

ミスト CVD による SrTiO_x 誘電薄膜形成に関する研究

Study on SrTiO_x dielectric thin films fabricated by mist CVD

エネルギー工学コース

材料革新サステイナブルテクノロジー研究室 1235112 尾崎 珠子

1. 背景

欧州では二酸化炭素の排出削減のため 2035 年からガソリン新車販売禁止とする方針が発表された。これに続き中国や米国でも 2035 年までに新車販売のすべてを EV などの新エネルギー車やハイブリット車にする計画が進んでいる。このような国際情勢から自動車メーカーは対応に追われ、自動車の電子制御はさらなる高度化が進められている。それに伴い、搭載される集積回路は集積率の向上が求められ、電子素子はますます小型化や高速化が必要となる。代表的なシリコンメモリデバイスである DRAM においても高集積化、微細化のためのキャパシタ容量の確保、リーク電流の低減が課題としてある。⁽¹⁾チタン酸ストロンチウム (STO) は極めて安定な常誘電体であり、バルクの比誘電率が 300 程度である。室温付近の温度範囲では誘電損失も少なく SiO₂ に代わるキャパシタ膜への応用に最も適した材料の 1 つである。

2. 先行研究と目的

RF マグネトロンスパッタリング法を用いた STO 薄膜の作製において、膜の Ti/Sr 比が 1.0 のとき絶縁耐圧は 0.1 MV/cm であったのに対し、Ti/Sr 比が 1.2 のとき絶縁耐圧は約 2 MV/cm となり、特性が大きく向上することが報告されている。これは、Ti/Sr 比が 1.0 の STO 薄膜では多結晶の柱状構造膜であったのに対し、Ti/Sr 比が 1.2 の STO 薄膜では柱状構造の結晶構造とアモルファス相が混在しており、薄膜の構造上の違いによって耐圧特性に違いが生じたと考えられている。⁽²⁾

この先行研究からも分かるように STO 薄膜は Ti/Sr 比や、その他の実験条件により結晶構造が異なり、電気的特性が大きく向上する可能性がある魅力的な材料である。従来手法よりも低コスト、低エネルギーで運用可能なミスト CVD 法を用いて STO 薄膜を作製すること、また膜特性の更なる向上を目指し、組成比 Ti/Sr を制御することを本論での目標とする。

3. 薄膜作製手法

3.1 ミスト CVD

ミスト CVD (ミスト化学気相成長法) とは熱化学反応を利用して薄膜を作製する方法の一種である。まず噴霧器内で原料となる溶液に超音波を当て噴霧させる。ミスト状になった原料は、噴霧器に流入する希釈ガス (d.g.)・搬送ガス (c.g.) により配管を通じて反応炉内へ供給される。高温の反応炉内で原料を反応させることで基板上に膜を成長させる手法である。スプレーパイロリシスなどと同様の手法であるがミスト CVD は以下に示す 2 つの特殊な機器を用いることで、真空系の手法と同等レベルの高品質膜の形成が可能となった。これは第 3 世代ミスト CVD と呼ばれている。

3.2 ファインチャンネル式反応炉

本手法ではファインチャンネル構造と呼ばれる特殊な反応炉を用いている。反応炉内の基板が設置されている部分は狭差

二平板で構成されており、整流部で整流された原料のミストがこの非常に狭い流路を通過する。この時基板上をミストが均一に通過することで流れに対して水平方向に均一な薄膜の形成が可能となる。加えて、伝熱効果が高く、反応炉内部の温度を均一に保つことができ高品質な薄膜の作製に成功している。図 1 にファインチャンネル構造を示す。⁽³⁾⁽⁴⁾

3.3 まぜまぜ器(ミスト混合器)

異なる原料を別々の噴霧器でミスト化し、各々の原料ミストを均一に分散して反応炉に供給するためのシステムである。本研究室ではミスト混合器をまぜまぜ器と呼称しており、主に 2 つの利点がある。

1 つ目の例として、原料溶液に直接支援剤を入れると沈殿または発熱などの副反応を起こすことがある。これでは目的とする薄膜を安定した条件で作製することが出来ない。そこでまぜまぜ器を用いることにより、異なる原料が基板に到達する以前に副反応を起こすことなく反応炉へ送ることが可能となる。2 つ目の例として、各々の溶液が入った噴霧器の搬送ガスの流量を操作するだけで、成膜したい薄膜の組成制御を容易に行うことが可能となった。以上により、まぜまぜ器の導入は反応支援、ドーピング、混晶薄膜の組成制御等に非常に有効である。⁽⁴⁾

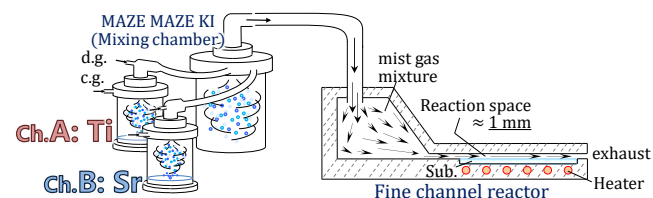


Fig.1 Mist CVD system

4. 研究内容

4.1 積層 STO 薄膜の作製

成膜条件を表 2 に示す。Sr 源の溶質にはストロンチウムアセチルアセトナート (Sr(acac)₂) を、Ti 源の溶質にはチタン酸アセチルアセトナート (TiO(acac)₂) を用いた。表 1 に示すように Sr(acac)₂ は H₂O にのみ簡単に溶解し、AN や MeOH に溶解させようとしても白く濁り成膜に使用することができなかった。Sr(acac)₂ を H₂O に一度溶解させ MeOH を加えると白濁するが NH₃ を加えてさらに超音波をあてることで透明な溶液を作製することができた。この溶液を用いた STO 薄膜の作製については本章に示す。TiO(acac)₂ はどの溶媒に入れても透明な溶液となったが、H₂O を用いると TiO_x 膜の作製が出来なかった。このように Ti 源に使用できる溶媒と Sr 源に使用できる溶媒は異なっている。本実験では Sr(acac)₂ の溶媒には H₂O を、TiO(acac)₂ の溶媒には MeOH を用いた。

Table 1 Solvents that can be used for each solute

	AN	H ₂ O	MeOH	H ₂ O+MeOH +NH ₃
TiO(acac) ₂	○	△	○	△
Sr(acac) ₂	×	○	×	○

○ Solution is transparent and film can be deposited.

△ The solution becomes transparent, but no film is formed.

× Solute does not dissolve in solvent.

Ti 源と Sr 源が互いの溶媒と相性が良くないため噴霧器を分ける必要がある。そこで第3世代ミストCVDを用いてSTO膜の成膜を行ったが、膜表面の粉化が見られ、かつ供給する原料のガス流量でSTO薄膜の組成比の制御を行うことは出来なかった。これは Ti 源が気相中で Sr 源の溶媒である H₂O と副反応を起こしてしまうことが原因だと考えられるため、Ti 源、Sr 源を同時ではなく、交互に供給しナノレベルで薄膜を積み重ねることで、疑似的な STO 混晶膜の作製を試みることにした。

Ti 源の供給時間を 60 秒または 120 秒に固定し、Sr 源の供給時間を変えることで組成比 Ti/Sr=1.2 を目指した。複数回成膜実験を行ったが実験日より TiOx 膜、SrOx 膜は成膜速度にばらつきがあった。そのため実験日毎にまず SrOx 膜、TiOx 膜を単体で成膜し、それぞれの成膜速度を算出することで、STO 膜を作る際の各溶液の供給時間比の参考とした。

Table 2 Experiment conditions

Solute	:	TiO(acac) ₂ ^{*1}	Sr(acac) ₂ ^{*2}
Solvent	:	MeOH ^{*3}	H ₂ O ^{*4}
Solution concentration	:	0.025 mol/L	0.025 mol/L
Carrier gas [L/min]	:	0.0, 2.5	0.0, 2.5
Dilution gas [L/min]	:	5.0, 2.5	5.0, 2.5
Substrate	:	KC-Si ^{*5} , Qz ^{*6}	
Substrate temperature	:	450°C	
Growth system	:	3rd gen. Mist CVD system with FC reactor	
Ultrasonic transducer	:	2.4 MHz, 24V - 0.625 A, 3 ^{*7}	
		(Frequency, Power, Number)	

^{*1} Bis(2,4-pentanedionato)-titanium (IV) oxide, TCI^{*2} Sr(C₂H₃O₂)₂ · 2H₂O, Sigma-Aldrich^{*3} Methanol | CH₃OH, 99.8%, Wako^{*4} Deionized water | D.I.W., Millipore^{*5} Si, 30×30 mm t=0.5 mm^{*6} Qz, 30×30 mm t=0.5 mm^{*7} Honda Electronics, HM-2412

実験結果

作製した薄膜の組成は EDX を用いて測定した。STO 薄膜の理論組成比 Ti/Sr に対する EDX で測定した組成比 Ti/Sr についてプロットしたグラフを図 2 に示す。各実験日に作製した薄膜のみを見れば、成膜速度から試算した理論値 Ti/Sr に対して EDX で測定した組成比 Ti/Sr は比例関係を持っているように見られる。しかし、全実験結果を 1 つのグラフに示すと、理論値に対する測定値は相関が見られなかった。各層を成膜する際、それぞれの原料ミストが影響を及ぼさないよう噴霧を終えた後十分にガスのみを流し、まぜまぜ器や反応炉内に残留物が存在しないようにしている。しかし、それだけでは不十分であり、配管やまぜまぜ器壁面に付着した H₂O が TiO 膜の成長を阻害していることが懸念された。

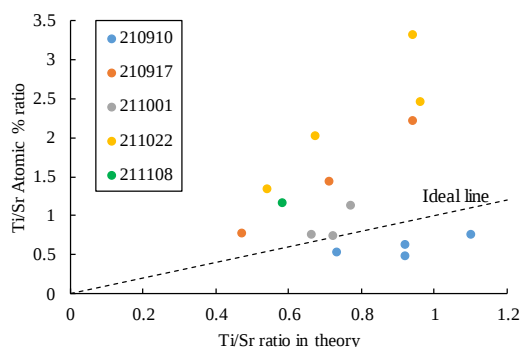


Fig. 2 The relationship between the calculated and the measured [Ti]/[Sr] ratio in thin films

4.2 メタノール洗浄に対する組成比 Ti/Sr の変化

ミスト搬送経路中に残留する H₂O により、TiO 薄膜の形成が阻害され組成比 Ti/ Sr をうまく制御できない可能性が考えられた。そこで、Ti 源を供給する前に MeOH ミストを十分に供給し、残留する H₂O を除去することで組成比 Ti/Sr を制御することを試みた。以後、MeOH ミストのみを供給することを MeOH 洗浄と呼ぶ。

実験日の各単膜の成膜速度から組成比 Ti/Sr の理論値が 1.2 となるよう Sr 源、Ti 源の供給時間はそれぞれ 82 秒、60 秒とした。MeOH 洗浄の供給時間を 0 秒、60 秒、120 秒と変化させ形成膜の組成比 Ti/Sr を比較した。

実験結果

メタノール洗浄の時間を変えながら成膜を行った条件 A, B, C では MeOH 洗浄の時間を長くすると膜内の組成比 Ti/Sr は増加しており、MeOH 洗浄を 120 秒行った条件 A では組成比 Ti/Sr が理論値に最も近い 1.03 となった。MeOH 洗浄により残留する H₂O が除去され TiOx 膜の成長が阻害されなくなったため形成膜の組成比 Ti/Sr が供給時間から考えられる理論値へと近づいたと推察される。

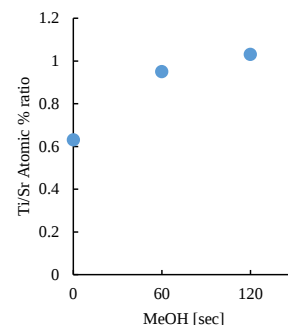


Fig. 3 [Ti]/[Sr] ratio VS methanol cleaning time

Table 3 EDS measurement results

Number	Sr [sec]	MeOH [sec]	Ti [sec]	Repeat times	Ti/Sr ratio in theory	Ti/Sr Atomic % ratio
A		120				1.03
B	200	60	60	5	1.18	0.95
C		0				0.63

5. 結言

まず TiO(acac)₂ は溶媒に H₂O を用いると成膜出来ず、Sr(acac)₂ は MeOH に溶解しないため、STO 膜を形成しようとする場合、ミスト CVD で Ti 源と Sr 源に同一の溶媒を用いて成膜することは出来ない。また、別々の溶媒に溶解して空間的隔たりのみを利用する第 3 世代ミスト CVD で成膜を行っても Ti 源が気相中に存在する H₂O と反応しているようで Ti が薄膜内に混入しづらいため、供給する原料のガス流量で STO 薄膜の組成比の制御を行うことは出来なかった。そこで時間的隔たりを利用する第 3 世代ミスト CVD で Sr 源の溶媒に用いている H₂O が Ti 源と反応するのを防ぐため、Sr 源と Ti 源を交互に供給し SrOx 膜と TiOx 膜を積層することで疑似的に STO 膜を形成し、STO 薄膜の組成を制御しようと試みた。しかし、EDS で測定した組成比 Ti/Sr は原料仕込み量に対してほとんど相関が見られなかった。原料を交互に供給してもミスト搬送経路に H₂O が残っていることが原因の 1 つであると思われたので、Ti 源供給前に MeOH を流し STO 薄膜を作製した。その結果 MeOH 洗浄時間に対して理論値と形成膜の組成比 Ti/Sr に相関が見られた。MeOH 洗浄を行うことで搬送経路に残る H₂O を減らし、膜厚から試算した組成比の理論値 Ti/Sr に近い組成比が得られたと考えられる。

参考文献

- (1) 今井馨太郎, 'シリコン大規模集積回路におけるキャパシタ誘電体膜の研究' 東北大学, 博士論文 (2005)
- (2) 明渡邦夫, 藤川久喜, 時任静士, 多賀康訓, '高耐圧 SrTiO₃ 薄膜の作製と評価' 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.32 No3 (1997)
- (3) 須和裕太, '第 2 世代ミスト化学気相成長法によるコランダム系酸化物半導体薄膜の作製に関する研究' 高知工科大学, 卒業論文 (2017)
- (4) 上田真理子, 'ミスト CVD 法による信頼性の高い低抵抗 Sn 系透明導電膜作製への挑戦' 高知工科大学, 卒業論文 (2018)