

高耐圧SrTiO₃薄膜の作製と評価

明渡邦夫，藤川久喜，時任静士，多賀康訓

Highly Insulated SrTiO₃ Thin Films

Kunio Akedo, Hisayoshi Fujikawa, Shizuo Tokito, Yasunori Taga

要 旨

SrTiO₃ (STO) 薄膜の自動車用IC，特にEMC (Electro-Magnetic Compatibility) 対策用オンチップキャパシタへの適用を目的に，基板温度・組成をパラメータとして高絶縁耐圧化・高誘電率化・周波数特性の均一化のための検討を行った。その結果，Ti/Sr比を1.2とTi過剰条件にし，基板温度を560 の高温にすることにより，約2MV/cmの高い絶縁耐圧かつ約140の高い比誘電率を有するSTO薄膜が得られた。このSTO薄膜について周波数特性を評価した結果，2GHzまで比誘電率の低下はほとんど見られず，自動車

用ICで問題となっている周波数帯域ではほぼ均一な比誘電率が得られた。また，得られたSTO薄膜の構造は結晶相の間にアモルファス相を含んだ構造であり，このアモルファス相によって高絶縁耐圧化が達成され結晶相により高誘電率化が達成されるために，高絶縁耐圧かつ高誘電率特性を示すと考えられる。上記条件で作製したSTO薄膜は高絶縁耐圧，高誘電率かつ均一な周波数特性であり，自動車用ICのEMC対策用オンチップキャパシタとして適用可能であると考えられる。

Abstract

SrTiO₃ (STO) films have been studied in view of application to the reduction of the influence of electromagnetic noise on automobile ICs. STO films were prepared by the RF magnetron sputtering method under the conditions of Ti-rich composition (Ti/Sr = 1.2) and high substrate temperature (Ts = 560°C). Electrical properties such as the breakdown voltage and dielectric constant of STO films were evaluated by conventional I-V measurements using a metal-insulator-metal capacitor structure. It was found that

STO films provide excellent insulation of Ebd = 2MV/cm and have a high dielectric constant of εr = 140 up to a high frequency of 2GHz. In addition, TEM observation of the STO films thus formed revealed that the films have a complex columnar structures, which include crystal grains and amorphous layers. Electrical properties of the STO films obtained in this study can be explained in terms of the coexistence of crystal grains with amorphous layers.

キーワード

高誘電率絶縁膜，チタン酸ストロンチウム，高絶縁耐圧，高周波特性，スパッタ膜，組成，膜構造

1. はじめに

近年、薄膜の分野においても、新しい機能を持った材料として高誘電率絶縁体や強誘電体が注目され始めており、盛んに研究が行われている。特に、DRAMの高集積化に伴うキャパシタ面積の微小化や不要輻射電磁波雑音対策におけるオンチップフィルタ化等の要求から、様々な高誘電率絶縁体がキャパシタ膜として研究されている¹⁻³⁾。この用途に用いられる材料には高誘電率であることのほか、高周波まで誘電率の周波数分散が低いこと、低損失でリーク電流の小さいことが要求される。SrTiO₃ (STO) はバルクの比誘電率が300程度あり⁴⁾、室温付近の温度範囲では常誘電体であるので誘電損失も少なく、キャパシタ膜への応用に適していると考えられる。さらに、STOのSrサイトに一部Baが置換した (Ba, Sr) TiO₃ (BST) は、Baの固溶量でキュリー温度を変化させることができるので、室温付近において常誘電かつSrTiO₃の何倍もの高誘電率を得ることが可能である。以上の理由から、世の中では主にSTOやBSTをキャパシタ膜として適用する方向で盛んに研究が進められており、実際に携帯電話用GaAs ICへの実用化の報告例もある⁵⁾。

一方、自動車の分野においても、車の電子制御の高度化に伴ってICの高集積化が進み、ICを構成する素子もますます小型化してきている。このため、将来の課題としてSiO₂によるキャパシタ素子の限界が考えられ、高誘電率絶縁膜の適用が期待されている。特に大容量コンデンサが要求されるオンチップEMC (Electro-Magnetic Compatibility) 対策技術の分野での応用が期待されている。自動車を取りまく電磁波ノイズ環境は、携帯電話等の普及により年々悪化してきている。そのため、この車載用ICを誤動作させる原因となる電磁波ノイズに対する対策がますます必要となってきている。従来ではECU内で抵抗、コンデンサ等を用いて電磁波ノイズ除去フィルタ回路を構成していたが、これをICチップ上で構成してオンチップ化しようというのがオンチップEMC対策技術の目的である。これによりECUの小型化・回路部品の減少が可能となる。オンチップ化する上で必要不可

欠なのがオンチップキャパシタであるが、SiO₂やSi₃N₄膜ではサイズの点で達成は困難となっており、キャパシタの小型化が可能であるSTOやBST等の高誘電率絶縁膜が必要であると考えられる。

高誘電率絶縁膜を自動車用ICに適用する際に重要であると考えられるのが高絶縁耐圧化である。自動車用ICは高い電源電圧で動作すること、サージによる突発的な高電界環境下にさらされることなどから、一般の電子機器用ICよりも高絶縁耐圧化に対する要求は厳しい。しかし、世の中の高誘電率絶縁膜の研究の主流である電子機器用ICでの使用を目的とした研究では、主に低電界下での漏れ電流の低減化が注目され、高絶縁耐圧化に関しては十分な研究は行われていない。特に、膜厚の厚い領域における高絶縁耐圧化に関する研究はほとんどなされておらず、高誘電率絶縁膜の自動車用ICへの適用における重要な課題であると考えられる。

STO薄膜の成膜方法として、スパッタリング法⁶⁾、レーザ・アブレーション法⁷⁾、CVD法⁸⁾、ゾル・ゲル法⁹⁾等の様々な方法が試みられている。この中でも、スパッタリング法は簡便なドライプロセスとして、研究から生産に至るまで幅広く用いられている成膜手法の一つである。スパッタリング法を用いて高絶縁耐圧化を達成するために変化させることのできる主なパラメータとして組成及び温度条件が考えられる。よって、本研究ではSTO高誘電率絶縁体薄膜の自動車用ICへの適用を目的に、高絶縁耐圧化のための条件として組成及び成膜時・成膜後の温度条件に注目して、RFマグネトロンスパッタリング法でSTO薄膜を作製し、絶縁耐圧特性・比誘電率との関係を把握し、その高周波特性からオンチップEMC対策用キャパシタへの応用の可能性を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 成膜法

STO薄膜成膜用の基板として熱酸化SiO₂/Si基板上に成膜したPt薄膜を用い、密着力を上げる必要がある場合はPtとSiO₂の間にタンタルを20~50nm成膜した基板を用いた。Ptの成膜はRFマグネトロンスパッタリング法により行った。成膜装

置は四元独立スパッタ装置（芝浦製作所製）を用いた。成膜条件は基板温度 $T_s = 300^\circ\text{C}$ ，成膜時のスパッタガス圧3mTorr，RF投入電力300W，膜厚100nmとした。得られた基板はSTO薄膜成膜前に O_2 ガス雰囲気中でアニール温度 $T_a = 600^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間の処理を行った。

STO薄膜の成膜はRFマグネトロンスパッタリング法により行い，スパッタリングターゲットとして純度99.9%の直径3インチのSTO焼結体の板を用いた。成膜装置は四元独立スパッタ装置（芝浦製作所製）を用いた。Table 1に代表的なSTO薄膜の成膜条件を示す。基板温度は $T_s = 300^\circ\text{C}$ 及び $T_s = 560^\circ\text{C}$ の2条件とし， $T_s = 300^\circ\text{C}$ で成膜した試料については，酸素雰囲気中にて $T_a = 600^\circ\text{C} \cdot 1$ 時間のアニール処理を行った。

2.2 加工法

高周波特性測定ではPt及びSTOを加工してFig. 1に示すような高周波特性測定用パターンを作製した。高周波特性測定用パターンはPt/STO/PtのMIM（Metal-Insulator-Metal）キャパシタ構造を有したパターンとなっており，その面積を $10^2\mu\text{m}^2$ から $10^4\mu\text{m}^2$ まで数水準用意し，容量値を変えることで測定装置とのマッチングをとり，いろいろな周波数帯域に対応できるようにした。

Pt薄膜の加工は，RIEでは適切なエッチングガスがないことから，Arプラズマエッチングにより行った。エッチング条件は投入電力 $0.32\text{W}/\text{cm}^2$ ，Arガス圧6mTorrとした。しかし，ArプラズマによりPtをエッチングした場合にはエッチング残さ¹⁰⁾及びレジスト硬化の問題が生じた。このため，Arプラズマエッチング後に残さを除去する必要があるが，除去方法としては $\text{BHF} + \text{NH}_4\text{F}$ 混合溶液（ $\text{BHF} : \text{NH}_4\text{F} = 1 : 4$ ）によるリンスを行った。また，レジスト硬化の問題に関しては，その原因がプラズマによるレジストへのダメージ・表面温度

の上昇にあり，レジストの硬化は主に表面付近に起きていると考えられている。よって， O_2 プラズマ処理により表面層を除去することによりレジスト剥離を容易に行えるようにした。

STO薄膜のエッチングはウェットエッチングにより行い，エッチャントとして伊藤らによるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）+ NH_4OH + H_2O_2 + H_2O の混合溶液を用いた¹¹⁾。それぞれの濃度はEDTA 0.05mol/l， NH_4OH 0.775mol/l， H_2O_2 3.45mol/lとした。

2.3 評価法

STO薄膜成膜後，得られた試料の絶縁耐圧特性及び比誘電率測定のために，STO薄膜側にメタルマスクを介してAuのドット電極（直径 $500\mu\text{m}$ ）を真空蒸着により作製した。絶縁耐圧特性測定は半導体パラメータアナライザ（HP4145B）を用いてAu電極に正電位を加えて行った。また，比誘電率測定はキャパシタンスメータ（HP4280A）を用いて測定周波数1MHzにて行った。比誘電率の高周波特性測定においては，2.2節で示したようにPt及びSTO薄膜を加工することによって高周波特性測定用パターンを作製し，ネットワークアナライザ（HP8753B）を用いて行った。また，X線回折及び断面TEM観察により膜構造解析を行った。

3. 結果及び考察

3.1 電気的特性

3.1.1 絶縁耐圧特性

絶縁耐圧特性測定は，上部Au電極に0Vから破壊電圧まで階段状の正のステップ電圧を印加することにより求めた。ただし，STO薄膜では緩和時

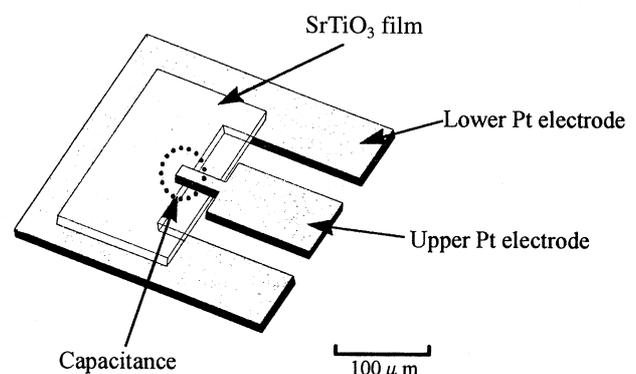


Fig. 1 Schematic diagram of measurement pattern.

Table 1 Deposition conditions of STO films.

	300°C	560°C
Substrate temperature	300°C	560°C
Gas pressure	3mTorr	3mTorr
Ar/ O_2 ratio	1/1	3/1 ~ 4/1
RF input power	300W	200W

間が数百msから数sの微小な吸収電流がステップ電圧印加後に流れるので、ステップ印加を上げごとに吸収電流緩和時間として3sの間をあけて測定を行った。また、漏れ電流が $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の時の印加電界を絶縁耐圧と定義した。

Fig. 2にTi/Sr=1.0・Ts=300°C・Ta=600°Cで作製したSTO薄膜のI-V特性の膜厚依存性を示す。膜厚が100nmの場合には絶縁耐圧が約1MV/cmと高い値が得られ、かつ低電界での漏れ電流レベルも $10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 台の低い値が得られたのに対して、それより膜厚が厚い場合も薄い場合もともに0.1MV/cm以下にまで耐圧が悪化し、顕著な膜厚依存性を示した。このような特性の膜では、膜厚が100nm程度でかつ電圧10V以下の限られた範囲でしか使用できず、自動車用ICへの適用は不可能であると考えられる。このような誘電体薄膜の絶縁特性の膜厚依存性は既に報告されており¹²⁾、膜構造との関連性が指摘されている¹³⁾。

Fig. 3にTs = 300°C・Ta = 600°C・膜厚200nmで作製したSTO薄膜のI-V特性のTi/Sr比依存性を示す。Ti/Sr = 1.0の場合には絶縁耐圧は0.1MV/cm以下であったのに対して、Ti/Sr = 1.12では約1MV/cm、Ti/Sr = 1.2では約2MV/cmとTi/Sr比がTi過剰条件となるに従って絶縁耐圧は大きく向上し

た。低電界での漏れ電流も $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 台から $10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$ 台まで低減しており、絶縁膜としての性能が大きく向上したと考えられる。またFig. 4にTi/Sr = 1.2・膜厚200nmで作製したSTO薄膜のI-V特性の基板温度条件依存性を示す。低電界での漏れ電流に一桁程度の違いはあるものの、Ts = 560°Cの条件でもTs = 300°C・Ta = 600°Cの場合と同様に約2MV/cmの高い絶縁耐圧特性を示した。すなわち、Ts = 560°Cの条件において、Ti/Sr = 1.0ではどのような膜厚においても0.1MV/cm以下の絶縁耐圧しか得られなかったのに対して、Ti/Sr = 1.2とすることにより大幅な絶縁耐圧の向上が可能であった。以上の結果から、絶縁耐圧の向上にはSr/Ti比をTi過剰条件にすることが有効であることがわかった。

Fig. 5にTi/Sr = 1.2・Ts = 560°Cで作製したSTO薄膜のI-V特性の膜厚依存性を示す。いずれの膜厚においても絶縁耐圧は1MV/cm以上の値が得られており、膜厚によって絶縁耐圧が極端に悪くなるような現象は見られなかった。また、膜厚が厚くなるほど絶縁耐圧は向上し、低電界での漏れ電流も減少する傾向にあった。すなわち、耐圧として絶対的な電圧が与えられた場合に、膜厚を調整することでその耐圧を有する薄膜の作製が可能で

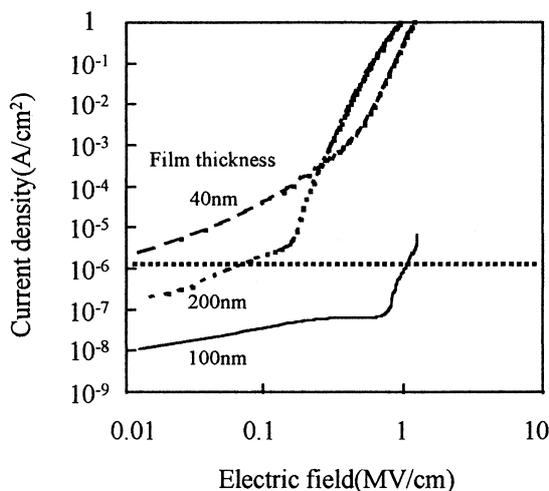


Fig. 2 IV characteristics of STO films prepared at Ts = 300°C・Ta = 600°C as a function of film thickness.

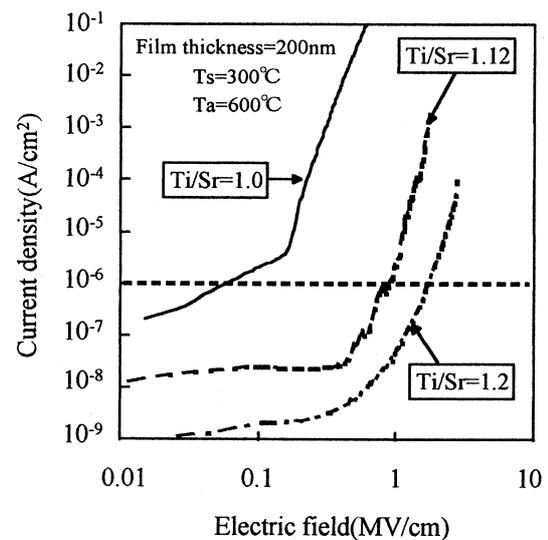


Fig. 3 IV characteristics of STO films prepared at Ts = 300°C・Ta = 600°C・film thickness = 200nm as a function of Ti/Sr ratio.

あり，自動車用ICのように耐圧として高い電圧が要求される用途にも適用が可能であると考えられる。また，いずれの膜厚においても4MV/cm以下の電界では不可逆的な破壊は起こらず，信頼性においても優れた薄膜であった。

3. 1. 2 比誘電率と高周波特性

前項で絶縁耐圧特性とTi/Sr比および熱処理条件との関係について検討した結果，どの熱処理条件においてもTi/Sr比をTi過剰条件にすることにより絶縁耐圧の向上が可能であることがわかった。しかし，Fig. 6のSTO薄膜の比誘電率のTi/Sr比依存性より $T_s = 300^\circ\text{C} \cdot T_a = 600^\circ\text{C}$ の条件ではTi/Sr比を1.0から1.12，1.2とTi過剰条件にすると，比誘電率は200から150，25と大きく低下した。これに対して $T_s = 560^\circ\text{C}$ の条件では，Ti/Sr比を1.2とTi過剰条件にしても，約140の高い比誘電率が得られた。以上の結果から，誘電体薄膜の性能の指標である性能指数（比誘電率と絶縁耐圧の積）の値を示すと， $T_i/Sr = 1.2 \cdot T_s = 300^\circ\text{C} \cdot T_a = 600^\circ\text{C}$ の条件では約50， $T_i/Sr = 1.2 \cdot T_s = 560^\circ\text{C}$ の条件では約280であった。ちなみに SiO_2 の性能指数は約40である。性能指数の相対値の逆数がキャパシタ面積の相対値を表していることから， $T_i/Sr = 1.2 \cdot T_s = 560^\circ\text{C}$ の条件で作製したSTO薄膜の性能指数

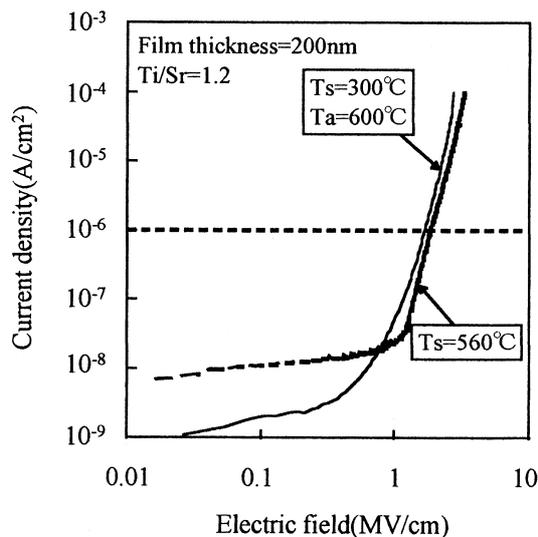


Fig. 4 IV characteristics of STO films prepared at $T_s = 300^\circ\text{C} \cdot T_a = 600^\circ\text{C}$ and $T_s = 560^\circ\text{C}$. Other preparation conditions are $T_i/Sr = 1.2 \cdot$ film thickness = 200nm.

は SiO_2 の7倍もの値であるので，例えばこの膜をオンチップキャパシタへ適用した場合に必要な面積は SiO_2 の1/7ですむことになり，オンチップキャパシタの小型化に対して有効である。

Fig. 7に $T_i/Sr = 1.2 \cdot T_s = 560^\circ\text{C}$ で作製したSTO薄膜の比誘電率の膜厚依存性を示す。膜厚が薄い領域で比誘電率が低下する現象が見られた。また，同様に $T_i/Sr = 1.0 \cdot T_s = 300^\circ\text{C} \cdot T_a = 600^\circ\text{C}$ で作製したSTO薄膜についても膜厚の薄い領域での比誘

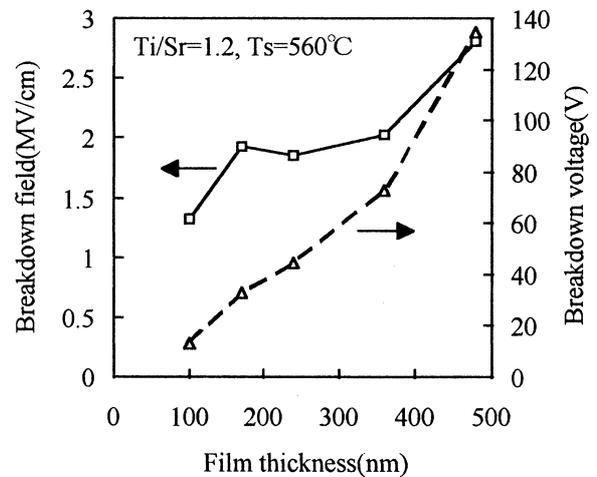


Fig. 5 Thickness dependence of breakdown field(E_{bd}) and breakdown voltage(V_{bd}) of STO films prepared at $T_i/Sr = 1.2 \cdot T_s = 560^\circ\text{C}$.

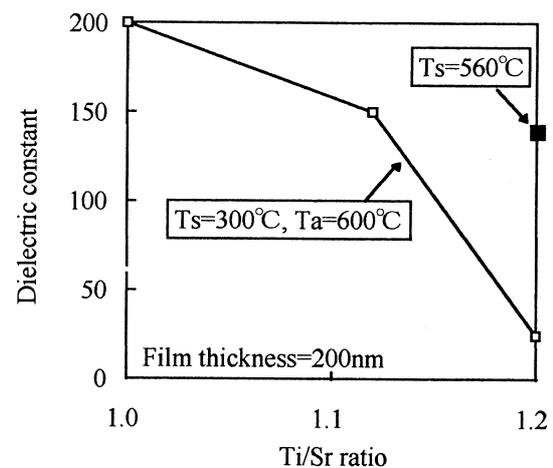


Fig. 6 Dielectric constant of STO films as a function of Ti/Sr ratio. Preparation conditions are $T_s = 300^\circ\text{C} \cdot T_a = 600^\circ\text{C} \cdot$ film thickness = 200nm and $T_s = 560^\circ\text{C} \cdot$ film thickness = 200nm.

電率の低下が見られた。この膜厚が薄い場合に見られる比誘電率の低下¹⁴⁾の原因としては、PtとSTO薄膜との界面における低誘電率層の存在の影響、薄膜化により結晶粒が微細化することによる影響などがあげられている¹⁵⁾が詳細についてはまだわかっていない。また、上記のような成膜条件によるしきい膜厚の変化についても原因は明らかになっていないが、Ti過剰条件とすることによる低誘電率相の存在の可能性、高温で成膜することによるPtとSTO薄膜との界面における低誘電率層の違いの影響等があるのではないかと考えられ

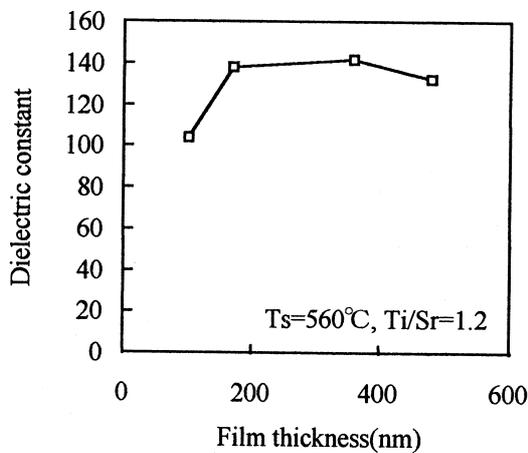


Fig. 7 Dielectric constant of STO films as a function of film thickness. Preparation conditions are $T_s = 560^\circ\text{C}$ · $\text{Ti/Sr} = 1.2$.

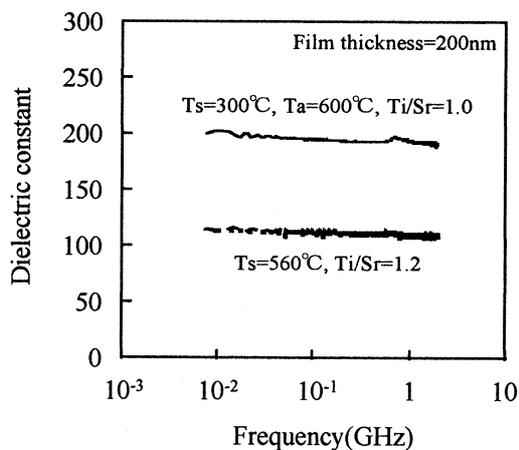


Fig. 8 Dielectric constant of STO films as a function of measurement frequency. Preparation conditions are $T_s = 300^\circ\text{C}$ · $T_a = 600^\circ\text{C}$ · $\text{Ti/Sr} = 1.0$ and $T_s = 560^\circ\text{C}$ · $\text{Ti/Sr} = 1.2$.

る。

Fig. 8に $\text{Ti/Sr} = 1.0$ · $T_s = 300^\circ\text{C}$ · $T_a = 600^\circ\text{C}$ および $\text{Ti/Sr} = 1.2$ · $T_s = 560^\circ\text{C}$ で作製したSTO薄膜の比誘電率の周波数依存性を示す。双方ともに2GHzまで比誘電率の低下はほとんどなかった。すなわち、携帯電話などが使用している周波数帯域まで均一な周波数特性が得られており、自動車用ICで問題となっている周波数帯域はほぼカバーできる。特に $\text{Ti/Sr} = 1.2$ · $T_s = 560^\circ\text{C}$ で作製したSTO薄膜は高絶縁耐圧、高誘電率、かつ均一な周波数特性であることから、自動車用ICのEMC対策用オンチップキャパシタとして適用する場合に要求される条件を満たしていると考えられる。

3.2 膜構造解析

3.2.1 X線回折評価

Fig. 9にSTO薄膜のX線回折パターンを示す。回折強度は膜厚で規格化した値を示した。いずれの試料においてもペロブスカイト構造STO(110)および(200)による回折パターンが見られた。但し、STO(111)による回折ピークはPt(111)のピークと完全に重なっており区別することができなかったので、次項で示す透過電子線回折像により確認した。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ · $T_a = 600^\circ\text{C}$ · $\text{Ti/Sr} = 1.2$ の場合は回折強度は弱く、あまり結晶化しておらずアモルファスに近い膜ではないかと考えられる。これに対して $T_s = 560^\circ\text{C}$ · $\text{Ti/Sr} = 1.2$ 、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ · $T_a = 600^\circ\text{C}$ · $\text{Ti/Sr} = 1.0$ の場合は明確なピークを示しており、結

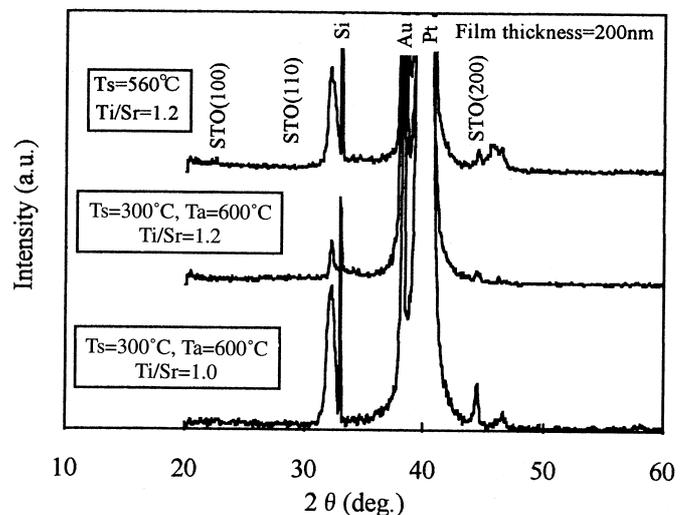


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of STO films.

晶化したSTO薄膜が得られた。すなわち、後者の二条件と比較して前者の条件で比誘電率が大幅に低下した理由は結晶化の違いであった。

3.2.2 断面TEM観察

Fig. 10(a)~(c)にSTO薄膜の断面TEM像を示す。また、Fig. 11(a)~(c)に透過電子線回折像を示す。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.0$ の条件では多結晶STOの柱状構造膜であった。これに対して $T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.2$ とTi過剰条件にするとアモルファス状の膜となった。この結果は前項のX線回折測定の結果と一致する。温度条件が同じであってもアモルファス化した原因については、ストイキオメトリ組成からはずれることによって結晶化の活性化エネルギーが引き上げられ

たために、同じアニール温度であっても結晶化しなくなったと考えられる。

また、 $T_s = 560^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.2$ の条件で作製したSTO薄膜は、一見 $T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.0$ の場合と同じような多結晶STOの柱状構造膜であるかのように見える。しかし、 $T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.0$ の条件では粒界は界面から表面までほぼ直線的につながっているのに対して、 $T_s = 560^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.2$ の条件では直線的ではなく分岐などを含んだ構造であった。さらに、Fig. 12(a)に示したFig. 10(c)の拡大像より、柱状構造に見えた結晶粒の境界にはアモルファス相が形成されていた。Fig. 12(a)を拡大したものをFig. 12(b)に示すが、結晶粒であると思われた柱状構

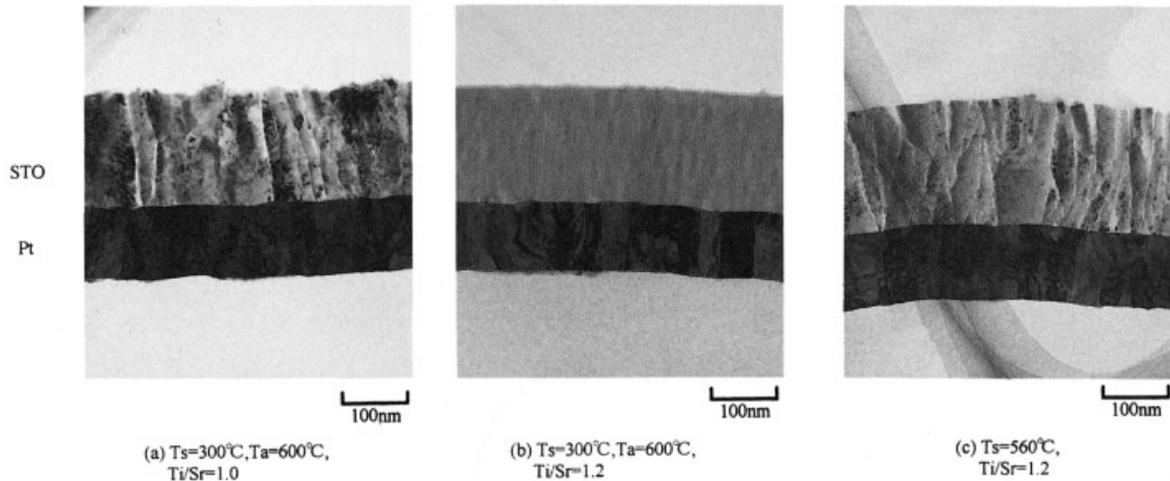


Fig. 10 Cross sectional TEM view of STO films.

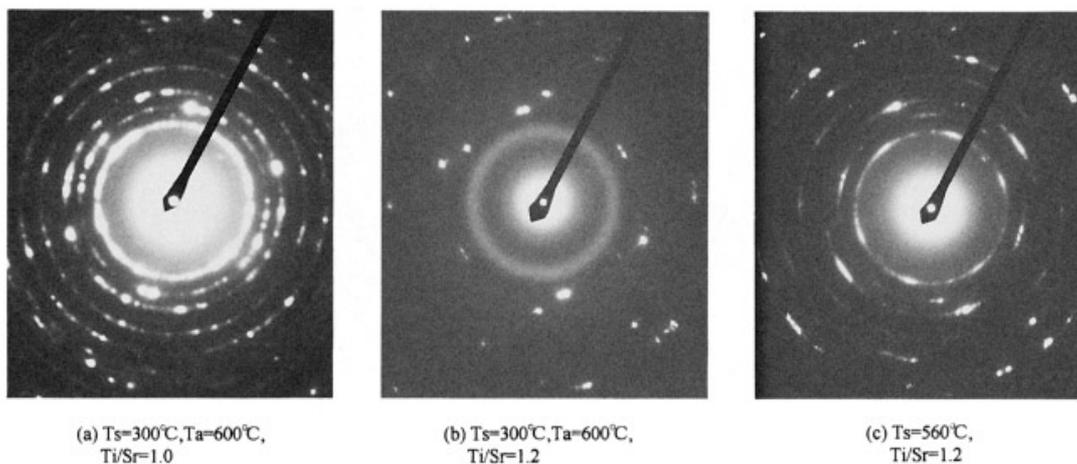


Fig. 11 TED patterns of STO films.

造の内部は小さな結晶粒の集合体であり，しかもランダムにアモルファス相が存在していた。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.0$ の条件では，結晶粒の境界ではこのようなアモルファス相は形成されておらず，このような構造上の違いによって耐压特性の相違が生じていると考えられる。

また，同じTi過剰条件であっても $T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ではアモルファス状の膜であったのに対して， $T_s = 560^\circ\text{C}$ ではアモルファス相は含むものの多結晶膜となった理由については次のように考えた。前者はアモルファス状態から熱エネルギーを与えることで結晶化させる方法であり，ストイキオメトリ組成からはずれた状態では結晶化の活性化エネルギーが高くなるために，アニール温度が 600°C ではこの活性化エネルギーを超えることができず結晶化せずアモルファス状の膜になると考えられるのに対して，後者では結晶化は表面への原子の吸着・拡散・再構成を介して起こっており，表面への到達原子はすでに運動エネルギーを持っているためにストイキオメトリ組成からはずれた状態でも 560°C の基板温度において結晶化して多結晶膜になることができると考えられる。また，STOのストイキオメトリからはずれた余剰元素は集まってアモルファス相を形成すると考えられることから， $T_s = 560^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.2$ の条件で見られたアモルファス相は主に過剰酸化チタンが集まって形成されていると考えられる。

3.3 絶縁耐压特性と組成・膜構造との関係

3.1節および3.2節の結果から成膜条件によって電気的特性が変化すると同時に，その膜構造も変化していることが確認された。膜構造が変化すると電気的特性も変化することについては一般に確認されており^{13, 15)}，組成・結晶欠陥等とともに絶縁性を決定づける要因の一つとして考えられている。

Fig. 2に示したように $T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.0$ の条件で作製したSTO薄膜の絶縁耐压特性は顕著な膜厚依存性を示した。この時の膜構造は膜厚が200nmの場合はFig. 10(a)に示すように柱状構造であるのに対して，膜厚が100nmの場合には小さな粒が集合した粒状構造であった。この事例は一般にも確認されており，膜が柱状構造である場合には絶縁耐压は低くなり，逆に粒状構造であれば絶縁耐压は高くなると考えられている¹⁵⁾。我々の実験においても，膜厚が200nmの場合には柱状構造で絶縁耐压は低く，膜厚が100nmの場合には粒状構造であり絶縁耐压は高いという結果であったので，一般に報告されている傾向と同様の結果であった。

$T_s = 300^\circ\text{C}$ ・ $T_a = 600^\circ\text{C}$ ・ $\text{Ti}/\text{Sr} = 1.2$ と熱処理条件は変えずにTi過剰条件にした場合，膜はアモルファス状に変化した。この時，絶縁耐压は高かったものの比誘電率は結晶化している試料に比べて大幅に低下した。すなわち，膜のアモルファス化

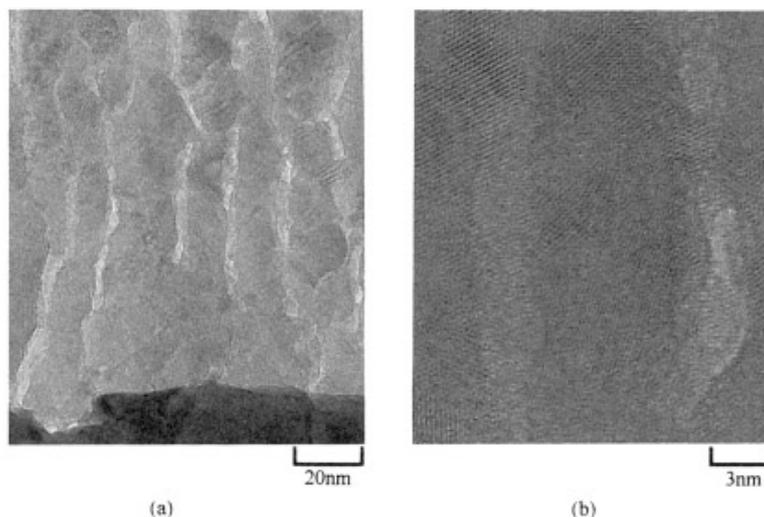


Fig. 12 Enlargements of Fig. 10(c)

は絶縁耐圧には有効であるものの、比誘電率にはマイナスに作用した。また、このようなアモルファス状の膜は結晶構造の影響を受けないので、絶縁耐圧の膜厚依存性はほとんど示さなかった。

これに対して $T_s = 560^\circ\text{C} \cdot \text{Ti/Sr} = 1.2$ の条件で作製したSTO薄膜はFig. 10(c)およびFig. 12(a), (b)に示すように、境界にアモルファス相が存在する柱状構造をしており、内部は小さな結晶粒の集合体で、しかもランダムにアモルファス相が存在している構造であった。この膜が高絶縁耐圧かつ高誘電率である原因は結晶相とアモルファス相の混在にあると考えた。すなわち、 $T_s = 300^\circ\text{C} \cdot T_a = 600^\circ\text{C} \cdot \text{Ti/Sr} = 1.0$ および $T_s = 300^\circ\text{C} \cdot T_a = 600^\circ\text{C} \cdot \text{Ti/Sr} = 1.2$ の結果から高絶縁耐圧化にはアモルファス化が有効であり、高誘電率化には結晶化が必要であることがわかっており、 $T_s = 560^\circ\text{C} \cdot \text{Ti/Sr} = 1.2$ の場合では境界や内部に存在するアモルファス相によって高絶縁耐圧化が達成され、膜の大部分を占める結晶相により高誘電率化が達成されているために、高絶縁耐圧化・高誘電率化の双方ともに達成可能であると考えられる。

4. まとめ

STO薄膜の自動車用IC、特にEMC対策用オンチップキャパシタへの適用の可能性について検討を行った。適用のための条件として高絶縁耐圧化・高誘電率化・周波数特性の均一化が必要であり、基板温度・組成をパラメータとして成膜条件の検討を行った。その結果、Ti/Sr比をTi過剰条件とし、基板温度を 560°C の高温にすることで約 2MV/cm の高い絶縁耐圧かつ約140の高い比誘電率を有するSTO薄膜が得られた。この時の性能指数の値は SiO_2 の7倍もの値であり、例えばこの膜をオンチップキャパシタへ適用した場合に必要な面積は SiO_2 の $1/7$ ですむことになり、オンチップキャパシタの小型化に対して有効である。また、この条件では絶縁耐圧の膜厚による低下は見られず、耐圧として高い電圧が要求される用途に対しても膜厚を適当に選ぶことによって適用可能であると考えられる。このSTO薄膜について周波数特性を評価した結果 2GHz まで比誘電率の低下はほとんど見られず、自動車用ICで問題となっている

周波数帯域ではほぼ均一な比誘電率が得られた。すなわち、上記条件で作製したSTO薄膜は高絶縁耐圧、高誘電率かつ均一な周波数特性であり、自動車用ICのEMC対策用オンチップキャパシタとして適用する場合に要求される条件を満たしている。

得られたSTO薄膜の構造を観察した結果、境界にアモルファス相が存在する柱状構造をしており、内部は小さな結晶粒の集合体で、しかもランダムにアモルファス相が存在している構造であった。このような膜構造と電気的特性との相関を検討した結果、境界や内部に存在するアモルファス相によって高絶縁耐圧化が達成され、膜の大部分を占める結晶相により高誘電率化が達成されているために、高絶縁耐圧化・高誘電率化の双方ともに達成可能であると考えた。

謝辞

当所デバイス部の服部佳晋氏、只野博氏には高周波特性測定において協力して頂き、EMC対策技術について討論して頂いた。また、当所分析・計測部の佐藤敏一氏、鈴木教友氏には断面TEM観察において協力して頂いた。

参 考 文 献

- 1) Yamamichi, S., Sakuma, T., Takamura, K. and Miyasaka, Y. : Jpn. J. Appl. Phys., 30-9B(1991), 2193
- 2) Miyasaka, Y. and Matsubara, S. : Proc. 7th IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics, Urbana-Champaign, (1991), P.121
- 3) Kashiwara, K., Ito, H., Tsukamoto, K. and Akasaka, Y. : Ext. Abstr. 1991 Int. Conf. Solid State Devices and Materials, (1991), 192
- 4) Linz, J. A. : Phys. Rev., 91(1953), 753
- 5) 上田大助 : Nikkei Microdevices, 3月号(1993), 82
- 6) Pennebaker, W. B. : IBM J. Res. & Develop., 13(1969), 686
- 7) Pinnizzotto, R. F., Jacobs, E. G., Yang, H., Summerfelt, S. R. and Gnade, B. E. : Proc. Mater. Res. Soc. Symp., Vol.243(1991), 267
- 8) Feil, W. A., Wessels, B. W., Tonge, L. M. and Marks, T. J. : J. Appl. Phys., 67(1990), 3858
- 9) Chen, K. Y., Lee, L. L. and Tsai, D. S. : J. Mater. Sci. Lett., 10(1991), 1000
- 10) Nishikawa, K., Kusumi, Y., Oomori, T., Hanazaki, M. and Namba, K. : Jpn. J. Appl. Phys., 31-12B(1993), 6102
- 11) 伊藤寿, 山本芳枝, 阿部和秀 : 特開平7-57967

- 12) Shinriki, H. and Nakata, M. : IEEE Trns. Electron Devices, ED-38(1991), 455
- 13) Bhattacharya, P., Komeda, T., Park, K. and Nishioka, Y. : Ext. Abstr. The 41st Spring Meeting, (1994), 405, 29a-ME-6
- 14) Otani, S., Kimura, M. and Sasaki, N. : Appl. Phys. Lett., 63-14(1993), 1889
- 15) Horikawa, T., Mikami, N., Mikata, T., Tanimura, J., Kataoka, M., Sato, K. and Nunoshita, N. : Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993), 4126

著者紹介



明渡邦夫 Kunio Akedo

生年：1968年。

所属：特別研究室。

分野：撰択膜成長に関する研究。

学会等：応用物理学会会員。



藤川久喜 Hisayoshi Fujikawa

生年：1963年。

所属：特別研究室。

分野：有機EL素子に関する研究。

学会等：応用物理学会会員。



時任静士 Shizuo Tokito

生年：1958年。

所属：特別研究室。

分野：有機薄膜及び有機無機複合薄膜の光・電子機能に関する研究。

学会等：応用物理学会会員。

工学博士。



多賀康訓 Yasunori Taga

生年：1944年。

所属：特別研究室。

分野：薄膜・表面界面物性研究。機能薄膜の開発と応用。

学会等：電気学会，表面技術協会，Am.

Vacuum Soc，IEEE，Mater. Res.

Soc.会員。

工学博士。