

氏名	おおうら かずより 大浦 紀頼
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	工博甲第78号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当者
学位授与の年月日	令和5年3月10日
学位論文題目	酸化物半導体薄膜トランジスタの新規プロセス技術およびフレキシブル化技術に関する研究
論文審査委員	（主査）教授 前元 利彦 教授 佐々 誠彦 教授 吉村 勉

論文の内容の要旨

近年、身の回りのあらゆる物にセンサーや通信機能が備わることにより、インターネット上で情報共有を行うことが可能となる IoT (Internet of Things) 社会が急速に普及している。IoT 社会ではこれまで以上にネットワークを通じた情報共有化が進み、家電・住宅・自動車などの生活分野や製造・建設・運輸といった産業分野で進展が期待されている。それに伴い IoT 社会を実現するためには新機能デバイスの開発も必要となっている。新機能デバイスの開発にあたり、フレキシブル・ハイブリッド・エレクトロニクス (Flexible Hybrid Electronics: FHE) と呼ばれる従来のシリコン (Si) 基板を用いたデバイスとフレキシブル基板とを組み合わせるシステムを構成する技術が注目されている。FET の実現には、フレキシブル基板上へ低温での配線やデバイス作製、150 °C 以下の部品の実装、バッテリーレス化、大面積・大量生産・低コスト化などの技術開発が必要となる。また、これまで薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistors: TFT) を代表とする電子デバイスには Si が使われているが、近年、Si に比べ低消費電力、高移動度を有する酸化物半導体が注目され、酸化物半導体は室温でも形成できることからフレキシブルデバイスやウェアラブルデバイスといった次世代エレクトロニクスへの応用が期待されている。

本研究では酸化物半導体の FHE 実現に向けて、デバイスの大面積・大量生産・低コスト化プロセス、酸化物薄膜の低温形成プロセスの開発、および酸化物薄膜デバイスの繰り返し曲げ耐性の評価について種々の実験を行った。本論文は、それらの研究成果ならびに得られた新しい知見についてまとめたものであり、全 7 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、本研究で用いた酸化物半導体の特徴、TFT の動作原理、薄膜形成手法および測定手法について述べている。

第 3 章では、酸化物半導体デバイスの大面積・大量生産・低コスト化として、溶液プロセスを用いて酸化亜鉛 (ZnO) と Al を添加した ZnO (AZO) を薄膜化し、Al の添加量、焼結雰囲気条件、基板の種類による薄膜への影響について述べている。Al 添加量と焼結雰囲気を制御し、薄膜の表面観察や結晶性、化学結合状態などの構造解析、シート抵抗や TFT 特性を測定し、Al 添加量と焼結雰囲気を制御することで、電気伝導性を 5 桁以上大きく変化させることができることを述べている。さらに新規なデバイス開発を目指し、ガラス基板、Si 基板、サファイア基板の 3 種類の基板上に ZnO および AZO 薄膜を形成し、基板による優位性についても評価した。基板の種類によって薄膜の結晶性や電気特性が大きく異なり、溶液プロセスにおいても基板選択が重要であることについて述べられている。種々の基板上に酸化物薄膜デバイスを作製する上で重要な知見が得られている。

第 4 章では、溶液プロセスによる ZnO および AZO 薄膜トランジスタの高性能化を目

的として、高抵抗 AZO バッファ層と ZnO チャンネル層を積層させた ZnO/AZO 積層構造を作製し、評価したことについて述べている。AZO バッファ層の焼結雰囲気と膜厚を変化させ、構造解析と電気特性を評価し、AZO バッファ層の最適な条件を調査した。ZnO/AZO 積層構造にすることで、ZnO 単層膜に比べて ZnO チャンネル層の結晶性向上と電気特性が改善し、酸化物半導体の積層 TFT の特性改善に大きく影響することを明らかにした。

第 5 章では、200 °C 以下の低温プロセスでのデバイス作製を目指し、水系前駆体溶液を用いた溶液プロセスにおいて、波長が 172 nm の深紫外線であるエキシマ光と熱処理を組み合わせた低温形成プロセスを提案している。エキシマ光を照射することで水系前駆体溶液中の分子の化学結合を薄膜化する前に分解し、熱処理により分解された原子・分子を結合させ所望の酸化物を形成する手法で、200 °C 以下の比較的低温で酸化物を形成するプロセスが開発された。この低温形成プロセスにより酸化インジウム薄膜を 200 °C 以下で形成し、結晶性や構造解析と電気特性を測定し、提案した低温形成プロセスの有効性について述べている。

第 6 章では、酸化物薄膜を用いた FHE が実現した際に必要となる繰り返し曲げ耐性について、酸化物半導体を用いて各種実験を行ったことについて述べている。フレキシブル基板としてシクロオレフィンポリマーを採用し、パルスレーザ堆積法を用いて ZnO および AZO 薄膜をフレキシブル基板上に形成した。自作した繰り返し曲げ試験機を用いて、1 万回の繰り返し曲げた後の薄膜の構造解析と電気特性を評価し、繰り返し曲げ耐性が基板膜厚と薄膜の結晶性に大きく影響することを明らかにしている。また、ナノインデンテーション法を用いて作製した試料の硬度と弾性率を測定し、曲げた際の破壊メカニズムを電気特性と結晶性を関連付けて述べ、ZnO 系材料が弾性率ならびに硬度が高く、曲げ耐性のある材料であることを初めて明らかにした。

第 7 章では、本論文の結論について述べている。

以上、本論文では酸化物半導体の FHE の開発に向け、酸化物半導体を用いた薄膜デバイスの大面積・大量生産・低コスト化、低温でのデバイス作製、繰り返し曲げ耐性に関する新しい知見が今後の展望を含めてまとめられている。

論文審査の結果の要旨

酸化物半導体はタブレットやノートパソコンに代表される中・大型フラットパネルディスプレイの高精細化に大きく貢献できると期待されている。また、高移動度・低リーク電流・高信頼性・低温プロセスといった特徴をもつ酸化物半導体トランジスタは現在、超集積エレクトロニクス分野でも大きな注目を集めてきており、メモリデバイス応用、三次元集積デバイス、AI コンピューティングなどへの応用が期待されている。今後、酸化物半導体の多岐にわたる分野で応用されることを鑑み、本研究では、大面積化・大量生産・低コスト化を目指した酸化物半導体の新規作製プロセスの開発とともに、低温化プロセスの開発ならびにフレキシブル化技術の開発を目指して研究が行われた。

酸化物薄膜を作製する場合、一般的な量産プロセスではスパッタ法や化学的気相成長法が用いられるが、大面積化・大量生産・低コスト化には、より安価で簡易なプロセスの開発が望まれる。本研究では非常にシンプルな手法である溶液塗布法を選択し、前駆体溶液として酸化亜鉛 (ZnO) 系溶液を用い、Al を添加することで酸化物薄膜の伝導性や結晶性を制御し、高性能な薄膜トランジスタ (Thin-Film Transistor: TFT) を作製するプロセスを開発した。さらに、ZnO/AZO 積層構造とすることで TFT の諸特性がどのように性能向上につながるか、薄膜の熱処理条件やバッファ層膜厚などを変化させた結果などを調べ、得られた TFT の諸特性について詳しく議論がされている。低温化プロセス開発については、エキシマ光による化合物の結合を切断するエネルギーに注目し、表面改質だけでなく成膜プロセスにもエキシマ光を導入することで低温プロセスによる酸化インジウム (In_2O_3) の生成、TFT 作製プロセスに適用することを提案している。他方、酸化物半導体のフレキシブル応用とフレキシブル・ハイブリッド・エレクトロニクス (Flexible Hybrid Electronics: FHE) と呼ばれる新しい分野への応用展開も意識し、酸化物薄膜を曲げたときの電気特性、結晶性、機械特性などを関連付けて、薄膜の破壊メカニズムなどを初めて明らかにするとともに、酸化物積層構造の有効性を明らかにしている。本研究で得られた主な成果を以下に示す。

酸化物デバイスの大面積・大量生産・低コスト化を目指し、溶液プロセスを用いて ZnO と Al を添加した ZnO (AZO) を薄膜化し、Al の添加量、焼結雰囲気条件、基板の種類による薄膜への影響を詳しく調べた。溶液プロセスによる薄膜作製および TFT 作製プロセスを開発した。Al 添加量と焼結雰囲気を制御することで、電気伝導性を 5 桁以上変化させることに成功した。N₂ 雰囲気焼結した AZO 薄膜を用いて作製された TFT の On/Off 比が 3.04×10^8 とディスプレイに求められる 10^6 以上の On/Off 比が得られた。

ガラス基板、Si 基板、サファイア基板による依存性を調べ、溶液プロセスにおいて結晶化した ZnO 薄膜を得るには結晶化基板が最も有効であることが分かった。基板材料によって界面にノンストイキオメトリな層が形成され、良好な TFT 特性が得られず、単結晶基板で必ずしも優れた TFT 特性が得られる訳ではないことも明らかになった。一方、汎用性のあるガラス基板の TFT 特性が最も優位性があり、基板の種類によって薄膜の結晶性や電

気特性が大きく異なり、溶液プロセスにおいても基板選択が重要であることについて明らかにした。種々の基板上に酸化物薄膜デバイスを作製する上で重要な知見が得られている。

閾値電圧やヒステリシスなどのさらなる TFT 特性の向上を目指し、高抵抗 AZO バッファ層と ZnO チャネル層を積層させた ZnO/AZO 積層構造を作製し、評価した。AZO バッファ層の焼結雰囲気と膜厚を変化させ、構造解析と電気特性を評価し、AZO バッファ層の最適な条件を調査した。ZnO/AZO 積層構造にすることで、ZnO 単層膜に比べて ZnO チャネル層の結晶性向上と電気特性が改善し、酸化物半導体の積層 TFT の特性改善に大きく影響することを明らかにした。

200 °C 以下の酸化物デバイスのプロセス開発を目指して、波長 172 nm の深紫外線であるエキシマ光と熱処理を組み合わせた低温形成プロセスが提案された。エキシマ光を照射することで水系前駆体溶液中の分子の化学結合を薄膜化する前に分解し、熱処理により分解された原子・分子を結合させ所望の酸化物を形成する手法で、200 °C 以下の比較的低温で酸化物を形成するプロセスの開発に成功した。この低温形成プロセスにより酸化インジウム薄膜を 200 °C 以下で形成することが可能となり、結晶性や構造解析と電気特性から提案した低温形成プロセスの有効性について明らかにしている。

酸化物薄膜を用いた FHE が実現した際に必要となる繰り返し曲げ耐性について、酸化物半導体を用いて各種実験を行った。フレキシブル基板としてシクロオレフィンポリマーを採用し、パルスレーザ堆積法を用いて ZnO および AZO 薄膜をフレキシブル基板上に形成した。自作した繰り返し曲げ試験機を用いて、1 万回の繰り返し曲げた後の薄膜の構造解析と電気特性を評価し、繰り返し曲げ耐性が基板膜厚と薄膜の結晶性に大きく影響することを明らかにしている。また、ナノインデンテーション法を用いて作製した試料の硬度と弾性率を測定し、曲げた際の破壊メカニズムを電気特性と結晶性を関連付け、ZnO 系材料が弾性率ならびに硬度が高く曲げ耐性のある材料であることを初めて明らかにした。また、酸化物積層構造の有効性を明らかにし、酸化物半導体を FHE に応用展開できる可能性も示唆された。

以上のとおり、本論文は溶液プロセスを用いた酸化物半導体の新規プロセスとフレキシブルデバイス応用に関する数多くの新しい知見を提供しており、これらの成果は、将来の酸化物半導体エレクトロニクスとその発展に大きく寄与するものである。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。