

土井英和 太田哲也 大島治彦 金谷 充 小林 格
満武 洋 山谷直史

1. 緒言

ペロブスカイト型の結晶構造をとる酸化物誘電体薄膜の ULSI への応用は、高誘電率膜としての DRAM セルのキャパシタとしての利用と、強誘電体膜としての自発分極反転を利用する不揮発性メモリ (NVFRAM) の実現の 2 つに大別される。256 Mビット以降の DRAM 用キャパシタには、STO (SrTiO_3) とか BSTO ($(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$) などの高誘電率膜の利用が確実視され、また、低電圧駆動、高速動作を特徴とする NVFRAM には、PZT ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) や SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) などの強誘電体薄膜を最有力候補として応用する動きが活発となっている。

本研究は NVFRAM 応用を目指した強誘電体 PZT 薄膜キャパシタ用導電性酸化物電極材料使用の強誘電特性とくに疲労特性への影響解明を目的としている。PZT 薄膜キャパシタの電極材料に近年大きな関心が注がれている。PZT 薄膜が不揮発性メモリとして使えるようになるには、十年以上継続使用できるような 10^{15} 回以上の分極反転に耐える耐膜疲労特性が要求される。従来、電極材料に主に Pt が使用されてきたが、その際、分極反転回数が $10^6 - 10^7$ を越える辺りから残留分極値 P_r の低下が顕著になる (膜疲労が進行する) という問題点があった。この分極反転疲労は NVFRAM 実用化を前にして克服すべき大きな問題点であった。

最近になって、 RuO_2 、 IrO_2 、 $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ とか、 LaNiO_3 などの金属酸化物電極を使用すると膜疲労が少なくなるという研究論文が数多く発表されるようになった。膜疲労の原因については諸説あり未だ完全に明らかになったとは言えないが、高温での成膜中に起こる原子拡散に起因する点欠陥 (O とか Pb などの空孔など) の挙動と関係が深いと言われる。

上記金属酸化物は電極として必要な十分な導電性をもっている上に、重要な点として、拡散バリアとしての役割を果たすことが明らかになった。これらの研究によって NVFRAM 実現に一段と明るい見通しがでてきたといえるが、検討を要する点がまだまだ多いように思われる。例えば RuO_2 電極上に PZT を成膜すると、電極上のペロブスカイト PZT 相核生成が Pt 電極上の場合のように均一に起こりにくく、その結果、PZT 膜としての均質性とか緻密性に劣り、導電性のあるパイロクロア相がペロブスカイト相間に介在して存在するため、PZT キャパシタのリーク電流密度の増大を招きやすい。^{1,2}

本研究で我々は新しい試みとして、上記金属酸化物電極、とくに RuO_2 、 IrO_2 を、従来使用されてきた Pt と複合化することにより、両者の電極としての長所を兼備させることを狙い、開発研究を行なってきた一応の成果が得られた。以下でその概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 下部電極形成

本実験では、熱酸化した Si 単結晶ウエハの表面に、Ti を 50nm、Pt を 200nm の厚みにスパッタ法で蒸着した基板 (NEC 社よりの提供による) を使用した (ここで Ti 層は Pt 膜の

剥離を防ぐ糊の役割をさせるために挿入)。この基板上面に 3SU-500LP マグネトロンスパッタ装置を用いて、Pt と RuOx あるいは IrOx の複合電極を形成した。スパッタ用のターゲットとして、直径 2 インチの Pt、Ru、Ir の金属円盤を用いた。基板とターゲット間の距離は約 7cm であり、基板はスパッター中は一定速度で回転させる。以下の手順によりスパッタリングを実施した。まず高真空 (1×10^{-6} torr 以下) にしたチャンバ内に Ar ガス、O₂ ガスをそれぞれ 12 および 3 sccm 導入し、圧力を 5mTorr にキープし、2 個のターゲット (Pt、Ru あるいは Ir) を所定の出力レベル (Pt は 350w, Ru あるいは Ir は 85w) に設定して 3 - 6 分間同時スパッター (反応性スパッタリング) をさせる。これにより (Pt+RuOx) あるいは (Pt+IrOx) の複合電極が形成される。スパッター中の基板温度は室温ないし 500°C である。

2.2 PZT 薄膜形成

PZT 薄膜は化学的成膜法であるゾルゲル法により形成した。ゾルゲル法には、複数成分元素を含む複合アルコキシド溶液の加水分解、重縮合、粘度調整を経て得られる前駆体 (プリカーサ) と呼ばれる、ポリマー状ゲル溶液を原料として用いる (本実験に用いたプリカーサは三菱マテリアル社より提供)。このプリカーサを高速回転 (1000rpm/3s+5000rpm/10s) している基板の上に滴下し、その後に加熱により水分や溶媒を除去する (それぞれの加熱条件は 150°C/10min, 400°C/15min)。この操作を 5 回繰り返して所望の厚みの塗布膜を得 (このような塗布膜作成法を通常スピニング法と呼ぶ)、最後に RTA (Rapid Thermal Annealing) と呼ばれる急速赤外線加熱の電気炉を用いて高温 (600-750°C) 短時間 (1-3min) 加熱して、PZT 塗布膜をペロブスカイト型酸化物薄膜に結晶化させる。

前記プリカーサは最終的に得られる PZT 膜の成分元素組成が Pb:Zr:Ti = 100:52:48 となるよう、溶液の状態では Pb:Zr:Ti=110:52:48 に調整してある。溶液中には、後の熱処理中に Pb が PbO のかたちで蒸発して飛散する分として、Pb 成分を 10% 余分に入れておいてある。

2.3 上部電極形成

下部電極同様の成分組成をもつ円形状の上部電極膜を、PZT 膜上に島状に配列されるよう、メタルマスクを用いてスパッター蒸着した。得られた電極サイズの面積は、約 $1 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ である。スパッタリング条件は下部電極形成の場合とほぼ同様である。

2.4 特性評価

下部電極膜および PZT 膜作成後、XRD 法により膜の結晶構造および結晶配向性を調べた。さらに SEM により膜表面および断面の形態観察を行った。なお、下部電極膜作成後低抵抗率計 (ロレスター SP、三菱化学製) により電極の導電率を測定した。PZT 膜の強誘電特性の測定には、Radiant Technologies 社の RT6000S 強誘電体テスターを用いた。すなわち、まず D-E ヒステリシス曲線より残留分極 Pr および抗電界 Ec を求め、つぎに印加電圧 5V、周波数 50kHz の方形波を用いて分極反転 (スイッチング) 回数の増加に伴う残留分極値の減少 (すなわち疲労の進行) を観測した。

3. 実験結果および考察

PZT 膜の強誘電特性と電極材料との関連性を調べるために、実験に供した PZT 膜の組成として従来よく研究されてきた、 $\text{Pb}_{1.0}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_{3.0}$ を選び、この PZT 膜と組み合わせる電極膜の構成を種々に変化させて、強誘電特性の検討を行った。

予備実験として、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に直接、複合電極(Pt+MO_x、ここでMは Ru あるいは Ir を意味する)を形成する場合と、電極と基板の間に M メタルの中間層を介在させる場合の二通りについて検討した。その結果、後者の方が概して好結果を示したので、以下では、この場合に絞って実験結果を述べることにする。

数多くの実験例の中から、比較的好結果が得られた代表的な例のみ選び出して、PZT 膜特性と電極材料との関連を示したのが表 1 である。PZT 膜の厚みは 200nm と一定にしてある。電極の厚みについてはマグネトロンスパッタリング条件(主にスパッタリングパワーと時間)により決まるが、本実験では統一されていない。

誘電特性の説明に入る前に電極および強誘電膜(PZT)の XRD パターンの例を図 1、2 に示す。図 1 は(Pt+RuO_x)系電極を用いた場合である。特徴的な点は、まず中間層である Ru の(002)のかなり強いピークが認められることである。RuO₂(200)ピークは Pt(111)ピークと重なって見分けがつかない。PZT 膜については(111)と(101)ピークが認められるがあまり顕著なものではない。つぎに図 2 を眺めてみよう。これは(Pt+IrO_x)系電極を用いた場合であるが、ここでも IrO₂(200)ピークは Pt(111)ピークと重なっている。PZT 膜については、(111)ピークの存在は明瞭ではなく、(101)ピークの方がより顕著に認められる。

図 3、4 にはこの二種類の電極を用いた場合のヒステレシス曲線が示してある。図 3 では疲労テスト前後のヒステレシス曲線が重ねてプロットしてある。いずれの場合も駆動電圧は 5V である。図 5、6 には、前記(Pt+RuO_x)系および(Pt+IrO_x)系電極を用いたそれぞれの場合についての、疲労測定の結果が示してある。図 5 から、(Pt+RuO_x)系については、スパッタリングの際の O₂ ガスの濃度比($\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{C}_m)$)が大きくなりすぎると、疲労がより顕著に進行することがわかる。

実験結果が要約されてある表 1 を眺めてみよう。Pt 電極を使用した場合に比べて確かに疲労寿命は格段に改善されていることが注目すべき第一の点である。第 2 の点は、一般に RuO₂ あるいは IrO₂ 電極上に PZT 膜を蒸着した場合に比較して、残留分極 Pr が大きいことで、Pt 電極上に蒸着した場合にほぼ匹敵する。これらの結果は明らかに Pt 上でのペロブスカイト相の核生成の容易さの特徴が(Pt+MO_x)系電極においても実現されていることによると解釈され、Pt と導電性酸化物 MO_x を、複合して用いたことによる相乗効果が発揮され、当初の我々の狙いがほぼ間違っていなかったことをしめしているように思われる。

文献

1. N.H.Al-Shareef et al : Ferroelectrics, 152, 85 (1994)
2. H.N.Al-Shareef et al. : Appl. Phys. Lett. 66(2), 239 (1995)

表 1 PZT 膜特性と電極材料の関連

系	No	下部電極					PZT O ₂ anneal 条件		電気特性			
		構成	厚み	スパッタ温度	ポスト O ₂ anneal	抵抗率	温度	時間	Pr $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Ec kV/cm	N=10°での残留分極 %	dPr $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Ru	5	Pt+Ru+RuOx	300nm	} 500°C		4.3 $\mu\Omega/\text{cm}$	700°C	2min	24	53	75	21
		Ru	100									
	12	Pt+Ru+RuOx	100	} 500		4.3	700	3	22	50	95	18
		Pt+Ru Pt+Ru+RuOx	100 200									
Ir	14	Pt+Ru+RuOx	100	} 500		4.3	700	3	10	45	48	4
		Pt+Ru Pt+Ru+RuOx	300 200									
	9	Pt+IrOx	600	} RT	400	4.3	750	3	23	48	92	23
		Ir	200									
16	Pt+IrOx	500	} RT	400	4.3	650	30	9.5	38	90	11	
		Ir										300

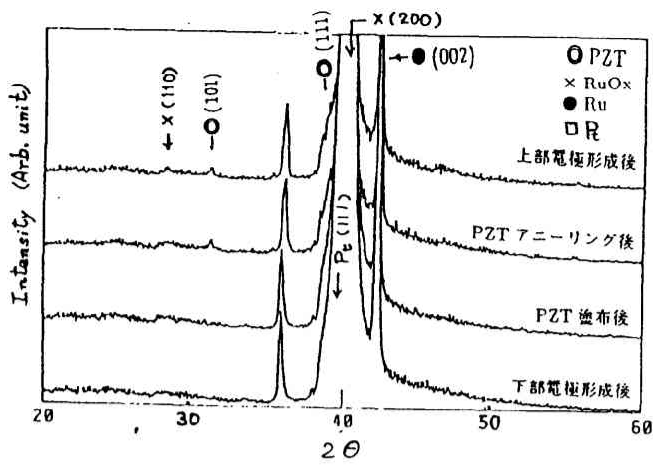


図1 (Pt+RuOx)系電極を用いた場合のPZT膜のXRDパターン。試料No: Ru系12 (表1参照)。

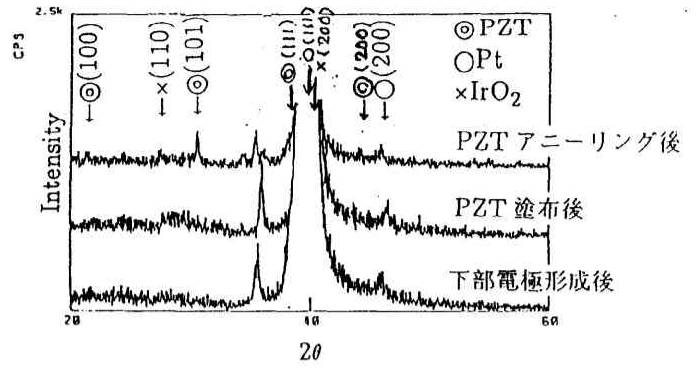


図2 (Pt+IrOx)系電極を用いた場合のPZT膜のXRDパターン。試料No: Ir系9 (表1参照)。

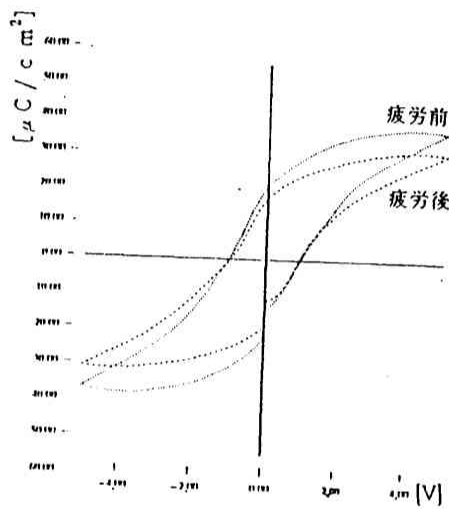


図3 (Pt+RuOx)系電極を用いた場合のPZT膜のD-Eヒステリシス曲線。試料Noは図1と同様。

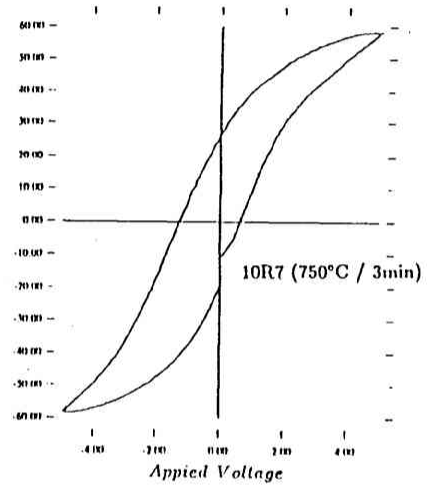


図4 (Pt+IrOx)系電極を用いた場合のPZT膜のD-Eヒステリシス曲線。試料Noは図2と同様。

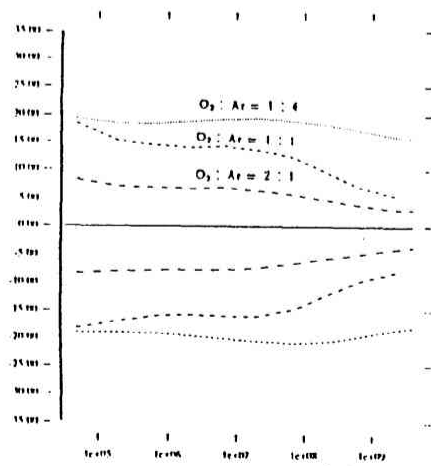


図5 (Pt+RuOx)系電極を用いた場合のPZT膜の疲労特性曲線。試料Noは図1と同様。

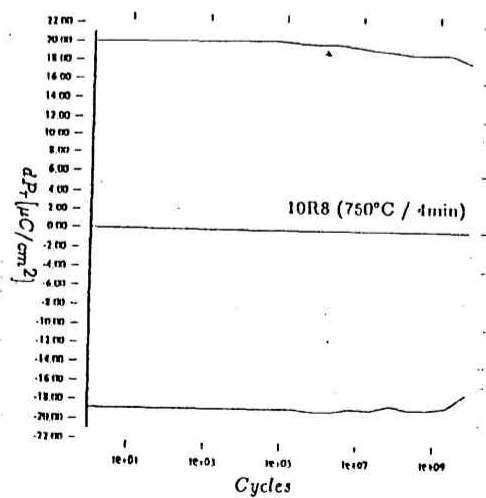


図6 (Pt+IrOx)系電極を用いた場合のPZT膜の疲労特性曲線。試料Noは図2と同様。