

論文内容の要旨

博士論文題目 微細ミスト堆積法の開発とその強誘電体

Pb(Zr, Ti)O₃ 薄膜の作製への応用に関する研究

氏名 河崎 晋

(論文内容の要旨)

微小な液滴粒子であるミストは、まとまった状態の液体とは異なった性質を示し、ガスによる搬送や細孔への進入が可能といった特徴を持つ。ミスト堆積(misted deposition; MD)法とは、このミストを機能性薄膜材料作製に応用したものであり、平坦基板のみならず、微細トレンチへの三次元的な成膜も可能とされている。そのため、高集積強誘電体薄膜メモリ(FeRAM)製造における強誘電体 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT)薄膜の成膜法として大きな期待を集めているが、実際には研究例、実施例が少なく、実用化には至っていない。そこで、本研究では、微細ミストの発生を中心に MD 法にまつわる諸問題について広く検討し、これを実用的技術へと発展させることを目的とした。本論文は、その研究成果をまとめたもので、6 章から成っており、各章の内容は以下の通りである。

第1章では、MD 法の現状や今後の課題について述べ、本研究の位置付け、目的を明確にした。

第2章では、粗粒ミストの捕集・除去を目的としたリファイナーの開発について論じた。通常の多段インパクト式リファイナーでは、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したが、初段インパクトに超音波を加えることで、この現象を抑制することができた。これは、通常のインパクトでは捕集板に液膜が形成され、それがキャリアガス流量の増加により再飛散するが、超音波を励振すると液膜形成が抑制されるためと結論した。この超音波リファイナーの開発により、キャリアガス流量によらず、最頻度径 300 nm の微細ミスト群を安定して得ることに成功した。

第3章では、6 inch 基板への均一成膜を目的に、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ミストを垂直に吹き付ける方法を開発した。しかし、実際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、そのままでは均一成膜が困難であることが判明した。

第4章では、UV/O₃ 洗浄による基板表面の改質を行い、堆積前の基板の濡れ性向上とともに液膜凝集に伴う堆積膜の不均一性は著しく改善されることを示した。更に、洗浄時間を長くするに伴い、接触角が 0°となった以降も膜の電気的特性が改善される傾向があるという興味深い現象を見出した。

第5章では、トレンチ基板への PZT 成膜に取り組んだ。成膜圧力を 650 Torr 以下とし、溶媒の蒸発速度を速くすることで、従来法で問題となっていたリフローが劇的に抑制されることを明らかにするとともに、超音波リファイナーによる粗粒ミストの捕集・除去は、微小トレンチ開口部における閉塞を防ぐのに効果的であることを示した。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。

第6章では、本研究の総括を行うとともに、今後の課題は最頻度径 100 nm 以下のより微細なミストの効率的生成であることを述べた。

以上、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、基板 UV/O₃ 洗浄による堆積膜の均一性ならびに特性改善、成膜室減圧によるリフローの抑制といった独創的成果を得ており、MD 法をより実用的技術とするために有益となる知見を示し得た。

(論文審査結果の要旨)

ミスト堆積(misted deposition; MD)法とは、ミスト化した前駆体溶液をキャリアガスにより基板上まで搬送し堆積させ、熱処理により目的の物質へと結晶化させる薄膜形成方法である。前駆体からの組成転写性に優れ、組成調整も容易であることから、複数の金属元素を含む複合酸化物の成膜や立体的な構造上への成膜には特に有効と期待されている。本論文は、この MD 法を用い、強誘電体 PZT 薄膜のような機能性酸化物薄膜を微細トレンチへ段差被覆性良く成膜することを目指したものである。

従来の MD 法では、微細トレンチへの成膜において、トレンチ側壁の堆積膜の膜厚が、底部に近づくほど厚くなる傾向がある。これは、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るためである。そのため、段差被覆性の改善には、このリフローと呼ばれる現象の抑制が重要である。また、微細トレンチに均一成膜を行うには、ミスト径はトレンチ開口径よりも小さくする必要があり、発生させたミスト群から粗粒ミストを効率的に除去することも重要となる。

本論文の第 2 章では、粗粒ミストの抑制を目的とした新規リファイナーの開発について述べている。まず、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インパクト方式のリファイナーにおいて、適切な設計を行うことで最頻度径 300 nm のミスト群を得ている。しかし、このインパクト式リファイナーでは、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した。そこで、その原因が捕集面に形成された液膜の再飛散であると考察し、液膜形成を防止するため、捕集板に超音波を励振する新機構を開発している。これにより、キャリアガス流量によらず、最頻度径 300 nm の安定したミスト群を得ることに成功している。

第 3 章では、微細ミストの割合が相対的に増えた場合、基板表面の濡れ性が膜の均一性に大きな影響を及ぼすことを明らかにし、第 4 章では、濡れ性改善のために紫外線とオゾンによる基板表面の洗浄方法について検討している。その結果、濡れ性の改善は、酸素 100%中よりも酸素・窒素混合雰囲気において酸素分圧を 10%とした方が速く進行し、濡れ性改善とともに膜の均一性も著しく改善されるという知見を得ている。

第 5 章では、リフローの問題に取り組み、成膜室圧力を減圧し溶媒の乾燥速度を速めることで、リフローが著しく改善されることを明らかにしている。また、超音波リファイナーによる粗粒ミストの捕集・除去は、微小トレンチの開口付近で発生する閉塞を防ぐのに効果的であることも明らかにしている。以上より、最終的に、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ている。

以上のように、本論文では、MD 法を微細トレンチへの機能性酸化物薄膜の成膜に応用するために重要かつ有益な知見をいくつか得ている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。