

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19760222

研究課題名 (和文)

超臨界流体を反応場とした結晶質酸化物薄膜の低温成膜

研究課題名 (英文)

Low-temperature deposition of crystalline metal oxide film under reactive field using supercritical fluid

研究代表者

内田 寛 (HIROSHI UCHIDA)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：60327880

研究成果の概要：

超臨界流体応用の技術を利用し、従来の手法よりも低温での無機材料薄膜合成プロセスの構築を検討した。超臨界二酸化炭素 (CO₂) 流体中において Si ウェハ、Pt, Cu, Al, SUS、ナイロン系高分子等の基板物質は約 200℃程度まで変質せず安定に存在した。一方、有機金属化合物 Ti(O-*i*-C₃H₇)₂(C₁₁H₁₉O₂)₂ 等の β-ジケトン錯体は約 100℃付近から分解を開始し、薄膜状の結晶質酸化チタン TiO₂ (anatase) 堆積物を形成した。 [220 文字]

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,800,000	0	1,800,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,900,000	330,000	3,230,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電気・電子材料工学

キーワード：超臨界流体、薄膜、酸化物、二酸化炭素、半導体デバイス、シリコンウェハ、有機金属化合物

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイス製造の分野においては、種々の基本プロセス技術を駆使してシリコン (Si) 等の半導体ウェハ基板に機能性無機材料 (酸化物半導体・誘電体・磁性体など) および金属電極から構成される微細な集積回路を形成する、いわゆる大規模集積化 (LSI) の技術開発が精力的に進められている。次世代以降の半導体デバイス (配線幅：数百～数十 nm) の製造には回路の更なる小

型化・集積化が要求される。耐熱性に乏しい Si 基板上に従来以上に微細化された電子デバイス用集積回路を形成するには、Si 基板や金属電極 (Al, Ni, Cu など) の熱ダメージによる配線回路の劣化・断絶を防ぐ必要があり、それを実現するためには室温～400℃程度の比較的低温領域での材料合成・加工プロセスの利用が要求される。

また、集積回路の形成は Si 基板上のみに留まらず、近年は軽金属や導電性高分子など

の異種基板をターゲットとした回路形成の技術にも注目が集中しつつある。それらは従来型の Si ベースの半導体デバイスでは達成困難なデバイスの軽量化・フレキシブル化を実現するために必要不可欠な技術であり、次世代型の太陽電池やパネルディスプレイ等を開発・製造するための重要課題と判断される。²⁾ それらの技術研究の過程においても基板の耐熱性にに基づく制限は強く問題視され、これらの基板上での回路形成には従来の半導体デバイス製造より更に低温（室温～200℃程度）での材料合成・加工技術が必要とされる。

しかしながら、機能性無機材料の作製には材料結晶化のための熱処理プロセスが必要不可欠であり、熱ダメージによる回路・基板劣化の問題と照らし合わせた場合、そこには避け難い技術的なミスマッチが生じる。無機材料薄膜の形成に利用される従来からの薄膜作製技術（Sol-gel 等の溶液法、あるいは CVD・真空蒸着・スパッタリング等の気相法）はいずれも材料結晶化のプロセスを内包し、最低でも 400℃以上の温度による熱処理を必要とする。ゆえに、上述する低温条件での材料合成・加工を実行することは大変困難であり、これらを実現するためには従来とは異なる機構に基づいた新規の薄膜作製プロセスを提案する必要がある。

2. 研究の目的

低温で無機材料薄膜を形成するための手段として、本研究計画では超臨界流体を用いた薄膜作製技術の応用を提案する。超臨界流体とは臨界温度および臨界圧力を超えた相状態にある流体物質を指し示す。この流体は従来の物質相とは違った特異的な性質（高密度・低粘性・高拡散係数・化学反応促進など）を有し、それらは流体パラメータ（温度・圧力）の調整により連続的かつ任意に制御可能である。以上のような特徴に注目し、近年の化学プロセス分野では物質の合成/分解・輸送などを効率的に制御するための特殊反応場として超臨界流体を応用する技術が精力的に研究され始めている。とりわけ超臨界状態の二酸化炭素（CO₂）は有機金属化合物に関連する種々の化学反応を選択的に促進することが知られており、申請者はこの特性が前述する無機材料の低温合成に役立つものとして強く注目する。

本研究では、超臨界流体応用の技術を利用し、従来の手法よりも低温で無機材料薄膜を形成するための材料合成プロセスを構築す

ることを目的し、その具体的な目標を「耐熱性の低い基板（軽金属、高分子）上での結晶質酸化物薄膜の堆積」と設定する。

3. 研究の方法

実際の薄膜試料作製に先立ち、まずは超臨界流体が如何なるメカニズムに基づいて原料物質である有機金属化合物の分解反応ならびに酸化物の結晶化反応を促進するかを調査し、これまで不明瞭であった超臨界流体が有する特殊反応場としての役割を明らかにする。[課題(1)] また同様に、流体⇄固体物質（Si・金属・高分子など）間の相互作用の挙動などを調査することで、超臨界流体中における基板材料の安定性についての知見を取得する。[課題(2)] これらの研究成果を総括し、各種基板上に結晶質酸化物の無機材料薄膜を形成するために必要な反応条件の設定および成膜装置の試作を執り行い、これらを用いた薄膜作製により目標達成を目指す。[課題(3)]

半導体デバイスの製造に適用可能は成膜プロセスの確立を目標として、本研究では CVD 装置をベースとした超臨界流体利用の反応装置(図1)を独自に試作し、これを用いることで上述するような超臨界流体中での薄膜作製を実行する。本装置は CO₂ 流体供給系、反応系および排気系から構成され、「原料(有機金属化合物)の溶解」→「化学反応」→「基板上への析出」の過程がすべて超臨界 CO₂ 雰囲気下で行われるよう装置設計がなされている。このような装置を利用することにより上記(1)～(3)の研究課題を実施する。

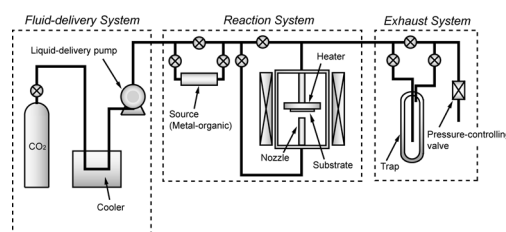


図1 反応装置概要

4. 研究成果

(1) 超臨界流体中における有機金属化合物の分解→結晶化挙動の調査

薄膜堆積の原料として使用する有機金属化合物の超臨界 CO₂ 流体における分解→結晶化挙動を調査した。一例として Ti 含有有機金属化合物の分解および結晶化挙動を調べた結果、Ti(O·i-C₃H₇)₂(C₁₁H₁₉O₂)₂ のような β-ジ

ケトン錯体は流体温度約 100°C以上、 $\text{Ti}(\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11})_4$ のような金属アルコキシドは分解して結晶質酸化チタン TiO_2 (anatase) を形成することが分かった。これらに対して過酸化水素水 H_2O_2 や水 H_2O などの助剤を添加することで上述条件よりも更に低温で分解・結晶化が進行することを確認した。これらの助剤添加は材料表面上への炭酸基の吸着をあわせて促進するため、実際の工業的材料合成への応用を検討する際には本課題の解決が必須であると判断される。

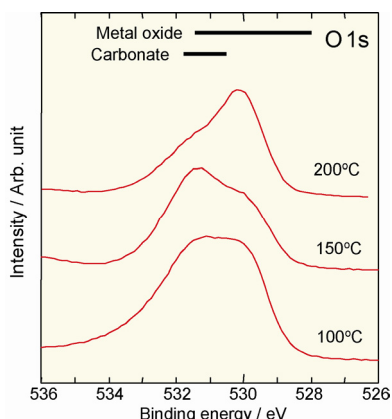


図 2 超臨界 CO_2 処理された $\text{Ti}(\text{O}\cdot i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$)₂ の XPS 分析結果 (圧力 10 MPa)

(2) 超臨界流体中における基板材料 (固体) の反応挙動の調査

薄膜堆積の支持基板として使用する固体物質の超臨界 CO_2 流体における安定性を調査した。基板材料として応用が検討される固体物質 (Si ウェハ、Pt, Cu, Al および SUS 金属板) のシート状成形材料を超臨界 CO_2 流体中に保持し、その物質変化を調査した結果、温度 300°C 以下の条件下ではいずれの基板物質も大きな形態変化を生じず、流体との相互作用による副生成物の形成などは認められなかった。あわせて高分子系固体物質のシート状成形材料を超臨界 CO_2 流体中に保持し、その物質変化を調査した。その結果、比較的耐熱性に優れるナイロン系基板材料において最大約 200°C 付近まで外観形態の安定性が維持されたが、その基板最表面では材料分解に由来する C-C 結合の増大ならびに変色が確認された。これらの変化は熱的作用による化合物の分解に由来するものであり、超臨界 CO_2 流体の作用による膨潤や化学的分解の作用とは異なるものであると予想される。ゆえに、超臨界 CO_2 流体を利用した材料堆積反応において、上述の温度範囲では流体自身の副次的な作用を伴うことなく材料合成を行なうことができるものと推察する。

しかしながら、 H_2O_2 や H_2O などの助剤添加時には、先述の Ti-O 系反応生成物と同様、一部材料の基板表面に炭酸基吸着物や炭酸塩の形成が確認され、材料物性のみならず研磨表面の曇り等の外見上の変化にもそれらの影響が反映された。これらの結果より、助剤添加による酸化物の形成反応の促進は副生成物の発生とトレードオフの関係にあるため、目的とする結晶質酸化物を効率良く得るためには助剤添加量の調整などによる対応が必要と判断される。

(3) 各種基板上での酸化物薄膜の作製

$\text{Ti}(\text{O}\cdot i\text{-C}_3\text{H}_7)_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ を原料とした薄膜合成実験において、Si ウェハ、Pt, Cu, SUS 金属板等の基板上で薄膜状の結晶質 TiO_2 (anatase) 堆積物の形成が確認された。

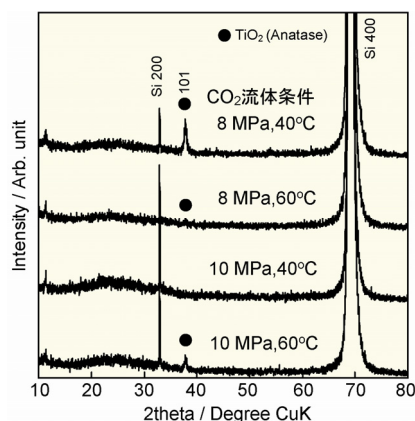


図 3 Si ウェハ上に堆積された Ti-O 堆積物の XRD 分析結果 (基板温度 100°C)

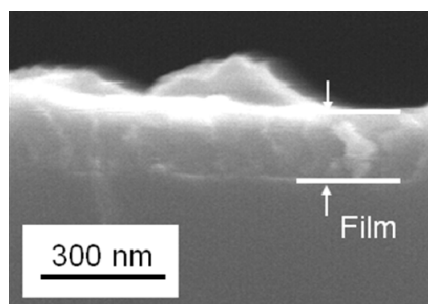


図 4 Si ウェハ上に堆積された Ti-O 堆積物の断面 SEM 観察結果 (基板温度 100°C、流体条件 40°C, 8 MPa)

また、耐熱性に乏しい基板上での材料合成のモデルケースとして、ソーダガラス基板上での酸化チタン TiO_2 薄膜堆積に関する実験を行なった。従来の加熱処理 (約 400°C) に基づく薄膜堆積では効率的に結晶質 TiO_2 薄膜が作製される反面、ソーダガラス基板より Na や Si に対応する成分元素が TiO_2 薄膜へと拡散し、薄膜材料の光学特性 (光吸収、パ

ンドギャップエネルギー)の変化を引き起こした。対して超臨界 CO₂ 流体を利用した低温での材料合成プロセス (最高 300℃) では、主として Si 成分の拡散が大幅に抑制され、TiO₂(anatase)結晶の本質的物性に近い材料物性を得ることに成功した。超臨界 CO₂ 流体の利用による有機金属化合物の分解反応促進 [課題(1)] は材料合成プロセスの熱処理温度を有意に低下させることで基板材料自身の劣化や薄膜-基板間の相互拡散を抑制したものと判断される。

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

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 1 件)

① Hiroshi UCHIDA, Kaori FUJIOKA and Seiichiro KODA, “Low-Temperature Processing of Sol-Gel Derived Metal Oxide Thin Films using Supercritical Carbon Dioxide Fluid”, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **1113E**, *in press*. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

① 内田 寛、加納富由樹、助川太一、由井和子、幸田清一郎、「超臨界二酸化炭素流体中における有機金属化合物の分解および酸化物薄膜の堆積」、日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム、2007 年 9 月 12 日、名古屋工業大学

② Hiroshi UCHIDA, Kaori FUJIOKA and Seiichiro KODA, “Low-Temperature Processing of Sol-Gel Derived Metal Oxide Thin Films using Supercritical Carbon Dioxide Fluid”, *MRS Fall Meeting 2008*, December 1-5, 2008, Boston, MA, USA.

[その他]

ホームページ等

<http://pweb.cc.sophia.ac.jp/h-uchida/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

内田 寛 (HIROSHI UCHIDA)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：60327880