

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | ECRプラズマスパッタリングによる高品質SrTiO <sub>3</sub> 薄膜の低温合成                                    |
| Author(s)    | 馬場, 創   |
| Citation     | 大阪大学, 2001, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/2488">https://hdl.handle.net/11094/2488</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ECR プラズマスパッタリングによる  
高品質 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の低温合成

2001 年 9 月  
馬場 創

## 論文内容の要旨

次世代のDynamic Random Access Memory (DRAM)やMonolithic Microwave Integrated Circuits (MMICs)のキャパシタ材料として、ペロブスカイト型酸化物薄膜を用いることは非常に有効であり、数々の研究が行われている。しかし、従来のプロセスでは合成に900K以上の成膜中の基板加熱および成膜後の後熱処理が必要不可欠であり、熱による素子のダメージや相互拡散層の形成を抑制することは困難であった。

そこで本研究では、低いガス圧で高励起・高密度プラズマを容易に形成することができる新しく開発されたミラー閉じ込め型電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタリング装置を用いて、結晶性チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) 薄膜の従来より低温での合成を試みるとともに、プラズマ特性と膜特性の関係を明らかにした。さらには後熱処理プロセスとして、従来のような外部加熱方式ではない電磁波照射を用いたプロセスを提案し、その有効性も明らかにした。各章の内容は以下の通りである。

第1章では、序論として本研究の背景と研究目的について述べた。

第2章では、開発されたミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング装置の内容ならびに  $\text{SrTiO}_3$  薄膜の分析、評価方法について述べた。

第3章では、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングのプラズマ特性を調べた。その結果、通常の発散型ECRプラズマスパッタリング法に比べて電子温度がより高く、基板近傍のプラズマ密度が1桁ほど高くなって、より高励起・高密度のプラズマが得られた。また、成膜時の基板温度も450K以下に抑えられることを示した。

第4章では、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法を用いてSi基板ならびにPt多層膜基板上に、Ar雰囲気あるいはAr/O<sub>2</sub>混合雰囲気プラズマ中で  $\text{SrTiO}_3$  薄膜を合成した。そして450K以下の基板温度で、Pt多層膜基板上にAr/O<sub>2</sub>混合雰囲気成膜した場合、成膜したままの状態でも十分結晶化されることを示した。さらに、 $\text{SrTiO}_3$  薄膜の結晶化には、基板へのイオン照射を抑制する方が効果的であることを示した。

第5章では、Si基板上にAr雰囲気成膜した  $\text{SrTiO}_3$  薄膜を成膜した後、電気炉による後熱処理を行った。その結果、これまでの研究より200K以上低い後熱処理温度で結晶化できることを示した。また、後熱処理プロセスとして28GHzのミリ波照射を利用した場合には、これまでの研究より300K以上低い温度で結晶化できた。さらにキャパシタを構成したPt多層膜基板上の  $\text{SrTiO}_3$  薄膜に対する電気測定の結果、ミリ波照射による573Kでの後熱処理により、 $\text{SrTiO}_3$  の単結晶の値に近い250~270という大きな比誘電率が得られることを示した。

第6章では、本研究で得られた結果の総括を行った。

# 目 次

|  |    |
|--|----|
| 第1章 序論                                     | 1  |
| 1.1 本論文の構成                                 | 1  |
| 1.2 研究の背景                                  | 1  |
| 1.2.1 IT技術の進展における材料プロセスのいくつかの問題            | 1  |
| 1.2.2 ペロブスカイト型酸化物                          | 5  |
| 1.2.3 ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法の特徴           | 11 |
| 1.3 本研究の目的 —高品質SrTiO <sub>3</sub> 薄膜の低温合成— | 14 |
| <参考文献>                                     | 17 |
| 第2章 実験装置および分析・評価方法                         | 19 |
| 2.1 まえがき                                   | 19 |
| 2.2 ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングシステムの構成          | 19 |
| 2.3 プラズマパラメータの測定                           | 24 |
| 2.3.1 シングルプローブ法                            | 24 |
| 2.3.2 発光分光法                                | 28 |
| 2.4 スパッタリングターゲットのセルフバイアス電圧の測定              | 29 |
| 2.5 基板の種類                                  | 30 |
| 2.6 ポストアニーリング                              | 30 |
| 2.6.1 電気炉によるポストアニーリング                      | 31 |
| 2.6.2 電磁波によるポストアニーリング                      | 31 |
| 2.7 薄膜の分析                                  | 33 |
| 2.7.1 X線回折法                                | 33 |
| 2.7.2 走査電子顕微鏡観察                            | 33 |
| 2.7.3 電子線マイクロアナライザ                         | 34 |
| 2.7.4 ラザフォード後方散乱法                          | 34 |
| 2.7.5 原子間力顕微鏡観察                            | 34 |
| 2.7.6 X線光電子分光法                             | 35 |
| 2.8 電気特性評価                                 | 35 |
| <参考文献>                                     | 36 |

|     |                                       |     |
|-----|---------------------------------------|-----|
| 第3章 | ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングにおけるプラズマ特性      | 38  |
| 3.1 | まえがき                                  | 38  |
| 3.2 | ECRプラズマの特性                            | 38  |
| 3.3 | ECRプラズマに及ぼすスパッタリングターゲットに印加されるRFパワーの影響 | 44  |
| 3.4 | まとめ                                   | 49  |
|     | <参考文献>                                | 51  |
| 第4章 | 高品質SrTiO <sub>3</sub> 薄膜合成            | 52  |
| 4.1 | まえがき                                  | 52  |
| 4.2 | Si基板上への成膜                             | 52  |
| 4.3 | Si基板上に形成された膜の表面形態                     | 58  |
| 4.4 | Pt多層膜基板上への成膜                          | 65  |
| 4.5 | 結晶性に及ぼす酸素混合効果                         | 66  |
| 4.6 | イオンフラックスの制御                           | 71  |
| 4.7 | まとめ                                   | 75  |
|     | <参考文献>                                | 77  |
| 第5章 | SrTiO <sub>3</sub> 薄膜のポストアニーリング       | 79  |
| 5.1 | まえがき                                  | 79  |
| 5.2 | 電気炉を用いたポストアニーリング                      | 80  |
| 5.3 | 2.45GHz汎用電子レンジを用いたポストアニーリング           | 84  |
| 5.4 | 28GHzミリ波を用いたポストアニーリング                 | 86  |
| 5.5 | 膜の電気特性                                | 92  |
| 5.6 | まとめ                                   | 97  |
|     | <参考文献>                                | 99  |
| 第6章 | 総括                                    | 100 |

研究業績

謝辞

# 第1章 序論

## 1.1 本論文の構成

本論分は全6章から構成されている。

第1章は序論として、本研究の背景と強誘電体酸化物薄膜合成の重要性に触れ、本研究で利用されたミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングの特徴及び研究目的について述べる。

第2章はスパッタリングシステムの構成ならびにプラズマパラメータの測定方法、得られた薄膜のポストアニーリング法、分析方法、および電気特性評価法などについて述べる。

第3章はスパッタリングに利用されたプラズマ特性を明らかにするとともに、ターゲットに印加したRFパワーがマイクロ波によるECRプラズマにどのように影響するかについて調べた結果を述べる。

第4章はSi基板上へのSrTiO<sub>3</sub>薄膜の合成を行い、膜の結晶化のためのプラズマパラメータ、基板の状態および薄膜組成の最適化を行った結果について述べる。

第5章はポストアニーリングプロセスとして従来のような電気炉方式ではない電磁波照射を利用したアニーリングプロセスを提案し、電気特性の結果と合わせてその有効性について検討した結果について述べる。

第6章は以上の結果をもとに本研究の総括とする。

## 1.2 研究の背景

### 1.2.1 IT技術の進展における材料プロセスのいくつかの問題

パーソナルコンピュータやインターネットの世界中における爆発的な普及に伴い、情報技術(IT)は21世紀の重要なキーワードの1つになってきている。そしてこの技術を支える材料、および材料を合成するプロセスの研究・開発(R&D)が大変高度なレベルを持つことが要求されてきている。例えば、特に目を見張る技術の進展がある移動体通信およびコンピュータの分野についてその課題を以下に述べる。

移動体通信の代表例である携帯電話では、信号を送るための搬送波として高周波帯の電波を利用することにより、1つの周波数の電波に同時に数百回線から数千回線の信

号を載せることができる。通信用搬送波は高周波であるほど多くの回線を載せることができるが、一方で周波数が低いほど伝播損失は小さくなり、さらに部品も低価格となる。そのため、回線数と伝播損失のバランスから主としてVHF帯が利用されていて、現在800MHz帯以下ではTV放送用に利用されている。そして、移動体通信では800MHzから2GHz帯が広く利用されている。

そうした中で、最近携帯電話の顧客数が一般加入電話を上回り、今後ますます通信手段としての快適性と回線数の確保が期待される。そのため、携帯電話に代表される移動体通信システムは、収容できる利用者数が周波数帯域幅に比例することから、周波数の高いマイクロ波帯やミリ波帯まで周波数を広げる必要がある。ちなみに、移動体通信システムは送受信にそれぞれ2つの周波数帯を用いるので、携帯電話本体と基地局の無線機は、それぞれ2つの周波数帯を選択性良く分離するためにマイクロ波フィルタが必要不可欠である。そこでさらなる軽薄短小化と低い伝播損失を満たす材料としてマイクロ波誘電体セラミックスフィルタが研究されている。これは共振周波数において共振器入力端の特性インピーダンスが最大となって並列共振電流が最小となり、受信あるいは送信すべき信号は誘電体共振器内で減衰することなく通過できるが、一方、共振周波数から外れた信号は誘電体中での減衰が大きくなり、通過できないという原理に基づく。比較的大きい比誘電率を持つ誘電体が共振器として動作するのは、電磁波が誘電体と自由空間との境界で反射し、誘電体内部に電磁エネルギーが閉じ込められて定在波が立つからである。このとき、比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) を持つ共振器の直径 ( $D$ ) と共振周波数 ( $f_0$ ) との関係は、光速 ( $C$ ) と波長 ( $\lambda_0$ ) を用いて次式で表させる。

$$D = \frac{\sqrt{1.2C}}{f_0 \sqrt{\epsilon_r}} = \frac{\sqrt{1.2\lambda_0}}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.1)$$

すなわち、誘電体内部では電磁波の波長が自由空間の  $1/\sqrt{\epsilon_r}$  に縮小できるので、誘電体を挿入することにより金属製の空洞共振器と比較して共振器径を  $1/\sqrt{\epsilon_r}$  に小型化できる。さらに、誘電体の比誘電率  $\epsilon_r$  が高いほど、共振器を小型化することができる。よって、さらなる小型化が要求されている移動体通信分野において、より高い比誘電率  $\epsilon_r$  をもつ薄膜材料での高誘電体セラミックスフィルタの開発が急がれている。

次に、コンピュータのメインメモリを構成しているDRAMにおいては1970年の1K

(キロ) bit (ビット) 以来、ほぼ3年で4倍の割合で集積化が進んでおり、記憶容量を表す単位はキロからメガ (M)、そして21世紀はギガ (G) ビット世代へと大容量化も進んでいる<sup>24)</sup>。現在、パーソナルコンピュータに搭載できるメモリーは1枚 (16チップ搭載) で512MB (バイト) であり、1チップあたり32MB、すなわち256Mbit (ビット) である。よって、将来的に1チップが1Gビットになれば、1枚で2Gバイトメモリー (16チップ搭載) が実現できる。Fig. 1-1はDRAMの1Mビットから4Gビットまでの微細化動向を示したものである<sup>4,5)</sup>。「3年で集積度4倍」という開発・製品化トレンドを維持するためには最小加工寸法を示す設計ルール $F$ 、セル面積 $S_{cell}$ は世代ごとにそれぞれ約0.7倍、約0.4から0.5倍にしなければならない。

しかし、同時にDRAMを構成している半導体材料中に極微量含まれる放射性元素から発生する $\alpha$ 線や二次宇宙線中性子が原因でデータが書き換わったり、ランダムに消去されたりする、いわゆるソフトエラーやノイズへの対策上、ギガビット世代においては20~30fFのキャパシタ容量値を保つ必要がある<sup>6)</sup>。キャパシタ容量値 $C_s$ は、

$$C_s = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2} A}{t_{eq}} \quad (1.2)$$

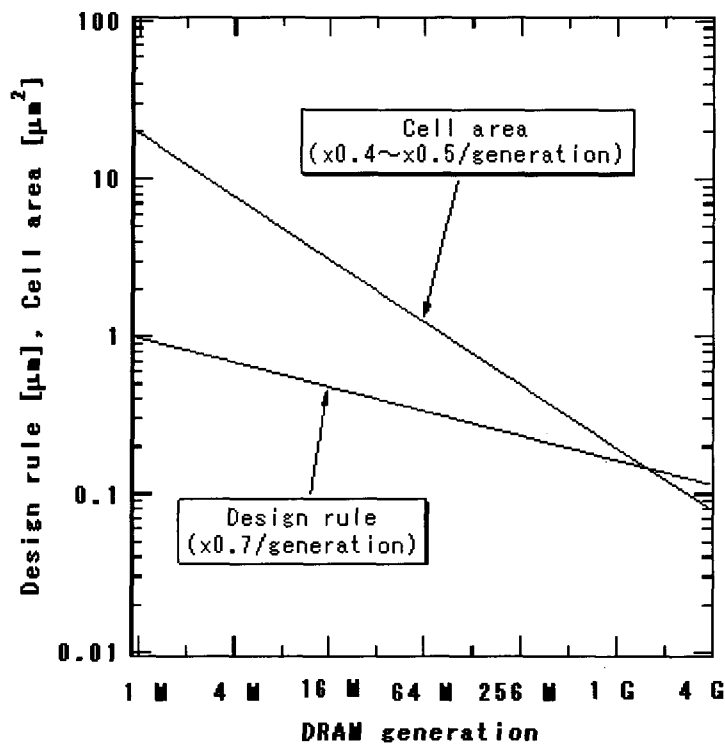


Fig.1-1 Required design rule and cell area of a DRAM from 1Mbit to 4Gbit memory size.



で定義される。ここで、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率 ( $8.854 \times 10^{-14} \text{F/cm}$ )、 $\epsilon_r$ はキャパシタ絶縁膜の比誘電率、 $A$ はキャパシタ電極の面積、 $d$ はキャパシタ絶縁膜の膜厚、 $\epsilon_{\text{SiO}_2}$ は $\text{SiO}_2$ の $\epsilon_r$  ( $\sim 3.9$ )、 $t_{eq}$ は $\text{SiO}_2$ 換算膜厚 ( $=d\epsilon_{\text{SiO}_2}/\epsilon_r$ ) である。

ここでDRAM開発の変遷<sup>6)</sup>を追いかけてみることにする。キロビット世代においてはキャパシタ絶縁膜として $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ が主に使われており、その膜厚 $d$ を減少させることによって、キャパシタ容量値 $C_s$ を稼いできた。しかし、膜厚が保持限界 $d=4 \sim 5 \text{nm}$ に達したためにメガビット世代ではさらに容量電極構造を三次元化し、電極面積 $A$ の増大によって $C_s$ の増大を図ってきた。代表的な三次元キャパシタ構造の1つは、基板に溝を掘り、その側面を利用したトレンチ型、もう1つはトランジスタ上に積層された電極を形成するスタック型である。しかし、ギガビット世代では、従来の $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜の薄膜化と三次元電極構造の組み合わせでは電極高さが高くなり、セル部と周辺部の間に大きな段差 (約 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ) が生じる。また、リソグラフィでの焦点深度確保が困難になったり、高アスペクト比 (約 $8 \sim 10$ ) のコンタクト形成が必要になったりするなどの半導体製造プロセス上の問題が生じつつある。さらに、トレンチ型セルの場合には深さ $7 \mu\text{m}$ 程度の高アスペクト比のトレンチをSi基板に形成する必要があるが、トレンチ径が小さくなるにつれてトレンチ中へのキャパシタ絶縁膜、キャパシタ電極の形成などが困難になってきており、ギガビット世代で要求されるキャパシタ容量値を達成することはできなくなっている。

そこで1つの解決策として電極構造を簡単にし、キャパシタ絶縁膜として、現在用いられている $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\epsilon_r=7$ ) や $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\epsilon_r=20 \sim 25$ ) より比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) が高い高誘電率材料を適用し、著しい $t_{eq}$ を実現して $C_s \sim 25 \text{fF}$ を確保する方法が大いに期待されている。Fig. 1-2にキャパシタ構造の例<sup>6,7)</sup>として(a)平面型スタックと(b)単純厚膜スタックを示す。図に示すように、セル及びキャパシタは長方形で、それぞれ $8F^2$ 、 $3F^2$ と仮定した。 $8F^2$ は64K以降現在に至るまで用いられてきた折り返しビット線セルアレイにおける最小セルサイズである。Table 1-1はFig. 1-2の構造で、例えば $d=0.2F$ 、 $H=1.7F$ としたときの、ギガビット世代に必要な $C_s=25 \text{fF}$ を得るためのキャパシタ絶縁膜の特性を示す。表から分かるように、ギガビット世代において $\epsilon_r$ は平面型スタックで1000以上、単純厚膜スタックで200以上の値を示す高誘電率材料が必要なことが分かる。そして現在、比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) の大きな高誘電体膜材料の最有力候補としてペロブスカイト型酸

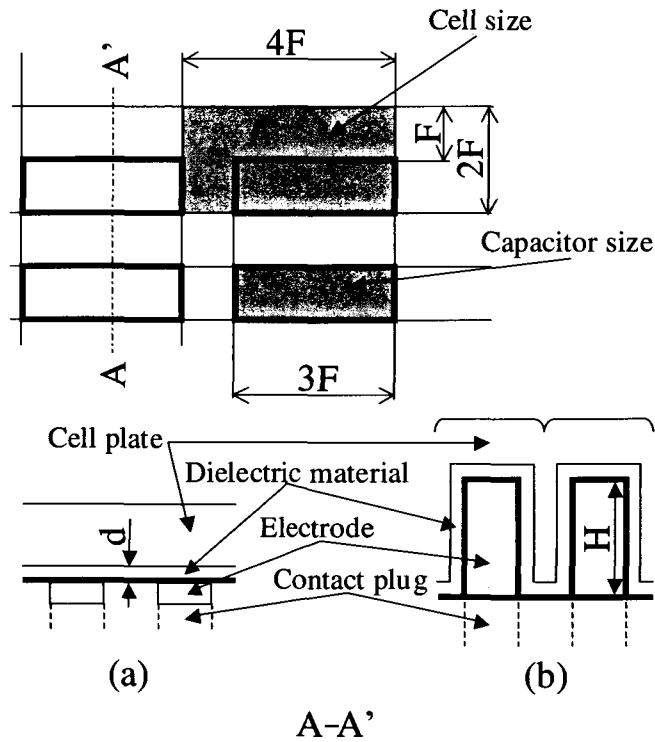


Fig.1-2 Illustration of a DRAM stacked capacitor structure with (a) plane type and (b) thick film type.

Table 1-1 Expected minimum feature size ( $F$ ), cell size ( $S_{cap}$ ), capacitor thickness ( $d$ ), electrode height ( $H$ ), thickness converted into  $\text{SiO}_2$  ( $t_{eq}$ ) and dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) for (a) plane film and (b) thick film.

| Generation | F [ $\mu\text{m}$ ] | $S_{cap}$ [ $\mu\text{m}^2$ ] | d [nm] | $t_{eq}$ [nm] |      | $\epsilon_r$ |     |
|------------|---------------------|-------------------------------|--------|---------------|------|--------------|-----|
|            |                     |                               |        | H [nm]        | (a)  | (b)          | (a) |
| 1 G        | 0.18                | 0.0972                        | 36     | 0.138         | 1040 |              |     |
|            |                     |                               | 306    | 0.688         | 210  |              |     |
| 4 G        | 0.13                | 0.0507                        | 26     | 0.072         | 1440 |              |     |
|            |                     |                               | 221    | 0.359         | 290  |              |     |
| 16 G       | 0.1                 | 0.03                          | 20     | 0.042         | 1900 |              |     |
|            |                     |                               | 170    | 0.212         | 380  |              |     |

化物に大きな関心が寄せられている。

### 1.2.2 ペロブスカイト型酸化物

ペロブスカイト (perovskite) とは  $\text{CaTiO}_3$  の分子式を持つ天然に産出される鉱物の名前である。Fig. 1-3 に  $\text{CaTiO}_3$  の結晶構造の単位格子を示す<sup>5,6)</sup>。すなわち、立方体の8個

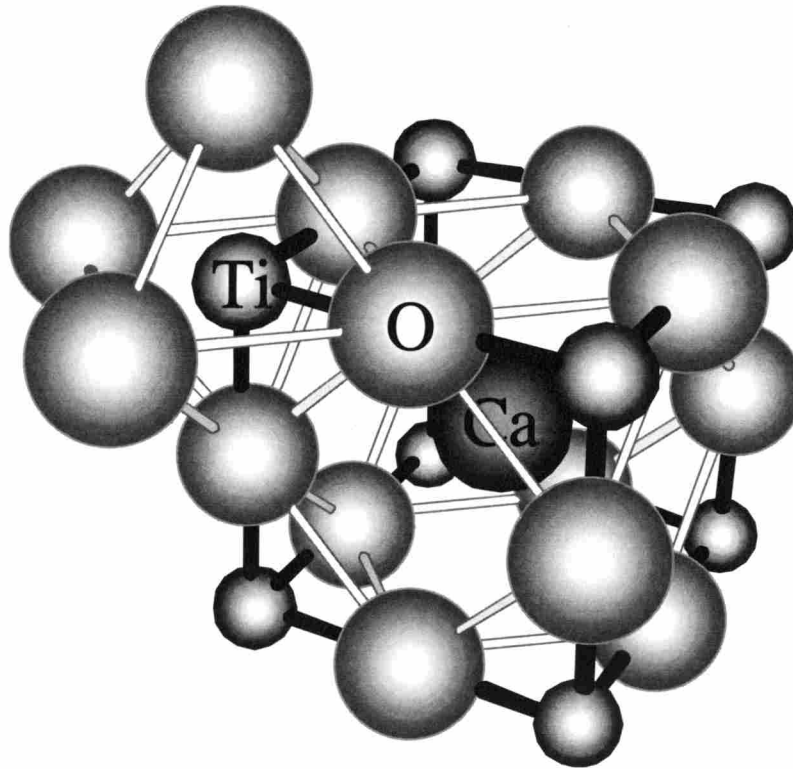


Fig.1-3 Structure of Perovskite type crystal ( $\text{CaTiO}_3$ ).

の角 (B サイト) に  $\text{Ti}^{4+}$  イオン、12 個の辺の中心に  $\text{O}^{2-}$  イオン、立方体の中心 (A サイト) に  $\text{Ca}^{2+}$  イオンが位置した構造を示し、特にこれと同じ構造をとった酸化物 ( $\text{ABO}_3$ ) をペロブスカイト型酸化物という。ペロブスカイト型酸化物は、理想的には立方晶系に属し、その空間群が  $Pm\bar{3}m$  である。しかし、ペロブスカイト型化合物の多くはこの理想型から少しひずんだ構造を示し、例えば複雑な磁性を示すことで知られている  $\text{CdFeO}_3$  型構造の希土類オルソフェライト  $\text{RFeO}_3$  やオルソクロマイト  $\text{RCrO}_3$  などは斜方晶系  $Pnma$  に属する。本研究ではこれらを総称してペロブスカイト型酸化物とする。

ペロブスカイト型酸化物における B サイトイオンは 6 配位であり、 $\text{O}^{2-}$  イオンに囲まれた正八面体構造をとる。しかし、この正八面体構造は A サイトイオン、B サイトイオン、 $\text{O}^{2-}$  イオンそれぞれのイオン半径の相対的な関係によって八面体中の  $\text{O}^{2-}$  イオンや B サイトイオンの位置が不安定となる。そして、**Fig. 1-4**<sup>8)</sup> に示すように、正規の位置からずれた方が安定となり、3 種類のモードで原子変位が起こっているものと報告されている。すると、単位格子全体も立方晶からひずんだ形、例えば正方晶に変形し、双極子分極を形成しやすくなる。

特に、Ti のような 3d 遷移金属は、狭い d 軌道空間中に電子が最大 10 個詰め込まれる

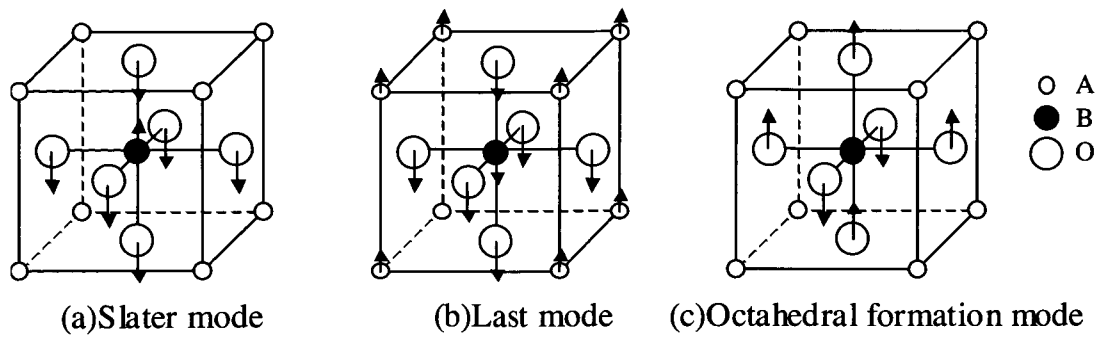


Fig.1-4 Illustration of 3 type atomic deviation of polar optical mode for Perovskite type structure ( $ABO_3$ ).

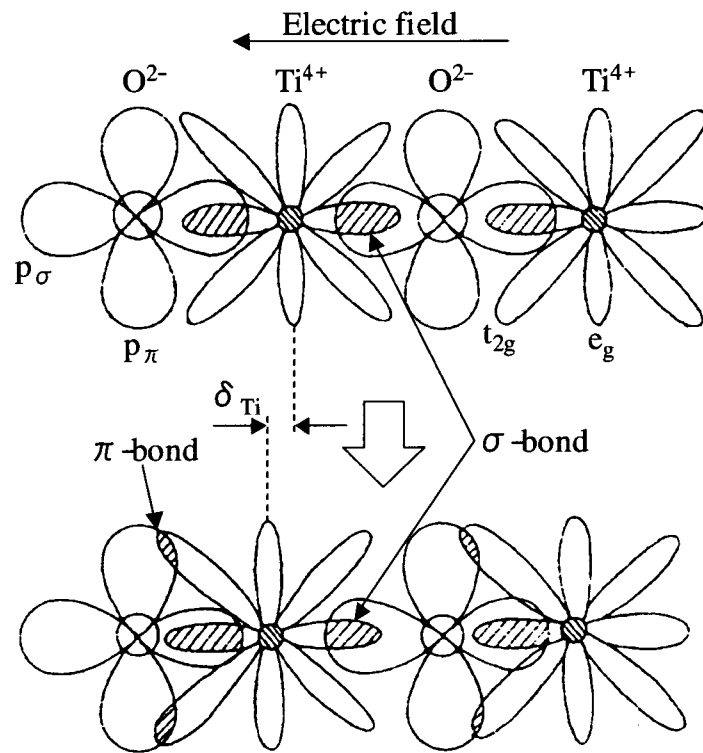


Fig.1-5 Appearance mechanism of ferroelectricity according to the molecular orbital method.

ために、オンサイトの電子間クーロン反発力が大きくなる（強電子相関系）<sup>8)</sup>。その結果、外部電場を取り除いても分極が保持される強誘電体は、立方晶から正方晶に変態するにおいて、クーロン引力とボルン斥力との重ね合わせによるダブルミニマムポテンシャルが形成される。また、分子軌道法の立場からは、Fig. 1-5に示すように、外部電場に対してTiイオンが偏倚し、その結果、Ti-Oイオン間の $\sigma$ 結合 ( $Ti3e_g : dx^2-y^2 - Op_x$ ) とさらに $\pi$ 結合 ( $Ti3t_{2g} : dxy - Op_y$ ) が関与することでTi-O間距離が短縮し、大きな自発分極を発現する<sup>9)</sup>。

一般に、相転移、すなわち結晶構造の変態は、ある特定の温度（Curie 点： $T_c$ ）で生じ、この点を境に例えば大きな分極（ $P_s$ ）が生じて巨大誘電率が発現する。誘電体の相転移に関しては熱力学的現象論（Landau 理論；強誘電体の場合は特に Devonshire 理論）と格子力学的理論（Slater 理論、Soft mode 理論）で説明されている。

熱力学的現象論は、相転移で特徴的な熱力学的量（自発分極）及びそれらの微分係数の異常が Curie 点近傍で出現し、強誘電性がイオンのわずかな変異によって生じる（変位型強誘電性）というものである。

一方、格子力学的理論の1つである Slater 理論では、以下のように説明される。例えば擬井戸型ポテンシャルを持つペロブスカイト型酸化物のチタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）において、高温では熱振動のためにポテンシャル壁の急峻な部分の効果により、外部からの静電力によってイオンが大きく動こうとしても反発力が働き、格子が硬くなる。そのために原子が動きにくくなり、分極率は小さくなるが、逆に低温では原子が動きやすく分極率は大きくなるというものである。

また、格子力学的理論では、以下のように説明される。例えば同じくペロブスカイト型酸化物のチタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ ）のように、キュリー温度以上では陽・陰イオンの電荷の重心が一致しているために常誘電性を示すが、相転移に近づくに連れて結晶内における特定の振動モードの固有振動数が減少する。そして転移点で遂に固有振動数がゼロとなってイオンに対する復元力がなくなり、変位が凍結して電荷の重心がずれて各単位格子が電気双極子モーメントを持つようになり、結晶全体として分極が生じるというものである。

$T > T_c$  では  $\epsilon_r$  は  $(T - T_c)$  に反比例して増加する（Curie-Weiss 則）。Fig. 1-6 に  $\text{BaTiO}_3$  の場合の温度変化に対する結晶構造の変化と比誘電率の変移を示す<sup>1,14)</sup>。 $\epsilon_a$ 、 $\epsilon_c$  はそれぞれ単位格子の  $a$  軸、 $c$  軸方向の比誘電率である。

ペロブスカイト型酸化物の特異な物性の研究により、1942年から1944年において、異常に高い比誘電率（ $\epsilon_r = 1000 \sim 2000$ ）をもつ強誘電体  $\text{BaTiO}_3$  が日本・アメリカ・旧ソ連で独立に発見され<sup>10-14)</sup>、さらに1986年には超伝導を示す臨界温度が30K付近である銅酸化物高温超伝導体のさきがけとなったランタンバリウム銅酸化物（ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ）が IBM チューリヒ研究所の J. G. Bednorz と K. A. Müller によって発見され<sup>15)</sup>、科学技術の発展に非常に大きなブレークスルーを引き起こすこととなった。

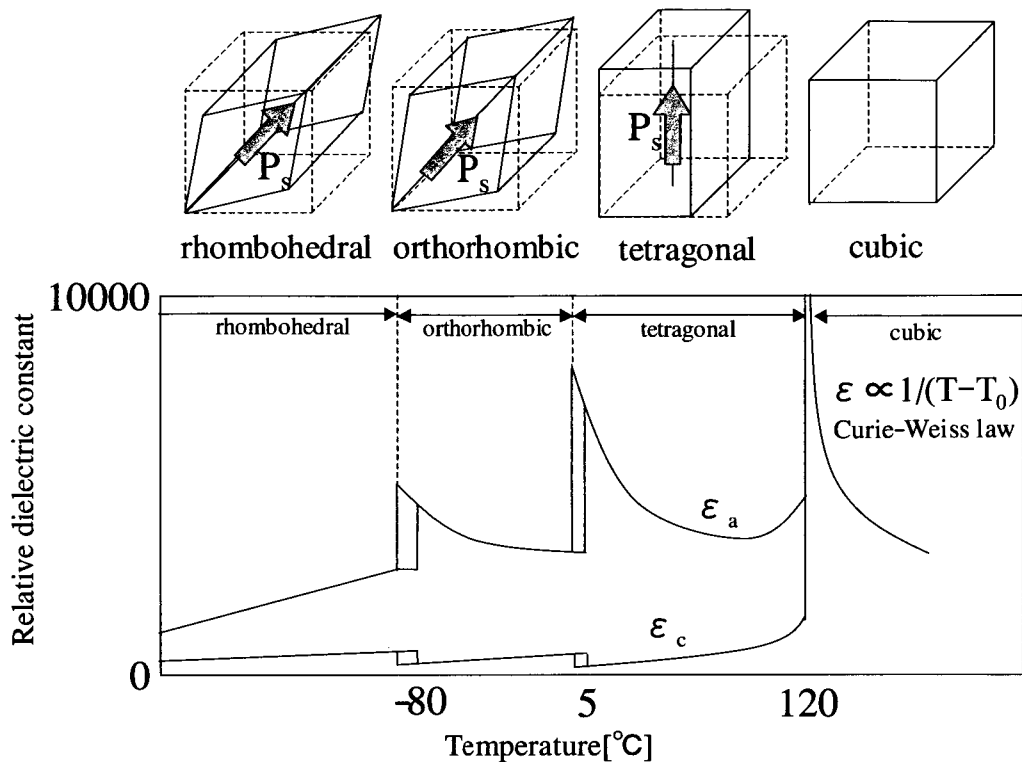


Fig.1-6 Relative dielectric constant of BaTiO<sub>3</sub> as a function of the temperature with phase transition.

上記で述べたペロブスカイト型酸化物のうち、BaTiO<sub>3</sub>、チタン酸ジルコン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛 ((Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)、SrTiO<sub>3</sub>、チタン酸バリウムストロンチウム ((Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>)などは薄膜形状にした場合、次世代のギガビット DRAM 材<sup>16)</sup>、記憶保持用電源が不要な不揮発性メモリー (FeRAM) 材<sup>17)</sup>、マイクロ波モノリシック回路 (MMICs) 材<sup>18)</sup>として大いに注目されている。しかし、Pb系である Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> や (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> は Pb 元素の持つ高い揮発性と活性のため、組成の制御が難しいとされる<sup>19)</sup>。

一方、Pb を含まない BaTiO<sub>3</sub>、や SrTiO<sub>3</sub>、(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> は組成の制御がし易く、エピタキシャル成長も可能であると報告されている<sup>20)</sup>。これらの中で、特に SrTiO<sub>3</sub> は比誘電率が  $\epsilon_r \sim 300$ <sup>21)</sup> の高誘電体 (量子常誘電体) でキュリー一点が 108K<sup>22)</sup> と非常に低く、実際のアプリケーションを考えた場合、実用温度範囲で相転移が起こらず、次世代の DRAM 材、MMICs 材の第 1 候補として期待される。

そこで、本研究では成膜する材料として、BaTiO<sub>3</sub> と同じく、ペロブスカイト型酸化物の代表である SrTiO<sub>3</sub> を採用した。SrTiO<sub>3</sub> は融点が約 2200K で酸、アルカリに対して極めて安定であり、無色透明でしばしば単結晶基板として用いられている。また、高

温処理によって徐々に酸素を失って黒色となり、導電性を増して4K以下の極低温では超伝導体となるものもあり、一方、強誘電体であるという説もある。結晶系は等軸晶系を示し、屈折率は2.409、モース硬度は5～6、そして、5.13の比重を示す。SrTiO<sub>3</sub>は、キュリー点が108Kと低いために相変態が使用温度範囲で生じないので構造が安定であり、固溶体である(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>のような、種々の次世代強・高誘電率材料の基礎材料としても大いに注目されている材料でもある。現在、SrTiO<sub>3</sub>は主として誘電材料、サーミスタなどの原料として用いられている。

さらに、SrTiO<sub>3</sub>は強誘電体であるBaTiO<sub>3</sub>と違って量子常誘電体に属し、Curie点以上で、Fig.1-7に示すようにTiO<sub>6</sub>正八面体の軸方向への回転振動モードを持っており、Curie温度に近づくと振幅 $\phi$ から平衡位置に戻るための復元力がなくなり振動の凍結、いわゆる赤外活性なTO(横波光学)フォノンの $\Gamma$ 点( $K=0$ )のモード周波数が減少(ソフト化)する<sup>23,24</sup>。そのため、極低温領域では比誘電率 $\epsilon_r$ は約20000にも達し、BaTiO<sub>3</sub>の持つ温度依存性を示さなくなる固体物理的な面からも非常に興味深い物質である。

このように、ペロブスカイト型酸化物、特にSrTiO<sub>3</sub>は大きな可能性を秘めており、これらをどのようなプロセスを用いて薄膜化し、いかに高品質で目的に合った特性を

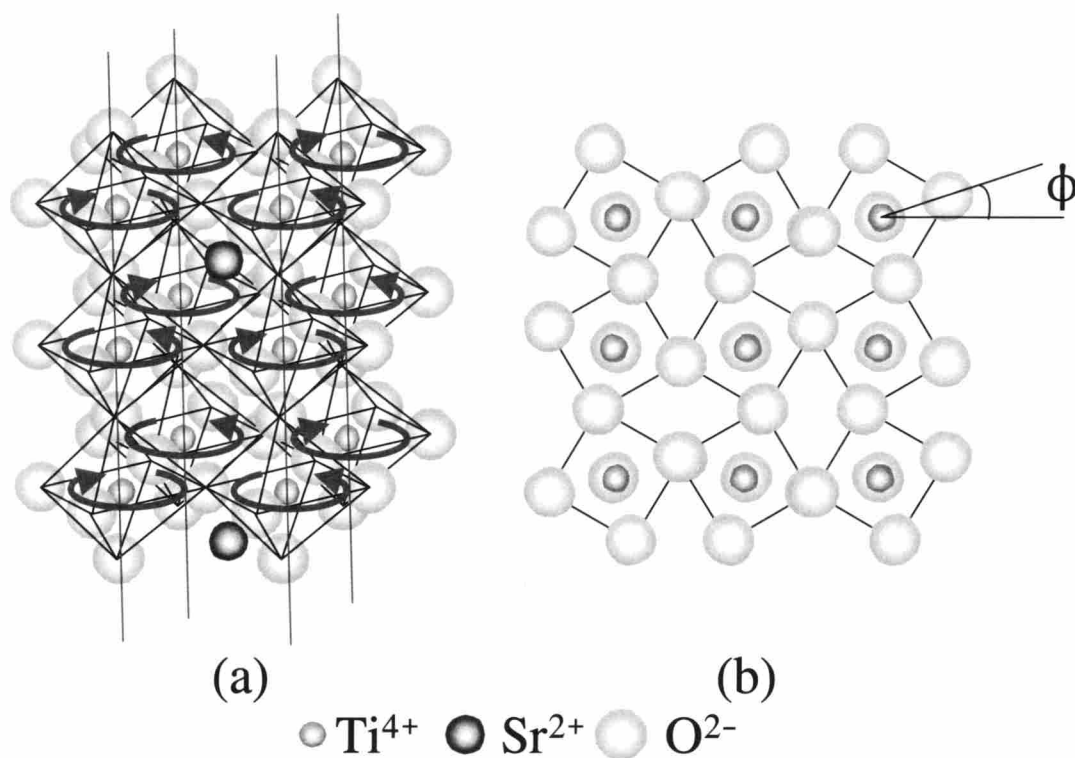


Fig.1-7 Rotational vibrations of SrTiO<sub>3</sub> lattice as transverse optical (TO) phonon mode (a) and projection of one layer of titanium and oxygen atoms on a (001) plane (b).

最大限引き出すことができるかどうかということが重要な鍵となってくる。従来の研究では、既存の PVD や CVD プロセスの範疇で、主にプロセスパラメータを変化させることで膜の高品質化を図ってきた。特に、膜の高品質化には膜の結晶化が必要不可欠であり、そのために、900K 以上の高い成膜中の基板温度、ならびに成膜後の熱処理（ポストアニーリング）がごく普通に用いられてきた。しかし、このような温度では、膜と基板の界面に低誘電率の拡散層が形成されたり、将来的には実用される可能性のある低融点有機基板材料の利用が阻まれてしまう。最近では、 $\text{SrTiO}_3$  を低温で合成すべく、低ガス圧、高電離度で、高密度プラズマが容易に形成できる磁場発散型 ECR プラズマの適用や、基板のポテンシャルを変化させることによって、イオンやラジカルのような活性種を利用した成膜プロセスに重点が置かれた研究も見られるようになってきている。

そこで我々は、イオンやラジカルのような活性種をさらに効率良く、大量に形成できる高励起・高密度プラズマプロセスを利用することによって、このような薄膜を従来より低温で合成できるのではないかと考えた。すなわち、膜の合成プロセスそのものの最適化に着目し、低い温度で高品質薄膜の合成を目論んだ。そして、磁場発散型 ECR プラズマより、より低ガス圧、高励起で高密度プラズマが容易に形成できると期待されるミラー閉じ込め型 ECR プラズマに着目した。次節には、我々が  $\text{SrTiO}_3$  の低温での成膜に利用したミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリングについて述べる。

### 1.2.3 ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング法の特徴

材料を薄膜化する手法の 1 つにプラズマを用いたスパッタリング法がある。プラズマとは原子がイオンと電子に電離し、自由に運動する正負の荷電粒子が共存して電氣的に中性になっている物質の状態をいう。一方、スパッタリングとは加速された正イオンがターゲット材料に衝突した際に起こるターゲット材のたたき出し現象、すなわち、加速された粒子が固体表面に衝突したとき、運動量の交換によって固体を構成する原子が空間へ放出される現象<sup>25)</sup>をいう。この方法を用いると、高融点物質の薄膜の形成も容易である。

プラズマを作り出す方法には直流電流（DC）、高周波（RF）電流を用いたグロー放電、マグネトロン放電、マイクロ波放電などがある。実際、上記で述べたペロブスカ



イト型酸化物薄膜も RF マグネトロンスパッタリング<sup>26)</sup>、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタリング<sup>27)</sup>、イオンビームスパッタリング<sup>28)</sup>などで成膜が試みられている。これらのうち、RF マグネトロンスパッタリングでは、ターゲット表面に平行な静磁界を加え、ターゲットに RF 電場を与えることにより生じる直交電磁界の作用により、ターゲット近傍にプラズマが形成される。イオンビームスパッタリングはスパッタリングのためのイオンをイオン源発生室で作っておき、これをビーム状にして取り出して別室のスパッタリング室のターゲットに照射させて成膜する方法である。

さらに、ECR プラズマスパッタリングでは、導波管と結合された真空チャンバーに磁界  $B$  を印加し、導波管を通じて周波数  $\omega$  (通常は 2.45GHz) のマイクロ波を入射してプラズマを生成するが、プラズマ中の電子は、サイクロトロン周波数  $\omega_c (=eB/m_e; e: \text{電子素量}, m_e: \text{電子の静止質量})$  に従って磁力線方向に向かって右回りの回転運動 (サイクロトロン運動) をする。そして、共鳴磁場 (2.45GHz の場合 875G)、すなわち  $\omega = \omega_c$  なる共鳴層で電子の旋回方向とマイクロ波電界の偏波面が常に一致するため、電子は絶え間なく加速され、マイクロ波エネルギーが電子に吸収され、効率よくガス分子・原子の電離を起こす。

一般に、この場合は磁場発散型 ECR プラズマといい、増倍した電子は弱磁場方向へ拡散することによって、下流で比較的大容量で高電離度 (数%)、および高密度 ( $10^{10} \sim 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ) のプラズマを低いガス圧力 ( $\sim 10^{-4} \text{Pa}$ ) で形成することができる<sup>29)</sup>。また、プラズマの放電にフィラメントを使わず、プラズマの磁場閉じ込めのためにチャンバー材料のスパッタリングが抑制され、膜へのチャンバー材混入もほとんどないと期待される<sup>22)</sup>。そして、このような特徴を生かして、近年、ペロブスカイト型酸化物薄膜の低温合成を目的とした研究が見られる。しかし、既述したようにまだ十分に低温合成ができていない状況である。

然るに、ECR プラズマスパッタリングの中でも、次章に示すような 2 つの磁場を用いて容易にプラズマを閉じ込めることができるミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリングは、上述の磁場発散型の ECR プラズマスパッタリングと比較して、より低い圧力でも高密度のプラズマを容易に生成することができるプロセスである<sup>30-32)</sup>。これは、**Fig.1-8** にミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリングの概略図を示すように、磁場発散型 ECR プラズマと違ってプラズマ下流側にも上流側と同じ強度の磁場を配置

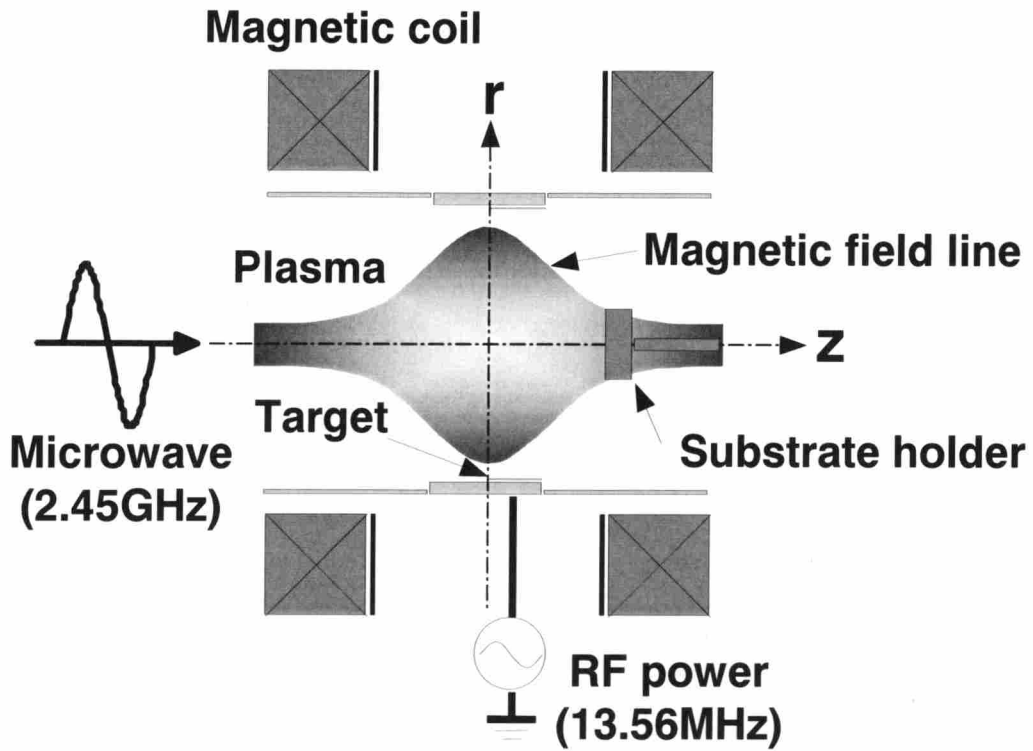


Fig.1-8 Mirror-confinement-type ECR plasma sputtering system.

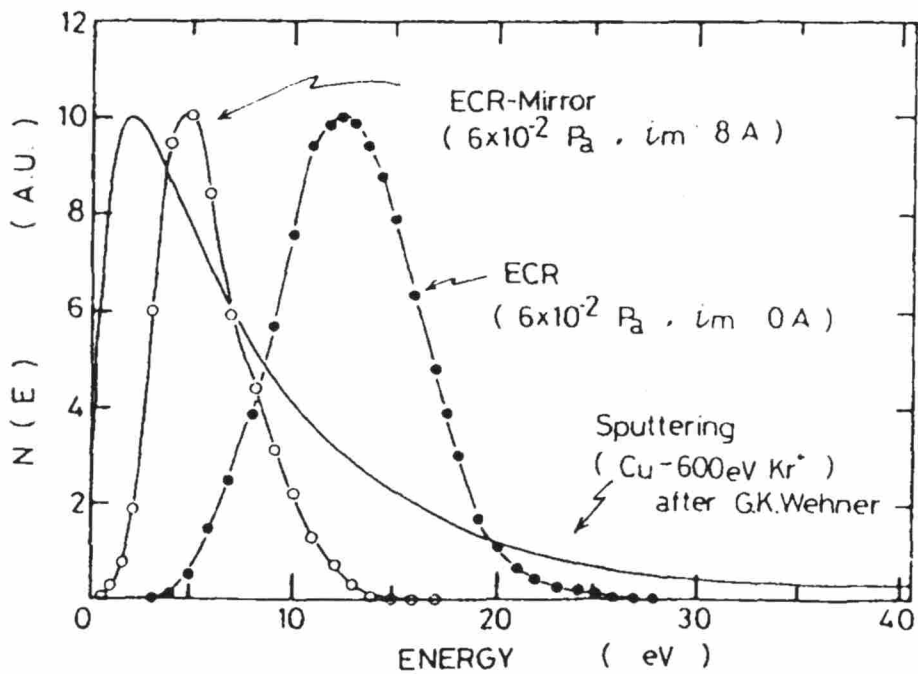


Fig.1-9 Ion energy profiles extracted from the divergence-type ECR plasma and mirror-type ECR plasma<sup>35)</sup>.

し、これら2つの磁場の中にプラズマを閉じ込めるためである。**Fig.1-9**に種々のスパッタリングプロセスにおけるプラズマ中のイオンのエネルギー分布を示す。実線は、銅(Cu)の低指数の単結晶面に垂直に $Kr^+$ イオンを照射したときの、イオンのエネルギー分布である。これは、通常のRFマグネトロンスパッタリングでターゲットに600Vの電圧を印加したことに相当する。一方、●印は磁場発散型ECRプラズマスパッタリング、○印はミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングにおけるプラズマ中のイオンのエネルギー分布である。上述したように、ECRプラズマは低いガス圧で放電できるので電子の平均自由行程が長くなり、そのためエネルギー分布のピークはRF放電より高くなる傾向にある。しかし、そのエネルギー分布の幅は、通常のスパッタリングのエネルギー分布の幅より狭く、さらに、エネルギー分布の裾の高エネルギー成分は、しばしば基板および薄膜に損傷を与えるイオンの高エネルギー成分より低くなっている<sup>32)</sup>。この傾向は、ミラー閉じ込め型ECRプラズマの場合にはさらに顕著である。以上のことから、ミラー閉じ込め型ECRプラズマの場合ミラー閉じ込め型ECRプラズマを成膜プロセスに利用することで、損傷が少ない平滑な膜表面が得られるものと期待される。

### 1.3 本研究の目的 —高品質 $SrTiO_3$ 薄膜の低温合成—

$SrTiO_3$ のような高誘電体材料は、次世代のDRAMやMMICsなどに適用されるために、付加価値の高い能力を発現する、すなわち薄膜にしたときでもバルクに限りなく近い材料固有の特性を生み出す可能性がある。さらに、サブミクロンサイズの微細な構造にした場合に、半導体メゾスコピック系における量子効果が直接表れる可能性もあり、近年の半導体物理におけるトピックスの1つとしても非常に興味深い。しかし一方で、それを実現するためには成膜プロセスを十分に理解し、制御することが大切である。また、材料特性劣化の要因の一つになる不純物を抑制する必要とともに、基板材料や他の部材からの熱エネルギーによる原子の拡散を抑制するために、できるだけ室温に近い状態での合成が非常に大切である。

プラズマを用いたスパッタリングによって高品質の高誘電体薄膜を合成するときの1つの手段として、薄膜表面に照射されるイオンフラックスのエネルギーを適度に制御して、薄膜の結晶性及び面密度を向上させる方法がある<sup>19,22)</sup>。そのためには電離度の

高いプラズマを成膜位置から離れた場所に一度形成し、成膜位置に置かれた基板には、膜および基板に損傷を与えない程度にエネルギーが抑制されたイオン、電子フラックスが照射される、いわゆる高励起・高密度プラズマプロセスが必要不可欠であると考えられる。

ちなみに本研究を遂行している研究室ではこれまでの研究において、上に述べた汎用型である磁場発散型ECRプラズマよりさらに低いガス圧力の $10^{-2}$ Pa台で高いプラズマ密度を有することが可能な磁場ミラー閉じ込め型<sup>34,35)</sup>ECRプラズマスパッタリングシステムを開発した<sup>30)</sup>。また、ECRプラズマスパッタリングシステムは、プラズマを放電させるマイクロ波とは別に、酸化物セラミックターゲットにスパッタリングを行わせるためのRFパワーが印加される。この場合、スパッタリングターゲットに印加したRFエネルギーがマイクロ波によって形成されたECRプラズマのプラズマパラメータに影響を及ぼす可能性が考えられる。しかし、この問題を明らかにした研究は現在までのところ皆無である。唯一、低いプラズマ密度 ( $N_e \sim 10^8 \text{cm}^{-3}$ ) をもつECRプラズマに曝された基板にRFパワーを印加した場合の研究<sup>36)</sup>が報告されているだけである。

そこで、本研究ではミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング装置によって、 $1 \sim 2 \times 10^{-2}$ Paという低いガス圧力で高密度プラズマを形成し、ターゲット材のスパッタリングにより実際に成膜を行う場合の、ECRプラズマパラメータに及ぼすスパッタリングターゲットに印加したRFパワーの影響をまず明らかにする。

一方、これまで行われてきたプラズマスパッタリングによる高誘電体材料の成膜においては、比誘電率がバルク値に近い高誘電体薄膜を得るためには、一般に900K以上の基板加熱及び成膜後の熱処理（ポストアニーリング）が必要不可欠となっている<sup>37)</sup>。しかし、このような高温雰囲気は薄膜と電極の界面に低誘電率の拡散層を形成し、膜厚を非常に薄くした際に膜全体の比誘電率に悪影響を与える。また、今後、ポリマーのような低融点の有機物基板への応用を考えると、このような高温での処理は望ましくない。すなわち、高誘電体薄膜のできるだけ低温での合成は非常に重要である。

もちろん、低い基板温度で強誘電体や高誘電体の薄膜合成を試みる動きはあるが<sup>38,39)</sup>、まだ結晶化は不十分で900K以上の高温のポストアニーリングが必要であり、顕著な漏れ電流のために大きな電気容量が得られていない現状である。また、上部・下

部電極に白金 (Pt) を用いたキャパシタにおける大きな漏れ電流の原因は、上部電極形成中に生成された酸素空孔の存在であり、薄膜の結晶化とは別に、ポストアニーリングによって酸素空孔も抑制する必要があると報告されている<sup>40)</sup>。

これらの種々の問題の抜本的な解決には、従来より低温での成膜プロセスを用いることが必要不可欠であるという視点から、本研究ではミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法を採用してSrTiO<sub>3</sub>薄膜合成を行った。そしてまず、そのプラズマ特性を明らかにするとともに、高い結晶性を持つ高誘電体薄膜を従来にない低温で合成させる重要なパラメータを探索するとともに、従来より低温でのポストアニーリングの手段として、一般に用いられている電気炉加熱とともに、新しく電磁波照射法を検討し、膜の誘電率向上に対する有効性を明らかにすることを目的として研究を行った。

## <参考文献>

- 1) 高周波セラミック材料とその応用, (ティー・アイ・シー, 1998).
- 2) D. E. Kotechi, J. D. Baniecki, H. Shen, R. B. Laibowitz, K. L. Saenger, J. J. Lian, T. M. Shaw, S. D. Athavale, C. Cabral, Jr., P. R. Duncombe, M. Gutsche, G. Kunkel, Y. -J. Park, Y.-Y. Wang, R. Wise; IBM J. Res. Develop., **43** (1999) 367.
- 3) C. -S. Hwang; Mater. Sci. Eng., **B56** (1998) 178.
- 4) ITRS - the international technology roadmap for semiconductors, (Semiconductor Industry Association, 1999).
- 5) 稗田克彦; 電子材料, **5** (1998) 22.
- 6) 吉田政次; 化学と工業, **50** (1997) 1750.
- 7) 加藤芳健, 笠井直記; 応用物理, **67** (1998) 1239.
- 8) 田畑 仁, 川合知二; 応用物理, **70** (2001) 285.
- 9) 田畑 仁, 川合知二; 表面技術, **51** (2000) 664.
- 10) 小川建男; 物性論研究, **6** (1947) 1.
- 11) E. Wainer and A. N. Salomon; Titanium Alloy Mfg. Co., Elect. Rep., **8** (1942).
- 12) B. M. Wul and I. M. Goldman; Dokl. Akad. Nauk SSSR, **46** (1945) 154 (in Russian); C. R. Acad. Sci. URSS, **46** (1945) 139.
- 13) A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley and L. Tisza; Industr. Engng. Chem., **38** (1946) 1097.
- 14) 高木豊, 田中哲朗 監修 / 村田製作所編; 驚異のチタバリ / 世界の新材料・新技術, (丸善, 1990).
- 15) J. G. Bednorz and K. A. Müller; Z. Phys. B, **64** (1986) 189.
- 16) C. S. Hwang, S. O. Park, C. S. Kang, H. J. Cho, H. K. Kang, S. T. Ahn and M. Y. Lee; Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 5178.
- 17) K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano and T. Kawakubo; Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 5846.
- 18) T. B. Nishimura, N. Iwata, K. Yamaguchi, M. Tomita, Y. Bito, K. Takemura and Y. Miyasaka; IEICE Trans. Electron., **E81-C** (1998) 898.
- 19) B. Panda, A. Dhar, G. D. Nigam, D. Bhattacharya and S. K. Ray; J. Appl. Phys., **83** (1998)

1114.

- 20) S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka and N. Shohata; *J. Appl. Phys.*, **66** (1989) 5826.
- 21) A. Linz. Jr.; *Phys. Rev.*, **91**(1953) 753.
- 22) J. R. Belsick and S. B. Krupanidhi; *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 6851.
- 23) 徳永正晴, 誘電体, (培風館, 1991).
- 24) 作道恒太郎, 固体物理－格子振動・誘電体, (裳華房, 1993).
- 25) 金原 繁, スパタリング現象/基礎と薄膜・コーティング技術への応用, (東京大学出版会, 1984).
- 26) X. Wang, U. Helmersson, L. D. Madsen, I. P. Ivanov, P. Münger, S. Rudner, B. Hjörvarsson and J. E. Sundgren; *J. Vac. Sci. & Technol.*, A **17** (1999) 564.
- 27) M. Matsuoka and S. Tohno; *J. Vac. Sci. & Technol.*, A **13** (1995) 2427.
- 28) Y. Gao, A. H. Mueller, E. A. Irene, O. Auciello, A. Krauss and J. A. Schultz; *J. Vac. Sci. & Technol.*, A **17** (1999) 1880.
- 29) 堤井信力; プラズマ基礎工学－増補版－, (内田老鶴圃, 1986).
- 30) M. Mišina, Y. Setsuhara and S. Miyake; *J. Vac. Sci. & Technol.*, A **15** (1997) 1922.
- 31) Z. Y. Ning, Z. P. Luo, Y. C. Shi and Z. X. Ren; *Vacuum*, **43** (1992) 1101.
- 32) M. Matsuoka and K. Ono; *J. Vac. Sci. & Technol.*, A **6** (1988) 25.
- 33) J. Musil; *Vacuum*, **36** (1986) 161.
- 34) Y. Arata, S. Miyake and H. Kishimoto; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 2072.
- 35) Y. Arata, S. Miyake and H. Kishimoto; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) 2079.
- 36) Y. Ohtsu, Y. Okuno and H. Fujita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 2873.
- 37) S. H. Nam and H. G. Kim; *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 2895.
- 38) M. Matsuoka, K. Hoshino and K. Ono; *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 1768.
- 39) N. Kohara, A. Yoshida, T. Sawada and M. Kitagawa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 172.
- 40) J. H. Joo, Y. C. Jeon, J. M. Seon, K. Y. Oh, J. S. Roh and J. J. Kim; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 4382.

## 第2章 実験装置および分析・評価方法

### 2.1 まえがき

近年、プラズマプロセスを利用した成膜が頻繁に多用されているが、本研究では我々のグループが開発した「低圧力」で「高密度」のプラズマがフィラメントレスで簡単に作ることができる「ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法」を利用して高品質な  $\text{SrTiO}_3$  薄膜を低温で合成することを試みた。

本章では使用したミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングの装置構成と、この方法の原理、実験方法、そして得られた薄膜の分析・評価方法について示す。

### 2.2 ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングシステムの構成

本研究で利用したスパッタリング装置<sup>1)</sup>の構成を **Fig.2-1** に示す。プラズマを発生させる真空チャンバーは内径135mmの円筒型ステンレス鋼 (SUS304) 製であり、外周に

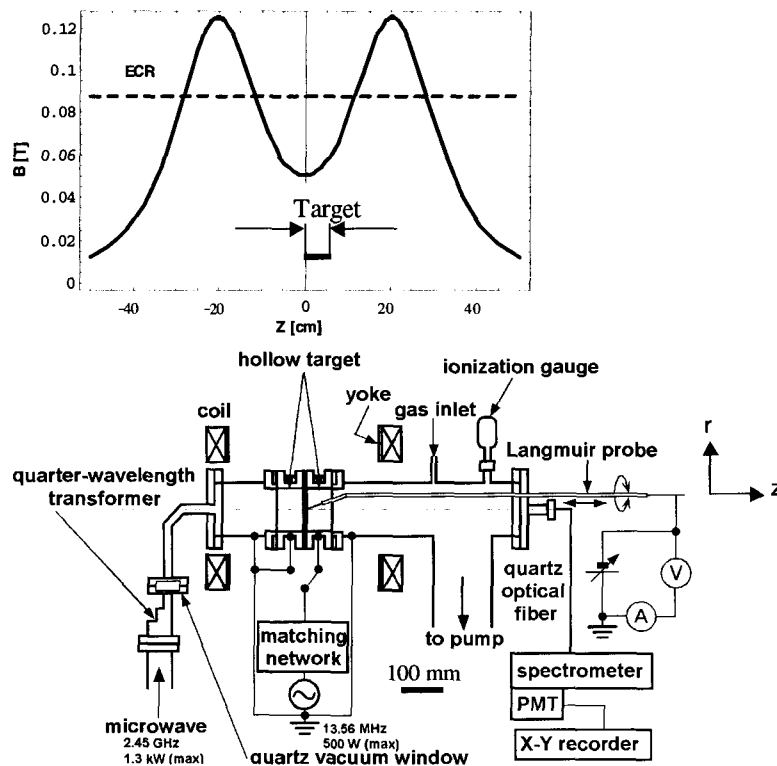


Fig.2-1 Schematic of mirror-confinement-type electron cyclotron resonance plasma sputtering apparatus.



設置された2つの円筒状電磁石の間の中心部分に銅製のターゲットホルダーを有している。真空チャンバーとターゲットホルダーはECRプラズマからの熱影響を緩和するために水冷されている。真空排気系はロータリーポンプとターボ分子ポンプ (500ℓ/s) で構成されており、到達真空度は $1.1 \times 10^{-4}$ Paである。プラズマを発生させるのにアルゴン (Ar) ガスと酸素 ( $O_2$ ) ガスを使用した。

本研究ではスパッタリング材料として、化学量論組成の多結晶  $SrTiO_3$  セラミックターゲットを利用した。Fig.2-2はターゲット材料のXRDプロファイルである。ターゲットは外径120mm、内径110mm、長さ46mmの円筒状でありFig.2-1に示すように銅製のターゲットホルダーに装着した。ターゲットの内壁はプラズマによって高温に熱せられる一方、外壁は水冷された銅製のホルダーによって拘束されている。セラミックターゲットの、主に熱応力による損傷を防ぐために、ターゲットとホルダーの間隙に応力緩衝材として、厚さ0.5mmのセラミックスファイバーシート (ファイナフレックス 1300 ペーパー、TOMBO 製) を挿入した。Fig.2-1にはコイル電流が420Aのときの磁束密度 ( $B$ ) の軸分布も示している。軸中心 $z=0$ cmは、2つのミラー磁場の中央に対応している。

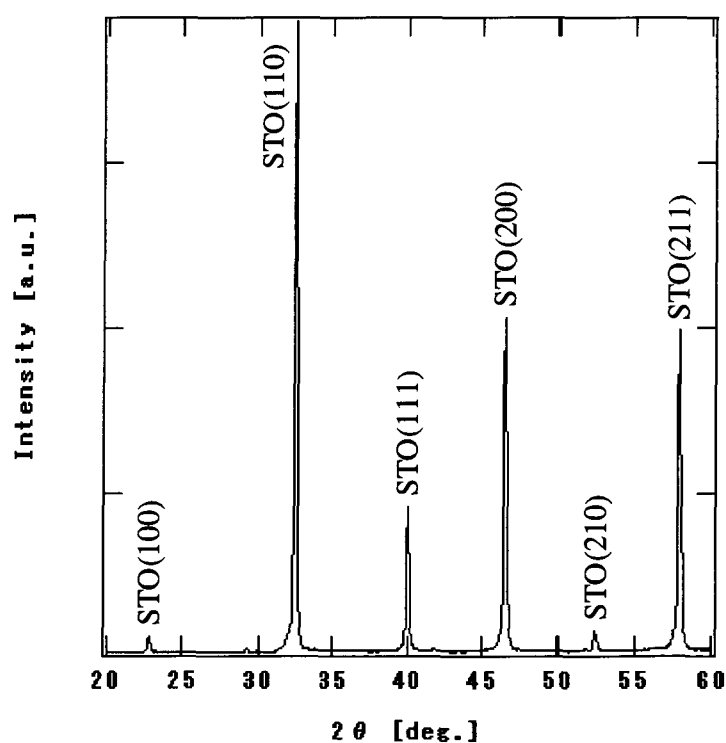


Fig.2-2 XRD patterns of sputtering target.

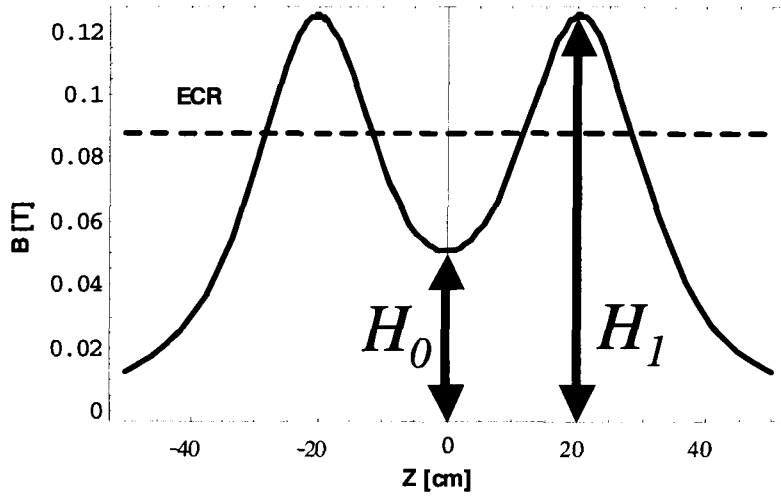
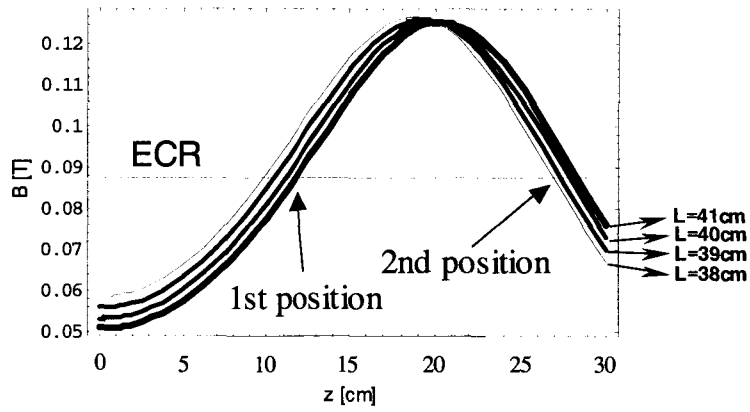
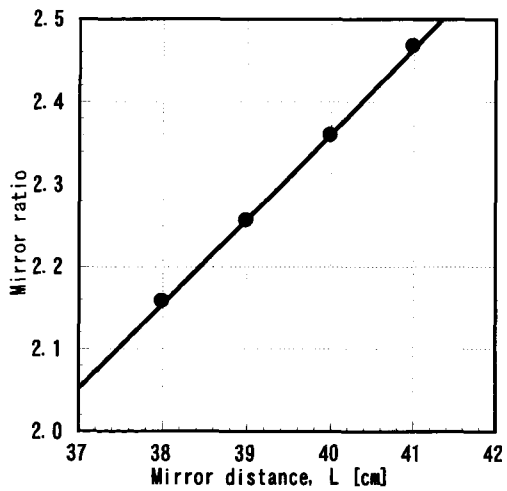


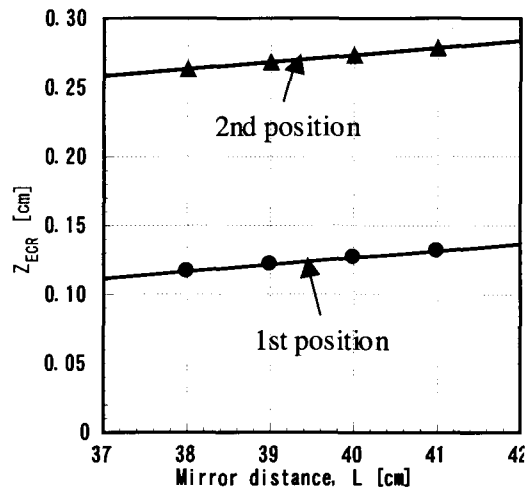
Fig.2-3 Definition of the mirror ratio.



(a)



(b)



(c)

Fig.2-4 Axial distribution of the magnetic flux density  $B$  on the  $z$  axis for various mirror distance (a), mirror ratio (b), and ECR position as a function of mirror distance.

磁場の空間分布は、磁場コイルに取り付けた2枚のヨーク（厚さ8mm、軟鋼製）によって変化させることができる。ミラー磁場中のプラズマの閉じ込め効率を表す指標としてミラー比がある。ミラー磁場においてFig.2-3に示すように、強度が最小になる磁場を $H_0$ 、それぞれのコイルの磁場強度の最大値 $H_1$ としたとき、ミラー比は $H_1/H_0$ で示される。ミラー比は2つのコイル間距離を大きくしたり、あるいはヨークを利用したりすることで大きくすることができる。

実験を行う前にコイルの位置と磁場強度を最適化する必要がある。Fig.2-4はコイル間を変えた場合の磁場分布とミラー比、さらにECRポイントの位置を示している。これによると、ECRポイントはほとんど変化していないが、コイル位置を適当に大きくすることでミラー比を向上できることが分かる。本研究では、コイルに420Aの電流を流し、最大のミラー比が得られる41cmのコイル間距離にコイルを固定し、さらにヨークを用いて全ての実験を行った。

Fig.2-1において、マグネトロンで発生した周波数2.45GHzのマイクロ波は、 $TE_{10}$ モードで矩形型の導波管、方向性結合器、ダミーロードを備えたフェライトアイソレータ、E-Hチューナを通じ、さらに1/4波長に変換するEコーナーを通じて真空チャンバー内に照射される。マイクロ波パワーを効率よく真空チャンバー内に入射するために、フェライトアイソレータで入射波、反射波を分離し、方向性結合器で電気信号に変換してオシロスコープで読み込み、反射波パワーが最小になるようにE-Hチューナで調節する。真空封じはE-HチューナとEコーナーの間の石英ガラス窓で施されている。真空チャンバー内に供給されたマイクロ波は磁場強度875Gの位置でいわゆるECR現象を起こすが、ここでECRの原理について述べる。

電子のような荷電粒子はFig.2-5に示すように、静磁場中でローレンツ力（Lorentz force）を受け、この求心力のために、磁力線の周りを回転運動する<sup>2)</sup>。このとき、荷電粒子に働く遠心力とローレンツ力は平衡し、電子の場合、次式のような関係が成り立つ。

$$m_e \frac{v^2}{r_L} = e v B, \quad (2.1)$$

$m_e$  : 電子の静止質量 ( $9.109 \times 10^{-31}$ kg) ,

$e$  : 電気素量 ( $1.602 \times 10^{-19}$ C) .

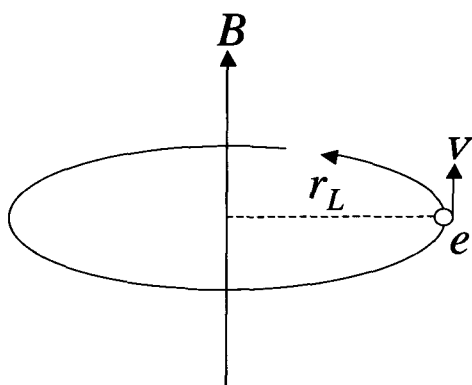


Fig.2-5 Illustration of a electron revolved around the magnetic line.

ここで、 $v$ は電子の速度、 $r_L$ は電子の円軌道の半径で、これはラーマー半径 (Larmor radius) と呼ばれ、(2.1)より、次式が求まる。

$$r_L = \frac{m_e v}{eB} \quad (2.2)$$

すなわち、(2.2)から電子のラーマー半径は磁場が強いほど、速度が遅いほど小さくなり、磁力線に対して右回りの円運動をする。一方、回転の角速度は、

$$\omega_{ce} = \frac{v}{r} = \frac{eB}{m_e} \quad (2.3)$$

と表され、 $\omega_{ce}$ はサイクロトロン角周波数と呼ばれる。本研究では周波数2.45GHzのマイクロ波を用いているので、以下のように表される。

$$f_{ce} = \frac{\omega_{ce}}{2\pi} = 2.45 \times 10^9 \text{ [Hz]} \quad (2.4)$$

よって、(2.3)と(2.4)から空間的に一様な高周波電場の周波数2.45GHzが電子サイクロトロン周波数に一致する条件は、

$$B=875 \text{ [G]} \quad (2.5)$$

である。この条件で電場が右回りの円偏波成分を持っているとすると、電子はラーマー運動中に高周波電場によって共鳴的に加速され、効率よくエネルギーを受け取ることができる。これを ECR (Electron cyclotron resonance) 現象という。

さて、Fig.2-1 においてスパッタリングターゲットは絶縁体である。これに対して、プラズマ中の正イオンを引き込むために直流負電圧を印加した場合、ターゲットに衝突したイオンによる帯電でターゲット自体の電位が上昇し、最終的にイオンがターゲットに衝突できなくなってしまう<sup>3)</sup>。ターゲットに $t$ 秒間に蓄積される電荷 $C$ は、次

式のとおりである。

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{it}{V}, \quad (2.6)$$

$Q$  : ターゲットの電気容量,

$V$  : 印加電圧,

$i$  : ターゲット電流,

$t$  : 時間.

例えば一般的な値として、 $C \sim 10^{-12}$  [F]、 $V \sim 10^2$  [V]、 $i \sim 10^{-3}$  [A] とすると、 $t \sim 10^{-7}$  [s]=10 [MHz] となる。

このことは、周波数 10MHz 以上の高周波を用いれば、帯電状態が追従せず、連続的にスパッタリング現象を起こすことができることを示している。本研究ではマイクロ波パワーの供給とは独立に、周波数 13.56MHz の高周波 (RF) パワーをターゲットに印加した。

本研究では、マイクロ波のパワーは 100W から 500W まで、RF パワーは 0W から 200W まで変化させた。マイクロ波パワー、RF パワーはそれぞれマッチングネットワークによってパワー効率が最大になるように反射波を最小になるように調節した。

## 2.3 プラズマパラメータの測定

### 2.3.1 シングルプローブ法<sup>4)</sup>

プラズマがどのような特性を有するかを調べるプラズマ診断は非常に重要である。プラズマパラメータには、粒子のエネルギー状態を示すエネルギー分布関数が、マクスウエル分布 (Maxwell's distribution) である場合に定義される電子温度 ( $T_e$ ) や、プラズマの濃度を表す電子密度 ( $N_e$ ) などがある。本研究ではプラズマパラメータの測定に、シングルプローブ法を用いた。シングルプローブ法は 1926 年に Langmuir と Mott-Smith によって開発され<sup>5)</sup>、ラングミュアプローブ法とも呼ばれる。シングルプローブ法はプラズマ中に直接電極 (プローブ) 等を挿入し、プローブに正負の電圧を印加することで、プラズマから電流を抽出して得られた電圧 ( $V$ ) - 電流 ( $I$ ) 特性を解析することでプラズマパラメータを決定する方法である。

シングルプローブ法の基本構成回路と典型的な  $V-I$  特性を Fig.2-6 に示す。 $V-I$  特

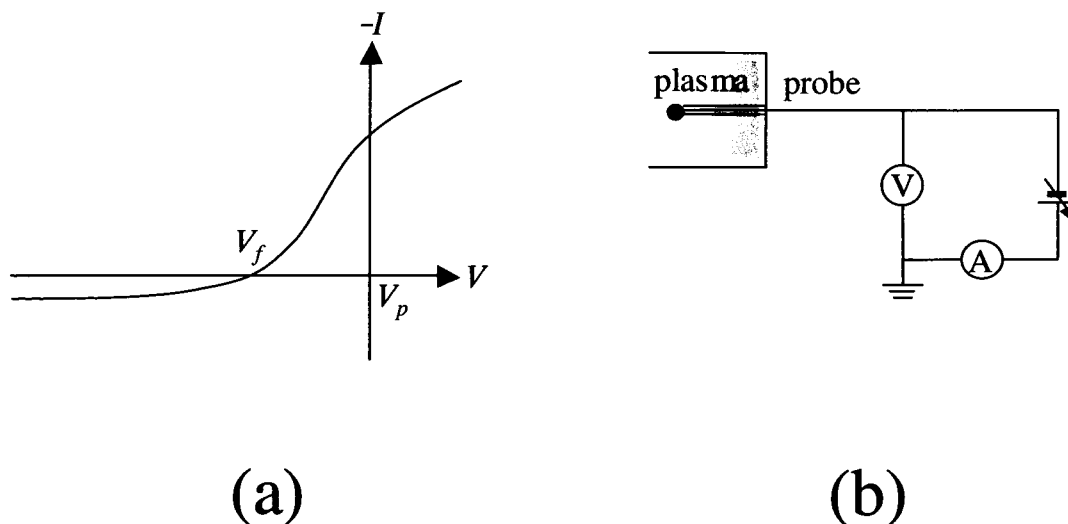


Fig.2-6 Illustration of (a) the typical  $V$ - $I$  curve obtained by single probe and (b) the probe circuit.

性において、縦軸は電子電流を表す。したがって、負の部分はイオン電流である。また、 $V_p$ は空間電位 (plasma space potential) と呼ばれ、プローブの置かれた位置におけるプラズマの電位である。 $V_f$ は浮動電位 (floating potential) と呼ばれ、電流がゼロになる電位であり、プローブに流入する電子電流とイオン電流の値がちょうど等しくなる電位である。ここで、空間電位 ( $V_p$ ) は、浮動電位 ( $V_f$ )、電子温度 ( $T_e$ ) を用いて、

$$V_p = V_f + \frac{kT_e}{2e} \ln\left(\frac{m_i}{2.3m_e}\right) \quad (2-7)$$

と表される。プローブ電位が  $V_p$  よりも負になると、電子はプローブ表面から追い返され、逆にイオンは引き寄せられるので、プローブ表面はイオンだけによる電荷層であるイオンシース (ion sheath) が形成され、イオン電流の流入が増える。**Fig.2-7**にイオンシースの構造とその電位分布を示す。この場合、空間電位を  $V_p=0V$  としている。このように、導体の表面付近では電子密度 ( $N_e$ ) とイオン密度 ( $N_i$ ) が非平衡になってプラズマ状態ではないことが分かる。シース端での電位 ( $V_0$ ) は電子温度 ( $T_e$ ) によって決まり、その値は常に、

$$V_0 = \frac{kT_e}{2e} \quad (2.8)$$

で表され、これはボームのイオンシース生成条件 (Bohm's criterion for ion sheath formation) と呼ばれる<sup>4)</sup>。

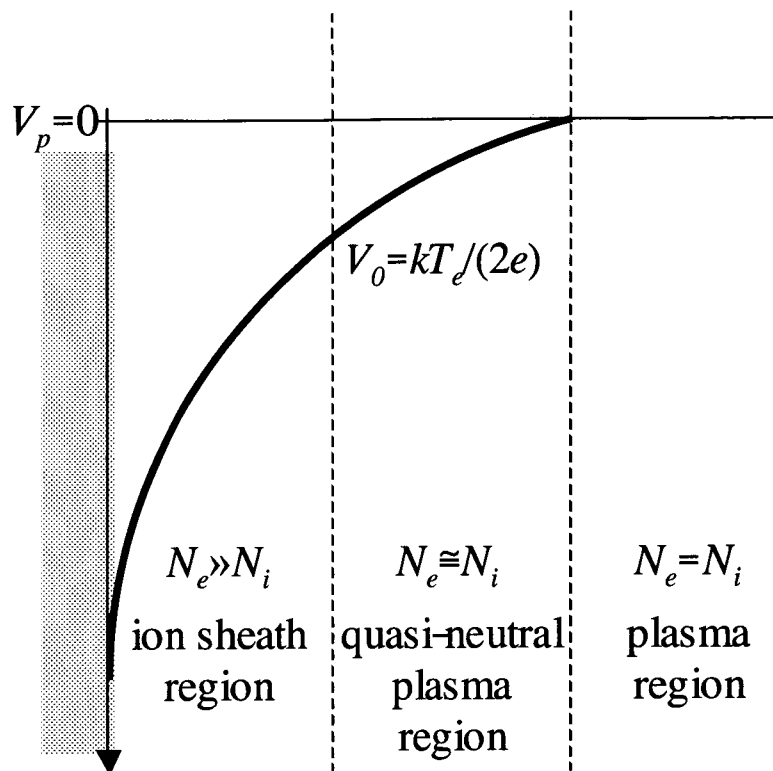


Fig.2-7 Illustration of the ion sheath.

イオンシースが形成されるとイオン電流の流入が増加するが、電子電流はイオン電流に比べて非常に大きいため、プローブには見かけ上、依然として電子電流が流れ、Fig.2-6に示すように、負電圧の増加とともに負のプローブ電流は急速に減少して浮動電位でゼロになる。これは、この点でプローブに流入する電子電流とイオン電流の値がちょうど等しくなるからである。一方、プローブ電位が  $V_p$  よりも正になると、イオンはプローブ表面から追い返され、逆に電子は引き寄せられるので、プローブ表面は電子だけによる電荷層である電子シース (electron sheath) が形成され、正電圧の増加とともに電子電流は増大する。この領域を持続すると、プローブを電極とした放電が生じ、電流が急激に増大してプローブ自体を破損させる恐れがあるので注意を要する。

先に述べたように電子のエネルギー分布を Maxwell 分布と仮定するので、ボルツマン因子 (Boltzmann factor) を用いて、シース端での電流値  $I_e(V)$  は、次式で表される<sup>4)</sup>。

$$I_e(V) = I_{e0} \exp\left(-\frac{eV}{kT_e}\right), \quad (2.9)$$

$I_{e0}$  : プローブの電位が  $V_p$  にあるときの電子電流,

$k$  : ボルツマン定数 ( $1.381 \times 10^{-23}\text{J/K}$ ) ,

$T_e$  : 電子温度,

$V$  : プロープの電位.

(2.9) 式の両辺で自然対数を取り、さらに  $V$  で微分すると、次式が求まる。

$$\frac{d \ln I_e(V)}{dV} = -\frac{e}{kT_e} \quad (2.10)$$

すなわち、(2.10)より  $V-I$ 特性から得られた電子電流  $I_e$  は、電圧  $V$  に対して対数プロットすると線形性を示し、その傾きから電子温度  $T_e$  が求まることを示している。しかし、プロープに電子電流 ( $I_e$ ) を流しすぎると、放電によってプロープが破壊される恐れがある。また、実際の測定で得られるのは  $I_e$  とイオン電流 ( $I_i$ ) の代数和であるプロープ電流 ( $I_p$ ) である。よって、 $I_p$  から  $I_e$  を求めるため、本研究では  $I_i$  に接線を引いて外挿補正を行い、接線が  $V-I$  曲線から離れる位置での  $I_p$  を  $I_e$  とした。

また、シース端における電子密度  $N_e(V_0)$  も、Boltzmann 因子を用いて次式で表される。

$$N_e(V_0) = N_e \exp\left(-\frac{eV_0}{kT_e}\right), \quad (2.11)$$

$N_e$  : プラズマ状態の電子密度.

イオンは電子に比べて非常に重いので、イオン温度は電子温度に比べて非常に小さく、無視できるものとすれば、シース端におけるイオンのエネルギーは(2.8)の  $V_0$  のみで決まり、次式に示すように、シース端でのイオンの速度はイオンの質量と電子温度のみで表される。

$$v_i = \left(\frac{2eV_0}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.12)$$

$m_i$  : イオンの質量,

$v_i$  : イオンの速度.

一方、プロープに流入するイオン電流  $I_i$  は、以下のように表される。

$$I_i = eN_e(V_0)v_iS, \quad (2.13)$$

$S$  : シース表面積.

よって、(2.8)、(2.11)、(2.12)、(2.13)から電子密度  $N_e$  は、

$$N_e = \frac{I_i}{0.6e\left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{\frac{1}{2}}S} \quad (2.14)$$



より求めることができる。

本研究では、プラズマパラメータはシングルプローブを用いて軸方向から計測した。プローブの位置としては、ミラー磁場の中心を  $z=0\text{cm}$  とし、プラズマの下流方向を正として軸方向に変位させることができる。計測の際、RFノイズによる測定誤差を低減するためにローパスフィルター（Butterworth型,  $f_c=50\text{kHz}$ ）を用いた。

### 2.3.2 発光分光法<sup>6)</sup>

本研究において、生成されたプラズマ中の励起種を同定するためにFig.2-1に示すように、発光分光法（Optical emission spectroscopy ; OES）を用いた。プラズマ中では中性粒子、イオン、電子の衝突で様々な励起過程が生じる。このように励起された原子は通常、放射寿命  $\tau$  が  $10^{-8}\text{s}$  程度で固有の波長を持つ光を放出しながらより下の準位に遷移する。本研究ではプラズマの下流側から軸方向において、この発光を紫外から可視にかけて、石英製の光ファイバーを通して Czerny-Turner 式分光装置（focal length=350mm,  $f/4.6$ , McPherson 2035）で分光し、光電子増倍管を用いて電気信号に変換して X-Y レコーダーに記録した。このとき発光強度  $I$  は、以下のように表される。

$$I = \eta h \nu A_{ij} \tau R, \quad (2.15)$$

$\eta$  : 観測系によって決まる定数,

$h\nu$  : 観測周波数  $\nu$  の光子エネルギー,

$A_{ij}$  :  $j$  準位から  $i$  準位におけるアインシュタインの自然放出係数,

$R$  : 発光励起種の単位体積、単位時間あたりの生成数.

発光励起種が基底状態原子への電子衝突励起で生成される場合、単位体積、単位時間あたりの生成数  $R$  は、次式のとおりである。

$$R = \kappa N_e N, \quad (2.16)$$

$\kappa$  : 励起速度定数,

$N$  : 基底状態原子密度.

よって、2つの準位間の遷移線 1、2 の発光強度の比は (2.15) (2.16) より、次式のとおりである。

$$\frac{I_1}{I_2} \propto \frac{R_1}{R_2} \quad (2.17)$$

このことは、 $I_1/I_2$ によって生成数 $R$ の比、例えば、Ar中性原子からのスペクトル線 (ArI) や  $\text{Ar}^+$ イオンからのスペクトル線 (ArII) の比を調べることで、 $\text{Ar}^+$ イオンの生成数の割合、すなわち Ar ガスの電離の割合を定性的に示すことができることを表す。

本研究では、得られた発光スペクトルにおいて、他の原子の発光による重複を避けるために、Ar 中性原子からのスペクトル線 (ArI) は 451.1nm、 $\text{Ar}^+$ イオンからのスペクトル線 (ArII) は 476.5nm のそれを用いてその強度比 ( $\text{ArII}/\text{ArI}$ ) で評価した。

## 2.4 スパッタリングターゲットのセルフバイアス電圧の測定<sup>2,3)</sup>

本研究では、スパッタリングターゲットにRFパワーを印加した際に発生する直流成分の負電圧 (セルフバイアス電圧) を、高圧プローブ (Tektronix P6015A) を用いて測定した。

2.3.1 で示したように、プラズマ中の導体に電圧を印加すると、その電流はプローブ特性と同じように与えられる。Fig.2-8(a) にプローブの浮動電位と対称に RF 摂動を与えたときのプローブ特性を示す。プローブ特性の非線形性のため、電位が正側の半周期に流れ込む電子電流が、負側の半周期に流れ込むイオン電流より大きくなり、ダイ

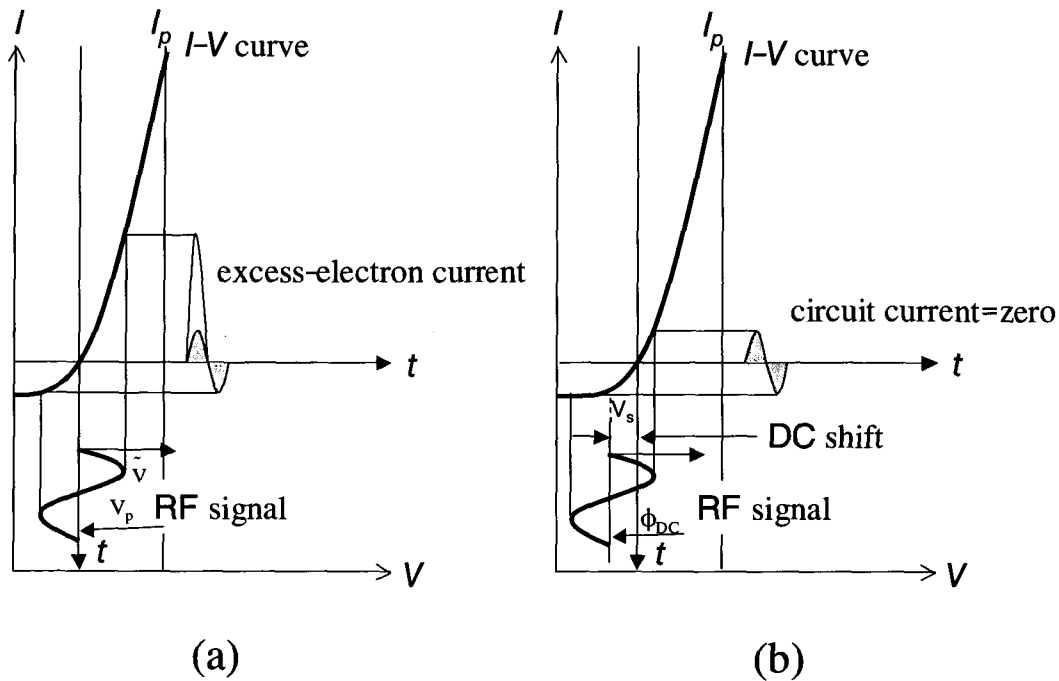


Fig.2-8 V-I curves when the RF perturbation is given to the initial probe potential (a) and after excess-electron current self-adjusts to vanish (b).

オードのような整流効果が現れる。もし、この回路においてプローブと直列にコンデンサーが接続されていて直流電流が流れないようにすると、**Fig.2-8(b)**のように、プローブをフローティングポテンシャルに対して平均して負になるように自己帯電する。これがセルフバイアス電圧である。絶縁体のスパッタリングターゲットにRFパワーを印加するとこれと同じ現象が起こることになる。すなわち、この発生した負電圧によってプラズマ中の正イオンを引き込み、セラミックスのような絶縁物ターゲットでもスパッタリング現象を引き起こすことができる。

## 2.5 基板の種類

本研究では $z$ 軸方向のプラズマ下流側に $\text{SrTiO}_3$ を成膜する基板ホルダーをセットした。成膜する基板として、 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の $p$ 型 $\text{Si}(100)$ 単結晶（厚さ $=500\mu\text{m}$ 、抵抗率 $=0.2 \sim 0.5\Omega/\text{cm}$ ）と $\text{Pt}(100\text{nm})/\text{Ti}(50\text{nm})/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 多層膜基板を用いた。 $\text{SrTiO}_3$ の格子定数は $3.905\text{\AA}$ <sup>7)</sup>であるが、 $\text{Si}$ 基板の格子定数は $5.431\text{\AA}$ <sup>8)</sup>であり、大きくずれている（不整合）。一方、 $\text{Pt}$ の格子定数は $3.923\text{\AA}$ <sup>9)</sup>であり、 $\text{SrTiO}_3$ の格子定数にきわめて近い。本実験では、これが $\text{SrTiO}_3$ の結晶性に及ぼす影響も調べた。多層膜基板中の $\text{SiO}_2$ 層は熱酸化膜で、 $\text{Si}$ 原子が熱拡散するのを防止する役割があり<sup>10)</sup>、大気圧中において電気炉（SH-203D、Motoyama Co.）を用いて、昇温および降温速度をそれぞれ $5\text{K}/\text{min}$ で $1273\text{K}$ として、8時間保持で $\text{Si}$ 基板上に成長させた。 $\text{Ti}$ および $\text{Pt}$ 層はイオンビームスパッタリング法を用いて作成した。 $\text{Ti}$ 層は $\text{Pt}$ 層と $\text{SiO}_2$ 層の密着性を向上する役割がある<sup>11)</sup>。

本研究では、成膜時の圧力を $2.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$ に保持した。成膜ガスは、アルゴンあるいはアルゴン・酸素混合（ $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ ）雰囲気ですべて基板・ターゲット間距離（ $z$ ）を変化させることによって膜中の組成比（ $\text{Sr}/\text{Ti}$ ）を変化させた。ECRプラズマ生成用のマイクロ波パワー（ $P_{\mu}$ ）は $200\text{W}$ 、スパッタリング用のRFパワー（ $P_{\text{RF}}$ ）は $100\text{W}$ に固定し、基板加熱は行わないで、 $60\text{min}$ の成膜時間で実験を行った。

## 2.6 ポストアニーリング

一般に、比誘電率が高い $\text{SrTiO}_3$ 薄膜を得るためには、成膜中に $900\text{K}$ 以上の基板加熱を行ったり、成膜後に熱処理（ポストアニーリング）を施したりすることによって結晶化させる必要がある<sup>12)</sup>。しかし、薄膜と基板の界面に形成される熱拡散層形成の間

題や、将来的に低融点の有機材料基板の適用を視野に入れた場合には、ポストアニーリングにおいてもできるだけ室温に近い温度で結晶化させることが望ましい<sup>13,14)</sup>。本研究では以下のような2種類のポストアニーリング法を採用した。

## 2.6.1 電気炉によるポストアニーリング

アモルファス相を示す薄膜の結晶化には通常、電気炉を用いたポストアニーリングが用いられている。本研究でも成膜したまま (as-depo) の薄膜を電気炉 (SH-203D, Motoyama Co.) を用いて大気中でポストアニーリングを施した。その際、昇温・降温速度はそれぞれ 20K/min であり、恒温時間は 60min とした。アニーリング温度の測定は K 型熱電対を膜表面に接触させて測定した。

## 2.6.2 電磁波によるポストアニーリング

セラミックスのような絶縁体に外部電場が加わったとき、分極が生じる。分極には **Fig.2-9** に示すように3種類あり、電場がなくても存在する永久双極子モーメントが電場方向に配向することによって生じる配向分極と、外部電場がかかったときに、正イオンと負イオンが互いに逆方向に変位して生じるイオン分極と、電場により電子雲が原子核に対してわずかにずれることによって生じる電子分極とがある。外部電場の周波数を大きくしていくと、マイクロ波領域ではイオン分極や電子分極は電場の変化に

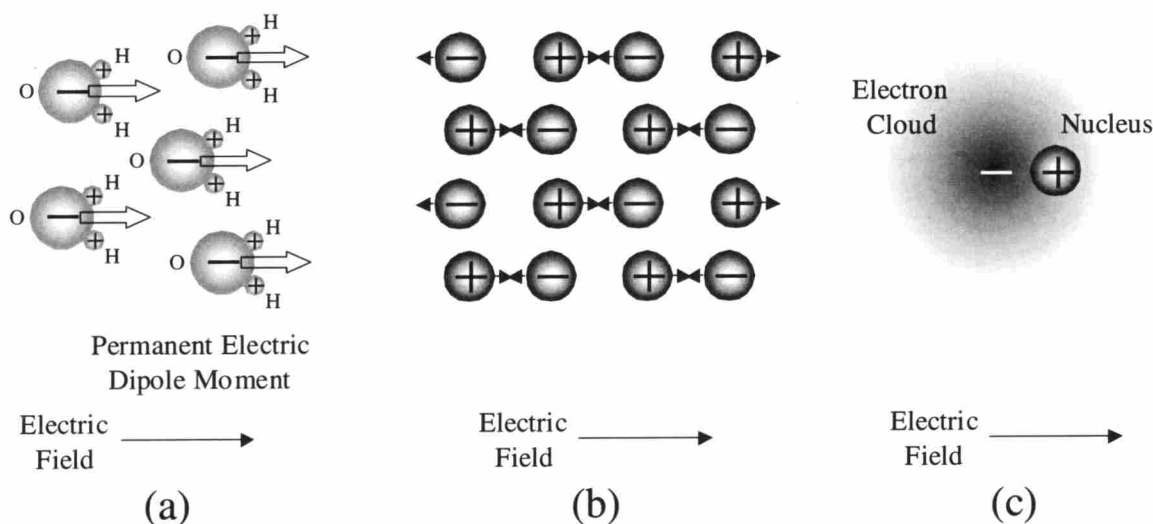


Fig.2-9 Three kinds of polarization under electric field. (a) oriental polarization, (b) ionic polarization and (c) electron polarization.

追従できるが、配向分極は追従できない。その結果、この遅れのためにセラミックス自体が発熱し、いわゆる誘電加熱（dielectric heating）を生じる<sup>15)</sup>。この方法を利用して、現在では短時間で簡単に加熱調理できる、周波数が2.45GHzの家庭用電子レンジが広く一般家庭に普及している。

近年、電磁波を用いた物質合成が大いに注目され、マイクロ波を使った加熱法は様々な形で応用されている。例えばセラミックスの焼結分野において、著しい業績を上げている<sup>16)</sup>。従来法の電気炉焼結では、まず電気炉が温められ、その後高温の炉壁からの輻射熱により試料表面から徐々に高温になっていくプロセスである。しかし、電磁波による加熱は、マイクロ波を吸収する物質を一様に含む試料全体が内部から一様に直接加熱され、非熱的な拡散効果で緻密化すると報告されている<sup>17)</sup>。そのため、短時間で均質な焼結体が低温で得られている。さらに、マイクロ波は物質によって吸収率が異なるため、選択加熱も可能である<sup>18)</sup>。このことを応用して、アルミナ<sup>19)</sup>、窒化ケイ素<sup>20)</sup>、ならびに窒化アルミニウム<sup>21)</sup>の低温焼結や高温超伝導の合成<sup>15,22)</sup>も行われている。

本研究では、薄膜の結晶化促進のためのポストアニーリングに汎用電子レンジを用いたマイクロ波帯の電磁波（2.45GHz、定格高周波出力：560W）とミリ波帯の電磁波（28GHz; FGS-10-28, Fuji Denpa Kogyo）の適用を試みた。Fig.2-10に本研究で用いた

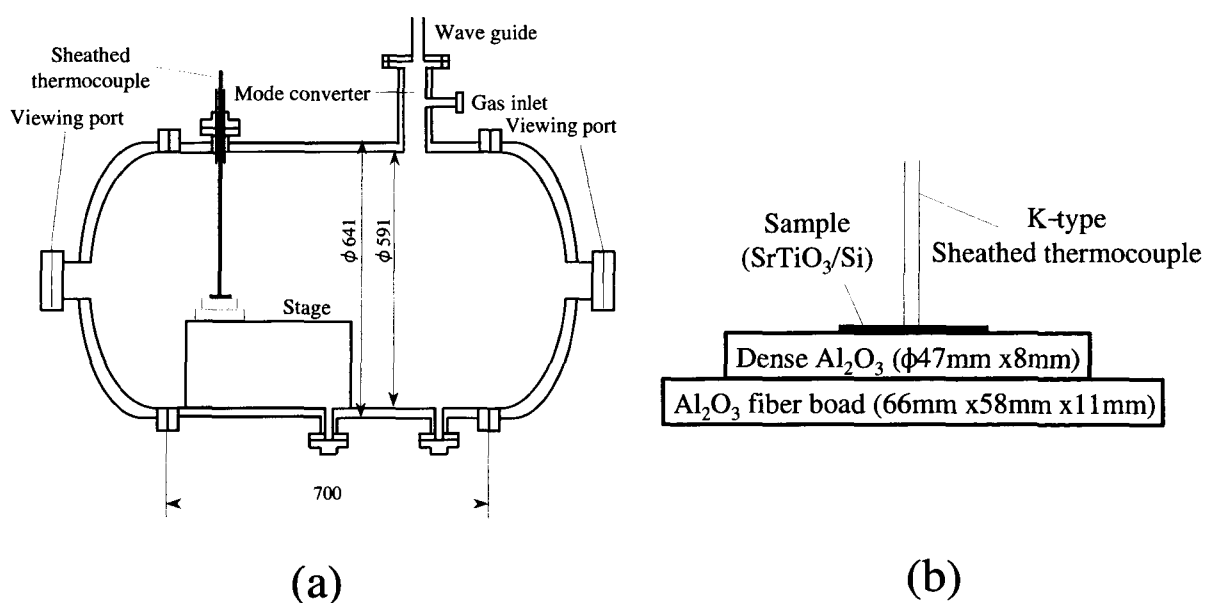


Fig.2-10 Schematic illustration of post-annealing using the electromagnetic wave radiation (a) and the arrangement of samples for post-annealing (b).

28GHz ジャイロトロンミリ波加熱装置のアプリケーションと試料配置図を示す。

## 2.7 薄膜の分析

### 2.7.1 X線回折法

本研究では薄膜の結晶性を評価するために、非破壊で比較的簡単に結晶性が評価できるX線回折法 (X-ray diffraction; XRD) を用いた。入射X線の波長 ( $\lambda$ ) は既知 (Cu-K $\alpha$  線 (1.54056Å)) なので、X線の散乱角  $\theta$  から Bragg の条件式、

$$\lambda=2d\sin\theta \quad (2.18)$$

を用いて結晶の面間隔 ( $d$ ) を求めることができる。さらに、回折ピークの積分幅 ( $\beta$ ) から Scherrer の近似式

$$t=\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (2.19)$$

を用いて結晶子サイズ ( $t$ ) も求めることができる。

測定方法は数百ナノメートルの厚膜に対しては Bragg-Brentano 法 (30kV, 15mA; MiniFlex, Rigaku Co.) を用いた。一方、数十ナノメートルの薄膜に対しては、上記のいわゆる  $\theta$ - $2\theta$ 法では回折強度が弱くなり、相対的に薄膜以外の基板の情報が大きくなってしま<sup>24)</sup>。そのため、X線の試料に対する入射角を1度に固定して薄膜からの回折情報を大きくする  $\theta$ 固定法 (40kV, 40mA; M03X5250, MAC Science Co., Ltd.) を用いて評価した。使用したX線は全てモノクロメータを用いて波長分離している。

### 2.7.2 走査電子顕微鏡観察

薄膜の表面および断面がどのような形態 (morphology) を持っているかを知ることには大変重要である。本研究では1次電子線を試料に照射した際に発生する2次電子線を像として視覚化できる走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて膜の形態を観察した。表面観察にはタングステン (W) フィラメント型SEM (Superprobe JXA-8600, JEOL Co.) を用い、断面観察には電界放出型SEM (field emission-SEM; FE-SEM、S-4500, HITACHI Co.) を用いた。フィラメント型電子銃に比べ、電界放出型電子銃からは安定した電子線が得られ、エネルギー幅が小さく、またプローブ径も微小なために高分解能で微細な形態観察に適している。

### 2.7.3 電子線マイクロアナライザ

上記の W フィラメント型 SEM における表面観察の際、エネルギー分散型 (energy dispersive spectrometer; EDS) 分光器を用いた電子線マイクロアナライザ (electron probe microanalyzer; EPMA) を用いて薄膜中の残留ガスの分析も行った。EPMA は 100ppm の分析限界<sup>25)</sup>を持っており、測定もきわめて簡便である。ただし、X 線は試料表面から数  $\mu\text{m}$  程度まで進入する<sup>25)</sup>ため、利用する情報には注意を要する。

### 2.7.4 ラザフォード後方散乱法

薄膜の組成分析はラザフォード後方散乱法 (Rutherford backscattering spectrometry; RBS) を用いた。RBS は、MeV 程度のエネルギーをもったイオンを試料に照射した際に生じる弾性散乱によるエネルギー損失から質量分析、すなわち元素同定を行い、非弾性散乱によるエネルギー損失から深さ方向の情報を得ることができる<sup>25)</sup>。さらに、分析のプローブとして、電子に比べて質量が大きいイオンを用いているため、その振る舞いの多くは古典力学の範囲内で扱うことができ<sup>26)</sup>、元素や同位体の違いを質量の違いによって区別することができる<sup>27)</sup>。

本研究では 2.281MeV に加速された  $\text{He}^+$  イオンを用いて RBS (RBS400, Charles Evans & Associates (CEA)) を行い、後方散乱粒子は 160 度の散乱角度 ( $\Omega$ ) で検出した。入射粒子数 ( $Q$ ) と散乱断面積 ( $\sigma(\theta)$ ) は既知なので、 $\Delta t$  の層から検出された粒子の収量 ( $Y$ ) は、次式で表され、

$$Y = \sigma(\theta) \Omega Q N \Delta t \quad (2.20)$$

(2.20) から原子数 ( $N$ ) を求めることができる。

得られた RBS スペクトルは HYPRA コード<sup>28)</sup> で解析した。

### 2.7.5 原子間力顕微鏡観察

成膜した  $\text{SrTiO}_3$  薄膜が、次世代のメモリー材料として適用されるためにはマイクロなレベルで平滑な表面状態が要求される。従って、本研究では表面粗さを評価するために原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy; AFM) 観察も行った。近接する 2 つの物体間にはファンデアワールス力 (van der Waals force) や静電気力などが働いており、AFM ではその力 ( $F$ ) を検出するために弾性定数 ( $K$ ) 既知のシリコン (Si) 探針 (カ

ンチレバー)を観察する試料の表面に近づけ、カンチレバーの微小変位 ( $\Delta z$ ) を測定し、フックの法則

$$F=K \Delta z \quad (2.21)$$

より求めることができる。さらに力の信号が一定になるようにフィードバックしながら試料表面を走査することで三次元画像を得ることができる<sup>25)</sup>。使用した AFM (Nanoscope III, Digital Instruments Co.) では、コンタクトモードで水平方向 5 $\mu\text{m}$ 、垂直方向 100nm のスキャン範囲で観察を行った。

## 2.7.6 X線光電子分光法

本研究では SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の化学結合状態を調べるために X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) を用いた。XPS はエネルギー既知の X 線 ( $\hbar\omega$ ) を試料に照射し、それによって電離された電子の運動エネルギー ( $E_{kin}$ ) を  $\phi_{spec}$  の仕事関数をもつ分光器で測定し、次式

$$\hbar\omega = E_B^F(k) + E_{kin} + \phi_{spec} \quad (2.22)$$

から電子の束縛エネルギー ( $E_B^F(k)$ ) を得る方法である<sup>27)</sup>。

本研究ではスポットサイズ 250 × 1000 $\mu\text{m}^2$  の Al-K $\alpha$  線 (1486.6eV) を使い、50eV のパスエネルギーで XPS (Surface Science Instruments) を行い、全ての試料は Ar イオンを用いて 0.08nm/s のスパッタ速度で 20nm の深さまでエッチングした。

## 2.8 電気特性評価

合成した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜がどのような電気特性を有しているか調べることは非常に重要である。そして、薄膜の電気特性を図るためには薄膜上面に電極を形成する必要がある。本研究では 0.00094cm<sup>2</sup> の穴を有したメタルシャドーマスクを用い、多層膜基板作成時に用いたイオンビームスパッタリングを用いて 100nm の Pt 層を形成した。

測定は全て室温で行い、強誘電体評価システム (RADIANT TECHNOLOGY Inc.) で分極および比誘電率の電場依存性を計測し、LCR メータ (HIOKI) で電気容量と比誘電率の周波数依存性を計測した。また、精密半導体パラメータアナライザ (HP4156B) でリーク電流の計測を行った。



## <参考文献>

- 1) M. Mišina, Y. Setsuhara and S. Miyake; *J. Vac. Sci. & Technol.*, A **15** (1997) 1922.
- 2) 高村秀一, プラズマ理工学入門, (森北出版株式会社, 1997).
- 3) B. N. Chapman 著, 岡本幸雄訳, プラズマプロセッシングの基礎, (電気書院, 1985).
- 4) 堤井信力; プラズマ基礎工学-増補版-, (内田老鶴圃, 1986).
- 5) I. Langmuir and H. M. Mott-Smith, *Phys. Rev.*, **28** (1926) 727.
- 6) 第5回プラズマエレクトロニクスサマースクールテキスト, 応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会, (1998) 17.
- 7) JCPDS card, No. 84-0444.
- 8) JCPDS card, No. 27-1402.
- 9) JCPDS card, No. 04-0802.
- 10) R. E. Avila, J. V. Caballero, V. M. Fuenzalida and I. Eisele; *Thin Solid Films*, **348** (1999) 44.
- 11) Q. X. Su, T. A. Rabson, M. Robert, J. X. Z. Xiong and S. C. Moss; *Thin Solid Films*, **305** (1997) 227.
- 12) S. H. Nam and H. G. Kim; *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 2895.
- 13) M. Matsuoka, K. Hoshino and K. Ono; *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 1768.
- 14) N. Kohara, A. Yoshida, T. Sawada and M. Kitagawa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) 172.
- 15) 加藤雅恒, 榊原健二, 小池洋二; *表面化学*, **20** (1999) 737.
- 16) 三宅正司; *紛体および粉末冶金*, **45** (1998) 1045.
- 17) J. Jacob, L. H. L. Chia and F. Y. C. Boey; *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 5321.
- 18) R. A. Brain, H. A. Atwater and M. Barmatz; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **347** (1994) 519.
- 19) Y. Makino, T. Ohmae, Y. Setsuhara, S. Miyake and S. Sano; *2nd Intl. Symp. on the Science of Engineering Ceramics, Sept., Osaka, Japan*, *Key Engineering Materials*, **161-163** (1999) 41.
- 20) T. Ueno, S. Kinoshita, Y. Setsuhara, Y. Makino, S. Miyake, S. Sano and H. Saito; *Key Eng. Mater.*, **161-163** (1999) 45.
- 21) T. Matsumoto, Y. Makino and S. Miyake; *Powder Metallurgy World Congress 2000*, (2000) 42.
- 22) M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 5867.
- 23) 出原敏孝; *応用物理*, **70** (2001) 322.

- 24) 荒木宏侑; 表面技術, **41** (1990) 370.
- 25) 権田俊一監修, 薄膜作成応用ハンドブック, (エヌ・ティー・エス, 1995).
- 26) 山科俊郎, 福田 伸, 表面分析の基礎と応用, (東京大学出版会, 1991).
- 27) L. C. Feldman and J. W. Mayer 著, 栗山一男, 山本康博 訳, 表面と薄膜分析技術の基礎, (海文堂, 1989).
- 28) L. R. Doolittle; Nucl. Inst. Meth. **B9** (1985) 344.

## 第3章 ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングにおけるプラズマ特性

### 3.1 まえがき

プラズマによるPVDプロセスを用いて高品質の薄膜を合成する際、膜の結晶性や膜密度を向上させることが必要であり、基板や膜表面に照射されるプラズマからのイオン衝撃を、適当に制御できるかどうか重要となってくる<sup>1,2)</sup>。そのためにはプラズマ中のイオンフラックスとスパッタ粒子のフラックスを独立に制御できることが望ましい。

ECRプラズマスパッタリングでセラミックスのような絶縁体薄膜を成膜するとき、一般にスパッタリングターゲットにはRFパワーが印加される。この場合、印加されたRFエネルギーが、プラズマ特性に何らかの影響を与える可能性がある。しかし、このことを明らかにした研究は現在までのところまったく行われておらず、非常に低い密度 ( $\sim 10^8 \text{cm}^{-3}$ ) のプラズマに曝されているスパッタリングターゲットではなく、密度の低いプラズマに曝されている基板にRFパワーを印加した場合のプラズマ特性への影響が研究されているだけである<sup>3)</sup>。

本章では、我々のグループが開発したミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング装置において、プラズマパラメータを明らかにするとともに、高密度プラズマ中に曝されたスパッタリングターゲットに印加されたRFパワーがプラズマパラメータにどのように影響するかを調べた結果について述べる。

### 3.2 ECR プラズマの特性

Fig.3-1 に  $z=12\text{cm}$  で  $100\text{W}$  のマイクロ波パワー ( $P_\mu$ ) で Ar プラズマを発生したときのプラズマの浮動電位 ( $V_f$ )、電子温度 ( $T_e$ )、およびプラズマ密度 ( $N_e$ ) のガス圧力 ( $p_0$ ) 依存性を示す。圧力の増大によって、 $V_f$ 、 $T_e$  および  $N_e$  のいずれもが減少していることが分かる。そして、2.3.1 で述べた  $V_p$  と  $V_f$  の関係式から、これは圧力の増大とともに空間電位、すなわちプラズマ自身のポテンシャルも減少することを意味している。

Fig.3-2 に Ar 圧力が  $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$  のときの浮動電位 ( $V_f$ )、空間電位 ( $V_p$ )、電子温度 ( $T_e$ )、プラズマ密度 ( $N_e$ ) の軸方向分布を示す。スパッタリングターゲットの位置 ( $\sim$

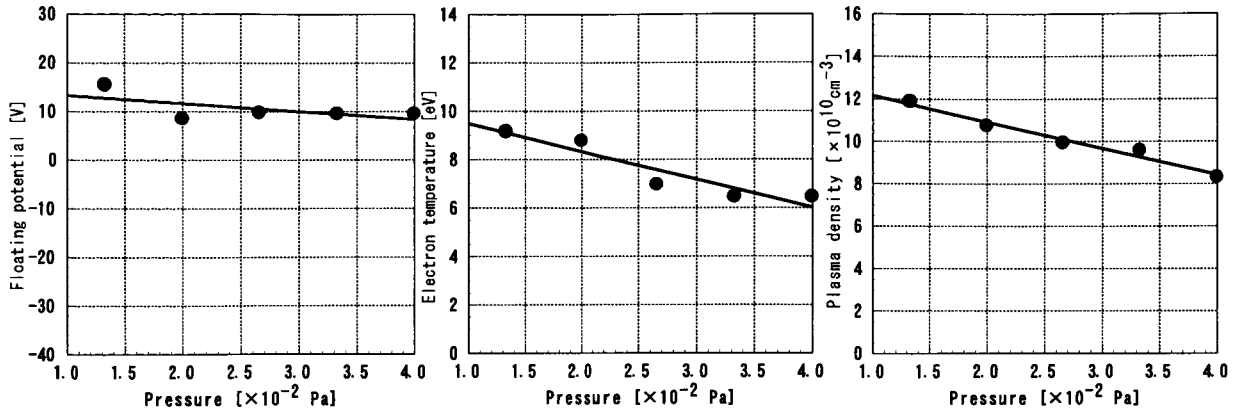


Fig.3-1 Variation of (a) floating potential, (b) electron temperature and (c) plasma density as a function of pressure for  $P_{\mu}=100\text{W}$   $P_{rf}=0\text{W}$  measured at  $z=12\text{cm}$ .

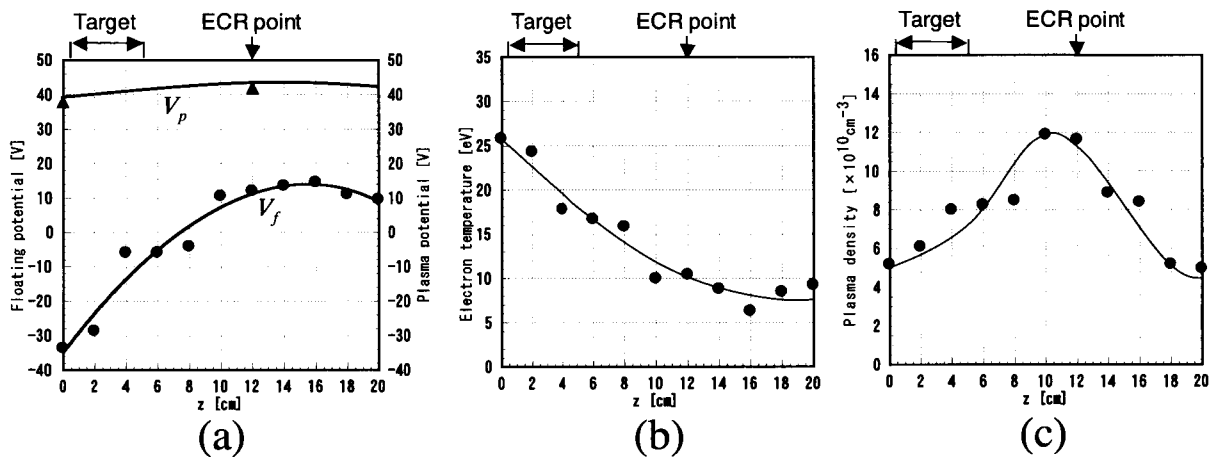


Fig.3-2 Axial distribution of (a) floating and space potentials, (b) electron temperature and (c) plasma density for  $P_{rf}=0\text{W}$  and  $P_{\mu}=100\text{W}$  at  $p_0=1.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ .

5cm)、ECR位置(12cm)は図に示すとおりである。 $V_f$ は $z=0\text{cm}$ 、すなわちミラー磁場中心で負の最大値(-33V)を示し、 $z=8\text{cm}$ 付近で0、そしてさらにプラズマ下流に行くに従って正の電位に変化していることが分かる。一方、 $V_p$ は軸方向に関してほとんど変化しないことから、ミラー磁場中心付近におけるプラズマ中の正イオン(Arイオン)は下流に行くに従って減速されることが分かる。すなわち、基板はプラズマ下流位置の $z=10 \sim 12\text{cm}$ に浮動電位で設置されるので、正イオンは基板および膜に対して約30eVで照射されることを意味する。

一方、電子温度はミラー磁場中心の $z=0\text{cm}$ で最大値(25eV)を示し、プラズマ密度に関しては、ECR位置近傍( $z=12\text{cm}$ )で最大の $1.2 \times 10^{11}\text{cm}^{-3}$ の値を示した。また、Fig.3-

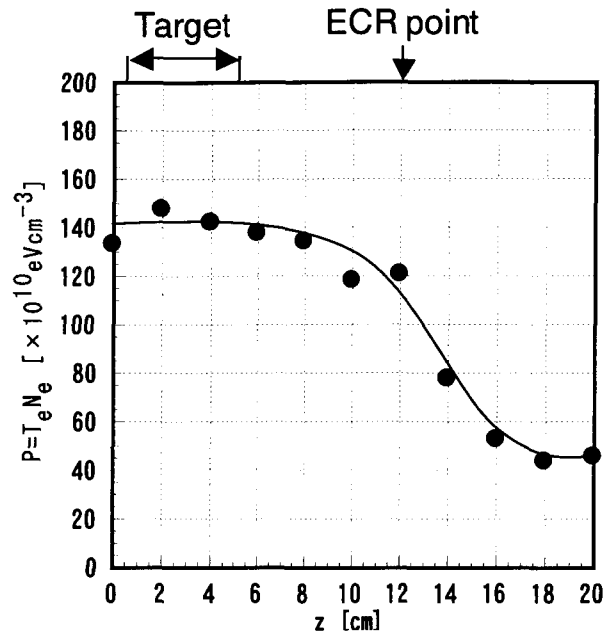


Fig.3-3 Axial distribution of the plasma pressure for  $P_{rf}=0\text{W}$  and  $P_{\mu}=100\text{W}$ .

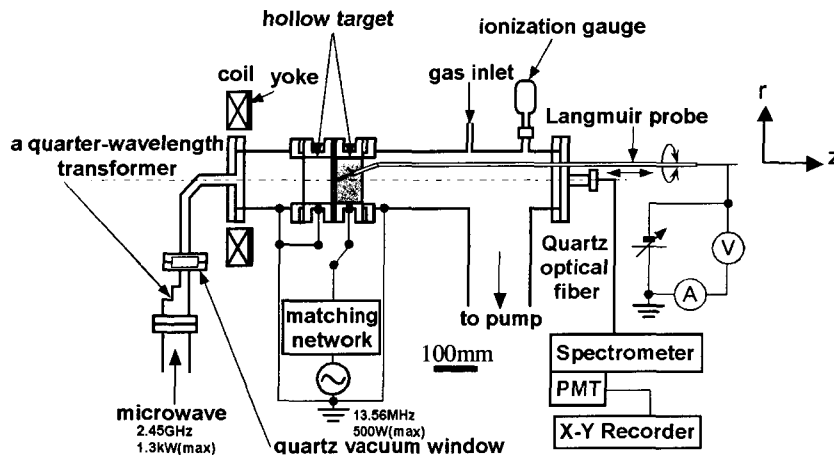
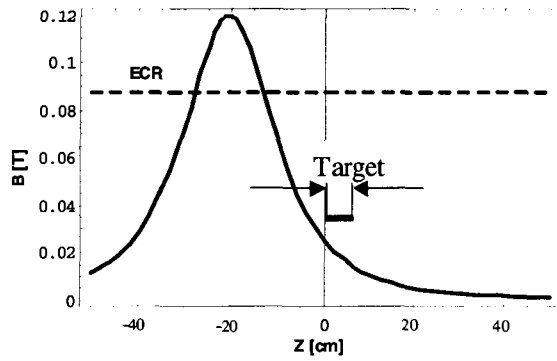


Fig.3-4 Schematic of divergence-type electron cyclotron resonance plasma sputtering apparatus.

3にはこれらのデータから得られたプラズマ圧力( $T_e N_e$ )の軸方向分布を示すが、ミラー磁場中心から ECR 位置付近まではほぼ一定値を示し、プラズマが効率よく2つの磁場ミラーによって閉じ込められていることが分かる。

ここで比較のため、一対のミラーコイルのプラズマ下流側のそれを取り除いた、通常の磁場発散型 ECR プラズマのプラズマ特性も調べた。その構成を Fig.3-4 に示す。Fig.3-5はこの場合のプラズマパラメータの軸方向分布を示す。軸方向分布のデータを得るとき、 $1.3 \times 10^{-2}$ Pa のガス圧力では放電が維持できなかったために、ガス圧力としては  $2.7 \times 10^{-2}$ Pa まで上昇して測定を行った。プラズマパラメータは  $z=0$ cm、すなわちプラズマの上流側で最大値を示すとともに電子温度やプラズマ密度はミラー閉じ込めの場合より大いに低くなっていることが分かる。この結果から、ミラー閉じ込め型

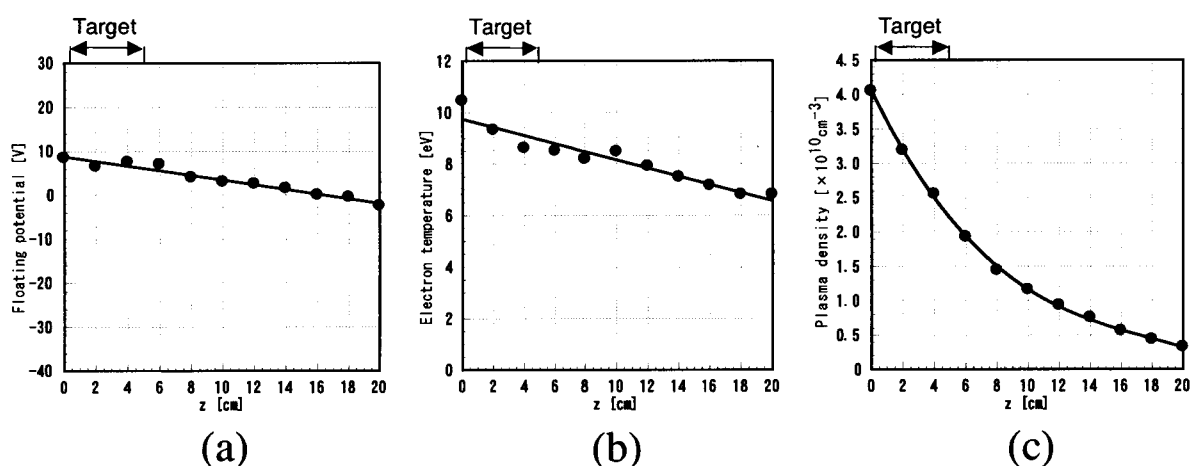


Fig.3-5 Axial distribution of (a) floating, (b) electron temperature and (c) plasma density for  $P_{rf}=0\text{W}$ ,  $P_{\mu}=100\text{W}$  and  $p_0=2.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$  for divergence-type ECR plasma.

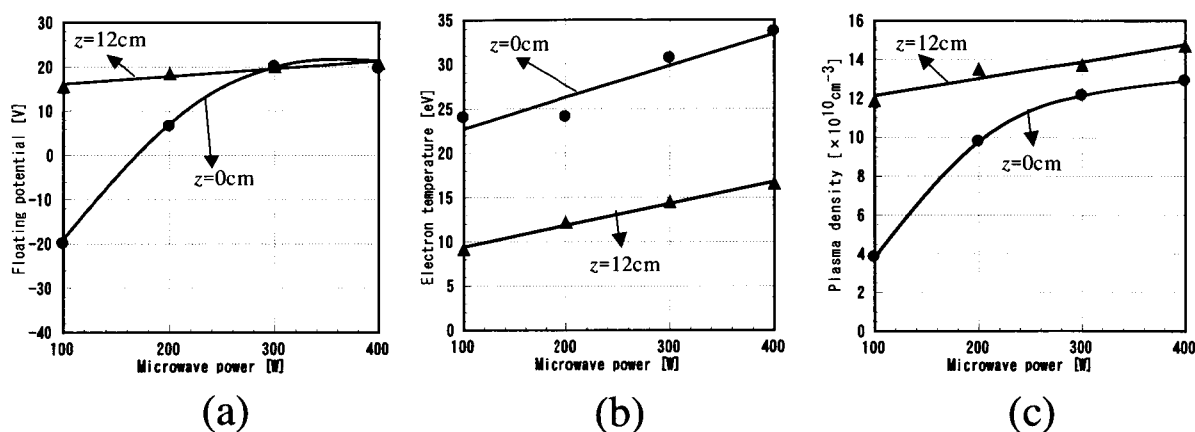


Fig.3-6 Variation of (a) floating potential, (b) electron temperature and (c) plasma density as a function of microwave power for  $P_{rf}=0\text{W}$  measured at  $z=0$ cm and at  $z=12$ cm.

ECRプラズマは発散型ECRプラズマに比べて、低いガス圧力でより効率よく密度の高いプラズマを安定に維持できるプロセスであるといえることができる。

Fig.3-6はミラー閉じ込め型の場合のミラー磁場中心 ( $z=0\text{cm}$ ) およびECR位置近傍 ( $z=12\text{cm}$ ) における  $V_f$ ,  $T_e$ ,  $N_e$  のマイクロ波パワー ( $P_\mu$ ) 依存性を示す。 $P_\mu$  の増加に従って、プラズマパラメータは増加傾向を示しているが特に、ミラー磁場中心付近 ( $z=0\text{cm}$ ) においてはその変化の割合が大きいことが分かる。このことは、ミラー磁場中心付近で効率良くプラズマが閉じ込められながら電子加熱が行われていることを示している。

Fig.3-7は、同じ条件での発光分光測定の結果を示す。図において縦軸はAr IIとAr I線強度の比を表すが、これはArプラズマの電離の割合を定性的に示すものである。図から明らかのように、マイクロ波パワーとともにこの比が増加している。すなわち、マイクロ波パワーの増加は効率よくArガスの電離を促進していて、Fig.3-6のデータとよい対応をしていることが分かる。

Fig.3-8は酸素の混合比を変化させたときの  $T_e$  とイオン飽和電流 ( $I_s$ ) の変化を示す。図に示すように、酸素を混合してもプラズマパラメータはあまり変化していない。

成膜において基板加熱は行ってはいないが基板は成膜中、プラズマに曝される。そのため、Fig.3-9に示すようにマイクロ波パワーが増加するにつれて基板温度も多少上

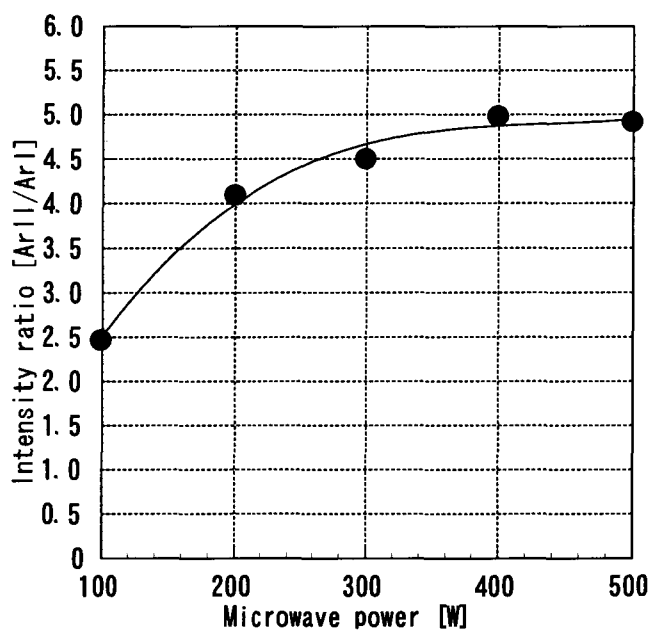


Fig.3-7 Variation of the intensity ratio of ArII line at 476.5nm to ArI line at 451.1nm as a function of microwave power for  $P_{rf}=0\text{W}$ .

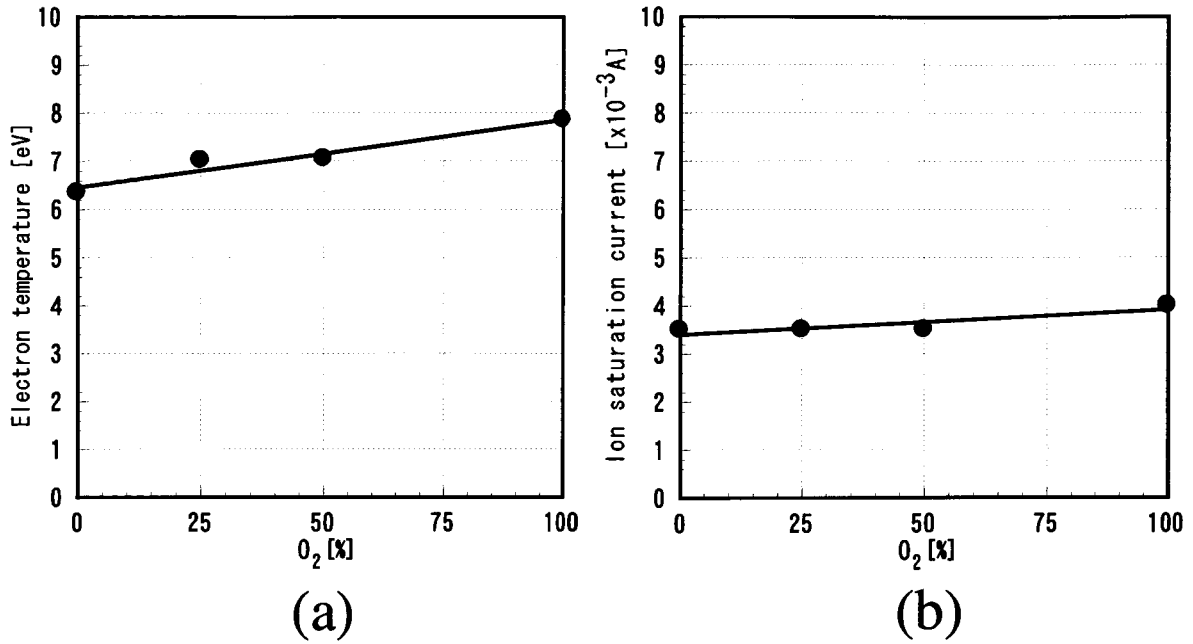


Fig.3-8 Variation of (a) electron temperature and (b) ion saturation current as a function of oxygen partial pressure for  $P_\mu=100W$   $P_{rf}=0W$  measured at  $z=12cm$ .

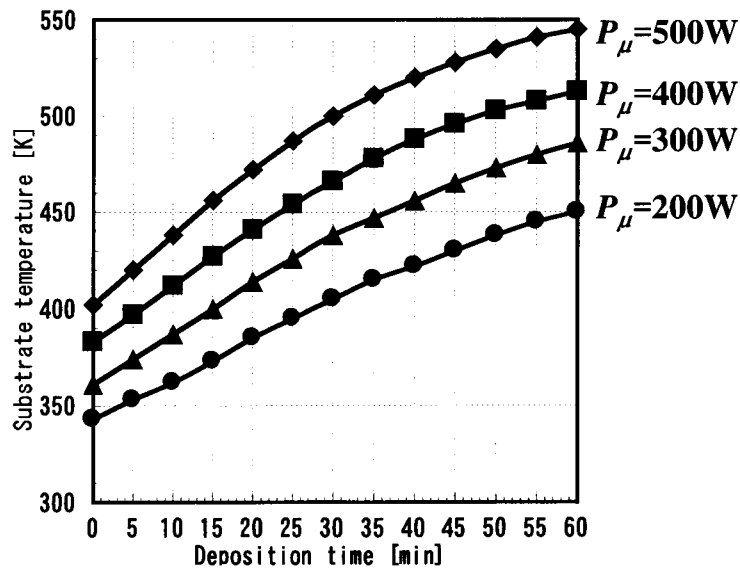
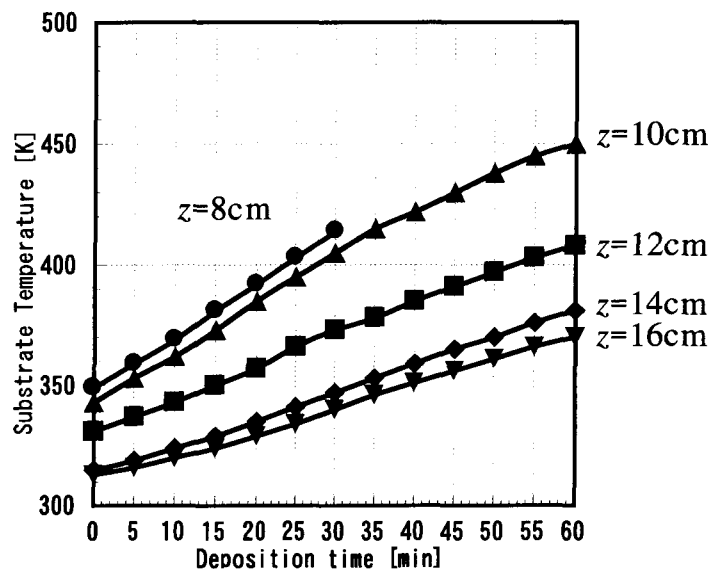


Fig.3-9 Variation of the substrate temperature as a function of deposition time for various microwave powers at  $z=10cm$  for  $P_{rf}=100W$ .



昇している。本研究では SrTiO<sub>3</sub> の低温合成を目的としているため、500K 以下である  $P_{\mu}=200\text{W}$  や  $300\text{W}$  以下で成膜することが好ましい。

**Fig.3-10** は  $z$  を変化させた場合の成膜中における基板温度の変化を示している。ミラーで閉じ込められた高密度 ECR プラズマの中心 ( $z=0\text{cm}$ ) に近い  $z=8\text{cm}$  からプラズマ下流側、すなわち  $z$  が増加するに従い、 $z=16\text{cm}$  で約 70K 程度の低下が見られた。基板温度の上昇は主にプラズマフラックスによる加熱である。



**Fig.3-10** Variation of the substrate temperature as a function of deposition time for various distances between the target and the substrate for  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=100\text{W}$ .

### 3.3 ECRプラズマに及ぼすスパッタリングターゲットに印加される RF パワーの影響

ミラー閉じ込め型の装置で発生した ECR プラズマにおいて、スパッタリングターゲットに RF パワーを印加し、それが ECR プラズマに影響を及ぼすかどうかについて調べた。

**Fig.3-11** は RF パワーを印加 ( $P_{rf}=100\text{W}$ ) したときと、しないときのイオン飽和電流 ( $I_i$ ) の軸分布を示す。これは 2 章で説明したプローブに流入するイオン電流であり、プラズマ密度に比例する。図から分かるように、 $0\text{cm}<z<20\text{cm}$  の範囲において RF パワー

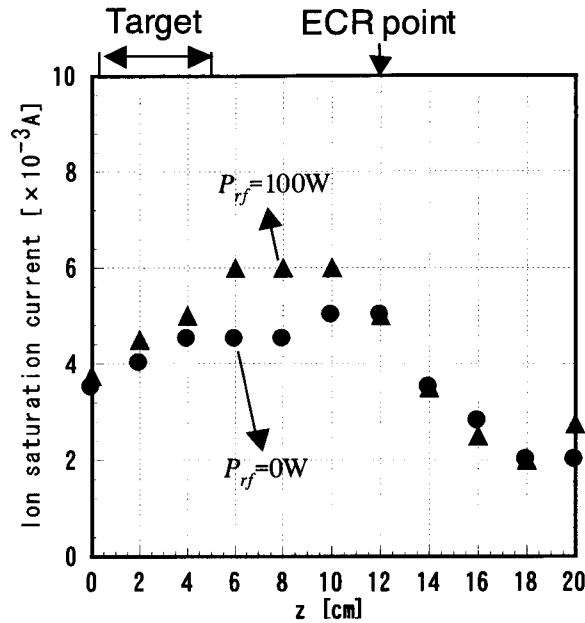


Fig.3-11 Axial distribution of the ion saturation current for  $P_{rf}=0W$ ,  $P_{rf}=100W$  and  $P_{\mu}=100W$ .

の印加によってプロファイルにあまり大きな変化は見られず、特に基板を置く位置付近 ( $z \sim 12\text{cm}$ ) ではRFパワーの印加の如何に関わらず、値もほとんど変化していないことが分かる。このことは、RFパワーの印加によってECRプラズマからの基板へのイオンフラックスがあまり影響されないことを意味している。さらに、RFパワーを変化させた場合のイオン飽和電流 ( $I_i$ ) と発光強度比の測定の結果についてFig.3-12に示す。この場合も、イオン飽和電流 ( $I_i$ )、発光分光強度比 ( $\text{ArII}/\text{ArI}$ ) の両方ともほとんど変化していないことが分かる。

次に、印加したRFパワーが実際スパッタリングターゲットに、どの程度の負のセルフバイアス電圧を発生させるかを、高圧プローブを用いて測定した。Fig.3-13は、RFパワーを100W加えたときのRF電圧 (peak-to-peak RF voltage;  $V_{rf}$ )、セルフバイアス電圧 (self-bias voltage;  $V_s$ ) の  $P_{\mu}$  依存性を示している。 $P_{\mu}$  の増加につれて  $V_{rf}$  は減少し、 $V_s$  は浅くなっている。ちなみに、Fig.3-6の結果から、マイクロ波パワーの増加に従ってプラズマ密度が増加している。そして、スパッタリングターゲット表面に形成されたRFシース (RF sheath) の厚さ ( $t_s$ ) は以下の式<sup>3)</sup>、

$$t_s \sim \left( \frac{4\sqrt{2\varepsilon}}{9} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{50}{27} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_D \left( \frac{V_{rf}}{2T_e} \right)^{\frac{3}{4}} \sim \frac{V_{rf}^{\frac{3}{4}}}{N_e^{\frac{1}{2}} T_e^{\frac{1}{4}}}, \quad (3.1)$$

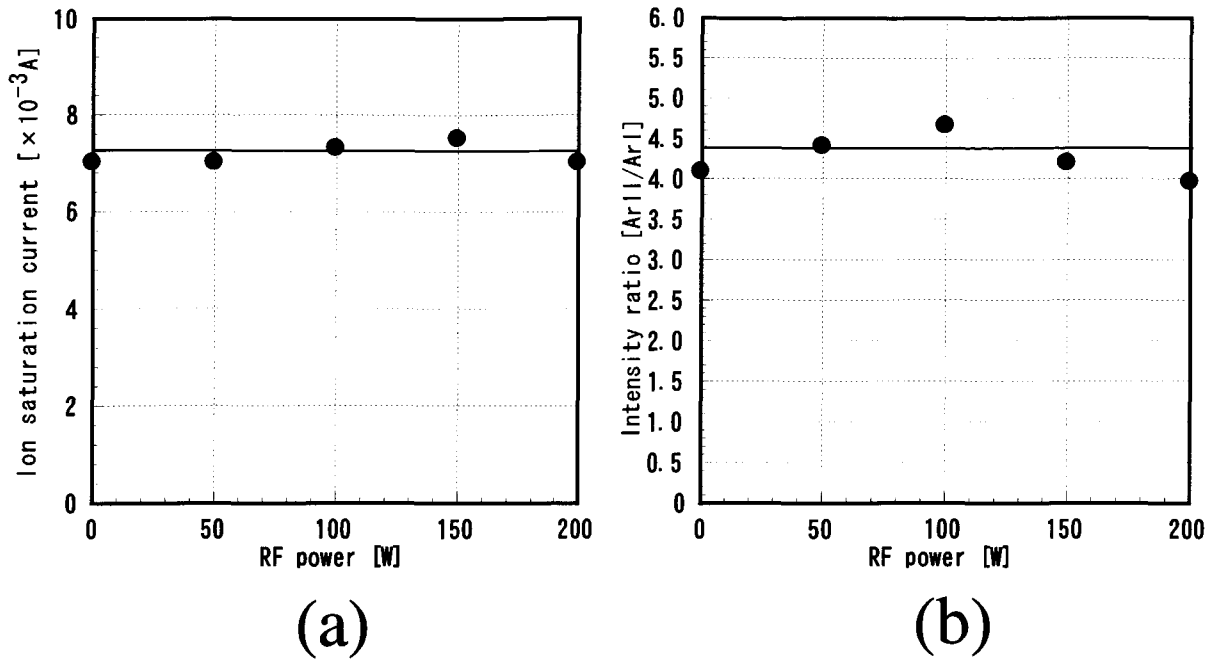


Fig.3-12 Variation of (a) the ion saturation current at  $z=12\text{cm}$  and (b) the intensity ratio of ArII line at 476.5nm to ArI line at 451.1nm as a function of RF power for  $P_{\mu}=300\text{W}$ .

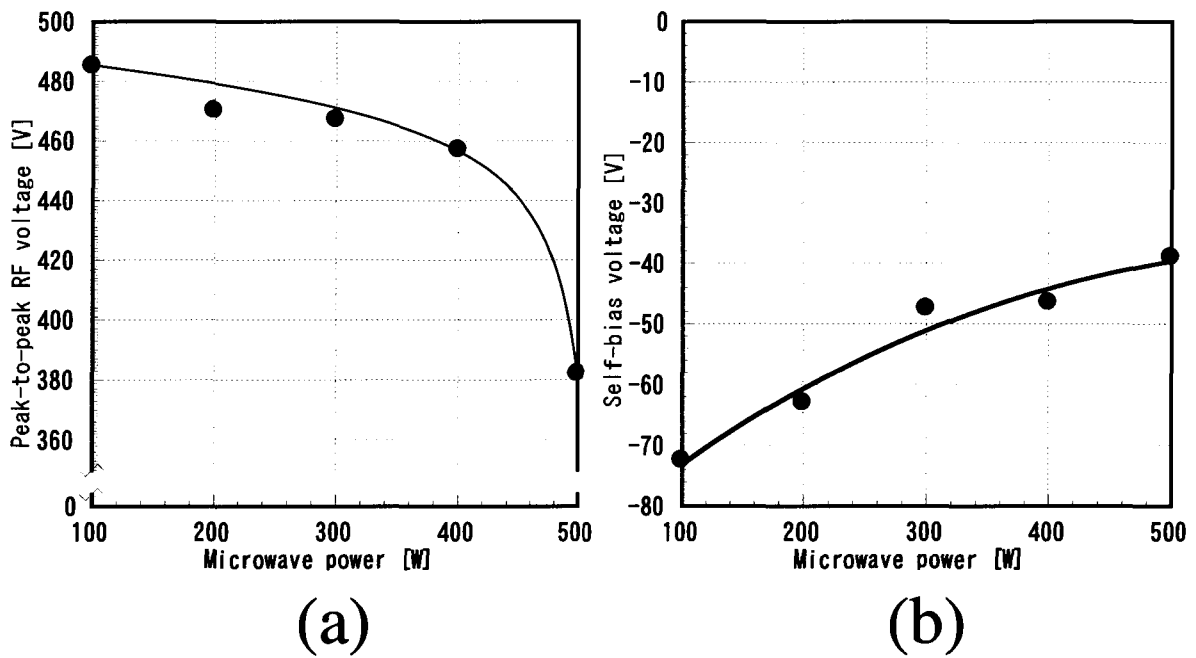


Fig.3-13 Variation of (a) peak-to-peak voltage and (b) self-bias voltage as a function of microwave power for  $P_{rf}=100\text{W}$ .

$\epsilon$ : 誘電率,

$$\lambda_D: \text{デバイ長} \left( \lambda_D = \frac{kT_e \epsilon_0}{(N_e e^2)^{\frac{1}{2}}} \right).$$

で表されるので、 $N_e$ が増えると $t_s$ が減少することが分かる。ここで、デバイ長とは荷電粒子群が電氣的に中性と見なせる最小の空間的距離をいう<sup>4)</sup>。RFシースは誘電体と見なせるので、RFシースの厚さの減少は、

$$C_s \propto \frac{1}{t_s} \quad (3.2)$$

の関係から、RFシースのキャパシタンス $C_s$ を増大させる。すると、キャパシタンスの増大は、

$$V_{rf} \propto \frac{1}{C_s} \quad (3.3)$$

の関係より、RFシースにかかる電圧 $V_{rf}$ を減少させ、結果としてFig.3-13のようにセルフバイアス電圧を減少させることになる。

さらに、一定の $P_\mu$ でECRプラズマを生成した際の $V_s$ の $P_{rf}$ 依存性をFig.3-14に示す。図から明らかなように、 $P_{rf}$ の増加によって負に大きい $V_s$ が発生していることが分かる。

以上の結果から、200WまでのRFパワー印加はマイクロ波によって形成されたECR

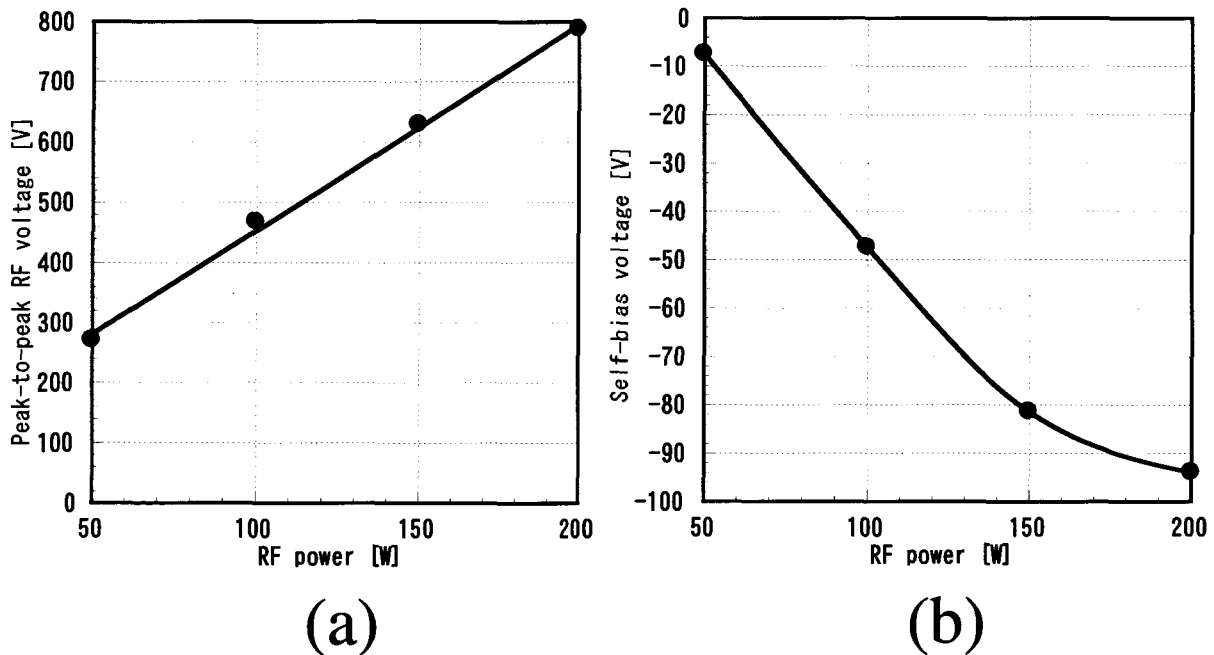


Fig.3-14 Variation of (a) peak-to-peak voltage and (b) self-bias voltage as a function of RF power for  $P_\mu=300\text{W}$ .

プラズマにほとんど影響を与えないことが明らかとなり、プラズマ中のイオンフラックスは主としてマイクロ波パワーによって制御でき、それと独立にスパッタ粒子のフラックスをRFパワーで制御できることが分かった。

さて、マイクロ波パワーによって生成されたプラズマの密度を $N_{mw}$ 、RFパワーによって生成されたプラズマの密度を $N_{rf}$ としたとき、

$$N_{mw} \gg N_{rf} \quad (3.4)$$

であればRFパワーの影響が無視できる。この問題については、ECRプラズマ中で、 $10^{18} \text{cm}^{-3}$ という低い密度の場所に置かれた基板にRFパワーを印加した場合の、ECRプラズマに及ぼすRFパワーの影響について、大津らが報告している<sup>3)</sup>。それによると、RFパワーの印加によって基板上に形成されたシースの振動により、反発する電子が、速度( $v_s$ )を持った質量無限大と見なしたシースと弾性正面衝突をすると仮定<sup>4)</sup>すると、電子の速度( $v_r$ )は運動量保存則から次式のように表される。

$$v_r = -v_i + 2v_s, \quad (3.5)$$

$v_i$ : シースに進入するときの電子の速度。

また、RFパワーによる放電を維持するための条件として、 $v_i$ と $v_s$ の大きさは実験的に同じオーダーであることが示されており<sup>6)</sup>、次のように仮定する。

$$2v_s = v_i. \quad (3.6)$$

振動するシースの最大の厚みを $t_s$ とすると、シースは、 $t_s$ の距離を時間 $\tau$ で運動していると考えることができる。時間 $\tau$ はおよそ、

$$\tau \approx \frac{T}{4} = \frac{1}{4f}, \quad (3.7)$$

$T, f$ : RF電場の周期および周波数 [s, Hz].

と表されるので<sup>7)</sup>、シースの速度 $v_s$ は、

$$v_s = 4t_s f \quad (3.8)$$

と表される。

一方、 $t_s$ はLiebermanによってChild-Langmuirの式の修正解<sup>8,9)</sup>として求められている。そして、(3.6)に(3.1)、(3.8)を代入すると、RFパワー ( $f=13.56\text{MHz}$ ) によって生

成されたプラズマの密度が次式のように表される。

$$N_{rf} \sim \frac{10^4}{\sqrt{2}} (13.56)^2 \left( \frac{V_{rf}}{T_e} \right)^2 . \quad (3.9)$$

Fig.3.15 に、(3.9) を用いて表した  $V_{rf}/T_e$  に対する  $N_{rf}$  を実線で、また、本研究で得られた  $V_{rf}=800V$  ( $P_{\mu}=300W$ ,  $P_{rf}=200W$ )、 $T_e=25eV$  における  $N_{rf}$  の計算値を○印で示す。本研究では大津らの研究と違って、スパッタリングターゲットはミラー磁場の磁力線と平行であるが、磁力線の影響を無視して上記の結果を利用している。そして、(3.9) を用いると、RF パワー ( $P_{rf}=200W$ ) によって生成されるプラズマ密度 ( $N_{rf}$ ) は約  $2.4 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$  となる。然るにマイクロ波パワー ( $P_{\mu}=300W$ ) によって得られたプラズマ密度 ( $N_{mw}$ ) は約  $1.0 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  であるので、RF パワーが ECR プラズマにほとんど影響を及ぼさないうえ、RF バイアスとしてのみ振舞う関係 (3.4) 式が成り立つ。

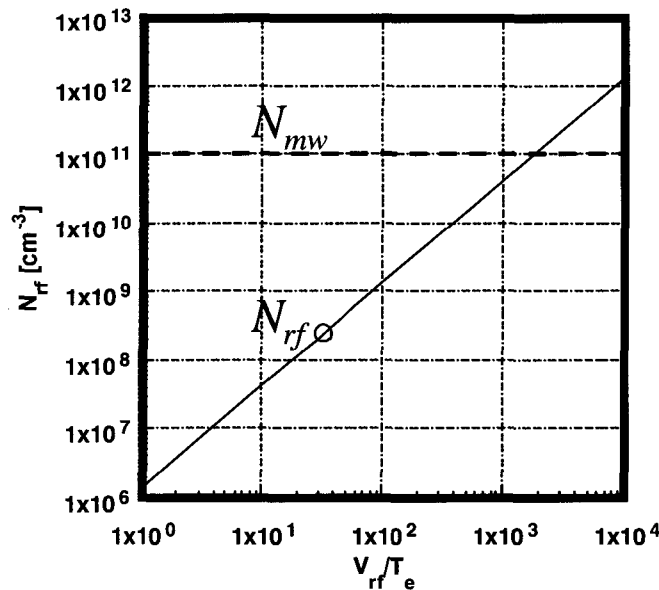


Fig.3-15 RF plasma density as a function of  $V_{rf}/T_e$  according to equation (3.9).

### 3.4 まとめ

高品質で結晶性の良い  $\text{SrTiO}_3$  薄膜を成膜するために我々のグループが開発したミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング装置を利用し、まずそのプラズマ特性を明らかにした。

この章で明らかとなった知見は以下の通りである。

- (1) 本研究で利用したミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング装置は $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ という非常に低い圧力でも、 $1.2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ もの高密度プラズマを容易に、しかも安定して生成できることが明らかとなった。また、プラズマパラメータは軸方向に不均一な空間分布を有していることが明らかとなった。イオンはミラー中心である $z=0 \text{cm}$ では約70eVの軸方向の並進エネルギーを有しているが、成膜位置である $z=10 \text{cm}$ では約30eVのエネルギーまで減速されることが明らかとなった。電子温度はミラー中心で最大値約25eV、プラズマ密度はECR近傍である $z=12 \text{cm}$ で最大値 $1.2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ を示すことが明らかとなった。
- (2) 通常の磁場発散型ECRプラズマでは、 $2.7 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 以上のガス圧でなければプラズマを放電することができなかった。また、電子温度やプラズマ密度もミラー中心でのみ最大値を示し、それぞれ10eV、 $4.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$ 程度しか得られなかった。
- (3) スパッタリングターゲットに印加したRFパワーはECRプラズマに、ほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。このことにより、プラズマ中のイオンフラックスエネルギーとスパッタ粒子フラックスエネルギーを独立のパラメータとして制御できることが明らかとなった。

## <参考文献>

- 1) B. Panda, A. Dhar, G. D. Nigam, D. Bhattacharya and S. K. Ray; *J. Appl. Phys.*, **83** (1998) 1114.
- 2) J. R. Belsick and S. B. Krupanidhi; *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 6851.
- 3) Y. Ohtsu, Y. Okuno and H. Fujita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 2873.
- 4) 堤井信力; プラズマ基礎工学－増補版－, (内田老鶴圃, 1986).
- 5) D. Vendar and R. W. Boswell; *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **PS-18** (1990) 725.
- 6) V. A. Godyak and R. B. Piejak; *Proc. 20th Int. Conf. Phenomena in Ionized Gases*, eds. V. Palleschi and M. Vaselli (Institute of Atomic and Molecular Physics, Pisa, 1991) Vol.5, p. 1075.
- 7) Y. Okuno, Y. Ohtsu and H. Fujita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 1194.
- 8) M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg; *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley Interscience, New York, 1994) Chap. 11.
- 9) M. A. Lieberman; *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **PS-16** (1988) 638.



## 第4章 高品質 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜合成

### 4.1 まえがき

前章ではSrTiO<sub>3</sub>薄膜の低温合成において、ミラー閉じ込め型ECRスパッタリング装置を開発し、そのプラズマパラメータをシングルプローブ法ならびに発光分光法を用いて検討した。そして、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングが他のスパッタリングプロセスのみならず、通常の発散型ECRプラズマスパッタリングと比較してもより低いガス圧で高励起・高密度のプラズマを形成できることが確認できた。さらに、スパッタリングターゲットに印加したRFパワーは、ECRプラズマにほとんど影響を及ぼさず、プラズマ中のイオンフラックスとスパッタ粒子フラックスを独立のパラメータとして制御できることが明らかとなった。

次に、我々はミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング装置を用いてSrTiO<sub>3</sub>薄膜を、Si基板ならびにPt多層膜基板上に成膜した。本研究で成膜するSrTiO<sub>3</sub>はキャパシター材料であるため、膜とSi基板の間にPtのような電極層を形成する必要がある。しかし一方で、Si単結晶はその物性が最も知られた材料の1つであるため、Si基板上に直接成膜することは、薄膜の結晶性などの材料特性を評価する上で基準となり、さらに測定系の誤差の補正等にも使うことができ、膜の評価を簡便にしてくれる。

本章では、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングを用いて基板加熱なしでSi基板上ならびにPt多層膜基板上にSrTiO<sub>3</sub>の成膜を試み、主に膜の結晶性、表面形態に及ぼすプラズマパラメータの影響、さらに結晶性に及ぼすプラズマ中の酸素混合効果およびイオンフラックスの効果を調べた結果について述べる。

### 4.2 Si基板上への成膜

前章において、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングにおけるプラズマ特性について明らかにし、低いガス圧力 ( $1.3 \times 10^{-2}$ Pa) でも高密度 ( $1.0 \times 10^{11}$ cm<sup>-3</sup>) のプラズマを形成できることが明らかとなった。本章では、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング装置を用いて、 $z=10$ cmの位置にSi(100)基板をセットして成膜を試みた。

Fig.4-1に、Arプラズマ中で作成したSrTiO<sub>3</sub>膜の成膜速度の $P_{\mu}$ ならびに $P_{rf}$ 依存性を

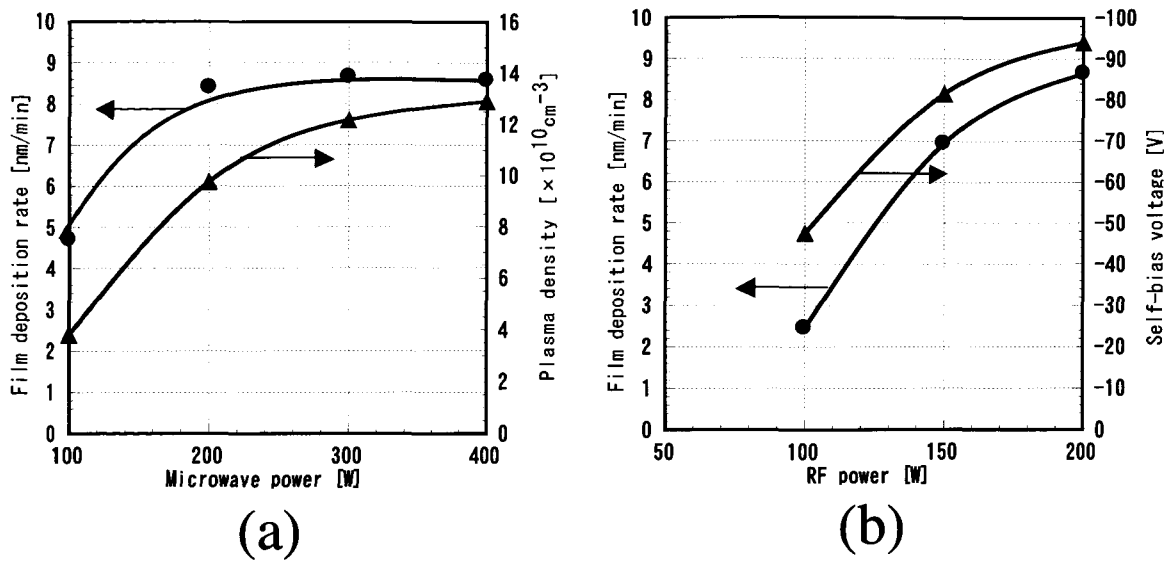


Fig.4-1 Variation of the film deposition rate as a function of (a) microwave power for  $P_{rf}=200\text{W}$  and (b) RF power for  $P_{\mu}=300\text{W}$ .

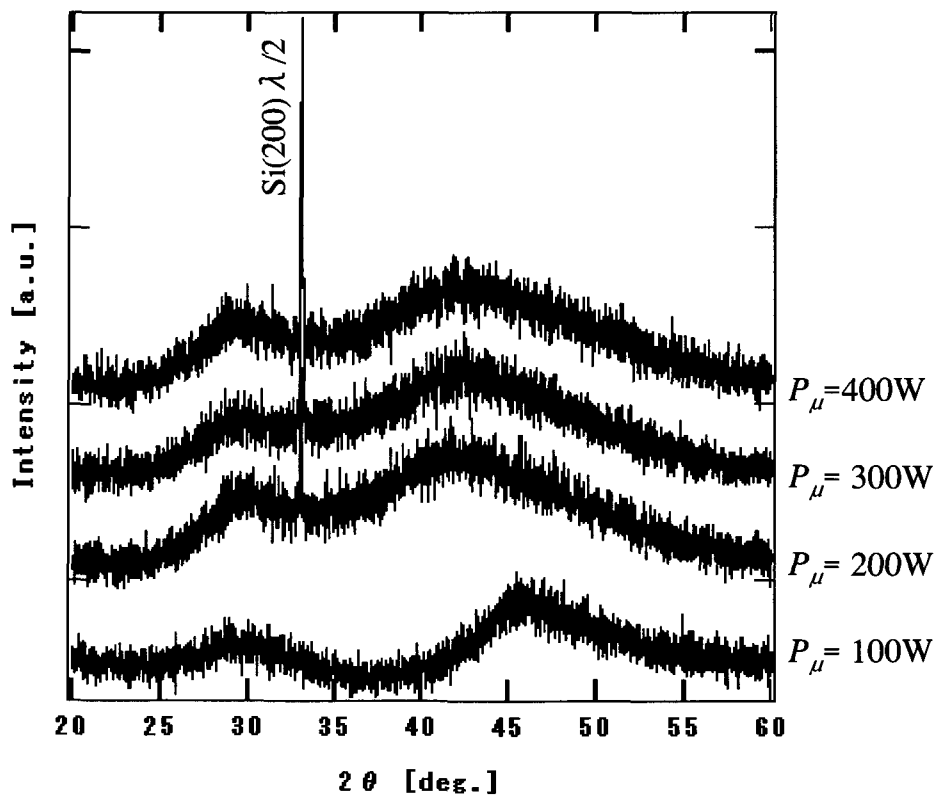


Fig.4-2 XRD patterns of as-deposited Sr-Ti-O films on Si substrates with various microwave powers at  $z=10\text{cm}$  and  $P_{rf}=200\text{W}$ .

示す。成膜速度は200W以上の $P_{\mu}$ に対しては顕著な増加は見られなかった。一方、 $P_{rf}$ の増加に対しては顕著に成膜速度が増加しており、 $P_{\mu}=300\text{W}$ 、 $P_{rf}=200\text{W}$ で9.5nm/minという成膜速度が得られた。

Fig.4-1には同時に $z=0\text{cm}$ における $N_e$ と $V_s$ の変化も示してある。これによると、成膜速度の $P_{\mu}$ 依存性はスパッタリングターゲット付近である $z=0\text{cm}$ における $N_e$ の $P_{\mu}$ 依存性と非常に類似した傾向を示していることが分かる。一方、成膜速度の $P_{rf}$ 依存性は、スパッタリングターゲットにおける $V_s$ の変化と非常に類似した傾向を示していることが分かる。これは、プラズマ中のイオンフラックス量はマイクロ波パワーに依存し、スパッタ粒子フラックス量はRFパワーに依存することを示す。

MatsuokaとTohnoは $P_{\mu}$ の増加とともに成膜速度が単調に増加したことを報告しており、我々の結果も同様である。しかし、我々の結果では、成膜速度が $P_{\mu}$ と同じくらい $P_{rf}$ の変化に対して敏感であることは、成膜におけるプラズマイオンの役割を独立に制御できて大変好都合である。

Fig.4-2は、Arのみのプラズマ中で $P_{\mu}$ を100Wから400Wまで変化させて60min成膜したas-depo膜のXRDプロファイルを示す。膜厚はFig.4-1でも分かるように、300～500nm程度であるので $\theta$ -2 $\theta$ 法でのXRD測定を行った。図から明らかなように、100W

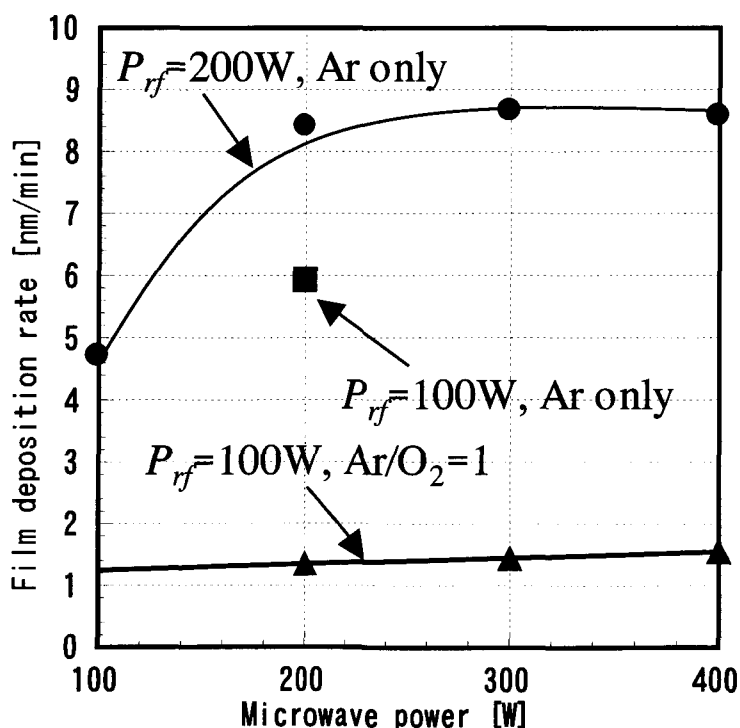


Fig.4-3 Variation of the film deposition rate as a function of microwave power for various deposition conditions at  $z=10\text{cm}$ .

から 400W におけるマイクロ波の投入において、いずれも  $\text{SrTiO}_3$  からの回折ピーク (STO) は得られず、結晶性の良好な膜は得られていない。 $P_\mu=200\text{W}$  で  $2\theta=33^\circ$  に見られるピークは Si 基板からのものである。Si(100) 基板に  $\text{Cu-K}\alpha$  線を用いた場合に現れることがあるこの回折角は、禁制回折であるが、X 線の多重回折効果によるものである<sup>2)</sup>。

次に、放電ガスに酸素を混合すると、Fig.4-3 に示すように成膜速度は減少した。これは酸素イオンのスパッタ率がアルゴンイオンのスパッタ率より低いためである<sup>3)</sup>。Fig.4-4 に、 $\text{Ar/O}_2$  混合プラズマ中で  $z$  を変化させた場合の成膜速度の変化を示す。Fig.3-2(c) の変化にほぼ対応して、プラズマ密度の高いところでは  $1.9\text{nm/min}$  の成膜速度を示し、密度が低いプラズマ下流側に行くに従い線形的に成膜速度は減少し、たとえば  $z=16\text{cm}$  で  $0.5\text{nm/min}$  の成膜速度を示した。

一般に、本研究で使用したような化合物をスパッタリングした場合、スパッタされ

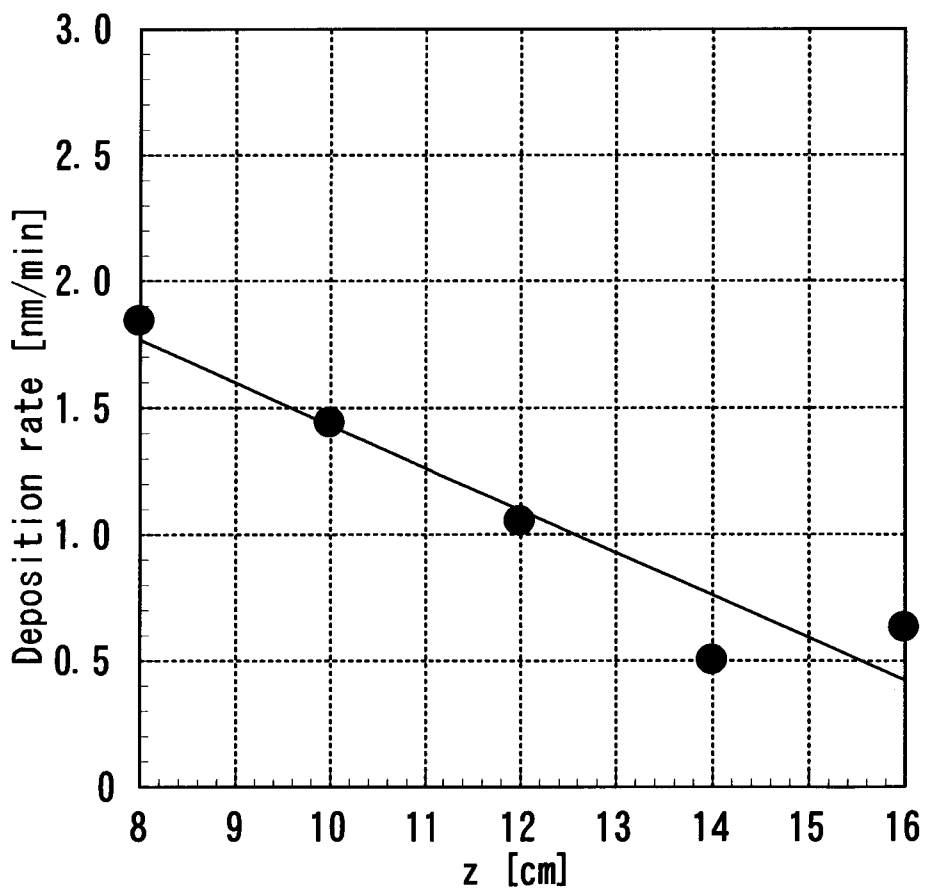
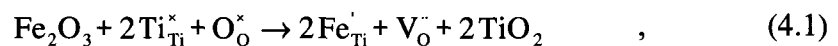


Fig.4-4 Variation of the deposition rate as a function of the distance between the target and the substrate for  $P_\mu=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar/O}_2=1$ .

たターゲットの表面および形成された薄膜の組成比は、もとのスパッタリングターゲットの組成比と異なる<sup>4)</sup>。これは構成元素それぞれのスパッタリング率が異なり、表面組成が変化する、いわゆる選択スパッタリングと呼ばれる現象によるものである<sup>5)</sup>。よって、本研究でも Sr-Ti-O 膜の組成の最適化を行う必要がある。

磁場発散型の ECR プラズマスパッタリングで、BaTiO<sub>3</sub> の成膜を行うとき、基板・ターゲット間距離を変化させることで薄膜の組成を変化させている報告があり<sup>6)</sup>、本研究でも同じ方法で Sr-Ti-O 膜の組成の変化を調べた。ここで、組成の変化は RBS を用いて解析したが、初期の実験では、スペクトル中に微量の遷移金属 (Fe、Ni、Cr) が不純物として検出された。ECR プラズマは空間電位が高くないため、チャンバー壁からのスパッタリングは非常に少ないとの報告があり<sup>7)</sup>、本研究での不純物は、基板を固定しているステンレス製の基板ホルダーの再スパッタリングによるものである。

不純物としての Fe、Ni、Cr は Ti サイトに置換することが報告<sup>8)</sup>されており、主として欠陥化学 (Defect Chemistry)<sup>9)</sup> の立場から、不純物が SrTiO<sub>3</sub> の電気特性や電子状態にどのような影響を及ぼすかという議論がなされている。不純物のドーピングは Curie 点 (T<sub>c</sub>) を下げる場合に使われるが、欠点として、Ti-3d と O-2p との結合を弱めて結晶の c/a を減少させ、結果的に Ti の分極を妨げる。特に Fe、Ni は大気中でポストアニーリングしたとき、Kröger-Vink の表記法<sup>10)</sup> を用いた以下のような形で酸素空孔 (V<sub>O</sub>) を形成する。



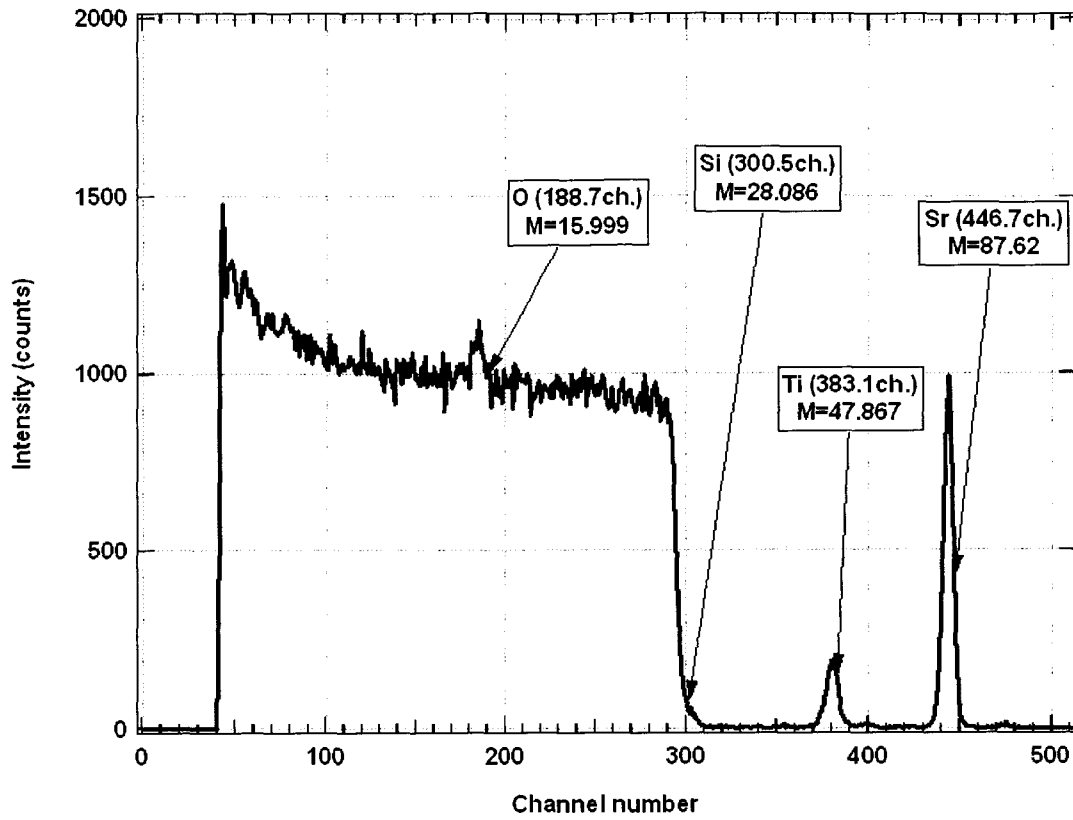
Ti<sub>Ti</sub><sup>×</sup> : Ti サイト中の Ti 原子,

O<sub>O</sub><sup>×</sup> : O サイト中の O 原子,

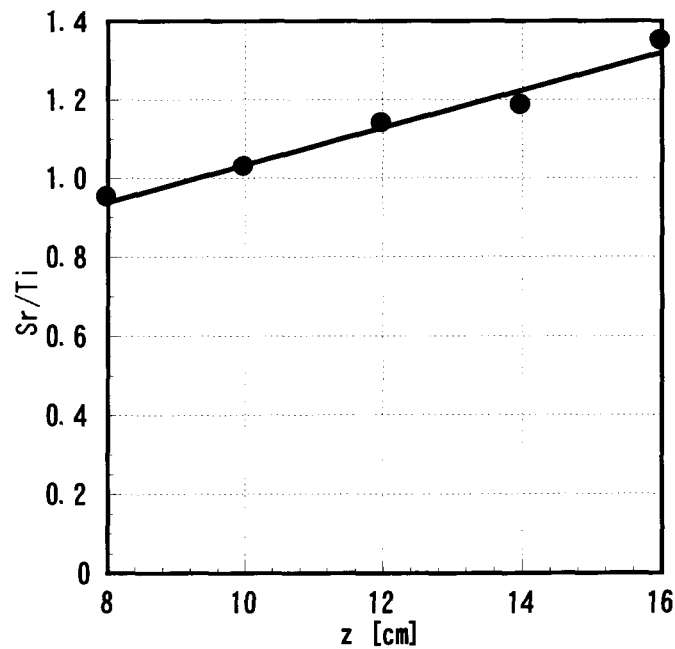
Fe<sub>Ti</sub><sup>·</sup> : Ti サイトに置換した Fe 原子,

Ni<sub>Ti</sub><sup>·</sup> : Ti サイトに置換した Ni 原子.

このような酸素空孔は一般にリーク電流の大きな要因<sup>11)</sup>として挙げられているので、この不純物を膜中から除去するべく、基板ホルダーを Ti 製のものに交換して成膜を行った。その結果、このような不純物は RBS のみならず、XPS による分析でも検出されなくなった。



(a)



(b)

Fig.4-5 Typical RBS spectra of Sr-Ti-O film deposited on Si substrate (a) and variation of film composition ratio of Sr/Ti at various distances,  $z$  between the target and substrate (b) for  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ .

Fig.4-5は、Si基板上でAr/O<sub>2</sub>混合プラズマを用いて成膜し、基板・ターゲット間距離を変化させた場合の、膜のRBS分析の代表的なスペクトルと、得られた組成比(Sr/Ti)を示している。ミラー中心に近い方のz=8cmではSr/Ti<1、すなわちTiリッチの組成を示した。一方、z=10cmではほぼ化学量論的組成(Sr/Ti=1)に一致し、プラズマ下流側に行くに従いSr/Ti>1、すなわちSrリッチの組成を示した。この現象はSrとTiのスパッタ率の相違が原因であると考えられるが、現在のところスパッタ粒子種がSrやTiやOのような原子状なのか、SrO<sub>x</sub>やTiO<sub>x</sub>のような化合物状なのか明らかにはなっていない。しかし、前章の発光分光測定の結果でも述べたように、膜が十分に堆積されているにもかかわらず、SrやTiの発光輝線が検出されなかったことからスパッタ粒子、あるいは膜として堆積される粒子が化合物状である可能性は高いと考えられる。

### 4.3 Si基板上に形成された膜の表面形態

SrTiO<sub>3</sub>膜はデバイスメモリー材としての応用が期待されているので、当然膜の表面状態の平滑性が要求される。そこで、Si基板上に作成されたSr-Ti-O膜表面のAFM観察を行った。

Fig.4-6はArプラズマのみで成膜した膜とAr/O<sub>2</sub>混合プラズマで成膜した膜の三次元AFM像である。Ar/O<sub>2</sub>混合プラズマで成膜した膜の方が、表面の凹凸は大きいことが分かる。これは結晶化に伴う粒成長や各面方位において結晶の成長速度やスパッタ効率も異なるため、結晶化に対応した凹凸の形成が原因であるためである。一方、Fig.4-7はマイクロ波パワーを変化させて成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜の三次元AFM像である。マイクロ波パワーが増加するにつれて膜表面の凹凸が減少していることが分かる。前章でマ

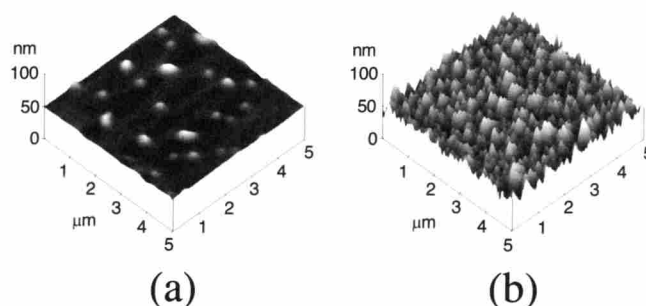


Fig.4-6 AFM 3D images of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on Si substrates at z=10 cm for  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=100\text{W}$ . (a)Ar only and (b)Ar/O<sub>2</sub>=1. (Image size is 5x5 μm<sup>2</sup>)

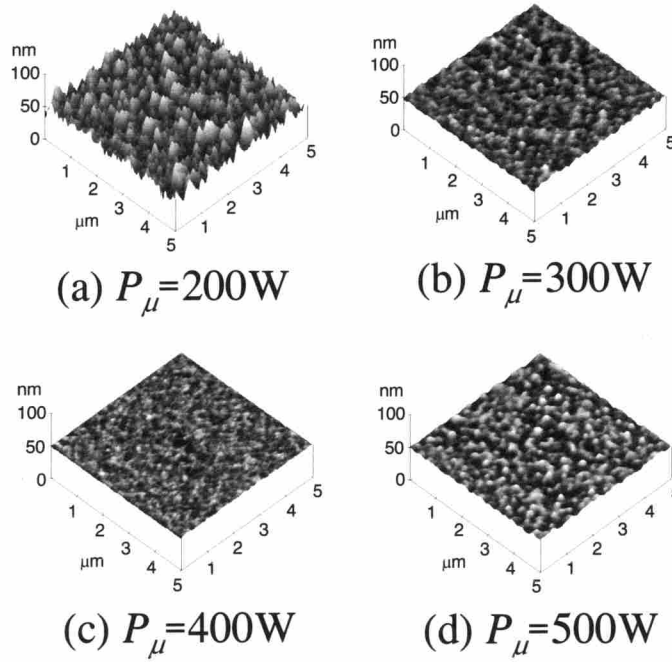


Fig.4-7 AFM 3D images of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on Si substrates at z=10 cm for various microwave power ( $P_{rf}=100\text{W}$ ). (Image size is  $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ )

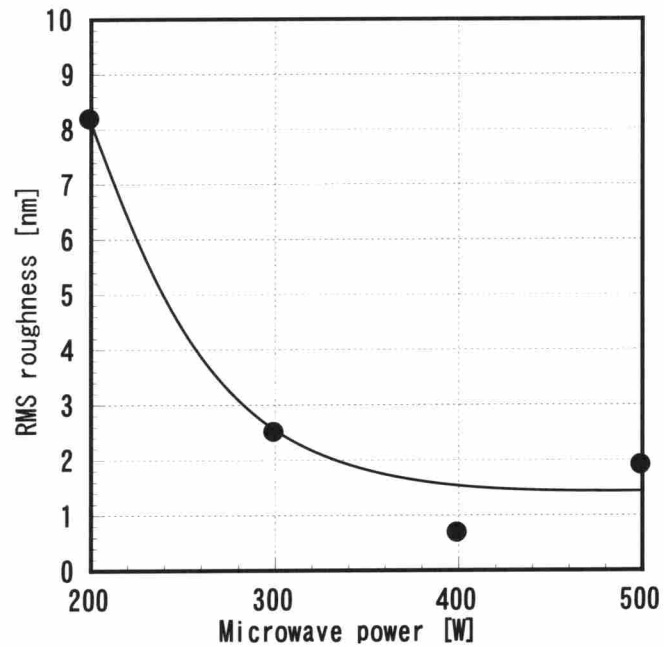


Fig.4-8 Variation of the RMS roughness of SrTiO<sub>3</sub> films on Si substrates as a function of microwave power at z=10cm for  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ .



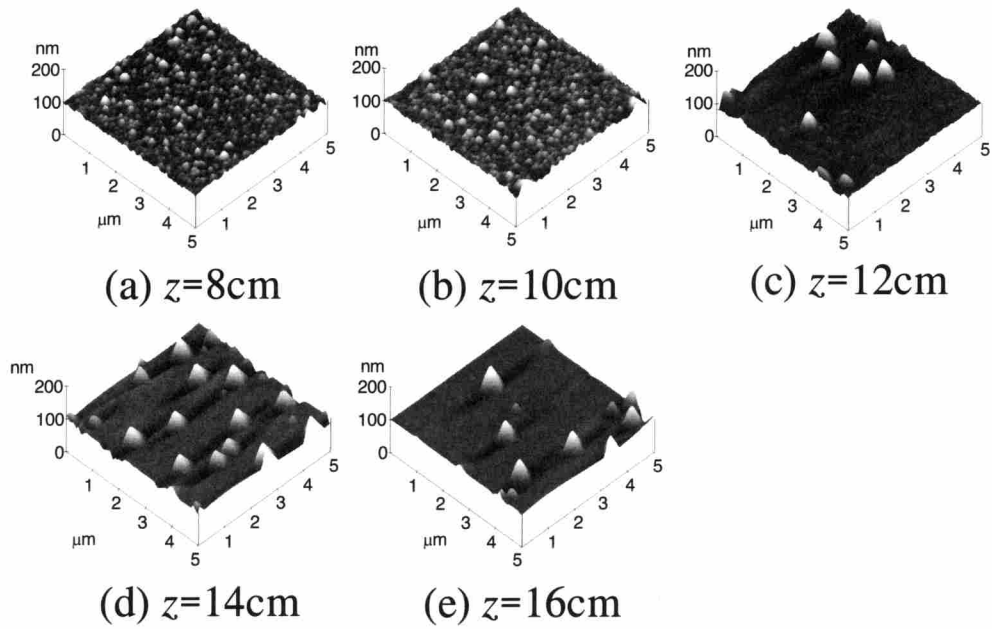


Fig.4-9 AFM 3D images of Sr-Ti-O films deposited on Si substrates at various distances,  $z$  between the target and substrate. (a)  $z=80$  mm, (b)  $z=100$  mm, (c)  $z=120$  mm, (d)  $z=140$  mm and (e)  $z=160$  mm at  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ . (Image size is  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ )

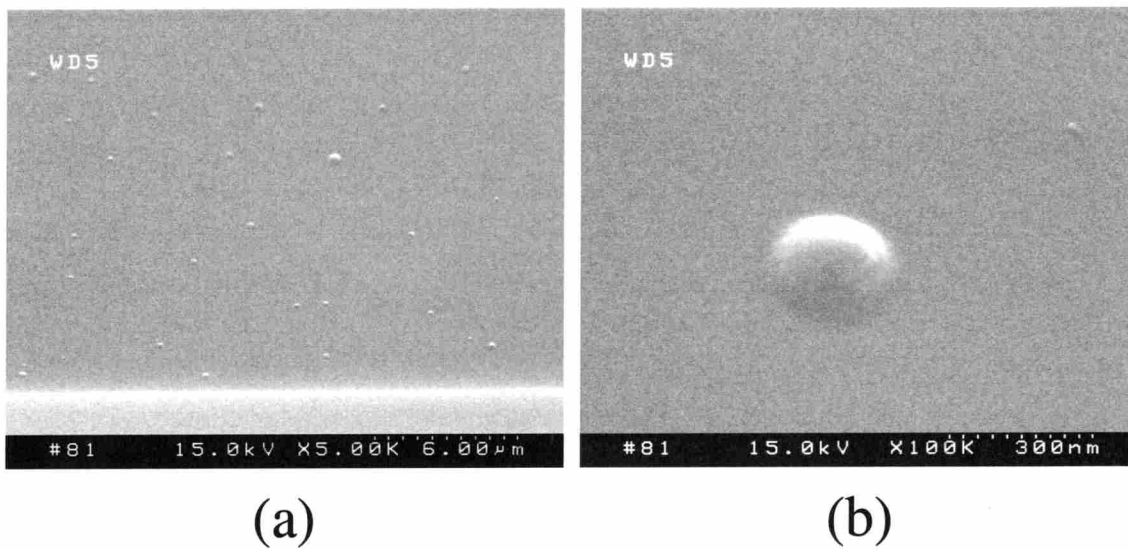


Fig.4-10 FE-SEM images of the hillocks on the surface of Sr-Ti-O film deposited on Si substrate at  $z=16\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ .

マイクロ波パワーの増加はプラズマ密度の増加を促し、基板および膜に照射されるイオンフラックスは増加することを示した。一方、Fig.4-2で同じ $P_{rf}$ のもとでは $P_{\mu}$ が200W以上ではあまり成膜速度が上昇していないことを示した。よってこの凹凸の減少は、イオンフラックスのエネルギー増加のために膜が再スパッタリングされて減少したものであることが分かる。

Fig.4-8は、膜の表面粗さをRMS (Root mean square) で評価した結果である。RMSは平均線 ( $l$ ) から測定曲線 $f(x)$ までの偏差の二乗を平均した値の平方根、すなわち、

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l f(x)^2 dx} \quad (4.3)$$

で定義される<sup>12)</sup>。 $P_{\mu}$ を200Wから500Wまで変化させることで、膜の表面粗さは8nmから2nmまで減少していることが分かる。

Fig.4-9はAr/O<sub>2</sub>混合プラズマ雰囲気中でSi基板上に60min間成膜した膜の三次元AFM像の基板・ターゲット間距離依存性を示す。 $z > 12\text{cm}$ で膜表面に複数の突起物(hillock)が観察されるが、これはAFM像上では縦方向に誇張されていて、実際にはFig.4-10に示したFE-SEM像のような形状をしている。

次に、Fig.4-11はAFMによる膜表面像の軸方向依存性を示す。 $z < 12\text{cm}$ までは一様に膜表面の凹凸が見られるが、 $z = 12\text{cm}$ で急にhillockが現れ、50nm程度まで成長している。また、基板・ターゲット間距離が大きくなってもhillockの状態はほとんど変化していないが、hillock以外の膜表面の凹凸は減少していることが分かる。Fig.4-12はAFMの結果をもとにした基板・ターゲット間距離を変化させた場合のhillockを含まない部分の表面粗さを示す。膜表面は5nm以下の表面粗さを有しており、Si基板・ターゲット間距離が大きくなるにつれて平滑になっていることが分かる。

本研究で観測されたhillockは、形態的には(Pb,Zr)TiO<sub>3</sub> (PZT)の成膜においてPt/Ti基板上で、Pt層の表面上に観察されているもの<sup>13-15)</sup>と類似している。しかし、その場合、高温の基板上でPZTを成膜中に、Pt層の粒界にTi原子が拡散して酸化し、そのTi酸化物によってPt層内に圧縮残留ひずみが生じて、それを緩和するためにPt層表面にhillockが形成されると報告されている。また、基板中のPt層は必ずしも熱平衡状態にないため、 $T_m/2$  ( $T_m$ : 融点、=2043K)ほどの温度で再結晶化が起こる可能性があり、PZTを1000Kほどの温度で成膜した場合、Pt層の再結晶化が起こり、Pt層表面にhillock

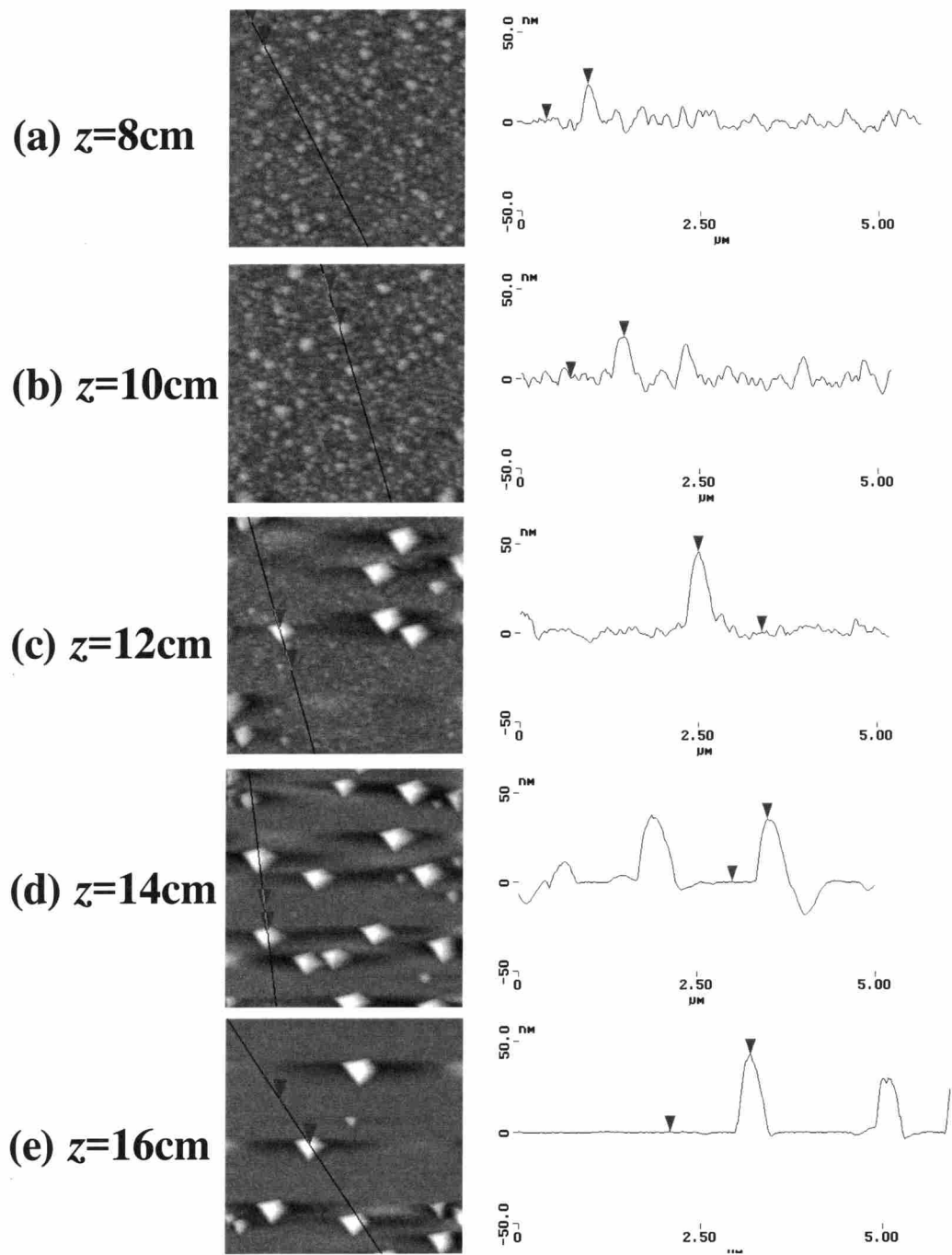


Fig.4-11 AFM images and surface profiles of Sr-Ti-O films deposited on Si substrates at various distances,  $z$  between the target and substrate. (a)  $z=80$  mm, (b)  $z=100$  mm, (c)  $z=120$  mm, (d)  $z=140$  mm and (e)  $z=160$  mm at  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ . (Image size is  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ )

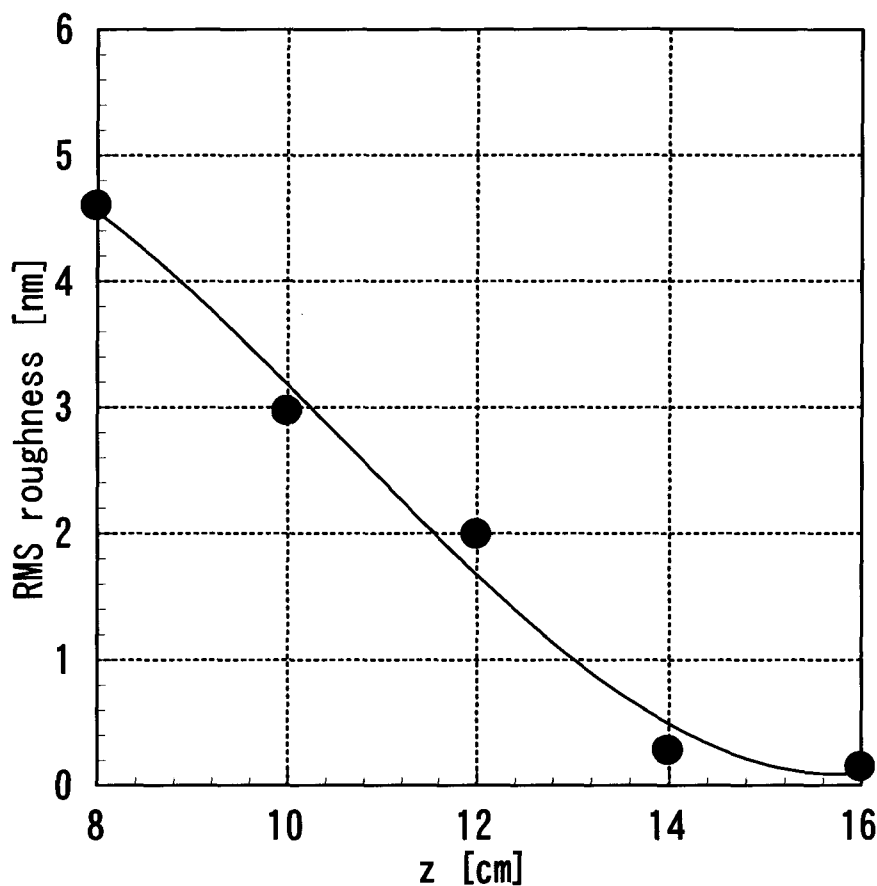


Fig.4-12 Variation of the RMS roughness as a function of the distance between the target and the substrate at  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ .

が生じるとも報告されている。いずれにせよ、Pt層表面上のこのような hillock は PZT の薄膜化の際、ショートの原因となる。

しかし、本研究で観察された hillock は  $\text{SrTiO}_3$  膜の表面上で見られるものであり、下地基板は Si であるので、このような機構では説明できない。Fig.4-13 は  $z=10\text{cm}$  において、成膜時間を変化させた場合の、Si 基板上的  $\text{SrTiO}_3$  膜の三次元 AFM 像である。 $z=10\text{cm}$  での 60min 間の成膜では、hillock は観察されていない。しかし、40min、20min においては、hillock が観察され、特に成膜初期である 20min の方がはっきりと観察される。また、Fig.4-14 に示すように hillock 以外の表面粗さが増加していることが分かる。それゆえ、本研究で観察された hillock は、単結晶である Si 基板の上に成膜した  $\text{SrTiO}_3$  膜の成

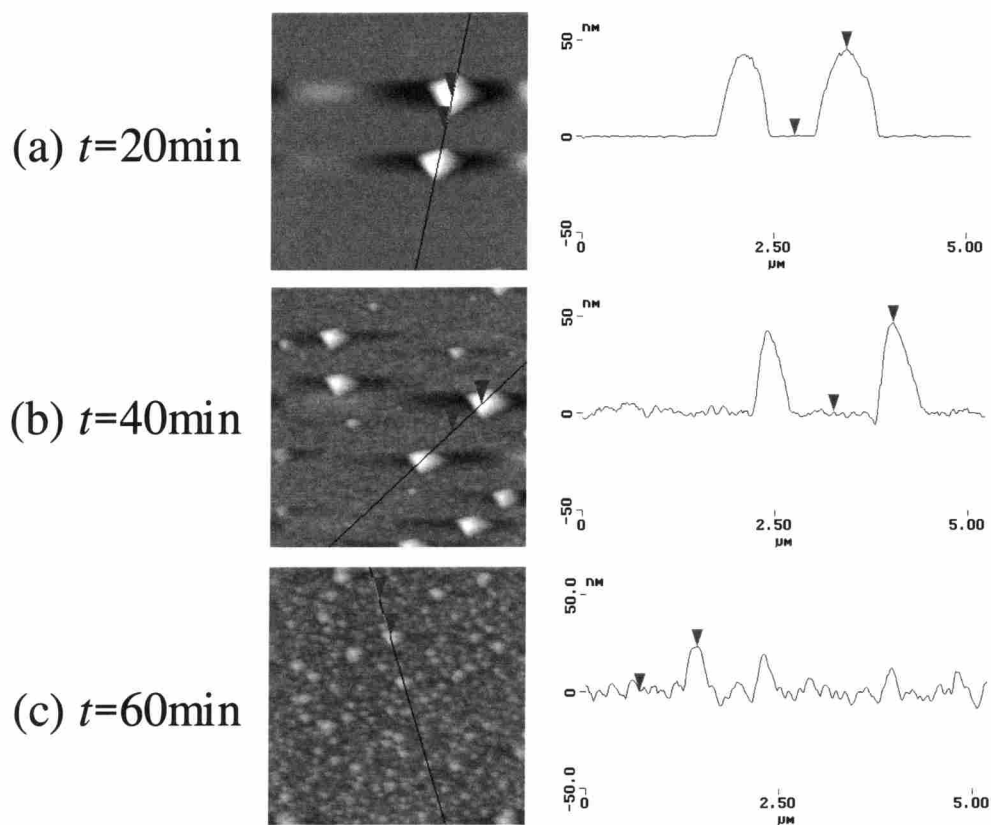


Fig.4-13 AFM images and surface profiles of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on Si substrates at  $z=10\text{cm}$ ,  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$  for various deposition times. (a)  $t=20\text{min}$ , (b)  $t=40\text{min}$ , and (c)  $t=60\text{min}$ . (Image size is  $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ )

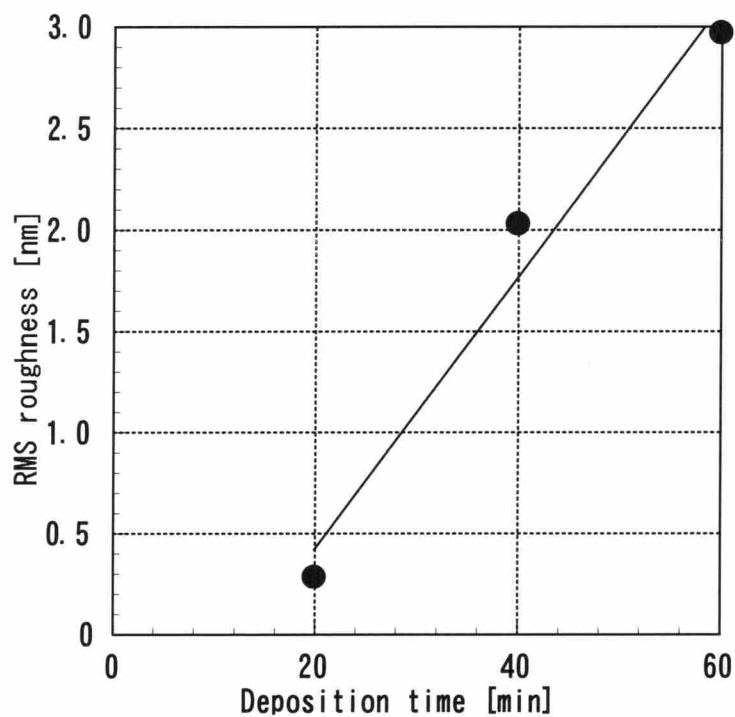


Fig.4-14 Variation of the RMS roughness of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on Si substrates as a function of deposition times at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ .

長過程に起因するものであり、偏析によって形成されたものと考えられるが、詳細な要因は今後さらに検討する必要がある。

#### 4.4 Pt 多層膜基板上への成膜

SrTiO<sub>3</sub> 膜は1章でも述べたように、キャパシターとして応用されるので、下地に電極層が必要である。そこで、本研究では電極部Ptを有するPt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si（多層膜）基板上への成膜も試みた。この基板のSiO<sub>2</sub>層は、薄膜とSi基板との相互拡散を抑制するためのものである。また、Ti層は電極であるPt層とSiO<sub>2</sub>層の密着性を向上するためのものである<sup>16)</sup>。

Fig.4-15は $z=10\text{cm}$  および $z=16\text{cm}$  において多層膜基板上に成膜したSr-Ti-O膜の三次

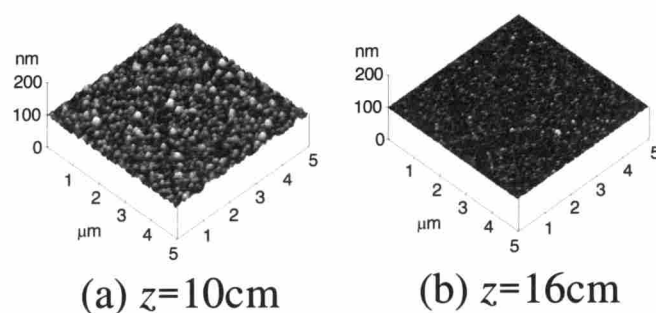


Fig.4-15 AFM 3D images of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates at  $z=10\text{ cm}$  and  $z=16\text{ cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{ W}$ ,  $P_{rf}=100\text{ W}$  and  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ . (Image size is  $5\times 5\ \mu\text{m}^2$ )

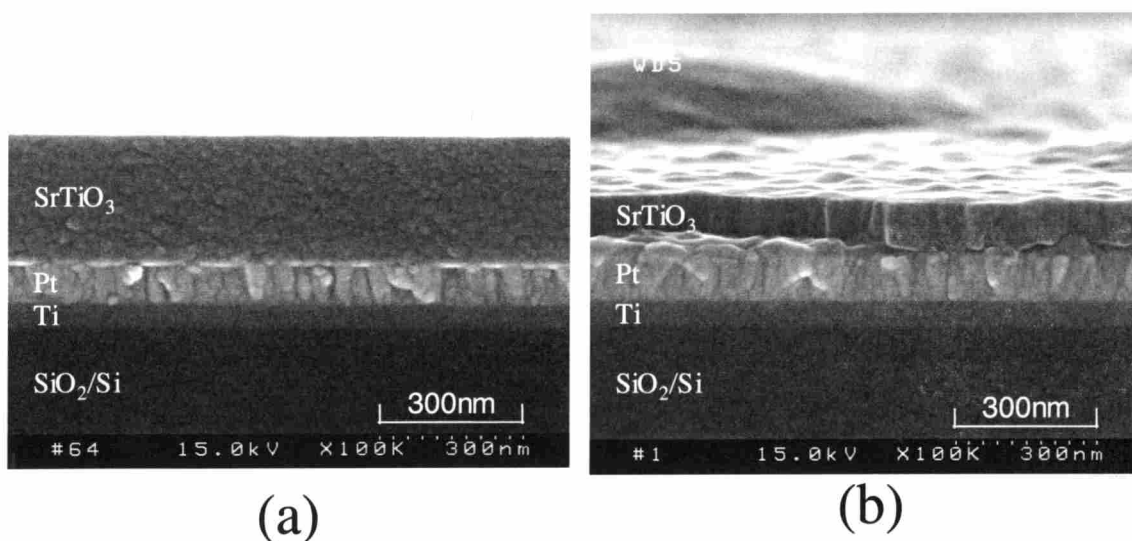


Fig.4-16 FE-SEM image of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates at  $z=10\text{ cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{ W}$ ,  $P_{rf}=100\text{ W}$ . (a) Ar plasma deposition for 60min and (b) Ar/O<sub>2</sub> mixed plasma deposition for 120min.

元AFM像を示している。Si基板上への成膜ではFig.4-9に示したように、 $z=16\text{cm}$ においてhillockが観察されている。しかし、多層膜基板を用いることで同じ成膜位置ではhillockは抑制されていることが分かる。また、既述したように、スパッタリング法によるPZT成膜時に見られるPt上のhillockも本研究では見られなかったことから、本研究で用いた成膜プロセスはTi原子のPt層粒界への拡散を抑制できるほどの低温プロセスであることが明らかである。

**Fig.4-16**はArおよびAr/O<sub>2</sub>混合プラズマで多層膜基板上に60minおよび120min成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜の断面FE-SEM像である。図からArプラズマで成膜した膜は粒状晶であり、Ar/O<sub>2</sub>混合プラズマで成膜した膜は柱状晶であることが分かる。SrTiO<sub>3</sub>膜のモルフォロジーに関しては、これまでの研究で低い基板温度(873K以下)のときは、直径10~30nmの粒状晶を示し、高い基板温度(873K以上)のときに、幅が20~100nmの柱状晶を示す報告がなされている<sup>1)</sup>。本研究では基板加熱を行っておらず、500K以下という低温で成膜を行っているので、Arプラズマで成膜した膜のモルフォロジーは直径数十nmの微細で緻密な粒状晶であることが分かる。また、非常にシャープなヘテロ界面が形成されており、多層膜基板中のPt層は柱状晶を示していることが分かるが、XRDではこれは(111)に優先配向していた。一方、Ar/O<sub>2</sub>混合プラズマでは、基板温度が500K以下にもかかわらず柱状晶を示しており、膜厚が大きい120minでは明らかに柱状晶である。このことから、SrTiO<sub>3</sub>の粒状晶から柱状晶へのモルフォロジーの変化は、酸素混合プラズマと膜成長に関係があることが明らかとなった。

#### 4.5 結晶性に及ぼす酸素混合効果

第3章のFig.3-8において、プラズマガスとしてArにO<sub>2</sub>を加えてもプラズマパラメータに大きな変化がないことを述べたが、ここではO<sub>2</sub>混合による膜の結晶性の変化を調べた。**Fig.4-17**はSi基板およびPt多層膜基板上にArプラズマあるいはAr/O<sub>2</sub>混合プラズマを用いたSrTiO<sub>3</sub>膜の、as-depoでの薄膜XRDプロファイルを示す。図の(a)のSi基板上にArプラズマを用いて成膜した膜は、結晶化のピークは得られていない。このことは、図(c)のPt多層膜基板を用いた場合でもほぼ同じであり、Si基板を用いた場合より結晶化は改善されているが、ピーク強度も非常に低く、ブロードであることから、非常に微細な結晶が存在しているものと考えられる。一方、図(b)、(d)のAr/O<sub>2</sub>混合プラ

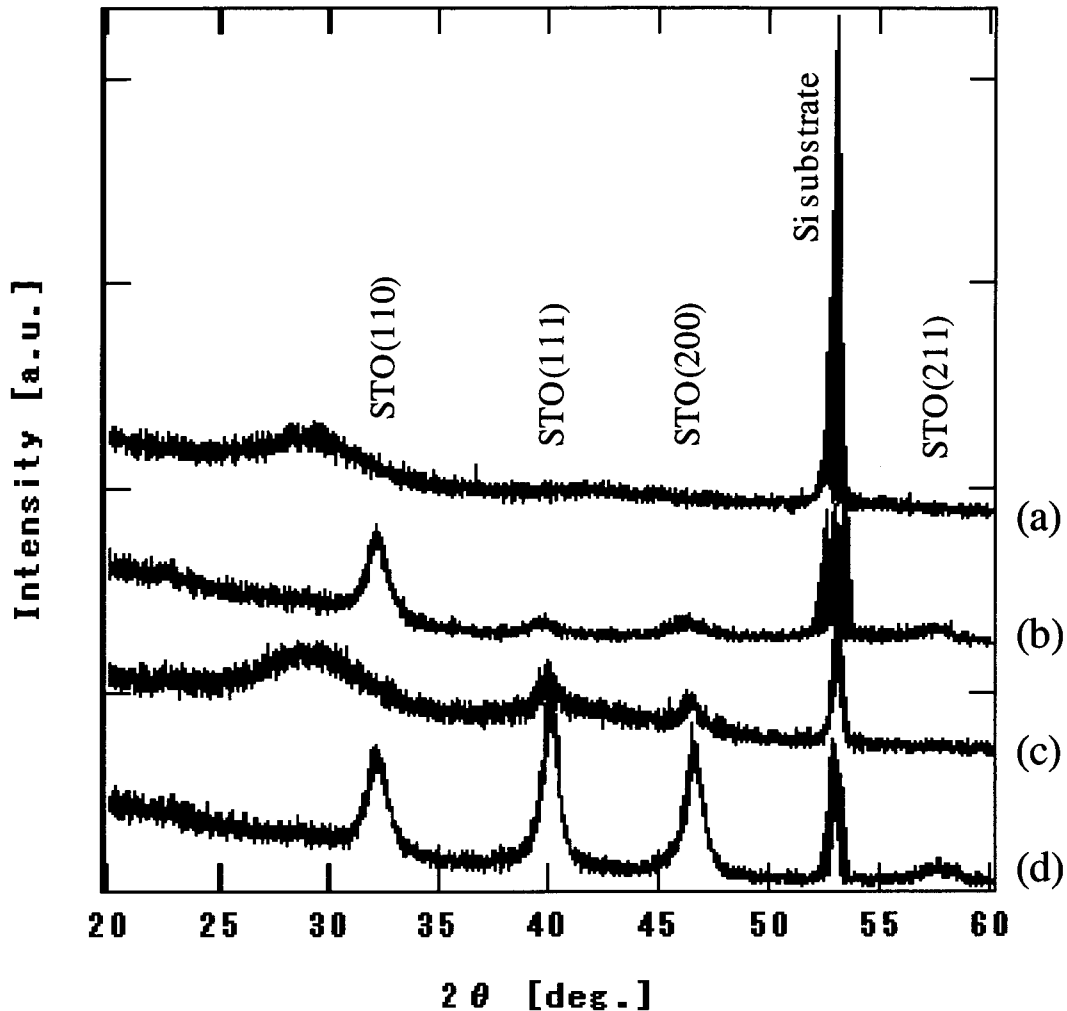


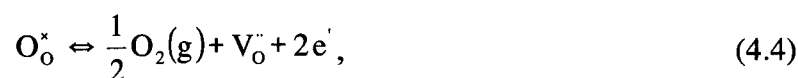
Fig.4-17 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films prepared (a) by Ar plasma on Si substrate, (b) by Ar/O<sub>2</sub> mixed plasma on Si substrate, (c) by Ar plasma on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate and (d) by Ar/O<sub>2</sub> mixed plasma on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=100\text{W}$ .

ズマを用いて成膜した膜は、Si基板、Pt多層膜基板どちらにおいても結晶化に相当するはっきりしたピークが見られた。特に、Pt多層膜基板では強い結晶性が現れていることが分かる。薄膜の成長層の格子定数が基板結晶の格子定数と一致しない場合、成長層が十分に薄いときは格子が弾性的に歪むことによってヘテロ界面に平行な格子定数を一致させながらミスフィット転位の臨界膜厚まで成長する。しかし、さらに成長が進むとミスフィット転位の導入によって増大した歪みエネルギーが緩和され、成膜層の本来の格子定数に近づき、成膜層は結晶化しやすくなる。PtはSrTiO<sub>3</sub>と格子定数が非常に近いために歪みエネルギーの緩和がミスマッチの大きなSiより早く、結果として同じ成膜時間で比較した場合、Pt多層膜基板上で成膜したSrTiO<sub>3</sub>はSi基板上よりも



結晶性が良くなる。

一般に、SrTiO<sub>3</sub>中に存在する酸素欠陥 (V<sub>O</sub>) はn型の伝導性を示す<sup>18)</sup>。すなわち、



と表される。ここで、熱力学的パラメータ (K: 平衡定数、 $\Delta H$ : エンタルピー、 $p_{\text{O}_2}$ : 酸素分圧) を用いると、質量作用の法則 (mass-action relation) より、

$$[\text{V}_\text{O}]n^2 = \text{K}e^{-\Delta H/RT} p_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad (4.5)$$

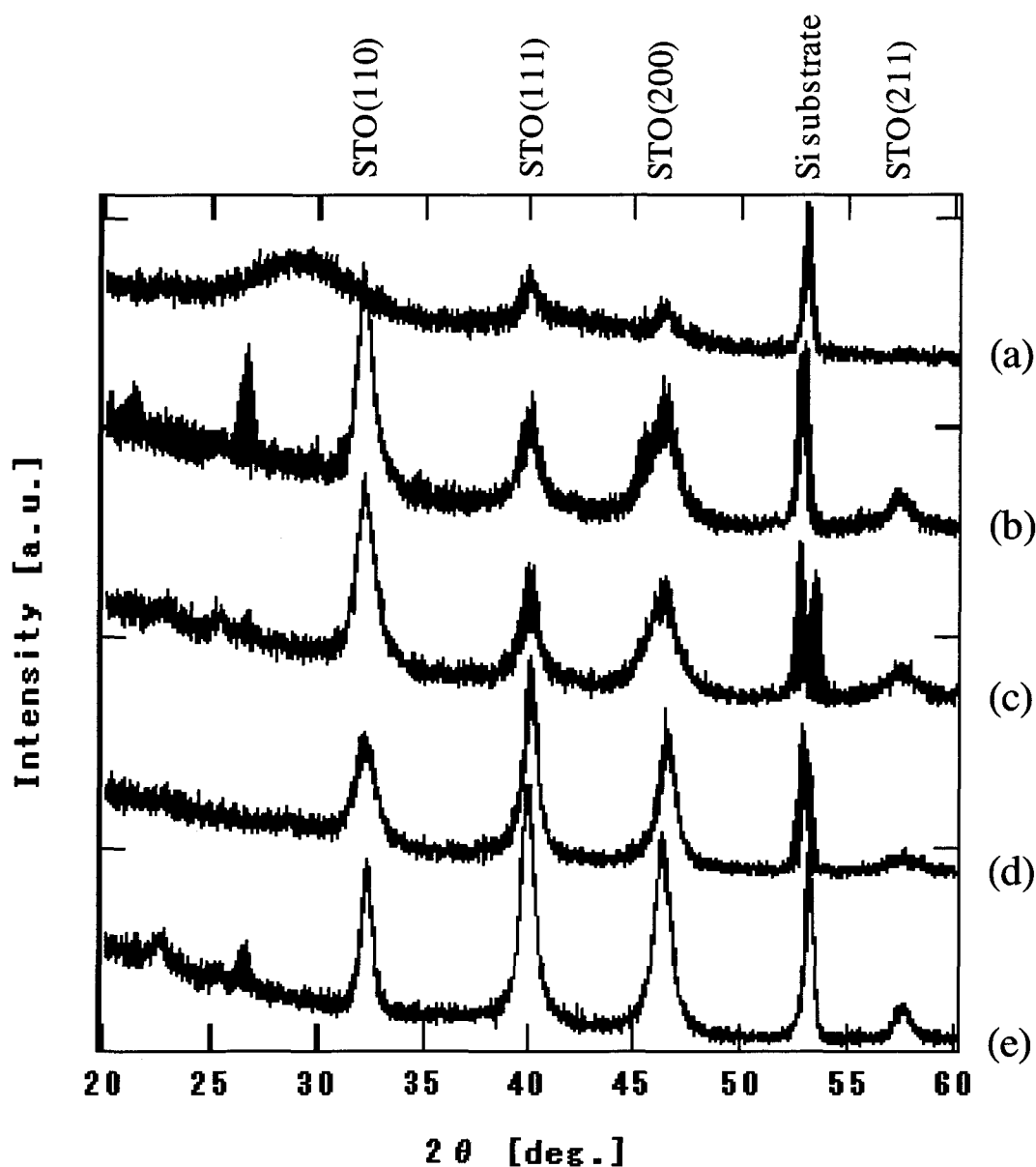


Fig.4-18 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by various oxygen partial pressures at  $z=10\text{cm}$  for  $P_\mu=200\text{W}$  and  $P_{\text{rf}}=100\text{W}$ . (a) 0%, (b) 10%, (c) 25%, (d) 50% and (e) 100%

となり、酸素混合比が膜の伝導性に関与していることが分かる。さらに、酸化物の酸素欠損は、酸化物の結晶性を悪くすることが知られているので、以上のことからSrTiO<sub>3</sub>の結晶性を向上することは、膜の伝導性を抑制、すなわちリーク電流を抑制することにつながるものと期待される。

Fig.4-18はFig.4-17の結果をもとにして、酸素混合比を変化させたSrTiO<sub>3</sub>膜のXRDプロファイルを示している。酸素混合比が大きくなるにつれて、ピークはシャープになっていることが分かる。また、第2章で示したFig.2-2より、SrTiO<sub>3</sub>のバルクでは(110)が最も強度が強いが、得られた膜では酸素混合比が大きくなるにつれて、結晶面の配向が(110)から(111)へ変化している。これは酸素混合比が大きくなるにつれて、スパッタ率が減少するために膜厚が減少し、SrTiO<sub>3</sub>と格子定数の非常に近いPt多層膜基板中のPt層の(111)配向がSrTiO<sub>3</sub>膜の配向にも影響しているものと考えられる。さらに、この結果はFig.4-16で示した膜のモルフォロジーの結果に反映されており、その結果、粒状晶から柱状晶に変化していることが分かる。

以上のことから、SrTiO<sub>3</sub>膜のモルフォロジーおよび結晶化には酸素プラズマが大きく影響していることが明らかとなった。

Fig.4-19は、Pt多層膜基板を用いて成膜し、基板・ターゲット間距離を変化させて種々のSr/Ti比をもたせたSr-Ti-O膜に対して得られたXRD(110)ピークの変化を示す。この図から、Sr/Ti比が増加するにつれて、(110)のピーク位置は低角度側へ、すなわ

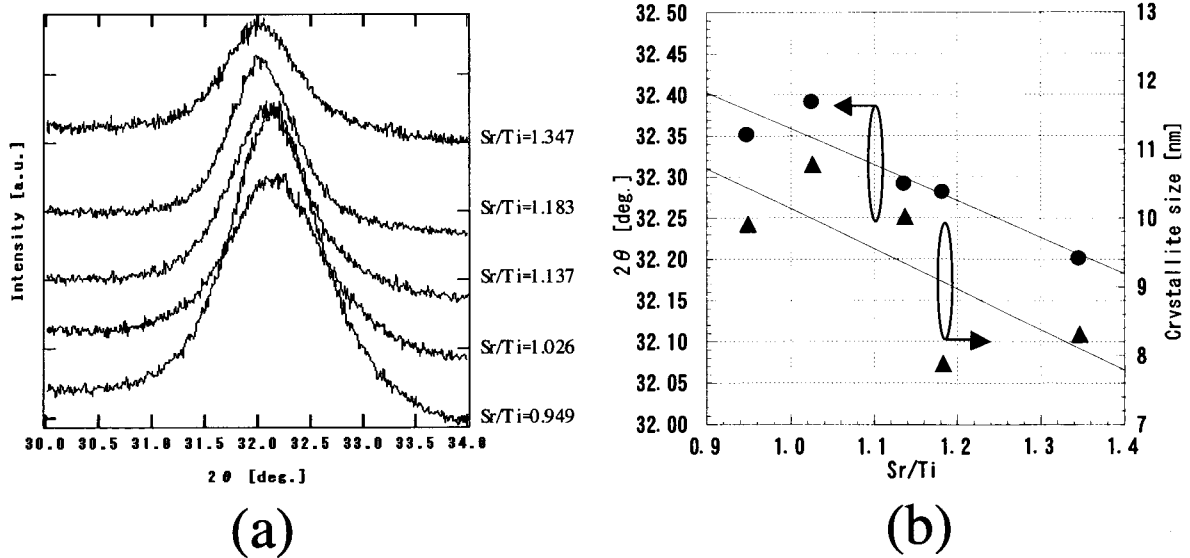


Fig.4-19 XRD (110) patterns of Sr-Ti-O films prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates at various Sr/Ti ratios for  $P_{\mu}=200W$  and  $P_{rf}=100W$ .

ち、Scherrer の式から結晶子サイズが減少する方向方向に変位することが分かる。

ちなみに膜の結晶構造は、Sr/Ti>1 では Ruddlesden-Popper 相 ( $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ) になるとの報告がなされている<sup>19)</sup>。これは、 $\text{SrTiO}_3$  構造を持つ n 個のユニットが (100) 面で  $\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} 0$  ずれて、それぞれ Sr-O で結合しているものである<sup>20)</sup>。そして、Sr/Ti 比が大きくなるにつれて  $\text{SrTiO}_3$  の (110) 面間隔が大きくなることが報告<sup>21)</sup>されている。本研究においても、Sr/Ti 比が大きくなるにつれて、(110) のピーク位置は低角度側へ、すなわち、Bragg の式より (110) 面間隔が大きくなっていることが分かる。よって、本実験で得られた Sr/Ti>1 の膜構造も  $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$  を示しているものと考えられる。

一方、Sr/Ti が化学量論的組成である Sr/Ti=1 から大きくずれた場合で例えば Sr/Ti<<1

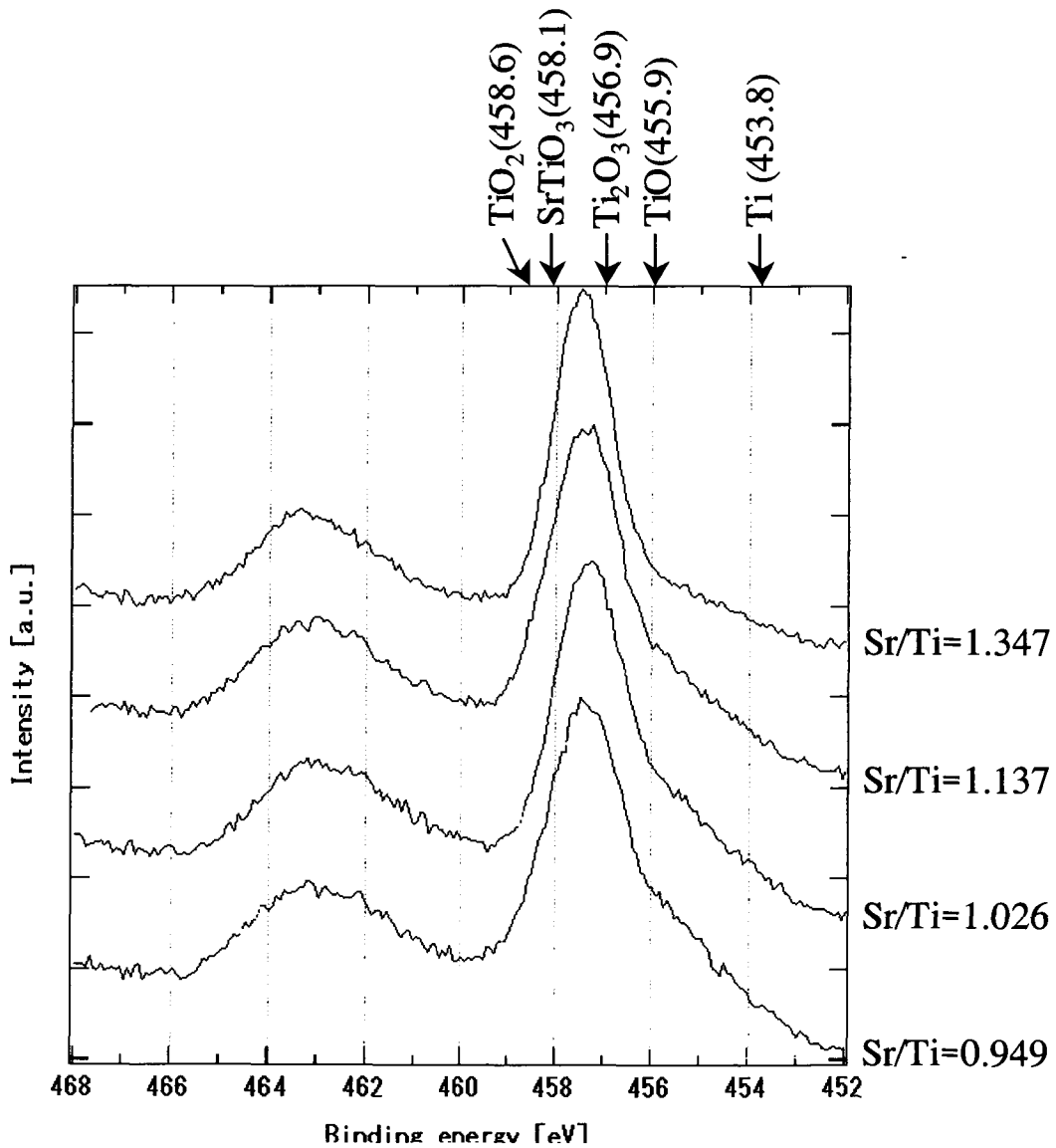
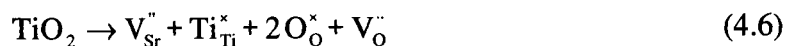


Fig.4-20 Ti 2p spectra of Sr-Ti-O films with various Sr/Ti composition ratios.

のときには、



よりリーク電流の原因となる酸素空孔が形成される<sup>18)</sup>。それゆえ、Sr/Ti=1の組成を重視した成膜は重要となってくる。

また、一般に、SrTiO<sub>3</sub>のTiイオンは4価(Ti<sup>4+</sup>)であるが、膜中のTiイオンは全てTi<sup>4+</sup>であるとは限らず、還元されて3価(Ti<sup>3+</sup>)になっている可能性がある。そこで、Arイオンを用いてSrTiO<sub>3</sub>膜のエッチングを行うことで、強制的に酸素欠損の状態を作り出し、XPSを用いて膜中のSr3dおよびTi2pスペクトルを調べた。その際、エッチングによってスペクトルの補正に用いるC1sは検出されない場合があるのでSr3dスペクトルで補正を行うことで相対的な比較検討を行った。Sr3dスペクトルはSrTiO<sub>3</sub>で132.7eV、SrOで132.8eVとほとんど変化を示さない。Fig.4-20は基板・ターゲット間距離を変化させて得られた種々のSr/Ti比をもつ膜をXPSによって分析したTi2pスペクトルの変化を示す。この図から、Sr/Ti比がSr/Ti=1の組成からずれて大きくなるに従い、すなわち、Srが過剰な膜になるにつれて、スペクトルの低エネルギー部分の裾野が減少する傾向を示す。一般に、Arイオン照射によって膜中の酸素が欠損した結果、Ti<sup>4+</sup>がTi<sup>3+</sup>あるいはTi<sup>2+</sup>へと還元される。このことから、Srが過剰な膜、すなわちSrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>では、Sr-Oの結合がTi-Oに比べて強く、還元されにくいことが分かる。この結果からもSr/Ti比を1に保つことは重要であるが、同時に膜中のTiイオンは還元されやすい状態にあることが分かった。

## 4.6 イオンフラックスの制御

既に述べたように、PVDにおける薄膜合成において、イオン照射効果は重要である。ここまでのデータは、基板は浮動電位(≒+10V)であり、イオンは試料に対して約30eVのエネルギーで照射されている。そこで、この結果をさらに調べるために、基板に直流バイアス電圧を印加してイオンエネルギーを変化させ、それがSrTiO<sub>3</sub>膜の結晶性に及ぼす影響を調べた。Fig.4-21はPt多層膜基板を用いて基板バイアス電圧を-50Vから+50Vまで変化させた場合の膜のXRDプロファイルを示す。図の一番下のプロファイルは基板が浮動電位である場合で、既に述べたようにas-depoでも結晶化してい

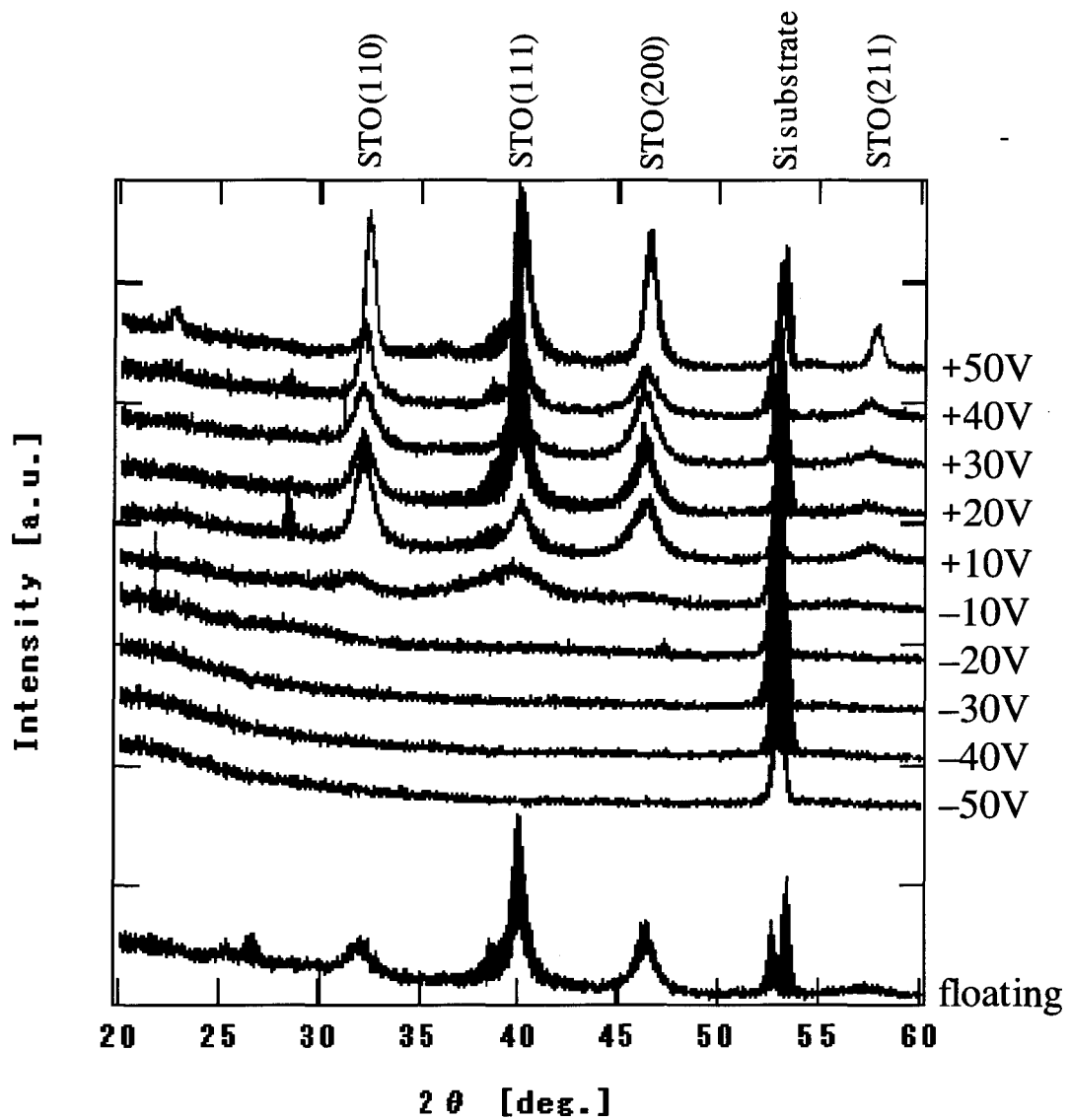


Fig.4-21 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films prepared on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates applied various substrate bias voltages at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=100\text{W}$ .

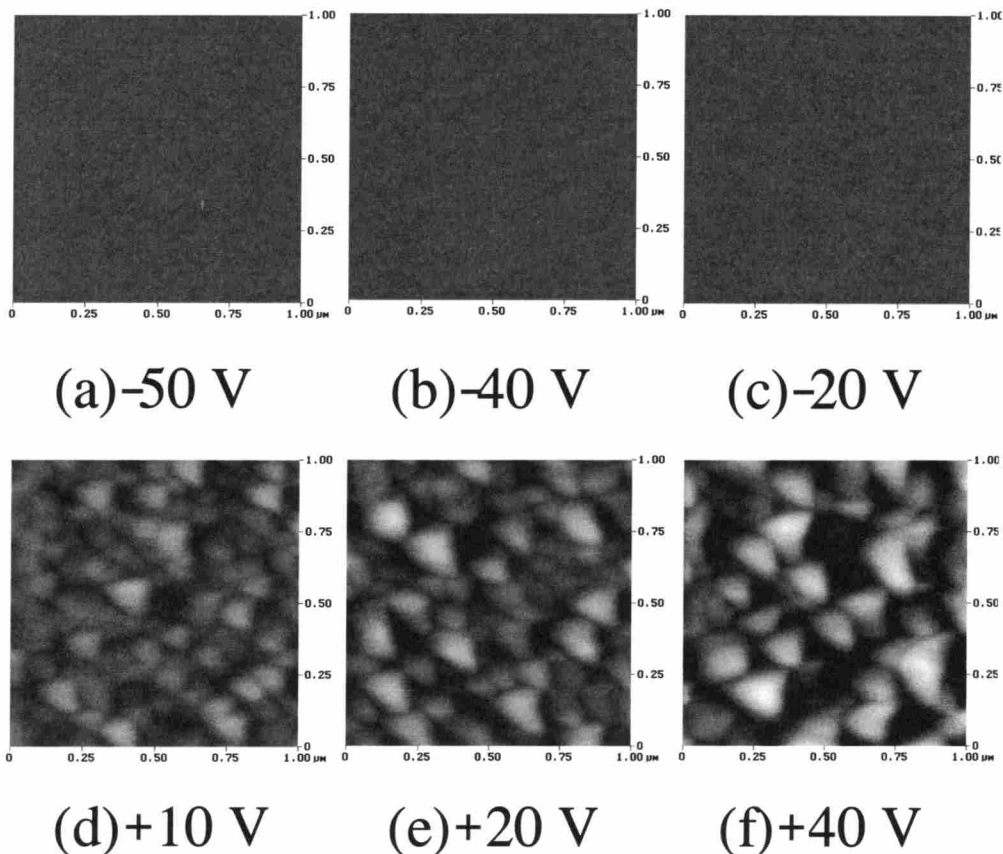


Fig.4-22 AFM images of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates prepared by various substrate bias voltages at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=100\text{W}$ .

るが、バイアス電圧を負の方に大きくしていくと結晶性が悪くなり、-20Vより低くすると回折ピークは得られなくなった。一方、正の基板バイアス電圧を印加した場合、すなわちイオン照射がなくなる方向にすると、基板が浮動電位の場合と同じか、あるいはそれ以上に結晶性が向上することが分かった。また、バイアス電圧が+10Vの場合と浮動電位の場合がよい対応をしていることも明らかである。

**Fig.4-22**は基板バイアス電圧を-50Vから+50Vまで変化させた場合のSrTiO<sub>3</sub>膜のAFM像である。結晶化が確認されなかった-20V以上の負電圧に比べ、結晶化が確認された10V以上では、結晶化に伴う結晶粒が明瞭に見られる。また、これをもとにして得られたSrTiO<sub>3</sub>膜の表面粗さの変化を**Fig.4-23**に示すが、正電圧になってイオンフラックス量が抑制されるにつれて、表面の結晶粒の成長に伴う表面粗さも増加の傾向を示す

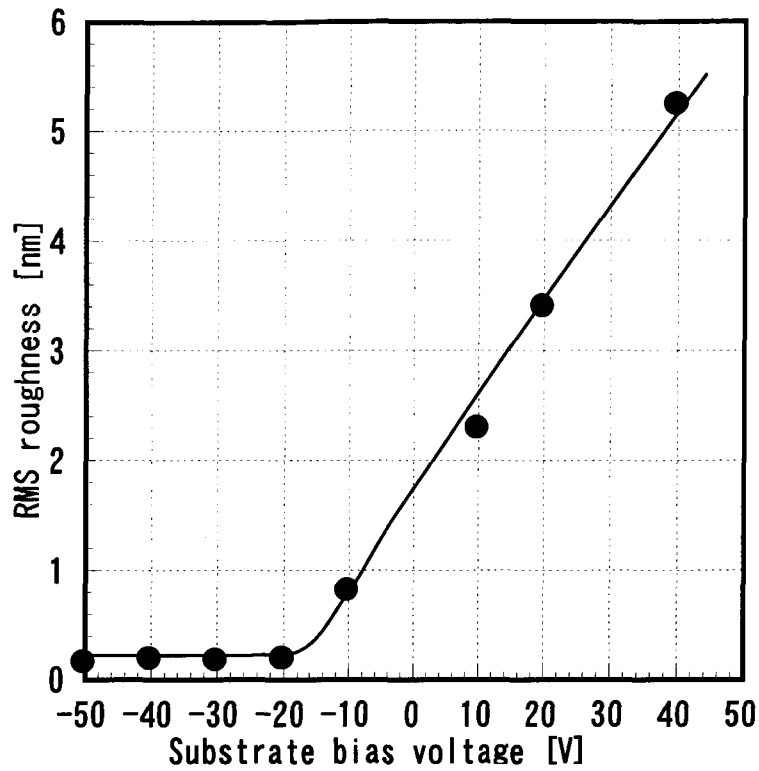


Fig.4-23 RMS roughness of SrTiO<sub>3</sub> films deposited on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates prepared by various substrate bias voltages at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=100\text{W}$ .

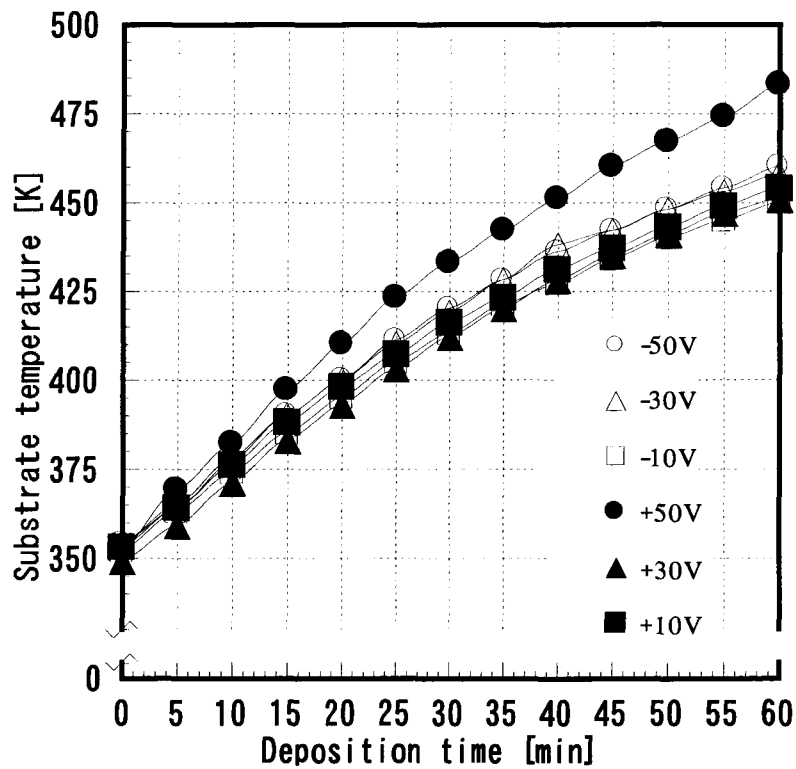


Fig.4-24 Variation of substrate temperatures of substrate holder prepared by various substrate bias voltages during the deposition at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=100\text{W}$ .

ことが明らかである。

ちなみに、このような現象が、バイアス電圧の変化による基板温度の変化によるものかどうかを調べた結果を Fig.4-24 に示す。この図から分かるように、-50V から +50V までの広い範囲のバイアス変化でも、基板温度の上昇はせいぜい 30K の変化で無視できる。むしろ、成膜時間に伴う変化の方がはるかに大きいことが分かる。本研究で成膜している SrTiO<sub>3</sub> 膜は、その膜中に多くの歪みが存在していると結晶性が損なわれると考えられる。イオンフラックスの抑制は、すなわち基板や膜に対するイオン衝撃を抑制することを意味している。よって、膜にはイオン衝撃による歪みが抑制され、結晶性が緩和されたものと考えられる。一方、イオンフラックスの抑制は逆に電子の引き込み効果をもたらし、その結果、基板付近のプラズマの状態が変化しているものと考えられるが現在のところ明らかになっていない。今後さらに発光分光法や質量分析法などで検証する必要がある。

以上の結果より、本研究では SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の結晶化には、イオン照射はむしろない方がよいという結論になり、従来の「適度なイオン照射」という視点を再考察する必要があることが分かった。

## 4.7 まとめ

ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング法で Si および Pt 多層膜基板上に SrTiO<sub>3</sub> の成膜を行い、薄膜の結晶性、表面・断面形態および組成を明らかにした。

この章で明らかとなった知見は以下の通りである。

- (1) 成膜速度はマイクロ波パワー、RF パワーの増加とともに増加し、それぞれプラズマ密度のマイクロ波パワー依存性、ターゲットのセルフバイアス電圧の RF パワー依存性と同様の傾向を示し、プラズマ中のイオンフラックス量はマイクロ波パワーに依存し、スパッタ粒子フラックス量は RF パワーに依存することが明らかとなった。
- (2) Si 基板上での成膜において、膜成長の初期の段階で hillock 様の突起が観察された。しかし、Pt 多層膜基板上に成膜することによって、これは抑制できることが明らかとなった。
- (3) Pt 多層膜基板上に成膜した膜の形態は、Ar プラズマで成膜した場合は数十 nm



の微細で緻密な粒状晶、Ar/O<sub>2</sub>混合プラズマで成膜した場合は柱状晶であることが明らかとなった。

- (4) プラズマ中の酸素混合比は膜の結晶性に大いに関与しており、高い酸素混合比でSrTiO<sub>3</sub>と格子整合性の非常に高いPt多層膜基板上に成膜することで、著しく結晶性が促進されることが明らかとなった。
- (5) 膜の組成であるSr/Ti比は、基板・ターゲット間距離 $z$ を増加するとともに増加し、 $z=10\text{cm}$ でSr/Ti $\sim 1$ が得られることが明らかとなった。
- (6) 膜の結晶性は、膜および基板に照射されるイオンフラックスを抑制することにより大いに改善されることが明らかとなった。

## <参考文献>

- 1) M. Matsuoka and S. Tohno; *J. Vac. Sci. & Technol.*, A **13** (1995) 2427.
- 2) 高橋 裕, 小竹茂夫, 松室昭仁; *まてりあ*, **37** (1998) 421.
- 3) S. Ezhilvalavan and T. -Y. Tseng; *Mater. Chem. Phys.*, **65** (2000) 227.
- 4) 金原 繁, *スパタリング現象/基礎と薄膜・コーティング技術への応用*, (東京大学出版会, 1984).
- 5) 権田俊一 監修, *薄膜作成応用ハンドブック*, (エヌ・ティー・エス, 1995) .
- 6) M. Matsuoka, K. Hoshino and K. Ono; *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 1768.
- 7) J. R. Belsick and S. B. Krupanidhi; *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 6851.
- 8) M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni and M. Hanuskova; *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20** (2000) 1997.
- 9) R. Moos and K. H. Härdtl; *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 2549.
- 10) F. A. Kröger and H. J. Vink, in F. Seitz and D. Turnbull (eds.), *Solid State Physics*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1956, p. 307.
- 11) J. H. Joo, J. M. Seon, Y. C. Jeon, K. Y. Oh, J. S. Roh and J. J. Kim; *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 3053.
- 12) JIS B 0601 : 1994.
- 13) N. Sugii and K. Takagi; *Thin Solid Films*, **323** (1998) 63.
- 14) Y. Matsui, M. Hiratani, Y. Kumagai, H. Miura and Y. Fujisaki; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) 465.
- 15) H. J. Nam, D. K. Choi and W. J. Lee; *Thin Solid Films*, **371** (2000) 264.
- 16) Q. X. Su, T. A. Rabson, M. Robert, J. X. Z. Xiong and S. C. Moss; *Thin Solid Films*, **305** (1997) 227.
- 17) T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato and M. Nunoshita; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4126.
- 18) S. H. Paek, E. S. Lee, S. H. Kim, J. Y. Seong, J. P. Mah, C. S. Park, J. S. Choi and J. H. Jung; *J. Mater. Sci.*, **33** (1998) 1239.
- 19) D. Fuchs, M. Adam, P. Schweiss, S. Gerhold, S. Schuppler, R. Schneider and B. Obst; *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 1844.

20) T. Takeuchi, T. Tani and T. Satoh; *Solid State Ionics*, **108** (1998) 67.

21) T. Hirano, M. Taga and T. Kobatashi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L1760.

## 第5章 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜のポストアニーリング

### 5.1 まえがき

前章ではSrTiO<sub>3</sub>薄膜の低温合成において、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリングを利用し、SrTiO<sub>3</sub>とは格子不整合の著しいSi基板上、ならびに格子整合の極めて高いPt多層膜基板上に、基板加熱を施さないで成膜を行い、その表面形態ならびに断面形態をAFMならびにSEMを用いて観察した。そして、Pt多層膜基板上に、アルゴン・酸素混合プラズマで成膜した場合、as-depoでも十分に結晶化することが確認できた。さらに、膜の結晶性は、膜および基板に照射されるイオンフラックスを抑制することにより、大いに改善されることが明らかとなった。

次に、我々はさらに低温で高品質な膜を形成するべく、成膜プロセスだけでなく、ポストアニーリングプロセスの改良も目論んだ。すなわち、従来法のような、ポストアニーリングにおいて電気炉を用いたヒーター加熱のみならず、電磁波を膜に照射することによる、膜の結晶化・高品質化を検討した。

近年、マイクロ波を用いた材料プロセスが大いに注目されている。2.45GHzのマイクロ波は家庭用電子レンジとして使われ、食料品の加熱、乾燥などに使われている。また、汎用電子レンジを用いた高温超伝導材料の焼結において、低温化、短時間化<sup>1-5)</sup>などが実現している。さらに、周波数が約30ギガヘルツのミリ波帯の電磁波を用いたセラミックスの短時間・低温度での均一な焼結への適用も勢力的に行われている<sup>6)</sup>。

セラミックスなどの誘電体をマイクロ波の電界中に設置すると、誘電体を構成している分子、電気双極子、またはイオンが強制的にマイクロ波の電場で激しく振動、回転する。その際、分子間に働く結合力などによる抵抗を受け、その結果としてマイクロ波パワーが誘電体に吸収され、誘電体自身の加熱に費やされる。このとき、誘電体に吸収されるエネルギー（吸収電力密度）は<sup>7)</sup>、

$$P = \frac{1}{18} f (\epsilon_r \tan \delta) E^2 \quad [\text{W/mm}^3], \quad (5.1)$$

で与えられる。ここで、 $f$ は電磁波の周波数 [Hz]、 $\epsilon_r \tan \delta$ は誘電体の誘電損率、 $E$ は電界強度 [V/m]を表す。この式から、熱に変わる電力損失は、マイクロ波の周波数、誘電損率、電界強度に比例することが分かる。 $\epsilon_r \tan \delta$ は材料の種類だけでなく、電磁波の周波数や周囲の温度に依存するが、一般に周波数が高いほど $\epsilon_r \tan \delta$ の温度依存性は小さ

くなる傾向がある。

しかしこれらは全てバルクを対象に扱っており、本研究の中での Si 基板上への SrTiO<sub>3</sub> 成膜のように、as-depo でアモルファスの膜を結晶化させるためのポストアニーリング処理への適用は、従来にないまったく新しいプロセスである。

本章では、ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング法を用いて成膜した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の結晶性、電気特性に及ぼす電気炉ならびに電磁波照射によるポストアニーリングの効果を調べた結果について述べる。

## 5.2 電気炉を用いたポストアニーリング

Fig.5-1 は as-depo 膜と 623K から 823K までポストアニーリングを施した膜の XRD プロファイルである。その結果、673K 以上のポストアニーリングによって SrTiO<sub>3</sub> の回折

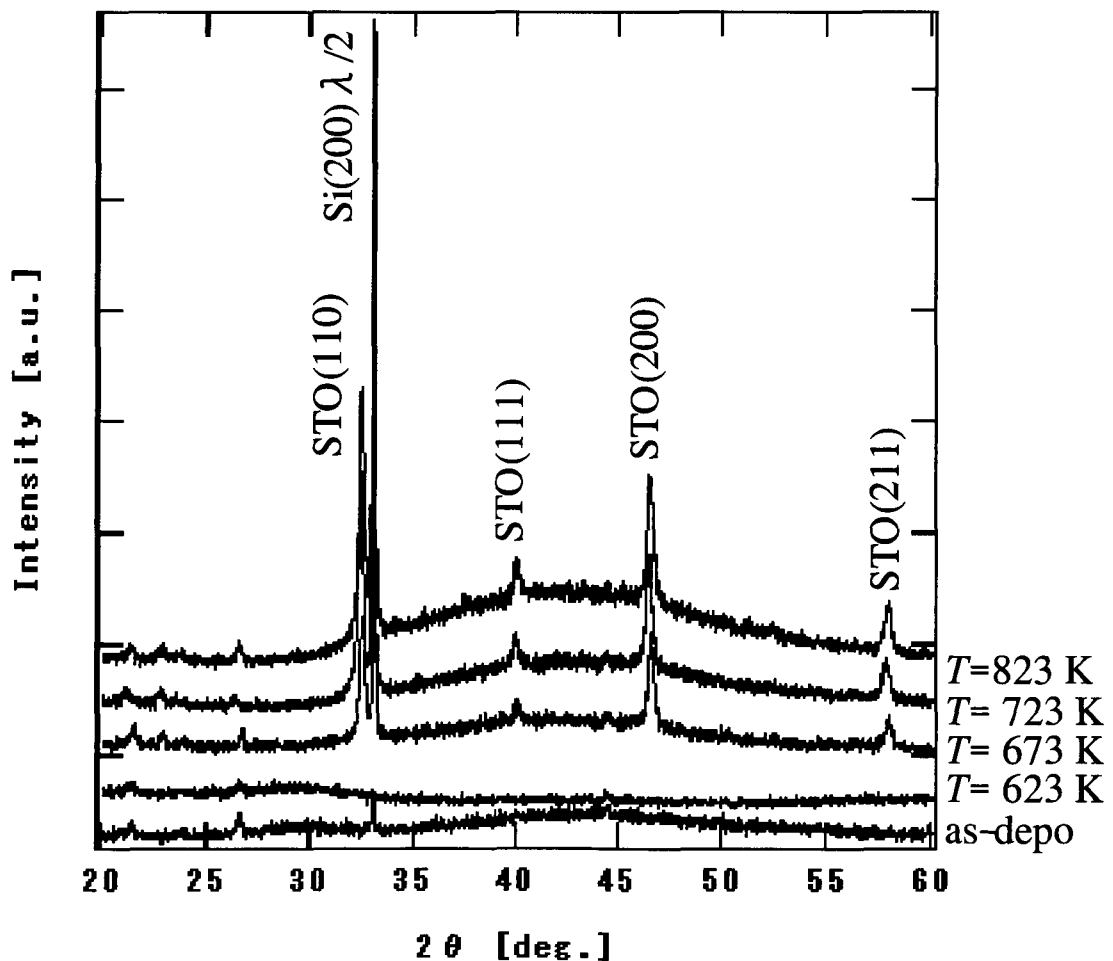


Fig.5-1 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films on Si substrates with various post-annealing temperature by electric furnace at  $z=10\text{cm}$ ,  $P_{\mu}=200\text{W}$  and  $P_{rf}=200\text{W}$ .

ピークが現れるようになった。従来、例えばRFマグネトロンスパッタリングで成膜された $\text{SrTiO}_3$ 膜は、900K以上の基板温度とポストアニーリング温度が結晶化を促す上で必要不可欠であった<sup>8)</sup>が、本研究では基板加熱なしで従来<sup>8)</sup>より200K以上も低いポストアニーリング温度（673K）で $\text{SrTiO}_3$ 膜を結晶化させることができた。

ここで、Fig.5-1において $2\theta=40\sim 45^\circ$ 付近で見られるブロードな広がりシリコンの酸化物（ $\text{SiO}_2$ ）と考えられる。このことを検証するべく、実際にSi基板上に成膜した $\text{SiO}_2$ 膜のXRDプロファイルを図5-2に示す。図の(a)は酸化性雰囲気中でSi基板上に成長させた500nmの熱酸化膜（ $\text{SiO}_2$ ）のデータであり、図の(b)は電気炉でポストアニーリングと同じ雰囲気（大気中）においてSi基板上に成長させた熱酸化膜のデータである。どちらも同じ $2\theta=40\sim 45^\circ$ 付近で非晶質 $\text{SiO}_2$ のブロードな広がりを示すこと

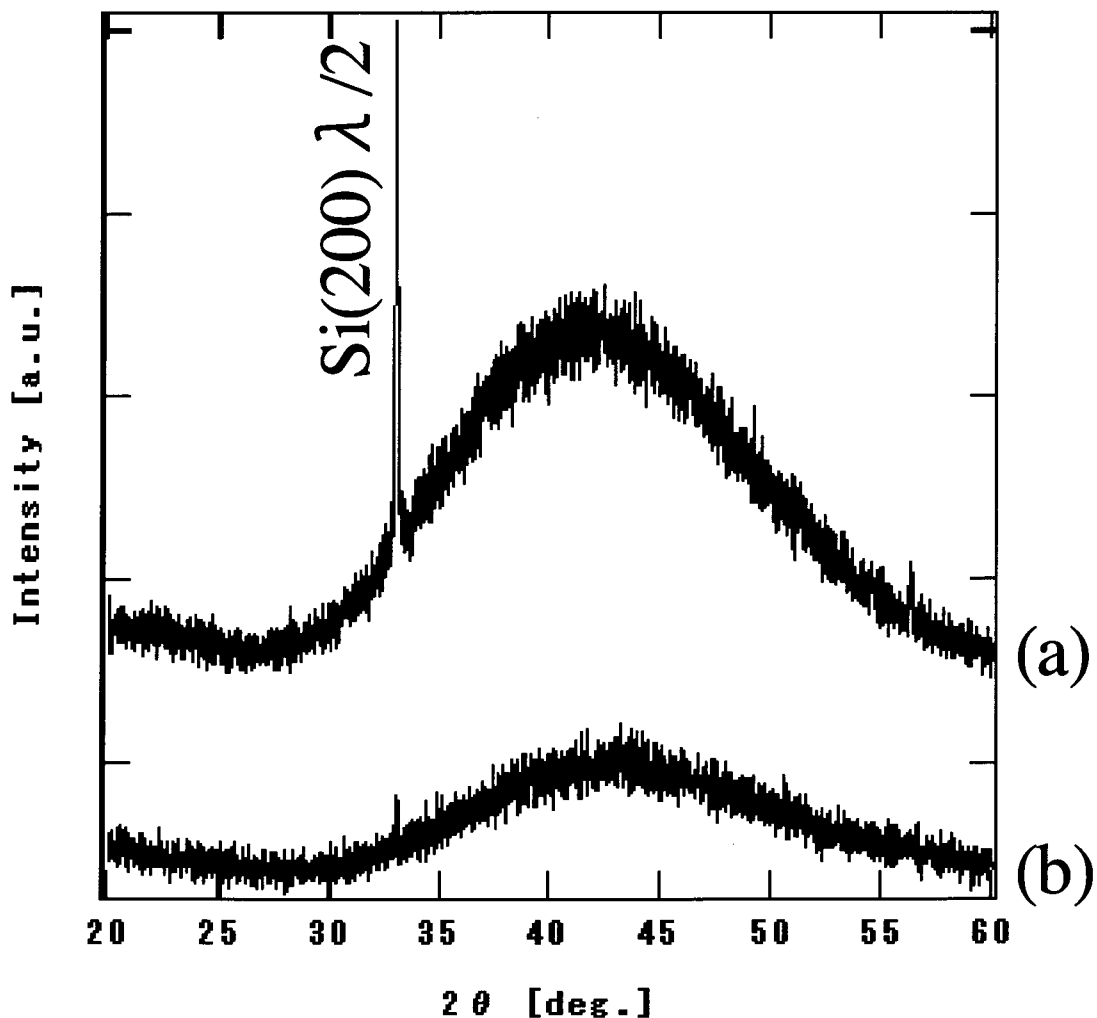


Fig.5-2 XRD patterns of  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  prepared by thermal oxidation in (a) the wet air and (b) the dry air by electric furnace (823K, 60min).

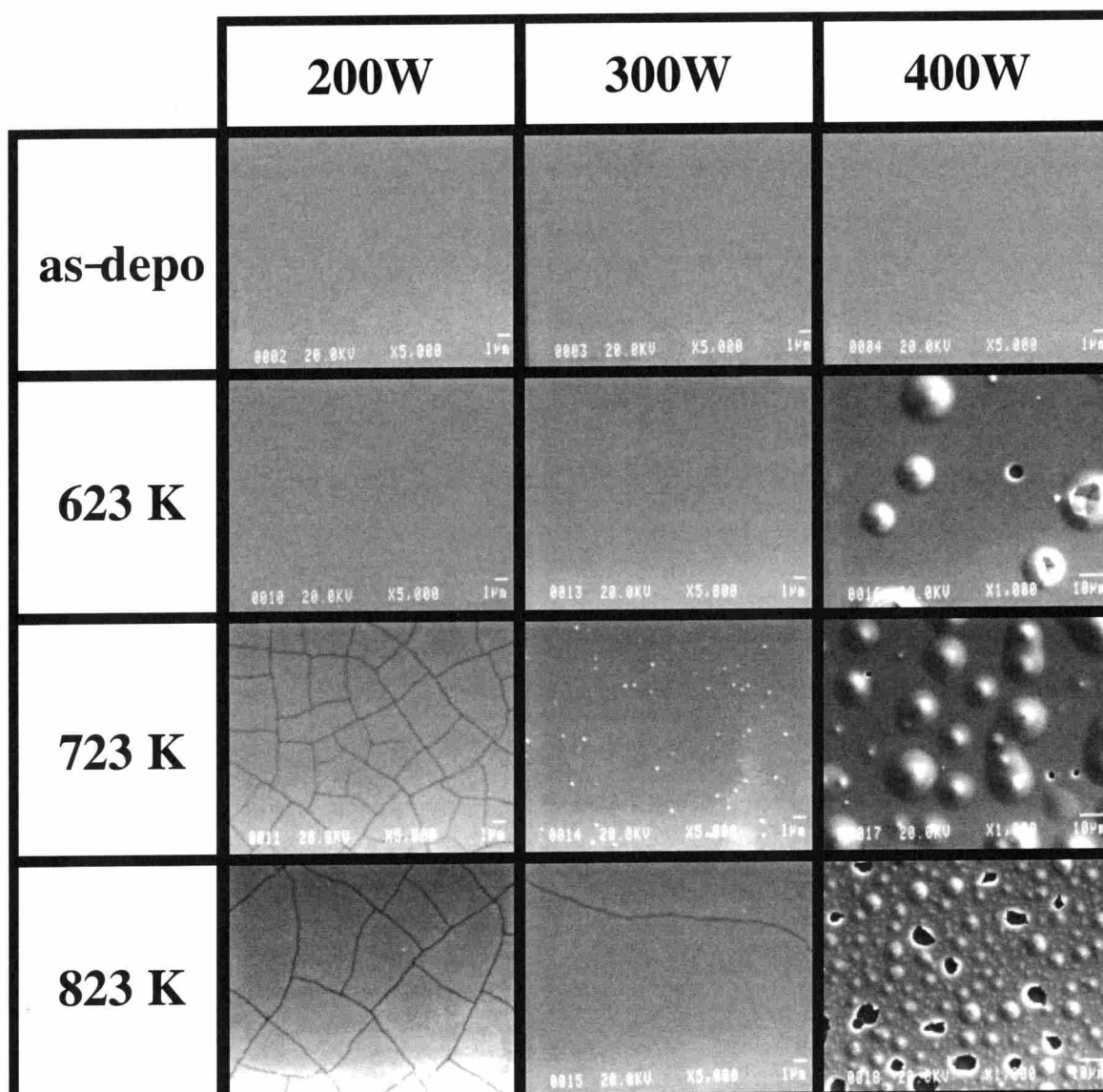
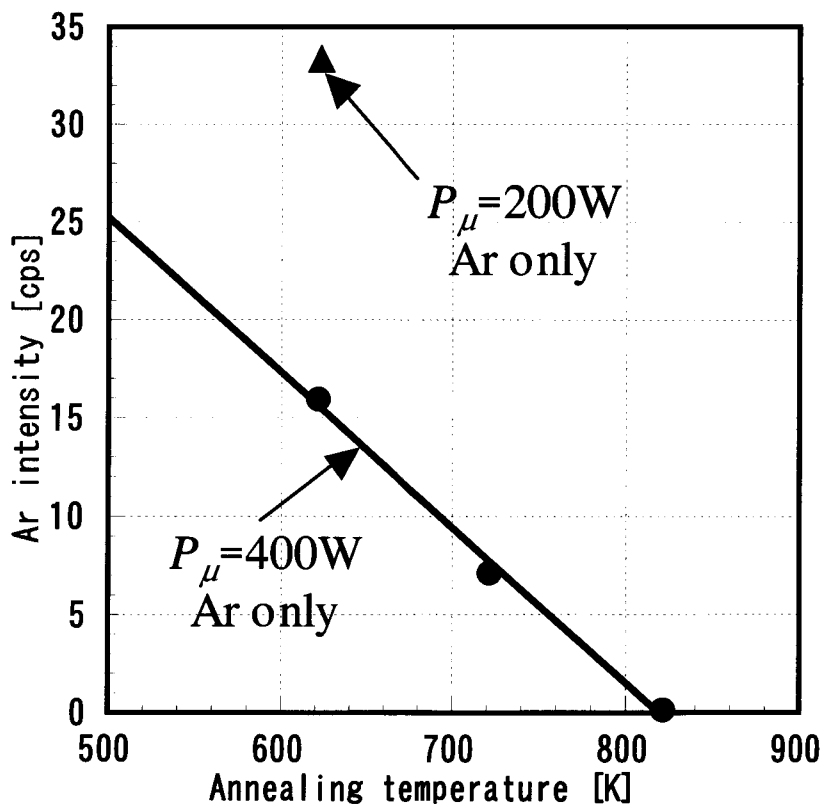


Fig.5-3 SEM micrographs of the surface of SrTiO<sub>3</sub> films on Si substrates with various post-annealing temperatures at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $300\text{W}$  and  $400\text{W}$ . ( $P_{rf}=200\text{W}$ )

が確認される。

**Fig.5-3**は同じくArガス中でプラズマを生成し、マイクロ波パワーを200Wから400Wまで変化させたときの、as-depo膜、およびそれをポストアニーリングしたときのSEM写真である。膜厚は全て約500nm程度である。3章のミラー閉じ込め型ECRプラズマ特性の結果から、Arイオンフラックスはマイクロ波パワーの増加とともに増加していることが分かっている。しかし、図において400W以下のマイクロ波パワーに対しては、イオン衝撃によってas-depo膜の表面に顕著なダメージを与えていないことがよく

分かる。ただし、結晶化を促進するために行った電気炉によるポストアニーリングによって、膜表面にはクラックやバブルやバブルがはじけたようなボイドが見られることが分かる。 $P_{\mu}=200\text{W}$ で形成された薄膜のポストアニール後の表面に見られるクラックは、一般によく見られる薄膜と基板の線膨張係数の違いによるものである。一方、 $P_{\mu}=300\text{W}$ や $400\text{W}$ で形成された薄膜表面にはクラックはほとんど見られなかった。これは $P_{\mu}=200\text{W}$ の場合よりも大きなイオン衝撃のために、膜内部に蓄積された薄膜と基板の線膨張係数の違いによる残留応力が緩和されたものである。しかし、 $P_{\mu}=400\text{W}$ ではバブルとバブルがはじけたようなボイドが見られる。これらの薄膜はArプラズマを用いて成膜しているので、放電ガス (Ar) が膜内部にトラップされているのではないかと考えられる。



as-depo( $P_{\mu}=400\text{W}$ , Ar only):36.73cps  
as-depo( $P_{\mu}=200\text{W}$ , Ar only):33.17cps  
as-depo( $P_{\mu}=200\text{W}$ , Ar/ $\text{O}_2=1$ ):7.78cps

Fig.5-4 Variation of the Ar intensity in the  $\text{SrTiO}_3$  films on Si substrates by EPMA as a function of post-annealing temperature at  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$ .



そこで、このことを検証するためにSEM観察と同時にできるEPMAを用いて膜内部のArガスの検出を行った。その結果、Fig.5-4に示すように $P_{\mu}=400\text{W}$ では明らかにポストアニーリングの温度が上昇するとともにArの強度が減少し、ポイドが見られた823KではArはほとんど検出されなかった。また、図の下部に表記したように、ポイドが見られなかった $P_{\mu}=200\text{W}$ では、623Kでポストアニーリングを施してもArの強度は大きく、膜中にArが存在していることが分かる。一方、成膜中に酸素を50%混合して $P_{\mu}=200\text{W}$ で成膜した膜はas-depoでもArの強度は極めて低かった。

以上のことから、 $P_{\mu}=400\text{W}$ で形成された膜表面に見られるバブルは膜内部にトラップされた放電ガス (Ar) であり、ポストアニーリングすることで膜表面に集中し、外部に放出した跡がポイドになったことが分かった。さらに、酸素を混合することによってポストアニーリングによる膜表面のダメージを抑制できることも分かった。

### 5.3 2.45GHz 汎用電子レンジを用いたポストアニーリング

Fig.5-5は、Pt多層膜基板上にアルゴン・酸素混合雰囲気中で成膜した $\text{SrTiO}_3$ 膜を、汎用の電子レンジを用いてそれぞれ10min、20min、30min、60minにわたって電磁波照射した膜の薄膜XRD ( $\theta$ 固定 ( $=1^\circ$ )) 分析の結果である。全体を(a)の図のように、ワイドスキャンでみる限り大きな変化は見られない。一方、(b)の図のナロースキャンでは、電磁波照射時間が長くなるにつれてピークが高角度側に若干シフトしていることが伺える。このことは電磁波照射が薄膜のポストアニーリングに何らかの効

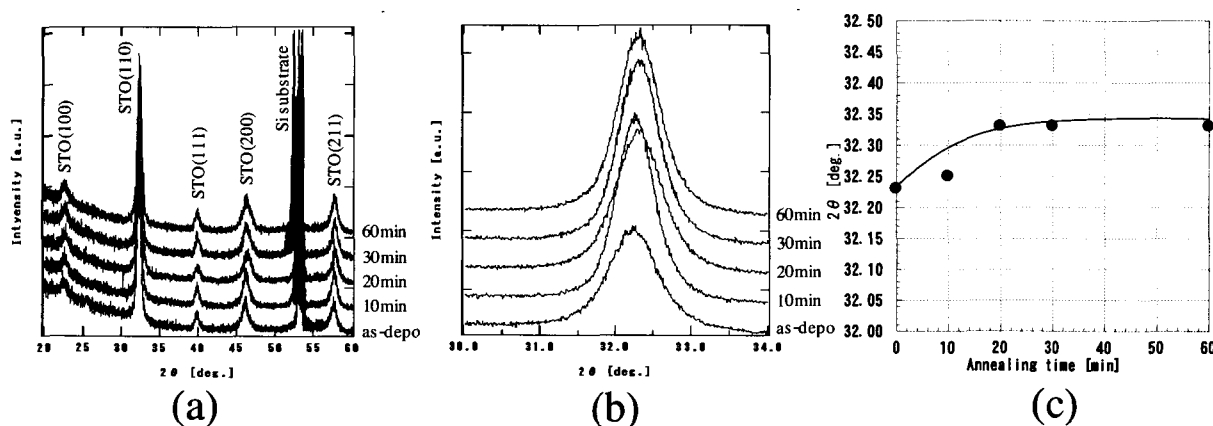


Fig.5-5 XRD patterns of  $\text{SrTiO}_3$  films ( $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$ ,  $\text{Ar}/\text{O}_2=1$ ) deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates and post-annealed by microwave oven without Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator (a) wide scan, (b) narrow scan and (c)  $2\theta$  angle of peak intensity.

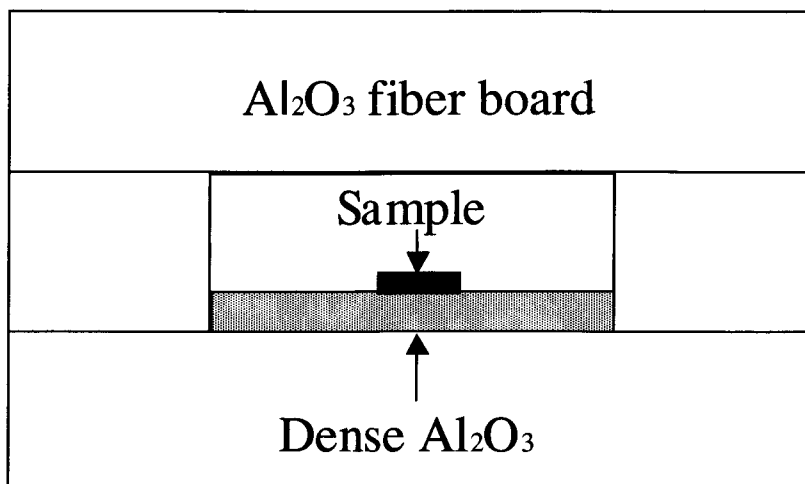


Fig.5-6 Arrangement of heat insulating component in microwave oven.

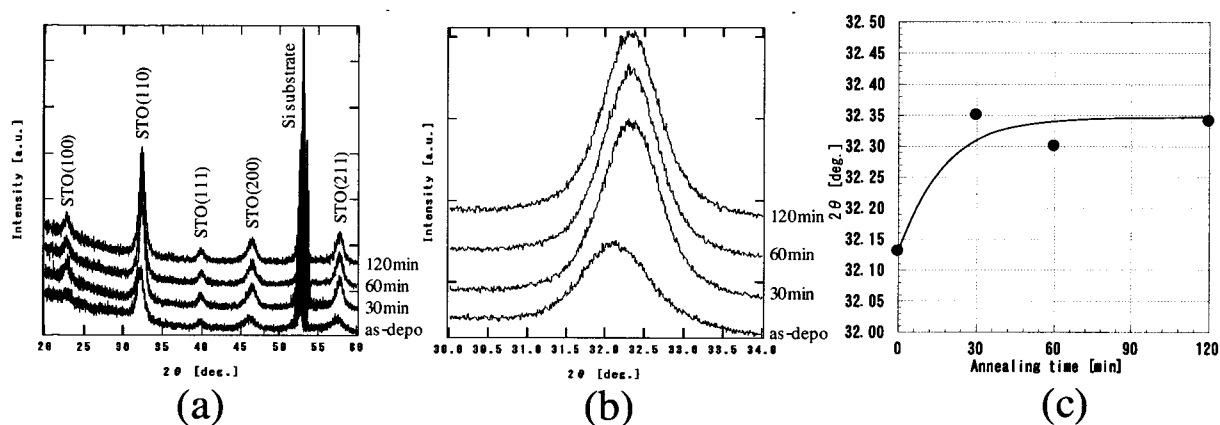


Fig.5-7 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films ( $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$ , Ar/O<sub>2</sub>=1) deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates and post-annealed by microwave oven with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulator (a) wide scan, (b) narrow scan and (c) 2θ angle of peak intensity.

果を示すものであることを示唆するものであると考えられる。しかし、(c)の図で分かるように、ピークシフトの割合は20min以上の電磁波照射で飽和傾向を示している。マイクロ波を照射することによって試料の温度はある程度上昇するが、試料の周りの温度が室温であるため、熱が試料表面から逃げていき<sup>3)</sup>、効率良く加熱されていないものと考えられる。

電子レンジを用いた焼結による高温超伝導材料の作成<sup>3)</sup>では、試料の周りを断熱材で覆うことでこの問題を克服しており、本研究でもFig.5-6に示すように試料に与えられた電磁波エネルギーによる熱が試料表面からリークしないようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>製のファイ

バーボードで囲んで断熱したポストアニーリングを試みた。**Fig.5-7**はポストアニーリング後の SrTiO<sub>3</sub> 膜をそれぞれ 30min、60min、120min にて電磁波照射した薄膜の薄膜 XRD ( $\theta$  固定 ( $=1^\circ$ )) の結果を示す。しかし、バルクの場合と違って断熱方法の与える顕著な効果は見られなかった。この結果より、電磁波によるポストアニーリング効果を促進する上で断熱方法の改善よりも、周波数のような別のパラメータが大きく影響するものと考え、周波数を 2.45GHz から 28GHz に変えた場合の膜のポストアニーリング効果について検討した。

#### 5.4 28GHz ミリ波を用いたポストアニーリング

上述のように、2.45GHz マイクロ波を用いたポストアニーリングの結晶化に対する顕著な効果が得られなかったもうひとつの要因として本研究で成膜した SrTiO<sub>3</sub> 膜は低誘電損率 ( $\epsilon_r \tan \delta$ ) であるので、ポストアニーリングにはある程度高い電界強度で電磁波を照射する必要があることが挙げられる。また、2.45GHz の電磁波の波長は 122mm と長いため、均一な電界分布を得るための容器の大きさは 12m 程度必要となり、汎用電子レンジのような小さな容器内では、試料台を回転しても均一な電磁波照射を得ることは容易でない。これを克服する方法の 1 つとして、電磁波の周波数と波長の関係から考えると、より周波数の高い電磁波、すなわちミリ波帯 (28GHz) の電磁波を用いたポストアニーリングを試みた。28GHz の電磁波の波長は 10mm 程度であり、1m 程度の実用的な大きさの容器でも試料回転なしで一様な電界分布が得られるものと期待される。同時に電波吸収効率は (5.1) に示したように、周波数に比例して大きくなる。また、シリコンウェハは現在主流の 8 インチから 12 インチへ移行しつつあり、それによって 1 枚当たりから取れる半導体チップの数は約 2 倍に増え、生産コストは 3 割程度削減する長所を有するが、さらに、熱処理プロセスとしての容器内で一様な電界分布が得られる 28G ミリ波の利用は、大口径ウェハ全体を均一に処理できる可能性が期待され、さらに生産コストや歩留まりにも効果的である。

**Fig.5-8**は 28GHz ミリ波加熱装置を用いて Si 基板上にアルゴンプラズマ雰囲気中で成膜した SrTiO<sub>3</sub> 膜を 60min の間、電磁波照射した薄膜の XRD ( $\theta - 2\theta$  法) の結果である。その結果、**Fig.5-1** で示したように従来法である電気炉は 673K で結晶化できた膜が、ミリ波を利用することでさらに 100K 低い 573K で結晶化していることが明らかで

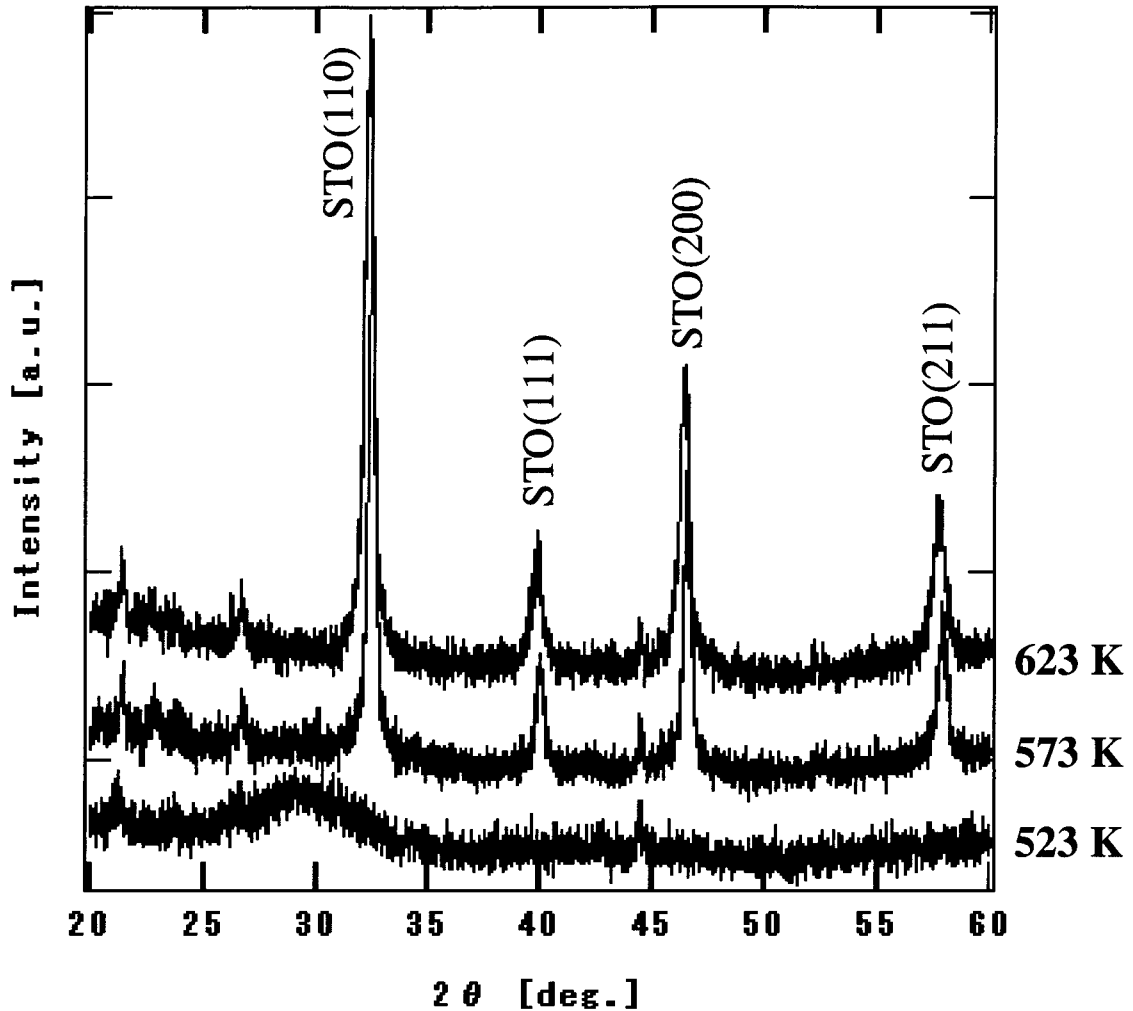


Fig.5-8 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films with various post-annealing temperatures by millimeter-wave radiation.

ある。

電磁波が材料に照射されたとき、熱的な効果とともに、非熱的な効果によって、高周波電磁場中に置かれたイオン性結晶内で原子や分子が拡散輸送されたり格子振動（フォノンの励起）すると報告されている<sup>9,10</sup>。従って、ミリ波によるポストアニーリングにおける結晶化温度の低温化は、ミリ波と材料との相互作用によって原子やイオンが拡散輸送されたことが原因であるものと推測される。

Fig.5-9は、同じく28GHzミリ波加熱装置を用いてSi基板上にアルゴンプラズマ雰囲気中で成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜を、523Kで60min、120minの間、電磁波照射した薄膜のXRD（θ-2θ法）の結果である。図において、60minではまだ結晶化しなかった膜が120min照射することで、さらに結晶化温度を低減させることが可能であることが分かった。

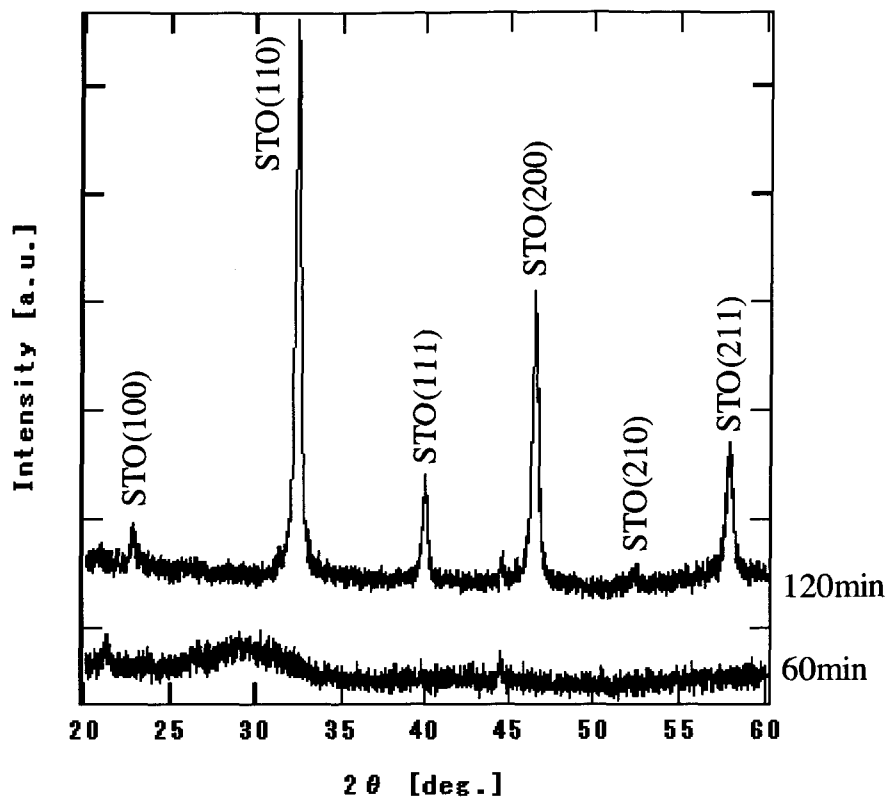


Fig.5-9 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films for 1 and 2 hours at 523K by millimeter-wave radiation.

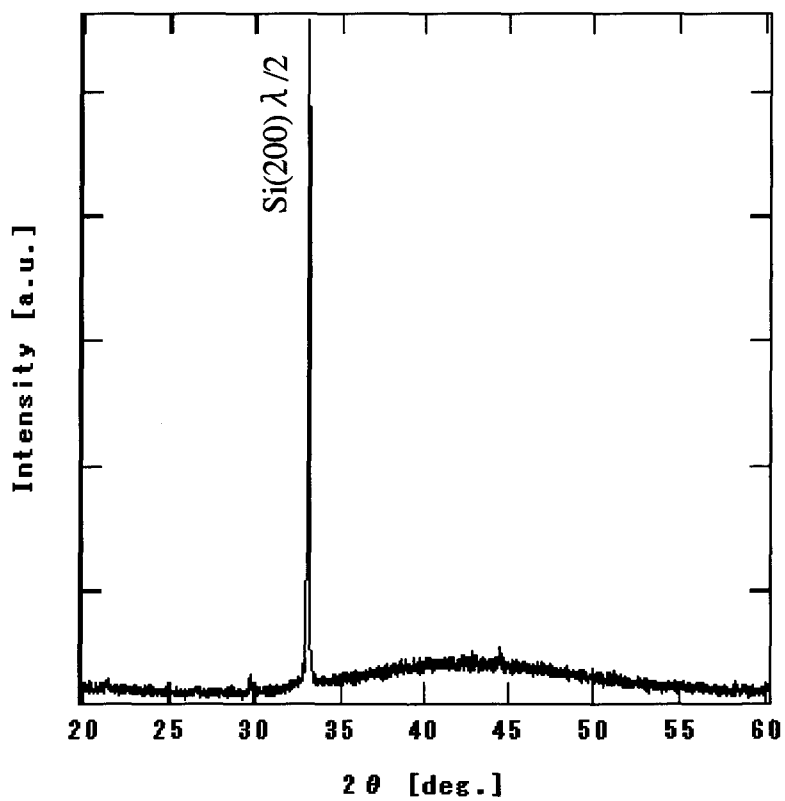


Fig.5-10 XRD pattern of Si substrate annealed by millimeter-wave radiation (823K, 60min).

また、Fig.5-1でも示したように、Si基板上に成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜のポストアニーリングにおいて、従来法である電気炉では2θ=40°付近にSiO<sub>2</sub>のアモルファス拡散層によるブロードな広がりが見られたが、ミリ波によるポストアニーリングではより低い温度で結晶化しているため、観察されていない。それを確認するために、Si基板のみをミリ波照射した結果をFig.5-10に示す。その結果、ミリ波照射でも823Kの温度で60minの間Si基板を加熱した場合、SiO<sub>2</sub>アモルファス拡散層によるブロードな広がりが見られる。このように、ミリ波を用いたポストアニーリングは、SiO<sub>2</sub>アモルファス拡散層の形成を抑制可能なほど低温で、しかもSrTiO<sub>3</sub>薄膜を十分に結晶化させることができる画期的なプロセスであることが明らかになった。

Fig.5-11は28GHzミリ波加熱装置を用いて、今度はPt多層膜基板上にAr/O<sub>2</sub>混合プラズマ中で成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜を、523Kから673Kで60minの間、電磁波照射した薄膜の薄膜XRD(θ固定(=1°))の結果を示す。図の(b)、(c)で分かるように、ポストアニーリングによって、若干ピークは高角度側へのシフトが見られるが、ポストアニーリングを施しても膜の結晶性はほとんど変化しない結果となった。これは、SrTiO<sub>3</sub>膜と格子定数の整合性が極めて良いPt多層膜基板上に、Si基板の場合より多くの再結晶核が形成されて結晶性が十分になった結果であると考えられる。また、図の(c)より結晶子サイズは約10nm程度であった。Fig.5-12はそのSrTiO<sub>3</sub>膜を、523Kから673Kで60minの間、電磁波照射した薄膜のFE-SEMによる断面モルフォロジーである。柱状晶の幅は約30nmであり、SrTiO<sub>3</sub>膜自体はアニーリング温度の変化で大きな変化は見られない。しかし、Pt層は温度上昇とともに粗大化し、P<sub>μ</sub>=623K以上では、シャープだった膜との界面も損なわれている。

Fig.5-13は28GHzミリ波加熱装置を用いて、同じくPt多層膜基板上にAr/O<sub>2</sub>混合プラズマ中で成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜を、573Kで10min、20min、30min、60minの間、電磁波照射した薄膜の薄膜XRD(θ固定(=1°))の結果である。その結果、10minという非常に短いポストアニーリング時間においても結晶化はas-depoとあまり変わらず、ナローキャンや結晶子サイズの結果と比べてみても10minから60minでは変化を示さなかった。ただし、as-depoと10minのデータを比較すると、ピークシフトに差があり、10minのミリ波照射でも効果があることは確かである。Fig.5-14に、Fig.5-13に対応させたSrTiO<sub>3</sub>膜の断面FE-SEM像を示す。その結果、as-depoの膜とポストアニーリング

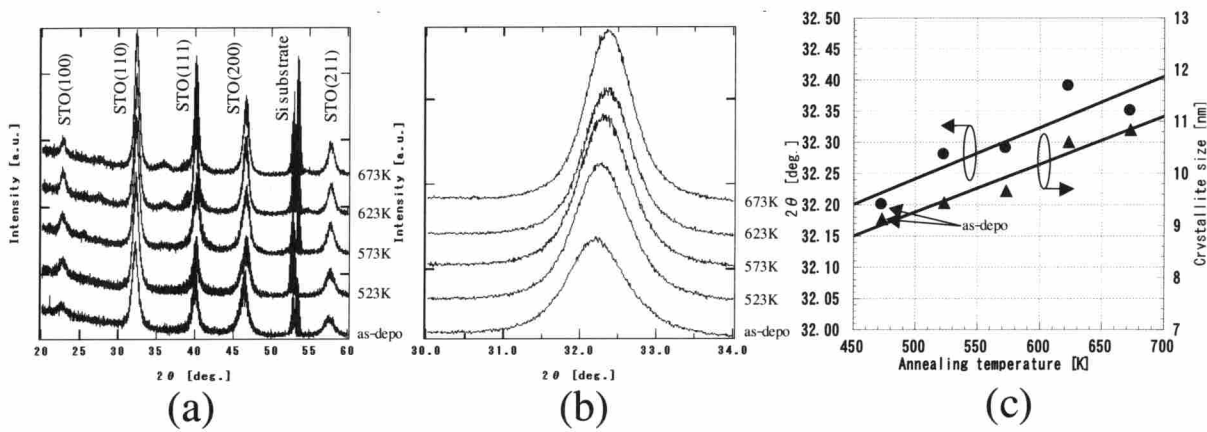


Fig.5-11 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate with various post-annealing temperatures by millimeter-wave radiation (60min).

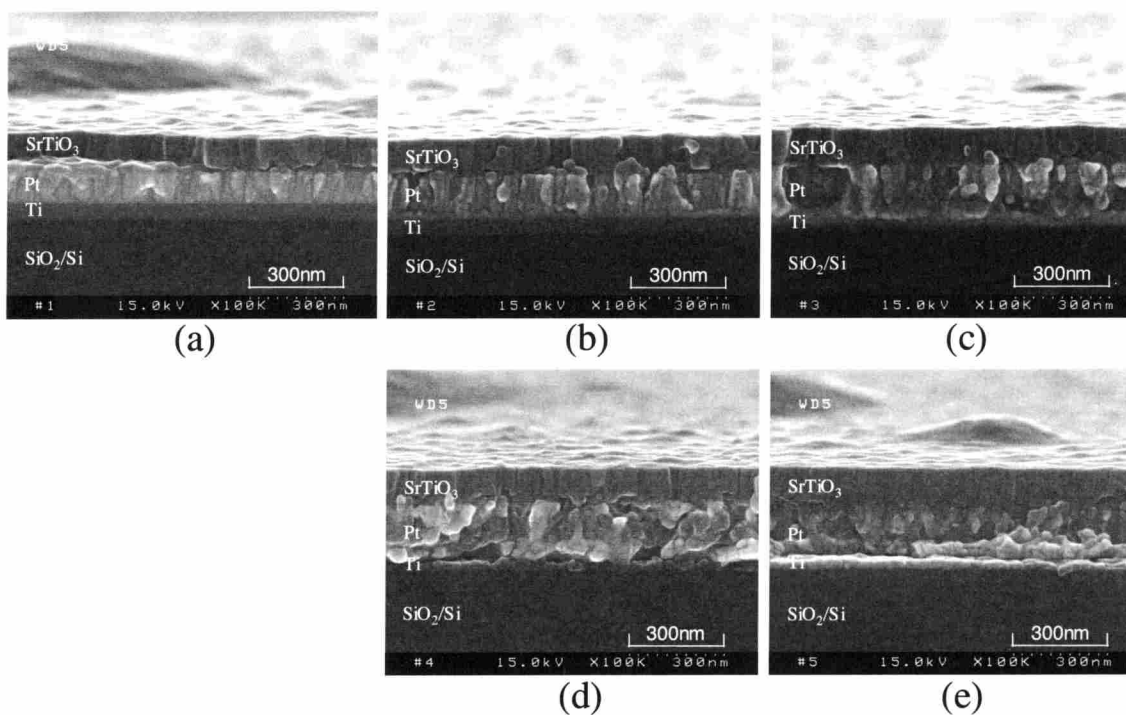


Fig.5-12 FE-SEM image of SrTiO<sub>3</sub> films annealed by various temperatures with millimeter-wave radiation.  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$ . (a) as-depo, (b) 523K, (c) 573K, (d) 623K and (e) 673K .

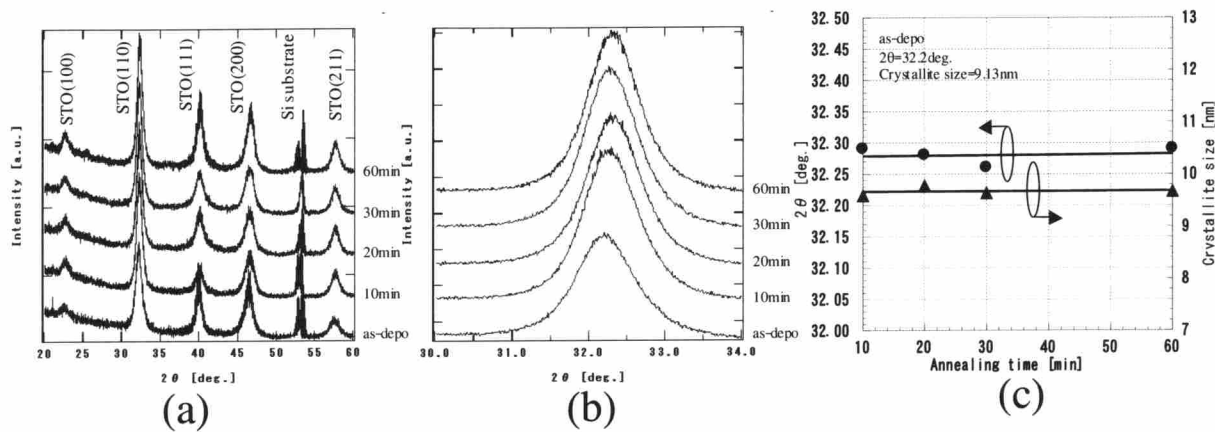


Fig.5-13 XRD patterns of SrTiO<sub>3</sub> films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate with various post-annealing times by millimeter-wave radiation (573K).

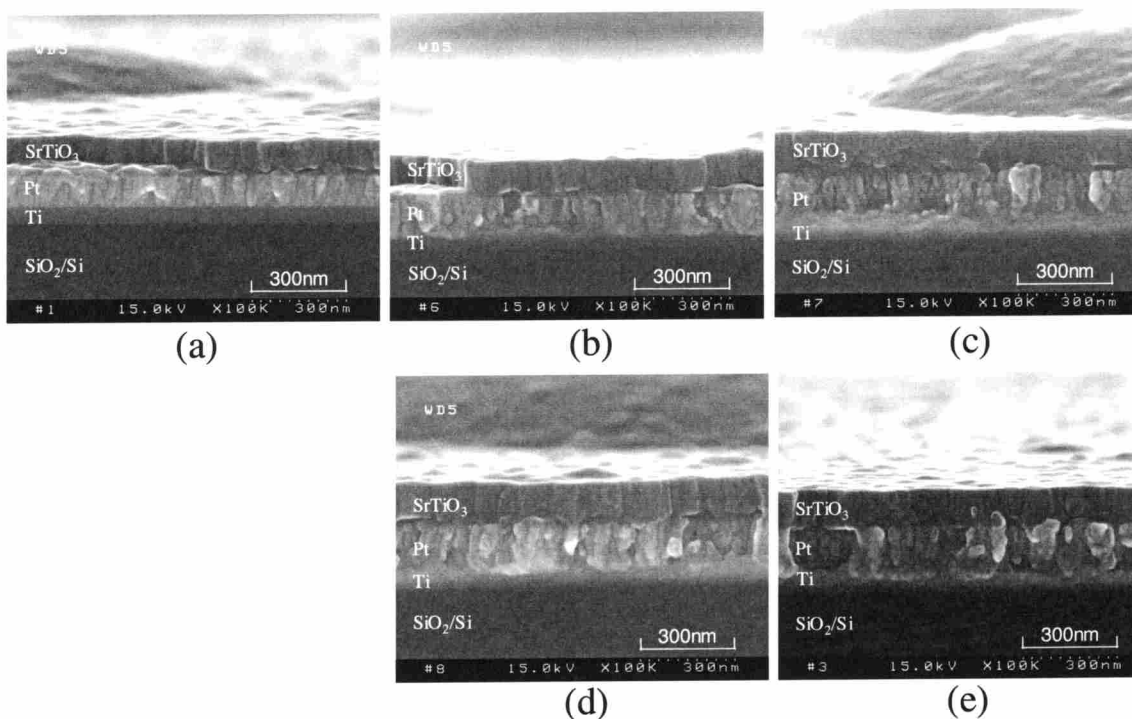


Fig.5-14 FE-SEM image of SrTiO<sub>3</sub> films annealed by various times with millimeter-wave radiation at 573 K.  $z=10\text{cm}$  for  $P_{\mu}=200\text{W}$ ,  $P_{rf}=100\text{W}$ . (a) as-depo, (b) 10min, (c) 20min, (d) 30min and (e) 60min .



した膜のモルフォロジーに全く差が見られない。すなわち、ミリ波照射によるポストアニーリングは、膜のモルフォロジーにほとんど影響を与えないことが分かる。

以上の結果から、ミリ波を用いたポストアニーリングが短時間プロセスの可能性も示すものであることが明らかとなった。

## 5.5 膜の電気特性

次に、先述のPt多層膜基板上的SrTiO<sub>3</sub>膜に、Pt上部電極をつけてキャパシター構造にして電気特性の計測を行った。Fig.5-15は28GHzミリ波による種々のポストアニーリング条件でのSrTiO<sub>3</sub>薄膜のP-Eヒステリシス曲線（パルス幅50ms、三角波）を示す。ここで、1st annealing、2nd annealingと示しているのはそれぞれ、Pt上部電極を取り付ける前後にポストアニーリングを施したことを意味している。全ての膜において分極率は線形性を示していることから、得られた膜は常誘電体であることが分かる。さらに、1st annealingした膜の分極率のほうが2nd annealingした膜の分極率よりも顕著に大

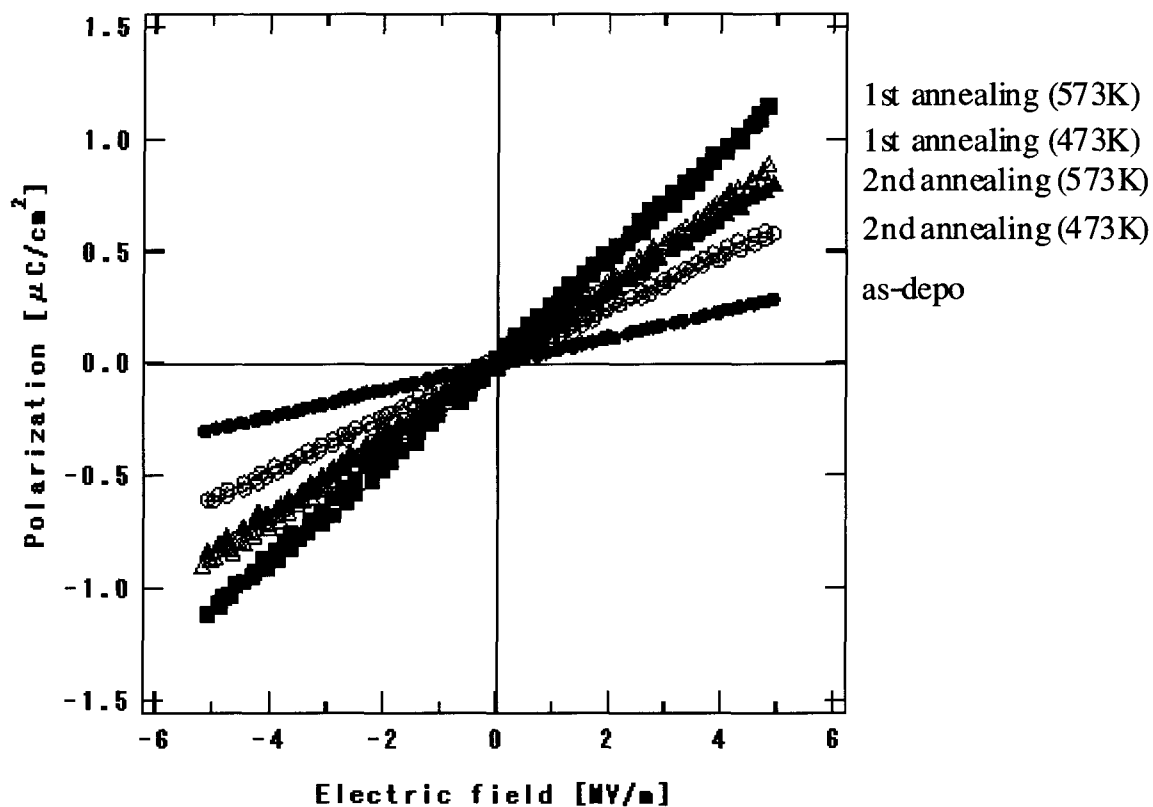


Fig.5-15 Film polarization as a function of the applied electric field strength at the single triangle wave of 50ms pulse width for various post-annealing conditions.

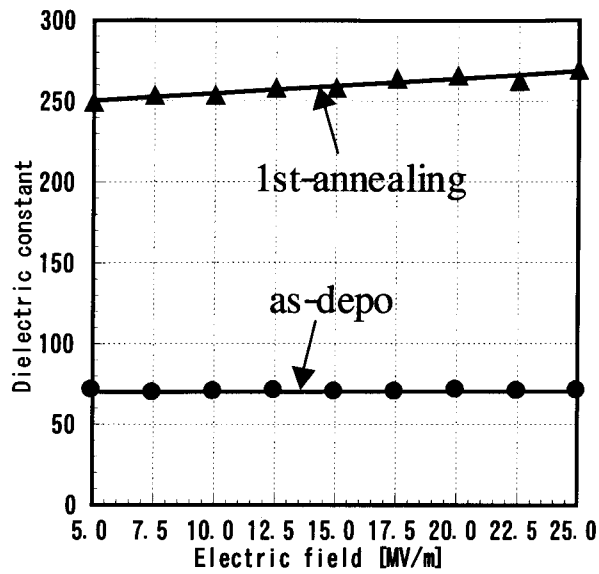
きいことが分かる。

ちなみに(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>膜において、Pt上部電極形成後に電気炉によるポストアニーリングを施した膜の方がPt上部電極形成前よりも電気特性が向上したという報告がなされている<sup>11)</sup>。これはPt上部電極形成後に電極・薄膜界面に新しく多量に形成された酸素空孔が、ポストアニーリングによって取り除かれるためだと考察されている。しかし、この結果は本研究の結果と矛盾する。その原因としてPt上部電極形成後の膜を電磁波によりポストアニーリングを施した場合、上部電極部で電磁波は反射され、その下部の膜は加熱されにくくなったり、Pt上部電極のエッジ部分での異常放電のためにその付近の膜が過熱されたりして、結果的にポストアニーリング効果は不均一なものとなり、低誘電率の非常に薄いas-depo層が残留し、高誘電率のポストアニーリング層と電氣的に直列接続になったためと考えられる。

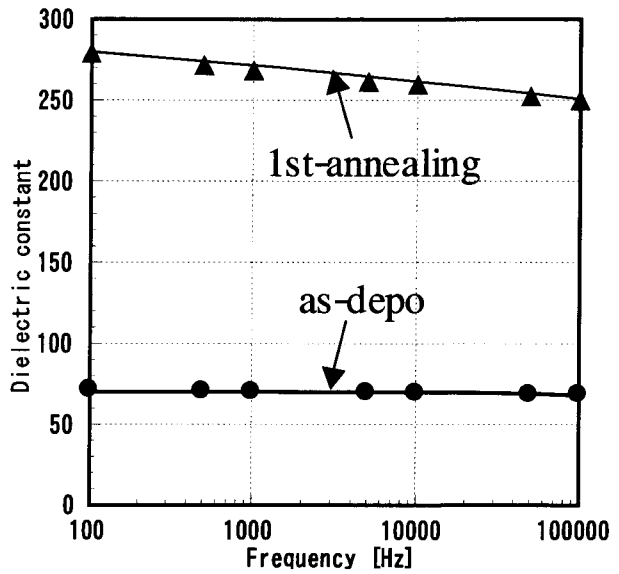
一方、673Kという少し高い温度でポストアニーリングを施した膜に関しては、膜の色が淡いピンク色から紺色に変化していた。これは673Kでは、Ptの触媒作用で膜中のTi<sup>4+</sup>が還元されたためである。

**Fig.5-16**はポストアニーリングを施さなかったSrTiO<sub>3</sub>キャパシターとPt上部電極形成前にミリ波を用いて573Kでポストアニーリングしたものの比誘電率の(a)電場強度(パルス幅50ms、三角波)依存、(b)周波数依存、(c)電気容量(キャパシタンス)および(d)誘電損失の周波数依存である。この図から、as-depo膜では比誘電率は70であるが、ポストアニーリングすることでSrTiO<sub>3</sub>のバルク値(室温、1kHzで300)に極めて近い260もの値が得られていることが分かる。さらに25MV/mまでの電場、ならびに100~100kHzまでの周波数変化に対しても、その特性の劣化を示さないことがよく分かる。一方、誘電損失は周波数が大きくなるにつれて減少し、as-depoにおいては0.05から0.01まで変化した。しかし、ポストアニーリングすることによって誘電損失の改善は見られず、逆に0.17から0.04と増加する傾向を示している。この要因は明らかになってはいないが、今後、検討して誘電損失も含めて改善する必要がある。

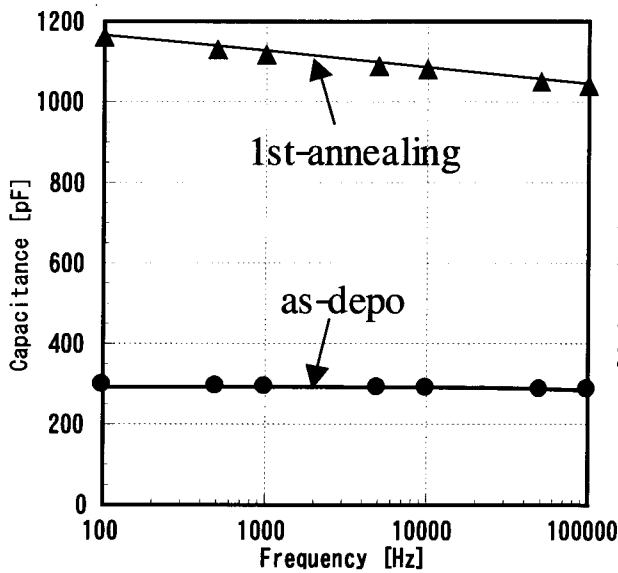
**Fig.5-17**は種々のポストアニーリング条件におけるSrTiO<sub>3</sub>薄膜のリーク電流の変化を示す。これを見ると、Pt上部電極を付けずにポストアニーリングした膜(1st annealing)のリーク電流が最も多いことが分かる。しかしこの特性は、Fig.5-16で示した比誘電率との対応では期待に反する結果である。



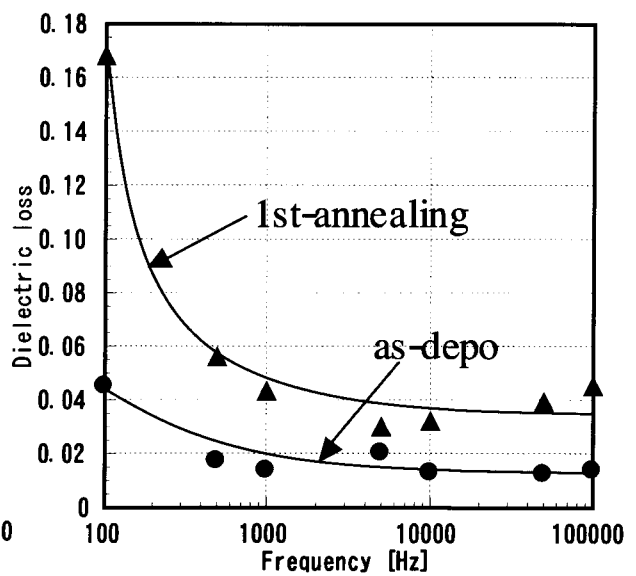
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.5-16 Variation of the dielectric constant, capacitance and dielectric loss of Pt/SrTiO<sub>3</sub>/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si capacitor with electric field strength at the single triangle wave of 50ms pulse width and frequency for as-deposited and 1st-annealed (573K) films.

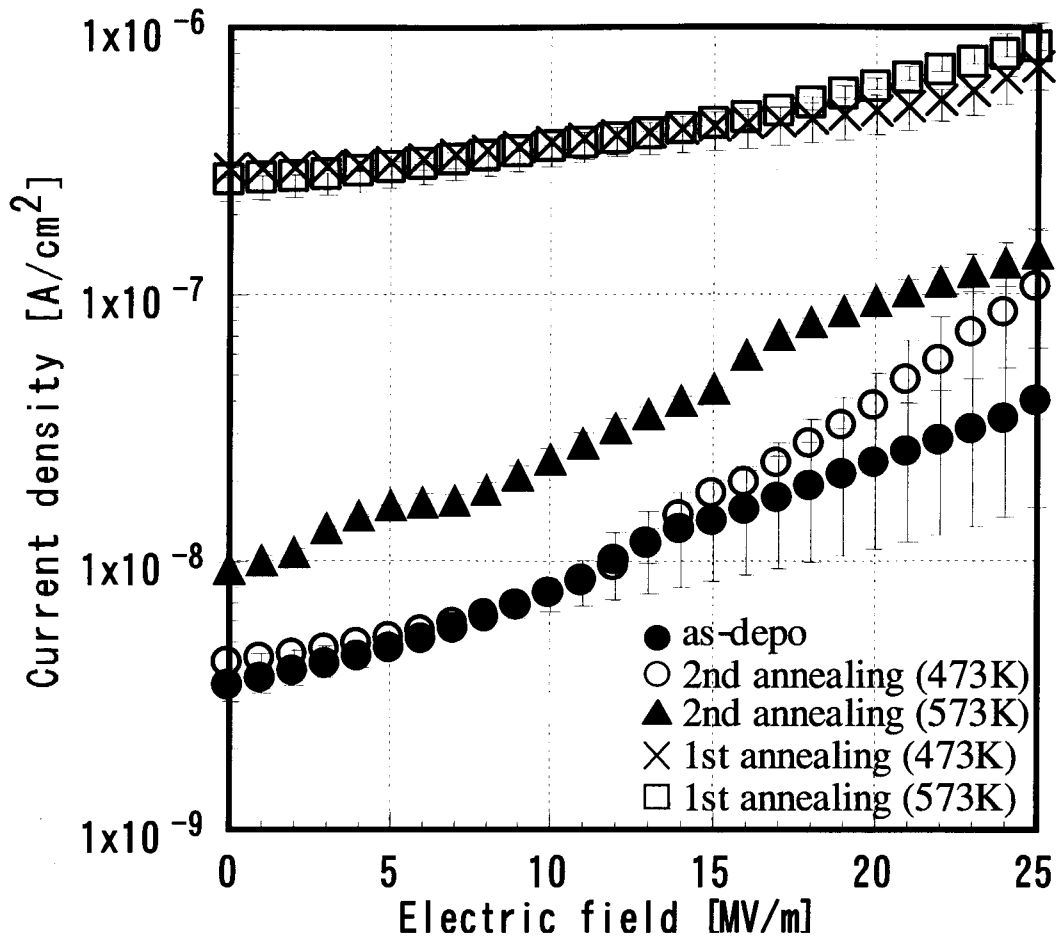


Fig.5-17 Leakage current as a function of the applied electric field strength for various post-annealing conditions.

膜の電気特性に影響する因子としては、まず粒界の存在が考えられる。すなわち、粒界は一種の欠陥であるために空乏化しており、電子の動きを阻止する働きがある。そのため、電極間に挟まれた膜中に粒界が多数存在する粒状晶の方が柱状晶よりリーク電流が少ないとの報告が多数なされている<sup>12-14)</sup>。一方、膜厚が薄くなるにつれて (<100nm)、膜と上下電極の界面に形成されるショットキー障壁が電気特性にとって重要であるため、酸素欠陥の増加によってショットキー障壁の実効的な高さが減少し、リーク電流が増加すると報告している例もある<sup>11,15)</sup>。Fig.5-18はSrTiO<sub>3</sub>とPtの接合前後のバンドダイアグラムを示すが、SrTiO<sub>3</sub>とPtの接合によって、SrTiO<sub>3</sub>とPtのフェルミレベルが均衡するように伝導帯と荷電子帯のバンドは高エネルギー側に湾曲される。その結果、SrTiO<sub>3</sub>からPtに電子が奪われ、SrTiO<sub>3</sub>側の界面に正の空間電荷層(空乏層)が形成される。すなわちSrTiO<sub>3</sub>とPtの界面にポテンシャル障壁が形成される。しかし、SrTiO<sub>3</sub>膜内に酸素空孔が多量に存在すると、Fig.5-19<sup>11)</sup>に示すように伝導帯のバンドエ

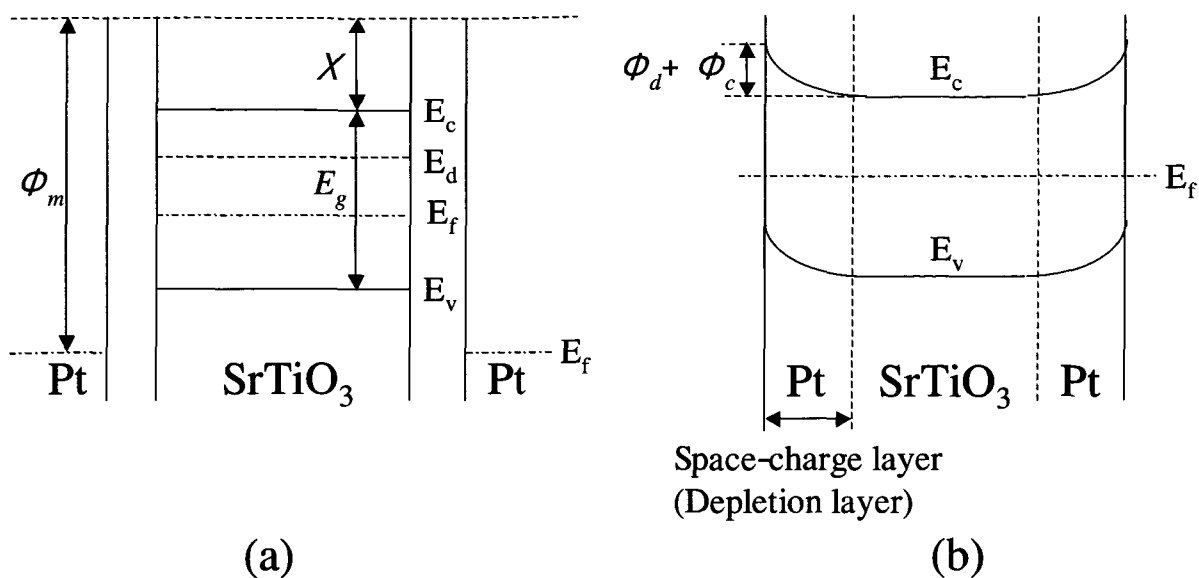


Fig.5-18 Schematic energy band diagram of the Pt/SrTiO<sub>3</sub>/Pt capacitor (a) before and (b) after the contact is made. (E<sub>c</sub>: conduction band, E<sub>d</sub>: donor level, E<sub>f</sub>: Fermi level, E<sub>v</sub>: valence band, E<sub>g</sub>: band gap (=3.3eV), ϕ<sub>m</sub>: work function (5.5eV) and χ: electron affinity (=1.75eV)

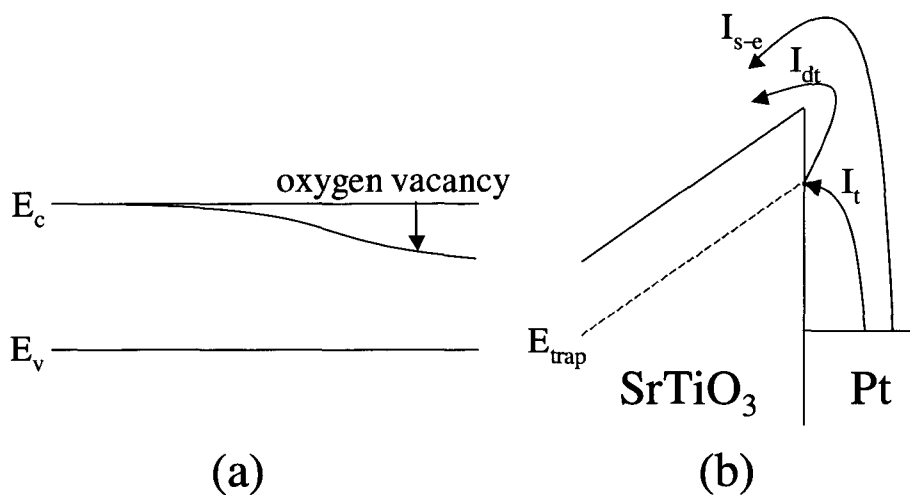


Fig.5-19 Schematic energy band diagram of the Pt/SrTiO<sub>3</sub>/Pt capacitor. (a) reducing Schottky-Emission barrier and (b) Leakage current could be generated by thermal activation, trapping into trap site (I<sub>t</sub>), detrapping from trap site (I<sub>dt</sub>) and Schottky-Emission (I<sub>s-e</sub>) because the oxygen vacancy acts as a electron trap site with trap level (E<sub>trap</sub>).

エネルギーを減少させ、ポテンシャル障壁を超えるための閾値が低下し、リーク電流が増加する。ただし、障壁高さの面内変動<sup>16)</sup>の重要性も指摘されており、まだまだ説明するには難しい要素を含んでいる。

一方、土明らはLSI用pn接合における酸素析出物に起因した接合リーク発生機構について報告している<sup>17,18)</sup>。これは、電子が価電子帯から空乏層内の電界によって68面体酸素析出物の界面準位、すなわち禁制帯中のいくつかの局在化準位を伝導(hopping)して、帯電準位に達し、熱励起(Pool-Frenkel emission)によって伝導帯に放出されるというものである。いずれにしても、リーク電流発生機構の解明は、非常に興味深いトピックスであるが、まだまだ解明には至っていない現状である。

本研究で成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜は、電磁波を用いてポストアニーリングすることで、バルク値に極めて近い260もの比誘電率を得ることができた。しかし、Fig.5-12で示した断面のFE-SEM観察では、as-depo膜でもポストアニーリングした膜でも柱状晶を示している。したがって、膜のモルフォロジーではなく、ポストアニーリングによる酸素空孔の補充が大きく比誘電率の上昇に効いていることは明らかである。一方、リーク電流については、Pt上部電極を付けずにポストアニーリングを施した膜の方が電流値が大きいことから、Pt上部電極と膜界面に酸素空孔や界面準位が多量に形成されることが起因しているものと考えられる。

## 5.6 まとめ

本研究で得られたSrTiO<sub>3</sub>薄膜のポストアニーリングプロセスから見た低温合成において、従来法である電気炉加熱だけでなく、2.45GHz、ならびに28GHzの電磁波照射を利用し、膜の結晶性および電気特性の変化を明らかにした。

この章で得られた知見は以下の通りである。

- (1) Si基板上にArプラズマで成膜した膜はアモルファス相であり、これを電気炉でポストアニーリングすると、従来の成膜プロセスより200K以上低い673Kで結晶化することが明らかとなった。
- (2) Arプラズマで成膜すると、電気炉によるポストアニーリング後に膜表面でクラックやバブルのような欠陥が観察された。これは成膜中にArが膜中にトラップされたためであり、酸素混合プラズマで成膜することで、これを抑制で

きることが明らかとなった。

- (3) Si基板上にArプラズマで成膜した膜を、28GHzのミリ波を用いてポストアニーリングした結果、従来法である電気炉を用いたポストアニーリングにより、これまでの種々の報告より100K低い温度の573Kで膜を結晶化できることが明らかとなった。
- (4) Pt多層膜基板上にAr/O<sub>2</sub>混合プラズマで合成した膜は、ポストアニーリングしてもあまり結晶性に変化が見られなかった。
- (5) Pt多層膜基板上にAr/O<sub>2</sub>混合プラズマで合成した膜は、10minのポストアニーリングで既にピークシフトが完了していたことから、電磁波は短時間ポストアニーリングプロセスとしても有効であることが明らかとなった。
- (6) Pt多層膜基板上にAr/O<sub>2</sub>混合プラズマで合成した膜は、as-depoでも約70の比誘電率を示すことが明らかとなった。さらに、Pt上部電極形成前に573Kという低温で28GHzの電磁波によりポストアニーリングした膜は、バルク値に近い270もの比誘電率を示すことが明らかとなった。

## <参考文献>

- 1) D. R. Baghurst, A. M. Chippindale and D. M. P. Mingos; *Nature*, **332** (1988) 311.
- 2) M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike; *Appl. Superconductivity*, **5** (1997) 33.
- 3) 加藤雅恒、榊原健二、小池洋二; *表面科学*, **20** (1999) 737.
- 4) M. Kato, K. Sakakibara and Y. Koike; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 5867.
- 5) 関口隆史; *材料科学*, **35** (1998) 185.
- 6) T. Ueno, S. Kinoshita, Y. Setsuhara, Y. Makino, S. Miyake, S. Sano and H. Saito; *Key Eng. Mater.*, **161-163** (1999) 45.
- 7) A. C. Metaxas and R. J. Meredith; *Industrial of Microwave heating*, Peter Peregrinus, London (1983) 54-70.
- 8) X. Wang, U. Helmersson, L. D. Madsen, I. P. Ivanov, P. Münger, S. Rudner, B. Hjörvarsson and J. E. Sundgren; "Composition, structure, and dielectric tunability of epitaxial SrTiO<sub>3</sub> thin films grown by radio frequency magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. & Technol. A* **17** (1999) 564-570.
- 9) K. I. Rybakov and V. E. Semenov; *Phys. Rev.*, **52** (1995) 3030.
- 10) J. Jacob, L. H. L. Chia and F. Y. C. Boey; *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 5321.
- 11) J. H. Joo, Y. C. Jeon, J. M. Seon, K. Y. Oh, J. S. Roh and J. J. Kim; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 4382.
- 12) P. Bhattacharya, T. Komeda, K. H. Park and Y. Nishioka; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) 4103.
- 13) P. Bhattacharya, K. H. Park and Y. Nishioka; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 5231.
- 14) S. Sone, R. Akahane, K. Arita, H. Yabuta, S. Yamamichi, M. Yoshida and Y. Kato; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 2200.
- 15) C. S. Hwang, S. O. Park, C. S. Kang, H. J. Cho, H. K. Kang, S. T. Ahn and M. Y. Lee; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 5178.
- 16) L. Zheng, R. P. Joshi and C. Fazi; *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 3701.
- 17) 土明正勝, 藤森洋行, 飯沼俊彦; *東芝レビュー*, **55** (2000) 59.
- 18) M. Tsuchiaki, H. Fujimori, T. Iinuma and A. Kawasaki; *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 8255.



## 第6章 総括

本論文はLSIにおける次世代のキャパシタ材料の1つとして期待されている結晶性チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) 薄膜を、ミラー閉じ込め型電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタリング法で低温合成し、そのプラズマ特性を調べるとともに、従来より低温で膜の結晶化を実現する要因について研究した。さらにポストアニーリングプロセスとして電磁波照射という全く新しい方法を適用し、膜の電気特性改善の可能性についても検討した。以下に、各章の概要と得られた新しい知見をまとめ、最後に本論文の結論を述べて総括とする。

第1章では、今後の情報化社会の発展のための技術の1つとして、 $\text{SrTiO}_3$  薄膜のような比誘電率の高い材料の利用がブレークスルーであり、この種の薄膜の低温での結晶化がいかに重要であるかについて述べた。そして、このような要求を満たす薄膜合成プロセスとしてのミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法の有効性について論じた。

第2章では、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング装置について、その構成およびプラズマパラメータの評価方法などについて述べた。また、電磁波照射を含むポストアニーリング方法や、成膜後の薄膜評価方法についても述べた。

第3章では、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法のプラズマ特性を、プローブ法ならびに発光分光法を用いて明らかにした。その結果、 $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$  という極めて低い圧力でも  $10^{14} \text{cm}^{-3}$  もの高密度プラズマを安定に形成できることを明らかにした。また、成膜において、セラミックスターゲットをスパッタリングするために必要な高周波 (RF) エネルギーがマイクロ波によって形成されたECRプラズマにほとんど影響を与えず、スパッタリングプロセスとプラズマ照射を独立に制御できることを明らかにした。

第4章では、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法を用いて、まず Ar プラズマ中で Si 基板上に  $\text{SrTiO}_3$  を成膜した。Ar/O<sub>2</sub> 混合プラズマを用いた膜の合成における酸素混合の効果を明らかにするとともに、Si 基板上への成膜において、薄膜の特性劣化の要因になる hillock の形成を、Pt 多層膜基板を用いることで抑制できることを明らかにし、同時に基板・ターゲット間距離を変化することで Sr/Ti 比の最適化を行った。

そして、基板加熱をしていないPt多層膜基板上にArプラズマを用いて成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜は、粒状晶を示したが、一方、Ar/O<sub>2</sub>混合プラズマを用いて成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜は、柱状晶を示すとともに、ポストアニーリングを施さないas-depoの膜でも基板温度が450K以下という低い温度であるにもかかわらず、十分結晶化していることが明らかとなった。

さらに、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法で成膜したSrTiO<sub>3</sub>薄膜のイオン照射効果を解明するために、基板に正負のバイアスを印加してイオンフラックスの制御を行った結果、薄膜の結晶化にはイオンフラックスの抑制が必要であることと同時に、基板温度の上昇による熱的因子はほとんど影響していないことを明らかにした。

第5章では、アモルファス相を示したSi基板上に成膜したas-depo膜を電気炉でポストアニーリングを施した場合、従来のポストアニーリング温度より200K以上低い673Kで結晶化できることを明らかにした。また、ポストアニーリング後に膜表面にクラックやバブルが発生したが、その要因がアルゴンガスの膜中への混入であることを明らかにした。

さらに、ポストアニーリングプロセスとしてまったく新しい電磁波を用いたプロセスを適用して、周波数28GHzのミリ波を用いたポストアニーリングによって、従来の成膜およびポストアニーリングプロセスより300K低い573Kで結晶化できることを明らかにした。得られたSrTiO<sub>3</sub>膜を用いてキャパシタ構造を作り、電気特性を計測した結果、比誘電率はバルク値の300に極めて近い260もの値を示し、25MV/mまでの電場と100Hzから100kHzまでの周波数において、ほとんど特性劣化を示さないことを明らかにした。

以上の結果、ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法を用いた結晶化SrTiO<sub>3</sub>薄膜の低温合成において以下のような新しい知見が得られたことを述べてこれを総括とする。

- (1) ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法において、イオンフラックスとスパッタ粒子フラックスは独立のパラメータである。
- (2) ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング法によって、Arプラズマ中でSrTiO<sub>3</sub>薄膜をSi基板上で加熱なしで成膜したときは、従来プロセスで成膜した

膜より 200K 以上も低いポストアニーリング温度で結晶化できる。

- (3) ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング法によって、Ar/O<sub>2</sub> 混合プラズマ中で基板加熱のない Pt 多層膜基板上に成膜したとき、この SrTiO<sub>3</sub> 薄膜は基板温度 450K 以下の as-depo でも十分に結晶化できる。
- (4) 薄膜の結晶化のためのポストアニーリングプロセスとしてミリ波照射は極めて有効であり、結晶化温度の低温化のみならず、電気特性改善に対しても大きな役割を果たすことができる。
- (5) ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング法によって、Ar/O<sub>2</sub> 混合プラズマ中で基板加熱しない Pt 多層膜基板上に成膜した SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を、ミリ波照射による 573K という低温でのポストアニーリングを施すことで、バルク値並みの比誘電率を得ることができる。
- (6) 以上の結果から、ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング法による成膜プロセス、ならびに電磁波照射によるポストアニーリングプロセスを利用することは、SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の低温合成を可能にし、その他の材料の低温合成にも非常に有効なプロセスであるという結論を得た。

## 研究業績

### 主要論文

1. So Baba, Shoji Miyake; “Influence of RF Power Supply on Electron-Cyclotron-Resonance Plasma with Mirror Confinement for SrTiO<sub>3</sub> Thin Film Formation”, Japanese Journal of Applied Physics, **39** (2000) 4945.
2. So Baba, Ken Numata and Shoji Miyake; “Characteristics of Post-annealed SrTiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Mirror-Confinement-Type ECR Plasma Sputtering”, Science and Technology of Advanced Materials, **1** (2001) 211.
3. So Baba, Ken Numata, Hidenori Saito, Masao Kumagai, Toshiyuki Ueno, Bunkei Kyoh and Shoji Miyake; “Preparation of Strontium Titanate Thin Films by Mirror-Confinement-Type Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Sputtering”, Thin Solid films, **390** (2001) 70.
4. So Baba, Ken Numata and Shoji Miyake; “Influence of Substrate Biased Crystallinity of SrTiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Mirror-Confinement-Type ECR Plasma Sputtering”, (to be submitted).
5. Shoji Miyake, So Baba and Ken Numata; “Low Temperature Synthesis of High Quality SrTiO<sub>3</sub> Thin Films”, (submitted to Journal of The Vacuum Society of Japan).

### その他 本研究に関係した発表論文

1. So Baba, Toshiyuki Ueno and Shoji Miyake; “Low Temperature Synthesis of SrTiO<sub>3</sub> Films by Mirror Confinement Type ECR Plasma Sputtering”, Transaction of JWRI, **29** (2000) 15.

## 国際学会発表

1. So Baba, Ken Numata, Hidenori Saito, Masao Kumagai, Toshiyuki Ueno, Bunkei Kyoh and Shoji Miyake; "Preparation of Strontium Titanate Thin Films by Mirror-Confinement-Type Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Sputtering", 13th Symposium on Plasma Science for Materials (5th Asia-Pacific Conference on Plasma Science & Technology; APCPST'2000), Dalian, CHINA, September 10-13, 2000.
2. So Baba, Ken Numata, Shoji Miyake; "Influence of ion bombardment and gas species on the crystallization of SrTiO<sub>3</sub> thin films prepared by Mirror-Confinement-Type ECR plasma sputtering", 25<sup>th</sup> International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Nagoya, JAPAN, July 17-22, 2001.

## 国内学会発表

1. 馬場 創, 節原裕一, 三宅正司; "ペロブスカイト型酸化物薄膜創成におけるミラー型 ECR プラズマスパッタリングのプラズマ特性", 応用物理学会, 甲南大学, 1999.9.1-4.
2. 馬場 創, 節原裕一, 三宅正司; "酸化物薄膜合成におけるミラー型 ECR プラズマへの RF スパッタリングの影響", 応用物理学会, 青山学院大学, 2000.3.28-31.
3. 馬場 創, 沼田 乾, 三宅正司; "ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリングによる結晶性 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の低温合成", 応用物理学会, 明治大学, 2001.3.28-31.
4. 馬場 創, 節原裕一, 三宅正司; "酸化物薄膜創成におけるミラー型 ECR プラズマスパッタリングのプラズマ特性", 第17回プラズマプロセッシング研究会, 長崎ブリックホール, 2000.1.26-28.
5. 馬場 創, 沼田 乾, 黄 琪雄, 姜 文圭, 三宅正司; "低圧力 ECR プラズマスパッタリングによる結晶性 SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の低温合成", 第18回プラズマプロセッシング研究会, 京都テルサ, 2001.1.24-26.

6. 三宅正司, 馬場 創, 沼田 乾; “ミラー閉じこめ型 ECR プラズマスパッタリングによる SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の低温合成”, 電気学会放電研究会, 広島工業大学, 2000.12.7-8.
7. 馬場 創, 節原裕一, 三宅正司; “酸化物薄膜合成におけるミラー型 ECR プラズマに及ぼす RF バイアス効果”, 高温学会, 大阪大学, 1999.12.7-8.
8. 馬場 創, 阪本一馬, 三宅正司, 姜 文圭; “ミラー型 ECR プラズマスパッタリングによる SrTiO<sub>3</sub> 薄膜合成”, 高温学会, 大阪大学, 2000.5.15-16.

## 謝 辞

本研究の遂行と本論文の作成に際し、終始懇切なる御指導、御教示を賜りました大阪大学 接合科学研究所教授 三宅正司博士に深甚なる感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、校閲の労を取っていただき、懇切なる指導を賜りました大阪大学 接合科学研究所教授 野城 清博士、大阪大学大学院 工学研究科教授 松尾伸也博士、大阪大学大学院 工学研究科教授 山本雅彦博士、大阪大学 超高压電子顕微鏡センター教授 森 博太郎博士に深甚なる感謝の意を表します。

神奈川高度技術支援財団 高度計測センター 沼田 乾博士にはラザフォード後方散乱分析装置による測定にあたり懇切なる御指導を賜ると同時に本研究の共同研究員になって頂き、終始有益な御助言を戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。

併せて本研究を通じ御指導、御助言を戴きました大阪大学 接合科学研究所助教授 巻野勇喜雄博士、大阪大学 接合科学研究所助手（現在 京都大学助教授）節原裕一博士、大阪大学 接合科学研究所 COE 研究員 森 崇徳博士に心から感謝の意を表します。

神奈川県産業技術総合研究所 熊谷正夫博士には本研究を遂行するにあたり貴重で実りのある御助言と暖かい激励を戴きました。ここに厚く御礼申し上げます。また、走査電子顕微鏡の観察において多大なる御協力を賜ると共に有益なる御討論、御助言を賜りました、神奈川高度技術支援財団 高度計測センター 齋藤英純氏、ならびに、X線光電子分光法による分析および評価に御協力戴きました、神奈川高度技術支援財団 高度計測センター 鈴木 操氏に厚く御礼申し上げます。大阪府立産業技術総合研究所 田中恒久氏、ならびに、松下電器産業株式会社 先端技術研究所 森田清之氏には電気特性の測定に際して多大なるご支援を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また、走査電子顕微鏡ならびに電子線マイクロアナライザによる測定にあたり懇切なる御指導を賜りました大阪大学 接合科学研究所 技術支援推進員 中塚敏郎氏、Pt 多層膜基板ならびに Pt 上部電極の作成に際して多大なる御支援を賜りました大阪大学 接合科学研究所 外国人特別研究員（現在 ミュンヘン工科大学 外国人特別研究員）何 建立博士、原子間力顕微鏡の観察に際して多大なる御支援を賜りました大阪大学 接合科学研究所 外国人特別研究員 周 民博士、電磁波による後熱処理に御協力戴きました大阪大学大学院 工学研究科マテリアル応用工学専攻 上野敏之氏に厚く御礼申し上げます。

実験の遂行にあたり御協力戴きました近畿大学理工学部 原子炉工学科（現在 大阪大学大学院 工学研究科 電子情報エネルギー工学専攻）阪本一馬氏、三宅研究室の方々ならびに大阪大学 接合科学研究所 超高エネルギー密度熱源センターの方々に厚く御礼申し上げます。また、事務的な面で御協力賜りました三宅研究室 事務補佐員 小林彩子氏に深く感謝の意を表します。