

専用ビームラインの研究から

～BL16B2/16XU（産業用専用ビームライン建設利用共同体）～

IoT市場向け強誘電体メモリにおけるPLZT薄膜の結晶化メカニズム

野村 健二^[1]、王 文生^[2]、山口 秀史^[1]、

中村 亘^[2]、恵下 隆^[2]、彦坂 幸信^[2]、片岡 祐治^[1]

^[1]株式会社富士通研究所 デバイス&マテリアル研究所

^[2]富士通セミコンダクター株式会社 システムメモリカンパニー

Abstract

強誘電体 La-doped Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜を用いた IoT エッジデバイス用メモリ技術を確立することに成功した。その開発において、我々は、La-doped Pb(Zr,Ti)O₃ の結晶化アニール時に、Ar に 2% の O₂ を含ませた雰囲気とすることで、分極特性の向上を通じて強誘電体メモリの製造歩留りが大きく向上することを見出した。結晶構造解析を行った結果、最適な O₂; 2% では膜表面のランダム配向結晶が消失していることが明らかになった。その消失理由を明らかにするために、Ar/O₂ 濃度比による結晶成長過程の違いを調べた結果、準安定パイロクロア相から安定ペロブスカイト相への相転移速度が、Ar 雰囲気では速く O₂ 雰囲気では遅いことが明らかになった。最適な O₂; 2% では、膜表面から供給された O₂ により、膜厚方向に O₂ 濃度分布が生じた結果、膜表面のランダム配向結晶の形成が抑制され、下部電極から成長する配向成分のみが優先的に形成されたと考えられる。

1. はじめに

1.1 背景

低消費電力、高速書き換え、多書き換え回数等の優れた特徴を備えた強誘電体メモリ (FRAM: Ferroelectric Random Access Memory) ^[1] は、スマートカードや認証デバイスに加えて、近年注目されているモノのインターネット (IoT: Internet of Things) 市場向けへの利用拡大が進んでいる。富士通グループでは、1999 年に世界に先駆けて FRAM の量産を開始し、現在、設計寸法 0.18 μm、動作電圧 1.8 V、集積度 8 Mb の製品化に成功している^[2]。

FRAM に用いられる強誘電体材料には、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT: Pb(Zr,Ti)O₃) 系、タンタル酸ビスマスストロンチウム (SBT: SrBi₂Ta₂O₉) 系、ビスマスフェライト (BFO: BiFeO₃) 系、酸化ハフニウム (HfO₂) 系等の各種材料が提案されている。一方、製品化されている FRAM においては、ほとんどの場合、大きな分極と低い動作電圧を兼ね備えた PZT 系の材料が採用されている。図 1 に、強誘電体として PZT 系材料を使用した FRAM の構造及び動作原理を示す。本材料を用いた FRAM では、Zr/Ti イオンが

結晶の中心位置からシフトすることで分極が発生する。Zr/Ti イオンは 2 つの安定点を持ち、外部電界によってその位置を変えることが可能となっている。一度どちらかの安定点に位置すると電界を取り去っても位置は変化しないため、2 つの安定点、即ち、+分極と -分極を「0」「1」データとして記憶させることで、不揮発性メモリとして用いることができる。

1.2 研究目的

今回、強誘電体材料としてランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛 (PLZT: La-doped Pb(Zr,Ti)O₃) を用いた FRAM の開発を行った。その開発において、我々は、PLZT の結晶化アニール時にアルゴン (Ar) に 2% の酸素 (O₂) を含ませた雰囲気 (O₂; 2%) とすることで、分極特性の向上 (図 2) を通じて、FRAM の

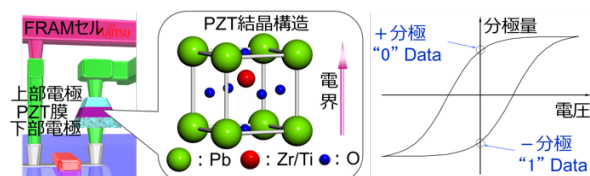


図1 強誘電体として PZT 系材料を用いた FRAM の構造及び動作原理。

製造歩留りが大きく向上することを見出した³⁾。その理由を明らかにし、高歩留り安定量産化及び、さらなる高性能化を図ることを目的として、X線回折(XRD: X-ray diffraction)及び、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)を用いて、結晶構造解析及び結晶成長過程の観測を行った。本稿においては、製造歩留りが向上する理由並びに、PLZTの結晶成長メカニズムについて述べる。

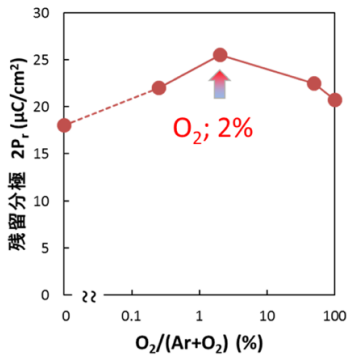


図2 結晶化アニール時のO₂濃度と分極値の関係。

2. 実験

2.1 サンプル

本実験で使用したサンプルの膜構造を図3に示す。SiO₂/Si基板に、下部電極としてPt/Tiを成膜し、さらに、スパッタリング法でPLZTを成膜した。PLZTの組成は、Zr/Ti比が0.4/0.6で、Laの添加量は2.0 mol%である。

アモルファス PLZT 膜を結晶化するために、表1に示した条件で、高速加熱処理(RTA: Rapid Thermal Annealing)法により結晶化アニールを行い、測定に用いた。

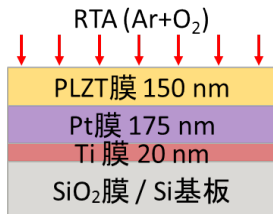


図3 サンプルの膜構造。

表1 結晶化アニール条件

O ₂ /(Ar+O ₂) (%)	PLZT 結晶化アニール時間 (秒)		
0	-		
0.25	10	30	60
2			
50			
100			
100	-		

2.2 測定

XRD測定では、主にHuber社製8軸X線回折装置を使用した(使用ビームライン:BL16XU、課題番号:2016A5110、2016B5110)。X線のエネルギーは20 keVを選択し、検出器には2次元検出器PILATUS 100kを用いた。また、逆格子マッピング測定では、Huber社製6軸X線回折装置を使用した(使用ビームライン:BL16B2、課題番号:2016A5410、2016B5410)。X線のエネルギーは15 keVを選択し、検出器には同じ2次元検出器を用いた。上記2測定のX線波長が異なるため、見やすいように全てCuK α 線に波長を換算してグラフ化した。

3. 結果及び考察

3.1 製造歩留り向上の理由

図4に、 $2\theta/\omega-\chi$ 法で測定した逆格子マッピングの測定結果を示す。表1に示した90秒の結晶化アニ

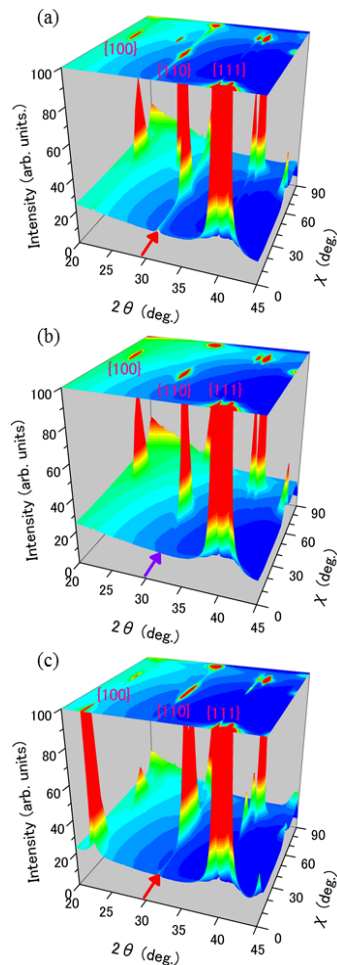


図4 $2\theta/\omega-\chi$ 法で得られた逆格子マッピング。
(a) O₂; 0%、(b) O₂; 2%、(c) O₂; 100%。

ールを行った3サンプルを用いた。図4(a)はAr条件 (O_2 ; 0%)、図4(b)は最適条件 (O_2 ; 2%)、図4(c)は O_2 条件 (O_2 ; 100%)の結果である。

Ar条件 (O_2 ; 0%)では、PLZT{111}配向成分に加えて、ランダム成分(矢印で示した PLZT{110})は配向成分ではなくランダム成分が観測されている。 O_2 条件 (O_2 ; 100%)では、それらに加えて、PLZT{100}配向成分も観測されている。一方、最適条件 (O_2 ; 2%)では、PLZT{111}配向成分のみが観測されており、Ar条件 (O_2 ; 0%)や O_2 条件 (O_2 ; 100%)で観測されたランダム成分は消失している。

表1に示した90秒の結晶化アニールを実施した5サンプルについて、 $2\theta/\omega$ 法で測定を行い、PLZT{100}、PLZT{110}、PLZT{111}の回折強度とAr/ O_2 濃度比の関係性を求めた。結果を図5に示す。最適条件 (O_2 ; 2%)では、特異的にランダム成分が消失している。

ランダム成分の存在箇所を特定するために、図6に示したSEM観察を行った。図6(a)はAr条件 (O_2 ; 0%)、図6(b)は最適条件 (O_2 ; 2%)の結果である。

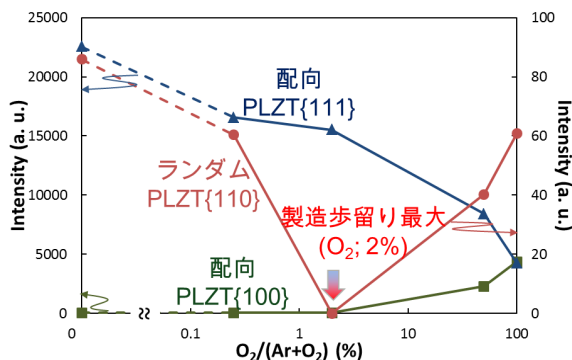


図5 結晶化アニール時の O_2 濃度と X線回折強度の関係。

Ar条件 (O_2 ; 0%)では、下部電極から結晶成長したと考えられる配向成分に加えて、PLZT表面にランダム成分が形成されている。一方、最適条件 (O_2 ; 2%)では、図4及び図5のXRDの結果と同様に、配向成分のみが観測されている。本結果は、最適条件 (O_2 ; 2%)において製造歩留りが向上した理由は、PLZT表面におけるランダム成分の消失であることを示唆する。

3.2 結晶成長メカニズム及びランダム成分消失理由

最適条件 (O_2 ; 2%)において、PLZT表面のランダム成分が特異的に消失する理由を明らかにするために、結晶化アニール時の結晶成長過程の観測を行った。図7は結晶化アニールの温度履歴を示している。成膜時はアモルファス相であり、昇温過程において準安定相であるパイロクロア相に相転移している^[4]ことは、別途XRD測定及び、X線吸収微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)測定により確認した。

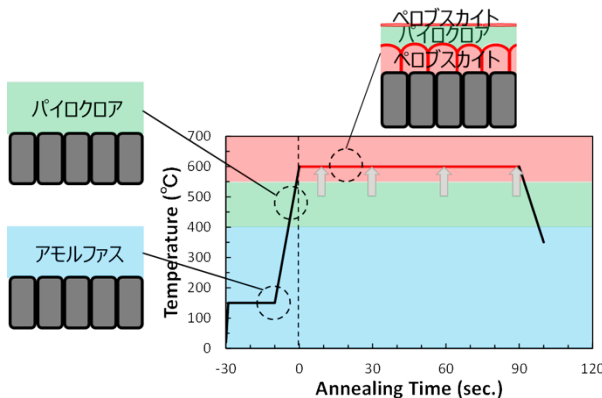


図7 結晶化アニールの温度履歴。

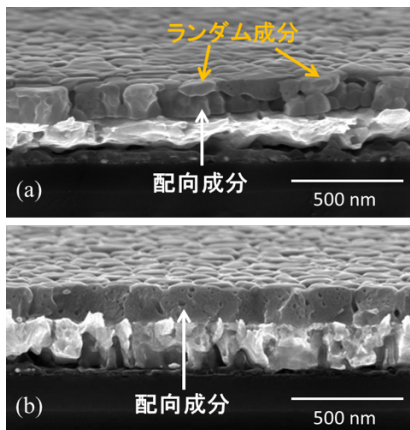


図6 SEM観察結果。(a) O_2 ; 0%、(b) O_2 ; 2%。

表1に示した、Ar条件 (O_2 ; 0.25%)、最適条件 (O_2 ; 2%)、 O_2 条件 (O_2 ; 50%)の3種類のAr/ O_2 条件のそれぞれに対して、結晶化アニール時間が10、30、60、90秒のサンプルを用いて結晶成長過程の観測を行った。結果を図8に示す。図8(a)はAr条件 (O_2 ; 0.25%)、図8(b)は最適条件 (O_2 ; 2%)、図8(c)は O_2 条件 (O_2 ; 50%)の結果である。 O_2 ; 0.25%では、10秒で既に配向成分もランダム成分も、ペロブスカイトへの相転移が進んでいる。 O_2 ; 50%では、10秒時点でペロブスカイトへの相転移は、配向成分、ランダム成分共に全く起こっていない。即ち、アニール中の雰囲気

気によって、ペロブスカイトへの相転移速度が異なっており、 O_2 雰囲気では Ar 雰囲気よりも遅い。一方、 O_2 ; 2% では、10 秒時点において、配向成分に関しては O_2 ; 0.25% と同程度のペロブスカイト化が進んでいるのに対して、ランダム成分に関しては O_2 ; 50% と同様にペロブスカイト化は全く起こっていない。即ち、 O_2 ; 0.25% や O_2 ; 50% とは異なり、下部電極近傍と PLZT 表面において、ペロブスカイト化の速度に違いが観測されている。

図 8 の結晶成長過程の観測結果を図 9 に模式図と

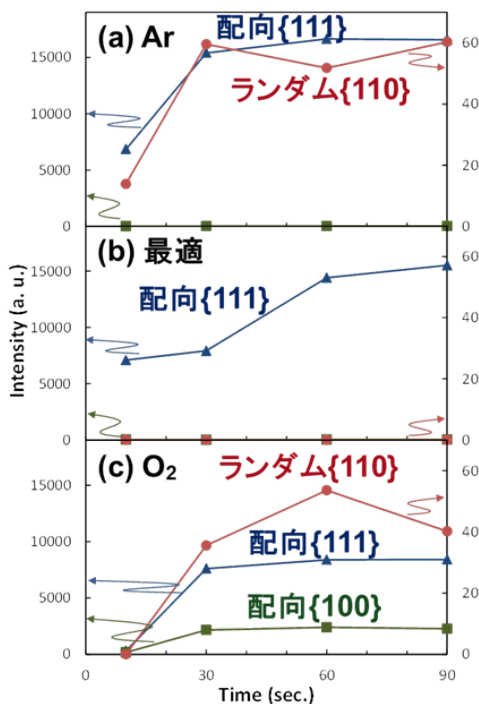


図 8 PLZT の結晶成長過程の観測結果。
(a) O_2 ; 0.25%、(b) O_2 ; 2%、(c) O_2 ; 50%。

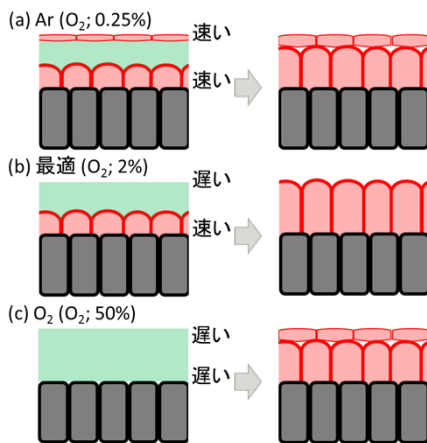


図 9 パイロクロアからペロブスカイトへの相転移。
(a) O_2 ; 0.25%、(b) O_2 ; 2%、(c) O_2 ; 50%。

して示す。図 8(a) 及び図 9(a) に示した O_2 ; 0.25% では、下部電極からの配向成分も PLZT 表面のランダム成分もどちらもペロブスカイト化が同程度に非常に速く、最終的に表面にランダム成分が形成されている。図 8(c) 及び図 9(c) に示した O_2 ; 50% では、配向成分もランダム成分もどちらもペロブスカイト化が同程度に非常に遅いため、最終的に表面にランダム成分が形成されている。それに対して、図 8(b) 及び図 9(b) に示した O_2 ; 2% では、配向成分は速く、ランダム成分は遅いため、配向成分のみが優先的に形成され、最終的には PLZT 表面のランダム成分が消失している。

Ar 条件 (O_2 ; 0.25%) と O_2 条件 (O_2 ; 50%) におけるペロブスカイト化の速度の違いが何に起因するかを明らかにするために、準安定相であるパイロクロア相に着目し、結晶化アニール時の消失過程の観測を行った。結果を図 10 に示す。 O_2 条件 (O_2 ; 50%) では、90 秒後においても残留パイロクロア相が観測されている。本結果は、パイロクロア相は Ar 雰囲気よりも O_2 雰囲気でもより安定であることを示唆する^[5]。

以上の結果を基に、図 11 及び図 12 を用いて、PLZT の結晶成長メカニズムを説明する。図 11 は、パイロクロア相からペロブスカイト相への相転移における O_2 の役割を模式図として示したものである。結晶化アニール時の O_2 は、準安定相であるパイロクロア相から安定相であるペロブスカイト相への相転移の障壁を上げる役割を担っており、その結果、障壁が低い Ar 条件ではペロブスカイト化が速く (図 11 紫線)、障壁が高い O_2 条件ではペロブスカイト化が遅くなり (図 11 赤線)、両者のペロブスカイト化の速度の違いが生じたと考えられる。

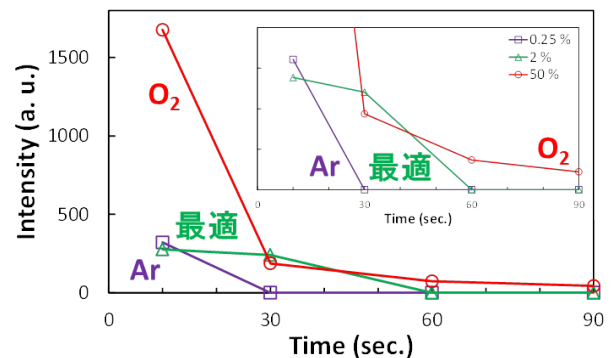


図 10 O_2 ; 0.25%、 O_2 ; 2%、 O_2 ; 50% における、準安定パイロクロア相の消失過程の観測。

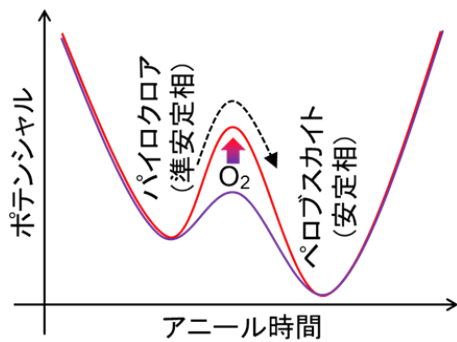


図 11 パイロクロアからペロブスカイトへの相転移における O₂ の役割。
Ar 条件：紫線、O₂ 条件：赤線。

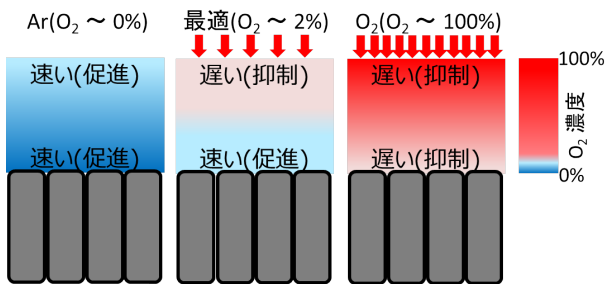


図 12 結晶化アニール時の膜厚方向の O₂ 濃度分布。

図 12 は、結晶化アニール時の PLZT の膜厚方向の O₂ 濃度分布を模式図として表したものである。Ar 条件では、膜厚方向に一樣に O₂ 濃度が低く、従って、下部電極近傍も PLZT 表面も一樣に障壁が低くペロブスカイト化が速い。それとは反対に、O₂ 条件では、膜厚方向に一樣に O₂ 濃度が高く、従って、下部電極近傍も PLZT 表面も一樣に障壁が高くペロブスカイト化が遅い。一方、最適条件 (O₂; 2%) において、下部電極から成長する配向成分と PLZT 表面のランダム成分でペロブスカイト化の速度に違いが生じた理由は、結晶化アニール時に PLZT 表面から供給した O₂ により、PLZT の膜厚方向に O₂ 濃度分布が発生したためであると考えられる⁶⁾。即ち、PLZT 表面から供給したわずかな O₂ (O₂; 2%) は、PLZT 表面の障壁を上げてペロブスカイト化を抑制し、障壁が低い下部電極近傍のペロブスカイト化のみを促進したと考えられる。

ここで、図 8(b) に示した最適条件 (O₂; 2%) のペロブスカイト化の過程では、10 秒から 30 秒まではペロブスカイト化の速度の鈍化が観測されている。

また、同様に、図 10 に示した最適条件 (O₂; 2%) のパイロクロア消失過程においても、10 秒から 30 秒まではパイロクロア相の消失速度の鈍化が観測されている。このように、今回我々が見出した最適条件 (O₂; 2%) では、2 段階結晶成長という特徴的な挙動を示している。この理由は、最適条件 (O₂; 2%) においては、下部電極近傍は障壁が低いために Ar 条件のようにペロブスカイト化が促進されるが、ある程度ペロブスカイト化が進むと、必ず PLZT 表面近傍に存在する障壁が高い領域に突入し、その結果、O₂ 条件のようにペロブスカイト化が抑制されるためであると考えられる。即ち、最適条件 (O₂; 2%) で観測された 2 段階結晶成長は、我々が示した PLZT の結晶成長メカニズムを強く支持する。

4. まとめ

本研究により、強誘電体膜 PLZT の結晶化アニール時の雰囲気をもっとも最適な O₂; 2% にした場合に FRAM の製造歩留りが大きく向上する理由が、PLZT 表面のランダム配向 PLZT の形成を抑制したためであることが明らかになった。また、最適な O₂; 2% でランダム配向 PLZT が消失した理由は、PLZT 表面から供給したわずかな O₂ が、表面近傍のみにおいてパイロクロア相からペロブスカイト相への相転移の障壁を上げる役割を担うことにより、下部電極からの配向 PLZT を優先的にペロブスカイト化させたためであることが明らかになった。本課題で得られた成果を、今後の FRAM の高歩留り安定量産及び、さらなる高性能 FRAM の開発の指針として活用することを予定している。

参考文献

- [1] J.F. Scott: *Ferroelectric Memories*, Advanced Microelectronics Series Vol.3 (Springer, Berlin, 2000).
- [2] T. Eshita, W. Wang, K. Nakamura, S. Ozawa, Y. Okita *et al.*: *J. Phys. Sci. Appl.* **5** (2015) 29-32.
- [3] W. Wang, K. Nomura, H. Yamaguchi, K. Nakamura, T. Eshita *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** (2017) 10PF14.
- [4] E. S. Lee, H. W. Chung, S. H. Lim and S. Y. Lee: *J. Vac. Sci. Technol.* **A23** (2005) 773.

[5] G. R. Fox and S. B. Krupanidhi: *J. Mater. Res.* **9** (1994) 699-711.

[6] R. Wang and P. C. McIntyre: *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 023508.

野村 健二 NOMURA Kenji

(株) 富士通研究所 デバイス&マテリアル研究所
〒243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1
TEL : 046-250-8266
e-mail : nomura.kenji@jp.fujitsu.com

王 文生 WANG Wensheng

富士通セミコンダクター (株) システムメモリカンパニー
〒965-8502 福島県会津若松市門田町工業団地 6 番
TEL : 0242-38-2722
e-mail : wangws@jp.fujitsu.com

山口 秀史 YAMAGUCHI Hideshi

(株) 富士通研究所 デバイス&マテリアル研究所
〒243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1
TEL : 046-250-8266
e-mail : yamagu@jp.fujitsu.com

中村 亘 NAKAMURA Ko

富士通セミコンダクター (株) システムメモリカンパニー
〒965-8502 福島県会津若松市門田町工業団地 6 番
TEL : 0242-38-2722
e-mail : kou@jp.fujitsu.com

恵下 隆 ESHITA Takashi

富士通セミコンダクター (株) システムメモリカンパニー
〒222-0033 神奈川県横浜市港北区新横浜 3-9-18
TEL : 045-755-7042
e-mail : eshita@jp.fujitsu.com

彦坂 幸信 HIKOSAKA Yukinobu

富士通セミコンダクター (株) システムメモリカンパニー
〒965-8502 福島県会津若松市門田町工業団地 6 番
TEL : 0242-38-2722
e-mail : hikosaka.yukino@jp.fujitsu.com

片岡 祐治 KATAOKA Yuji

(株) 富士通研究所 デバイス&マテリアル研究所
〒243-0197 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1
TEL : 046-250-8266
e-mail : y.kataoka@jp.fujitsu.com

産業用専用ビームライン建設利用共同体 (サンビーム共同体) 及びビームライン (BL16XU, BL16B2) に関する詳細は、サンビーム公式ウェブサイトをご覧ください。
<https://sunbeam.spring8.or.jp/>
お問い合わせはサンビーム共同体事務局までお願い致します。
sunbeam@spring8.or.jp