

ミストCVD法による酸化アルミニウム薄膜の作製とその絶縁特性に関する研究

Study on the fabrication and insulation characteristics of AlOx thin film by Mist CVD

知能機械工学コース

材料革新サステナブルテクノロジー研究室 1245022 福江 雅

1. 背景

電子デバイス内の素子には、半導体薄膜や金属薄膜の他、絶縁体薄膜も用いられている。電子デバイス内における代表的な絶縁膜には主に SiO_2 が用いられているが、近年の電子デバイスの微細化に伴い SiO_2 膜が薄くなっていくと膜内で漏れ電流が生じてしまうことから、より高い誘電率を持つ絶縁体材料が求められている。 SiO_2 に代わるとされている高誘電率材料はhigh- κ 材料と呼ばれ、高い誘電率を持つことから、より薄膜化した場合に SiO_2 の場合と比べ膜内の漏れ電流を抑えられると期待されている⁽¹⁾。AlOx はそのうちの一つである。AlOx は希少性が低く比較的安価であるため、研究が盛んに行われている。また近年では電子デバイスの微細化だけでなく、環境保全のため産業の省エネルギー化も求められている。現在広く利用されている薄膜作製手法は真空環境を必要とするものが多く、成膜室内の真空化に多くのエネルギーを使用している。我々の研究室では、真空を必要としない、大気圧下での成膜が可能なミスト化学気相成長法(ミストCVD)を使用しており、この手法は省エネルギーで高品質な膜の作製が可能である。

2. 先行研究と研究目的

先行研究により、ミストCVDでも既に誘電率の高いAlOx薄膜の作製に成功している⁽²⁾。そのAlOxの絶縁特性とその成膜条件を表1に示す。溶媒はMethanol(以下MeOH)に H_2O を9:1で添加したものを使用している。また成膜中に O_3 ガスを支援することにより、より高い絶縁破壊電界強度 $E_{\text{BD}} = 8.0(\text{MV}/\text{cm})$ および比誘電率 $\epsilon_r = 7(-)$ を達成し、成膜温度については O_3 支援無しの場合よりもおよそ 60°C 低下させることに成功している⁽³⁾。

Table 1 Previous research

	Air	Air + O_3 gas
E_{BD} (MV/cm)	6.0	8.0
Relative permittivity ϵ_r [-]	6.0	7.0
Roughness(nm)@350°C	1.2	0.3
Min. Temp. (°C)	> 400	> 340
Solution	Al(acac) ₃	
Solvent	MeOH + H_2O (9:1)	

ところでミストCVDによる成膜では、原料溶液や支援剤などを変えることで作製した薄膜の特性が変化する。そこでどのような条件で成膜すれば、ミストCVDにおけるAlOxの絶縁性や誘電率を向上させることが可能であるか調査し、AlOx薄膜形成のメカニズム解明に取り組んだ。本研究では原料溶液の溶媒種をMeOHの他に、Acetonitrile(以下AN)、Methyl Acetate(以下MeAc)を用いて溶液を調製し、成膜結果の比較を行った。これにより、溶液の観点からミストCVDにおけるAlOx薄膜形成の要因を見つけ出し、高い絶縁性が得られるメカニズムを解明することを目的とした。

3. ミスト化学気相成長法

ミスト化学気相成長法(CVD)は、原料溶液を超音波振動によってミスト化し、高温反応炉内の基板上でミストが熱化学反応を起こすことにより成膜する手法である。ミストCVDの反応炉の方式にはいくつか種類があるが、本研究ではFine Channel 式反応炉を使用した。図1にその概要図を示す。成膜領域において、高温かつ流路高が1mmという非常に狭い平行平板内に基板を設置することで、流れ込むミストを効率よく昇温、基板へ付着させることを可能にしている。

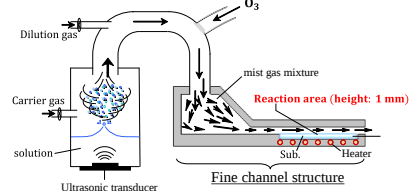


Figure 1 Fine Channel type mist CVD system

4. 研究内容

(i) MeOH, AN, MeAc溶媒を用いた比較実験

溶質にAl(acac)₃、有機溶媒にMeOH, AN, MeAcを用いて溶液を作製し、成膜したAlOxの絶縁性を溶媒種の観点から比較する。表2に成膜条件を示す。MeOHについて、 H_2O を9:1で添加することによりAlOx作製に効果的であることから、AN, MeAcを含めた純有機溶媒3種に対して H_2O 添加無し、有りの6種の溶液を調製した。また、各溶液条件について、 O_3 支援無し(ST:Standard条件)、有り(O_3 条件)で成膜し、 O_3 支援の効果を調べた。成膜したAlOxはFT-IR測定により膜内に残留した未酸化反応物質を調べた。またサンプル表面に直径0.01~0.1cmのAl金属電極を蒸着させ、Al電極と背面のSi基板を介したI-V測定によりAlOx膜の絶縁特性を評価した。ここではI-V測定結果のみを述べる。

Table 2 AlOx Growth Condition

Condition	ST (Standard)	O_3
Solute	Al(acac) ₃	
Solvent	1. Methanol, 2. Acetonitrile, 3. MethylAcetate 4. Methanol ⁽⁹⁾ + H_2O (9:1) 5. Acetonitrile ⁽⁹⁾ + H_2O (9:1) 6. MethylAcetate ⁽⁹⁾ + H_2O (9:1)	
Concentrate	0.050 mol/L	
Thickness	≈180~230 nm	
Growth Temperature	400°C	
Substrate	Si	
Carrier gas	N_2 , 2.5L/min	N_2 , 2.5L/min
Dilution gas	N_2 , 4.5L/min	N_2 , 3.0L/min
Assistance gas	-	O_3 , 5000 ppm in O_2 , 1.5 L/min

各条件で作製したAlOxのI-V測定結果と絶縁破壊電界強度 E_{BD} を図2, 3に示す。 E_{BD} はI-V測定結果より、膜内に電流密度 $J = 1.0 \times 10^{-6}(\text{A}/\text{cm}^2)$ が流れた時点の電界強度(MV/cm)である。図3は、サンプル膜上で複数回測定を行った際に最も多かった値域の E_{BD} 代表値を示している。いずれの溶液条件も H_2O 添加無しではほとんど絶縁性が無く、 H_2O を添加することで絶縁性が向上している。またMeAcは H_2O を添加しても $E_{\text{BD}} = 4$ 程度が限界であった。 O_3 支援の効果については、MeOH+ H_2O の方がAN+ H_2O よりも大きく絶縁性が向上

しており、 $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$ は $E_{\text{BD}} = 8$ 以上、次いで $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}$ は $E_{\text{BD}} = 7$ 程度であった。以降、この $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}(\text{O}_3)$ 条件と $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(\text{O}_3)$ 条件が絶縁性にもたらす違いを調査していくことにした。

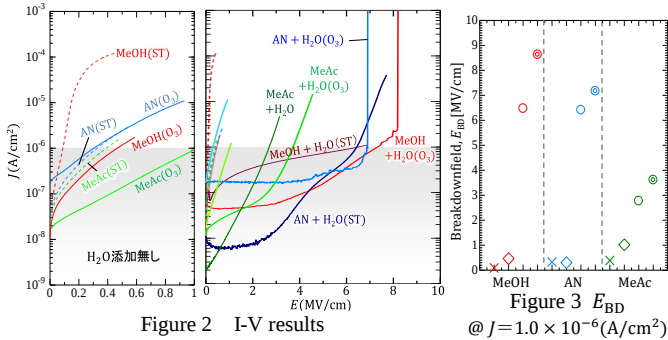


Figure 2 I-V results

Figure 3 E_{BD} @ $J = 1.0 \times 10^{-6} (\text{A}/\text{cm}^2)$

(ii) $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}$ 溶媒の H_2O 添加量, 成膜温度調査

溶媒分子に含まれるO原子の数について見てみると、 $\text{MeOH}(\text{CH}_3\text{OH})$ はO原子 1 つ、 $\text{AN}(\text{CH}_3\text{CN})$ はO原子 0 である。 AlOx は酸化物であるため、溶液内のO原子数は AlOx 結晶成長に影響していると推察できる。単位体積あたりの $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ のO原子数と同等のO原子数を得るため、 $\text{AN}:\text{H}_2\text{O}=1:1$ 添加した溶媒を調製し、 $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ 溶媒と共に AlOx を作製した。いずれも O_3 支援を行い、成膜温度为 320°C , 360°C , 400°C で設定した。

図4, 図5に絶縁破壊電界強度 E_{BD} の結果を示す。図4は図3と同様に代表値であり、図5は3つの溶液条件(成膜温度 400°C)の AlOx について、測定した点数分の E_{BD} ヒストグラムであり、ばらつき度合いを比較する。成膜温度について、 $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ 溶媒では 400°C と 360°C でも同程度の絶縁性が得られ、 H_2O 添加量を増やすことにより 40°C 低い温域でも絶縁性の高い AlOx が形成可能であることがわかった。しかし図5について $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$ 溶媒で成膜した AlOx と比較すると、 $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}$ 系は測定箇所によって E_{BD} のばらつきが大きく、(9:1)では3~9 (MV/cm)と広い範囲で E_{BD} が分布し、平均的には $E_{\text{BD}}=6$ 程度であった。(1:1)では6 (MV/cm)あたりに比較的収束しているものの、0 (MV/cm)付近も数点見られた。

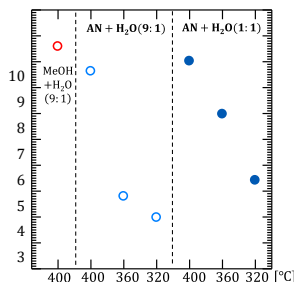


Figure 4 E_{BD} @ $J = 1.0 \times 10^{-6} (\text{A}/\text{cm}^2)$

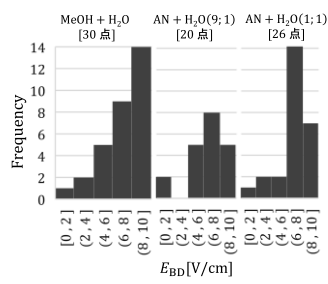


Figure 5 E_{BD} @ 400°C histograms

(iii) 質量分析による溶液状態の調査および AlOx のXRR測定
(ii)で述べた3条件の溶液について、溶液の観点からミストCVDにおける AlOx の成膜メカニズムを考えるにあたって、ESI-TOF-MSより溶液内物質の質量分析測定を行った。

$\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$, $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$, $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ の各溶媒に対して $\text{Al}(\text{acac})_3$ を溶解させた溶液の質量分析結果を図6に示す。例えば、 $m/z=325.12$ のピークは分析により原料である $\text{Al}(\text{acac})_3$ に由来するものであることがわかっている。3つの溶液について、ほとんどの質量ピークは一致しているが、 $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ と $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ には $m/z = 467.14, 549.18$ のピークが現れていることがわかる。この2つの物質は分析結果より、それぞれ図7に示す構造を持った錯体に由来するものであることがわかった。ここで、Al原子の結合手の数に

ついて着目すると、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ では6本であり、図7に示した物質では共に5本である。単純に、この結合手が少ないほうが熱分解により Al^{3+} を得やすいと仮定すると、 $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ の溶液と比べて $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ や $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ は $m/z = 467.14, 549.18$ 由来の物質を多く含むため、Al源が熱分解しやすい状態だと言える。実際、図6を見るとわかるように、 $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ は絶縁性を得るのに 400°C の成膜温度が必要であったが、 $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ では 400°C より低温で絶縁性が得られている。また以上の結果と比較して膜の表面状態を調べるため、XRR測定を行った。3つの溶液条件(成膜温度 400°C)で成膜したサンプルの測定結果を図8に示す。3つの溶液条件で粗さが異なっており、 $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$ の場合である $R=2.22 \text{ nm}$ に比べて、AN系は H_2O 添加量(9:1)のとき 0.66 nm ほど荒く、(1:1)では 2 nm ほど粗さが増加することがわかった。また質量分析測定について、12時間ほど経過した溶液を測定したところ、 $\text{Al}(\text{acac})_3 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$ はピーク状態に変化がなかったが、 $\text{Al}(\text{acac})_3 + \text{AN} + \text{H}_2\text{O}$ の2溶液についてはイオンのピーク強度がほとんど得られなくなった。以上の結果をふまえて、この溶液状態の経時的な不安定さが成膜時の表面粗さに起因し、これにより薄膜自体にピンホールなどが形成され、粗い所では絶縁性のばらつきが起これと考えられる。

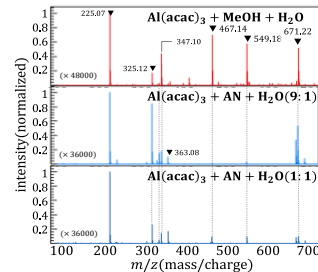


Figure 6 ESI TOF MS results

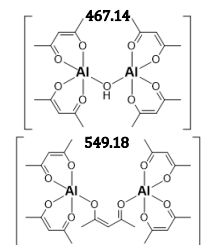


Figure 7 $m/z = 467.14, 549.18$

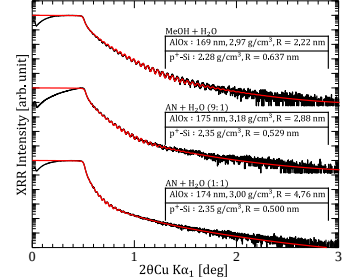


Figure 8 XRR results

5. 結言

原料溶液の観点から AlOx の絶縁特性を調査するため、先行研究の $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ 溶媒条件の比較対象として $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ 溶媒と $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ 溶媒を用いて AlOx の作製を行った。 $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}(9:1)$ と $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}(1:1)$ に関して成膜温度が低温化できる要因としてAl錯体の結合手の数が関係しているであろうことが判明した他、 $\text{AN} + \text{H}_2\text{O}$ 系の2つのは溶液状態が不安定な特徴があり、これが表面粗さに影響していることが考えられた。以上のことについて、ミストCVDにおける AlOx 作製について、高い絶縁性を得るための新たな知見が得られ、また絶縁性のばらつきに関しては今後改善していくべき課題と言える。

謝辞

環境理工学群の伊藤亮孝先生に、TOFMSの使用法、解析についてご教示頂きました。誠に感謝致します。

文献

- (1) 渡辺平司, 生産と技術 第57巻 第3号(2005)
- (2) T. Kawaharamura, et al., AIP Advances 3 (2013) 032135,
- (3) T. Uchida, T. Kawaharamura, et al., APEX 7 (2014) 021303