

# 強誘電体薄膜の疲労等の電気特性 - (情報科学) 土井英和

土井英和 (DOI HIDEKAZU)、千葉義和 (TIBA YOSHIKAZU)、平山章生 (HIRAYAMA AKIO)、劉 貴弘 (RYU TAKAHIRO)、松島輝二 (MATUSIMA TERUJI)、橋本峰雄 (HASHIMOTO MINEO)、工藤大志 (KUDO DAISI)、斉藤 淳 (SAITO JUN)、渡辺敏生 (WATANABE TOSIO)

(神奈川県 理学部 情報科学科)

## 1. はじめに

PZT( $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ )強誘電体薄膜は、不揮発性と高速性の両者を兼ね備えた究極のメモリとしての実用化が期待され、多くの研究が発表されている。問題点とされる分極反転疲労も、金属性酸化物電極の採用により解決可能と報告されている。ところで、PZT薄膜特性にたいするバッファ層挿入の影響については、結晶化促進とか、強誘電特性改善の効果があることを我々は既に報告した<sup>1,2)</sup>。さらに、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比の大きいPZTバッファ層の影響についても、残留分極上昇効果を確認した<sup>2)</sup>。今回は、 $\text{Zr}/\text{Ti}$ 比を大きく変化させた4種類のPZT薄膜について、膜特性におよぼす、PT( $\text{PbTiO}_3$ )バッファ層およびPb量を過剰に含有するPZT(PZT(120/52/48))バッファ層の挿入の影響、および、RTA (Rapid Thermal Annealing)の影響について報告する。

## 2. 実験方法

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)基板の上に前報<sup>2)</sup>同様、ゾルゲル法によって、 $\text{Pb}_x(\text{Zr}_y, \text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$  ( $x=1.10, y=0.70, 0.60, 0.52, 0.40$ )薄膜を作製した。成膜中のPb損失分をあらかじめ考慮して、Pb量は10%過剰にしてある。PZTをペロブスカイト型構造へ結晶化するためのアニーリングには、所定温度の電気炉(空気雰囲気)中に試料を入れて一定時間加熱する方法(これをFAと呼ぶ)と、赤外線ランプを熱源として高温部まで急速加熱(30°C/s)できる赤外線ゴールドイメージ炉(真空理工)による加熱方法(RTA)の2種類の方法を用いた。RTAの雰囲気はO<sub>2</sub>である。熱処理条件は、FA: 550, 600, 650, 700°C/30min, RTA: 750°C/30s, 60s, 120s, 180sとそれぞれ4水準に設定した。PZT薄膜と基板の間にバッファ層を挿入する場合、PT層: 4nm, PZT(120/52/48)層: 40nm, バッファ層を含めた膜全体: 約200nmとなるよう、ゾルゲル法でそれぞれの厚みを調整した。上部電極として、直径0.28nmの円形状Pt電極をドット状にスパッタ法により形成した。

ゾルゲル法により得られたPZT薄膜について、X線回折法(XRD: CuK $\alpha$ )により結晶の優先配向性を、AFMにより膜表面形態を調べた。強誘電特性、膜疲労特性の評価には強誘電体テストRT66A (Radiant Technologies)を使用した。

## 3. 実験結果および考察

本実験により、PZTが熱処理(FA, RTA)によって、非晶質からペロブスカイト型結晶へ変化する過程で現れてくる結晶粒子の配向特性に、バッファ層の挿入が影響を及ぼす事が分かった。XRDによる回折線パターンの特徴を整理した結果をTable 1に示す。(110/70/30)以外の組成では、バッファ層なしの場合(111)ピークのみが現れるが、バッファ層挿入によって(100)ピークが現れ、これが最優先配向となる場合もある(PZT(110/52/48): RTA)。FAとRTAとでは異なる結果を示す場合が多い。バッファ層挿入の結晶化への影響については、初期の核生成と関係があると思われるが詳細は不明である。

次にAFM観察結果について述べる。Fig. 1に結果の1例を示す。FAとRTAとで膜表面の滑らかさに目だった違いは見受けられなかった。バッファ層挿入の有無の影響については、バッファ層を入れたほうが膜表面は幾分滑らかであった。5Vで測定したリーク電流密度については、殆どの組成について、バッファ層を挿入すると $10^{-6}$ ~ $10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>と小さな値となった。

続いて強誘電特性に影響を及ぼす因子に関する測定結果を眺めて見よう。P-Eヒステリシス曲線の形は一般にバッファ層の有無、あるいは、アニーリング方法により影響される。典型的な例として、Fig. 2にPZT(110/60/40)薄膜のヒステリシス曲線群を示す。バッファ層なし、PTバッファ、PZTバッファ層挿入の各々について得られたヒステリシス曲線群の中から、形(飽和性)が良く、残留分極(Pr)が大きく、抗電界(Ec)の小さいものを代表的なものとして選び出し、PrとEcをPZT組成( $\text{Zr}/\text{Ti}$ 比)にたいしてプロットしたのがFig. 3である。Pr, Ecの組成依存性は、FA, RTAともほぼ同一傾向を示すと言える。Prが最大となる組成は $\text{Zr}/\text{Ti}=60/40$ であり、これは公表されているバッファ層なしのPZT薄膜についてのデータの傾向(52/48<sup>3)</sup>あるいは40/60<sup>4)</sup>)とは異なる点が注目される。一般に、Prは、RTAよりはFAの場合のほうが幾分大きいようである。Ecについては、データに若干ばらつきが見られるが、52/48あたりが最大で、70/30が最小である。また、RTAのほうがFAよりもEcの値が幾分小さくなっている。

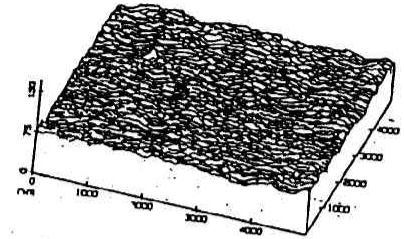
最後に、膜疲労特性については、バッファ層の挿入によって一般に分極反転回数の対数に対してプロットした疲労曲線に小さい山(こぶ)が見られた。さらに、反転回数が $10^5$ ~ $10^7$ 回付近から落ち込みが激しくなるという傾向が認められた。この傾向は前報<sup>2)</sup>と同様であった。

参考文献

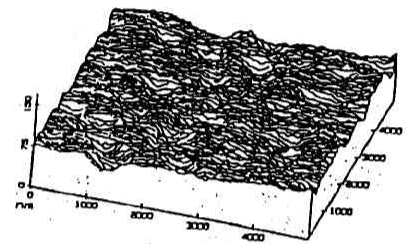
- 1) H. Doi, T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki, T. Yonozawa and K. Ogi: Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)5159.
- 2) H. Doi and T. Atsuki: Jpn. J. Appl. Phys. 34(1995)5105.
- 3) K. Sameshima, T. Nakamura, K. Hoshiba, Y. Nakao, A. Kamisawa, T. Atsuki, N. Soyama and K. Ogi: Jpn. J. Appl. Phys. 32(1993) 4145.
- 4) 「強誘電体薄膜メモリ」 p.175, 塩崎, 阿部, 武田, 津屋 編, サイエンスフォーラム(1995).

Table 1 The influence of the insertion of the buffer layer of the annealing method on the orientation of the crystal grains composing the PZT films.

Zr/Ti ratio of PZT film	Annealing method	Preferred orientation of PZT film grains		
		no buffer	PT buffer	PZT buffer
70/30	FA	(100),(110)	(111)	(100)
	RTA	(111)	(111)	(100)
60/40	FA	(111)	(111),(100)	(111),(100)
	RTA	(111)	(111),(100)	(111),(100)
52/48	FA	(111)	(111)	(111)
	RTA	(111)	(111),(100)	(100),(111)
40/60	FA	(111)	(111)	(111)
	RTA	(111)	(111),(100)	(111),(100)

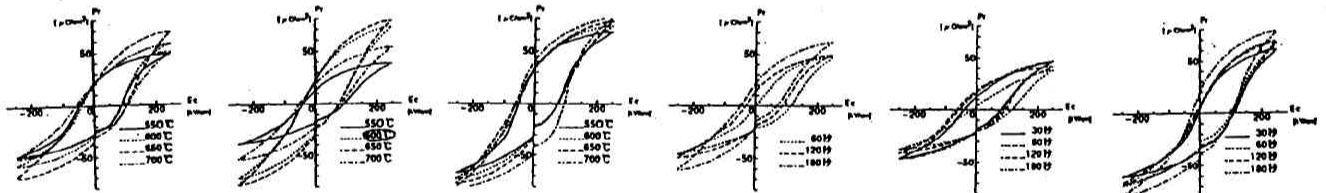


(a) PZT buffer, FA.



(b) PZT buffer, RTA.

Fig.1 The surface morphology of the PZT(110/60/40) films revealed by AFM.



(a) No buffer, FA. (b) PT buffer, FA. (c) PZT buffer, FA. (d) No buffer, RTA. (e) PT buffer, RTA. (f) PZT buffer, RTA.

Fig. 2 P-E hysteresis loops for the PZT(110/60/40) film showing the influence of the buffer layer insertion and the annealing method.

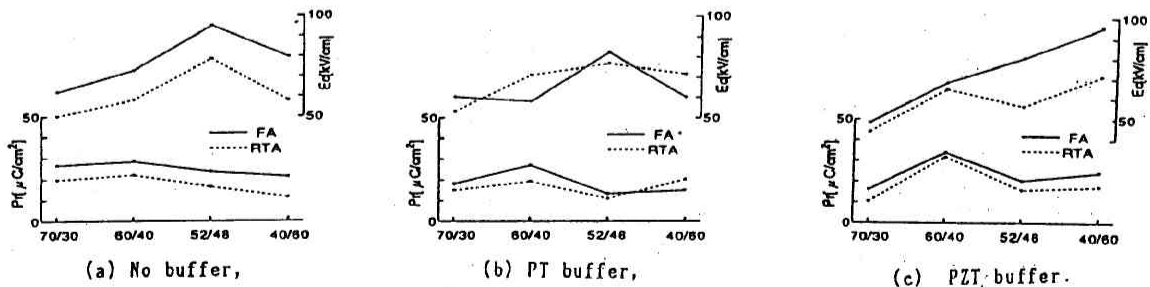


Fig 3 The influence of insertion of the buffer layer or the annealing method on remanent polarization (Pr) and coercive field (Ec) of the PZT films. Pr and Ec are plotted against the Zr/Ti ratio of the PZT films.