

スパッタ法により作製したPZT薄膜キャパシタにおける特性劣化および結晶欠陥の熱刺激電流測定

TSC Measurement for Degraded and Damaged PZT Thin Films Capacitors
Prepared by Sputtering.

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科 演算・記憶素子科学講座

西田 貴司、松岡 正浩、岡村 総一郎、塩寄 忠

● 研究目的と背景

強誘電体薄膜の作製技術の進展

高集積FeRAM や MFIS構造 の実現のため高品質な強誘電体薄膜作製が期待

強誘電体薄膜の評価法

結晶構造: XRD, TEM

組成: XRF, EDS, EPMA, SIMS

微小領域: SPM, NDM

結晶欠陥の評価は?

・DLTS

・熱刺激電流(TSC) 測定法

・分極反転疲労 (fatigue), ・インプリント, ・リーク電流 等との関連性

薄膜での欠陥を評価する場合の課題

・測定精度

・欠陥種の同定

・組成、構造による因子

評価対象の薄膜(キャパシタ)構造で、欠陥を導入した場合の測定結果との比較による同定

成製条件を変化させた場合の
TSCの変化の調査

● 熱刺激電流(Thermally Stimulated Current:TSC)法

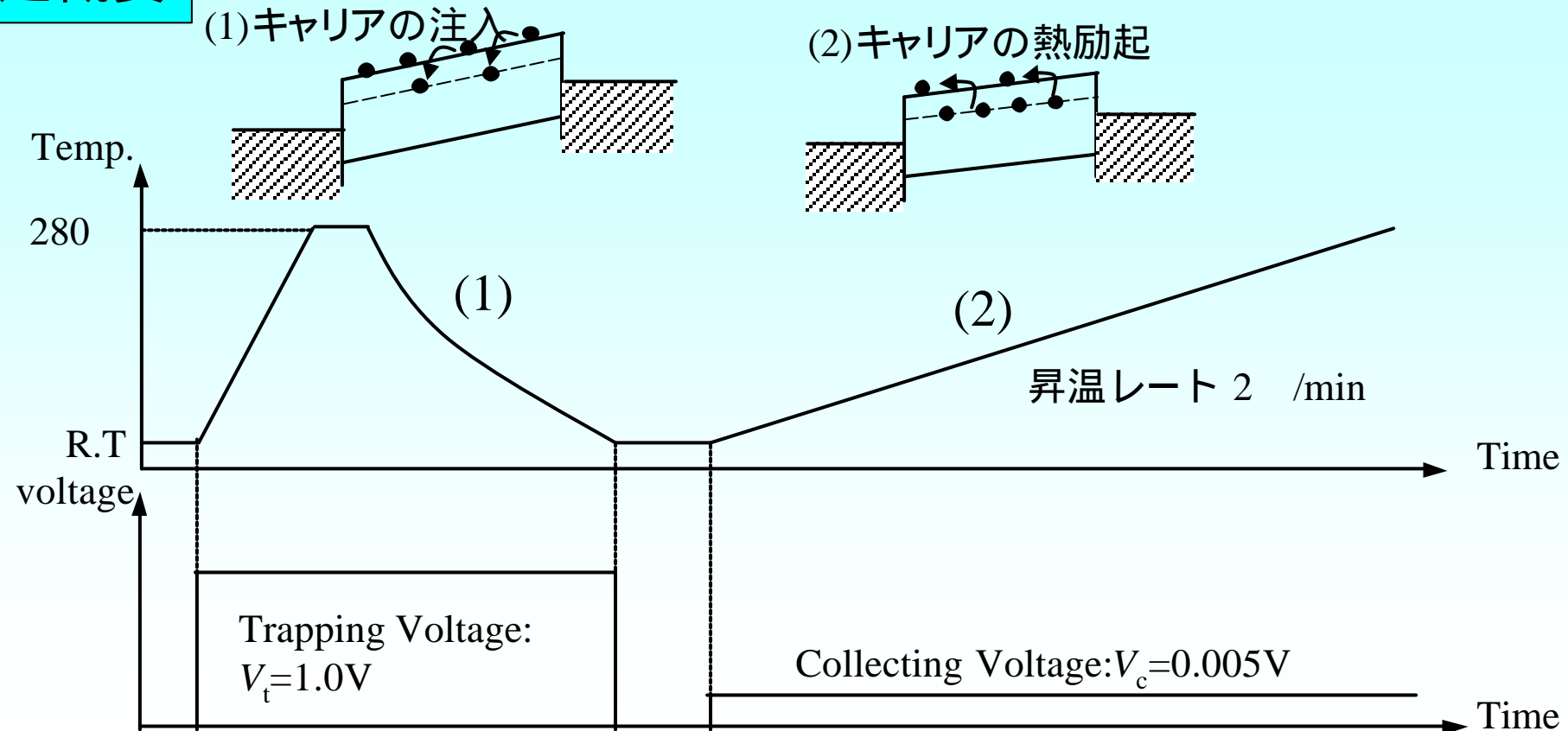
< 概要 >

- (1)あらかじめ電界 (分極) を加えて励起状態を作る。
- (2)昇温過程での脱分極、解放再結合による電流 J (I) を測定

< 特徴 >

- ・深い準位が評価できる
- ・絶縁材料にも使える
- ・装置が簡便

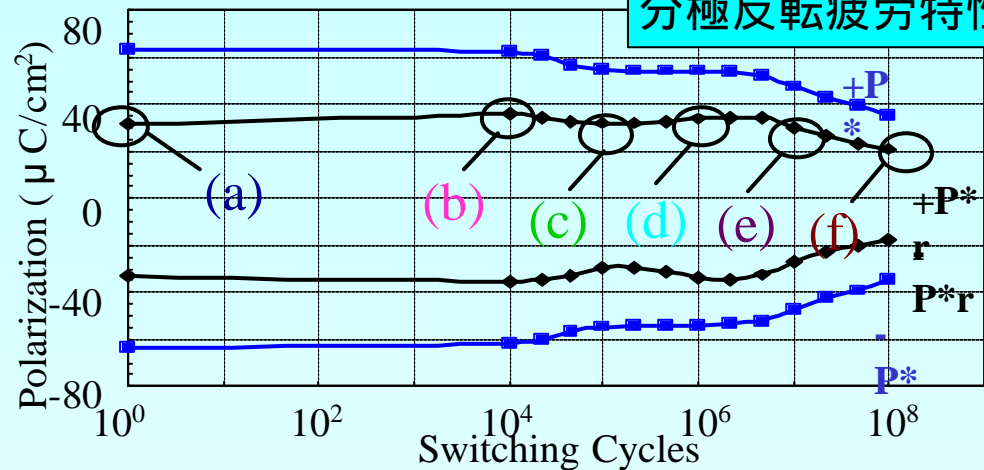
TSC測定概要



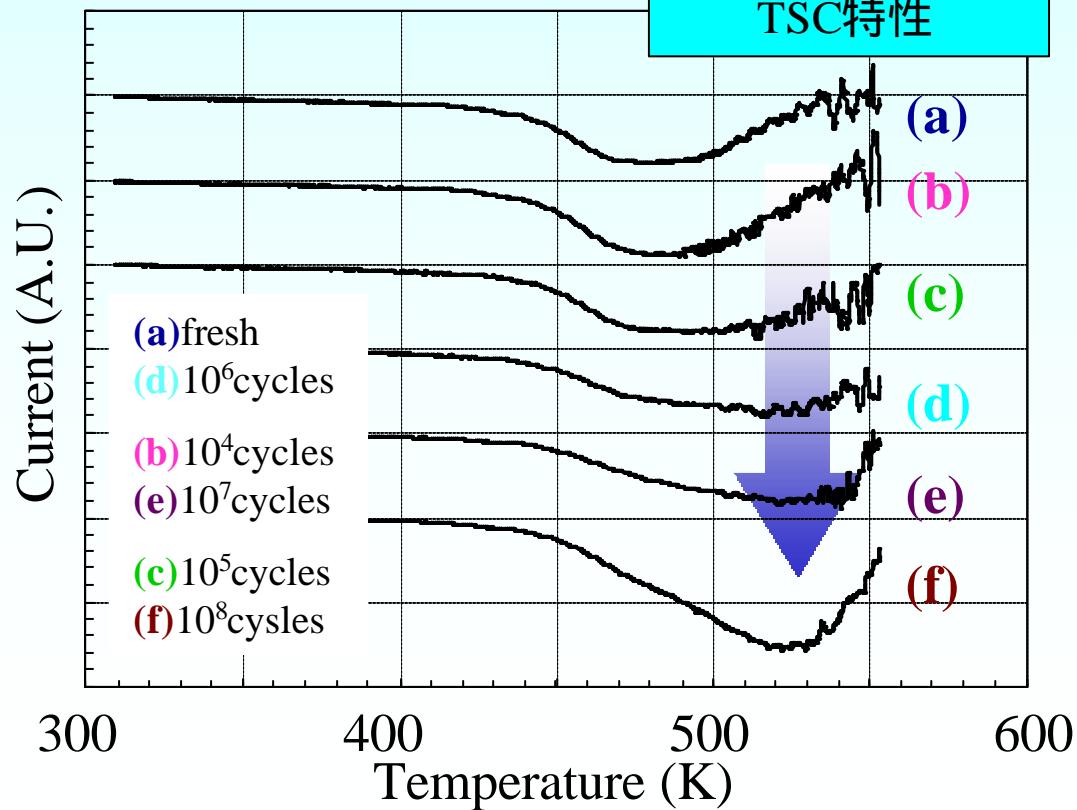
● 特性劣化、膜質とTSCとの関係

fatigue測定とTSCとの関係

分極反転疲労特性

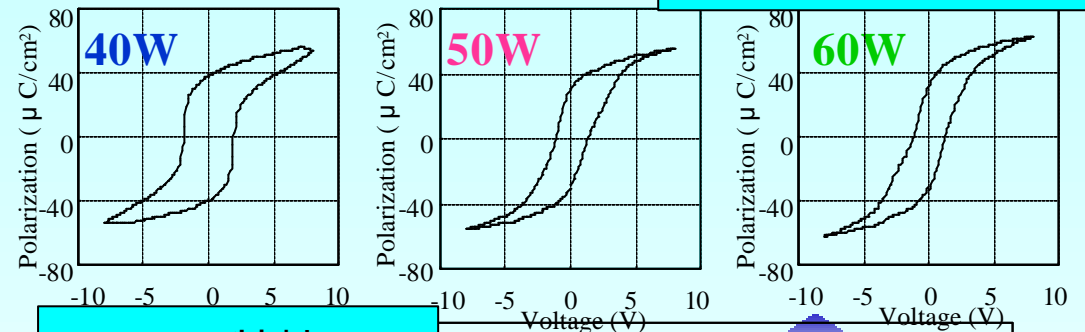


TSC特性

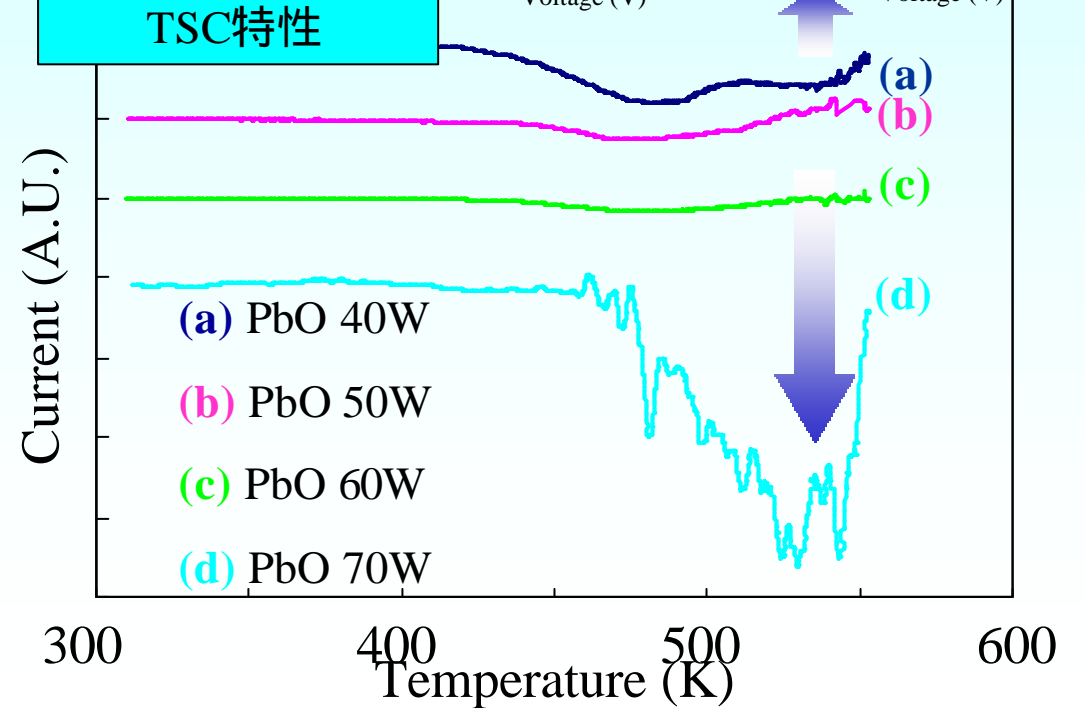


PbO量とTSCとの関係

DEヒステリシス特性



TSC特性



分極反転疲労で増加する530K付近のピークは、PZT膜のPbO量(電力)ずれでも増加する。

➡ FatigueとPbO欠陥に関係

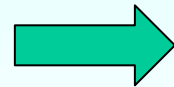
● 研究内容

これまでの報告

成膜条件を変えて作製した膜のTSC特性と、劣化(Fatigue)した膜のTSCとの比較

・Pb組成 ずれの試料(PbOターゲット電力)

・酸素欠損の試料(Ar雰囲気焼成)



Fatigue試料でのTSCの増加と同様な傾向

課題

・TSCデータの解析

・雰囲気焼成依存性

今回の報告

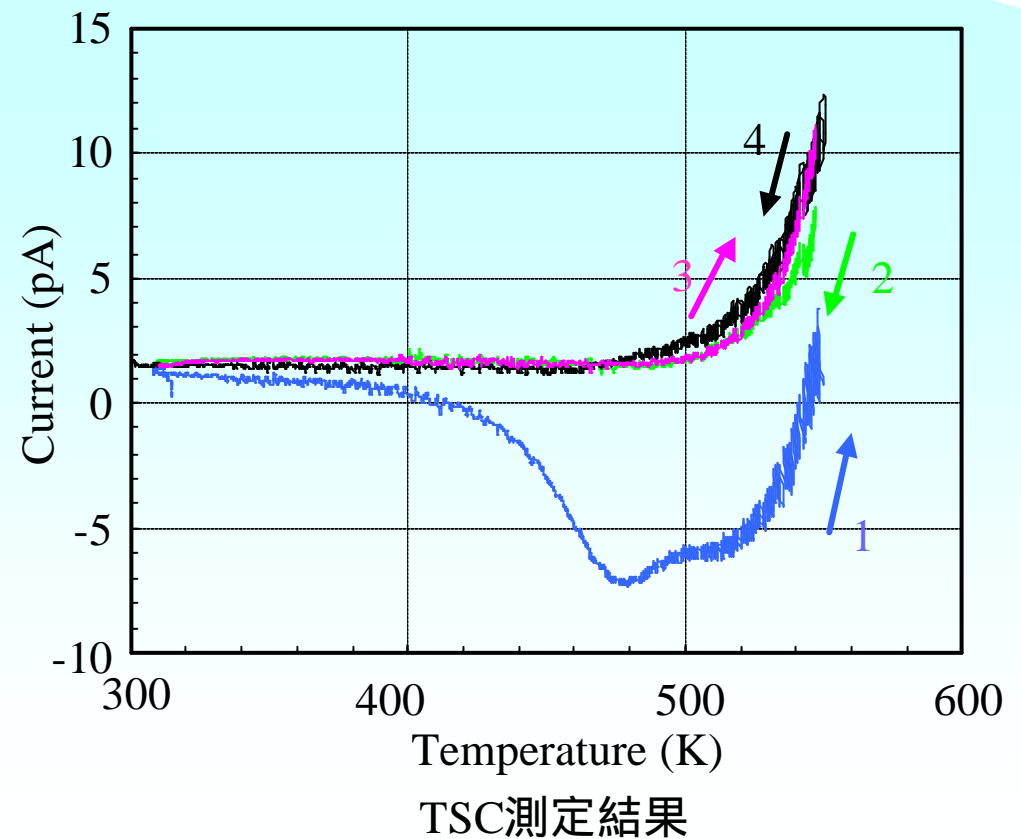
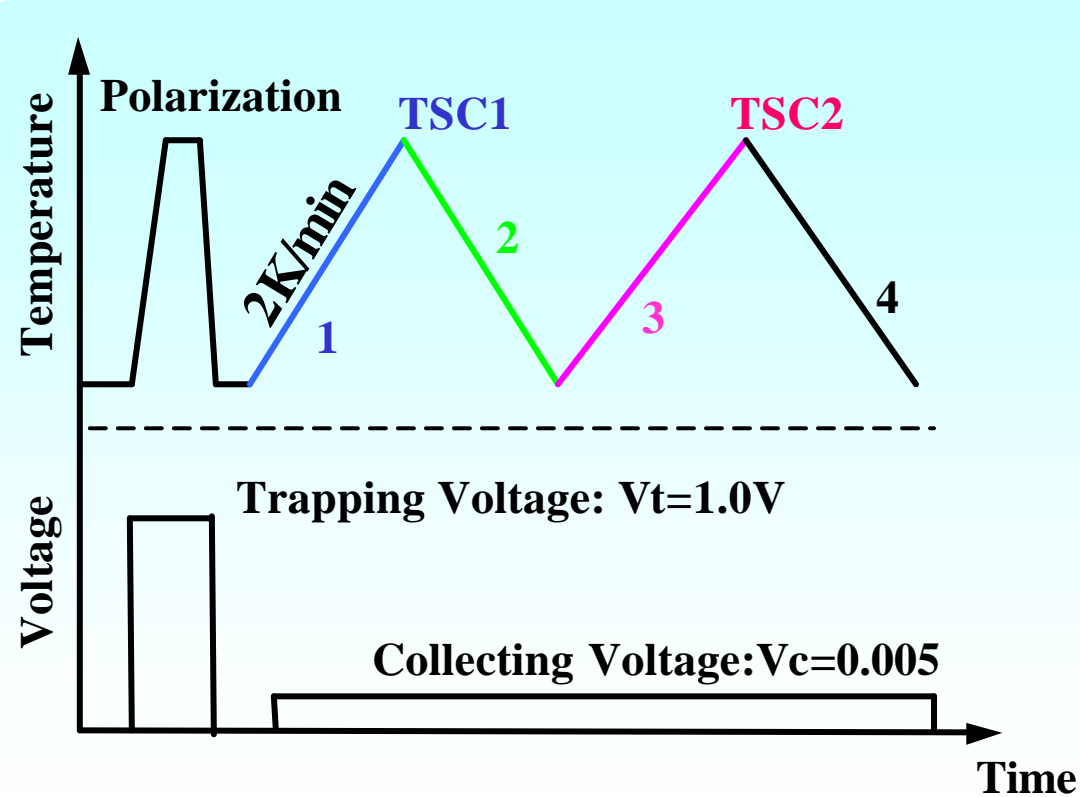
PZT薄膜(スパッタ製膜)のTSC測定および解析

・TSCの分極反転疲労依存性

・TSCのPb組成依存

・TSCの焼成雰囲気 (O_2/Ar 比) 依存

● TSC測定方法(I) 測定条件



バックグラウンド電流の除去

TSC1 トラップ電荷による電流 + バックグラウンド電流

TSC2 バックグラウンド電流のみ (1回目の測定でトラップ電荷はほとんど解放される)

1回目の温度下降と、2回目の温度上昇ほぼ同じ
昇温時の電流から降温時の電流分を除去



バックグラウンド
の除去

● TSC測定方法(II) データ解析

TSC特性の解析

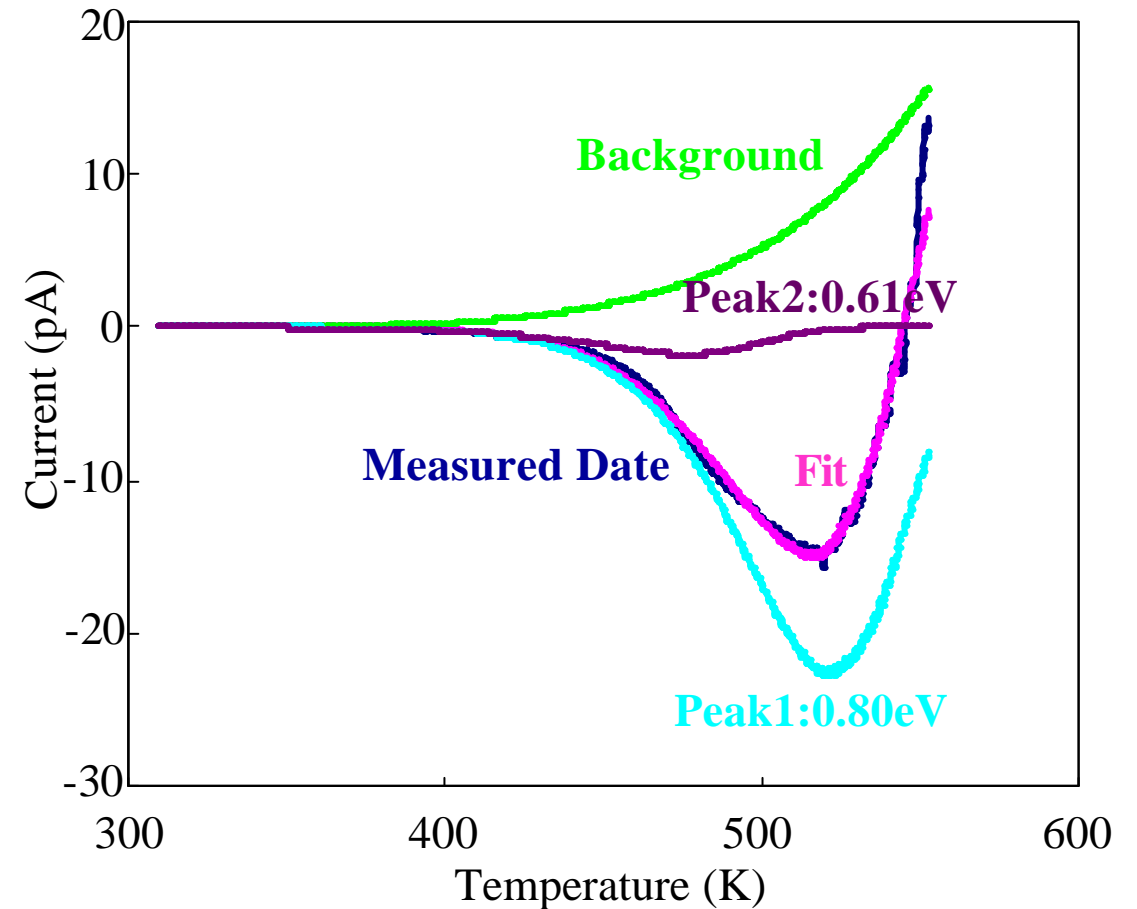
TSCのフィッティングを行うことでトラップ準位に関する情報を求める。

フィッティング方法

得られたTSCを下記の理論式にfitさせる。

$$J(T) = A \exp \left[-\frac{E_l}{kT} - \frac{B}{b} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_l}{kT'} \right) dT' \right]$$

E_l : トラップ深さ, b : 昇温速度, B: 脱離周波数



TSC測定のfitting

(1) E_l **トラップの活性化エネルギー**

(2) $\int J_n(T) dt$ **トラップの密度**

● PZT薄膜の作製

PZT薄膜の作製

スパッタ法によるPZT薄膜の成膜



600℃、30min熱処理(大気、O₂、Ar)
による結晶化



上部電極の作製



ポストアニール600℃、5min

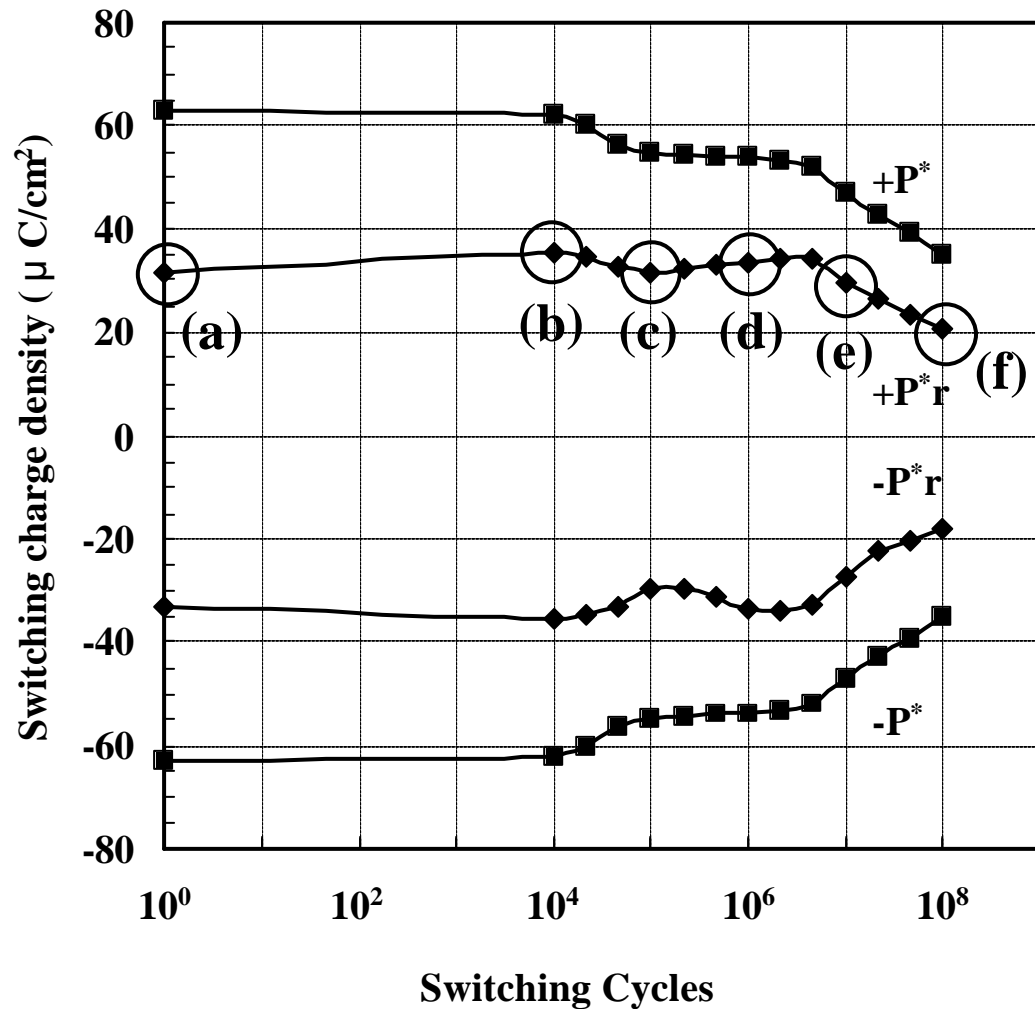
- ・構造 Pt/PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si(100)
- ・PZT層 スパッタ法:170nm
- ・上部電極Pt スパッタ法:150nm
円形電極 φ=0.2mm

PZT薄膜スパッタ条件

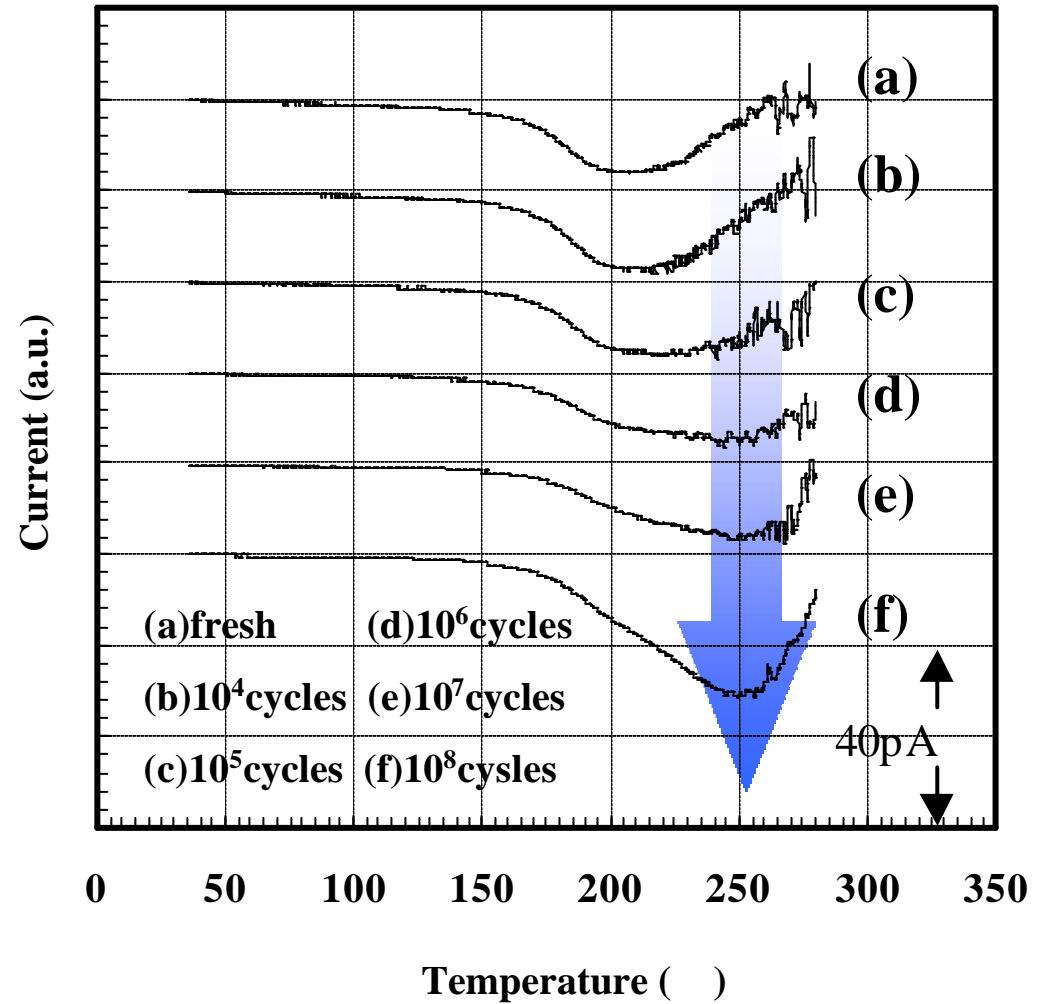
Target	Pb(Zr _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ , PbO, TiO ₂
r.f. power	Pb(Zr _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ 500W PbO 40-70W TiO ₂ 400W
Substrate temperature	350
Sputtering gas	Ar:O ₂ =4.5:1
Gas pressure	1.5Pa
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Deposition time	60-120min
Thickness	170nm

高真空スパッタ複合装置 EVP-24468(ANELVA)

● 分極反転疲労によるTSCの変化



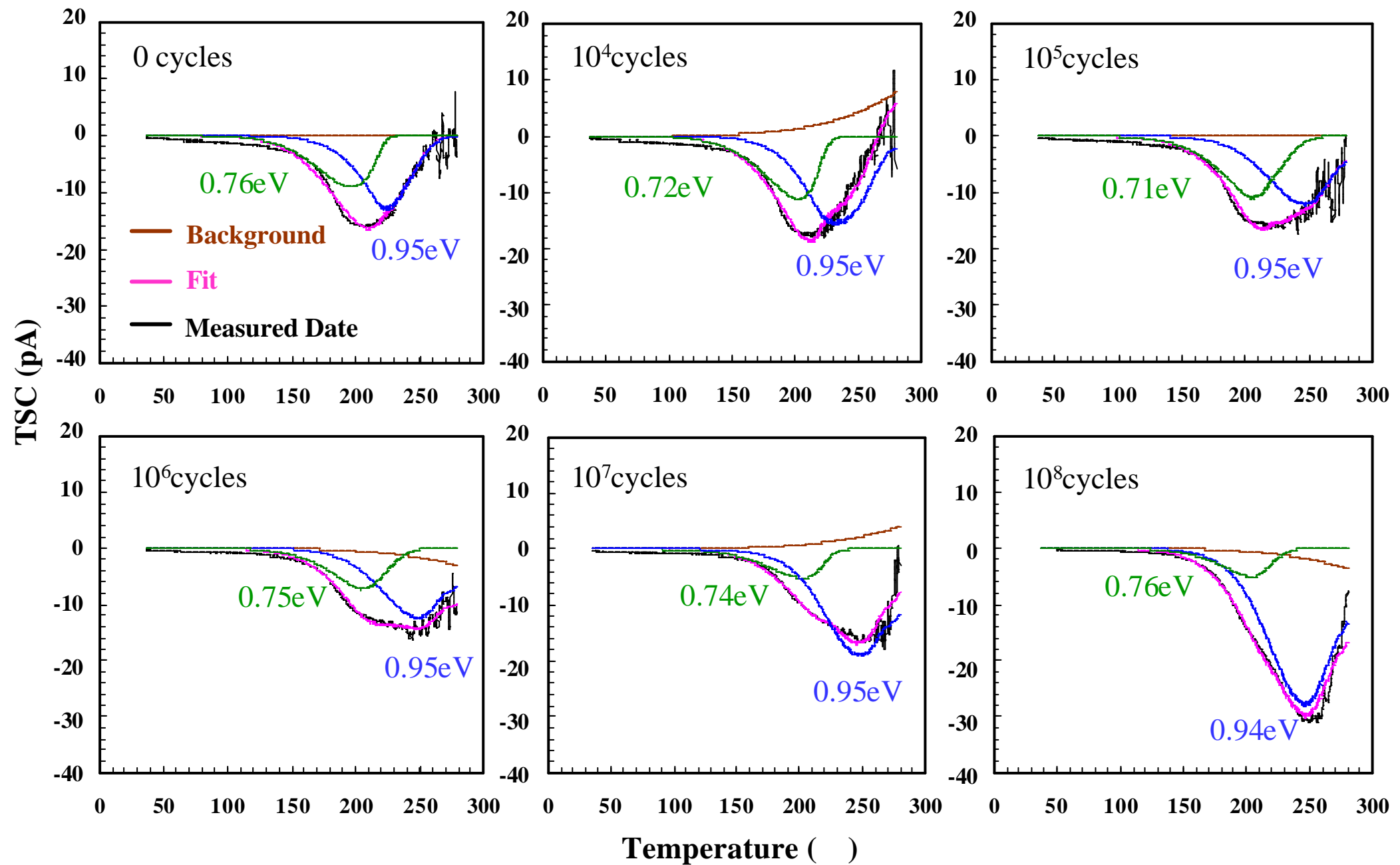
分極反転疲労特性



TSC分極反転依存

Fatigueにより250 のピークが増大

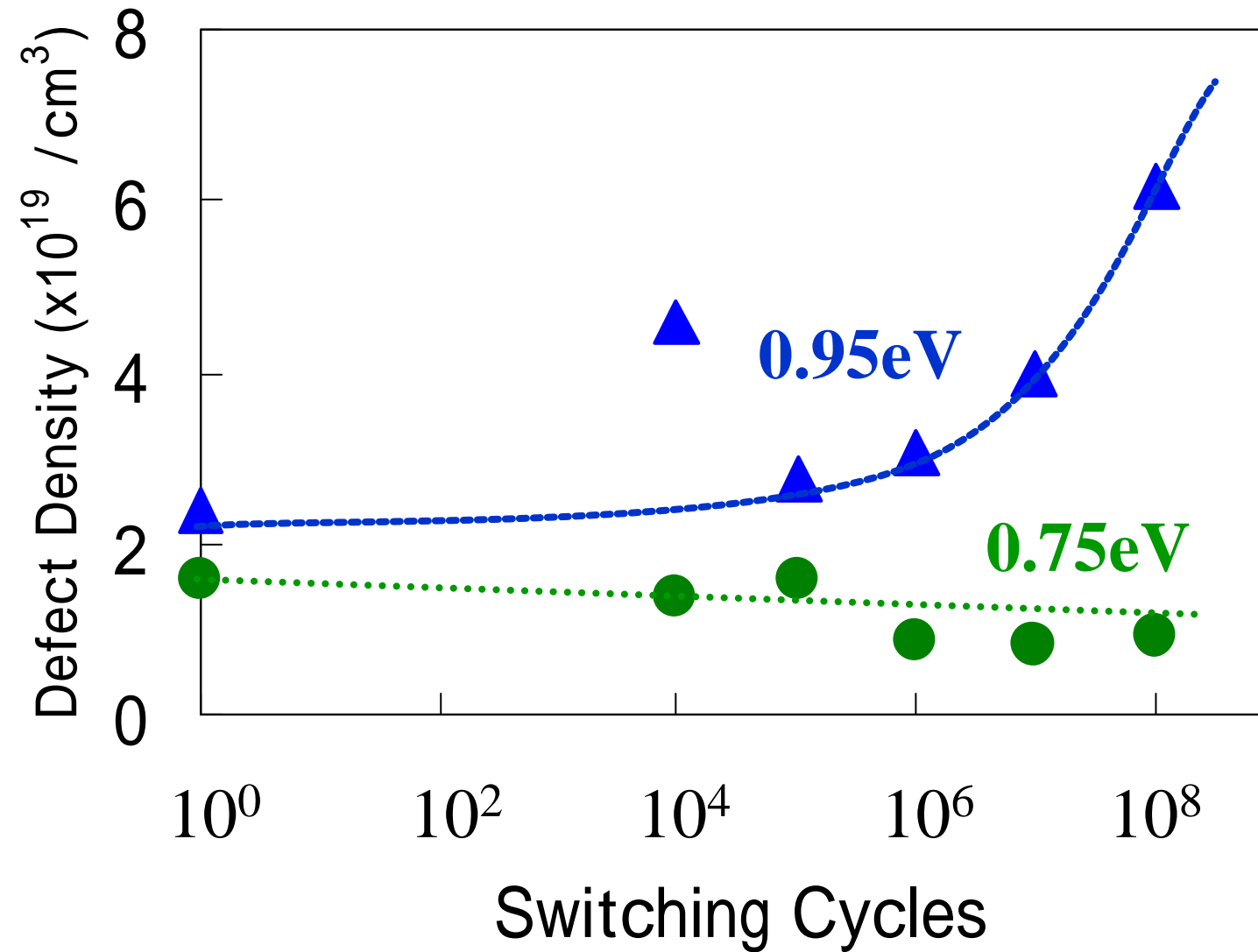
● 分極反転疲労によるTSCの変化



0.75eV, 0.95eVのTSCピークに分離

0.95eVのピークが増大

● 分極反転疲労によるTSCの変化



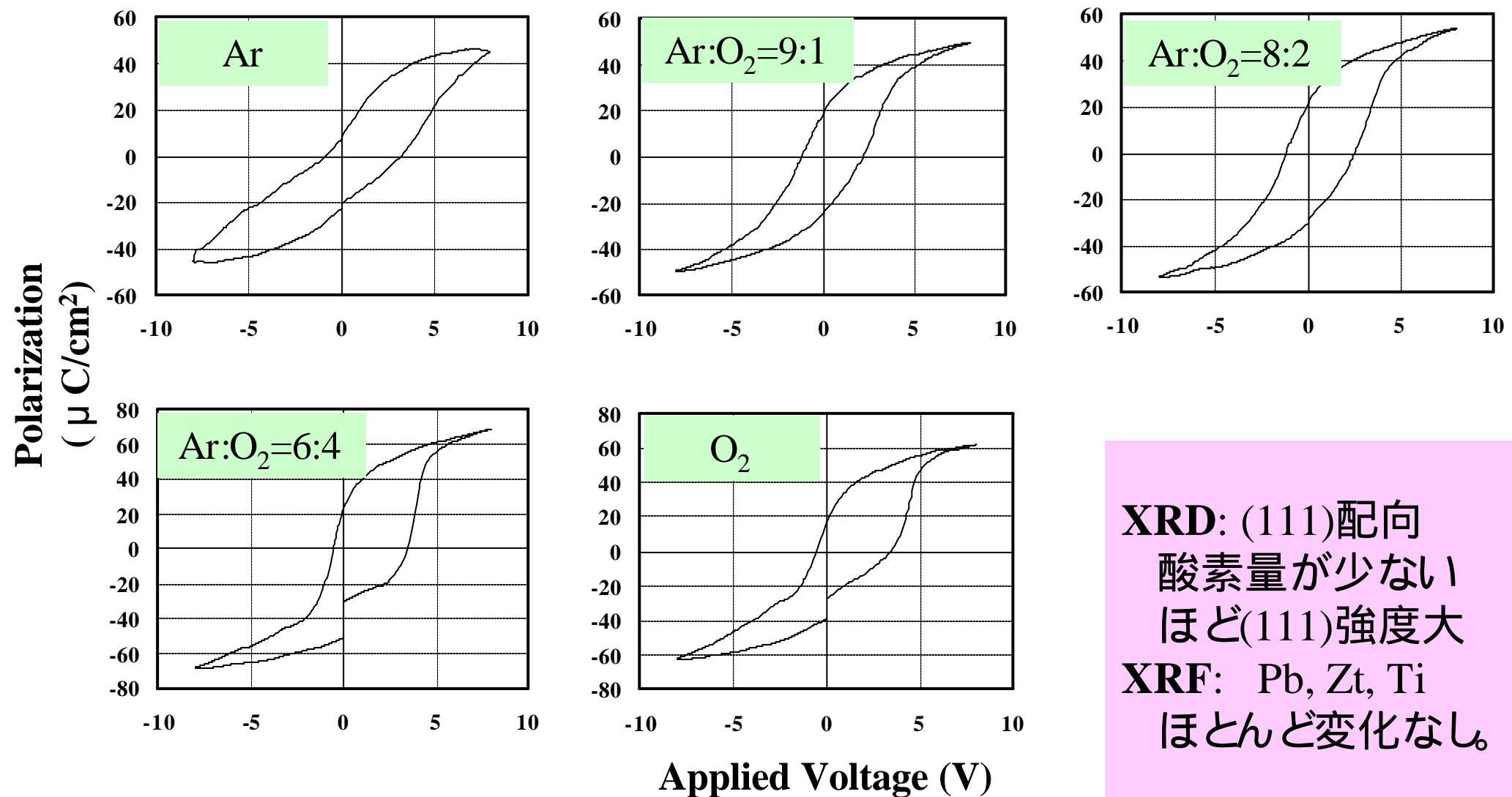
0.75eVの欠陥は変化が少ない

0.95eVの欠陥密度は急激に増大

● 焼成雰囲気によるTSCの変化

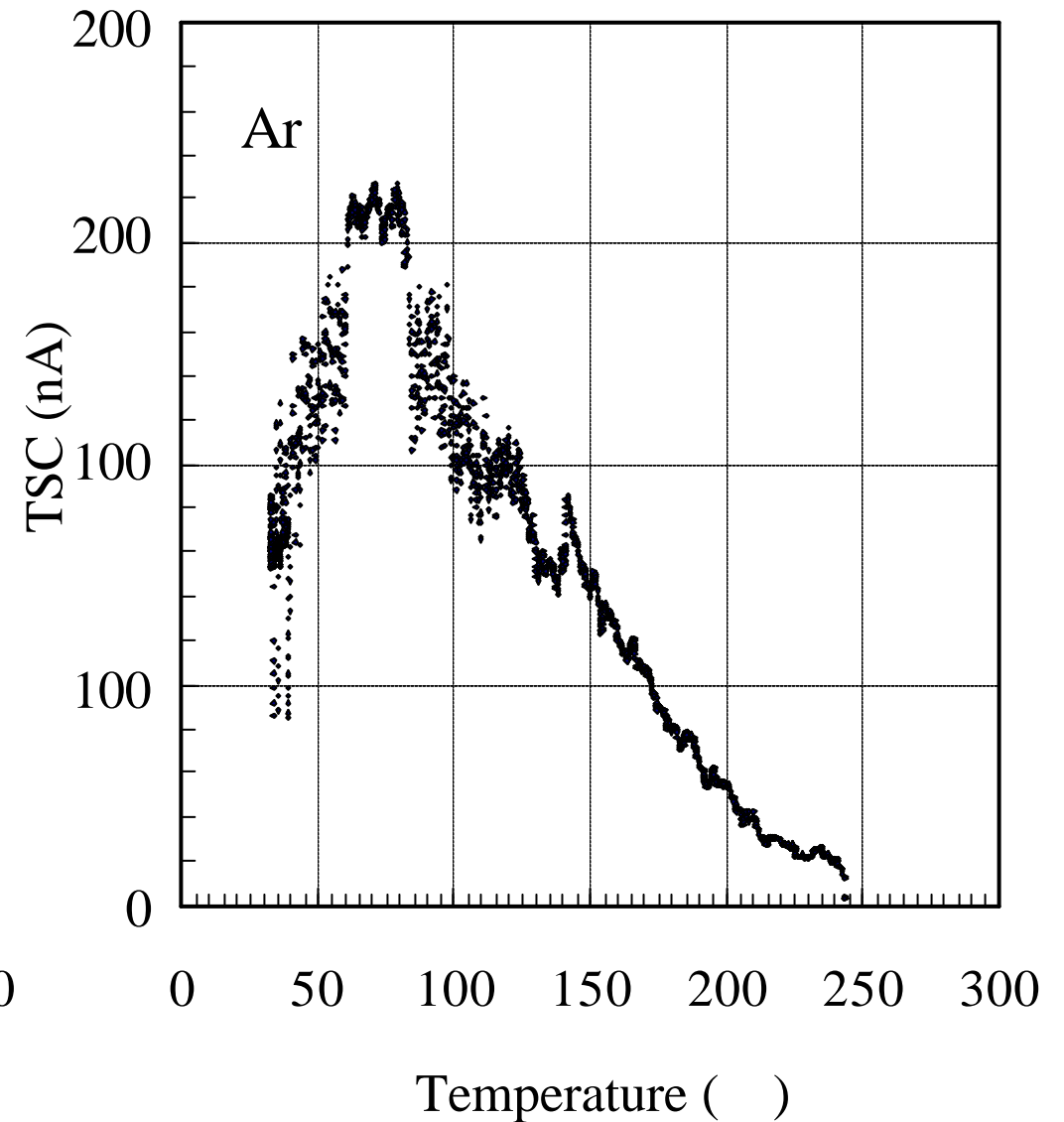
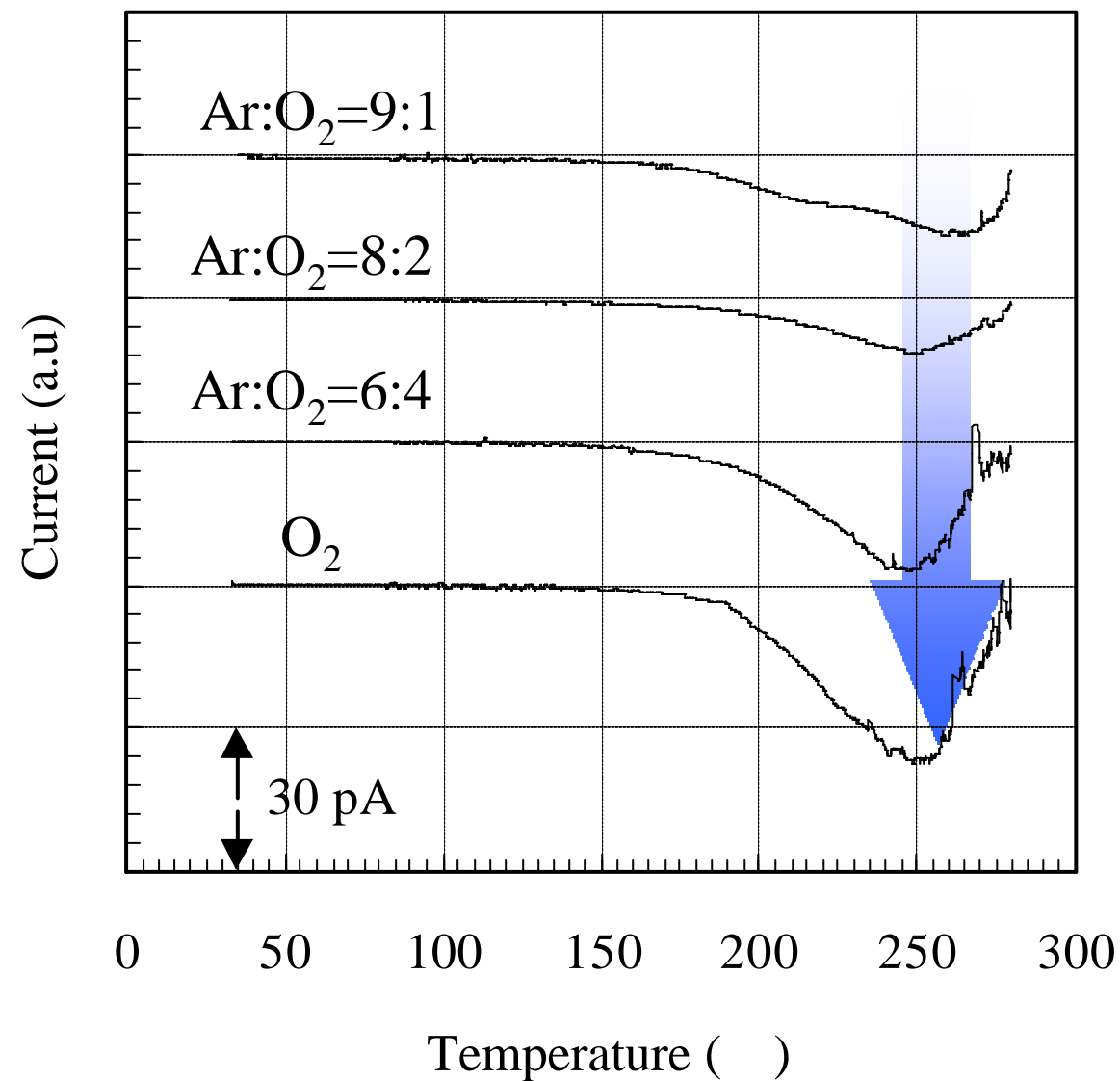
焼成雰囲気(600 30min)依存性

Ar:O₂= 10:0, 9:1, 8:2, 6:4, 0:10 の5種類の試料でTSC測定



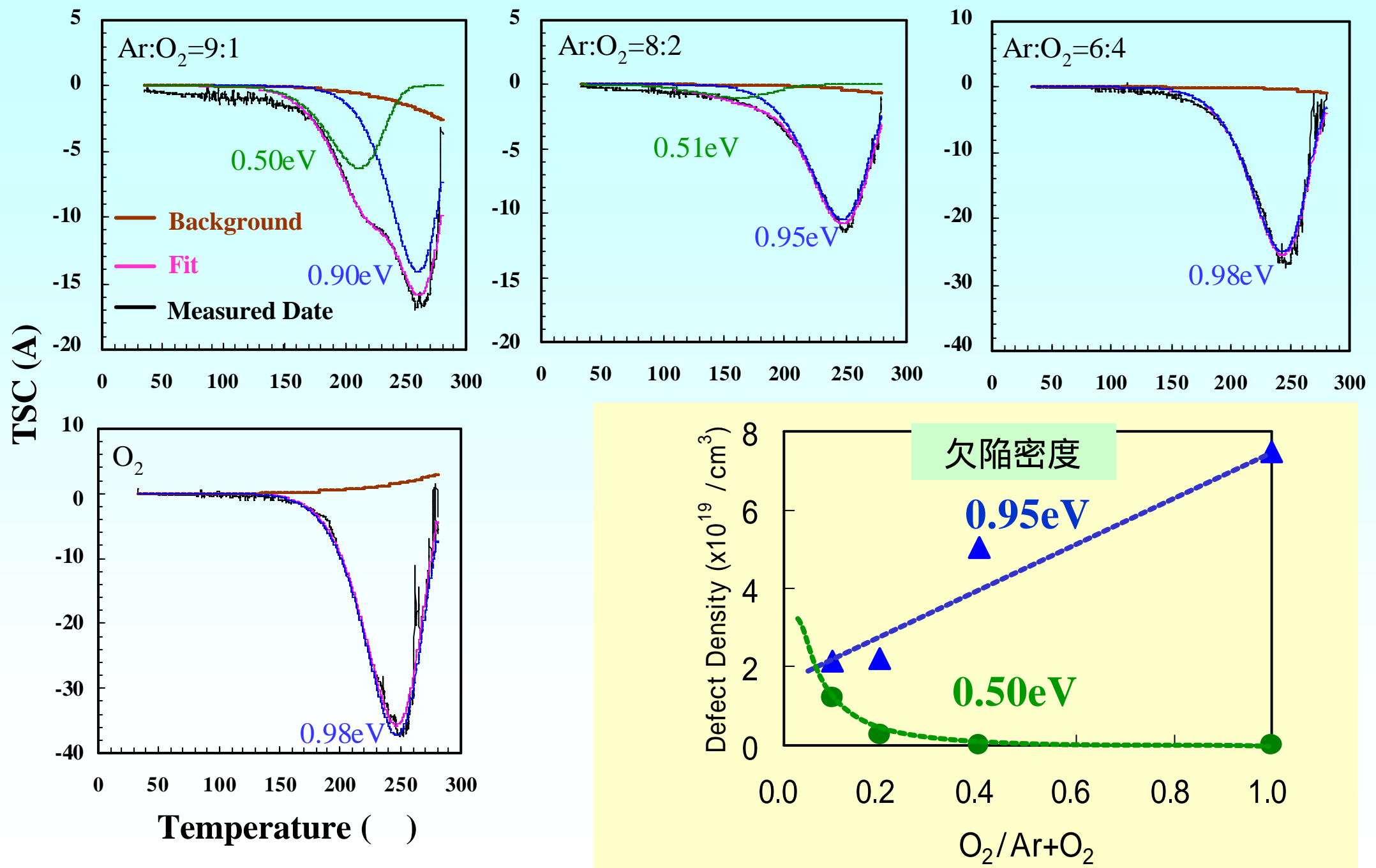
XRD: (111)配向
酸素量が少ない
ほど(111)強度大
XRF: Pb, Zr, Ti
ほとんど変化なし。

● 焼成雰囲気によるTSCの変化



- Ar:O₂の変化で250 °C 付近のピーク大
- Ar 100% では測定困難(リーク大)

● 焼成雰囲気によるTSCの変化



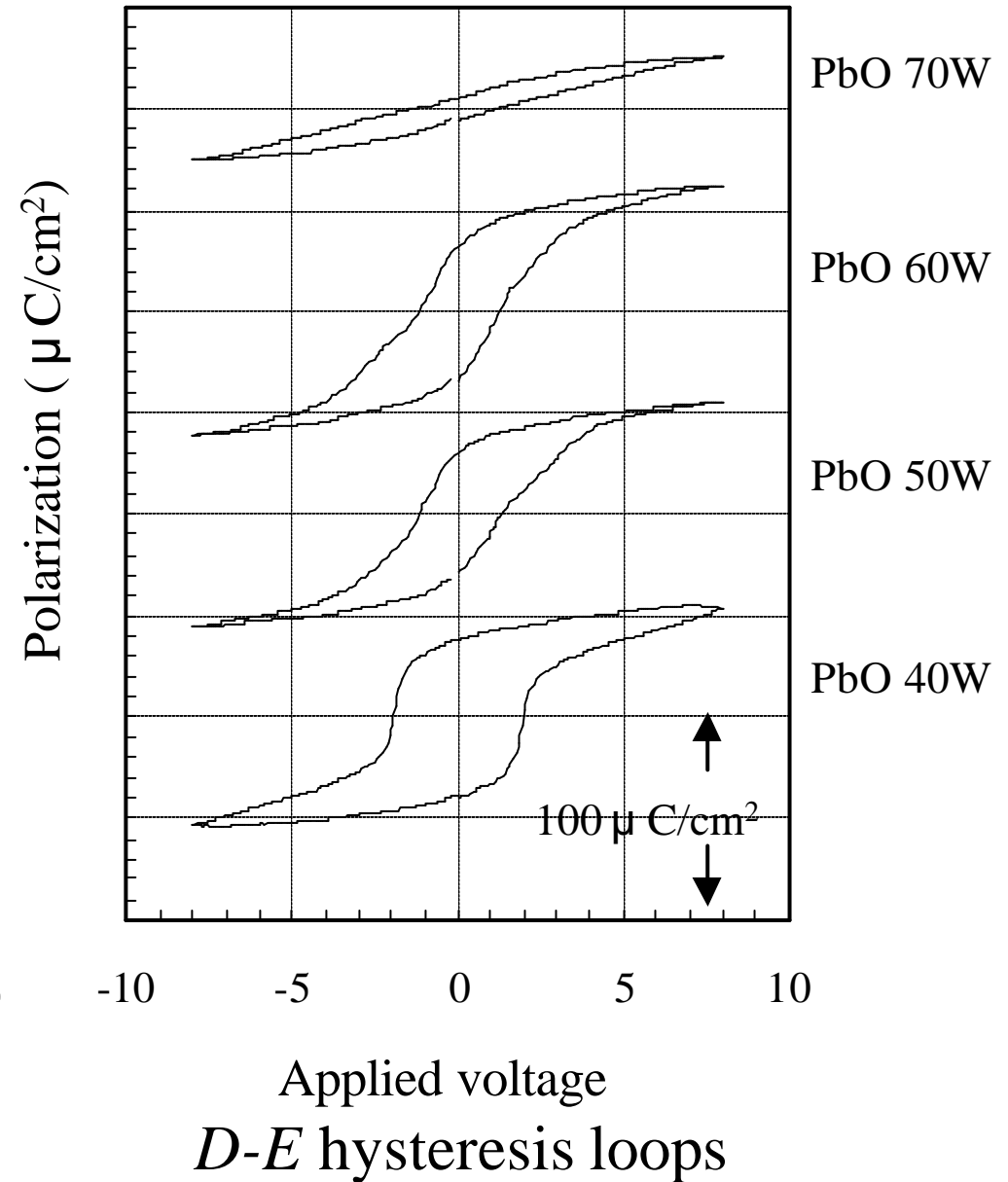
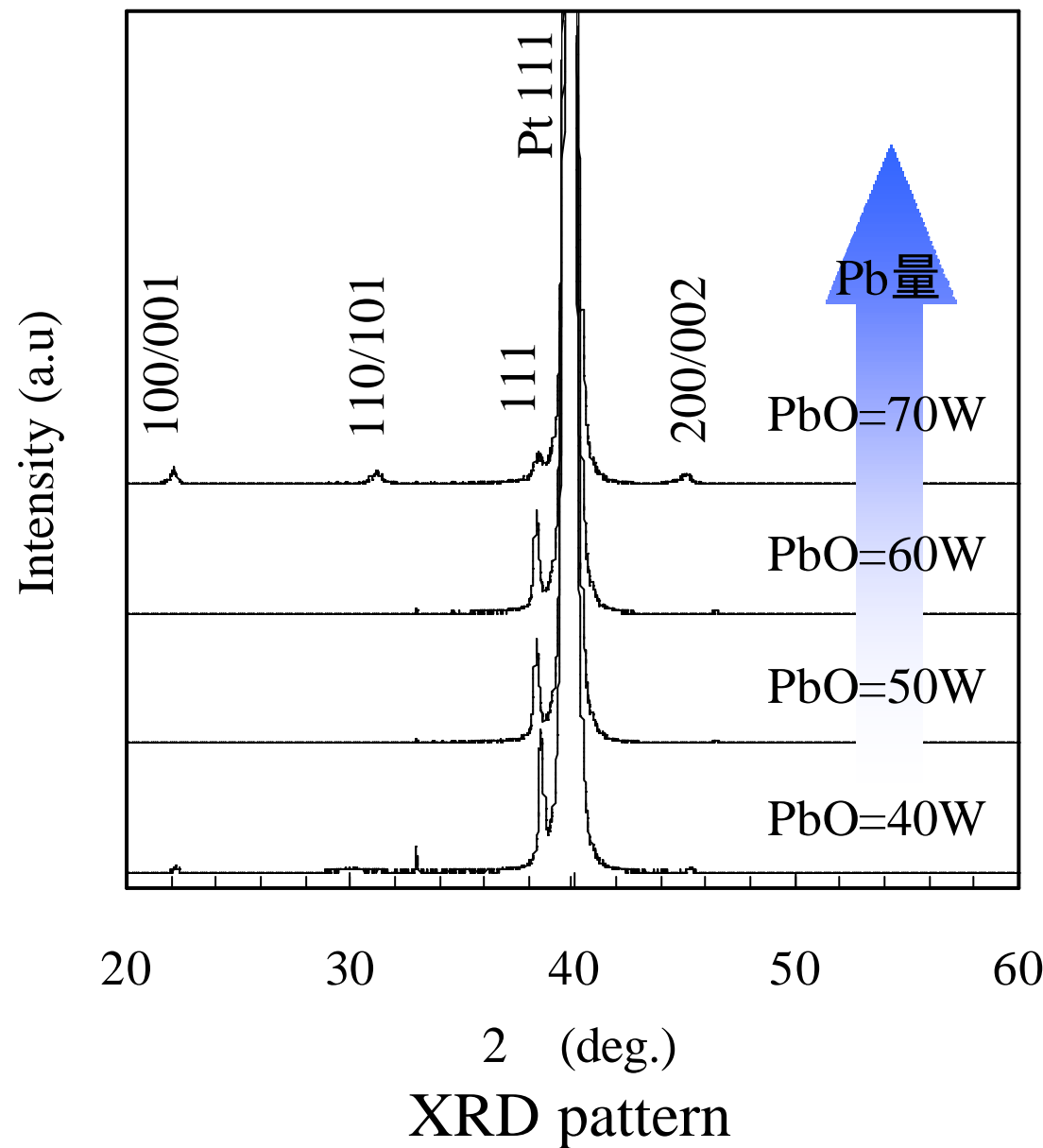
最適条件からずれると0.95eVのピーク増大

Fatigueの結果と一致

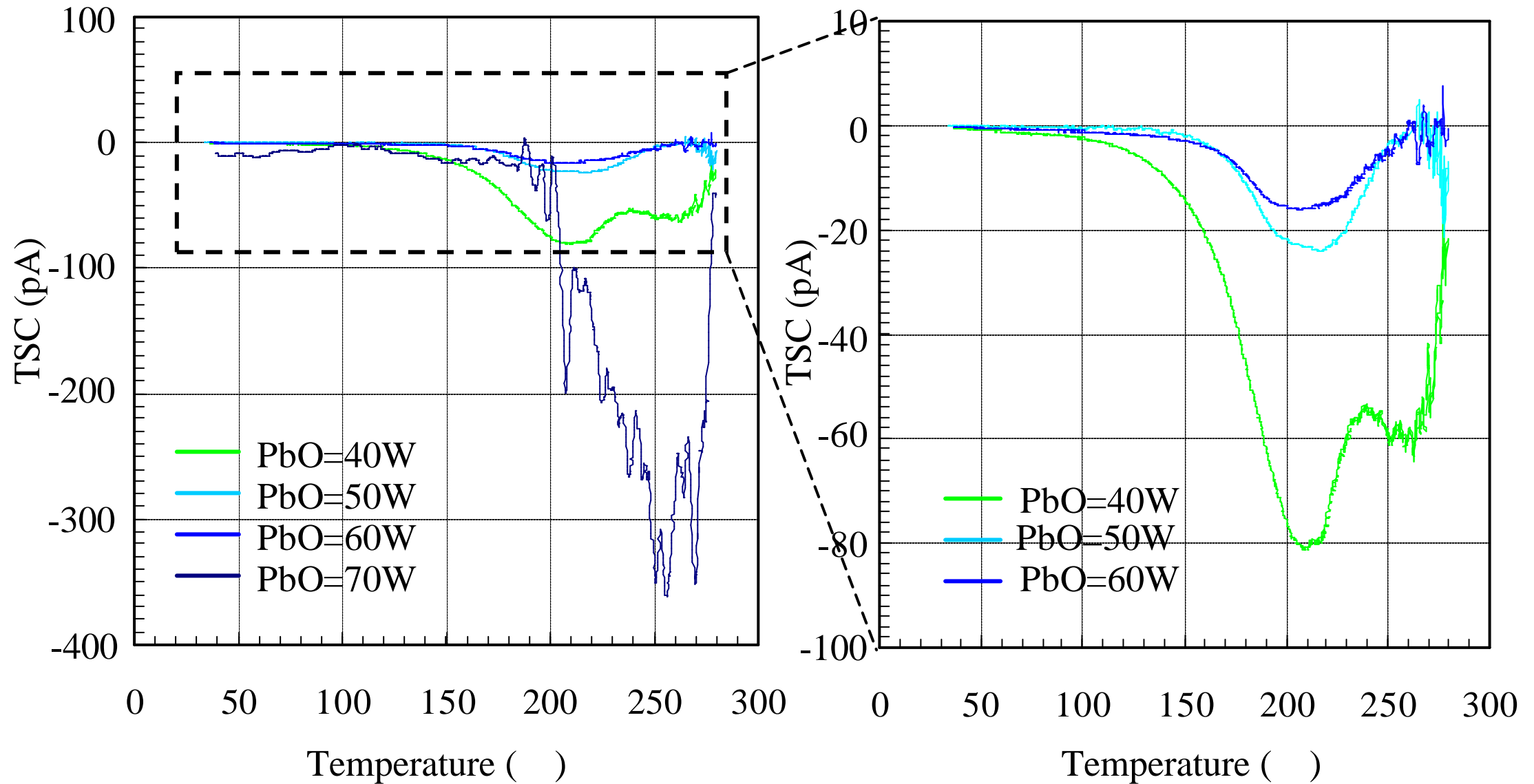
● スパッタ条件(PbO電力)によるTSCの変化

*PbO*量(*PbO*ターゲットrf電力)依存性

rf電力 40W, 50W, 60W, 70W の4種類の試料でTSC測定

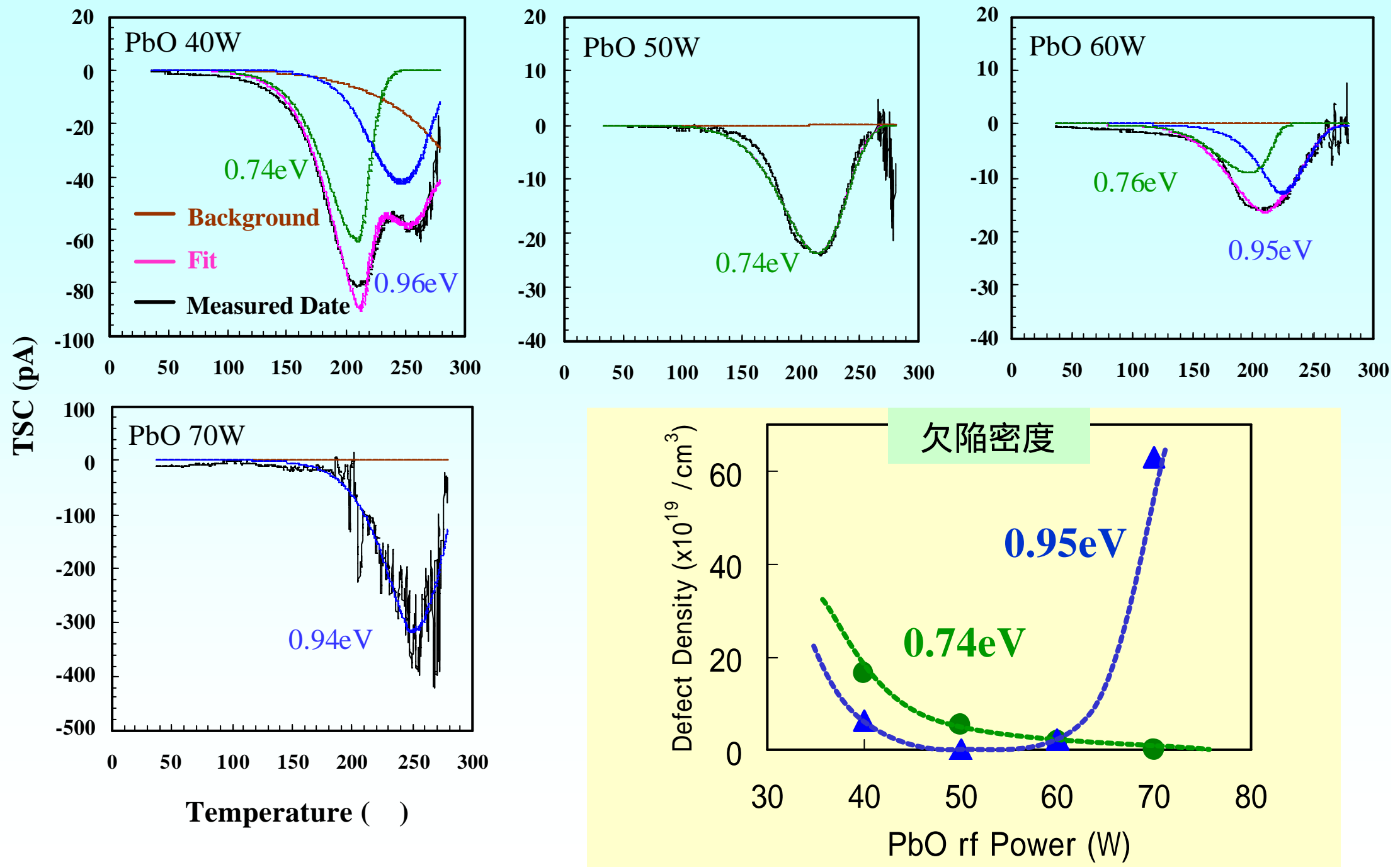


● スパッタ条件(PbO電力)によるTSCの変化



PbO電力の変化で250 付近のピーク大

● スパッタ条件(PbO電力)によるTSCの変化



最適条件からずれると0.95eVのピーク増大

Fatigueの結果と一致

● まとめ

分極疲労現象など劣化により増大するTSCの要因について調べるため
作製条件(PbO量、焼成雰囲気)を最適条件より変化させた場合のTSCを測定・解析



分極反転疲労のTSCピーク(0.95eV)の変化は
Pb組成、酸素組成のずれによるTSCピークの変化と一致。



- ▶ 膜のPb組成ずれは酸素組成ずれと密接に関連。
- ▶ 薄膜欠陥のTSC評価をする場合には、その薄膜での作製条件ズレ(による欠陥発生)とTSCとの関連を調べるのが有用