



者

次世代メモリー材料の低温合成

馬場 創*

Low-temperature synthesis of next-generation memory materials

Key Words : SrTiO₃, low-temperature synthesis, mirror-confinement-type ECR plasma sputtering, electromagnetic wave radiation

1. はじめに

私は今年、大阪大学大学院工学研究科博士後期過程を単位取得退学し、現在、科学技術振興事業団の研究者としてプロジェクトに従事することになりました。このたびは博士後期過程でお世話になった大阪大学 接合科学研究所 三宅研究室において、私が行ってきた研究の一部についてご紹介したいと思います。

2. 次世代メモリー材料と低温合成の必要性

近年、集積化、大容量化、高速化に伴う次世代コンピュータのメインメモリであるギガビットDRAMの情報蓄積用キャパシタ絶縁膜材料、あるいは携帯電話などの移動体通信用MMIC用キャパシタ絶縁膜材料として、材料自体の比誘電率が非常に高い高・強誘電体材料が大いに注目されています。高・強誘電体材料としてはペロブスカイト型結晶構造が挙げられ、イオン半径が小さいチタニオンは八面体を構成する6個の酸素イオンに取り囲まれています。そのため、外部から電界を加えると酸素八面体中のチタニオンが容易に変位し、結果として高い誘電率を示します。我々は、常温で常誘電体(キュリー点は109K)であるため、使用温度範囲で変態して特性が変わることなく安定であり、他のペロブスカイト型材料と固溶体を形成するのに用いられ、単

結晶基板として用いられ、必要の多い材料であるチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)薄膜の低温合成を試みました。SrTiO₃の比誘電率は、現在DRAM材に用いられているSiO₂の3.9、Si₃N₄の7、Ta₂O₅の23と比べ、バルク単結晶で300と非常に高い値を示します。

SrTiO₃薄膜の合成には現在、種々のプロセスが試みられています。しかし、一般に高誘電率発現に必要な薄膜の結晶化には900 K以上の高い成膜基板温度と成膜後熱処理(ポストアニーリング)が必要です。そのため、熱影響によって膜と基板の界面に低誘電率の拡散層が形成され、膜全体の高誘電率が損なわれてしまいます。さらに将来、低融点有機基板材への適用も視野に入れた場合、薄膜の低温合成は必要不可欠であると考えられます。

3. ミラー閉じ込め型ECRプラズマスパッタリング

ここで、我々は薄膜合成のプロセスに着目し、どのように成膜すれば低温で結晶化できるかを考えました。材料を薄膜化する手法として、一般によくプラズマプロセスが用いられます。そのなかで我々は、プロセスの取り扱いが比較的簡便なスパッタリング法を用いました。ここで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います。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をいいます。

一般に、SrTiO₃薄膜を合成するためには、アルゴンや酸素を供給ガスとして用い、これを高周波やマイクロ波を用いてプラズマ化します。そこで我々は、薄膜の低温合成において次の条件が必要ではな

* So BABA

1972年7月30日生

2001年大阪大学大学院・工学研究科・
マテリアル応用工学専攻単位取得退学
現在、科学技術振興事業団・研究開発
チーム・研究員、修士(工学)、プラズ
マプロセス

TEL 06-6879-7399

FAX 06-6879-7399

E-Mail baba@crcast.osaka-u.ac.jp



いかと考えました。すなわち、アルゴンや酸素が高い割合でイオン化しており(高い電離度)、基板表面に多量に照射される適度のエネルギーをもったイオンおよび電子フラックス(高いプラズマ密度)を有するプラズマを形成することができれば、基板加熱を行わなくても基板および膜表面上で十分な原子の移動(マイグレーション)が起こり、結晶化が促進されるのではないかと考えました。

プラズマを形成するプロセスの中で、ECRプラズマスパッタリングというマイクロ波を用いてプラズマを形成するプロセスがあります。ECRプラズマとは、導波管と結合された真空チャンパーに磁界 B を印加し、導波管を通じて周波数 ω_c (通常は2.45 GHz)のマクロ波を入射し、プラズマを生成します。生成されたプラズマ中の電子は、サイクロトロン周波数 $\omega_c (=eB/me; e: \text{電子素量}, m_e: \text{電子の静止質量})$ 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)をします。そして、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、共鳴磁場(875 G)、すなわち $\omega = \omega_c$ なる共鳴層で急激に減衰し、エネルギーが電子に吸収されます。その結果、共鳴層でエネルギーを増大させた電子は磁力線に拘束されながらも次々と効率よくガス分子・原子と衝突して電離を促し、倍増した電子は弱電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密度のプラズマを形成することができます。すなわち、高い真空度($p = 10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa)において、安定な高電離(数%)・高密度($N_e = 10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$)プラズマを形成することができます。

以上のような特徴をもつECRプラズマスパッタリングを SrTiO_3 の成膜プロセスに活かすことで低温合成が可能ならばかりでなく、低圧力動作で高密度プラズマのためにアルゴンのような放電ガス種を内部に含まない高品質な薄膜を高速で成膜できる可能性があります。さらに、プラズマの放電にフィラメントを使わず、低いプラズマ電位とプラズマの磁場閉じ込めのためにチャンパーのスパッタが抑制され、膜へのフィラメント材及びチャンパー材の混入がほとんどないと考えられます。特にECRプラズマスパッタリングの中でも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、通常の磁場発散型のECRプラズマスパッタリングと比較して、よ

り高真空度でも高電離・高密度のプラズマを容易に生成することができます。また、ミラー閉じ込め型ECRプラズマ中のイオンのエネルギー分布における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とされるスパッタ中性原子の高エネルギー成分より低いとされており、損傷が少ない平滑な膜表面が得られるものと期待されます。

Fig. 1に、我々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¹⁾を用い、基板加熱なしでSi基板上にArプラズマを用いて成膜した膜を電気炉でポストアニーリングした結果、結晶化温度が低減できたX線回折パターン²⁾の結果を示します。基板温度はプラズマによって多少温度が上がっていますがそれでも450 K以下であります。従来のスパッタリングプロセスでは900 K以上の基板加熱とポストアニーリングが必要であったことから、本研究では450 K以下の基板加熱と673 Kのポストアニーリングで非常にシャープな結晶化を示す回折ピークが得られていることが分かります。

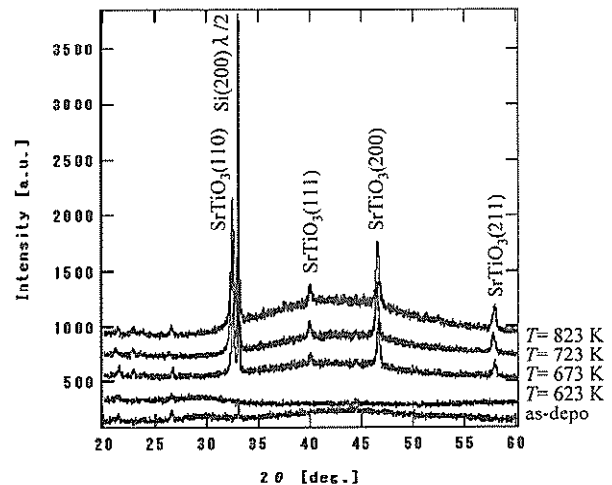


Fig. 1 XRD patterns of SrTiO_3 films on Si substrates with various post-annealing temperature by electric furnace. (microwave power = 200 W and RF power = 200 W).

4. 電磁波照射を利用したポストアニーリング

次に我々は、さらに低温で結晶化を実現するために、ポストアニーリングプロセスに着目しました。従来、ポストアニーリングには電気炉、すなわち外部ヒーター加熱が用いられてきました。一般に、ポストアニーリングによる薄膜の結晶化とは、外部からの熱エネルギーによって薄膜を構成する原子やイ

オンを再配列させることです。我々はポストアニーリングイコール電気炉加熱という先入観を捨て、外部ヒーター加熱を用いずに薄膜を結晶化できないものか考えました。すなわち、熱エネルギーは最終的に結晶化のための駆動力となれば外部から供給する必要はないと考えました。

現在、我々は食品を温めるとき、電子レンジをよく用いています。しかし昔は食品の入った容器を直接火に掛けて外部から温めるしか方法はありませんでした。電子レンジは2.45GHzの電磁波を食品に照射し、食品に含まれる水分子を励起・振動させ食品を内部から温めています。そこで我々は、薄膜のポストアニーリングにも電磁波を用いることができるか考えました。

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、分極が生じます。分極には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ります。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追従できるが、配向分極は追従できません。その結果、この遅れのためにセラミックス自体が発熱し、いわゆる誘電加熱を生じます。

近年、電磁波を用いた物質合成が大いに注目されつつあり、マイクロ波を使った加熱法は様々な形で応用されており、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ます³⁾。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ります。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考えられているため、短時間で均質な焼結体が低温で得られています。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ります。このことを応用して、アルミナ⁴⁾、窒化ケイ素⁵⁾、ならびに窒化アルミニウム⁶⁾の低温焼結や高温超伝導の合成も行われています。

Fig. 2に、Fig. 1と同じ条件で成膜した試料のポ

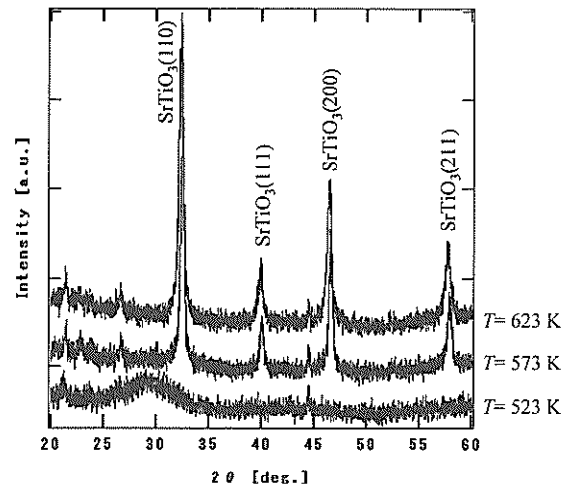


Fig. 2 XRD patterns of SrTiO₃ films with various post-annealing temperatures by millimeter-wave radiation.

ストアニーリングとして電気炉加熱の代わりに電磁波照射を用いた結果、結晶化温度がさらに低減できたX線回折パターン²⁾の結果を示します。図から明らかのように、さらに低温の573Kのポストアニーリング温度で十分な結晶化が行われていることが分かります。さらに、Fig. 1で見られた2θ=40°付近の膜と基板界面に形成されたと考えられる熱拡散によるアモルファスSiO₂のブロードな広がりも見られないことから、電磁波照射を用いたポストアニーリングプロセスは、未知の可能性を秘めた低温プロセスとして大いに期待できるものと考えられます。

5. お わ り

SrTiO₃薄膜の低温合成においてその合成プロセスに着目し、まず成膜プロセスとして低圧力で高電離・高密度プラズマが容易に形成できるミラー閉じ込め型ECRプラズマパターリングが有効であることを明らかにしました。さらに、ポストアニーリングプロセスとして外部ヒーター加熱を用いない電磁波照射が有効であることを明らかにしました。さらにこれら2つのプロセスを用いて得られた膜の誘電率は、SrTiO₃のバルク値である300に極めて近い260もの値が得られています⁶⁾。本研究で得られた薄膜の低温合成の知見は、SrTiO₃の低温合成のみならず、今後半導体デバイスの様々な合成プロセスにおいても非常に有効な手段になるものと期待されます。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、指導教官であります三宅正司教授には大変お世話になりました。また巻野勇喜雄助教授、節原裕一助手には実りのある議論をして頂きました。神奈川県産業技術総合研究所 熊谷正夫博士、神奈川高度技術支援財団 高度計測センター 沼田 乾博士には共同研究をして頂きました。神奈川県産業技術総合研究所 熊谷正夫博士、神奈川高度技術支援財団 高度計測センター 齋藤英純氏、鈴木 操氏、大阪府立産業技術総合研究所 田中恒久氏、松下電器産業株式会社先端技術研究所 森田清之氏、その他大勢の諸先生方に御協力して頂き、心よりお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Baba, S. Miyake ; Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 4945.
- 2) S. Baba, K. Numata, H. Saito, M. Kumagai, T. Ueno, B. Kyoh and S. Miyake ; Thin Solid films, 390 (2001) 70.
- 3) 三宅正司 ; 紛体および粉末冶金, 45(1998)1045.
- 4) 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.
- 5) T. Ueno, S. Kinoshita, Y. Setsuhara, Y. Makino, S. Miyake, S. Sano and H. Saito ; Key Eng. Mater., 161-163 (1999) 45.
- 6) T. Matsumoto, Y. Makino and S. Miyake ; Powder Metallurgy World Congress 2000, (2000) 42.
- 7) S. Baba, K. Numata and S. Miyake ; Sci. Technol. Adv. Mater., 1 (2001) 211.

