

[研究助成 (A)]

低駆動電圧酸化物半導体薄膜トランジスタの 劣化機構解明と高信頼性化

Analysis of Ionic liquid induced degradation on amorphous IGZO semiconductor film

2191028



研究代表者

近畿大学 理工学部
電気電子工学科

准教授

藤井 茉美

[研究の目的]

フレキシブルな基板上にウェアラブルシート状コンピュータを実現するための基礎技術として、シート状ディスプレイ駆動の為の安定な省エネルギー薄膜トランジスタ (TFT) の実現を目的とする。非晶質 InGaZnO (a-IGZO) などの酸化物半導体は、室温で成膜することが可能であることから、フレキシブル素子への応用が期待できる。しかしながら、TFT などの電子素子は半導体だけではなく金属や絶縁膜を積層させて作製する必要がある、これらの構成材料も低温で高機能なものを選択しなければならない。そこで本研究では、イオン液体を応用した酸化物半導体電気二重層トランジスタの作製を提案した。イオン液体はゲル化させて薄膜状にすることが可能で、120℃程度の温度で形成できることから、PET フィルムなどのフレキシブル基板上に作製できる。また、界面に電気二重層が形成されるため、低駆動電圧化が可能になる。これにより、超低駆動電圧による省エネルギーフレキシブル素子実現が可能と考えた。

これまでに、酸化物半導体薄膜トランジスタにイオン液体を滴下し、図1に示すような電気二重層トランジスタを作製したところ、通常の酸化物絶縁膜を用いた場合より素子駆動信頼性が10倍になることを見出した。一方で、時定数の異なる2種類の特異的な劣化現象が見られ

た。一般的に酸化物半導体 TFT は、電圧を印加して駆動を続けると、絶縁膜中や半導体/絶縁体界面に電子がトラップされることで劣化する。しかし駆動を停止すると、極端に厳しい駆動条件で劣化させたのでなければ、トラップした電子がデトラップすることで劣化は回復する。

一方、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタでは、劣化が回復せず、通常のトラップによる劣化とは異なる現象が生じていることが示唆された。高信頼性フレキシブル素子の実現には、この劣化メカニズムを解明し、抑制することが必要である。そこで、劣化メカニズムの推定により、劣化抑制手段を提案、実証することを目的とした。

[研究の内容、成果]

イオン液体と酸化物半導体との界面で生じる特異的な反応があると予想し、イオン液体と半導体界面を保護する目的で、自己組織化単分子 (SAM) 膜を導入する。これは、金属や半導体上に自発的に1~2 nm程度の分子が並び、単分子層を形成する材料である。この材料を適切に選択することで、半導体表面物性を変化させることが可能となる。ここでは、1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane : FDTS を用いた。

SAM 膜の形成方法と条件を検討したところ、

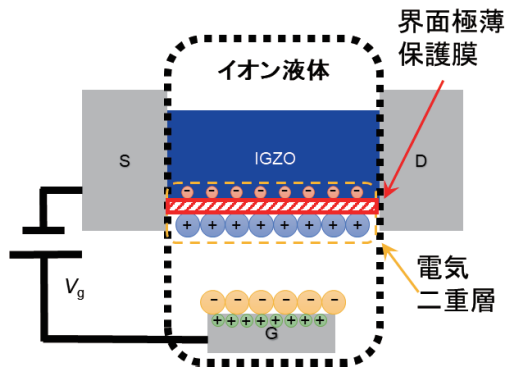


図1 作製素子の概略図

次の条件で化学気相堆積により a-IGZO 膜上に成膜できることを確認した。

- ① a-IGZO 基板を 120 °C, 2 分加熱
- ② 3 分, 大気冷却および窒素ブロー
- ③ a-IGZO 基板をテフロン容器に入れ, SAM 原液を 0.4 mL 滴下
- ④ 120 °C, 2 時間加熱
- ⑤ 120 °C, 5 分のポストアニール処理。

SAM 膜形成後, 接触角測定により表面状態の変化を確認した結果を図 2 に示す。SAM 膜上に超純水を滴下し, その液滴と基板が成す角度 (接触角) を協和界面科学製 DM-301 を用いて測定した。装置により滴下制御された液滴を固体表面へ着滴させ, 搭載されたカメラにより画像処理を行い, 接触角を自動測定する。接触角測定には一般的に $\theta/2$ 法 (A Half-angle Method) が用いられ, 液滴半径を r , 高さを h とすると, 次の式で接触角を求めることができる。

$$\tan\theta = \frac{h}{r} \quad \therefore \theta = 2 \tan^{-1} \frac{h}{r}$$

接触角は 90 度以下で親水性, 90 度以上で撥水性と判断され, さらに 10 度以下を超親水性, 150 度以上を超撥水性と区分される。接触角は試料表面の計 5 点での測定を行い, 平均値と標準偏差を算出した。保護層としての候補である SAM 形成前の a-IGZO 膜上では接触角が 57.4 ± 3.71 度に対して, 保護層 SAM を形成すると 103.8 ± 0.68 度となり, 表面の疎水性が向

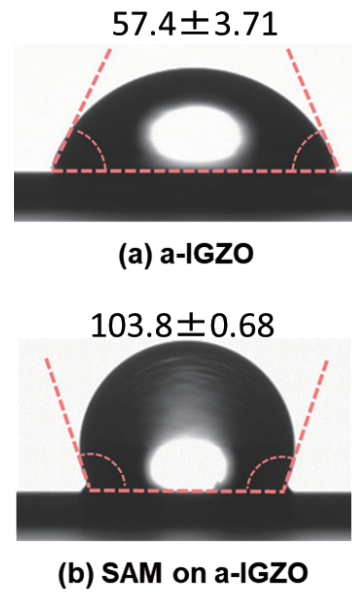
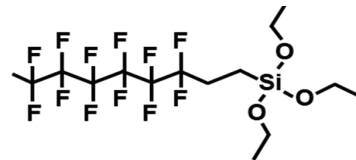
図2 (a) SAM 膜形成前の a-IGZO 膜上
(b) SAM 膜形成後の接触角測定結果

図3 用いた自己組織化単分子膜の構造

上した。このような変化は, 疎水性の SAM 膜を用いた影響であり, 図 3 のような構造を持った SAM 膜が基板表面に一様に形成されていることが確認できた。

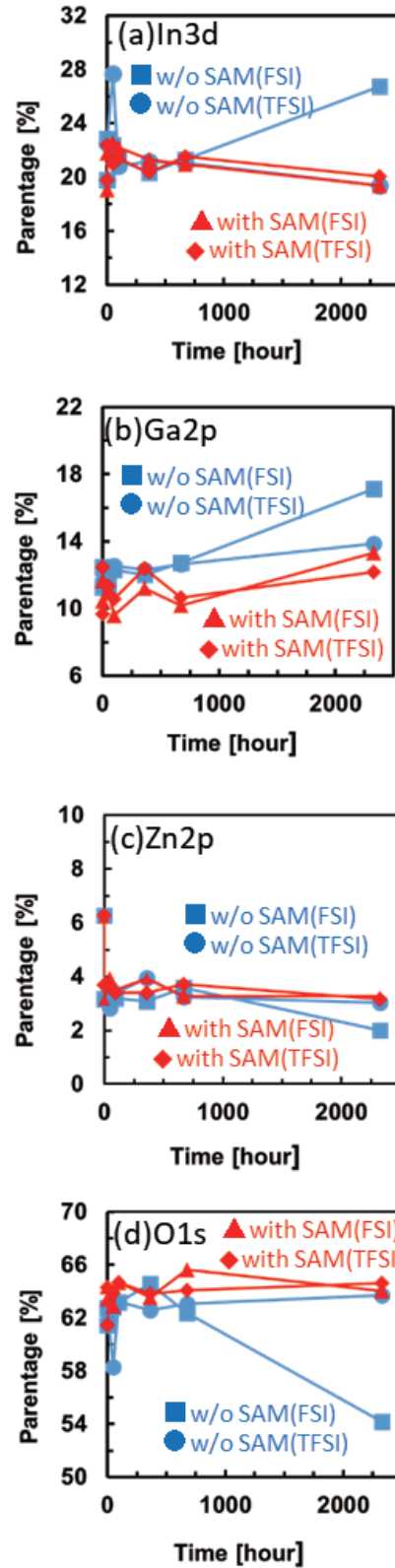
次に, X 線光電子分光法 (XPS: ESCA3057 特型装置: ULVAC PHI) を用いて試料表面の化学結合状態を分析した。測定試料はイオン液体を滴下前後の a-IGZO 表面であり, イオン液体, EMIM-TFSI (1-Ethyl-3-methylimidazolium - bis (trifluoromethylsulfonyl) imide), EMIM-FSI (1-Ethyl-3-methylimidazolium - bis (fluoro-sulfonyl) imide) を a-IGZO 上に滴下し, 表面化学結合の変化を分析した。これらのイオン液体は電気二重層トランジスタ作製時に電気特性の劣化が見られた際用いていたイオン液体であり, a-IGZO の劣化を引き起こす要因を含むと考えられた。イオン液体は一定時間経過後に a-IGZO 上から除去し, 時間に対する表面化学

結合状態の変化を分析した。この時、イオン液体を滴下した a-IGZO 基板は乾燥窒素置換された平均露点 -48°C のグローブボックス (GB) 中で保管した。X 線光源は Al モノクロ、データ処理時の帯電補正は In3d (Binding energy: 444.6) を用いた。スペクトルは、表面の同一個所を 30 回測定した平均を採用した。このように測定したスペクトルから、それぞれ In3d, Ga2p, Zn2p, O1s のスペクトル面積を算出し、経過時間に対してプロットした結果が図 4 である。青のプロットは SAM 膜を形成せずに、赤は SAM 膜を形成して、その上にイオン液体を滴下し、一定時間 GB 中で保管した後にイオン液体を除去して a-IGZO 表面の XPS 測定を行ったものである。

図 4 より、実験初期の短時間反応試料の段階で、特にインジウムと亜鉛に急激な変化が見られた。また、TMIM-FSI を用いた場合にすべての元素で長時間かけての緩やかな変化がみられる。これらは、反応過程としては 2 種類に分けて考えるべきと推測され、時定数の短い反応と長い反応があると思われる。“劣化過程が 2 種類ある”という点については、電気二重層トランジスタの電気特性劣化とも合致している。TMIM-FSI においては、TMIM-TFSI よりフッ素が少ないという特徴が影響した可能性が考えられるが、フッ素量による差であるかは今後の追加検討が必要である。

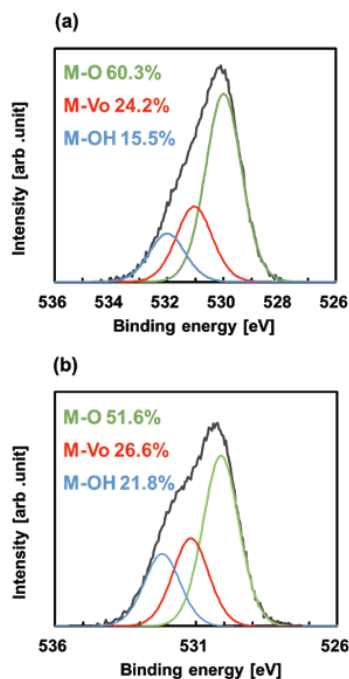
また、SAM 膜形成後は、短期間の反応については大きな変化が見られず初期に急激なピーク面積変化が生じているが、長時間を要する反応の変化が減少する傾向が見られた。特にインジウムと酸素のピーク変化の抑制が顕著であり、酸化インジウムに関連する変化に影響を与えていると考えられる。そこで、劣化現象のより詳細な分析のため、O1s ピークを分離することで酸素の結合状態分析を行った。図 5 は、イオン液体滴下有無で 2328 時間反応させた試料表面の O1s ピーク測定結果である。

今回の O1s ピーク測定結果は 3 つのガウス



青は SAM 膜形成有、赤は SAM 膜形成無の試料において、(a) In3d, (b) Ga2p, (c) Zn2p, (d) O1s の各ピーク面積比を示す

図 4 a-IGZO 表面のイオン液体との接触時間に対する結合ピーク面積変化



(a) イオン液体滴下無, (b) イオン液体滴下有, それぞれ 2328 h 反応させた試料の O1s 測定結果

図 5 SAM/a-IGZO の化学結合状態

分布関数に分離し、フィッティングすることが妥当と考えた。各ピークの結合エネルギーは金属-酸素結合に由来する 530.1 ± 0.1 eV (M-O), 酸素欠乏領域に隣接する酸素に由来する 531.0 ± 0.1 eV (O_{def}), OH など弱い結合の酸素に由来する 532.1 ± 0.1 eV (M-OH) であると考えられる。この分離ピークはそれぞれ図 5 の緑, 赤, 青に色分けして示した。反応前後で比較すると, a-IGZO の金属-酸素結合由来 (M-O) ピークは減少し, 弱い結合由来 (M-OH) ピークは増加した。この化学結合状態の変化は, イオン液体によって金属が引き抜かれる化学反応が生じたことが原因だと考えられる。以上より, イオン液体が IGZO に及ぼす劣化のうち時定数が長い反応は, 金属-酸素結合を弱い結合に変化させる反応であることが解った。この劣化反応は疎水性の自己組織化単分子膜による抑制効果が認められた。

[今後の研究の方向, 課題]

劣化抑制手段として提案した保護膜は長時間の劣化に対して効果があることを示した。これにより, 保護膜を導入した素子特性と劣化現象抑制効果の確認, およびフレキシブル基板上での実証に進める必要がある。

劣化メカニズムについては, 時定数の異なる 2 つの表面変化を見出すことができた。しかし素子特性の劣化における時定数と一致するか未検討であり, 今後素子特性と紐づけた確認が必要である。このような劣化を引き起こす要因は, EMIM-TFSI と EMIM-FSI で生じた差異についてさらに調査することで解明できると考える。

また, 短時間の反応については, 変化が急激であったことから詳細解明に至らず, 今後の課題である。

[謝 辞]

コロナ渦という困難な状況においても研究が進展し, 成果を報告できたのは, 本助成によるサポートを頂いたおかげであると深く感謝いたします。

[成果の発表, 論文等]

- [1] 藤井茉美, Bermundo Juan Paolo Soria, 石河泰明, 浦岡行治, 木瀬香保理, Self-heating suppressed structure of a-IGZO thin-film transistors, 第 19 回関西コロキウム・電子デバイスワークショップ, 龍谷大学大阪梅田キャンパス, 招待講演
- [2] Takanori Takahashi, Mami N. Fujii, Ryoko Miyanaga, Miki Miyanaga, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, Unique degradation under AC stress in high-mobility amorphous In-W-Zn-O thin-film transistors, *Applied Physics Express*, **13** 054003, 1-5 (2020)
- [3] Yukiharu Uraoka, Takanori Takahashi, Kahori Kise, Juan Paolo Bermundo, Mami Fujii, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, Hot Carrier Degradation in High Mobility Metal Oxide Thin Film Transistors, The 20th International Meeting on Information Display, Virtual, (2020), Invited