The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Optical Properties and Molecular Orbital Analyses of Defects in Photo-CVD SiO2 Thin Films
Author(s)	金島, 岳
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3110097
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【69】

氏　　名	金島　岳（かなしま　たけし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　12528　号
学位授与年月日	平成8年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学位論文名	Optical Properties and Molecular Orbital Analyses of Defects in Photo−CVD SiO_2 Thin Films （光CVD SiO_2 膜中欠陥の光学的性質および分子軌道法による評価）
論文審査委員	（主査） 教　授　奥山　雅則 （副査） 教　授　浜川　圭弘　　教　授　蒲生　健次　　教　授　岡本　博明

論文内容の要旨

近年，半導体Siデバイスは超高集積回路（ULSI）において著しく発展しているが，その中でMOSゲート酸化膜や層間絶縁膜などに使われるSiO_2膜は非常に薄くかつ高品質なものが求められている。このようなSiO_2膜は現在おもに熱酸化で作製されるが，高温プロセスであるため拡散によるダメージが大きい。そこで，申請者は低温で成長可能であり荷電粒子などによる基板ダメージがない特長を持つ光化学気相成長法（光CVD）を用いてSiO_2の作製を行うとともに，ULSIなどへ応用できる高品質膜とするため，膜質低下の原因となる欠陥について明らかにした。実験的には光学的性質により高感度，非破壊，非接触で行い，理論的には分子軌道法による解析を行い，両者の比較から欠陥の原因究明を行った。

まず，Si_2H_6とO_2を原料ガスとし，重水素ランプを励起真空紫外光源とする光CVD法で，室温から約300℃と熱酸化（1000℃）より十分低い温度でSiO_2膜を作製できた。さらに，この膜の屈折率は成長温度が50℃以上で1.45と熱酸化のものとほぼ同程度であったが，室温程度で成長した膜では電気的特性が十分とはいえなかった。そこで，膜中の欠陥について光吸収およびフォトルミネッセンスを用いて精密評価を行った。その結果，室温で成長したSiO_2膜は6.3eVの光吸収および2.7，3.4−3.5，4.3−4.4eVの発光を持ち，比較的高温（300℃程度）で成長した膜には7.6eVの光吸収および2.4−2.7，3.4−3.5，4.4eVの発光を持つことが判明した。また雰囲気熱処理効果や各種成長条件依存性より6.3eVの吸収および2.4，3.5eVの発光は酸素過剰性の欠陥がその原因であり界面付近へ局在すること，7.6eVの吸収および4.4eVの発光は酸素欠乏性欠陥がその原因であり膜中に散在することを示した。さらに，これらの欠陥の具体的構造やエネルギー状態などを分子軌道法を用い理論的に解析した。その結果2.4eVの発光はSi−O−O−Si欠陥がその原因であり，Si−SiとO−Oが垂直に位置する構造であると推論した。さらに6.3eVの吸収および3.5eVの発光はSi−O−O−H欠陥がその原因であり，O−O−Hが緩和されO−H距離が0.1nm，O−O距離が0.15nm程度であると推論した。

論文審査の結果の要旨

半導体Siデバイスはコンピュータのメモリやプロセッサをはじめとする超高集積回路（ULSI）や液晶表示用薄膜

トランジスタ（TFT）アレイにおいて大きく発展しており，21世紀の高度情報化社会の実現を目指してその重要性は益々高まっている。こういったデバイス中でSiO_2膜はMOSゲート酸化膜や層間絶縁膜などに使われ，今後の進展を決める重要な材料である。本研究では，低温で高品質膜が成長可能な光化学気相成長法（光CVD）により300℃以下の低温でSiO_2膜の作製に成功し，その優れた物性を明かにしている。さらに，次世代デバイスにも有効なものとして更なる改良を加えるため，膜質低下の原因となる欠陥について明らかにした。高精度で欠陥を評価するものとして光吸収やフォトルミネッセンスに注目し，極微量しか存在しない欠陥量を感度よく計測し，これを分子軌道法により解析して微細構造を明らかにすることができた。

まずSi_2H_6とO_2を用いた真空紫外光励起の光CVD法で，室温から約300℃と熱酸化（1000℃）より十分低い温度でSiO_2膜を作製できた。この膜は電気的特性から実用に供せられることを示し，さらにより優れた膜を得るための方法を見い出すため精密な光学的評価を行った。光吸収スペクトル解析から，室温で成長したSiO_2膜は6.3eVの光吸収を持ち，比較的高温（300℃程度）で成長した膜には7.6eVの光吸収を持つことを示した。次いで，フォトルミネッセンス測定から2.7，3.4−3.5，4.3−4.4eVの発光を持つことを示した。酸素や窒素雰囲気熱処理効果，基板温度やガス流量等の成長条件依存性より6.3eVの吸収および2.4，3.5eVの発光は界面付近に局在する酸素過剰性欠陥によるものであり，7.6eVの吸収および4.4eVの発光は膜中に分布する酸素欠乏性欠陥によるものであると推論した。また，紫外光照射したときの光吸収やフォトルミネッセンスの変化から欠陥構造や安定性について議論した。さらに，これらの欠陥の具体的構造やエネルギー状態などを種々の原子クラスターモデルにおいて分子軌道法を用い理論的に解析した。その結果，2.4eVの発光はSi−SiとO−Oが垂直に位置するSi−O−O−Si欠陥によるものであり，6.3eVの吸収および3.5eVの発光はSi−O−O−H欠陥によるものであると推論した。

以上の研究成果は，光CVD SiO_2膜中欠陥の光学的性質とその理論的評価の学術の進歩に先駆的な貢献をしたものであり，博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。