

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360329

研究課題名（和文）

超臨界流体を利用したナノキャパシタ構造形成プロセスの構築

研究課題名（英文）

Nano-capacitor fabrication process development by using supercritical fluid

研究代表者

霜垣幸浩（SHIMOGAKI YUKIHIRO）

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：60192613

研究成果の概要（和文）：超臨界二酸化炭素に有機金属を溶解させ、これを加熱された基板にて反応させ、薄膜を形成する超臨界流体薄膜形成法（Supercritical Fluid Deposition, SCFD）を用い、超高集積化が進む DRAM や FeRAM などのメモリデバイス用ナノキャパシタを形成するプロセスの開発を行った。電極材料としての Ru, Pt, SrRuO<sub>3</sub>、また、高誘電体・強誘電体材料としての TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BiTiO<sub>3</sub> 合成を検討し、従来良く用いられている CVD や ALD プロセスと同等の段差被覆性を達成し、かつ、より低温での合成を可能とした。

研究成果の概要（英文）：Process for nano-capacitors to be used in DRAMs and FeRAMs using supercritical CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) was developed. Organic metal compounds were dissolved into scCO<sub>2</sub> and reacted to form thin films on a heated substrate. This process, Supercritical Fluid Deposition, SCFD, was used to deposit Ru, Pt, and SrRuO<sub>3</sub> as an electrode. TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, and BiTiO<sub>3</sub> were also deposited as a high-dielectric constant material and ferroelectric material. The developed processes showed excellent step coverage like as the conventional processes of CVD/ALD with lower deposition temperature.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2011年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2012年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：反応工学・プロセスシステム

キーワード：超臨界流体、薄膜合成、プロセス開発、DRAM、FeRAM、電極、高誘電体、強誘電体

## 1. 研究開始当初の背景

超臨界流体はその発見以来、有機合成、抽出、洗浄など様々な分野で使用されてきた。DRAM や CPU などの高度に集積化された半導体デバイス（ULSI）の製造においても、洗浄やレジストの剥離、乾燥に超臨界流体を利用した量産対応技術が開発され、注目されるようになった。また、超臨界流体を反応媒体として用いた薄膜形成プロセス

（Supercritical Fluid Deposition, SCFD）が開発され、ナノ構造を持つ ULSI 多層配線用金属薄膜の新規形成手法としても注目されてきた。

SCFD は、超臨界二酸化炭素（Supercritical CO<sub>2</sub>, scCO<sub>2</sub>）を溶媒とし、有機金属錯体等の原料を溶解させて加熱し、還元反応等により薄膜を形成する手法である。同じように有機金属化合物を原料とした薄膜形成プロセス

として、Chemical Vapor Deposition (CVD) が広く知られている。CVD に対して SCFD は、 $\text{scCO}_2$  を反応媒体として利用することにより、種々の優れた特性を有するものと期待される。 $\text{scCO}_2$  は気体に近い優れた拡散性と高い浸透性を有するため、非常に微細な構造の内部にまで反応物質を浸透させることができる。同時に高い溶媒能を有するため、高い原料濃度下において製膜を行うことが可能である。そのため、基板表面において吸着飽和を起し、製膜速度の原料濃度依存性が少ない0次反応領域の使用が期待できる。これらの性質は、高集積化された ULSI デバイス製造に要求されるアスペクト比（溝や孔の縦横比）の高い形状への均一な製膜に寄与する。また、高い溶媒能は、CVD などの気相反応系では蒸気圧が低いため使用できなかった種々の原料の使用を可能にする。そのため、新規製膜ケミストリの構築が期待でき、適切な原料を選択することによって製膜速度や埋め込み性などの特性を向上させることができる。

例えば、本研究で対象とする高誘電率・強誘電体酸化膜の主成分となる Sr (ストロンチウム) や Ba (バリウム) 系の材料は、CVD 用原料として高濃度に安定して供給することが難しいが、SCFD では多種多様な原料を CVD と比較して 1000 倍近く高い濃度で供給することが可能となる。また、溶媒効果により製膜反応が促進され、プロセス低温化も期待できる。このように、超臨界流体の特異な性質を利用して、SCFD は今後様々な分野への応用が期待される。

本手法は開発されてからまだ日が浅く、1999 年にマサチューセッツ大学の Watkins らにより、Pt 薄膜作製が報告されたのが始まりである。研究初期には Pt のほかに Pd, Au, Rh など酸化されにくい貴金属類の製膜が中心であったが、Watkins らおよび山梨大学の近藤らによってほぼ同時期に ULSI 用 Cu 薄膜形成が可能であることが報告されて以降、SCFD は ULSI 用新規薄膜形成プロセスとして着目されるようになった。Watkins らはアスペクト比 5 を超える溝内部に Cu を埋め込むことに成功しており、高集積化が進む ULSI 金属配線形成用に有望である。得られた Cu 薄膜は XPS では不純物を検出できない程度に高純度である。また、Ye らはカーボンナノチューブ(CNT)中への Pd, Ni, Cu の埋め込みに成功している。このようにナノ構造体の形成にも応用可能な技術として注目を集めているが、Ye らが彼らの報告で述べているように、どのような条件においてこのようなナノ構造体形成が可能となるかの指針は得られておらず、プロセス開発はまだ経験的な知識に依存するところが大きいのが現状である。

このような状況に際して、我々は、2003 年度から主に Cu-SCFD プロセスの反応工学的な解析を開始し、製膜機構、製膜速度論の検討を行ってきた。成長表面の光反射強度変化その場観察などの手段を駆使し、核発生・連続膜形成温度の計測技術を確立する[8]とともに、成長速度の濃度依存性、温度依存性を丹念に検討することによって、均質な Cu 薄膜形成条件の最適化にも成功した。その結果、直径 70nm、深さ 700nm の極細ビアホール内に膜厚 10nm の Cu 膜を均一に成長させ、さらにビアを完全に埋め込むことに成功した。

一方、酸化膜の SCFD 合成に関する研究も近年急速に増えており、 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  などの報告例が出始めている。しかし、未だに製膜成功例の報告にとどまっており、ナノ構造体形成プロセスを設計するのに必要な知見は集積されていない状況であった。

また、超微細化が進む DRAM などのメモリデバイスでは、ナノキャパシタ用薄膜形成プロセスの高度化が検討されており、ALD (Atomic Layer Deposition) 等が実用化されつつあったが、製膜速度が遅い、インキュベーションタイムが長いなどの課題があった。これらの課題を解決すべく、SCFD によるナノキャパシタ用電極および誘電体薄膜の合成を検討した。

## 2. 研究の目的

上記の状況を鑑み、本研究の課題は、SCFD プロセスの潜在的なナノ構造体形成能力を活かしたプロセス設計を可能とする反応工学的知見を集積することにある。具体的には、DRAM や FeRAM などの超高集積メモリデバイスのメモリキャパシタ形成を念頭に置き、電極金属薄膜形成と強誘電体・高誘電体薄膜（酸化膜）形成について検討を行う。現在の DRAM メモリキャパシタは、10nm 程度の極薄高誘電率膜をアスペクト比が 10 を超えるトレンチ構造に均一に形成せねばならない。従って、SCFD によるキャパシタ絶縁膜、電極金属膜の製膜速度の濃度依存性を明確にし、トレンチ内への拡散による輸送現象とのバランスによって、どの程度均一な製膜が可能となるかを予測する基盤を構築する。これにより、ナノデバイス用キャパシタ膜・電極膜などの形成プロセス設計を可能とすることを目標とする。また、キャパシタ膜のリーク電流低減など膜質向上を期するためには、強力な酸化剤を用いた完全酸化による残留炭素成分の除去が重要である。このため、酸化剤の供給方法として、紫外線照射によるオゾン発生を採用し、酸化膜の高品質化を目指す。

金属薄膜形成に対しては、今までの検討から、選択性が強く、下地が導電性の基板上に

しか金属膜が形成できないことが示されている。これは、これまでの金属膜形成が  $H_2$  による還元反応を利用していたためと思われる。ナノキャパシタ電極用の材料は、Pt や Ru などの貴金属もしくは、 $RuO_2$ 、 $SrRuO_3$  などの酸化物であるため、酸化ケミストリーを用いることによってこのような下地依存性なく製膜できる可能性がある。また、SCFD に固有の、添加剤による溶媒効果（反応促進効果）とエントレーナー効果（溶解度増大効果）を併用することにより、低温合成、高密度核発生などの実現を目指す。

### 3. 研究の方法

反応器としては、自家製の窓付き高压セルを用い、これに基板と原料をセットして閉鎖系で反応を行うバッチ式反応と、原料を外部から流通供給させるフロー式反応の2通りを検討した。前者は簡便な方法であるため、適切な反応系の探索などに用い、後者は流体中反応が無視できない酸化膜形成系において、流体温度を制御し、流体中での粉体発生などを抑制する目的に使用した。また、基板には Si ウェハを用い、アスペクト比 10~100 程度のトレンチ内への製膜状況を FESEM にて観察した。得られた薄膜の組成、化学結合状態などは XPS により観測した。

### 4. 研究成果

まず、電極材料として検討を行った Ru, Pt 薄膜の合成に関する研究成果を報告する。Ru 原料を  $H_2$  とともに加熱還元する反応系では、Ru の堆積は可能だったものの、全面に均一に薄膜を得ることは難しく、不連続な縞状膜しか得ることができなかった。そこで、反応を促進させるため、各種有機溶剤を添加し、溶媒効果による製膜促進を狙ったところ、アセトンが効果を発揮し、適度な量を添加することによって、連続膜を形成可能であることが分かった。しかし、過剰に添加すると膜中に無視できない炭素が残存することも明らかになり、添加量には最適値が存在する。

また、Pt 薄膜合成においても同様に、 $H_2$  還元を試みたが、連続膜の形成は困難であり、さらに各種添加剤の導入も検討したが、状況は改善しなかった。そこで、還元剤としてシクロヘキサンの導入を検討した。シクロヘキサンは分解して H を放出することが知られており、また、液体であるために  $H_2$  よりも高濃度に SCFD プロセスへ導入することが可能となる。実際に試したところ、 $H_2$  換算で  $H_2$  還元プロセスよりも数倍高濃度となるシクロヘキサンの導入により、連続膜を合成することができた。しかし、得られた薄膜は Pt に炭素が 30%程度混入したものであり、比抵抗の値も純粋な Pt 薄膜よりは 1 ケタ近く高い値を示した。この薄膜を酸素雰囲気下で 400°C

×30 分のアニール処理を施したところ、膜中の炭素は無視できる程度にまで減少し、比抵抗の値も純粋な Pt のそれに近づいた。このように、酸化反応により炭素の除去が容易に達成できることから、Pt 薄膜に関しては、酸化反応による直接合成も試みた。いくつかの酸化剤を試した結果、 $O_2$  が最も製膜特性が良いことを確認し、条件最適化を行ったところ、145°C 程度で連続膜の合成が可能であることを確認した。これは従来プロセスよりもかなり低い温度である。

一方、ナノキャパシタの下地電極材料としては、 $SrRuO_3$  などのペロブスカイト型導電性酸化物が、誘電体と同じ結晶系であることから、その誘電特性を向上させ、高性能キャパシタ合成に有利なことが知られている。そこで、 $SrRuO_3$  薄膜の SCFD 合成にもチャレンジした。まずはその基礎特性として、SrO 薄膜と  $RuO_2$  薄膜の合成を検討したところ、SrO 合成の速度がかなり遅く、化学量論組成の  $SrRuO_3$  を合成するには、かなり過剰に Sr 原料を導入する必要があることが分かった。さらに検討したところ、エタノールを添加すると、図 1 に示すように  $RuO_2$  製膜速度はエタノール添加により抑制されるのに対し、SrO 製膜速度はやや増加傾向にあることが分かった。これにより、SrO と  $RuO_2$  の製膜速度をほぼ同等に調整することが容易となり、簡単に  $SrRuO_3$  薄膜を合成できることを示した。

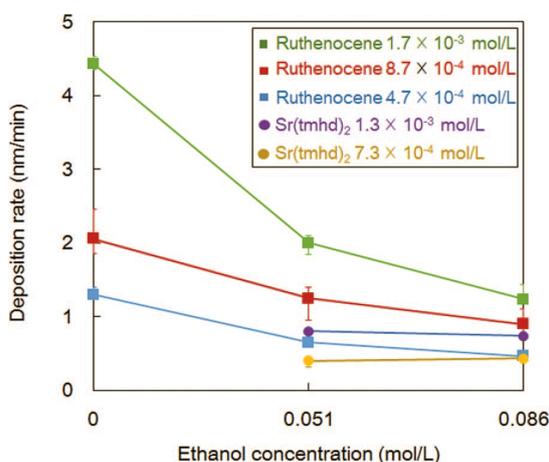


図 1 SrO,  $RuO_2$  製膜速度のエタノール添加量依存性

また、このプロセスを用いて、アスペクト比 12.5 のトレンチに  $SrRuO_3$  薄膜を形成したところ、図 2 に示すように、非常に良好なステップカバレッジを示すことを確認した。このとき、トレンチ内での Sr/Ru 組成比に分布がないか気になるが、マクロキャピティ法を用いた解析を行ったところ、マクロキャピティ内では製膜速度が均一ではない部分が存在するにも関わらず、組成は全域において

1 : 1 となっており、このことからトレンチ内の組成もほぼ均一であることが予想された。

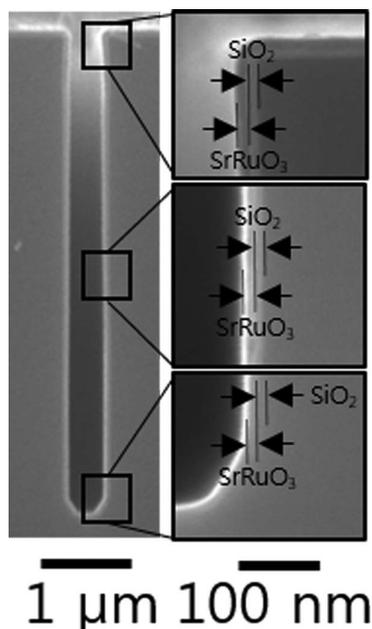


図2 SrRuO<sub>3</sub> 薄膜のトレンチ内製膜状況

一方、誘電体としては、TiO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BiTiO<sub>3</sub> の合成を検討した。ここでは検討がほぼ完了したTiO<sub>2</sub> に関して報告する。TiO<sub>2</sub> 合成系では、原料の選択が重要であった。各種の原料を検討した結果、Ti(O-i-Pr)<sub>2</sub>(tmhd)<sub>2</sub> が良好な製膜特性を示した。本原料を持ちいて製膜速度の原料濃度、反応速度依存性を検討した結果を図3に示す。

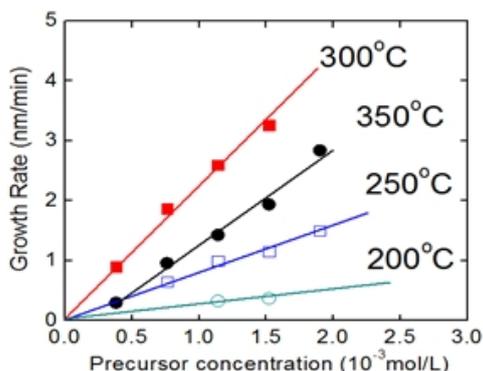


図3 TiO<sub>2</sub> 製膜速度の原料濃度、反応温度依存性

図から明らかなように、本反応系は原料濃度に対して1次の依存性を持つ。この濃度依存性から表面反応速度定数を抽出することが可能であり、それをもとにステップカバレッジの解析も行っている。また、反応温度300°C以上では、温度の上昇によって製膜速

度が低下しており、これは流体中反応の影響と思われる。このため、TiO<sub>2</sub> 合成ではフロー式反応器を用いた。

各種アルコールの添加により、製膜速度が増大する傾向があったので、これを系統的に検討した。結果を図4に示す。

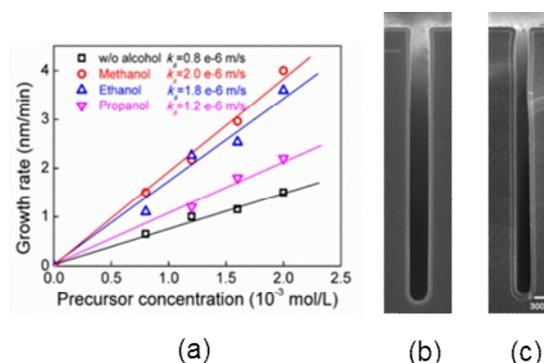


図4 (a) 250°CにおけるTiO<sub>2</sub> 製膜速度の原料濃度および添加アルコール依存性、(b)アルコール添加なしで60minの製膜により得たTiO<sub>2</sub> 薄膜のステップカバレッジ、(c)メタノールを添加して30minの製膜により得たTiO<sub>2</sub> 薄膜のステップカバレッジ

図から明らかなように、メタノール、エタノールを添加した場合に、製膜速度が増大することが分かる。これも他の系で見られたような溶媒効果であると思われる。また、原料濃度依存性は同じく線型であった。この線型な速度定数(表面反応速度定数)と超臨界流体中での原料分子の拡散係数の推算値をもとにステップカバレッジを予測したところ、20nm程度の微細なビア・トレンチに対し、アスペクト比100程度であっても90%以上の均一なステップカバレッジを達成可能であることが分かった。

このように、SCFDプロセスによって、ナノキャパシタ構造を低温で合成可能ながことが明らかとなった。今後は得られたキャパシタ構造の電気特性評価などを行い、実用性の検討を進める予定である。

### 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 Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, "Strontium ruthenium oxide deposition in supercritical carbon dioxide using a closed reactor system", J. Supercritical Fluid, 査読有, 79 (2013) 244-250
- ② Kyubong Jung, Yu Zhao, Takeshi Momose,

and Yukihiro Shimogaki,  
“Ethanol-Assisted Flow-Type  
Supercritical Fluid Deposition of  
SrRuO<sub>3</sub> for Stoichiometric Film  
Formation”, ECS Solid State Letters,  
査読有, 2 (2013) P70-P72.

[学会発表] (計 8 件)

- ① Kei Watanabe, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “Ru and Pt Films Fabrication for 3D Capacitor Electrodes Using Supercritical Fluid Deposition Technique”, Advanced Metallization Conference 2011, Asian Session, Sep. 2011, Tokyo.
- ② Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “Low temperature process for Strontium Ruthenium Oxide in Supercritical Carbon Dioxide”, 10<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, May 2012, San Francisco, USA.
- ③ Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “RuO<sub>2</sub> Deposition Using Supercritical Fluid Deposition (SCFD)”, Advanced Metallization Conference 2011, Asian Session, Sep. 2011, Tokyo.
- ④ Yu Zhao, Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “Precursors Selection for TiO<sub>2</sub> Thin Film Deposition in Supercritical CO<sub>2</sub>”, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials, Sep. 2012, Yokohama.
- ⑤ Yu Zhao, Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “Supercritical Fluid Deposition of Bismuth Titanate for Embedded FeRAM Applications”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, Oct. 2012, Hawaii, USA.
- ⑥ Kyubong Jung, Yu Zhao, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “Deposition Mechanism of Metal Oxide for FeRAM Electrode using Flow Type Supercritical Fluid Deposition Reactor”, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-state Science, Oct. 2012, Hawaii, USA.
- ⑦ Kyubong Jung, Yu Zhao, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “Conformal step coverage TiO<sub>2</sub> deposition using supercritical CO<sub>2</sub>”, Materials for Advanced Metallization 2013, Mar. 2013, Leuven, Belgium.

- ⑧ Yu Zhao, Kyubong Jung, Takeshi Momose, and Yukihiro Shimogaki, “Supercritical fluid deposition (SCFD) of crystallized TiO<sub>2</sub> with alcohol assistance”, E-MRS Spring Conference 2013, May 2013, Strasbourg, France.

[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

<http://www.dpe.mm.t.u-tokyo.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

霜垣 幸浩 (SHIMOGAKI YUKIHIRO)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：60192613

### (2) 研究分担者

百瀬 健 (MOMOSE TAKESHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：10611163

### (3) 連携研究者

なし