

アモルファス酸化物半導体と 21世紀のディスプレイ

神谷 利夫、井手 啓介、細野 秀雄 東京工業大学



内 容

1. テレビジョン・ディスプレイの歴史
2. a-IGZO TFT/ディスプレイの開発
3. AOSの特徴と材料科学

内 容

1. テレビジョン・ディスプレイの歴史
2. a-IGZO TFT/ディスプレイの開発
3. AOSの特徴と材料科学

テレビジョン・ディスプレイの歴史

・高柳健次郎先生 「日本のテレビの父」

世紀最大のメディア「テレビ」を創ったひと、高柳健次郎博士の軌跡

<https://www.titech.ac.jp/public-relations/about/stories/kenjiro-takayanagi>

1899年 静岡県浜名郡和田村(現 浜松市)に生誕

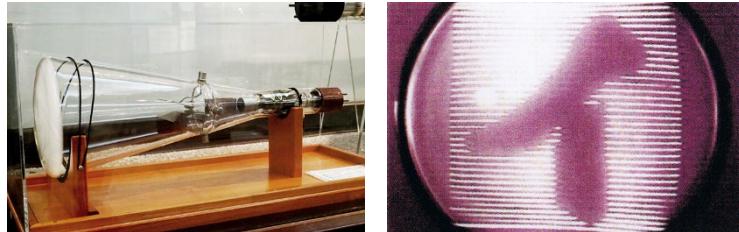
1919年 東京高等工業学校(現 東工大)附設工業教員養成所 入学

1921年 神奈川県立工業学校(現 神奈川工業高等学校) 教諭

1924年 浜松高等工業学校(現 静岡大学工学部) 助教授



1926年 世界最初の電子式テレビジョンの開発



1940年 テレビの実験放送

・ブラウン管

1987年 ブラウンが陰極線管を発明

1907年 ボリス・ロージングがブラウン管を使った受像装置を発案

2000年: 21世紀へ

20世紀に、置いてゆくもの。

21世紀に、持ってゆくもの。

シャープ「液晶世紀」

1987年 3型カラー液晶TV発売

2001年1月1日 液晶TV AQUOS発売

<https://www.youtube.com/watch?v=-lpheAs9Y4A1>



「21世紀はソフトエレクトロニクスの時代」

有機エレクトロニクス

1983 有機TFT *F. Ebisawa, T. Kurokawa, S. Nara, JAP 54 (1983) 3255*

1992 ペンタセンTFT ($\mu = 0.002 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

G. Horowitz, et al., Synth. Met. 51 (1992) 419.

2000 ペンタセンTFT ($\mu=2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, Org. Electron. 1 (2000) 57.

2002年9月25日 ベル研究所調査委員会 不正行為を公表

有機エレクトロニクス自体はスキャンダルとは別に発展していく

シャープは、
すべてのテレビを液晶に変えていきます。
さあ、液晶世紀へ。

a-Si TFT/ディスプレイの歴史

- 1975 a-Si:Hの価電子(ドーピング)制御

W.E. Spear and P.G. LeComber, SSC 17 (1975) 1193; Philos. Mag. 33 (1976) 935.

- 1979 a-Si TFT、LCDへの提案

P.G. LeComber, W.E. Spear, and A. Ghaith, Electron. Lett., 15 (1979) 179.

- 1980 a-Si LCDの動作実証

- 1982 320×320 a-Si LCD

- 1986 松下電器、a-Si TFT LCDの実用化 (3"ポケットカラー液晶TV)

S. Hotta et al., SID'86 Digest (1985) 66.

- 1986 NEC: PC-98LT 640×400 反射式モノクロLCD

<http://www.weblio.jp/content/PC98LT>

CPU μ PD70216(V50) 8MHz

メモリ 384kByte

その他 640×400ドット反射式モノクロLCD

価格 238,000円 (model 1)



- 2000 Sharp: “液晶世紀”

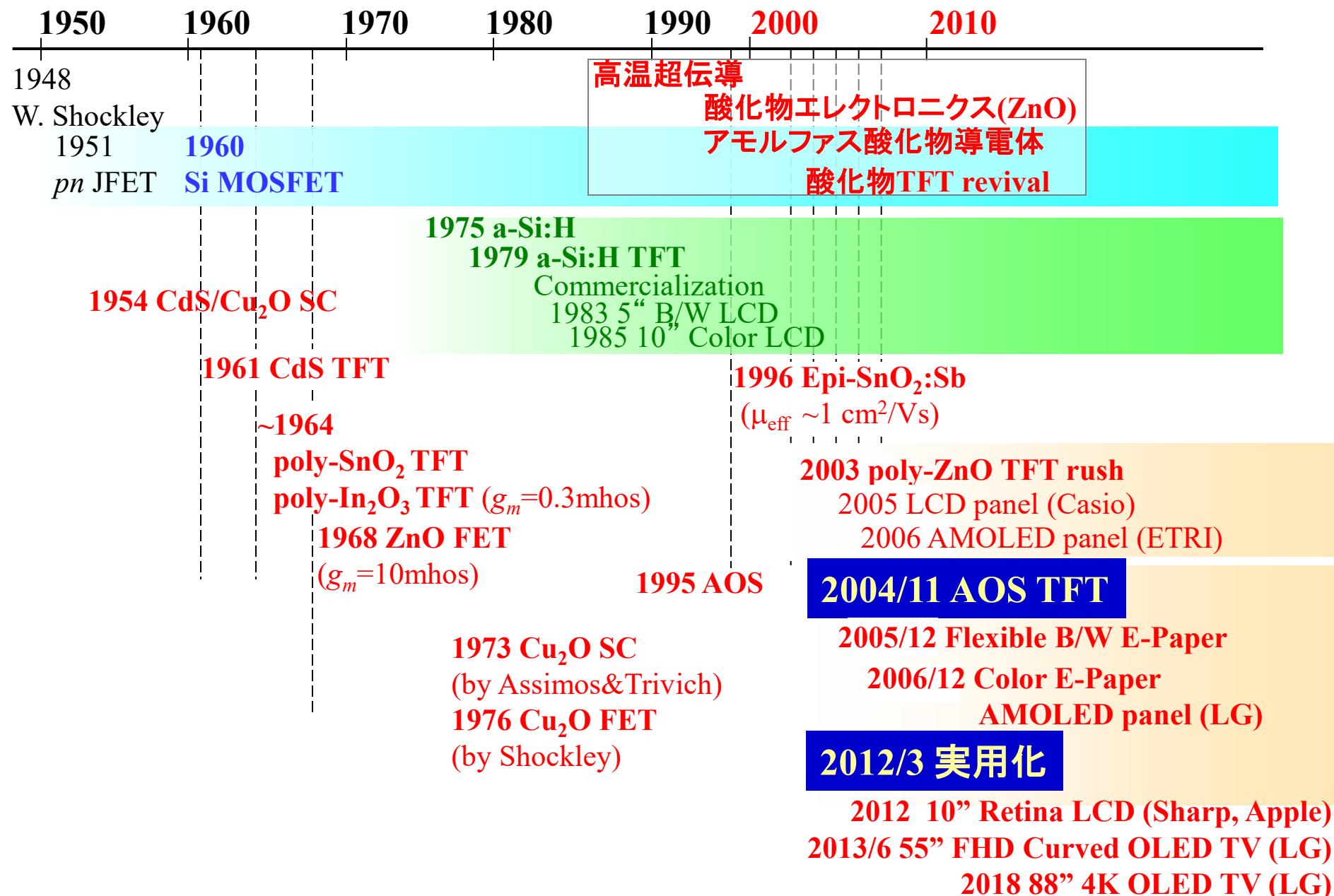
- 2005 液晶CRTの出荷額がブラウン管を超える

- 2006 液晶TVの出荷額がブラウン管を超える

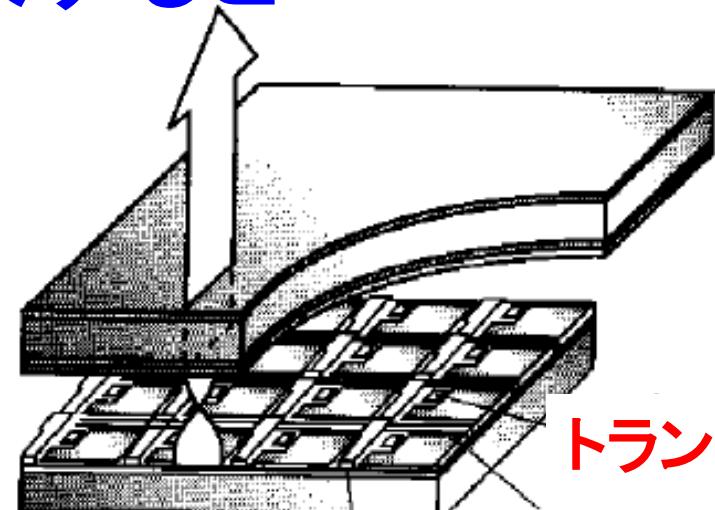
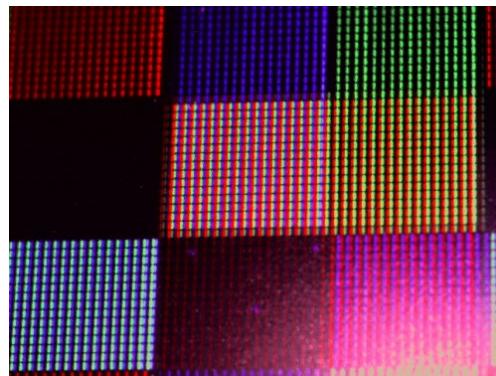
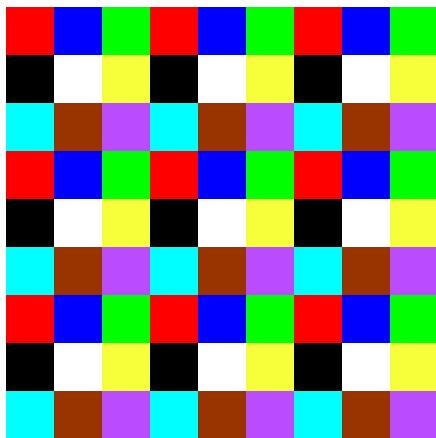
内 容

1. テレビジョン・ディスプレイの歴史
2. a-IGZO TFT/ディスプレイの開発
3. AOSの特徴と材料科学

薄膜トランジスタ TFT の歴史

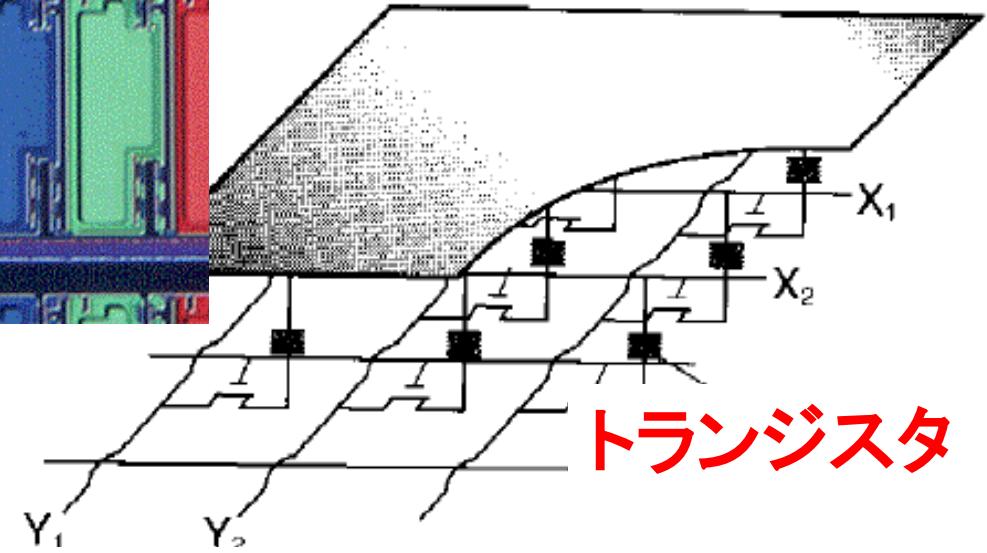
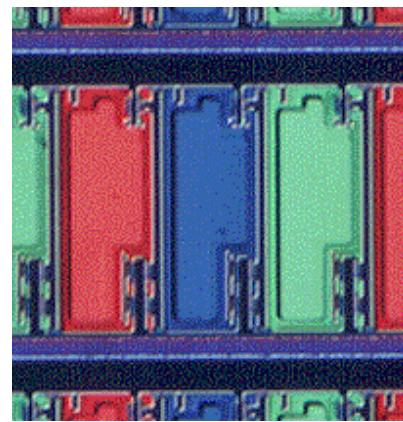
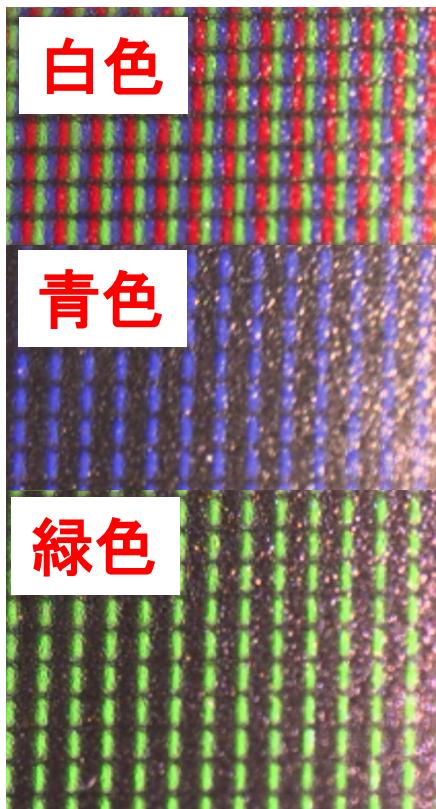


液晶TVを拡大すると…



トランジスタ

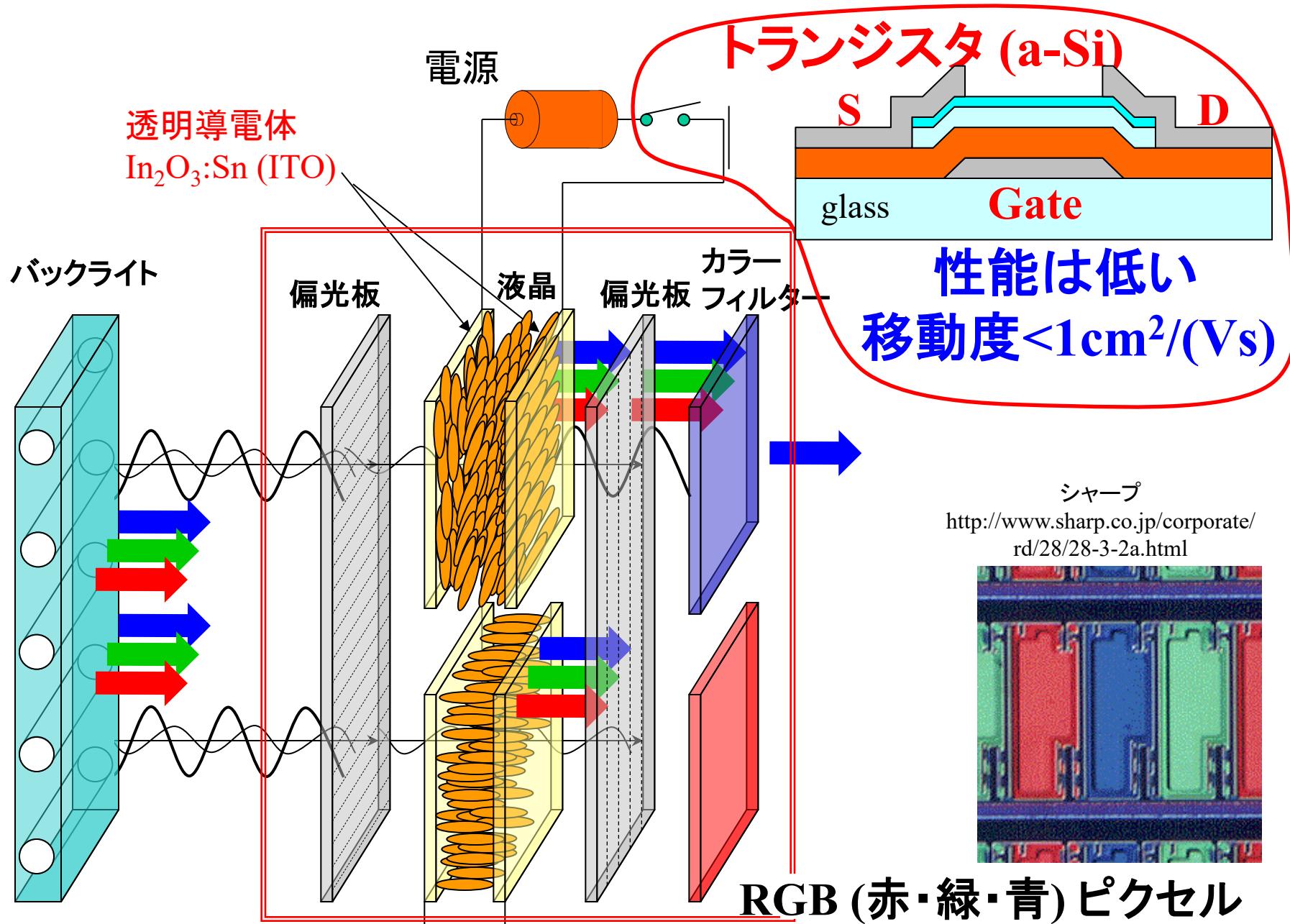
X電極
Y電極



トランジスタ

Y₁ Y₂ Y₃

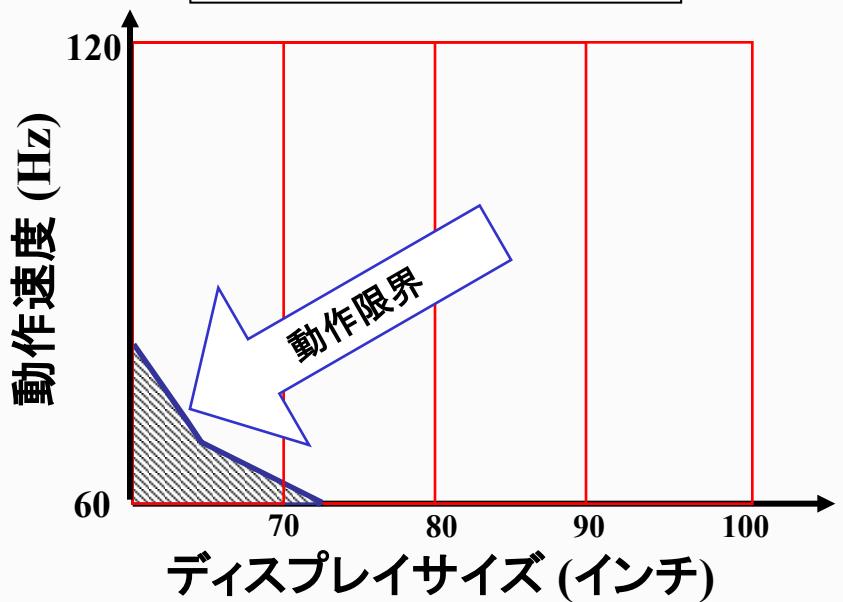
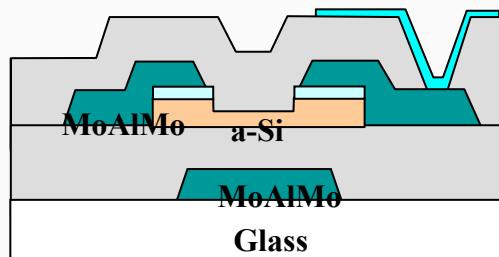
液晶TVの構造



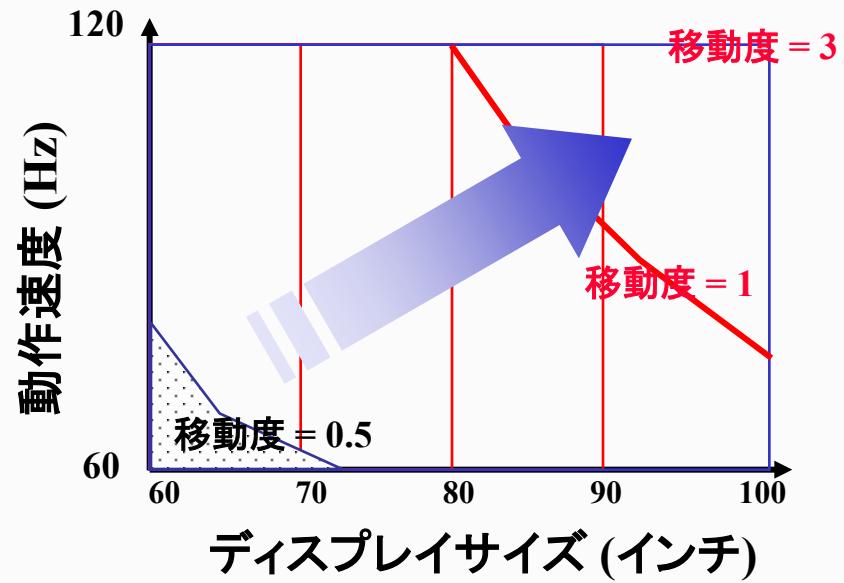
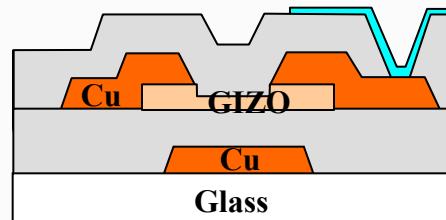
液晶TVが大型化するとシリコンは使えない

出典: Jang Yeon Kwon (SAIT), IDW 2007

現在の a-Si トランジスタ

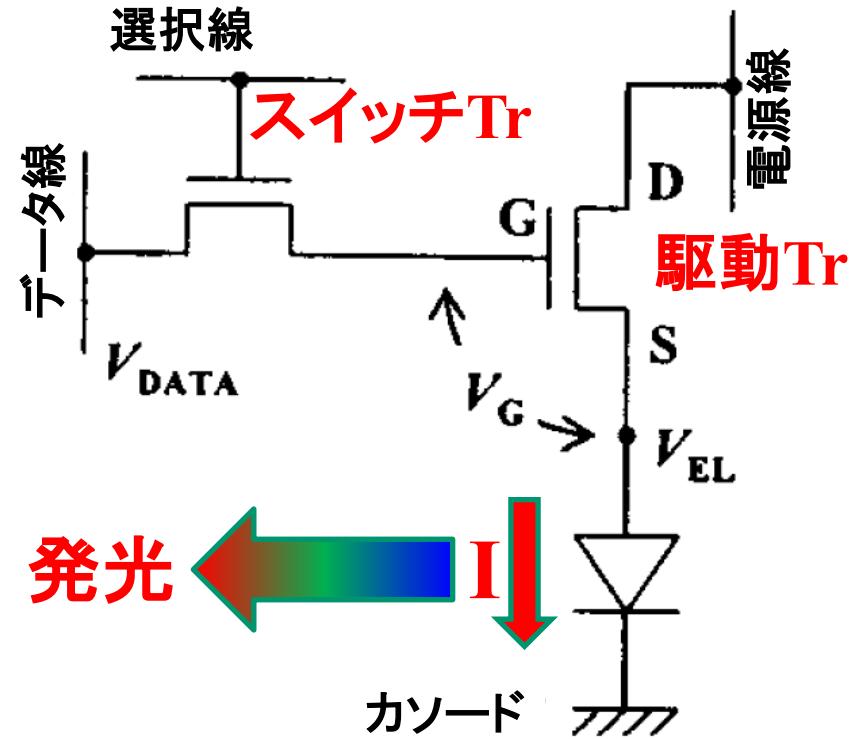
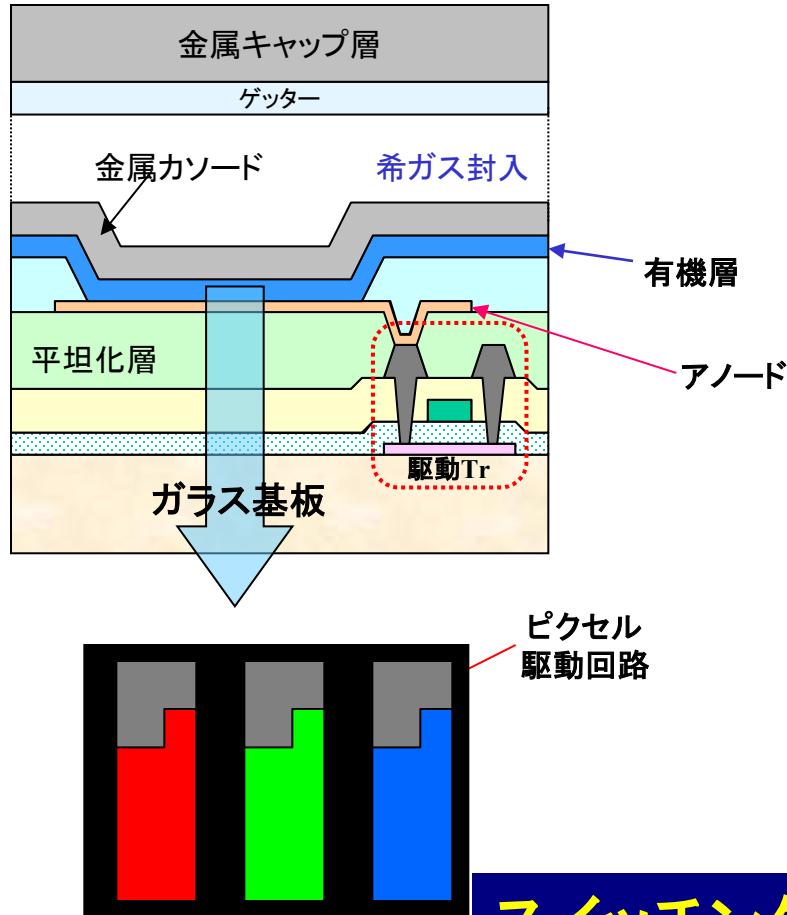


高性能トランジスタ



oledの駆動回路と要求仕様

2Tr駆動回路



開口率 << 30%

スイッチングTr: 駆動Trへの電圧を変えるだけ
駆動Tr: 発光に必要な電流を供給
高い電流駆動能、TFT移動度 ($> 4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)

平面TVは 2 m 以上のガラスに作る

G11 3.00×3.32 m²

G10 2.88×3.13

G8.5 2.20×2.50

G8 2.16×2.46

G7.5 1.95×2.25

G7 1.87×2.2

G6 1.50×1.85

G5 1.10×1.30

G4 0.73×0.92

G2 0.37×0.47

G1 0.30×0.40

G3.5 0.68×0.88

G3 0.55×0.65



先端ディスプレイの トランジスタに必要な特性

- ・多くの電流を流せる:
有機ELなら数 μ A (**移動度 $> 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$**)
- ・2 m 以上のガラス基板上に作れる
温度は300°C以下
- ・同じ特性のデバイスを作れる
- ・長い間使っても特性が変わらない
電圧変化で $<<1 \text{ V}$ 、実際は $<0.1 \text{ V}$

できれば

- ・曲げても壊れない
- ・プラスチック上に作れる

2003年: ZnO TFT研究リバイバル

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. L347–L349
Part 2, No. 4A, 1 April 2003
©2003 The Japan Society of Applied Physics

Express Letter

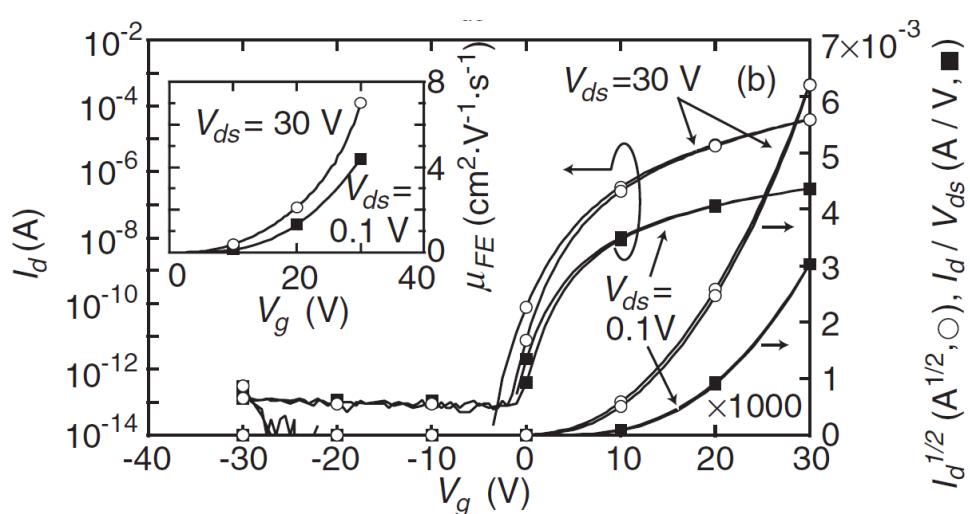
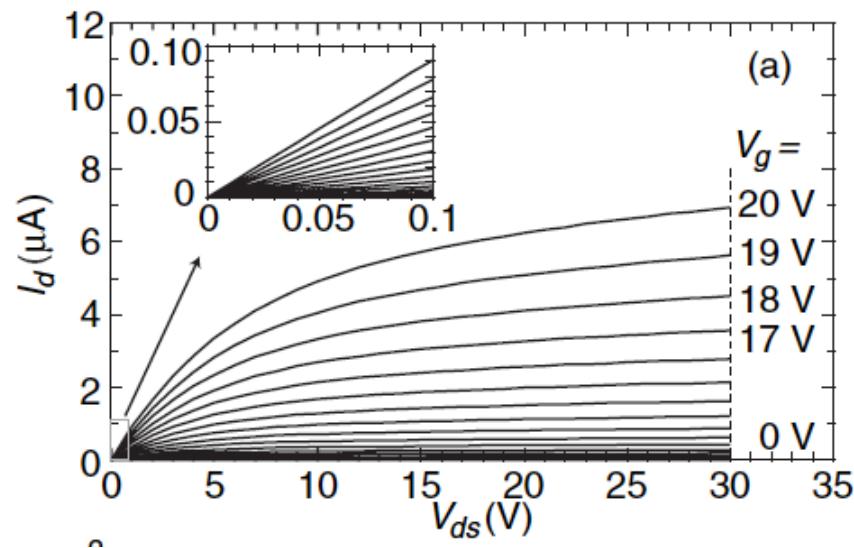
High Mobility Thin Film Transistors with Transparent ZnO Channels

Junya NISHII^{1,2}, Faruque M. HOSSAIN^{1,3}, Shingo TAKAGI^{1,3}, Tetsuya AITA³, Koji SAIKUSA³,
Yuji OHMAKI², Isao OHKUBO³, Shuya KISHIMOTO², Akira OHTOMO¹, Tomoteru FUKUMURA¹,
Fumihiro MATSUKURA², Yuzo OHNO², Hideomi KOINUMA^{3,*}, Hideo OHNO² and Masashi KAWASAKI^{1,*†}

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

²Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

³Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan



ZnO (150 – 300°C)

CaHfO_x gate

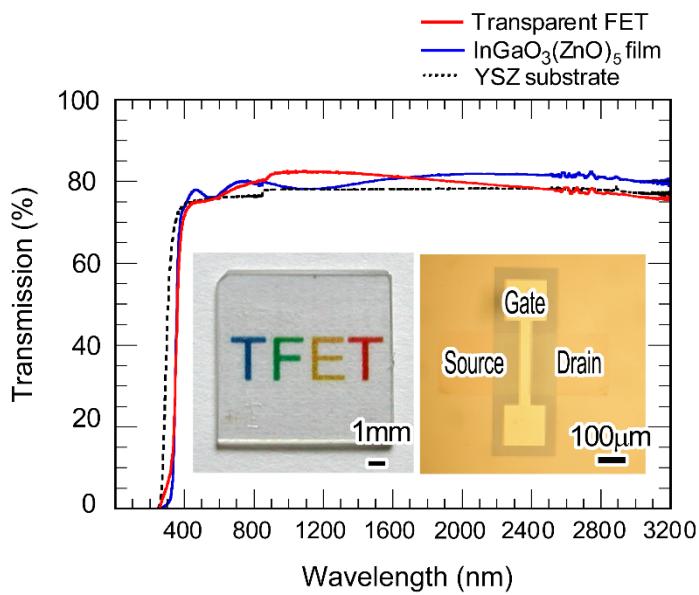
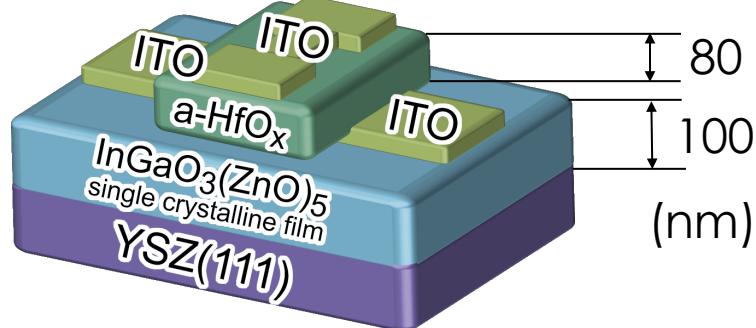
$\mu_{FE} \sim 2.3 \text{cm}^2/\text{Vs}$

Effective $\mu_{FE} \sim 7 \text{cm}^2/\text{Vs}$

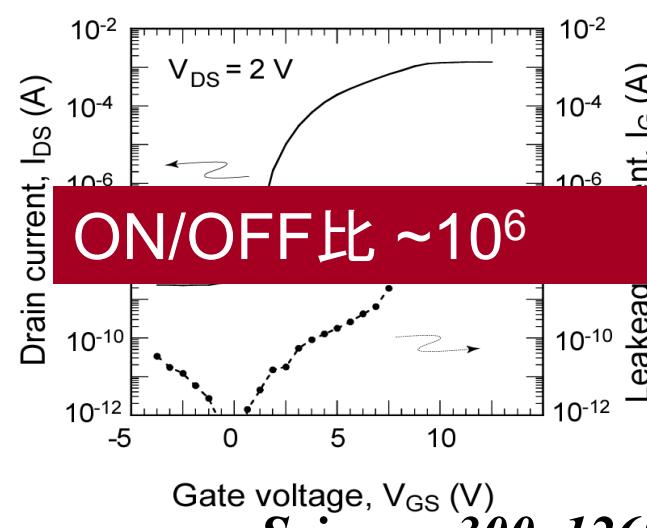
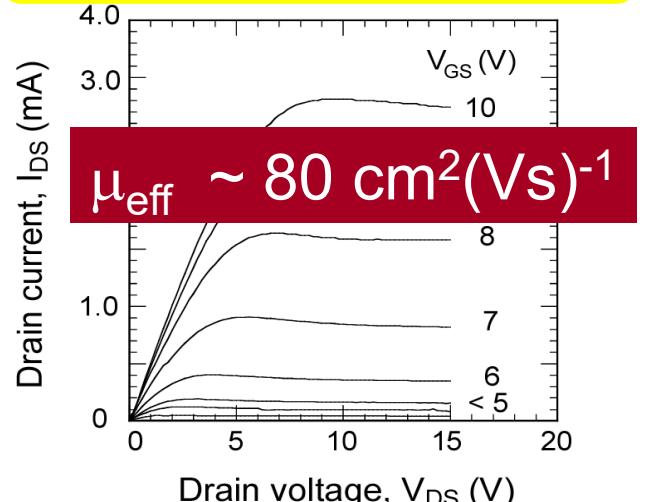
2003年:

高移動度単結晶透明電界効果トランジスタ

デバイス構造



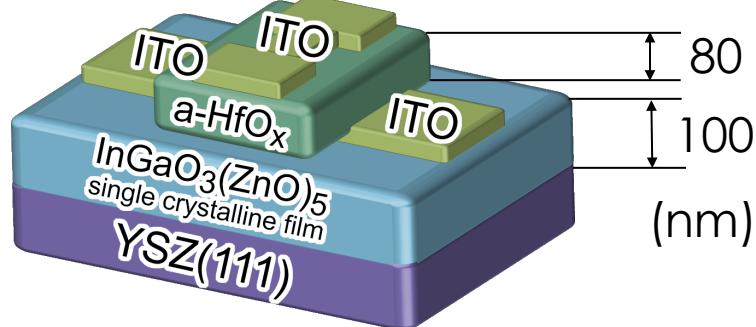
動作特性



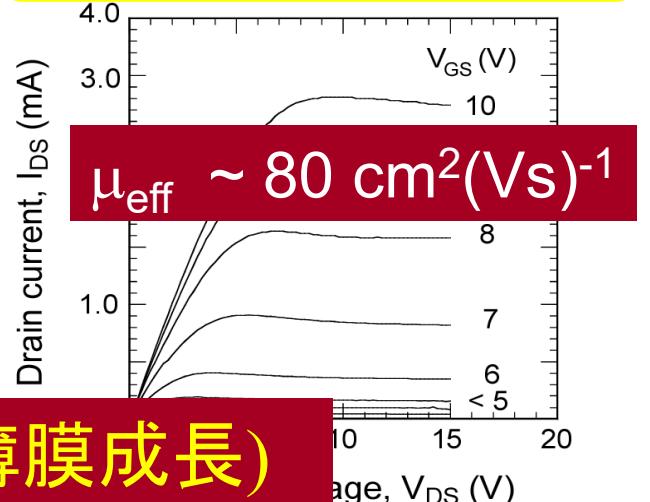
2003年:

高移動度単結晶透明電界効果トランジスタ

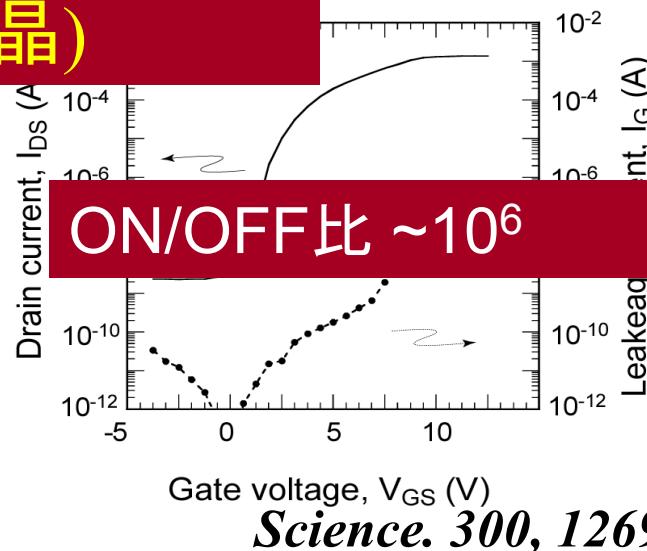
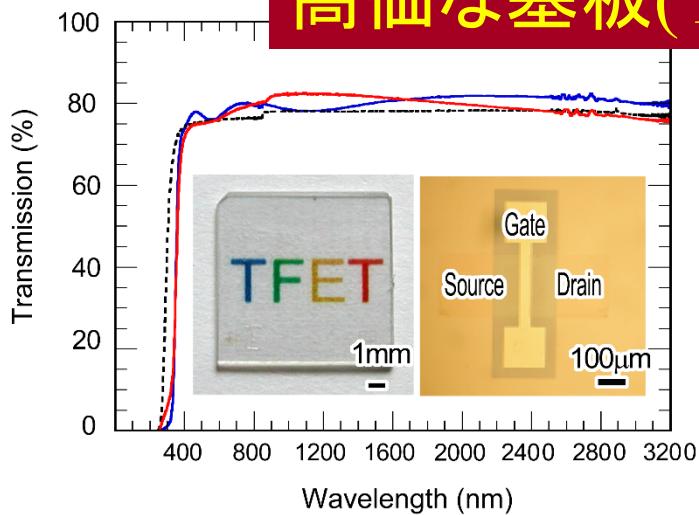
デバイス構造



動作特性



作製温度>1300 °C (薄膜成長)
高価な基板(YSZ単結晶)



Science. 300, 1269 (2004).

酸化物機能材料の課題

- ・既存半導体技術に勝てるのか?
(GaN LEDs, Si MOS ULSIs などなど)?

ターゲットが同じなら無理

- ・酸化物だけしか作れないアプリケーションを見つける必要
酸化物に固有の特性、物性を考え直す。
なぜ酸化物を使わなければいけないのか。

酸化物の特徴は?

1. 大きなバンドギャップ

絶縁体

不安定な電子、正孔

2. 構成元素が多彩

環境親和性、多機能/結合機能材料・デバイス

3. 結晶構造が多彩

ビルトインナノ構造(自然ナノ構造)

$(RMO_3(ZnO)_m, LaCuOCh, C12A7)$

4. 強いイオン性

半導体の常識では欠点

ブレークスルーへ：逆張りの発想

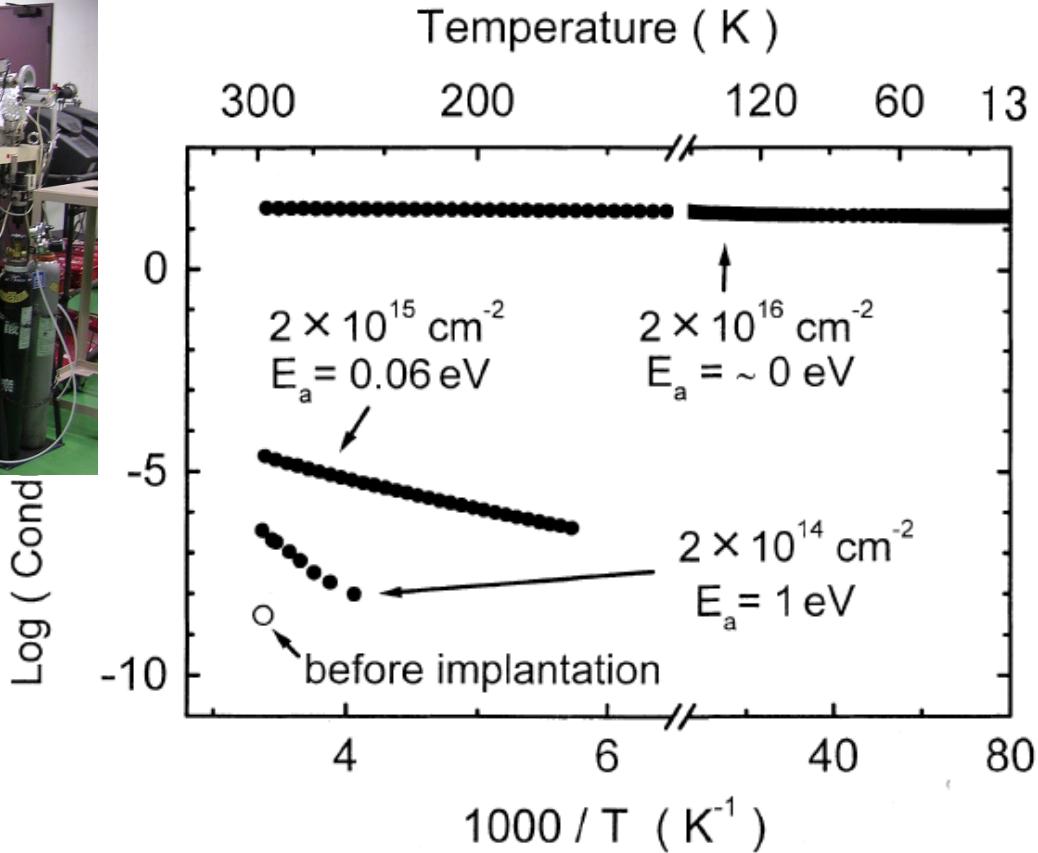
1. 大きな**バンドギャップ**：物質へのキャリア注入
絶縁体へ不安定な電子、正孔を導入
2. 透明酸化物導電体を酸化物半導体へ
絶縁性の高い材料
3. 多彩な**結晶構造**を積極的に利用
エネルギー的に不安定な電子、正孔を安定化
4. **強いイオン性**によって何が得られるか？
室温でも動く半導体デバイス
アモルファス中でも大きい電子移動度

1995年: アモルファス酸化物で高性能材料

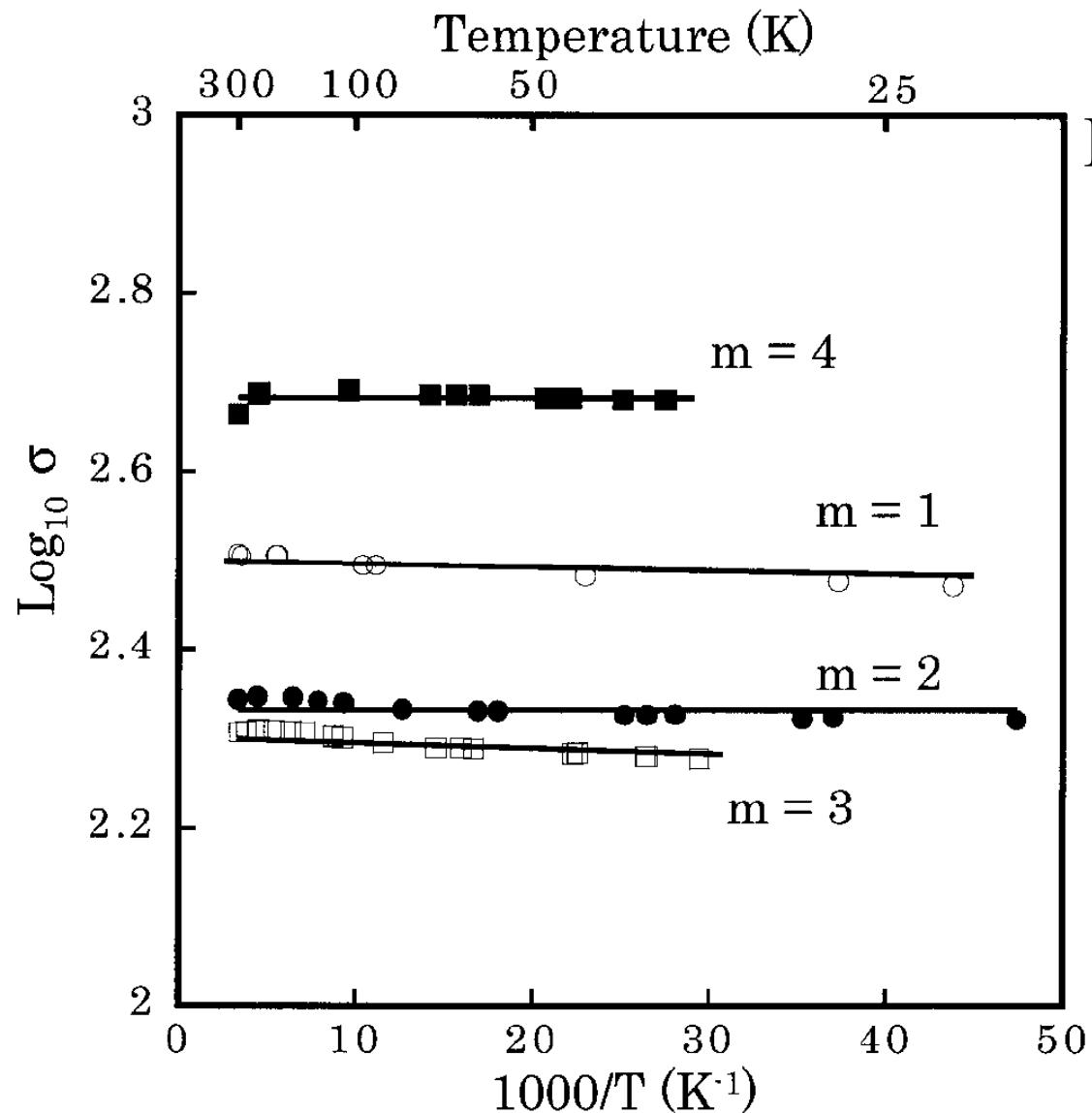
アモルファス $2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$ 強制的にプロトン注入



縮退伝導するまで
ドーピング可能
移動度 $\sim 10 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$



2000年: a-IGZOの発見



$\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$

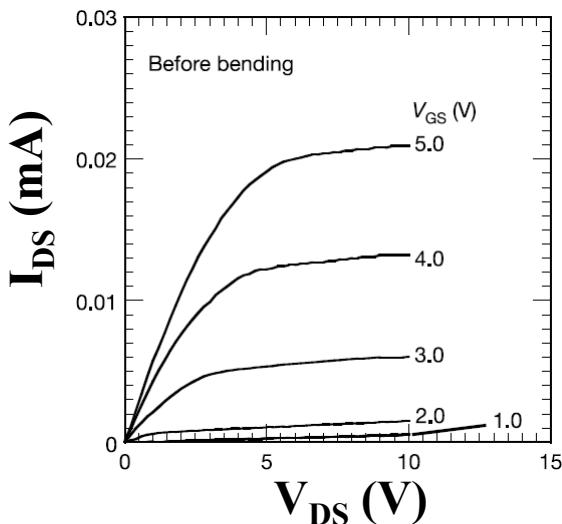
毒性物質を含まない
真空PLD製膜
縮退伝導するまで
ドーピング可能
移動度 $12\sim20 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$

2004年: 非晶質酸化物トランジスタ

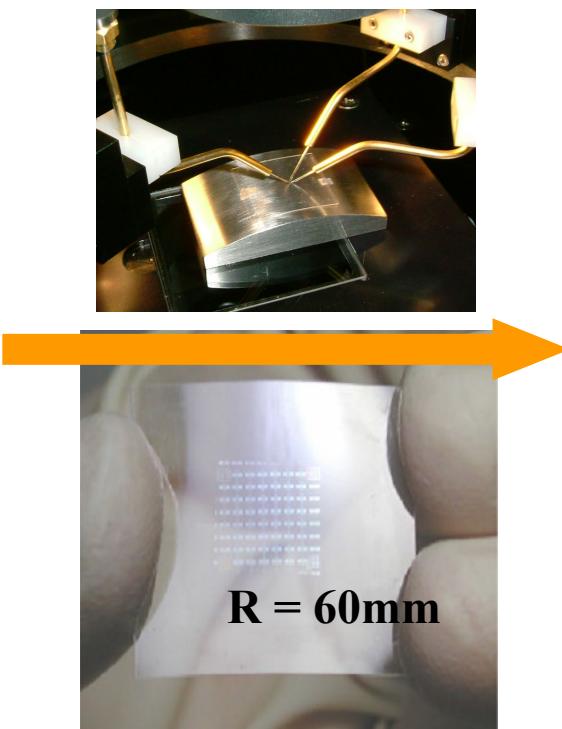
a-InGaZnO₄ (a-IGZO)

- ✓ 低温でつくれる => 大面積ガラス OK
 - ✓ 非晶質シリコンの10倍以上の高性能
 - ✓ 曲げることもできる

2004 曲げる前

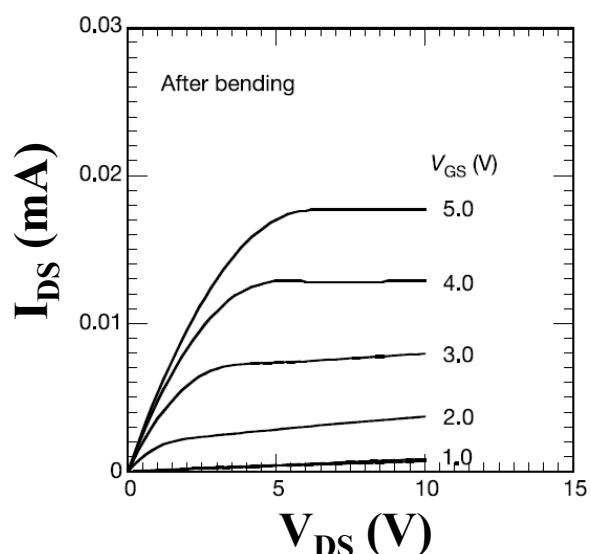


8.3 cm²/Vs



R = 60mm

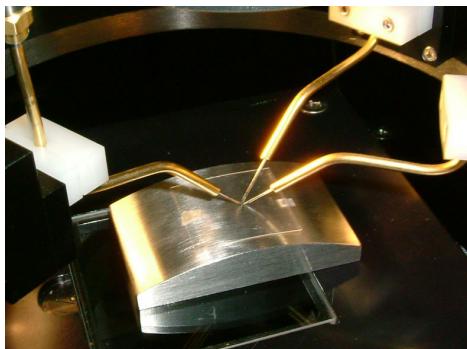
曲げた後



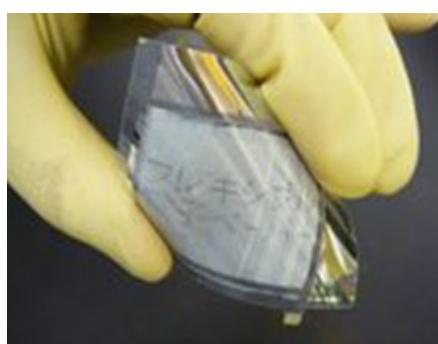
7 cm²/Vs

a-IGZO (2004~2007): 小型ディスプレイ試作

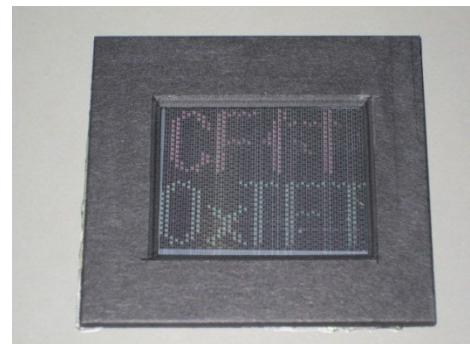
Transparent, flexible TFT
(Tokyo Tech., Nov. 2004)



Flexible BW E-paper
2", 80×60, 50ppi
(Toppan, IDW2005)



Front-drive color E-paper
2", 30×60
(Toppan, IDW2006)



AMOLED
3.5", 176×220 QCIF*
(LGE, IDW2006)



Flexible AMOLED
3.5", 176×220 QCIF*
(LGE, IMID2007)



AMOLED
4", 320 × 240 QVGA
(SAIT, IMID2007)



a-IGZO (2008-2011): 大型化、高解像度化

12.1" WXGA AMOLED

1,280×768

(Samsung SDI, IMID2008)



15" XGA LCD

1,024×768

(SEC, SID2008)



19" qFHD AMOLED

960×540

(SMD, IMID2009, #3-1)



17" AMLCD

1,280×1,024

Samsung LCD

KES2009 Exhibition



37" FHD AMLCD

1,920×1,080

(AUO, TAOS2010)



70" 3D AMLCD

3,840×2,160, UD

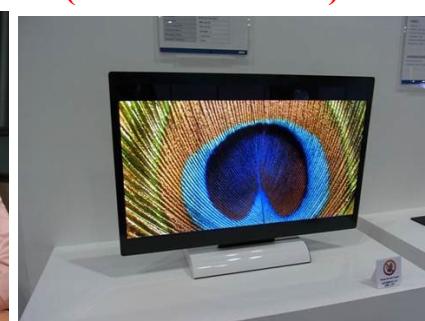
(SEC, FPDI2010)



32" AM-OLED

1,920×1,080, FHD

(AUO FPDI2011)



15" AMOLED

1,920×1,280

FHD

(LGD

TAOS2010)



65" AMLCD

1,920×1,280

FHD

(AUO

IDW11

#AMD8-4L)



31" AMOLED

HD, WOLED

(LGD

IDW11

#AMD4-2)



シャープ AQUOS Phone Zeta SH-02E IGZO



InGaZnO₄
2000 材料発見
2004 トランジスタ
動作
2012 市販開始



2012年: IGZO TFTの実用化

新iPadのレティナディスプレイ
9.7", 2,048×1,536, 264ppi
(シャープ, 2012/3-4?)



AQUOS PHONE ZETA
SH-02E
4.9", 720×1,280 LCD
(シャープ, 2012/11/29)



AQUOS PAD SHT-21
7", 800×1,280 LCD
(シャープ, 2012/12/7)



AQUOS PHONE ZETA
SH-06E
4.8", 1,080×1,920 LCD
(シャープ, 2013/5)



AQUOS PAD SH-08D
7", 1,200×1,920 LCD
(シャープ, 2013/7)



PN-K321
32", 3,840×2,160 LCD
(シャープ, 2013/2/15)



UH90/L
14", 3,200×1,800 LCD
(シャープ/富士通, 2013/6/28)

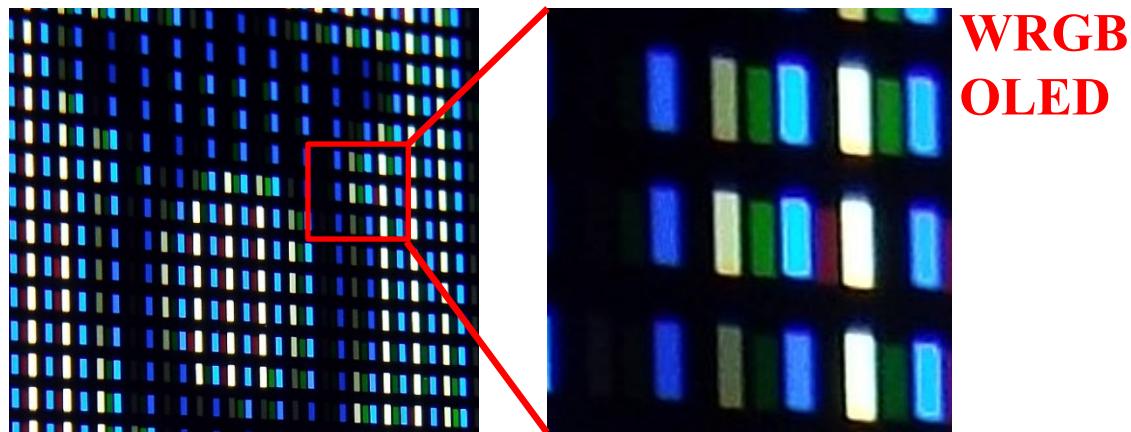
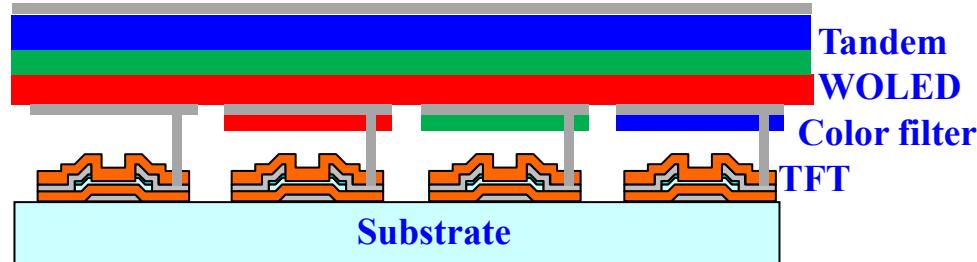


2013年~: LG 有機EL TV

55" Curved OLED TV, 1,920×1,080
(LG, 2013/15, Jeju airport)



WOLED + WRGB Color Filter
IGZO TFT



2013/6: 55" FHD Curved OLED TV

\$15,000 (55EA9800)

2015/4: 55" FHD Curved OLED TV

\$2,000 (55EA9800, USA)

2016/6: 55" FHD Curved OLED TV

\$1,635 (55EG9100, USA)

55" 4K Flat OLED TV

\$2,797 (55B6P, USA)

65" 4K Flat OLED TV

\$5,497 (65E6P, USA)

77" 4K Curved OLED TV

\$24,997 (77EG9700, USA)

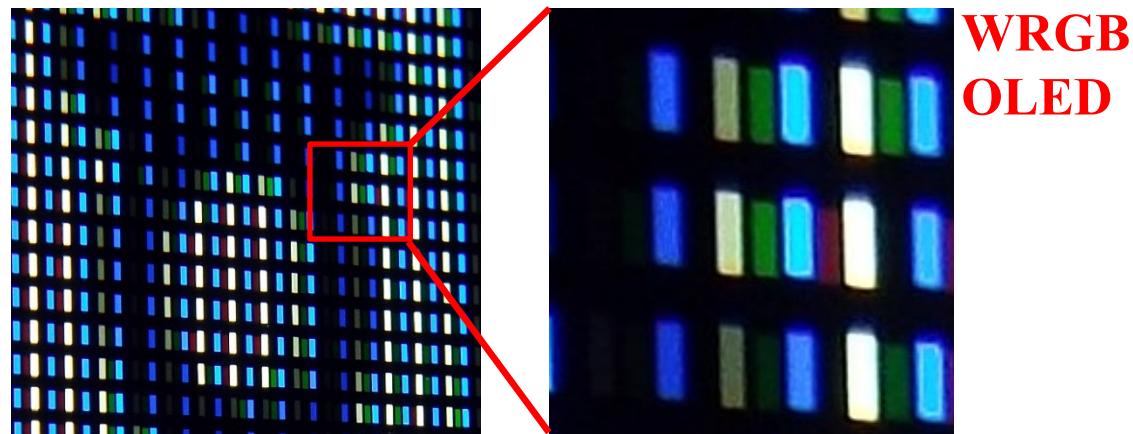
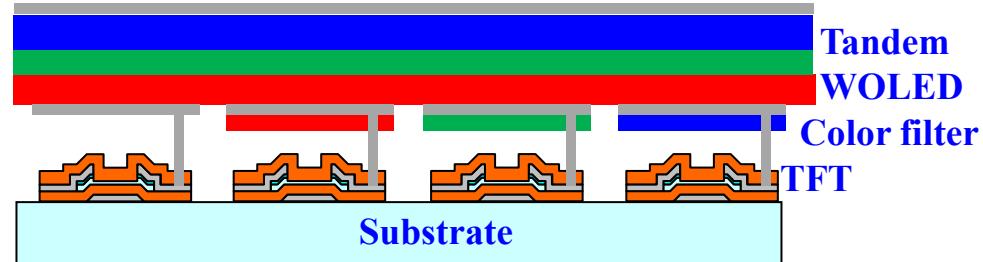
WRGB
OLED

2013年~: LG 有機EL TV

55" Curved OLED TV, 1,920×1,080
(LG, 2013/15, Jeju airport)



WOLED + WRGB Color Filter
IGZO TFT



2013/6: 55" FHD Curved OLED TV

\$15,000 (55EA9800)

2015/4: 55" FHD Curved OLED TV

\$2,000 (55EA9800, USA)

2016/6: 55" FHD Curved OLED TV

\$1,635 (55EG9100, USA)

2019 : 55" 4K (Hisense)

¥169,696

65" 4K (LG)

¥281,588

2021 : 55" 4K

10万円台

市販されているIGZO TFT製品

Apple iPad Pro
12.9", 2,732×2,048
(Sharp, LG etc, 2015/11)



Microsoft Surface Pro 4
12.3", 2,736×1,824
(Samsung, 2015/10)



AQUOS EVER SH-02J
5.0", 720×1,280 LCD Full In-Cell
(Sharp, 2016/11/4)



Wallpaper TV (OLED)
65" 4K
(LG, 2017/4, in Japan)



OLED TV
88" 8K
(LG, 2018/1, CES2018)



Rollable TV (OLED)
OLED R, 65" 4K
(LG, 2021 on sale at \$100,000)



LG's Bringing Its Rollable OLED TV to the US With a \$100,000 Price Tag

2021/7/16 PC mag

<https://www.pc当地新闻/lgs-bringing-its-rollable-oled-tv-to-the-us-with-a-100000-price-tag>

LG Signature OLED R

65", 120Hz 4K gaming, variable refresh rate

\$87,000 in South Korea in October 2020

\$100,000 in US in 2021



超大型有機ELディスプレイ

仁川空港

55型有機EL×(10×14), 8×13 m²



Nソウルタワープラザ (南山、ソウル)

9 m 有機ELトンネル



15 m パノラマ有機EL



大日本印刷
五反田ビル
ショールーム
55型有機EL×(6×4),
5×4.2 m²



LG 3Dワールド

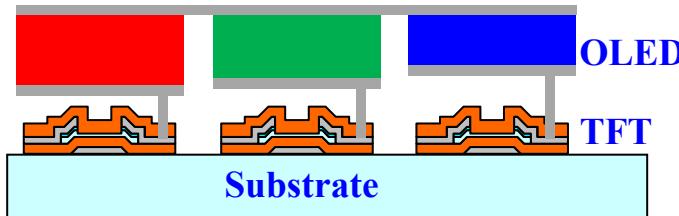


波型有機EL天井 24 m

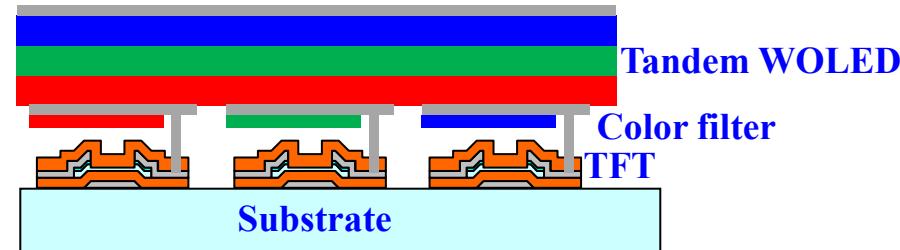


なぜLGだけが大型有機EL TVを作れるのか?

ソニー/サムスン/
Everdisplay/Visionox
RGB OLED / LTPS (mc-Si) TFT



LG
白色OLED + WRGBカラーフィルター
IGZO TFT



	スマホから ノートPC	デスクトップディスプレイ 27" から 大型TV (88" @2021)
TFT	Pチャネル 低温多結晶Si TFT	Nチャネル酸化物TFT
OLED	RGB塗分け 上部発光 標準積層構造	WOLED / RGB CF 下部発光 標準積層構造
Pixel compensation	数個のTFT (Galaxyでは~8Tr)	数個の TFT
External compensation		

「新材料の実用化には20~30年かかる」?

- ・材料工学では「定説*」
- ・エレクトロニクスはそんなに気が長くない
- ・IGZOの立ち上がりは早い?
 - ・a-Siの立ち上げも早かった

実用化の歴史: 比較

SC: 太陽電池 (Solar Cell)

TFT: トランジスタ (Thin-Film Transistor)

OLED: 有機EL

	a-Si SC	a-Si TFT	OLED	AOS	a-IGZO	FeRAM
半導体材料の発見	1975	1975	1965	1995	2001	1952
素子動作	1976	1979	1987	2004		
デバイス試作・動作実証		1980	1997	2005		
安定性等	1977	1977		2007		
実用化	1980	1986	2007	2012		2004
一般化	2005	1989	2010	2013		2006

実用化の歴史: 比較

SC: 太陽電池 (Solar Cell)

TFT: トランジスタ (Thin-Film Transistor)

OLED: 有機EL

	a-Si SC	a-Si TFT	OLED	AOS	a-IGZO	FeRAM
半導体材料の発見	1975	1975	1965	1995	2001	1952
素子動作	1976	1979	1987	2004		
デバイス試作・動作実証		1980	1997	2005		
安定性等	1977	1977		2007		
実用化	1980	1986	2007	2012		2004
一般化	2005	1989	2010	2013		2006

材料発見年からの経過

	a-Si SC	a-Si TFT	OLED	AOS	a-IGZO	FeRAM
素子動作	1	4	22	9	3	
デバイス試作・動作実証		5	32	10	4	
安定性等	2	2		12	6	
実用化	5	11	42	17	11	52
一般化	30	14	45	18	12	54

新材料実用化の必要条件

技術(最低条件): 量産、信頼性、ビジネスに見合うコスト

必然性 \Leftrightarrow 新技術導入にともなう“リスク”にかなうこと

1. 機能(ニーズ、シーズ)

- ・現状では不可能 (a-Si TFT \Leftrightarrow a-Si太陽電池)
- ・現状より10倍高い (a-IGZO TFT)

2. コスト

- ・現状より1/10(あるいは半分以下)

3. 社会・環境的制約

- ・毒性(フロン, Pb, Cd, Hg, As, 薬品, 農薬 etc.)
- ・資源(Ce研磨剤, Dy含有磁石, Pt etc.))

タイミング

- ・新規導入設備(装置メーカー主導)

IGZO実用化の要因

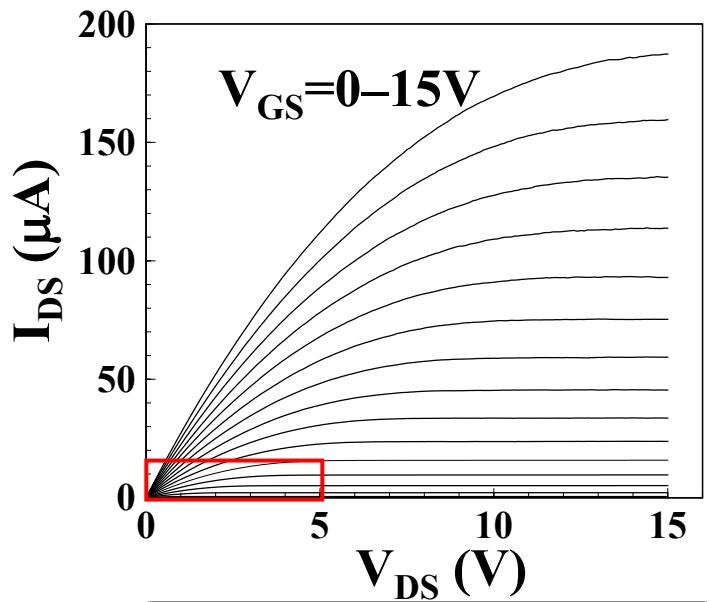
- ・ IGZOでなければできない用途: 大型有機EL
- ・ 難易度の高い技術をあきらめる
 RGB side by side => 白色OLED
 LTPS TFT => IGZO TFT
- ・ 高価格を相殺する 付加価値: 曲面TV
 2016年は再び 平面TVへ
- ・ 先行投資で市場創出
- ・ 開発競争 (LG vs サムスン)

内 容

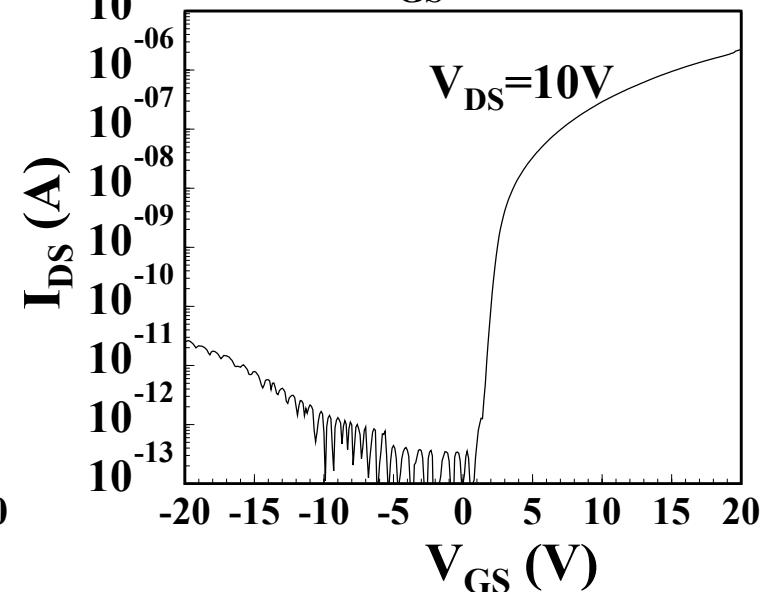
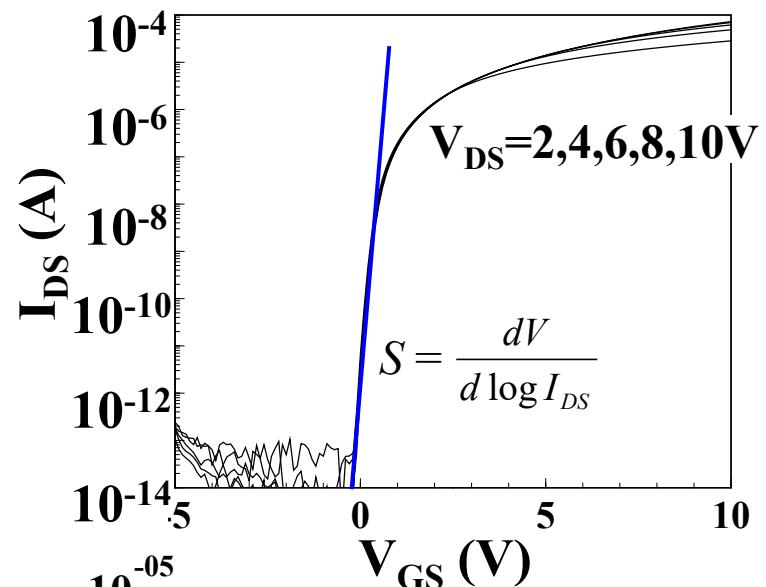
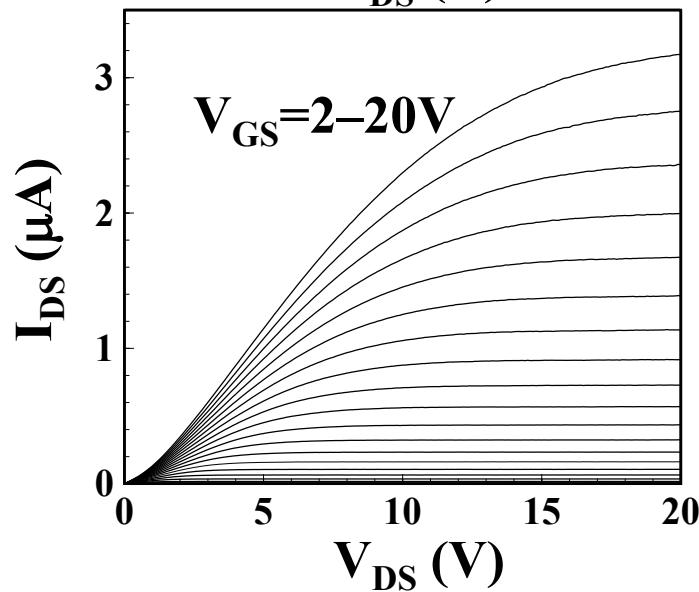
1. テレビジョン・ディスプレイの歴史
2. a-IGZO TFT/ディスプレイの開発
3. AOSの特徴と材料科学

非晶質酸化物トランジスタは100倍の電流を流せる

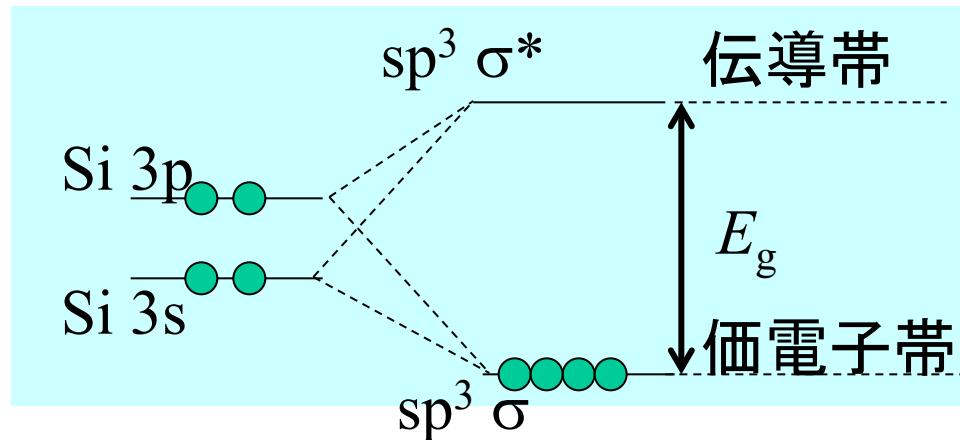
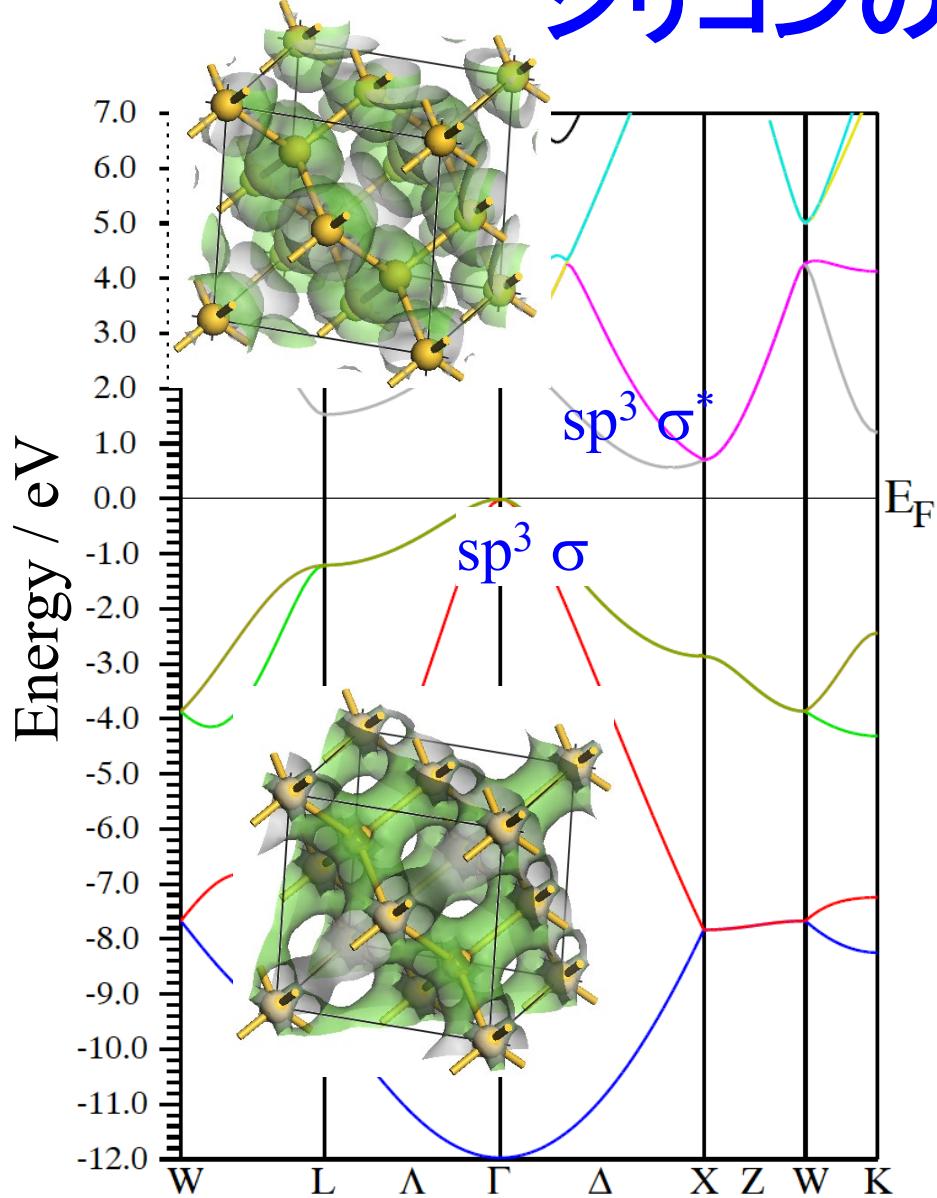
a-IGZO



a-Si:H



シリコンの電子構造

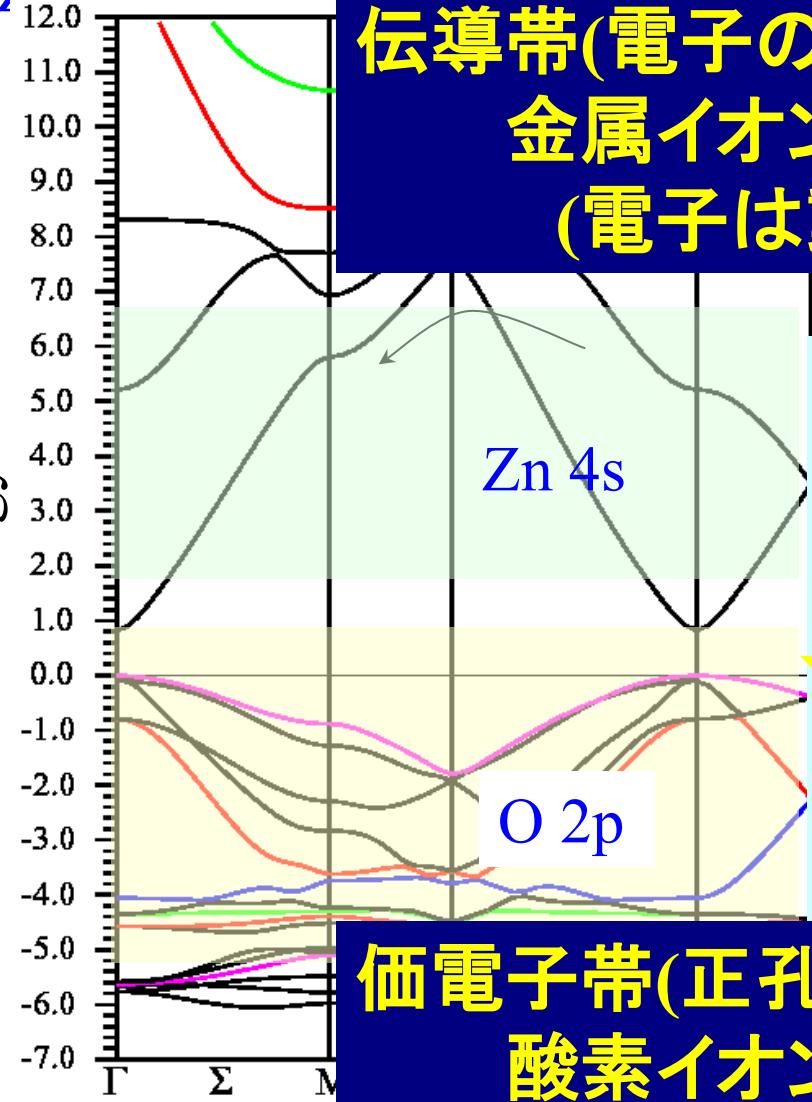


酸化物の電子構造

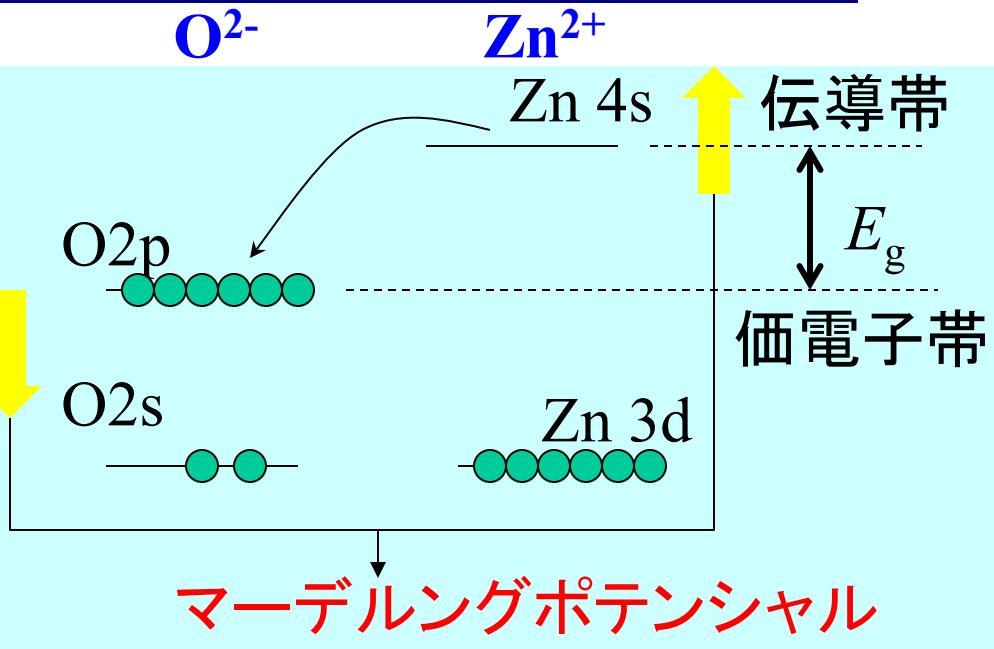
Znのナトリウム酸化物

伝導帯(電子の伝導路)
金属イオンの拡がった球形のs軌道
(電子は動きやすい)

Energy / eV

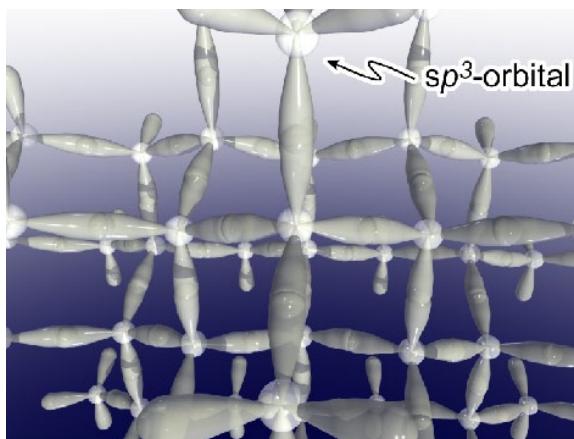


価電子帯(正孔の伝導路)
酸素イオンの2p軌道
(正孔は動きにくい)

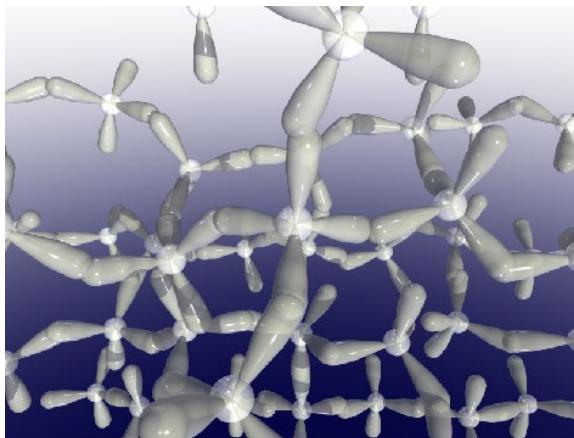


電子輸送路とキャリア輸送特性

シリコン



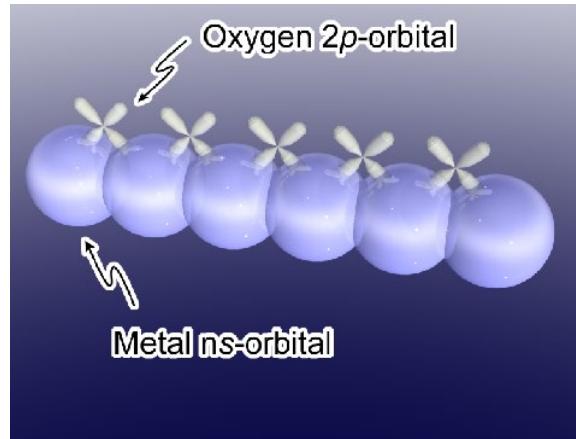
指向性sp³軌道
局在裾状態



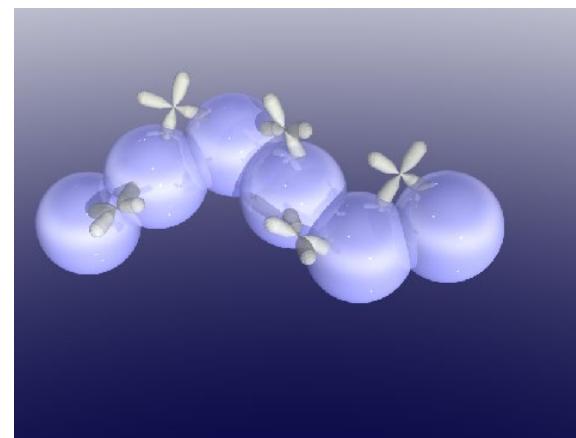
電子移動度
輸送機構
Hall電圧

~1 cm²(Vs)⁻¹
ホッピング伝導
符号異常

酸化物

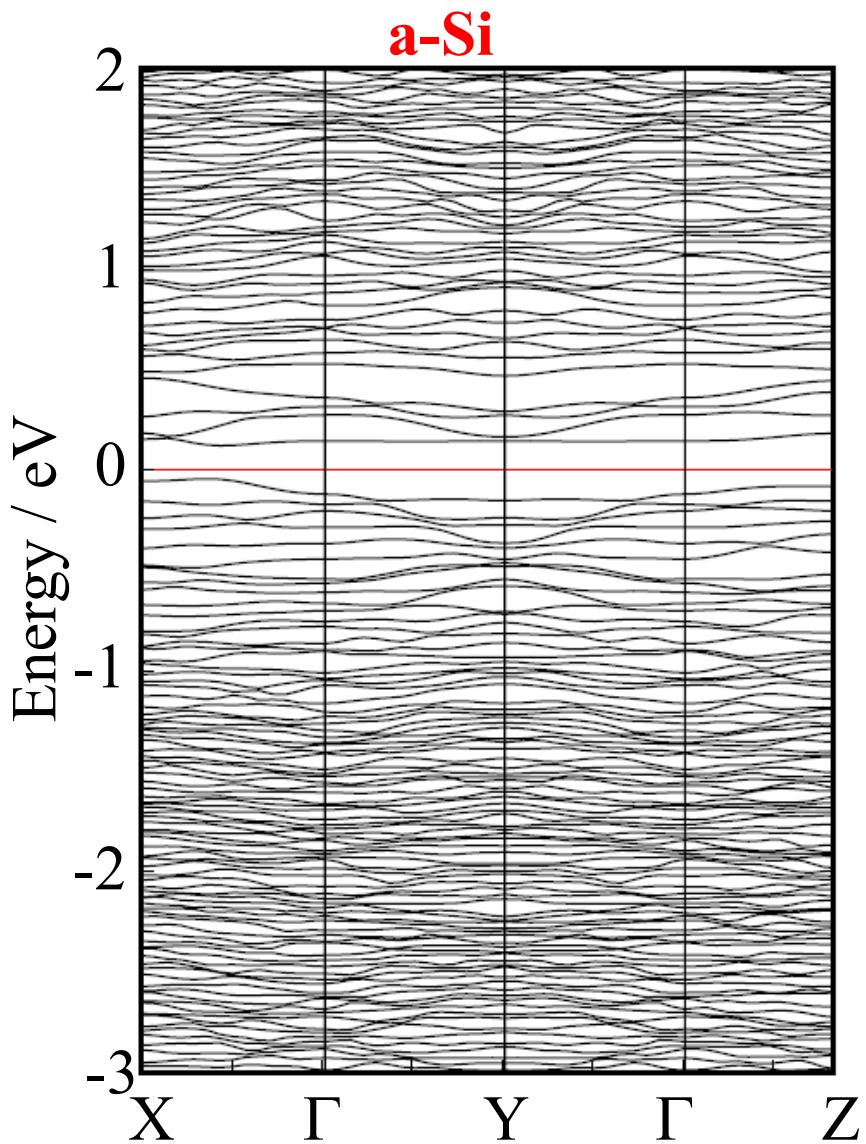
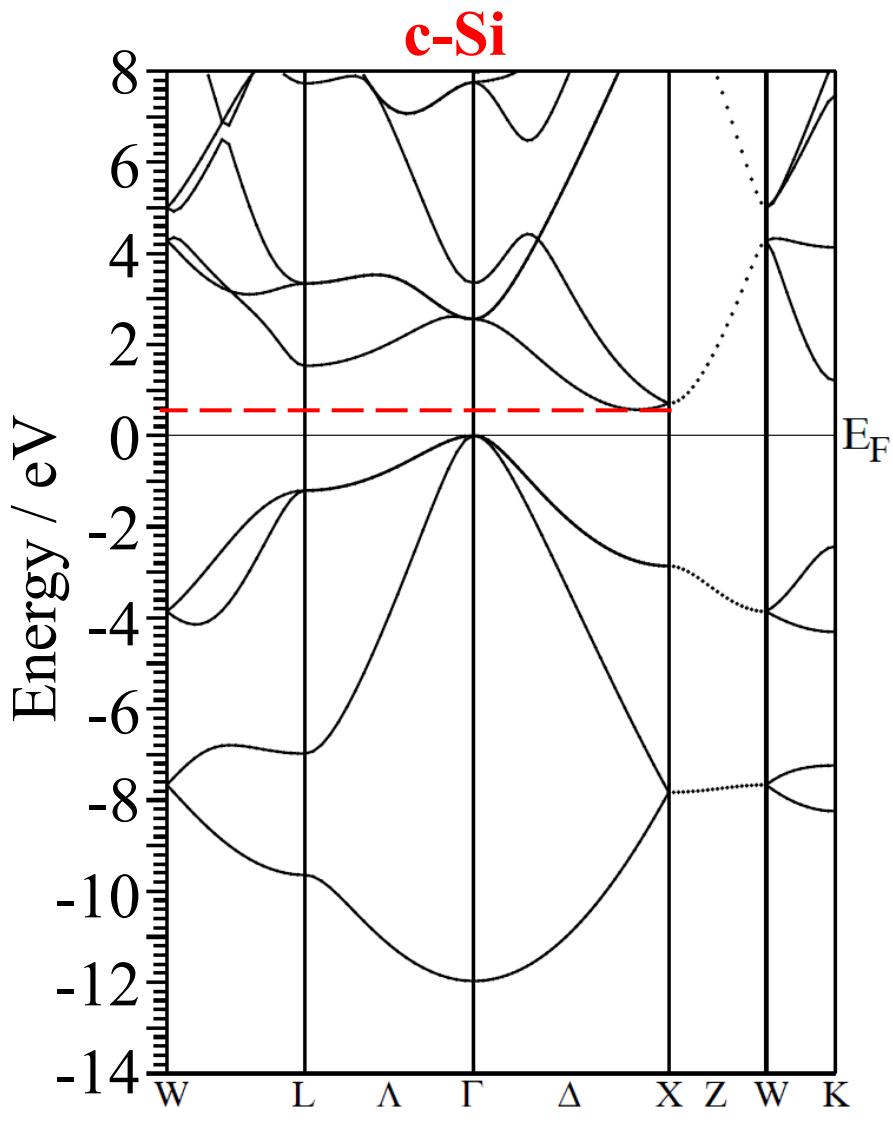


等方的s軌道
大きな影響を
受けない

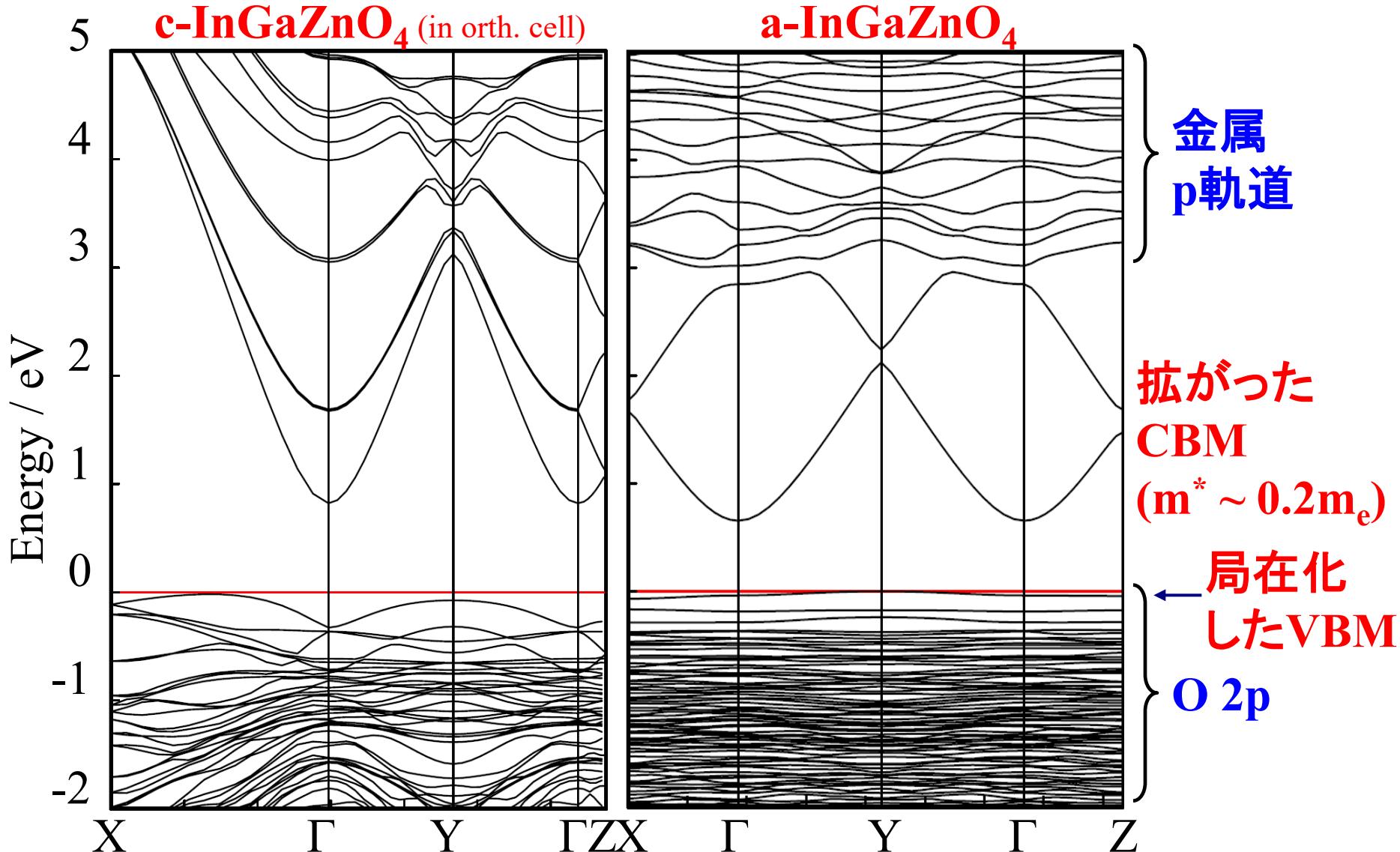


>20 cm²(Vs)⁻¹
縮退伝導 (>10¹⁹cm⁻³)
符号異常なし

Siの(擬)バンド構造

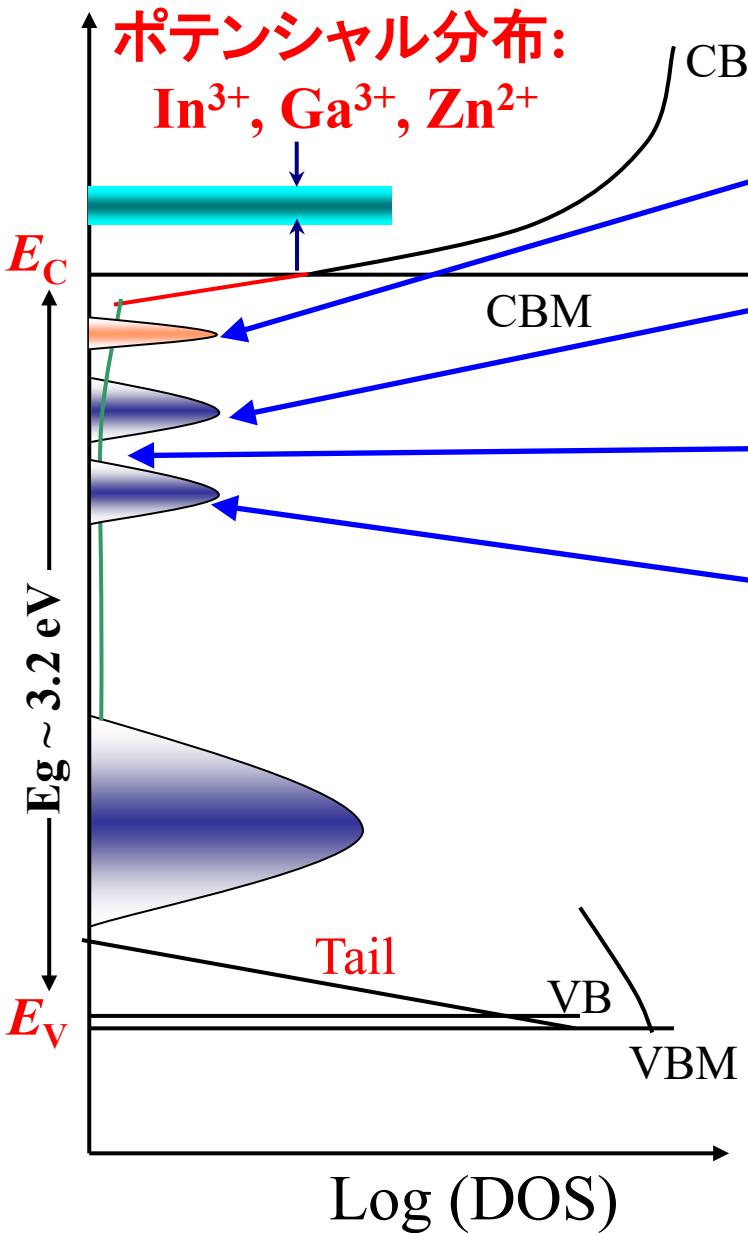


IGZOの(擬)バンド構造



- CBMの分散はよく似ている: CBM下にも局在状態はない
- a-IGZOのVBは強く局在化

a-IGZOの電子構造: 浅い電子トラップ



ポテンシャル分布:

$\text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$

ドナー準位: 0.10 – 0.13 eV

Hanyu et al., J. Displ. Technol. **10** (2014) 979

低配位 In

H.-H. Nahm, Y.-S. Kim, NPG Asia Mater. **6**, e143 (2014)

弱結合/過剰 O

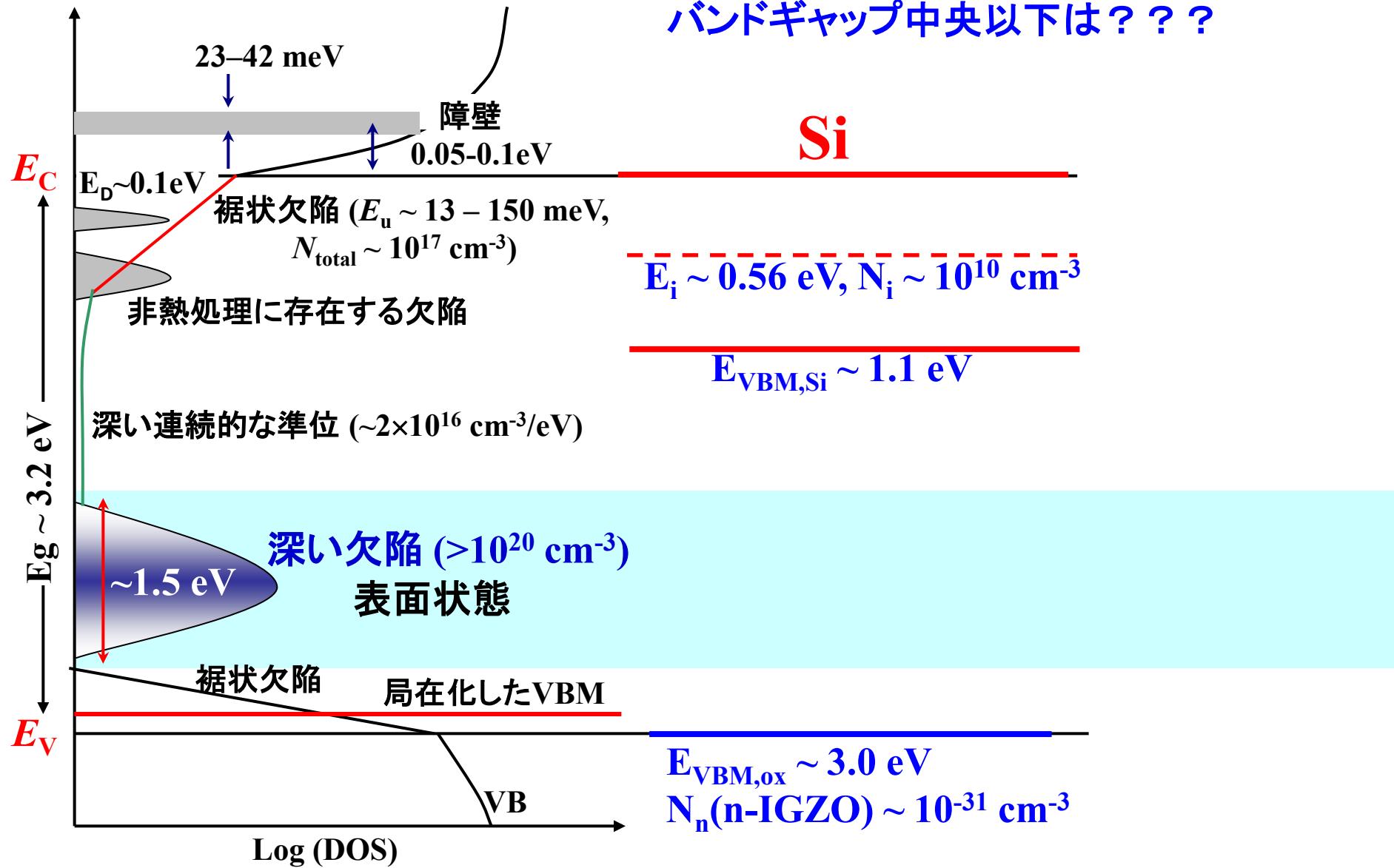
K. Ide, Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 093507

–OH (H) で不活性化される欠陥: ~0.3 eV

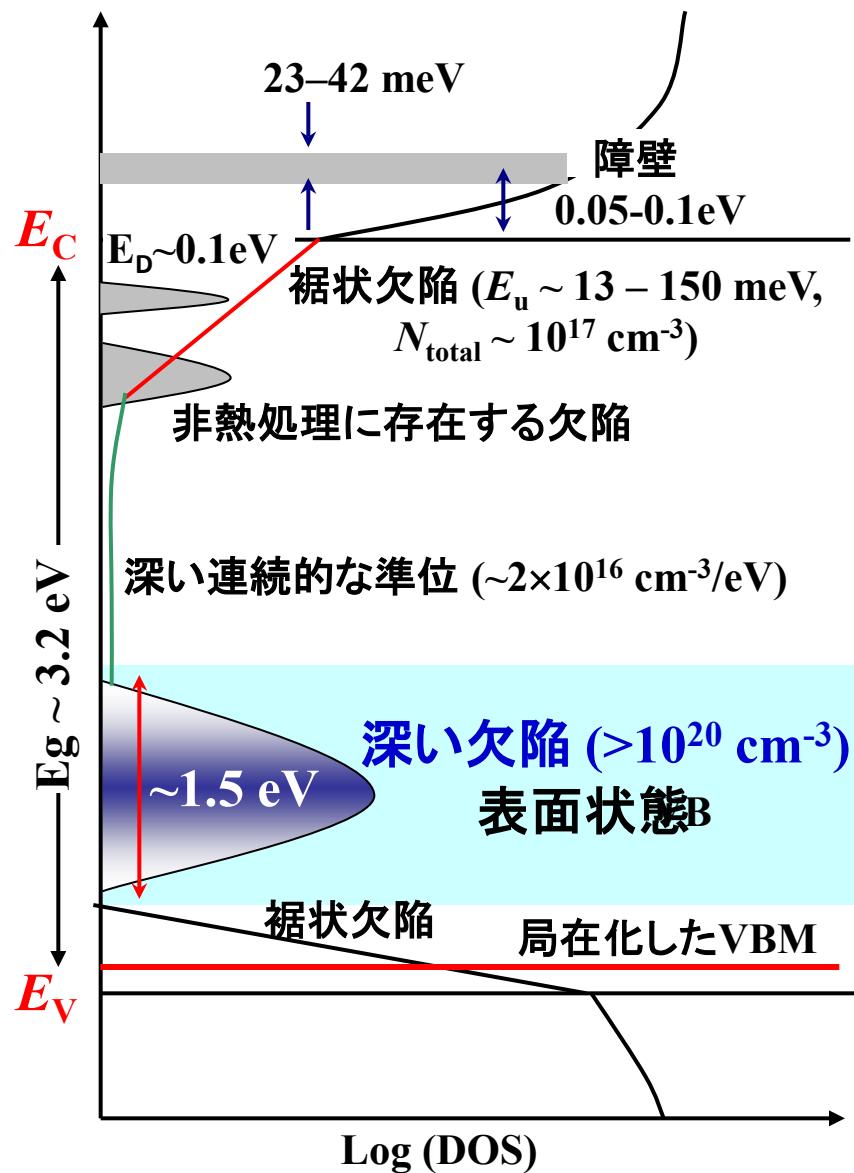
Hanyu et al., J. Displ. Technol. **10** (2014) 979

a-IGZOはきれいな半導体か？

CBM付近では非常にきれい
バンドギャップ中央以下は？？？



深い欠陥準位の影響



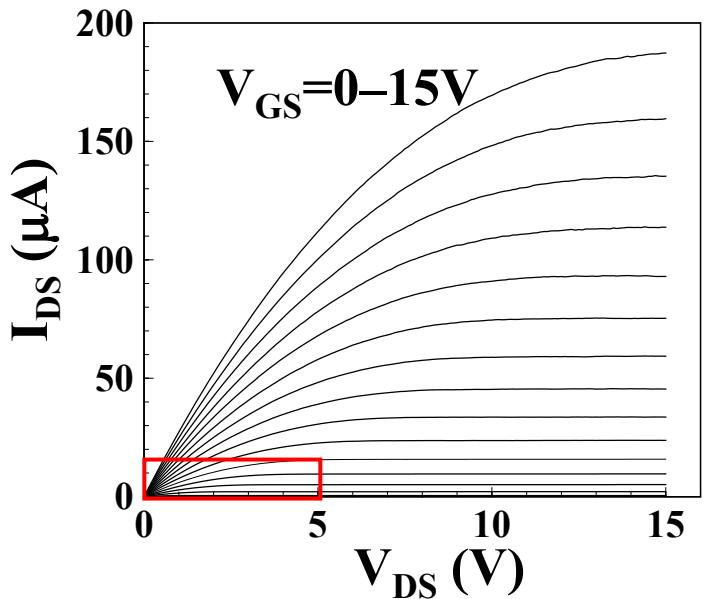
深い準位:

- μ_{FE} への影響は少ない
- オフ電流を下げるのに寄与
- Pチャネル反転動作しない
(E_F ピニング)

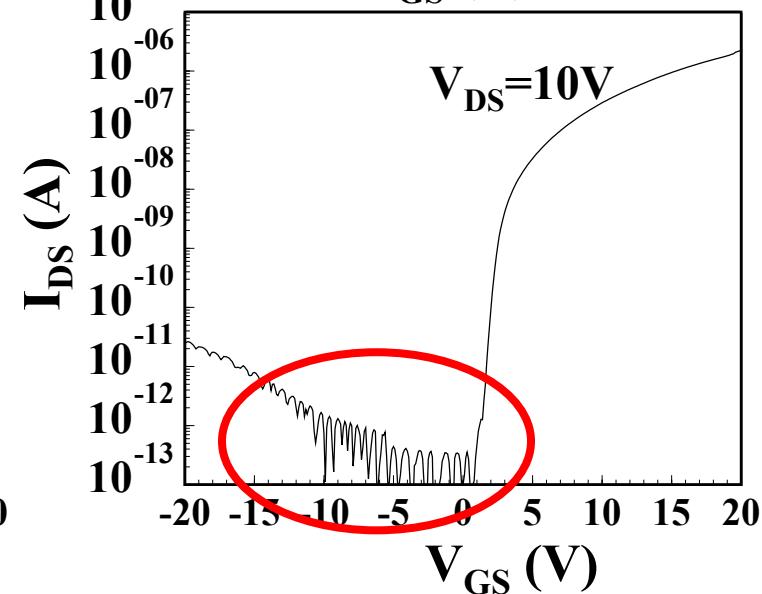
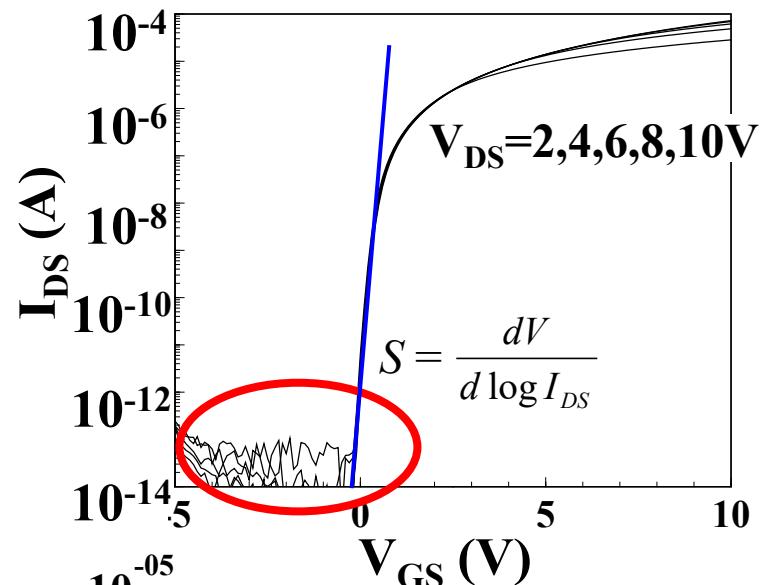
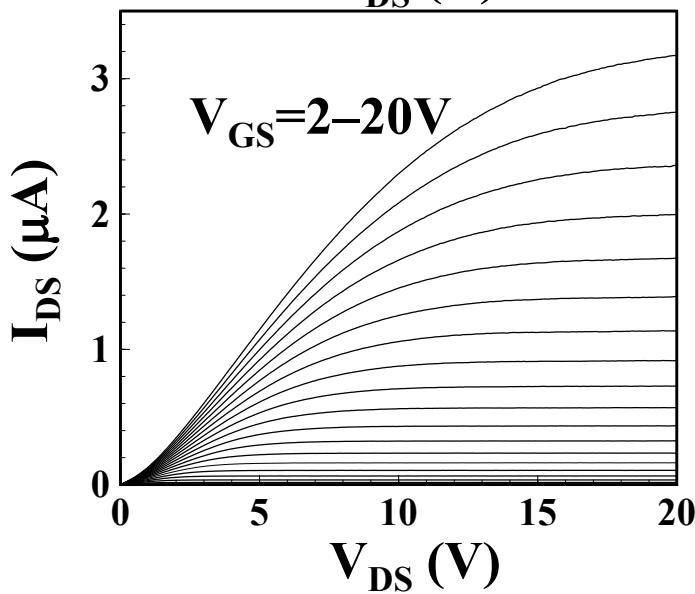
$\sim 2.7 \text{ eV}$
サブギャップ光子に応答
($> 2.3 \text{ eV}$)

非常に低いオフ電流

a-IGZO



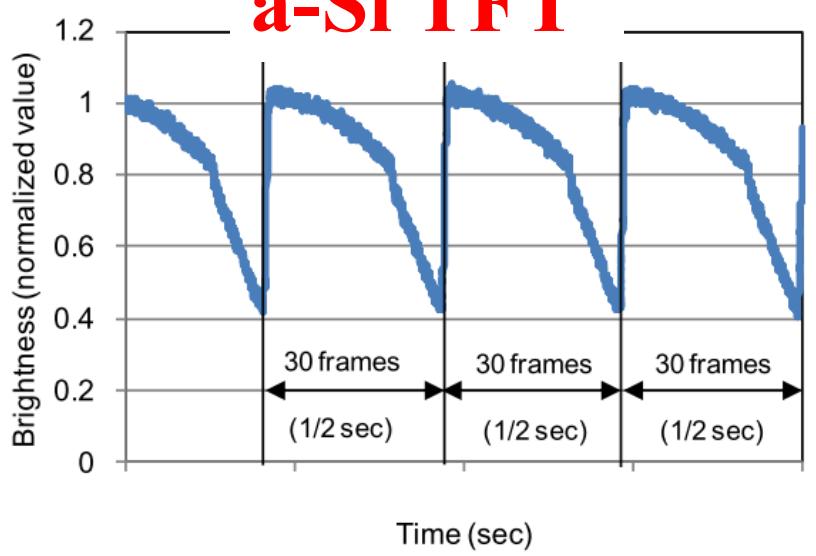
a-Si:H



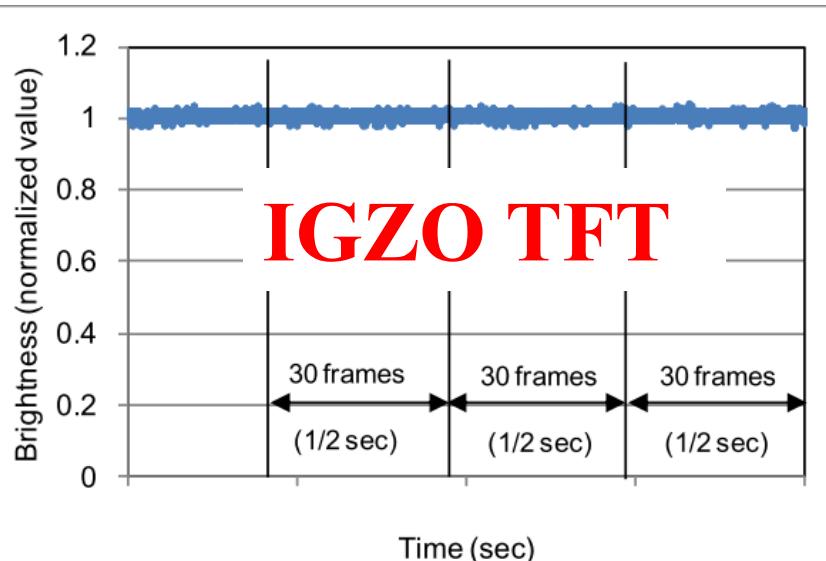
IGZO液晶の「液晶アイドリングストップ」

Sharp <http://www.sharp.co.jp/products/sh02e/>
SID 2013, 56

a-Si TFT



IGZO TFT



■ 静止画表示時の使用電力

a-Si

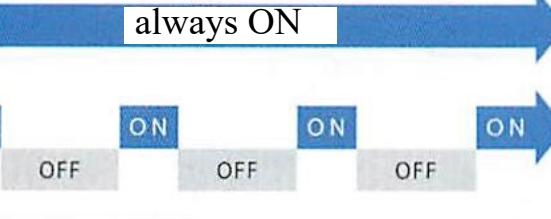
IGZO

■ 従来機との比較

連続静止画表示時間

always ON

連続動画再生時間



IGZO

SH-02E

約24時間 約4.8倍

a-Si

SH-01D(2011冬)

約5時間

Sharp@SID2014: 450

バックライト光強度:

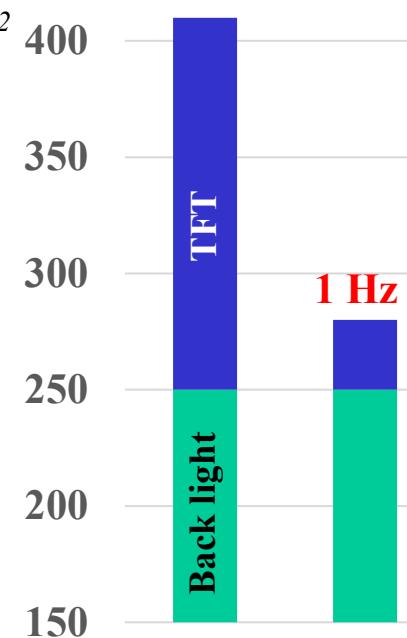
245mW@200cd/m²

60 Hz

静電容量型タッチペン
SH-02E付属 従来型



Power consumption (mW)



Apple Watch Series 4: LTPO

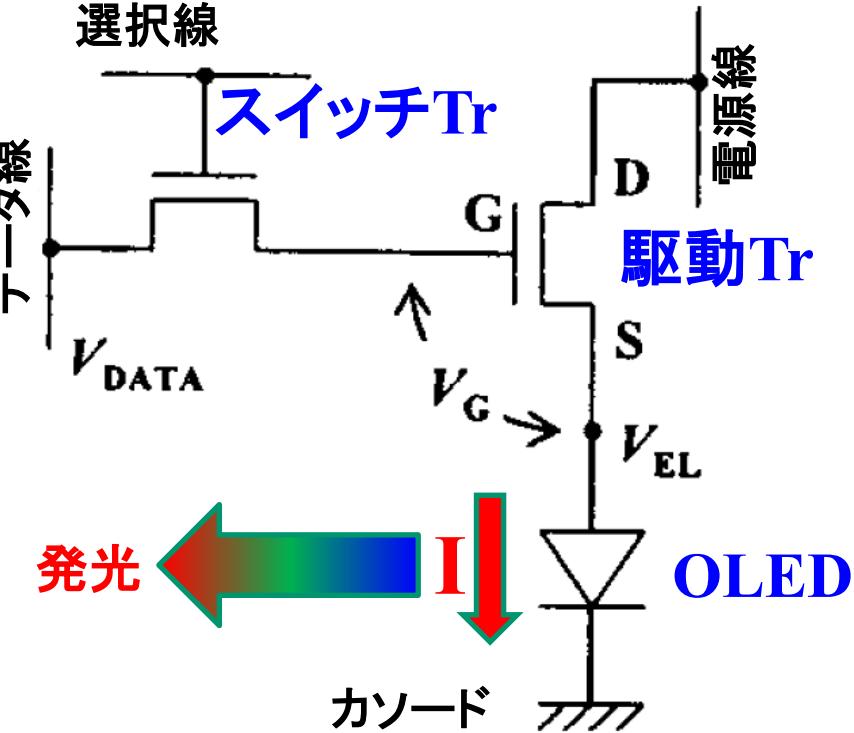
2018年9月13日発表

<https://xtech.nikkei.com/atcl/nxt/column/18/00001/01001/>



OLEDの2Tr駆動回路

選択線



LTPO:

Low-Temperature Poly-Si and Oxide

スイッチTr:

低オフ電流のAOS TFT

リフレッシュレートを1Hzまで落とせる

駆動Tr:

周辺駆動回路:

大電流を流せるLTPS TFT

→ 酸化物不揮発メモリの集積化へ

水素の多様な役割

AOS中の水素

実は水素が $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

- ・良い役割: 欠陥不活性化、構造緩和
- ・悪い役割: 不安定問題 (H_2 , H_2O 脱離)
酸素による補償
- ・バンドギャップ増大
- ・Znの選択的蒸発

a-Si中の水素

- ・良い役割: 欠陥の不活性化 ($\text{Si}-\text{H}$)
- ・悪い役割: $\text{Si}-\text{H}_2$ などが不安定性を起こす

AOS中の酸素

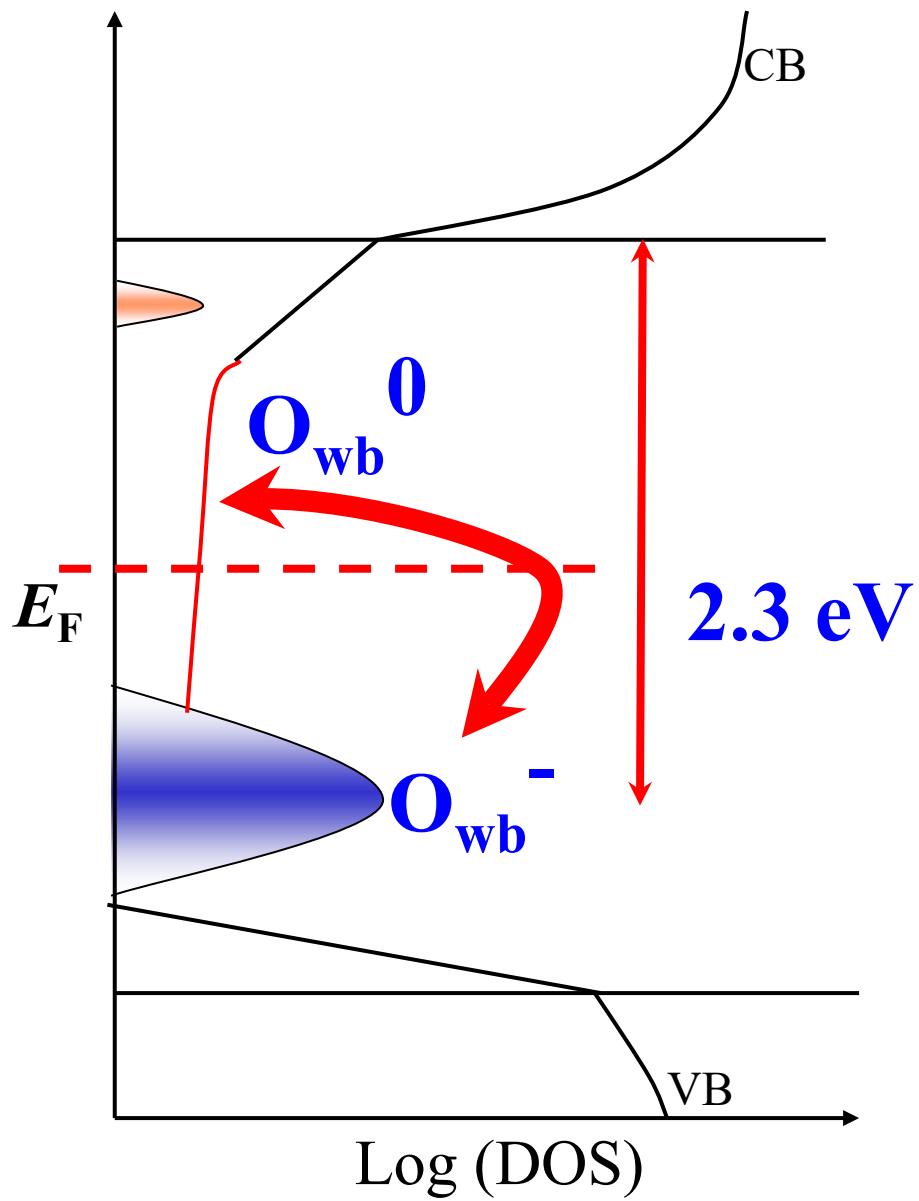
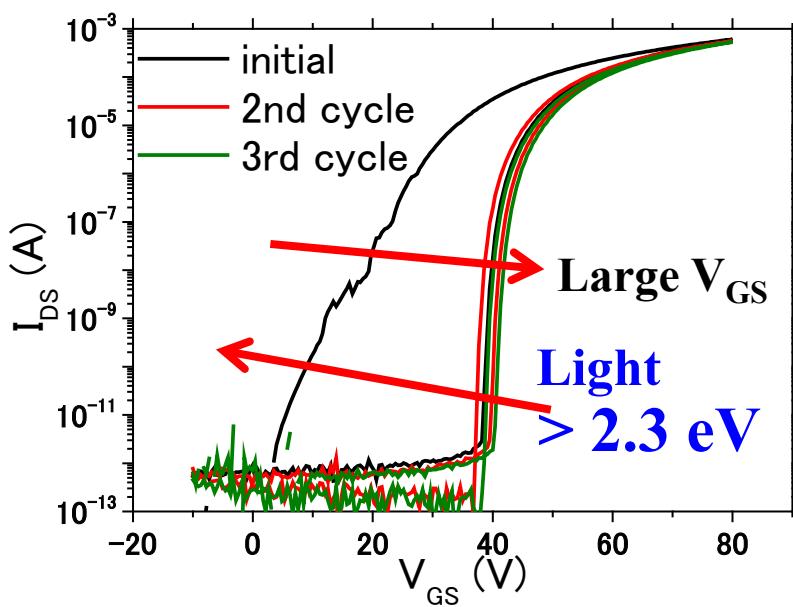
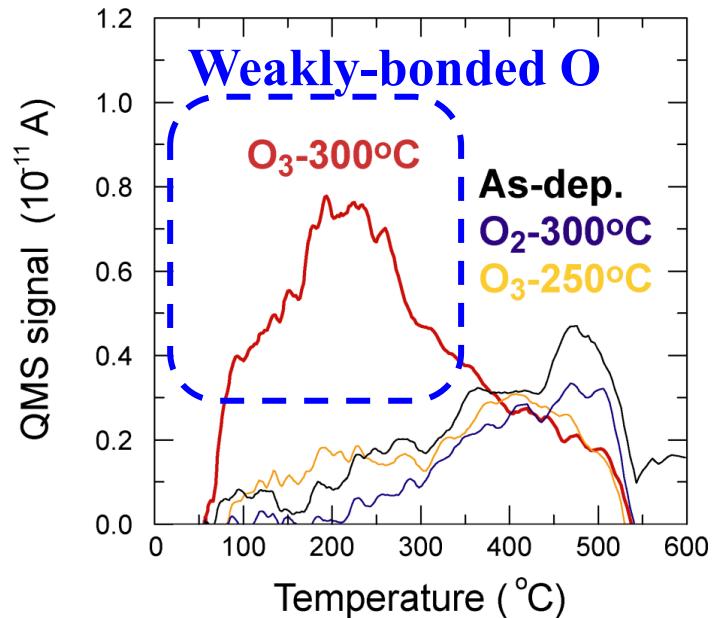
- ・低キャリア密度半導体を作るのに必須
- ・弱結合酸素は欠陥を作る (メモリー効果)
- ・不純物水素量に応じて必要酸素量が増大

AOSからのガス脱離

- ・不純物水素: $<200^\circ\text{C}$ で H_2O が脱離
- ・弱結合／過剰酸素: $<200^\circ\text{C}$ で O_2 が脱離
低密度化、不安定構造

酸素自体が電子トラップになる

Ide et al, APL (2011)



AOS: 電荷補償欠陥の重要性

- **酸素不足条件**

- 酸素欠損 (自由空間がない): 電子ドナー

- 酸素欠損 (大きな自由空間): 電子トラップ

- **酸素過剰条件 (AOSの構造自由度)**

- 過剰酸素 : 電子トラップ

- **不純物水素**

- $-\text{OH}, \text{H}^-$: 電子ドナー

- 一部は欠陥を不活性化

- 一部は不安定性を助長

※ 酸素供給条件、水素の精密制御

まとめ

1. テレビジョン・ディスプレイの歴史
2. a-IGZO TFT/ディスプレイの開発

Sharpの差別化

韓国企業の競争、積極的な先行投資
キラーアプリケーション: 大型OLED

3. AOSの特徴と材料科学

従来の共有結合性と大きく異なる特性

新材料は「半導体の常識」を覆す

アモルファスでもバンド的伝導

ワイドギャップ半導体では「深い補償欠陥」が許容
=> 超抵才フ電流

酸化物半導体固有の欠陥の発見

HとOの役割

H₂Oとして脱離: M-OH + M-O-M => nM- + H₂O↑

- ・ H₂Oが200°C以下で脱離することで、温度不安定性の原因となる
- ・ 成膜中のH₂Oの蒸発により、還元性が非常に強くなる

金属 In の析出

高濃度の near-VBM欠陥の形成

スパッタの常識

- ・ 多元化合物では、薄膜の化学組成はターゲットの組成からずれる
スパッタレートの違いによる
- ・ 酸化物ターゲットを使っても、酸素を導入しないと
良い酸化膜は得られない

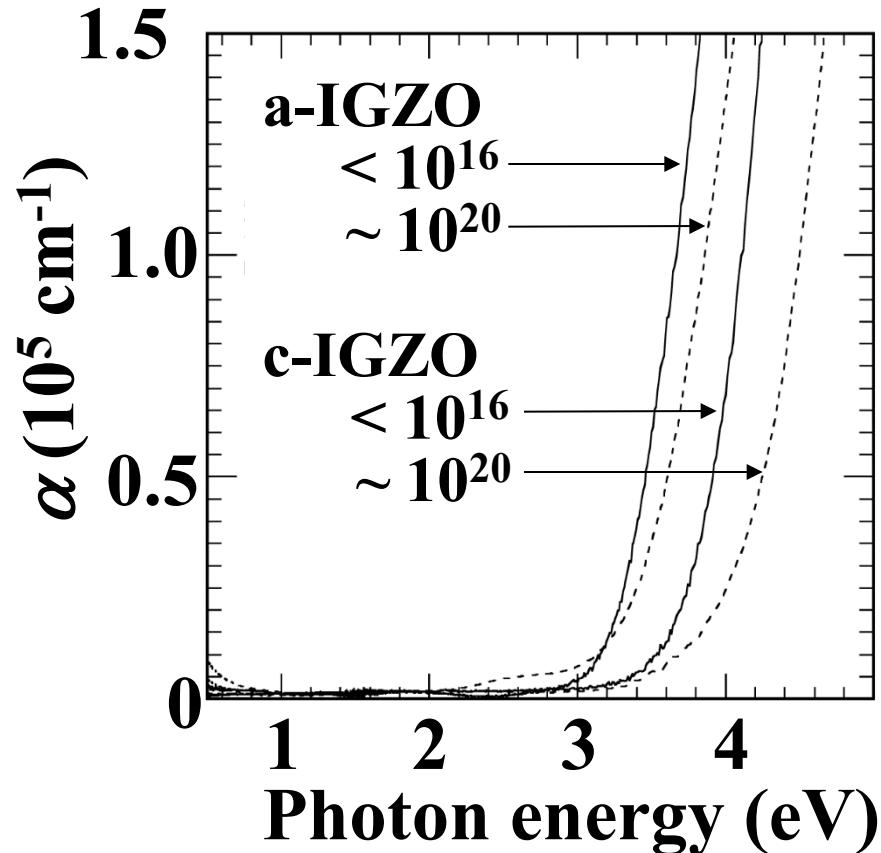
a-IGZOでUHVスパッタを使えば…

- ・ ターゲット組成とほぼ同じ薄膜が得られる [3]
- ・ 酸素分圧 0.00001%でも半導体膜、TFTが作製できる [unpublished]

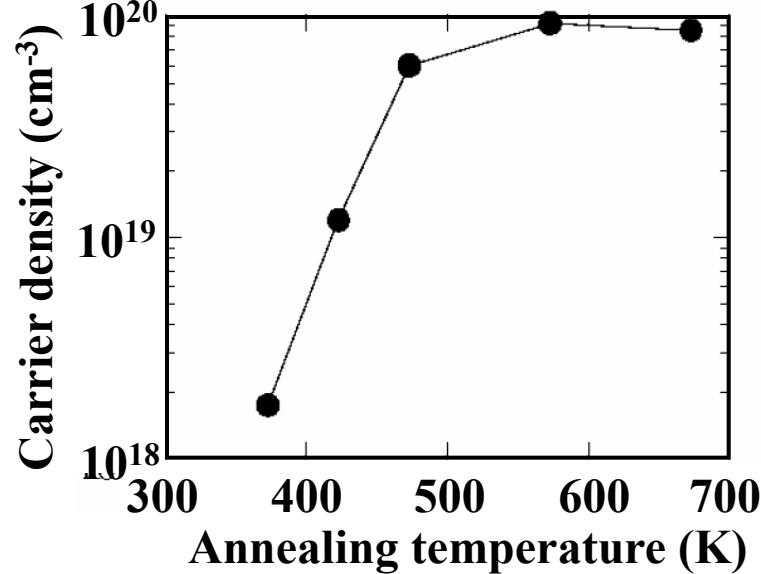
実験で確認: a-IGZO中の水素はドナー

Kamiya et al., J. Displ. Technol. 5, 273 (2009)

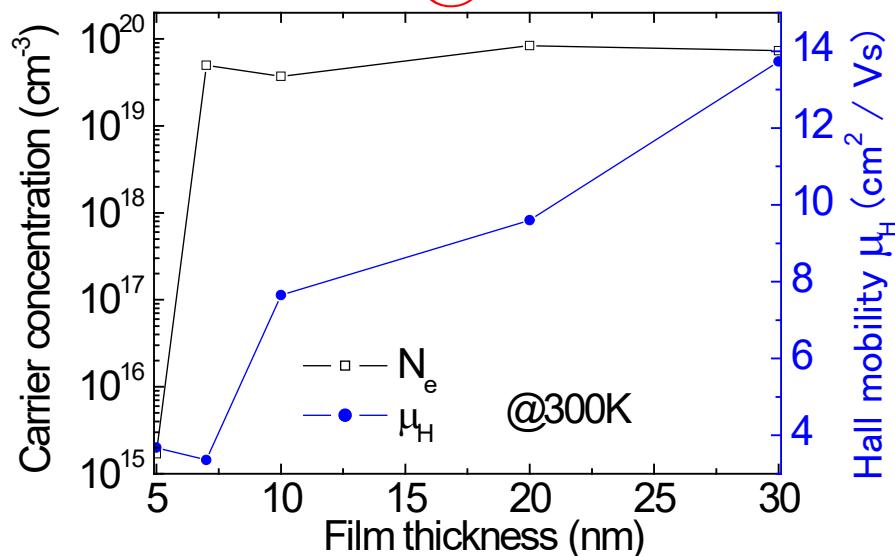
H⁺イオン注入 @室温



N₂:H₂ = 97:3 热処理

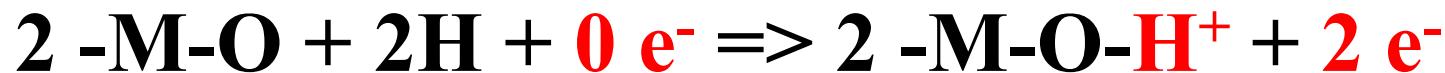


水素プラズマ @室温



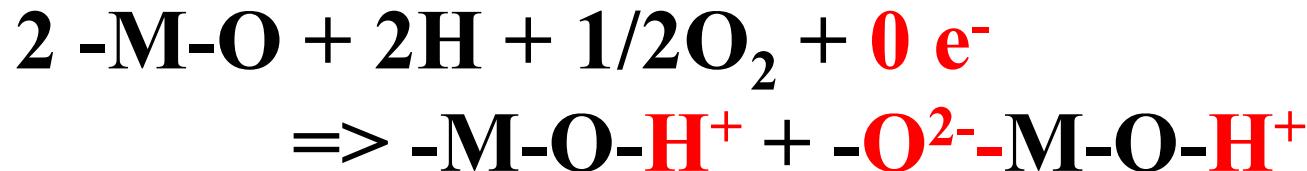
過剰酸素により水素ドナーが補償されている

化学量論組成のa-IGZO:



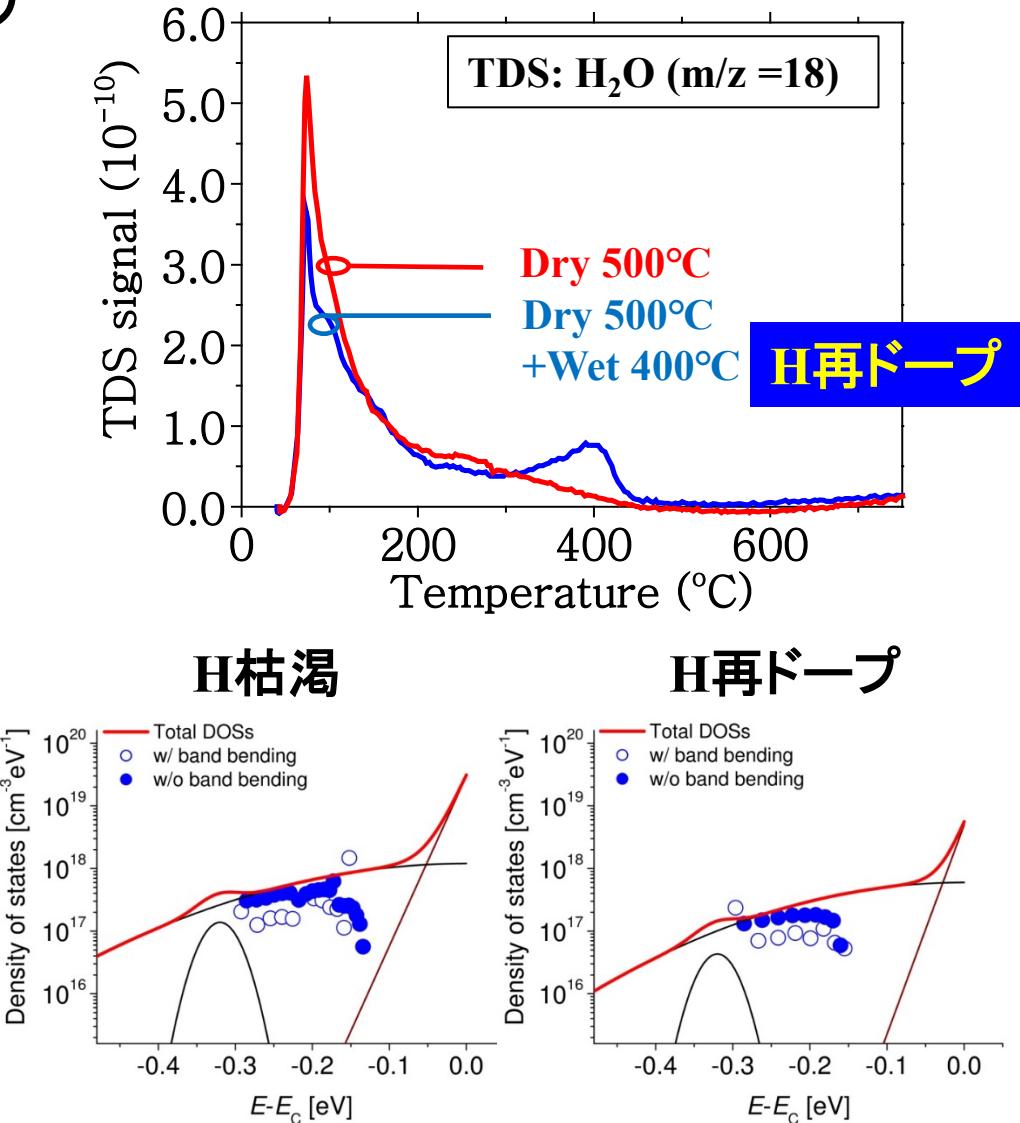
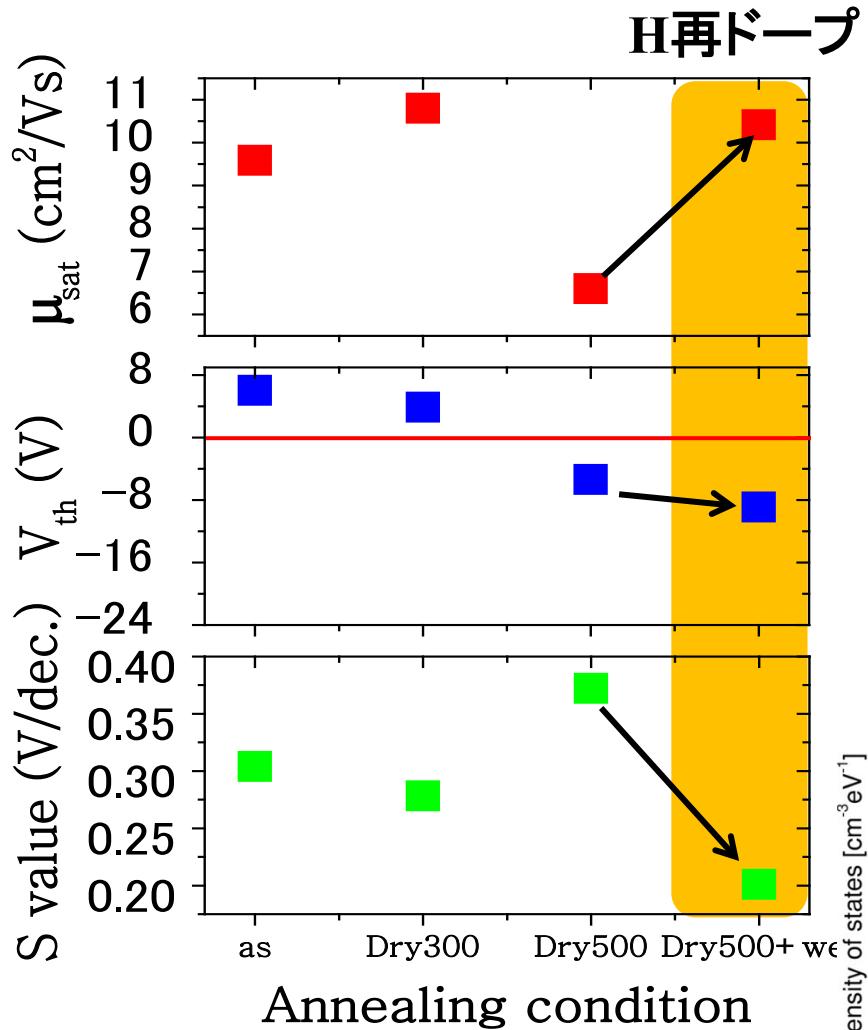
非晶質で、'化学量論'の試料を作れる保証はない
'最適な' 化学組成は電気特性によって選ばれている

酸素過剰a-IGZO:



Hによる欠陥の不活性化

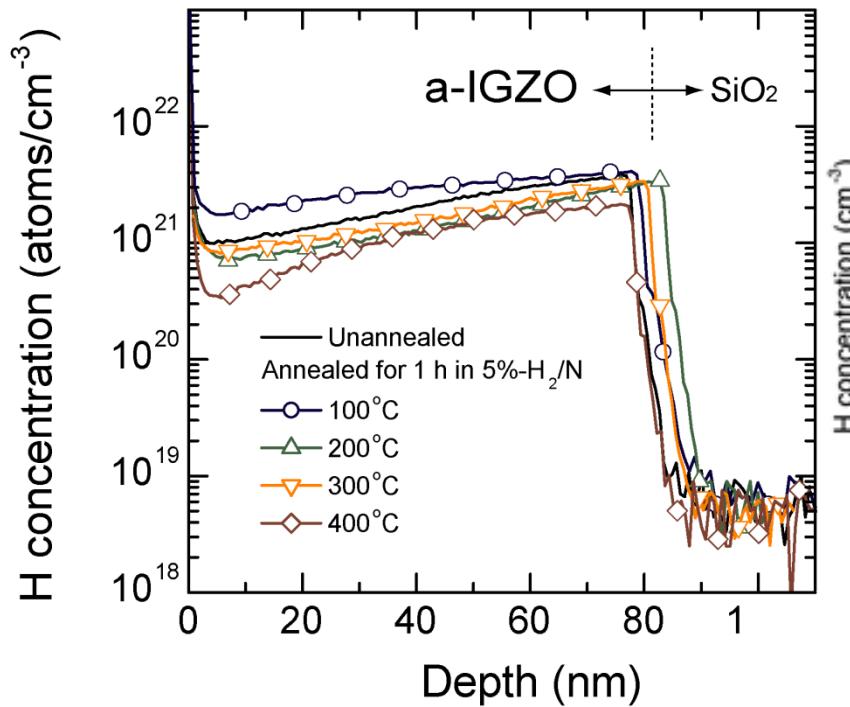
Y. Hanyu et al. APL 2013
J. Displ. Technol. 2014



a-IGZO中の不純物水素

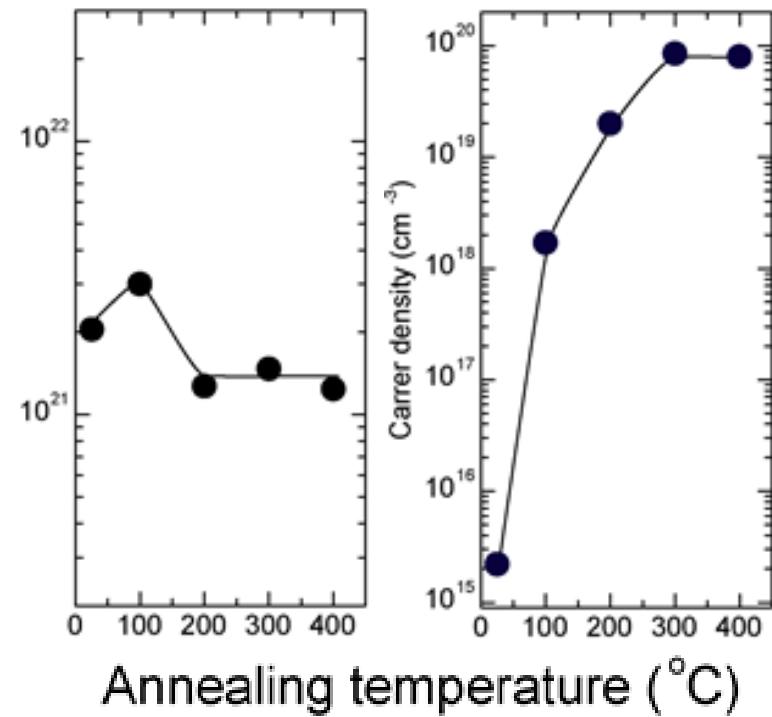
Nomura et al., ECS JSS 2, P5 (2013)

[H] by SIMS

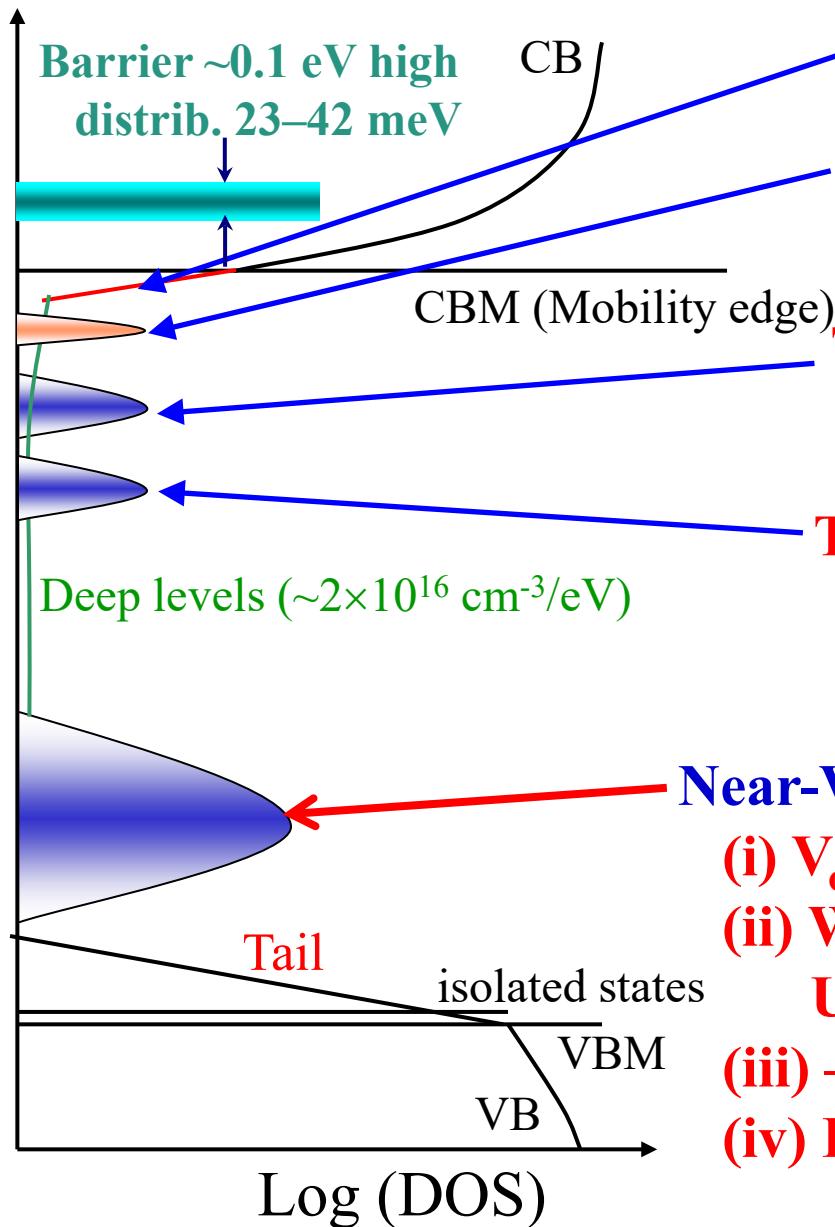


[H]

N_e



Electronic structure of a-IGZO



Almost no tail states ($E_U \sim 26 \text{ meV}$)

Abe et al., Thin Solid Films **559** (2014) 40

Donor level: 0.10 – 0.13 eV

Hanyu et al., J. Displ. Technol. **10** (2014) 979

Traps in as-dep. a-IGZO: ~0.2 eV

Kamiya&Hosono, ECS Trans. **54**, 10 (2013)

Traps in H-poor a-IGZO: ~0.3 eV

Passivated by H

Hanyu et al., J. Displ. Technol. **10** (2014) 979

Near-VBM states ($> 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)

(i) V_0 with void

(ii) Weakly-bonded O^{n-} Ide et al., APL **99**, 093507 (2011)

Undercoord. O Körner et al., JAP **114**, 163704 (2013)

(iii) $-\text{OH}$ Orui et al., JDT **11**, 518 (2015)

(iv) H^- Bang et al., APL **110**, 232105 (2017).

基礎研究：構造解析・電子構造・欠陥

- 1995 **Li⁺/H⁺注入効果** (*JNCS 182 (1995) 109; APL 34 (1995) L281; JNCS 198-200 (1996) 165*)
- 2004 **c-IGZOの水素処理** (*APL 85 (2004) 1993*)
- 2007 a-IGZOの構造解析・電子構造** (*PRB 75 (2007) 035212*)
- 2007 **Arを利用したTFT形成** (*APL 90 (2007) 262106*)
- 2008 欠陥解析(C-V, I-V)** (*APL 92 (2008) 133512; APL 92 (2008) 133503*)
- 2008 a-IGZO中酸素欠損の電子構造**
(*pss(c) 5 (2008) 3098; pss(a) (2009) 860; pss(a) 207 (2010) 1698*)
- 2008? 水素の含有、水蒸気スパッタ** (*TSF 518 (2010) 3004 + SEL*)
- 2009 **水素を利用したTFT形成** (*APL 94 (2009) 133502*)
- 2008 HX-PESによるVBM近傍欠陥** (*APL 92 (2008) 202117; JAP 109 (2011) 073726*)
- 2010 **水素ドープ効果** (*JDT 5 (2009) 273*)
- 2011 **薄膜成長過程** (*ESL 14 (2011) H197*)
- 2011 エリプソメトリーによる高温構造緩和の実測** (*JAP 111 (2012) 073513*)
- 2011 **室温水素プラズマ** (*ESL 14 (2011) H197*)
- 2011 **過剰酸素の効果** (*APL 99 (2011) 093507*)
- 2012 **水素効果、拡散係数** (*ESL submitted in 2012*)

基礎研究：キャリア輸送

2003 c-InGaO₃(ZnO)₅のVRH的伝導 Percolation伝導モデルの提案

(*APL 85 (2004) 1993; TSF 486 (2005) 38*)

2005 a-IGZOの有効質量 (*TSF 486 (2005) 38*)

2009 c-/a-IGZOのPercolationモデルの定量的議論 (*JDT 5 (2009) 462; APL 96 (2010) 122103*)

2010 接触抵抗 (*TSF 518 (2010) 2996*)

2010 a-IGZOの光応答 (*ESL 13 (2010) H324*)

2011 光不安定性による正孔移動度推定 (*APL 99 (2011) 053505*)

2011 a-IG_xZO/c-Siのバンドアライメント (*ESL 14 (2011) H346; TSF 520 (2012) 3808*)

2011 a-IGZO/PtのSchottky/MESFETとバンドアライメント (*EDL 32 (2011) 1695; ESL (2012) in print*)

2012 量子閉じ込め効果

(*submitted to PRB*)

基礎研究：熱処理効果

2005 a-ZTO (*APL 86* (2005) 013503; *87* (2005) 193503)

a-ZIO (*JAP 97* (2005) 064505)

2005 電子ペーパー, 180°CでAgペーストを乾燥 (*IDW'05*, 845)

2006 カラー電子ペーパー、室温でCF上にTFTを作製 (*IDW'06*, 585)

2006 OLEDで $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ top gateを300/350°Cで作製 (*IDW'06*, 663)

2007 Flex. OLEDで SiO_2 top gateを300°Cで作製 (*IMID2007*, 9-1)

2008 湿潤酸素処理 (非熱処理/熱処理、HQ/LQでの比較)
(*APL 93* (2008) 192107)

2010 低温熱処理効果 (*TSF 518* (2010) 3017)

2011 O_3 熱処理効果、過剰酸素
(*APL 99* (2011) 093507; *TSF 520* (2012) 3787; *ESL submitted* (2012))

2012 高温構造緩和 (*JAP 111* (2012) 073513)

基礎研究：不安定性

- 2006 ZnO TFT (*APL* 89 (2006) 263513)
- 2007 a-ZTO TFTの良好な安定性 (*pss(RRL*) 1 (2007) 175; *APL* 90 (2007) 063502)
- 2007 In₂O₃ TFTの早いV_{th}回復 (600sで飽和、300sで回復) (*APL* 91 (2007) 263508)
- 2007 a-IGZOの雰囲気安定性 (*APL* 90 (2007) 192101; 92 (2008) 072104; 93 (2008) 123508)
O₂, H₂, H₂O, Ar, パッシベーション
- 2008 C-V法による非熱処理膜の欠陥 (*APL* 92 (2008) 133512)
- 2008 湿潤熱処理による安定性(*APL* 93 (2008) 192107)
- 2008 S値と膜密度の関係 (*ESL* 11 (2008) H157)
- 2008 光照射V_{th}シフト (*JID* 9 (2008) 4; *JJAP* 48 (2009) 010203)
- 2009 光照射不安定の準安定状態モデル
(*ESL* 13 (2010) H324 ; *JJAP* 48 (2009) 010203)
- 2010 不安定性の可逆性、遅い応答 (*TSF* 518 (2010) 3012)
- 2010 負ゲート印加による光応答消去 (*APL* 97 (2010) 143510)
- 2011 パッシベーションと表面VBM近傍状態 (*APL* 99 (2011) 053505)
- 2011 過剰酸素による双安定状態 (*APL* 99 (2011) 093507)

酸化物（セラミックス）の特徴は？

セラミックス：セメント、ガラス、茶碗

1. 電気を流さない
2. 脆い
3. 構造材料としてしか使えない

酸化物（セラミックス）の特徴は？

セラミックス：セメント、ガラス、茶碗

1. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

2. 脆い

3. 構造材料としてしか使えない

酸化物（セラミックス）の特徴は？

セラミックス：セメント、ガラス、茶碗

1. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

2. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

3. 構造材料としてしか使えない

酸化物(セラミックス)の特徴は?

1. 電気を流さない

電気を流す酸化物はたくさんある

2. 脆い

曲がる酸化物はたくさんある

3. 構造材料としてしか使えない

4. 強いイオン性

半導体の常識では欠点

室温でも動く半導体デバイス

アモルファス中でも大きい電子移動度

酸化物TFTを使ったフレキシブルデバイス

Flexible BW E-paper

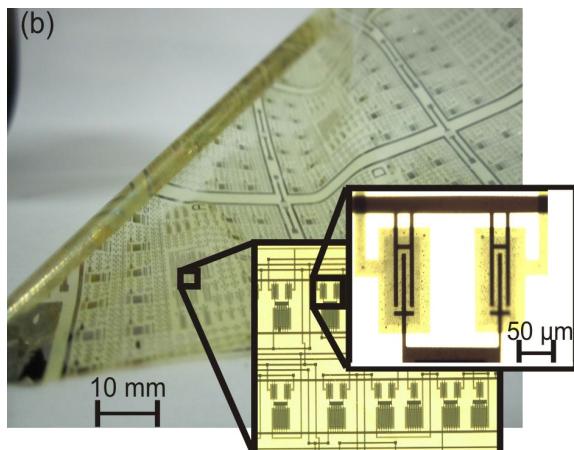
2", 80×60, 50ppi (2005)

2", VGA, 400ppi (2009) (Toppan)



Solution & Flexible

$T_{max} = 250^{\circ}\text{C}$, $\mu = 2.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
(IMEC, IDW11)



Flexible OLED

6.5", 160×272 (WQVGA, 85ppi)

(SMD, SID2010/APL2009)



Tri-foldable OLED

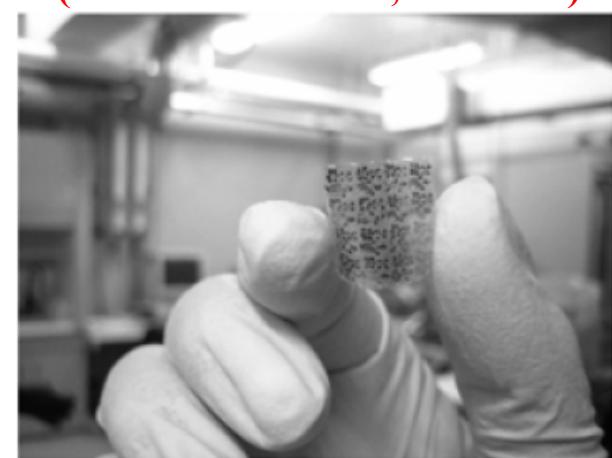
Transfer technology, WOLED+CF
(SEL, SID2014)



Flexible integrated circuit

310 kHz (5-stage RO)

(Taiwan Natl Univ, SID2008)



Kawara-type combined OLED

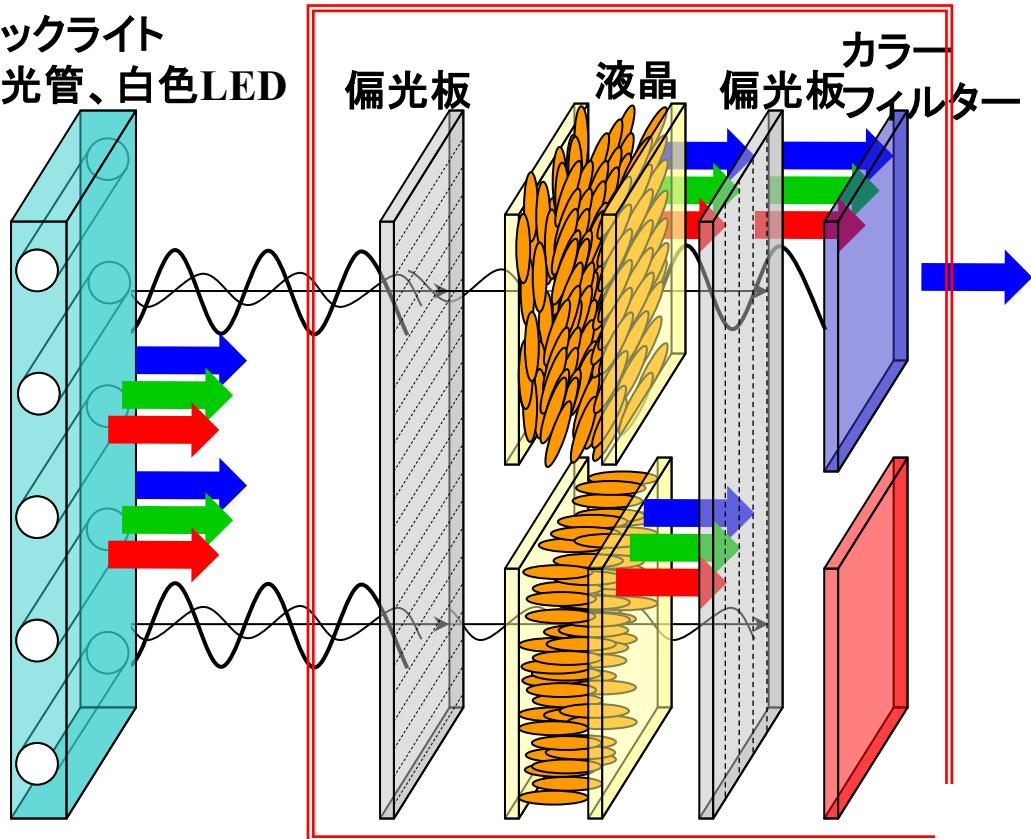
SEL/AFD (SID2015)

81" 8K (13.5" × 36)



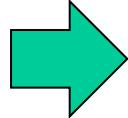
液晶TVの効率

バックライト
蛍光管、白色LED



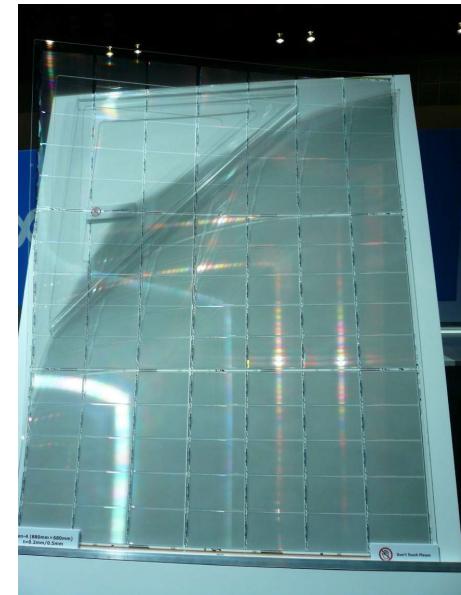
偏光版 2枚 ~1/2

カラー フィルター 1/3



<10%

薄膜トランジスタ形成後



カラー フィルター形成後



バックライトは 見た目の10倍以上光っている

透明ディスプレイ

ヘッドアップディスプレイ



F/A-18C Hornet
Wikipedia, Japanese
<http://ja.wikipedia.org/>



Defi-Link VSD CONCEPT
Nippon Seiki Co. Ltd.
<http://www.nippon-seiki.co.jp/defi/>



透明窓ディスプレイ



映画の中の透明ディスプレイ

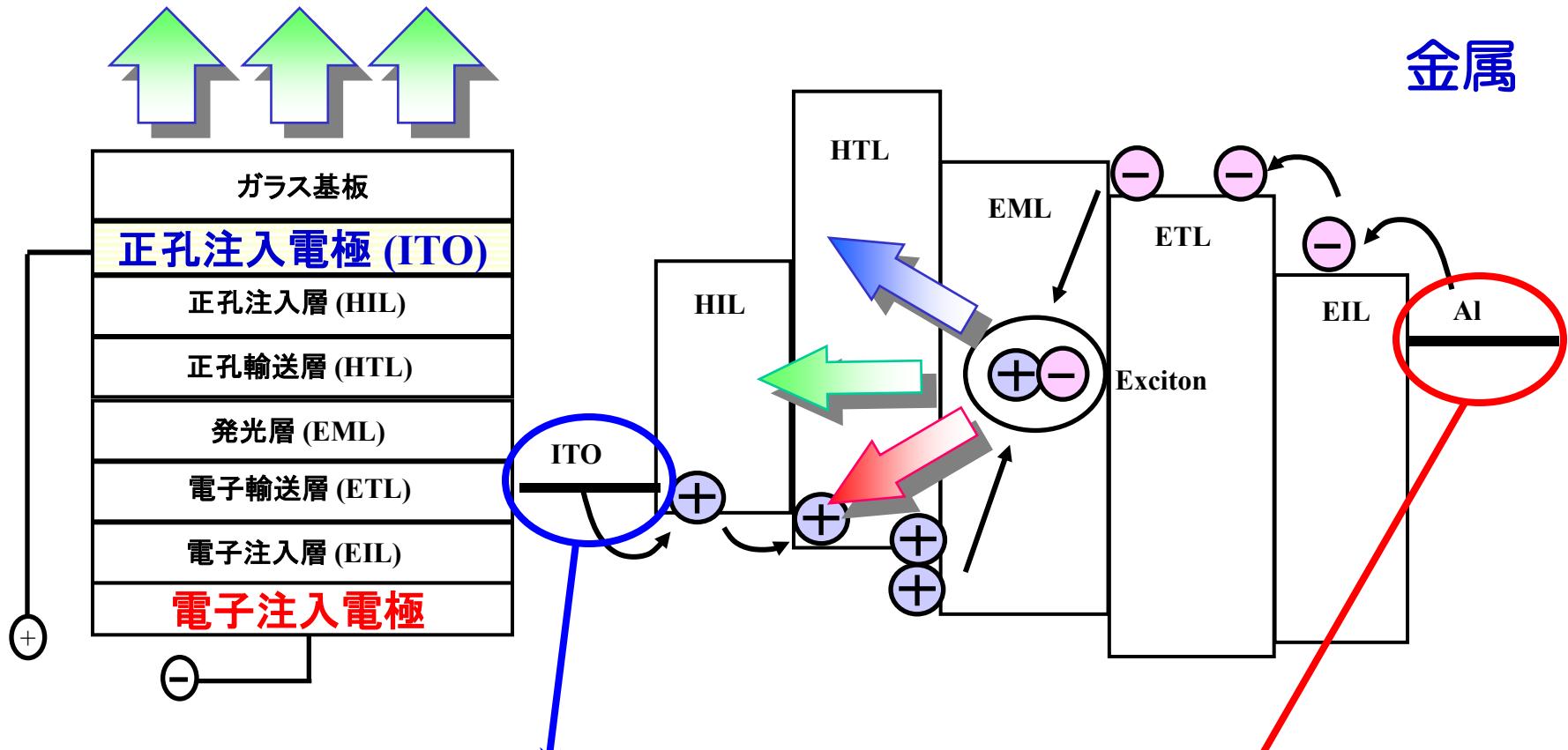
Time Machine, 2002, Dreamworks



Minority Report, 2002, 20Century Fox

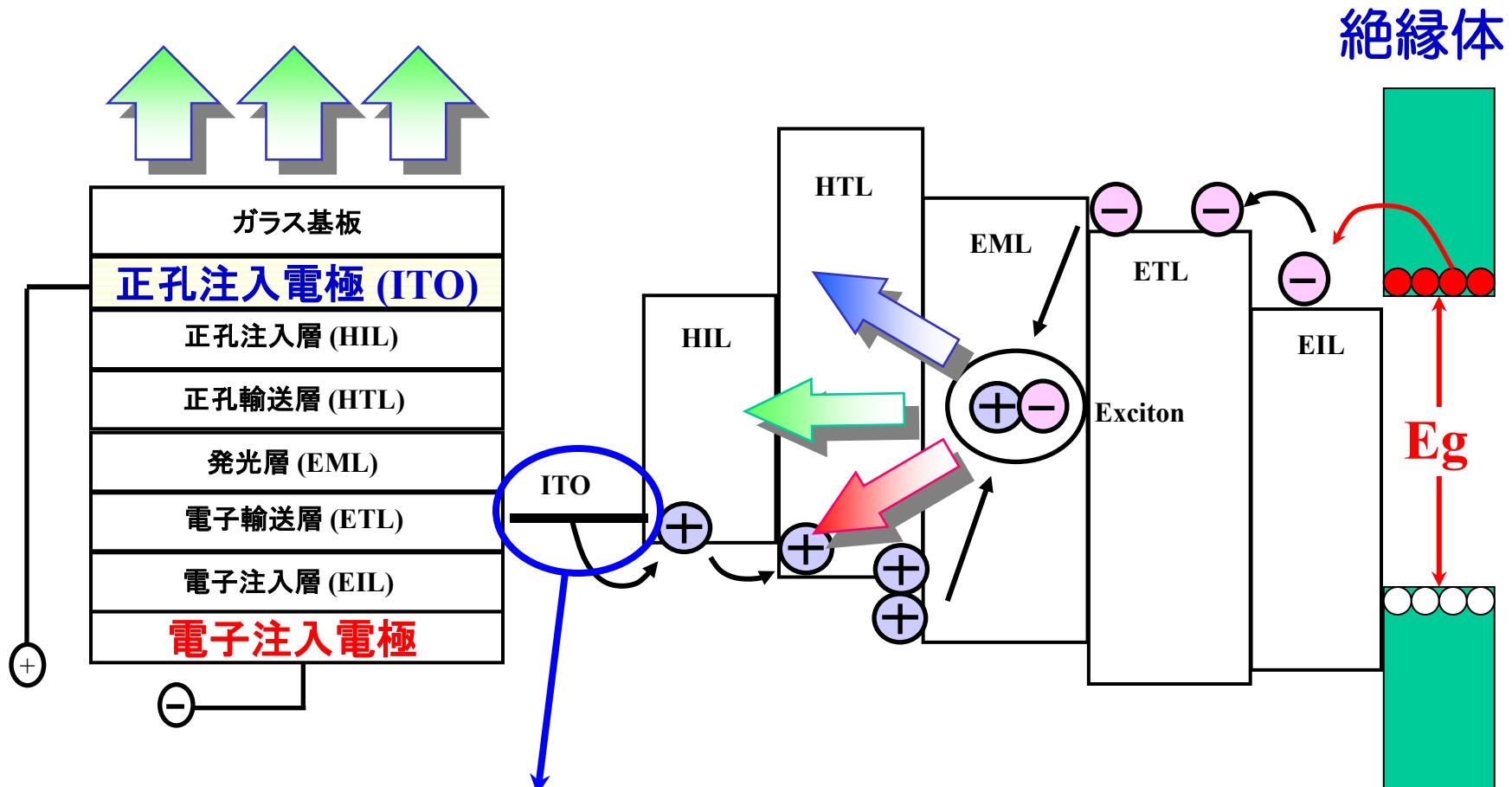


有機EL: 多層構造・多段階注入



正孔のエネルギーが低い：正孔が不安定
電子のエネルギーが高い：電子が不安定

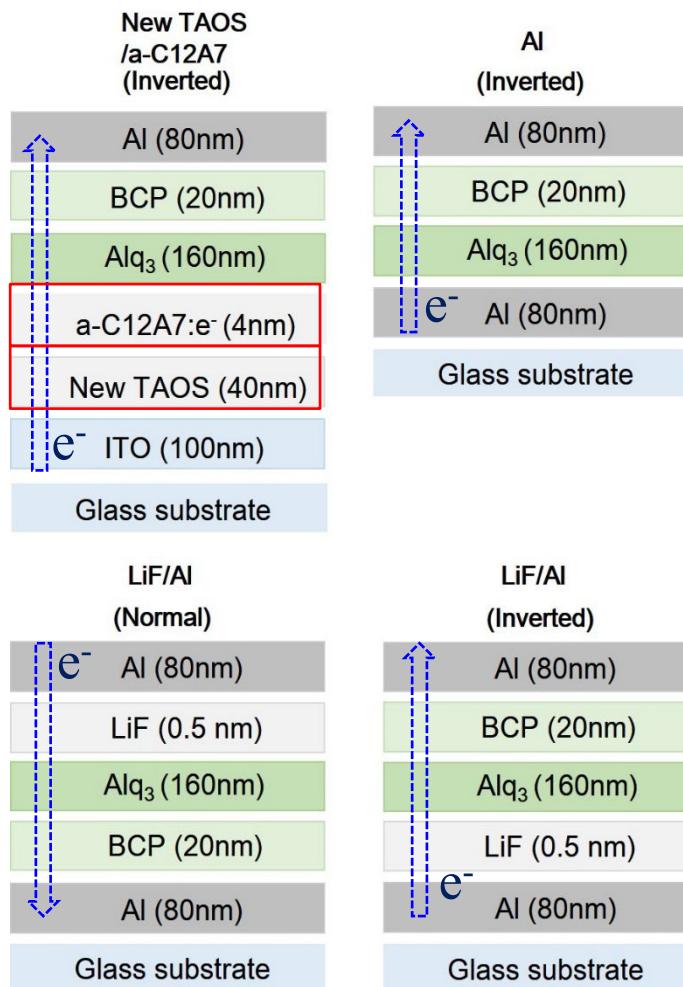
有機EL: 低仕事関数の電子注入層



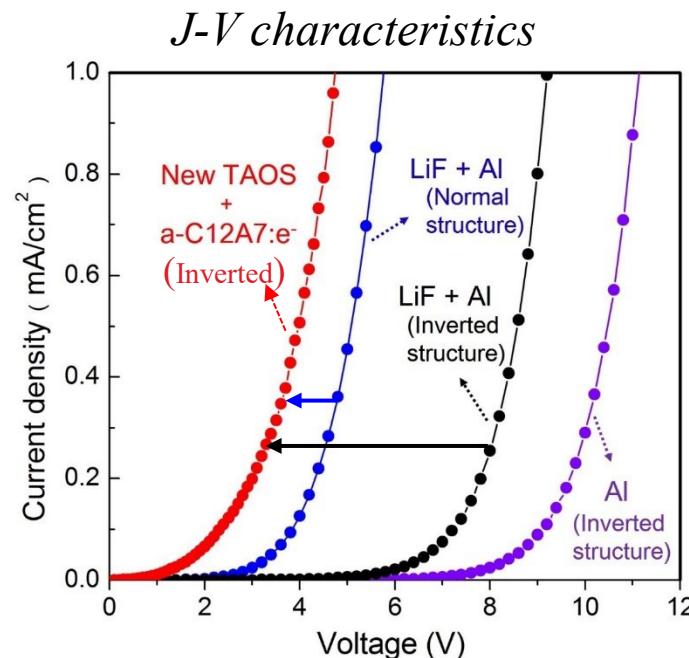
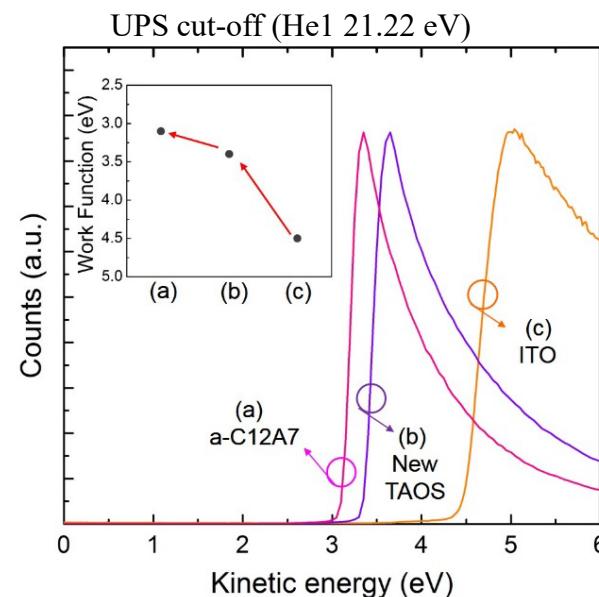
正孔のエネルギーが低い： 正孔が不安定
電子のエネルギーが高い： 電子が不安定

a-C12A7 / *a*-ZSOを用いた逆転構造有機EL

Hosono et al., Proc. Natnl. Acad. Sci. **114**, 233 (2017)



- a-C12A7 was also employed to enhance electron injection properties



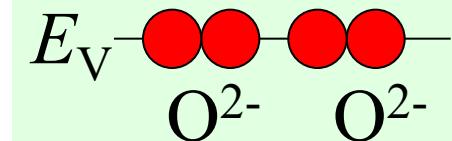
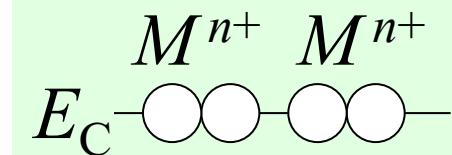
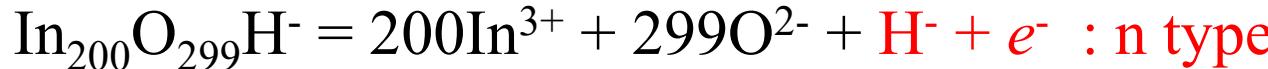
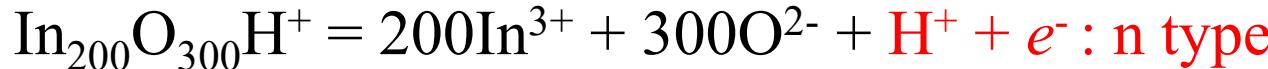
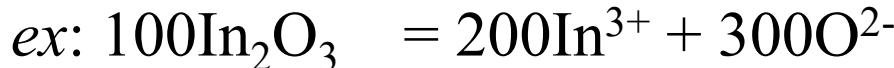
We can simply speculate
doping in AOS
from **ion charge stoichiometry**
(charge neutrality)

Simple counting rule to speculate doping

- Ionic materials: Made of closed-shell ions
=> Open band gap at charge neutrality

Implies ...

- If total ion charge is not zero:
=> The residual charges should be compensated by electrons or holes



: intrinsic

: n type

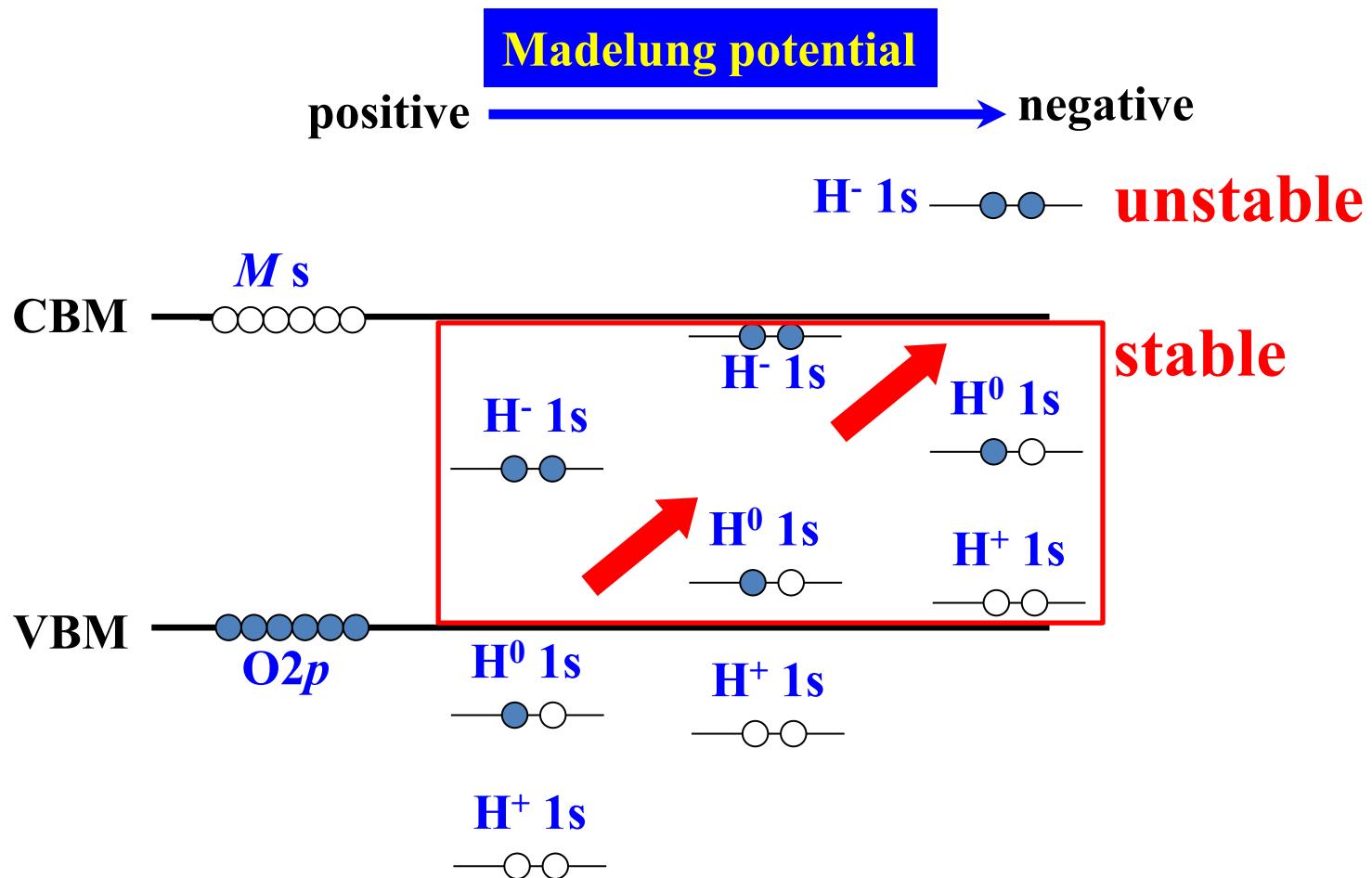
: n type

: n type

- The electrons/holes are in CB/VB: Doping captured by subgap states: Compensation

=> We should know the charge states of constituent ions
e.g., H^+ , H^- , H_2^0 , or H_2^+ / O_{wb}^0 , O_{wb}^- , or $\text{O}_{\text{wb}}^{2-}$?

Why exotic ion charge (e.g. H⁻) stabilized?



- **Electro negative site (near anions): H⁺**
ex: H_i coordinated to O²⁻ => H⁺
- **Electro positive site (near cations): H⁻@O²⁻**
ex: H_O in ZnO, C₁₂A₇, LaFeAsO

No substitution doping in amorphous oxide

- Substitution of Zn^{2+} with Ga^{3+} in c-ZnO... generates a free electron
- Atomic site is not definable in amorphous a-Si is exception: Si takes a rigid tetrahedral site
- Substitution of Zn^{2+} with Ga^{3+} in a-IGZO... Compensated by excess $1/2O^{2-}$ during deposition/annealing

Doping in amorphous oxides

- Off stoichiometry of oxygen ion
- Addition of hydrogen

One more important:
Consider **charge compensation**
to understand doping

Excess O compensation model

Stoichiometric a-IGZO:



No way to make ‘stoichiometric’ amorphous film.
‘Best’ chemical composition is chosen
based on electrical properties.

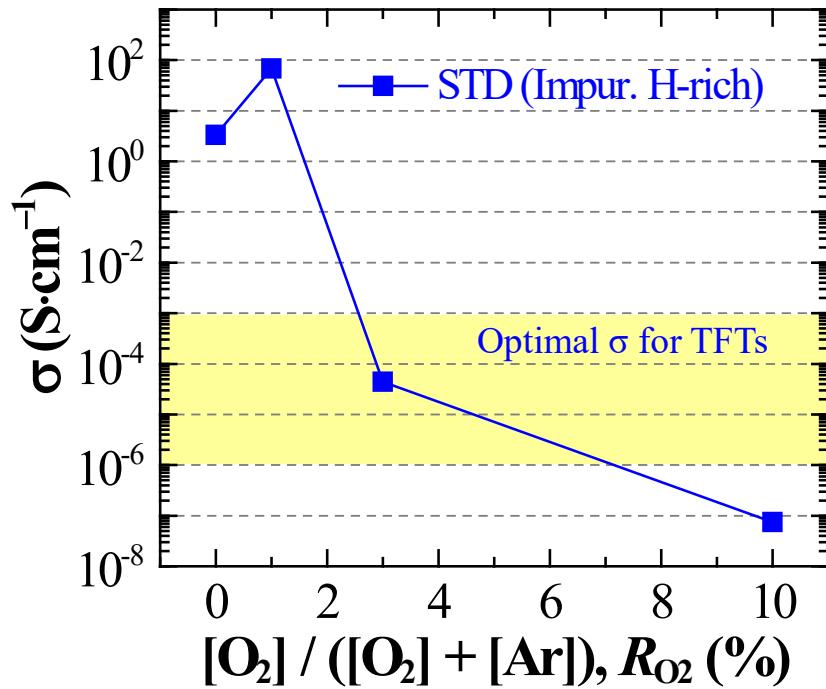
O-rich a-IGZO:



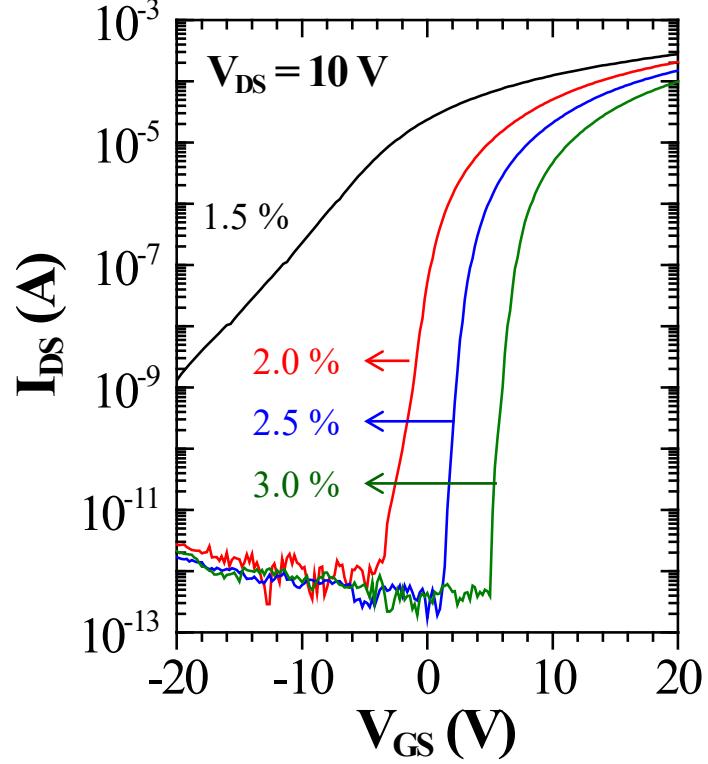
Experimental Evidence?

O₂ supply is necessary for STD sputtering

Conductivity



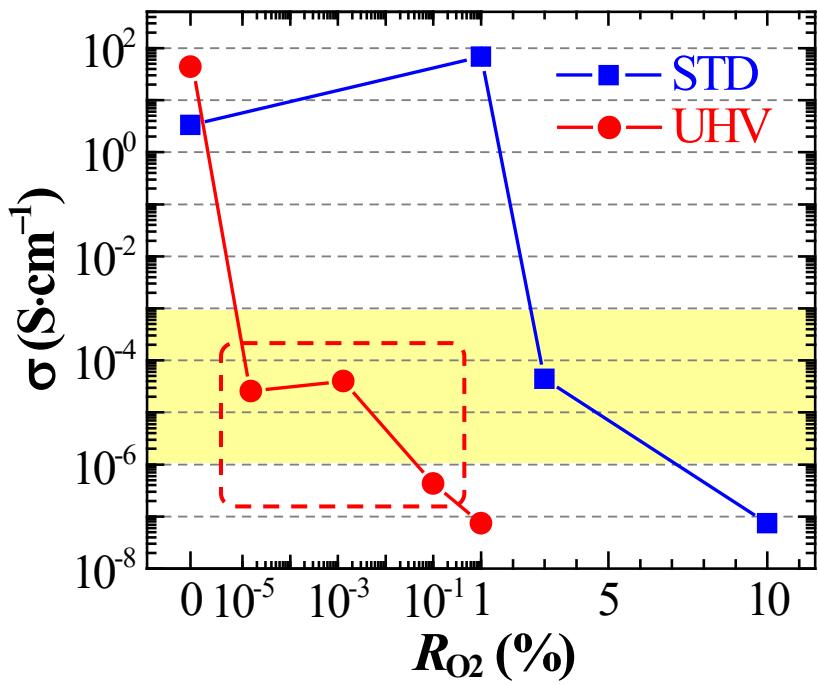
Transfer characteristics



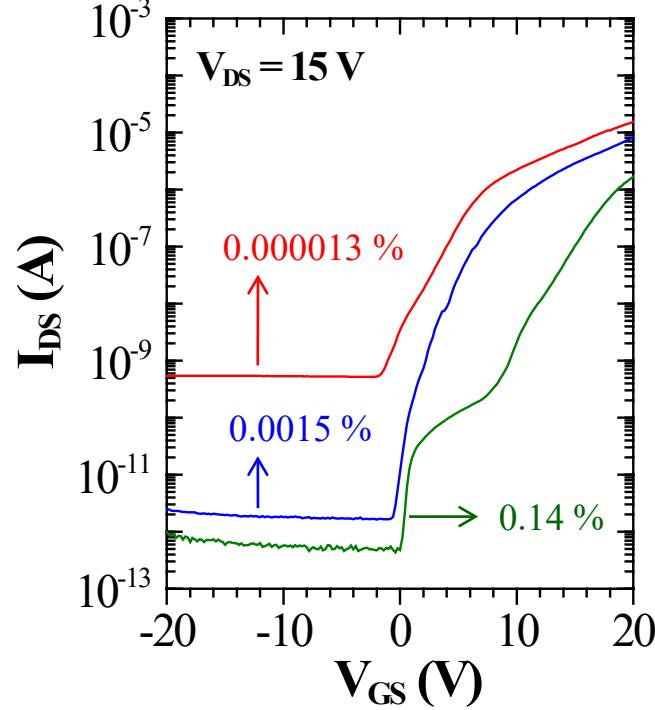
- Wide window of electrical properties by controlling R_{O_2}
- Optimal σ for TFT: 10^{-3} – 10^{-6} S·cm⁻¹ $\Rightarrow R_{O_2} = 2$ –4 %

Very small O₂ is enough for UHV sputt.

Conductivity



Transfer characteristics



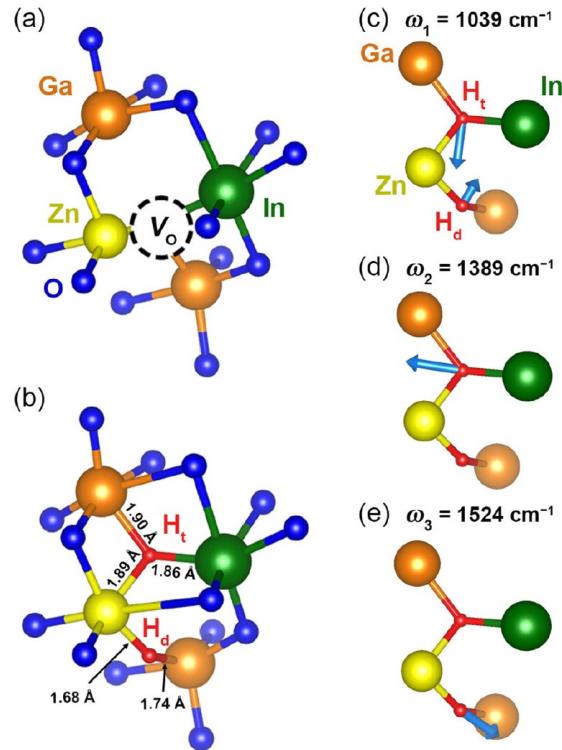
Optimum σ (10^{-3} – $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$) obtained at $R_{O_2} = 10^{-5}$ – 10^{-3} %

STD films: Extra $R_{O_2} = 2$ – 3 % are required
due to impurity H ($[H] = 10^{20$ – $21} cm^{-3}$)

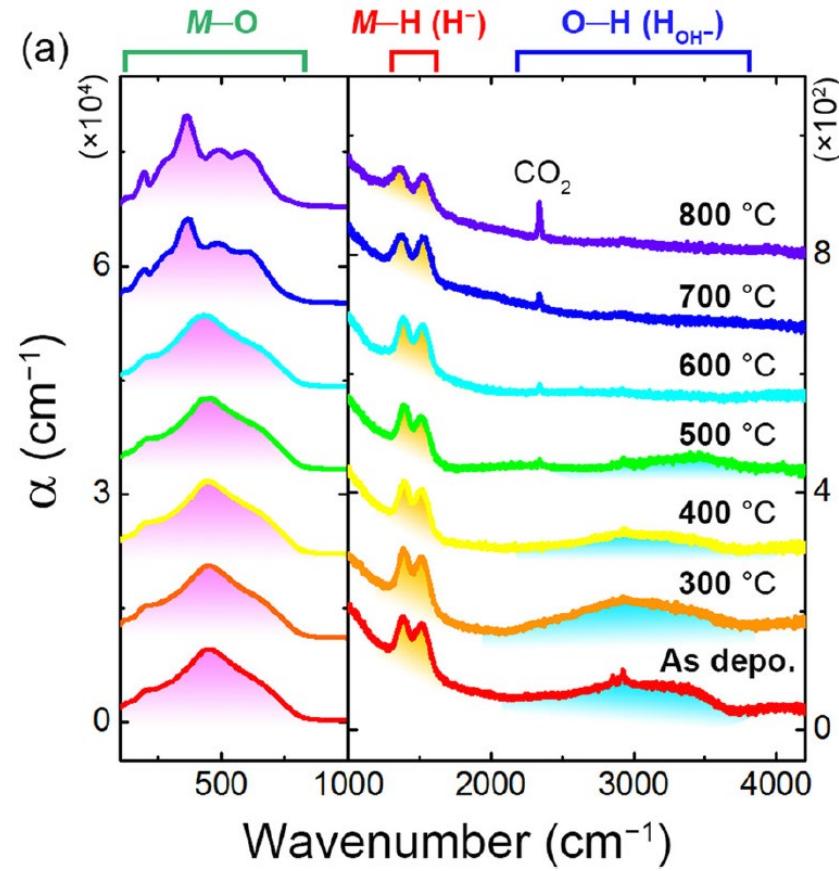
-O²⁻H⁺ and H⁻ in STD sputtered a-IGZO

Hydrogen anion and subgap states in amorphous In–Ga–Zn–O thin films for TFT applications
J. Bang et al., Appl. Phys. Lett., **110**, 232105 (2017).

DFT (phonon)



IR for free-standing 2 μm-thick film



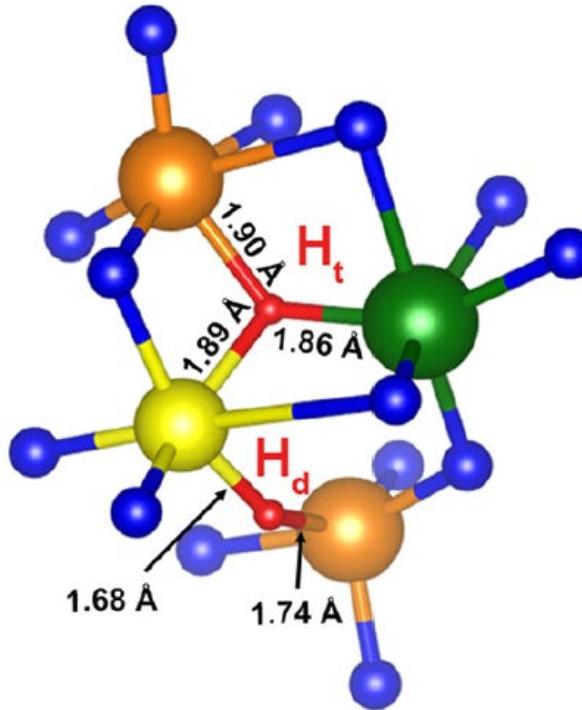
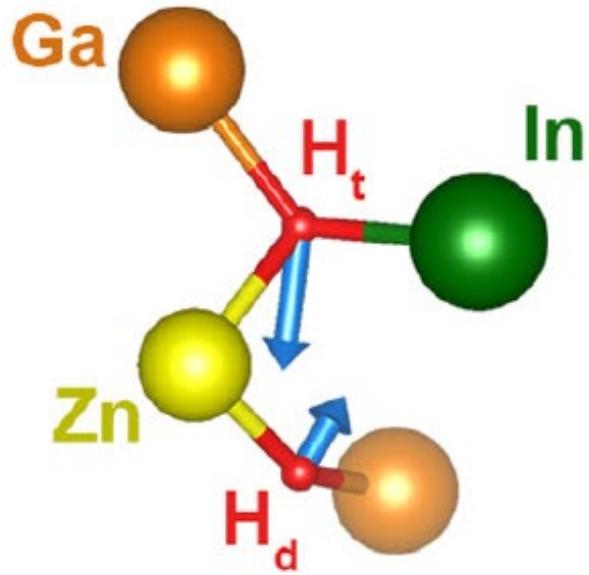
-O²⁻H⁺ : H⁻ ~ 2 : 1

-OH is stable only up to ~600 °C (crystallization)

H⁻ is much stable even after crystallization up to >800°C

H⁻ structures in STD sputtered a-IGZO

Hydrogen anion and subgap states in amorphous In–Ga–Zn–O thin films for TFT applications
J. Bang et al., Appl. Phys. Lett., **110**, 232105 (2017).

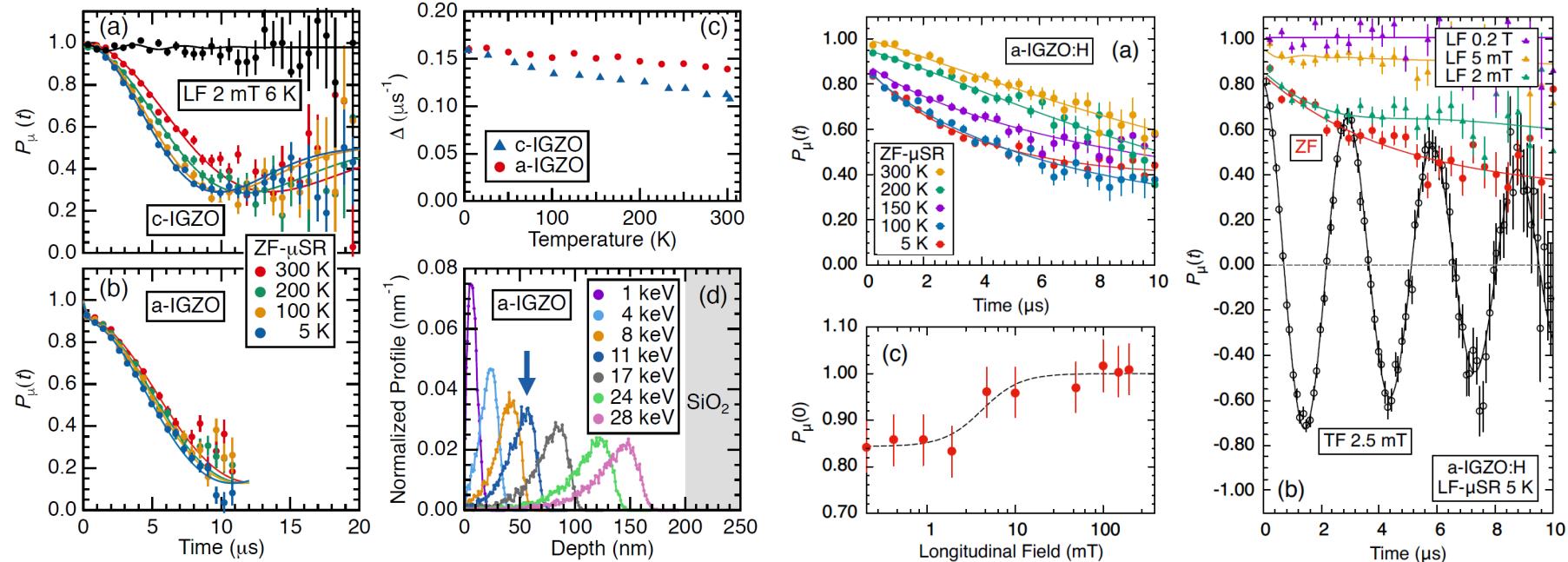


2H⁻ @ Single V_O structures are quantum-mechanically stable in AOS

c.f. H₂@V_O and 2H@V_O in a-ZnO
are proposed by Prof. Robertson

[2H⁻]_O is suggested by muon SR

Electronic structure of interstitial hydrogen in In-Ga-Zn-O semiconductor simulated by muon
 K. M. Kojima et al., Appl. Phys. Lett. (2019) published online



Muon spin rotation/relaxation (μSR)

c-IGZO: At Zn-O bond-center site as Mu⁺ (Mu⁺BC, similar to ZnO:H).

As-deposited a-IGZO : similar to c-IGZO:H, Mu⁺BC, *e⁻* doping

Heavily hydrogenated a-IGZO: includes Mu-H complex state

Supposing H⁻ – Mu complex at 2 Å corresponds to ~20% of Mu

(*cf.* DFT: H⁻ – H⁻ ~1.8 Å (Bang et al., APL 2017))

=> [2H⁻]_{O²⁻} is deactivated donor
 related to the doping limit ~10²⁰ cm⁻³?

Contents

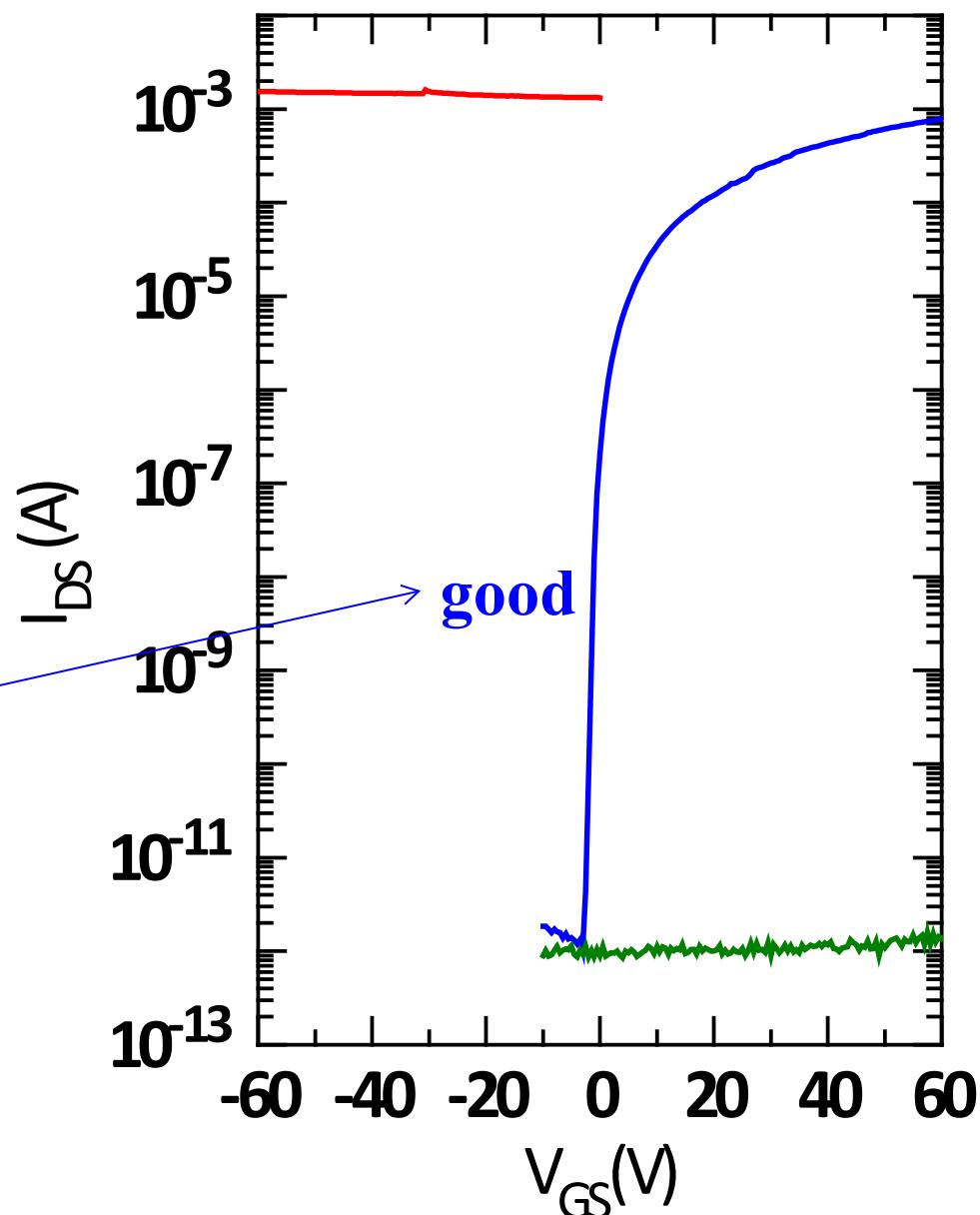
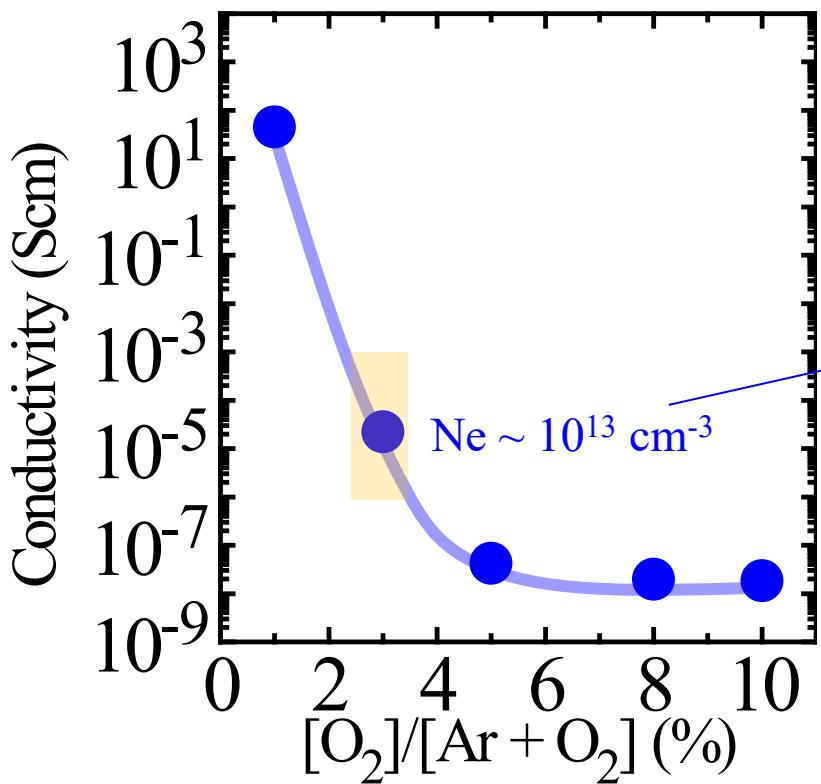
1. Doping and simple counting rule
2. Hydrogen
3. Excess / weakly-bonded oxygen
4. Oxygen vacancy?
(free space at an electropositive site)
5. Summary

R_{O_2} should be finely adjusted (e.g. $\pm 0.2\%$)

Good TFTs:

$$N_D = 10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma = 10^{-6} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

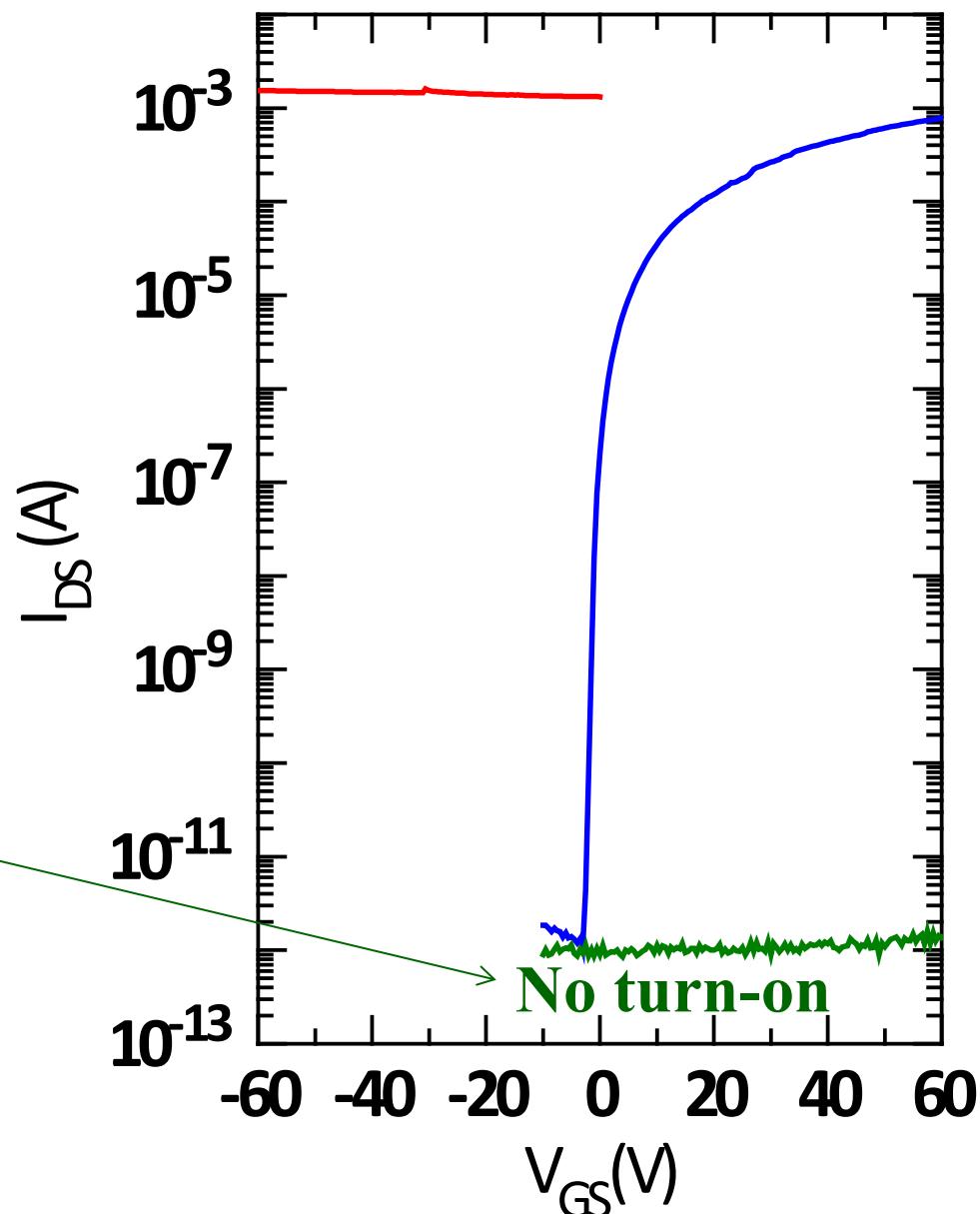
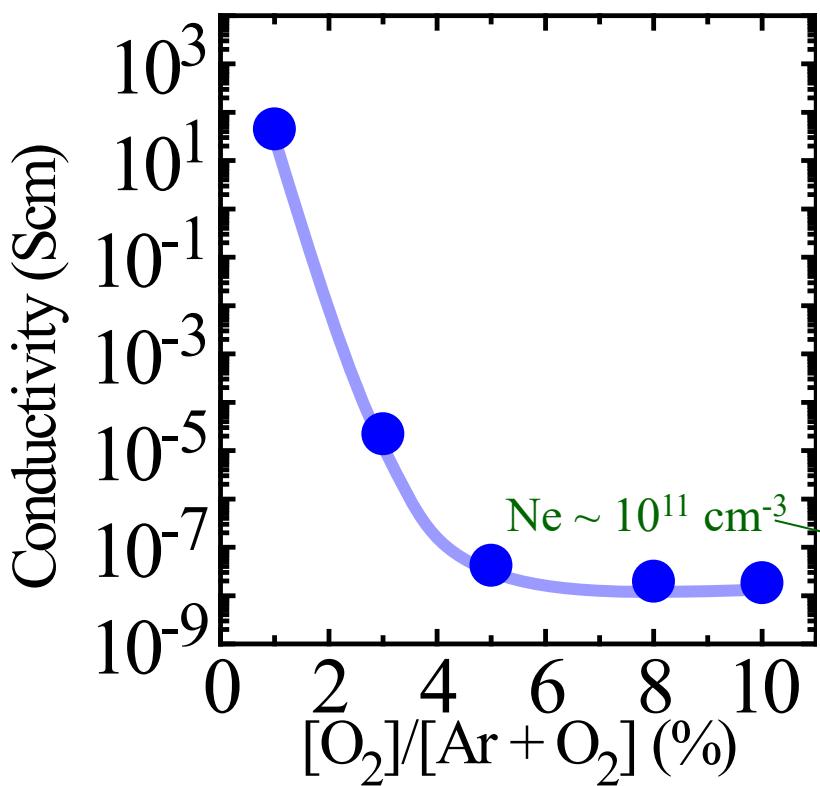


High R_{O_2} does not work?

Good TFTs:

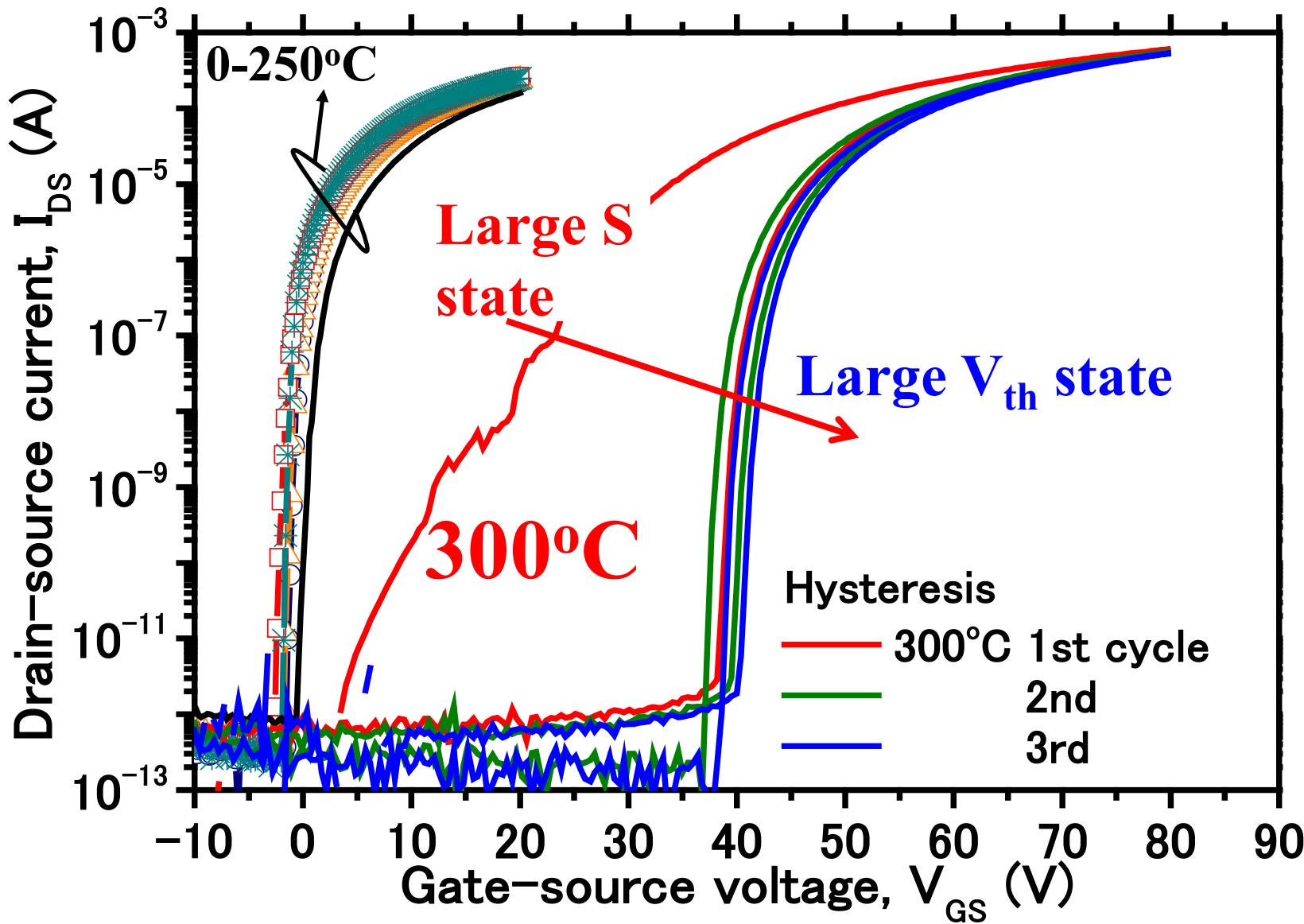
$$N_D = 10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma = 10^{-6} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$



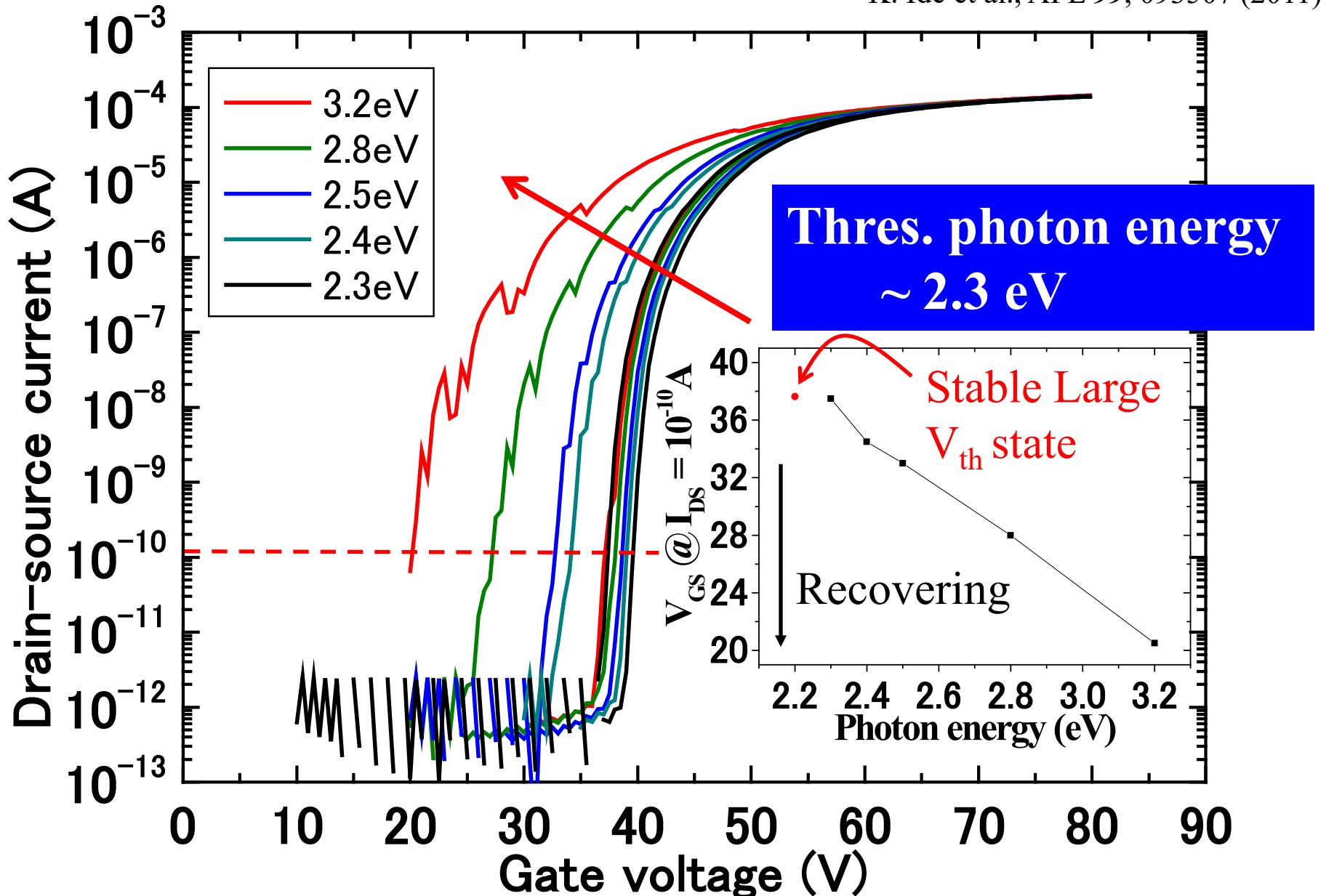
Effect of weakly-bonded O

K. Ide et al., APL 99, 093507 (2011)



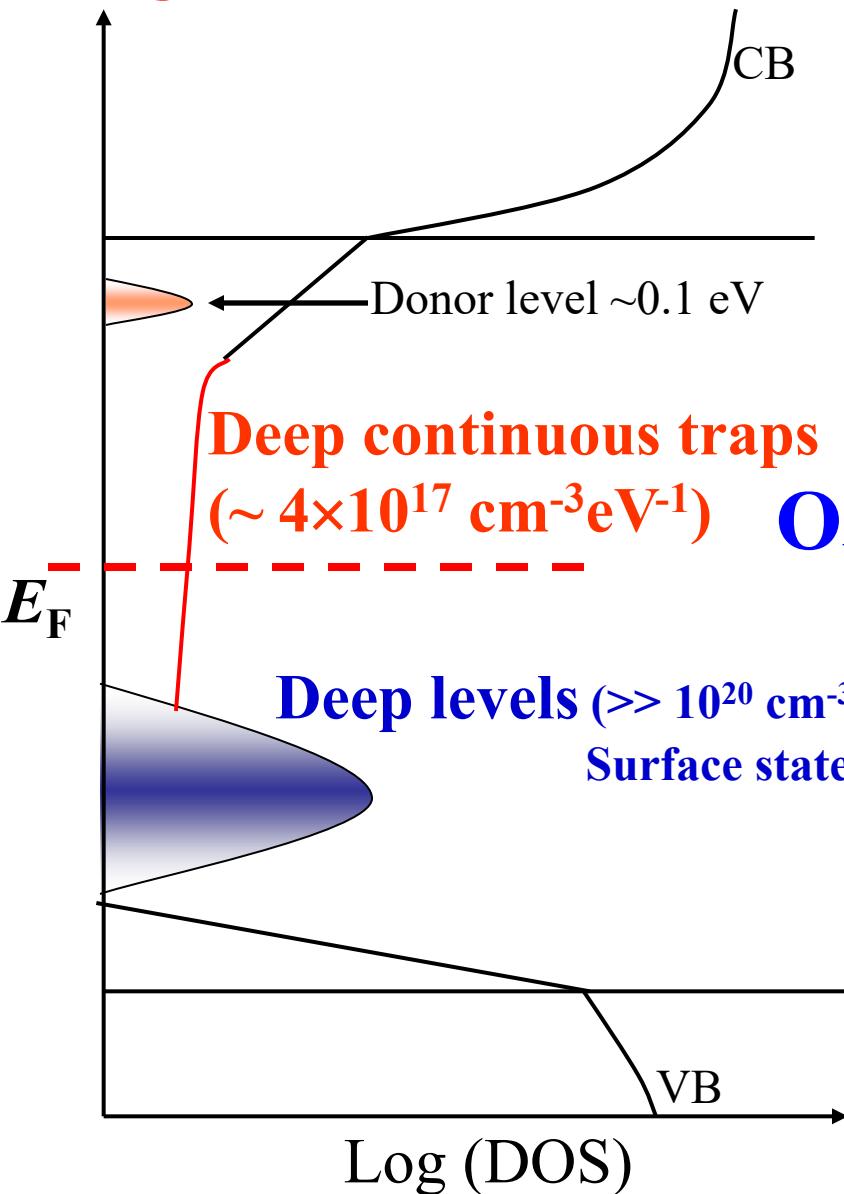
Recovery by monochromated photons

K. Ide et al., APL 99, 093507 (2011)

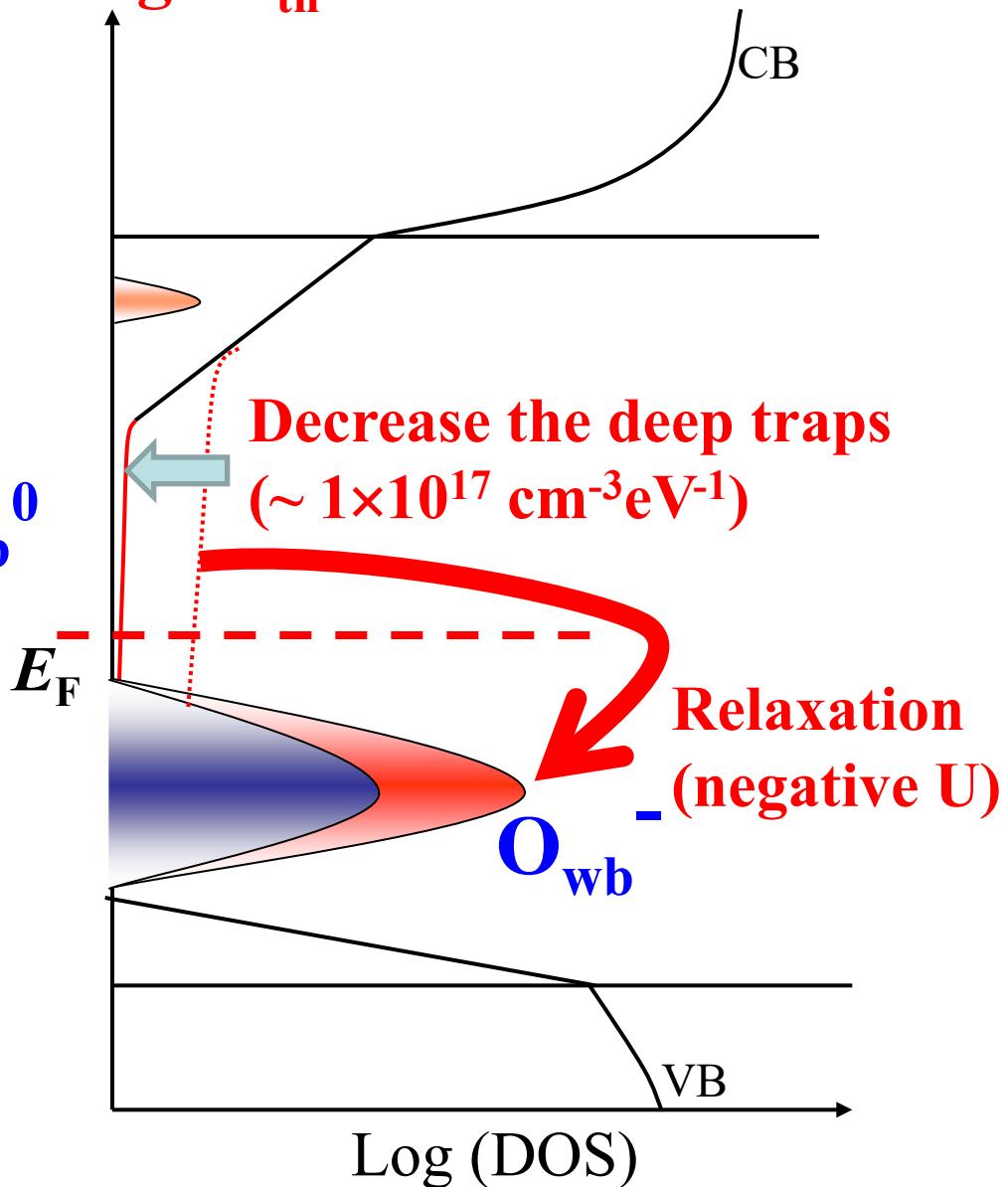


Model: Negative-U bistable states

Large S state

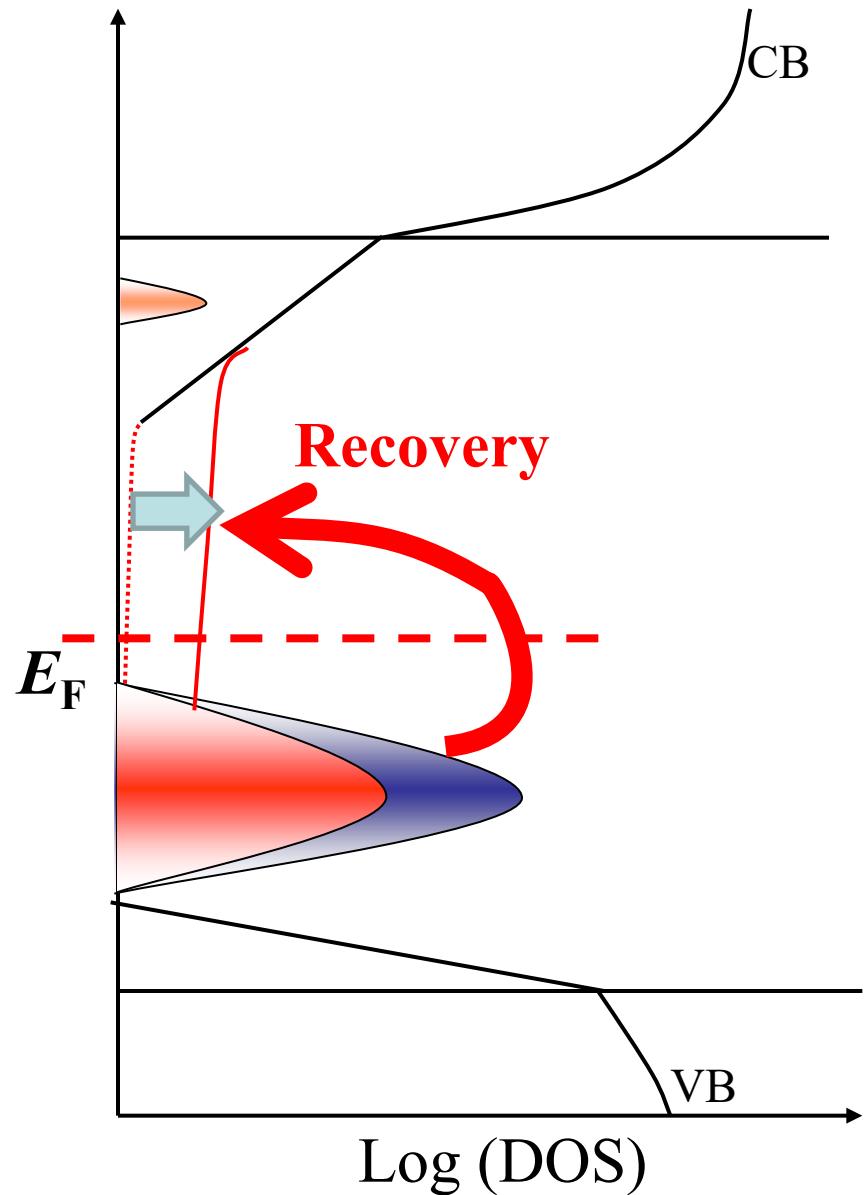
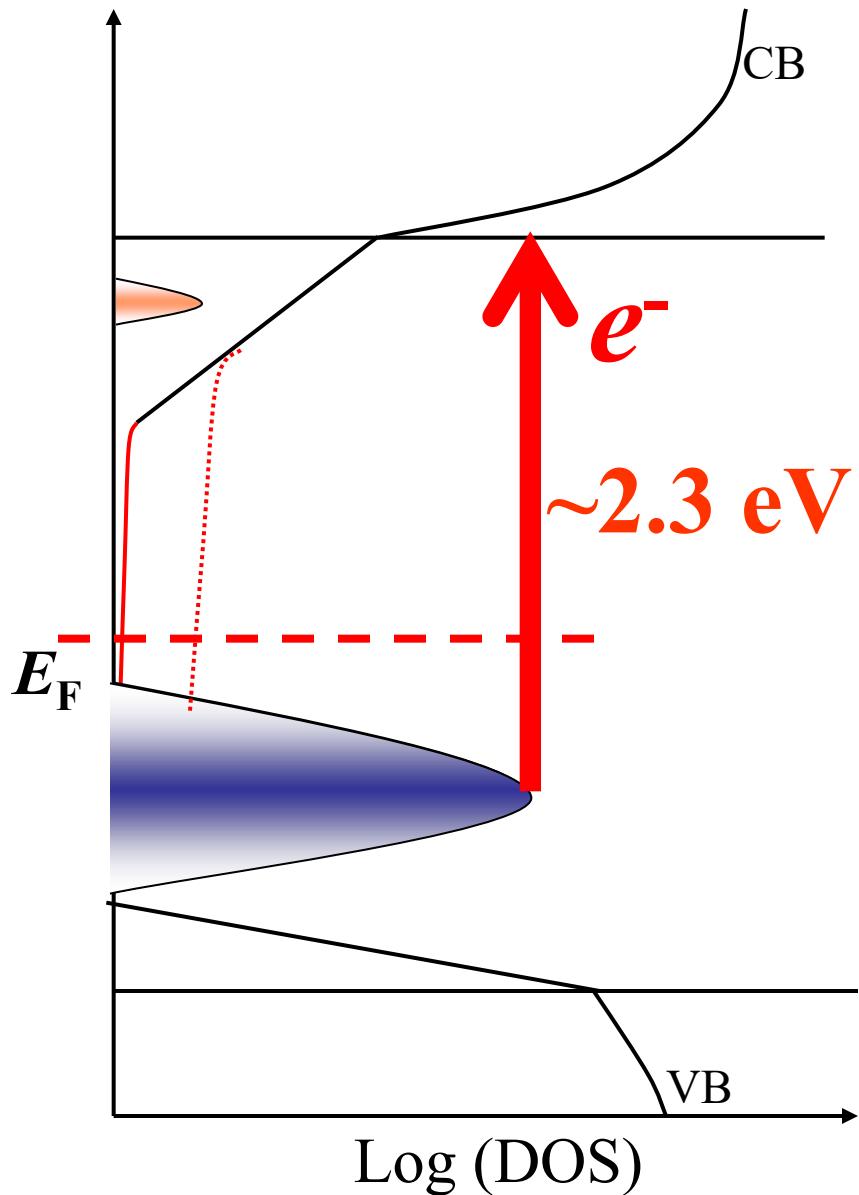


Large V_{th} state



Recovery by light: Weakly-bonded oxygen Photoexcitation

Recovery to Large S state

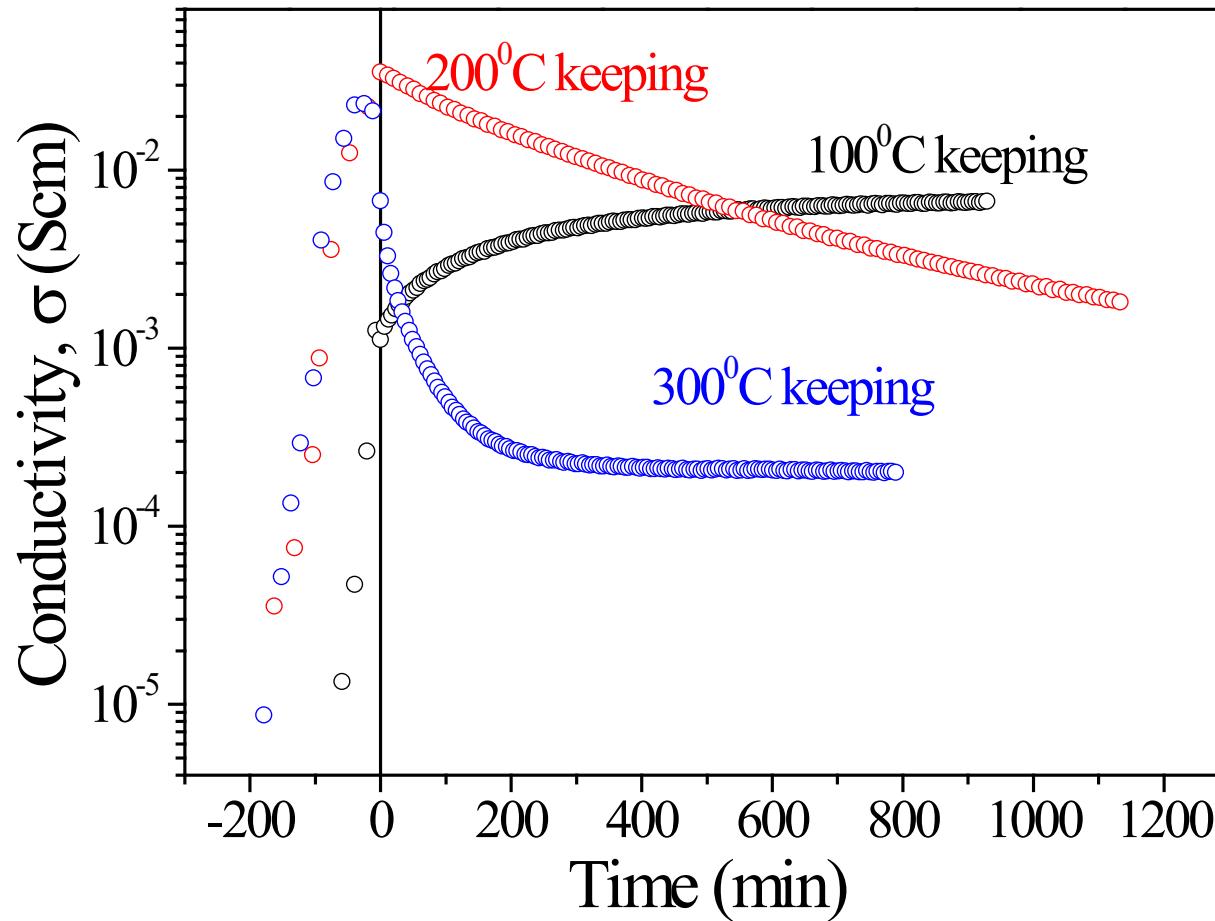


Temperature instability

In-situ Hall measurement in O₂

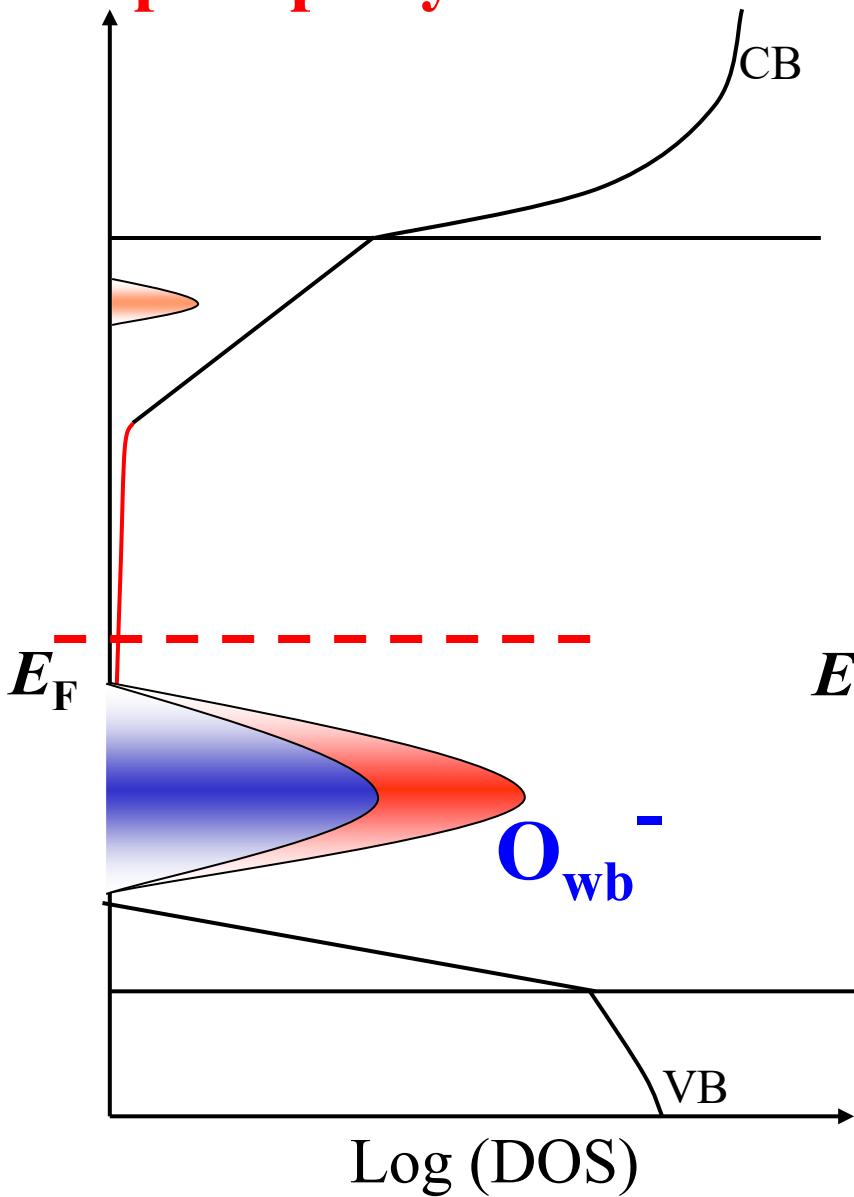
Start from RT (the first data)

t = 0: at given T

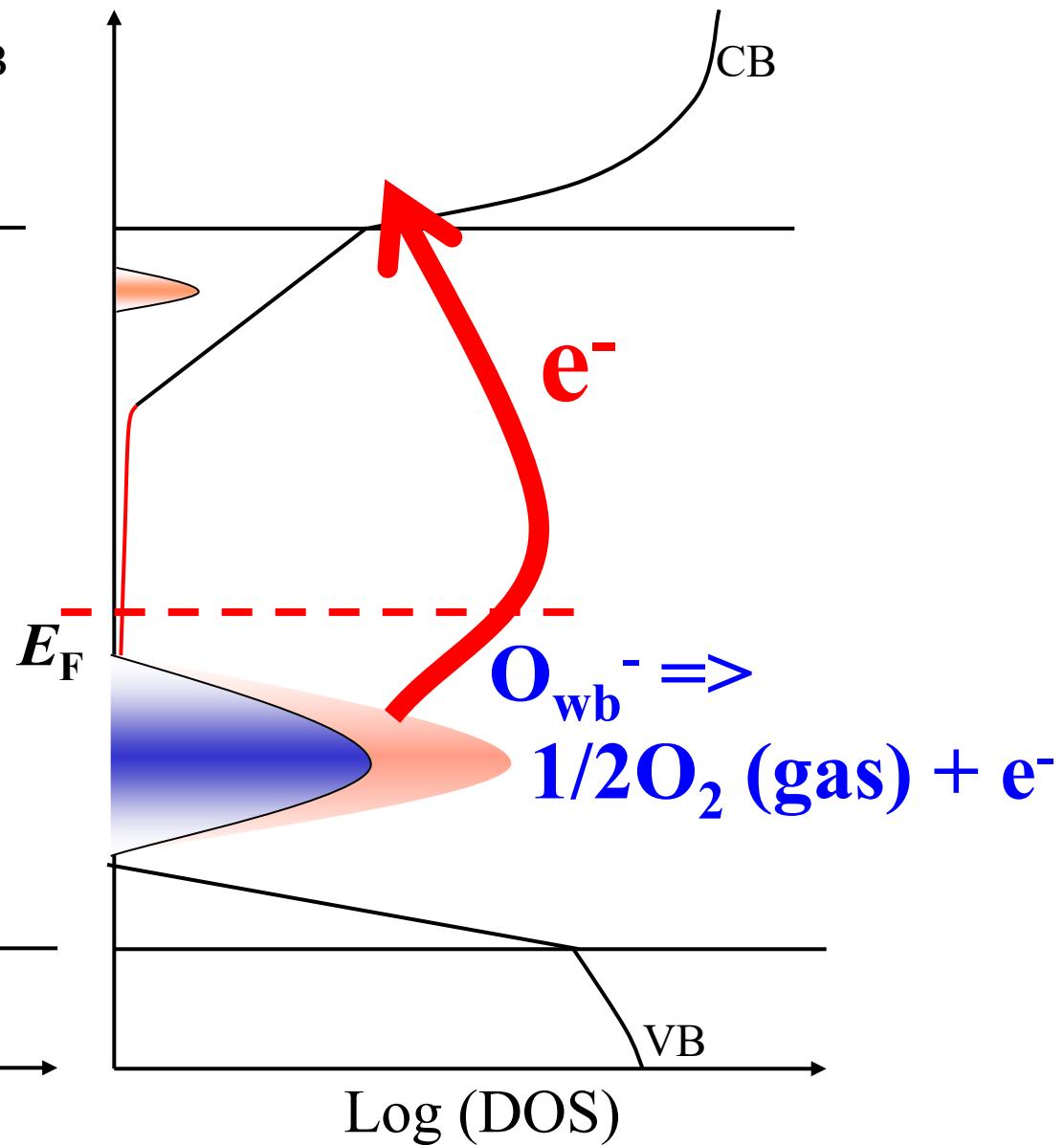


Temperature instability

Deep traps by wb-O



Annealed at 200°C



LG 55”有機EL TVの画像補正

SID2013, 21.1, 21.2
LG Display

初期特性のばらつき

外部補正



Figure 1. Displayed image of 55-inch OLED Panel before compensation.

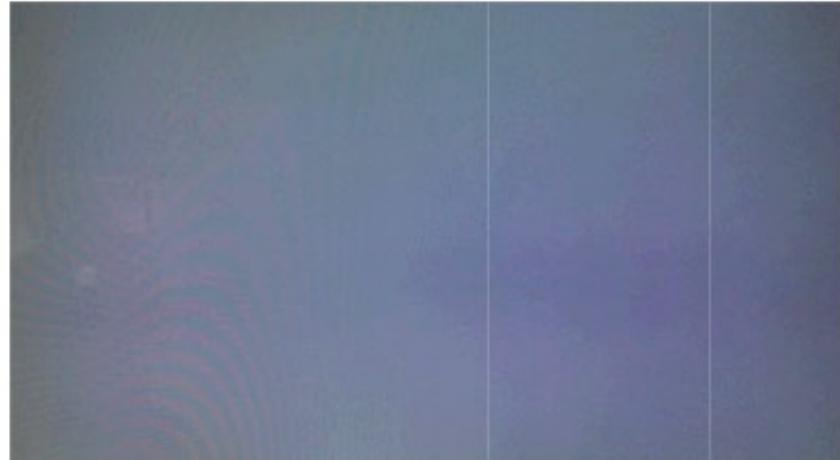


Figure 5. Displayed image of 55-inch OLED Panel after compensation.

劣化

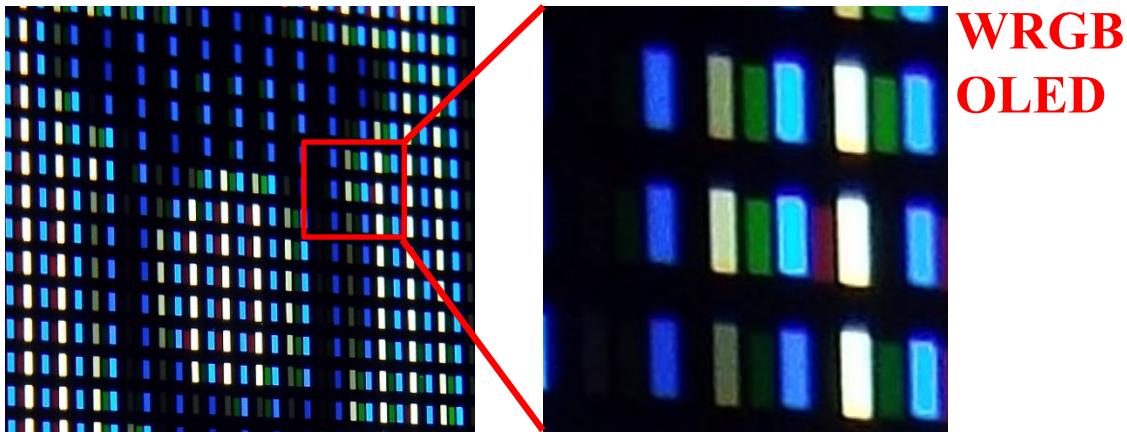
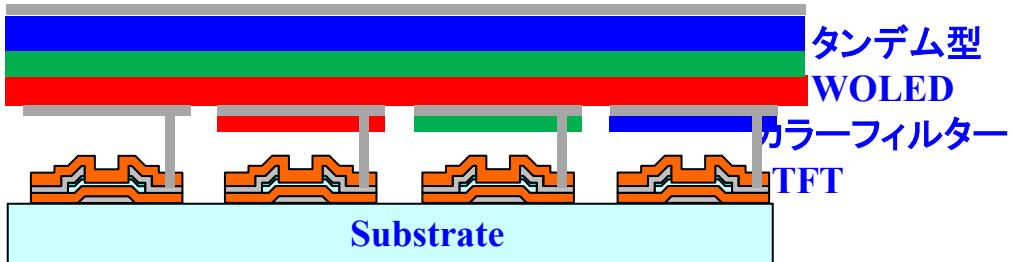
初期：数TFTのピクセル回路で補償

現在：3TFTのピクセル回路と外部回路で補償

LG 55" 有機EL TV

55" 曲面有機EL TV, 1,920×1,080
(LG, 2013/15, 济州空港)

WOLED + WRGB カラーフィルター / IGZO TFT



2013/6: 55" FHD Curved OLED TV

\$15,000 (55EA9800)

2015/4: 55" FHD Curved OLED TV

\$2,000 (55EA9800, USA)

2016/6: 55" FHD Curved OLED TV

\$1,635 (55EG9100, USA)

55" 4K Flat OLED TV

\$2,797 (55B6P, USA)

65" 4K Flat OLED TV

\$5,497 (65E6P, USA)

77" 4K Curved OLED TV

\$24,997 (77EG9700, USA)

消したはずでも光っている液晶

液晶 (Surface3)

vs 有機EL (LG 55" 4K TV)



液晶: バックライトは付きっぱなし (いつでも電気を消費)
黒色にしても光が漏れる

有機EL: それぞれの“点”が自分で発光
黒色の部分は発光しない、電気を消費しない
黒がきれい

有機ELは色もきれい

元画像



小型・中型液晶



有機EL



有機ELの長所と問題

- ◎画質
- ◎軽い、超薄い

✗ 焼き付き

✗ 消費電力

✗ コスト



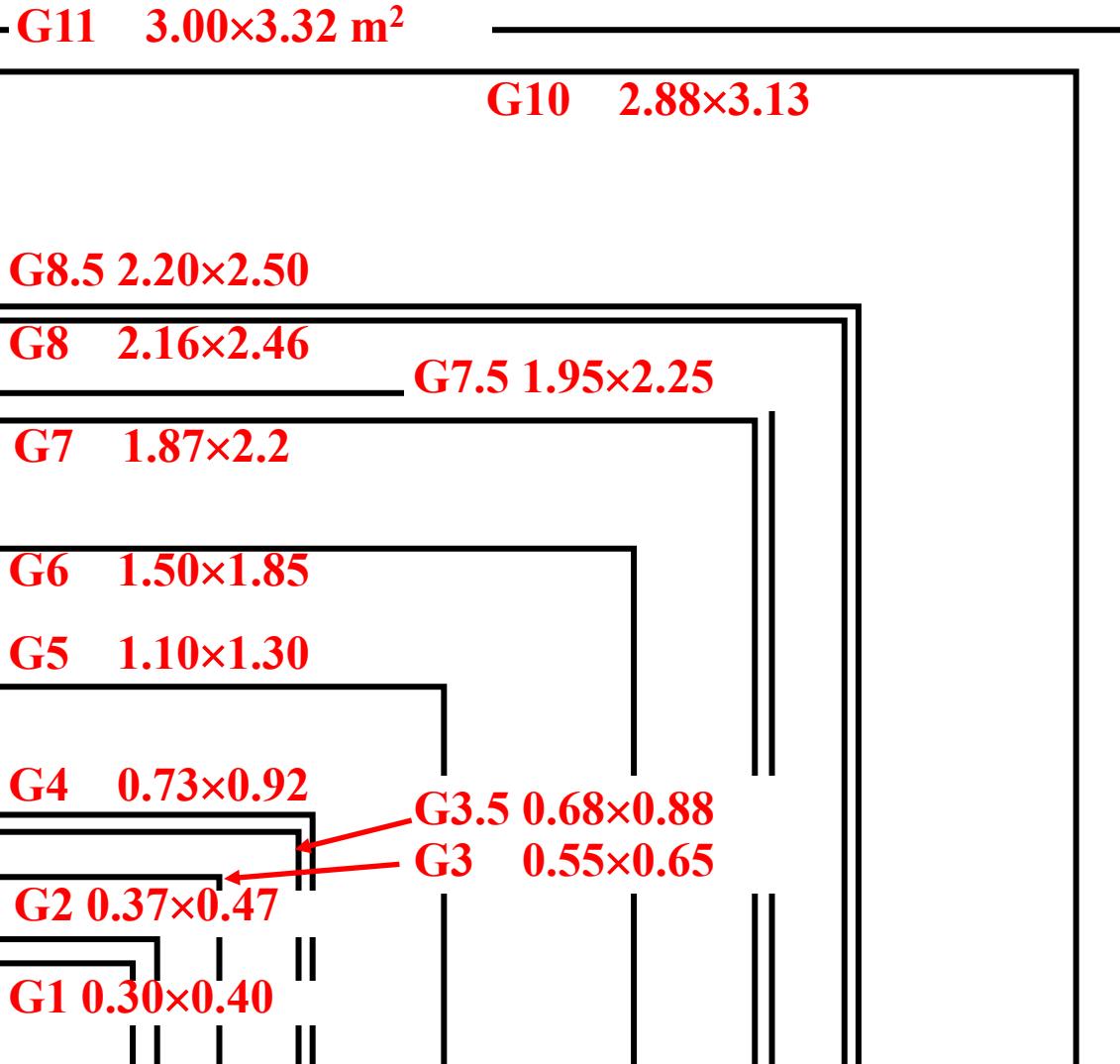
55型4K TV 液晶TV 6~10万円
有機EL >20万円
差額は有機ELパネルの値段

(参考: iPhone 8plus 64GB 10万円
iPhone X 64GB 12万円)

大型有機ELは作れなかつた

液晶TVのトランジスタ: 非晶質シリコン

性能は悪いが、大面積ガラス上に作れる



大型有機ELは作れなかった

液晶TVのトランジスタ: **非晶質シリコン**

性能は悪いが、大面積ガラス上に作れる

有機EL: **非晶質シリコン**の10倍の性能が必要

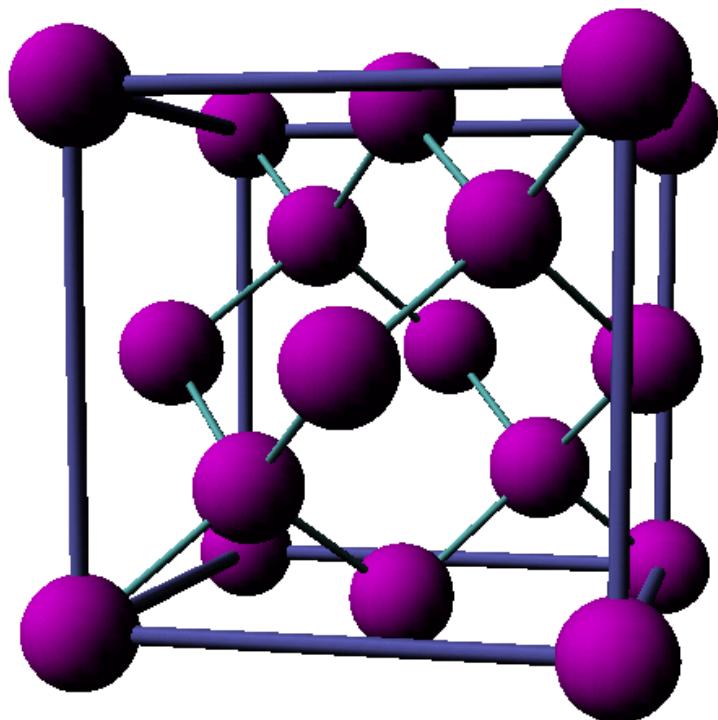
それまでの常識:

アモルファスだから性能は出ない

結晶シリコンと非晶質シリコン

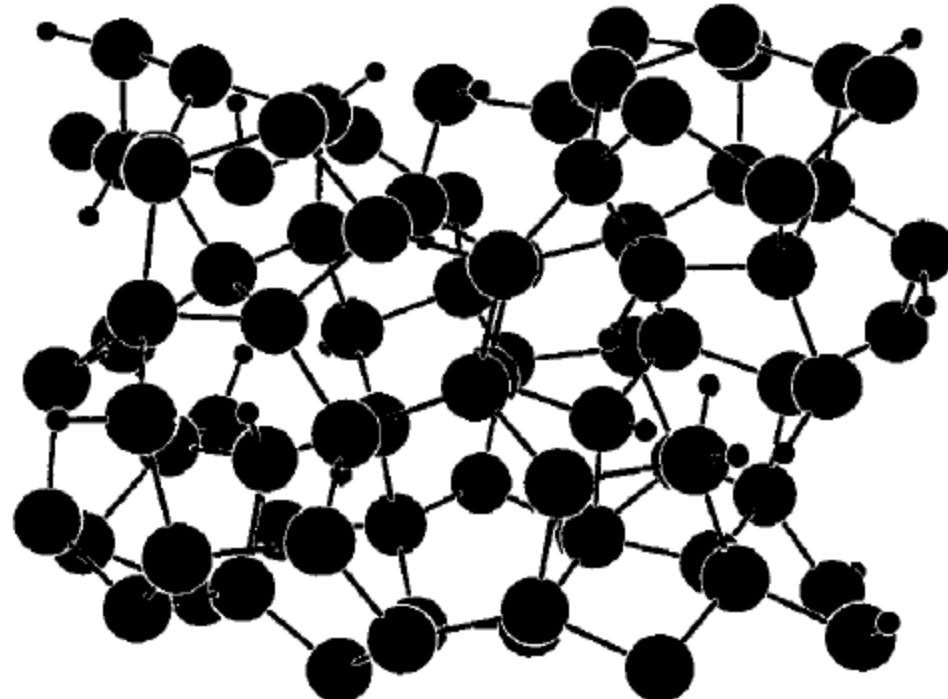
結晶シリコン

原子がきれいに並んでいる
超高性能



非晶質シリコン

原子がでたらめに並んでいる
性能は結晶シリコンの1/1000以下



大型有機ELは作れなかった

液晶TVのトランジスタ: 非晶質シリコン

性能は悪いが、大面積ガラス上に作れる

有機EL: 非晶質シリコンの10倍の性能が必要

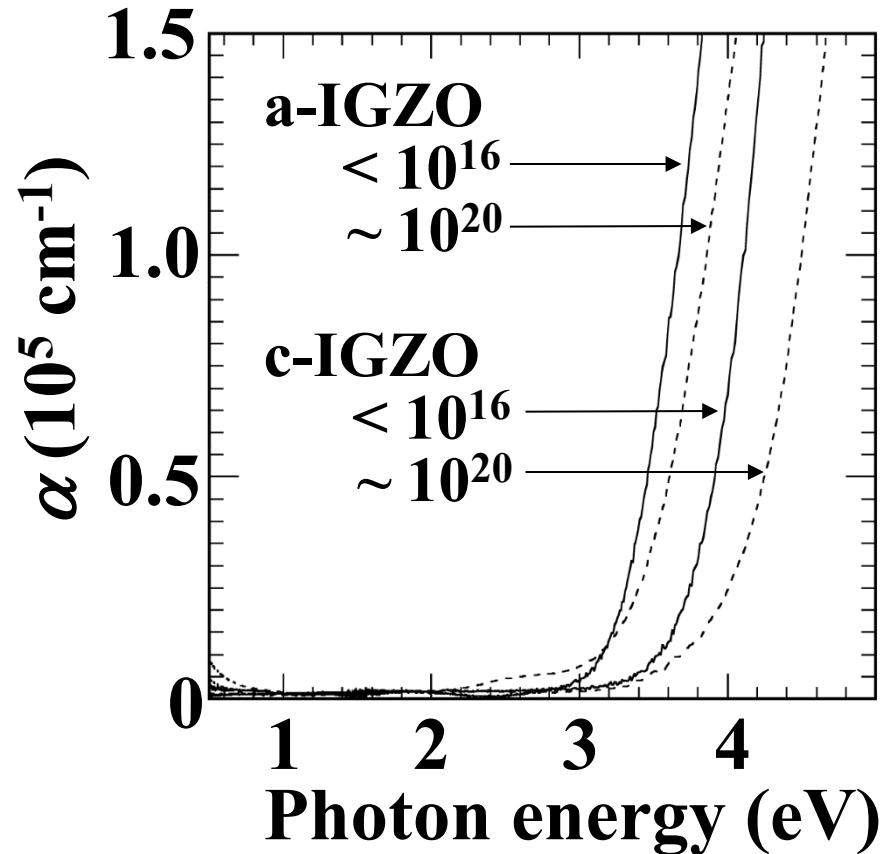
それまでの常識:

アモルファスだから性能は出ない

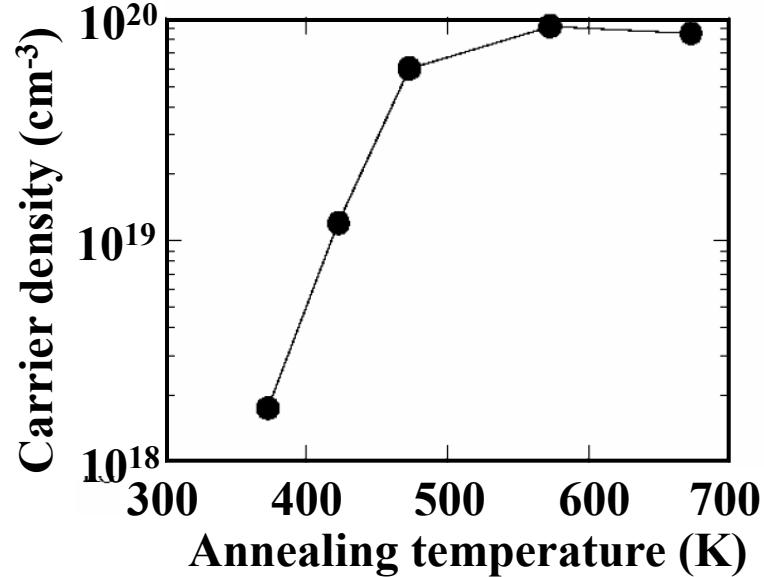
小型有機EL: 高い装置で結晶シリコンをガラス上に作製
大面積ガラス上へは作れない（せいぜい1.5m）

Electron doping by H treatments

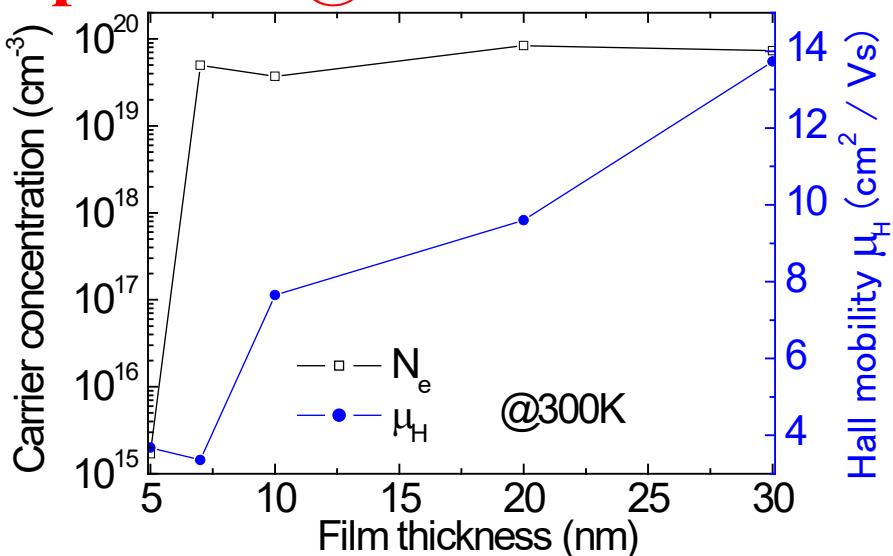
H⁺ implantation @RT



Annealing in N₂:H₂ = 97:3

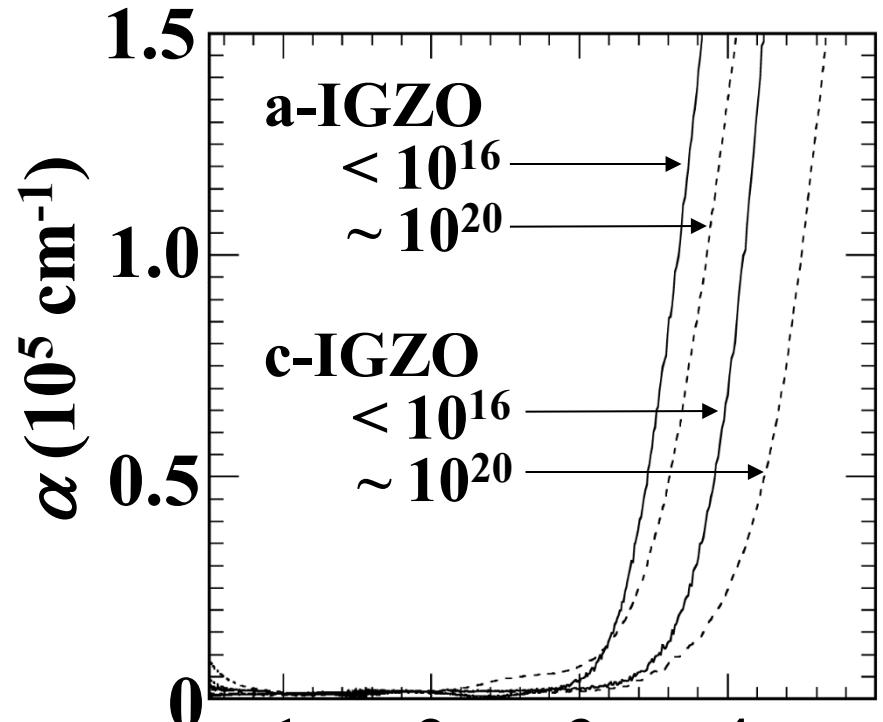


H plasma @RT

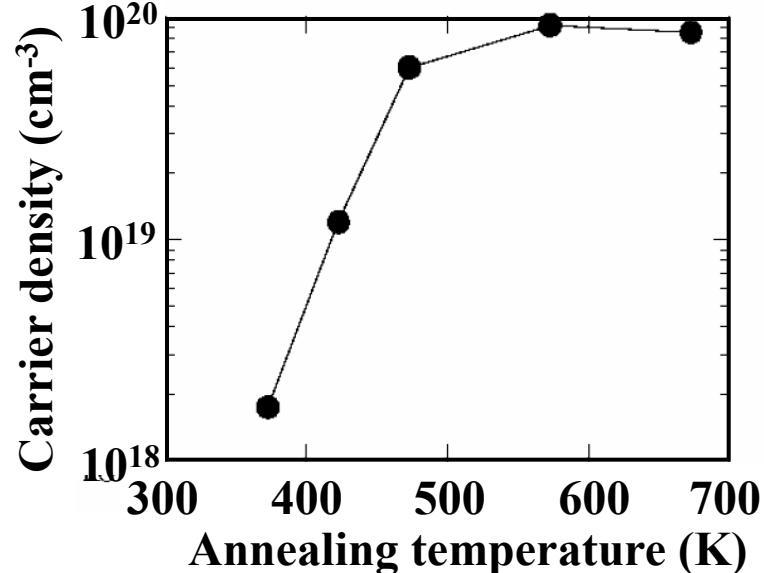


Electron doping by H treatments

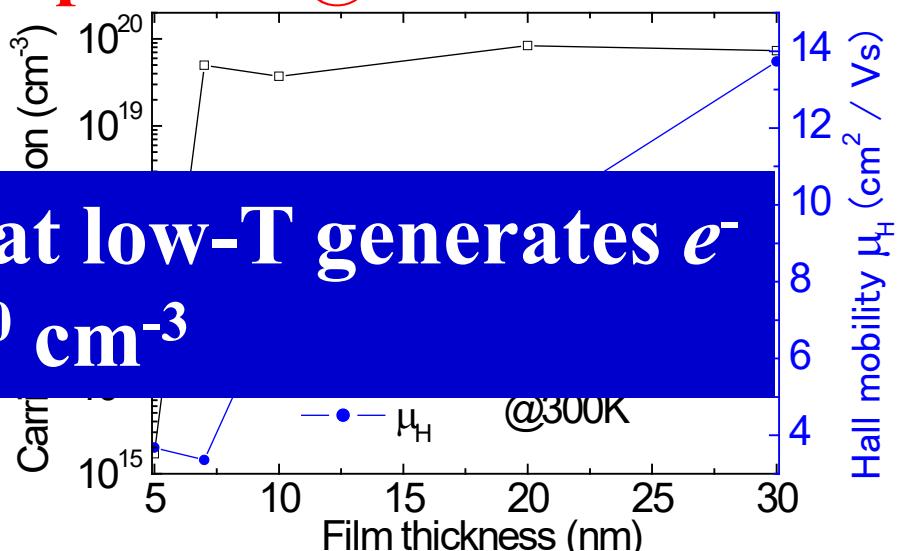
H⁺ implantation @RT



Annealing in N₂:H₂ = 97:3



H plasma @RT



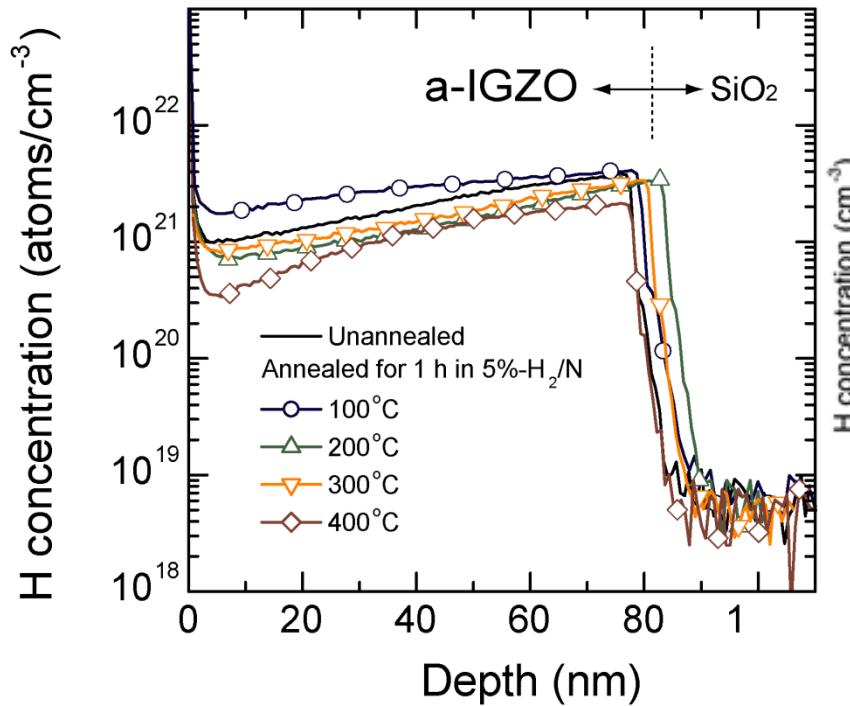
1. Post-dep H treatment at low-T generates e^-
2. Doping limit up to 10^{20} cm^{-3}

Hydrogen is donor in a-IGZO?

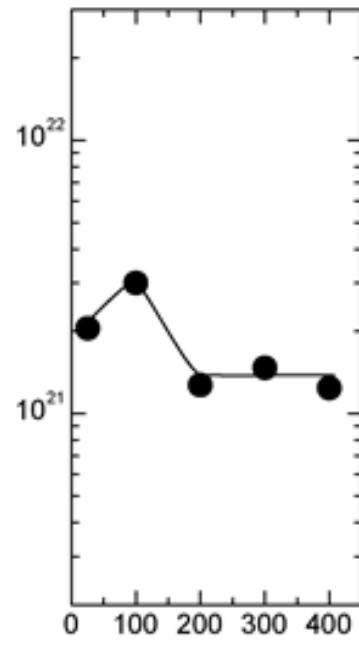
Deposited by PLD

Nomura et al., ECS JSS 2, P5 (2013)

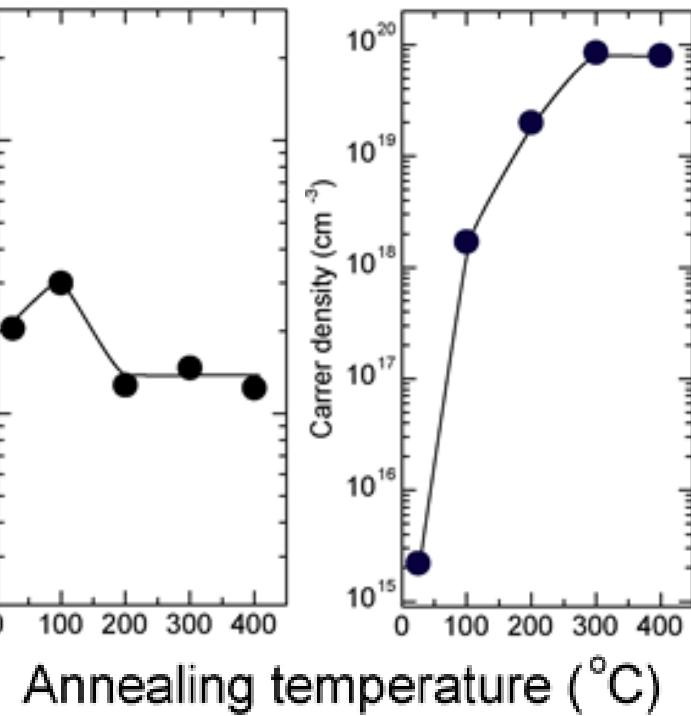
[H] by SIMS



[H]



N_e



Excess O compensation model

Stoichiometric a-IGZO:



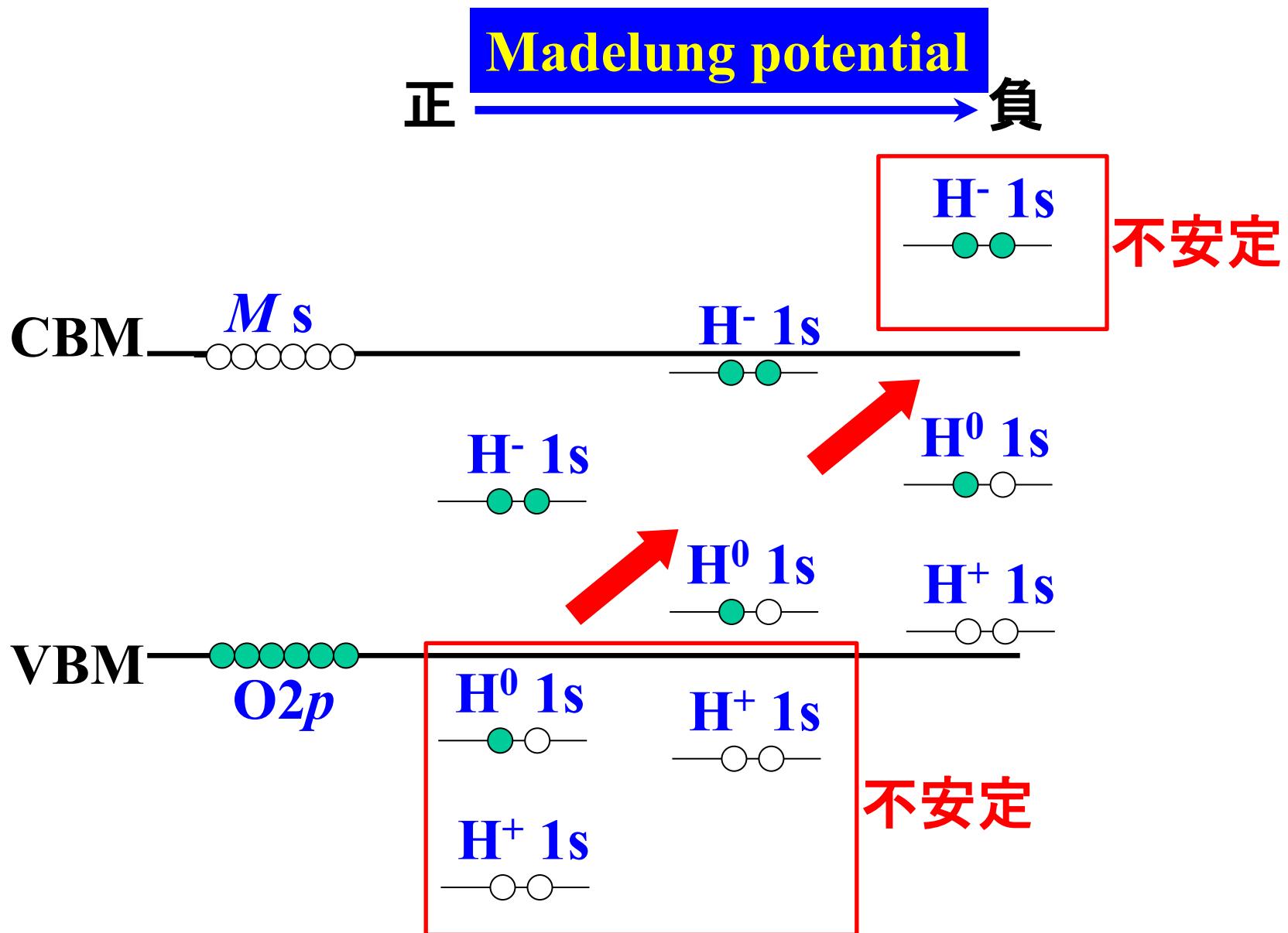
No way to make ‘stoichiometric’ amorphous film.
‘Best’ chemical composition is chosen
based on electrical properties.

O-rich a-IGZO:



Experimental Evidence?

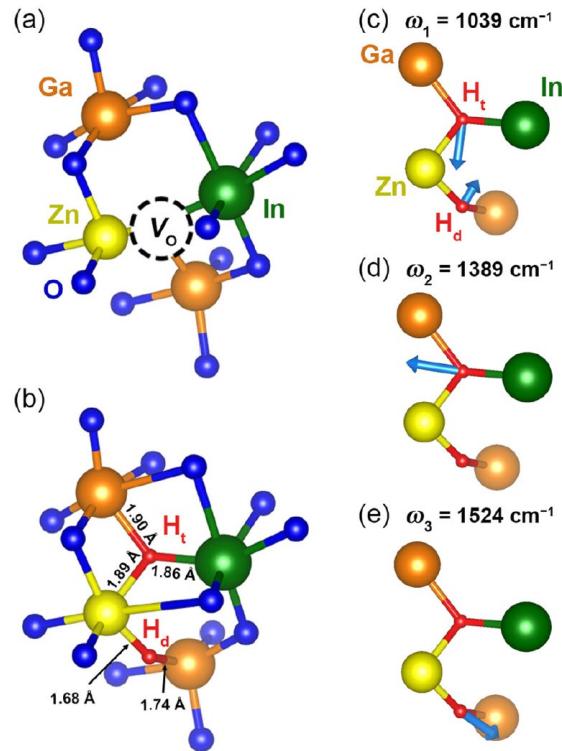
変な価数が安定になる条件



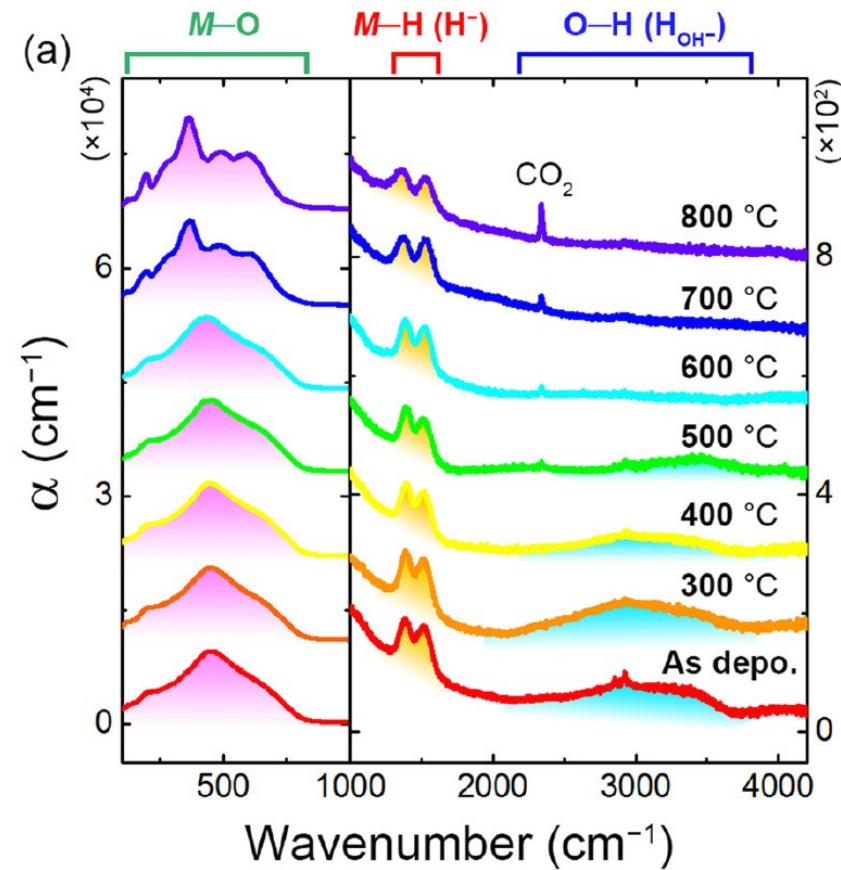
-O²⁻H⁺ and H⁻ in STD sputtered a-IGZO

Hydrogen anion and subgap states in amorphous In–Ga–Zn–O thin films for TFT applications
J. Bang et al., Appl. Phys. Lett., **110**, 232105 (2017).

DFT (phonon)



IR for free-standing 2 μm -thick film



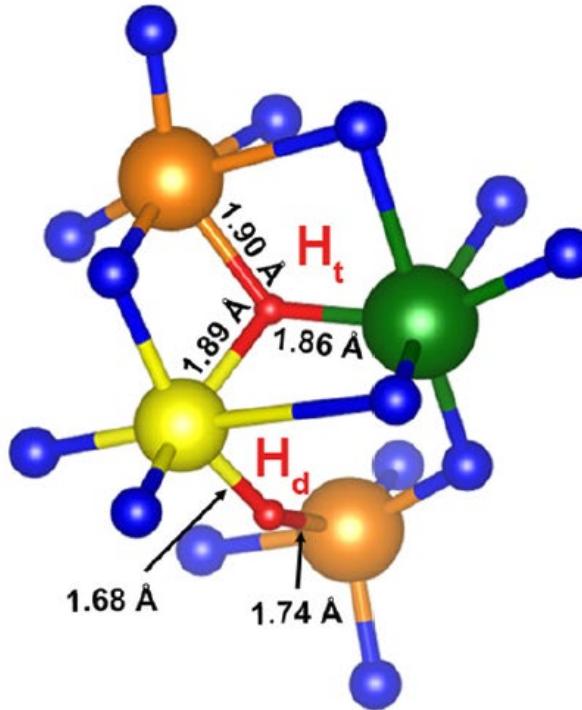
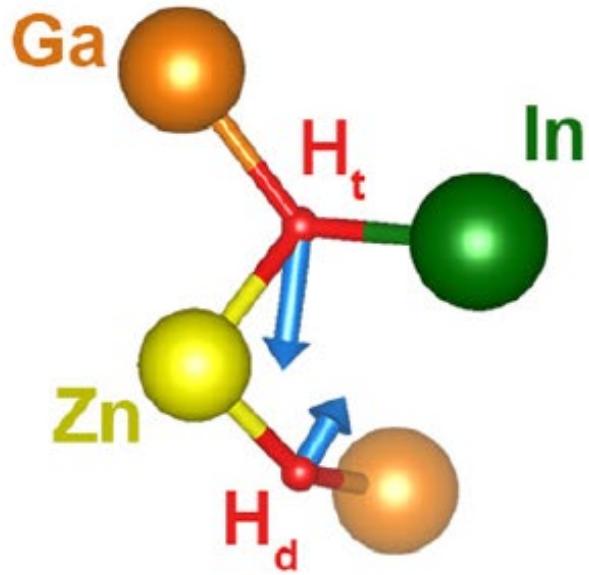
-O²⁻H⁺ : H⁻ ~ 2 : 1

-OH is stable only up to ~600 °C (crystallization)

H⁻ is much stable even after crystallization up to >800°C

H⁻ structures in STD sputtered a-IGZO

Hydrogen anion and subgap states in amorphous In–Ga–Zn–O thin films for TFT applications
J. Bang et al., Appl. Phys. Lett., **110**, 232105 (2017).

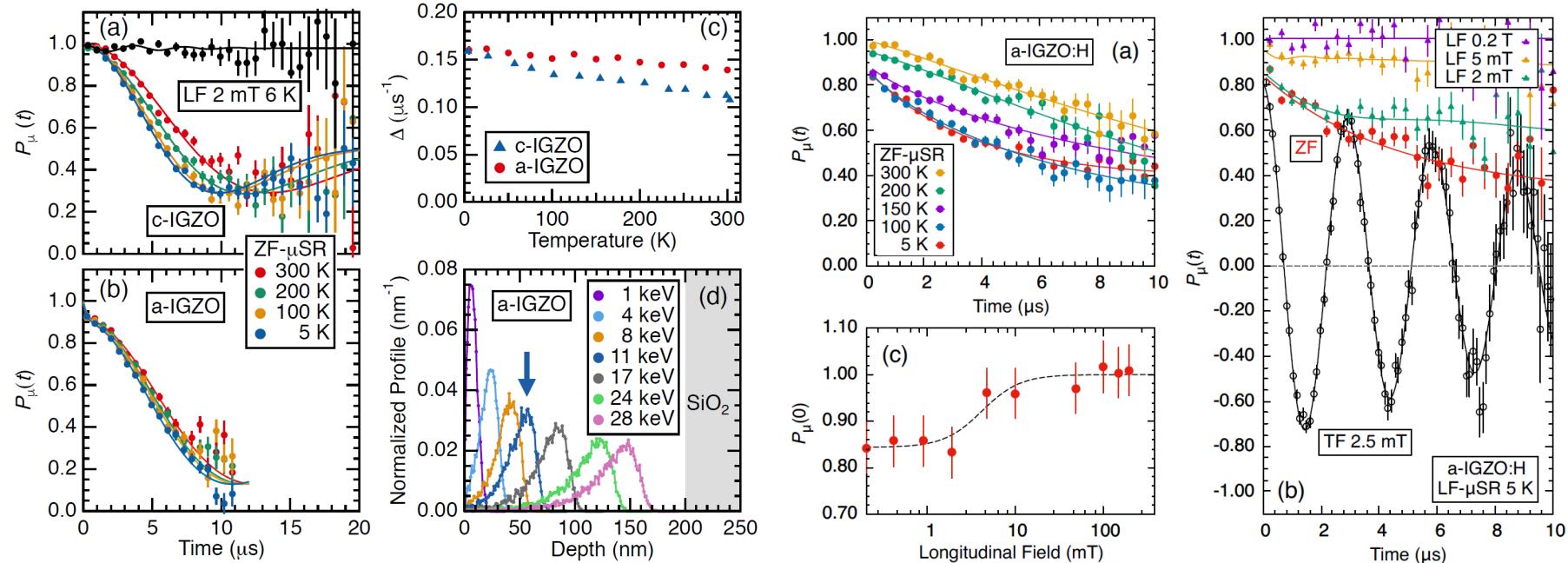


2H⁻ @ Single V_O structures are quantum-mechanically stable in AOS

c.f. H₂@V_O and 2H@V_O in a-ZnO
are proposed by Prof. Robertson

[2H⁻]_O is suggested by muon SR

Electronic structure of interstitial hydrogen in In-Ga-Zn-O semiconductor simulated by muon
 K. M. Kojima et al., Appl. Phys. Lett. (2019) published online



Muon spin rotation/relaxation (μSR)

c-IGZO: At Zn-O bond-center site as Mu⁺ (Mu⁺BC, similar to ZnO:H).

As-deposited a-IGZO : similar to c-IGZO:H, Mu⁺BC, *e⁻* doping

Heavily hydrogenated a-IGZO: includes Mu-H complex state

Supposing H⁻ – Mu complex at 2 Å corresponds to ~20% of Mu

(*cf.* DFT: H⁻ – H⁻ ~1.8 Å (Bang et al., APL 2017))

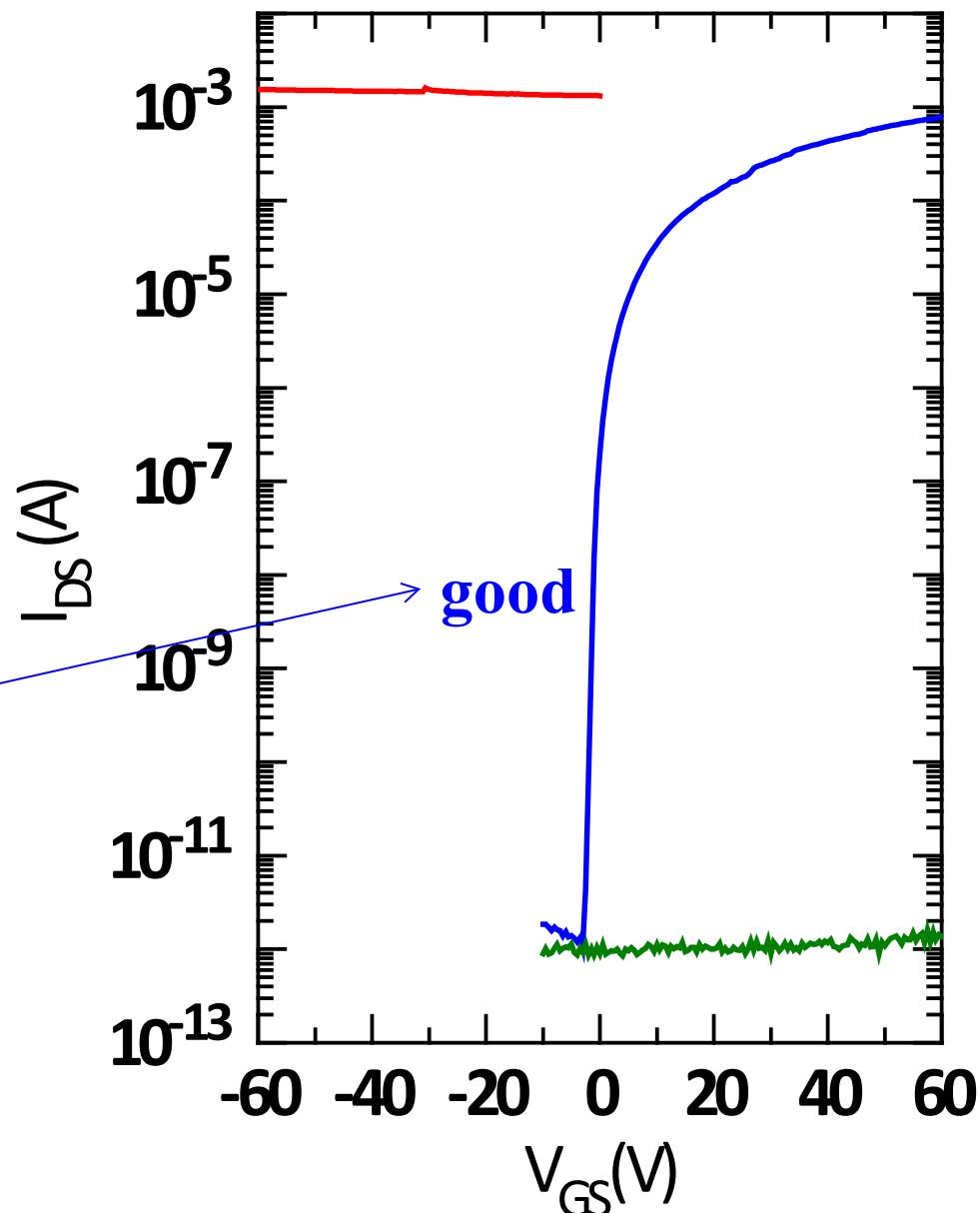
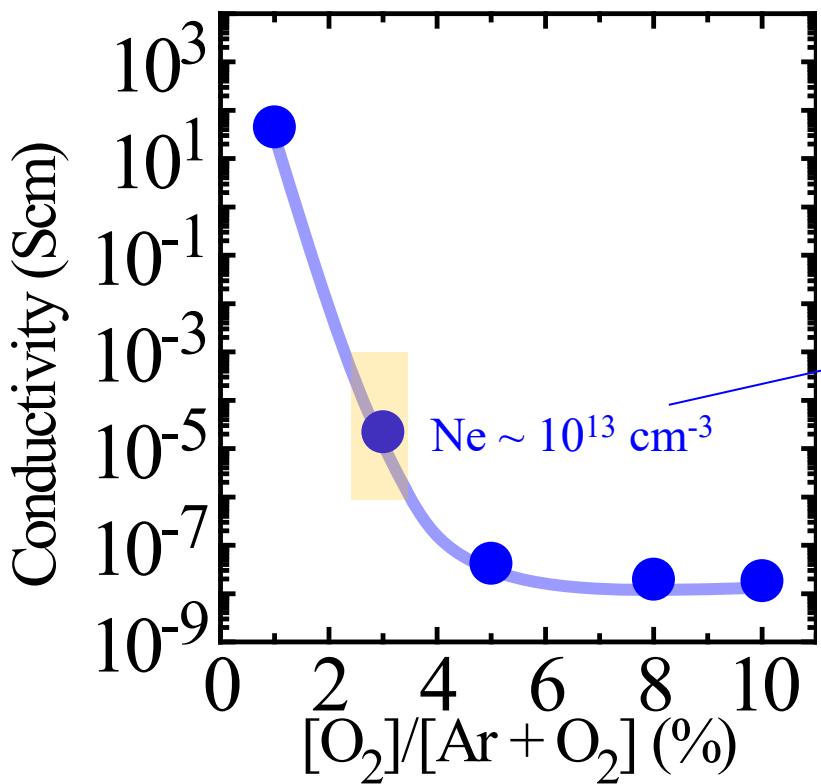
=> [2H⁻]_{O²⁻} is deactivated donor
 related to the doping limit ~10²⁰ cm⁻³?

R_{O_2} should be finely adjusted (e.g. $\pm 0.2\%$)

Good TFTs:

$$N_D = 10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma = 10^{-6} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$

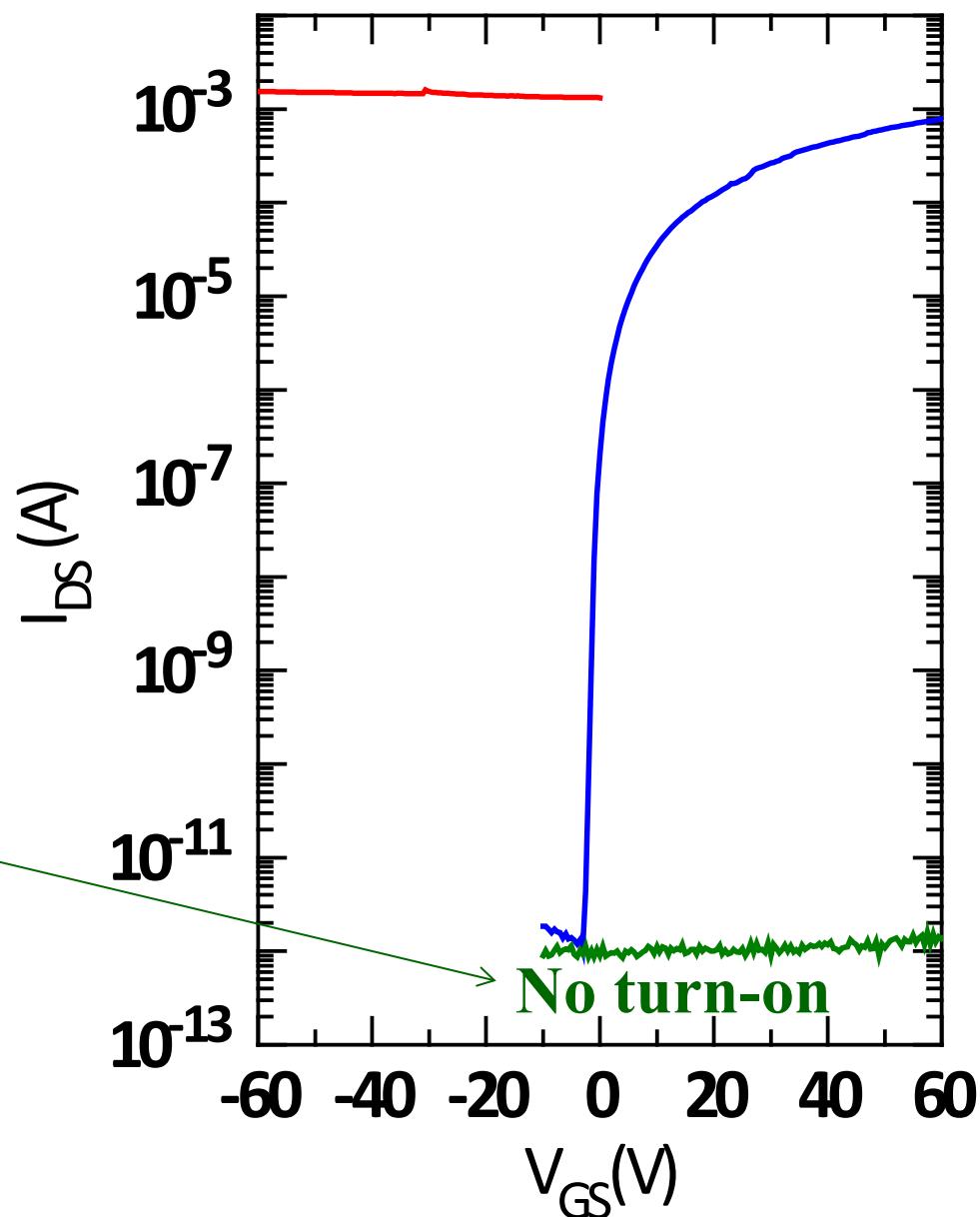
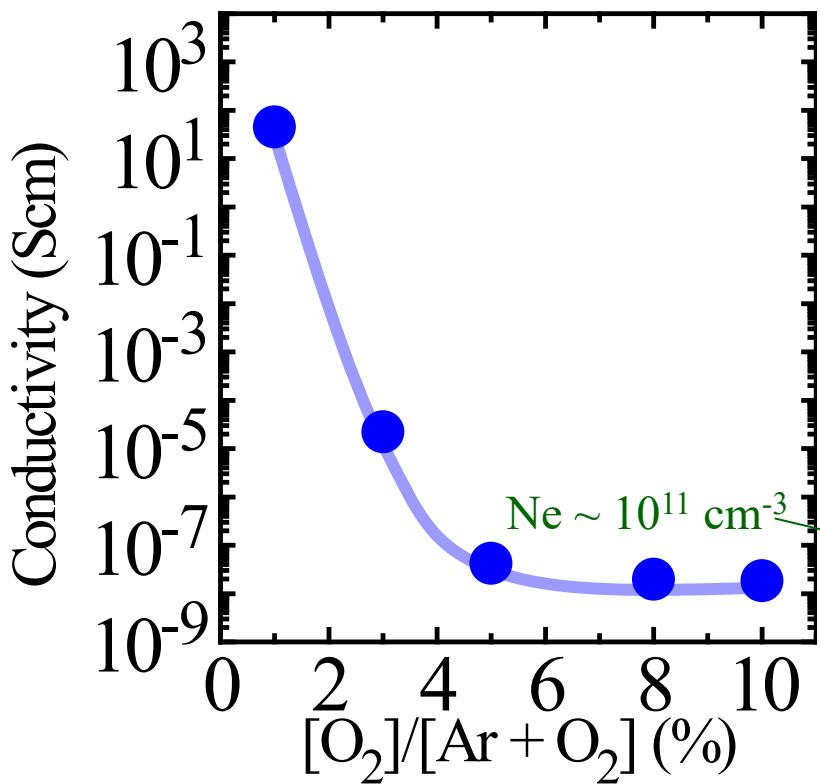


High R_{O_2} does not work?

Good TFTs:

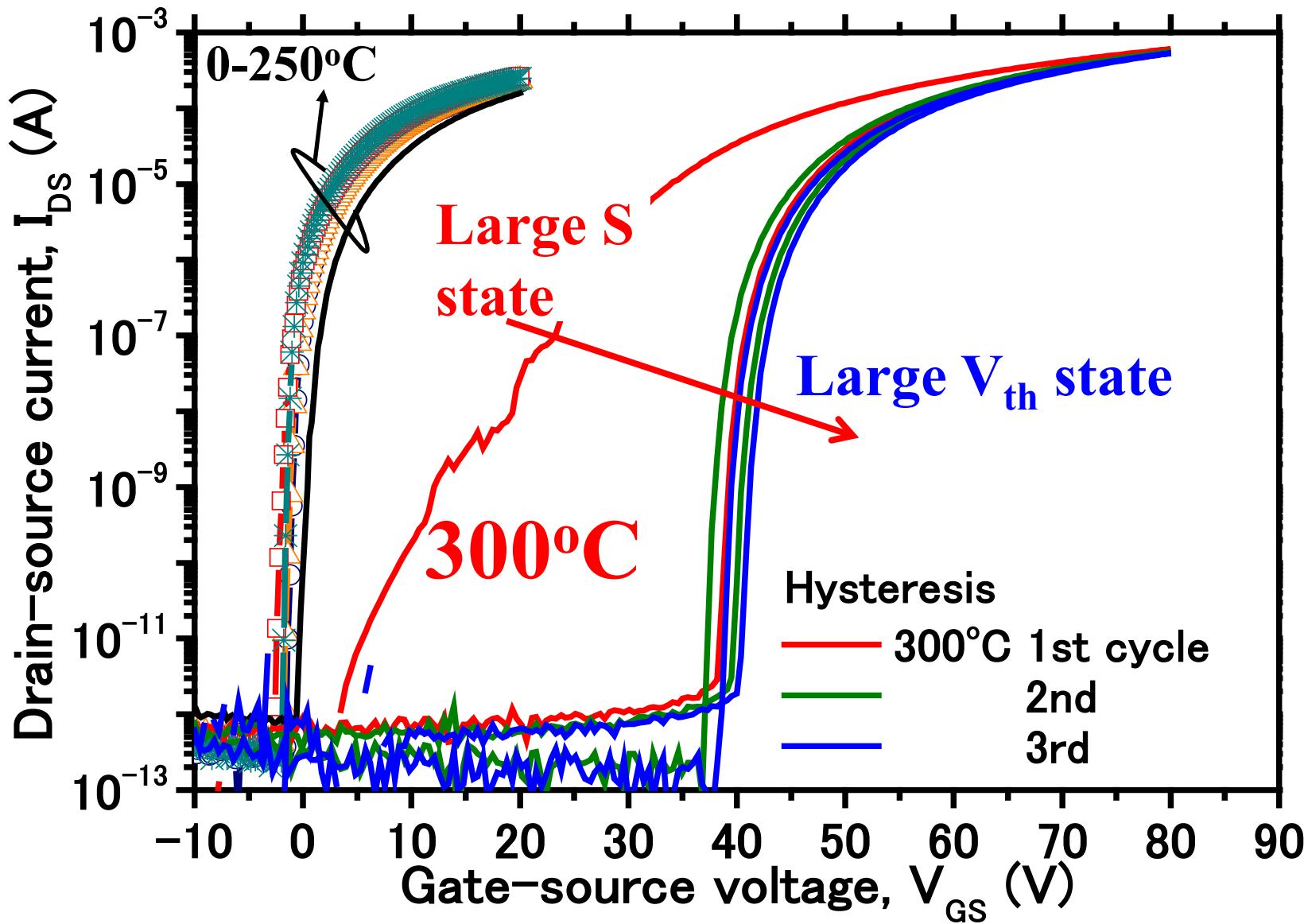
$$N_D = 10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma = 10^{-6} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$$



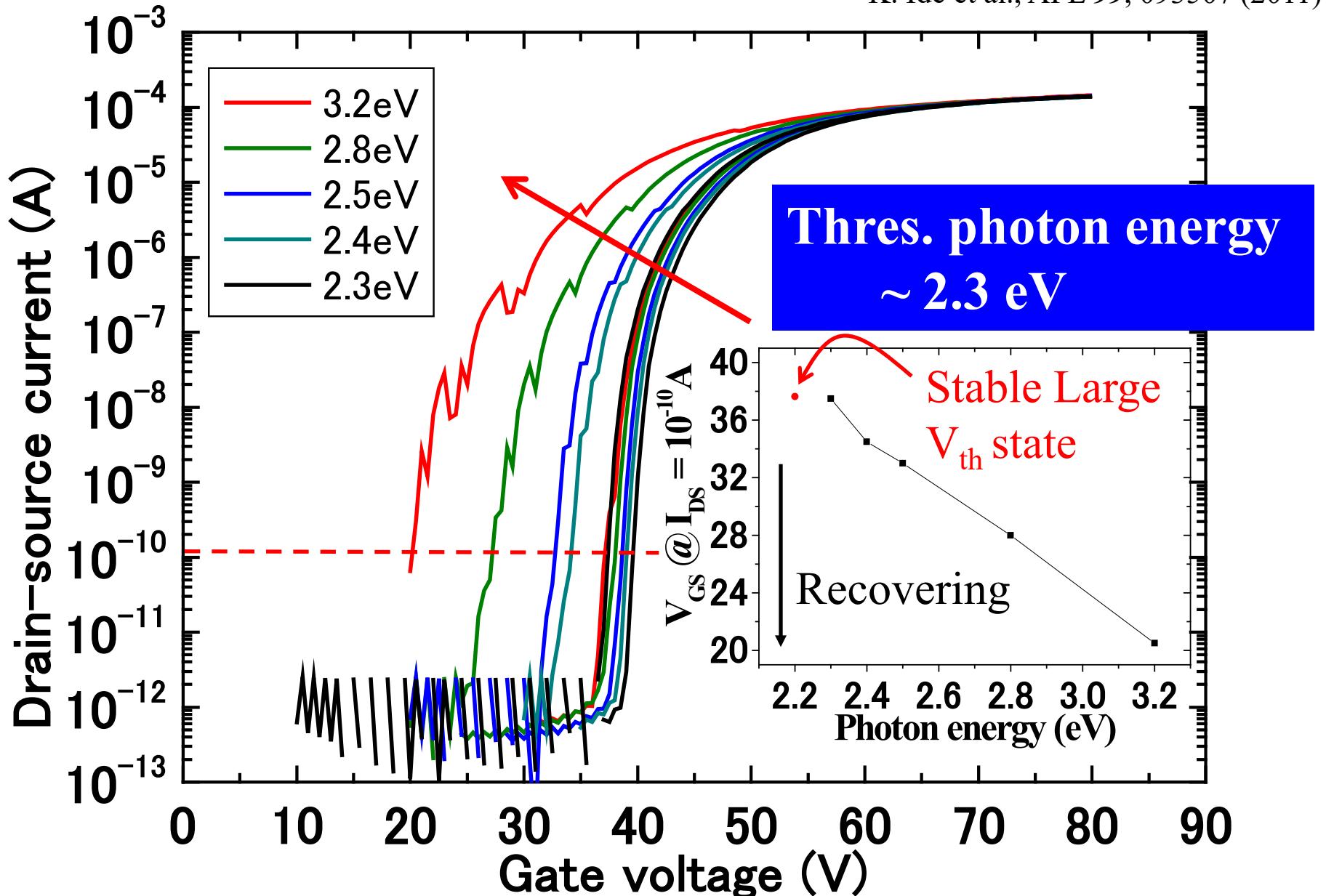
Effect of weakly-bonded O

K. Ide et al., APL 99, 093507 (2011)



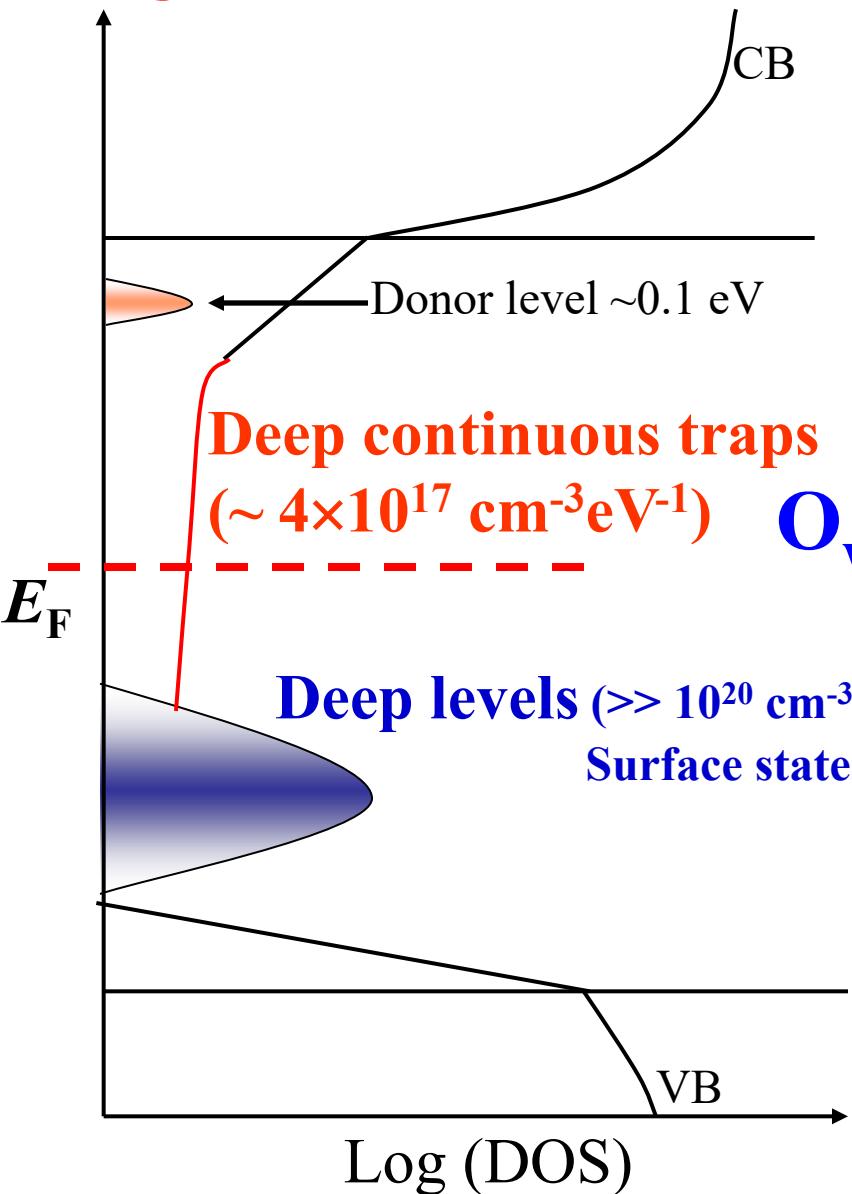
Recovery by monochromated photons

K. Ide et al., APL 99, 093507 (2011)

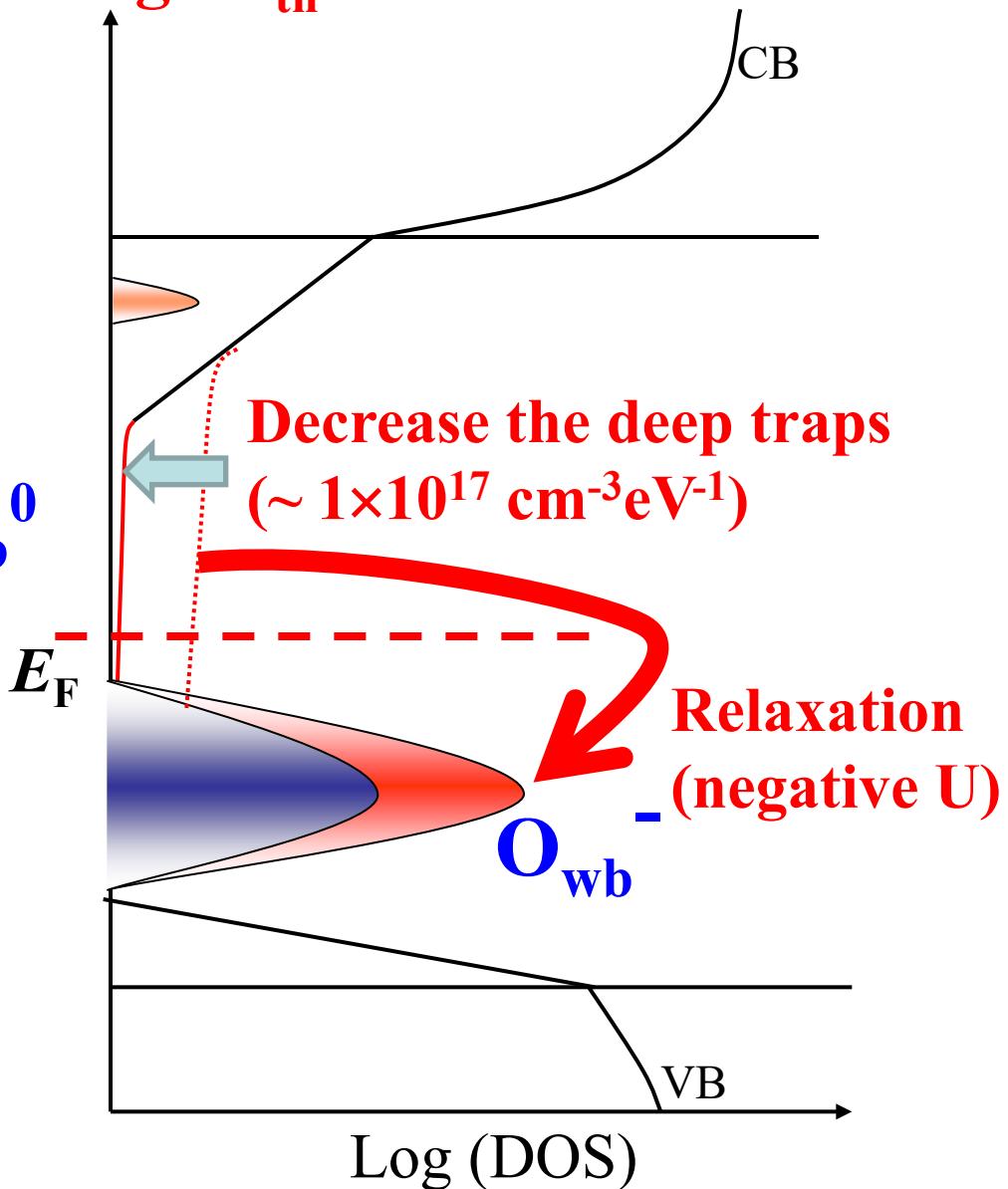


Model: Negative-U bistable states

Large S state

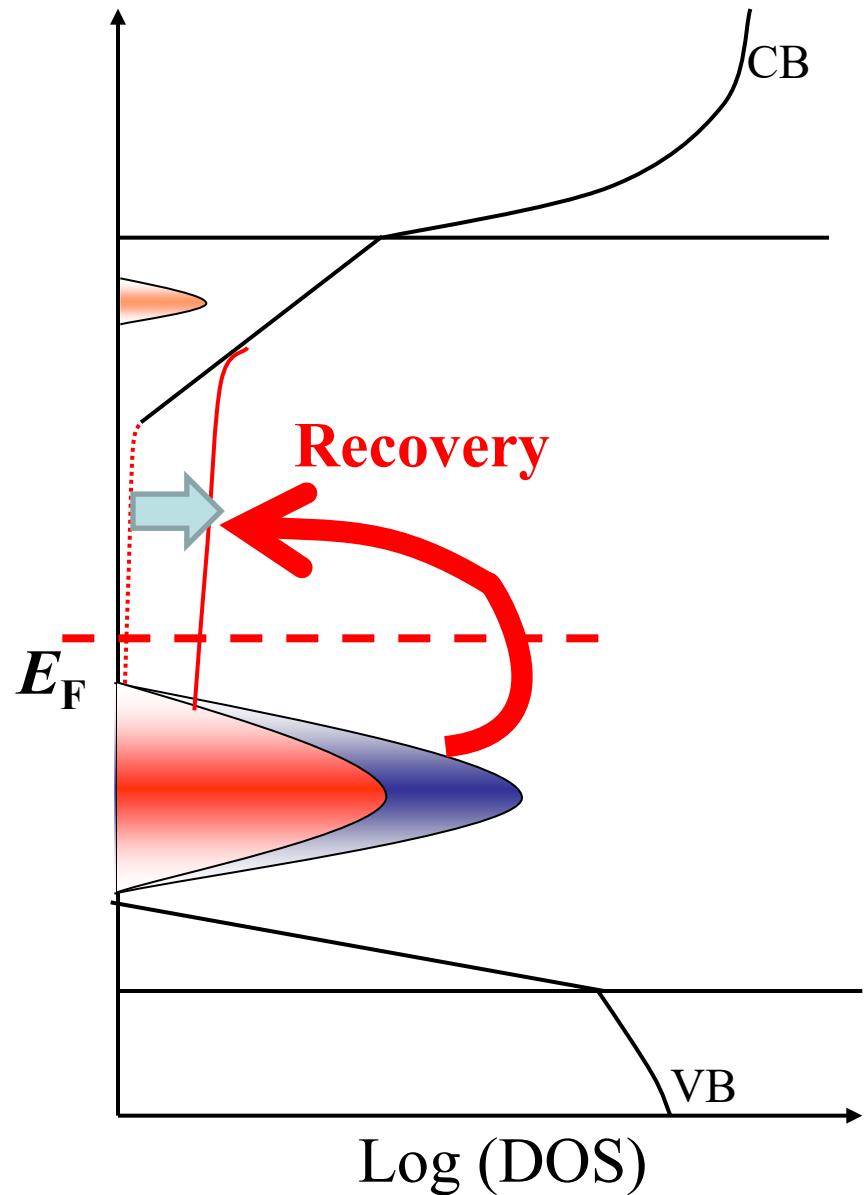
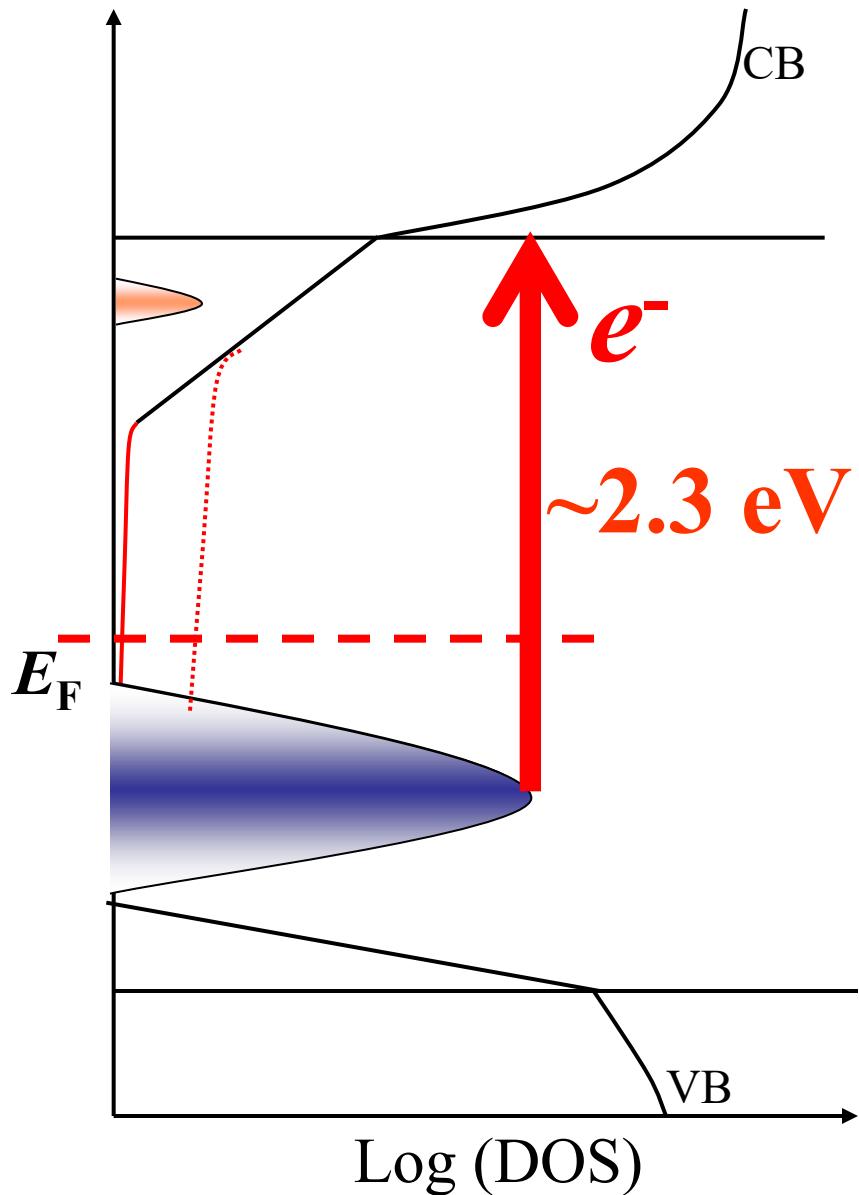


Large V_{th} state



Recovery by light: Weakly-bonded oxygen Photoexcitation

Recovery to Large S state

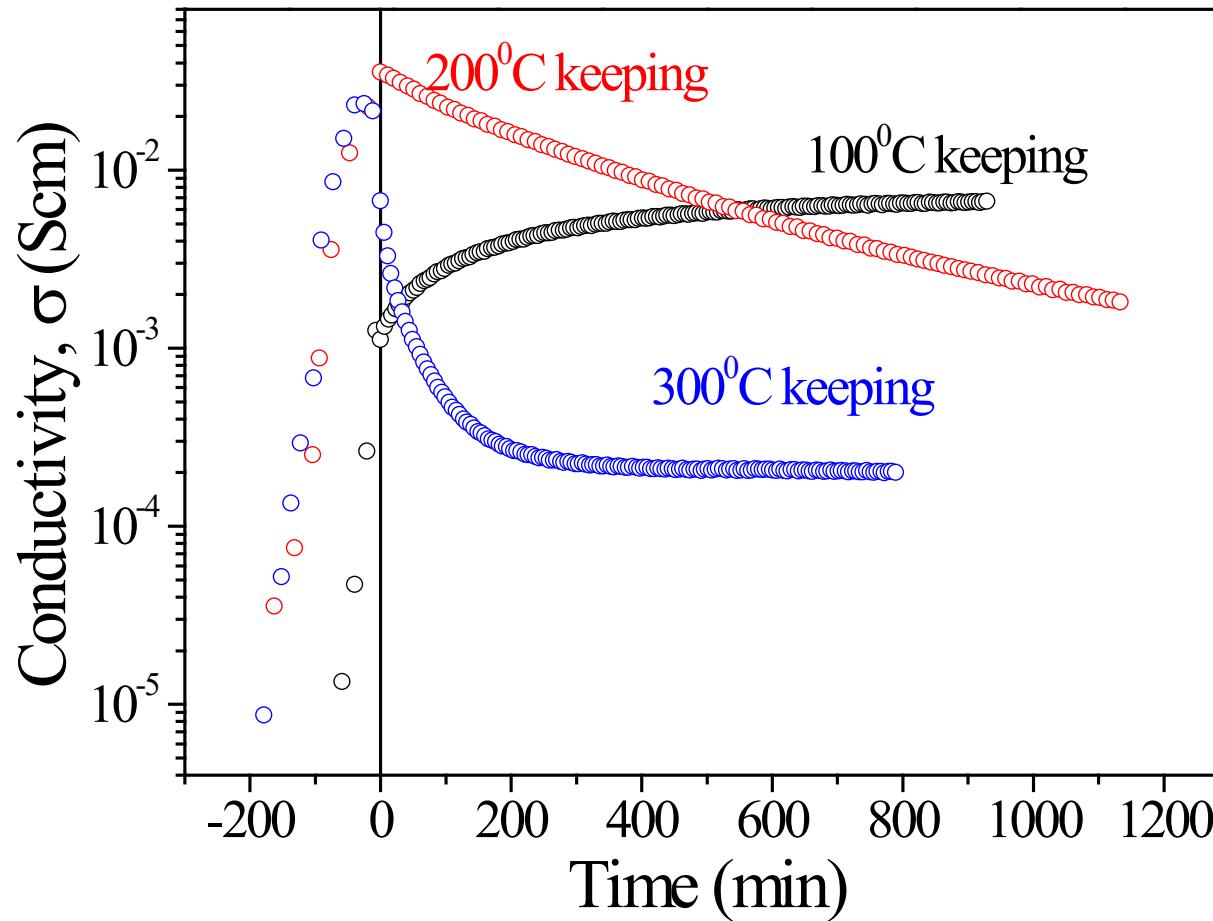


Temperature instability

In-situ Hall measurement in O₂

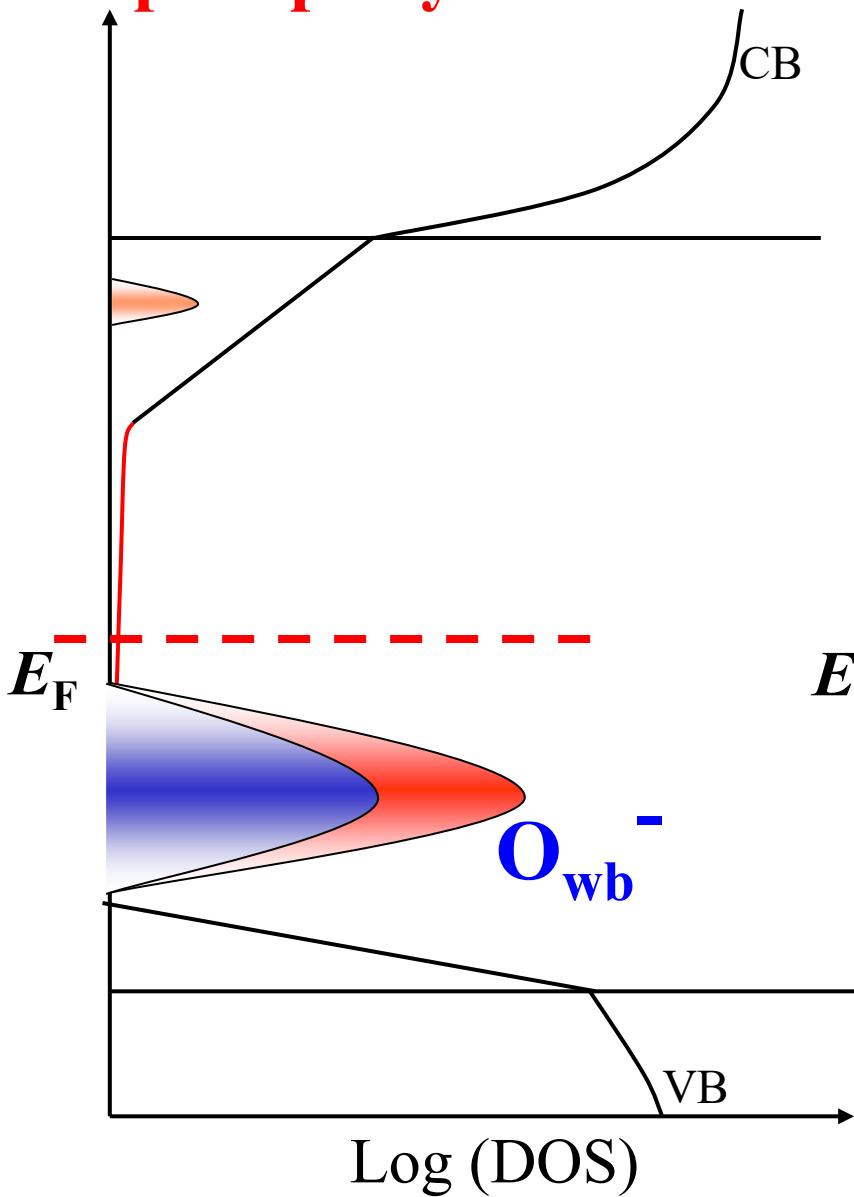
Start from RT (the first data)

t = 0: at given T

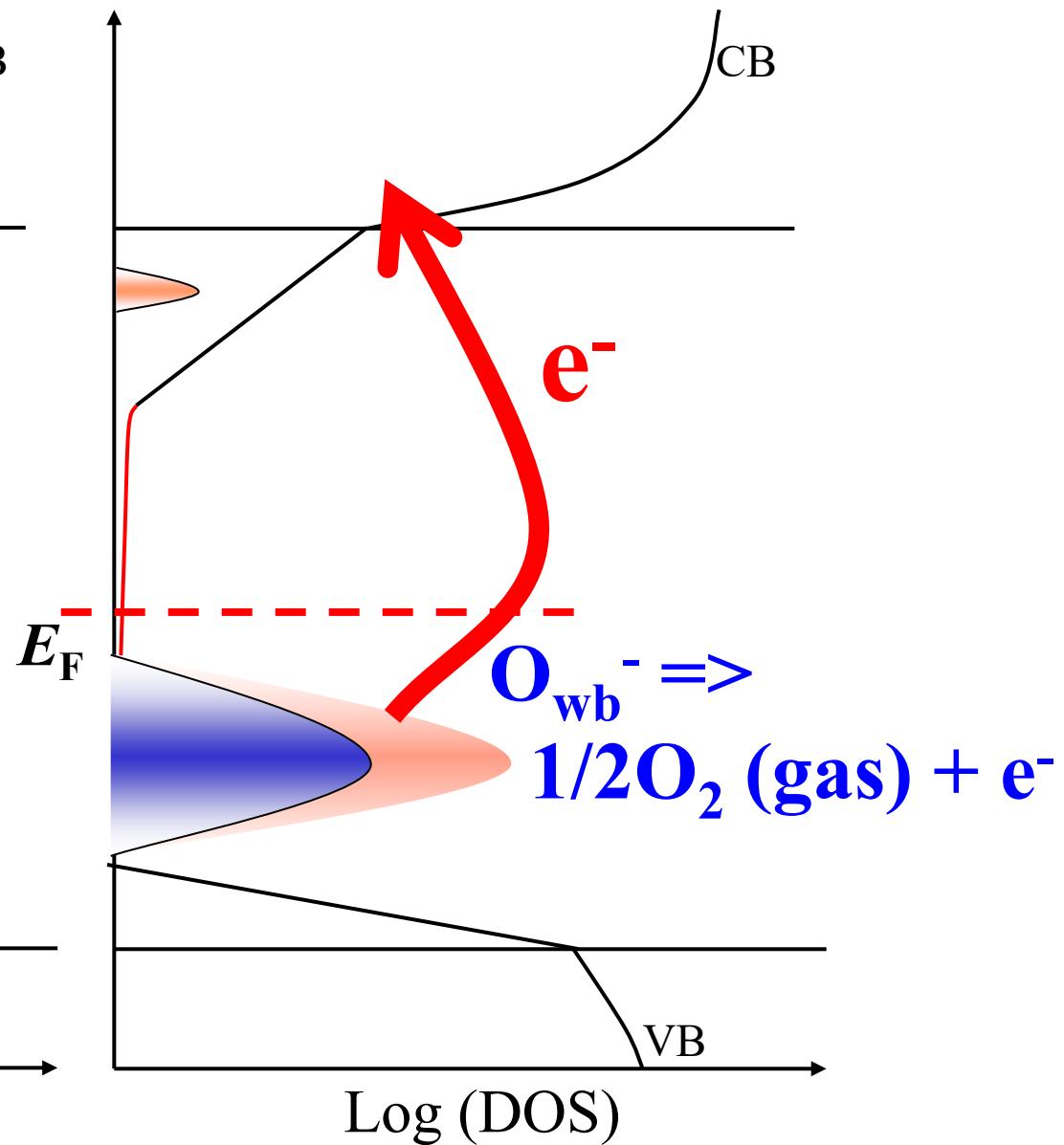


Temperature instability

Deep traps by wb-O



Annealed at 200°C



酸化物TFTの歴史

- 1964 多結晶SnO₂, 多結晶In₂O₃ トランジスタ
1968 単結晶ZnOトランジスタ
1975 *a-Si の p/n 制御 (P.G. Lecomber et al.)*
1979 *a-Si:H TFT (P.G. LeComber et al., Electron. Lett.)*
1985 結晶InGaZnO₄の発見 (Kimizuka et al.)

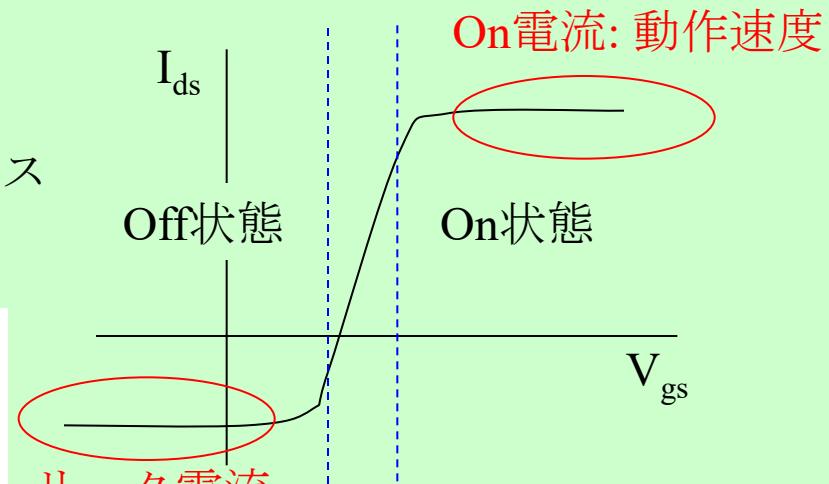
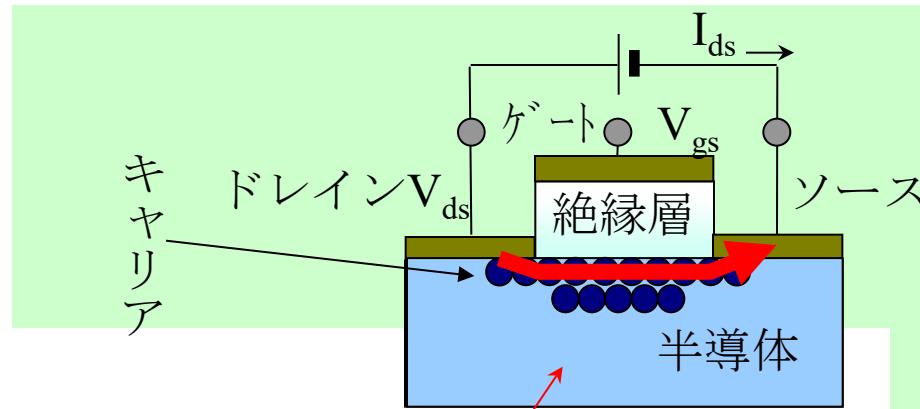
==== 酸化物TFTが見捨てられていた期間 ===

- 1995 InGaZnO₄の結晶構造解析 (Kimizuka et al.)
1995 多結晶InGaZnO₄の電気特性と薄膜 (HOYA Co.)
1995 アモルファス酸化物半導体の提案 (東工大)
1996 結晶SnO₂ メモリー TFT (M. J. Prince et al.)
2000 アモルファスIGZO (東工大)
2001 溶液プロセスによるZnO TFT (岐阜大学)
2003 単結晶IGZOトランジスタ (東工大)
多結晶ZnOトランジスタ
2004 a-IGZO TFT (東工大)
2012 a-IGZO TFTディスプレイの実用化 (シャープ)

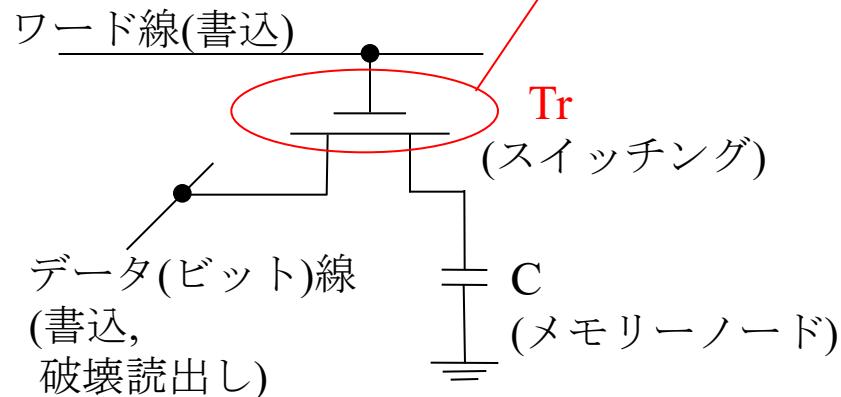
電界効果トランジスタ(FET)の基本動作

トランジスタの基本機能

1. 増幅機能 ゲート電圧に電流が比例する領域を利用
2. スイッチ機能 ゲート電圧による大きな電流の変調を利用



1Tr1C DRAM



Siエレクトロニクスの課題

バンドギャップ

c-Si: 1.12 eV ($\sigma > 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)

a-Si: 1.75 eV ($\sigma > 10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$?)

I_{off}

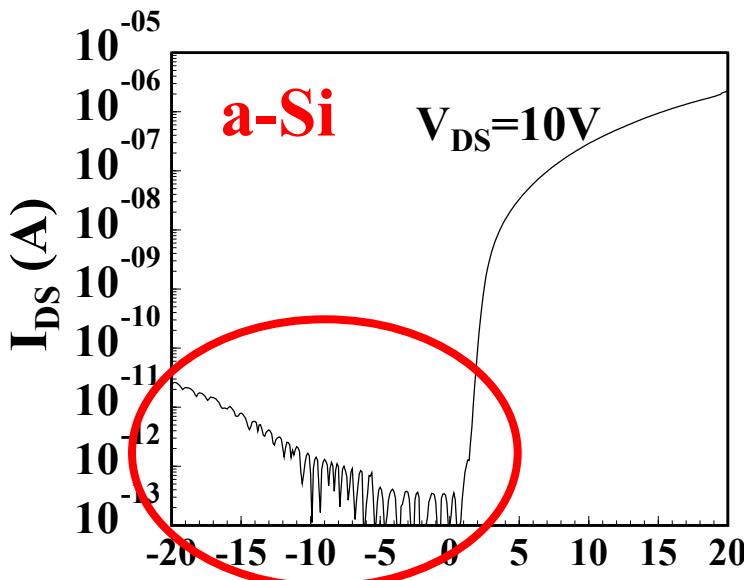
Si MOSFET: $< 10^{-9} \text{ A}$

DRAMリフレッシュ時間: 数 ms

Poly-Si TFT: $< 10^{-11} \text{ A}$

a-Si TFT : $< 10^{-13} \text{ A}$

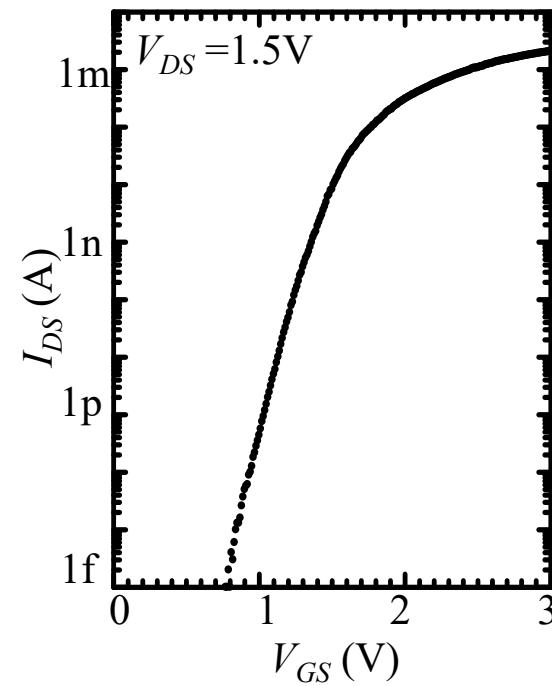
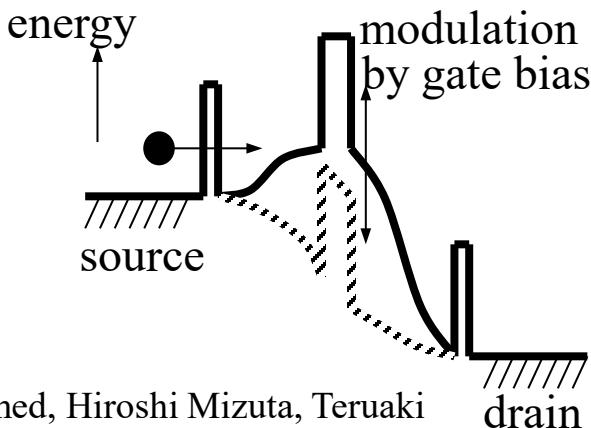
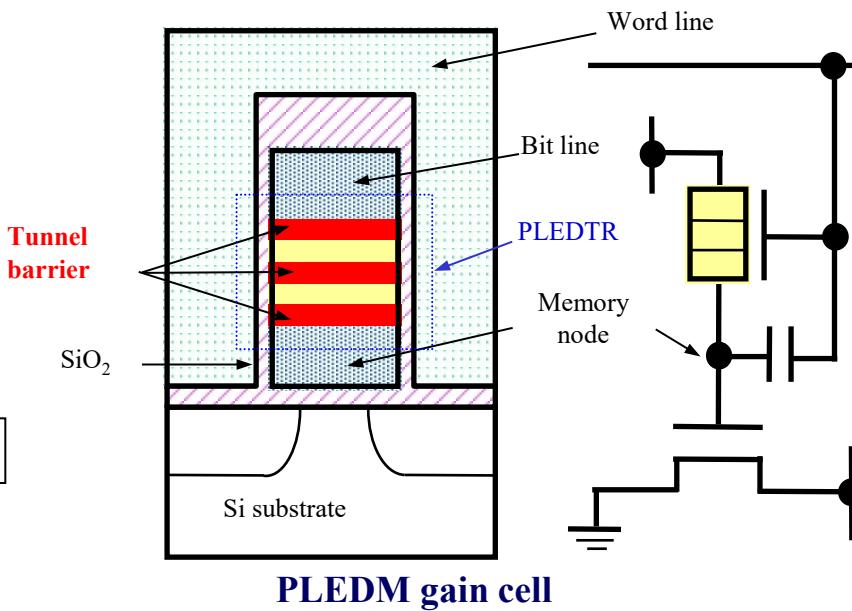
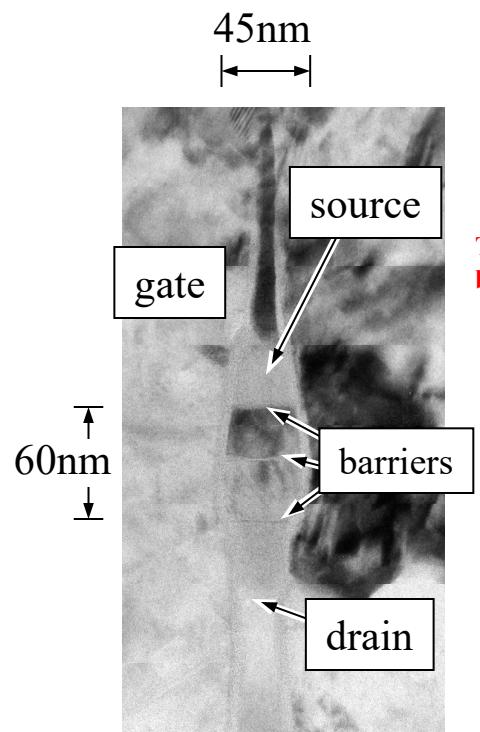
保持時間: せいぜい数十秒



PLEDM[®] (Phase-state Low Electron-number Drive Memory)

HITACHI
Inspire the Next

Hitachi-Cambridge
Labo.,
Hitachi-Europe Ltd.



	requirement	I_{ON}	I_{OFF}
MOSFET	high drivability	>30 mA	<1nA
PLEDTR	low leakage	>0.1 mA	<1fA

Kazuo Nakazato, Kijoo Itoh, Haroon Ahmed, Hiroshi Mizuta, Teruaki
Kisu, Masataka Kato and Takeshi Sakata: *Phase-state low
electron-number drive random access memory (PLEDM)*; 2000

Siエレクトロニクスの課題

バンドギャップ

c-Si: 1.12 eV ($\sigma > 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$)

a-Si: 1.75 eV ($\sigma > 10^{-15} \text{ Scm}^{-1}$?)

I_{off}

Si MOSFET: $< 10^{-9} \text{ A}$

DRAMリフレッシュ時間: 数 ms

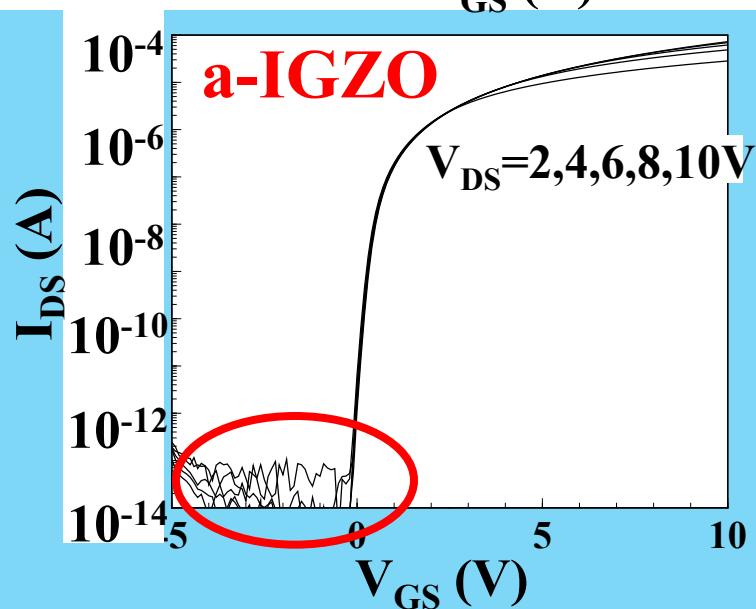
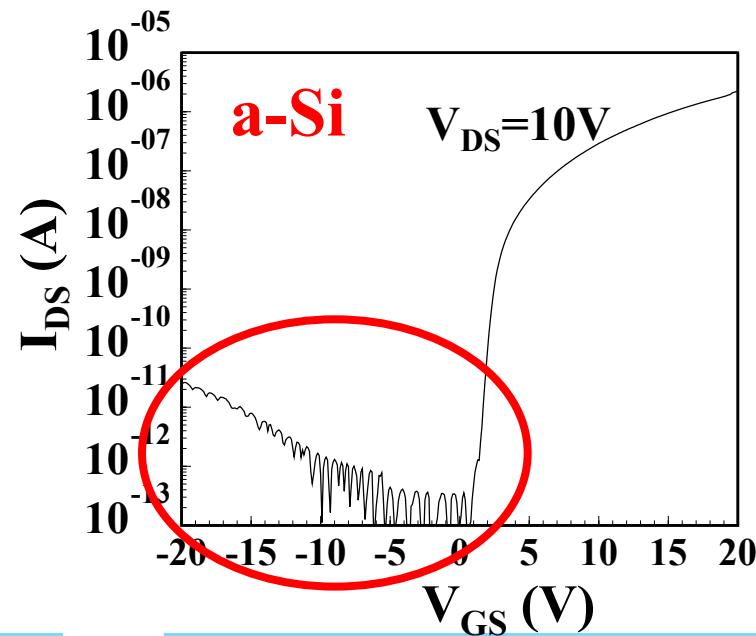
Poly-Si TFT: $< 10^{-11} \text{ A}$

a-Si TFT : $< 10^{-13} \text{ A}$

保持時間: せいぜい数十秒

a-IGZO TFT

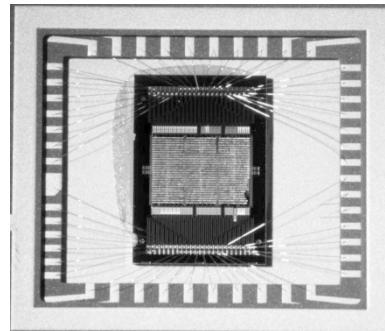
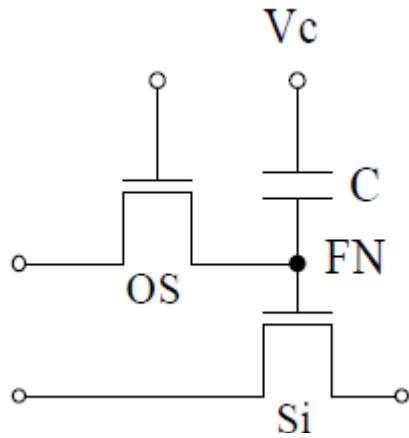
I_{off} が非常に低く、一定



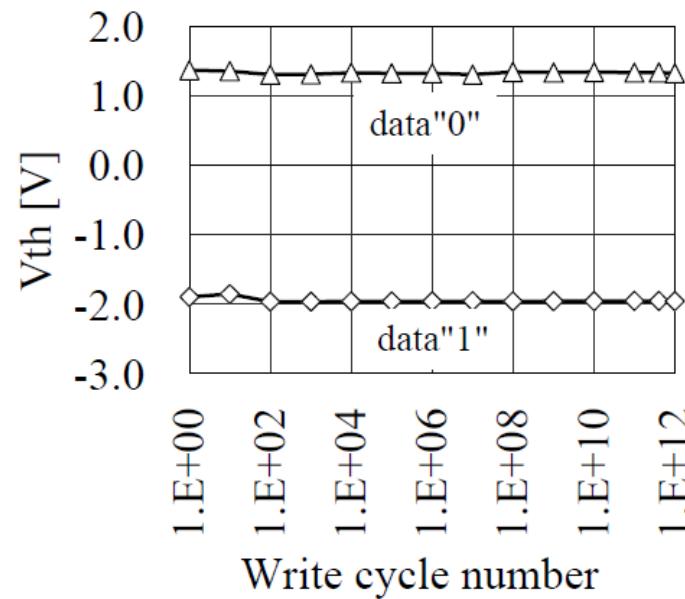
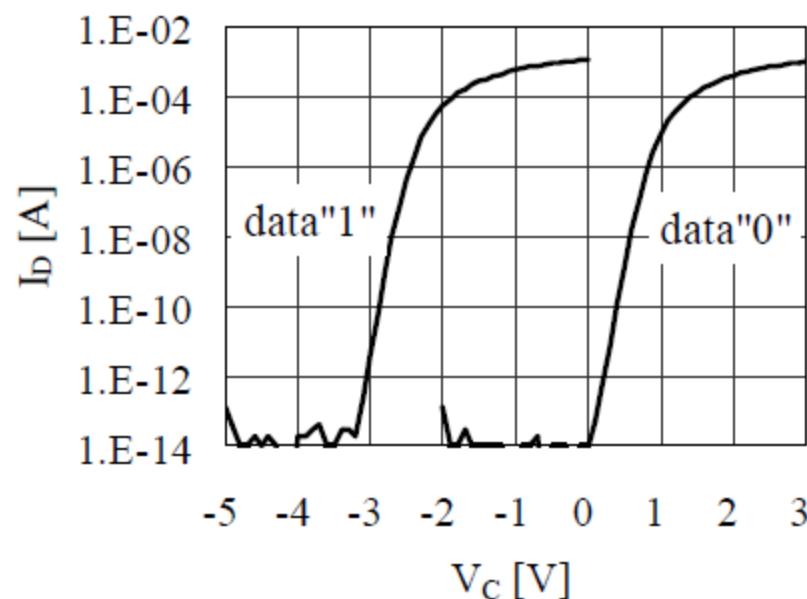
Low-power Display System Driven by Utilizing Technique Using Crystalline IGZO Transistor

Tatsuji Nishijima, Seiichi Yoneda, Takuro Ohmaru, Masami Endo, Hiroki Denbo,
Masashi Fujita, Hidetomo Kobayashi, Kazuaki Ohshima, Yutaka Shionoiri, Kiyoshi Kato,
Yukio Maehashi, Jun Koyama, and Shunpei Yamazaki

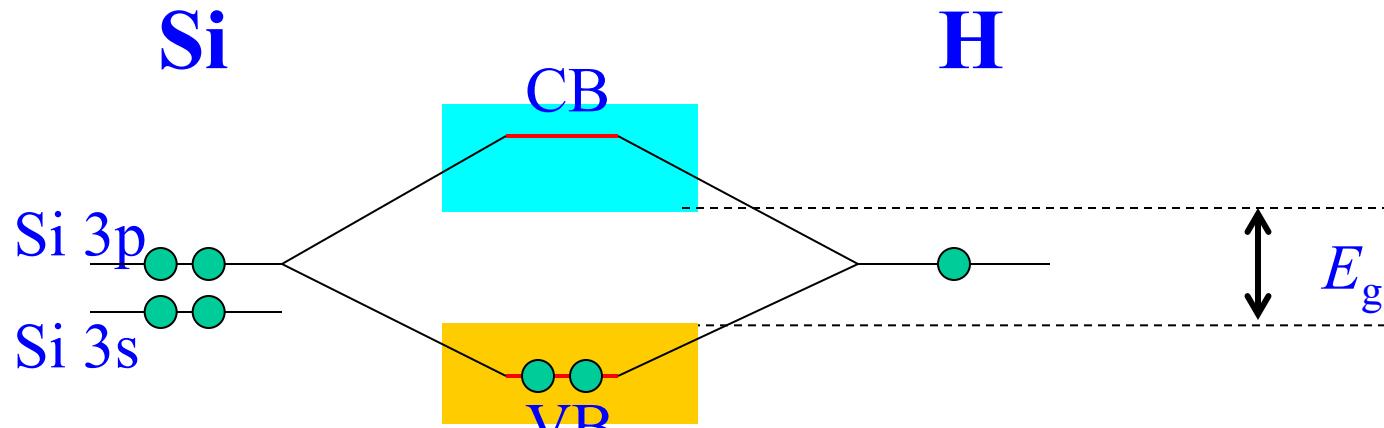
SID2012, 43.1



不揮発DRAM
ノーマリオフCPU



なぜ酸化物はギャップ内欠陥を作りにくいか



水素パッシベーションが不可欠
(欠陥密度を $< 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ へ低減)

V_O

M^{m+}



パッシベーションは必須ではない

LG's rollable OLED TV is finally coming to the US for a staggering \$100,000 - The Verge

2021/7/14 THE VERGE

<https://www.theverge.com/2021/7/14/22577063/lg-oled-r-rollable-tv-us-pricing-features-release-date>

OLED R: 65", 120Hz 4K gaming, variable refresh rate
\$100,000



酸化物も曲がる

長崎ポップペン



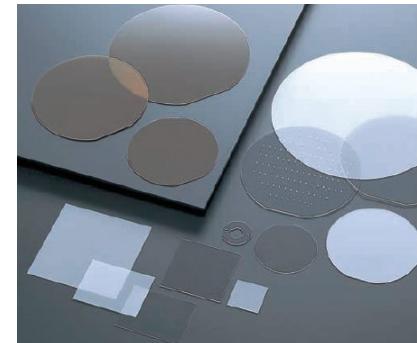
<http://www.idemitsu.co.jp/moconet/archives/spot/gangu/line2.html>

セラフレックス (ZrO_2)
(日本ファインセラミックス)



http://www.japan-fc.co.jp/products/pro_4.html

単結晶サファイア
(京セラ)



ガラスファイバー



フレキシブルガラス
(日本電気硝子)

