造プロセスフロー
 Fig. 3 (a) Schematic of cross-sectional ESL-typed TFT, (b) Fabrication process flow

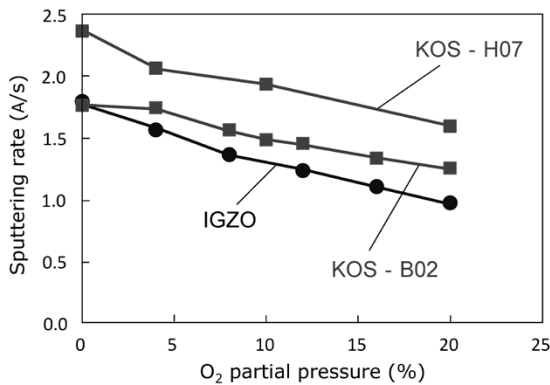


図4 スパッタリングレートに酸素分圧依存性
 Fig. 4 Dependence of sputtering rate on oxygen partial pressure

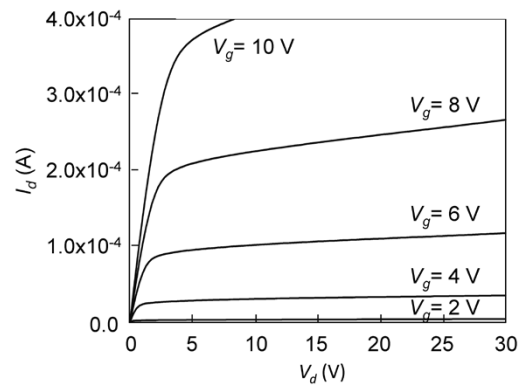


図6 KOS-H07薄膜を用いたTFTの I_d-V_g 特性
 Fig. 6 I_d-V_g characteristics of TFT using KOS-H07 film

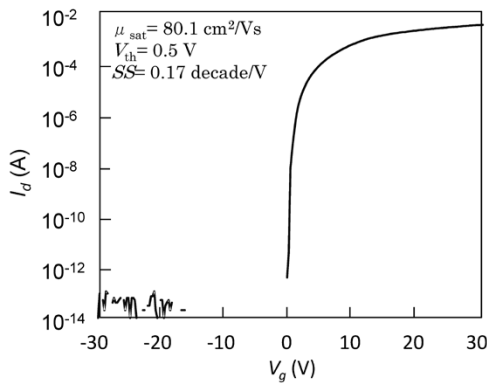


図5 KOS-H07薄膜を用いたTFTの I_d-V_g 特性
 Fig. 5 I_d-V_g characteristics of TFT using KOS-H07 film

た、しきい値電圧が0V近辺であることから、ゲート電圧をマイナスとした際の酸化半導体薄膜の完全空乏化ができており、キャリア数も 10^{18}cm^{-3} 以下であること¹²⁾が推察される。つぎに図6に I_d-V_g 特性を示す。ゲート電圧を一定としたときのドレイン電圧の平坦(へいたん)性はOLEDの駆動TFTの重要な指標であり、優れた平坦性が得られている。

2.2 KOS-H07薄膜を用いたTFT特性の電子伝導解析

一般に、酸化半導体の電子伝導はパーコレーション伝導とされ、キャリア密度の増加に伴って移動度が増加する。今回開発したKOS-H07薄膜は、図5に示した I_d-V_g 特性のしきい値電圧が0V近傍であることから、

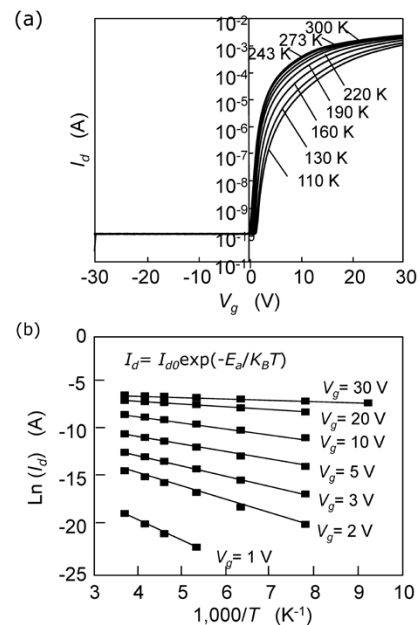


図7 (a) I_d-V_g 特性の測定温度依存性, (b) 活性化エネルギーの算出
 Fig. 7 (a) Dependence of I_d-V_g characteristics on measurement temperature, (b) Determination of activation energy

キャリア密度が低くても十分高移動度を得られていると考えられる。

そこで、フェルミ準位を概算するために、TFTの I_d-V_g 特性の測定温度依存性を評価した。その結果を図7に示す。冷却測定とゲート電圧を変化させること

で、ドレイン電流における活性化エネルギーを求めることができる¹³⁾。

$$I_d = I_{d0} \exp(-E_a/K_B T) \dots \dots \dots (1)$$

ここで K_B はボルツマン定数、 T は測定温度である。図7(b)の傾きから活性化エネルギー E_a を導出することができ、その結果を図8に示す。参照のIGZO薄膜を用いたTFTにおける活性化エネルギー E_a ともほぼ同等の値を示していることから、キャリア密度が適切に制御されており、移動度も高いことが裏付けられた。

2.3 KOS-H07薄膜を用いたTFT特性の信頼性評価

つぎにKOS-H07薄膜を用いたTFTにおけるストレステスト(信頼性評価)を行った。今回実施した信頼性評価の条件を表4に示す。ゲート負バイアス(Negative Bias Temperature Stress, 以下NBTSという)試験およびゲート負バイアス+光照射(Negative Bias Temperature Illumination Stress, 以下NBTISという)試験の結果をそれぞれ図9(a), (b)に示す。NBTS試験におけるしきい値電圧の変動は<0.5Vと良好である。他方、NBTIS試験におけるしきい値電圧の変動は4.5Vと、こちらはやや改善すべき値となっている。今後TFT製造プロセスを最適化し、<2.0V以下まで改善していく必要があるだ

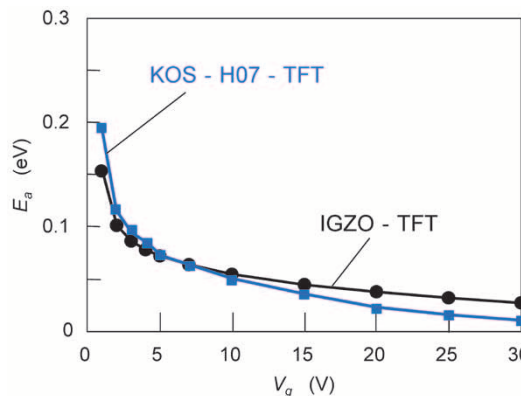


図8 KOS-H07薄膜とIGZO薄膜の活性化エネルギー比較
Fig. 8 Comparison of activation energies of KOS-H07 and IGZO films

表4 TFTのストレステスト条件
Table 4 Stress test conditions of TFTs

	Stress condition
NBTS	$V_g = -20$ V, $V_d = 10$ V, 60 °C
NBTIS	$V_g = -20$ V, $V_d = 10$ V, 60 °C, white LED (25,000 nit)

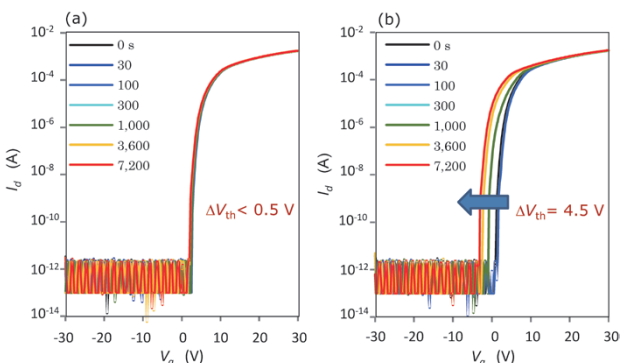


図9 TFTのストレス試験の結果, (a) NBTS, (b) NBTIS
Fig. 9 Stress test results of (a) NBTS, (b) NBTIS in TFTs

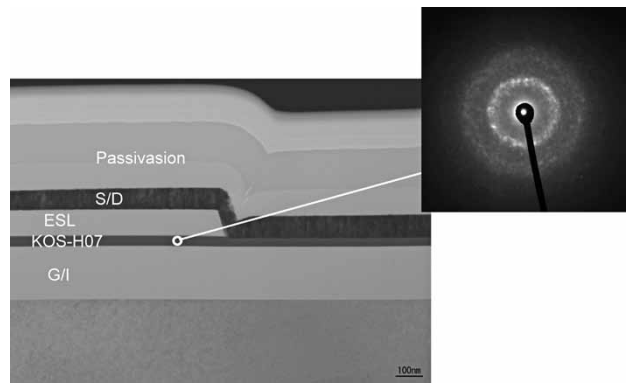


図10 KOS-H07を用いたTFTの断面TEM写真とKOS-H07薄膜の電子線回折
Fig.10 Cross-sectional TEM photographs of TFT using KOS-H07 film, and electron diffraction of KOS-H07 film

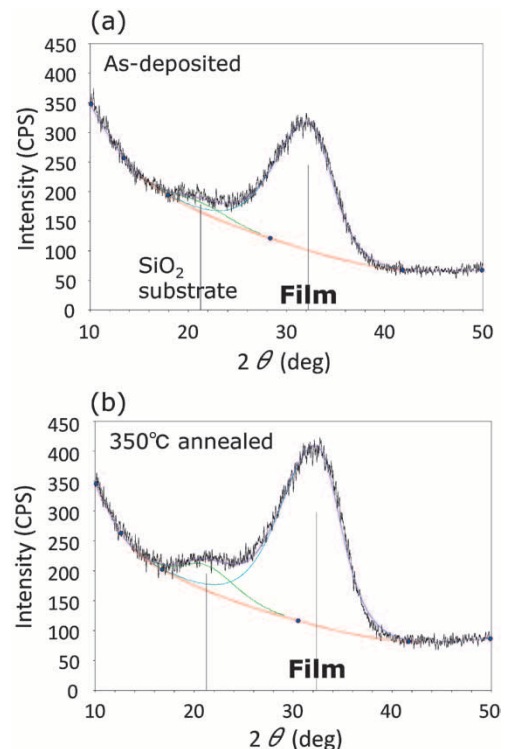


図11 KOS-H07薄膜のX線回折の結果, (a) 成膜直後, (b) 350°Cアニール後
Fig.11 XRD results of KOS-H07 films, (a) as-deposited, (b) after annealing at 350°C

ろう。

NBTIS試験の結果と酸化半導体薄膜の膜密度に一定の相関があるとされる¹⁴⁾ことから、TFTの断面におけるKOS-H07薄膜部分の電子線回折とKOS-H07薄膜のみでのX線回折を実施した。図10の電子線回折の結果では斑点スポットがみられていること、また図11のX線回折の結果ではブロードな回折ピークがみられていることから、微結晶を含む薄膜構造を有していると推察される。また図11(a)の結果から、微結晶構造はスパッタリングプロセスの段階で形成されていると考えられる。

3. スパッタリングターゲットの開発

KOS-H07薄膜の形成に用いるスパッタリングターゲットの製造技術を開発し、焼成後のターゲット密度は相対値で95%以上、またターゲット材の電気抵抗率 $1.5 \times$

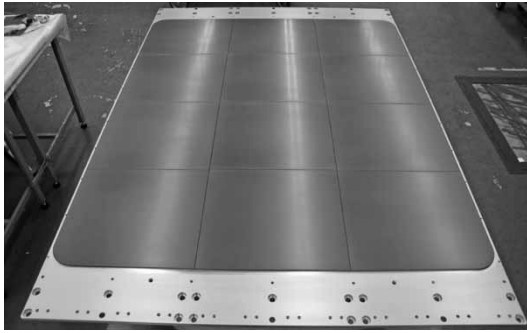


図12 第5世代のKOS-H07スパッタリングターゲット
Fig.12 KOS-H07 sputtering target for 5th generation line

$10^{-2} \mu\Omega\text{cm}$ となり、直流電圧放電も問題なくできることがわかった。焼成におけるターゲットサイズは最大50cm角であり、図12に示すように第5世代ライン対応も可能となっている。

むすび = 今回開発した酸化物半導体薄膜 (KOS-H07) の電界効果移動度は $80.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ が得られ、この分野における世界最高水準の値となった。LTPSの電界効果移動度を上回れば、LTPS代替材料技術としても大いに注目されることになると考えられる。今後、本文中で指摘した信頼性を改善し、KOS-H07酸化物半導体材料のディ

スプレイ分野における量産採用を目指していきたい。

さらに酸化物半導体材料の利点を生かしつつ、Siデバイスへのハイブリッド適用¹⁵⁾など、用途拡大についても同技術を生かし、これらの技術分野に貢献したい。

参 考 文 献

- 1) K. Nomura et al. Nature, 2004, Vol.432, p488.
- 2) H. Lee et al. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2007, p.1826.
- 3) J. Lee et al. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2008, p.625.
- 4) M. Ryu et al. Appl. Phys. Lett. 2009, Vol.95, p.072104.
- 5) E. Fukumoto et al., Journal of the Society for Information Display, 2011, Vol.19, p.867.
- 6) J. Song et al. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2013, p.93.
- 7) H. Chiang et al. Appl. Phys. Lett. 2005, Vol.86, p.013503.
- 8) P. Gorm et al. Appl. Phys. Lett. 2007, Vol.90, p.63502.
- 9) B. Ynaglioglu et al. Appl. Phys. Lett. 2006, Vol.89, p.062103.
- 10) Y. Ye et al. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2013, p.14.
- 11) T. Kizu et al. Appl. Phys. Lett. 2014, Vol.104, p.152103.
- 12) 河村哲史ほか. 応用物理学会, 2013, 第82巻, p.867.
- 13) M. Chowdhury et al. Appl. Phys. Lett. 2013, Vol.103, p.152103.
- 14) S. Nakano et al. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2012, p.493.
- 15) J. Sanghum et al. IEDM Tech. Dig. 2010, p.21.3.1.