

水分(H₂O)蒸気を添加した NH₃ ガスによる低温酸化 Si 膜の構造と残留 OH 基量変化 Structure change and reduction of OH group amount in low-temperature Si oxide films annealed by NH₃ gas with the addition of water H₂O vapor

北陸先端大、堀田 将

JAIST, Susumu Horita

E-mail: horita@jaist.ac.jp

【はじめに】低温酸化 Si(SiO_x)膜の形成は、薄膜トランジスタや高密度化する集積回路などへの応用が期待され、膜質の向上と共に、より低温形成が望まれている。しかし、堆積温度の低温化に伴い膜中には多くの OH 基成分が残留し、絶縁性を悪化させるため、堆積後には 350°C 以上の高温アニール処理が必要となっている。これに対して我々は、N₂ ガスに NH₃ ガスを添加したアニールにより、OH 残留量をより低温で劇的に減少することを報告した。¹⁾ 今回、NH₃ ガスに水分(H₂O)蒸気を加えることで、SiO_x 膜の構造変化や残留 OH 基量のより減少を観測したので、その結果を報告する。

【実験方法】SiO_x 膜は、堆積源として Decamthylcycllopentasiloxane: C₁₀H₃₀O₅Si₅ を使い、O₃ 及びトリクロロエチレン(TCE)ガスを併用して Si 基板上に大気圧 CVD 法により 190°C、10 分間堆積した。堆積後の OH 基除去には、温度: ~130°C、時間: 60 分、基本反応ガス: 0.2 lm (liter per minute), NH₃ (99.999%) + 0.2 lm, N₂ で行った。H₂O 蒸気添加は、室温付近の純水溶液に基本反応ガスを通して行い、参考にエタノール(ET)溶液でも行った。アニールガスとしては、基本反応ガスのみ (標準)、H₂O、及び ET 蒸気ガス添加の 3 種類を用いた。酸化 Si 膜の化学的構造はフーリエ変換赤外分光(FT-IR)法により観測した。また、試料の OH 基含有量は、Si-O-Si ピークによる規格化 FT-IR スペクトルの 3050~3700 cm⁻¹ の OH に起因するブロードなピークの規格化積分面積 S_{OH} (cm⁻¹) で評価した。

【結果と考察】図 1 に、基本ガスのみ(青線, SOH=16.0 cm⁻¹)、H₂O 蒸気 (赤線, SOH=11.4 cm⁻¹)、エタノール(ET)蒸気 (緑線, SOH=9.35 cm⁻¹) を添加したものの規格化 FT-IR スペクトルを、未処理の As-Depo.(黒線, SOH=32.8 cm⁻¹)のものと共に示す。図から OH 基に起因する ~950 及び 3400 cm⁻¹ 付近のピークが、アニール処理により大きく減少していることが分かる。これは、膜中 OH 基同士の脱水反応 (OH+OH→H₂O+(1/2)O₂)を NH₃ が触媒として促進したためである。一方、OH 基の元となる H₂O 蒸気のもが、予想に反して無添加のものよりも減少している。ET 蒸気の場合は、アルコキシル化反応 Si-OH+ET→Si-CH₂CH₃ + H₂O により減少するが、H₂O 蒸気の場合は、合理的に説明できない。図 2 に、同試料の Si-O-Si stretching ピーク ~1065 cm⁻¹ 位置を中心としたスペクトルを示す。よく見ると、H₂O 蒸気のピーク位置 kp が他に比べ高波数側に 5~6 cm⁻¹ と大きくシフトしており、kp 値が Si-O-Si 結合角に依存することから、SiO_x 膜構造の明確な変化が示唆される。また、cage 構造を反映する 1150 cm⁻¹ 付近の緩やかなピークがアニールにより減少しており、膜の緻密化を示唆しているが、3 者の中では H₂O 蒸気のもが最も減少している。この H₂O 蒸気による構造変化と OH 基量減少との間には何かしらの関係があると推測される。

【おわりに】講演当日は、H₂O 蒸気効果のメカニズムについても他のデータを加えて議論する予定である。謝辞: 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP21K04649 の助成を受けた。参考文献: 1) 堀田将、第 66 回春季応用物理学会, 11a-PB2-4。

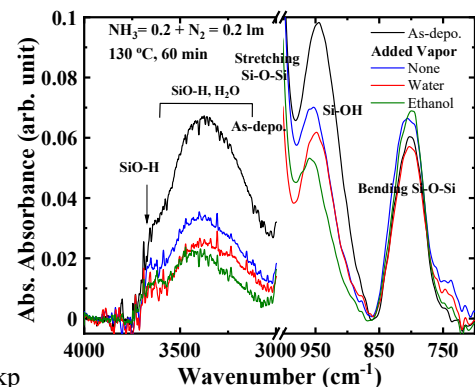


図 1 酸化 Si 膜の FT-IR スペクトル

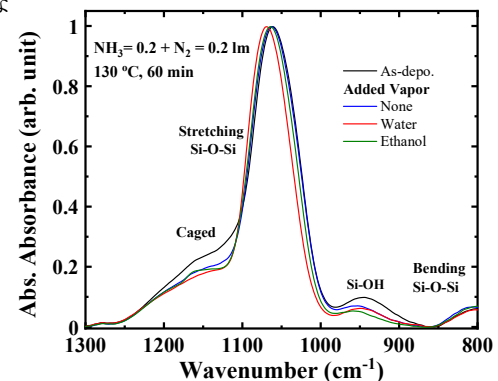


図 2 Si-O-Si ピーク付近の FT-IR スペクトル