強誘電体メモリ (FeRAM) 低電圧駆動化のための課題と対策

濱田 泰彰*, 木島 健*, 下田 達也*

*セイコーエプソン(株) (〒399-0293 長野県諏訪郡富士見町富士見 281)

Issues and Solutions for Low Voltage Operating Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM)

Yasuaki HAMADA*, Takeshi KIJIMA * and Tatsuya SHIMODA*

*Seiko Epson Corporation (281, Fujimi, Fujimi-machi, Suwa-gun, Nagano 399-0293)

Key Words: FeRAM, Low Voltage, 2-step Pt, PZT, PZTN, Nb

1. はじめに

強誘電体メモリ (FeRAM) は、半導体メモリ的一种であり、強誘電体材料の持つ分極メカニズムをデータ記憶に用いることが特徴である。強誘電体材料として、古くは 1920 年頃に強誘電性が発見されたロッシェル塩¹⁾に始まり、BaTiO₃などの無機酸化物系、PVDF などの有機高分子系²⁾など、数多くの材料が知られている。その中で FeRAM 用強誘電体材料として現在最も開発が進められているのはペロプスカイト構造 (ABO₃) を基本とする無機酸化物であり、Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) などの単純ペロプスカイト型酸化物や SrBi₂(Ta, Nb)₂O₉ (SBTN) や (Bi, La)₄Ti₃O₁₂ (BLT) などの Bi 層状擬似ペロプスカイト型酸化物などが特に用いられている。

ペロプスカイト構造を持つ強誘電体材料の強誘電性発現の機構を図 1 に示す。通常の常誘電体材料と異なり、強誘電体材料は電圧 0 において 2 つの安定状態を持つ。ペロプスカイト型酸化物の場合は A サイトの原子に対する B サイトの原子の位置であり、2 つの安定状態のどちらを取るかは直前に

印加された電界の方向に依存する。この分極方向の違いに起因する 2 つの安定状態をバイナリデータ記録に利用したメモリが FeRAM である。

FeRAM の構造として、たとえば図 2 に示すような構造が提案されている。1T1C 型 FeRAM は現在最も広く開発が行われている構造であり、1 個のメモリセルが 1 個の強誘電

図 2 強誘電体メモリの種類

図 1 強誘電体メモリの動作原理

表 1 各種半導体メモリの特性比較

	DRAM	SRAM	Flash	FeRAM
不揮発性	×	×	○	○
内部動作電圧	<3 V	<3 V	12 V	<3 V
書き込み時間	~60 ns	~10 ns	~10 ms	~100 ns
読み出し時間	~50 ns	~10 ns	~50 ns	~60 ns
待機時消費電力	~1.8 mW	~0.1 mW	~0.1 mW	~0.033 mW
書き換え回数	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	10 ⁶	>10 ¹²

体キャパシタと 1 個トランジスタで構成されている。DRAM と良く似た構造であり、データの書き込み/読み出し時には選択メモリセルのトランジスタを ON にして強誘電体キャパシタの操作を行う。1 T 型 FeRAM は、書き込まれたデータを非破壊で読み出すことができ、夢のメモリと期待されている構造である。1 個のメモリセルがトランジスタ 1 個で構成されており、トランジスタのゲート部分に強誘電体薄膜を配置して、強誘電体薄膜の分極状態により生ずるトランジスタゲート部の抵抗変化をバイナリデータとして記録する。データの書き込みはトランジスタのソースゲート間に電圧を印加して強誘電体薄膜を操作することで行う。読み出し動作はソースドレイン間の電流を検出することで行う。

表 1 に、現在広く用いられている各種半導体メモリと FeRAM の特性を比較したものを示す³⁾。DRAM は PC やサーバーのメインメモリとして広く用いられており、電源を切ってしまうとデータを保持することができない(揮発性)もののデータの書き込み速度が比較的速く SRAM よりも大容量化しやすい、という点でバランスが良いのが特長である。SRAM はデータの書き込み速度の高速性という点では最も優れており、パーソナルコンピュータやシステム LSI のキャッシュメモリなどデータアクセスの高速性が必要な用途で用いられているが、DRAM と同様揮発性であり、またメモリセルサイズが大きいため大容量化には向かない。Flash メモリは電源を切った状態でもデータを保持することができる(不揮発性)こととメモリセルサイズが小さく大容量化に最も向いているという特長から、携帯用機器のメモリカードや組み込みチップ用メモリなどに用いられているが、データ書き込み速度が遅いためにランダムアクセスされて頻繁に書き換えが行われるような用途には向かない。これらのメモリに対抗して FeRAM は、① Flash メモリと同様に不揮発性であり、②書き換え時間が DRAM なみに速く、③ DRAM、Flash のいずれよりも低消費電力である、という特長を持つ。そのため、FeRAM はこれらの半導体メモリがそれぞれ担っている役割をすべて置き換えることができる『夢のメモリ』としての役割が期待されており、開発レベルでは、現在までに 64 Mbit 相当の FeRAM が発表されている⁴⁾。

2. FeRAM の課題

2001 年には、ITRS より、FeRAM のロードマップが報告されている⁷⁾。このロードマップより、FeRAM の高集積化への課題として以下の 3 つが挙げられている。

- ① 強誘電体キャパシタの加工サイズの縮小
- ② 必要なスイッチング電荷量の増大
- ③ 動作電圧の低減

まず①の加工サイズ縮小について考えてみる。現在までに製品化されている FeRAM の強誘電体キャパシタは数 μm の加工サイズで作製されている。しかしながら、開発レベルはすでに sub- μm サイズであり、Gbit クラス以上の FeRAM を開発するためには deep sub- μm レベルが求められている。フォトリソプロセスおよびエッチングプロセスの工夫により形状としては deep sub- μm レベルの強誘電体キャパシタを加工することが可能となってきた。しかし、加工サイズの限界付近においては強誘電体キャパシタの特性および信頼性が著しく損なわれることが課題となる。

②のスイッチング電荷量の増大について、256 Mbit クラス以上の FeRAM においては $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上のスイッチング電荷量が必要であるとされている。現在、PZT で $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上のスイッチング電荷量が強誘電体キャパシタレベルで得られており、材料レベルでは対応が可能である。しかし、プロセス後のキャパシタ信頼性試験において、初期分極値を維持することが難しく、加工サイズの縮小の傾向と併せて大きな問題となる。

③の動作電圧の低減について、現在製品化されている FeRAM は 3 V で動作させているが、この動作電圧を 2.5 V $\rightarrow$ 1.8 V $\rightarrow$ 1.5 V $\rightarrow$ 1.2 V へと順次下げていき、将来的には 1 V 以下が望まれている。これを達成するために強誘電体膜の薄膜化が検討されており、製品レベルでは膜厚が 200 nm 程度であったものが、開発レベルに至っては膜厚 50 nm 以下での強誘電性が報告されている^{6),7)}。しかし、強誘電体膜厚が薄くなるほど強誘電特性が劣化すること、また動作電圧を下げるほど信頼性の余裕が無くなること、が問題となる。

以上をまとめると、FeRAM 用強誘電体キャパシタにおける課題は、

- ①低電圧で動作するようにして、必要なスイッチング電荷量が信頼性試験後にも保証できるようにすること
- ②上記①が微細加工された強誘電体キャパシタにおいても達成されること

である。これらの課題に対する著者らの取り組みについて以下に説明する。

3. 低電圧化のための対策

強誘電体キャパシタを低い電圧で動作させる方法として、図 3 に示すような 2 つの方法が考えられる。ひとつは、抗電圧を小さくする方法である。もうひとつは、抗電圧に近い電圧で一気に分極が反転するような四角いヒステリシス曲線を持つ強誘電体キャパシタを作製する(角型性向上)方法である。

抗電圧を小さくする方法は、抗電界が小さな材料あるいは抗電界が小さな材料と固溶した強誘電体を用いるか、あるいは、強誘電体膜を薄膜化することである。そのうち、容易なのは強誘電体膜の薄膜化である。その際、リーク電流の増大や前述した特性の劣化といった課題があるため、予め信頼性が高い材料の選択が必要である。

一方、角型性を向上させる方法は、組成均一性制御まで含

めて単一配向の強誘電体薄膜を作製することである。ある特定の配向方向に強誘電体結晶を配列させなければ、強誘電性を十分に引き出せない場合があり、このためには配向制御が容易で単一配向させることに適した強誘電体材料を選択することが重要である。

現在 FeRAM 用強誘電体材料として多く用いられているのは、単純ペロブスカイト型酸化物と Bi 層状擬似ペロブスカイト型酸化物である。これらは、それぞれ一長一短がある。Bi 層状擬似ペロブスカイト型酸化物は、リーク電流が小さく薄膜化した際の特性劣化が少ない高信頼性の膜を作りやす

い。一方で、単一配向化および配向制御性に関しては単純ペロブスカイト型酸化物の方が容易であり、スパッタ法、スピコート法、MOCVD 法のどの方法においても単一方向に優先配向させることが容易である。

どちらの特性を重視するかは、目的や素子構造などに併せて判断することとなる。著者などは、ヒステリシス曲線の角型性重視から単純ペロブスカイト型酸化物である PZT を選択し、その後に PZT の信頼性を向上させ、且つ薄膜化へ対応させるといった方針で材料開発を行ってきた。

3. 1 下部電極形成方法の改良による強誘電体薄膜の高配向化

強誘電体薄膜を単一配向させる方法としては、強誘電体薄膜と格子定数がマッチングする材料を下部電極として用い、下部電極の配向を生かして(下部電極をシードにして)強誘電体薄膜を成長させる方法が主に用いられている。Pt は、PZT と格子定数が近いこと、スパッタ法により比較的簡単に(111)高配向膜を作製しやすいこと、比較的加工しやすいこと、などの理由により、正方晶 PZT を(111)配向させるための電極としてよく用いられる。

その際重要なことは、電極の結晶性を向上させ、シードとしての機能を最大限用いることができるようにすることと、下部電極上面の配向方向をそろえることで PZT 薄膜が均一に配向できる環境を整えることである。

図 4 左に、スパッタ法における Pt 成膜温度と Pt 膜の特性との関係を示す。高温でスパッタを行うと結晶性が高い Pt 膜が得られるが、多くの結晶核から結晶成長するために Pt 膜上面の凹凸が激しくなり配向がばらつく。逆に低温でスパッタを行うと Pt 上面の凹凸は小さくなるが結晶核が形成されにくいために結晶性が低くなる。

図 3 強誘電体キャパシタ低電圧動作化のための方策

図 4 2 段階成長 Pt

そこで、我々は図4右に示すように、高温プロセスと低温プロセスの特長を生かし、かつ各プロセスの特長を最大限生かせるような成膜方法に変更することにより、2段階成長Ptを開発した⁹⁾。従来のスパッタ法によるPtと今回の2段階成長Pt、および各々の上に作製したPZT薄膜の特性を図5に示す。まず図5(a)にそれぞれのPt(111)のロックンクカーブを示す。これによると2段階成長Ptの方がスパッタPtよりもピーク強度が強くまた半値幅が小さいことがわかる。これにより、2段階成長PtはスパッタPtよりもさらに配向のばらつきが小さいことがわかる。また、各々のPt上に成長させたPZT薄膜の配向性およびヒステリシス特性を図5(b), (c)に示す。どちらの場合も(111)高配向であることに違いはないが、2段階成長Ptを用いた場合にはそれ以外の(001)あるいは(101)のピークがスパッタPtよりも低いレベルで抑えられていることがわかる。これが図5(c)のような特性の差に繋がったと考えている。

3. 2 Nb 置換による PZT 薄膜の信頼性向上

前節で良好な角型性のヒステリシス曲線を持つ正方晶PZTが得られたものの、正方晶PZTは信頼性が悪く、前節においてこの点への対策は行われていない。たとえば、動作電圧におけるリーク電流はSBTが 10^{-7} A/cm²程度であるのに対してPZTはほとんどの場合において 10^{-5} A/cm²以上であり、疲労特性はSBTが 10^{12} 回以上の保証ができるのに対してPZTは 10^6 回程度である。疲労特性に対しては、たとえばIr電極やSrRuO₃などの酸化物電極を用いること

でPZTの疲労特性が改善されるということがよく知られている。しかしこれらの電極を用いてもPZTのリーク電流特性に対しては決定的な解決策にならない。PZTの信頼性の問題を解決させるためには、PZTそのものに対する改善が必要である。

PZTの低信頼性の原因として、以下のように考えられる。PZTに用いられているPbは揮発しやすく、強誘電体薄膜を結晶化させる熱処理、およびその後のFeRAMプロセスにおいて抜けやすい。その際、電荷中性の原理からPbがOをともなってPbOとして抜ける。Oが抜けることでリーク電流が増大し、同時にペロブスカイト構造が壊れて異相が現れることになる。これが信頼性悪化に繋がっていると考えられている。また、BサイトにTiを含むほど信頼性が悪化するが、それは、TiはZrよりも不安定であり、そのためにOを繋ぎ止められないためであると考えられる。

そこで我々はTiをNbに置き換えてO欠損を防ぎ、リークパスを抑えるとともにペロブスカイト構造を維持して信頼性を向上させることを考えた。NbはOとの共有結合性が強く安定であり、しかも5価を取ることで、Pbが抜けても膜中のOが同時に抜けることを抑えられると考えてのことである。PZTにおいてPbが10%程度抜けるというデータがあり、そのため20%のNbをTiに対して置換させた^{9)~11)}。

図6に結果を示す。Pb(Zr, Ti, Nb)O₃ (PZTN)のヒステリシス曲線の角型性は良好であり、PZTと同程度の残留分極を持つ。また、リーク電流は 10^{-8} A/cm²程度でありSBT

(a) 電極の Pt(111) ロックンクカーブの比較

(b) 電極上の PZT 薄膜の結晶配向性

(c) PZT キャパシタの Hysteresis 特性の比較

図5 2段階Pt電極による効果

(a) PZTN の Hysteresis 特性

(b) PZT と PZTN の I-V 特性の比較

(c) PZT と PZTN の疲労特性の比較

図6 PZTNの強誘電性および信頼性

よりもむしろ良好なレベルである。Fatigue 特性についても、PZT に対して大きな改善が見られた。

4. まとめ

FeRAM 用強誘電体キャパシタにおいて、今、必要なのは、低電圧駆動化および信頼性の向上である。低電圧駆動化の方法としてヒステリシス曲線の角型性向上という手段を選び、そのために(111)高配向の PZT 薄膜の作製を試みた。下部 Pt 電極の成膜方法を工夫することで Pt 膜の結晶性と配向均一性を向上させることで(111)高配向の PZT 薄膜を得ることができた。また、PZT の信頼性の問題への対策として PZT 自体の改良を試みた。B サイトの一部を Nb に置換することにより、リーク電流特性、疲労特性を大幅に改善して PZT の欠点である信頼性対策を行うことができた。

(2004-10-6 受理)

文 献

1) 中村輝太郎 編著；強誘電体と構造相転移, p. 21 (裳華房, 1988)

2) 谷口彬雄 編集；有機エレクトロニクス材料, p. 112(サイエンスフォーラム, 1991)
 3) 川合知二 編著；消えない IC メモリ-FRAM のすべて-, p. 11, 25(工業調査会, 1996)
 4) H. Stork；The 15th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, PL 1, p. 2 (2003)
 5) The International Technology Roadmap for Semiconductors 2001 Edition：Front End Processes, p. 39 (2001)
 6) S. Narayan；The 15th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 8.1.1-I, p. 372 (2003)
 7) H. Funakubo, H. Morioka, T. Oikawa and K. Saito；The 15th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, 8.1.5-I, p. 380 (2003)
 8) 大橋幸司, 木島 健, 濱田泰彰, 名取栄治, 下田達也；第 64 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 第 2 分冊, p. 500 (2003)
 9) 木島 健, 濱田泰彰, 大橋幸司, 名取栄治, 下田達也；第 64 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 第 2 分冊, p. 500 (2003)
 10) 濱田泰彰, 木島 健, 大橋幸司, 名取栄治, 下田達也；第 64 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 第 2 分冊, p. 501 (2003)
 11) 石原 宏 監修；強誘電体メモリーの新展開, p. 35 (シーエムシー出版, 2004)