

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：32621

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760602

研究課題名(和文) 超臨界流体反応場における有機金属化合物の分解反応解析と薄膜堆積プロセスへの応用

研究課題名(英文) Analytical research on decomposition behavior of metal-organic compounds in supercritical fluids and its application for film-deposition process

研究代表者

内田 寛 (Hiroshi, Uchida)

上智大学・理工学部・准教授

研究者番号：60327880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超臨界流体中における無機化合物(金属酸化物)形成反応の進行に適した有機金属化合物(有機金属錯体およびアルコキシド誘導体)の分子構造ならびにその反応条件を解明・実証すること、ならびにそれらの知見を金属酸化物薄膜堆積プロセスへ応用することを最終目的とした。

研究進行の結果、反応場温度の上昇および酸化剤の添加による金属酸化物反応の促進、ならびに配位子構造に依存した有機金属錯体の反応場に対する溶解度の増減、等の現象が確認された。更に、それらの知見を利用した薄膜材料堆積の実験により金属酸化物キャパシタ薄膜の試作し、その電荷蓄積に係る機能を評価した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to consider the reaction condition for forming metal-oxide deposition from metal-organic precursors under the field of supercritical CO₂ fluid (scCO₂), as well as its application for processing of thin-film materials.

This research revealed that (i) decomposition reaction of the precursors (metal alkoxides or beta-diketonate complexes) could be promoted by simply raising the temperature of scCO₂ and/or adding some promoting agents (oxidizers, catalysts, etc.), (b) the solubility of the precursors in scCO₂ could be dependent on their ligand structures, and (iii) the film-deposition process under scCO₂ condition enabled low-temperature deposition under 300 degree C that yielded metal-oxide thin films such as SiO₂, ZrO₂, and TiO₂ applicable for constructing dielectric capacitors.

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：薄膜堆積 金属酸化物 超臨界流体 二酸化炭素 薄膜材料 超臨界流体堆積

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) 等の半導体ウェハース基板上に機能性無機材料 (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。微細化された集積回路を形成するには半導体 Si 基板や金属電極 (Al, Ni, Cu 等) などの熱ダメージ劣化・断絶を避けつつ薄膜状材料の堆積・加工を実施する必要があり、とりわけ現行よりも高レベルでの回路微細化を実現するためには室温 ~ 400 の比較的低温領域での材料合成プロセスの採用が切望される。しかしながら、無機材料薄膜を堆積するための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ための熱処理工程が必須とし、それらのほとんどが 400 以上の熱処理作業を本質的に内包する。したがって“プロセスの低温化”ならびに“無機材料薄膜の合成”という目標を同時に達成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。

低温で無機材料薄膜を形成するための手段として、近年、超臨界流体を用いた材料合成技術の応用が積極的に検討され始めている。超臨界流体とは臨界温度・圧力を超えた相状態にある流体物質を指し示し、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。とりわけ超臨界二酸化炭素 ($scCO_2$) は比較的取り扱いが容易であり化学プロセスの設計に適することから、 $scCO_2$ を反応場とした無機材料薄膜の合成に関する研究がこれまでに多くの研究者らにより進められてきた。その結果、従来プロセスよりも低温での無機材料合成や超微細・立体加工の実例が報告され始めており、申請者らもこれまでに $scCO_2$ 反応場を利用した TiO_2 薄膜作製プロセスの構築を実施し、温度約 100 での結晶質 TiO_2 薄膜の合成や段差被覆成膜などの顕著な成果を報告している。

このように $scCO_2$ 反応場の利用による無機材

料の低温合成という目的が達成されつつある反面、材料合成に係る反応機構の詳細は依然解明されていない。とりわけ $scCO_2$ 中における原料化合物から無機材料 (金属酸化物) への転化の経路は従来の大気中におけるものとは全く異なり、その相違が無機材料を低温で形成するための主な駆動力となると予想されるが、その内容は未だ不明瞭である。

2. 研究の目的

本研究では、超臨界流体中における無機化合物 (金属酸化物) 形成反応の進行に適した有機金属化合物 (有機金属錯体およびアルコキシド誘導体) の分子構造を解明・実証することを最終目的とする。

申請者は超臨界流体を無機材料合成の化学反応場としての応用するための研究に着手しており、シリコンウェハースやガラスなどの無機質基板上での各種化合物の析出反応の制御、ならびにそれらを利用した無機材料薄膜 (主に金属酸化物) 合成プロセスの構築に関する知見を報告してきた。それらの研究においては数多くの有機金属錯体やアルコキシド (ならびにそれらの誘導体) が $scCO_2$ 反応場での材料合成用の原料化合物として使用され、それらの配位子/側鎖構造に応じて材料形成の挙動が大幅に変化することを確認している。すなわち、 $scCO_2$ 反応場での無機材料合成に及ぼす原料分子構造の影響は極めて重要であり、材料形成反応に適した分子構造の原料化合物を選択・設計することがプロセス設計の観点から有効であると判断する。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するため、問題解決に係る下記課題に着手し、それらを逐次的に遂行した。

- (1) 有機金属化合物の分解→無機化合物 (金属酸化物) 形成反応の解析
- (2) 有機金属化合物の溶解挙動の解析
- (3) 無機材料合成に適した有機金属化合物の設計と実証

種々の分子構造を有する有機金属化合物を使用し、各側鎖構造が分解および酸化物形成反応に寄与する役割を解明する [課題(1)]。同時

に、それらの反応が超臨界流体を反応媒体に溶解した状態で進行するといった観点から、化合物分子構造が超臨界流体中での分子の溶解挙動に如何なる影響を与えるかを確認する[課題(2)]。そして、それらの知見より超臨界流体反応場における無機材料合成に適した化合物の分子構造を検証し、それらを実証するために原料化合物の設計・合成ならびにそれらを用いた無機材料合成などを実施する[課題(3)]。

4. 研究成果

(1) 有機金属化合物の分解→無機化合物(金属酸化物)形成反応の解析

scCO₂ 反応場中における有機金属化合物(有機金属錯体およびアルコキシド誘導体)の分解・重縮合の挙動をモニタリングすることで無機化合物(金属酸化物)生成の機構を解析した。

本研究では主として金属アルコキシド原料からの二酸化ケイ素 SiO₂、二酸化ジルコニウム ZrO₂ および二酸化チタン TiO₂ の合成反応を評価対象とし調査を実施した。その結果、いずれの材料においても200°C以下の比較的低温領域で金属酸化物の形成に係る反応が進行することを確認された。同時に、それら反応におけるの副生成物が気化膨張を伴わず scCO₂ 流体を介した抽出により合成物中から除去されることを確認した。

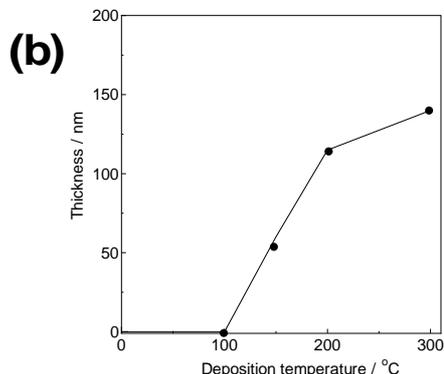
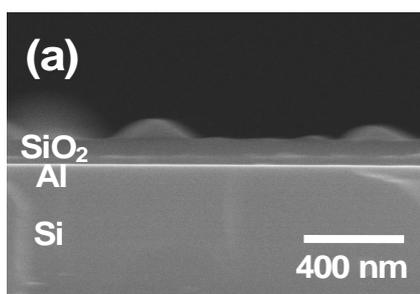


図1 (a) Al付Siウェハ表面におけるSiO₂堆積物の形成(断面SEM)、および(b)堆積物膜厚と反応温度の関係

また、酸化剤や触媒等の添加による反応の促進効果を評価対象として調査を実施した。その結果、過酸化水素水や酸素ガスなどの酸化剤を反応系に添加することにより金属アルコキシドを始めとする有機金属の分解反応が促進されることが確認された。

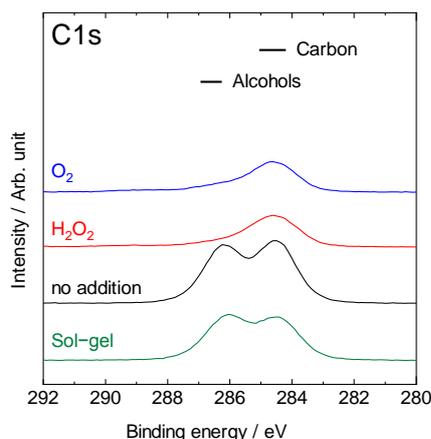


図2 各種添加剤が共存したscCO₂反応場中でのSi(OC₂H₅)₄の分解により生じたSiO₂堆積物のXPSスペクトル

(2) 有機金属化合物の溶解挙動の解析

scCO₂反応場における有機化合物の溶解・分散挙動を調査することで反応場中での物質輸送および堆積メカニズムを解析した。

本年度の研究では、配位子/側鎖構造が異なる幾つかのTiおよびZr錯体群を観察対象とし、有機溶媒ならびにscCO₂に対する溶解挙動を比較評価した。その結果、先ず錯体配位子と類似の分子構造や電子・極性構造を有する有機溶媒に対してそれらの金属錯体は良好な溶解性を示すことが明らかとなった。加えてscCO₂

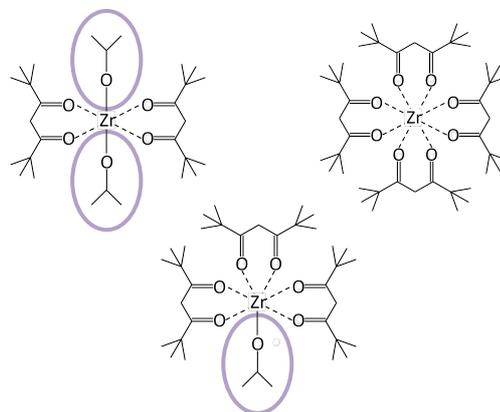


図3 溶解度評価のために使用した金属錯体群の一例(Zr基錯体)

はヘキサン等の非極性溶媒と類似した溶媒特性を以てそれらの金属錯体を溶解する傾向を示すことが確認された。

また、 scCO_2 に対する化合物の溶解性は配位子(特に β -ジケトン配位子)数に依存することが分かった。しかしながら、溶解性の向上は金属酸化物形成反応の進行とは直接的に関連せず、薄膜材料堆積のためにはそれらを担保するための官能基(アルコキシド等)の導入が必須であることもあわせて判明した。

(3) 無機材料合成に適した有機金属化合物の設計と実証

これまでの課題進行により得られた知見に基づいた無機材料薄膜の堆積実験を実施し、合成物の材料物性を評価検証した。Si、Ti、Zr などを中心元素とした金属アルコキシド(あるいはアルコキシド/ β -ジケトン複合錯体)を原料、過酸化水素水を添加剤とした scCO_2 反応場中での材料堆積実験の結果、各種電極付シリコンウェハ(Au/Si, Pt/Si 等)上に 100 ~ 300 の反応温度で金属酸化物薄膜(SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 など)を堆積することに成功した。あわせてそれらの試料に対する特性評価を実施し、各種金属酸化物に相当する誘電特性の発現を確認した。

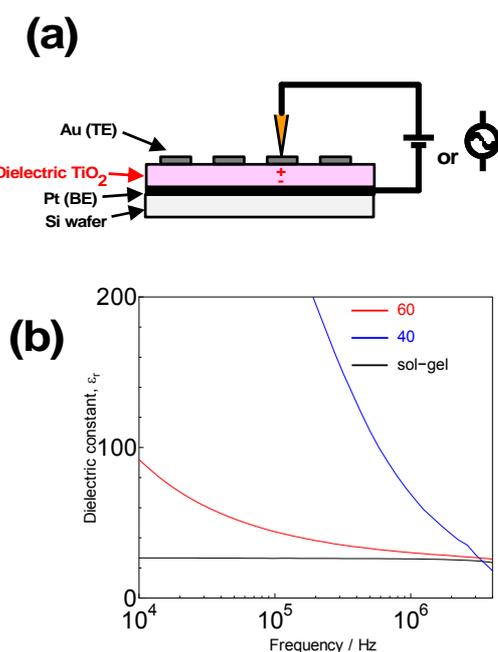


図 4 (a) 誘電特性評価用薄膜キャパシタ試料(模式図)、および(b) TiO_2 堆積薄膜の比誘電率

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 0 件)

[学会発表](計 6 件)

塩川真里奈、井崎克史、内田 寛、「ジルコニウム β -ジケトン錯体の熱的挙動と金属酸化物形成反応」、日本セラミックス協会 2014 年年会、2014 年 3 月 18 日、慶応大学日吉キャンパス

塩川真里奈、井崎克史、内田 寛、「超臨界流体処理による酸化ジルコニウム薄膜の作製」、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4 日、信州大学長野キャンパス

井崎克史、塩川真里奈、内田 寛、「超臨界流体堆積法による二酸化ケイ素薄膜の作製に及ぼす添加剤の影響」、日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム、2013 年 9 月 4 日、信州大学長野キャンパス

中川祐希、早川右真、幸田清一郎、内田 寛、「超臨界流体堆積法によるキャパシタ用二酸化チタン薄膜の低温合成」、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 20 日、名古屋大学東山キャンパス

井崎克史、中川祐希、幸田清一郎、内田 寛、「バッチ式超臨界流体堆積法による二酸化ケイ素薄膜の作製」、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2012 年 9 月 20 日、名古屋大学東山キャンパス

Hiroshi Uchida, Yuuki Nakagawa, Yuma Hayakawa, Kazuyuki Sekino and Seiichiro Koda, “Dielectric Property of Titanium Dioxide Thin Films Fabricated by Supercritical Fluid Deposition”, 10th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF2012), May 16, 2012, Hyatt

Regency San Francisco.

〔図書〕(計 1件)

近藤英一 (著・編集), 上野和良, 内田 寛,
曾根 正人, 生津 英夫, 服部 毅 (著), 堀
照 夫, 森口 誠, 「半導体・MEMS のため
の超臨界流体」, コロナ社 (2012),
pp.163-211. [分担]

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

[http://sephiroth.mls.sophia.ac.jp/teacher/archives/
000041.html](http://sephiroth.mls.sophia.ac.jp/teacher/archives/000041.html)

[http://rscdb.cc.sophia.ac.jp/Profiles/61/0006015/p
rofile.html](http://rscdb.cc.sophia.ac.jp/Profiles/61/0006015/profile.html)

6. 研究組織

(1)研究代表者

内田 寛 (UCHIDA HIROSHI)
上智大学・理工学部・准教授
研究者番号：60327880

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：