

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26600040

研究課題名(和文) 超臨界流体を用いた強誘電体メモリ用複合酸化物薄膜の形成

研究課題名(英文) Fabrication of multi-component oxide using supercritical fluid deposition for ferroelectric random access memory

研究代表者

百瀬 健 (Momose, Takeshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師

研究者番号：10611163

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)：強誘電体メモリの集積度向上のため、3次元微細構造内への強誘電体薄膜の高速均一形成が求められている。本研究では、超臨界流体薄膜堆積法SCFDを検討した。TiO₂製膜の表面反応速度定数及び拡散係数を評価し、埋め込み性と高速成長を両立できる条件を定量的に明らかにした。続いて、Bi原料を同時供給し、強誘電体Bi₄Ti₃O₁₂(BiT)の形成を確認し、各種検討を通じて高アスペクト比トレンチ内に膜厚、組成の均一なBiT膜を形成するに至った。さらに、RuO₂電極のSCFDプロセス、ポストアニールについても検討した。最終的には、高アスペクト比トレンチ内にBiT、RuO₂の積層構造を実現した。

研究成果の概要(英文)：For improving the integration density of ferroelectric random access memory, fabrication of ferroelectric film onto 3-dimensional features with high growth rate and high conformality is mandatory. We therefore studied supercritical fluid deposition (SCFD). Via quantitative evaluation of its reaction kinetics and transport properties, TiO₂ deposition with high growth rate and high conformality was achieved. Then, deposition of Bi₄Ti₃O₁₂ (BiT) was enabled by adding a Bi precursor to TiO₂-SCFD, in which BiT film formation with uniform film thickness and chemical composition was successful onto high-aspect-ratio features. We then studied SCFD of RuO₂ for electrode formation and post-anneal of BiT to improve its crystallinity, and thereby achieved the stacked layer structure composed of BiT and RuO₂ onto high-aspect-ratio features.

研究分野：反応工学

キーワード：強誘電体薄膜 3次元メモリ 超臨界流体 製膜

1. 研究開始当初の背景

ユビキタス社会の実現に向けてタブレットコンピュータ、スマートフォンなどのモバイル情報端末やウルトラブックが台頭してきた。いずれも低消費電力かつ不揮発性の記憶媒体を必要とし、多くの現行製品には素子サイズが小さく大容量化に適したフラッシュメモリが使用されている。これに対し、強誘電体材料の残留分極特性を利用した不揮発性メモリ FeRAM (強誘電体メモリ) はフラッシュメモリの 10 倍以上の高速動作、数分の一の消費電力、事実上無限の書き換え可能回数を有しており、将来の記憶媒体として注目されている。また、低消費電力化と処理速度の向上を見込み DRAM の代替としての可能性も秘めている。実用化に向けては集積度の向上が一番のネックであり、素子寸法の縮小および立体形成による専有面積削減の両面から検討が進んでいる。しかしながら、形成技術開発が難航しており、半導体テクノロジーロードマップを参照すると、2010 年時点では 2017 年と予測されていた 3 次元構造の量産開始が 2021 年に変更され、さらに寸法縮小ペースも緩和された。実用化に向けては、集積度の向上が求められており、3 次元微細構造内に強誘電体特性に優れた複合酸化物薄膜を高速かつ均一に形成する必要がある。しかし、技術開発が難航している。

FeRAM は強誘電体薄膜を 2 枚の金属電極板により挟んだ構造をしているが、強誘電特性を確保するには 100nm というメモリ用誘電膜としては非常に高い膜厚が必要である点に特徴がある。高アスペクト比構造への均一膜形成には一般に (Chemical Vapor Deposition) CVD, (Atomic Layer Deposition) ALD が用いられるが、CVD は超高アスペクト比対応 (<20) が難しく、ALD は製膜速度が低いため (1nm/min 以下)、FeRAM のような厚膜を高ステップカバレッジで製膜する用途には不向きである。以上、上記の課題を解決する新規強誘電体薄膜形成技術の開発が強く求められている。

2. 研究の目的

研究代表者は、超臨界流体中における化学的製膜法 (Supercritical Fluid Deposition; SCFD) が特にナノスケールの超高アスペクト比構造 (> 100) への均一製膜や埋め込みに優れることを各種材料系 (Cu, Ag, SiO₂ 等) にて実証してきた。SCFD において最も検討の進んでいる Cu 製膜では、高速製膜 (> 5nm/min) と超高カバレッジ対応 (> 100) の両立が達成されており、強誘電体膜形成においてもプロセス開発により同様の特性が得られれば FeRAM 形成に最適であると着想した。本研究では、これまで検討してきた TiO₂ 製膜を進展させ、複合酸化物強誘電体 (Bi₄Ti₃O₁₂(BiT)) を 3 次元微細構造内に高

速かつ均一に形成する手法を確立する。MEMS 用圧電材料など高アスペクト比構造への複合酸化物の応用用途は広く、目標達成に向けて行う複合酸化物 SCFD の体系的理解と特異な現象の解明は複合酸化物 SCFD の基盤研究にも資する。

強誘電体材料としては、環境負荷を考慮し、鉛フリー材料を考えると、SrBi₂Ta₂O₉(SBT)、Bi₄Ti₃O₁₂(BiT) などが候補となる。本研究では、これまでの TiO₂ 製膜に関する知見を活用できることから BiT を対象とする。BiT は複合酸化物であることから 3 次元構造を考えると、前述の膜厚均一性に加えて Bi/Ti 組成比の構造内均一性も重要である。一方、研究代表者は導電性酸化物として注目される SrRuO₃(SRO) 製膜に関して平行平板構造内に Sr 原料、Ru 原料を同時供給し製膜を試みたところ、内部に進むにつれて原料濃度が減少するため膜厚が減少する一方で組成は量論比かつ均一分布であることを既に見出している。同様の現象は高誘電材料である SrTiO₃ の SCFD にも見られている。そこで、本研究では、製膜挙動を解析・制御すると共に 3 次元微細構造内での均一組成の実現を目的とした。

3. 研究の方法

本研究は FeRAM 用 BiT 薄膜作製プロセスを検討するものであり、目標は高アスペクト比微細構造内への高速かつ均一な製膜およびその組成均一性にある。検討は以下の順に進めた。1) TiO₂ 製膜、Bi₂O₃ 製膜を単独で行った場合の反応速度論を解析し基礎特性を把握した後に高ステップカバレッジ及び高速製膜に必要な改善策を施す、2) Ti 原料、Bi 原料の同時供給による BiT 製膜を検討しトレンチ内の膜組成均一化指針を導く、3) 得られた BiT 薄膜の結晶性・強誘電特性を評価し条件を最適化する。これまでの検討から、TiO₂ の製膜では、原料物質が基板に到達する前に流体中で熱分解し、粉体となりやすいことを確かめている。そのため、図 1 に示すように、コールドウォール、フェイスダウン型流通式反応器を採用し検討を行った。Ti 原料には Ti(O-Pr)₂(tmhd)₂ を、Bi 原料には Bi(ph₃) を用いた。超臨界流体には CO₂ を用いた。以降は超臨界 CO₂ を scCO₂ と表記する。

製膜装置模式図を図 2 に示す。両原料はそれぞれ一定温度に保たれた原料リザーバに封入しておき、CO₂ を流通させることにより飽和溶体を形成し、その後適宜希釈することにより濃度を制御した。酸化剤として酸素を使用する際には、高圧用シリジポンプ内に予め CO₂/O₂ 混合流体を調製しておき、反応器に流入させることにより供給した。

製膜後は、SEM による断面観察から膜厚および成長速度を、XPS および AES による分析から膜組成およびその分布を、XRD による分析から結晶性を評価した。

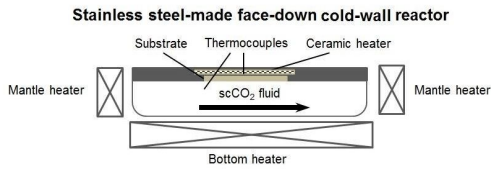


図 1. 反応器断面模式図

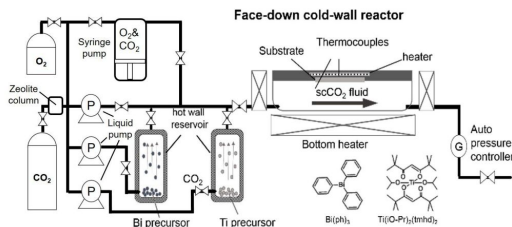


図 2. 製膜装置模式図

4. 研究成果

1) TiO₂の均一成膜メカニズムの検討

本研究は TiO₂ 製膜中に Bi 原料を添加することから始めた。以下に TiO₂ 製膜の特性を示す。図 3 は TiO₂ の成長速度の原料濃度依存性である。いずれの濃度、温度条件において、成長速度は原料濃度に比例する関係を示しており、また温度上昇と共に成長速度が上昇していた。図 3 から表面反応速度定数を抽出すると、図 4 にまとめることができる。表面反応速度定数は圧力に依存せず、一定であった。

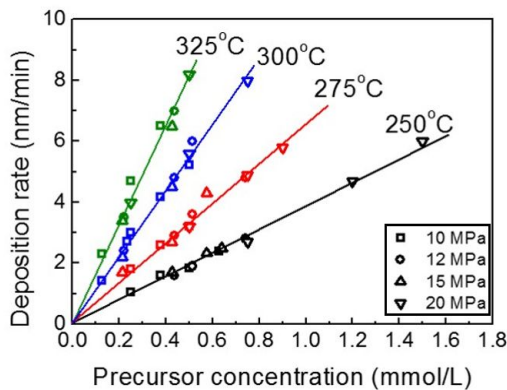


図 3. TiO₂-SCFD における成長速度の温度依存性

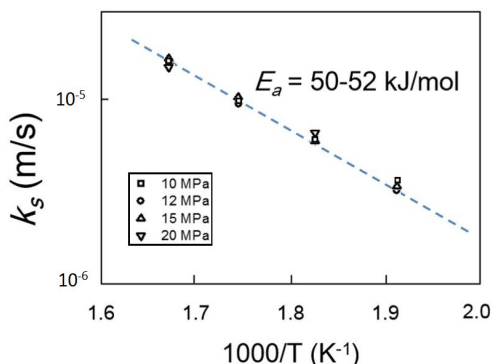


図 4. TiO₂-SCFD の表面反応速度の温度依存性

3次元構造への膜の均一性は表面反応速度と拡散係数のバランスで決まることが知られている。しかしながら、SCFD で使用する 200 以上の高温 scCO₂ 中の金属錯体の拡散係数は測定装置の耐温の問題から報告はない。そこで、マイクロキャピティ法と呼ばれる表面反応速度定数の評価方法を応用し、新たに拡散係数の測定手法を開発した。これにより、製膜中の原料物質の拡散係数の評価が可能となり、埋め込み性と成長速度の条件依存性を定量的に評価できるようになった。具体的には、シリコンウェハの表面にトレンチが彫られたチップに対して、TiO₂ を製膜し成長速度分布を得る、原料濃度を变化させた平坦基板への製膜から表面反応速度定数を得る、実験により得られたトレンチ内の成長速度分布に対し、得られた表面反応速度定数を使用し、拡散係数をフィッティングパラメータとし、有限要素法解析により拡散係数を評価した。結果を図 5 に示す。拡散係数は温度と共に上昇する一方、圧力と共に減少した。トレンチへの埋め込み性は表面反応速度定数と拡散係数の比で代表できることから、図 6 にまとめた。以上より、250、10MPa が最も埋め込み性が高いが、15MPa まではほとんど違いはなく、圧力は柔軟に決定できることを示している。圧力が高いと原料物質の溶解度を高くすることができ、高速成長が期待できる。したがって、250、15MPa が埋め込み性と高速性の両立の観点から最も望ましいと結論できる。

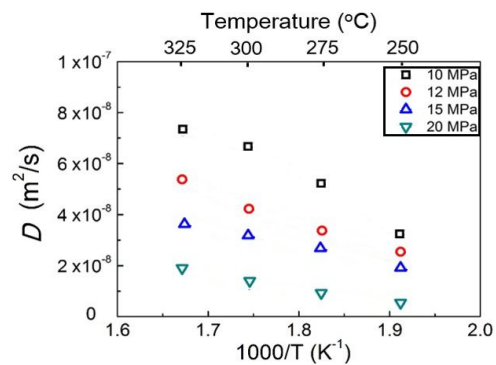


図 5. Ti 原料の scCO₂ 中における拡散係数

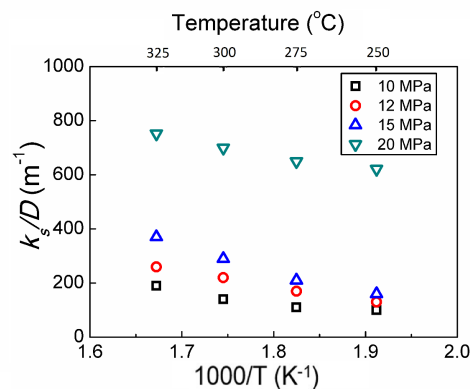


図 6. Ti 製膜の表面反応速度、拡散係数の比

2) BiT の均一成膜

TiO₂ 製膜中に Bi 原料を同時供給することにより、BiT の製膜を検討した。Bi 原料のみを供給し、製膜を試みたが熱分解によっては膜が堆積されなかった。使用した原料中には酸素原子が含まれておらず、妥当な結果と思われる。一方、Ti 原料と Bi 原料の同時供給時には BiT 膜が形成されたことから、Ti 原料に含まれる酸素原子が Bi 原料の参加に寄与したと考えるのが妥当である。図 7 には Ti 原料比率と膜中の Ti 比率の関係を示す。Ti 原料比率の増加と共に膜中の Ti 比率が増加したが、非線形な関係であった。この現象を解明するため、各条件において作製した BiT 薄膜の膜厚を断面 SEM 観察により測定し、さらに XPS により組成分析を行うことで、BiT 膜としての成長速度を各成分の成長速度に分解した。これを基に、各成分の成長速度の供給濃度依存性を調査したところ、いずれも原料濃度に対して比例していることが分かった。Ti 原料の分子構造を考えると、1つの Ti 原料分子からは最大6つの酸素原子が放出されることから、酸化剤は多量に存在し、単純に Ti 原料濃度、Bi 原料濃度、それぞれの表面反応速度定数によって成長速度が決まっていると理解してよいことが明らかとなった。得られた反応速度定数および反応モデルを図 8 にまとめた。なお、Ti 原料の供給比率が 0.3 の場合に、量論比率の BiT 膜を得られたことから、以降の実験ではこの条件を使用した。

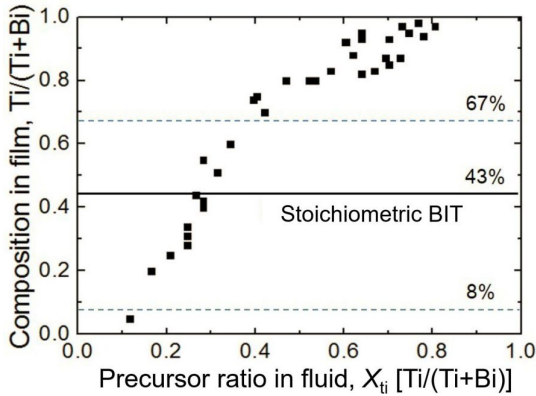


図 7. 原料供給比率と膜組成の関係

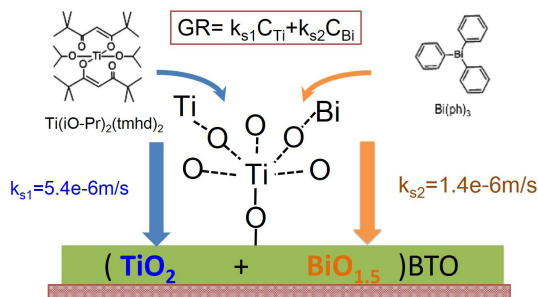


図 8. BiT 製膜の反応モデル

続いて、得られた条件にて、トレンチ基板に対して BiT の製膜を試みた。トレンチの開口幅は 1 μ m、深さは 7 μ m であった。トレンチ

内に得られた BiT 薄膜の断面 SEM 画像を図 10 に示す。また、AES を使用し、トレンチの深さ方向の組成分布を測定した結果を図 11 に示す。膜厚は深さ方向に対して均一であり、また組成も均一であることから、理想的な製膜が可能となった。なお、図 8 にて提案したモデルおよび表面反応速度定数を基に、有限要素法シミュレーションを活用し、組成分布を算出したが、均一な結果となり、図 11 で得られた結果を裏付けている。

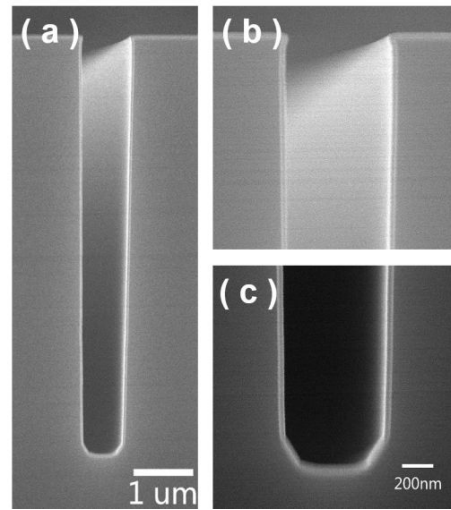


図 10. トレンチに製膜した BiT 薄膜の断面 SEM 画像

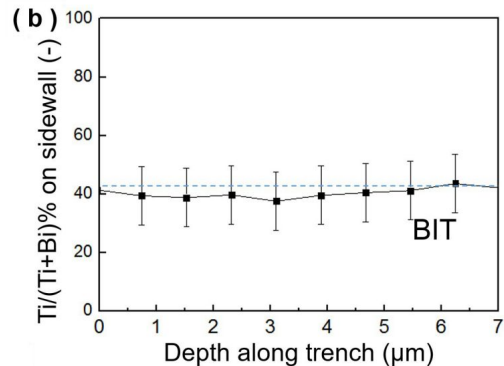


図 11. トレンチに製膜した BiT 膜の深さ方向の組成分布

3) 3次元キャパシタ構造の形成

前章までに TiO₂ 製膜の成長機構を詳細に解析し、最適条件を導出した。さらに、Bi 原料を同時供給することにより量論比率の BiT 薄膜が得られ、アスペクト比(構造の縦横比) 7 のトレンチに対して膜厚、組成共に均一な BiT 膜の形成に成功した。本章では、3次元キャパシタ構造の形成に向けたさらなる検討を行った。下地である下部電極材料には RuO₂ を用いた。RuO₂ は導電性酸化物であり、高い仕事関数ゆえにリーク電流を抑えられ、TiO₂ や BiT と格子整合するルチル構造には TiO₂ や BiT の高い結晶性ひいては高い誘電特性が期待できる。

RuO₂ の製膜は既報に倣い Ru(tmhd)₃ を原料

に、 O_2 を酸化剤として堆積した。 RuO_2 は Si 基板にも、 SiO_2 基板にも、250 にて同様に形成できることを確認した。また、得られた薄膜は XPS から量論組成であることを確認した。結晶性の向上のために、ポストアニールについても検討した。金属への還元や過酸化状態を避けるため、エリンガム図を参考にし、酸素分圧 5Torr、400-700 の範囲で抵抗、表面粗さ、結晶性を評価した。抵抗は温度上昇と共に単調減少したが、700 を超えると表面の凹凸が激しくなり、表面平坦性が 1nm から 4nm まで増加した。結晶性に関しては 600 以上で所望の(110)配向を得られたことから、600 にてアニールすることとした。以上の検討を踏まえて、 RuO_2 の製膜、ポストアニール、BiT の製膜を行った。結果、図 12 に示すように、Si トレンチ上に、BiT、 RuO_2 の積層構造の形成に成功した。

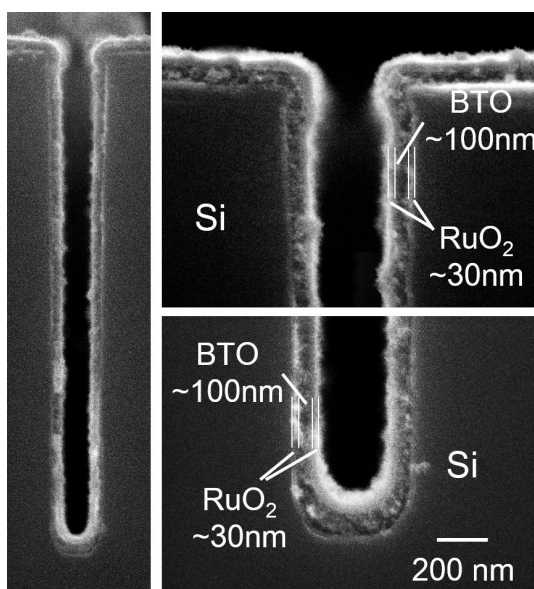


図 12. Si 基板上に形成した BiT、 RuO_2 積層構造

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

(1) (査読有) Yu Zhao, Kyubong Jung, Yusuke Shimoyama, Yukihiro Shimogaki, and Takeshi Momose

"Conformal bismuth titanate formation using supercritical fluid deposition", ECS J. Solid State Science and Technol., accepted.

(2) (査読有) Yu Zhao, Yusuke Shimoyama, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki "Experimental approach to estimate diffusivity of metal organics in supercritical CO_2 at high temperatures", J. Supercrit. Fluids, 120 (2017) 209-217. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.048>

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) Takeshi Momose: "Thin film deposition using chemical reaction in supercritical fluid for high-aspect-ratio 3-dimensional features", The Society of Chemical Engineering, Japan, 82nd annual Meeting, Mar. 6-8, 2017, Shibaura Institute of Technology (Toyosu campus), Tokyo.

(2) Yu Zhao, Yusuke Shimoyama, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki: "Supercritical fluid deposition of conformal oxide films: 3-dimensionally-stacked $RuO_2/TiO_2/RuO_2$ structures for MIM capacitors", IEEE EDTM (Electron Devices Technology and Manufacturing Conference) 2017, Feb. 28 - Mar. 2, Toyama International Conference Center, Toyama.

(3) Takeshi Momose: "Supercritical fluid deposition of metals and metal oxides for electronic device applications", The 7th China-Japan Symposium on Chemical Engineering, Oct. 16-18, 2015, Beijing, China.

(4) Yu Zhao, Takeshi Momose, Shimoyama Yusuke, and Yukihiro Shimogaki: "New approach to estimate diffusivity of metal organics in supercritical CO_2 at high temperatures", 11th International Symposium on Supercritical Fluids, Oct. 11-14, 2015, Seoul, Korea.

(5) Yu Zhao, Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki: "Conformal TiO_2 formation using supercritical fluid deposition with the aid of methanol addition for 3D memory devices", Materials for Advanced Metallization 2014 (MAM2014), Mar. 2-5, 2014, Chemnitz, Germany.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

百瀬 健 (MOMOSE, Takeshi)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号: 10611163