

審査の結果の要旨

氏名 趙 煜

FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) は、読み書きに要するエネルギーが少なく、高速に動作する不揮発性メモリであり、非接触式 IC カードなどに実装されている。さらなる微細化・高集積化の要請に応えるため、高アスペクト比トレンチ構造を持つ三次元キャパシタを形成するプロセスの開発が重要である。また、メモリと CPU などのロジック回路を混載することも多く、そのような場合には先に形成されているロジック回路を損傷しないように低温で良質な薄膜が形成可能なこともメモリデバイス形成工程には求められる。

本論文は、「Process Development of 3-dimensional $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Capacitors in Ferroelectric Memory using Supercritical Fluid (和文：超臨界流体を利用した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体メモリ用三次元キャパシタ形成プロセスの開発)」と題し、上記課題に対して超臨界流体を利用した薄膜形成プロセス (SCFD, Supercritical Fluid Deposition) を用いて $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) 強誘電体薄膜合成の速度論を中心に検討したものであり、全部で7章からなる。

第1章は序論であり、本研究の背景、目標、SCFD プロセスの概要、既往の研究などをまとめている。第2章では、SCFD- TiO_2 薄膜形成に関し、マイクロキャビティ法を用いて製膜速度論を展開し、表面反応速度定数を抽出した結果をまとめている。さらに、これらの速度パラメータを基に、製膜速度分布のシミュレーションを行い、製膜分子種の超臨界流体中の拡散係数を推算した結果をまとめている。得られた拡散係数の温度依存性を説明するために、Chapman-Enskog 式における衝突積分の温度依存性を検討してまとめた。300°C前後の超臨界流体中での輸送物性を、このように詳細に検討した例は過去になく、本論文のオリジナルな成果の1つである。

第3章では、SCFD- TiO_2 薄膜形成において、アルコール添加効果を検証し、三次元立体キャパシタを実現するのに必要な均一製膜の可能性を検討した結果をまとめている。特にメタノールは溶媒効果により製膜速度を加速する作用があることを見出している。また、エントレーナー効果により、原料の溶解度を高め、それにより非線形速度式に基づく0次反応領域を利用して高アスペクト比なトレンチへの均一製膜の可能性を示唆している。

第4章では、強誘電体メモリ材料として有望な、BTO 薄膜の形成を検討した

結果をまとめている。これまでの TiO_2 薄膜形成速度論をもとに BTO 薄膜形成速度を解析したところ、Bi 酸化物の析出速度は Ti 原料により加速されていることを見出した。この反応メカニズムと反応速度式を基に、トレンチ内に製膜される BTO 薄膜の化学組成の均一性を反応シミュレーションにより予測した。実際にトレンチ内に形成された薄膜の組成分布をマイクロ AES により測定したところ、ほぼ一致した結果を得た。これらの結果をもとに、アスペクト比が 40 程度であっても、組成・膜厚ともに均一な BTO 製膜が可能であり、トレンチキャパシタの実現可能性を示した。

第 5 章では、キャパシタ電極として用いる RuO_2 薄膜の SCFD 合成に関する検討結果をまとめている。 RuO_2 は、 TiO_2 や BTO との仕事関数差が大きくとれる導電性酸化物薄膜であり、キャパシタ電極材料として適しているとともに、結晶構造の類似性から、強誘電性の発現にも有利な材料である。これまでと同様の手順により製膜機構および速度を解析し、トレンチ内への均一製膜の条件を明らかにしている。

第 6 章では、これまでの知見をもとに、SCFD によりキャパシタ構造を作製し、誘電特性を実測している。電極に RuO_2 、誘電体に TiO_2 および BTO を利用し、平面キャパシタ（二次元）とトレンチキャパシタ（三次元）を作製している。まず、二次元 TiO_2 キャパシタの場合、比誘電率は 30 程度となり、 600°C にてアニールすることにより、65 程度まで増大することを確認している。このとき、リーク電流は $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ （電界強度 $100\text{kV}/\text{cm}$ ）程度であり、SCFD により十分に良質な誘電体薄膜の合成が可能であることを示している。また、立体化することにより電極面積を 5 倍にすると、静電容量は 3.2 倍程度となり、立体化の効果はあるものの、面積比通りではなく、まだ改善の余地が残されている。BTO についてもキャパシタを作製し、残留分極を評価したところ、 $20\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の良好な値を示した。

第 7 章は総括であり、SCFD プロセスによる強誘電体酸化物薄膜合成の利点および課題、組成制御手法などについてまとめ、今後の展望を述べている。

このように、本論文は、SCFD プロセスによる強誘電性酸化物薄膜形成の速度論的解析を行い、三次元キャパシタ形成プロセスの設計を試みたものであり、マテリアル工学への貢献は大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。