

- [4] Zory P S. Quantum Well Lasers. London Academic Press : 1993. 73 —78 ,198 —203
- [5] 郑厚植. 半导体学报, 1997, 18:481 —491
- [6] Yorokoyama H, Nishi K, Anan T *et al.* Opt. & Quantum Electron. ,1992, 24: S245 —S272
- [7] 章蓓. 物理, 1996, 25: 652 —658
- [8] Shtengel G, Temkin H. Appl. Phys. Lett. , 1994, 64 : 1062 —1064
- [9] Yamanishi M. Prog. Quant. Electron. 1995, 19: 1 —39
- [10] Deppe D G, Huffaker D L. OPN Optics & Photonics News, 1998, 9(1) : 30 —33

非易失铁电存储器的进展和若干问题^{*}

罗维根

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要 铁电薄膜与半导体集成, 产生了新一代非易失存储器. 它的功耗之小, 写入速度之快, 可重写次数之多以及抗辐照能力之强是目前任何一种半导体存储器所不及的. 文章介绍了非易失铁电存储器的原理、特点、进展和应用, 并讨论了这类存储器在进入大规模商业生产时所面临的若干材料、工艺和器件失效等问题.

关键词 铁电薄膜, 铁电随机存取存储器, 非易失存储器

NON-VOLATILE FERROELECTRIC MEMORY AND RELATED ISSUES

Luo Weigen

(Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract The combination of ferroelectric thin films with integrated semiconductor chips has created a new generation of non-volatile memories. They are superior to all traditional non-volatile memories in their low power consumption, high writing speed, high writing cycle endurance and strong anti-radiation properties. This paper describes the principle, characteristics, development and applications of non-volatile ferroelectric memories. Related issues pertaining to ferroelectric thin films, processing technologies and device degradation should be solved before embarking on commercial production.

Key words ferroelectric thin film, ferroelectric random access memory, non-volatile memory

1 引言

铁电体是一类具有自发极化、自发极化矢量可随外电场而反转的极性电介质材料, 具有独特的电、光、力、声和热学等性能以及它们之间相互耦合或转换的功能. 但在过去 50 多年里, 只有单晶和陶瓷体块铁电体获得了应用. 近 10 年来, 世界各国许多实验室在发展薄膜铁电

体的制备和集成技术并实现铁电薄膜器件的商品化方面作了大量的研究和开发, 把性能优良的铁电薄膜与成熟的半导体电路结合, 产生了新颖的集成铁电器件, 在微电子、光电子和微电子机械等高新技术领域显示出十分重要的现实应用和潜在应用的前景^[1]. 其中, 最有竞争力的

^{*} 国家高技术新材料计划和上海市应用物理中心资助项目
1998-06-15 收到初稿, 1998-08-18 修回

器件是利用铁电薄膜的极化可随电场转向的特性,与硅基晶体管工艺集成所制成的铁电薄膜电容器-晶体管基存储器,即新一代电可写可擦随机存取存储器(ferroelectric random access memory, FRAM)^[2]. 这种存储器具有静态随机存取存储器(SRAM)的高速特点,动态随机存取存储器(DRAM)的高密度特点和只读存储器(ROM)的非易失特性. 而且它的数据传递之快,可重写次数之多,是目前任何一种非易失存储器所达不到的,成为存储器中的新品种,并被誉为是本世纪的“最后的”存储器.

本文将介绍非易失铁电存储器的原理、特点、进展和应用,并讨论 FRAM 在进入大规模商业生产和应用时所面临的若干材料、工艺和物理问题.

2 非易失铁电存储器工作原理和特点

铁电体的基本特征可以用表示极化强度和电场强度关系的电滞回线来描述(见图 1). 足够大的电场可以改变其极化方向,而当去除电场后,这一极化状态仍能保持,称为剩余极化 P_r ,如图 1 中的 A 或 B 点. 因此,它类似于磁性材料,有两个记忆状态,“0”和“1”. 早在计算机出现后不久,国外不少工业研究实验室认为,铁电体的电学上双稳态特性可以构成数字存储

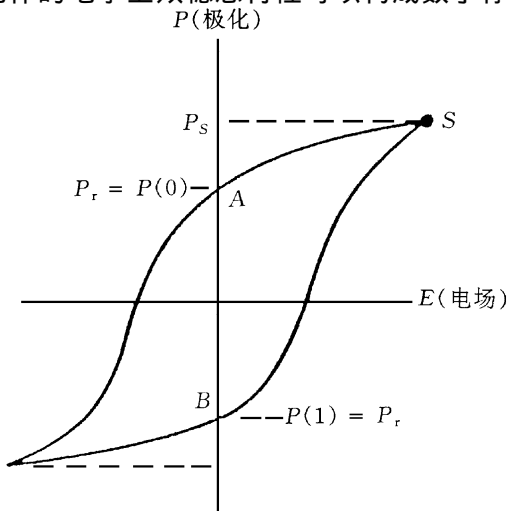


图 1 铁电体的极化强度 - 电场强度关系

器,而且在存储速度和功耗方面与磁性存储器相比,铁电存储器有突出的优点. 但是,不久即发现铁电存储器有严重的缺点. 例如,需要 100V 的电压才能使极化转向(开关),且阈值电压不稳定;耐开关“疲劳”差,存储器阵列间会发生干扰脉冲现象. 直到 80 年代后期,由于薄膜制备技术和工艺的进展以及电极材料和新的铁电薄膜材料的发展,上述缺点终于被克服,铁电薄膜和半导体硅集成,能在 3—5V 甚至更低的电压下工作,产生了有实用价值的铁电非易失存储器.

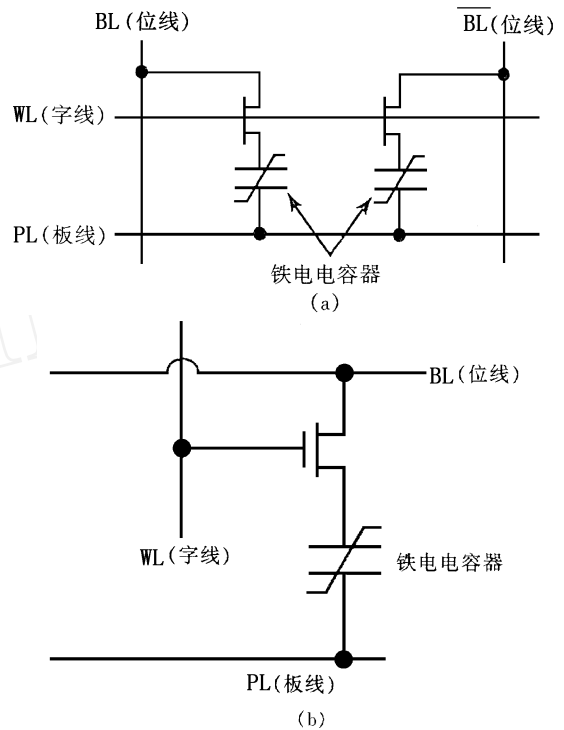


图 2 FRAM 的单个存储单元
(a) 2T/2C; (b) 1T/1C

FRAM 有两种结构^[3]. 一种是采用两个晶体管和两个铁电元件(电容器),即 2T/2C 结构[图 2 (a)]. 两个铁电电容器和两个晶体管集成,成为一个存储单元. 写入时,通过 PL(板线)使每一铁电电容处于相反的极化方向上(图 1 电滞回线上的 A 和 B 点),成为“0”或“1”态. 读出时,把铁电电容器极化到同一方向(如图 1 上“S”),则逻辑“1”电容器的极化被转向,有相对大的电荷流入 BL 位线,而逻辑“0”电容器的极

化没有被转向,输出相对较小.接在 BL 和 \overline{BL} 上的读出放大器测出从两个单元中输出的电荷量之差,完成了“1”的读出.反之,把铁电电容器极化到另一方向,则可读出“0”.另一种是 1T/1C 结构[图 2(b)].这种结构类似于标准的 DRAM 或 EEPROM,只用一个铁电电容器.读出时,把电容器极化,输出的电荷与一个参考单元或另一个固定电平相比较,确定了储存在单元中是“1”或“0”.像 DRAM,FRAM 的这两种结构读出是破坏性的,即读出时改变了储存元件的状态,所以需要有一再生电路.2T/2C 结构需要两个铁电元件、两个取出器件和两条位线,使进一步提高密度受到限制.因此,高密度 FRAM 将要采用 1T/1C 结构,芯片尺寸会缩小至接近于半导体快闪(FLASH)存储器.

另一类非易失铁电存储器是利用金属-铁电-半导体场效应晶体管(MFSFET)结构,F(铁电薄膜)用来替代 MOS 管中的栅极二氧化硅层,利用铁电薄膜的极化变化来调制场效应晶体管的沟道电流.它的读出方法为非破坏性的.但迄今为止,MFSFET 尚处于实验室研究阶段,还不能达到实用程度.

图 3 是 FRAM 的典型结构剖面图.铁电电容器集成在标准的 CMOS 上.先在 CMOS 上制作电极,然后,用溅射或溶胶-凝胶(Sol-Gel)或金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)等技术生长厚度为 0.1—0.2 μm 的铁电薄膜,再沉积上电极,最后通过刻蚀图形、引线等工艺,形成 FRAM.在现在的 FRAM 产品中,主要采用两类铁电薄膜:一类是钙钛矿结构的锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (即 PZT);另一类是前几年新发展的铋系层状钙钛矿结构^[4]的钽酸锶铋 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT).

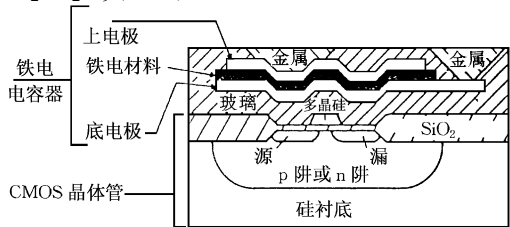


图 3 FRAM 单元结构剖面图

FRAM 与传统的半导体非易失存储器比较具有突出的优点,表 1 综合了 FRAM 和现有半导体非易失存储器最新的性能比较.

表 1 非易失存储器比较

	FRAM	EEPROM	FLASH
可写次数	$> 10^{12}$	10^4	10^6
数据传递速度	5Mb/s	1kb/s	100kb/s
写入时间	10ns	10ms	10 μs
写入电压	1.8V	1.8V	3.4V
芯片尺寸比	1	3	0.8

由表 1 可见,FRAM 在两个关键技术方面超过 EEPROM 和 FLASH 存储器:第一,FRAM 的存储是利用铁电体的极化反转机制,数据的存储和擦除都是用很低的电压(5V 以下)完成的,而 EEPROM 或 FLASH 的编程和擦除是利用电子隧道效应通过氧化物的势垒进行的,所需要的电压较高(或由外部提供或由内部电压泵产生),这就需要附加电路,增大芯片尺寸,增加功耗;第二,在 EEPROM 中,通过氧化物的电子隧道往往产生电子陷阱,它可能捕获电子,使电荷积聚在氧化物中,这一效应会缩减编程位和擦除位阈值电压之间的差,最终会使检测电路区别不出来.因此,EEPROM 和 FLASH 存储器的重复擦除/编程周期的寿命受到限制,至多为 10^6 次.

3 FRAM 的进展和应用

1987 年,美国两家公司独立地公布研制出低位非易失铁电存储器的消息,在国际上引起极大的重视,不少大学和公司纷纷开展了研究和开发,加速从实验室研究向实用化推进.其中美国的 Ramtron 公司以 PZT 铁电薄膜为存储元件^[3],从 1991 年下半年开始生产 2T/2C 结构的低位(1—4kbit) FRAM 产品,并不断进行铁电薄膜、电极材料制备技术和器件设计改进,从 1.5 μm 线工艺发展到亚微米工艺,已有 4kbit 到 64kbit 系列产品,可重写次数据称已从 10^8 提高到 10^{15} 次.据预测,到本世纪末或下世纪初,非易失铁电存储器世界市场规模可达到

每年一二百亿美元.因此,目前世界上几乎所有较大的半导体公司都对 FRAM 十分重视,开展大量的研究和发展工作,都想抢先掌握其领导权.例如美国 Motorola, Micron Technology, AT&T, Texas Instrument 等,日本的日立、松下、NEC、富士通、罗姆、三菱、东芝等,荷兰的 Philips,德国的西门子以及韩国的三星和现代公司都在加紧研制和开发.日立公司于 1996 年首先报道了 256kbit FRAM 研制成功的消息,新产品于 1996 年 12 月上市,估计一二年后月产量将达百万个.该产品工作电压 3V,可改写次数 1 万亿次,利用它可以在一个芯片上实现 ROM 和 RAM 的功能,一个 FRAM 芯片便能取代以前的 SRAM 和 DRAM 的功能,从而可以实现系统设备的小型化.目前,国际上正在开发 1Mbit 和 4Mbit 的 FRAM,预计在近年内能试制成功,并逐步投入生产.最近据日本《电子材料》(1998 年 2 月号)报道,富士通和 Ramtron 公司合作,用 0.5 μ m 工艺制成 64kbit FRAM,并把 8 位微处理机混合成为 FRAM 嵌入式新产品.

由于非易失铁电存储器的突出优点,不仅能取代现有的非易失存储器,而且还在普通存储器达不到的一些领域产生新的应用.例如,它的强耐辐射能力,适合于空间和航天技术应用;它的特好的读写耐久性,特别适合于电视频道存储器、游戏机数字存储器、汽车里程表和复印机计数器等应用;它的低电压工作和低功耗特点,作为移动电话、传呼机以及射频识别(RF-ID)系统中的存储器是最理想的^[5]. IC 卡将在众多领域改变我们的生活方式,而 IC 卡的核心是数据存储芯片.由于 FRAM 的高速写入和编程能力,低功耗、长耐久性等特点,是 IC 卡最理想的存储器^[6].因此,国外一些半导体公司把 FRAM 作为 IC 卡芯片进行了大量的研究和开发,尤其是在应用更广泛的非接触式 IC 卡上.表 2 是非接触式 IC 卡存储芯片比较.

显而易见,FRAM 在非接触式 IC 卡应用是非常理想的,而带电池的 SRAM,由于使用电池,带来生态环境的影响等问题,也将为

FRAM 所取代.

据报道,日本的罗姆公司用 FRAM 制成射频识别(即 RFID)非接触式卡,可对大范围空

表 2 非接触式 IC 卡存储芯片特性比较

存储器	通信距离	通信速度	重写次数	功耗
EEPROM	短(约 10cm)	读:快;写:慢	$10^4 \sim 10^6$	大
带电池的 SRAM	长	快	与电池寿命有关	与电池性能有关
FRAM	长 (50—100cm)	快	$> 10^{12}$	非常小

间的多份卡进行识别和标记.用于空港行李包裹识别.存储器的容量为 1kbit,信号接收范围 50cm,数据传递速率为 33kbit/s,编程次数最高达 10^{12} 次,在移动速度为 50km/h 内都可读得.又如 Motorola 公司半导体部和日本松下电子公司正在联合研究和开发新一代智能卡,使用嵌入 FRAM 的微处理机技术,首批芯片可望在 1999 年制成,这将会使智能卡用户在本世纪末享受到更快的事务处理速率,使更大的信息储存容量成为可能.

4 FRAM 技术的若干关键问题

如上所述,非易失铁电存储器 FRAM 将会给存储器市场和现代社会带来深远的影响,但在 FRAM 大规模商业化生产及其在存储器家族取得一定地位之前,有一些关键问题值得研究和发展.例如最佳的铁电薄膜及可规模生产大尺寸片子的沉积技术,合适的电极材料和工艺,FRAM 的失效及机制问题等.下面就这些问题作一简单的讨论.

4.1 铁电薄膜材料

PZT 和 SBT 薄膜是 FRAM 可供选择的两类材料.这两类钙钛矿结构材料都有一个相对小的金属阳离子处于氧八面体内.高于居里温度时,晶格结构对称,没有剩余极化,即为顺电体;低于居里温度时,晶格畸变,产生净极化.这种晶格畸变是一个合作现象,使邻近原胞在一个区域内有同样的畸变,这个区域就是所谓电畴.外施电场造成畴壁运动或新畴的成核和生

长,净极化发生了变化.因此,制作 FRAM 的铁电薄膜应当有较大的可转向极化值和较小的矫顽电场,有尽可能低的成膜温度,最好能使用金属电极,能耐读写疲劳,以及在制备过程中较少环境污染或没有公害.

表 3 列出了这两类材料的比较.

表 3 PZT 和 SBT 薄膜的比较

材料	$2P_r$ / $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	组分调节余地	成膜温度/ 度/	电极材料	环境问题
PZT	40—50	大	550—650	混合金属氧化物	铅毒害
SBT	10—20	小	700—850	金属或金属氧化物	几乎不存在

高的 $2P_r$ 值对 FRAM 技术是绝对必要的,尤其在制作亚微米尺寸高密度 FRAM 器件时更显重要;PZT 薄膜可通过合适的 Zr/Ti 比值进行调节,但 SBT 系的 P_r 偏小,且可调节余地较小. SBT 成膜温度显然过高.电极材料对 FRAM 的疲劳产生极大的影响.研究表明,纯金属(如铂)电极用于 PZT 时,肯定会发生疲劳,但可以用金属/金属氧化物复合电极来改进,或在采用金属电极同时,通过调节 PZT 的 Zr/Ti 比及掺杂来改进疲劳.由于 PZT 中含有铅,在大量生产中存在污染和环境问题.

因此 PZT 和 SBT 薄膜的性能改进,一直是世界各国研究人员十分关心的重要问题.同时寻找新材料也是值得注意的问题之一.

4.2 铁电薄膜的沉积技术^[7]

磁控溅射和 Sol - Gel 技术已用于小批量商用铁电薄膜存储器的制造,但在薄膜的组分控制、均匀性及台阶覆盖性等方面,存在一些问题.脉冲激光沉积技术虽然能很好地控制薄膜的组分,但薄膜表面存在小颗粒问题及大面积均匀薄膜制备,使其目前不能为商业 FRAM 器件的生产商所接受,是需要努力解决的问题. MOCVD 比较适合于铁电薄膜的商业生产,但 MO 源的选择、传输以及公害等仍需要进一步改进.一种新的技术即所谓液体源雾化化学沉积法^[8](LSMCD),可能是值得重视的技术.它是利用预先按组分配制的铁电化合物前驱液体源,经过高频超声作用,形成 $1\mu\text{m}$ 以下的小雾

滴,沉积在衬底上,经热处理形成致密薄膜.其组分容易控制,均匀性和台阶覆盖性好,适用于亚微米器件的沉积.但必须指出,液体源的配制和雾化器的设计是两个关键问题.因此优化制膜技术,以及在大尺寸半导体衬底上生产出能保证器件质量的薄膜,并与现有半导体工艺相容,仍然是相当重要的材料集成战略的任务.

4.3 FRAM 的失效和电极材料问题

FRAM 的失效主要表现为极化疲劳、印刻(imprinting)和漏电流增大^[9].极化疲劳是指多次开关下,使可转向的极化强度逐渐减小,极化强度降低到一定值后,器件就无法工作.疲劳的起因主要与铁电薄膜和电极材料有关.氧化物铁电薄膜在制备过程中往往发生氧空位,尤其是 PZT 薄膜.在多次开关电压作用下,氧空位在电极附近积聚,使电极区附近成为 n 型特征,造成电荷在电极 - 铁电体界面处注入,成为外电场的有害屏障,钉扎了电畴,使可转向的极化逐渐减小.因此,薄膜材料和制备过程以及电极材料的选择对延缓或阻止铁电薄膜的疲劳显然是十分重要的. SBT 比 PZT 有更好的抗疲劳特性,可能是由于因氧空位造成的空间电荷较少.但是,如果改进 PZT 的组分(如掺杂和调节 Zr/Ti 比)和寻找某种电极材料,能够起到一个渗透氧空位的“坑”的作用,使氧空位积聚减小,或能“容忍”氧空位,则 PZT 也可能有好的抗疲劳特性.据说, Ramtron 公司已经研究出能够经受 10^{15} 次读写的 PZT 基 FRAM,可能在薄膜和电极研究方面有重大的突破,但细节不详.

极化印刻是指在某些条件(如在某一高温下长时间储存某一信息)下,极化会处于一种稳定的位置上,相当于产生了一内偏置电场,电滞回线呈现不对称,于是需要比预定值高得多的电压才能使极化转向,致使器件失效.极化印刻是由于缺陷(如 PZT 中的铅空位和氧空位对)的极化(Poling)所引起.缩小极化印刻的最好办法是控制材料的缺陷化学和选择合适的电极材料^[10].

在 FRAM 结构中,铁电薄膜电容器直接集成在半导体电路上,制备过程中的几百度温度,

会使铁电薄膜与电极材料之间发生反应,使薄膜与电极间的界面变得复杂。

对于 FRAM 器件,电极材料应当有足够低的电阻率,与铁电薄膜和底下的半导体有良好的粘附力,不会与铁电体发生反应并在化学上与半导体相容,而且在各种处理条件下,它的形态是稳定的。此外,它还必须对氧或其他物质的扩散有阻挡性以及能利用电极材料来控制薄膜的微结构和结晶定向。由于用于 FRAM 的铁电薄膜大多数是氧化物,须在氧气氛下制备,所以电极材料(尤其是底电极材料)不得限于能经受住较高温度和氧气氛下电性能仍然稳定的少数贵金属,其中铂是较常用的一种。但是在 Pt/PZT/Pt 电容结构中,已经发现耐疲劳性很差,但对于 Pt/SBT/Pt 系统,则几乎不发生疲劳。因此有人认为 SBT 是不发生疲劳的材料。但是在 Pt/SBT/Pt 结构中,Pt 与 Bi 会发生反应,在 Pt 电极和 SBT 之间形成 1nm 厚度的 Pt-Bi 低熔点合金(在 760 发生共熔),结果在电极附近造成缺 Bi,使电极结合力变差和界面电性变坏^[11]。许多金属氧化物电极如 RuO_2 , $LaSrCoO_3$ 以及高温超导薄膜 YBCO 等代替 Pt 电极进行了大量的研究,确实改进了铁电薄膜的抗疲劳性,但器件的漏电增大。最近,采用 Pt-Ir 混合电极,使铁电薄膜性能无论在抗疲劳或极化印刻及减少漏电等方面都有显著提高^[5]。Ir 在反复电开关循环时,形成亚稳定可逆氧化物,因而成为阻止疲劳和失效的缓冲层^[10],而在 Pt-Ir 中,Pt 的作用是使铁电薄膜容易定向生长。

应该指出,以上这些关键技术问题,国际上一些公司及有关大学和研究机构(包括中国科学院上海硅酸盐研究所等)正在不断解决中。对于加速 FRAM 的商业化生产及应用进程是十分重要的。铁电薄膜作为 FRAM 应用的基本特性是电畴和可转向的极化。铁电薄膜的电畴结构比体陶瓷和单晶的电畴结构复杂得多,尤其是电畴转向是在强电场(如 100kV/cm)高速开

关下发生的,它的动力学性质至今了解甚少。当开发高密度 FRAM 时,铁电薄膜的横向尺寸达亚微米量级,它的极化转向动力学、疲劳及保持力特性更是研究甚少。

5 结语

非易失铁电存储器与传统的半导体存储器比较有许多突出的优点,在不久的将来,将在存储器家族中占据重要的地位。近几年来,我国的大学和研究所也投入一定的人力、物力开展铁电薄膜及其应用的研究。国家 863 计划也从“八五”起,选择有研究基础的研究所和大学开展这方面研究,其中中国科学院上海硅酸盐研究所承担铁电存储器及在 IC 卡上应用的研究课题,有望在“九五”结束时获得有我国特色的研究成果。

最后值得一提的是,铁电薄膜及其应用这一新的领域和对微电子技术有重大影响的发展方向,在我国的存储器或 IC 卡制造行业似乎还未开始注意。

参 考 文 献

- [1] Scott J. F., Paz de Araujo C A., McMillan L D. Condensed Matter News, 1992, 1:16
- [2] Evans J T., Womack R. IEEE J. Solid - State Circuits, 1986, 23: 40; Bondurant D., Gnadinger F. IEEE Spectrum, 1989, 24(7): 30
- [3] Philofsky E M. 盐崎忠ら编. 强诱电体薄膜メモリ, 株式会社サイエンスフォーラム, (1995). 29
- [4] Paz de Araujo C A., Cuchlaro J D., McMillan L D *et al.* Nature, 1995, 374:627
- [5] Takasu H. Integrated Ferroelectrics, 1997, 14:1
- [6] 丁爱丽, 罗维根. 无极材料学报, 1996, 11: 573
- [7] Aucillo O, Ramesh R. MRS Bulletin, 1996, 21(6): 21
- [8] Huffman M. Integrated Ferroelectrics, 1995, 10: 39
- [9] Warren W L., Dimos D., Waser R M. MRS Bulletin, 1996, 21(7): 40
- [10] Scott J F., Ross F M. Ferroelectrics, 1997, 201: 43
- [11] Derbyshire K. Solid State Technology, 1998, 41(2): 28