

## I-2. 高集積強誘電体メモリ FeRAM 実用化の鍵となる 強誘電体キャパシタ用積層電極構造の研究

川島亜由美 坂下美紀 土井英和

### 1 はじめに

強誘電体材料をメモリ素子の情報記憶に使う技術は、1980年代後半から米国のベンチャー会社を中心に開発が本格化し、その後各地で十年以上の長い開発努力の結果、ようやく実用化の段階に入ってきた。不揮発性のランダムアクセスメモリは長い間「夢のデバイス」として実現が望まれてきたが、PZT( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ )、SBT( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ )などの強誘電膜の分極現象を情報記憶に用いることにより、ようやくその夢が実現できる見通しがついてきた<sup>1-3)</sup>。

FeRAMの高集積化のためには、DRAM同様に1T1C型のメモリセル(記憶素子)を用いる必要がある。図1にDRAMの基本構成を示す。データを記憶するメモリセルはビット線とワード線の交点に位置し、1個のキャパシタ(Cs)と、それへ流れ込む電荷を制御するスイッチングトランジスタ(Tr)で構成される(図2)。このCsとして強誘電体キャパシタを用いたものがFeRAMである。PZT系強誘電体は図3に示すペロブスカイト型結晶構造で、外部から加える電界の向きによりZr/Ti原子が僅かに上方、あるいは下方に移動し、これにより分極電荷を生じる。この分極をデータの“0”と“1”に対応させて、記憶(メモリ)として応用する。図4に強誘電体の分極反転に伴うヒステレシス特性を示す。

さて、PZTを用いたFeRAMの直面している重要課題の一つは、分極反転を繰り返したときに起こる残留分極の低下(膜疲労)であるが、これについては電極材料を従来のPtからSRO( $\text{SrRuO}_3$ )などの導電性酸化物電極に置きかえることで解決のめどがついてきた<sup>3)</sup>。今一つの重要問題である集積度の向上には、図5に示すように平面(プレーナ)型から立体構造のスタック型への変更によるセルサイズの縮小が必要となる<sup>4)</sup>。そのため、Si(プラグ)上に直接電極を堆積しなければならない。ここで問題となるのは、Siと電極との反応とか、キャパシタ成膜時にPZTからの酸素の拡散によるSi表面酸化に起因するコンタクト抵抗の増加である。この問題の解決のために現在、酸素あるいはSiの拡散を阻止するバリアメタルの研究が内外で盛んである<sup>4)</sup>。

本研究でバリア性に富んだ、LaBe、(Ti,Al)N、Ta<sub>2</sub>N、HfNを含む積層型下部電極を用いて強誘電体キャパシタを作成し、その強誘電特性を調べた。

今回我々は、Si(100)上に形成する下部電極として、下記の五種類の多層膜を新規に成膜し、それぞれにPZT、あるいは膜疲労に効果があるといわれているNb(Ta)を添

加した PZT をゾルゲル法で成膜、さらにその上に上部電極を形成して強誘電キャパシタを作成した。

- A SRO/LaB<sub>6</sub>/(Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>)N/Ti<sub>0.8</sub>Al<sub>0.2</sub>/Si(100)
- B SRO/(Ti,Al)N/Si(100)
- C SRO/Ti<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>/(Ti<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>)N/Si(100)
- D SRO/(Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)N/TaN/(Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)N/Si(100)
- E SRO/Ti(Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)/HfN/TiN(Ti(Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>))/Si(100)

上記のような電極の構成を提案した理由は、成膜の際の温度上昇による O、Si の拡散、反応を阻止するバリアとして有効に機能するような電極にしたいためである。Si 上に TiN, (Ti,Al)N を堆積するのは Si の電極側への拡散を防止するためであり、また、SRO の下に LaB<sub>6</sub>, TaN, HfN を挿入するのは O の Si 側への拡散を防ぐためである。

ここで留意すべき重要な点は、このような多層膜構成にする場合の各層間の結晶格子整合性である。Si は立方晶 ( $a = 0.357 \text{ nm}$ ) であり、(Ti,Al)N、TaN、HfN、LaB<sub>6</sub> も立方晶で、Si との格子のミスマッチは比較的小さい。P(Nb,Ta)ZT は正方晶で、電極との格子ミスマッチは小さい。多層膜各層は緻密な結晶膜で、層間の格子ミスマッチを小さくしないと層間剥離が起こり使用に耐えなくなる。実際には若干の格子の不整合は避けがたい。上記 A-E の多層膜構成は格子整合性を極力考慮して選択された。

最近における内外の研究の流れは、下部電極の中心部にかなり厚い Pt 層を入れて、漏れ (リーク) 電流を極小にする方向にある。我々はしかし、ドライエッチングの点で問題のある Pt 層を挿入しない方向で研究を進めている。

多層下部電極の成膜は高温マグネトロンスパッタリング法により、Ar あるいは Ar+N<sub>2</sub> の混合雰囲気中で行った。P(Nb,Ta)ZT 膜は、ゾルゲル溶液を Si(100)上にスピコート、乾燥、プリベーキングを繰り返し、最後に結晶化アニール (O<sub>2</sub> 中で RTA) をして膜厚が 150nm になるように作成した。上部電極は全て Au/SRO に統一し、RT スパッタリング、結晶化アニール (O<sub>2</sub>) により作った。

強誘電体キャパシタ膜の結晶構造解析は X 線回折法 (XRD) により、また膜表面形態の観察には原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。電気特性(強誘電特性)の測定には RT6000S 強誘電テスト(Radiant Technologies)を用い、P-E ヒステレシス曲線、膜疲労曲線、リーク電流密度などを求め、これらを総合的に検討、評価した。

## 参考文献

- 1) 川井編著:「消えない IC メモリー-FRAM のすべて」、日本工業界 (1996)
- 2) 塩崎・阿部・武田・津屋編:「強誘電体薄膜メモリ」サイエンスフォーラム (1995)
- 3) 有本、恵下:「強誘電体不揮発メモリ」応用物理, Vol.69(No.9),1080 (2000)
- 4) A. Grill: "Electrode Structures for Integration of Ferroelectric or High Dielectric Constant Films in Semiconductor Devices", *Ferroelectric Thin Films VII, MRS,*

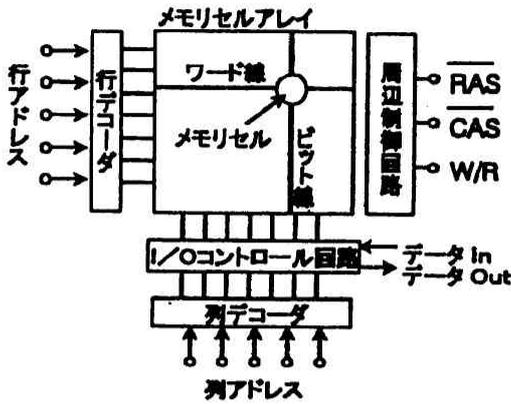


図1 DRAMの基本構成

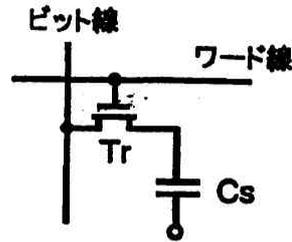


図2 メモリセル構成

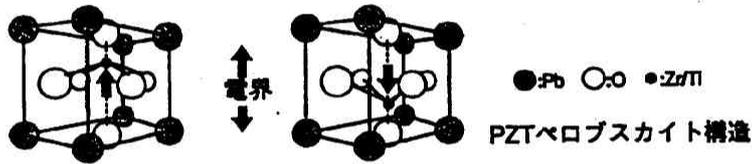
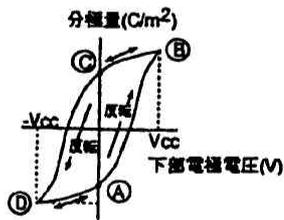


図3 強誘電体結晶構造

- 1)外部より電界(電圧)を印加することにより、自発的に分極(電荷量)を生じる(外部電界によりZr/Ti原子が上下に移動)
- 2)分極は電界を'0'にしても残留分極として残る(Zr/Ti原子には安定点が2ヶ所ある)



強誘電体のヒステリシス曲線

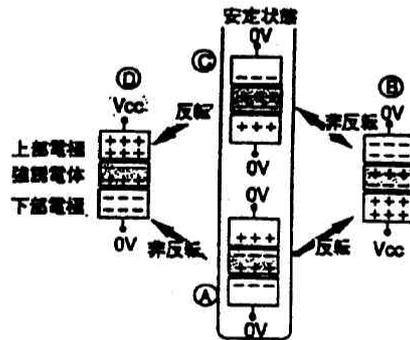


図4 強誘電体の状態遷移

強誘電体は電極に電圧を印加することによりA→B→C→Dと状態が遷移する。また分極反転により右図のようなヒステリシス特性を示す。

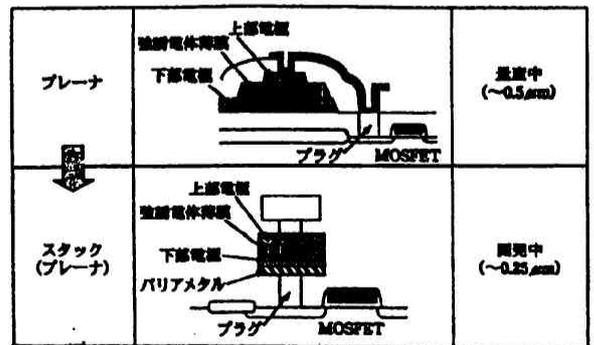


図5 強誘電体キャパシター構造の動向

## 2 実験方法

メモリセルサイズの縮小のためには、スタック型の高密度キャパシタにする必要がある。本実験では、下部電極成膜時の高温で、酸素とシリコンの反応や拡散を防ぐために、バリアメタルとして (TiAl) N を用いた。このとき、TiAl の割合が 7 : 3 と 9 : 1 の 2 種類でそれぞれ成膜した。

また、強誘電体メモリの中でも最も重要な項目の 1 つである強誘電体材料としては、一般的に使用されている比較的成膜特性が安定していて、大きな残留分極値が得られる PZT、更に膜疲労に効果があると言われているニオブ、タンタルを添加した PNZT、PTZT をゾルゲル法で成膜した。

つまり、ポリシリコン上にバリアメタルを含む積層型下部電極、その上に強誘電体薄膜、更にその上に上部電極を形成し、強誘電キャパシタを成膜した。

形成した膜の特性の評価とその方法として次のことを調べ、比較検討した。

- ① 膜の結晶化 X 線回折パターン
- ② 電気特性 切・ヒステレシス曲線
  - ・膜疲労曲線
  - ・リーク電流密度
  - ・残留分極値
  - ・抗電圧値
- ③ 膜表面形態 切AFM

成膜した 2 つのキャパシタ構造は次の通りである。また、本実験での使用基盤は  $30 \times 30(\text{mm}^2)$  の Si (100) である。

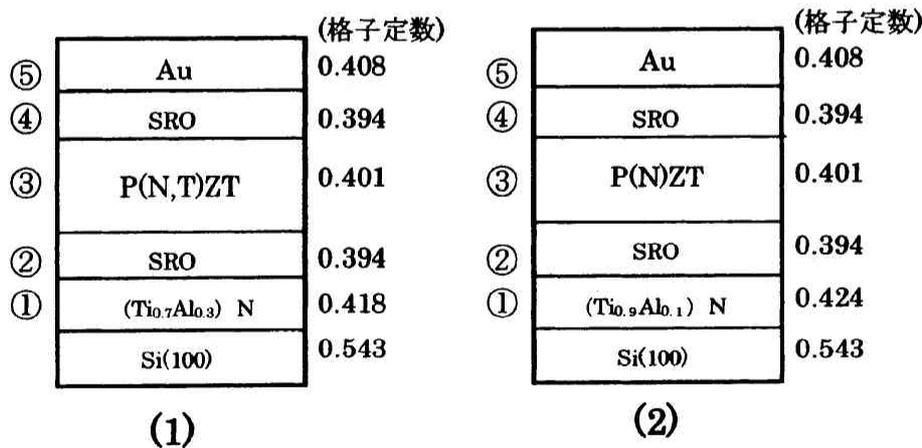


図 1 強誘電キャパシタの構成と各層の格子定数

表 1 に示す条件で強誘電キャパシタを調製した。また、ゾルゲル成膜で用いた溶液は、以下の③で示す 6 種類である。

表 1 強誘電キャパシタの調製条件

	1・2の組成	スパッタリング条件				使用ターゲット
		温度(°C)	雰囲気	1・2の圧力(mTorr)	出力(W)/時間(min)	
①	(1)(Ti <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> )N	600°C	Ar	(1)30	100w/5min	Ti <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub>
	(2)(Ti <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> )N		Ar + 15%N <sub>2</sub>	(2)20	100w/25min	Ti <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub>
②	SRO	600°C	Ar	(1)30・(2)20	100w/20min	SRO
③	P(N,T)ZT	ゾルゲル成膜条件				
		スピンコート: 500rpm/5s + 3000rpm/10s 5回 脱水・プリベーキング: 150°C/5min + 400°C/10min 5回 結晶化アニール: 650°C/5min RTA(O <sub>2</sub> )				
④	SRO	RT	Ar	(1)30 (2)20	100w/15min	SRO
⑤	Au	RT	Ar	(1)30・(2)20	50w/10min	Au

注: (1)・(2)は図1の(1)・(2)に対応する。

③ ゾルゲル成膜条件

- |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| (1) a : PZT(115/30/70)  | (2) a : PZT(115/30/70)  |
| b : PNZT(115/2.5/30/70) | b : PNZT(115/2.5/30/70) |
| c : PTZT(115/2.5/30/70) | c : PZT(115/40/60)      |
| d : PNZT(115/1.5/30/70) | d : PNZT(115/2.5/40/60) |

3 結果

A) X線回折パターン

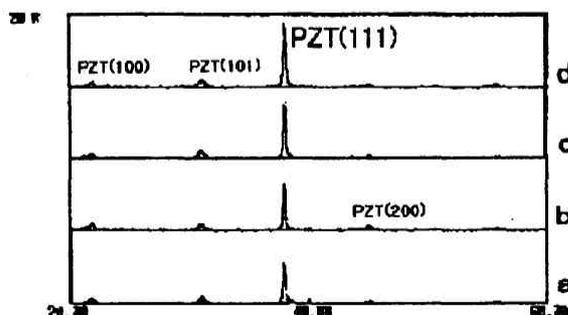


図2 (Ti<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>)N

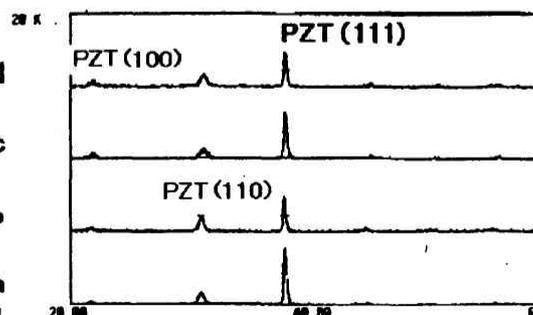


図3 (Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)N

いずれもペロブスカイト型構造を示し、(111)優先配向である。PZTにニオブやタンタルを添加することで結晶化が促進され、(111)のピークがやや大きくなっている。

B) ヒステレシス曲線

下部電極のバリヤメタル ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N のとき

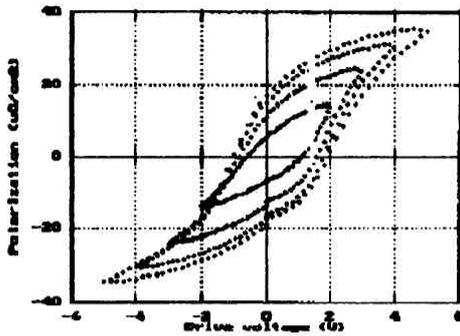


図4 PZT (115/30/70)

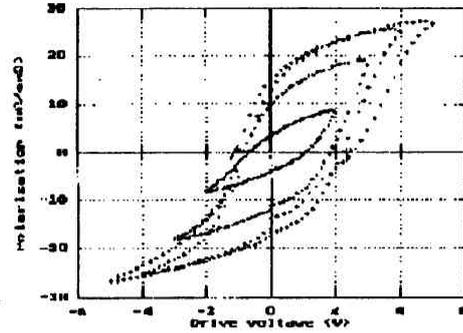


図5 PNZT (115/2.5/30/70)

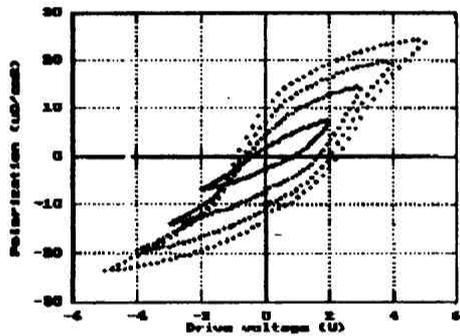


図6 PTZT (115/2.5/30/70)

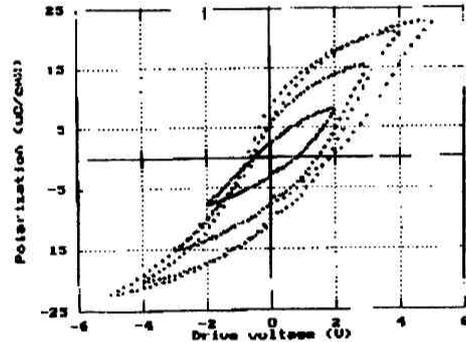


図7 PNZT (115/1.5/30/70)

C) リーク電流密度・残留分極値・抗電圧 ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N のとき

表2 ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N のリーク電流密度・残留分極値・抗電圧

強誘電体の組成		a	b	c	d
		PZT(115/30/70)	PNZT(115/2.5/30/70)	PTZT(115/2.5/30/70)	PNZT(115/1.5/30/70)
リーク電流 密度 (A/cm <sup>2</sup> )	2V	$3.31 \times 10^{-3}$	$5.68 \times 10^{-7}$	$4.63 \times 10^{-7}$	$5.54 \times 10^{-7}$
	5V	$5.43 \times 10^{-4}$	$4.15 \times 10^{-6}$	$8.00 \times 10^{-7}$	$1.94 \times 10^{-6}$
残留分極値 ( $\mu C/cm^2$ )	2V	6.27	3.86	2.28	2.74
	5V	18.05	14.53	9.15	7.85
抗電圧 ( $\mu C/cm^2$ )	2V	0.84	0.88	0.55	0.66
	5V	1.47	1.63	1.41	1.17

曲線の形や飽和性には大きな違いはないが、表 2 を見ると、PZTに二オブやタンタルを添加したもののほうが、明らかにリーク電流密度が小さくなった。より詳しく見ると、タンタルの方がやや効果大である。また、二オブやタンタルを添加することにより、残留分極値、抗電圧は低下する傾向が見られた。

#### D) 膜疲労曲線

下部電極のバリヤメタル ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N のとき

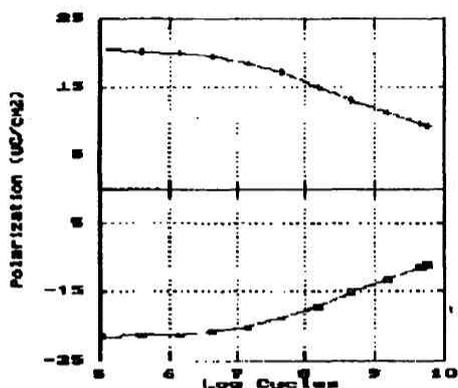


図8 PZT (115/30/70)

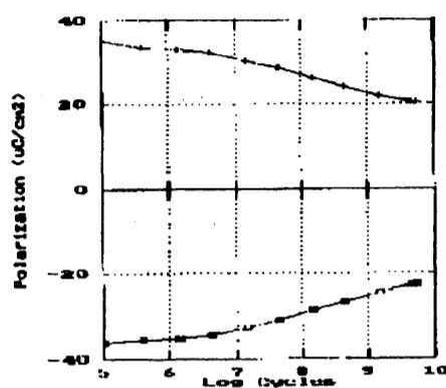


図9 PNZT (115/2.5/30/70)

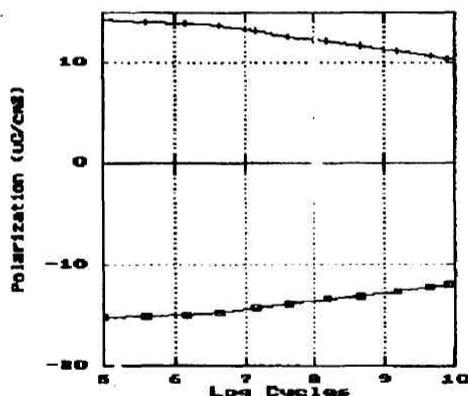


図10 PTZT (115/2.5/30/70)

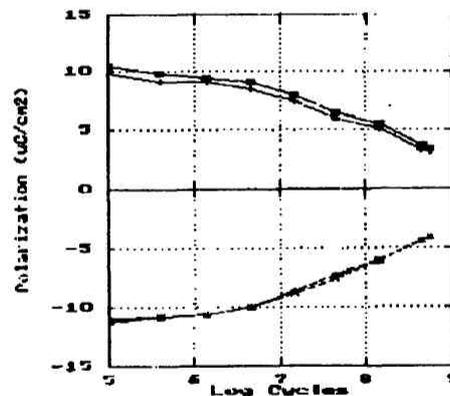


図11 PNZT (115/1.5/30/70)

表3 ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) Nの疲労による分極値の低下率

	a	b	c	d
	PZT(30/70)	PNZT(2.5/30/70)	PTZT(2.5/30/70)	PNZT(1.5/30/70)
低下率(%)	66.7	44.7	21.4	62.3

いずれも分極反転回数が  $10^7$  を超えた辺りから分極値が低下し始めている。図や低下率から、PZT溶液にニオブとタンタルを添加したものは、疲労の進行が少ないことが明らかである。

E) 表面形態観察結果

下部電極のバリヤメタル ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N のとき

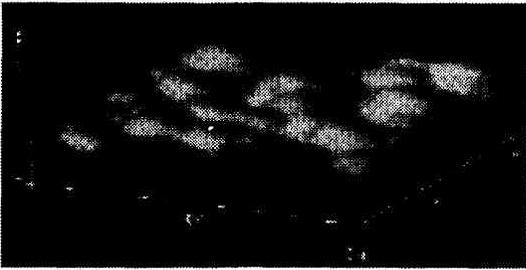


図 12 PZT (115/30/70)

図 13 PNZT (115/2.5/30/70)



図 14 PTZT (115/2.5/30/70)

図 15 PNZT (115/1.5/30/70)

F) ヒステレシス曲線

下部電極のバリヤメタル ( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ ) N のとき

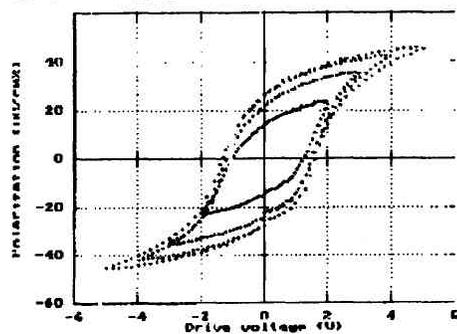
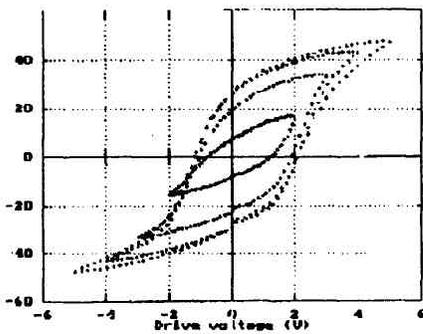


図 16 PZT (115/30/70)

図 17 PNZT (115/2.5/30/70)

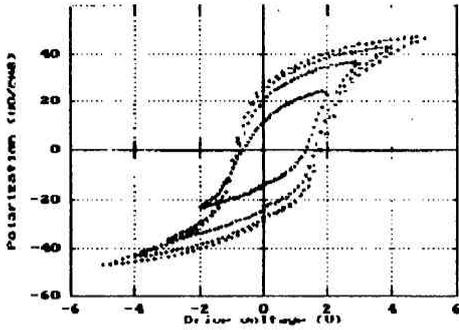


図 18 PZT (115/40/60)

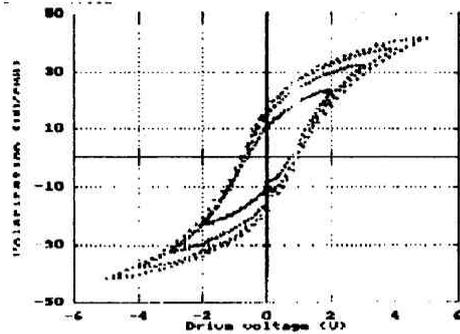


図 19 PNZT (115/2.5/40/60)

( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ )N に比べ、全体的に曲線の形が良くなっている。また、飽和性も良好である。

G) リーク電流密度・残留分極値・抗電圧 ( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ )N のとき

表 4 ( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ )N のリーク電流密度・残留分極値・抗電圧

強誘電体の組成		a	b	c	d
		PZT(115/30/70)	PNZT(115/2.5/30/70)	PZT(115/40/60)	PNZT(115/2.5/40/60)
リーク電流 密度 ( $A/cm^2$ )	2V	$3.44 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-6}$	$5.67 \times 10^{-5}$	$9.94 \times 10^{-6}$
	5V	$4.10 \times 10^{-5}$	$1.27 \times 10^{-5}$	$4.36 \times 10^{-4}$	$3.44 \times 10^{-5}$
残留分極値 ( $\mu C/cm^2$ )	2V	8.03	14.48	12.90	10.50
	5V	28.14	27.26	28.02	17.64
抗電圧 ( $\mu C/cm^2$ )	2V	1.00	1.15	0.98	0.68
	5V	1.63	1.42	1.36	0.85

全体的に残留分極値が大きく、抗電圧値は小さくなった。また、一般的に、PZT中のジルコニウムとチタンの割合が3:7の方が、4:6に比べて抗電圧が大きくなると言われているが、本実験結果からも同様の結果が得られた。しかし、ジルコニウムとチタンの割合が3:7の方が、ややリーク電流密度は小さく、残留分極値は大きくなった。

H) 膜疲労曲線

下部電極のバリヤメタル ( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ ) N のとき

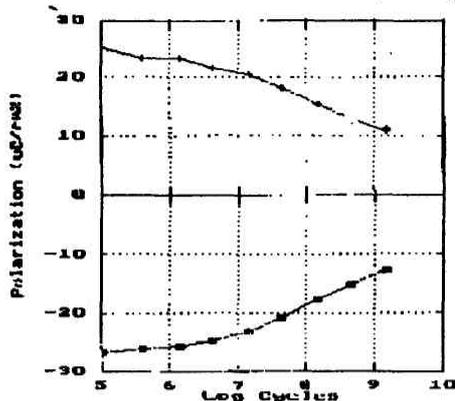


図 20 PZT (115/30/70)

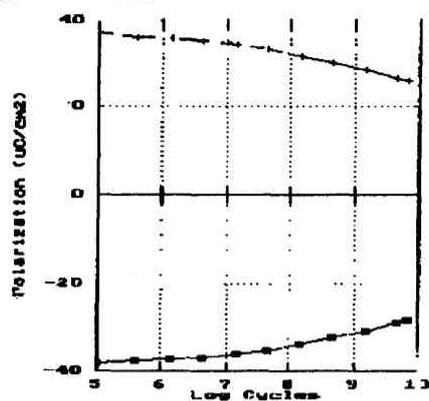


図 21 PNZT (115/2.5/30/70)

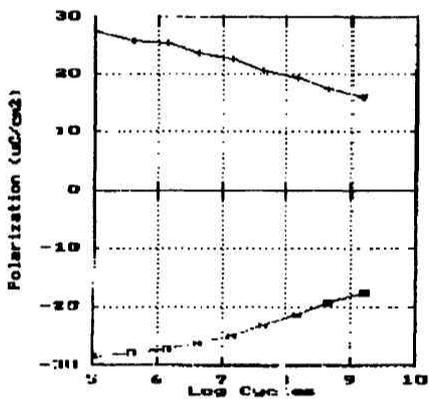


図 22 PZT (115/40/60)

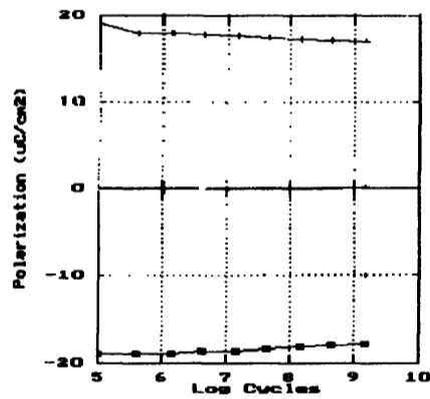


図 23 PNZT (115/2.5/40/60)

表 5 (1) の疲労による分極値の低下率

	a	b	c	d
	PZT(30/70)	PNZT(2.5/30/70)	PZT(40/60)	PNZT(2.5/40/60)
低下率 (%)	56.0	23.7	42.8	5.3

こちらも分極反転回数が  $10^7$  を超えた辺りから分極値が低下し始め、PZT に二オブを添加したものが疲労の進行が少ない。また、疲労抑制に関しては、PZT 中のジルコニウムとチタンの割合が 3 : 7 よりも 4 : 6 の方が、分極値の低下を抑えた。

#### D) 表面形態観察結果

下部電極のバリヤメタル ( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ ) N のとき

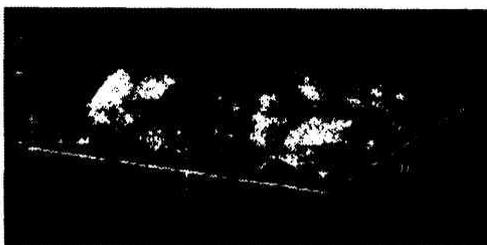


図 24 PZT (115/30/70)



図 25 PNZT (115/2.5/30/70)



図 26 PZT (115/40/60)



図 27 PNZT (115/2.5/40/60)

#### 4 考察

一般に PZT 薄膜は (111) 優先配向を示す場合、残留分極が大きくなり、飽和性に優れると報告されている。本実験においては、図 4~7 の駆動電圧を変えて重ね書きしたヒステリシス曲線の傾向と表 2 で示した残留分極値からも明らかなように、下部電極のバリヤメタルが ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N のものについては、飽和性が良好であるとは言えない。しかし、( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ ) N のものは、図 16~19 の駆動電圧を変えて重ね書きしたヒステリシス曲線と表 4 で示した値からもわかるように、比較的飽和性が良好である。したがって、( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N よりも ( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ ) N の方が、より優れた強誘電特性を示したと言える。つまり、チタンの割合が多い方がバリヤメタルとしてはより良い効果が得られるのではないかと考えられる。

PZT については、ジルコニウムとチタンの割合が 3 : 7 と 4 : 6 のもので比べると、本実験結果からは、4 : 6 のもののほうがヒステリシス曲線の飽和性も良く、疲労による分極値の低下も抑えられ、比較的良い結果が得られた。したがって、PZT 中のジルコニウムとチタンの割合が 3 : 7 よりも 4 : 6 の方が適していると考えられる。

また、図 8~11、図 20~23 の膜疲労曲線と、表 3、表 5 の疲労による分極値の低下率からも明らかなように、下部電極のバリヤメタルが ( $Ti_{0.7}Al_{0.3}$ ) N でも ( $Ti_{0.9}Al_{0.1}$ ) N でも共通して、PZT 溶液にニオブやタンタルを添加することにより疲労が抑制され、リー

ク電流が小さくなる傾向にあった。これは、ニオブやタンタルを添加することにより、PZT膜中の酸素空孔の発生が抑制され、それに伴い疲労劣化も抑制されたためであると考えられる。

更に、図12~15、図24~27の表面形態観察結果から、図14に関しては表面にやや細かい凹凸が見られるが、これもPZT溶液にニオブやタンタルを添加することで、結晶粒度が微細化されたと考えられ、表面の起伏がPZTのみの場合に比べて少なくなった。このことも疲労の進行の抑制につながったと考えられる。

以上の結果から、下部電極のバリヤメタルの(TiAl)NのTiAlの割合が7:3よりも9:1の方が全体的に良い結果が得られたと言える。その理由として、

- ① 一般的に、チタンの割合が多い方が導電性が良いと言われていることから、本実験でも下部電極の(TiAl)Nについて、7:3よりも9:1の方が導電性が良い。
- ② 下部電極成膜時にチタンに比べ、アルミの方が酸化されやすいため、表面が荒れやすく、その影響がPZT膜にまで及んでしまう。
- ③ 下部電極のバリヤメタルの(TiAl)NのTiAlの割合が7:3よりも9:1の方が結晶格子が大きく、図1からシリコンとの間の格子定数の差も小さいので、(TiAl)NとSiの不整合度が小さい。

という3点が大きく影響したと考えられる。

ゆえに、(Ti<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>)Nに比べて、チタンの割合の多い(Ti<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)Nをバリヤメタルとして用いた方がより良い結果が得られるのではないかという結論に達した。