

Title	ミリ波およびECRプラズマによる誘電体薄膜合成に関する研究
Author(s)	松本, 武
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45005
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	まつもと たけし 松 本 武
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 8 7 6 2 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学位論文名	ミリ波および ECR プラズマによる誘電体薄膜合成に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 三宅 正司 (副査) 教授 松尾 伸也 教授 奈賀 正明

論 文 内 容 の 要 旨

(Ba, Sr) TiO₃ や SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜は次世代 DRAM (Dynamic Random Access Memory) 用高誘電材料、ならびに FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) 用強誘電材料としてそれぞれ期待されているが、これらの実用化にはプロセス温度の低減が必要である。さらに SrBi₂Ta₂O₉ に関しては、現在主流の成膜法となっているゾルゲル法を用いると将来の複雑形状電極上への成膜が困難である。これらを解決するために本研究では、ミラー閉じ込め型 ECR プラズマスパッタリング成膜法による (Ba, Sr) TiO₃ および SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜の合成、ならびにミリ波加熱のもつ非熱的効果を利用したこれらの薄膜の低温アニールを行なっている。そして従来法であるゾルゲル法および電気炉アニールにより作製した膜との比較を行なって、ここで採用した薄膜作製プロセスの適合性を検討している。

第 1 章では本研究の背景と研究目的を述べている。

第 2 章では実験装置と実験方法を述べている。

第 3 章ではゾルゲル法で作製した (Ba, Sr) TiO₃ 薄膜をミリ波加熱によりアニールした結果について述べている。得られた膜は電気炉を用いてアニールした場合より低温の 823 K で結晶化するだけでなく、後者より高い結晶性と大きな結晶粒を有し、高い誘電率 ($\epsilon_r=270$) を示すことを明らかにしている。

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 (Ba, Sr) TiO₃ 薄膜を合成し、電気炉によりアニールした結果を述べている。得られた膜はゾルゲル法で作製したものより低温の 823 K で結晶化するうえに、前章で得られた膜よりさらに高い誘電率 ($\epsilon_r=500$) を示すことを明らかにしている。また、このような結果に基づいて本スパッタリング法とミリ波加熱法を併用して成膜した場合には、最も高い誘電率 ($\epsilon_r=700$) が得られることを明らかにしている。さらに、基板ホルダーに印加した正バイアスがイオンによる膜損傷の抑制とプラズマ中の励起粒子の密度増加をもたらすために、アニール無しの状態でも結晶化した膜を作製可能であることを見出している。

第 5 章ではゾルゲル法で作製した SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜をミリ波加熱によりアニールした結果について述べている。得られた膜は電気炉加熱によってアニールしたものと比較して、より大きな結晶粒と高い結晶性をもつうえに、強誘電性を持たない異相の形成も低減され、1073 K で電気炉アニールの場合より約 2 割高い残留分極 ($2Pr=13 \times 10^{-2}$ C/m²) が得られることを見出している。

第 6 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 SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜を合成し、電気炉アニールした結果について述べている。得られた膜は結晶化温度や電気特性に優れており、前章と同様の高い残留分極 ($2Pr$

$=12 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$) が得られることを明らかにしている。

第7章では本研究の結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文はミリ波加熱と ECR プラズマスパッタリングを用いて次世代半導体メモリー用誘電体薄膜を作製し、これら新規薄膜作製法の有効性を論じたものであり、得られた知見を要約すると次のとおりである。

- 1) ゼルゲル法で作製した後にミリ波加熱を用いてアニールした (Ba, Sr) TiO_3 薄膜は、電気炉加熱でアニールした場合と比較して低温で結晶化させることが可能であるうえに、大きな結晶粒と高い膜密度、ならびに高い結晶性をもたらすことを見出している。そしてこれが原因となり、ミリ波加熱によりアニールされた膜の方が高い誘電率をもつことを明らかにしている。
- 2) 同じくゼルゲル法で作製した後にミリ波加熱を用いてアニールした $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜も、電気炉によるアニールと比較して大きな結晶粒と高い結晶性をもたらすことを明らかにしている。また、ミリ波加熱のもつ特徴である選択的加熱により、薄膜と金属電極界面で生じる原子拡散を抑制できることを見出している。そしてこれにより強誘電性をもたないパイロクロア相の形成が抑えられることを解明している。さらに残留分極やデータ保持特性といった電気特性に関しても、ミリ波加熱によりアニールされた膜の方が優れていることを明らかにしている。
- 3) ECR プラズマスパッタリング法を用いて作製した後に電気炉アニールした (Ba, Sr) TiO_3 薄膜は、ゼルゲル法で作製したものと比較して低温で結晶化するうえに、高い誘電率を示すことを見出している。また、成膜中に基板ホルダーに正のバイアスを印加することによってイオンによる膜損傷を抑制できるとともに、プラズマ中の励起粒子の密度が増加するために、作製された膜はアニール無しでも結晶化することを明らかにしている。
- 4) 同じく ECR プラズマスパッタリングで成膜した (Ba, Sr) TiO_3 薄膜をミリ波加熱でアニールすると、最も優れた特性の膜が得られ、その誘電率も 700 に達することを見出している。
- 5) ECR プラズマスパッタリング法を用いることにより、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜の組成や膜の配向性を制御できることを見出すとともに、膜の電気特性はゼルゲル法で作製したものよりも優れていることを明らかにしている。

以上のように、従来にない新しいプロセス技術を用いることにより、(Ba, Sr) TiO_3 薄膜では 773 K という低いアニール温度で $\epsilon_r = 700$ という高誘電率をもつ膜を得るとともに、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜では電気的特性に悪影響を与える異相の形成を抑制し、高い残留分極が得られることを見出している。すなわち本論文はミリ波加熱と ECR プラズマスパッタリングというプロセス技術が次世代半導体メモリー用誘電体薄膜の低温結晶化に極めて有効であることを明らかにしている。ここで得られた成果は半導体プロセス工学および材料工学の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。