

# 酸化亜鉛薄膜の欠陥準位密度が薄膜トランジスタの電気特性・信頼性へ与える影響

古田 守\* 島川 伸一

(受領日：2012年4月14日)

高知工科大学 環境理工学群

高知工科大学 ナノテクノロジー研究所

〒782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185

E-mail: \*furuta.mamoru@kochi-tech.ac.jp

**要約：**酸化亜鉛 (ZnO) に代表される酸化物半導体薄膜トランジスタ (Thin-film Transistor : TFT) は現在主流の非晶質シリコン (a-Si:H) TFTに比較して高い電子移動度が得られ、かつ大面積基板への展開が可能と考えられることから、次世代フラットパネルディスプレイのスイッチング素子として注目され近年研究開発が活発化している。これらディスプレイ応用に加え、酸化物半導体はワイドギャップ半導体の特徴を活かした透明トランジスタが実現でき、新たなアプリケーションの創出が期待されている。しかしながらガラス基板上に形成する酸化物半導体は非晶質あるいは微結晶構造を有し、構造乱れや真性欠陥に起因する欠陥準位 (サブギャップ準位) をバンドギャップ内に有している。これらサブギャップ準位はTFT特性に影響を与えるのみならず、バンドギャップ以下のエネルギーを持つ可視光照射時の光リーク電流の要因となっており透明トランジスタ実現の課題である。また、負のゲートバイアスストレス印加時に可視光照射を行うことで大きなしきい値電圧シフトが生じることも酸化物半導体TFTの実用化に向けた課題として報告されている。今回ZnO製膜 (スパッタリング) 時の酸素分圧を変化させることでサブギャップ準位を変化させ、TFT特性、光リーク電流、ならびに光照射時の信頼性に関して検討した結果を報告する。

## 1. はじめに

酸化亜鉛 (Zinc Oxide) は、資源が豊富かつ人体に安全な酸化物であり、室温で3.37eVのバンドギャップを有する“古くて新しい”半導体材料である。ZnOの可視光透明性を活かした用途として、透明導電膜があり、導電率を向上させるためAlやGaといったⅢ族元素を高濃度にドーピングしたZnOがタッチパネルやディスプレイ画素電極といったパッシブなデバイスに向けた開発が行われている。

一方で、ZnOの応用を拡大するためには電界効果デバイスへの応用が不可欠である。電界効果デバイスではキャリア濃度を透明導電膜に比較して、3～4桁低減する必要がある。このため不純物をドーピングしない真性ZnOが用いられる。

ZnO電界効果デバイスの研究は1968年に初めての報告があるが、その後2003年までの35年にわたる長きにわたる空白期間が存在する。ZnOに代表される酸化物半導体は酸素欠損や格子間亜鉛といった

欠陥がドナーとなり、不純物をドーピングしない状態においても製膜条件や熱処理により導電率、特にキャリア濃度が大幅に変化することが電界効果デバイス応用の壁となっていた。

しかしながら、2003年のZnO薄膜トランジスタ (TFT) と2004年の非晶質酸化物TFTによる高移動度TFTの実証以降、酸化物TFTの研究が活発化した。<sup>1,3)</sup> 研究開発の活発化の要因には、5兆円産業に成長した液晶ディスプレイの高精細化・高精細化に伴う現在主流の非晶質シリコンTFTの移動度限界が指摘され、大面積化が可能な高移動度TFT技術が期待されている点にある。これに加えて、ZnOにはこれまでのシリコン材料では実現できない透明性という優れた特徴がある。電界効果デバイスと透明性の特徴を併せ持つ酸化物TFTは、ディスプレイ応用にとどまることなく、これまででない透明デバイスを創出できる。<sup>4)</sup>

しかしながら非晶質や多結晶酸化物薄膜は多くの

欠陥を含有し、バンドギャップ内にサブギャップ準位が形成される。これらサブギャップ準位はTFTの電気特性に影響を与えるのみならず、バンドギャップ以下のエネルギー照射下での光リーク電流<sup>5)</sup>や可視光照射下における信頼性<sup>6)</sup>にも影響を与えることが明らかになってきた。酸化物TFTの特徴である透明性を活かした透明デバイスの創出にはこれらサブギャップ準位が電気特性・信頼性に与える影響を明らかにすると同時に欠陥制御手法の研究が不可欠である。

本稿ではZnO TFTのサブギャップ準位のZnO作成条件依存性と電気特性ならびに可視光照射下における特性・信頼性影響に関して議論する。

## 2. 実験条件

ZnO薄膜の製膜には、rfマグネトロンスパッタ法を用いた。マグネトロンスパッタ法は、LCD製造プロセスにおいて用いられている大型基板に適用可能な製膜手法である。マグネトロンスパッタ法でガラス基板上に製膜されたZnO薄膜は、一般的に多結晶構造を有し、基板に垂直にc軸が配向した柱状構造を有する。ZnO製膜条件と結晶性に関しては参考文献7を参照願いたい。また、酸素空孔 ( $V_o$ ) あるいは格子間亜鉛 ( $Zn_i$ ) といった真性欠陥によるキャリア生成がZnO薄膜の電気特性 (キャリア濃度) に大きく影響する。これら真性欠陥の生成は製膜時の酸素分圧に大きく依存するため、本実験ではZnOスパッタ製膜時の酸素分圧 ( $P(O_2)$ ) をパラメータに設定し、酸素分圧を変化させたZnOによるTFTを作製し、電気特性ならびに可視光照射下における特性・信頼性影響に関して検討した。

実験で使用したZnO製膜条件を表1に示す。

表1 ZnO製膜条件

ターゲット	ZnOセラミック (4インチφ)
投入電力	180 W
製膜圧力	1 Pa (Ar+O <sub>2</sub> )
基板温度	150 °C
酸素分圧	0.17~0.75 Pa

表1に示すZnO薄膜を活性層に用いたボトムゲート型ZnO TFTを作製した。

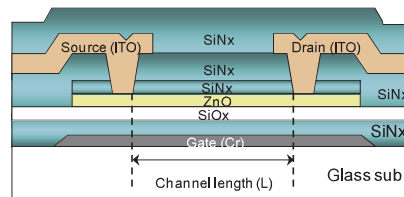


図1 作製したZnO TFTの断面構成図

図1に作製したZnO TFTの断面構成図を示す。詳細なTFT作製プロセスは参考文献8を参照されたい。光照射はTFTの上面側、すなわちバックチャンネル側から実施した。TFTに照射する光はXe光源をモノクロメータにより単色化し、光強度0.2 mW/cm<sup>2</sup>に設定した。ソース・ドレイン電極も透明電極 (ITO) により形成しているため光は酸化物半導体全体に照射されている。

## 3. 実験条件および考察

### 3-1 暗状態におけるTFT特性のP(O<sub>2</sub>)依存性

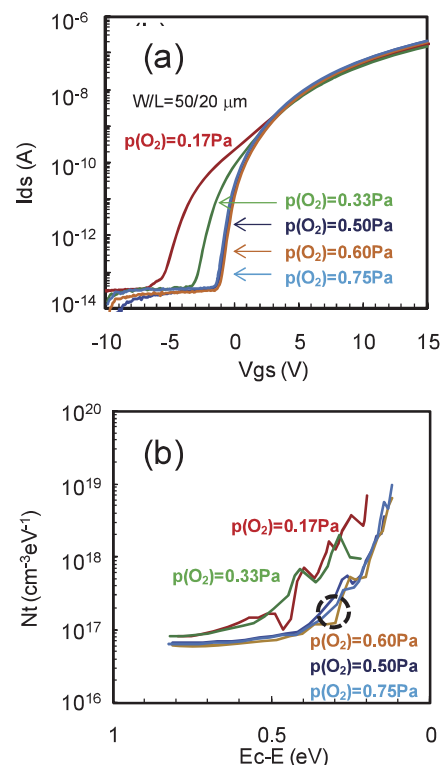


図2 (a) ZnO TFTの伝達特性と (b) ZnO TFTから抽出した欠陥準位密度のエネルギー分布

異なるP(O<sub>2</sub>)にて作製したZnO TFTの伝達特性を図2(a)に、それぞれのTFTから抽出したサブギャップ準位密度分布を図2(b)に示す。<sup>9)</sup>

図2(a)に示すようにZnO製膜時のP(O<sub>2</sub>)=0.50-

0.75 Paでは伝達特性にほとんど変化が見られないのに対し、 $P(O_2)=0.33$  Paでは伝達特性の負シフトが観察され、 $P(O_2)=0.17$  Paではさらに顕著な負シフトが見られる。ZnO TFTの伝達特性の変化（サブスレッショルド領域の“hump”）は、 $P(O_2)$ があるしきい値（本実験では $P(O_2)<0.5$  Pa）で明確に見られはじめ、 $P(O_2)$ の減少とともに顕著になる。図2 (b) は図2 (a) に示したTFTにおける欠陥準位密度の伝導帯からのエネルギー ( $E_c-E$ ) 依存性を示したものである。 $P(O_2)$ 減少により“hump”がみられるTFTでは ( $E_c-E$ )=0.3~0.6 eVの範囲でサブギャップ準位の増大が見られ、デバイスシミュレーションの結果とあわせて考えるとこれら増大した欠陥はドナー型欠陥である。

これら結果が示すようにZnO製膜時の $P(O_2)$ は暗状態におけるTFTの伝達特性に影響を与えることが明らかになった。これはTFTがnチャネル動作をしているため主に伝導帯 ( $E_c$ ) 近傍に形成されるサブギャップ準位の影響を受けるためである。

### 3-2 可視光照射下におけるTFT特性への影響

前節ではZnO製膜時の $P(O_2)$ が暗状態におけるTFT特性への影響を考察した。図2 (b) に示した欠陥準位密度分布はTFT特性から算出したものであり、逆に言えば、ゲート電圧によりフェルミレベルを変調できる範囲、すなわち伝導帯近傍のデータに限られ、さらに深い準位や価電子帯近傍の欠陥準位に関する情報は得られない。そこで、可視光照射下でのTFT特性を評価し、より深い準位に与える $P(O_2)$ の影響を考察した。

図3に代表的なZnO薄膜の光吸収特性を示す。

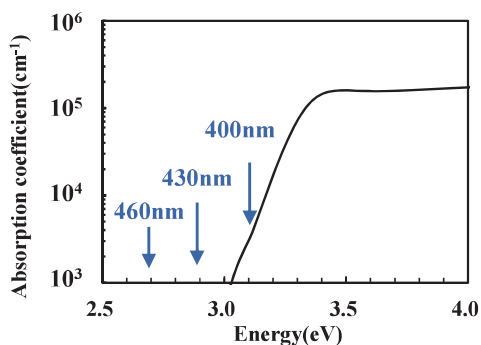


図3 ZnO薄膜の光吸収特性

吸収係数から求めた光学バンドギャップは3.28eVであり、ZnO製膜時の $P(O_2)$ 変化による光吸収特性の差は全く観察されなかった。吸収係数は光学バンドギャップよりエネルギーが小さくなるにつれ減

少し、3 eV以下のエネルギーでは $10^3\text{cm}^{-1}$ 以下に減少する。

そこで波長の異なる ( $\lambda=370, 400, 460$  nm) 光を照射し、光リーク電流の $P(O_2)$ 依存性を調べた。

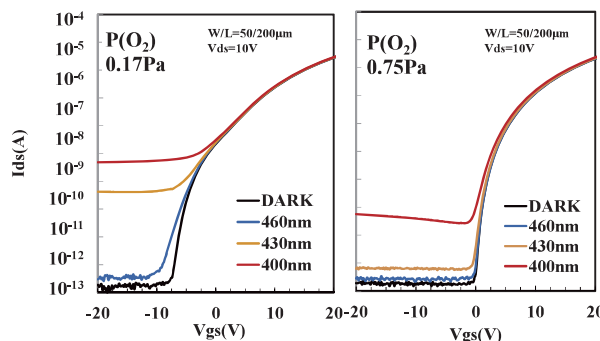


図4 (左)  $P(O_2)=0.17$  Pa, (右)  $P(O_2)=0.75$  Paにて成膜したZnO TFTの光リーク電流

図4に $P(O_2)=0.17$ および0.75Paにて成膜したZnO TFTの光リーク電流を示す。暗状態ではどちらも数百fA程度の低いリーク電流が得られているが $\lambda=430$ や400nmの可視から近紫外光照射時のリーク電流に明確な差が見られており、 $P(O_2)$ の減少により可視から近紫外光照射時の光リーク電流が増大することが明らかになった。この光リーク電流の起源としては、 $\lambda=460\text{nm}$ の光照射ではほとんど差が見られないことから図2 (b) に示した伝導帯近傍のドナー準位の影響とは考えにくく、 $P(O_2)$ の減少により価電子帯近傍にも欠陥準位が形成されていることを示唆している。

図5に実験結果から想定されるZnO中のサブギャップ準位を示す。

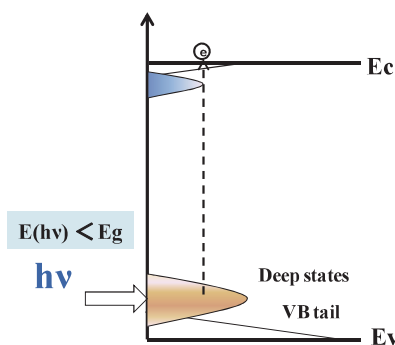


図5 ZnO中のサブギャップ準位

伝導帯近傍 ( $E_c-E$ ) ~0.5 eVの準位は図2 (b) に示したドナー欠陥であり、価電子帯近傍の欠陥は占有された電子トラップと考えられる。これら双方の欠陥は $P(O_2)$ の減少とともに増大し、伝導帯近傍

の欠陥は暗状態でのTFT特性に影響し、価電子帯近傍の欠陥は可視～近紫外光照射時のリーク電流の起源となっていると考えられる。価電子帯近傍に高密度の電子トラップが形成されることは非晶質酸化物半導体であるInGaZnOでも報告されている。<sup>10)</sup>

### 3-3 酸素分圧が欠陥準位密度に与える影響

図2 (b) ならびに図5に示したようにZnO製膜時のP(O<sub>2</sub>)を減少することにより、価電子帯 (E<sub>v</sub>) ならびに伝導帯 (E<sub>c</sub>) 近傍に形成される欠陥準位密度が増大することを明らかにした。P(O<sub>2</sub>)の減少により欠陥準位密度が増大することよりZnO中の酸素欠損 (V<sub>O</sub>)が増大していることが示唆される。しかしながら、スパッタリング製膜ではZnOセラミックをターゲットとして用いているにもかかわらず、欠陥準位密度が強くP(O<sub>2</sub>)に依存する要因を明らかにするため、酸素同位体をスパッタリングガスに用い、ZnO膜中に存在する酸素がターゲット由来であるか、製膜雰囲気由来であるかを調べた。

ZnO膜中に存在する酸素の<sup>18</sup>Oならびに<sup>16</sup>O濃度を二次イオン質量分析 (SIMS) により調べた結果を図6に示す。

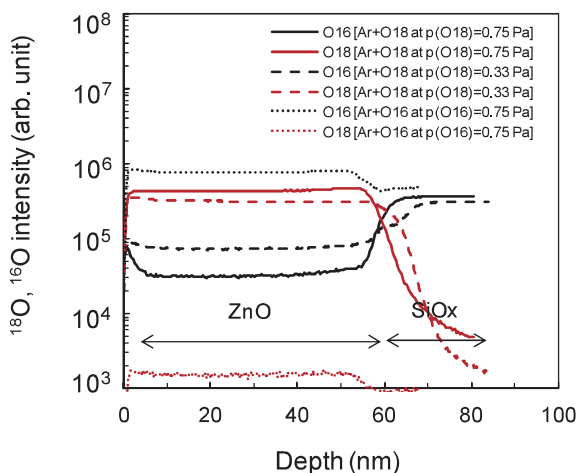


図6 ZnO薄膜中の<sup>16</sup>O、<sup>18</sup>O濃度 (SIMS)

スパッタガスにArと酸素 (<sup>16</sup>O) を用いた場合、膜中の<sup>18</sup>O濃度は同位体存在比 (~0.2%) 程度である。しかしながら、スパッタガスをArと同位体酸素 (<sup>18</sup>O) に変更することでZnO膜中の<sup>18</sup>O濃度は2桁以上増大し、ZnO製膜時の雰囲気からの酸素取り込みが膜中酸素濃度に大きく影響していることが明らかとなった。Arと同位体酸素 (<sup>18</sup>O) をスパッタガスに用い、P(O<sub>2</sub>)を0.75 Paから0.33 Paに減少

することにより膜中の<sup>18</sup>O濃度 (スパッタガス由来) が減少する一方で、<sup>16</sup>O濃度 (ターゲット由来) が増大した。これらの結果から、ZnO薄膜中の酸素は主にターゲット表面もしくはスパッタ中におけるスパッタガスに含まれる酸素とターゲット元素のZnの酸化反応によるものであると考えられる。このためZnO製膜時のP(O<sub>2</sub>)減少により膜中酸素濃度が減少し、形成された酸素欠損が欠陥準位の起源となっていると考えられる。

### 3-4 可視光照射がTFT信頼性に与える影響

酸化物TFTの実用化には電氣的バイアスストレス印加における信頼性が重要である。加えて酸化物TFTでは負バイアスストレス印加時に光照射を行うことでしきい値電圧が極めて大きく負シフトすることが報告されている。これら光照射下におけるTFT特性の不安定性の要因は明確でなく、図5に示すZnO中のサブギャップ準位、特に価電子帯近傍の準位が影響していることが想定される。そこでゲートバイアスストレス印加時に波長の異なる光照射を行い、信頼性に与えるサブギャップ準位の影響を評価した。信頼性評価に用いたTFTはP(O<sub>2</sub>)=0.75 Paにて作製した試料を用い、光照射の有無ならびに波長の影響を評価した結果を図7に示す。

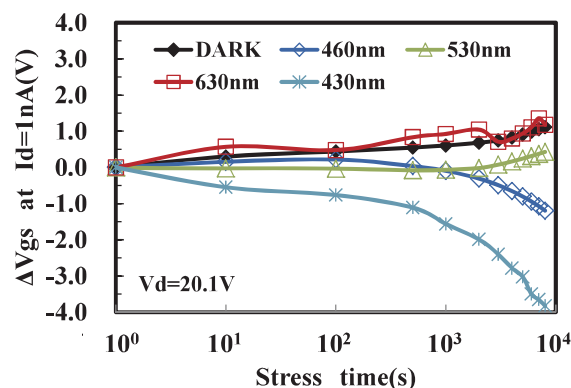


図7 負バイアスストレス印加におけるしきい値シフトの光照射波長依存性

信頼性試験はゲート電圧 (V<sub>g</sub>) を-20V、ソース・ドレイン電圧は接地電位とし、室温で8,000秒のストレスを印加し、伝達特性の変化よりしきい値シフト量を算出した。

図7に示すように光照射を行わない暗状態ではやや正方向へのしきい値シフトが見られた。一方、630nm (赤)、530nm (緑) の光照射下においてはしきい値シフト量および傾向ともに暗状態と優位差

がない結果が得られている。しかしながら、460nm (青) 光照射においてはしきい電圧の負シフトが見られており、赤や緑光照射とは明確に異なる傾向を示した。また波長を430nmにすることでしきい値の負シフトはより顕著になった。

これらの結果より、価電子帯近傍の電子トラップは光リーク電流のみならず、可視光照射下でのTFT信頼性にも大きく影響を与えることを示した。

#### 4. まとめ

ZnO薄膜中のサブギャップ準位がTFT特性ならびに可視光照射時の光リーク電流・信頼性に与える影響に関して検討した。ZnOスパッタ時の酸素分圧を減少することで、価電子帯近傍にドナー欠陥および伝導帯近傍に電子トラップが形成されることを示した。これらドナー欠陥や電子トラップの形成にはZnO膜中に存在するスパッタガス由来の酸素が大きく影響していることを示した。

また、これら伝導帯近傍のドナー欠陥準位密度は暗状態のTFT特性、特にサブスレッショルド特性に影響を与えること、価電子帯近傍の電子トラップは光リーク電流や光照射下での信頼性に影響を与えることを明らかにした。

可視光透明トランジスタの実現にはこれら価電子帯近傍の電子トラップの低減が極めて重要である。

#### 謝辞

本研究にご協力いただいた龍谷大学木村睦教授、松田時宜助教、京都大学藤田静雄教授、鎌田雄大博士(日立製作所(株))、奈良先端科学技術大学院大学浦岡行治教授、高知工科大学平尾孝教授、平松孝浩博士(東芝三菱産業システム(株))をはじめとする関係各位に感謝します。

なお、本研究の一部は科研費基盤研究(C) No.23560408、(株)半導体理工学研究センターISプログラムの支援を得て実施しました。

#### 参考文献

- (1) R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, "ZnO-based transparent thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, **82**, pp. 733-735, (2003).
- (2) P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, Jr., "Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **82**, pp. 1117- 1119 (2003) .

- (3) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors," *Nature*, **432**, pp. 488-492 (2004).
- (4) S. Aihara, H. Seo, M. Namba, T. Watabe, H. Ohtake, M. Kubota, N. Egami, T. Hiramatsu, T. Matsuda, M. Furuta, H. Nitta, and T. Hirao, "Stacked image sensor with green- and red-sensitive organic photoconductive films applying zinc oxide thin-film transistors to a signal readout circuit," *IEEE trans. Electron Devices*, **56**, pp. 2570-2576 (2009).
- (5) Y. Kamada, S. Fujita, T. Hiramatsu, T. Matsuda, H. Nitta, M. Furuta, and T. Hirao, "Photo-leakage current of zinc oxide thin-film transistors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 03CB03 (2011).
- (6) H. Oh, S-M. Yoon, M. K. Ryu, C-S. Hwang, S. Yang, and S-H. Ko Park, "Photo-accelerated negative bias instability involving subgap states creation in amorphous In-Ga-Zn-O thin film transistor," *Appl. Phys. Lett.*, **97**, pp. 183502-1~3 (2010).
- (7) M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Matsuda, C. Li, H. Furuta, and T. Hirao, "Oxygen bombardment effects on average crystallite size of sputter-deposited ZnO films," *J. Non-cryst. Sol.*, **354**, pp. 1926-1931 (2008).
- (8) T. Hirao, M. Furuta, T. Hiramatsu, T. Matsuda, C. Li, H. Furuta, H. Hokari, M. Yoshida, H. Ishii, and M. Kakegawa, "Bottom-gate zinc oxide thin-film transistors (ZnO TFTs) for AM-LCDs," *IEEE trans. Electron Devices*, **55**, pp. 3136-3142 (2008).
- (9) M. Furuta, Y. Kamada, M. Kimura, T. Hiramatsu, T. Matsuda, T. Furuta, C. Li, S. Fujita, and T. Hirao, "Analysis of hump characteristics in thin-film

transistors with ZnO channels deposited by sputtering at various oxygen partial pressures,” IEEE Electron Device Lett. **31**, pp. 1257-1259 (2010).

(10) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono,

“Origins of high mobility and low operation voltage of amorphous oxide TFTs: electronic structure, electron transport, defects and doping,” J. Disp. Tech., **5**, pp. 468-48 (2009).

# Influence of Density of States of ZnO film on Electrical Properties and Reliability of ZnO Thin-Film Transistors

Mamoru Furuta\*, Shin-ichi Shimakawa

(Received: April 14th, 2012)

\*School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology  
Institute for Nanotechnology, Kochi University of Technology  
185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami city, Kochi 782-8502, Japan

E-mail: \*furuta.mamoru@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** Recently, high mobility ( $\mu$ ) metal oxide semiconductor based thin-film transistors (TFTs) have received considerable attention for next generation flat panel displays. The oxide TFTs have shown the ability to replace low  $\mu$  ( $\sim 0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) amorphous-silicon TFTs due to their superior electrical properties. Moreover zinc oxide (ZnO) TFTs have a potential for applying the transparent electronics application since a band gap of ZnO is  $\sim 3.3 \text{ eV}$ . However, the density of states (DOS) is formed in a forbidden-gap of amorphous and microcrystalline oxide semiconductors due to their structural and intrinsic defects. The DOS influences electrical properties and reliability especially under visible light irradiation. In this paper, we discuss the influence of DOS on electrical properties, photo-leakage current, and photo-induced instability.