

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630346

研究課題名(和文) 超臨界流体を利用した複合半導体薄膜作製法に関する基礎的検討

研究課題名(英文) A fundamental study on the deposition of using supercritical fluids

研究代表者

滝島 繁樹 (Takishima, Shigeki)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10188120

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、まず、超臨界流体蒸着法による無機薄膜作製に必要となる金属錯体(前駆体)溶解度推算の基礎的検討として、Peng-Robinson状態方程式を用いた相関法について検討し、その際必要となる金属錯体の昇華圧を測定した。相関結果は実験結果を良好に再現した。次に、攪拌静置型の超臨界蒸着装置を新規に作製し、蒸着に対する攪拌の影響について、シリコンウエハ上への銅薄膜の蒸着によって検討した。その結果、本研究の操作範囲では、攪拌速度の上昇に伴い薄膜形状は良いものとなり、電気抵抗も減少した。さらに、2種の金属錯体からの同時蒸着によるコバルト-フェライト薄膜の作製について検討した。

研究成果の概要(英文)：In the present work, the correlations of the solubilities of the metal complexes in supercritical carbon dioxide, which are the precursors for the inorganic thin films, were carried out using the Peng-Robinson equation of state. The sublimation pressures of the metal complexes which are needed to calculate the solubilities were also measured. The correlated results well reproduced the experimental solubility data. The apparatus based on a static method with an agitation unit was then developed for the supercritical fluid deposition, and the effect of the agitation on the film quality was investigated via the copper deposition onto the surfaces of silicon wafers. The morphology of the films became better and the volume resistivity of the film decreased with increasing agitation speed in the range of the experimental conditions. Moreover, the deposition of the cobalt ferrite thin films were also tried to investigate the simultaneous deposition from multi-types of precursors.

研究分野：化学工学

キーワード：超臨界流体 半導体成膜 有機金属錯体 蒸着 複合金属膜 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

現在、半導体製造における成膜工程で用いられている手法は CVD (Chemical Vapor Deposition) 法や ALD (Atomic Layer Deposition) 法であるが、これらの既存技術によって微細構造化をさらに進めていく場合、膜厚均一性や成膜速度等の点で技術的障壁に直面すると考えられている。また、薄膜自体にも機能性付与の必要性が高まってきており、特性の向上あるいは複数の特性の付与のために複合金属膜の開発が重要視されている。このような現状に対し、近年、次世代の電子材料成膜法として注目されている技術に超臨界流体蒸着法 (Supercritical Fluid Deposition: SCFD 法) がある。この方法は、前駆体材料である金属錯体を超臨界 CO₂ 中に溶解させ、これを基板上で反応させて金属あるいは金属酸化物の薄膜を作製する方法であり、現在までに国内外の研究者によって従来法に対する SCFD 法の優位性が報告されている。しかしながら、大半の研究グループでは溶解度などの基礎的な研究が不十分なままで応用研究が行われており、かつ、単一材料に関するものがほとんどであり、複合材料についての報告は少ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、複合薄膜作製の基盤的知見となる超臨界 CO₂ に対する金属錯体の溶解度について、推算法開発の基礎的検討として状態方程式の溶解度計算への適用可能性について検討すること、ならびに複合薄膜蒸着技術について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

・溶解度計算

超臨界 CO₂ に対する溶質の溶解度は、(1) 固相中に超臨界 CO₂ が溶解せず、(2) 溶質の昇華圧が低く、また、(3) 溶質の体積が圧力によって変化しないと仮定した場合、次式のように表現される。

$$y_s = P_s^{sat} / (P \phi_s^{SCF}) \exp[v_s(P - P_s^{sat}) / (RT)] \quad (1)$$

ここで、 y_s 、 P 、 T 、 R 、 v ならびに ϕ はそれぞれ、溶解度、圧力、温度、気体定数、モル体積ならびにフガシティー係数を表し、下付添字 s は固体成分(状態)、上付添字 SCF, sat はそれぞれ、超臨界状態、飽和状態を表す。したがって、任意の温度、圧力における金属錯体の溶解度を求める際には、金属錯体の昇華圧と固体モル体積、ならびに超臨界 CO₂ 中における金属錯体のフガシティー係数が必要となる。このうち、フガシティー係数については、本研究では式(2)の熱力学関係式に簡便性の高い Peng-Robinson 状態方程式(P-R EOS、式(3))を代入することによって求めた。

$$\ln \phi_s^{SCF} = 1 / (RT) \int_v^{\infty} [(\partial P / \partial n_s)_{T, V, n_j} - RT / V] dV - \ln Z \quad (2)$$

$$P = RT / (v - b) - a / [v(v+b) + b(v - b)] \quad (3)$$

ここで、式(2)中の V 、 Z ならびに n はそれぞれ、体積、圧縮因子ならびにモル数を表し、式(3)中の a および b はそれぞれ、エネルギーおよびサイズパラメータを表す。超臨界 CO₂ +

金属錯体系のように混合物の場合は次式のように表される混合則によりそれぞれのパラメータは得られる。

$$a = \sum y_i y_j (1 - k_{ij}) (a_i a_j)^{0.5} \quad b = \sum y_i b_i \quad (4)$$

式(4)中の純物質パラメータ a_i 、 b_i は純物質の臨界物性と偏心因子により決定されるが、金属錯体についてはそれらの値は報告されていない。そのため本研究では、金属錯体の a_i 、 b_i は溶解度の実験データとのフィッティングにより決定し、また、式(1)中の金属錯体の固体モル体積は有機化合物の b_i と v_s の関係から、 $v_s = 0.93 b_i$ と決定した。一方、金属錯体の昇華圧については本研究において測定したものを使用した。

・複合薄膜蒸着の検討

まず、静置型の超臨界蒸着装置(Fig.1)を作製した。本装置は大別して、CO₂ ならびに還元・酸化ガス供給部と恒温槽内に設置された成膜部から構成される。成膜部は、セル内部に設置された基板加熱用セラミックヒーターによって、基板のみを加熱できる cold-wall 型の成膜セルを有している。また、金属錯体の溶解促進、蒸着中の温度分布・濃度分布を抑えるため、セル内部を外部からの磁力によって攪拌可能なものとした。

実験では複合材料の蒸着を行う前に、まず、bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)copper(II) (Cu(thd)₂)を前駆体としたシリコンウエハ上への Cu 薄膜の蒸着を行い、膜質に対する攪拌の影響を SEM 観察ならびに電気抵抗率の測定より検討した。次に、複合薄膜作製法の検討として、近年、高密度記録媒体の磁性膜である CoCrPt(コバルト・クロム・白金)合金の代替材料として期待されているコバルトフェライト(CoFe₂O₄)薄膜の作製に関して検討した。

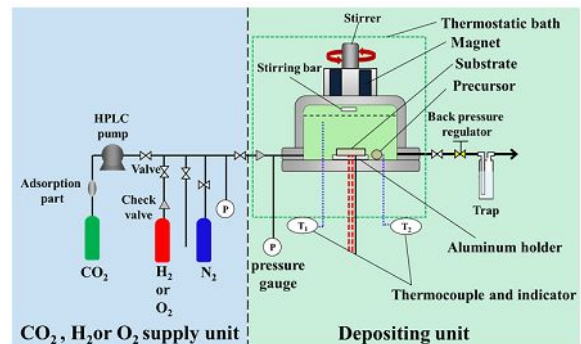


Fig. 1 本研究で作製した攪拌静置型超臨界蒸着装置装置の概略図

4. 研究成果

・金属錯体の昇華圧測定結果

Co(thd)₃、Co(acac)₃、Cr(acac)₃ ならびに Cr(thd)₃((thd)₃: tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato), (acac)₃: acetylacetonate)の昇華圧測定結果を Fig. 2 に示す。本測定範囲において、いずれの金属錯体においても、昇華圧は温度の逆数に対して直線的となった。また、中心金属が同一の場合、thd 錯体の方が acac 錯体より大きな値を示した。これは acac 錯体

の方が錯体分子の極性が大きく、また、分子量の効果より極性の効果の方が大きいためであると考えられる。一方、中心金属種の影響については、acac 錯体では $\text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Cr}(\text{acac})_3$ となったのに対し、thd 錯体では $\text{Cr}(\text{thd})_3 > \text{Co}(\text{thd})_3$ であった。しかしながら、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の昇華圧の温度依存性は、測定した他の錯体のものに比べ非常に大きく、より低温領域では、thd 錯体と同様に $\text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Co}(\text{acac})_3$ となることが予想される結果となった。

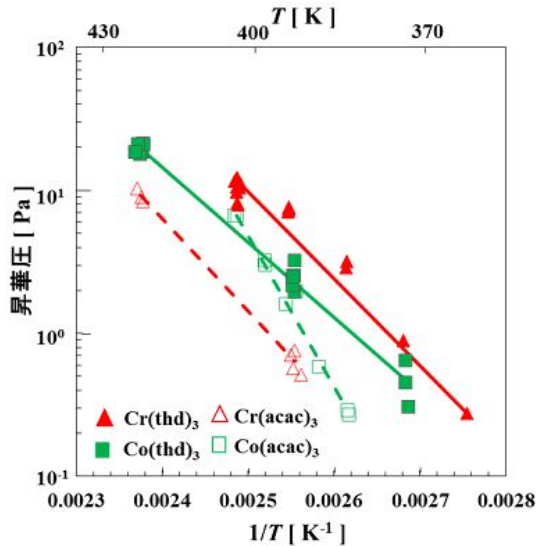


Fig. 2 金属錯体の昇華圧測定結果

・状態方程式による溶解度計算

P-R EOS 中の金属錯体のエネルギーおよびサイズパラメータをフィッティングパラメータとして $\text{Co}(\text{thd})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{thd})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ならびに $\text{Cu}(\text{acac})_2$ の溶解度計算を行った。一例として、 $\text{Co}(\text{thd})_3$ の相関結果を Fig. 3 に示す。幅広い温度領域において相関結果は実験結果を良好に再現し、相関誤差は 7.9% であった。また、いずれの金属錯体についても相関誤差は約 10% 以下であり、中心金属、配位子の違いによらず溶解度計算への状態方程式の適用は可能であった。

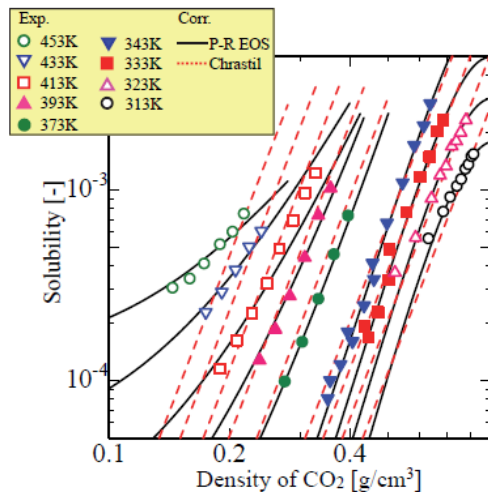


Fig. 3 超臨界 CO_2 に対する $\text{Co}(\text{thd})_3$ の溶解度の相関結果

・Cu 薄膜のシリコンウエハ上への蒸着

$\text{Cu}(\text{thd})_2$ を CO_2 への飽和溶解量の約 2 倍導入し、成膜前セル内温度ならび圧力を 80、13MPa (H_2 分圧: 0.8MPa)、成膜時間を 60 分とし、基板温度 300、攪拌速度 0 - 500 rpm の成膜により得られた薄膜の表面ならびに断面の SEM 画像を Fig. 4 に示す。断面画像より、いずれの攪拌速度においても、下部(基板に接している側)では連続的な膜になっているが、攪拌速度が小さい場合、大きな塊が存在していた。また、表面画像より攪拌速度の増加により膜の連続性が向上していることが分かった。

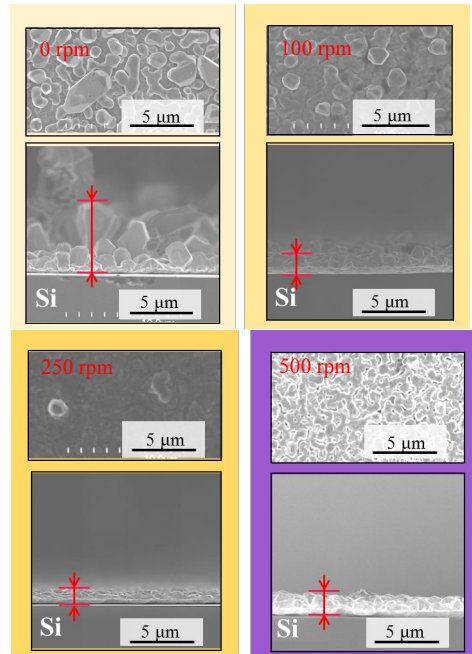


Fig. 4 基板温度 300 における攪拌速度と薄膜形状の関係(上段:表面, 下段:断面)

さらに、得られた薄膜の電気特性を評価するため、四探針法により抵抗率を求め、攪拌の影響を調べた。攪拌レイノルズ数と薄膜の電気抵抗の関係を Fig. 5 に示す。

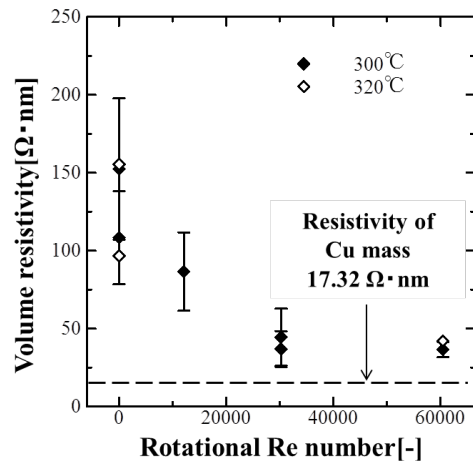


Fig. 5 攪拌レイノルズ数と Cu 薄膜の電気抵抗の関係

Fig. 4 の SEM 画像に示されるように、攪拌速度(攪拌レイノルズ数)の増加による薄膜の連

続性の向上に伴い、電気抵抗率は低下した。また、基板温度 300、攪拌速度 500 rpm の条件において作製された薄膜の体積抵抗率は、純粋な銅塊の約 2 倍であった。

・複合薄膜(コバルト - フェライト(CoFe_2O_4))
薄膜作製法の検討

CoFe_2O_4 薄膜作製においては、 $\text{Co}(\text{thd})_3$ ならびにフェロセンを前駆体として用い、酸化剤として O_2 を用いた。また、基板には酸化マグネシウム(MgO 、結晶方位(1 0 0))を使用した。蒸着は、蒸着前セル内温度 80、 CO_2 分圧 12.2 MPa、 O_2 分圧 0 - 0.8 MPa、成膜時間を 30 - 60 min とし、基板温度 250 - 300、攪拌速度 500 rpm の条件で行った。また、80、12.2 MPa の CO_2 に対する $\text{Co}(\text{thd})_3$ とフェロセンの溶解度を比較した結果、 $\text{Co}(\text{thd})_3$ の方がフェロセンより溶解度が低く、その差は 2 倍以上であることから、実験では、 $\text{Co}(\text{thd})_3$ 導入量を飽和溶解量の 0.5、1 倍(3.44×10^{-5} 、 6.89×10^{-5} mol) とし、目的物質の原子組成からフェロセン導入量は $\text{Co}(\text{thd})_3$ 導入量の 2 倍とした。

$\text{Co}(\text{thd})_3$ 導入量 3.44×10^{-5} mol、 O_2 分圧 0.8 MPa における、成膜温度 250 - 300 の薄膜断面の SEM 画像を Fig. 6 に示す。本条件において、 O_2 は CoFe_2O_4 の量論比の約 180 倍である。Fig. 6 のように温度が上昇するに従って膜厚は増加した。これは成膜温度が上昇することで、成膜速度が上昇したためであると考えられる。

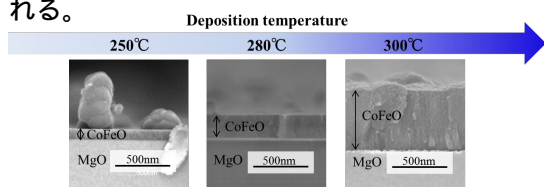


Fig. 6 蒸着温度と薄膜の断面形状の関係

次に、 $\text{Co}(\text{thd})_3$ 量 3.44×10^{-5} mol と 6.89×10^{-5} mol の場合の薄膜断面の SEM 画像を Fig. 7 に示す。図に示すように錯体濃度の増加に伴い、膜形状が悪くなった。これは、錯体濃度が大きい場合、反応速度が速くなりすぎ、拡散律速になったためであると考えられる。また、 O_2 分圧については、0.8MPa に比べ、0.1MPa の方が平滑な薄膜が得られた。これも同様に、酸素濃度の違いにより、反応速度と拡散速度のバランスが異なるためと考えられる。

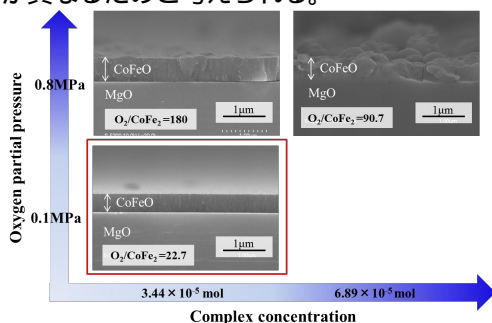


Fig. 7 前駆体濃度、酸素分圧と薄膜形状の関係

Fig. 7 において最も形状の良い、 $\text{Co}(\text{thd})_3$ 導入量 3.44×10^{-5} mol、成膜温度：300、 O_2 分圧 0.1 MPa の条件において得られた薄膜の原子組成の推定をラザフォード後方散乱分光法 (RBS 法) ならびに同時に得られる粒子励起 X 線分析(PIXE 法) により試みた。分析結果を Fig. 8 に示す。RBS 分析では、1500 keV に薄膜の最表面の Co と Fe のピークが現れ、1300 keV 程度までフラットな形状を示した。また、700 keV 付近には薄膜との界面に位置する基板の Mg と O のスペクトルが得られた。一方、PIXE 分析では、Fe- $k\alpha$ に帰属するピークが 6.3 keV、Co- $k\beta$ が 7.7 keV 付近に見られた。また、Fe- $k\beta$ と Co- $k\alpha$ に帰属するピークはとも 7 keV の位置に見られた。 $\text{Co}(\text{thd})_3$ とフェロセンを複合膜作製と同条件でそれぞれ酸化させた薄膜の RBS 分析と PIXE 分析の結果から、Fe- $k\alpha$ と Co- $k\beta$ のピーク 1 count 当たりの原子数を算出し、その結果より、複合膜の Co と Fe の原子比を計算した結果、Co/Fe は約 4 であり、目的とした CoFe_2O_4 の組成と大きく異なった。これは、本条件ではフェロセンに比べ $\text{Co}(\text{thd})_3$ の方が反応速度が大きいためではないかと考えられる。今後はそれぞれの錯体の反応速度に関する詳細なデータとともに、錯体構造と反応速度の関係を明らかにすることが重要になると考えられる。

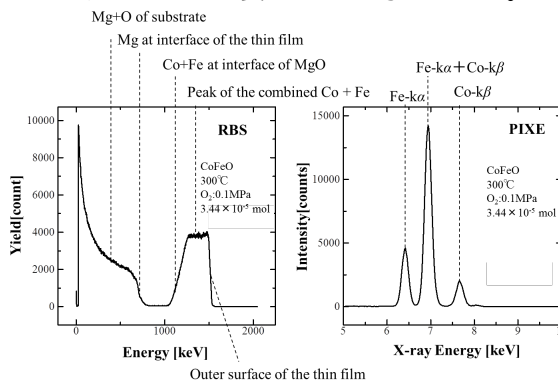


Fig. 8 蒸着温度: 300、 $\text{Co}(\text{thd})_3$: 3.44×10^{-5} mol、 O_2 分圧: 0.1 MPa において蒸着された薄膜の RBS ならびに PIXE 分析結果

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 4 件)

1. 二宮行平, 森岡美帆, 春木将司, 木原伸一, 滝島繁樹, 超臨界流体蒸着法を用いた銅基板へのコバルト薄膜の蒸着, 第 17 回化学工学会学生発表会(徳島大会), 2015 年 3 月 7 日, 徳島市.
2. 太田雄士, 森岡美帆, 春木将司, 木原伸一, 滝島繁樹, 有機金属錯体の昇華圧, 第 16 回化学工学会学生発表会(堺大会), 2014 年 3 月 1 日, 堺市(大阪府).
3. 森岡美帆, 大原未奈美, 春木将司, 木原伸一, 滝島繁樹, 金属錯体の昇華圧と超臨界二

酸化炭素中への溶解度, 化学工学会第 45 回
秋季大会, 2013 年 9 月 16 日-18 日, 岡山市.
4. Haruki Masashi, Ohara Minami, Morioka Miho,
Kihara Shin-ichi, Takishima Shigeki,
Measurement and calculation of solubilities for
the organic metal complexes in supercritical
carbon dioxide, The 13th International
Conference on Properties and Phase Equilibria for
Products and Process Design, 26-30 May 2013,
Iguazu Falls, Argentina.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

滝島 繁樹 (TAKISHIMA SHIGEKI)
広島大学・大学院・工学研究院・教授
研究者番号 : 1 0 1 8 8 1 2 0

(2)研究分担者

春木 将司 (HARUKI MASASHI)
広島大学・大学院・工学研究院・助教
研究者番号 : 9 0 4 3 2 6 8 2