

平成 14 年度

修士論文

酸化ルテニウム低抵抗電極の形成

Formation of ruthenium oxide low resistance electrodes

指導教員

河東田 隆 教授

電子・光エレクトロニクスコース

学籍番号 **1055084**

熊谷 耕一

平成 15 年 1 月 27 日 提出

目次

第1章 序論	1
1-1 本研究の背景.....	1
1-2 強誘電体材料.....	1
1-3 酸化物電極材料.....	3
1-4 本研究の目的.....	3
参考文献.....	4
第2章 薄膜作製の原理と装置	5
2-1 はじめに.....	5
2-2 スパッタリング法.....	5
2-2-1 スパッタリング法の原理と特徴.....	5
2-2-2 スパッタリング装置.....	6
2-3 酸化炉装置.....	9
2-4 まとめ.....	9
参考文献.....	10
第3章 薄膜特性評価の原理と装置	11
3-1 はじめに.....	11
3-2 X線回折法(X-Ray Diffraction).....	11
3-3 顕微ラマン分光法.....	13
3-4 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope).....	17
3-5 四探針法.....	18
3-5 まとめ.....	19
参考文献.....	19

第4章 RuO₂薄膜の作製と評価	20
4-1 はじめに.....	20
4-2 基板の前処理.....	20
4-3 基準となる標準試料(RuO ₂)パウダーの測定.....	21
4-4 Si基板上へのRuO ₂ 薄膜の作製と評価.....	23
4-4-1 結晶配向性のRFバイアス依存性.....	23
4-4-2 結晶配向性の温度依存性.....	24
4-4-3 結晶配向性の酸素依存性.....	27
4-4-4 結晶配向性の圧力依存性.....	30
4-5 異なる構造上へのRuO ₂ 薄膜の作製.....	33
4-5-1 Ti/Si構造上へのRuO ₂ 薄膜の作製.....	33
4-5-2 SiO ₂ /Si構造上へのRuO ₂ 薄膜の作製.....	33
4-6 まとめ.....	34
参考文献.....	35
第5章 RuO₂及びPt電極の低抵抗化	36
5-1 はじめに.....	36
5-2 窒素雰囲気中でのRuO ₂ 薄膜のアニール処理.....	36
5-2-1 抵抗値の測定.....	37
5-2-2 構造的評価.....	37
5-2-3 内部構造評価.....	39
5-2-4 抵抗率変化についての考察.....	40
5-3 窒素及び酸素雰囲気中でのRuO ₂ 薄膜のアニール処理.....	41
5-3-1 抵抗値の測定.....	41
5-3-2 構造的評価.....	41
5-3-3 内部構造評価.....	43
5-3-4 抵抗率変化についての考察.....	44
5-4 Pt薄膜の作製.....	45

5-5 窒素雰囲気と窒素及び酸素雰囲気中での Pt 薄膜のアニール処理	46
5-5-1 抵抗値の測定	46
5-5-2 構造的評価	46
5-5-3 抵抗率変化についての考察	47
5-6 RuO ₂ 薄膜と Pt 薄膜の抵抗値の比較	47
5-7 まとめ	48
参考文献	48
第 6 章 強誘電体下部電極への適合性	49
第 7 章 総括	50
謝辞	52

第 1 章 序論

1-1 本研究の背景

近年になって、酸化物強誘電体の集積メモリへの応用、研究が盛に行われている。過去にも一度広く研究された分野であるが、1970 年代以降、半導体プロセス技術の急激な進歩とともに、高集積化や電子デバイスの小型化の必要性が高まり活発に研究されるようになった^[1]。

強誘電体メモリ Ferroelectric Random Access Memory (FRAM)^[2]は高速性、低消費電力、高集積化、書き換えの耐久性に優れた不揮発性メモリである。これは、従来の EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory)やフラッシュメモリーに比べ、高速、低電力、書き換え耐性などの点で優れている。RAM (Random Access Memory)としては、DRAM(Dynamic RAM)と同程度の高速、高集積性を持ち、不揮発性を兼ね備えているため ROM やバッテリーとの併用の必要がなくなる。これにより強誘電体メモリは大部分の半導体にとって代わりうる可能性を持っている。また、強誘電体はメモリ以外で焦電性を利用した赤外線センサや圧電性を利用した超音波センサなど幅広く応用が考えられている。

1-2 強誘電体材料

多くの強誘電体は図 1-1 のように化学式 ABO_3 で表せられる^{[3] [4]}。例えばチタン酸鉛 ($PbTiO_3$) の場合、**A**=鉛、**B**=チタン **O**=酸素となる。中央付近に原子量の小さいほうの金属元素 (**B**) があり、もう一つの金属元素 (**A**) と酸素 (**O**) の八面体の構造をしている。FRAM の強誘電体のほとんどは下図に示すようなペロブスカイト構造をしている。プラスのチタンと鉛のイオンはマイナスの酸素イオンに対して相対的に変位する。このため、正電荷の中心と負電荷の中心が一致せず、結晶内で電氣的不均一が生じる。このことを自発分極といい、 (C/cm^2) という単位で表せる。また、自発分極は、電場の向きにより反転することができる。

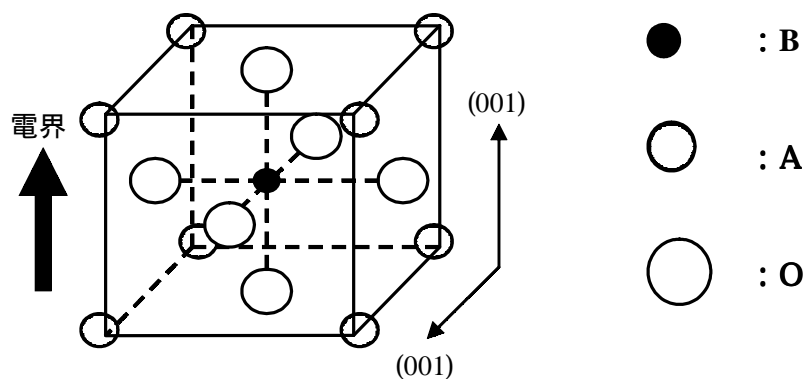


図 1-1. ABO_3 のペロブスカイト結晶構造

次に強誘電体材料の持つ電気的特性について説明する。強誘電体に外電場を印加し、電場の値を正負に変化させると、ヒステリシス曲線と呼ばれる履歴変化をする。

図 1-2 にヒステリシス曲線と結晶内の電荷の分布の一部分を示す。横軸は強誘電体キャパシタに印加する電圧 V_f 、縦軸が分極量となる^[5]。図において、各点での強誘電体キャパシタの状態を示すと

- A, D 点: $V_f=0V$ で分極量 $\pm Pr$ となる。
- B, E 点: $V_f=\pm v_c$ で分極量が 0 になる。
- C, F 点: $V_f=\pm V_{cc}$ で分極飽和状態となる。

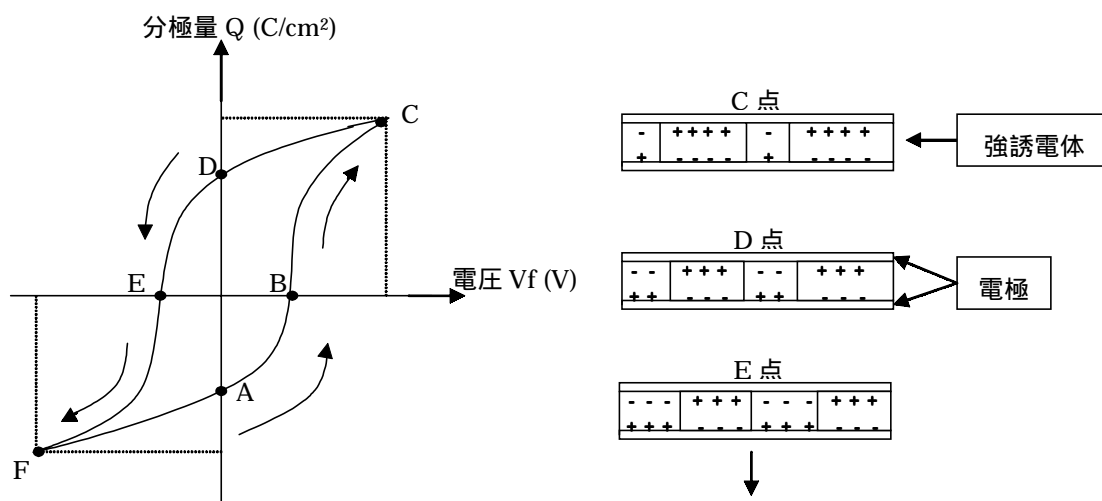


図 1-2. ヒステリシス特性と膜の分極状態

1-3 酸化物電極材料

強誘電体を不揮発性メモリのキャパシタとして利用するためには、強誘電体は高配向膜な結晶でなければならない。強誘電体の電気特性は、結晶配向性が重要である。また、強誘電体の結晶配向性は、基板材料、電極材料など、下部材料に強く依存するといわれている。そのため下地層となる電極材料が重要となる。強誘電体薄膜の電極に要求される特性を次に列挙する^[6]。

1. 電気抵抗が十分低い。
2. 強誘電体材料との格子不整合率が小さい。
3. 耐熱性が高い
4. 反応性が低い
5. 拡散バリア性が高い。
6. 基板や強誘電体との密着性が良い

通常、強誘電体材料を用いたセンサやメモリの電極には、Pt、Ag 合金、Ni 合金などの金属電極が用いられている^[7]。しかし、Pt などの金属電極は、自己配向性が強いいためグレインが柱状構造となり、粒界に沿って成分拡散や酸素欠陥などにより十分な疲労特性が得られ

ないことが課題となっている。酸化物電極を用いた場合、成分拡散、酸素欠陥が補われることで疲労特性が向上することが報告^[8]されている。

酸化物電極には、酸化ルテニウム、酸化イリジウム(RuO_2 、 IrO_2)などが注目されている^[9]。しかし、強誘電体膜と酸化物電極とが反応し導電層が形成される場合、抵抗値が Pt ほど優れていないなど、未だに多くの問題がある。

1-4 本研究の目的

PZT 系強誘電体材料などの Pb に対する拡散バリア性に優れ、また酸素欠乏を防ぐなどとして酸化物電極 RuO_2 が注目されている。 RuO_2 薄膜の作製には、物理気相堆積法 (PVD) としてはスパッタリング、化学気相堆積法 (CVD) としてはプラズマ CVD などが用いられている。課題となっていることは、 RuO_2 薄膜の結晶性、平坦性、抵抗値などが上げられる。

以上のことをふまえ、本研究では、 RuO_2 薄膜を作製し、その上に形成する強誘電体膜の特性を向上させる指針を作るため、アニール処理により RuO_2 薄膜の低抵抗化を行い、その機構を調べることを目的とする。また、Pt 薄膜と RuO_2 薄膜を比べ強誘電体材料との適合性及び抵抗率の優位性の考察をすることが目的である。

成膜法には、再現性、大面積化などに優れた PVD 法である RF スパッタリング法を用いた。薄膜評価として、結晶配向性を X 線回折法、顕微ラマン分光法、表面状態を原子間力顕微鏡、そして電気特性に四探針法を用いて抵抗値の測定を行った。成膜後、アニール処理を行うために酸化炉を用いた。現在最もデバイス、製品に用いられている基板材料は Si 基板であるため本研究でも、Si(100) 基板を用いて電極作製を行った。

参考文献

- [1] 菊池正典:半導体のすべて、日本実業出版社
- [2] 川合知二:消えない IC メモリ FRAM のすべて、工業調査会
- [3] 三井利男編:強誘電体、槇書店
- [4] 山本美喜雄:結晶工学ハンドブック、共立出版

- [5] 石橋善弘:強誘電体における分極反転、応用物理第 67 卷第 11 号(1998)
- [6] 塩寄忠:ニューセラミックス、No.5(1991)
- [7] 吉田幸雄、浜石和人、中村俊一:強誘電体薄膜の電極材料と基板の検討、研究報告
H11.10.7
- [8] M.Angadi and O.Auciello、Appl.Phys.Lett.77.17.(2000)
- [9]中村孝:強誘電体不揮発性メモリの開発動向、信学論 volJ82-C- II .No.9.477-485(1999)

第 2 章 薄膜作製の原理と装置

2-1 はじめに

薄膜の形成方法としては、物理的気相成長法 (Physical Vapor Deposition : PVD) と化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) とに大別される。

本研究では、電極作製に RF スパッタリングという PVD 法を使用している。この章では RF スパッタリングの原理と装置について詳しく述べるものとする。また、アニール処理のために用いた酸化炉装置についてもこの章で述べるものとする。

2-2 スパッタリング法

2-2-1 スパッタリング法の原理と特徴

スパッタリング法は、不活性ガスイオンを加速し、ターゲットと呼ぶ薄膜母材に衝突させて母材をたたき出し、薄膜化する PVD^[1] の一種である。

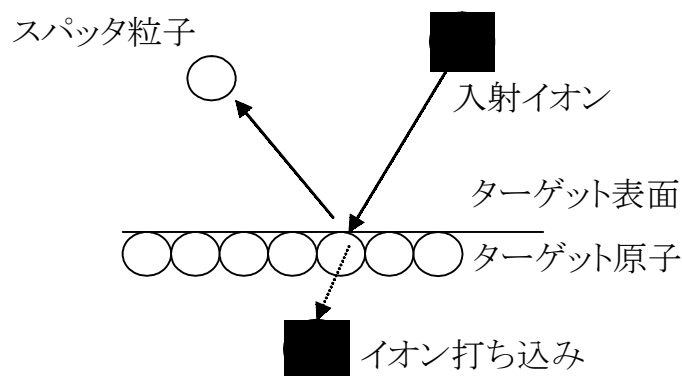


図 2-1. スパッタ現象

スパッタリングとは、ターゲット表面に入射する高運動エネルギー粒子が弾性衝突によりタ

ターゲット構成原子にその運動量を与え、反跳原子は近傍の原子と次々に衝突を繰り返す。結果として、ターゲット表面原子が放出され、放出されたターゲット原子が基板上に堆積する現象である。図 2-1 にスパッタ現象の模式図を示す。特徴として、膜の付着力が強く、比較的高融点材料の作製が可能であり、またターゲット組成に近い薄膜作製が可能であるなどが挙げられる。

一般にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により放電空間にプラズマが発生する。このプラズマ中のスパッタ正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰極表面に衝突し、ターゲット表面をスパッタする。スパッタ粒子は、陽極上に配置された基板上に堆積して、ターゲット材料からなる薄膜を形成する。図 2-2 にスパッタリング原理を示す。

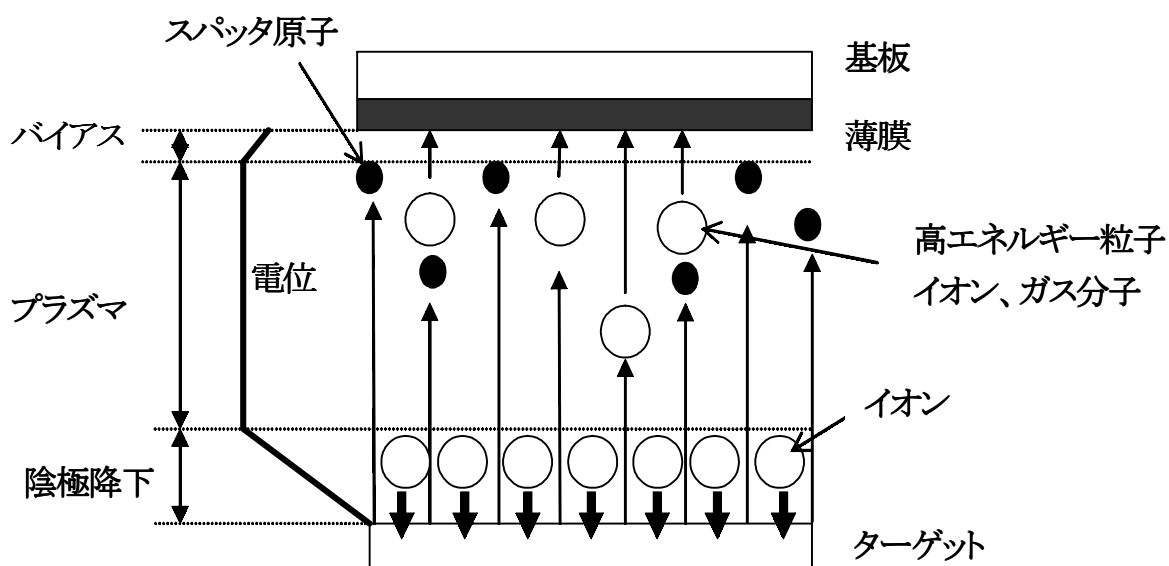


図 2-2. スパッタリング原理

2-2-2 スパッタリング装置

交流スパッタ装置では、ターゲットに絶縁物を用いてスパッタさせようとしても、ターゲット

表面が正電位に帯電し、陽極とターゲット表面との間の電位差が消失するため放電が持続せずスパッタを起こさせることはできない。しかし、直流電源を高周波電源に代えることで、絶縁物ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、絶縁物ターゲット表面でもグロー放電が維持される。プラズマ中の電子は、イオンよりも移動度が大きいいため、ターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は直流的に負電位バイアスされ絶縁物ターゲットでもスパッタすることが可能になる^[2]。このように、高周波グロー放電を用いたスパッタ装置は、導電体から絶縁体に至る任意の材料を薄膜化することができる。

本研究では、スパッタガスにアルゴン、反応ガスに酸素を用いた。薄膜作製にあたっては一回ごとに処理生産するバッチ式のスパッタ装置を使用している。図 2-3 に本研究で用いたスパッタ装置の概略図を示す。スパッタ装置の主要構成区分は、スパッタリング室、排気系、ガス導入系、スパッタリング電源である。

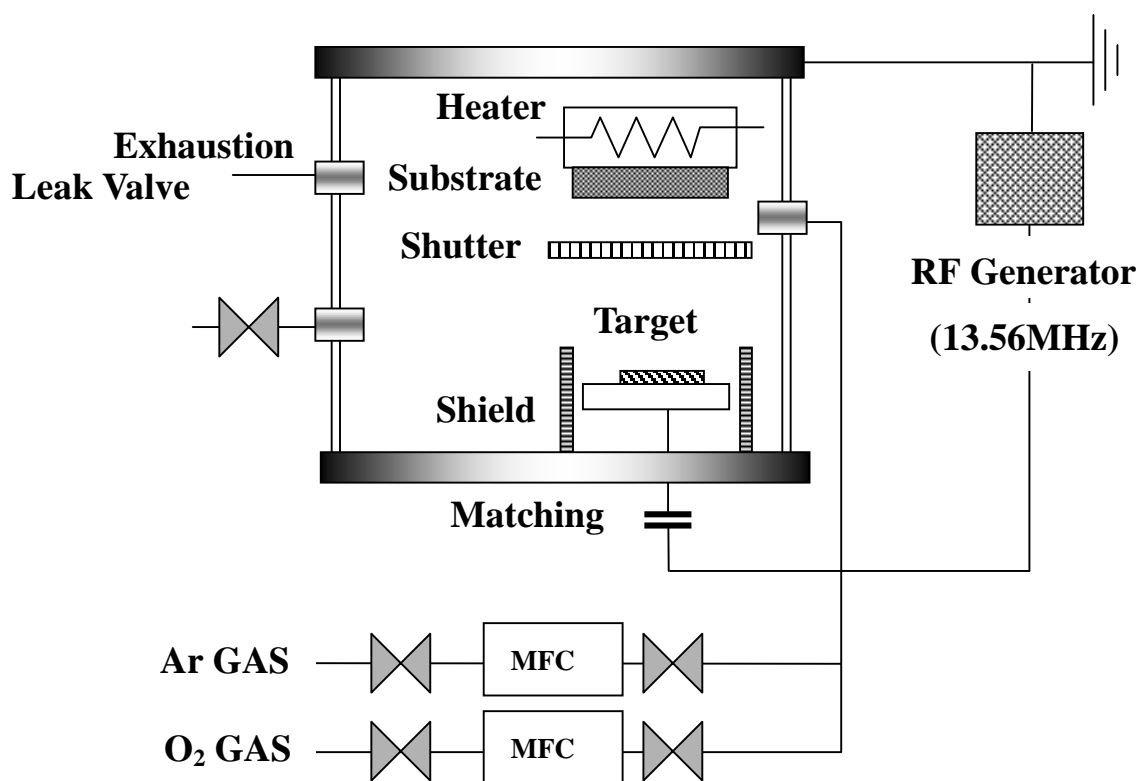


図 2-3. スパッタリング装置

・カソード電極

上図に示した RF 電極においてはターゲットを除く電極は一定の距離を隔て、カソード・シールドで覆われている。これは、シールドは陰極のターゲット面以外で放電が発生することを防止するためである。

・電源

電源は電波法で決められた工業バンドの周波数 13.56MHz で最大出力 300W の RF 電源を使用している。また、RF 電源と負荷とのインピーダンス整合とるため、陰極と電極の間にマッチング・ボックス(整合回路)が設けられている。RF 電源出力部に挿入した通過型電力計により進行波と反射波を観測しながら調整を行い、反射波を最小に抑えることが重要である。

・ターゲット

ターゲットはスパッタリング装置に据え置かれた後、高真空下に置かれ、またスパッタリング時は $10^0 \sim 10^{-1}$ Pa の真空中、高温プラズマで叩かれる。そのためターゲットは次の条件を満たしていることが重要である。

- 1.吸着ガスが少ない
- 2.内部からのガスが少ない(高密度)
- 3.熱衝撃に耐える
- 4.組成が均一である
- 5.不純物が少ない

今回ターゲットには RuO₂、Pt、Ti を用いた。ターゲット元素の純度は、各種 99.99% である。

2-3 酸化炉装置

酸化装置^[2]は、主に酸化炉、温度計、サイリスタ、マスフローコントローラー、ガスボンベ、配管等で構成されている。この酸化装置の一部である酸化炉の概略図を図 2-4 に示す

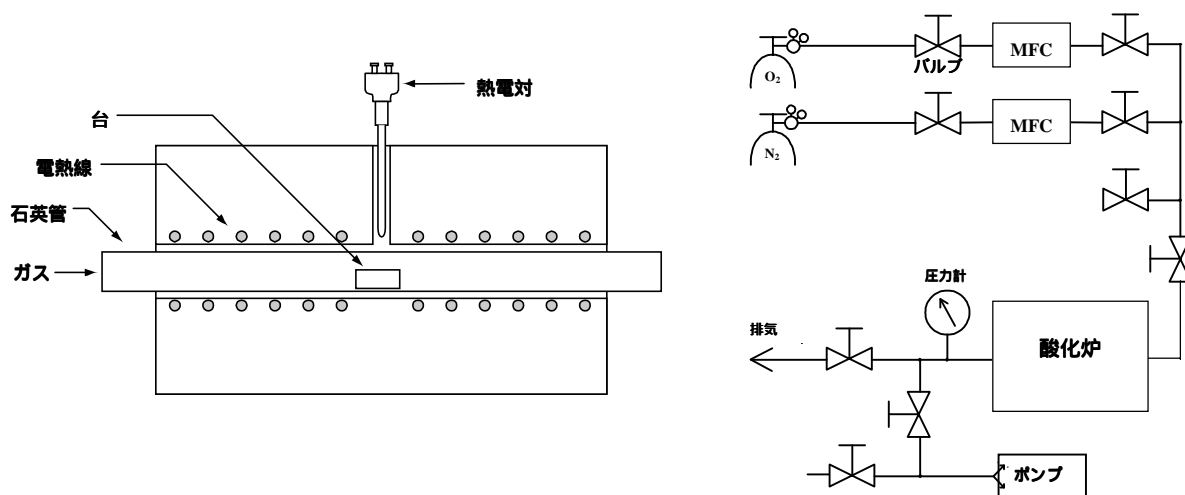


図 2-4. 酸化炉装置の概略図

酸化炉の温度は、温度計に酸化の温度値を設定しても、その酸化炉の位置によって異なる。酸化炉の温度は、中心が設定温度になり、端に寄るほど温度は徐々に低くなる。そのため試料は中心付近に置く必要がある。

2-4 まとめ

本研究で用いたスパッタリング装置の原理と装置、アニール処理用の酸化装置について詳しく述べた。

参考文献

- [1] 小林春洋:スパッタ薄膜、日刊工業新聞社
- [2] 真下正夫、畑朋延、小島勇夫:図解薄膜技術
- [3] 菊池正典:半導体のすべて、日本実業出版社

第3章 薄膜特性評価の原理と装置

3-1 はじめに

本研究では、薄膜の評価として下記に示す X 線回折法、ラマン分光法を用い結晶配向性を、原子間力顕微鏡を用い表面状態を、そして電気特性の評価として四探針法を用い抵抗値の測定を行った。本章では、これらの装置についての、原理と装置について述べるものとする。

3-2 X 線回折法(X-Ray Diffraction)

X 線回折法(X-Ray Diffraction : XRD^[1])は X 線発生部、ゴニオメータ、X 線検出器、計数装置、システムコントローラ、コンピュータシステムで構成されている。図 3-1 に XRD の概略図を示す。

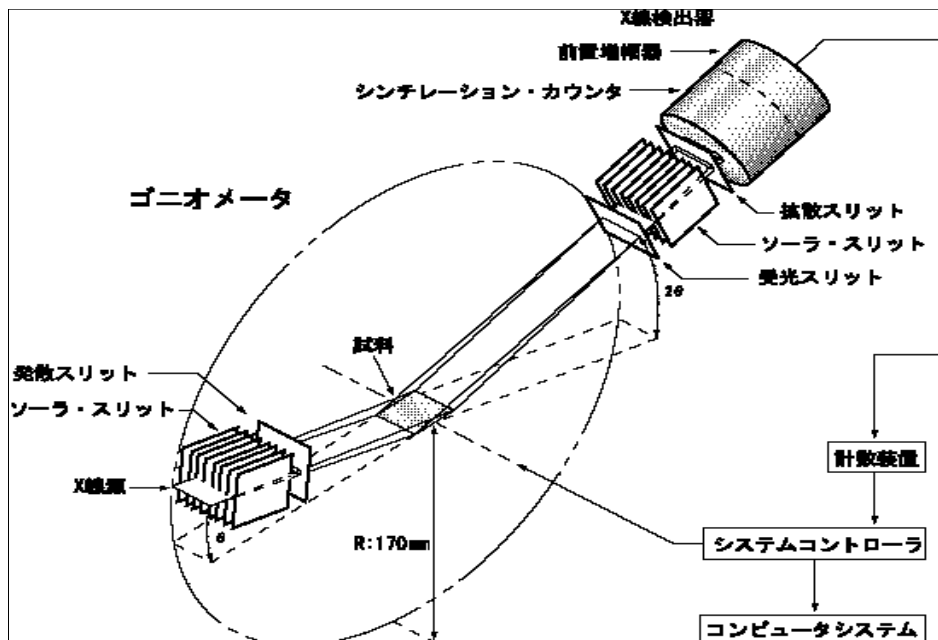


図 3-1. XRD 装置の概略図

XRD 装置のゴニオメータは独立に回転する軸を 2 つもち、試料面への X 線の入射角と反射角が等しくなるよう X 線検出器が試料の 2 倍の速さで回転するようにシステムコントローラで制御されている。X 線源から発生した X 線はソーラ・スリット、発散スリットを通り、細い平行ビームとなって試料に入射する。試料に入射した X 線は回折現象を起こす。回折光(反射光)は受光スリット、ソーラ・スリット、散乱スリットを通りシンチレーション・カウンタで検出される。検出された X 線は計数装置、システムコントローラを経てコンピュータシステムに記録される。X 線源から X 線は完全な平行光ではなく分散と呼ばれる広がりを持っているため、各スリットを用いて分散を制限、制御し空間分解能を改善させている。発散スリットは水平方向の分散を制限し、散乱スリットは水平方向の分散を制御している。受光スリットは測定の空間分解能を決めている。ソーラ・スリットは回折面に垂直な方向の分散を制限している。シンチレーション・カウンタは X 線が入射すると蛍光を発する。蛍光を発する物質は NaI 単結晶が使われ、X 線量のエネルギーに比例した光子数を発生させる。発生した光子は電気量に変えられ電圧パルスになる。回折現象はブラッグの回折条件を満足するかぎられた方向に非常に強い回折光が現れる。回折光の現れた反射角 2θ を標準物質の回折データと照らし合わせることで、試料中に目的の結晶物質が含まれているか容易に確かめることができる。また、回折現象によって結晶構造や結晶方位なども調べることができる。

ここで、ブラッグの回折条件とは、図 3-2 に示したものである。原子が平行に並んでいる原子網面の間隔を $d(\text{\AA})$ 、網面に対する入射角と反射角 θ とすると、光路差 $2d \sin \theta$ が波長の正数倍 $n\lambda$ のとき、隣接する原子網面からの散乱波の位相がそろい回折現象を生じることである。つまり、式 $2d \sin \theta = n\lambda$ となるときである。

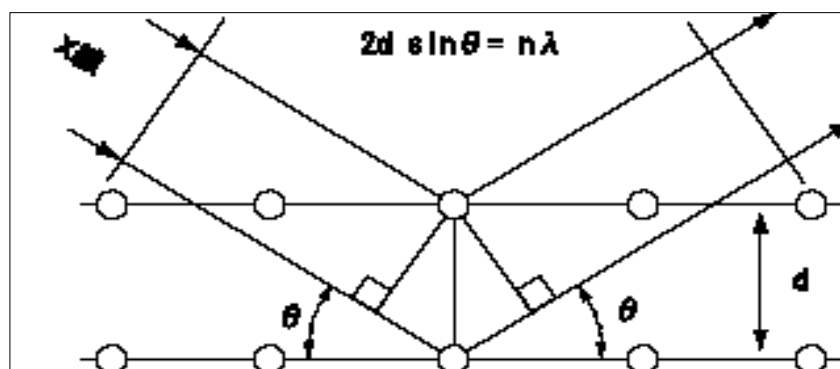


図 3-2. ブラッグの回折条件

次に、XRD スペクトルの結果から(A)面配向度(f)の計算を次式で定義する^[2]。

$$f = (P - P_0) / (1 - P_0)$$

$$P = I(A) / \{I(A) + I(B) + I(C) + I(D) + I(E) + \dots\}$$

ここで $I(A)$ などは、 $I(hkl)$ 面のX線回折強度、 P_0 は無配向セラミックパウダーの P の値である。エピタキシャル膜のような単一相の場合 P が1となり、その結果 f も1となる。つまり、ランダム配向から単一相に変化する場合 f 値が0から1となる。このようにXRDスペクトルの強度から配向状態を判断することにした。

3-3 ラマン分光法

レーザー光が固体または分子に照射されてその時にその固体あるいは分子が格子振動あるいは分子振動していると、光の振動がその影響を受け、光の周波数と格子振動あるいは分子振動の周波数の合計の周波数の振動がおこる。これがラマン散乱^[3]という。レーザー光の振動数すなわち波長はわかっているため、ラマン散乱光のスペクトルより格子振動や分子振動の振動数が詳しくわかる。固体や分子の格子振動や分子振動の振動数は、そのものごとに特徴的なスペクトルを示すので、この方法を用いて物質や分子の同定を行える。

また、レーザーの照射位置での表面現象の変化を知ることができる。結晶の格子振動の波数は、材料が決まれば一義的に決まる。結晶に応力を加えた場合、原子の平衡位置は応力がない場合に比べて移動し、原子間の力定数が変化する。したがって、フォノンの波数も変化するようになる。応力とフォノンの関係は、モードグリューナイゼン定数^[4]という量で結びついており、各種材料において実験的に求められている。よって、ラマン分光法により測定したラマンモードの変化率から応力を算出することができる。一般に圧縮の力が加わると振動が抑えられ原子や分子のエネルギーは大きくなり低波数にシフトする。また、引っ張りの力が加わると振動が自由になり原子や分子のエネルギーは小さくなり高波数にシフトする。このようにラマン効果を応用し、内部構造評価として非常に有用な手段である。

次に、ラマン効果を図3-3に示す。これは分子のエネルギー遷移状態を図示したものである。入射光と同じ振動数 V_0 の散乱光のことをレイリー散乱と呼び、通常散乱光の大部分を占めている。ラマン散乱とは同じ振動準位に戻らない場合を示し、振動基底準位①から振動励起準位②への遷移、振動数入射光より振動数が低くなるもの($V_0 - \sigma V_i$ など)をストー

クス線と呼び、逆に振動励起準位②から振動基底準位①への遷移、入射光より振動数が高くなるもの ($V_0 + \sigma V_i$ など) を反ストークス線という。一般に、 V_0 で励起される前の電子基底状態では、振動基底準位①の分子の方が振動励起準位②の分子より多いので、ストークス線の方が強度は大きく、ラマン効果の測定は一般に入射光よりも低振動の領域にかけて行われる。

以上のことより、入射光 (V_0) とストークス線 ($V_0 - V_i$) の両振動数の差が分子振動 (V_i) に対応していることとなり、その振動数の差は、固体中に存在する原子振動 (格子振動) や分子振動の振動数を与え、観測されるラマン線のピークの位置から物質の結合状態に関する情報、強度や本数からは結晶や分子の対称性に関する情報、半値幅より、格子欠陥や不純物の混入などの結晶格子の乱れなど結晶性に関する情報を得ることができる。

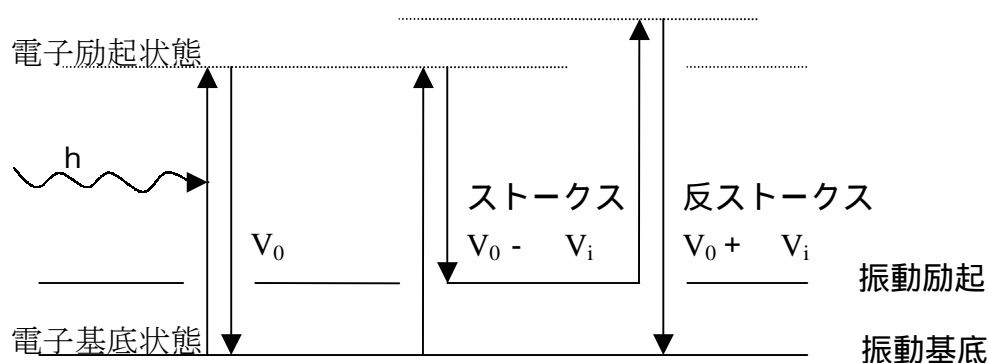


図 3-3. ラマン効果

図 3-4 に本研究で使用した顕微ラマン分光装置の模式図を示す。光源には、アルゴンイオンレーザの 514.5 nm の輝線を用いた。分光器に導入されたレーザは、はじめにレーザバンドパスフィルタによって、514.5 nm 以外の成分が除去される。そして 2 つの対物レンズによって、平行なビームとなる。そして 2 つのミラーで、ノッチフィルタに到達したビームは反射して、顕微鏡の光学系に導入される。ノッチフィルタはこの角度ではミラーとして働く。顕微鏡内に導入されたレーザは、ミラーにより下方に向きを変え、対物レンズを通して試料に照射される。顕微鏡に取り付けられた CCD カメラによって、レーザの焦点位置の確認や、試料表面を見て任意の場所を測定することができる。顕微鏡には対物レンズが 3 つあり、10 倍、50 倍、

100倍となっており、これを変えることにより、ビーム径が変わり、分解能も変わる。対物レンズ50倍が標準設定となっており、このときのビーム径は数 μm である。試料で反射したレーザは、同じ光路で分光器に戻る。ここではじめにノッチフィルタに到達するが、ノッチフィルタとレーザが、この角度であると反射せず、レーザは通過する。このとき、レーザの、波長である514.5 nmの成分だけが除去される。つまり、レイリー光は、除去され、ラマン散乱光のみ残る。そしてスリットにより光が絞られ、ラマン散乱光のみプリズムミラーに到達する。プリズムミラーに到達したラマン散乱光は、向きを変え、グレーティングにより分光される。グレーティングは2つあり、2400本/mmと1800本/mmである。グレーティングの溝数が多いと分解能が上がる(1.3倍)が、固定モードで測定できる領域が小さく(0.75倍)なる。またグレーティングの位置を制御するモータにエンコーダ付きステップモーターを採用しているため、グレーティングの位置精度は通常のモータより格段に向上している。グレーティングにより分光されたラマン散乱光は、プリズムミラーで向きを変え、CCD検出器で光学的信号を検出される。検出器にはマルチチャンネル型ディテクターを採用することにより、最短1/100秒でS/N比の高い測定が可能となっている。検出された信号は、PCによって処理され、ラマンスペクトルとして表示される。

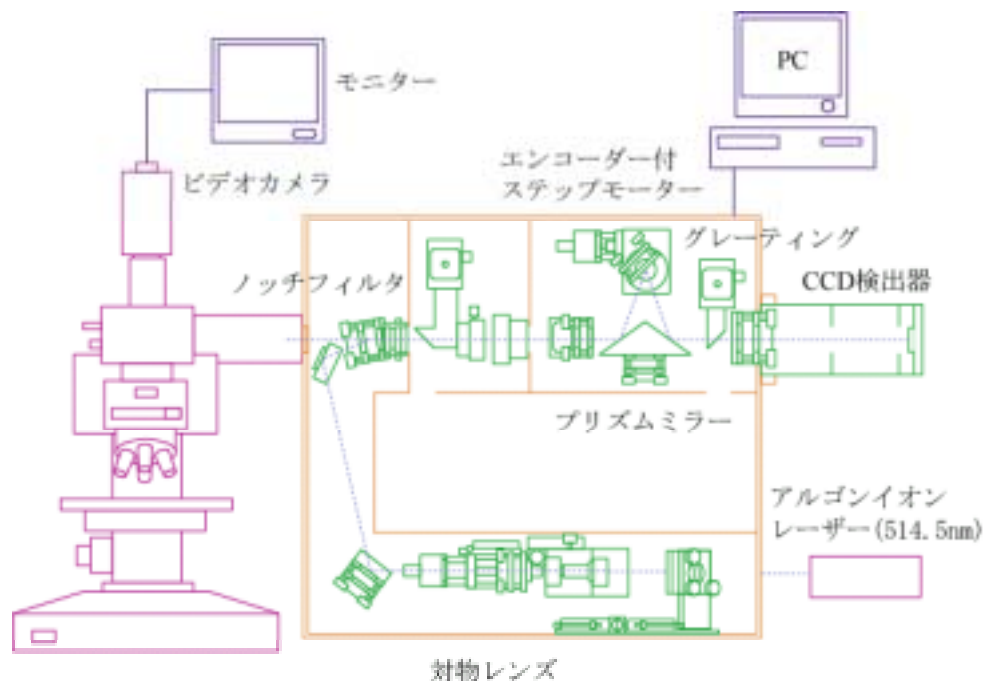


図 3-4. 顕微ラマン分光装置の模式図

3-5 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope)

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM)^[5]は図 3-5 のようにカンチレバーの先についた探針と試料との間にかかる原子間力を利用して、原子間力が一定になるように探針を制御して試料表面の凹凸を測定し、それを画像化する顕微鏡である。

AFM は非常に鋭利な先端をもつ金属探針をある一定の距離で試料に近づけることにより、探針と試料の間に引力や斥力が働く。ある一定の距離を近づけると試料と探針の間に引力が働き、更に近づけると反発する力が働く。ここで図 3-6 に AFM の構成図を示す。カンチレバーの先端にレーザ光をあて、その反射光の位置をディテクターで感知することによってカンチレバーの変位を検出する。検出されるカンチレバ

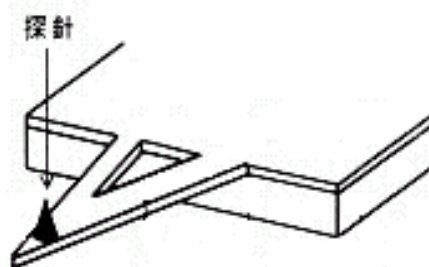


図 3-5. カンチレバーの先に付いた探針

ーの変位は探針と試料の表面に作用する力を示しており、その力を一定に保つように Z 軸を上下させ、高さ方向の情報を得ることができる。また、同時に XY 軸方向にもスキャンすることによって 3 次元の表面形状を得ることができる。

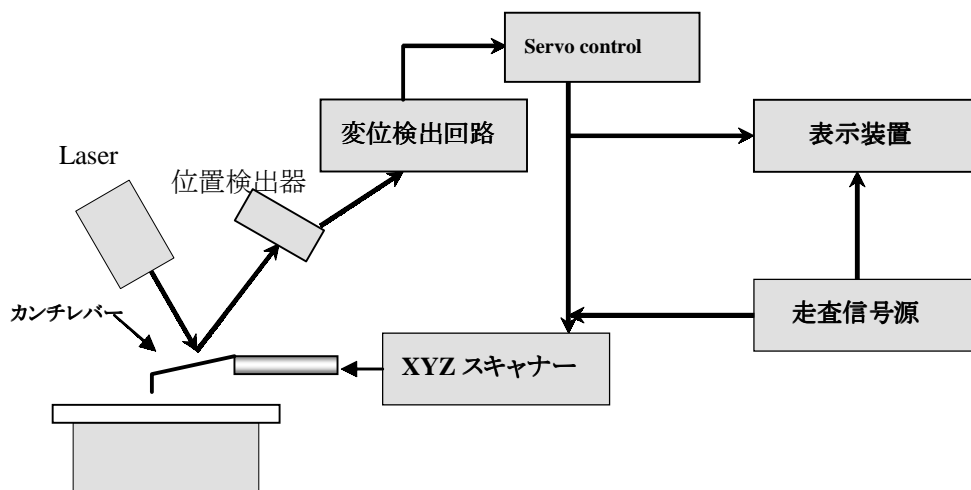


図 3-6. AFM の構成

3-5 四探針法

作製した RuO_2 薄膜の抵抗率は、接触抵抗による誤差を防ぐため、四探針法^{[6][7]}により測定した。図 3-7 に回路図を示す。四探針法は、十分に短い間隔で一行に等間隔に並んだ 4 本の針を試料に当て、外側の電極 2 本に電流 I を流し内側の電極 2 本にかかる電圧 V を測定し、(1)式によりシート抵抗 R_{sheet} を求めるものである。

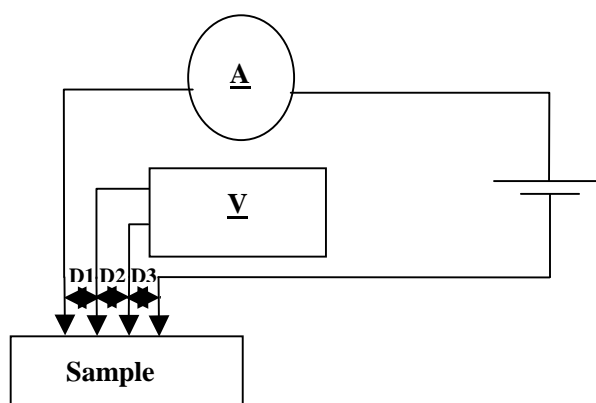


図 3-7. 抵抗率の測定回路

$$R_{sheet} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \dots\dots\dots(1)$$

また、抵抗率 ρ は、このシート抵抗 R_{sheet} に膜厚 d を掛け合わせたものになり(2)式で表せる。

$$\rho = R_{sheet} \cdot d \dots\dots\dots(2)$$

このように四探針法は、一定電流を流し込むところ(電流電極探針と試料表面との間)で、界面現象のために接触抵抗と呼ばれる電圧降下が生じるため、それを排除し、試料の真の体積抵抗率を求めるために用いられている手法である。即ち、電流印加端子と電圧測定端

子とを分離することにより、接触抵抗の影響をとり除き、測定が可能になる。このように非常に簡便な方法であるが、誤差が大きいという欠点もある。測定結果のばらつきから見てシート抵抗の誤差は、 $0.1\ \Omega$ 以下であった。

また、測定サンプルの形状が正方形であれば、サンプルの大きさによらずシート抵抗の値は同じとなる。

(探針子法による測定には、探針間隔 D を 2mm 、探針の直径は約 0.15mm を使用しサンプルの形状は一辺が 10mm の正方形とした。)

3-6 まとめ

本研究で、用いた様々な装置の原理と装置について詳しく述べた。本章で解説した装置を用い、以下の各種実験試料に対し評価を行った。

参考文献

- [1] 加藤誠軌: X線回折分析、内田老鶴圃
- [2] 岡田勝、清水勝: 強誘電体薄膜の形成とその特性、シーエムシー出版
- [3] 河東田隆: レーザラマン分光法による半導体の評価、東京大学出版会
- [4] S.S.Rosenblum and W.H.Weber, The American Phys Soci, Vol56, Num2, (1997)
- [5] 森田清三: はじめてのナノプローブ技術、工業調査会
- [6] 河東田隆: 半導体評価技術、産業図書
- [7] The Bell System Technical Journal May pp713-717 (1958)

第4章 RuO₂薄膜の作製と評価

4-1 はじめに

本研究では、2章で解説した RF スパッタリング法を用いて RuO₂ の作製を行った。基板としては、Si(100) 基板を用いた。作製した RuO₂ 膜は、各種実験条件に対し XRD 法、顕微ラマン分光法及び AFM を用いて結晶性、平坦性から最適な条件を探し、各種依存性の考察を行った。また、RuO₂ 膜の異なる配向を作製する為に、Si 基板上に Ti と SiO₂ 膜のバッファ層をそれぞれ作製し結晶性、密着性の向上及び配向制御を行ったのでこの章で述べるものとする。

4-2 基板の前処理

Si 基板の洗浄は次の過程で行った。

1. アセトンで超音波洗浄 5 分
2. イソプロパノールで超音波洗浄 5 分
3. セミコクリーン溶液(有機アルカリ)で超音波洗浄 5 分
4. 純水で流水洗浄後、窒素ブローで乾燥

1.のアセトンでは脱脂及び付着物の除去を行い、2.のイソプロパノールではアセトンを落とした。次に、3.では Si 基板上の酸化膜を除去する為に、セミコクリーンというアルカリ溶液で行った。最後に、4.では純水でアルカリ成分を除去し、窒素ブローにより乾燥させた。

4-3 基準となる標準試料(RuO_2)パウダーの測定

本研究を進める上で、標準試料(RuO_2)パウダーの XRD 法及び顕微ラマン分光測定を行った。

XRD 結果を図 4-1に示す。XRD の測定からは、(110)、(101)、の強度がほぼ等しく(211)面の 3 つの面に主に支配的であった。標準試料の P_0 (110)、 P_0 (101)の配向度は、共に $P_0=0.28$ であった。標準試料の純度は、99.9%である。

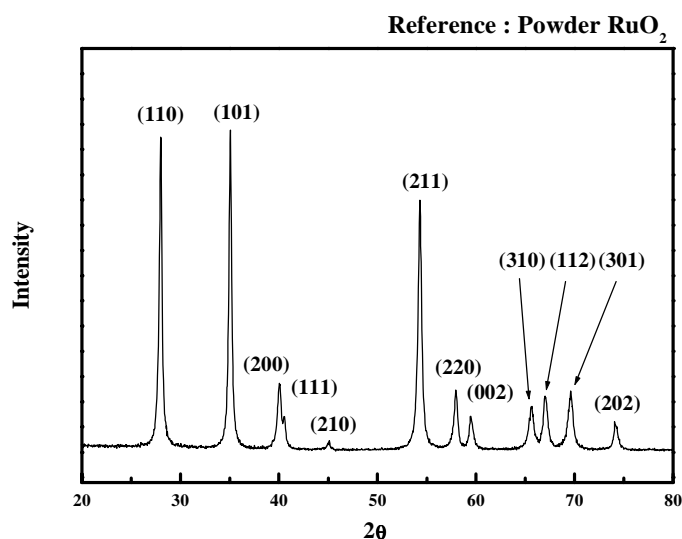


図 4-1. RuO_2 パウダーの XRD スペクトル

図 4-2 に標準試料のラマンスペクトルを示す。主に 506cm^{-1} 付近に E_g モード、 623cm^{-1} 付近に A_{1g} モード、 689cm^{-1} 付近に B_{2g} モードが観察された。これらのモードは、ルチル構造の振動を表したものである。

測定結果からそれぞれのモードのラマンシフトに対する応力変化を調べたので図 4-3 に示す。この図より各種実験結果に対する RuO_2 薄膜に加わった応力値を導き出した。

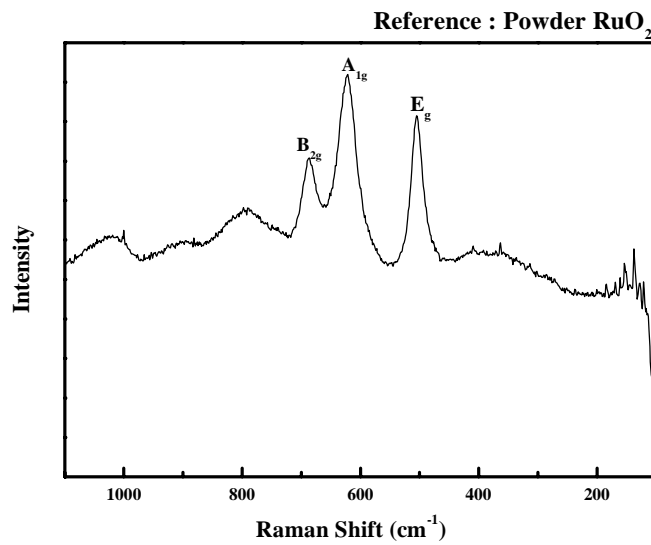


図 4-2. RuO_2 パウダーのラマンスペクトル

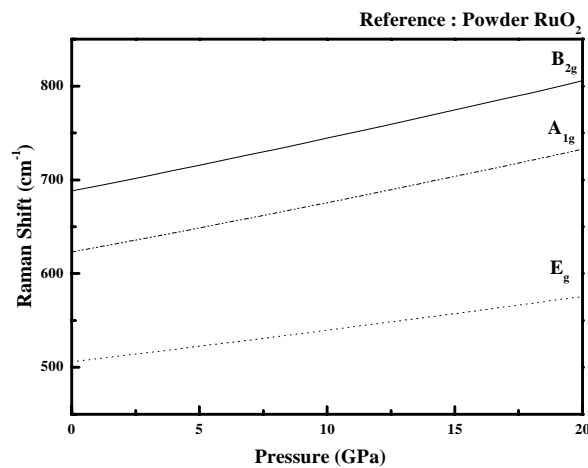


図 4-3. RuO_2 のラマンシフトに対する応力変化

4-4 Si 基板上への RuO₂ 薄膜の作製と評価

RuO₂ 薄膜は RF スパッタリング法を用いて作製した。表 4-1 にその作製条件を示す。

表 4-1 RuO₂ 膜の基本作製条件

RF Power	20～80 W
基板温度	400～600 °C
スパッタガス	Ar 10 sccm
Ar ガスに対する O ₂ 濃度	40%～140%
成長圧力	0.5～6 Pa
ターゲット	RuO ₂

RuO₂ 膜を作製するにあたり、結晶配向性、表面状態に大きな影響を与えると考えられる以上のパラメータを加え、実験を行い各種依存性について評価・考察するとともに、結晶性、平坦性から最適化を行った。O₂ 濃度とは、Ar ガス 10sccm に対しての割合である。例えば 40% の場合、O₂ 流量は 4 sccm となる。

4-4-1 結晶配向性の RF バイアス依存性

はじめに、膜の成長に大きく影響すると考えられる RF バイアス^[1]を決めることにした。RF バイアスの値は 20w, 50w, 80w とし、その他の成長条件は、設定温度 500°C、圧力 3Pa、酸素濃度を 100%とした。80w、50w では、RuO₂ 膜の剥離、ざらつきなどが生じた。20w で成膜した場合、良好な表面状態で剥離などは観察されなかった。以上のことから、RF バイアスが大きいと高いエネルギーを持ったスパッタ粒子が基板に衝突し、表面での化学反応が起こりづらく密着性、平坦性が悪くなったと考えられる。

以上のことより、以後の実験では RF バイアスは 20w とした。

4-4-2 結晶配向性の温度依存性

次に、結晶成長に大きく影響すると考えられる温度依存性^[2]について調べるとともに、RuO₂ 薄膜の結晶配向性及び表面状態の最適化を行った。基板温度は、400、450、500、550、600℃と変化させ成膜を行った。なお圧力は 3Pa、酸素濃度 100%とした。図 4-4 に RuO₂ 薄膜の XRD スペクトルを示す。69° 付近の Si 基板の強度が非常に強く、RuO₂ 薄膜のピークが全体的に弱い為、表示範囲を 20° から 50° に限定した。配向面は 35° 付近の (101)面が最も強く、28° 付近の (110)、40° 付近の(111)、54° 付近の(211)面が観察された。RuO₂ 膜の(101)面の格子定数は、一辺が 5.46 Å、4.49 Åである。そのため Si の格子定数が 5.43 Åの立方晶と他の面より近いため、(101)面に高配向した膜が得られたと考えられる。

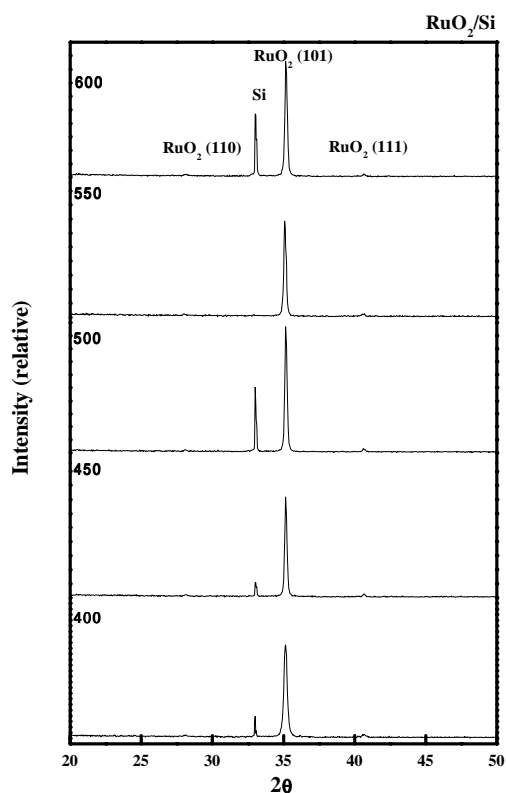


図 4-4. 成膜温度に対する RuO₂ 薄膜の XRD スペクトル

顕微ラマン測定の結果を図4-5に示す。パウダー試料と同様に 640cm^{-1} 付近に A_{1g} モード、 711cm^{-1} 付近に B_{2g} モードが観察された。パウダー試料に現れた E_g モードは、Si 基板の 520cm^{-1} 付近のピークに重なり観察されなかった。2つのピークは、標準試料と比べわずかに高波数側にシフトしていたがピークの形状は標準試料とほぼ等しく、 RuO_2 のラマンピークであると同定することができた。

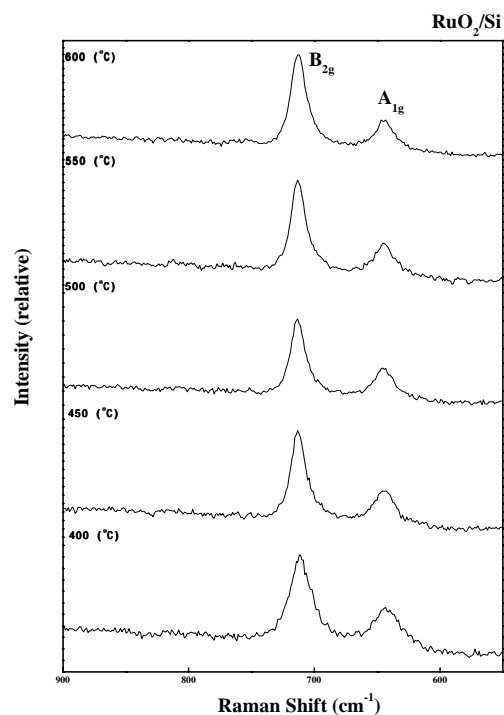


図 4-5. 成膜温度に対する RuO_2 薄膜のラマンスペクトル

表面状態の観察として AFM 像とその RMS を図 4-6 に示す。すべての膜において、緻密でクラック等は、観察されなかった。400°C が最も表面が粗く RMS 値は 38nm であった。その後温度が高くなるにつれ平坦になった。

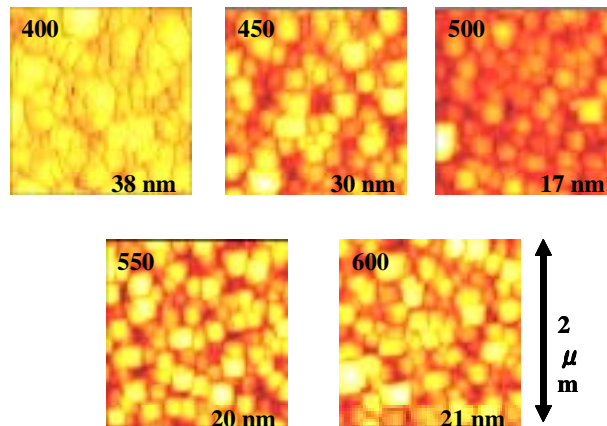


図 4-6. 成膜温度に対する RuO₂ 薄膜の表面像

以上の測定結果から、成長温度変化に対する(101)面の配向度(3章で述べた配向度の計算方法)、A_{1g}モードのFWHM、RMSの関係を図4-7にプロットした。400°Cから500°Cまで(101)面に支配的になり、それ以降では徐々に配向度が低下していることがわかった。400°Cの場合、熱エネルギーが小さいため結晶成長が悪くなり(101)面の配向度が小さくなったと考えられる。500°Cで、十分な熱エネルギー状態になり結晶状態が良く配向度が大きくなったと考えられる。その後高温になるにつれバルク拡散が生じバルクの配向に近くなったため他の配向面も強くなり(101)面の配向度は小さくなったと考えられる。また、FWHMとRMS値はほぼ同じ挙動を示し、温度が高くなるにつれ結晶状態が良くなり500°C以上でFWHM及びRMS値が小さく結晶性、平坦性が良くなった。基板温度が高くなることで、表面マイグレーションが大きくスパッタ粒子が動きやすくなり、結晶性平坦性が向上したと考え

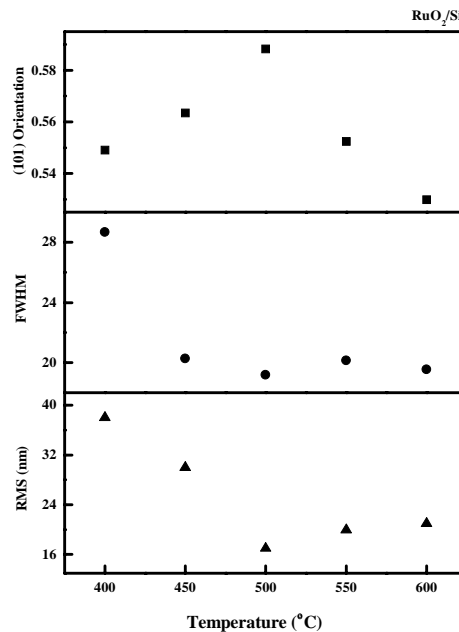


図 4-7. 成膜温度に対する配向度、FWHM、RMS の変化

られる。

以上のことより、以降の実験では基板温度は 500°Cとした。

4-4-3 結晶配向性の酸素濃度依存性

RuO₂のターゲットは酸化焼結材であるが、純 Ar ガスでスパッタすると、膜組成はガス成分元素が欠乏しやすい^[3]。このことから、膜の O₂ 欠乏、欠陥に大きな影響があると考えられる活性ガス O₂を添加した。流量は 40%から 140%の範囲 (Ar は 10sccm と固定) で成膜を行った。なお圧力は 3Pa とした。

図 4-8 に RuO₂ 薄膜の XRD パターンを示す。温度依存性の場合と同様に、(101)面に最も強く他の面にも配向した多結晶であった。

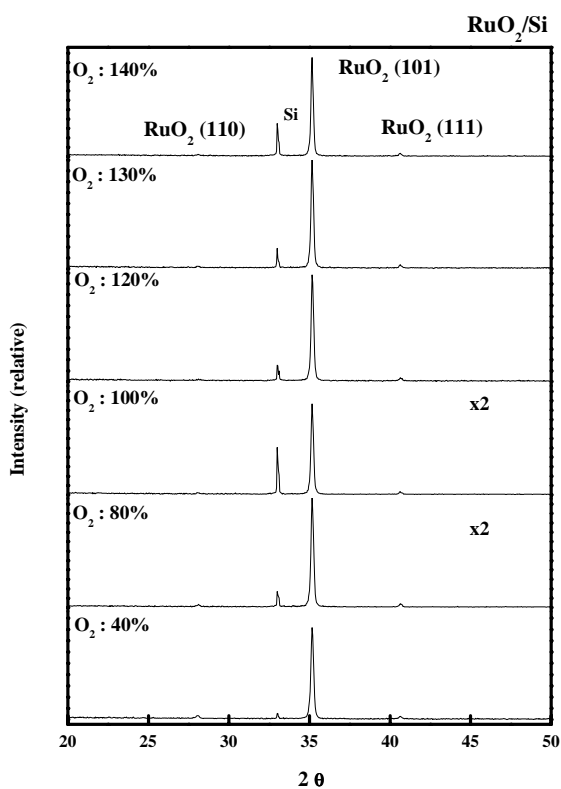


図 4-8. 酸素濃度に対する RuO₂ 薄膜の XRD スペクトル

顕微ラマン測定の結果を図 4-9 に示す。標準試料と同様に 640cm^{-1} 付近に A_{1g} モード、 711cm^{-1} 付近に B_{2g} モードが観察された。2 つのピークは、わずかに高波数側にシフトしていたが、ピークの形状は標準試料とほぼ等しく、 RuO_2 のラマンピークであると同定することができた。

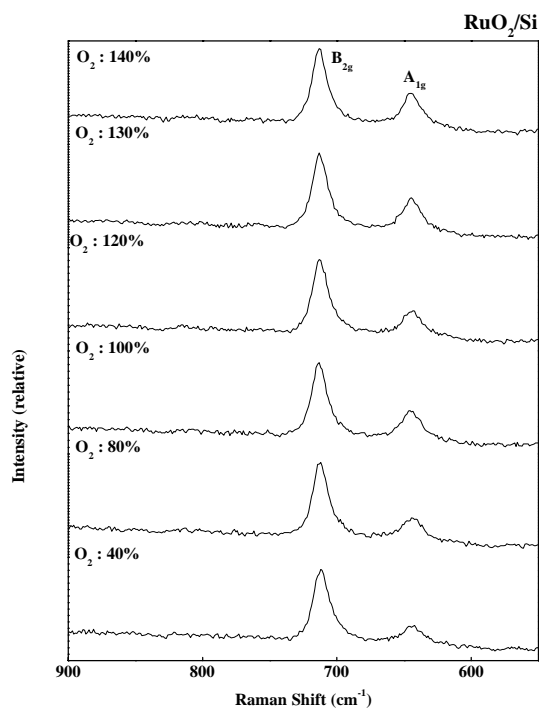


図 4-9. 酸素濃度に対する RuO_2 薄膜のラマンスペクトル

表面状態の観察として AFM 像とその RMS を図 4-10 に示す。すべての膜において、緻密でクラック等は、観察されなかった。 O_2 濃度が低い場合 RMS 値は小さく 15nm であった。その後、 O_2 濃度の増加に伴い RMS 値はわずかに大きくなった。

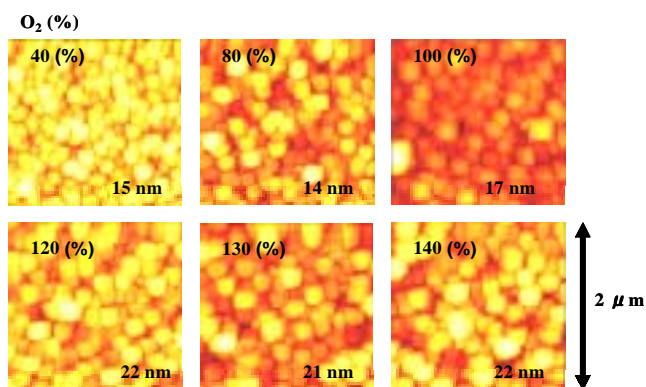


図 4-10. 酸素濃度に対する RuO_2 薄膜の表

以上の測定結果から、 O_2 濃度変化に対する(101)面の配向度、 A_{1g} モードの FWHM、RMS の関係を図 4-11 にプロットした。40%から 100%まで(101)面に支配的になり、それ以降では徐々に配向度が低下していることがわかった。また、FWHM と RMS 値はほぼ同じ挙動を示し、 O_2 濃度の増加に伴い FWHM が大きくなり結晶性が悪くなっていった。それに伴って RMS 値も大きく荒れた表面状態であることがわかった。40%と O_2 ガス濃度が低い場合、 O_2 欠乏から RuO_2 への結晶成長が困難になり結晶配向性は低くなったと考えられる。これはここでは示していないが、 O_2 ガス濃度 0%で成膜した場合、Ru 金属のみの膜になったことからいえる。 O_2 ガス濃度 100%で、十分な O_2 濃度に達し結晶成長が促進され高配向膜ができたと考えられる。その後 100%以上の場合は、 O_2 ガスがターゲット表面で反応し、ターゲット表面が反応結合物となり、スパッタ率が低下し結晶配向性が低下し、それに伴い表面状態も悪くなったと考えられる。

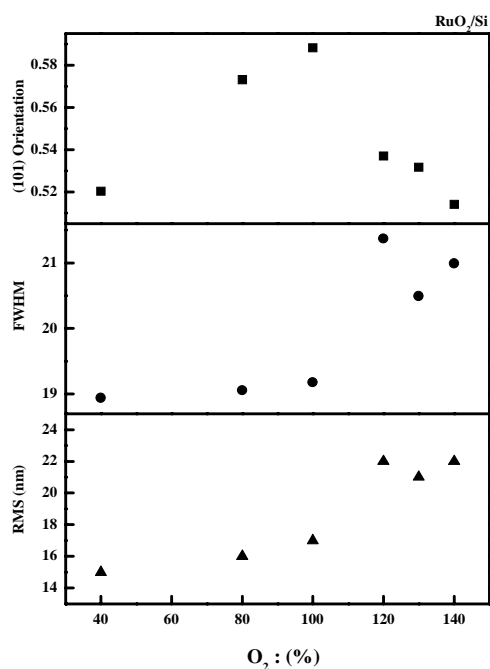


図 4-11. 酸素濃度に対する配向度、FWHM、RMS の変化

以上のことより、以降の実験では O_2 ガス濃度は 100%とした。

4-4-4 結晶配向性の圧力依存性

次に、表面状態、結晶成長に影響があると考えられる圧力依存^[4]について調べるとともに、 RuO_2 薄膜の結晶配向性及び表面状態の最適化を行った。成長圧力は、0.5 から 6 Pa の範囲で成膜を行った。図 4-12 に RuO_2 薄膜の XRD パターンを示す。他の成長条件と同様に、(101)面に最も強く、他の面にも配向した多結晶となった。

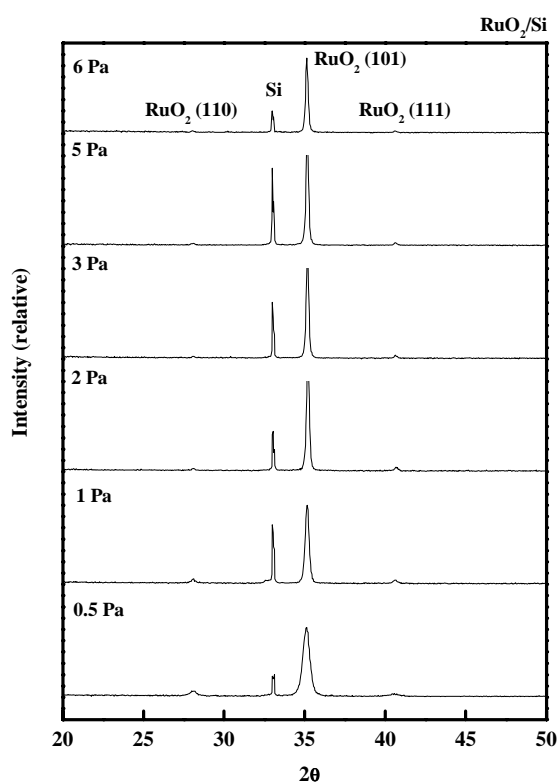


図 4-12. 成長圧力に対する RuO_2 薄膜の XRD スペクトル

顕微ラマン測定の結果を図 4-13 に示す。標準試料と同様に 640cm^{-1} 付近に A_{1g} モード、 711cm^{-1} 付近に B_{2g} モードが観察された。ラマン測定の結果は、他の成長条件と大きな違いはなかった。

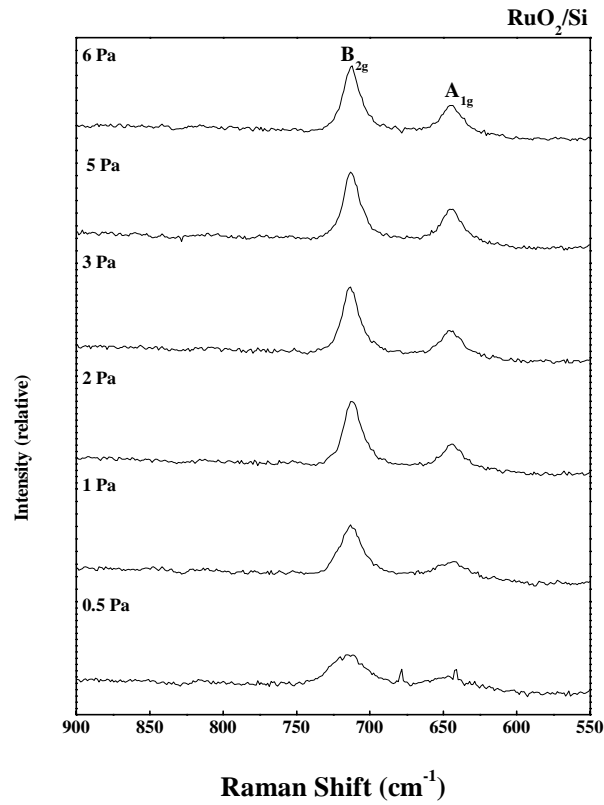


図 4-13. 成長圧力に対する RuO₂ 薄膜のラマンスペクトル

表面状態の観察として AFM 像とその RMS を図 4-14 に示す。すべての膜において、緻密でクラック等は、観察されなかった。圧力が低い場合 RMS 値は小さく 13nm であった。その後、圧力増加に伴い RMS 値は大きくなった。

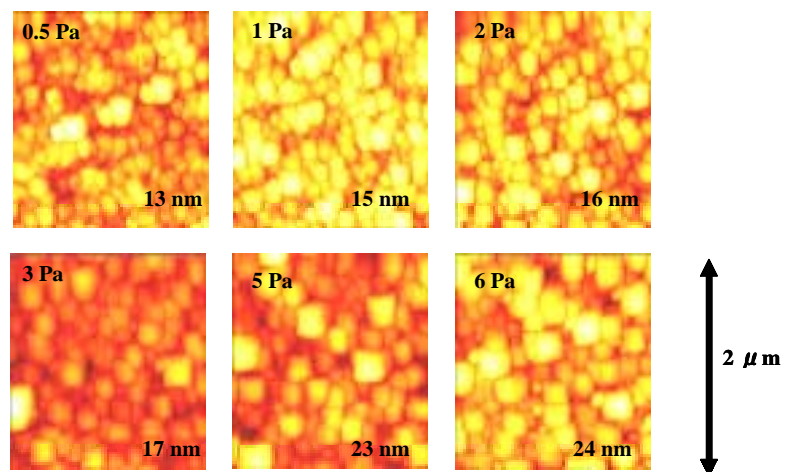


図 4-14. 成長圧力に対する RuO₂ 薄膜の表面像

以上の測定結果から、圧力変化に対する(101)面の配向度、 A_{1g} モードの FWHM、RMS の関係を図 4-15 にプロットした。0.5Pa から 3Pa まで(101)面が支配的になり、それ以降では徐々に配向度が低下していることがわかった。また、FWHM と RMS は対称の挙動を示し、圧力の増加に伴い FWHM は小さく結晶性が向上し、それに伴って RMS 値は大きく荒い表面状態となった。圧力増加とともにスパッタ粒子は基板表面に長く沈着することができると考えられる。そのため、 RuO_2 の反応は起こりやすく結晶性が向上し、結晶成長により粒径が大きくなったため表面粗さが大きくなったと考えられる。

以上の測定結果から表 4-2 が最適条件と決定した。

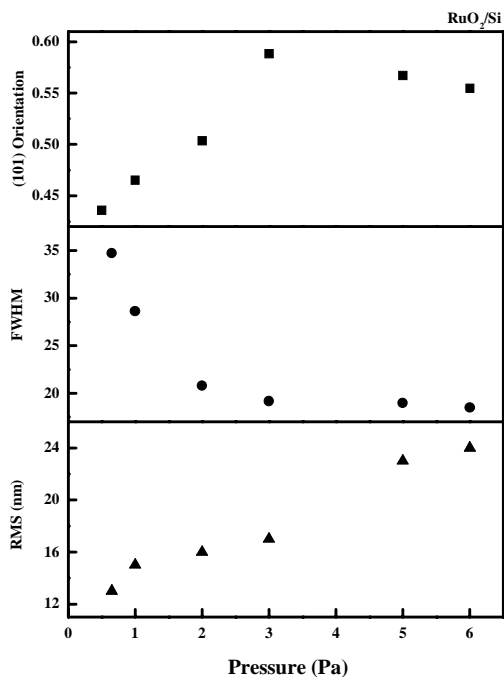


図 4-15. 成長圧力に対する配向度、FWHM、RMS の変化

表 4-2 RuO_2 膜の最適条件

RF Power	20 W
基板温度	500 °C
スパッタガス	Ar 10 sccm
Ar ガスに対する O_2 濃度	100%
成長圧力	3 Pa

4-5 異なる構造上への RuO₂ 薄膜

これまでの成長条件変化に対して、主に(101)面が支配的である膜しか得ることがなかった。条件の変化で他の配向を得られなかったため、バッファ層として Ti、SiO₂ を用い、結晶性、密着性の向上及び配向制御をおこなった。

4-5-1 Ti/SiO₂/Si 構造上への RuO₂ 薄膜の作製

基板と薄膜ともよくなじむ第3の材料としてCrやTiを用いて、密着強度を急増させる方法は良く知られている^{[5][6]}。そこで、SiO₂/Si 基板上に、Tiを表5-2に示した条件により50nmスパッタで成膜した。上記で最適化した条件を用いて RuO₂ 薄膜を作製し密着性、結晶性の向上を行った。膜は、(110)に支配的であった。RuO₂ 膜の(101)面の格子定数が、一辺が5.46 Å、4.49 Å、(110)面の格子定数が、一辺が6.36 Å、3.10 Åである。そのためTiの格子定数が3.30 Åの立方晶と(110)面により近い(110)面に高配向したと考えられる。配向度について計算した結果、Si上では $f(101)=0.56$ 、Ti/Si上では配向面が異なっているが $f(110)=0.64$ とより高配向していた。また、表面状態もSi基板地下付けより、13nmと平坦であった。これらは、Tiがバッファ層となり密着性を高めたことで、高配向し、平坦化したと考えられる。その後、Ti/SiO₂/Si上について、各種依存性について、パラメータを加え実験を行ったが、Si基板上と同じ変化が得られ RuO₂ 薄膜の配向制御は、スパッタリングの場合下部層によって決まると考えられる。

4-5-2 SiO₂/Si 構造上への RuO₂ 薄膜の作製

4-4において、Si基板上にRuO₂薄膜の作製を行ったが、条件によって優れた高配向膜が得られなかった。この原因として、洗浄後に自然酸化膜が形成されること、反応ガスとして成膜中にO₂を流すことで酸化膜が形成されることが考えられるが、後者の方が結晶性に最も

影響していると考え、Si 基板に 50nm の SiO₂ 膜をバッファ層に用いることにした。膜は、(101)に支配的で、配向度は $f(101) = 0.58$ と Si 基板地下付けより高配向していた。また、Si 基板地下付けより RMS 値は、20nm とわずかに粗い表面状態であった。これは、SiO₂ 膜がアモルファスであることが RuO₂ 薄膜の表面状態を悪化させた原因であると考えられる。また、(101)面配向したのは、Si 基板地下付けと同様の理由であると考えられる。

4-6 まとめ

本章では、RuO₂ 薄膜の各種依存性に調べるとともに、成長条件の最適化を行った。その後、異なる構造上に RuO₂ 薄膜の作製を行い結晶配向性の異なる膜を得ることができた。配向度については、各種パラメータにおいてほぼ同じ挙動を示し、ある頂点の前後で配向度が低下していた。この原因については、結晶性が悪い場合は、高配向膜が得られず、結晶性が向上した場合もバルクに近似した配向になり、配向度が低下したためと考えられる。このことから限られた成長条件のとき高配向膜が得られることがわかった。次に、FWHM と RMS 値の関係については異なる挙動を示したのでここでまとめる。

温度依存性: 温度増加とともに結晶平坦性が向上した。これは、高温になるにしたがい表面マイグレーションが大きくなり結晶平坦性が向上したと考えられる。

酸素依存性: O₂ 濃度増加とともに結晶平坦性が悪くなった。これは、O₂ ガスがターゲット表面で反応しターゲット表面が反応結合物となり、酸素負イオンによる逆スパッタ率が起き、膜にダメージが加わったためと考えられる。

圧力依存性: 圧力増加とともに結晶性が向上し、平坦性が悪くなった。圧力増加とともにスパッタ粒子は基板表面に長く沈着することができると考えられる。そのため、RuO₂ の反応は起こりやすく結晶性が向上し、平坦性が悪くなったのは粒径が大きくなったためと考えられる。

異なる構造を作成することが出来たので以下に示す。

RuO₂(101)/Si、RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si

参考文献

- [1] 小林春洋:スパッタ薄膜、日刊工業新聞社
- [2] Hirokazu Atoh and Hidekazu Doi、Appl.Phys,Vol.38 pp5368-5374 (1999)
- [3] Yung Chul Choi and Byung Soo Lee、Appl.Phys,Vol.38 pp4876-4880 (1999)
- [4] 応用物理学会編:薄膜作製ハンドブック、共立出版
- [5] Yuichi Matsui, andShinishiro Kimura、Appl.Phys,Vol.39 pp256-263 (2000)
- [6] T.Maeder,P.Muralt,andN.Setter、Appl.Phys.Lett, Vol.68 pp776-778 (1996)

第 5 章 RuO₂ 及び Pt 電極の低抵抗化

5-1 はじめに

本研究では、2 章で述べた酸化炉を用いて RuO₂ 薄膜及び Pt 薄膜のアニール処理を行った。下部電極 RuO₂ 薄膜上に形成する PZT 膜の特性を向上させる指針を作るため、アニール処理により RuO₂ 薄膜の低抵抗化を行い、その機構を調べた。また、Pt 薄膜を作製し、RuO₂ 薄膜の抵抗値の比較、優位性を調べたのでこの章で述べるものとする。

5-2 窒素雰囲気中の RuO₂ 薄膜のアニール処理

アニール試料にはそれぞれの面に高配向した RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si を用いた。膜厚は 200nm になるよう揃えて作製した。ここで、表 5-1 の N₂ ガス雰囲気でのアニール条件によって低抵抗化を行った。

表 5-1 アニール条件

アニール温度	500,600,700,800 °C
成長圧力	大気圧
ガス流量	N ₂ 500 sccm
ガス流量	N ₂ 250 sccm + O ₂ 250 sccm
アニール時間	60 min.
試料	RuO ₂ (110)/Ti/SiO ₂ /Si
試料	RuO ₂ (101)/SiO ₂ /Si

5-2-1 抵抗値の測定

四探針法の測定回路によって RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si の測定結果を図 5-1 に示す。RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si 共に 500°C で抵抗値はそれぞれ 7.8×10^{-5} (Ω-cm)、 8.8×10^{-5} (Ω-cm) と低下し、その後わずかに上がり 700°C で再び 5.8×10^{-5} (Ω-cm)、 8.3×10^{-5} (Ω-cm) と低下した。2 つの構造は、同じ挙動を示した。RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si 構造の方が抵抗値は小さくなった。

抵抗値の挙動の原因について調べたので以下の節で述べるものとする。

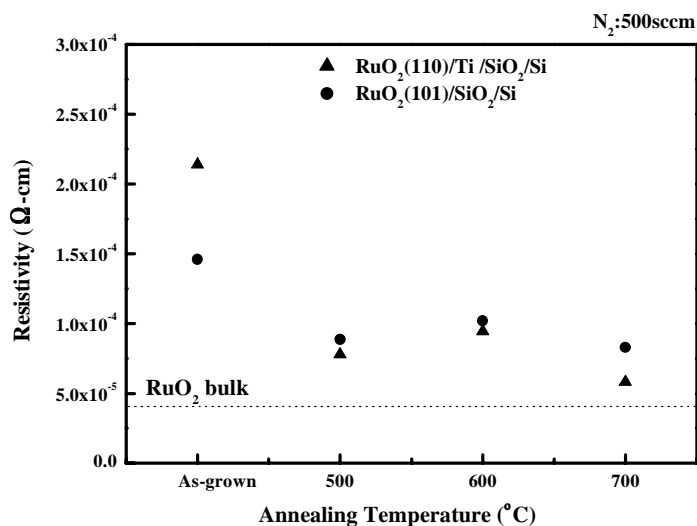


図 5-1. アニール温度に対する RuO₂ 薄膜の抵抗値の変化

5-2-2 構造的評価

XRD 法によって測定した RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si の結果を図 5-2 に示す。RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si は 600°C 以下でそれぞれ(110)面、(101)面の強度が増加し、700°C 以上で共に金属 Ru のピークが観測された。800°C ではほぼ金属 Ru のピークとなった。熱エネルギーの増加によって 600°C 以下では結晶化が進むと考えられる。しかし、700°C 以上になると酸素は揮発性^[1]があるため、膜中の O₂ 欠乏、欠陥が生じ結晶性が乱れ強度が低下したと考えられる。アニール温度に対する配向度の変化を図 5-3 に示す。

各試料は、500°Cで配向度が最も大きくなりその後低下し同じ挙動を示した。600°Cでは、結晶化が進みよりバルクの配向に近づいたため配向度が低下し、700°C以降では酸素の揮発性によってO₂欠乏になり金属Ruが生じたため配向度が低下したと考えられる。

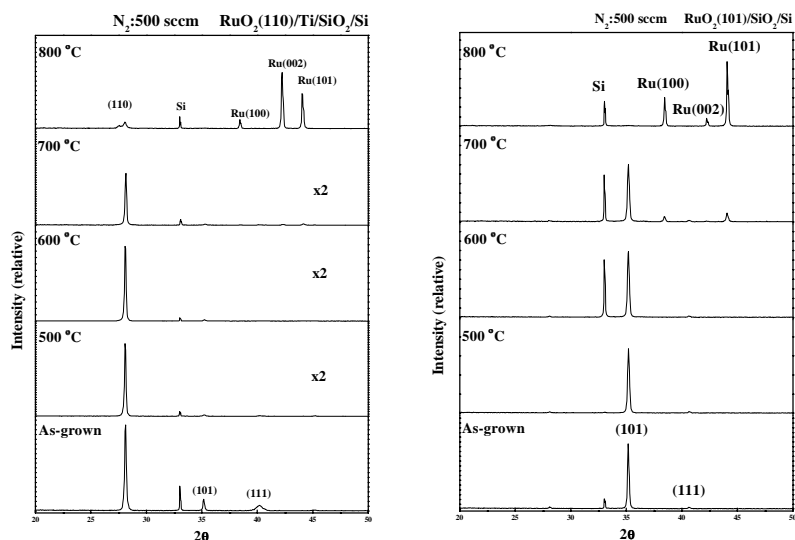


図 5-2. RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si 構造の XRD スペクトル

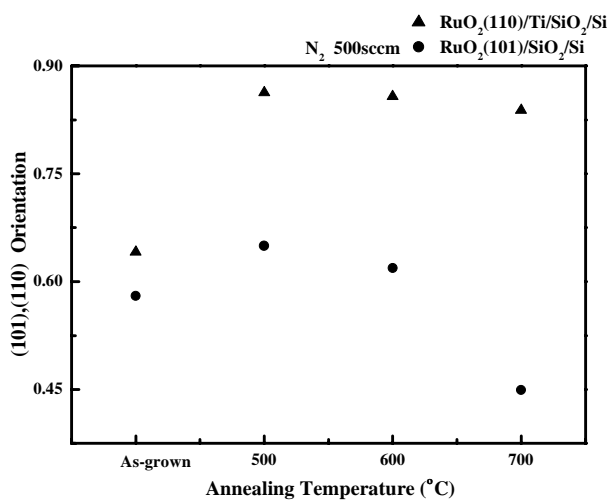


図 5-3. RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si 構造の配向度

次に表面像を図 5-4に示す。各試料は、アニール温度上昇とともに RMS 値が大きく粗い表面となった。また、800°Cで粒径成長が最も加速していた。粒径の成長によって、表面粗さが大きくなった。また、700°C以下では、粒径成長に十分な温度でないことがわかった。

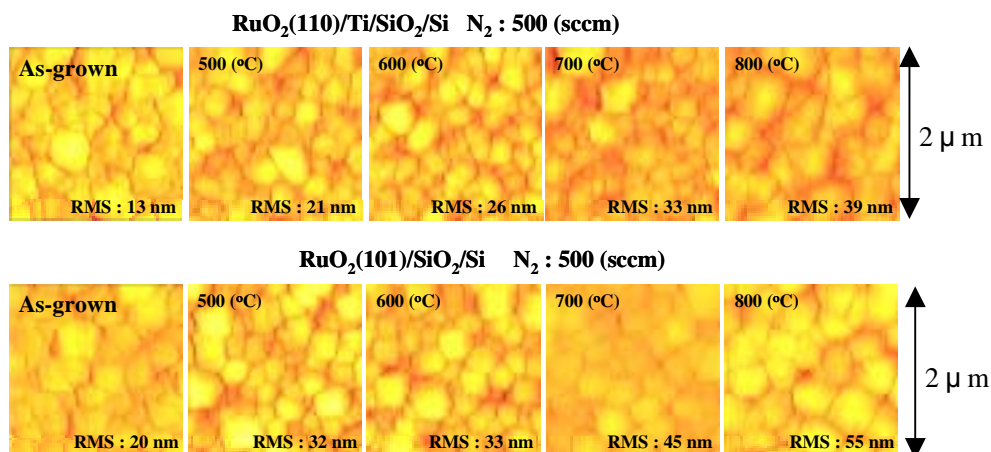


図 5-4. RuO₂(110)/Ti/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si 構造の表面像

5-2-3 内部構造評価

アニール温度に対するラマンスペクトルの強度変化を図 5-5 に示す。500°Cが最も強度が強く、600°C以下では低下していた。これは XRD から求めた配向度結果と同様、600°C以上から、O₂ 欠乏が生じ、RuO₂ の絶対量が低下したためと考えられる。

図 4-3 のラマンシフトに対する応力変化を用いて、測定したラマンシフトから応力を算出した^[2]。アニール温度に対する応力変化を図 5-6 に示す。700°C以下の RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si は、ほぼ一定でそれぞれ 3.8GPa、3.7GPa であり、800°Cでは 6.0GPa、4.8GPa と大きくなった。このことから 700°C以下では、応力変化が少ないことからアニール温度による応力の影響は少ないと考えられる。また、XRD の結果から 800°Cでは金属 Ru になっており、800°Cでの応力変化は、金属 Ru の影響であると考えられる。

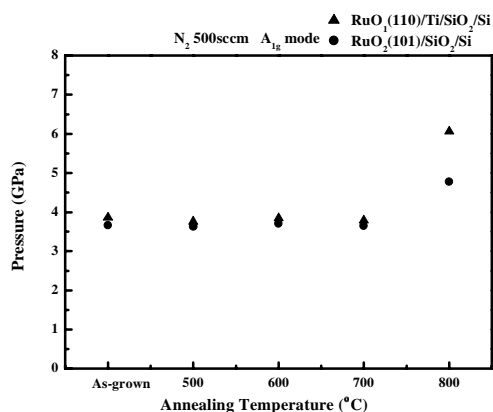
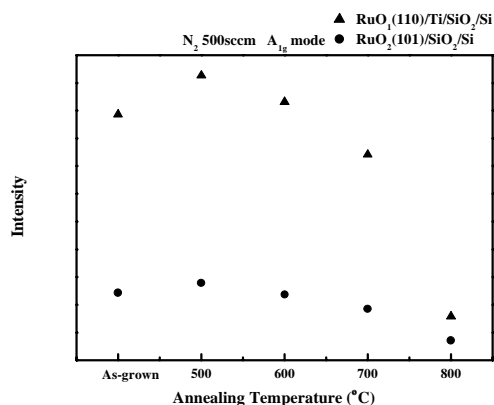


図 5-5. アニール温度に対する A_{1g} の強度変化 図 5-6. アニール温度に対する応力変化

5-2-4 抵抗率変化についての考察

アニール温度 500°C の場合、 RuO_2 薄膜では $\text{RuO}_2(110)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造が $7.8 \times 10^{-5} (\Omega\text{-cm})$ 、 $\text{RuO}_2(101)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造が $8.9 \times 10^{-5} (\Omega\text{-cm})$ と最も抵抗値が下がった。これは、結晶配向性に優れ、アニール処理した中で表面がより平坦であるため抵抗値が下がったと考えられる。また、同様の理由で $\text{RuO}_2(110)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造の方が低抵抗であった。600°C での抵抗値の上昇は、XRD とラマン分光の結果からわずかな O_2 欠乏により結晶配向性が低下したためと考えられる。700°C 以上で抵抗値が下がったのは、 O_2 欠乏により剥き出しの金属 Ru が生じたことが原因であった。

5-3 窒素及び酸素雰囲気中での RuO₂ 薄膜のアニール処理

5-3-1 抵抗値の測定

表 5-1 の条件より N₂ 及び O₂ のガス雰囲気の場合の抵抗測定結果を図 5-7 に示す。RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si 共に 500°C で抵抗値はそれぞれ 6.5×10^{-5} (Ω-cm)、 8.4×10^{-5} (Ω-cm) と最も低下し、その後大きく同じ挙動を示した。

この原因について調べたので以下の節で述べるものとする。

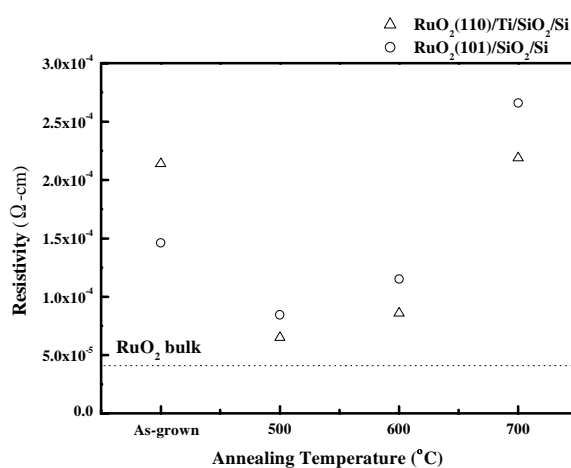


図 5-7. アニール温度に対する RuO₂ 薄膜の抵抗値の変化

5-3-2 構造的評価

XRD 結果を図 5-8 に示す。RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si はアニールによってそれぞれ(110)面、(101)面の強度が増加した。熱エネルギーの増加によって結晶化が進んだと考えられる。配向度とアニール温度変化を図 5-9 に示す。各試料は、500°C で配向度が最も大きくなりその後、緩やかに低下し、同じ挙動を示した。600°C 以降では、O₂ を導入したため O₂ 欠乏が起きにくいいため配向度は緩やかに低下したと考えられる。

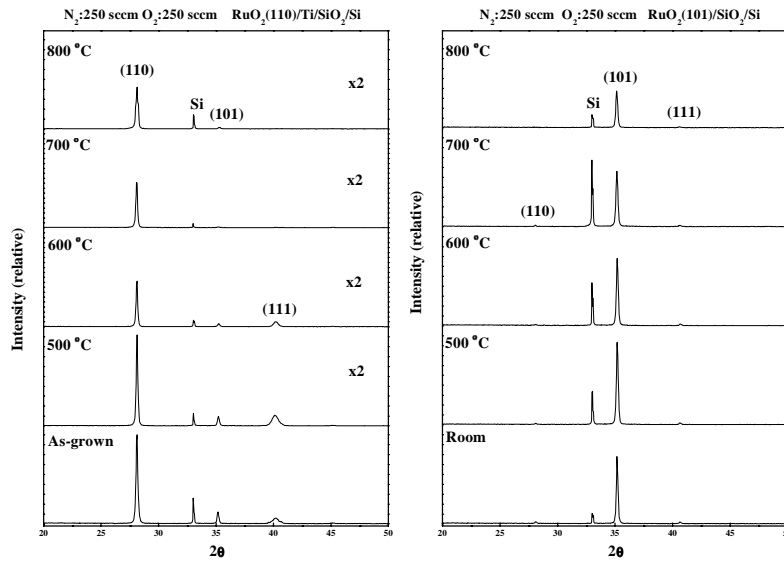


図 5-8. RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si, RuO₂(101)/SiO₂/Si 構造の XRD スペクト

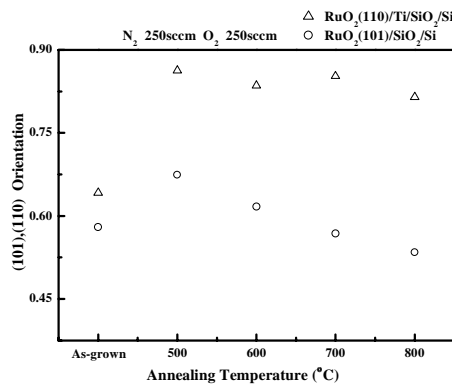


図 5-9. RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si, RuO₂(101)/SiO₂/Si 構造の配向

次に表面像を図 5-10 に示す。各試料の RMS 値は、アニール温度上昇とともに粗い表面状態となった。また、800 °C で粒径成長が最も加速していた。粒径の成長によって、表面粗さが大きくなったと考えられる。RMS 値の変化は、ガス組成導入に関わらずほぼ同じ挙動を示すことがわかった。

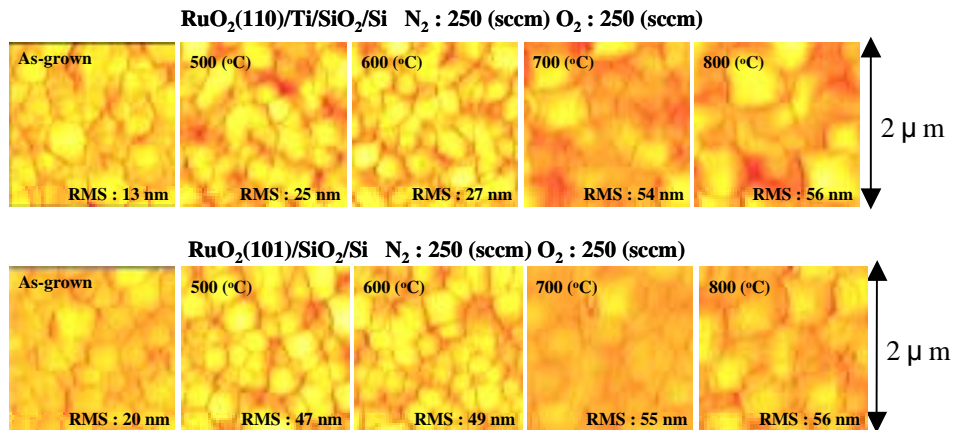


図 5-10. RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si, RuO₂(101)/SiO₂/Si 構造の表面像

5-3-3 内部構造評価

アニール温度に対するラマンスペクトルの強度変化を図 5-11 に示す。500°C以上で強度は、大きくなり、その後緩やかに低下した。このことから、600°C以上の高温になるとわずかにO₂ 欠乏が起き、RuO₂ の絶対量が低下したと考えられる。次に、アニール温度に対する応力変化を図 5-12 に示す。各試料ともアニール温度に対して、RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si、RuO₂(101)/SiO₂/Si は、ほぼ一定でありそれぞれ 3.9GPa、3.8GPa であった。N₂ ガスのみの条件と同様、応力変化が少ないことからアニール温度によって応力の影響は少ないと考えられる。

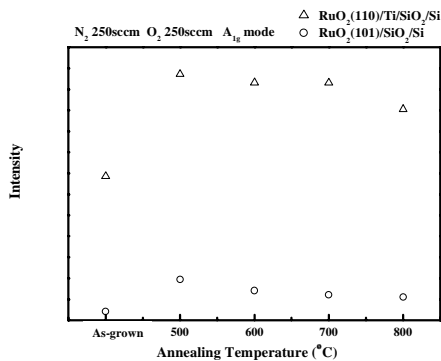


図 5-11. アニール温度に対するA_{1g}の強度変化

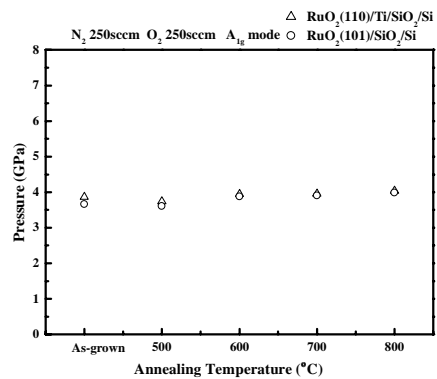


図 5-12. アニール温度に対する応力変化

5-3-4 抵抗率変化についての考察

アニール温度 500°Cの場合、RuO₂ 薄膜では RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si 構造が 6.5×10^{-5} (Ω-cm)、RuO₂(101)/SiO₂/Si 構造が 8.4×10^{-5} (Ω-cm)と最も抵抗値が下がった。N₂ ガス雰囲気
の条件と同様、結晶配向性に優れたため抵抗値が下がったと考えられる。600°C以上に高温
になるとラマンの結果から RuO₂ の絶対量が低下し、わずかに O₂ 欠乏が起きたと考えられる。
これは、XRD、ラマン分光の結晶配向性が低下した結果からいえる。そのため 600°C以上に
なると、抵抗値が上昇したと考えられる。また、一般に、電子は結晶粒形の境界を進むとき散
乱が生じ、電子の移動度が低下し抵抗値が大きくなる。つまり、600°C以上で抵抗値が大き
くなったのは、粒径の大きな変化がないにもかかわらず RMS 値が大きくなったことから、成長
した結晶境界が深くなったことも原因と考えられる。

5-4 Pt 薄膜の作製

表 5-2 Pt の成膜条件

設定温度	600 °C
成長圧力	0.5 Pa
RF Power	100 W
スパッタガス	Ar 5 sccm
ターゲット	Pt

表 5-3 Ti の成膜条件

設定温度	600 °C
成長圧力	1 Pa
RF Power	50 W
スパッタガス	Ar 5 sccm
ターゲット	Ti

RuO₂ 薄膜の比較、優位性の対象として Pt 薄膜を作製した。Pt 薄膜は、強誘電体材料と格子定数のミスマッチが小さい、高温耐性に優れているなどの理由から盛んに利用されている。はじめに Ti/SiO₂/Si 構造に至った理由を説明する。Si 基板上に直接、Pt 薄膜を表 5-2 の成長条件で成膜した場合、Pt の表面には金属色の光沢はなく、変色、剥離、ざらつきなどが生じた。そこで Si(100)基板上にバリア層として、SiO₂、50nm を用いた。また、Pt 薄膜と SiO₂ の密着性を高めるために、Ti を挟んだ Ti/SiO₂/Si(100)構造の基板を使用することとした。

Ti の成膜条件を表 5-3 に示す。常温で Ti を成膜した場合、Ti の表面がムラになっていたため、設定温度を Pt 薄膜の成膜と同じ 600°C とした。設定温度を 600°C として成膜した場合は、金属色の光沢のある表面が得られた。図 5-13 に XRD 法の結果を示す。Pt 薄膜は(111)面とわずかに(200)面に配向していることがわかった。表面状態は RMS が 8nm と非常に平坦な膜であった。また、Si と Pt の反応生成物^[3]などのピークは現れていない。

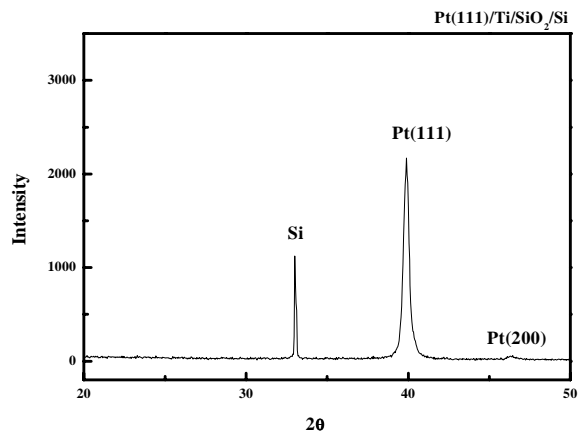


図 5-13. Ti/SiO₂/Si 構造上の Pt 薄膜の XRD スペクトル

5-5 窒素雰囲気と窒素及び酸素雰囲気中での Pt 薄膜のアニール処理

前節で作製した Pt(111)Ti/SiO₂/Si を用い、表 5-1 と同様の条件でアニール処理によって低抵抗化を行った。また、N₂ ガス雰囲気、N₂ 及び O₂ ガス雰囲気での Pt 薄膜に及ぼす影響について調べた。膜厚は、RuO₂ と同様 200nm となるように作製した。

5-5-1 抵抗値の測定

N₂ ガス雰囲気、N₂ 及び O₂ ガス雰囲気でのアニール処理した試料の抵抗値を図 5-14 に示す。共に抵抗値はアニール温度に対して低下し、N₂ ガス雰囲気の場合がより低下していた。N₂ ガス雰囲気、N₂ 及び O₂ ガス雰囲気共に 700°C で最も抵抗値が低下しそれぞれ $4.4 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})$ 、 $5.7 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})$ であった。この原因について調べたので以下の節で述べるものとする。

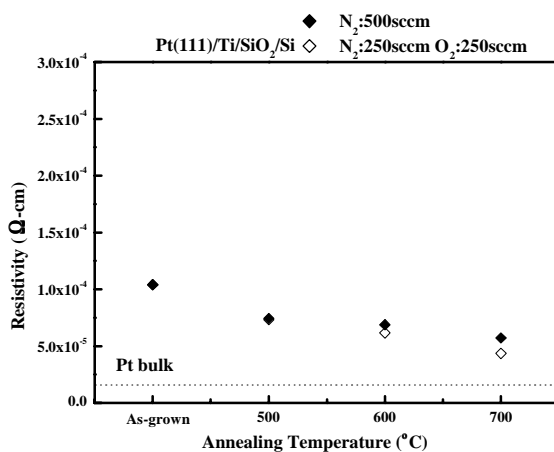


図 5-14. アニール温度に対する Pt の抵抗値の変化

5-5-2 構造的評価

アニール処理した試料の XRD 結果から、アニール温度に対する Pt(111) の強度変化を図 5-15 に示す。N₂ ガス雰囲気では、アニール温度の上昇と共に強度が増加し、結晶性が向上

した。RuO₂ 薄膜と同様、熱エネルギーによって結晶成長が加速し、強度は増加したと考えられる。N₂ 及び O₂ ガス雰囲気の場合、強度変化が少なかった。このことより結晶性成長に、O₂ ガスが影響を及ぼしていると考えられる。

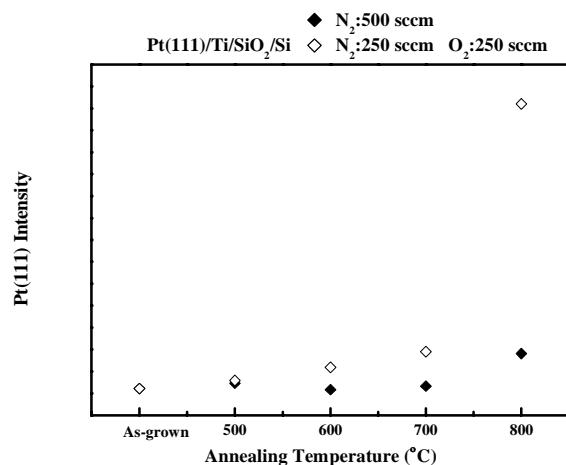


図 5-15. アニール温度に対する Pt の強度変化

次に AFM による表面状態を図 5-16 に示す。温度上昇とともに N₂ ガス雰囲気、N₂ 及び O₂ ガス雰囲気共に流形が大きくなった。XRD 結果と同様、熱エネルギーによって粒径成長が進んだと考えられる。N₂ ガス雰囲気、N₂ 及び O₂ ガス雰囲気共にアニール温度の増加によって、RMS 値が大きくなった。

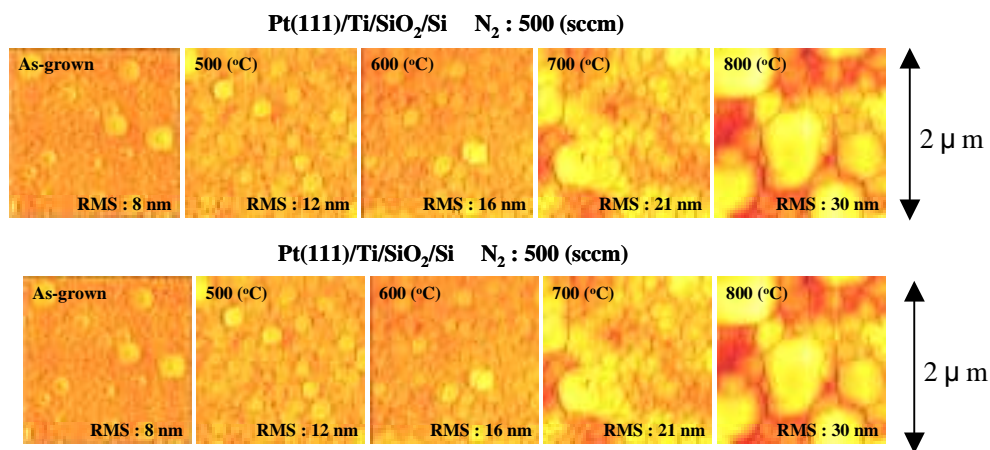


図 5-16. アニール温度に対する Pt の表面像

5-2-4 抵抗率変化についての考察

Pt 薄膜の低抵抗化には、N₂ ガス雰囲気、700°C 以上の温度が、最適であることがわかった。低抵抗には、高配向、優れた結晶性が影響すると考えられる。また、抵抗率の低下と共に、RMS 値が大きくなることがわかった。

5-6 RuO₂ 薄膜と Pt 薄膜の抵抗値の比較

ここで、RuO₂ 薄膜の最も低抵抗となった N₂ 及び O₂ ガス雰囲気と、Pt 薄膜の最も低抵抗となった N₂ ガス雰囲気の抵抗値を図 5-17 に示す。500°C で RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si は Pt 薄膜の抵抗値を下回った。また、RuO₂(101)/SiO₂/Si も Pt 薄膜の抵抗値に迫る値となった。このことから RuO₂ 薄膜の抵抗値の課題は、克服できたといえる。しかし、アニール温度上昇に伴って RuO₂ 薄膜の抵抗値は大きくなるのに対し Pt 薄膜の抵抗値は、さらに低下した。これは、2 元素から成る RuO₂ と、単元素から成る Pt である為と考えられる。

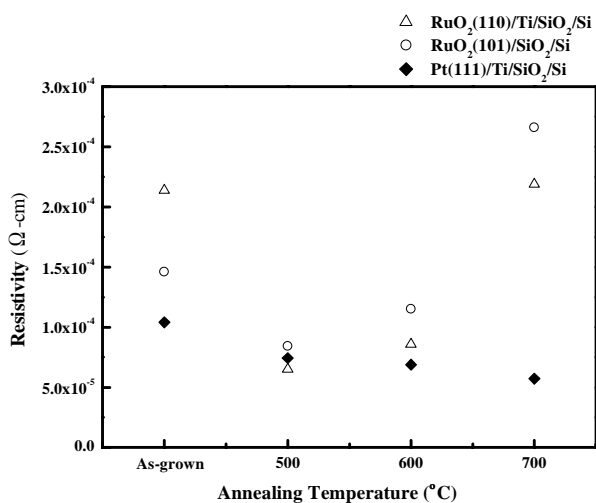


図 5-17. RuO₂ 薄膜と Pt 薄膜の抵抗値

5-7 まとめ

今回の研究では RuO₂ 薄膜の低抵抗化には、N₂ 及び O₂ のガス雰囲気、500℃のアニール温度、Pt 薄膜の低抵抗化には、N₂ ガス雰囲気、700℃の温度が必要であることがわかった。また、アニール温度 500℃のとき Pt 薄膜の抵抗値に RuO₂(110)/Ti/SiO₂/Si は下回り、RuO₂(101)/SiO₂/Si は近づいた。

	RuO ₂ (110)/Ti/SiO ₂ /Si	RuO ₂ (101)/SiO ₂ /Si	Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si
アニール前 (Ω-cm)	2.1×10^{-4}	1.5×10^{-4}	1.0×10^{-4}
アニール後 500℃ (Ω-cm)	6.5×10^{-5}	8.4×10^{-5}	7.3×10^{-5}

N₂ 及び O₂ のガス雰囲気、500℃のアニール温度での抵抗値は、O₂ 導入のため、O₂ 欠乏が起こりにくく N₂ ガス雰囲気の場合と比べ低下したと考えられる。また、N₂ 及び O₂ のガス雰囲気 600℃以上で抵抗値が大きくなったのは、わずかな O₂ 欠乏による結晶配向性の低下、結晶の境界が深くなったための 2 つが考えられる。どちらの雰囲気中でも抵抗値の低下には、限られた条件が存在することがわかった。

Pt 薄膜は温度上昇とともに表面状態が粗くなり、抵抗値が低下したことがわかった。つまり、柱状構造が太くなり境界が少なくなったことで電子の移動度が大きくなったと考えられる。

RuO₂ 薄膜及び Pt 薄膜の表面粗さ RMS 値は、アニール温度の増加と共に大きくなり同じ挙動を示すことがわかった。

参考文献

- [1] 野草英二: ITO 薄膜のスパッタリング方による作成、応用物理学会結晶工学分科会第 109 回研究会テキスト
- [2] 河東田隆: レーザラマン分光法による半導体の評価、東京大学出版会
- [3] 和佐清孝、早川茂: 薄膜化技術、第 2 版、共立出版

第 6 章 強誘電体下部電極への適合性

前章で述べた、抵抗値の低減結果から強誘電体下部電極への適合性について考察を行う。

Pt 薄膜は、アニール温度の上昇によって確実に低抵抗化が進み、表面粗さも RuO₂ 薄膜と比べ優れている。また、(111)面配向している Pt は、PZT 系強誘電体が(111)面に配向しやすい^[1]。しかし、Pt 金属電極では、電極－強誘電体界面における酸素欠陥、成分拡散などにより十分な疲労特性が得られない^[2]。酸化物電極である RuO₂ 薄膜は、課題であった抵抗値を Pt 薄膜より低減することができた。酸素欠陥、成分拡散のバリア性と低抵抗化の結果から考えれば、十分適合できると考えられる。

次に、実験結果から下部電極 RuO₂ 薄膜、Pt 薄膜の問題点について考察を行う

Pt 薄膜は、アニール温度上昇による低抵抗にともない表面粗さが大きくなった。RuO₂ 薄膜は、成膜時点で表面粗さが Pt 薄膜と比べ非常に大きくなった。また、アニールによっても表面が粗くなった。強誘電体材料の成長には、下部層が強く影響することがわかっている。つまり、表面状態の制御を行い、平坦化する必要がある。

強誘電体デバイスのプロセスでアニール処理を行うのは、材料の熱膨張係数が異なるために応力、歪など余分な力が加わってしまい好まれるプロセスとはいえない^[3]。そこで、今回アニール処理によって得られた結果を基に、アニール無しで成膜方法、条件の改善など、低抵抗化を行う新たな手法も検討する必要がある。

参考文献

- [1] 吉田幸雄、浜石和人、中村俊一：強誘電体薄膜の電極材料と基板の検討、研究報告 H11.10.7
- [2] M.Angadi and O.Auciello、Appl.Phys.Lett.77.17.(2000)
- [3] 菊池正典：半導体のすべて、日本実業出版社

第7章 総括

本研究では、強誘電体薄膜の下部電極として用いる RuO_2 薄膜に注目し、そのデバイスの疲労特性を睨み、課題となっている抵抗値の低減を試みた。酸化物電極 RuO_2 は、成分拡散、酸素欠陥が補われることで疲労特性が向上するという特徴を持っているため、強誘電体下部電極に適した材料である。

今回の研究では、薄膜の成長の基礎物性評価を行った。また、アニール処理によって低抵抗化を行い、その機構を調べた。 RuO_2 電極との比較対象に Pt 電極を用い、低抵抗化の考察から強誘電体下部電極としての適合性の考察を行った。以下に本研究で得られた結果をまとめる。

アニール処理によって低抵抗化に必要な条件を明らかにした。

- ① RuO_2 薄膜の最も低抵抗が得られた条件は、窒素及び酸素雰囲気中 500°C であった。また、 500°C のアニールでは Pt 薄膜の抵抗値と比べ、 $\text{RuO}_2(110)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造は $6.5 \times 10^{-5} (\Omega\text{-cm})$ と低くなり、 $\text{RuO}_2(101)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造は $8.4 \times 10^{-5} (\Omega\text{-cm})$ と近づいた。
- ② 窒素及び酸素雰囲気でのアニールによって RuO_2 薄膜は、優れた結晶化が進み、抵抗値が最も低下する。 600°C 以上で抵抗値が大きくなったのは、わずかな O_2 欠乏による結晶配向性の低下、結晶境界が深くなったための2つが考えられる。
- ③ 抵抗値の変化は、配向性の違いよりも、結晶性平坦性が強く影響することがわかった。
- ④ RuO_2 薄膜及び Pt 薄膜の RMS 値は、アニール温度の増加とともに大きく同じ挙動を示すことがわかった。
- ⑤ Pt 薄膜は、温度上昇とともに、表面状態が粗くなり、抵抗値が低下したことがわかった。つまり、柱状構造が太くなり境界が少なくなったことで電子の移動度が大きくなったと考えられる。

RuO_2 薄膜の成長において結晶配向性、平坦性の変化について明らかにした。

- ⑥ 温度依存性：温度増加とともに結晶平坦性が向上した。これは、高温度になるにしたがい表面マイグレーションが大きくなり結晶平坦性が向上したと考えられる。
- ⑦ 酸素依存性： O_2 濃度増加とともに結晶平坦性が悪くなった。これは、 O_2 ガスがターゲット

ト表面で反応しターゲット表面が反応結合物となり、酸素負イオンによる逆スパッタ率が起き膜にダメージが加わったためと考えられる。

- ⑧ 圧力依存性: 圧力増加とともに結晶性が向上し、平坦性が悪くなった。圧力増加とともにスパッタ粒子は基板表面に長く沈着することができると考えられる。そのため、 RuO_2 の反応は起こりやすく結晶性が向上し、平坦性が悪くなったのは粒径が大きくなったためと考えられる。
- ⑨ RuO_2 薄膜は、限られた成長条件のとき高配向、優れた結晶性及び平坦性の膜が得られることがわかった。
- ⑩ スパッタリング法の場合 RuO_2 薄膜の配向は、条件に関係なく下部層が強く影響することがわかった。
- ⑪ スパッタリング法を用い $\text{RuO}_2(101)/\text{Si}$ 、 $\text{RuO}_2(110)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 、 $\text{RuO}_2(101)/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 構造が得られた。

本研究では、 RuO_2 下部電極上に形成する強誘電体膜の特性を向上させる指針を作るため、アニール処理により低抵抗化を行い、更なる低抵抗も可能であることがわかった。酸化物電極 RuO_2 薄膜は、課題の抵抗率を克服し、疲労特性の向上として拡散バリア性に優れていることなど、現在研究されている Pt などの金属電極と比べ、十分に適応できると考える。

謝辞

本研究は、高知工科大学電子・光エレクトロニクス工学科において河東田教授の御指導の下に行われたものである。研究に際し、終始適切な御指導、御鞭撻を賜りました。河東田教授には深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行に当たり、終始熱心な御指導、適切な御助言を賜りました西田助手に深甚なる感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、多大な協力をして頂いただき、終始有益な御討論をして頂いた強誘電体グループの白川宰氏、松岡学氏に甚大なる感謝の意を表します。

研究推進、学生生活を送る際に多大な協力をして頂いた、河東田研究室の修士 2 年の赤木敏和氏、安部智規氏、上條富士太氏、河野巧氏、寺西正臣氏、に感謝いたします。

最後に、本研究の遂行に当たり様々な形で御協力をして頂いた河東田研究室の修士 1 年の白方健氏、杉野友紀氏に感謝いたします。