

## 先端研究施設共用促進事業

## 「安定同位元素イメージング技術による産業イノベーション」利用成果報告書

北海道大学 創成研究機構長 殿

下記の通り、利用成果を報告します。

利用者名	出光興産株式会社 先進技術研究所			
代表者	氏名	鞆津 典夫	役職	上席主任研究員
	所属部署	解析技術センター 第一解析技術室		
	所在地	〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280		
	電話番号		FAX 番号	
	メール			
連絡担当者	氏名	寺井 恒太	役職	
	所属部署	解析技術センター 第一解析技術室		
	所在地	〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1280		
	電話番号		FAX 番号	
	メール			
利用課題名	透明酸化物導電材料のキャリア発生機構の解明			
利用施設名	北海道大学 同位体顕微鏡システム			
利用期間	平成 21 年 10 月 1 日 ~ 平成 22 年 3 月 31 日			
	<input checked="" type="checkbox"/> 報告書公開の延期を希望する。(平成 24 年 4 月まで)			

## ● 利用成果

【利用の目的・内容】 異分野の方にも理解できるよう簡潔に記述してください。

電界効果型トランジスタは、半導体メモリ集積回路の単位電子素子、高周波信号増幅素子、液晶駆動用素子等として広く用いられており、現在、最も多く実用化されている電子デバイスである。そのなかでも、表示装置のめざましい発展に伴い、液晶表示装置(LCD)のみならず、エレクトロルミネッセンス表示装置(ELD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)等の各種表示装置において、表示素子に駆動電圧を印加して表示装置を駆動させるスイッチング素子として、薄膜トランジスタ(TFT)が多用されている。

TFT 材料としては、シリコン半導体化合物が最も広く用いられており、一般に、液晶駆動用素子等には、大面積化の要求からアモルファスシリコンが用いられている。しかしながら、アモルファスシリコンはスイッチング速度が遅いため、表示装置を駆動するスイッチング素子として使用したときに、高速な動画の表示に追従できない等の問題がある。このような状況下、シリコン系半導体薄膜(アモルファスシリコン)よりも安定性、スイッチング速度が優れることから、酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )等をベースとした酸化物半導体材料が次世代の TFT 材料として注目を集めている。本材料はテレビなど既存市場のパネルを高精細、高速化し、さらにフレキシブル・ディスプレイのような新しい市場で活用されており、Snを添加した材料が用いられており、これとは特性が異なる Zn ドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$  を出光興産は液晶ディスプレイの透明電極材料用途に独自に開発し、実用化し、更に TFT 材料の開発を行っている。

しかしながら、使い慣れたアモルファスシリコンに代えて、量産する製品に酸化物半導体材料を導入する場合、実用化に向けて検討すべき課題は多い。 $\text{In}_2\text{O}_3$  を基本とした透明酸化物導電膜の電気伝導性を制御する因子はまだまだ不明なことが多く、物性にばらつきが発生することが問題となっている。電気伝導性と関係するキャリア濃度のばらつきには、 $\text{In}_2\text{O}_3$  の構造欠陥などに取り込まれる酸素、水素や水酸基などがキャリア生成に影響を及ぼしていると考えられるが詳細は不明である。また、存在量が少ない毒性がある In を用いなければならないことも問題となっている。

またSi系半導体で結晶粒界と結晶配向は電気伝導性に大きな影響を及ぼすことが知られており、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系酸化物でも結晶粒界、結晶配向がキャリア移動度低下の一因となることが予想され、ドーパントとして用いられる Zn、Snなどが結晶構造中に満遍なく取り込まれているか、または偏析しているかもわかっておらず、添加金属と物性との関連も不明確である。

空間分解能および元素分解能の高い同位体顕微鏡を用いる事で薄膜中への酸素、水素、水酸基の取り込まれ方及び、結晶質・非晶質構造との関係、更に添加する金属との関係を明らかにでき、電気伝導性制御のための重要な指針が得られ、高性能な材料開発や新規材料を提案できる。

### 【成果の概要】

酸化物半導体をTFTへ適用してきた中で生じた問題点として、主に以下の3点が挙げられ同位体顕微鏡を用いることで2点は明らかにでき、1点は懸案事項として残った。

(1) キャリアを制御するためにドーブした不純物が結晶粒界で偏析しているか否か。

ドーブした不純物が偏析し、結晶構造中に取り込まれていない可能性がある。現在までに、Zn ドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$  薄膜について XRD、EXAFS、TEM-EDX、SIMS で解析を行ってきたが、結晶構造解析では、Zn が In サイトを置換していることを確認しているが、In サイトを置換していない Zn も存在しているが、In サイトを置換していない Zn の偏析の証拠が下記のような状況で分からない。①TEM-EDX では感度不足。②SIMS は深さ方向の組成マッピングを取ることが可能であるが、薄膜面内の高分解能がない。今回、同位体顕微鏡を用い、結晶粒界などへの偏析がないことを確認した。

(2)  $\text{In}_2\text{O}_3$  や Zn ドープ  $\text{In}_2\text{O}_3$  については薄膜を堆積した後、大気中(酸素存在下)でポストアニールを行い、薄膜を結晶化させているが、膜中への酸素取り込み量やその分布は不明である。性能には影響がある。

$\text{In}_2\text{O}_3$  構造内の酸素欠損に取り込まれた水酸基、水素などがキャリア生成に影響を及ぼしていると考えられているが、実験的なデータがない。酸素、水素の同位体を用い、元素比を同位体顕微鏡で調べ、もともと存在する元素と後処理工程で入り込む酸素、水酸基、水素を見分け、キャリア生成因子を明確にできた。

(3) 多結晶Si半導体の研究例では、結晶粒界および結晶配向性がキャリアの移動度に影響を及ぼしていることが示されており、 $\text{In}_2\text{O}_3$  を用いた膜でも同様の影響があるか解明。

X線回折、電子線後方散乱(EBSP)で結晶粒が数  $\mu\text{m}$  程度で結晶配向が異なっていることを確認した。結晶配向の異なる結晶粒ごとの取り込まれた酸素量等を2次元マッピングすることで、結晶成長とガス雰囲気との関係を明らかにしようとしたが分解能が不足のためできないと判断した。

**【社会・経済への波及効果の見通し】** 研究成果によってもたらされる知的資産の形成、新技術の創製などを記述してください。

酸化物半導体においてもシリコン系半導体薄膜のように結晶粒界の制御法を確立することが出来れば、テレビなど既存市場のパネルを高精細、高速化し、さらにフレキシブル・ディスプレイのような新しい市場を開拓する可能性がある。近年では、電機メーカー各社から酸化物半導体を用いた液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、電子ペーパー等が試作、発表されている。電機メーカー各社で酸化物半導体の製膜プロセスは異なっており、材料メーカーとして製膜プロセスに応じた薄膜組成やガス雰囲気を提案していくことが求められる。以上のような観点から、同位体顕微鏡を用いて薄膜組成やガス雰囲気による結晶粒界の形成機構を把握することにより、酸化物半導体の実用化に向けた取り組みが前進すると考えている。

結晶粒・結晶配向性の違いは薄膜の電気伝導性を大きく変化させてしまい、TFT作製時のデバイス特性のばらつきを助長する。また、各FPDメーカーによって薄膜堆積装置は大きく異なり残留するガスや水も異なる。膜中の酸素・水素取り込みの状態を理解し、安定した伝導性を得られる薄膜作製条件を得ることはデバイス開発上もっとも重要な知見であり、製膜プロセスに応じた薄膜組成やガス雰囲気を規定することは、量産化に重要な情報となる。

本研究により得られた結果より  $\text{In}_2\text{O}_3$  の系酸化物の電導性制御法を明確にすることができれば、物性安定化のために必要な薄膜作成条件を得ることができるため工業的影響は大きい。また得られた知識を応用することでキャリア安定化や移動度制御を目的とした新材料設計に役立つものと考えられる。

受付日	平成 22年 7月 13日	受付者	阿部
-----	---------------	-----	----