

北見工業大学

科研費：本学

附属図書館

反応性スパッタリング法による 導電性Rh酸化物薄膜の作製とその物性

課題番号 11650311

平成11年度～平成12年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書



00008663755

平成13年3月

研究代表者 阿部良夫

(北見工業大学工学部助教授)

目次

| | | |
|-----|--|----|
| 第1章 | はじめに | 1 |
| 第2章 | 反応性スパッタリング法によるRh酸化物薄膜の作製 .. | 7 |
| 第3章 | スパッタリングおよび熱処理条件の最適化による RhO ₂ 薄膜の低抵抗化 | 11 |
| 第4章 | まとめ | 16 |

541

A12 官庁刊行物

00008663755

北見工業大学

特別資料室

第1章

はじめに

研究の背景と目的

コンピュータを中心とする各種情報機器の記憶装置として、DRAM (Dynamic Random Memory)、SRAM(Static Random Access Memory)、フラッシュメモリーなどの半導体メモリーが広く用いられている。さらに最近、DRAM並の高速読み出し/書き込みが可能であり、かつ不揮発性、低消費電力であるなど優れた特徴を持つメモリーであるFeRAM (Ferroelectric Random Access Memory)が開発され、注目を集めている。

DRAMはコンピュータのメインメモリーとして使われる最も代表的な半導体メモリーであり、最先端の微細加工技術が適用されるテクノロジードライバーの役割を担ってきた。現在は256MbitのDRAMが製品化されており、1Gbitも学会発表されている。このDRAMの大容量化を実現するために、微細加工技術やメモリーセル構造の改善、キャパシタ絶縁膜として用いられるSiO₂膜の薄膜化など、セル面積の縮小のための努力が続けられてきた。しかし、単純な平面型から円筒型やトレンチ型などの立体的なセル構造への変更はDRAM作製プロセスの複雑化を招き、SiO₂膜の薄膜化もトンネルリーク電流による限界が近づいている。そこで、十分な蓄積容量を確保すると同時に、キャパシタの面積を縮小するため、誘電率の大きいTa₂O₅, SrTiO₃, (Ba_xSr_{1-x})TiO₃などの高誘電率材料をキャパシタ絶縁膜へ適用したDRAMが研究されてきた。一方、FeRAMはPb(Zr_xTi_{1-x})O₃やSrBi₂Ta₂O₉などの強誘電体薄膜を用いた強誘電体キャパシタとトランジスタで構成され、強誘電体薄膜の分極反転にともなう分極-電圧特性のヒステリシス特性を利用して情報を記憶する。高速・不揮発動作が可能なFeRAMは、DRAM、SRAM、フラッシュメモリーなどを置換しうるポテンシャルを有しており、精力的に研究開発が進められてきた。

このように、次世代の大容量DRAMやFeRAMのキャパシタ絶縁膜として高誘電率材料や強誘電体材料の適用が検討されてきたが、従来の半導体プロセスとの整合性に数々の課題が存在することが明らかになってきた。例えば、高誘電率材料や強誘電体材料の薄膜は、一般に高温・酸素雰囲気中で成膜されるため、タンゲステンや多結晶シリコンなど、これまでキャパシタ電極に用いられてきた材料は酸化してしまい、実用に適さない。また、耐酸化性の材料としてPt電極が使われるが、強誘電体キャパシタの電極に使用した場合、分極反転の繰り返しとともに分極量がしだいに減少する疲労といわれる現象が発生し、書き換え回数が制限されてしまうという問題がある。従って、高誘電率材料や強誘電体材料を半導体メモリーに適用するうえで、キャパシタ電極材料の開発が大きな課題となってきた。電極材料としては、1)低抵抗であること、2)耐酸化性が優れること、3)Siや誘電体材料と反応せず熱的・化学的に安定であること、4)微細加工が容易であること、5)

強誘電体の分極疲労が少ないことなどの条件を満足することが要求されている。耐酸化性および強誘電体の疲労の問題に対しては、 RuO_2 、 IrO_2 などの酸化物系の電極材料を用いることで、疲労特性が改善されることが報告されたことから、これらの導電性酸化物材料が注目されている。

RuO_2 、 IrO_2 、 OsO_2 、 RhO_2 などの白金族の導電性酸化物は、いずれもルチル型の結晶構造をとり、金属の4dまたは5d軌道と酸素のp軌道の混成からなる伝導帯が形成され、 $100\ \mu\ \Omega\text{cm}$ 以下と低抵抗な金属的伝導性を示すことが知られている。このうち、 RuO_2 と IrO_2 の薄膜については、既にFeRAM用電極材料として研究が進められているが、 OsO_2 と RhO_2 については、薄膜作製に関する研究例がほとんど無いことから、これらの薄膜作製と物性の解明に興味を持たれる。しかし、Osについては揮発性で毒性の強い OsO_4 が生成することと、非常に硬く脆い性質のため平板状のスパッタターゲットとして加工できないなどの問題があることから、本研究では、Rh酸化物を研究対象として取り上げることにした。導電性酸化物は、FeRAM用電極材料としてだけでなく、最近、関心を集めているペロブスカイト系酸化物を中心とした酸化物エレクトロニクスへの応用の可能性もあり、新規な電子材料として発展することが期待される。なお、Rh酸化物には金属的導電性を示す RhO_2 の他に半導体的性質の Rh_2O_3 が存在するが、FeRAMの電極材料としては、金属的導電性の RhO_2 が望ましい。そこで、本研究では、Rh酸化物の中でも低抵抗であると予想される RhO_2 薄膜を作製し、その基礎的物性を評価するとともに電子材料としての適用性を明らかにすることを目的とした。

Rh酸化物薄膜の作製方法については、 IrO_2 薄膜や RuO_2 薄膜などの作製で実績がある反応性スパッタリング法を用いることにした。成膜装置には、RFマグネトロンスパッタ装置を使用して、金属RhターゲットをAr+酸素の混合ガス中でスパッタした。スパッタガスの組成、RFパワー、基板温度などのスパッタリング条件、および成膜後の熱処理条件を変えてRh酸化物薄膜を作製し、その結晶構造、化学結合状態、組成をX線回折(XRD)、X線光電子分光(XPS)分析、電子プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)によりそれぞれ評価した。また、Rh酸化膜の形成過程については、プラズマ分光法により検討した。物性としては、四探針法を用いて、抵抗率と抵抗温度係数を測定し、Rh酸化膜の電気特性を詳細に調べた。さらに、Rh酸化物薄膜のキャパシタ電極への応用など実用上は、各種半導体プロセスに対する熱的安定性も重要な検討項目である。この点を明らかにするため、酸素雰囲気中で熱処理を行い、Rh酸化物薄膜の高温での分解特性を評価した。

本報告書では、第2章でRh酸化物薄膜の形成過程に対するスパッタガスの組成の影響

についての検討結果を述べる。第3章では特に低抵抗 RhO_2 薄膜を作製するために、RFパワー、基板温度、成膜後の酸素中熱処理の影響などについて検討した結果を述べる。最後に第4章に本研究の主要な成果をまとめる。

研究組織

研究代表者：阿部 良夫 (北見工業大学工学部助教授)
研究分担者：佐々木 克孝 (北見工業大学工学部教授)
研究分担者：川村 みどり (北見工業大学工学部助手)
研究協力者：加藤 清彦 (北見工業大学大学院工学研究科
機能材料工学専攻博士前期課程)

研究経費

| | |
|--------|---------|
| 平成11年度 | 1,900千円 |
| 平成12年度 | 800千円 |
| 計 | 2,700千円 |

研究発表

(1)学会誌等

1. Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura and K. Sasaki: "Electrical Properties of Amorphous Rh Oxide Thin Films Prepared by Reactive Sputtering", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 39, No. 1, pp. 245-247 (2000)
2. K. Kato, Y. Abe, M. Kawamura and K. Sasaki: "Preparation of RhO₂ Thin Films by Reactive Sputtering and Their Characterizations", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, No. 4 (2001) 掲載決定

(2)技術研究報告

1. 加藤清彦, 山本千晴, 阿部良夫, 川村みどり, 佐々木克孝: "導電性RhO₂薄膜の電気特性に及ぼす熱処理の影響", 電子情報通信学会技術研究報告, Vol. 100, No. 271, CMP2000-76, pp.37-42 (2000年8月)

(3)口頭発表

1. 加藤清彦, 阿部良夫, 川村みどり, 佐々木克孝: "反応性スパッタリング法によるRhO_x薄膜の作製とその電気特性の評価", 平成11年度電気関係学会北海道支部連合大会 (1999年11月)
2. 加藤清彦, 阿部良夫, 川村みどり, 佐々木克孝: "反応性スパッタリング法による導電性RhO₂薄膜の作製とその電気特性", 第47回応用物理学関係連合講演会 (2000年3月)
3. K. Kato, Y. Abe, M. Kawamura and K. Sasaki: "Preparation of RhO₂ Thin Films by Reactive Sputtering and Their Characterization", The 197th Meeting of The Electrochemical Society, Toronto, Canada (2000年5月)
4. 加藤清彦, 阿部良夫, 川村みどり, 佐々木克孝: "酸素中熱処理による低抵抗RhO₂薄膜の作製とその電気特性", 第48回応用物理学関係連合講演会 (2001年3月)

第4章

まとめ

本研究では、反応性スパッタリング法を用いてRh酸化物薄膜を作製し、その物性、特に電気特性と熱安定性について検討した。以下に第2章および第3章に述べた主要な研究成果をまとめる。

1. Rh金属ターゲットをArとO₂の混合ガス中でスパッタリングする反応性スパッタリング法により、RhO_x (x=0~1.7)薄膜を作製した。基板温度を室温で一定として、スパッタリングガス中の酸素流量比O₂/(Ar+O₂)を増加させると、O₂/(Ar+O₂)が20%程度の低酸素流量比ではRh₂O₃、40%以上の高酸素流量比ではRhO₂に近い組成のアモルファス薄膜を形成することができた。

また、高酸素流量比で作製したアモルファス薄膜は、抵抗率が800 μΩcmと小さく、導電性を示した。

2. Rh酸化物薄膜の結晶性の改善と低抵抗化を図るため、RFパワー、基板温度などのスパッタリング条件の最適化と、成膜後の酸素中熱処理を検討した。その結果、20W以下の低RFパワー、150°C以下の低い基板温度でRhO₂薄膜を作製できることがわかった、さらに600~700°Cの酸素中熱処理を行うことで、抵抗率80 μΩcmとバルクで報告されていた値と同等の低抵抗で金属的伝導特性を示すRhO₂薄膜を作製することができた。

プラズマ分光分析の結果より、化学量論比に近いRhO₂薄膜を作製するためにはプラズマ中のRh原子数に対して、O₂+あるいは原子状酸素などの活性種の割合を増やすことが有効であると考えられる。

また、RhO₂薄膜の熱安定性を検討した結果、酸素中では700°Cまで安定であるが、750°C以上では半導体的性質のRh₂O₃に熱分解し、抵抗率も増加することがわかった。

以上の結果より、適切なスパッタ条件と成膜後の熱処理により、低抵抗なRhO₂薄膜を作製できることが明らかになった。また、RhO₂薄膜は、酸素雰囲気中では700°Cと比較的高温まで安定であることから、FeRAMの強誘電体キャパシタ電極などの電子材料として適用できる可能性があると思われる。