

## 強誘電体薄膜の集積メモリー応用とその物理的基礎 に向けて

渡部, 行男  
九州工業大学

<https://hdl.handle.net/2324/26456>

---

出版情報 : 固体物理. 33 (3), pp.223-232, 1998-03. アグネ技術センター  
バージョン :  
権利関係 : (C) AGNE Gijutsu Center Inc.

# 強誘電体薄膜の集積メモリー応用と その物理的基礎に向けて

九州工業大学 渡部行男

## §1 はじめに

高温酸化物超伝導体は、10年前、理論・物性実験・材料科学の幅広い研究者を取り込み、未曾有の規模でセラミックスを研究させるるつぼであった。当時、P.W. Anderson 先生が毎週行う特別講義を聴講し、先生の理論が正しければ、その基礎…非フェルミ液体/強相関系の電子状態…の方が高温超伝導より遙かに大きな問題ではないかと思うようになった。筆者も赤外分光でこの考えを支持する可能性を得、微妙な差を確定するため分光反射率の精度を上げることに集中した<sup>1)</sup>。当時の高温酸化物超伝導体の論文は極めて多いが、正しい物性を報告している論文は少ない。これは、測定法の問題もあるが、従来のセラミックス手法が高温酸化物超伝導体の精密な物性測定や電子素子応用に不適切であったためである。高温酸化物超伝導体研究で多少細かい議論をするには、高品質の単結晶またはエピタキシャル薄膜が必須であった。また、赤外分光や超伝導接合では、セラミックスで良く用いられる研磨や溶液によるエッチング処理も致命的損傷をもたらし、表面状態の制御が困難であった。たとえば、クーロン・ブロードをジョセフソン接合と解釈して混乱が生じたこともあった。

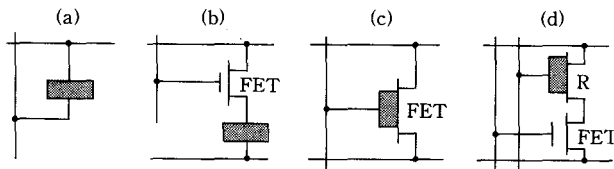
高温酸化物超伝導体研究の経過は、材料科学的手法の革新がセラミックスを新生する可能性を示す。実際、高温酸化物超伝導体の母相の幾つかや Mn 酸化物は古くから知られており、高品質な単結晶やエピタキシャル薄膜により新たな基礎と応用の関心を呼んでいる。筆者は、高温酸化物超伝導体の非超伝導特性と強誘電体とを組み合わせる素子を考え、7年前から強誘電体の会合に出席し

た。しかし、当時の強誘電体関係の取り組みには高温酸化物超伝導体のような問題意識は希薄で、隔世の感を覚えた。また、Si 素子でも Si と SiO<sub>2</sub> 以外の結晶性制御は問題にされていなかった。しかし、未だ現代的手法の組み込まれていない強誘電体こそ、応用基礎共に今後発展性が高いと考えた。実際、最近の研究でこの期待に添う結果が出ており、その原動力として期待されるのが超 LSI への強誘電体薄膜応用である。特に、一時代を築いたソフトモード・構造相転移に続くナノスケールの強誘電体や強誘電体表面の物理の再構築が応用から求められている。本稿では、この観点から、§2 で強誘電体メモリーの概説、§3 で筆者が提案した新しいメモリーの方向性、§4 で強誘電体応用の研究での原理的問題点と筆者の理論、特に、強誘電体を半導体を見る立場を紹介する。なお、割愛するが強誘電体を過ぎる電流にも特異な現象が発見されている<sup>2~4)</sup>。

## §2 強誘電体メモリーとは？<sup>5)</sup>

強誘電体薄膜の LSI メモリー応用には、1) DRAM(通常のラム(第1図(b)), 2) 強誘電体キャパシターメモリー(商標 FRAM(第1図(b)), 3) 電界効果素子(FET)型(本解説では f-FET と省略)の3種類ある(第1図(c))。方式2), 3) が電源を切っても記憶を保持(不揮発性)し、強誘電体メモリーとは2)を指すことが多く、企業が注力している。FETとDRAMの構造は第2図に示すようである。

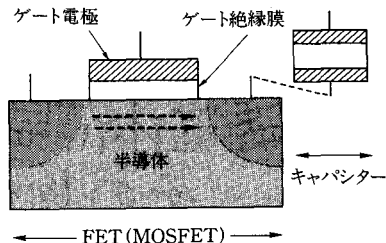
まず DRAM 応用では、高集積度化のため、静電容量  $C$  を保ったまま SiO<sub>2</sub>(誘電率  $\epsilon=3.9$ ) で



第1図 強誘電体メモリー回路の最少構成単位.  
 (a) 単純マトリックス方式.  
 (b) 電界効果トランジスタ(FET)と組み合わせた標準的方式, DRAMも同じ回路.  
 (c) 理想的 f-FET の回路.  
 (d) FET と組み合わせた f-FET (=R).

きた DRAM のキャパシター面積を縮小すべく,  $\text{SiO}_2$  膜厚  $d$  を極限まで薄くする ( $C = \epsilon_0 \epsilon S/d$ ). さらに, 溝や突起壁などを形成してキャパシターの実効面積  $S$  を増やしたり,  $\text{SiO}_2$  を  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  などの高  $\epsilon$  材料で置き換える試みがある. 問題は, 低温化や加工などのプロセスと, 高  $\epsilon$  と絶縁性を保持したまま膜厚を薄くすることである. 自発分極は必要ない.

f-FET(方式3))は, 50年代から80年代まで強誘電体メモリーの研究の中心であり, 期待どおりに動作すれば究極のメモリーと呼べる. この研究は細々と各地で続けられてきたが, メモリー保持できない, すなわちメモリーにならないため見切られた. 代わって, 80年後半から2)の方式が軍事用として集中的に研究された. f-FETは, データ読み出しに強誘電体の分極反転を起こさないので非破壊読み出し(NDRO), 方式2)は, 読み出し時に分極を反転し後に分極を元に戻すため破壊読み出し(DRO)と呼ばれる. 2), 3)の方式に磁性体を用いた同様の考えがあり発想自体は古い. 最も単純なのは第1図(a)に1ビットを記憶する最少素子単位(1メモリーセル)を示した単純マトリックス方式である. しかし, 強誘電体では分極を飽和させる電圧より小さい電圧を印加しても分極反転が少し起こる(“half-select disturb pulse”)<sup>5)</sup> ため, 目的のメモリーセルのみに電圧がかかるよう FET を挿入したのが第1図(b)で, DRAM のキャパシターを強誘電体で置き換えた構造になっている. ただし DRAM では, メモリーを保持… 静電気の保持… するのはキャパシターの絶縁性と FET のオフ状態の抵抗性であり, これらが有限



第2図 FET(MOSFET)とDRAMの原理. FETとキャパシターをつなげばDRAM(第1図(b))となる.

なため時間と共にキャパシターの電荷は減ってしまう. このため, メモリー保持のため一定周期で読み出し再記録(リフレッシュ)を行う. 一方, 2)の方式では, 記録・消去の選択性のために FET があり, メモリーは強誘電体自身で保持されているので理想的にはリフレッシュの必要はない.

方式2)は破壊読み出しであり, DRAM 同様, 読み出し毎に分極反転が2回必要なので, 通常  $10^{10}$  以上の分極反転で特性が不変なことが要求されている(疲労耐性). 疲労耐性は, 導電性酸化物の電極, または, 新材料や作製法により改良が進んでいる. また, DRAM 応用同様, 膜厚低下による特性劣化(反転分極値の低下, 分極反転に要する電界の上昇)が問題である. 方式1), 2)のこれらの問題点は, 古くからサイズ効果として指摘されている<sup>6)</sup>.

f-FET は'50年代に研究が活性化した FET の自然な拡張として, ベル研から適応抵抗(可変抵抗)素子(adaptive resistor)として提案された. TGS/ $\text{CdS}^{*1}$  や  $\text{Te}/\text{BaTiO}_3$  などのように, 強誘電体基板上に半導体薄膜を形成して基本動作が確認された. 金属/酸化物/半導体構造(実状は金属/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$ )の FET(MOSFET)が一応完成した'70年代には, MOSFET のゲート絶縁膜  $\text{SiO}_2$  を強誘電体膜で置き換える素子が発表されたが, f-FET 動作は確認されていない. f-FET 動作は強誘電体膜  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  と  $\text{Si}$  の間に  $\text{SiO}_2$  を挿入した杉渕らによって初めて実証された<sup>8)</sup>. 強誘電体/絶縁体/半導体構造(F/I/S: Ferroelectric/Insulator/Semicon-

\*1 TGS:  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$  の単結晶薄板. キュリー温度約  $50^\circ\text{C}$  の強誘電体.

ductor)により, Siと強誘電体の反応を防止し, 電界効果に適したSiO<sub>2</sub>/Si界面も温存できた. 基本的にMOSFET構造のため, 前述の半導体薄膜/強誘電体基板構造に比べ飛躍的に大きな伝導率変調を遂げ, 可変抵抗ではなくFETと呼べる. さらに, 理論的に不可能<sup>9)</sup>とも言われた記録保持も半減時間が1年以上もあると推定された. ただし, 集積回路として第1図(c)の構造をとるには, 伝導率変調は未だ低い. さらに, 記録消去には, 25Vで10ms, 15Vで300msの電界印加が必要で, 記録消去の速度と高すぎる電圧が課題であった. また, 大きく長い記録消去電圧のため, 強誘電体の分極反転が記録保持機構になっていることを納得させ難かった.

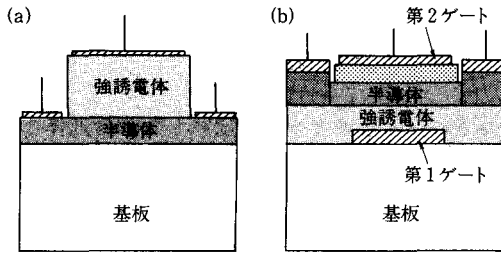
杉淵らの素子はSiO<sub>2</sub>層が50nmと厚く<sup>9)</sup>, 強誘電体とSiO<sub>2</sub>を直列コンデンサーと見なせば, 強誘電体にかかる実効電圧が低いことがわかる. 記録消去速度も同様に理解できそうである. こう考えれば, F/I/SのSiO<sub>2</sub>層を実効的に薄くする, すなわち, 膜厚を薄くし高ε材料で置き換えれば解決できそうである. この期待と薄膜作製技術の進歩を背景にして, 最近f-FET研究が活性化している. 期待どおり印加電圧は5V以下に下がり, 伝導率変調も10<sup>3</sup>以上のものもあり, 良好なFET特性が強誘電体を乗せても得られている. しかし, 25年前と同じ失敗に気付かずに発表されている論文も世界的に多い. また, 記録保持時間は, 杉淵らには全く及ばず, 変調も数分から数時間程度で消えていく. 杉淵のようなパルス記録消去結果も, 最近の発表ではない. すなわち, 不揮発メモリーとしての動作はむしろ後退している.

Siと酸化物強誘電体を用いる場合は, 清浄な界面を維持するために絶縁層(バッファ層)の挿入は不可避であるが, バッファ層は強誘電体の安定性には好ましくないように思える. これを非酸化物強誘電体BaMgF<sub>4</sub>で解決しようとしたのが, Westinghouse社である<sup>10)</sup>. 記録消去電圧は20Vと高いが, 速度は著しく改善された. しかし, 記録保持時間は1日以下である. このため同社は研究を中止した. なお, 他にも高分子強誘電体や酸化物半導体でf-FETが試みられたが, すべて記録保持できていない.

### §3 強誘電体メモリーの新しい試み<sup>11~13)</sup>

筆者は, エピタキシャル成長した強誘電体と酸化物半導体による不揮発メモリー素子を初めて提案し動作させた. 同様の研究<sup>14),15)</sup>が続き, 最近Mathewsらの報告によくまとめられている<sup>16)</sup>. 特に, 酸化物半導体として強誘電体と相互にエピタキシャル成長可能な高温酸化物超伝導体の母相を用いた. さて高温酸化物超伝導現象の起源はd波対らしいと言われているが, 表面上は多くの特性が比較的従来的である. これが, BCSの精神からはもっともであると1989年でも一部では言われていた. 一方, 相互作用の練り込まれた超伝導特性と異なり, 常伝導特性には電子状態の特異性がそのまま反映し, 室温での動作が期待できる. であれば, 新原理の素子開発は, 超伝導より常伝導に着目するのが自然である. とはいっても, この考えはすぐには受け入れられそうになかったので, ジョセフソン素子の基盤技術の構築を表看板にして常伝導特性を用いる素子開発を進めた. しかし, 1990年は各企業で高温酸化物超伝導体の研究が中断された頃で, 分析依頼も制限され, 学部卒1人と総勢2人で老朽装置を改造し廃棄装置を再生して研究した. 研究速度が遅いので世界に同じ方向を向いている機関がないことを確認しつつ進めた. したがって, 以下の結果は方向性を示しただけで, それなりの組織で行えば遥かに良い結果が得られると思える.

常伝導特性を用いる素子には磁性の利用などもあるが, 基本的特性である金属絶縁体転移に着目した. 高温酸化物超伝導体系では, 電子相関により(?)この転移が加速度的に起こる領域があり, 界面に欠陥があっても十分変調が可能と考えた. 電界効果自体は他機関も注目し, 研究開始後, 高温酸化物超伝導体の転移温度を電界で制御した報告があった. しかし, 光磁気ディスクの開発をしながら行った検討で, 種々の優れた特性を持つ低温動作の記憶方式(例: ホールパーズニング(PHB), カルコゲナイド磁気光学材料)が実用には程遠かったことを知っていたため, この研究方向を重要とは考えなかった. 問題は, 高温酸化物



第3図 全酸化物(全ペロフスカイト)構造のf-FET(a). 以下の実験では半導体層が $\text{La}_2\text{CuO}_4: 1.5\% \text{Sr}$  (20 nm), 強誘電体層が $\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  (400 nm), 基板が $\text{SrTiO}_3$ . (b)は(a)の発展形の例.

超伝導体の電界効果は、欠陥が不活性な低温でのみ報告され微少(1%)であるが、室温でできるのか？ 強誘電体による高温酸化物超伝導体の不揮発性の電界効果は、低温でも報告がなかった。このいずれの点も、以下の結果で初めて実証された。ただし、過去にSiなど通常の半導体のゲート部に強誘電体を積層したf-FETの研究があったこと、浮遊ゲート方式\*2のメモリー(EEPROM)を知ったのは、素子作製に目処がついてからである。

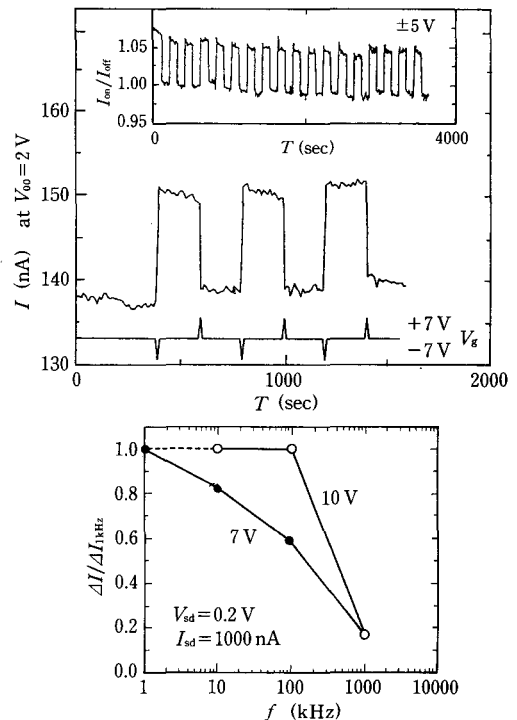
第3図に示す原理確認モデルを作製し、室温で5~7Vの10 $\mu\text{s}$ ~10msパルスで持続性の伝導性変調5~10%を繰り返し誘起できた(第4図)。また、記録消去回数は、測定した範囲(10<sup>4</sup>)では特性を変化させず、読み出しには制限がなかった。この素子のゲートは、200 $\mu\text{m}$ ×40 $\mu\text{m}$ と大きく、これで動作速度が制限されている。これ以上動作速度を遅くしないよう、変調率を犠牲にして伝導層 $\text{La}_2\text{CuO}_4: \text{Sr}$ の伝導率(すなわちSrドープ量)を上げた。1日間の記憶保持を確認し、また、デシケータに10ヶ月保管後測定したところ初期の変調の半分を保持していた(第5図)。後に、Ahnらは類似の結果を報告した<sup>14)</sup>が、変調率(3.1%)速度(5V 100ms)共に、この結果よりかなり低く記録保持は測定されていない。

第4図、第5図の結果は、変調率で杉淵の結果に劣り<sup>8)</sup>、記録・消去の速度・電圧の点で優れる。

\*2 第2図のFETのゲートで実効的に2層にした絶縁層間に電子を蓄積してf-FETのように持続する伝導変調をする素子。

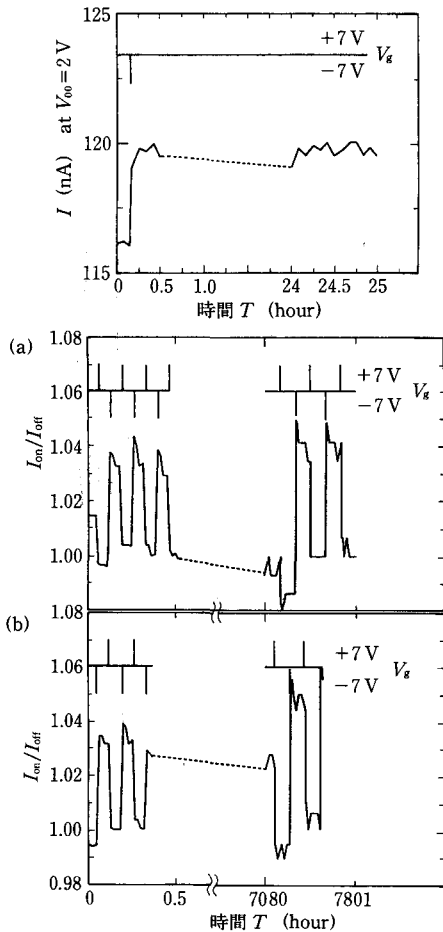
記録保持は同程度と思える。しかし、重要なことは、記録消去の速度・電圧・変調率は、すべて強誘電体の自発分極反転によると考えられることである。すなわち、f-FET動作が実現可能であることを示した。また、ペロフスカイト酸化物のように欠陥だらけと思われてきた物質で長期の電界効果の維持が実証され、酸化物を用いた電子素子の可能性が広がった。

しかし、第3図の素子には現在の高集積回路(LSI)技術からみて、大きな欠点がある。Siを使わず、その膨大な技術蓄積を使い難く、本質的に変調率が低いことである。すなわち、a) Si結晶の大きさと質、b)  $\text{SiO}_2$ の絶縁性、c)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面のすべてが希に見るほど良いことがLSI技術の重要な要素である。しかし、考えると、第3図の素子では、b)は(場合によってはa)も)必要ない。さらに、Si-LSIは微細化の極限に挑戦すべく、Si基板を半導体として使わず絶縁体上の薄膜Si



第4図

10msパルスに対する繰り返し応答特性(室温、 $V_g$ はゲート印加パルス(5Vおよび7V))(上図)。伝導率変調率のパルス幅依存性の一例(下図)。 $V_g$ は7Vおよび10Vで $f^{-1}$ がパルス幅。



第5図

オン状態の24時間メモリー保持特性(連続して電流印加)(上図). 1msパルスで記録したオン状態(下図(a))とオフ状態(下図(b))の10ヶ月メモリー保持特性(測定器からはずして保管). オフ値は最低状態のまま, オン値は半分の変調に下がる. データには  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  コンタクト劣化の影響が重なっている.

を用いる(SOI)方向に進み, 自ら a) を不要にする可能性を作り出そうとしている. 第3図の素子は, 微細化し薄膜成長を改良すれば, 記憶保持特性を変えずに変調  $10^4\%$ , 速度 10-100 ns 程度は可能である. しかし,  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面を用いる従来の MOSFET の変調率には遠く及ばない. このため, 第3図の素子のみでは, 高集積回路は不可能であり, 第1図(d)のように選択用の FET を追加し f-FET 部分は可変抵抗メモリー要素とする必要がある. 第1図(d)の回路が必要なのは, 変調

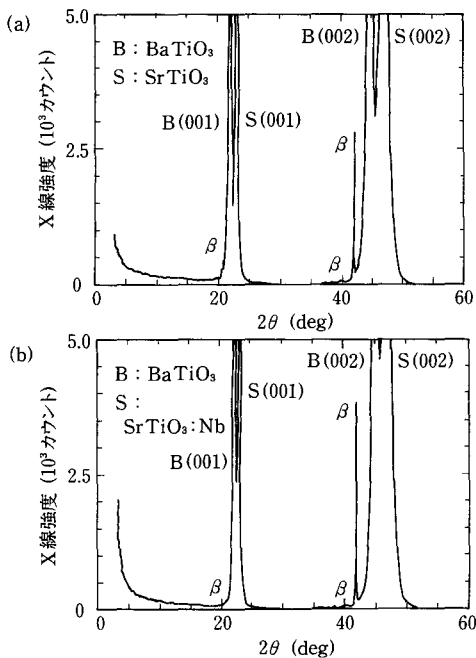
率が  $10^4$  でも同じである. 第1図(d)のメモリーセルは絶縁基板(または絶縁薄膜)の上に形成し Si 薄膜トランジスタ(TFT)を組み込んで作製される.

この方式(第1図(d))は, 4端子セルで配線技術に負荷がかかり好ましくない. しかし, 実は, 今までのどの f-FET でも前述の素子間干渉 half-select disturb pulse の問題のため, いずれにせよ, 少なくとも一つの選択用 FET を付加し, 4端子セルとしなければ高集積化できない. このため, 変調率の高低にかかわらず, 2つ以上の FET をもつ構造になる. さらに, 第1図(d)の構成では, 変調率は大きな問題ではない. 実際, 磁気抵抗を用いた LSI メモリーでは, 1%ほどの変調にしきい値を設け増幅して検出している. また, 磁気ディスクなどの外部記録媒体では, 微弱な信号を検出するため, エラー補正, 確率論を取り入れた信号処理法, 冗長度などを総合的に用いる. 一方, DRAM などの LSI メモリーは主記憶装置であるため, 従来の信号を保つように, 記録密度が低く地道な改良をし複雑な素子構造を許容する方針が許された. この結果, 半導体メモリーと外部記録媒体の1ビット当たりの価格比は  $10^{2-3}$  となる. 大きな市場を得るには, 強誘電体メモリーを半導体メモリーの延長上に位置づけるのか? 戦略を練るべきである.

上述のように, 第3図の素子でも特性面からの集積化の制限は, 他の f-FET との比較では問題ない. 第1図(d)は, 第1図(b)のメモリーセルに近いが, f-FET の部分を微小にできるため集積密度が高くでき, 非破壊読み出しの点で優る. しかし, 大面積作製プロセスでは, Si-LSI の技術蓄積に及ぶべくもない. ただし, Si を用いた f-FET に比べ, 素子構造が単純で微細化でも素子構造をそのまま維持でき(基本的に上述の SOI 構造であり, エピタキシャル構造のため粒界特性を利用していない), f-FET 部分の欠陥の管理が甘くてすむ利点がある. この利点が活かされるのは, LSI で薄膜 Si(TFT)が集積回路の主流になり, 絶縁バッファ層の技術が進展する時期と思える. また, ほとんど物質非限定の基本特許があり, 知的財産権上国内企業に有利である<sup>17)</sup>.

## §4 強誘電体メモリーの物理と問題点<sup>18~21)</sup>

f-FETの結果には様々な疑問がある。F/I/S構造では杉淵らの結果を別にすれば、なぜ記憶喪失するのか？(F/I/Sの強誘電体/絶縁体(F/I)間に伝導層を挿入したものの喪失は自明)。f-FETの研究が盛んであった'70年代、Batraらはf-FETの記録保持はサイズ効果(反電界)のため困難という理論<sup>9)</sup>を発表しているが、このせいだろうか？強誘電体/半導体構造(F/S)のように、欠陥や膜の不完全さなどの純技術的な問題なのだろうか？杉淵らの結果では、なぜ大電圧でも記録消去が非常に遅いのか？この場合、金属電極側から強誘電体/絶縁体(F/I)界面に向かって電流が流れこみ、一種の浮遊ゲート型のメモリーとして動作している可能性もある(他のF/I/Sも同様)。第3



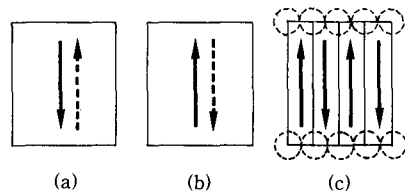
第6図

SrTiO<sub>3</sub>絶縁基板上的の14 nm BaTiO<sub>3</sub>膜(a)とSrTiO<sub>3</sub>:Nb導電基板上的の29 nm厚BaTiO<sub>3</sub>(b)のCuK $\alpha$ 線の $\theta$ - $2\theta$ スキャンX線回折結果。いずれでも、(001)反射のみ見られ、回折ピークの強度と幅および計算される面間隔には差が見られない。なお(a),(b)の試料では、 $c$ 軸長も $c$ 軸長と $a$ 軸長の比のいずれも、バルクの値に比べ1%程度増大している。

図の“半導体”はLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>:Srだが、この物質や多くの高温酸化物超伝導体の母相では一方のキャリアタイプしかできないと報告されている。通常の半導体のようには電荷反転層ができないかもしれないのに、なぜ安定な分極反転をするのか？

この疑問は、第6図<sup>18)</sup>に対する以下のような疑問と同根である。10 nm程度の薄い $c$ 軸配向したBaTiO<sub>3</sub>膜は、正方晶であり $a$ 軸長と $c$ 軸長の比 $c/a$ は、バルクのBaTiO<sub>3</sub>以上に大きい。これは、基板にエピタキシーして応力を受ければ、薄膜として当然のことである。応力を計算するとキュリー点の上昇と室温の自発分極の増加が示唆される。しかし、自発分極とは、表面に束縛電荷が存在することである。大気側では付着物によりこの電荷が補償されるとしても、基板側はどうなのだろうか？第6図では、絶縁体基板でも導電性基板も差がなく、 $c/a$ 、したがって自発分極はいずれでも増えていることになる。もし、基板側の電荷補償がなければ、自発分極と逆向きに巨大な電場(反電界)が生じる。計算すると、絶縁基板上では、自発分極が増えるどころか強誘電相が不安定になる。強誘電体薄膜は、絶縁体上に直接エピタキシャル成長される場合も多いが、結晶学的には立派に強誘電相が得られている。

さて、Batraらはこの反電界に注目して、強誘電体/半導体(F/S)構造でさえ強誘電相が熱力学的に不安定と結論した。たとえば、もし自発分極が全く補償されなければ、単一分域(ドメイン)のBaTiO<sub>3</sub>では反電界が20 MV $\cdot$ cm<sup>-1</sup>以上になり、極薄膜や微粉体では、強誘電相は安定になり得ない(第7図)。F/S構造では、巨視的には自発



第7図

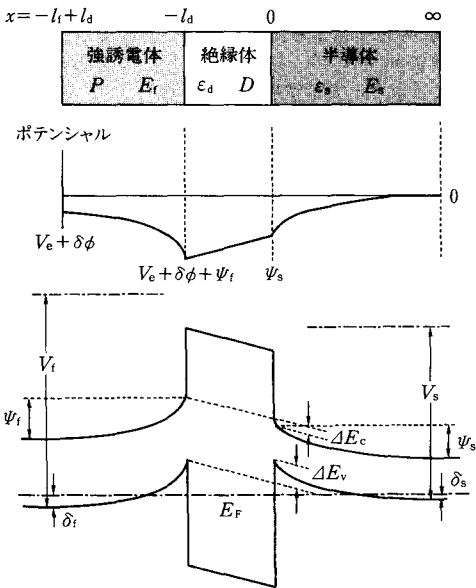
自発分極(—)が表面で電荷補償されない場合には、分極ベクトルがどの方向を向いてもこれを妨げる電場(---)ができる((a),(b))。多分極域(c)では分極壁形成のエネルギーがあるが、表面に電場(点線の丸)が閉じ込められる。

も、薄膜化により強誘電相に対応する結晶構造が検出されても自発分極を持たない場合がある (improper ferroelectrics) と仮定することである。これには、様々な問題が付きまとう。

以上の問題は、強誘電体が半導体であると考えれば自然に説明できる<sup>20,21)</sup>。BaTiO<sub>3</sub>やPbTiO<sub>3</sub>のバンドギャップ3~4 eVと報告されているが、その表面にはp型、n型両方のキャリアが生成され得ると仮定する。これらのキャリアの易動度は十分低くてもよい。重要なのは、両方のキャリアが存在することである。一方のみでは、上述のト

強誘電相	=	電束(〜P)漏れ出し
(結晶構造)		(電気的強誘電性)

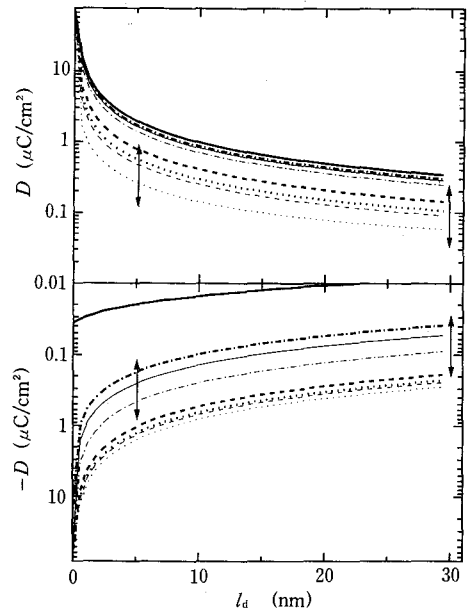
第10図 強誘電体の電気物性と結晶性の一般的関係。絶縁性の不純物の無視できる純粋な強誘電体では原則として1対1の関係があり、このため構造相転移の研究が重要な意味をもつ。



第11図 計算に用いたF/I/Sの模式図(上段)、ポテンシャル分布(中断)とヘテロバンド構造のモデル(下段)(強誘電体をリジッド(固い)バンドとした)<sup>21)</sup>。V<sub>e</sub>, δφ, ψ<sub>f</sub>, ψ<sub>s</sub>などはポテンシャルなどで、強誘電体を半導体とすると、強誘電体内に界面にも空間電荷層ができそのバンドが曲率をもつ。このモデルで自由エネルギーが最少になるような自発分極とψ<sub>f</sub>, ψ<sub>s</sub>を見いだすように計算する。

ラップモデルと同様になり、安定性だが双安定でない。

さて、この観点は新規ではない。ここ20年近く、不純物を添加されていない純粋な酸化物強誘電体は絶縁体と見なされることが多かった。古い文献によれば、BaTiO<sub>3</sub>に強誘電性が発見された当時、半導体にも強誘電性が存在すると認識された。後に、自由電荷による長距離力遮蔽の影響としてバンド幅の狭い強誘電体の研究<sup>24)</sup>などに発展させられたようである。また、ロシアでは、実証を意識しない形ではあるが、強誘電体を半導体とみた研究が継続し<sup>25~27)</sup>、20年前Batraらにより強誘電体を絶縁体としてF/Sの不安定性に発展させられた。一方、反電界による表面電子状態で incommensurate 構造ができることが、木名瀬らによって論じられた<sup>28)</sup>が、強誘電体を半導体と再認識する先駆けと思える。さらに、古くはKänzigによる表面層や強誘電体の分極処理における謎とされる吸収電流(absorption current)は、強誘電体



第12図

PbTiO<sub>3</sub>(100 nm)/SiO<sub>2</sub>/SiのSiに漏れ出す電束のSiO<sub>2</sub>膜厚 $l_d$ 依存性。PbTiO<sub>3</sub>を単一分域として、室温で計算。矢印は実験の典型値。強誘電体のアクセプター密度は、 $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (細い線)と $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (太い線)、バンド幅は3.2 eVとし、真性キャリア密度は、Si, Ge, GaAsで確認した半経験式で推定して計算に用いた。



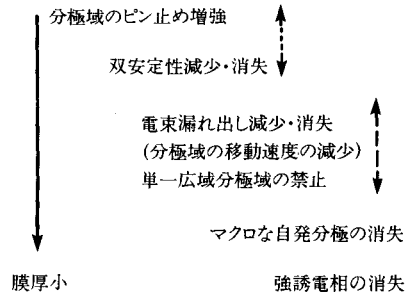
を半導体と考えれば自然に説明できる。

さて、強誘電体を絶縁体とみると、純粋な試料では結晶性と強誘電体電気特性は1対1の関係にある(第10図)。しかし、半導体と見なせ、キャリアという新しい自由度がはいると、この関係は必ずしも成り立たなくてもよく、強誘電体の電気特性は結晶性と独立になり得る。

F/I/SのF/I界面では上述のように巨大な反電界が生じるが、それを遮蔽するようにF/I界面にキャリアが溜まると考える。強誘電体も rigid band と仮定し、化合物半導体のヘテロバンド構成法を Ginzburg-Landau (GL) 理論に取り込んだモデルが第11図である。理論的に、強誘電体の安定性は従来の強誘電体の物性量(例: GL理論のパラメータ)や膜厚 $t_f$ で決まるが、従来の考えと異なり、漏れ出し電束 $D$ は、むしろその強誘電体に付随する半導体としての物性量(例: 仕事関数, バンドギャップ, 不純物量, 絶縁体膜厚 $t_i$ )に大きく支配される。第12図は数値計算の例で、理論予測と一致し実験のおおよその $D$ とも合う。第3図の素子の双安定性, F/I/S中でも強誘電相が安定であること, 第6図の結果も説明できる。この観点からは、杉淵らの結果はf-FET特性と見なせ、その $D$ もほぼ数値計算と一致する。また、異常に遅いのは弱い実効電圧でキャリアの生成注入をしながら分極構造を変えるためと解釈できる。f-FET特性の他の予測に関しては論文を参照願う。また、強誘電相が安定な厚み $t_f$ の下限も従来理論より遥かに小さくてよい。

この理論では、遮蔽電荷層(1~10 nm)より十分厚い膜厚 $t_f$ では、反電界を無視できる。このため、上述のように、あたかも自発分極を持たない通常の薄膜のように、応力などを中心と考えて膜の結晶構造を論じてよい。これは、〈電磁相互作用が強い長距離相互作用のため、巨視的には気にしなくてよい〉、BohmとPinesの〈プラズマの粒子間相互作用は強いので繰り込まれ通常無視できる〉というのと同じである。また理論は、清浄な強誘電体の表面の高い面内伝導性を予測するが、最近のCohenの第一原理計算と整合する<sup>29)</sup>。

さて、粉体や微粒子の寸法効果は古くから研究され、作製法に敏感であることも知られている。



第13図 膜厚(寸法)低下による原理的分極特性劣化(=不安定性)の予測的まとめ。下に行くほど不安定性が本質的なものになる。

反電界は良く誤解される:たとえば“焼結体中には電荷が十分あり反電界が遮蔽される”。一方、上述の理論では、束縛電荷と遮蔽電荷の実効距離が大事で1 nmのずれは重大である。微粒子はI(=大気)/F/Iと見なせ、表面の変質層が絶縁体なら、長距相互作用が減り強誘電相が不安定化する。膜厚より厚くても、反電界により不安定化する。また、非一様性 $\nabla P$ による反電界不安定性は絶縁層の存在とほぼ等価である。このため、微粒子の寸法効果は、もし強誘電体部分の結晶の質が同等に良くても、製法に依存しやすいと思われる。

以上、f-FETで重要な強誘電相の不安定性・寸法効果を論じた。従来予測された寸法効果による強誘電相の消失は低次の不安定性により解消される。たとえば、強誘電体の寸法効果には第13図のような階層性が考えられ、FRAM型は、上下に金属電極があり上述の問題は深刻でない。しかし、強誘電体と金属界面の界面に変質層ができたり、非一様な強誘電性 $\nabla P$ が生じれば、その程度により、本節で論じた不安定性(第13図の鎖線部)や、第13図で点線部の問題が予測される。このような問題を地道に解決すれば、第1図(a)の単純マトリックスの強誘電体メモリーも現実のものとなりうると思える。

## §5 結び

高温酸化物超伝導体の研究が活発な94年にJ. Bednorz博士の研究室で講演した折、“高温酸化物超伝導体の発見はそれ自体より金属酸化物の可

能性を再発見した意味が大きい”と結んだが、博士にむしろ喜ばれたことが印象に残った。強い応用を背景にした金属酸化物強誘電体の新生と飛躍に期待すると共に、その応用研究が物理的基礎を照らし続けると信じる。

f-FET 作製中に多量の X 線回折をされた松本保明副主任研究員、厳しい環境下筆者に従いリソグラフィーを作業を遂行した棚村満副主任研究員、光磁気ディスク開発の奔放な研究方針を許容し実用化に導かれた吉富敏彦事業部長と倉田篤三元常務ほか多くの方々に深く感謝する。

### 【参考文献】

- 1) Y. Watanabe *et al.*: Phys. Rev. B40 (1989) 6884; Y. Watanabe *et al.*: *ibid* 43 (1991) 3026.
- 2) Y. Watanabe *et al.*: Physica C235-240 (1994) 739; Y. Watanabe, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 28; Y. Watanabe: Phys. Rev. B1 (Rapid Com) (1998, 3/1 掲載予定).
- 3) P. Blom, R. Wolf, J. Cillessen, and M. Krijn: Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 2107.
- 4) K. Gotoh, H. Tamura, H. Takeuchi, and A. Yoshida: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 39.
- 5) J. F. Scott and C. A. Araujo: Science 246 (1989) 1400.
- 6) H. L. Stadler: J. Appl. Phys. 33 (1962) 3487; Y. Miyasaka and S. Matsubara: Proc. 7th Int. Symp. Appl. Ferroelectric (IEEE, New York, 1991) 3556.
- 7) J. L. Moll and Y. Tarui: IEEE Trans. ED-10 (1963) 338.
- 8) K. Sugibuchi, Y. Kurogi and N. Endo: J. Appl. Phys. 46 (1975) 2877; 杉淵: 応用物理 44 (1975) 812.
- 9) P. Wurfel and I. P. Batra: Phys. Rev. B8 (1973) 5126; I. P. Batra, P. Wurfel, and B. D. Silverman: Phys. Rev. B8 (1973) 3257; I. P. Batra, P. Wurfel, and B. D. Silverman: Phys. Rev. Lett. 30 (1973) 384.
- 10) D. R. Lampe *et al.*: Ferroelectrics 133 (1992) 61.
- 11) Y. Watanabe: Ext. Abst. SSDM '94 (1994) 784; Y. Watanabe *et al.*: Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 299.
- 12) Y. Watanabe: Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1770; Y. Watanabe, Y. Matsumoto and M. Tanamura: Jpn. J. Appl. Phys. 35, (1996) 1564; Integrat. Ferroelectrics 13 (1996) 433.
- 13) 渡部: 応用物理 65, (1996) 274.
- 14) C. Ahn *et al.*: Science 269, (1995) 373.
- 15) M. W. Prins *et al.*: Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3650.
- 16) S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, and J. Benedetto: Science 276 (1997) 238.
- 17) Y. Watanabe: U. S. Patent 5418389 (1995).
- 18) Y. Watanabe *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5182.
- 19) Y. Watanabe, Y. Matsumoto, and M. Tanamura: Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5254.
- 20) Y. Watanabe and D. Sawamura: Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6162; Y. Watanabe: J. Appl. Phys. (1998 2/15 印刷中).
- 21) Y. Watanabe: Phys. Rev. B1 57 (1998) 789.
- 22) W. R. Kretschmer and K. Binder: Phys. Rev. B20, (1979) 1065; D. R. Tilley and B. Zeks: Solid State Commun. 49 (1984) 823.
- 23) 和佐清孝: 横浜市立大学(私信).
- 24) K. Kristoffel and P. Kinsin: Ferroelectrics 6 (1973) 3.
- 25) V. B. Sandomirskii, Sh. S. Khalilov, and E. V. Chenskii: Sov. Phys. Semicond. 16 (1982) 279.
- 26) B. M. Vul, G. M. Guro, and I. I. Ivanchik: Sov. Phys. Semicond. 4 (1970) 128; G. M. Guro, I. I. Ivanchik, and N. F. Kovtonyuk: Sov. Phys. Solid State 11 (1970) 1574.
- 27) V. M. Fridkin: "Ferroelectric Semiconductors" (Prenum, New York, 1980).
- 28) W. Kinase, W. Makino, K. Takahahi, and H. Naka: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 850.
- 29) R. E. Cohen: Ferroelectrics 194 (1997) 323.

## 固体物理

### 直接予約購読のおすすめ

本誌「固体物理」の確実でお得な入手方法として、当社直接の予約購読をおすすめいたします。毎月当社よりお手もとに郵送させていただきます。

**直接予約購読料 35,400円(消費税・送料を含む)**  
(1年間; 特集号も含めた12冊分)

ただし予約購読期間は、事務作業などの省力化のため、No. 1 から開始か No. 4 から開始の2通りに限らせていただきます。どちらかをお選びください。

通常は各冊定価 3,360円(本体 3,200円)、特集号は増頁のため頁数をもとに特別定価を決めております。

特集号は年1回発行の予定ですが、発行する月は定まっておきませんので、購読期間によっては特集号が含まれないことも、また特集号が2冊になることもあります。この場合でも購読料金は同じです。ご了承ください。

お申し込みはハガキあるいは FAX で、購読を開始する号(既刊号にさかのぼっての購読開始でも結構です)No. 1 か No. 4, 送本先住所・氏名を明記して、当社「固体物理」購読係宛にお送りください。

なお、中途解約での残金返済は原則としていたしません。また、定価改訂させていただいた場合、改訂のための差額はその時点で請求させていただきます。ただし、特集号特価の場合にはこの限りではありません。