



酸化物半導体 IGZO デバイスプロセスへの ホウ素イオン注入技術の応用検討

Investigation of Boron Implantation Technique Application for Oxide
Semiconductor IGZO Device Processing

宇井 利昌*
Toshimasa Ui

安田 圭佑
Keisuke Yasuta

松尾 大輔
Daisuke Matsuo

酒井 敏彦
Toshihiko Sakai

安東 靖典
Yasunori Andoh

立道 潤一
Junichi Tatemichi

酸化物半導体である In-Ga-Zn-O (IGZO) を用いた電子デバイスは、次世代フラットパネルディスプレイへの応用が期待されている。日新イオン機器(株)および日新電機(株)は IGZO 薄膜へのイオン注入技術の応用を目的とし、イオン注入において一般的に用いられるホウ素イオン B⁺ を IGZO 薄膜へ注入し、光学的・電気的特性を分析・評価した。その結果、B⁺ の注入技術が IGZO 電子デバイス、特に薄膜トランジスタ (TFT) のソース・ドレイン領域の抵抗値低減において有効であることを示した。

Electronic devices using oxide semiconductor In-Ga-Zn-O (IGZO) are attracting attention as next-generation flat panel displays. In order to apply ion implantation technique to IGZO films, Nissin Ion Equipment Co., Ltd. and Nisshin Electric Co., Ltd. performed conventional ion B⁺ implantation in IGZO films and investigated their optical or electrical properties. The result shows that controlling the resistance of IGZO films by B⁺ implantation is useful for the IGZO electronic devices, especially for reducing the resistance in the source and drain region of the IGZO thin-film transistors.

キーワード：フラットパネルディスプレイ (FPD)、酸化物半導体、IGZO、ホウ素、イオン注入

1. 緒 言

次世代のフラットパネルディスプレイ (FPD) 分野に求められるエレクトロニクス技術においては、安価、透明性、柔軟性、および大面積化を実現可能な技術が求められており、これらの実現のためには、プロセスの簡易化と低温化、透明材料、および柔軟性基板の開発が必要である。現在、次世代 FPD への使用が期待されているインジウム (In)、ガリウム (Ga)、亜鉛 (Zn) の各酸化物から成る半導体 (IGZO) は、高集積回路、フレキシブルディスプレイ、透明ディスプレイ、低消費電力ディスプレイが実現可能な特性を有し、次世代 FPD への応用を目的として、広く研究・開発が進められている。

近年、真空中でプロセスで作製された IGZO を用いた薄膜トランジスタ (以下、TFT: Thin Film Transistor) は、高速動作、低消費電力、高耐圧が実現されている^{(1),(2)}。さらに、IGZO TFT を高性能化するため、プラズマ照射⁽³⁾、エキシマレーザー照射⁽⁴⁾、およびイオン注入^{(5),(6)} によるソースおよびドレイン領域の低抵抗化が検討されており、その有効性が報告されている。これらの技術の中で、イオン注入法は微細化・集積化・生産性において優れた長所を有するが、低抵抗化のメカニズム解明については充分になされていない。その理由としては、低抵抗化の挙動が単純に原子・分子質量やイオン価数に依存せず、簡単でないためである。日新イオン機器(株)のディスプレイ用大型イオン注入装置において、注入可能なイオン種は多く、様々な必要条件に応じたプロセス応用の可能性を有しており、その応用

範囲をさらに拡大させるため、イオン注入による IGZO 薄膜のシート抵抗値制御技術を検討している。

本稿では、既存シリコンプロセスのイオン注入技術において、従来用いられているホウ素イオン (B⁺) に着目し、ガラス基板上に成膜された IGZO 薄膜へのイオン注入および分析を行った研究結果を報告する。

2. イオン注入の要素技術検討

2-1 イオン注入 IGZO 薄膜のシート抵抗値評価

透明ガラス基板 (厚み 0.5 mm) 上にプラズマスパッタ装置⁽⁷⁾ を用いて堆積された厚さ 50 nm 程度、シート抵抗値 $R_s = 10^{12} \Omega / \text{sq.}$ 程度の IGZO 薄膜に対し、イオン注入装置⁽⁸⁾ を用い、平均注入深さ 15 nm 程度、注入量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でさまざまなイオン種を注入した後、室温のホール測定により R_s 評価を行った。図 1 に未注入 IGZO 薄膜および各イオン種注入後の IGZO 薄膜の R_s 測定結果を示す。

本結果から、未注入の IGZO 薄膜と比較して、注入後の IGZO 薄膜は、注入したイオン種によらず、 R_s が低下し、特に B⁺, C⁺, Ne⁺, Ar⁺ の注入が R_s の低減に有効であることがわかった^{(9)~(12)}。このうち希ガスイオンである Ne⁺, Ar⁺ は、自身がドナーにもアクセプターにもならず、注入により生じる IGZO 薄膜中の酸素欠損 Vo が抵抗値を低減させることがわかっている^{(11),(12)}。一方、B⁺ あるいは C⁺ 注入結果について、原子質量や価数は他のイオン種と中間の値

であり、その低抵抗化のメカニズムは単純ではないことがわかる。

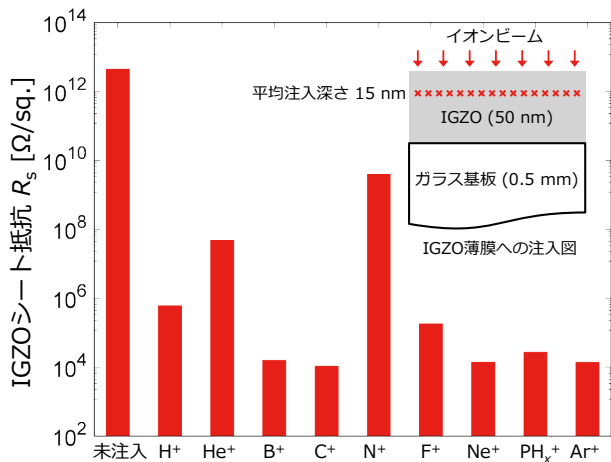
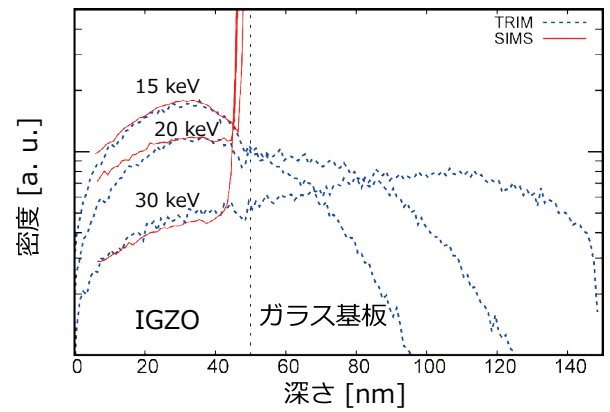


図1 未注入および各種イオン注入後の50 nm厚IGZOシート抵抗値 R_s

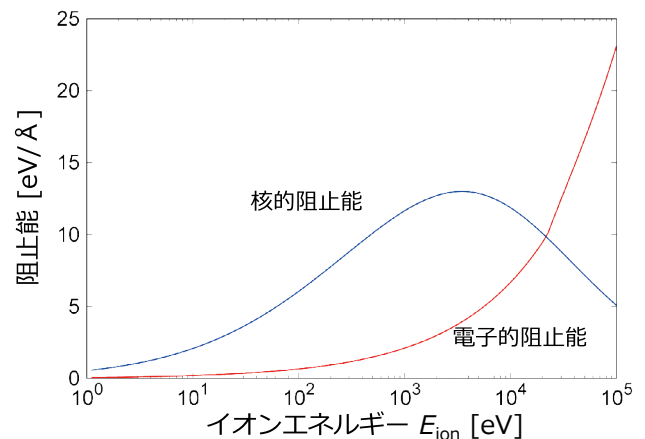
2-2 B⁺注入IGZO薄膜の電子輸送特性評価

IGZO薄膜の低抵抗化にB⁺注入が有効であることがわかり、深さおよびIGZO R_s の制御技術を確立するため、IGZO (50 nm) / ガラス基板構造に対し、イオンエネルギー E_{ion} が15-30 keVの範囲で注入を行った。さらに、注入されたBの深さ方向密度プロファイルを得るため、シミュレーター (TRIM: Transport of Ions in Matter⁽¹³⁾) による計算および二次イオン質量分析 (SIMS) を行った。図2 (a) に得られたIGZO (50 nm) / ガラス基板中のB密度の深さプロファイルを示す。IGZO膜中においてTRIMとSIMSのプロファイルは整合している。なお、IGZO / ガラス界面近傍より深い領域においてはTRIMとSIMSより見積もられたB密度プロファイルが整合していないが、これはガラス基板に含有されるBのバックグラウンドによるものである。図2 (b) にIGZO薄膜中のB密度プロファイルよりSIMSとTRIMにより見積もられたBに対するIGZOの阻止能 (IGZO薄膜を進むB⁺が原子核あるいは電子との相互作用によって失う E_{ion} の程度を表す量である核的阻止能および電子的阻止能) を示す。

一方、B⁺注入によるIGZO R_s 低減において、 E_{ion} の最適化を目的とし、 E_{ion} は5-80 keVの範囲、注入量は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 一定とし、注入後、 R_s を測定した。さらに、後工程の熱処理効果も考慮し、B⁺注入後にN₂雰囲気あるいは大気中で250℃、1 hourの熱処理を行ったサンプルも用意し、 R_s を測定した。図3にHall測定により得られたIGZO R_s の E_{ion} 依存性を示す。10-20 keVの領域では、 E_{ion} の増大に伴い、 R_s が減少する。これは E_{ion} の増大に伴い、IGZO薄膜表面から低抵抗化される領域が増大することに起因している。一方、20-80 keVの領域では、 E_{ion} の増大に伴い、 R_s



(a) IGZO (50 nm) / ガラス基板のB密度分布



(b) IGZO薄膜中におけるB⁺の阻止能

図2 IGZO (50 nm) / ガラス構造に対する、各イオンエネルギーにおけるB密度の深さ方向プロファイル、および測定とシミュレーションを組合せて見積もられたIGZOのB阻止能 (発表論文 Fig.1 (©ITE, SID 2021) の和訳)

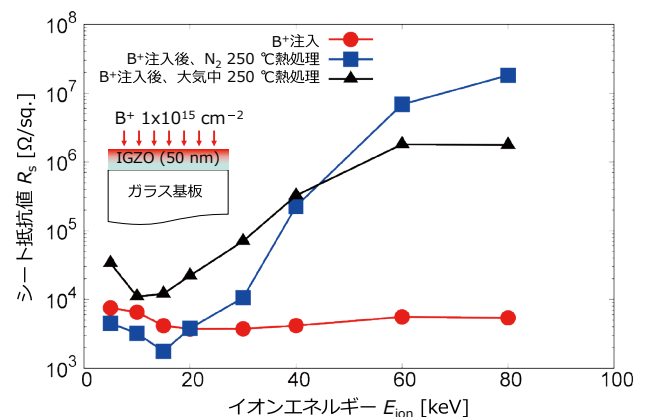


図3 IGZO (50 nm) / ガラス構造へのB⁺注入量を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ に揃えつつ、注入直後、注入後N₂雰囲気熱処理、および大気中熱処理した場合のシート抵抗値 R_s のイオンエネルギー E_{ion} 依存性 (発表論文 Fig.2 (©ITE, SID 2021) の和訳)

が増大する。これは、**図2 (a)**に示すようにIGZO薄膜を貫通するBが増え、IGZO膜中に残るB量が減少すること起因していると考えられる。さらに、熱処理後について、抵抗値の増減挙動が大きくなることがわかった。これは、IGZO薄膜中のBが熱処理によって、何らかの化学反応を引き起こしていることを示唆している。さらに、熱処理時の雰囲気によっても、 R_s 値に違いがあった。これは大気中熱処理の場合、 H_2O や O_2 が酸化剤として働き、注入によって増大したIGZO薄膜中のVoが、熱処理により減少している可能性が示唆される。以上の結果は、絶縁膜/IGZO構造において、プラズマ処理では絶縁膜を除去した後、IGZO薄膜を低抵抗化する必要がある場合と比較して、イオン注入では大気や酸化剤となる分子に触れることなく、絶縁膜越しにIGZO薄膜を低抵抗化可能であることを示す。これはイオン注入技術のIGZOデバイスプロセス応用への大きな有用性を示す結果の一つである。

注入された B^+ の挙動をより詳細に調べるため、IGZO薄膜の電子輸送特性の面直方向深さ依存性を分析した。**図4**に分析プロセスフローを示す。厚さ180 nmのIGZO膜をガラス基板上に成膜し、 $E_{ion} = 50$ keV, 注入量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の B^+ 注入を行った後、IGZOパターニングおよびオーミック電極形成を行った。その後、分光エリプソメトリによるIGZO膜厚 d 評価、Hall測定、およびウェットエッチングを繰り返し行い、電子輸送特性を評価した。**図5**に得られた R_s 、Hall移動度 μ_{meas} およびシートキャリア密度 n_{meas} のIGZOエッチング深さ x 依存性を示す。ここで x について、IGZO成膜時の厚さ(180 nm)を t とすると $x = t - d$ の関係から見積もられる。 R_s は $x < 150$ nmにおいて緩やかに増加し、 $x > 150$ nmにおいて急激に増加することがわかった。さらに、 μ_{meas} および n_{meas} は $x < 150$ nmにおいて緩やかに減少し、 $x > 150$ nmにおいて急激に減少することがわかった。以上の結果はIGZO薄膜の $x = 0-150$ nmの領域で高密度電子が生成されていることを示唆している。

以上の結果では、エッチングされ残ったIGZO膜の平均化された電子輸送特性しかわからないため、深さ方向の情報より定量的に評価するため、並列コンダクタンスモデルを考え、IGZO薄膜の深さ方向を関数とする局所的電子密度 n_j および局所的Hall移動度 μ_j プロファイル进行分析する。

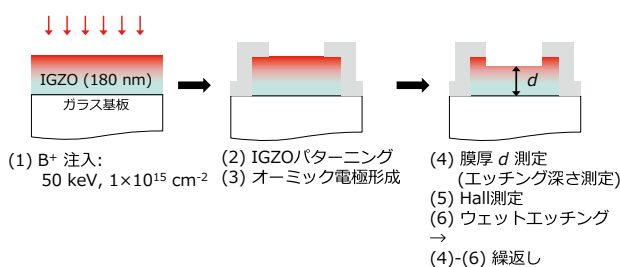


図4 B^+ 注入されたIGZO薄膜の電子輸送特性の深さ方向依存性の分析試験プロセスフロー

図6に並列コンダクタンスモデル図を示す。このモデルではHall測定においてIGZO薄膜を流れる電子の導電率が、各層の並列接続の合成で記述される。

さらに、Hall測定において弱磁場近似(移動度 μ と磁束

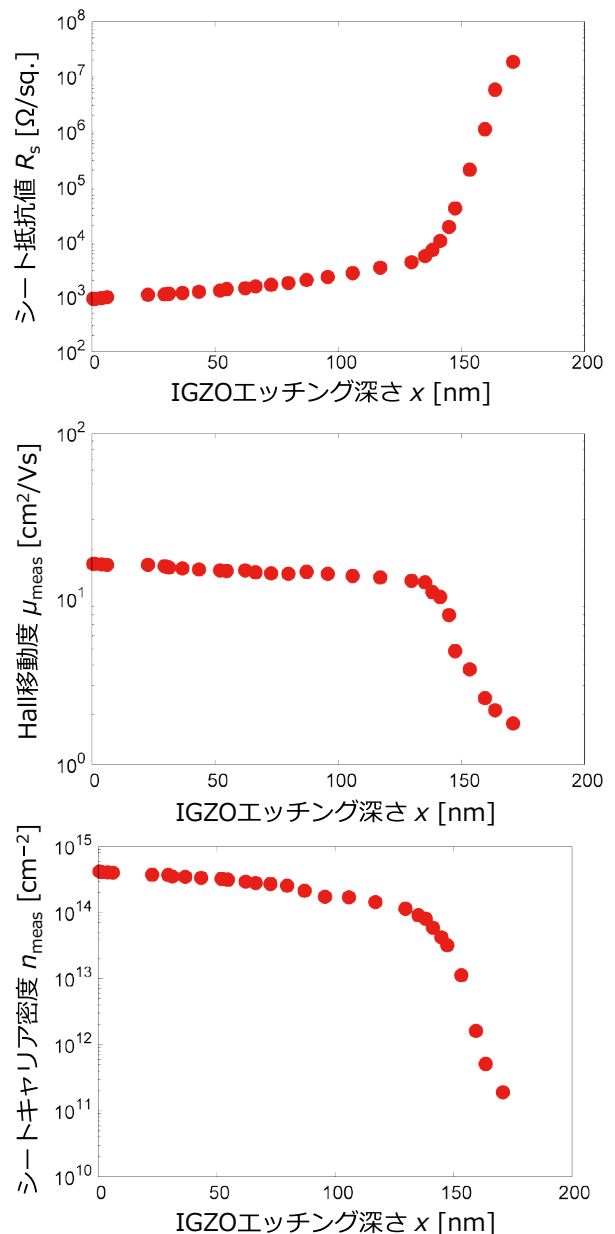
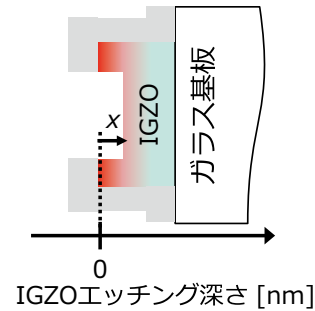


図5 B^+ 注入されたIGZO薄膜の電子輸送特性の深さ方向依存性(発表論文Fig.4 (©ITE, SID 2021)の和訳)

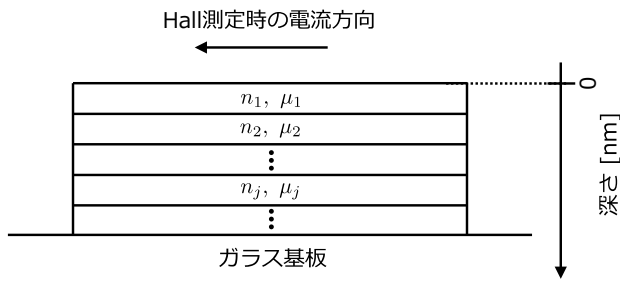


図6 IGZO薄膜の深さ方向を関数とする局所的電子密度 n_j およびHall移動度 μ_j の並列コンダクタンスモデル図(発表論文 Fig.5 (©ITE, SID 2021)の和訳)

密度 B の積 $\mu B \ll 1$ が成り立つ場合、次の連立方程式が成立する。

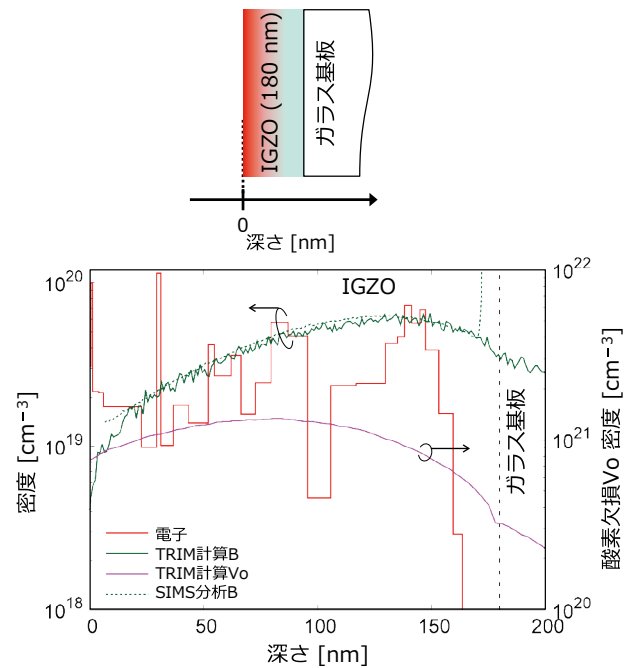
$$\sigma_{\text{meas}} \simeq \sum_j \sigma_j, (\sigma_{\text{meas}} = n_{\text{meas}} \cdot \mu_{\text{meas}}, \sigma_j = n_j \cdot \mu_j) \dots (1)$$

$$\sigma_{\text{meas}} \cdot \mu_{\text{meas}}^2 \simeq \sum_j \sigma_j \cdot \mu_j^2 \dots (2)$$

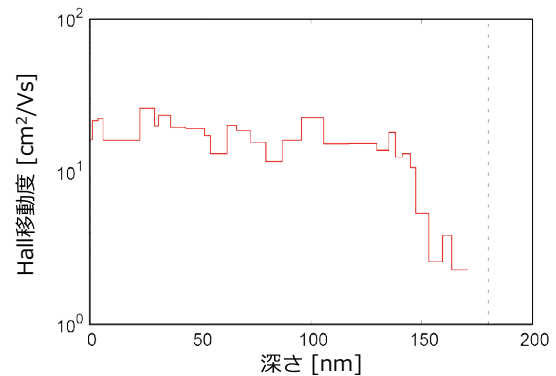
ここで、 n_{meas} は測定されたキャリア密度、 μ_{meas} は測定されたHall移動度である。なお、本Hall測定において、 $B \sim 0.35$ Teslaであり、IGZOは $\mu \sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のため、 $\mu B \sim 0.00035$ であり、弱磁場近似 $\mu B \ll 1$ が成立する。図5に示すHall測定結果、および(1)、(2)の連立方程式を用い、IGZO薄膜の深さ方向を関数とする n_j プロファイルを図7(a)に示す。加えて、図2(b)に示す2つの阻止能を用いTRIM計算したIGZO膜中のB密度プロファイルおよびSIMSプロファイルも示す。さらに、IGZO薄膜を構成する各原子の結合エネルギーを一般的な値 $\sim 3 \text{ eV}$ とし、TRIMにより計算されたVo密度プロファイルも併せて示す。まず、IGZO膜中のB密度プロファイルについて、TRIM計算結果はSIMSと良く一致している。さらに、 n_j 、Vo、およびBの各密度プロファイルの比較により、IGZO表面(深さ0 nm)からの深さ $< 100 \text{ nm}$ において、電子を生成するVoのプロファイルは n_j プロファイルとは整合性が取れるが、深さ $\sim 150 \text{ nm}$ 近傍にピークを有するVoプロファイルとは大きく異なる。しかしながら、B密度プロファイルは $\sim 150 \text{ nm}$ 近傍にピークを有し、Voと整合性がある。一方、図7(b)に連立方程式(1)、(2)を用いて計算された μ_j プロファイルを示す。深さ0-150 nmまで μ_j は $10\text{-}20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。以上より、BそのものがIGZO低抵抗化に寄与している可能性が示唆された。

2-3 B注入IGZOのX線光電子分光評価

IGZO薄膜中のBの挙動を別の観点から分析するため、 B^+ 注入IGZO薄膜の R_s 低減、および分子の結合状態を評価した。具体的には、図3に示す最も R_s の低い条件 $E_{\text{ion}} = 15 \text{ keV}$ および注入量 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の注入直後と N_2 熱処理後のIGZO薄膜をX線光電子分光法(XPS)で分析した。比較のため、未注入および未注入かつ N_2 熱処理後のIGZO薄



(a) 電子、B、Vo密度プロファイル

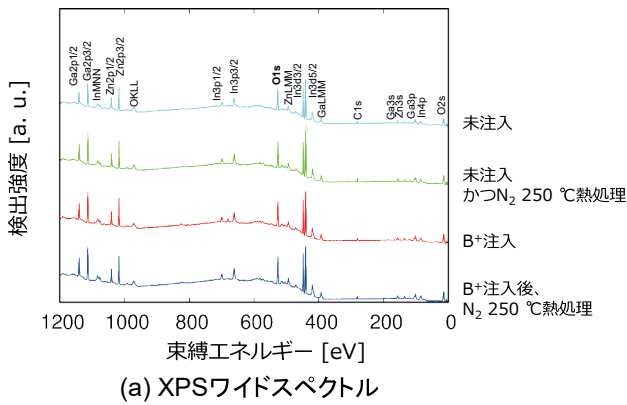


(b) Hall移動度プロファイル

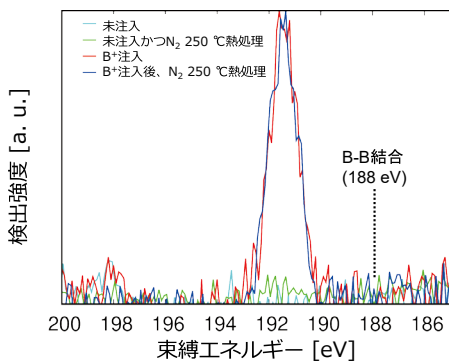
図7 IGZO薄膜の深さ方向を関数とする電子、Vo、およびB密度プロファイルおよびHall移動度プロファイル(発表論文 Fig.6 (©ITE, SID 2021)の和訳)

膜も併せて評価した。用いたX線はAl K α (1286.6 eV)である。図8(a)に得られたワイドスペクトルを示す。得られた元素スペクトルは全て同定でき、IGZOを構成する元素スペクトル以外では、注入されたBに関するスペクトル、大気中で表面に付着した炭素Cに関するスペクトル以外の元素由来のスペクトルは見られなかった。なお、XPSの測定中の試料帯電による束縛エネルギーのシフト補正は図8(a)に示すC1s (284.6 eV)にて行った。

図8(b)に得られたB1sスペクトルを示す。未注入IGZOについては、熱処理の有無に関わらず、Bに関するピークは出てこなかった。一方、B注入IGZOについては、熱処理の有無の両者について、192 eV付近にピークが観測された。ここで、



(a) XPSワイドスペクトル

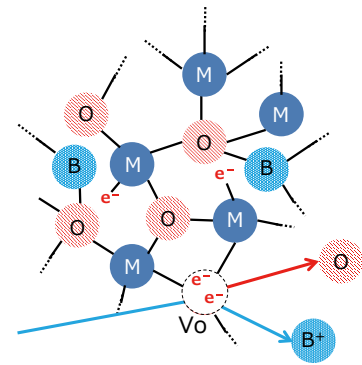


(b) XPS B1sスペクトル

図8 IGZO薄膜のX線光電子分光のワイドスペクトルおよびB1sスペクトル (発表論文Fig.3 (©ITE, SID 2021)の和訳)

- (1) BがBと結合 (B-B結合) した場合の束縛エネルギーは188 eV⁽¹⁴⁾であり、得られた束縛エネルギーはそれよりも大きいことがわかる。
- (2) 電子を引き付ける度合いを示す電気陰性度を比較すると $Zn (1.65) < In (1.78) < Ga (1.81) < B (2.04) < O (3.44)$ である。

の2点を考慮すると、注入されたBは、Bよりも電気陰性度の大きな元素との結合の影響を受けている。すなわち、BはOとの結合 (B-O結合) が支配的であると考えられる。よって、電子輸送特性評価結果とXPS結果を合わせることで、B注入によりIGZOは注入中に生成されるVoのみならず、BそのものがIGZO薄膜の抵抗値を低減していることが示唆された。なお、熱処理の有無でB1sに有意差が見られないのは、測定ノイズに両者の差が埋もれてしまったこと、測定中のX線により与えられるエネルギーが熱処理の差を無くしてしまったなどの様々な可能性がある。以上より、図9にIGZO薄膜に注入されたBによりRsが低減するモデル図を示す。注入B+がスパッタリングによりVoを生成しつつ、さらにIGZO薄膜中に留まったBがOと結合することで金属原子(In, Ga, Zn)-O結合を切り、未結合手を発生させる。未結合手の電子はその場に局在せず、キャリアとして機能することにより、IGZO Rsが低減すると考えられる。



M: 金属原子 (In or Ga or Zn)

図9 B+注入によるIGZO抵抗値の低減モデル図

3. 結 言

以上、FPD技術におけるIGZOデバイス、特にIGZO TFTへのイオン注入装置の応用を目的とし、B+注入によるIGZO Rs制御技術の検討結果を報告した。Hall測定より好適なB+注入条件を分析・評価した。さらにXPS測定より、注入後にVoのみならず、Bそのものの寄与によりRsの低減を実現できることを明らかにした。

上記の知見は、イオン注入法がIGZO薄膜デバイスプロセスにおいて有用であることを示すとともに、さらなる性能改善の可能性を有するため、今後も検討を続けていく所存である。

参 考 文 献

- (1) K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, Nature **432**, 488 (2004)
- (2) T. Kamiya, K. Nomura and H. Hosono, J. Disp. Technol. **5**, 273 (2009)
- (3) H. Jeong, B. Lee, Y. Lee, J. Lee, M. Yang, I. Kang, M. Mativenga and J. Jang, Appl. Phys. Lett. **104**, 022115 (2014)
- (4) M. Nakata, H. Tsuji, Y. Fujisaki, H. Sato, Y. Nakajima, T. Takei, T. Yamamoto and T. Kurita, Appl. Phys. Lett. **103**, 142111 (2013)
- (5) R. Chowdhury, M. Kabirb, R. Manleyc and K. Hirschman, ECS Transactions **92**, 135 (2019)
- (6) L. Qian, W. Tang and P. Laia, ECS Solid State Lett. **3**, 87 (2014)
- (7) D. Matsuo, R. Miyanaga, T. Ikeda, S. Kishida, Y. Setoguchi, Y. Andoh, M. N. Fujii and Y. Uraoka, Proc. the **25th** IDW, 560 (2018)
- (8) S. Dohi, H. Kai, T. Nagao, T. Matsumoto, M. Onoda, K. Nakao, Y. Inouchi, J. Tatemichi and M. Nukayama, The Nissin Electric Review **62**, 17 (2017)
- (9) T. Ui, R. Fujimoto, K. Yasuta, D. Matsuo, T. Sakai, Y. Setoguchi, E. Takahashi, Y. Andoh and J. Tatemichi, Proc. the **27th** IDW, 315 (2020)
- (10) K. Yasuta, T. Ui, T. Nagao, D. Matsuo, T. Sakai, Y. Setoguchi, E. Takahashi, Y. Andoh and J. Tatemichi, Proc. the **28th** IDW, 956 (2021)
- (11) T. Ui, R. Fujimoto, T. Sakai, D. Matsuo, Y. Setoguchi, Y. Andoh and J. Tatemichi, Proc. the **27th** AM-FPD, 115 (2020)
- (12) K. Yasuta, T. Ui, T. Ikeda, D. Matsuo, T. Sakai, S. Dohi, Y. Setoguchi, E. Takahashi, Y. Andoh and J. Tatemichi, Proc. the **28th** AM-FPD, 77 (2021)
- (13) J. Ziegler and J. Biersack, Stopping Power and Range of Ion in Matter (2008)
- (14) A. Thompson, and D. Vaughan, X-RAY DATA BOOKLET (2009)

執 筆 者

宇井 利昌* : 日新イオン機器(株)
 マテリアルサイエンス博士
 AM-FPD '20 Best Paper Award



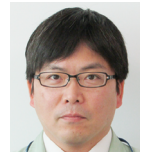
安田 圭佑 : 日新イオン機器(株)



松尾 大輔 : 日新電機(株) 主任
 工学博士
 AM-FPD '17 ECS Japan Section
 Young Researcher Award,
 IDW '17 Outstanding Poster Paper
 Award



酒井 敏彦 : 日新電機(株) 主査
 IDW '18 Outstanding Poster Paper
 Award



安東 靖典 : 日新電機(株) 技監
 特別フェロー
 工学博士



立道 潤一 : 日新イオン機器(株) 技術主幹



*主執筆者

本論文は、IDW '21で発表した内容(Proceedings of The International Display Workshops vol. **28**, 2021, FLX5/FMC6-3, pp. 956-959.)に基づき作製した論文である: 以下、発表論文。発表論文より引用した部分は Copyright が The Institute of Image Information and Television Engineers and The Society for Information Displayに帰属し、©ITE, SID 2021と記述する。