

称号及び氏名	博士（工学）	高田	瑤子
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 31 日		
論文名	「導電性酸化物電極の適用による強誘電体キャパシタの信頼性改善」		
論文審査委員	主査	荻野	博康 教授
	副査	岩田	政司 教授
	副査	安田	昌弘 教授
	副査	森	茂生 教授
	副査	齊藤	丈靖 准教授

論文要旨

携帯電話やデジタルカメラなどの携帯情報機器、ゲーム機などの急速な普及に伴い、高速、小型、大容量および電源を切ってもデータ保存可能な不揮発性といった特徴を有する半導体メモリの需要が高まっている。現在、高速性能が要求されるパソコンの主記憶等には DRAM、不揮発性や低コストが要求される携帯情報機器および小型電子機器等にはフラッシュメモリが用いられている。DRAM は、書き込み速度が速く、書き換え回数は基本的に制限がないという特徴を持つが、揮発性メモリであるため、電源を切るとデータを保持出来ないという問題がある。一方、フラッシュメモリは、書き込み速度が遅く、書き換え回数に制限があるが、不揮発性、低コストかつ高集積化に適している。今後のマルチメディア・ユビキタス社会の更なる進展に伴い、DRAM の高速性能とフラッシュメモリの不揮発性・低コストを併せ持つ次世代メモリが求められている。

強誘電体材料の分極をデータ記憶に用いた強誘電体メモリ (FeRAM) は、高速動作、高書き換え回数に加えて、不揮発性、耐放射線・紫外線、セキュリティが高いなどの利点を有するため、次世代不揮発性メモリとして注目されている。従来、強誘電体キャパシタの電極材料には、耐酸化性や高い導電率を有する貴金属類 (Pt, Ru, Ir) が用いられてきたが、難加工性材料であるため、DRAM のような三次元構造キャパシタの作製が困難であり、微細化の進展が芳しくない。また、コスト面でも好ましくない。さらに、貴金属類は水素に対して触媒作用を示すため、半導体製造工程中の熱処理やプラズマ・還元性雰囲気 (水素、水やそのラジカル類) による強誘電性劣化 (水素劣化) の原因となる。FeRAM の低コスト化、高集積化、高性能化を実現するために、安価、導電性、難加工性でないことに加え、水素に対する触媒作用を示さない電極材料の利用が注目されている。現在までに、 IrO_2 や RuO_2 、 SrRuO_3

などの適用が報告されているが、いずれも貴金属酸化物であり、根本的な問題解決には至っていない。

本論文では、導電性酸化物材料 Al ドープ ZnO (AZO) および Sn ドープ In₂O₃ (ITO) の強誘電体キャパシタ用電極としての適用を検討するとともに、Pt フリー強誘電体キャパシタの作製を目指した。また、水素劣化に関して、電極材料の違いによるキャパシタ中の水素の拡散に着目し、キャパシタの劣化メカニズムを提案した。

本論文は、全 5 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、本研究の背景、概要及び目的について述べた。

第 2 章では、強誘電体(Pb,La)(Zr,Ti)O₃ (PLZT) 膜中の鉛組成がキャパシタの強誘電性に及ぼす影響について調査した。高配向性 Pt(111)下部電極上に、異なる鉛組成の PLZT (Pb:La:Zr:Ti:Ca:Sr = 105~117:3:30:70:2.5:2.5) 溶液を用いて化学溶液堆積法により PLZT 膜を作製した。その後、パルスレーザー堆積 (PLD) 法で AZO 及び ITO 上部電極を形成し、各種強誘電性評価を行った。本論文で検討した溶液中の鉛組成 (105 から 117) では、113 において最も優れた強誘電性が得られた。また、最適化した鉛組成 (113) の PLZT 膜について、PLD 法による AZO 上部電極製膜時の酸素圧力がキャパシタの強誘電性に及ぼす影響について調査した。本論文で検討した酸素圧力 (0.02 から 20 Pa) では、2.0 Pa で作製した AZO 電極を用いると優れた強誘電性が得られた。

第 3 章では、Pt(111)基板と PLZT 膜の間に PLD 法により製膜した AZO あるいは ITO バッファ層を挿入したキャパシタを作製し、Pt フリーキャパシタ作製への指針を得るとともに、Al₂O₃(0001)基板と AZO あるいは ITO 電極を組み合わせた Pt フリーキャパシタの作製を目指した。Pt(111)基板上に AZO バッファ層を有するキャパシタでは、バッファ層の膜厚が 30 nm 以下では安定した強誘電性が得られたが、バッファ層の膜厚が 120 nm ではヒステリシス曲線が歪み、強誘電性が劣化した。一方、ITO バッファ層ではバッファ層の膜厚を増加 (0 から 60 nm) させても、ヒステリシス曲線の形状はほとんど変化せず、安定した強誘電性が得られた。30 nm 以下の AZO あるいは ITO バッファ層を有するキャパシタに対して、水素を用いてアニールを行った結果、バッファ層の挿入による強誘電性劣化の抑制が認められ、バッファ層の有効性が確認できた。また、Al₂O₃(0001)基板上に AZO を下部電極に用いたキャパシタでは良好な強誘電性は得られなかったが、ITO を下部及び上部電極に用いたキャパシタでは強誘電性が得られた。Al₂O₃(0001)基板と ITO 電極を組み合わせることにより、Pt フリーキャパシタの作製に成功した。

第 4 章では、異なる上部電極 (Pt、AZO あるいは ITO) を有するキャパシタに対して重水素を用いてアニールを行い、キャパシタの水素劣化耐性を評価した。また、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いてキャパシタ中の重水素イオンを分析し、異なる上部電極材料に対する深さ方向分布の違いを調査した。水素劣化 45 分後、AZO あるいは ITO 上部電極を有するキャパシタでは、Pt 上部電極と比較して、強誘電性劣化の抑制に成功し、水素劣化に対し

て AZO および ITO 上部電極が有効であることを示した。キャパシタの電極に Pt を用いた場合、Pt の触媒作用により、重水素分子が上部電極表面で重水素原子に解離し、PLZT 膜中の酸素原子と結びつくことで格子欠陥が生じ、強誘電性が顕著に劣化すると考えられる。

Pt 上部電極を有するキャパシタでは、アニールにより電極直下の PLZT 膜中に重水素 ($^2\text{H}^-$) イオンが出現し、アニール時間の増加に伴い (0 から 45 分) $^2\text{H}^-$ イオンの強度がおよそ 30 倍に増加したが、AZO あるいは ITO 上部電極を有するキャパシタでは PLZT 膜中の $^2\text{H}^-$ イオンはバックグラウンドレベルと同等であった。また、Pt 上部電極を有するキャパシタではアニール時間の増加に伴い (0 から 45 分)、電極がなく露出した PLZT 膜中においても $^2\text{H}^-$ イオンの強度が 1.5 倍程度増加した。しかし、AZO あるいは ITO 上部電極を有するキャパシタでは、120 分間アニールを行っても、電極がなく露出した PLZT 膜中の $^2\text{H}^-$ イオンはバックグラウンドレベルと同等であった。この結果から、重水素含有種は PLZT 膜中に直接侵入するのではなく、Pt 電極表面、Pt 電極内部を経由して PLZT 膜界面に到達する前に PLZT 膜中を拡散できる形態に変化したと考えられる。本章では、重水素イオンによる劣化メカニズムを提案し、Pt 上部電極を有するキャパシタにおける PLZT 膜中の重水素イオンの拡散係数 ($2.8 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$) を算出した。

第 5 章では、本論文で得られた成果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は「導電性酸化物電極の適用による強誘電体キャパシタの信頼性改善」と題し、全 5 章から構成されている。論文の主旨は、「導電性酸化物材料 Al ドープ ZnO (AZO) および Sn ドープ In_2O_3 (ITO) の強誘電体キャパシタ用電極としての適用を検討するとともに、Pt フリー強誘電体キャパシタの作製を目指した。また、水素劣化に関して、電極材料の違いによるキャパシタ中の水素の拡散に着目し、キャパシタの劣化メカニズムを提案した。」というものである。

また、Pt 電極の代わりに AZO あるいは ITO 電極を適用することで、強誘電体メモリ (FeRAM) の性能向上と信頼性改善に繋がることを示した。AZO や ITO は有機金属気相成長法による製膜やドライエッチングも可能なため、強誘電体キャパシタの比較的容易な三次元構造化が期待できる。このように、FeRAM の市場拡大に向けた現状の課題である高集積化の可能性を提示したものである。

論文の構成は以下の通りである。第 1 章は序論であり、本研究の背景及び研究の目的を述べた。第 2 章では、強誘電体 $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) 膜中の鉛量が AZO あるいは ITO 上部電極を有するキャパシタの強誘電性に及ぼす影響について調査し、鉛組成が 113 のとき最も優れた強誘電性を得た。また、パルスレーザー堆積法を用いて 2.0 Pa で製膜した AZO 上部電極の適用により優れた強誘電性を得た。

第 3 章では、Pt(111)基板と PLZT 膜の間にバッファ層 (30 nm 以下) を挿入したキャパシ

タを作製し、水素に対する劣化耐性の改善に成功した。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に ITO 下部電極を適用した結果、良好な強誘電性を得ており、Pt を用いない低コストなキャパシタの作製に成功した。

第 4 章では、異なる上部電極 (Pt、AZO あるいは ITO) を有するキャパシタにおいて、強誘電性劣化と水素の拡散挙動を調査した。重水素含有種は PLZT 膜中に直接侵入するのではなく、Pt 電極表面、Pt 電極内部を経由して PLZT 膜界面に到達する前に PLZT 膜中を拡散できる形態に変化するモデルを構築し、拡散係数 ($2.8 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$) を算出した。第 5 章で本論文全体のまとめを行っている。

以上、本論文は AZO あるいは ITO 電極の適用により、FeRAM の性能向上と信頼性改善、低コスト化に繋がることを示した。また、本論文で提案した水素に起因するキャパシタの強誘電性劣化のメカニズムにより、FeRAM の信頼性を改善するプロセス構築に貢献できると期待できる。化学工学や材料工学、電子デバイス工学の発展に寄与するところが大きい。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。