

論 文

ゾル-ゲル二酸化珪素薄膜の電気特性に関する研究 ——水関連不純物とその電気特性に及ぼす影響——

張 守斌*,1, 吉 村 昇*

(1999年3月23日受付, 1999年8月11日受理)

On Some Electrical Properties of Sol-gel SiO_2 Thin Film

——Water Impurity and Its Electrical Effects——

Zhang SHOUBIN*,1 and Noboru YOSHIMURA*

(Received March 23, 1999; Accepted August 11, 1999)

The physical and chemical properties of sol-gel SiO_2 thin film were investigated. The results suggested that water-related impurities, including H-bonded molecular water and -OH in silanol groups, were the most important impurities in the films after annealing. These impurities could come from annealing residues or from adsorbed moisture during air exposure. The electrical properties measurements showed that the surface resistivity, bulk resistivity and dielectric constant of the films depended intensively on the concentration of these impurities. Surface modification using Hexamethyldisilazane was found effective in preventing water adsorption and therefore improved the electrical properties of the sol-gel thin film.

1. まえがき

次世代の電子デバイスの研究開発が進むにつれ、層間絶縁膜に TEOS (Tetraethoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を出発原料とし、MOCVD 法、ゾル-ゲル法により作製した SiO_2 薄膜を適用する試みが進んでいる^{1,2)}。これらの薄膜は熱処理温度が低く、かつミクロ構造が作製プロセスにより制御しやすいという利点を持ち、未来の電子工業には有用な材料である。実用化のためには、これらの薄膜の電気特性に対する作製プロセス、保存条件などの影響要因を包括的に研究する必要がある。特に、薄膜の化学組成に関しての研究が進むと、薄膜に含まれる残留有機物、水などの不純物が材料の電気特性に影響を与える可能性があることがわかつてきた。

ゾル-ゲル SiO_2 薄膜においては、不純物である水、シラノール基の除去および吸湿によるこれら不純物の再生に関する研究が最近幾つが報告されている^{3,4)}。Parrill はスピン-オンゾル-ゲル SiO_2 薄膜の熱処理過程における水関連不純物（シラノール基、水分子）を測定したところ、薄

膜には大量な水分子、シラノール基が含まれ、さらにこれら薄膜はかなり高い吸水性を有することを示した³⁾。Cao らは、ゾル-ゲル反応により生成された水および空気からの吸着水がゾル-ゲル SiO_2 薄膜のエレクトレット特性の低下を招く原因と述べた⁴⁾。しかし、上記の水関連不純物の抵抗特性、誘電特性など実用化に重要な電気特性への影響についての研究はまだ報告されていない。

本研究ではシリコンウェハ上にディップコーティング法で作製したゾル-ゲル SiO_2 薄膜の水関連不純物（水分子、シラノール基）とそれによる体積抵抗、表面抵抗、誘電率など電気特性の影響について検討した。さらに、薄膜の表面の吸水反応を防止するため、HMDS (Hexamethyldisilazane) を用いて薄膜表面を修飾し、薄膜の電気特性向上させる方法を研究した。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作製と熱処理

ゾル-ゲル液は TEOS (特級、信越化学)、純水 (特級、和光純薬), エタノール (特級、関東化学) を 1:8:8 のモル比で混合し、触媒とした塩酸を添加することより調製した。ゾルの均一性を向上させるため、混合した液体をさらに 25°C で 1 時間攪拌した。調製したゾルは pH 0.5~1 で、粘度が低く、無沈殿、透明な液体であった。

ゾル-ゲル薄膜はディップコーティング法によって低抵抗 ($1\sim2 \Omega\cdot\text{cm}$) のシリコンウェハ上に作製した。一般

キーワード：ゾル-ゲル法、二酸化珪素、薄膜、水、電気特性

* 秋田大学工学資源学部電気電子工学科 (010-8502 秋田市手形学園町 1-1)

Department of Electrical and Electronic Engineering,
Faculty of Engineering and Resource, Akita University,
1-1, Tegatagakuencho, Akita, 010-8502, Japan

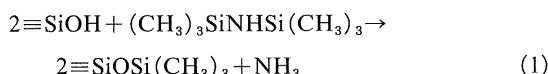
¹zhang@kc6.ee.akita-u.ac.jp

に、この SiO_2 薄膜のミクロ構造は前駆体分子の形状と分子量に強く依存することが知られている⁸⁾。すなわち、長い時間放置したゾルは、重縮合反応が進むことによって前駆体分子が多分枝化になり、作製した薄膜が多孔質になる。逆に、分枝の少ない前駆体分子を持つ放置時間の短いゾルは緻密なゲル膜となる。本研究では上記二種類のゾルを用い、それぞれ緻密性の高い薄膜と低い薄膜を作製した。緻密性の高い薄膜を作る際には1時間攪拌した直後のゾルを用いてすぐディッピングを行った。緻密性の低い薄膜の場合、50°Cで1週間以上放置されたゾルを使用した。

ゲル膜をコーティングしたシリコンウェハを80°Cで30分間乾燥させ、さらに空気または窒素中において指定温度で20分間熱処理した。

2.2 表面修飾と吸湿実験

熱処理した試料の一部を熱処理直後に乾燥密閉容器に入れ、HMDS蒸気により表面修飾処理を施した。この際、HMDS分子は SiO_2 薄膜表面にあるシラノール基と反応し、薄膜の表面に疎水性メチル基を形成する⁵⁾：



1週間に上記処理を施した後、表面修飾した試料と対照試料を相対湿度が40~70%の空気に曝露し、吸湿させた。高温高湿処理する場合は、試料を50°C、100%相対湿度の恒温湿槽(Tabai Mfg. Co., Ltd.)に入れ、2時間処理した。

吸湿した試料の特性を評価する前に、薄膜表面に存在する弱く結合した水分を除去するため、80°Cで1時間乾燥処理した。

2.3 物理特性と化学特性の評価

すべての試料に対して、熱処理直後にエリプソメータ(溝尻光学、DVA-FZVW)により膜厚と屈折率を測定した。

薄膜表面の疎水性は水接触角で評価した。薄膜表面の親水性基の密度は、薄膜表面に静置する純水の水滴と薄膜表面の接触角によって定性的に表現できる。一般に、接触角の高いほど表面の親水性が低く、熔融シリカガラスの場合、加熱によって表面の親水性シラノール基が疎水性シロキサン基になるため、接触角は0°から60°くらいまで増加すると報告されている。詳しい実験方法は文献6)に記されている。

薄膜の化学組成はフーリエ変換赤外分光法(FTIR)によって分析した。

2.4 電気特性の評価

電気特性を評価するため、真空蒸着装置を用い、薄膜上にアルミニウム電極を蒸着した。薄膜の表面伝導特性を測定する場合、アルミニウム電極の形状は0.2 mmのギャップ

で隔てた二つの5×3 mmの長方形である。膜の体積電気特性を測定する場合、薄膜が被覆されたシリコン基板が下部電極であり、上部電極は直径2 mmの円形アルミニウム電極である。さらに、下部電極としたシリコン基板の裏面にIn-Gaペーストを塗布し、オーム接觸を形成した。

薄膜の誘電特性はインピーダンスアナライザ(HP 4192A)を用いて評価した。比誘電率は、容量-電圧特性の蓄積側容量から求めている。測定周波数は1 kHzである。電気伝導特性は、微少電流計(ADVANTEST 8340 A)を用い、直流ランププラス電圧(3 V/s)をアルミニウム電極に印加し、電流密度-電界特性を得ることにより評価した。表面伝導の環境湿度依存性を測定する際、試料は恒温湿槽に指定湿度で30分間放置してから8 V直流電圧印加し、電気特性を評価した。相対湿度は20%から10%ずつ増加させた。

3. 実験結果および考察

3.1 薄膜の物理特性

3.1.1 純密性

二酸化珪素薄膜の純密性は、一般にエッティングレート、屈折率などから評価される⁷⁾。本研究では、屈折率で評価し、未放置ゾルによる薄膜および放置したゾルによる薄膜の測定結果を図1に示す。

一般に乾燥したゲル膜には、溶媒などの蒸発により生じた大量の細孔が残り、熱処理によりこの細孔は除去され、薄膜は純密化することが知られている⁸⁾。屈折率の低い空気は純密化によって薄膜中から除去され、薄膜の屈折率は増大する。図1により、熱処理温度の上昇と共に薄膜の屈折率が徐々に増大することがわかり、その結果は上記熱処理による薄膜の純密化過程と矛盾しない。

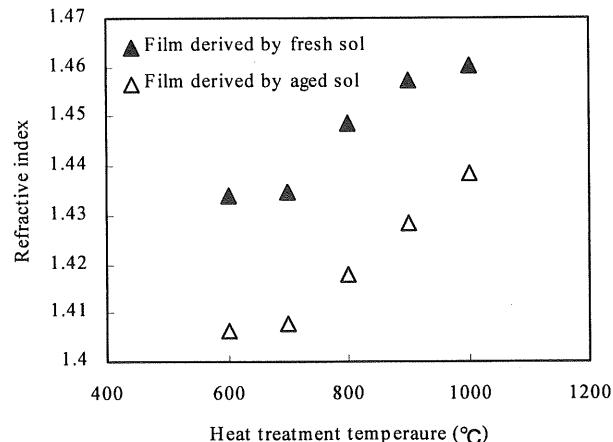


図1 ゾル-ゲル薄膜の屈折率と熱処理温度の関係

Fig. 1 Refractive index of sol-gel SiO_2 thin films as a function of heat treatment temperature.

一方、放置したゾル薄膜はより低い屈折率を示し、未放置ゾル薄膜より緻密性が低いことがわかる。Brinker らの理論⁸⁾によると、これは放置により前駆体分子が多分枝化し、ゲル化する際に堅固な骨格を形成し、より多くの大きな細孔を薄膜に残留させたことが原因と考えられる。これらの大きな細孔は熱処理で簡単に除去できなく、その薄膜は多孔性を示す。図 1 に示したように、放置したゾルを用いて作製した薄膜（以下多孔質膜と呼ぶ）は 1,000°C で熱処理した後、屈折率が 1.438 であり、700°C で処理した未放置ゾルによる薄膜（以下緻密膜と呼ぶ）と同じ緻密度であることがわかる。

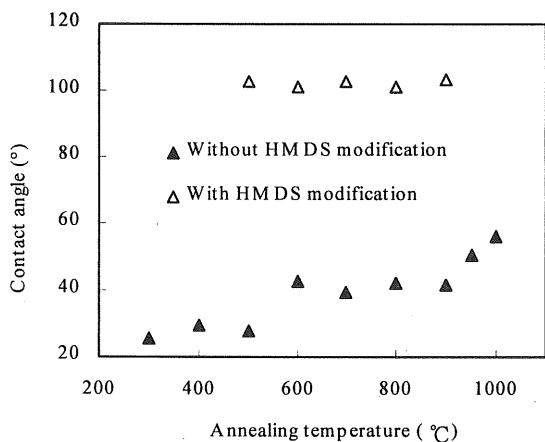


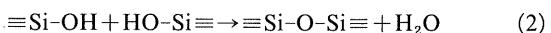
図 2 热処理した薄膜の HMDS 表面修飾前後の水接触角

Fig. 2 Water contact angle of sol-gel SiO_2 thin films before and after HMDS surface modification.

3.1.2 表面親水性

図 2 に様々な温度で熱処理した緻密膜の HMDS 表面修飾前後の水接触角を示す。表面修飾前の薄膜は熱処理温度の上昇に伴い接触角が増加し、表面修飾した薄膜は熱処理温度に依存せず、高い接触角を示すことがわかる。

熱処理は薄膜を緻密化させると同時に、薄膜に存在するシラノール基を脱水させる。この脱水反応は以下の反応式：



により、熱処理温度の上昇に従い、親水性である表面シラノール基を減少させる(3.2.1 参照)。よって、HMDS 表面修飾前の薄膜の水接触角は、熱処理温度に依存する。

表面修飾処理を受けた薄膜の場合、式(1)による反応は薄膜の表面疎水性を高める原因になると思われる。この場合、HMDS の量および反応時間が十分であれば、膜表面に残存する親水性シラノール基はメチル基への転換により全て除去され、膜表面の疎水性が表面処理前の熱処理温度に依存しなくなる。図に示した HMDS 表面修飾した薄膜の持つ高い接触角は、この疎水性表面層の存在を意味するものであり、薄膜の表面に水分子が吸着しづらくなることも示唆する。

3.2 薄膜の化学特性

3.2.1 未吸湿試料の水関連不純物

熱処理前にゲル膜に含まれた水、シラノール基およびアルコールは高温熱処理により徐々に分解、燃焼または蒸発する。図 3 には、それぞれの熱処理温度で処理された未吸湿薄膜の FTIR スペクトルが示されている。表 1 に SiO_2

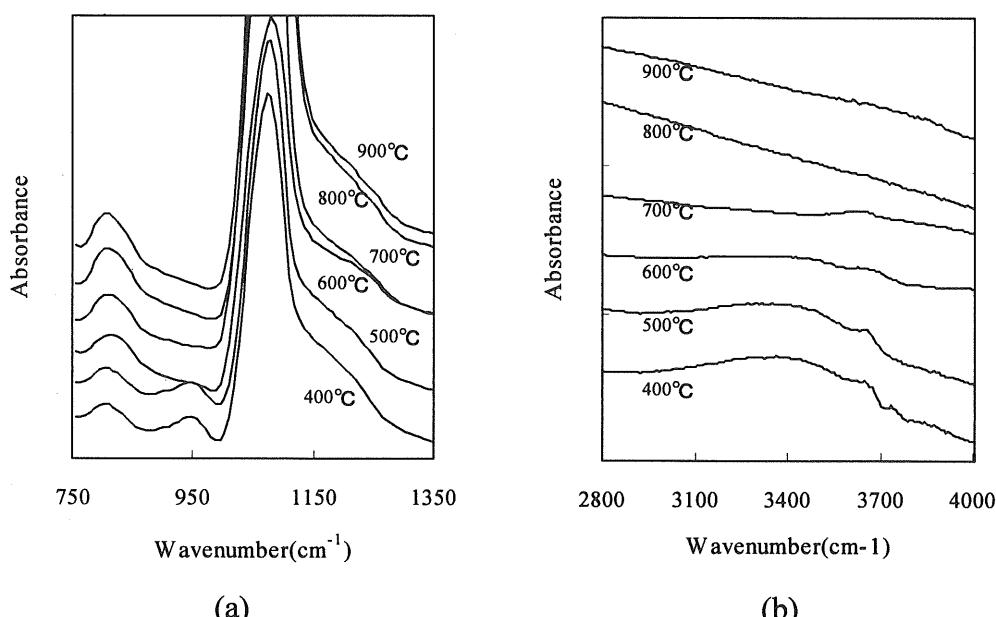


図 3 热処理したゾル-ゲル SiO_2 薄膜の FTIR スペクトル

Fig. 3 FTIR spectra of sol-gel SiO_2 films annealed at different temperatures.

表 1 ゾル-ゲル法による SiO_2 の IR 吸収バンド
Table 1 Characteristic IR absorption bands for sol-gel SiO_2 .

バンド位置(cm^{-1})	化学結合
3680, 3650	Si-OH 基の OH 伸縮振動
3400～3300	分子水の OH 伸縮振動
2860	C-H の伸縮振動
1630	分子水の H-O-H 曲げ振動
1100～1070	Si-O-Si の伸縮振動
950	表面 Si-OH の伸縮振動
808, 475～460	Si-O-Si の曲げ振動

ゾル-ゲル反応に関する化学結合のピークを、文献9)から引用してまとめた。本研究では、放置したゾルによる多孔質薄膜および未放置ゾルによる緻密な薄膜を両方評価したが、二種類のスペクトルに顕著な変化は見られなかつたため、未放置ゾルによる緻密膜のスペクトルだけを図に示した。

図3(a)では、約1,100 cm^{-1} にある強いピークは Si-O 振動に対応し、 SiO_2 膜に特徴的な吸収である。水関連不純物については、表面と内部 Si-OH および分子 H_2O の存在が確認できる。950 cm^{-1} 付近にあるバンドは膜表面の $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ であり、このバンドが600°C以上に加熱された試料に検出できなくなり、式(2)に示した脱水重合反応によって放出されたと考えられる。

3,650 と 3,330 cm^{-1} の近くにあるくぼみとピークはそれぞれ薄膜に含むシラノール基と水素結合で吸着された水分子の存在を示している。水分子に関するピークは700°C以上の熱処理でほとんど消失し、シラノール基は800°Cサンプルで完全に消失した。図3(a)に示した表面シラノール基は600°C以上で検出できなかったので、内部シラノール基の除去はより困難であると考えられる。残留有機物のピークは本実験で観測されなかった。よって、有機残留物は400°C以上の熱処理で除去されたと思われる。

上述結果をまとめて、水関連不純物（シラノール基と吸着水）は熱処理したゾル-ゲル SiO_2 薄膜に含む主要な不純物であり、その存在量が熱処理温度に依存することがわかる。

3.2.2 吸湿処理した試料

800°C, 600°C, 400°Cで熱処理した試料に様々な吸湿処理を施し、処理した後のFTIRスペクトルを図4に示す。

3.2.2.1 無表面修飾薄膜の吸湿挙動

図4中の、スペクトルBとDはそれぞれ吸湿した緻密膜と多孔質膜のFTIR結果である。これらの試料は吸湿する前にHMDS表面修飾処理を受けなかった。それ故試料のスペクトル上の3,650, 3,330, 950 cm^{-1} の水に関連するピークは未吸湿試料のものより増大し、無表面修飾試料は吸湿処理条件によって、ある程度吸湿することがわかる。

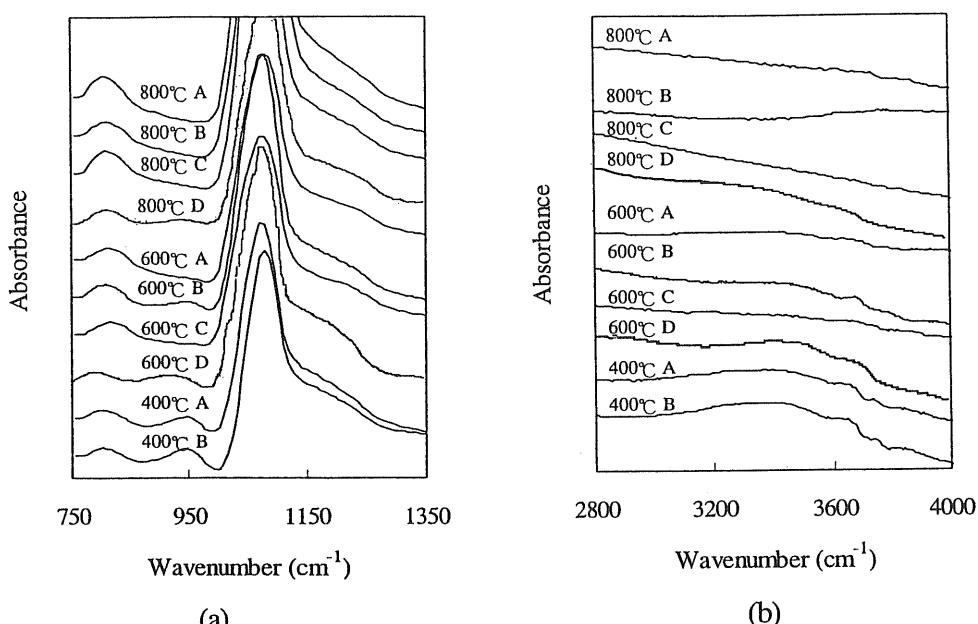


図4 吸湿処理した試料のFTIRスペクトル
A, 未吸湿緻密性薄膜；B, 100%相対湿度50°Cで2時間吸湿させた緻密性薄膜；C, HMDS表面修飾した後100%相対湿度50°Cで2時間吸湿させた緻密性薄膜；D, 40～70%相対湿度で20日間吸湿させた多孔性薄膜。図に示した温度は各薄膜の熱処理温度である。

Fig. 4 FTIR spectra of films after moisture adsorption.

A, Dense film without moisture adsorption treatment; B, Dense film after 2 h moisture adsorption in 100% relative humidity at 50°C; C, HMDS-modified dense film after 2 h moisture adsorption in 100% relative humidity at 50°C; D, Porous film after long-time air exposure (20 days in 40～70% relative humidity).

る。

SiO_2 薄膜の吸湿現象は CVD SiO_2 , 热酸化 SiO_2 などの研究でよく観測される^{7,10,11)}。CVD SiO_2 膜において、空気中放置により水に関する FTIR ピークが増大すると報告されている⁷⁾。热酸化 SiO_2 薄膜の表面には水素結合吸着水とシラノール基が吸湿により形成し、薄膜の電気特性に影響を及ぼすと述べられている¹¹⁾。本実験では、表面シラノール基、吸着水（表面と内部を含む）、シラノール基（表面と内部を含む）の存在をそれぞれ示す 950, 3,650, 3,330 cm^{-1} のピークがほぼ同じように増大したため、水の吸着とシラノール基の生成は同時に起きることが示唆される。これは、表面に水吸着を発生する際、水を分子として表面に吸着する物理吸着とともに、吸着水分子はシリカの表面シロキサン基と反応し、化学吸着と呼ばれるシラノール基の生成が同時に起きると考える¹¹⁾。この結果は CVD 法、热酸化法で作製した SiO_2 薄膜の吸湿実験結果と一致する。

図 4 のスペクトルから、無表面修飾薄膜の吸湿挙動は薄膜の作製プロセスに依存することがわかる。まず、異なる温度で熱処理した膜の吸湿後の変化は熱処理温度に依存する。吸湿した 800°C と 600°C 試料のスペクトルを比べ、高温処理した薄膜の水不純物に関するピーク強度は弱まり、低温で処理した膜は吸水が容易に起こると考えられる。同じ温度で処理した膜においては、緻密性の異なる試料 B, D の吸水量が同じではない。放置したゾルによる多孔質の薄膜 D は未放置ゾルによる緻密な薄膜 B より水不純物に関するピークがより強まり、吸水しやすいといえる。

以上の二つの特徴を薄膜の緻密性評価と親水性評価の結果によって説明する。まず、緻密性から考えると、未放置ゾルで低温熱処理した薄膜は、加熱による緻密化は不十分で、放置したゾルによる多孔質の薄膜と同じ、大量の細孔が残留している。細孔の存在により巨大な表面積を持ち、同じ吸湿条件では単位体積当たりの吸着量は緻密な薄膜より大きくなる。さらに、親水性実験で示したように、低温で熱処理した薄膜の表面には、高温処理した薄膜より多くの親水性シラノール基が残留し、単位面積での吸水能力は高温処理した薄膜より高い。これらの結果によって、耐湿性の良い薄膜を得るために、高温熱処理および緻密性向上させる作製プロセスが必要であると考えられる。

3.2.2.2 表面修飾した薄膜の吸湿挙動

HMDS 処理した 800°C, 600°C 試料の吸湿処理結果をスペクトル C に示す。3,650, 3,330, 950 cm^{-1} 付近に有意な変化が見つかなかったため、水不純物である吸着水、シラノール基は増加しないといえる。HMDS と表面シラノ

ール基の反応によって、試料表面は疎水化され、物理吸着および化学吸着が容易に起こらなくなったと考えられる。

3.2.1 の表面親水性実験では HMDS 表面修飾が薄膜表面疎水性を向上させることを確認したが、FTIR の結果はさらにそれは吸湿による組成変化を防止するにも有効な手段であることを証明している。

3.3 水関連不純物による電気特性の影響

3.3.1 表面伝導

SiO_2 の表面伝導現象について様々なメカニズムが提唱されている¹¹⁻¹³⁾。表面伝導は表面シラノール基間の電子ホッピングによる電子伝導か表面吸着された水分子の移動によるものかは別として、表面伝導が水不純物と密接な関係を持つことは明らかである。先の実験結果に示したように、ゾル-ゲル SiO_2 薄膜においては、表面シラノール基および吸着水の存在量は作製プロセスまたは表面処理に強く依存する。従って、薄膜の表面伝導は作製プロセスまたは表面吸湿状況に依存することが予測できる。

図 5 に無表面処理緻密膜の表面抵抗率の環境湿度依存性を示した。ここで環境湿度は表面伝導を測定する際の試料のおいた環境の相対湿度であり、全ての試料は未吸湿試料である。相対湿度 40%以下の場合は、800°C 以上熱処理された薄膜が $10^{15} \Omega$ という高い表面抵抗を示した。しかし、湿度が 40%を超えると、試料の表面抵抗は $10^{12} \Omega$ まで急速に低下する。一方、低温熱処理した 700°C と 500°C 試料は、乾燥環境中でも低い表面抵抗を示す。この場合、吸湿が原因ではなく、前章に示した熱処理の残留水分子およびシラノール基に起因する伝導によると思われる。湿度が増加すると、高温熱処理した試料と同様に、これらの試料

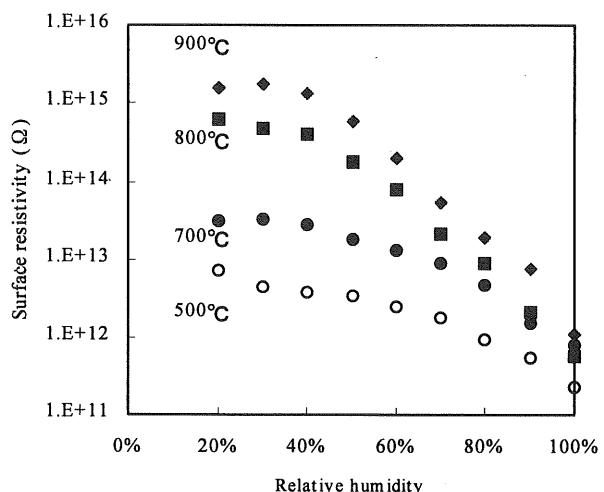


図 5 热処理した薄膜の表面抵抗特性の環境湿度依存性

Fig. 5 Surface resistive properties of films annealed at different temperatures as a function of relative humidity of environment in measurement.

の表面抵抗が低下する。しかし、この際の表面抵抗の低下は薄膜表面の吸湿によるものであり、吸着分子水あるいは化学吸着で生成したシラノールによる伝導が増大した結果である。一方、FTIRの測定結果で高温熱処理した膜は吸湿が少ないという利点を示したが、高温環境においては表面抵抗特性が吸湿によって大きく低下する傾向を示している。

そこで、高温熱処理した膜の表面抵抗特性を向上させるため、900°Cで熱処理した薄膜をHMDSで表面処理し、その表面抵抗率と環境湿度の関係を図6に示す。さらに、無表面処理試料の吸湿による表面抵抗特性の低下メカニズムを明らかにするため、無表面処理試料の表面抵抗を毎回指定湿度で測定する前に、300°C N₂中で再加熱し、前回の吸着水を除き、その表面抵抗-環境湿度の関係を測定した。その結果および参考とする石英表面の抵抗特性も同図に示した。

再加熱された試料は図6に示した無表面処理試料より、高湿度における表面抵抗率が若干増大した。これは再加熱による前回の吸着水および表面シラノールの減少が理由であると考えられる。図5に示した表面抵抗測定実験では、試料が恒温湿槽に入れられ、湿度の連続增加により表面抵抗特性を測定したが、その測定結果は、前面より形成されたシラノールおよび吸着水の影響も受けている。これらの化学吸着および物理吸着水は180°C以上の加熱によ

り、ある程度除去することが可能と報告されている¹¹⁾。従って、再加熱を実施することにより、前面形成したシラノール基および吸着水の影響を減少し、測定値を上昇させることができ可能である。しかし、再加熱処理は前回実験による吸着水を除去できるものの、処理した試料は高湿度環境に放置すると、再び吸着が発生するので、高湿度による表面抵抗の低下を防止する対策としては採用できない。

一方、HMDS表面処理は安定な効果を示し、実用に有用な方法と思われる。参照試料と比べ、HMDS表面処理した薄膜は、低湿度条件では表面抵抗率はわずかに増大したが、高湿度環境においては、低湿度の場合とほぼ変わらない値を示した。この優れた耐湿特性は、シリカ表面での電気伝導メカニズムを用いて説明できる。低湿度下のシリカ表面の電気伝導は表面シラノール基間の電子ホッピングが原因であり、それは発生し難いと考える。湿度が高くなると、水分子の大量吸着による膜表面に連続な吸着水層が形成され、吸着水層に帶電粒子の移動は容易になり、薄膜の表面抵抗率は大幅に低下する。3.2に示したように、HMDS処理した膜には親水性表面基が少ないので、高湿度の環境にあっても吸着水層の形成は困難であると推測できる。従って、その表面抵抗率は環境湿度にあまり依存しない。

3.3.2 体積抵抗

熱処理直後の薄膜の体積抵抗を測定し、その結果を図7に示した。体積抵抗特性は熱処理温度によって二つのグループに分けられる。700°C以上で熱処理した試料の0.4 MV/cmの電界における漏れ電流は 2×10^{-10} A/cm²以下であり、 10^{15} Ω·cm以上の高い体積抵抗率が現れた。一方、600°C、500°Cで熱処理した試料からは $10^{12} \sim 10^{14}$ Ω·

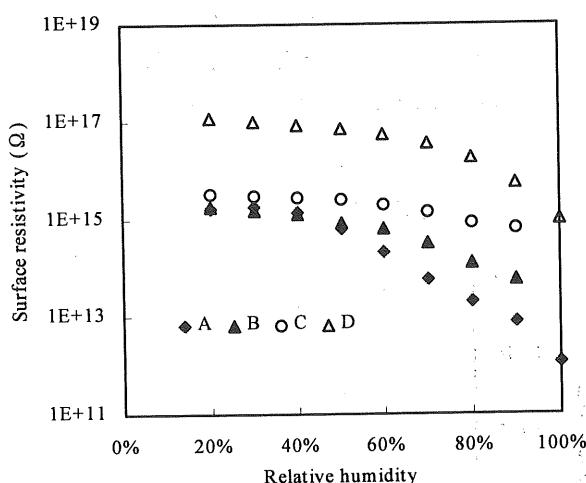


図6 900°Cで熱処理した薄膜の表面抵抗と環境湿度の関係

A, 無表面修飾試料；B, 再加熱処理を施された無表面修飾試料；C, HMDS表面処理を施された試料；D, Awakuniらによる石英試料の表面抵抗特性。

Fig. 6 Surface resistive properties of films annealed at 900°C.

A, Films without surface modification; B, Film re-annealed at 300°C in dry N₂ before testing; C, Film after HMDS surface modification; D, Previous data of quartz published by Awakuni *et al.*¹²⁾

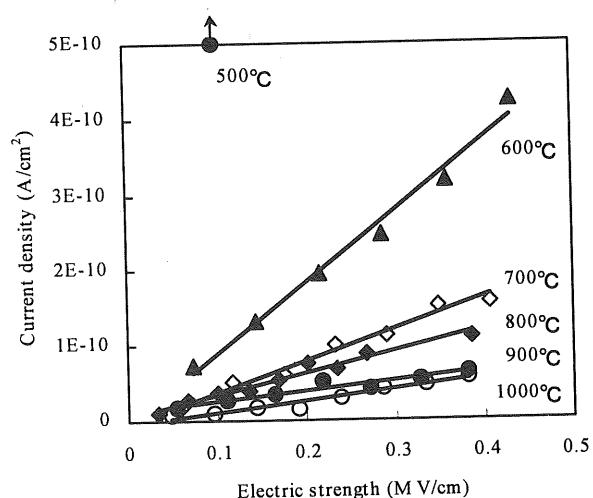


図7 热処理した薄膜の電界-電流密度特性

Fig. 7 J-E properties of sol-gel films annealed at different temperatures.

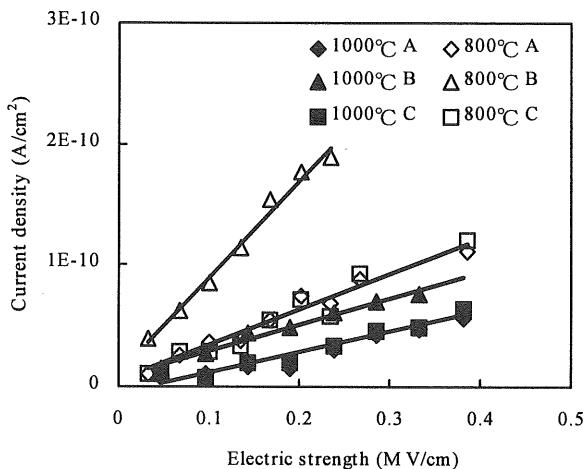


図 8 空気曝露による 1,000°C, 800°C 薄膜の体積伝導特性の変化

A, 未曝露試料; B, 20 日間長時間曝露された試料; C, 20 日間長時間曝露された HMDS 表面修飾した試料。

Fig. 8 Influences of air exposure on the bulk conductive properties of sol-gel films annealed at 1,000 and 800°C.

A, Samples without air exposure; B, Samples after 20 days air exposure; C, HMDS modified films after 20 days air exposure.

cm 程度の低い抵抗率が測定された。未吸湿薄膜の低電界における J-E 特性は熱処理プロセス、すなわち膜に含まれた不純物の存在量に関係すると考えられる。前章の分析によれば、600~700°C 前後では内部シラノール基、吸着水は熱処理によりほぼ完全に除去される。吸着水に関する電気伝導の存在は、低温熱処理試料の低い体積抵抗率を導く一つの重要な要因と考える。

図 8 には、長時間（20 日間）空気曝露で吸湿させた試料の J-E 特性を示した。無 HMDS 処理試料は吸湿の影響を強く受けることは明らかである。特に、より低い温度で熱処理した 800°C 試料の 0.2 MV/cm 電界での漏れ電流は吸湿後 3 倍程度急激に増大し、湿気に影響されやすい。

吸湿処理後、試料体積抵抗率における上記の変化は薄膜内部吸着水、シラノール基の増加に起因するものと考えられる。表面に空気より吸着した水分子は材料にある細孔に沿って薄膜の内部に入り込み、さらに拡散現象によって SiO₂ 中に移動する。このような現象は熱酸化 SiO₂、CVD SiO₂ の研究でも観測されている。Olthuis らの熱酸化 SiO₂ エレクトレット理論では¹⁰、これらの入り込んだ水分子は内部シラノールの形成や、電荷の伝導などに寄与すると述べた。ゾル-ゲル薄膜の場合、膜の緻密性は熱酸化膜よりも低く、水分子の移動はさらに容易であると思われる。増加した吸着水は薄膜の内部電気伝導を促し、体積抵抗率の低下を招く。

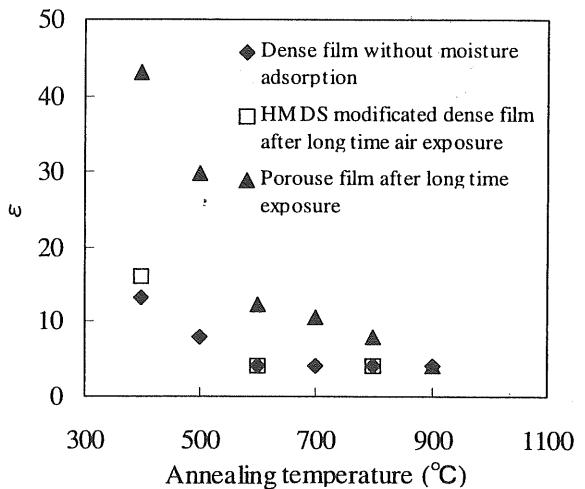


図 9 ゾル-ゲル SiO₂ 薄膜の誘電率

Fig. 9 Dielectric constant of sol-gel SiO₂ thin films.

一方、HMDS 処理した薄膜は優れた耐湿特性を示す。前章に述べたように、HMDS 処理によって薄膜の表面に疎水性メチル基が形成され、薄膜表面での水分子の吸着を減少させる。吸着水の入り込みは吸着プロセスを前提としているので、吸着量減少による入り込む水分子の減少は、HMDS 処理した薄膜に優れた耐湿特性を与える。

3.3.3 誘電率

様々な温度で熱処理した緻密膜および多孔質膜をそれぞれ吸湿させた後、誘電率を測定し、その結果を図 9 に示した。薄膜の誘電率は熱処理温度、吸湿処理に強く依存することがわかる。高温で熱処理した無吸湿薄膜はほぼ同じ誘電率を示し ($\epsilon = 4.1 \sim 3.9$)、従来の高温熱酸化 SiO₂ 薄膜の結果と一致している。600°C 以下で熱処理した膜はより高い誘電率を有し、FTIR の結果に示した残留水と極性基であるシラノール基の働きと考えられる。同様な理由で、多孔質薄膜は空気に曝された後、大量な吸着水とシラノールが含有されるので、高い誘電率を示す。この現象は低温で熱処理した膜では特に顕著である。

また、HMDS 処理した薄膜には高湿処理を施しても誘電率の増加が認められず、HMDS 処理の効果が現れている。それは吸着による水関連不純物の量が増加しなかったためと考えられる。

4. まとめ

ゾル-ゲル SiO₂ 薄膜をシリコン基板上に作製し、その物理特性と化学特性を測定し、膜表面および膜中の水関連不純物である分子水とシラノール基について調べた。さらに、薄膜の表面抵抗、体積抵抗、誘電率などの電気特性を評価した。主な結果を以下にまとめる。

- 1) 吸着水およびシラノール基など水関連不純物はゾル-

ゲル SiO_2 薄膜に存在する主要な不純物であることが明らかになった。これらは熱処理する際に残留したゾル-ゲル反応の生成物および空気中から吸着した水であり、その存在量は薄膜の熱処理温度、緻密性、吸湿条件などに依存する。

2) 薄膜の表面抵抗率、体積抵抗率および体積誘電率は上記の不純物の存在量に強く依存する。特に、表面抵抗率、体積抵抗率は吸湿条件によって低下し、表面および内部にあるシラノール基、吸着水に関する電気伝導が原因であることが示唆された。

3) HMDS での表面修飾は熱処理した薄膜の耐湿性を向上させることを明らかにした。HMDS 表面処理によって、薄膜の表面疎水性が顕著に増加し、吸湿処理による表面および内部の化学組成の変化を阻止できる。また、HMDS 処理した試料には吸湿処理による体積抵抗率の低下および誘電率の増加が認められないと同時に、高湿環境における薄膜の表面抵抗特性が顕著に改善されることがわかった。これらの結果によって、HMDS 表面処理はゾル-ゲル SiO_2 薄膜に有用な改良手段であると考えられる。

最後に本研究を遂行するにあたり、ご協力くださいました TDK(株)セラミックス事業部の関係各位に感謝します。また、材料分析の際は秋田県高度技術研究所の梁瀬智氏と秋田県工業技術センターの工藤 素氏にご指導して頂きました。ここに厚く御礼を申し上げます。最後に、日

頃から御支援と御協力して頂いている本学鈴木雅史助教授、水戸部一孝講師、王 新生講師、佐藤忠雄技官並びに熊谷誠治君、佐藤 保君に感謝します。

参考文献

- 1) K. Ishii, D. Isshiki, Y. Ohki and H. Nishikawa : Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 205
- 2) W.L. Warren, P.M. Lenahan, C.J. Brinker, C.S. Ashley, S. T. Reed and G.R. Shaffer : J. Appl. Phys., **69** (1991) 4404
- 3) T.M. Parrill : J. Mater. Res., **9** (1994) 723
- 4) Y. Cao and Z. Xia : J. Electrostat., **37** (1996) 29
- 5) H. Yanazawa, H. Utsugi, N. Hashimoto and M. Ashikawa : Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., **2** (1974) 753
- 6) J.N. Israelachvili : *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Chap. 15, Academic Press, London, (1992)
- 7) W.A. Pliskin : J. Vac. Sci. Technol., **14** (1977) 1064
- 8) C.J. Brinker and G.W. Scherer : *Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Chap. 13, Academic Press, San Diego, CA, (1990)
- 9) A.A. Kline, M.E. Mulins and B.C. Cornilsen : J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991) 2559
- 10) W. Olthuis and P. Bergveld : IEEE Trans. Elect. Insul., **27** (1992) 691
- 11) J.A. Voorthuyzen, K. Keskin and P. Bergveld : Surf. Sci., **187** (1987) 201
- 12) Y. Awakuni and J.H. Calderwood : J. Phys. D: Appl. Phys., **5** (1972) 1038
- 13) A.D. Martin and K.J. McLean : J. Appl. Phys., **48** (1977) 2950