

論文内容の要旨

博士論文題目 液体供給気化 MOCVD 法による強誘電体 PZT 薄膜の作製に関する研究

氏 名 三宅 雅 人

強誘電体の持つ「自発分極とその電界による反転」という性質を活かし、情報の不揮発性という機能を実現した強誘電体薄膜メモリー FeRAM は、究極のメモリーとして大きな期待を集めている。現在、小容量のものは量産され始めているが、本格的普及には大容量化・低コスト化が必要であり、強誘電体薄膜を 3 次元構造上に段差被覆性良く、かつ大面積基板上に高速に成膜する技術が求められている。液体供給気化 MOCVD 法は、常温で固体である金属錯体を溶媒に溶いた液体原料を気化器に連続的に供給し気化させ、ガスとなった原料を加熱した基板上に搬送して成膜を行う方法であり、従来の成膜法に比べ、堆積速度や安定性の点で優れているとされている。しかし、FeRAM 用材料の本命と目されている強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) に関しては、これまで成膜例がほとんど報告されていない。そこで、本研究では、液体供給気化 MOCVD 法による強誘電体 PZT 薄膜の作製法を確立することを目的とし、適切な原料の選択や装置構造の最適化を含め、さまざまな基礎的検討を行い、最終的には 6 インチ基板への成膜や 400°C という低温での成膜を試みた。

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 MOCVD 成膜法の現状と問題点を記し、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、これまで MOCVD 成膜で用いられてきた Pb、Ti、Zr 原料について記すとともに、本研究で使用した原料の選定理由を示した。また、使用した MOCVD 装置の構成についても詳しく記した。

第 3 章では、気化条件を検討した。その結果、気化器温度 270°C、気化器圧力を 500 Torr とすることで、溶媒の選択的気化が抑制され残渣率が低くなることを見出した。また、Pb、Ti、Zr の単成分酸化膜をそれぞれ作製し、各原料の堆積特性を明らかにした。更に、2 種類の Ti 原料を用いて PbTiO_3 薄膜の成膜を行い、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ の方が $\text{Ti}(\text{O}t\text{Bu})_2(\text{DPM})_2$ に比べて高速成膜には適していることを示した。

第 4 章では、2 種類の Zr 原料について検討し、 $\text{Zr}(\text{DIBM})_4$ が $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ に比べて多くの点で PZT 成膜には適していることを見出した。また、反応室圧力を 20 → 5 Torr と下げること、副生成物の離脱が促進され、堆積速度が 20 nm/min と約 2 倍になることを示した。

第 5 章では、成膜温度の低下とともに、堆積速度は低下するが、段差被覆性は向上し、400°C ではほぼ 100% となることを示した。また、同時に膜中のチタン量が相対的に減少する問題を明らかにした。450°C 以下で成膜した膜は結晶化しなかったが、600°C の後熱処理を施すことで PZT 単相となり、良好な強誘電性を示した。一方、6 インチ基板への成膜については、成膜温度 500°C で、膜厚の面内分布 5% 以下、組成もほぼ一定の均質な PZT 膜を得たが、残留分極量が中心部と周辺部では大きく異なり、今後課題を残す結果となった。

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、液体供給気化 MOCVD 法を PZT 成膜に適用する上での重要なさまざまな知見を示した。

(論文審査結果の要旨)

究極のメモリーと言われる強誘電体薄膜メモリーFeRAMは、すべての半導体メモリーを置き換えるだけの潜在能力を秘めながら、現状では、小容量・高コストのため本格的普及には至っていない。この状況を打破するには、大面積基板に均質な強誘電体薄膜を高速で堆積させることのできる成膜技術の確立が求められる。MOCVD法はそういった用途に適した成膜法であるが、強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の場合、従来のバブリング気化方式では、鉛原料として毒性の強い四エチル鉛等の液体原料を使う必要があり、工業化が困難であった。これに対し、本論文は、鉛原料として、毒性が低く室温ではほとんど蒸気圧を持たない $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ を用いることを前提とし、これを溶媒に溶いた液体原料を供給・気化させて成膜を行う方法の確立を目指している。そのために、装置構成の最適化、適切なチタンならびにジルコニウム原料の選定、各原料の気化・堆積特性、成膜条件等について広範に検討し、具体的に以下のような成果を得ている。

第2章では、装置構成について述べている。本装置の最大の特徴は、気化器と反応室の間にオリフィスを設け、気化器圧力を反応室圧力とは独立に制御可能とした点にある。これにより、減圧された気化器に液体原料が投入された時、蒸気圧の高い溶媒だけが先に揮発する選択的気化の問題を解決している。選択的気化が生ずると、残された固体原料が配管の目詰まりの原因となり、成膜の安定性が損なわれるので、これは大きな成果と言える。

第3章では、鉛、チタン、ジルコニウムの各原料に関し、分解温度や単成分酸化膜の堆積モードを調べ、適切な原料選択の指針を得ている。また、実際に $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ と $\text{Ti}(\text{O}t\text{Bu})_2(\text{DPM})_2$ を用いて PbTiO_3 薄膜を作製し、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ の方が堆積速度や結晶性の点で有利であることを見出している。

第4章では、ジルコニウム原料について検討し、 $\text{Zr}(\text{DIBM})_4$ が $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ に比べてさまざまな点で有利であることを見出している。この $\text{Zr}(\text{DIBM})_4$ をPZT成膜に適用し、その有効性を示したのは本研究が初めてである。これは、その後の同分野の他の研究の指標となっており、特筆すべき成果と言える。また、得られたPZT薄膜の強誘電特性が、鉛原料供給量に対して敏感に変化することを示している。従来のMOCVD法によるPZT成膜では、鉛原料供給量を変えても得られる膜の組成は変化しないプロセスウィンドウの存在が示されているが、大量の原料ガスを供給する液体供給気化MOCVD法では、このプロセスウィンドウが存在しないため、プロセスパラメータの厳密な管理が要求されることを指摘している。

第5章では、成膜温度の低温化に挑戦し、温度低下とともに堆積速度は低下するものの段差被覆性は向上することを示している。また、温度低下とともに膜中のチタンの割合が低下することを示し、低温成膜のためには $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{DPM})_2$ に替わる新規チタン原料の探索が必要であることを指摘している。大面積成膜に関しては、6インチ基板上で、膜厚分布5%の均一なPZT薄膜の堆積に成功している。

以上のように、本論文は、液体供給気化MOCVD法による強誘電体PZT薄膜の作製に関する先駆的な研究成果をまとめたものであり、いくつかの重要な知見を得ている。

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。