

イオンビームスパッタリング法で作製した (Ba,Sr)TiO₃ 薄膜のミリ波アニールによる結晶化

Crystallization of ion-beam-sputtered (Ba,Sr)TiO₃ films by millimeter-wave heating

松本 武*、崎園大介**、姜 文圭***、三宅正司****

(Ba,Sr)TiO₃ films were deposited by ion beam sputtering and annealed by millimeter-wave heating to be crystallized. It was revealed that an oxygen ratio of gas introduced into an ion source influenced on both crystallinity and phases in the films and the ratio of Ar/O₂=1 was the best. Films prepared by mixed gas (Ar/O₂=1) were crystallized at 823K by an electric furnace, which was about 100K lower than values which other researchers reported. This could possibly be because ion beam sputtering enables to deposit films at lower pressure than other sputtering technique and as a result, contamination of films by sputtering gas like Ar is less. Additionally, the films were crystallized at quite low temperature of 723K by millimeter-wave heating. Relative dielectric constants of the films prepared by both the electric furnace and millimeter-wave heating were measured and the value of millimeter-wave heated film was approximately 430, which was four times as high as that of the electric furnace.

1. 緒言

近年の情報化社会の急速な進展に伴い、処理される情報は年を追うにつれて飛躍的に増大し、情報を一時的に記憶する DRAM (Dynamic Random Access Memory) も高集積化の一途をたどっている。DRAM において、外来の中性子や α 線によるソフトウェアエラー等の動作不良を回避するためには、構成要素の一つであるキャパシターにある一定量以上の電荷を蓄積できるようにしておく必要がある。この要求に対し、従来はキャパシターに使用する誘電体膜の薄膜化や、電極形状の複雑化による面積増大という2つの手法を用いてクリアしてきたが、もはやこれらのどちらも技術的に限界に近づいてきている。そこで第3の手法として、現在では誘電体膜に高誘電率膜を使用するという方法がとられている。DRAM が製作された当初、SiO₂ ($\epsilon_r \sim 4$) だった誘電体膜は SiON 系 ($\epsilon_r \sim 8$) 膜、最近では Ta₂O₅ ($\epsilon_r \sim 20$) 膜にとって替わられているが、ギガビット DRAM を実現するためにはさらに高い誘電率を有する膜を使用する必要がある。このような次世代誘電体膜としてペロブスカイト型酸化物が候補に挙げられているが、この中でも (Ba,Sr)TiO₃ (以下 BST とする) はリーク電流が小さいことから特に注目を集めている。しかし、高誘電率を得るためには薄膜は結晶質でなければならず、650°C 以上での結晶化アニールを行わなければならないという問題がある。本研究ではこれを解決するための手法として BST 成膜にはイオンビームスパッタリング法を、結晶化アニールにはミリ波加熱法を用いた。イオンビームスパッタリング法は他のスパッタリング法と比較して成膜圧力が低く、そのため生成膜中の不純物を少なくできるとともに高密度の膜を得る

ことができるという特長を有している。このような高品質膜はその特性が良いだけに限らず、より低温で結晶化すると期待される。また、ミリ波加熱法は焼結の分野でプロセス温度の低減化が可能であるとの報告が多数なされている^{1,2)}。以上2つのプロセスを併せて用いることにより、高品質 BST 薄膜の低温合成を試みた。

2. 実験方法

真空チャンバー内を 1.7×10^{-4} Pa 以下の圧力まで真空にひいた後、Ar もしくは Ar/O₂ 混合ガスをイオン源導入ガスとしてイオンビームを発生、(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ ターゲットをスパッタして Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に BST 薄膜を堆積させた。イオン源はカウフマン型のもを用い、成膜時の圧力は 1.7×10^{-2} Pa、加速電圧 200V、成膜時間 120min の条件で成膜を行った。成膜直後の膜厚は O₂ 混合率に依存して変化するが、Ar100% の場合には 200nm、O₂100% の場合には 100nm であった。つぎに、得られた膜を電気炉あるいは周波数 28GHz のミリ波加熱炉を用いて大気中で 60min アニールし、膜の結晶相と結晶性および電気特性を評価した。電気特性を計測する際には電子ビーム蒸着法を用いて Pt 電極を BST 膜上に成膜し、Pt/BST/Pt キャパシター構造を作製して評価に供した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に種々の O₂ 混合率を用いて成膜後、電気炉で 923K でアニールした膜の XRD パターンを示す。この図には参考のため Ar のみで成膜し、アニールを行わなかった as-depo. 膜のパターンも同時に図示している。Fig. 1 に示すように、as-depo. の状態ではアモルファスである膜が、923K のアニールによって結晶化していることが確認できる。また、O₂ 混合率 0%、30% の場合には BST 相の他にパイロクロア相の

* 大阪大学、博士後期課程学生
** 近畿大学理工学部、学部生
*** 近畿大学、教授 (工博)
**** 接合科学研究所、教授 (理博)

出現を確認できる。パイロクロア相は(Ba+Sr)/Ti 比が大きい場合に出現する相であると報告されており³⁾、本研究の場合、O₂ 混合率が少ないときの膜組成はこの比が大きいものとなり、その結果、パイロクロア相が現れたものと考えられる。また、混合比が70%、100%の場合にはパイロクロア相は確認されなかったが、他の膜が873Kのアニールでも結晶化しているのに対し、これらの膜はアモルファスのままであり、結晶化しにくいことが確認された。これは、O₂ 混合率が高すぎるため膜中に過剰な酸素が入り、BST 相の結晶化を妨げる要因になったためと推測される。以上の考察から、本研究ではO₂ 混合率50%の場合が最適であると判断し、この混合率を用いて成膜したBST膜についてさらに詳細に調べた。

O₂ 混合率50%で成膜したBST膜を電気炉でアニールする際のアニール温度を変えたときのXRDパターン変化をFig. 2に、ミリ波加熱炉でアニールする際のアニール温度を変えたときのXRDパターン変化をFig. 3に示す。電気炉では823K以上の温度で結晶化していることが確認できる。この温度はマグネトロンスパッタリング法で成膜されたBST膜で報告されている温度より約50K低く、当初の目的である高品質BST膜を合成できているためにより低温での結晶化が実現したのと考えられる。さらにミリ波加熱炉でアニールした場合には723Kという非常に低温で結晶化しており、ミリ波照射によるBST加熱が結晶化温度低減に非常に顕著な効果を挙げることが明らかとなった。ミリ波照射によるセラミックスの加熱には電磁波による付加的な拡散が伴うとの報告がなされており⁴⁾、本実験でも同様な拡散促進が原因となってより低温での結晶化が生じたのではないかと推測される。

最後に、本研究で得られたBST膜の誘電率を測定した結果を述べる。電気炉を用いて873Kでアニールした膜は誘電率130であったのに対し、ミリ波加熱炉を用いて823Kでアニールした膜の誘電率は約3倍の430を示した。このように、ミリ波加熱炉を用いてBST薄膜をアニールした場合、結晶化温度を低減できるだけでなく、より低温で高い誘電率を得られることが明らかとなった。

4. まとめ

従来のスパッタ法と比較して高品質膜の合成が期待できるイオンビームスパッタリング法を用いてBST膜の合成を行った。得られたアモルファス膜のアニールには電気炉、あるいは焼結の分野でプロセス温度の低減化が報告されているミリ波加熱炉を用いた。その結果、イオンビームスパッタリング法で作製したBST膜は電気炉を用いた場合、マグネトロンスパッタリング法で報告されている温度より約50K低い823Kで結晶化した。これに対し、ミリ波加熱炉を用いた場合には723Kという非常に低温で結晶化した。誘電率は電気炉アニール873Kの場合は130、ミリ波アニール823Kの場合には430であった。

参考文献

1. T. Ueno, H. Saito, S. Sano, Y. Makino and S. Miyake, Proc. of Powder metallurgy World Congress 2000, Kyoto, Japan, Nov., 2000, 753-756.
2. T. Yoshioka, Y. Makino and S. Miyake, J. Mater. Sci., **38** (2003) 101-106.
3. S. Saha and S. B. Krupanidhi, Mater. Sci. Eng., **B57** (1999) 135-146.
4. Y. V. Bykov, K I Rybakov and V E Semenov, J. Phys., **D34** (2001) R55-R75

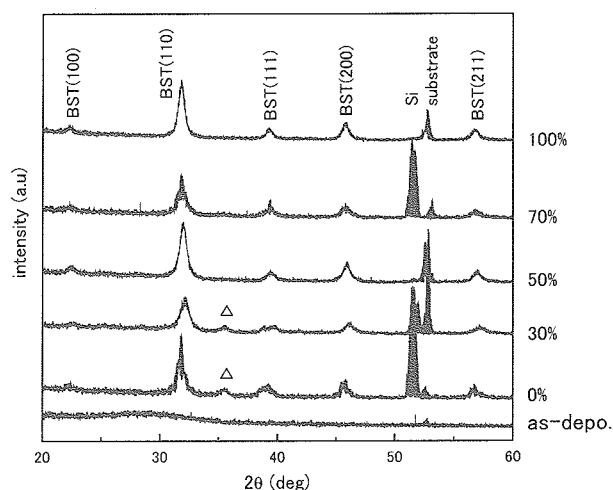


Fig. 1 XRD patterns of BST films prepared by sputtering gas of various Ar/O₂ ratio and then annealed at 923K by the electric furnace. For reference, a XRD pattern of as-deposited film is shown.

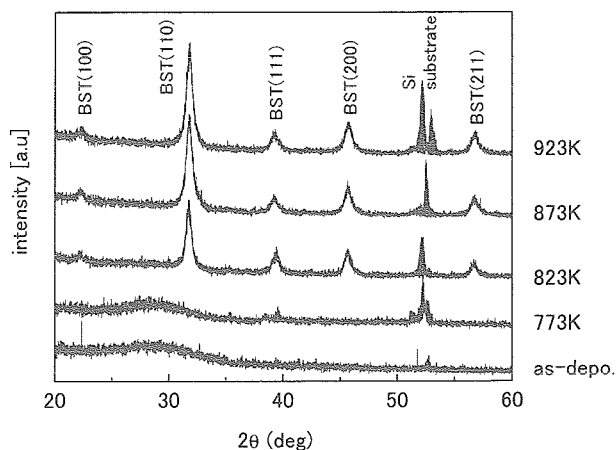


Fig. 2 Changes of XRD patterns of BST films annealed by the electric furnace with temperatures.

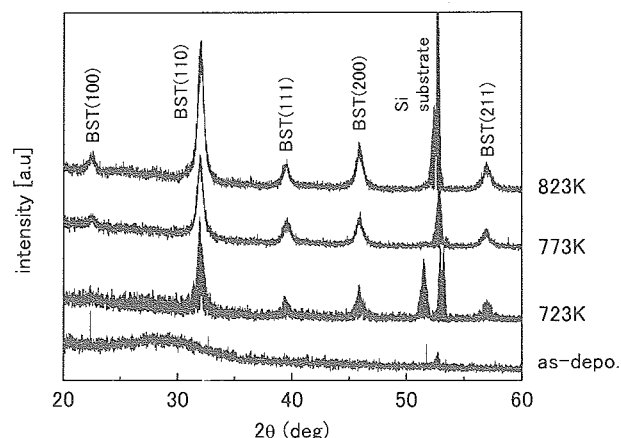


Fig. 3 Changes of XRD patterns of BST films annealed by millimeter-wave heating with temperatures.