

不揮発性メモリ用強誘電体薄膜

—特にビスマス層状化合物について—

小 岩 一 郎

沖電気工業株式会社半導体技術研究所 ☎ 193-8550 東京都八王子市東浅川町 550-5

(1997年10月24日受理)

Ferroelectric Thin Films for Nonvolatile Memories
—Especially for Bismuth Layer-Structured Compound—

Ichiro KOIWA

Semiconductor Technology Laboratory, Oki Electric Industry Co., Ltd.
550-5 Higashiasakawa-cho, Hachioji, Tokyo 193-8550

(Received October 24, 1997)

Ferroelectric thin film materials, which are expected to find their applications in future nonvolatile memory devices, are reviewed. In those applications high speed, large capacity nonvolatile memory is required because electronic devices become portable and use battery drives. Memories that use ferroelectric thin films are proposed to fulfill those requirements. Ferroelectric materials for ferroelectric memories are then reviewed as the main theme of this paper, centering on two types. One type has perovskite structures containing lead (Pb) and the other group is made up of bismuth layer-structured materials. The former group, represented by lead zirconium titanate (PZT), has been frequently studied in ceramics research. This group, however, has two problems: fatigue, deterioration due to polarization switching and environmental problems resulting from its lead content. The latter group also has two problems: high crystallization temperature and low process-resistance especially in annealing under a reducing atmosphere. By partially overcoming the above problems, ferroelectric memories have begun to be applied to low-capacity memories. Higher capacity devices are now awaiting finding a complete solution to the above problems.

1. 現在の半導体メモリ

半導体メモリはエレクトロニクスにとって必要不可欠なものであり、急速に大容量化が進められてきた。近年、マルチメディア時代となり動画の記憶などに高速で大容量のメモリの要求は益々高まっている。さらに、電子機器のポータブル化が進む中で電力消費量低減の観点からリフレッシュ動作の必要のない不揮発性メモリの要求も高まっている。すなわち現在、メモリとして広く用いられている DRAM (Dynamic Random Access Memory) と同程以上の高速かつ大容量の不揮発性メモリが求められている。

Table 1 には現在用いられている半導体メモリの種類

を示す¹⁾。書き込みできるメモリ (RAM: Random Access Memory) と書き込みできないメモリ (ROM: Read Only Memory) とに大別できる。現在の RAM は揮発性メモリのみである。一方、ROM は書き込みができるように改良されており、電気的消去可能型 PROM (EEPROM) としてフラッシュメモリが開発されている。しかし、消去に時間がかかり、さらに書き換え回数にも制限がある。この2点を克服すれば、高速での書き込みと消去ができ、不揮発性で書き換え回数に制限がなく、高集積化可能な理想的メモリ (ユニバーサルメモリ) が実現できる。

強誘電体薄膜を用いた強誘電体メモリ (FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory) は、このユニバーサルメモリの可能性を有しているので、各研究機関で活発に研究されているとともに、一部実用化も始まっている。

Table 1 Typical semiconductor memories.¹⁾

Read/write Memory (RAM)	Volatile	Dynamic RAM (DRAM)
	Nonvolatile RAM	Static RAM (SRAM)
Read only Memory (ROM)	Mask ROM	
	Programable ROM (PROM)	
	EPROM	
	EEPROM	
	Flash Memory	

Table 2 Characteristics of typical memories.³⁾

	FeRAM	DRAM	SRAM	FLASH
Overwrite	10^{12}	$10^{15} <$	$10^{15} <$	10^6
Retention	10 year	$\times$	1 year (by battery)	10 year
Speed	70 ns	50 ns	20 ns	30 ns
Stand-by current	$\ll 1 \mu\text{A}$	$> 10 \mu\text{A}$	$> 1 \mu\text{A}$	$\ll 1 \mu\text{A}$
Access	Random	Random	Random	Block
Cellsize	1.2	1	3.6	0.7
Application	Memory card Main memory	Main memory	Memory card	Replace of HDD

2. 強誘電体薄膜を用いたメモリ²⁾

強誘電体薄膜を用いるメモリとしては下記の3つが代表的である。

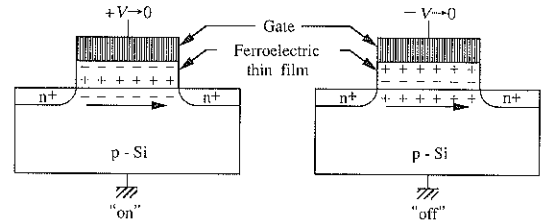
①DRAM型(揮発性メモリ, 破壊読出し): 揮発性メモリとして, 蓄積キャパシタに高誘電率薄膜を用いた高集積可能なもの。履歴特性を必要としないので誘電率が高いことだけが必要条件となる。したがって, 高誘電率の誘電体であればよく, 強誘電体(自発分極を持つ)である必要はない。

②反転電流型(不揮発メモリ, 破壊読出し): 強誘電体薄膜キャパシタにパルスを印可して分極反転電流の有無を調べる方式。

③MFSFET型(不揮発性メモリ, 非破壊読出し): FETのゲート部の下を強誘電体薄膜によるチャネル部の表面ポテンシャルを制御する方式。

強誘電体薄膜が必要条件となるのは②と③であるので, 両者を強誘電体メモリとしてFeRAM (Ferroelectric RAM) とする。Table 2に代表的な半導体メモリ(DRAM, SRAM, FLASH)とFeRAMの性能を示す³⁾。

同じ不揮発性メモリであるFLASHとFeRAMを比べると, FeRAMは許容されるデータ書換え回数が多く, またデータ書換え速度も著しく速い。さらに, 各ビット単位で自由にデータを消去・書込みができる(ランダムアクセス性が高い)などのメリットがある。半導体メモリの代表であるDRAMとFeRAMを比較すると, FeRAM

Fig. 1 Principle of MFS-FET.⁴⁾

は不揮発性であるため, データ保持にリフレッシュ動作が必要なく待機時の消費電力が小さい。さらに, アクセス時間もDRAMと同等である。メモリカードに使用される電池バックアップ用SRAMとFeRAMを比較すると, FeRAMは消費電力が低いだけでなく, 大幅にセル面積が小さいというメリットを有している。以上をまとめると, FeRAMは総合的に小セルサイズ, 高速アクセス, 低消費電力のメモリとして期待される。

次に②と③を比較する。最も基本的な③のMFS-FET (Metal ferroelectric semiconductor FET)の動作原理をFig. 1に示す⁴⁾。図はP型シリコンにイオン注入によりn型のソースドレインを形成したFETである。ゲート絶縁膜を従来のシリコン酸化膜から強誘電体膜に変更することにより実現できる。しかし, 材料やプロセスの制約, 特にFETでのゲートの下は聖域であり汚染の問題があり, 単純には難しい。したがって, 実用化としては②の反転電流型が先行すると考えられる。そして, 強誘電体

薄膜と半導体との融合技術の成熟が進んでから FET 型の強誘電体メモリが実用化されると考えられる。

3. 強誘電体材料⁵⁾

3.1 強誘電体とは

ここでは、強誘電体の定義から、主な強誘電体膜、そして強誘電体を用いたメモリについて解説する。

3.1.1 強誘電体の定義⁶⁾

強誘電体の定義としては「自発分極を有しており、それが電界により反転できる」特性を有する材料とするのが一般的である。これらの強誘電体材料は、強誘電体相から常誘電体（自発分極を持たない）などの相への相転移温度（キュリー温度）を有しており、一般に誘電率が高い。

通常の方法で作製されたままの強誘電体材料では、外部から見れば全体としての自発分極を持たない。このよ

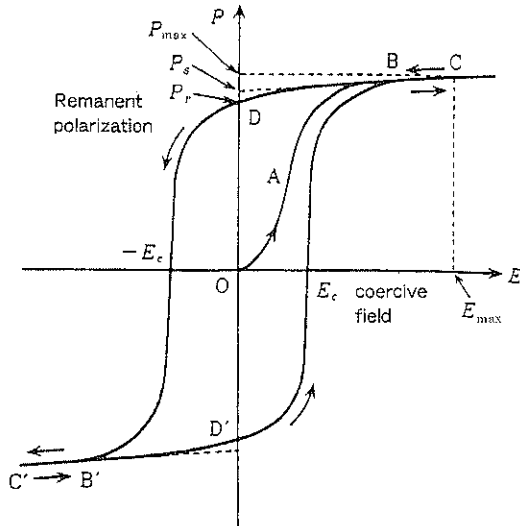


Fig. 2 Polarization-electric field hysteresis loops of ferroelectric materials.

うな試料の分極 (P) と電界 (E) の関係は強磁性体材料の磁界 (H) と磁化量 (M) の磁化曲線と類似した Fig. 2 のようなヒステリシス曲線を示す。B-C-D の経路は可逆的かつ高速に応答する。D の状態にある強誘電体に $-E_{max}$ の電界を印可すると状態は D-C' になり、さらに電界を 0 にすると D' に達する。すなわち、外部からの電界を取り去っても試料は分極（残留分極 P_r ）をもっている。

3.1.2 強誘電体の起源^{5, 6)}

強誘電体材料は自発分極の発生機構から、変位型、秩序・無秩序型などに大別される。変位型は結晶内の成分イオンが中心対称性のある構造から、正イオンを形成する 1 つの副格子とが互いに自発分極容易方向へわずかに相対的に自発変位し、その結果中心対称性が失われ、自発分極が生じるものである。中心対称性のある構造の状態が常誘電相であり、自発変位し中心対称性を欠いた構造の状態が強誘電相である。この中心対称性のない状態から中心対称性のある状態への相転移の起こる温度をキュリー温度（Curie temperature） T_c とよぶ。秩序・無秩序型は結晶の各格子点に回転あるいは反転できる永久双極子があって、これらが整列することにより自発分極が生じるものである。秩序状態が強誘電相、無秩序状態が常誘電相である。

代表的な変位型の強誘電体であるチタン酸鉛 (PbTiO_3) を例にして、以下に解説する。Fig. 3 (a) に、典型的なペロブスカイト型強誘電体である PbTiO_3 の構造を示す。理想的なペロブスカイト構造は立方晶で面心に位置する O^{2-} が作る正八面体の中心にサイズの小さい Ti^{4+} が位置し、 Pb^{2+} は立方体の頂点に位置する。しかし、 PbTiO_3 がこのような理想的な立方晶構造をとるのは 490°C 以上であり、それ以下の温度では正方晶 ($a/c=1.065$) となる。正方晶 PbTiO_3 では、Fig. 3 (b) に示すように、 Ti^{4+} は O^{2-} が作る正八面体の中心より $0.30 \text{ \AA}$ 、また Pb^{2+} は同じ方向に $0.47 \text{ \AA}$ 変位している。その結果、カチオンとア

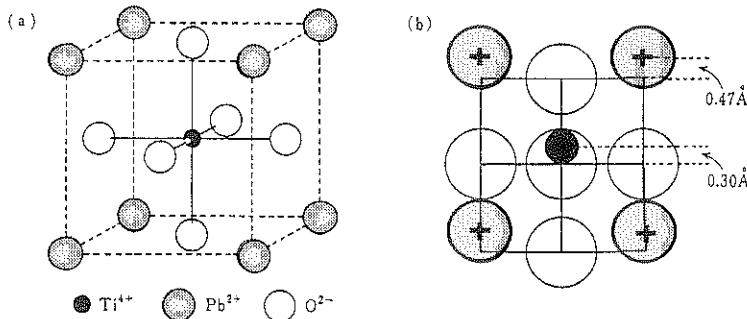


Fig. 3 Ideal structure of perovskite (a) and ion position of tetragonal (b).⁵⁾

Table 3 Typical ferroelectric materials.⁵⁾

Group	Material	Density ρ (10^3 kg/m^3)	Melting point T_m ($^\circ\text{C}$)	Curie point T_c ($^\circ\text{C}$)	dielectric constant ϵ_r^T	Spontaneous polarization P_s (10^{-2} C/m^2)
Perovskite group	BaTiO ₃	6.02	1618	130	$\epsilon_{11}=1970$ $\epsilon_{33}=168$	26
	PbTiO ₃	7.96	1281	490	$\epsilon_{11}=210$ $\epsilon_{33}=126$	75
	PbTiO ₃ (Thin film)			515	$\epsilon_{33}=97$	35
	Pb _{0.9} La _{0.1} TiO ₃ (Thin film)			330	$\epsilon_{33}=200$	30
	PbZr _{0.9} Ti _{0.1} O ₃ (Thin film)			202	$\epsilon_{33}=350$	35
LiNbO ₃ group	LiNbO ₃	4.464	1253	1210	$\epsilon_{11}=85.2$ $\epsilon_{33}=28.7$	71
Tungsten-bronze group	K ₃ Li ₂ Nb ₃ O ₁₅	4.26	1050	430	$\epsilon_{11}=306$ $\epsilon_{33}=115$	22
	Ba ₂ NaNb ₃ O ₁₅	5.4076	1437	560	$\epsilon_{11}=235$ $\epsilon_{22}=247$ $\epsilon_{33}=51$	40
Pb ₃ Ge ₃ O ₁₁ group	Pb ₃ Ge ₃ O ₁₁	7.33	738	177	$\epsilon_{11}=22$ $\epsilon_{33}=36$	4.8
GMO group	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	4.565	1157	159	$\epsilon_{33}=10$	0.28
Rochell salt group	NaKC ₄ H ₄ O ₄ · 4 H ₂ O	1.767		24	$\epsilon_{11}=320$ $\epsilon_{22}=9.32$ $\epsilon_{33}=9.52$	0.27
KDP group	KH ₂ PO ₄	2.338		-50	$\epsilon_{11}=44$ $\epsilon_{33}=22$	4.75
TGS group	TGS (NH ₂ CH ₂ COOH) ₃ · H ₂ SO ₄	1.69		49.5	$\epsilon_{33}=38$	3.2 (0 $^\circ\text{C}$)

ニオンの電荷の中心はもはや一致しくなくなり、電気双極子モーメントを持つようになる。これが自発分極となる。

3.2 代表的な強誘電体材料

強誘電体は主にセラミックス分野で研究が進められてきた。Table 3 には代表的な強誘電体材料をセラミックスを中心に示した。鉛を含みペロブスカイト構造を有するチタン酸鉛 (PbTiO₃; PTO) やチタン酸ジルコン酸鉛 (PbZr_xTi_{1-x}O₃, 0<x<1; PZT) が中心に研究されている。Table 3 の PTO に注目するとセラミックスの時は自発分極が $75 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ あるのに薄膜では $35 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ と半分以下に減少していることがわかる。したがって、強誘電体材料を薄膜として用いる場合はこのようなセラミックス材料からの物性値の変化を考慮する必要がある。

3.3 鉛 (Pb) を含みペロブスカイト構造を有する強誘電体薄膜

代表的な酸化物強誘電体であり、強誘電性の PbTiO₃ (PTO)、反強誘電性の PbZrO₃、これらの混晶で成分比により種々の誘電性を制御できる PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT)、PZT に La を加え誘電性制御とともに透光性セラミック

スとした Pb_yLa_{1-y}Zr_xTi_{1-x}O₃ (PLZT) などがある。

3.3.1 鉛を含む強誘電体の問題点

a) 環境問題

これらの膜を熱処理すると Pb が蒸発するので環境問題が生じる。

b) 膜厚依存性

近年著しく改良されたが、膜厚依存性の問題がある。前述のように薄膜にするとセラミックより特性が劣化することが認められている。さらに薄膜としての膜厚を薄くするとさらに特性が劣化することが報告されている。

Fig. 4 には MOCVD (Metal-organic Chemical Vapor Deposition) を用いて作製した PTO 薄膜の比誘電率の依存性を示す⁷⁾。Fig. 4 より、薄膜化により比誘電率が減少していることがわかる。Fig. 5 には膜厚による X 線回折 (X-ray Diffraction) 測定での (100) 面と (001) 面および (200) 面と (002) 面の強度比の変化を示す。膜厚の増加と共に (001) 面の強度が相対的に増加し、0.3 μm 以上では一定の値を示すことがわかる。

したがって、薄膜化を進めると、比誘電率の減少と配

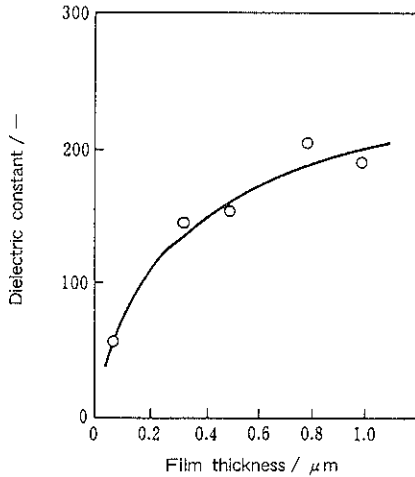


Fig. 4 Effect of PbTiO_3 film thickness on dielectric constant.

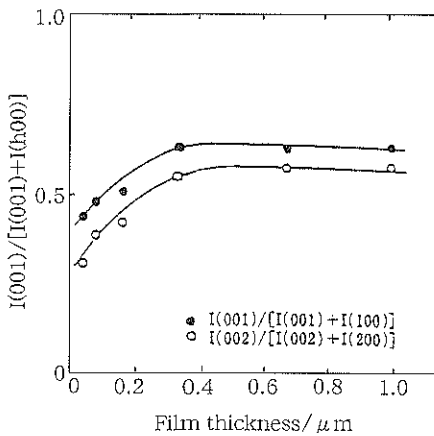


Fig. 5 Effect of PbTiO_3 film thickness on orientation of (001) and (002) planes.⁷⁾

向性の変化が生じていることが明らかとなる。しかし、強誘電体薄膜メモリに用いる際には微細加工や低電圧駆動の観点から、更なる薄膜化が求められており、この点も問題点である。

c) 膜疲労

鉛を含む強誘電体材料の最大の問題点は、この膜疲労である。Fig. 6 には PZT 薄膜における膜疲労を示した。Fig. 6 から明らかなように、強誘電体の分極方向を反転したときの反転回数が多くなるに従って、ヒステリシスループが小さくなっていくことがわかる⁸⁾。この変化で残留分極量も変化するために強誘電体薄膜を用いる際に寿命の問題が生じる。Fig. 7 には、反転回数に対する残留分極量の変化を示した⁸⁾。10⁵ 回程度までは緩やかな

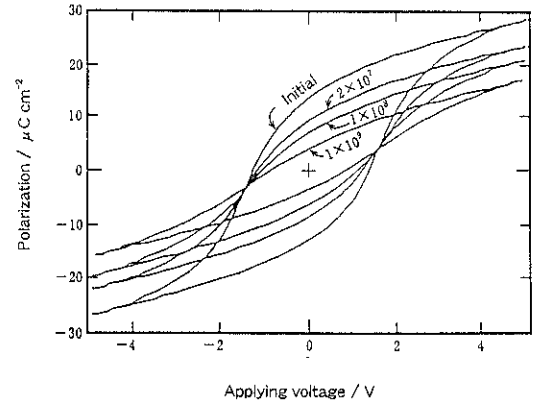


Fig. 6 Effect of polarization switching number on shape of hysteresis loops for 283 nm thickness $\text{PbZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ film (± 5 V at 1 MHz).⁸⁾

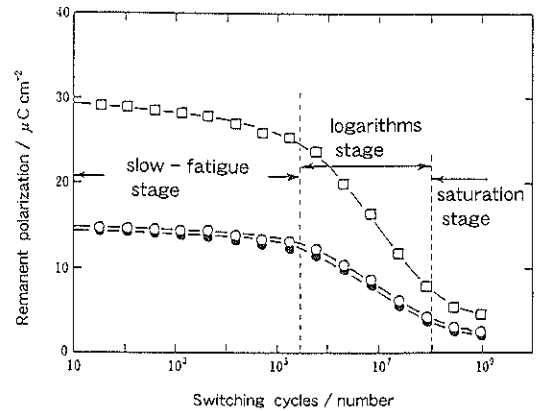


Fig. 7 Effect of polarization switching number on remanent polarization.⁸⁾

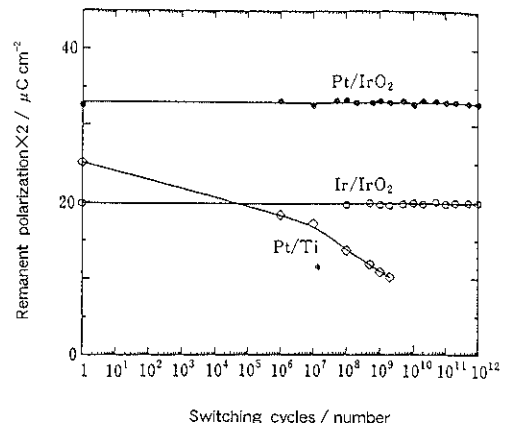


Fig. 8 Effect of lower electrode on fatigue characteristics of 240 nm thick PZT film (± 5 V at 2 MHz).⁸⁾

減少, 10^8 回までは急激な減少, それ以上では飽和減少を示している。この膜疲労の原因は, 現在のところ明確ではないが, 後述の2点が考えられている。先ず第1は, 鉛の蒸発や下地中への拡散による空孔生成による空間電荷電界の形成で, 第2に, 酸素空孔の増加によるTiの価数変化によるドメインのピンニングである。

この対策の1つとして導電性の酸化物電極の使用が検討されている。Fig. 8には, 下部電極をPt/Ti, Ir/IrO₂ および Pt/IrO₂ とした場合のゾルゲル法により作製したPZT薄膜の疲労特性を示した⁹⁾。Pt/Ti電極上のPZT薄膜は初期から疲労が見られ, 10^7 回から急激に疲労しているのに対して, Ir/IrO₂ や Pt/IrO₂ 上では 10^{12} 回まで変化が観察されない。この理由の1つとしてIrO₂ によるPb拡散の抑制が考えられている。

いずれにしても, 電子部品であるメモリにおいては信

頼性の向上は重要な問題であり, 膜疲労が本質的に生じない材料の開発が望まれている。

3.4 ビスマス層状構造化合物

3.4.1 基本構造

分極反転による膜疲労が生じない材料としてビスマス層状構造化合物の一種であるSrBi₂Ta₂O₉薄膜が提案され^{9, 10)}, 注目を集め研究開発が活発になっている。

Biを含む層状構造化合物の中で強誘電性を示すものをビスマス層状構造強誘電体 (Bismuth Layer-Structured Ferroelectric: BLSF) と呼ぶ。これらは, Aurivilliusによって初めて合成され, 構造解析が行われた¹¹⁾。Fig. 9にはBLSFの代表的な3つの結晶構造を示した¹²⁾。Fig. 9より明らかなように, BLSFでは (Bi₂O₂)²⁺層と (A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻と表されるペロプスカイト類似層からなっており, 構造化学的には次の一般式

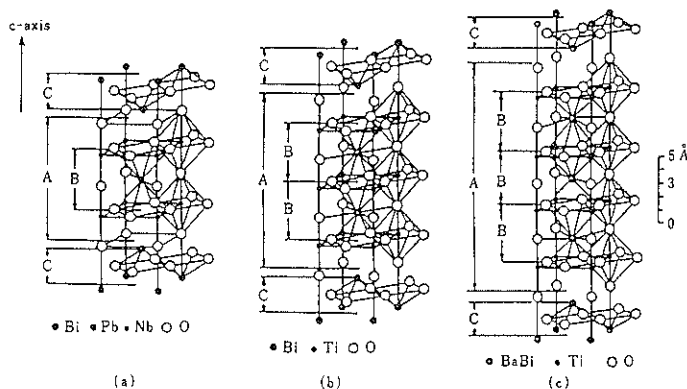
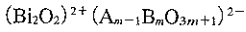


Fig. 9 Half unit cell of typical Bismuth Layer-Structured Ferroelectric materials.¹²⁾

Table 4 Properties of typical Bismuth Layer-Structured Ferroelectric (BLSF) materials.¹²⁾

<i>m</i>	Material	Density ρ_0 (g/cm ³)	Dielectric constant		Curie point T_c (°C)	Piezoelectric constant d_{33} (10 ⁻¹² C/N)	Lattice constant		
			ϵ_s				a (Å)	c (Å)	b/a
			R. T. peak						
2	Bi ₃ TiNbO ₉	6.4	100	—	—	—	5.406	25.10	1.007
	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉	5.0	80	—	—	—	5.398	25.15	1.006
	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉ (F)	6.9	190	1100	440	10	5.500	25.05	1.000
	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉ (F)	7.5	180	550	335	23	5.512	25.00	1.000
	BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ (F)	6.3	280	540	200	—	5.554	25.60	1.000
3	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ (F)	6.1	200	1700	675	20	5.411	32.82	1.007
4	CaBi ₄ Ti ₃ O ₁₅	4.7	120	—	—	—	5.410	40.75	1.002
	SrBi ₄ Ti ₃ O ₁₅ (F)	5.2	190	1630	530	15	5.420	40.95	1.000
	BaBi ₄ Ti ₃ O ₁₅ (F)	5.7	150	1630	395	12	5.461	41.85	1.000
5	Sr ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈ (F)	5.3	280	1400	285	25	5.461	48.80	1.000
	Ba ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈ (F)	—	360	850	325	—	5.458	50.30	1.000
	Pb ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈ (F)	6.6	400	5900	310	25	5.461	49.70	1.000

(F) : Ferroelectric



A=Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K, 希土類など

B=Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr, など

m=1, 2, 3, 4, 5

で表される。Fig. 9 から明らかなように m が増加するにつれ $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層中には含まれるペロブスカイト類似層の数が増加して、 c 軸方向に長い結晶構造になっている。

Table 4 には代表的な化合物を示す¹³⁾。およそ 50 種あまりの化合物が現在までに報告されているが、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層中の Bi^{3+} を他の元素で置換したものはまだ見いだされないようである。 $m=8$ である $\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{27}$ の合成が報告されているが¹⁴⁾、合成できないという報告もあり¹⁵⁾、確認されているものの最大は $m=5$ のようである。Table 4 からいずれもかなり大きい比誘電率を有し、多くのも

のがキュリー点と考えられる温度で誘電異常を示す。そしてその誘電異常より高温側の常誘電相での比誘電率はキュリーワイスの法則に従うものも多く、圧電応答も観測されている。これらのことから表中の半数以上は強誘電体と考えられる。化合物欄に (F) を付記したものは、ソヤータワーの回路によって強誘電的ヒステリシスループが観測された化合物であり、強誘電体が多いことがわかる。

3.4.2 膜疲労特性

Fig. 10 には有機金属熱分解 (Metal-organic Decomposition: MOD) 法で作製された $m=2$ の BLSF として最も研究が進んでいる $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 薄膜の膜疲労特性を

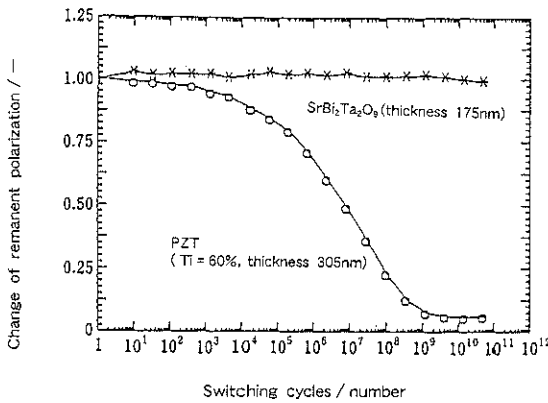


Fig. 10 Fatigue characteristics of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ and PZT thin films by 280 kV/m electric field.¹⁶⁾

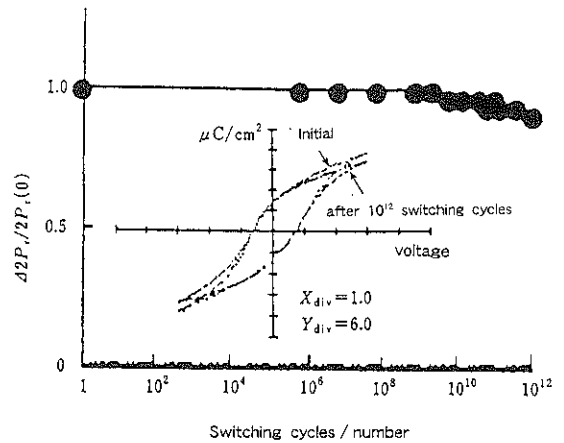


Fig. 11 Fatigue characteristics of 100 nm thick $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film.¹⁸⁾

Table 5 Comparison of electric properties between $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin film and $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ thin film.¹⁶⁾

	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (100–300 nm)	$\text{Pb}(\text{Ti}_{0.4}\text{Zr}_{0.6})\text{O}_3$ (200–300 nm)
Remanent polarization $P_r^+ + P_r^- $ ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	20–25	40–60
Dielectric constant (zero bias)	250	1000
Fatigue: cycles of 50% ($20 \times 20 \mu\text{m}$ 2,280 kV/cm)	$> 10^{12}$	10^6 – 10^7
Imprint (@85 °C) $\Delta(Q_{\text{sw}} - Q_{\text{ns}})/(Q_{\text{sw}} - Q_{\text{ns}})$	10–20%	40–50%
Depolarization (@100 °C)	$3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$	$10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
Data retention (@100 °C)	–20% by 80 days	
Leakage current (@RT. 200 kV/cm ²)	$10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$	$10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$

PZTと比較して示した。SBTは厚さが175 nmと薄膜化できる上に膜疲労が認められていない¹⁶⁾。さらに、 10^{13} 回の分極反転においても膜疲労が生じていない報告もある¹⁷⁾。

Fig. 11にはMO-CVDで作製された $m=3$ のチタン酸ビスマス $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) 薄膜の膜疲労特性を示す。

10^{12} 回の分極反転での残留分極の変化が9%と小さく膜疲労が生じにくいことがわかる。さらにこのBIT膜は100 nmと、薄膜化で十分な特性が得られている¹⁸⁾。

3.4.3 SBTとPZTの電気特性の比較

Table 5にはSBTとPZT薄膜の電気特性を比較した。SBT薄膜の方が残留分極と比誘電率は小さいが、膜疲労、インプリント、リーク電流特性などは優れている。このような点からBLSFが強誘電体メモリ用材料として注目されている。

3.5 SBT薄膜の知見

以上述べてきたように、SBT薄膜は、その優れた特性から、多くの研究機関で検討が加えられ多くの知見が得られている。以下、代表的な知見を示す。

3.5.1 作製方法

Sr, Bi, Ta, Oと4元素が含まれているので組成制御が難しいので有機金属(主に2エチルヘキサン酸塩)をキシレンやエステルなどに溶解させ、スピンコート法で形成するMOD法が中心に検討されている^{19~21)}。

また、真空系の装置ではレーザーアブレーション法^{22, 23)}スパッタリング法²⁴⁾、などが検討されている。また溶液を用いて段差被膜性の向上などの目的でFlash MO-CVD²⁵⁾や超音波振動子により霧化させるLiquid Source Mist Chemical Deposition (LSMCD)²⁶⁾なども報告されている。現在のところ、いずれの方法にも長所短所がある。今後さらに、長所を組み合わせた成膜法の開発が望まれる。

3.5.2 膜組成の影響

化学量論値はSr:Bi:Ta:O=1:2:2:9であるが、通常は特性向上(特に残留分極量の増加)のためにSrを欠損させ、さらにBiを過剰に加えている²¹⁾。この組成を化学量論値よりずらすことによる特性の向上は結晶性の向上と関係があると考えられる。

SBTは熱処理温度が高温になるに従って非晶質からフルオライト構造を経てBi層状構造になることが知られているが²⁹⁾、このフルオライト構造からBi層状構造への結晶化に過剰Biが作用していることも明らかになった²⁷⁾。しかし、化学量論値から組成をずらすことは、膜内の欠陥などを生じるために好ましくない。したがって、今後は化学量論値に近い条件での特性の向上が望まれる。

4. ま と め

産業の米といわれている半導体メモリは、マルチメディア時代を迎え、益々重要性を高めている。このメモリの主役を演じてきたDRAMも限界に近づき、また、ポータブル化のための不揮発性の新しいメモリの出現が望まれている。

前述のように、強誘電体メモリはこの要求を満たす可能性がある。そのためには強誘電体薄膜材料の開発は必要条件であり、多成分で多結晶という半導体では未経験の領域を開拓しなくてはならない。さらに、従来の半導体プロセスでは扱われていない元素が多く、従来のプロセスのままでは適応が難しく、プロセス技術の開発も必須である。

したがって当分は、現在実用化が開始された低容量メモリのメモリカードなどへの応用が中心となるであろう。今後はこの実用化への応用研究と、強誘電体薄膜の基礎研究の両方を同時に高めることにより、DRAMに匹敵する大容量メモリになることを期待している。

謝 辞

いつも御指導いただいている早稲田大学教授逢坂哲彌先生、早稲田大学理工学総合研究センタ小野幸子先生(現芝浦工大)に深謝致します。

また、貴重なディスカッションをしていただいている東京応化工業株式会社開発本部特定研究1部橋本 晃部長、澤田佳宏氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 垂井康夫：第17回応用物理学スクール，応用物理学会(1995) p. 1.
- 2) 奥山雅則：セラミックス **30**, 504 (1995).
- 3) 國尾武光：“強誘電体メモリ”(サイエンスフォーラム, 1995) p. 252.
- 4) 中村 孝：“強誘電体メモリ”(サイエンスフォーラム, 1995) p. 261.
- 5) 安達正利：“強誘電体薄膜集積化技術”(サイエンスフォーラム, 1992) p. 175.
- 6) 塩寄 忠：セラミックス **30**, 499 (1995).
- 7) H. Funakubo, T. Hioki, M. Otsu, K. Shinozaki and N. Mizutani : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 4175 (1993).
- 8) 三原孝士：“強誘電体メモリ”(サイエンスフォーラム, 1995) p. 301.
- 9) 日経エレクトロニクス：“誘電体セラミックスがLSIに載る”，1993年5-24号，No. 581 (1993) p. 77.
- 10) T. Mihara, H. Watanabe, C.A. Araujo, J. Cuchiaro, M. Scott and L.D. McMillan: Proc. of 4th Symposium on Integrated Ferroelectrics (1992) p. 137.

- 11) B. Aurivillius: *Arkiv Kemi* **1**, 463, 499 (1949).
- 12) 竹中 忠: 応用電子物性分科会研究報告 **456**, 1 (1994).
- 13) E.C. Subbarao: *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 665 (1962).
- 14) I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F.A. Mirishli and P.G. Rustamov: *Soviet Phys-Cryst.* **12**, 400 (1967).
- 15) R.E. Newnham, R.W. Wolfe and J.F. Dorrian: *Mat. Res Bull.* **6**, 1029 (1971).
- 16) 三原孝士: “ギガビットメモリ強誘電性薄膜形成技術” 要旨集 (1995, 5 月) p. 103.
- 17) 中尾圭策, 嶋田恭博, 藤井英治, 大槻達男: 応用電子物性分科会会誌 **3**, 28 (1997).
- 18) 木島 健, 佐藤咲子, 松永宏典, 木場正義: 第 56 回応用物理学会学術講演会予稿集 (1995) p. 397.
- 19) T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe and C.A. Araujo: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5233 (1995).
- 20) H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori and K. Ogi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 524 (1995).
- 21) T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5096 (1995).
- 22) 田畑 仁, 浜田政一, 川合知二: 第 13 回強誘電体応用会議 (1995) p. 21.
- 23) Y. Oishi, W. Wu, K. Fumoto, M. Okuyama and Y. Hamakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 1242 (1996).
- 24) T. Matsuki, Y. Hayashi and T. Kunio: *Proc. of IEDM 96*, 27. 5. 1 (1996 San Francisco, Dec.) p. 691.
- 25) 広中克行, 網 隆明, 磯部千春, ニコラス・ナーゲル, 杉山正隆, 池田祐司, 渡部浩司, 町田曉夫, 三浦 薫, 田中均洋: 応用電子物性分科会会誌 **1**, 15 (1995).
- 26) M. Huffman: *Integrated Ferroelectric* **10**, 39 (1995).
- 27) I. Koiwa, Y. Okada, J. Mita, A. Hashimoto and Y. Sawada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5904 (1997).