

新型铁电存贮器和铁电薄膜的脉冲激光沉积

郑立荣 陈逸清 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

摘要 结合自己的工作, 介绍了目前国际上新型功能材料与器件研究的热点之一——铁电集成和铁电存贮器的研究开发; 报道了用脉冲激光沉积 (PLD) 这种新型成膜技术制备铁电 PZT 薄膜的一些实验结果。

关键词 铁电存贮器, 铁电薄膜, 脉冲激光沉积

Abstract In this paper we introduce the integration of ferroelectric thin films into nonvolatile memory devices. Some experimental results on our pulsed laser deposition of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films will also be presented.

Key words ferroelectric memories, PZT thin film, pulse laser deposition

运行中的计算机突然掉电了, 正在处理的数据丢失了! 能否找到一种存贮器, 使之掉电时立即保留运行中的数据? 机器人在核辐射环境下“失盲”了, 导致了前苏联切尔诺贝利核电站那样的巨大灾难。能否有一种存贮器, 使机器人在核辐射下依然明察秋毫, 而自身体重却不增加?

新型的不挥发铁电存贮器 (FRAM) 不仅能够象现有的半导体存贮器 (DRAM, SRAM) 那样快速读写, 又具有磁盘、光盘、ROM, EPROM 等的不挥发性 (即具记忆特性), 且比现有的硅集成电路高两个数量级的抗辐照能力。围绕这种 FRAM 的研究开发, 一门新的学科——集成铁电学 (integrated ferroelectrics) 已经形成了, 其核心是将铁电薄膜材料与现有的半导体集成技术相结合, 利用新的原理和新的效应, 发展铁电薄膜的成膜技术, 研究铁电薄膜与集成电路 (IC) 的兼容工艺, 研制和开发新型微电子和光电子器件。

1 铁电存贮器的发展背景

铁电效应不是一种新的发现。早在 1921

年, J. Valasek^[1] 就发现了罗息盐 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的电极化特性像铁磁体的磁滞回线, 于是这类材料就命之为铁电体, 其极化特性称为“电滞回线”。可见, 铁电体中并不含有 Fe、Ni 一类的元素。铁电材料的电滞回线即具记忆特性, 可作 1bit 的存贮单元。在五六十年代开发磁芯存贮器的同时, 就已有铁电存贮器的尝试, 但后来都陆续放弃了。其主要原因是: (1) 铁电材料的 $P-E$ 曲线不像磁滞回线那样完整而具吸引力; (2) 当时铁电存贮器的唯一结构是铁电电容矩阵, 而大部分铁电电容缺乏一个稳定的开启电场使数据最终丢失; (3) 缺乏合适的成膜技术来高质量地沉积这种具有复杂组分的材料; (4) 材料有限的抗疲劳能力。

铁电存贮器的努力, 在 70 年代半导体存贮器取得巨大成功之后终于被放弃了。然而, DRAM 和 SRAM 的数据保存必须依靠电流来维持, 一掉电, 数据就会丢失。因而, 在实际应用中, 开发不挥发的存贮器仍然是十分需要的。事实上, 就有许多种类的不挥发存贮器正在被应用或开发, 例如 ROM, EPROM, EEPROM, MNOS, 磁阻存贮器 (MRAM) 以及磁盘、光盘等。然而, ROM, EPROM,

EEPROM 等的编程极不方便,多次擦除重写以后又极易疲劳,且易受辐射损伤;磁盘、光盘等尽管容量都较大,但由于数据是电-机械读取,存在着严重的瓶颈效应,限制了读写速度,而 MRAM 等的单元体积又太大。新型铁电存贮器就是应这种需要而诞生了。它一方面基于当前成熟的集成电路工艺,把具有记忆性能的铁电材料与现有 CMOS 集成电路结合起来,另一方面依赖于各种新型的成膜技术,如溅射、MOCVD, PLD 等,使得制备各种优质铁电薄膜完全成为可能,同时也依赖于新颖的器件结构设计思想。

2 新型铁电存贮器的结构

新型铁电存贮器的结构总结起来有三类^[2]:

第一种结构是一种把铁电电容集成于现有 CMOS 电路之上的存贮单元结构,见图 1。由于铁电电容的记忆特性,这种存贮器是不挥发

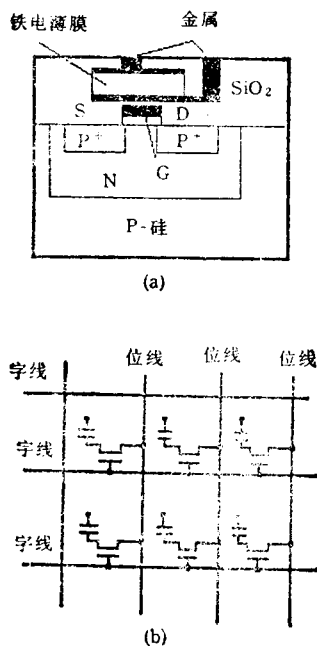


图 1 新型铁电电容/CMOS 集成的存贮单元结构 (a) 和存贮单元示意图 (b)

性的,但数据的读出是破坏性的,需刷新再生。

它类似于现有的 DRAM。其优点是可靠性好、容易实现、速度快。

第二种结构是一种铁电场效应管 (MESFET) 结构的存贮器单元,见图 2。由于铁电薄膜取代了常规的绝缘膜,当给栅极一个写脉冲后,铁电薄膜被永久极化,源漏导通,为“1”状态;若再给一个反向的脉冲,沟道关闭,为“0”状态。这种结构是非破坏性读出的,毋需再生,器件本身又具放大作用,且只有单管单元,可望高集成度。

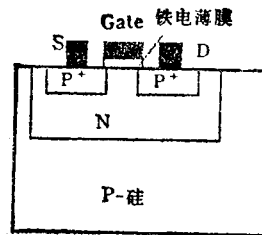


图 2 铁电场效应管结构的存贮器单元

第三种结构不是利用铁电材料的记忆特性,而是利用它的高介电系数特性,以高介电系数的电介质替代现有 DRAM 中存贮电容的 SiO_2 或 Si_3N_4 介质,使得芯片面积大大缩小,集成度大大提高。这是一种新的高密度 DRAM,平面结构的这种 DRAM 其容量可望达到 256M 以上。

3 几个突出的问题

3.1 铁电薄膜材料的研究发展和制备技术

用于存贮器的铁电薄膜要求具有较高的剩余极化和较低的矫顽电场,使之工作电压小于 5 V,与现有 IC 的工作电压兼容。目前比较满意的是 PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$] 系铁电薄膜,这是因为 PZT 的各种特性较易通过控制组分和掺杂等手段来改变,但它并不是唯一的候选材料。比较突出的一点是目前这种材料的抗疲劳性能还不够。尽管现有商用的 FRAM 抗疲劳性能已达到 10^{12} 循环,但作为系统要求达到 10^{15} 循环。另外,由于 PZT 与硅的晶格失配严重,

在硅与 PZT 之间需沉积一层或多层过渡层,使得薄膜制备过程复杂化,电极的选择受限,成本相应提高。因而,对于材料研究者来说,能找到一种比 PZT 更优的铁电材料或者能有效地提高 PZT 薄膜的抗疲劳性能,作为大规模生产和应用是极具意义的,当然也是相当困难的。

从薄膜制备技术来看,由于目前所用的铁电薄膜如 PZT, BaMgF_4 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_6$ 等大多组分复杂,制备难度大,并且,不同结构的薄膜,其物理性质也不相同。作为规模生产,所制得的薄膜还必须组分和厚度均匀,其制备工艺又能与 Si、GaAs 集成电路工艺兼容。因而,必须发展多种优质成膜技术,如脉冲激光沉积 (PLD)、溅射沉积、MOCVD、Sol-Gel 法, PECVD 等。PLD 的最大优点是组分比容易控制,在科研工作中已被广泛采用; MOCVD 可以大面积成膜,在未来大规模集成中可望得到应用。

3.2 电极材料的研究

电极材料是影响器件应用和失效的重要原因。研究表明电极材料和电极材料与铁电薄膜的畴界对铁电薄膜的铁电性有很大的影响,如滞后行为、漏电流、老化和疲劳、介电击穿等等。一些在集成电路工艺中常用的金属电极材料在铁电集成中将不再适用。为此,研究和控制电极/铁电薄膜的界面特性及界面互扩散,从结构、热学性、稳定性、功函数等与铁电薄膜相匹配的各种氧化物和超导薄膜电极材料的研究,是必须解决的重要问题。

3.3 器件物理和工艺的研究

铁电薄膜中声-热-电-光-力等交叉效应普遍存在,与块材相比又具特殊性,开发和研究各种新型铁电集成器件及器件物理,是铁电集成学的另一方向,例如铁电超晶格和铁电光盘的研制等。另外,存储器的设计也可向优化型和专用型方面发展,例如我们设计了 PZT 与 SOI (Silicon-on-insulator) CMOS 电路集成的用于高速抗辐照电路的新型 PZT/SOI FRAM^[9]。工艺研究主要要解决的问题是铁电材料的刻蚀及其与 IC 工艺的兼容性等问题。

刻蚀是铁电集成的关键工艺,工艺兼容性是指:

(1)铁电薄膜的制备过程对已制好的 CMOS 电路性能不致产生大的影响;(2)集成电路的后续工艺(合金化、封装等)对铁电薄膜的性能也不致产生大的影响。

4 铁电薄膜的脉冲激光沉积 (PLD)

我们用 Lambda Physik 120icc ArF 脉冲准分子激光在 Si, SiO_2 , Pt, SOI 等衬底上沉积了多晶结构的 PZT 薄膜,其主要取向为 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$,薄膜呈现铁电性(电滞回线见图 3),所制得的铁电电容相对介电常数 ϵ_r =



图 3 PLD 制得的 PZT 薄膜的电滞回线(x 轴: 62 kV/cm/div, y 轴: 4.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{div}$)

900。PLD 的突出优点是:组分比容易控制,过程简单,生长速率快,可以直接外延^[4]。这种方法对于沉积像铁电体这类具有复杂组分比的薄膜尤为合适。

4.1 Si, SiO_2/Si 衬底^[7]

在 400℃ 下沉积 PZT 膜于 Si, SiO_2/Si 衬底之上,经快速热退火适当的时间后, PZT 薄膜呈钙钛矿多晶结构,界面清晰陡直(图 4)。

4.2 SOI, Pt/SOI 衬底^[13]

用 SOI 作衬底,目的是研制具有更强的抗辐照能力的新型存储器。这种存储器可广泛应用于核辐射环境下的机器人、核电站及军事电子系统。在低温下沉积后经快速热处理,在 SOI 和 Pt/SOI 上也得到了多晶钙钛矿结构、界面陡直的 PZT 薄膜(图 5)。

4.3 快速热退火特性^[6]

实验发现，钙钛矿相的出现不仅与退火温度有关，还与退火时间有关。快速退火可以较好地控制 PZT/衬底界面和保持膜的组分不变。

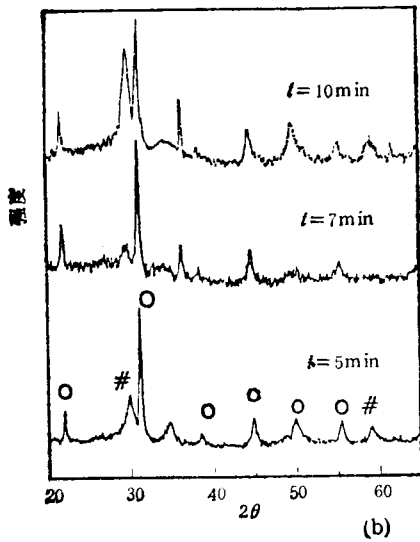
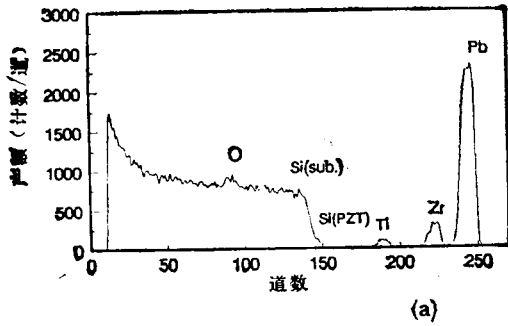


图4 (a) PZT/Si 的 RBS 谱,由谱可见其界面清晰,且算得组分比 $Zr/Ti = 52/48$, $Pb/(Zr + Ti) = 1$; (b) PZT/Si 在 650°C 快速退火后的 XRD 谱(#——烧绿石,○——钙钛矿)

4.4 PZT 薄膜电容

以 Au 为上电极, Pt 为下电极,制作了面积为 0.2 mm^2 的 PZT 薄膜电容,在 1MHz 下测得其电容-膜厚曲线如图 6 所示,算得相对介电常数 $\epsilon_r = 900$ 。在膜较薄时, ϵ_r 急剧下降,说明 PZT/电极界面处介电系数较小。

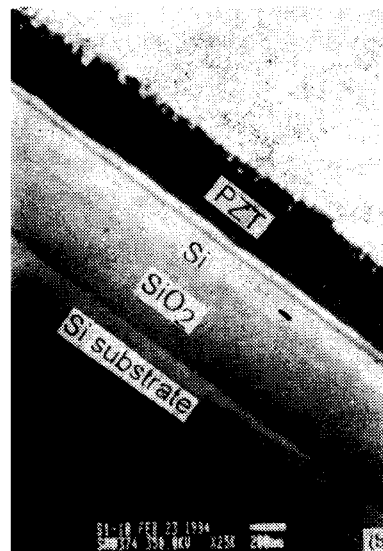
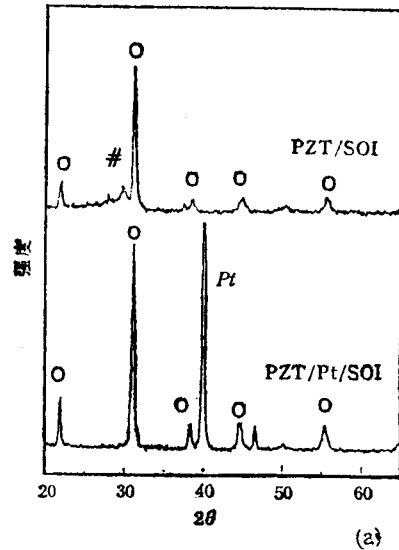


图5 PZT/SOI, PZT/Pt/SOI 在 650°C 快速退火的 XRD 谱 (a) 和 PZT/Pt/SOI 的 TEM 照片 (b) (#——烧绿石, ○——钙钛矿)

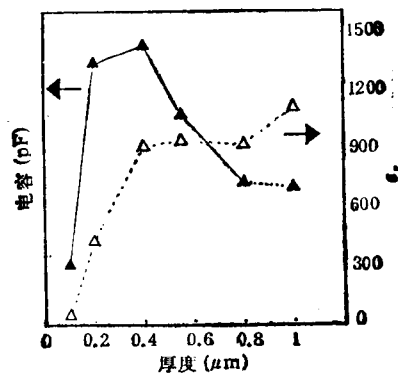


图6 PZT 薄膜电容的电容-膜厚曲线

5 结束语

FRAM 有着诱人的应用前景。美国、日本等国都纷纷投入了大量的人力物力进行研究,企图垄断未来的 FRAM 市场。1989 年以来,美国 Ramtron 公司相继推出 4 K、16 K 和 64 K 的 FRAM 产品^[1], 1994 年 2 月,他们与日本合作又推出容量为 256 kbit 的 FRAM。由于其造价与现有商用存储器相近,而功能更优,所以 FRAM 今后将被大量使用。其应用范围也已从军事、航空航天计算机系统逐步向商用光通信系统、有线电视系统、彩电调谐器和自动增益控制,以及电子游戏机、电脑笔记本等民用和消费类电子产品发展。目前,FERAM 正在向更高的密度或者特殊功能需求型发展。根据去年第五届国际铁电集成会议上专家预测,1995 年 FRAM 产值将达 10 亿美元。1998 年

FRAM 将占有整个不挥发存储器市场的 50%。这标志着一个新的高新技术产业分支正在形成。相信到那时,FRAM 将被卫星、航天飞机等广泛采用,我们对核能也将感到更加安全,更不必为计算机和电脑笔记本的掉电而担忧了。

参 考 文 献

- [1] J.Valasek, *Phys. Rev.*, 17(1921), 475.
- [2] G.H. Heartling, *J. Vac. Technol. A*, 9(1991), 414.
- [3] Lirong Zheng, Yiqing Chen and Chenglu Lin, International Conference on Materials and Processing Characterization for VLSI, Kunming, China, (1994).
- [4] C.M. Cotell and K.S. Grabowski, *Laser Ablation*, (1992), 44.
- [5] Lirong Zheng, Yiqing Chen and Chenglu Lin, International Conference on Materials and Processing Characterization for VLSI, Kunming, China, (1994).
- [6] Lirong Zheng et al., *Chinese Phys. Lett.*, 11(1994), 518.
- [7] J.F. Scott, *Condenser Matter News*, 1(1992), 2.

热导率的动态热线法测量系统¹⁾

王 珏 吴卫东 沈 军

(同济大学波耳固体物理研究所,上海 200092)

陆 献 平

(德国维尔次堡大学物理研究所,维尔次堡 97074)

摘要 介绍了我们研制的动态热线法测热导率系统的特点、原理和装置。通过对某些标准样品的测量结果表明,该系统的测量精度在 2% 以内。利用这一装置我们还测量了新型纳米多孔性材料 SiO₂ 气凝胶的热导率与气压和温度的关系。

关键词 动态热线法,热导率,气凝胶

Abstract The transient hot-wire method has been widely used for determining the thermal conductivity of gases, liquids and powders with a high degree of accuracy. This paper gives a brief introduction of the principle, characteristics and installation of this measuring system. The measurements of some standard samples showed that this system has an accuracy higher than 98%. Using this system, we have also measured the thermal conductivity of nanoporous silica aerogels and its relationship with pressure and temperature.

Key words transient hot-wire method, thermal conductivity, aerogels

1) 国家自然科学基金资助项目。

1994 年 4 月 25 日收到。