

次世代デバイス向け 高移動度酸化物半導体材料の開発

半那拓^{*1}・上野充^{*1}・小林大士^{*1}

Development of High Mobility Oxide Semiconductors for Next-Generation Electronics Device

Taku HANNA^{*1}, Mitsuru UENO^{*1} and Motoshi KOBAYASHI^{*1}

Institute of Advanced Technology, ULVAC, Inc., 10-2 Misawa, Tomisato, Chiba, 286-0225, Japan

Transparent Amorphous Oxide Semiconductor (TAOS) typified by amorphous IGZO (In-Ga-Zn-O) is promising materials for next-generation electronics devices.

It can provide homogeneous and large area thin film inexpensively by sputtering equipment for mass production. The special properties of TAOS based devices such as amorphous structure, high mobility and low leak current may have potential to replace conventional Si based technology.

Development of new TAOS material which has high mobility and high reliability is essential for the popularization of oxide based technology.

In this paper we developed “Target H” as a high mobility oxide semiconductor sputtering target.

The thin film deposited by DC (Direct Current) magnetron sputtering shows high Hall mobility above $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ and amorphous structure regardless of partial pressure of oxygen during film deposition. The BCE-type TFT (Thin Film Transistor) by using Target H and IGZO were demonstrated. The estimated mobility of H was $34.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, which is 3 times larger than that of IGZO.

1. はじめに

透明酸化物半導体 (TAOS: Transparent Amorphous Oxide Semiconductor) 材料の電子デバイスへの応用は2004年に酸化物半導体材料IGZO (In-Ga-Zn-O) をチャンネル層に用いたTFT素子 (TFT: Thin Film Transistor) が既存の産業適用技術である非晶質Si (a-Si: Amorphous Si) TFTの約十倍程度の電界効果移動度を達成した東京工業大学の細野教授らのNature誌¹⁾への報告によって幕を開けた。

これまで、電子デバイス技術の歴史はSi TFTテクノロジーの歴史であり、a-Si^{2,3)}やLTPS⁴⁾ (Low Temperature poly Silicon) の開発といった歴史的なターニングポイントを経ながら進化を続け、半導体材料の王者としての地位をおよそ50年にわたり維持し続けている。特に、FPD (Flat Panel Display) の分野では1971年に報告されたアクティブマトリクスによるLCD (Liquid Crystal Display) の駆動方式の概念⁵⁾をきっかけとして、大型テレビやモバイル機器を中心にSi TFT生産技術が広く普及し、熾烈な価格競争が生じている。

このような背景の中、大面積化、高精細化、フレキシブル化、狭額縁化、低消費電、高周波数駆動や自発光 (高輝度・高コントラスト) といった様々な付加価値を付ける事によるディスプレイ製品の差別化がメーカー各社で検討されている。

数十年のSi代替材料の空白を超えて、次世代ディスプレイに求められる様々な付加価値を実現するための新しい材料系として、Siの牙城の一角を崩し始めたのが酸化物半導体材料である。実際、最初の学術誌の報告から数年でFPD向け製品の生産が行われるなど、材料としてのポテンシャルの高さを証明している。

当社では、材料の報告当初からIGZOの高いポテンシャルに着眼し、大面積での産業展開を見据えたスパッタリングターゲットの開発に先駆的に着手、世界で初めての産業向け8.5世代の一体型ターゲットの開発に成功、成膜装置・材料・プロセスの総合的な研究開発を一貫して続けてきた^{6,7)}。

その結果、FPD産業用IGZOスパッタリングターゲット市場のトップシェアを現在に至るまで維持し続けている。また、近年に至るまで酸化物半導体を用いた電子デバイスの産業技術は発展を続けており、身近な電子機器においても酸化物半導体材料を適応した製品が見られるようになってきている。当社では酸化物半導体

^{*1} (株)アルバック 先進技術研究所
(〒286-0225 千葉県富里市三沢10-2)

の市場規模はその製品の普及と共に増加し、2024年までにはおよそ2倍程度に成長すると予測している。酸化半導体の普及はまだ始まったばかりであり、Siテクノロジーの代替技術として、市場規模を急速に拡大していくと考えられる。また、FPD産業での普及に加え、近年では半導体メモリー⁸⁾やセンサーデバイス^{9,10)}の分野でも酸化半導体を用いた素子の研究開発が盛んに行われており、更なる市場拡大も期待されている。

2. 酸化半導体材料

2.1 TFT素子

前述のように、酸化半導体材料の産業応用技術の最前線はFPD産業であり、ディスプレイの表示部を制御するバックプレーン上に配置されるTFT素子のチャンネル層材料として用いられる。ここでTFT素子の動作原理と役割について簡単に述べる。

Fig.1に代表的なBCE-type (Back Channel Etch) のTFTの素子の模式図を記載する。TFT素子は電流の通り道であるチャンネル層を挟んでソース電極、ドレイン電極が配置され、チャンネル層に接するゲート絶縁膜(誘電体)と絶縁膜直下のゲート電極から構成される。通常、チャンネル部分には流れるべき電荷がなくソー

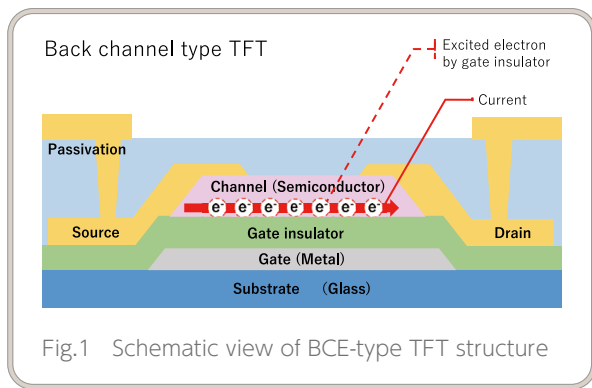


Fig.1 Schematic view of BCE-type TFT structure

ス・ドレイン間に電圧がかかっても電流が流れないOFF状態を取る。ゲート電極に電圧をかける事でチャンネルとゲート絶縁膜界面に電荷が集まり電流を流す事が可能となるON状態を得る。TFT素子はこのON状態とOFF状態を制御することでスイッチング特性、又はその過程を制御することで電流の制御特性を得ることができ、デバイス上では表示部の切り替えスイッチや輝度の調整などの役割を果たす。

ここで、チャンネル材料の移動度は素子に流すことが可能な電流値を決める材料固有のパラメーターであり、製品のスペックを直接的に決める重要な指標となる。

2.2 酸化半導体の特徴

Table 1に既存のシリコン技術(a-Si, LTPS)と酸化半導体材料との特性の比較を行う^{11,12)}。酸化半導体の最大の特徴はその産業技術への適応性の高さである。スパッタリングによる大面積化、低温成膜・プロセスや非晶質である事は、ディスプレイの大型化に加え、フレキシブル・フォルダブルデバイスに代表される次世代ディスプレイの形状の変化へ対応を可能にする。

移動度や信頼性で一線を画すLTPSは、結晶構造を有するため材料に柔軟性がなく、均一な結晶化に必要なレーザープロセス・高温プロセスによって大型化や低コスト化が困難であるため、用途はモバイル等の小型端末に限定され一長一短がある。

大面積用途で広く産業適応されているa-Siは酸化半導体と比較して電気特性に劣る事がわかる。

また、酸化半導体特有の物性としては、TFT素子のOFF時の抵抗が高いことが上げられる、これらの特性は小消費電力化やセンサー用途として非常に優位である。

特に小消費電力化については携帯デバイスの小型化・軽量化が進む現代においては非常に有用な付加価値と言える。

Table 1 Semiconductor Materials for Flat panel Display

	LTPS	a-Si	Oxide
Crystalline	Poly-crystalline	Amorphous	Amorphous
Film deposition	CVD + Laser anneal	CVD	PVD
Large size sub.	△	○	○
Cost	High	Low	Low
Flexible sub.	△	○	○
Film flexibility	Poor	Good	Good
Process temp.	450~550°C	150~350°C	RT~400°C
Mobility	50~100	0.5~1	~30
Reliability	Very Good	Poor	Good
Leak current (TFT)	~10 ⁻¹³ A/μm	~10 ⁻¹² A/μm	~10 ⁻¹⁶ A/μm

上記のように、酸化物半導体材料はa-Si同様に高い汎用性を持ちつつ比較的優れた電気特性を（LTPSには劣る）有する材料と言える。今後の材料開発及びデバイス技術の進展によって、LTPSに匹敵する電気特性が得られれば、既存のテクノロジーを凌駕する新たな材料の選択肢となると考えられる。

3. 高移動度材料

本項では高移動度酸化物半導体材料の用途と要求される特性をディスプレイ産業での応用例を基に紹介する。

3.1 画素回路

Fig.2に最も基本的なLCD ディスプレイとAMOLED（Active-Matrix Organic Light Emitting Diode）ディスプレイの画素回路を記載する。LCDは電圧駆動であるため各画素にスイッチの役割を果たすスイッチングTFTと蓄積容量（キャパシタ）を1個ずつ配置した1T1Cの回路で表される。TFT素子をスイッチとして、信号電圧をキャパシタに書き込むことで画素回路としての役割を果たす。

一方のAMOLEDは自発光ディスプレイであり、発光素子が電流で駆動するため、上記スイッチングTFTに加え発光素子に流れる電流を調整するドライビングTFTが必要となり、2T1Cの構造で表される。このように対象製品やTFT素子の果たす役割によって要求される特性が異なる事がわかる。

3.2 LCD ディスプレイ

65 inch以上のサイズが標準化され、大型化が進むLCDの分野では、特に、高精細化や高周波数駆動を付加価値として差別化が進められている。また、电子竞技（eSports）等の普及で240 Hzの高い応答性を有するディスプレイの新たな需要が生まれつつある。

アクティブマトリクスによる液晶分子の制御では、各画素で液晶分子配列を変えるために必要な電位を各画素が選択され、割り当てられる時間内にキャパシタに蓄える必要がある。駆動周波数の増加と高精細化による走査線数の増加によって各画素の選択時間が短くなる問題が生じるため、短時間での充電に必要な特性としてTFT チャンネル材料の高移動度化（TFTのON状態の抵抗を下げる）が求められている。TFT素子の性能が製品のスペックを直接決定する要素となるので半導体材料の高移動度化は重要な課題である。

3.3 自発光ディスプレイ

OLEDや μ LEDに代表される自発光ディスプレイでは、液晶分子による光の遮蔽によって黒色を表現するLCDと比較して高いコントラストが得られる事が知られている。自発光であるため広い視野角、高い応答速度が実現可能で軽量化にも優位である。OLED特有の特徴としては、発光部に有機材料を用いる塗布やインクジェットによる生産方式、フレキシブル化可能といったメリットがある。

μ LEDでは発光層が無機材料で構成されるため、

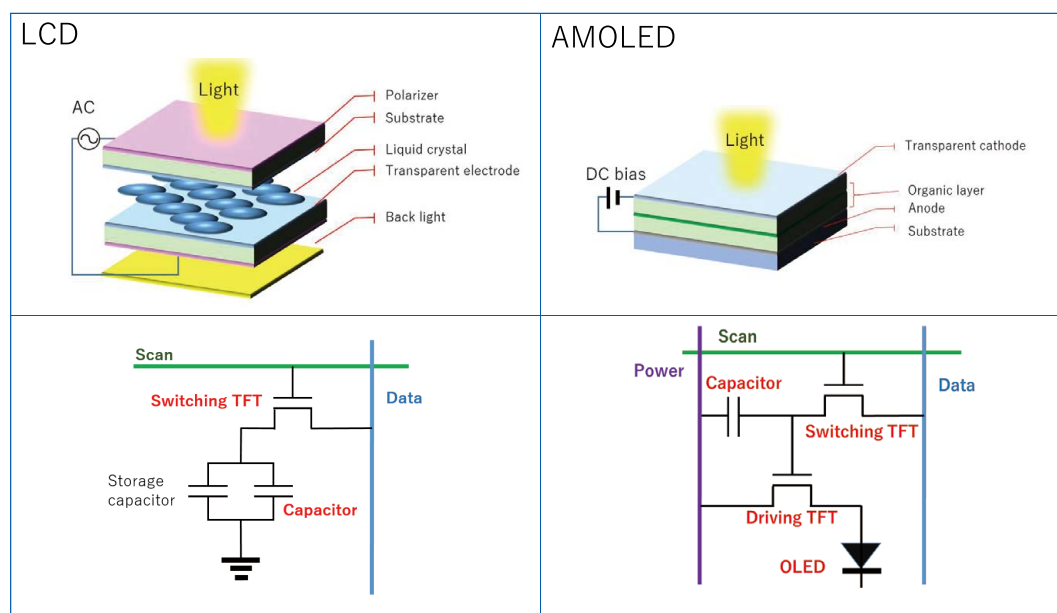


Fig.2 Schematic view of LCD and AMOLED with simplified 1T1C circuit and 2T1C circuit respectively

高輝度、高寿命・高応答速度で優位であり、デバイスの形状に対する適応性も高い。自発光式のディスプレイは生産コストや大型化に問題を抱えているものの、LCDに代わる次世代ディスプレイとして小型端末を中心に普及が進められている。

これらの画素回路は電流駆動であるためスイッチングTFTに加えドライビングTFTを有する。ドライビングTFTには発光に必要な電流の供給のために十分な移動度に加え輝度の調整やバラツキの改善のための信頼性が重要になる。そのため、移動度と安定性のバランスを重視した材料が必要となる。

3.4 LTPO (Low Temperature Polycrystalline Oxide)

携帯小型端末においては軽量化・小型化が進みバッテリーサイズの制限から消費電力の削減が重要な課題となっている。デバイスの消費電力を増大させる要因として、スイッチングTFTを介したキャパシタからの電流リークがある。この電流のリークはTFT素子のOFF電流が大きいことに起因して生じ、リークにより放電された電圧を元に戻す工程が必要となる、その周期をリフレッシュレートと呼ぶ。

酸化物半導体ではOFF電流がSi系材料と比較して1/100~1/10000と小さい事で、このリフレッシュレートを大きく低減できる。デジタルウォッチや携帯電話など決まった画面を表示し続けるデバイスでは消費電力の低減に特に有効である。そこで、LTPSの優れた電気特性と酸化物半導体のOFF電流の低さを利用したハイブリット回路LTPOの開発が進んでおり、既に実用化されている。

3.5 ゲート駆動回路（ゲートドライバー）

ディスプレイを駆動するためには画素回路の他に各画素に信号を送るためのゲート駆動回路が必要となる。これらは走査線上に並ぶすべての画素回路の制御を一括して行う。ゲートドライバーTFTでは抵抗値の上昇によって遅延が生じるため高い移動度が必要となる。

LTPSのP型TFTは移動度60 V_s/cm²程度でゲートドライバーとして運用可能であるため、酸化物半導体の高移動度化の一つの指標となっている。また、このゲート駆動回路は基板外周部に位置する必要がある、現行では外付けの物が主流となっている。酸化物半導体で代用できれば、画素回路・ゲート駆動回路を一括してガラス面内に成膜・形成できるため、大幅なコストダウンと外付けゲート駆動回路の除去による狭額縁化が可能となる。

現在、高移動度向けに開発された酸化物半導体材料の大気アニールでの一般的なホール移動度は15~

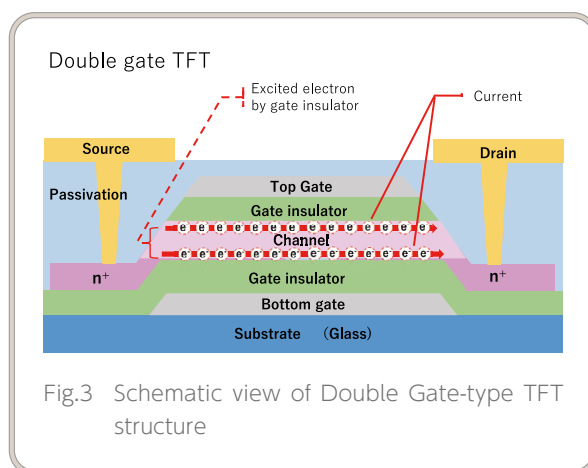


Fig.3 Schematic view of Double Gate-type TFT structure

30 cm²/Vs程度であるため。移動度30 cm²/Vsで安定に使用できる材料が開発されてもゲートドライバーで利用するための移動度の半分程度しか実現できない。この問題を解決するため、近年ではFig.3に示すようなダブルゲート構造のTFT素子が用いられる¹³⁾。この構造では通常、TFTのチャネル構造上に一組配置されるゲート絶縁膜・ゲート電極をチャネルの上下を挟む形で2組配置し、電流のパスを2倍にすることで疑似的に2倍の移動度を達成できる。高移動度材料を組み合わせる事でLTPS TFTを代用する研究開発が盛んに行われている。

4. ULVACの酸化物材料開発

4.1 材料開発コンセプト

当社では優れた電気特性を有するLTPS（移動度60 cm²/Vs以上）と同等の電気特性を産業応用で優れる酸化物半導体材料において実現するため、TFT素子における移動度30 cm²/Vs（ダブルゲート構造TFTにおいて60 cm²/Vs）以上を産業的に安定に実現可能な高移動度酸化物半導体スパッタリングターゲット材料の開発を行った。

LTPSに代表される結晶系（原子の配列に長距離の周期性を持つ）の半導体材料では、電流が流れる際に結晶内に整列された電子の軌道（電子の道）を通して電子が動くことで高い移動度を実現している。多くの半導体材料では原子間をつなぐ電子の軌道が空間的に等方的でないため原子配列の長距離秩序持たないアモルファス構造になると著しい移動度の低下が生じる。一方でIGZOをはじめとする酸化物半導体では、等方的で広がった球状の電子軌道（5s軌道）を有するInを主成分とすることで原子配列の乱れたアモルファスの構造でも高い移動度を示す事ができると考えられている¹⁾。その為、InやSnといった5s軌道材料の含有

量が移動度に大きく影響する。一方で、Inは含有量の増加によって結晶化しやすくなるだけでなく、酸素との結合力が弱い事に起因する酸素の乖離（酸素欠損）または、大気中の水や水素と反応によってTFT素子の電気特性が不安定となる。また、Snの酸化物は化学耐性が強くエッチングが困難となる。

当社ではIGZO-TFT（組成比In-Ga-Zn 1:1:1）の報告以来、組成比の異なるIGZO材料の開発を始め、独自の産業向け酸化物半導体スパッタリングターゲットとしてTarget D（IGZO代替用途:移動度 $\approx 15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）、Target F（Driving TFT向け:移動度 $\approx 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）の製品のリリースを行ってきた。これらの経験を基に、酸化物の結合エネルギーと添加物による移動度の低下割合に着目し、多元素を組み合わせる事で加工性・安定性を確保したまま高い移動度（ $\approx 30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）を示す産業的にも安定に使用可能な酸化物半導体材料Target Hの開発に成功したのでここに報告する。

4.2 Target H

Target Hを用いたDC マグネトロンスパッタリングで得られた薄膜の結晶性の評価として基板温度 100°C 50 nmにおける成膜時の酸素分圧依存性の結果をFig.4に示す。XRD（X-Ray Diffraction）測定の結果、 $32\sim 34^\circ$ 付近に見えるガラスのアモルファス構造に由来するブロードな回折パターンを除いて明確なピークが見られないことが分かる。これは本材料が成膜時の酸素分圧 PO_2 が60%以上までの広い領域で材料の加工性に優れたアモルファス構造を維持している事を示している。Fig.5にシウ酸系エッチング液の一つであるITO06N（Kanto Chem.）を用いたエッチング特性評価の結果を示す。結晶特性を反映して高酸素条件化で

の成膜においても高いエッチング特性を示すことから、既存の酸化物半導体IGZOと比較してもTarget Hが遜色ない加工性を有する材料である事を示している。

次に単膜の電気特性の評価として、Fig.6にIGZOと比較した 400°C 1時間アニール処理後のホール測定から見積もられたホール移動度とキャリア濃度の酸素分圧依存性を示す。この結果からTarget HがIGZOと比較して2.5倍以上の高いホール移動度を有する事が分かる。これは、TFT作製時に後工程による還元によって移動度が上昇する影響を除いてもTarget Hが半導体材料として本質的に高い移動度を有していることを示している。加えて、成膜時の酸素分圧に依存せず、 $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上の高い移動度を達成している事もこの材料特徴でありメリットと言える。

アモルファス半導体材料ではパーコレーション伝導と呼ばれる伝導モデル^[4]が提唱されており、このモデルにおいては、キャリア濃度は材料の高移動度化に伴い上昇する傾向が知られているが、Target Hでもその傾向は見えている。しかし、当社では材料開発のコンセプトにおいて高移動度・高キャリア濃度でも安定にTFT駆動可能な材料を開発指針としているためコンセプトに沿った性能と言える。

Target Hは成膜時の酸素分圧に結晶性および移動度の変化がない事から、TFT作製時の工程においても広いプロセスマージンを有していることを示している。

最後にTarget H薄膜をチャネル層に用いたBCE-typeのTFT素子の試作を行った。BCE-typeのTFT構造は作製工程が少なくコストが安くできるため、LCD分野において広く産業利用されていることから今回の評価に採用した。

BCE-typeのTFT作製のプロセス・フローと完成し

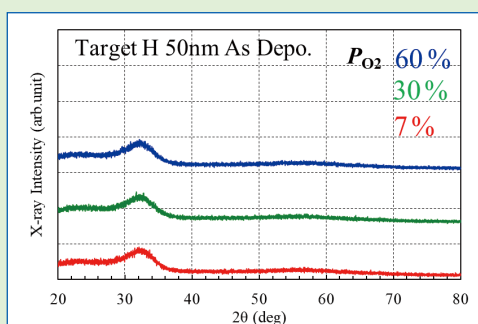


Fig.4 PO_2 dependence of x-ray diffraction pattern: Target H (blue open circle) IGZO (black solid circle)

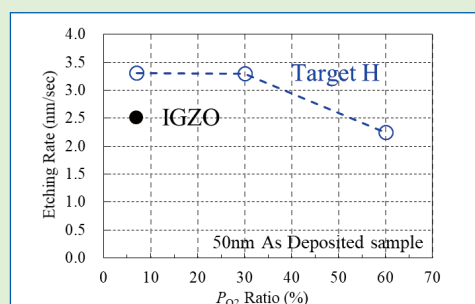


Fig.5 Etching properties of As-deposited 50nm sample by using ITO06N (Kanto chem.) @ 40°C : Target H (blue open circle) IGZO (black solid circle)

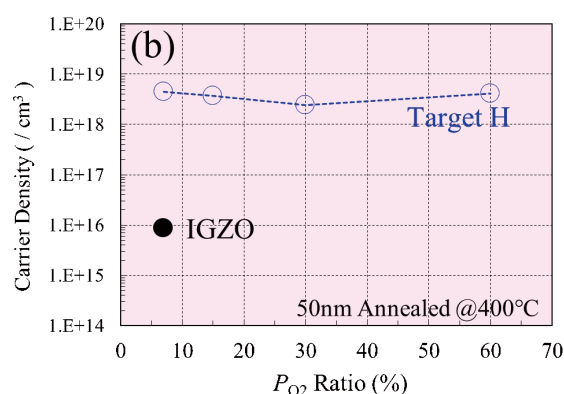
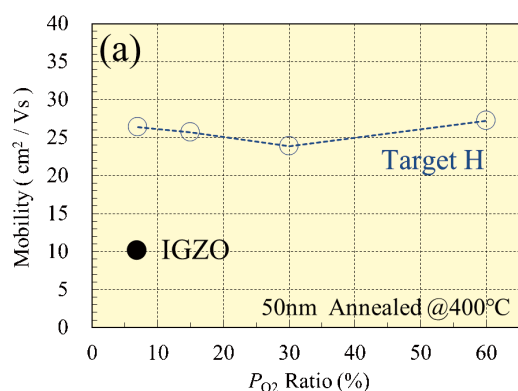


Fig.6 PO_2 dependence of mobility (a) and Carrier concentration (b) estimated by Hall measurement: Target H (blue open circle) IGZO (black solid circle)

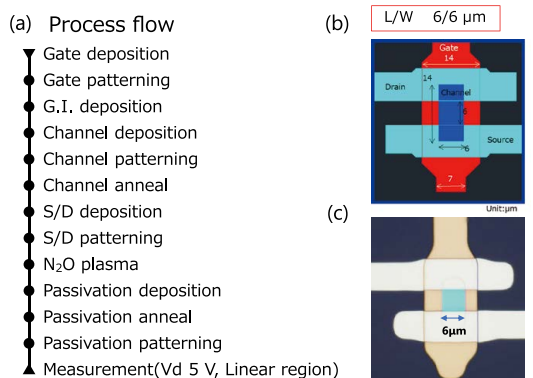


Fig.7 Fabrication of BCE-type TFT: (a) Process flow of BCE-type TFT (b) Schematic view of BCE-type TFT (c) Photo image of fabricated TFT device

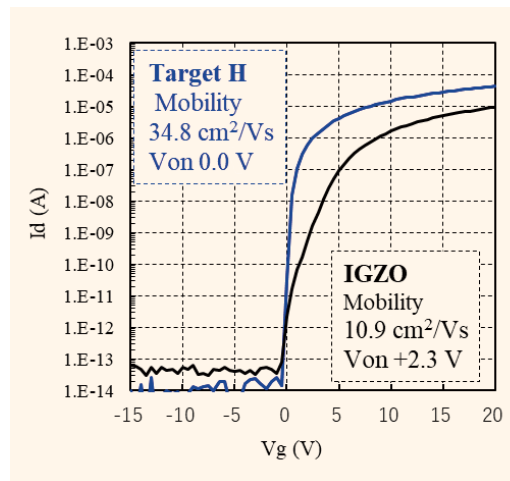


Fig.8 I-V characteristics of BCE-type TFT: IGZO (black Line) Target H (blue Line)

たTEG (Test Element Group) チップの写真をFig.7に示す。今回作製されたTFTにおいてはチャネル幅・長さ共に $6\ \mu\text{m}$ を採用した。チャネルのサイズは流れる電流値に大きく影響するため、リファレンスとして採用したIGZO TFTにも同様の構造を採用した。

Fig.7の作製フローに沿って作成されたTarget H TFTの伝達測定の結果をリファレンスであるIGZO TFTの結果と共にFig.8に示す。図の示すようにTarget H薄膜を用いた TFTのON状態の電流値がIGZO TFTと比較して大きいことが分かる。

同じ構造のTFT素子においてON電流値の大きさは移動度の大きさをそのまま反映している。実際、作製された素子から見積もられた電界誘起移動度はIGZOが $10.9\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ に対してTarget Hは $34.8\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ であり、単膜評価 (ホール測定) において見積もられた材料本

来の移動度を反映した高い移動度がデバイス特性においても確認された。また、実際の製品を制御するうえで重要なパラメーターである立ち上がり電圧 V_{on} (ソース/ドレイン間の電流値が $10^{-9}\ \text{A}$ を超える際のGate電圧) についてもIGZO TFTと比較して大きくマイナスシフトすることなく高い移動度を実現していることが分かる。素子温度 60°C でゲート電極に $\pm 30\text{V}$ のストレスを0~60分加えた際の伝達特性の初期値からのシフト量を示す信頼性評価PBTS (Positive Bias Temperature Stress), NBTS (Negative Bias Temperature Stress) の結果をTable 2に示す。高移動度酸化物材料はその移動度の上昇 (キャリア濃度の増大) に伴い信頼性が低下する傾向があるが、PBTS, NBTS共にIGZOと同等程度のバイアスストレス耐性

Table 2 BCE-type TFT characteristics of Target H and IGZO

Target	BCE-type TFT characteristics		
	Mobility	PBTS (Δ von)	NBTS (Δ von)
IGZO (111)	10.9 (cm ² /Vs)	+3.1 V	-0.4 V
Target H	34.8 (cm ² /Vs)	+0.7 V	-0.5 V

を有する事が明らかになった。これはTarget Hがデバイス応用においても高い移動度と高い信頼性を発現する材料である事を示している。

この結果によって材料開発における目標値としての移動度30 cm²/Vsを達成しつつ十分な信頼性と加工性を有する新材料の開発が達成された事が確認できた。

5. まとめ

当社では酸化物半導体材料の開発初期から高移動度化に向けた開発を継続しており、この経験と様々な元素の特性を利用する事によって、優れた特性を有する酸化物半導体材料Target Hの産業向けスパッタリングターゲットの開発に成功した。酸化物半導体は材料としてまだ新しく、その産業技術はまだまだ発展の余地がある。今後、FPD分野にとどまらず半導体メモリーやセンサーといった多岐にわたる分野でシリコン技術を置き換えていく可能性を秘めている。材料の高移動度化のみに捕らわれず様々な特性を改良する事で酸化物半導体は次世代材料としての普及が進んでいくと考えられる。

文献

- 1) K.Nomura, H.Ohta, A.Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono: Nature **432**, 488 (2004)
- 2) P. G. LeComber, W.E. Spearand, A. Ghaith: Elect. Lett. **15**, 79 (1979)
- 3) A. J. Snell, K.D. Mackenzie, W.E.Spear, P. G. LeComber, A. J. Hughes: Appl. Phys., **24**, 357 (1981)
- 4) T. Sameshima, S. Usui and M. Sekiya: IEEE Electron Device Lett., EDL-7, 276 (1986)
- 5) B. J. Lechner, F. J. Marlowe, E. O. Nester, J. Tufts: Proc. IEEE, 59, 1566 (1971)
- 6) Motoshi Kobayashi, et al.: ULVAC Technical Journal, **73**, 8 (2010)
- 7) Yasuo Ookubo, et al.: ULVAC Technical Journal, **79**, 1 (2015)
- 8) Hirokazu Fujiwara, Yuta Sato, Nobuyoshi Saito, Tomomasa Ueda, and Keiji Ikeda: IEEE Transactions on Electron Devices **67**, 12 (2020)
- 9) Di Geng, Yuan Feng Chen, M. Mativenga and Jin Jang: IEEE Electron Devices Lett., **38**, 3 (2017)
- 10) Joseph T. Smith, Sahil S. Shah, Michael Goryll, John R. Stowell and David R. Allee: IEEE Sensors Journal, **14**, 4 (2014)
- 11) 松尾 拓哉, シャープ技報, **104**, 13 (2012)
- 12) 鶴飼 育弘, The Chemical Time, **226**, 2 (2012)
- 13) Kazuatsu Ito, Aman Mehadi, Masahito Sano, Shogo Murashige, Izumi Ishida, Yujiro Takeda Hiroshi Matsukizono, Naoki Makita: SID International Symposium Digest of Technical Papers, **51**, 343-346 (2020)
- 14) S. Lee, K. Ghaffarzadeh, A. Nathan, J. Robertson, S. Jeon, C. Kim, I. H. Song, U. I. Chung and K. Kim: IEDM 11, 343 (2011)