

PLD 法による結晶性チタン酸バリウム薄膜の作製

若松 功二*)・横谷 篤至**)・黒澤 宏***)

Fabrication of Crystalline BaTiO₃ thin films by Pulsed Laser Deposition(PLD) method

Abstract

BaTiO₃ thin films which are applicable as a capacitor material of semiconductors, such as high speed LSI, was made to deposit on Si(111) substrate by the PLD method. BaTiO₃ target irradiated 18000 shots by the KrF excimer laser. The substrate temperature was varied from 20°C to 550°C under a vacuum of 2.0×10^{-5} Torr. The laser was focused with a lens of 80 mm focal length was used as a driving source of the laser ablation. The fluence of the laser on the target was approximately 5.0 J/cm². Moreover, the another ultraviolet ray irradiated the substrate by the fluence of 100 mJ/cm², simultaneously. As a result, the crystallized thin film was successful deposited despite 250°C. This temperature is much lower than that in the conventional methods (665°C without the irradiation of substrate). The crystallinity of a thin film was improved as rising the substrate temperature. The SEM observation showed that the surface of the oriented films has regular sharp structure like the sguama. It is thought that if this effect is applied to the manufacturing of LSI, in industry, it will reduce the cost of manufacturing because of the low-temperature process.

Key Words

Crystalline, BaTiO₃ thin film, PLD, Excimer laser, low-temperature

1. はじめに

近年、半導体分野において LSI の高密度集積化に伴い、コンデンサー部にチタン酸バリウムなどの高い誘電率を持つ材料を使用する必要がある、この為これらの薄膜作製技術の開発が期待されている。チタン酸バリウム (BaTiO₃) は C 軸が他より市シユ。少しだけ長い正方晶で 8 個の角に Ba²⁺イオンが、体心に Ti⁴⁺イオンが、6 個の面心に O²⁻イオンが位置するペロブスカイト型の構造を持っており、Ti⁴⁺イオ位置が体心からずれやすく、自発分極を生じやすく、強誘電性を生じる特徴を持っている。チタン酸

バリウムは高温では立方晶だが、誘電率が温度の低下とともに増大しある臨界温度 (キュリー温度) で発散して相転移を起こし、上記のペロブスカイト構造 (低温相) となる。普通、自発分極は外部電場により反転が可能であり、強磁性体の磁化曲線に似た P E ヒステリシス特性が観測され、結晶の中では強誘電分域構造が発生する¹⁾。また強誘電体を用いた不揮発性メモリは電氣的に消去・書き込みのできる EEPROM などと比べると、高速で書き込みができるため、ランダムアクセスメモリ (RAM) として使用できる。また、究極の不揮発性メモリとして期待されている強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリは DRAM やフラッシュ形 EEPROM など、既存のメモリと共存しながらも、既存メモリにない多くの優れた特長を生かすことで、半導体産業・システム産業に大きな変革をもたらすものと期待されている²⁾。そこで本研

*) 電気電子工学専攻大学院生

**) 電気電子工学科助教授

***) 電気電子工学科教授

究ではこれまでにわかっているデータ{(フルエンス 5 J/cm^2 、基板温度常温、ターゲット BaTiO_3 焼結体、真空度 $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 、基板 $\text{Si}(111)$ 、基板距離 25 mm)で作製した薄膜において SEM 写真より表面状態がフラットで厚い膜が形成されていた³⁾を元にしてより高品質の薄膜を作製する為に基板温度制御による薄膜作製とレーザーの基板照射を重点において実験を行った。

2. 原理

2.1 PLD 法

PLD 法とは、真空チャンバー内へ集光した高出力のパルスレーザー光をターゲットとなる物質に照射すると、ターゲット表面は高温・熔融状態となり、その表面が蒸発・気化し、ガス状粒子が柱状に放出される。この現象をアブレーションといい、その柱状粒子群(plume)が拡散し、対抗した基板の表面に付着・堆積して薄膜を作製する方法である。特徴として、蒸気圧の異なる多元素の材料を同時に蒸発させることができ、本質的に組成ずれが少ない成膜が可能で、多元素の化合物の薄膜化には有効である。レーザー光を吸収する物質であれば高融点の物質でも容易に薄膜化できることや、レーザー光の吸収のないガスである限り自由に雰囲気を選ぶことができ、不純物の混入の恐れが無く、超高真空から低真空まで同一の装置が使える。膜圧をレーザーのパルス数で制御できることなどがあげられる⁴⁻⁶⁾。

2.2 エキシマレーザー

レーザーはもともと Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation(放射の誘導放出による光の増幅)の頭文字をとった略語である。レーザーは光を増幅し、コヒーレントな光をつくり出す装置である。コヒーレントな光とは、完全な干渉性をしめし、光の波あるいは光子(フォトン)が足並みをそろえて伝播(でんぱ)する光のことである。したがってレーザー光は、強度がきわめて強く、指向性がよく、単一の波長をもつ。

エキシマレーザーのはアルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)などの希ガス(不活性ガス)は、安定な原子であるので、通常は分子を作らない。しかし、励起させると、基底状態ある原子と結合し

て分子を作ることができ、励起状態のときのみ安定に存在する二原子分子(EXCITED DIMER)をエキシマレーザーといいそのような分子の状態は、分子が2原子(解離状態)に遷移するとき、一般に光の放出を伴う。一方、解離した2個の原子(基底状態のエキシマ)が光を吸収してエキシマ(励起状態)になることはない。2準位間には放射遷移は存在するが吸収遷移は存在しないことになる。このことは、このような2準位間の下準位には実質的に(光に対して)原子が分布していないことを意味しており、したがってエキシマを作り出せば、その分布がそのまま反転分布そのものであるということが出来る。この点で、エキシマはレーザー媒質として非常に適した材料ということが出来る。また、エキシマレーザーは次のような特徴をいくつか持っている。下準位は原子の基底状態に近い解離準位であるから、寿命は非常に短く、反転分布を生じやすく、また量子効率が高い。上準位は一般に最も低い原子の励起状態か、イオンから生成するため、非常に励起効率がよい。希ガスの第1励起状態が高い(Krで10eV)ことを考慮すると、高効率な短波長レーザーとしてはほぼ理想的な系といえる。反転分布とは励起状態の粒子が、低準位の粒子より多い状態の事をいい、反転分布を作るための操作をポンピングという。現在、産業用として用いられているエキシマレーザーの場合、ポンピングは電極間の放電によっている。この反転分布の下では、誘導放出によって光の増幅が行われる。この光を共振させてとりだすことで、エキシマレーザーが得られる。

また上記の希ガスと分子を構成する原子にはフッ素(F)、塩素(Cl)などがあり、本研究では波長248nmの光を放出するKrFエキシマレーザーを用いている。エキシマレーザーの利点は光子エネルギーが高いため、ターゲットを光化学反応により加熱し、蒸発の元素間格差を減少可能であること、また焼結体ターゲットでの吸収深度が小さく、アブレーション粒子による吸収係数が大きい短波長レーザーを用いることで、表面形態の優れた薄膜が得ることが可能とされている⁴⁻⁶⁾。

3 実験装置及び実験方法

3.1 実験装置

Fig. 1 に実験装置概略図を示す。レーザー光源として波長 248nm の KrF エキシマレーザー (QUESTEK SERIES 2000 EXCIMER LASER) を使用した。基板照射を行うために、レーザーとアパーチャーの間に透過率 90% の石英ガラスを設置し透過したレーザー光はアパーチャーにより調整された後、合成石英製の片凸レンズ ($f=80\text{mm}$) によって絞られ、ターゲット上に集光させられる。一方、反射したレーザー光は全反射ミラーを用い基板に照射するように調節し、アパーチャーとレンズを用いて強度を調節できるようにしている。チャンバーには赤外線ヒーター、真空計、モーター、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプが取り付けられている。

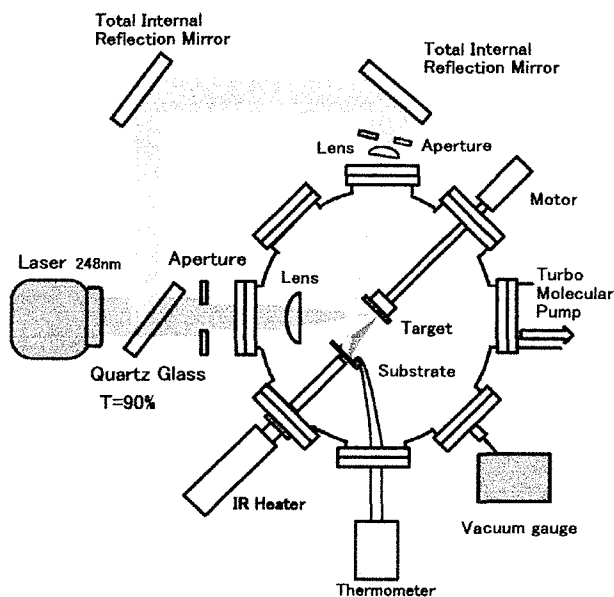


Fig. 1 実験装置概略図

3.2 実験方法

KrF エキシマレーザーを用いてレーザー光はアパーチャーを通して片凸レンズでターゲット上のフルエンスが $5.0\text{J}/\text{cm}^2$ となるように調整し、基板には Si (111) を用い基板温度は赤外線ヒーターにより基板温度を常温 \sim 665 $^{\circ}\text{C}$ に変化させた。基板に照射するフルエンスは $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ と $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように調節した。これを 5.0Hz で 18000shot 照射しターゲットをアブレーションさせた後、基板表面に附着させた。ターゲットには BaTiO_3 の粉末を $8000\text{Kg}/\text{cm}^2$ で圧粉体

ペレットとしたものを電気炉によって 1350 $^{\circ}\text{C}$ で焼結体にしたものを用いた。ターゲットと基板の距離は 25mm とした。また、レーザー光をターゲットの一部に照射し続けるとターゲットが損傷するのでターゲットを 5rpm で回転させた。チャンバー内は、ロータリーポンプによって 1.0×10^{-3} Torr まで真空排気した後、ターボ分子ポンプによって 2.0×10^{-5} Torr まで気圧を下げた。実験条件を Table 1 に示す。また、得られた薄膜の評価は、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、分光エリプソメーターで行った。

4. 実験結果

4.1 基板照射フルエンスと基板温度の依存性

4.1.1 XRD による評価

Fig. 2 に作製した薄膜の XRD 結果を示す。まず、基板照射なしで作製した薄膜の場合、常温から 600 $^{\circ}\text{C}$ まではチタン酸バリウムのピークを得ることが出来なかったが 665 $^{\circ}\text{C}$ においてピークを得ることが出来た。基板照射フルエンス $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合では同じ基板温度 (665 $^{\circ}\text{C}$) で作製した薄膜よりもピークが鋭くなり基板温度 600 $^{\circ}\text{C}$ においてもわずかながらピークが確認できた。基板照射フルエンス $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合においては基板温度 550 $^{\circ}\text{C}$ で鋭いピークを得ることが出来、基板温度 250 $^{\circ}\text{C}$ でもわずかながらピークを得ることが出来た。また、作製した薄膜において JCPDS カードで確認したパルクの相対強度と違っていた為、作製した薄膜の結晶面がランダムでない事が分かった。

Table 1 実験条件

レーザー	KrF エキシマレーザー ($\lambda = 248\text{nm}$)
ターゲット・基板間距離	25mm
基板	Si 基板 (111)
ターゲット	BaTiO_3 焼結体
ターゲットの回転速度	5rpm
基板温度	常温 \sim 665 $^{\circ}\text{C}$
フルエンス	$5.0\text{J}/\text{cm}^2$
基板照射フルエンス	0 \sim 100 mJ/cm^2
真空度	2.0×10^{-5} Torr
照射回数	18000shot

4.1.2 SEMによる表面観察

Fig. 3 に作製した薄膜の SEM 像を示す。全て XRD で結晶性が確認できた薄膜であるが基板に紫外線を照射した薄膜においては基板照射を行わなかった薄膜に比べ粒子が隆起したような凹凸が出来ている事がわかった。また、XRD と照らし合わせると (101)

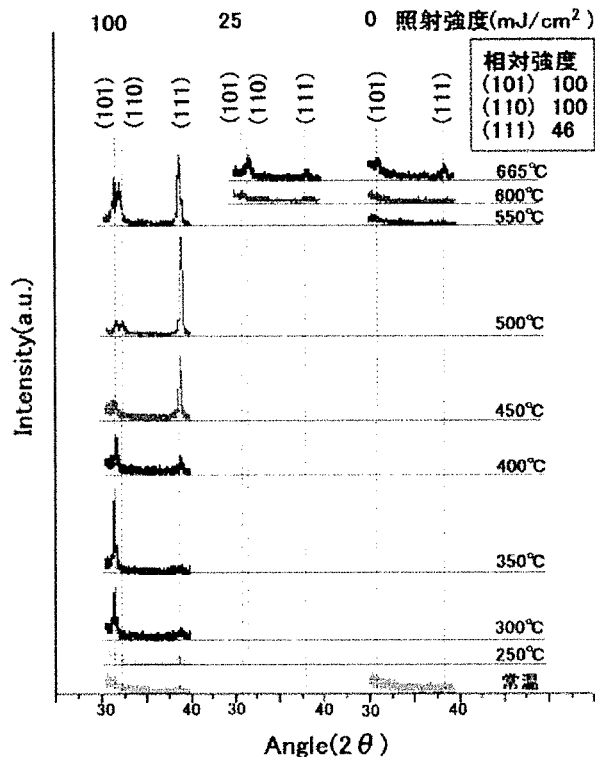


Fig. 2 基板照射フルエンスと基板温度を変えて作製した薄膜の XRD 結果

に配向している薄膜の SEM 像は粒子がランダムに配置されているような形状をしていたのに対し、(101) と (111) が混在している 400°C では小さい粒子が現れ始め、(111) に配向している薄膜については粒子が規則的にならんでいるような形状になっていた。また、550°C では (101)・(110)・(111) が混在しておりこれは粒子が成長していった結果、重なり合い欠陥が生じそこからまた、ランダムに粒子が成長したためだと思われる。

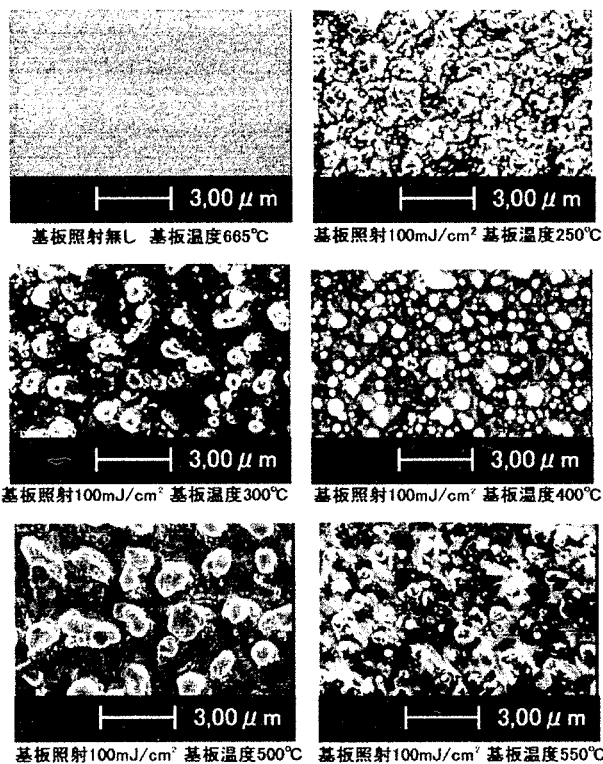


Fig. 3 基板照射無しで作製した薄膜と基板照射を行った薄膜の SEM 像

4.2 基板照射フルエンスの依存性

4.2.1 XRD による評価

これまでの結果から基板に紫外線を照射することにより薄膜の結晶性が進む事がわかったので、基板の照射フルエンスを上げてさらに結晶性が進むのかを確認するために実験を行った。実験条件としては Table 1 の基板温度 250°C、基板照射フルエンス 100mJ/cm² を 200mJ/cm² に上げて実験を行った。Fig. 4 に XRD 結果を示す。基板照射強度 100mJ/cm² で行った薄膜では先ほどでも述べたようにわずかにチタン酸バリウムのピークをえる事ができたが 200mJ/cm² で行った薄膜ではピークを得られなかった。

4.2.2 光学顕微鏡による表面観察

Fig. 5 に示す光学顕微鏡写真より、基板照射強度 100mJ/cm² では照射部分に干渉色があり、中央付近においても先ほどの SEM 写真より凹凸が確認されているため光が散乱しており分かりにくい干渉色を確認することができたのに対し、200mJ/cm² では干渉色が確認出来なかった。つまり、基板照射強度を

あげることにより薄膜自体がアブレーションしてしまっただけに XRD においても結晶性が確認できなかったといえる。

4.3 Shot 数の依存性

4.3.1 エリプソメーターによる評価

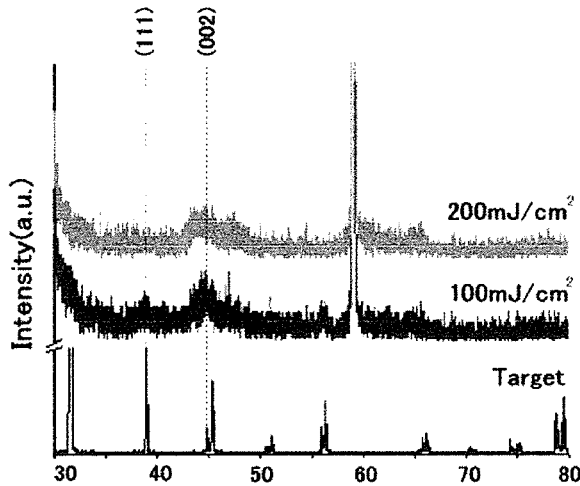


Fig.4 基板照射フルエンスを変えて作製した薄膜の XRD 結果



200mJ/cm²



100mJ/cm²

Fig.5 基板照射強度を変化させて作製した薄膜の光学顕微鏡写真

基板照射によって薄膜による膜厚の制御が行えるかどうかを確かめるために shot 数を変えての実験を行った。実験条件は基板温度 500°C、基板照射強度 100mJ/cm²、Shot 数を 6000~2400shot で行った。Fig.6 にエリプソメーターによる結果を示す。shot 数を増やす事により膜厚は増えていることがわかった。また、12000shot までは一定に増えていたが、24000shot では増加の割合は減っていたが、屈折率においては shot 数を増やす事により、バルクの 2.4 に近づいていることがわかった。

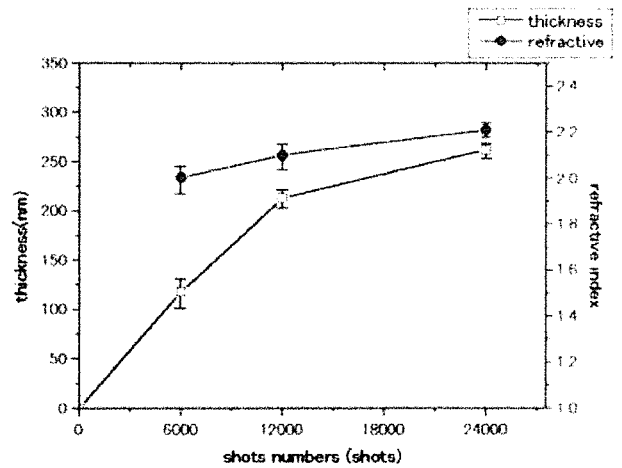


Fig.6 Shot 数を変えて作成した薄膜のエリプソメーター結果

5. 考察

5.1 基板照射フルエンスと基板温度の依存性

XRD 結果より基板照射強度を 100mJ/cm²、基板温度を変化させて作製した薄膜は 250°Cでも薄膜の結晶性を進められる事がわかった。これは紫外線のもつ光エネルギーが薄膜に吸収されることにより分子などが励起されそれが結晶化につながっているのではないかと考えられる。また基板温度 400°C以下では XRD の JCPDS カードで確認されている相対強度が一番強い BaTiO₃(101)が成長しているのに対し 450°C以上では相対強度が三番目に強い(111)の面が成長していた。SEM による表面観察の結果、400°C以下では不規則に粒子が並んでいたが 450°C以上では規則的

に並んでいるように見る事が出来、550°Cでは結晶化が進み一度成長した薄膜が一体となりそこからまた成長している用に見られた。そこで基板として使用しているSi(111)の格子間隔と関係があるのではないかと考え、基板の結晶構造と薄膜の結晶構造について関連性を調べた。JCPDSカードのBaTiO₃の正方

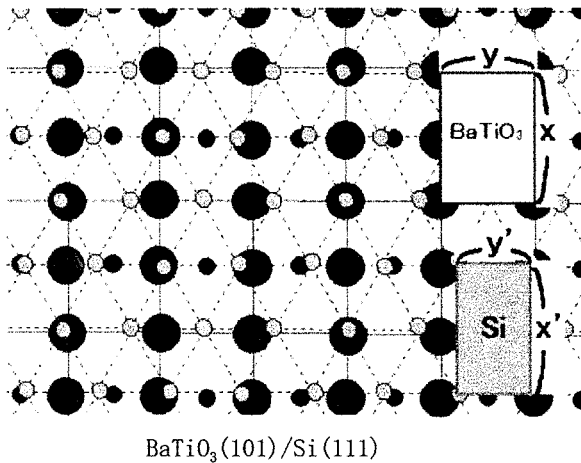
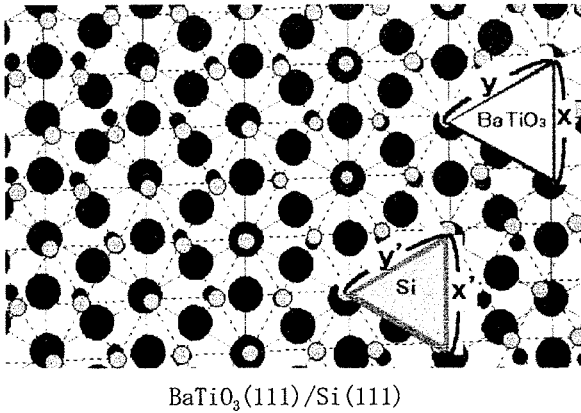


Fig. 7 配向の予想図

晶を元に Fig. 7 に BaTiO₃(111)/Si(111)、BaTiO₃(101)/Si(111)の配向の予想図を示す。

この配向の予想図を元に熱膨張率を考慮に入れ下記の式を用いてミスマッチの計算を行った。

$$X = \frac{mx' - nx}{nx} \times 100 \quad Y = \frac{my' - ny}{ny} \times 100$$

計算した結果を Table. 2 に示す。このことから 300°C、

Table. 2 ミスマッチの計算結果

	300°C (m, n)		500°C (m, n)	
	X	Y	X	Y
(101)	2.59 (9.8)	0.71 (4.3)	2.81 (9.8)	0.50 (4.3)
(111)	X=Y= 3.27 (3,4)		X=Y= 3.06 (3,4)	

500°Cにおいても(111)方向よりも(101)方向に配向性がいいと考えられる。しかし、この結果はXRDで得られた配向の結果と一致していない、これはおそらく今回計算に用いた値は全て理想表面を想定して行ったが、実際に用いている基板にはSiの最上表面に酸素が結びついていると考えられる為、理想表面とは違う構造をしていると考えられ、計算結果が一致しなかったのではないかとと思われる。これによりSiとBaTiO₃の配向性を調べるためにはSiの清浄表面を出した後に薄膜を堆積する必要があるのではないかと考えられる。

5.2 基板照射フルエンスの依存性

XRDと光学顕微鏡の実験結果より、結晶性が確認できなかったのは基板照射強度をあげることにより薄膜がアブレーションしてしまうことにより薄膜そのものがなくなった為ではないかと考えられる。つまり基板照射強度を薄膜がアブレーションしないような値に設定する必要があると考えられる。

5.3 Shot数の依存性

エリプソメーターによる結果より、12000shotまでは膜厚は一定に増えており、LSI設計において現在必要な膜厚は100nm位なので、Shot数により膜厚を制御できるといえる。また、24000shotでは膜厚の増加の割合は減っていた原因については、屈折率においてはshot数を増やす事により、バルクの2.4に近づいており、薄膜において密度が増すことによって屈折率が上がる⁷⁾という報告もされていることから、膜厚の増加の割合が減った原因についてはおそらく、薄膜が密になったからではないかとかんがえられる。

6. まとめ

我々はPLD法によるBaTiO₃薄膜作製の実験を行った。

その結果以下のことが明らかになった。

- ① 基板温度を上げて薄膜を作成する事により結晶性のある薄膜を作製できる。
- ② 結晶性のある薄膜では表面が凹凸になる。薄膜作製と同時に基板に紫外線を照射することで照射しない場合と比べ低温でも結晶性のある薄膜を作製できる。
- ③ 基板照射をする事により作製した薄膜の配向を高める事ができる。
- ④ 基板照射は強度を上げすぎると薄膜そのものがアブレーションしてしまう。

以上により、PLD法により結晶性のある BaTiO_3 薄膜を作製出来る事がわかった。

今後の課題としては薄膜が強誘電体であるかどうか調べるために比誘電率の測定が必要であると思われる。

参考文献

1) 岡崎：セラミック誘電体工学, 学献社, 1983.

- 2) Brian Dipert: EDN Japan. 2001.
- 3) 知花 尚明: エキシマレーザーアブレーションによるチタン酸バリウム薄膜の作製 卒業論文, Miyazaki Univ. 1999.
- 4) 中井貞雄: レーザー工学 共立出版 1999.
- 5) 平尾孝・吉田哲久・早川茂: 薄膜技術の新潮流 工業調査会 1997.
- 6) 高木豊・田中哲郎: 驚異のチタバリ 丸善株式会社 1990.
- 7) Hisayoshi Fujikawa, Koji Noda, Yasunori Taga: Preparation of High Dielectric Ta₂O₅-based Composite Films