

### RBS法によるSrTiO<sub>3</sub>高誘電体膜の組成測定

杉山, 元康 / Sugiyama, M. / 細田, 紀子 / 原, 徹 / Hara, T. / Hosoda, N.

---

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学工学部研究集報 / 法政大学工学部研究集報

(巻 / Volume)

29

(開始ページ / Start Page)

11

(終了ページ / End Page)

19

(発行年 / Year)

1993-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00003867>

# RBS法によるSrTiO<sub>3</sub>高誘電体膜の組成測定

杉山元康、細田紀子、原 徹

## Composition of Paraelectric SrTiO<sub>3</sub> Layer

M.Sugiyama, N.Hosoda and T.Hara

Paraelectric materials, such as SrTiO<sub>3</sub> layer are required for the charge storage capacitors in the MOS LSI memory devices. Since composition of these layers affect largely on both dielectric constant and leakage current in the capacitor. Composition measurement of Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> layer is required to optimize the dielectric properties in this application. Compositional change of x and y in Sr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> layer with varying O<sub>2</sub> partial pressure and total pressure is studied.

### 【序文】

ダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) などのMOS超LSIデバイスでは、高集積化に伴いデバイスおよびチップ寸法の縮小化が急速に進められている。この寸法縮小に伴い、信号として用いる電荷を蓄積するキャパシタの面積と容量は寸法縮小の2乗で減少するため電荷量が著しく減少する。この蓄積電荷量の減少はこれらのメモリデバイスの誤動作の要因となり、今後の64MDRAMでは実に深刻な問題となる。この問題を解決するため、4 Mおよび16MDRAMのキャパシタとしてスタック<sup>1)</sup>、トレンチ構造<sup>2)</sup> (三次元構造) が用いられているが、プロセス上の問題が多いため、現在用いられている容量用材料のSiO<sub>2</sub>やSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に比べ、誘電率の高い高誘電体・強誘電体膜を用いたキャパシタの実用化が必要とされている。特に最近、この応用を目的として高誘電体・強誘電体材料の研究が盛んに行われるようになった。このキャパシタに用いる誘電体膜として下記の要求を満たすことが必要である。

- ①高誘電率を有すること。
- ②低リーク電流。(10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>以下)
- ③膜の焼結温度が 800℃以下であること。(LSIプロセス上)
- ④制御性のよい成膜技術がある。(段差の減少などのため)

⑤エッチングによる微細加工が可能。

⑥他材料と整合性のよいこと。(界面整合性により膜の密着性が変化するため。)

現在、高誘電体・強誘電体材料としてSrTiO<sub>3</sub><sup>3)</sup>、BaTiO<sub>3</sub><sup>4)</sup>、(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>、(Pb,Zr)TiO<sub>3</sub><sup>5)・6)</sup>、PbTiO<sub>3</sub>などが知られており、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に比べ2桁以上も高い誘電率を有しているものが多いため、最近特に研究が加熱している。

強誘電体(Pb,Zr)TiO<sub>3</sub>:PZTは、分極反転特性を有し、実際に不揮発性メモリへの応用が報告されている<sup>7)・8)・9)</sup>。しかしPZT膜は、下部電極であるPt膜と界面で反応を生じ、誘電率の低下・リーク電流の増加が問題となる。この膜は分極反転の際に生じる膜疲労も問題である。このPZT膜の誘電率はTiとZrの組成比により180から850の間で大きく変化し<sup>10)</sup>、組成の制御が重要であることが知られている。

一方、高誘電体材料であるSrTiO<sub>3</sub>膜は、誘電率がバルクで300と高く、誘電損失が小さい特徴がある。この膜は、比較的容易に安定な膜が得られ、低リーク電流である<sup>11)</sup>。また、SrTiO<sub>3</sub>膜はPZT膜に比べドライエッチングが容易で、ECRプラズマエッチングにより0.6μmのパターン形成例が報告されている<sup>12)・13)</sup>。SrTiO<sub>3</sub>膜の誘電率は、膜厚および堆積時の基板温度変化により変化することが報告されており、PZT膜と同様にSrTiOの組成により誘電率および膜質が大きく変化するものと考えられ、成膜したSrTiO<sub>3</sub>膜のSrとTiの組成比を正確に測定することが必要となる。従来、この分野の研究では誘電率とリーク電流と、堆積された膜の組成との関連としてではなく、堆積条件によるこの特性の変化が主に議論されてきた。この原因は、三元系の組成を求めるのが容易ではなかったためである。

この膜の組成は、ラザフォード後方散乱(RBS)法による算出が非破壊で有効な方法であるが、この測定は報告例がない。このため、現在誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma:ICP)発光分析法<sup>14)</sup>により組成が求められる。しかし、この方法は被測定膜を溶液状にする必要があり破壊テストで測定に長時間を要する欠点がある。また、ICP発光分析法では元素の定量分析しか行えないのに対し、RBS測定では組成の算出だけでなく界面反応など多くの情報を得られる有効な解析手段である。

本論文では、化合物の組成決定に広く用いられているRBS法による膜の組成測定について報告する。

## 【実験条件】

SrTiO<sub>3</sub>膜はRFマグネトロンスパッタ装置(日電アネルバ社、SPF:210H)を用いSiおよびグラファイト基板上に室温で以下の条件で堆積を行なった。ターゲット:組成Sr<sub>2.0</sub>Ti<sub>1.0</sub>O<sub>3.0</sub>コンポジットターゲット、RFパワー:50W、スパッタ前到達真空度4×10<sup>-7</sup>Torr、基板-ターゲット間隔:5cm、スパッタガス:ArおよびO<sub>2</sub>、スパッタ圧力:5および10mTorr、SrTiO<sub>3</sub>膜の組成を1.5MeV He<sup>+</sup>RBSランダム測定のスเปクトルの面積比<sup>12)</sup>から求めた。

### 【RBS測定法による組成測定の問題点】

Fig.1に膜厚1mmのバルク $\text{Sr}_2\text{TiO}_3$ で得られた1.5MeV  $\text{He}^+$  RBSランダムスペクトルを示す。このスペクトルでは $\text{Sr}_2\text{TiO}_3$ 膜のSr、TiおよびOのスペクトルがいずれも重なっており、これらのスペクトルから組成を求めることは不可能である。実際にキャパシタとして用いるTiN/SiO<sub>2</sub>/Si上に堆積した厚さ1000Åの薄膜 $\text{SrxTiOy}$ 膜のスペクトルをFig.2に示す。このスペクトルはFig.1と異なり、Sr、Ti、Oおよび基板Siのスペクトルが観測された。しかし、1) 190ch付近に現れるOのスペクトルが基板であるSiのスペクトルと、2) 340chから440chに現れるSrのスペクトルと370chから現れるTiのスペクトルが340chから370ch付近で重なっている。1)の重なりによりOの組成が、2)の重なりによりSrとTiの組成が求まらないことがこの実測スペクトルから明らかになった。この組成を正確に求めるには、これらのスペクトルの分離を図ることが必要である。SiとOのスペクトルの分離には、Oに比べ原子量の小さなB、BNおよびCなどの基板を用いる事が必要となる。

### 【RBSシミュレーションによる最適膜厚の決定】

Fig.3はSiとOのスペクトルを分離するためグラファイト上に堆積した $\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ 膜（厚さ1500Å）に対する1.5MeV  $\text{He}^+$  RBSシミュレーションスペクトルである。このスペクトルから150~200ch付近に現れるOのスペクトルは、軽い元素であるCのスペクトルが低エネルギー側に現れるため分離でき、このスペクトルからOの組成を正確に求めることができる。しかし、このスペクトルでSrとTiのスペクトルは依然として370ch付近で重なり、この分離がSrとTiの組成を正確に求める上で必要となる。このため、異なった膜厚を有した $\text{SrTiO}_3/\text{C}$ に対してRBSスペクトルシミュレーションを行い、Fig.4のスペクトルを得た。このスペクトルは、膜厚800Åの膜をグラファイト上に堆積した場合のシミュレーションスペクトルである。Fig.3に示した（膜厚1500Å）スペクトルでみられたSrとTiのスペクトルの重なりを分離できた。これらのシミュレーションから、グラファイト基板上に膜厚900Å以下の $\text{SrTiO}_3$ 膜を堆積することにより、SrとTi二つのスペクトルの重なりを分離ができることがわかった。

### 【RBS法による組成測定】

これらのシミュレーション結果から得られた最適条件から実際にグラファイト基板上に800Åの厚さの $\text{SrxTiOy}$ 膜を堆積し、1.5MeV  $\text{He}^+$  RBSランダム測定を行った。組成 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ のターゲットを用い、スパッタ圧力10mTorrで、スパッタガスの分圧比を変化し、膜を堆積した。Tiを基準とした場合のSrの組成をx、Oの組成をyとして評価を行った。Fig.5のRBSスペク

トルの各スペクトル面積比<sup>7)</sup>から組成を求め、Srの組成x:1.1、Oの組成y:3.7が得られた。この結果から堆積された膜のOの組成は用いたターゲットの組成に比べやや大きく、Oリッチ膜であることがわかる。このため、スパッタ時のOの分圧比を低下 {O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar)} : (0.83)のガス分圧で膜を堆積した。この膜のRBSスペクトルをFig.6に示す。このスペクトルからこの膜の組成はSr:0.6、Ti:1.0、O:2.7となった。この結果から堆積時のOの分圧比を1.0から0.83に減少することによりSrの組成xは1.1から0.6に減少でき、同時にOの組成yも3.7から2.7へ減少した。次にスパッタ圧力の変化による組成変化をFig.7に示す。圧力を5から10mTorrへ増加により、Oの組成yは変化せず2.7に保たれ、Srの組成xは1.1から0.6へ減少した。これらの結果から、同じ組成のターゲットを用いても、スパッタ時のガス分圧比とスパッタ圧力の変化により、二つ組成が独立に変化し、得られた膜の誘電率、リーク電流特性を制御できることがわかった。今後は、得られた膜の組成と誘電特性との関係を明らかにする。

### 【結論】

- 1) シリコン基板上に堆積した厚さ1500ÅのSr<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>膜ではスペクトルの重なりが生じ、RBS測定から組成を正確に求めることができないことがわかった。
- 2) RBSシミュレーションの結果、Oと基板とのスペクトルの重なりはOに比べ原子量の軽いグラファイトを基板として用いる事により、SrとTiのスペクトルは膜厚900Å以下のSr<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>を堆積をすることによりスペクトルを分離でき、Sr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>膜の組成を正確に求めることができるようになった。
- 3) このスペクトルを分離できる条件でグラファイト上に堆積した厚さ800ÅのSr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>膜に対してRBSスペクトルから膜の組成Sr:xとO:yの堆積条件による変化を求めた。組成Sr<sub>2.0</sub>Ti<sub>1.0</sub>O<sub>3.0</sub>のコンポジットターゲットを用い、{O<sub>2</sub>/(O<sub>2</sub>+Ar)}の分圧比を0.83から1.0に変化することによりSrの組成xは0.6から1.1へ、Oの組成yは2.7から3.7に変化した。

### 【参考文献】

- 1) M.Koyanagi, Y.Sakai, M.Ishihara, M.Tazunoki and N.Hashimoto, IEEE Trans. Electron Devices, ED-27, No.8, 1596-1601(1985.8)
- 2) W.F.Richardson, D.M.Bordelon, G.P.Pollack, A.H.Shah, S.D.S.Malhi, H.Shichijo, S.K.Banerjee, E.Elahy, R.H.Womack, C-P.Wang, J.Gallia, H.E.Davis and P.K.Chatterjee, IEEE IEDM Tech. Dig., Abs.No.29.6, 714-717(1985.12)
- 3) T.Sakuma et al., Appl.Phys.Letts.57,2431(1990).
- 4) L.P., T-M.Lu and H.Bakhru, Appl.Phys.Lett.58,2639(1991).
- 5) Moazzami.R, et al., IEEE11,454(1990).

- 6) K.Torii et al., Extended Abstract of 1991 Solid State Devices and Materials, 195(1991).
- 7) W.I.Kinney, W. Shephero, W. Miller, J. Evans, R. Womack, IEDM87, 850-851(1987.12).
- 8) S. Sheffeild, E. Aton, Douglas B. Butler, Michael Parris, Dennis Wilson Hugh Mcneillie, ISSCC 88, 130(1982.2).
- 9) George C. Messenger, Floyd N. Coppage, Ferroelectric Memories, IEEE Transaction on Nuclear Science, Vol. 35, No. 6, 1461-1466(1988.12).
- 10) 岡田 勝「月刊セミコンダクターワールド」 1992.8, P.125
- 11) 宮坂 洋一 他「第38回応用物理学会予稿集」 28p-P-4
- 12) S. Yamamichi et al., Jan. J. Appl. Phys. Vol. 30.9B, 2193(1991).
- 13) 宮坂 洋一 他「第53回応用物理学会秋季予稿集」 17p-ZV-4
- 14) 阿部 和秀、小松 周一「第52回応用物理学会予稿集」 9a-SR-4

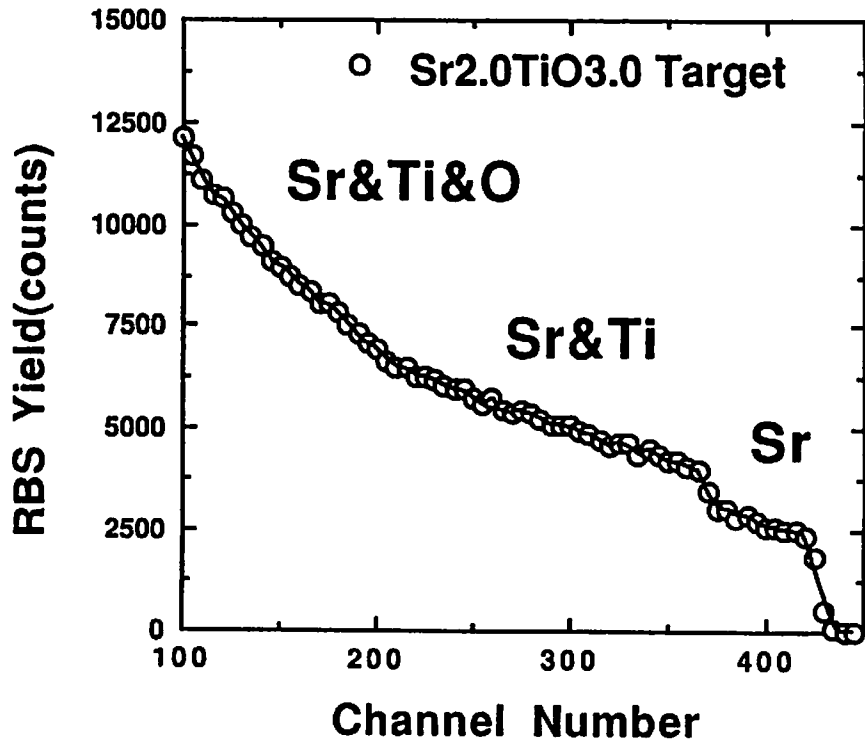


Fig.1 バルクSr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>膜の1.5MeV He<sup>+</sup> RBSスペクトル (実測値)

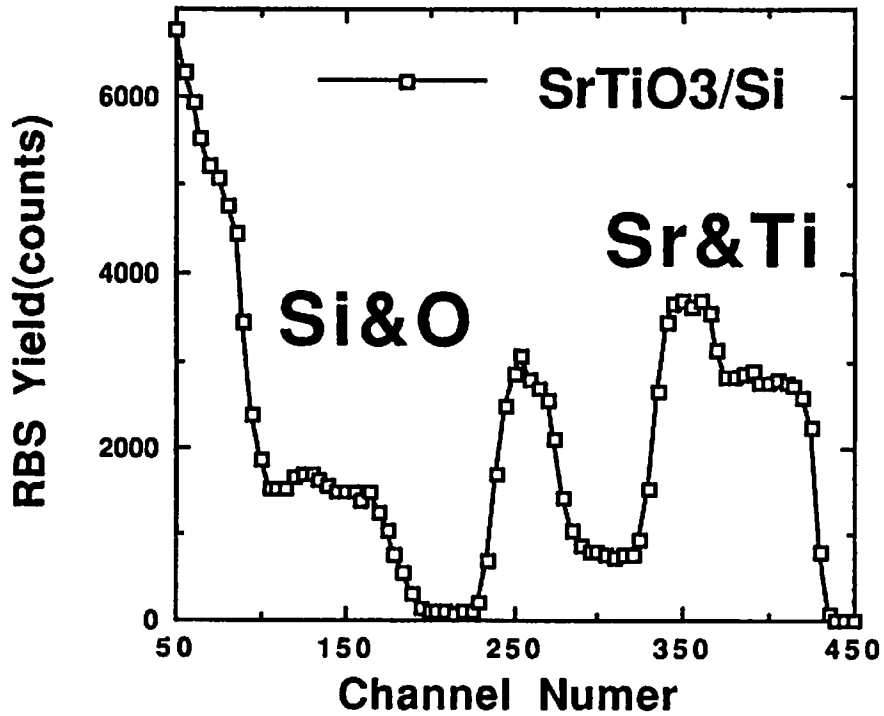


Fig.2 RFマグネトロンスパッタ法によりSi上に堆積した Sr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>膜 (厚さ: 1000 Å) の1.5MeV He<sup>+</sup> RBSスペクトル (実測値)

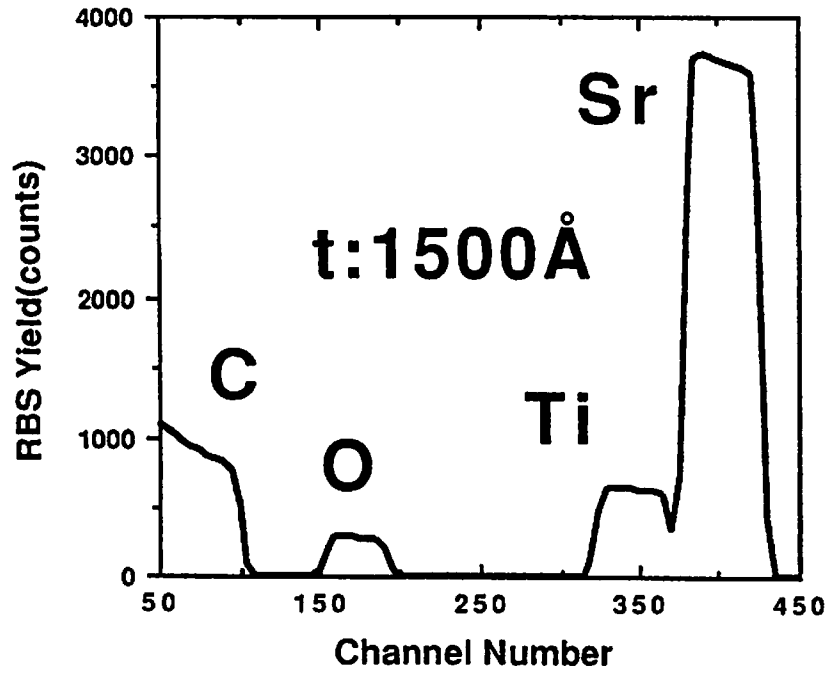


Fig.3 グラファイト上に堆積した $\text{Sr}_2\text{TiO}_3$ 膜 (厚さ: 1500 Å)  
に対するRBSシミュレーションスペクトル

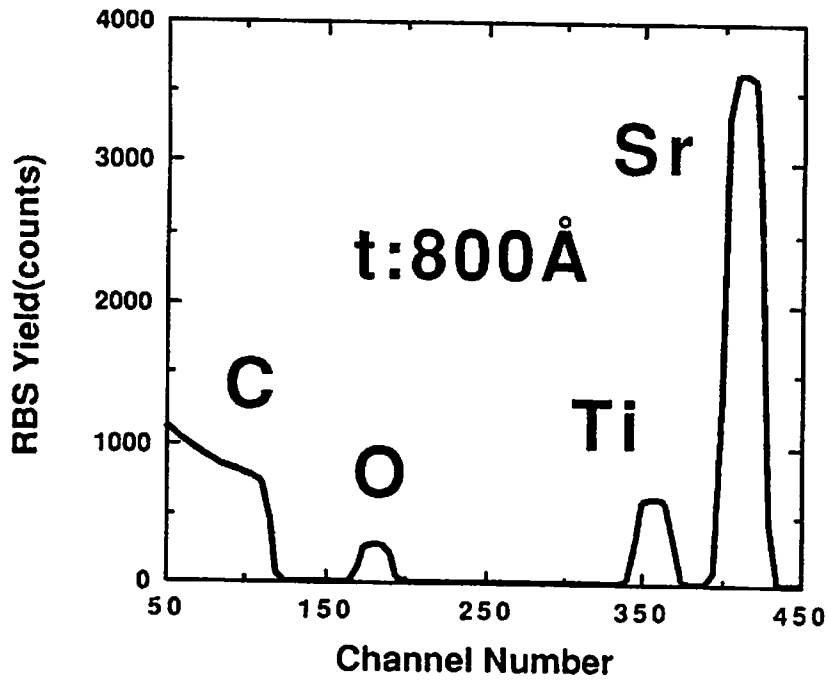


Fig.4 グラファイト上に堆積した $\text{Sr}_2\text{TiO}_3$ 膜 (厚さ: 800 Å)  
に対するRBSシミュレーションスペクトル



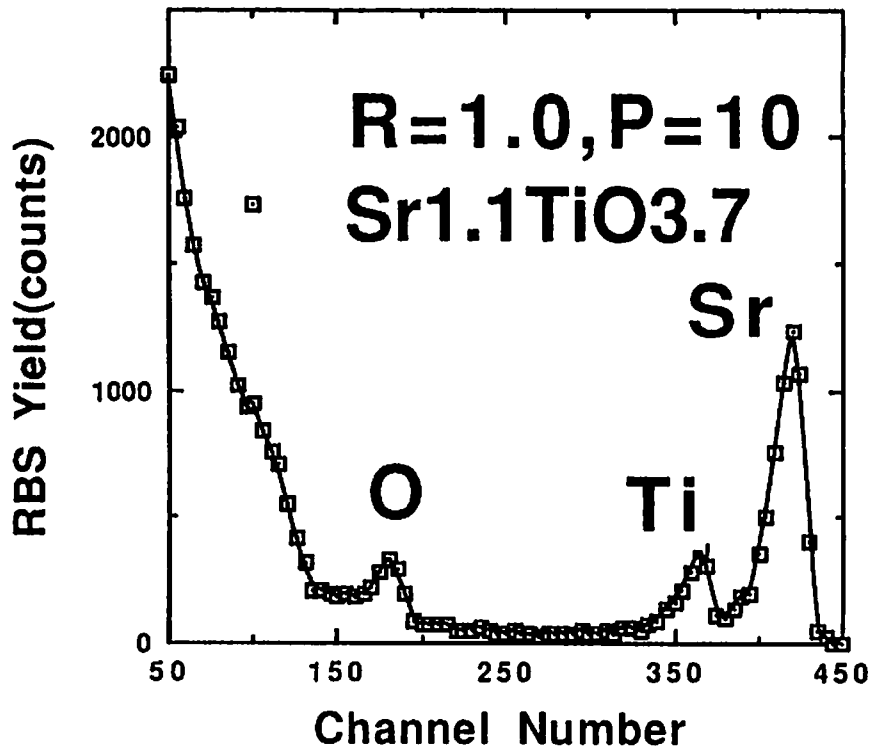


Fig.5 グラファイト上に堆積したSr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>膜 (厚さ: 800 Å) の  
1.5MeV He<sup>+</sup> RBSスペクトル (実測値)  
堆積条件: ガス分圧比{O<sub>2</sub> / (O<sub>2</sub>+Ar)}=1.0、スパッタ圧力10mTorr

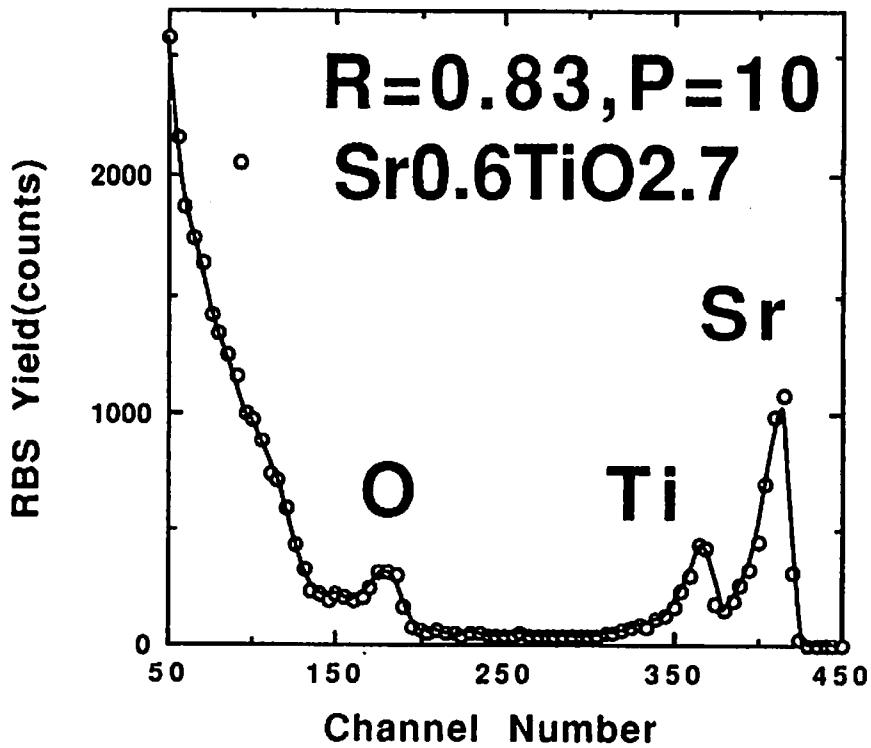


Fig.6 グラファイト上に堆積したSr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>膜 (厚さ: 800 Å) の  
1.5MeV He<sup>+</sup> RBSスペクトル (実測値)  
堆積条件: ガス分圧比{O<sub>2</sub> / (O<sub>2</sub>+Ar)}=0.83、スパッタ圧力10mTorr

## Sr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>

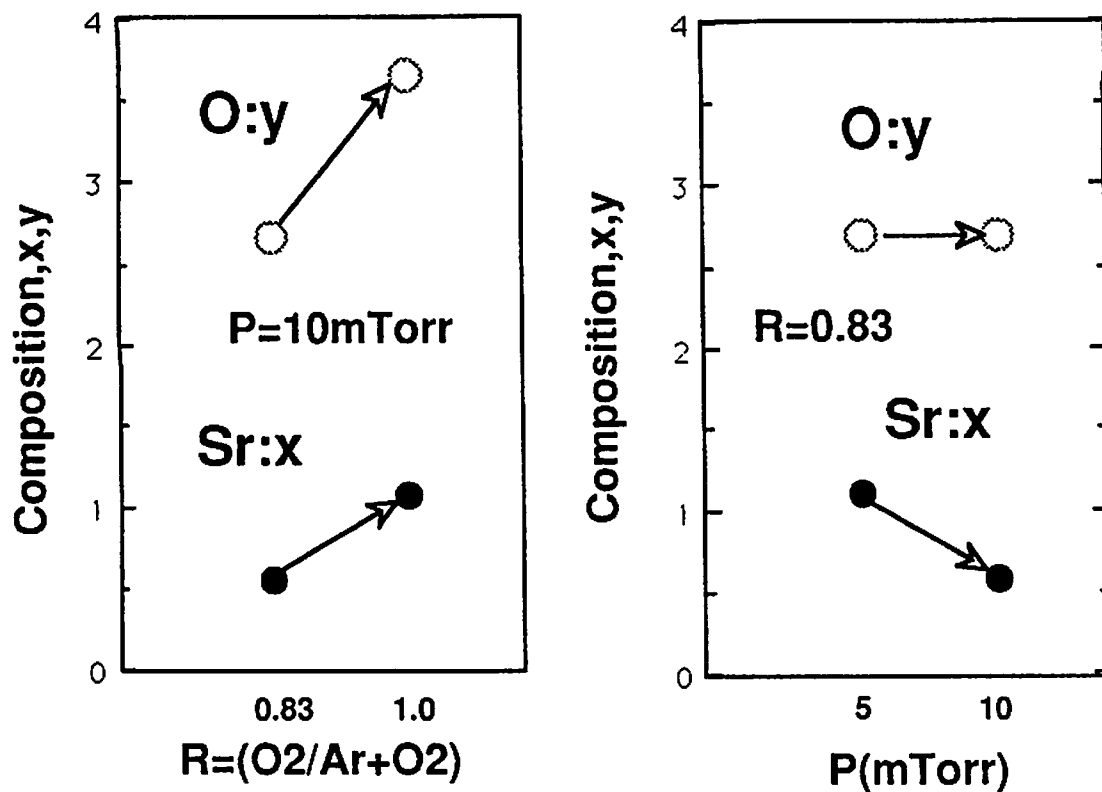


Fig.7 RFマグネトロンスパッタ法により堆積した

Sr<sub>x</sub>TiO<sub>y</sub>膜の{O<sub>2</sub> / (O<sub>2</sub> + Ar)}分圧比、スパッタ圧力による変化