

論文内容の要旨

博士論文題目 強誘電体メモリ用白金系合金電極に関する研究

氏 名 栗 田 昌 昭

強誘電体メモリ (FeRAM) は、従来の不揮発性メモリに比べ数々の優れた特徴を有し、究極のメモリとして期待されているが、未だ広く普及しているとは言い難く、今後の課題は高集積化と高信頼性化である。現在、FeRAM 用強誘電体キャパシタの電極は、Pt や Ir 等を含むいくつかの材料を積層させた複雑な構造となっている。これは、強誘電体薄膜の分極反転疲労特性を改善するとともに、電極に耐酸素透過性を持たせ、酸化物である強誘電体薄膜作製工程におけるコンタクトプラグの酸化を防ぐためである。しかし、そのため電極厚さは増し、微細加工時の寸法シフトも大きくなるため、高集積化を阻む一因となっている。

本研究の目的は、高集積・高信頼性 FeRAM を実現するため、電極厚さを薄く単層構造としても、耐酸素透過性を有し、かつ強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) キャパシタの分極反転疲労特性を改善できる新規電極材料を開発することにある。本研究では、再結晶化温度が高く、強誘電体薄膜作製温度を経ても複雑な粒界構造を保ち得る Pt 系合金について検討した。

本論文は 6 章から成っており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、FeRAM やそこで使われる電極材料について概説するとともに、現状の問題点を記し、本研究の位置付け、目的ならびに特徴を明確にした。

第 2 章では、本研究で用いたスパッタリング装置、密着層や合金電極薄膜の作製方法とその評価方法、化学溶液堆積法による強誘電体薄膜の作製・評価方法について記した。

第 3 章では、電極薄膜の剥離を防ぐための密着層について検討した。導電性密着層を必要とするスタック構造の場合、Ti 層の厚さを 5 nm と薄くすることで、密着性を確保しつつ、Pt 表面への Ti の染み出しを抑制できることを明らかにした。

第 4 章では、Pt と Ir, Rh, V, Nb, Ta, Zr, Ni, Mo 等のさまざまな貴金属、卑金属との合金薄膜を作製し、電極材料としての適合性を評価した。その結果、PtNb 合金が、耐熱性やヒロック発生の少なさからして最も有望との結論を得るに至った。

第 5 章では、その PtNb 合金電極について詳細な評価を行った。PtNb 合金電極は、熱処理による表面モフォロジーの変化が少なく、抵抗率も Pt 電極に比べて 2 倍程度であった。また、PZT キャパシタの分極反転疲労に関して、Pt 電極の場合に比べて大きな改善が見られた。PtNb 合金電極では、界面における電極側への鉛拡散が抑制されていることが、その原因と考えている。酸素透過性については、Pt 電極では、600℃くらいから再結晶化が起こり下層の Ti 層が酸化したのに対し、PtNb 合金電極ではほとんど粒成長が起こらないため、700℃の熱処理においても導電性は変化しなかった。以上より、PtNb 合金電極は、鉛の拡散防止機能ならびに耐酸素透過性を備え、高集積 FeRAM 用電極材料として非常に有望であるとの結論を得た。

第 6 章では、本研究で得られた成果を総括するとともに、今後の課題をまとめた。

以上、本論文では、高集積 FeRAM のための電極材料として、PtNb 合金薄膜という新しい材料を開発し、その有効性を示し得た。

(論文審査結果の要旨)

強誘電体薄膜キャパシタにおいては、強誘電体材料のみならず、電極材料がその特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。また、高集積 FeRAM では必須となるスタック構造においては、下部電極はその下のポリシリコンやタングステンから成るプラグと良好な電氣的接触を保たなければならない。そのため、酸化物である強誘電体薄膜作製工程において接合部が酸化され接触不良を起こさないよう、下部電極には高い耐酸素透過性も要求される。現在、単独でそのようなすべての要求を満たす電極材料は存在せず、Pt, IrO₂, Ir, TiAlN 等のいくつかの材料を組み合わせた積層構造が用いられているが、この電極構造の複雑化が、FeRAM の更なる高集積化や低コスト化を阻む要因の一つとなっている。

本研究では、高温工程を経た後でも電極の結晶粒構造を複雑に保つことで、単層構造電極でも酸素透過や界面での元素拡散を抑制することが可能になるのではという着想に基づき、合金化により再結晶化温度を上昇させるという方針のもと、さまざまな Pt 系合金電極について検討し、以下のような成果を得ている。

第 3 章では、密着層について検討している。スタック構造では絶縁性の密着層が使えないことから、金属 Ti が密着層として用いられるが、その場合、熱処理時に Ti が Pt 表面に外方拡散する問題が知られている。ここでは、Ti 層の厚さを出来る限り薄く 5 nm とすることで、密着性を確保しつつ外方拡散の抑制に成功している。

第 4 章では、貴金属として Ir と Rh、卑金属として V, Nb, Ta, Zr, Ni, Mo を取り上げ、目的を達成する合金電極となり得る候補の探索を行っている。それぞれ、金属間化合物を作らず添加元素が Pt 中に固溶する限界の半分程度の濃度とした合金薄膜を作製し、650℃ 30 分の熱処理を加えて耐熱性を評価している。その結果、PtNb 以外は、添加元素の酸化、相分離、ヒロック発生等のため不適当であるとの結論を得ている。PtNb は、ごくわずかにヒロックは発生するものの、その上に成膜した Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) 薄膜が良好な強誘電特性を示すことから、最も有望な候補であると結論している。

第 5 章では、その PtNb 合金電極について詳しく検討している。本論文の最大の成果は、本章で PtNb 合金電極が Pt 電極に比べて高い耐酸素透過性を示し、PZT の分極反転疲労も抑制することを示した点である。厚さ 150 nm の PtNb 合金電極の下に堆積した Ti 層は 700℃ の熱処理においてもほとんど酸化されず、その下層との良好な導電性を維持しており、強誘電体薄膜キャパシタの電極として十分使用可能との結論を得ている。また、分極反転疲労が抑制されたのは、界面における鉛元素の電極中への拡散が抑制されたためとしている。

以上のように、本論文では、単層構造でも高い耐酸素透過性を有するとともに、PZT 薄膜キャパシタの分極反転疲労を抑制することができる PtNb 合金薄膜電極の開発に成功しており、応用上大変有益な成果を得ている。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認められる。