

強誘電体薄膜の電極材料と基板の検討

素材開発部 吉村幸雄, 浜石和人, 神野好孝, 中村俊一

Study of Substrate and Electrode Materials on Ferro-Electric Films

Yukio YOSHIMURA, Kazuto HAMAISHI, Yoshitaka KAMINO and Shun'ichi NAKAMURA

強誘電体薄膜 (PZT系) の電極材料として利用される白金 (Pt) とシリコン基板との適合性について調べるとともに, その対応性について検討を行った。スパッタリング法で薄膜形成を行ったPZTおよび電極材料について, PZTを結晶化させるために熱処理を行ったところ, 薄膜の剥離, 変色などが生じ良好な薄膜を得ることができなかった。

この薄膜を解析した結果, 熱処理によってシリコン基板とPt電極材料間の界面において, PtSi が生成されていることが分かった。そこで, シリコン基板のバリア層として熱酸化膜を形成することで反応が抑えられ, 良好なPZT薄膜が得られることが明らかにできた。また, このことによりPZTを明瞭なペロブスカイト構造に結晶化させることができた。

1. 緒言

次世代の不揮発性メモリーとして注目されているものに $\text{FeRAM}^{1)}$ がある。これは, 現在の記憶素子 (DRAM) のキャパシタ部を強誘電体材料 (PZT系) と置き換えたもので, 小型化, 大容量化, 高集積化の活発化から, 既存の半導体プロセス技術を応用した製造の開発が検討されている。そのため, このPZT材料の下地となる基板にはシリコンウェーハが用いられている。また, 強誘電体材料 (PZT系) は結晶であるため, その薄膜成長には, 下地となる電極材料が重要となってくる。要求される特性としては²⁾,

1. 電気抵抗が充分低い。
2. 強誘電体材料との格子定数のミスマッチが小さい。
3. 耐熱性が高い。
4. 反応性が低い。
5. 拡散バリア性が高い。
6. 基板や強誘電体との密着性が良い。

などである。

そこで, 上記の要求を満たすものとして,

- ・強誘電体材料との格子定数のミスマッチが小さい。
- ・反応性が低く, 高温耐性が優れている。
- ・自己配向性が強く, (111) に結晶方位が揃いやすい。

などの特徴を持つ白金 (Pt) が一般的に電極材料として多く用いられているが, まだ密着性や拡散などの問題が残っている。そこで, 白金とシリコン基板との適合性について調べた。

薄膜の下地となる基板には, 4インチシリコンウェーハ, 20mm角シリコンチップ (株) 協同インターナショナル, および20mmマグネシア (MgO) 基板 (タテホ化学工業株) を用いた。いずれも, (100) 方位を持つ単結晶基板である。

また, 薄膜の原料となるPZT, Pt, Tiには, 6, 8インチターゲット (株) UMAT製) を使用した。特にPZTには, 高純度, 高密度の6インチターゲットを使用した。

2. 2 薄膜の形成

PZTおよびPt, Tiの薄膜形成にはRFマグネトロンスパッタリング装置 (SBH-3000/ULVAC製) を用いた。図1に装置の概略図を示す。

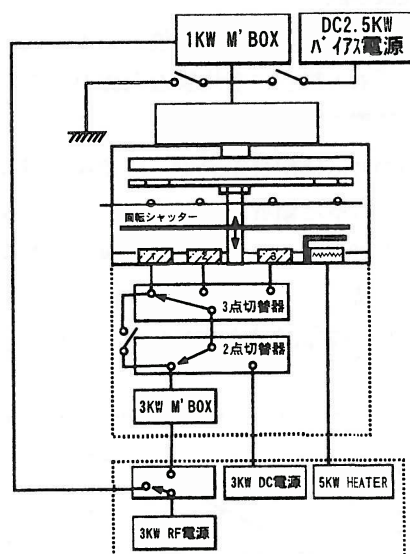


図1 スパッタリング装置概略図

スパッタガスにはアルゴン (Ar) のみを使用し, 室温にて成膜を行った。スパッタ出力は, PtやTiの金属ターゲットでは2極直流 (DC), PZT酸化物ターゲットでは高周波 (RF)

2. 実験方法

2. 1 基板およびターゲット

強誘電体材料 (PZT系) および白金 (Pt), チタン (Ti) などの

電源を用いた。

成膜条件を表1に示す。

表1 スパッタリング成膜条件

ターゲット	出力(W)	時間(min)	Ar流量(sccm)
PZT	RF 90~360	30~200	20~80
Pt	DC 200~700	5~10	15~20
Ti	DC 500	1~60	15~20

2. 3 熱処理

スパッタリング装置で成膜したas-depo状態では、PZTはアモルファス状態で十分な特性を発揮できない。そのため、配向性良く結晶化させる熱処理をハロゲンランプを用いた急速加熱方式(UEM-120Z/株ウシオ電機製)により、チャンバー内を酸素雰囲気で行った。

2. 4 測定・解析法

2. 4. 1 走査型電子顕微鏡

スパッタリング法で成膜したPZT, Pt, Tiの薄膜について、電子顕微鏡(SEM/JSM-840/日本電子株)の断面観察により、成膜条件の違いによる膜質の観察と膜厚を測定した。またこれから、それぞれの成膜速度を求めた。

2. 4. 2 X線回折

急速加熱方式により熱処理を行った薄膜について、自動X線回折法(リガク株)による結晶方位および結晶構造の解析を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 成膜速度

スパッタリング法の成膜条件の違いによる膜質の変化は特になく、いずれの場合にも均質な薄膜が得られた。

図2に成膜時間のTi膜厚への影響を示す。これより、成膜時間が短い場合には傾きが急で、成膜速度が大きい、成膜時間が長くなると傾きがなだらかになり、成膜速度が小さくなることが分かった。これは、薄膜が形成されていく際に、先に堆積した薄膜がスパッタ粒子により逆スパッタで叩き出され、膜厚が減少したためと思われる。

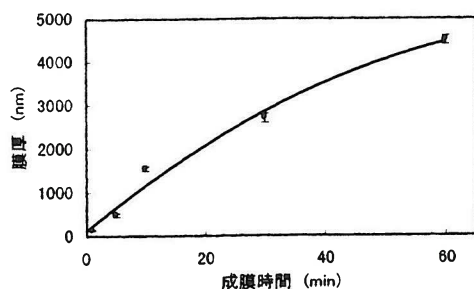


図2 成膜時間のTi膜厚への影響

次に、Pt薄膜の成膜速度とDC出力の関係を図3に、またPZT薄膜の成膜速度とRF出力の関係を図4に示す。

Ptの成膜速度はDC出力の増加とともに単調に大きくなり比例関係があることが分かった。また、100~300nm/min前後とかなり大きな成膜速度が得られた。

PZT薄膜の成膜速度は、成膜ガス流量による顕著な変化は見られなかったが、Ptと同様成膜出力に影響されることが分かった。しかし、Ptの場合と比較すると10~40nm/min前後と1桁小さくなった。これは、DCとRFで出力方式が異なるためと思われる³⁾。DCでは2極直流のためスパッタ粒子が一方方向へ飛遊するのに対し、RFでは高周波のためスパッタガス(Ar)がターゲットと基板と交互に叩くため、スパッタ粒子の数が少なく、また逆スパッタが起こっているためと思われる。

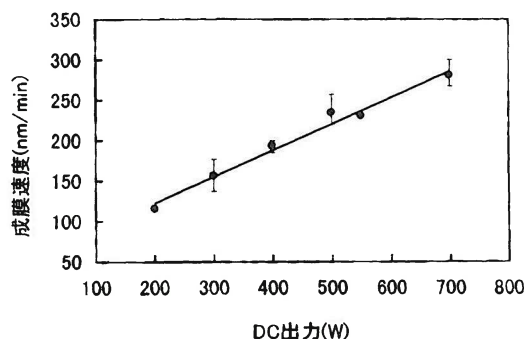


図3 Ptの成膜速度

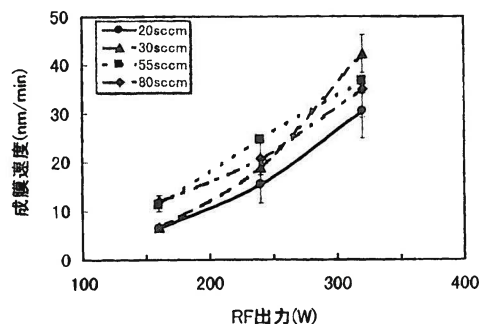


図4 PZTの成膜速度

3. 2 結晶構造

PZT/Pt/Siに積層成膜した薄膜について、PZTを結晶化させるために酸素雰囲気中において750℃, 1min保持による熱処理を行った。すると、熱処理前(as-depo状態)では均質でなめらかな薄膜だったが、剥離、変色、ザラツキが生じ変質した。

そこで、PZT薄膜を形成する前のPt/Si状態において、熱処理を行った場合の変化について解析を行った。

処理温度が700℃以上から薄膜表面に変色した斑点の生成が見られ始め、800℃では薄膜全面が変質した。これらの変質をX線回折法により測定したものを図5に示す。

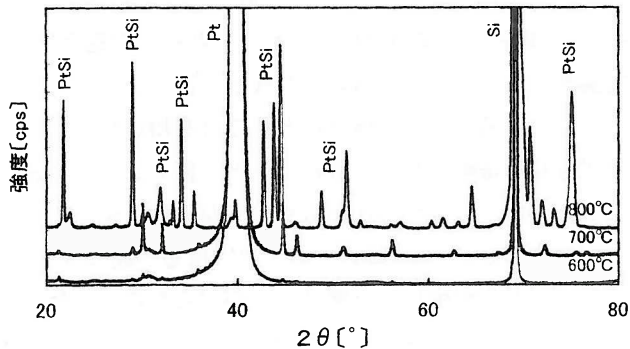


図5 Pt/Siの回折パターン

まず600℃熱処理ではPtの回折ピークが明瞭に認められ、また、(111)方位に配向性良く結晶化しているのも確認された。このことから、Ptは600℃までは特に何の変化もなく、自己配向性に従い(111)配向していることが分かった。

次に、変化が現れ始めた700℃では $2\theta=30^\circ$ 付近やその周辺に幾つかのピークが現れ、800℃になるとそれらは数カ所に成長した。

この出現してきたピークを同定したところPtSi化合物であることが確認できた。また、図6のPt-Siの状態図⁴⁾からも800℃程度以上では反応物が生じる確立が大きいことが分かる。以上のことから、電極材料として用いたPtと基板のSiが熱処理により反応してシリサイド化したために良好な薄膜が得られなかったものと分かった。

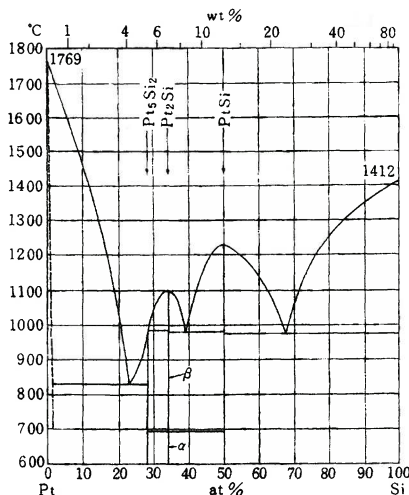


図6 Pt-Siの状態図

3. 3 反応抑制の対応

前述のようにPtとSiを直接接触させて、熱処理を行うとシリサイド化が起こり良好な下地が得られないことはPZT薄膜を得るうえで最も重要な問題である。

そこで、その対策としてPt電極とSi基板間に緩衝膜としてのバリア層、あるいは基板の選択の検討を行った。

3. 3. 1 バリア層の形成

先程の4インチシリコン基板上にイオンプレーティング装置(PVD/IPB-150/ULVAC製)により、窒化チタン(TiN)の薄膜の形成を行った。これを基板としてPt薄膜の形成を行い、750℃、1minの条件で熱処理を行った。

得られた薄膜は、下地の影響を受け余りなめらかな表面を得ることはできなかった。しかし、X線回折法による測定では、Pt、TiN、Siと各々のピークが検出され、反応生成物は認められなかった。(図7参照)

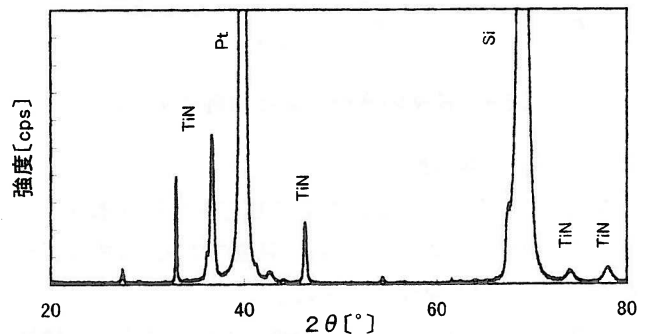


図7 Pt/TiN/Siの回折パターン

このことにより、バリア層の必要性が明らかになり、何らかの緩衝膜があれば良いことが分かった。しかし、このTiNでは、表面の平滑さ、酸素雰囲気中での熱処理による酸素と窒素の相互拡散など幾つかの問題が残ってしまうため有効とは言えない。

3. 3. 2 基板の選定

前述のことから、Ptと反応しない、あるいはPtとSiが直接接触しない基板を選定すれば良いことが分かった。

そこで、Siを全く含まないマグネシア(MgO)基板と熱酸化膜(SiO₂)付きシリコンウェーハを用いて同様な実験を行い検討した。

薄膜の積層構造は以下の3種類で行った。

1. Pt/MgO
2. Pt/SiO₂/Si
3. Pt/Ti/SiO₂/Si

これらの薄膜について熱処理を行ったところ、いずれの薄膜も変色、変質は認められず、なめらかで均質な表面の薄膜が得られた。

次に、X線回折法による回折パターンを図8に示す。

これから、この3種類の基板においてシリサイド化の反応生成物が得られていないことが明確に示されたことから、これらの基板の選定は有効であると思われる。

しかしながら、MgO基板は高価で、半導体プロセスにおいての技術が確立されていないため、実際の使用では検討の必要性がある。

また、Ptは絶縁体であるSiO₂との密着性が弱く、熱処理、加工などの諸条件において剥離する可能性がある⁵⁾。

そのため、これらのことからTi層を挟んだ構造が最も適切であると思われる。

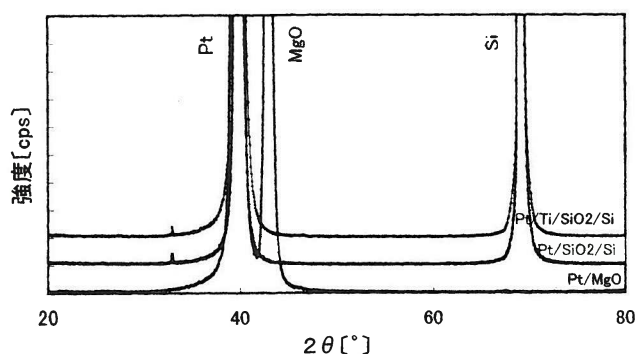


図8 種々の基板による回折パターン

3. 4 PZT薄膜の形成

以上のことから、高温において反応生成物を形成しないPt/Ti/SiO₂/Siの下地を用い、結晶であるPZTを薄膜形成し、結晶化させた結果を図9に示す。

均質な下地によることで、明瞭なペロブスカイト構造に結晶化し、またPt(111)結晶方位に従い、PZTも(111)方位に強く配向したのも得られた。

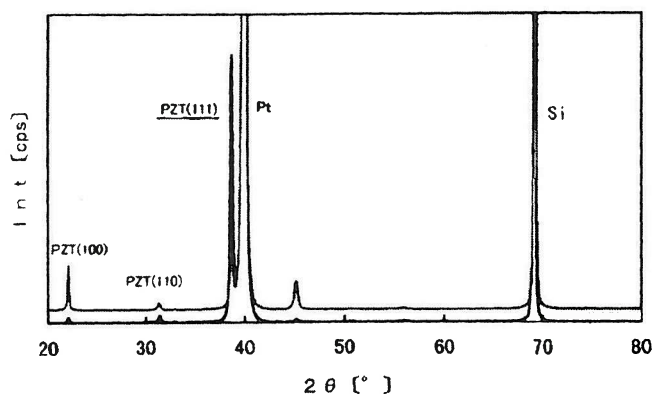


図9 PZTの回折パターン

4. 結 言

今回、不揮発性メモリー(FerAM)として注目されているPZTの下地となる電極材料とシリコン基板との適合性について調べ、また対応性についても検討を行った。

シリコン基板上に電極材料としてPtを用いた。しかし、熱処理時に薄膜が変質し良好な下地を得ることができなかった。通常、Ptは反応性が低く、高温耐性が優れていると言われているが、シリコンとの間では反応が起こりやすく、シリサイド化が生じることが明らかになった。

そこで、PtとSi間にバリア層を設けたり、あるいは基板を選定することで、PtとSiを直接接触させなければ、シリサイド化の反応を抑えられることが分かった。

最後に、これらを考慮した下地において、PZTの形成を行ったところ、明瞭なペロブスカイト構造に結晶化し、また下地のPt(111)の結晶方位に従い、PZT(111)配向の良好な薄膜が得られた。

参 考 文 献

- 1) 國尾武光：日刊工業新聞，7.14.(1999)
- 2) 塩寄忠：ニューセラミックス(1991)No.5
- 3) 川合知二：“消えないICメモリー -FeRAMのすべて-”，工業調査会(1996)p.50
- 4) 和佐清孝，早川茂：“薄膜化技術”，第2版，共立出版社(1997)p.26
- 5) 状態図
- 6) 川合知二：“消えないICメモリー -FeRAMのすべて-”，工業調査会(1996)p.51