He ガスを用いたスパッタ法による SrTiO₃ 薄膜の作製*

鹿嶋 徹哉**・衣笠 彰則**・吉村 知之**

小柳 剛**・松原 覚衛**・松尾 直人**

(受理1994年12月3日, 掲載決定1995年2月4日)

Preparation of SrTiO₃ Films by Sputtering Using He Gas

Tetsuya KASHIMA, Akinori KINUGASA, Tomoyuki YOSHIMURA

Tsuyoshi KOYANAGI, Kakuei MATSUBARA and Naoto MATSUO

(Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2557, Tokiwadai, Ube 755)

(Received December 3, 1994, Accepted February 4, 1995)

1. はじめに

通常のスパッタ法では, スパッタガスとして Ar ガスが用いられるが, 同じ希ガスである He ガスは, 軽元素であるためスパッタ収率が悪く, ほとんど用いられていない。しかし, He ガスの準安定励起原子 He*は約20 eV の高いエネルギーをもち, 以下に示すベニング電離によりプラズマ中の粒子をイオン化することが知られている。

ここで, He*は He の準安定励起原子, A は任意の原子, 分子, A⁺はそのイオンを表す。

これまで, われわれはスパッタガスに He ガスを混合して, 種々の反応性薄膜を反応性スパッタ法により作製し, 低い反応性ガス分圧で, より反応が進んだ薄膜を得ている¹⁻³⁾。本研究では, 次世代 DRAM などのキャパシタ膜として期待されている SrTiO₃ 薄膜を, Ar ガスに He ガスを混合した RF スパッタ法により作製し, その薄膜成長に及ぼす He ガスの効果を調べた。

2. 実験方法

SrTiO₃ 薄膜の作製は, RF スパッタ法により, 純度 99% の SrTiO₃ の粉末ターゲットを用い, 100% Ar ガス

Table 1 Sputtering conditions of SrTiO₃ films.

Substrate	Si(100)
Sputtering Gas	100%Ar, 60%Ar+40%He
Gas Pressure	2~30 Pa
Substrate Temperature	500°C
Distance between Target and Substrate	40 mm
RF Power	250 W

と 60%Ar+40%He ガスの 2 種類の場合について行った。実験条件を Table 1 に示す。本研究では, 主に全ガス圧をパラメータとして実験を行った。なお, SrTiO₃ 薄膜の厚さは 3000 Å 一定とした。

プラズマ中の粒子の状態をプラズマ発光分光分析法(OES)により, また, 得られた薄膜の結晶性を X 線回折測定(XRD)によって調べ, 薄膜表面を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 にプラズマ中の Sr*ラジカル(548 nm)と Ti⁺イオン(347 nm)の発光強度の全ガス圧依存性を示す。5~20 Pa 付近では, He ガスを混合した方が, Sr*, Ti⁺からの発光が共に強くなっている。また, アルゴン, 酸素の活性種(Ar*, Ar⁺, O*, O₂⁺)についても, He ガス

* 平成 6 年 10 月 27 日 第 35 回真空に関する連合講演会で講演

** 山口大学工学部 (〒755 宇部市常盤台 2557)

Fig. 1 Total gas pressure dependence on optical emission intensity of Sr^* radicals (548 nm) and Ti^+ ions (347 nm) from 100%Ar and 60%Ar+40%He plasmas.

を混合した方が発光が強くなっている。全ガス圧13.3 Paでの100%Arと60%Ar+40%Heプラズマの電子温度は共にほぼ同じ値 (~ 3 eV) であり、電子密度は、Heを混合すると、約2倍となっている (100%Ar: $8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, 60%Ar+40%He: $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$)⁴⁾。これらの結果から、Heガスを混合したプラズマでは、ペニング電離とそれによる電子密度の増加により、薄膜構成原子ばかりでなく、スパッタガスであるArも活性化されることがわかった。

Fig. 2に SrTiO_3 薄膜のX線回折ピーク(200)面と(110)面のピーク強度比の全ガス圧依存性を示す。全ガス圧が20 Pa付近までは、Heガスを混合した方が(100)面に強く配向する傾向がある。Si(100)面と SrTiO_3 (100)面との格子不整合は1.7%と小さく、そのためHeガスを混合した場合は、その方位にエピタキシャル成長しやすくなっていると考えられる。

Fig. 3は(200) X線回折ピークの半値幅から求めた SrTiO_3 薄膜の(100)面に成長した結晶粒径の全ガス圧依存性を示す。結晶粒径は全ガス圧の増加に伴って、小さくなる傾向があるが、ガス圧が5~20 Paでは、Heガスを混合した方が結晶粒径が大きくなっている。

Fig. 4に全ガス圧13.3 Paで作製した SrTiO_3 薄膜のAFM像を示す。100%Arガスで作製した薄膜に比べて、Heガスを混合した方は、表面の起伏が緩やかになっている。また、一つ一つの起伏の大きさが大きくなっており、5~20 Pa付近で結晶粒径が大きくなっている結果とよく対応している。

Fig. 2 Total gas pressure dependence on x-ray diffraction peak intensity ratio (200)/(110) of SrTiO_3 films deposited using 100%Ar and 60%Ar+40%He sputtering gases.

Fig. 3 Total gas pressure dependence on grain size obtained from FWHM of (200) x-ray diffraction peak for SrTiO_3 films deposited using 100%Ar and 60%Ar+40%He sputtering gases.

以上の結果について考察を行う。Heガスをスパッタガスに混合して作製した SrTiO_3 薄膜の方が、Si(100)基板上にエピタキシャル成長する傾向があり、その結晶粒の成長が促進され、表面が平坦になっている。この原因としては、 SrTiO_3 薄膜の構成原子がペニング電離によって活性化されることが、それらの原子の薄膜表面拡散が促進されること、さらに準安定励起 He^* が薄膜表面を励起することなどが考えられる。 SrTiO_3 薄膜の構成原子の活性化については、スパッタ中のプラズマ分光分析結果から明らかであり、それが SrTiO_3 の結晶成長を促進することが考えられる。

Fig. 4 AFM images of SrTiO_3 film surfaces deposited using (a) 100%Ar and (b) 60%Ar+40%He sputtering gases.

一方、薄膜構成原子の表面拡散については、ベニング電離によって、薄膜構成原子の活性化だけでなく、スパッタガスである Ar^+ イオンの増加も関与していると考えられる。100%Ar プラズマ中と 60%Ar+40%He ガスプラズマ中において、プラズマ電位と基板電位との差は両者においてほとんど差はなく (約 12 V)⁴⁾、60%Ar+40%He の場合には、増加した Ar^+ が薄膜表面の Sr, Ti, O に衝突することによって、これらの原子の表面拡散を促進する。この薄膜構成原子の表面拡散の促進は、 SrTiO_3 薄膜が基板の面方位に合わせてエピタキシャル成長をすることや、結晶粒の成長、薄膜表面の平坦化を促すことにつながっているものと考えられる。

準安定励起 He^* による薄膜表面の励起に関しては、 He^* ビームを酸素雰囲気中で Zn 薄膜に照射することによる Zn 薄膜の酸化^{4,5)}や、 He^* ビーム照射による Zn 蒸

着薄膜の成長方位の変化⁶⁾など、高いエネルギーをもつ He^* によって薄膜成長に影響を与えることが報告されている。これらの反応は、 He^* が薄膜表面に付着した際に、オージェ脱励起によって薄膜表面から電子が取り去られ⁷⁾、薄膜表面原子を励起することによって考えられている。したがって、これらの結果から考えて、 SrTiO_3 薄膜のスパッタ成膜中においても、 He^* による薄膜表面の励起によって、 SrTiO_3 薄膜の成長を促進させることが十分考えられる。

これらの原因に関しては、どの効果が一番影響が大きいかなど、まだ検討する余地があるが、いずれにせよ He ガスをスパッタガスに混合することによって、得られる薄膜の結晶性を大きく改善できる可能性があることがわかった。

4. 結 論

スパッタガスに He ガスを混合して作製した SrTiO_3 薄膜は、Si(100) 基板上にエピタキシャル成長する傾向があり、その結晶粒は成長し、表面が平坦となった。この原因については、プラズマ中の粒子がベニング電離によって活性化され、さらに基板上での薄膜構成原子の表面拡散が促進されることが関係していることが示唆された。以上の結果から、He ガスを用いたスパッタ法は、結晶性や表面平坦性が改善されるため、誘電特性や電気絶縁性の優れた SrTiO_3 薄膜が得られる可能性があることがわかった。

〔文 献〕

- 1) 藤井隆満, 小柳 剛, 諸藤康治, 松原寛衛: 日本応用磁気学会誌 17 (1993) 351.
- 2) 藤井隆満, 諸藤康治, 小柳 剛, 鹿嶋徹哉, 松原寛衛: 真空 36 (1993) 344.
- 3) T. Fujii, T. Koyanagi, K. Morofuji, T. Kashima and K. Matsubara: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 4482.
- 4) 藤井隆満: 博士論文 (山口大学, 1994).
- 5) 大井龍太郎, 藤井隆満, 小柳 剛, 松原寛衛: 第 4 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム proceedings (1993) p. 159.
- 6) 引長伸夫, 小林大輔, 小柳 剛, 松原寛衛: 第 55 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集 19p-ZQ-8 (1994) p. 506.
- 7) F. Bozso, J. T. Yates, Jr., J. Arias, H. Metiu and R. M. Martin: *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4256.