

F 高移動度酸化物半導体スパッタリングターゲットの実用化

近年、フラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display, 以下 FPD) は飛躍的に性能や機能が向上している。スマートフォンやタブレットは高精細かつ低消費電力化が進み、フルハイビジョンの 16 倍もの解像度を持つ 8k-TV が製品化されている。さらに折り曲げや巻き取りの可能なディスプレイも市場に投入され、サイネージやスマートウォッチ、車載用ディスプレイといった新たな成長市場への展開も急速に進んでいる。

当社は FPD 向けに特徴的な独自合金や酸化物スパッタリングターゲット材料の開発と製造・販売をおこなっている。今般、高付加価値の FPD 製品向けに、独自の高移動度酸化物半導体スパッタリングターゲットを開発した。すでに一部の FPD メーカーでは量産製品への適用が始まっている。

本稿では高移動度酸化物半導体薄膜の特徴と材料設計のアプローチ、そして薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor, 以下 TFT) に適用したときの特性について紹介する。



ターゲット事業本部

ことろ 後藤 裕史



株式会社神戸製鋼所
技術開発本部
応用物理研究所

まさひこ 越智 元隆

F-1 FPD 用途への酸化物半導体薄膜材料の展開

FPD はアレイ状に配列した画素の点灯をスイッチング素子である TFT をもちいて制御することによって画像を表示し、この方式をアクティブマトリクスとよぶ¹⁾。TFT はガラス基板や樹脂フィルム上に半導体薄膜や絶縁膜、配線膜などの機能性薄膜を積層成膜し、微細加工プロセスによるパターニングによって形成される。この半導体薄膜には従来アモルファスシリコン薄膜²⁾ (amorphous Silicon, 以下 a-Si) や低温多結晶シリコン薄膜³⁾ (Low Temperature Polycrystalline Silicon, 以下 LTPS) が使用されてきたが、Nomura は酸化物半導体のひとつである In-Ga-Zn-O⁴⁾ (以下 a-IGZO) を TFT に適用することを提案した。それぞれの半導体材料の特徴を第 1 表にまとめる^{5)~7)}。ここに示すように酸化物半導体は a-Si や

LTPS に無い優れた特徴があるため、FPD の高機能化に寄与する材料として注目されている。しかしながら、酸化物半導体は TFT の製造プロセスの影響を受けて薄膜中に欠陥が生じやすく、その欠陥状態に TFT 特性が支配されるため^{8),9)}、FPD メーカーには TFT 信頼性を確保するために使いこなしの技術が求められる。

またシリコン半導体薄膜の成膜には化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, 以下 CVD) が使われるが、酸化物半導体薄膜は大面積化が容易で低温成膜が可能なスパッタリング法で成膜ができることも利点である。さらに半導体中の電子の流れやすさを表す電子移動度 (以下、移動度) は、a-Si が約 0.5~1 cm²/Vs であるのに対して、酸化物半導体薄膜は約 10~30 cm²/Vs と高い。このため TFT 面積を小さくしても画素を駆動することが可能となり、ディスプレイの高精細化には優位である。また LTPS は酸化物半導体薄膜とくらべると移動度は優れるものの、結晶化のためのレーザーアニール装置の設備上の制約によって、大面積かつ均一な膜質をえることが難しい。そのため、LTPS は大型ディスプレイへの適用が困難である。そのほか、酸化物半導体薄膜はシリコン半導体薄膜にくらべて、TFT に適用したときに格段にリーク電流は小さい。この特徴をいかして、画素書換えのために必要なリフレッシュレートを大幅に小さくすることによって省電力化が可能となり、とくに電池容量が限られるモバイル機器用途への適用メリットが大きい¹⁰⁾。さらには、ディスプレイ駆動にもちいる周辺回路を内部に作り込む技術 (Gate on Array, 以下 GOA) や、有機 EL ディスプレイ (Organic Light Emitting Diode, 以下 OLED) のように高度な諸調制御が必要な電流駆動回路が必要なディスプレイにも、高移動度の酸化物半導体ニーズがある。

第 1 表 薄膜トランジスタ (TFT) に用いられる各種半導体薄膜の特徴

半導体薄膜の種類	a-Si	LTPS	酸化物半導体
電子移動度 (cm ² /Vs)	0.5~1	60~100	10~30
成膜方法	CVD	CVD +レーザーアニール	スパッタリング
大面積化	○	×	○
プロセス温度 (°C)	< 350	< 600	< 350
バンドギャップ (eV)	1.4~1.8	1.1~	2.9~3.3 (可視光域で透明)
TFT 信頼性	劣	良好	材料・プロセスに依存
TFT オフリーク電流 (A/μm)	1×10 ⁻¹³	1×10 ⁻¹²	1×10 ⁻¹⁶
プロセスコスト	低	高	低

酸化物半導体材料には a-IGZO 以外にも、In-Sn-Zn-O^{11),12)} や In-Ga-O¹³⁾、In-W-Zn-O^{7),14)}、Zn-O-N¹⁵⁾ などの多くの高移動度材料が報告されている。しかしながら、高移動度をえるためにキャリア密度を過剰にすると、TFT がオフからオン状態に切り替わるゲート電圧 (以下、しきい値電圧) が負電圧側へとシフトするなどの問題が残る。さらには TFT 特性の信頼性を評価する加速試験のひとつに、TFT に可視光と熱を与えながらゲート電極に負電圧を加え、その時間経過としきい値電圧の変動幅を数値化する

Negative Bias Temperature Illumination Stress 試験 (以下、NBTIS) があるが、高移動度材料の場合には NBTIS でのしきい値電圧の変動幅が大きくなる傾向がある。

そこで当社は高い移動度と、0V 付近のしきい値電圧、TFT 信頼性を満たす酸化物半導体材料として、In-Ga-Zn-Sn-O (以下、a-IGZTO) を開発した。次章で高移動度酸化物半導体 a-IGZTO の特徴と材料設計の考え方、そして a-IGZTO を半導体層にもちいた TFT 特性について述べる。

F-2 高移動度酸化物半導体 a-IGZTO の材料設計コンセプト

2.1 酸化物半導体の構成元素とその役割

a-IGZTO を構成する金属元素はインジウム (In)、ガリウム (Ga)、亜鉛 (Zn)、すず (Sn) からなり、それぞれ酸化物半導体薄膜に特徴的な影響を与える。これらの特性を把握したうえで、a-IGZTO は高い移動度や TFT に必要な特性を満足するような組成の最適設計を行った。

酸化物半導体のキャリア輸送機構はパーコレーション伝導といわれ^{16),17)}、高いキャリア密度が移動度に寄与していると考えられる。なかでも In 含有量をもっともキャリア密度の増減に影響を与えるため、In 添加量と移動度との相関が高い。ただし、過剰な In 添加は TFT のしきい値電圧の負電圧化や導体化を引き起こすため、添加量を極度に増やすことはできない。一方、Ga は熱的に安定なため、Ga 添加量は TFT 信頼性との相関がある。しかしながら、Ga の過剰添加はキャリア密度を下げるため、移動度の低下を引き起こす。次に Zn は酸化物半導体薄膜のアモルファス構造を維持する働きがあり、薄膜のパターニングを容易にする効果があるが、後述するように熱的に不安定なため、熱履歴を受けて酸化物

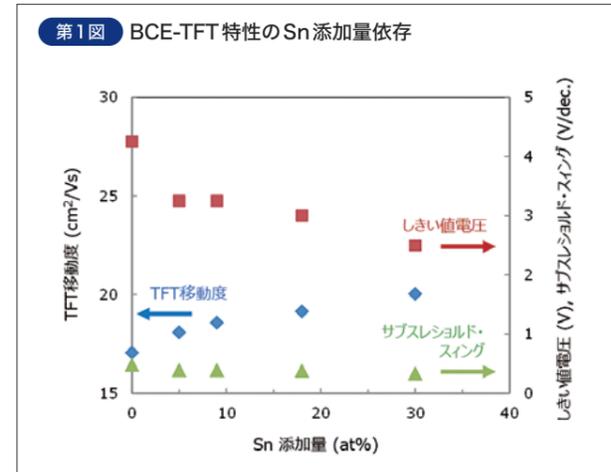
半導体薄膜から Zn が脱離するなどの組成変動を引き起こしやすい。そして Sn は、添加によって酸化物半導体薄膜に TFT の製造プロセス中で配線パターニングにもちいる酸性のエッチング薬液に対する耐食性を付与する。第 1 図は、TFT 特性から導出した TFT 移動度、しきい値電圧、サブスレショルド・スイングの各 TFT 特性に関する Sn 添加量への依存性を示す。Sn は In ほどではないものの、添加量に応じて TFT 移動度を増加させる効果が見られるとともに、最適な添加量を選択することで高い移動度と TFT 特性の両立が可能である¹⁸⁾。さらに Sn 添加は熱履歴を受けた a-IGZTO 薄膜からの Zn 脱離抑制への効果も確認されている¹⁸⁾。これら構成元素の効果はトレードオフの関係にあることから、適切な組成比にすることで最良の TFT 特性を引き出せるように材料設計を行った。第 2 表に a-IGZTO 薄膜のホール特性を示す。In および Sn の添加によってキャリア密度は a-IGZO よりも 1 桁以上大きく、2 倍近くのホール移動度がえられている。

2.2 酸化物半導体薄膜への Sn 添加と TFT 信頼性改善効果

酸化物半導体の FPD 分野での実用化における最大の課題は、高い TFT 移動度を維持しながら、実用化に足る TFT 信頼性を確保することである。酸化物半導体は、薄膜中の酸素の状態や、周辺から酸化物半導体薄膜内部に拡散する水素の影響を受けやすく、TFT の製造プロセスの過程で欠陥が生じる問題がある^{8),9)}。

TFT の構造上、酸化物半導体薄膜は水素を含む層間絶縁膜や保護膜と直接接するため、これら絶縁膜に含まれる過剰な水素は、TFT 製造プロセス中の熱履歴を受けて酸化物半導体薄膜内部に拡散する。水素拡散は酸化物半導体薄膜内の Zn 脱離や水素関連欠陥形成を引き起こし、これらの欠陥が伝導帯下端 (Conduction Band Minimum, 以下 CBM) の直下に局在化したサブギャップを生成し、TFT の信頼性劣化を引き起こされると考えられている¹⁹⁾。

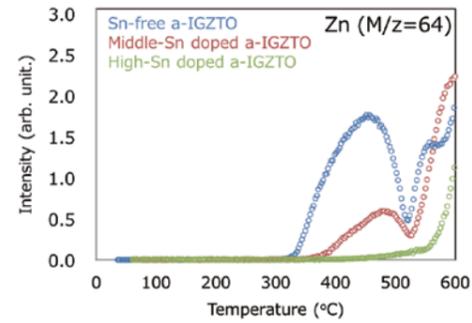
第 2 図に昇温脱離ガス分析法 (Thermal Desorption Spectroscopy, 以下 TDS) をもちいて、a-IGZTO 薄膜からの Zn 脱離を計測した結果を示す²⁰⁾。Sn 添加がない薄膜 (図中の Sn-free a-IGZTO) は 350°C 付近から 550°C にかけて亜鉛脱離が生じるのに対し、Sn 添加量が増大するにつれて、Zn の脱離温度は高温側へとシフトし、脱離量も大きく抑制されていることが分かる。この傾向が a-IGZTO 薄膜の物性に与える影響を、PITS (Photo-Induced Transient Spectroscopy, 以下 PITS) をもちて考察した。



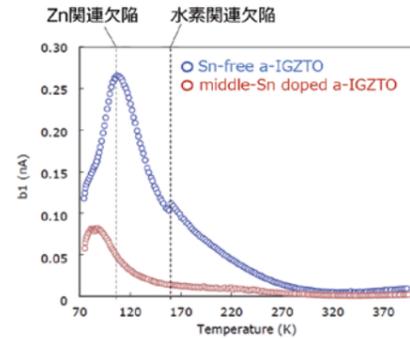
第 2 表 a-IGZTO 薄膜のホール特性

	a-IGZO	a-IGZTO
キャリア密度 (cm ⁻³)	1.4×10 ¹⁵	9.9×10 ¹⁶
ホール移動度 (cm ² /Vs)	10.5	18.6

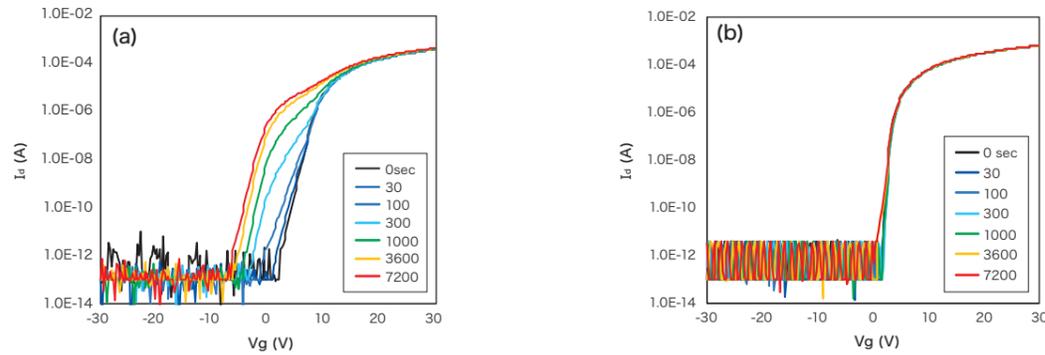
第2図 昇温脱離ガス分析法(TDS)によるa-IGZTO薄膜のZnスペクトル(M/Z=64)のSn添加量依存性



第3図 a-IGZTO薄膜へのSn添加の有無とPITSスペクトル



第4図 a-IGZTOを用いたTFTのNBTIS結果：(a) Sn添加なし、(b) Sn添加有り



PITSは半導体薄膜の電子状態を評価する測定手法で、これまで本手法を酸化半導体薄膜に応用してTFT信頼性に影響をおよぼす欠陥やトラップ密度を評価した結果が報告されている^{21)~23)}。PITSはTFTと同じ構造の素子で評価が可能のため、TFT製造プロセスを経た実際のTFT素子と同じ状態の酸化半導体薄膜の電子状態を評価することが可能である。第3図にa-IGZTO薄膜と、a-IGZTOからSnのみを除いたIGZO薄膜のPITSスペクトルを示す¹⁸⁾。第3図はNBTISに影響するCBM直下の浅い準位の状態密度と相関があると考えられるが、a-IGZTOの方が100K付近のピークが小さいことが分かる。これまでの報告で

110K付近のピークはZn関連欠陥を表し、また150K付近のピークは水素関連欠陥と推測される²⁴⁾。さらに最近のZnOのトラップ単位に関する研究では、Zn関連欠陥によって水素関連欠陥が誘発されるとの報告もあり²⁵⁾、Zn関連欠陥はさまざまなトラップ単位を引き起こす要因になる可能性がある。

Sn添加なし(第4図(a))とSn添加あり(第4図(b))のa-IGZTO薄膜をもちいたTFTのNBTIS結果からも、両者のTFT信頼性の差はTFT製造プロセスを経たa-IGZTO薄膜はZn関連欠陥が抑制されていることが理由の一つであろうと推測される¹⁸⁾。

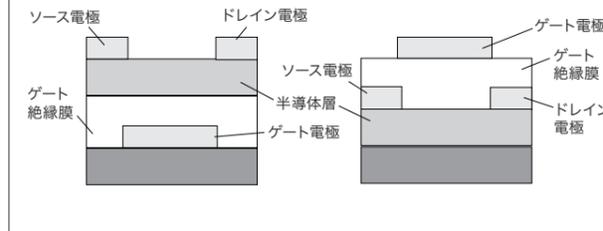
F-3 高移動度酸化半導体a-IGZTO薄膜のTFT特性

FPDには間接発光型のLCD(Liquid Crystal Display)と自発光型のOLEDがある。高輝度化が容易なLCDに比べて、OLEDは高いコントラストが得られることが特徴である。そして、いずれのディスプレイも各画素の点灯制御には、アクティブマトリクスが使われる。

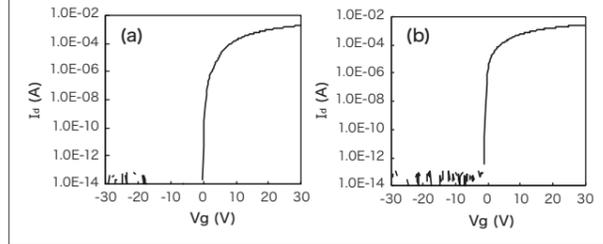
TFTの種類には第5図に示すように、ボトムゲート型とトップゲート型があり、さらにボトムゲート型にはESL型(Etch Stopper Layer)とBCE型(Back Channel Etch)がある²⁶⁾。主にはLCDにボトムゲート型、OLEDにトップゲート型と使い分けられている。ボトムゲート型は省プロセスであり、トップゲート型は素子面積が小さいためボトムゲート型と比較して容量が小さく、応答速度の点

からは有利な構造である。さらに電流制御が求められるOLEDには、高い電流を流すことができるLTPSや酸化半導体を半導体層に使ったトップゲート型TFTがもちいられる。第3表にはそれぞれのTFT特性をまとめた。a-IGZTOはいずれのTFT構造においても高い移動度を示すほか、TFT信頼性を表す指標であるNBTISや、正ゲートバイアス温度負荷試験(Positive Bias Temperature Stress, 以下PBTS)、負ゲートバイアス温度負荷試験(Negative Bias Temperature Stress, 以下NBTS)についても良好な数値を示す。ボトムゲート型TFTは、ソース・ドレイン電極をパターニングする際に酸化半導体表面がむき出しになるため、電極のパターニングのための薬液による膜減りや組成変化などの影響を

第5図 (a)ボトムゲート型TFTの断面模式図 (b)トップゲート型TFTの断面模式図



第6図 a-IGZTOを用いたTFT初期特性 (a)ボトムゲート型TFT、(b)トップゲート型TFT



うけてTFT特性が劣化しやすいが、a-IGZTOはこの点でもTFT特性への影響は抑えられている(第6図(a))。またトップゲート型TFTでは、酸化半導体を成膜したあとに高温で高品質なゲート絶縁膜を積層するため、酸化半導体の劣化を防ぐ必要がある。ゲート絶縁膜に含まれる水素元素の拡散影響を抑え、酸化半導体表面の欠陥形成を抑えるため、酸化半導体の成膜後に加える熱処理やゲート絶縁膜成膜後の熱処理条件を最適化することで、良好なTFT特性を得ることができた(第6図(b))。

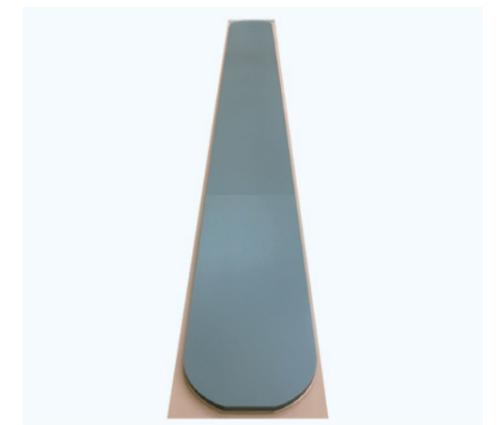
当社は2018年度から8k-TVなどの次世代高精細大型フラットパネルディスプレイの用途にも適したa-IGZTOスパッタリングターゲット材(製品名：KOS-B03C)の量産出荷を開始した(写真1)。タブレット、ノートPC、8k-TVなどの中大型パネルの差別化・高機能化のため、酸化半導体の高電子移動度化への要求が高まっている。FPD分野では主流であるCu配線プロセスとの組み合わせや、コスト的に優位性のあるBCE型TFTの実現、折り曲げ可能なフォルダブルディスプレイの実用化には欠かせないOLEDへの展開が求められるなど、FPDメーカーからは既存のa-IGZOをさらに進化させたターゲット材の要望がますます強くなっている。最近では酸化半導体とLTPSをハイブリット化した低温多結晶酸化半導体(Low Temperature Polycrystalline Oxide)を実用化し、両半導体材料の長所を活かした展開もなされている。これらFPDメーカーの動きに対応できるよう、当社では長さが3.4メートルにもおよぶ最先端の第11世代型ターゲット、円筒形ターゲットにも対応できる供給体制も整えた。今後のFPDの高機能化に貢献できるよう、酸化半導体の材料ニーズに応えていく。

第3表 a-IGZTOをもちいた主なTFT特性

		TFT特性
ボトムゲート型 TFT	移動度 (cm ² /Vs)	29.1
	しきい値電圧 (V)	0.50
	PBTS (V)	1.00
トップゲート型 TFT	移動度 (cm ² /Vs)	24.4
	しきい値電圧 (V)	-0.75
	NBTS (V)	0.50

NBTIS条件：V_g=-20V, V_d=10V, 60°C, White LED (25,000nit), 7200sec
PBTS条件：V_g=20V, V_d=0.1V, 60°C, 7200sec
NBTS条件：V_g=-20V, V_d=10V, 60°C, 7200sec

写真1 a-IGZTOスパッタリングターゲットの外観 (製品名：KOS-B03C)



参考文献 *1) B. J. Lechner et al.: J. Tufts. Proc. IEEE, 59 (1971) p1566.
*2) Takechi et al.: J. Appl. Phys, 84(1998)p. 3993.
*3) Mishima et al.: Appl. Phys. Lett., 66(1995)p. 31.
*4) Nomura et al.: Nature, 488(2004)p. 432.
*5) 釘宮敏洋：神戸製鋼所R&D技報 Vol. 65 No. 2(2015)p. 67.
*6) 松尾拓哉：シャープ技報 第104号(2012)p. 13.
*7) 宮永美紀：SEIテクニカルレビュー 第191号(2017)p. 38.
*8) M. Kimura et al.: Appl. Phys. Lett. 92 (2008) p. 133512.
*9) J. S. Jung et al.: Appl. Phys. Lett. 96 (2010) p. 193506.
*10) O. Tal et al.: Phys. Rev. Lett. 95(2005)p. 256405.
*11) S. Tomai et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 51(2012)p. 03CB01.
*12) C.-S. Fuh et al.: IEEE Electron Device, Lett. 35(2014)p. 1103.
*13) K. Ebata et al.: Appl. Phys. Express, 5(2012)p. 011102.
*14) H. W. Park et al.: IEEE Trans. Elec. Dev., 64(2017)p. 159.

*15) Y. Ye et al.: J. Appl. Phys., 106(2009)p. 074512.
*16) K. Nomura et al.: Appl. Phys. Lett. 85(2004)p. 1993.
*17) M. Kimura et al.: Appl. Phys. Lett. 96(2010)p. 262105.
*18) M. Ochi et al.: Proc. IDW'18 (2018) p. 308.
*19) K. Nomura et al.: Appl. Phys. Lett. 95(2009)p. 153511.
*20) 釘宮敏洋ほか：次世代ディスプレイへの応用に向けた材料、プロセス技術の開発動向(2020)p. 293、技術情報協会
*21) 上野洋一：シリコン結晶欠陥の基礎物性とその評価法(1997)リアライズ社
*22) K. Hayashi et al.: Jpn. J Appl. Phys. 56(2017)p. 03BB02.
*23) 田尾博昭：神戸製鋼所R&D技報 Vol. 64 No. 2(2014)p. 110.
*24) H. Oh et al.: Appl. Phys. Lett. 97 (2010)p. 183502.
*25) A. Hupfer et al.: Mater. Sci. Semicond. Process, 69 (2017)p. 13.
*26) 薄膜材料デバイス研究会編：薄膜トランジスタ(2008)コロナ社