

# 卒業研究報告

題目

## 強誘電体 $\text{PbTiO}_3$ 薄膜の その場観察気相成長

---

指導教員

河東田隆 教授

---

報告者

松岡 学

---

平成 13 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	研究背景と研究目的	1
1.2	本論文の構成	3

## 第2章 成膜方法と評価方法

2.1	はじめに	4
2.2	気相成長法	4
2.3	結晶構造及び表面構造の評価	8
2.3.1	ラマン分光法	
2.3.2	X線回折法	
2.3.3	走査型電子顕微鏡	
2.3.4	原子間力顕微鏡	
2.4	電気的特性の評価	12
2.5	本章のまとめ	13

## 第3章 チタン酸鉛薄膜の作製と評価

3.1	はじめに	14
3.2	チタン酸鉛とは	14
3.2.1	ペロブスカイト構造	
3.2.2	強誘電性の起源	
3.3	チタン酸鉛の作製と評価	17
3.3.1	基板材料と原料	
3.3.2	MgO(100)上へのチタン酸鉛の作製	
3.4	電極上へのチタン酸鉛の作製と評価	19
3.4.1	Pt(111)/MgO(100)構造上への作製	
3.4.2	Pt(100)/MgO(100)構造上への作製	
3.5	電気特性	21
3.6	本章のまとめ	22

## 第4章 ラマン分光法を用いたその場観察成長

4.1	はじめに .....	33
4.2	その場観察装置の構成 .....	34
4.3	その場観察成長 .....	35
4.4	相転移過程の考察 .....	36
4.5	本章のまとめ .....	36

## 第5章 本論文の結論

5.1	本論文の結論 .....	43
-----	--------------	----

## 謝辞

## 本論文に関する発表

## 参考文献

# 第1章

## 序論

### 1.1 研究背景と研究目的

1921年にValasekによって初めてロッシェル塩( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6/4\text{H}_2\text{O}$ )が強誘電性を示すことが発見されて以来、リン酸二水素カリ、チタン酸バリウムや硫酸グリシン(TGS)等多くの物質について強誘電性が次々と見出されてきた。強誘電体とは、電場を印加しなくても自発的に電気分極を持ち、それが温度上昇と共に減少してある温度で消失するものを言い、その温度を強誘電相転移温度(キュリー温度:  $T_c$ )という。強誘電体は、相転移機構から大きく二つに分類することができ、変位型と秩序・無秩序型の二種がある。前者の典型例はチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )であり、高温相(常誘電相)より温度降下と共に結晶内の成分イオンが中心対称性のある構造から、正イオンを形成する一つの副格子と負イオンの形成する他の一つの副格子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し、その結果中心対称性が失われ、自発分極を生じるものである。後者の典型例は  $\text{NaNO}_2$  であり、結晶の各格子点に回転あるいは反転できる永久双極子が存在し、これらが整列することにより自発分極が生じるものである<sup>1)</sup>。強誘電体は電子材料として以下に示すような特徴を持っている。(1)誘電分極の履歴現象(D-E ヒステリシス)がある。(2)誘電率が大きい。(3)圧電効果が顕著である。(4) 焦電効果が顕著である。(5)電気光学効果や非線形効果が顕著である。(6)強誘電性を示す温度に上限(キュリー点)がある。

これら強誘電体材料の特徴を用いて、分極反転特性を利用した不揮発性メモリ、高誘電率を利用した DRAM(Dynamic Random Access Memories)のキャパシタ絶縁材料、圧電性を利用した超音波センサー、焦電性を利用した赤外線センサー、電気光学効果を利用した導波路型光スイッチや光変調器、などの多くの応用が提案されてきた。これらは広い分野にわたる潜在需要を持ち、数多くの電子デバイス作製の試みがされ、いくつかは実用化されているが、その開発や応用の状況には性能並びにコストの面で不十分な点が多い。その問題点としては、動作電圧が高い、小型化、高機能化し難い、大面積化し難い、周辺回路素子との結合や集積化が難しい等である。これらの原因としては、材料が単結晶やセラミックス等のバルクから作られているために生ずることが多い。今後、強誘電体を薄膜化することによってこうした問題点を克服することができると考えられることから、強誘電体の薄膜化が試みられ、強誘電体薄膜を用いた種々の分野での応用の提案やデバイスの試作が盛んに行われている<sup>2)</sup>。

こういった観点から、良好な強誘電性を示す強誘電体である  $\text{PbTiO}_3$  の薄膜化の研究は、1970 年代以降、半導体プロセス技術の急激な進歩や電子デバイスの小型化および集積化の必要性の高まりとともに活発に行われるようになった。特に、強誘電体薄膜を応用した不揮発性半導体集積化メモリ (FeRAM) 開発の研究が盛んに行われている。これは、強誘電体の「外部電界により反転可能な自発分極を有する」という性質を利用し、ゼロバイアス時の二つの安定した分極状態の片方を“1”、他方を“0”に対応させることで電源を切ってもデジタル情報を保持することを可能としたメモリである。従来のフローティングゲートを用いた EEPROM やフラッシュメモリ等の不揮発性メモリに比べ、高速動作、低消費電力、低電圧駆動可能、より多くの書き換え可能といった特徴を持ち、非接触の IC カードや荷集配用スマートタグ等への応用が期待されている。また、DRAM のようにリフレッシュを必要としないので、コンピュータのメインメモリに応用した場合には消費電力の大幅な低減が可能であり、携帯用情報機器の軽量化など大きな貢献が期待されている<sup>3)4)</sup>。また、近年 LSI の主要機種である DRAM は、現在まで着実に記憶容量の増大と高密度化を実現してきた。さらなるデバイスの高集積化には、メモリセルの蓄積電荷密度を高めることが必要である。これを実現するために、キャパシタ誘電体膜として従来用いられてきたシリコン酸化膜/シリコン窒化膜の積層膜に代えて、高誘電率を有する強誘電体薄膜を用いる試みもある。

強誘電体の強誘電特性を利用するためには、強誘電体は結晶でなくてはならない。なぜなら、強誘電体の結晶の組成、結晶性、配向性などの乱れによる強誘電特性の劣化が重要な問題となっているからである。特に強誘電体薄膜は下地層の電極材料の影響を強く受けることが知られている<sup>5)</sup>。強誘電体、電極、基板とエピタキシャル成長させることが、強誘電特性及び強誘電特性の劣化防止につながる。しかし、一般的に多成分で多結晶体である強誘電体を半導体メモリに取り込むには多くの技術課題がある。従来の半導体メモリでは限られた元素(Si, O, P, B, Al が中心)を用いて 2 元素程度で構成された単結晶もしくは非晶質の材料を用いている。しかし強誘電体は多元素で構成された多結晶体であり従来技術の延長線だけでは強誘電体薄膜を制御することは困難である。成長制御において重要なことは、結晶成長中の界面における成長層の挙動を明確にする事である。従ってその場観察成長は非常に重要な役割を持っていると言える。

以上のことから、本研究では下地層の電極材料(配向面の異なる Pt)がチタン酸鉛に及ぼす影響を調べるとともに、CVD 法におけるその場観察成長をラマン分光法を用いて行い、今まで不明であった結晶成長中の成長層の様子や成長初期過程、強誘電相転移温度を明らかにすることが目的である。そこで、このその場観察成長装置を用いて、強誘電体であるチタン酸鉛の作製を行うとともに種々の評価を行い、下地層の電極材料がチタン酸鉛に及ぼす影響を報告する。また、ラマン分光法を用いたその場観察成長を行った結果などを報告する。

## 1.2 本論文の構成

本論文は以下に述べる 6 章によって構成される。

第 1 章である序論では、本研究の背景と目的、内容について簡潔に述べた。

第 2 章では、本研究で用いた薄膜成長装置や評価手法について説明をした。

第 3 章では、強誘電体であるチタン酸鉛薄膜を Pt 電極上に作製し、配向面の違いがチタン酸鉛薄膜に及ぼす効果を調べた。

第 4 章では、その場観察成長による成長初期過程、及び成長後の降温過程の観察を行ったので報告する。

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

# 成膜方法と評価方法

### 2.1 はじめに

本研究では、PTO 薄膜の作製を PE-CVD 装置で、PTO 薄膜の種々の評価をラマン分光法及び X 線回折等を用いて行った。特にラマン分光法はその場観察において大きな役割を担っている。本章では本研究に用いた成膜装置及び、評価方法の概要について簡単に解説する。そして実際に使用した装置の概略図を示し、装置の説明を述べる。

### 2.2 気相成長法

本研究では、原料に有機金属化合物・金属錯体を用い、プラズマ励起を行う PE-CVD(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)法を用いている<sup>6)</sup>。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を放電させ、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。

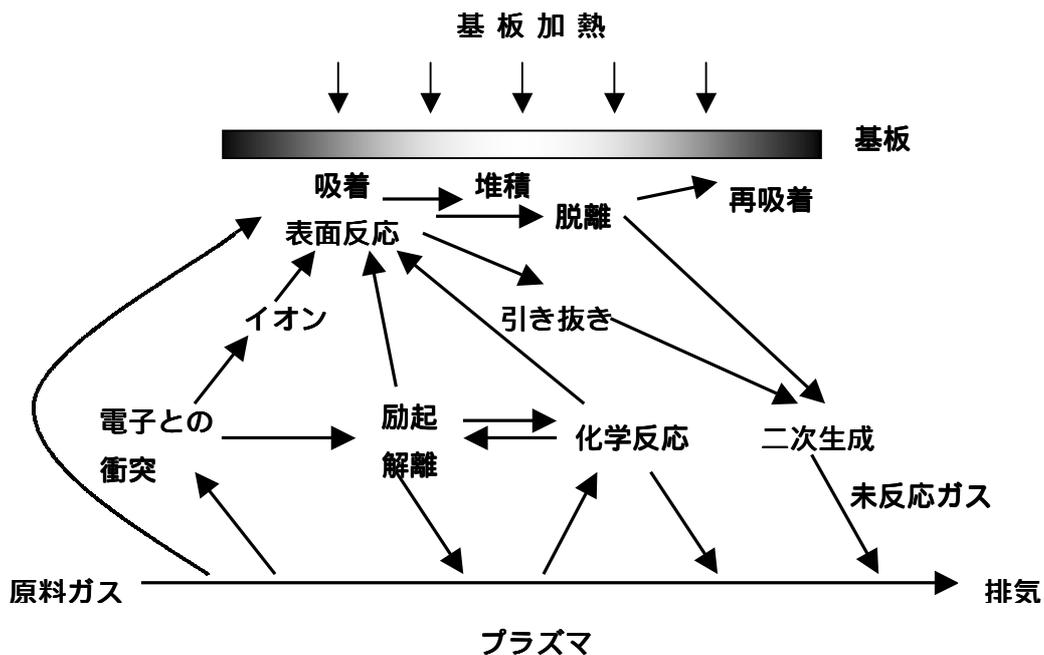


図 2.1 プラズマ CVD における薄膜成長過程

プラズマ CVD の特徴の第一は、熱 CVD より低温で緻密な薄膜が形成できること。第二に、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があげられる。これらの特徴は、熱 CVD と比較するとプラズマ CVD の大きな利点である。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。イオンのエネルギーは制御されるばかりではない。大きなイオンエネルギーによって凹凸表面の凸部をスパッターし、凹部に選択的に成膜してトレンチカバレッジを向上させるなどに利用することも可能である。これらの特徴から、熱的ダメージや下地材料間の相互拡散や基板物質との反応の低減、したがってデバイス上への成膜や、ソーダガラス等の非耐熱性基板の利用も可能である。一般的に CVD 法は成膜速度が速い、多成分薄膜の組成制御性に優れている、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、高い段差被覆性、広い面積に成膜でき、量産性に優れている、など優れた特徴を持っている。

図 2.2 に本研究で実際に用いた PE-CVD 装置の概略図を示す。本装置はその場観察を行うために CVD 装置とラマン分光装置を複合したものであるが、本章では CVD 装置のみの説明を行い、複合装置については第 5 章で詳しく述べる。CVD 装置は基本的にはガス供給系、反応系、排気系より成る。

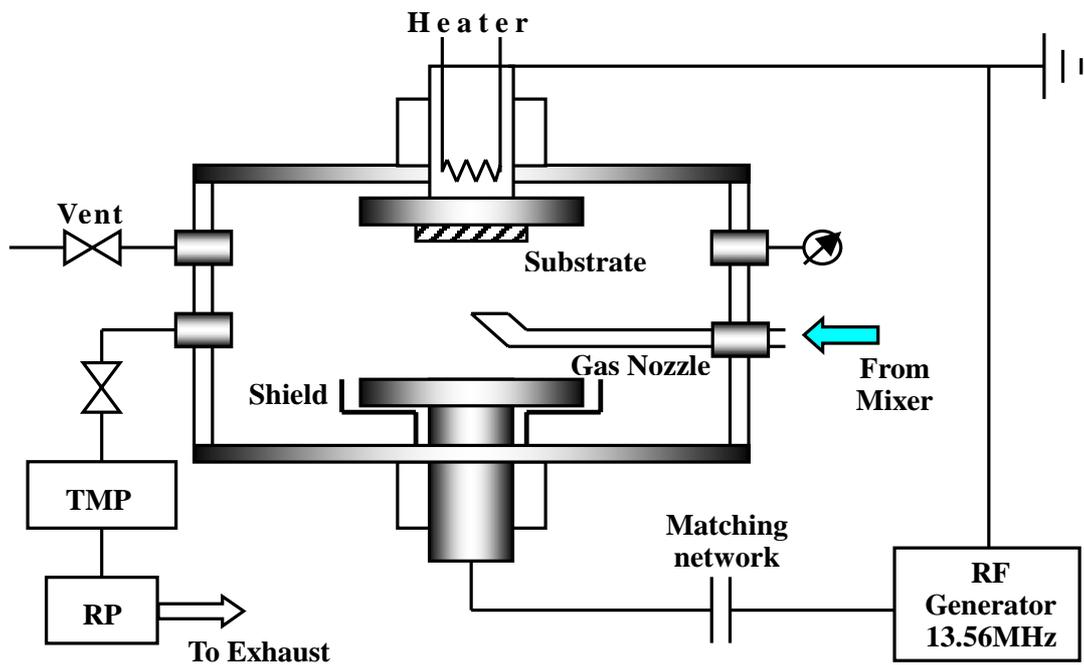
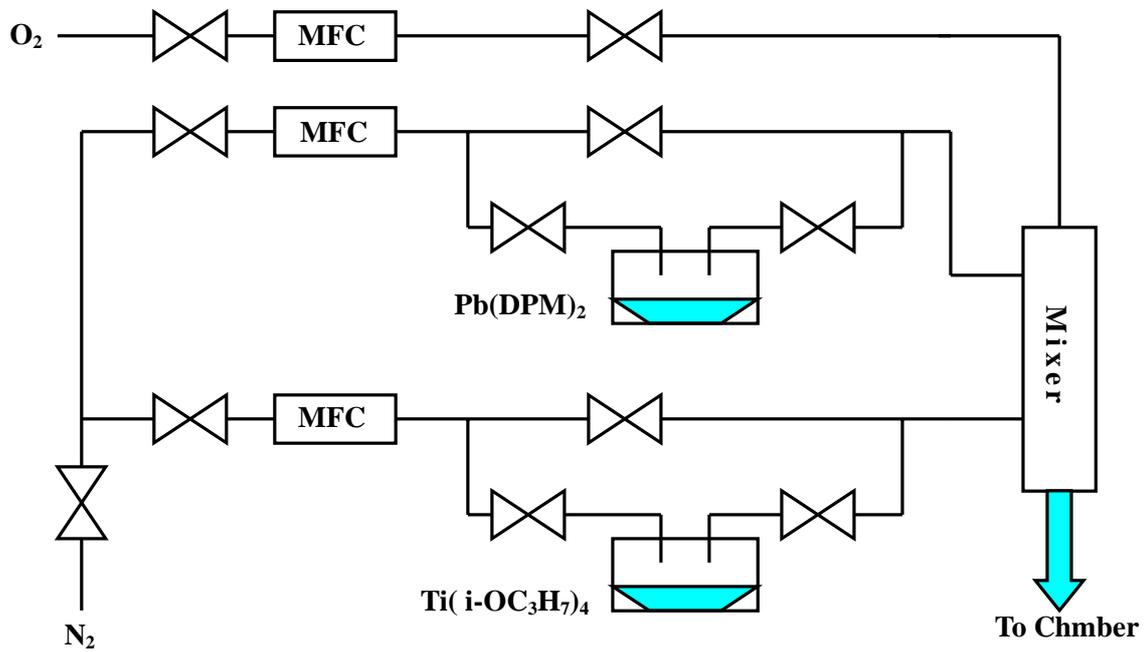


図 2.2 本研究で用いた PE-CVD 装置

## (1) 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ガス( $O_2$ )を、キャリアガスとしては窒素ガス( $N_2$ )を使用している。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。鉛原料である  $Pb(DPM)_2$  は常温で固体であり、高温で気化させる固体昇華法を用いて供給している。チタン原料である  $Ti(i-OC_3H_7)_4$  は原料を有機溶媒で溶かした液体原料であり、気化器で加熱し気化させる溶液気化供給法を用いている。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には、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。

## (2) 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。図 2.2 に示すように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 3 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 2.3 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。

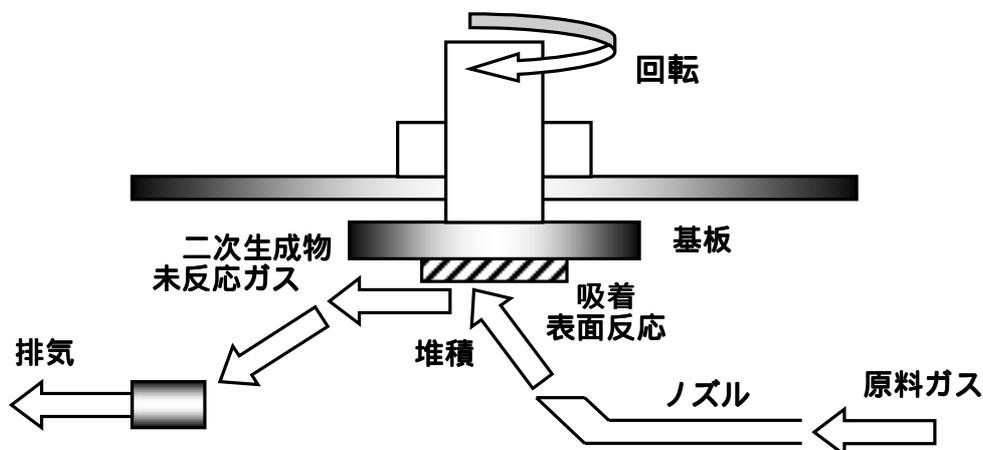


図 2.3 反応室中の原料ガスの流れ

## 2.3 結晶構造及び表面構造の評価

### 2.3.1 顕微ラマン分光法

図 2.4 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。光源には、アルゴンイオンレーザーの 514.5 nm の輝線を用いた。分光器に導入されたレーザーは、はじめにレーザー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ーは、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、レーザー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。

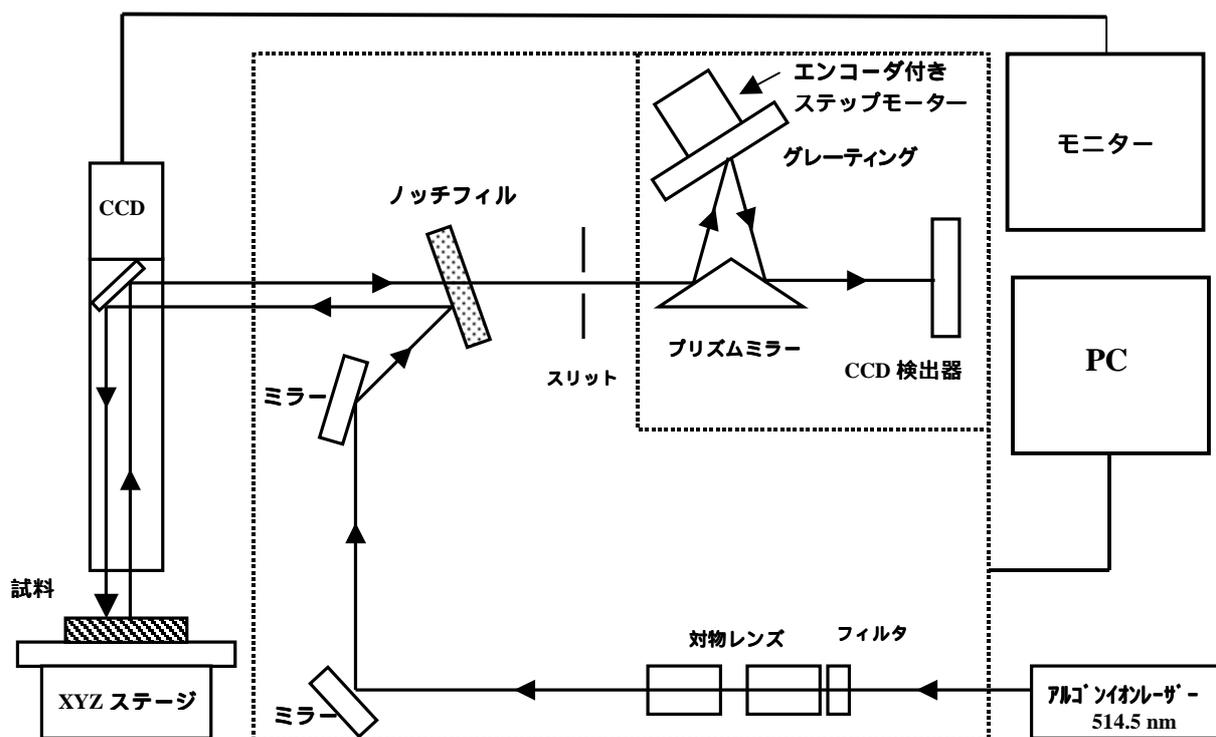


図 2.4 顕微ラマン分光装置の概略図

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  $\mu\text{m}$  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ー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モ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。

### 2.3.2 X 線回折法

X 線回折法(XRD:X-Ray Diffraction)とは、スリットにより平行にした X 線を試料に入射し、試料からの X 線の反射を観測して回折条件を満足した角度位置を求め、結晶の面方位を測定する方法である<sup>7)</sup>。

試料からの X 線の回折現象は、ブラッグの回折条件を満足する限られた角度に非常に強い回折光が現れる。ブラッグの回折条件とは、図 2.5 に示すように、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  $\theta$  とする。光路差  $2d \sin \theta$  が波長の正数倍  $n$  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り

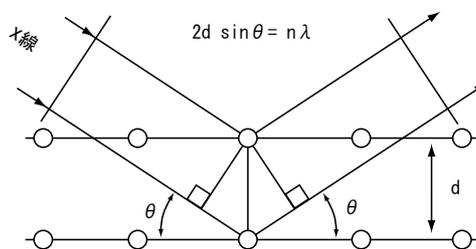


図 2.5 結晶における波の回折

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad (2.1) \text{式}$$

で表され、ブラッグの回折条件式という。

図 2.6 に X 線回折装置の模式図を示す。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。X 線の発生源として、銅(Cu)のターゲットを用いている。このターゲットに高エネルギーの電子を衝突させることによって、X 線を発生させている。銅から発生される X 線の波長は  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$  である。こ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。この電圧パルスをカウントすることによって回折強度がわかる。強度が強い、つまり電圧パルスのカウント数が多いとき(2.1)式の条件を満たし、回折ピークとなり、結晶の面方位がわかる。

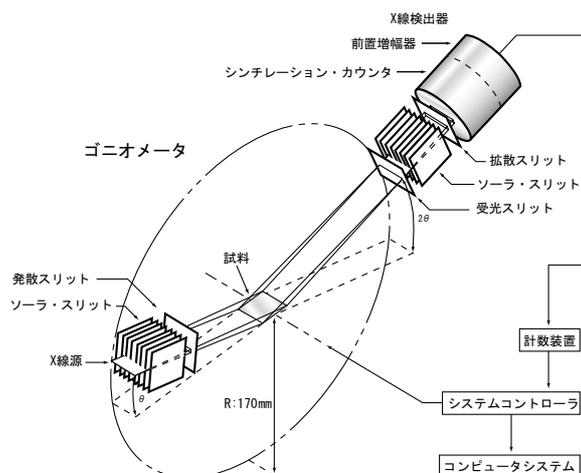


図 2.6 X線回折装置の模式図

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。この電圧パルスをカウントすることによって回折強度がわかる。強度が強い、つまり電圧パルスのカウント数が多いとき(2.1)式の条件を満たし、回折ピークとなり、結晶の面方位がわかる。

### 2.3.3 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)とは、細く絞った二次元的に走査する加速電圧数数十kVの電子線を固体表面に照射することにより、図2.7のように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<sup>8)</sup>。

加速された電子線を試料の表面に照射すると、図2.7のようにその試料の表面から、二次電子、反射電子、オージェ電子、X線、蛍光が発生する。また、入射電子

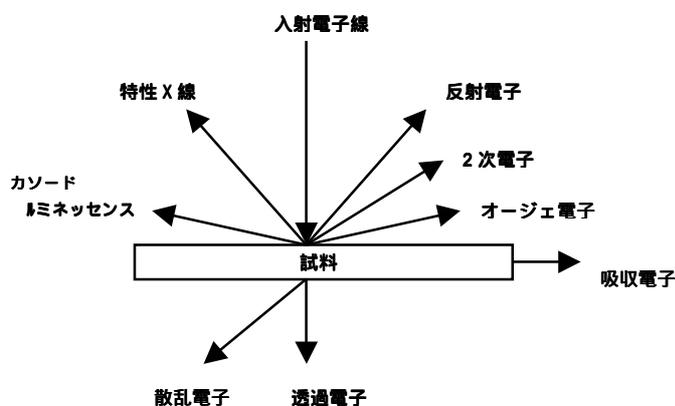


図 2.7 入射電子線と物質の相互作用

は試料電流となり、半導体材料ではキャリアを励起するので、もし試料が薄ければ、他の一部は透過する。

SEM は、図 2.8 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 から数十 keV のエネルギーをもった細い走査電子ビームをつくるためのもので、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

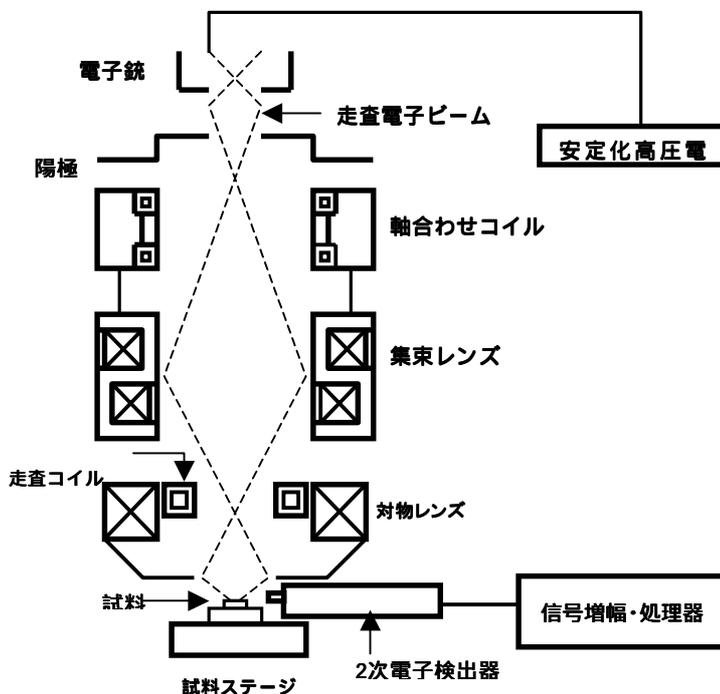


図 2.8 走査型電子顕微鏡の模式図

から構成されている。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である。

### 2.3.4 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) と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、原子間力が一定になるように探針を制御することによって、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<sup>9)</sup>。AFM は図 2.9 に示した鋭利な先端をもつ金属探針であるカンチレバーをある一定の距離で試料に近づけることによ

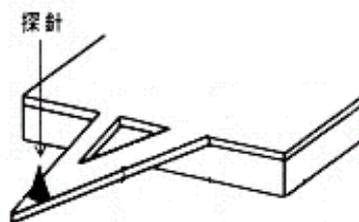


図 2.9 カンチレバーの模式図

り、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。試料と探針の間に働く力を一定に保つことで表面の凹凸を測定することができる。カンチレバーの先端にある探針は数 $\mu\text{m}$ である。図 2.10 に示したように、カンチレバーの先端にレーザーをあて、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仕組みになっている。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

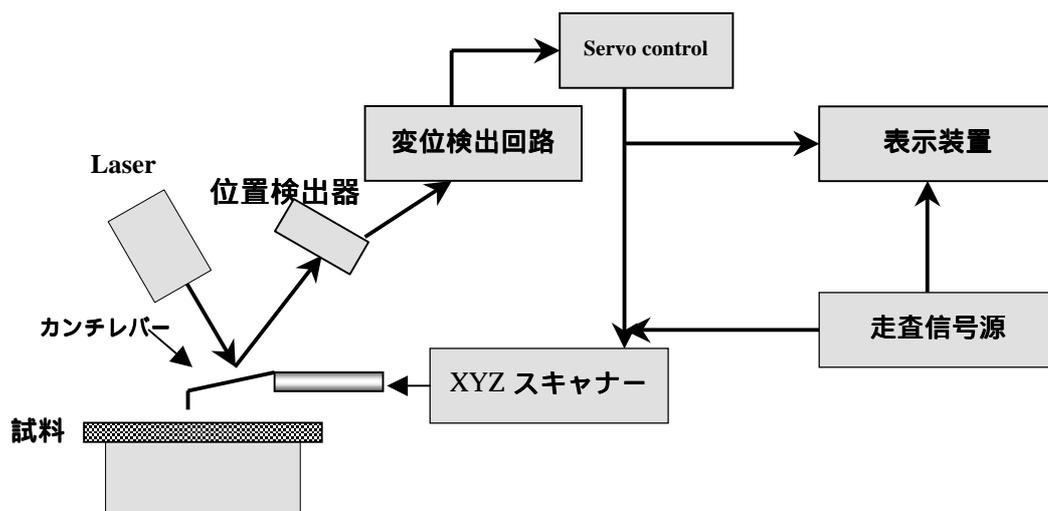


図 2.10 原子間力顕微鏡の模式図

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。本研究で使用した AFM 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  $10\text{nm} \sim 2\ \mu\text{m}$  までの測定が可能である。

## 2.4 電気的特性の評価

本研究で作製した強誘電体薄膜のヒステリシス特性を測定するために、作製したソーヤータワー回路図を図 2.11 に示す<sup>10)</sup>。強誘電体薄膜の静電容量  $C_x$  と標準コンデンサー  $C_0$  を直列接続する。このとき  $C_x$  と  $C_0$  の関係は

$$C_x = C_0 \quad (2.2)$$

であり、この回路に交流電圧を印可すると、(2.2) 式の関係から大部分の電圧は試料に印可されることになる。試料の電荷量の変化に伴い、試料に注入する電流は直列接続された  $C_0$  にも流入し、試料の電荷量の変化は標準コンデンサーの両端の電圧変化

$$V = Q/C_0 \quad (2.3)$$

として読みとることができる。ここで  $Q$  は試料の電荷量である。この  $Q$  の変化量を縦軸に、電圧の変化量を横軸に設定し、オシロスコープに表示させることでヒステリシス

曲線が得られる。しかし、オシロスコープの縦軸に加えられる標準コンデンサーの電圧は、オシロスコープの横軸に加えられる試料の印加電圧と位相差が生じ、ヒステリシス曲線は丸みを帯びてくる。そこで可変抵抗  $R$  を

$$R = 1/C_0 \quad (2.4)$$

となるように設定することでオシロスコープの縦軸と横軸の位相差がなくなる。ここでは交流の周期である。

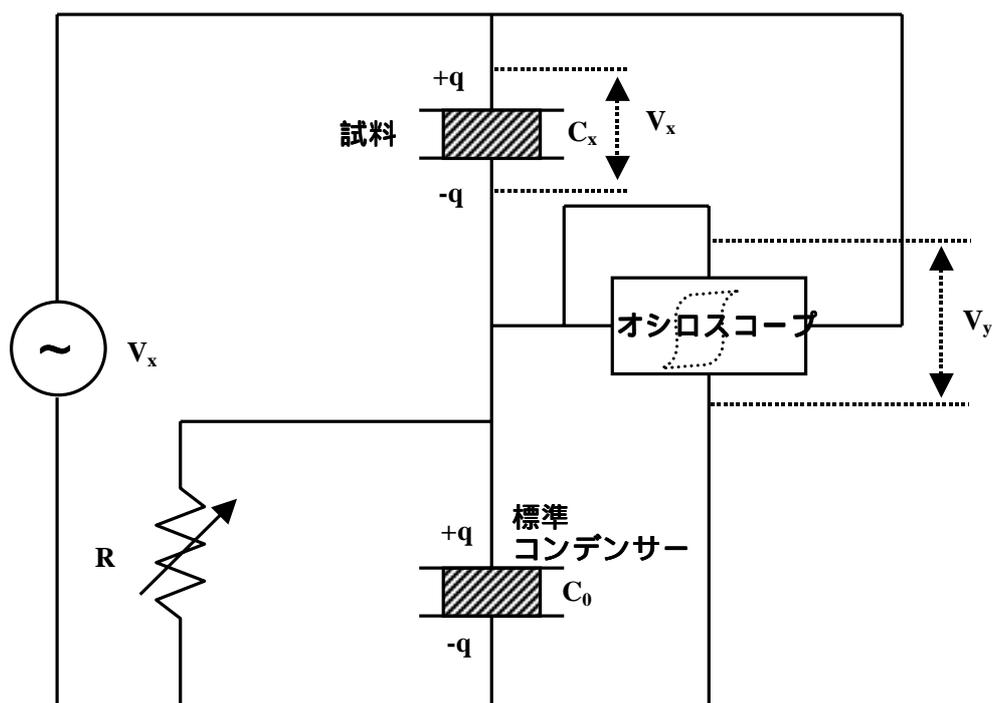


図 2.11 ソーヤータワー回路図

## 2.5 本章のまとめ

本章では、PE-CVD 装置、ラマン分光法をはじめとする本研究で用いた主な成膜装置及び、評価方法を紹介すると共に、その原理について簡単な解説を行った。これらの装置を用いてチタン酸鉛を作製、評価した結果を次章より報告していく。

## 第3章

# チタン酸鉛薄膜の作製と評価

### 3.1 はじめに

強誘電体薄膜は、結晶性、強誘電特性、分極疲労特性など下地層の基板材料、電極材料の影響を強く受けることが知られている<sup>1)</sup>。本章では、配向面の異なる Pt 下部電極上に  $\text{PbTiO}_3$  薄膜を作製した。作製した  $\text{PbTiO}_3$  薄膜を結晶性、電気的特性の評価を行い、これらの下地層が  $\text{PbTiO}_3$  薄膜に及ぼす影響を報告する。

### 3.2 チタン酸鉛とは

#### 3.2.1 ペロブスカイト構造

本研究で作製した代表的な変位型の強誘電体であるチタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ : PTO)について解説する。チタン酸鉛の結晶構造はペロブスカイト構造である。ペロブスカイトとは  $\text{ABX}_3$  (A, B: 陽イオン, X: 陰イオン) の化学組成を持つ化合物の中で、A のイオン半径が X のイオン半径と同程度であり、かつ X の陰イオン配位数 6、すなわち、X が  $X_6$  八面体席を占有できる大きさの化合物はペロブスカイト構造あるいはペロブスカイト構造と密接に関係する結晶構造をとりやすい。A としてはアルカリ土類金属、アルカリ金属および希土類金属が、また、X としてフッ素、塩素や酸素などが典型的であるが、B の種類は A や X の電荷にも依存してきわめて広い。ペロブスカイトは、天然鉱物  $\text{CaTiO}_3$  (灰チタン石) の名称であるが、上記の条件を満たす多くの  $\text{ABX}_3$  化合物が類似の結晶構造をとることから、広くペロブスカイト型化合物という名称が用いられている。

図 3.1 に理想的なペロブスカイト構造を示す。理想的なペロブスカイト構造は立方晶で、面心に位置する  $\text{O}^{2-}$  が作る正八面体の中心にサイズの小さい  $\text{Ti}^{4+}$  が位置し、 $\text{Pb}^{2+}$  は立方体の頂点に位置する。ペロブスカイト型化合物は室温で、立方晶をとるものは少なく、立方格子から歪んだ構造をとる。

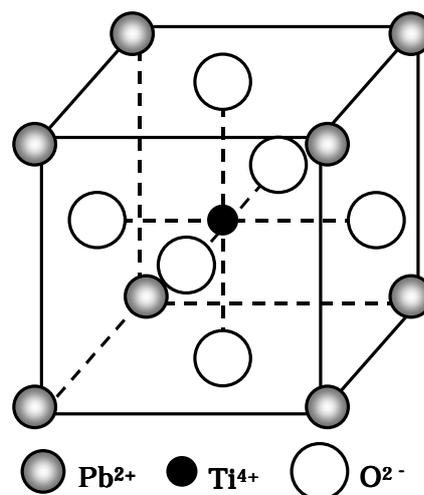


図 3.1  $\text{PbTiO}_3$  の理想的なペロブスカイト構造

その歪みの大きさや対称性と許容因子( $t$ )とは密接な関係がある。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

理想的な値は $t=1$ であるが、実際には $0.75 < t \leq 1$ の範囲でペロブスカイト型構造が出現し、 $t$ が小さくなるにつれて立方晶からの歪みの度合いが大きくなる。 $t=1$ の時には三つのイオンはお互いに接していることを意味し、 $0.9 < t \leq 1.1$ で安定なペロブスカイト構造を持つ。ここで PTO の基本的性質を表 3.1 に示す。

表 3.1 PTO 単結晶の基本的性質

結晶構造	正方晶 P4mm(立方晶 Pm3m>490 )
格子定数	a=0.3904nm c=0.4150nm
テトラゴナリティ	c/a=1.064
融点	1281
相転移温度	490
密度	7.9g/cm <sup>3</sup>
比熱	3.2J/Kcm <sup>3</sup>
熱伝導度	0.032J/cms
比誘電率	$\epsilon_{11}/\epsilon_0=215$ $\epsilon_{33}/\epsilon_0=100$
屈折率	$n_o=2.67$ $n_e=2.66$
自発分極	75 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>
抗電界	6.75kV/cm

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 と強誘電体の中で最も大きく、結晶中に大きな歪みを持っている。また、単結晶 PTO の自発分極は 75  $\mu$  C/cm<sup>2</sup>であり、他の強誘電体と比較して大きい。PTO は長軸である c 軸が分極軸であり、焦電性、圧電性等を有している。このような特性は様々な用途で利用が考えられており、盛んに研究が行われている。しかし、デバイスとして実用可能な単結晶薄膜は作製が困難である。

### 3.2.2 強誘電性の起源

チタン酸鉛は、A サイト(Pb)と B サイト(Ti)の正イオンと、八面体を形成する酸素負イオンとの電荷中心が相転移温度(キュリー温度:  $T_c$ )以上の原形相である立方晶系(点群  $O_h$ -m3m)では一致し、自発分極を持たない。相転移温度以下では、各イオンの変位により対称性の低い正方晶系(点群  $C_{4v}$ -4mm)へ変化し、自発ひずみが発生し c 軸方向に伸び a 軸方向に縮むと共に、正イオンと負イオンとの電荷の中心がずれるため、電気双極子

モーメントをもつようになり、自発分極が発生する。自発分極の方向は 6 つの 100 方向のうち、1 つの方向を向いている。外部電場が加わると、各イオンの変位により、ひずみが生じると共に分極も変化する。すなわち、イオン変位が分極とひずみとを引き起こしている。変位方向に電気的な自発分極を生じるので強誘電性が発現する。

強誘電性の起源として最初に予測されたのは、Slater の  $4/3$  破局の理論である<sup>12)</sup>。誘電体内のイオンの位置における局所電場  $F$  をローレンツの式で表す。

$$F = E + \kappa P \quad \kappa = \left( \frac{1}{3\epsilon_0} \right)$$

ここで  $E$  は誘電体内の巨視的電場、 $P$  は分極、 $\epsilon_0$  は真空誘電率である。イオンの分極率を  $\alpha$ 、単位体積中の分極種の体積を  $N$  とすると分極  $P$  および電気感受率  $\epsilon_r$  は

$$P = N\alpha(E + \kappa P)$$

$$\epsilon_r \kappa = \frac{P}{E} = \frac{N\alpha}{1 - N\alpha \kappa}$$

で与えられる。ここで分極率は温度に逆比例して  $N = C/T$  ( $C$ : 比例定数)、すなわち、 $1/\epsilon_r = (N/C)T$  が成り立つと仮定すると、

$$\epsilon_r \kappa = \frac{C}{T - C\kappa}$$

となり、キュリーワイス則が得られる。上記の式で、いま温度が変化して  $T=C$ 、つまり  $1/N = C$  となると破局が訪れて相転移するというものである。 $1/3 \epsilon_0$  は cgs esu の単体系では  $4/3$  に等しいのでこれを  $4/3$  破局という。

Slater は結晶の各イオン位置での  $\epsilon_r$  の値を計算し、ペロブスカイト構造では酸素はの大きい位置に存在していることを示している。各原子位置に分極  $P$  を置いたとき、その位置から格子内座標で  $(u, v, w)$  隔った位置での局所場  $F$  を

$$F = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (1 + s(u, v, w))P$$

とすると、代表的な  $(u, v, w)$  で  $s$  は以下ようになる。

$$s(0, 0, 0) = s(1/2, 1/2, 1/2) = 0$$

$$s(0, 1/2, 1/2) = 1.035$$

$$s(1/2, 1/2, 0) = -2.070$$

$$s(1/2, 0, 0) = -3.590$$

$$s(0, 0, 1/2) = 7.181$$

第 1 番目の関係は、Pb および Ti イオンの自分自身への作用あるいは両者間の相互作用では、通常のローレンツの関係式が正しいことを示している。これに対し、Ti に分極を

置いたとき、すなわち、Ti がわずかに変位したときには、とくに Ti から(0, 0, 1/2)離れた O(3)の酸素には、大きな局所場が働き の値も  $1/3$  とかけ離れた値となることがわかる。Slater は Pb と O に対する分極率は電子分極だけであり、Ti に対しては電子分極のほかにイオン分極も寄与する(Ti のみを変位する)として計算を行い、Ti の変位による分極の効果が他のイオンの電子分極により強められ、わずかな変位によっても自発分極が現れることを示している。

Slater が指摘した局所場の影響は、ペロブスカイト構造の強誘電性を理解する上で非常に重要である。図 3.2 に  $\text{PbTiO}_3$  のイオンの変化を示す。電場にイオンの電荷を乗ずると、そのイオンにかかる静電力が得られる。O(3)にある酸素に大きな静電力が働き、その方向(電場と逆向き)はイオンの変位の方向と一致していることがわかる。すなわち、変位を助長するように静電力のポジティブフィードバックが働いている。これがペロブスカイト構造の特徴であり、ペロブスカイト構造で強誘電性が現れる主な原因である。

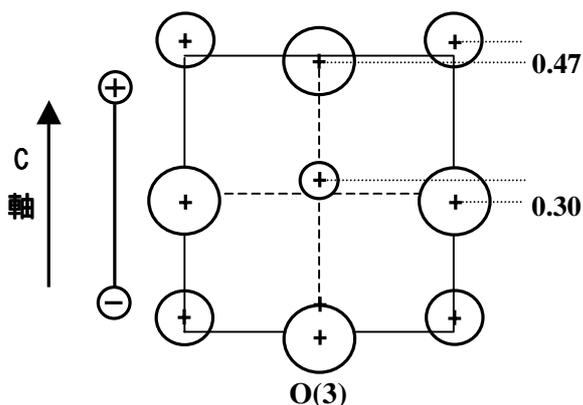


図 3.2  $\text{PbTiO}_3$  のイオンの変化

### 3.3 チタン酸鉛の作製と評価

#### 3.3.1 基板材料と原料

本研究では基板に  $\text{MgO}(100)$ 基板を用いた。PTO のエピタキシャル成長における基板材料の条件として

- ・ 薄膜材料の格子定数、熱膨張係数に近いこと。
- ・ 薄膜材料と結晶構造が類似していること。
- ・ 薄膜との反応、拡散が少ないこと。

このような条件が挙げられる。

$\text{MgO}(100)$ を用いた理由としては、PTO や下部電極 Pt と格子不整合率が小さく、PTO 薄膜が c 軸配向するためである。表 3.2 に  $\text{MgO}$  の基本的性質を示す。

表 3.2  $\text{MgO}$  の基本的性質

結晶構造	立方晶 Pm3m
格子定数	$a=0.4209\text{nm}$
融点	2800
密度	$3.65\text{ g/cm}_3$
比熱	$2.09\text{ J/Kcm}_3$
熱伝導度	$0.024\text{ J/Kcms}$
比誘電率	$=8\sim 9$

CVD 原料として求められる特性として

- ・ 選択成長が容易に行えること。
- ・ 膜中への残留が少なく高純度な膜ができること。
- ・ 蒸気圧が高く供給が容易なこと。
- ・ 毒性が低く環境や人体に対して安全であること。

このようなことが挙げられる<sup>13)</sup>。

鉛原料としては、毒性が低く、大気中で 100～230 に加熱すると比較的高い蒸気圧を得ることができる鉛ジピバロイルメタン( $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ ,  $\text{DPM}=\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$ )を用いた。鉛ジピバロイルメタンは固体原料であり、固体昇華法により昇華した原料のみが高純度で供給されることが期待できる。チタン原料には、液体で蒸気圧が高く供給が容易なアルコキシドタイプであるチタニウムテトライソプロポキシド( $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$ )を用いた。また、反応ガスには  $\text{O}_2$  を用いた。

### 3.3.2 MgO(100)上へのチタン酸鉛の作製

成膜は、図 2.2 に示した PE-CVD 装置を用いて行った。最適化された PTO 薄膜の成長条件を表 3.3 に示す。

この成長条件で MgO(100)基板上に PTO 薄膜を作製した。これより、作製した膜は(001)面にのみ、つまり分極軸である c 軸に配向した結晶性の高い薄膜であった。また、室温における PTO 薄膜の格子定数は  $a=0.3889\text{nm}$ ,  $c=0.4064\text{nm}$  であり、テトラゴナリテイ  $c/a=1.045$  とバルク値より小さいものであった。PTO 薄膜と MgO 基板の格子不整合率から、格子不整合率の小さい PTO(001)に配向したと考えられる<sup>14)</sup>。図 3.3 に PTO 薄膜の AFM 像を示す。XRD パターンからは、(001)面にのみに配向した単結晶薄膜であると思われた。しかし、AFM 像からは一辺が 500nm の正方形をしたグレイン観測された。また、成長初期のグレイン密度が小さいことも AFM 像からわかっている。これよりグレインが形成された原因として、MgO と PTO の大きな格子不整合により、その成長初期に二次元的な成長は起こりにくく、三次元的な成長島が現れたのだと考えられる。また、PTO は格子異方性が大きく、それぞれの軸方向の成長速度が異なり、c 軸方向では成長速度が大きく、a 軸方向では成長速度が小さいことも考えられる。

表 3.3 PTO 薄膜の成長条件

基板	MgO(100)
基板温度	560 °C
成長圧力	10 Pa
RF Power	170 W
原料気化温度	
Pb	130 °C
Ti	50 °C
キャリアガス流量( $\text{N}_2$ )	
Pb	50 SCCM
Ti	5 SCCM
酸素流量( $\text{O}_2$ )	50 SCCM

## 3.4 電極上へのチタン酸鉛の作製と評価

### 3.4.1 Pt(111)/MgO(100)構造上への作製

表 3.3 に示した最適化された成長条件で、Pt(111)面上に PTO 薄膜の作製を行った<sup>15)</sup>。図 3.4 に Pt の膜厚の違いによる PTO 薄膜の XRD パターンを示す。Pt の膜厚が 60nm の場合、PTO 薄膜は(100)面に強く配向した膜となっており、(001)面の弱いピークも観測された。Pt の膜厚が 80nm 以上の場合、(101)面と(111)面に強く配向した膜となっていた。また、極々微弱ではあるが副生成物である鉛の酸化物のピークも観測された。この Pt の膜厚の違いによる PTO 薄膜の配向面が異なることについては、二つの原因が考えられる。一つ目は、Pt の表面の粗さが PTO 薄膜に影響を与えているのだと考えられる。図 3.5 に MgO(100)基板上の Pt 電極の膜厚別による表面モロロジーを示す。膜厚 60nm の場合、表面はほとんど平坦であるが、小さな核が無数にあることが観測されている。このときの(Root Means Square:RMS)は 5.19nm で最も平坦である。しかし、膜厚が大きくなるにしたがい、RMS 値からもわかるように、表面の凹凸は大きくなり、グレインがはっきりしてきている。膜厚 120nm での平均粒径は約 100nm である。もう一つは、Pt は自己配向性が強く、細密充填構造である fcc(面心立方格子)構造をとる。そのため、膜厚が厚くなるに従い、Pt の自己配向性が強くなり成膜すると(111)に強く配向して表面の結晶方位が揃ってしまう<sup>16)</sup>。

Pt の膜厚の違いによる PTO 薄膜の格子定数を図 3.4 の XRD パターンのピーク位置より格子定数測定ソフトを用い計算した。Pt 膜厚 60nm のときの格子定数は、 $a=0.3959\text{nm}$ 、 $c=0.4202\text{nm}$ 、Pt 膜厚 120nm のときでは  $a=0.3947\text{nm}$ 、 $c=0.4189\text{nm}$  であった。図 3.6 に Pt の膜厚の違いによる PTO 薄膜の顕微ラマンスペクトルを示す。Pt 膜厚が異なると配向面も違っていたが、顕微ラマンから得られたスペクトルには大きな違いが見られなかった。しかし、E(2TO)モードのピーク位置が Pt 膜厚 60nm のとき  $216.29\text{cm}^{-1}$ 、Pt 膜厚 120nm のときでは  $212.81\text{cm}^{-1}$  と薄膜の標準値  $206\text{cm}^{-1}$  より<sup>17)</sup>、高波数側にシフトしていた。Pt 膜厚が 60nm の場合、PTO(100)の格子間隔は  $0.2887\text{nm}$ 、PTO(001)の格子間隔は  $0.2799\text{nm}$  であり、Pt(111)の格子間隔  $0.2774\text{nm}$  と比べると、PTO の格子間隔が大きいことがわかる。同様の理由で Pt 膜厚 120nm の場合も PTO の格子間隔が大きいことがわかった。そして、図 3.4 の XRD パターンのピーク位置から計算した PTO 薄膜の格子定数もバルク値より小さかった。これらの結果から、PTO 薄膜は Pt 薄膜から圧縮応力を受け、ラマンピークが高波数側にシフトしたと考えられる。また、E(2TO)モードのピークシフト量が Pt 膜厚 120nm と比べて Pt 膜厚 60nm のときが大きいこと、格子定数がバルク値と比べ Pt 膜厚 60nm のときがより小さいことから、Pt 膜厚 60nm のときの PTO 薄膜は圧縮応力が大きいと考えられる。Pt 膜厚が異なる場合の PTO 薄膜の AFM 像を図 3.7 に示す。いずれの Pt 膜厚においても、一辺が約 500nm の正方形をしたグレインで形成されている多結晶膜であることがわかった。また TEM 像から、PTO 薄膜の

グレインが柱状構造になっていることや、グレインとグレインがぶつまっている様子も観察された。グレインが観察された原因としては、PTO 薄膜と Pt(111)の格子不整合率が大きいこと、副生成物である鉛の酸化物が成長していることによる考えられる。図 3.8 に Pt(111)面上に 15 秒間成長させた PTO 薄膜の成長初期 XRD パターンを示す。これより、成長の初期に鉛の酸化物が形成されることがわかった。成長初期に鉛の酸化物が形成される為に、その後 PTO 薄膜が成長を続けても PTO 薄膜は多結晶となりグレインが形成されたのだと考える。

### 3.4.2 Pt(100)/MgO(100)構造上への作製

表 3.3 に示した最適化された成長条件で、Pt(100)面上に PTO 薄膜の作製を行った。図 3.9 に Pt(100)面上に作製した PTO 薄膜の XRD パターンを示す。Pt の膜厚は 80nm である。XRD パターンより(001)面にのみ配向した、つまり c 軸配向した PTO 薄膜であることがわかった。図 3.9 の XRD パターンのピーク位置より計算した PTO 薄膜の格子定数は、 $a=0.3910\text{nm}$ 、 $c=0.4139\text{nm}$ であった。また、テトラゴナリティは  $c/a=1.059$  であり Pt(111) 面上に作製した PTO 薄膜のテトラゴナリティよりもバルク値に近いものであった。このことから Pt(111)面上に作製した PTO 薄膜よりも、Pt(100)面上に作製した PTO 薄膜の方が強誘電体薄膜として理想的な膜であり、結晶性が良い膜であることがわかった。

Pt 下部電極の配向面の違いにより、その上に作製した PTO 薄膜の配向性が変化した。その原因は Pt 下部電極と PTO 薄膜の格子不整合にあると考える<sup>18)</sup>。ここで、表 3.4 に配向面の異なる Pt 下部電極と PTO 薄膜の格子不整合率を示す。下部電極が Pt(111)の場合、表 3.4 からわかるように PTO(001)よりも PTO(100)の格子不整合率が小さく、そのため PTO は(100)に強く配向したと考えられる。また、XRD パターンから PTO(001)の弱いピークも観察され、PTO 薄膜が多結晶となった原因としては、PTO 薄膜と Pt(111)の格子不整合率が著しく大きいためエピタキシャル成長しなかったためだと考える。下部電極が Pt(100)の場合、表 3.4 からわかるように PTO(100)よりも PTO(001)の格子不整合率が小さく、そのため PTO は(001)に強く配向したと考えられる。図 3.10 に Pt(100)と Pt(111) 面上に作製した PTO 薄膜の顕微ラマンスペクトルを示す。この二つのスペクトルの大きな違いは、Pt(100)面上に PTO 薄膜を作製した場合、E(2TO)、E(3TO)モードが現れていないことである。これは PTO 薄膜の配向面が異なっていることに起因すると考えられる。図 3.11 に Pt(100)面上に作製した PTO 薄膜の SEM 像を示す。表面はほ

表 3.4 下地層と PTO 薄膜の格子不整合率

	PTO (100)	PTO (001)
MgO (100)	37%	31%
Pt (111)	13%	18%
Pt (100)	4%	0.3%

ば平坦であり、グレインも形成されていない。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。

### 3.5 電気的特性

電気的特性を測定するために、下部電極として Pt を用いていることは、これまでに報告した。直径 0.1mm の真円を無数にあけたステンレス製のマスクを用いて、真空蒸着により上部電極として金(Au)を蒸着した。これより、ヒステリシス曲線をソヤータワー回路を用いて測定した。

図 3.12 に Pt 下部電極の配向面が異なる場合の PTO 薄膜のヒステリシス曲線を示す。Pt(100)に作製した PTO 薄膜からは強誘電性に起因する良好なヒステリシス曲線が得られた。これは Pt(100)上の PTO 薄膜は分極軸である c 軸に、つまり(001)面に配向した為である。本研究で得られた抗電界： $E_c$  の平均値は 94.8kV/cm であり自発分極： $P_r$  の平均値は  $18.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  であった。薄膜としては自発分極が大きく、また抗電界は単結晶 PTO の 6.75 kV/cm と比較して著しく大きい値となった。抗電界が大きくなった原因は、内部応力等が何らかの作用を及ぼしているのかもしれない。

分極の向きを反転させるときの抗電界  $+E_c = 43\text{kV}/\text{cm}$ 、 $-E_c = 146\text{kV}/\text{cm}$  であり、自発分極  $+P_r = 17.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $-P_r = 19.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  と非対称なヒステリシス曲線であった。ヒステリシス曲線が非対称となった原因としては、反転し難い分域や空間電荷が曲線を非対称にすることと、上部電極と下部電極の材質の違いが考えられる。PTO 薄膜と電極 Au、Pt の界面で格子不整合による歪みが生じ、そのため PTO 薄膜中に応力が発生する。Au と Pt では PTO 薄膜との格子不整合率が異なるために、PTO 薄膜中の応力の大きさも異なると考えられる。この応力の違いにより電界印加の容易な方向と、そうでない方向が生じて、ヒステリシス曲線が非対称になったと考えられる<sup>19)</sup>。

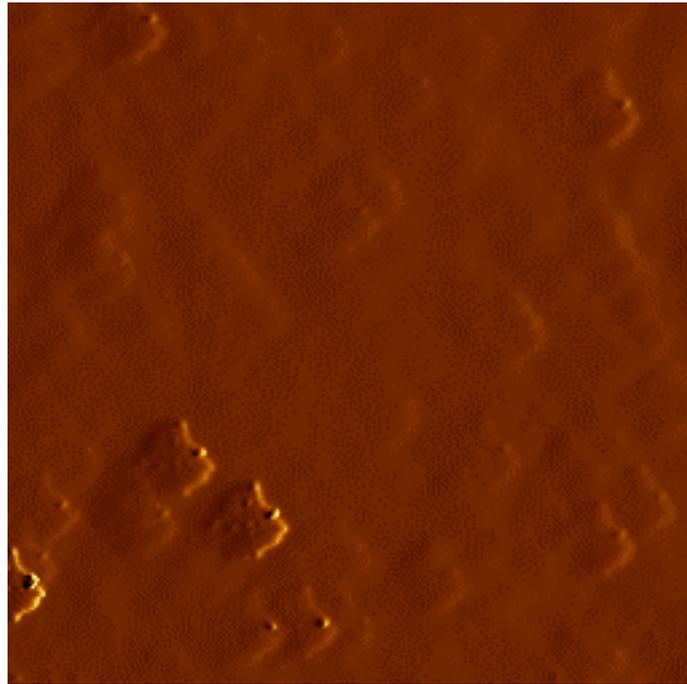
Pt(100)/MgO(100)基板上の PTO 薄膜の比誘電率は 89.2 であった。そして、膜厚 60nm の Pt(111) 上の PTO 薄膜の場合は、飽和せずにほぼ一直線となり、良好なヒステリシス曲線は得られなかった。これは、膜厚 60nm の Pt(111)上の PTO 薄膜は(100)面、つまり a 軸配向であることから良好な強誘電性を示さなかったと思われる。しかし、a 軸配向のため、比誘電率は 474 と大きかった。膜厚 120nm の Pt(111)上の PTO 薄膜は、若干の分極が測定されている。膜厚 120nm の Pt(111)上の PTO 薄膜は(111)(101)面に配向した膜になっており、(111)面にのみ配向した場合には強誘電性が得られると考えられる。

### 3.6 本章のまとめ

強誘電体である PTO 薄膜を異なる構造上に PE-CVD 法を用いて作製した。その結果、作製した PTO 薄膜の結晶性は Pt 下部電極の配向性に影響されることがわかった。表 3.5 に異なる下地層上の PTO 薄膜の配向面を示す。MgO(100)基板上に(001)面配向、つまり c 軸配向の PTO 薄膜を得ることができた。このときの成長条件を表 3.3 に示す。そして、最適された条件下で、Pt を下部電極として形成した基板上に PTO 薄膜を作製した。Pt(111)/MgO(100)構造の場合、Pt 膜厚が変わると PTO 薄膜の配向面は異なっていた。これは、Pt 薄膜の表面状態の影響を強く受け、PTO 薄膜の配向面が変化したことがわかった。Pt(100)/MgO(100)構造の場合、(001)面配向、つまり分極軸である c 軸にのみ配向した PTO 薄膜を得ることができ、電気的特性の評価からは、強誘電性に起因するヒステリシス曲線が得られた。

表 3.5 異なる構造上に作製した PTO 薄膜の配向面

基板構造	Pt 膜厚 (nm)	PTO 配向面	備考
MgO (100)	0	(001)	c 軸配向
Pt (100)/MgO (100)	80 ~ 100	(001)	c 軸配向
Pt (111)/MgO (100)	60	(001) (100)	a 軸配向
Pt (111)/MgO (100)	120	(101) (111)	



1 μm

## PTO/MgO(100)

図 3.3 MgO(100)基板上に作製した PTO 薄膜の表面 AFM 像

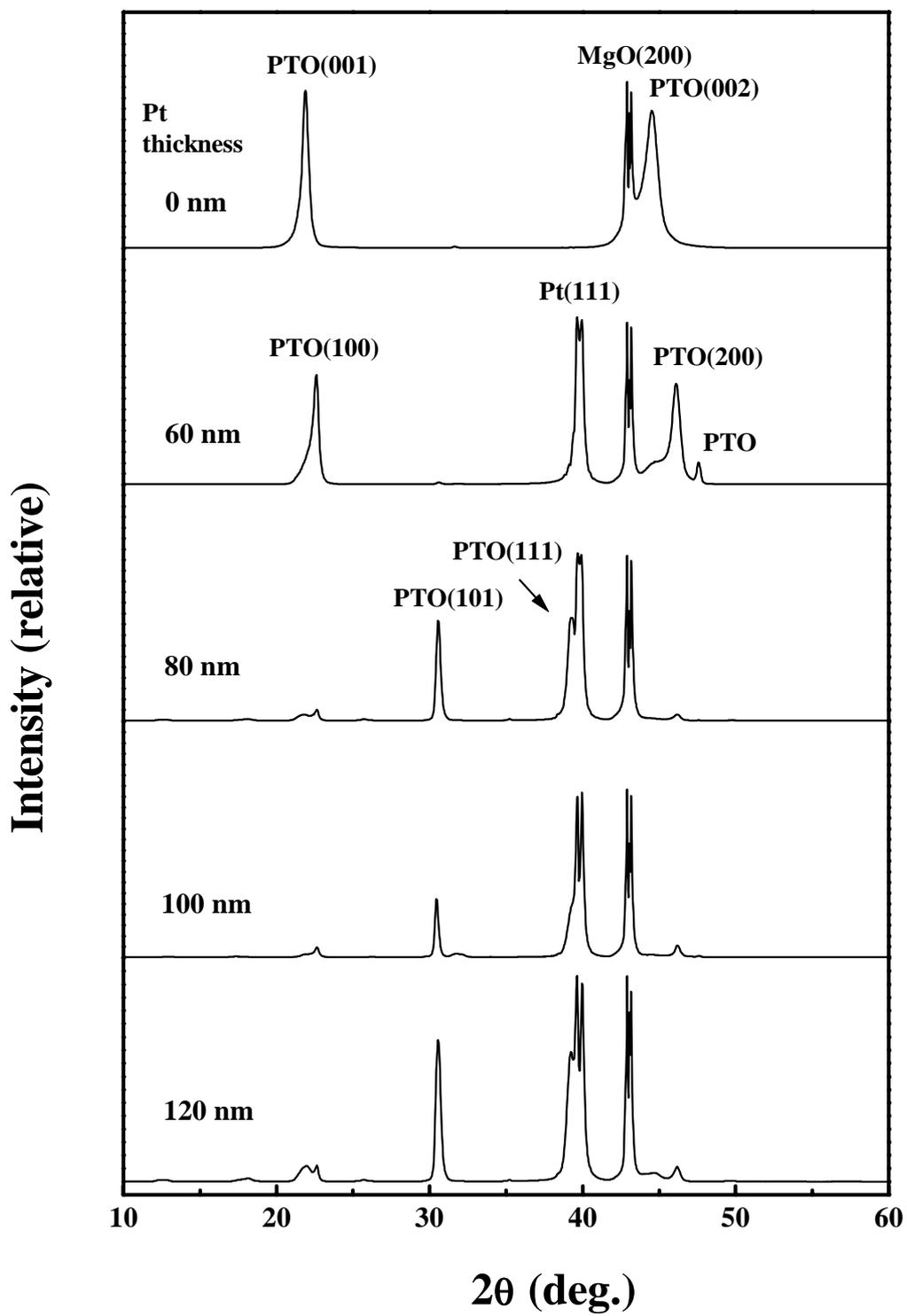
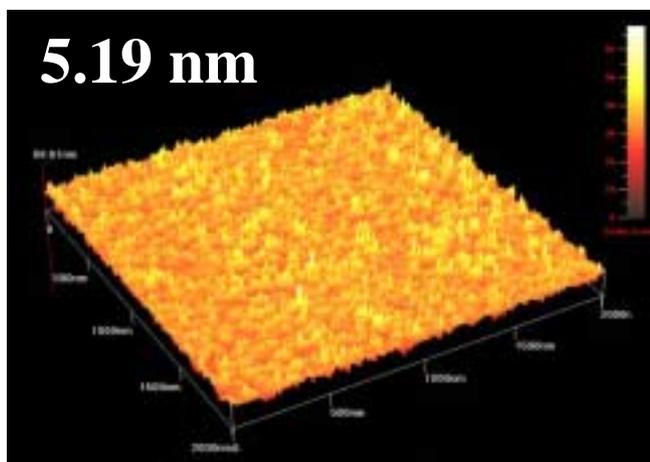
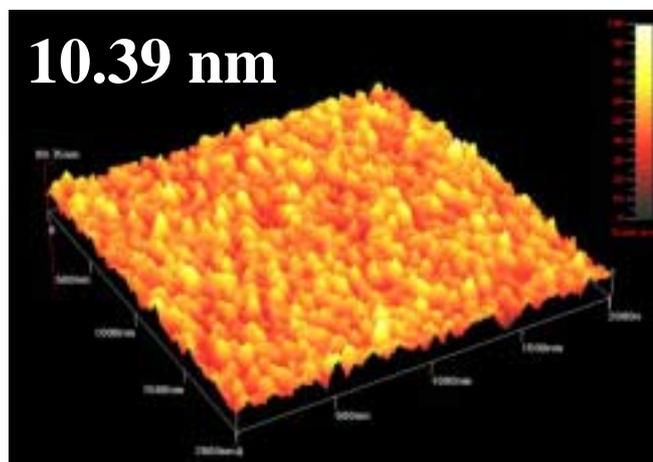


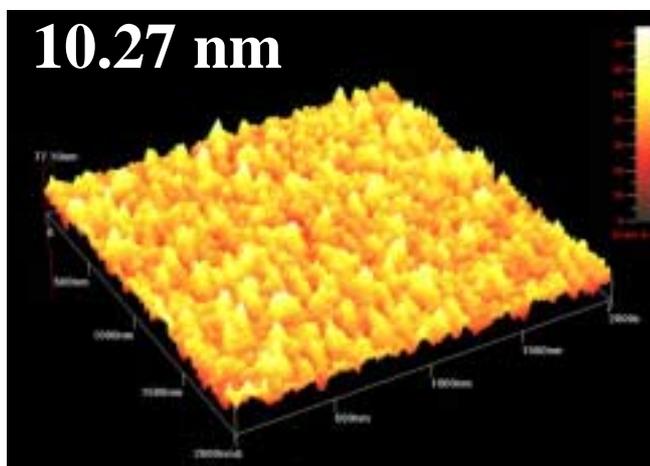
図 3.4 下部電極 Pt(111)の膜厚の違いによる PTO 薄膜の XRD パターン



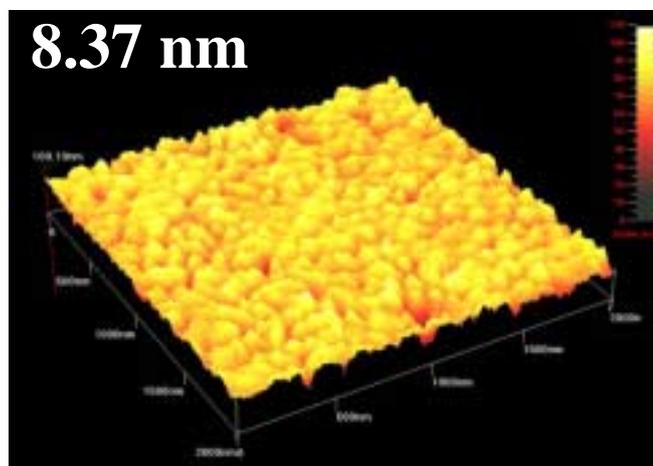
**60 nm**



**80 nm**



**100 nm**



**120 nm**

図 3.5 MgO 基板上に形成された Pt 電極の膜厚別表面モフォロジー

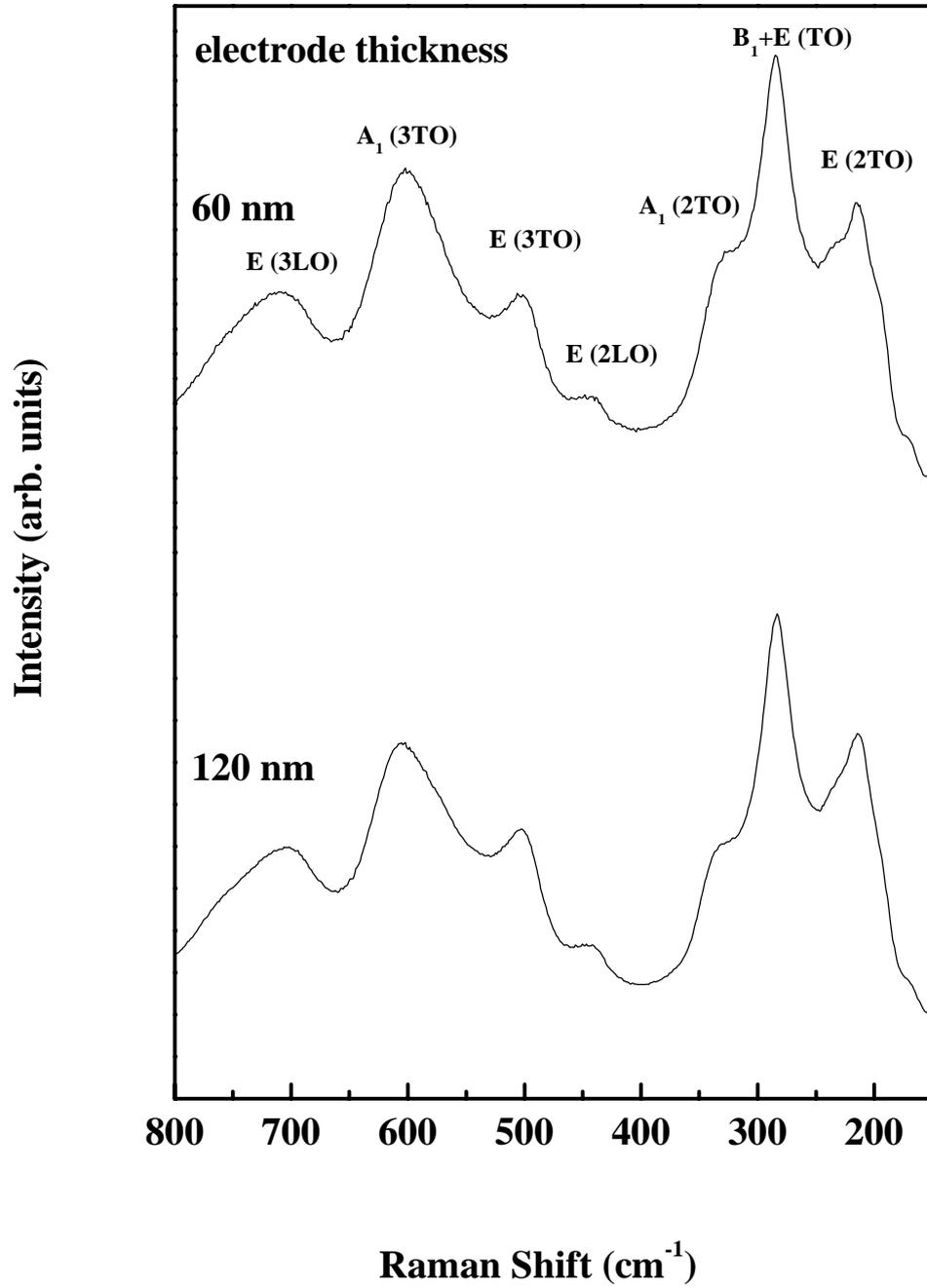
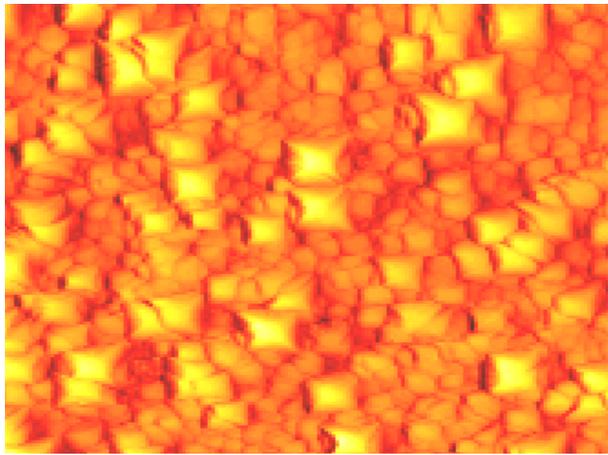
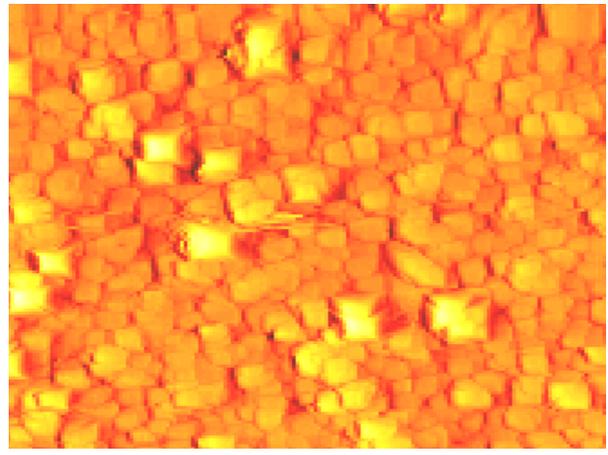


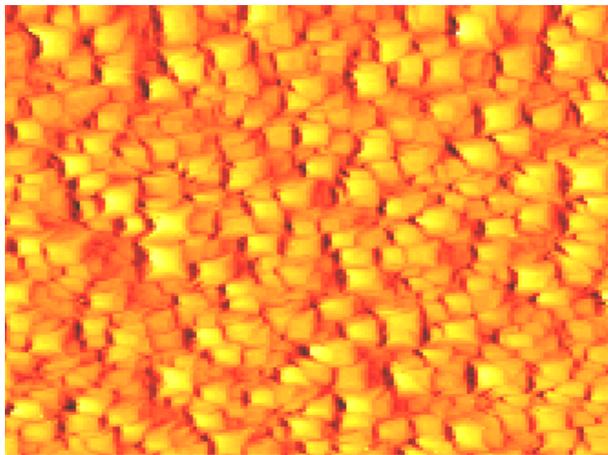
図 3.6 下部電極 Pt(111)の膜厚の違いによる  
PTO 薄膜のラマンスペクトルの違い



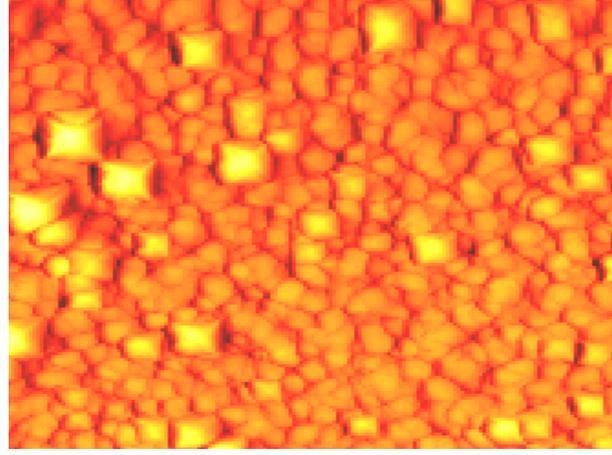
**60 nm**  $\leftarrow 1 \mu\text{m} \rightarrow$



**80 nm**  $\leftarrow 1 \mu\text{m} \rightarrow$



**100 nm**  $\leftarrow 1 \mu\text{m} \rightarrow$



**120 nm**  $\leftarrow 1 \mu\text{m} \rightarrow$

図 3.7 下部電極 Pt(111)の膜厚の違いによる PTO 薄膜の表面 AFM 像

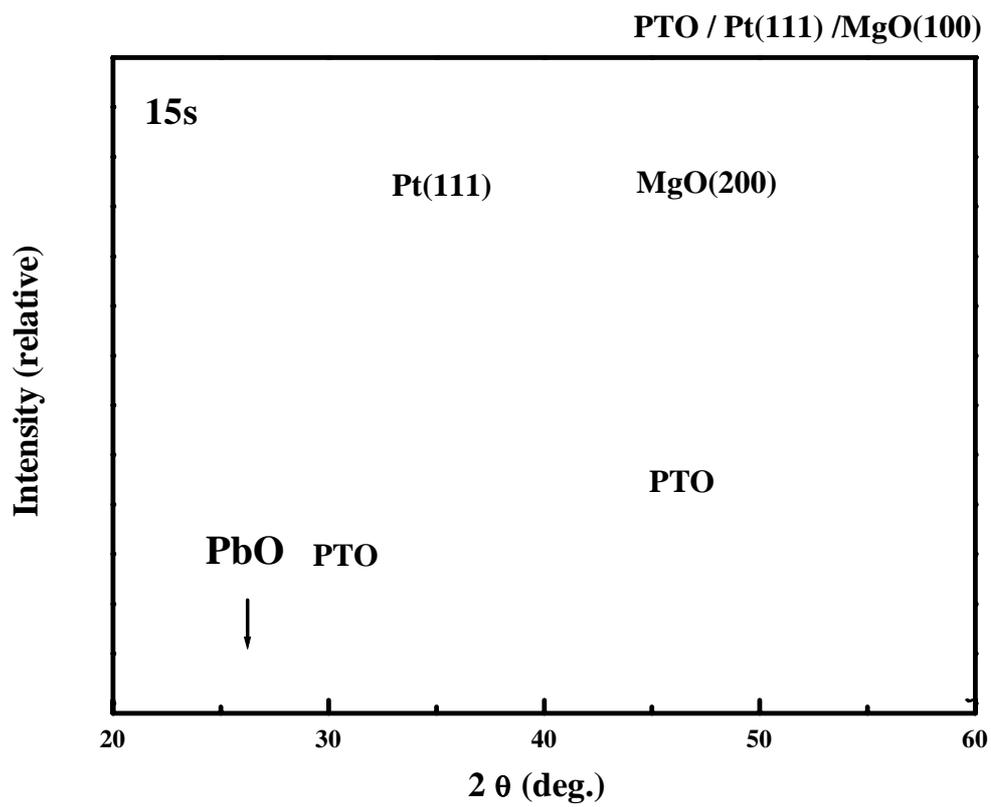


図 3.8 Pt(111)上に 15 秒成長した PTO 薄膜の成長初期 XRD パターン

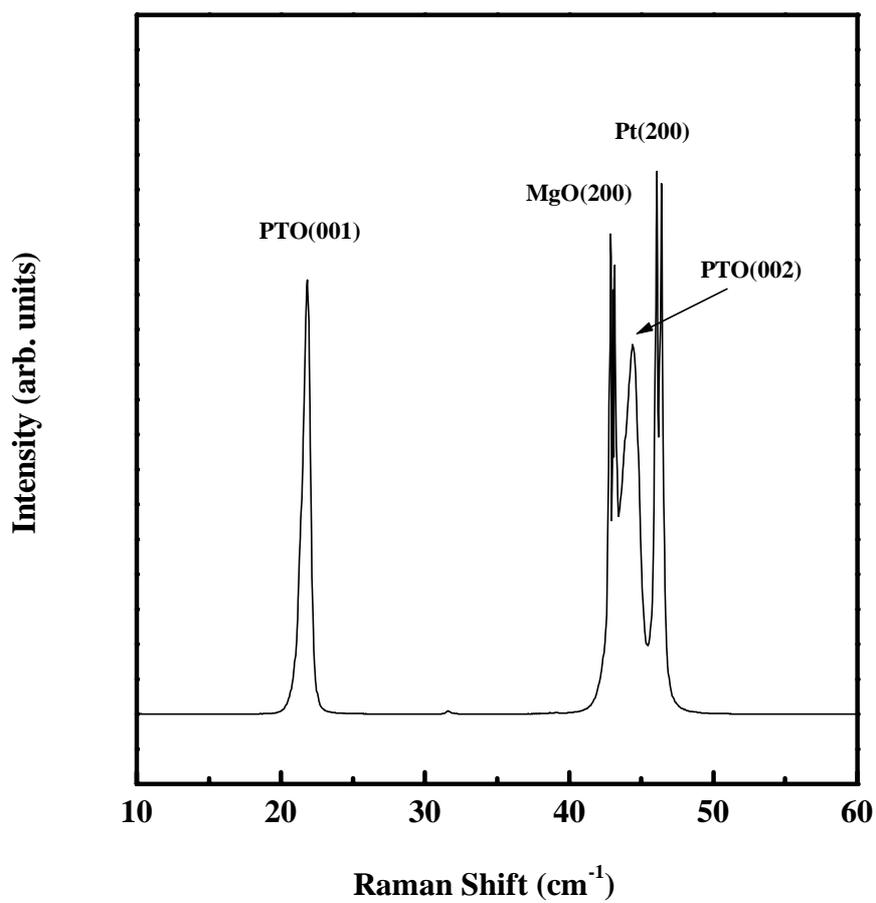


図 3.9 下部電極 Pt(100)上に作製した PTO 薄膜の XRD パターン

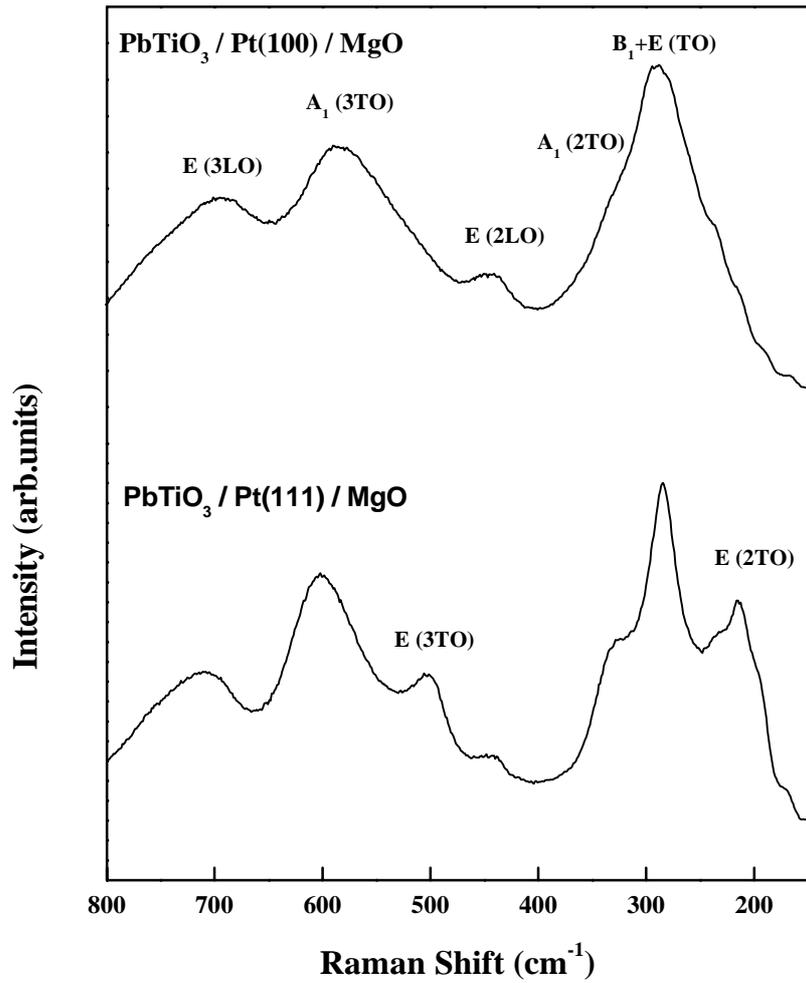


図 3.10 配向面の異なる Pt 上に作製した PTO 薄膜の顕微ラマンスペクトル

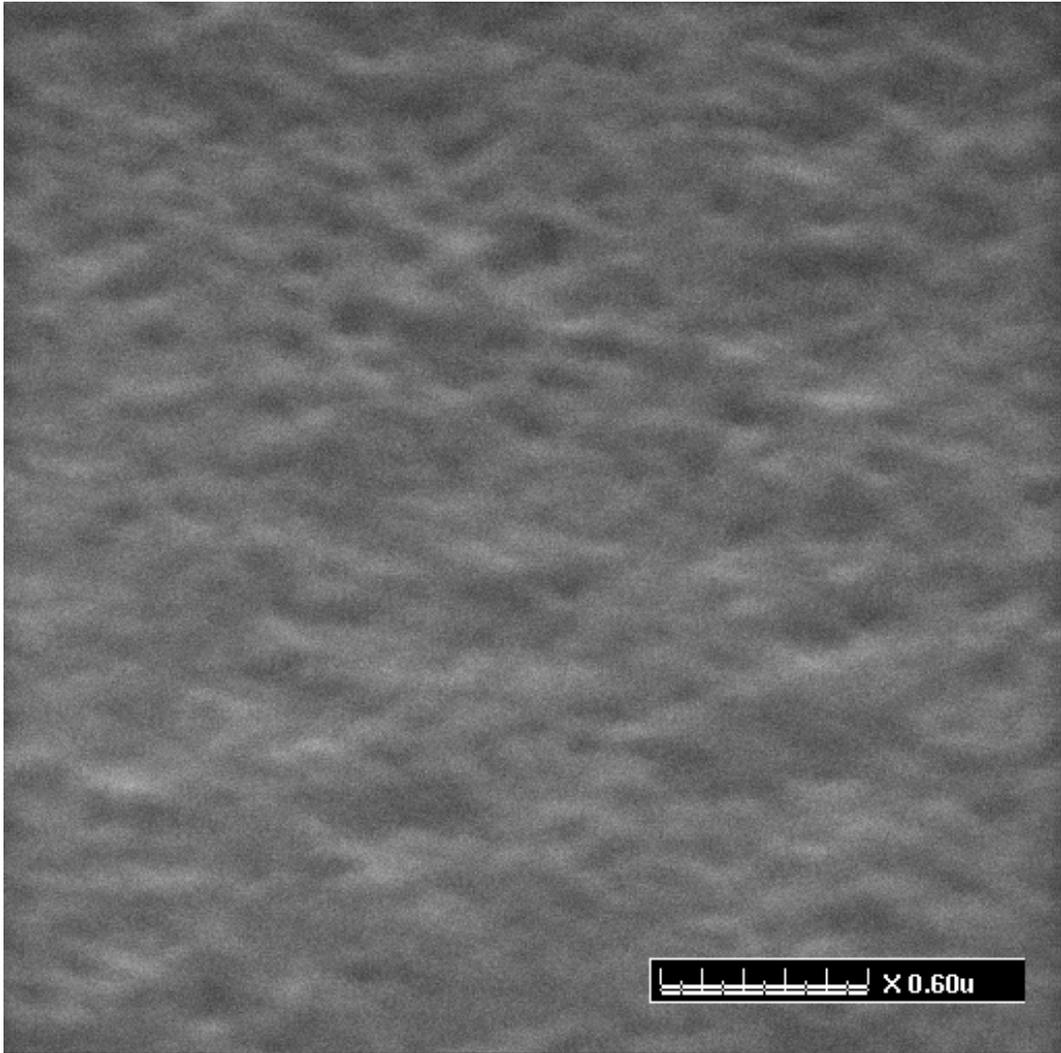


図 3.11 Pt(100)上に作製した PTO 薄膜の表面 SEM 像

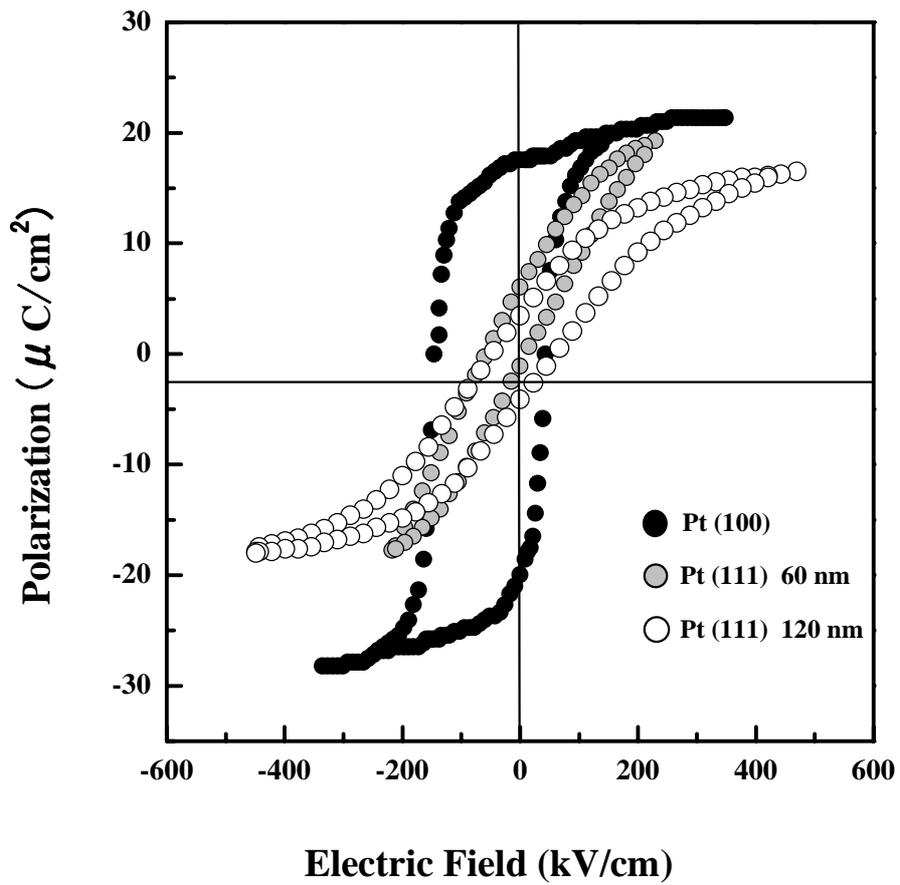


図 3.12 ソーヤータワー回路により得られたヒステリシス曲線

## 第 4 章

---

# ラマン分光法を用いたその場観察成長

---

### 4.1 はじめに

これまでの実験結果より、PTO 薄膜は下地層の電極の影響を強く受け、結晶性、配向性が大きく変化することがわかった。良好な強誘電性を得るためには、薄膜をエピタキシャル成長させなければならない。そのためには結晶性、配向性の制御が重要となり、結晶成長中の界面における成長層の挙動を正確に把握することが必要となる。このことから、その場観察成長は有用な方法であると言える。その場観察成長の手段として、電子線を用いた方法が古くから用いられている。例えば、MBE 法における反射高速電子線回折(RHEED:Reflection High Energy Electron Diffraction)が有名である<sup>20) 21)</sup>。しかし、RHEED は電子線をプローブとして用いるため、その場観察成長技術としての応用範囲は、超高真空中に限られているという欠点がある。また、強誘電体の結晶の組成、結晶性、配向性などの乱れによる特性の劣化が重要な問題で、強誘電体の作製法は、ゾル・ゲル法、スパッタリング法など様々であり、まだ確立されていないのが現状である。本研究では、組成制御性、段差被覆性に優れており、大面積に均一な高品質膜が得られ、急速な高集積化に対応できる成長法として期待されている CVD 法を用いている<sup>22)</sup>。しかし、CVD 法におけるその場観察成長技術は確立されていない。その理由として結晶成長中の雰囲気にある。上でも述べたように、MBE 法における雰囲気は超高真空であり、プローブとして電子線を用いることができる。それに比べ CVD 法では結晶成長中の雰囲気は気相であり、電子線をプローブとして用いることはできない。このことから考えると、低真空中、あるいは大気中でも応用が可能なその場観察成長技術の確立が必要である。そこで、ラマン分光法は半導体等の様々な特性を光をプローブとして測定することができる方法であり、光を用いるため、雰囲気に対する制限がほとんどなく、高真空から大気圧の広い範囲での応用が可能であり、その場観察の手段として有用であると考えられる。そこで本章では、まず実際に使用したその場観察装置の構成を述べる。次にその場観察成長を行い、成長初期過程、強誘電相転移温度を観察したので報告する。

## 4.2 その場観察装置の構成

本研究で用いたその場観察装置の構成は、既に第2章で述べたCVD装置とラマン分光法とを複合したものである<sup>23)</sup>。複合装置の模式図を図4.1に示す。試料は下向きの基板上に成長し、任意の時間に反応炉内にプローブを挿入してレーザー光を下方向から垂直に試料に照射することにより、ラマン分光法を用いたその場観察が可能である。光源には、アルゴンイオンレーザーの514.5 nmの輝線を用いた。反応炉内は真空であるため、レーザー光を大気中から反応炉内に導入するために、石英製の測定窓を設けている。また、光路上に存在する測定窓が炉内で生成される反応物質により曇り、レーザー光の導入、さらに散乱光の集光ができなくなることがある。本装置は、その場観察成長をしないときは、原料ガスの付着を防ぐために点線の位置にプローブを格納してシャッターを閉めることが可能である。測定窓から導入されたレーザー光は、ミラーによって向きを変え、集光レンズによって収束される。基板が取り付けられているヒーター部分を上下に動かすことにより、レーザー光の焦点を基板に合わす仕組みになっている。基板表面でのレーザー光の出力は0.13mW、プローブ径は100 $\mu\text{m}$ である。基板からの散乱光は、集光レンズによって集光され、入射光と同じ光路を通過して大気中に導出される。試料表面や測定窓からの反射光を効率よく除去するために、ラマン分光測定器を後方散乱配置に設定した。導出された散乱光は、分光器によって分光される。分光器のグレーティングには2400本/mmを採用し、 $1\text{cm}^{-1}$ 以下の波数分解能がある。また、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。

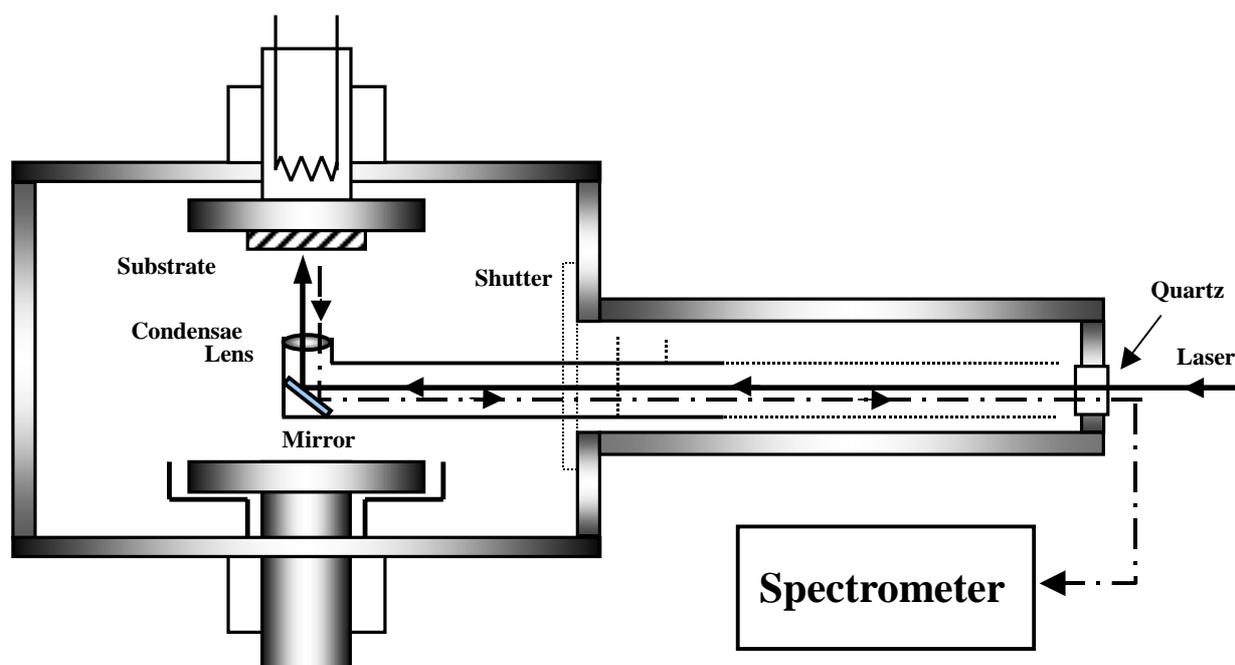


図 4.1 “その場観察成長”システムの模式図

### 4.3 その場観察成長

一般的に、基板表面の原子と成長層の原子の結合力は初期段階での成長に影響し、薄膜の結晶性を左右すると考えられている。これより、薄膜成長初期のメカニズムを解明することは重要である。本研究では PTO 薄膜の成長初期過程の観察を行ったので報告する。図 4.2 に Pt(111)/MgO(100)構造上への PTO 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトルを示す。Pt の膜厚は 60nm である。成長時間の増加とともに、ラマンピークの強度が強くなり、半値幅も小さくなっていることから、結晶化が進んでいることが観察されている。Pt 膜厚の違いによる PTO 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトルから得られた  $B_1+E(TO)$ モードのピーク位置変化を図 4.3 に示す。Pt がない場合、ピークは成長時間の増加とともに低波数側にシフトしていることがわかった。しかし、Pt 膜厚が 60,120nm の場合、成長初期において、ピーク位置が低波数側や高波数側にシフトしていることがわかった。これより成長初期において、PTO 薄膜中に応力が加わり、またそれが緩和したりしていると考えられる。また、Pt 薄膜が有る場合と、無い場合では、成長初期過程に何らかの違いがあると思われる。しかし、成長初期に違いがみられても、成長時間 1800 秒では、ほぼ同じ位置にピークはシフトしていることがわかる。

図 4.4 に Pt(100)/MgO(100)構造上への PTO 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトルを示す。Pt の膜厚は 80nm である。成長時間の増加とともに、ラマンピークの強度が強くなり、半値幅も小さくなっていることから、結晶化が進んでいることが観察されている。図 4.2 の Pt(111)/MgO(100)構造上への PTO 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトルと比較すると、 $B_1+E(TO)$ モードが成長初期から観測されていることについては同じである。しかし、 $E(3TO)$ モードが Pt(111)/MgO(100)構造では、成長時間 60 秒から観察されているが、Pt(100)/MgO(100)構造では観測されていない。これは、図 3.10 で示した顕微ラマンスペクトルの結果と一致する。次に、Pt 薄膜の配向面の違いによる PTO 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトルから得られた  $B_1+E(TO)$ モードのピーク位置変化を図 4.5 に示す。Pt(100)、Pt(111)両構造ともピークの変化は、初め低波数側に、次に高波数側にシフトして、それ以降は低波数側に徐々にシフトしている様子が観察された。このことから、成長初期において、PTO 薄膜には応力が加わり、それが緩和したりしていると考えられる。

## 4.4 相転移過程の考察

はじめに、強誘電性相転移とソフトモードについて述べる。前章の表 3.3 で既に示しているが、ペロブスカイト構造の強誘電体である PTO は 490 °C において、高対称相の立方晶(強誘電相)から低対称相の正方晶(常誘電相)へと構造相転移を起こす。構造相転移を結晶の静的な側面から見ると、結晶構造を構成するイオンが PTO は 490 °C の相転移温度を境に、理想的な位置からわずかに変位するものである。前章で述べた Slater の理論はこの静的な側面からみたものである。また、構造相転移を動的な側面からみると、このようなイオンの変位は、格子振動における規準座標で記述できるので、構造相転移のある特定の規準座標をもつある格子振動の変位パターンがある温度で凍結した結果と考えることもできる。すなわち、常誘電相の赤外活性格子振動モードの中に、振動数の低いものが存在し、転移点に近づくると振動数がさらに下がって、ついにはゼロになり変位が凍結されて強誘電相に相転移するというものである。この周波数の低い振動モードをソフトモードという<sup>24)</sup>。静的な Slater の理論を動的にとらえたものとも考えることができる。

ラマン分光法を用いれば格子振動を測定することが可能である。格子振動を測定し、ソフトモードがゼロになるような温度が観測されれば、その温度が構造相転移温度であると言える<sup>25) 26)</sup>。そこで、本研究ではラマン分光法を用いたその場観察装置で、PTO 薄膜を表 3. に示した最適化された条件で成長後、降温過程の観察を行った。図 4.6 に Pt 下部電極の膜厚が異なる場合の、その場観察から得られたラマンスペクトルの E(TO) モードピーク位置変化を示す。降温過程の観察の結果、Pt が無い場合、60nm、120nm の場合は、それぞれ相転移温度は 460 °C、470 °C、480 °C であった。どれもバルク値の 490 °C よりも低い値となった。次に図 4.7 に Pt 下部電極の配向面が異なる場合の、その場観察から得られたラマンスペクトルのモードピーク位置変化を示す。Pt(111)の膜厚は 60nm である。Pt(100)の場合、相転移温度は 460 °C であった。この Pt の膜厚、配向面が異なることにより相転移温度に違いが見られた原因としては、PTO 薄膜の結晶性によると考えられる。PTO 薄膜中の応力や配向面が異なることが影響していると考えられる。

## 4.5 本章のまとめ

本章では、まず CVD 法とラマン分光法を複合したその場観察装置について説明を行った。次に、実際にその場観察を行った結果を報告した。Pt 膜厚、配向面の違いにより得られたその場観察ラマンスペクトルより、成長初期過程の違いが観察された。降温過程の観察では、PTO の薄膜における強誘電性相転移温度を明らかにすることができ、Pt 下部電極の膜厚、配向面の違いで、相転移温度も変化することが明らかとなった。

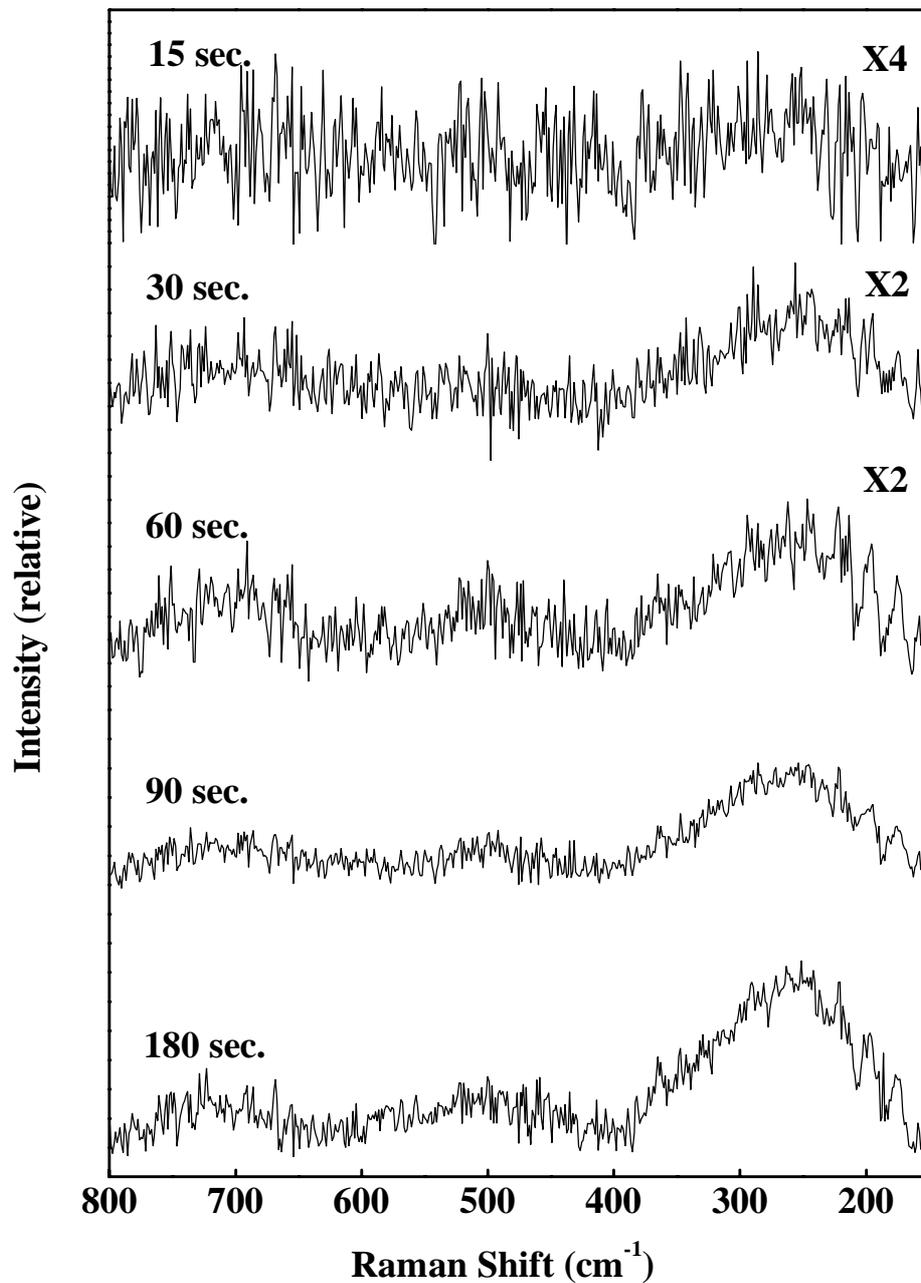


図 4.2 Pt(111)/MgO(100)構造上への  
PTO 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトル

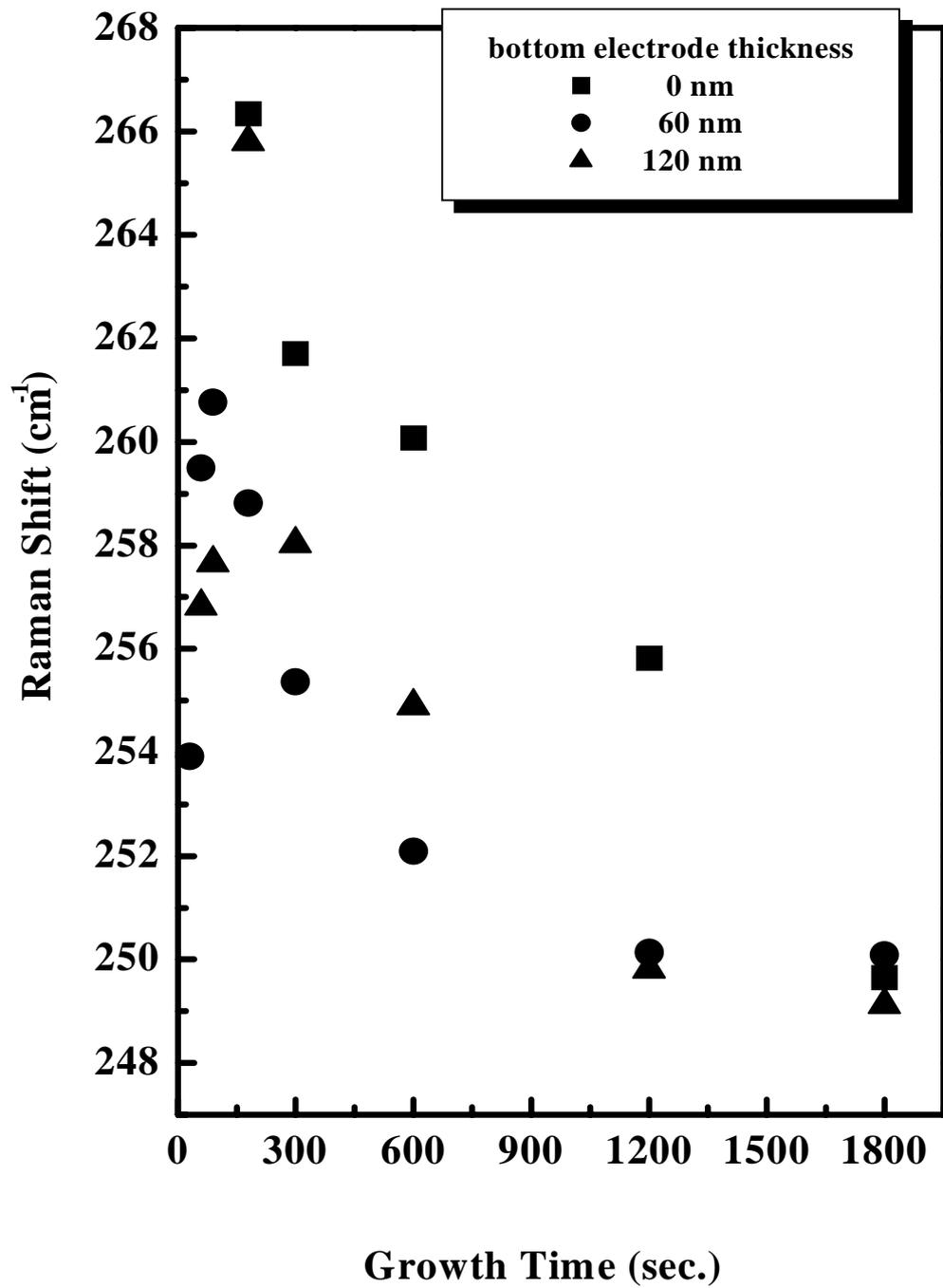


図 4.3 その場観察ラマンスペクトルから得られた  
PTO 薄膜の  $B_1+E(TO)$  モードのピーク位置

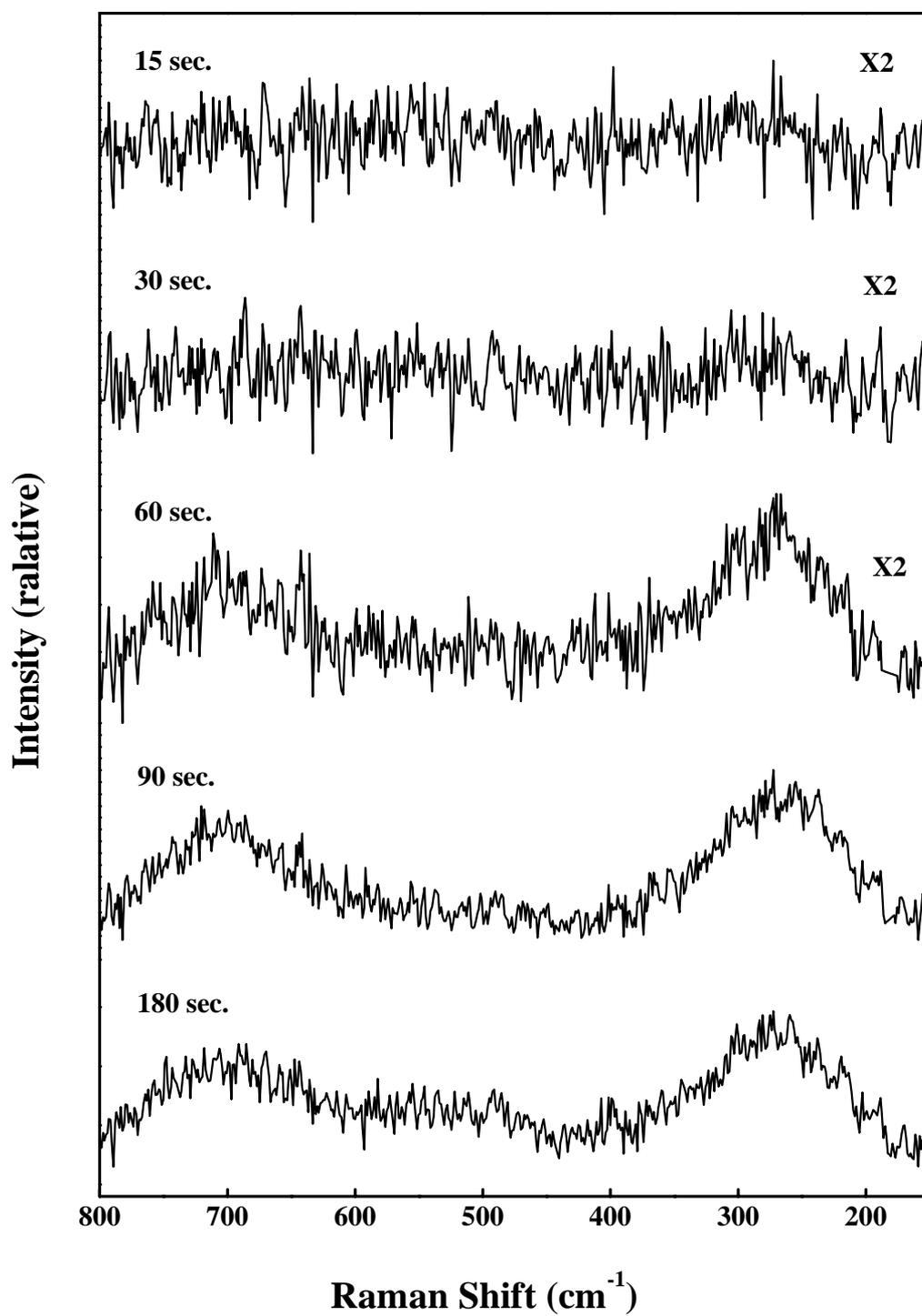


図 4.4 Pt(100)/MgO(100)構造上に形成した  
PTO 薄膜のその場観察ラマンスペクトル

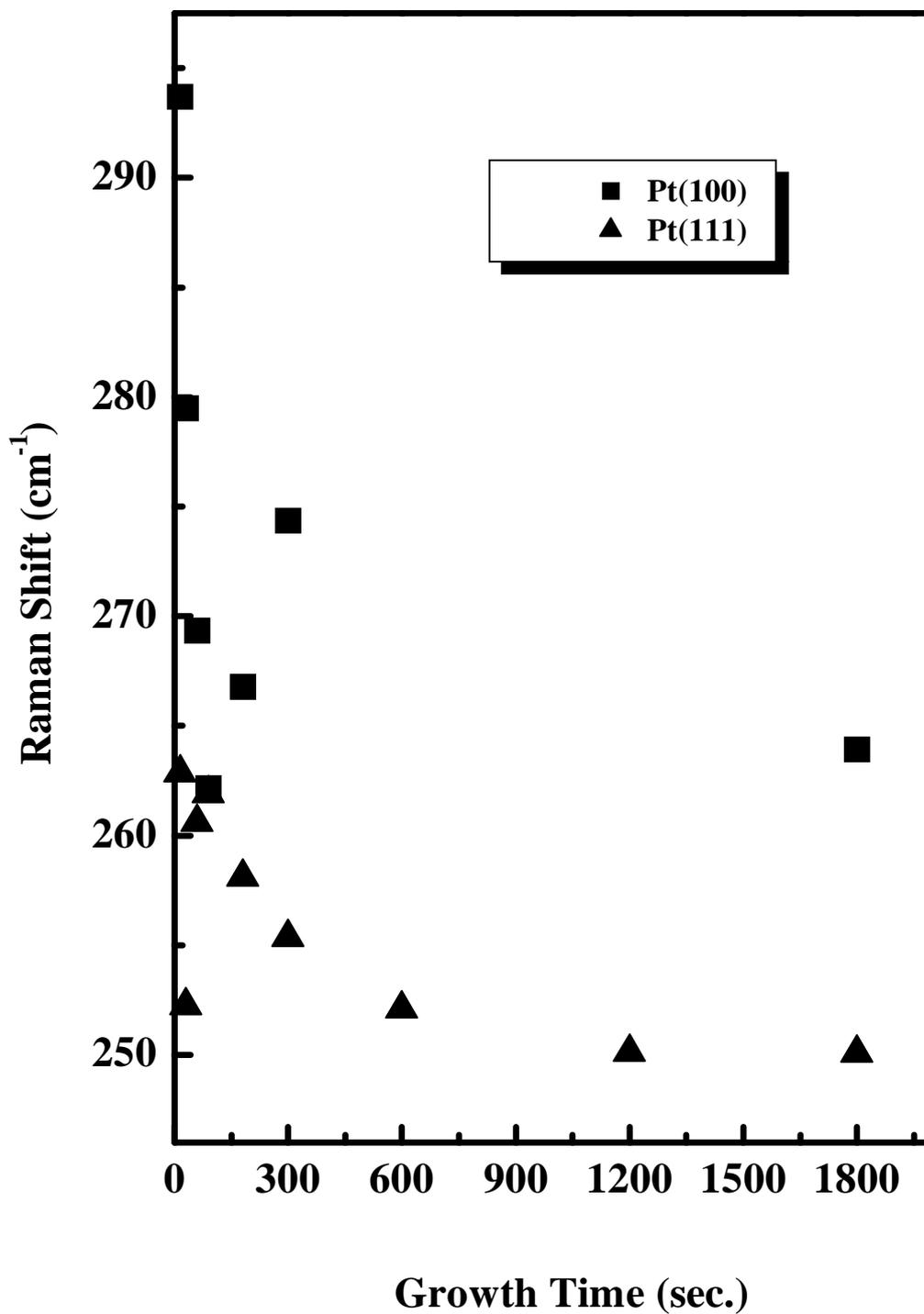


図 4.5 PTO 薄膜のその場観察ラマンスペクトルから  
得られた  $B_1+E(TO)$  モードのピーク位置

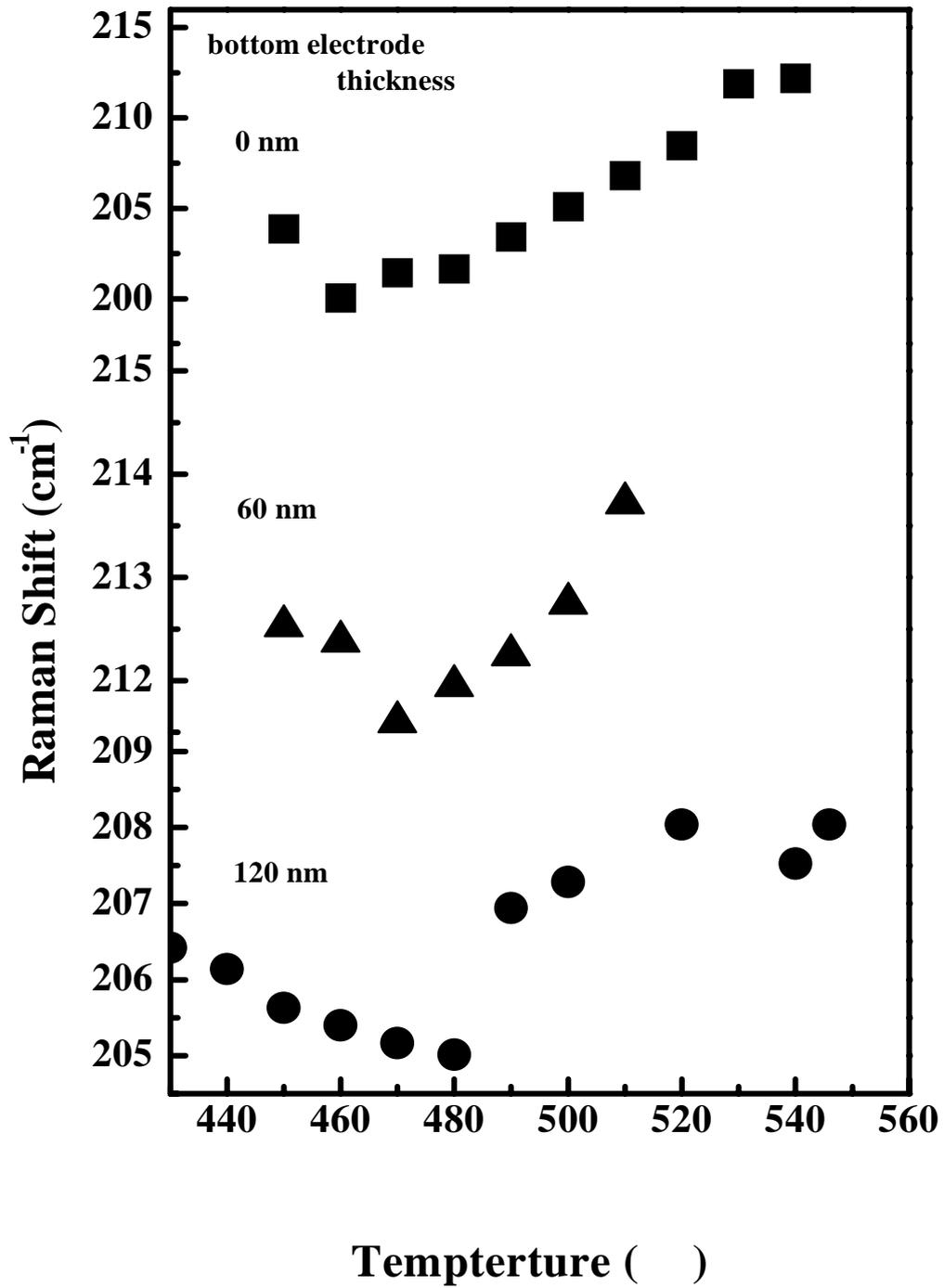


図 4.6 降温過程におけるその場観察ラマンスペクトルから得られた E(TO)モードのピーク位置

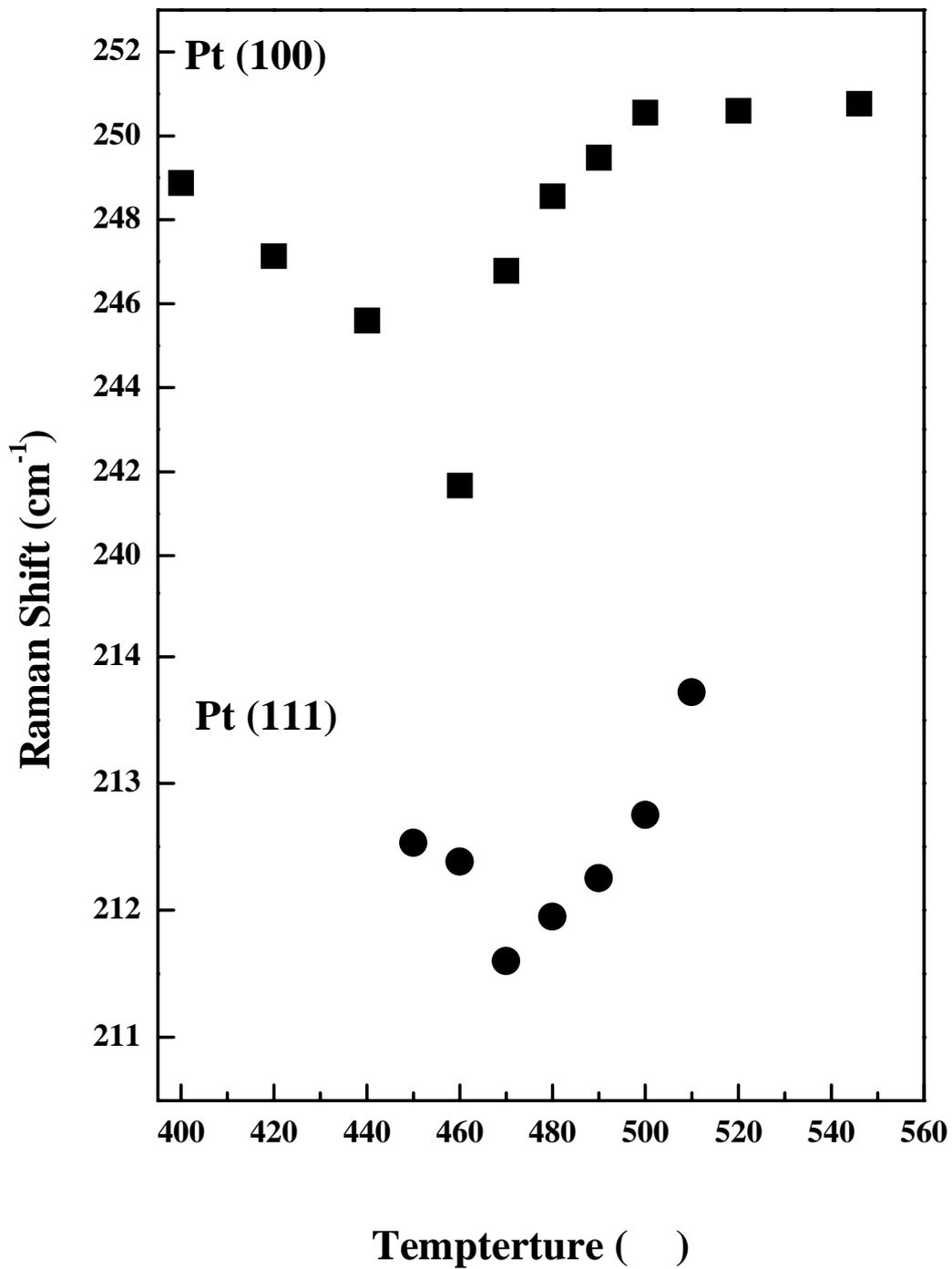


図 4.7 降温過程から得られたその場観察ラマンスペクトルのピーク位置

## 第 5 章

---

# 本論文の結論

---

### 5.1 本論文の結論

本論文では気相成長法(PE-CVD 法)を用いて、強誘電体であるチタン酸鉛(PTO)薄膜を異なる下地構造上に作製し、下部電極である Pt が PTO 薄膜に及ぼす影響を種々の評価法を用いて明らかにした結果、考察について述べてきた。また、気相成長装置にラマン分光法を複合することにより、異なる下地構造上での PTO 薄膜の成長初期過程や降温過程の、その場観察成長を行い、観察した結果、考察について述べてきた。ここで本章では、本論文全体の結論について述べる。

#### チタン酸鉛の作製について

1. 最適化された成長条件下で MgO(100)基板の上に PTO 薄膜を作製した結果、(001)面のみに強く配向、つまり分極軸である c 軸に配向した PTO 薄膜を得ることができた。
2. Pt(111)/MgO(100)構造の場合、下部電極 Pt の膜厚が異なると PTO 薄膜の配向面も異なっていた。これは、Pt の表面形態と自己配向性によるものであった。
3. Pt(100)/MgO(100)構造の場合、(001)面のみに強く配向、つまり分極軸である c 軸にのみ配向した PTO 薄膜を得ることができた。表面形態の観察からもグレインは観察されず単結晶であることがわかった。電気的特性の評価からは強誘電性に起因するヒステリシス曲線が得られた。Pt(111)/MgO(100)構造の場合と PTO 薄膜の結晶性が異なるのは、下地層との格子不整合率によるものであった。

#### その場観察成長について

1. MgO(100)基板の上に、Pt の有無、膜厚の違い、配向面の違いにより、その場観察を行った。その結果得られたラマンスペクトルのピーク変動より、PTO 薄膜の成長初期過程が異なることが観察できた。
2. PTO 薄膜成長後の降温過程の観察を行うことで、強誘電性相転移温度が明らかとなった。また、Pt の有無、膜厚の違い、配向面の違いにより相転移温度は変化することがわかった。

## 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 教授の指導の下に行われたものである。研究を進めるにあたり、ご指導くださいました 河東田 隆 教授に心から感謝いたします。

また、実験を進めるにあたり、ご指導、ご助言いただきました 西田 謙 助手に深く感謝いたします。研究の方針、姿勢など氏から多くのことを教わりました。氏の的確なご指導、ご助言で本研究を進めることができました。

本研究の共同研究者である修士課程二年の 森澤 桐彦 氏には、四年生の春から研究室に配属され、何も知らない私に装置の操作方法から評価方法まで事細かくご指導、ご助言をいただきました。氏のご助言、ご協力がなければ本研究を成し遂げることはできませんでした。この一年本当に有難うございました、心から感謝いたします。

また、同じく四年生であり本研究の共同研究者である 熊谷 耕一君、前田 裕子さん、白川 宰君の三人にも感謝いたします。彼らの協力がなければ、本研究は成し得なかったと思います。

本研究を進める上で様々なご協力を頂いた河東田研究室の皆様には深く感謝いたします。皆様の切磋琢磨する姿を見て、自分もここまで頑張れたのだと思います。本当に皆様には感謝致します。

最後に、四年間ご指導頂いた電子・光システム工学科 原 央 学科長をはじめ教職員の方々に心から感謝致します。

## 本論文に関する発表

- 松岡学、前田裕子、森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆『下部電極 Pt の配向面の違いが PbTiO<sub>3</sub> 薄膜に及ぼす効果』  
第 48 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 31p-YA-6

## 参考文献

- 1) 中村輝太郎編著: 『強誘電体と構造相転移』, 裳華房 (1988) p21
- 2) 塩寄忠編著: 『強誘電体メモリ先端プロセス』, サイエンスフォーラム (1999)
- 3) T. Shiosaki et al: Materials Integration Vol.12, No.7 (1999) 25
- 4) 川合知二編著: 『消えない IC メモリ - FRAM のすべて - 』, 工業調査会 (1996) p11
- 5) N. Nakamura: 表面科学 Vol.17, No.11, pp.666-670, (1996)
- 6) 日本表面科学会編: 『図解薄膜技術』, 培風館 (1999) p17
- 7) 加藤誠軌著: 『X 線で何がわかるか』, 内田老鶴園 (1990)
- 8) 堀内繁雄編著: 『電子顕微鏡 Q & A』, アグネ承風社 (1996) p27
- 9) 森田清三編著: 『原子間力顕微鏡のすべて』, 工業調査会 (1995)
- 10) 川辺和夫: 『強誘電体』, 共立出版 (1971) p5
- 11) T. Nakamura: 応用物理 第 67 巻 第 11 号 p1263-1269 (1998)
- 12) 中村輝太郎編著: 『強誘電体と構造相転移』, 裳華房 (1988) p33
- 13) M. Shimizu et al: Journal of Crystal Growth 174 (1997) 464-472
- 14) S. Kim et al: Thin Solid Films 312 (1998) 249-253
- 15) C.J. Lu et al: Materials Letters 31 (1997) 189-193
- 16) N. Nakamura: 表面科学 Vol.17, No.11, pp.666-670, (1996)
- 17) Yu. I. Yuzyuk et al: Journal of Applied Physics Vol.84, No.1, 1, July (1998) 452-457
- 18) T. Mihara et al: Thin Solid Films 281-282 (1996) 457-459
- 19) J. Gao et al: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 169 (2000) 12-15
- 20) A. Y. Cho. J. Appl. Phys., **41**, (1970) 2780.
- 21) J. J. Harris, B. A. Joyce and P. J. Dobson, Surf. Sci., **103**, L90 (1981).
- 22) M. Shimizu et al: Journal of Crystal Growth 174 (1997) 464-472
- 23) 杉浦政幸, “レーザラマン分光法による気相成長半導体のその場観察”, 博士論文, 東京大学,
- 24) 中村輝太郎編著: 『強誘電体と構造相転移』, 裳華房 (1988) p32
- 25) G. Burns et al: Physical Review B Vol.7, No.7, 1, April (1973)
- 26) D.S.Fu et al: J.Phys: Condens. Matter 12 (2000) 399-414.