

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Deposition enhancement of thin films by combination design of precursor structure and coreactant gas in metal organic chemical vapor deposition process
著者(和文)	千葉洋一
Author(English)	Hirokazu Chiba
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10978号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:舟窪 浩,吉本 護,北本 仁孝,三宮 工,松田 晃史
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10978号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

題目

Deposition enhancement of thin films by combination design of precursor structure and coreactant gas in metal organic chemical vapor deposition process
(MOCVD プロセスにおける原料構造と反応ガスの組み合わせの設計による薄膜析出の促進)

論文概要

本論文は全 6 章から構成されている。

第 1 章「General introduction」では始めに様々な薄膜作製方法の一つである MOCVD 法の特徴について紹介し、MOCVD 法に用いる有機金属原料の構造が原料の物性・成膜特性・作製した膜の膜質に大きな影響を与える事について様々な原料を用いて検証した報告例をまとめている。しかしながら未だ反応ガスの種類や基板表面の組成が変化した場合の知見が不足しているため、これらの知見を得る事ではじめて薄膜を作製する際のプロセス条件に適した有機金属原料の構造を選択する事が出来ると考えた。このような背景より、有機金属原料構造と基板表面組成・反応ガスとの関係を明らかにし、MOCVD プロセスにより薄膜を作製する際の薄膜の析出を促進するための有機金属原料の構造設計に関する指針を見出す事を本研究の目的とした。

第 2 章「Experimental details of MOCVD process and evaluation method」では、まず MOCVD 法に用いる有機金属原料の各種物性評価方法を述べている。MOCVD 法では原料を気化させ、反応ガスと共に成膜室に導入し、有機金属原料と反応ガスとの間の化学反応によって有機金属原料が分解し、金属含有薄膜が形成される。この際有機金属原料中の有機配位子やガス状の副生成物および余剰な有機金属原料ガス・反応ガスは成膜室外へ排気される。有機金属原料を気化して供給するためには十分な蒸気圧が必要であり、気化供給後に成膜室まで未反応で供給するための十分な熱安定性が必要となる。これらの特性が十分でない場合は有機金属原料の気化供給が不安定となる事や、成膜自体は可能だが成膜条件の範囲が非常に限られたものとなるなどの問題が生じる。そのためこれらの特性を分析し、MOCVD 法に使用可能な有機金属原料を選択している。

次に MOCVD 法の成膜装置(Fig. 1)と成膜方法の概要を述べている。有機金属原料及び供給配管は適切な温度に保持されており、有機金属錯体容器内に不活性ガスをキャリアガスとして吹き込み、液体原料であれば液体を不活性ガスでバブリングする方法で原料を気化し、固体原料であれば昇華して不活性ガスに同伴させることで気化している。成膜室はコールドウォール型であり、成膜室に有機金属原料ガスと反応ガスの混合気体を導入し、成膜室内で反応させ、基板上へ膜を析出させている。

最後に作製した膜の各種分析方法について記載している。MOCVD 法の成膜方法としての特徴である膜の段差被覆性や、有機金属原料に含まれる有機配位子の存在に起因した膜中不純物濃度などの各種分析方法を紹介している。

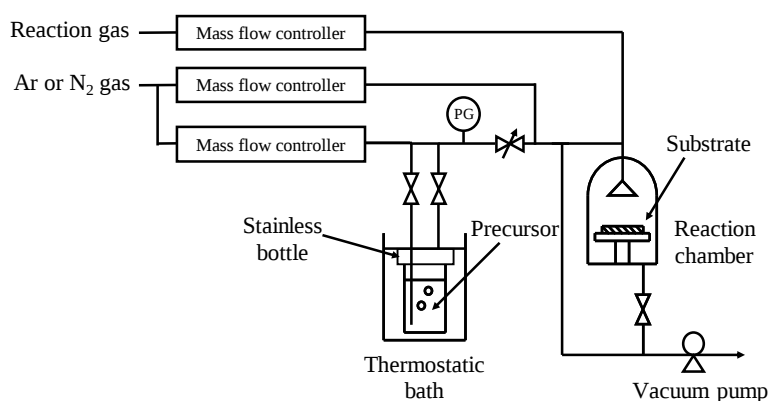


Fig. 1 A schematic view of MOCVD equipment.

第3章「Effect of substrate composition and metal organic precursor structure on the reactivity between ruthenium precursor and oxygen」では Fig. 2 に構造を示した bis(2,4-dimethylpentadienyl)ruthenium [Ru(DMPD)₂, precursor 1], (2,4-dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl)ruthenium [Ru(DMPD)(EtCp), precursor 2]の2種類の有機金属原料を用い、酸素を反応ガスとして使用した MOCVD 法によって SiO₂, HfSiON, HfO₂ 基板上に金属ルテニウム(Ru)薄膜を形成し、有機金属原料の構造と基板表面組成との関係を調べた。Fig. 3 は各 Ru 有機金属原料及び基板表面組成におけるインキュベーションタイム（成膜遅延時間）を示している。ここでインキュベーションタイムとは成膜の初期に膜が析出し始めるまでの遅延時間を意味している。インキュベーションタイムの長さをプリカーサー 1、2 共に基板別にすると HfO₂ > HfSiON > SiO₂ となり、HfO₂ 基板上でのインキュベーションタイムが最も長かった。一方、プリカーサー別で比較すると基板表面組成によらずプリカーサー 1 のインキュベーションタイムがより短かった。

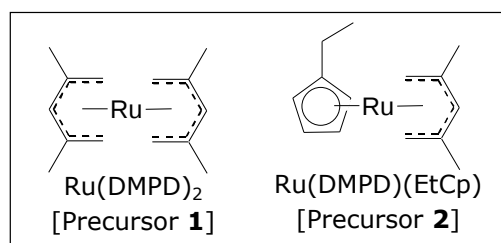


Fig. 2 Molecular structures of two ruthenium precursors, Ru(DMPD)₂ [Precursor 1] and Ru(DMPD)(EtCp) [Precursor 2].

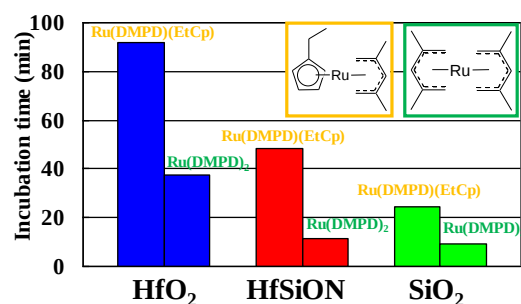


Fig. 3 Incubation time for Ru film deposition at 210°C on SiO₂ (native oxide)/(001)Si [SiO₂] substrates, HfSiON/SiON/(001)Si [HfSiON] substrates, and HfO₂/SiON/(001)Si [HfO₂] substrates using Ru(DMPD)₂ [Precursor 1] and Ru(DMPD)(EtCp) [Precursor 2].

これら二つの Ru 有機金属原料の検討結果より、金属 Ru 薄膜の析出には、基板表面組成および有機金属原料の構造がどちらも影響を与えていることが明らかとなった。

第 4 章「Reactivity of ruthenium precursor towards ammonia coreactant」では、反応ガスにアンモニアを用いて非酸化雰囲気下において比較的低い温度での金属 Ru 薄膜作製を行い、有機金属原料構造と反応ガス種の間関係を調べた。まず始めに 3 章で用いたプリカーサー 2 を用いて成膜を行ったが、成膜温度 400℃以下では全く膜析出がみられなかった。反応ガスであるアンモニアとの反応性がプリカーサー 2 の構造では不十分である事が原因と考え、プリカーサー 2 の DMPD 配位子中にアンモニアとの反応性が高いと考えられる酸素原子を導入した Ru(EtCp)[η^5 -CH₂C(Me)HC(Me)O] [precursor 3] (Fig. 4)の成膜を試みた。その結果、400℃以下での Ru 薄膜の析出が確認できた(Fig. 5)。また、Ru 膜作製時のアンモニア濃度が低い条件では成膜速度が非常に小さいため、プリカーサー 3 がアンモニアと反応して膜が析出していることが示唆される結果であった。この結果より、有機金属原料と反応ガスの組合せが MOCVD プロセスにおいて非常に重要である事が明らかとなった。また 3 章と 4 章で得られた知見より、有機金属原料と反応ガスそれぞれに含まれる窒素原子と酸素原子の組合せが MOCVD プロセスにおける薄膜の析出促進に効果的に働くという薄膜の析出を促進するための有機金属原料の構造設計の指針を提案した。

第 5 章「Reactivity of various metal organic precursors which contain nitrogen atoms towards oxygen coreactant」では、窒素原子を含有した Ti, Si, Ta, Nb, および Bi の有機金属原料と反応ガスである酸素を用いてそれぞれ金属酸化物薄膜を作製し、4 章で提案した指針の真偽と適用範囲について検証を行った(Fig. 6)。Ti, Si, Ta および Nb の有機金属原料について、窒素原子含有配位子を有する有機金属原料を用いることで、窒素原子を導入していない配位子からなる有機金属原料よりも大きな析出速度を低温で得ることに成功した。

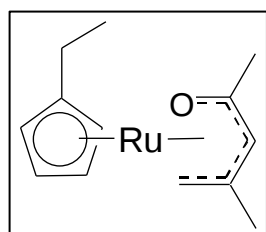


Fig. 4 Molecular structure of Ru(EtCp)[η^5 -CH₂C(Me)HC(Me)O] [Precursor 3].

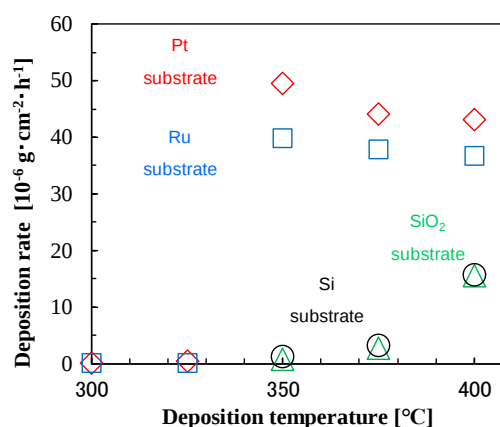


Fig. 5 The relationship between the deposition rate of the Ru films and the deposition temperature on Pt, Ru, SiO₂, and Si substrates using precursor 3.

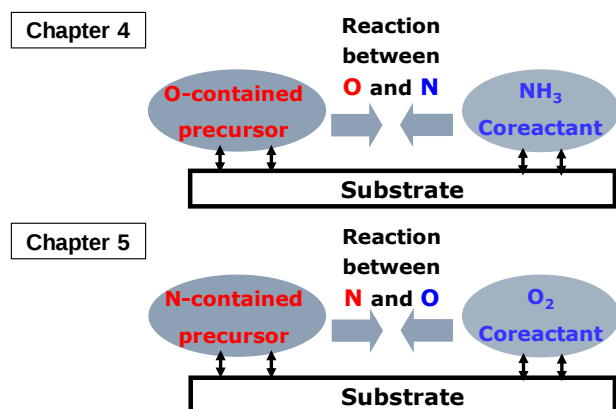


Fig. 6 Schematic images of the hypothesis for enhancement of thin film deposition.

これらの結果より、4章の指針通り窒素原子含有有機金属原料と反応ガスである酸素の組合せが膜析出を促進する事が明らかとなり、この指針が様々な金属酸化物薄膜の作製へ適用可能である事を示唆する結果を得た。さらに、窒素原子含有配位子を有する Bi 有機金属原料を Ru 有機金属原料 Ru(DMPD)(EtCp)と同時に供給することで、多成分酸化物の Bi₂Ru₂O₇ 膜の作製に成功した。

第6章「General conclusion」では結論及び今後の展望と課題について述べている。

業績一覧

投稿論文

第 3 章関連論文

- [1] H. Chiba, M. Hirano, K. Kawano, N. Oshima, and H. Funakubo, “Effects of substrate surface composition and deposition temperature on deposition of flat and continuous Ru thin films”, J. Ceram. Soc. Jap., **124**, Issue 6, 694-696, (2016).
- [2] H. Chiba, M. Hirano, K. Kawano, N. Oshima, and H. Funakubo, “Effect of substrate type and temperature on the growth of thin Ru films by metal organic chemical vapor deposition”, Mater. Sci. Semicond. Process, **70**, 73-77 (2017).
- (1) H. Funakubo, T. Shiraishi, T. Oikawa, M. Hirano, H. Chiba, and K. Kawano, “Effect of incubation time on preparation of continuous and flat Ru films”, J. Vac. Sci. Technol., **A33**, 01A149-1 - 01A149-6 (2015).

第 4 章関連論文

- (2) A. Maniwa, H. Chiba, K. Kawano, N. Koiso, H. Oike, T. Furukawa, and K. Tada, “Characterization of Ru thin films from a novel CVD/atomic layer deposition precursor”, J. Vac. Sci. Technol., **A33**, 01A133-1 – 01A133-4 (2015).

第 5 章関連論文

- [3] H. Chiba, K. Tada, T. Yamamoto, K. Iwanaga, A. Maniwa, T. Yotsuya, N. Oshima, and H. Funakubo, “Incubation Time Free CVD-TiO₂ Film Preparation Using Novel Precursor of Ti-DOT”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 1288, mrsf10-1288-g06-38 (2011).
- [4] H. Chiba, K. Tada, T. Furukawa, T. Yamamoto, T. Yotsuya, N. Oshima, and H. Funakubo, “Low temperature MOCVD of Ta₂O₅ dielectric thin films from Ta[NC(CH₃)₃][OC(CH₃)₃]₃ and O₂”, J. Ceram. Soc. Jap., **124**, Issue 5, 510-514 (2016).
- [5] H. Chiba, R. Ikariyama, S. Yasui, and H. Funakubo, “Growth of epitaxial bismuth ruthenate pyrochlore films on yttria-stabilized zirconia (YSZ) and YSZ-buffered Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition”, Thin Solid Films, under review.
- (3) K. Iwanaga, K. Tada, H. Chiba, T. Yamamoto, A. Maniwa, T. Yotsuya, and N. Oshima, “Development of Novel Silicon Precursors for Low-Temperature CVD/ALD Processes”, ECS Trans., **Volume 41**, Issue 2, 211-218 (2011).
- (4) T. Yotsuya, H. Chiba, T. Furukawa, T. Yamamoto, K. Inaba, K. Tada, T. Suzuki, K. Fujimoto, and H. Funakubo, “Novel Highly Volatile MOCVD Precursors for Ta₂O₅ and Nb₂O₅ Thin Films”, ECS Trans., **Volume 16**, Issue 5, 243-251 (2008).

その他論文

- 1) H. Chiba, A. Wada and T. Ozeki, “Cation-controlled assembly of Na⁺-linked lacunary α -Keggin tungstosilicates”, Dalton Trans., **2006**, 1213-1217 (2006).

- 2) H. Chiba, M. Shimizu, D. Hara, and K. Tokuhisa, “Ultra-high Gas Barrier Film Deposition Using a Novel Precursor, TG-4E, by PECVD for OLED Devices” Proc. IDW’14, 1469-1471 (2014).
- 3) H. Chiba and K. Tokuhisa, “Inorganic High Gas Barrier Films Deposited by PECVD using a Novel Precursor, TG-4E, for OLED Devices” Proc. IDW’15, 690-692 (2015).
- 4) H. Chiba and K. Tokuhisa, “Ultra-Thin Gas-Barrier Films Deposited by PECVD using a Novel Precursor, TG-4E, for OLED Devices”, SID 2016 DIGEST, 1532-1534 (2016).
- 5) H. Chiba, K. Iwanaga and K. Tokuhisa, “High Gas Barrier Thin Film Deposition by PECVD on Plastic Substrates Using a Novel and Highly Volatile Precursor, TG-41, for OLED Applications” Proc. IDW’16, 1397-1380 (2016).

学会発表

国際会議(登壇)

- 1) H. Chiba, M. Hirano, K. Kawano, N. Oshima, and H. Funakubo, “Impact of Incubation Time on Deposition of Flat Ru Thin Film on Various Kinds of Substrates at Different Temperature”, ISCSI-VII/ISTDM2016, Nagoya University, Japan, 10 June 2016, (poster).
- 2) H. Chiba, T. Yamamoto, K. Iwanaga, H. Oike, A. Maniwa, K. Kawano and K. Tada, “Development of a Novel Ruthenium Precursor for Non-oxidative Thermal CVD/ALD Processes”, ALD 2013, San Diego Marriott Marquis & Marina, San Diego, CA, America, 30 July 2013, (poster).
- 3) H. Chiba, T. Yamamoto, K. Iwanaga, H. Oike, A. Maniwa, K. Kawano and K. Tada, “Low Temperature Ruthenium Thin Film Preparation by Non-oxidative Thermal CVD Process Using Novel Precursor of Rudense”, Advanced Metallization Conference 2016 (AMC2016), College of Nanoscale Science and Engineering, Albany, NY, America, 22 October 2013, (poster).
- 4) H. Chiba, K. Tada, T. Furukawa, T. Yamamoto, T. Yotsuya, N. Oshima, and H. Funakubo, “Low Temperature MOCVD deposition of Ta₂O₅ with good dielectric property from Ta(NⁱBu)(OⁱBu)₃ and O₂”, The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-9), Epocal Tsukuba, Japan, 20 October 2015, (poster).
- 5) H. Chiba, M. Shimizu, D. Hara, and K. Tokuhisa, “Ultra-high Gas Barrier Film Deposition Using a Novel Precursor, TG-4E, by PECVD for OLED Devices” International Display Workshops, Toki Messe Niigata Convention Center, Japan, 4 December 2014, (poster).
- 6) H. Chiba and K. Tokuhisa, “Inorganic High Gas Barrier Films Deposited by PECVD using a Novel Precursor, TG-4E, for OLED Devices” International Display Workshops, Otsu Prince Hotel, Japan, 10 December 2015, (poster).
- 7) H. Chiba and K. Tokuhisa, “Ultra-Thin Gas-Barrier Films Deposited by PECVD using a Novel Precursor, TG-4E, for OLED Devices”, Display Week 2016, Moscone Convention Center, Los Angeles, CA, America, 25 May 2016, (poster).
- 8) H. Chiba, K. Iwanaga and K. Tokuhisa, “High Gas Barrier Thin Film Deposition by PECVD on

Plastic Substrates Using a Novel and Highly Volatile Precursor, TG-41, for OLED Applications” International Display Workshops, Fukuoka International Congress Center, Japan, 8 December 2016, (poster).

- 9) H. Chiba and K. Tokuhisa, “Investigation of Flexible Gas Barrier Film Properties Prepared by PECVD on Various Substrates Using a Novel Precursor, TG-4E” International Conference on Flexible and Printed Electronics, Yamagata University, Japan, 7 September 2016, (poster).

国内会議(登壇)

計 4 件

受賞

Outstanding poster paper award, International Display Workshop 2015, Otsu, Japan.