

## 学位論文内容の要旨

これまで世界の先端産業の振興と発展の多くは、薄膜材料の進歩によって担われてきた。そのような材料の例として、半導体メモリ素子である DRAM や FeRAM のキャパシタ電極材料として、或いは巨大磁気抵抗 (GMR) 素子の非磁性層を始め、この他にも広範な応用分野を有する重要材料として、Pt や Ru 及び Ir、並びにその導電性酸化物の  $\text{RuO}_2$  や  $\text{IrO}_2$  などの白金族系薄膜材料が挙げられる。

そこで本研究では、各種先端デバイスの下地層として適用されている白金族系薄膜のうち、これまで成膜例の無かった導電性  $\text{RhO}_2$  薄膜や、電子材料として活用例が無い Rh 薄膜に着目し、その最適成膜条件の検討と物性評価を通じて、白金族系薄膜を利用する際における個別の長短を判断する知見を得ると共に、白金族系薄膜に新規機能性を付与することを目指して、Rh 系薄膜の配向性と表面形態を制御する技術の開発を目的とした。

まず  $\text{RhO}_2$  薄膜について、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上で反応性スパッタリング法と酸素中熱処理を組み併せることによって、最適作製条件の検討を行った。その結果、 $\text{O}_2=100\%$ 、ガス圧力 5mTorr、RF パワー 15W、基板温度 R. T. の最適スパッタリング条件下では、十分に酸化された Rh ターゲット表面から Rh 酸化物がスパッタされると共に、プラズマ中には O 原子や  $\text{O}_2^+$  イオンなどの活性酸素が多く存在し、膜の酸化が更に進行するため、ほぼ化学量論比の  $\text{RhO}_2$  薄膜が得られた。また、この  $\text{RhO}_2$  薄膜に 1 気圧酸素中で  $600\sim 700^\circ\text{C}$  の熱処理を施すと、膜の結晶性は著しく改善され、バルク  $\text{RhO}_2$  と同等に低抵抗で、表面形態は平坦な応用価値の高い化学量論比の  $\text{RhO}_2$  薄膜が作製できた。

次に、超高真空スパッタリング系を用い、応用面における下地層への要求性能である、高配向、高平坦、低抵抗な薄膜性能を同時に満たす Rh 薄膜を得るための、Rh 薄膜の配向性や表面形態を制御する方策を検討した。その結果、無配向の  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に、高基板温度、低堆積速度でスパッタすると、Rh (111) の最密面が単配向成長し、高配向で低抵抗な Rh 薄膜が得られた。

次に、単結晶基板を用いて、エピタキシャル薄膜結晶成長技術を活用し、成膜パラメーターを最適化すれば、従来よりもかなり低温の成膜プロセスにおいて、(001)Rh/(001)MgO のヘテロエピタキシャル成長が可能となり、目標の薄膜性能を同時に満足する Rh 薄膜が得られることを実証した。

さらに、堆積速度と基板温度の成膜条件を高度に制御すれば、A 面サファイア基板上において、目標の薄膜性能を同時に満足する、エピタキシャル (001)Rh と (111)Rh 薄膜の配向制御が可能となることを実証した。

以上の知見は、実際的で応用的に極めて高い価値があるばかりでなく、材料科学的には初めて得られた知見であり、学術的価値も高いと評価できる。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、半導体メモリ素子であるDRAMやFeRAMのキャパシタ電極材料として、あるいは磁気記録読み取り用巨大磁気抵抗効果素子などに応用できる白金族系材料の候補の一つとしてRh系膜に着目し、 $\text{RhO}_2$ 薄膜の作製とRh薄膜のエピタキシャル成長の実現を目的としている。

まず、導電性酸化物である $\text{RhO}_2$ については、これまで薄膜化の報告が無く作製の難しい材料であったが、本論文では反応性スパッタリングと熱処理の条件を詳細に検討し、低堆積速度とプラズマ中の活性酸素濃度を高くすることで化学量論比に近い組成の薄膜を堆積させた後、1気圧酸素雰囲気中で600～700℃の熱処理を加えることで、抵抗率 $80\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ とバルク $\text{RhO}_2$ と同程度に低抵抗な $\text{RhO}_2$ 薄膜の作製に成功した。

次にRh薄膜については、高配向、高平坦、低抵抗三要素を同時に満たす高品質薄膜を実現するため、単結晶 $\text{MgO}$ およびサファイア基板上でエピタキシャル成長を試みた。その結果、(001) $\text{MgO}$ 基板上では(001)Rh膜が、A面サファイア基板上では(001)Rhと(111)Rh膜をエピタキシャル成長させ得、且つA面サファイア基板上でのRh膜のエピタキシャル配向は堆積速度と基板温度の調整によって意図的に制御可能なことを初めて明らかにした。

この論文により得られた新たな知見は、薄膜作製技術として工学上で重要であるだけでなく、材料科学の学術面からも高い価値を有するものであり、本論文は本学大学院博士後期課程の博士論文としての十分価値があると認められる。