

氏 名	丁 毅
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 777 号
学位授与年月日	平成 22 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Silicon oxycarbide films fabricated by using an atmospheric pressure microplasma jet - Structural, optical and electrical characterizations - (大気圧マイクロプラズマジェットにより作製した SiOC 薄膜とその微細構造、光学・電気的物性評価)
論文審査委員	委員長 教授 白井 肇 委員 教授 鎌田 憲彦 委員 教授 平塚 信之 委員 准教授 柿崎 浩一 委員 准教授 酒井 政道

論文の内容の要旨

This thesis describes the optical and dielectrical properties of silicon oxycarbide films deposited by using an atmospheric pressure microplasma jet.

Silicon oxycarbide films were successfully fabricated by applying the TEOS precursor with an atmospheric pressure microplasma jet. Films exhibited intense visible emission under a 325 nm excitation, which appears white to the naked eye, in the range from ~1.75 eV to ~3.5 eV at room temperature, and the electron-hole pair recombination through NOV is responsible for this photoluminescence characteristic. NOV defect density reaches the maximum value of $2.23 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ when Ar flow rate is 8 slm, corresponding PLQE of about 4.2% was achieved.

We have tried to realize the electroluminescence using silicon oxycarbide films as active layers in this work. White light EL emission visible to the naked eyes in dark condition was realized as the voltage is increased higher than 15 V. Conduction mechanisms in the device have been investigated extensively. Electron-hole radiative recombination at twofold coordinated silicon lone-pair centers, neutral oxygen vacancies, and E'_{c} defect centers in Schottky emission region is responsible for this white light emission.

The dielectric constant and leakage current density of deposited films have been studied and found that it can be improved dramatically by oxygen injection during film fabrication. Based on the analysis of FTIR and PL spectra, it is clear that oxygen injection facilitates the removal of neutral oxygen vacancy defects, SiC clusters, as well as Si-H bonds from films, which are responsible for poor dielectric property of films. At last, according to their good dielectric properties, films deposited with oxygen injection were employed successfully as the gate insulator in ZnO-TFT, which demonstrating the feasibility of using atmospheric pressure microplasma jet as a substitute for costly and cumbersome low pressure equipment in the production process.

論文の審査結果の要旨

本学位論文審査委員会は、提出された学位論文に係る発表会を平成 22 年 1 月 20 に公開で開催し、詳細な質疑応答を含む論文内容の審査を行った。その結果、本提出の学位論文を博士（工学）の学位論文として合格と判定した。以下に審査結果の内容を示す。

近年薄膜堆積、エッチング、表面改質等の微細化・高精度化に対する要求は、ナノメータサイズでの制御が要求されている。一般に減圧下における大面積均一加工技術として、化学気相成長（CVD）、物理気相成長（PVD）法による技術が利用されている。一方最近では、印刷技術の進展から、従来の反応性ガスによる薄膜加工だけでなく、溶液、固体を出発原料としたスクリーン印刷等の大気圧プロセス技術の開発が盛んになりつつある。プロセスプラズマも従来の大面積対応の減圧気相反応による加工から、局所領域の加工（On demand）が可能な大気圧マイクロプラズマの生成技術とその応用に関心が寄せられている。一般にプラズマ生成は、プラズマサイズと圧力の積（ Pd =一定）の関係から、サイズを縮小することで放電開始電圧は低くなり、容易にプラズマ生成が可能である。そのため数～数 100W の印加電力でも、微小領域に高密度プラズマ生成が容易である。このことは、従来のガス密度のみならず液体、固体等の高密度媒質が新たな出発原料として活用できる、新たなプラズマ反応場の構築の可能性を示唆する。本研究では、これらの反応場を用いて、モデル物質としてトリエトキシシラン（TEOS）を出発原料とした大気圧マイクロプラズマジェット（MPJ）による局所領域への製膜と物性評価を中心に、電子デバイス製造プロセス応用のための基礎的検討を組織的に行い、その特徴を論じている。

本論文は、章より構成され、第 1 章では、本研究の背景と目的が述べられている。第 2 章では、本研究で開発した大気圧マイクロプラズマ（MPJ）の生成法および SiOC 膜の合成法について述べている。具体液には、アルゴンの MPJ の定常流に我外部から独立に TEOS を供給することで、Ar 流量、基板温度、基板位置および酸素流量を変数とした製膜条件について述べている。第 3 章では、Ar の TPJ に TEOS を気供給して作製された SiOC 膜の膜厚分布、膜構造および白色発光特性について論じている。特にガス流に依存した膜厚プロファイルおよび膜構造分布について、シミュレーションによるプロファイルの考察を通して、膜厚の形状は、主に TEOS の流速および基板の位置で決定されていることを明らかにした。

また顕微赤外吸収分光（FTIR）による考察から、生成物は同心円状の膜厚分布を示し、膜の中心部では化学組成 SiO₂ に近く、中心より外周方向に炭素組成が増大し、有機高分子構造に転移していくことを明らかにした。またプラズマガスの流量制御により、膜に CH₃ クラスタを含有する Cage 構造から SiO_x の 3 次元ネットワーク構造まで制御できることを明らかにしている。さらにこれらの膜は、白色発光を示すことをフォトルミネッセンス（PL）で評価し、この起源が酸素、炭素に関連する SiO、SiC コンプレックスによることを明らかにしている。さらにエレクトロルミネッセンス（EL）駆動を実現している。特に電極材料の選択により、仕事関数を変化させた際に発光色が白、橙、黄色に制御できることを見出した。

第 4 章では、酸素添加により膜中の炭素濃度を低減し、薄膜トランジスタ（TFT）のゲート絶縁膜への応用を組織的に検討している。特に酸化亜鉛（ZnO）薄膜を活性層とした TFT へ応用し、従来のスパッタ SiO₂ 製膜プロセスとの相違について議論している。ZnO 膜はスパッタ製膜により形成したボトム・トップゲート構造で素子の駆動を実現している。一方スパッタで SiO₂ ゲート絶縁膜を形成した場合には、TFT 駆動は実現できなかった。この相違は、ZnO 製膜時におけるプラズマ中の荷電粒子による製膜表面への衝撃の影響が大きく、大気圧プラズマによる製膜では、それらの影響が抑制できたことを示唆する。以上の結果は、今後 On demand な大気圧プラズマプロセスによる TFT アレイの製造プロセスへの可能性を示唆する結果として注目される。

最終的には、これらの技術を集積化して、TFT アレイ製造大気圧プラズマプロセスの開発を提案している。さらには、ZnO の局所合成技術への展開を計り、現在継続して研究を推進している。

第6章では、本研究を総括している。

以上本論文では、大気圧マイクロプラズマジェットを On demand な大気圧プロセス技術開発を目的に TFT 製造プロセスへの展開を検討し、その可能性を明確にした。また6報の研究論文をジャーナルへ発表し、多数国会議における発表も行っている。

よって当審査会は、本論文が博士（工学）の学位論文として合格と判断した。