研 究

ミリ波加熱を利用した不揮発性メモリー用強誘電体薄膜のアニーリング

松本 武, 三宅 正司

大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Annealing of Ferroelectric Thin Films for Non-volatile Memories by Millimeter-wave Heating

Takeshi Matsumoto and Shoji Miyake

Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047.

Received July 12, 2002

SYNOPSIS

SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) films were prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by the spin-coating technique, and they were annealed by 28 GHz millimeter-wave heating method. It was revealed that the annealed films were crystallized at a lower temperature than those by conventional electric furnace heating. For clarifying the difference in the interaction of the radiation with each materials of the substrate, transmission, reflection and absorption properties of various silicon substrates were measured by a low power millimeter-wave radiation. It was found that the carrier density of substrates exceedingly influenced millimeter-wave absorption. In the case of a low carrier density, the substrates were almost transparent for the millimeter-wave, while in the case of a high carrier density the reflection was dominant.

KEY WORDS

SBT, millimeter-wave heating, crystallization, non-volatile memory

1 緒 言

近年, 物質を加熱するための全く新しいエネルギー源としてミリ波加熱が注目を集めている^{1,2)}. この原理は電子レンジとして我々の身近に利用されているものであるが, これを工業的に利用することにより, 従来の電気炉加熱法等では実現できない優れた特性を持つ材料を合成しようとする研究が盛んにおこなわれている. ミリ波加熱法は①セラミックスなどの誘電体材料やその複合体を物質内部から加熱することができる. ②物質の誘電損失率の差異を利用した選択加熱ができるなどの特徴を持ち, これを焼結に適用した場合には③従来法と比較して低温かつ短時間で緻密化できるという特長がある.

以上のような特徴を持つミリ波加熱により高い曲げ強度を持つアルミナ焼結体の合成³⁾, 高熱伝導性窒化アルミニウムの焼結⁴⁾, 高靱性窒化珪素の低温焼結⁵⁾など多数の成果が報告されているが, 半導体の分野での研究報告はほとんどない. われわれは半導体分野でミリ波加熱の利用を進めてゆくことを目論み, すでにペロブスカイト型誘電体薄膜の改良に大きな成果を得ている^{6,7)}. 本研究ではその一環として, Si基板および基板上に成膜した電極や誘電体薄膜のミリ波吸収特性について調べ, ミリ波とこれらの物質の相互作用を明らかに

することを試みた. さらにその応用として, 強誘電体不揮発性メモリー(FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory)用材料として注目されているSrBi₂Ta₂O₉ (SBT)薄膜をスピンコート法により作製し, そのアニールプロセスにミリ波加熱を利用して膜特性に与える影響を調べた.

FeRAMはフラッシュメモリーなど従来の不揮発性メモリーと比較して, 高速動作・低消費電力・低電圧駆動が可能であるなどの魅力的な特長を有している. FeRAMに用いられる強誘電体薄膜材料としてはまずPZTが挙げられるが, 電極材料としてPtを用いた場合, 10⁸回程度の分極反転の繰り返しによっていわゆる膜の疲労が生じ, その残留分極量が減少するという問題点がある. これに対し, SBTは10¹²回にわたる分極反転の繰り返し後にも膜の疲労が見られないうえ, PZTよりも抗電界が小さく, より低電圧で駆動させることが可能であるなどの特長を持つ. しかし, SBTは成膜後に行なわれる結晶化アニールの温度が800℃程度とPZTの場合と比較して高温であるため, Si基板上の他のデバイス構成要素を破壊してしまうという問題がある.

低温で結晶質SBTを得るための手段として, SBTの成膜にECR-MOCVD (Electron Cyclotron Resonance Plasma-Enhanced

Metalorganic Chemical Vapor Deposition)を用いる方法⁸⁾やPLD (Pulsed Laser Deposition)を用いる方法⁹⁾,あるいは結晶化アニールにレーザー照射¹⁰⁾を用いる方法,さらにはスピコート法でSBTを成膜する際に1回当たりの成膜厚さを薄くしたうえで結晶化アニールにRTA (Rapid Thermal Annealing)処理を用いる方法¹¹⁾などが提案されている。本研究では結晶化アニールに上述のミリ波加熱を用い,SBTの結晶化温度の低温化を試みるとともに,その特性を電気炉でアニールしたものと比較した。

2 実験方法

2.1 Si基板のミリ波吸収特性

Fig.1に示すようなミリ波帯準光学測定系を構築し,試料のミリ波透過率 t および反射率 r を測定した。ミリ波発振器は周波数35GHz~54GHzの電磁波を放射することができる。反射率を求める際には表面研磨したアルミニウムをミリ波の完全反射体($r=1$)と仮定し,その反射強度を基準として試料の反射率を求めた。すなわち,

$$r = \frac{\text{(試料からの反射信号強度)}}{\text{(アルミニウムからの反射信号強度)}}$$

とした。また, t, r を用いて吸収率 a を,

$$a = 1 - t - r$$

により算出した。

被測定試料として,①ドーパントなしのSi(100)基板(厚さ1000 μm),②Bドーパ型Si(100)基板(厚さ500 μm ,比抵抗0.005 Ωm),③Bドーパ型Si(100)基板(厚さ625 μm ,比抵抗

0.1 Ωm),④Pt下部電極を③のSi基板上に成膜したもの(Pt(100nm)/Ti(50nm)/SiO₂(650nm)/Si),および⑤バルクSBT(厚さ2mm)を用いた。

2.2 SBT薄膜合成・評価

基板として上記①のP型Si(100)(比抵抗0.1 Ωm)を用いた。これを電気炉で加熱することによって表面酸化膜(厚さ約650nm)を形成したのち,その上にイオンビームスパッタリング法によりTi(厚さ約50nm),さらにPt(厚さ約100nm)を成膜した。こうして得られたPt/Ti/SiO₂/Si基板上にスピコート法によりSBT薄膜を作製した。前駆体溶液(関東化学株式会社製)にはSr:Bi:Ta=0.8:2.2:2.0の組成のものを用いた。成膜条件は回転速度3000rpm,回転時間45sec.である。その後,ホットプレート上で400 $^{\circ}\text{C}$,10min.のベーキングを行ない,有機物を除去した。上記のコーティング・ベーキングを5回繰り返して,厚さ約210nmのSBT薄膜を作製した。この薄膜を電気炉加熱および周波数28GHzのミリ波加熱により酸素雰囲気中で所定の温度に30min.保持し,結晶化の様子を調べた。

結晶相の同定にはCu-K α 線を利用した θ 固定法(固定角2 $^{\circ}$)のXRD装置(株式会社マックスサイエンス製),断面観察にはSEM(日本電子株式会社製),膜厚測定には段差膜厚計(Dektak)を用いた。

3 実験結果と考察

3.1 Si基板のミリ波吸収特性

Fig.2に各種基板のミリ波透過・反射・吸収特性を示す。これによるとドーピングなしの純粋なSiの場合にはミリ波は吸収・反射されることがなしにほとんど透過してしまうが,これにボロンをドーピングすることによって透過強度が著しく減少することが分かる。これはSi基板中のキャリアとミリ波の相互作用が大きいことを示唆している。また,比抵抗が減少するにともない,すなわちキャリア濃度が増加するにともない,次第に反射強度が増加し,透過強度が減少する。さらに,比抵抗0.1 Ωm のSi基板の場合にはある程度の透過が存在しているのに対し,キャリア濃度が最も高い比抵抗0.005 Ωm のSi基板の場合にはミリ波の大部分はSi基板表面で金属的に反射され,残りは吸収されるために全く透過しないことが分かる。この事実は表皮効果の式,

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}}$$

によって検討を加えることができる。ここで μ_0 は真空の透磁率, σ は基板の導電率, ω はミリ波の振動数である。この式を用いてミリ波浸透深さを算出すると,比抵抗0.005 Ωm のSi基板の場合には40 μm 程度であるのに対し,比抵抗0.1 Ωm のSi基板の場合には750 μm 程度という結果が得られる。このように比抵抗が小さい基板は表面でミリ波を反射するため,吸収に寄与できる領域が基板のごく表面のみに限定され,結果的にエネルギーを吸収しにくくなる。この結果はH. Zohmらの結果¹²⁾と定性的に一致している。

Fig.1 Schematic illustrations of systems for measuring millimeter-wave transmission and reflection properties.

Fig.2 Transmission, reflection and absorption properties for various substrates as a function of irradiated millimeter-wave frequency.

以上をまとめると、キャリア濃度が低すぎるとミリ波の大部分は基板を透過してしまうためにエネルギーを吸収できず、逆にキャリア濃度が高すぎても基板表面で反射されるために吸収できないということになる。したがって、ミリ波の吸収効率はキャリア濃度に対して極大値をもつものと考えられ、実験結果も同様の傾向を示している。キャリア濃度が高くなるとミリ波を反射するという事実から、このようなシリコンのミリ波吸収メカニズムは金属の誘導加熱と同様であると推測でき、ミリ波によってシリコン内部に誘起される電流が引き起こすジュール加熱が吸収の主原因であるとの結論が導き出される。

つぎに、Pt/Ti/SiO₂/Si基板についても同様の測定をおこなったところ、表面のPt/Tiによってミリ波の大部分が反射されてしまうためにほとんど透過・吸収しないという結果を示した。これによりわずか数百nmの金属膜でもミリ波を完全に反射するのは十分であることが明らかとなった。

さらにSBTのミリ波吸収を調べるためにバルクSBTについても測定をおこなった。Fig.2に示したSBTの結果はランベルト・ベールの式を用いて厚さ625 μmの値に直したものである。この図から、SBTのミリ波吸収は今回測定した2種類のBドーパ基板とほぼ同等であることがわかる。したがって、Si基板上のSBT薄膜をミリ波によって加熱した場合、SBTは自己が加熱されるとともに基板からの熱伝達によっても加熱されるということが推測される。

今回、各種基板のミリ波吸収特性を計測した周波数帯域は、本研究でおこなったSBT薄膜のミリ波加熱に用いた周波数である28 GHzを含んでいない。しかし、Fig.2(c)で吸収に顕著な周波数依存性が見られないうえ、ミリ波吸収特性計測に使用した電磁波の波長と、SBT薄膜のミリ波加熱に用いた電磁波の波長は両者ともに基板および薄膜の厚みと比較して十分に長いので、上記の考察はSBT薄膜のミリ波加熱に使用した周波数28 GHzの電磁波に対しても同様に成り立つものと推論できる。

本研究ではミリ波加熱によってSBT薄膜のアニーリングを

おこなう際、試料はアルミナ製の試料台の上に設置した。そのときのSBT薄膜試料と試料台の温度を計測した結果、試料台の温度は試料温度と比較して十分に低いことが確認された。このことから、本研究における試料の加熱様式は試料台からの熱伝達により加熱される外部加熱式ではなく、試料そのものが加熱される内部加熱式であることが明らかとなった。SBT成膜の際に用いた比抵抗0.1 ΩmのSi基板のミリ波吸収が比較的大きいというFig.2の結果と併せて考えると、SBT薄膜のアニーリング時にミリ波は試料台よりもSi基板の方により強く吸収されるということを示しているものと結論できる。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of SBT films annealed by conventional furnace (con.) and millimeter-wave heating (MW).

3.2 SBT 薄膜合成・評価

電気炉および周波数28 GHzのミリ波加熱をもちいてアニーリングをおこなったSBT試料のXRDパターンをFig.3に示す。アニーリング前の段階ではアモルファスだったSBT膜が電気炉の場合は650℃以上で、ミリ波加熱の場合は600℃以上でSBT相に結晶化することがわかった。このようにミリ波加熱は薄膜の結晶化温度の低温化に有効であるが、このような事実は馬場らによっても報告されている⁷⁾。焼結の分野では、ミリ波が物質中に形成する電場が拡散の付加的な駆動力となるために低温での焼結が可能になると説明されており、本研究の場合にも同様の機構が作用しているのではないかと推測される。また、アニーリング温度を上昇させた電気炉800℃の場

合にはパイロクロア相が確認された。このパイロクロア相はRodriguezらによると $\text{Sr}_{0.2}(\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.7})\text{Ta}_2\text{O}_{6.75}$ の組成であるとされており¹³⁾、Bi欠乏時に見られる相である。この相が生じたのは高温でアニーリングすることによりBiが揮発し、Bi不足が生じたことに原因があるものと考えられる。本研究で用いた前駆体溶液の組成はBi過剰組成であるが、揮発量はその過剰量よりも多かったためにBi不足になったものと思われる。パイロクロア相がSBT相よりも優勢になる温度は電気炉加熱の場合800℃であるのに対し、ミリ波加熱の場合には700℃であり、この点においてもミリ波の非熱的効果の存在が示唆される。

つぎにFig.4に試料表面のSEM写真を示す。電気炉加熱650℃およびミリ波加熱600℃の試料において針状の結晶粒の存在

Fig.4 SEM photographs of SBT films annealed by conventional furnace (con.) and millimeter-wave heating (MW).

を確認できた。両者の結晶粒の大きさを比較するとミリ波加熱の場合の方が大きい。XRDの結果からこれら温度以上でSBT相への結晶化が確認されているので、この結晶粒はSBT相であると考えられる。しかし、この温度では結晶粒が見られない部分も残っているため、完全にSBT相に結晶化させるためにはより高温でのアニールが必要であると結論できる。これに対して、電気炉加熱700°Cの試料のSEM写真では全面に結晶粒が確認でき、試料全体がSBT相へ結晶化しているものと考えられる。さらに高温の電気炉加熱800°CのSEM写真では起伏が見られるうえに、モルフォロジーが700°Cの場合と異なっており、細かい粒状の結晶が見られる。これとほぼ同様のモルフォロジーがP. Tejedorらのおこなったパイロクロア相を含む膜のAFM観察によっても報告されており¹⁴⁾、パイロクロア相の析出によってモルフォロジーが変化したものと考えられる。細かい粒状の結晶がパイロクロア相、わずかに見られる針状の結晶がSBT相であると推測される。

4 ま と め

ミリ波帯の電磁波に関して、Si基板およびPt電極の透過・反射・吸収特性を測定した結果、以下の事実が明らかとなった。

- (1) Si基板のミリ波吸収はSi基板中のキャリアが主たる原因で発生する。キャリアなしの場合にはミリ波をほとんど吸収・反射せず透過するのに対し、キャリアが増加するにつれて金属的性格が増し、反射が強くなるとともに透過しなくなってゆく。吸収は反射・透過との兼ね合いによって決まるので、適当なキャリア濃度のときにもっとも効率的にミリ波を吸収する。
- (2) Si基板上のSBT薄膜をミリ波加熱した場合、SBTは自己が加熱されるとともに基板からの熱伝達によっても加熱される。
- (3) Pt(100nm)/Ti(50nm)/SiO₂/Si基板はミリ波をほぼ完全に反射する。わずか150nmの金属膜でもミリ波を反射するのに十分な厚さである。

また、ミリ波加熱によりアニーリングをおこなったSBT膜を従来の電気炉によってアニーリングしたものと比較した結果、以下の事実が明らかとなった。

- (1) SBT相への結晶化が開始するアニーリング温度は電気炉加熱の場合は650°Cであるのに対し、ミリ波加熱の場合は600°Cであった。ミリ波加熱のもつ非熱的効果の存在が示唆される。
- (2) 高温でアニーリングすることによってBi欠損が生じ、パイロクロア相が析出する。パイロクロア相がSBT相よりも優勢になる温度は電気炉加熱の場合には800°Cであるのに対し、ミリ波加熱の場合には700°Cであった。

文 献

- 1) W.H.Sutton: "Microwave processing of ceramics -an overview", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 269(1992)3-20.
- 2) 三宅正司: ニューセラミックス, 10(1997)1-7.
- 3) Y.Makino, S.Miyake, S.Sano, H.Saito, B.Kyoh, H.Kuwahara and A.Yoshikawa: "Millimeter-Wave Sintering of High Pure Alumina and Structural and Mechanical Properties", 8th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Bayreuth, Germany, Sept., (2001)149-151.
- 4) T.Yoshioka, Y.Makino and S.Miyake: "Low temperature sintering of aluminum nitride with millimeter-wave heating", J. Mater. Sci., (in press).
- 5) T.Ueno, H.Saito, S.Sano, Y.Makino and S.Miyake: "Rapid fabrication of new silicon nitride containing Yb₂O₃-Al₂O₃ additives with 28GHz millimeter-wave heating", Powder Metallurgy World Congress 2000, Kyoto, Japan, Nov., (2000) 753-756.
- 6) 新納厚志, 松本武, 三宅正司: "ECR スパッタリングによる高誘電率セラミックス薄膜の結晶性に対するミリ波効果(II)", 粉体粉末冶金協会講演概要集, 東京, (2002)186.
- 7) S.Baba, K.Numata, H.Saito, M.Kumagai, T.Ueno, B.Kyoh and S.Miyake: "Preparation of Strontium Titanate Thin Films by Mirror-Confinement-Type Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Sputtering", Thin Solid Films, 390(2001)70-75.
- 8) N.Nukaga, M.Mitsuya and H.Funakubo: "Low-Temperature Preparation of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films by Electron Cyclotron Resonance Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 39(2000)5496-5500.
- 9) M.Noda, Y.Adachi, H.Sugiyama, T.Nakaiso and M.Okuyama: "Low-temperature preparation of Sr_xBi_{2-x}Ta₂O₉ ferroelectric thin film by pulsed laser deposition and its application to a metal-ferroelectric-nitride-oxide-semiconductor structure", Appl. Phys., A71(2000)113-116.
- 10) T.Zhu, Y.P.Wang, L.Zhou and Z.G.Liu: "Properties of SBT films crystallized by pulsed eximer (KrF) laser annealing", Materials Science and Engineering, B89(2002)390-393.
- 11) G.D.Hu, I.H.Wilson, J.B.Xu, C.P.Li and S.P.Wong: "Low-temperature preparation and characterization of SrBi₂Ta₂O₉ thin films on (100)-oriented LaNiO₃ electrodes", Appl. Phys. Lett., 76(2000)1758-1760.
- 12) H.Zohm, E.Kasper, P.Mehring and G.A.Müller: "Thermal processing of silicon wafers with microwave co-heating", Microelectronic Engineering, 54(2000)247-253.
- 13) M.A.Rodriguez, T.J.Boyle, B.A.Hernandez, C.D.Buchheit and M.O.Eatough: "Formation of SrBi₂Ta₂O₉: PartII. Evidence of a bismuth-deficient pyrochlore phase", J. Mater. Res., 11(1996) 2282-2287.
- 14) P.Tejedor, C.Ocal, E.Barrena, R.Jiménez, C.Aleman and J.Mendiola: "Composition-related effects of microstructure on the ferroelectric behavior of SBT thin films", Appl. Surface Sci., 175(2001)759-763.