

酸化物強誘電体薄膜とデバイス応用

奥 山 雅 則

大阪大学基礎工学部電気工学科 560 豊中市待兼山町1-3

(1996年6月19日受理)

Ferroelectric Oxide Thin Films and Their Applications to Devices

Masanori OKUYAMA

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering Science, Osaka University
Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560

(Received June 19, 1996)

D-Eヒステリシス、大きい誘電率、顕著な圧電効果、焦電効果、電気光学効果を有する強誘電体の薄膜化法を概説するとともに、DRAM、不揮発性メモリ素子、低駆動電圧薄膜EL素子、Siモノリシック超音波センサ、焦電形赤外線FET、赤外線撮像素子、光変調素子、光スイッチ、光偏向素子、マイクロモータ、光駆動マイクロカンチレバーなどの薄膜を用いた機能性電子デバイスの例について紹介する。

1. はじめに

最近、強誘電体薄膜を用いた半導体超高集積化メモリが大変注目され、その研究開発が非常に盛んである。これは大きな誘電率や分極履歴現象(D-Eヒステリシス)を有する強誘電体を蓄積キャパシタやゲート絶縁膜の部分に用いることによりDRAMの更なる高集積化や、不揮発性メモリが低電圧駆動で高集積化できることによる。そもそも、強誘電体は、電場が無くても自発分極が存在し、外部電場によって分極方向を反転できるような物質である。この自発分極が電場印加により反転することが分極履歴現象である。分極履歴現象のみならず、分極は温度、圧力等外部摂動によっても変化して顕著な圧電効果、焦電効果を示す。電場印加による光応答変化として電気光学効果もある。このような現象をうまく応用した電子デバイスの実現が望まれており、そのためには高品質の強誘電体の薄膜化が必須である。電子デバイス用強誘電体材料としては上述の現象において優れた性質を有すると共に常温で強誘電性を示し、また化学的に安定でなくてはならない。多くの有機物において強誘電性が見出されているが、水溶性や吸湿性、低キュリー温度等の問題で現状では実用性はあまり大きくないと考えられている。一方、酸化物強誘電体は水溶性は少なく化学

的にも安定で、キュリー温度が高いものも数多く、必要な性質を持つ材料を多くの物質群から選択することが可能である。例えば、顕著な分極履歴現象を示すものとして PbTiO_3 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、分極反転による誘電的疲労の少ない $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ や $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等の層状構造酸化物、誘電率の大きい $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST)や $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT)等の固溶体、圧電効果の顕著なものとして $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT)、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1-x}\text{O}_3$ (PLZT)、 PbTiO_3 等、焦電効果の顕著なものとして PbTiO_3 、 LiTaO_3 、PLZT、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (PLT)等、また電気光学効果の顕著なものとしてPLZT、PLT、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 等多くの物質群がある。本稿ではこれらの材料の薄膜化の概略と薄膜を利用して実現された電子デバイスへの応用について紹介する。

2. 強誘電体薄膜の作製

PZT、PLZT、 PbTiO_3 、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 等の酸化物強誘電体の構成元素であるPb、La、Ba、Bi、Sr、Ti、Zr等やこれらの酸化物は蒸気圧がお互いに大きく異なるため薄膜化は簡単でなくこれまで多くの方法が試みられてきた。その中で比較的良好な薄膜が得られた方法を紹介する。作製法は、熱やイオン衝撃等を用いて蒸発を促進する物理的方法と、化合物で蒸気圧を上げたり化学反応を促進する化学的方法の2つに大きく分類できる。物

理的方法は、ソースの熱蒸発法と高エネルギーイオンで弾き飛ばすスパッタリング法とに再び分けられる。熱蒸発としてはまず抵抗加熱、電子ビーム照射加熱、レーザーアブレーションがあり、原子層成長も試みられている。また、蒸発し塊状にした原子集団をイオン化加速して堆積するクラスターイオンビーム法、基板にイオンや光を照射する光イオンアシスト法もある。スパッタリングは直流、高周波、ECR、マグネトロン、イオンビームなどにより、セラミックや金属ターゲットを用いたり、また各構成元素のターゲットを独立して制御して組成比の調整も行われている。化学的方法も、蒸気圧の高い化合物を反応させる気相成長 (CVD) と液体中で反応させる液相成長とに再び分けられる。気相成長では熱CVD、また気相中に高周波電力を加えるプラズマCVDや光励起で化学反応を活性化する光CVDがある。最近では、Pb, Ti, Zr等の有機金属化合物が多く作られるようになり、有機金属CVD (MOCVD)が盛んに行われている。液相成長には、まず有機金属化合物混合液を基板上にコートして熱処理しゾル-ゲル反応により製膜するゾル-ゲル法がある。水溶液を高圧下で比較的低い温度で反応させる水熱合成、さらに電着法等も行われている。また、液体ソースを酸素雰囲気中に霧状にして反応させる液体ソース堆積法も注目される。

3. 強誘電体薄膜を利用した新機能電子デバイス

優れた強誘電的性質を有する薄膜の種々の現象を利用して様々な電子デバイスが試作されており、図1に現象別に分類した例を示す。以下にこれらの機能性デバイスについて簡単に紹介する。

3.1 半導体メモリ素子

3.1.1 高誘電率膜キャパシタ DRAM

DRAM (Dynamic Random Access Memory)はMOSFETのソースに SiO_2 膜のキャパシタが接続された1トランジスタ、1キャパシタの回路からなる。 SiO_2 膜のキャパシタに蓄積し記憶された電荷のわずかな放電による消滅を補うため再び書き込み、これを繰り返して記憶するものである。自然界からの放射線によりFET近傍で電子-正孔が発生し蓄積キャパシタの電荷量を変え記憶を破壊してしまう (ソフトエラー)。これを防ぐためには蓄積キャパシタには30 fF程度の容量が必要となるが、 SiO_2 膜では超高集積化に伴う微細化のため十分な静電容量がかせげない。そこで蓄積キャパシタとしてまず研究された材料が、誘電率約300で誘電率の温度変化の少ない SrTiO_3 である。約50 nmの厚さまでほぼ一定の誘電率が得られ、 SiO_2 薄膜の厚さ換算で0.88 nm程度まで可能となつ

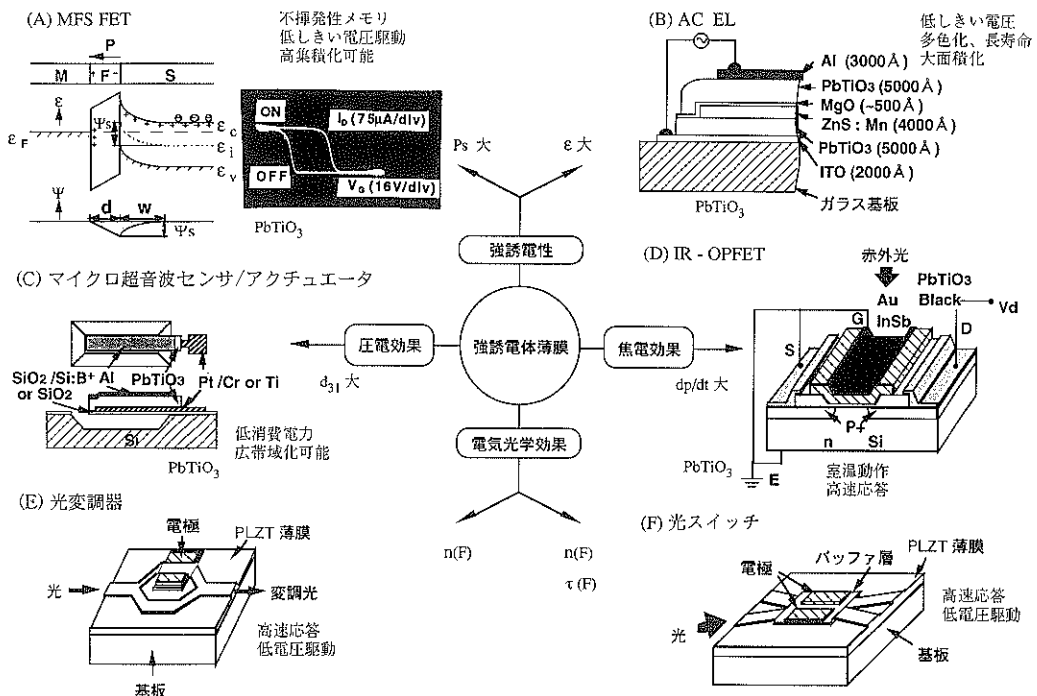


図1 強誘電体薄膜の諸現象と応用デバイス

た。誘電率がもっと大きい材料として注目されているのがBSTであり、 SiO_2 換算膜厚0.47 nmが報告されている²⁾。DRAMのキャパシタとしてリーク電流を低くしなければならぬが、 SrTiO_3 や $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 薄膜では 10^{-7} A/cm²以下まで抑えられており、実用化の条件を満足する。さらに、微細加工性、半導体への拡散抑制、プロセス工程への汚染防止等についても、ドライエッチングプロセスの開発、プロセス温度の低減化により解決されつつある。

3.1.2 強誘電体蓄積キャパシタメモリ

前述の蓄積キャパシタに分極履歴の大きい強誘電体薄膜を用いた素子が不揮発性メモリとなる。ゲートに電圧を加えFETをONにし、ドレインにパルス電圧を印加すると強誘電体の分極状態に対応したドレイン電流により記憶状態を読み出せる。図2は $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ の面積の電極を形成したPZT膜に、挿入図に示すような正負のパルス列を印加したときの電流応答波形である³⁾。負パルスに続く正パルスでは分極反転を含む大きな電流 I_{posi} が流れるが、2番目の正パルスでは小さな電流 I_{up} しか流れず、この差からONとOFF状態が読み取れる。しかし、このメモリでは、読み出し後にはすべて同じ分極状態にもどる記憶破壊されるため、書き込みが必要となる。また、読み出し、書き込みを繰り返すと分極履歴特性が劣化する“疲労”が重要な問題となる。電源印加時にはDRAMの動作をさせ、電源切断時には分極で記憶させるならば、書き換え回数は非常に多くなり、 10^{15} 回以上の耐疲労性が要求される。疲労の原因としては酸素欠乏欠陥の発生や原子の拡散などが考えられ、改善策として、薄膜作製法の改良、材料の選択、電極材料選択などが行われている。新たな材料として $\text{BiSrTa}_2\text{O}_7$ や Bi_2TiO_7 等の層状強誘電体が提案され^{4, 5)}、書き換えが 10^4 回を越えても疲労が少ないことが示された。さらに、電極として従来のPt膜に代えて、 RuO_2 膜やIr膜が提案され、疲労特性

改善に有効であることも報告されている。

3.1.3 強誘電体ゲートFET (MFSFET)メモリ

絶縁ゲート部に強誘電体薄膜を用いたMFSFETの構造を図3に示す。強誘電体薄膜の分極履歴特性に対応してチャネル部の表面ポテンシャルが変化し、キャリア量が変わって電流を制御する。図1(A)に PbTiO_3 薄膜を SiO_2/Si 上に成長させたMFSFETのドレイン電流-ゲート電圧特性を示す⁶⁾。分極履歴に対応してドレイン電流にonとoffの2つの状態が生じている。このMFSFETは読み出し時においても強誘電体膜に大きな電界は印加されず、反転電流形の不揮発性メモリにあるような記憶の消失がないため書き込みの必要性がなく理想的なメモリ素子である。また、Si表面ポテンシャルの制御に必要な分極密度も少なく、強誘電体薄膜に課される要求は少なくてすむ。しかし、半導体Siやその上の非品質 SiO_2 膜上に良質の強誘電体膜を成長させることは難しい。最近レーザーアブレーション法を用いた PbTiO_3 や Bi_2TiO_7 膜、Si上に CaF_2 、 SrF_2 や CeO_2 膜を成長させた基板、 SiO_2/Si 上のIr膜上に強誘電体膜を成長したMF MOS構造等、様々な作製法が提案されている。読み取り時間100 ns、書き込み時間1 μs 、 10^6 回の繰り返し動作可能で、16 kbitの素子が作られている。

3.2 低電圧駆動エレクトロルミネッセンス (EL) 素子

図1(B)に示すように、Mnや希土類化合物等の発光中心をドーパしたZnSやZnSe薄膜を絶縁膜で挟み込んだ2重絶縁構造の薄膜EL素子は大面積化が可能で、発光輝度が高く、発光中心の選択によるカラー化が可能のため、高分解能壁掛けテレビやキャラクタディスプレイ等の平面ディスプレイ装置として期待されている。しかし、駆動電圧は ~ 250 Vと非常に高く、駆動回路の製作を困難にしている。駆動電圧の高い原因の一つに、発光に直接寄与しない絶縁層にかかる電圧が大きいことがあるため、低誘電率の Y_2O_3 膜を高誘電率の PbTiO_3 膜に変えることにより駆動電圧を下げた⁷⁾。図4はこれらの素子の発光輝度の電圧依存性を比較したもので、輝度 ~ 50 fLで Y_2O_3 膜を用いた素子の動作電圧 ~ 120 Vを PbTiO_3 膜を用いた素子で ~ 50 Vと約70 V下げることができた。

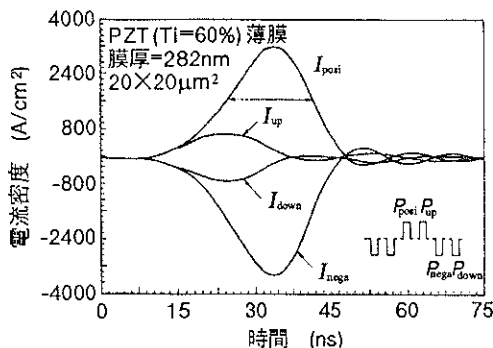


図2 PZT薄膜に正負のパルスを印加した時の電流応答

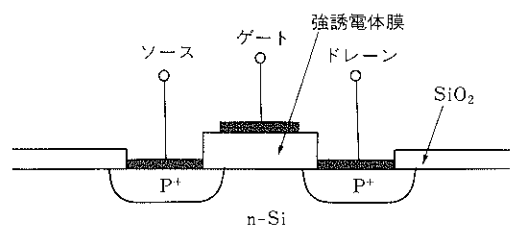


図3 MFSFETの構造

また動作中に駆動電圧が増加する aging 現象も PbTiO_3 膜を用いた素子の方が非常に小さく、安定した動作をさせることができる。

3.3 Siモノリシック超音波センサ

図1 (C) に示すように、Si基板上の SiO_2 や Si の微小片持梁（カンチレバー）上に PbTiO_3 膜を成長し、電極を形成した超音波センサが作製された⁹⁾。微小カンチレバーは長さ、幅が数十～数百 μm で、フォトリソグラフィーにより残したい部分に SiO_2 や Si: B⁺ を形成し、選択エッチングにより他の部分の Si を除去して作製する。この素子に超音波を当てると、カンチレバーは共振し、 PbTiO_3 膜内にストレスが生じ、その圧電効果により電極間に電圧を発生する。共振周波数はカンチレバー長の2乗に逆比例し、Siカンチレバーの長さを100 μm から1 mmまで変えたとき2次モードの共振周波数は約10 kHzから1

MHzまで変化する。カンチレバーを直線または面状に並べたアレイセンサにおいて、それぞれの出力に遅延をかけて信号処理をすることにより、指向性を上げたり、並進、偏向等高度の機能を有するフェーズドアレイができる。さらに、種々の長さのカンチレバーをアレイ化した素子により超音波スペクトラムアナライザも作ることができる。

3.4 焦電形赤外線センサ

強誘電体薄膜を種々の基板の上に成長させ、その焦電効果を利用して各種赤外線センサが実現できる。まず、図1 (D) に示すように、SiMOSFETのゲート上に PbTiO_3 膜を成長し、さらに赤外線を吸収する電極を形成することによりIR-OPFETと呼ばれる赤外線センサができる⁹⁾。赤外線を照射すると PbTiO_3 膜の焦電効果による電気分極の変化がチャンネル部の表面ポテンシャルを変え、ドレイン電流を変化させて赤外線を検出する。このIR-OPFETに赤外線をチョップして照射した時、出力はチョッピング周波数に逆比例する焦電効果特有の特性を示す。感度は薄膜単体と同程度であり、あまり大きくないが、これは吸収された赤外線の熱が伝導でSiに逃げたり、入力容量が大きくなるためであると考えられる。そこで図1 (C) のように、検知部直下のSiを除去し、熱伝導ロスを減らし、感度を上げることが試みられ、1～2桁電流感度が向上し、バイポーラトランジスタを繋いだセンサで高周波側の感度が改善された。

PbTiO_3 膜を用いたリニアアレイセンサも作製された。対象物からの赤外線をスキャンニングミラー、凹面鏡でリニアアレイ上に結像、走査し、出力を信号処理した後、オシロスコープ上に動画として撮像された。また、図5に示すような2次元の赤外線撮像素子も試作された¹⁰⁾。Laを加えた PbTiO_3 薄膜を、Ptをアレイ状にコートした

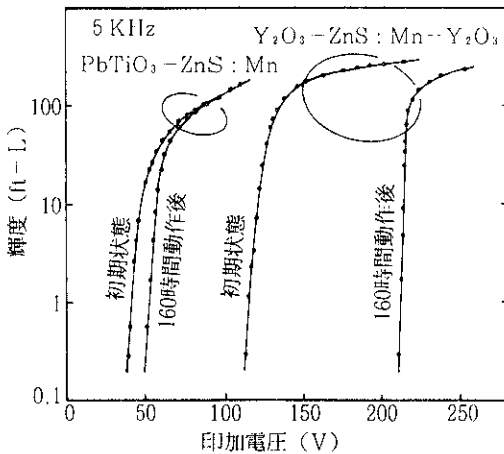


図4 薄膜EL素子の発光輝度-電圧特性

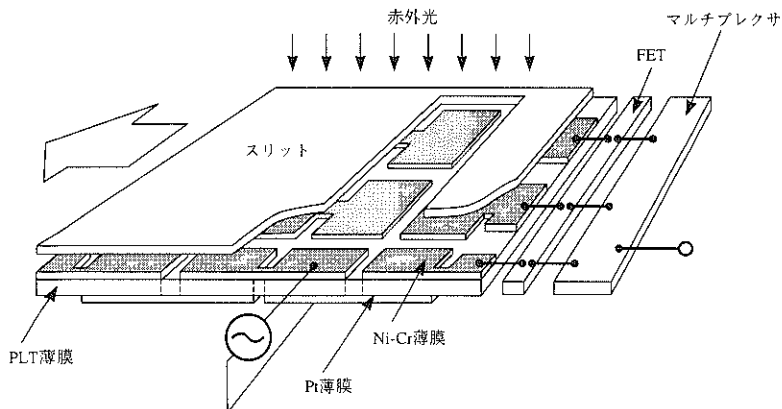


図5 PLT薄膜2次元アレイセンサ

MgO単結晶基板上にc-軸配向させて成長し、MgOをエッチングで除去する。素子自体は直列接続のリニアアレイを並列に並べたもので、1素子の出力は1列のアレイを介して検出される。平行に並んだアレイに垂直に直線状のスリットを走査して赤外線像を得ている。32×32の2次元撮像素子が試作され、手の赤外線像等が得られた。

3.5 オプトエレクトロニック素子

電気光学効果を利用したいくつかの光変調素子や光スイッチが試作された。まず、図1(E)に示すように、サファイア基板上にPLZT膜を成長させ、エッチングによってリッジ形の光導波路を形成して、マッハツェンダー干渉計が試作された¹¹⁾。導波路の一方に電極を介して電界を印加すると電気光学効果による光変調がなされた。この電気光学係数はTi拡散LiNbO₃単結晶の数の1である。図1(F)に示すような光の全反射の電界効果を用いてスイッチ素子が試作された¹²⁾。サファイア基板上PLZT膜のリッジ形導波路を2°で交差させ、そこに電極が形成されている。He-Neレーザー光を1つのポートから入れると対向するポートに出射するが、電圧を印加するともう一つのポートにスイッチされる。Ti拡散LiNbO₃の光スイッチに比べ、動作電圧はやはり数の1になっている。また、音響光学効果を用いたBragg反射形偏向器が試作された¹³⁾。サファイア基板のPLZT膜に簾状電極を形成し、これに垂直にGaPプリズムによってHe-Neレーザー光を導波させ、対向するGaPプリズムから光を取り出す。簾状電極に400 MHzの高周波電圧を印加するとPLZT膜に表面弾性波(SAW)が伝搬し、光の一部が回折され、偏向される。0.6 Wの入力で20%の回折効率を得られた。

3.6 アクチュエータ

3.6.1 マイクロモータ

圧電体セラミクスを用いた超音波モータはすでに実用化されているが、強誘電体薄膜でSiマイクロマシンニングと組み合わせて実現する試みがなされた。図6はその構造と動作原理を示したものである¹⁴⁾。SiNメンブレンの上にPZT薄膜を成長し、その上にリング状に電極を形成し、その電極に電圧を印加してできる歪みを回転させ、travelling waveを発生させる。この上に凸レンズ等の微小物体をのせると、travelling waveにより回転する。強誘電体薄膜に蓄積されるエネルギーが静電モータのエアギャップに蓄積されるエネルギーに比べ、誘電率分だけ大きく、PZT薄膜を使った場合その比は3桁以上になり、大きな出力が期待できる。ゾルゲル法によりPZT膜を成長し、内径1.2 mm、外径2 mmの上部電極を形成しstatorとした。90 kHz、peak-to-peak 4 Vの電圧を印加

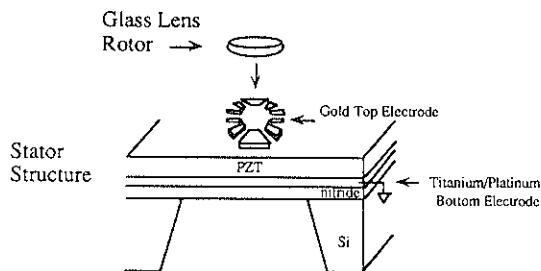


図6 PZT薄膜を用いたマイクロモータ

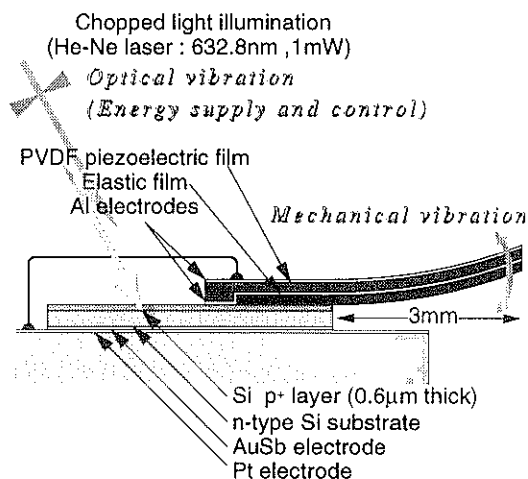


図7 光駆動マイクロカンチレバー

し、この上に直径1.5 mmの凸レンズを置くと100-300 r/mで回転するのが確認された。5 Vの動作ではnormalized torqueは $1.6 \times 10^{-15} \text{ Nm/V}^2$ となり、100 V動作の静電モータの $1.4 \times 10^{-13} \text{ Nm/V}^2$ より3桁大きくなり、実用的に優れている。

3.6.2 光駆動マイクロカンチレバー

自律走行型のマイクロマシンを実現するには、無線で制御・エネルギー供給されるアクチュエータが望ましい。そこで、照射光を太陽電池で電力に変換することにより無線で駆動されるカンチレバーおよびダイアフラム型のミニチュアサイズのアクチュエータが作製された¹⁵⁾。測定に用いた素子の構造を図7に示す。カンチレバーは、厚さ3 μmのPVDFフィルム(両面Al蒸着)に厚さ45 μmの弾性体を接着したモノモルフ構造で、3×3 mm²の正方形である。また比較のために、直径3 mmのダイアフラムも作製された。太陽電池は、抵抗100 Ω cmのn型Si基板の表面に熱拡散により高濃度のBをドーピングして作製された。これらをPt膜コートガラス基板上に設置し、Pt電極とカンチレバー上部電極とを結線した。照射光源としては、強度43.2 mW/cm²、出力1 mWのHe-Neレーザを

用い、これを機械式チョップでチョップし、素子に照射した。カンチレバーでは400 Hz付近に、またダイアフラムで10 kHz付近に共振によるピークが見られ、外部からの電圧印加時の共振ピークと一致している。

4. ま と め

D-Eヒステリシス、大きい誘電率、顕著な圧電効果、焦電効果、電気光学効果を有する強誘電体の薄膜化法を概説するとともに、DRAM、不揮発性メモリ素子、低駆動電圧薄膜EL素子、Siモノリシック超音波センサ、焦電形赤外線FET、赤外線撮像素子、光変調素子、光スイッチ、光偏向素子、マイクロモータ、光駆動マイクロカンチレバーなどの薄膜を用いた機能性電子デバイスの例について紹介した。これらは薄膜化技術の進歩により優れた性質を持つ強誘電体薄膜が種々の基板上に製膜できるようになったため実現できた。しかし、現在の薄膜化法でも高基板温度、基板へのダメージ、配向性制御等克服すべき点も多い。これらの問題点が解決され、用途に応じた最適の強誘電体薄膜ができれば、その発展が飛躍的になると期待される。

文 献

- 1) S. Yamamichi, T. Sakuma, K. Takemura and Y. Miyasaka: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2193 (1991).
- 2) 柴森貴尚, 大野吉和, 伊藤博巳, 西村 正, 堀川 剛, 芝野照夫, 佐藤一直, 難波敬典: 日経マイクロデバイス **2**, 99 (1994).
- 3) T. Mihara, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo, J. Cuchiaro, M. Scott and L.D. McMillian: Proc. 4th Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics, Monterey, USA, March (1992) p. 137.
- 4) 藤井英治, 大槻達男, 上本康裕, 島田恭博: 応用物理学会応用電子物性分科会研究報告 No. 456, AP942235, 32 (1994).
- 5) T. Kijima, S. Satoh, H. Matsunaga and M. Koba: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 1246 (1996).
- 6) Y. Matsui, H. Nakano, M. Okuyama, T. Nakagawa and Y. Hamakawa: Proc. 2nd Meeting of Ferroelectric Materials and Their Applications, 239, Kyoto (1979).
- 7) K. Okamoto, Y. Nasu, M. Okuyama and Y. Hamakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **20-1**, 215 (1981).
- 8) M. Okuyama and Y. Hamakawa: Sensors and Materials **1**, 13 (1988).
- 9) M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano and Y. Hamakawa: Ferroelectrics **33**, 235 (1981).
- 10) R. Takayama, Y. Tomita, J. Asayama, K. Nomura and H. Ogawa: Sensors and Actuators **A21-A23**, 508 (1990).
- 11) T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune, O. Yamazaki and K. Wasa: Appl. Optics **23**, 2187 (1984).
- 12) H. Higashino, T. Kawaguchi, H. Adachi, T. Makino and O. Yamazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **24-2**, 284 (1985).
- 13) H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa: Jpn. J. Appl. Phys. **24-2**, 287 (1985).
- 14) A.M. Flynn, L.S. Tatrov, S.F. Bart, R.A. Brooks, D.J. Ehrlich, K.R. Udayakumar and L.E. Cross: J. Micromechanical Systems **1**, 44 (1992).
- 15) K. Yamashita, A. Murata, M. Okuyama and Y. Hamakawa: Tech. Digest of the 13th Sensor Symposium (1995) p. 13.