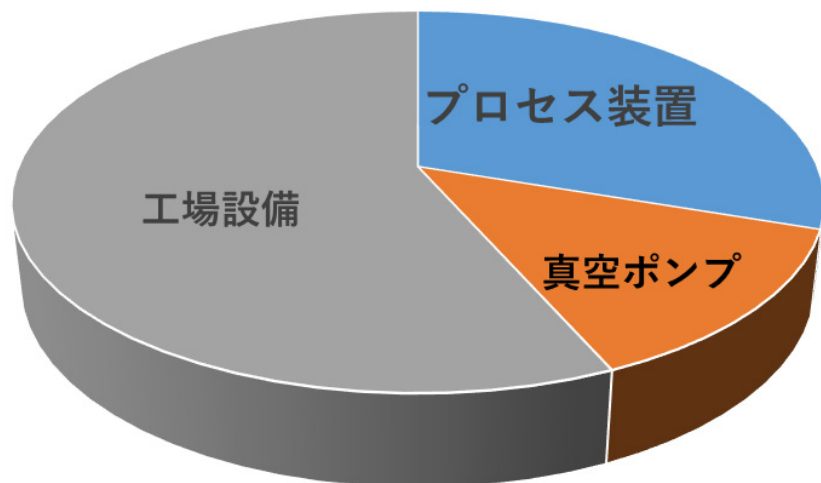


溶液塗布熱分解法による 半導体・誘電体薄膜の作製

2019.9.13

工学部 電子情報システム工学科

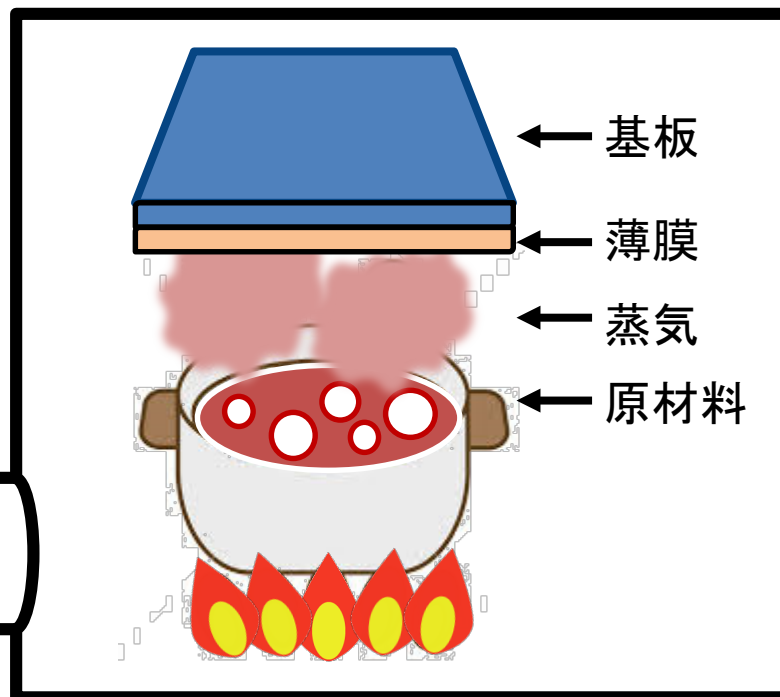
教授 矢野 満明



半導体工場の電力消費割合
出展: 設備エネルギー削減研究会(ISMI) 2008



真空 蒸着法



大気中で安定な酸化物の成膜には真空が要らない？！

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	アクチノイド	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

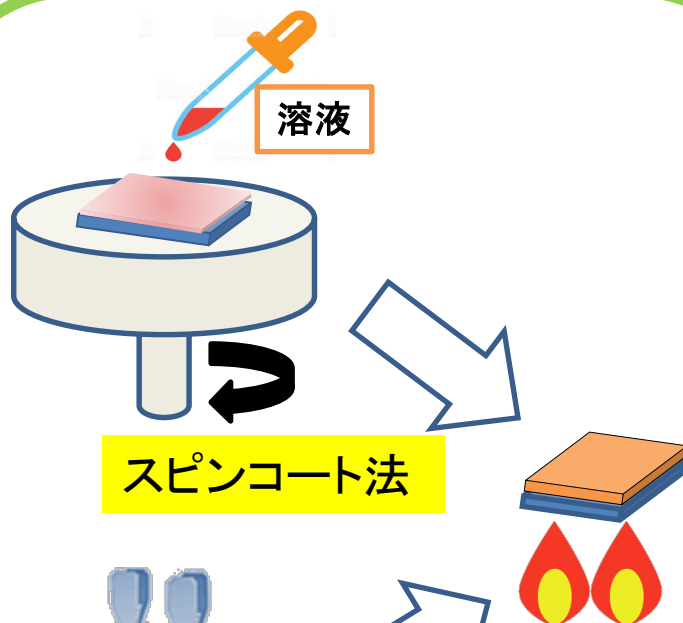
非真空プロセスによる成膜の例

透明導電膜: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), SnO_2

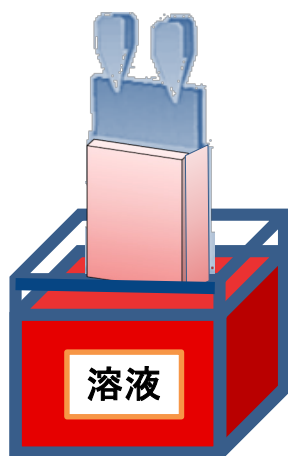
ワイドギャップ半導体膜: ZnO , Ga_2O_3 , WO_3

誘電体膜: SiO_2 , Ta_2O_5 , HfO_2 , ZrO_2

いろいろな非真空成膜プロセス

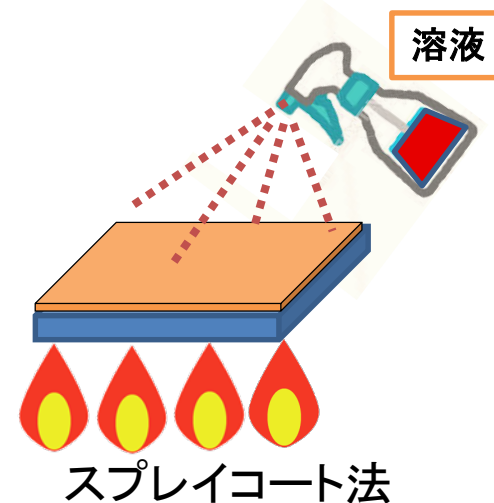


スピコート法

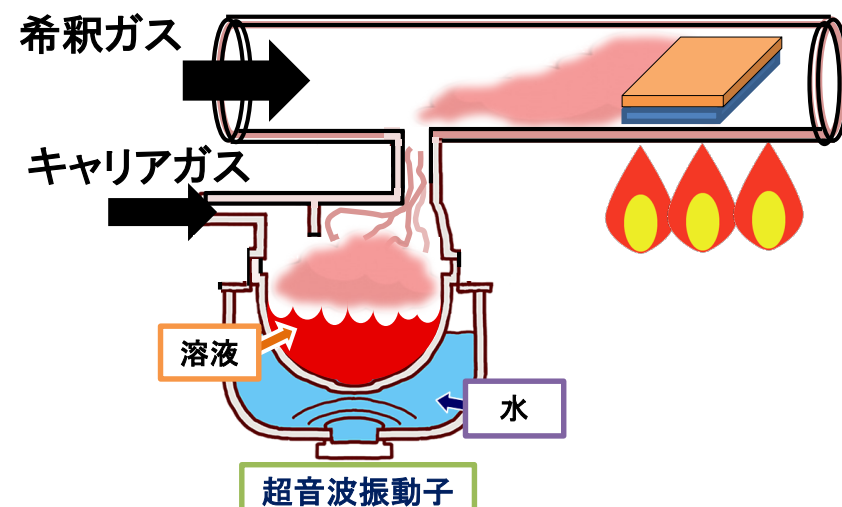


ディップコート法

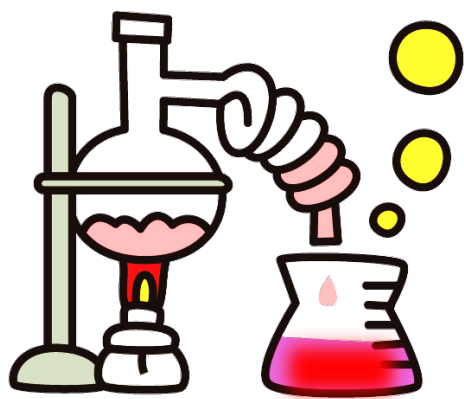
溶液塗布熱分解法



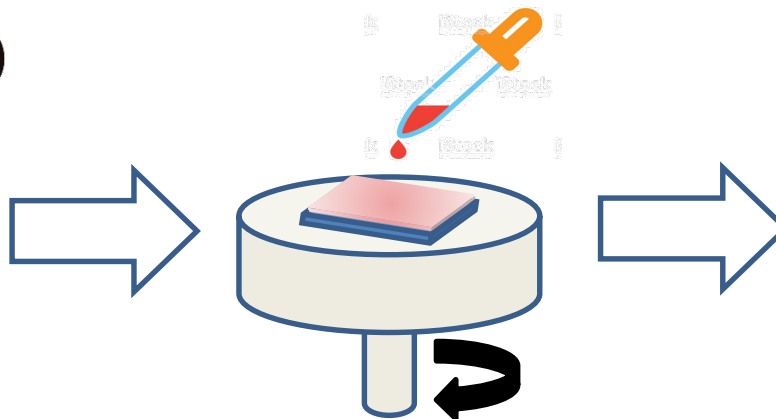
スプレイコート法



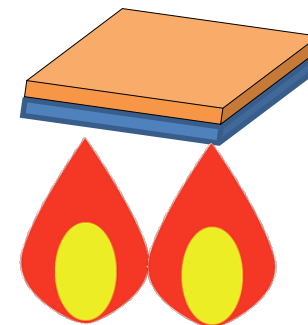
ミストCVD法



前駆体溶液の準備



スピンドーティング



乾燥・焼結

対象材料

酸化タングステン(WO_3)

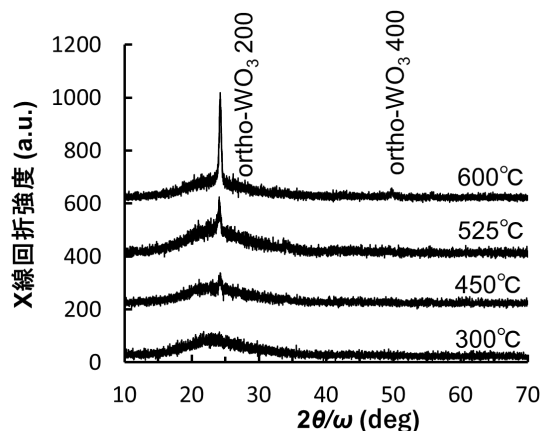
化学反応の触媒, **ガスセンサ**, スマートウインドウ(EC素子), 抵抗変化型メモリ など

酸化ハフニウム・ジルコニウム($\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$)

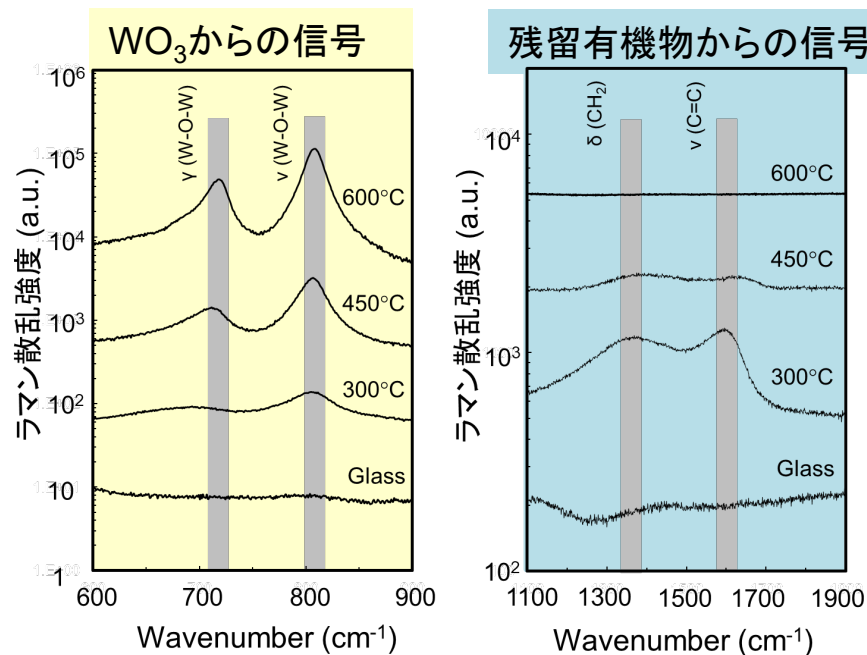
半導体集積回路の高誘電率絶縁膜(**high-k絶縁膜**), メモリ用強誘電体薄膜(**FeRAM**), 光学部品コーティング, 宇宙航空用耐熱コーティング など

- 前駆体溶液
 - メタタングステン酸アンモニウム (AMT, WO₃の原料)
 - ポリビニルアルコール (PVA, 増粘結着剤)
 - 超純水 (溶媒)
- 基板
 - 研磨アルミナ板
- 乾燥・焼結条件
 - 200°C 10分間 大気中で乾燥後, 600°C 2時間 大気中で焼結
- 焼結後の膜厚
 - 50 nm

WO₃薄膜の特性

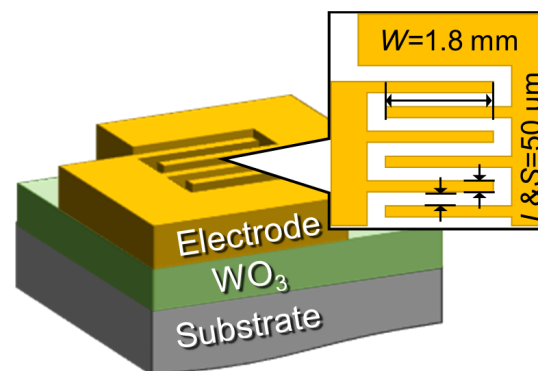


X線回折パターンの焼結温度依存性

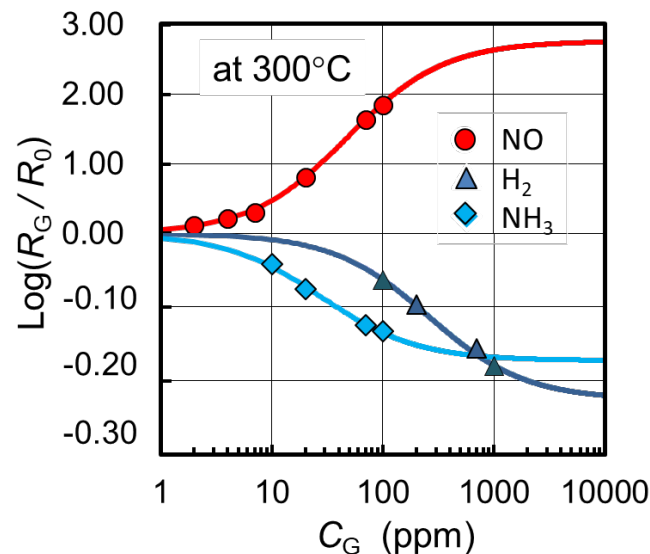


ラマンスペクトルの焼結温度依存性

基板 : 研磨アルミナ (0.3 mm)
 楕型電極(9対)
 電極材料 : In/Au=20 nm/150 nm
 L/S/W : 50 μ m/50 μ m/1.8 mm



抵抗変化型ガスセンサの構造



各種ガスの濃度に対する抵抗の変化

- 前駆体溶液

 - 塩化ハフニウム (HfCl₄, HfO₂の原料)

 - 塩化ジルコニウム (ZrCl₄, ZrO₂の原料)

 - 硝酸水溶液 (HNO₃+H₂O, 酸化剤)

 - エタノール (溶媒)

- 基板

 - 単結晶Si, サファイア

- 乾燥・焼結条件

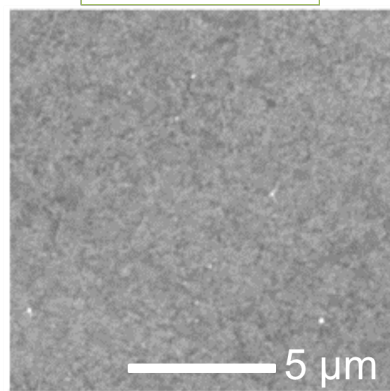
 - 150°C 10分間 大気中で乾燥後, 500~800°C 20分間 焼結

- 焼結後の膜厚

 - 15 nm

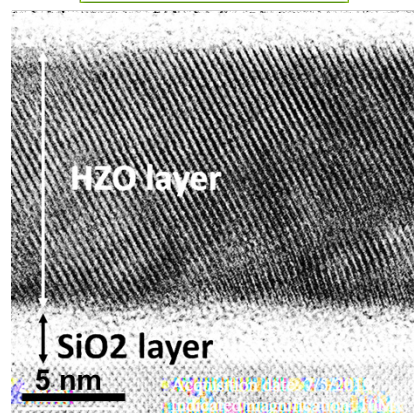
Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (HZO) 薄膜の特性

HZO膜表面のAFM像



HZO/Si
RMS粗さ: 0.30 nm

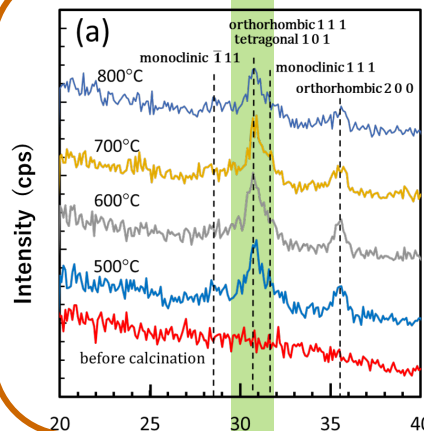
HZO/Si断面のSTEM像



HZO/Si断面(x10000k)

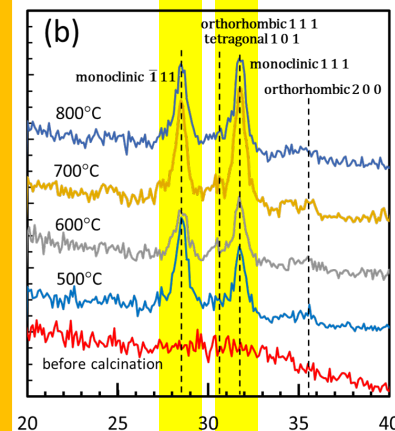
HZO/Siの表面AFM像(上)
と断面TEM像(下)

窒素中熱処理



orthorhombic構造
(強誘電相)

大気中熱処理



monoclinic構造
(非強誘電相)

サファイア
基板

Si 基板

窒素中と大気中で熱処理したHZO/SiとHZO/サファイアのX線回折

非真空成膜プロセスの代表である「スピコーティング溶液塗布熱分解法」を用いて、ワイドバンドギャップ半導体 WO_3 薄膜と、強誘電体 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜を作製した。

WO_3 薄膜

- AMT+PVAの水溶液を前駆体として、塗布膜を大気中 600°C で焼成することにより、不純物の無い高結晶性薄膜を得た。
- 窒素酸化物のガス吸着による抵抗変化が極めて大きいガスセンサ材料として有望であることがわかった。

$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜

- HfCl_4 と ZrCl_4 から合成したアルコキシド溶液を前駆体として、塗布膜を $600\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成することにより、非常に平坦な表面を有する高結晶性薄膜を得た。
- 大気中焼成では非強誘電相のmonoclinic構造膜となったが、窒素中焼成で強誘電相のorthorhombic構造膜が得られた。