

# ゾル・ゲル法による不揮発性強誘電体メモリの低温合成

庄山 昌志\*, 都築 明博\*\*, 加藤 一実\*\*, 村山 宣光\*\*

## Low Temperature Synthesis of Non-volatile Ferroelectric Memory by the Sol-Gel Method

by Masashi SHOYAMA, Akihiro TSUZUKI,  
Kazumi KATO and Norimitsu MURAYAMA

Ferroelectric  $SrNb_2O_7$  thin films were successfully prepared on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrates at temperatures as low as 650 °C using a sol-gel method with rapid thermal annealing (RTA). It was found that improvements in film crystallinity and microstructural evolution could be realized by using a RTA process after each coating step. The  $SrNb_2O_7$  films annealed above 650 °C exhibited an  $0k0$  preferred orientation. The dielectric constant, loss value and remanent polarization of thin films annealed at 700 °C were 48, 0.01 and 0.5  $\mu C/cm^2$ , respectively.

Keywords : non-volatile memory,  $SrNb_2O_7$  thin film, sol-gel method, RTA process, MF-MIS structure

### 1. はじめに

近年、マルチメディア時代の到来にあたり、従来の DRAM に取って代わる次世代の不揮発性メモリの研究開発が活発化している。その中でも強誘電体を利用した不揮発メモリは、その残留分極を利用することで情報の保持と高速書き換えを可能にしており、現在最も注目されているメモリデバイスの一つである。不揮発メモリに用いる強誘電体には、大きい残留分極 (Pr)、低い抗電界 (Ec) 等の特徴が求められ、これまでに (Pb, Zr)TiO<sub>3</sub> (PZT)<sup>1)</sup> の他、疲労特性に優れた SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>6</sub> (SBT)<sup>2)</sup> などの材料が報告されてきた。しかしながら、PZT や SBT を利用した不揮発メモリはデータを読み出した時に元のデータが消去される、いわゆる破壊読み出し (Destructive Read Out, DRO) 型のメモリであるために、再度の書き込みが必要なため省電力駆動に不利なメモリ構造であった。

この問題を解決するために Metal (金属) - Ferroelect

ric (強誘電体) - Metal (金属) - Insulator (絶縁体) - Semiconductor (半導体) (MF-MIS) 構造の不揮発メモリが提唱されている (図 1)。このタイプのメモリは、強誘電体の残留分極により半導体表面に反転層を形成し書き込みを行うために、データの非破壊読み出し (Non-Destructive Read Out, NDRO) が可能になる。この

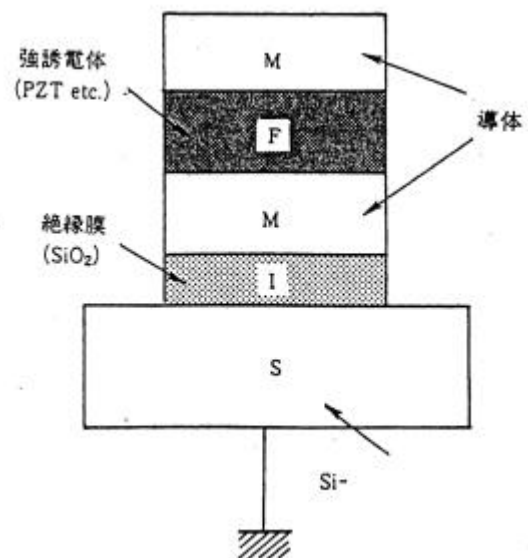


図 1 MF-MIS 構造

\* 窯業センター材料開発グループ

\*\* 工業技術院名古屋工業技術研究所

セラミックス基礎部電子セラミックス研究室

ため、現在考えられている不揮発性メモリの中で最も省エネルギー型のメモリとして期待されている。MF MIS 構造においては、印可電圧が強誘電層(F)と絶縁層(I)に分裂する。そのため、低電圧動作環境において強誘電層を分極させるのに十分な電界を得るためには、強誘電層の誘電率は低いものが望ましい。

$SrNb_2O_7$  は PZT や SBT と同様、ペロブスカイト型の結晶構造を持つ強誘電体であるが、従来の PZT や SBT に比べて誘電率が非常に低い(75)のために、MFMI S 不揮発メモリ材料の有望な候補として考えられており、さらに Li, Na, K 等のアルカリや Bi,Pb 等の揮発成分を含まないことから、耐熱性にも優れていることが期待できる<sup>3,4</sup>。これまでの  $SrNb_2O_7$  の調製は、Fujimori ら<sup>5</sup>及び Prasadarao ら<sup>6</sup>がゾル・ゲル法により、また Son ら<sup>7</sup>により有機酸塩熱分解法(Metal Organic Decomposition, MOD)により報告されてきた。しかしながら、いずれの報告においても合成温度は 850 以上とかなり高温であったため、ゲート電極の酸化の問題から、事実上集積化は不可能であった。ゲート電極の酸化を防ぐために、そのプロセス温度は 700 以下にする必要がある。

そこで、本研究では強誘電体不揮発メモリーに適した材料として  $SrNb_2O_7$  に注目し、その薄膜の 700 以下での低温合成を目的として研究を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 ゲル薄膜の作成

図 2 に  $Sr_2Nb_2O_7$  薄膜作製のフローチャートを示す。作成方法にはゾル・ゲル法を用い、原料には Sr(Metal) と  $Nb(OC_2H_5)_5$  (高純度化学製) を、溶媒には 2-methoxyethanol ( $CH_3OC_2H_4OH$ ) を用いた。溶液の調製は、乾燥  $N_2$  雰囲気グローブボックス内で行った。まず、所定量の Sr を溶媒中で 70 で 20 分加熱還流することにより Sr アルコキシド溶液を調製した。得られた Sr 溶液に  $Nb(OC_2H_5)_5$  をモル比が Sr:Nb=1:1 となるように添加し、124 で 2 時間加熱還流を行うことで、Sr と Nb の混合アルコキシド溶液を調製しコーティング溶液とした。このとき、得られたコーティング溶液の濃度は 0.1M とした。コーティング溶液は、0.2  $\mu$ m のナイロンフィルター通過させることにより不純物を取り除いた。基板には Si(100)上に絶縁層として  $SiO_2$  (50nm) を、バッファ層として  $TiO_2$  (30nm) を積層し、さらに上部電極として Pt(300nm)を積層した Pt/ $TiO_2$ / $SiO_2$ /Si(100)を用いた。ゲル薄膜はこの基板の上にス

ピンコーティングにより 2000rpm, 30sec の条件で析出させることにより作成した。

### 2.2 $Sr_2Nb_2O_7$ 薄膜の結晶化

得られたゲル薄膜は、150 で 5 分間加熱し、350 で 10 分間ホットプレート上で仮焼を行った後、以下に示す 3 種類の各方法で焼成を行った。焼成条件は 500 ~ 850 で保持時間は各 10 分とし、下記に示す 3 種類の焼成を試みた。なお、全ての焼成は酸素気流中で行った。

- (1) 管状炉での通常焼成 (昇温速度; 5 /min) + 1 時間焼成
- (2) 管状炉での急速焼成 (加熱炉中へ直接試料を入れる)
- (3) 急速加熱炉 (Rapid Thermal Annealing ; RTA) (昇温速度; 100 /sec)

炉冷後、結晶化した  $SrNb_2O_7$  薄膜上に再度ゲル膜をコーティングすることで膜厚を増加させた。このコーティング・焼成処理を 3 回繰り返すことで、膜厚約 200nm の  $SrNb_2O_7$  薄膜を得た。

得られた  $SrNb_2O_7$  薄膜上に上部電極として Au スポットを蒸着し、各種電気特性の測定の試料とした。上部電極の面積は  $2.61 \times 10^{-3} cm^2$  とした。

### 2.3 $Sr_2Nb_2O_7$ 薄膜の評価

得られた薄膜の結晶相は Cu-K 線を用いた X 線回折測定 (Shimadzu XD-3A) により同定を行った。常温での誘電率 ( ), 誘電損失 (tan ) は LCR メーター (multi-frequency LCR meter, HP 4275A) により、また

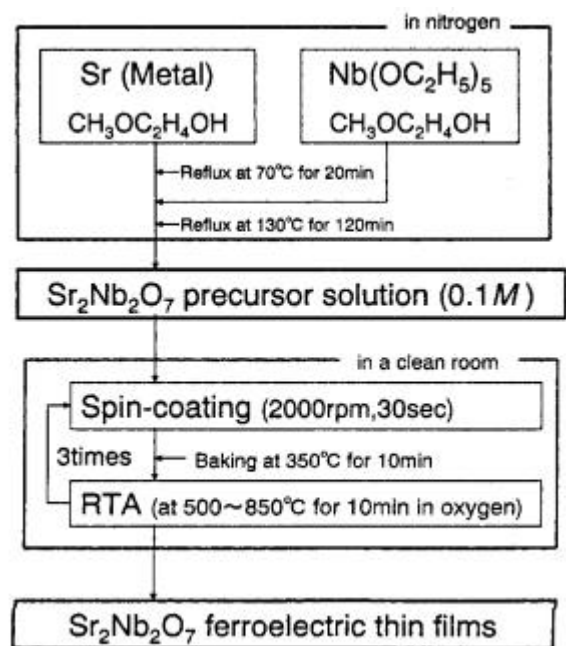


図 2  $SrNb_2O_7$  薄膜作製のフローチャート

ヒステリシス特性については Ferroelectric Test System (RT-6000S, RADIANT Inc.)を用いて測定を行った。薄膜表面の微細構造については、FE-SEM(JEOL JSM-6320FK)により評価を行った。

### 3. 結果

図3に管状炉で 5 /min の昇温速度で焼成した  $Sr_2Nb_2O_7$  薄膜の焼成温度に対する XRD パターンの変化を示す(焼成方法(1))。  $SrNb_2O_7$  相に帰属されるピークには面指数を表記した(以下同じ)。800 焼成の場合において観察される  $SrNb_2O_7$  相のピークは僅かであり、750 以下では明瞭なピークは観察されなかった。

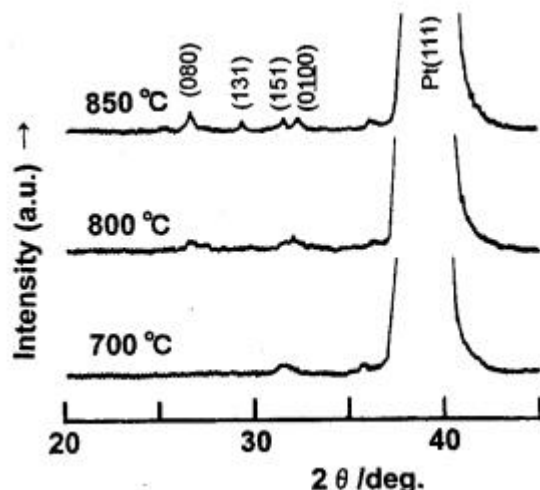


図4  $Sr_2Nb_2O_7$  薄膜の焼成温度に対する XRD パターンの変化(管状炉により急速加熱をした場合)

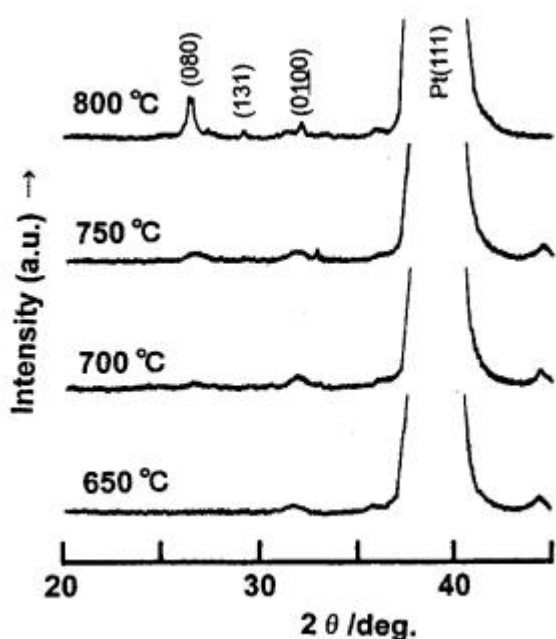


図3  $SrNb_2O_7$  薄膜の焼成温度に対する XRD パターンの変化(管状炉(5 /min)で焼成した場合)

図4に(2)の方法で焼成した  $SrNb_2O_7$  薄膜の焼成温度に対する XRD パターンの変化を示す。図3と同様、850 まで焼成温度を上げて  $SrNb_2O_7$  のピークは僅かに観察されたのみであり、  $SrNb_2O_7$  相の成長は確認されなかった。

図5に RTA で焼成した  $SrNb_2O_7$  薄膜の焼成温度に対する XRD パターンの変化を示す。  $SrNb_2O_7$  相の生成は 550 から確認され、650 以上では b 軸方向に優先配向した薄膜を得ることができた。これは、図3及び図4に示した従来の焼成方法に比べて 200 以上も低い温度である。また、これまでに昇温速度が遅い(2 /min)場合<sup>9)</sup>や固相法によるプロセス<sup>8)</sup>で報告さ

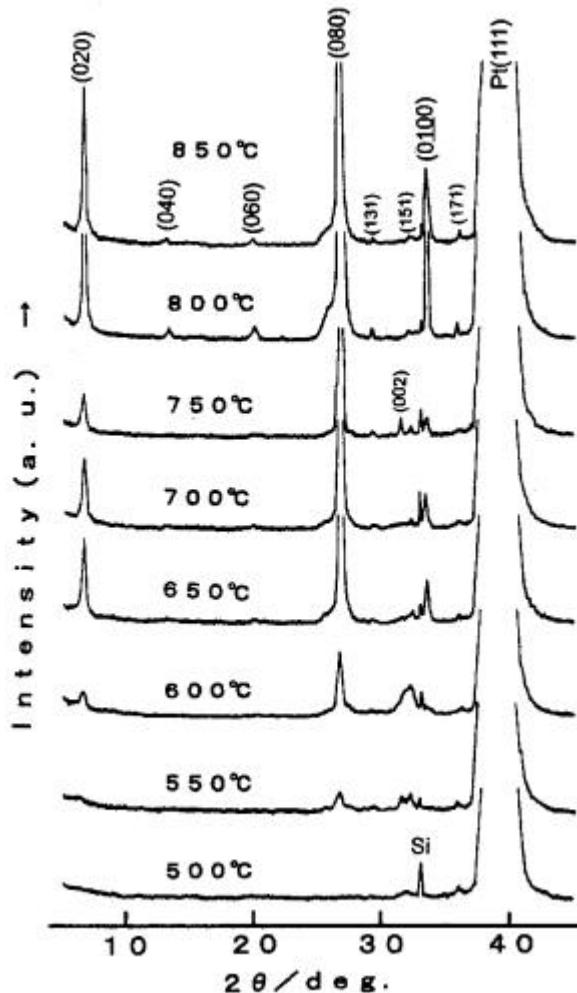


図5  $Sr_2Nb_2O_7$  薄膜の焼成温度に対する XRD パターンの変化(RTA 焼成)

れている  $Sr_{0.82}NbO_3$  や  $Sr_{1.5}NbO_{1.5}$  といった不純物相の生成も全く確認されなかった。

図6に RTA 処理を行った  $SrNbO_7$  薄膜の誘電率 ( ) 及び誘電損失 ( $\tan \delta$ ) の焼成温度依存性を示す。誘電率は焼成温度の上昇とともに増加し、600 焼成時に 50 を示し、650 以上においても 50 前後のほぼ一定した値を示した。また、誘電損失も焼成温度の上昇に従い、直線的に減少し 650 焼成時に 0.022、750 焼成時に 0.007 を示した。これらの電気的特性の改善は、図5に示した XRD による結晶性の向上と良い対応を示している。

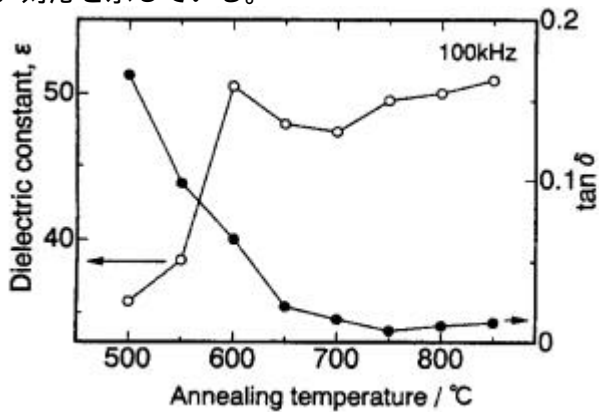


図6 RTA 処理した  $SrNbO_7$  薄膜の誘電率 ( ) と誘電損失 ( $\tan \delta$ ) の焼成温度依存性

図7に 700 で RTA 処理を行った  $SrNbO_7$  薄膜のヒステリシス特性を示す。ループ特性は完全には飽和していないものの、強誘電特性を示すことが確認され、残留分極は  $0.5 \mu C/cm^2$  を示した。

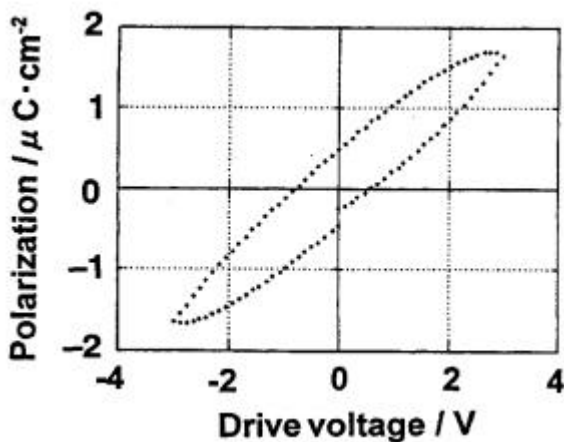
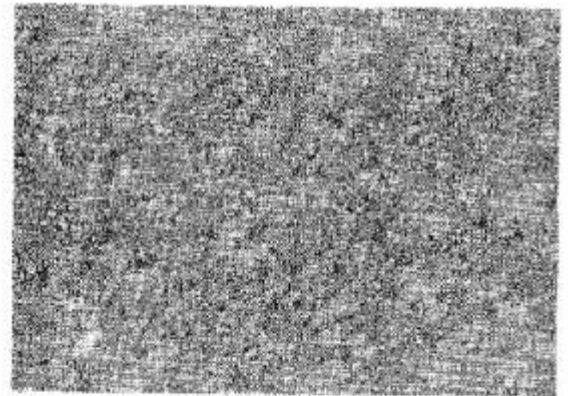
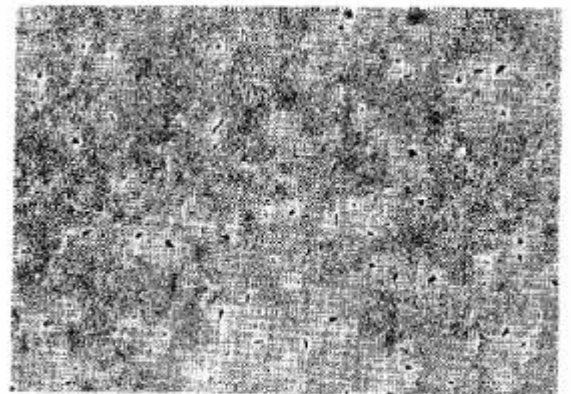


図7 700 で RTA 処理した  $SrNbO_7$  薄膜のヒステリシス特性

図8に(a)600、(b)650及び(c)800で RTA 処理した  $SrNbO_7$  薄膜表面の SEM 写真を示す。600 焼成時には薄膜表面は比較的平滑であり、結晶性が低い様子が伺える。それに対し、650 焼成時には明らかに薄膜の微細構造に変化がみられ、結晶性が向上している様子がはっきりと観察された。さらに 800 焼成時には 650 焼成時に観察された 10nm 程度のポアが消滅しており、明らかに粒成長を起こしていることが観察された。



(a) 600°C



(b) 650°C



(c) 800°C

図8 各温度で RTA 処理をした  $SrNbO_7$  薄膜表面の SEM 写真 (Bar : 1000nm)

## 4. 考察

### 4.1 焼成方法による結晶化の差違

図3及び図4に示すように、従来の管状炉を用いた焼成においては800以下で $Sr_2Nb_2O_7$ を結晶化させることはできなかった。それに対し、図5に示すようにRTAを用いた場合には550の低温から $SrNb_2O_7$ 相の析出が確認され、650においてb軸に優先配向した薄膜を得ることができた。

Prasadaraoら<sup>9)</sup>やFukuharaら<sup>8)</sup>の報告にあるように、従来の方法では $Sr_{0.82}NbO_3$ や $Sr_3Nb_4O_{15}$ といった不純物相の生成が報告されているにもかかわらず、本研究においては不純物相が確認されなかったことから、RTA処理は不純物相の抑制にも効果的であることがわかった。このような優位性は、強誘電性ペロブスカイト結晶であるSBTやPZT等の析出の場合にも確認されており、不純物相であるパイロクロア相の析出が、RTA処理を行うことにより抑制されることが報告されている<sup>2)</sup>。Fujimoriらによると、ゲル膜を数回積層した後、900で一回だけRTA処理をした $Sr_2Nb_2O_7$ 薄膜は、強誘電性が確認されなかったと報告している<sup>5)</sup>。このように、従来報告されているRTA処理はゲル膜を数回コーティングした後に、一回だけ行っていた。それに対し、本研究では1回の成膜ごとにRTA処理を行った結果、従来に比べて200以上も低温で $Sr_2Nb_2O_7$ 薄膜のエピタキシャル的な結晶成長が可能になることがわかった。

したがって、上記よりRTAによる急速な加熱処理(100/sec)は、 $SrNb_2O_7$ 相の低温合成に非常に有効であり、 $SrNb_2O_7$ 相の低温合成には、積層する薄膜をRTA処理により1膜ごとに完全に結晶化させることが重要であることが確認できた。

### 4.2 $Sr_2Nb_2O_7$ 薄膜の電気的特性

図5及び図7に示すように、RTA処理により得られた $Sr_2Nb_2O_7$ 薄膜は、650以上の焼成温度において、急激に結晶性が向上し、それに伴い誘電率と誘電損失の電気的特性が飛躍的に改善された。 $SrNb_2O_7$ の誘電率は、単結晶では75<sup>9)</sup>、多結晶では60<sup>10)</sup>と報告されており、本研究で得られた薄膜の50という値は、これらの報告とほぼ良い対応を示しているといえる。

しかしながら、図8に示すようにヒステリシス特性においては、強誘電性は確認されるものの、ヒステリシスループは完全には飽和しなかった。このことの原因として、次の3点が考えられる。

- (1) 粒子径が小さい
- (2) キュリー温度が高い ( $T_c=1342$ )
- (3) 残留分極の分極方向(c軸)

粒子径に関しては、粒成長を促進するために、RTA処理により得られた $Sr_2Nb_2O_7$ 薄膜に対してさらに1~10時間のアニールを試みたが、ヒステリシス特性の改善は確認されなかった。したがって、粒径が小さいことが、ヒステリシスループの飽和しなかった主たる要因とは考えられない。

また、 $LiNbO_3$ においてキュリー温度が1000以上と高いために、室温付近では分極反転が凍結(フリーズ)されることが知られている<sup>9)</sup>。 $SrNb_2O_7$ においてもキュリー温度が1342と非常に高いために、常温では分極反転が困難になっている可能性が考えられる。Nanamatsuらによると、 $SrNb_2O_7$ は $SrTaO$ と完全固溶体を形成し、そのキュリー温度は連続的に低下し $SrTa_2O_7$ では-107になることが報告されている<sup>9)</sup>。表1に $Sr_2(Ta_{1-x},Nb_x)_2O_7$ のキュリー温度の変化を示す。常温での分極反転のためには、キュリー温度は500前後が適切と報告されていることから、(キュリー温度の観点からすれば) $Sr_2(Ta_{0.8},Nb_{0.2})_2O_7$ 前後が適切な組成と予想される。

表1  $Sr_2(Ta_{1-x},Nb_x)_2O_7$ のキュリー温度

x					
0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
-107	410	735	1000	1160	1342

また、 $Sr_2Nb_2O_7$ 単結晶においては、その分極はc軸方向のみが確認されており、a及びb軸方向では観察されていない。しかしながら、図5に示すように、本研究でRTA処理により得られた $SrNb_2O_7$ 薄膜は650以上の焼成時に明確なb軸配向性を示した。したがって、基板上的 $SrNb_2O_7$ 薄膜の分極方向は、基板に対して平行方向(c軸方向)であり、電圧の印可方向とは異なっている。このために、ヒステリシス特性が完全に飽和しなかった、と考えられる。

$Sr_2Nb_2O_7$ 結晶は、格子定数が $a=3.933$ 、 $b=26.726$ 、 $c=5.683$ と非常に異方性の高い結晶である。このような異方性が大きい結晶を平面基板上で結晶化した場合、結晶の長軸方向の成長は基板に対して垂直方向よりも水平方向の成長が優先されることが予想される。その結果としてb軸配向性の膜が析出した、と考

えられる。このような、結晶格子の異方性による配向性の発現は同じペロブスカイト構造の SBT 等でも同様であり、現在様々な手法によりその配向性の制御について研究されていることから、 $SrNbO_7$  薄膜についてもその配向性の制御について検討する必要がある。

## 5. まとめ

- ・ゾル - ゲル法と RTA 処理を効率よく組み合わせることで、 $SrNbO_7$  薄膜を 650 の低温で作成することに世界で初めて成功した。
- ・得られた  $SrNbO_7$  薄膜は、650 以上の RTA 処理により b 軸方向に配向した良好な結晶性を示した。
- ・RTA 処理により得られた膜厚約 200nm の  $SrNbO_7$  薄膜は、誘電率 50、誘電損失 0.01 と非常に良好な電気的特性を示した。
- ・ヒステリシス特性は、完全には飽和しなかったものの、残留分極  $P_r=0.5 \mu C/cm^2$  を示す強誘電性薄膜であることが確認できた。

## 謝辞

本研究は平成 10 年度高等研究機関派遣事業により、工業技術院名古屋工業技術研究所において行ったものである。本研修に関してお世話になりました工業技術院名古屋工業技術研究所の関係者の方々に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) K. Nashimoto and S.Nakamura:  
Jpn.J.Appl.Phys., Part 1, Vol.33, p.5147 (1994).
- 2) K. Kato, C. Zheng, J.M.Finder, S.K.Dey and Y. Torii: J. Am. Ceram. Soc., Vol.81, p.1869 (1998).
- 3) M. Shoyama, A. Tsuzuki, K. Kato and N. Murayama, Appl. Phys. Lett., Vol.75, No.4, p.561 (1999).
- 4) M. Shoyama, A. Tsuzuki, K. Kato and N. Murayama, Integrated Ferroelectrics, (inpress).
- 5) Y. Fujimori, N. Izumi, T. Nakamura, A. Kamisawa and Y. Shigematsu: Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, Vol.36, p.5935 (1997).
- 6) A. V. Prasadarao, U. Selvaraj and S. Komarneni : J.Mater.Res., Vol.10, p.704 (1995).
- 7) C. H.Son, H. D. Nam, S. W. Jang and H. Y. Lee : J. Korean Phys. Soc., Vol.32, S1434 (1998).
- 8) M. Fukuhara, C. Y. Huang, A. S. Bhalla and R. E. Newnham : J. Mater. Sci., Vol.26, p.61 (1991).
- 9) S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi and M. Takahashi : J. Phys. Soc. Jpn., Vol.30, p.300 (1970)
- 10) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. I. Agranovskaia: Soviet Physics-Doklady, Vol.1, p.300 (1956).