

卒業研究報告

題目

強誘電体 PbTiO_3 薄膜に及ぼす基板の効果

指導教員

河東田 隆教授

報告者

前田 裕子

平成 13 年 2 月 9 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

第 1 章 背景と目的	3
1.1 はじめに	3
1.2 メモリーにおける強誘電体の役割	4
1.3 強誘電体の特徴	5
1.4 強誘電体材料と種類	6
1.5 強誘電体 PbTiO_3 の特徴	7
1.6 強誘電体 PbTiO_3 の問題点	9
1.7 本研究の目的とその内容	9
1.8 まとめ	9
第 2 章 作製法及び評価法	10
2.1 はじめに	10
2.2 下部電極 Pt の作製法	11
2.3 強誘電体 PbTiO_3 の作製法	13
2.4 評価法	15
2.4 まとめ	18
第 3 章 電極の作製	19
3.1 はじめに	19
3.2 MgO 基板上への電極の作製	21
3.3 Al_2O_3 基板上への電極の作製	22
3.4 Si 基板上への電極の作製	22
3.5 まとめ	23
第4章 基板による PbTiO_3 の性質の違い	30
4.1 はじめに	30
4.2 Pt(111)/MgO 上に作製した PbTiO_3 の性質	30
4.3 Pt(100)/MgO 上に作製した PbTiO_3 の性質	31
4.4 Pt(111)/ Al_2O_3 上に作製した PbTiO_3 の性質	31
4.5 Pt(111)/Ti/ SiO_2 /Si 上に作製した PbTiO_3 の性質	32
4.6 基板が PbTiO_3 に及ぼす効果についての考察	32
4.7 まとめ	34
第 5 章 本研究の結論	40

第 1 章 背景と目的

1.1 はじめに

強誘電体は次世代の技術革新にとって欠く事このできないものと言える。高品質の強誘電体薄膜をメモリー材料として使用すれば、究極のメモリーになると言っても過言ではないからだ。強誘電体は、現在、生活に定着しつつある、パソコン、携帯電話、デジカメ、ICカードなどの情報機器内における既存のメモリーに置き換わる可能性を持っている。

ICカードは、テレホンカードの代わりに使用することが、都市付近から中心に普及が実験的に始まったばかりである。また、本大学でも電子マネーとしての使用や建物への出入り、また出席の有無、図書館の貸し借りなどをひとつのICカードを通じて行うことができる。将来、ICカードを持つことが身分証明書になったり、銀行からの金銭の出し入れなど、多種多様なものに用途が応用されることが期待される。研究者の間ではこのICカード内にあるICカード用チップに強誘電体薄膜を搭載する研究が盛んに検討されている。

また、2001年の5月頃には、日本の携帯電話が第3世代へと突入する。NTTDocomoではFOMAと呼ばれるサービスを始める。第3世代では動画配信や音楽配信などの大容量コンテンツが期待される。強誘電体薄膜は低消費電力で動作し、高誘電率のメモリーが期待される為、携帯電話にも搭載される日も近いと考える。

21世紀のキーポイントのひとつは、人工知能をもったロボット開発にあると言える。人間には約150億個くらいの脳細胞がある。将来、ますます電子素子の小型化が進めば、人と同じ頭の大きさの中に150億くらいの素子をいれることも可能となる。超微細加工である薄膜技術で神経網を生成し、小型の電子素子を組み合わせ、技術をうまく導入すれば、人に近いロボットは完成されると考える。そういったロボットにも強誘電体薄膜技術は導入される可能性がある。

こうした、今後の技術革新において、強誘電体の研究成果が上がれば、次世代の発展に大きく貢献する可能性を十分に秘めていると言える。メモリー以外にも強誘電体は焦電体、圧電体としての性質も持ち多種多様な応用が期待できる。強誘電体を研究することは今スタートしたばかりの21世紀において、技術的發展を促すための重要な鍵となるのではないうる。

1.2 メモリーにおける強誘電体の役割

メモリーは様々な記憶をするもので、電子機器には欠かせないものである。メモリーは32Mバイト、64Mバイトという単位で電器店などに行くと販売されている。1バイトは8ビットで、現在では256Kビット程度の強誘電体メモリーが市場にでてきたという状況である。

メモリーは電源を切ると記憶をしていた情報を全て失う揮発性メモリーと電源が切れても記憶していた情報が保持する不揮発性メモリーに大きく2つに分けられる。揮発性メモリーはRAMと呼ばれ、その種類にはDRAMやSRAMがある。DRAMの大きな特徴としては、高集積性を持っているという点にある。しかし、電源が入っていても一定時間で記憶内容が失われる為、再書き込みを繰り返す必要がある。このため動作速度は遅い。一方、SRAMの特徴はDRAMに比べて高速であると言う点である。SRAMではDRAMのように再書き込みがないからである。不揮発性メモリーはROMと呼ばれ、その種類にはフラッシュメモリーがあげられる。従来のメモリー材料としてはSi、O、P、B、Alを用いた2元素程度で構成されたものであった。

キャパシター材料DRAMの絶縁膜に高誘電率である強誘電体薄膜を使用することができる。キャパシターの容量は電極間の物質の誘電率と電極の面積に比例し、厚みに反比例する。これは次式によってわかることである。

$$C = A \epsilon_0 / d$$

【A: 平板面積 ϵ_0 : 比誘電率

ϵ_0 : 真空の誘電率 $8.86 \times 10^{-14} \text{C} / (\text{V} \cdot \text{cm})$ d: 平行平板距離 (cm)】

上式からもわかるように、キャパシターの小型化のためには高誘電率をもつことと、薄くする必要性が生まれる。強誘電体は薄膜として研究していると同時に、高誘電率を持っている為、これらを見事満たしている。このため、蓄積電荷密度を高めることができ、同じ誘電率でも強誘電体キャパシターは普通の誘電体材料よりは小型である。

しかし、電極間の誘電体を薄くするほど、空孔や欠陥が生じやすく、不純物が混じったところでは絶縁破壊がおきやすいという問題点もある。

強誘電体不揮発性メモリーはFERAMと呼ばれ、高集積性、高速性、低消費電力、耐書き換え特性に優れたメモリーである。強誘電体メモリーは既存のメモリーと比べると、書き換え速度が 10^5 以上高速で、また書き換え耐性も 10^7 以上である。

FERAMは電源をOFFにしても自発分極の向きで、記憶を保持する素子として1950年代あたりに提案されている。また、強誘電体は外部の電場を加えることに分極反転が起こり、この

性質を使って、メモリーの 0 か 1 かの記憶保持動作を行っている。FERAM の大きな問題点は分極反転に伴い反転電荷が徐々に少なくなってくるという膜疲労にある。

このように、FERAM は不揮発性 RAM として既存のメモリーを書き換える究極のメモリーとして期待される。しかし、問題点はまだまだ残されている。これらを解決し、高品質の強誘電体薄膜を作製することが今後の研究課題であると言える。

1.3 強誘電体の特徴

自由電子がなく電気を通さない物質のことを誘電体と呼ぶ。誘電体は導体のように自由電子がない為、物質中で電荷が自由に動くことができない。しかし、外部から加えた電場の影響で、誘電体中の分子が、帯電体に近いところには反対の電荷が現われ、帯電体から遠いところには同極の電荷が現われる。これを一般に誘電分極と呼ぶ。

強誘電体の大きな特徴は、

自発分極をもつ

電場を加えると分極反転する

分極と電界の関係はヒステリシス曲線で表される

である。

誘電体は電場をかけると誘電分極を起こすが、強誘電体は電場をかけずに自発的に誘電分極をおこす。これが 自発分極(残留分極)と呼ばれるものである。自発的に分極したものを強誘電性という。強誘電体は外部から電場を加えると、自発分極の向きが反転する。これが、

分極反転といい、反転した時の状態を常誘電体という。強誘電体は変位型・秩序・無秩序型に大きく分けられる。チタン酸鉛を例にとったイオン配置を図 1 - 1 に示す。

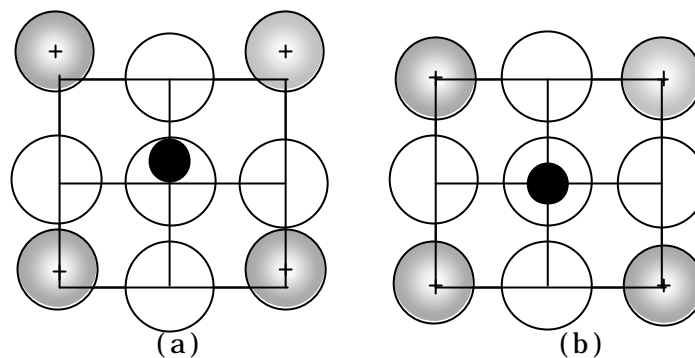
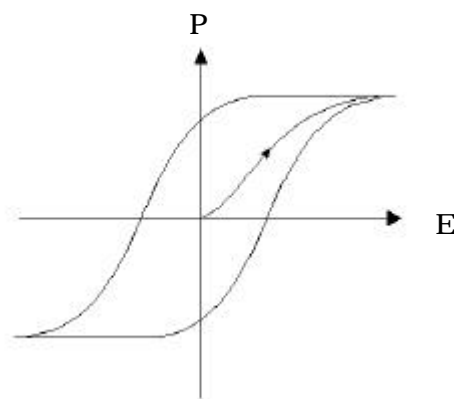


図 1 - 1 PbTiO_3 イオン配置

(a)は自発分極をしている時のイオン配置である。プラス、マイナスの電荷の中心が一致しなくなった為に、自発分極はおこる。このように変化するものを変位型と呼ぶ。また、分極反転する温度をキュリー温度と呼び、キュリー温度以上ではイオン配置は(b)のようになる。強誘電体はキュリー温度以下では、対称性が低く、キュリー温度以上では結晶の対称性が高くなる。この変化を相転移という。結晶の中には温度を下げていくと更に他の相に相転移するものもある。例としてチタン酸鉛をあげると、この物質は3つの相転移点をもつ。この相転移温度により、立方相、正方相、斜方相、菱面体相等4つの相へ構造が変化していく。

強誘電体の電気特性は図1-2のようになる。これをヒステリシス曲線というもので横軸を電界(E)、縦軸を分極(P)とする。

ヒステリシス曲線からわかることは、強誘電体に外部から電場を加えると、急速に分極が進み、飽和する。その後、電界の強さを弱くして、電界をゼロの状態にしても分極の大きさはゼロにはならない。このゼロの状態が残留分極である。さらに、逆向きのマイナスの電界をかけていくと反対方向に分極して飽和する。分極を反転する電界を抗電界という。また、マイナスからゼロを経た後、プラスの電界をかけていくと、最初と同じ飽和状態になる。



【 図 1 - 2 強誘電体電気特性

1.4 強誘電体材料と種類

1920年頃、人類はじめての強誘電性発見がなされた。この時の強誘電体材料はロッシェル塩($\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)であった。ロッシェル塩は複雑な結晶構造を持っていた為に研究を行う手がかりがつかみにくく、長い間、研究材料として他の研究者の注意を引くに至らなかった。

1945年頃にチタン酸バリウム(BaTiO_3)が発見され、アメリカ、ソ連、日本でもほぼ同時期に強誘電性を発見した。これは、第3番目の強誘電体材料で、酸化物としては初めての発見である。当時では大きな誘電率を持っている事が注目され、キャパシタ材料として実用化された。また、魚群探知機、セラミックフィルターなどの数多くの分野で応用された。チタン酸バリウムは簡単な結晶構造であったため、物性の測定に関して信頼性の高いデータが蓄

積され始めた。これ以降、強誘電体の研究は拍車をかけ広く研究されるようになる。

その他の代表的な強誘電体材料として、チタン酸鉛 (PbTiO_3)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、タルタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、亜硝酸ナトリウム (NaNO_2)、また半導体、及び光伝導性のある SbSI など多くの強誘電体材料が今日に至るまでに発見されている。

強誘電体メモリーに適した材料は、

- キュリー温度が高い
- 成膜温度が低い
- 抗電界が小さい
- 耐熱性に耐還元性に優れている
- 膜疲労が少ない

等の特性を持つ事が必要であり、強誘電体の有望なメモリー材料として、チタン酸ジルコニウム酸鉛 (PbZrTiO_3) ビスマス酸化物超格子 (SBT) があげられる。SBT は分極反転の繰り返しによる膜疲労が少ないという大きな特徴がある。

強誘電体は圧電体、焦電体としての性質もある。圧電体は誘電体に応力を与えると、表面に電荷が発生する物質で、焦電体は応力をかけない状態で自発分極を持っている物質の事を言う。圧電体の代表的な材料は PZT で、超音波振動子、アクチュエーター、表面波素子、スピーカー、通信機器等で幅広く利用されている。焦電体の代表的な材料は LiTaO_3 でセンサーに利用されている。

1.5 強誘電体 PbTiO_3 の特徴

1950 年、強誘電体 PbTiO_3 の強誘電性が発見された。 PbTiO_3 の大きな特徴は

- 大きな自発分極値をもつ
- 正方晶軸比 c/a の値が大きい
- キュリー点が高い
- 焦電係数が高い
- ペロブスカイト構造である

等があげられる。 の自発分極は $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ である。しかし、強誘電体薄膜として使用すると $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に減少する。 PbTiO_3 の格子定数は $a=3.899\text{\AA}$ 、 $c=4.153\text{\AA}$ で の c/a は 1.064 となる。1281 度に融点を持ち、490 度にキュリー点をもつ。焦電係数は $2.5 \times 10^{-8} \text{Ccm}^{-2}\text{K}^{-1}$ 、比誘

電率が $\epsilon_{11}/\epsilon_0 = 215$ 、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0 = 100$ である。

PbTiO_3 はペロブスカイト型結晶構造をもつ。許容因子と歪みの大きさ、対称性の関係は次式で表される。

$$t = r_A + r_O / 2^{0.5} (r_B + r_O)$$

【各イオン半径： r_A 、 r_B 、 r_O 、 t ：許容因子】

ペロブスカイト構造は $0.75 < t < 1$ の範囲で出現し、理想値は1である。図1-3に PbTiO_3 のペロブスカイト構造を示す。化学式



(A, B 陽イオン O 陰イオン)

で表される。Aはアルカリ土類金属、アルカリ金属、及び希土類金属、BはAやOの電荷に依存し、幅広い種類の原子、Oとしては、フッ素、酸素、塩素などが配位する。

Bのイオン配位数は6で、酸素八面体の構造をとる。また、AとOのイオン半径は同程度である。

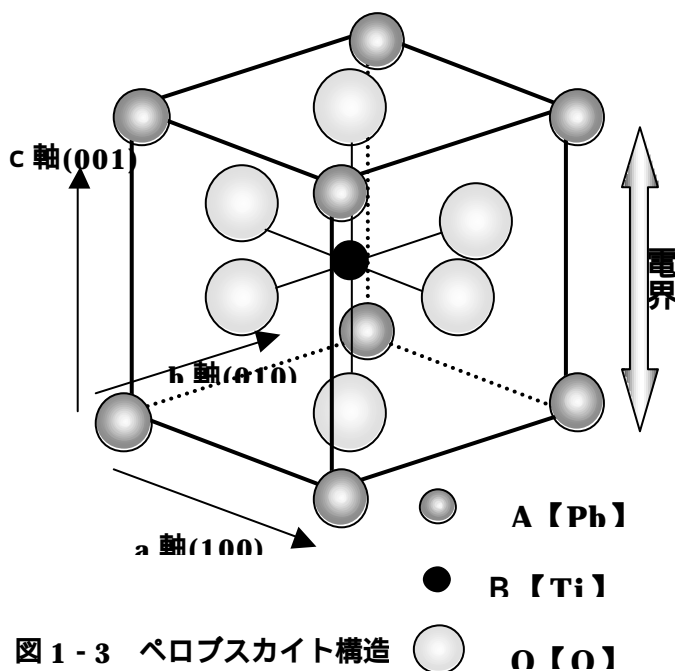


図1-3 ペロブスカイト構造

PbTiO_3 はキュリー温度以下では対

称性の低い(図1-1(a)) 正方晶、

キュリー温度以上では対称性の高い(図1-1(b)) 立方晶の結晶構造をもつ。正方晶では、c軸方向に格子が伸び、a、b軸方向に縮んでいる。この為、自発分極はc軸方向に大きく現れる。これは、c軸方向に配向すれば自発分極値が大きくなることを意味している。また、a軸方向に配向すると、誘電率がc軸配向するよりも比較的高い。

PbTiO_3 は高誘電率を利用した DRAM のキャパシター絶縁体材料、不揮発性メモリー、焦電性を利用した赤外線センサー、圧電性を利用した超音波センサー、電気光学特性を利用した導波路型光スイッチなどの多くの工業用製品としての応用が考えられている。

1.6 強誘電体 PbTiO_3 の問題点

PbTiO_3 はメモリーの有望な材料のひとつとして、注目をされているが、電気的特性や物性信頼性などのデータはほとんどない。また、薄膜として作製すると粒径が膜厚とほぼ同じである為、電極界面の影響を受ける。結晶の配向性や、組成ずれが表面に大きく影響する。

結晶化には高温処理が必要であるが、高温処理によって、膜中の鉛が白金を通して下地に拡散したり、表面から離脱する。この為、比誘電率が低くなる膜疲労の原因の一つとなる。また、基板温度が高温すぎると Pb が減少し、低温であってもペロブスカイト構造にならず、パイロクロア相が生成されることもある。

1.7 本研究の目的とその内容

本研究では強誘電体を DRAM のキャパシター部分に使用することを目的として研究を進めてきた。シリコン(Si)基板、サファイア(Al_2O_3)基板、酸化マグネシウム(MgO)基板を用いて、下部電極である白金(Pt)を成膜し、その上に強誘電体 PbTiO_3 薄膜を成膜した。種々の基板によって PbTiO_3 の配向がどのように影響するのかを調べた。

1.8 まとめ

強誘電体とは、電場をかけなくても自発分極をもち、電場をかけることによって、分極反転する物質の事を指す。1920年の発見で始まり、今現在では多数の強誘電体物質が発見され、強誘電性を活かして多分野に応用が期待される。特に、強誘電体薄膜をメモリー材料にすれば、高集積性、高速性、低消費電力、耐書き換え特性に優れた特性をもち、既存のメモリーに置き換わる究極のメモリーが誕生する可能性を秘めている。しかし、まだまだ問題点も残されている。

本研究では、強誘電体 PbTiO_3 薄膜を成膜し、種々の基板による効果を明らかにしていく。

第2章 製作法及び評価法

2.1 はじめに

薄膜の形成は、直接関与する原料の形態から固相法、液相法、気相法に分けられる。固相法としては主にゾルゲル法、液相法としては、電気めっき、気相法としては、有機化学気相成長法である CVD 法、スパッタリング法等があげられる。気相法では真空中において原料が基板に直接達し、基板表面上で吸着、脱離、反応、解離をしながら、薄膜を成膜する。気相法の利点としては原料の融点以下の温度で要求される材料の表面に結晶を作製することが可能な点にある。

薄膜はエピタキシャル成長した単結晶であるのが理想である。単結晶は全体の原子配列が揃ったものの事をいい、単結晶基板上に単結晶薄膜を生成する技術をエピタキシャル成長と呼ぶ。基板と薄膜が同一物質の場合をホモエピタキシャル成長、異種の場合をヘテロエピタキシャル成長という。ヘテロエピタキシャル成長は基板の結晶構造が薄膜の結晶構造が異なり、格子定数にミスマッチがあるため、薄膜形成初期には結晶構造がみだれたものになりやすい。

薄膜でない塊の結晶をバルクというが、バルク結晶、薄膜結晶とも実際には、何らかの結晶欠陥をもっている。例えば、単結晶の中に配列に微少な乱れがあることを格子欠陥という。規則的に原子が配列した状態に比べて高いエネルギー状態にある為、不安定である。また、本来あるべきところに原子がなく、抜けるという空孔なども欠陥として見られる。結晶欠陥による影響は、実際に強誘電体薄膜を製品化した時に、顕著に表れる。この為、薄膜作製においての重要な点はできるだけこれらの結晶欠陥をなくすことにある。

本研究では薄膜成長において、単結晶のヘテロエピタキシャル成長をさせることが目標である。下部電極の成膜法として、スパッタリング法、 PbTiO_3 薄膜の成膜法として、PE - MOCVD 法を用いた。強誘電体薄膜はミクロンの世界で存在している為、評価する事は、単純に目で判断することや、比較することは非常に困難である。そこで、装置を使用し、強誘電体薄膜を機械的に評価していくことが必要となる。装置を効率よく評価・分析することにより、作製した試料のひとつひとつで多くの情報を得るための手がかりとなり、また基本的特性を知ることができる。本研究の評価法としては、X 線回折法、原子間力顕微鏡を用いた。本章ではこれらの装置の特性や構造を述べていく。

2.2 下部電極 Pt の作製法

2.2.1 スパッタリング法

スパッタリングとはまず、高真空中で高運動エネルギーをもった入射イオンをシリサイドのターゲット表面にぶつける。表面の内部では入射イオンが内部に侵入して固体内部を形成している原子同士が衝突をおこして、連鎖的に原子同士の衝突が始まる。それとは、逆に

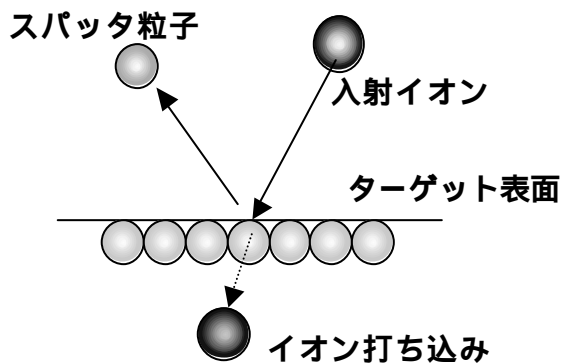


図 2.1 スパッタ現象

に入射イオンのターゲット表面の衝突により、ターゲット表面の金属原子が飛び出す。この現象をスパッタリング (sputtering) と呼ぶ。そのスパッタリングさせた金属原子を基板に付着させて堆積させる。図 2 - 1 にスパッタ現象を示す。

図 2 - 2 にスパッタリングの原理を示す。基板を陽極、ターゲットを陰極とする。真空中でグロー放電を発生させるとプラズマが発生する。プラズマ中の原料ガスは高電界の

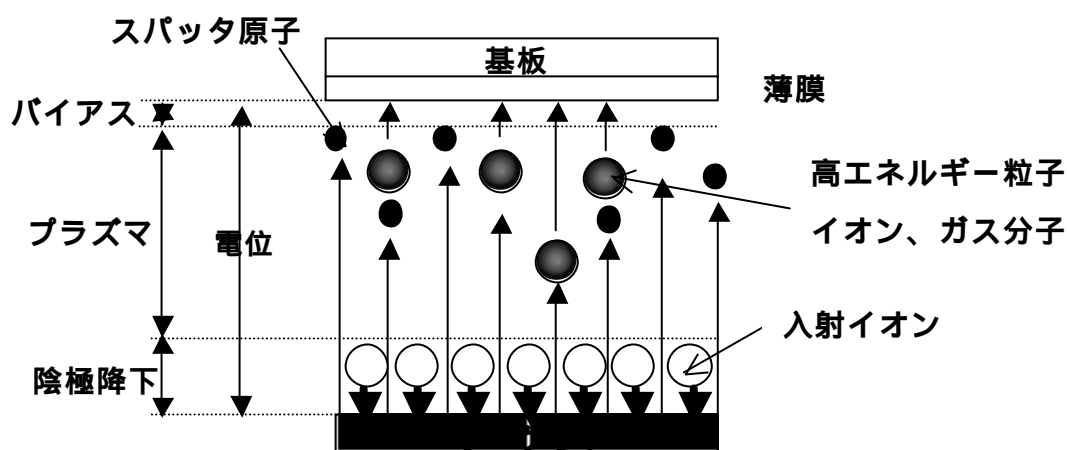


図 2-2 スパッタリング原理

為、プラスイオン化する。陽極である基板と陰極であるターゲットには電位が生じているので、両極の電位降下によりプラスイオンは加速しながら、ターゲット表面に衝突し、ターゲ

ット表面をスパッタする。ターゲット表面から叩き出されたスパッタ原子は陽極上に配置された基板に堆積し、薄膜が形成される。

スパッタ装置のターゲット部分に絶縁体を使用すると、ターゲット表面はプラスに帯電する。このため、ターゲット表面と陽極である基板の間の電位は消失し、放電が持続しなくなる。この解決策としてあげられるのは、直流電源を高周波電源に換えることである。高周波電源に換えることにより、ターゲット表面ではイオンと電子が衝突を繰り返し、ターゲット部分に絶縁体を用いても、放電が維持される。これは、プラズマ中の電子はイオンより移動度が大きいいため、ターゲット表面に電子が過剰に蓄積される。そして、ターゲットはマイナスにバイアスされスパッタが可能となる。このように、スパッタでは高周波放電にかえることにより、誘電体から絶縁体に至る任意の材料を薄膜の材料として用いることができる。

スパッタリングの特徴として

物理的に堆積するため、下地材料の種類によらず、密着性が高い

高い融点を持つ材料の成膜が可能

ターゲット組成に近い薄膜作製が可能

などの点が挙げられる。しかし、段差被覆性があまりよくないという点も見られる。

本研究で用いたRFスパッタ装置の概略図を図2-3に示す。原料ガスにアルゴンを使用

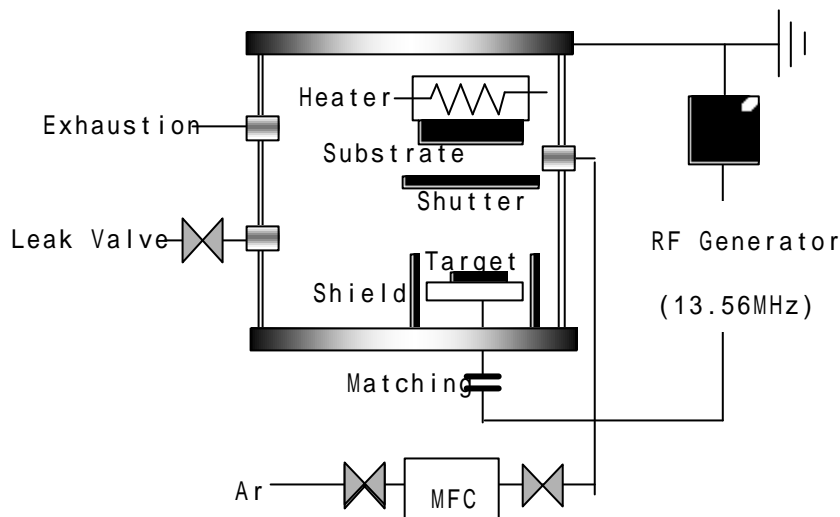


図2-3 本研究のスパッタ装置図

し、バッチ式のスパッタ装置を使用している。陰極であるターゲット面以外で放電が生じるのを防ぐ為、ターゲットのまわりはカソードシールドで覆われている。電源はRF電源を使用

し、周波数は 13.56MHz、最大出力は 300W である。本研究のスパッタ装置は RF(高周波)スパッタ装置と呼ばれる。スパッタ装置は電極の作製に用い、ターゲットに白金を用いて成膜した。

2.3 強誘電体 PbTiO_3 の作製法

2.3.1 プラズマ MOCVD

化学気相堆積(CVD)とは薄膜の構成原子を含む原料を気相(ガス)状態で供給し、基板表面の化学反応を利用して成膜させるものである。熱やプラズマ等のエネルギーによって、原料ガスはチャンバー(反応器)に導入され、イオンやラジカル(励起原子・分子)を発生する。ラジカルは基板表面で吸着、脱離を繰り返す。ある一定量は吸着され、基板表面を移動していきながら、化学反応を促進しながら堆積していく現象である。余分となった反応副生成物はガスとなり、排気される。

通常の CVD では、熱エネルギーを利用して成膜をさせるが、プラズマ CVD は熱エネルギーと電気エネルギーを利用してチャンバー内をプラズマ状態にして、成膜させる方法である。その為、低温度で緻密な薄膜を作製できるという大きな特徴がある。原料ガスを直流放電、高周波放電、マイクロ波放電等を用いてプラズマ状態にし、化学的に活性なイオンやラジカル(励起原子・分子)を生成する。図 2 - 4 にプラズマ CVD による薄膜成長過程を示す。

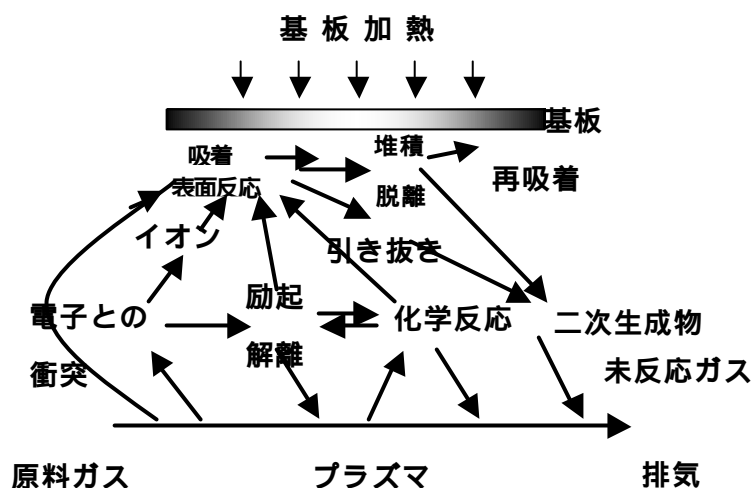


図 2 - 4 プラズマ CVD による薄膜成長過程

CVDの特徴として、

化学量論的組成比が保たれやすい

成長膜の精密な組成制御が可能である

低温過程で成膜することができる

大面積に成長させることが可能で、量産性に優れている

段差被覆性に優れている

結晶欠陥を生じにくい

成膜速度が速い

などの点があげられる。CVD法が段差被覆性に優れているのは、表面化学反応で膜を成膜する為、表面にそって膜がつきやすく、段差のある場所でも穴の側面や底面に膜をつけるのが簡単であるからである。この点は高集積化に伴うメモリーセルの立体構造を考える場合、スパッタ法やゾル・ゲル法に比べると非常に優れている。

CVDの残された問題点として、原料があげられる。原料としては、蒸気圧が高く、液体であるのがいいのだが、実際開発されているものは、蒸気圧の高いものが少なく、固体であるものが多い。また、原料の低純度によって薄膜の特性に大きく影響を及ぼすことも報告されている。

本研究ではプラズマMOCVD装置を用いた。プラズマMOCVD装置は、プラズマCVD装置の原理に原料として有機物を使用したものである。本研究で用いたプラズマMOCVD装置を図2-5に示す。鉛原料として常温で固体の $Pb(DPM)_2$ 、チタン原料として原料を有機溶媒で溶かした液体の $Ti((CH_3)_2CHO)_4$ である有機金属化合物・金属錯体を用いた。 $Pb(DPM)_2$ は固体昇華法(高温で気化させる)を用い、 $Ti((CH_3)_2CHO)_4$ は原料は溶液気化供給法(気化器で加熱し気化させる)によって供給した。基本的にCVD装置はガス供給系、反応系、排気系より成る。

ガス供給系では、反応ガスとキャリアガスが用いられる。反応ガスには酸素、キャリアガスは窒素を本研究では使用している。MFCによってガスの流量を制御することができる。鉛、チタン、酸素などの反応ガスや窒素ガスをMIXERで混合し、反応室に供給している。ガス供給系と反応室を結ぶ配管は、ガス原料が配管内で凝固することを防ぐために、配管内で温度制御している。

反応系では、高周波放電(13.56MHz)により、プラズマ状態にしている。また、基板のみを700度まで加熱することのできる抵抗加熱方式を用い、膜を均一につけるため、基板回転を行

っている。放電装置は平行平板型、電極間距離は57mm、電極サイズは2インチで電極の片方に設置し、もう片一方に高周波電圧を印加している。

また、原料供給ノズルを反応室側面から挿入することで、未反応ガスを排気し、再吸着や、副成物の生成を抑制することができる。

本研究で用いた反応室系を図2-6、排気系を図2-7に示す。

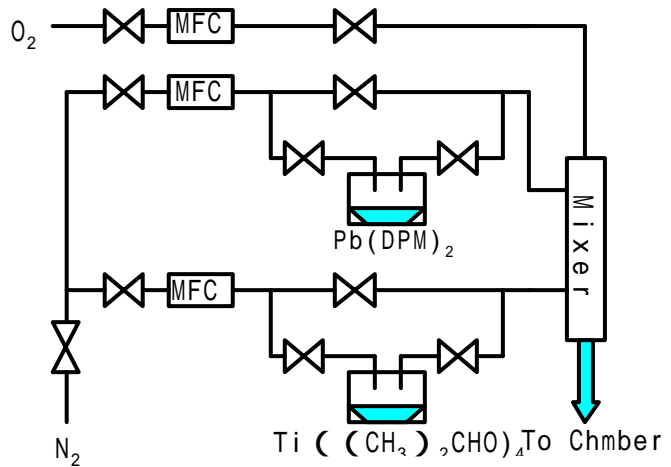


図2-5 本研究で用いたガス供給系

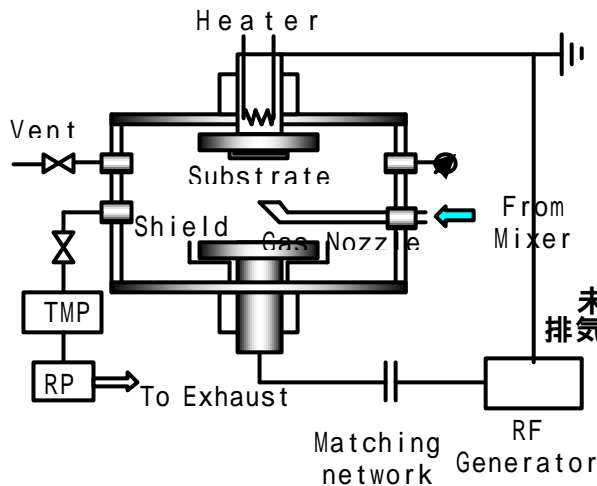


図2-6 反応室系

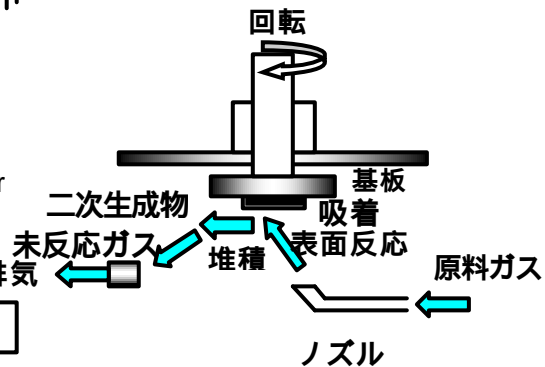


図2-7 排気系

2.4 評価法

2.4.1 X線回折

X線を試料に入射すると、結晶面で回折される。結晶内に含まれている物質によって、ある特定の波長で特定の波長のX線のみ回折(反射)する。反射角 2θ は物質によって固有の値をとるため、コンピューター内にある標準データと照らし合わせることで試料に含まれる結晶物質は何か容易にわかる。図2-8にX線を入射した時の結晶面での回折を示す。

この現象は、

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

で表され、 θ = ブラッグ角、 n は反射の係数、 d = 原子配列間隔、 λ = 物質によって固有の値をとる。この時、 $2d \sin \theta$ は波長の正数倍である。

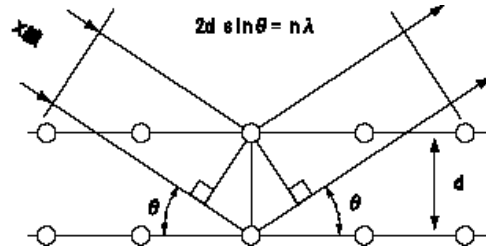


図 2 - 8 結晶面での回折

また、X線回折装置では θ を測定することで、格子定数を計算して求めることが可能である。本研究の X 線回折結果は横軸が 2θ で縦軸が X 線回折強度比である。回折 X

線強度は欠陥のない完全な結晶であると変化はしないが、微視的な格子欠陥が存在する場合、強度は減少する。これにより、格子歪みを測定することもできる。

本研究で用いた X 線回折装置図を図 2 - 9 に示す。X 線回折装置では 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。システムコントローラでは、X 線の入射角と反射角が等しくなるように、X 線検出器を 2 倍の速さで回転するように制御している。

X 線はソーラスリット、発散スリットを通して、試料に入射する。試料に入射し、反射した X 線は、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 線は係数装置、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憶される。

各スリットは X 線が分散するのを防ぐためにある。発散スリットは水平方向、ソーラスリットは垂直方向の分散を防いでいる。シンチレーションカウンターは X 線を入射すると蛍光を発生して、X 線のエネルギーに比例した光子を発生し、その光子を電気に変換する。

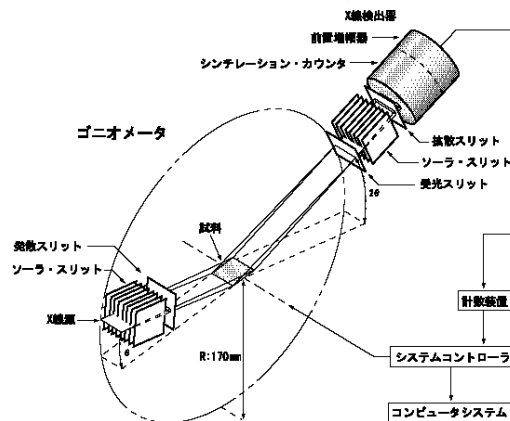


図 2 - 9 X 線回折装置図

2.4.2 原子間力顕微鏡

AFM(原子間力顕微鏡)は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。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。

本研究の装置は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。原子間力を検出するカンチレバー、カンチレバーの原子間力の変位を検出する変位検出回路(光てこ方式)、試料に対してXYZ軸方向に走査する試料走査機構、実際に装置を動かしたり、画像をデータを表示・記録する為の表示装置(コンピューター)で構成される。本研究で使用した原子間力顕微鏡を図2-10に示す。

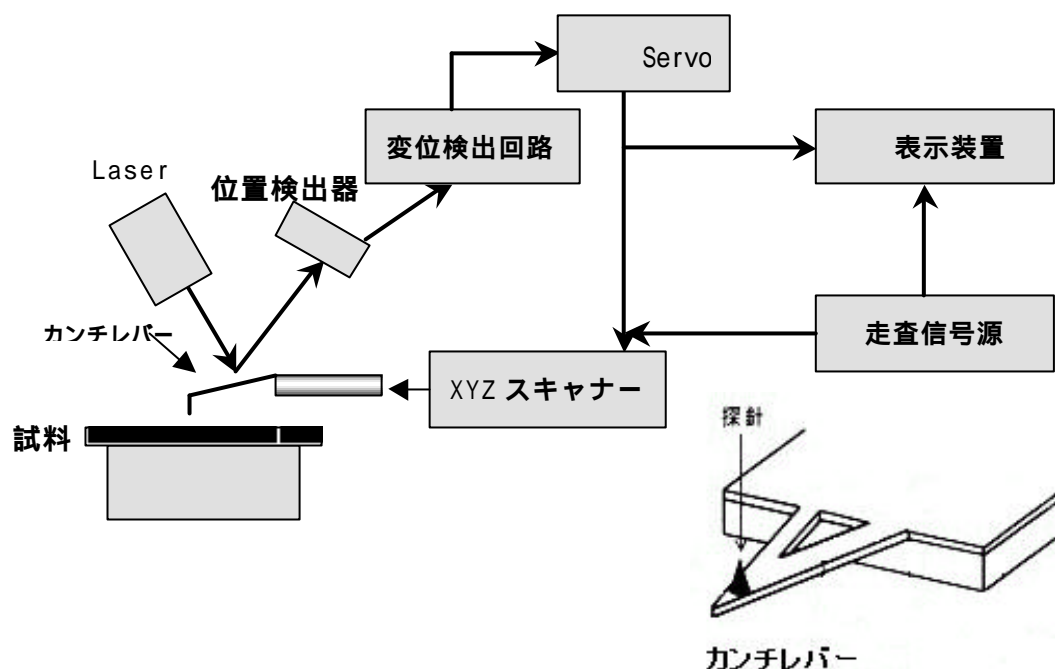


図2-10 本研究で用いたAFM装置

2.5 まとめ

本研究では、Pt をターゲットとして下部電極をスパッタリング法によって成膜した。スパッタリング法は下地の材料によらず密着性がよく、エピタキシャル成長しやすいという点がある。しかし、欠陥がでしやすいという問題点もある。また、 PbTiO_3 薄膜の作製にはプラズマ MOCVD 装置を用いて、成膜した。強誘電体薄膜作製にプラズマ MOCVD 法を採用したのは、化学量論的組成比を保ちやすいという点や結晶欠陥が他の方法に比べ生じず、段差被覆性が優れている、量産性に優れている等の点である。成膜した薄膜を構造のわかる X 線回折で測定し、どのような配向の物質ができているか調べた。また、AFM により、膜の表面をみて、表面状態を調べた。

第3章 電極の作製

3.1 はじめに

薄膜の形成様式には主に3つあげられる。

第1に基板上に3次元的な島状核を形成し、成長、合体する場合、これをVolmer-Weber成長様式といい図4-1(a)に示す。第2に基板上に層状の薄膜が順番に形成される場合、これをFrank-van der Merwe、といい図4-1(b)に示す。第3ははじめの数層が層状に成長し、その上に3次元核が形成される場合、これをStranski-Krastanovといい図4-1(c)に示す。薄膜の形成方式は、これら3つの成長様式があげられる。

異なる大きさと異なる結晶配向をもつ2つの核が合体すると、生成する結晶は概略大きな核のほうの結晶配向面を示すことが多い。

本研究で使用した基板は、酸化マグネシウム(MgO)、サファイア(Al_2O_3)、シリコン(Si)である。エピタキシャル成長させる重要な要因は、格子定数の不整合性が少ない事にある。MgOの格子定数は4.21、Siは、5.43、である。下部電極Ptの格子定数は3.9、であり、 PbTiO_3 は3.90である。Ptと PbTiO_3 の格子定数はほぼ同じで、不整合率は小さく、MgOとPtも比較的小さい。しかし、SiとPtの不整合率は高くなる。

また、MgO基板は立方晶岩塩構造をとる。この構造は酸素の並びがペロブスカイト構造に比較的似ている。 Al_2O_3 基板は六方晶系で酸素の並びが長方形になる。この為、MgO基板と Al_2O_3 基板はエピタキシャル成長がしやすい。Si基板を使用したのはSiが集積回路や小型電子部品などの分野で活躍している為、Si基板上に良質な膜が得られれば、コスト面でも実用化が簡単であるからである。

強誘電体薄膜をキャパシタに用いたメモリーを作製するのを目的とするために、基板上に

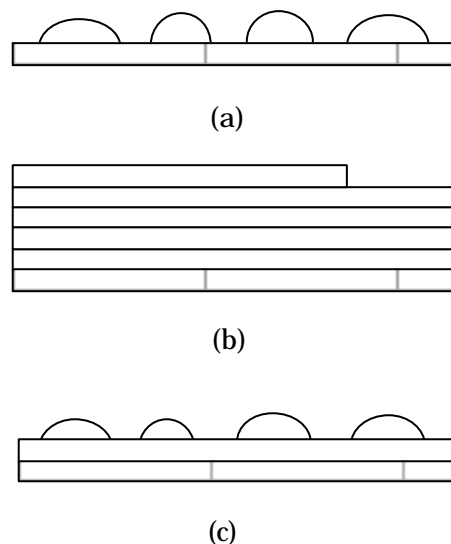


図 3-1 3つの薄膜形成様式

下部電極を成膜させた。強誘電体薄膜は下部電極によって大きく特性が変わると言われる。

電極材料として、要求されるのは、

強誘電体材料の格子定数とのミスマッチが小さい

高い耐熱性

低い反応性

高い拡散バリア性

強誘電体との密着性が優れている

という点である。白金は、 \sim を満たす。同時に白金は面心立方格子である fcc 構造をとるため (111)配向面に自己配向性が強くなり、結晶方位が揃いやすい点がある。

この為、白金を使用することで配向性の良い強誘電体薄膜が得られやすくなる。しかし、密着性が悪いのと、拡散バリア性が比較的低いため、鉛や酸素が白金を通して下地層に拡散しやすいという問題点もある。

エピタキシャル成長させる為には基板洗浄も必要となる。基板表面に付着物があると、結晶欠陥の原因になり、多結晶生成の原因ともなる。また、薄膜形成時に応力の発生、表面剥離の原因となることも十分に有り得る。これ

は、誘電率の低下、膜疲労の原因につながっていく。

この為に、基板洗浄を行う事は必要十分条件となる。

本研究では図 3 - 2 に示すように薄膜を形成していく。下部電極 Pt の作製にはスパッタリング法を使った。これは、スパッタリング法で成長させると、エピタキシャル成長しやすく密着性がいいからだ。また、種々の基板によって下部電極 Pt がどのように配向したのか、XRD、AFM の結果から本章で述べる。

スパッタリング法による Pt の成長条件を表 3-1 に示す。最適であると思われる条件下で行った。

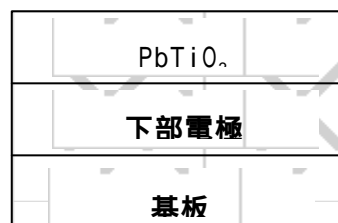


図 3 - 2 薄膜の形成

3.2 MgO 基板上への電極の作製

単結晶で a 軸配向の MgO 基板を使用し、Pt(111)配向の電極の作製を行った。

1) Pt (111) の洗浄方法

MgO の基板洗浄法として、基板をアセトンの入ったビーカーにいれた後、3分間の超音波洗浄を行った。その後、メタノールの入ったビーカーに移しかえを更に3分間の超音波洗浄を行った後、窒素ガスでふきつけてとばした。

表 3-1 スパッタによる成長条件

Pt (111)	
設定温度	600 度
成長圧力	0.4Pa
RF パワー	100W
Pt (100)	
設定温度	750 度
成長圧力	1 ~ 3Pa
RF パワー	5 ~ 25W

洗浄後の基板上に、Pt の成膜を行った。成長条件は表 3 - 1 の Pt(111)である。

成膜後の XRD 測定による結果を図 3 - 3 に示す。図 3 - 3 から、(100)配向の MgO のピークと、(111)配向の Pt のピークがでた。

エピタキシャル成長した (001) 配向の $PbTiO_3$ 薄膜を得るためには、(100) 配向の Pt を得る必要がある。このため、自己配向性により出現する Pt(111)を Pt(100)配向にするため、成長方法を変えた。Pt(111)がでたのは、成膜条件の設定温度が低かった為と成長速度が速い為におこったのではないかと考えた。そこで、Pt(100)に配向させる為、基板温度を750度に設定し直し温度を上げた。また、成長速度を下げる為に、成長圧力とRFパワーを下げた。その結果を図3-4と図3-5に示す。図3-4は成長圧力が異なる場合のXRD測定結果、図3-5はRfパワーが異なる場合のXRD測定結果である。

図3-4から成長圧力が1Pa、2Pa、3Paの時、Ptは全てにおいて(111)と(100)配向面のピークが現れた。しかし、X線回折強度比は成長圧力を変えても、規則的な強度比がでなかった。また、図3-5から、Rfパワーが5W、10W、15W、25Wの時、全てにおいて(111)と(100)配向面のピークが現れた。しかし、成長圧力の場合と同様に強度比には規則性がなかった。これらの結果は、同じ実験を再度試みても強度比には規則性がなく、結果も違っていた。

このことから、Ptが(100)配向をしないのは成長条件である成長圧力、Rfパワーによるものではなく、他の原因があるからだと考えた。膜の配向は洗浄によって大きく変わることもある。そこで、洗浄方法が違うのではないかと考え、新しい洗浄方法にした。

2) Pt (100) の新しい洗浄方法

アセトンをビーカーにいれた後、3 分間の超音波洗浄を行った。その後、メタノールをビーカーにいれ、3 分間の超音波洗浄を行った。超音波洗浄が終わった後、中性洗剤で 10 分間のこすり洗いをし、その後、基板を超純粋で洗い、液体を除去する為に、窒素ガスでふいた。最後は、基板を乾燥させる為に、110 度のオーブンに 30 分間入れた。

このように新しい基板洗浄を行った後、Pt を成膜すると図 3-6 のような XRD 測定結果となった。図 3-6 から (100) 配向の MgO と (100) 配向の Pt のピークが得られた。

新しい洗浄方法によって (100) 配向の Pt を得ることができた。これまで (100) 配向の Pt を得られなかったのは、成長条件ではなく洗浄方法にあったことがわかった。

3.3 Al₂O₃ 基板上への電極の作製

単結晶である c 軸配向の Al₂O₃ 基板を使用し、電極の作製を行った。洗浄方法は、Pt (111) の場合と同様とする。また、Al₂O₃ 基板上への Pt の成長条件は表 3-1 の Pt (111) の時と同様に行った。

Al₂O₃ 基板上に成膜した Pt の XRD 測定結果を図 3-7 に示す。図 3-7 から Pt は (111) 配向のピークをもっていた。

3.4 Si 基板上への電極の作製

単結晶の a 軸配向の Si 基板を使用し、電極の作製を行った。洗浄方法は MgO (111) と同様とする。

Si 基板上にシリコン酸化膜を 93nm つけた後、チタン (Ti) をつけ、その上に Pt を成膜した。Ti のスパッタによる成長条件を表 3-2 に示す。Pt は Si 基板上に単体でつくよりも白金シリサイド (SiPt) が形成される方が化学的に安定である為 Pt と Si の反応性が高い。この為、直接 Pt を成膜しなかった。また、SiO₂ は Pt と密

表 3-2 スパッタによる Ti 成長条件

設定温度	600 度
成長圧力	1 Pa
RF パワー	50W

着性が悪い為、熱処理を行うと剥離の可能性があるため、Tiをはさんだ構造となった。

Ptの成膜条件を表3-1のPt(111)の時と同様の成長条件とした。

Pt/Ti/SiO₂/SiのXRD測定結果では、Pt/Ti/SiO₂/Siでは、(100)配向のSiのピークと(111)配向のPtのピークがでた。

Ptをつけた後のTiの成長時間と表面の粗さの平均値であるRMS値の関係を図3-8に表した。RMS値が低いほど、表面はなめらかで、RMS値が高いほど、表面は粗いことを意味する。横軸はTiの成長時間(Ti GROWTH TIME)、縦軸はPtをつけたときのRMS値である。

図3-8を見てまずわかることは表面の粗さが変わるのは、Ptによるものではなく、Tiの成長時間によるものであるということである。

図3-8において、RMS値の最小値はTiをつけていない時で成長時間が0秒の時である。RMS値の最大値は、Tiをつけ始めた時である。それから急激に下がった後、60秒まで徐々にRMS値が低くなっていく。60秒から後は、RMS値は再び高くなった。

最大になった後は、急激にRMS値が下がる事から、過剰につけたTiが表面から剥離した為であると考ええる。

この結果から、Tiの成膜条件として密着性を高める必要がある為、Tiをつけた場合RMS値が一番最小値をとり、表面がなめらかである成長時間60秒の時が一番最適だと考える。

3.5 まとめ

MgO(100)基板上にPtを成膜すると(111)配向のPtが得られた。(100)配向したPtを得るために、Ptの成長条件である成長圧力とRfパワーを変えてみた。この時、Ptは(111)と(100)配向したXRD結果を得た。XRD測定結果の強度比には何の規則性もなく、また再現性もなかった。

Al₂O₃(001)基板上にPtをつけると(111)配向のPtが得られた。

Si(100)基板上にSiO₂を成膜した後、Tiをつけ、その上にPtを成膜させた。SiはPtと反応性が高い為に、間にSiO₂とTiをはさんだ構造とした。XRD測定結果は、(111)配向のPtが得られた。また、Tiの成長時間が60秒の時はRMS値が最低値を示した。この結果から、Tiの成長時間を60秒とした。

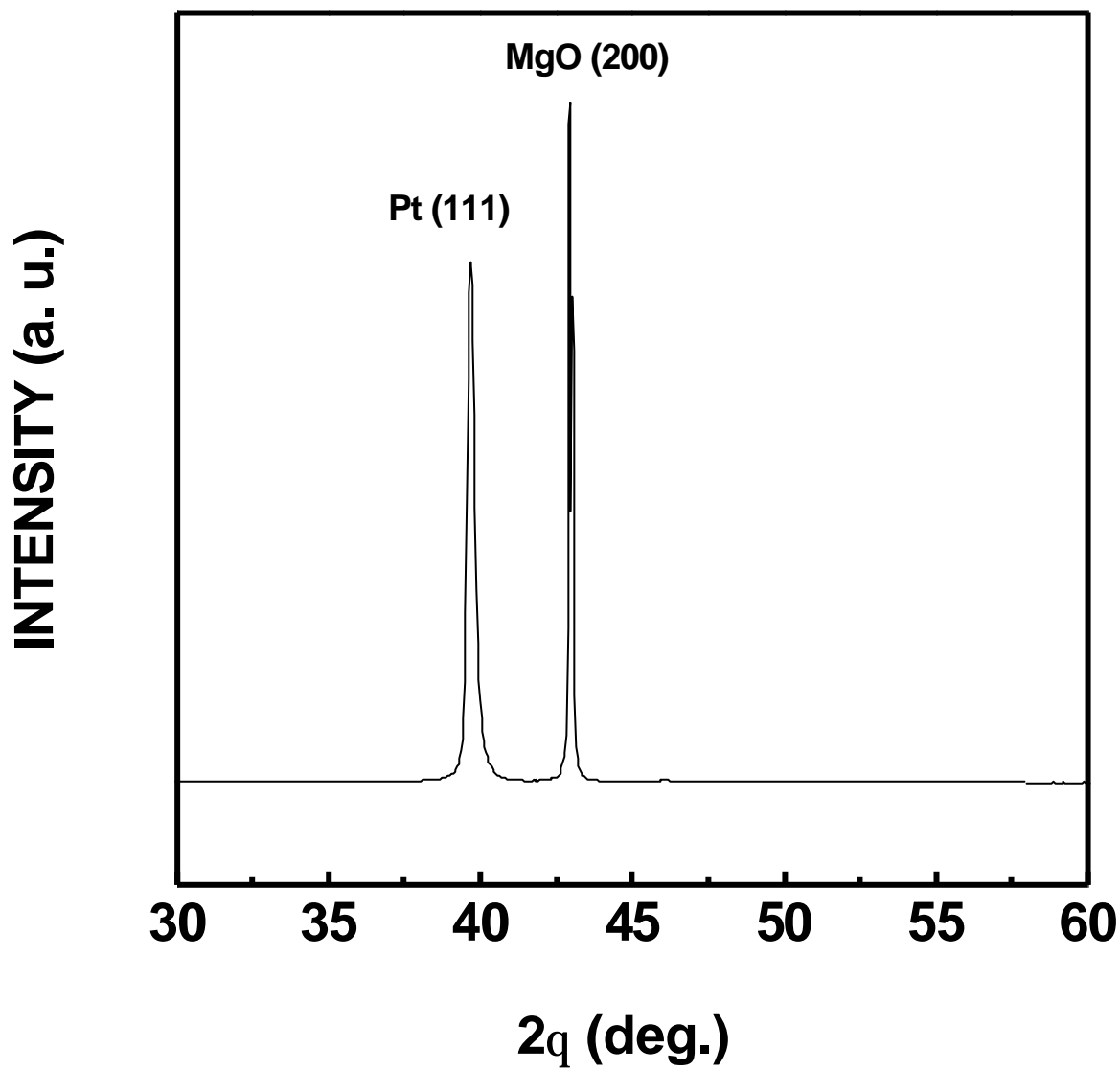


図 3-3 MgO 基板の上に成膜した Pt の XRD パターン

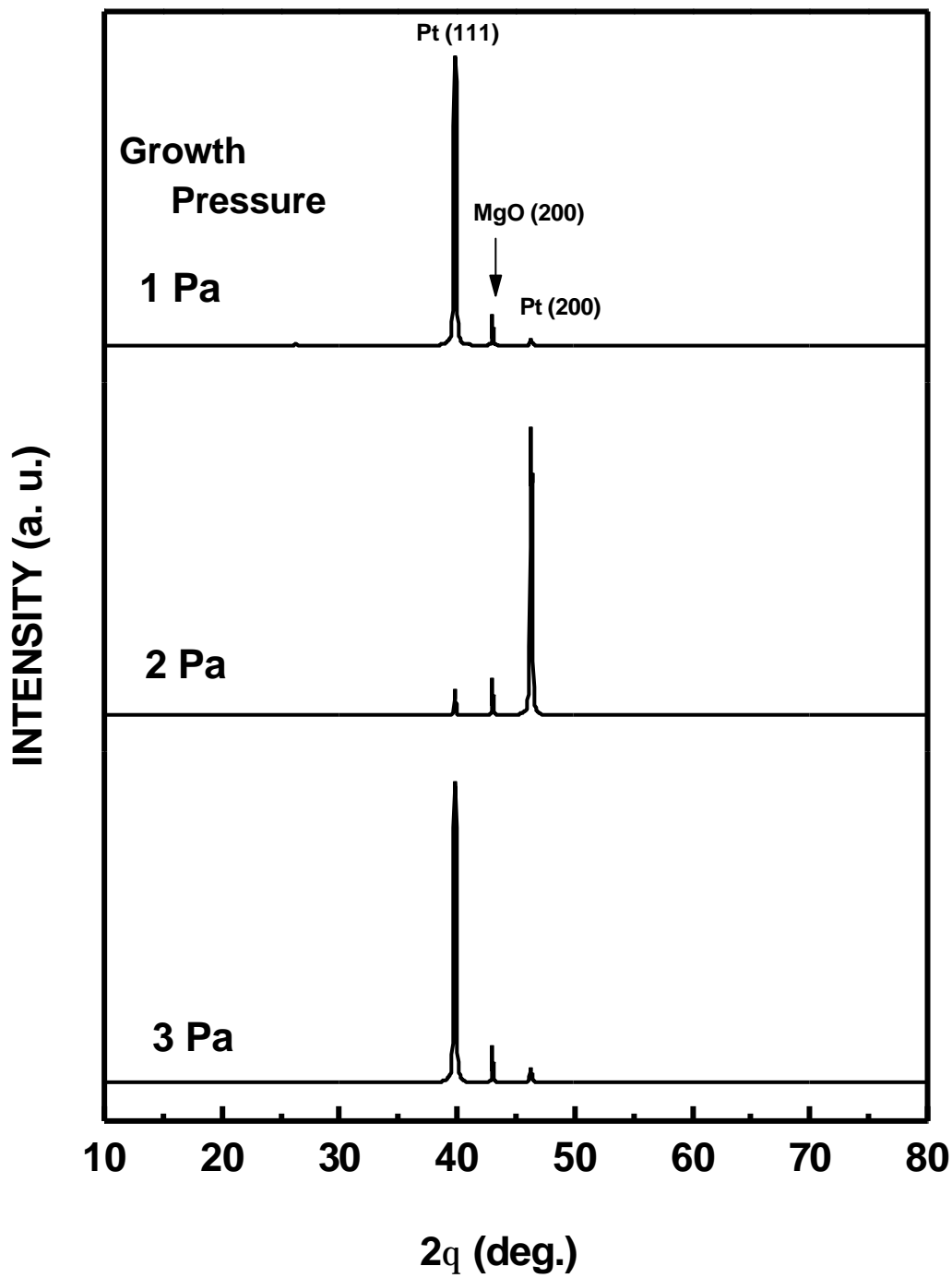


図 3 - 4 異なる圧力で MgO 基板の上に形成した Pt の XRD パターン

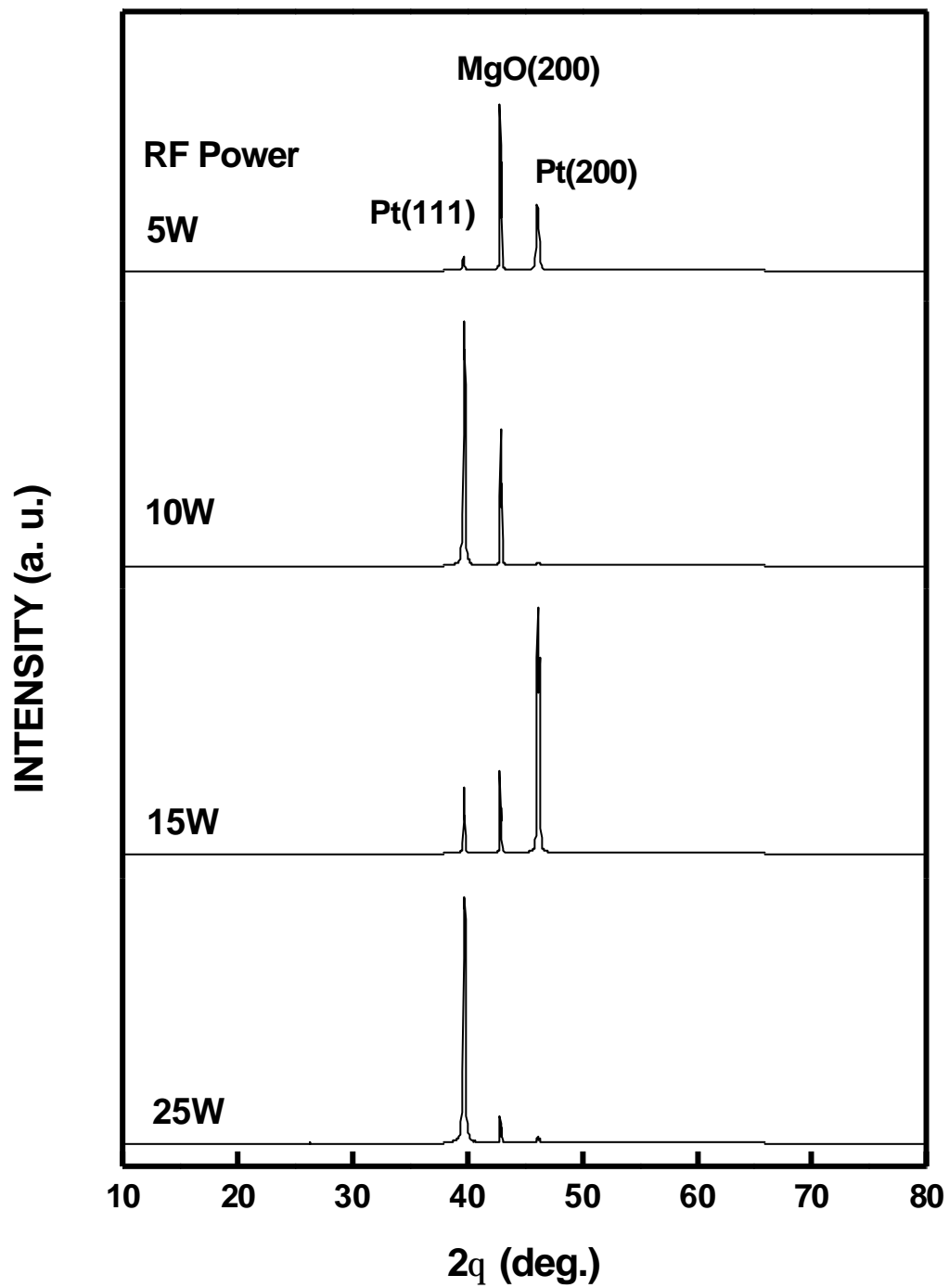


図 3-5 異なる RF Power で MgO 基板の上に形成した Pt の XRD パターン

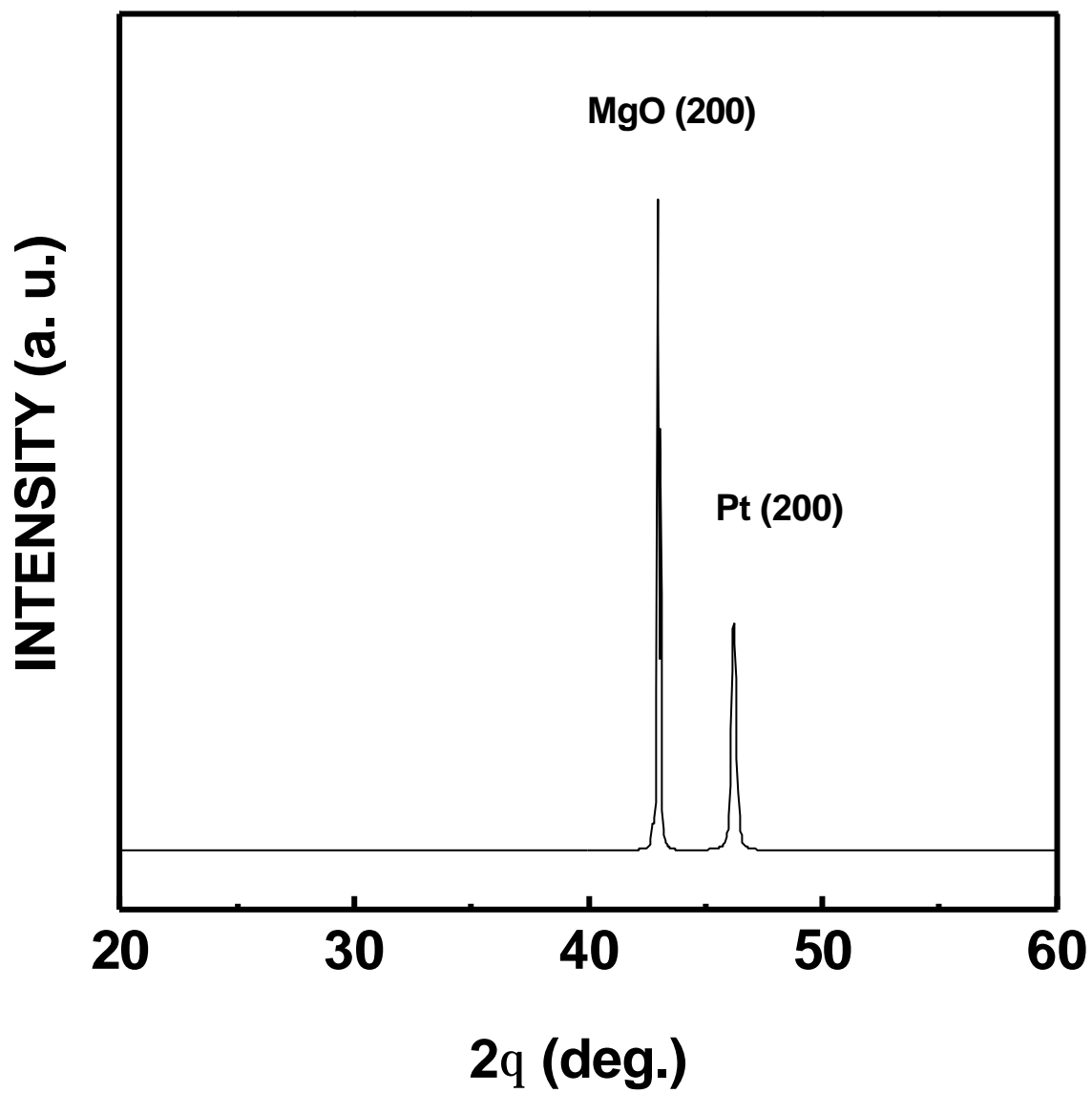


図 3 - 6 基板洗浄方法を変えて MgO 基板上に
形成した XRD パターン

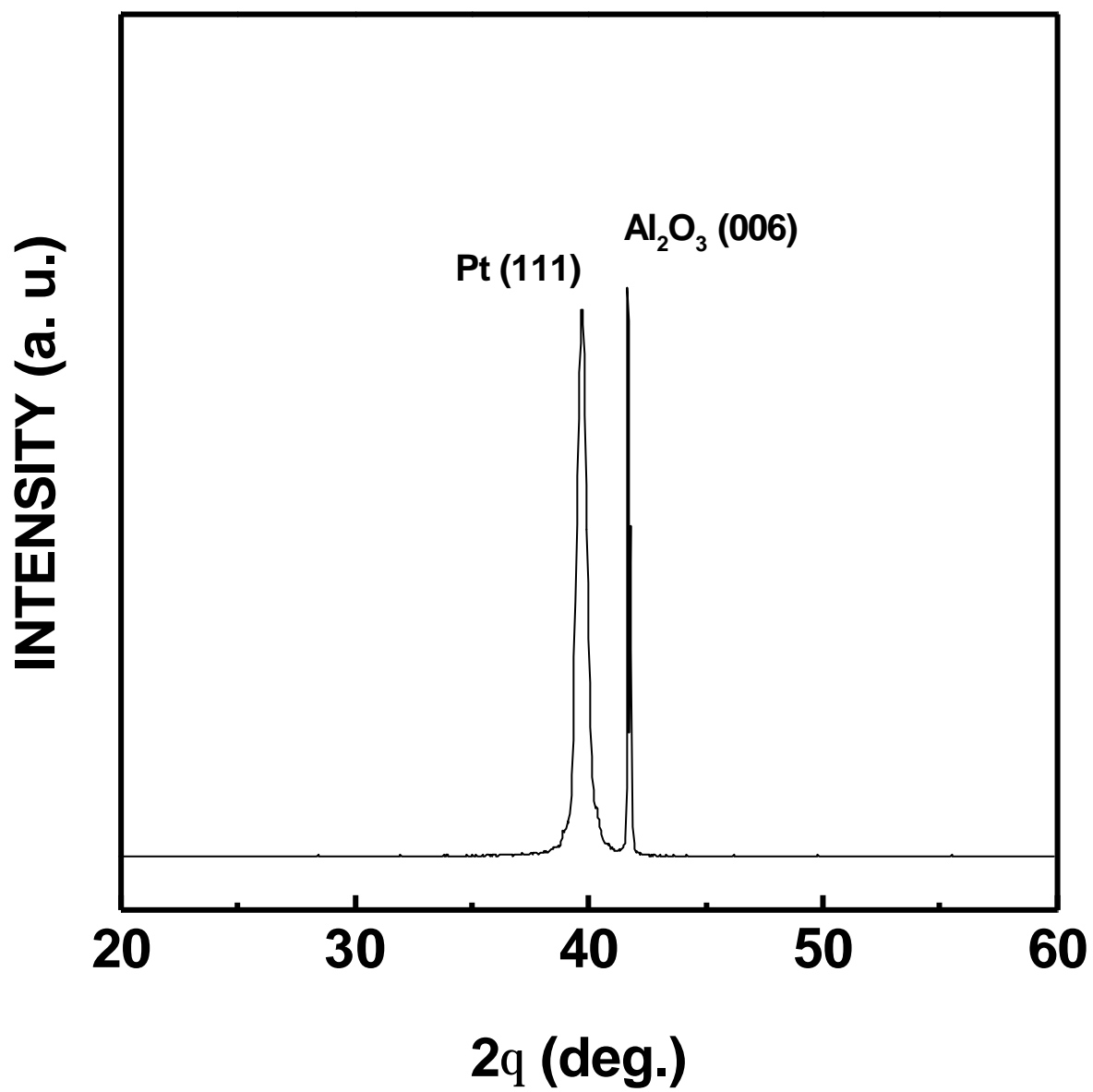


図 3-7 Al₂O₃ 基板の上に形成した Pt の XRD パターン

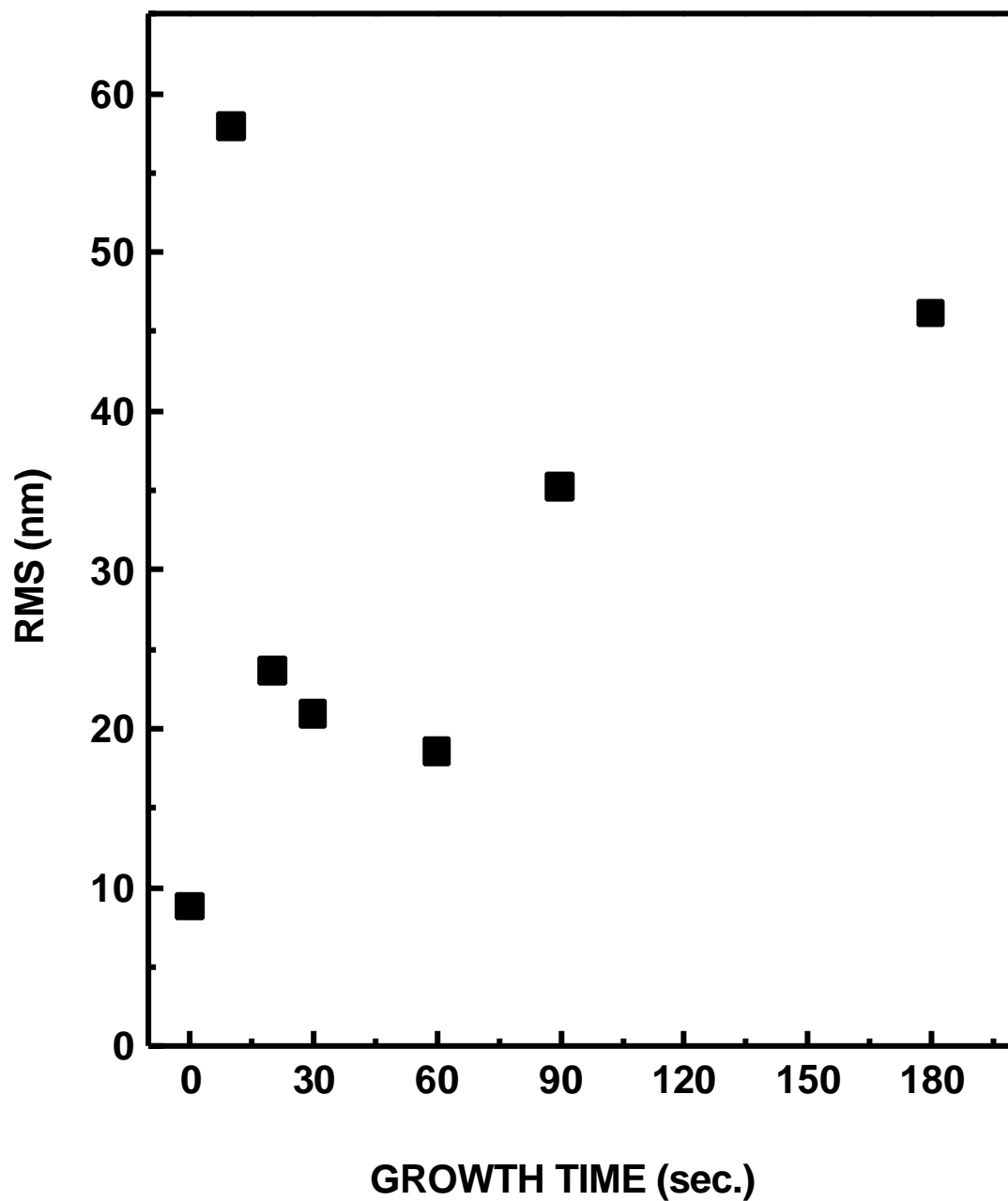


図 3-8 Ti の成長時間と Pt 表面の RMS との関係

第 4 章 基板による PbTiO₃ の性質の違い

4.1 はじめに

Al₂O₃ 基板、MgO 基板、Si 基板上に下部電極である Pt をつけその上に PbTiO₃ 薄膜を成膜した。成膜方法はプラズマ MOCVD 法である。表 1 - 1 の PbTiO₃ 薄膜を成膜するのに最適である f と考える成長条件下で成膜した。

成長条件は生成膜の堆積速度や結晶構造に影響を及ぼすと考える。本研究での成長条件で基板温度は 560 度とした。これはキュリー点である 490 度よりも高く、PbTiO₃ 薄膜は立方晶での成長するからである。鉛原料としては、比較的蒸気圧が高い、鉛ジピバロイルメタン

Pb(DPM)₂、DPM = C₁₁H₁₉O₂ を使用し、チタン原料としては、チタニウムテトライソプロポキシド Ti((CH₃)₂CHO)₄ を使用した。成長時間を 1 時間とし、高品質薄膜の作製を目標に実験を行った。

成膜した後、PbTiO₃ 薄膜が種々の基板によってどう配向したのか XRD、AFM を使用し、調べた。

本章では、成膜した後、種々の基板が PbTiO₃ 配向に及ぼし影響を Pt の配向を含め検討した。

表 1-1 チタン酸鉛の成長条件

基板温度	560 度
成長圧力	10Pa
Rf パワー	170W
原料気化温度	
Pb	130 度
Ti	50 度
キャリアガス流量 (N ₂)	
Pb	50sccm
Ti	5sccm

4.2 Pt (111) /MgO 上に作製した PbTiO₃ の性質

MgO 基板上に Pt (111) 配向した薄膜上に PbTiO₃ を成膜した。異なる Pt 膜厚をもつ Pt(111)/MgO(100)構造に形成した PbTiO₃ 薄膜の XRD パターンを図 4 - 1 に示す。図 4 - 1 から Pt が 0nm の時、(001) 配向の PbTiO₃ のピークがでた。また、60nm の時は、(001) と (100) に配向面がでた。しかし、80nm の時は、(110) (111) が強く配向し、また、強度比は小さいが、(100) 配向面もでた。また、100nm、120nm の時も 80nm と同様の XRD パターン結果がでた。0nm

の時は、単結晶の膜が得られているが、60nm～120nm の時は、多結晶膜が生成していることがわかった。しかし、60nm の時は、80nm～120nm に比べると比較的配向性がいい。

この結果、 PbTiO_3 は Pt の膜厚が厚くなることによって、膜の配向性は悪くなっていることがわかる。同じ条件下のもとで PbTiO_3 を成膜した為、Pt の厚さに比例して何かが変わっていると言う事である。そこで、Pt の表面が違うのではないかと考え、Pt の表面を異なる膜厚において AFM で観測した。その結果を図 4 - 2 に示す。

図 4 - 2 から 60nm の時の表面は比較的なめらかであった。それに対して、80nm、100nm、120nm の時は、表面が粗かった。AFM 像から RMS 値を調べると、60nm では 5.19nm、80nm の時は 10.39nm、100nm の時は 10.27、120nm の時は 8.37 であった。この結果からも、60nm が一番なめらかで、80nm～120nm の時は 60nm の場合に比べると 2 倍近く表面が粗いことがわかった。

このことから、Pt の表面によって、 PbTiO_3 の配向性は変わっていると言える。また、Pt の表面がなめらかであるほど、 PbTiO_3 の配向性のいい膜が得られることもわかった。

4.3 Pt (100) / MgO 上に作製した PbTiO_3 の性質

MgO 基板の上に(100)配向した Pt の膜厚を 80nm 成膜した。Pt(100)/MgO(100)構造上に形成した PbTiO_3 薄膜の XRD パターンを図 4 - 3 に示す。図 4 - 3 から PbTiO_3 は(001)配向のみのピークがでた。この結果から、c 軸配向の単結晶の膜が得られた。

この結果を 4.2 Pt(111)/MgO と比較すると、同じ基板を使用し、同じ膜厚で Pt を成膜したが洗浄方法を変えると、結果が違っていた。

4.4 Pt (111) / Al_2O_3 上に作製した PbTiO_3 の性質

Al_2O_3 基板の上に(111)配向した Pt の薄膜上に PbTiO_3 を成膜した。Pt(111)/ Al_2O_3 構造上に形成した PbTiO_3 薄膜の XRD パターンを図 4 - 3 に示す。図 4 - 4 から、Pt が 0nm の時、(111)配向の PbTiO_3 のピークがでてきた。また、150nm の時、(110)と(111)のピークがでてきて、470nm の時は 150nm の時と同様の結果が得られた。

基板洗浄も PbTiO_3 成膜条件も同じである Al_2O_3 基板上と MgO 基板上に PbTiO_3 を成膜し、Pt を成膜しなかった場合を比較してみた。 Al_2O_3 基板上には(111)配向の PbTiO_3 のピークが出たが、 MgO 基板上には(001)配向の PbTiO_3 の配向であった。この結果、基板の違いにより配向面が変わったと言える。

4.5 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 上に作製した PbTiO_3 の性質

Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 上に PbTiO_3 をつけた。Ti の成膜時間は 60 秒とした。異なる膜厚をもつ Ti/SiO₂/Si(100)構造上へ形成した PbTiO_3 薄膜の XRD パターンを図 4 - 5 に示した。図 4 - 5 から、Pt が 1 分の時、(001)(100)(111)配向の PbTiO_3 のピークがでた。また、3 分の時は(001)(100)(101)(110)(111)のピークが現れ、5分、10分と時間が経つにつれ、様々なピークが現われ、全て多結晶の配向性の悪い結果が得られた。

4.6 基板が PbTiO_3 に及ぼす効果についての考察

この結果から、次のことを考察した。

「種々の基板は格子定数が異なる。これが、最終的に PbTiO_3 に及ぼしている原因ではないのか」と考えた。

まず、 PbTiO_3 の格子定数と Pt の格子定数は 3.9 でほぼ同じである。しかし、 MgO の格子定数は 4.21、Si は、5.43 であり、基板と Pt の格子定数は異なっている。

MgO を例にして述べてみる。基板の上に Pt を成膜すると、この格子定数の違いにより、 MgO 基板側から見ると、 MgO 基板の方が Pt よりも格子定数が大きい為、Pt と MgO 基板の境界面で基板は Pt と結合しようとする力が働く為、Pt の格子定数に近づける為に、縮む方向(内側)に力が働いたと考えるが、逆に Pt 側から見ると、 MgO 基板の格子定数が大きい為に、伸びる方向(外側)に力が働いたと考える。また、格子定数が異なる為に、結合すべき部分に結合しない Pt 原子も生じたはずである。それが、欠陥となったのだと思う。また、次の Pt が Pt の上につくと、先ほどの基板と Pt が結合する場合に、Pt に外側の力が働いている為、同じ Pt 同士でも格子定数が少し違い、その違いによりまた、基板と Pt に働いた作用が、同じ Pt 同士にも働いたと同時に、欠陥も生まれた。これは、膜厚が厚くなるほど、欠陥が多く生まれることを指しているが、ある膜厚以上になると、その力の効果が薄れ、緩和したと考える。

MgO 基板においては、Pt(111)/ MgO 基板上に成膜した実験から、Pt 表面は核が成長している事が確認された。層状に成長していたと思う a 軸配向の MgO 基板上に Pt(111)が配向する

と、(111)面は斜め方向を向いている為、基板とは異なり斜め方向に成長したと考える。その斜めである方位と、先ほどの力と欠陥により薄膜は不安定な状態となり、Ptの表面は核の状態ができたのだと思う。しかし、Ptは PbTiO_3 の膜厚と比べると十分に薄いものである。

核の成長過程では、配向が変わらないが、核が合体した時に、配向面の変化がおこる。たいていは、大きな核の方の配向面が小さな核の配向面よりも優位性が高く、大きな核の配向面を示すが、合体する時に欠陥を含むと、合体しきれず、2つの配向面もつ確率が多くなる。多結晶はその為におこったものだと考える。

Ptは膜が PbTiO_3 に比べて薄いということから、核が成長過程であったと考える。また、Ptは自己配向性が強い為に(111)に配向していたが、その上に配向した PbTiO_3 は先ほどの力と欠陥により核が合体した時に、単結晶となり得ずに、多結晶となったものだと考える。

Pt(111)/MgOにおいては、膜厚が60nmの時は、比較的配向性がよかった。これは、凹凸が80~120nmの時に比べて、少なかった為だと思う。また、80nm~120nmは配向性が悪かった。これは、凹凸が多かった為だと思う。しかし、80nm~120nmの時には配向性にはあまり差がなかった。これは、ある膜厚以上になると格子定数の違いによる効果が薄れたためであると考えられる。したがって、それほど80nm~120nmの間は差がなかったのだと思う。

また、洗浄方法により同じ基板上でも配向面は異なったという結果から、新しく施した洗浄方法では以前の時と表面状態が異なっていたと考える。Ptの配向は基板表面の付着物が除去された事によって、何らかの原因でPt(100)配向面に結晶方位がそろった。

Pt(100)配向は、MgO(100)配向と配向面が同じ為、薄膜は安定な状態であったと考える。それゆえ、格子定数が違うことによって生じた力が働いても、力による薄膜への影響がなく層状的にPtの膜は成長したのだと考える。その為、Ptの膜厚が厚くてもその上に PbTiO_3 をつけても影響が現れず、膜は層状的に成長し、単結晶のものが得られたのだと考える。

しかし、Pt(111)方向は、斜めに結晶方位が向いている為に、斜め方向に成長し、基板の成長方向と方向が全く違う為、不安定な状態になり、Ptは格子定数による効果が現れたのだと思う。

また、Ptを成膜せずに Al_2O_3 基板上に PbTiO_3 を成膜した時も配向性のいいもの得られた。 Al_2O_3 基板はc軸配向しているため、基板表面は層状であったと思う。その上に、 PbTiO_3 を成膜した為、影響がでず、基板と PbTiO_3 の格子定数が異なっても単結晶のものが得られたのだと思う。

種々の基板によって格子定数は違う。この為に働いた力と欠陥の多さが異なり、同じ

Pt(111)でも PbTiO₃ の配向面が違ったのだと考える。

これゆえ、種々の基板が格子定数の違いから Pt に及ぼした影響によって PbTiO₃ 薄膜の配向面が変わったのだと考えた。

4.7 まとめ

種々の基板に下部電極、及び PbTiO₃ を成膜した。Pt(111)/MgO 上に PbTiO₃ を成膜した時は、Pt の膜厚の違いにより配向性が悪くなった。これを AFM で表面を評価すると膜厚の違いにより表面の粗さも変化していた。

Pt(100)/MgO 上に PbTiO₃ を成膜すると単結晶の膜が得られた。

Pt(111)/Al₂O₃ 上に PbTiO₃ を成膜すると 0nm の時は単結晶の膜が得られたが、膜厚が高くなるにつれ PbTiO₃ の配向性が悪くなった。

Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 上に PbTiO₃ を成膜すると時間がたつにつれ、配向性が悪くなった。

また、他の基板に比べて PbTiO₃ は多くの配向面を示していた。表 4-2 にこれらの結果ををまとめた。

表 4-2 種々の基板上に成膜した PbTiO₃ の配向面

基板	洗浄	Ptの配向面	Ptの膜厚 または時間	PbTiO ₃ の配向面
MgO (100)	→ ↑ 異なる ↓ 洗浄方法が	(111)	0nm	(001)
			60nm	(100) (001)
			80nm	(100) (101) (111)
			100nm	"
			120nm	"
		(100)	80nm	(001)
Al ₂ O ₃ (001)	→	(111)	0nm	(111)
			150nm	(110) (111)
			470nm	"
Si (100)	→	(111)	1min	(001)(100)(111)
			3min	(001)(100)(101)(110)(111)
			5min	(001)(100)(101)(110)(111)etc
			10min	"

↑なめらか
↓粗い

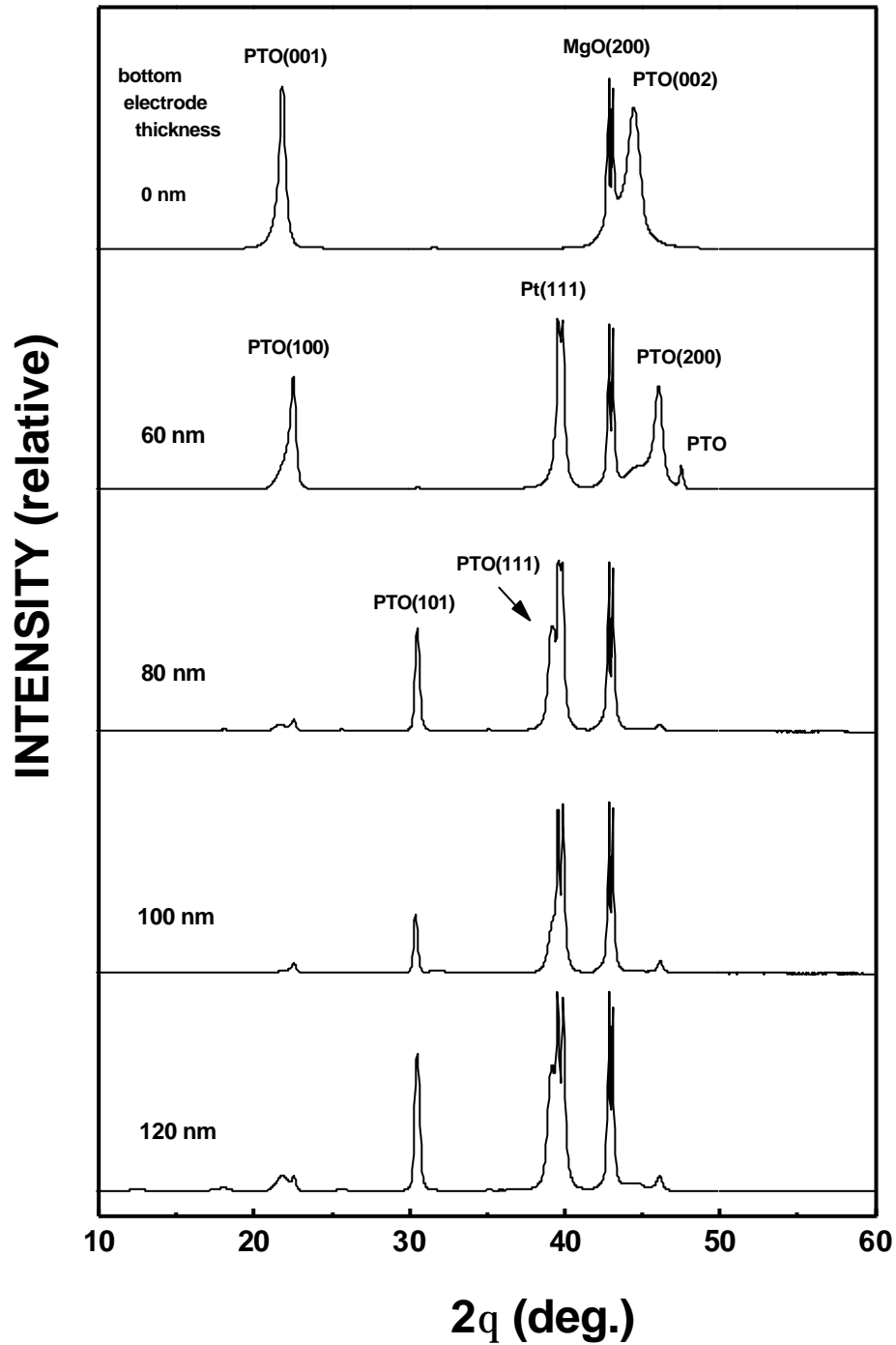
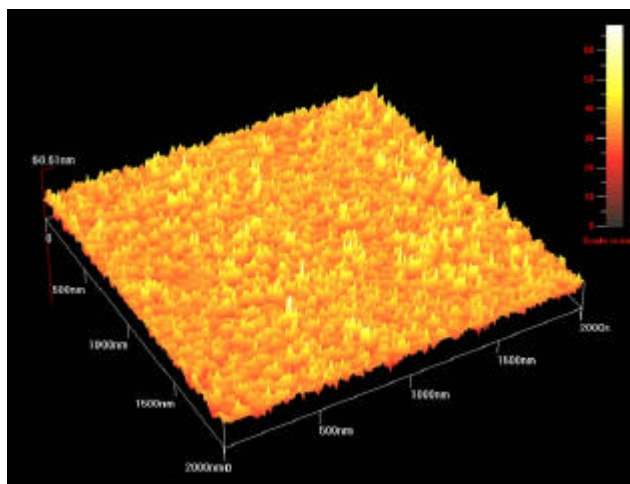
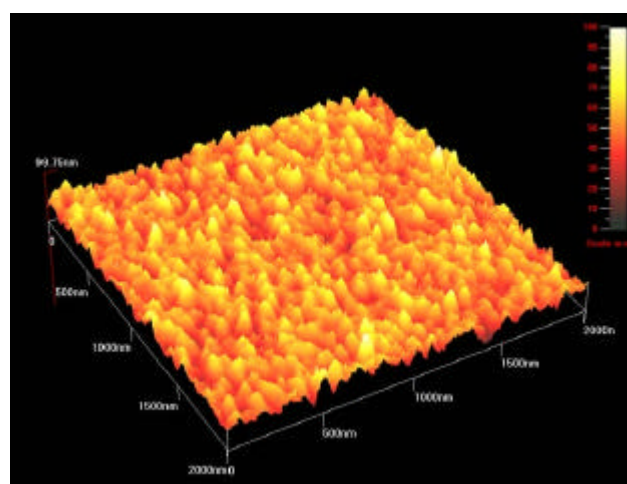


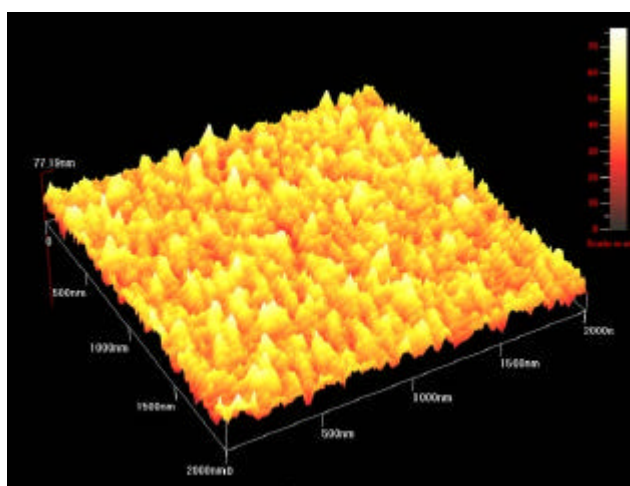
図 4-1 異なる Pt 膜厚をもつ Pt(111)/MgO(100) 構造に形成した PbTiO₃ 薄膜の XRD パターン



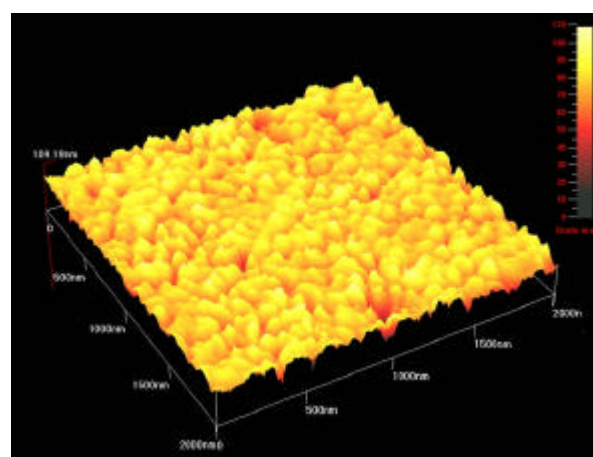
60nm



80nm



100nm



120nm

図 4 - 2 MgO(100) 基板上的異なる膜厚をもつ Pt の表面

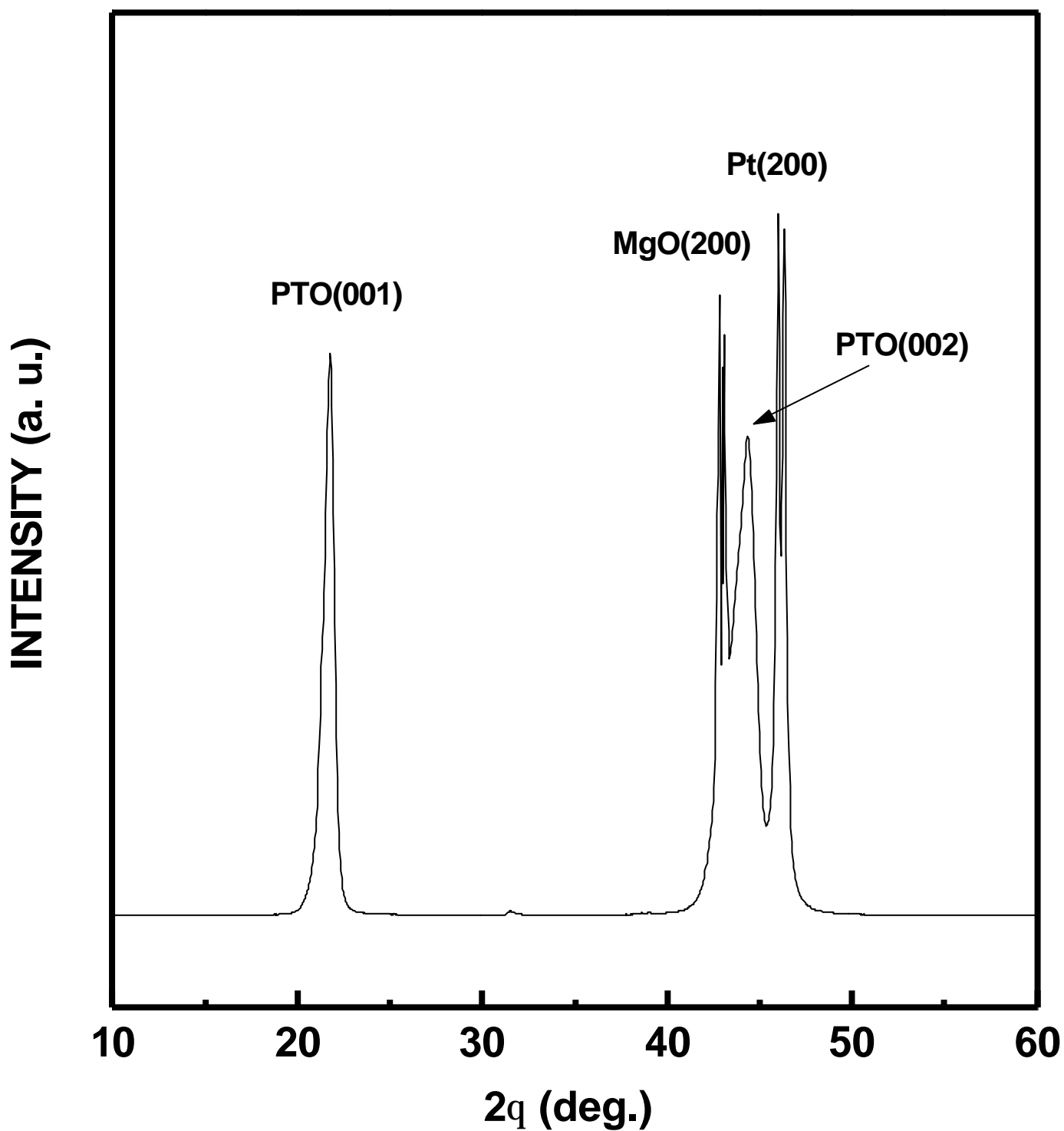


図 4-3 Pt(100)/MgO(100) 構造上に
作製した PbTiO_3 薄膜の XRD パターン

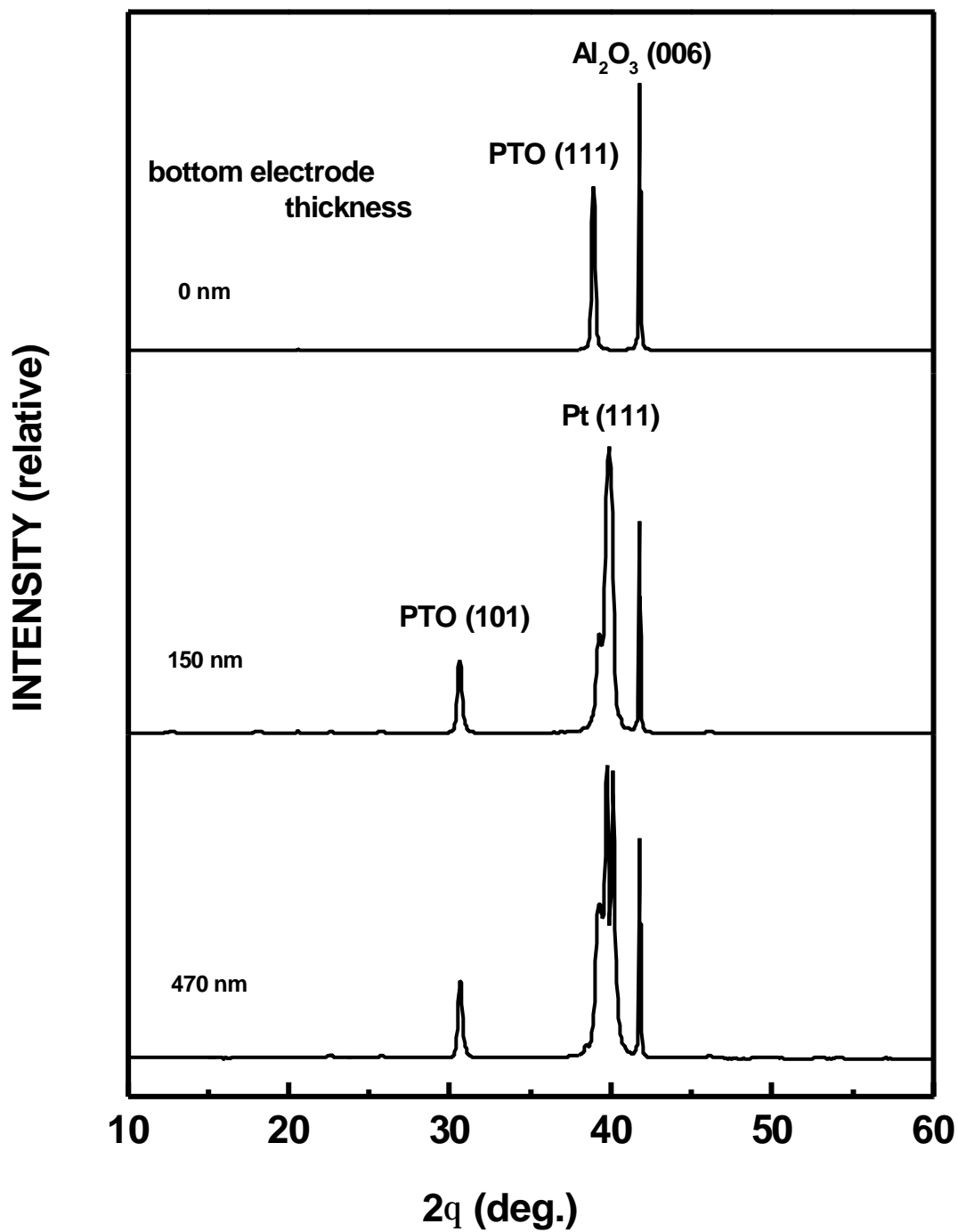


図 4-4 異なる Pt 膜厚をもつ Pt(111)/Al₂O₃(001) 構造上に形成した PbTiO₃ 薄膜の XRD パターン

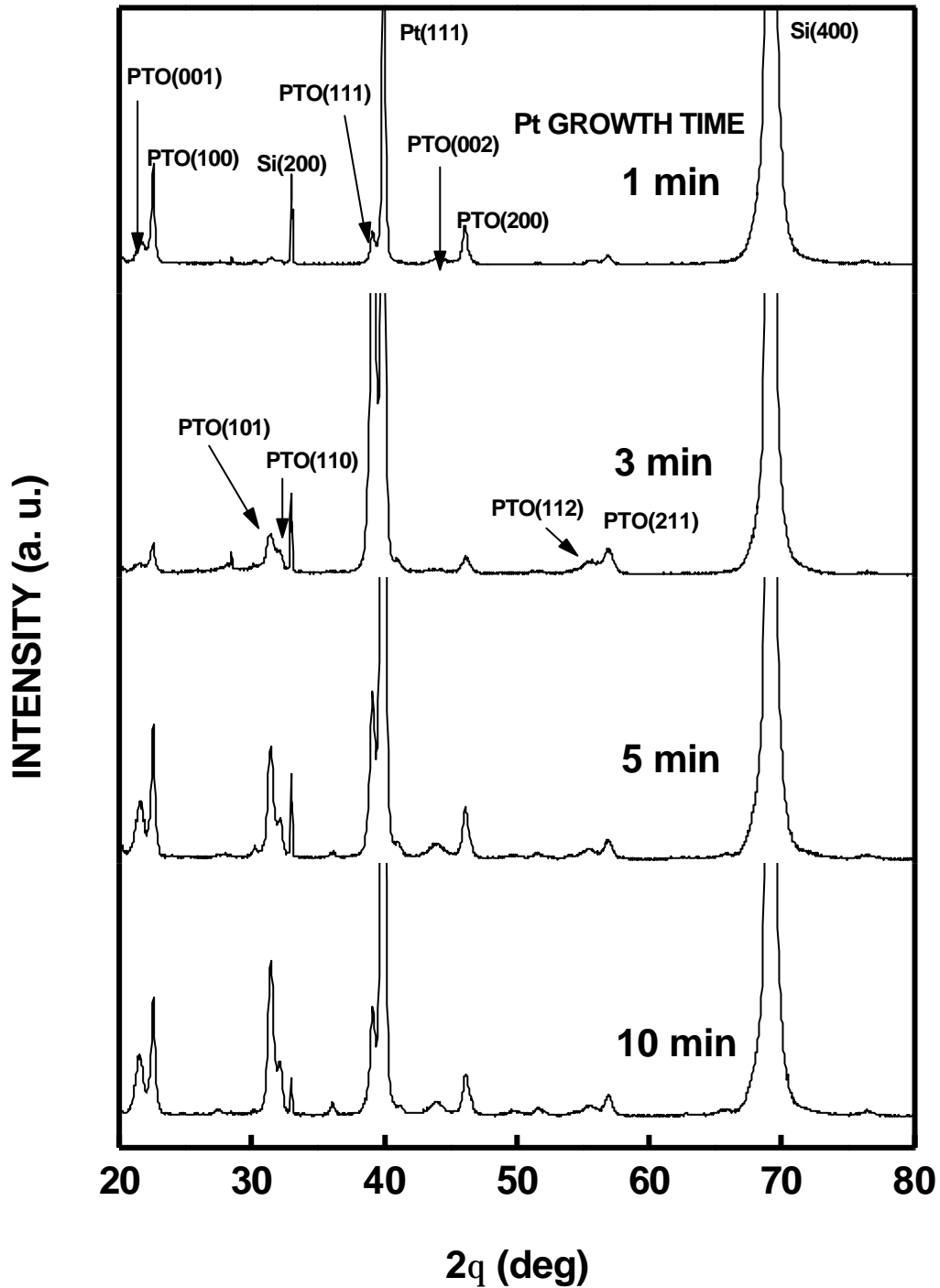


図 4-5 異なる Pt 膜厚をもつ Ti/SiO₂/Si(100) 構造上へ形成した PbTiO₃ 薄膜の XRD パターン

第 5 章 本研究の結論

本研究の結論として以上の結果より、種々の基板が Pt に及ぼした影響によって PbTiO₃ の配向は変わったと考えている。

1. Pt(111)/MgO 上に PbTiO₃ を成膜した時、Pt の膜厚が厚くなるほど、PbTiO₃ の配向性が悪くなった。この違いは表面の平坦性の違いによるもので、AFM 像から膜厚が厚くなるほど、表面が凹凸が厚くなるのが観測された。
2. また、Al₂O₃ 基板、Si 基板も同様に Pt の膜厚が厚くなるほど、PbTiO₃ の配向性が悪くなった。これは、MgO と同様に膜厚が厚くなるにつれ表面が粗くなった為だと思われる。
3. 種々の基板は、同じ洗浄方法、成長条件で成膜した時、Pt の配向は(111)と同じであったが、PbTiO₃ は基板によって異なる配向面を持っていた。
4. 同じ基板でも、下部電極 Pt を成膜しなかった場合、PbTiO₃ の配向面は異なった。Pt の膜厚が 0nm の時、単結晶のものが得られた事を Al₂O₃ と MgO 基板から確認した。
5. 同じ基板でも洗浄方法を変えると、Pt の配向面が変わり PbTiO₃ の配向も変わった。

謝辞

本研究では、多数の人によって終始懇切な御指導・御鞭撻を頂き深くここに感謝致します。

本研究を行うにあたり、御指導・御鞭撻を頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科 河東田隆教授に心から感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり、AFM 装置を快くお貸し頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科神戸宏教授に感謝いたします。

本研究を行うにあたり御指導・御鞭撻を頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科 西田謙助手に心から感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり、御指導・御鞭撻頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工科大学院森澤桐彦氏には、大変お世話になり心から感謝を申し上げます。

本研究にあたり、熊谷耕一氏、白川宰氏、松岡学氏には大変お世話になり心から感謝申し上げます。

参考文献

- ・ 薄膜物性入門: LUDMILA ECKERTOVA、内田老鶴圃 1994
- ・ 半導体の化学: 朝倉邦造 朝倉書店 1996
- ・ 電子材料: 澤岡昭 森北出版株式会社 1999
- ・ ゼル・ゲル法による $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ (SBT) 薄膜の作製: 小岩井一郎