

2019年 2月 1日

「博士学位請求論文」 審査報告書

審査委員（主査）理工学部専任教授

氏名 小 椋 厚 志 ㊞

（副査）理工学部専任准教授

氏名 勝 俣 裕 ㊞

（副査）理工学部客員教授

氏名 生田目 俊 秀 ㊞

- 1 論文提出者 栗島 一徳

- 2 論文題名 酸素かい離エネルギーを考慮して酸素欠損制御した薄膜トランジスタ用新規 In 系酸化物チャネル材料の研究
(英文題) A Study on New InO_x-based Channel Material for Thin-film Transistor Controlled Oxygen-vacancy in Consideration by Oxygen Bond Dissociation Energy

- 3 論文の構成
本論文は次の 8 章から構成されている。
第1章 序論
第2章 In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y の作製手法及び評価手法
第3章 In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y の作製及び物性評価
第4章 In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y 膜の電気特性
第5章 In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y TFT の電気特性
第6章 High-*k*/In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y チャネル界面と電気特性の関係
第7章 In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y TFT の信頼性評価
第8章 パッシベーション膜を用いた In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y TFT の信頼性評価
第9章 総括

4 論文の概要

現代社会において、半導体デバイスは我々の生活に密接に関わっている。テレビ、スマートフォン及びPCばかりでなく、今やあらゆる家電製品にも半導体デバイスは用いられており、生活する上で欠かせない存在となっている。特にテレビ及びスマートフォンは10兆円/年という大きなマーケットを抱えており、高精細、高速応答及び低消費電力化が要求されている。これまで、テレビではアモルファス Si (a-Si) が、携帯電話及び iPhone をはじめとするスマートフォンでは多結晶 Si (Poly-Si) がディスプレイの表示画素を制御する薄膜トランジスタ (TFT) のチャンネル材料として用いられてきた。最近では、ディスプレイの大型化と 4K,8K 等の登場で、急速に高精細化が進んでいる。今後の需要拡大と高性能化に備えて a-Si 及び Poly-Si に変わる、Ga-In-Zn-O (GIZO) をはじめとする酸化物半導体の研究が盛んに行われている。酸化物半導体は a-Si と比較して電界効果移動度が高いため、TFT の小型化と配線の微細化を推し進めることができる。それらの実現は画素開口率が向上して、高解像度パネルの実現に繋がる。同じパネルサイズで同じ画素サイズの解像度の液晶パネルならば、1画素あたりの開口率を劇的に高くすることができる。酸化物半導体の TFT への応用は、液晶画素を高精細化、高開口率化へと導くこととなる。そして、スパッタリングプロセスにより薄膜が形成できることから、1枚のガラス基板から多面取りを前提とする大型ラインへの適用が容易であり、次世代ディスプレイ用の半導体材料として大きな注目を集めている。

酸化物半導体は a-Si に比べてプロセス温度が低く、作製プロセスが簡単であるという利点がある。それらの利点を生かし、Ga-In-Zn-O(GIZO)はスマートフォンのディスプレイに搭載されて、製品化がなされている。しかし、GIZO には酸素欠損(V_O)が容易に生成され、駆動素子として制御が困難な欠点がある。 V_O 生成は電界効果移動度の低下及びストレス耐性の劣化による閾値電圧の変動を引き起こす大きな要因である。すなわち V_O 生成を抑制し、スパッタリングのプロセスマージンを大きくとれる新たな In 系金属酸化物が要求されている。本論文では、In 系金属酸化物を基に、酸素かい離エネルギーを考慮した薄膜トランジスタの新チャンネル材料を提案し、その実証を試みている。

本論文は全8章で構成されている。第1章では、研究背景及びこれまでの酸化物チャンネル材料の問題点について記述され、それらの内容を踏まえて本研究の目的が設定されている。これまで TFT のチャンネル材料として In 系金属酸化物を用いた研究が盛んである。しかし、In 系金属酸化物チャンネル層の電気伝導率及び移動度は、スパッタリング法の Ar/ O_2 分圧の変化に敏感で大きく変動することが知られている。この要因として、In-O の酸素かい離エネルギーが小さいために膜中に V_O を容易に生成し、制御が困難であるためと考察している。つまり、 V_O 生成を制御できるスパッタリングのプロセスマージンを大きくとれて長期信頼性が高い新たな In 系金属酸化物が要求されるとしている。これまでに、新しいチャンネル材料として In-O に微量に添加物を加える、In-Ti-O、In-W-O 及び In-Si-O などが効果を示すことが報告がされている。これらの添加元素は Ti-O が 666 kJ/mol、W-O は 720 kJ/mol 及び Si-O は 799 kJ/mol と高い酸素かい離エネルギーを有していることが特徴である。そこで本論文では、酸素かい離エネルギーが高い C-O(1076 kJ/mol)に着目して、新しいチャンネル材料として、In-Si-O に C を添加した In-Si-O-C 系を提案している。本論文では、材料合成の観点から In_2O_3 及び SiC ターゲットを用いた 2 元同時スパッタリング法により、In-Si-O に C をドーピングした $In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y$ をチャンネルとする酸化物 TFT を作製している。また、チャンネル材料の物理/電気特性の関係だけでなく、TFT 形状及び最適なゲート絶縁膜の

選択及び低温作製された Al_2O_3 パッシベーション膜についても系統的に調査している。

第 2 章では、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜の成膜及び $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ TFT 作製に必要な実験装置について述べている。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜を作製するために用いた装置や物理/電気特性を評価するために用いた装置についてまとめられている。さらに、多元的評価のために用いられた様々な作製及び評価手法について述べている。各作製装置、プロセス及び評価について、新規チャンネル材料である $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜の物理/電気特性の重要なデータを得るために、有効な手段であることを述べている。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ TFT の作製から分析及び評価まで一貫して研究を進めるために、系統的に調査する体制を構築している。

第 3 章では、 In_2O_3 及び SiC ターゲットを用いて 2 元同時スパッタリング法で作製した $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜の成膜及び物理特性評価結果について議論している。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜は In_2O_3 のスパッタパワーを固定して SiC のスパッタパワーを変化させることで、各元素濃度を $\text{In}_{0.88}\text{Si}_{0.12}\text{O}_{0.99}\text{C}_{0.01}$ (以下、 $\text{Si}_{0.12}\text{C}_{0.01}$ と省略する)、 $\text{In}_{0.76}\text{Si}_{0.24}\text{O}_{0.99}\text{C}_{0.01}$ ($\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$) 及び $\text{In}_{0.60}\text{Si}_{0.40}\text{O}_{0.98}\text{C}_{0.02}$ ($\text{Si}_{0.40}\text{C}_{0.02}$) となるように制御している。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜には X 線光電子分光法(XPS)の C 1s ピークの解析から C ドープが達成されていることが認められ、C ドープ量は 0.55 ~ 0.88 at. % であった。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜中の V_{O} は Si, C 濃度の増加に従って、18.9 から 12.9 % へと減少している。高酸素かい離エネルギーを有する Si-O 及び C-O 結合の効果で $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜の In-O 結合からの O 脱離を効果的に抑制できている。X 線回折(XRD)の結果から、プロセス温度 300 °C において、 $\text{Si}_{0.12}\text{C}_{0.01}$ 膜はアモルファス構造から BCC 構造に変化しているが、 $\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ 及び $\text{Si}_{0.40}\text{C}_{0.02}$ 膜については、アモルファス構造を維持している。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜は滑らかな表面を有しており、RMS 値はアモルファスまたは結晶質に関係なく ~0.28 nm である。X 線吸収端微細構造法(XAFS)の In-K 吸収端の結果より、すべての試料において In-O に由来する第一隣接ピークが認められ、アニール処理後の $\text{Si}_{0.12}\text{O}_{0.01}$ は結晶化の影響により短距離秩序性が増加して、In-In に由来する第二近接ピークが認められている。

第 4 章では、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ TFT の電気特性を $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ TFT と比較しながら C の効果について議論している。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜は P_{O_2} に対して電気伝導率の変化が他の In 系金属酸化物半導体と比較して鈍感であり、プロセスマージンが大きくなったことが明らかにされた。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜のキャリア濃度は $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ 膜よりも 1 桁高く、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜の移動度 μ_{Hall} 及びキャリア濃度は Si, C 濃度が高くなるに従って、低下する傾向が認められている。これは、Si 及び C が効率的に O を膜中に取り込み V_{O} を補償した証左であると結論している。また、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ および $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ TFT の電気特性の比較を行っている。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 及び $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ TFT の μ_{FE} は Si 濃度の増加に従って減少して、同様の値であることから、C の影響はほとんど現れていない。 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}$ TFT の閾値電圧(V_{th})は Si 濃度の増加に従って、-57.7 から 9.7 V へ劇的に増加している。一方で、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ TFT の V_{th} は Si 濃度の増加に従って、-9.2 から 2.4 V へ徐々に増加している。 V_{th} に対する C の効果は低 Si 濃度で著しく現れている。これは $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜中の C が、最も高い酸素かい離エネルギーを有する強い C-O 結合によりプロセスマージンの拡大に貢献したためであり、低 Si 濃度において V_{th} に著しく効果を発揮している。特に、 $\text{Si}_{0.12}\text{O}_{0.01}$ TFT は -9.2 V の V_{th} 及び $32.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高い μ_{FE} と優れたトランジスタ特性を示している。

第 5 章では、原子層堆積(ALD)法で作製した High- k (HK)膜をゲート絶縁膜に用いた $\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ TFT を 300 °C 以下のプロセス温度で作製して、HK/ $\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ チャンネル界面がトランジスタ特性に及ぼす影響について議論している。さらに、TFT 形状が電気特性及びバイアスストレス特性に与える影響についても議論している。HK ゲート絶縁膜として注目し

た $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 膜の V_{th} は SiO_2 単膜の場合に比べて -12.2 V から -7.9 V へ正方向にシフトして、SS が 0.70 V/dec から 0.42 V/dec へ向上している。また、 SiO_2 単膜の μ_{FE} は $26.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の μ_{FE} は $24.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と同様の値を示している。TFT の形状に関しては、ボトムゲート型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ TFT はゲート電極/ゲート絶縁膜界面の浮遊容量の大幅な軽減により、バックゲート型 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ TFT と比較して V_{th} が低電圧側へシフトして、SS が大幅に向上している。ボトムゲート型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ TFT 及びバックゲート型 $\text{SiO}_2/\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ TFT はともにストレス時間の増加に従って、 ΔV_{th} が負方向にシフトしている。ボトムゲート型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ TFT の ΔV_{th} はバックゲート型 $\text{SiO}_2/\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ TFT と比較して半分程度の値を示している。ボトムゲート型で Al_2O_3 ゲート絶縁膜を用いることで $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.01}$ 界面特性の改善が達成され、電気特性及び信頼性の向上に期待が持てる特性が得られている。

第 6 章では、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ チャネル膜に対して、信頼性評価指標である負バイアスストレス(NBS)、負バイアス光ストレス(NBIS)及び正バイアスストレス(PBS)特性を測定して、 V_{th} シフトの要因を各成分に分けて詳細に議論している。ストレス条件は真空中及び大気中において、 $V_g - V_{\text{th}} = -1 \text{ V}$ を強度 0.29 mW/cm^2 の光照射下で 3 h 印加して NBIS 及び NBS 測定している。また、真空中及び大気中において、 $V_g - V_{\text{th}} = 1 \text{ V}$ を 3 h 印加して PBS 測定を行っている。NBS 測定では、 ΔV_{th} は真空中及び大気中に関わらず、負方向にシフトしている。NBIS 測定の ΔV_{th} は NBS 測定と比較して、光照射によって ΔV_{th} が増加している。 $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBS w/o (vac)}) = -0.5 \text{ V}$ を示し、大気中の NBS 測定では $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBS w/o (air)}) = -0.8 \text{ V}$ を示している。また、w/o は真空中の NBIS 測定で $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBIS w/o (vac)}) = -3.5 \text{ V}$ であり、w/o は大気中の NBIS 測定で $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBIS w/o (air)}) = -4.5 \text{ V}$ であった。これらの結果より、ホールトラップ、ディープトラップ及び吸着した O_2 分子から生成されたホール成分の 3 成分が信頼性の低下に寄与することが明らかにされた。 $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBS w/o (vac)})$ 及び $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBS w/o (air)})$ はホールが $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜の価電子帯から $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 界面へ注入することで発生したと考察している。 $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBIS w/o (vac)})$ のメカニズムは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 界面のディープトラップが光照射により励起され、伝導帯に解放されることで引き起こされるとしている。 $\Delta V_{\text{th}}(\text{NBIS w/o (air)})$ においては、それらに加えて、 O_2 分子が $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜に吸着して、自由電子とホールが生成され、自由電子は伝導帯に移動して、生成されたホールは $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ のフェルミ準位にトラップされることで ΔV_{th} が負方向へシフトすると考察している。PBS w/o (vac) 及び PBS w/o (air) の ΔV_{th} はそれぞれ 0.4 及び 0 V を示している。PBS w/o (vac) の ΔV_{th} は、電子が $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 膜の伝導帯から $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 界面の電子トラップへ注入して正方向シフトしたと考察している。

第 7 章では、ALD 法を用いて $50 \text{ }^\circ\text{C}$ の低温で作製した $2 \text{ nm}(\text{AIO-2})$ または $10 \text{ nm}(\text{AIO-10})$ の Al_2O_3 パッシベーション膜を用いたボトムゲート型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ TFT を作製して、NBIS 及び NBS 測定によるホール・電子トラップ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ 界面のディープトラップ及び吸着ガスによるホール生成について詳細に議論している。TEM 観察より、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ チャネル上に Al_2O_3 パッシベーション膜を成膜しても反応層は無く、各々良好な界面を形成していることが明らかにされている。AIO-10 を形成することにより、 $\text{In}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{1-y}\text{C}_y$ チャネル表面の吸着成分が抑制されたため、AIO-10 の μ_{FE} は、AIO-2 と比較して $9.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 増加している。NBS AIO-2 (air) 及び NBS AIO-10 (air) の ΔV_{th} はそれぞれ -0.9 及び -0.7 V を示している。NBIS AIO-2 (air) 及び NBIS AIO-10 (air) の ΔV_{th} はそれぞれ -3.7 及び -3.1 V である。NBIS AIO-10 (air) の ΔV_{th} は NBIS AIO-2 (air) と比較してシフト量は抑制されている。PBS AIO-10

(air)の ΔV_{th} は 0 V である。 Al_2O_3 パッシベーション膜を用いた NBIS の大気中測定は、 $In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y$ チャネル表面の O_2 吸着が Al_2O_3 パッシベーション膜のカバーにより著しく抑制されている。 $AlO-10$ の生成されたホールは w/o と比較して 37 %減少している。以上により、低温度で作製された Al_2O_3 パッシベーション膜が $In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y$ チャネル表面上の O_2 吸着を抑制する重要な役割を果たしていることが明らかにされている。

最後に第 8 章では、本研究で得られた主要な知見をまとめて、今後の課題を述べている。

5 論文の特質

本論文では、次世代ディスプレイデバイスへの応用が始まっている In_2O_3 をベースとする非晶質酸化物半導体について、酸素かい離エネルギーという従来にない概念に注目して、C ドープを伴う $In_{1-x}Si_xO_{1-y}C_y$ チャネルを提案し、実証している。さらに、本論文の大きな特徴は単に初期特性の良いデバイスを提供するだけではなく、実用化を強く意識した評価軸を加えて、生産現場におけるプロセスマージンの拡大、実製品を想定した長期信頼性の確保に取り組んでいる点にある。本論文では、C ドープによってスパッタ成膜時の雰囲気酸素分圧等の製造プロセスマージンの拡大に成功すると同時に、トランジスタのゲート絶縁膜材料やデバイス構造の改善、低温パッシベーションの開発などに取り組み、長時間の電圧印加や光照射、雰囲気からの吸着分子によるデバイス特性の劣化が小さい、長期信頼性に優れた薄膜トランジスタの (TFT) の実証に成功している。

6 論文の評価

本論文で得られた、酸素かい離エネルギーに注目した、基礎科学的考察に基づく新しい材料の提案は、新規性及び独自性の高い研究と認められる。さらに、その実現のために独自の工夫を凝らして作製方法を生み出し、良好なデバイスの初期特性を実現している。さらに、産業での実用化を強く意識した、製造プロセスマージンや長期信頼性に着目しての評価と、その高い実力は、工学としての本研究の高い完成度を示している。これらの成果に対する学会での評価は高く、国内および国際学会での論文賞の受賞につながっている。本研究の質は高く、その独創性と完成度に対して高い評価を与えることができる。

7 論文の判定

本学位請求論文は、理工学研究科において必要な研究指導を受けたうえ提出されたものであり、本学学位規程の手続きに従い、審査委員全員による所定の審査及び最終試験に合格したので、博士 (工学) の学位を授与するに値するものと判定する。

以 上