

コンビナトリアル成膜による誘電体薄膜材料の高速合成

特集

米澤 喜幸 (よねざわ よしゆき)

小西 義則 (こにし よしのり)

清水 了典 (しみず りょうすけ)

① まえがき

薄膜キャパシタなど、酸化物薄膜デバイス応用を念頭におきながら誘電体薄膜の高性能化の研究を進めている。キャパシタ応用を考えた場合、目標値は非鉛系材料で高比誘電率 ($>1,200$) と高耐圧 ($>1\text{ MV/cm}$) を両立させなければならない。このためには、従来の非鉛系材料の高誘電率化とともに新しい材料探索を進めていく必要がある。

現在、富士電機では、新規誘電体材料 SnTiO_3 、電荷移動型誘電体などの開発を行っているが、このような材料探索には材料合成のみならず、その評価も合わせて大きな労力と時間がかかる。これを解決する方法として、コンビナトリアル成膜法を利用した超高速材料スクリーニング技術が提唱されている。ここではコンビナトリアル成膜法の概要とこれらの結果、および可能性について報告する。また、富士電機の複合コンビナトリアル PLD (Pulse Laser Deposition) 装置導入、およびこれを用いた今後の新規薄膜合成の展開についても述べる。

② コンビナトリアル成膜法および評価技術

コンビナトリアル法とは、もともと 1990 年代に創業の分野で考え出された概念であり、「組合せを利用して多種多様な化合物を合成することにより、短期間に有望な化合物を見つけ出し、その見いだされた化合物を効率よく最適化するための技術」と説明できる。この概念を薄膜合成に応用すると、1 枚の基板上に複数の条件を作り込み、評価を行うことによって、材料および成膜条件探索のスループットを大きく向上することができる。

図 1 に Xiang らによって行われたコンビナトリアル法を示す。誘電体材料の場合、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 TiO_2 などのブリカーソルをスパッタリングによって密着マスクを通して成膜し、大気中で拡散アニールを行い、本焼成を行う (1 週間程度)。その後プローブを用いて各組成の評価を行う。しかしながらこの方法では、熱力学的に安定な相しか得られず、ヘテロエピタキシャルによる単結晶薄膜、超格

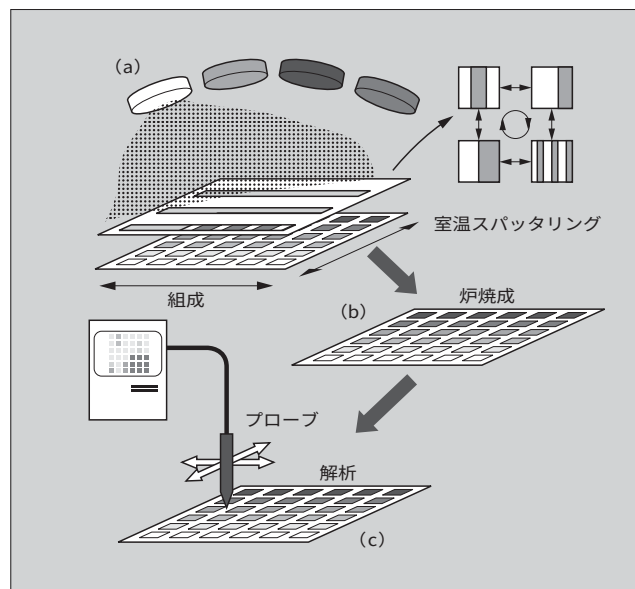
子といったヘテロ構造を作成することはできない。

これに対して、現在共同研究を行っている東京工業大学 鯉沼研究室では、その場で 1 枚の基板上にさまざまな条件を成膜し、合成を行う「コンビナトリアルレーザ MBE (Molecular Beam Epitaxy)」を開発し、国家プロジェクトにて評価法まで含めて精力的に研究を行っている^{(3), (4)}。

一方、PLD 成膜法は、ターゲット上にエキシマレーザ光 (波長 248 nm) を集光して 10 万 $^{\circ}\text{C}$ 以上とすることにより生ずるブルームと呼ばれる熱プラズマを適用して、ターゲット組成を基板に忠実に転写することができる。この PLD 法は非平衡状態で成膜が可能であるとともに、昇華面積が小さいために直線性がよくマスクによる遮へいを容易に行うことができる。また、パルス成膜であるために、例えば SrTiO_3 などを 50 パルス/分子層というようにディジタルに成膜をコントロールできる。

図 2 にコンビナトリアル PLD 装置を示す。この装置は PLD と可動マスク、その場で薄膜形成がモニタ可能な RHEED (反射高速電子線回折) 装置を組み合わせること

図 1 密着マスク形コンビナトリアル法



米澤 喜幸

酸化物薄膜、合成、材料研究に従事。現在、富士電機アドバンスドテクノロジー(株)デバイス技術研究所。MRS 会員。



小西 義則

酸化物薄膜形成技術の基礎研究に従事。現在、富士電機アドバンスドテクノロジー(株)デバイス技術研究所。工学博士。日本物理学会会員、応用物理学会会員、MRS 会員。



清水 了典

CMOSIC プロセスの研究開発に従事。現在、富士電機アドバンスドテクノロジー(株)デバイス技術研究所技師長兼グループマネージャー。工学博士。応用物理学会会員。

によって、熱力学的準安定構造を並行して合成することができ、薄膜特有の物性まで評価することが可能となる。富士電機は東京工業大学との共同研究にて、レーザ加熱温度コンビナトリアル成膜装置を用いて、世界で初めて⁽⁶⁾ SnTiO₃ 相を合成することに成功した。さらに最近になって、3種類のターゲットを用いて打ち分けを行い、可動マスクを用いて基板上に三元の相図を作りこむ三元コンビナトリアルの概念が導入された。図3にカルーセル形三元コンビナトリアル法の模式図を示す。

評価方法としては、例えば蛍光体の場合は紫外線ランプ光を当てることによって全面的蛍光効率を測定する方法があるし、また、誘電率については後述するマイクロ波誘電率顕微鏡を用いて評価を行うことができる。

今回、(Ba_{1-x}Sr_x) TiO₃ の組成および膜厚の最適化を目

図2 コンビナトリアル PLD 装置

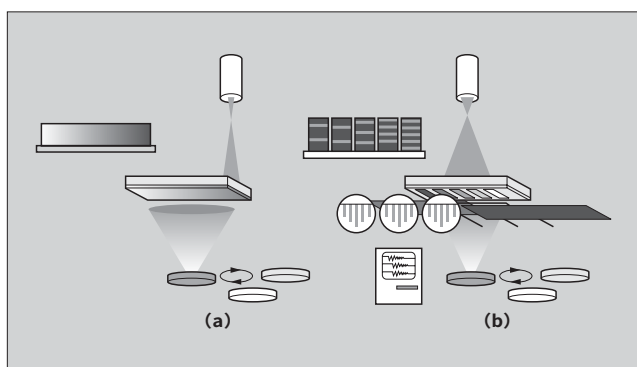
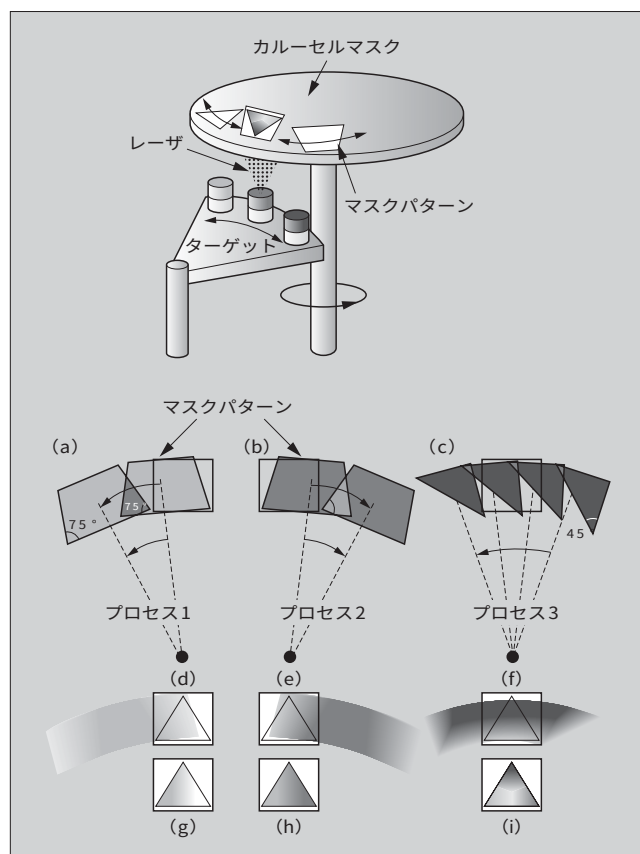


図3 カルーセル形三元コンビナトリアル法



的として、コンビナトリアル薄膜合成を行い、マイクロ波誘電率顕微鏡による評価を行った。

③ コンビナトリアル成膜法による (Ba_{1-x}Sr_x) TiO₃ の最適化

3.1 組成・膜厚の最適化

(Ba_{1-x}Sr_x) TiO₃ の誘電率は Ba, Sr 比および格子のひずみに大きく依存する。そこで今回はまず (Ba_{1-x}Sr_x) TiO₃ 誘電率の組成および膜厚依存性を三元コンビナトリアル法で行った。具体的には、前記三元コンビナトリアル法にて、二元コンビナトリアル、すなわち BaTiO₃ (BTO), SrTiO₃ (STO) 二つのターゲットのみを用いて行くと、図4のように組成および膜厚を連続的に変えることができる。基板には 15 mm 角、格子定数 3.788 Å の LaAlO₃ と 3.905 Å の Nb ドープ STO を用いた。PLD による成膜分布および膜質は、ターゲット上でのレーザエネルギー照射密度に大きく左右される。そこで本成膜に先立ち、レーザエネルギーおよび焦点からの集光レンズの位置をさまざまに調整し、ステンレス鋼板マスクを用いて、実際の成膜時のコンビナトリアルマスク移動を模擬し条件出しを行った。今回用いた装置を図5に示す。成膜は膜厚 140 nm を目

図4 (Ba_{1-x}Sr_x) TiO₃ 組成, 膜厚コンビナトリアル

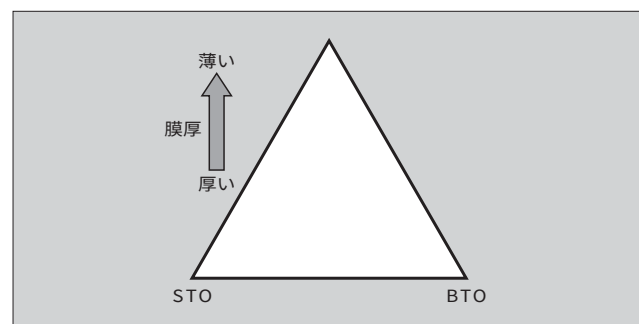
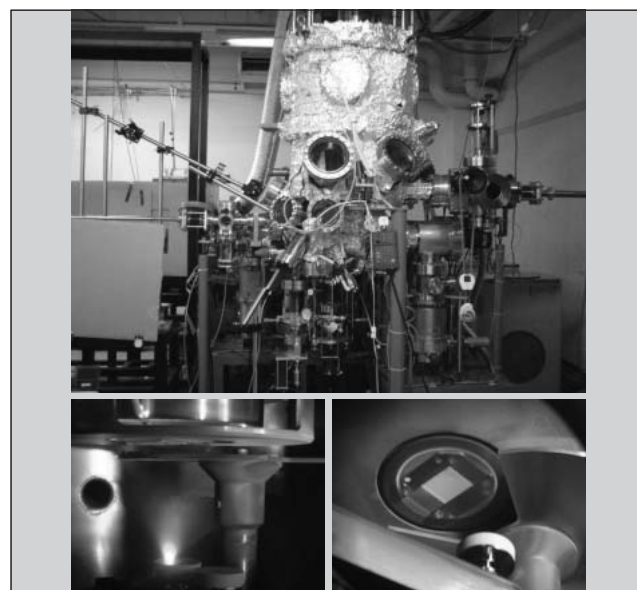


図5 コンビナトリアル成膜装置



標とし、1周期 58 パルスで 350 周期行い、成膜時間は約 5 時間であった。

3.2 測定法の検討

コンビナトリアル法では、多量のサンプルが合成される。しかし同時に評価の高速化も行わねば、評価がボトルネックとなってしまう。

マイクロ波誘電率顕微鏡は、もともと強誘電体のドメインの二次元的な分布状態を計測する技術として開発された。原理を図 6 に示す。プローブは、リング状のグラウンド電極と、電界研磨した先端が非常にシャープなニードル、外付けの L と C が帰還増幅器に接続されている構造である。図中にニードルの先端から試料を貫通してリング電極へたどる電界のパスがあり、これが容量（コンデンサ）となる。すなわち試料がない場合の容量を C_0 とし、このときの発信周波数を f_0 とすれば、試料の容量 C_s および発信周波数のずれ Δf_r は次の式により表される。

$$f_0 + \Delta f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L(C_0 + C_s)}}$$

ニードルを二次元的にスキャンし、発信周波数変化 Δf_r をスペクトラムアナライザで測定することによって、試料の容量の二次元分布を知ることができる。プローブの先端径は $20\mu\text{m}$ であり、発信周波数は 1.2 GHz、スキャンエリアは $20 \times 20\text{ (mm)}$ 、ステップは $1\mu\text{m}$ である。基板には膜組成とは異なる基板を用いる必要がある。得られたキャパシタンス分布から、最も高い誘電率を持つ組成の位置で上部電極を形成し誘電率を測定した。

図 6 マイクロ波誘電率顕微鏡

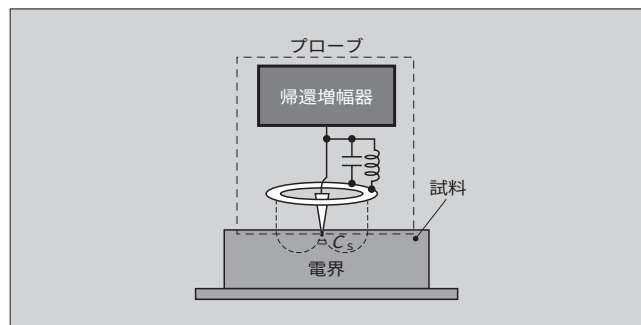
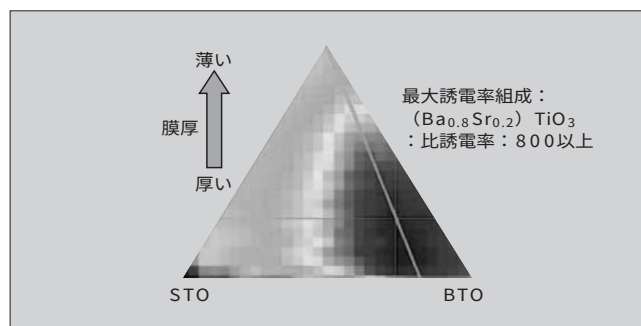


図 7 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ マイクロ波誘電率顕微鏡測定結果



3.3 マイクロ波誘電率顕微鏡による測定結果

LaAlO_3 基板上の STO-BTO 組成、膜厚コンビナトリアル試料をマイクロ波誘電率顕微鏡を用いて評価した。容量の組成、膜厚依存性を図 7 に示す。

最も誘電率の高くなる組成は $\text{Ba}:\text{Sr} = 0.8:0.2$ 近辺であった。また、膜厚依存を見てみると 90 nm 以下では膜厚が減っているにもかかわらず、容量は減少している。このことは誘電率の膜厚依存性を示している。すなわち BST 膜では、90 nm 以上で評価しなければならないことが分かる。

一方、同様に導電性 Nb:STO 基板上に作成したコンビナトリアル STO-BTO に $\phi 0.5\text{ mm}$ の Pt 上部電極を形成することによって誘電率を評価した。この結果、組成 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ において比誘電率 820 を得ることができた。しかしながら、耐圧は 0.2 MV/cm 程度であり不純物ドーピングによる耐圧向上を検討している。

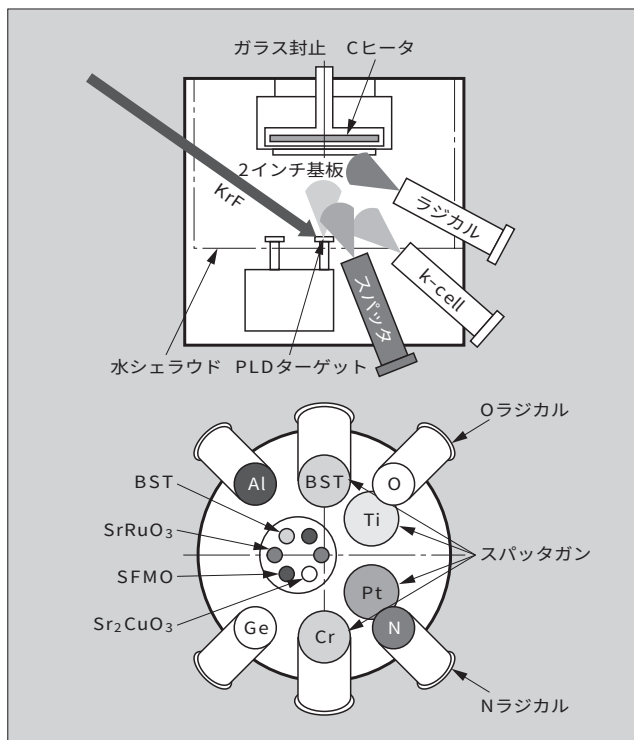
4 複合コンビナトリアル PLD 装置の導入

4.1 コンビナトリアル機構、マスク設計

富士電機では、材料探索の加速を目的として複合 PLD 装置のコンビナトリアル化を行い、これを完了した。ここでは、設計思想および装置の立上げに関して述べる。

富士電機の複合 PLD 装置の概念図を図 8 に示す。Si 基板と酸化物プロセスとの融合を目的とした装置であり、背圧 10^{-8} Pa 、ガラス封止ヒータ構造によって酸素雰囲気中でも基板温度 $1,200^\circ\text{C}$ を達成でき、酸素、窒素ラジカル、スパッタガン、k-cell などを備えた装置である。

図 8 複合 PLD 装置



さて、1枚の基板上に三元の相図を描くためには遮へいマスクと基板回転を組み合わせるのが一番単純である。しかしながら、①基板回転→②ターゲット交換→③マスクセット→④成膜開始という手順を踏むと成膜時間よりも基板回転の時間がかかり、500層積むのに10時間も要してしまう。さらに、ホルダと基板のずれ、マスクと基板回転中心の公差を非常に厳しくしなければならない。

一方、図3に示したカラーセルマスクは、機構が複雑であるため、今回は図9に示すような、三角形のエッジを利用するエッジ型直線マスクを設計し導入した。

現在検討している(Ba, Sr, Sn) TiO₃を例として、具体的なプロセスを以下に説明する。

頂角30°を持つ直角三角形マスクを2枚形成し、プロセス1にて、マスクを移動させながら、物質1(BaO)を基板の正三角形の頂点で、厚さが単位格子(0.4nm)の半分となるように成膜する。次にプロセス2にてもう一つのマスクを使用し、物質2(SnO)を他方の頂点から成膜を行う。さらにマスクの底辺を使用して、物質3(SrO)を同様に成膜する。最後に全面にTiO₂を半単位格子成膜を行う。

これを所定のサイクル、例えば400サイクル繰り返すと160nmの膜厚の三元状態図を基板上に描くことができる。

4.2 制御系

制御系は東京工業大学にて開発された統合制御ソフトウェアを基本に、新たにレーザ制御系、RHEEDモニタを加え、仕様決定を行った。それぞれの詳細を以下に記す。

(1) レーザ制御系：エネルギー調整

PLDでは、ターゲットの結合エネルギー、焼結密度、吸収係数の差によって成膜レートは異なってくる。従来は1単位格子に要するパルス数を50～100パルス程度に調整し、各ターゲットに対してパルス数を変えることによりレートを制御していた。しかしながら、SnOなどの二元

系酸化物とSrTiO₃などの安定な酸化物とでは大きくレートが異なってくる。

そこで今回は、レーザエネルギーモニタ信号をフィードバックし、照射エネルギーを変化させるとともにゲートを設けることによって、エネルギーが安定した後に、レーザ照射を行う構成とした。

(2) 差動排気RHEEDおよびRHEEDモニタシステム

図10にRHEEDによる薄膜表面、その場観察の様子を示す。図10中、矢印で示した鏡面反射点の強度は、原子レベルでフラットな表面の場合非常に強く、表面が粗くなると強度は弱くなる。すなわちこの変化をモニタすることによって、一分子層ずつの酸化物成長、Layer-by-layerの分子層成長をモニタすることができる。またストリーク間距離を観察することによって、面内の格子定数をモニタでき、どこで格子緩和が起こったか、臨界膜厚などの把握が可能となる。

さて、酸化物薄膜を成長させる場合、数Pa以上の酸素

図10 RHEED 鏡面反射点強度振動と薄膜表面

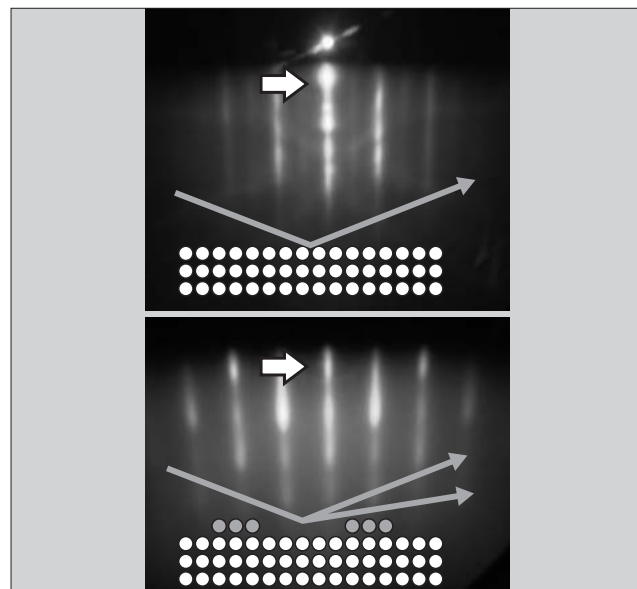


図11 RHEED 輝点トラッキングと STO, SrO/STO 成膜時 RHEED 振動

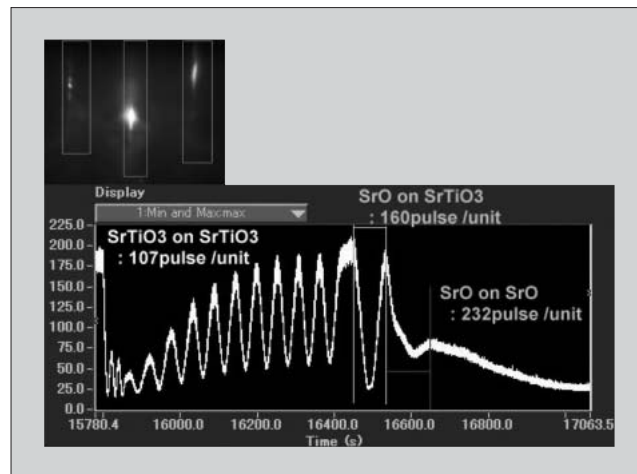


図9 エッジ型直線三元コンビナトリアル法

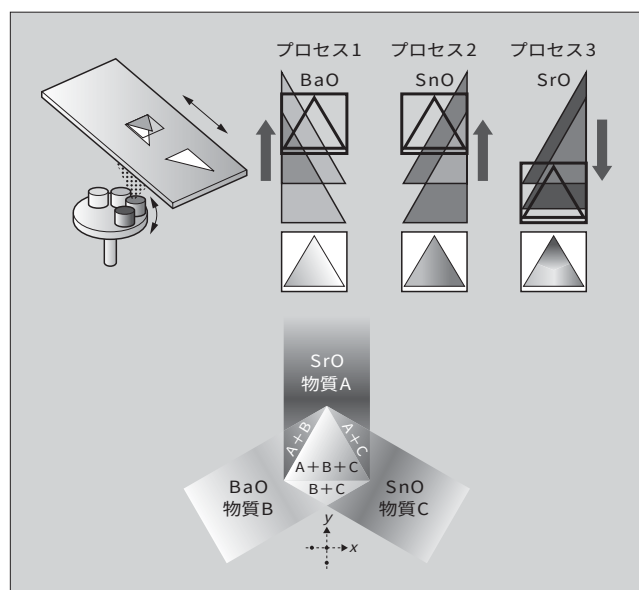
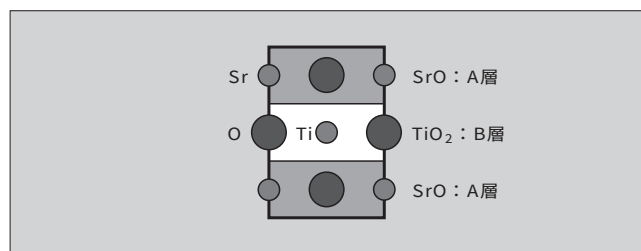


図12 ペロブスカイト構造とA, B層



雰囲気が必要な場合がある。しかしながら、RHEED はフィラメント周辺を 10^{-4} Pa 以下に保つ必要がある。富士電機では小型ターボポンプによって差動排気を行う構造として数 Pa でも RHEED パターンのその場観察を行うことができる構成とした。

図11に STO/STO ホモエピタキシャル時および SrO/STO を成膜したときの RHEED 振動観察の様子を示す。この振動から1分子層成膜に必要なパルス数を計算し、成膜を行うことによって薄膜のナノレベル制御が可能となる。

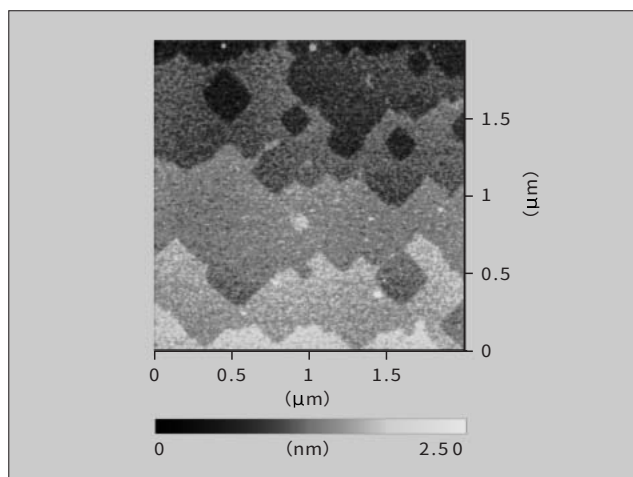
⑤ 複合コンビナトリアル PLD の応用

冒頭に述べたように、現在富士電機では新規誘電体 SnTiO₃ と電荷移動型誘電体を検討している。ここでは新規誘電体 SnTiO₃ について述べる。

鉛系誘電体は比誘電率 3,000 以上を示すために、これまで広くコンデンサなどに使われてきたが、欧州の環境規制などによって代替材料が望まれている。図12に代表的なペロブスカイト構造を示す。鉛系は A サイトの Pb の 6s, 6p 電子が酸素の 2p 電子と混成軌道を作り、これが高い誘電率に寄与しているといわれている^{(3), (6)}。Pb の代わりに同様の電子配置を持つ Sn を A サイト原子に、B サイト原子に Ti を持つ、化学組成が SnTiO₃ のペロブスカイト構造酸化物を考えると同じ効果が期待できる。このような発想から温度組成コンビナトリアルを実施し、この物質の合成に成功した。しかし、Sn は+4 価になりやすく、収率は 1 ~ 2 % と非常に低いものであった。

今回、収率向上と絶縁性確保を目的として、単位格子の半分、すなわち半格子を単位とする成膜法、半格子超格子成膜を提案し、多岐にわたる合成条件の検討をコンビナトリアル法を用いて行った。半格子超格子とはペロブスカイト型酸化物の単位格子を電気的中性面で A, B 層二つ、特に SnTiO₃ の場合、SnO と TiO₂ に分け、それぞれ別の成膜ソースによって成膜を行い、順次これを繰り返すことによって薄膜形成を行う。これによって Sn は強制的に+2 価の SnO の形で A 層として成膜でき、収率を大幅に向上できる可能性がある。

結果として A 層に SrO と SnO を混ぜた状態において、RHEED 振動の強度はしっかりと回復し、非常に平坦（へいたん）な表面が得られた（図13）。今後、電気特性および高強度 X 線による解析によって Sn の価数測定を予定している。

図13 (Sn, Sr) TiO₃ AFM 表面モフォロジー

⑥ あとがき

酸化物薄膜はコンデンサ応用にとどまらず、磁気、光学、圧電性などの多彩な機能を有する。製品の本質的な差別化は材料からと考えており、ここで紹介した装置の開発とともに電気特性評価システムの開発、コンビナトリアル X 線装置の導入もすでに行い立ち上がりつつある。20 年の材料開発期間を 3 か月に短縮するといわれているコンビナトリアル成膜法を用いて⁽³⁾、材料開発の大幅なスピードアップを狙い、シミュレーション技術と合わせて新規デバイスに应用可能な材料を開発していく所存である。

本研究は、東京工業大学鯉沼研究室殿、材料・物質研究機構ナノマテリアル研究所殿、東北大学宮本研究室殿との共同研究の成果である。関係各位に心から謝意を表する次第である。

参考文献

- (1) Xiang, X.-D. et al. Combinatorial Approach to Materials Discovery. Science. vol.268, 1995, p.1738.
- (2) Takeuchi, I. et al. Microstructural properties of (Ba, Sr) TiO₃ films fabricated from BaF₂/SrF₂/TiO₂ amorphous multilayers using the combinatorial precursor method. J. Appl. Phys. vol.90, no.5, 2001, p.2474-2478.
- (3) 鯉沼秀臣ほか. コンビナトリアルケミストリー特集. 現代化学. no.332, 1998.
- (4) 川崎雅司ほか. コンビナトリアル酸化亜鉛超格子研究. 応用物理. vol.70, 2001, p.523-529.
- (5) Konishi, Y. et al. Possible Ferroelectricity in SnTiO₃ by First-Principles Calculation, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.748, 2003, p.211.
- (6) Cohen, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. Nature. vol.358, 1992, p.136-138.
- (7) Miyazawa, H. et al. Electric States of Perovskite-type Oxides and Ferroelectricity. Jpn. J. Appl. Phys. vol.39, 2000, p.5679-5682.



＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。