

宮崎大学大学院
博士学位論文

有機ケイ素ポリマーとオゾンの反応を利用した
酸化シリコン膜の高品質化

学位授与 2015年3月

宮崎大学大学院 農学工学総合研究科
物質・情報工学専攻

伊藤 拓也

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 絶縁膜の種類	8
1.2.1 絶縁膜のパラメータ	8
1.2.2 ゲート絶縁膜の材料	10
1.2.3 酸化シリコン膜の優位性	11
1.3 酸化シリコン膜の成膜法	13
1.3.1 真空形成技術	13
1.3.2 非真空形成技術	16
1.3.3 非真空形成の利点	19
1.4 オゾン酸化スピンオンガラス法の特徴	21
1.4.1 オゾン酸化スピンオンガラス法の原理	21
1.4.2 形成温度とオゾンの熱分解反応	24
1.4.3 オゾン酸化スピンオンガラス法と 熱酸化法での相違点	26
1.5 パターン形成手法	32
1.6 本研究の目的	34
1.7 本論文の構成	35
1.8 引用文献	36

第2章 溶液浸漬処理およびガス照射熱処理法

による低温での改質効果・・・ 41

2.1 諸言	41
2.2 実験方法	43
2.2.1 オゾン酸化スピノングラスでの 酸化シリコン膜の形成法	43
2.2.2 溶液浸漬熱処理およびガス照射熱処理手法	45
2.2.3 膜厚測定法	47
2.3 実験結果と考察	49
2.3.1 溶液浸漬熱処理による Si-OH の減少	49
2.3.2 ガス照射熱処理による Si-OH 除去	54
2.3.3 溶液浸漬熱処理およびガス照射熱処理の原理	56
2.3.4 有機ガスアシストアニールによる電気特性の向上	63
2.4 結言	67
2.5 引用文献	68

第3章 紫外線照射による Si-O 結合の改善・・・ 71

3.1 諸言	71
3.2 実験方法	72
3.3 実験結果と考察	74
3.3.1 紫外線熱処理後と 有機ガスアシストアニールによる Si-OH 低減	74
3.3.2 紫外線照射による Si-O 構造の変化	77
3.3.3 紫外線熱処理後の 有機ガスアシストアニールによる電気特性の向上	86

3.4 結言	89
3.5 引用文献	90
第4章 プリンタブルマスクによるパターン形成	93
4.1 諸言	93
4.2 実験方法	94
4.3 実験結果と考察	96
4.3.1 油性ペンによるパターン形成	96
4.3.2 プリンタブルマスクを用いたパターン形成の原理	99
4.3.3 プリンタ用インクによるパターン形成	102
4.4 結言	104
4.5 引用文献	105
第5章 結論	107
謝辞	108

第 1 章 序論

1.1 研究背景

急激な情報通信技術（Information and Communication Technology : ICT）の発達に伴い、現在様々な電子デバイスの開発が行われている。特に近年では、携帯電話やモバイルパソコンといった高性能な電子デバイスが、メガネやリストバンド等の装飾品の中に組み込むことが進んでいる。このような技術は、様々なモノをインターネットでつなぐモノのインターネット（Internet of Things : IoT）と呼ばれ、いつでも・どこでも・どんなものでも情報を引き出すことができるユビキタス社会を可能にする技術として期待されている。このことから、身につけることが可能な電子デバイスであるウェアラブルデバイスの開発が盛んである[1]。そのため、日本でのウェアラブルデバイスの市場は、2013 年では 40 万台だが、2020 年には 600 万台に成長することが予想されている[2]。その反面で電子デバイスは、製造工程においてレアメタルや危険物質の使用、従来材料での小型化、高性能化の物理的限界といった、従来の半導体概念での限界にぶつかり、材料やプロセス、構造といった様々な面でのブレイクスルーが急がれている。特にウェアラブルデバイスは、一般に普及していないことから、まだ課題が多い。この課題には、デバイスの自由度や重量、コストなどが挙げられる。これらの問題を解決する手段の一つとして、ディスプレイのフレキシブル化、つまり変形可能なディスプレイをデバイスに搭載することが考えられている。このことにより、ウェアラブルデバイスの自由度が向上し、人々の生活スタイルに合ったデザインが可能となる。

このようなフレキシブルディスプレイを形成するための一つの手段として、ディスプレイを構成する電子素子を、プラスチック基板上に形成することが挙げられる。従来方法では、素子はガラス基板上に形成されているが、プラスチック基板は軽量安価であることに加えて、変形可能な素材である。そのため基板をロール状に丸め、それを反対側で巻き取りながら連続的に膜の成膜を行うロール ツー ロール (Roll to Roll) 方式への応用が可能である[3]。図 1.1 はロール ツー ロール方式の概略図である。この手法は変形可能な基板をロール状に巻くため、装置の省スペースや、連続成膜による大面積の成膜が可能である。つまり基板をプラスチックに転換することは、生産性やコストを大幅に向上させる。そのため安価なプラスチック基板上に電子素子を形成する技術が現在盛んに研究されている。

ディスプレイの素子は主に、電極・半導体・絶縁膜から構成されている。図 1.2 はフレキシブルディスプレイの断面概略図である。プラスチック基板に電子素子を直接形成するためには、これらの電極・半導体・絶縁膜をすべて低温で形成する必要がある。電極は、金属ペーストを加圧することで、100 °C での低温焼成が可能になる技術が報告されている[4]。また半導体の低温形成技術は、酸化物半導体であるアモルファス InGaZnO (a-IGZO) と、有機物から形成することができる有機物半導体において、研究がなされている[3, 5]。しかし絶縁膜は、ゲート絶縁膜に用いられる高性能・高コストの High-k 膜や、層間絶縁膜に用いられる Low-k 膜は盛んに研究されているが、低温で安価なプロセスでの研究報告は少ない。このことから、より高度なフレキシブルデバイスを実現させるためには、プラスチック基板が溶解や変形を生じない低温である 250 °C 以下の絶縁膜の形成、つまり低温酸化膜 (Low Temperature Oxide : LTO) 技術の発展が不可欠である。

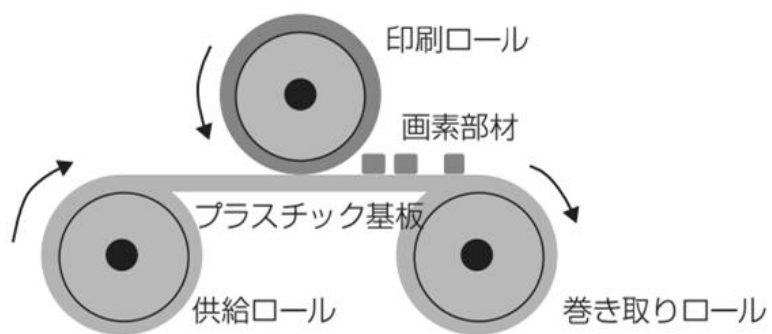


図 1.1 Roll to Roll 法の概略図 [3]

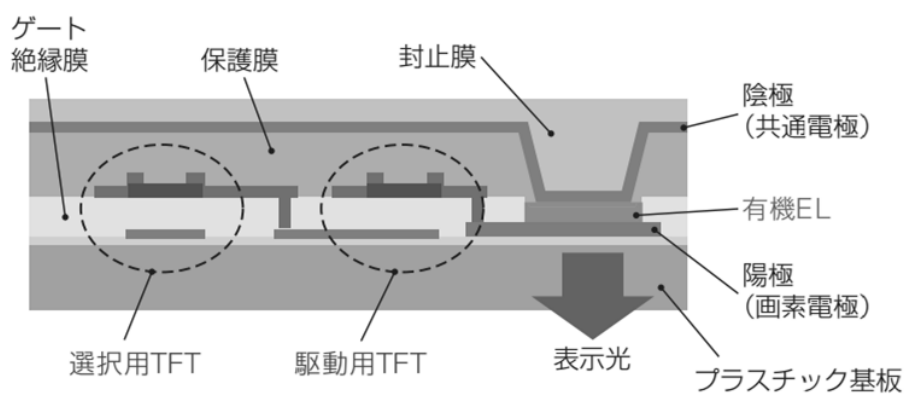


図 1.2 フレキシブルディスプレイの断面概略図 [3]

ディスプレイの画像制御は、図 1.2 に示すように、薄膜トランジスタ (Thin Film Transistor : TFT) でおこなわれている。この TFT の性能は、ゲート絶縁膜に用いられる絶縁膜の界面性と膜質に依存することが知られている[6]。図 1.3 は、絶縁膜界面と膜中に発生する電気特性に影響する電荷の概略図を示している。このようにゲート絶縁膜においては、絶縁膜中を流れる電流が、膜中のトラップ電荷や界面準位電荷に依存するため、膜中の不純物と界面性が重要となる[6]。このような絶縁膜を、良質な状態で形成するには、シリコン半導体を酸素雰囲気中で 1000 °C に加熱し、表面を酸化させる熱酸化法がある。しかし、プラスチック基板上に絶縁膜を形成する場合、250 °C 以下の低温でなければならない。そのため、熱酸化法では形成できない。現在の LTO 技術としては、品質の良い熱酸化膜の代わりに、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) により形成させている。特にプラズマ CVD (Plasma Enhanced CVD : PECVD) 法による、酸化シリコン膜や窒化シリコン膜 (SiN_x 膜) の形成が盛んに行われている[7]。しかし、250 °C 以下の低温化では、膜質や界面特性が悪く、300 °C 程度の熱処理を、膜形成した後におこなっている。そのため、絶縁特性と界面特性が良好なゲート絶縁膜を、安価に低温で形成するための技術が求められている。

また、TFT を形成するためには、図 1.2 に示すように、半導体・絶縁膜・電極を適切な位置に積層させる必要がある。しかし PECVD などの堆積法では、下地の凹凸が、そのまま次の層の凹凸になるため、次の層の形成の障害となる。現在この凹凸を削るため、化学的な研磨剤と物理的な研磨パッドを用いた機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing : CMP) により膜を平坦化にしている[8, 9]。図 1.4 は、CMP の概略図を示している。しかし電子デバイスの高性能化に伴い、膜厚が薄くなり、CMP によりクラックが発生する問題が出ている[9]。このことから、下地の凹凸の影響を受けない溶液から形成するウェットプロセス

により、250 °C 以下の低温で膜の形成が可能であれば、CMP を行う必要がなくなる。そのため、ウェットプロセスによる LTO 技術が研究されている[10]。

加えて、TFT を形成するためには、絶縁膜を適切な位置に成膜する、パターン形成技術が必要である。現在パターン形成方法として、フォトリソグラフィ法が用いられている。図 1.5 は、フォトリソグラフィ法の概略図である。図 1.5 から分かるように、フォトリソグラフィ法は工程が多く複雑であることから、生産性が低く、コストが高くなる。また、成膜した膜とフォトレジストとの相性や、露光およびレジスト層の剥離時のダメージを考える必要がある[11, 12]。このことから、製品のコストを低減させるために、フォトリソグラフィに代わる安価なパターン形成技術が求められている。安価なパターン形成法として、ウェットプロセスによる膜形成とインクジェット印刷技術を融合させ、基板上に直接、パターンもしくはマスクを描画することで、電子デバイスを形成するプリンテッドエレクトロニクスが、盛んに研究されている[10]。

このように、ウェットプロセスによる LTO 技術は、今後の社会を支えるキーデバイスであるウェアラブルでフレキシブルな電子デバイスの更なる高性能化、低コスト製造に必要な技術で、これを実現するための様々な研究を行う必要がある。

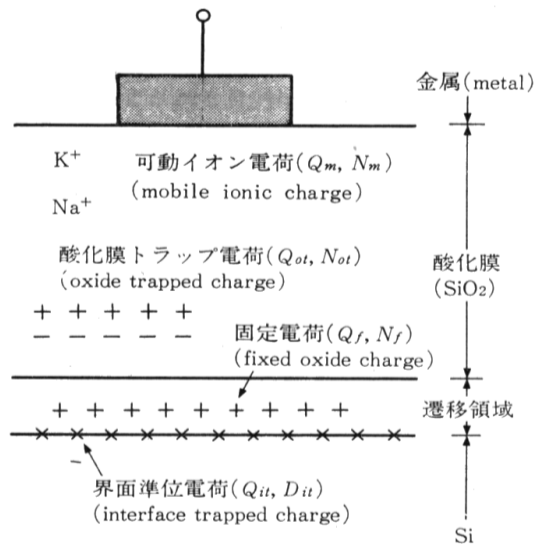


図 1.3 絶縁膜の電荷分布の概略図 [6]

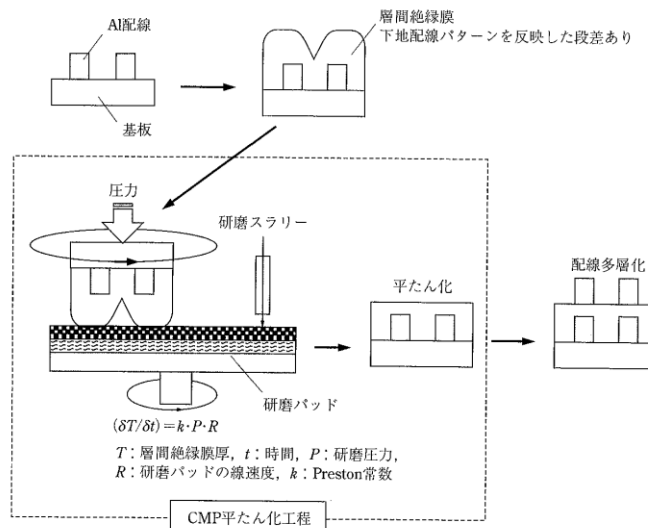


図 1.4 CMP の概略図 [8]

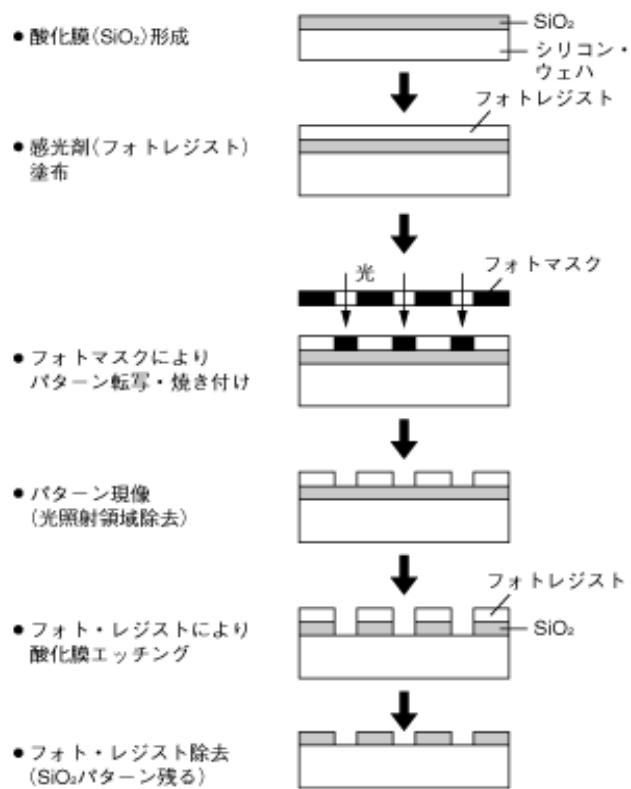


図 1.5 フォトリソグラフィ法の概略図 [11]

1.2 絶縁酸化膜の種類

1.2.1 絶縁膜のパラメータ

絶縁膜は主にゲート絶縁膜・キャパシタ絶縁膜・層間絶縁膜・保護膜などに使われる。従来は酸化シリコンやシリコンナイトライドに、用途に合わせて添加物を加えていた。以下の式はトランジスタにおける伝達速度の指標である伝播遅延 τ を表す式である[13]。

$$\tau = \frac{C_{load} V_{dd} T_{ox} L}{W \mu \epsilon (V_{dd} - V_{th})^2} \quad \text{----- (1)}$$

(C_{load} : 負荷容量, V_{dd} : 電源電圧, T_{ox} : ゲート酸化膜厚, L : ゲート長, W : ゲート幅, μ : キャリア移動度, ϵ : ゲート絶縁膜の誘電率, V_{th} : しきい値電圧)

この伝播遅延 τ は小さいほど高速でデバイスを動作させることができる。(1)式から、誘電率 ϵ を上げた場合、伝播遅延 τ が小さくなる。しかし、集積回路においては、 C_{load} は ϵ に比例し、配線間の距離に反比例する。そのため、現在の100 nm以下のプロセスルールにおいては、負荷容量上昇による伝播遅延の方が、誘電率の上昇による効果より強くなる。このように電子デバイスの発展に伴い、絶縁膜に要求される特性に差が生まれ、近年ではそれぞれの特性にあった絶縁膜材料の開発が進んでいる。

現在、ディスプレイにおいて求められる性能は、大画面・高精細・高フレームレートである。そのために必要な移動度 μ は以下の式で表すことができる[14]。

$$\mu \gg \frac{(C_{LC} + C_S)}{\frac{W}{L} C_i (V_{gs} - V_{th})} \times f_v \times n \quad \text{----- (2)}$$

(C_{LC} : 液晶容量, C_S : 保持容量, W : ゲート幅, L : ゲート長, C_i : ゲート絶縁膜の単位容量, V_{gs} : ゲート電圧, V_{th} : しきい値電圧, f_v : フレーム周波数, n : 走査線数)

(2)式より、大画面・高精細にすることで、画素容量である($C_{LC} + C_S$)および、走査線数 n が増加する。また、画面の滑らかさを示すフレームレイトを上げることは、フレーム周波数 f_v を増加させる。そのため、大画面・高精細・高フレームレイトのディスプレイを実現させるためには、半導体の移動度 μ 、またはゲート絶縁膜の単位容量 C_i を増加させることが必要である。この絶縁膜の容量は、誘電率に比例し、膜厚に反比例する。このことから、ディスプレイに用いられるゲート絶縁膜では、誘電率を上昇させ、膜厚を薄くすることが重要である。そのため、極薄ゲート絶縁膜・高誘電体ゲート絶縁膜を用いた TFT の研究がおこなわれている[15, 16]。

1.2.2 ゲート絶縁膜の材料

前記の 1.2.1 で示したように、ゲート絶縁膜の膜厚を薄くすることは、ディスプレイの性能を向上させる。しかし現在、集積回路 (Large Scale Integration : LSI) などに用いられるトランジスタのゲート絶縁膜の膜厚が薄くなることによる、トンネル効果によるリーク電流の増大が問題となっている[17]。膜厚を増加させ、性能を落とさないためには、前記の 1.2.1 で示したように、容量が誘電率に比例し膜厚に反比例することから、誘電率を高くすることが考えられる。このように、誘電率を高くした絶縁膜を High-k と呼び、この High-k 膜の物理的な厚さを、酸化シリコン膜と等価な電氣的膜厚に換算した値が、等価酸化膜厚 (equivalent oxide thickness : EOT) と言われる。

現在 High-k 膜は、EOT が 0.5 nm 以下でリーク電流値が良好な絶縁性を持つことが求められている[17]。このことから吸湿性を持たないIV属酸化物 (ZrO_2, HfO_2) とIII属酸化物 (Al_2O_3, Y_2O_3) が考えられる。またトランジスタの電極は、絶縁膜と金属との仕事関数の問題から、高濃度ドーパしたポリシリコンとニッケルやチタンなどの金属との化合物であるシリサイド電極を用いている。このことから High-k 膜は、1000 °C 以上の耐熱性とドーパントの突き抜けを抑制することが求められる。そのため、1000 °C 以上でも、シリサイド化を起こさない酸化ハフニウム (HfO) 系が有力視された。特に界面準位密度が良好な HfSiO や HfSiON は、LSI や CMOS トランジスタにおいて現在実用化されている。しかし EOT を 0.5 nm 以下にするためには、誘電率 24 の HfO では不十分であるため、さらに高誘電率の絶縁膜として誘電率 80 の TiO_2 膜も研究されている[18]。このようにゲート絶縁膜は、キャパシタ容量を増加させ、伝達速度を向上させるために、高誘電率の様々な絶縁膜材料の検討がなされている。

1.2.3 酸化シリコン膜の優位性

前記の 1.2.2 で示したように、絶縁酸化膜は容量を増加させるため、様々な材料が開発されている。しかし現在でも、絶縁酸化膜としての酸化シリコンは、価格・界面性・信頼性といった観点から大きなアドバンテージを持つため、多くの半導体デバイスに用いられている。また、その信頼性や界面性から、HfO₂ などの高誘電率膜との積層による多層ゲート絶縁膜として活用されている[19]。

図 1.6 は、表面地殻中のシリコンを基準とした各原子の埋蔵量を示したものである[20]。図 1.6 に示すように、シリコンは埋蔵量が多く、建築資材などで多量に消費されないことから、枯渇の心配がない。そのため酸化シリコンは、性能ではなく、コストや信頼性、汎用性において、他の材料よりも優位である。このことから、安価で大量の電子デバイスを必要とするユビキタス社会の実現には、レアメタルのような枯渇や埋蔵地の偏った不安定な材料ではない安定したシリコン半導体、およびその酸化物である絶縁膜としての酸化シリコンの組み合わせは、将来的にも必要不可欠な半導体材料の組み合わせである。しかし、新材料である高誘電率の絶縁膜と比較すると、性能や特性については、物理的な限界がきている。表 1.1 は各絶縁酸化膜の特性を比較したものである[18, 21]。このことから、良質で高信頼の酸化シリコン膜を、低温・安全・安価に成膜できる技術が、現在求められている。

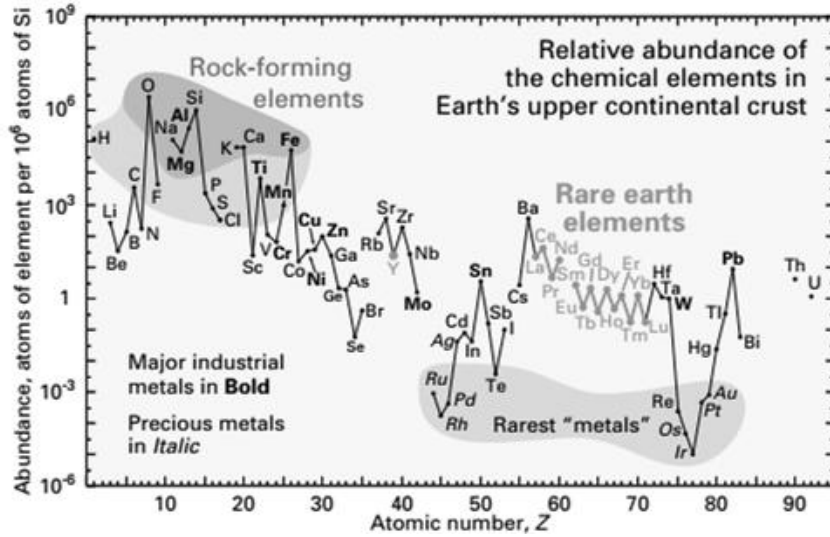


図 1.6 表面地殻中の各原子の埋蔵量 [20]

表 1.1 各絶縁酸化膜の比較 [18, 21]

用途	材料	比誘電率	利点	問題点
従来	SiO ₂	3.9	安価	成膜温度が高い
	Si ₃ N ₄	7	誘電率が高い	界面性が悪い
High-k	Al ₂ O ₃	9.34 , 11.54	安定性が高い	膜質が悪い
	HfO ₂	15~40	誘電率が高い	界面性が悪い
	TiO ₂	80	誘電率が高い	リーク電流が多い

1.3 酸化シリコン膜の成膜法

1.3.1 真空形成技術

現存する酸化シリコン膜の成膜法、特に真空を用いたものについての特徴を以下に述べる。真空を用いることは、不純物などの影響を抑えることができるため、膜質が安定する。また、プラズマなどのエネルギーを用いることで、低温で良質な膜を形成することが可能である。

・スパッタリング法 (Sputtering)

図 1.7 は、スパッタリング法の概略図を示している。スパッタリング法による酸化シリコン膜の形成は、チャンバー内に設置された SiO_2 や Si ターゲット上に、プラズマであるアルゴンイオンをターゲットに衝突させることによって、飛び出したスパッタ微粒子を基板上に堆積、または雰囲気中のガスと反応させ堆積させる方法である。絶縁膜の場合、図 1.7 のように、高周波電源(RF)を入れた RF スパッタリングが一般的である。スパッタ法は、基板温度が室温でも酸化シリコン膜を形成することができ、熱酸化膜に次ぐ絶縁特性を有している。しかし、プラズマによる基板へのダメージが大きいことが問題となっている[22]。

近年では、パルスレーザー堆積 (PLD : Pulsed laser deposition) 法がある。PLD 法は、ターゲットにエキシマレーザーを照射することで、アブレーションプラズマという高密度のプラズマを発生され、堆積させる方法である。パルスレーザーを用いることから、高融点のターゲットでも形成でき、組成ずれも少ない方法である。また、真空外からレーザーを入れることから、幅広い圧力範囲での成膜が可能である。そのため酸素雰囲気中で成膜する酸化膜などの研究に盛んに用いられる。しかし、大面積化は困難とされている[22, 23]。

・ CVD (Chemical Vapor Deposition : CVD)

図 1.8 は、プラズマ CVD 法の概略図を示している。CVD は、原料ガスを熱やプラズマなどのエネルギーで励起することで、高エネルギーラジカルを生成し、これにより膜を基板に堆積させる方法である。特に、プラズマ CVD 法で得られる膜の組成は、高エネルギーを持つラジカル同士が非熱平衡状態で化学結合を起こすため低温での反応、形成が可能である。酸化シリコン膜の形成には、原料としてシランまたは、テトラエトキシシラン (Tetraethoxysilane : TEOS) と酸素 が用いられる。堆積速度が非常に速く (100 nm/min)、基板温度の低温化 (200 °C 以下) が可能であるといった利点がある[22]。しかしながら、プラズマに起因する膜表面や内部への欠陥準位 ($10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) が残るために、これを低減するための堆積後の高温 (400 °C 以上) アニールが必要になること、また、低温では炭素混入や組成比ずれが大きいために、膜の安定性に欠けること等が問題となっている[24]。プラズマダメージがない方法として、チャンバー内に設置した金属ワイヤーを高温 (1800 °C~) で加熱し、原料ガスを熱分解して堆積する、触媒 CVD (Cat-CVD またはホットワイヤ法) がある。プラズマダメージが無く、装置構成も比較的簡便であり、先端放電が起こらないため大面積基板に対応できる。原料の分解効率がプラズマ CVD と比べて高く、原料ガスが原子状に分解されるため緻密な膜が形成できる[25, 26]。そのため、良好な絶縁特性を有している。酸化シリコン膜の形成には、基板温度を 400°C 程度にして、触媒体としてイリジウム(Ir)を、原料にはシラン(SiH_4)と一酸化窒素 (N_2O) 又は TEOS と N_2O を用いておこなう。しかし、触媒体の寿命が 2 か月程度であることが問題として挙げられる。また数 MHz の超音波を用いて、原料の液体を微小な霧状にして加熱堆積させるミスト CVD 法がある。これは霧状の原料のライデンフロスト現象を用いることで、均一な膜質なものが形成可能である[27]。

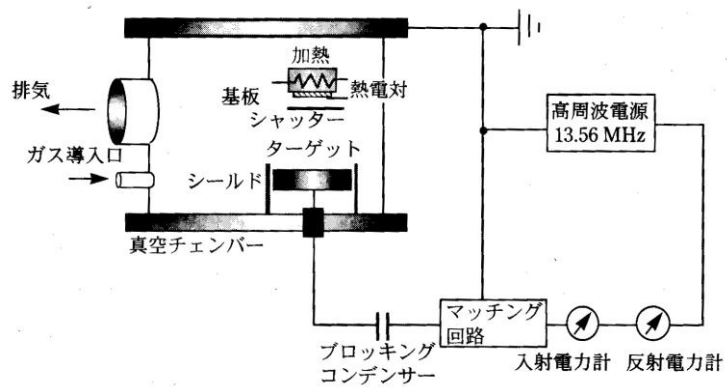


図 1.7 スパッタリング法の概略図 [22]

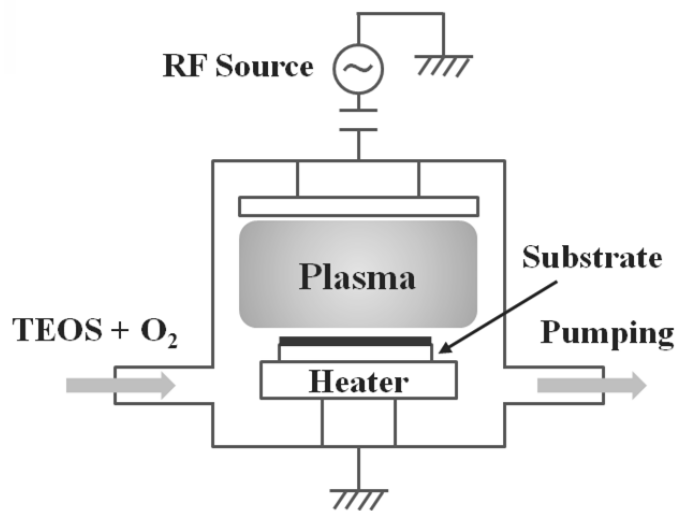


図 1.8 プラズマ CVD 法の概略図

1.3.2 非真空形成技術

現存する酸化シリコン膜の成膜法の中でも、真空を用いないものの特徴を以下に述べる。真空を用いないことから製造においては、真空装置のコスト低減や成膜の大面积化、省エネルギー化が容易である。特に真空装置は、半導体工場において、全体の 13.2%の電力を消費することが報告されている[28]。そのため、非真空プロセスは、低価格・低環境負荷で膜を製造することが可能である。

・熱酸化法（オゾン酸化法）

図 1.9 は熱酸化法の概略図を示している。熱酸化法は、シリコンを直接 900°C 程度で加熱し酸化することにより、表面に酸化シリコンを形成する手法である。加熱は、酸素雰囲気中もしくは酸素と水を混合させた雰囲気中でおこなう。基板を直接酸化するため、基板と酸化シリコンとの界面にゴミなどの不純物が入らない特徴がある。そのため、界面特性が良く、膜質が安定している。しかし、形成温度が高く、膜の形成速度も遅いことが問題となる。この手法を低温でおこなうために、オゾンガスを用いるオゾン酸化法がある。3 個の酸素原子から構成されるオゾンガスは、200°C 程度の加熱で熱分解され、酸素分子と原子状酸素になる。生成された原子状酸素は、極めて強い酸化力を持つため、200°C 程度の低温でシリコン表面を酸化することができる[29, 30]。熱的な方法以外にも、高濃度なオゾン雰囲気中で紫外レーザーをシリコン表面に照射し、オゾン光励起して酸化シリコン層を形成することができる。この方法は、70°C という低温化で数ナノメートルの酸化膜を形成することが可能である。しかし低温の場合、酸化レートが遅い上に数 nm の膜厚しか得ることができない。しかし界面特性は非常に良好であるため、プレ酸化としてオゾン酸化膜を用い、その上からその他の成膜方法で形成するという手法が提案されている[31]。

- ・原子堆積法 (Atomic Layer Deposition : ALD)

図 1.10 に ALD 法の概略図を示す。ALD 法による酸化シリコン膜の形成は、原料を基板表面に吸着させた後に、吸着原料以外を排出する。その後、酸化剤により吸着した原料を酸化させることを繰り返すことで、基板に強く吸着した 1 原子層ごとに堆積させる方法である。そのため、低温で基板に対するダメージがなく、膜厚制御や平滑性の優れた膜を形成することができる。しかし、原料の条件や原料と基板との相性が重要になることや、1 原子層ごと堆積させるため成膜速度が遅いことが問題となる。そのため、重要な基板界面を ALD で形成し、その上から成膜速度の速い方法で成膜する方法が研究されている[32]。

- ・スピノングラス (Spin On Glass : SOG)

SOG 法は原料を塗布して、加熱することで酸化シリコン膜を形成する方法でゾルゲル法の 1 種である。このような非真空のウエットプロセスは、膜質は悪いが排気ガスの問題がなく、コストが低く、埋込み性が高いため CMP といった平坦化プロセスを除くことができる。原料には大きく無機 SOG と HSQ (hydrogen silsesquioxane) と MSQ (Methyl silsesquioxane) に分かれる。無機 SOG は Si-OR によって構成される原料で、加熱による加水分解で Si-OH の前駆体となり、脱水縮合することで形成される。しかし、柔軟性が乏しいため応力が強くかかり、300 nm 以上の厚膜でクラックが入ることや、脱水縮合を十分に行うためには 600°C 以上の高温が必要である[33]。HSQ は Si-O に H が結合したもので、MSQ は Si-O にメチル基 (CH₃) が結合したもので、無機 SOG と比較して柔軟性や埋込み性が高い。しかし、O₂ プラズマアッシングでダメージを受けることや、無機物質との密着が悪いなどが問題となっている[33]。そのため、低温形成での高い絶縁性をもつ膜が形成されている報告は少ない。

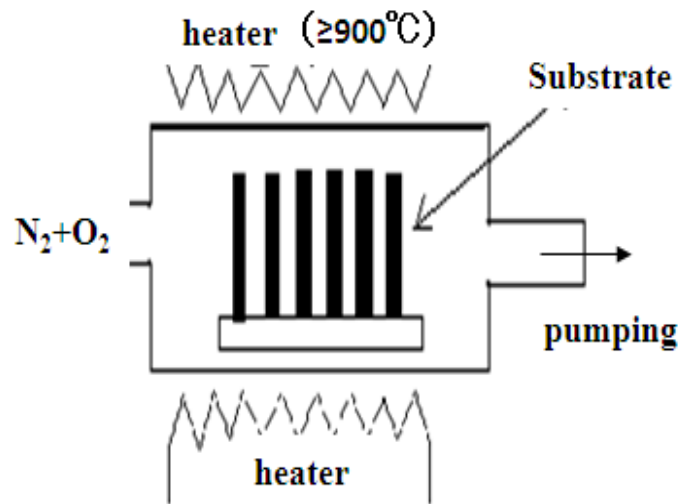


図 1.9 熱酸化法の概略図

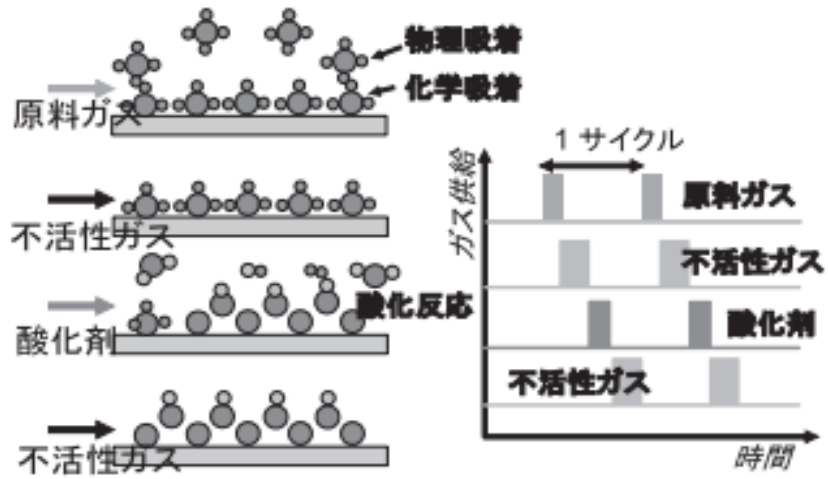


図 1.10 ALD 法の概略図 [32]

1.3.3 非真空形成の利点

表 1.2 は各成膜方法により形成された酸化シリコン膜の特性を示すものである。前記の 1.3.1 および 1.3.2 で示したように、酸化シリコン膜の形成技術には様々なものがある。しかし、表 1.2 で示すように、様々な方法で形成した酸化シリコン膜は、プロセス温度の低温化により、界面特性劣化や不純物混入、コストの増大といった問題の発生が起こることが知られている[24-27, 31-34]。酸化シリコン膜の特性の中でも最も大きな影響を与える因子は界面特性である。現状において、形成後の高温(400°C 以上)アニールなしで低界面準位密度が得られる形成法は、プラズマ CVD 法である。しかし、前記の 1.3.1 で述べたように、プラズマ CVD 法ではプラズマダメージや組成比のずれが激しいといった問題点がある。また大面積化に伴い、装置の初期コストが莫大になる。安価な酸化シリコン膜の成膜法としては、SOG 法がある。SOG 法のような非真空でのウェットプロセスは、真空装置を用いないことから装置および電力のコストと環境負荷の低減と、CMP 工程の削減、ロール ツー ロール方式の適用による生産性の向上など様々なメリットがある。しかし、SOG 法の場合、Si-OH の混入などで、低温形成での高い絶縁性を得ることが困難となっている[34]。そのため、非真空のウェットプロセスにおいて、プラズマダメージがなく、界面特性と絶縁特性が共に良好な酸化シリコン膜の成膜手法が望まれる。

表 1.2 代表的な成膜法で形成された酸化シリコン酸化膜の性質[24-27, 31-34]

特徴 堆積方法	プロセス 温度(°C)	リーク電流 密度(A/cm ²)	絶縁耐圧 (MV/cm)	主な問題点
スパッタリング	室温	10 ⁻⁹	10	界面特性が悪い
PECVD	200	10 ⁻⁸	10	プラズマダメージ
Cat-CVD	400	10 ⁻⁹	10	触媒体の劣化
熱酸化	1000	10 ⁻⁹	10	プロセス温度が高い
オゾン酸化	200	10 ⁻⁹	10	厚膜化が困難
ALD	450	10 ⁻⁹	7.5	成膜速度が遅い
SOG	150	測定不能	3>	絶縁性が悪い

1.4 オゾン酸化スピノングラス法の特徴

1.4.1 オゾン酸化スピノングラス法の原理

オゾン酸化スピノングラス (Ozone oxidation SOG : O-SOG) 法は、ジメチルシリコーンオイルを基板に塗布し、大気圧中でオゾンガスを散布し加熱することで、酸化シリコン膜を形成する手法である[35]。この手法は、非真空で絶縁膜である酸化シリコン膜を形成することが可能である。また酸化力の高いオゾンおよび原子状酸素を用いることで、低温で反応を引き起こすことができる。さらに、ジメチルシリコーンオイルは、ポンプなどの潤滑油に用いられる安定性の高い安全な物質である。対してプラズマ CVD 法を用いた酸化シリコン膜の形成の原料で使用されている TEOS は、人体の目や喉において有害である。これらのことから、O-SOG 法は、従来方法より低温で安全安価に酸化シリコン膜を形成可能な手法である。

図 1.11 はシリコーンオイルとオゾンガスとの反応の概略図を示している。図 1.11 より、ジメチルシリコーンオイル (以後、シリコーンオイル) は、シロキサン結合 (Si-O 結合) を主鎖とし、側鎖にメチル基 (-CH₃ 基) を持つ有機ケイ素ポリマーである。またオゾンは、フッ素に次いで 2 番目の酸化電位である 2.07 V をもつ[36]。このオゾンが加熱により熱分解されることで、さらに酸化力の強い、酸化電位 2.42 V の原子状酸素が生成される[36]。そのため、低温においても酸化反応が促進されることから、SOG より低温で酸化シリコン膜を形成できる。またオゾンは強い酸化反応力をもつが、不安定な物質であるため、熱分解反応により無害な酸素に容易に変化する。そのため、排気設備などの環境対策は、低コストでおこなうことができる。図 1.12 は、シリコーンオイルとオゾンガスとの反応前後のフーリエ変換赤外吸収分光法 (Fourier Transform Infrared

Spectrophotometry : FT-IR) による IR スペクトルを示す。図 1.12 より、シリコーンオイルに含まれる 1260 cm^{-1} 付近の Si-CH_3 は、先ほどの原子状酸素と反応することで除去されていることが確認できる。これは Si-CH_3 のピークがオゾンとの反応により、 960 cm^{-1} 付近の Si-OH のピークおよび、 3400 cm^{-1} 付近の O-H のピークに置換され、前駆体に変化することを表している[37]。また、この反応の際に、副産物として CO_2 と H_2O が発生することが報告されている[37, 38]。その後、形成された前駆体中の Si-OH は、別の Si-OH と脱水縮合反応を起こすことで、酸化シリコン膜を形成される。さらに図 1.12 より、シリコーンオイルの Si-O 結合のピークは、 1020 cm^{-1} と 1090 cm^{-1} のダブルピークであるが、O-SOG 法により形成された酸化シリコン膜では、 1070 cm^{-1} 付近のシングルピークになっている。この 2 つのピークは、先に 1090 cm^{-1} のピークが減少した後に、 1020 cm^{-1} のピークが高波数側にシフトすることで、シングルピークになることが確認されている。 1020 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} のピークはそれぞれ、シリコーンオイルの主鎖であるシロキサン結合 (Si-O-Si)、末端のシロキサン結合 ($(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-}$)、そして立体的に結合した Si-O 構造であると知られている[39]。つまり、 Si-O 構造が直線的な鎖状から、鎖同士がつながり合うことで、立体的なアモルファス状に変化したことを表している。このことから O-SOG 法により、高分子であるシリコーンオイルは、アモルファスである酸化シリコン膜に変化していることが確認できる。

このように、O-SOG 法ではオゾンの熱分解反応により発生する原子状酸素と、 Si-OH 同士の脱水縮合反応を利用することで、大気圧下において安全安価に低温で酸化シリコン膜を形成することが可能である。

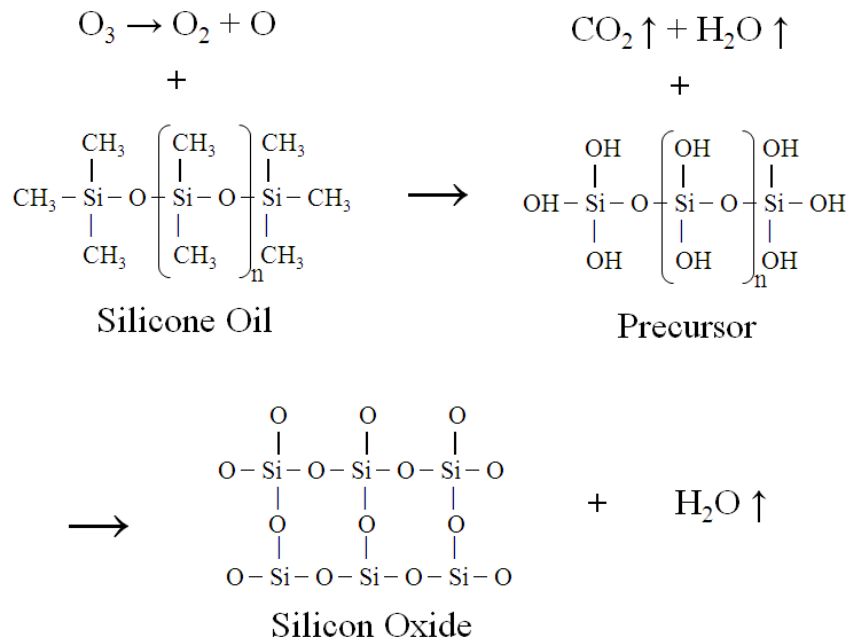


図 1.11 シリコンオイルとオゾンの反応の概略図

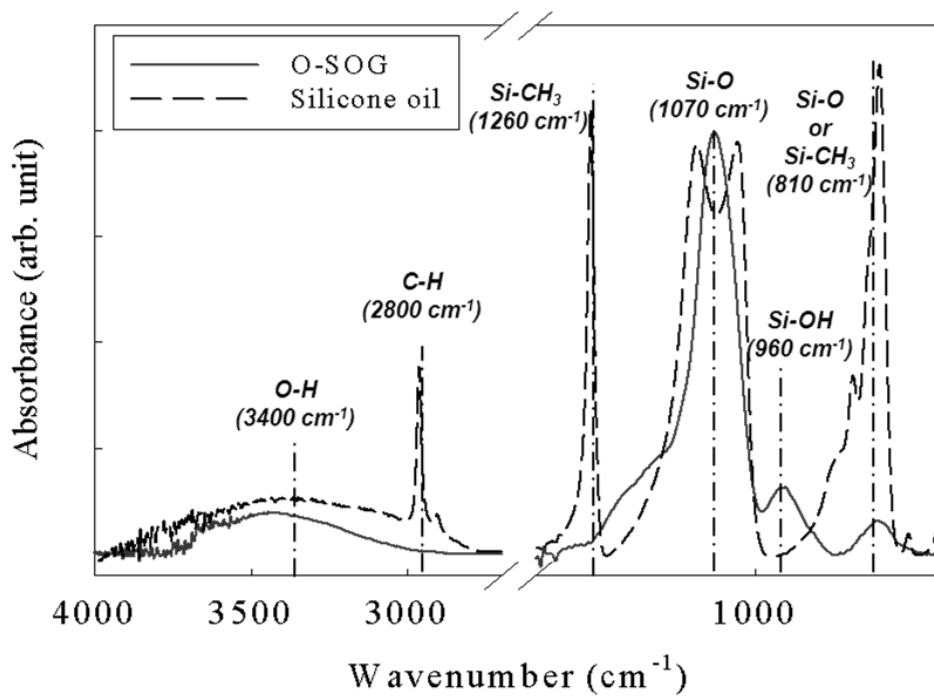
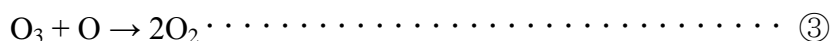
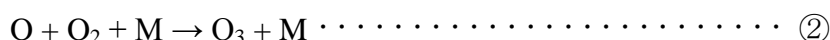
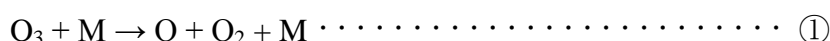


図 1.12 シリコンオイルと酸化シリコン膜の IR スペクトル

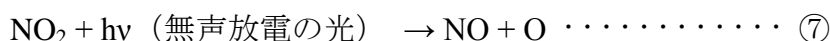
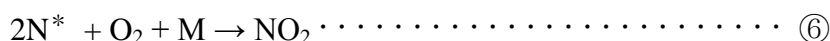
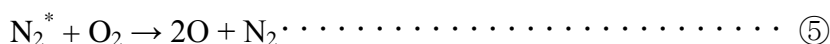
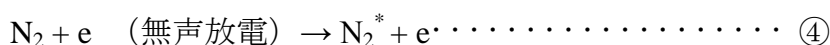
1.4.2 形成温度とオゾンの熱分解反応

前記の 1.4.1 で述べたように、O-SOG 法は、オゾンの熱分解から発生する原子状酸素と、シリコーンオイルの反応により酸化シリコンが形成される。そのため、反応温度は、原子状酸素を発生させるオゾンの熱分解反応に依存する[5]。

オゾンの熱分解反応は以下の化学反応式から成り立つ[40, 41]。



ここでの M (第 3 体) は、窒素または酸素を示している。反応速度の大きさは、式③ > ① > ②の順である。また①式は温度依存性が高いことが知られている[40]。さらに本実験では窒素を混合させることで、オゾン濃度を高めている。このオゾン生成における窒素の反応は以下の式から成り立つ[41]。



このことから、反応に必要な原子状酸素は、窒素を少量混合させ、温度を上げることで増加させることができる。

図 1.13 は、加熱温度と、そのときに残留するオゾンガスの割合を示している。図 1.13 より、オゾンガス残留率(%)は 150 °C 付近から減少し、200 °C 以上では 10%以下に低下することがわかる。このことから、オゾンガスの熱分解反応は、おおよそ 170 °C 以上で起こり、200 °C 以上では激しくなることがわかる。このことから、200 °C 以下の低温では、オゾンの分解率が低下するため、反応速度が急激に低下することが示唆される。

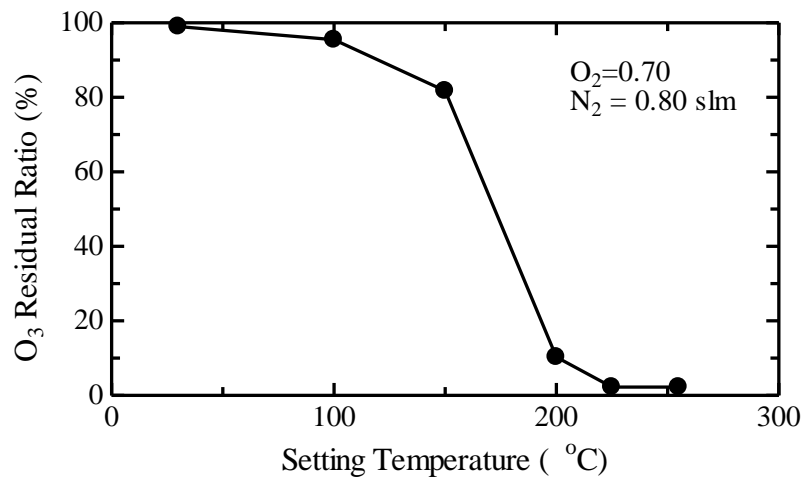


図 1.13 加熱温度とオゾンガスの残留率の関係

1.4.3 オゾン酸化スピノングラス法と熱酸化法の相違点

O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜と、熱酸化膜の違いを述べる。

図 1.14 は、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜と、900 °C で加熱形成した熱酸化膜の IR スペクトルを示している。図 1.14 から、O-SOG 法と熱酸化法の酸化シリコン膜を比較すると、O-SOG 法では 960 cm^{-1} 付近の Si-OH のピーク、および 3400 cm^{-1} 付近の O-H のピークが確認できる[37, 42]。この様に脱水縮合反応が不十分である場合、膜中に Si-OH が残ることが確認されている[37, 38]。これは、PECVD や他の低温形成法でも見られる現象である[43]。この原因は、Si-OH が複数の形態を持つことにあると言われている[44]。図 1.15 は主な Si-OH の形態を示したものである。Si-OH は主に、クラスター状態で物理的に結合した吸着水と、Si-OH との化学結合による水素結合性 Si-OH、そして単独で表面やポアの中に存在する孤立 Si-OH (Free OH) がある。図 1.16 は粉末シリカを加熱した時の IR スペクトルの変化を示している。図 1.16 から、吸着水は低温でも減少するのに対して、孤立 Si-OH は 600°C でも減少しないことが分かる。このように、低温での熱処理のみで Si-OH を完全に除去することは、困難であるとされている。

ここでこの Si-OH と絶縁性の関係について述べる。図 1.17 は、シリコン基板と酸化膜の界面に存在するトラップの概略図を示している。水分などの拡散により生成される Si-OH は、分極の関係からトラップ準位となることが分かっている[6]。このことから図 1.17 のようなトラップ電荷が膜中で増加すると、絶縁性の低下を示すリーク電流の増加、絶縁破壊電圧の低下がおこる。またこの電荷により、膜中に電荷が発生し、あらかじめ電圧が印加されているのと同じ状況になり、順方向と逆方向での C-V 曲線のずれ (ヒステリシス) や、しきい値電圧の変化 (フラットバンドシフト) が生じる。このように、Si-OH が残留することは酸化シリコン膜の絶縁性を低下させる要因となることが知られている[6]。

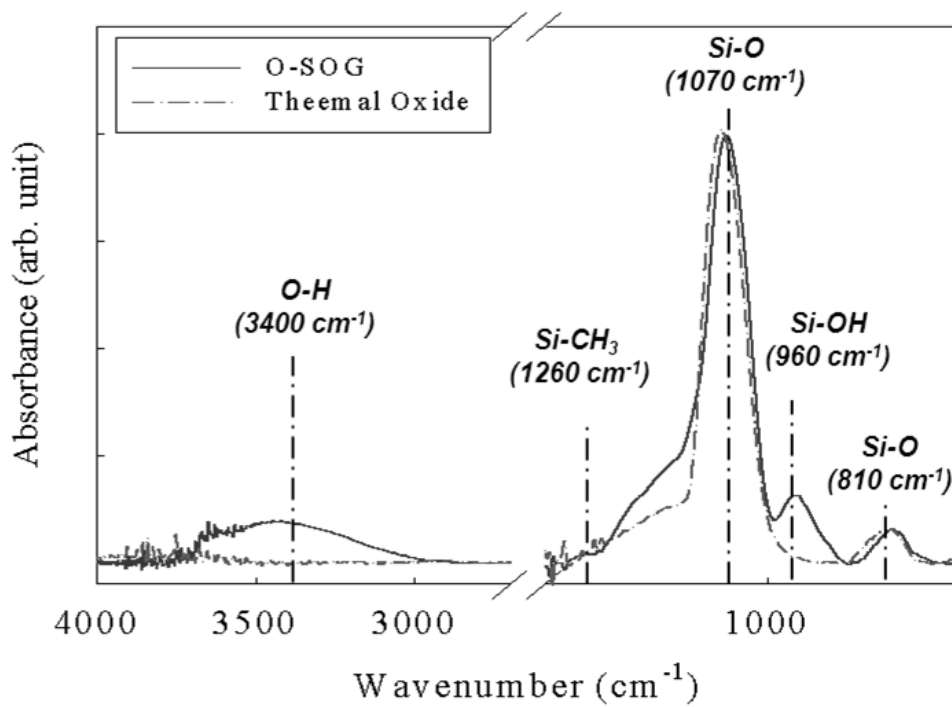


図 1.14 O-SOG 法と熱酸化法での IR スペクトルの相違

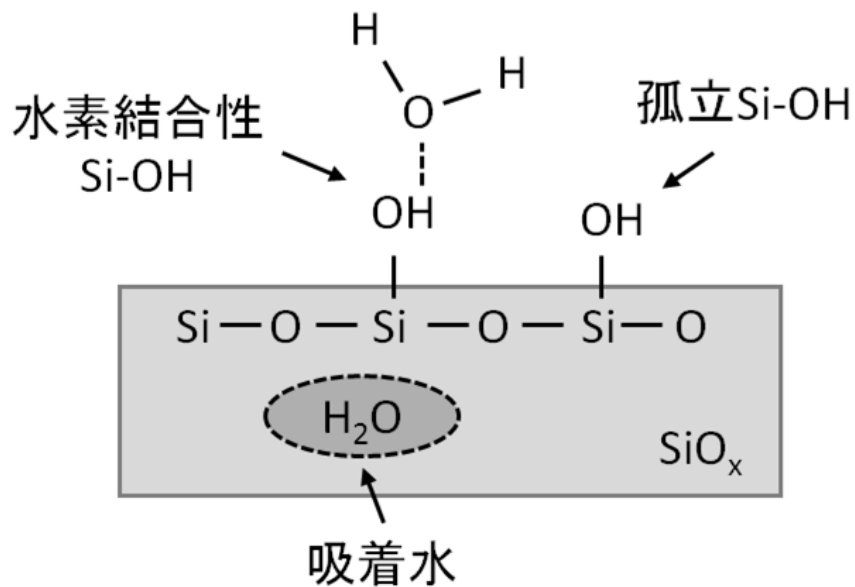


図 1.15 Si-OH の主な存在形態の概略図

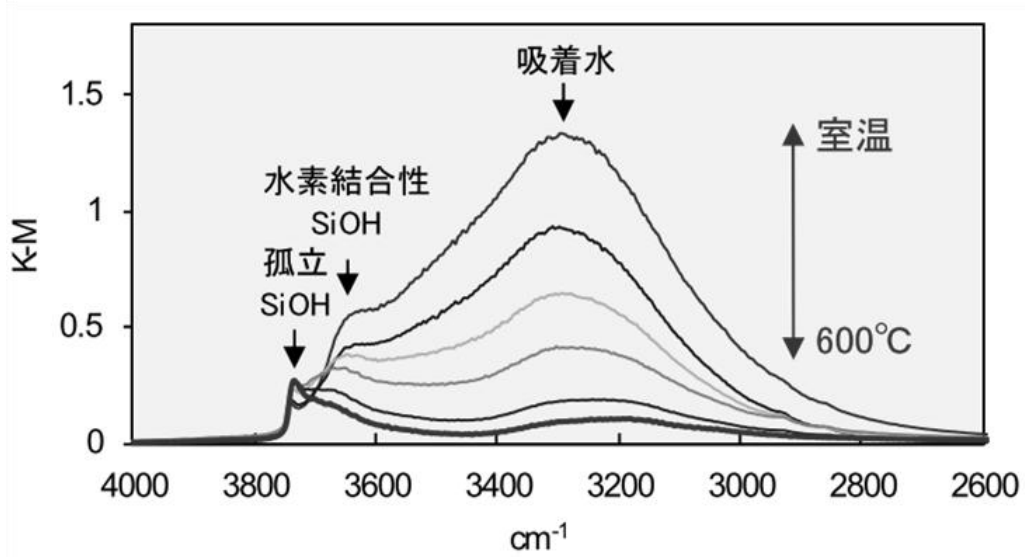


図 1.16 温度によるシリカ粉末の Si-OH の IR スペクトル変化 [44]

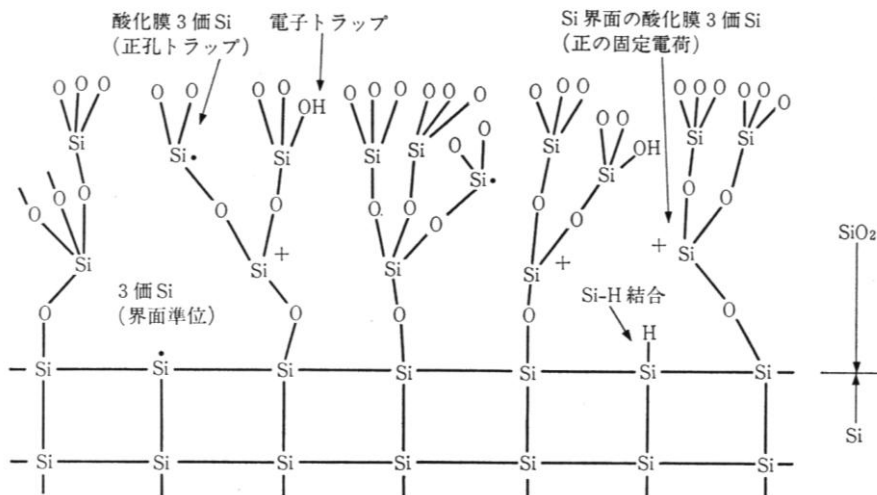


図 1.17 SiO₂/Si 界面でのトラップの概略図 [6]

次に、Si-O の結合の違いについて述べる。絶縁膜としての酸化シリコン膜は、アモルファスであるため、様々な結合角度のものや欠陥が含まれており、これらが Si-O 結合に影響を与えていることが知られている[45]。図 1.18 は酸化シリコンに含まれる代表的な欠陥の概略図を示している。この Si-O 結合の違いは、IR スペクトルにおいては、主に 1070 cm^{-1} 付近の Si-O のピーク位置と半値幅、 1200 cm^{-1} 付近のピークに表れることが報告されている[46]。図 1.14 から、半値幅をほぼ同じであるが、Si-O のピーク波数は、O-SOG 法では 1071 cm^{-1} であるが、熱酸化法では 1078 cm^{-1} である。また 1200 cm^{-1} 付近のピークの高さも異なる。ここでこの具体的な違いを、斜め入射による FT-IR の IR スペクトルから述べる。図 1.19 は、各入射角での IR スペクトルの違いを示している。FT-IR での垂直透過では、光の進行方向に対して垂直方向にしか振動しないため、Si-O-Si の TO (Transverse Optical mode) フォノンしか測定できないが、入射角を傾けることで、図 1.19 の様に LO (Longitudinal Optical mode) フォノンが測定できる。ここで LO フォノン波数 ν_{LO} 、TO フォノン波数 ν_{TO} とすると SiO の原子密度 ρ は

$$C\rho = \nu_{\text{LO}}^2 - \nu_{\text{TO}}^2 \quad (C : \text{定数}) \text{ ----- (3)}$$

と表すことが出来る[44]。ここで、40 nm の熱酸化膜は $\nu_{\text{TO}} = 1090\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{LO}} = 1260\text{ cm}^{-1}$ 、 $\rho = 2.28 \times 10^{22}$ であることが報告されている[47]。このことから定数 $C = 1.75 \times 10^{-17}$ とすると、O-SOG 法で形成した膜は、 $\nu_{\text{TO}} = 1071\text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{LO}} = 1222\text{ cm}^{-1}$ であったことから密度は 1.97×10^{22} となる。以上の結果から、ホットプレート法で形成した酸化シリコン膜は、熱酸化膜と比較すると密度が小さいことが考えられる。また、酸化シリコン膜中の Si-O-Si 結合角 θ の大きさは

$$\nu_{\text{TO}} = \nu_0 \sin(\theta/2) \quad (\nu_0 : \text{定数}) \text{ ----- (4)}$$

と表すことが出来る[45]。バルク SiO_2 の結合角 144° において $\nu_{\text{TO}} = 1078.5\text{ cm}^{-1}$ であることが報告されている[48]。このことから、 $\nu_0 = 1134\text{ cm}^{-1}$ とすると熱酸化膜

の結合角は 144.0° 、O-SOG 法では結合角は 141.6° となる。つまり、熱酸化膜より O-SOG 法で形成した酸化膜の方が、Si-O-Si 結合角がおよそ 2.4° 小さいことが考察できる。以上のことから、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜は、熱酸化膜と比較すると、結合角と密度が小さいことが分かる。酸化シリコン膜の絶縁性は、Si-O の密度が高い方が良くなることが言われている。また結合角が小さいことは、図 1.18 に示すような E' センターや、シリコン界面のダングリングボンドによる酸素欠陥である Pb センターなどの欠陥を含むことを示している[14]。欠陥は電荷トラップとして働くため、前記したようにこれらの欠陥により、絶縁特性が低下することが知られている。

このように、ホットプレート法で形成した酸化シリコン膜は、不純物である Si-OH を多く含み、Si-O の結合角が小さく、密度が低いため、絶縁特性が悪い。そのため、低温でこれらの問題点を解決する必要がある。

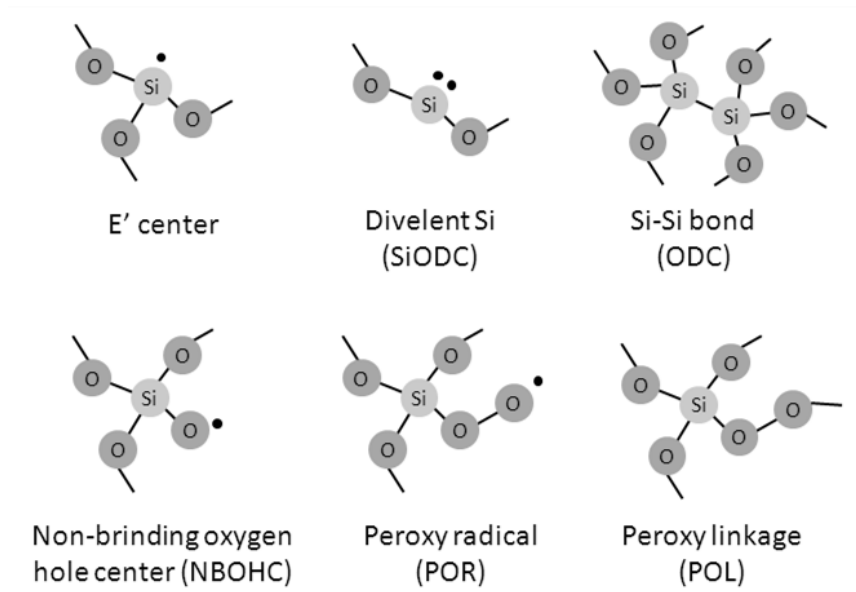


図 1.18 Si-O の主な欠陥の概略図

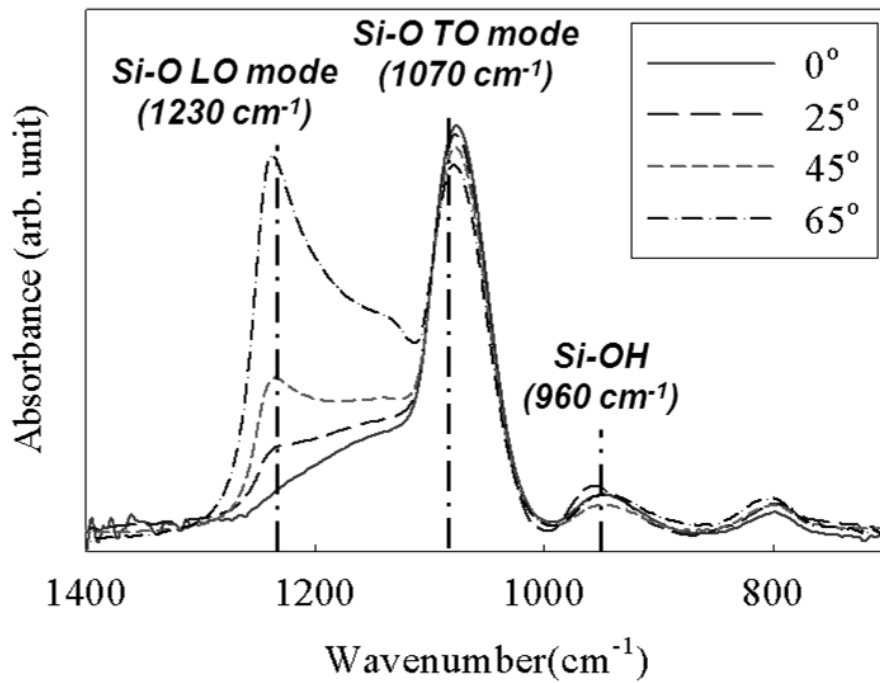


図 1.19 入射角による IR スペクトルの変化

1.5 パターン形成方法

絶縁膜をトランジスタのゲート絶縁膜として用いる場合、絶縁膜を適切な位置に成膜するパターン形成技術が必要である。前節の 1.1 で示したように、薄膜のパターンを形成する技術として、フォトリソグラフィ法がある。フォトリソグラフィ法は、レジスト層の形成、露光、レジストパターンの形成、エッチング、レジスト層の剥離という、複雑で多くの工程が必要である。そのため、コストが高くなる。また露光に使用する光源により、パターンの微細化限界が決まることから、さらなる微細化のためには、波長の短く高出力の高価な光源が必要となる。そのため、現在では以下で述べるように、フォトリソグラフィ法に代わるパターン形成技術が研究されている。

このパターンを安価に形成する新しい技術としては、基板に直接薄膜を描画するインクジェット印刷法と、ハンコ状のモールドを形成し、それを転写するマイクロコンタクトプリント (μ CP) 法がある。図 1.20 と図 1.21 は、それぞれフォトリソグラフィ法とインクジェット印刷法の比較と、 μ CP 法の概略図を示している。インクジェット印刷法は、図 1.20 から分かるように、工程数を大幅に少なくし、パターンを簡単に設計することができる。しかし、液体が基板表面に広がるため、微細なパターンを形成することが困難である[10, 49]。また、図 1.21 から μ CP 法は、インクジェット印刷法より微細なパターンを形成できるが、モールドを加工するコストと技術が必要である[49, 50]。このことから安価に製造するために、インクジェットなどの印刷技術を応用し、直接パターンを形成することで、印刷技術のみで電子デバイスを作る、プリンレッド・エレクトロニクスが注目されている。

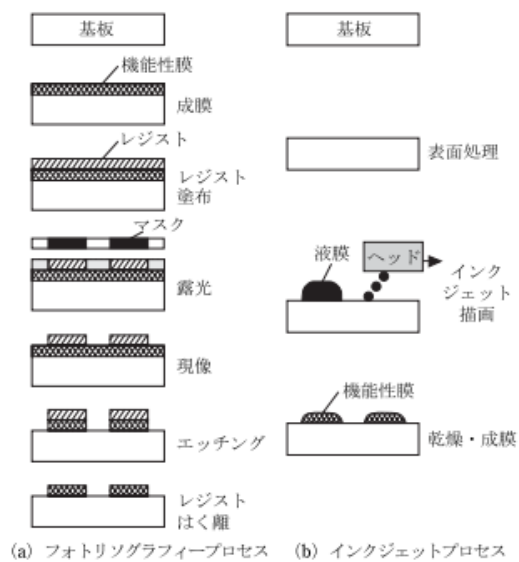


図 1.20 フォトリソグラフィ法とインクジェット印刷法の工程の比較



図 1.21 マイクロコンタクトプリント法の概略図

1.6 本研究の目的

前節の 1.4 で述べたように、O-SOG 法は、酸化シリコン膜を低温で安全安価に形成することのできる手法である。しかし、低温で形成するため、不純物である Si-OH が多く、Si-O の結合状態も悪い。そのため、低温での熱処理をおこなうことで、これらの課題を解決し、目標を達成する。また前節の 1.5 で述べたように、工程が複雑でコストのかかるフォトリソグラフィに代わる、直接描画による酸化シリコン膜のパターン形成技術を探索する。そのため、本研究の最終目的は、大気圧下での簡便な方法で、ゲート絶縁膜用の良質な絶縁特性を持つ酸化シリコン膜を形成し、その微細パターンを簡便な方法でプラスチック基板に形成することである。

本研究では、この目的を達成するため、250 °C 以下で酸化シリコン膜を形成し、その酸化シリコン膜の構造を評価する目標として、赤外線 (IR : Infra-Red) スペクトルにおいて、Si-O のピーク波数を $1078 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ 、半値全幅 78 cm^{-1} 以下とした。また絶縁性能を評価する目標として、電流密度-電界強度 (Current density-Electric field : J-E) 特性においてリーク電流密度が $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以下、絶縁破壊電圧が 8MV/cm 以上、電荷容量-電圧 (Capacitance-Voltage : C-V) 特性においてヒステリシス幅を 0.1V 以下を目標とする。また O-SOG 法を用いた、簡便なパターン形成手法を検討し、酸化シリコン膜の微細なパターンを形成することを目指す。

1.7 本論文の構成

本論文は5章で構成され、第1章では低温での酸化シリコン膜形成の背景と、本研究で酸化シリコン膜を形成する手法として用いたO-SOG法の特性、および安価なパターン形成技術の必要性についてまとめた。このO-SOG法の特性の中で、O-SOG法を用いた酸化シリコン膜は、トラップ電荷の原因となる不純物のSi-OHが残留していること、Si-Oの構造が熱酸化法と比較して不十分であることから、絶縁特性が低いことを指摘した。

第2章では、低温で不純物であるSi-OHを削減するために、浸漬熱処理とガス照射熱処理をおこなった。また、浸漬させる溶液の種類によるSi-OHの減少量や、ガス雰囲気中での加熱温度による依存性を検証および考察する。さらに、電気特性を評価することで、Si-OHの減少による絶縁性の向上について論じる。

第3章では、Si-Oの構造を改善するために、紫外線照射によるSi-Oの結合状態の変化について検討した。また、紫外線照射による影響および、紫外線照射とガス雰囲気中での熱処理を組み合わせることでの効果について考察する。実験を通して得られた結果より、紫外線熱処理とガス照射熱処理をおこなうことでのSi-O結合の改善および、絶縁特性の向上について論じる。

第4章では、低コストでデバイスを形成するために、酸化シリコン膜を高価なフォトリソグラフィを用いずに、直接インクを基板に描画し、それをマスクにすることで、パターンの形成をおこなった。また、この手法によるパターン形成の温度やオゾン濃度による依存性、およびパターン形成の原理について論じる。

第5章では、第2章から第4章までの研究結果を総括する。

1.8 引用文献

- [1] 総務省, 平成 26 年度版 情報通信白書, 第 1 部 第 4 章 ICT の急速な進化がもたらす社会へのインパクト, 169, (2014).
- [2] MM 総研, 日米におけるウェアラブル端末の市場展望, (2013).
- [3] 栗田泰市郎, フレキシブルディスプレイの研究・開発動向, NHK 技研 R&D, No.145, (2014).
- [4] M. Yoshida, K. Suemori, S. Uemura, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, and T. Kamata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 04DK16, (2011).
- [5] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488, (2004).
- [6] 塩野 登, 超 LSI 技術 12 デバイスとプロセス その 2, 薄いシリコン薄膜の信頼性, 工業調査会, (1988).
- [7] T. Kawahara, A. Yuuki, and Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2625, (1992).
- [8] 謀田 俊一, 21 世紀版 薄膜作成応用ハンドブック, エヌ・ティ・エス, (2003).
- [9] P. Leduc, T. Farjot, M. Savoye, A. Demas, S. Maitrejean, and G. Passemard, *Microelectronic Engineering*, **83**, 2072, (2006).
- [10] J. Lessing, A. Glavan, S. Walker, C. Keplinger, J. Lewis, and G. Whitesides, *Adv. Mater.*, **26**, 4677, (2014).
- [11] 西久保 靖彦, 基本システム LSI 用語辞典, CQ 出版社, (2000).
- [12] 前田和夫, はじめての半導体製造装置, 工業調査会, (1999).
- [13] 福田 哲生著, はじめての半導体シリコン, 工業調査会, (2006).
- [14] 薄膜材料デバイス研究会, 薄膜トランジスタ, コロナ社, (2008).
- [15] Y. Kubota, T. Matsumoto, S. Imai, M. Yamada, H. Tsuji, K. Taniguchi, S. Terakawa,

- and H. Kobayashi, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **58**, 1134, (2011).
- [16] L.X. Qian, and, P.T. Lai, *Microelectronics Reliability*, **54**, 2396, (2014).
- [17] *International Technology Roadmap for Semiconductors, Emerging Research Materials*, Chapter 6, (2013).
- [18] L. Aarik, T. Arroval, R. Rammula, H. Mändar, V. Sammelselg, B. Hudec, K. Hušeková, K. Fröhlich, and Jaan Aarik, *Thin Solid Films*, **565**, 19, (2014).
- [19] X. Li, T. Yajima, T. Nishimura, K. Nagashio, and A. Toriumi, *Thin Solid Films*, **557**, 272, (2014).
- [20] U. S. Geological Survey, *Fact Sheet, Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology*, 087-02, (2002).
- [21] 遠藤 伸裕, 小林 伸好, 若宮 互, はじめての半導体製造材料, 工業調査会, (2002).
- [22] 平尾 孝, 吉田 哲久, 早川 茂, 薄膜技術の新潮流, 工学調査会, (1997).
- [23] A. Y. Kovalgin, G. Isai, J. Holleman, and J. Schmitz, *J. Electrochem*, **155**, G 21, (2008).
- [24] S. Higashi, D. Abe, S. Inoue, and T. Shimoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 4171, (2001).
- [25] S. Osono, Y. Uchiyama, M. Kitazoe, K. Saito, M. Hayama, A. Masuda, A. Izumi, and H. Matsumura, *Thin Solid Films*, **430**, 165, (2003).
- [26] A. Dutt, Y. Matsumoto, S. Godavarthi, G. Santana-Rodríguez, J. Santoyo-Salazar, and A. Escobosa, *Materials Letters*, **131**, 295, (2014).
- [27] J. Piao, S. Katori, T. Kawaharamura, C. Li, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 9R, (2012).
- [28] *International SEMATECH Manufacturing Initiative workshop, Equipment Energy Reduction*, (2008).

- [29] T. Nishiguchi, Y. Morikawa, M. Kekura, M. Miyamoto, H. Honaka, and S. Ichimura, *Rev. Soci. Instrum.*, **73**, 1217, (2002).
- [30] K.Nakamura, A.Kurokawa, and S. Ichimura, *J. Vac. Soci. Technol.*, **A15**, 2441, (1997).
- [31] 中田 行彦, 糸賀 隆志, 岡本 哲也, 浜田 敏正, 石井 裕, *シャープ技報*, 第 **80** 号, 31, (2001).
- [32] 村田 和俊, 宮武 直正, 森 康成, 小西 益生 *FPD 用ゲート絶縁膜成膜装置の開発*, *三井造船技報*, **186**, (2005).
- [33] 宇佐美 達也, *Low-k 膜の開発状況と今後の進め方*, *Challenge of Intelligence for Future BREAK THROUGH*, (2000).
- [34] T. Nagase, T. Hamada, K. Tomatsu, S. Yamazaki, T. Kobayashi, S. Murakami, K. Matsukawa, and H. Naito, *Advanced Materials*, **22** No.42, 4706, (2010).
- [35] T. Ito, Y. Ota, K. Shiomori, and K. Nishioka, *J. Electronic Materials*, **43**, No. 7, (2014).
- [36] 杉光英俊, *電気学会誌*, Vol.114 No.10, 637, (1994).
- [37] S. Horita, K. Toriyabe, and K. Nishioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 035502, (2009).
- [38] M. Matsuura, Y. Hayashide, H. Kotani, and H. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, (1991).
- [39] Y. Shioya, T. Ohdaira, R. Suzuki, Y. Seino, and K. Omote, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 2973, (2008).
- [40] J.C.Devins, *J.Electrochem. Soc.*, **103**, 460, (1956).
- [41] 田畑 則一, 八木 重典, 田中 正明, *酸素・窒素混合気体の無声放電によるオゾン生成*, *電気学会論文誌 B*, **53-B15**, 123, (1978).
- [42] N. Kodama, H. Mori, S. Saito, and K. Koyama, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect.*, **B118**, (1966).

- [43] K. Murase, N. Yabumoto, and Y. Komine, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1722, (1993).
- [44] シリカ粉末表面 Si-OH 分析, 東ソー分析センター技術レポート, No.**T1205**, (2013).
- [45] Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Opt.*, **43**, 2332, (2004).
- [46] I. Montero, L. Galan, O. Najmi, and J. M. Albella, *Phys. Rev.*, Vol. **50** No. **7**, 4881, (1994).
- [47] A. Lehman, L. Schumann, and K. Hübner, *Phys. Stat. Spl.*, **117**, 689, (1983).
- [48] J. T. Fitch, C. H. Björkman, G. Lucovsky, F. H. Pollak, and X. Yin, *Appl. Surf. Sci.* **39**, 103 (1989).
- [49] 鵜飼 育弘, フラットパネルディスプレイ概論(5), *THE CHEMICAL TIMES*, **221**, No.3, (2011).
- [50] G. Mondin, B. Schumm, J. Fritsch, J. Grothe, and S. Kaskel, *Microelectronic Engineering*, **104**, 100, (2013).

第 2 章 溶液浸漬熱処理およびガス照射熱処理 による低温での改質効果

2.1 緒言

前章の 1.1 で述べたように、電子デバイスを変形可能なフレキシブルなものにするためには、ディスプレイの画像素子である TFT の基板を、ガラスからプラスチックに置き換える必要がある。そのため、より高度なフレキシブルデバイスの実現には、絶縁膜である酸化シリコン膜の安価な低温形成技術が重要である。その技術の一つとして、大気圧下において有機ケイ素ポリマーであるジメチルシリコンオイルとオゾンガスの低温反応を利用した O-SOG 法がある。この手法は、真空装置を用いず原料が潤滑油として用いられる安価なオイルであることから、低コストで酸化シリコン膜を形成することが可能である。また、低温形成として一般的に用いられる PECVD は、人体に有害な原料を用いるが、この手法では安全なシリコンオイルを用いることから、安全性も高い。しかし本手法で低温形成した場合、不純物である Si-OH が残留し、それが絶縁特性に悪影響を及ぼすことが知られている[1]。そのため本研究では、低温での熱処理により、酸化シリコン膜中の不純物である Si-OH を低温で除去することを試みた。熱処理による Si-OH の除去は、多くの論文で論じられている[2-4]。しかしながら、Si-OH を除去するためには、400 °C 以上の高温が必要である。これは前章の 1.4.3 で述べた様に、脱水縮合反応に必要なエネルギーが、Si-OH の形状により異なるためであると考えられている[5]。そのため、プラスチック上に成膜可能な 250 °C 以下での熱処理により、Si-OH を減少させた報告は少ない。こ

のことから 250 °C 以下の低温での熱処理により、Si-OH を除去することは重要なことである。

本研究では、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜を、溶液に浸漬させた後に、大気圧下の低温で加熱処理を行う溶液浸漬熱処理と、ガス雰囲気中で加熱処理を行うガス照射熱処理をおこなった。そして、それによる Si-OH 量の変化と電気特性の変化を評価した。

2.2 実験方法

2.2.1 オゾン酸化スピノングラス法での酸化シリコン膜の形成法

酸化シリコン膜形成に用いた装置の概略図、および条件を図 2.1、表 2.1 に示す。装置はオゾン発生器（住友精密工業株式会社, SGVP-440）、ホットプレート、漏斗付きガス管から構成されている。使用したシリコン基板は、鏡面の面方位 (100) p 型単結晶シリコン基板（比抵抗率 $1\sim 100 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を $2\times 2 \text{ cm}$ に切断した後に、セミコクリーン（フルウチ化学, セミコクリーン 23）による化学洗浄をおこなった。この基板に、粘性 $10 \text{ mm}^2 / \text{s}$ のジメチルシリコーンオイル（MOMENTIVE 社, TSF451-10）をスピノーター（mikasa 社, OPTICOAT (MS-A100)）で 5000 rpm、20 sec でスピノートした。次に任意の温度に設定したホットプレート上に試料を乗せ、酸素流量 $1.0 \text{ L} / \text{min}$ 、窒素流量 $15 \text{ mL} / \text{min}$ の混合ガスから無声放電によりオゾンが発生させた。オゾンの圧力は 0.2 MPa 、任意の濃度のオゾンガスを散布した。このことで、第 1 章の 1.4 で述べたように、オゾンガスとシリコーンオイルが反応し、酸化シリコン膜が形成される。形成された酸化シリコン膜は、赤外分光光度計（Infrared Spectrophotometry : IR）を用いたフーリエ変換赤外吸収分光(Fourier Transform Infrared spectroscopy: FT-IR)法（日本分光社, FT/IR-6100）による化学結合評価をおこなった。また、試料両面に真空蒸着（サンヨー電子社, SVC-700TM）によりアルミニウム電極を形成し、MOS (Metal-Oxide-Semiconductor)構造での Current density-electric field (J-E) 特性および、Capacitance-Voltage (C-V) 特性の測定・評価を半導体パラメータ装置 (Agilent Technologies 社, E4980A, B1500A) でおこなった。

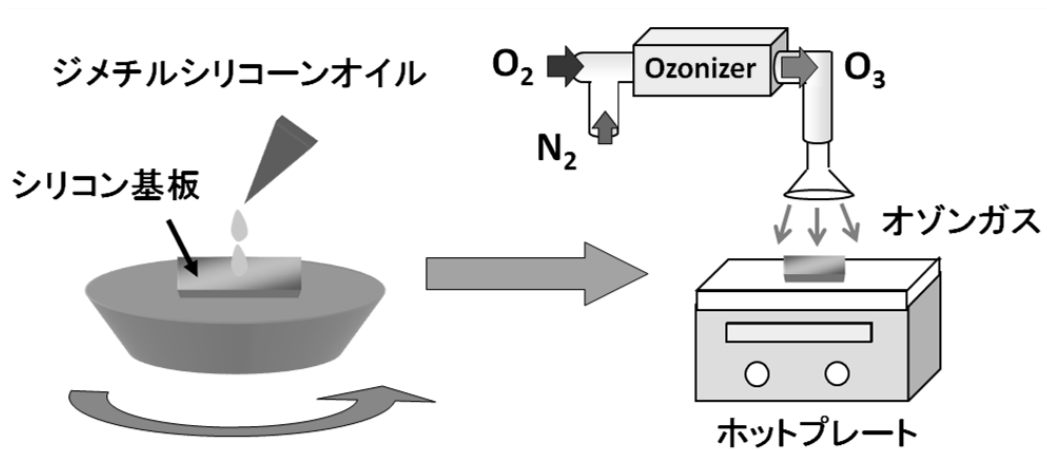


図 2.1 O-SOG 法による酸化シリコン膜の形成の概略図

表 2.1 O-SOG 法による酸化シリコン膜の主な作製条件

使用基板	P 型 Si (100) 単結晶鏡面基板
シリコンオイル温度	Room Temperature
回転速度・時間	5000 rpm・20 sec
窒素ガス流量 (純度)	0.15 mL / min (純度 99.9995 %)
酸素ガス流量 (純度)	1.5 L / min (純度 99.9 %)
オゾン濃度	16% (345 g / m ³)
オゾン圧力	0.2 MPa
オゾン照射時間	15 min

2.2.2 溶液浸漬熱処理およびガス照射熱処理手法

前節の 2.2.1 の手法で形成した試料から、不純物である Si-OH 基を除去するための熱処理をおこなった。

溶液浸漬熱処理は、図 2.2 に示すように、O-SOG 法により形成された酸化シリコン膜を、溶液に 15 分間浸漬した後に、30 分間熱処理をおこなった。使用した溶液は、超純水（トップウォーターシステムズ社, EASY pure RODI, 比抵抗率 18.2 M Ω · cm）、硝酸（キシダ化学, 濃度 60%）、アンモニア水（キシダ化学, 濃度 28%）、メタノール（キシダ化学, 濃度 99.8%）、エタノール（キシダ化学, 濃度 99.5%）、アセトン（キシダ化学, 濃度 99.7%）、トルエン（キシダ化学, 濃度 99.5%）、2-プロパノール（キシダ化学, 濃度 99.8%）、エチレングリコール（キシダ化学, 濃度 99.5%）である。

また浸漬後ガス照射熱処理は、図 2.3 に示すように、試料をメタノールで満たしたシャーレと試料を並べて配置し、その上から容器を被せた。その後、ホットプレートにより加熱することで、メタノールが揮発し、加熱された試料に照射された。

形成された酸化シリコン膜は、FT-IR（日本分光社, FT/IR-6100）による化学結合評価と、4 重極型二次イオン質量分析（Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometry : SIMS）法による元素分析（ATOMIKA 社, SIMS4500）をおこなった。IR スペクトルの分離は、スペクトルマネージャ/カーブフィッティングプログラム（日本分光社）を用いておこなった。また、試料両面に真空蒸着（サンヨー電子社, SVC-700TM）によりアルミニウム電極を形成し、MOS（Metal-Oxide-Semiconductor）構造での J-E および、C-V 特性の測定・評価を半導体パラメータ装置（Agilent 社, E4980A, B1500A）でおこなった。

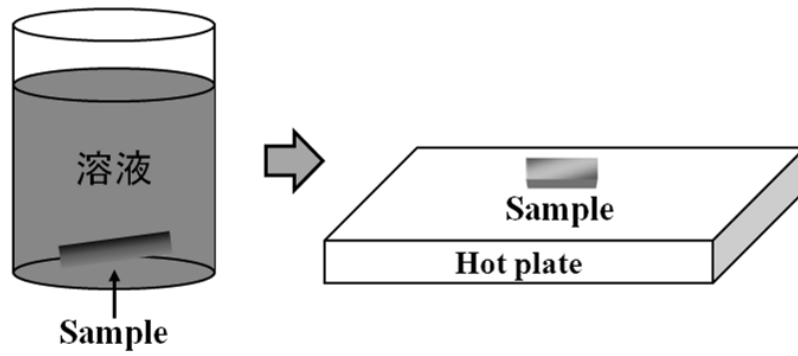


図 2.2 溶液浸漬熱処理の概略図

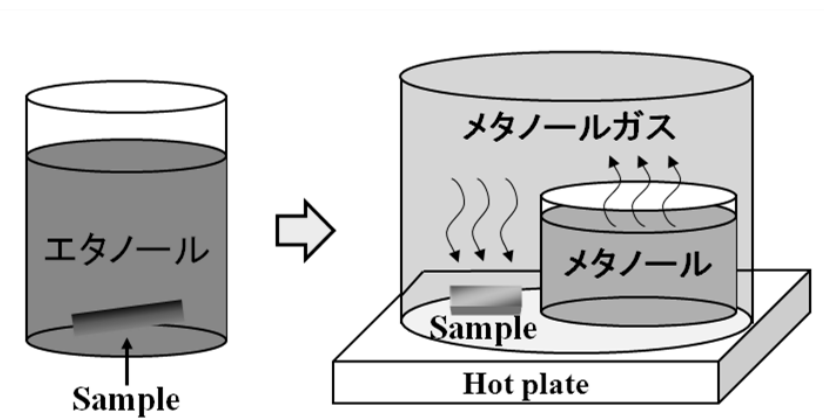


図 2.3 浸漬後ガス照射熱処理の概略図

2.2.3 膜厚測定法

IR スペクトルの吸光度は、対象である物質の結合量が多いほど増加することから、膜厚と吸光度が比例することが知られている[6]。そこで本研究では、可視光-紫外線分光装置（日本分光社, V-570）による反射波の干渉からの膜厚測定結果と、FT-IR で測定した IR スペクトルの 1070 cm^{-1} 付近の Si-O 結合の吸光度の関係を調べ、検量線を引くことで、吸光度から膜厚を算出した。可視光-紫外線分光装置の干渉波による膜厚計算は以下の式でおこなった。

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \times \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right)} \quad \text{----- (5)}$$

ここで Δm は干渉波の範囲である λ_1 と λ_2 間の波の個数、Si-O の屈折率 $n=1.45$ 、入射角 $\theta=10^\circ$ とした。しかし、膜厚が 300 nm 以下の場合、入射光の光路が小さくなり干渉波が発生しなくなる。そこで 300 nm 以上の膜厚のものを測定し、吸光度と膜厚の検量線を求めた。

図 2.4 に各回転数と回転時間での干渉波による膜厚測定結果と Si-O の吸光度の値の関係を示す。図 2.4 から膜厚と吸光度の間には相関が見られる。この図 2.4 のグラフに検量線を引くことで、測定できない膜厚を予測した。その結果、以下のような近似直線が得られた。

$$\text{膜厚 (nm)} = 1000 (\pm 50) \times \text{吸光度}$$

図 2.5 は 5000 rpm での回転時間と、図 2.4 の近似直線から吸光度を元に求めた膜厚の関係を示している。この図 2.5 の近似曲線は、一般的なスピコートでの膜厚と回転時間の曲線の形とほぼ同じである。このことから、図 2.4 の検量線が妥当であると考えられる。

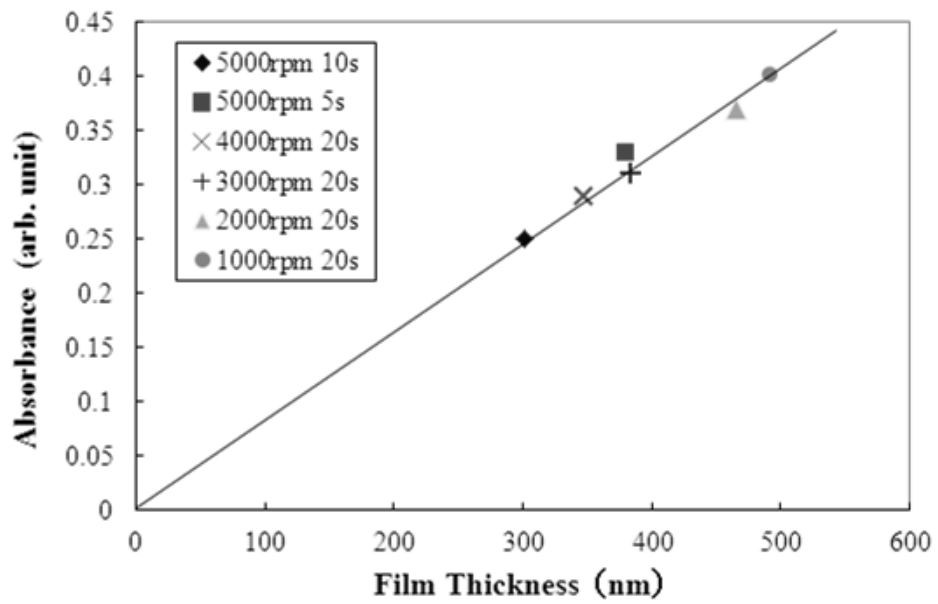


図 2.4 膜厚と吸光度の関係

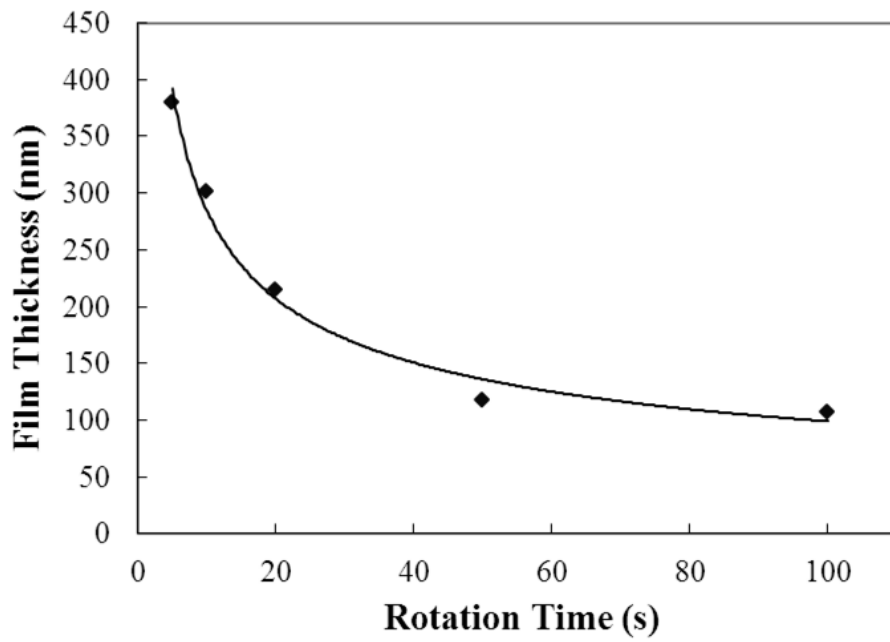


図 2.5 5000 rpm での回転時間と膜厚の関係

2.3 実験結果と考察

2.3.1 溶液浸漬熱処理による Si-OH の減少

図 2.6 に、スピコートしたシリコンオイル (5000 rpm, 20 sec) をオゾン濃度 16% で 250 °C・15 分間反応させた試料 (No Anneal) と、その後同じ温度で 30 分間熱処理した試料 (Anneal) と、同温で熱処理する前にエタノールに 15 分間浸漬させた試料 (Ethanol dip + Anneal) の IR スペクトルを示す。図 2.6 から、熱処理をすることにより脱水縮合反応が進み、IR スペクトルの 960 cm^{-1} 付近の Si-OH と、3400 cm^{-1} 付近の O-H のピークが、両方とも減少していることが確認できた[7-9]。さらに、エタノールに浸漬させてから、熱処理をすることで、Si-OH と O-H の減少量が増加する傾向を示した。960 cm^{-1} 付近の Si-OH は、膜中の Si-OH を表している。また、3400 cm^{-1} 付近のブロードな O-H のピークは、水分子に由来する多くのピークを含んでいるが、ほとんどが膜表面に存在するものを示していることが知られている[10]。このことから O-SOG 法により形成した酸化シリコン膜を、エタノールに浸漬させた後に熱処理を行うことにより、膜中の Si-OH が減少し、膜質が大幅に改善されることが示唆される。

次にエタノールに浸漬した後の熱処理の温度での Si-OH の減少量の変化について実験をおこなった。

図 2.7 は、シリコンオイルを塗布した試料をそれぞれ 150°C、250°C、350°C で加熱し、オゾン濃度 16% でオゾン処理を 15 分間おこなったものを、それぞれの温度で 30 分間熱処理したものと、その前にエタノールに 15 分間浸漬させた試料を形成し、FT-IR による IR スペクトルでの 960 cm^{-1} 付近の Si-OH ピーク強度を、1070 cm^{-1} 付近の Si-O ピーク強度で割ったものである。図 2.7 から、熱処

理の温度が高いほど Si-O に対する Si-OH の割合が減少していることが確認できた。またエタノール浸漬の効果は、低温であるほど顕著である結果が得られた。高温であるほど Si-OH の減少量が、エタノール浸漬の有無で差がなくなっていることから、高温では Si-OH 同士の熱による脱水縮合反応に強く依存するが、低温ではエタノール浸漬による効果の方が強くなっていることが示唆される。

次に、溶液の種類による効果の依存性を確認するために、エタノール以外の薬品に浸漬させ、実験をおこなった。

図 2.8 (a) , (b) , (c) は 250°C、オゾン濃度 16%で 15 分間オゾン処理にて、酸化シリコン膜を形成した後に、エタノール、アセトン、エチレングリコール、トルエン、メタノール、イソプロピルアルコール (IPA または 2-プロパノール) , 超純水、硝酸、アンモニアにそれぞれ 15 分間浸漬させた後に、250°Cで 30 分間熱処理をおこなったときの IR スペクトルを示す。また図 2.8 (d) は (a) , (b) , (c) の IR スペクトルの Si-OH と Si-O ピークの比率を表している。図 2.8 (a) , (b) , (c) , (d) より、浸漬処理による Si-OH 以外の IR の形状の変化は、ほとんど見られないことが確認できた。また図 2.8 (d) から、アルコール系であるエチレングリコール、メタノール、IPA とアセトンによる Si-OH の減少量は、エタノールとほぼ同じである。しかし酸性の硝酸とアルカリ性のアンモニア、芳香族化合物であるトルエンでは、図 2.7 で示したように大気中での熱処理での $\text{Si-OH} / \text{SiO} = 0.11$ であることから、浸漬処理に起因する Si-OH の減少は確認できなかった。また、超純水では僅かに効果があった。これは水が弱い Si-O 結合を切断、再結合することで、Si-OH が脱水縮合されやすくなるためと考えられる。実際に高圧水蒸気を用いることで、Si-OH を低減させた報告がある[11]。以上の結果から、浸漬により熱処理効果を増加させる要因を、以下のように考察した。

- ①硝酸とアンモニアで効果がないことから酸・アルカリによる効果ではない。
- ②水では効果が小さいことから、エタノールと水での Si-OH の低減は、それぞれ異なる反応である。
- ③トルエンを除く有機物において効果は見られるが、有機溶剤の種類により、減少量はほぼ変化しないことから、沸点などの物性には依存しにくい。
- ④アルコール系以外にもアセトンでも減少し、水酸基の数にも依存しないことから、水酸基と Si-OH の反応ではない。
- ⑤効果がある有機物は、すべてメチル基を保有していることから、メチル基が関係している。
- ⑥メチル基を保有する有機物でもトルエンで効果がないことから、芳香族化合物では効果がない。

つまり、浸漬後の熱処理効果による Si-OH の減少量の増加は、メチル基を保有する有機物の中でも、芳香族化合物のように大きい分子構造を持たないものであれば効果があると考えられる。これらから、メチル基が酸化シリコン膜の Si-OH と反応することで Si-OH の減少することと、分子サイズの大きい芳香族化合物で効果がないことから、溶液の分子が膜中への浸透する量が影響していると考えられる。しかし、浸漬回数や浸漬してからの熱処理工程の回数、浸漬させる時間を増加させた場合、Si-OH の減少量に変化がないことが確認されている[12]。そのため 15 分間の浸漬処理 1 回で、膜中に浸透する量は飽和していることが示唆される。そのため膜中にメチル基を含む有機物質が浸透する量は、分子の大きさや自由度が関係していると考えられる。このことから、より酸化シリコン膜中の Si-OH を減少させるためには、メチル基を保有する分子の小さい溶液を、気体の状態で膜中に取り込む必要があると考えられる。

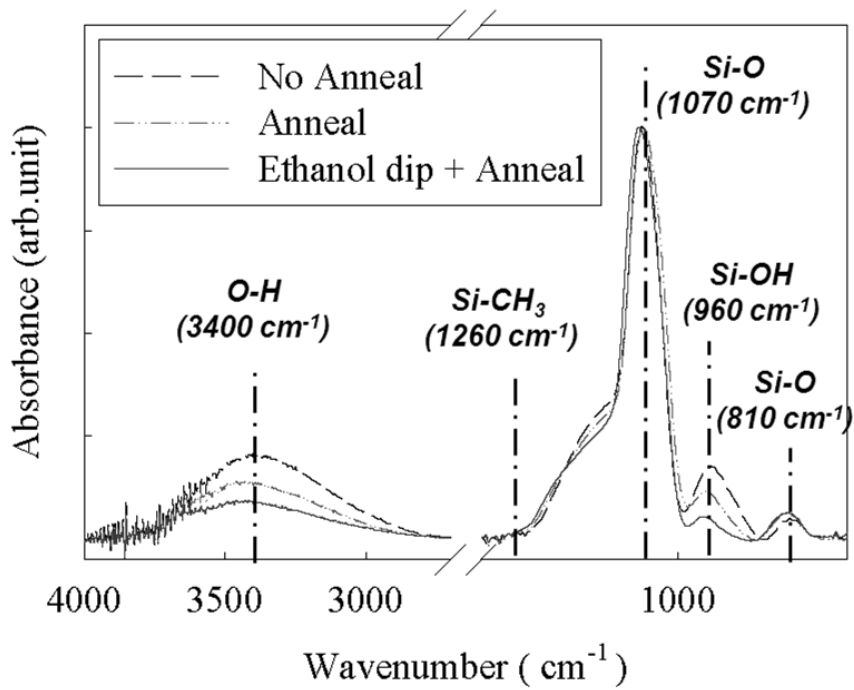


図 2.6 エタノール浸漬による IR 変化

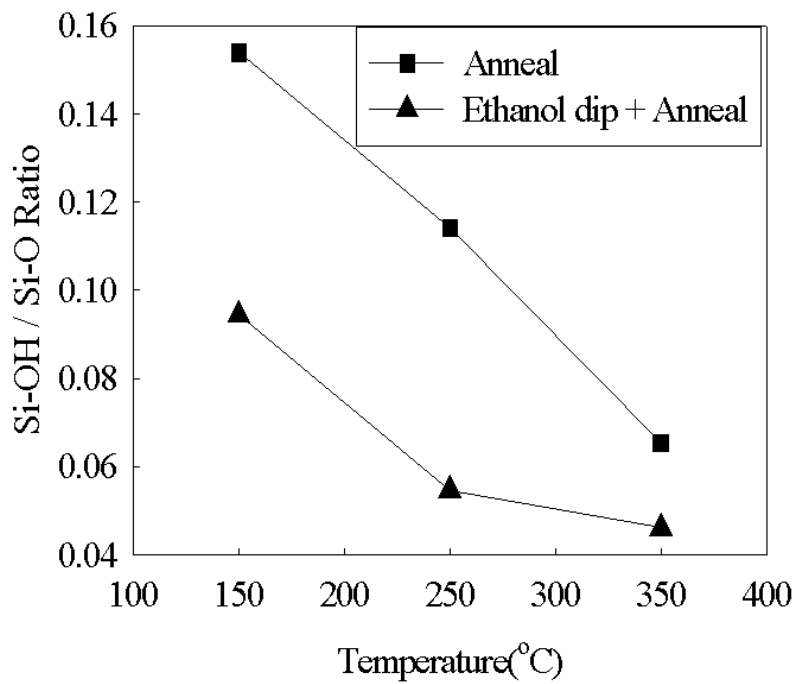
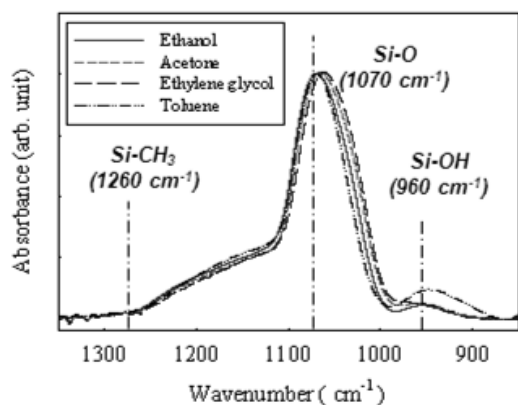
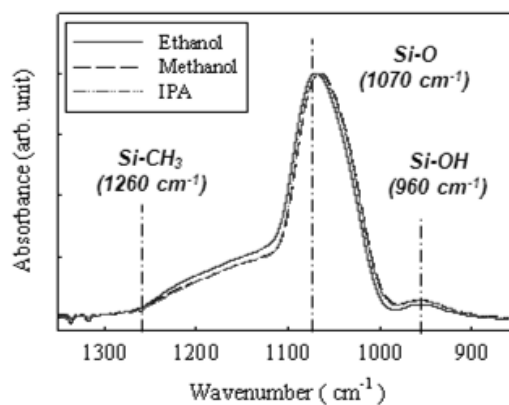


図 2.7 温度による Si-OH / SiO 比

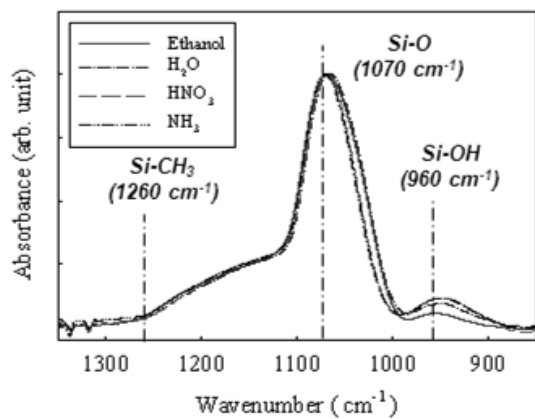
(a) : 有機系



(b) : アルコール系



(c) : 無機系



(d) : Si-OH / Si-O ピーク比

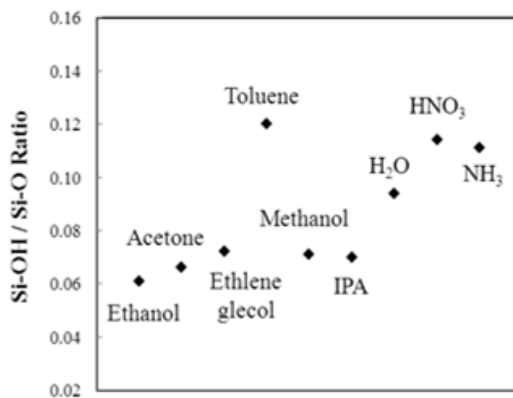


図 2.8 溶液の種類による溶液浸漬熱処理の効果の依存性

2.3.2 ガス照射熱処理による Si-OH 除去

Si-OH をさらに減少させるためには、前節である 2.3.1 で考察したように、浸漬させた有機物を気体にして熱処理することが必要と考え、実験をおこなった。

図 2.9 は(a) : O-SOG 法によりオゾン濃度 15% で 250 °C ・ 15 分間反応させた試料、(b) : (a) をエタノールに 15 分間浸漬させ 250 °C 大気下で 30 分間加熱した試料、(c) : (a) をエタノールに 15 分間浸漬させ 250 °C メタノールガス雰囲気中で 30 分間反応させた各試料の IR スペクトルである。図 2.9 から、エタノール浸漬処理を行うことで 960 cm^{-1} と 3400 cm^{-1} 近傍にある Si-OH と O-H のピークが減少し、メタノールガス雰囲気中で処理することで Si-OH のピークが除去されていることが確認できる。このことからガス照射処理により、有機物がより膜中に浸透することで、Si-OH が大幅に低減することが考えられる。

次に、ガス照射熱処理の温度依存性について検証した。

図 2.10 は、O-SOG 法で形成した試料を、エタノールに 15 分間浸漬させた後に、200 ・ 250 ・ 300 °C の各温度にてメタノールガス雰囲気中で 30 分間反応させた試料の IR スペクトルを示す。図 2.10 から 250 ・ 300 °C では、960 cm^{-1} と 3400 cm^{-1} 近傍の OH 基のピークは確認できないが、200 °C では OH 基のピークが確認できる。このことからガス照射熱処理は、有機物の浸透が温度に依存していること示唆される。また、エタノール浸漬を行わずにメタノールガス雰囲気中で熱処理のみを行った場合、30 分間では OH 基のピークは除去できず、処理時間を 90 分間に延ばすことでピークが除去されることが確認された。このことから溶液浸漬熱処理とガス照射熱処理はほぼ同じ反応経路であることが考えられる。また浸漬熱処理は、有機物の膜中への拡散量は少ないが、反応速度が速く、逆にガス照射熱処理は、拡散量は大きいですが反応速度が遅いことが推測される。

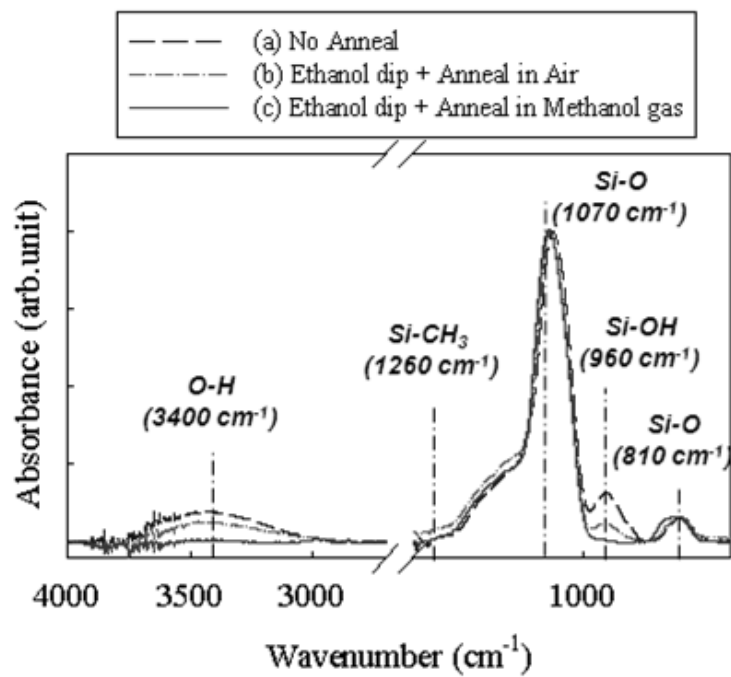


図 2.9 各熱処理での IR スペクトル

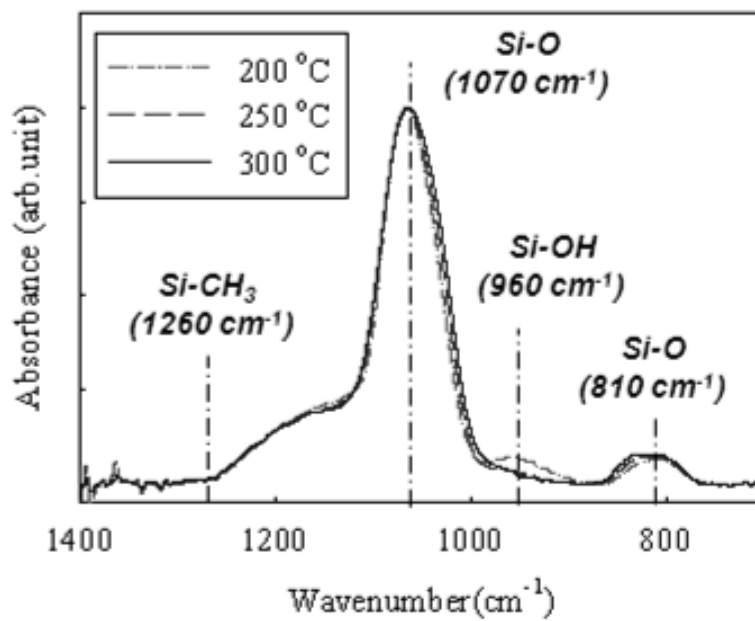


図 2.10 ガス照射熱処理の温度依存性

2.3.3 溶液浸漬熱処理およびガス照射熱処理の原理

溶液浸漬熱処理および、ガス照射熱処理により膜中に拡散している物質と、その反応について考察するために、処理した酸化シリコン膜の深さ方向の元素分析を SIMS によりおこなった。

図 2.11 は、図 2.9 の各試料(a)：熱処理なし、(b)：エタノール浸漬熱処理のみ、(c)：エタノール浸漬処理+メタノールガス照射熱処理（以後、有機ガスアシストアニール）を SIMS にて、炭素の原子濃度を深さ方向に測定したものを示す。試料(a)の炭素濃度 10^{19} cm^{-3} は、TEOS を用いて 250°C の PECVD で形成した酸化シリコン膜より比較的小さいものである[13]。図 2.11 から、エタノール浸漬熱処理により、酸化シリコン膜中の炭素が増加し、メタノール雰囲気中での熱処理することでさらに増加していることが確認できる。シリコン基板と酸化シリコン膜との界面で、急激に炭素量が増加しているのは、SIMS における界面だけデータが不正確になる現象（マトリクス効果）が原因である。そのため試料(a)~(c)の炭素濃度は深さ方向に対しておおむね均一に存在している。また、Si や O 原子濃度も深さ方向での変化は確認されなかった。このことからエタノール浸漬熱処理および有機ガスアシストアニールによる深さ方向での膜質のばらつきはなく、有機物が均一に膜中に取り込まれ、反応していることが示唆できる。

次に取り込まれた有機物が、膜中の Si-OH と反応して、どのような反応をするか検討するために、IR スペクトルを用い、膜の化学組成から考察を試みた。

図 2.12 は、(a)：熱処理なし、(c)：有機ガスアシストアニールの IR スペクトルを比較したものである。図 2.12 から、試料(c)において、 2800 cm^{-1} 近傍の微小なピークが確認された。この微小な 2800 cm^{-1} 近傍のピークは、C-H であることが知られている[14]。しかし、試料 (c) には 1260 cm^{-1} 近傍の Si-CH₃ のピークは

確認できない。また図 2.12 から、試料(c)において、Si-O の 810 cm^{-1} のピーク幅の増加が確認された。図 2.13 は、この 810 cm^{-1} 付近のピークを分離したものを示している。図 2.13 に示すように、ピーク分離した結果、 810 cm^{-1} 付近の Si-O のピークと、 860 cm^{-1} 付近のピークが合成されていることが確認された。 860 cm^{-1} 付近のピークには Si-CH₃ のピークも存在するが、前記したように、 1260 cm^{-1} 近傍の Si-CH₃ のピークは確認できないことから、Si-OCH₃ のピークであると考えられる。また、同分子は 1170 cm^{-1} 付近にもピークがあることが知られている[15]。図 2.12 から、浸漬処理後にガス照射処理した試料 (c) には $860\text{ cm}^{-1} \cdot 1170\text{ cm}^{-1} \cdot 2800\text{ cm}^{-1}$ のピークが確認できる。このことから、SIMS により増加した炭素は、SiOCH₃ に起因することが考察できる。つまり膜中に取り込まれた有機物は、酸化シリコン膜の Si-OH と反応して SiOCH₃ に変化していることが示唆される。

次に、溶液浸漬熱処理、および有機ガスアシストアニールをすることで Si-OH の減少、SiOCH₃ の増加、Si-O 結合の増加が確認できたことから、この Si-OH とメチル基を持つ有機物との反応過程について考察した。

まず Si-OH 基が減少し、Si-OCH₃ が増加したことから、Si-OH は Si-OCH₃ に置換されたことが示唆される。これは Si-OH とメタノールの反応として報告されている[16]。この反応は求核置換反応の一種である S_N2 (Substitution Nucleophilic Bimolecular) 反応と考えられる。図 2.14 は、Si-OH と OCH₃ の S_N2 反応の概略図を示している。S_N2 反応は置換するもの (求核剤) の電子が、付加により置換されるもの (基質) に移動、そのことで脱離基に電子が移動し脱離が起こる反応である。そのため S_N2 反応は、求核剤と基質の両方の状態に依存する反応である。また、求核剤は必ず脱離基と反対の方向 (背面) から付加 (攻撃) する。本研究の場合求核剤がメタノールなので、メタノールの H が脱離し、CH₃O⁻ と

プロトン (H^+) に分離する。このプロトンが図 2.14 の様に OH 基と反応することで Si-O 結合の電子分布に偏りが生じ、脱離しやすくなる。そこに CH_3O^- の求核剤が背面攻撃を行うことで OH^{2+} が脱離し、置換されていることが考えられる。このことから前節の 2.3.1 において、芳香族化合物での浸漬熱処理で効果がなかったのは、求核剤であるベンゼン環の大きさ（立体障害）が関係していたと考えられる。また立体障害の影響を確認するために、求核剤であるガスの分子サイズによる依存性を検討した。図 2.15 はガス照射熱処理のガスの分子サイズの依存性を示したものである。図 2.15 から分かるように、メタノールとエタノールと IPA では、分子サイズの最も小さいメタノールガスで、最も Si-OH が減少した。このような立体障害の影響が見られることから、Si-OH と Si-OCH₃ の反応は求核置換反応であることが示唆される。

またこれまでの IR スペクトルは、 1070 cm^{-1} の Si-O のピークを、一定値に基底化することで、それ以外のピーク高さを比較している。そのため、図 2.12 では確認できないが、ガス照射熱処理前後で Si-O ピークの増加がしていることが確認されている。これは置換された Si-OCH₃ と、残留する Si-OH が反応して脱メタノール縮合を起こし、Si-O-Si となり、副産物としてメタノールが発生していると考察される。図 2.16 は E1 反応の概略図を示している。これは脱アルコール反応 (E1 反応) として知られている[17]。

以上のことから、反応過程についてまとめる。図 2.17 に、Si-OH とメチル基を持つ有機物との反応過程の概略図を示す。図 2.17 に示す様に、これまでのメチル基を持つ有機物を用いた Si-OH の除去は、有機物により OH 基を OCH₃ 基に置換し、残った OH 基と OCH₃ 基が脱アルコール反応することで、Si-O 結合が増加したと考えられる。

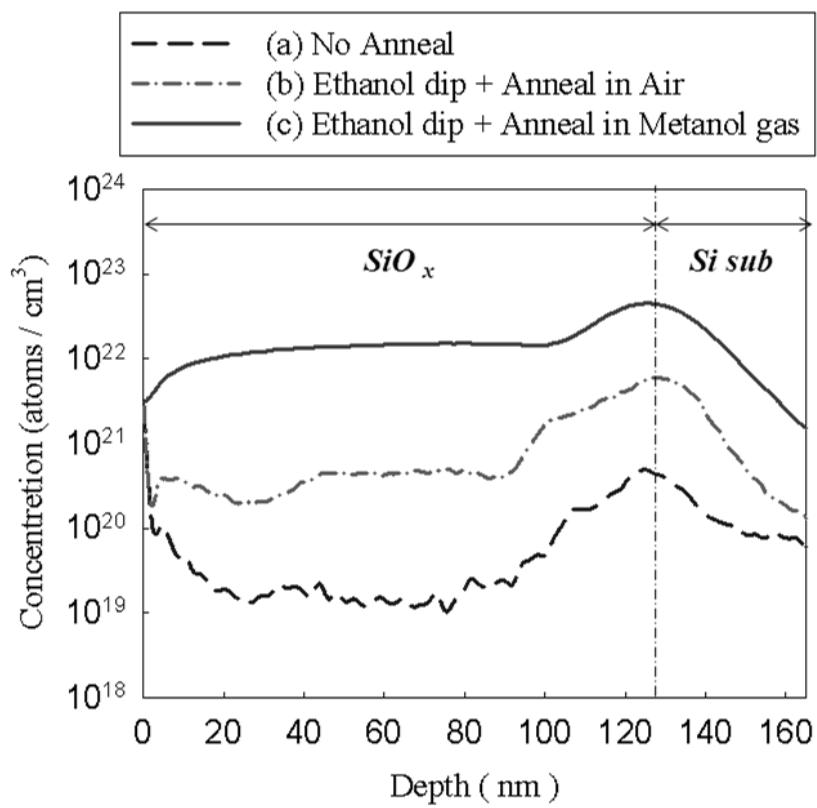


図 2.11 SIMS による炭素濃度の深さ分布

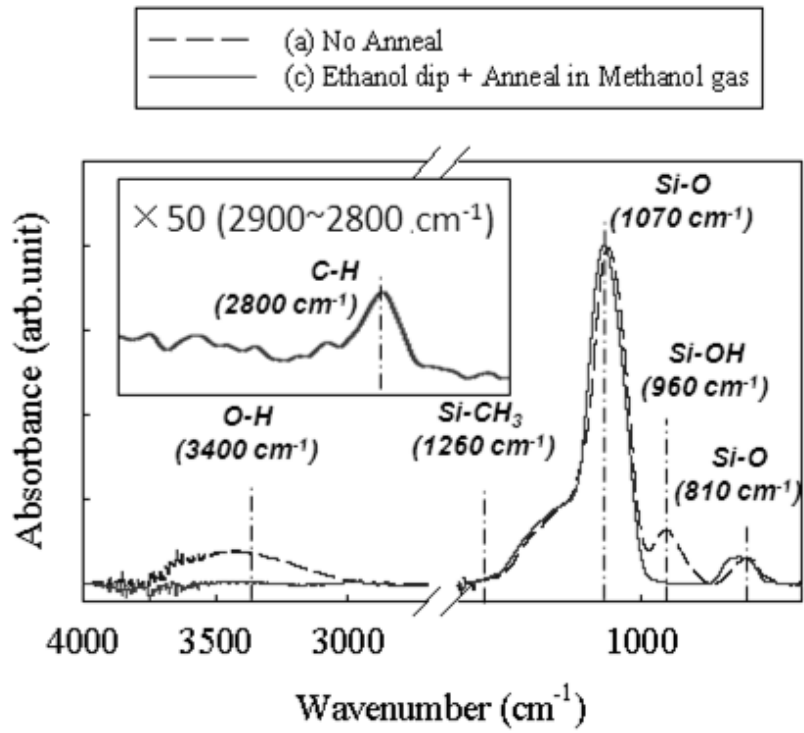


図 2.12 ガス照射熱処理前後での IR スペクトルの変化

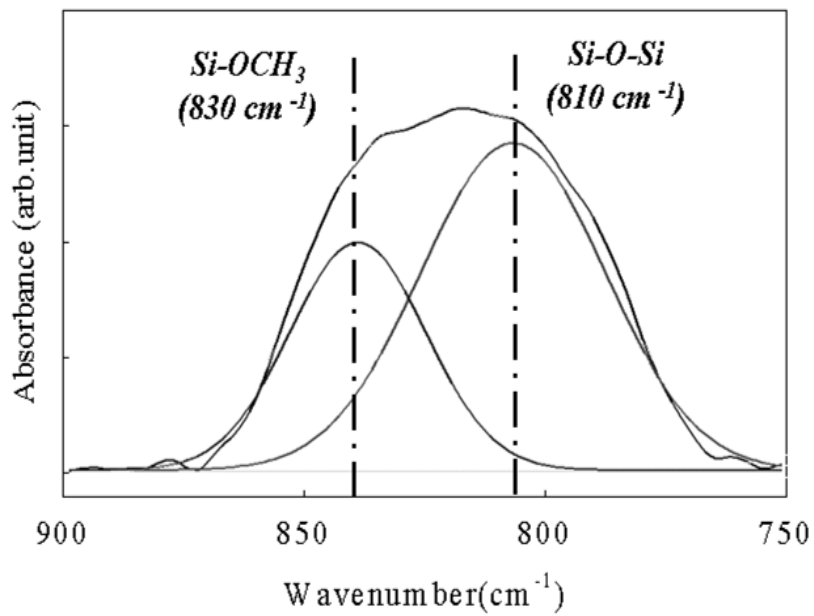


図 2.13 試料 (c) における Si-O ピークの分離 ($750\sim 900\text{ cm}^{-1}$)



図 2.14 Si-OH と OCH₃ の S_N2 反応の概略図

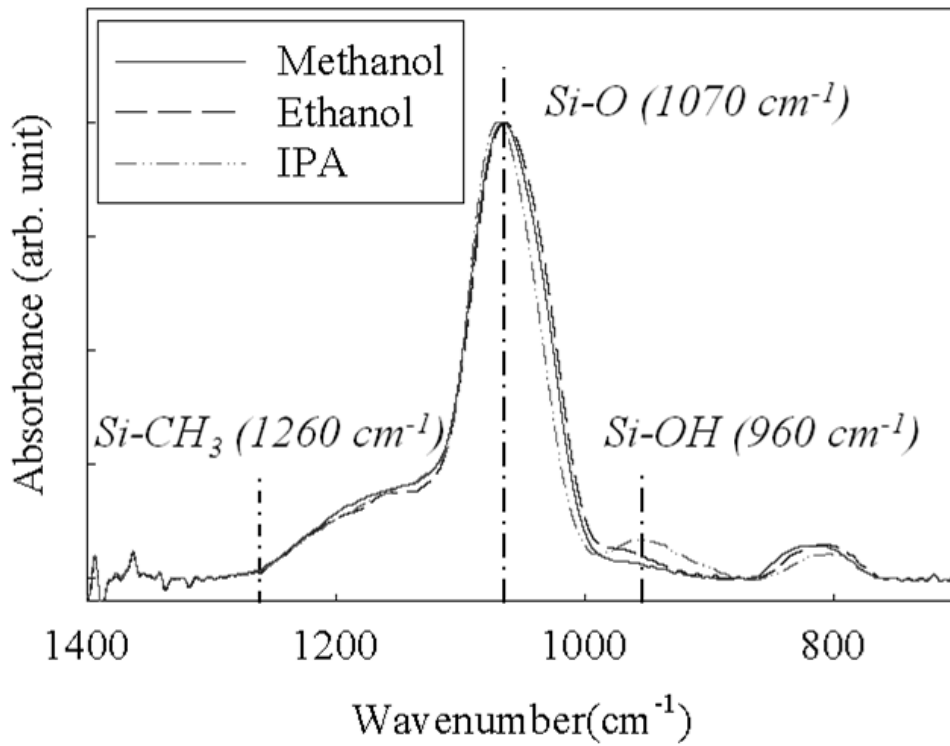


図 2.15 ガス照射熱処理時のガスの分子サイズの依存性

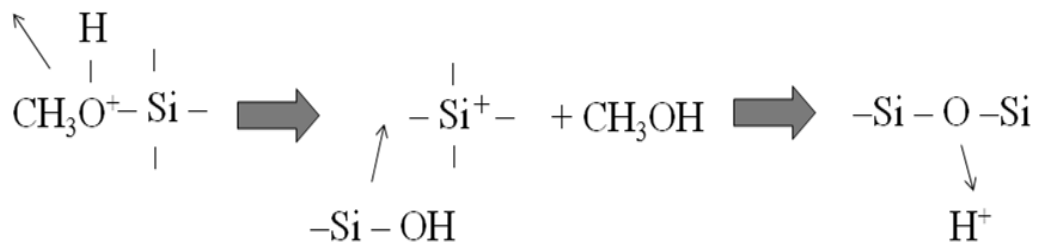


図 2.16 Si-OCH₃ と Si-OH の E1 反応の概略図

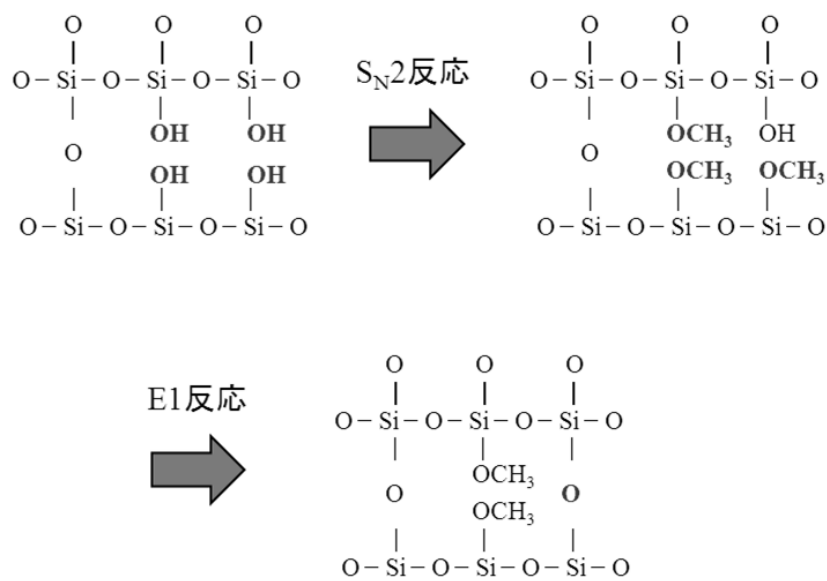


図 2.17 Si-O とメチル基を持つ有機物との反応概略図

2.3.4 有機ガスアシストアニールによる電気特性の向上

最後に、各熱処理した酸化シリコン膜の電気的特性を測定するために、試料両面にアルミニウム電極を形成し、J-E 特性と C-V 特性を測定した。

図 2.18 は、図 2.9 の試料(a)：熱処理なし、(c)：エタノール浸漬処理+メタノールガス照射熱処理（有機ガスアシストアニール）をおこなった試料の J-E 特性を示している。図 2.18 から、Si-OH が除去された試料(c)において、リーク電流値が 3 MV/cm までで 10^{-7} A/cm² までに低下していることが確認された。しかし、3 MV/cm 以上ではリーク電流値が 10^{-4} A/cm² 上昇し、およそ 8 MV/cm で絶縁破壊している結果が得られた。しかし、Si-OCH₃ を含有する Low-k 膜において、リーク電流値が 10^{-8} A/cm² と TEOS を原料とした酸化シリコン膜と同等のリーク電流値が報告されている[18]。そのため、Si-OCH₃ がリーク電流値に与える影響は少ないものと考えられる。以上のことから、溶液浸漬処理後にガス照射熱処理をおこなうことで、Si-OH が除去され、リーク電流値が改善されると考えられる。しかし、現行の PECVD が 10^{-8} A/cm² であるのに対して、本実験によって改質した膜は 10^{-7} A/cm² である[19]。このよう絶縁特性が劣っているのは、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜に、Si-OH 以外にも電気特性において悪影響を及ぼす成分が含まれていることが考えられる。図 2.19 は、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜に有機ガスアシストアニールをおこなった試料と、シリコン基板を酸素雰囲気中で 900 °C・2 時間加熱することで形成した熱酸化膜の IR スペクトルを示している。図 2.19 から、有機ガスアシストアニールをおこなった熱処理膜と熱酸化膜と比較すると、1200 cm⁻¹ 近傍でのピークが熱処理膜の方が大きい。この領域には、結合角の異なる Si-O 結合のピークがあることが知られている[20, 21]。この様に結合角が異なることは、酸化シリコン膜のアモルファス構造に対して、弱い Si-O 結合や欠陥を持つこと示している。そのた

め、リーク電流を発生させ、膜の機械的強度を低下させる。またこのような Si-O 結合は密度を低下させるため、電界を上げることでリーク電流が増加や、絶縁破壊電圧の低下を引き起こすことが考えられる。このことから、 1200 cm^{-1} 近傍でのピークを減少させることが電気特性を向上につながると考えられる。

図 2.20 に、(a) : 熱処理なし、(c) : 有機ガスアシストアニールをおこなった試料の C-V 特性を示す。周波数は 1 MHz で測定した。また膜厚による電荷容量の差を考慮するために、電荷容量の最大値を 1 とすることで基底化した。図 2.20 から、Si-OH が除去された試料(c)において、処理前より順方向と逆方向掃引の差であるヒステリシス幅が減少していることが確認できる。ヒステリシスは、Si-OH の振動により発生する。そのため、Si-OH が除去されたことにより、ヒステリシス幅が減少したと考えられる。また、ヒステリシスの回転方向は時計回りであることが確認できる。ヒステリシスの回転方向は、欠陥や不純物によりトラップされる電荷の正負に依存している。この場合、ヒステリシスの回転方向は、時計回りなので順方向と逆方向で正方向にシフトしていることが分かる。これは負の電荷が絶縁膜中にトラップされることで、反転位置が正側にずれてしまうためである。Si-OH は分極により電子トラップとして働くことが知られていることから、ヒステリシスが時計回りであることは、残留している Si-OH によるものであると考えられる[22]。

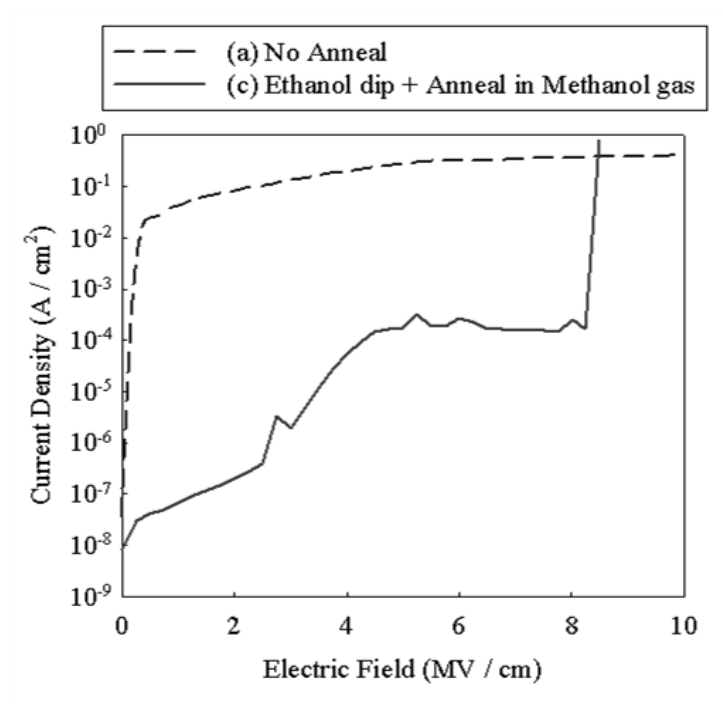


図 2.18 有機ガスアシストアニールによる J-E 特性変化

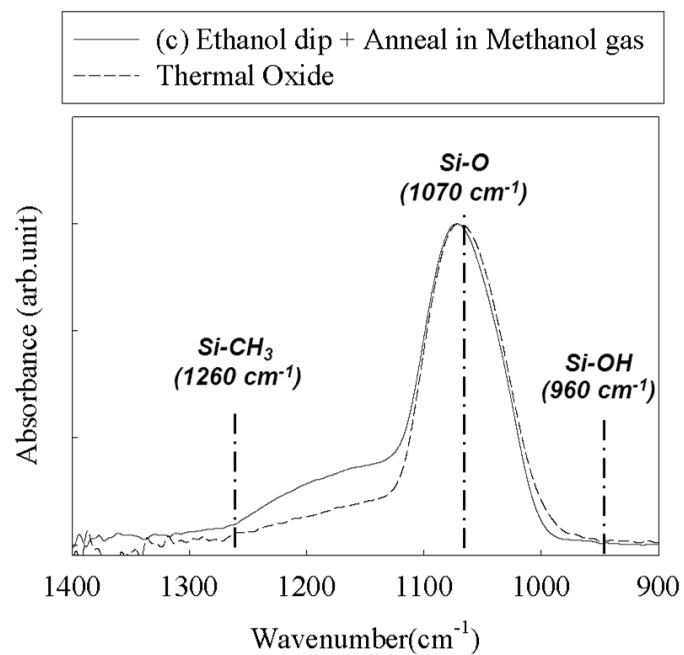


図 2.19 有機ガスアシストアニールと熱酸化膜の IR スペクトルの相違点

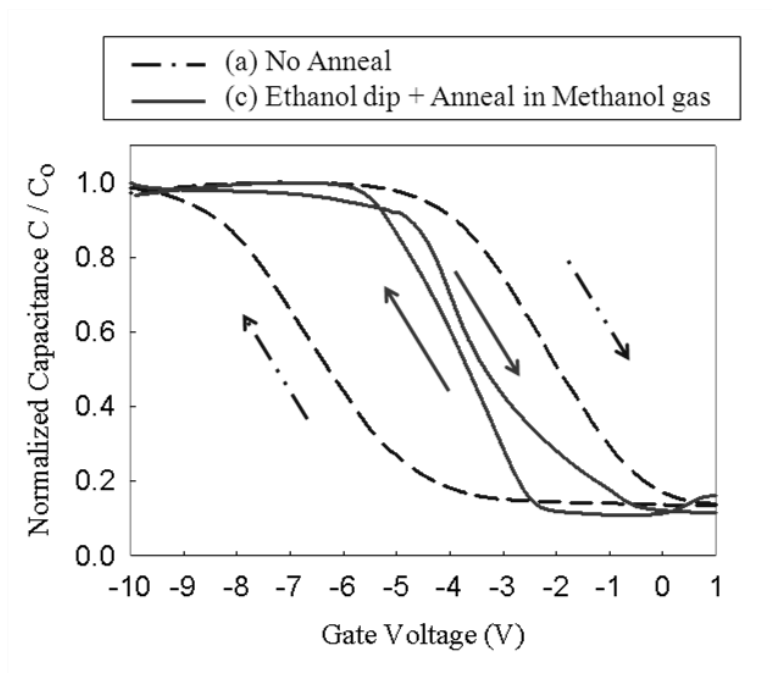


図 2.20 有機ガスアシストアニールによる C-V 特性変化

2.4 結言

本章では、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜中の Si-OH を除去するために、浸漬熱処理およびガス照射熱処理をおこなった。得られた結果を以下にまとめる。

- ①溶液に浸漬させた後に、熱処理をおこなうことで Si-OH が減少する。溶液は無機系では効果が弱く、メチル基を持つ有機溶媒系が強い。ただし、トルエンなどの芳香族化合物は効果が弱い。
- ②熱処理温度は 250°C 以上が必要である。250 °C 以下では、Si-OH の低減効果が大幅に低下する。
- ③溶液を気体状態で照射し、熱処理することで大幅に Si-OH を低減できる。しかし気体状態での照射のみでは反応速度が遅い。これは、事前の溶液浸漬処理により、反応速度を増加させることができる。
- ④Si-OH が低減した原因は、Si-OH が Si-O-CH₃ に置換されたことが原因であると考えられる。また、置換反応は膜厚に関係なく、均一におこなわれる。
- ⑤Si-OH が低減したことにより、絶縁特性が大幅に向上した。これは、リーク電流値の低減および、ヒステリシス幅の低減として認められた。

2.5 引用文献

- [1] C. M. Svensson, and S. T. Pantelides ed., *Physics of SiO₂ and Its Interfaces*, Pergamon, (1978).
- [2] Y. Hiroshige, S. Higashi, K. Matsumoto, and S. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 08JJ01, (2010).
- [3] T. Sameshima, and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L687, (1997).
- [4] X. Zhu, A. C. Ahyi, M. Li, Z. Chen, J. Rozen, L. C. Feldman, and J. R. Williams, *Solid-State Electronics*, **57**, 76, (2011).
- [5] 時藤 俊一, 内田 英次, 平下 紀夫, CVD 酸化膜の吸湿過程と水の脱離機構, 電子情報通信学会技術研究報告, **SDM93-9**, 59, (1993).
- [6] 大脇 武史, FT-IR によるアルミニウム上酸化皮膜の構造解析, 神戸製鋼技報, Vol.**50**, No.2, (2000).
- [7] S. Horita, K. Toriyabe, and K. Nishioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 035502, (2009).
- [8] M. Matsuura, Y. Hayashide, H. Kotani, and H. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, (1991).
- [9] F.L. Galeener, *Phys. Rev. B***19**, 4292, (1979).
- [10] K. H. Min and T. Suzuki, *Res. Reports Asahi Glass Co., Ltd.*, **59**, 29, (2009).
- [11] T. Sameshima, K. Sakamoto, Y. Tsunoda, and T. Saitoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1452, (1998)
- [12] T. Ito, Y. Ota, K. Shiomori, and K. Nishioka, *J. Electronic Materials*, **43**, No. 7, (2014).
- [13] N. Kodama, H. Mori, S. Saito, and K. Koyama, *Nucl. Instrum Methods Phys. Res. Sect.*, **B118**, 505, (1966).
- [14] K. Sano, S. Hayashi, S. Wickramanayaka, and Y. Hatanaka, *Thin Solid Films*, **281**, 397, (1996).

- [15] D. Gay Ian, A.J. Mc Farlan, B.A. Morrow, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1360, (1991).
- [16] K.K. Unger, *Porous silica, its properties and use as support in column liquid chromatography*, Elsevier, **116**, (1979).
- [17] V. N. Pavlyuchenko, O. V. Sorochinskaya, S. P. Fedorov, E. A. Sosnov, S. S. Pesetskii, and S. S. Ivanchev, *Russian J. Appl. Chem.*, **80**, 93, (2007).
- [18] N. Kawakami, and K. Uehara, *Research and Development Kobe Steel Engineering Reports*, **52**, 39, (2002).
- [19] M. Yoshimaru, and T. Yoshie, *J. Electrochem., Soc.* **145**, 2847, (1998).
- [20] Y. Shioya, T. Ohdaira, R. Suzuki, Y. Seino, and K. Omote, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 2973, (2008).
- [21] A. Barranco, F. Yubero, J. Cotrino, J. P. Espinos, J. Benitez, T.C. Rojas, J. Allain, and T. Girardeau, *Thin Solid Films*, **396**, 9, (2001).
- [22] 塩野 登, *超LSI技術12 デバイスとプロセス その2, 薄いシリコン薄膜の信頼性*, 工業調査会, (1988).

第3章 紫外線照射による Si-O 結合の改善

3.1 緒言

第2章で述べたように、O-SOG法により形成した酸化シリコン膜を、溶液中に浸漬、およびガス雰囲気中で熱処理をおこなうことで、Si-OHが大幅に低減し、絶縁性が向上することが確認された。これは、膜中のSi-OHがSi-O-CH₃に置換されたことが、原因であると考えられる。また置換量は、溶液や温度に依存することが確認された。しかし、この絶縁性は、現在主流であるPECVDで形成された酸化シリコン膜と比較すると、リーク電流値において10⁻² A/cm²程度劣っていることが分かっている。この原因は、前章の2.3.4で述べたように、Si-Oの結合状態が熱酸化膜と比較すると不十分であることが考えられる。このことから、絶縁特性を向上させるためには、弱いSi-Oの結合状態を改善し、欠陥を減少させる必要がある。

そこで本実験では、紫外線照射熱処理を用いることで、酸化シリコン膜にエネルギーを与え、欠陥となるSi-Oの弱い結合状態の部分を切断することで、再結合時に強い安定した結合にすることを目指し、ガス照射熱処理前に紫外線照射熱処理をおこない、その分子構造および、電気特性の評価をおこなった。

3.2 実験方法

酸化シリコン膜の形成は、前章の 2.2.1 と同様に、洗浄したシリコン基板に、ジメチルシリコーンオイルを塗布した後に、250°Cで加熱しながら、16%のオゾンガスを、15 分間散布することで形成した。Si-O 結合を改善するための紫外線照射熱処理は、図 3.1 に示すように、形成した酸化シリコン膜に、紫外線照射装置（アトー社, AB-1500）を用いて、出力 60 W・波長 254 nm の紫外線を 250°C で加熱しながら 2 時間照射した。試料と光源の間は、6 mm とした。

また、Si-OH を減少させるために、前章の 2.2.2 で述べた浸漬処理後のガス照射熱処理（有機ガスアシストアニール）をおこなった。浸漬処理はエタノールの中に試料を 15 分間浸漬させた。ガス照射熱処理はメタノール蒸気中で 250°C に加熱処理した。

形成された酸化シリコン薄膜は、赤外分光光度計（Infrared Spectrophotometry : IR）を用いたフーリエ変換赤外吸収分光(Fourier Transform Infrared spectroscopy: FT-IR)法(日本分光社, FT/IR-6100)による化学結合評価と、He-Cd レーザーを用いたラマン分光法による化学結合評価をおこなった。IR スペクトルの分離は、スペクトルマネージャ/カーブフィッティングプログラム(日本分光社)を用いておこなった。また、試料両面に真空蒸着(サンヨー電子社, SVC-700TM)によりアルミニウム電極を形成し、MOS (Metal-Oxide-Semiconductor)構造での J-E 特性、および C-V の測定・評価を半導体パラメータ装置(Agilent Technologies 社, E4980A, B1500A)でおこなった。

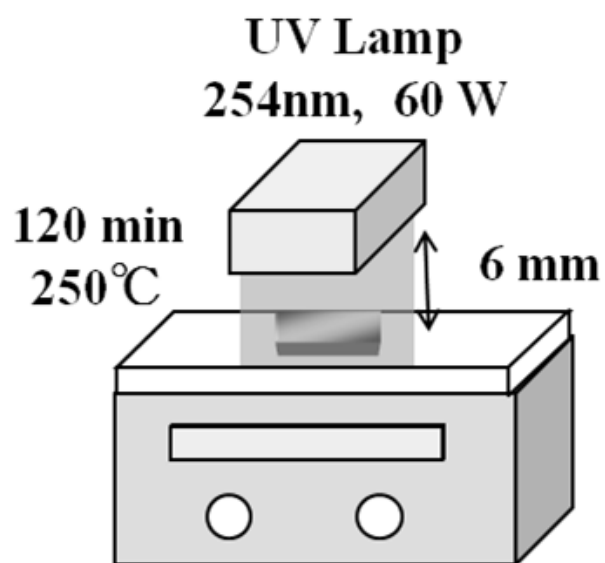


図 3.1 紫外線照射熱処理の概略図

3.3 実験結果と考察

3.3.1 紫外線照射熱処理と有機ガスアシストアニールによる Si-OH 低減

Si-O 結合を改善するためには、欠陥となる弱い Si-O 結合を動かすエネルギーが必要であることが考えられる。しかし低温処理であるため、熱エネルギーを用いることは困難である。そのため本実験では、光エネルギーを用いた。ただし、強い Si-O 結合 (627kJ/mol) を切断しない波長 254 nm (472 kJ/mol) の紫外線を使用した[1]。

図 3.2 (a) , (b) に、各処理工程での酸化シリコン膜の IR スペクトルを示す。No Anneal は O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜、Gas Anneal は No Anneal 試料に溶液浸漬処理 + ガス照射熱処理 (15 分間エタノール浸漬、30 分間メタノール雰囲気中で 250°C 処理:有機ガスアシストアニール) した試料、UV Anneal + Gas Anneal は No Anneal 試料に、紫外線照射熱処理 (254 nm 60W の紫外線を 2 時間、 250°C で照射) した後に有機ガスアシストアニールした試料、Gas Anneal + UV Anneal は No Anneal 試料に有機ガスアシストアニールした後に紫外線照射熱処理した試料、Thermal Oxide は 900°C で形成した熱酸化膜である。図 3.2 (a) から、Gas Anneal と UV Anneal + Gas Anneal、Gas Anneal + UV Anneal において、前章の 2.3.3 で確認できたような 2800 cm^{-1} 付近の C-H の存在が確認された[2]。また図 3.2 (a) より Gas Anneal で除去されている 960 cm^{-1} の Si-OH 基が、UV Anneal + Gas Anneal では存在すると考えられる[3, 4]。さらに、図 3.2 (b) から、Gas Anneal + UV Anneal では Si-OH が UV Anneal + Gas Anneal よりも増加している。このことから、紫外線照射熱処理後においても、有機ガスアシストアニールにより、メタノールのメチル基が Si-OH と反応し OCH_3 に置換されると考えられる。しかし、紫外線照射熱処理を加えることで、有機ガスアシストアニールをおこな

った場合においても、**Si-OH** のピークが残留する。これは紫外線照射により、メチル基と **Si-OH** との反応が低下していると考えられる。また Gas Anneal + UV Anneal において、**C-H** のピークが小さく、**Si-OH** のピーク強度が増加しているのは、紫外線照射時に有機ガスアシストアニールで置換された **OCH₃** と空気中の水分が反応して **Si-OH** に戻るためと考えられる。この反応は、**OCH₃** と **H-OH** による脱メタノール反応として知られている[5]。紫外線照射熱処理後に有機ガスアシストアニールをすることで、**Si-OH** のピークが残った原因は、図 3.2 から **1200 cm⁻¹** 付近のピークが、紫外線照射熱処理を加えることで減少していることに関係することが考えられる。**1200 cm⁻¹** 付近のピークは **Si-O** の結合性に関するピークが存在することから、紫外線照射熱処理とガス照射熱処理を組み合わせることで、後で述べるように **Si-O** の結合性が変化し、メチル基と **Si-OH** の置換反応を低下させたことが考えられる。

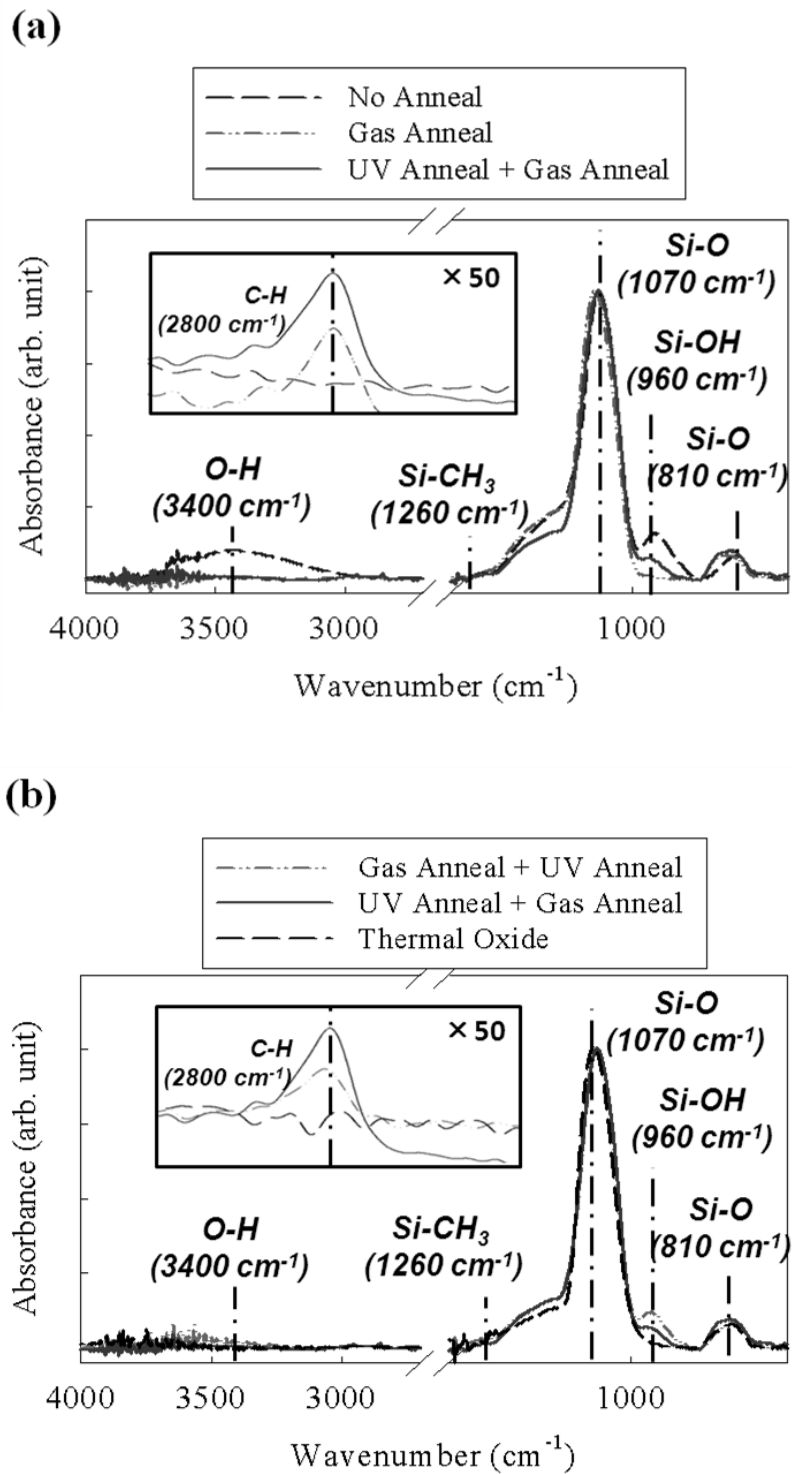


図 3.2 紫外線照射熱処理による IR スペクトルの変化

3.3.2 紫外線照射による Si-O 構造の変化

紫外線照射熱処理による効果を検証するために、紫外線照射前後の IR スペクトルとラマンスペクトルの変化を測定した。

図 3.3 は、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜と、その試料に室温で 2 時間紫外線を照射したものの IR スペクトルを示す。図 3.3 から、紫外線を照射することにより、 960 cm^{-1} 付近の Si-OH は変化していないが、 1070 cm^{-1} 付近の Si-O 結合が増加し、ピークが若干高波数側にシフトしていることが確認できる。第 1 章の 1.4.3 で示した様に、 1070 cm^{-1} の Si-O のピークのシフトは、Si-O の結合性の変化を表す。ここでのピークシフトは、高波数側に移動し、熱酸化膜のピークに近づいていることから、Si-O の密度の増加と結合性の改善が考えられる。また図 3.4 は、紫外線照射時間による原子密度の変化を表したものである。原子密度は、前述の斜め 65° 入射の FT-IR スペクトルを用いた第 1 章の 1.4.3 での (3) 式から求めた。図 3.4 から、紫外線照射をすることにより原子密度が増加していることが確認できる。また、2 時間以上照射することでの原子密度がさらに増加していることから、2 時間以上照射することで効果が大きくなることが考えられる。このことから紫外線を照射することで、Si-O 結合が増加すると共に、結合状態が改善することが考えられる。このような紫外線照射により、Si-O 結合が増加するという事例は報告されている[6]。

次に、Si-O の結合状態をさらに検討するために、紫外線照射熱処理による Si-O の員環数の変化について考察する。図 3.5 は Si-O の員環数の概略図を示したものである。図 3.5 から分かるように、 SiO_4 四面体同士が円形につながる数である Si-O の員環数は、IR スペクトルでわかる隣接する Si と O の結合ではなく、Si-O 四面体同士の中距離秩序性を示すものである。この員環数を検討することで、

Si-O 結合の安定性や欠陥を、別の角度から検討することが可能である。

図 3.6 は、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜と、その試料に 2 時間紫外線を照射した試料のラマンスペクトルを示している。図 3.6 より、 520 cm^{-1} 付近にシリコンの結晶のピークと、 490 cm^{-1} 付近の Si-O の 4 員環のピークが減少していることが確認される[7, 8]。この 4 員環は、石英結晶を構成する 6 員環と異なり、環のサイズが小さいことから、Si-O の結合角が小さく、不安定であることが知られている[9]。このため員環数が少ないほど、Si-O 結合の安定性が低下することや、O-H 結合の安定性が上昇することが、分子の挙動をシュミレーションする第一原理計算の結果から得られている[10]。また 3 員環や 2 員環は、環のサイズが非常に小さく不安定であるため、存在しにくいことから、紫外線熱処理により、より安定な 5 員環以上の Si-O 結合が増加していることが示唆される[11]。

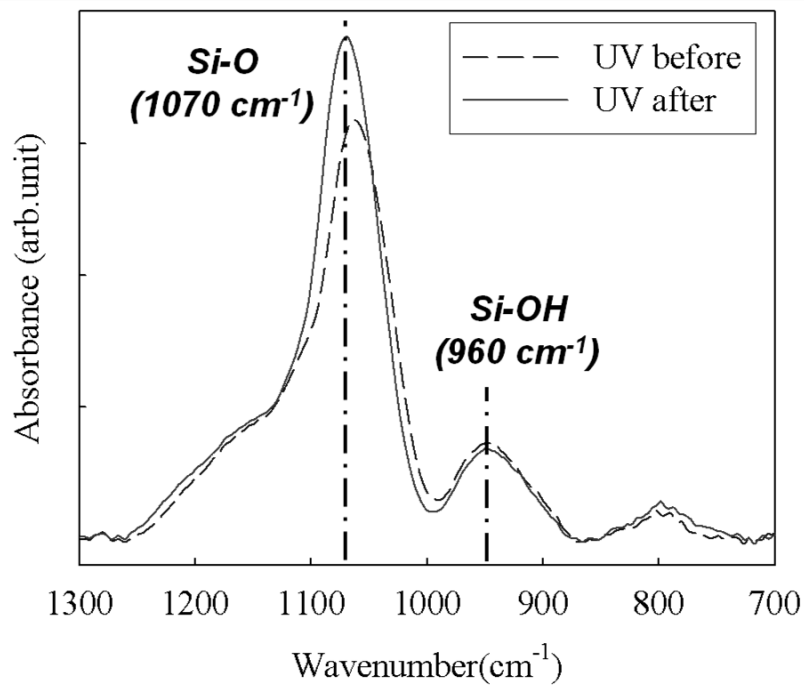


図 3.3 紫外線照射前後の IR スペクトルの変化

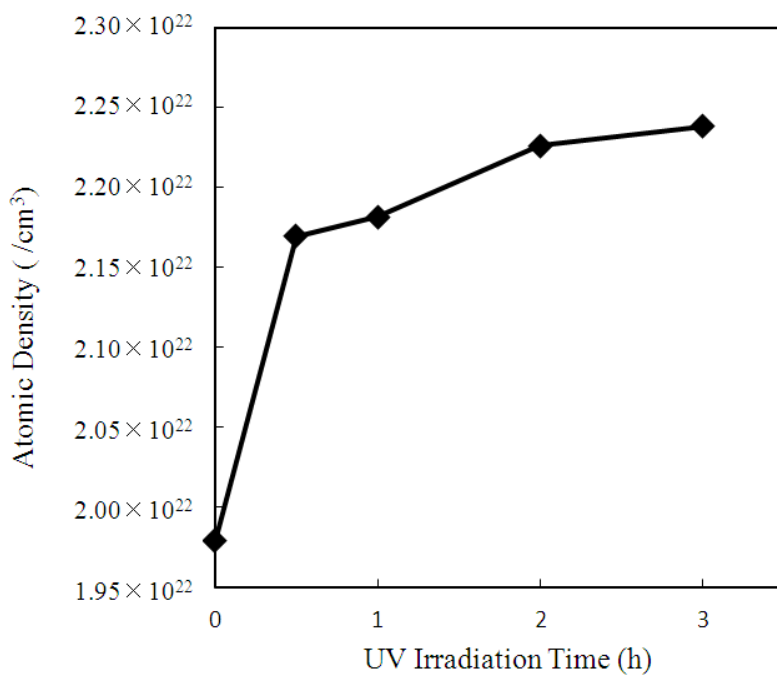


図 3.4 紫外線照射時間による原子密度の変化

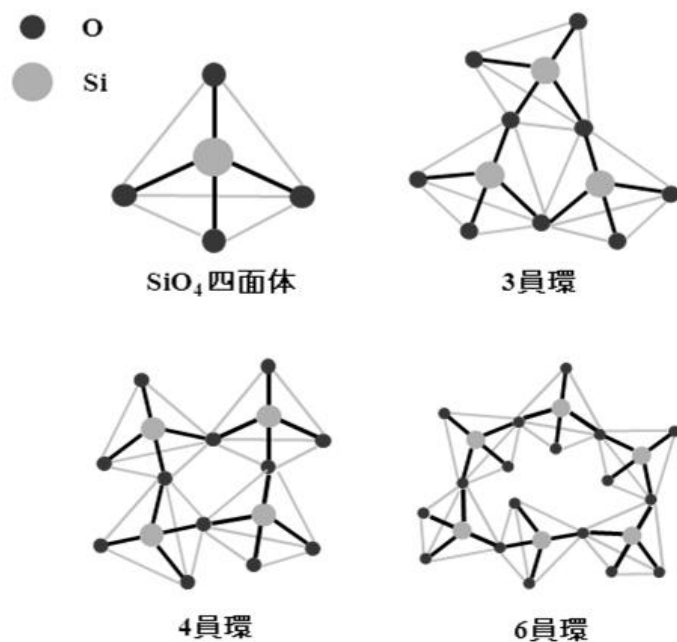


図 3.5 Si-O の員環数による中距離秩序性の違い

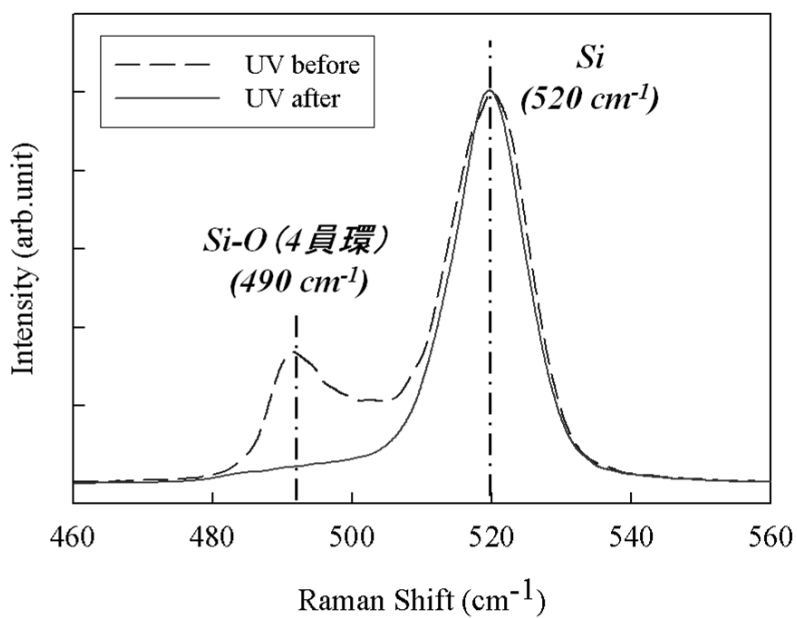


図 3.6 紫外線照射前後のラマンスペクトルの変化

次に、前節の 3.3.1 で確認された 1200 cm^{-1} 付近のピークの変化について考察する。

図 3.7 はオルガノシランガスと酸素ガスを PECVD によって反応させ形成した膜の Si-O 結合付近の IR スペクトルを波形分離したものの概略図である。図 3.7 のように Si-O 結合には複数のピークが存在していることが知られている[12]。 1080 cm^{-1} 付近の Si-O Network 構造は、バルクの SiO で確認されるような、立体的な Si-O 同士の結合がされており、結合角は 144° である。対して 1020 cm^{-1} 付近の Sub-oxide は、シロキサン結合のみで構成される直線構造で、結合角は 144° より小さくなる。その中間として、立体構造と直線構造が混在したものが 1120 cm^{-1} 付近の Si-O Cage 構造で、結合角は 150° 程度まで増加することが報告されている[12-14]。これらの構造の密度を比較すると、立体構造が多い方が密度も高いと言われている[12-14]。そのため、Network 構造が多いほど、電気特性に優れ、膜の機械的強度が高いことが示唆される。このことを用いて、有機ガスアシストアニールに紫外線照射熱処理を加えることでの、 1200 cm^{-1} 付近のピークの変化について考察する。

図 3.8 に、(a) : O-SOG 法で形成された酸化シリコン膜、(c) : 紫外線照射熱処理後に有機ガスアシストアニールをおこなった試料の IR スペクトルを、 $950\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ でピーク分離したものを示す。表 3.1 に、図 3.8 のピーク分離から分かる、Si-O の結合性を表す Network・Cage・Sub-oxide の各成分と、有機ガスアシストアニールによる置換効果を表す Si-O-C の成分での吸光度の変化を示す。 $950\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ のピークは、図 3.8 に示すように、5 つに分けることができる。 1200 cm^{-1} は 1070 cm^{-1} 付近の Si-O ピークと同じ Si-O 結合からのピークである[13]。また 1170 cm^{-1} は C-O 結合、Si-O は結合角の異なる 1120 cm^{-1} の Cage 構造、 1020 cm^{-1} の Sub-oxide 構造である。図 3.8 と表 3.1 から、紫外線照射熱処理後に有機

ガスアシストアニールをおこなうことで、立体構造と直線構造の間である不完全な Cage 構造が減少し、立体構造である Network 構造と、直線構造である Sub-oxide の Si-O の増加が確認される。しかし Sub-oxide 構造の増加は、有機ガスアシストアニールのみにおいても確認された。これは、Sub-oxide 構造を示す 1020 cm^{-1} 付近において、Si-O-C 結合のピークも存在していることから、 SiOCH_3 に起因する Si-O-C 結合の増加であると考えられる[15]。実際に表 3.1 から、 1170 cm^{-1} 付近の SiOCH_3 に起因する Si-O-C 結合の増加も、有機ガスアシストアニールにおいて確認できる。このことから、紫外線熱処理後に有機ガスアシストアニールにより、Cage 構造が減少し、Network 構造が増加していることが考えられる。前節の 3.3.1 の図 3.2 で、紫外線照射熱処理後の有機ガスアシストアニールで Si-OH が残留した原因は、立体構造である Network 構造の増加が、Si-O の密度の増加につながり、 OCH_3 への置換反応を低下させたためだと考えられる。これは前記の 2.2.3 で示したように、立体障害の増加による置換反応の低下として知られている。このように紫外線照射熱処理と有機ガスアシストアニールにより、Si-O の Cage 構造が切断され、Network 構造が増加することで、Si-O の結合状態が向上していることが示唆される。

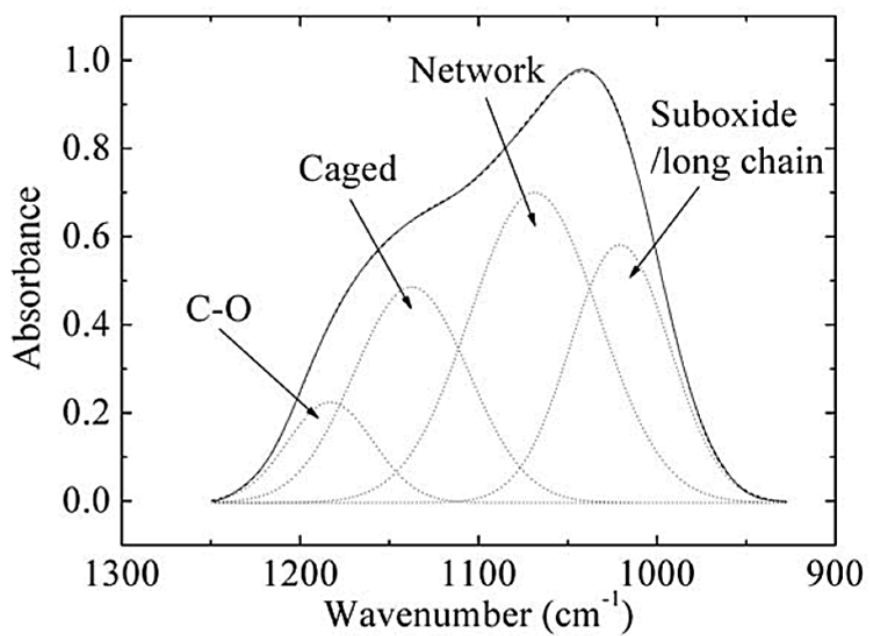
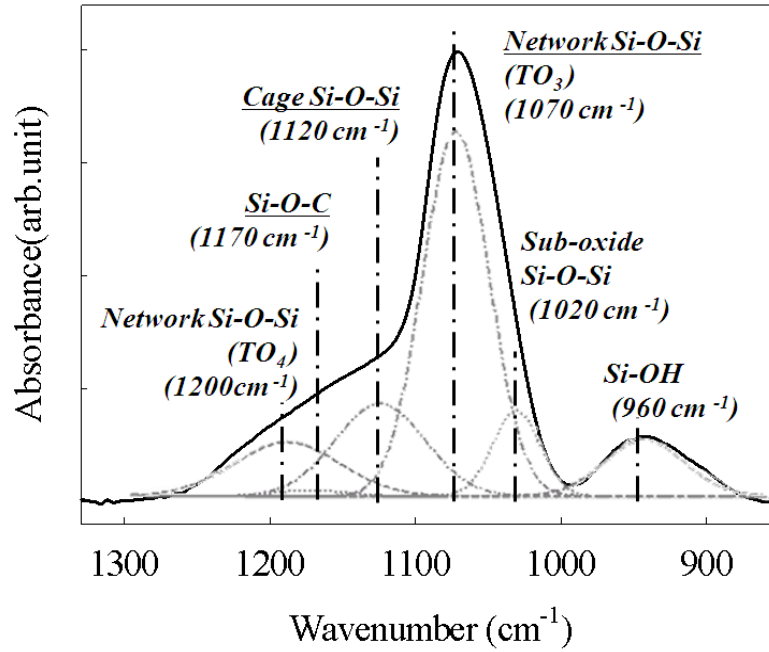


図 3.7 各 Si-O 結合によるピーク分離の概略図 [13]

(a) No anneal



(c) UV Anneal + Gas Anneal

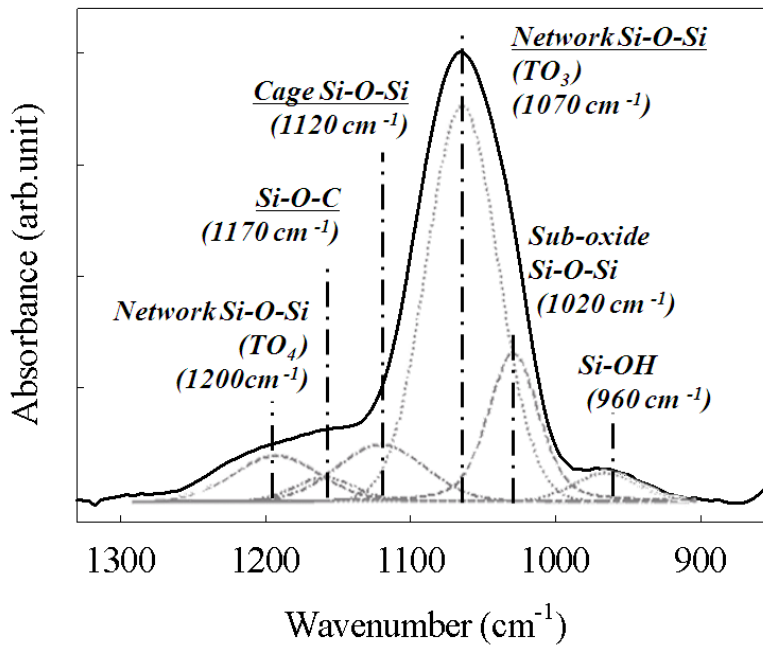


図 3.8 Si-O ピークの波形分離 ($850\sim 1300\text{ cm}^{-1}$)

表 3.1 UV 照射熱処理と有機ガスアシストアニールによる吸光度の変化

ピーク成分	(a) No Anneal	(b) Gas Anneal	(c) UV Anneal + Gas Anneal
Network	0.185	0.195	0.213
Cage structure	0.045	0.046	0.019
Sub-oxide	0.043	0.089	0.076
Si-O-C	0.004	0.016	0.013

3.3.3 紫外線照射熱処理後の有機ガスアシストアニールによる電気特性の向上

最後に、紫外線照射熱処理後に有機ガスアシストアニールをおこなった酸化シリコン膜の電気特性を測定するために、試料両面にアルミニウム電極を形成し、J-E 特性と C-V 特性を測定した。

図 3.9 は O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜に有機ガスアシストアニールした試料 (Gas Anneal) と、250°C で紫外線照射を行った後に有機ガスアシストアニールした試料 (UV Anneal + Gas Anneal) と、参考データとして TEOS を原料として PECVD で形成された試料 (TEOS PECVD) の J-E 特性を示す。図 3.9 から、紫外線照射熱処理後の有機ガスアシストアニールにより、リーク電流値が 5 MV/cm で 10^{-4} A/cm² から 10^{-6} A/cm² になり、高電圧での電気特性が改善された。これはリーク電流の原因である Si-OH は増えたことより、Si-O 結合の Cage 構造の減少に伴い酸化シリコンの密度が上昇し欠陥が減少した効果の方が、より顕著になったためと考えられる。しかしリーク電流の原因である Si-OH が存在するため、現行の PECVD と比較すると電気特性は悪いことが確認された[16]。これは前記の 3.3.2 で述べたように、Cage 構造が減少したことで、Si-O の密度が増加し、Si-OH が Si-OCH₃ へ置換する反応が低下したためと考えられる。

図 3.10 は O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜に有機ガスアシストアニールをした試料 (Gas Anneal) と、250°C で紫外線照射熱処理をした後に、有機ガスアシストアニールをおこなった試料 (UV Anneal + Gas Anneal) の C-V 特性を示す。周波数は 1 MHz で測定した。また膜厚による電荷容量の差を考慮するために、電荷容量の最大値を 1 とすることで基底化した。図 3.10 より、UV Anneal + Gas Anneal の試料は、紫外線照射熱処理を加えたことで Si-OH が残留したため、ヒステリシス幅が増加している。また、ヒステリシスが時計回りで回転している

ことから、**Si-OH** の電子トラップの影響であることが確認できる[17]。しかし、有機ガスアシストアニールのための試料と比較すると、**CV** 曲線の傾きが大きくなっていることから、シリコン基板と酸化膜の界面に存在する電荷をトラップする準位を表す界面準位密度が低下したことが示唆される。この界面準位密度は、界面の欠陥量に依存する。そのため、紫外線照射熱処理で **Si-O** 結合が改善されたことにより、シリコン基板と酸化シリコン膜の界面のダングリングボンド (**Pb** センター) による欠陥の低下したものと考えられる。

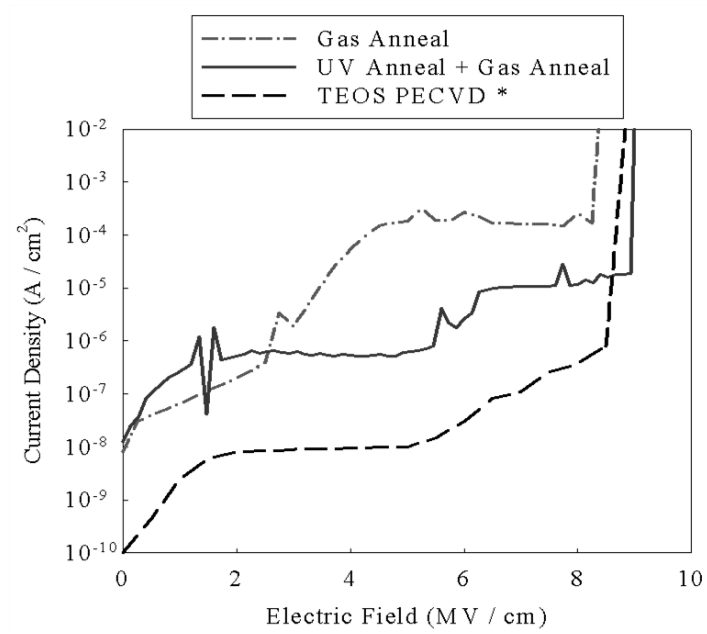


図 3.9 紫外線照射熱処理を加えることでの J-E 特性の変化

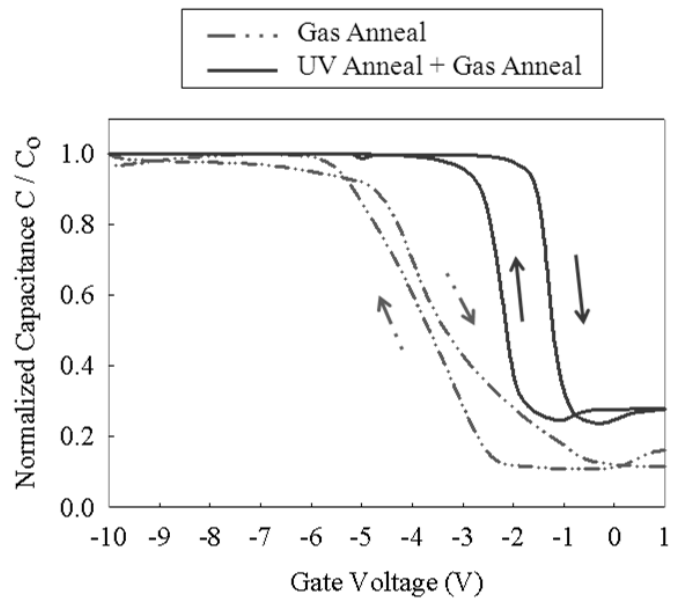


図 3.10 紫外線照射熱処理を加えることでの C-V 特性の変化

3.4 結言

本章では、O-SOG 法で形成した酸化シリコン膜の Si-O の結合状態を改善するために、紫外線照射熱処理をおこない、その後 Si-OH を減らすために、エタノール浸漬処理およびメタノールガス照射熱処理（有機ガスアシストアニール）をおこなった。得られた結果を以下にまとめる。

- ①紫外線照射熱処理と有機ガスアシストアニールを組み合わせることで、Si-O の結合状態を向上させた。しかし Si-O の結合状態が向上したことで、Si-OH とメチル基との反応が低下し、Si-OH の減少量が低下することが確認された。
- ②紫外線照射熱処理を行うことで、酸化シリコン膜の密度が上昇することが確認された。また、紫外線照射は 2 時間以上行うことで効果が大きいことが考えられる。
- ③Si-O の結合状態の向上は、紫外線照射熱処理と有機ガスアシストアニールをおこなうことで、不完全な Si-O の Cage 構造が切断され、Network 構造が増加したことが原因であると考えられた。
- ④Si-O の Cage 構造が減少したことにより、酸化シリコン膜の欠陥が改善され、高電圧でのリーク電流値の減少と、界面準位密度の低下が確認された。

3.5 引用文献

- [1] Y. Shioya, T. Ohdaira, R. Suzuki, Y. Seino, and K. Omote, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 2973, (2008).
- [2] D. Gay Ian, A. J. Mc Farlan, and B. A. Morrow, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1360, (1991).
- [3] G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava, and E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**, 153, (1987).
- [4] M. Adachi, K. Okuyama, N. Tohge, M. Shimada, J. Sato, and M. Muroyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 748, (1993).
- [5] 小島 靖, 環境対応機能性樹脂材料, 日立テクニカルレポート, **42**, (2004).
- [6] V. N. Pavlyuchenko, O. V. Sorochinskaya, S. P. Fedorov, E. A. Sosnov, S. S. Pesetskii, and S. S. Ivanchev, *Russian J. Appl. Chem.*, **80**, 93, (2007).
- [7] K. Matsuda, Y. Yamaguchi, N. Morita, T. Matsunobe, and M. Yoshikawa, *Thin Solid Films*, **515**, 6682, (2007).
- [8] A. E. Geissberger, and F.L. Galeener, *Phys. Rev. B.*, **28**, 3266, (1983).
- [9] H. Hosono; Y. Ikuta; T. Kinoshita; K. Kajihara; and M. Hirano, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 175501, (2001).
- [10] G. Batyray, *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 105503, (2008).
- [11] A. Pasquarello, and R. Car, *Phys. Lett.*, **80**, 5145, (1998).
- [12] Youbo Lin, *Structure, Mechanical Properties and Fracture Behavior of Organosilicate Glass Thin Films*, Harvard University, (2007).
- [13] Y. Shioya, T. Ohdaira, R. Suzuki, Y. Seino, and K. Omote, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**, 2973, (2008).
- [14] A. Barranco, F. Yubero, J. Cotrino, J.P. Espinos, J. Benitez, T.C. Rojas, J. Allain,

and T. Girardeau, *Thin Solid Films*, **396**, 9, (2001).

[15] O. Teresa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1409, (2005).

[16] M. Yoshimaru, and T. Yoshie, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2847, (1998).

[17] 塩野 登, 超LSI技術12 デバイスとプロセス その2, 薄いシリコン薄膜の信頼性, 工業調査会, (1988).

第4章 プリントブルマスクによる

パターン形成

4.1 緒言

第1章で述べたように、絶縁膜を適切な場所にパターンとして形成することは、微細化や高性能化において重要なことである。絶縁膜である酸化シリコン膜は、現在フォトレジストという手法を用いて、パターン形成されている。しかし、フォトレジストは、レジスト層の形成・露光・エッチング・レジスト層の剥離という複雑で多くの工程を必要としている。そのため、フォトレジスト工程が電子デバイスの価格に大きな影響を与えている。そのため、フォトレジストを用いずに、基板上に直接描画することによるパターン形成技術が求められている[1, 2]。

本実験では、油性ペンとプリンタのインクを用い、マスクとしてパターンを基板上に描画し、その上から酸化シリコン膜を成膜することでの、酸化シリコン膜のパターン形成をおこなった。このような手法として、リフトオフ法によるパターン形成が挙げられる。このリフトオフ法は、パターンの描画・膜形成・膜の剥離の3工程に分かれている。しかし本研究での手法は、膜形成と膜の剥離が同時におこなわれるため、工程を1つ削減することが可能である。また、液体であるインクを用いることから、インクジェット印刷法とロール ツー ロールによる連続成膜による、生産性の向上が期待できる。

本研究では、シリコン基板上での油性ペンおよびプリンタのインクによるプリントブルマスクで形成されたパターンの形状および、その時のオゾン濃度の依存性、形成されたパターンの評価をおこなった。

4.2 実験方法

図 4.1 にインクを用いたプリンタブルマスクでの酸化シリコン膜のパターン形成方法の概略図を示す。2 cm×2 cm に切断した、鏡面の面方位 (100) p 型単結晶シリコン基板をセミコクリーン (フルウチ化学, セミコクリーン 23) による化学洗浄をした。その後、シリコン基板に油性染料タイプのペン (Procolor II 0.1, HOLBEIN WORKS, Ltd. JAPAN)、またはプリンタの水性染料タイプのインク (EPSON 社, IC1BK05) をマスクとして塗布した。この試料に、粘性 10 mm²/s のジメチルシリコーンオイル (MOMENTIVE 社, TSF451-10) をスピンコーター (mikasa 社, OPTICOAT(MS-A100)) で 5000 rpm、10 sec でスピンコートした。その後、ホットプレートで加熱しながら、酸素流量 1.0 L/min、窒素流量 15 ml/min の混合ガスから無声放電により発生させたオゾン照射した。オゾンの圧力は 0.2 MPa、任意の濃度のオゾンガスを散布した。このことにより、酸化シリコン膜のパターンを形成した。最後に残留したインクを洗浄するために、試料をエタノールの中に入れ、5 分間浸漬させた。作成した試料の表面形状は光学顕微鏡 (HiROX 社, KH-7700) および、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) (日立ハイテクノロジーズ社, S-5500) を用いて観察した。また試料表面の物質は、フーリエ変換赤外吸収分光 (Fourier Transform:-IR:FT-IR) 法 (日本分光社, FT/IR-6100) による化学結合評価をおこなった。

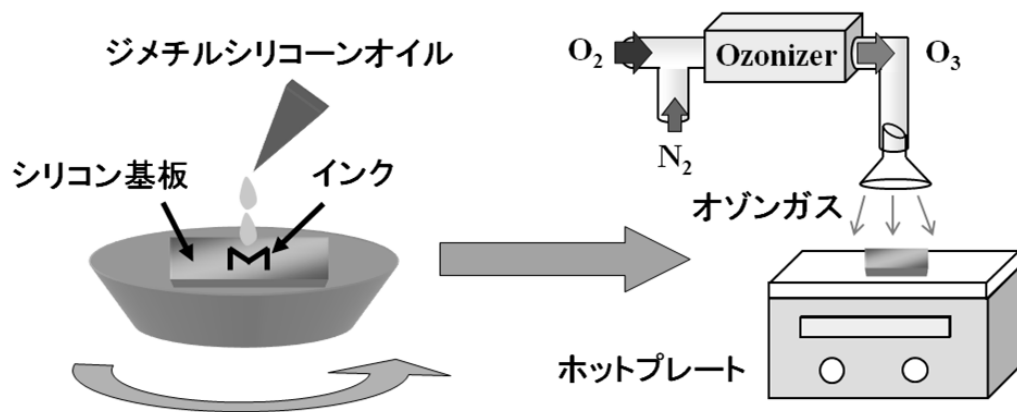


図 4.1 インクを用いた酸化シリコン膜のパターン形成の概略図

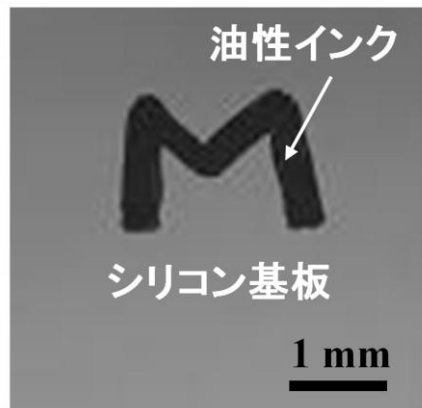
4.3 実験結果と考察

4.3.1 油性ペンによるパターン形成

図 4.2 (a) に、シリコン基板に油性ペンを描画した試料、図 4.2 (b) は図 4.2 (a) の試料の上に、O-SOG 法で酸化シリコン膜を形成した試料の画像を示す。この試料の酸化シリコン膜は、塗布したシリコンオイルを、オゾン濃度を 8 % ~16 % まで 0.5 % / min で上昇させながら、150 °C で 15 分間加熱して成膜した。図 4.2 (a) , (b) から、油性ペンでシリコン基板に描画した M の字の部分が、酸化シリコン膜を形成した後において、シリコン基板鏡面であることが確認された。また図 4.3 は、図 4.2 (b) の酸化シリコン膜と油性ペンが描画されていたシリコン基板との境界を、SEM により斜め 45 度から観測したものである。図 4.3 の上側が酸化シリコン膜、下側がシリコン基板であり、その中間に酸化シリコン膜の段差が確認された。このことから図 4.2 (b) の酸化シリコン膜は、明瞭な幅およそ 0.5 mm のパターンが形成されていることが示唆される。

次に、このパターン形成の温度依存性を検証した。図 4.4 は、形成時のオゾンの条件を同様にしてシリコン酸化膜を、(a) は 150 °C で、(b) は 250 °C で形成した試料の光学顕微鏡写真を示している。図 4.4 (a) , (b) から、150 °C で形成した (a) の試料は、酸化シリコン膜と基板の境界線が直線的であるが、250 °C で形成した (b) の試料の境界線は、荒れていることが確認された。また、図 4.5 は図 4.4 (b) の境界線部分を SEM で拡大したものである。図 4.5 から確認できるように、図 4.4 (b) の 250 °C で形成したパターンの境界線部分には、粒子状の破片が多数確認できる。これは後で述べるように、形成温度が上昇したことにより、反応速度が増加したことが原因であると考えられる。

(a)



(b)

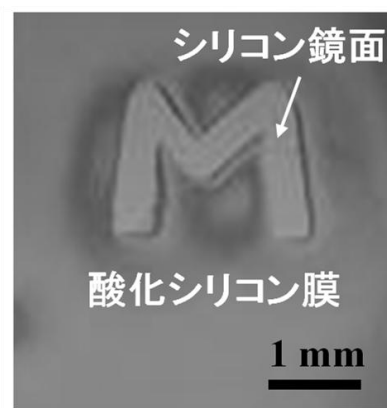


図 4.2 酸化シリコン膜形成前後の光学顕微鏡画像
(a) : 油性ペン塗布後 (b) : 酸化シリコン膜形成後

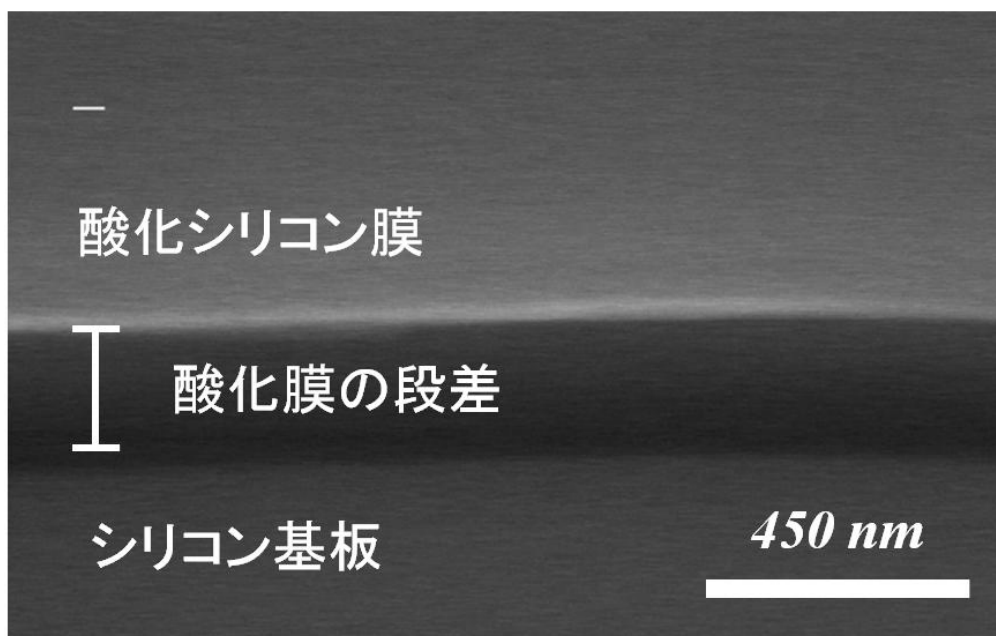
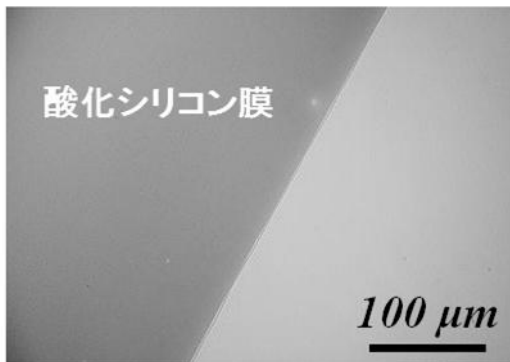


図 4.3 パターン境界線の SEM 画像 (45° View)

(a)



(b)

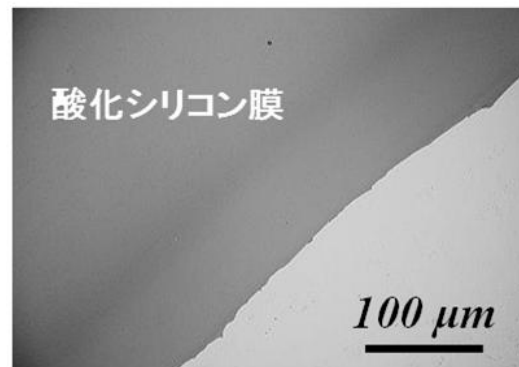


図 4.4 形成温度によるパターン境界線上の光学顕微鏡画像
(a) : 150 °C 形成 (b) : 250 °C 形成

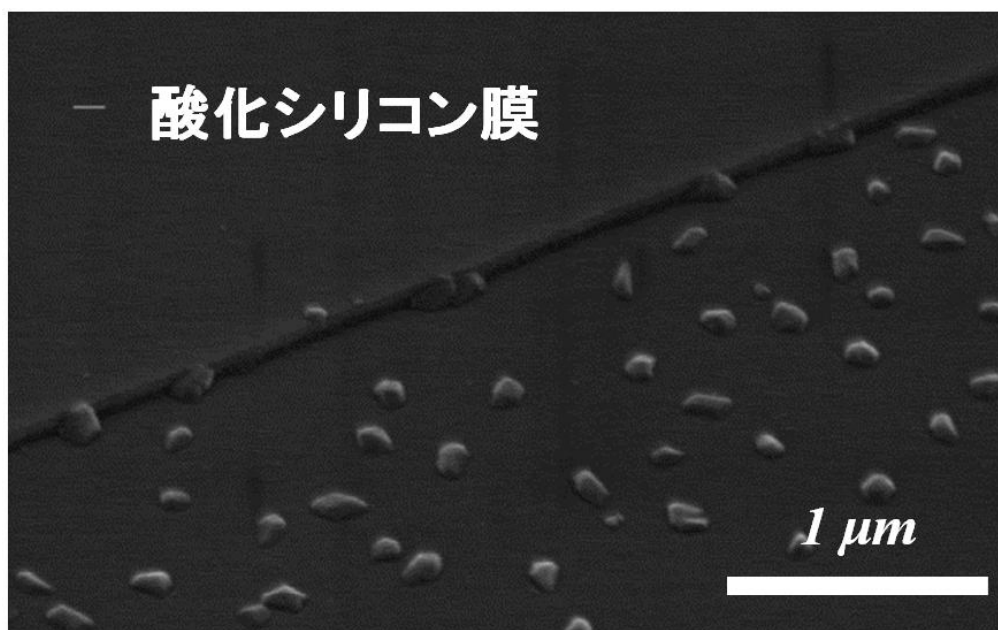


図 4.5 250 °C で形成したときのパターン境界線上の SEM 画像

4.3.2 プリントブルマスクを用いたパターン形成の原理

ここで、油性ペンをシリコン基板に描画した後に、シリコンオイルとオゾンガスの反応で酸化シリコン膜を形成することで、描画された場所以外の部分で酸化膜が形成される原理について考察した。

図 4.6 は、油性ペンを塗布した部分を、オゾンガスを濃度 8%、150 °C で 15 分間照射する前後での IR スペクトルの変化を示したものである。図 4.6 からオゾンガス照射前は、3400 cm^{-1} 付近に存在する O-H のピークと、3000 cm^{-1} 付近に存在する C-H のピークが確認できる[3, 4]。また、1800 cm^{-1} から 600 cm^{-1} 付近の多数のピークは、油性ペンに含まれる有機色素による有機成分のピークである[5]。つまり、オゾンガス照射前には、溶剤と有機色素が基板上に存在していることが確認された。しかし、オゾンガス照射後の IR スペクトルには、これらのピークは確認されず、シリコン基板のピークに戻っている。このことから、オゾンガスと熱を加えることで、シリコン基板に描画した油性ペンが分解されていることが示唆される。

オゾンガスにより油性インクが分解されることから、パターンの形成の原理を考察する。図 4.7 に、インクでのプリントブルマスクを用いたパターン形成の概略図を示す。まずシリコン基板に描画された油性インクは、シリコンオイルを通して、オゾンガスと反応することで分解される。油性インクが分解されたことで、インクの上に存在したシリコンオイル、もしくはオゾンと反応したシリコンオイルの前駆体が剥離し、パターンが形成されていると考えられる。前記の 4.3.1 で示した、形成温度の上昇によりパターンが荒れた原因は、オゾンガスによる油性インクとシリコンオイルの反応速度の違いであると考えられる。温度を上げた時のオゾンとの反応速度は、油性インクよりもシリコンオイルの方が上昇することが確認されている。そのため 250 °C では、油性イ

インクの分解よりも、酸化シリコン膜の形成が先におこなわれると考えられる。酸化シリコン膜の状態では、膜が硬いため、下の油性インクが分解されても、うまく剥離しないと考えられる。これは、オゾン濃度を 16% に上昇させ、反応速度を増加させた際にも同様の現象が確認された。またスピコート速度を下げ、シリコンオイルの膜厚を厚くした場合でも、膜厚が増加することで油性インクの分解より、酸化シリコン膜の形成が先におこなわれるため、同様の現象が確認された。このことから、インクでのプリンタブルマスクを用いた酸化シリコン膜のパターン形成には、オゾンガスとの反応により、シリコンオイルが完全に酸化シリコン膜になる前に下のインクを分解し、上のシリコンオイル、もしくはその前駆体を剥離させる必要があると考えられる。

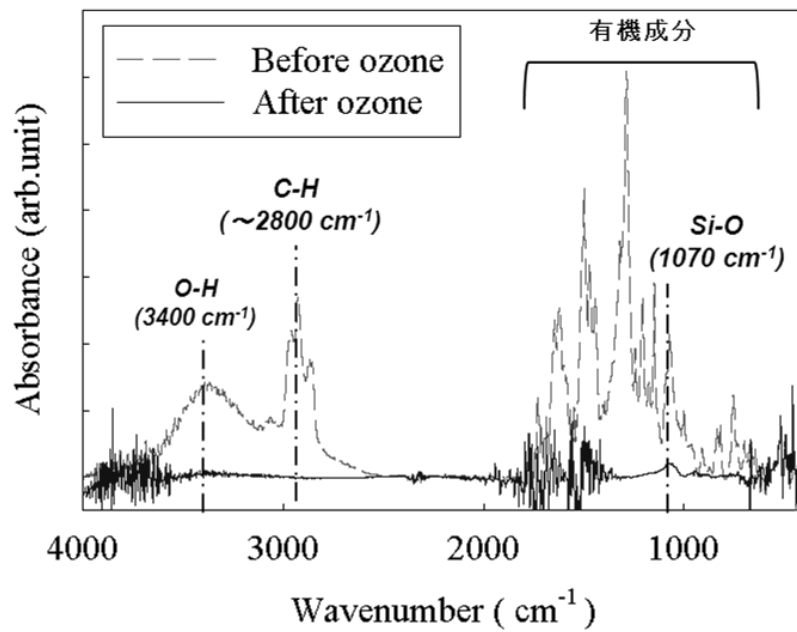


図 4.6 油性インクにオゾン照射する前後の IR スペクトル

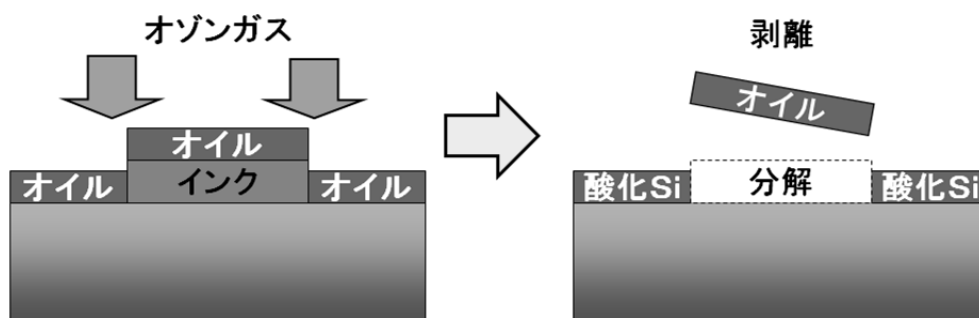


図 4.7 プリンタブルマスクによるパターン形成の概略図

4.3.3 プリンタ用インクによるパターン形成

最後に、さらに微細なパターンを形成するために、プリンタのインクをシリコン基板に塗布し、酸化シリコン膜を形成した。

図 4.8 は、インクをシリコン基板に塗布した後に、100 °C で加熱し乾燥させた後に、O-SOG 法で酸化シリコン膜を成膜した試料の SEM 画像を示したものである。この試料の酸化シリコン膜は、塗布したシリコンオイルを、オゾン濃度を 8~16% まで 0.5 % / min で上昇させながら、150 °C で 15 分間加熱して成膜した。図 4.8 より、直径およそ 20 μm の円形のパターンが形成されていることが確認された。またパターンの形状も、描画したインクと同じサイズの明瞭なものであることが確認された。このことにより、プリンタのインクを用いることで、油性ペンで描画した際と比較して、パターンの大きさをおよそ 1/25 にスケールダウンすることができた。このことから、インクジェット印刷法を用いた成膜技術への応用が可能であることが考えられる。

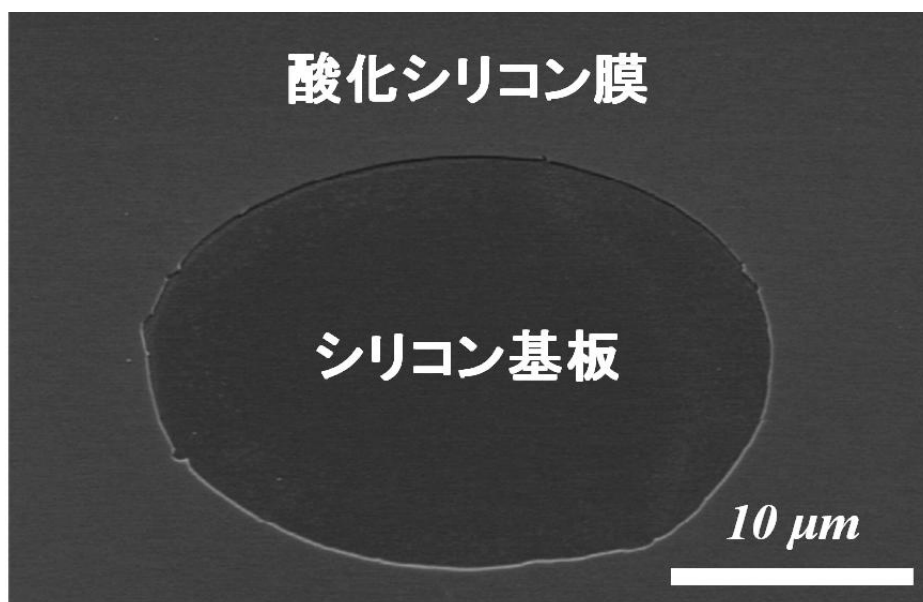


図 4.8 プリンタ用インクを用いたパターン形成の SEM 画像

4.4 結言

本章では、油性ペンまたはプリンタのインクを用いて基板上にパターンを描画し、その上から酸化シリコン膜を O-SOG 法により形成することで、プリンタブルマスクによる簡便なパターン形成をおこなった。得られた結果を以下にまとめるとめる。

- ①油性ペンまたはプリンタのインクを用いることで、インクを描画していない場所に、O-SOG 法で酸化シリコン膜を形成することが確認された。
- ②プリンタブルマスクによるパターンの形成原理は、オゾンガスにより油性インクを分解されることで、油性インクの上の十分に反応していないシリコーンオイルが剥離し形成されると考察される。
- ③パターンの精度は、オゾン濃度、加熱温度、シリコーンオイルの膜厚に依存している。これはシリコーンオイルの方が、インクの分解より早く反応すると、酸化シリコン膜となり、剥離が困難になるためである。
- ④プリンタのインクを用いることで、直径およそ 20 μm の円形のパターンを形成することが確認された。

4.5 引用文献

- [1] J. Lessing, A. Glavan, S. Walker, C. Keplinger, J. Lewis, and G. Whitesides, *Adv. Mater.*, **26**, 4677, (2014).
- [2] G. Mondin, B. Schumm, J. Fritsch, J. Grothe, and S. Kaskel, *Microelectronic Engineering*, **104**, 100, (2013).
- [3] G. Lucovsky, M. J. Manitini, J. K. Srivastava, and E. A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B5**, 153, (1987).
- [4] M. Adachi, K. Okuyama, N. Tohge, M. Shimada, J. Sato, and M. Muroyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 748, (1993).
- [5] B. Havlínova, D. Babiakova, V. Brezova, M. Durovic, M. Novotna, and F. Belanyi, *Dyes and Pigments*, **54**, 173, (2002).

第5章 結論

本研究では、プラスチック基板上に薄膜トランジスタを形成するために、低温で安全安価に酸化シリコン膜を形成できるオゾン酸化スピンオンガラス (O-SOG) 法での膜質および電気特性の向上、およびプリンタブルマスクを用いた簡便なパターン形成の実験と考察をおこなった。

第2章では、低温で不純物である Si-OH を除去する手法を検討した。溶液浸漬処理とガス照射熱処理 (有機ガスアシストアニール) を用いることで、Si-OH が大幅に削減され、リーク電流値が向上した。これは、メチル基と Si-OH が反応することで、OH が OCH₃ に置換されたためだと考えられる。

第3章では、低温で Si-O の結合状態を改善し、欠陥を除去する手法を検討した。紫外線照射熱処理と有機ガスアシストアニールを組み合わせることで、Si-O の結合状態が向上した。これは不完全な Si-O 結合である Cage 構造が、紫外線照射熱処理と有機ガスアシストアニールにより切断され、立体的な構造を持つ Network 構造が増加したためである。この欠陥および Si-OH が減少により、高電圧でのリーク電流値と、界面準位密度が低下した。

第4章では、O-SOG 法を用いて、簡便な方法でパターンを形成する手法について検討した。シリコン基板にインクをマスクとして描画することで、マスク以外の場所に酸化シリコン膜が形成された。これは、プリンタブルマスクであるインクが、オゾンガスで分解され、インクの上に存在するシリコンオイルが剥離したためと考えられる。特に、プリンタのインクを用いることで、20 μm 程度の円形のパターンが形成された。

これらの結果は、プラスチック上にトランジスタを形成する技術としての応用が期待できる。

謝辞

本研究にあたり、ここまで半導体の知識から実験・学会に関する助言など多岐にわたり御指導賜りました西岡 賢祐 准教授に心より深く感謝いたします。

化学反応や、研究方法においてご指導いただきました塩盛 弘一郎 准教授に深く感謝いたします。

SEM 観察や XRD などの測定・評価で多大な指導、アドバイスを頂いた産学地域連携センター 機器分析支援部門の境 健太郎 准教授に深く感謝いたします。

ラマン分光測定において、様々な助言・指摘を頂きました前田 幸治 教授に深く感謝いたします。

ゼミでの指摘や測定器の電気配線などで助言を頂きました、太田 靖之 特任助教授に深く感謝いたします。

研究分野が違うなかでアイデアや学会のアドバイスなどを教えていただいた末藤先輩、内田先輩に感謝いたします。

共に研究し、様々な意見を頂いた研究室の池松君、安井君、櫻田君、松本君、岡部君、柴田君、鍋元君、矢野君、小森君、佐藤君、澤野君、能登原君、Husyira 君、横田君、有馬君、廣畑君、野村君、畠山君、今井君に感謝いたします。

実験道具や備品といった物品の発注や学会などの事務手続き・書類関係を引き受けていただいた鈴木 まゆ 様に心から感謝いたします。

その他、実験道具などでわがままな要望・説明を真剣に検討して頂いた山口商会の福田 太一 様にも感謝申し上げます。

最後に、この論文を読んでもくださった皆様に深く感謝申し上げます。

2015 年 3 月吉日 伊藤 拓也