

## 高集積化可能な酸化物強誘電体キャパシタの開発

大阪府立大学工学研究科 高田 瑤子, 齊藤 丈靖  
大阪大学産業科学研究所 樋口 宏二, 北島 彰



(左から) 大阪府立大学工学研究科 高田 瑤子, 齊藤 丈靖



(左から) 大阪大学産業科学研究所 樋口 宏二, 北島 彰



### 1. はじめに

大阪大学ナノテクノロジー設備供用拠点では成膜や微細加工を駆使した新奇な材料開発やナノワイヤーの作成, またそれらの機能・物性評価について支援している. 分子・物質合成プラットフォームではパルスレーザー MBE 装置やスパッタ装置を用いた成膜およびプロトタイプデバイスの作成とその評価支援を行っている. 本課題は当拠点のパルスレーザー MBE 装置を利用して成膜を行い, 安価な材料で劣化の少ない強誘電体キャパシタの開発を行っている.



### 2. 背景

強誘電体 RAM (FeRAM) は ROM やフラッシュメモリよりもアクセス時間が早く, 不揮発性の低消費電力デバ

イスとして大いに期待され, 交通系 IC カードや IC タグ, モバイルカード等に用いられる [1][2]. また, FeRAM は低電圧で動作し高い機密性に富むといった可能性を持つ [3][4]. 現在 FeRAM デバイス材料には  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) [5][6][7],  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) [8][9],  $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT) [10][11],  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) [12] が主に用いられている. 中でも PZT はその良好な残留分極と信頼性のために広く用いられている. PZT の成膜法としてはゾル-ゲル法 [13][14], パルスレーザー MBE 法 [15] やスパッタ法 [16] 等が報告されている. しかしながら, FeRAM は電極材料に Pt, Ir,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{SrRuO}_3$  といった貴金属が用いられているため, 原料の供給が不安定で高価であるほか, 加工が難しくコストが高いといった問題がある. また FeRAM の製造における問題として, Pt を上部電極としたときの強誘電体キャパシタの疲労劣化, 特にプラズマ雰囲気下や半導体集積化加工時の水素雰囲気下での高温処理による強誘電体特性の劣化が挙げられる.

今回, 従来用いられた FeRAM 構造のうち上部電極の

Pt を Al ドープ導電性酸化亜鉛 (AZO) に代替した強誘電体キャパシタを提案し、強誘電特性を比較した。また、キャパシタの水素化アニールによる劣化特性を調べるため、強誘電体ゲート電界効果トランジスタ (FeFET) で強誘電体膜の安定層として用いられる絶縁体膜の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{HfO}_2$  でキャップした強誘電体キャパシタの強誘電特性を比較した。なお、強誘電体層には  $10^4 \sim 10^6$  サイクルでも残留分極値比劣化が抑えられたという報告のある La ドープ PZT を用いることにした [17]。



### 3. 3種類の PLZT キャパシタ構造

今回 3 種類の PLZT キャパシタ構造を提案・評価した (図 1)。なお、基板には高配向 Pt(111) を用い、PLZT ( $\text{Pb:La:Zr:Ti}=113:3:30:70$ ) は化学析出法で成膜した。PLZT 膜厚は 500nm とした。上部電極 Pt は RF スパッタ法で、上部電極およびバッファ層の AZO と絶縁体キャップ層の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{HfO}_2$  はいずれもパルスレーザー MBE (図 2) 法で成膜した。

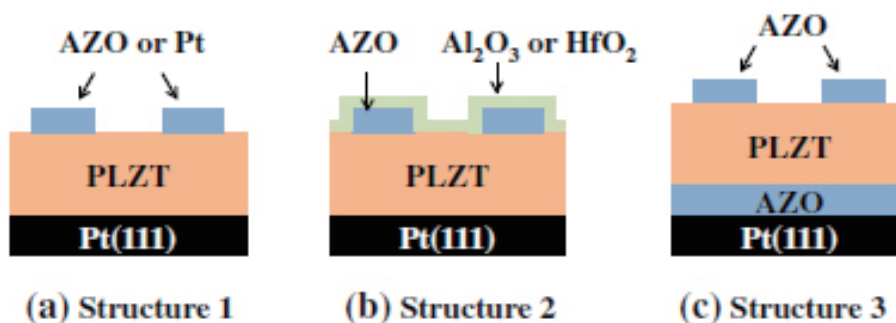


図 1 3 種類の PLZT キャパシタ構造  
 (a) Al をドープした酸化亜鉛 (AZO ( $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3=98.5:1.5$ )) または Pt を上部電極とした構造  
 (b) 上部電極に AZO を用い、さらにキャップ層として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{HfO}_2$  で被覆した構造  
 (c) PLZT 成膜前の高配向 Pt(111) 基板上に AZO をバッファ層として成膜した構造



### 4. 上部電極を Pt および AZO とした PLZT キャパシタの残留分極値比

Pt および膜厚の異なる AZO を上部電極とする PLZT キャパシタの水素化アニール時間に対する残留分極値比 ( $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$ ) を図 3 に示す (ここで  $\text{Pr}_0$  および  $\text{Pr}_{\text{ann}}$  は  $200^\circ\text{C}$ , 1Torr, 3% 水素雰囲気下でのアニール前および後の残留分極値)。Pt を上部電極としたキャパシタ (Pt/PLZT/Pt) の 45 分間の水素化アニール後の  $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$  は 0.57, AZO を上部電極としたキャパシタの膜厚 50, 100, 150nm (50AZO/PLZT/Pt, 100AZO/PLZT/Pt, 150AZO/PLZT/Pt) での  $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$  はそれぞれ 0.43, 0.42, 0.52 であった。AZO/PLZT/Pt キャパシタのうち AZO 膜厚が 150nm のとき最も  $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$  が高く、上部電極 AZO 膜厚が増加するほど 45 分間の水素化アニールの劣化が抑えられた。100AZO/PLZT/Pt および Pt/PLZT/Pt キャパシタの耐久劣化特性を図 4 に示す。100AZO/PLZT/Pt および Pt/PLZT/Pt は、水素化アニールでは同様の劣化傾向を示したが、 $10^6$  サイクルで 100AZO/PLZT/Pt が Pt/PLZT/Pt

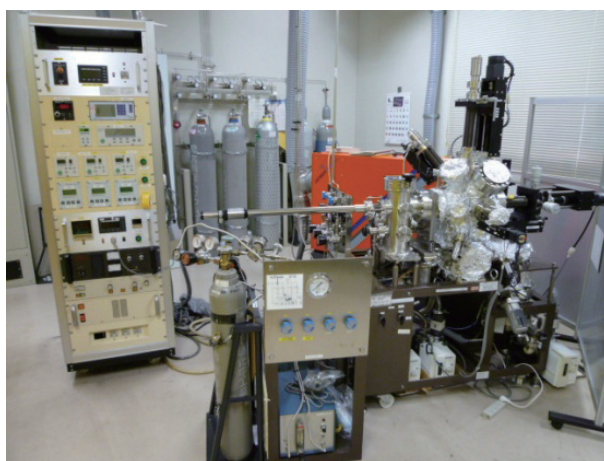


図 2 パルスレーザー MBE 装置 (PLD)

Pt よりも優れた耐久劣化特性を示した。



## 5. 酸化物キャップ層を有する PLZT キャパシタの水素化アニールに対する劣化保護効果

上部電極に AZO を用い、さらにキャップ層として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  または  $\text{HfO}_2$  で被覆した PLZT キャパシタの水素化アニール時間に対する  $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$  を図 5 に示す。45 分間の水素化アニール後の  $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$  はキャップ層が無いときは 0.52 であったが、20nm のキャップ層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{HfO}_2$  で被覆されたときはそれぞれ 0.80 および 0.57 であった。キャップ層  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で被覆されることにより、水素化劣化から効果的に保護されたことを示している。



## 6. AZO バッファ層を有する PLZT キャパシタ

PLZT 成膜前の高配向 Pt(111) 基板上に異なる膜厚 (0, 10, 60, 120nm) の AZO バッファ層を成膜した PLZT

キャパシタの P-V ヒステリシス曲線を図 6 に示す。45 分間の水素化アニール後の PLZT キャパシタの  $\text{Pr}$  (残留分極値) は AZO バッファ層が無いときは  $21.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  であったが、AZO バッファ層膜厚が 10, 20, 60, 120nm のときはそれぞれ 18.1, 18.9, 20.0,  $6.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  となり、AZO バッファ層膜厚が増加するにつれて  $\text{Pr}$  が低下した。これは AZO/PLZT/AZO/Pt(111) キャパシタの AZO バッファ層が増加するにつれてリーク電流が増加した結果であると推測している。

AZO バッファ層膜厚の異なる AZO/PLZT/AZO/Pt(111) キャパシタの X 線回折パターンを図 7 に示す。化学析出法で成膜された PLZT は多結晶である。また、非強誘電特性を示すパイロクロア相の回折ピーク ( $2\theta = 29^\circ$ ) は確認できない。膜厚の異なる AZO バッファ層上の PLZT 表面 SEM 像を図 8 に示す。X 線回折パターンと PLZT 表面 SEM 像から PLZT はペロブスカイト相からなり、パイロクロア相はないことが示された。ゾルゲル法で生成された 2~4nm の膜厚の  $\text{PbTiO}_3$  または  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  のバッファ層を持つ PZT が、高密度で均一のマクロ構造が生成され、特に高い残留分極や良好なリーク電流が得られており、バッファ層が 8~16nm と増加すると、残留分極が減少するという報告がある [18]。本結果は AZO

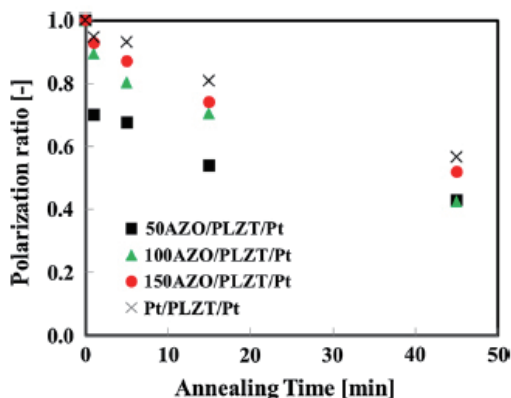


図 3 Pt および膜厚の異なる AZO を上部電極とする PLZT キャパシタの水素化アニール時間に対する残留分極値比 ( $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$ )

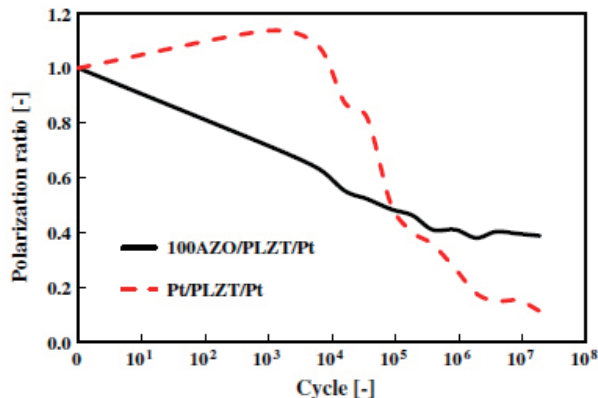


図 4 異なる上部電極の PLZT キャパシタの残留分極値比劣化曲線

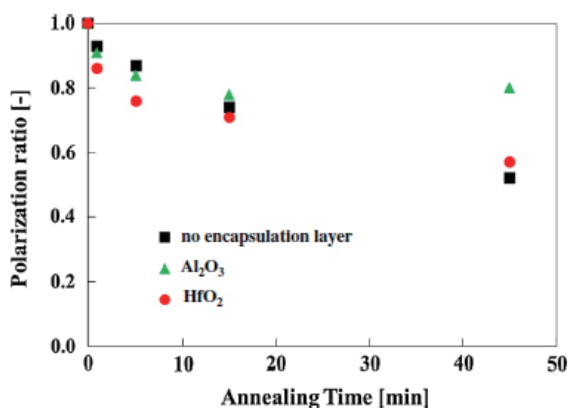


図 5 キャップ層で被覆した PLZT キャパシタの水素化アニール時間に対する  $\text{Pr}_{\text{ann}}/\text{Pr}_0$

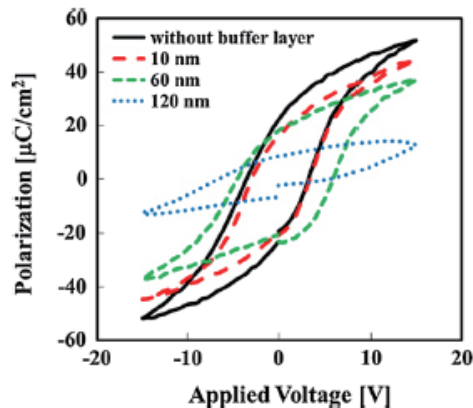


図 6 AZO バッファ層の膜厚が異なる PLZT キャパシタの P-V ヒステリシス曲線



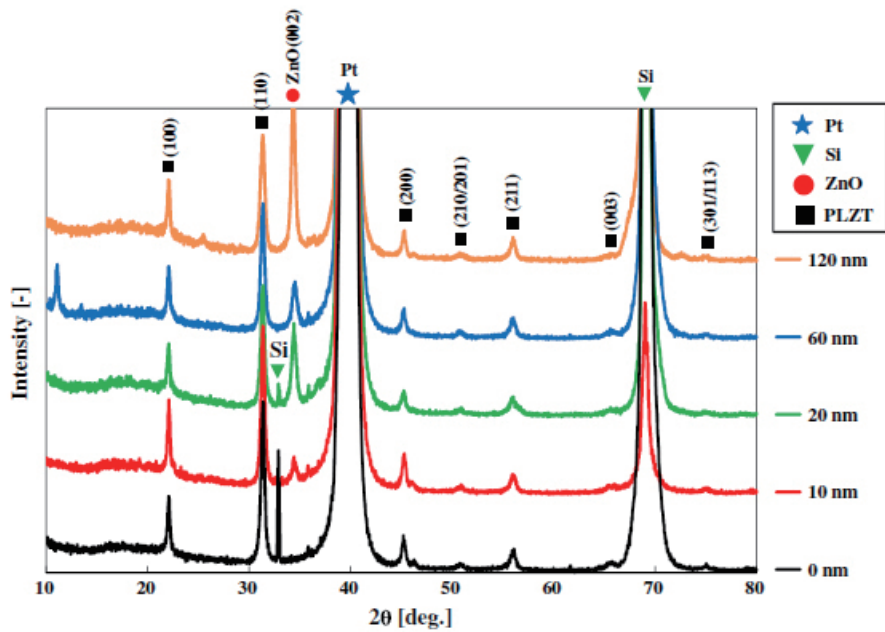


図7 AZO バッファ層の膜厚が異なる AZO/PLZT/AZO/Pt(111) キャパシタの X 線回折パターン

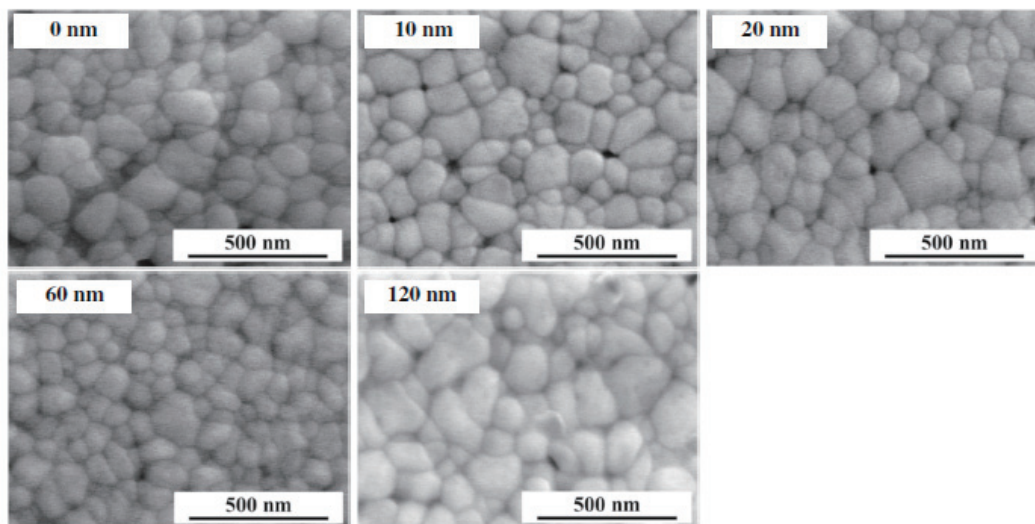


図8 膜厚の異なる AZO バッファ層上の PLZT 表面 SEM 像

バッファ層膜厚が 60, 120nm のときは AZO 膜厚が 10, 20nm のときと比べ Pr が低下しており、同様の傾向が示された。

AZO バッファ層膜厚が 10nm の PLZT キャパシタおよびバッファ層がない PLZT キャパシタの  $Pr_{ann}/Pr_0$  劣化曲線を図 9 に示す。図 4 と同様に AZO バッファ層膜厚が 10nm を有する PLZT キャパシタは  $10^6$  サイクルで劣化が改善された。



## 7. まとめ

AZO を上部電極にもつ PLZT キャパシタは  $10^7$  サイク

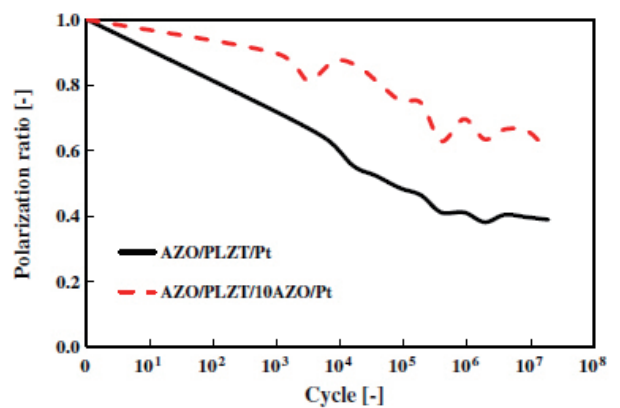


図9 10nm の AZO バッファ層の有無の違いによる PLZT キャパシタの  $Pr_{ann}/Pr_0$  劣化曲線

ルで Pt を上部電極にもつ PLZT キャパシタより耐久劣化特性が改善された。10nm の AZO バッファ層を持つ PLZT キャパシタは  $10^6$  サイクルで耐久劣化特性が改善された。 $Al_2O_3$  でキャップされた AZO を上部電極にもつ PLZT キャパシタは水素化による劣化防止に効果的であった。



## 8. 謝辞

高配向性 Pt 基板は富士通セミコンダクターから頂いた。



## 参考文献

- [1] R.E. Jones Jr., P.D. Maniar, R. Moazzami, P. Zurcher, J.Z. Witowski, Y.T. Lii, P. Chu, S.J. Gillespie, *Thin Solid Films* **270**, 584(1995)
- [2] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N.Y. Park, G.B. Stephenson, I. Stolichnov, A.K. Taganstev, D.V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffner, *J. Appl. Phys.* **100**, 051606 (2006)
- [3] K. Kim, Y.J. Song, *Microelectron. Reliab.* **43**, 385 (2003)
- [4] R. Bez, A. Pirovano, *Mater. Sci. Semicond. Proces.* **7**, 349 (2004)
- [5] A. Itoh, Y. Hikosaka, T. Saito, H. Naganuma, H. Miyazawa, Y. Ozaki, Y. Kato, S. Mihara, H. Iwamoto, S. Mochizuki, M. Nakamura, T. Yamazaki, *VLSI Tech. Symp.* 32 (2000)
- [6] T. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 5104 (1996)
- [7] S.-Y. Chen, C.-L. Sun, *J. Appl. Phys.* **90**, 2970 (2001)
- [8] L. Goux, D. Maes, J.G. Lisoni, H. Vander Meerren, V. Paraschiv, L. Haspeslagh, C. Artoni, G. Russo, R. Zambrano, D.J. Wouters, *Microele. Eng.* **83**, 2027 (2006)
- [9] A. Li, D. Wu, H. Ling, T. Yu, M. Wang, X. Yin, Z. Liu, N. Ming, *Thin Solid Films* **375**, 215 (2000)
- [10] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, W. Jo, *Nature* **401**, 682 (1999)
- [11] D. Wu, A. Li, T. Zhu, Z. Liu, N. Ming, *J. Appl. Phys.* **88**, 5941 (2000)
- [12] A.Z. Simoes, A.H.M. Gonzalez, L.S. Cavalcante, C.S. Riccardi, E. Longo, J.A. Varela, *J. Appl. Phys.* **101**, 074108 (2007)
- [13] Y.J. Song, Y. Zhu, S.B. Desu, *J. Appl. Phys. Lett.* **72**, 2686(1998)
- [14] X.J. Meng, J.G. Cheng, B. Li, S.L. Guo, H.J. Ye, J.H. Chu, *J. Cryst Growth* **208**, 541 (2000)
- [15] Z.J. Wang, H. Kokawa, R. Maeda, *Ceram. Int.* **30**, 1529 (2004)
- [16] S. Horita, S. Horii, S. Umemoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 5141(1998)
- [17] I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter, J.S. Cross, M. Tsukada, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3552 (1999)
- [18] H. Doi, T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki, T. Yonezawa, K. Ogi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5159 (1994)

(大阪大学産業科学研究所 北島 彰)



### 【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム  
大阪大学 ナノテクノロジー設備供用拠点

☎ 06-6879-4309

E-mail [info-nanoplat@sanken.osaka-u.ac.jp](mailto:info-nanoplat@sanken.osaka-u.ac.jp)

ホームページ

<http://nanoplatfom.osaka-u.ac.jp/syn/>