

卒業研究報告

題目

MgO 基板を用いたエピタキシャル PbTiO₃ 薄膜の作製と評価

指導教員

河東田 隆 教授

報告者

熊谷 耕一

平成 12 年 2 月 9 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第 1 章	序論	
1.1	はじめに	1
1.2	本研究の目的	2
1.3	本論文の構成	3
第 2 章	成膜装置と評価法	
2.1	はじめに	4
2.2	プラズマ CVD 法	4
2.3	X 線回折法	8
2.4	顕微ラマン分光法	10
2.5	エネルギー分散型 X 線分析	12
2.6	原子間力顕微鏡	13
2.7	まとめ	14
第 3 章	MgO 上に PbTiO₃ 薄膜の作製と評価	
3.1	はじめに	15
3.2	基板材料	16
3.3	基板の前処理	17
3.4	成長手順	17
3.5	成長条件の最適化	18
	3.5.1 流量比の設定	19
	3.5.2 RF Power の設定	20
	3.5.3 圧力の設定	21
3.6	顕微ラマン分光法による評価	22
3.7	まとめ	22
第 4 章	Pt(100)/MgO(100)用いた場合の PTO 薄膜の作製	
4.1	はじめに	34
4.2	エピタキシャル PTO 薄膜の作製と評価	35
4.3	まとめ	35
第 5 章	本論文の結論	38
	謝辞	39
	参考文献	40

第 1 章 序論

1. 1 本研究の背景

近年になって、酸化物強誘電体の集積メモリーへの応用、研究が盛に行われている。過去にも一度広く研究された分野であるが、1970 年代以降、半導体プロセス技術の急激な進歩とともに、高集積化や電子デバイスの小型化の必要性が高まり活発に研究されるようになった。

ここで、強誘電体^[1]というのは、電場を印加しなくても自発的な電気分極（自発分極）を持ち、電場を変化することにより分極の方向を反転（分極反転）し得る物質である。電場のない状態では全体の電気分極は 0 または小さな値（残留分極）であるが、電場強度を増大することによって分極反転が起こり、履歴現象や飽和状態を示す。また、ある温度以上では自発分極が失われ強誘電相から常誘電相に相転移がおこる。この温度のことをキュリー温度という。

これらの特性をもった強誘電体メモリーに適した材料の条件として次のような項目があげられる。

- ・大きな残留分極を有する。
- ・キュリー温度が十分高い。
- ・結晶化温度（成膜温度）が低い
- ・低電圧分極反転が可能。
- ・耐熱性、耐還元性に優れている。
- ・分極反転による強誘電性の劣化が少ない

などがあげられるが全ての条件を満足することは難しい。

ここで強誘電体の開発について少し述べる。強誘電体メモリー^[2]は高速性、低消費電力、高集積化、書き換えの耐久性に優れた不揮発性メモリーである。これは、従来の EEPROM(Electrically Erasable Programmable Read Only Memory)やフラッシュメモリーに比べ、高速、低電力、書き換え耐性などの点

で優れている。RAM(Random Access Memory)としては、DRAM(Dynamic RAM)と同程度の高速、高集積性を持ち、不揮発性を兼ね備えているため ROM やバッテリーとの併用の必要がなくなる。これにより強誘電体メモリーは大部分の半導体にとって代わりうる可能性を持っている。また、強誘電体はメモリー以外で焦電性を利用した赤外線センサーや圧電性を利用した超音波センサーなど幅広く応用が考えられている。

酸化物強誘電体の作製法としては、物理的には反応性蒸着法、イオンビームスパッタ法、マグネトロンスパッタ法、などがあり、化学的には種々の有機金属化合物を原料とした MOCVD 法やゾルゲル法などが研究されている。これらの作製法は、それぞれ特徴と欠点がある。今実用化に向けて成膜技術の開発・向上が急がれている中、経済性、量産性に優れている MOCVD 法が将来的に有望であると思われる。

1.2 本研究の目的

現在プラズマ MOCVD 法によるチタン酸鉛 (PbTiO_3) のエピタキシャル薄膜の成長が期待されている。つまり、このプラズマ MOCVD 装置での成長が可能になれば、色々な成膜技術があるなかで経済性、量産性などの面から実用的であり、非常に有用であるといえる。また、強誘電体メモリーは単結晶である方が良いと知られているが、実用上、十分な大きさの単結晶が作製しにくいとされている。

上記のような理由からチタン酸鉛を作製する上で良質な膜の成長条件を見つけ、電極材料である白金(100)面上でチタン酸鉛をエピタキシャル成長させることが本研究の目的である。

1.3 本研究の構成

本論文は以下に述べる 5 章によって構成される。

第 1 章では、本研究の背景と目的、内容について述べた。

第 2 章では、本研究で用いた成長装置や評価装置であるプラズマ MOCVD 装置、X 線回折などの原理の説明を述べた。

第 3 章では、チタン酸鉛薄膜の作製と評価を行い、チタン酸鉛を作製する上で最適な条件の結果について述べた。

第 4 章では、下地層として配向面の異なる白金(Pt)電極上にチタン酸鉛薄膜を作製し、その結果と考察について述べた。

第 5 章では、本研究の全体のまとめについて述べた。

第 2 章 成膜装置と評価法

2.1 はじめに

本章では、一般的なプラズマ CVD 装置についてふれ、本研究で用いる成膜装置について述べる。また、MgO 基板の上に成膜した PTO 薄膜を評価する上で効果的であると考えられる評価法の概要について述べる。

2.2 プラズマ CVD(Chemical Vapor Diposition)について

直流、高周波、マイクロ波電力等により、一定の圧力の原料ガス内でプラズマ状態にすると、化学的に活性なイオンやラジカル(励起原子・分子)が生成される。プラズマ CVD 技術^[3]は、原料ガスプラズマ中で生成された活性な粒子により基板表面での化学反応を促進し、薄膜を形成する技術である。図 2-1 にプラズマ CVD における薄膜形成過程を模式的に示す。

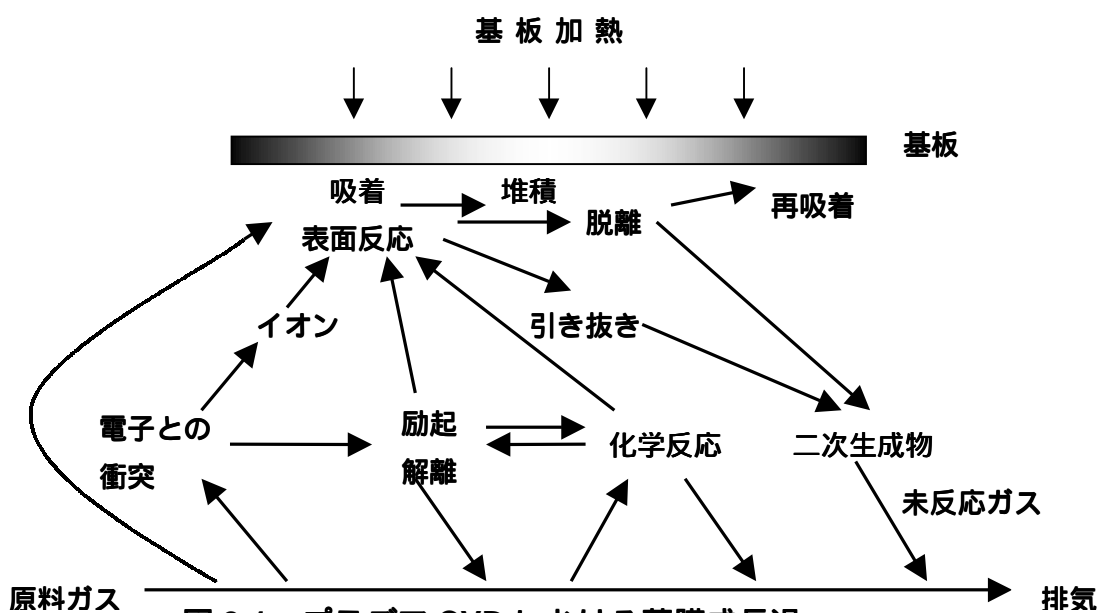


図 2-1 . プラズマ CVD における薄膜成長過程

プラズマ CVD の特徴は、熱 CVD より低温で緻密な薄膜が形成できること。熱分解では不可能か極めて反応が遅い物質でも、適当な堆積速度で薄膜形成が可能で、熱分解温度の異なる原料からの物質を種々の組成比で合成することが可能であること。一方、光 CVD に期待されるような、望ましいラジカルを選択的に生成させることはできない。もう一つの特徴は、イオンと電子の存在である。プラズマ CVD における主要な成膜種はラジカルであるが、イオン、電子の膜表面への衝突は物性に影響を与える。そのため、基板をバイアスして衝突するイオンのエネルギーを制御することも重要な操作因子となる。一般的に CVD 法は次のような優れた特徴を持っている。(1)成膜速度が速い。(2)多成分薄膜の組成制御性に優れている。(3)合成時の残留応力が小さく、成膜中に結晶欠陥を生じにくい。(4)段差被覆性が高い。(5)広い面積に成膜でき、量産性に優れている。

図 2-2 に本研究で用いたプラズマ MOCVD 装置の概略図を示す。

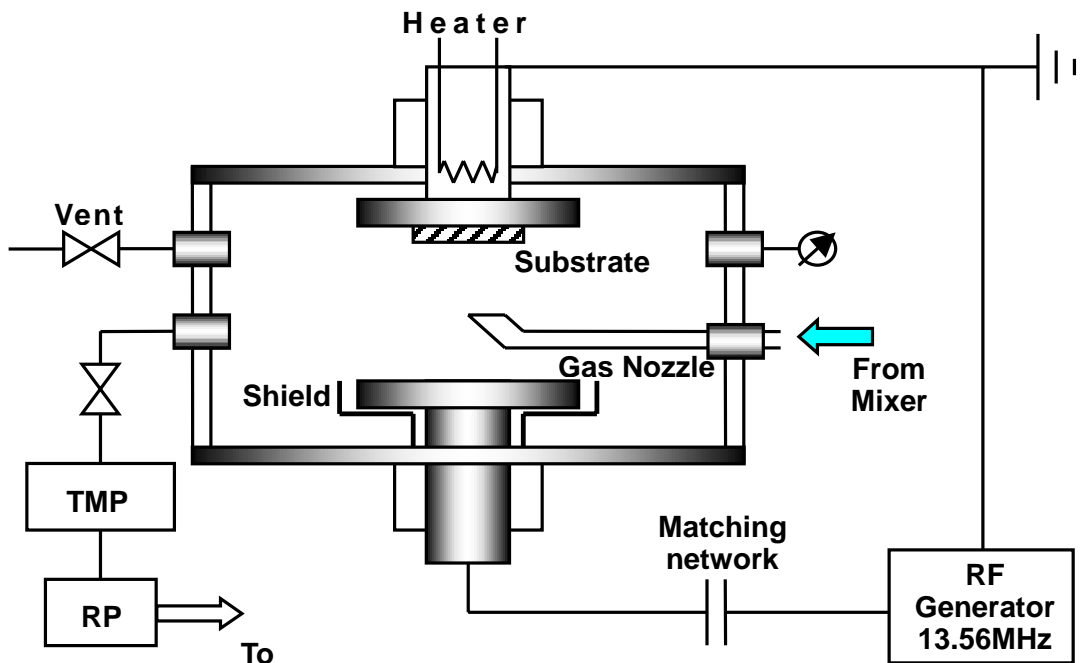


図 2-2 本研究で用いたプラズマ MOCVD 装置

以下に、本研究に用いた CVD 装置のガス供給系と反応系について説明する。

・ ガス供給系

CVD 法には種々の反応ガスとそれを輸送するキャリアガスが用いられる。本研究では反応ガスとしては酸素(O_2)を、キャリアガスとしては窒素(N_2)を使用している。図 2-3 に本研究で用いたガス供給の概略を示す。系反応ガスとキャリアガスの流量はマスフローコントローラ(MFC)により精度良く制御している。原料の適当な蒸気圧を得るために、原料の入った容器の温度は一定に保たれ、温度制御されている。原料ガスの停滞をできるだけ減少させるために切り替えバルブは、基本的に三方弁バルブの組み合わせで構成されており、複数の反応ガス(鉛・チタン・酸素)および窒素キャリアガスを混合器(mixer)で混合し、反応室に供給する方法を用いている。また、ガス供給系と反応室を結ぶステンレスの配管は気化した原料が配管内凝固することを防止するために下流(反応室側)程、温度を高くし温度勾配を設け、温度制御している。

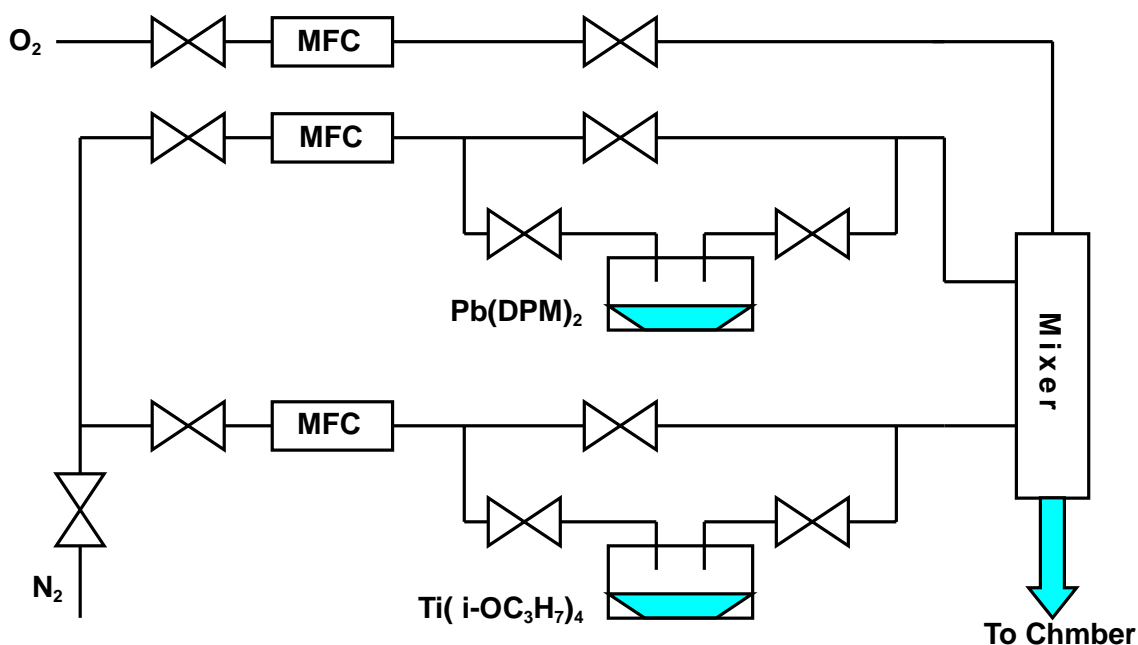


図.2-3 本研究で用いたプラズマ MOCVD 装置のガス供給系

- 反応系

加熱方式としては、基板のみを加熱し 700 まで加熱可能な抵抗加熱方式を採用している。また、反応室はステンレス製であり反応室の内壁は冷却水で冷却するコールドウォール型を用いている。平行平板型の放電装置で、電極間距離は可変であり本研究では 57mm、電極サイズは 2 インチ、電極の一方を接地し、他方に高周波電圧を印加する構造になっている。プラズマは工業用周波数(13.56MHz)の高周波(RF:Radio Frequency)電力によるグロー放電を用いて発生させたグロー放電プラズマである。本研究で用いた反応室の特徴を図 2-4 に示す。熱対流によって起こる原料ガスの不均一さを避けるために、基板回転を行い膜の均一性向上をねらっている。また、本研究では原料供給ノズルを反応室側面から挿入することで、未反応原料ガスを容易に排気することができ、副成物の生成と、原料ガスの基板表面への再吸着を抑制することを可能とした。

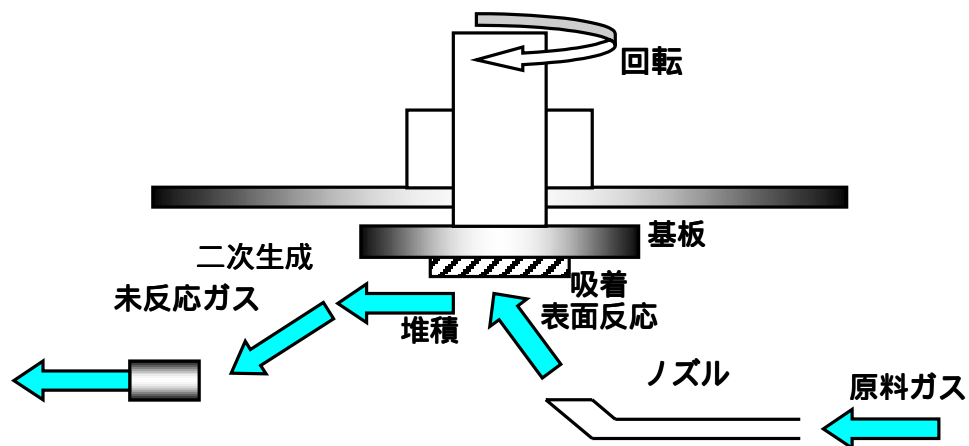


図 2-4 本研究で用いた反応炉の形状

2.3 X線回折（XRD：X-ray diffraction）について

XRD^[4]はX線発生部、ゴニオメータ、X線検出器、計数装置、システムコントローラ、コンピュータシステムで構成されている。図2-5にXRDの概略図を示す。

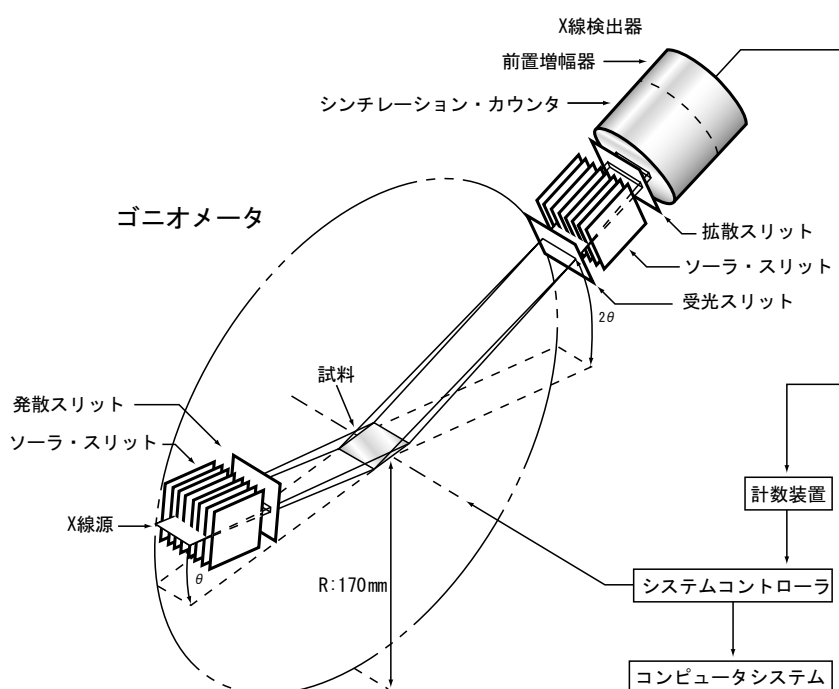


図2-5 XRD装置の概略図

XRD装置のゴニオメータは独立に回転する軸を2つもち、試料面へのX線の入射角と反射角が等しくなるようX線検出器が試料の2倍の速さで回転するようにシステムコントローラで制御されている。X線源から発生したX線はソーラ・スリット、発散スリットを通り、細い平行ビームとなって試料に入射する。試料に入射したX線は回折現象を起こす。回折光(反射光)は受光スリット、ソーラ・スリット、散乱スリットを通りシンチレーション・カウンタで検出される。検出されたX線は計数装置、システムコントローラを経てコンピュータシステムに記録される。X線源からX線は完全な平行光ではなく分散と呼ばれる広がりを持っているため、各スリットを用いて分散を制限、制御し空間分解

能を改善させている。発散スリットは水平方向の分散を制限し、散乱スリットは水平方向の分散を制御している。受光スリットは測定の空間分解能を決めている。ソーラ・スリットは回折面に垂直な方向の分散を制限している。シンチレーション・カウンタは X 線が入射すると蛍光を発する。蛍光を発する物質は NaI 単結晶が使われ、X 線量のエネルギーに比例した光子数を発生させる。発生した光子は電気量に変えられ電圧パルスになる。

回折現象はブラッグの回折条件を満足するかぎられた方向に非常に強い回折光が現れる。回折光の現れた反射角 2θ を標準物質の回折データと照らし合わせることで、試料中に目的の結晶物質が含まれているか容易に確かめることができる。また、回折現象によって結晶構造や結晶方位なども調べることができる。

ここで、ブラッグの回折条件とは、図 2-6 に示したものである。原子が平行に並んでいる原子網面の間隔を d ()、網面に対する入射角と反射角 θ とすると、光路差 $2d \sin \theta$ が波長の正数倍 $n \lambda$ のとき、隣接する原子網面からの散乱波の位相がそろい回折現象を生じることである。つまり、式 $2d \sin \theta = n \lambda$ となるときである。

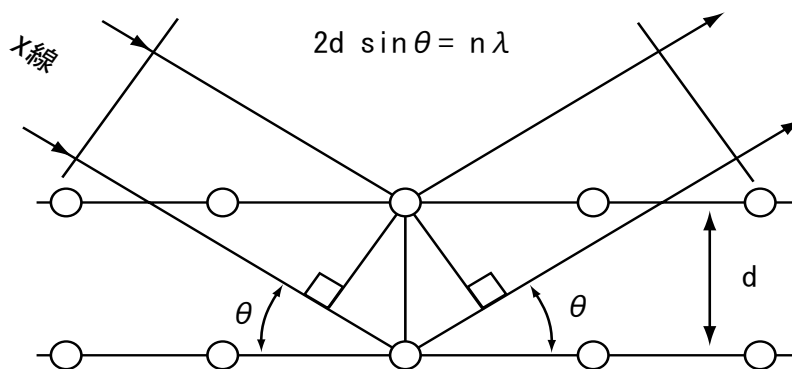


図 2-6 ブラッグの回折条件の図

2.4 顕微ラマン分光法

図 2-7 に本研究で使用した顕微ラマン分光^[5]装置の模式図を示す。光源には、アルゴンイオンレーザの 514.5 nm の輝線を用いた。分光器に導入されたレーザは、はじめにレーザバンドパスフィルタによって、514.5 nm 以外の成分が除去される。そして 2 つの対物レンズによって、平行なビームとなる。そして 2 つのミラーで、ノッチフィルタに到達したビームは反射して、顕微鏡の光学系に導入される。ノッチフィルタはこの角度ではミラーとして働く。顕微鏡内に導入されたレーザは、ミラーにより下方に向きを変え、対物レンズを通して試料に照射される。顕微鏡に取り付けられた CCD カメラによって、レーザの焦点位置を確認したり、試料表面を見て任意の場所を測定することができる。顕微鏡には対物レンズが 3 つあり、10 倍、50 倍、100 倍となっており、これ

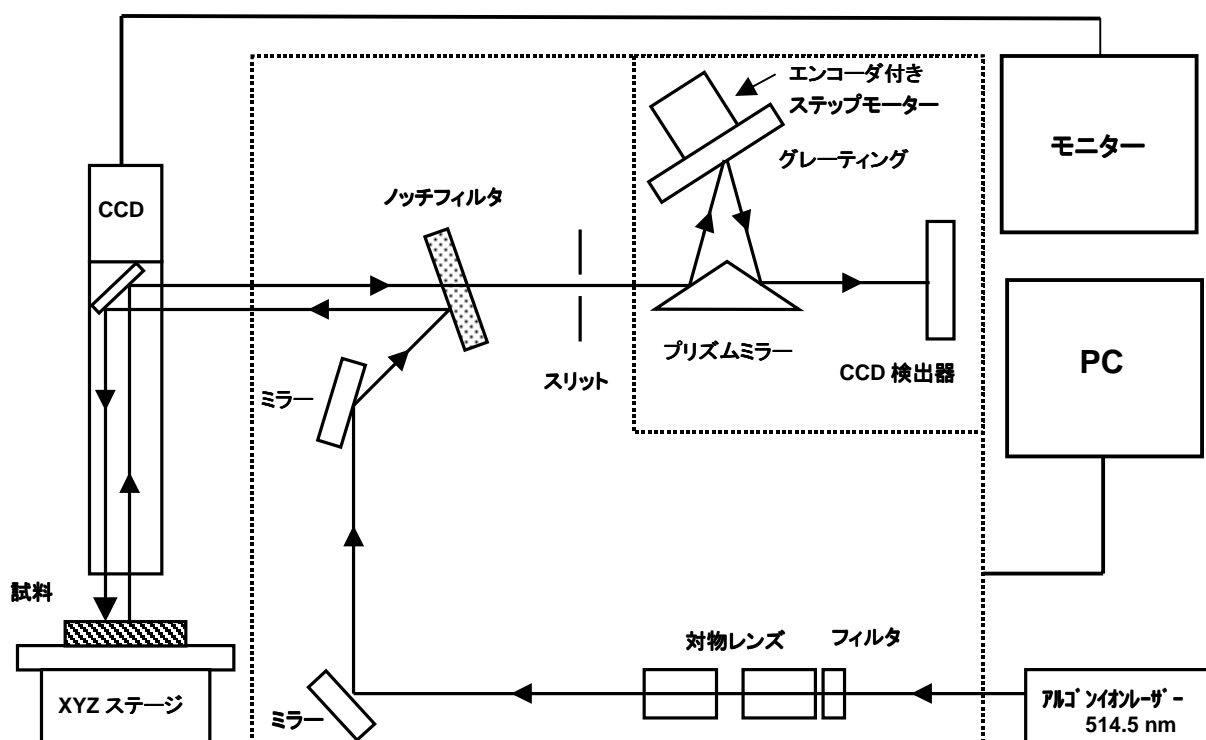


図 2-7 顕微ラマン分光装置の模式図

を変えることにより、ビーム径が変わり、分解能も変わる。対物レンズ 50 倍が標準設定となっており、このときのビーム径は数 μm である。試料で反射したレーザーは、同じ光路で分光器に戻る。ここではじめにノッチフィルタに到達するが、ノッチフィルタとレーザーが、この角度であると反射せず、レーザーは通過する。このとき、レーザーの、波長である 514.5 nm の成分だけが除去される。つまり、レイリー光は、除去され、ラマン散乱光のみ残る。そしてスリットにより光が絞られ、ラマン散乱光のみプリズムミラーに到達する。プリズムミラーに到達したラマン散乱光は、向きを変え、グレーティングにより分光される。グレーティングは 2 つあり、2400 本/mm と 1800 本/mm である。グレーティングの溝数が多いと分解能が上がる(1.3 倍)が、固定モードで測定できる領域が小さく(0.75 倍)なる。またグレーティングの位置を制御するモータにエンコーダ付きステッピングモーターを採用しているため、グレーティングの位置精度は通常のもーターより格段に向上している。グレーティングにより分光されたラマン散乱光は、プリズムミラーで向きを変え、CCD 検出器で光学的信号を検出される。検出器にはマルチチャンネル型ディテクターを採用することにより、最短 1/100 秒で S/N 比の高い測定が可能となっている。検出された信号は、PC によって処理され、ラマンスペクトルとして表示される。

2.5 エネルギー分散(型)X線分析装置 (EDX:Electron Dispersive X-ray analyzer)

試料に電子線が入射したとき、試料からは二次電子、反射電子、透過電子のほかに、特性X線が発生する。この特性X線は、元素により特有のエネルギーを持つ。EDXではこの特性X線を半導体検出器で検出する。そのX線のエネルギーに比例した波高のパルスに変換し、そのパルスによりエネルギー選別することで、構成元素の種類、組成比の分析や、試料表面における特定の元素の分布状態を観察することができる。図2-8にこの装置の構成を示す。

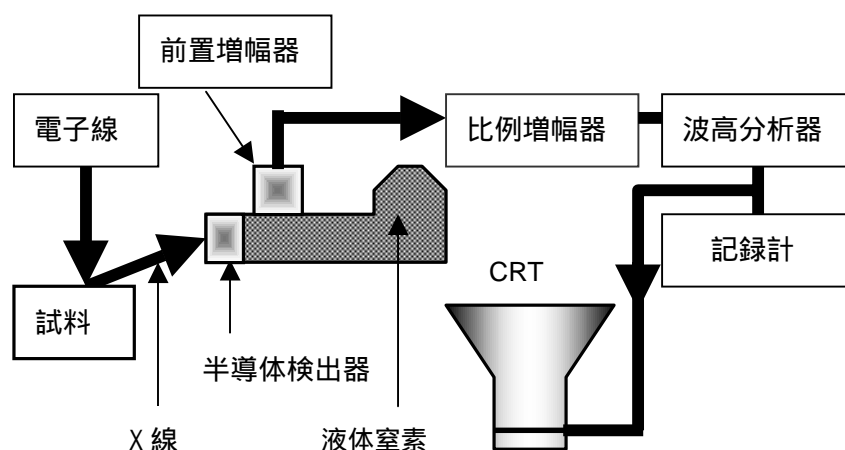


図 2-8 : エネルギー分散型 EDX

EDXの利点は、電子線マイクロプローブX線分析計 (Electron Probe X-ray Microanalyzer:EPMA) などとは異なり、取り扱いに優れている。試料交換時には試料室全体が開放されるため、試料の大きさ・形状・個数も任意にとれ、出し入れや操作も単純である。試料室内に窒素を導入することによってEDX検出器先端部分の保護、試料と試料室内の汚染を防ぐ、電子銃部分まで開放され

るため、フィラメントの酸化を防止する、といった利点がある。また EPMA と比べると精度が劣る反面、次のような点で優れている。

- (1) 標準試料に頼らず分析が可能である。
- (2) 検出器は分光光学系ではなく、半導体のエネルギー分解能を利用するため、測定時間が分析元素数に依存せず短時間で行える。
- (3) 同様の理由で測定後、分析元素の変更が可能である。
- (4) 面分析（マッピング）も範囲・元素数に依存せず短時間で行える。

2.6 原子間力顕微鏡 (AFM:Atomic Force Microscope)

AFM^[6]は図 2-9 のようにカンチレバーの先についた探針と試料との間にかかる原子間力を利用して、原子間力が一定になるように探針を制御して試料表面の凹凸を測定して、それを画像化する顕微鏡である。

AFM は非常に鋭利な先端をもつ金属探針をある一定の距離で試料に近づけることにより、探針と試料の間に引力や斥力が働く。ある一定の距離を近づけると試料と探針の間に引力が働き、更に近づけると反発する力が働く。ここで図 2-10 に AFM の構成図を示す。カンチレバーの先端にレーザー光をあて、その反射光の位置をディテクターで感知することによってカンチレバーの変位を検出する。検出されるカンチレバーの変位は探針と試料の表面に作用する力を示

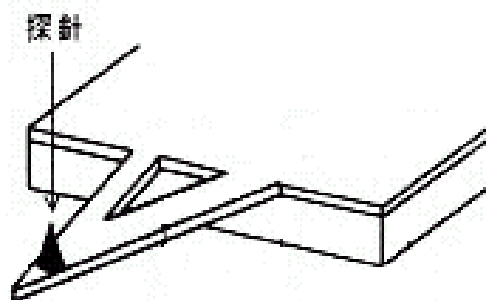


図 2-9 カンチレバーの先に付いた探針

しており、その力を一定に保つように Z 軸を上下させ、高さ方向の情報を得ることができる。また、同時に XY 軸方向にもスキャンすることによって 3 次元の表面形状を得ることができる。

今回の装置では原子レベルでの観察ができ、XY 軸は $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、Z 軸は $10\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ までの測定ができる。

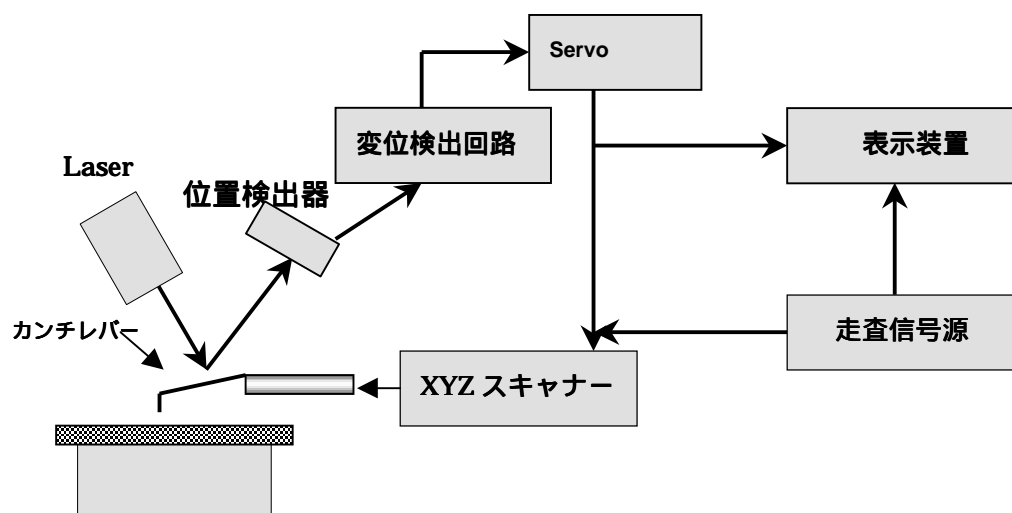


図 2-10 AFM の構成

2.7 まとめ

成膜法には、他にスパッタリング法やゾルゲル法などがある。化学反応を利用した MOCVD 装置はエピタキシャル成長に用いられ、成膜速度が速いなど多くの利点を持った装置で、また、評価装置は、PTO 薄膜の作製する上で最適であると考えられる装置についての概要を述べてきた。

第3章 PTO 薄膜の作製と評価

3.1 はじめに

チタン酸鉛 (PbTiO_3 : PTO) は、図 3-1 に示すペロブスカイト型の結晶構造をした強誘電体である。ここで表 3-1 に PTO の基本的な性質を示しておく。PTO の結晶構造は、常温の場合正方晶、温度上昇とともに結晶構造が膨張、収縮し立方晶となる。またこの結晶構造が変化 (相転移)^[8]する温度のことをキュリー温度という。つまり、PTO ではキュリー温度が 490 にあり、キュリー点以下では強誘電体の正方晶であるが、それ以上の高温時には立方晶となり常誘電体となる。ペロブスカイト型強誘電体の PTO は、チタンが体心の位置から c 軸方向に少しずれており、鉛とチタンは酸素に対して相対的に変位している。 Pb^{2+} の格子を基準にするとき ($a=0.3891 \text{ nm}$ 、 $c=0.4141 \text{ nm}$)、 Ti^{4+} は $+0.0170 \text{ nm}$ 、 O^{2-} は $+0.0465 \text{ nm}$ ずれる。このことで、正負の電荷の重心はずれ自発誘電分極が発生する。ペロブスカイト型強誘電体の PTO は格子異方性 (c 軸/ a 軸比: テトラゴナリティ) が 1.064 と最も大きく、大きな歪みを持っている。また、単結晶の室温における自発分極は、 $75 \mu\text{C}/\text{cm}_2$ と他の強誘電体と比べ著しく大きい。PTO は長軸である c 軸方向に自発分極、焦電性、圧電性があり、様々な

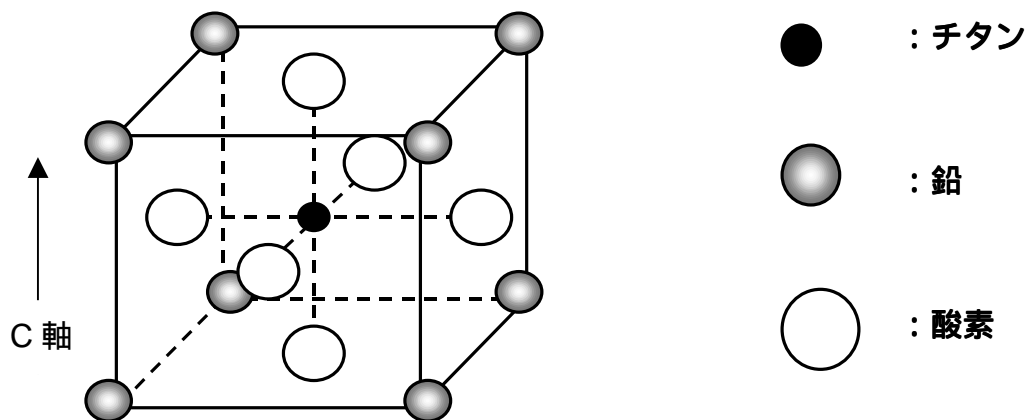


図 3-1 : チタン酸鉛のペロブスカイト結晶構造

用途で利用が考えられるため、応用、研究が行われている。しかし、実用上十分な大きさの単結晶が作製されにくい。そこで本章では、良質な単結晶 PTO 薄膜の作製の最適条件の設定とその評価について述べる。

表 3-1 : PTO の基本的性質

結晶構造	正方晶 P4mm (立方晶 Pm3m 490 以上)
格子定数	a=0.3904nm c=0.4150
融点	1281
キュリー温度	490
密度	7.9g/cm ₃
比熱	3.2J/Kcm ₃
熱伝導度	0.032J/Kcms
比誘電率	$\epsilon_{11}/\epsilon_0=215$ $\epsilon_{33}/\epsilon_0=100$

3.2 基板材料

PTO 薄膜のエピタキシャル成長^[7]は、下地層に強く影響することが知られている。次に好ましい基板の条件をあげた。

- (1) 下地層が薄膜材料の格子定数、熱膨張係数、に近いこと。
- (2) 薄膜材料と結晶構造が類似していること。
- (3) 密着性に優れていること。
- (4) 薄膜との反応、拡散が少ないこと。

基板材料としては、シリコン (Si)、サファイヤ (Al₂O₃)、酸化マグネシウム (MgO) などがある。今回、エピタキシャル成長させるのには十分には適していないが PTO 薄膜との密着性に優れており、デバイスなどの研究に広く使われているので MgO 基板を用いることにした。ここで MgO の基本的な性質を表 3-2 示しておく。

表 3-2 : MgO の基本的性質

結晶構造	立方晶 Pm3m
格子定数	a=0.4209nm
融点	2800
密度	3.65 g/cm ₃
比熱	2.09 J/Kcm ₃
熱伝導度	0.024J/Kcms
比誘電率	=8 ~ 9

3.3 基板の前処理

前処理として、基板表面の付着物を除去するために有機溶剤洗浄によって以下のような手順で行った。

アセトンによる超音波洗浄	3分
メタノールによる超音波洗浄	3分
窒素ブローにより基板乾燥	

アセトンにより基板表面の脱脂および塵の除去を行い、次にメタノールによりアセトンを除去、最後に、基板を窒素ブローにより有機溶剤を除去、乾燥させる。

3.4 成長手順

前処理した基板をプラズマ MOCVD の反応炉内にセットし、油回転（ロータリー）ポンプにより炉内をできるだけ真空になるようにする。はじめに、基板

温度と原料気化温度をセットし温度が安定するまで待機する（約 60 分）。酸素（ O_2 ）とキャリアガス（ N_2 ）を流し、炉内が 10Pa になるまで真空バルブを閉めていき調節する。基板ホルダーを回転させ、RF Power を設定値まで上げプラズマを発生させる。また、反射が出ないようにチューナにより成膜が終わるまで調節し続ける。成膜を終えたら、RF Power を 0 (W) に、酸素とキャリアガスを止め、基板ホルダーを止め、設定温度を下げる。基板が十分冷却されるのを待ってから取り出す。

3.5 成長条件の最適化

本節では、2 章で解説したプラズマ MOCVD を用いて本研究の目的でもある良質な PTO 薄膜の作製条件の最適化を行った。

鉛とチタンの出発原料として鉛ジピバロイルメタン（ $Pb(DPM)_2$ 、 $DPM=C_{11}H_{19}O_2$ ）とチタニウムテトライソプロキシド（ $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$ ）を用いた。いくつかの原料がある中これらを用いたのは、比較的蒸気圧が低く、毒性が少なく取り扱いが容易である、という理由である。

はじめに、基板温度を 560 、鉛原料の気化温度を 130 、チタン原料の気化温度を 50 、酸素の流量を 50SCCM と固定した。また、ミキサーから炉内に供給される原料の総流量を 110SCCM と固定し、それに満たない場合は窒素ガス（ N_2 ）を流し総流量を一定にするように調整している。ここで、流量比、RF Power、成長圧力の順序で最適条件の設定を行った。

3.5.1 流量の設定

原料である鉛とチタンのキャリアガス流量 (N_2) を変化させて成膜し、EDX、XRD の評価装置により PTO の化学量論組成や結晶構造を調べ、流量を決めることにした。この時の成長条件を表 3-3 に示した。

表 3-3 流量比を変化させたときの成長条件

基板温度	560						
成長時間	60min						
原料気化温度	Pb	130		Ti	50		
成長圧力	10 Pa						
RF Power	170W						
キャリアガス流量 (N_2)	Pb	40	40	50	48	45	SCCM
	Ti	8	5	5	4	3	SCCM

図 3-1 に鉛とチタンの流量比を変化させた場合の、組成比 ($Pb/(Pb+Ti)$) とテトラゴナリティ (c 軸/ a 軸) の関係を示す。図 3-1 から Pb/Ti 流量比が大きくなるにしたがい組成比が増加し、その後流量比が 10 を境に減少している。最初、薄膜には鉛が多く取り込まれているが、流量比が 10 を境に鉛が取り込まれなくなりチタンリッチな膜となっている。 Pb/Ti 流量比が 10 のときのテトラゴナリティ (1.045) は、PTO バルクの値より小さいことがわかった。

図 3-2 に鉛とチタンの流量比を変化させた場合の XRD パターンを示す。 Pb/Ti 流量比が 5 と 8 の場合、(001)(101) 面に配向した多結晶となっている。流量比が 10 の場合、化学量論組成の PTO 薄膜となっており (001) 面に強く配向した膜となっている。流量比が 12 と 15 の場合、(001) 面に配向していたが、流量比が 10 と比べ半値幅が大きく、他の配向面が現れている。

よって、鉛とチタンの流量比は、10 : 1 つまり 50SCCM と 5SCCM のときが最適であることがわかった。

3.5.2 RF Power の設定

RF Power を変化させて成膜し、EDX、XRD の評価装置により PTO の化学量論的組成や結晶構造を調べ、RF Power の最適化を行うことにした。この時の成長条件を表 3-4 に示した。

表 3-4 RF Power を変化させたときの成長条件

基板温度	560						
成長時間	60min						
原料気化温度	Pb	130		Ti	50		
成長圧力	10 Pa						
キャリアガス流量 (N ₂)	Pb	50SCCM		Ti	5SCCM		
RF Power	225	200	185	180	175	170	165 150 (W)

図 3-3 に RF Power を変化させた場合の、組成比 (Pb/(Pb+Ti)) とテトラゴナリティの関係を示す。図 3-3 から RF Power が 165W 以下の場合、膜に多くの鉛が含まれ鉛リッチな組成になっており、PTO のペロブスカイト型相 (PbTiO₃) とパイロクロア相 (Pb₂Ti₂O₆) の混合相ができていた。RF Power、RF Power が 170W の場合、PTO 薄膜である化学量論組成となっていた。RF Power が 200W 以上の場合、膜に鉛が取り込まれなくなりチタンリッチな膜となっていた。

図 3-4 に RF Power を変化させた場合の、XRD パターンを示す。RF Power が 150W の場合、(001)(101)(111)面に配向した多結晶となっており、165~175 の場合、(001)面に強く配向した膜となっていた。170W では、(001)面にのみ強く配向し、半値幅は最も狭くなっていた。200W 以上の場合、(001)のピークが弱くなっていた。

よって、RF Power は 170W のときが最適であることがわかった。

3.5.3 成長圧力の設定

最後に圧力を変化させて成膜し、EDX、XRD の評価装置により PTO の化学量論組成や結晶構造を調べ、圧力の最適化を行うことにした。この時の成長条件を表 3-5 に示した。

表 3-5 圧力を変化させたときの成長条件

基板温度	560
成長時間	60min
原料気化温度	Pb 130 Ti 50
キャリアガス流量 (N ₂)	Pb 50SCCM Ti 5SCCM
RF Power	170W
成長圧力	<u>10 20 30 (Pa)</u>

図 3-5 に成長圧力を変化させた場合の、組成比とテトラゴナリティの関係を示す。成長圧力 10Pa の場合、化学量論組成の PTO 薄膜となっていた。成長圧力 20Pa の場合、鉛リッチな薄膜となっていた。成長圧力 30Pa の場合、チタンリッチな薄膜となっていた。

図 3-6 に成長圧力を変化させた場合の、XRD パターンを示す。成長圧力 10Pa の場合、(001) 面にのみ強く配向した薄膜となっていた。成長圧力 20Pa 以上の場合、(001)(100) 面に配向した多結晶な薄膜となっていた。

よって、成長圧力は 10Pa のときが最適であることがわかった。

3.6 顕微ラマン分光法による評価

ここでは、第 2 章で解説述べた顕微ラマン分光法を用いて評価した結果を示す。図 3-7、3-8、3-9 に流量比、RF Power、成長圧力を変化させたときのラマンスペクトルを示す。流量比 10 : 1、RF Power170W、成長圧力 10Pa のときのラマンスペクトルは、以下のようになった。PTO のピーク値は 215cm^{-1} 、 283cm^{-1} 、 717cm^{-1} でありそれぞれ半値幅が、67.70、108.3、133.9 となっていた。これからは、他の成長条件で作製した PTO のラマンスペクトルの半値幅より狭く結晶性が良いことがわかった。また、PTO でないスペクトルからは、非晶質（アモルファス）である鉛やチタンの酸化物が形成されていることがわかった。

3.7 まとめ

前節で述べた実験結果から、本研究で用いたプラズマ MOCVD による PTO 薄膜の作製に最も適した成長条件を知ることができた。表 3-6 に PTO 薄膜の最適成長条件を示す。

表 3-6 PTO 薄膜の最適成長条件

基板温度	560
成長時間	60min
原料気化温度	Pb 130 Ti 50
成長圧力	10Pa
RF Power	170W
キャリアガス流量 (N ₂)	Pb 50 SCCM Ti 5 SCCM
酸素流量 (O ₂)	O ₂ 50SCCM

この成長条件で作製した PTO 薄膜は、(001)面に強く配向した単結晶であった。図 3-10 に、この成長条件で作製した PTO 薄膜の AFM 像を示す。薄膜の表面は滑らかに見えたが、AFM 像からは一辺が約 500nm の粒のようなもの（グレイン）が観測された。これは、成長初期にグレインが a、c 軸、方向に広がり、その広がり（成長速度）が異なるからである。つまり、基板に対して垂直な c 軸方向には成長速度が速く、基板に対して平行な a 軸では、成長速度が遅いからであると考えられる。

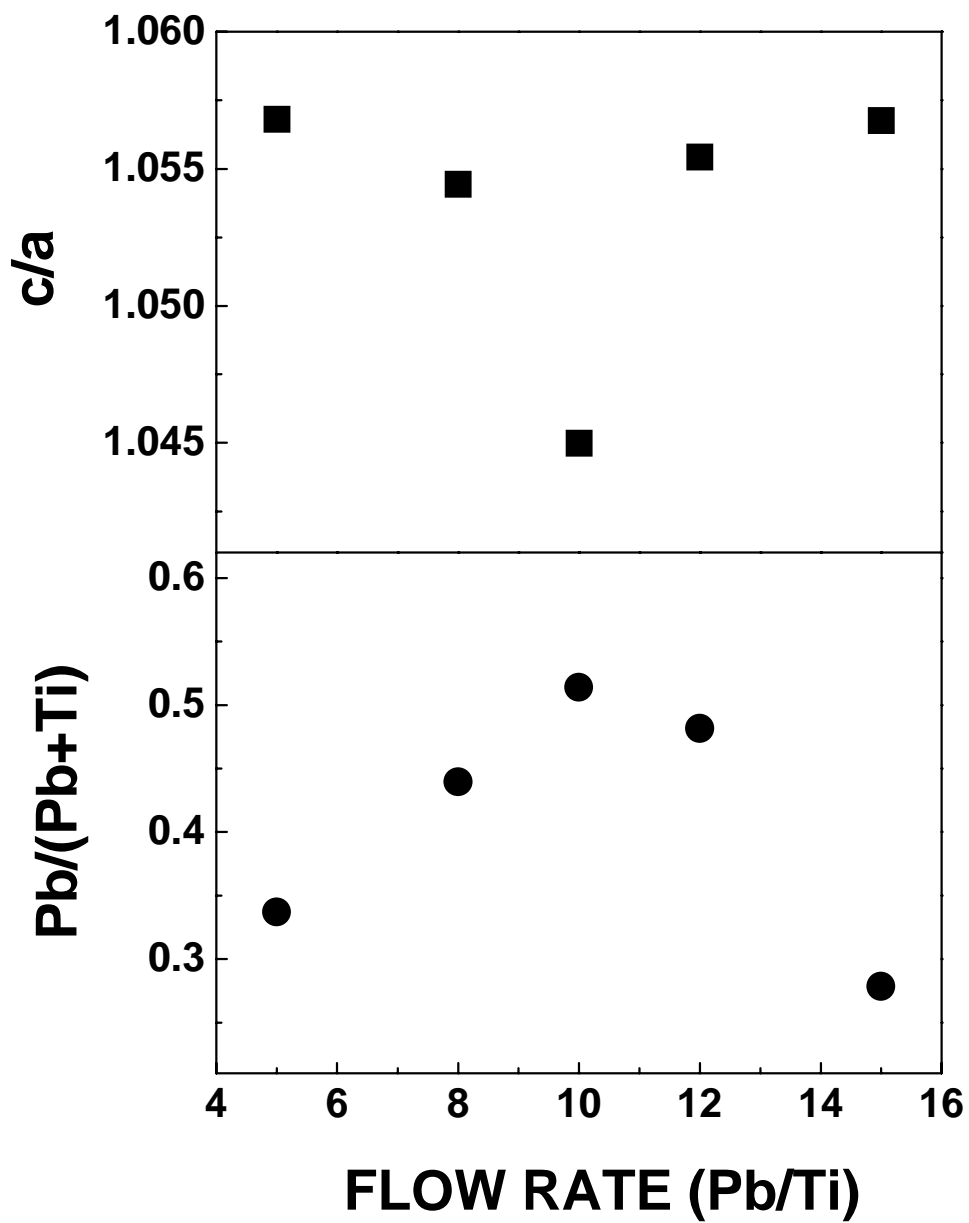


図 3-1 流量比(Pb/Ti)の変化による組成比と
テトラゴナリティ(c/a)の関係

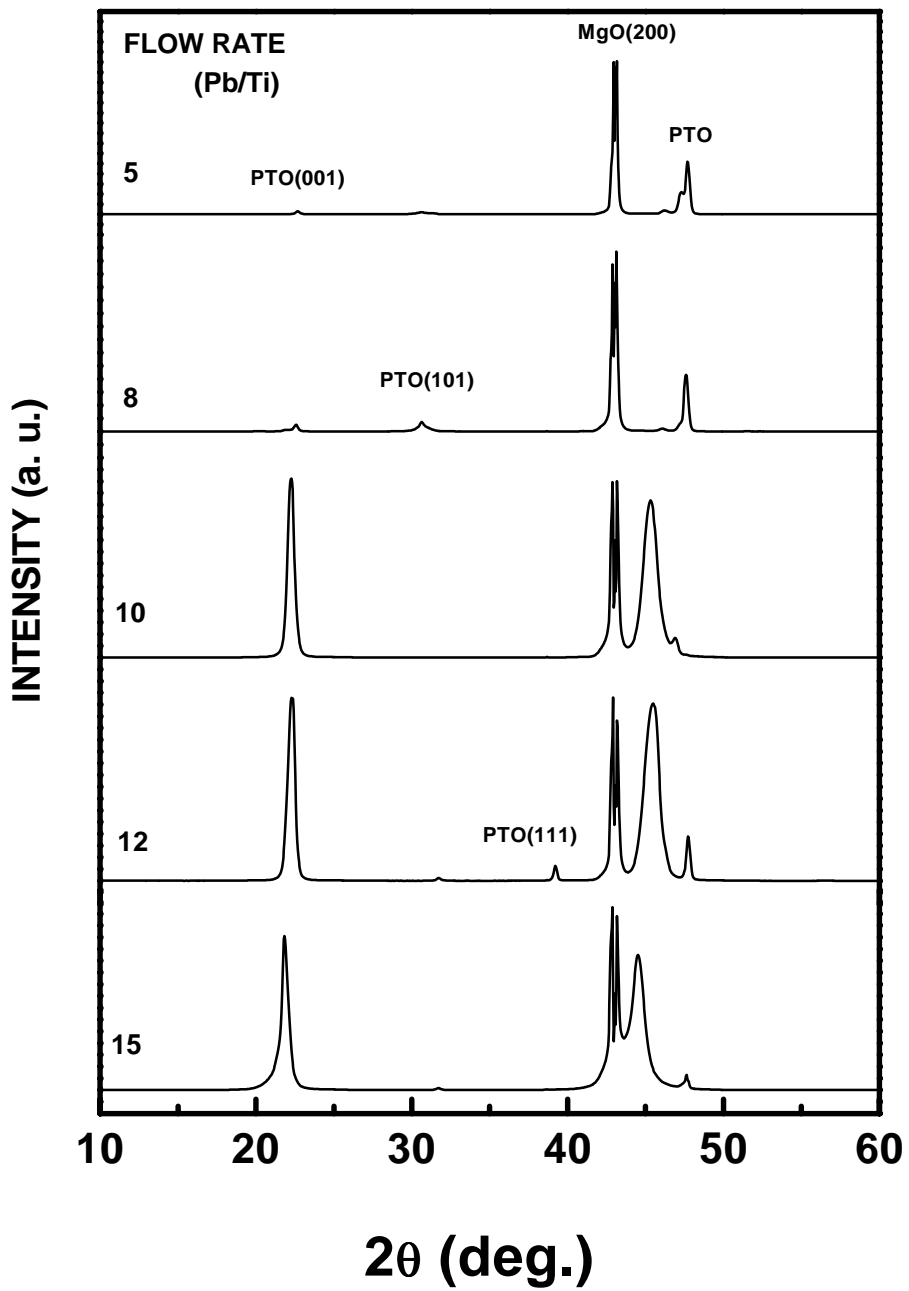


図 3-2 流量比(Pb/Ti)の変化による PTO 薄膜の XRD パターン

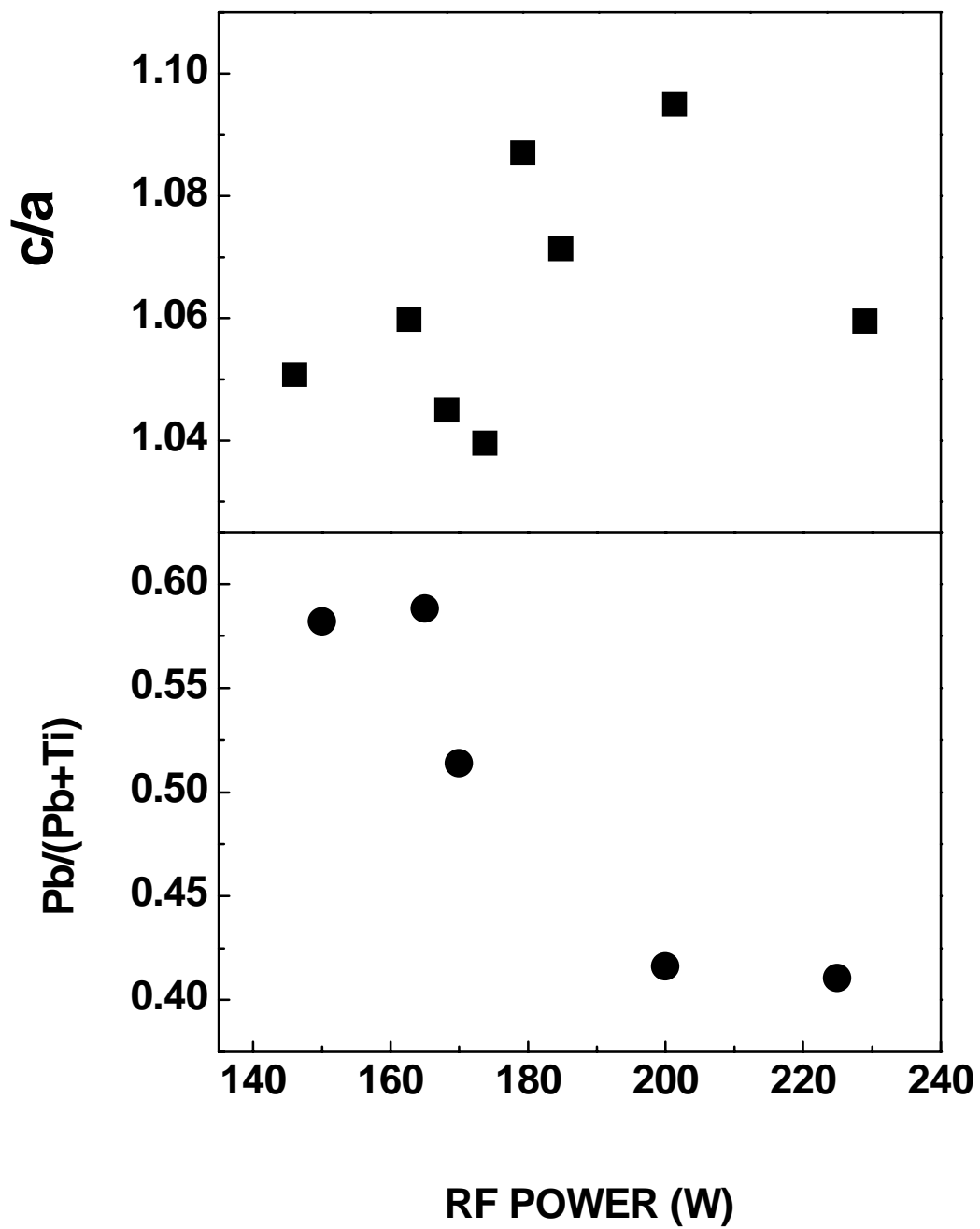


図 3-3 RF Power の変化による組成比と
テトラゴナリティ(c/a)の関係

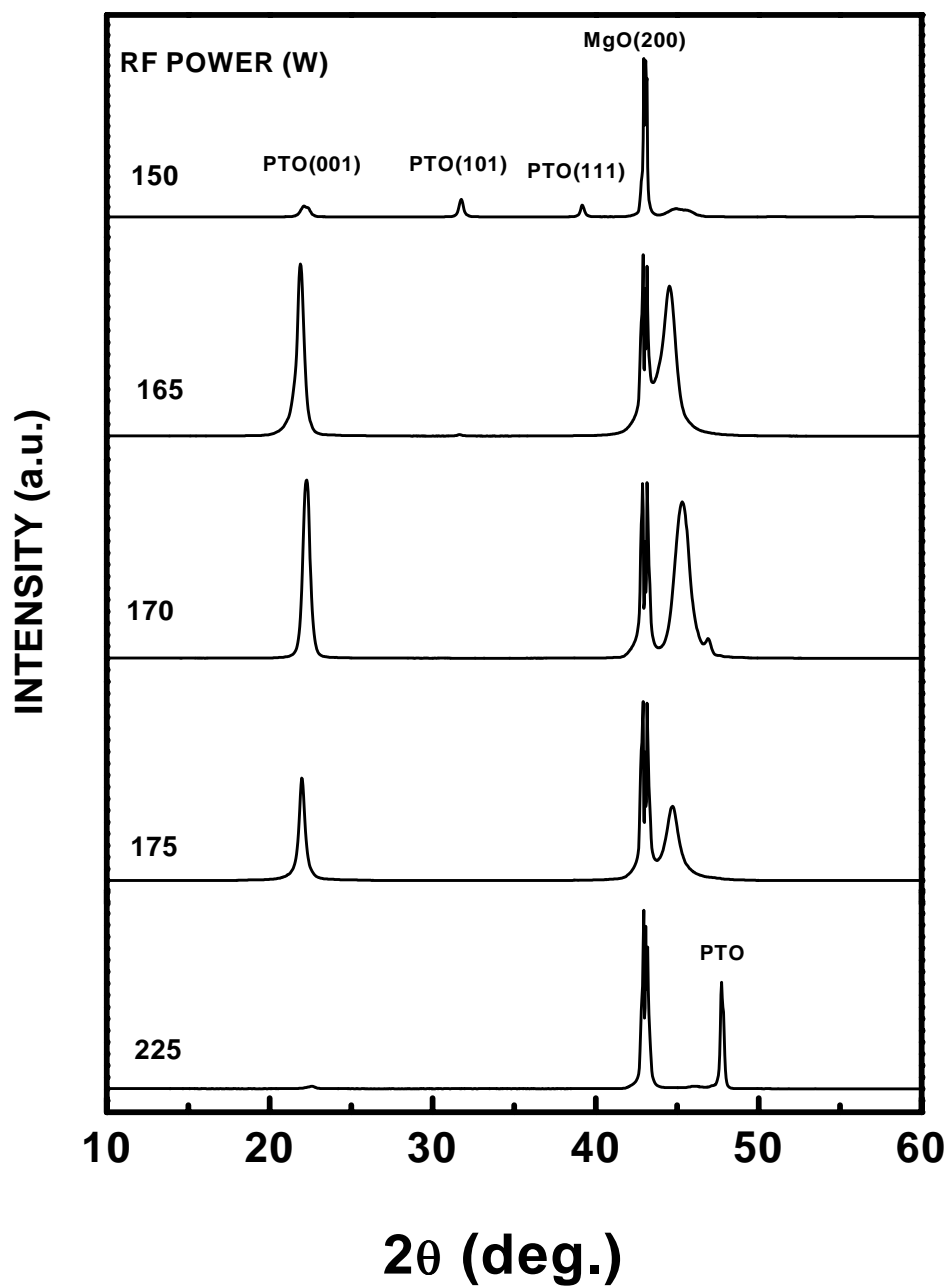


図 3-4 RF Power の変化による PTO 薄膜の XRD パターン

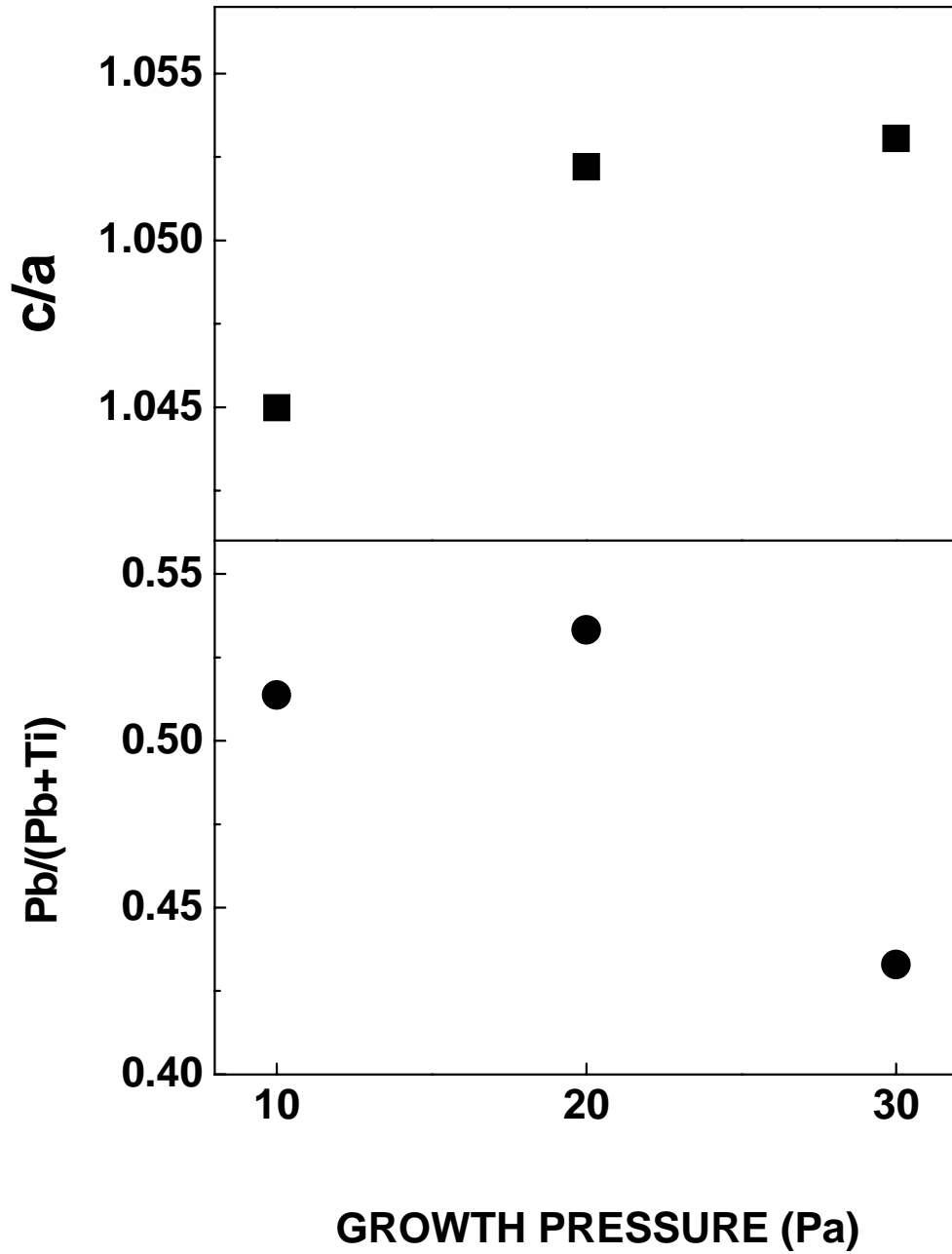


図 3-5 成長圧力の変化による組成比と
テトラゴナリティ(c/a)の関係

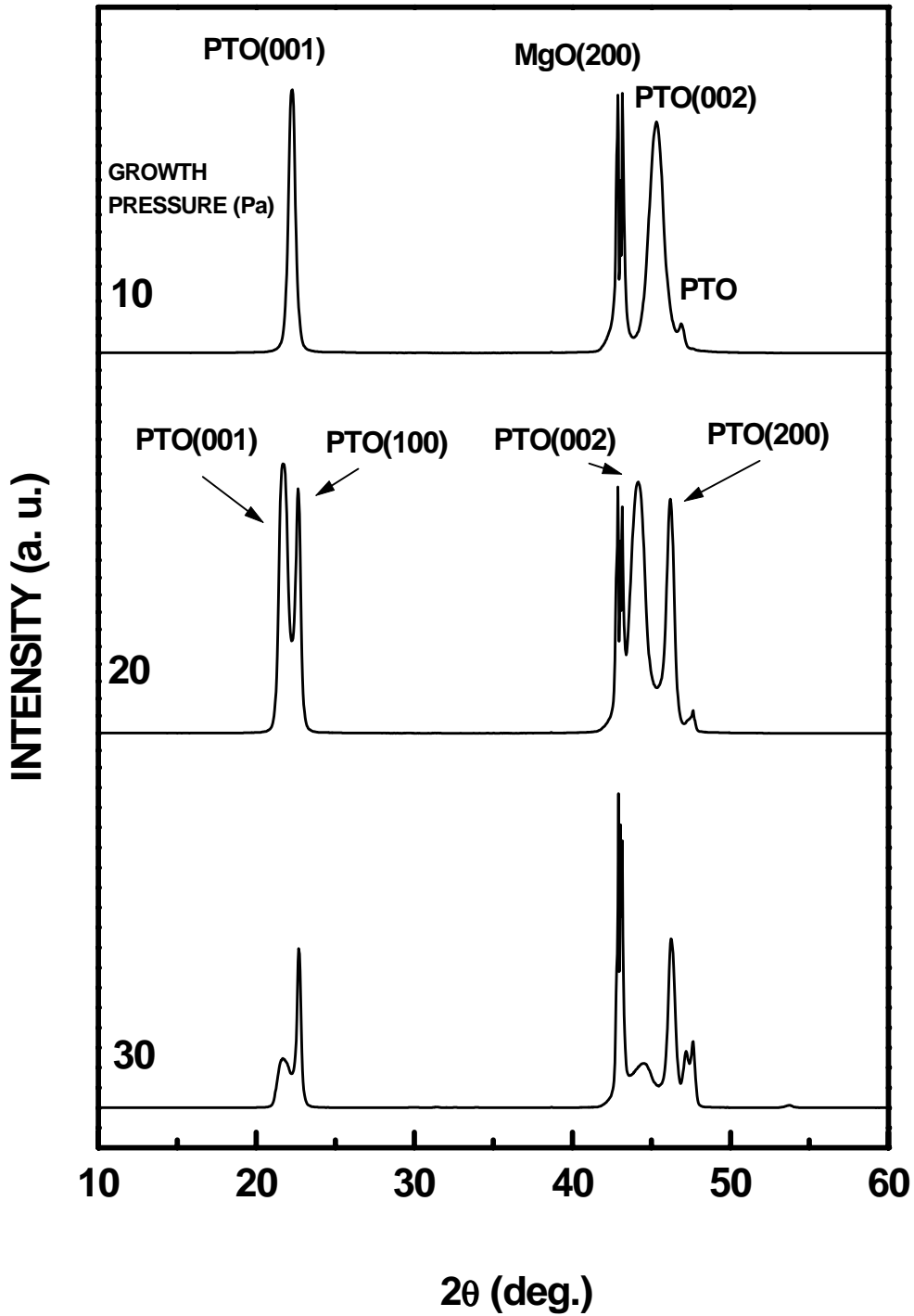


図 3-6 成長圧力の変化による
PTO 薄膜の XRD パターン

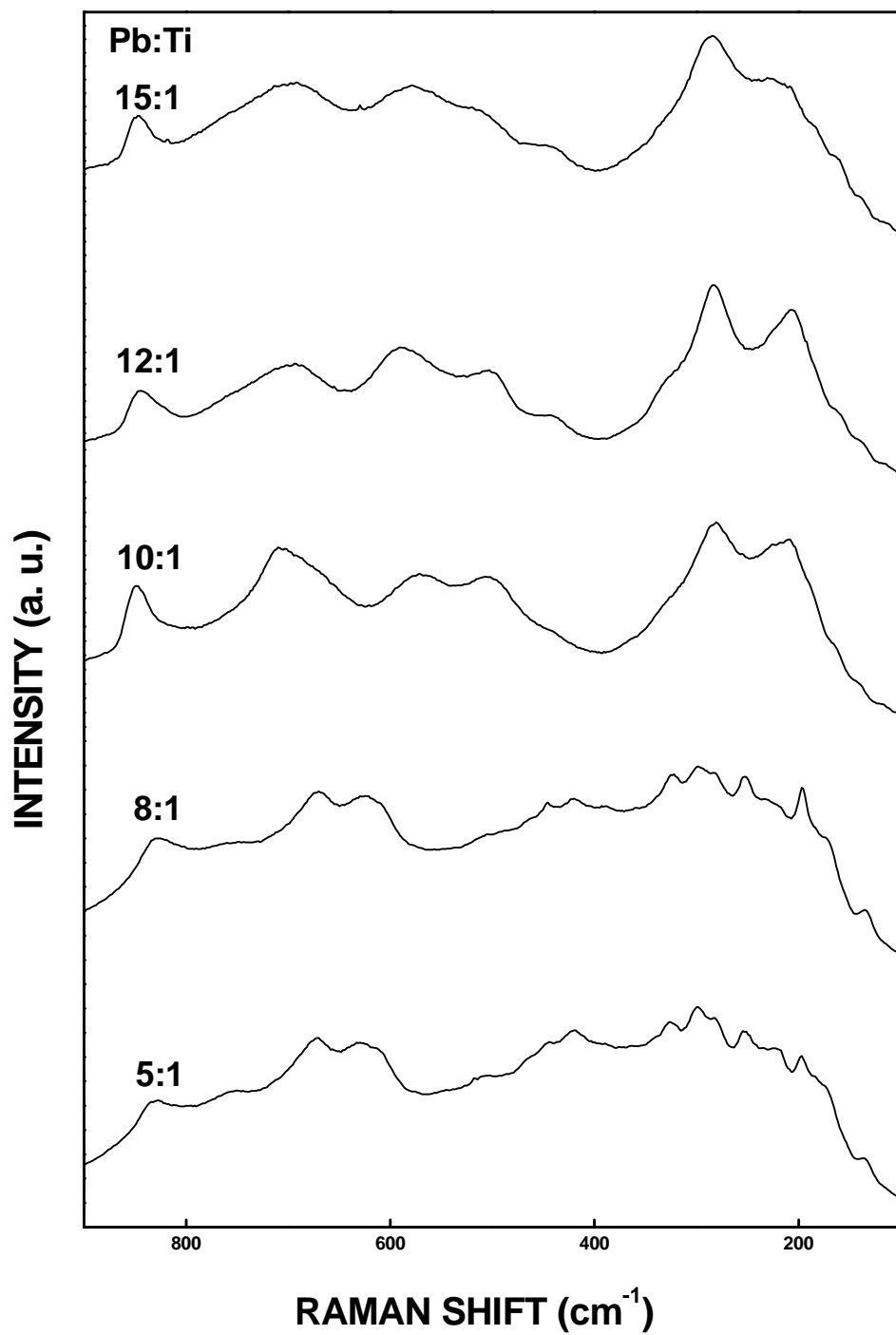


図 3-7 流量比(Pb/Ti)の変化によるラマンスペクトル

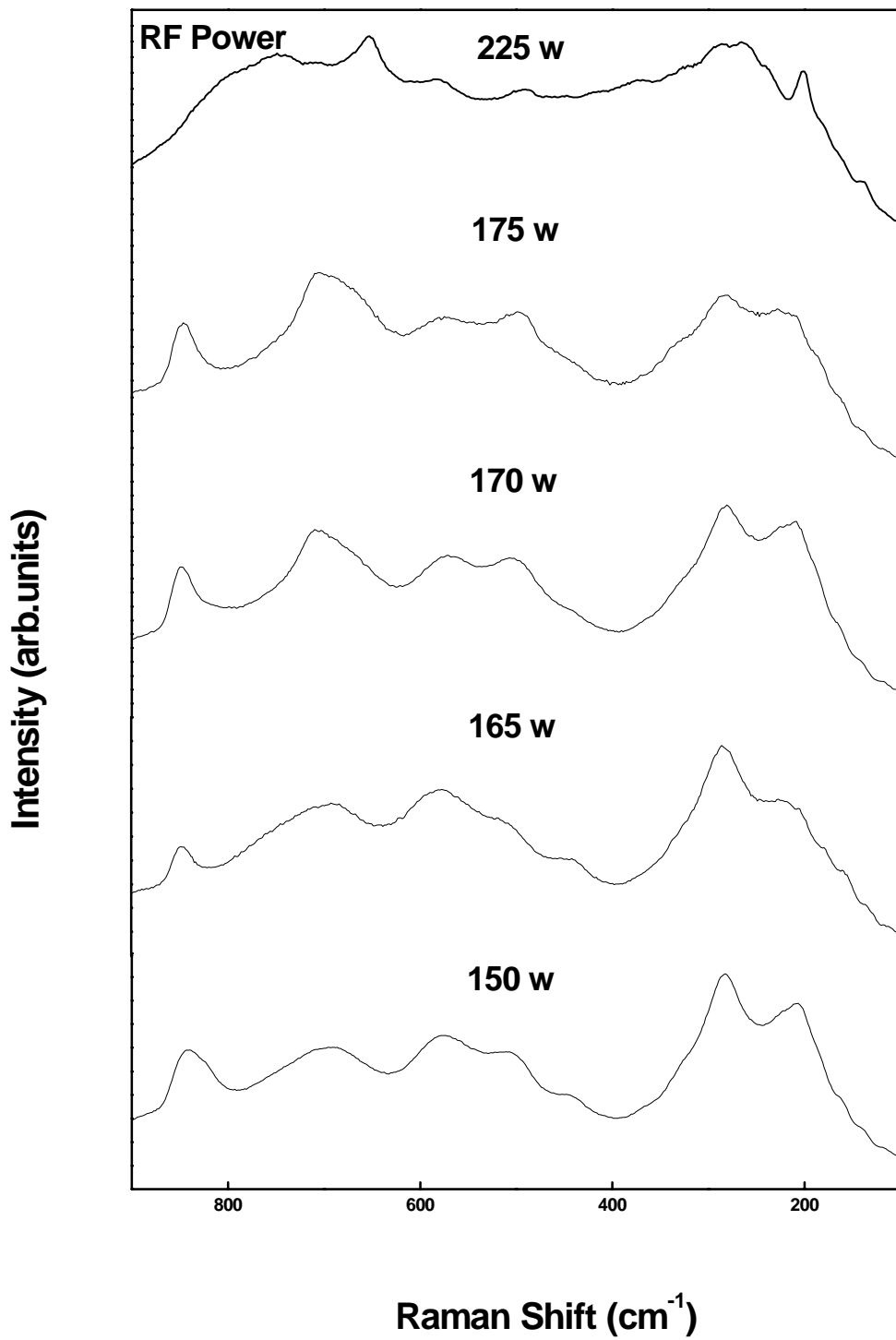


図 3-8 RF Power の変化によるラマンスペクトル

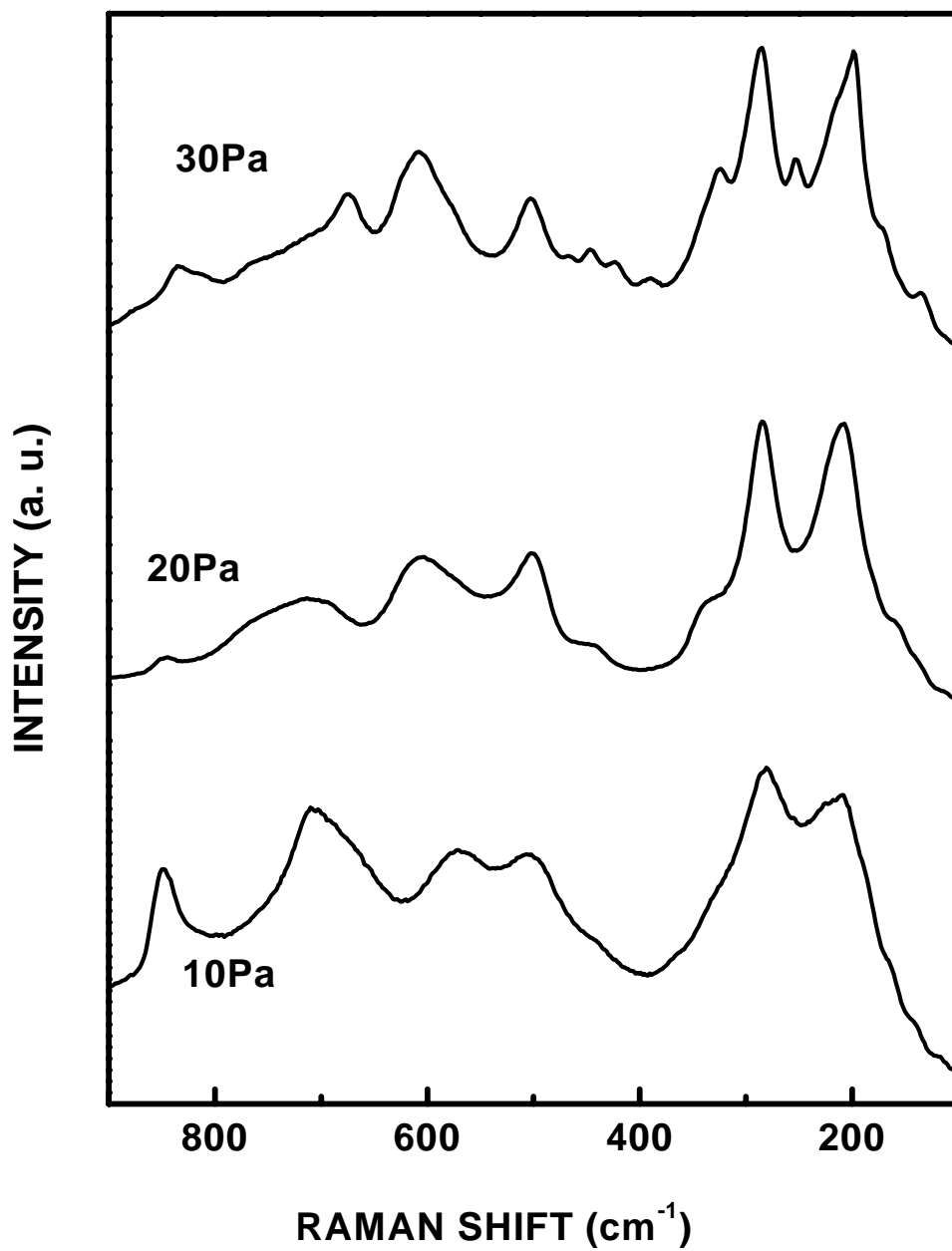
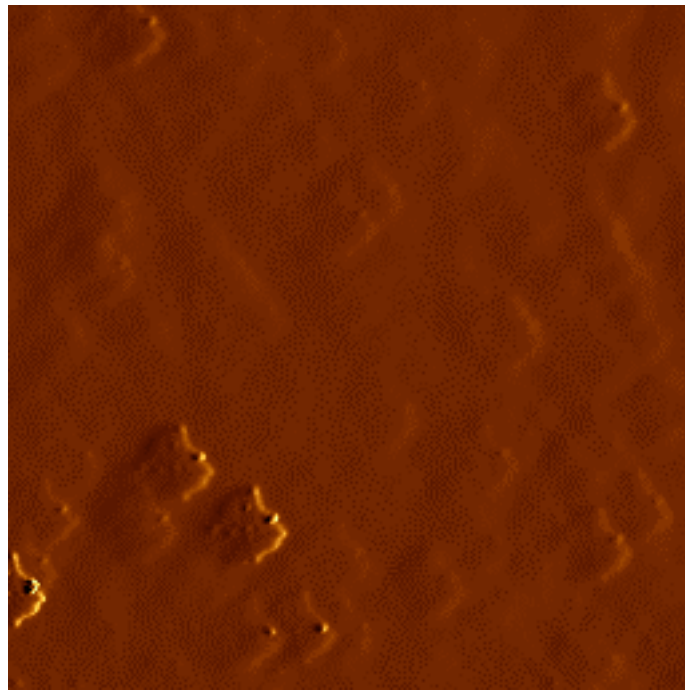


図 3-9 成長圧力の変化によるラマンスペクトル



1 μm

図 3-10 PTO/MgO(100)の AFM 像

第4章 Pt(100)/MgO を用いた場合の PTO 薄膜の作製

4.1 はじめに

これまでの実験は、MgO 基板の上に PTO 薄膜を作製するために条件の最適化を行ってきた。本章では、PTO 薄膜をエピタキシャル成長^[9]させるために電極材料となる Pt(100)を用いた結果を述べる。また、電極を用いることで、デバイスとしても応用がいかせるためである。エピタキシャル成長するための条件として、薄膜材料と下地層との格子定数のミスマッチが小さいことや、基板や薄膜との密着性が良いなどがあげられる。これらの理由から Pt (100) 面を用いて PTO 薄膜のエピタキシャル成長を行うことにした。Pt の膜厚は、80nm である。また、基板は今まで使っていた MgO(100)を用いた。

ここで表 4-1 に Pt の基本的な性質を示す。

表 4-1 Pt の基本的性質

結晶構造	立方晶 Fm3m
格子定数	a=0.39231nm
融点	1772
密度	2.145 g/cm ₃
比熱	3.0J/Kcm ₃
熱伝導率	0.016J/Kcm
電気抵抗率	10.6 × 10 ⁻⁸ m

4.2 エピタキシャル PTO 薄膜の作製と評価

前章で最適化された成長条件を用いて、Pt(100)面上に PTO 薄膜の作製を行った。図 4-1 に Pt(100)面上に作製した PTO 薄膜の XRD パターンを示す。XRD パターンから、(001)面にのみ強く配向した PTO 膜であることがわかった。また、XRD パターンのピーク位置から XRD の格子定数精密計算器により PTO 薄膜の格子定数は、 $a=0.3897\text{nm}$ 、 $c=0.4134\text{nm}$ で、テトラゴナリティは 1.062 とバルク値とほぼ一致した。

図 4-2 に Pt(100)面上に作製した PTO 薄膜の SEM 像を示す。表面はほぼ平坦であり、グレインも形成されていなかった。このことから Pt(100)面上に作製した PTO 薄膜は単結晶となっていると考えられる。

4.3 まとめ

この章で行った実験結果から、下地層として Pt(100)面を用いたことにより本研究で用いたプラズマ MOCVD 装置で、MgO(100)基板上に(001)面に強く配向した PTO 薄膜の単結晶を得ることができた。また、PTO(001)面の格子定数と下地層として用いた Pt(100)面の格子定数との格子不整合率は 0.3% と非常に小さかった。これらの理由により、下地層として Pt(100)面を用いたとき PTO 薄膜はエピタキシャル成長しているといえる。

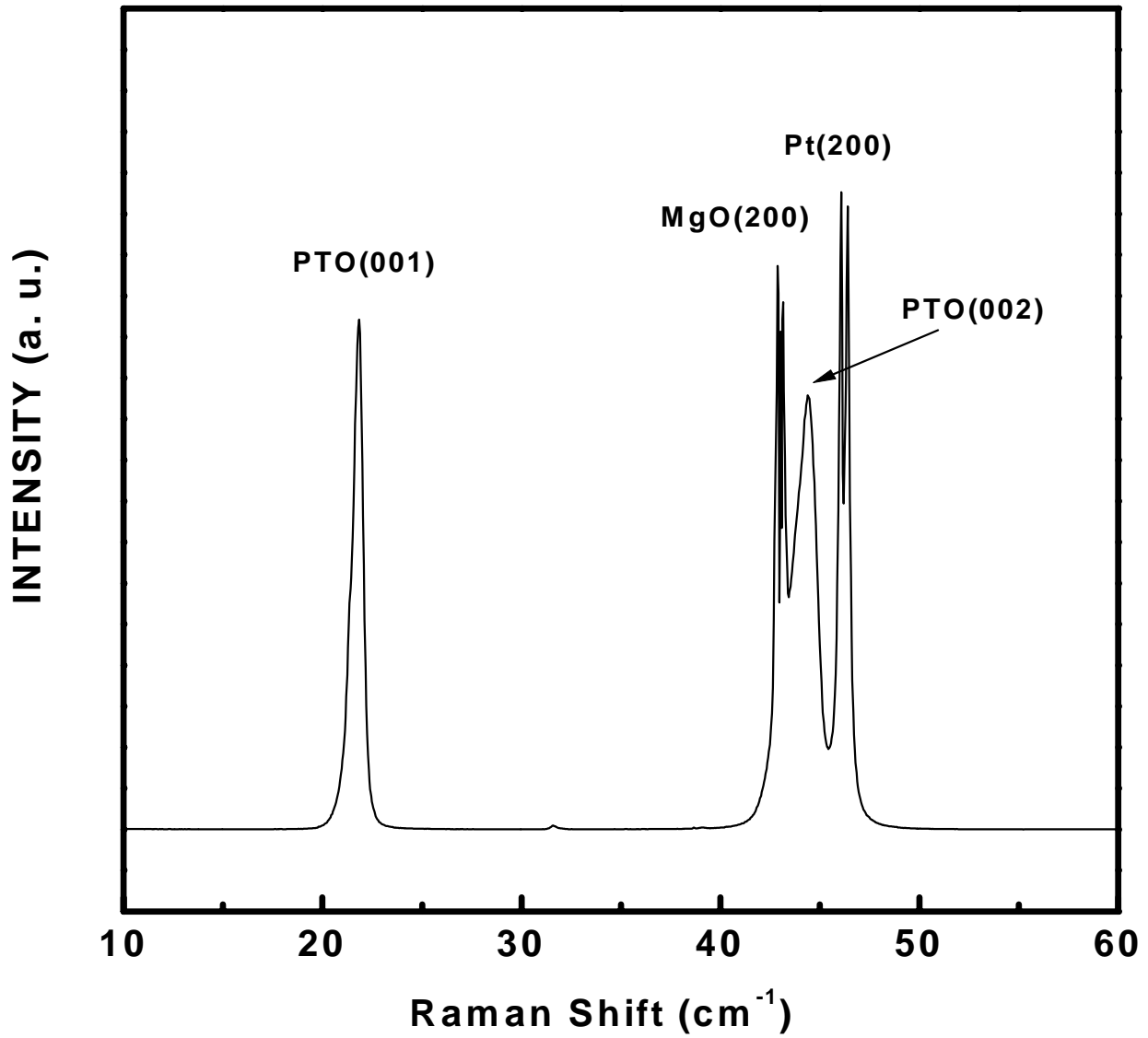


図 4-1 Pt(100)/MgO(100)上に作製した PTO 薄膜の XRD スペクトル

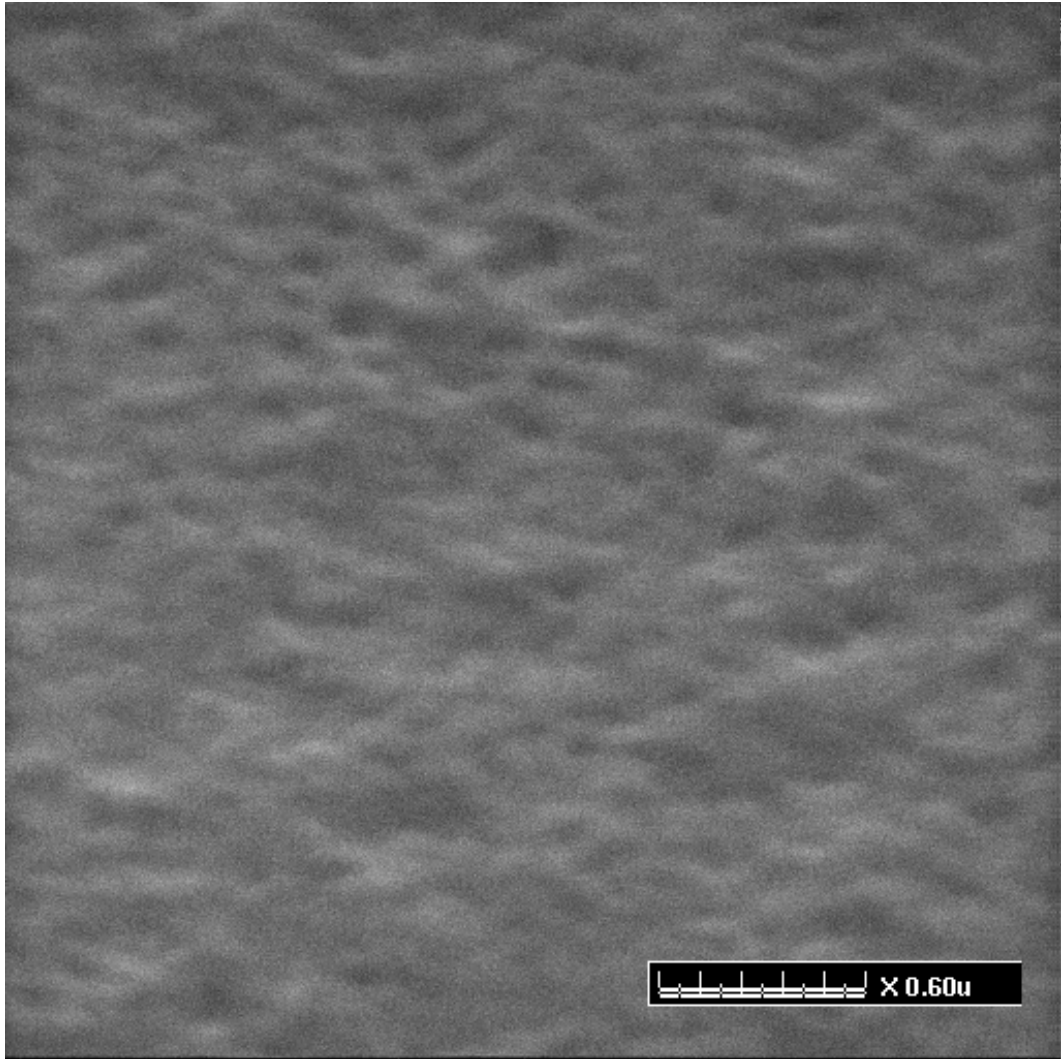


図 4-2 Pt(100)/MgO(100)上に作製した PTO 薄膜の SEM 像

第 5 章 本論文の結論

本論文では、プラズマ MOCVD 法により PTO の作製を様々な条件で行い、最適化するために XRD,EDX,顕微ラマンによって評価したことについて述べてきた。また、下地層に格子不整合率が低い Pt (100) を用いて、PTO 薄膜の作製を行った。最後に本研究で得られた結果を以下にまとめて示す。

- (1) 本研究で用いたプラズマ MOCVD 装置によって、PTO 薄膜の成長条件を最適化することができた。
- (2) 最適化された成長条件で作製した場合、MgO (100) 基板上で PTO 薄膜は、c 軸に強く配向した良好な PTO 薄膜の単結晶が得られた。
- (3) MgO (100) 基板上で PTO 薄膜の格子定数は、 $a=0.3889\text{nm}$ 、 $c=0.40641\text{nm}$ であった。テトラゴナリティ (c 軸/a 軸比) は、1.045 でバルク値より小さかった。また Pt (100) 面上で PTO 薄膜の格子定数は、 $a=0.3897\text{nm}$ 、 $c=0.4134$ であった。テトラゴナリティは、1.062 とバルク値とほぼ一致した。
- (4) MgO 基板と PTO 薄膜との格子不整合率が 31% と大きかったのでエピタキシャル成長はしなかった。そこで、Pt (100) 上に作製した場合、Pt と PTO 薄膜との格子不整合率が 0.3% と小さかったためエピタキシャル成長した。
- (5) 成膜のとき、膜の結晶構造や組成比は、原料流量比、RF Power、成長圧力に大きく依存することがわかった。
- (6) PTO 薄膜は、下地層との格子不整合率が小さいとき、エピタキシャル成長する原因の一つであることがわかった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導・御助言いただきました河東田隆教授に心から感謝いたします。

また、西田謙助手には、研究当初から何も知らない私たちに丁寧な御指導をいただきまして深く感謝いたします。

河東田研究室の先輩である修士課程 2 年の森澤桐彦氏には、種々の装置の操作手順から評価方法まで御指導・御助言いただき、また、慣れない研究生活を様々な面で助けていただき心から感謝いたします。

最後に強誘電体グループの松岡君、白川君、前田さんには、多大なご協力により本研究を進めることができたことを深く感謝いたします。また、当研究室の皆様のご協力をいただき深く感謝するとともに、お礼申し上げます。

参考文献

- [1] 中村輝太郎 “強誘電体と構造相転移”, 裳華房(1988).
- [2] 川合知二 “消えないICメモリ - FRAMのすべて” 工業調査会(1996).
- [3] 山本恒雄 “PVD・CVD皮膜の基礎と応用” 槇書店(1994).
- [4] 合志陽一, 佐藤公隆 “X線分析最前線” アグネ技術センター(1998).
- [5] 河東田隆 “レーザラマン分光法による半導体の評価” 東京大学出版会(1988).
- [6] 森田清三 “原子間力顕微鏡のすべて” 工業調査会(1995).
- [7] 藤原英夫 “薄膜” 裳華房(1979)
- [8] Yan-Feng Chen and Tao Yu. Appl.Phys.Lett.66,2(1995)
- [9] M.de Keijser and G.J.M.Dormans. Appl.Phys.Lett.58,23(1991)