

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：24506

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630130

研究課題名(和文) 強誘電体ナノロッドを用いた超高集積強誘電体メモリ用キャパシタの作製

研究課題名(英文) Fabrication of Ferroelectric Nanorod Capacitors for Ultrahigh Integrated FeRAMs

研究代表者

清水 勝 (SHIMIZU, MASARU)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30154305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：超高集積強誘電体メモリ(FeRAMs)への応用を目指した強誘電体ナノロッドキャパシタを作製した。有機金属気相成長(MOCVD)法により凸型テンプレートとなるZnOナノロッドやナノワイヤを基板の上に成長させ、その上に強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)や $(\text{Hf},\text{Zr})\text{O}_2$ をやはりMOCVD法により被覆堆積させた。さらに、ZnOをその上に堆積させることで $\text{ZnO}/\text{PZT}/\text{ZnO}$ 及び $\text{ZnO}/(\text{Hf},\text{Zr})\text{O}_2/\text{ZnO}$ ナノロッド(ナノワイヤ)キャパシタ構造を作製することに成功した。パターン化されたPt上にもみZnOナノロッドを選択成長することも出来た。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric nanorod and nanowire capacitors were prepared by MOCVD (Metalorganic Chemical vapor Deposition) for ultrahigh integrated 3D ferroelectric random access memories (FeRAMs). At first stage, ZnO nanorods and nanowires as a positive template were fabricated on substrates using MOCVD. At second stage, ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) or $(\text{Hf},\text{Zr})\text{O}_2$ was deposited on ZnO nanorods (nanowires) using MOCVD. Finally, ZnO was deposited on them, and $\text{ZnO}/\text{PZT}/\text{ZnO}$ and $\text{ZnO}/(\text{Hf},\text{Zr})\text{O}_2/\text{ZnO}$ nanorod (nanowire) capacitors were successfully fabricated. Selective growth of ZnO nanorods on patterned Pt was also successfully performed.

研究分野：薄膜電子材料工学

キーワード：強誘電体 ナノロッド ナノワイヤ ナノキャパシタ 超高集積強誘電体メモリ 有機金属気相成長法

1. 研究開始当初の背景

(1) 半導体一次元ナノ構造(ナノワイヤ、ナノロッド)では量子効果や特異な物性が観察されることから多くの研究が進められているのに対し、強誘電体一次元ナノ構造は基板上への作製の難しさから殆ど研究が進んでいないのが現状である。また、殆どが溶液プロセスで作製され、LSIやMEMSプロセスに適合する気相成長技術での基板上への作成例が殆どない状況である。申請者は成長速度の異方性が高いためナノロッドやナノワイヤの作製が容易なZnOを凸型テンプレートに用い、その上に強誘電体(PbTiO₃やPZT)を被覆する独自のMOCVD(有機金属気相成長)法により、高アスペクト比の強誘電体/ZnOヘテロコアシェル構造を作製することに既に成功している。また、パターン化されたPt上のみ強誘電体/ZnOナノロッドを選択的に成長させる技術を開発し、強誘電体ナノロッドキャパシタ作製の可能性を示唆していた。

(2) 強誘電体不揮発メモリ(DRAMタイプの1T1C型)の分野においては、プレーナスタック型のKbit級メモリは実用化されているものの、さらに高集積化を目指した立体型(3D)構造のメモリは開発されていないのが現状である。立体構造のキャパシタを作製する技術が開発されれば、飛躍的に集積度の高い強誘電体メモリの展開が開けてくることになる。

2. 研究の目的

(1) 上記の背景をもとに、本研究ではZnOナノロッドを凸型テンプレートに用いる独自のMOCVD技術によりナノロッドやナノワイヤといった強誘電体一次元ナノコアシェル構造をパターン化された電極上に選択的に成長させ、それを強誘電体不揮発メモリ(FeRAM)のデータ保持用立体キャパシタに応用しようとするものである。いまだ実現されていないGbit級超高集積FeRAMへの展開を図ることを研究の最終目的とする。この研究により、強誘電体ナノデバイスの高集積化、省エネ化、低環境負荷化が期待されるため、研究の学術的・社会的波及効果は極めて高い。

3. 研究の方法

本研究では、まず高品質の強誘電体ナノロッドやナノワイヤなどの一次元構造の作製とその選択成長技術の開発を行い、超高集積強誘電体メモリへの応用展開を見据えたナノキャパシタの作製技術の基礎を確立させようとするものである。そのため、①凸型テンプレートとなるZnOナノロッド、ナノワイヤ作製技術の確立、②PZT(Pb(Zr, Ti)O₃)およびHZO(Hf, Zr)O₂系強誘電体薄膜の堆積の確立、③ナノロッドキャパシタ作製技術の確立、④選択成長技術の開発、⑤ナノキャパ

シタの評価、⑥強誘電体メモリへの展開への検討などを行う。

4. 研究成果

(1) 原料としてZn(C₂H₅)₂およびO₂を用いたMOCVD法によりPt/SiO₂/Si基板上にZnOナノロッドやナノワイヤを作製することができた。成長条件のさらなる最適化を図ることで、再現性の改善が図られた。

(2) 既にPt及びSiO₂表面でのZnOナノワイヤの成長のしやすさの違いを利用してZnOナノワイヤをパターン化Pt(40x40μmやφ150nm)上のみ選択成長させることに成功しているが、本研究では、EB(電子線)リソグラフィによる直径100nm以下のPtナノドット上へのZnOナノワイヤの選択成長を試みた。

直径60nmのPtナノドット上にZnOを選択成長させたところ図1に示すように1個のPtナノドットから複数本のZnOナノワイヤが成長した。これはPtナノドットが多結晶であり、複数のグレインを持つことや、Ptナノドットの外周部が核形成サイトになるためである。

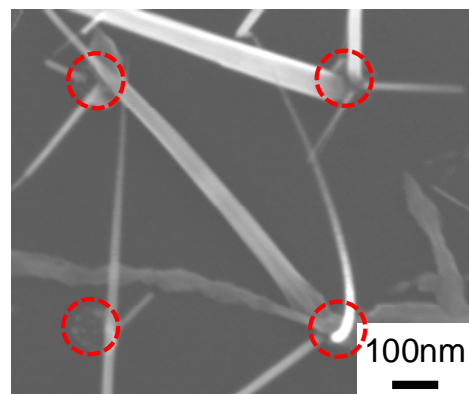


図1 直径60nmのPtナノドット上に選択成長したZnOナノワイヤ

そこで、図2に示すようなホール底部にPtを堆積させた構造の基板を作製した。図2(a)は従来型のものであり、図2(b)はコリメータを用いたスパッタ法により底部のみにPtが堆積した構造である。この構造では従来型で見られたドット側壁部での成長が防げる。図2(c)は基板としてサファイヤを用い単結晶エピタキシャルPtをホール底部に作製したものである。Ptのグレインを防ぎ核形成を1箇所制御することが期待できる。

これらのPtナノドット上にZnOナノワイヤを形成させた例を図3に示す。ホール底部にPtを堆積させたパターン上では、図3(a)に示すようにホールから成長しているものの、方向や直径、長さの異なるさまざまなZnOナノワイヤが成長した。この場合、ホール底部PtからZnOが成長しているものの、ホー

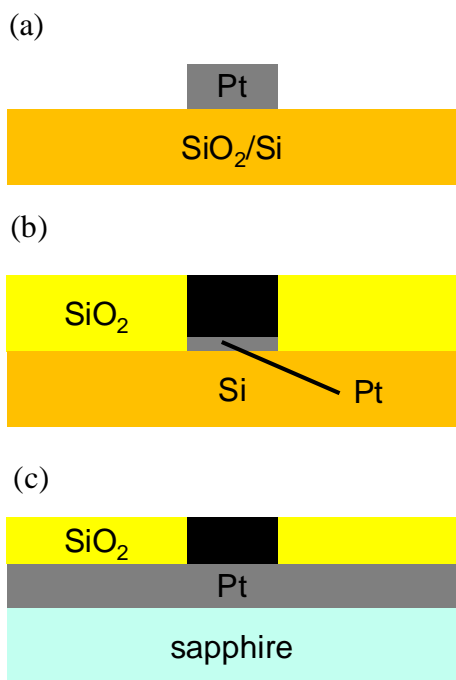


図2 Ptナノドット、(a)従来型、(b)ホール底部にのみPtを堆積、(c)単結晶Pt上にSiO₂ホールを形成

ル内部にZnOが充填され、その上部からZnOナノ結晶が成長した後に、それを起点としてZnOナノワイヤが成長したものと考えられる。

一方、図2(c)のパターン上には、図3(b)に示すように、SiO₂の開口部、つまりPtの露出した部分からのみのZnOの成長が観察された。ただし、開口部の直径が500nmとZnOナノワイヤの直径に比べて大きいので、複数個

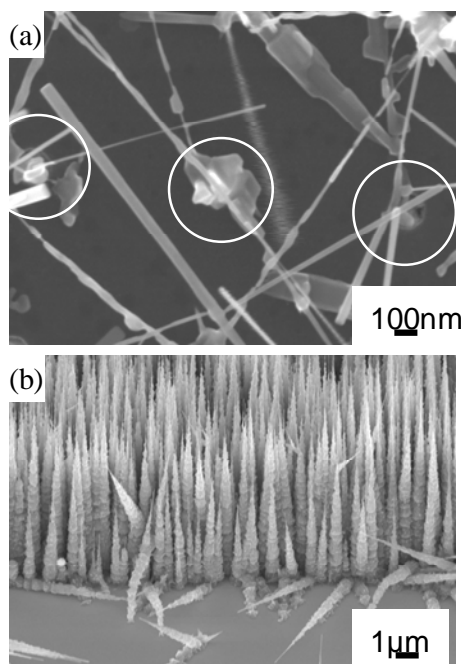


図3 (a)図2(b)の構造上にZnOを成長、(b)図2(c)の構造上に成長

のZnOナノワイヤが合体して、直径の大きな円錐型のナノワイヤが形成されたものと考えられる。グレインのない単結晶Ptナノドット上では、個々のナノワイヤの面内の結晶方位が一致したため合体したと考えられる。この結果は、従来ZnOナノワイヤの直径は成長条件により決まっていたのに対し、Pt単結晶ナノドットのサイズによりZnOナノワイヤの直径が制御できる可能性を示唆しているため、非常に重要である。今後は、より小さい単結晶ナノドットを用いて、1つのPtドット上に1本のZnOナノワイヤやナノロッドを作製すると同時に、その直径制御に関する知見を得ることで選択成長技術の開発を進める。

(3) 既にPbTiO₃/ZnOやPZT/ZnO積層ナノロッドの作製には成功しているため、さらにその上に上部電極を作製することができれば、強誘電体ナノキャパシタとして利用できる可能性がある。ここでは、ZnOを上部電極とするZnO/PZT/ZnOナノワイヤキャパシタの作製を試みた。ZnOやPZTは被覆性の良いMOCVD法により堆積させた。

凸型テンプレートとして用いるZnOナノワイヤを下部電極として用いるにはその抵抗率が重要であるため、図4に示すような4端子測定により抵抗率測定を行った。その結果、直径100-400nmのZnOナノワイヤの抵抗率は0.1-0.7Ω・cmであった。強誘電体FeRAMへの展開を考える場合、さらに数桁低い抵抗率が要求されるため、将来的にはZnOへのドーピングが必要になるであろう。

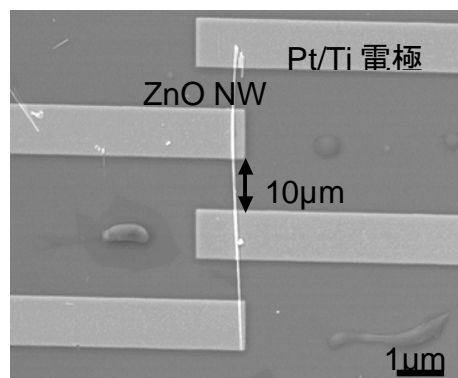


図4 4端子測定用の電極を形成したZnOナノワイヤ

次に、ZnO/PZT/ZnOナノワイヤキャパシタ構造の作製を行った。テンプレートとして、図5(a)に示すように直径46nm、長さ3.3μm、面密度0.3μm²の二段階成長で得られたZnOを用いた。その上にPZT(膜厚200nm)被覆成長させたPZT/ZnO積層構造を図5(b)に示す。PZTは被覆性良くZnO上に成長しているが、結晶粒成長していることが観察される。これはZnOナノワイヤの側面を構成するm面上で、結晶方位の異なる2種類のPZTが成長してい

るためであるが、成長速度を下げることでこの異常粒成長を抑制することが出来、より平坦な表面を有するナノワイヤが作製できると思われる。図 5(c)には、さらにその上を ZnO (膜厚 100nm) で被覆した ZnO/PZT/ZnO 構造を示す。ZnO は 300°C という低温で成長させたが、PZT の凹凸を反映しているものの全体的に PZT 表面に均一に被覆されており、ZnO/PZT/ZnO キャパシタ構造が形成されているものと思われる。

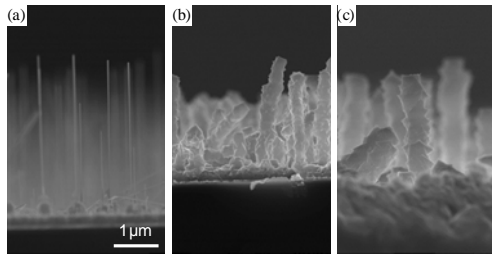


図 5 (a) ZnO ナノワイヤ、(b) PZT/ZnO 構造、(c) ZnO/PZT/ZnO ナノ構造

(4) 強誘電体ナノキャパシタに用いる強誘電体として PZT を用いた結果については前項までに述べたが、近年、極薄膜で強誘電性が発見されその応用が注目されている (Hf, Zr)O₂ に注目し、そのナノワイヤキャパシタへの展開を検討した。作製法としては、Hf(OC(CH₃)₃)₄、Zr(OC(CH₃)₃)₄ および O₂ を原料に用いた MOCVD 法を用いた。

Pt/SiO₂/Si 基板の上に ZnO ナノワイヤを MOCVD 法により作製し、その上に膜厚 14-40nm の (Hf, Zr)O₂ 膜を 200°C で堆積させた。図 6 に (Hf, Zr)O₂/ZnO ナノワイヤの SEM 写真を示す。膜厚にかかわらず ZnO ナノワイヤ上に均一に (Hf, Zr)O₂ が被覆されているのが分かる。高い段差被覆性を有する MOCVD 法を用いて初めて可能になる技術である。

作製された (Hf, Zr)O₂/ZnO ナノワイヤの X 線回折パターンを図 7 に示す。図 7(b) に示すように、200°C という低温で成長させたにもかかわらず、強誘電相である斜方結晶 (Hf, Zr)O₂ のピークが観察され、ZnO 上で結晶化していることが分かった。既に報告されている TiN、Pt、Ir 上での成長とは異なり、ZnO が下地材料として有効である可能性を示唆している。図 7(c) は、大気中で 800°C、60 秒のアニール処理を行った場合の X 線回折パ

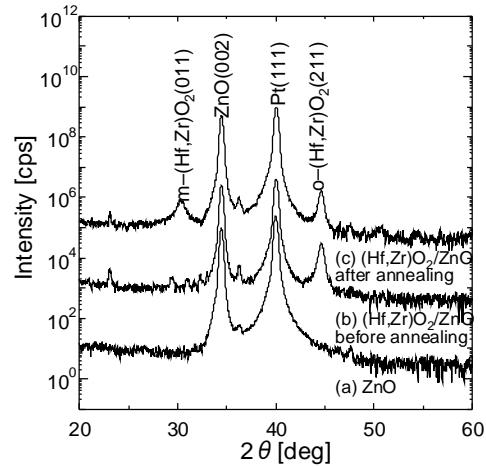


図 7 X 線回折パターン、(a) ZnO ナノワイヤ、(b) (Hf, Zr)O₂/ZnO (アニール前)、(c) (Hf, Zr)O₂/ZnO (800°C、大気中アニール後)

ーンであり、斜方晶 (Hf, Zr)O₂ の回折ピーク強度が減少し、安定相である単斜晶の回折ピークが現れたが、アニールによる応力の開放が原因と考えられる。TiN 上の (Hf, Zr)O₂ 膜の成長では、上部電極の形成後のアニールが強誘電相である斜方晶 (Hf, Zr)O₂ 発現に重要な役割を果たしているため、ナノワイヤの上部 ZnO 層を形成した後のアニール効果に関してはさらに検討する必要がある。

次に上部 ZnO 層を 300°C で堆積させた。ZnO/(Hf, Zr)O₂/ZnO ナノワイヤキャパシタ構造を図 8 に示す。ナノワイヤの先端部に優先的に成長した様子が見られる。

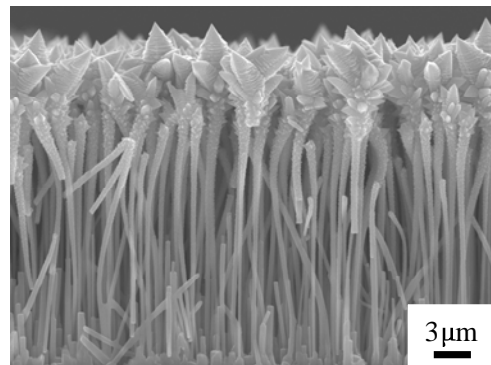


図 8 ZnO/(Hf, Zr)O₂/ZnO ナノワイヤ

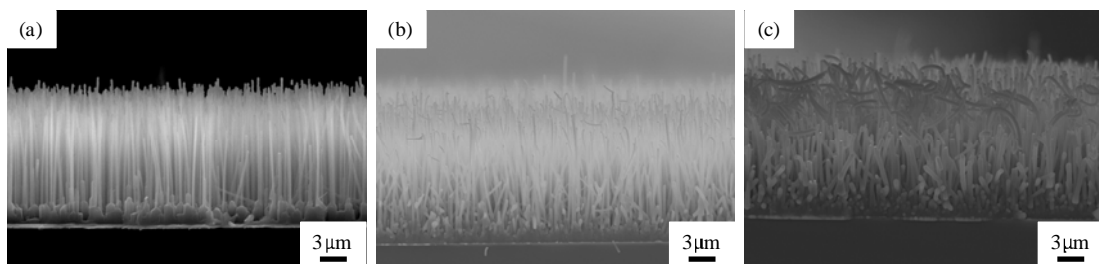


図 6 (Hf, Zr)O₂/ZnO ナノワイヤ. (Hf, Zr)O₂ 膜厚、(a) 15nm、(b) 30nm、(c) 40nm.

ZnO/(Hf, Zr)O₂/ZnO ナノワイヤの反射電子像を調べたところ、図9に示すようにzコントラストの違いにより、三層構造が形成されていることが確認された。

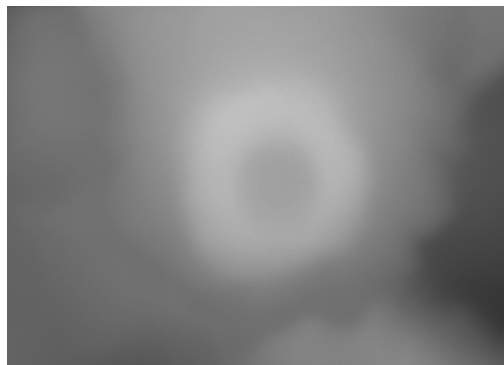


図9 ZnO/(Hf, Zr)O₂/ZnO ナノワイヤの断面反射電子像

(5) 今後は、ナノワイヤキャパシタの電気的特性の測定を進め、ナノキャパシタの強誘電体メモリへの具体的な展開を検討することが必要となる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- ① H. Fujisawa, C. Kobayashi, S. Nakashima and M. Shimizu, “Two-Step Growth of ZnO Nanorods by Using MOCVD and Control of Their Diameters and Surface Densities”, *J. Korean Phys. Soc.*, **62**, 8, pp.1164-1168(2013). (査読有)
(DOI:10.3938/jkps.62.0)

[学会発表] (計7件)

- ① M. Shimizu, S. Shinagawa, I. Kokado, S. Nakashima and H. Fujisawa, “Ferroelectric Nanowires Prepared by MOCVD”, *Abs. Mater. Res. Soc. 2014 Fall Meeting*, N6.16 (Nov. 30- Dec. 5, Hynes. Conven. Cen., Boston, U. S. A., 2014).
- ② M. Shimizu, H. Fujisawa and S. Nakashima, “Low-Dimensional Ferroelectric Nanostructures”, *Int. Semi. on Functional Ferroelectric Thin Films for Future Electronic Device and Systems*, (Nov. 19, Kyoto Inst. Tech., Kyoto, Japan, 2014) (招待講演).
- ③ 藤澤浩訓, 中嶋誠二, 清水 勝, 「低次元強誘電体の作製とその物性」、第75回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集、No.18a-A9-6 (9月17日-20日、北海道大、札幌市、2014) (招待講演) .

- ④ I. Kokado, H. Fujisawa, S. Nakashima and M. Shimizu, “Fabrication of Ferroelectric Nanowire Capacitor by MOCVD”, *Int. Union of Mater. Res. Soc.-The IUMRS Int. Conf. in Asia 2014 (IUMRS-ICA)*, C10-P26-005 (Aug. 24-30, Fukuoka Univ., Fukuoka, Japan, 2014).
- ⑤ 小林千晃、藤澤浩訓、中嶋誠二、清水勝、「Pt ナノドット上への ZnO ナノロッドの選択成長」、第74回応用物理学会秋季学術講演会予稿集、No.19a-D1-7 (9月16日-20日、同志社大、京田辺市、2013).
- ⑥ M. Shimizu, C. Kobayashi, H. Morimoto, S. Nakashima and H. Fujisawa, “Selective Growth of Ferroelectric Nanowires”, *The 13th Int. Meet. on Ferroelectricity (IMF-13)*, No.0041 (Sep.1-6, Auditorium Maximum, Krakow, Poland, 2013).
- ⑦ C. Kobayashi, H. Fujisawa, S. Nakashima and M. Shimizu, “Selective Growth of ZnO Nanowires by MOCVD using Pt Nanodots as Nucleation Sites”, *The 4th Int. Nation. Symp. on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013)*, P3-46 (Jun. 17-20, Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, Japan, 2013).

[その他]

ホームページ

http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/eecs/eecs7/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 勝 (SHIMIZU, Masaru)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30154305

(2) 連携研究者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA, Hironori)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30285340

中嶋 誠二 (NAKASHIMA, Seiji)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80552702