

Title	Low temperature formation of SiO ₂ /Si structure by nitric acid oxidation method
Author(s)	今村, 健太郎
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59453
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	いまむらけんたろう 今村健太郎
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 25191 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	Low temperature formation of SiO ₂ /Si structure by nitric acid oxidation method (硝酸酸化法による SiO ₂ /Si 構造の低温創製)
論文審査委員	(主査) 教授 小林 光 (副査) 教授 稲葉 章 教授 奥村 光隆

論文内容の要旨

【諸言】

液晶ディスプレイの画素は TFT と呼ばれる薄膜トランジスタ一つ一つで制御され、TFT の性能が液晶の表示の高性能化や、低消費電力化を左右する。トランジスタのゲート絶縁膜として最も高性能なのは LSI 等に用いられる単結晶シリコンを、900℃の高温で直接酸化し、ゲート酸化膜を形成する熱酸化法であるが、液晶ディスプレイはガラス基板上に形成されるため、高温プロセスは用いることができない。そこで現在用いられているものは、500℃以下のプロセスでポリシリコン膜を形成し、それにプラズマ気相成長法(PECVD 法)でゲート酸化膜を堆積する方法である。しかし、CVD 法等の堆積法では、界面準位や、バルク特性に課題があり、またポリシリコン膜の凹凸に追従した均一な酸化膜が形成できないため、熱酸化であれば 10nm 以下の酸化膜厚で充分のところ、CVD 法では 50~100nm のゲート酸化膜を必要とする。ゲート酸化膜が厚くなることで、TFT の微細化が困難になると共に、TFT の消費電力は増加する。

本研究では 500℃以下のプロセスで熱酸化膜に匹敵する良好な特性を示すトランジスタのゲート酸化膜形成を目指した。

【硝酸溶液による酸化膜形成のメカニズム解明】

2006 年に小林研究室では、120℃という低温でシリコン基板上に 10nm 程度の酸化膜を形成できる二段階硝酸酸化法を開発しており、それまで CVD のような堆積法では困難であった、凹凸のあるポリシリコン上にも均一な酸化膜が形成可能なことを示した。しかし、二段階硝酸酸化法の反応メカニズムが未解明であったため、反応条件が確立されておらず、また、反応が制御できないこともあり、酸化膜特性の評価には至っていなかった。

私は、硝酸による酸化膜形成のメカニズム解明を目指し、硝酸濃度と酸化膜形成の関係、さらに、溶液中の成分に着目することで、それまで予想すらできなかった酸化膜形成のメカニズム解明に至った。そのメカニズムは硝酸によるシリコンの直接酸化だけで反応が進むのではなく、硝酸により溶液中に溶解したモノケイ酸が直接酸化により形成した極薄(~1.4nm)の酸化膜表面で反応し、厚膜が形成されていくと考えられる。さらにメカニズムから最適と考えられる酸化膜形成条件には硝酸の濃度が重要であり、より高濃度の硝酸で形成した酸化膜のほうが、原子密度が高く、絶縁性が高くなること見出し、最適条件で形成した酸化膜の特性が従来法の CVD 法を凌駕し、TFT へ適用した場合に低消費電力化が可能なることを初めて示した。また、硝酸による酸化膜形成メカニズ

ムのより詳細な解明により、硝酸による酸化膜形成の反応性を向上させる新たな方法と条件を見出し、それを実証した。

【硝酸蒸気による酸化膜形成】

硝酸溶液による直接酸化で形成した極薄(～1.4nm)の酸化膜は、熱酸化膜に匹敵した特性を有していたため、硝酸の直接酸化を用い酸化膜を形成する方法として、硝酸蒸気を用い検討を行った。硝酸蒸気を用いると、熱酸化よりも低い温度で酸化が進行し、また形成温度を500℃に上げることで、酸化膜中のトラップが減少し、熱酸化膜と同等の特性を示すことをリーク電流の伝導機構から明らかにした。さらに熱酸化膜とより詳細に比較するため、電気的特性や、XPS測定からそのSiO₂膜のバンドギャップを見積もり比較した。

【結論】

硝酸溶液による酸化膜形成は、複数の反応により進行し、それらの反応を制御することが最適な反応条件として重要となり、また反応を促進させるために必要となる。最適な条件の硝酸中で形成した酸化膜の電気特性は、CVD法で形成される場合よりも著しく良好である。また、硝酸蒸気により形成した酸化膜は直接酸化のみで反応が進むため、さらに特性が向上し、熱酸化膜に匹敵していた特性を有している。

論文審査の結果の要旨

液晶ディスプレイの画素はTFTと呼ばれる薄膜トランジスタ一つ一つで制御され、TFTの性能が液晶の表示の高性能化や、低消費電力化を左右する。液晶ディスプレイはガラス基板上に形成されるため、良質の酸化膜が形成できるが800℃以上の高温を要する熱酸化法を用いることができない。そこで現在用いられているものは、500℃以下のプロセスでポリシリコン膜を形成し、それにプラズマ気相成長法(PECVD法)でゲート酸化膜を堆積する方法である。しかし、CVD法等の堆積法では界面準位やバルク特性に課題があり、またポリシリコン膜の凹凸に追従した均一な酸化膜が形成できないため、熱酸化であれば10nm以下の酸化膜厚で充分のところ、CVD法では50～100nmのゲート酸化膜を必要とする。ゲート酸化膜が厚くなることで、TFTの微細化が困難になると共に、TFTの消費電力は増加する。本研究では500℃以下のプロセスで熱酸化膜に匹敵する良好な特性を示すトランジスタのゲート酸化膜形成とその形成メカニズムの解明を行った。

2006年に小林研究室では、120℃という低温でシリコン基板上に10nm程度の酸化膜を形成できる二段階硝酸酸化法を開発しており、それまでCVDのような堆積法では困難であった、凹凸のあるポリシリコン上にも均一な酸化膜が形成可能なことを示した。しかし、二段階硝酸酸化法の反応メカニズムが未解明であったため、反応条件が確立されておらず、また、反応が制御できないこともあり、酸化膜特性の評価には至っていなかった。本論文では、硝酸濃度と酸化膜形成の関係、さらに、溶液中の成分に着目することで、それまで予想すらできなかった酸化膜形成のメカニズム解明に至った。そのメカニズムは硝酸によるシリコンの直接酸化だけで反応が進むのではなく、硝酸により溶液中に溶解したモノケイ酸が直接酸化により形成した極薄(～1.4nm)の酸化膜表面で反応し、厚膜が形成されると結論した。さらにメカニズムから最適と考えられる酸化膜形成条件には硝酸の濃度が重要であり、より高濃度の硝酸で形成した酸化膜のほうが、原子密度が高く、絶縁性が高くなること見出し、最適条件で形成した酸化膜の特性が従来法のCVD法を凌駕し、TFTへ適用した場合に低消費電力化が可能なことを示した。また、硝酸による酸化膜形成メカニズムのより詳細な解明により、硝酸による酸化膜形成の反応性を向上させる新たな方法と条件を見出し、それを実証した。

硝酸溶液による直接酸化で形成した極薄(～1.4nm)の酸化膜は、熱酸化膜に匹敵した特性を有していたため、硝酸の直接酸化を用い酸化膜を形成する方法として、硝酸蒸気を用い検討を行った。硝酸蒸気を用いると、熱酸化よりも低い温度で酸化が進行し、また形成温度を500℃に上げることで、酸化膜中のトラップが減少し、熱酸化膜と同等の特性を示すことをリーク電流の伝導機構から明らかにした。さらに熱酸化膜とより詳細に比較するため、電気的特性や、XPS測定からそのSiO₂膜のバンドギャップを見積もり比較した。

硝酸溶液による酸化膜形成は複数の反応により進行し、それらの反応を制御することが最適な反応条件として重要となり、また反応を促進させるために必要となる。最適な条件の硝酸中で形成した酸化膜の電気特性は、CVD法で形成される場合よりも著しく良好であった。また、硝酸蒸気により形成した酸化膜は直接酸化のみで反応が進むためさらに特性が向上し、熱酸化膜に匹敵していた特性を有していることを証明した。

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。