平成 12 年度

卒業論文

スパッタリング法によるエピタキシャル BaTiO₃薄膜の作成と評価

指導教官

河東田 隆 教授

電子・光システム工学科

学籍番号:1010295

白川 宰

目次

第1章 序論

1.1 背	景と本研究の目的	 •	1
本論文の構	戎	 	2

第2章 成膜装置と評価方法

2.1	はじめに・	3
2.2	スパッタリング法・	3
2.3	走査電子顕微鏡	5
2.4	原子間力顕微鏡	7
2.5	X 線回折法•	8
2.6	ラマン分光法・	9
2.7	まとめ	11

第3章 電極の作製

3.1	はじめに	12
3.2	基板洗浄方法•	12
3.3	Pt(111)/MgO(100)構造の作製と評価・・	13
3.4	Pt(100)/MgO(100)構造の作製と評価・	13
3.4	まとめ	14

第4章 チタン酸バリウム (BaTiO₃)薄膜の作成と評価

4.1 はじめに	ت•	22
4.2 BaTiO ₃ ≸	薄膜の作製方法 ・・・・	23
4.3 MgO(10)0)上への BaTiO ₃ 薄膜の作製と評価	24
4.4 電極上^	への BaTiO ₃ 薄膜の作製と評価・	24
4.4.1 Pt(11	11)/MgO(100)上への作製と評価・・	24
4.4.2 Pt(10	00)/MgO(100)上への作製と評価 ・・	24
4.5 BaTiO₃ ⅔	薄膜の構造相転移	25
4.6 まとめ	•••	26
第5章 本論文(の結論	39
本論文に関する	発表	40
謝辞		41
参考文献		42

第1章

序論

1.1 背景

酸化バリウム(BaO)と二酸化チタン(TiO₂)とからペロブスカイト型構造をもつ 強誘電体チタン酸バリウム(BaTiO₃)は、ロッシェル塩、燐酸カリに続く第3番目の 強誘電体であり、また酸化物では初めての強誘電体として 1943 年に発見された。そ の後、チタン酸バリウムは、容量値の大きい高誘電率型のセラミックコンデンサー、 セラミックフィルターなど数多くの分野で応用され、工業的重要度が飛躍的に高まっ た。⁽¹⁾ また、ペロブスカイト型構造をもつ化合物の活発な研究開発により、種々の 強誘電体チタン酸塩化合物が合成され、電子材料の幅広い分野に利用されている。1980 年代の半ばから、強誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリの実用化に向けての研究開発 が盛んになってきた。強誘電体不揮発性メモリは電気的に消去・書き込みのできる EEPROM などに比べると、高速で書き込みができるため、ランダムアクセスメモリ (RAM)として使用でき、究極の不揮発性メモリとして期待されている。⁽²⁾

チタン酸バリウムは 5~120 の温度域では正方晶系で、c 軸に垂直な面に対して原 子の配列が非対称である。このような結晶では、特定の方向に圧力を加えると電圧が 生じる(圧電性)。このような性質を利用して、圧電トランス、フィルター、圧電スピ ーカー、点火素子、超音波発振器などがつくられている。⁽³⁾ 圧電性物質としては、 古くからロッシェル塩や水晶などの単結晶が知られているが、大きな圧電性を持つチ タン酸バリウムやチタン酸ジルコン酸鉛 Pb(Zi,Ti)O₃ などの圧電セラミックス(多結晶 体)が現在開発、利用されている。また、強誘電性 BaTiO₃の Ba の一部を 3 価の原子 で置換すると半導性のチタン酸バリウムが得られる。このように、チタン酸バリウム に添加物を加えて大きな正の抵抗温度係数を与えた、半導体の PTC(Positive Temperature Coefficient)素子が安全性の高いヒーターとして利用されている。⁽⁴⁾

以上のように、チタン酸バリウムの大部分はセラミック材料に関するものであり、単結晶 BaTiO₃に関しては、光学用以外での研究はほとんど見当たらない。

そこで、本研究では、RF 反応性スパッタリング法を用いてエピタキシャル BaTiO₃ 薄膜を作製する。エピタキシャル薄膜は結晶性などにおいて、下地層の影響を強く受け ることが知られている。また、デバイスとして応用するためには、下地層となる下部電極 との関係が重要となる。そのため、下部電極として配向面の異なる白金上に BaTiO₃ 薄膜 を作製し、白金の配向性の違いによる BaTiO₃ 薄膜の特性の違いを明らかにする。

1.2 本論文の構成

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、背景と本研究の目的について簡潔に述べた。

第2章では、スパッタ装置、X線回折、ラマン分光法など、本研究で用いた結晶成長 装置や評価手法の原理について説明をした。

第3章では、配向面の異なる白金(Pt)を MgO(100)基板上に作製した。その作製方法と Pt の形態について述べた。

第4章では、BaTiO₃薄膜を MgO 上に作製した。また、第3章で作製した配向面の異なる Pt 電極上に BaTiO₃薄膜を作製した。それらの薄膜について評価を行って明らかになった、BaTiO₃薄膜の特性を報告する。

最後に第5章において、本研究の全体のまとめを行う。

第2章

成膜装置と評価装置

2.1 はじめに

本研究で使用した成膜装置と評価装置の基本原理と装置図を簡単に示す。

2.2 スパッタリング法

スパッタリングとは、ターゲット表面 に入射する高運動エネルギー粒子が弾性 衝突によりターゲット構成原子にその運 動量を与え、反跳原子は近傍の原子と次々 に衝突を繰り返す。結果として、ターゲ ット表面原子が放出され、放出されたタ ーゲット原子が基板上に堆積する現象で ある。図 2.1 にスパッタ現象の模式図を示 す。特徴として、膜の付着力が強く、比 較的高融点材料の作製が可能であり、ま たターゲット組成に近い薄膜作製が可能 である。





一般にスパッタ蒸着は、電極間のグロー放電により放電空間にプラズマが発生する。 このプラズマ中のスパッタ正イオンが電極近傍の電位降下で加速され、ターゲット陰 極表面に衝突し、ターゲット表面をスパッタする。スパッタ粒子は、陽極上に配置さ れた基板上に堆積して、ターゲット材料からなる薄膜を形成する。図 2.2 にスパッタ リング原理を示す。

DC スパッタ装置の場合、ターゲットに絶縁物を用いてスパッタさせようとしても、 ターゲット表面が正電位に帯電し、陽極とターゲット表面との間の電位差が消失する ため放電が持続せずスパッタを起こさせることはできない。しかし、直流電源を高周 波電源に代えることで、絶縁物ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、絶縁 物ターゲット表面でもグロー放電が維持される。プラズマ中の電子は、イオンよりも 移動度が大きいため、ターゲット表面に電子が過剰に蓄積し、ターゲット表面は直流 的に負電位バイアスされ絶縁物ターゲットでもスパッタすることが可能になる。この ように、高周波グロー放電を用いたスパッタ装置では,導電体から絶縁体に至る任意 の材料を薄膜化することができる。⁽⁵⁾



図 2.2 スパッタリング原理

本研究では、スパッタガスにアルゴンを用い、薄膜作製にあたっては一回ごとに処理生産するバッチ式のスパッタ装置を使用している。図 2.3 に本研究で用いたスパッ タ装置の概略図を示す。スパッタ装置の主要構成区分は、スパッタリング室、排気系、 ガス導入系、スパッタリング電源からなる。

1、カソード電極

上図に示した RF 電極においては、ターゲットを除く電極は一定の距離を隔て、カ ソード・シールドで覆われている。このシールドは、陰極のターゲット面以外で放電 が発生することを防止するためである。

2、電源

電源は電波法で決められた工業バンドの周波数 13.56MHz で最大出力 300W の RF 電源を使用している。また、RF 電源と負荷とのインピーダンス整合とるため、陰極と電極の間にマッチング・ボックス(整合回路)が設けられている。RF 電源出力部に挿入した通過型電力計により進行波と反射波を観測しながら調整を行う。良質の薄膜を作製するためには、反射波を最小に抑えることが重要である。

3、ターゲット

ターゲットはスパッタリング装置に据え置かれた後、高真空下に置かれ、またスパ ッタリング時は 10°~10⁻¹Pa の真空中で高温プラズマにより叩かれる。そのためター ゲットに要求される条件としては、

吸着ガスが少ない 内部からのガスが少ない(高密度) 熱衝撃に耐える 組成が均一である 不純物が少ない などが挙げられる。



図 2.3 スパッタ装置図

2.2 走查型電子顕微鏡: SEM(Scanning Electron Microscopy)

SEM とは、細く絞った二次元的に走査 する加速電圧数 10keV の電子線を固体表 面に照射し、発生する電子線または光を 検出、増幅、輝度変調し、走査に動機さ せたブラウン管上に画像として再生する 顕微鏡である。同時に電子ビームの照射 点から発生する特性 X 線を利用して、照 射点近傍の元素分析を行うことも可能で ある。⁽⁶⁾

加速された電子線を試料の表面に照射 すると、図 2.4 のようにその試料の表面か ら、二次電子(SE)、反射電子(後方散乱電





子:BSE)、オージェ電子、X 線(特性・連続)、蛍光が発生する。また、入射電子は試料電流となり,半導体材料ではキャリアを励起する。もし試料が薄ければ、他の一部は透過し、透過電子となる。絶縁体材料では、チャージアップが起こり、二次電子の放出を妨げ、異常コントラストが生じる。

SEM では、二次元的な画像を XY 軸の時系列的な映像信号によって構成され、二次 電子量の変化による画像のコントラストの大部分は、試料表面の凹凸によって発生す る。また、反射電子量の変化や吸収電子量の差、キャリア電流、表面磁区/電位差によ って形像される事もある。

SEM の装置は、図 2.5 に示すように、大きく分けると本体部と電気系部とから構成 されている。本体部は、電子光学系、試料ステージ、2 次電子検出器や電子光学系内 部と試料室を真空にするための排気系から成る。電子光学系は、数 keV から数 10keV のエネルギーをもった細い走査電子ビームを作るためのもので、電子銃、コンデンサ レンズ、対物レンズから構成される。また、これにビームを走査するための走査コイ ル等が付属している。電気系部は、電子銃に供給する安定化高圧電源、信号増幅・処 理器等から成る。

SEM の原理は、まず電子 銃・電子レンズの電子光学系 により、できるだけ細い電子 ビームを作り、試料面を偏向 磁界により X-Y 軸走査させ る。発生した二次電子は二次 電子検出器によって集められ、 増幅されて表示ブラウン管の 輝度信号となる。また、ブラ ウン管に写し出された画像は そのまま観察されるか、カメ ラにより写真登録される。 SEM の倍率は、試料上の走 査幅とブラウン管の画面、あ るいは記録写真画像の幅の比 によって決まる。



図 2.5 SEM の概略図

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

AFM はカンチレバーの先端にある探針と試料との間にかかる原子間力をプローブとして、試料表面の凹凸を測定し、それを画像化する顕微鏡である。図 2.6 にカンチレバーの概略図と図 2.7 に AFM の構成図を示す。

AFM は、非常に鋭利な先端をもつ金属探針を ある一定の距離に近づけると、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。カンチレバーの先端にレーザー光をあて、 反射したレーザー光の位置を検出器で感知する ことによって、カンチレバーの変位の大きさを 検出する。試料の凹の部分では探針の先が試料 に近づき、また凸の部分では探針の先が試料に



図 2.6 カンチレバー

押されて反りかえり、反射光の位置がずれる。そのわずかなずれを光検知器で読み取 り表面像としてコンピュータで画像とする。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 軸方向にも走査することによ って 3 次元の表面形状を得ることができる。^① AFM は オーダーの分解能をもち、 また STM と異なり試料が半導体や絶縁体でも表面観察が可能である。本研究で用いた AFM 装置では、原子レベルでの観察ができ、XY 軸は 1 μ m ~ 10 μ m、 Z 軸は 10 nm ~ 2 μ mまでの測定が可能である。



図 2.7 AFM の構成図

2.5 X 線回折装置: XRD (X-ray diffraction)

X 線は、紫外線や赤外線と同様の電磁波である。可視光線の波長が 500~700nm ぐ らいであるのに対し、 X 線はより短く 10^{-3} nm~10nm 程度の波長である。 X 線回折で 用いる X 線は、その波長が結晶中の原子やイオンの間隔と同程度であるということが 重要である。物質に X 線をあてると物質からは主に 3 つの X 線、(1)散乱 X 線、(2) 蛍光 X 線、(3)透過 X 線、が観測される。X 線回折法は、散乱 X 線を測定する事によ り物質中の結晶情報を得ることができる。蛍光 X 線法は、蛍光 X 線を測定する事によ り物質中の元素情報を得る。透過 X 線は、レントゲン写真を用いる時などに測定され る。物質のどのような情報を得たいかにより測定する X 線が異なってくる。⁽⁸⁾

X 線回折法は、物質内部の状態を知る有力な手段である。物質は気体、液体、固体 の三体に分けられ固体物質は更に結晶、非晶質とに分けられる。結晶は原子が 3 次元 網目状に周期的配列をして格子を形成しているが、非晶質ではこの周期性がない。X 線回折法は主として、結晶を対象にしているが、非晶質固体や液体の状態分析の研究 にも使用される。結晶性の物質は原子、イオンまたは分子が三次元的に規則正しく整 列している。その結晶性物質に X 線が照射されると、規則正しく整った各原子が散乱 X 線をだす。この散乱した X 線が、ブラッグの回折条件を満たすと散乱線が互いに干 渉しあって回折現象を示し、回折線として観測される。この回折線はそれぞれの結晶 固有のものなので既知のデーターベースを利用する事により結晶を定性する事ができ る。ブラッグの回折条件とは、入射X線の波長 ,格子の面間隔 d,格子面と入射 X 線の角度 の間に,2dsin = n の関係が成り立つことである。図 2.8 に X 線の回折 図を示す。



図 2.8 結晶による X 線の回折図

X 線回折装置を図 2.9 に示す。本研究で用いた X 線回折装置は、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。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 により回折現象が起こる。 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 源からの X 線は完全な 平行光ではなく、分散に よって広がりを持ってい る。そのため、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。

2.6 顕微ラマン分光法: Micro-Raman spectroscopy

試料に光を入射させると、その一部が非弾性的にに散乱される。散乱光の中には、 入射光(励起光)と同じ波長の光の他に、試料のフォノンエネルギー分に相当する波長 だけ励起光から長波長側または短波長側にずれた成分が含まれている。このような現

象を一般にラマン効果と呼ぶ。図 2.10 に ラマン効果の概念を簡略化して示す。低 波数側にずれた成分はストークス散乱光、 高波数側にずれた成分はアンチストーク ス散乱光とよばれる。また、励起光と同 じ波長の成分はレイリー散乱光とよばれ る。また、励起光と相互作用するのは、 フォノン以外に不純物、プラズモン、マ グノンなどがある。

一個のフォノンとしての励起、消滅に よる一次ラマン散乱光はフォノンの振動





数を」として、

$$s = i \pm$$

となる。ここで、 i は励起光の振動数である。負号の場合がストークス散乱光、正号 の場合がアンチストークス散乱光である。散乱光の波長シフトにより試料中のフォノ ンの振動数を知ることができる。ラマン散乱の変化は、分極率の変化を起こす分子振 動によって起きる。すなわち、分極テンソルによって決まる。分極テンソルは、結晶 構造の対称性に従うため、ラマン散乱光の測定によって結晶構造の評価を行うことが できる。ラマンテンソルの成分のうち0 でないものがラマン散乱光を発生させる(ラマ ン活性)。結晶の対称性に従って0 でない成分と0 の成分を規定する法則を選択則とい う。ラマンテンソルは、32 の結晶群について計算されており、選択則も求められてい る。⁽⁹⁾

顕微ラマン分光装置は、光学顕微鏡で拡大観察される物体の特定の局所にレーザ光 を集光することにより、局所の情報を得ることができる装置である。図 2.11 に本研究 で使用した顕微ラマン分光装置の模式図を示す。顕微ラマン分光装置は、光学顕微鏡 と光源と分光器との3部分からなる。光源には、アルゴンイオンレーザ(514.5 nm)を使 用した。分光器に入射されたレーザは、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。2 つの対物レンズとミラーによって、ビームを平 行にし、ノッチフィルタ(ハーフミラー)に到達させる。ノッチフィルタに到達したビ ームは反射して、顕微鏡の光学系に入射される。顕微鏡内に入射したレーザは、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(×10、×50、×100)があり、 これを変えることにより、ビーム径が変わり、分解能も変わる。試料で反射したレー ザは、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が、この角度であると反射せず、レーザは通過する。このとき、 レーザの波長 514.5 nm の成分だけが除去される。つまり、レイリー散乱光は除去され、 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。



図 2.11 顕微ラマン分光装置の模式図

2.7 まとめ

本節で述べた成膜装置と評価装置を使用して、BaTiO₃薄膜の作製と評価を行った。その、結果について次章から述べていく。

第3章

電極の作製

3.1 はじめに

チタン酸バリウムは強誘電体であり、そのエピタキシャル薄膜成長には、下地層とな る電極材料が重要になる。強誘電体薄膜の電極には、次の条件を満たしている必要が ある。

基板や強誘電体との密着性に優れている。

拡散バリア性が高い。

反応性が低い。

耐熱性が高い

強誘電体薄膜との格子不整合率が小さい。

電気抵抗率が低い。

本研究では、これらの条件を満たすものとして、

ペロブスカイト結晶との格子不整合率が小さい。

反応性が低い。

高温耐性が良い。

自己配向性が強く、(111)に結晶方位が揃いやすい。

などの特徴を持ち、安定な貴金属である白金(Pt)を、BaTiO₃薄膜の下部電極として用いた。また、基板としては、MgO(100)基板を用いた。MgO を用いた理由としては、次章で述べる。しかし、白金を下部電極として使用した場合、酸素などの拡散による疲労特性劣化などが問題とされている。このような特性劣化を防ぐために、拡散バリア性に優れたイリジウム(Ir)やその酸化物である酸化イリジウム(IrO2)を電極の一部として用いたイリジウム系電極が注目されている。⁽¹⁰⁾

3.2 **基板の洗浄方法**

ターゲットとして高純度白金を用いて、RF スパッタリング法により下部電極の作製を 行った。表 3.1 に MgO 基板の洗浄方法を示 す。はじめに脱脂のためアセトンで超音波 洗浄を 3 分間行い、次にアセトンを除去す

表 3.1 基板洗浄方法

アセトンで3分間超音波洗浄を行う
 メタノールで3分間超音波洗浄を行う
 窒素(N₂)ガスでブローを行う

るために、メタノールで超音波洗浄を3分間行った。MgO は潮解性を持つため、メタ ノール洗浄後、超純水での洗浄は行っていない。最後に基板乾燥のため窒素(N₂)ガス でブローを行った。

3.3 Pt(111)/MgO(100)の作製と評価

成膜装置に RF スパッタリング装置を用い て、MgO 基板上に Pt(111)下部電極を作製した。 表 3.2 にスパッタ条件を示す。

図 3.1 に MgO(100)基板上に成膜した白金の X 線回折パターンを示す。MgO(100)上の白金は、 Pt(111)にのみ強く配向した膜が得られた。こ れは、白金の自己配向性のためである。図 3.2 に白金の成長時間に対する膜の依存性につい

表 3.2	Pt(111)のスパッタ条件
設定温度	600
成長圧力	0.3Pa
RF Power	100W
ターゲット	Pt(純度:99.9%)
<u>スパッタガス</u>	ζ Ar

て示す。図から、成長時間が短い場合は傾きが急で、成膜速度は速い。一方、成膜時 間が長い場合は傾きが緩やかになり、成膜速度は遅くなることがわかる。これは、陰 極降下で加速された Ar イオンがターゲット面で電気的に中和され、まだかなりのエネ ルギーを持ったままで反射した反跳 Ar などによって基板が再スパッタされる。この ため、薄膜形成時に基板上に堆積した白金原子が叩き出され、膜厚が減少したためで あると考えられる。重い金属(Pt 原子量:195.08)をスパッタするときは、かなりの エネルギーを持つ反跳 Ar が反射し、基板を叩くと言われている。図 3.3 に MgO(100) 基板上の膜厚の異なる Pt(111)電極の表面形態を示す。膜厚が大きくなるにしたがって、 グレインが大きくなり表面に凹凸が観察される。膜厚 120nm での平均粒径は約 100nm である。

白金の自己配向性のため、MgO(100)基板上への Pt(111)は比較的容易に得ることがで きた。

3.4 Pt(100)/MgO(100)の作製と評価

Pt(111)では、上に成膜する BaTiO3 膜との格子不整合率を考えると、Pt(111)より Pt(100) の方が格子不整合率は小さい。そのため、MgO(100)基板上の Pt(100)配向についても作 製することにした。表 3.3 に BTO(001)面に対しての、Pt(111)、(100)面の格子不整合 率を示す。

Pt(100)面に配向させるためのスパッタ 条件として表 3.4 に示す。基板表面に堆積 しているスパッタ原子にエネルギーを与 えることにより、表面拡散を起こし高密 度薄膜を得るため、設定温度を 750 に上 げた。また、高エネルギー粒子などによ る基板への影響を抑えるため成長圧力を 上げ、RF Power を低くした。

表 3.3 格子不整合率	
--------------	--

	Pt(111)	Pt(100)
BTO(001)	17%	2%

表 3.4	Pt(100)のスパッタ条件
設定温度	750
成長圧力	1 ~ 3Pa
RF Pwer	5 ~ 25W
ターゲット	Pt (純度:99.9%)
<u>スパッタガス</u>	Ar

図 3.4 に成長圧力 1~3Pa で作製した白金の X 線回折パターンを示す。この測定結果 からわかるように、白金は(111)と(100)面の両方に配向している。次に、RF Power が 5 ~25W で作製した白金のX線回折パターンを図3.5 に示す。図3.4 と同様に、白金は(111) と(100)面の両方に配向している。しかし、これらのスパッタ条件で作製した白金薄膜 では再現性がなく、目的である Pt(100)面のみの白金薄膜は得られなかった。これらの 結果から、Pt(100)面配向は、基板温度や成長速度などのスパッタ条件だけに関係して いるのでなく、それ以外に何らかの要因があると考えられる。そこで、基板となる MgO の表面形態に着目し、MgO 基板の洗浄方法を変えて実験を行った。その洗浄方法を表 3.5 に示す。はじめに脱脂のためアセトンで超音波洗浄を3分間行い、つぎにアセトン

を除去するために、メタノールで超音 波洗浄を3分間行った。ここまでは、 上述した基板洗浄方法と同じである。 次に表面の付着物を除去するため、中 性洗剤でこすり洗いを行った。そして、 表面に残っている中性洗剤を超純水で 十分に洗い流した後、超純水で超音波 洗浄を 10 分間行った。窒素(N,)でブロ ーした後、オーブン(110)で乾燥させ た。

<u>表 3.5 基板洗浄方法</u>

1	アセトンで3分間、超音波洗浄を行う。
2	メタノールで3分間、超音波洗浄を行う。
3	中性洗剤で10分間、こすり洗いを行う。
4	中性洗剤を超純水で十分洗い流す。
5	超純水で 10 分間、超音波洗浄を行う。
6	窒素(N₂)ガスでブローする。
7	110 のオーブンで 30 分間乾燥させる。

以上のような基板洗浄方法を用いて、白金薄膜を作製した。その時のスパッタ条件 を表 3.6 に示す。また、図 3.6 に X 線回 折パターン、図 3.7 に AFM 像を示す。こ の測定結果から、Pt(100)面配向のみの回 折ピークが得られ、Pt(100)面配向した白 金薄膜を作製することができた。また、 Pt(111)の AFM 像で見られたグレインは、 観察されなかった。

表 3.6	<u>スパッタ条件</u>
設定温度	750
成長圧力	1Pa
RF Power	5W
ターゲット	Pt (純度:99.9%)
スパッタガス	Ar

3.5 まとめ

MgO(100)基板上に Pt(111)と Pt(100)面のみに配向した白金薄膜を作製することができ た。これにより、白金上に成膜するチタン酸バリウムとの格子不整合率が小さく、良 質のチタン酸バリウム薄膜の作製が期待される。



図 3.1 Pt(111)/MgO(100)の XRD パターン



図 3.2 Pt 膜厚の成長時間依存性





60 nm

80 nm



100 nm

120 nm

図 3.3 MgO(100)基板上の異なる Pt 膜厚の AFM 像



図 3.4 異なる成長圧力における Pt(100)/MgO(100)の XRD パターン



図 3.5 異なる RF Power における Pt(100)/MgO(100)の XRD パターン



図 3.6 基板洗浄方法、スパッタ条件を変えた Pt(100)/MgO(100)の XRD パターン



図 3.7 Pt(100)/MgO 構造の AFM 像

第4章

エピタキシャル BaTiO3薄膜の作製

4.1 **はじめに**

チタン酸バリウムは、BaOとTiO₂が1:1の比率で組み合わさった複合酸化物であり、

その結晶構造は、図 4.1 に示すようにペロブスカイ ト構造である。チタン酸バリウムと同じ構造の結 晶は多数存在し、それらの多くが強誘電体である か、もしくは、構造相転移を起こす。チタン酸バ リウムの相転移点は、T₁=406±2K、T₂ 278K、T₃

 183K をもつ逐次相転移である。第 相(T > T₁)で

 は、立方相(点群:O_h - m3m)であり、自発分極を持

 たない常誘電体である。しかし、温度変化に伴い

 第 相の立方相から、第 相(T₂ < T < T₁)の正方相

 (C_{4v} - 4mm)、第 相(T₃ < T < T₂)の斜方相(C_{2v} - mm2)、





第 相(T < T₃)の菱面体相(C_{3v} - R3m)へと相転移する。この第 相~第 相では、それ ぞれ反転可能な自発分極 P_sが存在し、強誘電体となる。チタン酸バリウムの自発分極 は、成分イオンが中心対称性のある構造(立方相)から、自発分極方向にわずかに相対 的に変位することによって生じる。⁽¹¹⁾ 図 4.2 にチタン酸バリウムの各相における自 発分極方向と自発変形を示す。自発分極方向は、正方相では < 100 > 方向、斜方相では < 110 > 方向、菱面相では < 111 > 方向に沿って生じる。



図 4.2 自発分極方向と自発変形

室温で強誘電体であるチタン酸バリウムは、c 軸配向した場合、大きな自発分極を

持ち焦電性や圧電性などの特性を利用して、焦電型赤外センサー、高周波共振子フィ ルター、音波センサーとして用いられている。また、チタン酸バリウムは化学量論組 成では、バンドギャップが 2.5~3.2eV の絶縁体であり、a 軸配向した場合は 1200 程度、 不純物の添加によっては数千にも及ぶ高い誘電率を持つため、コンデンサー用誘電体 としても広く用いられている。

4.2 BaTiO₃薄膜の作製方法

BaTiO₃ 薄膜の作製プロセスとして、ゾル・ゲル法、MOCVD 法、レーザーアブレー ション法、スパッタ法などが挙げられる。^{(12),(13),(14)} これらの作製方法の中で、本研究 では、比較的組成比のずれが少なく、高い生産性を持ち、安価な装置設備で産業化が 可能なスパッタ法を用いてチタン酸バリウムを作製することにした。しかし、チタン 酸バリウムのように構成元素の片方が揮発物(酸素 O₂)の場合、スパッタされても堆積 する際に酸素が抜けてしまい、膜の組成がターゲット組成とずれやすいという欠点が ある。また、チタン酸バリウムは高融点(1612)物質であって、硬くてもろいため、 ターゲットの加工が困難である。このような欠点を克服し、チタン酸バリウムの組成 の制御を行うため、直接、スパッタリングガスに酸素を加えた RF 反応性スパッタリ ングを用いることにした。表 4.1 にスパッタ条件を示す。

Thornton による薄膜の微細構造モデルにおいて、基板温度 T_s とその材料の融点 T_M の比により、スパッタリングで作製された薄膜の構造は 4 つのパターンに分けられる。 このスパッタ条件での BaTiO₃ 薄膜の場合、T_s/T_M = 0.34 であるため Zone2(0.3< T_s/T_M<0.5) の温度領域になる。⁽¹⁵⁾ つまり、表面拡散を生じ高密度な膜が期待される。

基板に MgO を用いて BaTiO₃ 薄膜を作製した。薄膜作製において、基板の選択が重要となる。基板に求められる条件として

	薄膜材料の格子定数に近いこと
	薄膜材料の熱膨張係数に近いこと
•	BaTiO₃の線膨張係数:19.0×10⁻⁶/K
•	MgO の線膨張係数:13.5×10 ⁻⁶ /K
•	Pt の線膨張係数:9.0×10 ⁻⁶ /K
	薄膜材料の結晶構造に類似しているこ
	薄膜との反応、拡散が少ないこと

表 4.1	<u>スパッタ条件</u>
設定温度	700
成長圧力	10Pa
RF Power	250W
O_2 流量	10SCCM
Ar 流量	30SCCM

などが挙げられる。

そこで、このような条件を満たし、また、強誘電体薄膜などのエピタキシャル成長基板として使用されている MgO を基板として使用した。⁽¹⁶⁾ エピタキシャル成長とは、1 つの物質が他の物質上である特定の方位関係を持って結晶成長することである。エピタキシャルの発生には、種々の因子が関与しているが、それには基板と膜物質の組

L

み合わせ(結晶形、格子定数、結晶面方位)、基板の状態(基板温度、吸着など)、成長速 度などが考えられる。

4.3 MgO 基板上への BaTiO, 薄膜の作製と評価

上記のスパッタ条件を用いて、MgO(100)基板上に BaTiO₃ 薄膜を作製した。図 4.3 に BaTiO₃ 薄膜の X 線回折パターンを示す。また、AFM による表面形態を図 4.4 に示す。 これらの結果から、X 線回折パターンにおいて(001)面のみのピークが現れていること から、BaTiO₃ 薄膜は c 軸配向していることがわかる。また、滑らかでグレインのない 均質な表面の薄膜が観察された。MgO 基板は、上記で述べたように、チタン酸バリウ ムとの熱膨張係数が近く、また、MgO は NaCl 構造をとるため、BTO(001)面と結晶構 造がよく類似している。このため、BTO/MgO 構造では、エピタキシャル BaTiO₃ 薄膜 が得られたと考えられる。

4.4 電極上への BaTiO, 薄膜の作製と評価

4.4.1 Pt(111)/MgO(100)上への作製と評価

表 4.1 に示したスパッタ条件を用いて、Pt(111)/MgO 構造上に BaTiO₃ 薄膜を作製し た。図 4.5 にその X 線回折パターンを示す。BaTiO₃ 薄膜は、(001)、(101)、(112)面に配 向した多結晶となっていた。これは、白金の自己配向性が強いため、BaTiO₃ 薄膜の結 晶性に影響を与えたと考えられる。図 4.6 に AFM 像、図 4.7 に表面と断面の SEM 像 をそれぞれ示す。どちらの図からも、BaTiO₃ 薄膜の表面は粗く、グレインが観察され た。これは、図 3.3 で示したように、白金表面にグレインが観察されていることから、 BaTiO₃ 薄膜は、白金の表面形態の影響を受けていると考えられる。

4.4.2 Pt(100)/MgO(100)上への作製と評価

図 4.8 に Pt(100)/MgO 構造上に作製した BaTiO₃ 薄膜の X 線回折パターンを示す。この 回折パターンから、BTO/MgO 構造と同様に、(001)面のみに配向した BaTiO₃ 薄膜が得 られた。これは、BaTiO₃ と Pt との格子不整合率が小さく、BTO(001)面と Pt(100)面と の結晶構造が類似しているためである。図 4.9 に AFM 像と図 4.10 に表面と断面の SEM 像を示す。BaTiO₃ の表面形態は滑らかで、グレインは観察されなかった。図 4.11 に BTO/MgO、BTO/Pt(111)MgO、BTO/Pt(100)/MgO のラマンスペクトルを示す。 3 つのラ マンスペクトルに大きな違いは見られなかった。 ~ 260cm⁻¹ と ~ 540cm⁻¹ の A₁(TO)モー ドのピークは、チタン酸バリウムの正方相か立方相を現しており、 ~ 320cm⁻¹ の E(TO) モードは、正方晶のスペクトルを現している。また、高波数 ~ 750cm⁻¹ の A₁(LO) + E₁(LO) モードのピークも、チタン酸バリウムの正方相を現している。^{(17),(18)} 305cm⁻¹ のピーク が見えていないのは、260cm⁻¹ のピークと重なっているためであると思われる。Pt(111) 上に作製した BaTiO₃ 薄膜では、~625cm⁻¹ に弱いピークが観測されている。これは、 ペロブスカイト BaTiO₃ 薄膜のピークではなく、アモルファス層を現すピークである。⁽¹⁹⁾ これは、Pt(111)上に作製した BaTiO₃ 薄膜は、Pt(111)との格子不整合率が大きく、Pt(111) 表面にはグレインが観察されており、また、図 4.7 で示した SEM の断面像からも、Pt と BaTiO₃ 膜との界面が不鮮明なことから、BaTiO₃ と Pt(111)界面において歪みが生じ、 アモルファスになったと考えている。

4.5 チタン酸バリウムの構造相転移

はじめに、相転移とソフトモードの関係について簡単に述べる。チタン酸バリウム のようなイオンのわずかな変位によって生じる変位型強誘電体には、ソフトモードの 凍結によって相転移が起こると考えられている。ソフトモード(ソフトフォノンモード) とは、低い振動数(低い励起エネルギー)をもつ TO フォノン(横波基準振動)で、温度、 圧力等によって振動数(励起エネルギー)が連続的に零になるようなモードのことをい う。チタン酸バリウムの立方相から正方相への転移では、[001]方向をもつ 1 つのモー ドのみがソフトモードとして T_c~130 で凍結する。これによって、結晶内の成分イオ

ンが中心対称性のある構造から、正イオンと負 イオンとが互いに自発分極容易方向へわずかに 相対的に自発変位する。その結果、中心対称性 が失われ、c軸方向[001]に自発分極が生じる。 図 4.12 にチタン酸バリウムの正方晶ペロブス カイト相の単位格子における、各イオンの格子 点からのずれを示す。⁽¹¹⁾ このように、ソフト モードの存在が相転移の機構を明らかにする 上で重要な鍵となる。

本研究では、BaTiO₃薄膜の構造相転移点を 観察するために、その場観察成長システムを 利用し、ラマン分光法によって成長後の降温





正方相における自発イオン変位

過程を観察した。降温過程において、ある特定の温度でソフトモードの凍結により振動が零になれば、その温度が構造相転移温度となる。しかし、チタン酸バリウムの正方晶で観察されるソフトモードの場合、ソフトモードが常に過減衰となってしまい、明確な格子振動にはならない。つまり、ラマン不活性となる。⁽²⁰⁾ そこで、相転移点で低波数側へシフトすると言われている、正方晶を表す A₁(LO) + E(LO)モードと A₁(TO) モードについて観察した。⁽¹⁹⁾ 図 4.13 に、その場観察成長シスシステムの模式図を示す。図 4.14 に BTO/Pt(111)/MgO、図 4.15 に BTO/Pt(100)/MgO の降温過程によって測定したラマンスペクトルのピーク位置をそれぞれ示す。測定結果から、両方のモードと

もほとんど変化が見られなかった。この理由として、グレインサイズ効果による影響 であると考えている。グレインサイズ効果により、グレインが小さくなるにつれ強誘 電性相転移が抑制される傾向があり、ある臨界サイズ以下になると相転移が認められ なくなるといわれている。⁽²²⁾ その要因として、 グレイン表面の空間電荷・欠陥等 の寄与。 多重ドメイン構造から単ードメイン構造への移行による分極の不安定化。

反分極電界による分極の不安定化等が挙げられている。チタン酸バリウムの臨界サ イズは、約 100~200nm 程度とされている。作製した BaTiO₃ 薄膜のグレインサイズは この臨界サイズ以下であると考えている。そのため、強誘電性相転移が起こらなかっ たと考えられる。



図 4.13 その場観察成長システムの模式図

4.6 まとめ

RF 反応性スパッタリング法を用いて強誘電体 BaTiO₃ 薄膜を作製した。基板としては、 MgO を用いた。MgO 基板上に BaTiO₃ 薄膜を作製した場合、c 軸配向したエピタキシ ャル BaTiO₃ 薄膜を得ることができた。また、MgO 基板上に配向面の異なる白金を形 成し、その上にチタン酸バリウムを作製した。BTO/Pt(111)/MgO 構造の場合は、(001)、 (101)、(112)面に配向した多結晶となっていた。しかし、BTO/Pt(100)/MgO 構造では、c 軸配向したエピタキシャル BaTiO₃ 薄膜を得ることができた。表 4.2 に X 線回折パター ンから計算した半値幅を示す。BTO/Pt(111)/MgO 構造よりも BTO/Pt(100)/MgO 構造の 方が半値幅は小さい。つまり、BTO/Pt(100)/MgO 構造の方が結晶性のよい BaTiO₃ 薄膜 が得られていることがわかる。また、表 4.3 に作製した BaTiO3 薄膜の格子定数を示す。

表 4.2 BaTiO ₃	薄膜(001)面における	半値幅
--------------------------	--------------	-----

	BTO/Pt(100)/MgO	BTO/Pt(111)/MgO
FMHW	0.279	0.370

表 4.3 BaTiO₃薄膜の格子定数

	a()	c ()
BTO/Pt(111)/MgO	4.0503	4.0673
BTO/Pt(100)/MgO	4.0569	4.0670

また、BaTiO₃膜の表面は、AFM 等で表面形態を観察した結果、下地層の影響を強く受けることがわかった。チタン酸バリウムの構造相転移を明らかにするために、ラマンスペクトルの変化を観察した。この研究では、その場観察成長システムを利用し、ラマン分光法によって成長後の降温過程を行った。しかし、ラマンスペクトルのピーク位置に、立方相から正方相に転移する相転移温度(Tc:~130)において、ほとんど変化が見られなかった。これは、グレインサイズ効果による影響であると考えている。

BTO/MgO



図 4.3 BTO/MgO の XRD パターン



図 4.4 AFM による BTO/MgO の表面像

BTO/Pt(111)/MgO



図 4.5 BTO/Pt(111)/MgO の XRD パターン



図 4.6 AFM による BTO/Pt(111)/MgO の表面像



図 4.7 SEM による BTO/Pt(111)/MgO

の表面・断面像

BTO/Pt(100)/MgO



図 4.8 BTO/Pt(100)/MgO の XRD パターン



図 4.9 AFM による BTO/Pt(100)/MgO の表面像



図 4.10 SEM による BTO/Pt(100)/MgO

の表面・断面像



図 4.11 BaTiO₃のラマンスペクトル



図 4.14 BTO/Pt(111)/MgO の降温過程



BTO/Pt(100)/MgO

図 4.15 BTO/Pt(100)/MgO の降温過程

第5章

結論

論文では、RF反応性スッパタリング法を用いて、BaTiO₃薄膜を作製した。作製した BaTiO₃薄膜は、AFM、X線回折法、ラマン分光法などの評価方法により評価を行った。 その結果と考察についてを前章まで述べてきた。本節では、本論文全体を通しての結 論を述べる。

電極について

MgO(100)基板上へ白金を成膜するために、RF スパッタリング法を用いた。自己配向 面である Pt(111)面、また、スパッタ条件と基板洗浄方法を変えることで、Pt(100)面に 配向した膜を得ることができた。これにより、結晶性の良い良好な BaTiO₃ 薄膜を作 製することが可能になる。

BaTiO₃薄膜について

MgO(100)基板上、Pt(100)/MgO 構造上に作製した BaTiO₃薄膜は、(001)面にのみ配向したエ ピタキシャル BaTiO₃薄膜が得られた。MgO(100)基板上、Pt(100)/MgO 構造上に作製した BaTiO₃薄膜の表面形態は、滑らかでグレインが観測されなかった。BTO/Pt(111)/MgO 構造 の場合、(001)、(101)、(112)面に配向し、多結晶構造を示し、表面形態にグレインが観察 された。また、ラマンスペクトルにアモルファス層が観測された。これらのことから、BaTiO₃ 薄膜は、下地層の影響をが強く受けることがわかった。

その場観察成長装置を利用して、ラマン分光法を用いた降温過程において、チタン酸バ リウムの構造相転移温度(~130)でラマンスペクトルのピーク位置により観察した。その 結果、ラマンスペクトルのピーク位置に変化は見られなかった。これは、グレインサイズ 効果によるものであると考えている。

本論文に関する発表

・白川 宰、前田裕子、森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「Pt 下部電極の配向 性が BaTiO₃薄膜の残留応力及び電気特性に及ぼす効果」 第 48 回応用物理学関係連 合講演会 予稿集 29P-n-10

謝辞

本研究は、高知工科大学工学部電子・光システム工学科河東田隆教授の指導の下で 行われたものである。河東田教授には卒業研究を進めるにあたり、研究の方針、姿勢 など数多くのことを教わりました。河東田教授の実験一般にわたる丁寧なご指導に深 く感謝いたします。

西田謙助手には、卒業研究の当初から実験方法、種々の装置の操作方法から評価方 法まで幅広い範囲でご指導いただきました。氏のご指導、ご助言がなければ本研究は 成り立たなかったと言っても過言ではありません。誠にありがとうございました。

当研究室の先輩である森沢桐彦氏には、全く無知の私を辛抱強くご指導いただきました。氏の存在は、私にとって大きな拠り所でありました。深く感謝いたします。

本研究の共同研究者である熊谷耕一氏、野中英次氏、前田裕子氏、松岡学氏らとは 研究を共にできた喜び、心から感謝しております。氏らの既成の概念にとらわれない 新しい発想にいつも驚かされました。

当研究室の卒論生であった皆様に深く感謝いたします。多くの有意義な議論、意見 は何事にも代え難いものでした。

最後に、本研究を進めるにあたり、様々なご協力をいただきました教授の方々に深 く感謝すると共にお礼を申し上げます。誠にありがとうございました。

参考文献

- (1) 高木 豊,田中 哲郎.「驚異のチタバリ」.村田製作所,(1990)
- (2) 川合 知二.「消えない IC メモリ FeRAM のすべて -」.工業調査会, (1996)
- (3) 水田 進,河本 邦仁.「セラミック材料」.東京大学出版会,(1986)
- (4) エレセラ出版委員会.「チタバリ系半導体」. 学献社, (1977)
- (5) 早川 茂,和佐 清孝.「スパッタ技術」.共立出版,(1988)
- (6) 堀内 繁雄,朝倉 健太郎 他.「電子顕微鏡Q&A」.アグネ承風社,(1996)
- (7) 森田 清三.「原子間力顕微鏡のすべて」.工業調査会,(1995)
- (8) 加藤 誠軌.「X 線回折分析」. 内田老鶴圃, (1990)
- (9) 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)
- (10) 斎藤 智子,石田 純一 他.「IrO2 電極膜上における PZT の配向成長」.電子 情報通信学会,(2000)
- (11) 中村輝太郎.「強誘電体と構造相転移」. 裳華房, (1988)
- (12) 山本 恒雄.「PVD·CVD 皮膜の基礎と応用」. 表面技術協会, (1994)
- (13) Aidong Li, Chuanzhen Ge, Peng Lu, and Sibei Xiong. Appl. Phys. Lett. 70, 12.(1997)
- (14) Jiming Zhang and Charles P. Beetz, Jr. Appl. Phys. Lett. 65, 19, (1994)
- (15) 金原 粲.「スパッタリング現象」. 東京大学出版会
- (16) Takaaki Yasumoto, Naoko Yanase, Kazuhide Abe and Takashi Kawakubo. Appl. Phys. Lett. 39, pp. 5369-5373, (2000)
- (17) Dafu Cui, Chunling Li, Kun Ma, Yueliang Zhou and Yanwei Liu. Appl. Phys. Lett. 68, 6, (1996)
- (18) Minoru Osada, Masato Kakihana, Satoshi Wada and Tatsuo Noma. Appl. Phys. Lett. 75, 21, (1999)
- (19) B. Wang, L.D. Zhang, L. Zhang, Y. Yan and S.L. Zhang. Thin Solid Films, 354, 262-266, (1999)
- (20) 徳永 正晴. 「誘電体」. 培風館, (1991)
- (21) 堀川 剛.「スパッタリング法により作製した(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の誘電特性」.表面科学, 17, 11, pp660-665, (1996)