

誘電体薄膜の複合構造制御による高性能化と機能変換の多様化

High Performance Multi-functional Transducers of Dielectric Composite Films

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00105)

プロジェクトリーダー

増田陽一郎 八戸工業大学工学部・教授

コアメンバー

塚本 桓世 東京理科大学理学部・教授

塩崎 忠 奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科・教授

岡田 益男 東北大学大学院工学研究科・教授



1. 研究目的

原子・分子レベルでの構造制御を行うことによって、複合変換機能を有する人工強誘電体薄膜を開発することを目的とした。そこで、高性能不揮発メモリ、マイクロ圧電アクチュエーターおよび高感度焦電センサー、さらに人工超格子薄膜の合成および積層膜の多層化の実現を推進するための研究を実施した。

2. 研究成果概要

2.1 半導体光伝導効果を用いた菱面体晶系 PZT 強誘電体薄膜メモリデバイス

菱面体晶系 PZT、a-Si、ITO を下部電極である Ir/SiO₂/Si 基板上に RF マグネトロンスパッタ法で製膜し、図 1 のような構造の強誘電体光メモリデバイス(Photoconductor Ferroelectric Memory: PFM)を提案した。

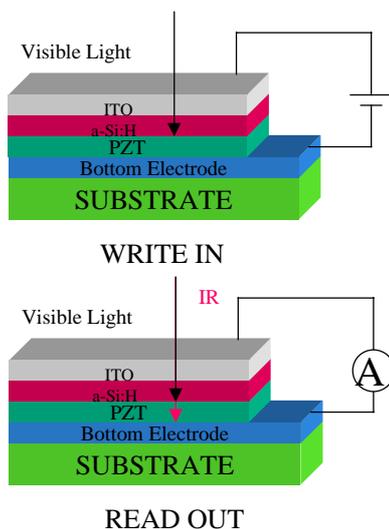


図 1 半導体光伝導効果を用いた強誘電体薄膜メモリデバイスの構造と書き込みと読み出しの原理

ITO は透明電極であり、下部電極との間に光伝導半導体 a-Si と強誘電体 PZT 薄膜とが直列に形成されている。書き込みの場合、集光した可視光レーザー光(あるいは a-Si 薄膜面に結像した画像光)が照射された微細な部分(明部分)のみ直接 PZT に印加電圧がかかるが、

光の当たらない暗部では a-Si にもかかり、明部分のみが分極可能電界に達して“1”状態が書き込まれる。この残留分極は FRAM と同じように不揮発に記憶される。読み出しには集光された可視レーザー(あるいは全面照射光)とともに熱源である赤外線レーザーを照射して書き込まれた微細な部分の温度を高め、菱面体晶系 PZT 特有の低温 高温菱面体相間相転移による大きな焦電効果により流れる焦電電流を利用して“1”状態を検出する。この焦電電流はキュリー温度(約 200)よりはるかに低い数十 で検出され、また読み出し時には電圧も印加されないので、書き込まれた分極状態である“1”状態は保存されるので、非破壊読み出しである。

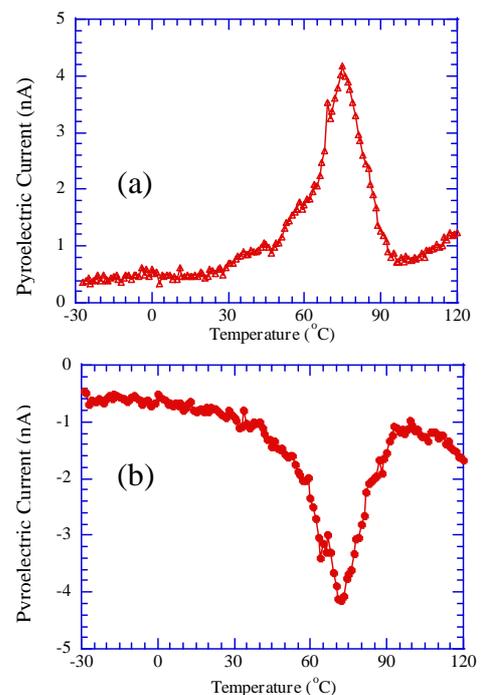


図 2 焦電電流の温度特性：
(a)+8V 単一パルスで分極処理
(b)-8V 単一パルスで処理

試作されたデバイスにおいて光照射部分では電界により分極反転することや、非照射部分は a-Si 薄膜の抵抗が高く分極反転しないことが確認されている。光照射下で+8Vの単一パルス電圧を印加して分極したのち、オープンで1/minで昇温したとき図2(a)に示すように+の焦電電流が検出され、66にある低温から高温への菱面体相間相転移温度において“+”のピークが見られる。-8Vの単一パルスで逆方向に分極したときには図2(b)に示すように、同じ昇温過程で-の焦電電流が検出され、ほぼ同じ温度で大きさが等しく向きが反対の“-”のピーク電流が検出されており、光半導体強誘電体メモリの書き込みと読み出しが確認された。レーザ加熱により急激に温度上昇させるとより大きな電流が検出可能となると考えられる。

2.2 微細強誘電体キャパシタ作製のための電子線誘起反応プロセス

高性能の不揮発性メモリ・FeRAMを実現可能にするには、上部電極/強誘電体薄膜/下部電極という複合構造を持つ微細キャパシタを作らなければならない。我々は、従来とは全く異なる、電子線を用い上部電極をも自己整合的に一括して加工する新規プロセスを開発した(図3)。

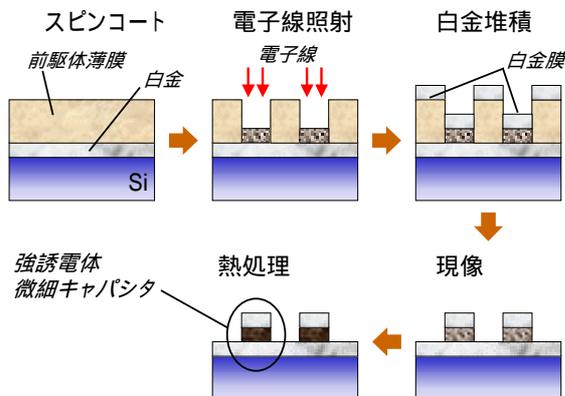


図3 強誘電体微細キャパシタの作製プロセス

本プロセスでは、目的とする強誘電体を構成する金属元素のカルボン酸塩を前駆体として用いる。それらを適切な比率で混合した溶液を基板上に塗布し、電子線を照射する。電子線照射により、前駆体中のカルボキシレート及び有機基が分解・揮発し、照射部の膜厚は半分ほどに減少する。その上に、上部電極となる白金を一様に堆積させ、現像工程において未照射部及びその直上の白金を共に取り去ることにより、上部電極を伴った前駆体パターンが形成される。後は熱処理を施し、残留有機物の除去と結晶化を行うことで、強誘電体微細キャパシタが得られる。図4に作製されたサブミクロンサイズの強誘電体微細キャパシタを示す。

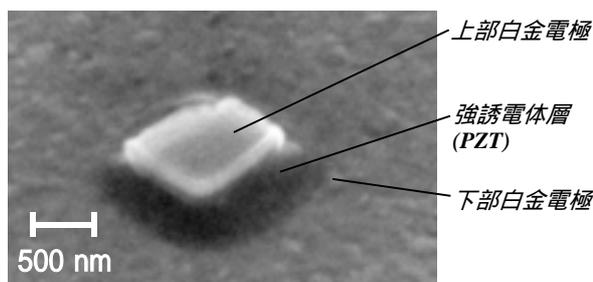


図4 サブミクロン強誘電体 PZT キャパシタ

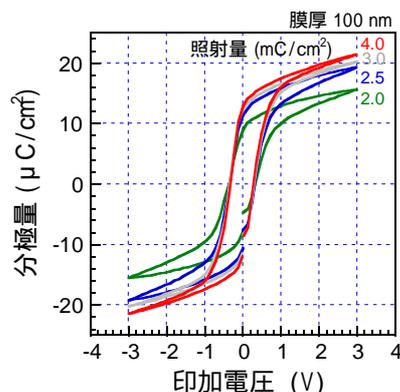


図5 電子線照射プロセスにより作製した SBT キャパシタの D-E ヒステリシス特性

本プロセスにより作製した強誘電体 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 微細キャパシタでは、図5に示すように、その電気的特性が電子線の照射量により大きく変化した。これは、通常の熱処理のみのプロセスでは、構成元素である Sr は炭酸塩 (SrCO_3) を経て SBT へと結晶化するため、高温でないと未反応の Sr が残存するのに対し、当プロセスでは、電子線照射により金属元素は水酸化物となり、その後の熱処理で SBT へと結晶化するため、比較的低温でも Sr が残存しないためである。照射量の増加とともに強誘電性が改善されているのは、水酸化物となる Sr の量が徐々に増加したためである。以上のように、本プロセスは単に強誘電体キャパシタの微細加工のみに止まらず、高性能化にも非常に有効である。

主な発表論文

- (1) W. Wang, T. Karaki and M. Adachi, "Principle of Photoconductive Ferroelectric Memory and Preliminary Experiments," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**[8] (2000) 4853-4859.
- (2) S. Okamura and T. Shiosaki, "Improvement in the Electrical Properties of Ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Capacitors by Electron beam Irradiation on Precursor Films," *Integrated Ferroelectrics*, **39** (2001) 101-108.
- (3) H. Kakemoto, K. Kakimoto, A. Baba, S. Fujita and Y. Masuda, "Ferroelectric Properties of $\text{BaTi}_{0.91}(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.09}\text{O}_3$ Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**[8] (2001) 651-655.