

環境にやさしい有機材料設計のための劣化の制御に関する研究

F-3. LSCO/PZT(40/60)/RuO₂ キャパシタの強誘電特性

Ferroelectric Properties of LSCO/PZT(40/60)/RuO₂ Capacitors

土井研究室 阿藤寛和(35501) 土井英和

1. 緒言

ペロブスカイト型強誘電体キャパシタ成膜時に、RuO₂ 電極層が拡散バリアとして有効に働く点に注目した研究は多いが、RuO₂ を PZT キャパシタ電極として使用する場合、次のような問題点が指摘されている。(イ) 成膜時に PZT/RuO₂ 界面近傍にハイクワ相を含む第二相が形成され、PZT キャパシタのリーク電流が増加する^{(1),(2)}、(ロ) RuO₂/PZT/RuO₂ キャパシタの疲労曲線の特徴として、分極反転回数の増加に伴う $dP(=P^* - P^{\wedge})$ の低下率は、PZT 膜中の Zr/Ti 比率の低下と共に顕著に増加する⁽³⁾。我々は昨年春、上部電極として RuO₂ ではなく LSCO を用いた LSCO/PZT(40/60)/RuO₂ キャパシタは、低電圧振幅(2V)を用いた疲労試験でも、 dP が $>10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きく、 10^{10} 回の分極反転後もその低下率が 20%程度と小さく、リーク電流もまた小さいこと、さらに TEM 観察により PZT/RuO₂ 界面に第二相などは形成されていないことを報告した⁽⁴⁾。今回我々は、前報で検討不十分であった、PZT キャパシタの強誘電特性に及ぼす下部電極バットリング成膜後のポストアニールの雰囲気の影響について詳細に研究したので、その結果の要点を以下で述べる。

2. 実験条件

PZT キャパシタの上部、下部電極の成膜法として、前回同様、室温でのマグネシウムバットリング、結晶化のためのポストアニールという方式を用いた。まず O₂/Ar=4/6 の混合ガス雰囲気中でのスパッタリングにより RuO₂ 膜(非晶質)を SiO₂/Si(100)基板上に形成し、結晶化アニールを雰囲気(Ar, O₂)とか温度(650-850°C)を変えて行い、続いて150nmの厚みのPZT(40/60)膜をゾルゲル法で形成した。さらにその上に $1 \times 10^3 \text{cm}^2$ の面積のドット状の上部電極を室温マグネシウムバットリングにより形成し 600°C/2min の結晶化アニールを O₂ 中でおこなった。PZT キャパシタの結晶構造、結晶配向性は XRD により、またその表面形態は AFM により調べた。強誘電特性の測定には強誘電テスター(RT6000S)を用いた。疲労測定の周波数は 100kHz であり、電圧振幅は 2 ないし 2.5V であった。

3. 実験結果と結果

RuO₂ を下部電極として用いる場合、導電性が良いことが期待される。RuO₂ 膜の抵抗率のアニール温度による変化を検討した結果、600-800°C の範囲で、いずれのアニール雰囲気の場合でも抵抗率は温度の増加と共に $70-32\mu\text{cm}$ と減少した。下部電極上に形成する PZT 膜は、650°C でペロブスカイト型構造への結晶化を完了し、それ以上アニール温度を増加させても、XRD パターン形状の変化は僅かであった。そこで、PZT 結晶化アニール温度を 700°C/2min と一定にし、PZT 膜の結晶成長、結晶配向性と下部電極のポストアニール条件との関連性を検討した。下部電極アニール雰囲気が Ar と O₂ とでは、PZT 膜の結晶配向性のアニール温度依存性にかかなり大きな相違がみられる。Ar アニールの場合には、650, 700°C では (100) が優先配向で、(110) 配向が微弱であるがそれに続く。しかし、750°C 以上では逆に (110) 配向が強さを増し、優先配向の順位が逆転する。これにたいし、O₂ アニールの場合には優先配向はすでに 650°C で (110)、(100) の順であり、この傾向は温度が上昇しても変わらない。

図1はPt/LSCO/PZT//RuO₂ キャパシタのヒステリシスループから求めた残留分極(Pr)の駆動電圧依存性を示す。残留分極の飽和性は良好とは言えない。下部電極アニール雰囲気ArとO₂では飽和性にあまり差はない。図2は下部電極アニールの雰囲気、温度の違いによるPZTキャパシタの分極疲労曲線の変化を示す。ここでは、分極反転回数が10¹⁰回までは、dPが >10 μ C/cm² の値となるように駆動電圧を選んだ(ArとO₂アニールの場合の疲労測定の際の駆動電圧はそれぞれ2, 2.5V)。疲労曲線の形には大きな変化は見られない。興味深い点は、分極疲労曲線の下部電極アニール温度依存性である。O₂アニールの場合、700-800°Cの間では低温アニールの方が分極値は大きい。ところがArアニールの場合、逆の傾向を示す。これはPZT膜の配向性と関係があるのかもしれない。図3はリーク電流測定結果である。リーク電流は比較的小さく、下部電極アニール温度、雰囲気の影響はあまりなかった。

結論として、下部電極スパッタ成膜の際のポストアニールの雰囲気、PZT(40/60)膜の強誘電特性への影響は、ArとO₂で本質的な差はなかった。今まで得られた結果から、LSCO/PZT(40/60)/RuO₂キャパシタは、一般に望まれている低駆動電圧化、高dP化FRAMの実現という観点からみて有望であると思う。今後の課題は飽和性の改善であろう。

参考文献

- (1) H.N.Al-shareef, K.R.Bellur, O.Auciello, and A.I.Kingon, Thin Soli Films 2 (1996)
- (2) I.Chung, J.K.Lee, C.J.Kim, and C.W.Chung, Integr.Ferroelectrics 13, 97 (1996)
- (3) H.N.Al-shareef, B.A.Tuttle, W.L.Warren, T.J.Headey, D.Dimon, J.A.Voigt and R.D.Nashby, J.Appl.Phys.,79,1013(1996)
- (4) 土井,小木,第45回春季応物講演会予稿集 No2,560 (1998)

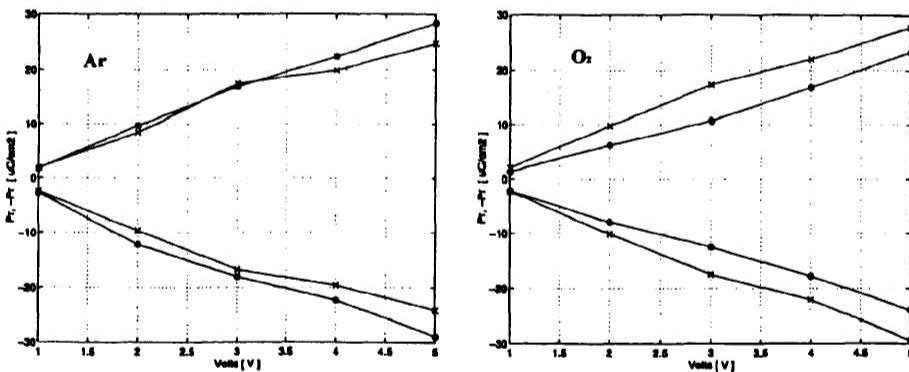


図1 LSCO/PZT(40/60)//RuO₂ キャパシタの残留分極(Pr)の飽和性に及ぼす、下部電極アニール雰囲気および温度の影響。アニール温度：-x-x-700°C、-o-o-800°C。

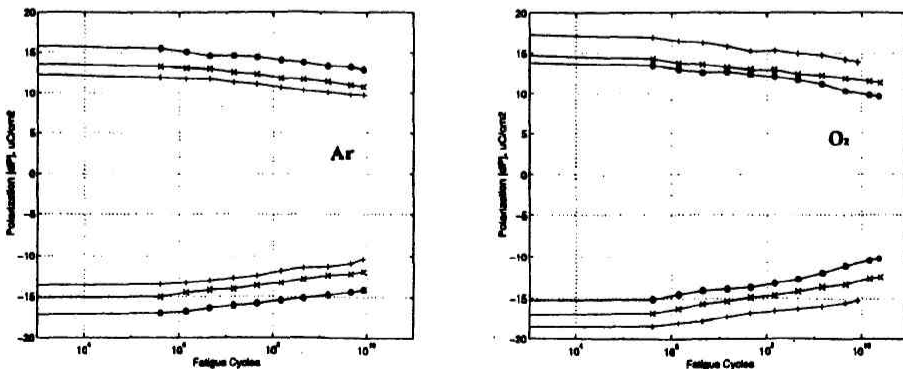


図2 LSCO/PZT(40/60)//RuO₂ キャパシタ の分極疲労特性に及ぼす、下部電極アニール雰囲気および温度の影響。アニール温度：-+-+650°C、-x-x-700°C、-o-o-800°C

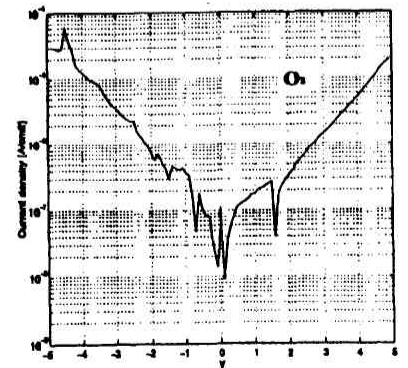
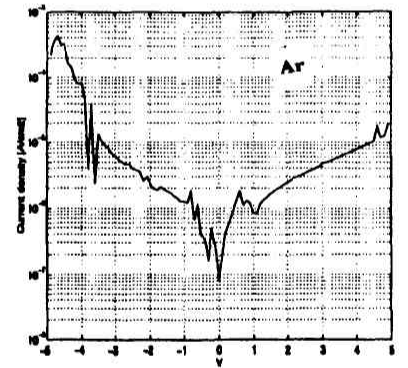


図3 LSCO/PZT(40/60)//RuO₂ キャパシタのリーク電流特性と下部電極アニール雰囲気との関係。アニール温度は800°C。