

低吸水性パッシベーション層を適用したアモルファス IGZO薄膜トランジスターの信頼性について

Reliability of Amorphous IGZO Thin Film Transistor with Low Water-Absorbency Passivation Layer

石川 暁*¹ 宮迫 毅明*² 勝井 宏充*³ 田中 圭*⁴ 濱田 謙一*⁵
Satoru Ishikawa Takaaki Miyasako Hiromitsu Katsui Kei Tanaka Ken-ichi Hamada
カルカイジト・チャイヤン*⁶ 藤井 茉美*⁶ 石河 泰明*⁶ 浦岡 行治*⁶
Chaiyanan Kulchaisit Mami N. Fujii Yasuaki Ishikawa Yukiharu Uraoka

Due to high electron mobility and productivity, thin film transistor with amorphous Indium Gallium Zinc Oxide (IGZO TFT) are promising candidates as an alternative to amorphous Si TFT channels for next generation active matrix panels used in display applications. Under ambient conditions the practical use of IGZO is compromised due its sensitivity to water, therefore, making it a impractical solution. On the other hand, Silsesquioxane (SSQ) materials have high thermal resistivity, as well as low water absorbency, making it a suitable passivation material for IGZO applications.

This report shows that the reliability of IGZO TFTs are drastically improved when passivation is done with SSQ. An investigation using X-ray photoelectron spectroscopy demonstrated that the oxygen vacancies of IGZO were inhibited with the use of SSQ passivation. Factors affecting the property of IGZO, along with the improvement mechanism are discussed in detail in this paper.

1 はじめに

透明アモルファス酸化物半導体(Transparent Amorphous Oxide Semiconductors, TAOS)を用いたThin Film Transistor(TFT)は現行のAmorphous Silicon(a-Si:H)TFT対比で一桁大きな電子移動度を有している。このため、TAOS TFTは次世代ディスプレイに求められる性能である液晶ディスプレイの高精細化や有機ELディスプレイの表示安定化等を実現するバックプレーンとして期待が寄せられている。現在、最も注目を集めているTAOS TFTはAmorphous Indium Gallium Zinc Oxide(以下IGZOと略

記)TFTであり、高電子移動度、低閾値電圧(Threshold Voltage, V_{th})、キャリア濃度制御の容易さ等、性能が良好なことに加え、a-Si:H TFTの製造設備をそのまま転用できるため生産面にも強みを持つ^{1),2)}。しかしながら、IGZO TFTの特性は酸素や水の吸脱着などの環境による影響を受けやすく、性能の安定性、信頼性の低さに課題がある^{3),4)}。この問題に対し、近年、ポリマー膜やSiO_x, SiN_x, Al₂O₃, Ga₂O₃等の無機膜をパッシベーション層として用いたTFTチャネルを保護することで、性能の安定化と信頼性を改善する研究が様々なグループで行われている⁵⁾。特に塗布プロセスで成膜できるポリマーパッシベーション層は、Chemical Vapor Deposition(CVD)プロセスに伴うTFTチャネルへのプラズマダメージを回避できることから注目されている^{6),7)}。しかしながら、信頼性に関するメカニズムは十分に解明されているとは言い難い。

*1 2008年入社、ディスプレイ材料研究所 LCD材料第二開発室
*2 2012年入社、先端材料研究所
*3 2013年入社、ディスプレイ材料研究所 新規ディスプレイ材料開発室
*4 2004年入社、ディスプレイ材料研究所 LCD材料第一開発室
*5 2003年入社、先端材料研究所
*6 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

本論文ではIGZO TFT上に塗布プロセスで成膜した低吸水性パッシベーション層による電気ストレスに対する安定性、すなわち信頼性への効果を検討した結果を報告すると共にIGZO層とパッシベーション層の界面に着目した信頼性に対するメカニズムを検討したので報告する。

2 実験

2.1 パッシベーション層形成材料の合成

IGZO TFTが劣化する環境因子の一つとして水の吸脱着を仮定した。水による影響をパッシベーション層によって軽減することを目的に、耐熱性を持つ低吸水性材料として図1に示す構造のSilsequioxane (SSQ) 材料を用いた。TFTの作製プロセスの中には高温アニール処理(300 °C x 120 min.)工程があるため、高耐熱性を有するSSQ材料は特に好適である。低吸水性パッシベーション層適用による信頼性への寄与とそのメカニズム解明を目的にSi-OH基量が異なるSSQを複数合成した。SSQの合成においてはメチルトリメキシシランとフェニルトリメキシシランの組成比を固定し、加水分解・縮合条件を変更することで縮合度を変え、二種のSi-OH基量を持つSSQを合成した。以降、Si-OH基量が相対的に多いものをSSQ1、少ないものをSSQ2と表記する。合成した両SSQを任意の濃度で溶媒に溶解させ、溶液としこれをスピコーティングすることで任意の膜厚のパッシベーション層を形成した。

SSQ1とSSQ2のSi-OH基量は、²⁹Siに対する核磁気共鳴(²⁹Si-NMR)分光を用いて評価した。図2にSSQ1とSSQ2の溶液状態での²⁹Si-NMRスペクトルを示す。Si-O-Si結合形成により消費され、残存Si-OH基が無いSi原子は一般的にT3と呼ばれ、メチルシラン、フェニルシランのT3はそれぞれ-65 ppm, -80 ppmを中心とするピークと帰属できる。その他T0, T1, T2と呼ばれるSi原子があり、それぞれ残存Si-OH基を三つ、二つ、一つ持ち、独立したピークとして検出される。これらピーク面積比の合計を100としたときのT3の相対量を表1に示した。SSQ2中のT3の相対量はSSQ1対比で大幅に増加していることからSi-OH基量が少ないことが示唆される。T0~T2についてもT3同様の解析

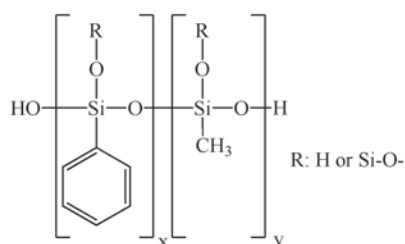


Figure 1 Chemical structure of the SSQ.

を行った結果、T0~T3全ての解析にてSSQ2はSSQ1対比でSi-OH基量が少ないことを確認した。

SSQ1とSSQ2の吸水性をThermal Desorption Spectrometry (TDS) での水脱着量と定義し評価した。図3(a)に示すTDSスペクトルにおいて、SSQ1のスペクトルの面積比を1とし、SSQ2の水脱着量を相対的に求めた。SSQ1, SSQ2の水脱着量の相対量を表1に示す。SSQ2の水脱着量はSSQ1の半分以下であり、Si-OH基量が少ないSSQ2はSSQ1対比でより低い吸水性を示し、二水準の吸水性を有するSSQであることを確認した。なお、図3(b)に示すようにSSQ2はSSQ1対比で膜中の水素ガス保有量も少なかった。従って、SiOH基含量が高いSSQ1は吸水率が高く、水素ガス保有量の高い材料であり、一方、SiOH基含量が相対的に小さいSSQ2は吸水率が低めで、水素ガス保有量の低い材料と見なし以下の検討に用いた。

2.2 IGZO TFTの作製

膜厚100 nmの熱酸化SiO₂膜が成膜されたn型のシリコンウェハーを用いて、ゲート電極層及び、ゲート絶縁膜層を形成した。この基板に室温でRFマグネトロンスパッタリングを行い、膜厚70 nmのIGZO層を形成した。フォトリソグラフィ法と塩酸によるウェットエッチングでパターンニングし、TFTチャネルを形成した。続いて、RFマグネトロンスパッタリングを行い、膜厚70 nmのMoと膜厚20 nmのPtが順に積層された金属層を形成し、リフトオフテクニックを用いてパターンニングを行うことでソース/ドレイン電極層を形成した。このようにして得られたTFTをN₂/O₂=4/1雰囲気下、300 °Cで120分間の高温アニール処理を行うことで、IGZO TFTを作製した。ボトムゲートトップコンタクト型TFTであり、チャネル幅、長さはそれぞれ90 nm, 10 nmと設計した。このパッシベーション層未形成のIGZO TFTを以降、IGZO-Bareと表記する。

パッシベーション層を形成する場合は、以下の工程を追加した。すなわち、実験項2.1で調製したSSQ溶液をIGZO-Bare基板にスピコート法により塗布し、ホットプレート上で110 °Cで1分間の乾燥を行った。後に、N₂雰囲気下、230 °Cで20分間、350 °Cで20分間の二段階焼成を行い、膜厚300 nmのSSQパッシベーション層を形成した。このようにして得られたTFTをN₂/O₂=4/1雰囲気下、300 °Cで120分間の高温アニール処理を行い、SSQパッシベーションが形成されたIGZO TFTを作製した。SSQ1, SSQ2を用いてパッシベーション層を形成したIGZO TFTを、以降、それぞれIGZO-1, IGZO-2と表記する。以上の工程により作成したTFTの断面図を図4に示す。

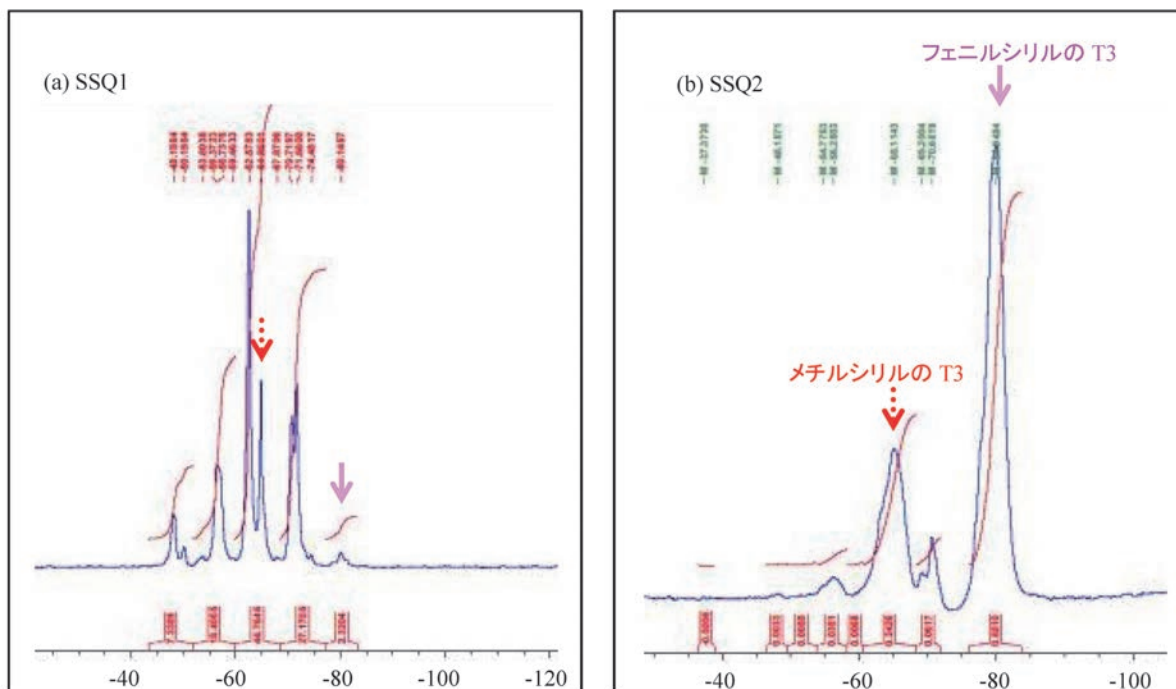


Figure 2 ^{29}Si -NMR spectra of (a) SSQ1, (b) SSQ2.

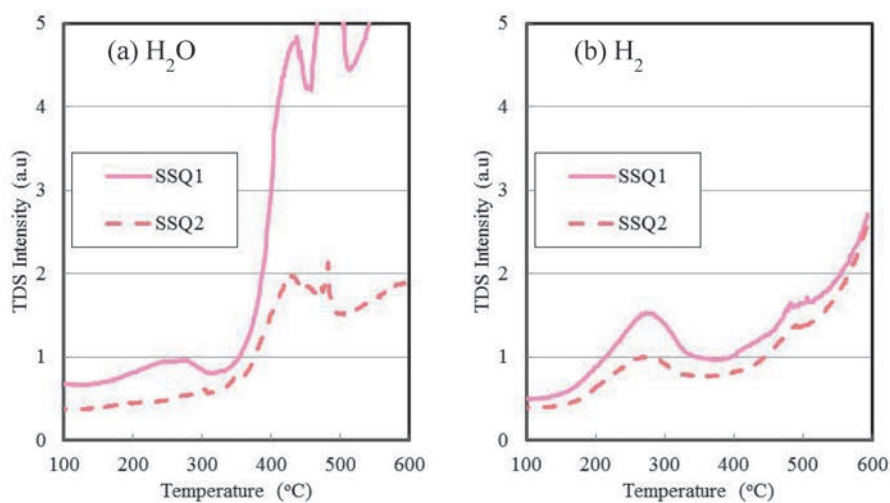


Figure 3 TDS spectra of SSQs; (a) H_2O , (b) H_2 .

Table 1 Relative content of Si-OH and water for SSQs

	SSQ1	SSQ2
Amounts of T3 derived from methylsilyl (a.u)	12	88
Amounts of T3 derived from phenylsilyl (a.u)	1	93
Water absorbency (a.u)	1	0.4

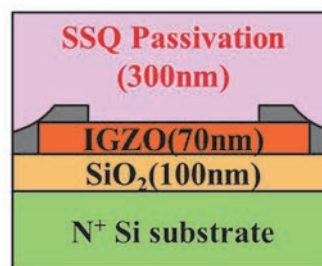


Figure 4 Illustrated image of bottom-gate IGZO TFT with SSQ Passivation.

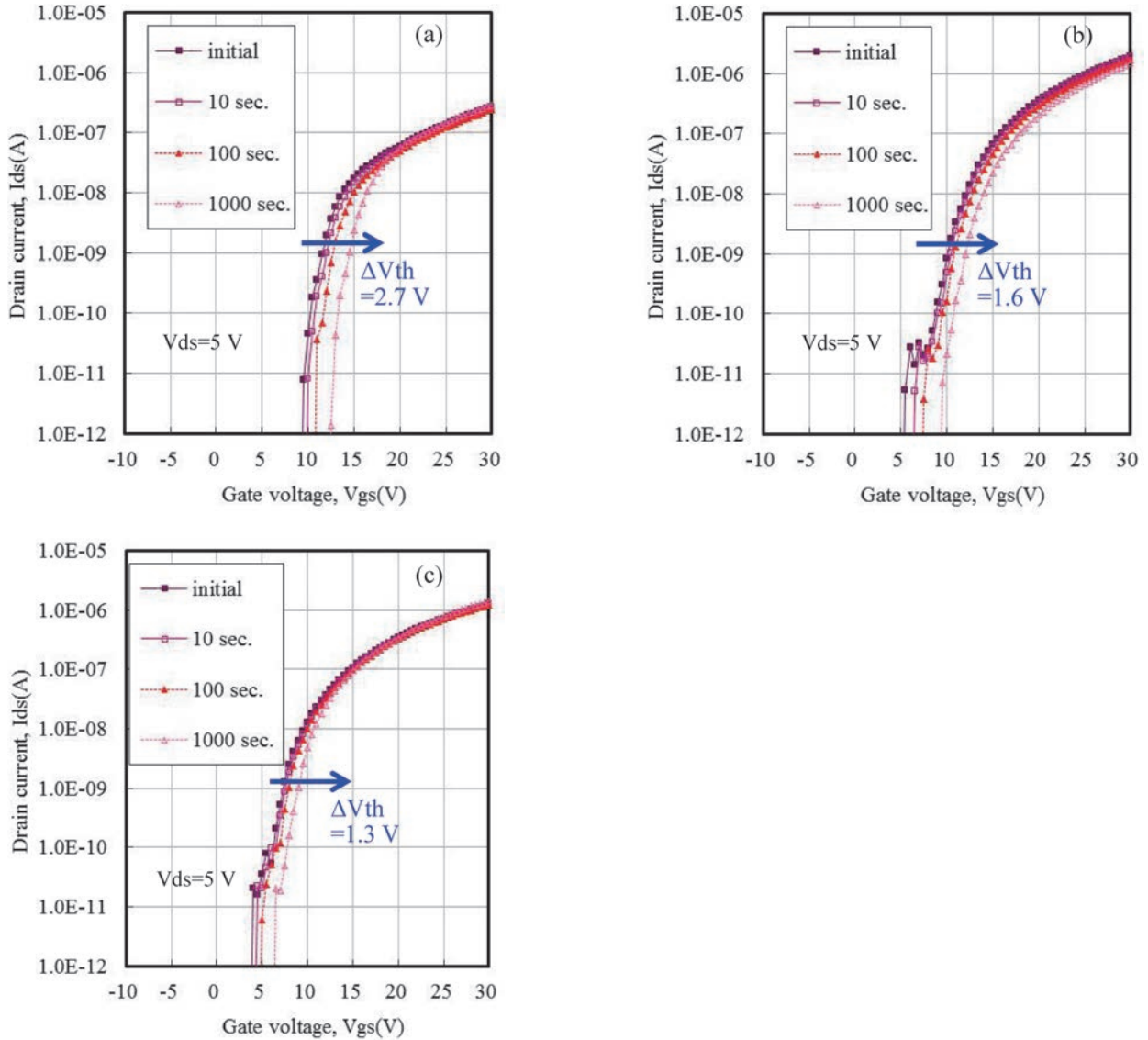


Figure 5 Transfer characteristics of (a) IGZO-Bare, (b) IGZO-1, (c) IGZO-2.

3 結果と考察

3.1 IGZO TFTの信頼性

実験項2.2で作製したIGZO-Bare, IGZO-1, IGZO-2の3種について伝達特性を測定した結果を図5に示す。Vgs(ゲート, ソース間の電圧)=20 Vで1000秒間のPositive Bias Stress (PBS)に対する信頼性を評価した。信頼性の指標として、閾値電圧Vth(V)のシフト量, すなわち ΔV_{th} (V)を用いた。VthはVg=20 Vの値から算出した。IGZO-Bareの ΔV_{th} =2.7 Vに対し, IGZO-1, -2はそれぞれ1.6 V, 1.3 Vを示した。 ΔV_{th} の抑制より, SSQパッシベーション層の適用が信頼性向上に寄与していることが示唆された。

3.2 SSQパッシベーション層適用による信頼性改善メカニズム

実験項2.2で作製したIGZO-Bare, IGZO-1, IGZO-2の3種について, TDSを測定し, TFT素子作製工程やSSQパッシベーション層形成工程を経たTFT基板の最終的な吸水性を確認した。図6(a)に示すように, IGZO-Bare対比でIGZO-1, -2共に吸水性が悪化した。また, 図6(b)に示すように, 膜中の水素ガスについてもSSQパッシベーション層形成により多く保持することが判った。これら結果を信頼性結果と共に表2にまとめた。膜中の吸水量並びに水素ガスが少ないIGZO-2は-1対比で更なる ΔV_{th} の抑制が確認でき, 信頼性をもう一段改善できた。還元性ガスの一種である水素ガスは, IGZOの酸素欠損を引き起こし, 性能を悪化させることが一般的に知られている。この

Table 2 Rating of water and hydrogen contents for IGZOs with or without SSQs and their reliability as TFT

	IGZO-Bare	IGZO-1	IGZO-2
H ₂ O amount	Ref.	larger	slightly larger (less than IGZO-1)
H ₂ amount	Ref.	larger	larger (less than IGZO-1)
Reliability of TFT	Ref. ($\Delta V_{th}=2.7$ V)	better ($\Delta V_{th}=1.6$ V)	better ($\Delta V_{th}=1.3$ V)

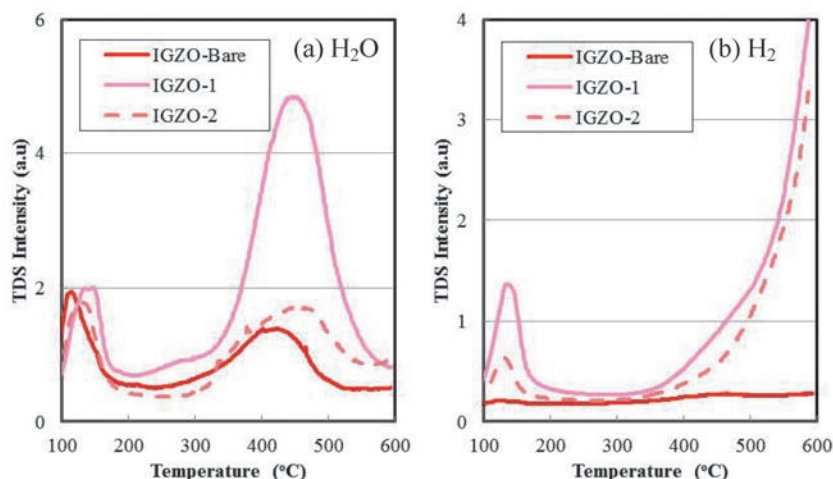


Figure 6 TDS spectra of IGZO substrates; (a) H₂O, (b) H₂.

Decreasing H₂, H₂O



Figure 7 Illustrated image for decreasing H₂, H₂O.

ため膜中の水素ガスが相対的に少ないSSQ2はIGZOの酸素欠損の観点からも性能改善したと考えられる。以上のことから、パッシベーション層中の水分量、水素ガス量の低減は、信頼性改善において重要な要素と考えている。SSQによるIGZOに対するパッシベーション効果のイメージを図7に示す。

一方、IGZO-1、-2はIGZO-Bare対比で膜中の吸水量や水素ガスが多いにも関わらず、信頼性良好であったことから、前述とは異なるメカニズムの存在が示唆される。そこでIGZO-1について、Reactive Ion Etching (RIE)でSSQパッシベーション層を剥離し、IGZO層の酸素原子(O1s)の化学結合状態をX-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)で観察した。図8に示すように、3種のO1sピークが

確認できた。ピークI (~532 eV)、II (~531 eV)、III (~530 eV)は、それぞれ、表面の酸素原子、IGZO中の欠損した酸素原子、金属と結合した酸素原子と帰属される⁸⁾。各ピークの相対量は面積比で算出した。IGZO-1はIGZO-Bareと比較し、ピークIIの減少(48⇒34%)とピークIの新たな検出を確認した。SSQに含まれるSi-O結合とIGZOに含まれるメタル-O結合から、Si-O-メタル結合が新たに形成されている可能性がある。以上の結果と考察より、図9に示すように、このSi-O-メタル結合の形成によって、IGZOの酸素欠損を抑制し、信頼性改善に寄与したと考えている。

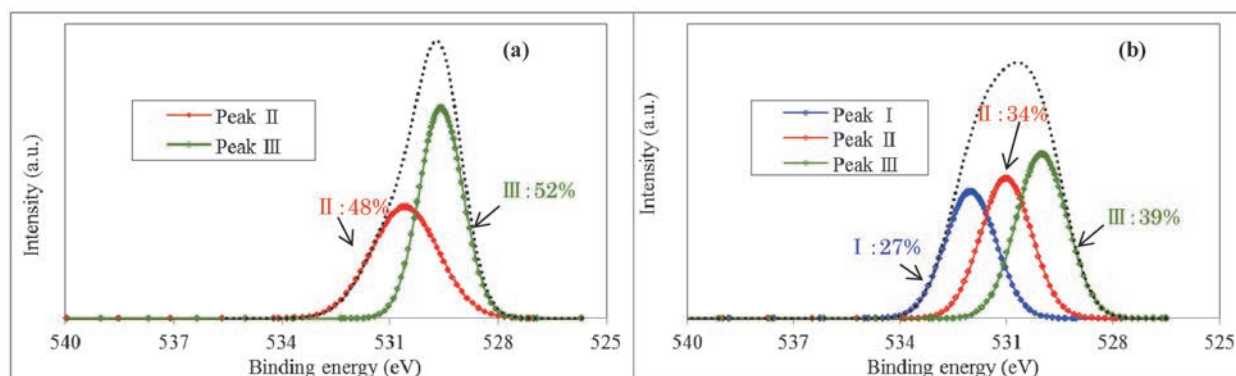


Figure 8 O1s XPS profiles of IGZO; (a) IGZO-Bare and (b) IGZO-1* (*Removed SSQ passivation by RIE) (The peaks at ~532, ~531 and ~530 eV are attributed to surface oxygen species, oxygen deficiency region and oxygen bonded with metal, respectively).



Figure 9 Schematic images for stabilization mechanism of IGZO by SSQs.

4 まとめ

従来のIGZO TFT形成の課題であるプラズマによるダメージを改善するため、塗布型のパッシベーション層として低吸水性を有するSSQを用いたIGZO TFTを作製した。SSQパッシベーション層により信頼性を大幅に改善($\Delta V_{th} = 2.7 \Rightarrow 1.6$ V, PBS, 1000秒)することができ、シロキサン材料の膜中の吸水量並びに水素ガス量を低減することで、更なる改善($\Delta V_{th} = 1.6 \Rightarrow 1.3$ V, PBS, 1000秒)を確認した。また、SSQパッシベーション層剥離後の表面をXPS分析したところ、IGZO中の酸素欠損の抑制を確認した。これらの結果より、より高い信頼性を有するIGZO TFTを得るためには、パッシベーション層中の水分量、水素ガス量を低減する設計が重要であると共に、パッシベーション層形成によるIGZO中の酸素欠損抑制が信頼性向上に寄与していることを明らかにした。本研究により、IGZO TFTの更なる展開が加速されることを期待し、FPD産業の発展に貢献していきたいと考えている。

発表先

映像情報メディア学会 (ITE), The Society for Infor-

mation Display (SID) 主催 “第21回ディスプレイ国際ワークショップ” 2014年

引用文献

- 1) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono: *Nature*, **432**, 488 (2004).
- 2) T. Kamiya, et al.: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 44305 (2010).
- 3) T. -Y. Hsieh et al.: *Thin Solid Films*, **528**, 53 (2013)
- 4) J. Li et al.: *Vacuum*, **86**, 1840 (2012) si.
- 5) D. H. Cho, S. H. Yang, J. -H. Shin, C. W. Byun, M. K. Ryu, J. I. Lee, C. S. Hwang, H. Y. Chu: *J. Korean Phys. Soc.*, **54**, 531 (2009).
- 6) J. P. Bermundo, et al.: *AM-FPD 13*, **20** (2013), p. 10.
- 7) A. Tanabe, et al.: *IDW/AD' 12*, **19** (2012), p. 100.
- 8) J. P. Bermundo, et al.: *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **3** (2014), p. Q16.