

博士学位論文

低温形成 $\text{Ag}_x\text{O}/\text{InGaZnO}_x$ 界面における Schottky 特性の起源と
そのフレキシブルデバイス応用

Origin of Schottky properties in low-temperature-processed
 $\text{Ag}_x\text{O}/\text{InGaZnO}_x$ interface and its application to flexible devices

高知工科大学大学院 工学研究科

博士後期課程 基盤工学コース

学籍番号 1216007

曲 勇作

Yusaku Magari

学位論文審査委員

主指導教員 古田 守 教授

副指導教員 前田 敏彦 教授

副指導教員 山本 哲也 教授

副指導教員 牧野 久雄 教授

副指導教員 川原村 敏幸 教授

2020年3月18日

目次

第一章 序論

1.1 はじめに.....	1
1.2 非晶質酸化物半導体.....	2
1.3 InGaZnO _x (IGZO) 低温形成に関する従来研究.....	6
1.4 IGZO への Schottky 接合形成技術に関する従来研究.....	6
1.5 本研究の目的、独創性・新規性、意義.....	9
1.6 本論文の構成.....	11
参考文献.....	12

第二章 Ag_xO/IGZO 界面での Schottky ダイオード発現の起源

2.1 はじめに.....	17
2.2 IGZO Schottky ダイオード作製プロセスおよび評価方法.....	18
2.2.1 Schottky ダイオード作製プロセス.....	18
2.2.2 硬 X 線光電子分光法 (HAXPES).....	20
2.3 Ag _x O の膜物性評価.....	22
2.3.1 電気特性および光学特性.....	22
2.3.2 構造評価.....	24
2.4 IGZO Schottky ダイオード特性.....	26
2.5 IGZO Schottky ダイオード特性と Ag _x O 仕事関数の関係.....	28
2.5.1 仕事関数評価.....	28
2.5.2 HAXPES による状態密度分析.....	29
2.6 Ag _x O/IGZO Schottky ダイオード特性向上に関する考察.....	30
2.7 結言.....	34
参考文献.....	35

第三章 IGZO 成膜時の水素添加が Schottky ダイオード特性に与える影響

3.1 はじめに.....	37
3.2 Ar+O ₂ スパッタ IGZO Schottky ダイオード.....	38
3.2.1 成膜酸素分圧の影響.....	38
3.2.2 アニール温度の影響.....	40
3.3 水素添加スパッタ IGZO 成膜条件.....	41

3.4	水素化 IGZO の電気特性.....	42
3.5	水素化 IGZO Schottky ダイオード.....	43
3.6	Schottky ダイオードの逆方向電流・光応答特性の評価.....	44
3.6.1	逆方向リーク電流特性.....	44
3.6.2	光応答特性.....	46
3.7	水素化 IGZO の光学特性.....	48
3.8	水素化 IGZO による Schottky ダイオード特性向上に対する考察.....	49
3.9	フレキシブル IGZO Schottky ダイオード.....	51
3.10	本研究成果の位置づけ.....	52
3.11	結言.....	54
	参考文献.....	55

第四章 水素化 IGZO の膜物性

4.1	はじめに.....	59
4.2	電気特性.....	60
4.3	SIMS による膜中水素量評価.....	64
4.4	光学特性.....	65
4.5	HAXPES による化学結合状態・ギャップ内欠陥準位評価.....	68
4.5.1	価電子帯スペクトルおよびギャップ内欠陥準位.....	68
4.5.2	内殻スペクトル.....	71
4.6	XAFS による局所構造評価.....	76
4.7	XRR による膜密度評価.....	80
4.8	TDS による膜安定性評価.....	82
4.9	水素化 IGZO による低温での欠陥低減機構に関する考察.....	85
4.10	結言.....	88
	参考文献.....	89

第五章 IGZO Schottky ダイオードの MES-FETs デバイス応用

5.1	はじめに.....	92
5.2	MES-FETs 作製プロセス.....	93
5.3	IGZO 単層チャネル MES-FETs 特性.....	95
5.3.1	Ar+O ₂ スパッタ IGZO.....	95
5.3.2	水素化 IGZO.....	98
5.4	水素化 IGZO 積層チャネル MES-FETs 特性.....	99
5.5	水素化 IGZO 積層チャネルにおけるキャリア分布.....	100

5.5.1 Hall 効果測定による IGZO 積層膜のキャリア濃度評価.....	100
5.5.2 C-V 測定によるキャリア濃度の深さ依存性評価.....	101
5.6 膜中水素とキャリア分布の関係.....	103
5.7 IGZO および水素化 IGZO の光学特性.....	105
5.8 組成の異なる IGZO によるヘテロ接合 MES-FETs	106
5.9 水素化 IGZO 積層チャネル MES-FETs による特性向上 メカニズムに関する考察	108
5.10 本研究成果の位置づけ.....	109
5.11 結言	111
参考文献	112

第六章 総括

6.1 本研究で得られた知見.....	114
6.2 総括.....	116
謝辞.....	117
研究業績	119

第一章

序論

1.1 はじめに

人類はこれまで狩猟社会 (Society 1.0)、農耕社会 (Society 2.0)、工業社会 (Society 3.0)、情報社会 (Society 4.0) と、科学技術を発展させることで、安全・安心、利便性・効率性、豊かさを向上させ社会のあり方を変化させてきた。そして今、5G (第 5 世代移動通信システム)、AI (Artificial Intelligence)、IoT (Internet of Things) などの革新的技術の到来により、政府は第 5 期科学技術基本計画において、創造社会 (Society 5.0) を提唱した。Society 5.0 ではヒューマンセントリック (人間中心) という概念が注目されており、人間が人ならではの多様な想像力や創造力を発揮して、社会を共に創造していくことが重要視されている。

こういった技術革新に伴う社会変化の中、情報の収集・蓄積・解析を担い人間生活に密接にかかわる電子デバイスの重要性は今後益々高まっていくと予想される。電子デバイスをいかに人に快適なものとして提供できるかということで、高使用感といった新たな価値がデバイスには求められてくるようになった。これは、適度な大きさで軽く・薄く持ち運びに便利、形状自由度の要求性能となっていき、これを実現するデバイスとしてフレキシブルデバイスに期待が寄せられている。

また新たな半導体材料の発見は、新規電子デバイスの創成に寄与してきた。本論文の研究対象である非晶質酸化物半導体 InGaZnO_x (IGZO) は、室温形成しても非晶質 Si より 10 倍以上優れた電気特性を示すことから、フレキシブルデバイスの半導体材料として期待されており、可能性豊かな材料である。材料のポテンシャルを最大限に引き出しつつ、耐熱性の低いプラスチックフィルム上にデバイスを低温作製できれば、フレキシブルなディスプレイやセンサーなどの革新的なデバイスへの応用が期待される。薄く、軽く、折り曲げられるフレキシブルデバイスが実現すれば、将来我々はより自然に情報とつながることができる。

本章ではこれらの研究背景をふまえ、本研究の目的と意義について記述する。

1.2 非晶質酸化物半導体

フレキシブルなディスプレイやセンサーなどの実現には、まず基板が薄く・柔軟である必要がある。そのため、基板にはプラスチックフィルムが用いられる。プラスチックフィルムにはデバイス作製プロセスに対応できる様々な性能が要求される。具体的には、耐熱性、表面平滑性、耐溶剤性、高い水蒸気バリア性に加え、熱膨張係数が小さく寸法安定性の高いフィルムが求められる。代表的なフレキシブル基板の特徴を表 1.1 にまとめた¹⁾。高耐熱のプラスチックとして、ポリイミド (PI) が知られている。しかし、PI フィルムは高い耐熱性を有するが、透過率が 30 - 60% と低く、高コストという課題がある。一方、PET (ポリエチレンテレフタレート) や PEN (ポリエチレンナフタレート) などは透明性が高く、低コストのプラスチック材料として一般に知られている。現状、PEN フィルムは熱膨張係数に優れることからフレキシブルデバイスの基板材料として有力候補である。本研究では、PEN フィルム上でのフレキシブルデバイスの実現を視野に、プロセス温度 150 °C 以下で良好なデバイス特性の実現を目指した。

表 1.1 各フレキシブル基板の特徴¹⁾

基板	PET	PEN	PES	PI
ガラス転移温度 (°C)	80	150	220	> 300
線膨張係数 (ppm/°C)	60	20	75	8 - 20
透過率 (%)	90	87	89	30 - 60
コスト	◎	◎	○	△

金属絶縁体半導体電界効果トランジスタ (MIS-FETs) は最も代表的なトランジスタ構造であり、フレキシブルなディスプレイやセンサー応用に向け、MIS-FETs の低温形成に関する研究が世界中で活発に行われている。デバイス特性を大きく左右するのが半導体である。半導体層として、これまで Si が最も広く研究され、多くの電子デバイスに搭載されている。その他、有機半導体や酸化物半導体が知られており、各種半導体の基本性能を表 1.2 に示している。フレキシブルデバイス用の半導体材料としては、低温・低コストで作製することができ、高いキャリア移動度を示す高性能半導体が求められる。低温多結晶シリコン (LTPS, Low Temperature Poly-Silicon) は、 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上の高移動度を示すが、結晶化プロセスで高温プロセスを要するため、使用できるプラスチックフィルムの選択肢が少ない²⁻⁵⁾。水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) は、結晶化プロセスを必要としないため LTPS に比較し低温ではあるものの、移動度が低いという欠点がある⁶⁾。有機半導体はプロセス温度が 150 °C 以下と低く、さまざまな低コストのプラスチックフィルムを適用でき、また塗布成膜が可能であることから非常に魅力的な材料である。移動度向上に向け、近年では低分子有機半導体を中心に材料開発が進み⁷⁾、移動度 $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上も

ターゲットになりつつあるが、未だ LTPS や酸化物半導体と比べて移動度が低く、特性の長期信頼性にも課題がある。一方、酸化物半導体は InGaZnO_x (IGZO) に代表されるように、室温にてスパッタ成膜が可能であり、非晶質構造を持ちながら a-Si:H に比較し、10 倍以上の移動度を示し、長期信頼性にも優れていることからフレキシブルデバイス実現に向け最も有望な半導体材料として注目されている^{6,8-10}。しかしながら、高い電気的性能を確保するためには成膜後 300 - 400 °C 程度の熱処理を必要とし、低温化の壁となっている。

表 1.2 各種半導体の基本性能

半導体材料	a-Si:H	LTPS	有機	酸化物
成膜法	PE-CVD	PE-CVD+ELA	塗布	スパッタ
電界効果移動度 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	0.5 - 1.5	> 100	1 - 5	10 - 50
プロセス温度 (°C)	< 350	500	< 150	RT - 400
長期安定性	△	◎	×	○

図 1.1 に示す様に、Si などの共有結合性の強い半導体では、空間的指向性の強い sp^3 混成結合により伝導帯最下端 (CBM, Conduction-Band Minimum) および価電子帯上端 (VBM, Valence-Band Maximum) が構成されるため、結晶性の低下 (非晶質化) に伴う結合角の乱れが電子構造に強く影響を与え、その結果 CBM および VBM に裾状欠陥準位を形成し、キャリアを局在化させる^{6,8-10}。そのため、単結晶 Si (c-Si) を活性層に用いた n 型 MIS-FET の電界効果移動度は $1,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超えるのに対し、非晶質 Si (a-Si:H) では $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下を示す。

一方、酸化物半導体は金属イオンと酸素イオンの電気陰性度の差が大きいため、イオン性の高い結合から構成されている。CBM は金属イオンの非占有 s 軌道が、VBM は主に酸素イオンの 2p 軌道が支配的であり、CBM と VBM の性質が大きく異なるバンド構造を有している。そこで、Hosono らは高電子移動度を有する非晶質酸化物半導体の材料設計指針として、以下の式

$$M: (n-1)d^{10}ns^0 \quad (n = 5, 6) \quad (1.1)$$

で表される電子配置 (n: 主量子数) を持つポスト遷移金属 (M) の酸化物は、非晶質膜であっても単結晶に匹敵する電子移動度を有するという仮説を示した^{11,12}。これは図 1.1 に示す様に、酸化物半導体では CBM が球状に大きく広がったポスト遷移金属の非占有 s 軌道により構成されるため、非晶質の様な歪んだ化学結合でも軌道の重なりの変化が小さく、キャリア輸送に影響を受けにくいと考えられている。報告されている単結晶 IGZO TFT と非晶質 IGZO TFT の電界効果移動度はそれぞれ $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり^{8,13}、実験的に上記仮説の妥当性が示されている。

非晶質 IGZO (a-IGZO) 薄膜および単結晶 IGZO (c-IGZO) 薄膜のキャリア輸送特性に関して

は、Hall 効果測定の結果、図 1.2 に示す様にいずれもキャリア濃度の増大に伴って Hall 移動度が増大することが確認されている^{6,9,10}。また Hall 移動度の温度依存性から、a-IGZO, c-IGZO ともに移動度端である伝導帯近傍には平均高さは 100 meV 程度、エネルギー分布は 23 - 42 meV のポテンシャル障壁が存在し、パーコレーション伝導が支配的であるとされている^{9,14-17}。

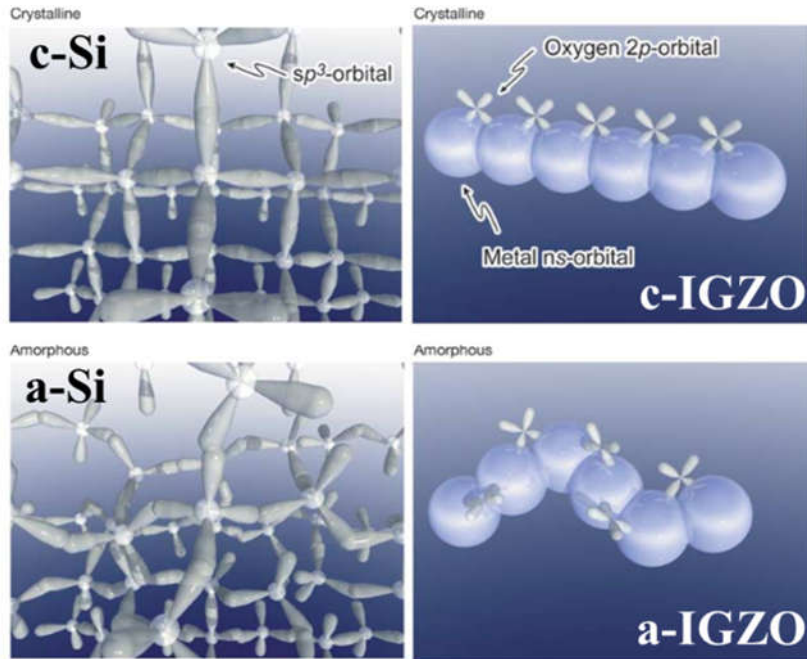


図 1.1 c-Si と a-Si、および c-IGZO と a-IGZO の CBM 軌道イメージ図⁸⁾

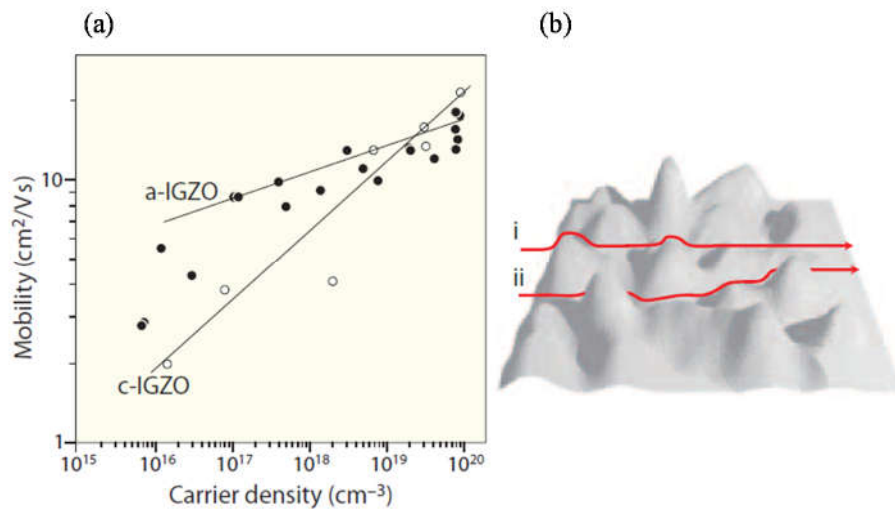


図 1.2 (a) a-IGZO と c-IGZO 薄膜の室温における Hall 移動度のキャリア濃度依存性、
(b) 伝導帯近傍のポテンシャルのイメージ図¹⁰⁾

前述した様に、IGZO 膜はスパッタ法により室温成膜が可能だが、高い電氣的性能を確保するためには成膜後 300 - 400 °C 程度の熱処理を必要とする。これは、成膜直後の IGZO 膜中には様々なギャップ内欠陥準位が存在しており、それら欠陥密度低減に高温熱処理を必要とするためである。IGZO TFT は既に有機 EL ディスプレイや液晶ディスプレイ駆動に用いられており、量産されている一方で、IGZO の局所構造・電子構造・欠陥構造・ドーピング機構など不明な点も多く、基礎研究が必須である。これは IGZO が非晶質であるがゆえに構造解析が制限されることが問題としてある。最近では、第一原理計算などの理論計算による信頼性の高い構造モデルが構築することが可能となったことや、放射光を用いた硬 X 線光電子分光法 (HAXPES, Hard X-ray Photoemission Spectroscopy) によるバンドギャップ内欠陥の直接測定が可能となり、IGZO ギャップ内欠陥準位の起源が明らかになりつつある。

図 1.3 に Kamiya らによって提唱されている a-IGZO の電子構造の概略図を示す¹⁸⁾。HAXPES 測定の結果、VBM から 1.5 eV の間に 10^{20} cm^{-3} を超える状態密度が存在することが報告されている¹⁹⁻²²⁾。この VBM 直上欠陥の起源としては、酸素欠損 (V_o)、配位数が不十分な弱結合酸素 (O_{uc})、不純物水素 (-OH, M-H) などいくつかの見解に分かれているのが現状である¹⁹⁻²⁷⁾。これら VBM 直上欠陥準位は価電子帯側に存在していることから、電子輸送に直接関与しない。一方で、伝導帯近傍に存在する欠陥準位は電子輸送に直結する。CBM から 0.10 - 0.13 eV の位置には浅いドナー準位が⁹⁾、CBM から ~0.2 eV, ~0.3 eV と比較的深い位置には電子トラップとして働く局在準位が存在していることが報告されている^{18,28)}。上記ギャップ内欠陥準位密度、特に CBM 近傍の欠陥準位密度をいかに低温プロセス (150 °C) で低減できるかがフレキシブルデバイス実現には重要となる。

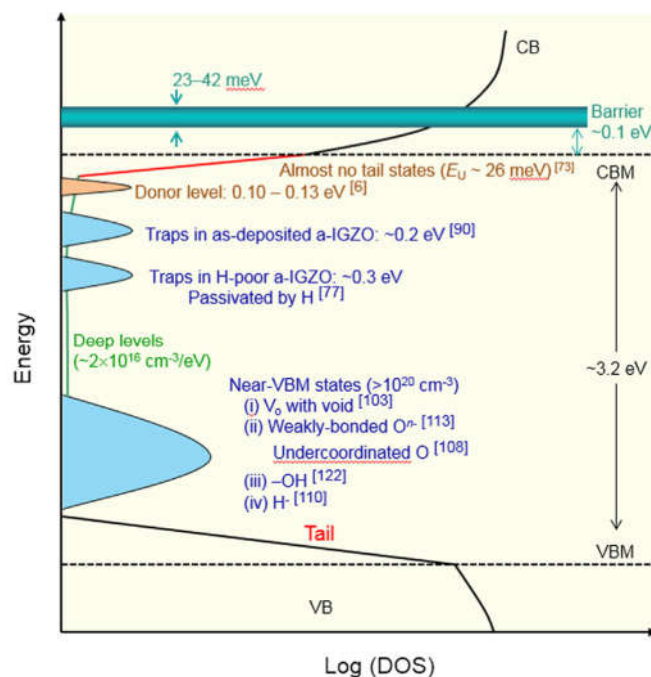


図 1.3 a-IGZO の電子構造の概念図¹⁸⁾

1.3 InGaZnO_x (IGZO) 低温形成に関する従来研究

先に述べた様に、IGZO は室温にてスパッタ成膜が可能であるが、スパッタ成膜中に導入される欠陥の修復には 300 - 400 °C 程度の熱処理を必要とし、低温化の壁となっている。これまで、酸化物半導体の主たる欠陥である酸素欠損の低温プロセスによる低減を目的に、IGZO 成膜後のオゾン雰囲気アニール²⁹⁾、高圧酸素ガスアニール³⁰⁾、水蒸気アニール^{31,32)}、紫外線照射下でのアニール³³⁾、磁場印加下でのアニール³⁴⁾、電流や電圧印加下でのアニール処理など^{35,36)}、熱以外の形態でエネルギー供給し膜の酸化を促進する手法が取られてきた。その結果、150 °C 程度の低温プロセスにおいても電気特性が向上することが報告されている。

一方、我々の研究グループでは、IGZO スパッタ成膜時にアルゴンおよび酸素に加え還元ガスである水素を微量添加することで、IGZO 薄膜トランジスタ (TFT) の低温活性化 (150 °C) に有効であることを報告している³⁷⁾。しかしながら、水素添加した IGZO 膜のキャリア輸送特性や電子状態など不明な点が多い。従来研究により、実際に作製した TFT の IGZO チャンネル中には、絶縁膜からの拡散、及びスパッタ成膜時の残留水分の取り込みによって、意図していない量の不純物水素が存在していることが報告されていた^{38,39)}。また、水素が IGZO に対しシャロドナーとして働くことがよく知られている一方で^{9,22,40-44)}、水素が IGZO 膜中の電子トラップを終端している可能性も示唆されており⁴⁵⁻⁵³⁾、IGZO の電子物性に対する不純物水素の影響は議論の途上にあつた。水素は最も軽い元素がゆえに、決して取り除ききれない不純物である。すなわち、水素添加 IGZO の膜物性の理解と制御は更なるプロセス低温化に繋がるだけでなく、非晶質酸化物半導体への水素の役割を理解する上でも極めて重要である。

1.4 IGZO への Schottky 接合形成技術に関する従来研究

これまで IGZO TFT の低温形成に関する研究の多くは MIS-FETs の構造が対象であり、高品質なゲート絶縁膜および絶縁膜/半導体界面の形成には 400 °C 程度の高温プロセスを要し、プラスチックフィルム等の耐熱性の劣る基板上への形成には課題がある。

一方、金属と半導体の Schottky 接合を利用した金属半導体電界効果トランジスタ (MES-FETs) はゲート絶縁膜を必要としないため、プロセス温度の低温化や低動作電圧化が可能であると同時に、バルク伝導であるため MES-FETs の高信頼性が期待できる。良好な MES-FETs 特性を実現するためには、高品質な Schottky 界面の形成が不可欠である。

金属と IGZO のような n 型半導体とを接合した場合、理想的な Schottky 接触ならば Schottky 障壁高さ (ϕ_b) は以下の式で表される。

$$q\phi_b = q(\phi_m - \chi_s) \quad (1.2)$$

ϕ_m は金属の仕事関数、 χ_s 半導体の電子親和力（IGZO では約 4.3 eV）である。（1.2）式より、仕事関数の大きな金属を選択すれば、 ϕ_b を高くできることがわかる。しかし、現実の金属/半導体界面では、半導体の表面欠陥準位に起因したトンネル効果やピニング現象、さらに鏡像効果の影響により、実際の ϕ_b は $\phi_m - \chi_s$ より低い値を示す。

これまで IGZO Schottky ダイオード（SDs）特性向上に向け、様々な Schottky 電極材料が用いられてきた。図 1.4 にこれまでに報告されている IGZO SDs から得られた ϕ_b および n を示す。 ϕ_b および n は IGZO SDs の電流密度-電圧（J-V）特性から熱電子放出理論式（1.3）により導出している⁵⁴⁾。

$$J = A^*T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{k_B T}\right) \left\{ \exp\left[\left(\frac{q(V - JR_S)}{nk_B T}\right)\right] - 1 \right\} \quad (1.3)$$

T は絶対温度、 q は素電荷、 k_B はボルツマン定数、 V は印加電圧である。 A^* はリチャードソン定数、 R_S は直列抵抗である。

IGZO 表面には酸素欠損などの表面欠陥欠陥準位が多く存在することが知られており²⁰⁾、IGZO 表面へのトップコンタクト構造では、Ohmic 接合に近い特性を示す^{55,56)}。そのため仕事関数の大きな Pt (5.6 eV)^{55,57-60)}、Pd (5.1 eV)⁶¹⁻⁶⁹⁾、PEDOT:PSS (5.0 eV)⁷⁰⁾上に IGZO を成膜したボトムコンタクト構造において Schottky 接合が報告されているが、多くの場合 ϕ_b は 1 eV 未満を示している（図 1.4）。一方で、我々の研究グループでは Pt や Pd に比較し仕事関数の小さな Ag (4.7 eV) を反応性スパッタ法で酸化させ Ag_xO/IGZO 酸化物界面を形成することでトップコンタクト構造においても高い ϕ_b を形成し、良好なダイオード特性が得られることを報告している⁷¹⁾。

また、単結晶 ZnO への Schottky 接合形成に関する先行研究において、Hyland らによって反応性スパッタ法で成膜した金属酸化物電極による Schottky 特性向上機構について以下の 3 点について述べられている⁷²⁾。図 1.5 に示す様に、1) 金属酸化物の仕事関数増大効果、2) ZnO 表面に吸着している水酸化物イオン由来の電子蓄積層の除去効果、3) フェルミレベルピニングの原因となる表面酸素欠損の低減効果、これらの効果により、高品質な Schottky 界面が形成される。しかしながら、Ag_xO の酸化状態や仕事関数増大メカニズム、また Ag_xO/IGZO 界面電子状態など不明な点も多く、界面物性の理解と制御はデバイス応用の観点からも重要である。

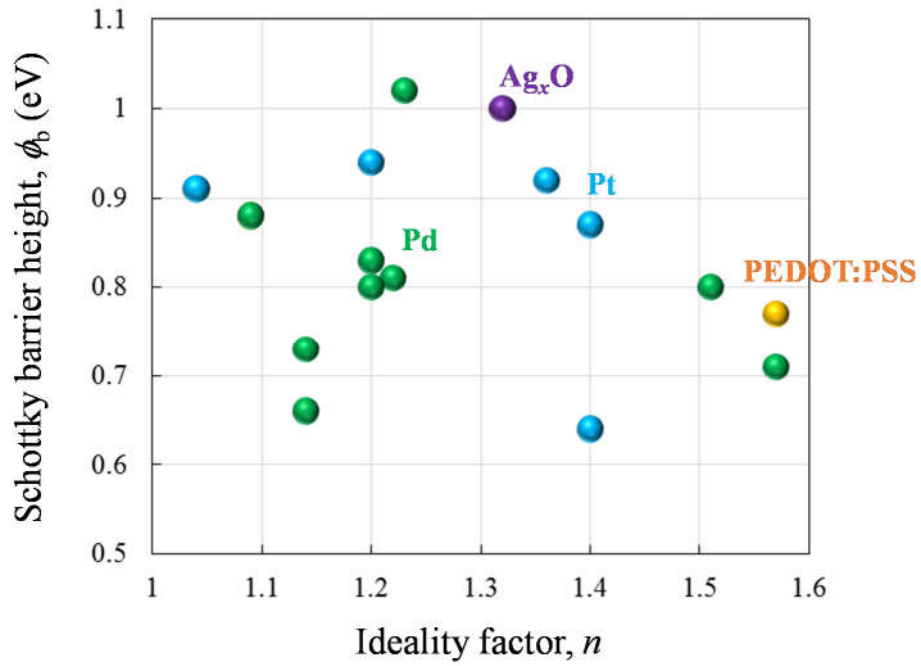


図 1.4 様々な Schottky 電極を用いて作製された IGZO SDs の ϕ_b および n

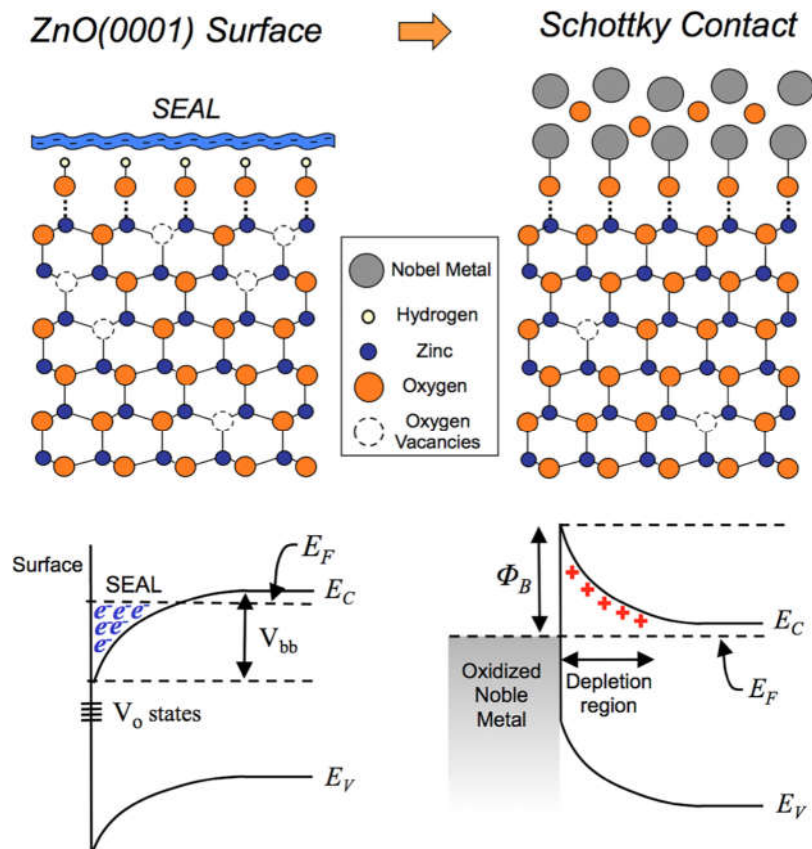


図 1.5 単結晶 ZnO と金属酸化物の接合前後におけるバンドダイアグラム⁷²⁾

1.5 本研究の目的、独創性・新規性、意義

本研究の目的

本研究は、IGZO Schottky ダイオードのフレキシブルデバイス応用に向け、①高品質な $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ Schottky 界面制御技術並びに、②IGZO の低温形成技術の確立を目的に、下記①、②に示す低温プロセス (150 °C) による IGZO Schottky ダイオード特性制御を目指した研究に取り組んだ。

① 高品質な $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ Schottky 界面制御

これまで仕事関数の大きな Pt (5.6 eV) や Pd (5.1 eV) 上に IGZO を成膜したボトムコンタクト構造において Schottky 接合が報告されているが、IGZO 表面へのトップコンタクト構造では、酸素欠損などの表面欠陥の影響を受け Ohmic 接合となる。一方で、我々の研究グループでは Pt や Pd に比較し仕事関数の小さい Ag (4.7 eV) を反応性スパッタ法で酸化させ $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 酸化物界面を形成することでトップコンタクト構造においても良好な特性が得られることを報告している。しかしながら、 Ag_xO の酸化状態と仕事関数の関係や $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面電子状態など不明な点も多く、界面物性の理解と制御はデバイス応用の観点からも重要である。そこで本研究では、これまで明らかにされてこなかった Ag_xO の仕事関数増大機構について、バルク敏感 (~20 nm) な $\text{CrK}\alpha$ 硬 X 線源 (5415 eV) を用いた X 線光電子分光法 (XPS) によりスパッタエッチングすることなくバルクの電子状態を評価することで、 $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面での Schottky ダイオード発現の起源を明らかにする。

② IGZO の低温形成

IGZO は室温にてスパッタ成膜が可能であるが、スパッタ成膜中に導入される欠陥の修復には 300 - 400 °C 程度の熱処理を必要とし、実際にプラスチックフィルム上にデバイスを作製する際のボトルネックである。これまで酸化物半導体の主たる欠陥である酸素欠損の低温プロセスによる低減を目的に、IGZO 成膜後に熱以外の形態でエネルギー供給し、膜の酸化を促進する手法が取られてきた。一方、我々の研究グループでは、IGZO スパッタ成膜時にアルゴンおよび酸素に加え還元ガスである水素を微量添加することで、IGZO TFT の低温活性化 (150 °C) に有効であることを報告している。一般に水素が IGZO に対しシャロードナーとして働くことがよく知られている一方で、水素が IGZO 膜中の電子トラップを終端している可能性も示唆されている。また、IGZO 成膜時に導入した水素が電子物性に与える影響は議論の途上であった。そこで本研究では、IGZO 成膜時の水素添加が Schottky ダイオード並びに MES-FETs 特性に与える影響について検討すると同時に、水素化 IGZO 膜のキャリア輸送特性および、局所構造、電子構造を評価することで、水素添加による欠陥低減メカニズムについて考察し、高品質 IGZO の低温形成に取り組んだ。

本研究の独創性・新規性

前述したように、 Ag_xO を Schottky 電極に用いた IGZO Schottky ダイオードに関しては、従来研究により既に報告があったが、 Ag_xO の酸化状態と仕事関数の関係や $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面電子状態に関する知見が少なかった。また、 Ag_xO の表面状態は容易に変化してしまい、従来の軟 X 線源による XPS 解析では膜本来の電子状態を評価することが困難であった。そこで、本学所有の $\text{CrK}\alpha$ 線を X 線源に有するバルク敏感な硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により、 Ag_xO バルクの電子状態を評価することで、 Ag_xO 仕事関数増大メカニズム並びに $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面での Schottky ダイオード発現の起源を明らかにした。 Ag_xO 酸化度は仕事関数制御において極めて重要であり、仕事関数制御可能な Ag_xO の有用性を示した。

IGZO の低温形成に関してはこれまで、IGZO 中の酸素欠損低減を目的に熱以外の形態でエネルギー供給することで膜の酸化を促進する手法が取られてきた。これに対し我々は、IGZO 成膜ガスに水素を微量添加する手法をとっており、還元ガスにより酸素を取り除くという観点において従来とは大きく異なる欠陥低減アプローチと言える。また、水素化 IGZO を Schottky ダイオードや MES-FETs の半導体層に用いたのは本研究が初めてである。また、HAXPES や X 線吸収微細構造 (XAFS) 分析により、水素化 IGZO の電子物性を評価し、欠陥低減メカニズムを考察した点も本研究の特徴である。さらに本研究により、これまで報告されている IGZO Schottky ダイオードの中で最も良好な特性を 150°C プロセスで実現し、フレキシブル基板上でも良好な特性を確認した。MES-FETs においても 150°C プロセスにてこれまでの多結晶・非晶質酸化物半導体 MES-FETs の中で最も良好な特性を実証した。この様に、デバイスにおいてもこれまでにない特性を低温プロセスで達成し、フレキシブルデバイス実現への可能性を示したことは本研究の最大の成果と言える。

本研究の意義

薄くて軽く、持ち運び便利なフレキシブルデバイス実現に向け、これまで酸化物半導体デバイスの低温形成に関する研究が活発に行われてきた。それらの多くは金属絶縁体半導体電界効果トランジスタ (MIS-FETs) の構造が対象であった。本研究では、非晶質酸化物半導体デバイスの新たな選択肢を開拓するため、非晶質酸化物半導体への高品質な Schottky 接合形成技術の開発を行った。本研究の意義は、これまで明確にされてこなかった Ag_xO と IGZO の酸化物界面による Schottky 接合メカニズムを解明し、水素を用いた膜物性・デバイス特性制御により、 $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面制御技術を確立することで、酸化物エレクトロニクスの発展に貢献しようとするものである。

1.6 本論文の構成

第一章 序論

本研究の背景、また IGZO 低温形成並びに Schottky 接合形成に関する先行研究を示し、IGZO Schottky フレキシブルデバイス応用における課題について述べ、本研究の目的と意義について示した。

第二章 Ag_xO /IGZO 界面での Schottky ダイオード発現の起源

反応性スパッタ法により各酸素流量比で成膜した Ag_xO を IGZO Schottky ダイオードの Schottky 電極に用い、ダイオード特性に与える影響について述べる。そして、 Ag_xO /IGZO Schottky 界面形成機構を硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による Ag_xO 膜内部 (バルク) の電子状態を評価することにより明らかにし、IGZO へ良好な Schottky 電極を形成するための指針を示す。

第三章 IGZO 成膜時の水素添加が Schottky ダイオード特性に与える影響

IGZO 成膜条件やアニール温度が Schottky ダイオード特性に与える影響について述べる。その中で、IGZO スパッタ成膜時にアルゴン、酸素に加え水素を添加し低温形成 (150 °C) したダイオード特性を示し、新たな Schottky ダイオード特性向上手法を提案する。

第四章 水素化 IGZO の膜物性

IGZO 成膜時に水素を添加した水素化 IGZO 膜のキャリア輸送特性および、局所構造・電子構造を解析し、欠陥低減メカニズムについて述べる。Hall 効果測定・分光光度計測定・HAXPES 測定・X 線吸収微細構造測定・X 線反射法分析・昇温脱離ガス分析など多面的な評価により欠陥低減機構を考察する。

第五章 IGZO Schottky ダイオードの MES-FETs デバイス応用

Ag_xO /IGZO 界面制御技術を発展させ、 Ag_xO を Schottky ゲートに、水素化 IGZO をチャンネルに用いた MES-FETs の低温 (150 °C) 作製に取り組んだ。水素化 IGZO と従来 IGZO の積層チャンネル構造を採用し、水素導入法に起因した、水素の振る舞いの違いを積極的に利用することで、新規デバイスへの可能性を示す。

第六章 総括

各章の内容、および得られた知見について総括し、低温プロセスにより良好な Ag_xO /IGZO 界面を有する IGZO Schottky ダイオードを作製するための指針を示す。

参考文献

- 1) 藤崎好英, 中田充, “フレキシブル有機 EL ディスプレーの研究開発動向”, NHK 技研 R&D No.167 (2018).
- 2) T. Sameshima, S. Usui, and M. Sekiya, “XeCl Excimer Laser Annealing Used in the Fabrication of Poly-Si TFT’s” IEEE Electron Device Lett. **5**, 276-278 (1986).
- 3) S. Higashi, D. Abe, Y. Hiroshima, K. Miyashita, T. Kawamura, S. Inoue, and T. Shimoda, “High-Quality SiO₂/Si Interface Formation and Its Application to Fabrication of Low-Temperature-Processed Polycrystalline Si Thin-Film Transistor”, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. **41**, 3646-3650 (2002).
- 4) M. Kimura, S.W.B. Tam, S. Inoue, and T. Shimoda, “Extraction of Trap Densities at Front and Back Interfaces in Thin-Film Transistors”, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, 71-76 (2004).
- 5) 浦岡行治, “システムオンパネルをめざした低温ポリシリコン薄膜トランジスタ- LTPS-TFT の現状と課題 -”, 三井造船技報, **189** (2006).
- 6) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, Sci. Technol. Adv. Mater. **11**, 044305 (2010).
- 7) H. Iino, T. Usui, and J.I. Hanna, “Liquid crystals for organic thin-film transistors”, Nat. Commun. **6**, 1-8 (2015).
- 8) 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**, 488-492 (2004).
- 9) 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. Technol. **5**, 273-288 (2009).
- 10) T. Kamiya and H. Hosono, “Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors”, NPG Asia Mater. **2**, 15-22 (2010).
- 11) H. Hosono, N. Kikuchi, N. Ueda, and H. “Working hypothesis to explore novel wide band gap electrically conductive amorphous oxides and examples”, Non. Cryst. Solids **198-200**, 165-169 (1996).
- 12) H. Hosono, M. Yasukawa, and H. Kawazoe, “Novel oxide amorphous semiconductors: transparent conducting amorphous oxides”, J. Non. Cryst. Solids **203**, 334-344 (1996).
- 13) K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor”, Science **300**, 1269-1272 (2003).
- 14) A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-InGaZnO₄”, Thin Solid Films **486**, 38-41 (2005).
- 15) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, “Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline InGaO₃(ZnO)₅ films”, Appl. Phys. Lett. **85**, 1993-1995 (2004).
- 16) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Electronic Structures Above Mobility Edges in Crystalline and Amorphous In-Ga-Zn-O: Percolation Conduction Examined by Analytical Model”, J. Disp. Technol. **5**, 462-467

- (2009).
- 17) T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Origin of definite Hall voltage and positive slope in mobility-donor density relation in disordered oxide semiconductors”, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 122103 (2011).
 - 18) K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, and T. Kamiya, “Electronic Defects in Amorphous Oxide Semiconductors: A Review”, *Phys. Status Solidi* **216**, 1800372 (2019).
 - 19) K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano, and H. Hosono, “Subgap states in transparent amorphous oxide semiconductor, In–Ga–Zn–O, observed by bulk sensitive x-ray photoelectron spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202117 (2008).
 - 20) K. Nomura, T. Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi, and H. Hosono, “Depth analysis of subgap electronic states in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O, studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* **109**, 073726 (2011).
 - 21) H. Tang, K. Ide, H. Hiramatsu, S. Ueda, N. Ohashi, and H. Kumomi, “Effects of thermal annealing on elimination of deep defects in amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors”, *Thin Solid Films* **614**, 73-78 (2016).
 - 22) H. Tang, Y. Kishida, K. Ide, Y. Toda, and H. Hiramatsu, “Multiple Roles of Hydrogen Treatments in Amorphous In–Ga–Zn–O Films”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, P365-P372 (2017).
 - 23) Y. Magari, H. Makino, and M. Furuta, “Carrier Generation Mechanism and Origin of Subgap States in Arand He-Plasma-Treated In–Ga–Zn–O Thin Films”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, Q101-Q107 (2017).
 - 24) H. Tang, K. Ishikawa, K. Ide, H. Hiramatsu, S. Ueda, N. Ohashi, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Effects of residual hydrogen in sputtering atmosphere on structures and properties of amorphous In-Ga-Zn-O thin films”, *J. Appl. Phys.* **118**, 205703 (2015).
 - 25) T. Orui, J. Herms, Y. Hanyu, S. Ueda, K. Watanabe, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Charge Compensation by Excess Oxygen in Amorphous In–Ga–Zn–O Films Deposited by Pulsed Laser Deposition”, *IEEE/OSA J. Disp. Technol.* **11**, 518-522 (2015).
 - 26) O. Nobuto, A. Takafumi, H. Ryo, K. Hideya, and S. Yuzo, “Electronic State of Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering with Water Vapor Introduction”, *Appl. Phys. Express* **5**, 075802 (2012).
 - 27) J. Bang, S. Matsuishi, and H. Hosono, “Hydrogen anion and subgap states in amorphous In–Ga–Zn–O thin films for TFT applications”, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 232105 (2017).
 - 28) Y. Hanyu, K. Abe, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, and H. Kumomi, “Effects of High-Temperature Annealing on Operation Characteristics of a-In-Ga-Zn-O TFTs”, *J. Disp. Technol.* **10**, 979-983 (2014).
 - 29) K. Ide, Y. Kikuchi, K. Nomura, M. Kimura, T. Kamiya, and H. Hosono, “Effects of excess oxygen on operation characteristics of amorphous In-Ga-Zn-O thinfilm transistors”, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 093507 (2011).
 - 30) W. Kim, Y.J. Tak, B. Du Ahn, T.S. Jung, and K. Chung, *Nat. Publ.* “High-pressure Gas Activation for Amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin-Film Transistors at 100 °C”, *Scientific reports* **6**, 23039 (2016).

- 31) M.P.A. Jallorina, J.P.S. Bermundo, M.N. Fujii, Y. Ishikawa, and Y. Uraoka, “Significant mobility improvement of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors annealed in a low temperature wet ambient environment”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 193501 (2018).
- 32) Y.K. Kim, C.H. Ahn, M.G. Yun, S.W. Cho, and W.J. Kang, “Periodically pulsed wet annealing approach for low-temperature processable amorphous InGaZnO thin film transistors with high electrical performance and ultrathin thickness”, *Scientific reports* **6**, 26287 (2016).
- 33) Y.J. Tak, B. Du Ahn, S.P. Park, S.J. Kim, and A.R. Song, “Activation of sputter-processed indium–gallium–zinc oxide films by simultaneous ultraviolet and thermal treatments”, *Scientific reports* **6**, 21869 (2016).
- 34) J.W. Park, Y.J. Tak, J.W. Na, H. Lee, W. Kim, and H.J. Kim, “Effect of Static and Rotating Magnetic Fields on Low-Temperature Fabrication of InGaZnO Thin-Film Transistors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 16613-16622 (2018).
- 35) H. Lee, K.S. Chang, Y.J. Tak, T.S. Jung, J.W. Park, W. Kim, J. Chung, C.B. Jeong, and H.J. Kim, “Electric Field-aided Selective Activation for Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin Film Transistors”, *Scientific reports* **6**, 35044 (2016).
- 36) H. Lee, K.S. Chang, Y.J. Tak, T.S. Jung, J.W. Park, W. Kim, J. Chung, C.B. Jeong, and H.J. Kim, “Low-temperature activation under 150°C for amorphous IGZO TFTs using voltage bias”, *Journal of Information Display* **18**, 131-135 (2017).
- 37) S.G.M. Aman, Y. Magari, K. Shimpo, Y. Hirota, H. Makino, D. Koretomo, and M. Furuta, “Low-temperature (150 °C) activation of Ar+O₂+H₂-sputtered In–Ga–Zn–O for thin-film transistors”, *Appl. Phys. Express* **11**, 081101 (2018).
- 38) H. Kumomi, S. Yaginuma, H. Omura, A. Goyal, A. Sato, M. Watanabe, M. Shimada, N. Kaji, K. Takahashi, M. Ofuji, T. Watanabe, N. Itagaki, H. Shimizu, K. Abe, Y. Tateishi, H. Yabuta, T. Iwasaki, R. Hayashi, T. Aiba, and M. Sano, “Materials, Devices, and Circuits of Transparent Amorphous-Oxide Semiconductor”, *IEEE/OSA J. Disp. Technol.* **5**, 531-540 (2009).
- 39) K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, “Effects of Diffusion of Hydrogen and Oxygen on Electrical Properties of Amorphous Oxide Semiconductor, In-Ga-Zn-O”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, P5-P8 (2012).
- 40) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Subgap states, doping and defect formation energies in amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO₄ studied by density functional theory”, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **207**, 1698-1703 (2010).
- 41) B. Du Ahn, H.S. Shin, H.J. Kim, J.-S. Park, and J.K. Jeong, “Comparison of the effects of Ar and H₂ plasmas on the performance of homojunctioned amorphous indium gallium zinc oxide thin film transistors”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 203506 (2008).
- 42) H.Y. Jeong, B.Y. Lee, Y.J. Lee, J. Il Lee, M.S. Yang, I.B. Kang, M. Mativenga, and J. Jang, “Coplanar amorphous-indium-gallium-zinc-oxide thin film transistor with He plasma treated heavily doped layer”, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 022115 (2014).
- 43) J.-S. Hwang, J.-M. Lee, S.K. Vishwanath, and J. Kim, “Effects of H₂ plasma treatment on the electrical

- properties of titanium-doped indium oxide films prepared by polymer-assisted deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **33**, 041402 (2015).
- 44) W.K. Kim, S. Lee, Y.C. Cho, H. Koinuma, S.Y. Jeong, J.M. Shin, C.R. Cho, J.S. Bae, T.Y. Kim, and S. Park, “Stable high conductive amorphous InGaZnO driven by hydrogenation using hot isostatic pressing”, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 122109 (2011).
- 45) Y. Hanyu, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Hydrogen passivation of electron trap in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 202114 (2013).
- 46) T. Miyase, K. Watanabe, I. Sakaguchi, N. Ohashi, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Roles of Hydrogen in Amorphous Oxide Semiconductor In-Ga-Zn-O: Comparison of Conventional and Ultra-High-Vacuum Sputtering”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3**, Q3085-Q3090 (2014).
- 47) T. Kamiya and H. Hosono, “Roles of Hydrogen in Amorphous Oxide Semiconductor”, *E.C.S. Transactions and T.E. Society*, **54**, 103-113 (2013).
- 48) K. Takenaka, M. Endo, G. Uchida, and Y. Setsuhara, “Effects of post-deposition plasma treatments on stability of amorphous InGaZnO_x thin-film transistors prepared with plasma-assisted reactive magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SAAC03 (2019).
- 49) K. Takenaka, M. Endo, G. Uchida, and Y. Setsuhara, “Fabrication of high-performance InGaZnO_x thin film transistors based on control of oxidation using a low-temperature plasma”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 152103 (2018).
- 50) J.K. Jeon, J.G. Um, S. Lee, and J. Jang, “Control of O-H bonds at a-IGZO/SiO₂ interface by long time thermal annealing for highly stable oxide TFT”, *AIP ADVANCES* **7**, 125110 (2017).
- 51) S.W. Tsao, T.C. Chang, S.Y. Huang, M.C. Chen, S.C. Chen, C.T. Tsai, Y.J. Kuo, Y.C. Chen, and W.C. Wu, “Hydrogen-induced improvements in electrical characteristics of a-IGZO thin-film transistors”, *Solid-State Electronics* **54**, 1497-1499 (2010).
- 52) B. Du Ahn, H. Kim, D. Yun, J. Park, and H. Jae, “Improvement of Negative Bias Temperature Illumination Stability of Amorphous IGZO Thin-Film Transistors by Water Vapor-Assisted High-Pressure Oxygen Annealing”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3**, Q95-Q98 (2014).
- 53) H. Park, M. Choi, Y. Jo, and K. Chung, “Low temperature processed InGaZnO thin film transistor using the combination of hydrogen irradiation and annealing”, *Appl. Surf. Sci.* **321**, 520-524 (2014).
- 54) S. M. Sze著, 南日 康負 他, 訳, “半導体デバイス (第2版) —基礎理論とプロセス技術”, 産業図書株式会社, (2004).
- 55) D.H. Lee, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, “Diffusion-Limited a-IGZO/Pt Schottky Junction Fabricated at 200 °C on a Flexible Substrate”, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1695-1697 (2011).
- 56) H. Kim, S. Kim, K.K. Kim, S.N. Lee, and K.S. Ahn, “Electrical Characteristics of Pt Schottky Contacts Fabricated on Amorphous Gallium Indium Zinc Oxides”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 105702 (2011).
- 57) J. Zhang, L. Zhang, X. Ma, J. Wilson, J. Jin, L. Du, Q. Xin, and A. Song, “Low-frequency noise properties in

- Pt-indium gallium zinc oxide Schottky diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 093505 (2015).
- 58) Q. Wu, G. Yang, C. Lu, G. Xu, J. Wang, B. Dang, Y. Gong, X. Shi, X. Chuai, N. Lu, D. Geng, and H. Wang, “Room Temperature-Processed a-IGZO Schottky Diode for Rectifying Circuit and Bipolar 1D1R Crossbar Applications”, *IEEE Trans. Electron Devices* **66**, 4087-4091 (2019).
- 59) J. Zhang, Q. Xin, and A. Song, “High performance Schottky diodes based on indium-gallium-zinc-oxide”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **34**, 04C101 (2016).
- 60) J. Wilson, J. Zhang, Y. Li, Y. Wang, Q. Xin, and A. Song, “Influence of interface inhomogeneities in thin-film Schottky diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 213503 (2017).
- 61) L. Du, H. Li, L. Yan, J. Zhang, Q. Xin, Q. Wang, and A. Song, “Effects of substrate and anode metal annealing on InGaZnO Schottky diodes”, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 011602 (2017).
- 62) A. Chasin, S. Steudel, F. Vanaverbeke, K. Myny, M. Nag, T.H. Ke, S. Schols, G. Gielen, J. Genoe, and P. Heremans, “UHF IGZO Schottky Diode”, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM 287* (2012).
- 63) A. Chasin, S. Steudel, K. Myny, M. Nag, T.H. Ke, S. Schols, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, “High-performance a-In-Ga-Zn-O Schottky diode with oxygen-treated metal contacts”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 113505 (2012).
- 64) Q. Xin, L. Yan, L. Du, J. Zhang, Y. Luo, Q. Wang, and A. Song, “Influence of sputtering conditions on room-temperature fabricated InGaZnO-based Schottky diodes”, *Thin Solid Films* **616**, 569-572 (2016).
- 65) A. Chasin, S. Member, V. Volskiy, M. Libois, K. Myny, M. Nag, M. Rockelé, G.A.E. Vandenbosch, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, “An Integrated a-IGZO UHF Energy Harvester for Passive RFID Tags”, *IEEE Trans. Electron Devices* **61**, 3289-3296 (2014).
- 66) L. Yan, Q. Xin, L. Du, J. Zhang, Y. Luo, Q. Wang, and A. Song, “High performance InGaZnO-based Schottky diodes fabricated at room temperature”, *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **13**, 618-622 (2016).
- 67) Q. Xin, L. Yan, Y. Luo, and A. Song, “Study of breakdown voltage of indium-gallium-zinc-oxide-based Schottky diode”, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 113506 (2015).
- 68) A. Chasin, L. Zhang, A. Bhoolokam, M. Nag, S. Steudel, B. Govoreanu, G. Gielen, and P. Heremans, “High-Performance a-IGZO Thin Film Diode as Selector for Cross-Point Memory Application”, *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 642-644 (2014).
- 69) A. Chasin, E. Simoen, A. Bhoolokam, M. Nag, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, “Deep-level transient spectroscopy on an amorphous InGaZnO₄ Schottky diode”, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 082112 (2014).
- 70) C.H. Chang, C.J. Hsu, and C.C. Wu, “Rectified Schottky diodes based on PEDOT:PSS/InGaZnO junctions”, *Org. Electron.* **48**, 35-40 (2017).
- 71) G.T. Dang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and M.W. Allen, “Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors With In-Ga-Zn-O Channel Grown by Nonvacuum-Processed Mist Chemical Vapor Deposition”, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 463-465 (2015).
- 72) A.M. Hyland, R.A. Makin, S.M. Durbin, and M.W. Allen, “Giant improvement in the rectifying performance of oxidized Schottky contacts to ZnO”, *J. Appl. Phys.* **121**, 024501 (2017).

第二章

$\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面での Schottky ダイオード発現の起源

2.1 はじめに

Schottky ダイオードを作製するには適切な Schottky 電極の選定が不可欠である。従来研究により、仕事関数の大きな金属 (Pt, Pd) を Schottky 電極に用いた IGZO Schottky ダイオードが報告されている。IGZO 表面へのトップコンタクト構造では IGZO 表面欠陥準位の影響により Ohmic に近い特性を示す^{1,2)}。そのため、IGZO 表面欠陥準位の影響を回避するためボトムコンタクト構造が一般的に用いられる^{3,4)}。一方で、反応性スパッタ法により成膜した Ag_xO を用いることで、トップコンタクト構造においても良好な Schottky ダイオード特性を示すことが報告されている⁵⁾。しかしながら、 Ag_xO の仕事関数増大機構や Ag_xO 膜物性と Schottky ダイオード特性の関係など不明な点も多く、 Ag_xO 膜物性の理解と制御はデバイス応用の観点からも重要であると考えた。

そこで本章では、各酸素流量比でスパッタ成膜した Ag_xO の電子状態と仕事関数の関係について考察した。化学結合状態の評価手法として X 線光電子分光法 (XPS) が有効である。従来の表面敏感 (~5 nm) な軟 X 線源 (AlK α : 1468.6 eV, MgK α : 1253.6 eV) を用いた XPS では表面吸着成分の影響を強く受けるため、しばしばイオンスパッタエッチングとの組み合わせによる膜内部 (バルク) 評価が行われる。しかしながら、スパッタダメージにより Ag_xO 膜中に酸素欠陥が生成され、図 2.1 に示すようにスパッタ回数が増大に伴いピークが高エネルギー側にシフトし (Ag_xO から Ag に変化)、本来のバルクの電子状態を評価するのが困難である。特に Ag_xO は、酸素欠損を起こしやすく、また表面吸着成分の影響を強く受けることが報告されており、いかにバルクの膜本来の電子状態を評価するかが課題である^{6,7)}。そこで本研究では、バルク敏感 (~20 nm) な CrK α 硬 X 線源 (5415 eV) を用いた XPS (HAXPES) によりスパッタエッチングすることなくバルクの電子状態を評価し、 Ag_xO 仕事関数増大機構を明らかにすることで、良好な IGZO Schottky ダイオード特性実現への指針を検討する。

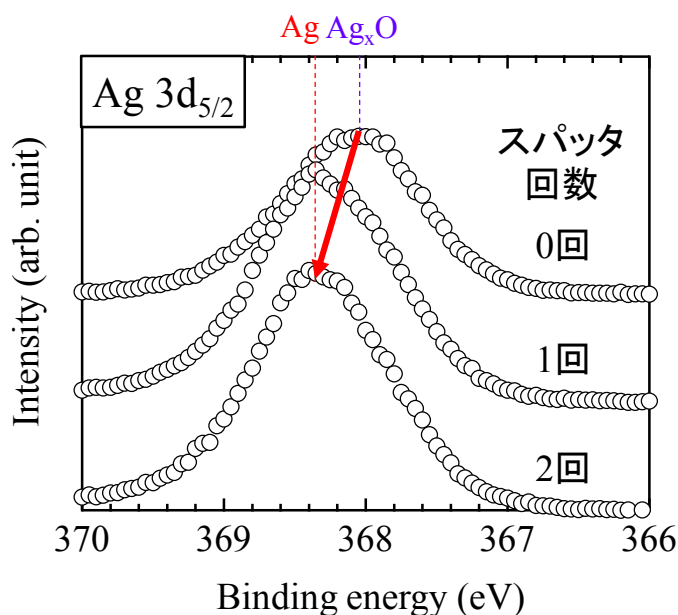


図 2.1 AlK α X 線源を有した XPS と Ar イオンスパッタエッチングにより測定した Ag_xO 膜の $\text{Ag } 3d_{5/2}$ スペクトルのスパッタ回数依存性

2.2 IGZO Schottky ダイオード作製プロセスおよび評価方法

2.2.1 Schottky ダイオード作製プロセス

本研究で作製したトップコンタクト構造の IGZO Schottky ダイオードの作製プロセスを図 2.2 に示す。まず合成石英基板上にオーミック電極として Mo (50 nm) を成膜後、RF マグネトロンスパッタ法により IGZO (200 nm) を酸素流量比 $R[\text{O}_2]$ ($= \text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$) を 4% で成膜した。その際、Mo の一部をアルミホイルでカバーし、測定用電極パッドを確保した。IGZO 成膜条件の詳細を表 2.1 にまとめる。その後、大気雰囲気下で 150 °C、2 時間のアニール処理を行った。次に、Schottky 電極として Ag ターゲットを用い RF マグネトロンスパッタ法により Ag_xO (120 nm) を $R[\text{O}_2]$ を 0 ~ 12% で成膜した。 Ag_xO 膜の成膜条件を表 2.2 にまとめる。最後に Au (50 nm) を真空蒸着法により成膜し、リフトオフ工程により直径 200 μm の Schottky 電極パターンを形成した。尚、Au を Ag_xO 膜上に積層成膜する理由は、大気中の酸素による Ag_xO の酸化状態の変化を防ぐためである。作製した素子の電流密度-電圧 (J-V) 特性を評価した。また Ag_xO 膜物性評価としては電気特性、光学特性、結晶性、化学結合状態評価を行った。

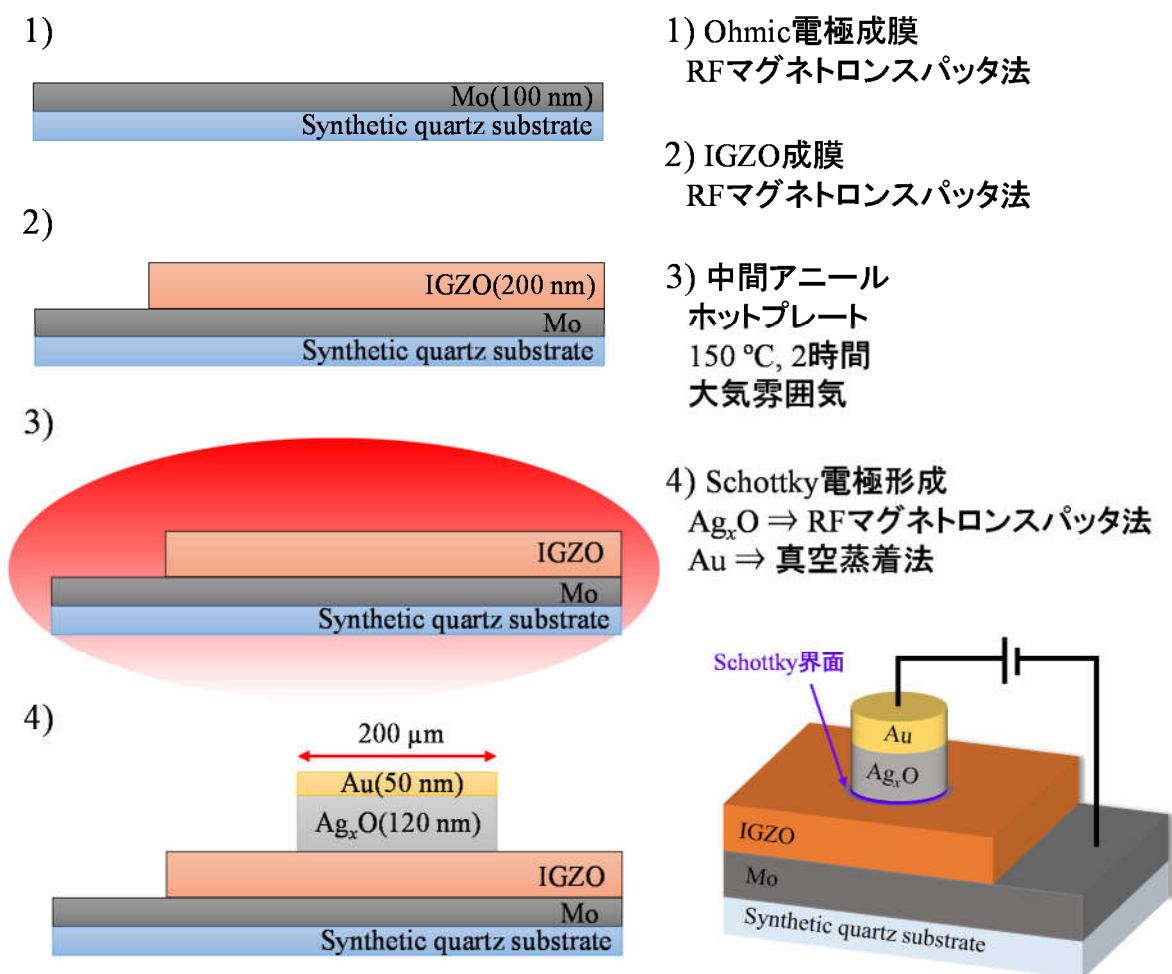


図 2.2 トップコンタクト構造 IGZO Schottky ダイオード作製プロセス

表 2.1 IGZO 成膜条件

ターゲット	3 インチ ϕ 多結晶 InGaZnO ₄ [In: Ga: Zn = 1: 1: 1 atom%]
成膜総ガス流量, Ar+O ₂ (sccm)	10
酸素ガス流量比, R[O ₂] = O ₂ /(Ar+O ₂) (%)	4
背圧 (Pa)	3×10 ⁻⁴
成膜圧力 (Pa)	0.49
成膜 RF 電力 (W)	200
成膜温度 (°C)	RT

表 2.2 Ag_xO Schottky 電極成膜条件

ターゲット	3 inch ϕ Ag [純度: 99.99%]
成膜総ガス流量, Ar+O ₂ (sccm)	10
酸素ガス流量比, R[O ₂] = O ₂ /(Ar+O ₂) (%)	0 ~ 12
背圧 (Pa)	3×10^{-4}
成膜圧力 (Pa)	0.5
成膜 RF 電力 (W)	20
成膜温度 (°C)	RT

2.2.2 硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)

本研究では本学が有する図 2.3 に示すような同一チャンバー内に AlK α (1486.6 eV) および CrK α (5414.8 eV) の 2 種類の異なるエネルギーの X 線源を有する XPS 装置 (デュアル X 線源光電子分光法) を用いて Ag_xO 膜の電子状態を評価した⁸⁾⁻¹¹⁾。図 2.4 に光電子の脱出深さを表す非弾性平均自由行程 (IMFP: Inelastic Mean Free Path) の運動エネルギー依存性を示す¹⁰⁾。IMFP は一般的に信号強度が非弾性散乱により 1/e になる距離で定義される。電子の IMFP は測定対象材料によって異なるが X 線で励起された光電子の運動エネルギーが大きくなるほど増大することがわかる。IMFP の算出方法として、Tanuma、Powell、Penn が考案した TPP-2P が広く知られており^{12,13)}、TPP-2P により計算した Ag₂O 膜から出てくる光電子の IMFP (Ag 3d_{5/2} スペクトルを対象) は従来使用され実績のある AlK α X 線の場合、約 1.9 nm であり、CrK α X 線の場合、約 6.2 nm である。また、実際に信号として得られる光電子の情報深さは IMFP の 2 ~ 3 倍程度と言われている。つまり、情報深さは AlK α X 線では ~ 5.7 nm に対し、CrK α X 線では ~ 18.6 nm と推定される。このように、CrK α 線は AlK α 線に比較し、よりバルク敏感であり、Ag_xO 膜のバルクの電子状態をスパッタエッチングすることなく測定可能とし、より信頼性の高い結果が期待できる。

また、膜のバルク評価に関して代表的な SPring-8 の HAXPES ではビームラインのタイムリソース不足や利用申請などで測定までに時間を要するが、デュアル X 線源 XPS の場合、研究室レベルでマシンタイムの制約なく評価できるというメリットがある。

表 2.2 に示した条件で Ag_xO 膜を低抵抗 Si 基板上に成膜後、直ぐにデュアル X 線源 XPS 装置のロードロックチャンバーに移し、搬送室を経て、測定チャンバーへ移動させた。測定チャンバーの真空度が 8×10^{-8} Pa に達したところで各サンプルの Ag 3d_{5/2}, O 1s の内殻スペクトルに加え価電子帯 (VB, Valence Band) を CrK α X 線により測定した。また、励起 X 線源はアルバック・ファイ社製の単色化 CrK α X 線源、光電子アナライザーには VG Scienta 社製の EW4000 が装備されている。測定条件の詳細を表 2.3 に示す。

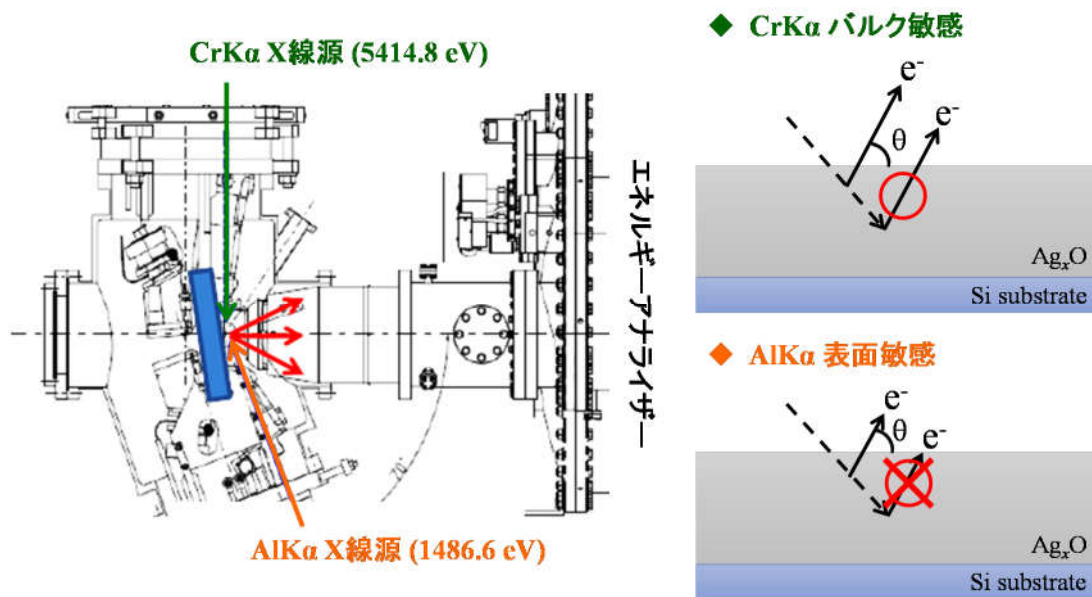


図 2.3 デュアル X 線源 XPS 装置の構造図と各 X 線源による光電子検出深さのイメージ図

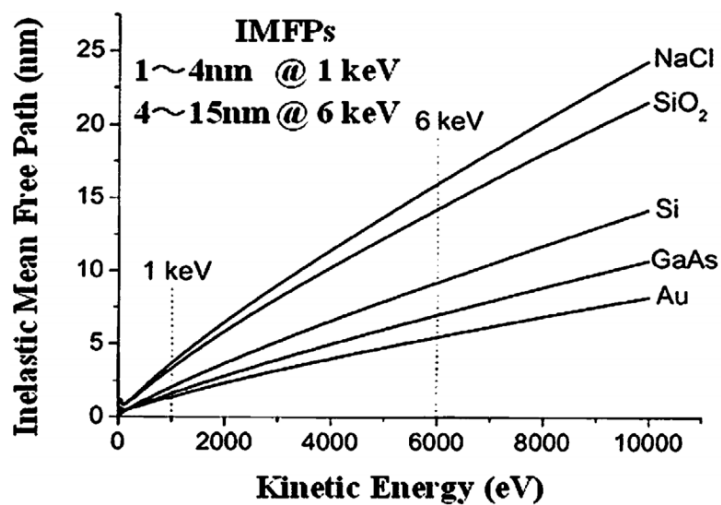


図 2.4 光電子の非弾性平均自由工程 (IMFP) の運動エネルギー依存性¹⁰⁾

表 2.3 HAXPES 測定条件

基板	Si
Ag_xO 膜厚 (nm)	120
X 線源	CrK α
アナライザー	VG Scienta EW4000
X 線エネルギー (eV)	5414.8
パスイエネルギー (eV)	200 eV
スリット幅 (mm)	0.8
光電子の脱出角, TOA (°)	85
測定ステップ幅 (eV)	50 m
チャンバー圧力 (Pa)	8×10^{-8}
測定面積 (μm 四方)	100
測定したスペクトル	Ag 3d $_{5/2}$, O 1s, Valence band

2.3 Ag_xO の膜物性評価

2.3.1 電気特性および光学特性

各 $\text{R}[\text{O}_2]$ で合成石英基板上に成膜した Ag_xO 膜 (120 nm) の電気特性を Hall 効果測定 (DC 磁場: 0.4 T) により、光学特性を分光光度計 (HITACHI U-4100) により測定を行った。図 2.5 に Ag_xO の抵抗率 (ρ)、キャリア濃度 (N_e)、Hall 移動度 (μ_H) の $\text{R}[\text{O}_2]$ 依存性を示す。

酸素未導入 ($\text{R}[\text{O}_2] = 0\%$) で成膜した純粋な金属 Ag の ρ は $2.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、 $\text{R}[\text{O}_2]$ の増大に伴い、 ρ は徐々に増大し、 $\text{R}[\text{O}_2]$ が 10% の時 $6.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ を示した。一方、 $\text{R}[\text{O}_2] = 12\%$ で成膜した Ag_xO の ρ は $3.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ と 8 桁以上大幅に増大し、ターゲット状態が $\text{R}[\text{O}_2] \leq 10\%$ では金属モード、 $\text{R}[\text{O}_2] \geq 12\%$ では酸化物モードであると考えられる。従って、 Ag_xO を Schottky 電極に用い高い順方向電流を得るためには $\text{R}[\text{O}_2] \leq 10\%$ の低抵抗領域を選択する必要がある。

次に N_e と μ_H の $\text{R}[\text{O}_2]$ 依存性について述べる。 $\text{R}[\text{O}_2] = 0\%$ で成膜した Ag の N_e と μ_H はそれぞれ $5.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 、 $40.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。 $\text{R}[\text{O}_2]$ を 4% に増大することで、 N_e は $4.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ にわずかに減少したのに対し、 μ_H は $3.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に大幅に減少した。一方で、 $\text{R}[\text{O}_2] \geq 6\%$ の領域では、 N_e は大幅に減少し、 μ_H は緩やかに減少した。 $\text{R}[\text{O}_2] = 12\%$ で成膜した Ag_xO 膜は高抵抗膜のため本測定器では測定不可であった。尚、 $\text{R}[\text{O}_2] = 0 \sim 10\%$ で成膜した Ag_xO 膜はすべてにおいて極性は n 型と判定された。

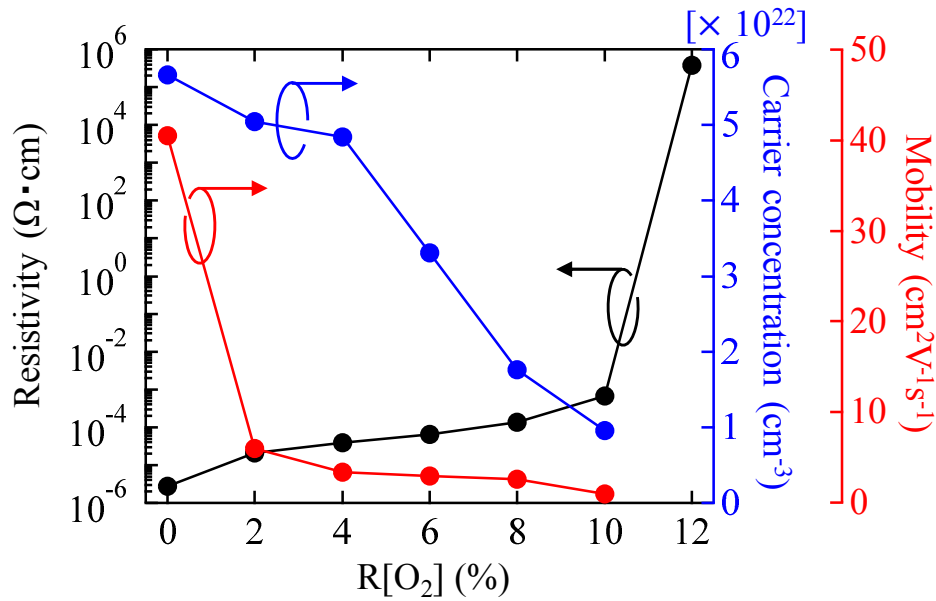


図 2.5 各 $R[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO の ρ 、 N_c 、 μ_H の $R[\text{O}_2]$ 依存性

次に、 $R[\text{O}_2] = 0, 4, 8, 12\%$ で成膜した Ag_xO の ρ の温度依存性を図 2.6 に示す。 $R[\text{O}_2] = 0, 4, 8\%$ で成膜した Ag_xO では、温度の増大に伴い ρ は増大した。一方で、 $R[\text{O}_2] = 12\%$ で成膜した Ag_xO では、温度の増大に伴い ρ は減少した。この結果より、 $R[\text{O}_2] \leq 8\%$ の領域では金属的な伝導、 $R[\text{O}_2] \geq 12\%$ では半導体的な伝導を示すことがわかった。一般に、 Ag_2O は p 型の酸化物半導体として知られているが、今回 $R[\text{O}_2] \leq 10\%$ で成膜した Ag_xO において n 型極性と金属的な伝導を示したことから、 $R[\text{O}_2] \leq 10\%$ の領域の Ag_xO は半導体ではなく金属とみなせることがわかった。

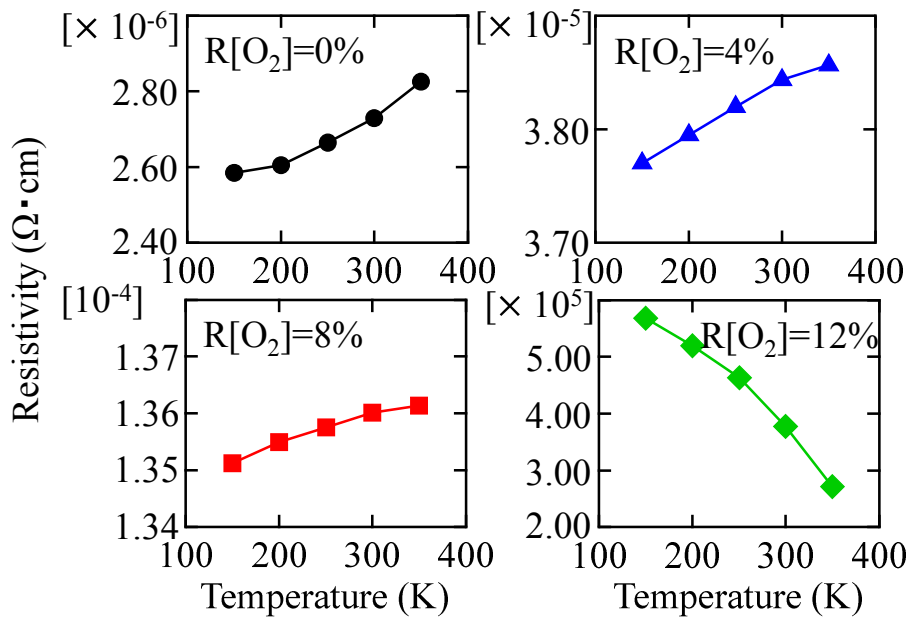


図 2.6 $R[\text{O}_2] = 0, 4, 8, 12\%$ で成膜した Ag_xO の ρ の温度依存性

図 2.7 に合成石英基板上に各 $R[\text{O}_2]$ 条件で成膜した Ag_xO 膜 (120 nm) の (a) 外観、(b) 透過率、(c) 反射率を示す。酸素未導入 ($R[\text{O}_2] = 0\%$) で成膜した Ag では金属光沢を示し、ほぼ 100% の反射率を示し、透過率においては波長 323 nm に表面プラズモン共鳴に起因するピークが確認された。 $R[\text{O}_2] = 4, 8\%$ で成膜した Ag_xO では反射率が減少し、膜は黒みがかかった色を示した。 $R[\text{O}_2] = 12\%$ では、可視領域で 60% を超える透過率を示し、黄色い膜が得られ、透過率と反射率から求めた吸収係数 (α) と光子エネルギー ($h\nu$) の関係から Tauc プロットにより見積もったバンドギャップは 3.36 eV であった。この結果は、 $R[\text{O}_2] \geq 12\%$ で金属的伝導から半導体的伝導に変化した電気特性結果とも対応している。

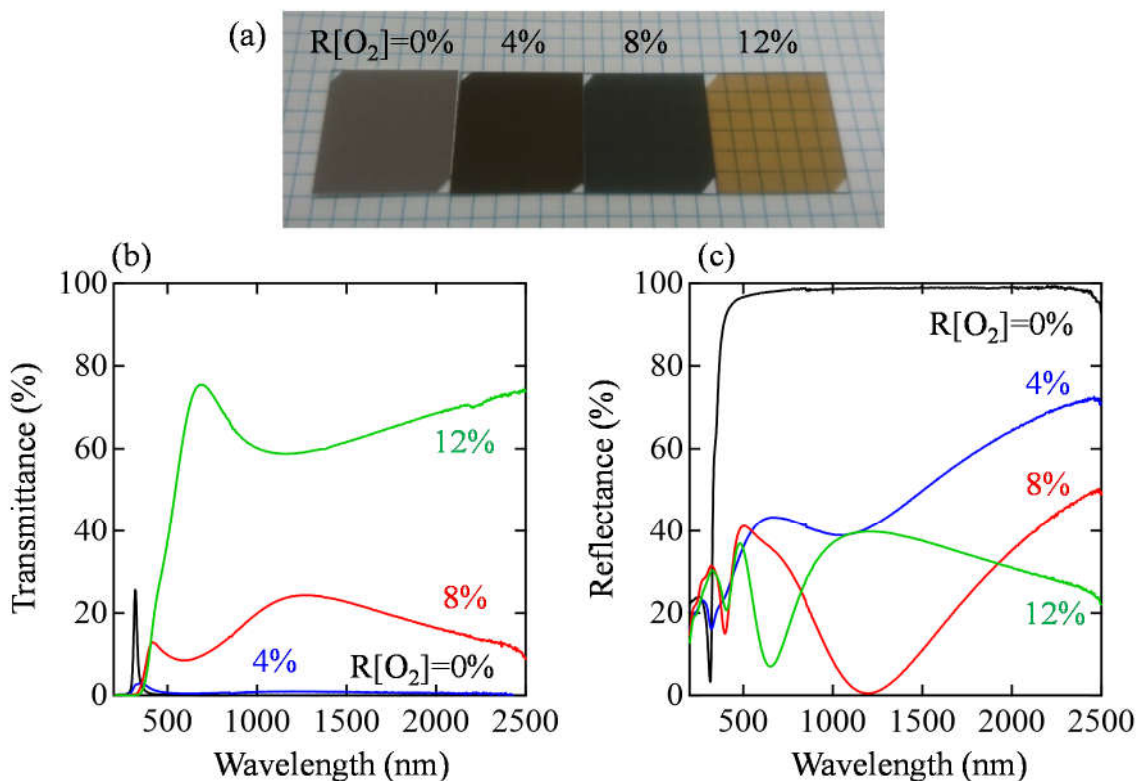


図 2.7 $R[\text{O}_2] = 0, 4, 8, 12\%$ で成膜した Ag_xO 膜の (a) 外観、(b) 透過率、(c) 反射率

2.3.2 構造評価

図 2.8 に各 $R[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO の SEM 像を示す。酸素未導入で成膜した Ag は 20 ~ 80 nm のグレインサイズが観測された。 $R[\text{O}_2]$ を増大することでグレインサイズは減少し、 $R[\text{O}_2] = 12\%$ における平均的なグレインサイズは約 10 nm であった。次に、XRD 解析により結晶状態を評価した結果を図 2.9 に示す。酸素未導入で成膜した Ag は面心立方格子構造 (fcc, face-centered cubic) に起因する (111)、(200)、(220)、(311) ピークが観測された¹⁴⁻¹⁶。それらのピークは $R[\text{O}_2]$ 増

大に伴い減少し、 $R[\text{O}_2] = 12\%$ で完全に消失した。また、 Ag 結晶性の低下と同時に、 $R[\text{O}_2] = 4, 8\%$ では Ag_2O (200)、 AgO (-111) ピークが新たに現れた。 $R[\text{O}_2] = 12\%$ では AgO (-111) ピークが顕著に見られた¹⁴⁻¹⁶。この結果より、 $R[\text{O}_2] = 4, 8\%$ で成膜した膜は $\text{Ag}+\text{Ag}_2\text{O}+\text{AgO}$ の混晶膜であり、 $R[\text{O}_2] = 12\%$ で成膜した膜では $\text{Ag}_2\text{O}+\text{AgO}$ の混晶膜であることがわかった。報告されている Ag_2O および AgO の抵抗率はそれぞれ $7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, $59.3 \Omega \cdot \text{cm}$ であることから^{6,17}、図 2.5 で見られた急激な抵抗率の増大は Ag_xO 膜中の Ag が完全に酸化されたためだと考えられる。つまり、 Ag_xO 膜中に残存する Ag は、 Ag_xO の金属的伝導に強く影響することが示唆された。金属的伝導を示した低抵抗領域において、 $R[\text{O}_2]$ を 0%から 4%に増大することで移動度が大幅に減少した理由については、 $R[\text{O}_2]$ 増大により Ag の結晶性が低下したことにより、グレインサイズが減少し(図 2.8)、粒界散乱の影響を受けたためだと考えられる。

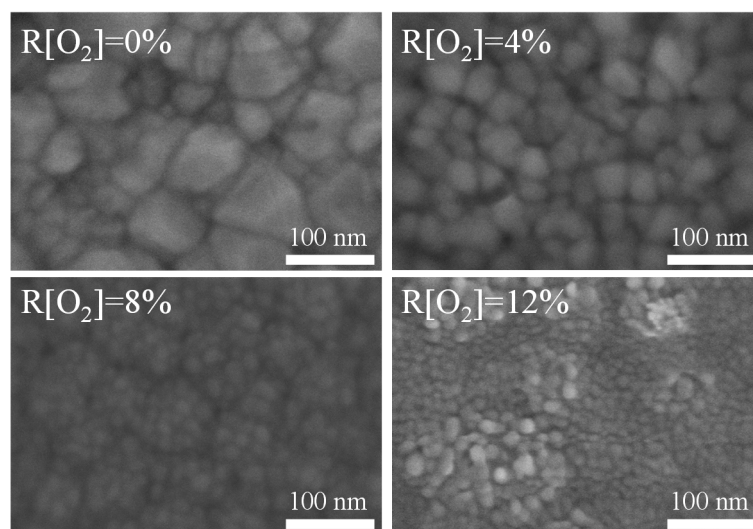


図 2.8 各 $R[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO の SEM 像 (倍率: $\times 300 \text{ k}$)

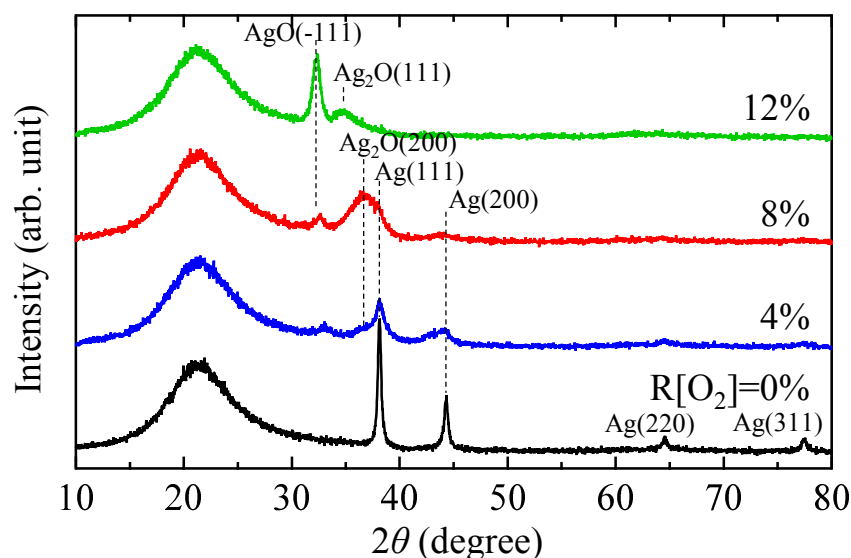


図 2.9 各 $R[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO 膜の XRD 測定結果

2.4 IGZO Schottky ダイオード特性

2.3 節に示した様に、各 R[O₂] で成膜した Ag_xO の膜物性評価を行った結果、R[O₂] ≤ 8% で成膜した Ag_xO は膜中の Ag の存在により金属的伝導を示すことがわかった。そこで、R[O₂] を 0~8% で成膜した Ag_xO を Schottky 電極に用いて IGZO Schottky ダイオードを作製した。作製した素子の電流密度-電圧 (J-V) 特性を図 2.10 に示す。J-V 特性から整流比 ($J_{F/R}$)、Schottky 障壁高さ (ϕ_b)、理想因子 (n)、直列抵抗 (R_S) を抽出し表 2.4 にまとめた。 $J_{F/R}$ は印加電圧 (V_a) ±1 V における順方向電流密度 (J_F) と逆方向電流密度 (J_R) の比で定義し、 R_S (dV/dJ) は J-V 特性の 1 V 付近の、電流が直列抵抗で律速された領域から求めた。さらに、 ϕ_b および n は J-V 特性の印加電圧が 0.1 V から 0.4 V の領域から以下に示す熱電子放出理論式 (2.1) を用い求めた¹⁸⁾。

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_b}{k_B T}\right) \left\{ \exp\left[\left(\frac{q(V - J R_S)}{n k_B T}\right)\right] - 1 \right\} \quad (2.1)$$

T は絶対温度、 q は素電荷、 k_B はボルツマン定数、 V は印加電圧である。 A^* はリチャードソン定数と呼ばれ、以下の (2.2) 式で表され、

$$A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \quad (2.2)$$

IGZO の電子の有効質量 $m_e^* = 0.34m_0$ を利用することで $A^* = 41 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ で与えられる。 h はプランク定数である。尚、IGZO は表 2.1 に示す条件で成膜し、150 °C 中間アニール処理後におけるキャリア濃度と移動度はそれぞれ $9.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $12.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。

図 2.10 に示すように Ag_xO 成膜時の R[O₂] が 0%、すなわち純粋な金属 Ag と IGZO を接合した場合、Ohmic 特性を示した。R[O₂] を 1% に増大することで J_R は約 2 桁程度減少したが、 J_F は熱電子放出に起因する電流の線形的な増大は見られなかった。一方で、R[O₂] ≥ 2% では J_F は線形性を示し、熱電子放出電流が支配的となった。その後、R[O₂] の増大に伴い J_R がわずかに減少し、R[O₂] が 8% の時、 $J_{F/R}$ は 1.9×10^8 を示した。 ϕ_b は R[O₂] を 2% から 4% に増大することで 0.89 eV から 0.96 eV に増大し、その後 8% では変化は見られなかった。 n においても R[O₂] を 2% から 4% に増大することで 1.16 から 1.04 に減少し、その後 8% ではほとんど変化は見られなかった。また R_S は R[O₂] の増大に伴い増大し、 J_F が減少する結果となったものの、R[O₂] = 8% の時、 $J_{F/R} = 1.9 \times 10^8$ 、 $\phi_b = 0.96 \text{ eV}$ 、 $n = 1.03$ の良好なダイオード特性を示した。

Ag の仕事関数は 4.7 eV 程度であり、Pt (5.6 eV) や Pd (5.1 eV) に比較すると小さい。しかし、表 2.4 に示す様に Pt や Pd を Schottky 電極に用いた先行研究に比較して、Ag_xO を電極に用いた Schottky ダイオードはより高い障壁高さを示していることがわかる。これらの結果より、

Ag を酸化し、Ag_xO を形成することで仕事関数が増大したことが示唆された。

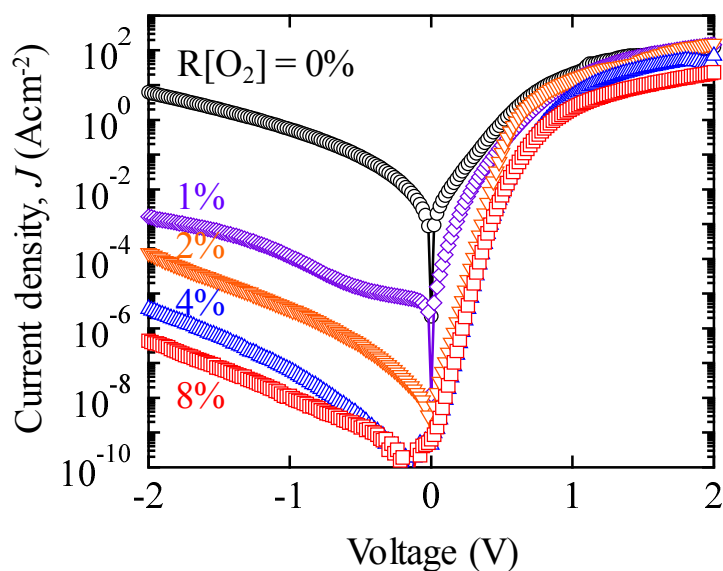


図 2.10 各 R[O₂] で成膜した Ag_xO を Schottky 電極に用いた IGZO Schottky ダイオード特性

表 2.4 図 2.10 の Schottky ダイオード特性パラメータ

R[O ₂] (%)	$J_{F/R}$ @V _a = ±1 V	ϕ_b (eV)	n	R _s (Ω)
0	3.8×10^1	-	-	49.8
1	1.1×10^5	-	-	53.7
2	4.0×10^6	0.89	1.16	67.4
4	7.6×10^7	0.96	1.04	125.9
8	1.9×10^8	0.96	1.03	332.0
Pt ¹⁾	$\sim 10^8$	0.91	1.04	300
Pt ²⁾	$\sim 10^2$	0.55	3.38	-
Pd ¹⁹⁾	$\sim 10^5$	0.73	1.14	15
Pd ²⁰⁾	$\sim 10^3$	0.36	1.6	75

2.5 IGZO Schottky ダイオード特性と Ag_xO 仕事関数の関係

2.5.1 仕事関数評価

図 2.10 に示した J-V 特性より、Ag を酸化することで仕事関数が増大したことが示唆された。そこで、イオン化エネルギー測定装置 (BIP-KV202GD/UVT) を用い、酸化度の異なる Ag_xO の仕事関数を光電子収量分光法 (PYS, Photoelectron Yield Spectroscopy) により評価した。尚、 Ag_xO は合成石英基板上に 120 nm 成膜し真空中 (5×10^{-2} Pa) で測定した。

図 2.11 に各 $\text{R}[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO の PYS スペクトルを示す。横軸は光子の入射エネルギー、縦軸は光電子収率である。PYS では仕事関数を決める際、光電子収率の閾値の解析に以下の関係式を用いる。

$$Y \propto (hv - x)^n \quad (2.3)$$

Y は光電子収率、 hv は光子の入射エネルギー、 x は閾値、 n は金属では 2 と提唱されている。

$\text{R}[\text{O}_2]$ の増大に伴い、 $hv = 5 \sim 6$ eV における光電子収率が減少した (図 2.11 (a))。一方、 $\text{R}[\text{O}_2] \geq 4\%$ においては 6 eV 以上の領域では、光電子収量が急峻に増大した。この結果より、 $\text{R}[\text{O}_2]$ 増大に伴い、 Ag_xO のフェルミ準位 (E_F) 近傍の状態密度が変化していることが示唆された。

図 2.11 (b) に閾値付近を拡大したものを示す。 $\text{R}[\text{O}_2] = 0\%$ で成膜した Ag では 4.7 eV 付近に閾値があり、仕事関数は 4.7 eV と見積もられ、従来研究と同等の値が得られた。一方、Ag の酸化に伴い、閾値は高 hv 側にシフトし、 $\text{R}[\text{O}_2] = 8\%$ で成膜した Ag_xO では仕事関数は 5.0 eV と見積もられ、酸化により仕事関数が約 0.3 eV 増大することが示唆された。

ここで、図 2.10 に示した J-V 特性と仕事関数との関係に着目する。J-V 特性では $\text{R}[\text{O}_2]$ を 0% から 8% に増大することで、Ohmic 接合から Schottky 接合に変化し、0.96 eV の ϕ を示した。一方で、PYS から見積もった仕事関数は、 $\text{R}[\text{O}_2]$ を 0% から 8% に増大することで、4.7 eV から 5.0 eV に 0.3 eV 増大した。すなわち、Ag の酸化による 0.3 eV の仕事関数変化では 0.96 eV の ϕ 形成を説明できないことがわかった。

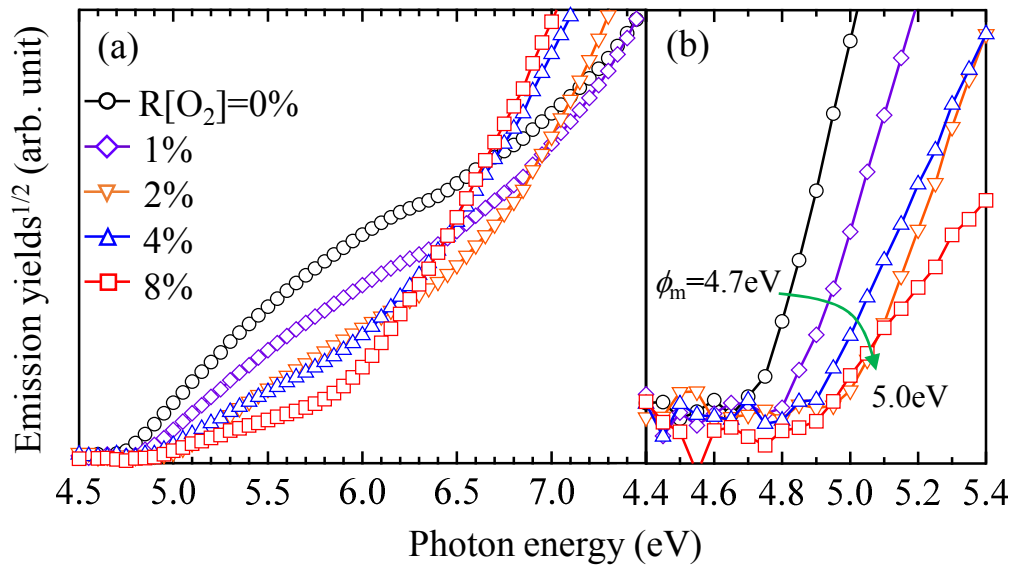


図 2.11 各 $R[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO の PYS スペクトル (a) 広範囲、(b) 閾値付近

2.5.2 HAXPES による状態密度分析

前項の PYS 測定から、 Ag_xO 成膜時の $R[\text{O}_2]$ 増大に伴い、 E_F 近傍の状態密度が変化したことが示唆された。そこで、 Ag_xO の状態密度と仕事関数との関係を明らかにするために、HAXPES により Ag_xO 膜内部の電子状態を評価した。図 2.12 に HAXPES により測定した各 $R[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO 膜の価電子帯 (VB, Valence Band) スペクトルを示す。酸素未導入 ($R[\text{O}_2] = 0\%$) の Ag では、価電子帯は 4.7 eV 近傍の $\text{Ag } 4d$ 軌道と 6.4 eV 近傍の $\text{Ag } 5s$ 軌道により構成される^{20,21)}。一方、 $R[\text{O}_2]$ を増大することで、 $\text{Ag } 5s$ 軌道が減少し、4.9 eV 付近に急峻なピークが確認され、1~3 eV の領域が増大した。従来研究より、4.9 eV 近傍のピークは $\text{Ag } 4d$ と $\text{Ag } 4d_{z^2-5s}$ の混成軌道、1~3 eV の状態密度は $\text{O } 2p$ 軌道に起因すると報告されている^{20,21)}。

前項で示した PYS スペクトルは価電子帯上端 (VBM, Valence Band Maximum) 近傍の情報である。そこで、 E_F 近傍を拡大した HAXPES スペクトルを図 2.12 (b) に示す。 $R[\text{O}_2] = 0, 1\%$ で成膜した膜では E_F まで電子で満たされており、金属のフェルミディラック分布を示していることがわかる。一方、 $R[\text{O}_2]$ を 4% に増大することで、 E_F 近傍の状態密度 ($E - E_F < 1 \text{ eV}$) が減少し、結合エネルギーが 1 eV より大きい領域の状態密度 ($E - E_F > 1 \text{ eV}$) が増大した。 $R[\text{O}_2] = 8, 12\%$ ではさらに E_F 近傍の状態密度が減少し、 $E - E_F > 1 \text{ eV}$ 領域では増大した。

$R[\text{O}_2] \geq 4\%$ で成膜した Ag_xO において、HAXPES スペクトルでは $E - E_F > 1 \text{ eV}$ 領域の状態密度が支配的となり (図 2.12 (b))、PYS スペクトルでは 6 eV 付近から急峻なスペクトルの増大が見られており (図 2.11 (b))、HAXPES と PYS スペクトルに相関が確認された。

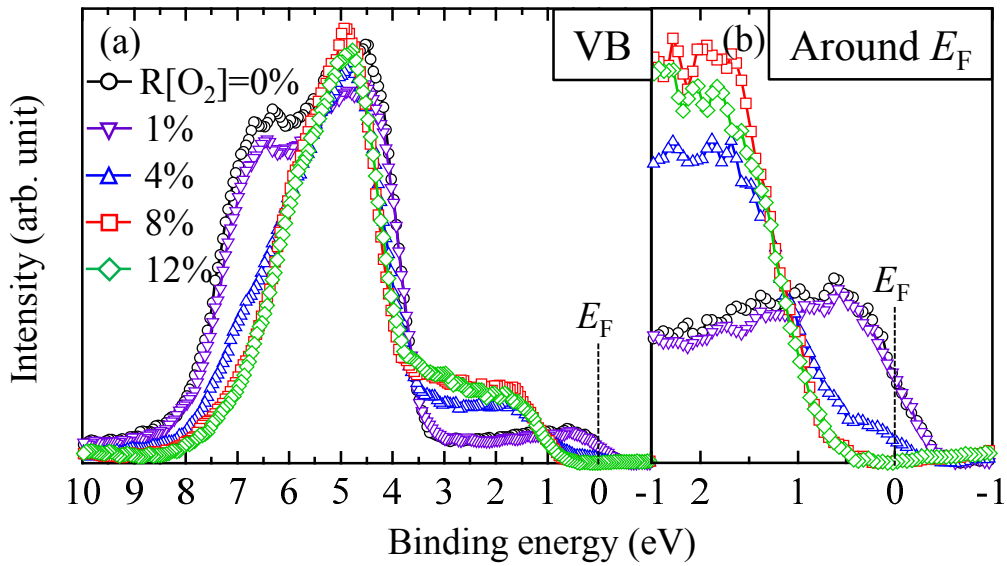


図 2.12 各 R[O₂] で成膜した Ag_xO の HAXPES スペクトル (a) VB、(b) E_F 近傍

2.6 Ag_xO/IGZO Schottky ダイオード特性向上に関する考察

2.4 節に示した様に、各 R[O₂] で成膜した Ag_xO を IGZO Schottky ダイオード (SDs) の Schottky 電極に用いた結果、酸素未導入 (R[O₂]=0%) で成膜した Ag では Ohmic 特性を示した一方で、R[O₂] ≥ 4% で Ag_xO を成膜することで、IGZO との界面に 0.96 eV の高い ϕ_b を形成し、良好な SDs 特性を示した。

図 2.13 (a) に HAXPES 測定により得られた Ag (R[O₂]=0%) および Ag_xO (R[O₂]=4, 8%) の状態密度 (左)、各 Schottky 電極と IGZO を接合した際の熱平衡状態におけるバンドダイアグラム (右) を示す。2.5.1 項の PYS 測定から見積もった Ag の ϕ_m は 4.7 eV であった。IGZO の電子親和力が約 4.3 eV であるため、Ag と IGZO の接合ではほぼ Ohmic 特性を示す。一方で、R[O₂] ≥ 4% 導入して成膜することで、E_F 近傍の状態密度 ($E-E_F < 1$ eV) が減少し、E_F より 1 eV 以上深い領域の状態密度 ($E-E_F > 1$ eV) が増大することで、IGZO との界面に 0.96 eV の高い ϕ_b を形成することがわかった。R[O₂]=4% においては、E_F 近傍の状態密度はわずかに残っているにもかかわらず、R[O₂]=8% と同様の ϕ_b を示していることから、浅い状態密度は実効的な仕事関数には寄与していないことが示唆された。しかしながら、R[O₂] を 4% から 8% に増大することで逆方向電流密度がわずかに減少していることから (図 2.10)、図 2.13 (b) に示すように逆方向バイアスを印加した時、E_F 近傍の状態密度は逆方向電流密度を増大させてしまうことがわかった。

以上の結果より、Ag_xO の酸化に伴う E_F 近傍の状態密度の減少が実効的な仕事関数の増大、すなわち ϕ_b 増大の支配要因であることが明らかとなった。

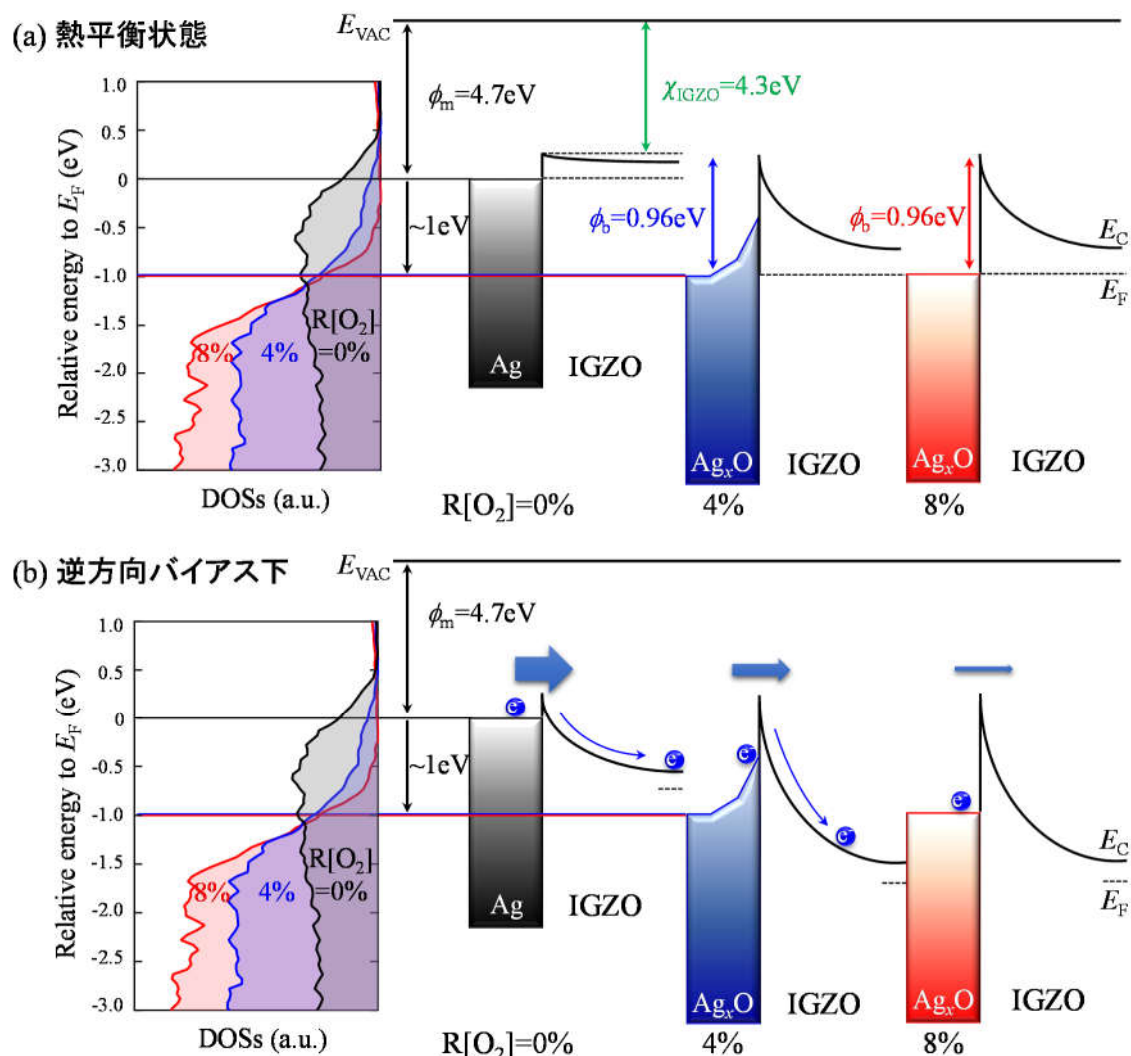


図 2.13 HAXPES により得られた Ag_xO の状態密度と (a) 熱平衡状態および (b) 逆方向バイアス下における $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ SDs のバンドダイアグラム

次に、各 $\text{R}[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO 膜の内殻スペクトルを評価し、状態密度との関係を調べた。図 2.14 に HAXPES により測定した各 $\text{R}[\text{O}_2]$ で成膜した Ag_xO 膜の (a) $\text{Ag } 3d_{5/2}$ および (b) $\text{O } 1s$ スペクトルのピーク分離結果を示す。スペクトル分離解析を行うにあたりまず、最も一般的な非線形のバックグラウンド差し引き法である Shirley 法によりバックグラウンドをとった。フィッティングは Gauss-Lorentz 混合関数により行った。また $\text{Ag } 3d_{5/2}$ スペクトルに占める各ピークの積分強度比率を表 2.5 および図 2.15 に示す。

図 2.14 の $\text{Ag } 3d_{5/2}$ スペクトルにおいて、 $\text{R}[\text{O}_2] = 0, 1\%$ では大きな違いは見られず $\text{Ag}(368.2 \text{ eV})$ に起因するピークが支配的であった。一方 $\text{R}[\text{O}_2] = 4\%$ では、ピークが低結合エネルギー側にシフトし、新たに 2 つのピークが現れた。367.9 eV は Ag_2O 、367.5 eV は AgO に起因すると報告されている²²⁻²⁴。その後も $\text{R}[\text{O}_2]$ の増大に伴い Ag ピーク比率は減少し、 $\text{R}[\text{O}_2] = 12\%$ において 0%

となった。これは Ag が完全に酸化されたことを示しており、2.3 節の Ag_xO 単膜物性評価の結果と合致する。Ag₂O ピーク比率は R[O₂] を 4% から 8% に増大することで 38.5% から 48.6% に増大したが、R[O₂] = 12% では 43.5% に減少した。一方で、AgO ピーク比率は R[O₂] の増大に伴い増大し、R[O₂] = 12% では 56.5% を示した。続いて O 1s (図 2.14 (b)) に着目する。R[O₂] = 4% において 529.3 eV と 530.8 eV にピークが見られ、それぞれ Ag₂O および AgO に起因すると報告されている^{7,25,26})。Ag₂O ピークは R[O₂] を 4% から 8% にすると増大し、R[O₂] = 12% では減少した。一方、AgO ピークは R[O₂] の増大に伴い増大した。この Ag₂O および AgO ピークの挙動は Ag 3d_{5/2} スペクトル変化と対応していることがわかる。

図 2.15 の各ピークの積分強度比率と図 2.12 (b) の状態密度の変化を比較する。R[O₂] の増大に伴う E_F 近傍の状態密度 ($E - E_F < 1$ eV) の減少は Ag_xO 膜中の Ag 成分の減少と対応している。一方、E_F より 1 eV 以上深い状態密度 ($E - E_F > 1$ eV) は、R[O₂] が 8% までは増大し、12% では減少していることから、その起源は AgO ではなく Ag₂O であることが考えられる。

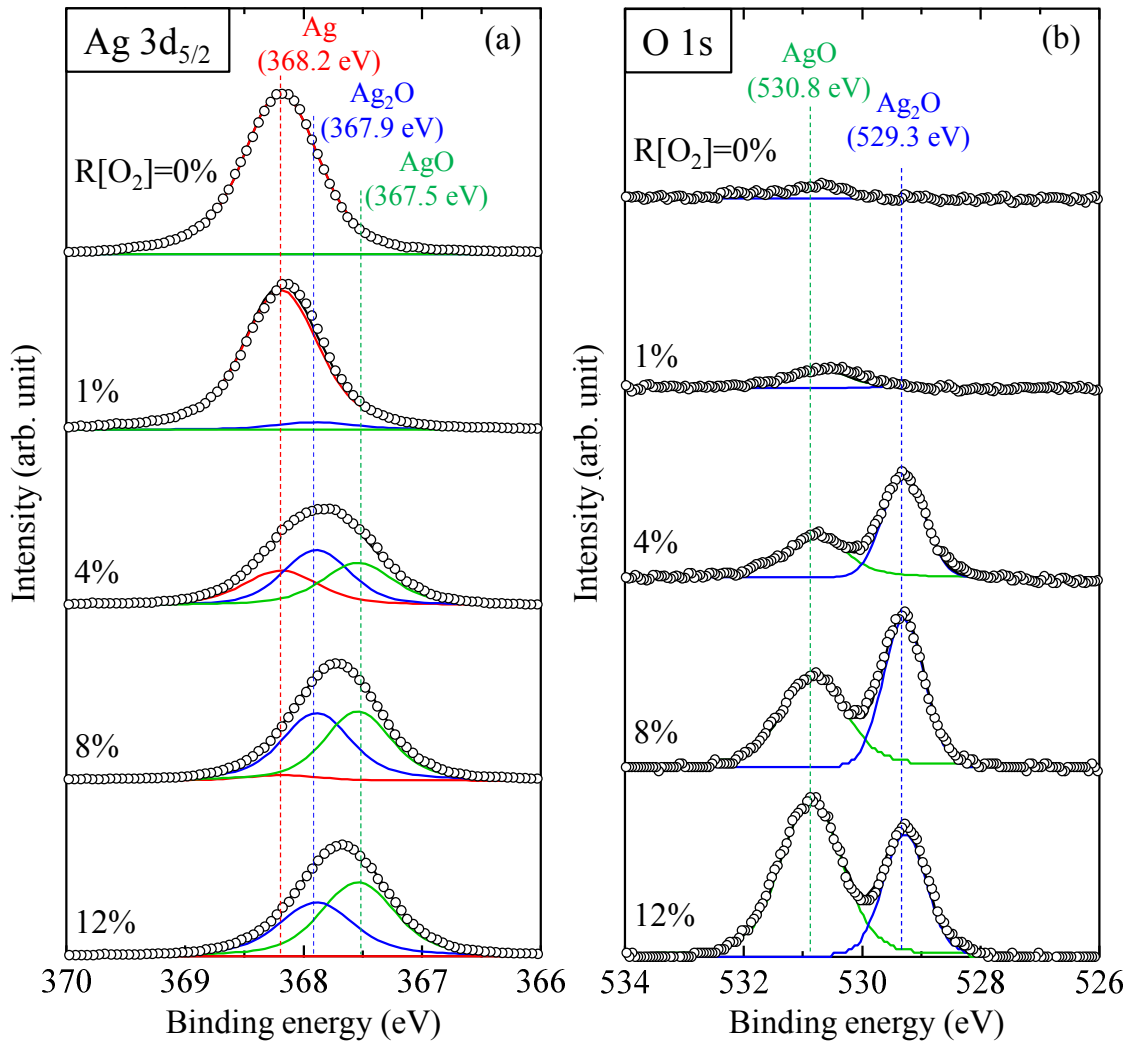
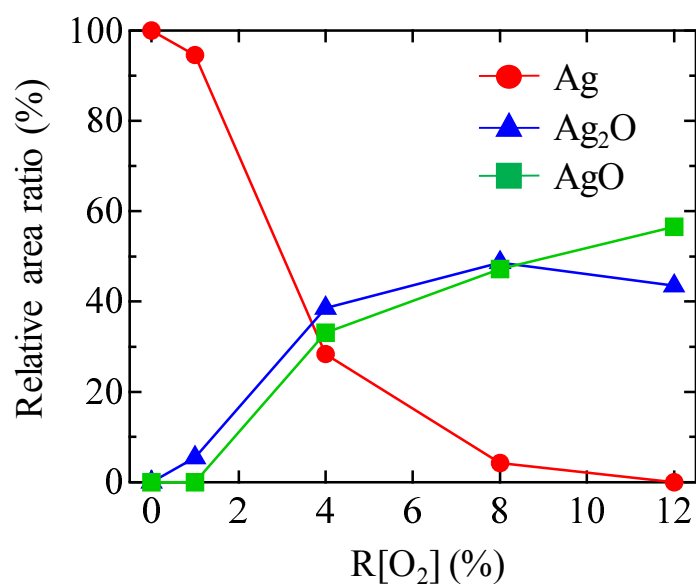


図 2.14 HAXPES により得られた Ag_xO の (a) Ag 3d_{5/2} スペクトルおよび (b) O 1s スペクトルのピーク分離結果

表 2.5 HAXPES により測定した Ag_xO の $\text{Ag } 3d_{5/2}$ スペクトルに占める各ピークの積分強度比率

$R[\text{O}_2]$ (%)	Ag	Ag_2O	AgO
0	100.0	0.0	0.0
1	94.6	5.4	0.0
4	28.4	38.5	33.1
8	4.2	48.6	47.2
12	0.0	43.5	56.5

図 2.15 HAXPES により測定した Ag_xO の $\text{Ag } 3d_{5/2}$ スペクトルに占める各ピークの積分強度比率の $R[\text{O}_2]$ 依存性

2.7 結言

本章では、各 R[O₂] で成膜した Ag_xO を IGZO Schottky ダイオードの Schottky 電極に用い、ダイオード特性に与える影響を評価すると同時に、Ag_xO/IGZO Schottky 界面形成機構を HAXPES による Ag_xO 膜のバルクの電子状態評価により検討した。以下に得られた知見についてまとめる。

各 R[O₂] で成膜した Ag_xO を Schottky 電極に用いた IGZO SDs の J-V 特性評価の結果、酸素未導入 (R[O₂] = 0%) では Ohmic 特性を示した一方で、R[O₂] の増大に伴い逆方向電流密度が大幅に減少し、R[O₂] = 8% において $J_{FR} = 1.9 \times 10^8$ 、 $\phi_b = 0.96$ eV、 $n = 1.03$ の良好な特性を示した。この結果より、Ag を酸化することで仕事関数が 1 eV 近く増大していることが示唆された。

Ag_xO 単膜の電気特性評価の結果、良好な Schottky ダイオード特性を示した Ag_xO 膜は金属的な伝導を示すことがわかった。XRD 解析の結果、Ag_xO 成膜時に酸化されずに残存した Ag は金属的な伝導に強く影響することがわかった。

PYS による Ag_xO 膜の仕事関数測定の結果、酸素未導入で成膜した Ag では仕事関数は 4.7 eV であり、R[O₂] を増大することで 5.0 eV まで増大することが示唆された。しかしながら、0.3 eV の仕事関数の増大では SDs 特性で得られた 0.96 eV の高い ϕ_b を説明できないことが判明した。

HAXPES による Ag_xO バルクの電子状態評価の結果、R[O₂] の増大に伴い、 E_F 近傍の状態密度 ($E - E_F < 1$ eV) が減少し、 E_F より 1 eV 以上深い領域の状態密度 ($E - E_F > 1$ eV) が増大することで、実効的な仕事関数が約 1 eV 増大し、Ag_xO/IGZO 界面に 1 eV 近い Schottky 障壁が形成されることを明らかにした。また、 E_F 近傍の状態密度は SDs に逆方向バイアスを印加した際、リーク電流を増大させることが示唆された。

さらに HAXPES による内殻スペクトル解析の結果、 E_F 近傍の状態密度は Ag に、 E_F より 1 eV 深い状態密度は Ag₂O に起因していることがわかった。

以上の結果より、Ag_xO 酸化度は仕事関数制御において極めて重要であることを示すと同時に、Ag と Ag₂O の組成比により仕事関数を制御可能な Ag_xO の有用性を示した。

参考文献

- 1) D.H. Lee, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Diffusion-Limited a-IGZO/Pt Schottky Junction Fabricated at 200 °C on a Flexible Substrate", *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1695-1697 (2011).
- 2) H. Kim, S. Kim, K.K. Kim, S.N. Lee, and K.S. Ahn, "Electrical Characteristics of Pt Schottky Contacts Fabricated on Amorphous Gallium Indium Zinc Oxides", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 105702 (2011).
- 3) J. Zhang, Q. Xin, and A. Song, "High performance Schottky diodes based on indium-gallium-zinc-oxide", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **34**, 04C101 (2016).
- 4) L. Yan, Q. Xin, L. Du, J. Zhang, Y. Luo, Q. Wang, and A. Song, "High performance InGaZnO-based Schottky diodes fabricated at room temperature", *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **13**, 618-622 (2016).
- 5) G.T. Dang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and M.W. Allen, "Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors With In-Ga-Zn-O Channel Grown by Nonvacuum-Processed Mist Chemical Vapor Deposition", *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 463-465 (2015).
- 6) Y. Abe, T. Hasegawa, M. Kawamura, and K. Sasaki, "Characterization of Ag oxide thin films prepared by reactive RF sputtering", *Vacuum* **76**, 1-6 (2004).
- 7) A.I. Boronin, S. V. Koscheev, K.T. Murzakhmetov, V.I. Avdeev, and G.M. Zhidomirov, "Associative oxygen species on the oxidized silver surface formed under O_2 microwave excitation", *Appl. Surf. Sci.* **165**, 9-14 (2000).
- 8) M. KOBATA, I. PÍŠ, H. IWAI, H. YAMAZUI, H. TAKAHASHI, M. SUZUKI, H. MATSUDA, H. DAIMON, and K. KOBAYASHI, "development of the hard-X-ray angle Resolved X-ray Photoemission spectrometer for laboratory use", *Anal. Sci.* **26**, 227-232 (2010).
- 9) K. Kobayashi, M. Kobata, and H. Iwai, "Development of a laboratory system for hard X-ray photoelectron spectroscopy and its applications", *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **190**, 210-221 (2013).
- 10) K. Kobayashi, "硬 X 線光電子分光による酸化膜の評価", *J. Vac. Soc. Jpn.* **58**, 43-49 (2015).
- 11) 山本 哲也, 野本 淳一, 牧野 久雄, 岩井 秀夫, 小林 啓介, "ダブルX線源X線光電子分光法" **66**, 608-613 (2015).
- 12) S. Tanuma and D.R. Penn, "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths (IMFPs)", *Surf. Interface Anal.* **20**, 77-89 (1993).
- 13) S. Tougaard, "Accuracy of the Non-destructive Surface Nanostructure Quantification Technique Based on Analysis of the XPS or AES Peak Shape", *Surf. Interface Anal.* **26**, 249-269 (1998).
- 14) R. Rebelo, N.K. Manninen, L. Fialho, M. Henriques, and S. Carvalho, "Morphology and oxygen incorporation effect on antimicrobial activity of silver thin films", *Appl. Surf. Sci.* **371**, 1-8 (2016).
- 15) R. Rebelo, S. V. Calderon, R. Figueiro, M. Henriques, and S. Carvalho, "Influence of oxygen content on the antibacterial effect of Ag-O coatings deposited by magnetron sputtering", *Surf. Coatings Technol.* **305**, 1-10 (2016).
- 16) X. Zhao, Y. He, W. Peng, and L. Chen, "Electrical and optical characterization of Ag_xO films deposited by RF

- reactive magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* **636**, 333-338 (2017).
- 17) A. Tvarusko, “The Electric Resistivity of AgO ”, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1105-1110 (1968).
- 18) S. M. Sze 著, 南日 康負 他, 訳, “半導体デバイス (第2版) —基礎理論とプロセス技術”, 産業図書株式会社, (2004).
- 19) Q. Xin, L. Yan, L. Du, J. Zhang, Y. Luo, Q. Wang, and A. Song, “Influence of sputtering conditions on room-temperature fabricated InGaZnO -based Schottky diodes”, *Thin Solid Films* **616**, 569-572 (2016).
- 20) A. Chasin, S. Steudel, K. Myny, M. Nag, T.H. Ke, S. Schols, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, “High-performance a- In-Ga-Zn-O Schottky diode with oxygen-treated metal contacts”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 113505 (2012).
- 21) J.F. Weaver and G.B. Hoflund, “Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of Ag_2O ”, *Chem. Mater.* **6**, 1693-1699 (1994).
- 22) G.I.N. Waterhouse, G.A. Bowmaker, and J.B. Metson, “Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone”, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 191-204 (2001).
- 23) X.Y. Gao, S.Y. Wang, J. Li, Y.X. Zheng, R.J. Zhang, P. Zhou, Y.M. Yang, and L.Y. Chen, “Study of structure and optical properties of silver oxide films by ellipsometry, XRD and XPS methods”, *Thin Solid Films* **455–456**, 438-442 (2004).
- 24) G.B. Hoflund, J.F. Weaver, and W.S. Epling, “Ag Foil by XPS”, *Surf. Sci. Spectra* **3**, 151-156 (1994).
- 25) J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, *Surf. Interface Anal.* 261 (1992).
- 26) M. Biemann, P. Schwaller, P. Ruffieux, O. Gröning, L. Schlapbach, and P. Gröning, “AgO investigated by photoelectron spectroscopy: Evidence for mixed valence”, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, 235431 (2002).
- 27) W. Wei, X. Mao, L.A. Ortiz, and D.R. Sadoway, “Oriented silver oxide nanostructures synthesized through a template-free electrochemical route”, *J. Mater. Chem.* **21**, 432-438 (2011).

第三章

IGZO 成膜時の水素添加が Schottky ダイオード特性に与える影響

3.1 はじめに

第二章に記した研究成果により、Ag の酸化に伴う状態密度の変化は実効的な仕事関数を約 1 eV 増大させ IGZO との界面に 0.96 eV の Schottky 障壁が形成されることを明らかにした。また、 E_F 近傍の状態密度および E_F から 1 eV 深い状態密度の起源はそれぞれ Ag および Ag_2O であることを特定し、それらの組成比を制御することで仕事関数を制御可能であり、デバイス応用にとって優位な特徴であることを示した。

本章では、更なる Schottky ダイオード特性向上に向け、IGZO 成膜条件やアニール温度が Schottky ダイオード特性に与える影響について述べる。まず、従来手法であるアルゴンと酸素ガスによりスパッタ成膜した IGZO における成膜酸素分圧の影響および熱処理温度の影響について述べる。その後、IGZO スパッタ成膜時にアルゴン、酸素に加え、還元ガスである水素を添加し、IGZO 成膜時の水素雰囲気はダイオード特性に与える影響について議論する。筆者が調べた限り、スパッタ成膜時に水素ガスを導入して成膜した IGZO を用いて作製した IGZO Schottky ダイオードはこれまで報告されていない。

3.2 Ar+O₂ スパッタ IGZO Schottky ダイオード

3.2.1 成膜酸素分圧の影響

まず、従来のアルゴンと酸素で成膜した IGZO (100 nm) を用いて、IGZO 成膜時の酸素流量比 ($R[O_2]$) およびアニール温度 (T_{ann}) が Schottky ダイオード (SDs) 特性に与える影響を調べた。SDs 作製プロセスは 2.2.1 項と同様であるが、IGZO 成膜装置を RF マグネトロンスパッタ装置から DC マグネトロンスパッタ装置に変更した。IGZO 成膜条件を表 3.1 に示す。また、従来研究より Ohmic 電極の Mo が IGZO のキャリア濃度を増大させることが報告されていたため、本研究では Ohmic 電極に ITO を用いた。さらに、第二章の結果を受けて、Ag_xO Schottky 電極成膜時の $R[O_2]$ は 4% に固定した。

表 3.1 IGZO 成膜条件

ターゲット	4 インチ ϕ 多結晶 InGaZnO ₄ [In: Ga: Zn = 1: 1: 1 atom%]
成膜総ガス流量, Ar+O ₂ (sccm)	30
酸素ガス流量比, $R[O_2] = O_2/(Ar+O_2)$ (%)	1.00 ~ 2.00
背圧 (Pa)	6×10^{-5}
成膜圧力 (Pa)	1.0
成膜 DC 電力 (W)	80
成膜温度 (°C)	RT
基板-ターゲット間距離 (mm)	88

図 3.1 に各 $R[O_2]$ で成膜した IGZO を用いた SDs の電流密度-電圧 (J-V) 特性を示す。ここで、IGZO 成膜後のアニール条件は 150 °C、大気雰囲気、1 時間に固定している。 $R[O_2] = 1.00\%$ では、逆方向電流密度 (J_R) が大きく、整流比 ($J_{F/R}$) は 1.0×10^5 と小さい (表 3.2)。一方で、 $R[O_2]$ を 1.66% に増大することで J_R が約 5 桁減少し、 $J_{F/R} = 1.6 \times 10^9$ 、Schottky 障壁高さ (ϕ_b) = 0.96 eV、理想因子 (n) = 1.04 の特性を示した。一方、直列抵抗 (R_S) は約 3 倍増大し、順方向電流 (J_F) がわずかに減少した。さらに $R[O_2] = 2.00\%$ に増大することで、 J_R に変化は見られなかったが、 J_F が約 1 桁減少し、 n が悪化した。図 3.1 中に Hall 効果測定により得られた IGZO 単膜のキャリア濃度 (N_e) を示す。 $R[O_2]$ の増大に伴い N_e が減少していることわかる。一般に、酸化物半導体のキャリアの起源は酸素欠損とされており¹⁻³⁾、酸素欠損が増大することでフェルミ準位近傍のドナー型の欠陥準位密度が増大する。すなわち、 $R[O_2] = 1.00\%$ における J_R の増大は、 N_e が増大したことで空乏層が薄くなったことに加え、酸素欠損増大によるフェルミ準位近傍の欠陥準位を

介したトンネル電流の影響であることが示唆された。一方、 $R[O_2]$ を 1.00%から 2.00%にわずか 1%増大させただけで、 N_e は 10^{15} cm^{-3} 以下まで大幅に減少し、SDs の R_s は 122.3Ω から 6038.2Ω に増大した。IGZO 膜中の余剰酸素は伝導キャリアを捕獲（トラップ）しキャリア輸送を妨げる⁴⁻⁷⁾。よって、 $R[O_2]=2.00\%$ における大幅な J_F の減少は余剰酸素の増大によるものと示唆された。これらの結果より、IGZO の N_e は $R[O_2]$ に極めて敏感であり、 J_R が減少すると J_F も同時に減少してしまい、低 J_R と高 J_F の両立が困難であることがわかった。

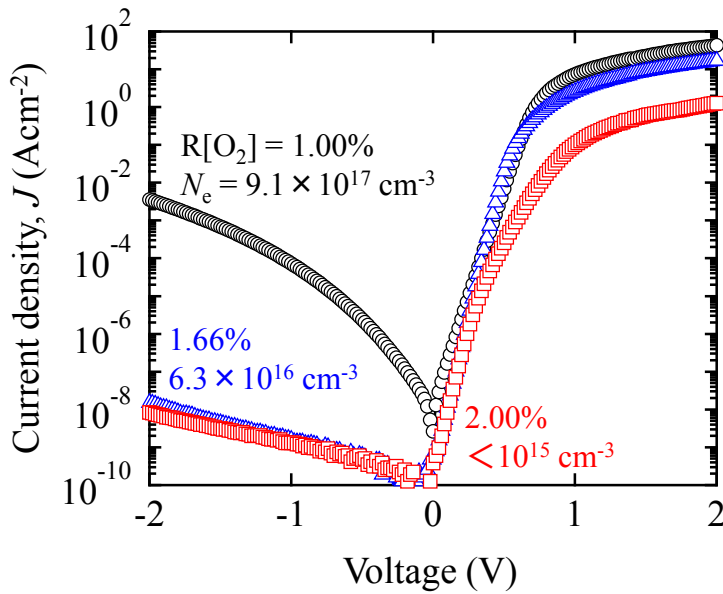


図 3.1 各 $R[O_2]$ で成膜した IGZO を用いた SDs の J-V 特性 ($T_{\text{ann}} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 固定)

表 3.2 図 3.1 の Schottky ダイオード特性パラメータ

$R[O_2]$ (%)	$J_{F/R}$ @ $V_a = \pm 1 \text{ V}$	ϕ_b (eV)	n	R_s (Ω)
1.00	1.0×10^5	0.86	1.45	122.3
1.66	1.6×10^9	0.96	1.04	365.1
2.00	7.7×10^7	0.95	1.19	6038.2

3.2.2 アニール温度の影響

次に IGZO 成膜後のアニール温度が SDs 特性に与える影響を調査した。図 3.2 に 150 °C、300 °C アニール処理した IGZO を用いた SDs 特性を示す。尚、IGZO 成膜時の $R[O_2]$ は 1.00% に固定した。150 °C アニール処理では J_R が高い一方で、300 °C アニール処理を施すことで J_R が 5 桁以上減少し、10 桁を超える J_{FR} を示した (表 3.3)。さらに、300 °C アニール処理により 1 eV を超える ϕ_b 、1.07 の n を示した。 R_S はわずかに増大したものの、図 3.1 に示した $R[O_2]$ を増大して成膜した IGZO で見られたような R_S の増大による J_F の低下は小さく、高い J_F を維持していることがわかる。図 3.2 にそれぞれの IGZO 膜の N_e を示すが、アニール温度を 150 °C から 300 °C に増大することで N_e が $9.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $6.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に減少していることがわかる。IGZO 膜を酸素含有雰囲気アニール処理を施すことで 300 °C 以上のアニール温度において膜の酸化が促進され酸素欠損が低減し、膜質が向上することが知られている⁸⁾。よって、アニール温度の上昇による N_e の減少は酸素欠損の減少によるものと考えられる。この結果より、アニール温度の増大は、IGZO 膜中の欠陥を低減し、低 J_R および高 J_F の両立が可能であり、SDs 特性向上に有効であることが示された。しかしながら、300 °C アニール処理は耐熱性の劣るフレキシブル基板 (PET, PEN 等) には適用できず、150 °C 程度の低温プロセスでいかに IGZO 膜内の欠陥密度を低減できるかがフレキシブルデバイス実現には重要である。

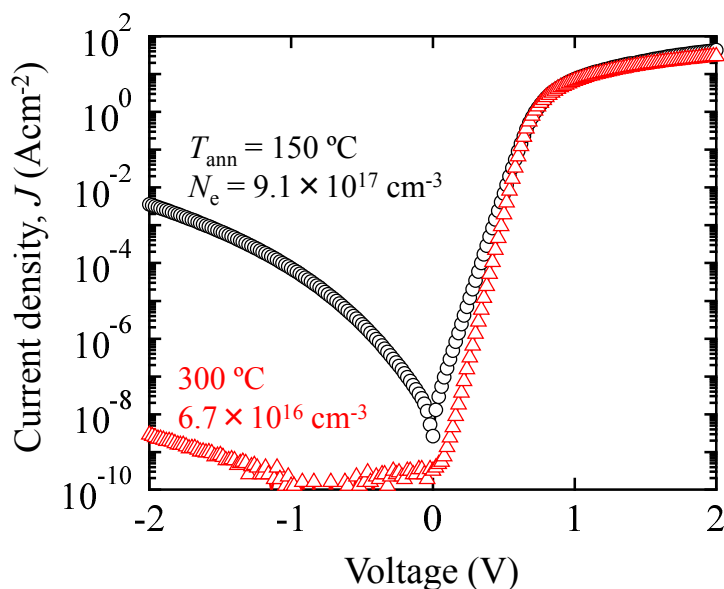


図 3.2 150 °C、300 °C アニール処理した IGZO を用いた SDs の J-V 特性 ($R[O_2] = 1.00\%$ 固定)

表 3.3 図 3.2 の Schottky ダイオード特性パラメータ

アニール温度 (°C)	$J_{F/R}$ @ $V_a = \pm 1$ V	ϕ_b (eV)	n	R_s (Ω)
150	1.0×10^5	0.86	1.45	122.3
300	3.0×10^{10}	1.02	1.07	174.9

3.3 水素添加スパッタ IGZO 成膜条件

3.2 節の結果より、アルゴンと酸素で成膜した IGZO では、 J_R と J_F にトレードオフの関係があり、高い $J_{F/R}$ 実現には 300 °C 程度の熱処理が必要であることがわかった。これまでに我々の研究グループでは、IGZO スパッタ成膜時にアルゴンおよび酸素に加え還元ガスである水素を微量添加することで、IGZO TFT の低温活性化 (150 °C) に有効であることを報告している⁹⁾。そこで、次に IGZO 成膜時の水素ガス添加が SDs 特性に与える影響について述べる。IGZO 成膜には 3.2 節と同様、DC マグネトロンスパッタ装置 (図 3.3) を用いた。アルゴン、酸素に加えアルゴン希釈水素ガス ($H_2/(H_2+Ar) = 10\%$) を導入することで成膜を行った。IGZO 成膜条件の詳細を表 3.4 に示す。水素添加が IGZO SDs 特性に与える影響を評価するために、成膜時の酸素流量比 $R[O_2]$ ($= O_2/(Ar+O_2+H_2)$) は 1% に固定した上で、水素流量比 $R[H_2]$ ($= H_2/(Ar+O_2+H_2)$) のみ 0% から 8% まで変化させた。尚、総ガス流量 ($Ar+O_2+H_2$) は 30 sccm に固定した。

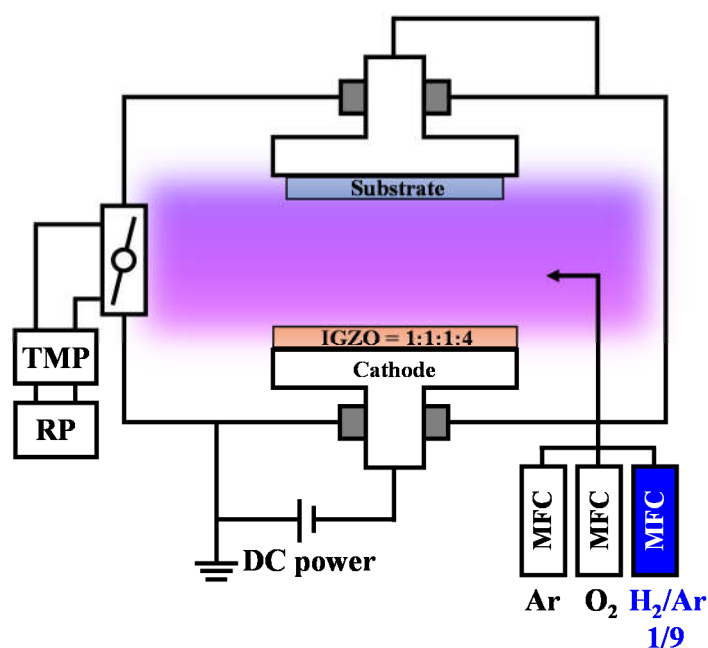


図 3.3 DC マグネトロンスパッタ装置の構造図

表 3.4 水素化 IGZO 成膜条件

ターゲット	4 インチ ϕ 多結晶 InGaZnO ₄ [In: Ga: Zn = 1: 1: 1 atom%]
成膜総ガス流量, Ar+O ₂ +H ₂ (sccm)	30
酸素ガス流量比, R[O ₂] = O ₂ /(Ar+O ₂ +H ₂) (%)	1
水素ガス流量比, R[H ₂] = H ₂ /(Ar+O ₂ +H ₂) (%)	0 ~ 8
背圧 (Pa)	6×10 ⁻⁵
成膜圧力 (Pa)	1.0
成膜 DC 電力 (W)	80
成膜温度 (°C)	RT
基板-ターゲット間距離 (mm)	88

3.4 水素化 IGZO の電気特性

まず、IGZO 成膜時の水素添加が電気特性に与える影響を Hall 効果測定により評価した。各 R[H₂]条件でガラス基板の上に IGZO 膜 (100 nm) を成膜し、7 mm 四方にカット後、四隅にインジウム電極を形成することで Hall 素子を作製した。Hall 効果測定には、ACCENT HL 5500PC Hall 効果測定装置を使用した。

図 3.4 に 150 °C、1 時間大気アニール前後における抵抗率 (ρ)、キャリア濃度 (N_e)、Hall 移動度 (μ_H) の R[H₂]依存性を示す。as-depo.膜において、水素未導入 (R[H₂] = 0%) で成膜した IGZO は $\rho = 1.4 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $N_e = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_H = 4.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。R[H₂]の増大に伴い、 ρ は減少、 N_e および μ_H は増大し、R[H₂] = 8% では、 $\rho = 1.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $N_e = 3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、 $\mu_H = 14.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。酸化物半導体に対し、水素はシャロードナーとして働くことがよく知られており、今回の結果においても同様に、成膜時に膜中に取り込まれた水素がシャロードナーとして働いていることが示唆された。ところが 150 °C アニール処理を施すことで、水素未導入膜では N_e が増大したのに対し、R[H₂] \geq 5% で成膜した膜では N_e が 2 桁以上減少した。これは、成膜初期膜に水素を導入することで、その後の低温熱処理により膜のキャリア抑制効果が生じていることを示す結果である。一方、図 3.4 (c) R[H₂] \geq 5% で成膜した膜の μ_H は 150 °C アニール処理後になんら減少したもの、依然 $\mu_H \geq 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を維持しており、アニールによる 2 桁の N_e の減少と比較し μ_H の減少は小さいことがわかった。この様に、R[H₂] を 5% 以上導入して成膜した膜では、150 °C 熱処理後に、 μ_H には大きな影響がなく、 N_e が大幅に減少したことから、フェルミ準位近傍の欠陥準位密度が減少していることが示唆された。

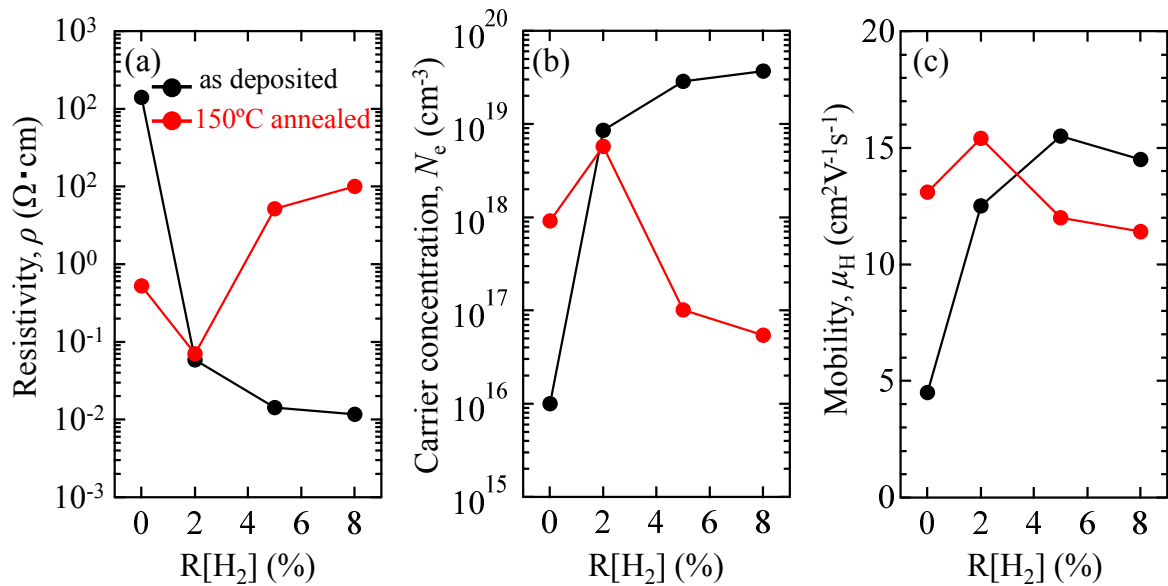


図 3.4 150 °C アニール前後における IGZO の ρ 、 N_c 、 μ_H の $R[H_2]$ 依存性

3.5 水素化 IGZO Schottky ダイオード

3.2 節で述べた様に、150 °C 以下のプロセスで $R[O_2]$ による IGZO SDs 特性制御は難しく、特性向上には 300 °C 程度の熱処理が必要であることがわかった。また 3.4 節では、IGZO 成膜時に水素を添加することで 150 °C 熱処理後に強いキャリア補償効果を示すことがわかった。そこで次に、IGZO スパッタ成膜時の水素添加が SDs 特性に与える影響を調査した。

図 3.5 に各 $R[H_2]$ で成膜した IGZO を用い作製した SDs の J-V 特性、表 3.5 に J-V 特性より抽出した SDs 特性の各パラメータを示す。ここで、IGZO 成膜時の $R[O_2]$ は 1%、アニール温度は 150 °C に固定している。図 3.5 に示すように水素未導入 ($R[H_2] = 0\%$) および $R[H_2] = 2\%$ 導入して成膜した IGZO では J_R が高く ± 1 V における $J_{F/R}$ は 10^6 以下であった。一方で、 $R[H_2] \geq 5\%$ に増大することで、 J_R は大幅に減少し、 $R[H_2] = 8\%$ における $J_{F/R}$ は 3.8×10^{10} を示し、これまで報告されている IGZO Schottky ダイオード中で最も高い整流比が得られた。さらに、 $R[H_2] \geq 5\%$ で成膜することで、大幅な ϕ_b の増大、 n の改善が確認された。 $R[H_2] = 8\%$ における ϕ_b は 1.17 eV ($n = 1.07$) であり、こちらも IGZO SDs の中で最も高い Schottky 障壁形成に成功した。また、 J_F から求めた R_s は、 $R[H_2]$ 増大に伴い、わずかに増大したものの、 $R[H_2] = 5\%$ では 144.4 Ω であり、水素未導入で 300 °C 熱処理して作製した SD の R_s (174.9 Ω) より小さく良好な J_F が得られた。

以上の結果より、IGZO 成膜時の水素添加は、低温プロセスによる SDs 特性向上に有効であることがわかった。

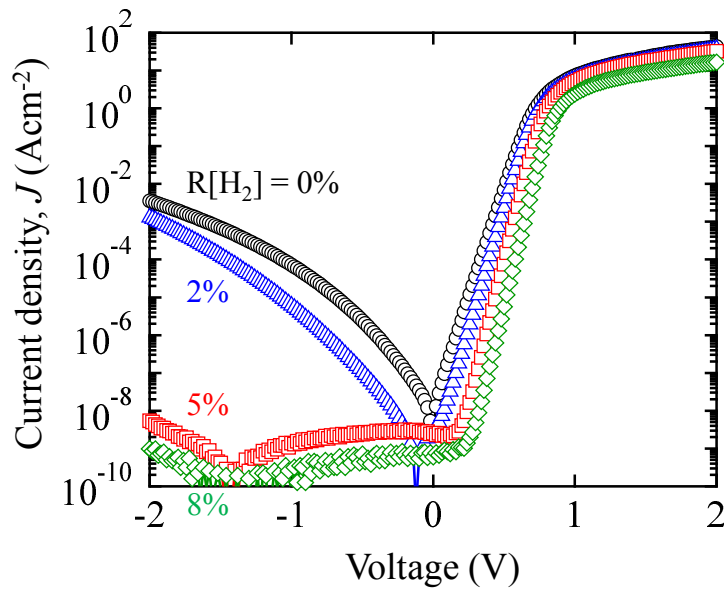


図 3.5 各 R[H₂]で成膜した IGZO を用いた SDs の J-V 特性 (R[O₂] = 1%、T_{ann} = 150 °C 固定)

表 3.5 図 3.5 の Schottky ダイオード特性パラメータ

R[H ₂] (%)	$J_{F/R}$ @V _a = ±1 V	ϕ_b (eV)	n	R _s (Ω)
0	1.0×10^5	0.86	1.45	122.3
2	9.9×10^5	0.93	1.34	144.5
5	3.5×10^9	1.10	1.09	144.4
8	3.8×10^{10}	1.17	1.07	237.0

3.6 Schottky ダイオードの逆方向電流・光応答特性の評価

3.6.1 逆方向リーク電流特性

3.2 節では成膜酸素分圧およびアニール温度が SDs 特性に与える影響、3.5 節では水素添加が SDs 特性に与える影響についてそれぞれ述べてきた。それらの比較において IGZO スパッタ成膜時の水素添加は低温プロセスでの SDs 特性向上に有効であることを示した。SDs を MES-FETs デバイスに応用する際、負バイアス印加時のリーク電流は MES-FETs 伝達特性のオフ電流を増大させ特性劣化を招く。そこで、作製した SDs に対し逆方向バイアスを印加し、逆方向電流特性

を評価した。水素未導入で IGZO を成膜し 150 °C アニール処理した SD ($R_{O_2}\text{-}R_{H_2} = 1.00\text{-}0\%$, $T_{\text{ann}} = 150\text{ }^\circ\text{C}$) をリファレンス素子とし、 $R[O_2]$ を 1.66% に変化させたもの、 T_{ann} を 300 °C に増大させたもの、 $R[H_2]$ を 8% 導入させたもの、各制御法で作製した SDs の比較を行った。SDs における逆方向電流はトンネルか、キャリアの増倍と雪崩によって生じる。また、空乏層幅 (W_d) は印加電圧と不純物濃度に依存する。今回比較する素子のうち、リファレンス素子以外の IGZO のキャリア濃度 (不純物濃度) は図 3.6 に示す様に約 $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であることから、同一印加電圧下において W_d は同程度広がっていると考えられる。

図 3.6 に各 SDs に逆方向バイアスを印加した結果を示す。リファレンス素子に比較し、 $R[O_2]$ を 1.66% に増大させたもの、 T_{ann} を 300 °C に増大させたものでは、逆方向電流密度が大幅に減少した。しかしながら、双方とも負バイアスの増大と共にリーク電流が増大し、印加電圧 -9 V 付近で素子は完全に絶縁破壊した。それに対し、水素を添加して成膜し 150 °C 熱処理した SD では、印加電圧 -6 V 付近までほぼ一定の電流値を示し、印加電圧 -6 V を超えたところで急激にリーク電流が増大した。これら SDs のリーク電流機構を明らかにするためには逆方向電流の温度依存性を評価する必要があるが、従来研究では、IGZO SDs の逆方向リーク電流はトンネル効果によるものであることが報告されている¹⁰⁾。すなわち、水素を添加した SD は従来手法で 300 °C 熱処理した SD に比較しても逆方向リーク電流が小さいことから、界面欠陥準位に起因するトンネル効果が抑制されていることが示唆された。この様に、水素添加して作製した IGZO SD では、印加電圧 -6 V 程度まで低い逆方向電流を維持しており、MES-FETs に応用した際、低オフ電流を示すことが期待できる。

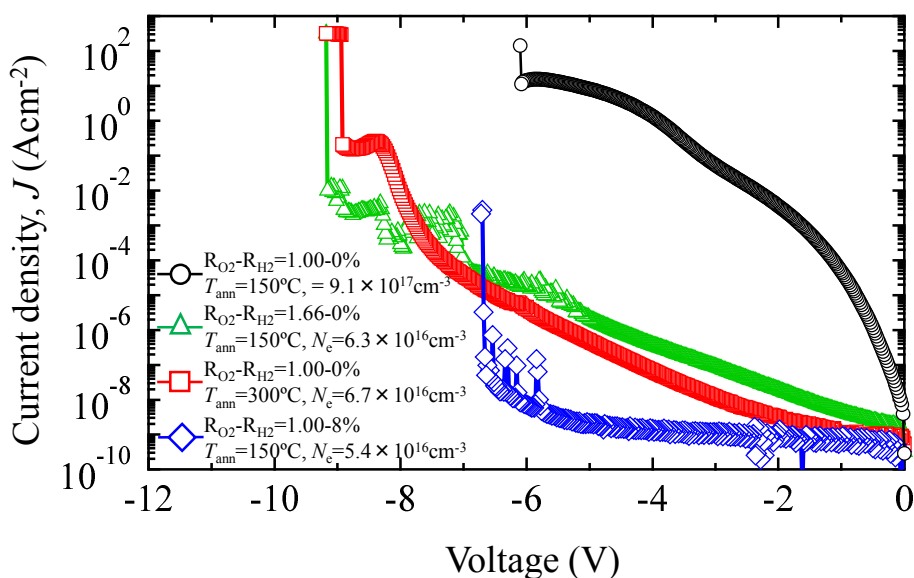


図 3.6 各条件で作製した SDs の逆方向バイアス印加測定結果 (IGZO 膜厚: 100 nm)

3.6.2 光応答特性

3.6.1 項で述べた様に、成膜時の水素添加により、従来手法 ($R[O_2]$ 、 T_{ann}) で作製した SDs に比較し、負バイアス印加時のリーク電流が小さく、 $Ag_2O/IGZO$ 界面における IGZO のフェルミ準位近傍の浅い欠陥準位密度が低減したことが考えられた。そこで、IGZO 膜中のバンドギャップ内欠陥準位評価を目的に、図 3.7 (a) に示す様に、SDs 素子の裏面から各波長の光を照射することで、欠陥準位に捕獲されている電子の伝導帯への励起に起因した光電流を計測した。光照射条件は、モノクロメータを用いて単色化した各波長 ($\lambda = 380 \sim 800 \text{ nm}$, $h\nu = 1.38 \sim 3.26 \text{ eV}$) の光を光子数一定 (10^{15} s^{-1}) になるように調整し、室温、大気雰囲気中で行った。尚、測定は長波長側から、 $\lambda = 800 \sim 500 \text{ nm}$ は 100 nm 間隔、 $\lambda = 500 \sim 380 \text{ nm}$ は 20 nm 間隔で波長を変化させ測定を行った。

図 3.7 (b) に各波長の光照射下における J-V 特性を示す。すべての試料において、短波長になるにつれて、逆方向電流密度が増大していることがわかる。そこで、 $V = -1.5 \text{ V}$ 印加時の電流値の光子エネルギー依存性をプロットした結果を図 3.8 に示す。アルゴンと酸素で成膜し $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 熱処理した試料において、 $h\nu > 2.5 \text{ eV}$ で逆方向電流密度が大幅に増大したのに対し、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理した試料では逆方向電流密度の増大量が減少した。価電子帯直上には 10^{20} cm^{-3} を超える高密度なギャップ内欠陥準位が存在することが知られている。また価電子帯直上欠陥準位密度は $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度の熱処理によりが減少することが報告されている^{11,12)}。すなわち、 $h\nu > 2.5 \text{ eV}$ の電流密度の増大は価電子帯直上の欠陥準位からの励起に起因したものと考えられ、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理をすることで欠陥準位が減少していることが示唆された^{13,14)}。一方で、水素添加試料では熱処理温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ にもかかわらず、全エネルギー範囲において、水素未導入膜 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ アニールと比較しても、低い電流密度を示した。この結果より、成膜時に水素を導入し $150 \text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した IGZO は高温熱処理 ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) した従来 IGZO よりギャップ内欠陥密度が減少していることが示唆された。

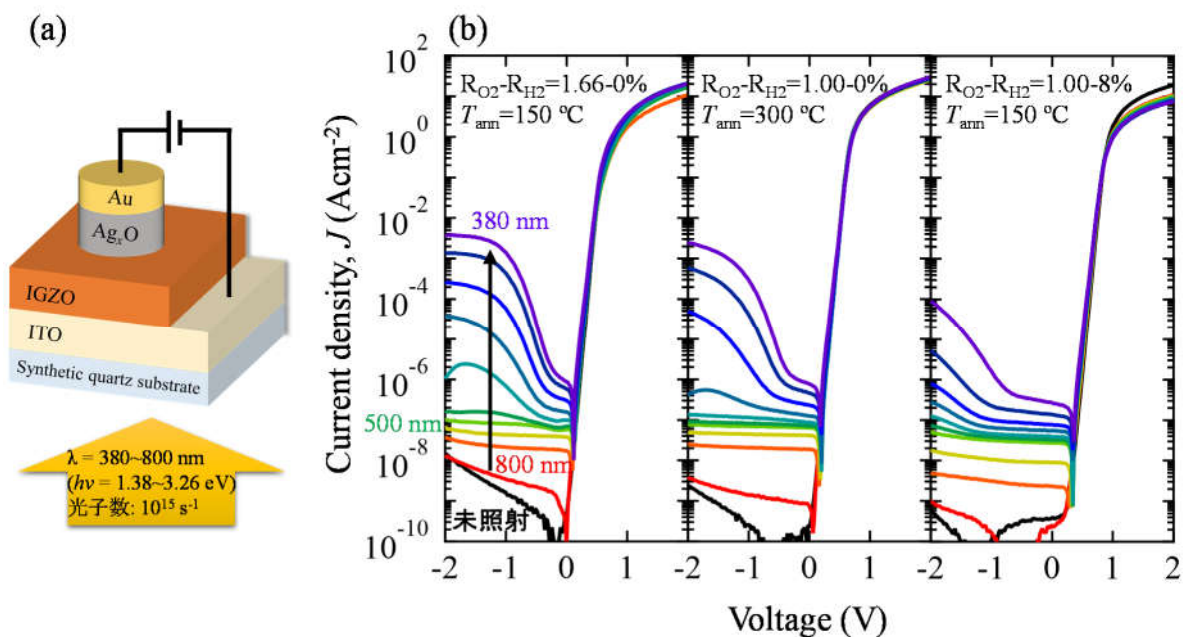


図 3.7 各波長の光照射下における J-V 特性 ($\lambda = 800 \sim 380\text{ nm}$)

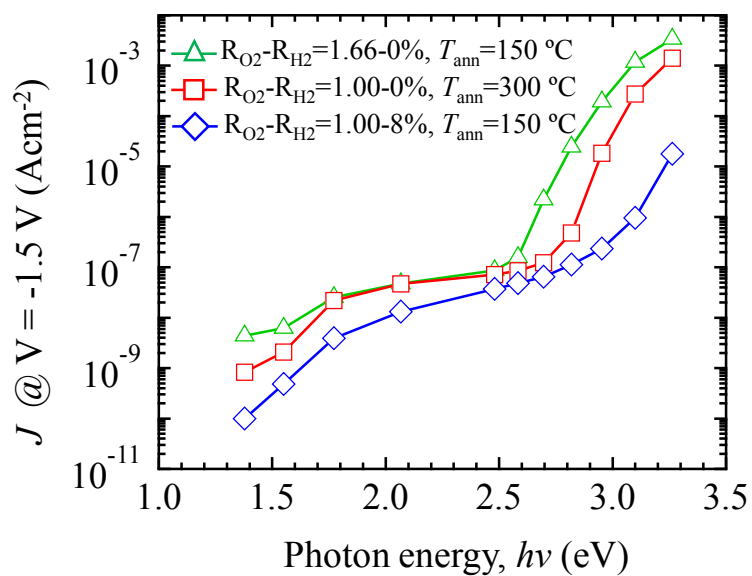


図 3.8 図 3.7 の J-V 特性における $V = -1.5\text{ V}$ での J の光子エネルギー依存性

3.7 水素化 IGZO の光学特性

分光光度計(HITACHI U-4100)により各 R[H₂]で合成石英基板上に成膜した IGZO (膜厚: d = 100 nm) の 150 °C アニール処理後における透過率 (T)・反射率 (R) を測定し、以下の式を用いて吸収係数 (α) を算出し、Tauc プロットした結果を図 3.9 (a) に示す。

$$\alpha = -\ln \left[\frac{T}{(1-R)} \right] / d \quad (3.1)$$

図 3.9 (a) に示すように、R[H₂]の増大に伴い光吸収端は高エネルギー側にシフトしていることがわかる。光吸収端から見積もった光学バンドギャップ (E_g) を表 3.6 に示す。水素未導入膜 (R[H₂] = 0%) では E_g は 3.04 eV を示したのに対し、R[H₂] = 8% では 3.29 eV と水素添加により E_g が約 0.25 eV 増大した。特に R[H₂] を 2% から 5% 増大することで E_g が顕著に増大していることがわかる。透明導電膜でよくみられる、過剰に生成されたキャリアが伝導帯底部を占有することにより、見かけ上の E_g が増大する Burstein-Moss シフトである可能性が考えられた^{15,16)}。しかしながら、図 3.4 に示した様に、アニール後の IGZO 膜のキャリア濃度は R[H₂] ≥ 5% において減少していることから、Burstein-Moss シフトで説明することはできない。一般的なアルゴンと酸素により成膜した IGZO において、アニール温度を増大すると 300 °C 程度の結晶化温度 (> 650 °C) 以下においても膜の構造緩和により E_g は増大することが報告されている^{4,17,18)}。また、IGZO 中に水素が含まれると構造緩和を促進し、低欠陥密度膜が生成されることが報告されている¹⁹⁻²¹⁾。すなわち、水素添加による IGZO の E_g 増大は Burstein-Moss シフトではなく、膜中水素濃度の増大に起因した構造緩和によるものであると考えられる。

次に、この E_g 増大が価電子帯・伝導帯どちらのエネルギー変化に起因するのかを調べるために、光電子収量分光 (PYS, Photoelectron Yield Spectroscopy) 評価により 150 °C アニール処理後の IGZO 膜のイオン化ポテンシャル (IP , Ionization Potential) を測定した (図 3.9 (b))。各サンプル間で光電子放出閾値にほとんど違いは見られず $IP = 7.41$ eV であることがわかった。これより E_g の増大は伝導帯下端のエネルギーが変化したためであることが考えられる。つまり、 IP はほぼ変化せず E_g は増大することから、水素添加量の増大に伴い IGZO の電子親和力 (χ) が減少していることが示唆された。表 3.6 に示す様に、水素未導入膜における χ は 4.35 eV であり、報告されている非晶質 IGZO の χ (4.31 eV) と同様の値を示した一方で^{22,23)}、R[H₂] = 8% で成膜した IGZO では χ は 4.14 eV まで減少していることが明らかとなった。

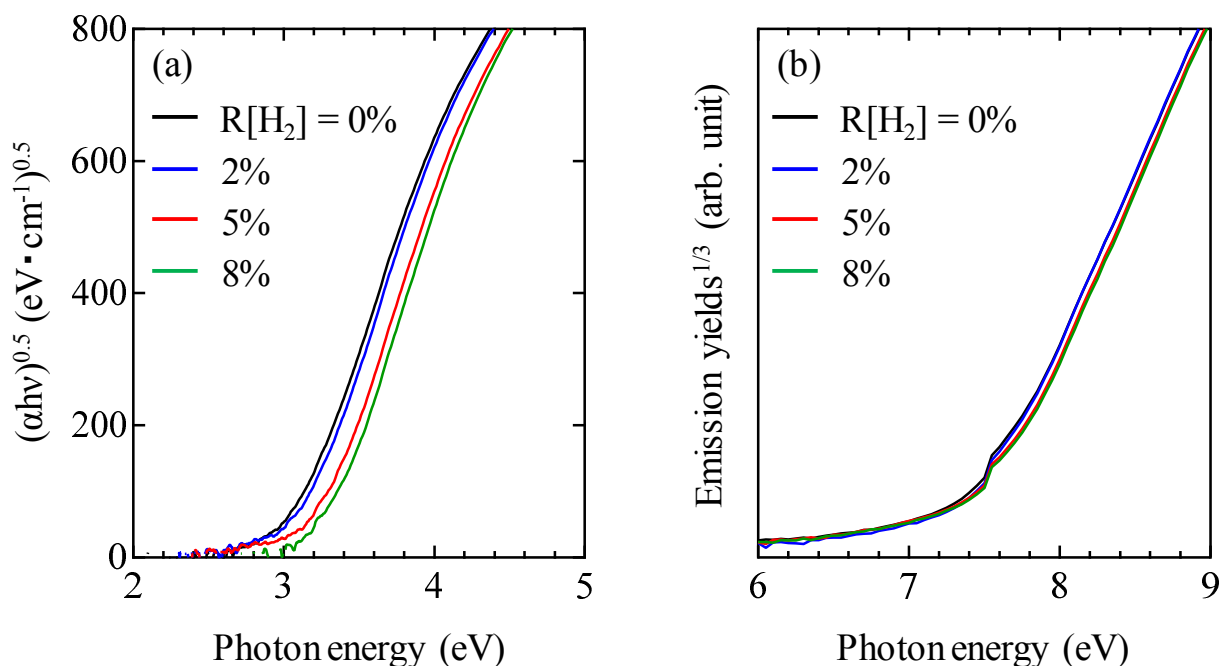


図 3.9 各 R[H₂]で成膜した IGZO の 150 °C アニール処理後における (a) Tauc プロット、
(b) PYS スペクトル

表 3.6 各 R[H₂]で成膜した IGZO の 150 °C アニール後の E_g および χ

R[H ₂] (%)	0	2	5	8
E_g (eV)	3.04	3.08	3.22	3.29
χ (eV)	4.35	4.32	4.20	4.14

3.8 水素化 IGZO による Schottky ダイオード特性向上に対する考察

図 3.5 に示した様に、IGZO スパッタ成膜時の水素添加により、150 °C のプロセス温度において大幅な特性向上が確認された。特に、R[H₂] \geq 5% の成膜条件において、大幅な Schottky 障壁高さの増大、理想因子の改善（減少）が見られ、逆方向電流密度が減少したことから、低水素側（R[H₂] < 5%）と高水素側（R[H₂] \geq 5%）で IGZO 膜物性が大きく異なることが考えられた。

3.4 節で述べた水素添加膜の電気特性評価から、R[H₂] < 5% で成膜した膜では、150 °C アニール処理前後において 10^{18} cm⁻³ を超える高い N_e を示した一方で、R[H₂] \geq 5% で成膜した膜では、成膜初期膜に導入されたキャリアは、150 °C アニール処理後に 2 桁以上減少したことから、低温熱処理によりキャリア補償が加速されることが明らかとなった。また、光学特性評価の結果、

$R[\text{H}_2] \geq 5\%$ において E_g が大幅に増大したことから、構造緩和が促進されていることが考えられた。その結果、伝導帯下端のエネルギーが変化し、電子親和力が減少したものと考えられる。

図 3.10 (a) に SDs 特性より得られた ϕ_b 、および光学特性より得られた E_g の $R[\text{H}_2] = 0\%$ を基準とした変化量 (Δ) の $R[\text{H}_2]$ 依存性を示す。 $\Delta\phi_b$ および ΔE_g の $R[\text{H}_2]$ に対する変化が同様の傾向を示していることがわかる。特に、 $R[\text{H}_2] = 2\%$ から 5% に増大することで $\Delta\phi_b \cdot \Delta E_g$ が大きく変化している。これは水素添加による E_g 増大 (χ 減少) が ϕ_b 増大に寄与していることを示唆している。

従来 IGZO ($R[\text{H}_2] = 0\%$) および水素化 IGZO ($R[\text{H}_2] = 8\%$) と Ag_xO を接合した際のバンドダイアグラムを図 3.10 (b) に示す。従来 IGZO 膜では $N_e = 9.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と比較的高く、酸素欠損密度が高いことが考えられる。酸素欠損はフェルミ準位近傍に欠陥準位を生成することが報告されている。すなわち、従来 IGZO を用いて作製した SDs において逆方向電流密度が高い理由としては、フェルミ準位近傍の欠陥準位を介したトンネル電流の増大が、負バイアス印加により引き起こされたためであると考えられる。

一方で、水素を添加し 150°C アニール処理をした IGZO 膜では、 $N_e = 5.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ まで減少し、逆バイアス印加時のリーク電流が小さいことから、フェルミ準位近傍の欠陥準位密度が減少したことが考えられる。さらに、水素添加により構造緩和を引き起こし E_g が増大し、 χ が 4.35 eV から 4.14 eV に減少することで Ag_xO との Schottky 界面に 1.17 eV もの高い ϕ_b が形成されたことが示唆された。よって、水素添加による IGZO の欠陥準位密度低減に加え、構造緩和によるバンド構造の変化、この 2 つの効果により SDs 特性が大幅に向上したものと考えられる。

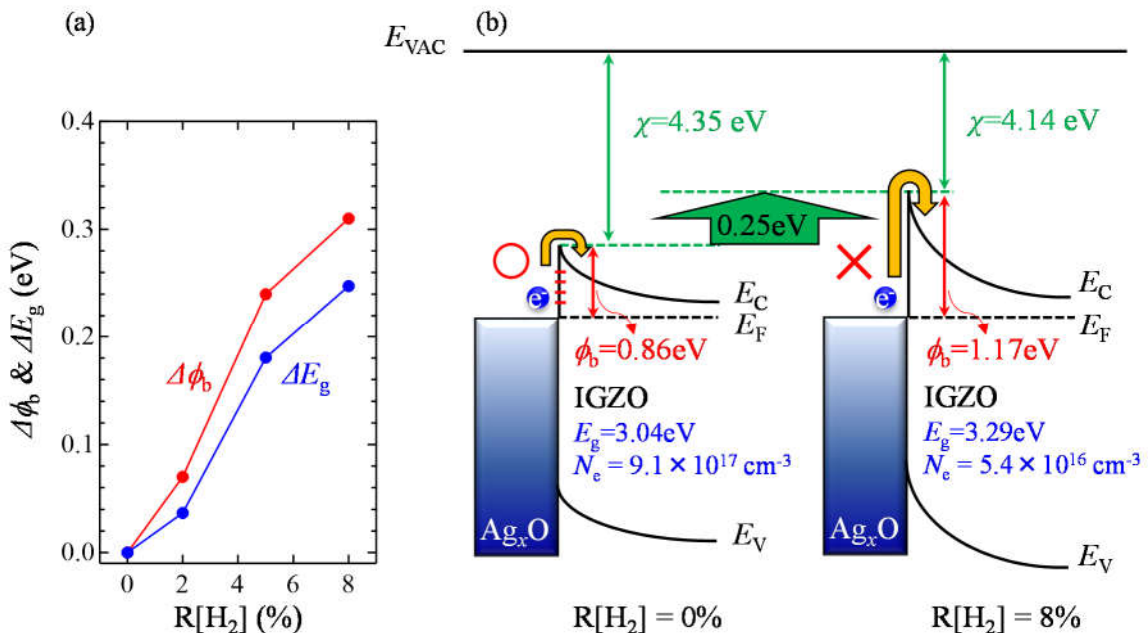


図 3.10 (a) ϕ_b (SDs 特性)・ E_g (光学特性) 変化量の $R[\text{H}_2]$ 依存性 ($R[\text{H}_2] = 0\%$ を基準)、
(b) 水素未導入膜・水素導入膜と Ag_xO を接合した際のバンドダイアグラム

3.9 フレキシブル IGZO Schottky ダイオード

Ag_xO と水素化 IGZO の Schottky 接合より、これまでで最も良好な IGZO SDs 特性をプロセス最高温度 150 °C で実現した。そこで、基板材料をこれまでの合成石英から PEN (Poly Ethylene Naphthalate) フィルムに変更し、フレキシブル IGZO SDs の試作を行った。

まず、フレキシブル IGZO SDs の作製プロセスについて述べる。始めに、合成石英基板を支持基材として PEN フィルムをクールオフタイプ粘着テープ (インテリマー™ テープ CS2325NA2、ニッタ株式会社) を用い貼り合わせ、平坦化のためにまずスピコート法により SU-8 (800 nm) を塗布成膜し、ガスバリアー層としてスパッタリング法により SiO_x (200 nm) を成膜することで下地層を形成した。その後、2.2.1 項に示すプロセスと同様に SDs 作製を行った。Ag_xO 成膜時の R[O₂] は 4%、IGZO 成膜時の R[H₂] は 8% (R[O₂] = 1%) に設定した。SDs 作製後、支持基板を冷却することで PEN フィルムと合成石英基板を分離した。

作製した SD の J-V 特性を図 3.11 に示す。また、SDs 特性パラメータを表 3.6 に示す。図 3.11 に示す様に、PEN 基板上で作製した SD は合成石英基板上で作製した SD に比較してわずかに逆方向電流が増大したものの、 $J_{FR} = 2.1 \times 10^9$ 、 $\phi_b = 1.12$ eV、 $n = 1.10$ を示し、合成石英基板上で作製した SD 同等の特性が得られた。この結果は、筆者が調べた限り、これまでのフレキシブル基板上で作製された IGZO SDs の中で最も良い特性である。また、図 3.11 (b) に示す様に、六角ボルトとナットにより曲率半径 (r) が 15 mm になるように基板を屈曲変形させながら測定を行ったところ、わずかに特性の劣化が確認された。さらに r = 7.5 mm に小さくすると逆方向電流が増大し、Ohmic 接合に近い特性になり、完全にデバイスの機能を失った。SD 素子を湾曲させる前後で光学顕微鏡により SD の表面観察をしたところ、湾曲後に表面に亀裂が入っていることがわかった。SiO_x・Mo・IGZO 膜はパターニングを行っておらず、それらのヤング率はそれぞれ 72・329・130 GPa であることから、ヤング率の最も高い Mo に亀裂が生じた可能性がある。このような問題を回避するには、各層をパターニングするなどの素子の設計を見直す必要がある。

以上の結果より、フレキシブル SDs の屈曲変形試験では課題がみられたものの、本 IGZO 低温形成技術を用いることで、PEN フィルム上でも良好な特性を実現できることを実証し、フレキシブルデバイス実現への可能性を示すことができた。

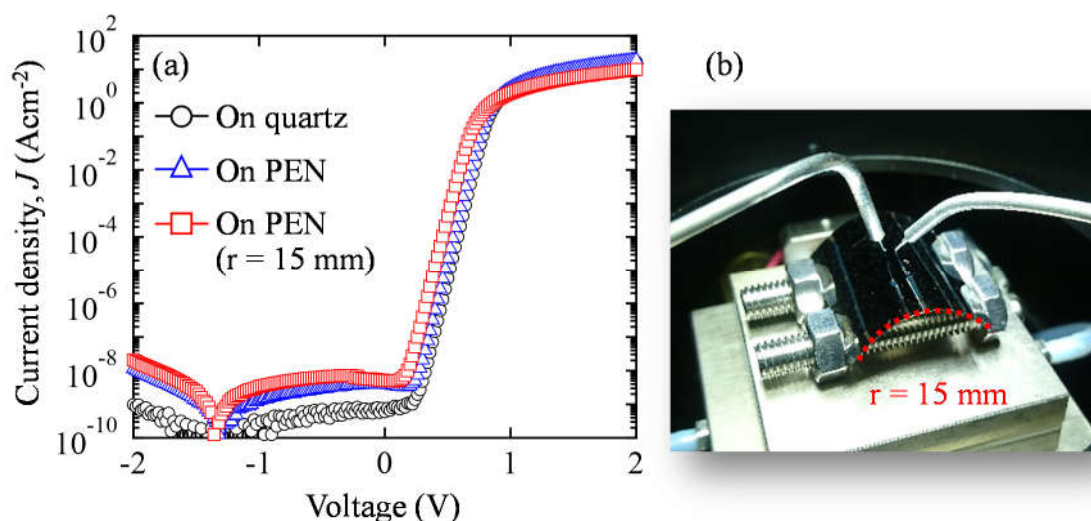


図 3.11 (a) PEN フィルム上に作製した SD の J-V 特性、(b) SD の屈曲試験の様子

表 3.6 図 3.11 中の Schottky ダイオード特性パラメータ

	$J_{F/R}$ @ $V_a = \pm 1$ V	ϕ_b (eV)	n	R_s (Ω)
On quartz	3.8×10^{10}	1.17	1.07	237.0
On PEN	2.1×10^9	1.12	1.10	234.4
On PEN (r = 15 mm)	5.9×10^8	1.04	1.12	460.0

3.10 本研究成果の位置づけ

本研究において、水素化 IGZO を用い、150 °C 以下のプロセスで作製した SDs と、これまでに報告されている IGZO SDs の特性比較を行った。

表 3.7 に本研究および従来研究において作製された IGZO SDs の構造・特性・最高プロセス温度についてまとめた。本研究で作製した SDs はこれまでで最も高い $J_{F/R}$ および ϕ_b を実現した。また n に関してはプロセス最高温度 150 °C 以下で作製されたダイオードの中では、最も小さい値が得られた。さらに、本研究において作製したフレキシブル IGZO SD 特性は、従来報告されているフレキシブル IGZO SDs に比較し、全てのパラメータにおいて大幅な改善がみられている。また、従来研究の多くが IGZO 表面欠陥の影響を避けるため IGZO 下部へのボトムコンタクト構造を採用している中で、本研究では、トップコンタクト構造にて優れた特性を実現しており、MES-FETs などのデバイス応用の観点からメリットは大きい。水素化 IGZO を用いることにより、IGZO の欠陥低減と構造緩和によるバンド構造を変化させ、これまでの IGZO SDs の中で最も優れた特性を 150 °C 以下のプロセスで実現したことは、本研究の最大の成果であると言える。

表 3.7 本研究および従来研究により作製された IGZO Schottky ダイオードの、
構造・特性・最高プロセス温度

Refs.	Schottky 電極材料, 構造	基板	$J_{F/R}$ @ $V_a = \pm 1$ V	ϕ_b (eV)	n	最高プロセス 温度 (°C)
本研究	Ag _x O-top	Glass	3.8×10^{10}	1.17	1.07	150
24)	Ag _x O-top	Glass	$2.5 \times 10^7 (\pm 2$ V)	0.95	1.9	150
25)	Ag _x O-top	Glass	1.4×10^9	1.14	1.71	150
26)	Ag _x O-top	Glass	$3.8 \times 10^7 (\pm 2$ V)	1.0	1.32	350
27)	RuSiO _x -top	Glass	4×10^5	0.93	1.79	RT
28)	Pt-top	Glass	$\sim 10^2$	0.55	3.38	RT
29)	Pt-bottom	Glass	$\sim 10^5$	0.79	-	RT
30)	Pt-bottom	Glass	$\sim 10^8$	0.91	1.04	200
31)	Pt-bottom	Glass	$\sim 10^8$	0.94	1.2	100
32)	Pt-bottom	Glass	4.3×10^8	0.87	1.4	RT
33)	Pt-bottom	Glass	2.4×10^6	0.92	1.36	RT
34)	Pt-bottom	Glass	9.0×10^4	0.64	1.40	RT
35)	Pd-bottom	Glass	7.2×10^7	0.88	1.09	300
36)	Pd-bottom	Glass	$\sim 10^8$	0.81	1.22	200
37)	Pd-bottom	Glass	8.2×10^4	0.80	1.51	150
38)	Pd-bottom	Glass	1.3×10^5	0.73	1.14	RT
39)	Pd-bottom	Glass	$\sim 10^7$	0.71	1.57	200
40)	Pd-bottom	Glass	8.5×10^7	1.02	1.23	200
10)	Pd-bottom	Glass	1.7×10^4	0.66	1.14	RT
41)	Pd-bottom	Glass	$\sim 10^{10} (\pm 2$ V)	0.8	1.2	200
42)	Pd-bottom	Glass	$\sim 10^7$	0.83	1.2	200
43)	Pd-bottom	Glass	8.3×10^6	0.80	-	200
44)	PEDOT:PSS-bottom	Glass	1.8×10^5	0.77	1.57	110
本研究	Ag _x O-top	PEN	1.7×10^9	1.12	1.10	150
45)	RuSiO-top	Paper	$8.4 \times 10^5 (\pm 2$ V)	0.79	2.13	RT
30)	Pt-bottom	PI	$3 \times 10^5 (\pm 2$ V)	0.80	1.2	200
29)	Pt-bottom	PET	$\sim 10^3$	0.51	2.1	RT
46)	Pd-bottom	PET	2.0×10^7	0.80	1.09	RT
46)	Pd-bottom	PI	1.3×10^6	0.78	1.11	RT
44)	PEDOT:PSS-bottom	PET	$\sim 10^5$	-	1.4	110

3.11 結言

本章では、IGZO スパッタ成膜時にアルゴン、酸素に加え還元ガスである水素を添加することで低温プロセス（150 °C）による IGZO SDs の特性向上を試みた。以下、本研究で得られた知見についてまとめる。

従来のアルゴンと酸素で成膜した IGZO を用い 150 °C プロセスで作製した SDs では、成膜時の $R[O_2]$ を増大することにより、SDs の逆方向電流密度を低減できたが、同時に順方向電流密度も減少してしまい、順方向・逆方向電流がトレードオフの関係を示し、個別に制御することが困難であることがわかった。この順方向電流の劣化の理由としては、従来報告と同様、余剰酸素（過剰酸素）による電子トラップの影響が考えられる。一方、熱処理温度を 150 °C から 300 °C に増大することで、順方向電流密度にほとんど変化は見られず、逆方向電流密度のみ大幅に減少した。これは高温熱処理により、IGZO 膜中の酸素欠損が減少し、欠陥補償が促進されたためだと考えられる。

一方、IGZO 成膜時に水素を添加して低温作製（150 °C）した SDs では、 $R[H_2] \geq 5\%$ において大幅な ϕ の増大、 n の改善が確認され、 $R[H_2] = 8\%$ において整流比 3.8×10^{10} 、障壁高さ 1.17 eV、理想因子 1.07 のこれまでの IGZO SDs の中で最も良好な特性を実現した。この特性は 300 °C で熱処理した IGZO SD と同等の特性であり、水素添加により 150 °C プロセスにおいても順方向電流と逆方向電流のトレードオフを解消できることを示した。

IGZO 膜の電気特性評価の結果、水素添加により成膜初期膜では IGZO 膜のキャリア濃度は増大するものの、 $R[H_2] \geq 5\%$ の高 $R[H_2]$ で成膜した IGZO では 150 °C の低温熱処理後にキャリア濃度は大幅に減少した。さらに光学特性評価の結果、 $R[H_2] \geq 5\%$ で成膜することで、バンドギャップが増大することがわかった。このバンドギャップの増大は伝導帯下端のエネルギーの変化に起因しており、電子親和力が減少していることが明らかとなった。

これらの結果より、水素添加後の低温熱処理によるキャリア補償効果と、構造緩和によるバンド構造の変化、この 2 つの効果により SDs 特性が大幅に向上したものと考えられる。

また、本手法を用いて最高プロセス温度 150 °C でフレキシブル基板上に SDs を作製した結果、合成石英基板上で作製した SDs 同等の特性を実現することに成功し、フレキシブルデバイス実現への可能性を示した。

参考文献

- 1) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, "Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors", *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 044305 (2010).
- 2) Y. Magari, H. Makino, and M. Furuta, "Carrier Generation Mechanism and Origin of Subgap States in Arand He-Plasma-Treated In-Ga-Zn-O Thin Films", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, Q101-Q107 (2017).
- 3) H.Y. Jeong, B.Y. Lee, Y.J. Lee, J. Il Lee, M.S. Yang, I.B. Kang, M. Mativenga, and J. Jang, "Coplanar amorphous-indium-gallium-zinc-oxide thin film transistor with He plasma treated heavily doped layer", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 022115 (2014).
- 4) K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, and T. Kamiya, "Electronic Defects in Amorphous Oxide Semiconductors: A Review", *Phys. Status Solidi* **216**, 1800372 (2019).
- 5) K. Ide, Y. Kikuchi, K. Nomura, M. Kimura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Effects of excess oxygen on operation characteristics of amorphous In-Ga-Zn-O thinfilm transistors", *Appl. Phys. Lett.* **99**, 093507 (2011).
- 6) Y. Lee, E.K. Yu, D. Shim, H. Kong, L. Bie, and J. Kanicki, "Oxygen flow effects on electrical properties, stability, and density of states of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 121101 (2014).
- 7) W.H. Han, Y.J. Oh, K.J. Chang, and J.S. Park, "Electronic Structure of Oxygen Interstitial Defects in Amorphous In-Ga-Zn-O Semiconductors and Implications for Device Behavior", *Phys. Rev. Appl.* **3**, 044008 (2015).
- 8) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, "Defect passivation and homogenization of amorphous oxide thin-film transistor by wet O₂ annealing", *Appl. Phys. Lett.* **93**, 192107 (2008).
- 9) S.G.M. Aman, Y. Magari, K. Shimpo, Y. Hirota, H. Makino, D. Koretomo, and M. Furuta, "Low-temperature (150 °C) activation of Ar+O₂+H₂-sputtered In-Ga-Zn-O for thin-film transistors", *Appl. Phys. Express* **11**, 081101 (2018).
- 10) Q. Xin, L. Yan, Y. Luo, and A. Song, "Study of breakdown voltage of indium-gallium-zinc-oxide-based Schottky diode", *Appl. Phys. Lett.* **106**, 113506 (2015).
- 11) K. Nomura, T. Kamiya, H. Yanagi, E. Ikenaga, K. Yang, K. Kobayashi, M. Hirano, and H. Hosono, "Subgap states in transparent amorphous oxide semiconductor, In-Ga-Zn-O, observed by bulk sensitive x-ray photoelectron spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 202117 (2008).
- 12) K. Nomura, T. Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi, and H. Hosono, "Depth analysis of subgap electronic states in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O, studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **109**, 073726 (2011).
- 13) K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Highly stable amorphous In-Ga-Zn-O thinfilm transistors produced by eliminating deep subgap defects", *Appl. Phys. Lett.* **99**, 053505 (2011).
- 14) M.P. Hung, D. Wang, J. Jiang, and M. Furuta, "Negative Bias and Illumination Stress Induced Electron Trapping at Back-Channel Interface of InGaZnO Thin-Film Transistor", *ECS Solid State Lett.* **3**, Q13-Q16

- (2014).
- 15) 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. Technol.* **5**, 273-288 (2009).
 - 16) A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, and A.K. Pal, “STUDIES ON ELECTRON TRANSPORT PROPERTIES AND THE BURSTEIN-MOSS SHIFT IN INDIUM-DOPED ZnO FILMS”, *Thin Solid Films* **204**, 255-264 (1991).
 - 17) K. Ide, K. Nomura, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, “Structural relaxation in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O”, *J. Appl. Phys.* **111**, 073513 (2012).
 - 18) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Shimizu, M. Hirano, and H. Hosono, “Relationship between non-localized tail states and carrier transport in amorphous oxide semiconductor, In-Ga-Zn-O”, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **205**, 1910-1914 (2008).
 - 19) T. Miyase, K. Watanabe, I. Sakaguchi, N. Ohashi, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Roles of Hydrogen in Amorphous Oxide Semiconductor In-Ga-Zn-O: Comparison of Conventional and Ultra-High-Vacuum Sputtering”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3**, Q3085-Q3090 (2014).
 - 20) K. Takenaka, M. Endo, G. Uchida, and Y. Setsuhara, “Fabrication of high-performance InGaZnO_x thin film transistors based on control of oxidation using a low-temperature plasma”, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 152103 (2018).
 - 21) T. Kamiya and H. Hosono, “Roles of Hydrogen in Amorphous Oxide Semiconductor”, *E.C.S. Transactions and T.E. Society*, **54**, 103-113 (2013).
 - 22) K. Lee, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, E. Ikenaga, T. Sugiyama, K. Kobayashi, and H. Hosono, “Band alignment of InGaZnO₄/Si interface by hard x-ray photoelectron spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* **112**, 033713 (2012).
 - 23) M. Furuta, D. Koretomo, Y. Magari, S.G.M. Aman, R. Higashi, and S. Hamada, “Heterojunction channel engineering to enhance performance and reliability of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 090604 (2019).
 - 24) M. Lorenz, A. Lajn, H. Frenzel, H. V. Wenckstern, M. Grundmann, P. Barquinha, R. Martins, and E. Fortunato, “Low-temperature processed Schottky-gated field-effect transistors based on amorphous gallium-indium-zinc-oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 243506 (2010).
 - 25) L.A. Santana, L.M. Reséndiz, A.I. Díaz, F.J. Hernandez-Cuevas, M. Aleman, and N. Hernandez-Como, “Schottky barrier diodes fabricated with metal oxides AgOx/IGZO”, *Microelectron. Eng.* **220**, 111182 (2020).
 - 26) G.T. Dang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and M.W. Allen, “Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors With In-Ga-Zn-O Channel Grown by Nonvacuum-Processed Mist Chemical Vapor Deposition”, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 463-465 (2015).
 - 27) J. Kaczmariski, J. Grochowski, E. Kaminska, A. Taube, J. Dyczewski, W. Jung, E. Dynowska, and A. Piotrowska, “Transparent Amorphous Ru-Si-O Schottky Contacts to In-Ga-Zn-O”, *IEEE/OSA J. Disp.*

- Technol. **11**, 528-532 (2015).
- 28) H. Kim, S. Kim, K.K. Kim, S.N. Lee, and K.S. Ahn, "Electrical Characteristics of Pt Schottky Contacts Fabricated on Amorphous Gallium Indium Zinc Oxides", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 105702 (2011).
 - 29) J. Zhang, Y. Li, B. Zhang, H. Wang, Q. Xin, and A. Song, "Flexible indium-gallium-zinc-oxide Schottky diode operating beyond 2.45 GHz", *Nat. Commun.* **6**, 1-7 (2015).
 - 30) D.H. Lee, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Diffusion-Limited a-IGZO/Pt Schottky Junction Fabricated at 200 °C on a Flexible Substrate", *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1695-1697 (2011).
 - 31) J. Zhang, L. Zhang, X. Ma, J. Wilson, J. Jin, L. Du, Q. Xin, and A. Song, "Low-frequency noise properties in Pt-indium gallium zinc oxide Schottky diodes", *Appl. Phys. Lett.* **107**, 093505 (2015).
 - 32) Q. Wu, G. Yang, C. Lu, G. Xu, J. Wang, B. Dang, Y. Gong, X. Shi, X. Chuai, N. Lu, D. Geng, H. Wang, L. Li, and M. Liu, "Room Temperature-Processed a-IGZO Schottky Diode for Rectifying Circuit and Bipolar 1D1R Crossbar Applications", *IEEE Trans. Electron Devices* **66**, 4087-4091 (2019).
 - 33) J. Zhang, Q. Xin, and A. Song, "High performance Schottky diodes based on indium-gallium-zinc-oxide", *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **34**, 04C101 (2016).
 - 34) J. Wilson, J. Zhang, Y. Li, Y. Wang, Q. Xin, and A. Song, "Influence of interface inhomogeneities in thin-film Schottky diodes", *Appl. Phys. Lett.* **111**, 213503 (2017).
 - 35) L. Du, H. Li, L. Yan, J. Zhang, Q. Xin, Q. Wang, and A. Song, "Effects of substrate and anode metal annealing on InGaZnO Schottky diodes", *Appl. Phys. Lett.* **110**, 011602 (2017).
 - 36) A. Chasin, S. Steudel, F. Vanaverbeke, K. Myny, M. Nag, T.H. Ke, S. Schols, G. Gielen, J. Genoe, and P. Heremans, "UHF IGZO Schottky Diode", *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM 287-290* (2012).
 - 37) A. Chasin, S. Steudel, K. Myny, M. Nag, T.H. Ke, S. Schols, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, "High-performance a-In-Ga-Zn-O Schottky diode with oxygen-treated metal contacts", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 113505 (2012).
 - 38) Q. Xin, L. Yan, L. Du, J. Zhang, Y. Luo, Q. Wang, and A. Song, "Influence of sputtering conditions on room-temperature fabricated InGaZnO-based Schottky diodes", *Thin Solid Films* **616**, 569-572 (2016).
 - 39) A. Chasin, S. Member, V. Volskiy, M. Libois, K. Myny, M. Nag, M. Rockelé, G.A.E. Vandenbosch, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, "An Integrated a-IGZO UHF Energy Harvester for Passive RFID Tags", *IEEE Trans. Electron Devices* **61**, 3289-3295 (2014).
 - 40) L. Yan, Q. Xin, L. Du, J. Zhang, Y. Luo, Q. Wang, and A. Song, "High performance InGaZnO-based Schottky diodes fabricated at room temperature", *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.* **13**, 618-622 (2016).
 - 41) A. Chasin, L. Zhang, A. Bhoolokam, M. Nag, S. Steudel, B. Govoreanu, G. Gielen, and P. Heremans, "High-Performance a-IGZO Thin Film Diode as Selector for Cross-Point Memory Application", *IEEE Electron Device Lett.* **35**, 642-644 (2014).
 - 42) A. Chasin, E. Simoen, A. Bhoolokam, M. Nag, J. Genoe, G. Gielen, and P. Heremans, "Deep-level transient spectroscopy on an amorphous InGaZnO₄ Schottky diode", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 082112 (2014).
 - 43) J. Kim, T. Jung, and S. Yoon, "Device characteristics of Schottky barrier diodes using In-Ga-Zn-O

- semiconductor thin films with different atomic ratios”, *J. Alloys Compd.* **771**, 658-663 (2019).
- 44) C.H. Chang, C.J. Hsu, and C.C. Wu, “Rectified Schottky diodes based on PEDOT:PSS/InGaZnO junctions”, *Org. Electron.* **48**, 35-40 (2017).
- 45) J. Kaczmarek, M.A. Borysiewicz, K. Piskorski, M. Wzorek, M. Kozubal, and E. Kaminska, “Flexible IGZO Schottky Diodes on Paper”, *Semicond. Sci. Technol.* (2017).
- 46) L. Du, J. Zhang, Y. Li, M. Xu, and Q. Wang, “High-Performance Flexible Schottky Diodes Based on Sputtered InGaZnO”, *IEEE Trans. Electron Devices* **65**, 4326-4333 (2018).

第四章

水素化 IGZO の膜物性

4.1 はじめに

第三章に記した研究成果より、IGZO スパッタ成膜時にアルゴン、酸素に加え還元ガスである水素を微量添加することにより低温プロセス（150 °C）で、Schottky ダイオード特性を大幅に向上できることを見出した。水素添加により IGZO 初期膜のキャリア濃度は増大するものの、150 °C の低温熱処理後では増大したキャリア濃度は大幅に減少し、欠陥補償の促進が示唆された。さらに水素添加量の増大に伴い、バンドギャップが増大したことから、IGZO の電子構造が大きく変化していることが示唆された。

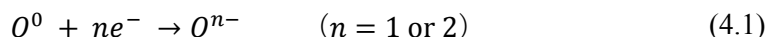
これまで、IGZO に対する水素の影響が数多く報告されている。一般に、IGZO 膜中の水素はドナーとして働く事が知られている¹⁻⁴⁾。一方、膜中水素量を減少させていくと、構造不安定性が増し、電子トラップ密度が増大することも報告されている⁵⁾。すなわち、IGZO 膜中の水素はドナーとして働く一方で、構造を安定化し、電子トラップ密度の低減効果が示唆されている。この電子トラップ密度低減を支持する結果として、IGZO 成膜後の水蒸気雰囲気でのアニール処理（400 °C）や、Ar+O₂+H₂ プラズマ処理（300 °C）により、欠陥密度が低減し TFT 特性が向上することが報告されている^{6,7)}。本研究では、成膜初期膜に水素を導入することで 150 °C プロセスにおいても 300 °C 熱処理同等のデバイス特性が得られており、成膜時の水素添加は低温アニールでの欠陥低減を促進していることが考えられた。デバイス特性を制御する上で、成膜時の水素添加が IGZO 電子物性に与える影響を明らかにし、水素添加量を制御することが重要であると考えた。

そこで本章では、IGZO 成膜時の水素添加がキャリア輸送特性および、局所構造・電子構造に与える影響を検討し、低温アニールによる欠陥低減メカニズムについて考察した。

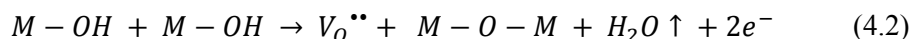
4.2 電気特性

図 4.1 (a) に Ar+O₂ 雰囲気中で R[O₂] を変化させ成膜した IGZO、(b) に Ar+O₂+H₂ 雰囲気中で R[H₂] を変化させ成膜した水素化 IGZO (IGZO:H) の抵抗率 (ρ) のアニール温度 (T_{ann}) 依存性を示す。成膜条件は第三章、表 3.4 と同様である。IGZO 成膜時の R[O₂] は 1~3% に変化させ、IGZO:H 成膜時には R[O₂] を 1% に固定した上で R[H₂] を 0~9.9% に変化させ、ガラス基板上に 45 nm 成膜した。成膜後、基板を 7 mm 四方にカットし 4 隅にインジウム電極を形成し、Van der Pauw 法により ρ 測定を行った。アニール処理は、ホットプレートにより大気雰囲気中で 100~300 °C、1 時間実施した。

まず水素未導入で成膜した IGZO について述べる。図 4.1 (a) に示す様に、アニール処理前の as-depo. 膜において、R[O₂] の増大に伴い ρ は増加し、R[O₂] = 3% では装置の測定上限 ($\rho \geq 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) に達した。一方、 T_{ann} の増大に伴い 200 °C にかけて ρ は集束しながら減少し、300 °C では増加に転じた。この結果より、成膜初期膜では ρ は R[O₂] の影響を強く受ける一方で、 $T_{\text{ann}} \geq 200$ °C では ρ は R[O₂] 依存性が小さいと言える。従来研究により、成膜時の R[O₂] が高いと、膜中に過剰酸素 (O_{ex}^0) や中性酸素原子 (O^0) として取り込まれ、電子トラップとして働き、負に帯電 (O^{n-}) し、キャリア濃度が減少 (ρ 増大) することが指摘されている⁸⁾。



そのような過剰酸素は弱結合酸素とも呼ばれており非常に不安定であり低温熱処理 ($T_{\text{ann}} < 300$ °C) により膜中から容易に脱離することが報告されている⁹⁾。昇温脱離ガス分析による水の脱離量と導電率に正の相関があることが示され、 ρ の減少は以下の様な反応で説明されている。



M は金属カチオン、 $V_O^{\bullet\bullet}$ はイオン化した酸素欠損である。IGZO 膜中に存在する水酸化物 (-OH) が、低温アニールにより、水 (H₂O) として脱離することにより、酸素欠損 (V_O) が生成され、キャリア濃度が増大し、導電率が増大 (ρ が減少) するという反応である。一方、高温領域 ($T_{\text{ann}} \geq 300$ °C) における ρ の増大に関しては、アニール雰囲気を大気から窒素にすると ρ の増大は起こらないことから、大気中の酸素による膜の酸化反応により V_O が減少したためと考えられる。これらの結果より、従来のアルゴンと酸素で成膜した IGZO では、いくら成膜 R[O₂] で ρ を制御 (残留キャリア減少) したとしても、熱処理温度の増大に伴い弱結合酸素が脱離してしまい、膜の安定化のためには 300 °C 以上の高温熱処理が必要なことがわかる。これが、IGZO TFT において良好な特性・信頼性を実現するために高温熱処理が必要な所以である。

次に、水素を添加した IGZO:H について述べる。図 4.1 (b) に各 R[H₂] で成膜した IGZO:H の

ρ のアニール温度依存性を示す。R[O₂]は 1%に固定しているため、R[H₂]=0%は図 4.1 (a) の R[O₂]=1%と同じデータである。as-depo.膜において、R[H₂]の増大に伴い ρ は減少した。一方、 T_{ann} を増大していくと高 R[H₂]で成膜した IGZO:H ほど ρ が増大し、 $T_{ann} \geq 200$ °C では、水素未導入膜 (R[H₂]=0%) が最も低い ρ を示した。

これらの結果より、 $T_{ann} \leq 200$ °C の領域において、IGZO では T_{ann} 増大に伴い ρ が減少するのに対し (図 4.1)、IGZO:H では R[H₂] < 3%ではほぼ横ばい、R[H₂] \geq 3%では増大することがわかった。従って、低温領域 ($T_{ann} \leq 200$ °C) において、IGZO と IGZO:H ではキャリア輸送特性が異なることが示唆された。そこで、電気特性をより詳細に調べるために Hall 効果測定により、キャリア濃度と移動度を調べた。

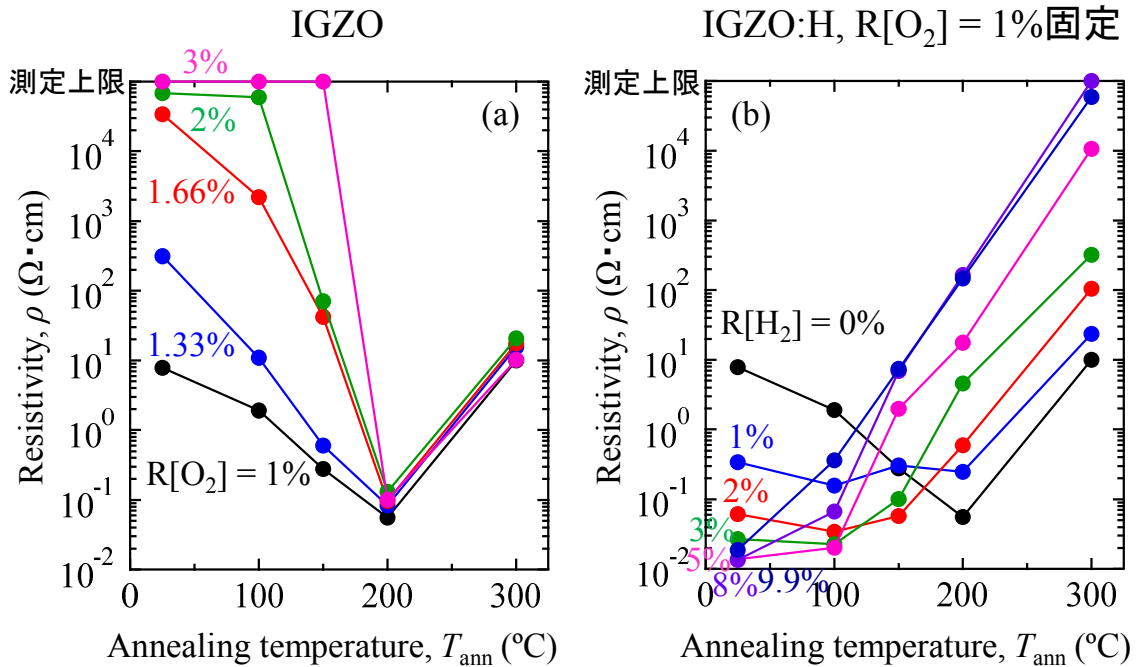


図 4.1 (a) IGZO および (b) IGZO:H の ρ の T_{ann} 依存性 (大気雰囲気にて 1 時間アニール)

図 4.2 に Hall 効果測定により得られた (a, b) IGZO および (c, d) IGZO:H のキャリア濃度 (N_e) と Hall 移動度 (μ_H) を示す。まず、水素未導入で成膜した IGZO について述べる。図 4.2 (a) に示す様に、as-depo.膜においては、R[O₂]を 1.00%から 1.33%に増大することで N_e は $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $6.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ に大幅に減少した。R[O₂] = 1.66%, 2.00%では N_e は装置の測定下限 ($N_e \leq 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) 以下のため測定できなかった。その後、 T_{ann} を 100 °C から 200 °C に増大していくと、全 R[O₂]条件において N_e は増大し、 $T_{ann} = 200$ °C では N_e の R[O₂]依存性が小さくなり、 $N_e = \sim 6.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を示した。 μ_H においても図 4.2 (b) に示す様に、 N_e 同様の傾向が見られた。as-depo.膜では、R[O₂]を 1.00%から 1.33%に増大することで、 μ_H は $7.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から $2.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ に減少

し、 $R[O_2] > 1.33\%$ では高抵抗のため測定不可であった。一方、 T_{ann} の増大に伴い、全 $R[O_2]$ 条件において μ_H は増大し、 $T_{ann} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ では $\mu_H \sim 17\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ でほぼ一定の値を示し、 $R[O_2]$ 依存性がほぼ無くなった。この様に、IGZOの N_e および μ_H は as-depo.膜では $R[O_2]$ の影響を強く受けける一方で、 $100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ の低温熱処理より $R[O_2]$ 依存性が小さくなることがわかった。これらの結果は、図 4.1 (a) で示した、 $T_{ann} = 200\text{ }^\circ\text{C}$ にかけて ρ が減少しながら集束した結果と対応する。IGZO 膜では成膜 $R[O_2]$ を調整することにより残留キャリア濃度を 10^{15} cm^{-3} 以下まで低減可能だが、その後の低温熱処理により膜中の過剰酸素や弱結合酸素が脱離することで N_e および μ_H が増大したことが考えられる。

次に、水素を添加した IGZO:H について述べる。図 4.2 (c) に示す様に、水素未導入 ($R[H_2] = 0\%$)では $1.0 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ だった N_e が $R[H_2]$ の増加に伴い増大し、 $R[H_2] = 5\%$ では $N_e = 2.6 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ を示し、 $R[H_2] \geq 5\%$ では N_e は飽和した。また、 T_{ann} を増大することで、 $R[H_2] = 0\%$ では N_e が増大したのに対し、 $R[H_2] \geq 2\%$ では減少し、 N_e 減少幅は $R[H_2]$ が高いほど大きいことがわかった。これまでも述べた様に、水素は IGZO 中でシャロードナーとして働き、 N_e を増大させることが知られている。よって、as-depo.膜での $R[H_2]$ 増大による N_e 増大は、従来報告同様、水素がシャロードナーとして働いていることが示唆された。一方で、 $R[H_2] \geq 5\%$ の高 $R[H_2]$ で成膜することで、 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 熱処理により N_e が2桁以上減少しており、水素が欠陥補償を促進していることが示唆された。図 4.2 (d) に示す μ_H の $R[H_2]$ 依存性では、すべての条件において $\mu_H \sim 15\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示し、 N_e に比較し μ_H は $R[H_2]$ および T_{ann} の影響が小さいことがわかった。

以上の結果より、IGZO では、 T_{ann} の増大に伴い N_e は増大したのに対し、高 $R[H_2]$ で成膜した IGZO:H では、 T_{ann} の増大に伴い N_e は減少した。 μ_H は IGZO では T_{ann} の増大に伴い増大した一方で、IGZO:H ではほとんど変化しないことがわかった。

IGZO および IGZO:H の μ_H と N_e の関係 (μ_H - N_e プロット)を図 4.3 に示す。IGZO の μ_H - N_e プロットは図 4.2 (a) から、IGZO:H の μ_H - N_e プロットは図 4.2 (b) の $R[H_2] \geq 5\%$ のデータから作製している。IGZO では、 N_e の減少に伴い μ_H が減少した。特に、 $N_e < 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ では μ_H は N_e に強く依存していることがわかる。一方で、IGZO:H では、 μ_H の N_e 依存性が小さいことがわかった。特に、低 N_e 領域 ($N_e < 10^{17}\text{ cm}^{-3}$)における μ_H が IGZO に比較し良好である。一般に、SiやGaAsなどの半導体では、イオン化した不純物ドーパントによるキャリア散乱の影響により、 N_e が増大するにつれて μ_H は低下する。一方、IGZO では構造乱雑性に起因したポテンシャル障壁が伝導帯近傍に存在することが報告されており、 N_e が低い場合、キャリア輸送はポテンシャル障壁によって妨げられる、パーコレーション伝導が支配的となり、 μ_H が熱活性化型の挙動を示すことが報告されている^{1,10-13}。従って、IGZO:H では IGZO に比較し、低 N_e 領域 ($N_e < 10^{17}\text{ cm}^{-3}$)で μ_H の低下が小さいことから、水素添加により伝導帯近傍のポテンシャル障壁が緩和されたことが考えられる。

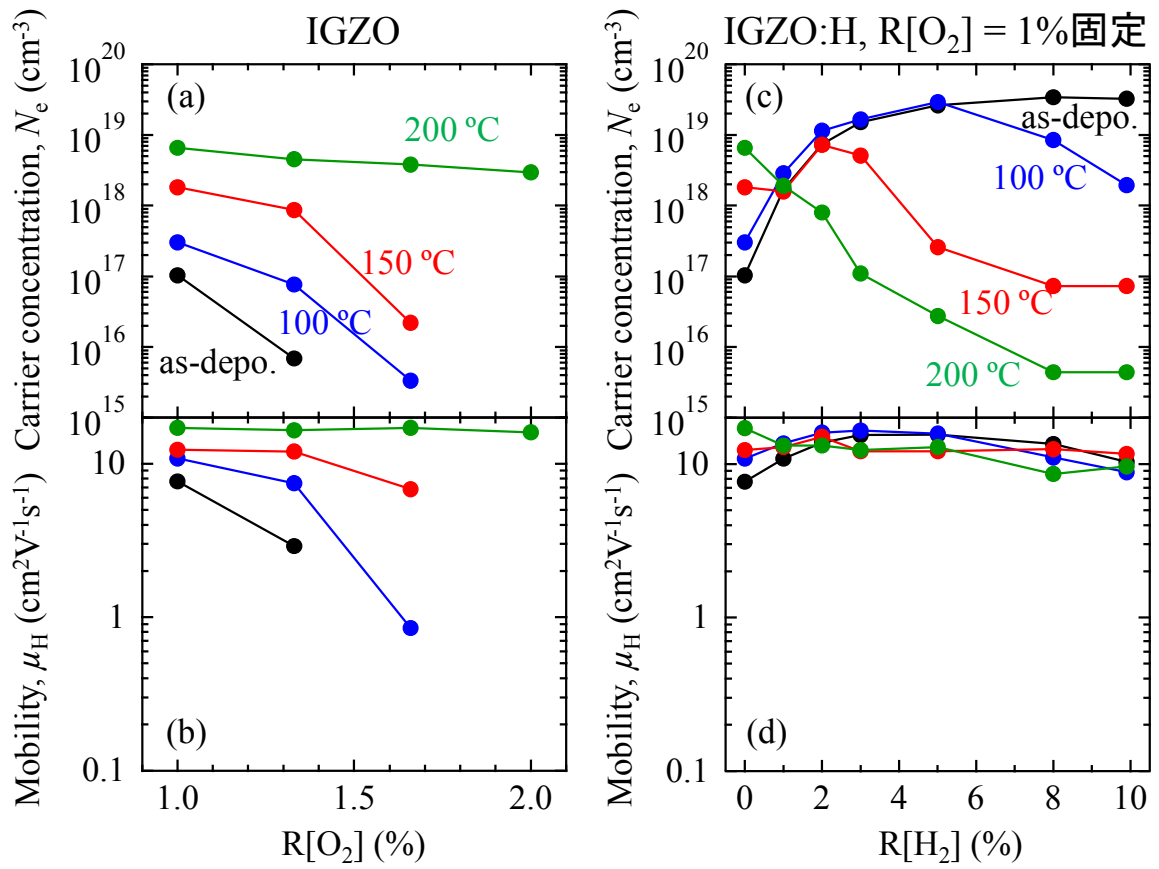


図 4.2 (a, b) 各 $R[O_2]$ で成膜した IGZO および、(c, d) 各 $R[H_2]$ で成膜した IGZO:H の N_e , μ_H (大気雰囲気にて 1 時間アニール)

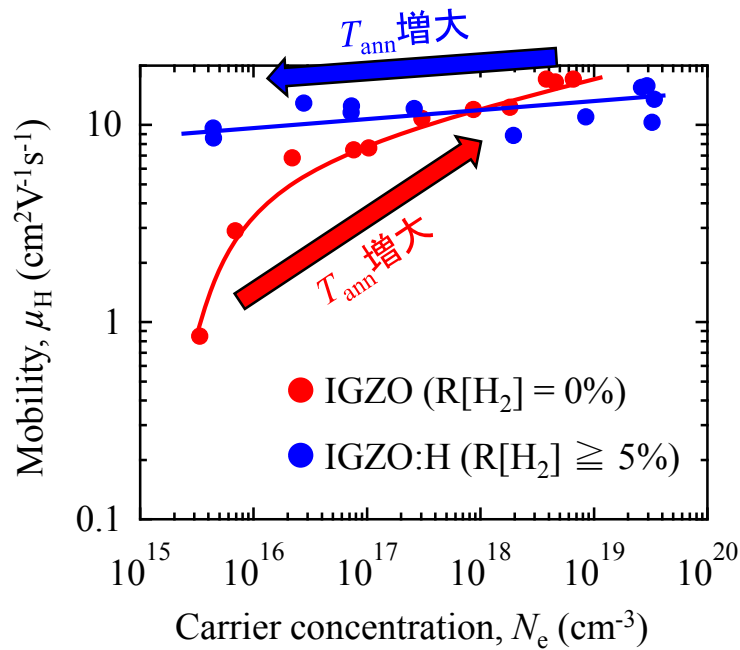


図 4.3 IGZO と IGZO:H の室温における μ_H と N_e の関係

4.3 SIMS による膜中水素量評価

4.2 節で述べた様に、IGZO 成膜時に水素を添加することで as-depo.膜では N_e が増大した。そこで、二次イオン質量分析法 (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) により、膜中水素量を測定し、水素量とキャリア濃度の関係性を評価した。SIMS 測定には n⁺Si 基板 (0.02 Ω·cm) 上に各 R[H₂] で 100 nm 成膜した IGZO を用いた。また一次イオン源として Cs⁺イオンを用いた。その他測定条件を表 4.1 に示す。

表 4.1 SIMS 測定条件

加速電圧 (kV)	3.0
照射電流 (nA)	200
イオンビーム照射面積 (μm 四方)	600
質量分析範囲 (Aperture) (%)	9

図 4.4 に各 R[H₂] で成膜した IGZO の as-depo.膜における、水素のデプスプロファイルを示す。IGZO 表面近傍の SIMS プロファイルにおいて急激なイオンカウント数の変化 (界面効果) が見られたため、イオンカウント数がフラットなスパッタ 40 回におけるイオンカウント数で比較する。R[H₂] = 0, 2, 5, 8% で成膜した膜の水素イオンカウントはそれぞれ 1.3×10^4 , 6.6×10^4 , 2.0×10^5 , 2.6×10^5 counts/sec. を示した。この結果より、R[H₂] \geq 5% で成膜することで、水素未導入に比較し 10 倍以上の水素が膜中に存在していることがわかる。従来研究により、通常のスパッタ装置 (STD, 背圧: $\sim 10^{-4}$ Pa) で成膜された IGZO 膜中には、スパッタ成膜時の残留水素・水分の取り込みによって、 10^{20} cm⁻³ の意図していない量の不純物水素が存在していることが報告されている¹⁴⁾。つまり、本研究において R[H₂] \geq 5% で成膜した IGZO:H 膜中には 10^{21} cm⁻³ を超える水素が存在していることが考えられる。

ここで、 N_e と膜中水素量の関係性に注目する。R[H₂] \geq 5% で成膜した IGZO:H 膜中には 10^{21} cm⁻³ を超える水素が存在しているにもかかわらず、 N_e は $\sim 3 \times 10^{19}$ cm⁻³ 程度と (図 4.2 (c))、水素濃度と N_e には約 2 桁の差があることがわかる。この結果より IGZO 成膜時に導入した水素はシャロドナーとして働く一方で、高水素側 (R[H₂] \geq 5%) では、キャリア増大に寄与しない不活性水素 (H⁰)、もしくはアクセプター型欠陥 (H⁻) の生成が示唆された。

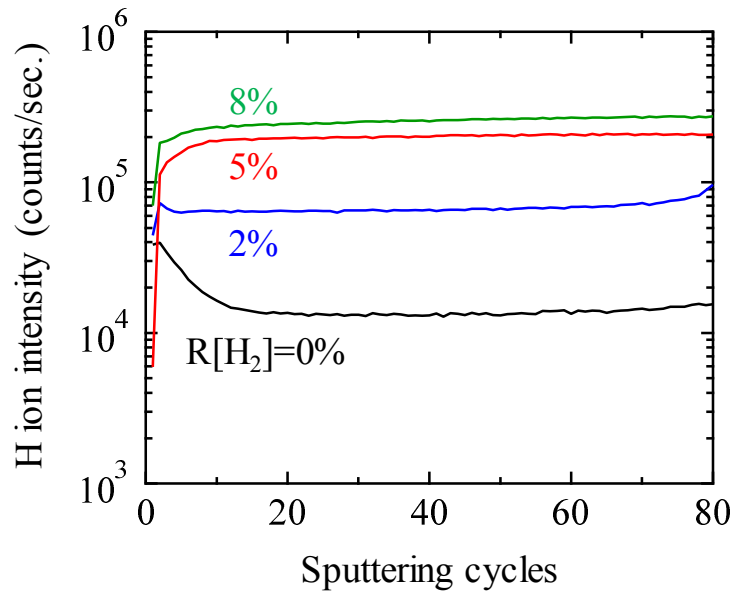


図 4.4 各 R[H₂]条件で成膜した IGZO の as-depo.膜における水素プロファイル

4.4 光学特性

4.2 節より、IGZO と IGZO:H 膜ではキャリア輸送特性が異なることが示された。非晶質半導体のバンドギャップ内には伝導帯および価電子帯に近づくにつれ指数関数的に増加する裾状準位が存在する。ギャップ内欠陥準位が存在すると、伝導キャリアをトラップし、キャリア輸送を妨げる。そこで、分光光度計によりバンドギャップ内欠陥準位を評価した。

図 4.5 (a, d) に、各 R[H₂]で石英基板上に成膜 (t = 100 nm) した IGZO の 150 °C アニール前後の、紫外-赤外領域における透過率 (T)、反射率 (R) を示す。また、(3.1) 式を用いて求めた (b, e) 吸収係数 (α)、および (c, f) Tauc プロットの光子エネルギー ($h\nu$) 依存性を示す。まず、as-depo.膜において、図 4.5 (a) に示す様に R[H₂]の増大に伴い、T, R が高 $h\nu$ 側にシフトした。それに伴って、図 4.5 (b) の α スペクトルも、高 $h\nu$ 側にシフトが見られた。また、R[H₂] \geq 5% で成膜した IGZO:H では、 $h\nu \leq 3$ eV の領域で α の増大が確認された。これは E_g 以下のエネルギー領域であるため、ギャップ内欠陥準位が生成されたことを示唆している。ところが、150 °C 熱処理を施すことで (図 4.5 (e))、as-depo.膜で増大したギャップ内欠陥準位はノイズレベルまで減少した。一方、 α スペクトルの高 $h\nu$ 側へのシフトは 150 °C アニール後も残っている。表 4.2 に図 (c, f) の Tauc プロットから見積もった各膜の E_g を示す。また、図 4.2 (c) の Hall 効果測定で得られた N_o も表 4.2 にまとめている。as-depo.膜において、R[H₂]の増大に伴い E_g が増大した。特に R[H₂] \geq 5% 導入で E_g 増大が顕著に見られた。150 °C アニール処理を施すことで、す

すべての $R[\text{H}_2]$ 条件において、 E_g がわずかに増大した。水素添加による E_g 増大に関して、透明導電膜でよくみられる、過剰に生成されたキャリアが伝導帯底部を占有することにより、見かけ上の E_g が増大する Burstein-Moss シフトである可能性も考えられた^{1,15)}。しかしながら、表 4.2 に示す様に、アニール後の IGZO 膜の N_c は $R[\text{H}_2] \geq 5\%$ において減少していることから、Burstein-Moss シフトで説明することはできない。アルゴンと酸素により成膜した IGZO において、アニール温度を増大すると結晶化温度 ($> 650^\circ\text{C}$) 以下の熱処理においても膜の構造緩和が促進され E_g が増大することが報告されている^{8,16,17)}。また、IGZO 中に水素が含まれると構造緩和を促進し、低欠陥密度膜が生成されることが報告されている^{5,18,19)}。すなわち、水素添加による IGZO の E_g 増大は Burstein-Moss シフトではなく、膜中水素濃度の増大に起因した構造緩和の可能性が高い。また、第三章で示した IGZO のイオン化ポテンシャル測定の結果から、 E_g 増大は伝導帯下端のエネルギー変化によるものであることが明らかとなった。

以上の結果より、成膜時に水素を添加することで、as-depo.膜ではギャップ内欠陥準位密度は増大するものの、 150°C 熱処理により生成されたギャップ内欠陥準位密度は大幅に減少することがわかった。電気特性においても、as-depo.膜では N_c は増大するが、 150°C 熱処理により大幅に減少していることから、ギャップ内欠陥準位と N_c に相関が確認された。さらに、水素添加により伝導帯の電子構造の変化が示唆された。

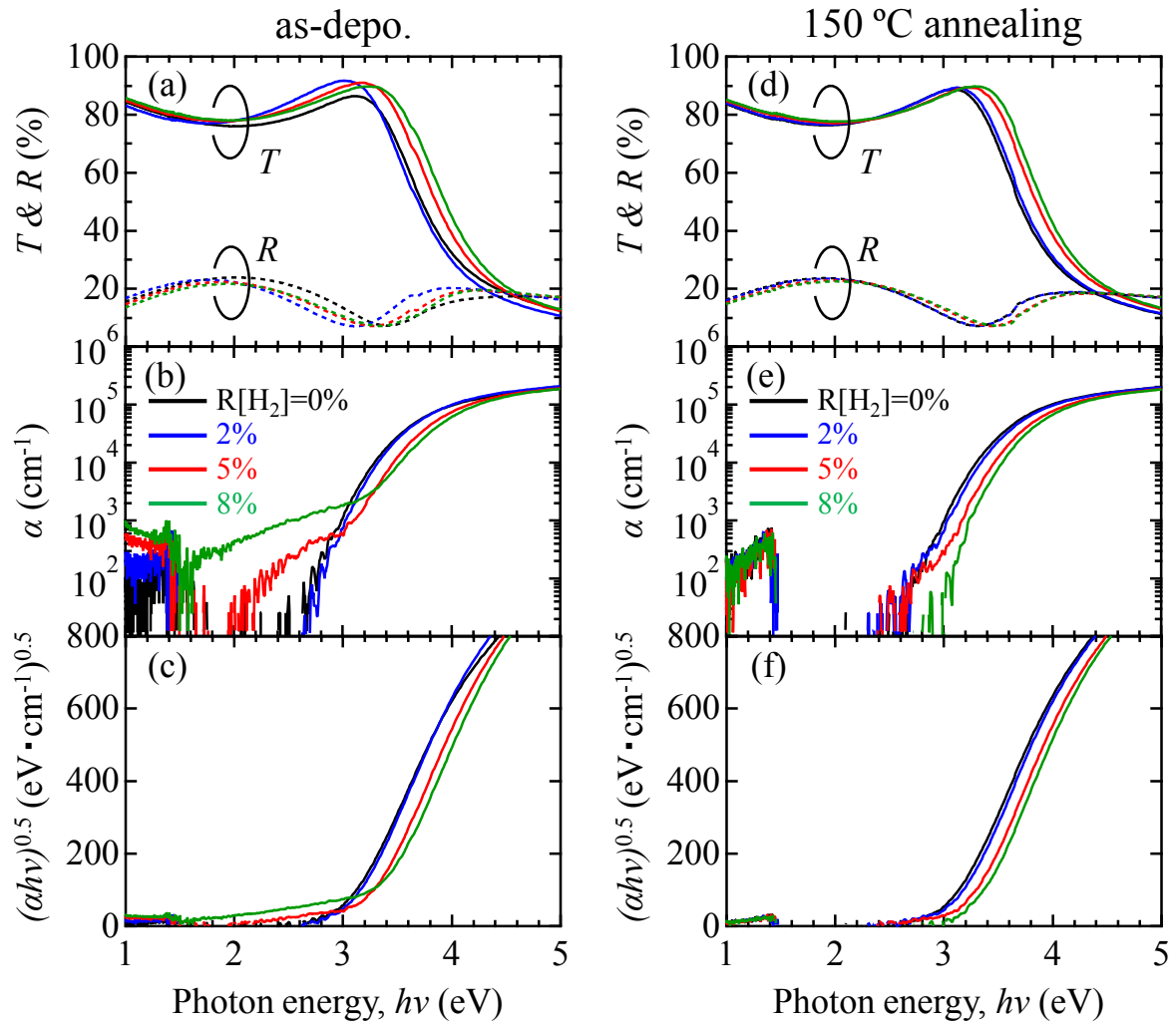


図 4.5 各 R[H₂]で成膜した IGZO の (a, b, c) アニール前、(d, e, f) アニール後の T&R, α , $(ah\nu)^{0.5}$ の $h\nu$ 依存性

表 4.2 各 R[H₂]で成膜した IGZO のアニール前後における E_g , N_e

R[H ₂] (%)		0	2	5	8
バンドギャップ	as-depo.	3.02	3.05	3.18	3.27
E_g (eV)	150 °C アニール	3.04	3.07	3.22	3.29
キャリア濃度	as-depo.	1.0×10^{16}	8.5×10^{18}	2.8×10^{19}	3.7×10^{19}
N_e (cm ⁻³)	150 °C アニール	9.1×10^{17}	5.8×10^{18}	1.0×10^{17}	5.4×10^{16}

4.5 HAXPES による化学結合状態・ギャップ内欠陥準位評価

4.5.1 価電子帯スペクトルおよびギャップ内欠陥準位

4.4 節で述べた様に、成膜時の水素添加によりギャップ内欠陥準位並びに E_g に変化が確認されたことから IGZO の電子状態が変化していることが示唆された。XPS 解析は物質の電子状態評価に有効な手法である。しかしながら、従来行われてきた軟 X 線 ($AlK\alpha$:1487 eV, $MgK\alpha$:1253 eV) による光電子分光解析では、放出される光電子の運動エネルギーは 1 keV 以下に限られていた。そのため、物質中の光電子の非弾性散乱平均自由行程 (IMFP, Inelastic Mean Free Path) は、1 nm 程度と小さく (図 2.4)、表面状態の影響を強く受ける。一般に、酸化物半導体表面には酸素欠損や吸着水酸化物が多く存在していることが知られている²⁰⁾。そこでスパッタエッチングによる吸着成分の除去処理が行われるが、本来のバルクの電子状態を評価することは極めて困難である。

そこで、大型放射光施設 SPring-8、BL47XU にて 7940 eV の X 線エネルギーにより HAXPES 分析を実施した。第二章では、 $CrK\alpha$ 線 (5415 eV) を X 線源に有した HAXPES 分析により、 Ag_2O 膜のバルクの電子状態を明らかにした。今回、放射光を用いることで $CrK\alpha$ 線よりさらにバルクの電子状態を評価可能である。一方、硬 X 線のエネルギー増大に伴い、光イオン化断面積の減少および、エネルギー分解能の低下が問題となる。SPring-8 では放射光の高い光フラックス (高輝度) と、試料への集光技術並びに光電子取り込み技術により、高い信号強度 ($\sim 10^{11}$ photons/s) 且、高い全分解能 (~ 0.25 eV) での測定を可能とする。従って、高輝度 HAXPES 分析により、バルクの電子状態を評価できるだけでなく、ギャップ内欠陥準位に起因した微弱な情報も検出できる可能性がある。HAXPES 測定条件を表 4.3 に示す。

表 4.3 SPring-8 HAXPES 測定条件

基板	Si
IGZO 膜厚 (nm)	60
アナライザー	VG Scienta R4000
X 線エネルギー (eV)	7940
パスエネルギー (eV)	200 eV
スリット幅 (mm)	0.5
光電子の脱出角, TOA (°)	89
測定ステップ幅 (eV)	50 m
チャンバー圧力 (Pa)	4×10^{-6}
測定面積 (μm 四方)	35
測定したスペクトル	In 3d _{5/2} , Ga 2p _{3/2} , Zn 2p _{3/2} , O 1s, Valence band

図 4.6 (a) に水素未導入 ($R[O_2] = 1\%$, $R[H_2] = 0\%$) で成膜し、各温度で熱処理した IGZO 膜の価電子帯 (VB, Valence Band) の HAXPES スペクトルを示す。尚、スペクトル強度を最大強度で規格化し、スペクトル位置を価電子帯上端 (VBM, Valence Band Maximum) の立ち上がりで補正した。図 4.6 (a) に示す様に、IGZO の価電子帯は主に、結合エネルギー (BE) = 3 ~ 10 eV の O 2p 軌道と、BE = 10 eV 付近の Zn 3d 軌道により構成されている。熱処理前後において VB スペクトルに大きな変化は見られなかった。図 4.6 (b) に E_g 領域を拡大したスペクトルを示す。すべての試料において、VBM 直上および、フェルミ準位 (E_F) 近傍に状態密度が観測された。VBM 直上の状態密度は T_{ann} 増大に伴い減少した。一方、 E_F 近傍の状態密度は、150 °C 熱処理では変化が見られなかったに対し、300 °C 熱処理では減少した。

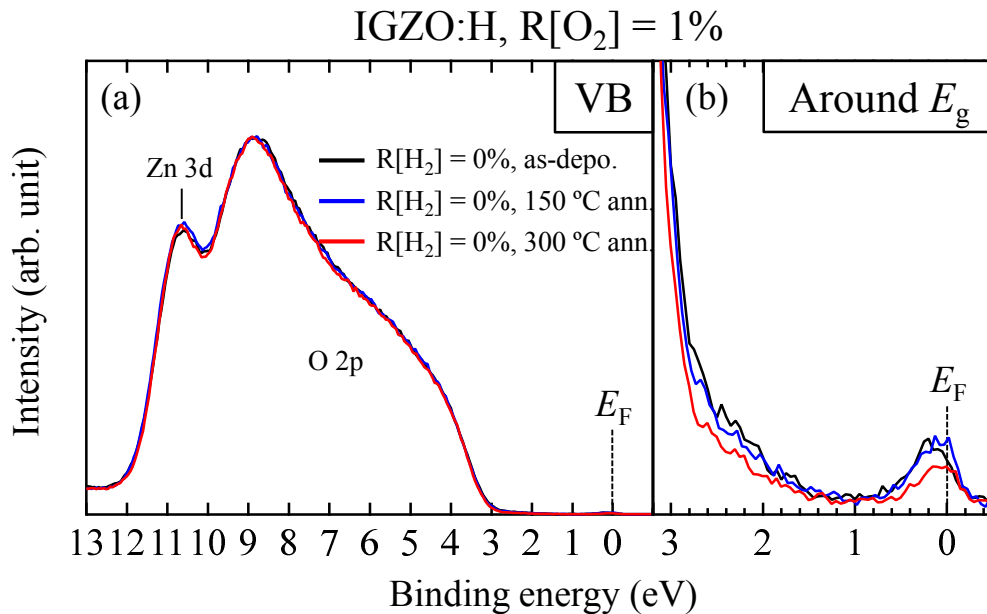


図 4.6 各温度で熱処理した IGZO の (a) VB、(b) E_g 領域の HAXPES スペクトル

図 4.7 に 150 °C 熱処理前後における IGZO:H ($R[O_2] = 1\%$, $R[H_2] = 5\%$) の (a) VB、(b) E_g 領域の HAXPES スペクトルを示す。また比較のため図 4.6 に示した水素未導入で成膜した as-depo. 膜のスペクトルも図 4.7 に示す。水素添加前後およびアニール前後において VB スペクトルに大きな変化は見られなかった。一方、図 4.7 (b) に示す様に VBM 直上の状態密度が、水素を添加することで増大し、150 °C 熱処理によりわずかに減少した。しかしながら水素未導入膜と比較し依然として多く残存していることがわかった。 E_F 近傍の状態密度は水素添加前後ではほとんど変化が見られず、150 °C 熱処理を施すことで、わずかに減少する傾向が観測された。また、 E_F 近傍の欠陥が水素添加により低 BE 側に 0.2 eV 程度シフトしている様に見えるが、これは VBM の立ち上がりでスペクトル位置を補正したためである。

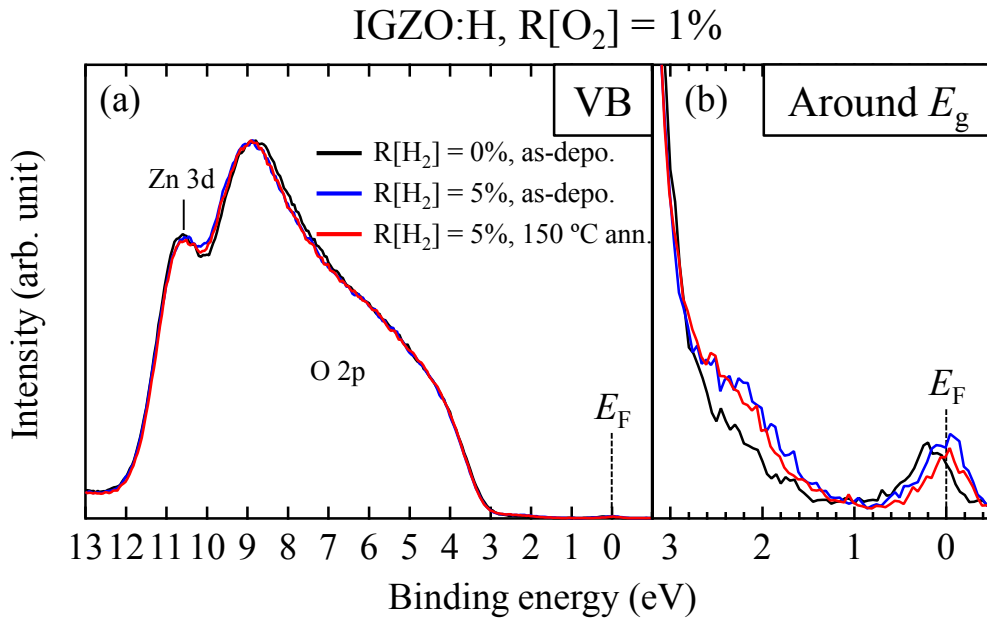


図 4.7 150 °C 熱処理前後における IGZO:H の (a) VB、(b) E_g 領域の HAXPES スペクトル

これまで IGZO における VBM 直上に形成される状態密度について多くの報告例がある。DFT による計算によると、IGZO において膜中の V_o は VBM 近傍の深い準位を形成することが報告されており^{2,21)}、IGZO 成膜後に O₂ や wet O₂ 雰囲気中でアニール (400 °C) を行うことにより、VBM 近傍の裾状準位が減少することが報告されている²⁰⁾。一方で、IGZO スパッタ成膜前の背圧が悪い ($\sim 10^{-3}$ Pa) 場合や、成膜時に H₂O を導入した場合、VBM 近傍の欠陥準位が増大することが報告されている^{22,23)}。近年では、IGZO 膜中の水素の多くがヒドリド (H) として存在することが理論計算および実験結果から示された^{21,24,25)}。このように、VBM 近傍の欠陥準位の起源については、酸素欠損 (V_o)、配位数が不十分な弱結合酸素 (O_{uc})、不純物水素 (-OH, H) などいくつかの見解に分かれているのが現状である。後述する O 1s 内殻スペクトル解析から、水素添加により V_o ピークにほとんど変化はなく、-OH ピークの増大が観測されており、VBM 直上の欠陥準位の起源は -OH・H などの不純物水素の可能性が高い。

E_F 近傍の欠陥準位に関して、HAXPES 測定により本研究と同様の状態密度が観測された報告例がある。 E_F 近傍の状態密度の減少に伴い、 N_e も減少することから、 E_F に溜まった電子であることが示唆されたが、状態密度と N_e の量的関係には大きな差があることから E_F 近傍の状態密度は膜の N_e を反映したものではない可能性が高いと報告されている²⁰⁾。さらに、単結晶 IGZO 膜においても E_F 近傍に状態密度が観測されており、膜の結晶性とは関係ないことが報告されている²⁰⁾。一方、単結晶 ZnO においても同様の状態密度が観測されており、DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) によるトラップ準位評価と状態密度の関係から、 E_F 近傍の状態は電子トラップする欠陥準位であることが報告されている²⁶⁾。また、 E_F 近傍の状態密度は高輝度かつ高エネルギー

一な X 線を照射したことにより生じた準安定準位であることが推察されている²⁰⁾。この様に、 E_F 近傍の状態密度の起源についても議論の途上にある。本研究において、 N_e の減少に伴い、HAXPES 測定で観測された E_F 近傍の状態密度も減少したが、量的関係は見られなかった。しかしながら、良好な Schottky ダイオード特性を示した 300 °C 熱処理した水素未導入 IGZO や、150 °C 熱処理した水素添加 IGZO では E_F 近傍の状態が減少していることから (図 4.6, 4.7)、 E_F 近傍の状態密度はデバイス特性と相関があり、ドナー型の欠陥準位の可能性が考えられる。

これらの結果より、光学吸収スペクトル (図 4.5 (b)) で見られた水素添加によるギャップ内領域での光学吸収の増大は、VBM 直上欠陥の増大によるものであることがわかった。しかし、150 °C 熱処理により光学吸収スペクトルは大幅に減少した一方で (図 4.5 (e))、HAXPES では VBM 直上欠陥は 150 °C 熱処理後も依然として多く残っていることがわかった。この違いについては今後検討する必要がある。 E_F 近傍の欠陥準位については、水素添加後 150 °C 熱処理により、300 °C 熱処理同様に減少する傾向が見られた。VBM 直上欠陥準位は価電子帯側に存在していることから、電子輸送に直接関与しないが、 E_F 近傍の欠陥準位は電子輸送に強く影響する。すなわち、低温形成した IGZO:H では、 E_F 近傍の欠陥準位が減少したために、低キャリア濃度領域での移動度の低下が抑えられたことが考えられる。

4.5.2 内殻スペクトル

4.5.1 項で述べた様に、成膜時に水素を添加し、150 °C でアニール処理を施すことで、VBM 直上の欠陥準位は多く残っているものの、 E_F 近傍の欠陥準位は 300 °C 熱処理した IGZO 同様に減少していることがわかった。そこで、水素添加による低温でのデバイス特性向上機構並びにギャップ内欠陥準位の起源を明らかにするために、内殻スペクトルの解析を行った。

図 4.8 (a) に HAXPES により測定した O 1s スペクトルのピーク分離例を示す。Shirley 法によりバックグラウンドを除去後、O 1s スペクトルは Gauss-Lorentz 混合関数によりフィッティングを行った。3 つのピークのうち最も低結合エネルギー側のピーク (530.7 eV) は金属酸化物 (M-O) に起因し、M-O ピークより高結合エネルギー側のピーク (531.2 eV) は V_o 、さらに高エネルギー側のピーク (532.0 eV) は水酸化物 (-OH) や物理吸着した水に起因すると報告されている^{27,28)}。

図 4.8 (b) にアルゴンと酸素で成膜した IGZO 膜の O 1s スペクトルに占める各ピークの積分強度比率の T_{ann} 依存性を示す。また、各ピークの積分強度比率を表 4.4 にまとめる。Ar+O₂ で成膜した IGZO の as-depo.における V_o 、-OH ピーク比率はそれぞれ 27.4%、4.9%であった。150 °C アニール処理により、 V_o 、-OH 比率がわずかに増大したのに対し、300 °C では、 V_o 比率が 26.4%に減少し、-OH には大きな違いは見られなかった。図 4.8 (c) の IGZO:H では、as-depo.膜において、 V_o 比率は 27.1%と IGZO の as-depo.膜 (27.4%) とほとんど違いはなかったのに対し、-OH ピーク比率は 10.6%まで増大した。ところが、 V_o 比率が 150 °C 熱処理にもかかわらず、25.9%ま

で減少し、その後 300 °C ではほとんど変化はなかった。また、-OH 比率は T_{ann} を 150 °C から 300 °C 増大することで 10.1% から 7.8% に減少したが、-OH 比率は IGZO に比較し IGZO:H では高く、-OH は依然として膜中に多く残存していることがわかった。

図 4.9 に HAXPES により測定した (a) IGZO および (b) IGZO:H の 150 °C アニール前後の O 1s スペクトルのピーク分離結果を示す。先に述べた様に、アルゴンと酸素で成膜した IGZO では 150 °C アニール前後ですべてのピークにほとんど変化は見られず、結合状態に変化がないことがわかる。一方、IGZO:H では 150 °C 熱処理により V_o ピークがわずかに減少しており、水素添加により低温プロセスによる V_o 低減効果が生じていることがわかった。

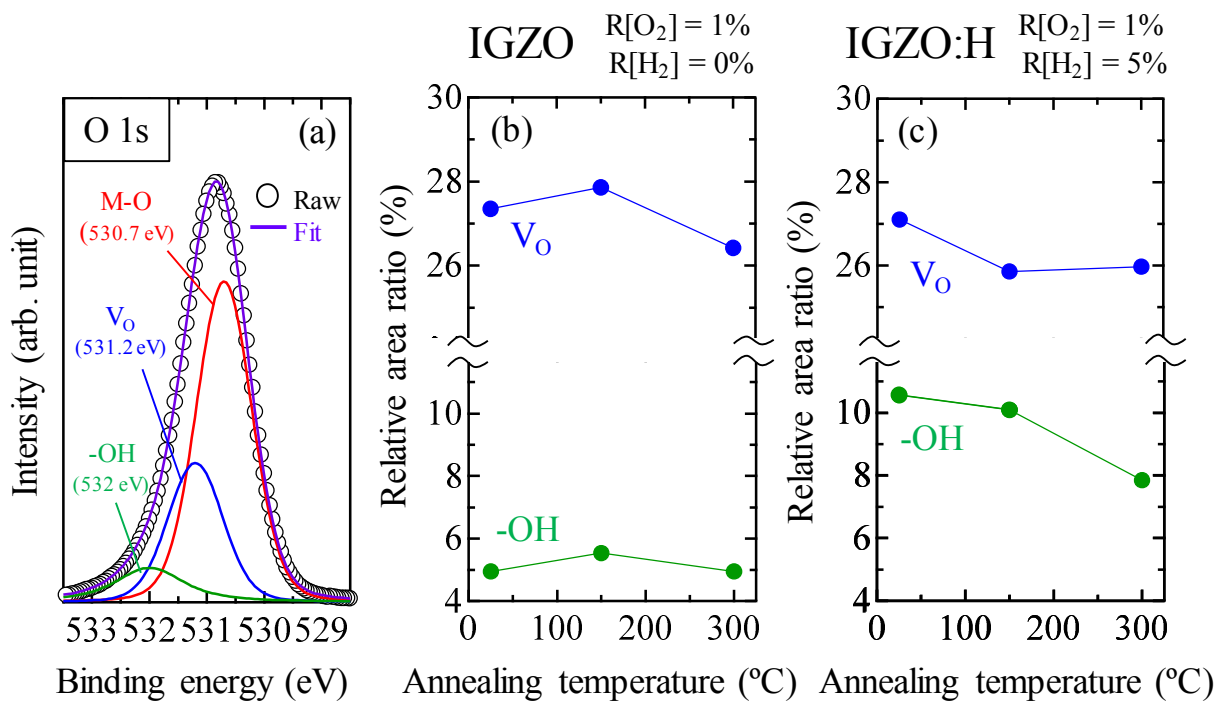


図 4.8 (a) O 1s スペクトル分離例、(b) IGZO および (c) IGZO:H における O 1s スペクトルに占める V_o , -OH ピークの積分強度比率の T_{ann} 依存性

表 4.4 O 1s スペクトルに占める各ピークの積分強度比率

T_{ann} (°C)	IGZO			IGZO:H		
	M-O	V_o	-OH	M-O	V_o	-OH
as-depo.	67.7	27.4	4.9	62.3	27.1	10.6
150	66.6	29.9	5.5	64.0	25.9	10.1
300	68.6	26.4	5.0	66.2	26.0	7.8

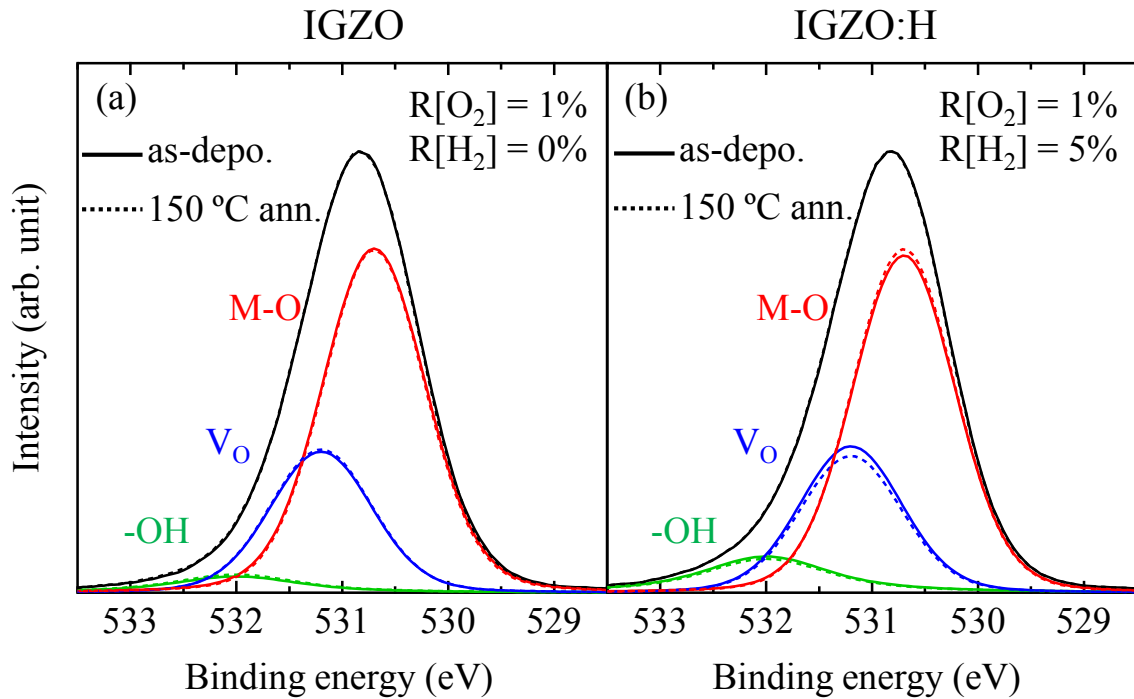


図 4.9 HAXPES により測定した (a) IGZO および (b) IGZO:H の 150 °C アニール前後の O 1s スペクトルのピーク分離結果

次に、金属スペクトルを解析した結果について述べる。図 4.10 に HAXPES により測定した as-depo.膜の (a) In 3d_{5/2}、(b) Ga 2p_{3/2}、(c) Zn 2p_{3/2} スペクトルのピーク分離例を示す。O 1s スペクトル同様、Shirley 法によりバックグラウンドを除去後、Gauss-Lorentz 混合関数によりフィッティングを行った。各金属スペクトルのメインのピークは金属酸素結合 (M-O) に由来し、それぞれ (a) In-O、(b) Ga-O、(c) Zn-O と表記する。In 3d_{5/2}、Ga 2p_{3/2}、Zn 2p_{3/2} スペクトルの高結合エネルギー側にわずかにテールが見られ、スペクトル形状が左右非対称であったため、高エネルギー側にピークを追加することでフィッティングを行った。高エネルギー側のピークに関して、電気陰性度の大きな酸素が金属元素に過剰に吸着し、金属の電子密度が下がった状態であることが考えられる。よって M-O ピークの高エネルギー側に出てくるピーク (M-O_{ex}) をそれぞれ (a) In-O_{ex}、(b) Ga-O_{ex}、(c) Zn-O_{ex} と表記する。

図 4.10 (d) にアルゴンと酸素で成膜した IGZO 膜の各金属スペクトルに占める M-O、M-O_{ex} ピークの積分強度比率の T_{ann} 依存性を示す。また、各ピークの積分強度比率を表 4.5 にまとめる。150 °C 熱処理前後では、M-O、M-O_{ex} 比率にほとんど変化は見られなかったのに対し、300 °C 熱処理を施すことで M-O_{ex} 比率が減少し、M-O 比率が増大した。

図 4.10 (e) に IGZO:H 膜の M-O、M-O_{ex} ピークの積分強度比率の T_{ann} 依存性を示す。as-depo.膜において、水素添加により In-O_{ex}、Ga-O_{ex}、Zn-O_{ex} 比率すべてが水素未導入 IGZO (as-depo.) に比較し小さい値を示した。150 °C 熱処理を施すことで、In-O_{ex}、Ga-O_{ex}、Zn-O_{ex} 比率は減少し、そ

の後 300 °C 熱処理ではさらに In-O_{ex}, Ga-O_{ex}, Zn-O_{ex} 比率が減少した。

従来研究において、 $T_{\text{ann}} < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ の熱処理により、膜中の弱結合酸素が脱離し、 $T_{\text{ann}} \geq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ では、膜の酸化が促進され、結合状態が安定化することが報告されている^{8,29)}。すなわち、Ar+O₂ で成膜した IGZO 膜においては 300 °C 熱処理により、膜中の O_{ex} が脱離したことで M-O_{ex} が減少したことが考えられる。特に、In-O_{ex}, Ga-O_{ex} の変化（減少）が大きく、300 °C 熱処理により In および Ga 近傍の O_{ex} が減少したことが示唆された。これらの結果は、アルゴンと酸素で成膜した IGZO では膜中の弱結合酸素を減少させ M-O 結合を改善するために 300 °C の熱処理が必要であることを意味する。一方、成膜時に水素を添加することで、as-depo.膜において M-O_{ex} が減少し、その後 150 °C アニール処理により水素未導入で 300 °C 熱処理した IGZO 同等まで M-O_{ex} が減少していることから、水素添加により膜中の O_{ex} をより低温で低減可能であることがわかった。

以上、O 1s スペクトルおよび金属スペクトル解析の結果、水素添加により、V_o の減少および金属酸素結合の改善が 150 °C 熱処理により促進されていることがわかった。

次に、HAXPES 測定で得られた内殻スペクトルとギャップ内欠陥準位の関係について述べる。図 4.7 (b) に示した様に、水素添加により VBM 直上欠陥準位密度は増大し、150 °C 熱処理後においても残存していることがわかった。図 4.8 (c) の O 1s スペクトル分離結果において、水素添加により、膜中-OH が大幅に増大し、150 °C 熱処理後においてもほとんど変化は見られず、VBM 直上欠陥と-OH の変化に相関が見られたことから、VBM 直上欠陥準位の起源は-OH であることが示唆された。

また、図 4.6, 図 4.7 に示した様に E_{F} 近傍の欠陥準位は 300 °C 熱処理した IGZO 膜および 150 °C 熱処理した IGZO:H 膜において減少した。図 4.10 (d, e) の金属スペクトル解析の結果、 E_{F} 近傍の欠陥準位密度の減少が観測された IGZO ($T_{\text{ann}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) および IGZO:H ($T_{\text{ann}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) において、膜中の M-O_{ex} が減少し、金属酸素結合が改善されていることがわかった。このように、 E_{F} 近傍の欠陥準位と金属スペクトルに相関が見られた。IGZO では、伝導帯の下端は金属カチオンの寄与が支配的である。すなわち、金属スペクトルで見られた金属酸素結合の改善が E_{F} 近傍の欠陥準位密度低減に寄与したものと考えられた。

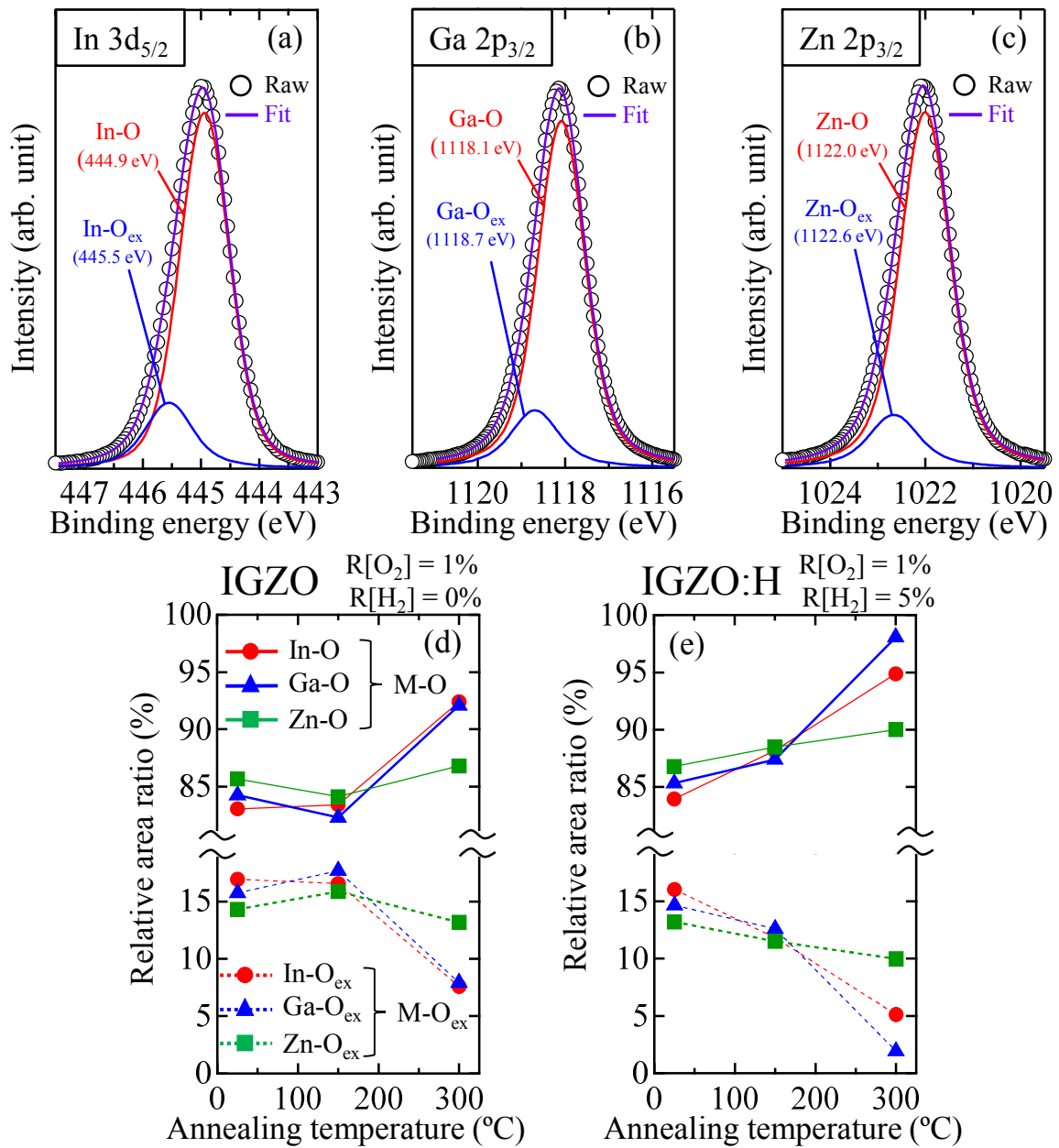


図 4.10 (a) In 3d_{5/2}、(b) Ga 2p_{3/2}、(c) Zn 2p_{3/2} スペクトル分離例、(d) IGZO および (e) IGZO:H における金属スペクトルに占める各ピークの積分強度比率のアニール温度依存性

表 4.5 In 3d_{5/2}, Ga 2p_{3/2}, Zn 2p_{3/2} スペクトルに占める各ピークの積分強度比率

T_{ann} (°C)	IGZO						IGZO:H					
	In 3d _{5/2}		Ga 2p _{3/2}		Zn 2p _{3/2}		In 3d _{5/2}		Ga 2p _{3/2}		Zn 2p _{3/2}	
	In-O	In-O _{ex}	Ga-O	Ga-O _{ex}	Zn-O	Zn-O _{ex}	In-O	In-O _{ex}	Ga-O	Ga-O _{ex}	Zn-O	Zn-O _{ex}
as-depo.	83.1	16.9	84.2	15.8	85.7	14.3	84.0	16.0	85.3	14.7	86.8	13.2
150	83.4	16.6	82.3	17.7	84.1	15.9	88.2	11.8	87.4	12.6	88.5	11.5
300	92.4	7.6	92.1	7.9	86.8	13.2	94.9	5.1	98.1	1.9	90.0	10.0

4.6 XAFS による局所構造評価

4.5 節に述べた様に、HAXPES による IGZO バルクの電子状態評価の結果、水素添加膜では 150 °C 熱処理においても、 V_o および $M-O_{ex}$ が減少し金属酸素間結合が改善されていることが示された。従って、アルゴンと酸素で成膜した IGZO と水素を添加した IGZO:H では原子配列・秩序に違いがあることが考えられた。X 線解析法 (XRD, X-ray Diffraction) により、原子配列状態を評価したが、水素添加の有無で有意な差異は見られなかった。そこで、X 線吸収微細構造 (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure) 分析により、IGZO 膜の金属元素周囲の局所的な構造 (原子間距離、配位数) 評価を試みた。XRD が系全体の空間平均的な長距離秩序を反映するのに対し、XAFS は局所的な短距離秩序を反映するため、IGZO の様な長距離秩序を持たない非晶質物質の構造解析には強力なツールである。

XAFS 測定は SPring-8、BL01B1 にて実施し、In, Ga, Zn の K 吸収端を斜入射蛍光法により、19 素子 Ge 検出器を用いて測定した。XAFS 測定には、ガラス基板上に IGZO, IGZO:H を 45 nm 成膜した試料を用いた。その際、 $R[O_2]$ を 1% に固定し、 $R[H_2]$ は 0%, 5% の 2 条件で成膜した。その後、大気雰囲気下で 150, 400 °C、1 時間の熱処理を行った。また、標準試料として In_2O_3 , Ga_2O_3 , ZnO の粉末結晶も同時に測定した。

図 4.11 に IGZO, IGZO:H および粉末結晶の (a, b) In-K 端、(c, d) Ga-K 端、(e, f) Zn-K 端の XAFS スペクトルを示す。IGZO, IGZO:H, 粉末試料ともに In-K、Ga-K、Zn-K の吸収端立ち上がり位置に変化は見られず、In と Ga は 3 価、Zn は 2 価で存在していることが考えられる。また、各吸収端で粉末試料に比較し、IGZO, IGZO:H 薄膜ではスペクトルがブロードになっていることから、IGZO 薄膜では構造秩序性が低下していることが示唆された。

次に、In-K 端、Ga-K 端、Zn-K 端の広域 XAFS (EXAFS, Extended X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルの横軸をエネルギーから波数 (k) に置き換え、 k の 2 乗の重みをかけた EXAFS 振動 (k^2x) を求めた。その後、エネルギー空間における EXAFS 振動から実空間での動径分布を求めるために、EXAFS 振動をフーリエ変換した。その際、 k の範囲は 3 ~ 11 \AA^{-1} とした。

フーリエ変換後の EXAFS 振動を図 4.12 に示す。IGZO および IGZO:H すべてのサンプルにおいて、第一近接ピークのみが観測された。一方、粉末試料では第二近接以降にもピークが見られている。粉末試料における第一近接ピークは M-O、第二近接ピークは M-M に起因している。IGZO, IGZO:H と粉末試料で観測された第一近接ピーク位置がほぼ一致していることから、IGZO, IGZO:H では M-O に起因する短距離秩序はあるが、第二近接以降の中距離秩序構造が乱れていることがわかる。IGZO, IGZO:H の第一近接ピーク強度に着目する。図 4.12 (a, c, e) に示す IGZO では、In, Ga, Zn とともに 400 °C 熱処理後にピーク強度がわずかに増大した。図 4.12 (b, d, f) に示す IGZO:H においても、水素を添加することで In, Zn の第一近接ピーク強度が増大した。150 °C 熱処理後では水素未導入 ($R[H_2] = 0\%$, as-depo.) に比較し、In, Ga, Zn の第一近接ピークすべてにおいて高いピーク強度を示した。

試料間で第一近接ピークにわずかに違いが見られたことから、図 4.12 の動径分布関数に対して、多重散乱理論に基づく XAFS の理論計算ソフト FEFF により、カーブフィッティングを行った。その際、配位数を 4.5 に固定し単一のパスにより行った。表 4.6 にフィッティングにより得られた結合距離 (R) および、Debye-Waller 因子 (σ^2) を示す。Debye-Waller 因子とは原子と近接原子との間の距離のバラつき(構造乱れ)に起因したパラメータである。全ての試料において、In-O, Ga-O, Zn-O の R は 2.12, 1.96, 1.97 Å であり、水素添加および熱処理の有無で R に変化がないことがわかった。

一方、 σ^2 は水素未導入膜 (R[H₂] = 0%) において、In-O, Ga-O, Zn-O とともに 150 °C 熱処理後にわずかに増大し、400 °C 熱処理では減少に転じ、最終的に as-depo. より低い値を示した。それに対し、IGZO:H 膜では、as-depo. においても In-O, Zn-O の σ^2 がわずかに減少し、150 °C 熱処理後では In-O, Ga-O, Zn-O とともに σ^2 は 400 °C 熱処理同等まで減少した。

以上の結果より、水素添加により高温熱処理同様に σ^2 が減少したことから構造緩和が促進されていることが示唆された。4.4 節に示した光学特性評価の結果、水素添加 (R[H₂] = 5%) により E_g は 3.02 eV から 3.18 eV に増大し、その後の 150 °C アニール処理により E_g は 3.20 eV に増大することを示した。さらに 4.5 節の HAXPES 分析の結果、水素添加により金属元素近傍の余剰酸素の減少が確認され、150 °C アニール処理により余剰酸素はさらに減少することがわかった。この様に、XAFS 測定の σ^2 の変化と光学特性および化学結合状態の変化に相関がみられることから、水素を添加することでより低温アニール (150 °C) で構造緩和を促進することが示唆された。また、HAXPES 測定の結果から構造乱れの要因は金属元素周辺の余剰酸素であることが考えられる。

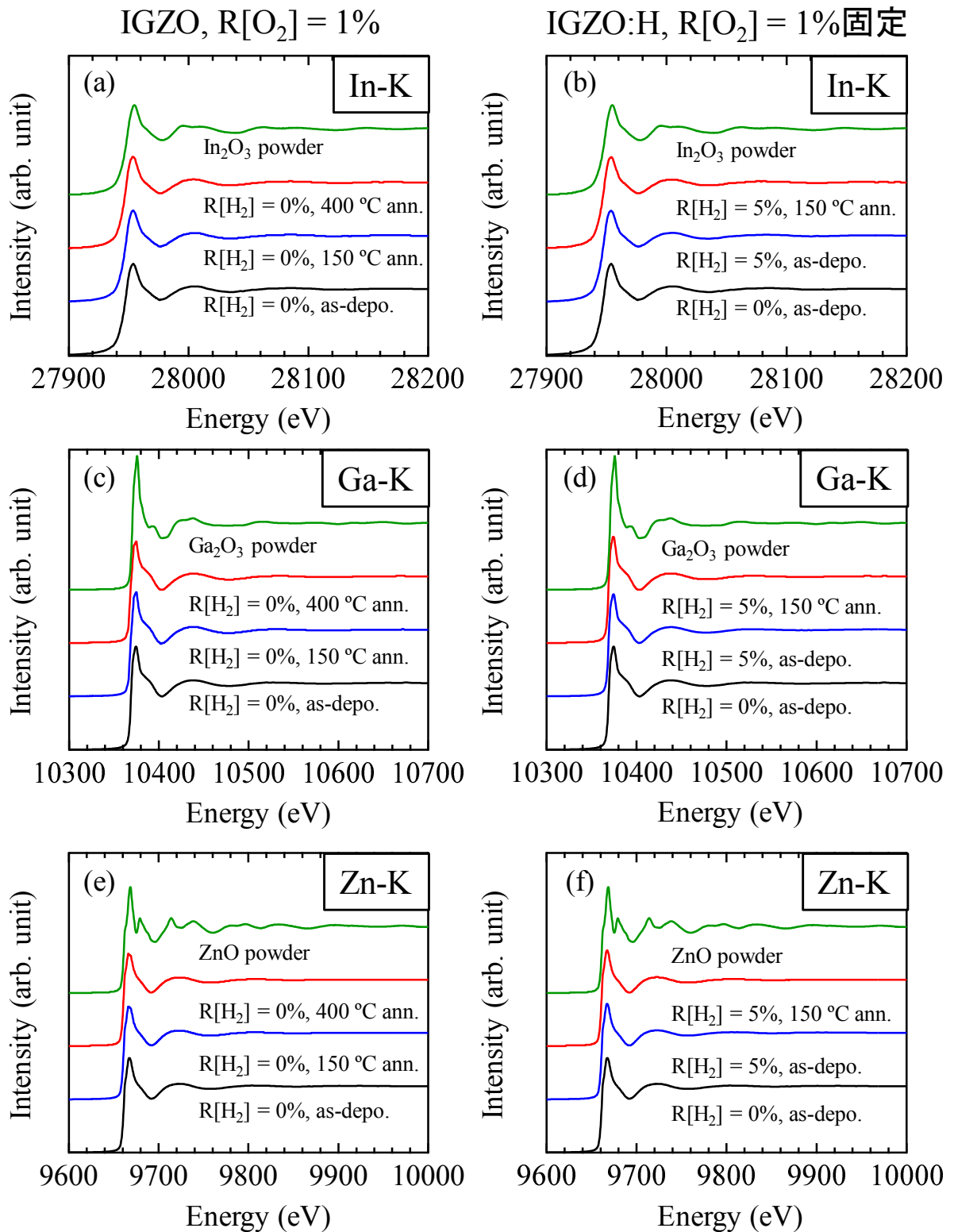


図 4.11 IGZO, IGZO:H および粉末結晶の (a, b) In-K 端、(c, d) Ga-K 端、(e, f) Zn-K 端の XAFS スペクトル

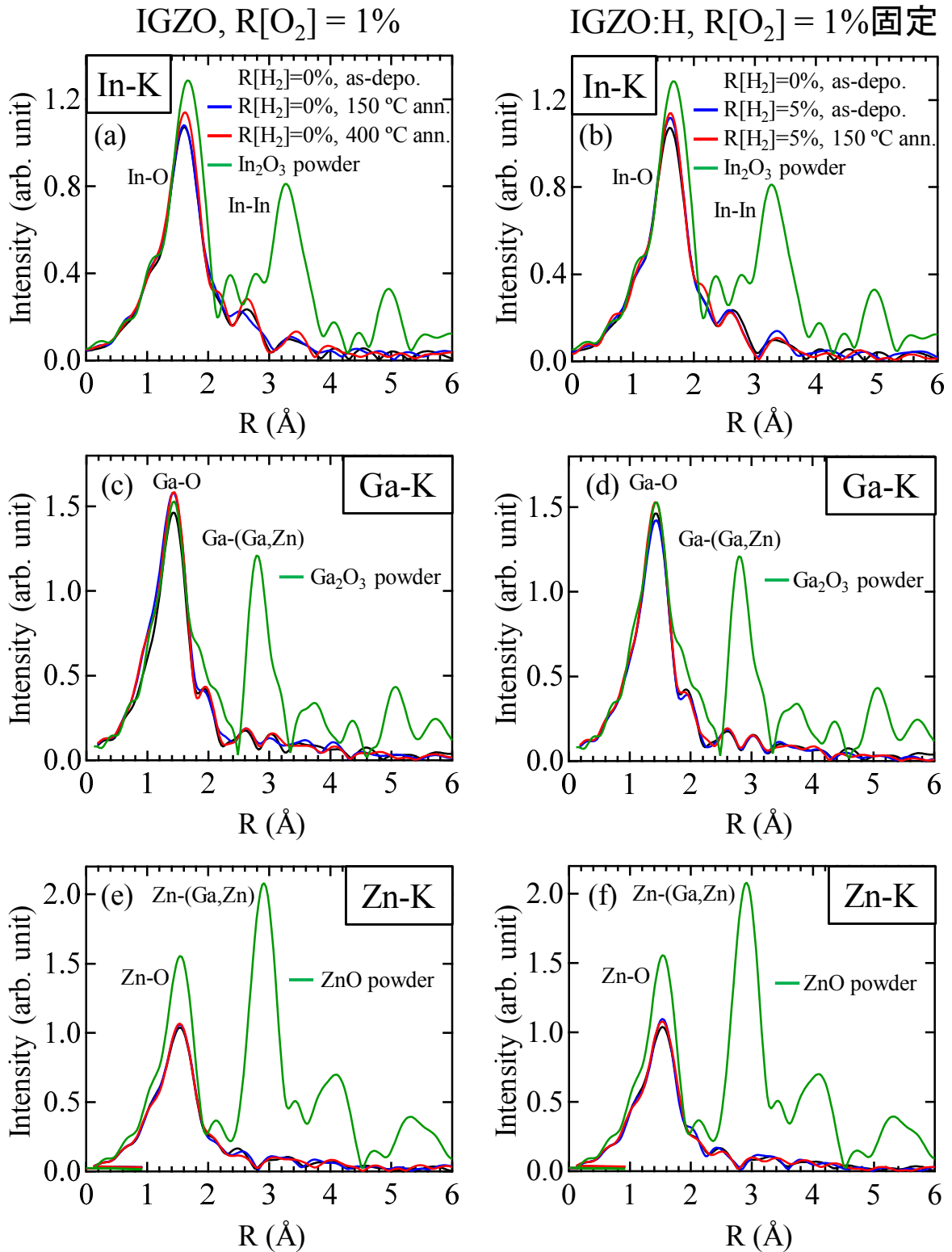


図 4.12 IGZO, IGZO:H および粉末結晶の (a, b) In-K 端、(c, d) Ga-K 端、(e, f) Zn-K 端の動径分布関数

表 4.6 IGZO、IGZO:H の局所構造パラメータ

サンプル		In-O		Ga-O		Zn-O	
R[H ₂] (%)	T _{ann} (°C)	R (Å)	σ ² (Å ²)	R (Å)	σ ² (Å ²)	R (Å)	σ ² (Å ²)
0	as-depo.	2.12	0.0092	1.96	0.0081	1.97	0.0075
0	150	2.12	0.0101	1.96	0.0094	1.97	0.0076
0	400	2.12	0.0084	1.96	0.0073	1.97	0.0072
5	as-depo.	2.12	0.0084	1.96	0.0082	1.97	0.0070
5	150	2.12	0.0077	1.96	0.0071	1.97	0.0072

4.7 XRR による膜密度評価

4.4, 4.5, 4.6 節の光学特性, HAXPES, XAFS 分析の結果、IGZO 成膜時に水素を添加することで、金属元素近傍の余剰酸素が減少し、構造緩和が起きていることが示唆された。従って、IGZO の膜密度が変化していることが考えられた。そこで、X 線反射率法 (XRR) により水素添加および熱処理温度が IGZO 薄膜の膜密度に与える影響を調べた。XRR 測定には合成石英基板上に IGZO を 45 nm 成膜した試料を用いた。

図 4.13 に各 R[H₂] で成膜した IGZO の (a) as-depo.、(b) 150 °C、(c) 300 °C 熱処理後の XRR スペクトルを示す。図 4.13 の挿入図は臨界角近傍を拡大したものである。as-depo. 膜において、R[H₂] の増大に伴い臨界角が低角度側へシフトした。熱処理温度の増大に伴い、各 R[H₂] での臨界角の差が小さくなった。Parratt の多層膜モデルと Nevot-Croce のラフネス式を組み合わせた理論モデルと XRR スペクトルをフィッティングすることにより導出した膜密度を表 4.7 に示す。as-depo. 膜において、水素未導入 (R[H₂] = 0%) では 6.12 gcm⁻³ だった膜密度が R[H₂] の増大に伴い減少し R[H₂] = 8% では 5.91 gcm⁻³ を示した。また、T_{ann} の増大に伴い、水素未導入膜では膜密度が減少し、T_{ann} = 300 °C では 6.01 gcm⁻³ を示した。同様に R[H₂] = 2% で成膜した IGZO:H も T_{ann} 増大に伴いわずかに減少する傾向が見られた。一方で、R[H₂] ≥ 5% で成膜した IGZO:H では、T_{ann} 増大しても膜密度にほとんど変化は見られなかった。

これらの結果より、水素添加により膜密度が減少し、300 °C 以下の T_{ann} では変化しないことがわかった。アルゴンと酸素で成膜した IGZO 膜では、T_{ann} の増大に伴い膜密度が減少し、R[H₂] を増大させた時と同様の傾向が見られた。従来研究より、T_{ann} < 300 °C により膜中の弱結合酸素が脱離することが報告されていることから²⁹⁾、アルゴンと酸素で成膜した IGZO 膜では T_{ann} 増大により膜中の弱結合酸素が脱離したために膜密度が減少したもと考えられた。IGZO:H 膜では、HAXPES, XAFS 分析の結果、水素添加により膜中の余剰酸素の減少が示唆された。従って、300 °C 熱処理同様、膜中の余剰酸素が水素添加により減少したために膜密度が減少したことが考えられる。

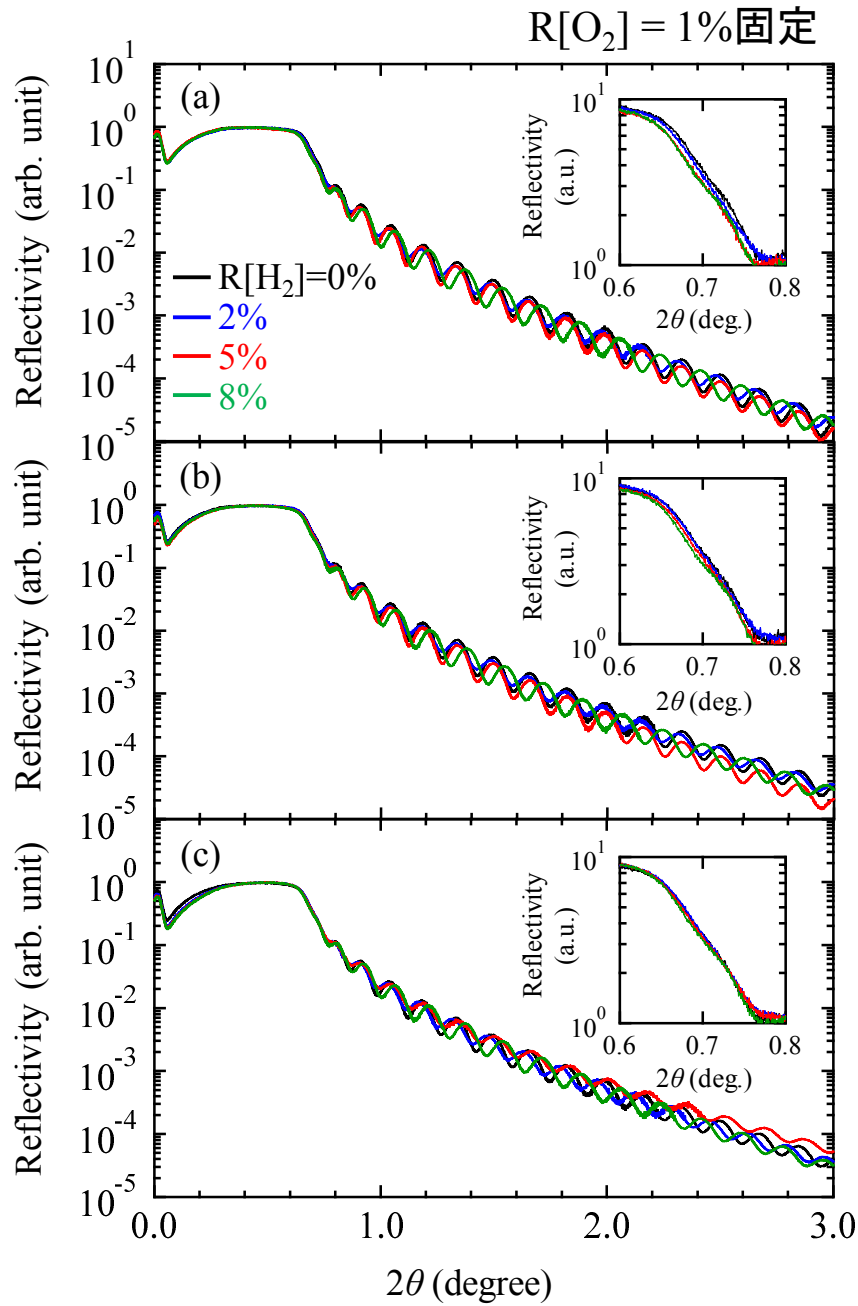


図 4.13 各 R[H₂]で成膜した IGZO の (a) as-depo.、(b) 150 °C、(c) 300 °C アニール後の XRR スペクトル

表 4.7 図 4.13 の XRR スペクトルのフィッティングパラメータ

R[H ₂] (%)		0	2	5	8
膜密度 (gcm ⁻³)	as-depo.	6.12	6.05	5.93	5.91
	T _{ann} = 150 °C	6.07	6.03	5.98	5.92
	T _{ann} = 300 °C	6.01	6.00	5.93	5.91

4.8 TDS による膜安定性評価

4.3, 4.5 節の SIMS, HAXPES 分析の結果、成膜時に水素を添加することで、膜中の H, -OH が増大していることが示された。そこで、膜中に取り込まれた H, H₂O の熱安定性を昇温脱離ガス分析法 (TDS, Thermal Desorption Spectrometry) により検討した。TDS 分析とは、超高真空中で試料を昇温加熱した際に、試料表面および内部から発生するガスを四重極形質量分析計 (QMS, Quadrupole Mass Spectrometer) により検出し、その脱離ガス種の同定および発生量を測定する分析法である。膜の熱安定性はデバイス応用の観点からも重要である。TDS 測定には Si 基板上に IGZO を 100 nm 成膜した試料を用いた。Ar+O₂ 雰囲気中で IGZO を、Ar+O₂+H₂ 雰囲気中で IGZO:H を成膜後、各温度でアニール処理を施し、その後 TDS 測定を実施することで、水素添加の影響に加えアニール温度の影響も検討した。超高真空チャンバー (背圧: $\sim 5 \times 10^{-7}$ Pa) に試料を挿入し、試料下部から赤外線により室温から 1000 °C まで昇温レート 60 °C/min で加熱し、脱離ガスを QMS により検出した。また、試料ステージ熱電対により温度を測定した。

図 4.14 はそれぞれ (a, b) H₂ ($m/z = 2$)、(c, d) H₂O ($m/z = 18$)、(e, f) Zn ($m/z = 64$) の脱離スペクトルである。比較試料には、as-depo., 150 °C, 400 °C と各温度で熱処理した水素未導入 IGZO (a, c, e)、R[H₂] = 5% で成膜した as-depo., 150 °C 熱処理した IGZO:H (b, d, f) を用いた。

まず、IGZO における T_{ann} の影響について述べる。as-depo., $T_{\text{ann}} = 150, 400$ °C 全てのサンプルにおいて H₂ の脱離スペクトルに大きな違いは見られなかった (図 4.14 (a))。一方、H₂O は、as-depo. 膜では 300 °C と 500 °C 付近に脱離ピークが見られた (図 4.14 (c))。300 °C 付近の脱離ピークは 150 °C 熱処理により減少し、500 °C 近傍の脱離ピークは 400 °C 熱処理により減少すると同時に高温側へシフトした。Zn は、150 °C 熱処理前後でほとんど変化が見られなかったのに対し、400 °C 熱処理により、800 °C 以下の脱離量が減少した (図 4.14 (e))。スパッタ成膜した IGZO を O₂ や wet O₂ 雰囲気中で 400 °C アニール処理した従来研究では、TDS による評価の結果、O₂ や wet O₂ アニール処理により H₂O 脱離ピークがより高温へシフトすると同時に Zn の脱離が抑制され、熱的に安定化することが報告されている²⁹⁾。本研究においても大気雰囲気中で 400 °C 熱処理を行うことで、H₂O 脱離ピークが高温側へシフトし、Zn の脱離が抑制されていることから従来研究と同様の現象が起きていることが考えられる。

次に、水素添加して成膜した IGZO:H の脱離スペクトルについて述べる。水素添加前後で H₂ 脱離スペクトルにほとんど違いは見られなかった (図 4.14 (b))。一方、図 4.14 (d) に示す H₂O は、R[H₂] = 5% で成膜することで 400 ~ 700 °C の温度範囲において大幅に増大した。また、400 °C 以下の温度範囲を拡大したものを図 4.14 (d) 内に示す。水素添加により as-depo. 膜では H₂O 脱離開始温度が低温へ側にシフトしたのに対し、150 °C 熱処理後では反対に H₂O 脱離開始温度が高温側へシフトした。Zn については、水素添加して成膜することで、600 ~ 800 °C 範囲の脱離量が大幅に減少し、150 °C 熱処理後ではほとんど変化は見られなかった。より低温側に着目すると、Zn 脱離開始温度が水素添加により低温側にシフトし 400 ~ 600 °C 範囲での Zn 脱離量がわずかに

増大した。また 150 °C 熱処理後では水素添加 as-depo.膜に比較し、Zn 脱離開始温度がわずかに高温側へシフトした。

これらの結果より、成膜時に導入した水素の多くは 400 ~ 700 °C で脱離する-OH として存在していることが明らかとなった。また、水素添加により、600 °C 以下の Zn 脱離量が増大する一方、600 °C より高温側では Zn 脱離が抑制されることがわかった。さらに水素添加後の 150 °C アニール処理により、150 ~ 300 °C 領域での H₂O 脱離が抑制され、400 °C 付近の Zn 脱離開始温度が高温側へシフトするなど、アニール温度 (150 °C) より高い温度域における脱離スペクトルの変化が認められた。これは、水素添加後に低温熱処理 (150 °C) を施すことで膜がより安定化していることを示唆している。

そこで水素添加の影響をより詳細に検討するため、R[H₂] = 0, 2, 5, 8% で成膜し 150 °C 熱処理した IGZO:H の TDS 測定を実施した。図 4.15 に各 R[H₂] で成膜後、150 °C アニール処理した IGZO:H から得られた TDS スペクトル (a) H₂, (b) H₂O, (c) Zn を示す。図 4.15 (a) の H₂ 脱離スペクトルでは、R[H₂] = 8% で成膜することで 600 °C 付近に脱離ピークが現れたが、脱離量は少ない。一方で、R[H₂] 増大に伴い H₂O の脱離量が大幅に増大した (図 4.15 (b))。脱離温度に着目すると、500 °C 付近の脱離量の増大に加え、600 °C 付近に新たに脱離ピークが現れたことがわかる。R[H₂] ≥ 5% では、高温側の脱離ピークが顕著となった。この 600 °C 近傍の脱離は 400 °C 熱処理した IGZO 膜でも確認されており (図 4.14 (c))、より熱的安定な M-OH が形成されていることを示唆している。Zn については、R[H₂] 増大に伴い 600 ~ 700 °C 範囲の脱離量が大幅に減少した一方で、400 ~ 600 °C 範囲の脱離量が若干増加した。水素未導入で成膜した IGZO 膜では 500 °C 付近の H₂O の脱離の減少に伴い、Zn の脱離も抑制されていることから (図 4.14 (c, e))、水素添加による 400 ~ 600 °C 範囲での Zn 脱離の増大は、500 °C 付近の H₂O 脱離が増大したためだと考えられる (図 4.15 (b))。一方、水素添加による Zn の高温側 (600 ~ 700 °C) での脱離の抑制は、400 °C 熱処理した IGZO と同様に高温 (600 °C) で脱離する熱的安定な H₂O の増大が関係していると考えられる。

以上の結果より、成膜時に導入した水素の多くは高温領域 (600 °C) で脱離する熱的安定な-OH として存在していることがわかった。また、水素添加量の増大に伴い、600 °C 以下の Zn 脱離量が増大する一方、600 °C より高温側では Zn 脱離が抑制されることがわかった。従来研究において、酸素を導入せずアルゴンのみでスパッタ成膜した IGZO 膜を TDS 測定した結果、300 °C 以下の H₂, H₂O 脱離が増大することが報告されている³⁰⁾。同様に、IGZO 成膜後水素プラズマ処理を行うことで、300 °C 以下の H₂, H₂O 脱離が増大することが報告されている³¹⁾。一方で、先にも述べた様に、IGZO 成膜後 wet O₂ アニール処理 (400 °C) を施すことで、300 °C 以下の H₂O の脱離は減少し、高温側 (> 400 °C) での H₂O 脱離が増大することが報告されている²⁹⁾。従って、水素単独で IGZO 膜に取り込まれた場合、非常に不安定で容易に脱離する一方で、水素に加え酸素も同時に膜中に導入した場合、非常に熱的安定な状態をとることが考えられる。本研究では、水素を添加する際、酸素も R[O₂] = 1% 導入していることから、600 °C で脱離するより安定な-OH を形成したことが考えられる。

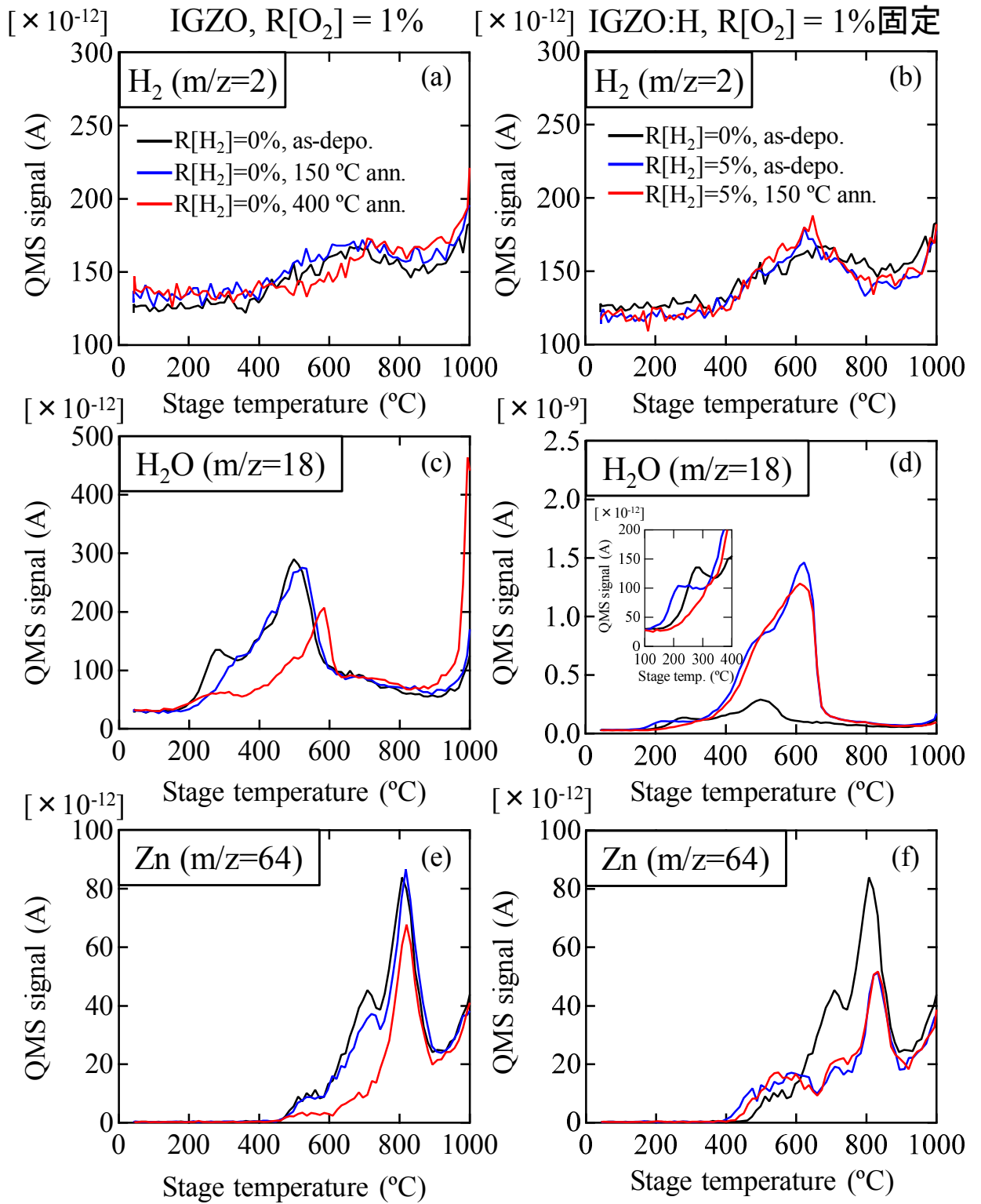


図 4.14 IGZO, IGZO:H から得られた TDS スペクトル (a, b) H₂、(c, d) H₂O、(e, f) Zn

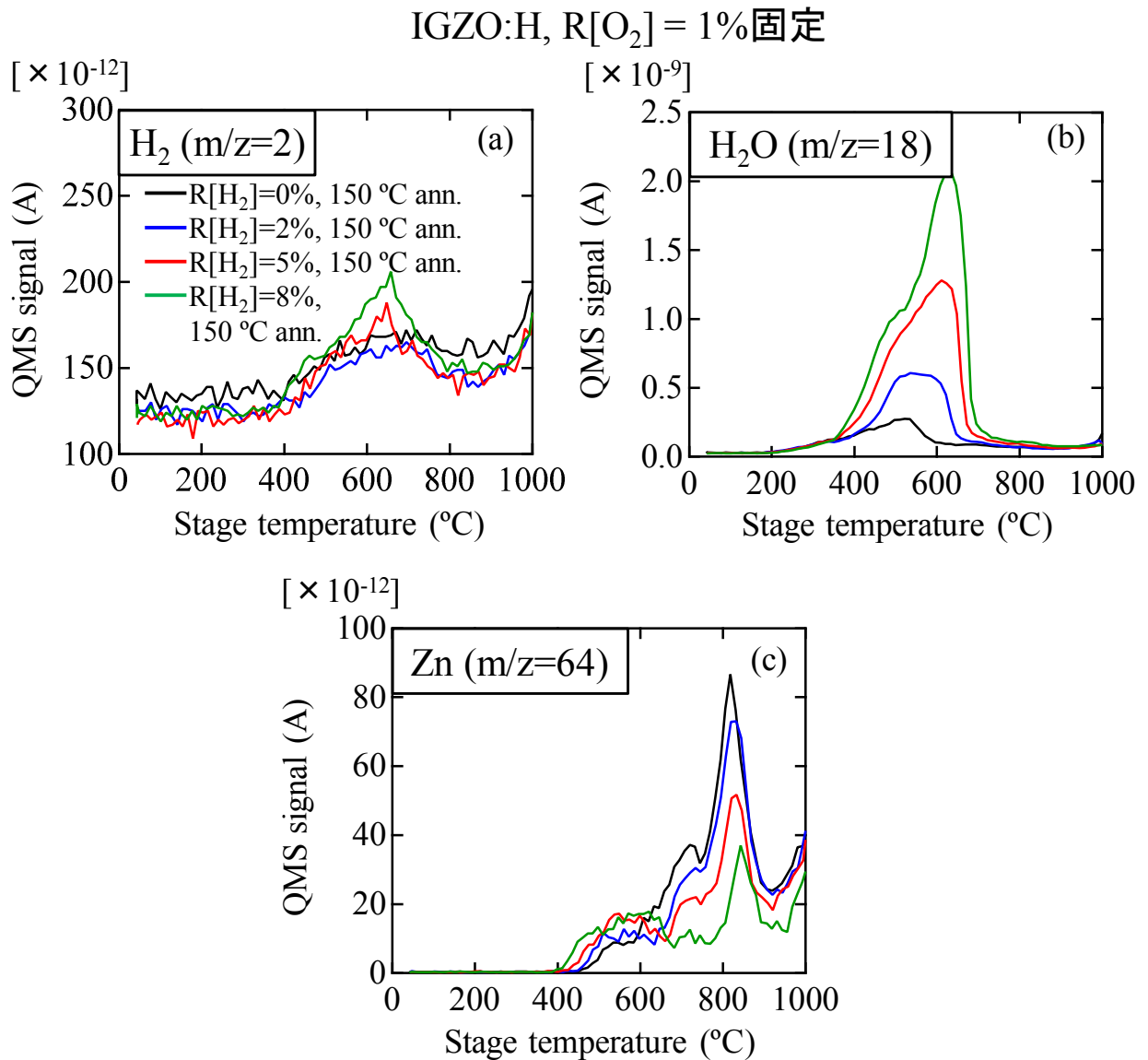


図 4.15 各 R[H₂]で成膜後、150 °C アニール処理した IGZO:H から得られた TDS スペクトル (a) H₂、(b) H₂O、(c) Zn

4.9 水素化 IGZO による低温での欠陥低減機構に関する考察

第三章に示した様に、アルゴンと酸素でスパッタ成膜した IGZO を用いて Schottky ダイオードを作製した場合、アニール温度 150 °C では十分な特性が得られず 300 °C でアニール処理を施すことで特性向上が見られた。一方、IGZO 成膜時に水素を添加することで 150 °C プロセスにお

いても、逆方向電流が大幅に減少し、水素未導入で 300 °C 熱処理して作製した Schottky ダイオード同等の特性を示した。この結果より、水素添加により 150 °C 程度の低温プロセスにおいても欠陥が低減していることが考えられた。

一般に、アルゴンと酸素で成膜した従来 IGZO では、良好なデバイス特性を得るためには 300 °C 程度の高温熱処理を必要とする。これは、成膜初期膜に取り込まれた弱結合酸素、-OH の安定化、酸素欠損の低減、構造緩和に高温熱処理 ($T_{\text{ann}} \geq 300 \text{ }^\circ\text{C}$) を必要とするためである。

一方、IGZO 成膜時に水素を添加することで、酸素欠損低減と構造緩和が 150 °C プロセスにおいても生じており、金属元素周辺の電子状態は 300 °C 熱処理した従来 IGZO 膜と非常に似ていることが HAXPES および XAFS 分析の結果、明らかとなった。

また、水素添加膜では従来 IGZO に比較し、低キャリア濃度 ($N_e < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 領域における移動度の低下が小さいことがわかった。これは、水素添加により電子トラップとして働く過剰酸素の減少と、構造緩和の促進、これらの効果により低キャリア濃度領域における移動度低下が抑制されたことが考えられる。

Hall 効果測定の結果、水素添加により 10^{19} cm^{-3} を超えるキャリアがドーピングされた一方で、150 °C 熱処理 (大気雰囲気) により N_e は 10^{16} cm^{-3} 台まで大幅に減少した。このキャリア補償メカニズムを明らかにするために、異なる雰囲気 (O_2, N_2) で 150 °C アニール処理を実施し、 N_e のアニール雰囲気・時間依存性を調べた。R[H_2] = 5% でガラス基板上に各膜厚で成膜し、RTA (Rapid Thermal Annealing) を用い、 O_2, N_2 雰囲気中で 150 °C アニール処理を実施した。図 4.16 (a) に Hall 効果測定により得られた N_e のアニール時間依存性を示す。 O_2 雰囲気では、アニール時間の増大に伴い N_e が減少し、大気雰囲気アニール同様の結果が得られた。また、膜厚が厚いほどアニール時間に対する N_e 減少が緩やかになった。一方で、 N_2 雰囲気では、 N_e はアニール時間・膜厚に依存せずほぼ一定の値を示した。この結果は、 N_e 減少にはアニール雰囲気中の酸素が重要な役割を担っていることを意味している。さらに O_2 アニールでは N_e に膜厚依存性が見られることから、IGZO:H 表面から酸素が拡散することで、 N_e が減少していることが考えられた。

そこで、従来 IGZO (R[O_2] = 1%, R[H_2] = 0%) と IGZO:H (R[O_2] = 1%, R[H_2] = 5%) を同位体酸素 (^{18}O) 雰囲気中で 150 °C、1 時間のアニール処理を施し、SIMS により ^{18}O のデプスプロファイルを測定した (図 4.16 (b))。IGZO, IGZO:H とともに表面近傍 (~10 nm) でしか ^{18}O の増大が見られておらず、IGZO と IGZO:H で ^{18}O 拡散長に違いがないことから、 O_2 アニール処理による N_e 減少はアニール雰囲気からの O_2 の拡散ではないことがわかった。この結果より、 O_2 雰囲気中でアニール処理を施すことで、膜中からのキャリア生成の要因となる成分の脱離が示唆された。

そこで次に、IGZO:H を成膜後、 O_2, N_2 雰囲気中で 150 °C アニール処理を施し、その後 TDS 測定を実施することで、アニール雰囲気が H_2O および Zn 脱離に及ぼす影響を調べた (図 4.17)。 H_2O 脱離は、 O_2 アニールでは as-depo. および N_2 アニールに比較し、全温度領域において脱離量が減少した。Zn においては、 O_2 アニールを施すことで、Zn 脱離開始温度が高温側へシフトした。これらの結果より、 O_2 雰囲気中でアニール処理をすることで、アニール時に水素脱離を促進し、膜中水素濃度が減少すると同時に、Zn の熱的安定性向上に寄与していることが示唆された。

以上の結果より、IGZO:H の低温熱処理 (150 °C) による欠陥低減およびキャリア補償メカニズムについてまとめる。水素添加により成膜初期膜ではキャリア濃度が増大するものの、構造緩和を引き起こす。その後の酸素あるいは大気雰囲気での低温熱処理により、キャリアの起源となる酸素欠損および不純物水素が減少することで、欠陥低減とキャリア補償が起こったと考えられる。

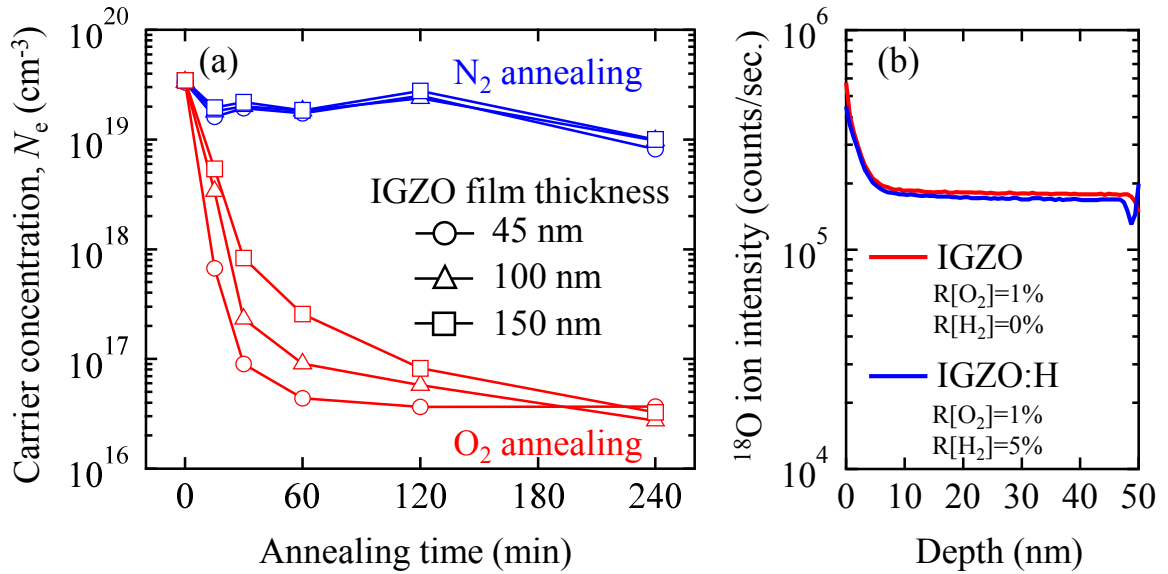


図 4.16 (a) $R[\text{H}_2]=5\%$ で成膜した IGZO:H の O_2 , N_2 アニール時間依存性 ($T_{\text{ann}}=150\text{ }^\circ\text{C}$ 固定)
 (b) ^{18}O 雰囲気 で $150\text{ }^\circ\text{C}$ 1 時間アニール処理した IGZO・IGZO:H の ^{18}O SIMS プロファイル

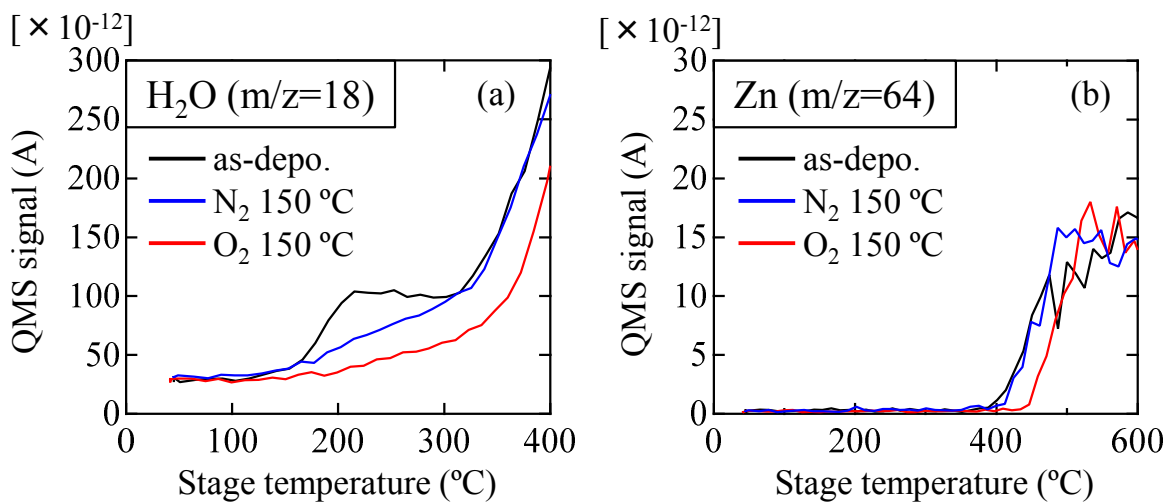


図 4.17 O_2 ・ N_2 雰囲気 で $150\text{ }^\circ\text{C}$ アニール処理した IGZO:H から得られた TDS スペクトル
 (a) H_2O 、(b) Zn

4.10 結言

本章では、IGZO 成膜時に水素を添加した水素化 IGZO 膜 (IGZO:H) のキャリア輸送特性および、局所構造・電子構造解析により、欠陥低減メカニズムについて検討した。以下、本研究で得られた知見についてまとめる。

Hall 効果測定の結果、アルゴンと酸素で成膜した IGZO の N_e は $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を示し、成膜時の $R[\text{H}_2]$ の増加に伴い N_e は 2 桁以上増大した。一方で、その後の大気雰囲気での低温アニール処理 (150°C) により、IGZO では N_e が $1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増大したのに対し、 $R[\text{H}_2] \geq 5\%$ で成膜した IGZO:H では 2 桁以上 ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の大幅な減少が確認された。さらに、IGZO と IGZO:H の μ_{H} と N_e の関係を調べると、IGZO:H は IGZO に比較し、低キャリア濃度領域 ($N_e < 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) における移動度の低下が小さいことがわかった。この結果より、水素添加膜ではキャリア輸送の妨げとなる伝導帯近傍のポテンシャル障壁が減少していることが示唆された。

HAXPES による電子状態評価の結果、IGZO:H では低温熱処理 (150°C) により、 300°C 熱処理した IGZO 同等まで酸素欠損が減少すること、さらに、金属周辺の過剰酸素が減少することが明らかとなった。また、 150°C 熱処理した IGZO:H は IGZO に比較し、VBM 直上欠陥は増大するものの、フェルミ準位近傍の欠陥準位密度は減少することがわかった。

XAFS による局所構造評価の結果、IGZO:H は高温熱処理 (400°C) した IGZO 同様に、In, Ga, Zn の第一近接ピーク (In-O, Ga-O, Zn-O) が変化 (増大) しており、構造緩和が促進されていることがわかった。光学バンドギャップが水素添加により増大していることも構造緩和を支持する結果である。

また、IGZO:H 成膜後のアニール雰囲気を O_2 と N_2 で比較すると、 O_2 雰囲気では大気雰囲気同様に N_e は減少したが、 N_2 雰囲気では N_e は減少しなかった。SIMS, TDS 分析の結果、アニール雰囲気に O_2 が存在することで IGZO:H 表面で O_2 と反応が加速され不純物水素が脱離していることが示唆され、アニール雰囲気中の O_2 はキャリア補償および欠陥低減に極めて重要な役割を果たしていることがわかった。

以上に示した結果より、IGZO 成膜初期膜に意図的に欠陥を導入することで、その後の低温熱処理により構造緩和と欠陥低減を同時に実現し、キャリア輸送の妨げになる伝導帯近傍のポテンシャル障壁を緩和できることを明らかにした。

参考文献

- 1) 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. Technol.* **5**, 273-288 (2009).
- 2) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Subgap states, doping and defect formation energies in amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO₄ studied by density functional theory”, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **207**, 1698-1703 (2010).
- 3) J.-S. Hwang, J.-M. Lee, S.K. Vishwanath, and J. Kim, “Effects of H₂ plasma treatment on the electrical properties of titanium-doped indium oxide films prepared by polymer-assisted deposition”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **33**, 041402 (2015).
- 4) T. Toda, Deapeng Wang, Jingxin Jiang, Mai Phi Hung, and M. Furuta, “Quantitative Analysis of the Effect of Hydrogen Diffusion from Silicon Oxide Etch-Stopper Layer into Amorphous In-Ga-Zn-O on Thin-Film Transistor”, *IEEE Trans. Electron Devices* **61**, 3762-3767 (2014).
- 5) T. Miyase, K. Watanabe, I. Sakaguchi, N. Ohashi, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Roles of Hydrogen in Amorphous Oxide Semiconductor In-Ga-Zn-O: Comparison of Conventional and Ultra-High-Vacuum Sputtering”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3**, Q3085-3090 (2014).
- 6) Y. Hanyu, K. Domen, K. Nomura, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Hydrogen passivation of electron trap in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 202114 (2013).
- 7) J.K. Jeon, J.G. Um, S. Lee, and J. Jang, “Control of O-H bonds at a-IGZO/SiO₂ interface by long time thermal annealing for highly stable oxide TFT”, *AIP ADVANCES* **7**, 125110 (2018).
- 8) K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, and T. Kamiya, “Electronic Defects in Amorphous Oxide Semiconductors: A Review”, *Phys. Status Solidi* **216**, 1800372 (2019).
- 9) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, “Defect passivation and homogenization of amorphous oxide thin-film transistor by O₂ wet annealing”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 192107 (2008).
- 10) T. Kamiya and H. Hosono, “Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors”, *NPG Asia Mater.* **2**, 15-22 (2010).
- 11) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, “Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline InGaO₃(ZnO)₅ films”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1993 (2004).
- 12) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Electronic Structures Above Mobility Edges in Crystalline and Amorphous In-Ga-Zn-O: Percolation Conduction Examined by Analytical Model”, *J. Disp. Technol.* **5**, 462-467 (2009).
- 13) T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Origin of definite Hall voltage and positive slope in mobility-donor density relation in disordered oxide semiconductors”, *Appl. Phys. Lett.* **96**,

- 122103 (2011).
- 14) K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, "Effects of Diffusion of Hydrogen and Oxygen on Electrical Properties of Amorphous Oxide Semiconductor, In-Ga-Zn-O", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2**, P5-P8 (2013).
 - 15) A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, and A.K. Pal, "STUDIES ON ELECTRON TRANSPORT PROPERTIES AND THE BURSTEIN-MOSS SHIFT IN INDIUM-DOPED ZnO FILMS", *Thin Solid Films* **204**, 255-264 (1991).
 - 16) K. Ide, K. Nomura, H. Hiramatsu, T. Kamiya, and H. Hosono, "Structural relaxation in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O", *J. Appl. Phys.* **111**, 073513 (2012).
 - 17) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Shimizu, M. Hirano, and H. Hosono, "Relationship between non-localized tail states and carrier transport in amorphous oxide semiconductor, In-Ga-Zn-O", *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **205**, 1910-1914 (2008).
 - 18) K. Takenaka, M. Endo, G. Uchida, and Y. Setsuhara, "Fabrication of high-performance InGaZnO_x thin film transistors based on control of oxidation using a low-temperature plasma", *Appl. Phys. Lett.* **112**, 152103 (2018).
 - 19) T. Kamiya and H. Hosono, "Roles of Hydrogen in Amorphous Oxide Semiconductor", *E.C.S. Transactions and T.E. Society*, **54**, 103-113 (2013).
 - 20) K. Nomura, T. Kamiya, E. Ikenaga, H. Yanagi, K. Kobayashi, and H. Hosono, "Depth analysis of subgap electronic states in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O, studied by hard x-ray photoelectron spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **109**, 073726 (2011).
 - 21) W. Körner, D.F. Urban, and C. Elsässer, "Origin of subgap states in amorphous In-Ga-Zn-O", *J. Appl. Phys.* **114**, 163704 (2013).
 - 22) T. Orui, J. Herms, Y. Hanyu, S. Ueda, K. Watanabe, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, "Charge Compensation by Excess Oxygen in Amorphous In-Ga-Zn-O Films Deposited by Pulsed Laser Deposition", *IEEE/OSA J. Disp. Technol.* **11**, 518-522 (2015).
 - 23) N. Oka, T. Aoi, R. Hayashi, H. Kumomi, and Y. Shigesato, "Electronic State of Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering with Water Vapor Introduction", *Appl. Phys. Express* **5**, 075802 (2012).
 - 24) H. Li, Y. Guo, and J. Robertson, "Oxygen vacancies and hydrogen in amorphous In-Ga-Zn-O and ZnO", *Phys. Rev. Mater.* **2**, 74601 (2018).
 - 25) J. Bang, S. Matsuishi, and H. Hosono, "Hydrogen anion and subgap states in amorphous In-Ga-Zn-O thin films for TFT applications", *Appl. Phys. Lett.* **110**, 232105 (2017).
 - 26) B. Li, Y. Adachi, J. Li, H. Okushi, I. Sakaguchi, S. Ueda, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Senju, K. Kobayashi, M. Sumiya, H. Haneda, and N. Ohashia, "Defects in ZnO transparent conductors studied by capacitance transients at ZnO/Si interface", *Appl. Phys. Lett.* **98**, 082101 (2011).
 - 27) J.W. Park, Y.J. Tak, J.W. Na, H. Lee, W. Kim, and H.J. Kim, "Effect of Static and Rotating Magnetic Fields on Low-Temperature Fabrication of InGaZnO Thin-Film Transistors", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**,

- 16613-16622 (2018).
- 28) H.Y. Jeong, B.Y. Lee, Y.J. Lee, J. Il Lee, M.S. Yang, I.B. Kang, M. Mativenga, and J. Jang, “Coplanar amorphous-indium-gallium-zinc-oxide thin film transistor with He plasma treated heavily doped layer”, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 022115 (2014).
- 29) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, “Defect passivation and homogenization of amorphous oxide thin-film transistor by O₂ wet annealing”, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 192107 (2008).
- 30) H. Tang, K. Ishikawa, K. Ide, H. Hiramatsu, S. Ueda, N. Ohashi, H. Kumomi, H. Hosono, and T. Kamiya, “Effects of residual hydrogen in sputtering atmosphere on structures and properties of amorphous In-Ga-Zn-O thin films”, *J. Appl. Phys.* **118**, 205703 (2015).
- 31) H. Tang, Y. Kishida, K. Ide, Y. Toda, and H. Hiramatsu, “Multiple Roles of Hydrogen Treatments in Amorphous In–Ga–Zn–O Films”, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, P365-P372 (2017).

第五章

IGZO Schottky ダイオードの MES-FETs デバイス応用

5.1 はじめに

これまで IGZO 薄膜トランジスタ (TFT) の低温形成に関する研究の多くは金属絶縁体半導体電界効果トランジスタ (MIS-FETs) の構造が対象であり、高品質なゲート絶縁膜および絶縁膜/半導体界面の形成には 400 °C 程度の高温プロセスを要し、プラスチック等の耐熱性に劣る基板上でのデバイス作製には課題がある。一方、金属と半導体の Schottky 接合を利用した金属半導体電界効果トランジスタ (MES-FETs) はゲート絶縁膜を必要としないため、プロセスの低温化や低動作電圧化が可能であると同時に、バルク伝導であるため MES-FETs の高信頼性が期待できる。低温プロセスで良好な MES-FETs 特性を実現するためには、高品質な Schottky 界面並びに IGZO の低温形成が不可欠である。第二章で述べた様に、Ag_xO の酸化度を制御することで高品質な Schottky 界面を形成し、第三章では IGZO 成膜時に水素を添加することで高品質 IGZO の低温形成に成功した。

そこで本研究では、Ag_xO/IGZO 界面制御技術を発展させ、Ag_xO を Schottky ゲート電極に、水素化 IGZO (IGZO:H) をチャンネルに用いた MES-FETs の低温 (150 °C) 作製に取り組んだ。まず、アルゴンと酸素により成膜した IGZO をチャンネルに用い 150 °C プロセスで作製した MES-FETs 特性について述べ、その課題について説明する。その後、水素化 IGZO をチャンネルに用いた際の MES-FETs 特性を示し、水素化 IGZO と従来 IGZO の積層チャンネルを有した MES-FETs による新たな特性向上手法を提案する。

5.2 MES-FETs 作製プロセス

本研究では、図 5.1 に示す様なトップゲート型、コプレーナ構造の MES-FETs を作製した。基板には 2 cm 角にカットした無アルカリガラス基板 (0.7 mm, Corning® EAGLE XG®) を用いた。基板カット後、アセトンおよび IPA (Isopropyl alcohol) 中でそれぞれ 3 分間超音波洗浄を行った。

まず、IGZO を DC マグネトロンスパッタ法により室温にて成膜した。その際、IGZO 膜厚を 50 nm と 200 nm の 2 種類準備した。IGZO 成膜時の酸素流量比 $R[O_2]$ ($= O_2/(Ar+O_2)$) の影響を調べるために、 $R[O_2] = 0.33, 0.66, 0.80\%$ の条件で 200 nm 成膜した。また、IGZO 成膜時の水素添加の影響を調べるために $R[O_2] = 1\%$ で成膜した従来 IGZO (IGZO) と、 $R[O_2] = 1\%$ に固定し水素流量比 $R[H_2]$ ($= H_2/(Ar+O_2+H_2)$) を 5% として 50 nm 水素化 IGZO (IGZO:H) を成膜した。また、IGZO:H/IGZO 積層チャンネルでは、総膜厚を 50 nm に固定し、IGZO:H/IGZO 膜厚を 40/10 nm, 25/25 nm に変化させた。積層成膜は、下層 IGZO 成膜後、プリスパッタのためサンプルを一度大気暴露し、上層 IGZO:H の成膜を行った。その後、リソグラフィにより IGZO をウェットエッチング (希釈塩酸) することでアイランドパターンを形成し、大気雰囲気下で 150 °C 1 時間の中間アニール処理を施した。次に、Schottky ゲート電極として Ag₂O (120 nm) を反応性スパッタ法により $R[O_2] = 4\%$ で成膜し、キャップ層として Au (50 nm) を真空蒸着法により成膜した。最後にソース・ドレイン電極として Mo (50 nm) を RF マグネトロンスパッタ法により成膜した。ゲート、ソース、ドレイン電極はリソグラフィによりリフトオフ工程でパターンニングした。

MES-FETs 特性は半導体パラメータアナライザ (Agilent 4156C) を用いて、シールドボックス内で室温、大気雰囲気中で行った。特性評価にはチャンネル長、チャンネル幅はそれぞれ 10 μm、100 μm の素子を使用した。

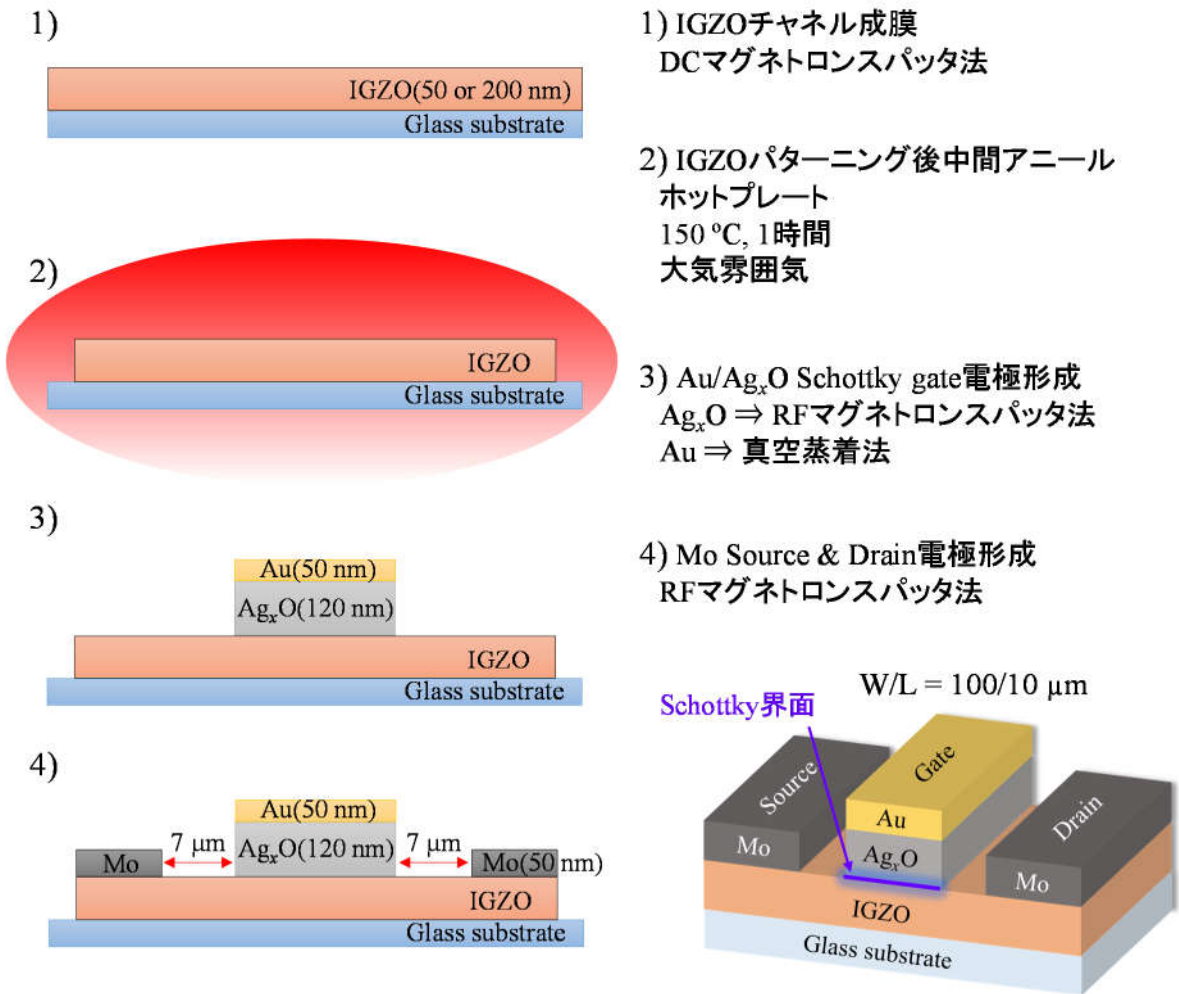


図 5.1 IGZO MES-FET 作製プロセス

5.3 IGZO 単層チャネル MES-FETs 特性

5.3.1 Ar+O₂ スパッタ IGZO

図 5.2 に各 R[O₂] で IGZO チャネル (200 nm) の成膜を行った MES-FETs の伝達特性を示す。また MES-FETs の特性パラメータを表 5.1 にまとめる。尚、本研究では MES-FETs の S 値 (SS) をドレイン電流 (I_{ds}) が 0.1 nA から 1 nA に変化するのに要した V_{gs} の差分と定義した。

I_{ds} を実線、ゲート電流 (I_{gs}) を破線で示す。R[O₂] = 0.80% から 0.66% に減少した際、MES-FETs がオンし始める閾値電圧 (V_{on}) は -0.2 V から -6.1 V へと負シフトし、オフ電流 (I_{off}) は約 5 桁増大した。さらに R[O₂] を 0.33% に減少した際、MES-FET はスイッチング動作を示さなかった。これは、R[O₂] の減少に伴い、IGZO チャネルのキャリア濃度が増大していることを示唆している。MES-FETs デバイスでは絶縁膜がないため、 V_{gs} が Schottky 接合の内蔵電位を超えるとゲート側に電流が流れ I_{gs} が増大してしまう。従って、 V_{on} が負側にあるデプレッション動作させるのが一般的である。しかしながら、IGZO 成膜時の R[O₂] によって V_{on} を制御した場合、図 5.2 に示した様に、 V_{on} は負シフトするが I_{gs} および I_{off} が同時に増大してしまうことがわかった。

スイッチング特性を示した R[O₂] = 0.80% で成膜した IGZO MES-FET に対し、以下の式を用いて電界効果移動度を算出した¹⁾。

$$\mu_{ch} = \frac{g_{max}}{\frac{W}{L} q N_{depl} d} \quad (5.1)$$

g_{max} は最大トランスコンダクタンス、 W, L はチャネル幅、チャネル長、 q は素電荷、 N_{depl} はドナー濃度、 d はチャネル膜厚である。 N_{depl} は縦型 Schottky ダイオードの容量-電圧 (C-V) 測定より求めた $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を使用した。また、 g_{max} は MES-FETs の出力特性から以下の式

$$\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{ds}} = g_{max} \left(1 - \sqrt{\frac{V_{bi} - V_{gs}}{V_p}} \right) \quad (5.2)$$

を用いることにより求めた。(5.2) 式を見ると、 $V_{gs} = V_{bi}$ の時、最大になることがわかる。C-V 測定で求めた V_{bi} は 0.4 V であり、 $V_{gs} = 0.4 \text{ V}$ における g_{max} を求めると $2.4 \times 10^{-6} \text{ S}$ であった。

得られた g_{max} を (5.1) 式に代入して求めた μ_{ch} は $0.48 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この値は Hall 効果測定により得られた Hall 移動度 $7.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ より一桁以上小さい。従来研究によりプロセス温度 200 °C で作製された IGZO MES-FETs において $\mu_{ch} = 0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が報告されている²⁾。そこでは、

Hall 移動度に比較し μ_{ch} が低い理由として、IGZO のギャップ内欠陥準位によるキャリアトラップの影響であると考察されている。本研究においてもアニール温度は 150 °C と低く、従来報告と同様に IGZO の欠陥準位の影響であることが考えられる。

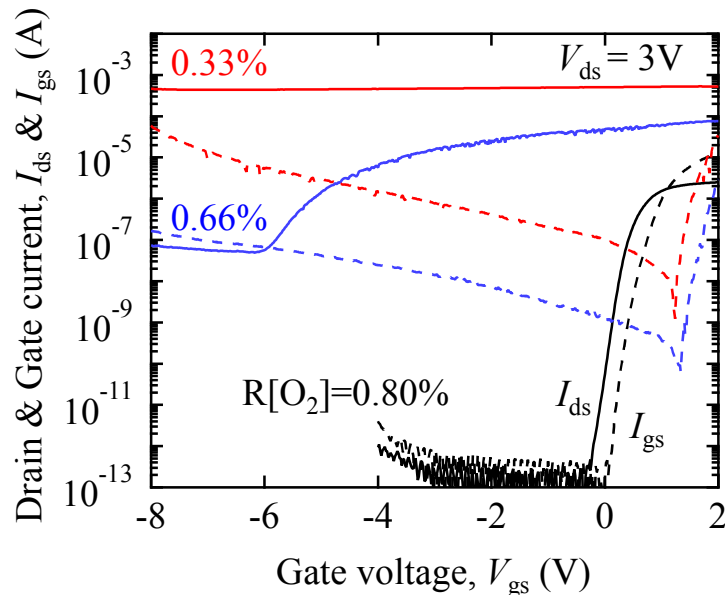


図 5.2 各 R[O₂]で IGZO チャンネルの成膜を行った MES-FETs の伝達特性 (実線: I_{ds} , 破線: I_{gs})

表 5.1 図 5.2 中の各 MES-FETs の特性パラメータ

R[O ₂] (%)	0.33	0.66	0.80
μ_{ch} (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	-	-	0.48
V_{on} (V)	-	-6.0	-0.2
SS (mVdec. ⁻¹)	-	-	106
$I_{on/off}$	-	1.6×10^3	2.5×10^8

次に、IGZO のキャリア濃度 (N_e) と MES-FETs の V_{on} との関係を探るために、まず IGZO の N_e を Hall 効果測定により評価した。図 5.3 (a) は各 R[O₂]で成膜した IGZO (200 nm) の 150 °C アニール処理後における N_e の R[O₂]依存性である。R[O₂] = 0.80, 0.66, 0.33% で成膜した IGZO の N_e はそれぞれ 9.6×10^{16} , 3.0×10^{17} , 1.7×10^{18} cm⁻³ であった。得られた N_e を用いて、空乏層幅 (W_d) の印加電圧 (V_a) 依存性を以下の式により算出した¹⁾。

$$W_d(V_a) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_0}{qN_e}(V_{bi} - V_a)} \quad (5.3)$$

ϵ_s はダイオードの C-V 測定から得られた IGZO の比誘電率 13.5、 ϵ_0 は真空の誘電率 $8.85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ 、 q は素電荷、 V_{bi} は C-V 測定から求めた内蔵電位 0.40 V である。

図 5.3 (b) に (5.3) 式を用いて算出した、各 N_e における W_d の V_a 依存性を示す。今回、MES-FETs に用いたチャネルの膜厚 $W_d = 200 \text{ nm}$ における V_a は、 $N_e = 9.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の時 $V_a = -2.1 \text{ V}$ 、 $N_e = 3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の時 $V_a = -7.6 \text{ V}$ 、 $N_e = 1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の時 $V_a = -44.7 \text{ V}$ であった。これらの値を MES-FETs の V_{on} と比較すると、 $R[\text{O}_2] = 0.80\%$ ($N_e = 9.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) の時 $V_{on} = -0.2 \text{ V}$ 、 $R[\text{O}_2] = 0.66\%$ ($N_e = 3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) の時 $V_{on} = -6.1 \text{ V}$ であり、算出した V_a は V_{on} とほぼ一致した。 $R[\text{O}_2] = 0.33\%$ ($N_e = 1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) において MES-FET が導通したのは N_e が高くチャネル全体を空乏化できなかったためである。一方で、図 5.2 に示す様に $R[\text{O}_2] = 0.66\%$ では V_{on} は -6.1 V にあるものの、 I_{off} が高い。これは、 I_{gs} の増大に伴い I_{off} も増大していることから、IGZO の N_e が増大 (酸素欠損増大) したことで Schottky 接合が劣化したことが原因と考えられる。

これらの結果より、IGZO 成膜時の $R[\text{O}_2]$ により、MES-FETs の V_{on} を負側に制御しようとする I_{off} も増大 (劣化) してしまうことがわかった。これは MES-FET の I_{on} を増大させようとする I_{off} も増大してしまうことを意味しており、 I_{on} と I_{off} がトレードオフの関係にあることが課題である。

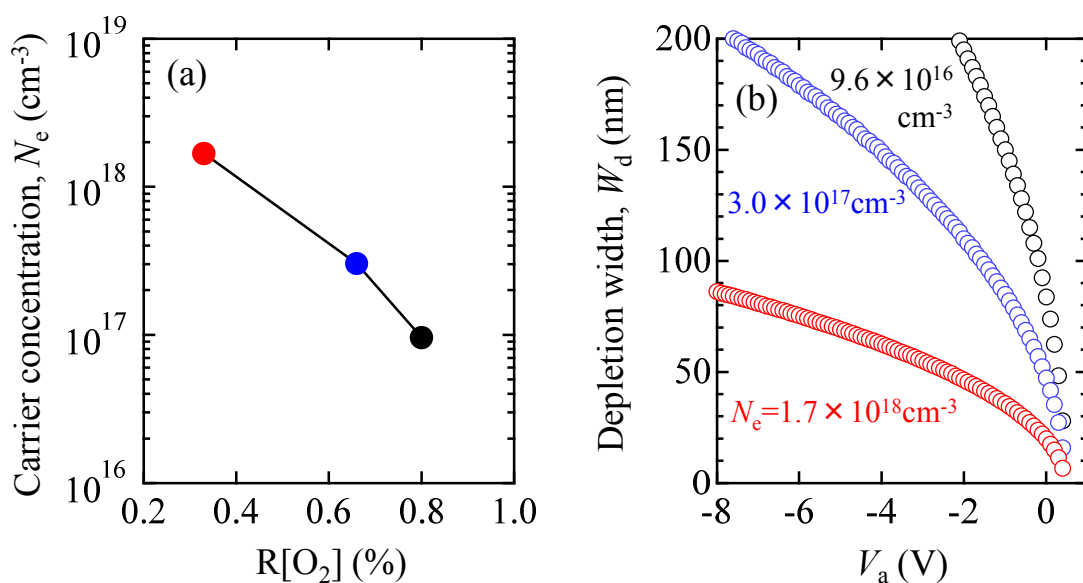


図 5.3 (a) Hall 効果測定により得られた 150 °C アニール後における IGZO のキャリア濃度
(b) (5.3) 式を用いて算出した W_d の V_a 依存性

5.3.2 水素化 IGZO

上述したように、IGZO MES-FETs の電気特性は成膜時の $R[O_2]$ の影響を強く受け、スイッチングを示したものでも電界効果移動度は $0.48 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ にとどまっており、実用的なデプレッション型では、オフ電流 (I_{off}) が大幅に増大し、Schottky ゲート/IGZO 界面の改善が不可欠であることがわかった。そこで、第三章で示した、水素化 IGZO (IGZO:H) を MES-FETs のチャンネルに用いることで、Schottky 界面状態を改善し、低 I_{off} を実現できるのではないかと考えた。

図 5.4 に IGZO ($R[O_2] = 1\%$, $R[H_2] = 0\%$) と IGZO:H ($R[O_2] = 1\%$, $R[H_2] = 5\%$) をチャンネルに用いた MES-FETs の伝達特性を示す。尚、今回チャンネル膜厚は 50 nm である。IGZO:H では IGZO に比較しわずかに V_{on} が正側にシフトした。Hall 効果測定により得られた IGZO および IGZO:H の 150°C アニール後における N_e はそれぞれ $7.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。得られた N_e と (5.3) 式を用いて算出した閾値電圧 ($W_d = 50 \text{ nm}$ における V_a) は、IGZO:H では 0 V 、IGZO では -0.4 V であり、図 5.4 の MES-FETs の V_{on} とほぼ一致していることがわかった。

この結果より、IGZO:H をチャンネルに用いることで、IGZO より N_e が低いため V_{on} が正シフトし、 I_{on} が減少することがわかった。第三章で示した縦型 Schottky ダイオードでは、IGZO の膜厚方向にキャリアが流れるのに対し、MES-FETs ではソースからドレインへ横方向にキャリアが流れる。すなわち、高い I_{on} (低いチャンネル抵抗) を実現するには、チャンネルの N_e を増大させ、チャンネル抵抗を下げる必要がある。しかしながら、図 5.2 で示した様に、成膜時の $R[O_2]$ で N_e を制御すると、Schottky 界面が劣化する。よって、IGZO および IGZO:H の単層チャンネルでは MES-FETs 特性を制御するのが困難であることが考えられる。

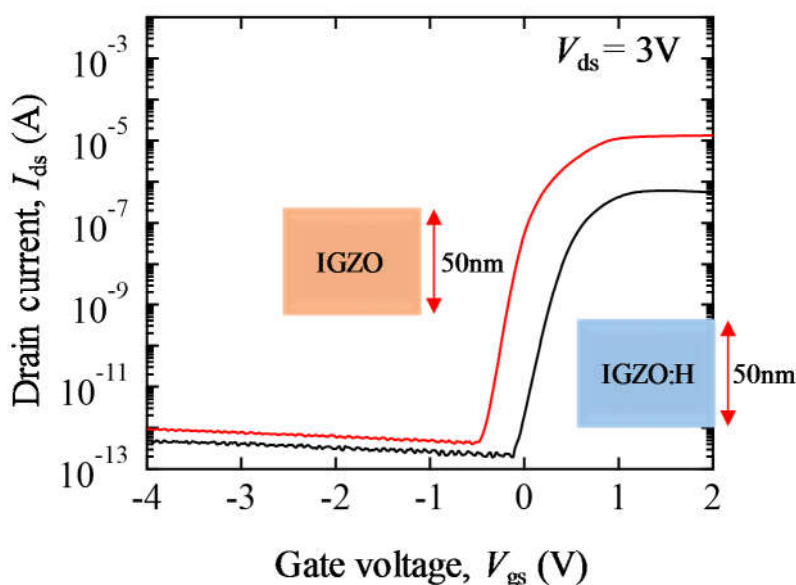


図 5.4 IGZO および IGZO : H をチャンネルに用いた MES-FETs の伝達特性

5.4 水素化 IGZO 積層チャネル MES-FETs 特性

5.3.2 項で述べた様に、IGZO:H 単層ではチャネル抵抗が高く、MES-FETs の I_{on} および V_{on} に課題があった。そこで、本研究では、良好な Schottky 界面を維持しつつ、チャネル抵抗を低減することを目的に、積層チャネル MES-FETs を作製した。積層チャネルの上層としては、 Ag_xO と良好な Schottky 界面を形成可能な IGZO:H を、下層には従来 IGZO を用いた。各層成膜条件は 5.3.2 項と同様、上層 IGZO:H は $R[O_2] = 1\%$ 、 $R[H_2] = 5\%$ 、下層 IGZO は $R[O_2] = 1\%$ 、 $R[H_2] = 0\%$ である。

図 5.5 (a) に IGZO:H/IGZO 積層チャネルを用いた MES-FETs の伝達特性を示す。また、比較のため IGZO:H 単層の結果も合わせて示す。IGZO:H/IGZO 膜厚比は 40/10 nm、25/25 nm とした。IGZO:H (40 nm) の下層に 10 nm IGZO を挿入することで、 V_{on} は約 -2 V シフトし、 I_{on} は 1 桁程度増大した。さらに、下層膜厚を 25 nm にすることで、 V_{on} はさらに -4 V シフトし、 I_{on} は 1 桁増大した。IGZO:H/IGZO = 25/25 nm にて、 $V_{on} = -5.9$ V、 $SS = 155$ mV/dec.、オンオフ電流比 ($I_{on/off}$) = 4.2×10^8 とこれまで報告されている IGZO MES-FETs の中で最も良好な特性を実現した(表 5.2)。図 5.5 (b) に IGZO:H/IGZO = 25/25 nm の積層チャネル MES-FET の出力特性を示す。線形領域では、 V_{ds} が低い領域においても I_{ds} は直線的に増大しており、ソース・ドレイン領域において良好なオーミック接合が得られていることがわかる。飽和領域では、ゲートとチャネル間ダイオードの雪崩降伏による、 I_{ds} の急激な増大も見られておらず、良好な出力特性を示した。また、 $V_{gs} = 0.5$ V における出力特性から求めた g_{max} は 1.1×10^{-4} S であった。この値は、図 5.2 に示したアルゴンと酸素で成膜した IGZO をチャネルに用いた MES-FETs から得られた g_{max} (2.4×10^{-6} S) の約 45 倍であり、これは 45 倍の電流駆動性能があることを意味する。

以上の結果より、IGZO:H/IGZO 積層膜を MES-FETs のチャネルに用いることで、 I_{off} を低く維持したまま、 I_{on} を大幅に増大することに成功した。さらに V_{on} も負側に制御することができた。ここで注意すべき点は、IGZO:H/IGZO 積層チャネルの各層の成膜条件は図 5.4 に示した単層チャネルと同様である。すなわち、IGZO:H と IGZO を積層することで、単膜とは異なる現象が起きていることが示唆された。積層チャネルの下層 IGZO 膜厚の増大に伴い、 I_{on} の増大、 V_{on} の負シフトが見られたことから、チャネル抵抗が減少していることが考えられた。以降、積層チャネルの導電性・キャリア分布について調べ、MES-FETs 特性向上メカニズムについて考察する。

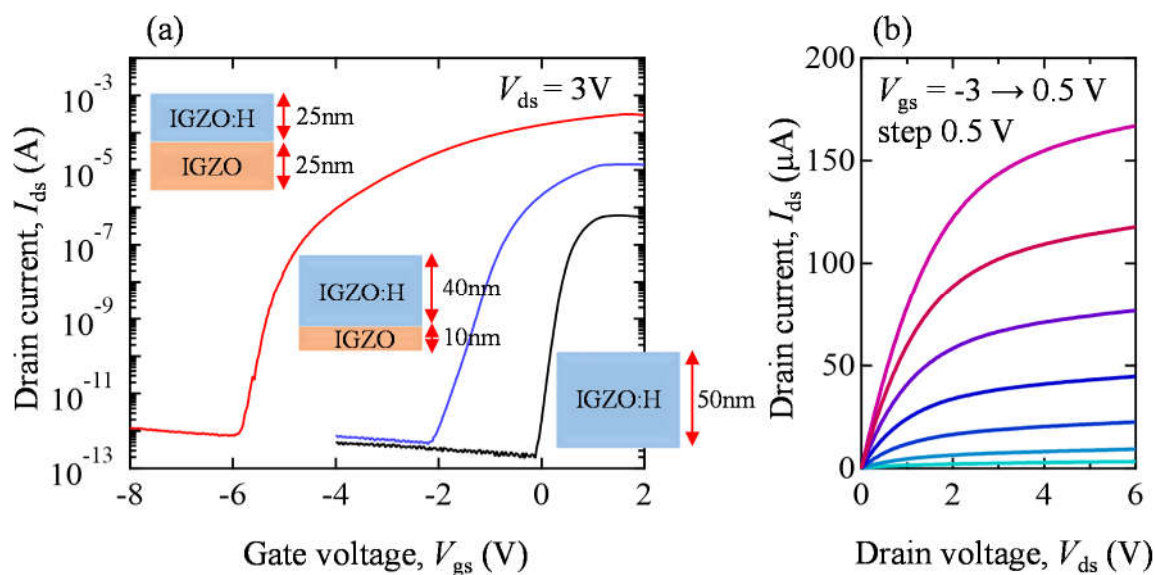


図 5.5 (a) IGZO:H/IGZO 積層膜をチャンネルに用いた MES-FETs の伝達特性
(b) IGZO:H/IGZO (25/25 nm) 積層チャンネル MES-FET の出力特性

表 5.2 図 5.5 (a) 中の各 MES-FETs の特性パラメータ

IGZO:H/IGZO (nm)	50/0	40/10	25/25
μ_{ch} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	-	-	-
V_{on} (V)	-0.1	-2.1	-5.9
SS (mVdec^{-1})	107	229	155
$I_{\text{on/off}}$	3.2×10^6	3.1×10^7	4.2×10^8

5.5 水素化 IGZO 積層チャンネルにおけるキャリア分布

5.5.1 Hall 効果測定による IGZO 積層膜のキャリア濃度評価

図 5.6 (a, b) に Hall 効果測定により得られた IGZO:H, IGZO 単層膜および積層膜の N_e と Hall 移動度 (μ_{H}) を示す。膜の成膜条件は図 5.4, 5.5 で示した MES-FETs のチャンネル条件と同じである。まず、図 5.6 (a) の N_e について述べる。IGZO:H, IGZO 単層膜の N_e はそれぞれ $4.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $7.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。一方、IGZO:H 膜 (40 nm) の下層に 10 nm IGZO 膜を挿入することで N_e は $5.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増大し、下層膜厚を 25 nm では、 N_e はさらに $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ まで増大した。また、

図 5.6 (b) に示す様に、単層膜の μ_H は $13.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (IGZO:H) , $14.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (IGZO) であった一方で、積層膜にすることで μ_H は $19.8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (IGZO:H/IGZO = 25/25 nm) に増大した。この様に μ_H においても N_e と同様の傾向が見られた。第四章でも述べた様に、IGZO では低キャリア濃度領域において伝導帯近傍のポテンシャル障壁の影響により移動度が減少することが知られており³⁻⁵⁾、本研究においても同様に N_e と μ_H に正の相関が見られた。

これらの結果より、図 5.5 (a) で見られた IGZO:H/IGZO 積層膜の下層 IGZO 膜厚の増大に伴う I_{on} の増大は、 N_e および μ_H の増大、特に N_e の大幅な増大が主要因であることがわかった。

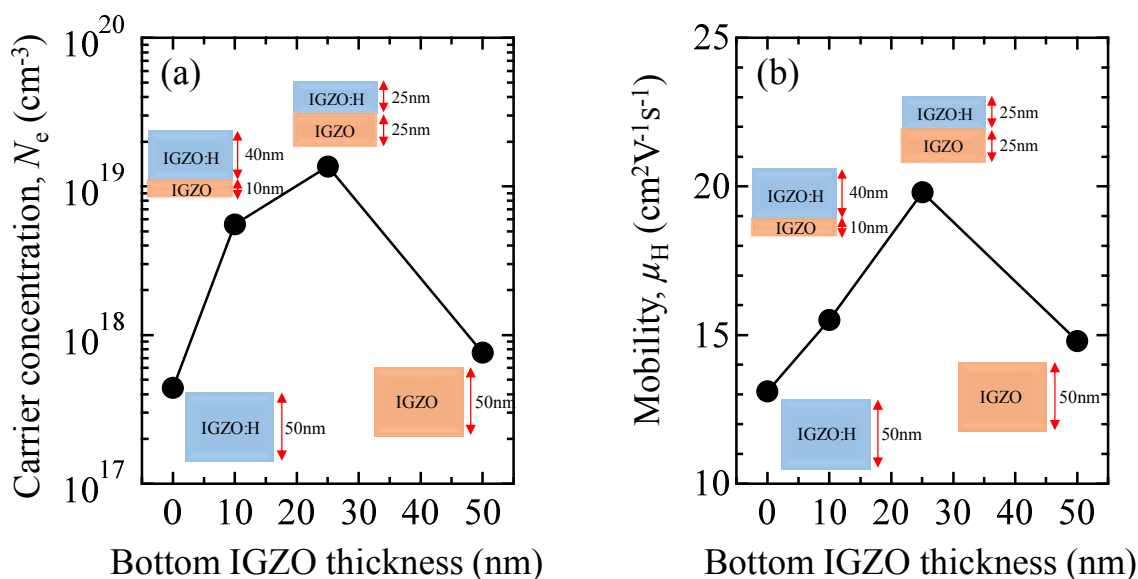


図 5.6 IGZO:H, IGZO 単層膜および IGZO:H/IGZO 積層膜の (a) N_e および (b) μ_H

5.5.2 C-V 測定によるキャリア濃度の深さ依存性評価

前項の Hall 効果測定結果より、IGZO:H/IGZO 積層膜の下層 IGZO 膜厚を増加させることで N_e が大幅に増大することがわかった。IGZO:H/IGZO (25/25 nm) では $N_e = 1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示し、この値は図 5.4 で導通を示した MES-FETs の IGZO ($R[\text{O}_2] = 0.33\%$) の N_e ($1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) より 1 桁近く高い。それにもかかわらず、図 5.5 に示した様に IGZO:H/IGZO (25/25 nm) MES-FET では低い I_{off} を維持し、高い $I_{on/off}$ を示している。そこで、IGZO, IGZO:H 単層膜および IGZO:H/IGZO 積層膜の膜厚方向への N_e 分布を C-V 測定により評価した。C-V 測定は縦型 Schottky ダイオードを用いた。縦型 Schottky ダイオードは第二章、図 2.2 と同様のプロセスで作製した。Ohmic 電極は Mo ではなく ITO を使用した。

図 5.7 (a) に IGZO, IGZO:H 単層膜および IGZO:H/IGZO (25/25 nm) 積層膜の印加電圧 (V) と A^2/C^2 の関係 (Mott-Schottky プロット) を示す。A は Schottky 接合面積、C は空乏層容量である。負電圧を印加していくと、空乏層幅が増大し C が減少するため、 A^2/C^2 が増大していることがわかる。単層膜において A^2/C^2 が電圧依存を示していない負電圧領域では IGZO 膜厚全体が空乏化されたことを意味している。一方、積層膜では $V = -3$ V においても徐々に A^2/C^2 が増大し、単層膜とは異なる挙動を示した。

単位面積当たりの C は (5.4) 式で表される¹⁾。

$$C = \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_s N_{bg}}{2(V_{bi} - V)}} \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{q\epsilon_0\epsilon_s N_{bg}} \quad (5.5)$$

V_{bi} は内蔵電位、 q は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率 8.85×10^{-12} Fm⁻¹、 ϵ_s は C-V 特性より求めた IGZO の比誘電率 13.5、 N_{bg} は不純物濃度 (キャリア濃度) である。

(5.5) 式を V について微分すると次のようになる。

$$N_{bg}(x) = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon_s} \left[\frac{-1}{\partial(1/C^2)/\partial V} \right] \quad (5.6)$$

よって、(5.3) 式と (5.6) 式から N_{bg} の深さ分布を求めることができる。

図 5.7 (b) に IGZO, IGZO:H 単層膜および IGZO:H/IGZO 積層膜における N_{bg} の空乏層幅 (W_d) 依存性を示す。IGZO および IGZO:H 単層膜の N_{bg} は、 W_d 最大 ($W_d = 50$ nm) の状態から W_d の減少に伴い徐々に減少し、その後 $W_d = 25$ nm 以下では増大する傾向が見られた。一方で、積層膜では W_d の減少に伴い、 N_{bg} は急激に増大し、 $W_d = 26$ nm において $N_{bg} = 1.5 \times 10^{19}$ cm⁻³ を示し、 $W_d < 26$ nm では N_{bg} は急激に減少し、単層膜と同様の N_{bg} を示した。これらの結果より、単層膜では N_e は膜厚方向にほぼ均一に分布しているのに対し、積層膜では IGZO:H と IGZO 界面に 1.5×10^{19} cm⁻³ ものキャリアが存在していることが明らかとなった。つまり、図 5.6 の Hall 効果測定により得られた積層膜 (IGZO:H/IGZO = 25/25 nm) の N_e (1.4×10^{19} cm⁻³) は、IGZO:H/IGZO 界面から下層 IGZO 膜にかけて分布した高キャリア層によるものであることがわかった。一方で、IGZO:H/IGZO 界面から Ag₂O Schottky 界面にかけては単層膜と同様の N_{bg} を示しており、これにより Ag₂O と良好な Schottky 接合の形成を可能とし、図 5.5 (a) に示した低い I_{off} に寄与したものと考えられる。

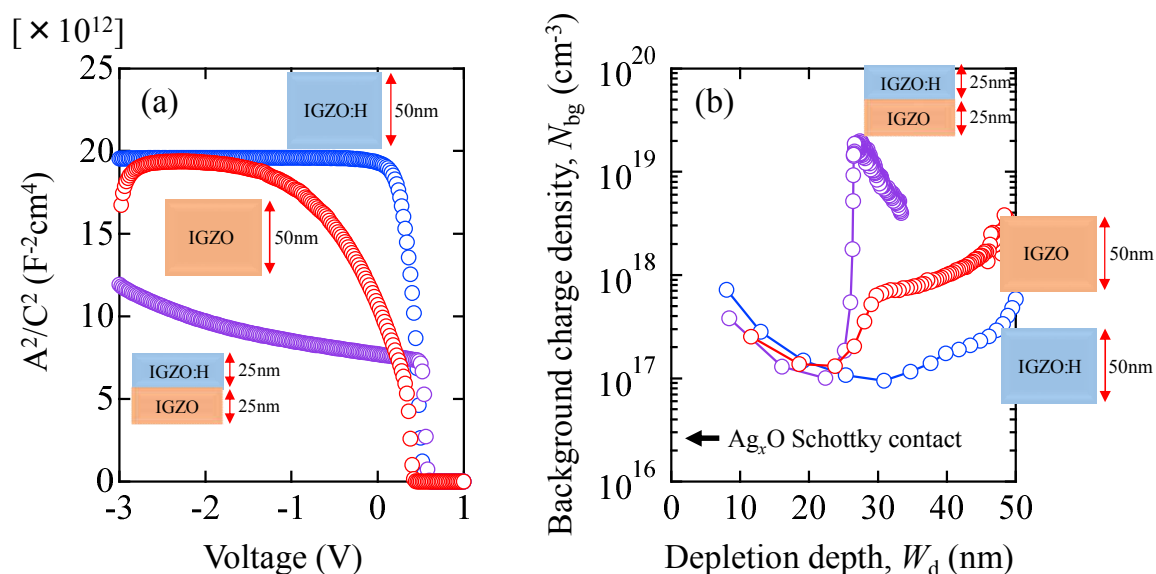


図 5.7 IGZO:H, IGZO 単層膜および IGZO:H/IGZO 積層膜を用いた SDs の
 (a) A^2/C^2 -V プロットおよび (b) N_{bg} の深さ依存性

5.6 膜中水素とキャリア分布の関係

5.5 節の Hall 効果測定と C-V 測定の結果、IGZO:H/IGZO 界面には 10^{19} cm^{-3} を超えるキャリアが存在していることが明らかとなった。これまでも述べた様に、水素は IGZO に対しシャロードナーとして働く事が知られている。そこで、IGZO:H/IGZO 界面における N_c 増大機構を明らかにするため SIMS により IGZO:H/IGZO 積層膜中の水素量を測定した。

SIMS 測定には n⁺Si 基板 ($0.02 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) 上に IGZO:H/IGZO を積層した試料を用いた。その際、SIMS プロファイルにおいて見られる、表面や基板との界面での急激なイオンカウント数の変化 (界面効果) の影響を緩和し、明瞭な IGZO:H/IGZO 界面近傍の水素プロファイルを得るために、IGZO:H/IGZO の各膜厚は 50/50 nm とした (MES-FET では 25/25 nm)。また、積層成膜後 150 °C 大気雰囲気 1 時間のアニール処理を施し、デバイス作製条件と同じにした。SIMS 測定条件は第四章、表 4.1 と同様である。さらに、SIMS 測定では一次イオン (Cs^+) を試料表面に照射し、スパッタリング現象によりデプス分析を行う際、照射したイオンのエネルギーにより膜構成元素が元の位置から膜内部へ移動する (打ち込み効果) ことが知られている。そこで、IGZO:H/IGZO 積層膜とは逆構造の IGZO/IGZO:H 積層膜を SIMS 測定することで、IGZO 膜中の水素が拡散と打ち込み効果のどちらによるものなのかを検証した。

図 5.8 に SIMS により測定した IGZO:H/IGZO および IGZO/IGZO:H 積層膜中の水素 ($m/z = 1$) のデプスプロファイルを示す。総膜厚 100 nm の内、積層界面から $\pm 25 \text{ nm}$ のデータを抽出し、横

軸を補正した。まず、IGZO:H/IGZO 積層膜において、深さ 0 nm から 25 nm の IGZO:H 膜中では、水素イオンカウントは約 1×10^5 counts/sec. で一定の値を示した。一方、深さが 25 nm を超え IGZO 膜に入ると、深さの増大に伴い水素イオンカウントは減少し、積層界面から約 20 nm 以降（深さ 45 nm 以降）では水素イオンカウントは 4×10^3 counts/sec. でほぼ一定となった。同様に、逆構造 (IGZO/IGZO:H) においても、IGZO:H 膜中のイオンカウントは約 1×10^5 counts/sec. で一定の値を示し、界面から IGZO 側へ約 20 nm にかけて水素イオンカウントは減少した。尚、IGZO:H, IGZO 単層膜を SIMS 測定した結果、水素イオンカウントは IGZO:H では 1×10^5 counts/sec.、IGZO では 4×10^3 counts/sec. であることを確認している。これらの結果より、IGZO:H/IGZO 界面から下層 IGZO 膜にかけて確認された水素は、測定時のスパッタによる水素イオンの打ち込みではなく水素拡散であることが確実となった。

ここで、積層膜における膜厚方向への水素プロファイル (図 5.8) と N_{bg} (図 5.7 (b)) の関係に着目する。図 5.8 に示した様に上層 IGZO:H 膜は下層 IGZO 膜に比較し、1 桁以上高い水素量を示したのに対し、図 5.7 (b) に示した N_{bg} は上層 IGZO:H 膜の方が下層 IGZO 膜より低い。これは第三、四章で述べた様に、IGZO 成膜時に導入した水素は 150 °C 熱処理後に強いキャリア補償として働くためである。一方、下層の IGZO 膜では、IGZO:H/IGZO 界面から下層 IGZO 膜に拡散した水素のデプスプロファイル (図 5.8) と N_{bg} のデプスプロファイル (図 5.7 (b)) が同様の傾向を示していることがわかる。我々の研究グループでは、シランと亜酸化窒素を原料ガスとしたプラズマ化学気相成長法により SiO_x を IGZO 上に成膜した場合、IGZO が水素リッチなプラズマ雰囲気曝され、IGZO 膜中に水素が拡散し、拡散した水素のほとんどがキャリア濃度を増大させるシャロッドナーとして働き、TFT の閾値が負シフトすることを報告している⁹⁾。すなわち、IGZO:H から IGZO へ拡散した水素がドナーとして働いたために、積層チャネル界面近傍のキャリア濃度が増大したものと考えられる。

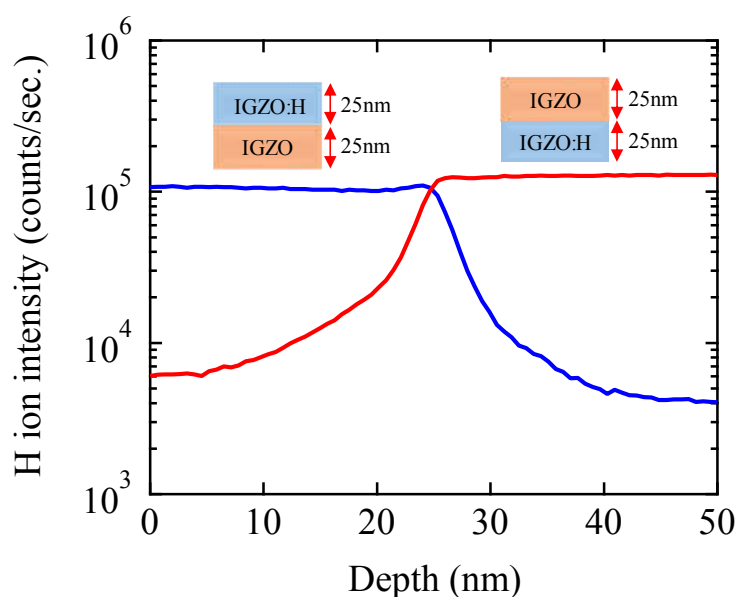


図 5.8 SIMS により測定した IGZO:H/IGZO、IGZO/IGZO:H 積層膜中の水素プロファイル

5.7 IGZO および水素化 IGZO の光学特性

5.6 節では、IGZO:H/IGZO 界面近傍に水素拡散による高密度 ($> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) なキャリアが存在していることを明らかにした。半導体中のキャリア分布に加え、エネルギーバンド構造を知ることが、実際の MES-FETs のキャリア輸送を理解する上で重要である。そこで、分光光度計および光電子収量分光法 (PYS, Photoelectron Yield Spectroscopy) により各 IGZO 膜の光学特性を評価することでエネルギーバンド構造を調べた。

図 5.9 に IGZO および IGZO:H 単層膜の 150°C アニール処理後における、(a) Tauc プロットおよび (b) PYS スペクトルを示す。図 5.9 (a) に示す様に、成膜時に水素を添加することで IGZO のバンドギャップ (E_g) が 3.04 eV から 3.22 eV に 0.18 eV 増大した。この E_g 増大は第三、四章で述べた様に、水素添加による構造緩和に起因する。一方、PYS スペクトルから見積もったイオン化ポテンシャル (IP) は水素添加に関係なく 7.41 eV であった (図 5.9 (b))。これは、図 5.9 (c) に示す様に IGZO と IGZO:H を積層した際、伝導帯下端 (E_c) には約 0.18 eV のバンドオフセットが形成されることを示唆している。

これらの結果より、IGZO:H/IGZO 積層構造とすることで積層界面に伝導帯バンドオフセットが形成されるため、このエネルギー障壁により IGZO:H 側 (Schottky 電極側) へのキャリアの流れを阻止し、IGZO:H/IGZO 界面にキャリア蓄積していることが考えられる。その結果、MES-FETs 特性 (図 5.5 (a)) において低 I_{off} が得られたものと考えられる。

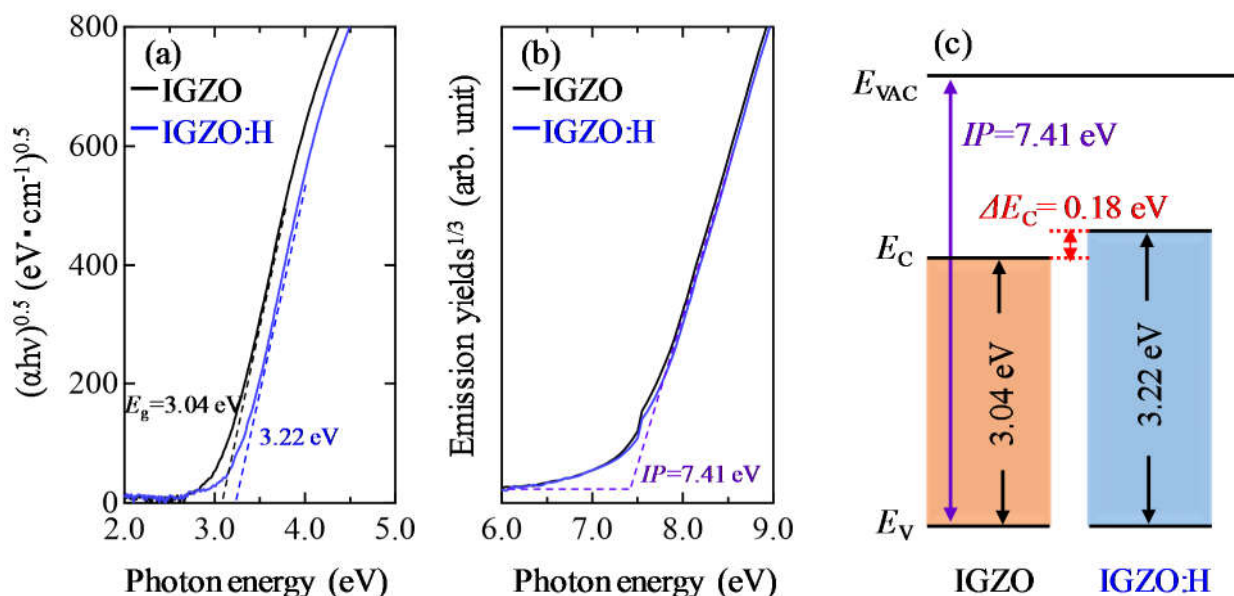


図 5.9 IGZO, IGZO:H の 150°C アニール処理後における (a) Tauc プロット、
(b) PYS スペクトル、(c) バンド構造

5.8 組成の異なる IGZO によるヘテロ接合 MES-FETs

上述の様に、IGZO:H/IGZO 積層チャネル MES-FETs の I_{on} 増大の要因は、上層 IGZO:H から下層 IGZO への水素拡散によるキャリア濃度の増大であることがわかった。従って、水素を添加せず形成した積層チャネルでは、 I_{on} は増大しないのではないかと仮説を立てた。そこで、組成の異なる2種類の IGZO を用いて意図的に伝導帯バンドオフセットを導入したヘテロ接合による積層チャネル MES-FETs を作製し評価した。ヘテロ接合には、これまで用いてきた In:Ga:Zn 組成が 1:1:1 atom% の IGZO (IGZO) と、In 組成を増大させた IGZO (HI-IGZO) を用いた。

図 5.10 に HI-IGZO の (a) E_g および (b) IP を評価した結果を示す。比較のため IGZO の結果も示している。HI-IGZO の E_g は 2.68 eV であり、IGZO に比較し 0.36 eV 小さい。また HI-IGZO の IP は IGZO とほぼ同じであることがわかる。よって、図 5.10 (c) に示す様に、これらの膜を積層することで 0.36 eV の伝導帯バンドオフセットが形成されることが考えられる。

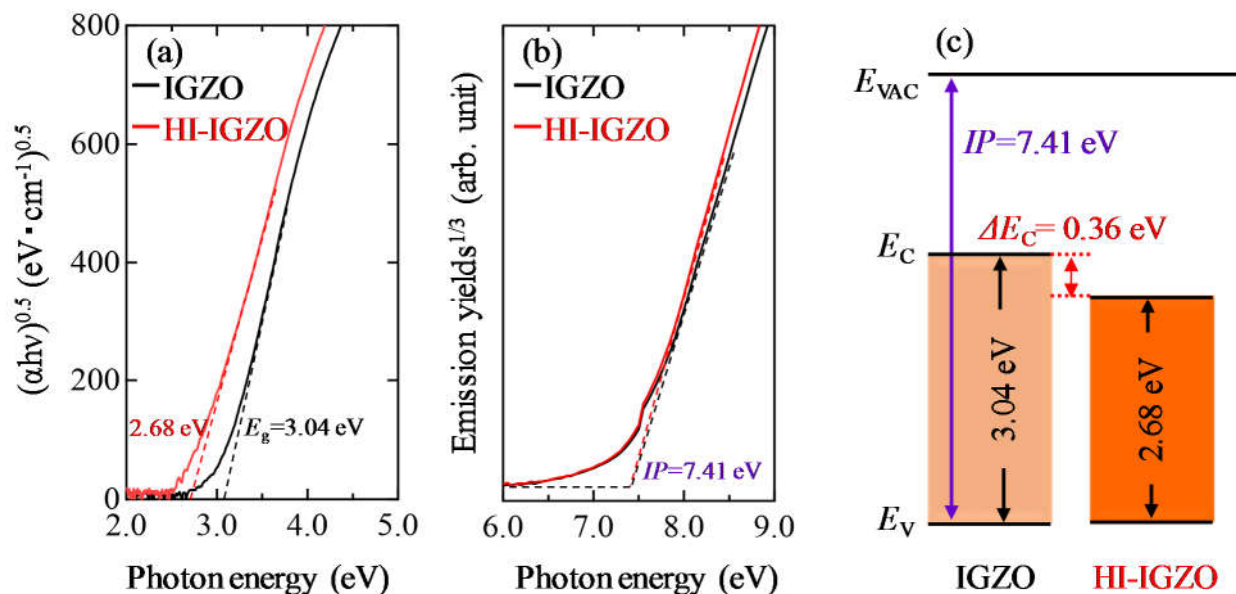


図 5.10 IGZO, HI-IGZO の 150 °C アニール処理後における (a) Tauc プロット、
(b) PYS スペクトル、(c) バンド構造

図 5.11 に IGZO/HI-IGZO 積層チャネルを用いた MES-FETs 伝達特性を示す。比較のため、IGZO 単層の結果も示す。IGZO/HI-IGZO MES-FET は IGZO MES-FET より、 I_{ds} がわずかに負側で立ち上がり、 I_{ds} が階段状に増大するハンブが見られた。最終的な I_{on} は IGZO 単層 MES-FET とほぼ同じ値を示した。ハンブが現れる原因はさまざまだが、伝導帯近傍の浅い準位の欠陥に起因していると報告されている⁷⁾。つまり、HI-IGZO 膜導入により浅い欠陥準位が生成されたことが考えられる。その欠陥が HI-IGZO 膜自体なのか IGZO/HI-IGZO 界面に存在するのかは現段階では分か

らない。ハンプ現象のもう一つの原因として、キャリア輸送経路の変化 (HI-IGZO→IGZO) が考えられる。つまり、 $V_{gs} < 0$ V のチャンネル全体が空乏化した状態から、 V_{gs} の増大に伴い空乏層幅が減少し、まず HI-IGZO 層をキャリアが流れる。その後 $V_{gs} > 0$ V では HI-IGZO 層から IGZO 層にキャリア輸送経路が変化することで最終的に I_{on} が IGZO 単層 MES-FET とほぼ同じ値を示したことが考えられる。

また、Hall 効果測定により得られた IGZO/HI-IGZO 積層膜の N_e は $7.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であり、HI-IGZO 単層膜の N_e ($2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) に比較すると 3 倍程度増大したものの、IGZO 単層膜の N_e ($7.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) より約 1 桁小さく、IGZO:H/IGZO 積層膜で確認された、積層による大幅な N_e の増大は見られなかった。これらの結果より、水素未導入で組成制御により伝導帯バンドオフセットを形成した場合、 N_e の増大は起こらず、MES-FETs の I_{on} は増大しないことがわかった。

これは IGZO:H/IGZO 積層膜における N_e 増大の起源が IGZO:H 膜から IGZO 膜への拡散水素によるものであることを支持する結果である。よって、MES-FETs の I_{on} 向上 (増大) には、IGZO:H/IGZO 積層チャンネルは、有効な手法であると言える。

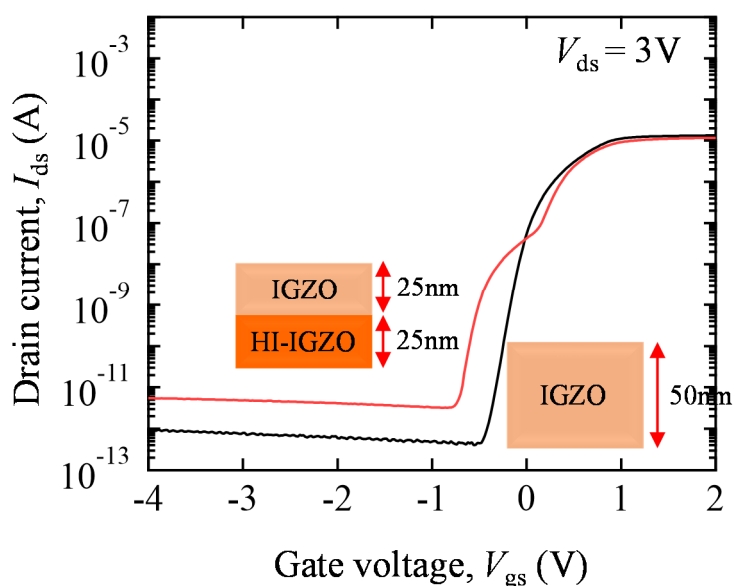


図 5.11 IGZO:H/IGZO 積層膜および IGZO 単層膜をチャンネルに用いた MES-FETs の伝達特性

5.9 水素化 IGZO 積層チャネル MES-FETs による特性向上

メカニズムに関する考察

これまで述べてきた結果から、IGZO:H/IGZO 積層チャネル MES-FETs の特性向上メカニズムについて以下の様に考察した。

5.3.1 項の図 5.2 に示した様に、IGZO 成膜時の酸素分圧による MES-FETs 特性制御では、 I_{on} の増大とともに I_{off} も増大し、 I_{on} と I_{off} はトレードオフの関係にあることがわかった。一方で、IGZO:H/IGZO 積層チャネルを用いた MES-FETs では、図 5.12 (a) に示す様に、①低い I_{off} を維持した状態で、② I_{on} を大幅に増大することが可能であることがわかった。図 5.12 (b) に IGZO 単層チャネルおよび IGZO:H/IGZO 積層チャネル MES-FETs における Ag_xO Schottky 電極直下のバンドダイアグラムを示し、①低 I_{off} 、②高 I_{on} の理由をそれぞれ考察する。

まず①低 I_{off} の理由について述べる。従来のアルゴンと酸素で成膜した IGZO 単層チャネル MES-FETs では、酸素分圧の減少に伴い I_{off} が増大する。これは酸素分圧の減少による $Ag_xO/IGZO$ Schottky 界面状態の劣化が原因である。すなわち、酸素分圧減少により IGZO 膜中に酸素欠損が生成され、 N_c が増大することで Ag_xO Schottky 電極直下の空乏層が薄くなったことに加え、フェルミ準位近傍の欠陥準位を介したトンネル効果の影響により I_{off} が増大した。一方で、IGZO:H/IGZO 積層チャネルでは Schottky 界面は $Ag_xO/IGZO:H$ で形成される。第三、四章で述べた様に、IGZO 成膜時に水素添加することで、低温での欠陥低減に加え構造緩和によりバンドギャップが増大（電子親和力が減少）する。それにより図 5.12 (b) に示す様に Schottky 障壁が増大し、欠陥準位密度の少ない高品質な Schottky 界面が形成される。その結果、Schottky ゲート電極に負バイアスを印加してもリーク電流が少なくチャネル全体を空乏化でき、低 I_{off} を実現できたと考えられる。

次に②高 I_{on} の理由について述べる。Hall 効果測定の結果、IGZO:H/IGZO 積層膜では 10^{19} cm^{-3} を超える N_c を示し、C-V 測定よりその高密度なキャリアは IGZO:H/IGZO 界面から IGZO バルクにかけて分布していることがわかった。増大したキャリアの起源は IGZO:H から IGZO へ拡散した水素であることを SIMS 測定により明らかにした。さらに水素添加により IGZO:H のバンドギャップが増大し、IGZO:H/IGZO 界面には伝導帯バンドオフセットが形成されたことが示唆された。すなわち、拡散水素と伝導帯バンドオフセットに起因した図 5.12 (b) に示す様な疑似的な 2次元電子ガス (2DEG) を IGZO:H/IGZO 界面に形成することで、一種の変調ドープ電界効果トランジスタ (MOD-FETs) となり、 I_{on} が劇的に増大したものと考えられる。これを支持する結果として、水素を導入せず成膜した IGZO/HI-IGZO 積層膜では積層したことによる N_c 増大は確認されず、MES-FET においても I_{on} の増大は見られなかった。

以上より、アルゴンと酸素で成膜した IGZO 上に水素化 IGZO を成膜した積層チャネル構造にすることで、①Schottky 界面の改善効果と、②積層チャネル界面への疑似的な 2DEG の形成、こ

の2つの効果により MES-FETs の低 I_{off} と高 I_{on} を同時に実現できたものと考えられる。しかしながら、この考察の妥当性を検証するためには、デバイスシミュレーションを用いて、MES-FETs 特性を再現するなどより詳細な解析が今後必要である。

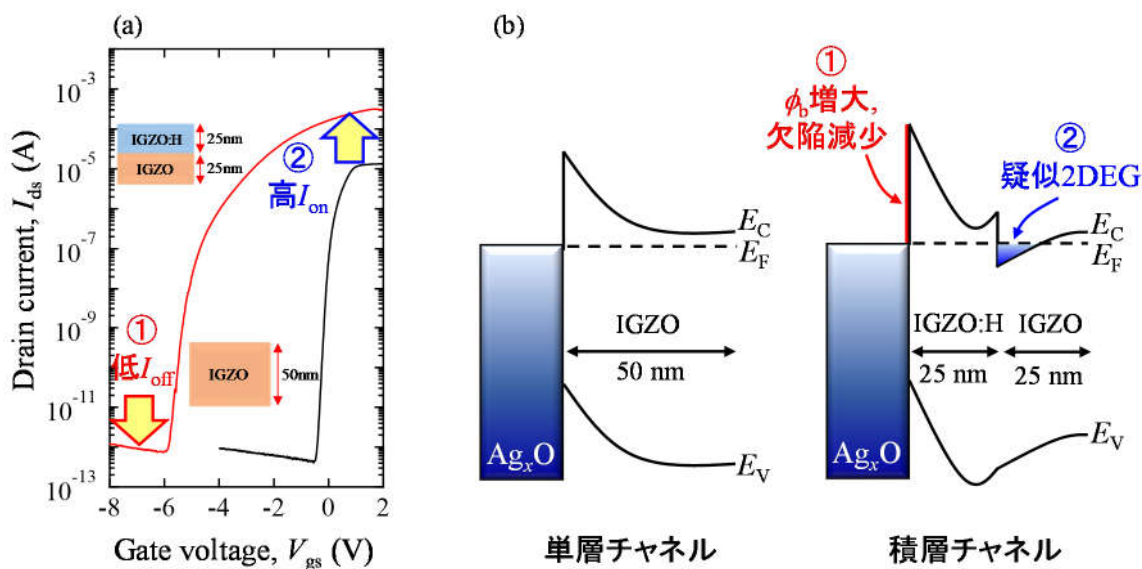


図 5.12 IGZO 単層・IGZO:H/IGZO 積層チャネルを用いた (a) MES-FETs の伝達特性、
 (b) MES-FETs のゲート電極下のバンドダイアグラム

5.10 本研究成果の位置づけ

本研究において、IGZO:H/IGZO (25/25 nm) 積層チャネルを用い、150 °C 以下のプロセスで作製した MES-FETs と、従来研究により報告されている酸化物半導体をチャネルに用いて作製された MES-FETs の特性の比較を行った。

表 5.3 に本研究および従来研究において作製された多結晶および非晶質酸化物半導体 MES-FETs の構造・特性・最高プロセス温度についてまとめた。MES-FETs における電界効果移動度 (μ_{FE}) は、チャネル内の不純物濃度 (N_{bg}) を用いて (5.1) 式で導出する。この式はチャネル全体にキャリアが均一に分布していることを仮定したものである。一方で、本研究ではキャリア濃度が積層チャネル界面に多く存在し、膜厚方向に対し均一でない。そのため μ_{FE} に関しては従来研究と比較が困難であった。

従来研究と比較し、本研究で作製した MES-FETs の特筆すべき点としては $I_{on/off}$ の高さが挙げられる。単純に $I_{on/off}$ は MES-FETs の W/L 比が大きければ増大するが、それを考慮しても本研究

で得られた $I_{on/off}$ は高い。この理由としては、欠陥準位密度が小さく電子親和力の小さい IGZO:H を Schottky 界面に用いたことにより Schottky 界面が改善されたこと (低 I_{off})、さらに IGZO:H/IGZO 積層チャネル界面に疑似的な 2DEG を形成したこと (高 I_{on})、この 2 つの効果により高い $I_{on/off}$ が実現できたと考えられる。

これまで積層チャネル構造を採用した MES-FETs の報告例はほとんどなく、従来のアルゴンと酸素で成膜した IGZO 上に水素化 IGZO を積層成膜することにより、高品質な Schottky 界面並びに疑似的な 2DEG を形成することにより、150 °C 以下のプロセスで良好な特性を示す MES-FETs の作製を達成したことは、本研究の最大の成果であると言える。

また今回、IGZO 成膜時に導入した水素と、IGZO 成膜後に拡散してくる水素、これら水素導入法に起因した、水素の振る舞いの違いを積極的に利用することで、MES-FETs 特性を大幅に向上させ、新規デバイスへの可能性を示すことができた。

表 5.3 本研究及び従来研究により作製された多結晶・非晶質酸化物半導体 MES-FETs の、構造・特性・最高プロセス温度

Refs.	ゲート/ チャネル材料	W/L (μm)	N_c (cm^{-3})	μ_{FE} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	SS (mVdec^{-1})	$I_{on/off}$	最高プロセス 温度($^{\circ}\text{C}$)
本研究	Ag _x O/IGZO:H/IGZO	100/10	1.4×10^{19}	-	155	4.2×10^8	150
8)	Ag _x O/IGZO	430/10	4.5×10^{16}	14.1	112	2.5×10^7	150
9)	Ag _x O/IGZO	785/5	6.3×10^{17}	3.2	356	3.8×10^7	350
10)	RuSiO _x /IGZO	250/10	3.7×10^{17}	9	250	2×10^5	RT
2)	Pt/IGZO	300/100	2×10^{17}	0.5	129	$\sim 10^7$	200
11)	PtO _x /ZTO	200/3	-	5	242	$\sim 10^8$	110
12)	PtO _x /ZTO	430/10	6.5×10^{17}	0.9	124	1.8×10^6	RT
13)	Ag _x O/ZTO	260/10	-	12	180	8×10^5	525
14)	Ag _x O/SnO ₂	262/10	4.8×10^{19}	0.33	207	7.3×10^6	350
15)	Ag _x O/Ga ₂ O ₃	524/5	7×10^{18}	1.33	-	2×10^7	400
16)	Ag _x O/ZnO	100/5	1.3×10^{18}	8	140	$\sim 10^6$	800
17)	PtO _x /ZnO	10.75	4×10^{18}	9.5	130	1×10^5	700
18)	Ag _x O/ZnMgO	10.75	1.4×10^{18}	24	120	1.6×10^6	670
19)	Ag _x O/ZnO	50/10	8×10^{17}	15	-	1×10^4	800
20)	Ag _x O/ZnO	10.75	5.7×10^{17}	1.3	125	4.7×10^5	675
21)	Ag _x O/ZnO	400/60	5.5×10^{17}	11.3	-	2×10^5	630

5.11 結言

本章では、 $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面制御技術を発展させ、 Ag_xO を Schottky ゲート電極に、水素化 IGZO (IGZO:H) をチャンネルに用いた MES-FETs の低温 (150 °C) 作製に取り組んだ。MES-FETs 特性を向上させる手法として、IGZO:H/IGZO 積層チャンネルを提案した。以下、本研究で得られた知見についてまとめる。

アルゴンと酸素で成膜した従来の IGZO をチャンネルに用いて作製した MES-FETs では、成膜時の酸素分圧の減少により、MES-FETs 伝達特性の I_{on} は増大するが、同時に I_{off} も増大してしまい、 $I_{\text{on}} \cdot I_{\text{off}}$ がトレードオフの関係を示した。これは、IGZO 膜中の酸素欠損の増大による Schottky 接合の劣化であることがわかった。

一方、従来の IGZO 膜上に IGZO:H 膜を成膜した IGZO:H/IGZO 積層チャンネル構造にすることで、低い I_{off} を維持したまま、 I_{on} を大幅に増大できることを見出し、筆者が調べた限りこれまでの多結晶・非晶質酸化物半導体を用いた MES-FETs で最も良好な特性 ($V_{\text{on}} = -5.9 \text{ V}$ 、 $SS = 155 \text{ mV/dec.}$ 、 $I_{\text{on/off}} = 4.2 \times 10^8$) を実現した。

積層チャンネル内のキャリア分布を調べたところ、IGZO:H/IGZO 界面において 10^{19} cm^{-3} を超える高密度なキャリアの存在が明らかとなった。SIMS 分析により膜厚方向への水素プロファイルを測定した結果、IGZO:H 膜中の水素はキャリア抑制として働く一方で、IGZO:H から下層 IGZO へ拡散した水素はドナーとして働き IGZO:H/IGZO 界面のキャリア濃度を増大させることを明らかにした。

さらに IGZO:H では伝導帯下端のエネルギーが変化し、電子親和力が減少することから、IGZO:H/IGZO 界面に伝導帯バンドオフセットが形成されていることが示唆された。これにより、拡散水素により増大したキャリアは IGZO:H/IGZO 界面に蓄積され、疑似的な 2DEG を形成することで、MES-FETs の I_{on} が大幅に増大したものと考えられる。また、IGZO:H/IGZO 積層チャンネルでは Schottky 界面は IGZO:H で形成されるため、第四章で述べた様に欠陥準位密度の少ない Schottky 界面が形成されている。よって、IGZO:H/IGZO 界面のキャリア蓄積層は高 I_{on} に、欠陥準位密度の少ない $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO:H}$ 界面は低 I_{off} にそれぞれ寄与したものと考えられた。

以上、酸化物半導体中の水素の振る舞いの違い積極的に利用することで、低温プロセスにてデバイス特性を飛躍的に向上させることに成功した。今後、さらに酸化物半導体中の水素の役割を理解し、水素化酸化物半導体とデバイス構造・作製プロセスを融合することで新規デバイスの実現が期待される。

参考文献

- 1) S. M. Sze著, 南日 康負 他, 訳, “半導体デバイス (第2版) —基礎理論とプロセス技術”, 産業図書株式会社, (2004).
- 2) D.H. Lee, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, “Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor Made Using Amorphous In-Ga-Zn-O Channel and Bottom Pt Schottky Contact Structure at 200°C”, *ECS Solid State Lett.* **1**, Q8-Q10 (2012).
- 3) T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, “Electronic Structures Above Mobility Edges in Crystalline and Amorphous In-Ga-Zn-O: Percolation Conduction Examined by Analytical Model”, *J. Disp. Technol.* **5**, 462-467 (2009).
- 4) A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, “Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-InGaZnO₄”, *Thin Solid Films* **486**, 38-41 (2005).
- 5) K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, “Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline InGaO₃(ZnO)₅films”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1993 (2004).
- 6) T. Toda, Deapeng Wang, Jingxin Jiang, Mai Phi Hung, and M. Furuta, “Quantitative Analysis of the Effect of Hydrogen Diffusion from Silicon Oxide Etch-Stopper Layer into Amorphous In-Ga-Zn-O on Thin-Film Transistor”, *IEEE Trans. Electron Devices* **61**, 3762-3767 (2014).
- 7) M. Furuta, Y. Kamada, M. Kimura, T. Hiramatsu, T. Matsuda, H. 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**, 1257-1259 (2010).
- 8) M. Lorenz, A. Lajn, H. Frenzel, H. V. Wenckstern, M. Grundmann, P. Barquinha, R. Martins, and E. Fortunato, “Low-temperature processed Schottky-gated field-effect transistors based on amorphous gallium-indium-zinc-oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 243506 (2010).
- 9) G.T. Dang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and M.W. Allen, “Metal-Semiconductor Field-Effect Transistors With In-Ga-Zn-O Channel Grown by Nonvacuum-Processed Mist Chemical Vapor Deposition”, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 463-465 (2015).
- 10) J. Kaczmariski, S. Member, A. Taube, M.A. Borysiewicz, M. Mysliwiec, K. Piskorski, K. Stiller, and E. Kaminska, “Transparent Ru-Si-O/In-Ga-Zn-O MESFETs on Flexible Polymer Substrates”, *IEEE Trans. Electron Devices* **65**, 129-135 (2018).
- 11) O. Lahr, Z. Zhang, F. Grotjahn, P. Schlupp, S. Vogt, H. Von Wenckstern, A. Thiede, and M. Grundmann, “Full-Swing, High-Gain Inverters Based on ZnSnO JFETs and MESFETs”, *IEEE Trans. Electron Devices* **66**, 3376-3381 (2019).
- 12) S. Vogt, H. Von Wenckstern, and M. Grundmann, “MESFETs and inverters based on amorphous zinc-tin-oxide thin films prepared at room temperature”, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 133501 (2018).

- 13) G.T. Dang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and M.W. Allen, “Zinc tin oxide metal semiconductor field effect transistors and their improvement under negative bias (illumination) temperature stress”, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 073502 (2017).
- 14) G.T. Dang, T. Uchida, T. Kawaharamura, M. Furuta, A.R. Hyndman, R. Martinez, S. Fujita, R.J. Reeves, and M.W. Allen, “Silver oxide Schottky contacts and metal semiconductor field-effect transistors on SnO₂ thin films”, *Appl. Phys. Express* **9**, 041101 (2016).
- 15) G.T. Dang, T. Kawaharamura, M. Furuta, and M.W. Allen, “Mist-CVD Grown Sn-Doped α -Ga₂O₃ MESFETs”, *IEEE Trans. Electron Devices* **62**, 3640-3644 (2015).
- 16) S. Elzwawi, A. Hyland, M. Lynam, J.G. Partridge, D.G. McCulloch, and M.W. Allen, “Effect of Schottky gate type and channel defects on the stability of transparent ZnO MESFETs”, *Semicond. Sci. Technol.* **30**, 024008 (2015).
- 17) F.J. Klüpfel, F. Schein, M. Lorenz, H. Frenzel, H. Von Wenckstern, and M. Grundmann, “Comparison of ZnO-Based JFET, MESFET, and MISFET”, *IEEE Trans. Electron Devices* **60**, 1828-1833 (2013).
- 18) H. Frenzel, A. Lajn, H. Von Wenckstern, and M. Grundmann, “Ultrathin gate-contacts for metal-semiconductor field-effect transistor devices: An alternative approach in transparent electronics”, *J. Appl. Phys.* **107**, 114515 (2010).
- 19) S. Elzwawi, H.S. Kim, M. Lynam, E.L.H. Mayes, D.G. McCulloch, M.W. Allen, and J.G. Partridge, “Stable n-channel metal-semiconductor field effect transistors on ZnO films deposited using a filtered cathodic vacuum arc”, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 243508 (2012).
- 20) H. Frenzel, M. Lorenz, A. Lajn, H. Von Wenckstern, G. Biehne, H. Hochmuth, and M. Grundmann, “ZnO-based metal-semiconductor field-effect transistors on glass substrates”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 153503 (2009).
- 21) H. Frenzel, A. Lajn, M. Brandt, H. Von Wenckstern, G. Biehne, H. Hochmuth, M. Lorenz, and M. Grundmann, “ZnO metal-semiconductor field-effect transistors with Ag-Schottky gates”, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 192108 (2008).

第六章

総括

6.1 本研究で得られた知見

第二章 Ag_xO/IGZO 界面での Schottky ダイオード特性発現の起源

第二章では、Ag_xO 電極による Schottky 特性発現の起源を明らかにする目的で、CrK α 硬 X 線を用いた HAXPES 解析により酸化状態の異なる Ag_xO 膜の膜内部（バルク）の電子状態を評価することにより、Ag_xO の電子状態と仕事関数並びにダイオード特性との関係について調査した。Ag_xO スパッタ成膜時の酸素流量比を増大することでダイオードの電流-電圧特性は、Ohmic 接合から Schottky 接合に変化し、整流比 1.9×10^8 、障壁高さ 0.96 eV、理想因子 1.03 の良好なダイオード特性が得られた。HAXPES による Ag_xO 膜の電子状態評価の結果、Ag を酸化することでフェルミ準位近傍の状態密度が減少し、フェルミ準位より 1 eV 以上深い状態密度が増大することで実効的な仕事関数が約 1 eV 増大することを明らかにした。さらに、浅い状態密度および深い状態密度の起源はそれぞれ Ag および Ag₂O であることを特定し、それらの組成比を制御することで仕事関数を制御可能であり、デバイス応用において優位な特徴であることを示した。

第三章 IGZO 成膜時の水素ガス添加が Schottky ダイオード特性に与える

影響

第三章では、IGZO スパッタ成膜時にアルゴン、酸素に加え還元ガスである水素を微量添加することで低温プロセス（150 °C）による IGZO Schottky ダイオードの高性能化を試みた。水素添加により IGZO 膜のキャリア濃度は増大するものの、150 °C の低温熱処理後では増大したキャリア濃度は大幅に減少し、欠陥補償の促進が示唆された。さらに水素添加により、伝導帯下端のエネルギーが変化し、電子親和力が減少することを明らかにした。これらの効果により、プロセス

温度 150 °C にて整流比 3.8×10^{10} 、障壁高さ 1.17 eV、理想因子 1.07 のこれまでの IGZO Schottky ダイオードの中で最も良好な特性を実証した。さらに本手法により PEN フィルム上に作製したフレキシブル Schottky ダイオードにおいても上記同等の特性を達成した。

第四章 水素化 IGZO の膜物性

第四章では、前章で述べた IGZO 成膜時に水素を添加した水素化 IGZO 膜のキャリア輸送特性および、局所構造・電子構造解析により、欠陥低減メカニズムについて検討した。Hall 効果測定により移動度とキャリア濃度の関係性を評価した結果、水素化 IGZO 膜では水素未導入膜に比較して低キャリア濃度領域 ($< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) における移動度の低下が小さいことがわかった。X 線吸収微細構造による局所構造評価の結果、低温作製した水素化 IGZO では高温熱処理 ($\geq 400 \text{ °C}$) した水素未導入膜同等まで構造緩和が促進されていることがわかった。HAXPES によるバルク電子状態評価の結果、水素添加膜を低温熱処理することで、酸素欠損の減少に加え、金属イオン近傍の余剰酸素の減少が確認された。さらにバンドギャップ内の欠陥準位を調べると、フェルミ準位近傍の欠陥準位密度の減少が示唆された。これらの結果より、IGZO 成膜初期膜に意図的に欠陥を導入することで、その後の低温熱処理により構造緩和と欠陥低減を同時に実現し、キャリア輸送の妨げになる伝導帯近傍のポテンシャル障壁を緩和できることを明らかにした。

第五章 IGZO Schottky ダイオードの MES-FETs デバイス応用

第五章では、前章まで開発してきた $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ 界面制御技術を発展させ、 Ag_xO を Schottky ゲートに、水素化 IGZO をチャンネルに用いた MES-FETs の低温 (150 °C) 作製を試みた。アルゴンと酸素のみで成膜した IGZO をチャンネルに用いた場合、MES-FETs 伝達特性のオン電流を増大させようとすると、オフ電流も増大してしまい、オン電流とオフ電流がトレードオフの関係にあった。一方、従来の IGZO 膜上に水素化 IGZO 膜を成膜した水素化 IGZO/IGZO 積層チャンネル構造にすることで、低いオフ電流を維持したまま、オン電流を大幅に増大できることを見出し、これまでの IGZO MES-FETs で最も良好な特性を実証した。積層チャンネル内のキャリア分布を調査したところ、積層チャンネル界面において 10^{19} cm^{-3} を超えるキャリアの存在が明らかとなった。二次イオン質量分析により膜厚方向への水素プロファイルを測定した結果、水素化 IGZO 膜中の水素はキャリア抑制として働く一方で、水素化 IGZO から下層 IGZO へ拡散した水素はドナーとして働き界面のキャリア濃度を増大させることがわかった。これらの結果より、成膜時に導入した水素 (キャリア補償) と、水素化 IGZO から拡散した水素 (シャロードナー) の振る舞いの違いを積極的に利用することで、Schottky 界面改善と疑似的な 2 次元電子ガス形成を実現し MES-FETs 特性を大幅に向上できることを見出した。

6.2 総括

本研究では、IGZO Schottky ダイオードのフレキシブルデバイス応用に向け、高品質な $\text{Ag}_x\text{O}/\text{IGZO}$ Schottky 界面制御技術、並びに IGZO の低温形成技術の確立を目的に行った。

第二章に記した研究成果から、HAXPES を用いたバルク電子状態評価により、Ag 酸化に伴いフェルミ準位近傍の状態密度が変化し、実効的な仕事関数が約 1 eV 増大することで IGZO との界面に 1 eV 近いエネルギー障壁が形成されることを明らかにした。本研究成果は、 Ag_xO 酸化度は仕事関数制御において極めて重要であることを示すと同時に、仕事関数制御可能な Ag_xO の有用性を示した。

第三、四章に記した研究成果より、IGZO スパッタ成膜時に水素を微量添加し、IGZO 成膜初期膜に意図的に欠陥を導入することで、その後の低温熱処理により構造緩和と欠陥低減を同時に実現し、キャリア輸送の妨げになる伝導帯近傍のポテンシャル障壁を緩和できることを明らかにした。本手法を用いて低温作製した Schottky ダイオードにおいてこれまでの IGZO Schottky ダイオードの中で最も良好な特性を実現した。

第五章に記した研究成果では、 Ag_xO をゲート電極に、水素化 IGZO と従来 IGZO の積層膜をチャンネルに用いた MES-FETs により、最高プロセス温度 150 °C にて低いオフ電流を維持したまま、オン電流を大幅に増大できることを見出した。IGZO 成膜時に導入した水素と、IGZO 成膜後に拡散してくる水素、これら水素導入法に起因した、水素の振る舞いの違いを積極的に利用することで、MES-FETs 特性を大幅に向上させ、新規デバイスへの可能性を示した。

本研究で得られた以上の知見が、非晶質酸化物半導体 Schottky ダイオードを用いたフレキシブルデバイスの実現・発展に寄与することを願い、本論文の総括とする。

謝辞

本博士論文は、筆者が2017年4月から2020年3月の博士後期課程在学中に行った研究をまとめたものです。初めに本研究の進捗にあたり、ご支援、ご協力いただいた全ての皆様に深甚なる謝意を表します。

高知工科大学環境理工学群、古田守教授には、私が学部3年時に研究室配属されて以降、現在まで6年余り指導教員としてご指導を賜りました。その時々私の段階に合わせて、常に一段階上の目標を提示して下さり、研究遂行に向け熱心にご指導いただきました。古田守教授には研究を進めるにあたって何不自由ない研究環境を提供して下さり、自由かつ自主的に研究活動に取り組むことが出来ました。また、アメリカ研究留学では国際的なセンス・コミュニケーション能力を伸ばす機会を与えていただき、広い視野と多様性を身につけることの重要性を知ることが出来ました。国内外、大学間、会社間といった垣根を超えて、様々な方々との交流と議論の機会を与えて下さり大変感謝しております。また研究内容以外にも研究者としての姿勢、心構えなど多くを学ばせていただき、自らを成長させることが出来たと感じています。6年間のご指導、心より感謝いたします。

高知工科大学システム工学群、牧野久雄教授には、副指導教員として、XPS測定およびデータ解析など多くのご指導、ご協力を賜りました。牧野久雄教授との議論を通して、一つの物理現象・メカニズムに対し深く考察することの大切さを教わりました。また、物理現象を解析するにあたって、より信頼性の高いデータを得るための方法や注意点、データを俯瞰して判断することの重要性などを知ることが出来ました。深く感謝いたします。

高知工科大学システム工学群、川原村敏幸教授には、博士後期課程における副指導教員として、評価装置の原理、使用方法について、ご指導を賜りました。いつ伺っても笑顔で接していただき、私の小さな質問に対してもいつも丁寧に答えてくださいました。川原村敏行教授の研究に対する情熱、独創的な考え、アプローチの仕方を見て、私は常に刺激を受けていました。また、公私ともに色々と常日頃から心暖かい励ましをしてくださり、心より感謝いたします。

高知工科大学総合研究所、山本哲也教授には、博士後期課程における副指導教員として、計算科学の観点から貴重なご助言を頂きました。本研究における、酸化銀の状態密度や、酸化物半導体に対する水素の役割について、山本哲也教授と議論することにより、理解を深めることが出来ました。心より厚くお礼申し上げます。

高知工科大学総環境理工学群、前田敏彦教授には、博士後期課程における副指導教員として、面談や公聴会を通じて多くのご助言を頂きました。また学部時代に受講させて頂いた前田先生の御講義は、私が無機・材料化学へ興味を持つきっかけとなりました。ここに感謝の意を表します。

高知工科大学システム工学群、古田寛教授には、XPSやFTIRなどの装置の使用方法について、ご指導を賜りました。古田寛教授のご説明は非常に分かりやすく、また学生と接する姿勢など大

変勉強になりました。心より感謝いたします。

高知工科大学クリーンルーム維持・管理担当、小松一郎様には、装置のメンテナンスや新しい装置導入に際して非常にお世話になりました。6年間、不自由なく研究が出来たのは小松様の支えがあってこそのことだと思っています。真空装置に関する幅広い知識・技術をお持ちの小松様とともに作業することで、多くのことを学びました。心より感謝いたします。

高知工科大学環境理工学群、秘書室の種田眞由里様、清遠由美様、藤波珠希様には、研究活動に関わる事務手続きに関しまして非常にお世話になりました。また私が秘書室を訪れると、私の顔色を窺って、常に明るく話しかけて下さり、日常生活の悩みなど親身になって相談にのっていただきました。時に鬱屈する研究生活において、種田眞由里様、清遠由美様、藤波珠希様との世間話はリラックスできる非常に貴重な時間でした。

アメリカ、Texas A&M University, Artie McFerrin Department of Chemical Engineering の Yue Kuo 教授には、環境理工学群の海外研修プログラムを通じて、2016年6月から約2ヶ月の間留学させて頂いた際、ホスト研究者として直接御指導を賜りました。酸化物高誘電率材料を用いた固体発光素子に関する研究の第一人者である Yue Kuo 教授と議論することで、新たな知見を得るとともに、国際的なセンス・コミュニケーション能力の重要性を知り、私の研究に対する意識を変える重要な経験となりました。心より感謝いたします。

龍谷大学理工学部、木村睦教授には、Schottky ダイオードの動作速度評価についてご指導、ご助言をいただきました。酸化物半導体を様々な分野に応用されている木村睦教授の独創的な考え、アプローチの仕方を見て、大変刺激を受けました。また、CEATEC2019での招待講演など大変貴重な経験をさせていただきました。深く感謝いたします。

本研究における HAXPES (BL47XU) および XAFS (BL01B1) 測定は、放射光施設 SPring-8 の大学院生提案型課題 (2018B1669, 2018B1680) により実施したものであり、実験に関してご指導、ご助言いただいた保井晃様、高木康多様、伊奈稔哲様、並びに関係者の皆様に厚くお礼申し上げます。

本研究における SIMS 測定は、奈良先端大学院大学にて文部科学省ナノテクプラットフォーム事業支援により実施されたものであり、ご支援いただいた岡島康雄様をはじめとする関係者の皆様に御礼申し上げます。

古田守研究室の皆様とは、長い研究生活の中で苦楽を共にしながら、時に皆様と戯れることにより、楽しく過ごすことが出来ました。S G Mehadi Aman 君、是友大地君とは同じく博士後期課程に進学し、お互いに励まし合いました。本当に色々と苦労もありましたが、皆様のおかげで一生忘れることのない有意義で充実した博士生活を送れたと思います。ありがとうございました。今後の皆様の御活躍、陰ながら応援させていただきます。

最後に、これまで精神的、経済的に支えとなってくれた両親と家族、友人達に心より感謝いたします。

研究業績

第一著者論文

1. Y. Magari, S. Hashimoto, K. Hamada, and M. Furuta, “Low-temperature processed metal-semiconductor field-effect transistor with In-Ga-Zn-O/AgOx Schottky gate” ECS Transactions, vol. 75 (2016) pp. 139-144.
2. Y. Magari, H. Makino, and M. Furuta, “Carrier Generation Mechanism and Origin of Subgap States in Ar- and He-Plasma-Treated In-Ga-Zn-O Thin Films”, ECS Journal of Solid State Science and Technology, vol. 6 (2017) Q101-Q107.
3. Y. Magari, H. Makino, S. Hashimoto, and M. Furuta, “Origin of work function engineering of silver oxide for an In-Ga-Zn-O Schottky diode” Applied Surface Science, in-press.
4. Y. Magari, S G M, Aman, D. Koretomo, K. Masuda, K. Shimpo, and M. Furuta, “Low-temperature (150 °C) Processed Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor with a Hydrogenated In-Ga-Zn-O Stacked Channel” Japanese Journal of Applied Physics, 59 (2020) SGGJ04.

第二著者論文

1. M. Furuta, Y. Magari, S. Hashimoto, and K. Hamada, “Low-Temperature Processed InGaZnO MES-FET for Flexible Device”, ECS Transactions, vol. 79 (2017) pp. 43-48.
2. S G M. Aman, Y. Magari, H. Makino, D. Koretomo, and M. Furuta, “Low-temperature (150 °C) activation of Ar+O₂+H₂-sputtered In-Ga-Zn-O for thin-film transistors”, Applied Physics Express, vol. 11, (2018) 081101.

国際会議発表

1. Y. Magari, D. Wang, and M. Furuta, “Thermally Stable In-Ga-Zn-O Homojunction formed by Plasma Treatment with Substrate Bias for Self-Aligned Thin-Film Transistors”, The 15th International Meeting on Information Display 2015 (IMID2015), Daegu, South Korea, Aug. 18-21 2015 (Poster).
2. Y. Magari, S. Hashimoto, K. Hamada, and M. Furuta, “Low-Temperature Processed Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor with In-Ga-Zn-O/AgOx Schottky Gate”, The 230th Electrochemical Society (ECS) PRiME 2016, Honolulu, USA, Oct. 2-7 2016 (Oral).
3. Y. Magari, H. Makino, and M. Furuta, “XPS Analysis of Carrier Generation Mechanism in He- and Ar-Plasma-Treated InGaZnO”, 29th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS2017), Shimane, Japan, July 31-Aug. 4 2017 (Poster).
4. Y. Magari, H. Makino, and M. Furuta, “XPS analysis of silver-oxide films deposited by reactive sputtering”, 7th International Symposium Transparent Conductive Materials (TCM2018), Crete, Greece, Oct. 14-19 2018 (Oral).
5. Y. Magari, H. Makino, and M. Furuta, “Origin of Schottky diode properties in InGaZnO/Ag_xO oxide hetero interface”, The 7th International Symposium on Frontier Technology (ISFT2019), Pataya, Thailand, Aug. 23-26 2019 (Oral).
6. Y. Magari, S G M, Aman, D. Koretomo, K. Masuda, K. Shimpo, and M. Furuta, “Low-temperature (150 °C) Processed Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor with a Hydrogenated In-Ga-Zn-O Stacked Channel” 2019 International Conference on Solid Devices and Materials (SSDM2019), Aichi, Japan, Sep. 2-5 2019 (Oral).

国内会議発表

1. 曲 勇作, 牧野 久雄, Dapeng Wang, 古田 守, “プラズマ処理による IGZO TFT のソース・ドレイン領域形成～ガス種と基板バイアスが抵抗率およびその熱的安定性に及ぼす効果～”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 湘南キャンパス, 2015 年 3 月 11-14 日, 13a-P18-21 (ポスター発表) .
2. 曲 勇作, 牧野 久雄, Dapeng Wang, 古田 守, “X線光電子分による InGaZnO のキャリア生成メカニズムの解析～He プラズマ処理時の基板バイアス効果～”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13-16 日, 15p-1B-11 (口頭発表) .
3. 曲 勇作, 戸田 達也, 牧野 久雄, 古田 守, “プラズマ処理による低抵抗 IGZO 領域の形成とセルフアライン型 TFT への応用～プラズマ処理時の基板バイアスの効果～”, 発光型非発光型ディスプレイ合同研究会, 富山大学, 2016 年 1 月 28-29 日 (口頭発表+ポスター発表) .

4. 曲 勇作, 牧野 久雄, 古田 守, “HeおよびArプラズマによるInGaZnO_x導電層形成メカニズムと自己整合型トランジスタ応用”, 第14回薄膜材料デバイス研究会, 龍谷大学 アバンティ響都ホール, 2017年10月20-21日, 20p-R03(ポスター発表+口頭発表, ランプセッション)
5. 曲 勇作, 橋本 慎輔, 濱田 賢一郎, 古田 守, “InGaZnO/AgO_x酸化物ヘテロ界面によるショットキー特性評価”, 第65回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 西早稲田キャンパス, 2018年3月17-21日, 19p-P11-22(ポスター発表) .
6. 曲 勇作, 牧野 久雄, 橋本 慎輔, 濱田 賢一郎, 古田 守, “InGaZnO_x/AgO_x酸化物ヘテロSchottky界面の起源とフレキシブルデバイス応用”, シリコン材料・デバイス研究会(SDM), 沖縄県青年会館, 2018年4月6-7日(口頭発表) .
7. 曲 勇作, 濱田 賢一郎, 増田 健太郎, 古田 守, “Ar+O₂+H₂スパッタ In-Ga-Zn-OによるSchottkyダイオード特性向上”, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 2018年9月18-21日, 20p-234A-14(口頭発表) .
8. 曲 勇作, 濱田 賢一郎, 増田 健太郎, 古田 守, “Ar+O₂+H₂スパッタ In-Ga-Zn-OによるSchottkyダイオード特性向上”, 第66回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2019年3月9-12日, 9p-S011-1(招待講演) .
9. 曲 勇作, 増田 健太郎, 古田 守, “酸化物半導体Schottky接合制御と金属半導体電界効果トランジスタ応用”, 第14回応用物理学・物理系中四国支部学術講演会, 高知工科大学 香美キャンパス, 2019年7月21日, Ip-9(口頭発表) .
10. 曲 勇作, 増田 健太郎, 牧野 久雄, 古田 守, “Ar+O₂+H₂スパッタ In-Ga-Zn-O薄膜の電子状態評価”, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学 札幌キャンパス, 2019年9月18-21日, 20a-B31-1(口頭発表) .
11. 曲 勇作, 古田 守, “酸化物半導体ショットキーフレキシブルデバイス”, Combined Exhibition of Advanced Technologies (CEATEC2019), 幕張メッセ, 2019年10月15-18日(招待講演) .

受賞

1. 発光型/非発光型ディスプレイ合同研究会, 技術委員会奨励賞, 2016年1月28日.
2. 高知工科大学修士課程卒業式, 佐久間賞, 2017年3月24日.
3. 第14回薄膜材料デバイス研究会, ベストペーパーアワード, 2017年10月20日.
4. 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 講演奨励賞, 2018年9月20日.
5. 第14回応用物理学・物理系中四国支部学術講演会, 講演奨励賞, 2019年7月21日.
6. The 7th International Symposium on Frontier Technology (ISFT2019), Outstanding Presentation Awards, Aug. 24 2019

高知工科大学大学院 工学研究科

2020年3月18日