T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Study on defects in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O
著者(和文)	井手啓介
Author(English)	Keisuke Ide
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4146号, 授与年月日:2017年9月30日, 学位の種別:論文博士, 審査員:神谷 利夫,細野 秀雄,真島 豊,大場 史康,大友 明,節原 裕一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4146号, Conferred date:2017/9/30, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（論文博士）

論　文　要　旨　（和文2000字程度）

報告番号	乙 第　　号	氏　名	井手啓介

（ 要　旨 ）

本論文は、薄型ディスプレイの駆動用薄膜トランジスタ (TFT) に実用化されているアモルファス酸化物半導体 (AOS) a-In-Ga-Zn-O (a-IGZO) の複数の欠陥の存在を見出し、それらが電子物性、TFT特性に与える影響を明らかにしたものである。これらの知見から、高品質・高安定a-IGZO TFTを作製する指針を提案している。

第一章 “General introduction” では、１９９６年のアモルファス酸化物半導体の提案から２００４年の薄膜トランジスタ実現までの歴史、そして現在の課題と将来の新規応用について俯瞰し、本研究の背景、研究意義および目的を述べた。

第二章 “Effects of low-temperature ozone annealing on operation characteristics”では、酸素分子よりも酸化速度の早いオゾンを用いたアニールを行うことでa-IGZO TFTを安定化するプロセス温度の低温化を試みた。従来の酸素熱処理と比較してバンドギャップや陽イオン組成に対する違いはほとんど見られなかった。一方で、200 ºC以下の低温でも残存キャリア濃度を十分に抑えられ、150 ºCでもS値217 mV/decade、飽和移動度11.4 cm^2/Vs、閾値電圧0.1 Vを達成した。キャリア濃度抑制効果は膜厚が厚いほど顕著でありシリコンの熱酸化膜形成技術で知られるように酸素原子の大きな拡散係数に起因すると推察された。

第三章 “Effects of excess oxygen on operation characteristics of amorphous In-Ga-Zn-O thin- film transistors” では、アモルファス酸化物半導体へ300ºCの高温でオゾン処理を施すと過剰酸素を導入してTFT特性を劣化させることを見出し、その起源について調査した。このTFTは立ち上がり電圧が ~0 Vではあるが、S値が非常に大きいという悪い特性を示した。高い正バイアスをかけることによって、S値の小さい鋭い立ち上がりを見せるようになったが、立ち上がり電圧が40 V以上へと大きく上昇した。この遷移した状態は１２時間以上安定して保たれるが、2.3 eV以上のフォトン照射により初期特性と同等の状態へ戻るという、双安定状態を示した。電圧―静電容量特性から求めた電子トラップ状態密度とあわせ、negative-Uモデルを提唱した。

第四章 “Effects of strong oxidation on chemical states of weakly-bonded oxygen and thin film transistor hysteresis for amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O” では、なぜ高い酸素分圧で作製したa-IGZO TFTが動作しないのかという、従来解決されていなかった問題について調査した。A-IGZO TFTでは酸素流量比が３％の場合、最適なトランジスタ動作を見せるが、１０％程度まで増加させると第三章の高温オゾン処理と同様にバイアスー光照射による双安定状態が観測された。昇温脱離ガス分析の速度依存性により結合の活性化エネルギーを求め、弱結合酸素が導入されていることを確認した。一方でオゾン処理を行った場合では光電子分光法により、a-IGZOのホストネットワーク中の酸

素イオンと異なる結合状態の酸素が膜中に多く含まれていることを確認した。またこれら特有の**negative-U**欠陥を積極的に用いたメモリー機能をもつ新規デバイスも開発した。

第五章 **“Structural relaxation in amorphous oxide semiconductor, a-In-Ga-Zn-O”**では、アモルファス酸化物半導体薄膜の構造緩和の直接測定を試みた。アモルファス酸化物半導体は、アモルファスであるために回折法が使えないこと、薄膜でしか得られないために高感度構造評価が難しいという問題がある。そこで光干渉を利用して**nm**以下の膜厚測定精度を持ち、アモルファス－結晶混合材料の結晶分率の解析が可能な分光エリプソメトリーと、分子動力学計算による構造シミュレーションを行った。分子動力学計算では信頼できる転移温度の絶対値を得ることは難しいものの、溶融－固化シミュレーションの冷却過程でガラス転移が確認され、急冷された**a-IGZO**モデルの密度は**5.73 g/cm^3**であった。実験的には酸素分圧が低いほど結晶化温度が低温化し、最適酸素流量比**3%**でも**600 ºC**程度から結晶化が始まり、温度が高くなるにしたがって結晶分率が高くなり、同時に緻密化が起こることが観測された。一方、結晶化が始まっていない**600**℃以下でも**1.2%**もの緻密化が起こっていることを確認し、**300-400 ºC**の熱処理で**TFT**特性が改善する理由の一つが構造緩和によるものであることを実証した。

第六章 **“Effects of working pressure and annealing on bulk density and nanopore structures in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors”**では、異なる膜密度を持つ**a-IGZO**の微構造の観察を行い、**TFT**特性への影響を調査した。成膜時圧力**0.55 Pa**において高い膜密度**~6.1 g/cm^3**が得られたが、**5.0 Pa**という高圧力では膜密度が**~5.5 g/cm^3**と低くなった。表面粗さ及び膜密度の膜厚依存性を確認することで、基板**/a-IGZO**界面では結晶に近い高密度な状態となっていることが分かった。**HAADF-STEM**観察においても基板近傍の高密度層が確認され、さらに高い成膜時圧力の場合には柱状成長して粒界に空孔が生じて極端な低密度膜となっていることを明らかにした。脱離ガスの定量評価により空孔の内部表面に大量の水や酸素が含まれていることが示唆され、**TFT**動作を阻害していることが示唆された。この低密度膜に**300 ºC**程度の熱処理を施すことにより、不純物ガス種の除去および**TFT**特性の改善が見られたが、**STEM**観察では空孔の残留が確認された。この結果から、安定な**a-IGZO TFT**を作製するには、成膜時圧力の最適化が重要であることを明らかにした。

第七章 **“Defect analysis for amorphous oxide semiconductor In-Ga-Zn-O by hard x-ray photoelectron spectroscopy”**では、弱結合酸素および構造的因子がバンドギャップ内の欠陥準位へ与える影響を定量的に評価するために、真空、オゾン、酸素雰囲気および水素処理を行い、硬**X**線光電子分光測定を行った。まず、オゾン処理を行うことで価電子帯直上の欠陥を除去できることを明らかにした。一方で、この膜にさらに真空アニールを施すと、弱結合酸素が段階的に脱離するとともに、価電子帯直上欠陥が再生成された。再生成された価電子帯直上欠陥量と脱離酸素量には定量的相関が確認された。また、水素処理を行うことで価電子帯直上欠陥が増加することを確認し、オゾン処理膜との差分処理解析により、構造、弱結合酸素および水素の与える欠陥準位への影響を明らかにした。

第八章 **“General Conclusion”**では、本研究における結果を総括し、今後の展望を述べた。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).
注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（論文博士）

論　文　要　旨（英文）　（300語程度）

（Summary）

報告番号	乙 第　　号	氏　名	井手啓介

（要　旨）

Amorphous oxide semiconductors represented by amorphous In-Ga-Zn-O (a-IGZO) are expected for next generation flat panel display such as organic light emitting diode (OLED). Although some defect states in the bandgap had already been revealed until 2011 by electrical measurements and photoemission spectroscopy, the understanding is not satisfactory to produce reliable devices for practical applications. In this study, I found several defect species which have large impact for TFT operation and subgap states.

As a result, I found that the ozone annealing led to lower process temperature compared with conventional methods. On the other hand, high-temperature ≥300 ^{o}C ozone annealing caused serious deterioration in TFT characteristics. I found that the degradation arises from excess/weakly-bonded oxygens which form defect states in the bandgap with negative-U behavior. It also explains why a-IGZO channels deposited at high oxygen pressures do not produce operating TFTs. Furthermore, I also successfully detected the structural relaxation by *in-situ* ellipsometry measurements; i.e., thickness-decrease by densification occur above temperature of 300 ^{o}C. On the other hand, low density (low-quality, LQ) film shows further low relaxation temperature ~100 ^{o}C and it shows sparse film structures observed by high-angle annular-dark field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM). Such film can incorporate weakly-bonded species like weakly-bonded oxygen and show poor TFT characteristics. Although 300 ^{o}C annealing for the LQ film provide apparent good subthreshold swing value of 260 mV/decade and saturation mobility of 8.3 cm^2/Vs, the columnar voids changed to closed-pore which might result in instability in electrical property. In addition, I also investigated the effects of weakly-bonded oxygen, void and hydrogen on subgap state by using hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) at Spring-8. I successfully divided the defects states just above valence band maximum (near-VBM) to the –OH species and void from differential spectra.

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).