

氏 名	A <sup>n</sup> 安	Shoon 春	Ho 鎬
授与学位	博士（工学）		
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	ペンタメトキシタンタルからの高耐食性 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 薄膜の化学気相析出に関する研究		
指導教官	東北大学教授 杉本 克久		
論文審査委員	東北大学教授 杉本 克久	東北大学教授 平井 敏雄	
	東北大学教授 橋本 功二	東北大学教授 八田 有尹	

## 論 文 内 容 要 旨

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜は、化学的および熱的に安定、誘電率が大きい、屈折率が比較的大きい、などの特徴がある。そのため、防食被覆、耐熱被覆、誘電体、反射防止膜、あるいは光導波路などとして広く使用されている。

本論文は、極薄防食被覆用の高耐食性 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜を得ることを目的として、ペンタメトキシタンタル [PMT; Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] を原料とする化学気相析出 (CVD) 法により Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜を形成した。CVD 法により最良の耐食性が発揮できる薄膜を得るには、析出中の薄膜の性質の変化を知り、最良の特性を得た時点で析出を打ち切る必要がある。そこで本論文では、析出する薄膜の膜厚および光学定数の析出時間による変化を in-situ エリブソメトリーにより測定し、薄膜の成長過程を解明した。種々の析出条件下での Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の成長速度と光学定数の時間的変化を求めると共に、形成した薄膜の緩衝フッ酸溶液中および高濃度の塩酸中におけるエッチング速度を測定し、薄膜の形成条件と耐食性との関係について検討した。さらに、形成条件が薄膜の結晶構造、組織、および電氣的性質に及ぼす影響についても調べた。

また、気体試料の測定に精度と分解能の高い FT-IR 分光法により、CVD 途中の気相反応、表面反応および脱離反応による化学種の変化を模擬 in-situ 状態で測定し、PMT からの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の化学気相析出機構について検討した。

本論文は、以上の一連の研究の成果をまとめたものであり、各章は以下のように要約される。

## 第1章 序 論

本章では、 $Ta_2O_5$  薄膜の作製方法、従来行われて来た CVD 法による  $Ta_2O_5$  薄膜に関する研究およびその問題点などを述べたうえで、本研究の目的と意義を示した。

## 第2章 実験方法

本章では、CVD 装置、エリプソメーター装置など、各実験装置と方法について詳述した。図1に本研究において  $Ta_2O_5$  薄膜を形成するため製作した CVD 装置の概略を示す。装置は反応セル、原料蒸気源セル、配管によって構成されている。

反応セルは縦型のコールドウォールであり、ヒーターを内蔵する基板ホルダーを中央に有している。ガス導入ノズルは、原料蒸気の PMT と反応ガス ( $O_2$ ) とが均一に混合できるように2重管構造にし、セルの側壁の基板正面の位置に設けられている。配管中での蒸気の凝縮を捉えるため、配管を蒸気源セルと同じ温度に維持した。析出時の基板温度は473–773K、原料蒸気源の温度は393K にし、キャリアーガスには  $N_2$  を用いた。

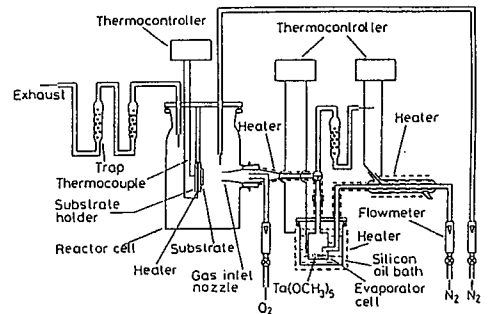


図1 常圧 CVD 装置の概略図

## 第3章 Pt 基板上での $Ta_2O_5$ 薄膜の成長および溶解過程

第3章では、Pt 基板上にPMT を原料とする CVD 法によって形成される  $Ta_2O_5$  薄膜の成長過程を調べるため薄膜および光学定数の析出による変化をエリプソメーターにより in-situ で測定した。図2に、基板温度473K のPt 基板上で  $Ta_2O_5$  薄膜が成長する場合の実測エリプソメータ値 ( $\Delta$ ,  $\Psi$ ) の時間的変化とそれらに最もよく合致する理論的  $\Delta$ - $\Psi$  曲線を示す。エリプソメータ値 ( $\Delta$ ,  $\Psi$ ) は、少なくとも120s までに光学定数  $N_2 = 2.20 - 0.0i$  の理論曲線によく乗っている。しかし、150s 後には実測値は光学定数  $N_2 = 1.90 - 0.0i$  の理論曲線上に移り、さらに300s 後には、光学定数  $N_2 = 1.74 - 0.0i$  の理論曲線に変化し、成長と共に光学定数の実数部が減少している。この結果により、本研究でCVD 法によってPt 基板上に形成される  $Ta_2O_5$  薄膜の膜厚方向で構造および組成が変化することが推察され、このことは緩衝フッ酸溶液中での薄膜の溶解過程の解析においても確認された。析出速度は基板温度が高いほど大きく、薄膜の光学定数は成長初期に大きい値を示しており、耐食性とよく対応していた。6規

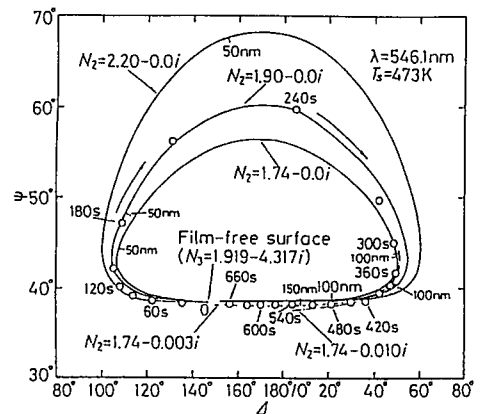


図2 Pt 基板上に成長する  $Ta_2O_5$  薄膜のエリプソメータ値 ( $\Delta$ ,  $\Psi$ ) の時間的変化と理論的  $\Delta$ - $\Psi$  曲線

定の塩酸溶液では溶解せず、高濃度の塩酸溶液に対して優れた耐食性を示した。473–773K で形成した  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜はアモルファス構造であるが、大気中、923K の熱処理によって結晶化が進む。結晶化によって薄膜の光学定数が増加するとともに緩衝フッ酸溶液に対する耐食性がさらに向上した。

#### 第 4 章 Si (100) 基板上での $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜の成長および溶解過程

第 4 章では、PMT を原料とする CVD 法により Si (100) 基板上に  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜を形成する場合、薄膜の光学的性質と構造が析出時間の経過と共にどのように変化するかを明らかにすること、および BHF 溶液中でのエッチングに伴う薄膜の変化を明らかにすることを目的にした。Si 基板と  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜の間には中間層が形成されることが分かった。中間層の存在は、形成した薄膜を緩衝フッ酸溶液を用いて均一にエッチングして薄くして行ったときのエリプソメトリー測定および XPS 分析においても確認された。図 3 (a) および (b) は、それぞれ基板温度 673K および 773K で形成した薄膜を緩衝フッ酸溶液中で徐々に溶解し、一定時間経過毎に Ta 4f スペクトルを測定した結果を示す。図より、エリプソメトリー解析において中間層が認められた基板温度 673K で形成した薄膜において浸漬時間 1140s の時点、および基板温度 773K で形成した薄膜の 4380s の時点、で測定した Ta 4f スペクトルでは 23.9eV および 25.3eV にそれぞれ  $\text{Ta}^{2+}$  および  $\text{Ta}^{4+}$  の低級酸化物によるピークが現れている。これらのことにより薄膜/基板界面には基板の Si によって  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が還元されていることが分かる。このように中間層は、成長初期の過程で薄膜と Si 基板との界面で  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の還元と基板の Si の酸化によって生じるものであることが XPS 分析によって明らかになった。

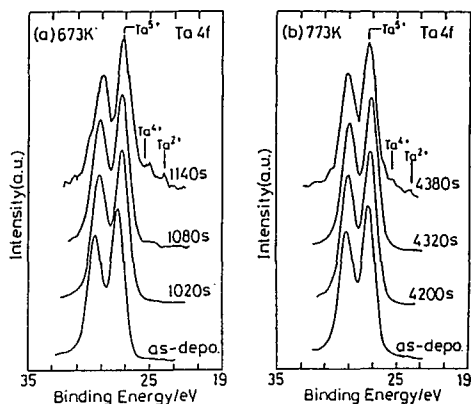


図 3 Si (100) 基板上に形成した  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜における Ta 4f スペクトルの BHF 溶液中での浸漬時間による変化

#### 第 5 章 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜の電気的性質

第 5 章では、Al/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /Al 構造のキャパシタを構成してインピーダンスを測定し、薄膜の容量、誘電損失、誘電率、比抵抗などの電気的性質に及ぼす基板温度の影響について調べた。673K 以上の温度で形成した  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜の周波数 1 kHz における誘電損失は 0.007 になり、 $\text{TaCl}_5\text{-CO}_2\text{-H}_2$  系の熱 CVD による薄膜の 0.05 に比べるとはるかに小さく、キャパシタとしてよい特性を示した。

図 4 には、誘電体薄膜としてエレクトロニクス分野への応用を考え、本研究で得た  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜の誘電率と他のプロセスによる  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜のそれとの比較を行った。図より、本研究で 773K で形成した膜厚 70-100nm の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  薄膜の周波数 1 kHz における誘電率は  $\epsilon = 25 \pm 1$  であり、この

薄膜は誘電体としても優れた性能を示すことが分かる。 $Ta_2O_5$  薄膜の比抵抗は析出時の基板温度が高いほど大きくなり、この温度領域における耐食性とよく対応していた。

## 第6章 ペンタメトキシタンタルからの $Ta_2O_5$ 薄膜の化学気相析出機構

第6章では、ペンタメトキシタンタルからの  $Ta_2O_5$  薄膜の化学気相析出機構について論じている。化学気相析出機構が分かっているならば反応の過程を制御することができ、薄膜の物性および状態を最良にする析出条件の設定が可能になる。ここでは、気相および表面反応による化学種の変化をFT-IRにより調べ、PMTからの  $Ta_2O_5$  薄膜の化学気相析出機構を図5のモデル図にまとめた。析出過程は、以下のように説明される。

(1)分解されてないそのままの形を持つPMTガスが気相および表面上で熱分解し、表面上でTa-Oのネットワークを形成する。

(2)加水分解反応および表面近傍での気相反応によって形成した  $Ta(OH)_n$ 、 $(OCH_3)_{5-n}$  および  $TaO_n$ 、 $(OCH_3)_{5-2n}$  が表面上に吸着した後、表面反応によりTa-Oネットワーク、アルキルエーテルおよび  $CH_3OH$  を形成する。

(3)基板から脱離した  $H_2O$  と共に気相

反応で生じた  $H_2O$  分子は表面近傍でPMTの加水分解に加わる。

(4)アルキルエーテルは脱離し、 $CH_3OH$  はPt上で  $CO_2$  と  $H_2O$  とに分解してから脱離する。

## 第7章 総括

本論文の結論として第6章までの研究結果を総括した。

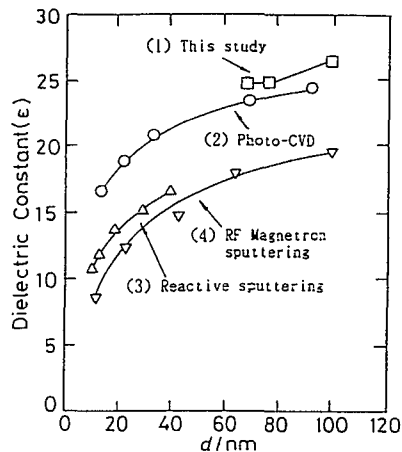


図4 種々の作製法で形成した  $Ta_2O_5$  薄膜の誘電率の膜厚による変化

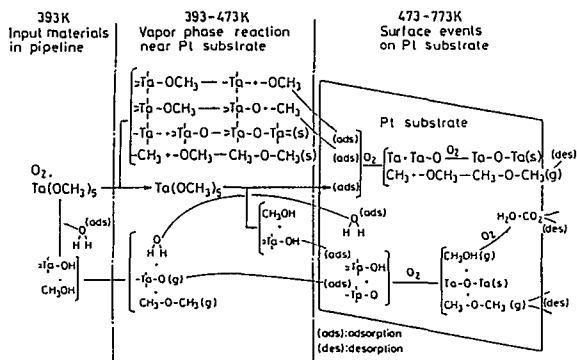


図5 PMTからの  $Ta_2O_5$  薄膜の化学気相析出機構の模式図

## 審査結果の要旨

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜は、防食被覆、耐熱被覆、誘電体膜、反射防止膜、あるいは光導波路などとして広く利用されている。本論文は、極薄防食被覆用の高耐食性 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜を得ることを目的として、ペンタメトキシタンタル [PMT; Ta(OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>] からの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の化学気相析出過程と得られた薄膜の耐食性および電気的性質に関する研究成果をまとめたものであり、全編7章からなる。

第1章は序論であり、本研究の目的と背景について述べている。

第2章では、CVD装置、エリプソメトリー装置など、各種実験装置と方法について述べている。

第3章では、Pt基板上における Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の成長過程と生成した薄膜の種々の酸溶液中における溶解過程をエリプソメトリーにより解析した結果について述べている。Pt基板上では成長途中で薄膜の析出速度と光学定数が変化することが分かった。析出した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の耐食性は、基板温度が高いほど大きくなる。成長初期の薄膜の光学定数は、基板温度が高いほど大きく、耐食性とよく対応している。

第4章では、Si(100)基板上における Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の成長過程をエリプソメトリー解析した結果について述べている。Si基板と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の間には中間層があることが分かった。中間層の存在は、形成した薄膜を緩衝フッ酸溶液を用いて均一にエッチングして薄くして行ったときのエリプソメトリー測定においても確認された。

第5章では、Al/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al構造のキャパシタを構成してインピーダンスを測定し、薄膜の比抵抗、誘電率、誘電損失などの電気的性質を求めた。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の比抵抗は析出時の基板温度が高いほど大きくなる。773Kで形成した厚さ70-100nmの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の周波数1kHzにおける薄膜は誘電体としても良い特性を有している。

第6章では、PMTからの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の化学気相析出機構について論じている。気相および表面反応による化学種の変化をFT-IRにより調べ、PMTからの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の化学気相析出機構を次に示す2つの経路に別けて説明している。(1)PMTガスが気相および表面上で熱分解し、表面上でTa-Oのネットワークを形成する。(2)加水分解および気相反応によって生成したTa(OH)<sub>n</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>5-n</sub>およびTaO<sub>n</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>5-2n</sub>が表面上に吸着した後、表面反応によりTa-Oのネットワーク、アルキルエーテルおよびCH<sub>3</sub>OHを形成する。

第7章は以上の内容を総括している。

以上要するに本論文は、ペンタメトキシタンタルからの Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜の化学気相析出過程を解明すると共に高耐食性の薄膜をえるための指針を与えたものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。