

第三章 高誘電率絶縁膜の作製

第一節 はじめに

本研究では、低電圧駆動有機薄膜トランジスタを実現するため、大きな誘電率が期待できる酸化チタンを用いて絶縁膜の作製を試みることにした。しかし、一般に酸化チタンは図3.1に示してあるように非常に大きな比誘電率を有するがバンドギャップが狭いため、絶縁性が悪い。また、結晶化しやすく平坦な膜が得られにくいことなど問題点がある。有機薄膜トランジスタに用いられる絶縁膜はその平坦性が性能向上の一つの指導原理であるため、酸化チタンと他の金属酸化物との混成膜では、非結晶化により平坦な膜が得られると期待し、その膜をゲート絶縁膜に利用することにした。金属酸化物として比誘電率は低いが、平坦性が良い Al_2O_3 と ZrO_2 を検討し、酸化チタンとの混成膜を作製し、その膜をゲート絶縁膜に利用した。作製した混成膜は TiAl_2O_3 と $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ （両混成膜とも、化学量論組成は定量的に確認されていないが、便宜的にこのように表記である。

混成膜 TiAl_2O_3 と $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ の表面観察には、原子間力顕微鏡(AFM)および捜査電子顕微鏡(SEM)を用いた。混成膜の膜厚はSEMによる断面観察より測定した。

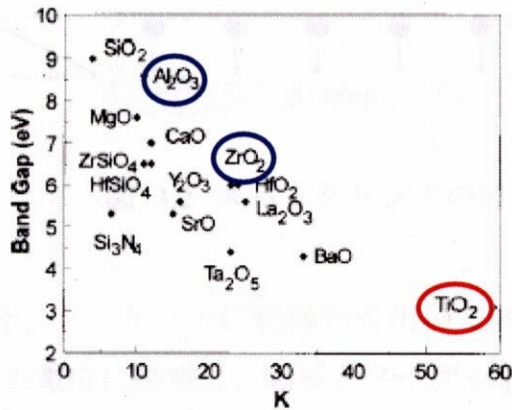


図 3.1 誘電率とバンドギャップの関係^[21]

本研究では TiO_2 と Al_2O_3 、 TiO_2 と ZrO_2 の混成膜を作製した

第二節 絶縁膜作製装置

TiO₂とAl₂O₃、TiO₂とZrO₂の混成膜はアルゴン、酸素中の2元同時RFスパッタリングにより成膜した。本節ではスパッタリングの原理と本実験で多く使われたスパッタリングについて簡単に説明する。

スパッタとは、ターゲット(本研究ではTi、Al₂O₃、ZrO₂) 表面に入射する高運動エネルギー粒子が弾性衝突によりターゲット構成原子にその運動量を与え、跳ね返られた原子を近傍の原子と次々に衝突を繰り返す。結果として、ターゲット表面原子が放出され、放出されたターゲット原子が基板上に堆積する現象である。一般的にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により放電空間にプラズマが発生する。このプラズマ中のスパッタ正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突し、ターゲット表面をスパッタする。スパッタ粒子は、陽極上に配置された基板上に堆積して、ターゲット材料からなる薄膜を形成する。図3.2 スパッタリングの原理を示す。

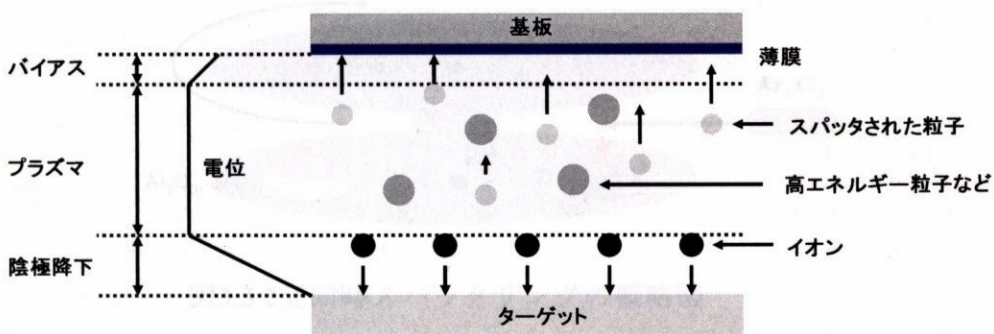


図 3.2 スパッタリングの原理

DSスパッタ装置の場合、ターゲットに絶縁物を用いてスパッタさせようとしても、ターゲット表面が正電位に帯電し、陽極とターゲット表面との間の電位差が消失するため、放電が持続せず、スパッタを起こさせることはできない。しかし、直流電源を高周波電源に変えることで、絶縁物ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、絶縁膜ターゲット表面でもグローが維持される。プラズマ中の電子は、イオンよりも速度が大きいため、ターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は直流的に負電位バイアスされ絶縁物ターゲットでもスパッタ

することが可能になる。このように、高周波グロー放電を用いたスパッタ装置では、導電体から絶縁体に至る任意の材料を薄膜化することができる。

本研究では、スパッタガスにアルゴンと酸素を用い、薄膜作製にあたっては一回ごとに処理生産するバッチ式のスパッタ装置を使用した。RF電極においては、ターゲットを除く電極は一定の距離を隔て、カソード・シールドで覆われている。このシールドは、陰極のターゲット面以外で放電が発生することを防止するためである。電源は電波法で決められた工業バンドの周波数13.56MHzで最大出力500WのRF電源を使用している。また、RF電源と負荷とのインピーダンス整合をとるため、陰極と電極の間にマッチング・ボックス(整合回路)が設けられている。良質の薄膜を作製するためには、反射波を最小に抑えることが重要である。

特に、本研究では図3.3に示したように基板を回転させることができた。これにより、二つカソード(TiO_2 と Al_2O_3 、 TiO_2 と ZrO_2 の組)に同時にRF電源を印加して混成膜を作製することが可能であった。

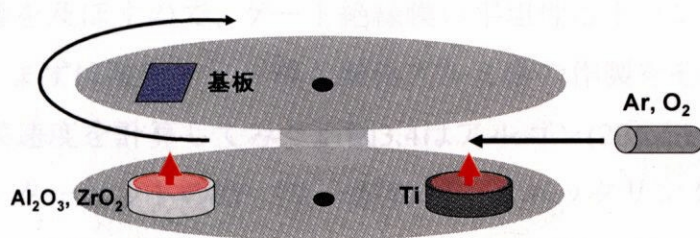


図3.3 2元同時スパッタリングの概略図

第三節 絶縁膜TiAlOの作製

まず、高誘電率ゲート絶縁膜として酸化チタンと酸化アルミの混成膜を試みた。酸化チタンは高い誘電率を有するが絶縁性、平坦性が問題となるため、トランジスタのゲート絶縁膜としては適合していない。そのため、非常に平坦であり、絶縁性に優れた酸化アルミ薄膜を混合することにより問題が改善されると期待した。酸化チタンと酸化アルミの混成膜作製の際には混成膜の平坦性と絶縁性に主案点を置いた。

混成膜の作製には第二節で説明した2元同時RFスパッタリングを用いた。混成膜を成膜する基板はn-シリコンを使用した。その後、基板をスパッタのホルダの

大きさに合わせ、縦と横をそれぞれ、14mmと22mmの大きさに切り取った。次にBHF(ファッパドフッ酸、濃度記入)を用いて基板の表面に堆積されている自然酸化膜を剥離した。洗浄する時間は1分間し、流水を1分間流した。洗浄の直後に基板をスパッタ装置にセットアップした。アルゴンと酸素の流量をそれぞれ20sccmと10sccmと固定し、アルゴン、酸素中の2元同時RFスパッタリングにより成膜を行った。基板を回転速度 rpmで回転させながら成膜を行った。基板の冷却水温度は室温にした。スパッタのターゲットは Al_2O_3 とTiであり、 Al_2O_3 とTiに印加するRFパワーはそれぞれ50-250Wと100-400Wの範囲内で制御した。

第一項 表面形状

ゲート絶縁膜に求められる最も重要な特性の一つが表面の平坦性である。ゲート絶縁膜の上に有機半導体層を形成するとき、ゲート絶縁膜の平坦性によって有機半導体の形成の品質は左右される。有機半導体層の形成具合はトランジスタ性能に大きく影響を及ぼすので、ゲート絶縁膜の平坦性はトランジスタにとって大きな鍵となる。まずは酸化チタン膜と酸化アルミ膜の作製をそれぞれ行い、RFパワーによる成膜速度を計算してみた。図3.4はアルゴン(20sccm)、酸素(10sccm)雰囲気中にチタンターゲットのRFパワーが400W、スパッタリング時間が1時間10分の時、酸化チタン膜のSEM像である。一目瞭然、平坦性が悪いことがわかる。当然ながら、この膜ではトランジスタのゲート絶縁膜としては使用できない。スパッタ時間とSEMの断面図からスパッタリングによる成膜速度を行った結果、酸化チタンの場合は47nm/hであった。

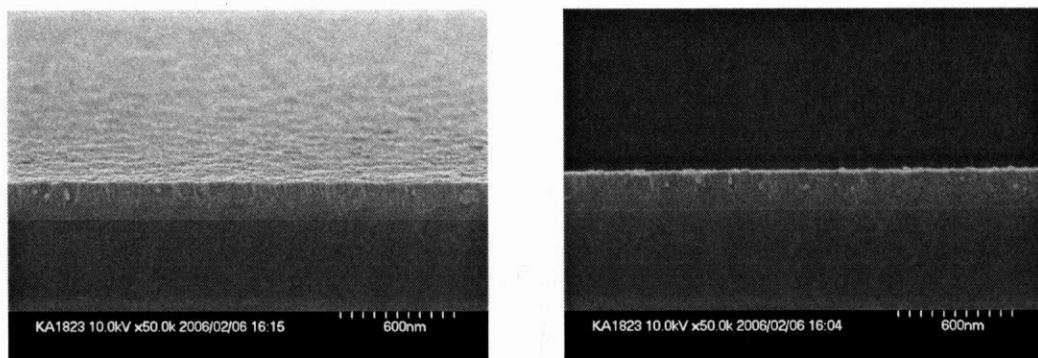


図 3.4 酸化チタン膜SEM像

図3.5はアルゴン(20sccm)、酸素(10sccm)雰囲気中に、酸化アルミターゲットの

RFパワーが100W、スパッタリング時間が1時間10分の時の酸化アルミ膜のSEM像である。酸化アルミ膜はチタン酸化膜とは違い、膜表面が非常に平坦であることがわかる。そのため、酸化アルミ膜の場合には平坦性の良さと酸化シリコンより高い誘電率を有するため、有機薄膜トランジスタのゲート絶縁膜として使用された報告もある。スパッタ時間とSEMの断面図から成膜速度を行った結果、酸化アルミ膜のスパッタ速度は40nm/hであった。

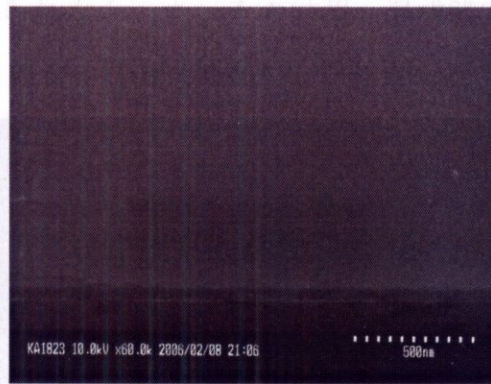


図 3.5 酸化アルミ膜のSEM像

図3.6は2元同時スパッタリングにより成膜した酸化アルミと酸化チタンの混成膜のSEM像である。成膜条件は左図が酸化アルミのRFパワーとチタンのRFパワーがそれぞれ100Wと300Wの時、右図はそれぞれが100Wと400Wの時であった。両方ともアルゴン(20sccm)、酸素(10sccm)の雰囲気中でスパッタリングを行った。スパッタ時間は2時間2分であった。SEM像からわかるようにチタンのRFパワーを400Wから300Wまで下げても混成膜の表面には、弱間窪みが減っただけで平坦にならなかった。

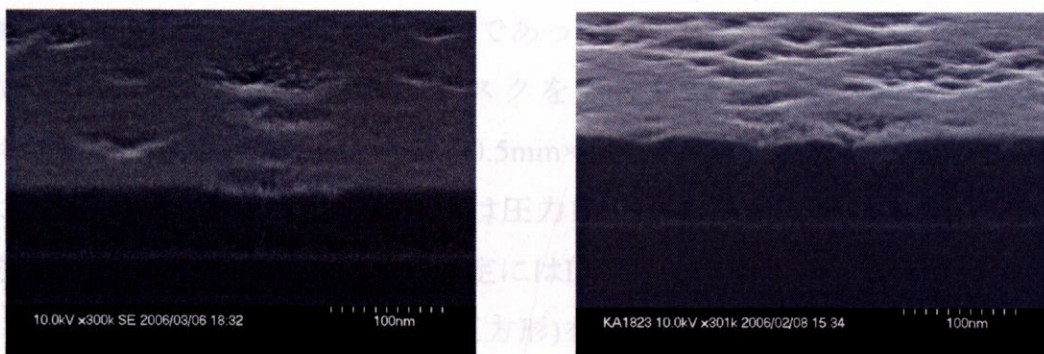


図 3.6 酸化アルミと酸化チタンの混成膜

また、図3.6の右図の酸化アルミと酸化チタンの混成膜はちょうど図3.4の酸化チ

タンと図3.5の酸化アルミを合わせた膜と考えても良い。酸化アルミと酸化チタンの混成膜(の結晶性が基板の温度と関係があると考え、基板の周囲に流れる冷却水の温度を室温(25C程度)から10Cに設定し、成膜を行った。アルゴン(20sccm)、酸素(10sccm)の雰囲気中で酸化アルミのRFパワーとチタンタのRFパワーがそれぞれ100Wと300Wにした。混成膜の表面のSEM像を図に示す。冷却水の温度を下げるにより、結晶性が緩和され、窪みの密度と面積は減少することがわかったが完全に平坦な膜は得られなかった。その結果、混成膜 $TiAl_2O_3$ は表面の粗さのため、有機トランジスタのゲート絶縁膜としては適してはいないことがわかった。



図 3.7 冷却水温度を10Cにした時の酸化アルミと酸化チタンの混成膜のSEM像
(混成膜の表面に窪みが減っているのがわかる)

第二項 電気的特性

混成膜 $TiAl_2O_3$ の比誘電率を見積もるため、キャパシタを作製し、キャパシタンス測定を行った。キャパシタンス構造は $TiAl_2O_3$ 膜上にAlを蒸着したMIS(Metal-Insulator-Semiconductor)構造であった。まず、スパッタリングで成膜した混成膜 $TiAl_2O_3$ の表面にメタルマスクを張り付けた。メタルマスクには4mm×4mm、2mm×2mm、1mm×1mm、0.5mm×0.5mmの正方形角がある。その後、蒸着は真空装置にて行った。蒸着条件は圧力 10^4Pa 、蒸着速度を1A/sにし、100nmまで成膜をした。キャパシタンスの測定にはLCRメータを用い、周波数1kHzで行った。上側の電極の面積(一辺1mmの正方形)を用いて、単位面積あたりのキャパシタンスを算出した。比誘電率を求める際には式3.1を用いた。図3.8に混成膜 $TiAl_2O_3$ を有するキャパシタ構造を示す。その結果、図3.6の左図に対応する混成

膜はキャパシタンスが $182\text{nF}/\text{cm}^2$ 、比誘電率は15.1であった。図3.7に対応する混成膜はキャパシタンスは $178.8\text{nF}/\text{cm}^2$ 、比誘電率は17.9であり、同じ材料で成膜を行ってもその成膜条件により比誘電率が変わることがわかった。その理由は基板温度を下げることによって図3.7の方が図3.6の左図の方より結晶性が緩和され、比誘電率に差が生じたと考えられる。また、両方の比誘電率の値はバルクでの比誘電率と比べ、小さい。その理由としては薄膜の場合は下地の影響を強く受けることと、この厚みの膜では混成膜のほとんどが比結晶質であるからだと考えられる。

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{d}$$

式 3.1

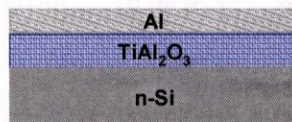


図 3.8混成膜 TiAl_2O_3 を有するキャパシタ構造

第四節 絶縁膜 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ の作製

第三章の第三節の結果、混成膜 TiAl_2O_3 は表面の粗さのため、有機TFTのゲート絶縁膜としては適していないことがわかった。本節では混成膜 TiAl_2O_3 のかわりに ZrO_2 と TiO_2 の混成膜を作製し、その評価を行った。

混成膜 TiAl_2O_3 と同様に、混成膜 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ を作製する際にも基板はn-シリコンを使用した。基板をスパッタのホルダの大きさに合わせ、縦と横をそれぞれ、14mmと22mmの大きさに切り取った。次にBHF(フッ酸、濃度記入)を用いて基板の表面に堆積されている自然酸化膜を剥離する。洗浄する時間は1分間し、流水を1分間流した。洗浄の直後に基板をスパッタ装置にセットアップした。セットアップした後、アルゴンと酸素の流量をそれぞれ20sccmと10sccm(10sccm, 3sccm)とし、アルゴンと酸素の雰囲気中の2元同時RFスパッタリングにより成膜を行った。基板を回転速度 rpmで回転させながら成膜を行った。基板の冷却水温度は第三章の第三節の結果をもとにして、すべて10Cに設定した。スパッタのターゲットは ZrO_2 とTiであり、 ZrO_2 とTiに印加するRFパワーはそれぞれ50-200Wと400Wの範囲内で制御した。混成膜 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ での ZrO_2 と TiO_2 の組成比(X)はそれぞれのターゲットに印加するRFパワーにより見積もられた。つまり、

ターゲットに印加するRFパワーを変えることにより、薄膜の厚さが変わることを利用した。本研究で使用した組成比(X)の決定方法について説明する。例えば、TiのRFパワーが α Wの時の蒸着速度が A nm/h だとしよう。また、ZrO₂のRFパワーを β W、TiのRFパワーを α Wにして作製した混成膜Ti_{1-x}Zr_xO₂の蒸着速度を B nm/h だとすると、ZrO₂の蒸着速度は B-A nm/h になる。それによってXの値は $X=(B-A)/A$ となる。

第一項 表面形状

図3.4と図3.5にn-シリコン基板上に成膜した約70nm程度のTi_{1-x}Zr_xO₂膜のAFM像および断面図とSEM像を示した。

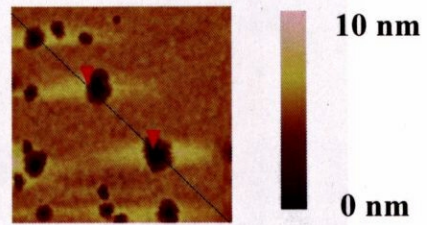
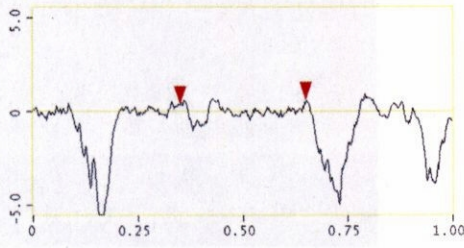
ZrO₂ターゲットに印加するRFパワーは(a) 0W、(b) 40W、(c) 60W、(d) 80W、(e) 200W、(f) 200Wであり、それぞれの場合、TiのRFパワーは400Wに固定した。但し、(f)の場合はTiのRFパワーが0Wであり、作製された膜はZrO₂である。

AFM像のサイズは1 μ m \times 1 μ mである。数枚のAFM像から求めた表面の粗さを表すRMS (root mean square)の平均値を図3.4に示した。図3.4のAFM像において、ZrO₂を含まないTiO₂の膜 (a)では、直径50nm-100nm程度、深さ数nmの窪みが20個/ μ m²程度見られる。このZrO₂膜を図3.5のSEMで観察したところ、窪み部分は直径10nm程度のグレインから成っていることが確認されている。ZrO₂を少量含んだ(b)では、その窪みの密度が減った。また、窪みの直径が減少し、深さも浅くなっていることがわかった。さらにZrO₂組成の大きい(c)では、このような窪みは観察されなかった。また、ZrO₂のRFパワーをそれぞれ80Wと200Wにした(d)、(e)の混成膜の表面についても、(c)と同様に窪みが観察されなかった。(c)-(e)の場合とは逆に(f)のZrO₂膜の表面では窪みは存在しないが、たくさんの凹凸が表れ、非常に平坦性が悪いことがわかった。AFM像により、(a)-(e)について窪み以外の部分を比較すると、(a)では0.1nmオーダーの凹凸があるが、(b)、(c)、(d)、(e)では凹凸の程度が小さかった。図3.4と図3.5の結果はTiO₂にZrO₂を混合することにより、それぞれの平坦性が改善されることを示唆している。また、この結果は窪みのない平坦な表面を得るための最小のZrO₂組成が存在することも示唆している。

ZrO₂/Ti

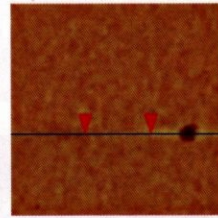
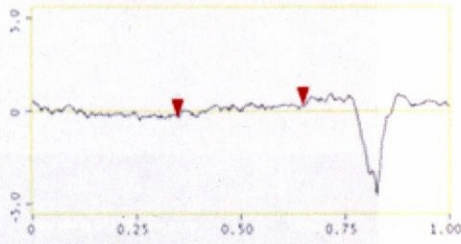
a) 0W/400W

rms 0.96nm



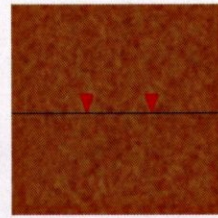
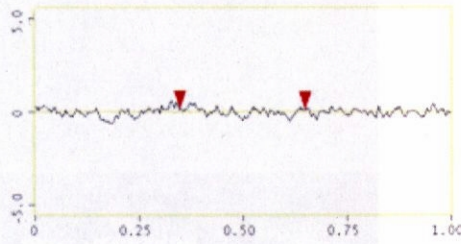
b) 40W/400W

rms 0.22



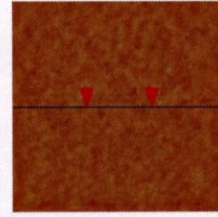
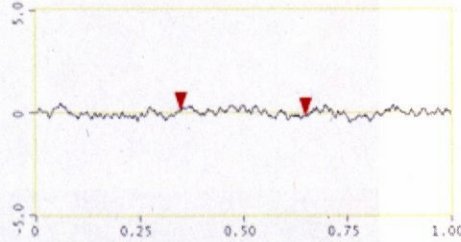
c) 60W/800W

rms 0.18



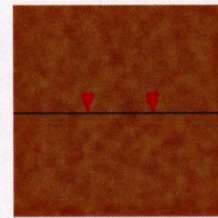
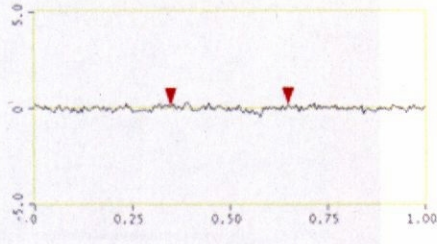
d) 80W/400W

rms 0.15



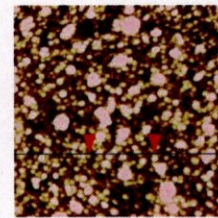
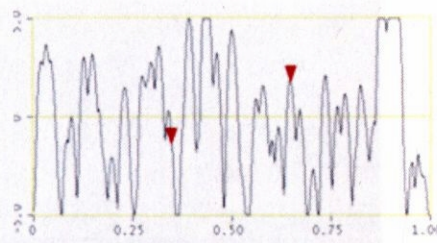
e) 200W/400W

rms 0.16



f) 200W/0W

rms 3.76



1 μm

図 3.9 スパッタリング膜Ti_{1-x}Zr_xO₂のAFM像と断面図