

F-3 Si基盤上に成膜したPZT系強誘電体キャパシタの電気特性に及ぼす
(Ti, Al)Nを含む電極構造の影響

情報科学科 土井英和、小川和則

1. 緒言

PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$; チタン酸ジルコン酸鉛)、などの強誘電体薄膜をキャパシタ材料として使用する、いわゆる強誘電体メモリ (FRAM) は、十分大きな自発分極を持ち、また印加する電界の正、負によって分極が自由に反転できるので、高速、不揮発、低電力、高集積性を兼備した究極のメモリとして期待され、各国が開発、商品化を進めている。その目標の1つはDRAM並の高速読み書き、 10^{12} 回以上書き換え可能な不揮発性RAM (NVFRAM) である。強誘電体材料の選定は強誘電体メモリの中で最も重要である。現在一般的に比較的膜特性が安定していて大きな残留分極が得られるPZTが1つの有力候補として注目され、活発に実用化研究が進められている。以前問題であったPZTキャパシタの分極疲労は、従来のPt電極を IrO_2 , SrRuO_3 (SRO), $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.0}\text{O}_3$ (LSCO) に置き換えることで抑制できることが分かった。高集積化を実現するためには、メモリセルの微細化が必須で、その目的の為に強誘電体キャパシタをSiプラグを介してトランジスタのソース直上に形成するスタック型セルが最近検討されるようになった。下部電極としてSi上に直接成膜する場合Siの酸化や電極との反応を防ぐためにバリアメタルを挿入し耐性を高める研究がされている。我々は、新しい試みとして、このバリアメタルに(Ti, Al)N及びRhを使用した下部電極構造を考え、この下部電極上に成膜したPZT系強誘電体薄膜の物性、電気特性に及ぼす下部電極の構成の影響について調べた。

2. 実験方法

Si (100) のウェハに、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、ArとOあるいはNを含む混合ガス雰囲気中650度、圧力20 m Torrの条件下で、下記の5種類の構成の多層構造をもった電極を成膜する。下部、上部電極の間に、PZT及びPNZT ($\text{Pb}_x(\text{Nb}_y\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) をゾルゲル法で成膜する。強誘電体の結晶化条件は、600度/20分(空气中)である。PZT膜中のZr/Tiの比率は(40/60) (30/70) (20/80)と変化させてある。

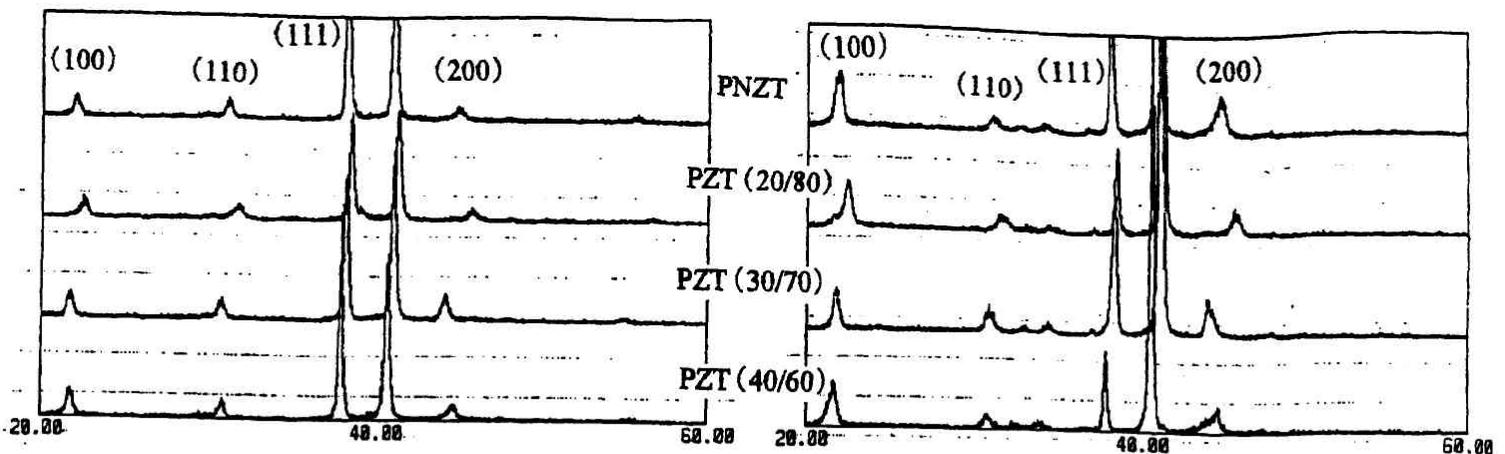
- ① Au/SRO//PZT (PNZT) //SRO/Rh/Si
- ② Au/LSCO//PZT (PNZT) //LSCO/Rh/Si
- ③ Ru/SRO//PZT (PNZT) //SRO/Rh/(Ti_{0.7}Al_{0.3})N/Rh/Si
- ④ Au/LSCO//PZT (PNZT) //LSCO/Rh/(Ti_{0.7}Al_{0.3})N/Rh/Si
- ⑤ Rh/SRO//PZT (PNZT) //SRO/(Ti_{0.7}Al_{0.3})N/Rh/Si

強誘電体及び電極の結晶構造、結晶の配向性はXRD (エックス線回折) により調べ、上記各5種類の強誘電体キャパシタの電気特性 (疲労特性、ヒステリシス特性) を強誘電体テスターRT66A、RT6000Sを用いて測定する。

3. 実験結果と考察

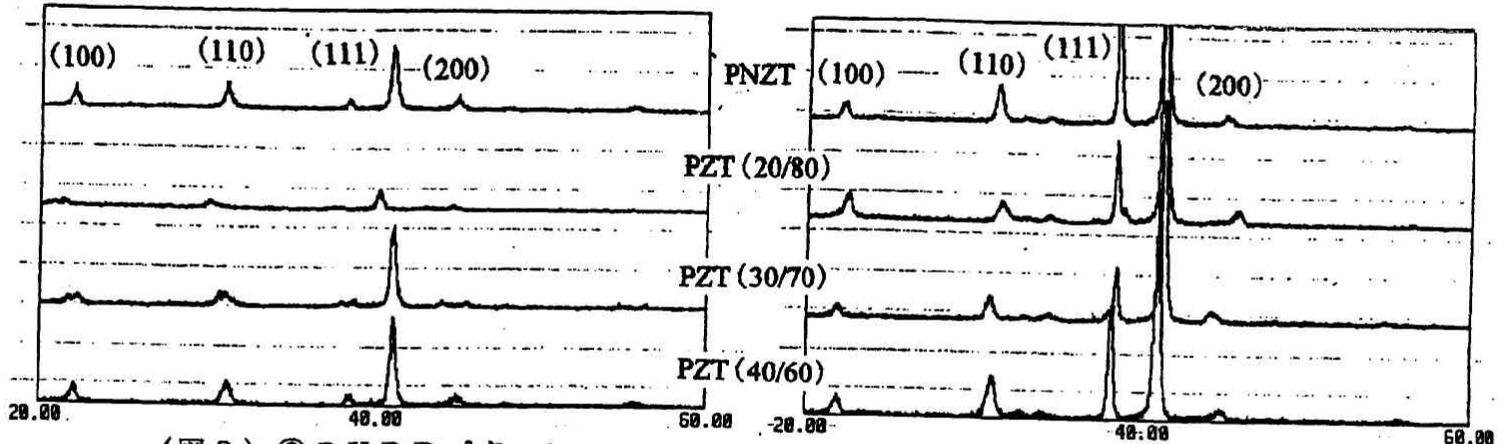
サンプル①、②の、XRD (図1、図2) は、(111) 優先配向を示しZr/Tiの比率を変えたり、Nbを少量添加してもこの傾向は変わらなかった。①のヒステリシス特性 (図5) については、その飽和性に注目すると、PNZTが良好で、PZT(40/60)はこれより劣っていた。さらに、疲労特性については、PZT(40/60)の場合 $\sim 10^8$ 回の分極反転からdpが著しく低下しているのに対し、PNZTの低下率ははるかに少ない (図6)。②の場合は、①に比べ、ヒステリシスの飽和性は一般的に悪いようである。次に③、④のXRD (図3、図4) の特徴を比較すると、③は結晶膜の配向性はランダムであり、④は(111)優先配向である。この二つは、ともに疲労特性 (図8) がPNZTの場合優れており 10^{10} 回以上の分極反転後もdpの低下率は小さい。これに対し、PZT(40/60)は、疲労はより顕著である。また、③のヒステリシスの飽和性 (図7) は、PNZTの場合 (図5) よりは良好である。⑤では、③と同様に結晶膜の配向性はランダムであるが、PZT(40/60)とPNZTでは、ともに、かなりの疲労を示しているがPNZTの方がやや低下率が小さい。

SiとRhの結晶格子の整合性は良好である (共に立方晶)。さらに(Ti, Al)N、SRO、LSCOなどは格子定数が比較的近く、従って格子の整合性が良い。よって耐酸化性に優れているRh、(Ti, Al)Nを含み、疲労抑制効果のあるSRO、LSCO、電極上に形成したPNZTキャパシタが優れた強誘電特性を示すことが予想されるが、本実験でその裏付けが得られた。



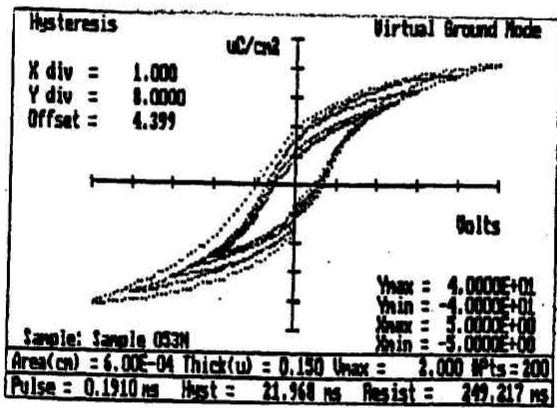
(図1) ①のXRDパターン

(図2) ②のXRDパターン

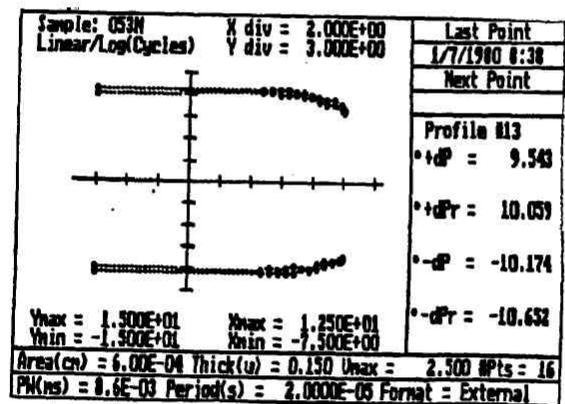


(図3) ③のXRDパターン

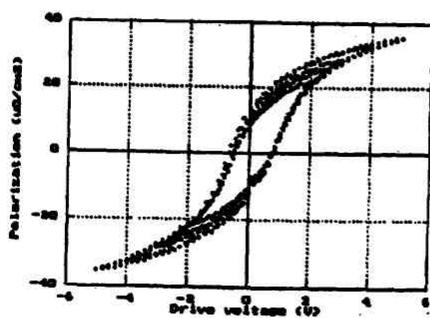
(図4) ④のXRDパターン



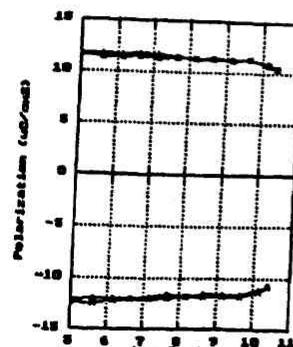
(図5) ①のPNZTのヒステレシス特性



(図6) ①のPNZTの疲労特性



(図7) ③のPNZTのヒステレシス特性



(図8) ③のPNZTの疲労特性