

Title	Study on Ultra-Thin Silicon Dioxide Layer Formed by Nitric Acid Oxidation Method and Application to Ultra-low Power Poly-Si TFT
Author(s)	Kubota, Yasushi
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24876
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	くぼた やすし 久保田 靖
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 25192 号
学位授与年月日	平成24年3月22日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Study on Ultra-Thin Silicon Dioxide Layer Formed by Nitric Acid Oxidation Method and Application to Ultra-low Power Poly-Si TFT (硝酸酸化法により形成した極薄二酸化シリコン膜とその超低消費電力多結晶シリコン薄膜トランジスタへの応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 小林 光 (副査) 教授 中澤 康浩 教授 塚原 聡

論文内容の要旨

Si の直接酸化法の一つである硝酸酸化 (NAOS) 法により極薄 SiO₂ 膜を低温で形成し、その膜特性および界面特性を分光法により分析評価した。更に、NAOS 法を用いて作製した MOS ダイオードおよび poly-Si TFT の膜特性およびデバイス特性を電気的測定により評価した。その結果、下記のように、NAOS 法により形成した SiO₂ 膜および SiO₂/Si 界面は極めて良好な特性を有すること、及び、この SiO₂ 膜を poly-Si TFT のゲート絶縁膜に用いることが低消費電力化に極めて有効であることを確認した。また、XPS、FT-IR 等の分光法と、C-V 特性、TFT 特性等の電気的評価法を組み合わせることにより、酸化膜およびその界面特性に関する幅広い知見が得られることを明らかにした。

(NAOS 法により作製した極薄 SiO₂ 膜の特性)

Si 基板および多結晶シリコン (poly-Si) 薄膜を、室温ないし 120℃ の濃度 68% 共沸硝酸水溶液に浸漬させた後、水蒸気雰囲気中 400℃ でアニールすることで、熱酸化膜に匹敵する膜特性および界面特性を有する極薄シリコン酸化膜を形成することができた。断面 TEM 観察から、NAOS 法により、凹凸のある poly-Si 薄膜上においても極めて均一な膜厚で形成できることが確認された。Si 2p XPS 解析の結果から、形成された SiO₂ の膜厚は 1.1~1.8nm であり、膜中の sub-oxide が極めて少ない良質の酸化膜であることが判った。FT-IR 分光分析による Si-O-Si 非対称伸縮振動の周波数から計算される SiO₂ 膜の原子密度は、硝酸濃度および成膜温度と共に増加し、濃度 68%、120℃ の条件では 2.25×10²² 個/cm³ と熱酸化膜とほぼ同等であった。価電子帯 XPS 解析の結果から、SiO₂/Si 界面での価電子帯エネルギー不連続性は硝酸濃度と共に増大することが判ったが、これは原子密度の増加により SiO₂ バンドギャップが増大することに起因するものである。また、水素中アニールによりバンドギャップ中準位の低減が見られるが、これは Si ダングリングボンドが水素原子により不活性化されたためと考えられる。

(NAOS 酸化膜を用いた MOS ダイオードおよび薄膜トランジスタの特性)

NAOS 法によりリーク電流が極めて低い SiO₂ 膜が得られたが、これは sub-oxide が少ないためにバンドギャップ間のエネルギー準位が少ないことと、原子密度が高いためにバンドギャップが広がっていることに因ると推測される。また、水蒸気雰囲気中アニールによりリーク電流が熱酸化膜と同等以下にまで減少するが、これは原子密度が増大することと、Si-H 結合が Si-OH 結合に置き換わることで界面準位は増加しないためと推測される。MOS ダイオードの C-V 特性において、水蒸気雰囲気中アニールで 0.8V 程度のフラットバンドシフトが観測されるが、これは水分解で生成した水素原子が固定電荷を打ち消したことによるものである。また、水蒸気雰囲気中アニールでヒステリシスが観測されないが、これも Si-OH 結合が Si-H に置き換わることで界面準位が増加しないことに因る。NAOS 酸化膜(1.4nm)/CVD 酸化膜(10nm)の積層構造をゲート絶縁膜に用いた poly-Si TFT の閾値電圧は 0.5V 前後と低く、駆動電圧 1V においても正常なスイッチング特性を示す。また、TFT のサブスレショルド係数から算出した界面準位密度は $3.3\sim 5.5\times 10^{11}/\text{cm}^2\text{eV}$ で、SiO₂/poly-Si としては極めて良好な界面特性であった。更に、NAOS SiO₂/CVD SiO₂ 積層構造ゲート絶縁膜の poly-Si TFT を用いた回路を試作し、1.5V で動作すること、及び、消費電力が従来比 1/100 以下に低減されることを実証した。

論文審査の結果の要旨

シリコンの直接酸化法の一つである硝酸酸化(NAOS)法により極薄二酸化シリコン (SiO₂) 膜を低温で形成し、その膜特性および界面特性を分光法により分析評価した。更に、NAOS 法を用いて作製した MOS ダイオードおよび多結晶シリコン (poly-Si) 薄膜トランジスタ (TFT) の膜特性およびデバイス特性を電気的測定により評価した。その結果、NAOS 法により形成した SiO₂ 膜および SiO₂/Si 界面は極めて良好な特性を有すること、及び、この SiO₂ 膜を poly-Si TFT のゲート絶縁膜に用いることが低消費電力化に極めて有効であることを確認した。また、XPS、FT-IR 等の分光法と、C-V 特性、TFT 特性等の電気的評価法を組み合わせることにより、酸化膜およびその界面特性に関する幅広い知見を得た。

シリコン基板および多結晶シリコン (poly-Si) 薄膜を、室温ないし 120°C の濃度 68% 共沸硝酸水溶液に浸漬させた後、水蒸気雰囲気中 400°C でアニールすることで、熱酸化膜に匹敵する膜特性および界面特性を有する極薄シリコン酸化膜を形成することができた。断面 TEM 観察から、NAOS 法により、凹凸のある poly-Si 薄膜上においても極めて均一な膜厚で形成できることが確認された。Si 2p XPS 解析の結果から、形成された SiO₂ の膜厚は 1.1~1.8nm であり、膜中のサブオキシドが極めて少ない良質の酸化膜であることが判った。FT-IR 分光法による Si-O-Si 非対称伸縮振動の周波数から計算される SiO₂ 膜の原子密度は、硝酸濃度および成膜温度と共に増加し、濃度 68%、120°C の条件では 2.25×10^{22} 個/cm³ と熱酸化膜とほぼ同等であった。価電子帯 XPS 解析の結果から、SiO₂/Si 界面での価電子帯エネルギー不連続性は硝酸濃度と共に増大することが判ったが、これは原子密度の増加により SiO₂ バンドギャップが増大することに起因するものであると結論した。

NAOS 法によりリーク電流が極めて低い SiO₂ 膜が得られたが、これはサブオキシドが少ないためにバンドギャップ間のエネルギー準位が少ないことと、原子密度が高いためにバンドギャップが広がっていることに因ると結論した。また、水蒸気雰囲気中アニールによりリーク電流が熱酸化膜と同等以下にまで減少するが、これは原子密度が増大することと、Si-H 結合が Si-OH 結合に置き換わることで界面準位は増加しないためと結論した。MOS ダイオードの C-V 特性において、水蒸気雰囲気中アニールで 0.8V 程度のフラットバンドシフトが観測されるが、これは水分解で生成した水素原子が固定電荷を打ち消したことによるものであり、ヒステリシスの消滅も Si-OH 結合が Si-H に置き換わることで界面準位が消滅したことによるものと結論した。NAOS 酸化膜(1.4nm)/CVD 酸化膜(10nm)の積層構造をゲート絶縁膜に用いた poly-Si TFT の閾値電圧は 0.5V 前後と低く、駆動電圧 1V においても正常なスイッチング特性を示した。また、TFT のサブスレショルド係数から算出した界面準位密度は $3.3\sim 5.5\times 10^{11}/\text{cm}^2\text{eV}$ で、SiO₂/poly-Si としては極めて良好な界面特性であった。更に、NAOS SiO₂/CVD SiO₂ 積層構造ゲート絶縁膜の poly-Si TFT を用いた回路を試作し、1.5V で動作すること、及び、消費電力が従来比 1/100 以下に低減されることを実証した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認める。