

微細ミスト堆積法の開発と
その強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の作製への応用
に関する研究

河崎 晋

2005 年3月

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 ミストの科学技術への応用	1
1.1.2 強誘電体メモリの現状と展望	2
1.1.3 強誘電体薄膜成膜技術の現状とミスト堆積法	4
1.1.4 強誘電体薄膜メモリ材料	7
1.2 本研究の目的	7
1.3 論文の構成	8
参考文献	10
第2章 微細ミスト発生器の設計開発と性能評価	14
2.1 緒言	14
2.2 超音波霧化による微細ミストの生成	14
2.2.1 霧化方式の選択とミスト発生機構	14
2.2.2 超音波霧化器の設計	18
2.2.3 前駆体溶液の溶媒希釈による原料溶液の調製	20
2.3 粗粒ミスト捕集のためのミストリファイナーの開発	23
2.3.1 粗粒ミスト捕集方法の選択とその捕集原理	23
2.3.2 カスケードインパクトタを利用したリファイナーの設計	27
2.3.3 超音波インパクトタを利用したリファイナーの設計	29
2.4 微細ミスト発生器の性能評価	31
2.4.1 全体構成	31
2.4.2 粒度分布の測定条件	32
2.4.3 カスケード型リファイナーのミスト捕集性能	36
2.4.4 超音波リファイナーのミスト分離性能	40
2.5 結言	43
参考文献	44
第3章 ミスト堆積薄膜作製装置の設計開発	46
3.1 緒言	46

3.2	一工程あたりの堆積膜厚の検討	46
3.2.1	ミスト成膜プロセス	46
3.2.2	薄膜の作製方法	47
3.2.3	薄膜の評価方法	49
3.2.4	実験結果と考察	50
3.3	6 inch 対応ミスト堆積薄膜作製装置の設計とその成膜試験	60
3.3.1	装置の全体構成	60
3.3.2	基板へのミスト吹き出し口の設計	61
3.4	結言	65
	参考文献	66
第4章	均一成膜のための Pt 基板表面洗浄	67
4.1	緒言	67
4.2	低圧水銀ランプを用いた Pt 基板表面の清浄度の改善	68
4.2.1	UV/O ₃ による有機汚染物質の分解・除去機構	68
4.2.2	Pt 基板洗浄条件の決定とその評価方法	71
4.2.3	UV 照射による基板接触角の改善速度の雰囲気依存性	72
4.3	Pt 基板表面の清浄度改善による PZT 薄膜の諸特性の改善	77
4.3.1	Pt 基板の洗浄方法と薄膜の作製方法	77
4.3.2	評価方法	78
4.3.3	巨視的表面モフォロジーの平坦性評価	79
4.3.4	電気的特性の評価	80
4.3.5	結晶性および膜組成の分析結果	83
4.3.6	微視的表面モフォロジーの観察	86
4.3.7	Pt 基板清浄度の改善と膜の結晶化に関する考察	90
4.4	結言	95
	参考文献	96
第5章	微粒化したミストを用いた三次元構造上への PZT 膜被覆	98
5.1	緒言	98
5.2	実験方法	99
5.3	減圧成膜と粒度分布が段差被覆性に与える効果	103

5.4	減圧成膜が PZT 薄膜の諸特性に与える影響	110
5.5	結言	115
	参考文献	116
第6章	結論	117
Appendix		120
I	評価方法について	121
i	微分型電気移動度測定装置による粒度分布測定原理	121
ii	レーザ光散乱法による粒度分布測定原理	124
iii	接触角測定原理	125
II	ペロブスカイト系強誘電体 PZT とその応用について	128
i	強誘電体メモリ用途としての PZT について	128
ii	強誘電体メモリの動作原理	131
	参考文献	133
	謝辞	135
	研究業績	136

第1章 序論

1. 1 研究背景

1. 1. 1 ミストの科学技術への応用

ミスト(mist)とは微小な液滴の粒子群を指す総称であり、液面の破砕や噴霧等により分散したもののすべてが含まれる¹⁾。固相・液相・気相という観点からすると、一般にミストは液相に分類されるが、まとまった状態の液体とは異なった性質を示すことから第四の相とも考えられる。その主な特徴としては、ガスによる搬送が可能、細孔への進入が可能、表面積増大による熱移動や化学反応の促進といったことが挙げられる²⁾。そのため、例えば医療の分野では吸入医薬やスプレー医薬のように、薬剤をミスト状にして投与し、体内深部の患部と薬剤との接触面積を大きくすることで生化学的な即効性を得るといった利用のされ方をしている。また、内燃機関やボイラー・ガスタービンでは、燃料をミスト化して噴霧することで、燃焼効率の向上が図られている。このほか、農業・化学・食品・材料・製造等の広い分野でもミストの利用・応用が進んでいる。

一方、電子部品・電子デバイス製造分野に目を向けると、各種の機能性材料を薄膜化する技術が大変重要となってきた。薄膜の作製方法としては、蒸着やスパッタ法のような物理的方法と化学溶液堆積(chemical solution deposition; CSD)法や化学気相堆積(chemical vapor deposition; CVD)法のような化学的方法があり、材料・用途に応じて使い分けられているが、強誘電体や高温超伝導体のような結晶性複合酸化物に関しては、前駆体溶液を塗布し熱処理により目的物へと結晶化させる CSD 法が量産プロセスへの適応性が高いことからよく用いられる。しかしながら、前駆体溶液の塗布を一般にはスピコートで行うため、平坦な基板上にしか成膜できないという制約がある。そこで、ミストが持つ細孔など三次元構造内へ進入が可能な性質を巧みに CSD 法へ応用し、段差を有する基板上へも一様な薄膜堆積を可能にすることを目的にミスト堆積(misted deposition; MD)法³⁾が考案された。

図 1.1 に示すように、MD 法では前駆体(precursor)溶液をミスト化する為の霧化器が必要となる。成膜は発生させた原料ミストをキャリアガスにより搬送して基板上へ堆積し、熱処理により目的の物質に結晶化させるプロセスとなる。開発当初は、化学溶液気相堆積(liquid source chemical vapor deposition; LSCVD)法^{4,5)}と称して提案されていたが、気相ではなくミスト状の原料を用いたプロセスであることから、化学溶液ミスト化堆積(liquid source misted chemical deposition; LSMCD)法と改められ⁶⁾、現在では単に MD 法とも呼称されている。特徴としては、①三次元構造上への被覆にもある程度までは対応可能であり⁷⁻¹⁰⁾、②多元系酸化物成膜における組成転写性に優れ^{11, 12)}、③大面積基板への均一な成膜が実現できる⁶⁾ことが挙げられる。また、④蒸気圧が非常に低い原料でも使用可能であり CSD 用が開発された原料がそのまま使用できるため、成膜対象となる物質が変わっても容易に即応が可能である事や、⑤他の成膜法に比べて装置や周辺設備・原料・維持の大幅な低コスト化が期待できる事も、この成膜法の大きな魅力の一つである。

MD 法はミストの性質をうまく利用した巧妙な成膜方法であり、原理的には微細トレンチ内壁への均一成膜も可能である。このため応用が期待される工業的用途は機能性薄膜の作製をはじめ、非常に多岐に亘っている。その中でも高集積強誘電体薄膜メモリ(FeRAM)製造における MD 薄膜作製技術の実用化には大きな関心が寄せられている。

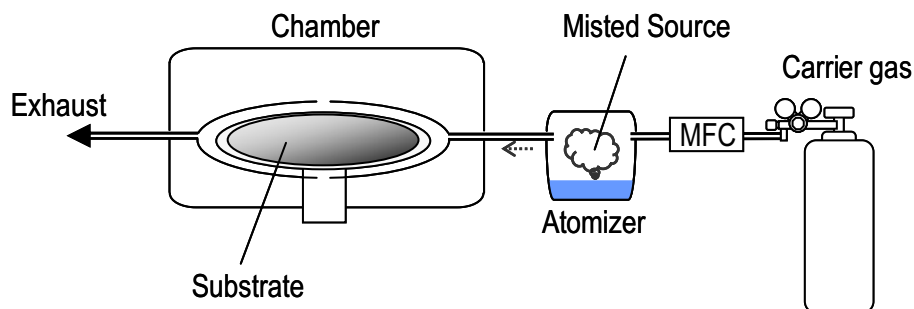


図1.1 MD薄膜作製装置の典型的な装置構成概念図

1. 1. 2 強誘電体メモリの現状と展望

強誘電体薄膜メモリ(ferroelectric random access memory; FeRAM)¹³⁾は強誘電体の「分極の反転が可能である有極性誘電体」という定義¹⁴⁾そのものを利用した不揮発性 RAM である。FeRAM 開発の歴史を振り返ると、強誘電体材料をメモリ素子用途として利用する発想が提案されたのは、1963 年の Moll と Tarui による、硫酸グリシン(triglicine sulfate; TGS)を用いた発表が最初である^{15, 16)}。その後、材料、メモリ素子の構造など、実用化に向けた研究・開発が続けられ、1987 年には Krysalis 社、Ramtron 社により 2T2C 型強誘電体メモリが発表されるに至った^{17, 18)}。これを契機に、FeRAM は次世代メモリとして強い関心を集め、その研究・開発に大手半導体メーカーも次々に参入した。現在では、ユビキタス時代の中核を担う次世代メモリ技術として脚光を浴びている。大手 FeRAM メーカー各社のプレスリリースによれば、非接触 IC タグ/IC カード用 LSI チップとして 0.18 μm ルール FeRAM の量産化が報じられており^{19, 20)}、メモリ容量 256 kbit の FeRAM を搭載した LSI チップは既に市場に出荷されている²¹⁾。また、研究開発レベルでは、メモリ容量は 32 Mbit に達しており²²⁻²⁴⁾、携帯電話器や PDA などの主記憶として FeRAM の採用も見えてきた。

このように FeRAM 普及には明るい展望が見えはじめているが、現在のメモリ市場を席捲する DRAM やフラッシュメモリの牙城を崩すには決定打に欠けるのが実状である。今後は、さらなるメモリ容量の拡大と、製造コストの削減が FeRAM 普及を推し進めるけん引役になると思われる。半導体プロセスの将来の「技術ノード」と、その目標達成のために克服すべき課題を定義した国際半導体技術ロードマップ(International Technology Roadmap for

Semiconductors; ITRS)の2003年度版を表1.1に示す²⁵⁾。これによれば、FeRAMの強誘電体キャパシタ構造は、2007年以降、三次元キャパシタ構造の採用により高集積化が図られる見通しが示されている。このとき、アスペクト比については8 Gbitまでは1以下とあまり厳しい条件ではないが、開口径については100~270 nmとなり、かなり難しい値となっている。このため、従来から強誘電体薄膜の形成に用いられてきたプロセスでは対応が厳しくなることは明らかであり、微小口径トレンチに段差被覆性良く薄膜が形成可能なプロセス技術が望まれる。

表1.1 ITRS2003 に記載されたFeRAM技術ロードマップの抜粋¹⁵⁾

Year of Production	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2012	2013	2015	2016	2018
Technology Node	hp90		hp65			hp45			hp32		hp22	
FeRAM Generation (bit)	64M	128M	256M	256M	512M	512M	1G	2G	4G	8G	16G	32G
Access time (ns)	40	30	30	20	20	15	10	10	8	8	6	6
Projected capacitor size (μm^2)	0.23	0.12	0.12	0.058	0.048	0.040	0.024	0.015	0.013	0.008	0.0061	0.0037
Capacitor area (μm^2)	0.23	0.12	0.12	0.086	0.081	0.076	0.071	0.06	0.057	0.048	0.045	0.038
Capacitor structure	stack	stack	stack	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D	3D
Cell structure	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C	1T1C
Vop (Volt)	1.8	1.5	1.5	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7
Minimum switching charge density ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) at Vop	19.8	30.5	30.5	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Retention at 85°C (Years)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Endurance	10^{13}	10^{14}	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$	$>10^{15}$
Diameter of footprint capacitor (nm)	541	391	391	272	247	226	175	138	129	101	88	69
Aspect ratio (Diameter of footprint capacitor/Height of bottom electrode)	-	-	-	0.11	0.15	0.20	0.37	0.58	0.66	1.00	1.21	1.76
Ferroelectric Materials	PZT, SBT, BLT /			PZT, SBT, BLT, New materials								
Deposition Methods	PVD, CSD, MOCVD /			MOCVD, New methods								

1. 1. 3 強誘電体薄膜成膜技術の現状とミスト堆積法

強誘電体薄膜の成膜法としては、これまで①電子ビーム(electron beam; EB)蒸着法²⁶⁾、スパッタ(sputtering)法²⁷⁻³⁰⁾、PLD(pulsed laser deposition)法³¹⁻³³⁾などの物理気相堆積(physical vapor deposition; PVD)法や、②ゾルゲル(sol-gel)法^{23, 24, 34)}、MOD(metalorganic decomposition)法^{20, 35)}などの化学溶液堆積(chemical solution deposition; CSD)法、あるいは③有機金属化学気相堆積(metalorganic chemical vapor deposition; MOCVD)法³⁶⁻³⁹⁾など、多岐に亘る成膜法が検討されてきた。これらの各種成膜法の中で、FeRAM製造の量産プロセスとして先行したのはスパッタ法とCSD法である。

スパッタ法はRamtron社をはじめ複数のメーカーが、量産でのFeRAM製造工程で強誘電体薄膜の形成に実用化した成膜法である。有機溶媒等を使用しないためカーボンフリーの成膜が可能であり、基板を加熱しながら成膜した場合にはエピタキシャル成長しやすいなどの特徴が挙げられる。しかし、強誘電体スパッタの成膜速度が非常に遅いため、スループットが律速される問題があった。また強誘電体材料中には揮発しやすい元素が含まれるために、長時間の使用とともに、ターゲットの組成が温度やプラズマ状態に敏感に影響を受けて変動するため、バッチ間での安定した成膜が難しかった。²⁸⁾さらに、パーティクルの発生により、形成された強誘電体薄膜の電気絶縁性や、基板への密着性が損なわれる²⁹⁾など、多くの課題を抱えていた。これらの問題は、最近の研究開発により改善されてきてはいるが、歩留まりや製造コストの観点から量産プロセスとしては不十分のままである。また、三次元構造上への成膜についても、現状では良好な段差被覆性は期待できない。

一方、CSD法はスループットに優れ、均一な面内膜厚が得られる。さらに、ロット間での再現性も良好であり、また表面パーティクルが少なく、形成する強誘電体の組成比やドーパントの制御も容易である。しかも、このような極めて量産性に優れた安定成膜性が、比較的安価な装置単価と運転コストで実現され、優れた装置メンテナンス性までも兼ね備えている。したがって、CSD法は低容量のFeRAM量産プロセスとして実用化された成膜法の中では最も完成度が高いといえた³⁴⁾。しかし、残念なことに、三次元構造上への成膜には対応できないという制約を抱えているため、前節のITRSで示されている強誘電体キャパシタ構造の三次元化にともない、FeRAMの量産製造工程から消え去る運命にある²¹⁾。

このように、強誘電体キャパシタ構造が変更されるために、2006年には既存のPVD法やCSD法に代わる段差被覆性に優れたプロセスが必要となる。このため残された猶予は二年足らずしかなく、次世代成膜法の一刻も早いプロセス確立が強く望まれている。現時点では、次世代成膜法としてMOCVD法が大きくリードしており、最も現実的な選択肢として考えられている。しかし、そのプロセスならびに装置設計はまだ完全には固まった訳ではない。その理由としては、原料の開発がまだ予察段階にあることが大きい。MOCVDプロセスでは、原料供給量の十分な確保と長期の供給安定性が課題となっており、原料の蒸気圧、熱分解特性、原料間の化学反応等がこれらを大きく左右する。したがって、これまで原料の開発・評

価に多大な時間と労力が費やされてきたが、決定的な原料の実用化には至っておらず、現在もお、新規金属錯体の合成やそれを溶解する有機溶媒の検討がされている³⁸⁾。また、量産の観点から原料供給系の単純化が望ましく、各成分を事前に混合したカクテル原料が今後の標準となる可能性もある³⁹⁾。このように、FeRAM 量産工程の次世代を担う成膜プロセスの確立が急務とされながら、MOCVD 法では未だプロセス、原料供給系の一本化が見えてこない。しかも、成膜対象となる物質が変わった場合、即応が非常に難しいことは上記より明らかである。さらに、チャンバクレーニング、除害装置・保安機器の整備等にも課題が残されており、これら付随して嵩むコストの削減にも取り組む必要がある。

このような現状から、近年では MOCVD 法以外の成膜法を次世代 FeRAM の量産製造に実用化しようとする動きも活発になってきた。その中でも従来の CSD 法を基盤技術とし、段差被覆性の欠点が改善されつつある MD 法は、コストにおいても MOCVD 法に比べて大幅な削減が期待できることから注目度が高い。さらに、既に 4 inch ウェハ上でほぼ完全に均一な膜厚分布での成膜が達成されている例や、飽和性に非常に優れたヒステリシス特性を示す SBT 薄膜の形成例などがあり⁴⁰⁾、段差被覆性についても開口径 1 μm 、アスペクト比 0.8 程度のトレンチ SiO₂/Si 基板上において、段差被覆率 75%が達成されている⁴¹⁾。ただし、高集積 FeRAM プロセスへの応用を図る上では研究例・実施例が不足しており、現状では実用には不十分と言える。MD 法をサブミクロンの開口径を有するトレンチ基板への成膜法として完成させるために検討すべき課題を整理すると、以下の三点に集約される。

(1) 粗粒ミストの抑制

霧化器で生成されるミストの粒度分布は比較的緩やかであり、トレンチの開口径を超える粗粒ミストも数多く含まれる。こういったミスト群をそのまま用いると、トレンチ開口部において閉塞等の障害が発生することから、MD 法が対応可能なトレンチの大きさは、ミストの大きさに律則されることは容易に想定される。これまでミスト粒度分布中の最頻度径を、リファイナーの開発により 0.35 μm 程度まで微細にした例⁴⁰⁾はあるものの、その中に含まれる粗粒ミストに着目し、その抑制を試みた例はない。より微細なトレンチ径にも対応可能とするためには最頻度径だけでなく、粗粒ミストの効果的な抑制によるミストの微粒化に取り組む必要がある。

(2) 基板の濡れ性改善

MD 法の成膜初期過程では、基板に沈着したミストは互いに結合しながら成長し、極薄の液膜を形成する。このため、ミストが微粒化されると基板の表面状態に非常に敏感となり、基板の濡れ性が悪い場合には液膜が局所的に凝集し、均一性の極めて低い膜が形成される傾向がある。したがって、微粒化したミストを用いて薄膜を作製する際には、従来の MD 法では然程、重要視されることがなかった基板表面の濡れ性を、効率的に改善する洗浄プロセスの確立が必須となる。

(3) リフローの抑制

従来の MD 法によるトレンチ成膜例では、図 1.2 に示したように、トレンチ壁面に堆積している膜の厚さが、底部に近づくほど厚くなっているものが多く、十分満足できる成果を得るには至っていない。これは、堆積直後のミストに流動性があり、重力などで底部へ流れ落ちるためと思われる。このようにミストがトレンチ底部へ流れ込む現象を、本研究ではリフローと呼称する。リフローの発生は、原理上、液膜を三次元構造上に形成する MD 法に特有の問題と考えられ、本来、MD 法の段差被覆性向上のためには真っ先に検討されるべき課題である。しかしながら、リフロー抑制の観点から MD 法の研究開発が行われた例はない。このリフローを解決しない限り、MD 法をサブミクロンの開口径を有するトレンチ基板への成膜法として完成させることは不可能であることから、これを抑制してトレンチの側壁へも均一な厚さの膜を堆積するための対策法の確立が必須となる。これには基板の濡れ性を改善するとともに、溶媒の蒸発速度を速めるなどの手法が有効であると考えられる。

上記の三点を中心的課題とし、MD 法にまつわる諸問題への研究開発が進展すれば、MOCVD 法を凌ぐ段差被覆性の実現と、高集積 FeRAM プロセスへの実用化に向け大きな技術的進展が期待される。



図1.2 従来のMD法によるトレンチ成膜に見られる壁面に付着したミストが重力等のために底部に向かって流れ落ち、膜厚が底部に近付く程厚くなるリフロー現象³⁴⁾の発生例

1. 1. 4 強誘電体薄膜メモリ材料

FeRAM に求められる強誘電体材料の特性としては、①残留分極値が大きい、②抗電界が小さい、③相転移温度(キュリー温度)が高い、④結晶化温度が低いなどが挙げられる。数多く存在する強誘電体材料の中で、これらの条件を満たし得る候補は、近年では $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)³⁾、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)⁴¹⁾、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)⁴²⁾とそれらの添加系材料に絞られてきた。

PZT は、結晶化温度が 400~600°Cと比較的低温、Si プロセスに適した温度での成膜が可能である。また、残留分極値($2P_r$)は 60 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上あり、高集積 FeRAM テクノロジーにおいて、メモリ動作の信頼性の観点から求められる 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の反転電荷量に対しても、十分なマージンが確保される。以前は Pt 電極上に PZT 薄膜を堆積した場合、分極疲労 (fatigue)が生じる問題が懸念されていたが、電極材料の変更等による有効な対策法が既に示されている⁴³⁾。一方、SBT は疲労特性の改善、ならびに低電圧駆動において優れるとされ注目を集めたが、結晶化温度が 650~800°Cと非常に高いという問題を抱えている。さらに残留分極値($2P_r$)が 30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下、キュリー温度(T_c)は 300°C程度と共に低く⁴⁴⁾、FeRAM 材料への実用化に障害となっている。一方、近年では BLT が、SBT に対する優越から脚光を浴びはじめた。結晶化温度としては 650°C程度と比較的低温、 T_c についても 600°C程度と十分に高い温度が確保される⁴⁵⁾。さらに $2P_r$ も 40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度と PZT に迫る大きな値を示す。また BLT が注目を集めるもう一つの理由は材料物質中に Pb を含まないことにある。環境保全の観点から鉛の使用を規制する動きは、2003 年に EU(欧州連合)において廃電気電子機器(WEEE)の法規制ならびに有害物質使用に関する指令(RoHS)が発効されたことに端を発しており、その内容は 2006 年 7 月 1 日から指定電気製品への鉛を含む指定 6 物質の使用を全面的に禁止する旨である^{46, 47)}。この中では、他に代替できるものが無ければ、Pb の使用を認める旨も記載されているが、FeRAM の場合、現時点では PZT が最も適した材料ではあるが唯一の材料とは言えない情勢となっており、将来は規制の対象となる可能性もある。したがって、FeRAM 用途の強誘電体材料は、今後も暫くは幾つかの材料が流動的に検討されていくものと推察される。

1. 2 本研究の目的

本研究では、MD 法の FeRAM プロセスへの応用を題材とし、ミストの粒度分布に主眼を置きながら、サブミクロンの開口径を有するトレンチ基板への成膜法として、これを実用的技術へと発展させることを目的とする。そのためには、従来から行われてきた最頻度径の微細化のみの検討では不十分である。その理由は、如何にミストの最頻度径を微細化しようとも、ミストが分布を持つ以上、その中には MD 法の段差被覆性能を律則する原因となる粗粒ミストが必ず含まれるためである。従って、粗粒ミスト抑制のためのミストリファイナーの開発は必須

となり、如何に効率的且つ安定して粗粒ミストを抑制できるかが開発の焦点となる。また、微粒化されたミストを用いた場合、その堆積の初期段階において、液膜の形成過程で基板表面の濡れ性に非常に敏感に影響を受けるようになる。その結果、基盤の濡れ性が悪いと局所的な凝集が生じ、最終的には不均一な膜厚の薄膜が形成される傾向がある。このような現象は、ミストを微粒化するほど避け難い大きな障害となることから、基板の濡れ性を効果的に改善する洗浄プロセスの確立が不可欠となる。さらに、三次元構造上への成膜において、原理的に MD 特有の現象でありながら、その対策が全く検討されてこなかったリフローについても、有効な対策を見出すことが必須となる。そこで、微細 MD 法として以下に示す三項目の独創的手法を検討し、従来 MD 法の技術的發展を試みる。

- (1) 従来よりも微細且つ低分散のミストを発生させるために、従来のノズル型噴霧方法に代わる霧化方法を検討する。また、ミストには分布があるため、最頻度径を如何に微細にしたとしても、粗粒ミストは生じてしまう。そこで、発生したミストからより効率的に粗粒ミストを取り除くためのリファイナー開発に取り組む。
- (2) 低圧水銀ランプを用いて基板表面のドライ洗浄を試みるとともに、処理中の雰囲気を制御し、洗浄効果についての実験及び観測データに基づく考察を行い、最適な洗浄プロセス条件を見出す。さらに、これが形成された PZT 薄膜の電気的特性をはじめとする諸特性に与える改善効果を検討する。
- (3) 従来の MD 法によるトレンチ基板への成膜に多く見られるリフロー現象への対策として、成膜温度あるいは成膜圧力を変化させ、ミストに含まれる溶媒の乾燥・膜化の促進を図る。また、粗粒ミストの抑制の度合いと段差被覆性との結びつきを検証し、段差被覆性向上のための最も重要となる要素を見出す。

1.3 論文の構成

本論文は6章より構成されている。

第1章では、研究背景として FeRAM や強誘電体薄膜の成膜技術、および MD 法の現状と今後の展望について概説するとともに、それらが抱える課題を整理し、本研究の位置付け、目的を明確にした。

第2章では、粗粒ミストの抑制によりミストを微粒化するための微細ミスト発生器の開発について論じる。まずは、微細ミストを発生させる霧化器の構成を検討する。さらに、発生したミスト群から粗粒ミストを捕集・除去するためのリファイナー開発に取り組む。

第3章では、第3章で開発した霧化器を用いて、三次元構造上へ微細ミストを堆積させる前段階として、Pt 平坦基板上へ PZT 薄膜を作製する。このとき、CSD 法と同様に、数回のミスト堆積を繰り返して前駆体膜を堆積する手法を採るとともに、RTA プロセスにより結晶化し

て得られた PZT 薄膜が強誘電性を発現することを確認する。さらに、一度に堆積させる膜厚を変化させ、これが強誘電性に与える影響を論じる。また、MD 法を実用化技術とするためには、大面積ウェハ対応とすることが求められたため、6 inch 成膜が可能な MD 薄膜作製装置の設計開発を行う。

このような三次元構造上への予察的成膜を通して、ミストが微粒化されたが故に、周囲の環境等の微妙な変化に敏感になることが明らかとなった。これは、基板の表面状態が環境の微妙な変化に影響を受けて変化するためである。このような基板の表面状態の変化は、形成される膜の平坦性に甚大な影響を及ぼしていた。このような事態への対応として、第4章では UV/O₃ドライ洗浄による基板表面の清浄度改善に取り組む。これより、堆積した PZT 薄膜の平坦性向上を図るとともに、これが強誘電特性に与える改善効果を検証する。

このようにして確立されたプロセスを踏まえて、第5章では微細ミストによるトレンチ成膜を試みる。これより、粗粒ミストの排除とリフロー抑制の関係性を検証する。また、減圧成膜による堆積ミストの乾燥・膜化を検討し、リフローの完全な抑制を図るとともに、これが強誘電性に及ぼす影響を検討する。さらに、ミストの粒度分布と段差被覆性との関わりを明らかにする。

第6章では、本研究を総括するとともに、今後の課題について論じる。

参考文献

- 1) 高橋幹二: "エアロゾル学の基礎", 森北出版株式会社, P. 4 (2003).
- 2) 日本液体微粒化学会 編: "アトマイゼーション・テクノロジー", 森北出版株式会社, P. 3 (2001).
- 3) F. D. Morrison, J. F. Scott, M. Alexe, T. J. Leedham, T. Tatsuta, O. Tsuji: "Use of 'mist' (liquid-source) deposition system to produce new high-dielectric devices: ferroelectric-filled photonic crystals and Hf-oxide and related buffer layers for ferroelectric-gate FETs: *Microelectr. Eng.* **66**, 591 (2003).
- 4) Larry D. McMillan and Carlos A. Paz de Araujo: "Methods and apparatus for material deposition", *U. S. Patent* **5,119,760**, June 9, (1992).
- 5) Larry D. McMillan and Carlos A. Paz de Araujo: "Methods and apparatus for material deposition", *U. S. Patent* **5,138,520**, August 11, (1992).
- 6) Maria Huffman: "LIQUID SOURCE MISTED CHEMICAL DEPOSITION (LSMCD) - A CRITICAL REVIEW", *Integr. Ferroelectr.* **10**, 39 (1995).
- 7) N. Solayappan, L. D. McMillan, C. A. Paz de Araujo and S. Hayashi: "CONFORMAL LSMCD DEPOSITION OF $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ ", *Integr. Ferroelectr.* **14**, 237 (1997).
- 8) N. Solayappan, L. D. McMillan, C. A. Paz de Araujo, and Bob Grant: "SECOND GENERATION LIQUID SOURCE MISTED CHEMICAL DEPOSITION (LSMCD) TECHNOLOGY FOR FERROELECTRIC THIN FILMS", *Integr. Ferroelectr.* **18**, 127 (1997).
- 9) Won Seok Moon, Seong Ihl Woo, Seung Bin Park: "Preparation and Characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition", *Thin Solid Films* **359**, 77 (2000).
- 10) 塩寄忠 監修: "強誘電体材料の開発と応用", シーエムシー出版, P. 90 (2001).
- 11) L. D. McMillan, M. Huffman, T. L. Roberts and M. C. Scott: "DEPOSITION OF $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ and SrTiO_3 VIA LIQUID SOURCE CVD (LSCVD) FOR ULSI DRAMS", *Integr. Ferroelectr.* **4**, 319 (1994).
- 12) Hyun Jin Chung, Jin Hong Kim, Won Seok Moon, Seung Bin Park, Cheol Seong Hwang, Moon yong Lee, and Seong Ihl Woo: "PREPARATION OF BST THIN FILMS ON Pt ELECTRODE ON Si WAFER WITH DOWN-FLOW LSMCVD REACTOR", *Integr. Ferroelectr.* **12**, 185 (1996).
- 13) James F. Scott and Carlos A. Paz de Araujo: "Ferroelectric Memories", *Science* **246**, 1400 (1989).
- 14) 塩寄忠ほか: "注目の誘電体セラミックス材料", ティー・アイ・シー, (1992).
- 15) 塩寄忠, 宮坂洋一, 望月博, 崎山恵三: "強誘電体メモリ先端プロセス", サイエンスフォーラム, P. 231 (1999).
- 16) T. L. Moll and Y. Tarui: "A New Solid State Memory Resistor", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. ED-**10**, 338 (1963).
- 17) W. I. Kinney, W. Shepherd, W. Miller, J. Evans, and R. Womack: "A Nonvolatile

- memory cell based on ferroelectric storage capacitors", *IEDM Tech. Digest*, P. 850 (1987).
- 18) S. S. Eaton, D. B. Butler, M. Parris, D. Wilson, and H. McNellie: "A ferroelectric nonvolatile memory", *ISSCC Digest of Technical papers*, P. 130 (1988).
 - 19) Eiji Fuji and Kiyoshi Uchiyama: "First 0.18 μm SBT-Based Embedded FeRAM Technology with Hydrogen Damage Free Stacked Cell Structure", *Integr. Ferroelectr.* **53**, 317 (2003).
 - 20) R. Zambrano: "Challenges for Integration of Embedded FeRAMs in the sub-180 nm Regime", *Integr. Ferroelectr.* **53**, 247 (2003).
 - 21) Shoichi Masui, Shunsuke Fueki, Koichi Masutani, Amane Inoue, Toshiyuki Teramoto, Tetsuo Suzuki, and Shoichiro Kawashima: "The Application of FeRAM to Future Information Technology World", *Topics in Applied Physics* **93**, 271 (2004).
 - 22) N. W. Jang, Y. J. Song, H. H. Kim, H. J. Joo, J. H. Park, H. Y. Kang, S. Y. Lee, and Kinam Kim: "Novel Common Cell Via and Etch Stopper Technology for 0.25 μm 1T1C 32 MBIT FRAM", *Integr. Ferroelectr.* **53**, 299 (2003).
 - 23) J. H. Park, H. H. Kim, N. W. Jang, Y. J. Song, H. J. Joo, H. Y. Kang, S. Y. Lee, and Kinam Kim: "Novel Damage Curing Technology on One-Mask Etched Ferroelectric Capacitor for Beyond 0.25 μm FRAM", *Integr. Ferroelectr.* **53**, 307 (2003).
 - 24) R. Bruchhaus, T. Ozaki, U. Ellerkmann, J. Lian, Y. Kumura, H. Kanaya, M. Yabuki, T. Tsuchya, A. Hilliger, U. Egger, K. Tomioka, B. K. Moon, H. Itokawa, H. Zhuang, K. Natori, G. Beitel, S. Sugimoto, K. Yamakawa, I. Kunishima, and N. Nagel: "Novel Chain Stack Capacitor for 32 Mb FeRAM and Beyond", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **748**, 3 (2003).
 - 25) International Technology Roadmap for Semiconductors 2003 Edition: "Front End Processes", (2003).
 - 26) Masaru Oikawa and Kohji Toda: "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films by an electron beam evaporation technique", *Appl. Phys. Lett.* **29**, 491 (1976).
 - 27) S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, and K. El-Assal: "rf planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films", *J. Appl. Phys.* **54**, 6601 (1983).
 - 28) K. Sreenivas and M. Sayer: "Characterization of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films deposited from multi-element metal targets", *J. Appl. Phys.* **64**, 1484 (1988).
 - 29) S. B. Krupanidhi, H. Hu, and V. Kumar: "Multi-ion-beam reactive sputter deposition of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films", *J. Appl. Phys.* **71**, 376 (1992).
 - 30) Jong-gul Yoon, B.S.Kang, J. D. Kim, T. W. Noh, T. K. Song, Y. K. Lee, and J. K. Lee: "Mechanism of Charge Retention Loss in Ferroelectric $\text{Pt}/\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{Pt}$ Capacitors and Its Relation to Fatigue and Imprint", *Integr. Ferroelectr.* **53**, 401 (2003).
 - 31) Gwo Jamn, Kuo-Shung Liu, and I-Nan Lin: "Deposition of Large-Area Graded $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition", *Integr. Ferroelectr.* **31**, 77 (2000).

- 32) W. C. Goh, S. Y. Xu, S. J. Wang, and C. K. Ong: "Microstructure and growth mode at early growth stage of laser-ablated epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films on a SrTiO_3 substrate", *J. Appl. Phys.* **89**, 4497 (2001).
- 33) H. Du, D. W. Johnson, Jr., W. Zhu, J. E. Graebner, G. W. Kammlott, S. Jin, J. Rogers, R. Willett, and R. M. Fleming: "Growth and measurements of ferroelectric lead zirconate titanate on diamond by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.* **86**, 2220 (1999).
- 34) Guanghua Yi, Zheng Wu, and Michale Sayer: "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties", *J. Appl. Phys.* **64**, 2717 (1988).
- 35) Soon Yong Kweon, Woo Seok Yang, Seung Jin Yeom, Nam Kyeong Kim, Eun Seok Choi, and Jae Sung Roh: "FABRICATION OF MEGA-BIT FeRAM WITH BOTH STACKED $\text{Pt}/\text{SBTN}/\text{Pt}/\text{IrO}_x/\text{Ir}$ CAPACITOR AND $0.25 \mu\text{m}$ CMOS DESIGN RULE", *Integr. Ferroelectr.* **37**, 57 (2001).
- 36) June Key Lee, Moon-Sook Kee, Sungho Hong, Wanin Lee, Young Kyun Lee, Sangmin Shin, and Youngsoo Park: "Liquid Deliberly Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films for High-Density Ferroelectric Random Access Memory Application", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6690 (2002).
- 37) Shoji Okamoto, Shintaro Yokoyama, Yoshihisa Honda, Gouji Asano and Hiroshi Funakubo: "Crystal Orientation Dependence on Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Thick Films Grown on Si Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Depositon", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 6567 (2004).
- 38) Yutaka Nishioka, Takeshi Masuda, Masahiko Kajinuma, Takakazu Yamada, Masaki Uematusu, and Koukou Suu: "Preparation of PZT Thin Films by Liquid-Source MOCVD Using of Cyclohexane Solvent", *Integr. Ferroelectr.* **59**, 1445 (2003).
- 39) Yohei Otani, Norikazu Abe, Soichiro Okamura, and Tadashi Shiosaki: "Influence of Post-Annealing on the Characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films Deposited by Liquid Delivery MOCVD Using a Cocktail Solution", *Integr. Ferroelectr.* **59**, 1475 (2003).
- 40) Narayan Solayappan, Robert W. Grant, Larry D. McMillan, Carlos A. Paz de Araujo: "Method and apparatus for misted liquid source deposition of thin film with reduced mist particle size", *U. S. Patten* **6,116,184**, September 12 (2000).
- 41) C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott: "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes", *Nature* **374**, 627 (1995).
- 42) B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee and W. Jo: "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", *Nature* **401**, 682 (1999).
- 43) Takashi Nakamura, Yuichi Nakao, Akira Kamisawa, and Hidemi Takasu: "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films on electrodes including IrO_2 " *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1522 (1994).
- 44) B. Sih, A. Jung, and Z.-G. Ye: "Effects of silver doping on ferroelectric $\text{S}_7\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", *J. Appl. Phys.* **92**, 3928 (2002).

- 45) Jun Zhu, Rong Hui, Xiang Yu Mao, Wang Ping Lu, Xiao Bing Chen: "Properties and lanthanum distribution of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{SrBi}_{4-y}\text{La}_y\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ intergrowth ferroelectrics", *J. Appl. Phys.* **94**, 5143 (2003).
- 46) "DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLLAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2002 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)", Official Journal of the European Union, L37, 24 (2003).
- 47) "DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLLAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment", Official Journal of the European Union, L37, 19 (2003).

第2章 微細ミスト発生器の設計開発と性能評価

2.1 緒言

本章では微細ミスト発生器の開発とその性能について述べる。微細ミストを選択的に生成するには、まず液体を霧化し、次に発生したミストから粗粒ミストを取り除く必要がある。液体の霧化方式としてはノズル噴霧方式や超音波方式等があるが、ここでは装置の簡単化の観点から超音波霧化方式を採用し、使用する前駆体溶液に対し、励振周波数、パッキン材等を含めて現時点で最適と思われる構成とした。しかし、それにより発生するミストの最頻度径は $1.7\ \mu\text{m}$ と見積もられ、目的を達するには不十分であった。

そのため、微細ミストの選択的生成のためには、次の粗粒ミストの除去プロセスがより重要となる。粉体の分野では粗粒粒子の捕集にカスケードインパクトが多用される。これは、粒子サイズにより流体への追従性が異なることを利用して粗粒粒子のみを選択的に捕集する方法である。本研究では、このカスケードインパクトを基本とし、インパクト部に超音波を励振し、捕集した粗粒ミストを粉砕して微粒ミストをより効率的に生成するための超音波リファイナーを新たに開発した。ここでは、開発した微細ミスト発生器に関し、インパクトに超音波を励振した場合としない場合の生成ミストの粒度分布を測定し、超音波リファイナーの有効性を実証する。

2.2 超音波霧化による微細ミストの生成

2.2.1 霧化方法の選択とミスト発生機構

液体の霧化には圧力、遠心力、気体エネルギー、振動・音波・音響エネルギーなどの力学的エネルギーや、電気エネルギー、熱エネルギーなどが利用されている。外部からこれらのエネルギーを液体に加えることにより、液柱、液膜、液滴の不安定化を進行させ、一次分裂、二次分裂等により、最終的には単独の小さな噴霧液体が形成される¹⁾。一般に、液体の霧化に圧力や気体エネルギーを用いた場合、複雑なノズル設計に加え、数 MPa の加圧や、数百 m/s の気流を必要とする。これに対し、ピエゾセラミックス振動子による超音波エネルギーを利用した霧化は、複雑な噴孔ノズル等を要せずに比較的簡便に微粒子が得られる特徴を持ち、加湿器、吸入器、プリンターなどに広く応用されている。一般的な利点としては、①比較的高濃度の分散粒子を得ることができる。②霧化装置の構成等の簡便化。③ノズル噴霧よりも微細なミストの生成も可能になる。④霧化器の小型化と低コスト化を図ることも容易であるなどが挙げられる。そこで、本研究はこの超音波霧化法を霧化器の原料霧化方法として選択した。

超音波エネルギーによる液体霧化のメカニズムは一般に次のような原理で説明される。液

体に超音波エネルギーが与えられると、液体は自重のために高周波振動に追従できないことから、液面や液内部に励振周波数に応じた波長のキャピラリ波(capillary wave)や、キャビテーション(cavitation)が作り出される。これらの気泡は液体の表面で無数のキャピラリ波をつくりながらお互いに衝突し、波の振幅が大きくなっていく。キャピラリ波の振幅が十分に大きくなり、液体が連続でしようとする力が減少して表面張力以下となると、図 2.1 に示したモデルのように、波の山が弾けて非常に細かな小滴が弾き出されてミストになる²⁾。液体表面に現れるキャピラリ波の波長と、励振された超音波の周波数には密接な関係があり、次の関係が成り立つことが実験的に確かめられている。

$$\lambda = \left(\frac{8\pi T}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-1)$$

ただし、 λ (m):キャピラリ波の波長、 f (Hz):超音波の励振周波数、 T (N/m):液体の表面張力、 ρ (kg/m³):液体の密度である。このようなキャピラリ波から弾き出されるミストの最頻度径 D (m)とキャピラリ波長の関係は、次式で示すように 0.34 倍となることが、Lang により水と油の超音波霧化実験から確かめられている³⁾。

$$D = 0.34\lambda = 0.34 \left(\frac{8\pi T}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2-2)$$

一方、発生するミストの粒度分布としては、次式で表される対数正規分布が適用できることが広く認められている。

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi d \ln \sigma_g}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d - \ln D}{\ln \sigma_g} \right)^2 \right\} \quad (2-3)$$

ただし、 d (m):粒子径、 D (m):最頻度径である。また、幾何標準偏差 σ_g は、粒径測定値の累積頻度から次の関係式で求められる。

$$\sigma_g = \frac{d_{84.13}}{d_{50}} = \frac{d_{50}}{d_{15.87}} \quad (2-4)$$

ただし、 $d_{84.13}$ 、 d_{50} 、 $d_{15.87}$ はそれぞれ累積頻度が 84.13、50、15.87%となるときの粒子径であ

る。図 2.2(a)にプロットした点は、Barreras らが励振周波数 1.6 MHz で霧化した水の粒度分布測定結果の抜粋である⁴⁾。これを例に粒度分布に対数正規分布を適用してみる。まず最頻度径は 4 μm 程度であることが図中から見積もられる。また、累積頻度は粒度分布から図 2.2(b)のようにプロットでき、これから $d_{84.13}$ 、 d_{50} 、 $d_{15.87}$ がそれぞれ 7.0、4.0、2.3 μm と求まる。これらの値を式 2-4 に代入すると、幾何標準偏差は 1.76 と求まる。このようにして求めた最頻度径と幾何標準偏差の値を用いて式 2-3 から対数正規分布を求めると図 2.2(a)の実線となり、実測値とよく一致することが分かる。これにより、ミスト粒度分布へは通常の正規分布ではなく、対数正規分布の適用が妥当であることが確認できる。

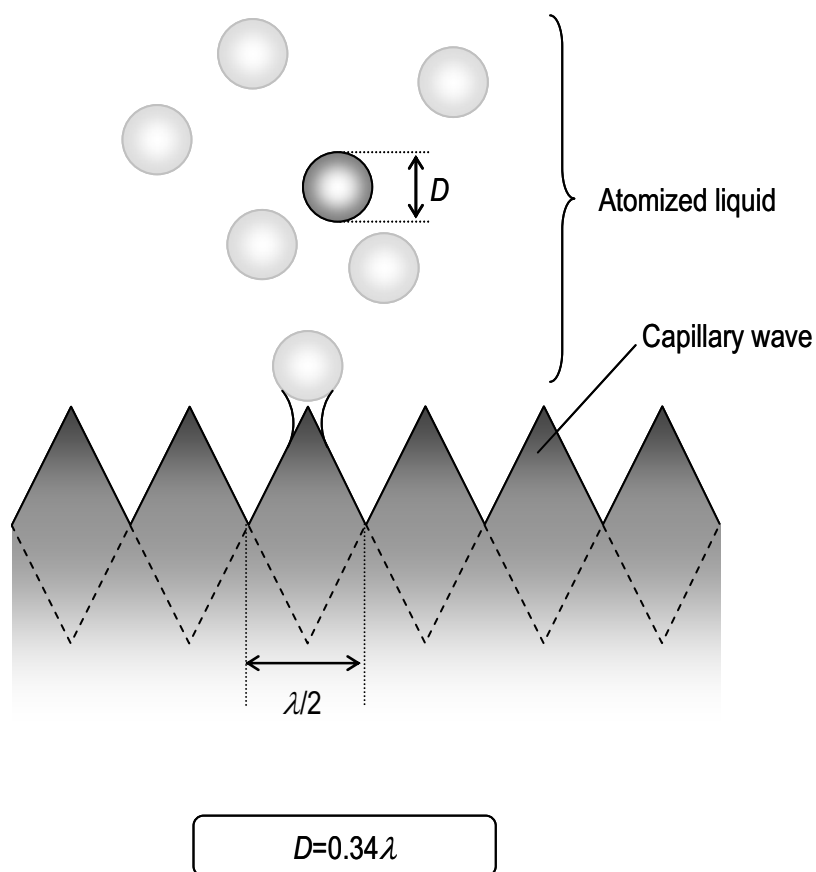
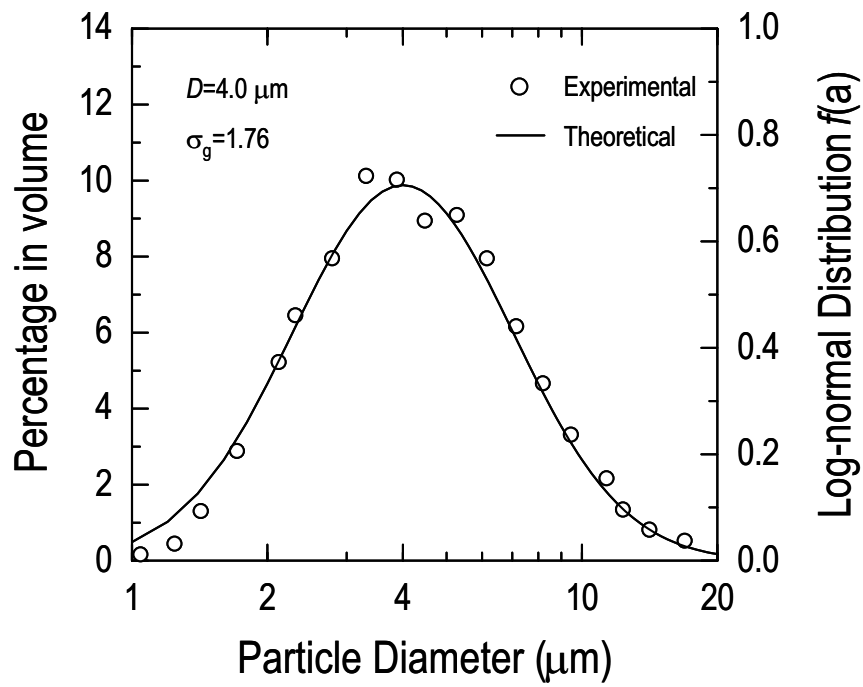
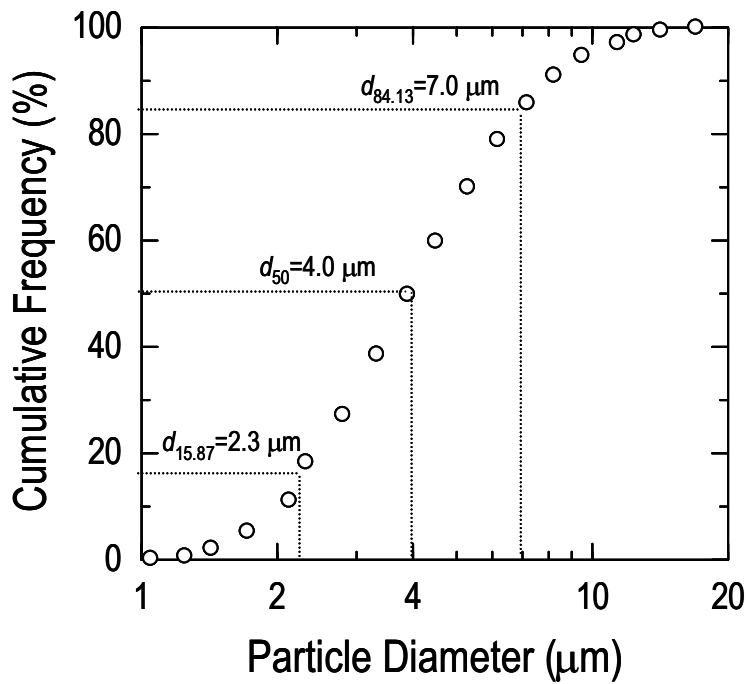


図2.1 超音波による液体霧化において、液面でのキャピラリ波の発生と、その破砕により液体が霧化される機構の模式図



(a)



(b)

図2.2 励振周波数1.6 MHzにおける水の超音波霧化での粒度分布実測例⁴⁾とその対数正規分布(a)および実測例の累積頻度(b)

2. 2. 2 超音波霧化器の設計

MD 法はミスト化する出発原料に CSD 法と同様の前駆体(precursor)溶液を用いる。ただし、前駆体溶液の単独での超音波霧化では十分な量のミストが得られないことから、これを霧化が容易な有機溶媒に希釈して用いなければならない。そこで、霧化器による希釈前駆体溶液の霧化実験を行い、霧化が可能となる希釈比を決定する必要がある。開発する霧化器の超音波駆動部には、一般に入手が可能なものでは最も励振周波数が高い 2.4 MHz の本多電子(株)製 HM-2412 を用いた。これを図 2.3 に示すとともに、その主な仕様を表 2.1 に示す。試作した霧化器には、図 2.4 に示すように三つの振動子を取り付け、より多くの霧化量が得られるようにした。このとき、液面では形成された液柱が崩れる際に、キャピラリ波とは無関係な非常に大きな飛沫が生じることがある。そこで、N₂ キャリアガスによりミストを搬送する際に、この飛沫がミストに混入して取り出されるのを防ぐために、ユニット内部の構造を二重円筒構造とした。これにより、重い飛沫がキャリアガスの流れる天井付近まで舞い上がることはないので、ミストだけが搬送されることが期待される。

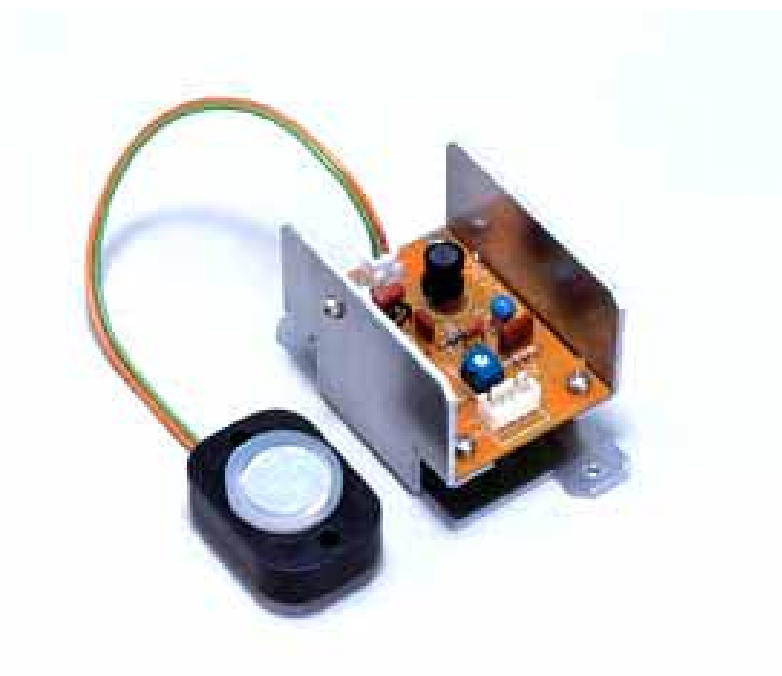


図2.3 超音波霧化実験に用いた励振周波数2.4 MHzの超音波振動子ユニット(HM-2412)

表2.1 超音波振動子ユニット(HM-2412)の主な仕様

Primary specifications	
Atomization capacity	250 ± 50 ml/h (water, 25°C)
Exciting sound frequency	2.4 MHz
Number median particle diameter	3 μm (water)
Packing material	Silicone rubber
Rated input voltage	DC-24 V
Consumption current	550 mA
Longevity	10,000 h

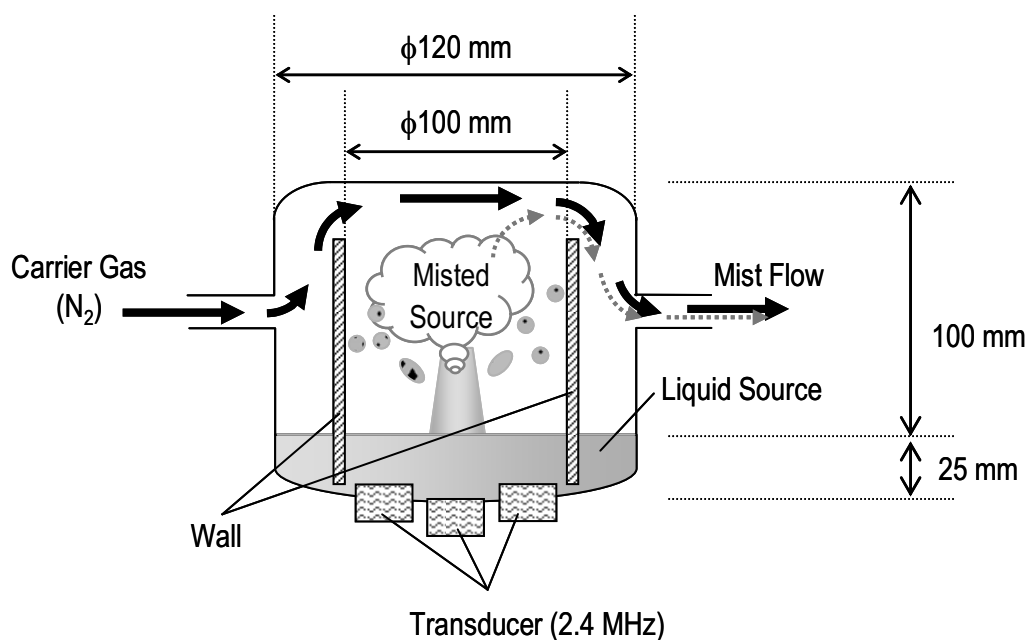


図2.4 希釈前駆体溶液の超音波霧化実験のために試作した霧化器の概略図

2. 2. 3 前駆体溶液の溶媒希釈による原料溶液の調製

本研究では(株)高純度化学研究所が開発した二種類の前駆体溶液を使用した。一つは PZT-17TM といい、n-Octane をベースに調製されている。また、もう一つは PZT-17TM-MEK といい、Methyl Ethyl Keton (MEK)をベースとしている。何れも金属含有量は 17 wt%となっている。そこで、これらを希釈する有機溶媒には、前駆体溶液との親和性の観点から n-Octane と MEK を用いた。霧化が可能な希釈比を決定するために、まず n-Octane ベースの原料について、二種類の有機溶媒と混合し、希釈比を変化させて霧化の有無を確認した。この結果、n-Octane を希釈溶媒に用いた場合、10 倍以上に希釈しても、目視ではほとんど霧化が確認できなかった。一方、MEK で希釈した場合は 3 倍でミストの発生が確認でき沈殿物の発生も無かった。そこで、このときの霧化量を測定するために、発生したミストを 30 分間、キャリアガス流量 1 slm で排気し続け、霧化器内の溶液残量から減少量を計測した。その結果、15 cc 減少していたことから、霧化量は 0.5 cc/min であることがわかった。仮に、これが 6 inch ウェハに全て付着すると考えると、粗粒ミストの除去により付着率が 1%になったとしても、堆積速度はおよそ 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ となり、霧化量としては十分であると判断できる。この結果より、希釈溶媒は MEK に決定し、希釈割合 3 倍で原料溶液を調製した。また、PZT-17TM-MEK についても、MEK による 3 倍希釈で n-Octane ベースと同等の霧化量が得られることを確認できたことから、同様に原料溶液を調製した。

一方、図 2.5 に示すように、超音波振動子は霧化器底部にパッキンを介して取り付けられており、これにより気密が保たれている。したがって、気密性の維持やメンテナンス性、コンタミ抑制の観点から、MEK に対して使用可能なパッキン材を選定する必要がある。そこで、霧化ユニットの標準装備となっているシリコンゴム、O-リング材として一般に広く使用されるフッ化ゴム(バイトン®)、およびバイトンの主鎖部をテフロン構造に置き換えたカルレッツ®の三種類を、パッキン材の選定候補として膨潤試験により検討した。このとき使用するパッキン材はそれぞれ大きさ $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ に切り出したものを用いた。これを、MEK に室温で 10 時間浸漬し、取り出したパッキン材の大きさをノギスにより計測した。これを、膨潤度を次式のように定義して評価した。

$$\text{膨潤度}(\%) = \frac{\text{浸漬後の体積増加分} dV}{\text{浸漬前の体積} V} \times 100 \quad (2-5)$$

この結果、膨潤度はシリコンゴムでは 13%、バイトンでは 45%となっていた。これらは、何れも長期間の実用は難しいと思われる。しかし、カルレッツでは、膨潤度が 0%であった。これより、パッキン材としてカルレッツを使用すれば、MEK を希釈溶媒に用いても、長期間メンテナンスを必要とせず、且つコンタミの発生が無い状態で使用できると見込まれることから、パッキン材としてこれを選択した。

MEKにより調製した原料溶液は、ほとんどがMEKで構成されていることから、その物性値もMEKと同一と見なすことができると思われる。そこで式2-2から、MEKの物性値(表面張力 $T=24.6\text{ N/m}$ 、密度 $\rho=810\text{ kg/m}^3$)を用いて、超音波霧化により発生する原料ミストの最頻度径を求めると、図2.6の関係が得られる。本研究で用いる励振周波数2.4 MHz付近を図中に拡大して示した。これにより、原料ミストの最頻度径は $1.7\text{ }\mu\text{m}$ となることがわかる。また、粒度分布についても、2.2.1で述べたBarrerasらの実験結果から導き出される幾何標準偏差の値1.76を引用すれば、おおよその分布を推測することも可能である。式2-3の対数正規分布から見積もった原料ミスト粒度分布を図2.7に示す。これにより、微細なミストによるMD成膜を実現するためには、この分布中から粗粒ミストを除去する必要があることが分かる。しかし、霧化用途の超音波振動子は、開発段階の特殊なものでも励振周波数5 MHz程度までしか開発されておらず、最頻度径を本研究の $1.7\text{ }\mu\text{m}$ よりも大幅に微細化することは技術的に難しい。また、如何に最頻度径を小さくしようとも、必ず粒度分布中には粗粒ミストが含まれるため、何れにせよ粗粒ミストを取り除くためのミストリファイナー開発は必須となる。ただし、そのために殆どのミストが取り除かれてしまうのでは収率の観点から現実的ではない。以上より、ここでの開発した霧化器から発生すると見積もれた粒度分布より、粗粒ミストの選別・除去については、最頻度径が $0.3\sim 0.4\text{ }\mu\text{m}$ 程度になるようミストリファイナーを設計するのが妥当であると判断した。

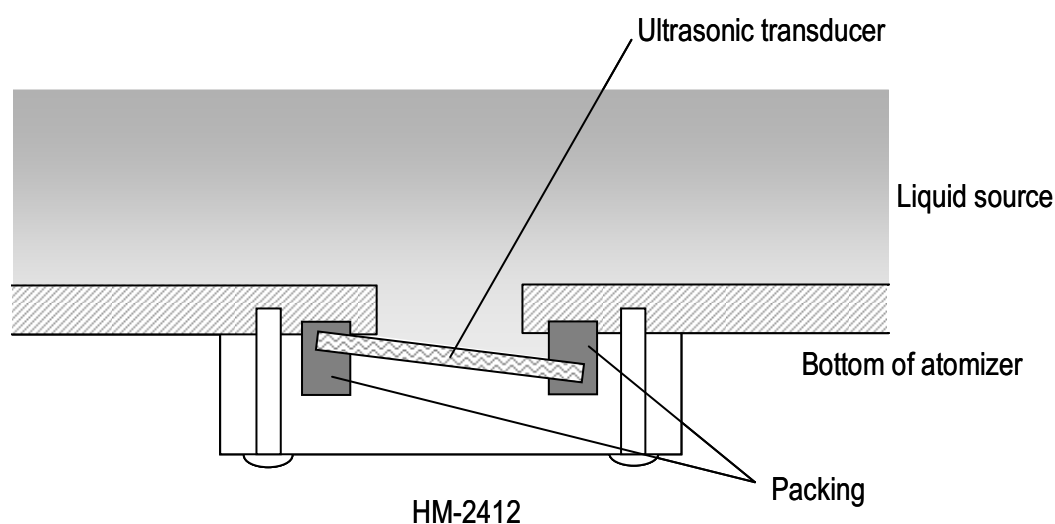


図2.5 パッキンを用いて霧化器底部に組み込んだ超音波振動子ユニット(HM-2412)の取り付け概略図

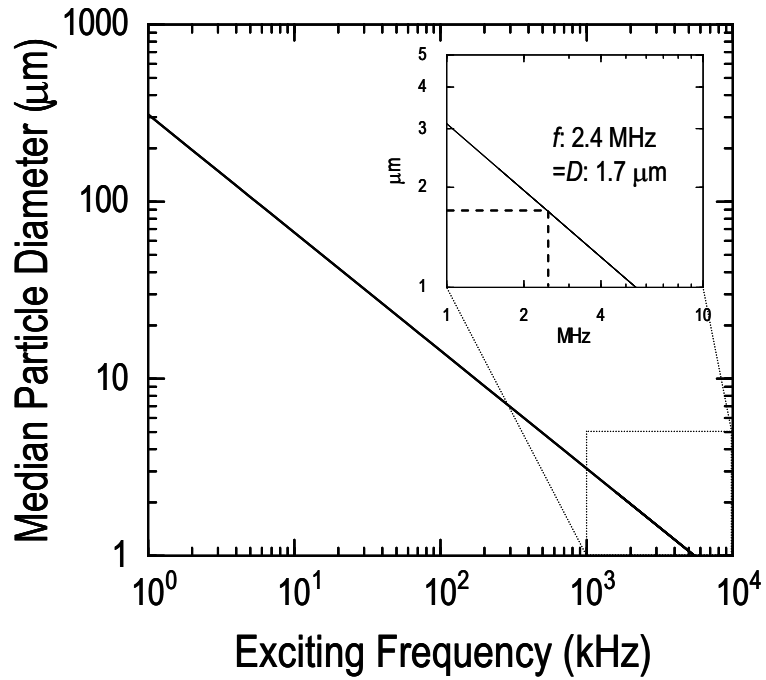


図2.6 MEKの物性値を用いて求めた超音波霧化により発生するミストの最頻度径と励振周波数の関係

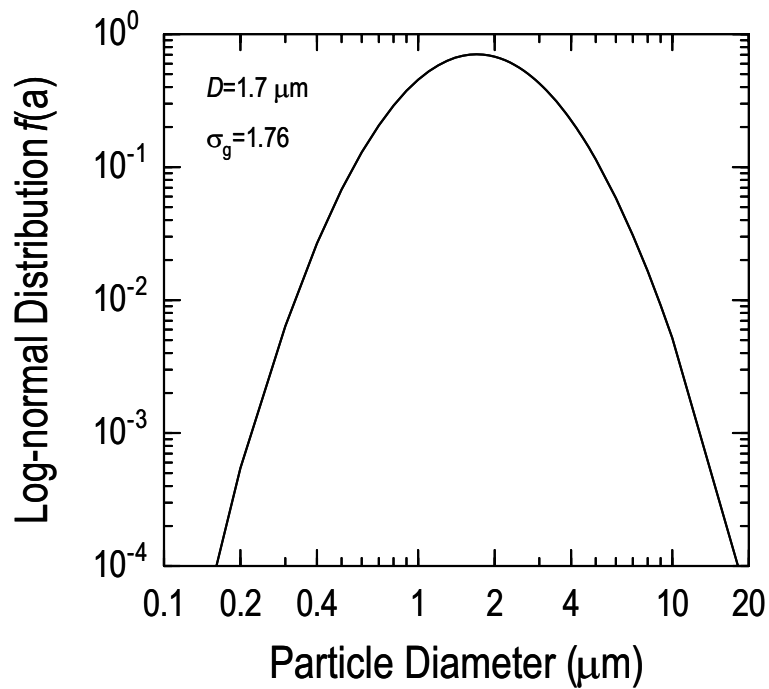


図2.7 Barrerasらの実験結果をもとに見積もった励振周波数2.4 MHzにおける発生原料ミストの対数正規分布

2.3 粗粒ミスト捕集のためのミストリファイナー開発

2.3.1 粗粒ミスト捕集方法の選択とその捕集原理

大量のエアロゾルから粒子のみを分離採取することをエアロゾル粒子の捕集という⁵⁾。一般に、1 μm 以上のエアロゾル粒子の捕集には、繊維状ろ紙などを利用したフィルター捕集法^{6,7)}や、捕集板(impactor)上への沈着を原理とするインパクト法が^{8,9)}用いられる。また、捕集板を数段直列に連結したものをカスケードインパクト(cascade impactor)という。これは、大気中の環境汚染物質の分析を目的とした空中浮遊微粒子の捕集¹⁰⁻¹²⁾や、医療分野における薬剤エアロゾルの発生能力試験¹³⁾など、多様な粒子の捕集用途に広く用いられている。

インパクト法の粒子捕集は、流体の流れの方向を急変させると粒子が流体から分離されることを利用している。すなわち、図 2.8 に示すように、急変した流体の流れに追従できる粒子は出口から流体とともに取り出されるが、追従できない粒子はインパクトに衝突して捕集される。このとき、運動方程式をもとに粒子の流体への追従性を定量的に表したのがストークス数であり、次式で表される¹⁴⁾。

$$Stk = \frac{\rho_0 d_p^2 V_0 C_c}{9\mu W} \quad (2-6)$$

$$C_c = 1 + 2.514 \frac{\lambda}{d_p} + 0.80 \frac{\lambda}{d_p} \exp\left(-0.55 \frac{d_p}{\lambda}\right) \quad (2-7)$$

ただし、 ρ_0 (kg/m³):粒子密度、 d_p (m):粒子径、 V_0 (m/s):流体の平均流速、 W (m):ノズル径、 μ (Pa・s): 流体の粘度、 C_c :カニングム補正係数、 λ (m):流体の平均自由行程である。

また、式 2-6 は、微細な粒子を扱う場合のように、流体を連続体と見なすことが出来ない条件においても運動方程式が成立するように、カニングム補正係数が掛けられている。微細粒子の場合に流体が連続体と見なせなくなる理由は、粒子サイズが流体分子の平均自由行程に近づくため、このとき粒子の中には流体分子との衝突による運動量交換を免れスリップするものが生じるからである。そのため現実には流体の粘度 μ が低下し、運動方程式との間にズレが生じる。カニングム補正係数は、このような現実と運動方程式との間のズレを補正するもので、粒子サイズが 1 μm 以下で必要となる。式 2-7 は、カニングム補正係数の算出に用いられる一般式で、Millikan の実験値をもとにした実験定数が用いられている。これにより、ストークス数は $d_p \gg \lambda$ では粒子サイズの減少とともに急激に小さくなるが、粒子サイズが極端に微細になってくると、その減少傾向が緩やかになる。

図 2.9(a)に、実際にインパクトで捕集される粒子の割合(捕集効率 E ; impactor efficiency)と、粒子サイズごとに求められたストークス数の平方根の関係を示した例を示す⁸⁾。これは捕

集効率曲線といい、インパクトの性能評価に多用されている。尚、ここではノズルの穴の形状による違いも示されており、破線が四角形、実線が円形の場合を指している。また、ノズルから吹き出した粒子の 50%がインパクトに捕集されるとき粒子径を EOD(effective cut-off diameter)または 50%捕集径といい、このときのストークス数平方根を \sqrt{Stk}_{50} と表す。ここでは粗粒側の $\sqrt{Stk} > 1$ では粒子のほとんど捕集されていることから、粒子が流体の流れに追従していないことが分かる。逆に、微細径側の $\sqrt{Stk} < 0.3$ では粒子が流体の流れに追従するようになり、インパクトでの捕集が難しくなっていくことがわかる。さらに、このような捕集曲線の特徴を示す急峻さに注目すると、次式で表されるレイノルズ数 Re の値により変化が見られる。

$$Re = \frac{2\rho_{\text{gas}} W V_0}{\mu} \quad (2-8)$$

ただし、 ρ_{gas} (kg/m^3):流体の密度、 W (m):ノズル径、 V_0 (m/s):流体の平均速度である。また、図 2.9(b)のように、捕集効率曲線にはノズルからインパクトまでの距離 S とノズル径 W の比 (S/W)に依存した傾向も見られる。Marple らは、鋭い捕集効率曲線を得るためには、レイノルズ数、 S/W 比について、以下の条件を満たす必要があることを報告している。

- (1) レイノルズ数(Re)が 100~3000 の間である。
- (2) ノズルの先端からインパクトまでの距離とノズル径の比(S/W)が 1~5 の範囲となっている。

また、インパクトの捕集効率は、その形状寸法により異なるのはもちろんのこと¹⁵⁾、捕集対象としている粒子が液相か固相かによっても異なる。さらに、同じ液相でも油滴やポリエチレングリコール(PEG)、オレイン酸のように粘度が異なれば、やはり捕集挙動に違いが現れてくる¹⁶⁻¹⁸⁾。一般にインパクトが捕集できる粒子のサイズは 0.5~20 μm 程度とされているが、捕集条件の工夫により、さらに微細な粒子の捕集も可能となる。例えば、減圧吸引により実質的に流速を早め、捕集対象粒径を 0.1 μm 程度まで拡大した例^{9, 19, 20)}や、インパクトを低温で用いた場合の捕集効率向上例などが報告されている²¹⁾。MD 法へのインパクト応用に関しては、ミスト中に占める粗粒ミストを捕集することにより、粒度分布の中心粒径を 0.35 μm 程度に微粒化した例があるが²²⁾、捕集メカニズムの観点から体系的に議論した例は報告されていない。インパクト法をより有効にミストの捕集に利用するためには、理論的な捕集メカニズムに基づいてインパクトを設計する必要がある。

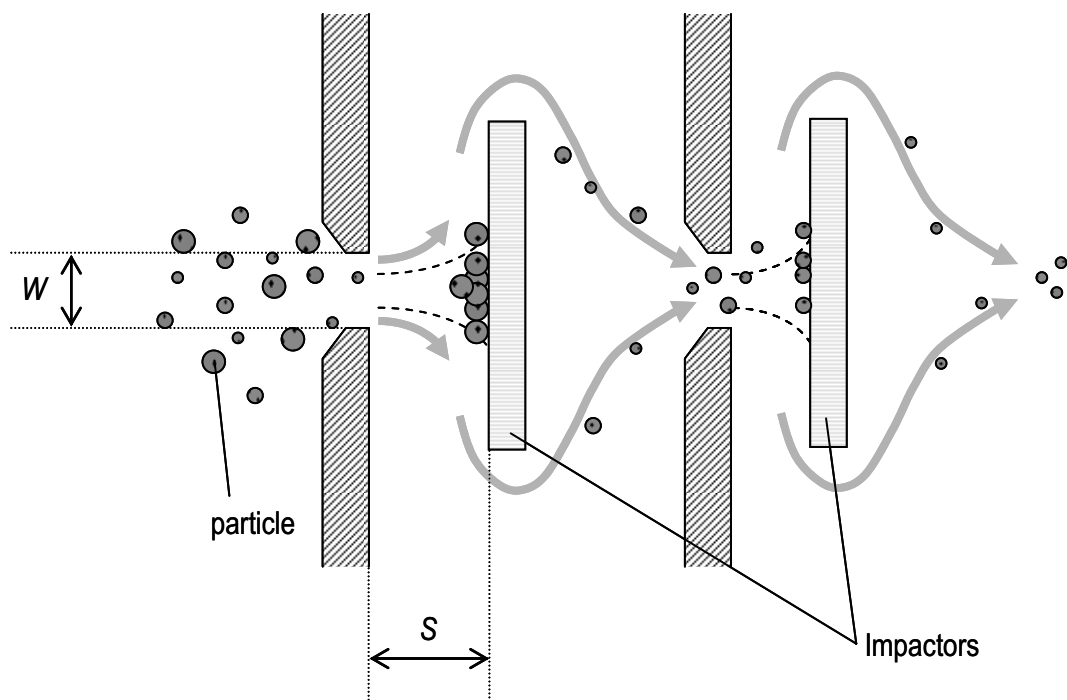
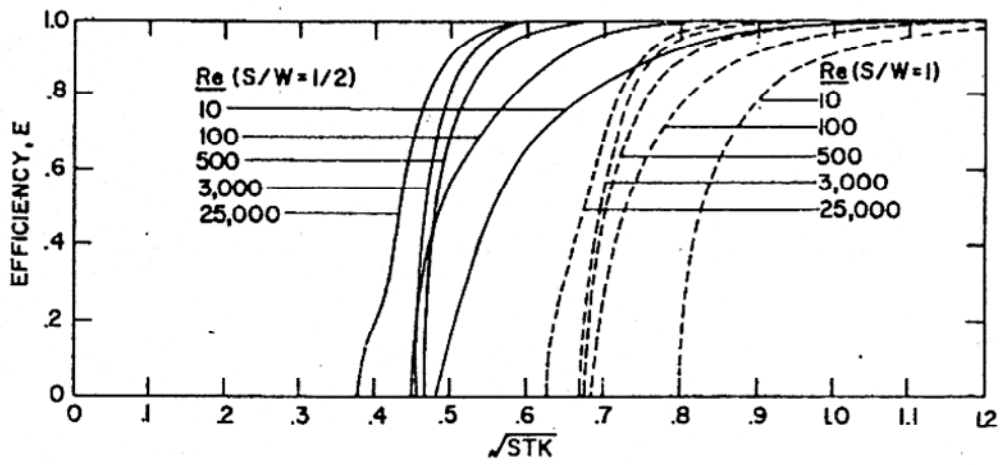
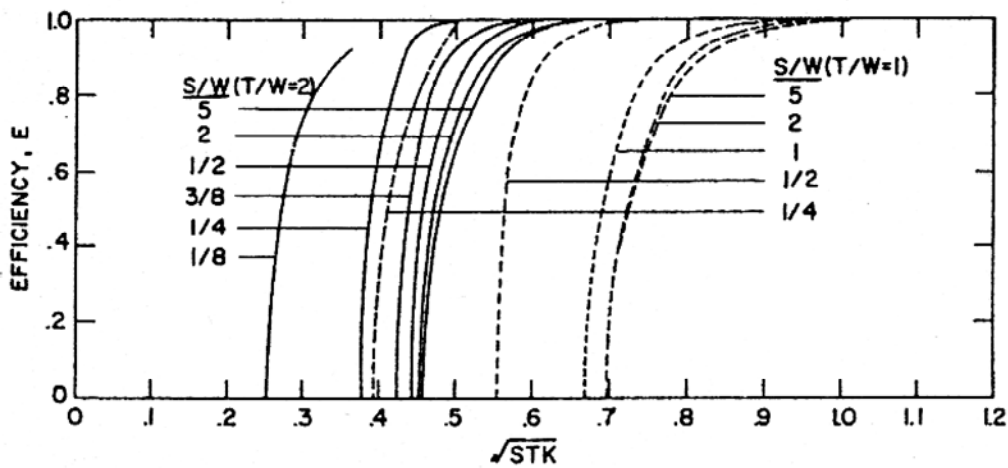


図2.8 流体の流れの方向を急変させ、大きな粒子ほど流れに追従できずに分離されることを利用したインパクト法の粒子捕集模式図



(a)



(b)

----- Rectangular nozzle —— Round nozzle

図2.9 Marpleらのインパクトによるラテックス粒子の捕集実験で得られた捕集効率曲線のレイノルズ数による変化(a)およびノズル-インパクト間距離による変化(b)⁸⁾

2.3.2 カスケードインパクトを利用したリファイナーの設計

インパクトやノズルなどから構成されるミスト微粒化のためのシステムを、本研究ではリファイナーと呼称する。リファイナーのミスト分離性能を高めるためには、レイノルズ数が100~3000となる範囲で捕集を実施する必要があることは既に述べた。式 2-8 で示されるとおり、この値はノズル径とミストの流速により決定される。

ノズル径の大きさとしては、ミストが搬送過程で凝集するのを防ぐ観点から、ある程度大きいことが望ましい。しかし、あまりに径が大きいと流速が小さくなってしまい、捕集性能が低下する。そこで、ミストが凝集しない範囲で可能な限りノズルの径を小さくするために、直径 ϕ が1、3、6 mm のノズルを作製し、それぞれの液滴発生の有無を調べた。この結果、 $\phi 1$ mm ではノズル先端に著しく液滴の発生が見られたものの、 $\phi 3$ 、6 mm では液滴発生はなかった。この結果より、ノズルの直径は3 mm とした。

次に、ノズル先端とインパクトとの距離 S を決定する。このとき厄介な問題となるのは、インパクトに捕集されたミストが溜まって形成される捕集面の液膜である。この液膜の厚さは 2~3 mm 程度まで成長するため、ノズルの先端との距離が近いと気流により液膜が跳ね、これがノズル先端に接触する。このため、ある程度はインパクトをノズルから離すのが望ましい。2.3.1 で述べた Marple らの報告によれば、インパクト間距離 S とノズル径 W の比(S/W)が 1~5 の範囲を満たしていれば、高い捕集効率が維持されるとされている。これを基に、本研究ではノズル間距離を S/W 比が 5 となる 1.5 cm に設定した。また、ノズルは壁面から突起した構造とし、壁面に付着したミストが集まり生じた液滴が壁を伝い流れてノズルの穴を塞ぐことがないように工夫した。設計したインパクトの構成を図 2.10 に示す。

一方、 N_2 キャリアガス流量についても、この構造において Marple らが示したレイノルズ数 100~3000 になる範囲の流量を求めておく。ここで設計したインパクトでは、図 2.11 に示すように、キャリアガス流量を 0.4~13 slm の範囲内に設定する必要があることが分かる。

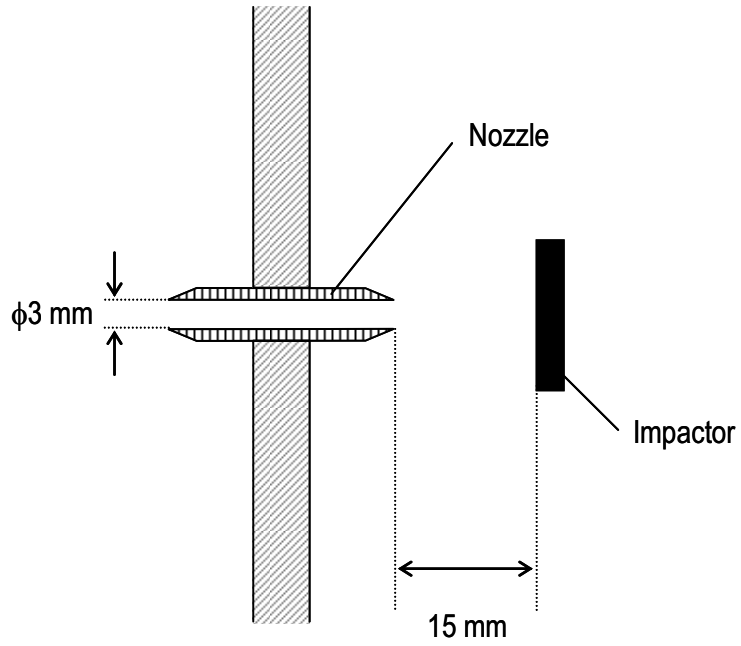


図2.10 本研究で製作したインパクトを用いたリファイナの構成図

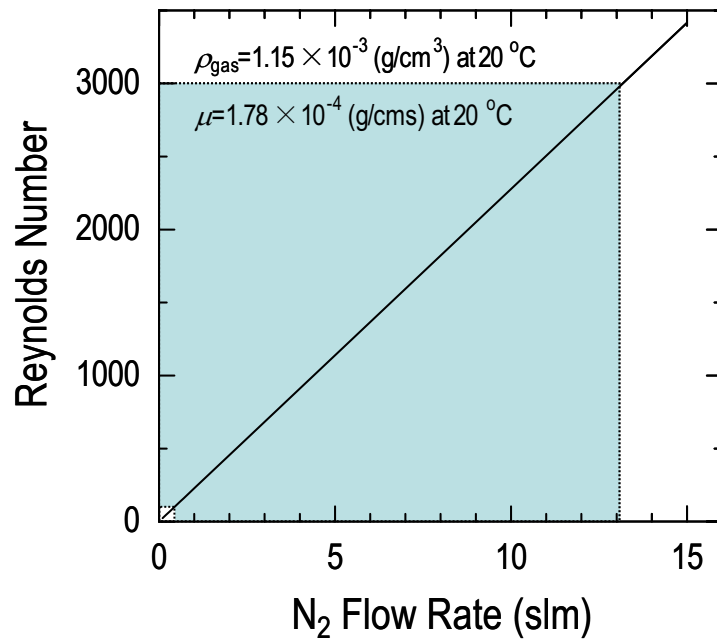


図2.11 本研究で設計したインパクトでのN₂キャリアガス流量とレイノルズ数の関係と、Marpleらのインパクトによる粒子捕集実験において優れた捕集効率を得られた領域との関係

2.3.3 超音波インパクトを利用したリファイナーの設計

インパクトによる粗粒粒子の選別は捕集したミストは利用せずに、ミスト群から取り除くのみであるので、収率の観点から余り効率的でない。そこで、捕集した粗粒ミストを粉碎し、微細ミストを創り出すことを試みた。具体的には、捕集面を超音波励振により機械的に振動させ、衝突した粗粒ミストに衝撃を与える。この新機構を、本研究では超音波リファイナーと名づけた。超音波リファイナーは、前節で設計したステンレス製インパクトを超音波照射ホーンとして使用し、これに 40 kHz のボルト締めランジュバン型振動子を超音波発振源として接着したものを利用した。また発信機の仕様を表 2.2 に示す。この超音波リファイナーは、本来は超音波溶着用途に用いられるものであり、捕集面として使用する先端部は、空気中で振幅 7.5 μm で振動する。したがって、加速度は $4.7 \times 10^5 \text{ m/s}^2$ となる。これは重力加速度の 4.8×10^4 倍にあたり、衝突してきた粗粒ミストに大きな衝撃を与えられることが期待できる。また、捕集面の振動の波高値 15 μm に対し、キャリアガスが振動一周期間に進む距離は流速 1 slm までは小さい。したがって、この範囲では捕集面がキャリアガス流に対して引く時に、ミストが捕集面に衝突することはないと考えられる。

一方、捕集面の振動がミストの流れに与える影響は、捕集面から放射される超音波の放射圧から推察できる。進行平面波が半径 a (m) の球に及ぼす放射圧は、一般に次式で表されることが知られている²³⁾。

$$\bar{p} = \frac{4\pi\beta^6}{k^2} E \cdot F\left(\frac{\rho_0}{\rho_1}\right) \quad (2-9)$$

ただし、 $k=2\pi/\lambda$ 、 $\beta=ka$ 、 $\lambda=v/f$ であり、 ρ_0 (kg/m^3): 空気の密度、 ρ_1 (kg/m^3): ミストの密度、 λ (m): 放射超音波の空気中での波長、 v (m/s): 空気中の音速、 f (Hz): 超音波の周波数である。また、平面波のエネルギー密度 E および関数 F は次式で表される。

$$E = \frac{1}{2} \rho_0 (2\pi f \xi)^2 \quad (2-10)$$

$$F\left(\frac{\rho_0}{\rho_1}\right) = \frac{\left\{1 + \frac{2}{9} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^2\right\}}{\left(2 + \frac{\rho_0}{\rho_1}\right)^2} \quad (2-11)$$

ただし、 ξ (m): 振幅である。半径 1 μm のミストが 20°C の空気中で受ける放射圧を求めると 7.4

$\times 10^{-13} \text{ N/m}^2$ となる。これにより、ミスト粒子が受ける加速度は $7.0 \times 10^{-7} \text{ m/s}^2$ となり、重力加速度の 7.1×10^{-8} 倍となる。したがって、ミストが空気中で受ける加速度は非常に微小であり、インパクト周辺でのミストの流れへの影響は無視しても良いと判断できる。これにより、図 2.12 に示すように、超音波リファイナーは、カスケード型リファイナーと同様の原理で粗粒ミストの流れから分離するとともに、捕集面に向かって飛来してきた粗粒ミストを粉砕して微粒ミストを生成する効果も期待できる。

表2.2 超音波リファイナーとして用いる超音波溶着機の発振機的主要仕様

Primary specifications of ultrasonic refiner	
Exciting sound frequency	40 kHz
Output power	30 W
Horn material	SUS
Rated input voltage	AC-100 V
Consumption current	550 mA

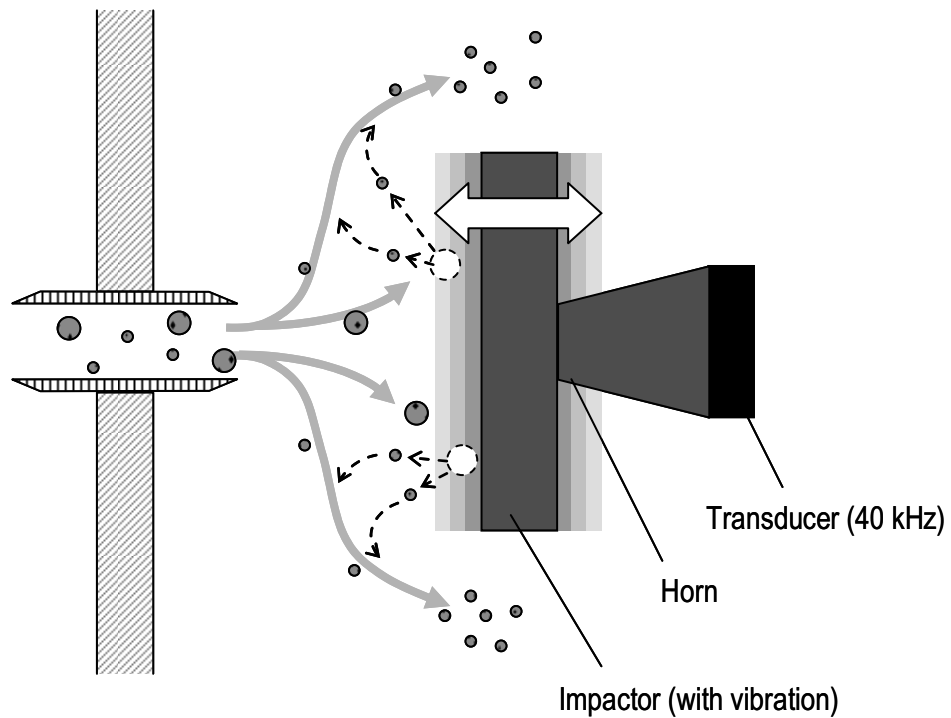


図2.12 超音波リファイナーによる粗粒ミスト粉砕の概念図

2.4 微細ミスト発生器の性能評価

2.4.1 全体構成

本研究において開発した微細ミスト発生器の内部構造を図 2.13 に示す。この発生器は霧化部とミストリファイナー部から成る。霧化部で発生させたミストは、 N_2 キャリアガスによりミストリファイナー部へ搬送される。ミストリファイナー部は、インパクトリファイナーを二段接続して構成した。ただし、二段目のリファイナーは一段目と同一の構成となっており、一段目で捕集を免れた粗粒ミストを捕集するための補助的役割として設置した。本論文では、この二段式のインパクトリファイナーをカスケード型リファイナーと呼称する。一方、超音波リファイナーについては、カスケード型リファイナーの一段目のインパクタにのみ超音波を励振し、二段目はインパクトリファイナーのまま補助的に用いた場合を指して呼称する。ミストリファイナー部で微粒化されたミストは二段目リファイナーの天井部に接続された配管から取り出される。なお、この配管については、図中に破線で示した。

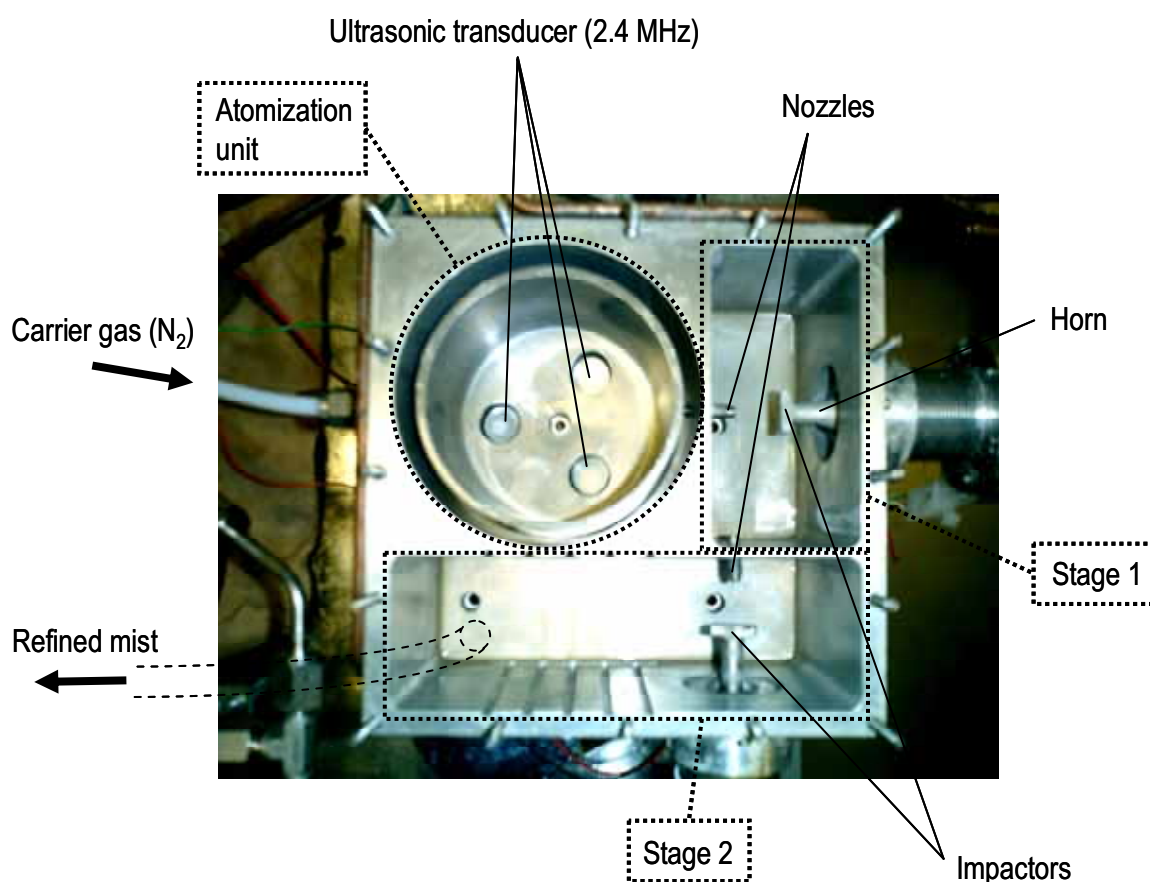


図2.13 本研究で開発した励振周波数2.4 MHzの超音波霧化部と二段式のミスト精細部から成る微細ミスト発生器の内部構造

2. 4. 2 粒度分布の測定条件

開発した微細ミスト発生器の性能評価を粒度分布測定により行った。原料溶液には前駆体溶液(PZT17TM-MEK)をMEKにより希釈し、金属含有量4 wt%に調製したものをを用いた。発生させたミストの粒度分布測定にはワイコフ科学(株)製の分級長可変微分型静電分級装置(Differential Mobility Analyzer with Adjustable Column Length; ACL-DMA)およびアネルバ(株)製のパーティクルカウンタ(DM-100)により測定した。なお、それぞれの測定条件は以下のように決定した。

(1) ACL-DMA 測定条件の決定

ACL-DMA は帯電させた被測定粒子の電場中の移動距離 L が可変長尺型(最大 300 mm)の DMA 装置である。ミストはアメリシウム ^{241}Am を用いた平衡荷電装置により帯電される。この測定系の概略図を図 2.14 に示す。まず、移動距離 L はできるだけ大きな径のミストまで計測可能とするため、最大の 300 mm とした。シースガス流量 Q_{sh} は実用的に使用可能な範囲の中から 5 slm に固定とした。この状態で、内外筒間に印加する電圧を 0.01 kV から上げていくと、8 kV 以上では放電が生じ、安定した測定が不可能となった。そのため、印加電圧範囲は 0.01~8 kV とし、その間の測定点数を測定時間との兼ね合いから 50 点とした。この時の測定粒径範囲は 50~800 nm であった。次に、キャリアガス流量 Q_{ac} の測定範囲を決定した。測定分解能の観点から、 Q_{ac} の最大値は Q_{sh} に対して 20% 以内に設定されなければならない。また、 Q_{ac} が小さすぎると、搬送ミスト量が減少するため、ファラデーカップで検出される電流値が非常に小さくなり、正確な測定が困難となる。そのため Q_{ac} の設定範囲を 0.5~1 slm とした。

実際には、開発した霧化ユニットで得られるミストの最頻度径はおよそ 1.7 μm と見積もられているため、本来ならば最低でも 2 μm 程度まで測定すべきであるが、そのためには、 Q_{sh} を 2 slm 程度まで減らす必要がある。しかし、この場合は Q_{ac} が 0.4 slm までに限定されてしまう為、検出される電流が測定限界を超えて微小となってしまう。これにより、粒径が 800 nm を超えるミストの測定は断念した。

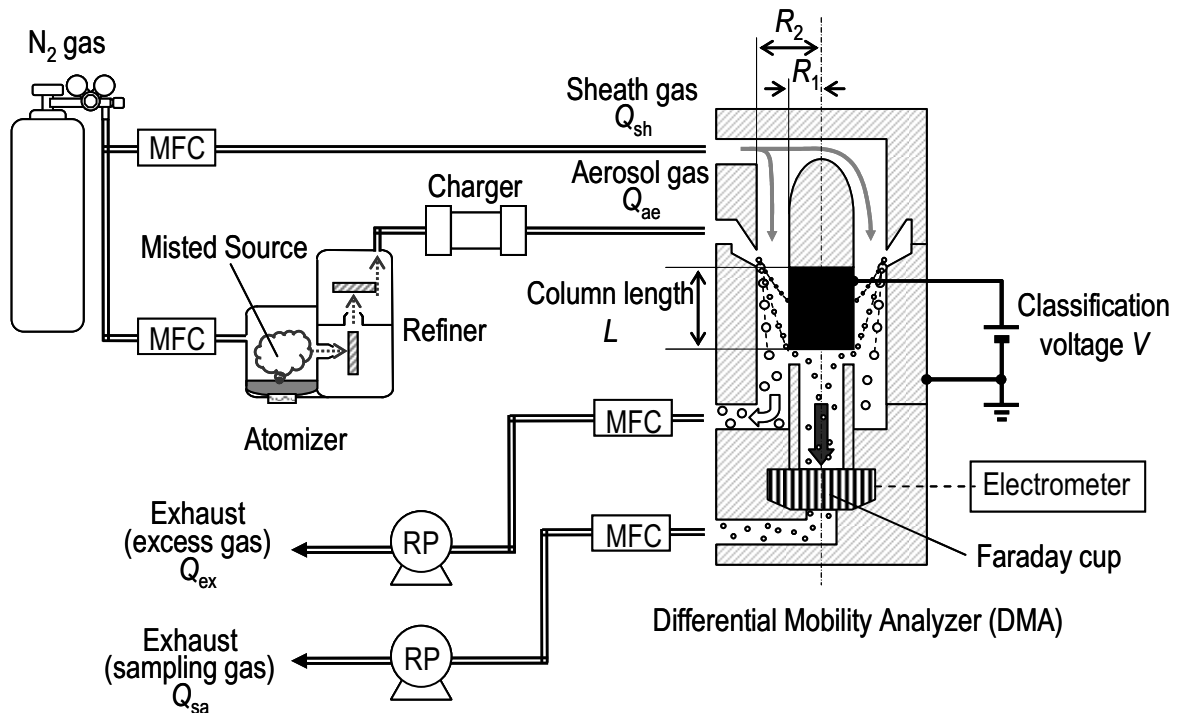


図2.14 開発した微細ミスト発生器の性能評価に用いたDMAのミスト粒度分布測定系の概念図

(2) パーティクルカウンタ測定条件の決定

レーザ散乱計測法を測定原理とするパーティクルカウンタには光源に波長 780 nm のレーザダイオードが使用されており、測定粒径範囲は原理的に 100~750 nm に限られる。図 2.15 に粒度分布測定系を示す。パーティクルカウンタは、散乱光検出用センサを内蔵したダストモニタ、プリアンプ、演算処理等を行うコントローラで構成されており、データモニタリングにはパソコンを用いた。ミストは N_2 キャリアガスによりダストモニタへ搬送した。図 2.16 にダストモニタの構造を示す。照射されたレーザ光はマイクロレンズにより集光されるよう設計されており、レンズ先端から 20 mm 離れた空間に集光されて焦点が結ばれる。従って、被測定ミストはこの焦点に集められる必要がある為、ダストモニタへのミストの導入は壁面に $\phi 1$ mm の貫通穴を開けた 1/4 インチの SUS 管を用い、レーザ光の焦点が SUS 管の中心で結ばれるように配置した。また、測定原理上、この点をミスト粒子が複数同時に通過してしまうと正確な測定が困難となる為、搬送ミストに N_2 希釈ガスを加えてガス中に含まれるミストの個数密度を低くした。ただし、流量が大きくなり過ぎると、SUS 管の貫通穴からもミストが漏れ出すことから、流量を 10 slm に抑えた。パーティクルカウンタには、1 秒間にカウントできる粒子の最大数に制限があり、100 個を超えると測定ができない。このため、希釈ガス流量との関係から、測定が可能となるキャリアガス流量は 0.4 slm 以下となった。レーザの焦点で発生した散乱光は、

前方に配置したディテクタの中の、二つのフォトダイオードにより検出される。ディテクタ手前に位置する上下の光学フィルターはレーザ光以外の光がディテクタに入射するのを防ぐために設置されている。表 2.3 にパーティクルカウンタの主な仕様を示す。本装置では、粒子径は 0.2、0.3、0.4、0.5 μm の 4 点が測定可能である。

以上より、パーティクルカウンタでは希釈ガス流量 10 slm とし、キャリアガス流量 0.1~0.4 slm の範囲で粒度分布測定を行うこととした。なお、パーティクルカウンタは、本来、クリーンルーム等において、浮遊するパーティクル粒子の大きさの傾向を測定するモニタであり、空間に高濃度に分布する粒子の測定には不向きである。また、粒子の屈折率に測定結果が影響を受けやすい欠点もある。従って、一般にはミストの粒度分布を正確に測定することは困難ではあるが、DMA では計測が不可能なキャリアガス流量 0.4 slm 以下のミスト粒度分布の場合は、濃度も低いことから、比較的正確な測定が期待できると判断して用いた。

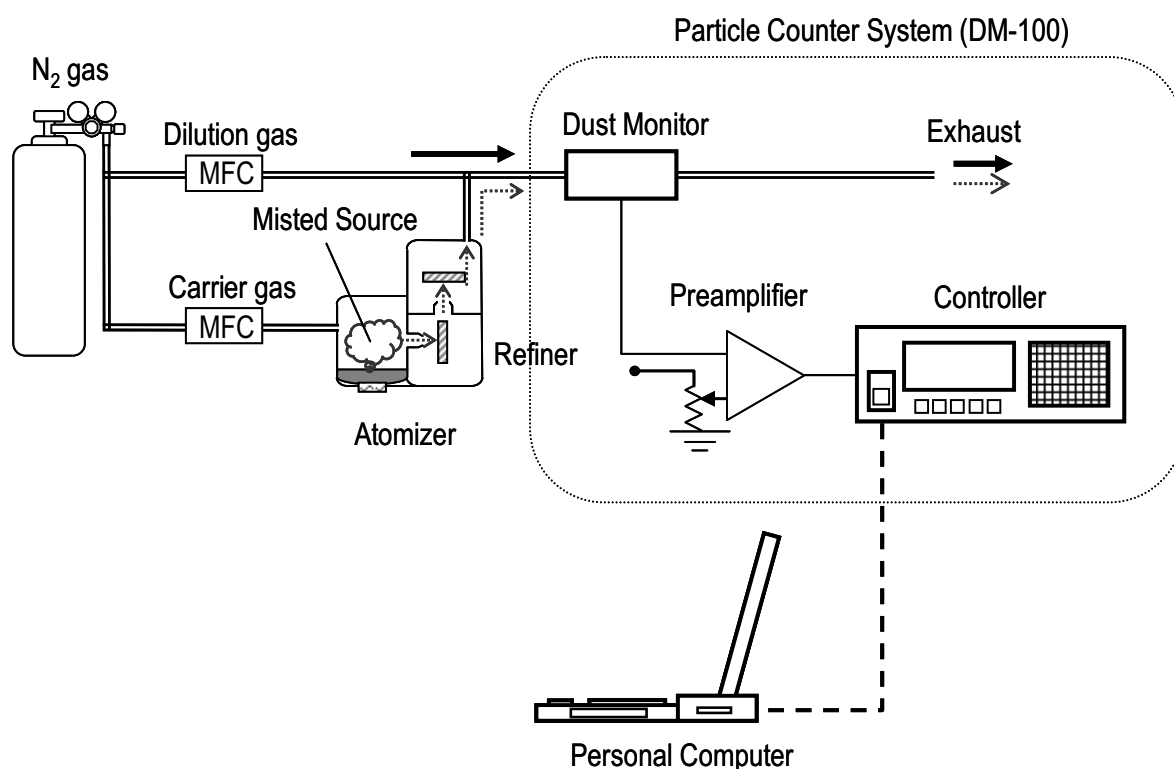


図2.15 開発した微細ミスト発生器の性能評価に用いたパーティクルカウンタのミスト粒度分布測定系の概念図

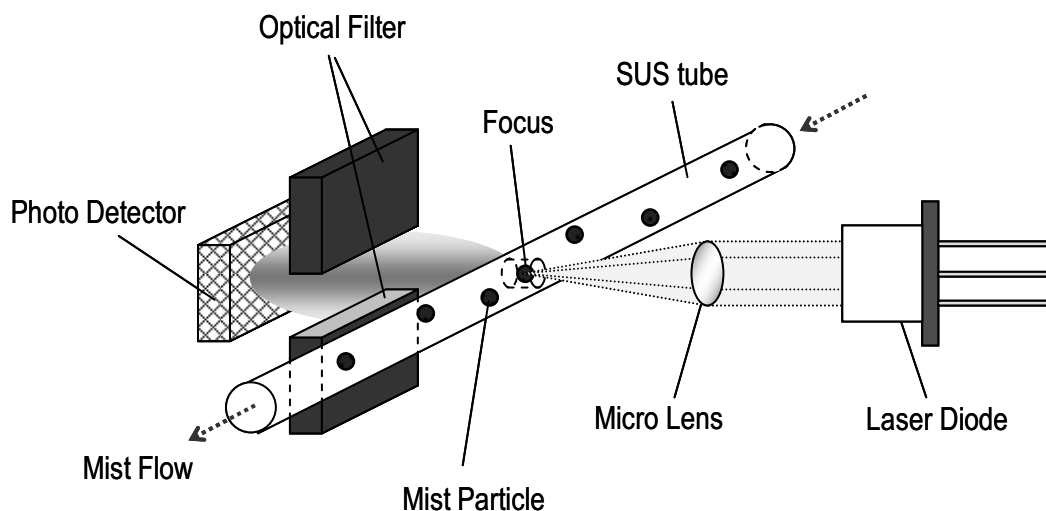


図2.16 散乱光検出用センサを内蔵したダストモニタの内部構造とそのミスト導入方法の概念図

表2.3 パーティクルカウンタの主な仕様

Primary specifications of particle counter (DM-100)	
Detectable diameter region	0.2-0.5 μm
Resolution	0.1 μm , 4 level
Laser beam	Wavelength: 780 nm, Maximum output: 50 mW, Mean time between failures (MTBF): 10000h (50°C)

以上より、測定可能な粒子径やキャリアガス流量の範囲は、装置の制約により決定されるため、ACL-DMA では、測定可能粒子径の上限は 800 nm となり、キャリアガス流量は 0.5~1 slm の範囲となる。これは、レイノルズ数では 114~228 の範囲に相当する。また、パーティクルカウンタでは、測定粒子径は 200、300、400、500 nm に限定され、キャリアガス流量の上限は 0.4 slm となる。このときのレイノルズ数は、23~91 に相当する。これらの測定条件は表 2.4 にまとめて記載した。

表2.4 微細ミスト発生器の性能評価のために行ったミスト粒度分布測定におけるDMAならびにパーティクルカウンタの測定条件

ACL-DMA	
Classification voltage (kV)	0.01~8
Column length (mm)	300
Sheath gas (N ₂) flow rate (slm)	5
Carrier gas (N ₂) flow rate (slm)	0.5~1.0 (<i>Re</i> =114~228)
Measurement particle diameter range (nm)	50~800 (50 measurement points)
Measurement points	50
Liquid source	PZT17TM-MEK/MEK (4 wt%)
Particle counter	
Carrier gas (N ₂) flow rate (slm)	0.1~0.4 (<i>Re</i> =23~91)
Dilution gas (N ₂) flow rate (slm)	10
Measurement particle diameter (nm)	200, 300, 400, 500
Liquid source	PZT17TM-MEK/MEK (4 wt%)

2. 4. 3 カスケード型リファイナーのミスト捕集性能

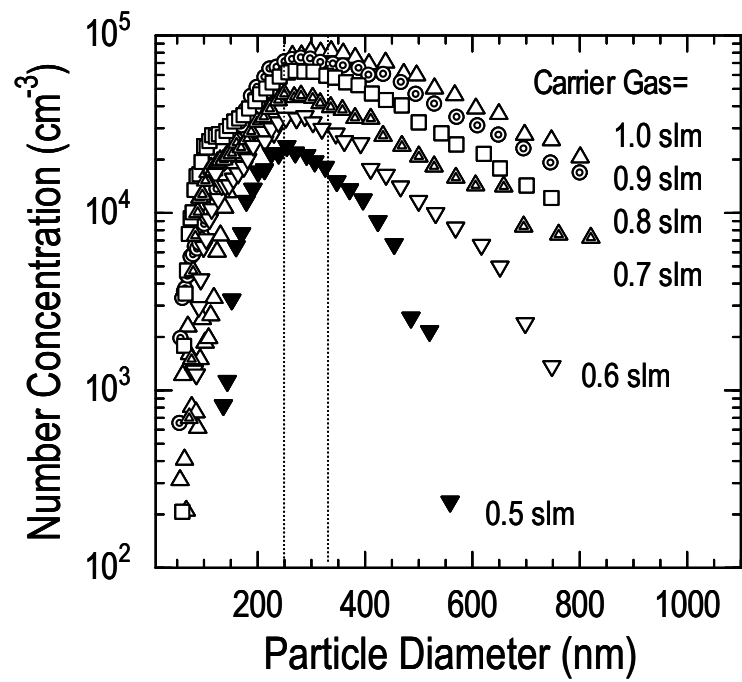
カスケード型リファイナーにより微粒化されたミスト粒度分布を測定した。DMA により測定したキャリアガス流量 0.5~1 slm の範囲の粒度分布を図 2.17(a)に、パーティクルカウンタにより測定したキャリアガス流量 0.1~0.4 slm の範囲の粒度分布を図 2.17(b)にそれぞれ示す。パーティクルカウンタの結果から、キャリアガス流量 0.1 slm では大きな粒子径のミストほど多くカウントされており、リファイナーはミストをほとんど捕集していないことが推察される。しかし、キャリアガス流量 0.2 slm では、最頻度径が測定範囲内に現れ、リファイナーによる粗粒ミスト捕集の痕跡が見られた。キャリアガス流量が 0.3 slm 以上になると、パーティクルカウンタでは測定範囲の極小にあたる 0.2 μm のミストが最も多く検出されている。これより、設計したリファイナーをミストの捕集に有効に機能させるためには、少なくともキャリアガス流量を 0.3 slm 以上とする必要であることがわかった。これは、レイノルズ数では 68 以上に相当する。また、キャリアガス流量 0.5 slm 以上の DMA 測定では、より詳細な粒度分布が得られ、最頻度径についても容易に見積もることができる。流量 0.5~0.7 slm の範囲では、直径およそ 250 nm のミストが最も多く検出されていた。ところが、キャリアガス流量が 0.8 slm 以上では、流量

の増加とともに最頻度径が徐々に大きくなり、流量が 1 slm になると 340 nm まで最頻度径が大きくなっていった。さらに、粒度分布のピークの鋭さに注目すると、キャリアガス流量が 0.7 slm 以上になると、粗粒ミスト側の傾きが緩くなってしまいう傾向が見られる。

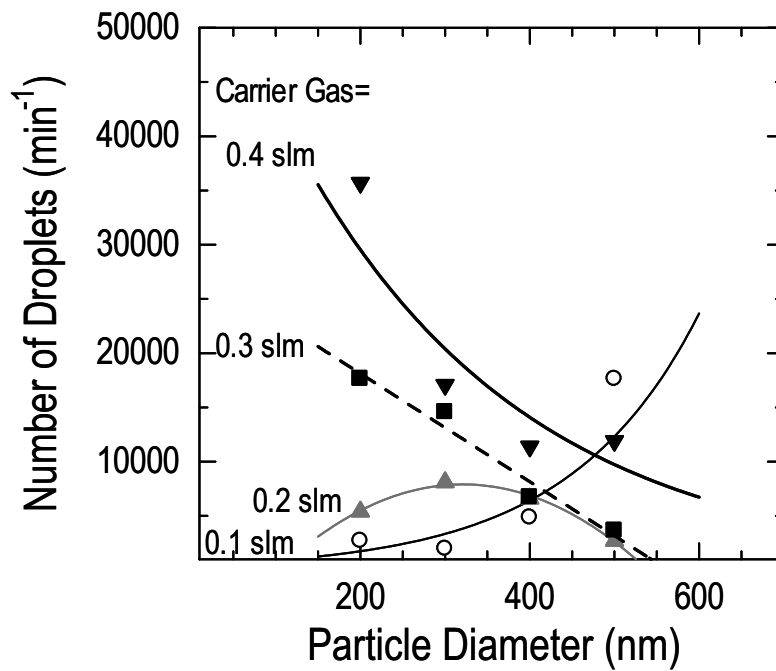
ミスト全体に含まれる粗粒ミストの実態をより明確にするために、得られた粒度分布測定結果から、直径 300、600、800 nm のミスト粒子が 1 cm³ あたりに占める体積を計算した。この結果を図 3.18 に示す。これより、キャリアガス流量 0.7 slm 以下では、微細径ミストの体積割合が最多となっていたが、キャリアガス流量がこれ以上になると、急速に粗粒ミストの体積割合が増加し始め、流量 1.0 slm では明らかに直径 800 nm の粗粒ミストが最も多い体積を占めるようになっている。

このようなキャリアガス流量の増加にともなう捕集特性の低下については、固相のエアロゾル粒子に関してはリバウンド現象として報告例がある⁹⁾。ただし、リバウンドとはインパクトに衝突した粒子が捕集面で跳ね、再び飛散する現象を指して用いられている。しかしながら、本研究のように、液相であるミストを用いた場合の挙動が剛体のようにリバウンドを起こすとは考えにくいことから、粗粒ミストが発生している原因は何らかの別の要因によるものと思われる。そこで、インパクトの捕集面に着目してこの現象を考える。インパクトの捕集面では、衝突したミストが溜まって液膜が形成される。しかし、薄い液膜は表面が不安定であるため、容易に飛散して液滴に分裂すると思われる。図 2.19 に示すように、キャリアガス流量が増え、インパクト表面に多くのミストが衝突するようになると、液膜の形成と飛散が激しく繰り返され、その分裂過程で粗粒ミストが生じるのではないかと推察される。

このような現象への対策としては、例えば固相粒子の場合では、捕集面へのグリス等の塗布²⁴⁾、あるいは捕集板材の検討^{19, 25, 26)}が有効であることが報告されている。すなわち、ミストにおいても捕集面に吸水性のある繊維状の材質などを用いれば、液膜の飛散は抑制できることは容易に推察される。しかし、この場合は捕集材の交換を頻繁に要することが容易に推察され、あまり実用的ではない。したがって、捕集面には付着したミストが液膜を形成させないための工夫が必要となる。



(a)



(b)

図2.17 カスケード型リファイナーにより微粒化されたミスト粒度分布のDMA測定結果(a) およびパーティクルカウンタ測定結果(b)

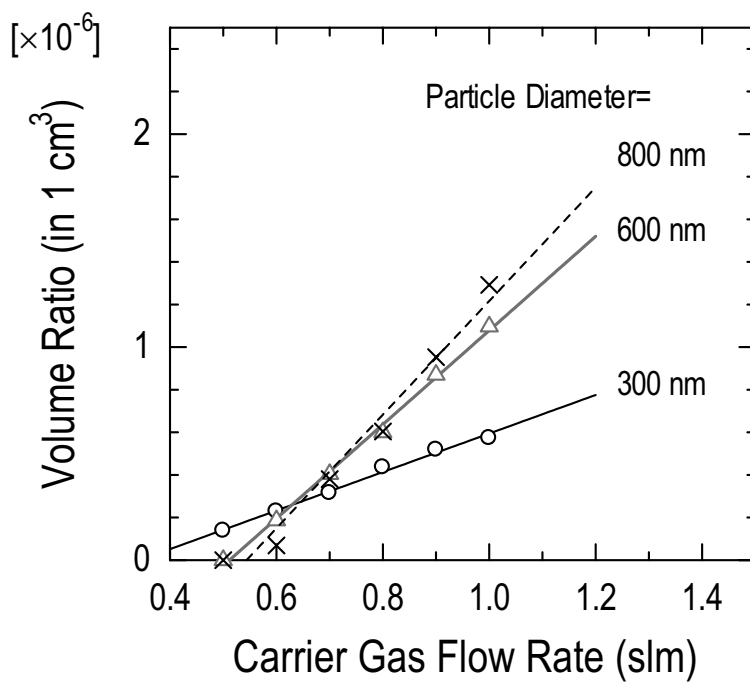


図2.18 カスケード型リファイナを用いた場合の直径300, 600および800 nmのミスト粒子が1 cm³あたりに占める体積のキャリアガス流量による変化

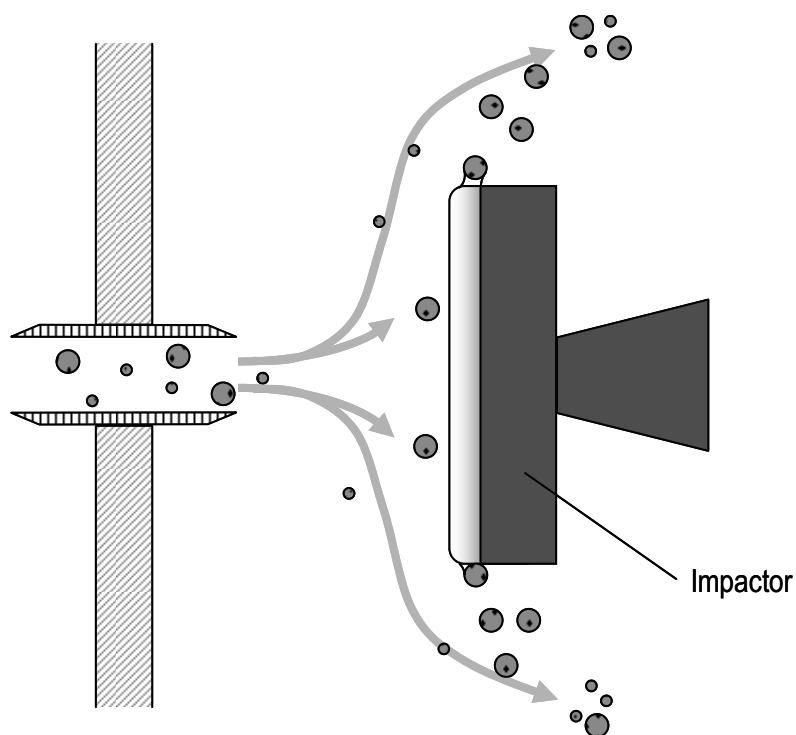
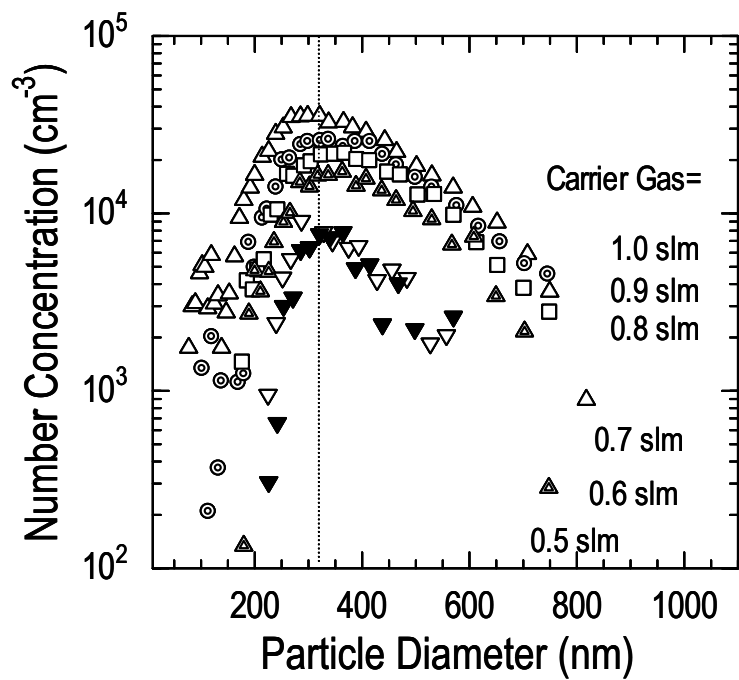


図2.19 キャリアガス流量の増加により捕集面に形成された液膜から飛沫が発生して粗粒ミストが増加する現象の模式図

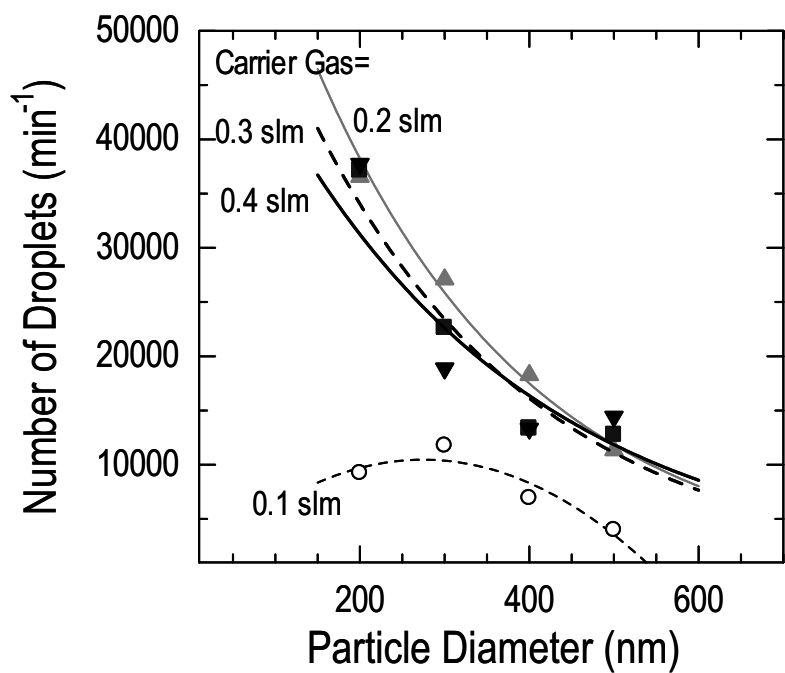
2. 4. 4 超音波リファイナーのミスト分離性能

超音波リファイナーにより微粒化されたミストの粒度分布を DMA により測定した結果を図 2.20(a)に、またパーティクルカウンタの結果を図 2.20(b)にそれぞれ示す。これより、リファイナーからの超音波照射によるミストの選別が、キャリアガス流量 0.1 slm では若干、不十分となっているが、0.2 slm 以上では安定した微粒化性能が得られている。また DMA の結果から見積もった最頻度径は 320 nm となり、キャリアガス流量が増加しても殆ど変化がなく、粗粒ミストの割合が増加してしまう問題も生じていない。図 2.21 に直径 300、600、800 nm のミスト粒子が 1 cm³あたりに占める体積について計算した結果を示す。これにより、キャリアガス流量の増加により、それぞれの粒径のミストが占める体積割合に大きな変化がないことが改めてわかる。しかしながら、ミスト全体の体積密度はカスケード型リファイナーと比較して明らかに減少しており、捕集された粗粒ミストが捕集面で粉碎されているとは考え難い。また、超音波振動中の捕集面には液膜が形成されることはなく、また予め液膜が捕集面にある状態で超音波振動させた場合でも液膜は飛散して消滅した。このことから、捕集面に衝突した粗粒ミストは、図 2.22 に示すように、ノズルからのミストの流れとは逆向きに激しく弾き返され、対向する壁面に沈着していると考えられる。このとき、弾き返された粗粒ミストはミスト流を横切る際に微粒ミストと衝突し、これらも壁面へ弾き飛ばしていると推察される。超音波リファイナーで全体的にミスト量が減少しているのは、このように副次的に壁面へ沈着したミストのためと思われる。本研究で設計した超音波リファイナーは、粗粒ミストを粉碎して微粒化するには至らなかったが、キャリアガス流量の増加とともに粗粒ミストの割合が増加する原因と考えられる液膜の形成を排することが可能となった。これにより、キャリアガス流量の増加にともなった粗粒ミストの増加を抑制することに成功し、流量 0.2~1 slm の範囲で安定した粗粒ミストの分離性能が実現された。

以上より、本研究において独自に開発した超音波リファイナーが、粗粒ミストの排除に対して非常に有用であることが実証された。



(a)



(b)

図2.20 超音波リファイナーにより微粒化されたミスト粒度分布のDMA測定結果(a)およびパーティクルカウンタ測定結果(b)

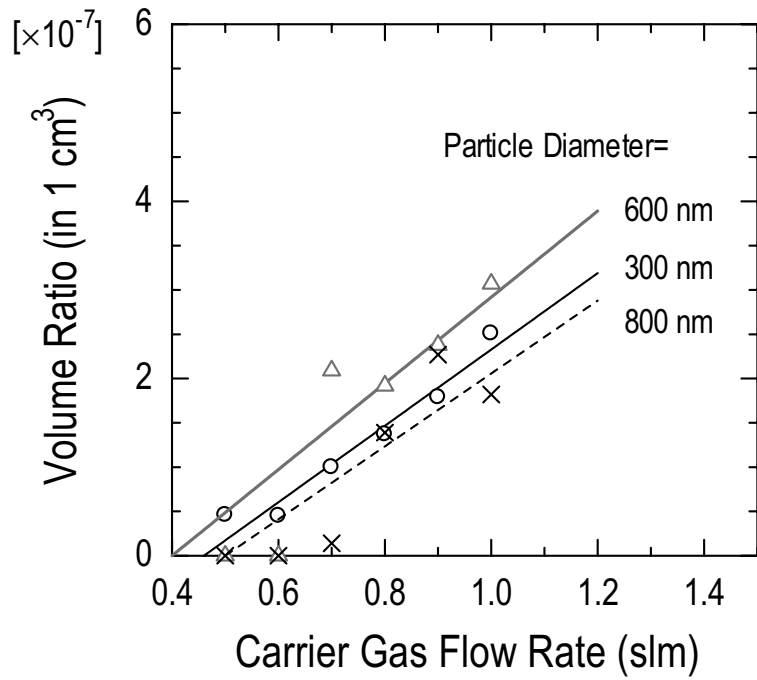


図2.21 超音波リファイナーを用いた場合の直径300, 600および800 nmのミスト粒子が 1 cm^3 あたりに占める体積のキャリアガス流量による変化

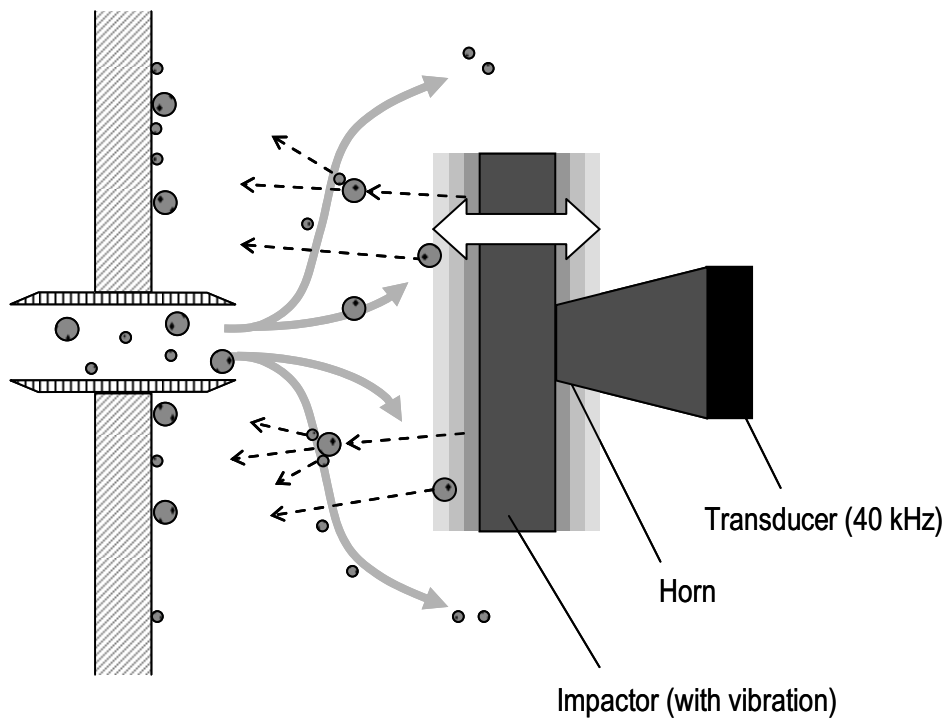


図2.22 超音波リファイナーによる粗粒ミストの流体からの分離作用の模式図

2.5 結言

本章では微細ミスト発生器の開発に取り組んだ。霧化方法には超音波霧化法を選択し、発振源には一般に入手可能なものでは励振周波数が最も高い 2.4 MHz のピエゾセラミック振動子を用いた。このとき n-Octane あるいは MEK をベースに調製された前駆体溶液を用いたが、何れも MEK で希釈する必要があった。MEK/前駆体溶液の希釈比を 3 としたときに、霧化が目視でも十分に確認できるようになり、このときの霧化量はおよそ 0.5 cc/min であった。これは、仮に 6 inch ウェハに全て付着すると想定した場合、粗粒ミストの除去により付着率が 1% になったとしても、およそ 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ の堆積速度に相当する霧化量である。また、この原料ミストの励振周波数 2.4 MHz での粒度分布は、最頻度径 1.7 μm 、幾何標準偏差 1.63 程度になることが見積もられた。サブミクロンのトレンチへの応用としては、最頻度径をさらに微細化する必要があるが、これを超音波振動子の励振周波数を高くして実現しようとした場合、100 MHz 程度まで必要となる。しかし、霧化用途の超音波振動子の励振周波数は 5 MHz 程度が限界である為、励振周波数によるアプローチだけでは無理がある。また、如何に励振周波数を高くしようとも、ミストの粒度分布中には粗粒ミストが必ず含まれてしまうことから、何れにせよミストリファイナーの開発は必須となる。そこで、ここで開発した霧化器から想定されるミストの分布と収率の観点から、ミストリファイナーを 50% 捕集径が 300~400 nm になるようインパクト法を応用したミストリファイナーを設計するとともに、捕集した粗粒ミストを粉碎して微粒ミストの生成に利用する為に、捕集面に超音波振動を加えた超音波リファイナーを開発した。微細ミスト発生器には二段式のインパクトをリファイナーとして搭載し、一段目を超音波リファイナーとして設計した。また、これらの粒度分布測定には DMA とパーティクルカウンタを用いた。その結果、カスケード型、超音波ともに、開発したリファイナーが、現実にミストの微粒化が可能であることを確認した。これらの最頻度径は、およそ 300 nm であった。ただし、カスケード型では、このような捕集性能を得るためには、キャリアガス流量を 0.3 slm 以上にする必要があった。しかも、0.7 slm 以上にすると、粗粒ミストの体積割合が増加してしまう結果を招いた。これは、インパクトの捕集面に付着したミストが溜まり、液膜を形成することに起因した問題であると思われる。すなわち、キャリアガス流量が増加すると、表面が不安定な薄い液膜は容易に飛散し、分裂して粗粒ミストを生み出していると推察される。これに対して、超音波による微粒化では、キャリアガス流量の影響をほとんど受けず、測定した流量のほぼ全域に相当する 0.2~1 slm において、安定した粗粒ミストの分離性能が得られた。これには超音波リファイナーの場合、ミストがインパクトに衝突することはないので、捕集面に液膜が形成されないことが大きな要因となっていると推察される。これにより、粗粒ミストの微粒化には至らなかったが、キャリアガス流量の増加にともなって粗粒ミストの割合が増加する現象を抑制することには成功し、超音波リファイナーの有効性が実証された。

以上より、微細ミストの発生が可能なキャリアガス流量の範囲をまとめると、カスケード型では 0.3~0.7 slm ($Re=68\sim 159$)、超音波リファイナーでは 0.2~1 slm ($Re=46\sim 228$)であった。

参考文献

- 1) 日本液体微粒化学会 編: "アトマイゼーション・テクノロジー", 森北出版株式会社 P. 12 (2001).
- 2) George M. Hidy: "Aerosols-An Industrial and Environmental Science", Academic Press Inc., New York, P. 133 (1984).
- 3) Robert J. Lang: "Ultrasonic Atomization of Liquids", *J. Acoust. Soc. Am.* **34** (1), 6 (1962).
- 4) F. Barreras, H. Amaveda, A. Lozano "Transient high-frequency ultrasonic water atomization", *Experiments in Fluids* **33**, 405 (2002).
- 5) 高橋幹二: "エアロゾル学の基礎", 森北出版株式会社 P. 194 (2003).
- 6) Hsu-Chi Yeh and Benjamin Y. H. Liu: "AEROSOL FILTRATION BY FIBROUS FILTERS-I. THEORETICAL", *Aerosol Science* **5**, 191 (1974).
- 7) Hsu-Chi Yeh and Benjamin Y. H. Liu: "AEROSOL FILTRATION BY FIBROUS FILTERS- II. EXPERIMENTAL", *Aerosol Science* **5**, 205 (1974).
- 8) Virgil A. Marple and Benjamin Y. H. Liu: "Characteristics of Laminar Jet Impactors", *Environ. Sci. Techn.* **8** (7), 648 (1974).
- 9) Susanne V. Hering and Sheldon K. Friedlander: "Design and Evaluation of a New Low-Pressure Impactor. 2", *Environ. Sci. Techn.* **13** (2), 184 (1979).
- 10) Markus Sillanpaa, Risto Hillamo, Timo Makela, Arto S. Pennanen, Raimo O. Salonen: "Field and laboratory tests of a high volume cascade impactor", *J. Aerosol Sci.* **34**, 485 (2003).
- 11) Manisha Singh, Chandan Misra, Constantinos Sioutas: "Field evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS)", *Atmos. Environ.* **37**, 4781 (2003).
- 12) Youhei Kawanaka, Emiko Matsumoto, Kazuhiko Sakamoto, Ning Wang, Sun-Ja Yun: "Size distribution of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor", *Atmos. Environ.* **38**, 2125 (2004).
- 13) A. H. de Boer, D. Gjaltema, P. Hagedoorn, H. W. Frijlink: "Characterization of inhalation aerosols: a critical evaluation of cascade impactor analysis and laser diffraction technique", *International. J. Pharmaceutics.* **249**, 219 (2002)
- 14) 粉体工学会: "粉体工学便覧", 日刊工業新聞社 P. 41 (1986).
- 15) Rishiraj Das, Denis J. Phares: "Expansion of an ultrafine aerosol through a thin-plate orifice", *J. Aerosol Sci.* **35**, 1091 (2004).
- 16) Philop Demokritou, Seung Joo Lee, Stephen T. Ferguson, Petros Koutrakis: "A compact multistage (cascade) impactor for the characterization of atmospheric aerosols" *J. Aerosol Sci.* **35**, 281 (2004).
- 17) S. Ude, J. Fernandez de la Mora: "Hypersonic impaction with molecular mass standards", *J. Aerosol Sci.* **34**, 1245 (2003).
- 18) Cheng-Hsiung Huang, Chuen-Jinn Tsai: "Effect of gravity on particle collection

- efficiency of inertial impactors", *J. Aerosol Sci.* **32**, 375 (2001).
- 19) Jhon, W.: "A simple derivation of the cutpoint of an impactor", *J. Aerosol Sci.* **26**, 1317 (1999).
 - 20) Chandan Misra, Seongheon Kim, Si Shen, Constantinos Sioutas: "A high flow rate, low pressure drop impactor for inertial separation of ultrafine from accumulation mode particles", *J. Aerosol Sci.* **33**, 735 (2002).
 - 21) Byung Uk Lee, Sang Soo Kim: "The effect of varying impaction plate temperature on impactor performance: experimental studies", *J. Aerosol Sci.* **33**, 451 (2002).
 - 22) Narayan Solayappan, Robert W. Grant, Larry D. McMillan, Carlos A. Paz de Araujo: "Method and apparatus for misted liquid source deposition of thin film with reduced mist particle size", *U. S. Patent 6,116,184*, September 12 (2000).
 - 23) 実吉純一 他: "超音波技術便覧", 日刊工業新聞社 (1980).
 - 24) Chandan Misra, Manisha Singh, Si Shen, Constantinos Sioutas, Peter M. Hall: "Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS)", *J. Aerosol Sci.* **33**, 1027 (2002).
 - 25) Y. C. Chan, P. D. Vowles, G. H. McTainsh, R. W. Simpson, D. D. Cohen, G. M. Bailey, G. D. McOrist: "Simultaneous collection of airborne particulate matter on several collection substrates with a high-volume cascade impactor", *Atmos. Environ.* **34**, 2645 (2000).
 - 26) Markus Sillanpaa, Risto Hillamo, Timo Makela, Arto S. Pennanen, Raimo O. Salonen: "Field and laboratory tests of a high volume cascade impactor", *J. Aerosol Sci.* **34**, 485 (2003).

第3章 ミスト堆積薄膜作製装置の設計開発

3.1 緒言

本章ではミスト堆積薄膜作製装置の成膜チャンバ構造ならびに成膜プロセスを決定するため、第3章で開発した微細ミスト発生器を用いて $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 薄膜の予察的成膜を行った結果を記す。本研究の最終目標は三次元構造上への均一成膜であるが、ここではその前段階として、Pt 下部電極層をとまなう平坦な Si 基板上への成膜を行った。

MD 成膜では、前駆体をミスト化して基板上へ堆積した後、化学溶液堆積(CSD)法と同じように仮焼・本焼を行って目的の物質へと結晶化させる。CSD 法では、所望の厚さの膜を作製するのに、一般には塗布と熱処理の工程を何回か繰り返す。これは一度に厚い膜を得ようとするクラックが発生しやすいことと、薄い膜を繰り返し重ねた方がそれぞれの熱処理工程で膜中の有機成分が揮発し易くなり、残留炭素の少ない高品質な膜が得られるためである。例えば、スピコート法では一工程あたりの膜厚を 33 nm から 27 nm に薄くすると、結晶化温度の低温化やヒステリシス特性が向上した例が報告されている¹⁾。MD 成膜でも同様な効果が期待されるが、研究例が少ないため、一工程あたりの成膜厚さを変えて検討した例はない。一工程あたりの膜厚を薄くする場合、前駆体の堆積と熱処理プロセスを多数回繰り返す必要が生じるために、スループットの観点から装置内に熱処理機構が必要となる可能性がある。そこで、装置構成を決定するためのプロセス検討として、まずは一工程あたりの堆積膜厚を変えた場合、それが PZT 薄膜の配向性や電気的特性に及ぼす影響を調べた。

上記の検討は予察的成膜であるため、シャワーヘッド等はいらず、配管端面から基板に直接ミストを吹き付ける簡易成膜チャンバにて行った。そのため、均一成膜エリアは直径 1.5 cm 程度の領域に限られていた。しかし、MD 法を実用的技術とするためには、大面積ウエハ対応とすることが求められる。そこで、次に 6 inch 成膜が可能な反応器の設計・試作を行った。

3.2 一工程あたりの堆積膜厚の検討

3.2.1 ミスト成膜プロセス

MD 成膜では一般に CSD 法で用いられるものと同じ前駆体(precursor)溶液を用いる。これには、ゾルゲル(sol-gel)法と MOD(metal organic decomposition)法があるが、本研究では、加水分解・縮重合を伴わない MOD 法の前駆体溶液を用いた。これは、金属元素と酢酸²⁾、ナフテン酸³⁾、オクチル酸⁴⁾などのカルボン酸を結合させた金属塩化合物を混合し、安定化剤等とともに溶媒に溶いたものである。前駆体を用いず、金属成分を直接溶媒に溶いて用いた場合、結晶化の熱処理プロセスにおいて、金属成分の凝集が生じ、結晶核の発生と成長が不均質になる。これに対し、前駆体を用いれば、核となる金属元素が有機分子の結合により互いに隔離され、凝集が防がれるとともに、熱処理プロセスでの急激な結晶核の発生が抑制され、一度アモルファス相が創り出される。これにより、均質な結晶核の発生と成長が

実現され、平滑な薄膜を形成することが可能となる⁵⁾。したがって、前駆体の熱処理プロセスでは、まず溶媒を除去する乾燥プロセスと、有機物を分解・除去してアモルファス相を創り出す仮焼プロセスが必要となる。一般には、乾燥 100~120°C、仮焼 300~400°C程度で行われる。得られたアモルファス相は最終的に本焼により結晶化される。本焼には急速加熱(rapid thermal annealing; RTA)炉を用いた O₂ 雰囲気中での熱処理法が多用される。これは、パイロクロア相などの不純物相生成の抑制や強誘電性の向上に有効であるとされているためである⁶⁻⁹⁾。

ここでは、MD 法による PZT 薄膜成膜において、前駆体の堆積から仮焼までの一工程で堆積される膜厚をスピコート法では困難な数 nm まで極薄化し、それが膜の配向性、微構造、電気的特性に及ぼす影響を調べた。

3. 2. 2 薄膜の作製方法

成膜装置として、図 3.1 に示す配管端面から基板に直接ミストを吹き付ける簡易型チャンバを用いた。PZT 原料溶液には Octane をベースとした MOD 前駆体溶液(PZT17TM)を MEK で希釈し、金属含有量を 4 wt%に調製したものを用いた。仕込み組成は Zr/T 比を PZT のモルフォトロピック相境界(MPB)に合わせて 52/48 とし、Pb 成分を熱処理プロセスで揮発しやすいことを考慮して化学量論組成から 10%過剰とした。これを霧化器でミスト化してチャンバに導入し、室温、大気圧において Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上に前駆体を堆積させた。

まず予備実験として、成膜レートを求めるために、カスケード型および超音波リファイナーで粒度分布が等しくなるキャリアガス流量 0.4 slm において PZT 薄膜を作製した。堆積した前駆体膜に対し、110°Cで 3 分間の乾燥、300°Cで 3 分間の仮焼を施した後、赤外線ランプ炉を用いて O₂ 雰囲気中にて 600°C、5 分間の RTA を行った。その結果、結晶化後の PZT 薄膜の膜厚から、成膜レートがカスケード型および超音波リファイナーでそれぞれ 15、10 nm/min となることがわかった。

これを基に、結晶化後の PZT 薄膜の一工程あたりの膜厚が 8、16、33 nmとなるよう、前駆体の堆積時間を変化させ成膜を行った。形成した前駆体膜に対し、予備実験と同様に、110°Cで 3 分間の乾燥、300°Cで 3 分間の仮焼を施した。このような前駆体の堆積から仮焼までのプロセスを一工程とし、それぞれの膜が最終膜厚 100 nm になるまで、この工程をそれぞれ 13、6、3 回繰り返した。本焼は、ここでも赤外線ランプ炉を用いて O₂ 雰囲気中にて 600°C、5 分間の RTA にて行った。作製した PZT 薄膜には、RF マグネトロンスパッタにより直径 0.1 mm の Pt 電極を堆積させ、その後、再び RTA により 600°C、O₂ 雰囲気中にて 5 分間のポストアニールを施した。以上のプロセスを図 3.2 に示す。

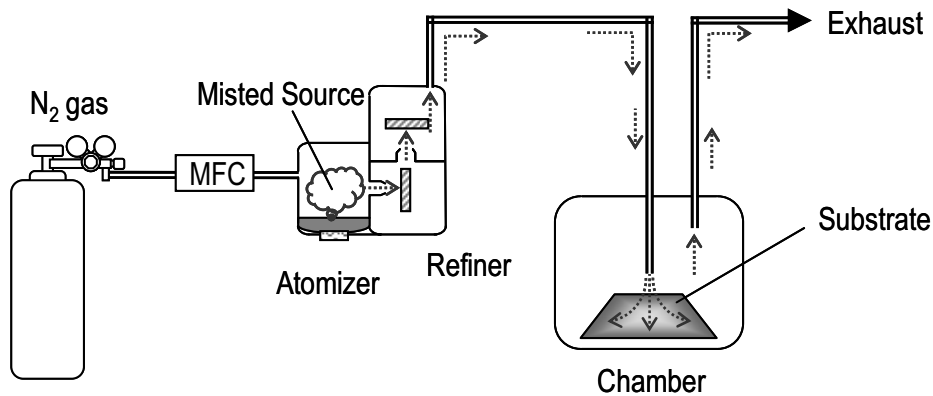


図3.1 ミスト堆積薄膜作製装置の構成ならびに成膜プロセスの決定を目的として行う予察的成膜のために簡易成膜チャンバを用いて作製した試作成膜装置の概略図

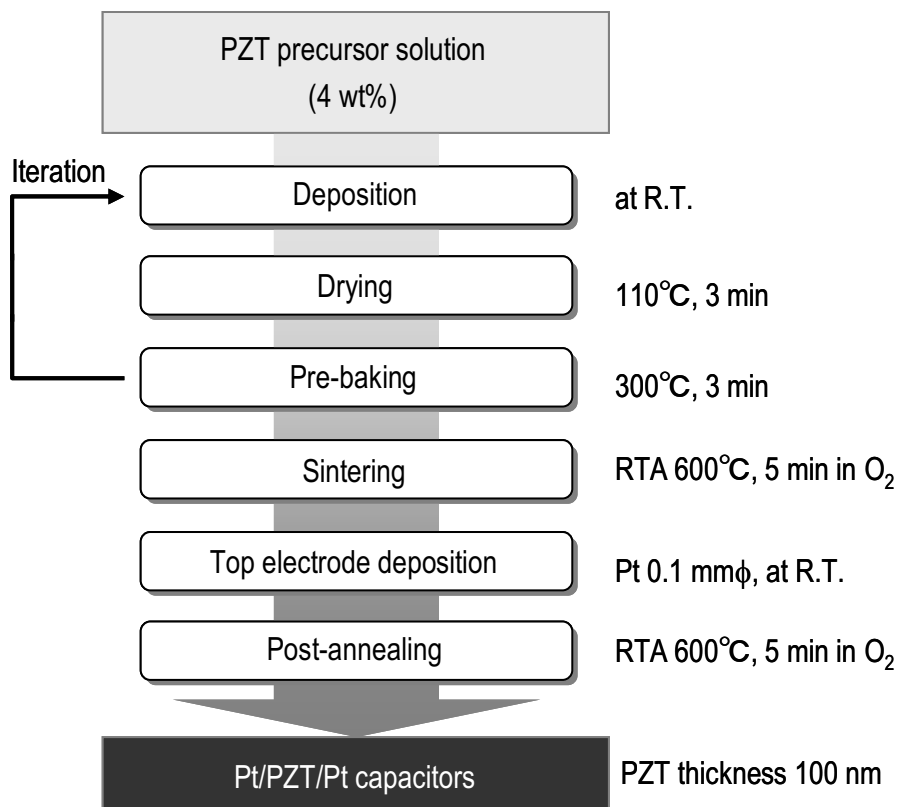


図3.2 装置構成を決定するためのプロセス検討として一工程あたりの膜厚を変化させて作製したPZT薄膜の成膜、結晶化および上部電極形成の手順

3. 2. 3 薄膜の評価方法

作製した PZT 薄膜の P - E ヒステリシス特性は、強誘電体アナライザ(AixACCT 製、TF-2000)により評価した。これは、図 3.3 に示すバーチャルグランド方式と呼ばれる方法でヒステリシスループを測定している。試料に単発の三角波電圧を印加し、強誘電体の分極反転に伴う電荷の流れ、すなわち電流を1段目の回路で電圧に変換し、二段目の積分回路でそれを積分して印加電圧と電荷の関係を求める。当該装置では、実際には二段目にはアナログの積分器は用いられておらず、A/D 変換した数値データをデジタル的に積分している。このバーチャルグランド方式では、オペアンプの特性上、A 点の電圧が常に 0 となるため、駆動電圧 V_x が直接試料に加わり、従来のソーヤタワー回路よりも正確にヒステリシスループを測定することが出来るとされている¹⁰⁾。試料へのコンタクトには、実体顕微鏡を備えたプロービングシステムを用いた。上部電極をバーチャルグランド側に接続し、下部電極に三角波を印加した。印加する三角波の周波数は 1 kHz とした。また膜の結晶構造や配向性を X 線回折(XRD)により評価する為に MAC Science 製 M18X を用いた。X 線源には定格 18 kW の Cu 陽極回転型 X 線発生装置が使用されている。測定は X 線管電圧 40 kV、X 線管電流 120 mA にて行った。膜の組成は蛍光 X 線(XRF)分析により評価するために波長分散型の Philips 製、MagiX PRO を使用し、Pb、Zr、Ti、Pt について調べた。膜の微構造は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)により観察した。使用した装置は JEOL 製 JSM-6301F である。電子線源はエミッタにはタングステン<310>を使用した冷陰極電界放射形電子銃方式となっており、最大加速電圧 30 kV までで測定可能である。観測時の加速電圧は 15 kV とし、作動距離(working distance; WD)は通常 15 mm とした。

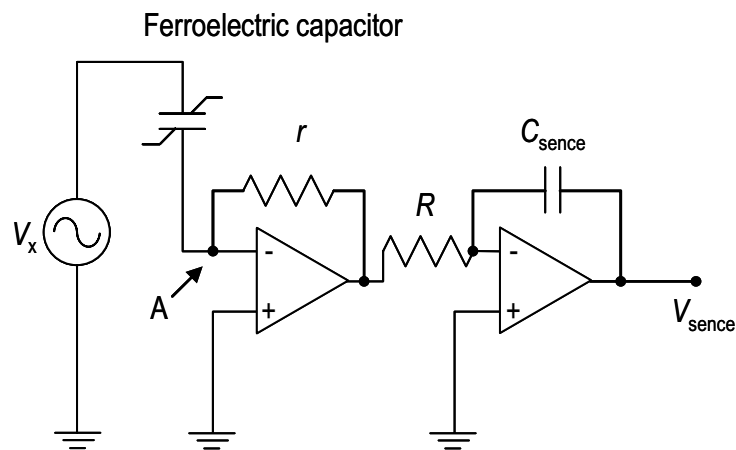


図3.3 ヒステリシスループの測定に用いたバーチャルグランド方式の回路図

3. 2. 4 実験結果と考察

カスケード型および超音波リファイナーを用いて一工程分の膜厚を 8、16、33 nm と変化させて作製した PZT 薄膜の P - E ヒステリシス特性を図 3.4(a)、(b) に示す。これより、全ての試料において強誘電性が得られており、本研究で調製した PZT 原料が実用に供することがわかった。さらに、PZT 薄膜の残留分極値($2P_r$)は超音波リファイナーの方が明らかにカスケード型リファイナーよりも大きくなっていた。一工程あたりの膜厚 8、16、33 nm でそれぞれ $2P_r$ を比較すると、電界 600 kV/cm において、カスケード型リファイナーの場合はそれぞれ 46、23、25 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であったのに対し、超音波リファイナーの場合はそれぞれ 62、74、48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。これより、カスケード型リファイナーでは、一工程あたりの膜厚が薄くなると $2P_r$ が大きくなることが分かった。また、超音波リファイナーでも概ね同様の傾向が見られたが、最も大きな $2P_r$ を示したのは膜厚 16 nm であった。ただし、ヒステリシスの形状を見ると、丸みを帯びた膨らんだ形状をしていることからリーク成分が多く含まれていることが推察される。これに対して、次に値が大きい 8 nm では形状も良好であり、ヒステリシス特性としてはこちらの方が優れていると考えられる。したがって、カスケード型、超音波リファイナーの両者ともに、一工程分の膜厚を薄くするとヒステリシス特性が向上していると結論付けた。抗電界($2E_0$)については、カスケード型リファイナーの場合はそれぞれ 120、130、130 kV/cm であったのに対し、超音波リファイナーの場合はそれぞれ 120、135、150 kV/cm となり、目立った差は見られなかった。

上記のヒステリシス特性の違いは結晶の配向性に起因している可能性があることから、XRD により膜の結晶構造や配向性を評価した。図 3.5(a)、(b) に XRD パターンを示す。これより、全ての試料にペロブスカイト(perovskite)相に帰属するピークが確認された。これらのピークの中で、カスケード型リファイナーでは、一工程あたりの膜厚が薄くなると面指数 110 ピーク強度が減少し、逆に 111 ピーク強度は増加する傾向が見られた。PZT の分極軸は c 軸方向であり、この成分を含む 111 ピーク強度の増加はヒステリシス特性が向上していた結果と一致する。したがって、カスケード型リファイナーのヒステリシス特性が向上した理由は、膜の配向性の変化であると推察される。一方、超音波リファイナーでは一工程あたりの膜厚に依存した配向性の明確な変化は確認できず、結晶性からはヒステリシス特性が向上した理由を特定できなかった。

図 3.6 に FE-SEM による PZT 薄膜の表面観察像を示す。まず全体的な傾向として、ロゼッタ(rosette)構造、すなわち黒く見えるパイロクロア(pyrochlore)相をマトリックスとして、白く見えるペロブスカイト相が存在する構造が確認された。パイロクロア相は低誘電率の非強誘電相であり、ヒステリシス特性を著しく阻害することから、できるだけ生成されないことが好ましい。カスケード型リファイナーと超音波リファイナーの PZT 薄膜表面を比較すると、若干、超音波リファイナーの方が黒い部分が少ないように思われるが、明白な差とまでは言えない。これにより、一工程あたりの膜厚変化にともなってヒステリシス特性が向上した原因を、膜の微細構造観察から特定するには至らなかった。

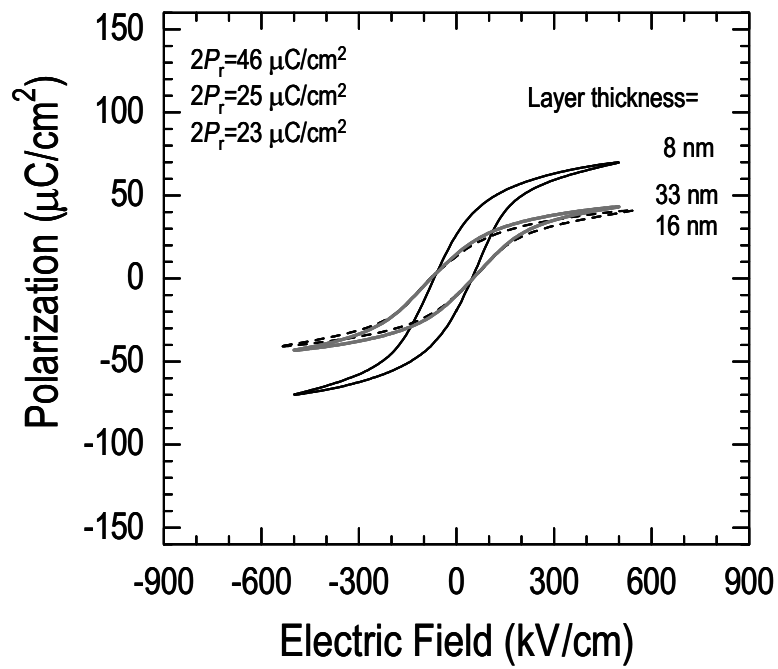
図 3.8(a)、(b) に XRF による組成分析結果を示す。原料の仕込み組成に対し、Zr/Ti 比は何れもほぼ一致していた。また Pb 成分についても、一工程あたりの膜厚が 33 nm では、カスケード型、超音波リファイナーの両者共に、原料の仕込み組成とほぼ一致していた。しかし、これらは一工程あたり

の膜厚が 8、16 nm と薄くなると、明らかに仕込み組成から減少していた。特に、カスケード型リファイナーの減少量が著しく、Pb/(Zr+Ti)比は化学量論組成より欠損した 0.93 となっていた。一方、超音波リファイナーの減少量は、ほぼ化学量論組成と一致したところで留まっていた。この膜組成の変化と、ヒステリシス特性の変化には明瞭に対応関係が成立しており、Pb 成分量の違いがヒステリシス特性に大きな影響を与えたものと推察される。そこで、一工程あたりの膜厚を薄くした場合に、何故 Pb 成分量が減少したのかを考察してみる。

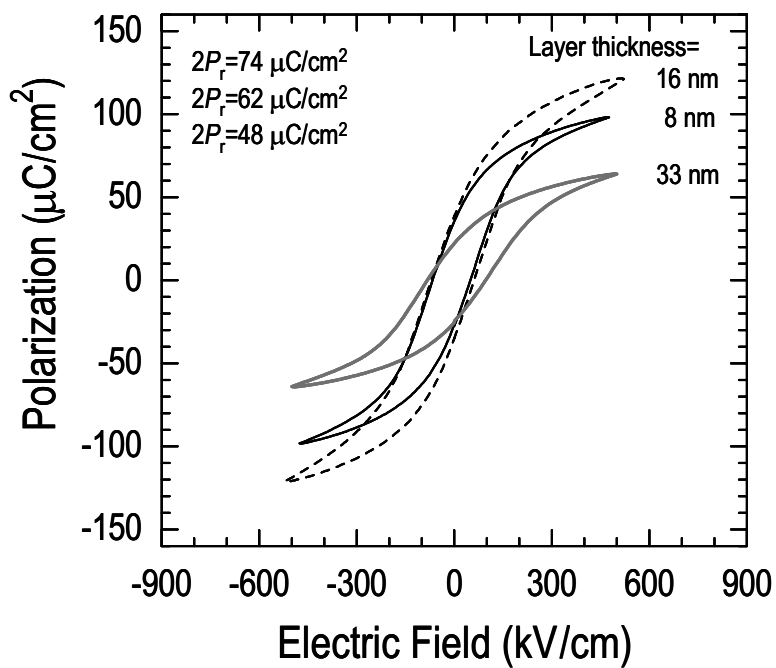
まず、一工程あたりの膜厚が薄くした場合に期待される効果としては、有機物の分解・揮発の促進が挙げられる。これは、仮焼までの熱処理プロセス過程において、膜全体への熱の通りが良くなると考えられるためである。CSD 法では、堆積させた前駆体に含まれる有機物の揮発を促進し、残留炭素を削減して膜の結晶成長を促進された例がある¹¹⁾。一工程あたりの膜厚を変化させて同じ熱処理プロセスを施工した場合、PZT アモルファス相に残る炭素量に違いが生じると仮定すると、図 3.9(a)(b)に示すモデルが考えられる。一般に、本焼時のペロブスカイト相の成長過程では、まず結晶核が生成され、これが膜表面に向かって成長する際に、ペロブスカイト相を形成するために必要な Pb 成分量だけがアモルファス相から結晶化領域に取り込まれ、過剰な Pb 成分はアモルファス相に追い出されて析出していき、膜の表面から PbO となって揮発することが知られている¹²⁾。図 3.9(a)に示すように、残留炭素が多量な場合では PZT アモルファス相と基板の界面で生じる結晶核生成はあまり活発でなく、ペロブスカイト相の成長も鈍いと考えられることから、Pb 成分の揮発量も少なくなると推察される。図 3.9(b)のように、残留炭素が少ないとペロブスカイト相の成長が促進され、それだけ Pb 成分の揮発量も多くなると推察される。また、仕込み組成において Pb 成分量は予め化学量論組成より過剰にしてあるので、この過剰分の Pb 成分量が全て失われない限りは、ペロブスカイト相は活発に成長し続けると考えられる。したがって、Pb 成分量の減少は、ペロブスカイト相の成長度合いを反映していると推察され、一工程あたりの膜厚が薄くなり Pb 成分量が減少したことと、ヒステリシス特性が向上したことは関係付けられる。

次に、カスケード型リファイナーの方が、超音波リファイナーの場合よりも激しく Pb 成分量が減少していた原因について考察してみる。上記の説明では、カスケード型リファイナーの方が残留炭素が少なかった為に結晶成長が著しく促進され、結果として Pb 成分量が欠乏したことになる。しかし、カスケード型インパクトに残留炭素を削減させる何らかの働きがあるとは考え難い。したがって、失われた Pb 成分量は本焼時だけでなく、仮焼時のものも含んでいると推察される。そこで、超音波リファイナーには仮焼時の Pb 成分量の揮発を抑制する何らかの作用があると仮定すると、図 3.10(a)(b)のモデルから次のような説明が成り立つ。ペロブスカイト相の成長は、アモルファス相に Pb 成分量が成長に必要な分だけ存在している間は成長を続けるが、表層付近の Pb 成分量が不足している領域に成長が到達すると、必要な Pb 成分量が確保できないことから成長が止まると考えられる。すると、図 3.10(a)のように、仮焼時に多く Pb 成分量が失われている場合は、ペロブスカイト相の成長が途中で止まるのに対して、図 3.10(b)のように、仮焼時に Pb 成分量があまり失われていない場合では、膜全体に亘って、しっかりペロブスカイト相が成長できると推察される。

このように、超音波リファイナーにおいて仮焼時に Pb 成分量の揮発が抑制された原因としては、超音波リファイナー使用時に生じる発熱による熱エネルギーが前駆体に何らかの影響を与えた可能性がある。これにより、仮焼成時に前駆体とともに揮発する Pb 成分量が抑制されたと結論付けた。また、このような超音波リファイナーの発熱は、粒度分布測定時には使用時間が短かったことからほとんど見られなかったが、実際の成膜においては工程を繰り返す間も連続使用していた為に、途中から発熱が大きくなっていった。この結果を受けて、超音波リファイナーの発熱対策として空冷ファンによる冷却対策を施したところ、連続使用時にも 20 分間程度までは安定動作が可能となった。

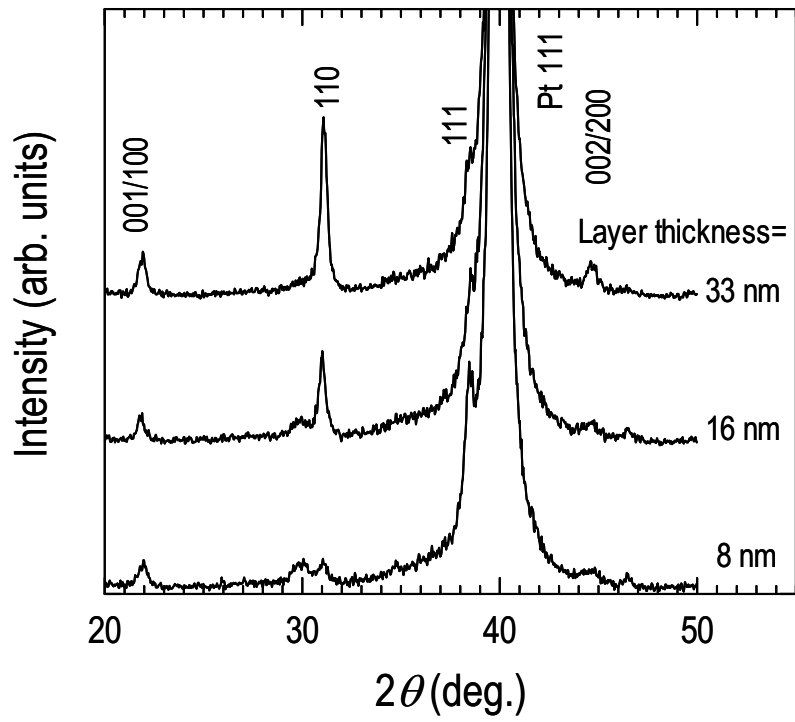


(a)

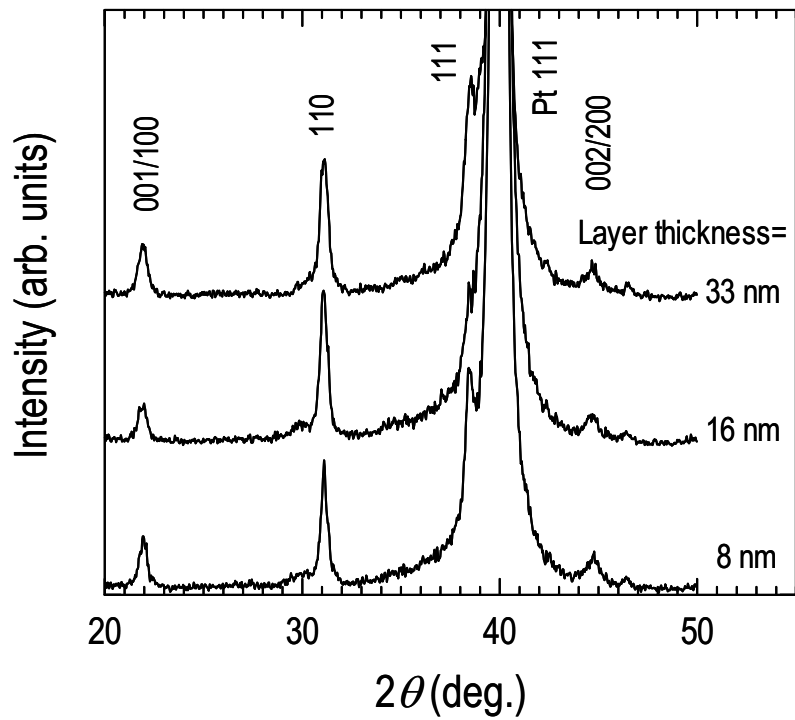


(b)

図3.4 カスケード型リファイナー(a)および超音波リファイナー(b)により微粒化したミストを用いて一工程あたりの堆積膜厚を変化させて作製したPZT薄膜のP-Eヒステリシス特性



(a)



(b)

図3.5 カスケード型リファイナー(a)および超音波リファイナー(b)により微粒化したミストを用いて一工程あたりの堆積膜厚を変化させて作製したPZT薄膜のXRDパターン

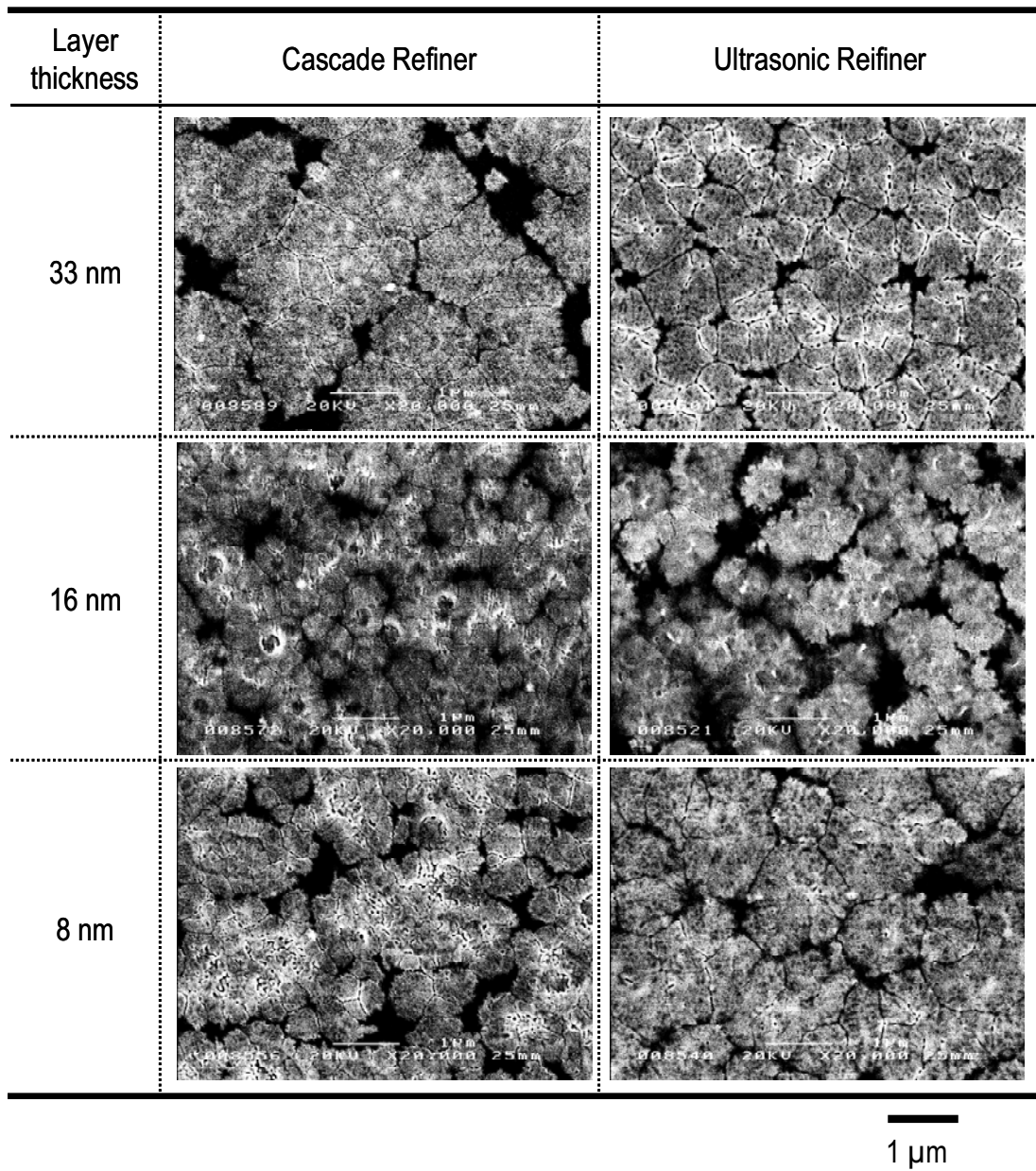
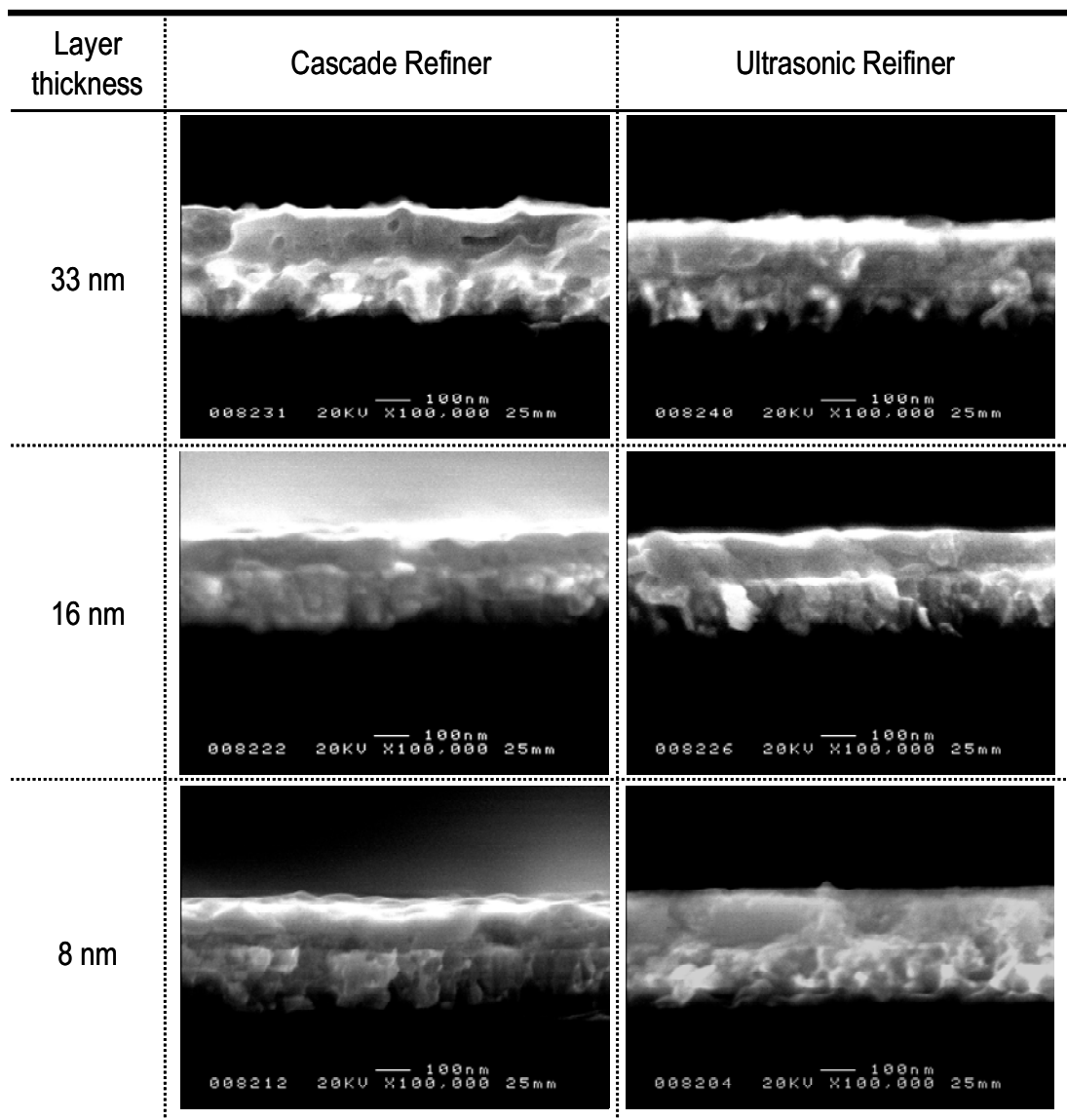
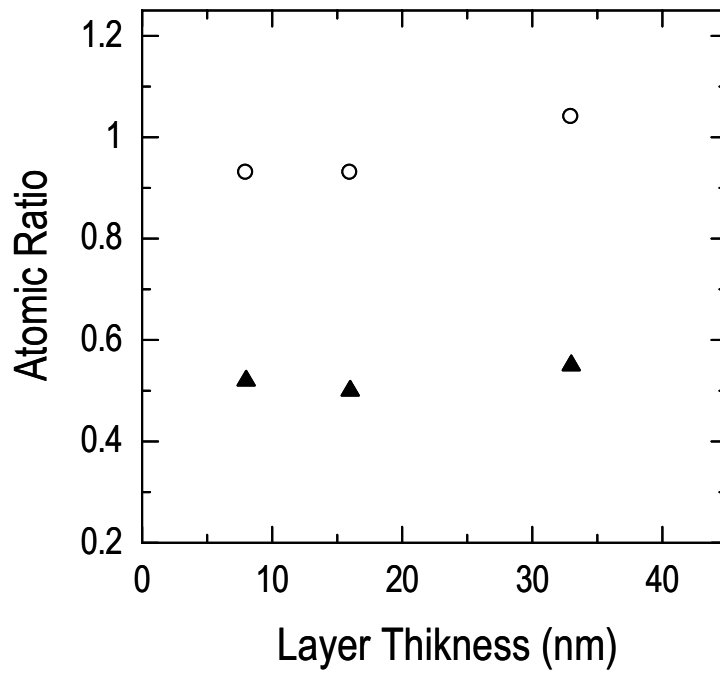


図3.6 カスケード型リファイナーおよび超音波リファイナーにより微粒化したミストを用いて一工程あたりの堆積膜厚を変化させて作製したPZT薄膜の表面微細構造のSEM観察像

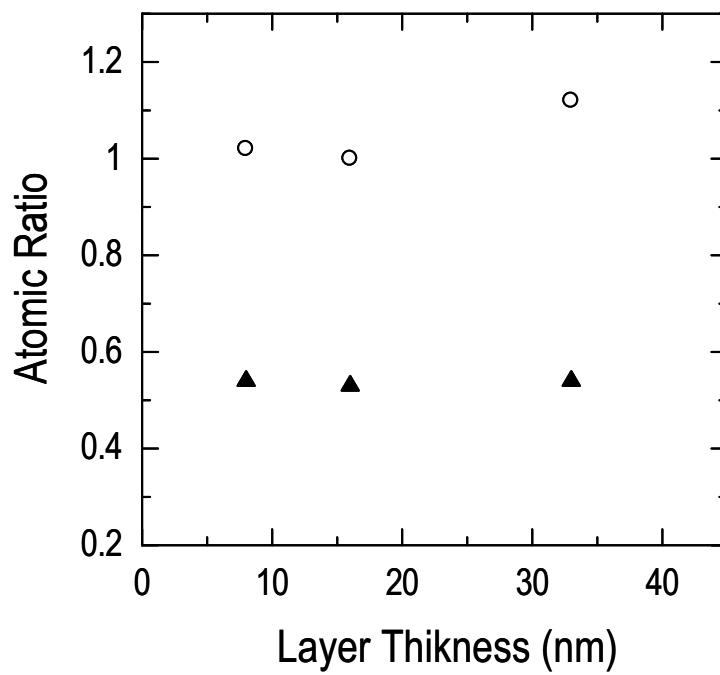


— 100 nm

図3.7 カスケード型リファイナーおよび超音波リファイナーにより微粒化したミストを用いて一工程あたりの堆積膜厚を変化させて作製したPZT薄膜断面のSEM観察像



(a)



(b)

○ Pb/(Zr+Ti) ▲ Zr/(Zr+Ti)

図3.8 カスケード型リファイナー(a)および超音波リファイナー(b)により微粒化したミストを用いて一工程あたりの堆積膜厚を変化させて作製したPZT薄膜組成のXRFによる分析結果

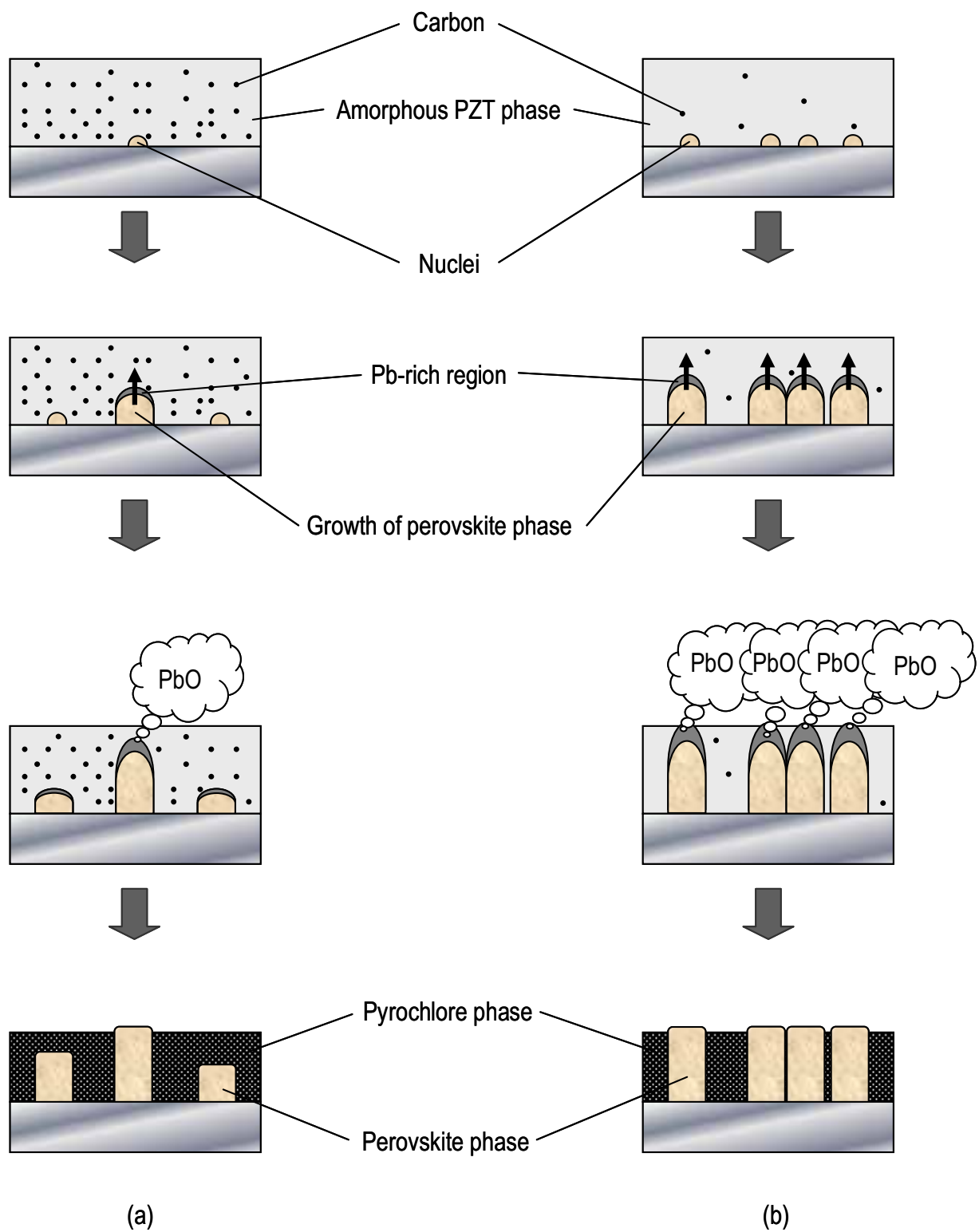


図3.9 PZTアモルファス相中に含まれる残留炭素量が多い場合(a)と少ない場合(b)の本焼時におけるペロブスカイト相の成長過程の模式図

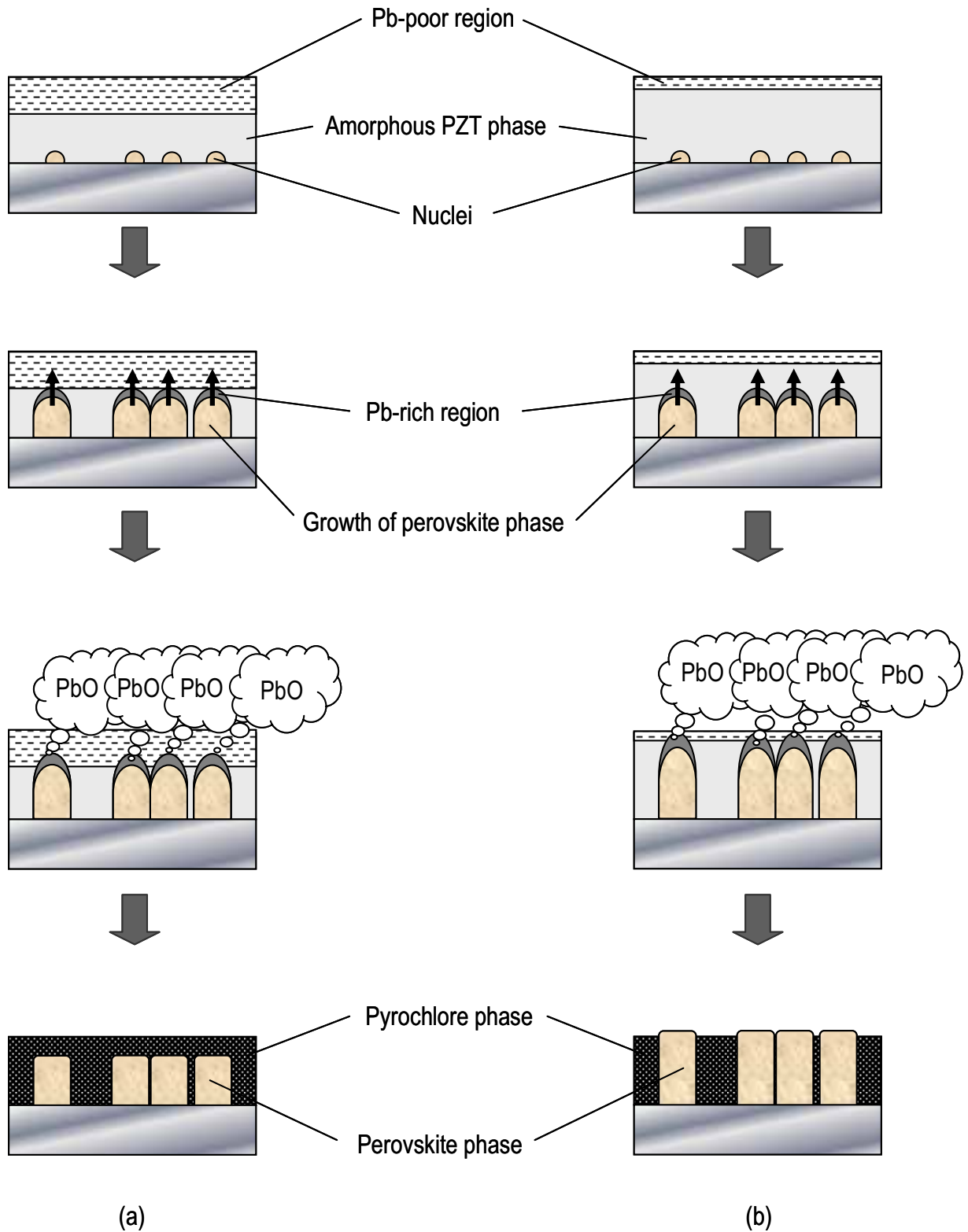


図3.10 PZTアモルファス相の表層付近のPb成分量が多量に失われている場合(a)および微量に失われている場合(b)の本焼時におけるペロブスカイト相の成長過程の模式図

3. 3 6 inch 対応ミスト堆積薄膜作製装置の設計とその成膜試験

3. 3. 1 装置の全体構成

反応器本体には容積 27 L(400×340×200 mm³)角型の SUS304 製チャンバを用いた。基板サセプタはφ255 mm の SUS304 製ステージを使用し、自転式の基板回転が可能な機構とした。なお、回転速度は最大 15 rpm までに調節できる。排気系としては、図 3.11 に示すように二系統を設けた。一つは、ミスト堆積時に使用するプロセス排気系で、吸入口からロータリーポンプ(RP)1 を辿る排気経路である。RP の排気能力は 142 L/min であり、十分な排気が可能である。また、この手前には排ミストの除害を目的としたフィルタと、オートプレッシャーコントローラー(APC)と連動する圧力制御バルブを挿入してある。APC はリアクタ圧力をダイアフラム真空計(DG)によりモニタリングしながら一定に制御する。設定圧力は 1~1000 Torr まで可能である。もう一つの排気系はターボ分子ポンプ(TMP)、RP2 の経路を辿る高真空排気系である。これはミスト堆積の前後でリアクタ内のパーティクルや残留ミストを排気するために使用する。TMP の直前には広帯域電離真空計が設置してあり、 10^{-7} - 10^{-3} Torr までの真空計測が可能である。TMP には排気能力 9000 L/min のものを使用しており、これによりリアクタ内の真空度を 10^{-5} Torr 台まで到達させることが可能である。バックポンプには RP1 と同一仕様のポンプを用いた。またこのポンプは、粗引き時にも TMP のバイパス排気ラインで使用できる。また、前節の試作 MD 装置での実験結果において、前駆体膜に含まれる有機物の分解促進により、結晶成長が促進されることが分かったことから、成膜中の基板加熱にも対応できるようにカンタルヒータを基板サセプタ裏面に設置した。温度制御は、スライダックを用いて電圧制御により行う機構とした。

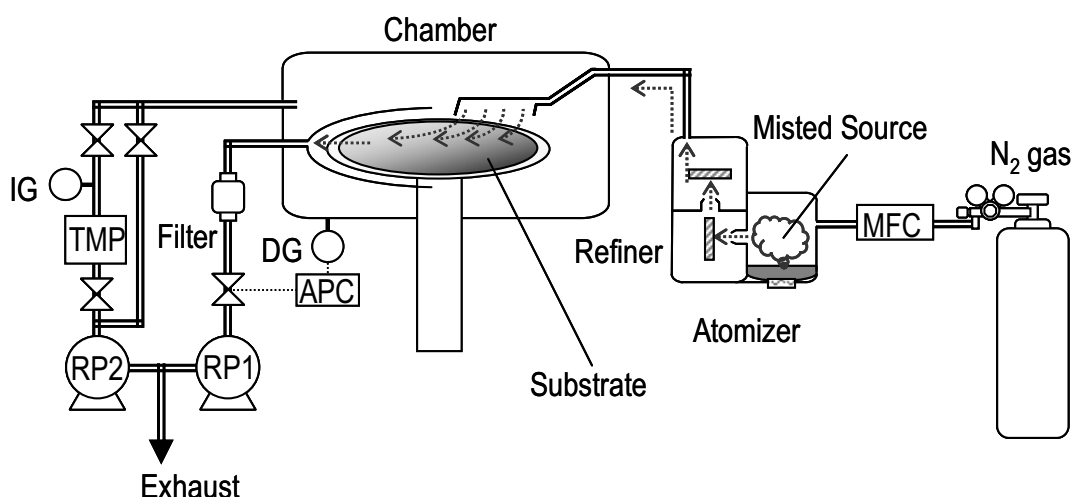
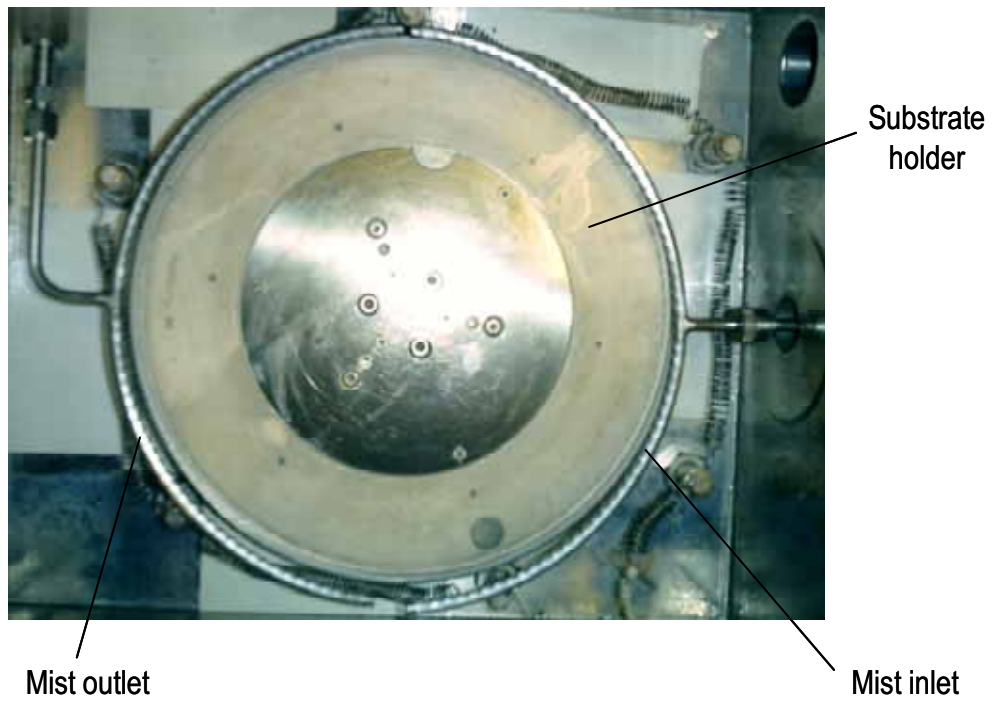


図3.11 本研究で設計した6 inch対応ミスト堆積薄膜作製装置の全体構成概略図

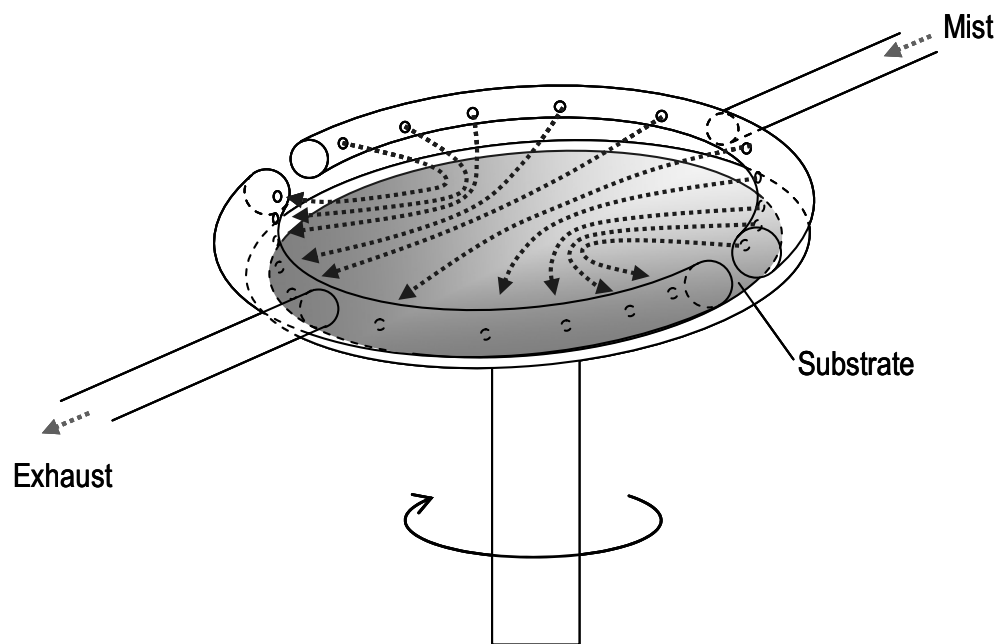
3. 3. 2 基板へのミスト吹き出し口の設計

簡易型チャンバでの配管端面から基板に直接ミストを吹き付ける方法では、均一な膜厚の PZT 薄膜が得られるのは直径 1.5 cm 程度の狭い範囲だけであった。しかし、MD 法を実用的技術とするためには、大面積ウェハ対応とすることが求められる。そこで、6 inch 基板上に成膜が可能な吹き付け方法を検討した。まず図 3.12(a)に示すフォーク型のミスト噴霧構造を用いた。これは、半円状のミスト吹出口と吸入口が基板サセプタを挟んで対向する構造となっている。これらは基板を囲んで設置されており、内側に $\phi 2$ mm の穴を多数設けてある。これにより、吹出口では基板の水平方向に中心に向かってミストが吹き出され、反対側の吸入口に引き込まれるため、図 3.12(b)に示すように比較的大きな 6 inch 基板上でもミストが均一に拡散される。また、基板が回転することにより、面内膜厚均一性はより高められる。ところが、これを用いて実際にミストを基板へ堆積してみると、成膜レートはキャリアガス流量 1 slm においても 1 nm/min に満たず、実用的ではないことが明らかとなった。これは本研究ではミストを微粒化しているため、基板への沈降速度が非常に遅くなり、基板に沈着する前にミストが吸入口へ引き込まれているためと考えられる。これを改善するためには、ミストを基板に垂直に吹き出し、強制的に基板へ沈着させる必要があると考えられたことから、図 3.13(a)に示すスリット型の吹出口を考案した。これは、 $\phi 1/4$ inch パイプの一端を閉じ、縦方向に幅 2 mm、長さ 120 mm のスリットを設けたものである。これを図 3.13(b)に示すように、基板表面と平行に設置し、基板中心から直径方向に沿って基板に垂直にミストを噴射させた。また、吸入口は、フォーク型をそのまま用いた。これにより、スリットから吹き出されたミストが、基板上を外周に向かって均一に拡散する流れが作り出される。このスリット型を用いた場合の成膜レートを求めたところ、キャリアガス流量 1 slm において 5 nm/min となり実用に供し得る値となった。

一方、上記のミスト吹出口の検討過程で、図 3.14 に示したように、形成した薄膜の表面平坦性が著しく損なわれる場合があった。これは、ミストの吹き付け方法や基板回転などが原因ではなく、堆積する基板の表面状態にミストの付着挙動が大きく影響を受けるためと思われる。このように基板の表面状態が変化するのは、ミストを堆積する時の周囲の環境等が、成膜の度ごとに微妙に変化しているためと考えられる。特に、本研究で用いるミストは微細で軽いため、このような基板の変化に非常に敏感に影響を受けてしまうものと推察される。



(a)



(b)

図3.12 フォーク型のミスト吹き出し構造(a)およびその概念図(b)

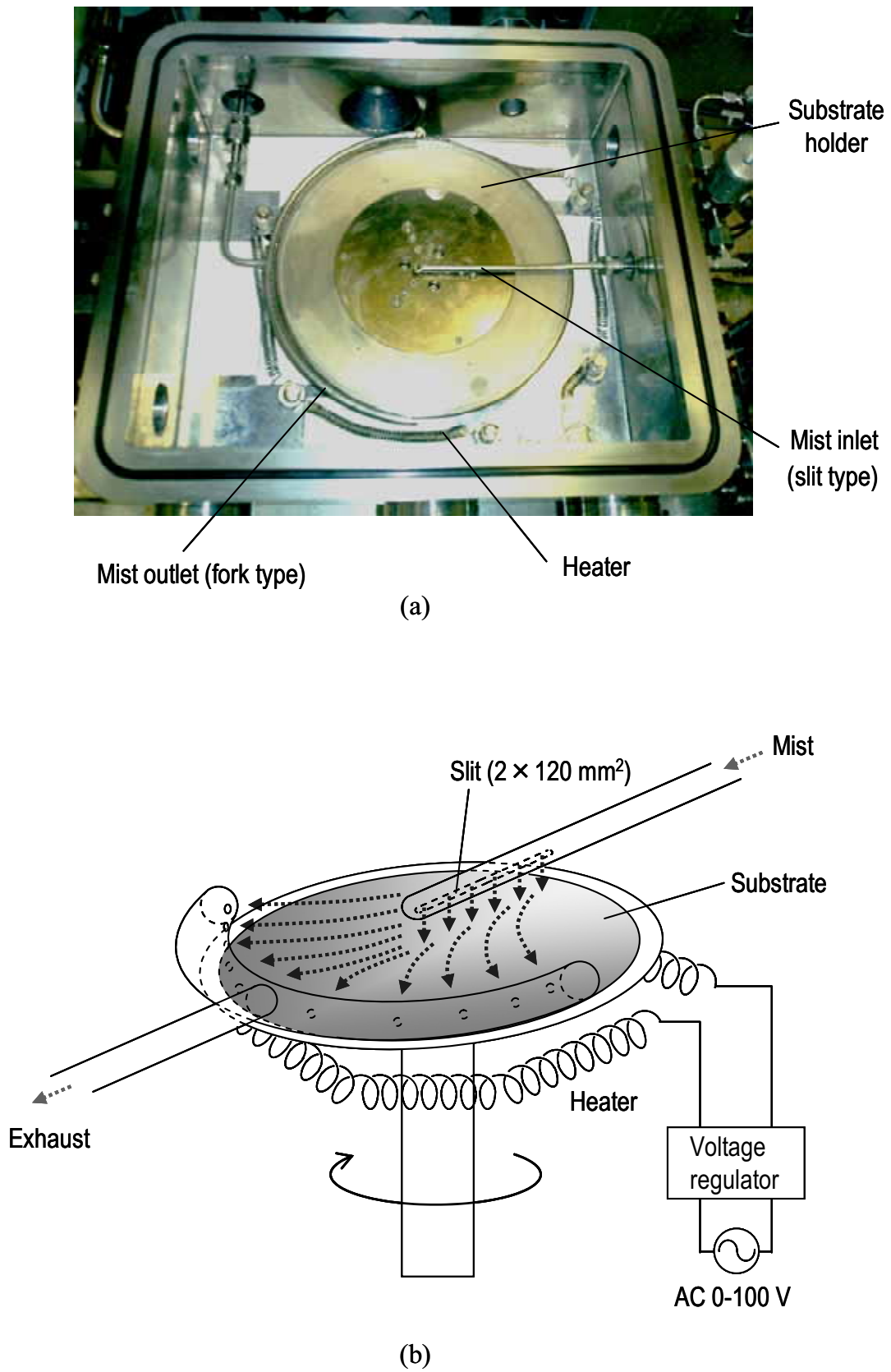
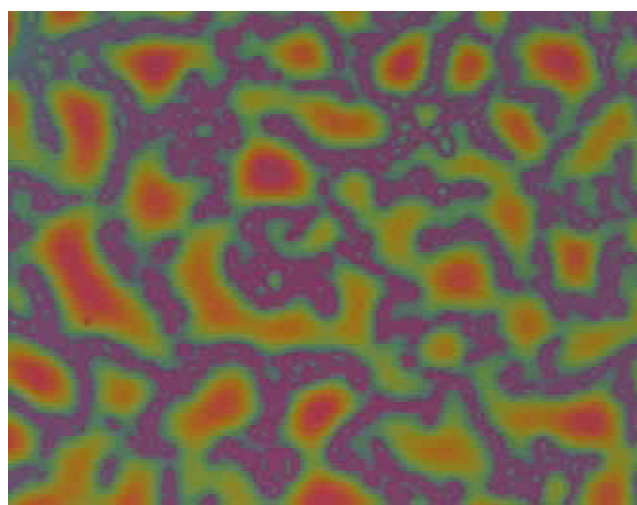


図3.13 設計した反応器内部構造(a)およびミスト吹き付け方法の概念図(b)



500 μm

図3.14 堆積環境の微妙な違いにより、表面平坦性が著しく損なわれた場合のPZT薄膜表面

3. 4 結言

開発した霧化器を用いて、ミスト堆積薄膜装置の構造を決定するために、PZT 薄膜の予察的成膜を試みた。まず装置構成を決定するためのプロセス検討として、簡易型成膜チャンバを用いて 1 工程あたりの膜厚を 8、16、33 nm と変化させて、重ね塗りにより最終膜厚 100 nm の PZT 薄膜を作製して評価した。その結果、超音波リファイナーを用いた方が、カスケード型よりも $2P_r$ が明らかに増大した。また、1 工程あたりの膜厚を薄くした場合、カスケード型、超音波リファイナーの両者ともに $2P_r$ が大きくなった。これは仮焼時に有機物の分解・揮発が促進されたことにより、ペロブスカイト相の成長が促されたためと結論付けた。これにより、MD 法においても仮焼時に有機物の分解・揮発を促進することで、ペロブスカイト相の成長が促されることが示唆され、極薄膜の塗布が可能な MD 法の特長を生かして 1 工程あたりの膜厚を薄くしたことで、PZT 薄膜の電気的特性が改善されることを確認した。また、超音波リファイナーを用いた方が、カスケード型に比べてヒステリシス特性が向上した理由については、Pb 成分量の揮発による減少が抑制されていたことにより、ペロブスカイト相の成長に必要な Pb 成分量が確保され、膜全体までペロブスカイト相の成長が行き渡った為であると結論するに至った。なお、Pb 成分量の揮発・減少が抑制された原因については、リファイナーの発熱により前駆体が熱エネルギーを受け、前駆体に何らかの構造変化が生じた為であると推察される。

次に、MD 法を実用的技術とするためには、大面積ウェハ対応とすることが求められことから、6 inch 成膜が可能なチャンバを設計・試作した。また、基板上に膜厚の均一な薄膜を形成するために、ミストの基板への吹付け方法としてフォーク型吹出口を用いて検討を行ったが、これでは実用に供する成膜レートが確保できないことが分かった。その理由としては、微粒化されたミストを用いている為にミストの基板への沈降速度が極めて遅くなり、これが基板に沈着する前に吸入口へ引き込まれてしまう為と考えられた。そこで、ミストを強制的に基板上へ沈着させるために、スリット型の吹出口を考案した。これにより、成膜レートはキャリアガス流量 1 slm とした場合では 5 nm/min となり、実用に供し得る値となった。しかしながら、薄膜の均一性については、成膜の度ごとに変化し、ミストの吹き付け方法や基板回転などの対策では一様な膜形成を実現するには至らなかった。これは、ミストを堆積する時の周囲の環境等が、その都度、微妙に変化するため、基板の表面状態も変化し、微細ミストの付着挙動が著しく影響を受けている為と推察される。したがって、基板表面の状態を、周囲の環境に影響を受けずに常に安定した状態に保つための対策が必要であることが分かった。

参考文献

- 1) Kazunari Maki, Nobuyuki Soyama, Kaoru Nagamine, Satoru Mori and Katsumi Ogi: "Low-Temperature Crystallization of Sol-Gel Derived $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}, \text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (9B), 5533 (2001).
- 2) S-Y. Bae and S. X. Wang: "Sol-gel epitaxial growth of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ with colossal magnetoresistance effect", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 121 (1996).
- 3) T. Manabe, I. Yamaguchi, W. Kondo, S. Mizuta and T. Kumagai: "Preparation of epitaxial $\text{La}_{12x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films on $\text{SrTiO}_3(001)$ by dipping-pyrolysis process", *J. Mat. Res.* **12**, 541 (1997).
- 4) S. Okamura, Y. Yagi, A. Kakimi, S. Ando, K. Mori and T. Tsukamoto: "Crystallization of Precursor Micropatterns of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Fabricated by Electron Beam Scanning", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5224 (1996).
- 5) 作花澄夫: "ゾルーゲル法の科学", アグネ承風社, (1988).
- 6) Alamanda V. Prasadarao, Ulagaraj Selvaraj, and Sridhar Komarneni: "Fabricaton of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ thin films by sol-gel processing", *J. Mater. Res.*, **10** (3), 704 (1995).
- 7) Kazumi Kato, Can Zheng, Jeffrey M. Finder, and Sandwip K. Dey--Yasuryoshi Torii: "Sol-Gel to Ferroelectric Layer-Structureed Perovskite $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Thin Films", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (7), 1869 (1998).
- 8) Satoshi Yamauchi, Hiroyuki Tamura, Masaki Yoshimaru and Masayoshi Ino: "Electrical and Crystallographic Properties of Sputtered- $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Films Treated by Rapid Thermal Annealing", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4118 (1993).
- 9) Choon-Ho Lee and Sun-Il Kim: "Effect of Rapid Thermal Annealing on the Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films Made by Low-Temperature Metal-Organic Chemical Vapor Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (11B), 6701 (2002).
- 10) 塩寄忠 監修: "強誘電体材料の開発と応用", シーエムシー出版, P. 271 (2001).
- 11) Ming-Jui Yang, Chao-Hsin Chien, Ching-Chich Leu, Ren-jian Zhang, Shich-Chuan Wu, Tiao-Yuan Huang and Tseung-Yuen Tseng: "The Effects of Low-Pressure Rapid Thermal Post-Annealing on the Properties of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films Deposited by Liquid Source Misted Chemical Deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L1333 (2001).
- 12) 青木克裕: "ゾルーゲル法によるPZT薄膜キャパシターの形成とその分極疲労機構に関する研究", 東京工業大学博士学位論文 (1997).

第4章 均一薄膜形成のための Pt 基板表面清浄度の改善

4.1 緒言

本章では低圧水銀ランプを用いた UV/O₃ 洗浄による基板表面の洗浄について検討した。これは第 3 章において、前駆体の堆積時にミストの吹き付け方法や基板の回転では対応できない液膜の凝集が発生し、そのままでは均一性の極めて低い膜を形成することが判明した為である。MD 法の成膜初期過程では、基板に沈着したミストは互いに融合し、極薄の液膜を形成する。このため、基板の表面状態に非常に敏感であり、図 4.1 に示すように、基板の濡れ性が悪い場合には液膜が局所的に凝集し、不均一な膜となると考えられる。したがって、均一な厚さの膜を堆積するためには、基板表面の清浄度を高め、良好な濡れ性を実現することが有効であると考えられる。そこで、基板の効率的な洗浄プロセスの確立を試みる。洗浄法としては、低圧水銀ランプを用いた UVドライ洗浄法を利用した。これは、薬液を一切使用せず、大気圧中でも処理が可能な簡便さが利点である。UV 洗浄中の雰囲気ガスとしては、O₂とN₂の混合ガスを分圧比を変えて使用した。洗浄した基板表面の濡れ性は接触角測定により評価した。また、このような基板表面の洗浄処理が、堆積した膜の表面粗さや電気的特性に与える影響について論じる。

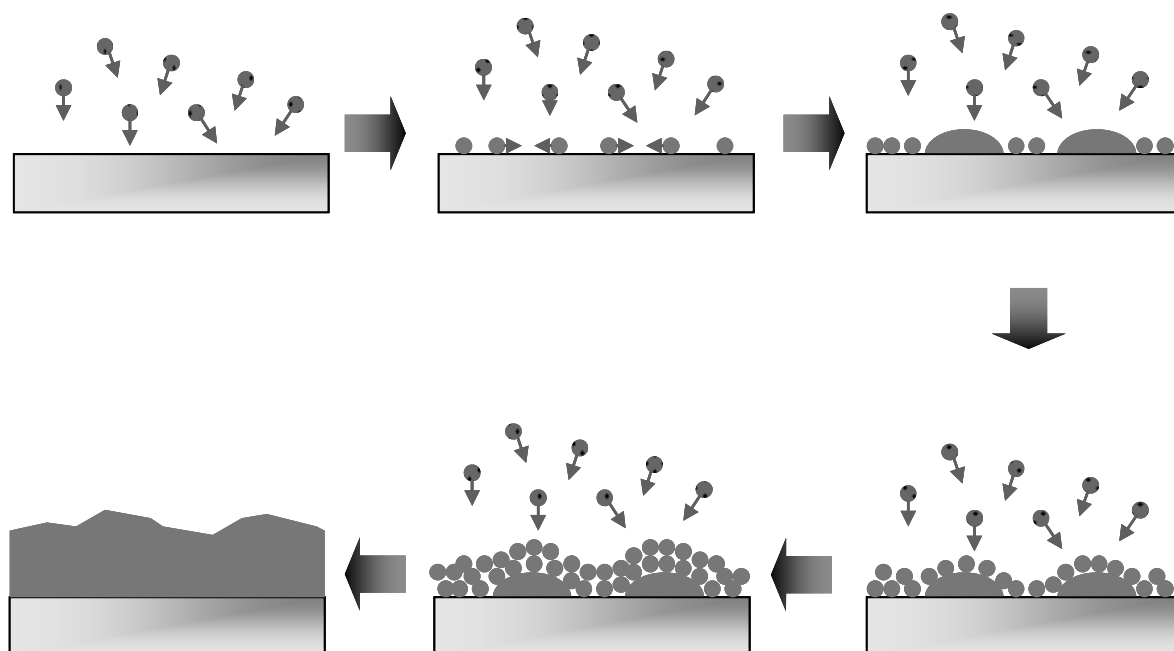


図4.1 基板の濡れ性が悪い場合に沈着したミストが局所的に凝集してアイランド状の液膜を形成し、最終的には膜厚の不均一な薄膜が形成されてしまう過程の模式図

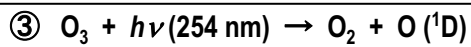
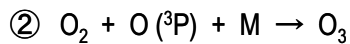
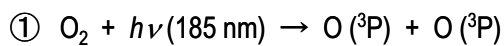
4. 2 低圧水銀 UV ランプを用いた Pt 基板表面の清浄度の改善

4. 2. 1 UV/O₃ による有機汚染物質の分解・除去機構

紫外線(Ultraviolet; UV)が有機物質を分解する能力があることは古くから知られていたが、これを基板の表面などに付着した有機汚染物質の洗浄に利用する試みについての歴史は浅い¹⁻³⁾。図 4.2 に示すように、有機化合物は高い光エネルギーなどを与えられると、それを構成する分子結合が解離される。例えば Pt 表面に付着する有機汚染物質を考えた場合、これに含まれる水素原子等の結合が切断されると、ラジカルとなって表面から容易に引き抜かれる。さらにそこへ酸素原子が付加されると酸化反応が起こり、酸素に富んだ官能基が形成される。このような酸化反応が進行していくと、最終的には CO₂、H₂O、その他の分子にまで有機汚染物質が分離され、表面から気体となって飛散する。したがって UV/O₃ による洗浄を行うためには、洗浄対象とする汚染物質が、①UV 光のエネルギーよりも分子結合エネルギーが低く、且つ、②反応に関わる UV 光を吸収する物質である必要がある。洗浄対象となる汚染物質は一般的に炭素を含む有機物であり、極々薄いアルキル基やカルボキシル基などの単分子層であることが多い^{4,5)}。図 4.3 に低圧水銀ランプの光スペクトルを示すとともに、その主発光波長である 185, 254 nm のエネルギーを表 4.1 にそれぞれ示す。また、表 4.2 に有機化合物中に含まれる分子の結合解離エネルギーを示す⁶⁾。これらより、低圧水銀ランプは照射される主発光波長のエネルギーが、分子の結合解離エネルギーと同等かそれ以上であり、且つ、この UV 波長域の光は吸収されることが知られているので、有機汚染物質の洗浄に有用であることがわかる。

このような光酸化反応では、図 4.2 の反応プロセスで示されるように、UV 照射により酸素分子から発生する励起状態の活性酸素原子 O(¹D)が、反応促進に重要な働きをされると考えられている。O(³P)は基底状態の酸素原子を示し、M は第三体と呼ばれ、O₂、O₃、N₂ など、O₂+O(³P)の衝突で生成した再結合直後の余分なエネルギーを吸収し、安定化する役割を持つ分子を指す。低圧水銀ランプの照射により、波長 185 nm の光が O₃ を生成させ、これを波長 254 nm の光が解離させて O(¹D)を次々と放出させる。このように、O₃ が解離されて O(¹D)が生成される理由は、O₃ が波長 210~310 nm の間に Hartley band と呼ばれる強い UV 吸収帯を持つためである⁷⁻⁹⁾。

低圧水銀ランプを用いた UV/O₃ プロセスは、極めて簡易でドライな手法で薄膜堆積前の基板を洗浄できることから、ZnO 単結晶と Pt 電極の接合界面の改善などに応用例がある¹⁰⁾。また、基板表面の残留有機汚染物質の分解・除去は、間接的に薄膜の基板への接着性を高め、不良品の削減にもつながる。これまで UV/O₃ 洗浄プロセスが MD 法に応用された例はないが、効果的に基板表面の洗浄が可能となれば、第 3 章で判明した液膜の凝集現象が抑制され、堆積された膜の平坦性が改善されることが期待できる。



*) $M=O_2, O_3, N_2, \text{ etc.}$

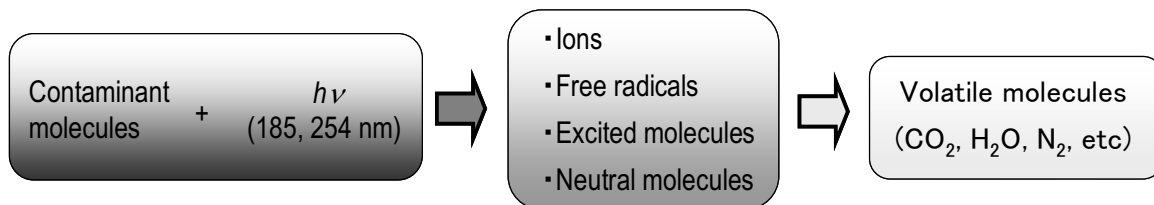


図4.2 UV/O₃基板洗浄法における活性酸素O(¹D)を利用した有機汚染物質の分解・除去機構

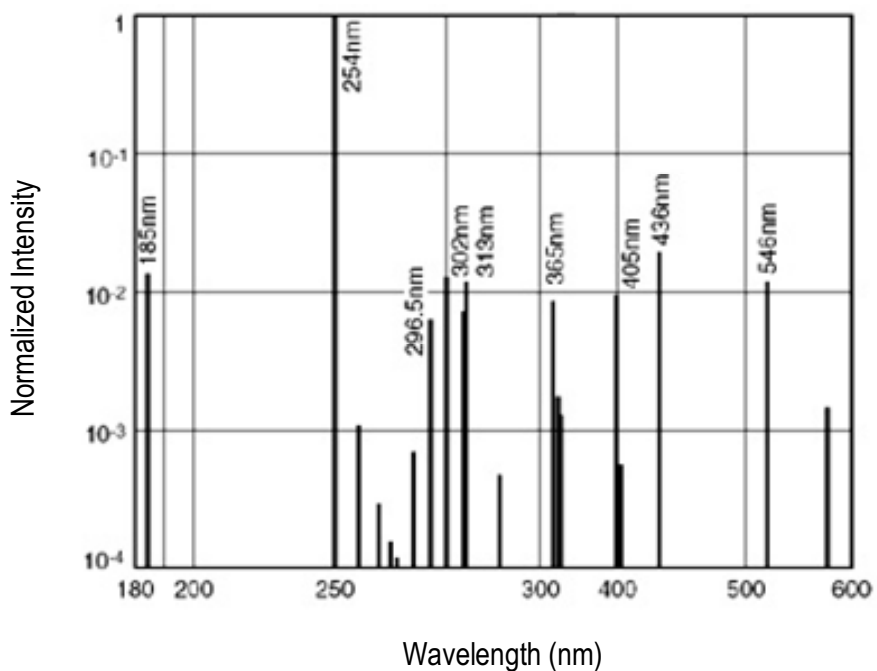


図4.3 低圧水銀ランプのスペクトルとその相対強度比

表4.1 低圧水銀ランプの主発光波長とそのエネルギー

Wavelength (nm)	Radiation energy (kJ/mol)
185	647
254	472

表4.2 有機化合物中に含まれる分子の結合解離エネルギー

Compound type	Compound (AB)	Compound (A;B)	Binding energy (kJ/mol)	Dissociate with 185 nm UV	Dissociate with 254 nm UV
H - H	H ₂	2H	432.1	○	○
H - C	C ₆ H ₆	H, CHO	464.0	○	○
	CH ₄	H, CH ₃	431.8	○	○
	CH ₃	H, CH ₂	457.0	○	○
	CH	H, C	334.7	○	○
H - O	H ₂ O	2H, O	458.9	○	○
	H ₂ O	H, OH	493.4	○	×
	OH	O, H	424.4	○	○
O - C	CH ₃ OH	CH ₃ , OH	378.1	○	○
O - O	O ₂	2O	493.6	○	×
	O ₃	O, O ₂	102.0	○	○
	H ₂ O ₂	2OH	206.8	○	○

4. 2. 2 Pt 基板洗浄条件の決定とその評価方法

PZT 薄膜の作製に使用する Pt 基板の清浄度を、UV/O₃ 洗浄法により改善する。UV ランプには、出力 110 W の低圧水銀ランプを用いた。Pt 基板の洗浄促進に活性酸素 O(¹D) が重要な役割を担っており、これが波長 254 nm の UV 光を吸収した O₃ から生成されることは既に述べた。ここでは、UV/O₃ 洗浄中に生成される O(¹D) の発生傾向と、Pt 基板表面の清浄度の関係を明らかにすることにより、洗浄雰囲気最適化を試みた。O(¹D) の発生傾向は、波長 254 nm の UV 光を分光器により計測し、そのスペクトル強度の減衰から間接的に求めた。このとき、参照として雰囲気ガスによる吸収がない状態の UV スペクトル強度が必要となることから、真空中で UV スペクトルを計測するために真空チャンバを用意し、これに低圧水銀ランプを取り付けて簡易的な UV/O₃ 洗浄装置を試作した。チャンバ内は、ターボ分子ポンプにより 20 mTorr の高真空まで減圧した。また、ランプと基板の距離は 15 mm に設定し、この位置での UV 光をファイバーにより高速スペクトル測定装置 (UNISOKU 製、K-SPEC) に導入し、そのスペクトル強度を測定した。また、真空中、あるいは N₂/O₂ 混合ガスの分圧比を変えて導入した雰囲気中において、UV を Pt 基板に 45、90、120 秒間照射して洗浄し、それぞれの洗浄効果を接触角計 (Kyowa Interface Science 製、CA-D) により評価した。このとき、試液には蒸留水を用いた。これは、原料溶液が親水性であることと、蒸発速度が比較的緩やかな蒸留水を用いることで、測定結果のバラツキの抑制が期待できるためである。なお、測定時の試液量は 15 μL とし、全ての測定は洗浄から 1 分後に行った。図 4.4 に UV/O₃ 洗浄装置と UV スペクトル測定系の概略図を示す。UV スペクトルの測定範囲は、分光器の短波長計測限界である 200 nm から、400 nm までとした。

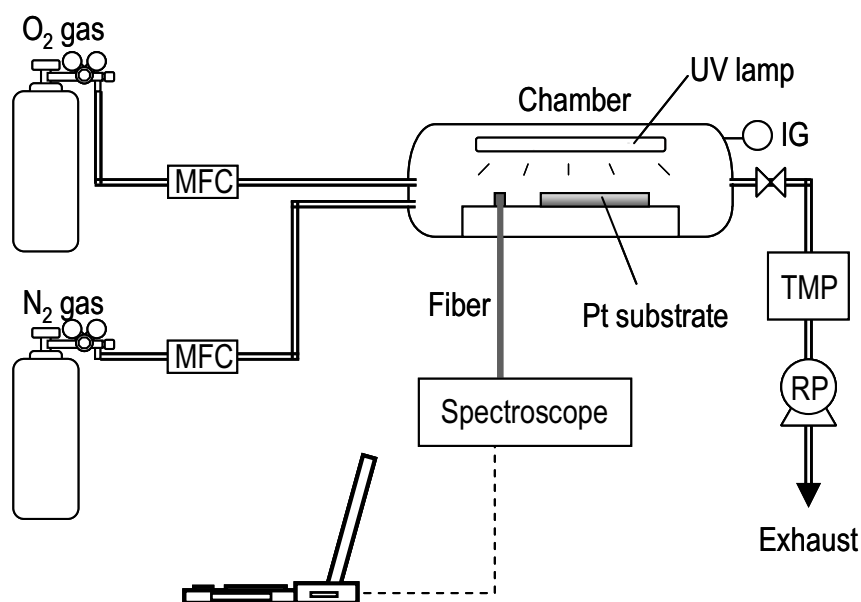


図4.4 Pt基板の洗浄条件を決定するために試作したUV/O₃洗浄装置とそのUVスペクトル測定系概略図

4. 2. 3 UV 照射による基板接触角の改善速度の雰囲気依存性

図 4.5(a)に分光器により測定した UV スペクトルの O₂ 分圧依存性を示す。これにより、波長 313、365 nm にはほとんど強度の変化がないにも関わらず、254 nm のスペクトルだけには O₂ 分圧の増加に応じて強度の減衰が確認された。これは O₂ の Herzberg 吸収帯と¹¹⁾、O₃ の Hartley band による UV 光の吸収が原因であると考えられる。Bouguer-Beer の法則によれば、光が物質を透過するときに吸収される割合は、その物質の厚さと濃度に比例するとされている。入射光の強度を I₀、透過光の強度を I とすると、その比の対数は物質層の濃度に比例関係となり、これは一般に次式に示す吸光度 A として定義されている。

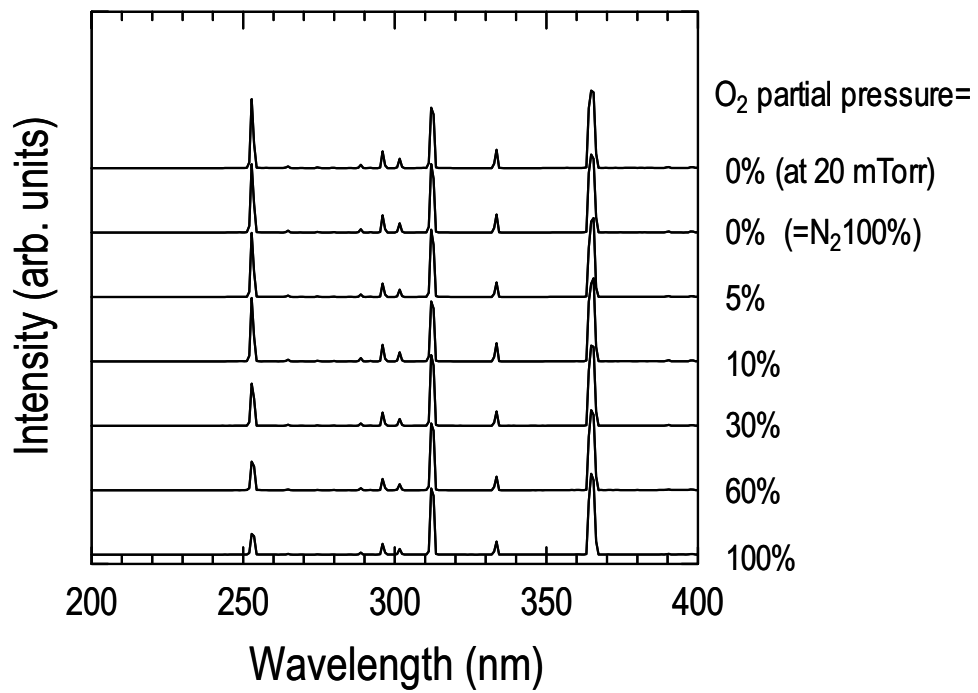
$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4-1)$$

ここでは、I₀ を真空時のスペクトル強度とし、O₂ 分圧を変化させて測定した強度を I として吸光度を求めた。この結果を図 4.5(b)に示す。これにより、波長 254 nm の吸光度は O₂ 分圧の増加と比例関係にあり、O₂ 分圧が 100%で最も吸光度が高くなっている。従って、O(¹D)の生成量は O₂ 分圧に比例して大きくなり、100%で最も高濃度となっていることが推察される。これにより、O₂ 分圧を高くするほど Pt 基板の浄化が促進されることが考えられる。図 4.6(a)に実際に処理した Pt 基板の接触角を測定した結果を示す。このとき、使用した基板は無洗浄では接触角が 84° であった。N₂ を 100%で導入して酸化ガス無しとした条件では、UV 照射による接触角の変化はほとんどなかった。しかし、N₂ に対し O₂ を 3%程度導入すると、UV 照射時間の増加とともに、接触角が劇的に減少することが分かった。さらに O₂ 分圧を増加させていくと、10%未満までは UV 照射による接触角の減少速度が、分圧の増加とともに大きくなった。しかし、O₂ 分圧が 10%を越えると、清浄度の改善速度は底を打ち、逆に低下することが分かった。さらに O₂ 分圧を大きくしていくと、20%以上では清浄度の改善速度が O₂ 分圧の増加と無関係となり、ほぼ一定となることが分かった。これは、必ずしも O(¹D)の生成を促進させることが、Pt 基板の表面洗浄を効果的にする訳ではないことを示唆している。すなわち、最も効率的な洗浄効果を得るためには、O(¹D)を適量に生成させる必要があり、このためには O₂ 分圧値を制御する必要があることが明らかとなった。

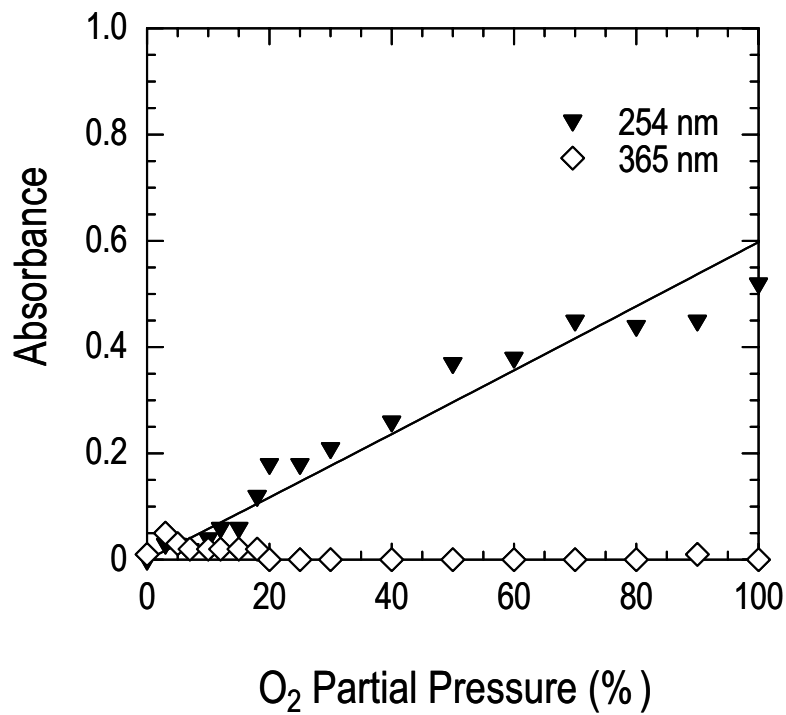
上記の結果を受けて、O₂ 分圧値の制御が必要となる根拠を明らかにするために、洗浄処理内容を①20 mTorr まで減圧した真空中で UV 照射をした場合、②O₂ 分圧を 10 あるいは③100%の雰囲気中で UV を照射した場合、④UV 照射なしで、無声放電管により生成した O₃ 雰囲気に曝すのみで処理した場合について、それぞれ処理時間と接触角の関係を調べた。これらの結果を図 4.6(b)に示す。これにより、真空中での UV 照射では、接触角がまったく減少しないことが分かった。また、UV 照射なしでの O₃ 雰囲気処理では、接触角の減少が極めて小さかった。このことは、UV 照射あるいは酸化ガスの導入を、それぞれ単独で行って

も、Pt 基板上の清浄度改善にはほとんど効果がないことを示唆している。また、O₂ 分圧を 10%としたことで、基板表面の浄化速度が速くなっていることは、雰囲気ガスの違いにより、基板表面の汚染物質に届く UV 強度の違いに起因していると考えられる。

N₂ 分子、O₂ 分子、あるいは O₃ 分子には、それぞれ光の吸収体が存在する¹²⁻¹⁶⁾。これらの関係を図 5.7 に示す。これにより、N₂ 分子の吸収体である Lyman-Birge-Hopfield band は、大気圧では波長 140~180 nm を吸収するため、低圧水銀ランプの発光波長が吸収されることはない¹⁷⁾。すなわち、O₂ 分圧が低く、O(¹D)の生成が少量である場合は、照射された UV 光があまり吸収されることなく基板表面に届き、汚染物質の分子結合をより多く切断していると考えられる。これにより、UV/O₃ 法での雰囲気ガスには、光エネルギーによる分子の切断と、酸化ガスによる酸化反応が、最もバランス良く進行する O₂ 分圧比が存在すると考えられる。より効率の高い洗浄作用が得るためには、有機汚染物質の分子結合を十分に切断するための UV 照度が確保され、且つ、必要十分なだけの O(¹D)が生成されるよう、O₂ 分圧比を調節する必要があることが推察される。本研究で使用した UV ランプの場合では、最適な O₂ 分圧が 10%程度であると考えられる。

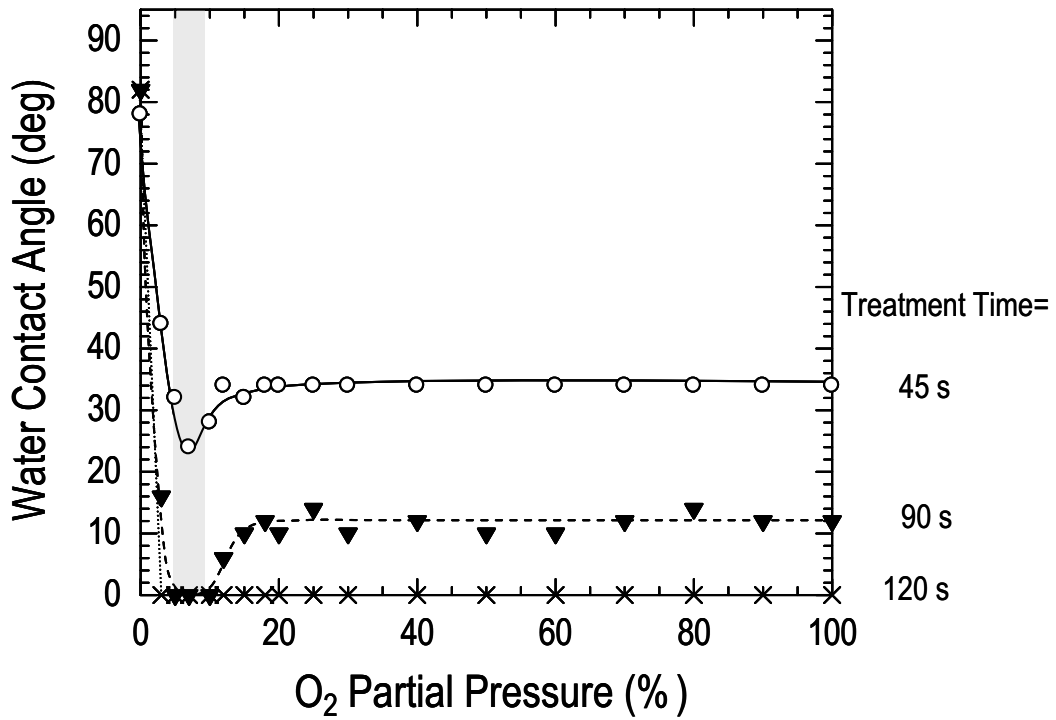


(a)

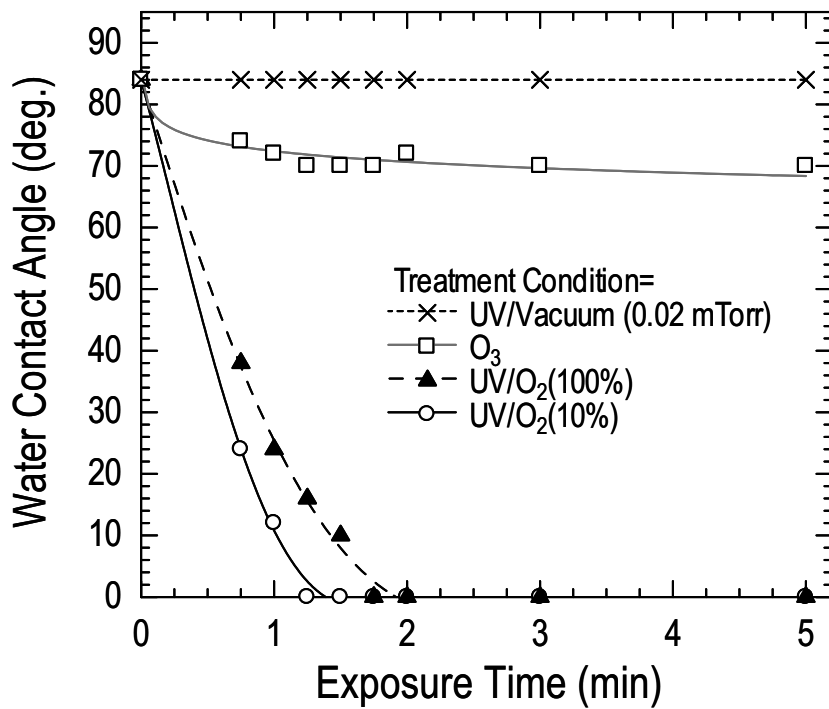


(b)

図4.5 低圧水銀ランプから照射されたUVスペクトル強度とO₂分圧の関係(a)および波長254、365 nmの吸光度とO₂分圧の関係(b)

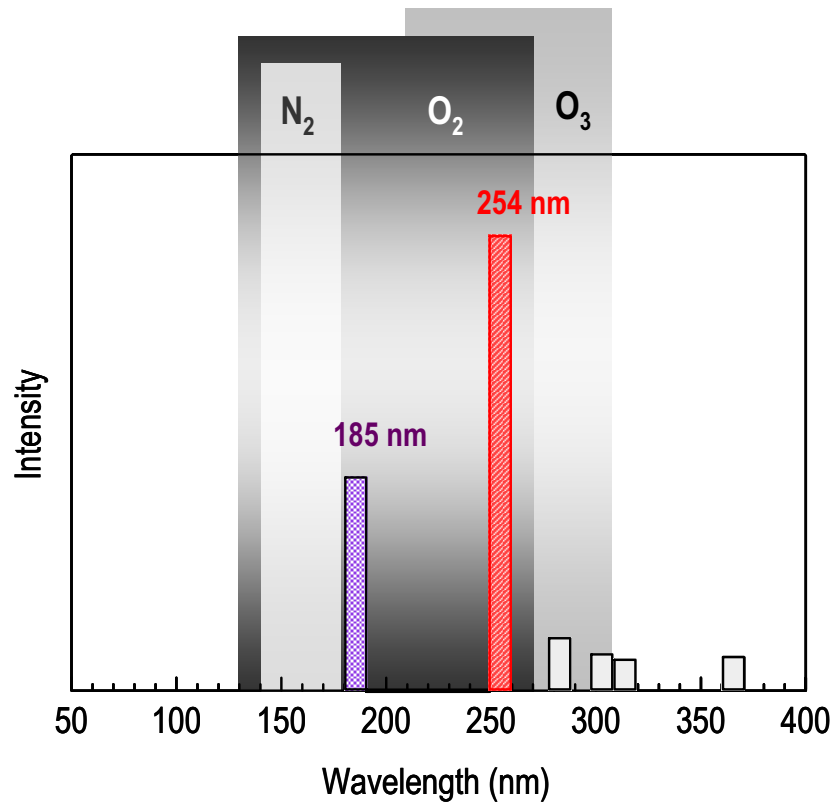


(a)



(b)

図4.6 UV照射による基板洗浄時のN₂雰囲気に対するO₂分圧を変化させた場合の洗浄効果を接触角により評価した結果(a)および真空におけるUV照射、あるいはO₃のみによる洗浄および、UV/O₂におけるO₂分圧を10、100%として洗浄を行った時の接触角測定結果(b)



N₂: Lyman-Birge-Hopfield band (140~180 nm)
 O₂: Schumann-Runge (130-205 nm), Herzberg (180~270 nm)
 O₃: Hartley band (210~310 nm)

図4.7 N₂、O₂およびO₃分子のUV光吸収帯

4. 3 Pt 基板表面の清浄度改善による PZT 薄膜の諸特性の改善

4. 3. 1 Pt 基板の洗浄方法と薄膜の作製方法

本研究の UV ランプの使用条件では、洗浄処理中の雰囲気は N_2/O_2 とし、 O_2 分圧を 10% とした場合に基板表面の接触角が最も効果的に改善されることが明らかとなった。そこで、この洗浄プロセスを応用し、ミスト堆積する膜の表面平坦性の向上を試みた。接触角により評価した基板表面の清浄度と堆積した膜表面の平坦性の関係を詳細に検討するために、洗浄効果の異なる O_3 、UV/ O_2 (100%)、UV/ O_2 (10%) の三種類のプロセス条件により、洗浄時間 5、15、30 分間として基板洗浄を施行し、それぞれに PZT 薄膜を作製して膜の表面平坦性や電気的特性など、膜品質の観点から洗浄効果の違いを検証した。洗浄装置には図 4.8 に示す UV/ O_3 洗浄装置(SAMCO 製、UV-1)を使用した。これは、110 W の低圧水銀ランプを使用している。また、ランプと基板の距離は 15 mm である。それぞれのプロセスで洗浄した Pt 基板には、洗浄処理後 15 分以内に PZT 薄膜をミスト堆積した。なお、洗浄効果についてはおよそ 1 時間までは完全に維持されることを接触角測定により確認している。図 4.9 に PZT 薄膜の作製プロセスを示す。成膜手順は以下の通りである。①原料ミストを大気圧中にて噴射し、前駆体膜を堆積させた。②これを 110°C で 2 分間乾燥し、③300°C で 1 分間の仮焼成を施した。①~③のプロセスを 3 回繰り返した後、RTA により 600°C の O_2 雰囲気中にて本焼成を行った。さらに、RF マグネトロンスパッタにより Pt 電極を蒸着した後、本焼成と同条件にてポストアニールを施した。



図4.8 UV/ O_3 洗浄装置(SAMCO製、UV-1)

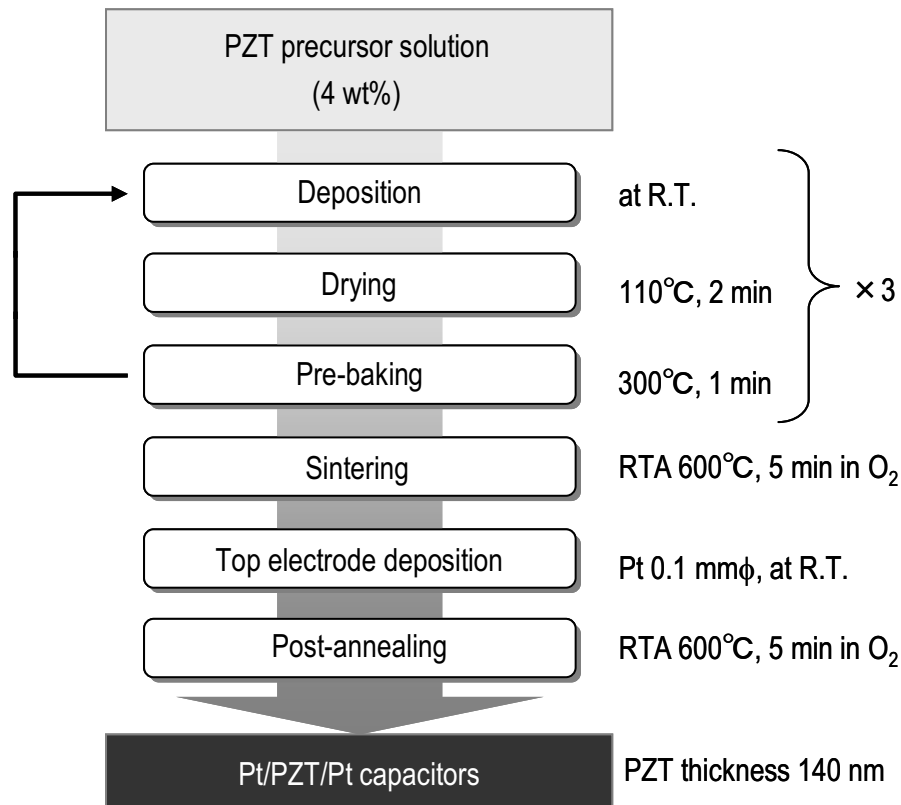


図4.9 Pt基板の清浄度改善がPZT薄膜に与える影響を明らかにするために、各条件で洗浄したPt基板上に作製したPZT薄膜の成膜、結晶化および上部電極形成の手順

4. 3. 2 評価方法

PZT 薄膜の表面平坦性については、巨視的な平坦性は光学顕微鏡(OLYMPUS 製、BX60)観察により評価した。また、微細構造については AFM(SEIKO 製、SPI3800N)、FE-SEM(JEOL 製、JSM-6301F)により評価した。膜の結晶性は XRD(MAC Science 製、M18X)により評価し、膜組成は XRF(Philips 製、MagiX PRO)を用いて分析した。電気的特性については、 P - E ヒステリシス特性は強誘電体アナライザ(Aix-ACCT 製、TF-2000)により評価した。さらに、Pt 基板表面の清浄度改善が膜の電気的特性に与える影響をより詳細に検討するために、強誘電体テスター(Radiant Technologies 製、RT6000)を用いて J - E 特性を評価した。なお、強誘電体テスターの検出回路は P - E ヒステリシス特性評価に用いた強誘電体アナライザと同様のものであり、1段目はバーチャルグランド方式の電流-電圧変換回路となっている。 J - E 特性の測定においては、印加電圧をステップ状に増加させて行き、それぞれの印加電圧に対するリーク電流を計測する。そのため、印加電圧が変化した直後はリーク

電流のほかにキャパシタへの充電電流が流れる。この影響を排するため、印加電圧を変化させた後、一定のウェイト時間を置いた後に電流値を計測した。本研究では、電圧のステップ値を 0.1 V、ウェイト時間を 1 秒として±7 V まで測定した。この時、強誘電体薄膜では、その途中で分極反転が生じ、大きな分極反転電流が流れることがある。この影響を排除するため、実際の測定に際しては、予め試料に+7 V の単極性三角波を複数回印加し、ポーリング処理してから正バイアス側の特性を測定した後、-7 V の単極性三角波により反対方向にポーリングし、負バイアス側の特性を測定した。リーク電流測定の場合は、下部電極をバーチャルグラウンド側に接続し、上部電極に正負のバイアス電圧を印加した。よって、リーク電流が界面で制限される場合、正バイアス側が下部電極界面、負バイアス側が上部電極界面の状態を反映される。

4. 3. 3 巨視的表面モフォロジーの平坦性評価

UV-1ドライ洗浄装置により、Pt 基板の UV/O₃ 洗浄を O₂ 分圧 10、100% において 2 分間施した。また、UV を照射せず O₃ のみに Pt 基板を曝す処理についても 2 分間行った。これらの接触角はそれぞれ 0、14、72° であった。図 4.10 に接触角の異なるこれらの基板と、全く洗浄処理を施していない接触角 84° の基板上へ、それぞれ堆積させた PZT 薄膜の光学顕微鏡による表面観察像を示す。洗浄なしの Pt 基板に堆積させた PZT 薄膜の結晶化後の膜表面には、多数の島状の凹凸が見られた。これは、堆積の初期段階において、ミストが局所的に凝集して形成された島状構造が、塗布工程を繰り返しても埋められることなく残っているものと考えられる。O₃ 洗浄では、洗浄効果が著しく弱い為に、膜の表面に見られる島状構造の形成が若干、抑制されただけであるが、UV/O₂(100%)では膜表面にほとんど島状構造が見られなくなっている。UV/O₂(10%)により接触角が 0° となった基板を用いた PZT 薄膜の表面は、島状構造の形成が完全に抑制され、凹凸の小さな平滑な膜の形成が実現されるようになっている。これにより、基板の濡れ性改善が MD 法で堆積した PZT 薄膜の表面平坦性の改善に極めて有効であることが実証された。堆積初期段階で生じる凝集は、ミストを微粒化するほど顕著に現れるようになった問題であり、ミスト微粒化が進めば進むほどより深刻となる問題である。しかし、UV 洗浄という極めて単純且つ安価な方法で、この問題が解決できることが明らかとなった。

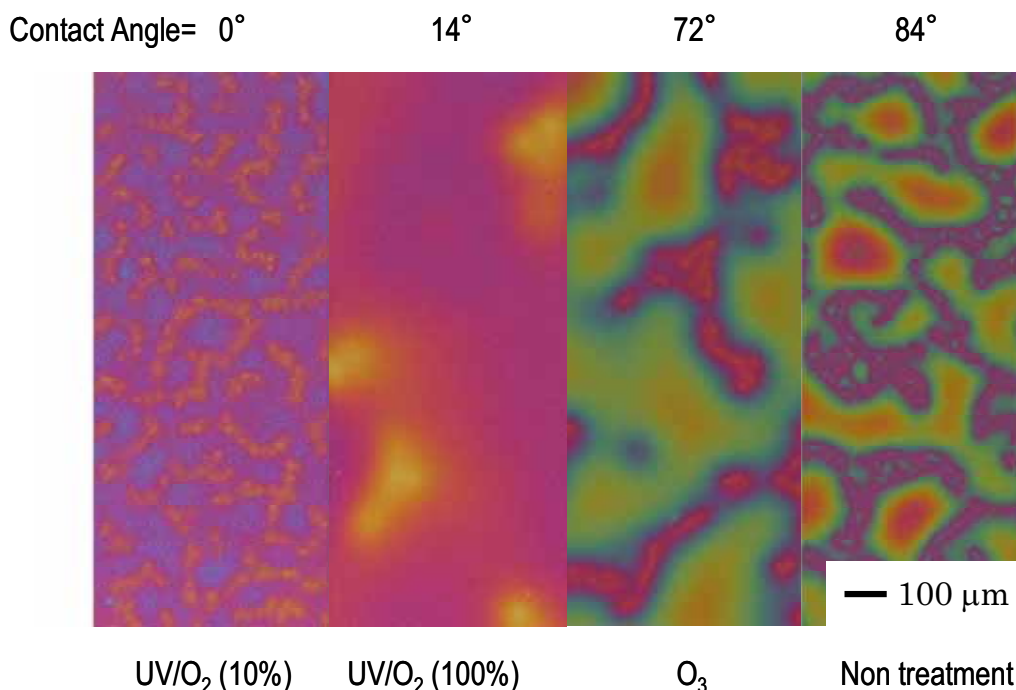


図4.10 接触角の異なるPt基板上へ作製したPZT薄膜の光学顕微鏡による表面観察像

4. 3. 4 電気的特性の評価

O₂分圧が10%、100%の雰囲気でのUV照射、およびO₃のみでのPt基板洗浄について、それぞれの洗浄が堆積したPZT薄膜の電気的特性に与える影響について、処理時間を変化させて検討した。このときのP-Eヒステリシス特性を図4.11に示す。これより、O₃雰囲気のみでは、処理時間を長くしても殆どヒステリシス特性に変化が見られなかった。しかし、O₂雰囲気中でUVを照射して洗浄した場合では、いずれもヒステリシス特性が処理時間とともに改善された。ただし、本来、5分間の洗浄処理により、これらは何れも接触角が既に0°となっており、優れた平坦性が得られている。それにも関わらず、洗浄時間を15、30分間と長くするにつれ、ヒステリシス特性が時間に応じて改善されていく傾向が見られた。O₂分圧10%の場合では、30分間の処理で最も優れた角型比のヒステリシス特性が得られた。

これらのリーク電流特性を図4.12に示す。ここでもO₃雰囲気のみでは、処理時間を長くしても殆ど改善が見られなかったが、O₂雰囲気中でのUV照射ではリーク電流密度が処理時間とともに抑制されたことが確認できる。この中でもO₂分圧10%とした条件での処理結果が最も高い効果を得ている。この結果は、ヒステリシス特性の改善と同じであり、リーク電流成分の抑制が、ヒステリシス特性の向上に大きく寄与していることが推察される。

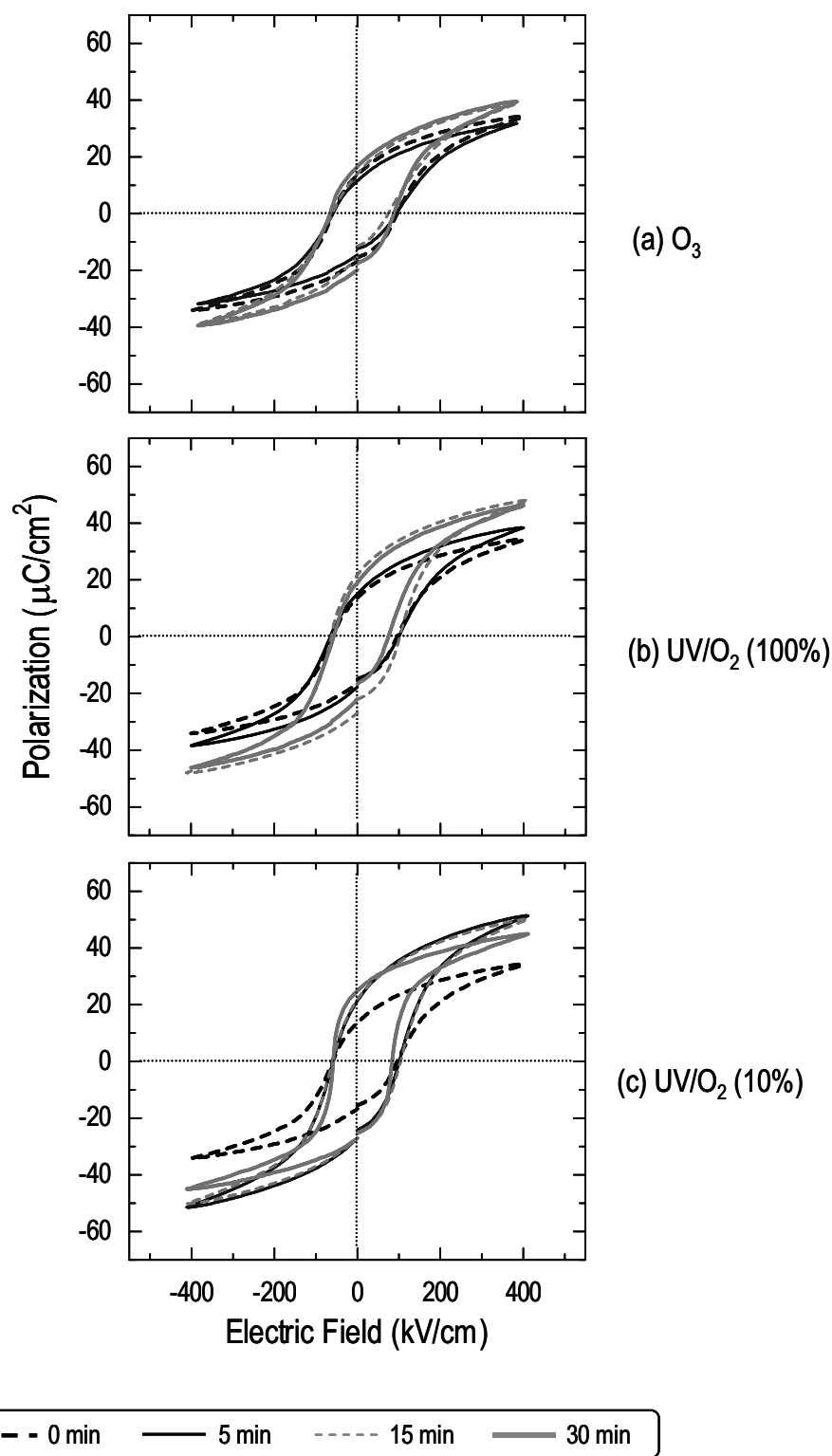


図4.11 Pt基板の洗浄条件をUVを照射せず O_3 に曝すのみとした場合(a)、UVを照射し雰囲気 O_2 分圧を100%とした場合(b)、 O_2 分圧を10%とした場合(c)で処理した基板上に作製したPZT薄膜の*P-E*ヒステリシス特性と処理時間の関係

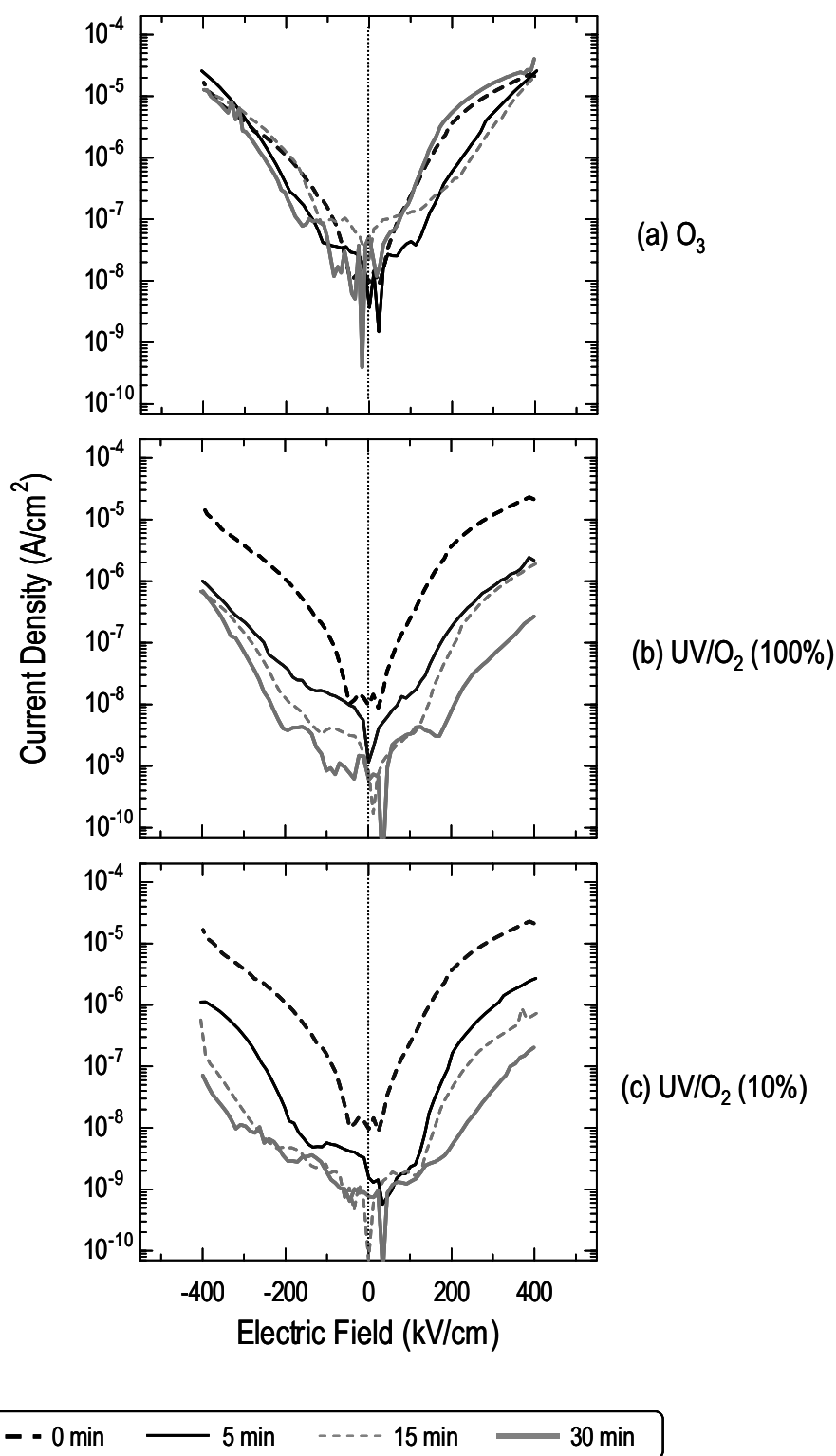


図4.12 Pt基板の洗浄条件をUVを照射せず O_3 に曝すのみとした場合(a)、UVを照射し雰囲気 O_2 分圧100%とした場合(b)、 O_2 分圧を10%とした場合(c)で処理した基板上に作製したPZT薄膜の J - E リーク電流特性と処理時間の関係

4. 3. 5 結晶性および膜組成の分析結果

Pt 基板の洗浄プロセスおよび洗浄時間と、堆積した PZT 薄膜の結晶性・配向性の関係を XRD 測定により検討した。この結果を図 4.13 に示す。これにより、堆積した PZT 薄膜の結晶性や配向性には、洗浄プロセスの条件や時間の違いからは目立った変化は認められず、何れもペロブスカイト相に帰属したピークが見られた。これにより、XRD 測定からは基板洗浄が結晶性・配向性に与える影響を明らかにすることは出来なかった。

図 4.14 に、これらの膜組成を XRF により測定した結果を示す。ここでも、すべての試料はほぼ原料の仕込み組成と一致した組成となっており、洗浄処理による影響を受けていないことがわかった。したがって、Pt 基板の洗浄処理がもたらした電気的特性の改善は、堆積した PZT 薄膜の結晶性や、膜組成に起因するものではないことが分かった。また、第 3 章では Pb 成分量が原料の仕込み組成に対して大きく減少していたが、ここでは殆ど変化がなかった。これは、使用した原料の構造の違いに因ると考えられる。原料の詳細については、メーカーからの開示がないため不明であるが、本章で使用した MEK ベースの原料の方が、第 3 章で使用した n-Octane ベースの原料よりも Pb 成分量の制御が容易であることが分かった。

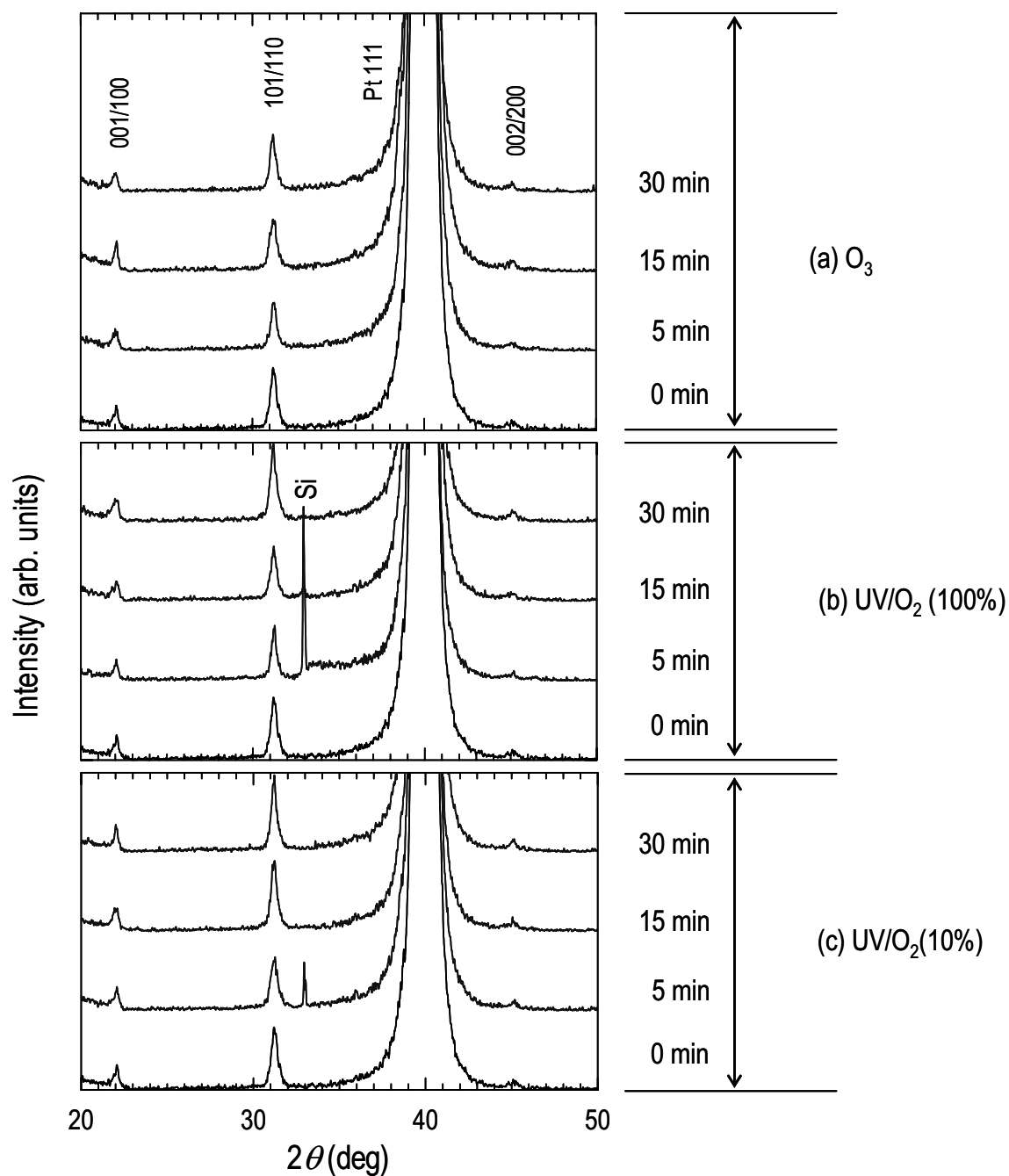


図4.13 Pt基板の洗浄条件をUVを照射せず O_3 に曝すのみとした場合(a)、UVを照射し雰囲気 O_2 分圧を100%とした場合(b)、 O_2 分圧を10%とした場合(c)で処理した基板上に作製したPZT薄膜のXRDパターンと処理時間の関係

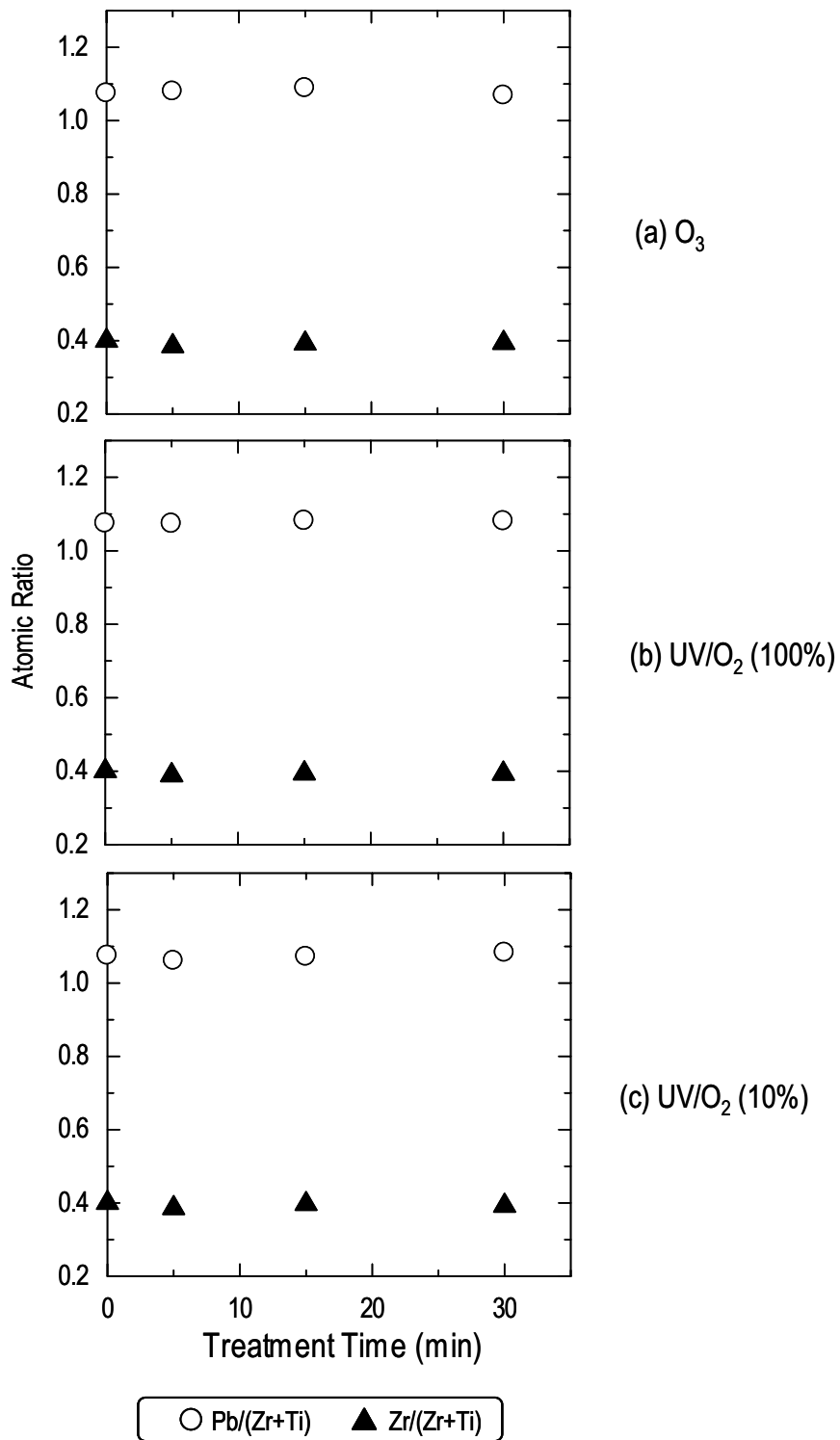


図4.14 Pt基板の洗浄条件をUVを照射せずO₃に曝すのみとした場合(a)、UVを照射し雰囲気をO₂分圧100%とした場合(b)、O₂分圧を10%をした場合(c)で処理した基板上に作製したPZT薄膜のXRFにより分析した膜組成と処理時間の関係

4. 3. 6 微視的表面モフォロジーの観察

図 4.15 に AFM により観察した PZT 薄膜の微視的表面モフォロジーおよびその RMS 値を Pt 基板の洗浄プロセスおよび洗浄時間について比較した結果を示す。これにより、 O_3 雰囲気のみでは、処理時間を長くしても、殆ど表面モフォロジーに変化が見られなかった。しかし、 O_2 雰囲気中で UV を照射した場合には、何れも既に接触角が 0° である 5 分以上の処理時間においても、表面モフォロジーは洗浄時間の増加とともに滑らかになっていた。 O_2 分圧 10% の場合では、最も急峻に RMS 値が小さくなり、30 分間洗浄した試料は全ての試料の中で最小の値となった。図 4.16 に洗浄プロセス条件ごとの処理時間と RMS 値の推移をプロットした関係図を示す。これにより、 O_3 雰囲気のみでは、処理時間をこれ以上長くしても、ほとんど RMS 値の減少が期待できないことが分かる。また、 O_2 雰囲気中の UV 処理に関しても、30 分間の処理時間で RMS 値はほぼ極小値に達していると考えられ、これ以上の改善はあまり期待できないことが推察される。従って、 O_2 分圧を最適化することが RMS 値の減少速度を大きくする上で大きな役割を果たしていることが分かる。図 4.17 に PZT 薄膜の微視的構造の SEM 観察像を示す。全体的に、ひび割れた構造が表面に観察されているものの、膜表面の様相には洗浄条件により著しい違いが現れている。洗浄処理なしの基板上へ作製した PZT 薄膜の表面には非常に顕著にひび割れが現れており、平滑さが著しく損なわれているのに対して、最も洗浄効果の高い O_2 分圧 10% の条件では洗浄時間とともにひび割れがかなり改善され、微細構造の平滑化が実現されたことが分かる。これは、電気的特性との間に大変密接な相関が見られている。以上より、基板洗浄により膜の微細構造の平滑化が可能であることを見出すとともに、これには接触角では評価できない極微量の有機汚染物質に対する洗浄が重要であることを発見した。

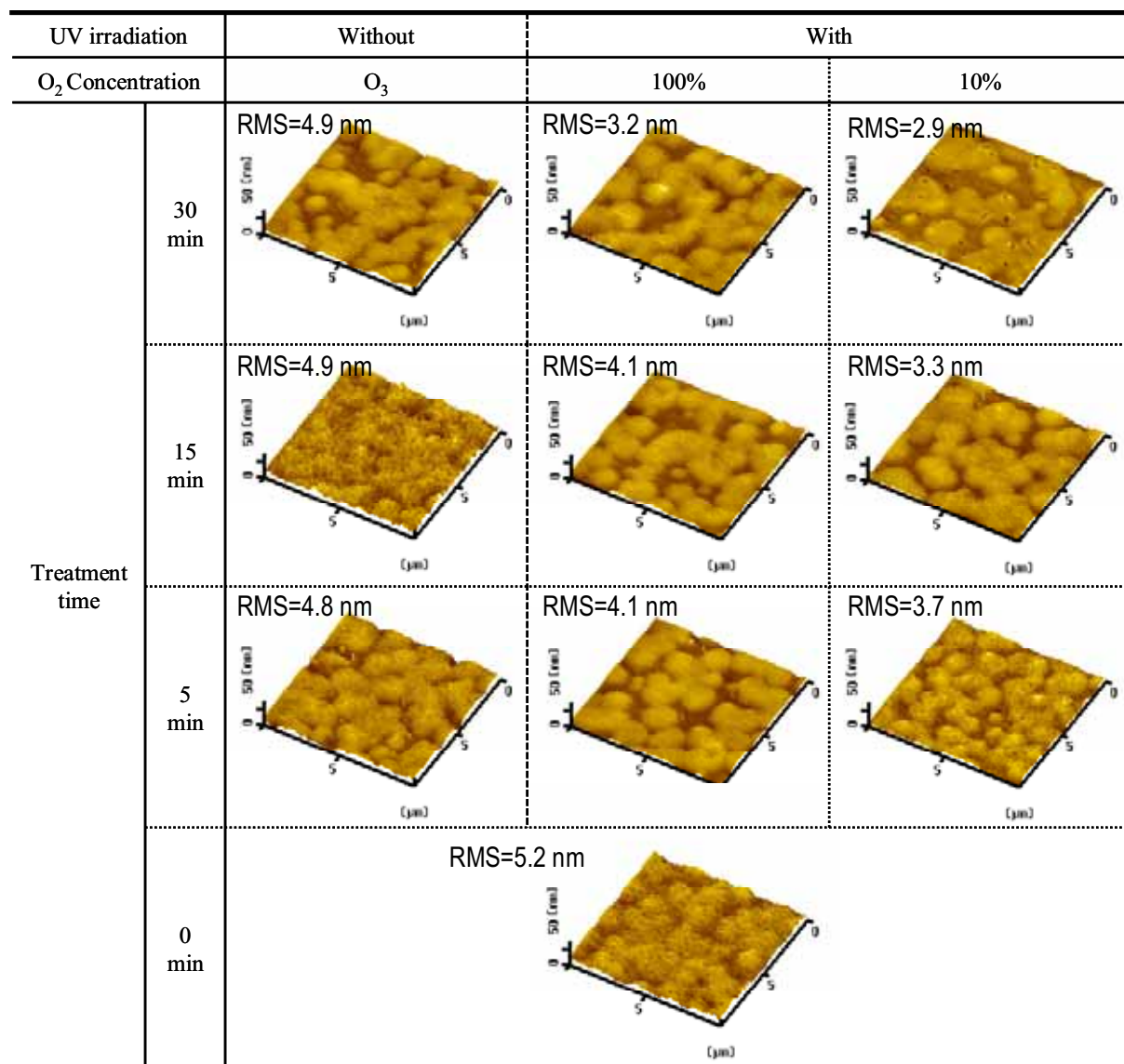


図4.15 微細表面構造のAFM観察像とそのRMS値の洗浄処理条件との関係

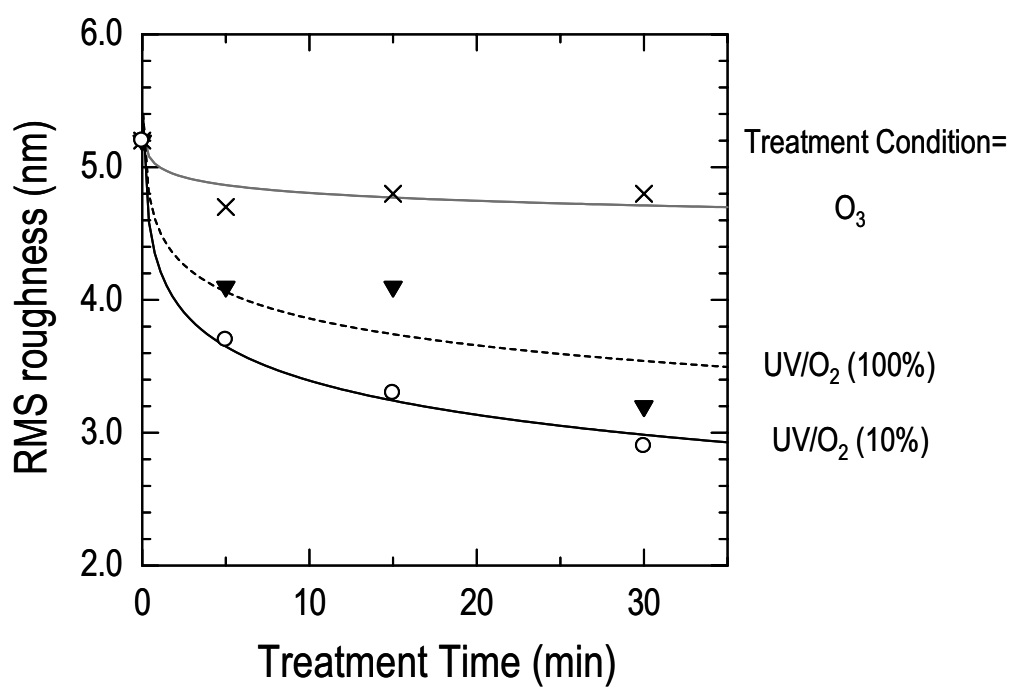


図4.16 RMS値の洗浄処理条件とその時間との関係

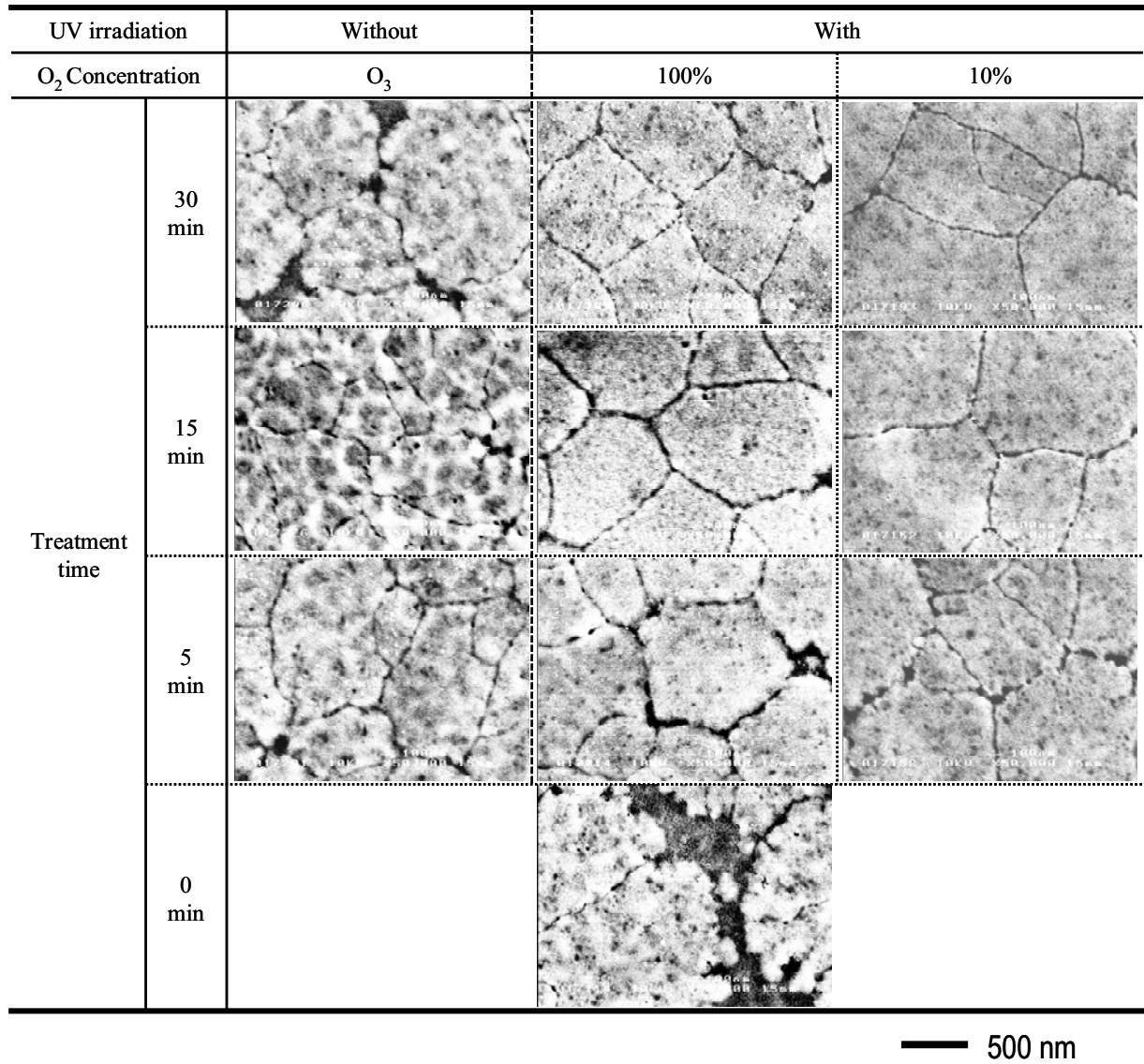


図4.17 微細表面構造のSEM観察像とそのRMS値の洗浄処理条件との関係

4. 3. 7 Pt 基板清浄度の改善と膜の結晶化に関する考察

基板洗浄により Pt 表面の清浄度が改善され微視的な表面構造の平滑化が進む傾向は、電気的特性が改善される傾向と非常に酷似している。これは、電気的特性の改善には微視的構造の平滑化が非常に大きな役割を果たしていることを示唆している。このような微視的構造の平滑化は、接触角測定では既に 0° となり、巨視的には良好な表面平坦性の膜形成が実現された後に見られていることから、接触角による評価では判断できない微量な有機汚染物質が微視的構造の平滑化に影響を及ぼしているものと推察される。そこで図 4.12(c)の UV/O₂(10%)洗浄した場合の J - E リーク電流特性に着目し、電流伝導の物理的機構を解析することにより PZT 膜と Pt 基板の界面状態と洗浄との関係を考察してみる。

図 4.18 に図 4.12(c) の J - E リーク電流特性を改めて示す。これにより、洗浄なしのリーク電流密度は、A で示す単純な増加の傾きが印加電界の増加に応じて見られる。これに対して、洗浄したものには A' の単純に増加の傾きとは別に、B の低角の傾きが低電界側で見られる。このように、傾きの異なる二種類の領域が見られることは、リーク電流の伝導機構が基板洗浄により変化したことを示唆している。

図 4.19(a)に図 4.18 の負電界側の J - E 特性を Poole-Frenkel プロットした結果を示す。これにより、洗浄なしの場合ではほぼ全域において膜の内部の性質によるトラップに起因した電気伝導で示される直線の関係が見られる。なお、電界が 30 kV/cm 以下の領域では信号が非常に微小である為、ノイズの影響を大きく受けていることから、この領域に対するリーク電流伝導機構の解析は行わないこととする。一方、洗浄した場合については、洗浄時間が長くなるとともに、直線関係が現れはじめる電界が高電界側にシフトしている。30 分間の洗浄では電界が 280 kV/cm 以上から Poole-Frenkel 伝導に変化することが分かる。

図 4.19(b)に Schottky プロットした結果を示す。これにより、洗浄なしの場合では PZT 膜と Pt 基板の界面での Schottky 障壁を示す直線性は見られず、界面状態が粗悪であることが推察される。これに対して、洗浄した場合では洗浄時間に応じて低電界側から Schottky 伝導領域が拡大されており、PZT と Pt との界面が改善されていることが分かる。また、Schottky 伝導領域と Poole-Frenkel 伝導領域の境界が一致していることから、印加電界が大きくなるにつれて Schottky 障壁高さが低下し、電流伝導機構が Poole-Frenkel 伝導に変化してリーク電流が増加するモデルが考えられる。

以上より、基板の清浄度が改善されると PZT 膜と Pt 基板の界面状態が改善され、リーク電流を制限する Schottky 障壁が現れることが明らかになった。なお、このような界面状態の改善は、接触角が 0° となったにも関わらず、さらに洗浄を続けた結果により実現されたものである。このような界面の改善は、洗浄時間が長いほど効果が大きいことから、接触角が 0° になっても基板表面の清浄度が完全に浄化されていないことが推察される。Pt 基板の清浄度と接触角および、堆積初期のミストの付着挙動や形成される PZT 薄膜の電気的特性に及ぼす影響については、次のようにまとめることができる。

図 4.20 に基板の清浄度とミストの付着挙動洗浄の関係についての概念図を示す。これにより、接触角が 0° に近づくにつれて、まず巨視的表面モフォロジーは改善され良好な平坦性を得られるようになるが、一様な膜形成は有機汚染物質層の洗浄が完全でなくても実現される。従って、これより更に洗浄を続けて残留した有機汚染物質を洗浄しても、濡れ性としては十分に改善された後なので、巨視的平坦性には変化が現れない。しかしながら、微視的構造にはこの様な残留有機汚染物質の洗浄度には密接な関わりがあるため、図 4.21 に示すような、膜の結晶過程と残留有機汚染物質との関係のモデルが考えられる。すなわち、堆積させた前駆体が結晶化される際に、残留有機汚染物質が均一な結晶核の生成や粒成長を阻害してしまうと推察される。これにより、結晶粒の成長が面内で不均一となり、微細構造の表面粗さが低下するものと考えられる。このような残留有機汚染物質をさらに洗浄することにより、均一な核発生や粒成長が実現され、微細構造が平滑化されたことで結晶化させた PZT 薄膜の電気的特性が改善されたと推察される。

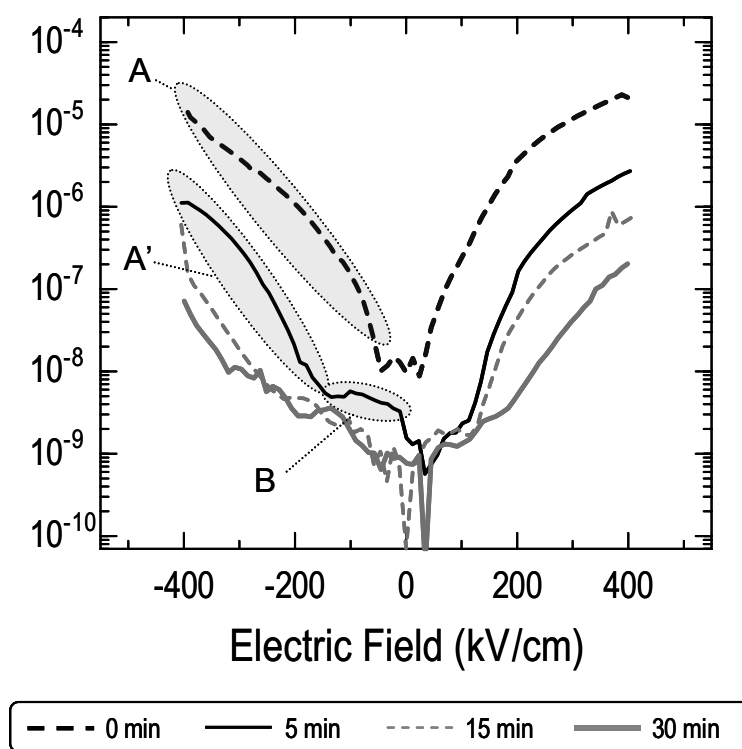


図4.18 UV/O₂(10%)洗浄したPt基板の上に作製したPZT薄膜のリーク電流伝導機構の変化

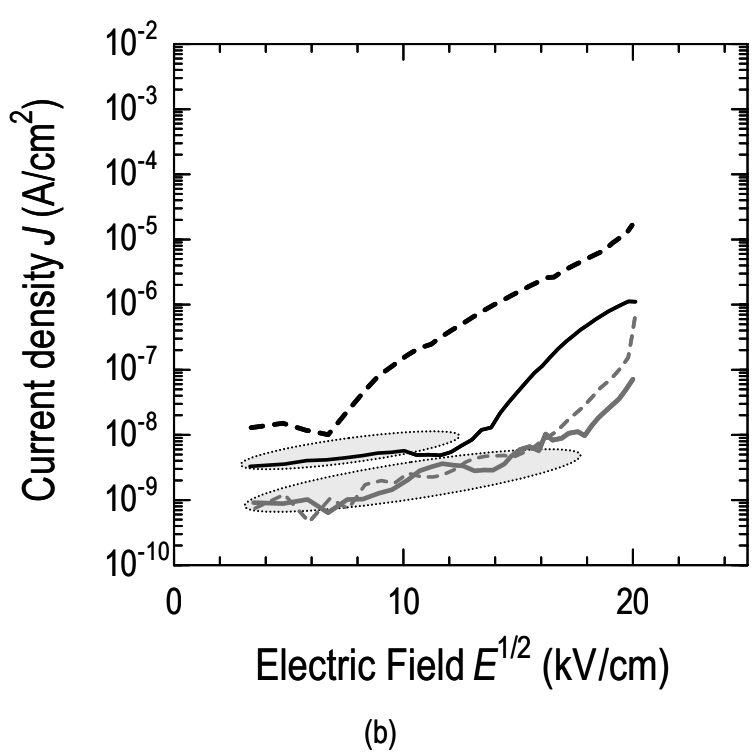
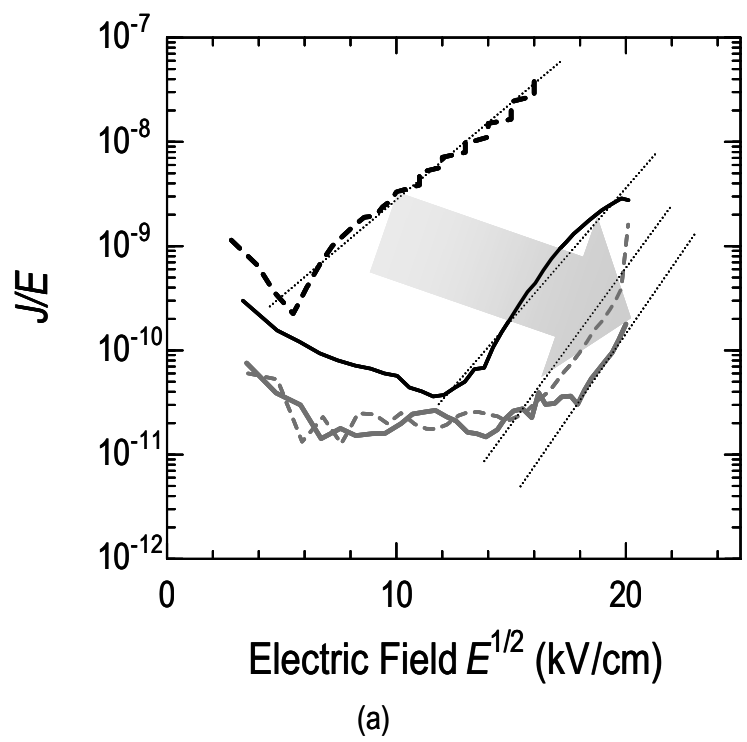


図4.19 UV/O₂(10%)洗浄したPt基板上へ作製したPZT薄膜のリーク電流の Poole-Frenkelプロット(a)およびSchottkyプロット(b)

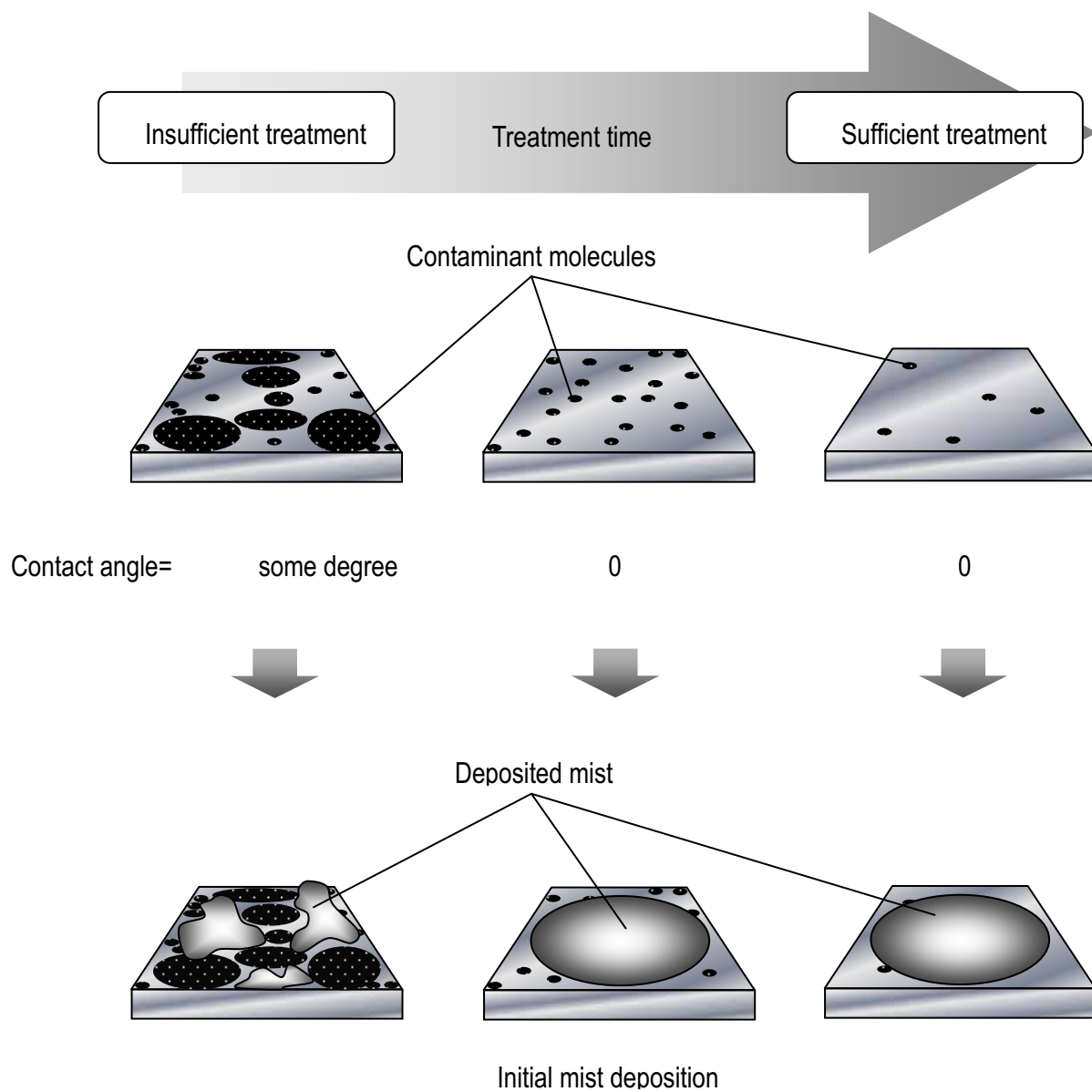


図4.20 Pt基板清浄度と接触角の関係と、それがミスト堆積の初期に及ぼす影響の概念図

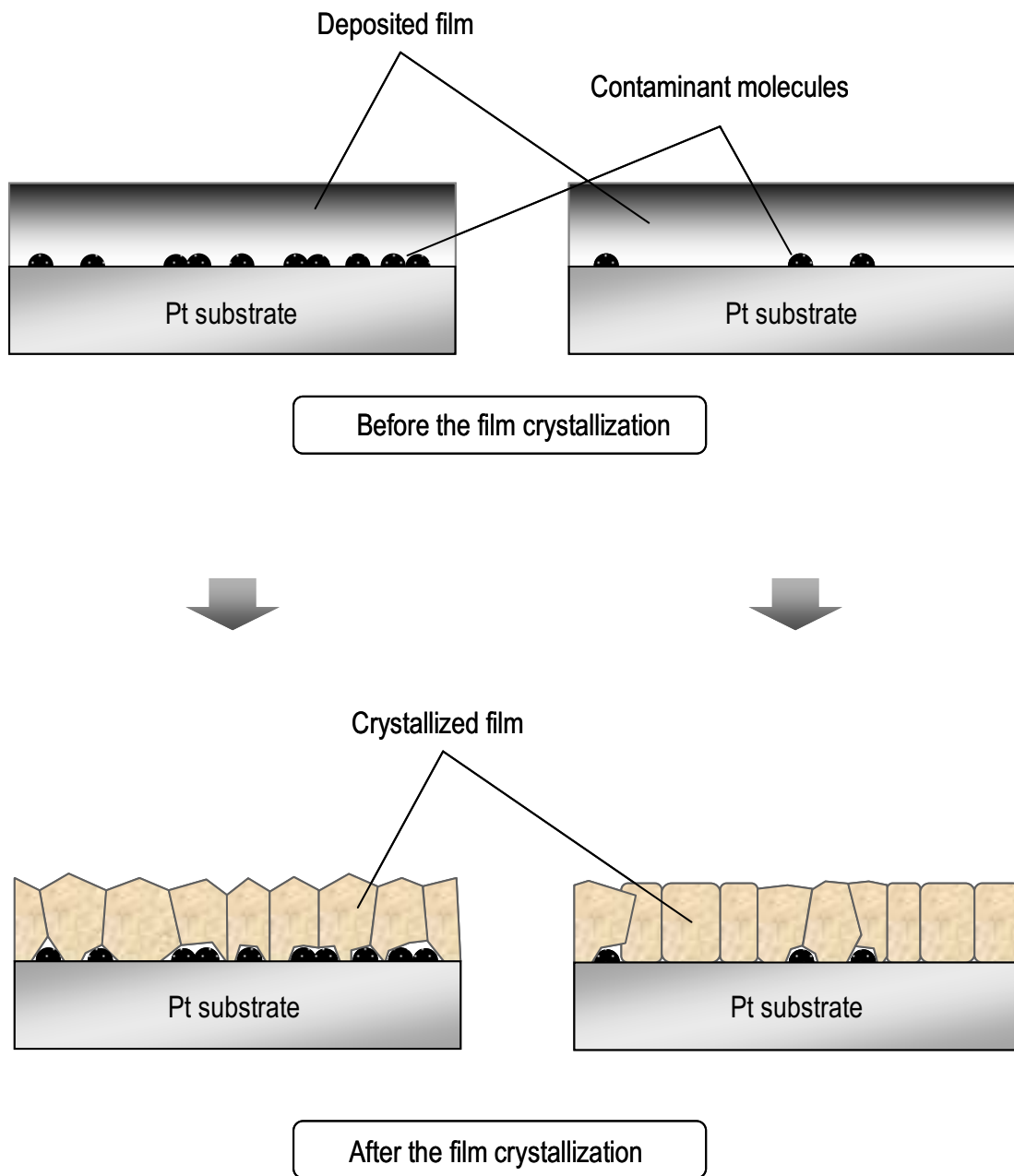


図4.21 Pt基板表面の清浄度がミスト堆積したPZT薄膜の焼結時に結晶核の生成に及ぼす影響の概念図

4. 4 結言

微粒化した原料ミストを用いた Pt 基板上へのミスト堆積では一様な膜の形成が困難であったことから、UV/O₃ 洗浄による Pt 基板表面の浄化を試みた。Pt 基板の清浄度は、蒸留水を試液とした接触角測定により評価した。Pt 基板表面を汚染している物質は主に有機性の汚染物質であると考えられ、この分解・除去には活性酸素 O(¹D)が重要な働きをする。使用した低圧水銀ランプでは雰囲気ガスとして N₂ と O₂ をそれぞれ分圧比を変えて導入した結果、O₂ が 100%において、最も O(¹D)が多く生成されていることが、波長 254 nm の吸光度から間接的に示唆された。これより、O₂ 分圧を高くするほど、Pt 基板の浄化が促進すると考えた。しかし、実際に処理した Pt 基板の接触角を測定した結果は予想に反し、O₂ 分圧 10%の雰囲気中での UV 照射が、最も効果的に Pt 基板を浄化していた。これは必ずしも O(¹D)の生成を促進することが、Pt 基板の表面洗浄を効果的にする訳ではないことを示している。すなわち、UV/O₃ 法による有機汚染物質分解・除去では、光エネルギーによる分子の切断と、酸化ガスによる酸化反応が、最もバランス良く進行する O₂ 分圧比が存在すると考えられる。これにより、より効率の高い洗浄作用が得るためには、雰囲気ガスを最適な O₂ 分圧比に調節する必要があることを見出した。

一方、ミスト堆積した PZT 薄膜の表面平坦性は使用する Pt 基板表面の浄化により劇的に改善されることが、光学顕微鏡によるマクロな表面観察から明らかになった。また同時に、電気的特性の向上も確認された。ただし、接触角が既に 0° となり、完全にマクロな平坦性が改善された上で、さらに洗浄処理を加えても、このような電気的特性の向上が、処理時間の増加とともに継続した。この理由について検討した結果、このような電気的特性の向上は、堆積した薄膜の結晶性や配向性、膜組成に起因するものではなく、ミクロな表面モフォロジーの改善が直接的な要因となっていると結論付けた。これは接触角が完全に 0° となる 5 分程度の洗浄処理時間では実現されず、30 分程度の長い処理時間を要した。また、このとき、UV/O₃ 洗浄時の O₂ 分圧が最適化されているか否かで、ミクロな表面モフォロジーの平滑化に大きな差が生じた。このように接触角 0° が得られた後にも改善が見られることは、Pt 基板の接触角が 0° になっていても、表面の浄化が完全ではないことを示唆するものであった。これにより、より効果的な洗浄プロセスを見出し、それを接触角が 0° となった以降も継続して用いたことは、残留する有機汚染物質の密度を減少させ均一な核発生や粒成長を促し、微細構造の平滑化の実現と非常に良好な電気的特性を示す PZT 薄膜の形成に至らしめたと推察される。洗浄プロセスとして O₂ 分圧を最適化したことが、実際の薄膜形成において非常に大きな洗浄成果をもたらす事に結びついた。

参考文献

- 1) John R Vig: "UV/ozone cleaning of surfaces", *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (3), 1027 (1985).
- 2) Tsuji, O., Tatsuta, T. and Deguchi, K.: "Instrumentation for Photoresist Stripping by Combined System of Silent Discharge Ozone with UV Radiation", *Proceedings of the 7th International Symposium On Plasma Chemistry, Eindhoven, Netherlands*, P. 1055 (1985).
- 3) T. Wydeven, P. Wood and O. Tsuji: "An Improved UV/Ozone Oxidation System", *OZONE SCIENCE & ENGINEERING* **22**, 427 (2000).
- 4) Weijie Song, S. K. So, Daoyuan Wang, Yong Qiu, Lili Cao: "Angle dependent X-ray photoemission study on UV-ozone treatments of indium tin oxide", *Applied Surface Science* **177**, 158 (2001).
- 5) N. Shirahata, K. Oda, S. Asakura, A. Fuwa, Y. Yokogawa, T. Kameyama, and A. Hozumi: "Photoinduced decomposition of alkyl monolayers using 172 nm vacuum ultraviolet light", *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** (4), 1615 (2004).
- 6) 越智光一 監修: "表面解析・改質の化学", 日刊工業新聞社, P. 98 (2003).
- 7) Seiichiro Koda, Kazuko Sugimoto: "Pressure effect on the absorption and photodissociation of O₂ near the dissociation threshold" *J. Photochemistry and Photobiology* **4**, 215 (2003).
- 8) Hui Zhu, Zheng-Wang Qu, Motomichi Tashiro, Reinhard Schinke: "On spin-forbidden processes in the ultra-violet photodissociation of ozone" *Chemical Physics Letters* **350**, 558 (2001).
- 9) Hui Zhu, Zheng-Wang Qu, Motomichi Tashiro, Reinhard Schinke: "On spin-forbidden processes in the ultra-violet photodissociation of ozone" *Chemical Physics Letters* **385**, 46 (2001).
- 10) K. Ip, B. P. Gila, A. H. Onstine, E. S. Lambers, Y. W. Heo, K. H. Baik, D. P. Norton, S. J. Pearton, S. Kim, J. R. LaRoche, F. Ren: "Effect of ozone cleaning on Pt/Au and W/Pt/Au Schottky contacts to n-type ZnO", *Applied Surface Science* **236**, 387 (2004).
- 11) David H. Parker: "Laser Photochemistry of Molecular Oxygen", *Acc. Chem. Res.* **33**, 563 (2000).
- 12) G. A. Germany, G. K. Parks, M. Brittnacher, J. Cumnock, D. Lummerzheim, J. F. Spann, L. Chen, P. G. Richards, and F. J. Rich: "Remote determination of auroral energy characteristics during substorm activity", *Geophysical Research Letters* **24** (8), 995 (1997).
- 13) A. Kullen, M. Brittnacher, J. A. Cumnock and L. G. Blomberg: "Solar wind dependence of the occurrence and motion of polar auroral arcs: A statistical study", *J. Geophysical Research* **107** (A11), 1362 (2002).
- 14) R. W. Eastes, R. E. Daniell Jr., F. J. LeBlanc: "Coincident ultraviolet imager and energetic particle sensor observations of the continuous electron aurora" *J. Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics* **62**, 927 (2000).

- 15) C. -I Meng, K. Liou and P. T. Newell: "Asymmetric Sunlight Effect on Dayside/Nightside Auroral Precipitation", *Phys. Chem. Earth* **26** (1-3), 43 (2001).
- 16) R. W. Eastes: "Emissions from the N₂ Lyman-Birge-Hopfield Bands in the Earth's Atmosphere", *Phys. Chem. Earth* **25** (5-6), 523 (2000).
- 17) Edward C. Zipf and Sheo S. Prasad: "Evidence for New Sources of NO_x in the Lower Atmosphere", *SCIENCE* **279** (9), 211 (1998).

第5章 微粒化したミストを用いた三次元構造上への PZT 膜被覆

5.1 緒言

本章では第4章の洗浄プロセスと、第2、3章で開発した MD 装置を用いて実際にトレンチ基板上への成膜し、その有用性を検証した。従来 MD 法の段差被覆成膜の実施例を見ると、段差被覆率は70%程度であり、トレンチ壁面への堆積膜の膜厚が底部に近づくほど厚くなる傾向がある¹⁻⁴⁾。またフォトニック結晶の作製など、溝への埋め込み成膜に MD 法を用いた場合、比較的容易に良好な埋め込み特性が得られている^{5,6)}。これらは図5.1に示すように、壁面に付着したミストが重力等のために底部へ向かって流れ落ちるためである。本論文ではこれをリフローと呼称する。これは、MD 法の原理上、トレンチ成膜において発生する特有の問題であり、本来、段差被覆性はこの観点から議論されるべきであるが、これまでリフロー抑制に取り組んだ例はない。そこで、ミストの蒸発速度を早めることでリフローの抑制を図った。まず、堆積時に基板を加熱することを試みたが、僅か40°Cでも熱対流の影響により均一な膜の形成が困難となった。そこで、成膜圧力の減圧により、リフロー抑制を試みる。また、トレンチ基板の開口径に対して、この径と同等かそれ以上の大きさの粗粒が多量に含まれるミストを用いた場合、トレンチ開口部に閉塞等の障害が発生することは容易に想定される。そこで、第3章で開発した粗粒ミストの効率的な除去法をトレンチ基板成膜に適用し、その有用性を実証する。

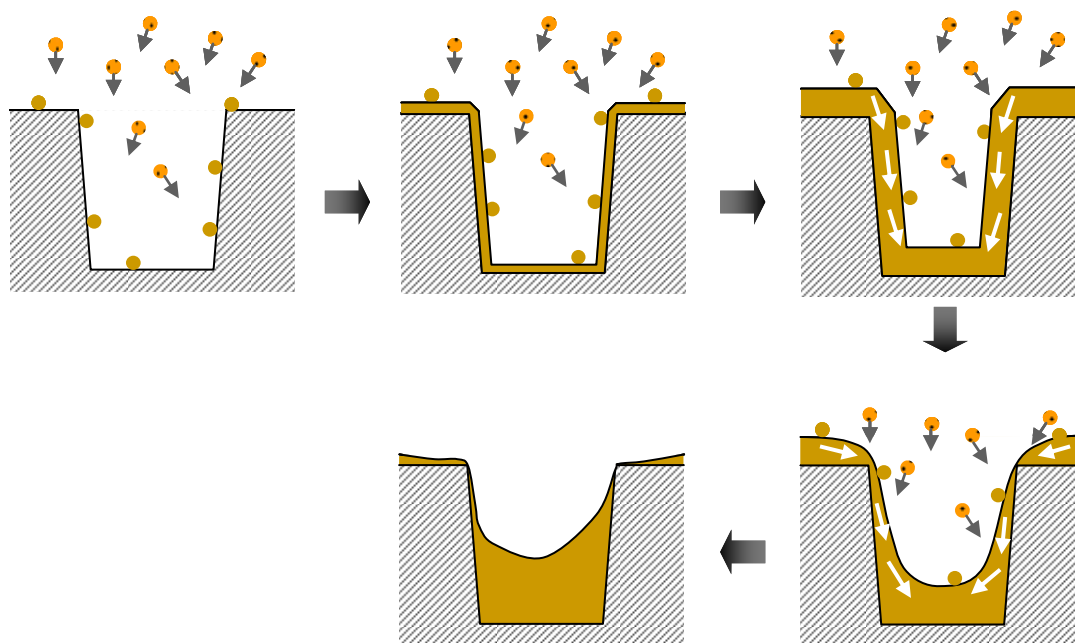


図5.1 トレンチ壁面に付着したミストが重力等のために底部へ向かって流れ落ちるリフロー現象が発生する過程の模式図

5. 2 実験方法

リフロー抑制を目的として、ミストの堆積時の溶媒の蒸発速度を速めるために堆積時の基板加熱を試みた。まず、平坦基板上において、成膜温度を室温から 40、60、80°Cまで変化させ、堆積が可能であるかを検討した。その結果、図 5.2 に示すように、室温において成膜した PZT 薄膜では、比較的一様な表面が形成されていた。しかし、基板を 40°Cに加熱した場合では表面の均一性が失われていた。基板加熱温度が 60°Cでは、堆積した膜は連続した膜になっておらず、アイランド状の微小な膜が多数形成されていた。基板加熱温度が 80°Cになると、アイランドの形成も疎らとなり、ほとんどミストが基板に付着していなかった。このように、基板加熱によりミストの堆積が困難となるのは、基板直上に熱対流が発生し、スリットから吹き出されたミストが基板に到達する前に吹き飛ばされているためと推察される。また、40°Cという僅かな基板加熱で生じる熱対流にさえ、ミストの堆積が甚大な影響を受けるのは、ミストが微粒化されて非常に軽くなっているためと考えられる。これらの結果から、ミストを微粒化して用いる本研究では、基板加熱をミスト堆積中に行うことは好ましくないとの結論に至った。そこで、次に成膜時の反応器圧力を減圧することを試みた。その結果、550 Torr までは減圧しても成膜が可能であることが判明した。なお、500 Torr 以下では、ミストの乾燥が激しくなり、スポンジ状のアイランドが形成されるようになり、連続膜の堆積が不可能であった。

上記の結果を受け、トレンチ基板への成膜は、成膜圧力 760、700、650、550 Torr で実施し、減圧成膜によるリフローの抑制を試みた。基板への洗浄としては、第 4 章で最適化された N₂ 雰囲気中における O₂ 分圧 10%の条件にて UV を 30 分間照射した。尚、本章ではトレンチ基板の表面は SiO₂ であるが、洗浄効果は Pt と同等以上の効果が得られることを確認している。また、原料溶液には PZT17TM を MEK 希釈により金属含有量 4 wt%に調製したものをを用いた。霧化したミストは N₂ キャリアガスにより搬送し、カスケード型リファイナー、または超音波リファイナーを用いて粗粒ミストの除去による微粒化処理を施した後、チャンバに導入してトレンチ基板上に堆積させた。これを、110°Cで 3 分間乾燥し、さらに 300°Cで 3 分間仮焼成して一工程分の膜を形成し、これを 3 回繰り返す、総膜厚 140 nm とした。堆積した前駆体膜の結晶化は、RTA により O₂ 雰囲気中にて 5 分間、600°Cの条件で行った。トレンチ基板には、本研究で微粒化したミストの最頻度径がおおよそ 0.3 μm であることから、開口径がこれより大きな 0.8 μm、深さが 1.2 μm(アスペクト比 1.5)の SiO₂/Si トレンチ基板を用いた。図 5.3(a)に使用したトレンチ基板の形状を示す。なお、この基板は RIE により作製しており若干のテーパがあるため、底部の直径は 0.7 μm となっている。段差被覆性の評価方法としては、まず壁面に堆積したミストの流動性を評価するために、本研究独自に評価基準を設けた。これを定着度とし、図 5.3(b)に示すように堆積した PZT 薄膜の壁面開口部の膜厚 W_{Top} および平面部の膜厚 D を断面 SEM 観察像から計測し、その比を下記のように定義して評価した。

$$\text{定着度(\%)} = \frac{\text{壁面開口部の膜厚 } W_{\text{Top}}}{\text{平面部の膜厚 } D} \times 100 \quad (5-1)$$

この評価では平面部の膜厚を基準としており、定着度が 100%未満ではミストのリフロー度合が分かる。また、開口径を超える粗径ミストが堆積する場合を考えると、平面部ではその面方向に堆積したミストが拡散し、それぞれが融合して一様な膜厚となるが、開口部においてはトレンチ内部の気泡等のために、堆積した粗粒ミストは瞬時には壁面方向に拡散できないと考えられる。この場合は開口部周辺で局所的に壁面膜厚が厚くなり、定着度は 100%以上、すなわちオーバーハングとなると推察される。したがって、上記の定着度評価方法は、リフローにもオーバーハングにも適用できると思われる。なお、定着度が 80~120%程度と良好な値を示したものについては、他の薄膜形成法(例えば MOCVD 法)との比較もできるように、一般的な段差被覆性の評価法に従い、壁面下部の膜厚 W_{bottom} も計測し、開口部周辺に堆積した平面部の膜厚 D との比から下記のように段差被覆率を求めて評価した。

$$\text{段差被覆率(\%)} = \frac{\text{壁面下部の膜厚 } W_{\text{Bottom}}}{\text{平面部の膜厚 } D} \times 100 \quad (5-2)$$

なお、ここで観察した SEM 像では、チャージアップ等により PZT/SiO₂ 界面を明確に識別するのは難しかった。そこで、トレンチ開口部周辺の平面部の膜厚 D を見積もるために、比較的、明確に識別できる SiO₂/Si 界面から膜表面までの長さを計測し、そこからトレンチ深さを引いて、膜厚 D を算出した。壁面開口部の膜厚についても同様に、PZT 堆積後の開口径と、堆積前のトレンチ開口径との差の半分を W_{Top} として求めた。

なお、上記の実験は、段差被覆性の向上に対する粗粒ミスト抑制の有効性を検討するために、カスケード型リファイナーならびに超音波リファイナーを用いて微粒化したミストを用いて行った。これは、第 2 章の結果より、キャリアガス流量 0.6 slm では両者の粗粒ミスト抑制効果に殆ど差は無いが、流量が増加するに従って、その抑制効果に大きな差が生じるためである。

さらに、減圧成膜が、堆積した PZT 薄膜の強誘電性をはじめとした諸特性に及ぼす影響を検討するために、Pt 電極を堆積させた平面 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板を用いた。それぞれの成膜圧力において、キャリアガス流量 1 slm でミスト堆積した前駆体膜を、110°C で 2 分間乾燥し、300°C で仮焼成を 1 分間施した。この工程を二回繰り返した後、RTA により 600°C、O₂ 雰囲気中にて 5 分間の本焼成を行い、膜厚 140 nm の PZT 薄膜を得た。さらに、RF マグネトロンスパッタにより Pt 電極を堆積させた後、再び RTA により 600°C、O₂ 雰囲気中にて 5 分間のポストアニールを行った。以上の PZT 薄膜の成膜、結晶化および上部電極形成の手順を図 5.4 に示す。作製した PZT 薄膜の電気的特性は P - E ヒステリシス特性により評価した。ま

た XRD により膜の結晶性・配向性の変化を見るとともに、XRF による膜の組成分析を行い、表面モフォロジーを FE-SEM により観察した。

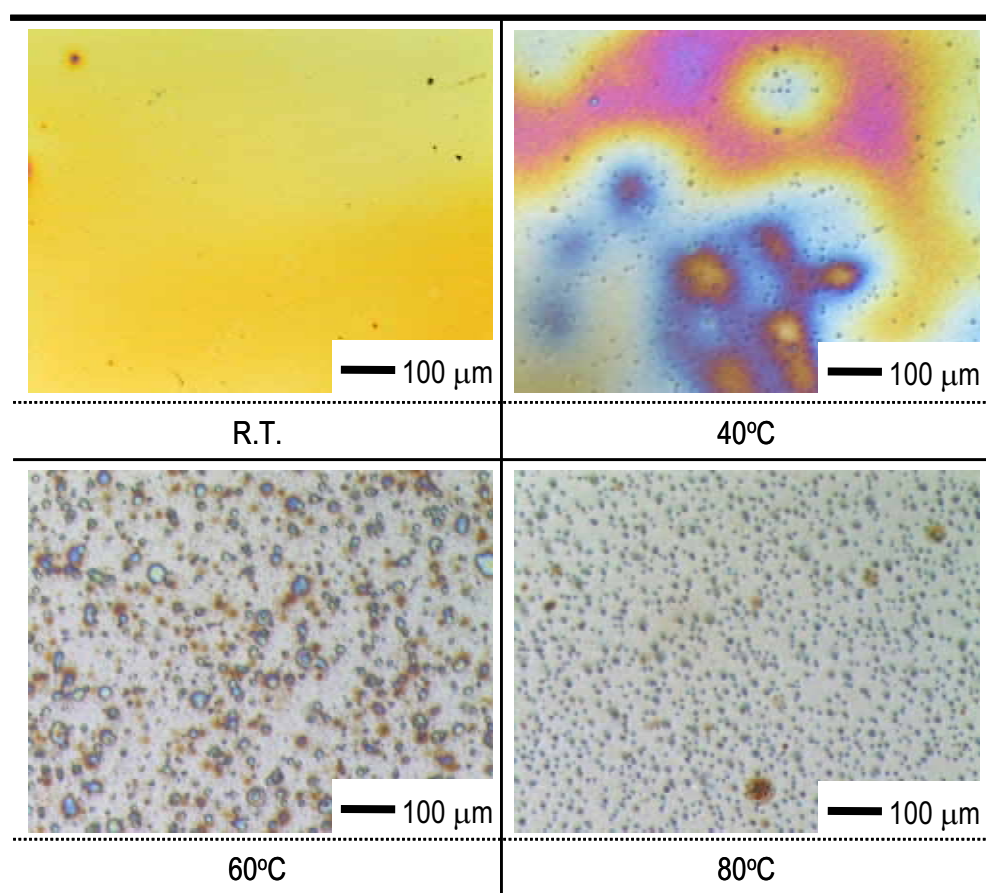
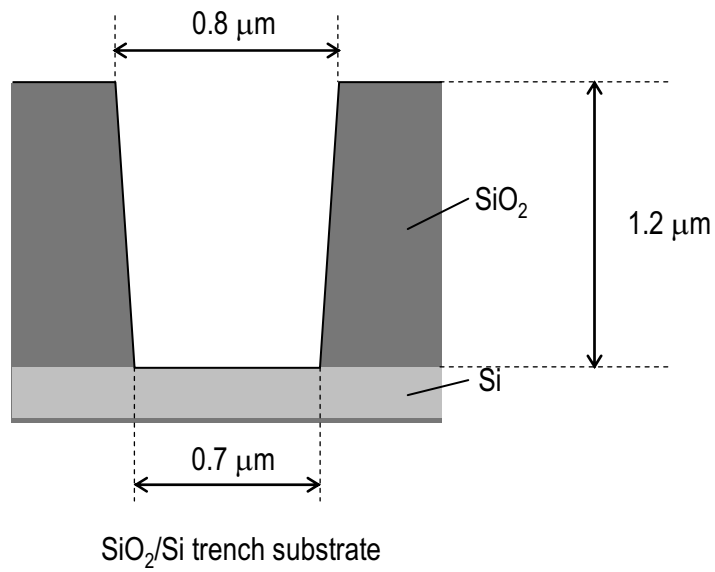
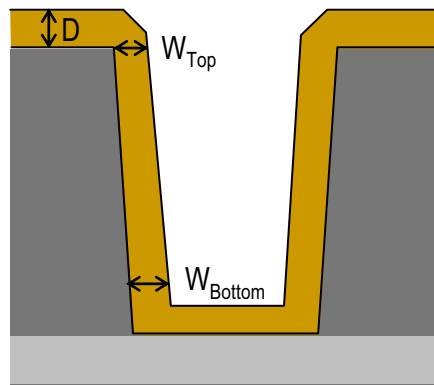


図5.2 リフロー抑制を目的として溶媒の蒸発速度を速めるために成膜温度を変化させて平坦Pt基板上へ堆積させたPZT薄膜の光学顕微鏡観察像



(a)



Film thickness measurement points

$$\text{Step coverage (\%)} = W_{\text{Bottom}} / D \times 100$$

$$\text{Fixability (\%)} = W_{\text{Top}} / D \times 100$$

(b)

図5.3 段差被覆性に対するミスト微粒化の有用性を評価するために使用したSiO₂/Si トレンチ基板の形状(a)およびその評価法として定義した段差被覆率および定着率の算出法と膜厚を測定した箇所(b)

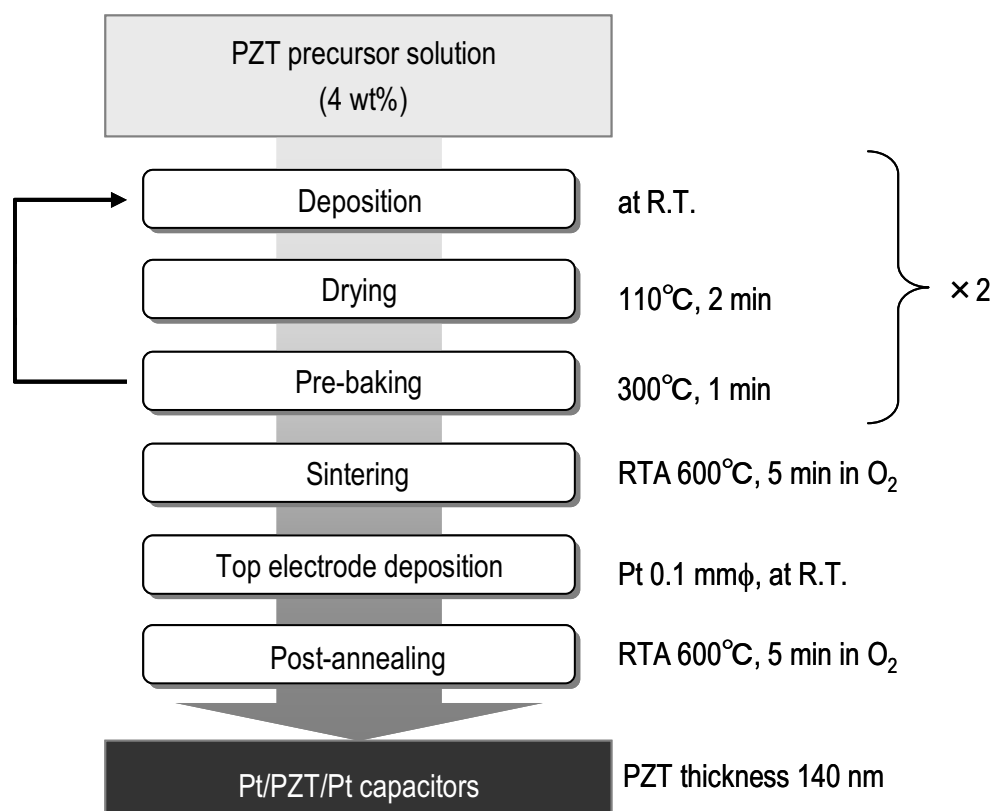


図5.4 リファイナーにより微粒化したミストを用いて成膜圧力を変化させて作製した PZT 薄膜の成膜、結晶化および上部電極形成の手順

5. 3 減圧成膜と粒度分布が段差被覆性に与える効果

図 5.5 に、キャリアガス流量 0.6 slm において、成膜圧力を変化させて堆積させた PZT 薄膜の断面 SEM 観察像を示す。これより、大気圧成膜では、激しくリフローが発生しているが、成膜圧力を減圧するにつれ、650 Torr からリフローが劇的に改善されていた。壁面開口部でのミストの定着度は、カスケード型リファイナーでは成膜圧力 760、700、650、550 Torr において、それぞれ 0、39、65、95% となり、超音波リファイナーでは 0、42、81、93% であった。このことから、明らかに減圧成膜がリフロー抑制に効果的であることが分かる。段差被覆率についても、リフローが抑制された 550 Torr ではカスケード型リファイナーでは 95%、超音波リファイナーでは 92% と一般的な MOCVD 法の段差被覆率と比較しても遜色の無い極めて優れた値を示した。また、これらの値が定着度とほぼ等しい値であることから、リフローが完全に抑制されたことが改めて分かる。なお、カスケード型リファイナーと超音波リファイナーの段差被覆性には、ここでは殆ど差が見られなかった。図 5.6 にキャリアガス流量とミスト粒度分布

の関係を示す。ここで示した直径 300、600、800 nm のミスト粒子の体積割合は、第 2 章で DMA を用いて測定した粒度分布から算出した値である。これにより、キャリアガス流量 0.6 slm では、カスケード型リファイナーおよび超音波リファイナーの両者において、トレンチ開口径と同じ大きさである直径 800 nm の粗粒ミストは効率的に除去され、粒度分布中で 15% 未満しか存在していないことが分かる。このような微粒化されたミストを用いた場合の段差被覆率は、ともに良好な値となった。ただし、キャリアガス流量を増加させた場合、カスケード型リファイナーの粗粒ミスト除去効果は徐々に減衰し、キャリアガス流量 1 slm では粗粒ミストが 40% を超えるようになる。これに対して、超音波リファイナーの場合は、30% 未満に粗粒ミストが抑えられた状態が保たれる。そこで、キャリアガス流量を変化させ、段差被覆性の向上を図る上で粗粒ミスト抑制が有効であることを実証することを目的に、粒度分布に占める粗粒ミスト量が異なる状態でのトレンチ成膜結果を比較した。

図 5.7 にキャリアガス流量を 0.8 slm として堆積させた PZT 薄膜の成膜圧力依存を示す。このときの粒度分布は、図 5.6 からカスケード型リファイナーと超音波リファイナーで余り差はないものの、若干、カスケード型リファイナーの粗粒ミストが多いことがわかる。この粒度分布のミストを用いて堆積した PZT 薄膜は、ここでも成膜圧力 650 Torr 以下からリフローの抑制効果が顕著に見られた。ただし、カスケード型リファイナーの定着度は、成膜圧力 650 Torr 以下になると 200% 程度となり、オーバーハングが発生していた。これに対して、超音波リファイナーでは、多少バラつきがあるものの、キャリアガス流量 0.6 slm と同様に定着度は好ましい値を示した。段差被覆率については、超音波リファイナーでは成膜圧力 550 Torr において 87% と良好な値を示した。

図 5.8 にキャリアガス流量 1.0 slm でトレンチ成膜した結果を示す。ここではリフローが抑制された 650 Torr 以下の減圧成膜において、カスケード型リファイナーの場合に著しい開口部の閉塞が見られた。しかも、トレンチ底部の膜厚はかなり薄く、ミスト堆積の初期の段階からオーバーハングが生じ、開口部を閉塞したものと推察される。これに対して、超音波リファイナーの場合の断面 SEM 像は、キャリアガス流量 0.8 slm のときと目立った差は無く、良好な段差被覆性が 650 Torr 以下で得られている。このときの粒度分布は、カスケード型リファイナーの場合は、粗粒ミストが最も多い状態であるのに対して、超音波リファイナーの粒度分布はキャリアガス流量 0.8 slm とほぼ等しい分布となっており、開口部の閉塞は、明らかにこの粗粒ミスト体積比の増加が原因であると考えられる。成膜圧力 650 Torr 以下での定着度は、カスケード型リファイナーの場合、開口部が閉塞しているため 350% 程度になった。超音波リファイナーの場合の定着度は好ましい値を示し、段差被覆率についても、成膜圧力 550 Torr において 97% と極めて良好な結果が得られた。

以上をまとめると、図 5.9 に示すように、ミスト堆積における段差被覆性を決定付ける要因は、ミスト粒度分布の大小関係と、成膜圧力により分類して考えることができる。ほぼ大気圧に近い 700~760 Torr の成膜圧力では、堆積したミストが激しくリフローを起こしてトレンチ底

部に流れ落ちるために、ミスト粒度分布に占める粗粒ミストの体積割合に関係なく良好な段差被覆性を得ることが出来ないと考えられる。しかし、650 Torr 以下まで減圧すると、堆積したミストの乾燥・膜化が促進されるようになり、ミスト中に占める粗粒ミストの体積比が段差被覆性を大きく左右するようになる。ミスト中に占める粗粒ミストが多い場合、開口径と同等の大きさの粗粒ミストが開口部に堆積すると、トレンチ内に流れ落ちる前に乾燥・膜化し、開口部を閉塞してしまうと考えられる。このような粗粒ミストを有効に除去してミストを微粒化することにより、このような問題が解消し、良好な段差被覆性が実現されると結論付けられる。したがって、MD 法の段差被覆性向上のためには、リフローの抑制に加えて、成膜対象とするトレンチ基板の開口径と同等以上の粗粒ミストを如何に排除するかが極めて重要な鍵となることが分かった。

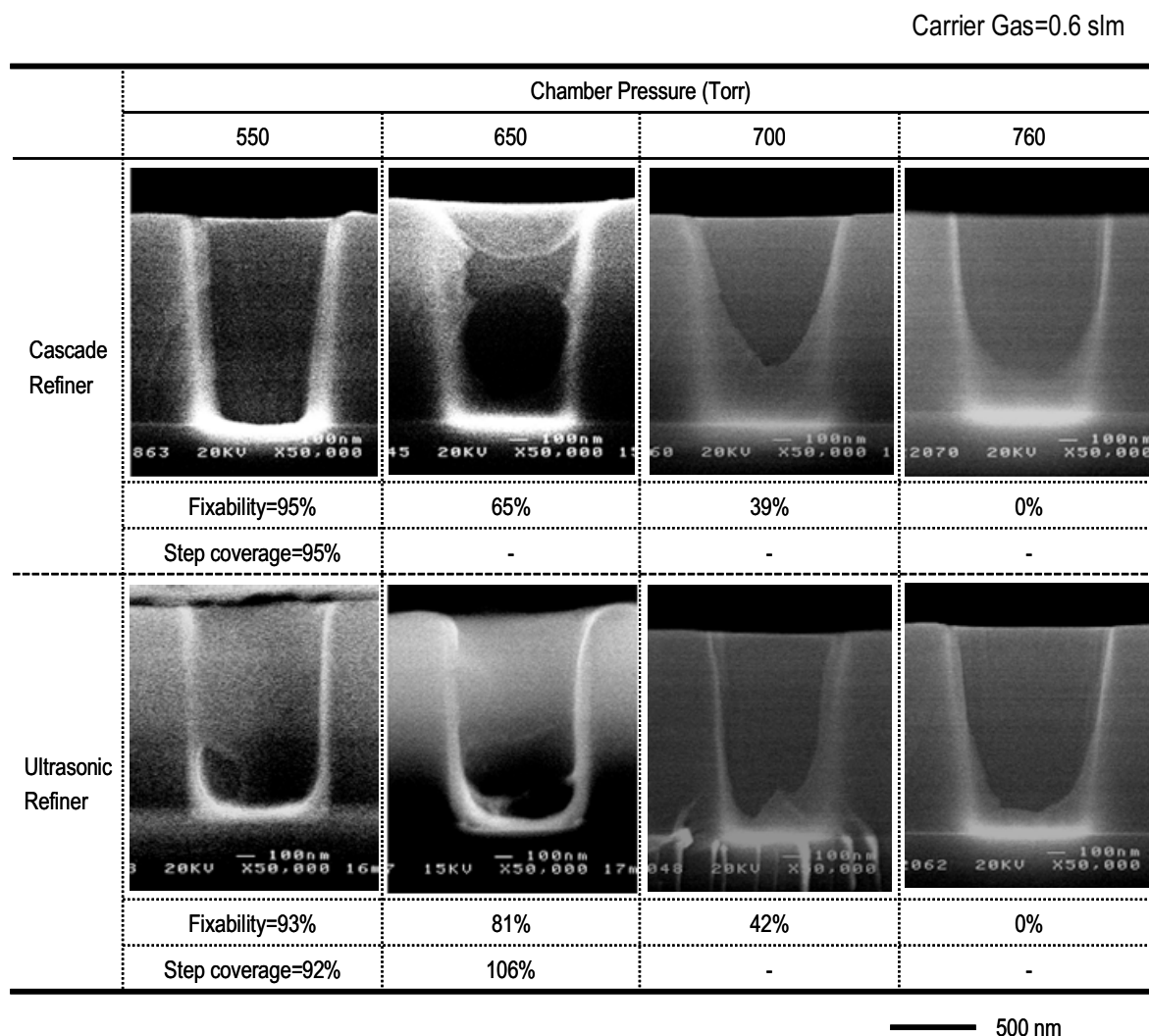


図5.5 キャリアガス流量0.6 slmにおいて、反応室圧力を変化させてSiO₂/Siトレンチ基板上に堆積させたPZT薄膜の断面SEM観察像およびその定着度ならびに段差被覆率

Reactor Pressure 760 (Torr)

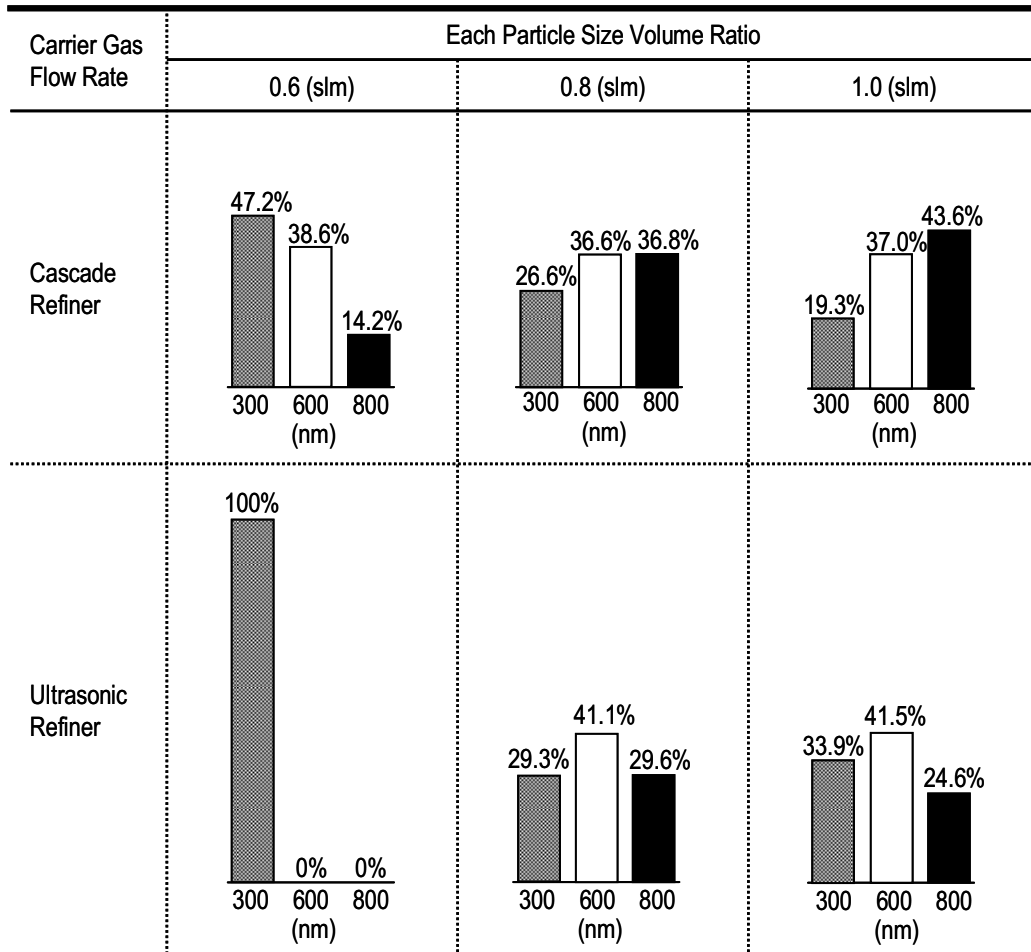


図5.6 直径300、600、800 nmのミスト粒子の体積割合とキャリアガス流量の関係

Carrier Gas=0.8 slm

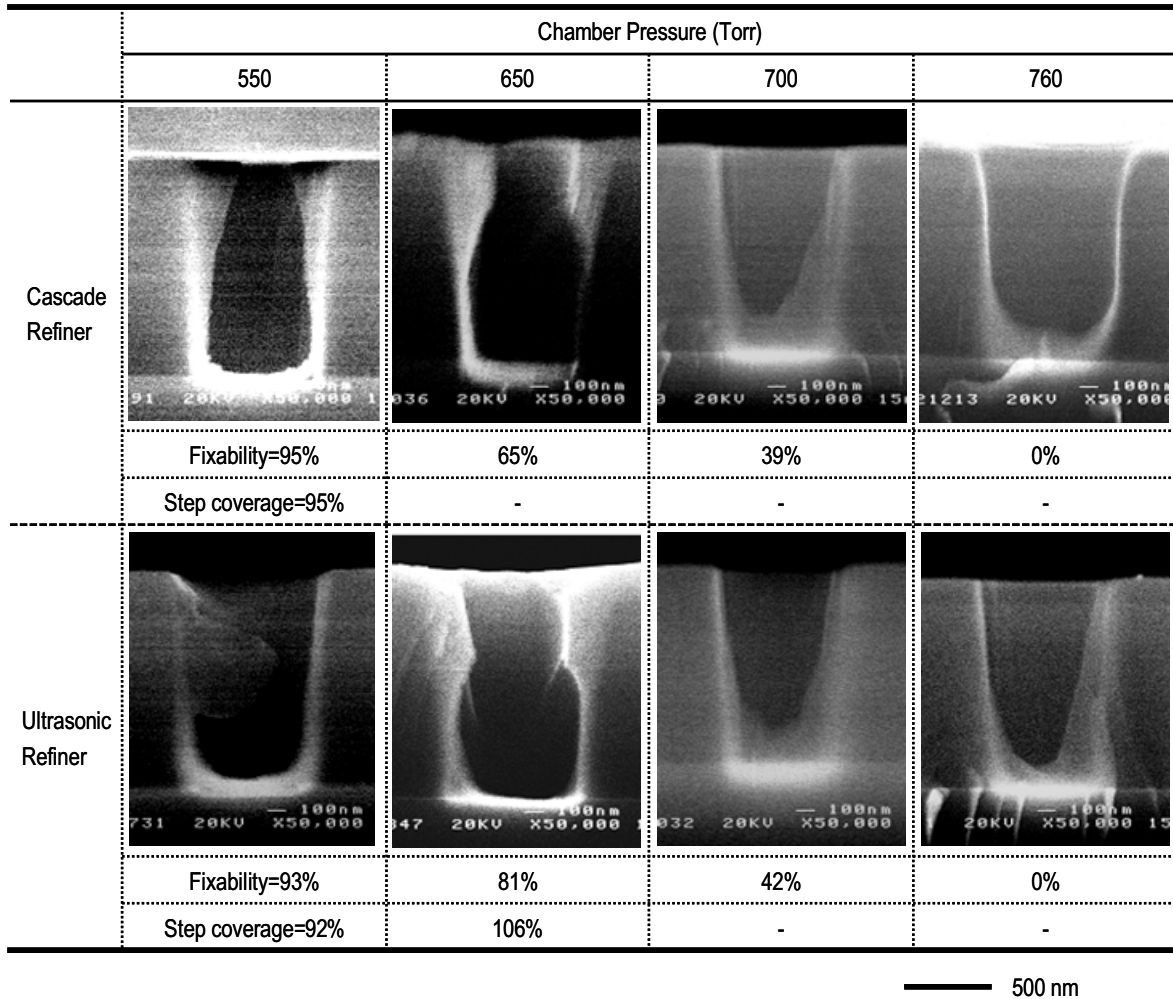


図5.7 キャリアガス流量0.8 slmにおいて、反応室圧力を変化させてSiO₂/Siトレンチ基板上に堆積させたPZT薄膜の断面SEM観察像およびその定着度ならびに段差被覆率

Carrier Gas=1.0 slm

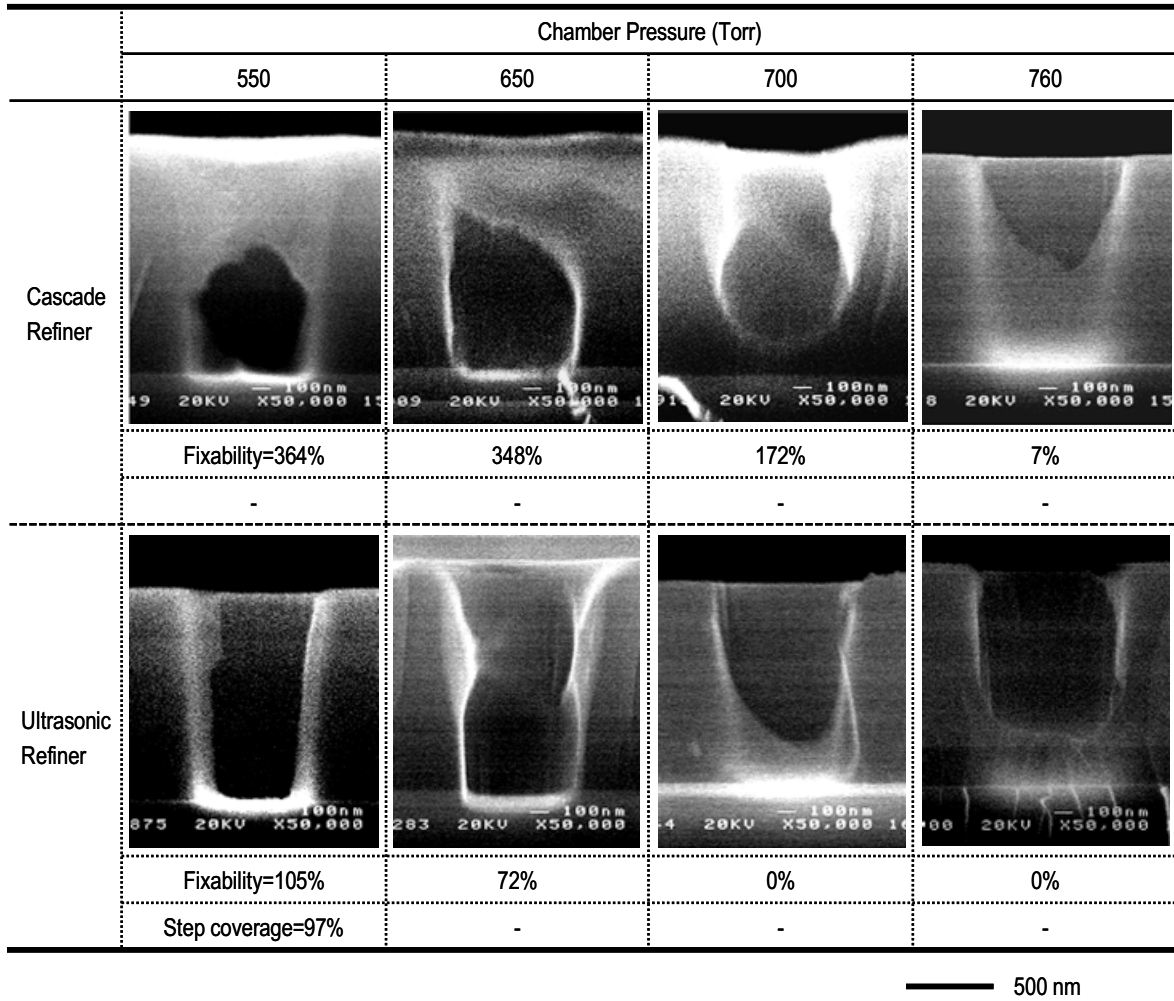


図5.8 キャリアガス流量1.0 slmにおいて、反応室圧力を変化させてSiO₂/Siトレッチ基板上に堆積させたPZT薄膜の断面SEM観察像およびその定着度ならびに段差被覆率

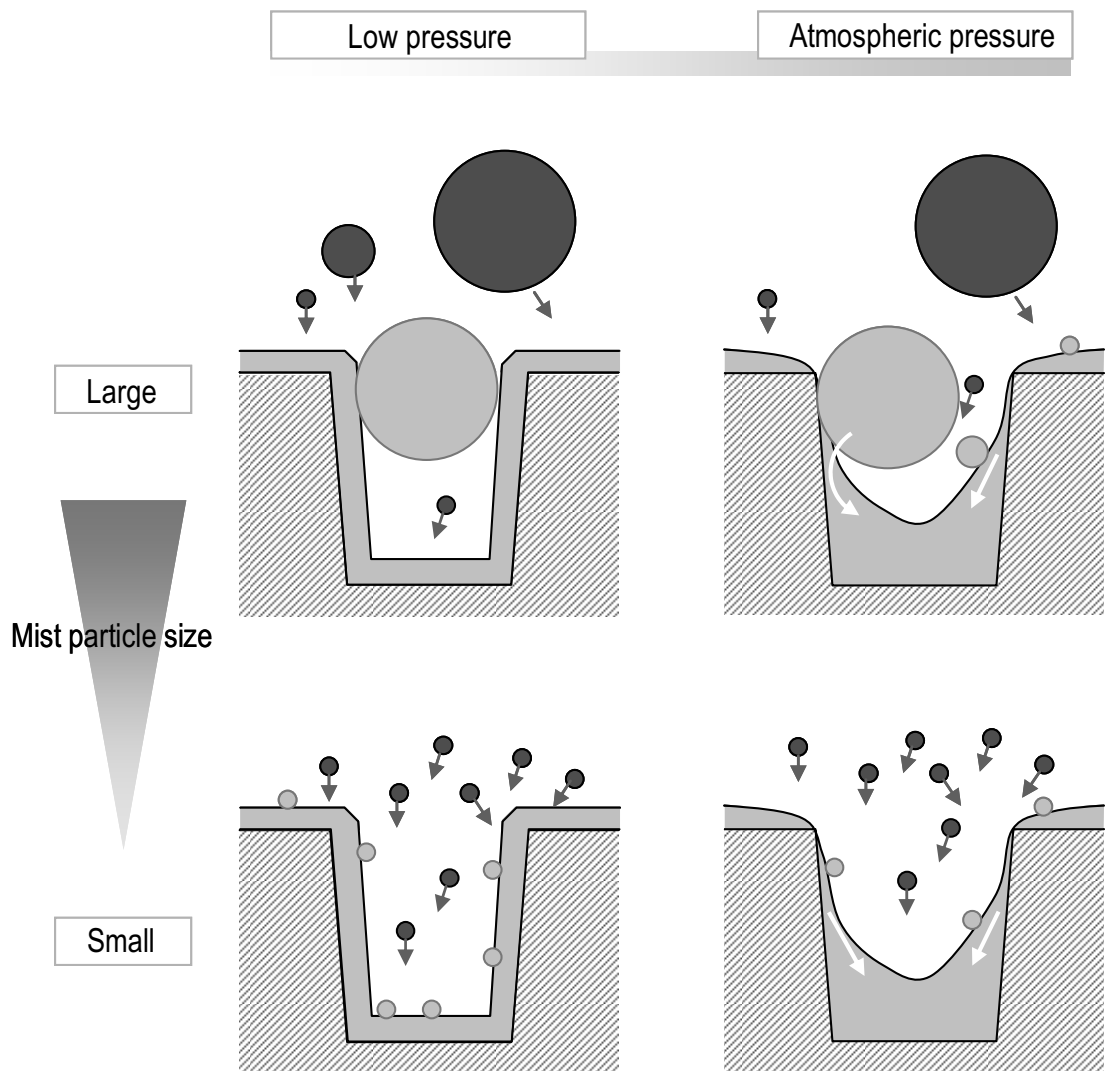


図5.9 段差被覆性と成膜圧力およびミスト粒径の関係についての概念図

5. 4 減圧成膜が PZT 薄膜の諸特性に与える影響

リフロー抑制に効果的な減圧成膜が、PZT 薄膜の強誘電性をはじめとする諸特性に及ぼす影響を検討した。図 5.10(a)(b)にカスケード型リファイナーおよび超音波リファイナーにより微粒化したミストを用いて成膜圧力を変化させて Pt 基板上に作製した PZT 薄膜の XRD パターンを示す。これにより、すべての試料でペロブスカイト相に帰属するピークが確認され、これらに成膜圧力に依存した目立った変化は見られなかった。また、カスケード型リファイナーと超音波リファイナーの違いによる変化も確認できなかった。したがって、成膜圧力やリファイナーの違いは膜の結晶性や配向性に影響を与えていないと判断できる。

図 5.11 に FE-SEM により観察した薄膜表面の微細構造を示す。ここでは、カスケード型リファイナーに比べて超音波リファイナーを用いた場合の方が、若干、疎な微構造のものが確認されるが、これは両者の違いを明確に分けるものではないと思われる。また、減圧によるミストの乾燥促進が、膜の緻密さを左右するといった傾向は認められず、一様な微細構造が形成されていることがわかる。したがって、成膜圧力やリファイナーの違いは、膜の微構造にも影響は及ぼさないと結論付けた。

図 5.12 に P - E ヒステリシス特性を示す。これにより、減圧した場合、カスケード型と超音波リファイナーにおいて、若干、特性にバラつきが確認されるものの、何れも比較的良好な特性が得られている。残留分極値($2P_r$)は、カスケード型リファイナーの場合、成膜圧力 760、700、650、550 Torr において、それぞれ 36、29、35、32 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となり、超音波リファイナーでは 32、28、37、33 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。したがって、電気的特性においても、成膜圧力やリファイナーの違いによる影響はなかった。

図 5.13 に XRF による膜組成の分析結果を示す。まず、 $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比については、すべての試料で原料の仕込み組成とほぼ等しい 40/60 となっていた。また $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比についても、若干、試料によりバラつきはあるものの、こちらも原料の仕込み組成とほぼ等しかった。第 4 章においては、超音波リファイナーの発熱に対する対策が不十分であったため、カスケード型リファイナーを使用した場合と Pb 分量が変化する現象が生じていたが、ここでは超音波リファイナーに空冷対策を施していたため、膜の諸特性に影響を与えることもなかった。

以上より、成膜圧力の 550 Torr までの減圧が、堆積する PZT 薄膜の強誘電性や結晶性、微細構造および膜組成などに系統的な影響を与えることはないことが確認され、リフロー抑制のための成膜プロセスとして有効に利用できることが確認された。また、超音波リファイナーについても、膜の特性に影響を与えることはないことが確認され、その実用性が確認された。

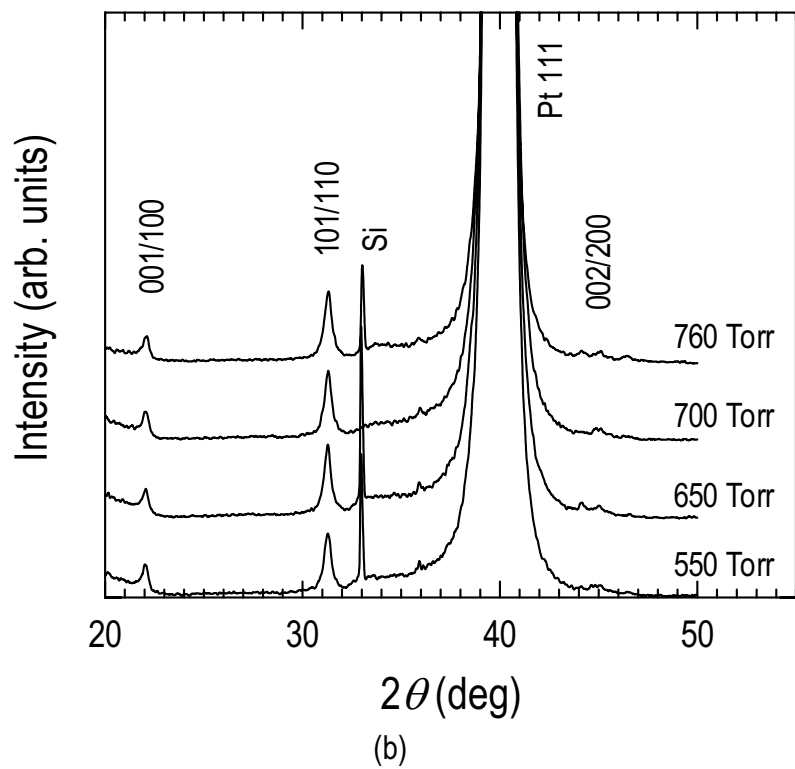
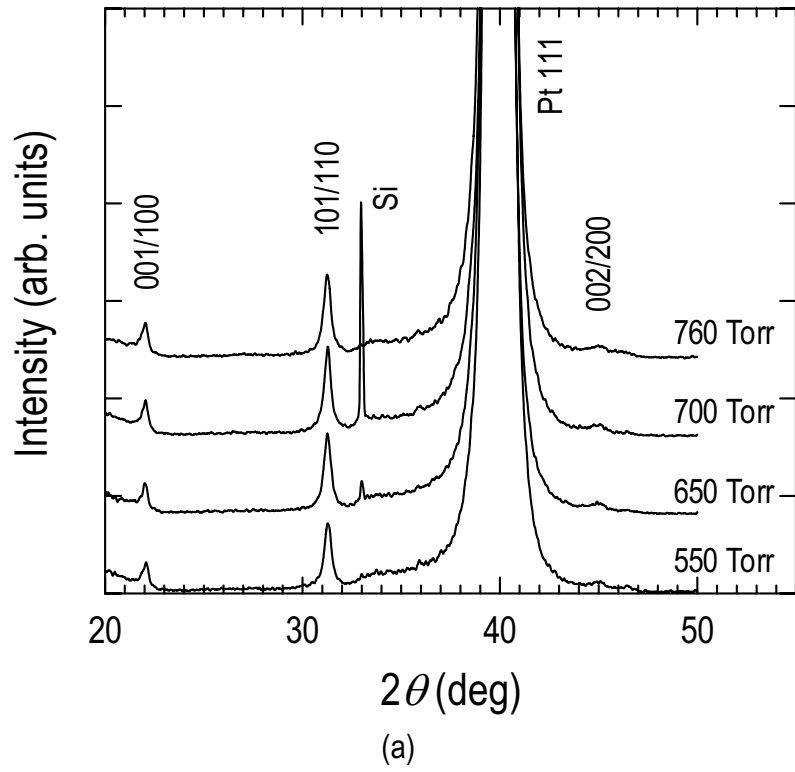


図5.10 カスケード型リファイナー(a)および超音波リファイナー(b)により微粒化したミストを用いて成膜圧力を変化させて作製したPZT薄膜のXRDパターン

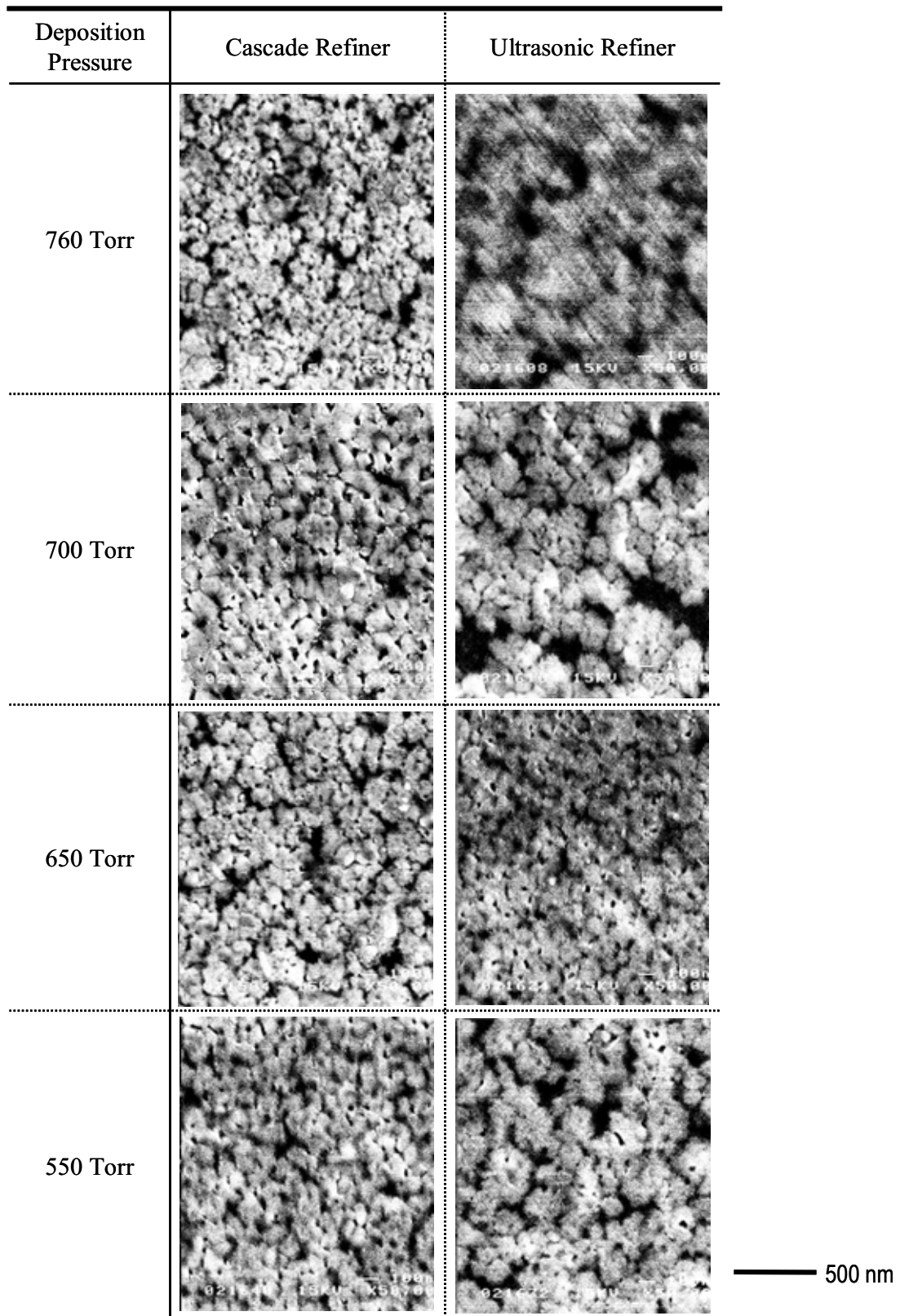


図5.11 カスケード型リファイナーおよび超音波リファイナーにより微粒化したミストを用いて成膜圧力を変化させて作製したPZT薄膜のSEMによる表面モフォロジー観察像

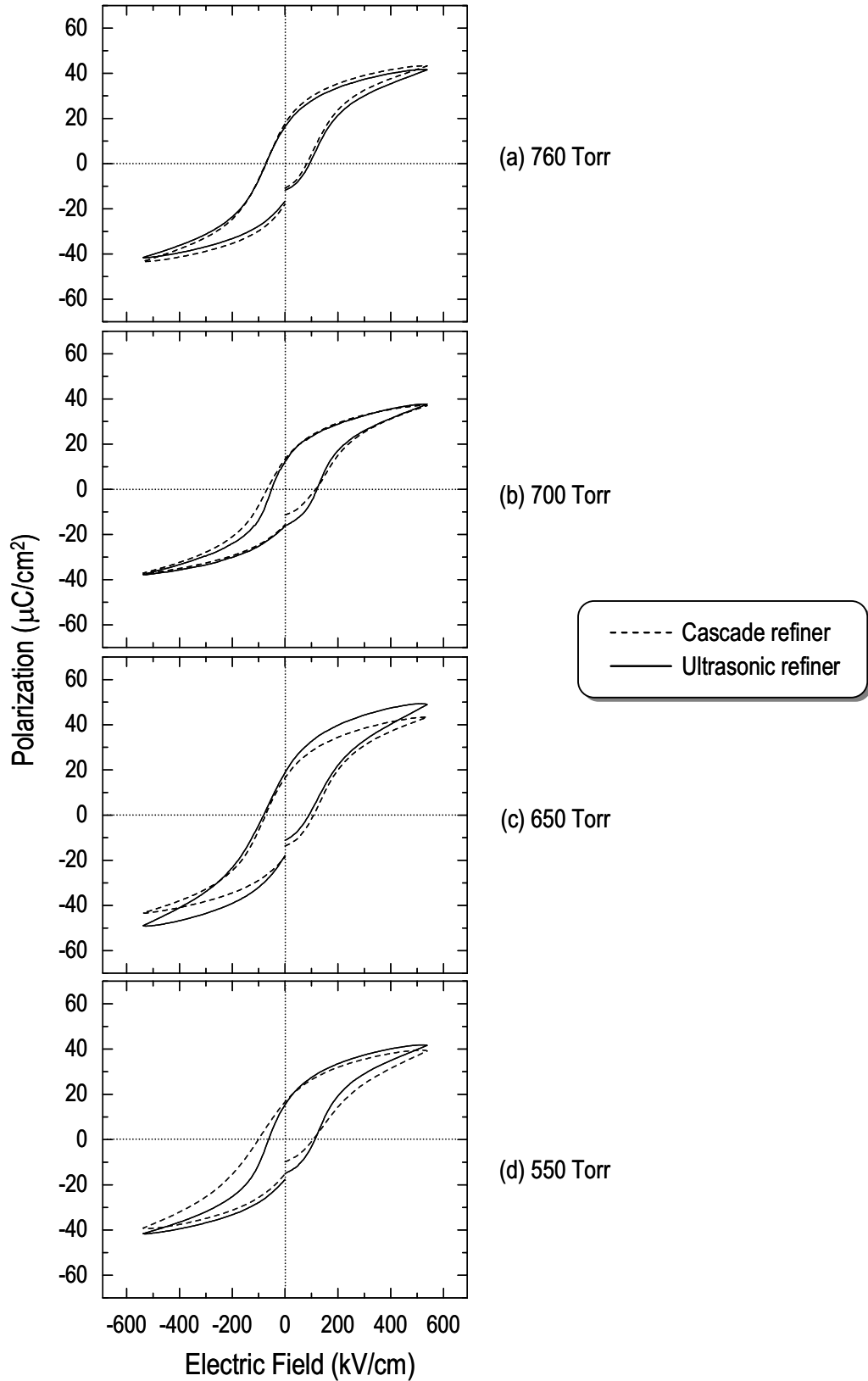
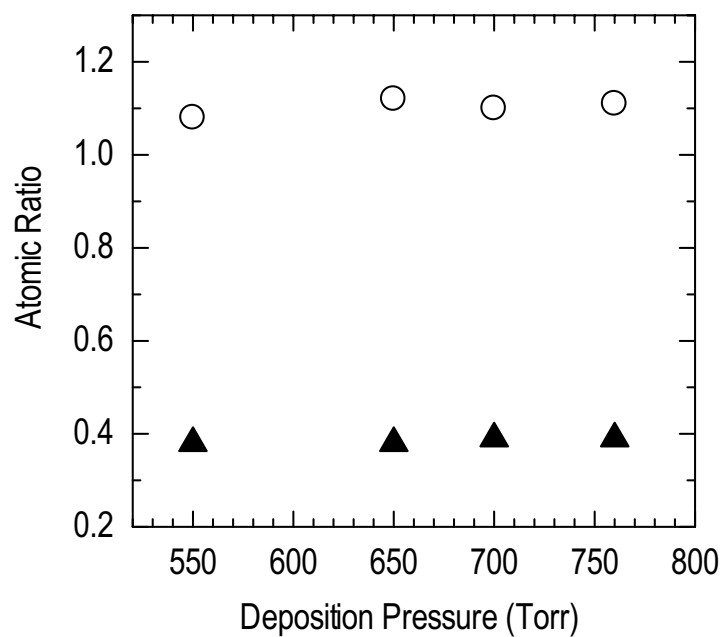
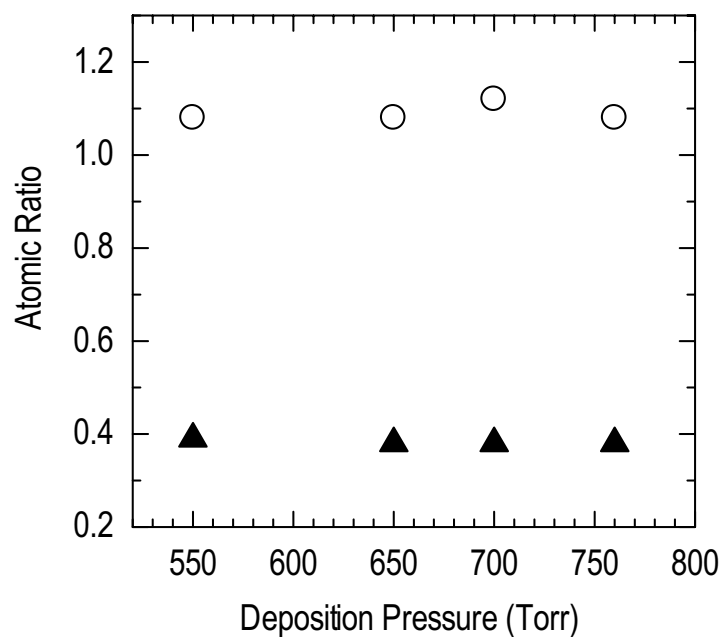


図5.12 カスケード型リファイナーおよび超音波リファイナーにより微粒化したミストを用いて成膜圧力760 (a)、700 (b)、650 (c)および550 (d) Torr で作製したPZT薄膜の P - E ヒステリシス特性



(a)



(b)

○ Pb/(Zr+Ti) ▲ Zr/(Zr+Ti)

図5.13 カスケード型リファイナー(a)および超音波リファイナー(b)により微粒化したミストを用いて作製したPZT薄膜のXRFによる膜組成分析結果と成膜圧力との関係

5.5 結言

トレンチ基板への MD 成膜で発生するリフローの抑制には溶媒の蒸発速度を速めることが有効であると考え、まず堆積時の基板を加熱することを試みたが、僅か 40℃でも熱対流が原因と思われる影響が見られ、膜厚の均一な薄膜の様な形成が困難となった。そこで、次に成膜時のチャンバ圧力を減圧することを試みた。その結果、成膜圧力を 650 Torr 以下にすると劇的にリフローが改善された。これにより、MD 特有の問題であったリフロー抑制に、溶媒の乾燥速度を速めることが極めて有効に作用するという意義深い知見が得られた。ただし、500 Torr 以下まで減圧すると、ミストの乾燥が過度となり、膜の形成が困難となった。本章で検討した条件では、リフローが最も効果的に改善された成膜圧力は 550 Torr であった。

また、リフローが発生しない条件では、カスケード型リファイナーと超音波リファイナーのミスト中に占める粗粒ミスト抑制性能の差が大きく現れた。キャリアガス流量が大きくなり、カスケード型リファイナーの粗粒ミスト抑制性能が低下した状態では、オーバーハングが引き起こされ、段差被覆性を悪化させていることが示唆された。これは開口径と同等の大きさの粗粒ミストが開口部に堆積すると、トレンチ内に流れ落ちる前に乾燥・膜化し、開口部を閉塞するためと考えられる。これはリフローを抑制してはじめて分かった知見である。これにより、MD 法の段差被覆性向上のためには、リフローの抑制に加えて、成膜対象とするトレンチ基板の開口径と同等以上の粗粒ミストを如何に排除するかが極めて重要な鍵となることを見出した。以上より、本研究で開発した超音波リファイナーが、広範囲に亘り安定した粗粒ミストの抑制性能を発揮することから、段差被覆成膜に有用であることが実証された。

一方、リフロー抑制のために新たに加えた減圧プロセスが、堆積する PZT 薄膜の強誘電性や結晶性、微細構造などに系統的な影響を与えることはなく、大気圧成膜と同等の良好な諸特性が得られることを確認した。

成膜圧力 550 Torr としてリフローを抑制した結果、アスペクト比 1.5(開口径 800 nm、深さ 1200 nm)の SiO₂/Si トレンチ基板上への成膜において、これまで 70%程度であった MD 法の段差被覆率を 90%以上まで高めることに成功した。また、超音波リファイナーにより微粒化したミストを用いたことにより、段差被覆率 97%と極めて優れた段差被覆性を実現することに成功した。

参考文献

- 1) N. Solayappan, L. D. McMillan, C. A. Paz de Araujo and S. Hayashi: "CONFORMAL LSMCD DEPOSITION OF $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$ ", *Integr. Ferroelectr.* **14**, 237 (1997).
- 2) N. Solayappan, L. D. McMillan, C. A. Paz de Araujo, and Bob Grant: "SECOND GENERATION LIQUID SOURCE MISTED CHEMICAL DEPOSITION (LSMCD) TECHNOLOGY FOR FERROELECTRIC THIN FILMS", *Integr. Ferroelectr.* **18**, 127 (1997).
- 3) Won Seok Moon, Seong Ihl Woo, Seung Bin Park: "Preparation and Characterization of lead zirconate titanate thin films by liquid source misted chemical deposition", *Thin Solid Films* **359**, 77 (2000).
- 4) 塩寄忠 監修: "強誘電体材料の開発と応用",シーエムシー出版, P. 90 (2001).
- 5) F. D. Morrison, J. F. Scott, M. Alexe, T. J. Leedham, T. Tatsuta, O. Tsuji: "Use of the 'mist' (liquid-source) deposition system to produce new high-dielectric devices: ferroelectric-filled photonic crystals and Hf-oxide and related buffer layers for ferroelectric-gate FETs" *Microelectronic Engineering* **66**, 591 (2003).
- 6) T. Tatsuta, S. Kawasaki, S. Motoyama, O. Tsuji, and T. Shiosaki: "Recent Progress of Liquid Source Misted-Chemical Deposition System for Ferroelectric Materials", *Integr. Ferroelectr.* **62**, 129 (2004).

第6章 結論

本論文は強誘電体 PZT 薄膜の作製を題材とし、微細 MD 法を実用的技術へと発展させることを目的として、サブミクロンの開口径を有するトレンチ基板への成膜にまつわる諸問題について広く検討し、その成果をまとめたものである。この微細 MD 法の機能性薄膜作製法としての工業的な応用用途には無限の可能性があるが、本論文はその中でも高集積 FeRAM プロセスへの応用を念頭に、段差被覆性の向上を図る上で最も重要な鍵となる要素を見出すことを中心的課題とした。本研究の結果から明らかになった事項はそれぞれ各章のまとめにおいて説明したので、ここでは各章における主要な成果を総括する。

第2章では、粗粒ミストの抑制を目的とした霧化器の開発について論じた。原料溶液の霧化方法として、装置簡便化の観点から超音波霧化方式を採用し、現時点で一般に手に入るものの中では最も励振周波数の高い 2.4 MHz の超音波振動子を用いた。これにより発生するミストの最頻度径は 1.7 μm になると見積もられた。サブミクロンのトレンチへの応用としては、最頻度径をさらに微細化する必要があるが、そのためには超音波振動子の励振周波数を 100 MHz 程度まで高くする必要がある。しかし、霧化用途の超音波振動子の励振周波数は 5 MHz 程度が限界である。また、如何に励振周波数を高くしようとも、ミストの粒度分布中には粗粒ミストが必ず含まれてしまうことから、何れにせよミストリファイナーの開発は必須となる。そこで、発生したミスト群から粗粒ミストを捕集・除去するため、カスケードインパクトについて検討した。これはキャリアガスの流れを急激に変化させた時、質量の大きな粗粒ミストほどその変化に追従しにくくなることを利用した捕集方式である。これにより、粗粒ミストはミスト流から分離されて取り除かれるが、同時にミストの収率も悪くなる。そこで、本研究では、インパクト部をランジュバン型振動子により振動させ、捕集した粗粒ミストの粉碎による微細ミストの生成を試みた。この超音波リファイナーと名づけた新機構を用いることで、結果的には微細ミストを生成させるまでには至らなかったものの、一般のカスケードインパクトで見られたキャリアガス流量の増加とともに粗粒ミストの割合が増加する現象を抑制することに成功し、効率的な粗粒ミストの捕集・除去が可能となった。これにより、ミストの安定した微粒化方法を新規に創り出した。

第3章の前半では、第2章で開発した霧化器を用いて PZT 薄膜の予察的成膜を行った。まず装置構成を決定するための成膜プロセス検討として、ミストの堆積、乾燥、仮焼から成る一工程あたりの堆積膜厚を 8、16、33 nm とし、最終的な膜厚が 100 nm になるよう工程を繰り返した後、結晶化熱処理を施した PZT 薄膜の特性を比較することで、一工程あたりの膜厚を薄くした方が、膜の結晶化が促進され、強誘電特性も改善される傾向があることを明らかにした。後半では、6 inch 成膜に対応可能な MD 装置の開発を目的とし、反応器の設計やミスト吹き付け方法について検討した。基板を回転させるとともに、基板の半径長に渡るスリットから基板に対してミストを垂直に吹き付けることで、基板全面に一樣なミスト堆積を可能とする構造とした。しか

し、現実には基板の表面状態に起因すると思われる液膜の凝集が発生し、そのままでは均一な膜の作製が困難であることが判明した。

そこで、第4章では、低圧水銀ランプを用いたUV/O₃洗浄による基板表面の改質について検討した。まず、洗浄処理中の雰囲気気をO₂:N₂と=1:9とすることで、濡れ性の改善が最も速く進行することを明らかにした。これにより、より効率の高い洗浄作用が得るためには、雰囲気ガスを最適なO₂分圧比に調節する必要があるという意義深い知見を得た。濡れ性の向上とともに堆積膜の不均一性は著しく改善され、接触角が0°においては、光学顕微鏡レベルでは基板全面に渡ってほぼ均一な膜が得られた。一方、膜の表面平均粗さや電気的特性は、接触角が0°になった以降も、洗浄時間とともに改善される傾向があった。これは、表面汚染物質の密度がある程度まで低下すれば接触角0°は実現されるが、MD成膜においては、それ以上に汚染物質を取り除くことが膜質の向上に有効であることを示唆している。したがって、より効果的な洗浄処理を行うことで、残留する有機汚染物質の密度が減少し、均一な核発生や粒成長が実現されて微細構造の平滑化が実現され、最終的には非常に良好な電気的特性を示すPZT薄膜を得るに至ったと推察される。このとき、O₂分圧を最適化したことが、非常に大きな洗浄効果をもたらす結果に結びついた。

第5章では、トレンチ基板への成膜に取り組んだ。リフローの抑制には、溶媒の蒸発速度を速めることが有効と考え、まず堆積時の基板を加熱することを試みたが、僅か40°Cでも熱対流によると思われる影響により、均一な膜の形成が困難となった。そこで、次に成膜時の反応器圧力を減圧することを試みた。その結果、圧力を650 Torr以下とすることでリフローが劇的に抑制されることを明らかにした。これにより、MD特有の問題であったリフロー抑制に、溶媒の乾燥速度を速めることが極めて有効に作用するという意義深い知見が得られた。ただし、500 Torr以下まで減圧すると、ミストの乾燥が過度となり、膜の形成が困難となった。本章で検討した条件では、リフローが最も効果的に改善された成膜圧力は550 Torrであった。また、リフローが発生しない条件では、カスケード型リファイナーと超音波リファイナーのミスト中に占める粗粒ミスト抑制性能の差が大きく現れた。キャリアガス流量が大きくなり、カスケード型リファイナーの粗粒ミスト抑制性能が低下した状態では、オーバーハングが引き起こされ、段差被覆性を悪化させていることが示唆された。これは開口径と同等の大きさの粗粒ミストが開口部に堆積すると、トレンチ内に流れ落ちる前に乾燥・膜化し、開口部を閉塞するためと考えられる。これはリフローを抑制してはじめて分かった知見である。MD法の段差被覆性向上のためには、リフローの抑制に加えて、成膜対象とするトレンチ基板の開口径と同等以上の粗粒ミストを如何に排除するかが極めて重要な鍵となることを見出した。これにより、本研究で開発した超音波リファイナーが、広範囲に亘り安定した粗粒ミストの抑制性能を発揮することから、段差被覆成膜に有用であることが実証された。以上より、従来のMD法では70%程度であった段差被覆率を97%まで高めることに成功した。

最後に、本研究では、超音波リファイナーによる粗粒ミストの抑制、雰囲気制御UV洗浄によ

る基板濡れ性の効率的改善、反応器減圧によるリフローの抑制といった独創的成果により、トレンチ基板への段差被覆率 97%を達成し、MD 法実用化に向け有益な成果を示した。今後は、現実の高集積 FeRAM 製造における強誘電体薄膜の成膜に求められる開口径 100 nm 以下のトレンチ成膜への対応が MD 法には期待される。本論文で行った研究は、MD 法をこのような実用的技術にまで発展させるには至らなかったが、微細 MD 法で得られた成果により、その実現に向けた中心的課題となるのは、最頻度径 100 nm 以下のより微細なミストの効率的生成は勿論のこと、さらに重要となるのが粗粒ミストの排除であることを明確に示した。本研究を通じて得られた成果が、微細 MD 法による高集積 FeRAM プロセス技術としての発展に向けた基礎的知見として大いに活用され、ユビキタス時代を支えるエレクトロニクスの発展に何らかの形で貢献できることを期待して筆を置く。

Appendix

- I. 評価方法について
- II. ペロブスカイト系強誘電体 PZT とそのメモリ応用について

I 評価方法について

i 微分型電気移動度測定装置による粒度分布測定原理

微分型電気移動度測定装置(Differential Mobility Analyzer; DMA)は帯電微粒子の電気移動度の粒子径依存性を利用した静電分級器である。これは大気中の 1 μm 以下の浮遊粒子を観測することを主目的に利用されてきた¹⁾。近年では電子材料プロセス、特に LSI や表示デバイス製造プロセス、メカトロニクス分野において、好ましくないナノ粒子の発生状況をその場観測する必要性から、その用途が拡大している²⁻⁶⁾。また、油ミストのように、液相の粒子を対象とした粒度分布測定例もあり⁷⁾、MD 法の有機溶媒ミストを計測対象とすることも可能であると思われる。以下に DMA の測定原理を説明する。

分級部は図 A1 に示すように、二重円筒になっており、外筒の側面円周上のスリットから、正負に帯電させたナノ粒子を含むサンプルガスを供給する。内外筒間に直流電圧を印加して電界を発生させる。二重円筒部に導かれたナノ粒子は、シースガスによって下向きに流されながら、静電気力によって内筒に引きつけられる。二重円筒部には導かれた荷電ミスト粒子の運動方程式を解くと、その軌跡は内筒へ向かって引き寄せられる流線を描く。DMA の寸法(内筒半径、外筒半径)、操作条件(内外筒間電圧、シースガス流量)の下で、内外円筒間を下流方向の移動距離で横切るための粒子の電気移動度 Z_m は次式で与えられる⁶⁾。

$$Z_m = Q_{sh} \frac{\ln(R_2 / R_1)}{2\pi L V} \quad (\text{a-1})$$

ただし、 R_1 (m):内筒半径、 R_2 (m):外筒半径、 V (V):内外筒間電圧、 Q_{sh} (m^3/s):シースガス流量、 L (m):粒子の下流方向の移動距離である。

一方、ストークス則が成り立つ領域での粒子の電気移動度 Z_s を考える。粒子は、流体から抵抗力を受けるため、その力と外力である静電気力が釣り合った状態で等速運動をする。この時、強い抵抗を受ける大きな粒子はゆっくりと、逆に小さな粒子は素早く運動し、その速度は次のように表される。

$$v_r = ZE \quad (\text{a-2})$$

ただし、 v_r (m/s):粒子が流体を横切る速度、 Z ($\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$):電気移動度、 E (V/m):二重円筒間に印加された電場である。ストークス則は、連続領域で成立することが知られているが、遷移領域、自由分子領域においても、カンニガム補正係数 C_c を導入することにより、電気移動度 Z_s と粒子直径 D_p (m) を次式のように関係づけることができる。

$$Z_s = \frac{n_p e C_c}{3\pi\mu D_p} \quad (\text{a-3})$$

ただし、 n_p :荷電数、 e :電気素量= 1.6×10^{-19} C、 μ (Pa·s):気体粘度、 D_p (m):粒子直径である。カニンガム補正係数はクヌーセン数 Kn から次式のように求められ、クヌーセン数は気体分子の平均自由行程 λ (m)より求められる。

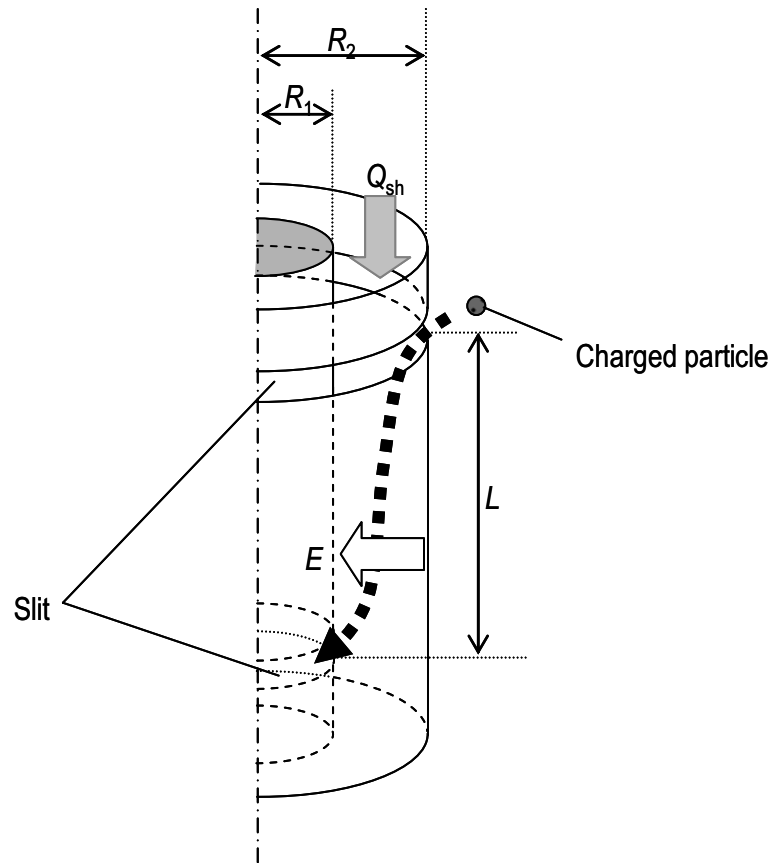
$$C_c = 1 + Kn \left(1.257 + 0.4 \exp\left(\frac{-1.10}{Kn}\right) \right) \quad (\text{a-4})$$

$$Kn = \frac{2\lambda}{D_p} \quad (\text{a-5})$$

式 a-1、a-3 より $Z_m = Z_s$ とすると、移動距離が L となる粒径を次のように求めることができる。

$$D_p = \frac{2n_p e C_c L V}{3\mu Q_{sh} \ln(R_2 / R_1)} \quad (\text{a-6})$$

移動距離 L となる内筒の位置に、スリットを設けることにより、粒径 D_p の単分散粒子のみを選別して取り出し、中心部に設置したファラデーカップへ導入することが可能となる。そこで、設定電圧を次々に変えて計測を繰り返せば、それぞれの電圧でファラデーカップに導かれた各粒径のミストの電流値が求まる。ここで、平衡荷電装置により帯電された粒子の粒径ごとの平衡荷電率は表 A1 に示したボルツマン平衡荷電分布に従うことが知られている⁸⁾。これより、測定した粒径について、平均荷電数と測定した電流値から粒子数密度が求まる。実際には二重円筒内の軸方向の流速が一定ではないので、式 a-6 に代えてそれらを考慮したより正確な式が用いられるが、いずれにせよ、二重円筒間に印加する電圧を変えて、各サイズの粒子について、数密度を繰り返し測定することにより、全密度が求まり、粒度分布を知ることができる。



図A1 二重円筒構造から成るDMAの静電分級部における帯電粒子の電気移動度を利用した内筒スリットへの分級原理の模式図

表A1 Boltzmann平衡荷電分布のときのエアロゾル粒子の荷電数分布

Particle diameter (μm)	Average number of charges	Ratio of the particles of each number of charges to the whole particles								
		<-3	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	>+3
0.01	0.007				0.3	99.3	0.3			
0.02	0.104				5.2	89.6	5.2			
0.05	0.411			0.6	19.3	60.2	19.3	0.6		
0.1	0.672		0.3	4.4	24.1	42.6	24.1	4.4	0.3	
0.2	1.00	0.3	2.3	9.6	22.6	30.1	22.6	9.6	2.3	0.3
0.5	1.64	4.6	6.8	12.1	17.0	19.0	17.0	12.1	6.8	4.6
1.0	2.34	11.8	8.1	10.7	12.7	13.5	12.7	10.7	8.1	11.8
2.0	3.33	20.1	7.4	8.5	9.3	9.5	9.3	8.5	7.4	20.1
5.0	5.28	29.8	5.4	5.8	6.0	6.0	6.0	5.8	5.4	29.8
10.0	7.47	35.4	4.0	4.2	4.2	4.3	4.2	4.2	4.0	35.4

ii レーザ光散乱法による粒度分布測定原理

光は、粒子に当たると散乱する。散乱する光の方向や強度は、粒子の大きさや光の波長により変わる。この現象を利用して、粒度分布を計測するのが光散乱法である。光散乱法によるエアロゾル粒子の粒径測定は、比較的簡易に、しかも非接触での計測が可能であるため、古くからハイドロゾル粒子の粒径測定に利用されてきた⁹⁾。しかし、エアロゾル粒子の測定にも区別なく利用が可能である。光散乱強度法においては測定に用いる光の波長と、粒子径との関係から粒径パラメータ α が重要となる。これは下記の式から定義される^{10,11)}。

$$\alpha = \frac{\pi D_p}{\lambda} \quad (\text{a-7})$$

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n} \quad (\text{a-8})$$

ただし、 D_p (m):粒子の直径、 λ (m):媒質(空気)中の光の波長、 λ_0 (m):真空中の光の波長、 n :媒質の屈折率である。

この α の値により、散乱光強度は次の①-⑤のように変化し、その特徴により、レイリー散乱、ミー散乱、回折散乱に大別される¹¹⁾。

$\alpha < 0.4$ の場合: 粒子を一つの双極子とみるレイリー散乱の領域で、散乱光強度は α^6 に比例する。

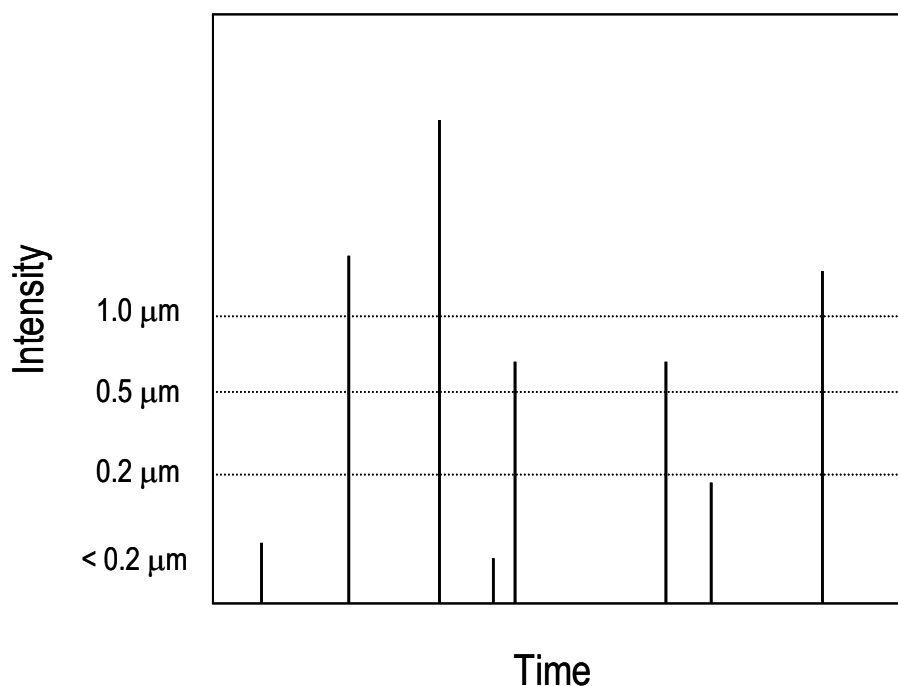
$0.4 \leq \alpha < 3$ の場合: レイリー散乱の適用外で粒子を双極子の集合とみるミー散乱の領域。散乱光強度は $\alpha^6 \sim \alpha^4$ に比例する。

$3 \leq \alpha < 5$ の場合: 散乱光にフラウンホーファ回折(Fraunhofer diffraction)現象が加わり、この理論の近似が必要となる。散乱光強度は α^2 にほぼ比例するが、近似誤差が大きい。

$5 \leq \alpha < 30$ の場合: 散乱光強度は α^2 に比例し、誤差は小さくなる。

$30 \leq \alpha$ の場合: 散乱光強度は α^2 に比例して単調増加する。

レーザ光を横切る粒子が一個の場合、ディテクタで検出される散乱光は、図 A2 に示すようなパルス状の信号となり、強度も粒径により異なる。このことを利用して信号の強度と頻度から粒子の大きさと数の計測が可能となる。一般に、レイリー散乱領域では散乱光強度が非常に小さくなるため、粒度分布測定は難しくなる。そこで、通常、②のミー散乱領域で測定されることが多い。



図A2 パーティクルカウンタがレーザ光を横切る粒子の散乱光から検出するパルス状信号の強度と測定粒子径の関係についての模式図

iii 接触角測定原理

表面張力により大気中ではほぼ球形である液体の小滴を、固体表面上に接触させると、液滴は球状から水膜状までの形状の中で、表面自由エネルギーや重力などの釣り合いで、ある平衡状態をとる。図A3のように、固体面が水平にあり、その上に液滴を滴下した場合には重力による液滴の変形が無いとすると、液滴の表面と固体・液体界面の接触角(contact angle) θ は、表面張力などの自由エネルギーの固体表面での平衡条件により、次のヤングの式(Young's equation)で表される。

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (\text{a-9})$$

ただし、 γ_L (N/m):液体表面張力、 γ_S (N/m):固体表面張力(固体表面の自由エネルギー)、 γ_{SL} (N/m):固液界面張力である。これより求められる固液界面張力は「濡れ」に関するパラメータである。試液に水を用いた場合、固体表面が親水性であれば、液は良く濡れ、接触角は小さくなる。また逆に固体表面が親油性であれば、ぬれにくく接触角が大きくなる。一般に、固体表面に付着する汚染物質は炭素を含む有機物であり、極々薄いアルキル基の単分子層などを洗

浄対象としている^{12,13)}。このような疎水性物質に覆われた基板上へ、親水性原料溶液を塗布して薄膜を形成した場合、薄膜表面の平坦性は損なわれる。本研究では、原料溶液をミスト状にして堆積させるため、この影響は甚大であった。このような疎水性物質による汚染度は、水を試液に用いて接触角を測定すれば評価が可能となる。さらに、洗浄処理後の固体表面接触角を測定することにより、洗浄性や清浄度の評価も可能である。

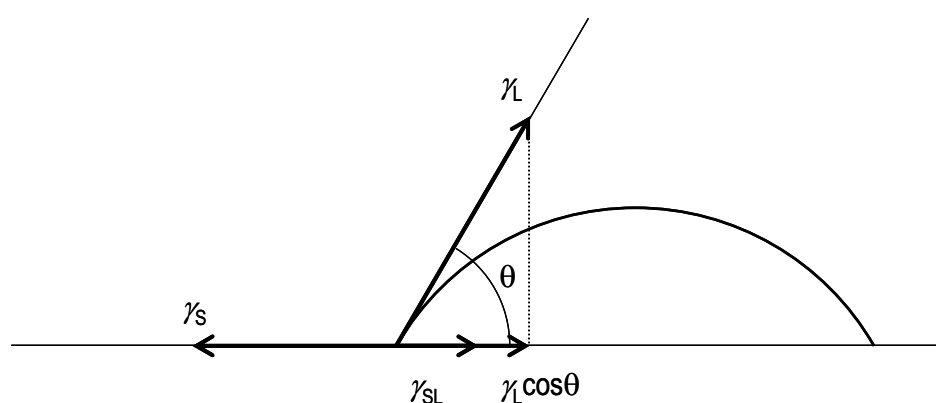
本研究ではPt基板表面の清浄度を液適法による接触角測定から評価する。これは、水平に置かれた試料表面に試液を接触させ、静的な接触角を測定する方法である。測定は以下の手順で行った。

測定準備として、水準器により本体、サンプル台の水平をとり、純水を充填した注射筒をサンプル台直上に取り付ける。サンプル台にPt基板を乗せ、注射筒の針先をPt基板直上3 mmの位置に固定する。

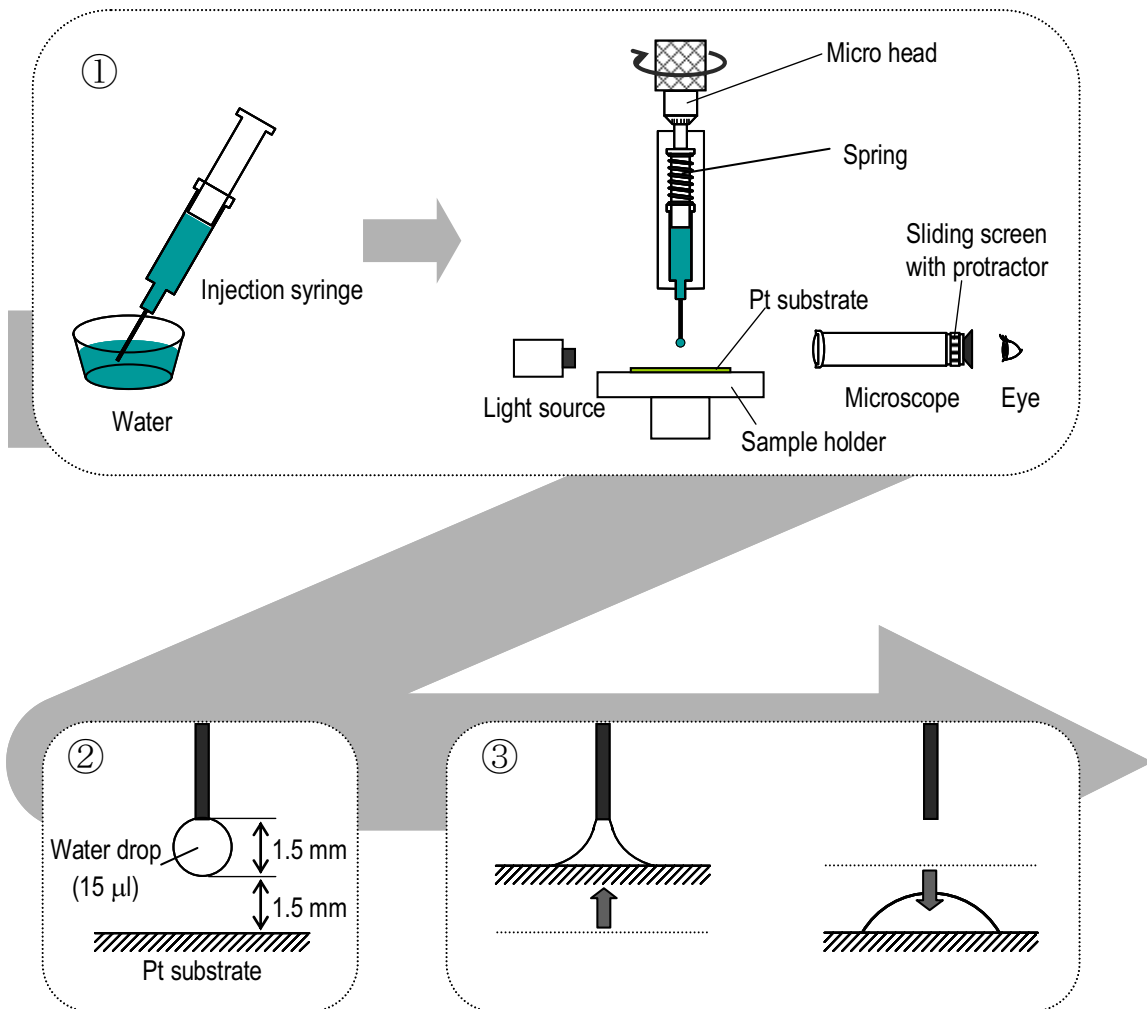
マイクロヘッドを回転させ、針先から純水を押し出す。液量が15 μL になるように調節する。サンプル台を上昇させて、液滴を基板表面に触れさせた後、再び元の位置までサンプル台を下げ、針先より液滴を離す。このように面を液に機械的に触れさせることで、濡れ現象以外の力が加わることを排除できる¹⁴⁾。

可動式分度盤により、接触角を測定する。

なお、これらの手順は図A4にまとめて記載した。



図A3 固体表面上に液滴を接触させたときに液滴が表面自由エネルギーや重力などの釣り合いでとる平衡状態の模式図

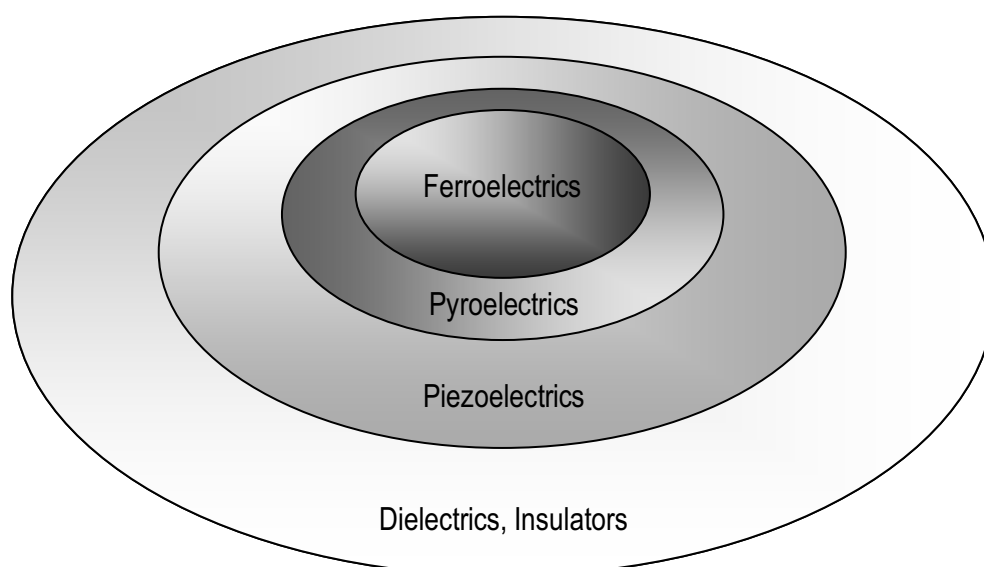


図A4 基板表面の清浄度を評価するために行った液滴法による接触角測定の測定

II ペロブスカイト系強誘電体 PZT とその応用について

i 強誘電体メモリ用途としての PZT について

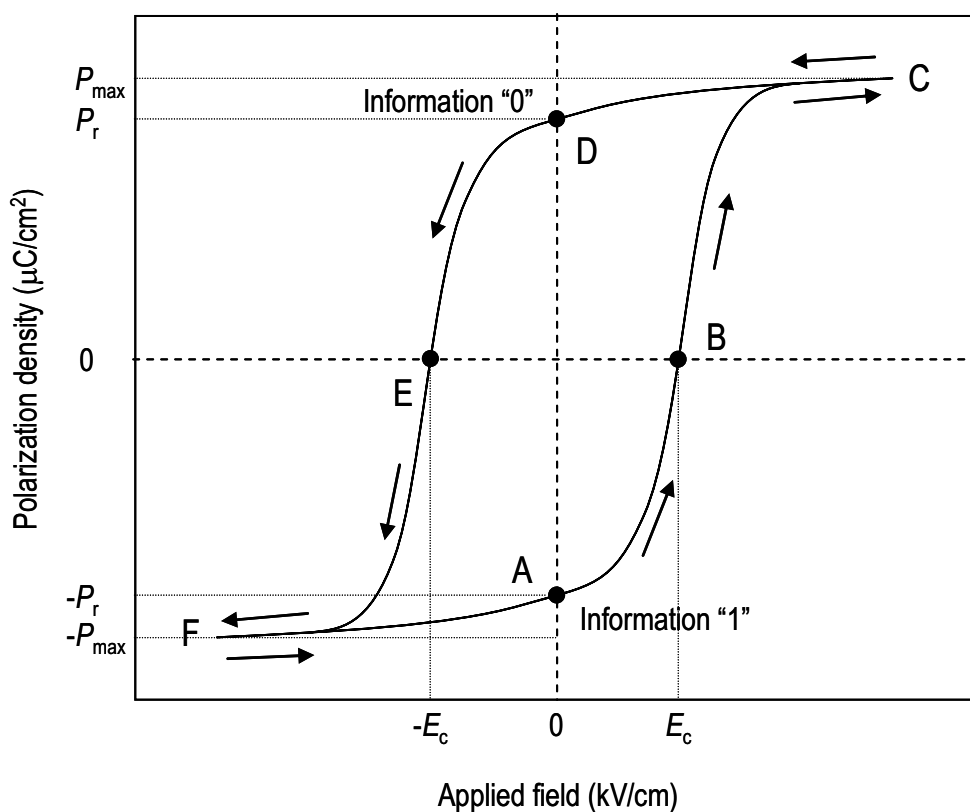
結晶はその対称性の点群により 32 の晶族に分類される。そのうち電気絶縁的なものは対称性に基づき、図 A5 に示すように、誘電体、圧電体、焦電体に細分され、さらに電界による分極の反転可能性により強誘電体に分類される。すなわち、強誘電体は焦電体、圧電体、誘電体の条件を全て満たしている。このため、赤外線センサー¹⁵⁾、表面弾性波(surface acoustic wave; SAW)フィルター¹⁶⁾、アクチュエータ^{17, 18)}などに広く応用されてきた。また結晶構造の違いから、酸化物強誘電体はペロブスカイト構造、擬イルメナイト構造、タングステン・ブロンズ構造、パイロクロア構造、ビスマス層状構造などに分類される¹⁹⁾。このように、強誘電体には数多くの材料が含まれるが、FeRAM 用途としては PZT が現状では最も現実的な材料と目されている。



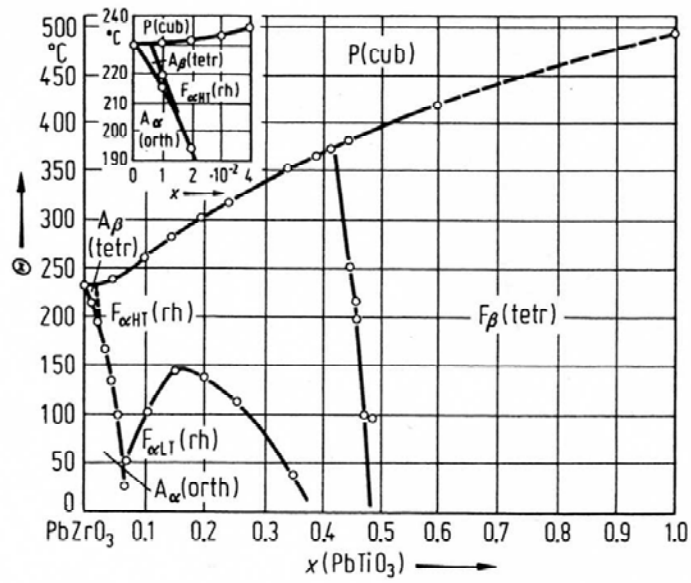
図A5 誘電体の分類

図 A6 に強誘電体の典型的なヒステリシス特性を示す。このように、強誘電体の分極密度(P)が、電界(E)または電圧(V)によりヒステリシス性をもつのは、その結晶構造に起因する。PZT は PbTiO_3 と PbZrO_3 の固溶体であり、ペロブスカイト構造に分類される。また図 A7 に示した二元系平衡状態図²⁰⁾からも分かるように、Ti と Zr の割合と温度によって異なる結晶構造を示す。また温度によっても結晶構造が変化し、高温側の立方晶系では強誘電性を示さない。図 A8 に正方晶のペロブスカイト結晶構造 ABO_3 単位胞を示す。Pb 原子は A サイト、Ti と Zr 原子は B サイトに配位する。O 原子はそれぞれの面心に配位する。a 軸と c 軸の格子定数が異なるために、B サイトに配位する原子の安定点は単位胞の中心ではなく、長軸上でずれる。このような

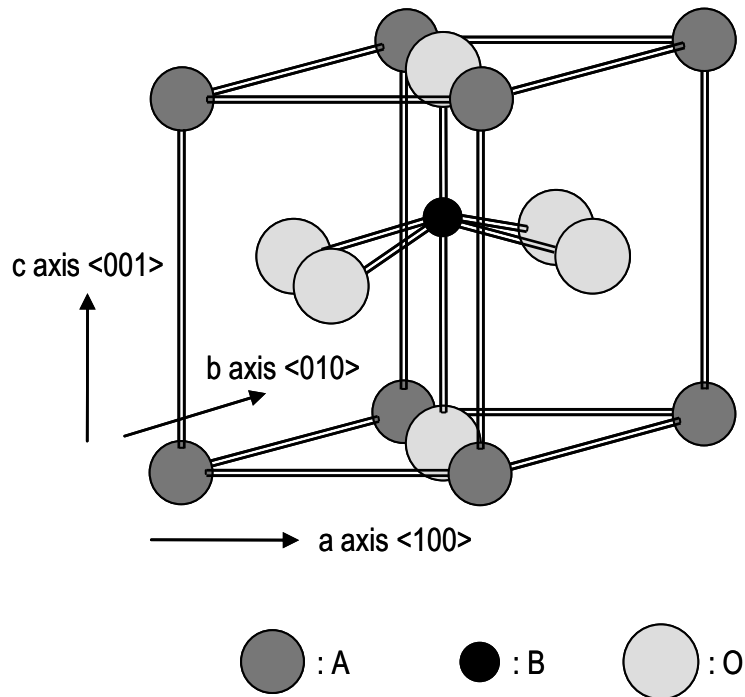
結晶に外部電界を印加すると、結晶を構成する正負のイオンが相対的に変位する。これにより結晶の対称性が失われるため電気的中性が崩れ、その結果、自発分極が発生する。外部電界を取り去った後に残る自発分極を残留分極(remanent polarization; P_r)と呼び、図 A6 のヒステリシスではA、D点にあたる。FeRAMでは、この状態を記憶情報”0”、”1”として用いることにより、不揮発性動作が可能となる。また、B、E 点は分極量を零にする印加電界を示しており、抗電界($\pm E_c$)と呼ぶ。



図A6 強誘電体の典型的な分極ヒステリシス(P - E)曲線



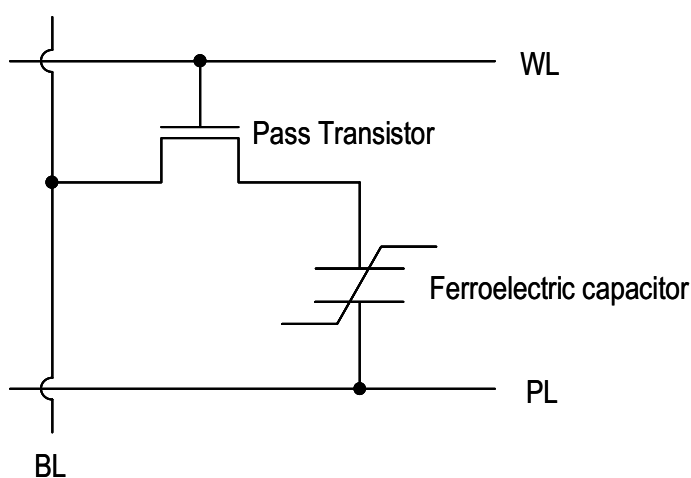
図A7 PbTiO_3 - PbZrO_3 系平衡状態図



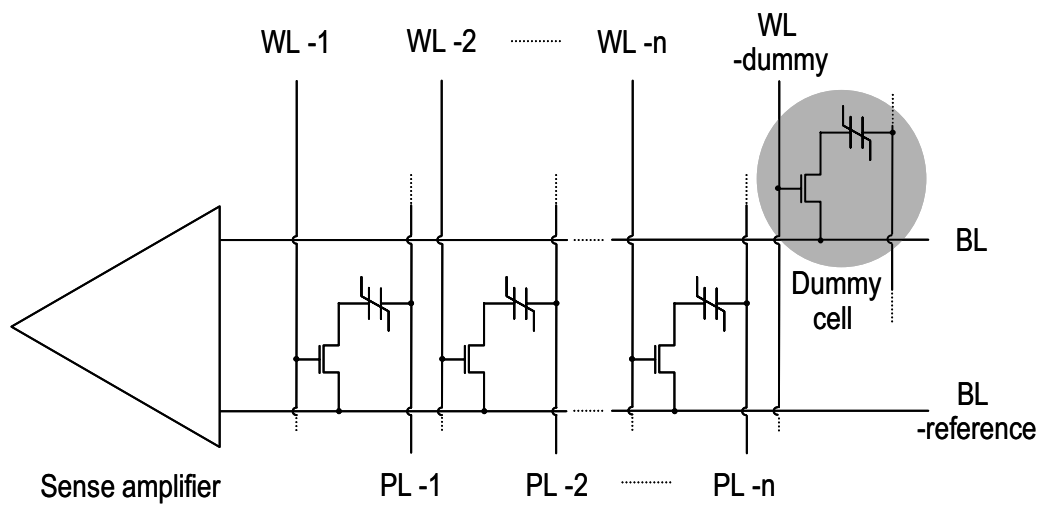
図A8 正方晶系PZTのペロブスカイト型結晶構

ii 強誘電体メモリの動作原理

FeRAM の動作原理は、強誘電体材料がもつ分極特性のヒステリシス性を利用しており、ここでは 1T1C 型メモリセル構造について、情報の書き込み、読み出し原理を説明する。図 A9 に 1T1C 型メモリセルの基本構成を示す。強誘電体キャパシタとトランジスタは、ワード線(WL)、ビット線(BL)、プレート線(PL)に接続され、DRAM のメモリセルとほぼ同一である。①情報書き込み動作では、書き込み前の状態に関わらず、WL によりトランジスタを ON にして、抗電界以上の電界を強誘電体キャパシタに印加することにより、分極が変化して情報”0”または”1”が書き込める。また、②情報の読み出しでは、トランジスタを再び ON にし、例えば $+E_{\max}$ まで電界を印加する。書き込み情報”1”を A 点($-P_r$)、”0”を D 点($+P_r$)とすると、”1”では $-P_r$ と P_{\max} の差分、”0”では $+P_r$ と P_{\max} の差分の電荷量が BL 上に流れ出る。ビット線の電位は、流れで出た電荷量を、寄生 BL 容量を含めた全容量で除した値となり、この微小な電位の変化を差動式センスアンプで増幅することにより、記憶情報を V_{cc} または 0 V として、読み出すことができる。このように、”1”か”0”かで異なる二つの BL 電位の大小関係を比較するためには、入力電圧と比較される参照電圧が必要となる。これは二つの情報の電位の中間の電位であることが望ましい。参照電圧の発生には、メモリセルと同一のダミーセルを用意し、このビット線をメモリセルの BL とショート接続して発生させた。しかし、このようなダミーセルは、1T1C 型のメモリセル構造では、図 A10 に示すように、多数個のメモリセルに対して一つしか接続されないために、書き換え回数が非常に多くなる。したがって、このような分極の繰り返しに対し、高い耐性が強誘電体キャパシタ材料に求められることになる。また、反転電荷量 $2P_r$ が大きな強誘電体材料を選択することにより、 $+P_r$ と $-P_r$ の差の読み出しマージンが拡大され、メモリ動作の信頼性を高めることができる。PZT が FeRAM 用途として最も現実的な材料と目されている理由は、このためである。



図A9 蓄積容量型メモリセル(1T1C)



図A10 1T1Cメモリセル構造

参考文献

- 1) E. O. Knutson and K. T. Whitby: "AEROSOL CLASSIFICATION BY ELECTRIC MOBILITY: APPARATUS, THEORY, AND APPLICATIONS", *J. Aerosol Sci.* **6**, 443 (1975).
- 2) Y. Okada, J. Yabumoto, K. Takeuchi: "Aerosol spectrometer for size and composition analysis of nanoparticles", *J. Aerosol Sci.* **33**, 961 (2002).
- 3) Kwang Soo Seol, Junsuke Yabumoto, Kazuo Takeuchi: "A differential mobility analyzer with adjustable column length for wide particle-size-range measurements", *J. Aerosol Sci.* **33**, 1481 (2002).
- 4) Kwang Soo Seol, Yasuyuki Tsutatani, Renato P. Camata, Junsuke Yabumoto, Shohei Isomura, Yoshiki Okada, Kikuo Okuyama, and Kazuo Takeuchi: "A DIFFERENTIAL MOBILITY ANALYZER AND A FARADAY CUP ELECTROMETER FOR OPERATION AT 200-930 Pa PRESSURE", *J. Aerosol Sci.* **31**, 1389 (2000).
- 5) Hideki Tanaka, Kazuo Takeuchi: "Experimental transfer function for a low-pressure differential mobility analyzer by use of a monodisperse C₆₀ monomer", *J. Aerosol Sci.* **34**, 1167 (2003).
- 6) Hideki Tanaka and Kazuo Takeuchi: "C₆₀ Monomer as an Inherently Monodisperse Standard Nanoparticle in the 1 nm Range" *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 922 (2002).
- 7) S. Ude, J. Fernandez de la Mora: "Hypersonic impaction with molecular mass standards", *J. Aerosol Sci.* **34**, 1245 (2003).
- 8) ウィリアム C. ハインズ、早川一也 監訳: "エアロゾルテクノロジー", 井上書院 P. 292
- 9) Milton Kerker: "Light Scattering Instrumentation for Aerosol Studies: An Historical Overview" *Aerosol Science and Technology* **27**, 522 (1997).
- 10) 高橋幹二: "エアロゾル学の基礎", 森北出版株式会社 P. 147 (2003).
- 11) 日本液体微粒化学会 編: "アトマイゼーション・テクノロジー", 森北出版株式会社 P. 52 (2001).
- 12) Weijie Song, S. K. So, Daoyuan Wang, Yong Qiu, Lili Cao: "Angle dependent X-ray photoemission study on UV-ozone treatments of indium tin oxide", *Applied Surface Science* **177**, 158 (2001).
- 13) N. Shirahata, K. Oda, S. Asakura, A. Fuwa, Y. Yokogawa, T. Kameyama, and A. Hozumi: "Photoinduced decomposition of alkyl monolayers using 172 nm vacuum ultraviolet light", *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** (4), 1615 (2004).
- 14) 協和界面科学株式会社: "接触角計 CA-D 型取り扱い説明書".
- 15) R. Takayama and Y. Tomita: "Preparation of epitaxial Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties", *Jpn. J. Appl. Phys.* **65**, 1666

- (1989).
- 16) H. Du, D. W. Johnson, Jr., W. Zhu, J. E. Graebner, G. W. Kammlott, S. Jin, J. Rogers, R. Willett, and R. M. Fleming: "Growth and measurements of ferroelectric lead zirconate titanate on diamond by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.* **86**, 2220 (1999).
 - 17) D. L. Polla, Chian-ping Ye, and Takashi Tamagawa: "Surface-micromachined PbTiO₃ pyroelectric detectors", *J. Appl. Phys.* **59**, 3539 (1991).
 - 18) S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, J. Benedetto: "Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures", *Science* **276**, 238 (1997).
 - 19) 塩寄忠 監修: "強誘電体材料の開発と応用", シーエムシー出版, P. 14 (2001).
 - 20) K. -H. Hellwege: "Ferroelectrics and Related Substances", *Landolt-Bornstein* **III/16a**, P. 426 (1981).

謝辞

本論文は奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 塩寄忠教授の御指導の下、筆者が博士後期課程在学中に行った研究をまとめたものであります。本学入学以来5年間に亘りご懇篤なる御指導と御尽力を賜りました塩寄忠教授には深く感謝いたします。

光機能素子科学講座 布下正宏教授には本論文の審査のみならず、御懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました。深く御礼申し上げます。凝縮系物性学講座 大門寛教授には本論文の御審査をして頂くとともに、数々の有益なご助言を頂きました。深く御礼申し上げます。

演算・記憶素子科学講座 岡村総一郎助教授には、終始、広い視野からの洞察に満ちた御指導と御助言を頂き、日頃の研究指導のみならず深い議論から論文執筆に至るまで甚大なる激励、御助言を頂きました。ここに深甚なる感謝の意を表します。また、西田貴司助手、武田博明助手には、心強いご助言と励ましを頂くと共に、実験装置の使用方法について御指導頂きました。深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多大なる御指導と御援助を戴きましたサムコ株式会社 代表取締役 辻理社長、基盤技術研究所 立田利明所長、開発部 本山慎一課長、ならびに同社社員の方々に深謝の意を表します。

株式会社高純度化学研究所様には、原料協力とともに多くのご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

DMA 測定の便宜や解析などに御助力を頂きました理化学研究所 ナノ物質工学研究室 武内一夫主任研究員、ならびにワイコフ科学株式会社 藪本淳輔氏、岩本真明氏に厚く御礼申し上げます。

筆者が在籍中にお世話になった、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科ならびに同演算・記憶素子科学講座の皆様方に感謝いたします。

最後に、長きにわたる学生生活を経済的、精神的に支え続けてくれた両親と姉兄、そして亡き祖母に心より感謝いたします。

研究業績

発表論文

- (1) Fabrication of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films by Liquid Source Misted Chemical Deposition Method Equipped with a Mist-Droplet Size Controller
Susumu KAWASAKI, Shin-ichi MOTOYAMA, Toshiaki TATSUTA, Osamu TSUJI, and Tadashi SHIOSAKI
Integrated Ferroelectrics **53** (2003) pp. 287-297.
- (2) Improvement in Homogeneity and Ferroelectric Property of Mist Deposition Derived Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films by Substrate Surface Treatment
Susumu KAWASAKI, Shin-ichi MOTOYAMA, Toshiaki TATSUTA, Osamu TSUJI, Soichiro OKAMURA and Tadashi SHIOSAKI
Japanese Journal of Applied Physics **43** (2004) pp. 6562-6566.
- (3) Recent Progress of Liquid Source Misted-Chemical Deposition System for Ferroelectric Materials
Toshiaki TATSUTA, Susumu KAWASAKI, Shin-ichi MOTOYAMA, Osamu TSUJI, and Tadashi SHIOSAKI
Integrated Ferroelectrics **62** (2004) pp. 129-132.

国際会議・学会発表

- (1) 成膜圧力制御によるミスト堆積 PZT 薄膜の段差被覆性の改善
河崎晋、本山慎一、立田利明、辻理、岡村総一郎、塩寄忠
第 65 回応用物理学会学術講演会、3p-Y-10、東北学院大学、2004 年 9 月
- (2) 基板洗浄によるミスト堆積 PZT 薄膜の平坦性ならびに強誘電特性の改善
河崎晋、本山慎一、立田利明、辻理、岡村総一郎、塩寄忠
第 21 回強誘電体応用会議、27-T-15、コープイン京都、2004 年 5 月
- (3) Mist Deposition 法により作製した PZT 薄膜の Pt 基板洗浄による平坦性の改善
河崎晋、本山慎一、立田利明、辻理、岡村総一郎、塩寄忠
第 51 回応用物理学関係連合講演会、29a-ZL-7、東京工科大学、2004 年 3 月
- (4) LSMCD 法におけるミスト粒径の微細化による PZT 薄膜の特性改善
河崎晋、本山慎一、立田利明、辻理、岡村総一郎、塩寄忠
第 50 回応用物理学関係連合講演会、28p-R-4、神奈川大学、2003 年 3 月

- (5) Fabrication of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films by Liquid Source Misted Chemical Deposition Method Equipped with a Mist-Droplet Size Controller
Susumu KAWASAKI, Shin-ichi MOTOYAMA, Toshiaki TATSUTA, Osamu TSUJI, and Tadashi SHIOSAKI
15TH International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 1.1.7-C, Mar. 9-12, 2003, Colorado Springs, U.S.A.

特許

- (1) セラミック系薄膜形成用霧化器及びそれを用いた薄膜製造方法
立田利明、本山慎一、辻理、河崎晋、塩寄忠
特開 2004-267893

上記以外の学会等発表

- (1) LSMCD 法による HfSi_xO_y 膜の作製と評価
河崎晋、本山慎一、立田利明、辻理、岡村総一郎、塩寄忠
第 50 回応用物理学関係連合講演会、28a-F-2、神奈川大学、2003 年 3 月