

## 超臨界二酸化炭素流体を用いた酸化ジルコニウム薄膜の化学的堆積

## Chemical deposition of zirconium oxide films by using supercritical carbon dioxide fluid

上智大学, <sup>○</sup>塩川真里奈, 井崎克史, 内田寛

Sophia University

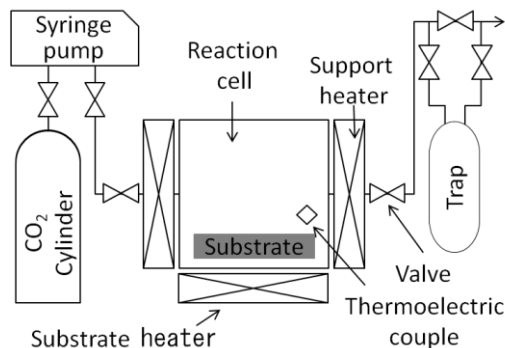
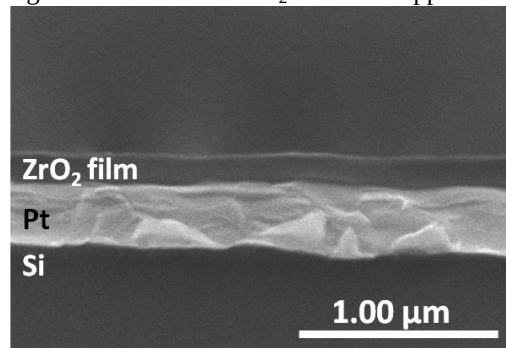
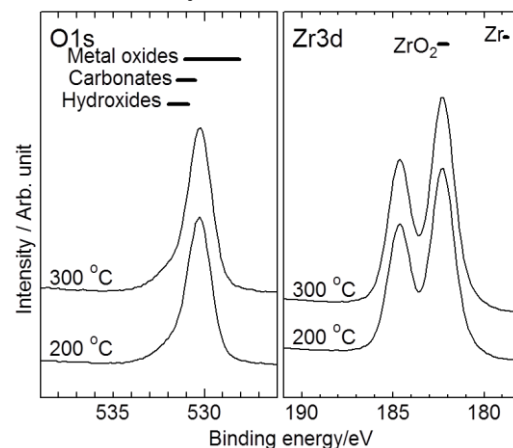
<sup>○</sup>Marina Shiokawa<sup>1</sup>, Katsushi Izaki and Hiroshi Uchida

E-mail: uchidah@sophia.ac.jp

【緒言】 半導体製造などを念頭に置いた薄膜材料堆積プロセスでは、各種基板材料への熱ダメージの懸念、低エネルギー消費といった観点から、低温での材料合成を可能とするプロセスの確立が望まれ、近年、その一手段として超臨界流体の利用が注目されている。<sup>1)</sup> 特に、高拡散性・低粘性ならびに有機金属錯体等の優れた溶解性を有する超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を反応場とする超臨界流体堆積(SuperCritical Fluid Deposition; SCFD) は従来の薄膜堆積法よりも低温での堆積を可能とする手法であり、我々もこれまでにSiO<sub>2</sub>およびTiO<sub>2</sub>薄膜の低温作製について報告した。<sup>2,3)</sup> 本発表ではSCFDにより high-*k* ゲート絶縁膜として利用される酸化ジルコニウムZrO<sub>2</sub>の薄膜堆積を実施した。

【実験】 SCFDに用いたバッチ式超臨界流体処理装置の概要を図1に示す。まず、反応セルの底部に白金電極付シリコン基板[Pt/TiO<sub>2</sub>/Si]を固定した後、反応セルに対し、原料であるZr(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>2</sub>を封入した。その後、CO<sub>2</sub>を導入・密閉した後、昇温・加圧することでscCO<sub>2</sub>を得るとともに薄膜堆積反応を進行させた。処理温度100-300 °C、流体圧力~15 MPaで1 h保持することにより堆積させた。

【結果と考察】 堆積温度 200 °C 以上で薄膜堆積物が得られ、堆積温度の上昇に伴いその膜厚は増大した。処理温度 300 °C、保持時間 1 h の SCFD で堆積させた ZrO<sub>2</sub> 薄膜の断面 SEM 像を図 2 に示す。Pt/TiO<sub>2</sub>/Si 基板の表面に膜厚約 150 nm の連続した堆積物の形成が確認された。薄膜試料の XPS スペクトル(O1s, Zr3d)を図 3 に示す。O1 スペクトルでは有機官能基中の O 原子由来のピーク(~532 eV)<sup>4)</sup>は得られず metal-O 結合の形成を示すピーク(~530 eV)のみが得られたことから、Zr 錯体原料中の有機官能基の分解・除去が促進され、Zr-O-Zr 結合を有する金属酸化物からなる堆積物が得られたと考えられる。これらの結果より、scCO<sub>2</sub> に溶解した Zr(O-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>2</sub> の分解あるいは重縮合反応が堆積温度の上昇に伴い促進され、200 °C 以上でそれらが金属酸化物として基板表面に堆積を開始したと推察される。当日の発表では、流体圧力や添加剤導入が薄膜堆積に及ぼす影響の検討や、堆積物の誘電特性評価についても報告する。

Fig. 1 Schematic of scCO<sub>2</sub> treatment apparatus.Fig. 2 Cross-sectional SEM image of ZrO<sub>2</sub> film fabricated by SCFD at 300 °C for 1 h.Fig. 3 O1s and Zr3d XPS spectra of ZrO<sub>2</sub> films fabricated by SCFD at 200-300 °C for 1 h.

- 1) J. J. Watkins et al., *Chem. Mater.*, **19**, 5460 (2007).
- 2) 井崎ら、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム、2PH05 (2011).
- 3) F. Kano et al., *J. Supercrit. Fluids*, **50**, 313 (2009).
- 4) 塩川ら、日本セラミックス協 2014 年年会、1P101 (2014).