

両極性スパッタリングによるチタン酸バリウム薄膜の低温形成

Low temperature fabrication of barium titanate thin films by bipolar sputtering

小林 剣二*・光田 好孝**

Kenji KOBAYASHI and Yoshitaka MITSUDA

1. はじめに

チタン酸バリウムに代表される強誘電体の研究は数多く、その薄膜に関しても既に応用レベルの研究が盛んに行われている¹⁾。強誘電体としての物性が、化学組成依存性が大きくかつ結晶化していることが不可欠であるため、プロセスの面からは化学量論組成の結晶性薄膜を簡便に高品質に作製する方法が求められている。

一般に結晶性の強誘電体薄膜を作製するためには、堆積中もしくは堆積後に 500°C 以上に加熱する必要がある²⁾⁻⁶⁾。しかしながらこのような高温まで加熱すると、基板や電極物質と強誘電体薄膜との界面で原子の相互拡散が起こり、その結果、誘電率が低下する、リークや疲労などの特性が悪化するなど、電気物性が劣化してしまうことも知られている^{7), 8)}。この問題は電子デバイスの微細化が進んでいる現状では特に重要であり、これを解決するためには、電極と強誘電体薄膜との間にバリア層を挿入する、拡散しにくい電極物質 (RuO₂ などの白金類酸化物電極) を採用する⁹⁾、ごく短い時間だけ加熱するラピッドアニーリング法を用いる¹⁰⁾ などの方法などが行われているが、装置やプロセスが複雑になっているといえる。

一方で、スパッタリング法で絶縁膜を堆積させる際に基板側にも高周波バイアスを印加することで、膜質を改善できることが知られている¹¹⁾。本研究では、この両極性スパッタリング装置をチタン酸バリウム薄膜の作製に用いて、熱的な結晶化過程に代わる方法として薄膜の成長表面へのイオン衝撃に着目し、プラズマから基板へ到達するイオンのフラックスとエネルギーの両者を制御することでチタン酸バリウムの低温結晶化を試みた。この結果からイオン衝撃が結晶化に寄与する効果について考察した。その一方で、基板へバイアスを印加して堆積する際の、プラズマ

の電子密度や空間電位などの内部状態をプローブ法¹²⁾で測定し、基板へのバイアス印加がプラズマにどのような影響を与えているかを調べた。

2. 実験方法

実験には外磁場型高周波バイアスパッタリング装置を用いた。装置の概略図を図 1 に示す。基板ホルダにはプラズマ発生用とは独立した高周波電源を接続し、これによって堆積中に基板へ高周波バイアスを印加できる。また赤外線ヒータを用いることで、基板を 300°C までに加熱することが可能である。ターゲットには $\phi 110$ mm の Ba_xTi_yO_z 焼結体 (x/y=1/1.3) を用いた。この焼結体の組成は、予備実験の結果、基板にバイアスを印加して堆積させた薄膜が Ti 不足となったため、これを補うために Ti 過剰のターゲットを利用した。基板には p 型 Si(100) ウエハ (20×20 mm²) をアセトン中で超音波洗浄して用いた。基板温度は 250°C で、0.2 Pa の Ar 雰囲気下堆積を行った。その他の主な実験条件を表 1 にまとめている。

堆積させた薄膜について、膜厚を触針式表面形状測定器

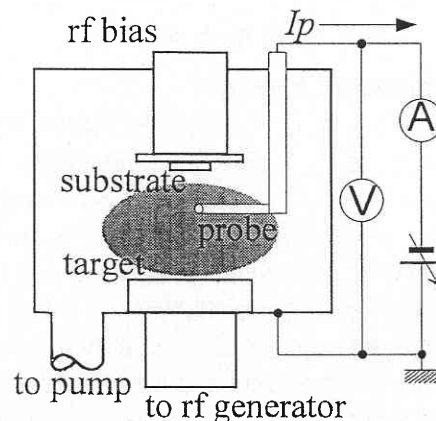


図 1 両極性スパッタリング装置概略図

*東京大学生産技術研究所

**東京大学生産技術研究所 材料界面マイクロ工学研究センター

研 究 速 報

表1 実験条件

ターゲット	Ba _x Ti _y O ₃ 焼結体 (φ110 mm, x/y=1/1.3)
基板	Si(100) ウエハ
ターゲット-基板間 距離 (d)	40 mm, 60 mm
基板温度 (T _s)	250°C
電源周波数	13.56 MHz
高周波投入電力 (P _{rf})	200 W, 400 W
基板バイアス (V _b)	0 V ~ -300 V
スパッタガス	Ar
圧力	0.2 Pa

で、化学組成を X 線光電子分光器で (標準試料に BaTiO₃ の焼結体を利用して補正を行った)、結晶性を X 線回折計 (CuKα) で、表面モルフォロジーを原子間力顕微鏡で分析した。

薄膜堆積中のプラズマ内部パラメータ (電子密度や空間電位など) の測定にはシングルプローブ法¹²⁾を用いた。プローブとして側面が耐熱ガラスでコートされた直径 4 mm のタングステン棒を利用し、端面を磨いて鏡面状の電極とした。この電極端面には測定中に BaTiO₃ が堆積してしまうために、測定に誤差を生じないように研磨を繰り返して測定を行った。端面の真円性、直径を顕微鏡で観察した結果、電極面積は 12.3 ± 0.1 mm²であった。

薄膜の比誘電率を測定する際には、n 型 Si(111) 基板 (抵抗率 7×10³Ωcm) を用いた。この基板を下部電極としてチタン酸バリウム薄膜を厚さ 0.5 μm 堆積させ、その上に上部電極として直径 1 mm、厚さ 0.2 μm の Pt をスパッタ法で堆積させ、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) キャパシタを作製した。この MIS キャパシタの 1 kHz における比誘電率を LCR メータで測定した。

3. 結果と考察

3.1 薄膜の結晶性、表面形態

堆積したチタン酸バリウム薄膜の厚さは基板の面積内で均一であった。また、上記のように組成を調整したターゲットを用いたために、Ba/Ti 原子比は全ての薄膜で 0.9 ~ 1.1 の範囲でありほぼ化学量論組成となった。図 2 に、投入電力 200 W および 400 W、基板バイアス 0 V および -300 V で作製した薄膜の X 線回折パターンを示す。この図中に三角 (▼) で示したピークが BaTiO₃ によるものであり、基板バイアスを印加することで投入電力にかかわらず結晶性の薄膜を作製できたことがわかる。図 3 は上記の基板バイアスを印加して作製した薄膜表面の原子間力顕微

鏡像である。堆積させた膜は数十 nm 程度の粒の集合で構成されて、表面粗さが数 nm 程度であることがわかる。また投入電力を増加するにつれて、この粒の大きさおよび表面粗さが増大する傾向が見られた。

3.2 プローブ測定

基板バイアスを印加した際のプラズマの状態変化を確認するため、プローブ法でプラズマ内部変数を測定した。図 4 には一例として、投入電力 400 W、基板バイアス -200 V の条件でターゲットと基板との間の中央 (基板から 20 mm の位置) での測定によって得られた、プローブ電位-プローブ電流曲線を示している。この測定結果から電子密度 N_e、電子温度 T_e を求めると、N_e ~ 1.5×10¹⁰cm⁻³、T_e ~ 8 eV であった。基板バイアスの値を変化させて同様の測定を行った結果から得られた、プラズマ内部変数と基板バイアスとの関係を図 5 に示す。基板バイアスにより、空間電位 V_s と浮遊電位 V_f はあまり変化せず、バイアス電圧に従って電子密度は若干増加し、電子温度は下がる傾向が見られた。このことから、基板にバイアスを印加すると、基板へ到達するイオンのフラックスが増加することがわかる。

3.3 薄膜の比誘電率

基板バイアスを変化させて、投入電力 400 W で作製した

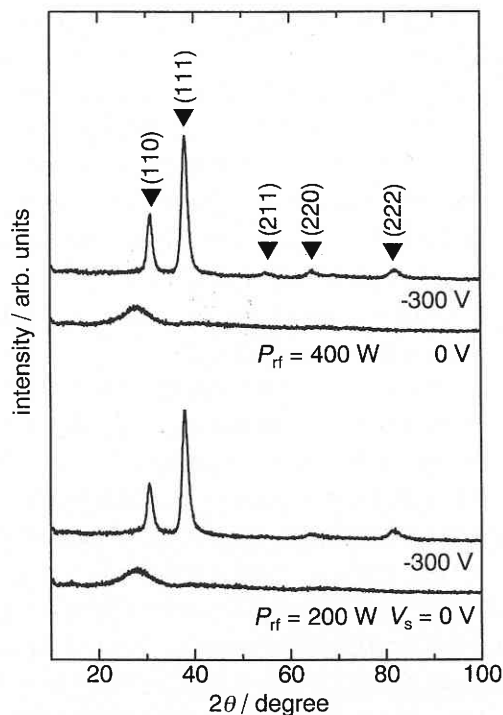


図2 P_{rf}=200 W, 400 W, V_b=0 V, -300 V の条件で堆積させた薄膜の X 線回折パターン。三角 (▼) は BaTiO₃ による回折ピークを示す。

MIS キャパシタの比誘電率を図6中に丸 (●) で示す. それぞれの基板バイアスで作成した薄膜について, 4点ずつ

測定した. 基板バイアスを増加させることで, 堆積した薄膜の比誘電率は劇的に増加した. 基板バイアスを印加せずに堆積した薄膜を堆積後に大気中 600°C の環境下でアニール処理した薄膜の比誘電率が図6中の四角 (■) で示したように約 80 であったのに対し, 基板バイアスを印加して作製した薄膜の比誘電率は基板バイアスが -150 V で約 150,

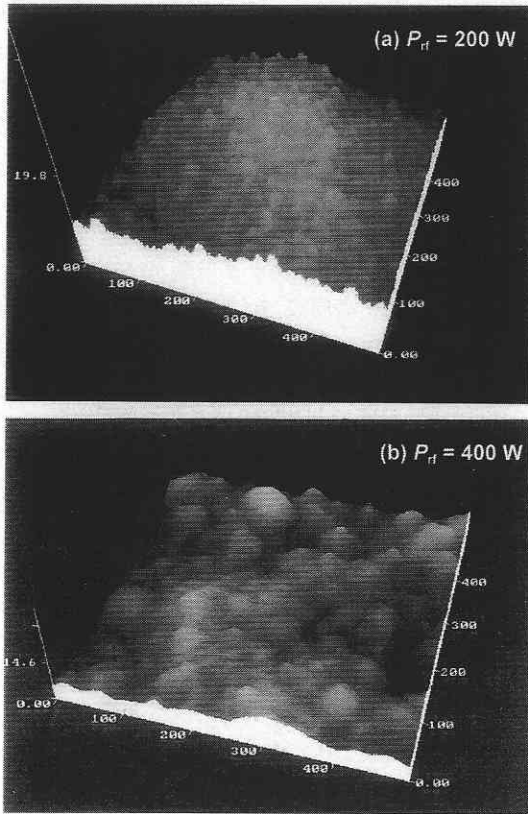


図3 $V_b = -300$ V で堆積させた薄膜表面の原子間力顕微鏡像. (a) $P_{rf} = 200$ W, (b) $P_{rf} = 400$ W

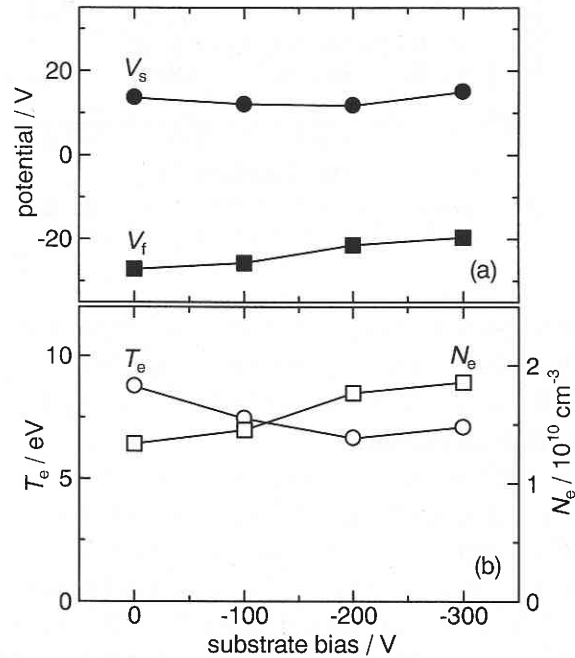


図5 基板ターゲット中央部での各基板バイアスにおける, (a)空間電位 V_s , 浮遊電位 V_f , および (b)電子温度 T_e , 電子密度 N_e .

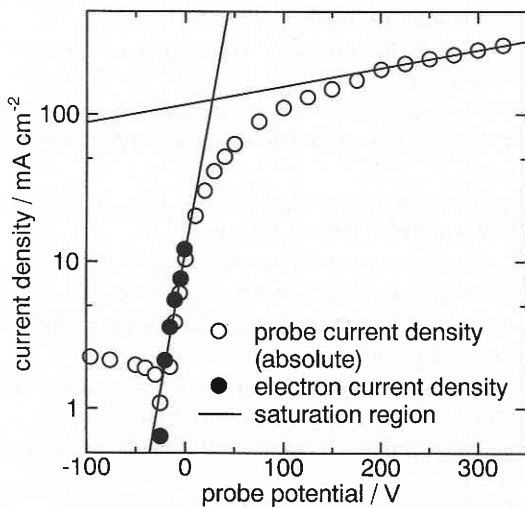


図4 $P_{rf} = 400$ W, $V_b = -200$ V の条件下, 基板ターゲット中央部での, プローブ電位-プローブ電流曲線

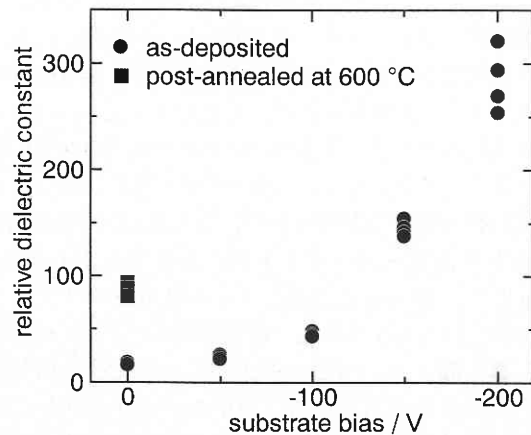


図6 各基板バイアスで堆積させた薄膜の比誘電率と基板バイアスを用いずにアニール処理を行った薄膜の比誘電率

研 究 速 報

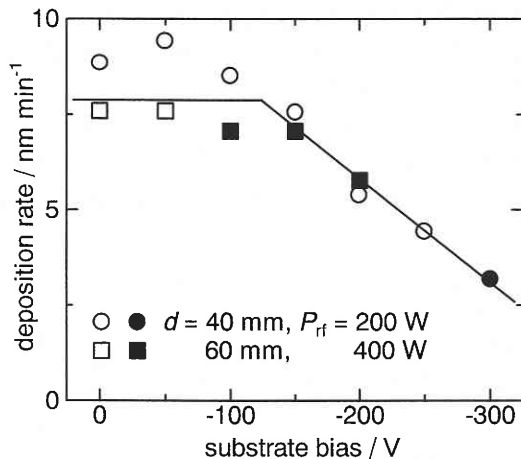


図7 堆積速度の基板バイアス依存性. 黒印 (●, ■) は薄膜に結晶相が含まれていたことを示す.

-200 V で約 300 であり, バイアスを印加した方が大きい. つまり堆積中に基板へバイアスを印加することは, 堆積後に加熱するのと同様かそれ以上の効果があるといえる.

3.4 結晶化機構の考察

3.2 で明らかになったように, 基板バイアスを大きくすることで基板へ到達するイオンのエネルギーとフラックスの両方が増加する. これらの薄膜の結晶化へ寄与について考察する. 図7 は各基板バイアスでの堆積速度を表わしている. 3.1 で述べたように基板バイアスを印加すると結晶性が向上したが, これはバイアスを印加することで薄膜の堆積中にプラズマから成長表面へのイオン衝撃が増大し, そのエネルギーによって結晶化が促進したものと考えられる. イオン衝撃が結晶化を促進する機構として, イオンの衝撃エネルギーによって表面原子の拡散・再配置が促進されることと, スパッタ率の違いで結晶化しなかった部分を選択的に逆スパッタすることの2つが予測される. 投入電力を増加させると, 成長表面へのイオンと堆積種の両方のフラックスが増加するが, イオンフラックスによる影響のみを見るために, 堆積種のフラックスすなわち堆積速度を一定として比較をした. 堆積粒子の平均自由行程や堆積速度の投入電力依存性等から, 投入電力 200 W, 400 W としたとき基板-ターゲット間距離をそれぞれ 40 mm, 60 mm とし, 投入電力が変わっても堆積種のフラックスがほぼ同じになるようにした結果が図6 である. 図6 中で黒印 (●, ■) は, XRD の結果から薄膜に結晶相が含まれていたことを示している. 図中のグラフが平らな部分 (低バイアス側) は, スパッタリングのしきい値よりイオン衝撃のエネルギーが小さく, 逆スパッタが起こっていないことを表わしている. 投入電力 200 W, 基板-ターゲット

間距離 40 mm の条件では高バイアス側の逆スパッタリングが起こっている領域でのみ結晶化しているのに対して, 投入電力 400 W, 基板-ターゲット間距離 60 mm の条件では, この逆スパッタが起こっていない領域でも結晶化しており, このことは逆スパッタリングが起こらなくても薄膜が結晶化することを表わしている. つまり, イオン衝撃による結晶化の機構としては, 表面拡散・再構成が主であると考えられる.

4. ま と め

スパッタリング法を用いてチタン酸バリウム薄膜を堆積させる際に, 基板へ高周波バイアスを印加させることで, 250°C という低温下で比誘電率約 300 の結晶化した薄膜を作製することに成功した. このとき, 薄膜の Ba/Ti 比はおよそ 0.9 ~ 1.1 の範囲であり, 堆積させた膜は数十 nm 程度の粒の集合体で, 投入電力を増加するにつれて, この粒が大きくなる傾向が見られた. 基板にバイアスを印加したときのプラズマ内部状態に関しては, 空間電位と浮遊電位はあまり変化せず, またバイアス電圧にしたがって電子密度は若干増加し, 電子温度は下がる傾向が見られた. これは基板へ到達するイオンのエネルギーだけでなくフラックスも増大することを意味する. 基板バイアスが結晶化を促進させる機構としては, バイアスによって薄膜の成長表面へのイオン衝撃が強くなり, それが成長表面での表面拡散・再構成を促進させることが主なものだと結論づけられる.

(2000年9月28日受理)

参 考 文 献

- 1) R. Ramesh, "Thin Film Ferroelectric Materials and Devices", Kluwer Academic Publishers (1997).
- 2) S.-T. Lee, N. Fujimura and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5168-5171 (1995).
- 3) T. Nagamoto and O. Omoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 293 (1995).
- 4) T. Chiba, K. Itoh and O. Matsumoto, *Thin Solid Films*, **300**, 6-10 (1997).
- 5) Q. X. Su, T. A. Rabson, M. Robert, J. X. Z. Xiong and S. C. Moss, *Thin Solid Films*, **305**, 227-231 (1997).
- 6) T. L. Rose et al., *J. Appl. Phys.*, **55**, 10, 3706 (1984).
- 7) T. Sakuma, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2431 (1990).
- 8) W.-J. Lee, I.-K. Park, G.-E. Jang and H.-G. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 169-199 (1995).
- 9) S.-H. Peak, K.-S. Lee, J.-Y. Sung, S.-Y. Son, C.-S. Park and J.-H. Chung, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 95-98 (1998).
- 10) N. Ichinose and T. Ogiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5198-5201 (1995).
- 11) J. L. Vossen, *J. Vac. Sci. Tech.*, **8**, 5, S12-30 (1971).
- 12) 堤井信力, 「プラズマ基礎工学 増補版」, 内田老鶴園, 第3章 (1995).