

平成 12 年度

修士論文

その場観察気相成長法による
酸化物誘電体の成長初期過程の解明

指導教員

河東田隆 教授

工学研究科基盤工学専攻

電子・光エレクトロニクスコース

学籍番号 1035004

森澤 桐彦

目次

第1章 序論

- 1-1 背景と目的
- 1-2 強誘電体とは
- 1-3 ラマン分光法とは
- 1-4 本論文の構成

第2章 成膜装置と評価技術

- 2-1 はじめに
- 2-2 薄膜成長装置
 - 2-2-1 その場観察成長装置
 - 2-2-2 スパッタ装置
- 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
 - 2-3-2 X線回折法
 - 2-3-3 走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型X線分析法
 - 2-3-4 原子間力顕微鏡
- 2-4 電気的特性の評価
- 2-5 まとめ

第3章 酸化チタン薄膜の作製と評価

- 3-1 はじめに
- 3-2 作製及び評価
- 3-3 成長のその場観察
- 3-4 チタンシリサイドの振舞
- 3-5 成長メカニズム
- 3-6 まとめ

第4章 電極の形成と評価

- 4-1 はじめに
- 4-2 MgO(100)基板上への形成
- 4-3 Al₂O₃(001)基板上への形成
- 4-4 Si(100)基板上への形成
- 4-5 まとめ

第5章 チタン酸鉛薄膜の作製と評価

- 5-1 はじめに
- 5-2 チタン酸鉛の作製
- 5-3 電極を形成した基板上へのチタン酸鉛の作製
 - 5-3-1 Pt(111)/MgO(100)構造上への作製
 - 5-3-2 Pt(100)/MgO(100)構造上への作製
 - 5-3-3 Pt(111)/Al₂O₃(001)構造上への作製
 - 5-3-4 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)構造上への作製
- 5-4 その場観察の結果
- 5-5 相転移過程の考察
- 5-6 まとめ

第6章 本論文の結論

本論文に関する発表

参考文献

謝辞

第 1 章 序論

1-1 背景と目的

今日、パソコンを中心としたハイテク機器やインターネット、情報通信端末など新しい通信、情報技術(IT:Information Technology)が急速に発展、普及し、世界の仕組みを変えようとしているなかで、日本は高度情報通信ネットワークの整備が、他の先進国と比べて遅れていた。しかし、2000年に『IT革命』と銘打った国家プロジェクトが組織された。現在パソコンはモバイル化され、携帯電話が急速に普及し、近い未来、国民一人一人が何らかの情報通信端末を所持すると予想される。そのような高度情報通信社会において、半導体デバイスの果たす役割はますます増加している。これら情報通信端末の小型化、大容量化にともない、半導体デバイスの設計ルール・セルサイズは縮小し続けている。[1]

設計ルール・セルサイズの縮小にともない、DRAM(Dynamic Random Access Memory)やMPU(Micro Processing Unit)などを含めたMOS(Metal Oxide Semiconductor)デバイスのゲート絶縁膜の薄膜化が余儀なくされている。ゲート絶縁膜の薄膜化による、耐圧不良やリーク電流といった問題が生じている。現在、ゲート絶縁膜として酸化物である酸化シリコン(SiO_2)が主流である。しかし、 SiO_2 の比誘電率は4と小さく、現在の設計ルール・セルサイズでは、 SiO_2 はゲート絶縁膜として1~1.5nm以下の薄膜化はできない。そこで SiO_2 に変わるゲート絶縁膜の材料として、高誘電率である強誘電体が注目を集めている。さらに強誘電体は、自発分極をもち、電界が消失しても分極を保つことができる。このことを利用した不揮発性メモリーの開発も進んでいる。

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。このため下地層となる電極、さらには電極と基板の選択が重要となってくる。これらの材料を選択する上で、強誘電体が単結晶であること、つまりエピタキシャル膜であることが望ましい。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特性の劣化が重要な問題となっているからである。基板、電極、強誘電体とエピタキシャル成長させために成長制御をすることが、強誘電特性及び強誘電特性の劣化防止につながる事がわかる。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正確に把握すること、つまり“その場観察成長”は、非常に重要な役割を持っている。

“その場観察成長”で、今日最も広く利用されている“その場観察成長”技術として、MBE法における反射高速電子線回折(RHEED:Reflection High Energy Electron Diffraction) [2] [3]が有名である。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、ゾルーゲル法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法など様々で一長一短があり、まだ一本化されていないのが現状である。そこで結晶の組成、結晶性、配向性など確実に制御でき、工業的な立場からも、MBE法よりも生産性が高く、大口径のウェハに対応できる化学的気相成長法(CVD:Chemical Vapor Deposition)が有利であるといえる。

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。

CVD法における“その場観察成長”技術の報告は、皆無というわけではない。気相雰囲気中でも影響を受けない光をプローブとした、反射率差分光法[4][5][6]による表面吸着原子種の特定、表面光吸収法[7]による成長層の膜厚の特定などの“その場観察成長”技術の報告がある。また、プローブとして光以外の手段を用いた“その場観察成長”技術[8][9][10]も報告されている。しかし、その多くは設備が大規模になったり、結晶成長中に“その場観察成長”することによって成長層に影響を与えてしまうなど、“その場観察成長”として入手できる情報が非常に限られている。

そこで、気相雰囲気中でも影響を受けない光をプローブとしているラマン分光法に着目し、ラマン分光法をCVD法における“その場観察成長”技術として提案した。そして世界に先駆けてCVD装置に“その場観察成長”技術としてラマン分光法を用いた、“その場観察成長”装置を作製した。ラマン分光法は、光をプローブとしているため、雰囲気に対する制限が殆どないのは当然のこと、測定対象も幅広いという特徴も備えており、ストークス光と反ストークス光との比による試料温度の見積もり、成長層からのラマン光の強度による成長層の膜厚測定、ラマンピークの半値幅による結晶性の評価などの半導体の多くの特性を知ることができる。

本研究では、本装置を用いることにより今まで不明であった、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、結晶成長中の成長層の様子や成長初期過程、結晶系決定機構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、高誘電率の酸化チタン薄膜、強誘電体であるチタン酸鉛の作製を行った。そして結晶成長初期過程において、結晶成長中に導入された応力や界面の状態について“その場観察成長”を行った結果などを報告する。

1-2 強誘電体とは

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強誘電体といい、その温度を強誘電相転移温度(キュリー温度: T_c) [11]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(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 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。いずれも常誘電相では誘電率はほぼキュリー・ワイスの法則に従う。

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、

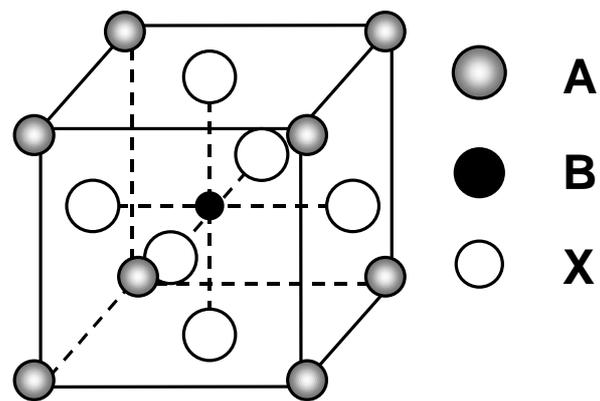


図 1-1 ペロブスカイト型結晶構造

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 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 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 1-1 に理想的なペロブスカイト構造をチタン酸鉛(PbTiO_3)を例に挙げ示す。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 O^{2-} が作る正八面体の中心にサイズの小さい Ti^{4+} が位置し、 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。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 $0.75 < t < 1$ 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、 $0.9 < t < 1.1$ で安定なペロブスカイト構造を持つ。

チタン酸鉛(PbTiO_3)は、ペロブスカイト型結晶構造をとり、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。変位方向に電氣的な自発分極を生じるので強誘電性が発現する。[12] [13] [14]

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。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、 ϵ_0 は真空誘電率である。イオンの分極率を α 、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 $\epsilon_0 \kappa$ は

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

$$\epsilon_0 \kappa = \frac{P}{E} = \frac{N\alpha}{1 - N\alpha \kappa}$$

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、 $1/\epsilon_0 \kappa = (N/C)T$ が成り立つと仮定すると、

$$\epsilon_0 \kappa = \frac{C}{T - C\kappa}$$

となり、キュリーワイス則が得られる。上記の $\epsilon_0 \kappa$ の表式で、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 $\epsilon_0 \kappa$ 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 は以下のようなになる。

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

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

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

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

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

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 のみが変わる)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[15] 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 1-2 に PbTiO₃ 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

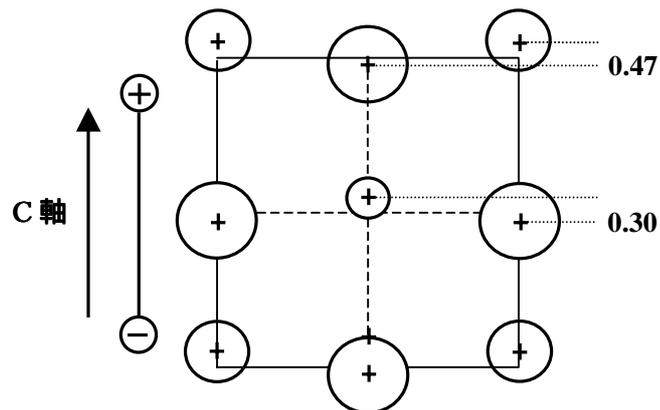


図 1-2 PbTiO₃ のイオンの変化

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。変位型強誘電性においては、静電力によってイオンの位置の局所電場が大きくなり、格子力の非線形性によって低温で誘電的に柔らかくなる。高温では、静電力によってイオンが大きく動こうとすると、格子のポテンシャルの壁による反発力が働き、静電力と格子力は拮抗している。温度が下がってそのバランスが破れたとき相転移が起こる。

1-3 ラマン分光法

ある物質にある周波数を持った光を入射した場合、その散乱光の中にその物質固有の周波数だけ変化した成分が含まれることが、インドの科学者である C. V. Raman によって 1928 年に発見された。[16]この効果をラマン効果と呼び、これを応用して物質の評価を行う方法をラマン分光法という。ラマン分光法は当初、化学の分野でその有効性が認められ、大いに発展した。しかしながら、それが半導体の評価にも有効であることが示されると、そのさまざまな利点故に広く半導体の評価に応用されるようになった。

ラマン効果の概念を直感的にわかりやすく表したものを図 1-3 に示す。

[17]この図は物質内における励起機構である、フォノン(Phonon)、プラズモン(Plasmon)、ポラリトン(Polariton)およびそれらの結合モードなどによって、物質に入射したフォトン(Photon)が非弾性散乱を受け、その際に生じる散乱光の中に、散乱要因となった成分が含まれているこ

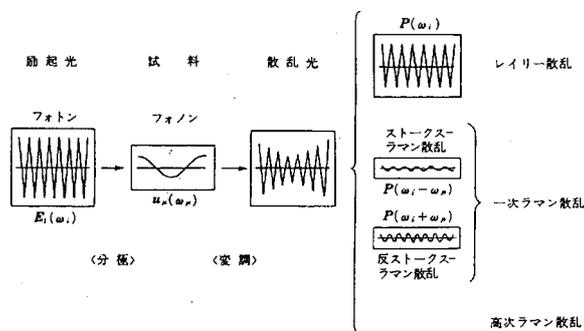


図 1-3 ラマン分光法の概念図

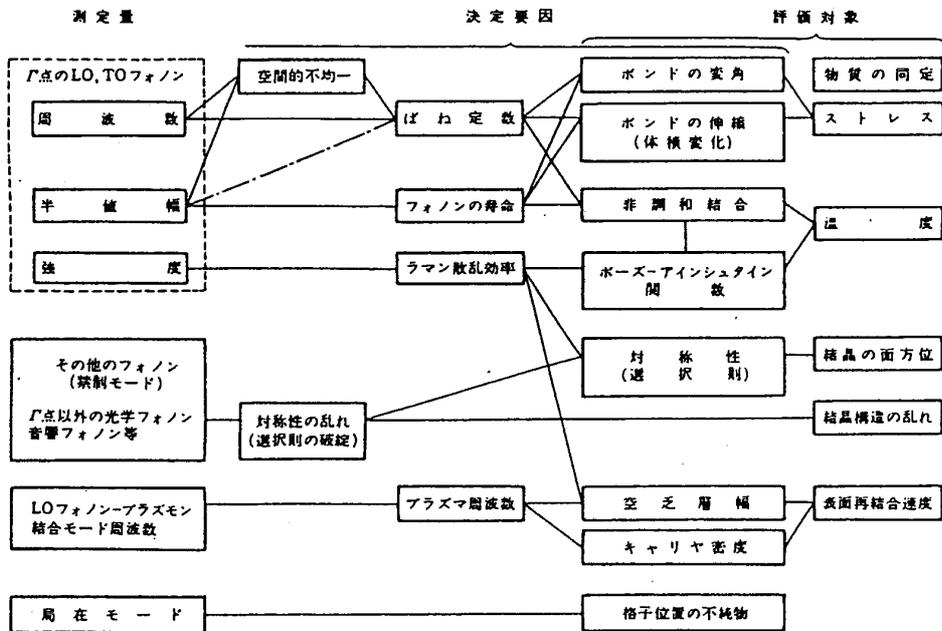


図 1-4 ラマン分光法の評価対象とその要因

とを表している。これを直感的に理解すると、入射したフォトンの周波数が物質中のフォノンなどの励起機構によって、振幅変調を受けてその側波帯が発生する現象であるといえる。このようにして生じたさまざまな周波数成分を分光器のより分光して、測定することによって得られる情報と、それに対応する励起についてまとめたもの図 1-4 に示す。ラマン分光法を半導体の評価技術として用いると、結晶の対称性、面方位、キャリア密度、不純物、表面及び界面の状態、温度、物質に加わる応力などといった種々の情報を得ることができる。また、ラマン分光法は光をプローブとしているため、室温、大気圧での測定が可能である、非破壊、非接触の測定が可能である。

入射光の光径を変化させることによって、空間分解測定が可能である、などの利点がある。

1-4 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、強誘電体とラマン分光法の基礎的な概論を示した。

第 2 章では、“その場観察成長”装置、顕微ラマン分光法など、本研究で用いた結晶成長装置や評価技術の原理について説明をした。

第 3 章では、酸化チタン 薄膜の作製、及びラマン分光法による“その場観察成長”を行い、その結果から得られた情報をもとに、酸化チタン薄膜の成長初期過程について考察した。

第 4 章では、酸化チタンは高誘電率ゲート絶縁膜として使用することを目的としたため、Si(100)基板上に作製が、強誘電体を不揮発性メモリーのキャパシタとして利用するためには、下地層として電極が必要であるため、白金(Pt)電極を MgO(100)、Al₂O₃(001)、Si(100)基板上に形成し、基板の違いによる Pt 電極について述べた

第 5 章では、強誘電体であるチタン酸鉛薄膜の成長条件を最適化し、第 4 章で形成した Pt 電極上にチタン酸鉛薄膜を作製し、電気的特性を測定した。そして“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 6 章において、本研究の全体のまとめを行う。

第2章 成膜装置と評価技術

2-1 はじめに

本章では、本研究で用いた成膜装置及び評価装置の基本的な原理を説明する。そして実際に使用した装置をモデル化した図を示しながら、装置の説明を述べる。特に酸化物誘電体を作製した“その場観察成長”が可能であるプラズマアシスト型気相成長装置(PE-CVD:Plasma-Enhanced Chemical Vapor Diposition)については、詳しく述べている。

2-1 薄膜成長装置

2-1-1 その場観察成長装置

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。

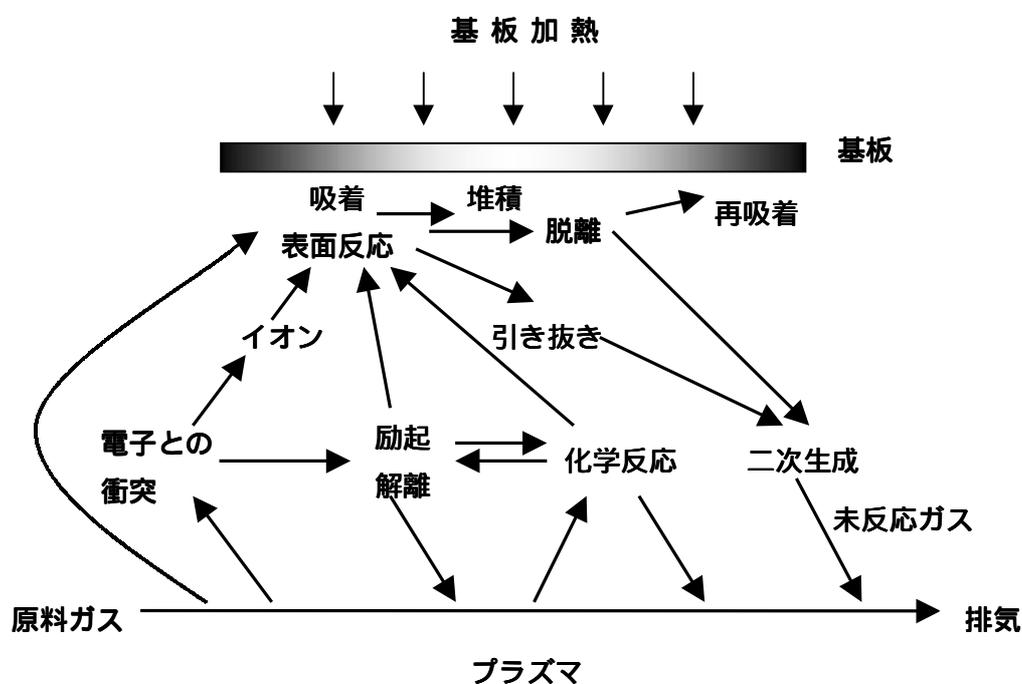


図 2-1 プラズマ CVD における薄膜形成過程

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。

本研究では、原料に有機金属化合物・金属錯体(MO: Metal Organic)を用い、プラズマ励起を行うプラズマアシスト型気相成長法(PE-CVD: Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)を用いている。[18]図 2-2 に本研究で用いた PE-CVD 装置の原料供給部の模

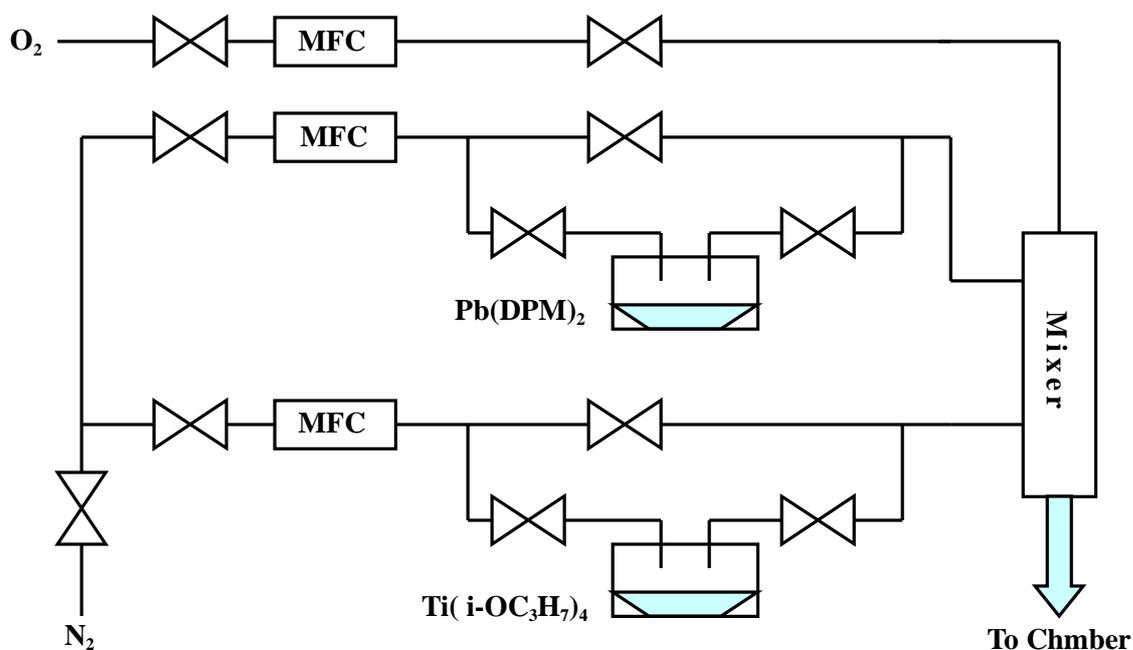


図 2-2 原料供給部の模式図

式図を示す。PE-CVD 装置は基本的にはガス供給系、反応系、排気系より成る。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が用いられている。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 に PE-CVD 装置の反応部の模式図を示す。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。また、電極は図 2-3 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

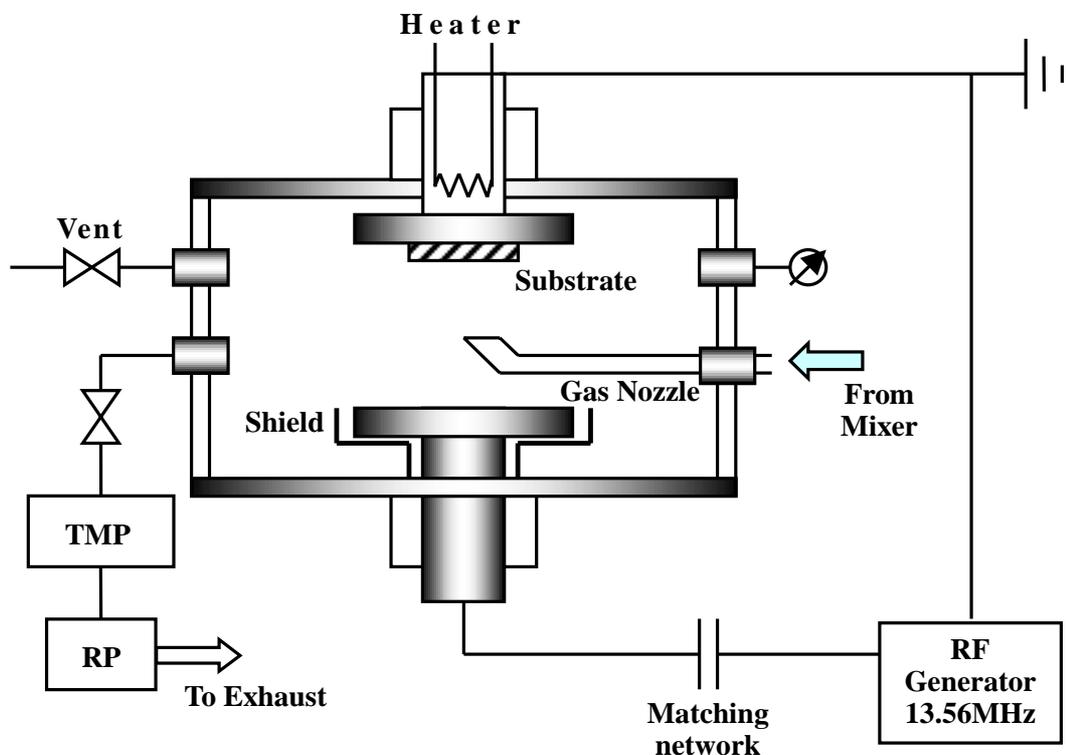


図 2-3 反応部の模式図

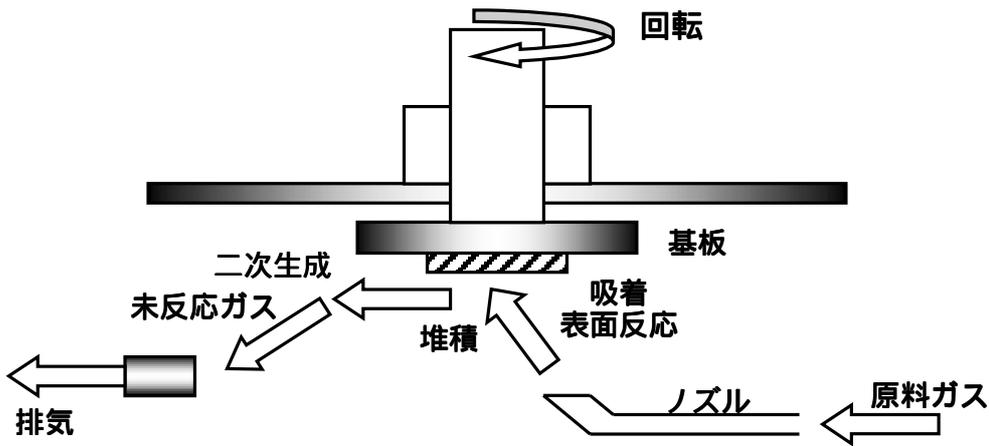


図 2-4 反応部での原料ガスの流れ

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、図 2-4 に示すように、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 2-5 に“その場観察成長”システムの模式図を示す。“その場観察成長”は、成

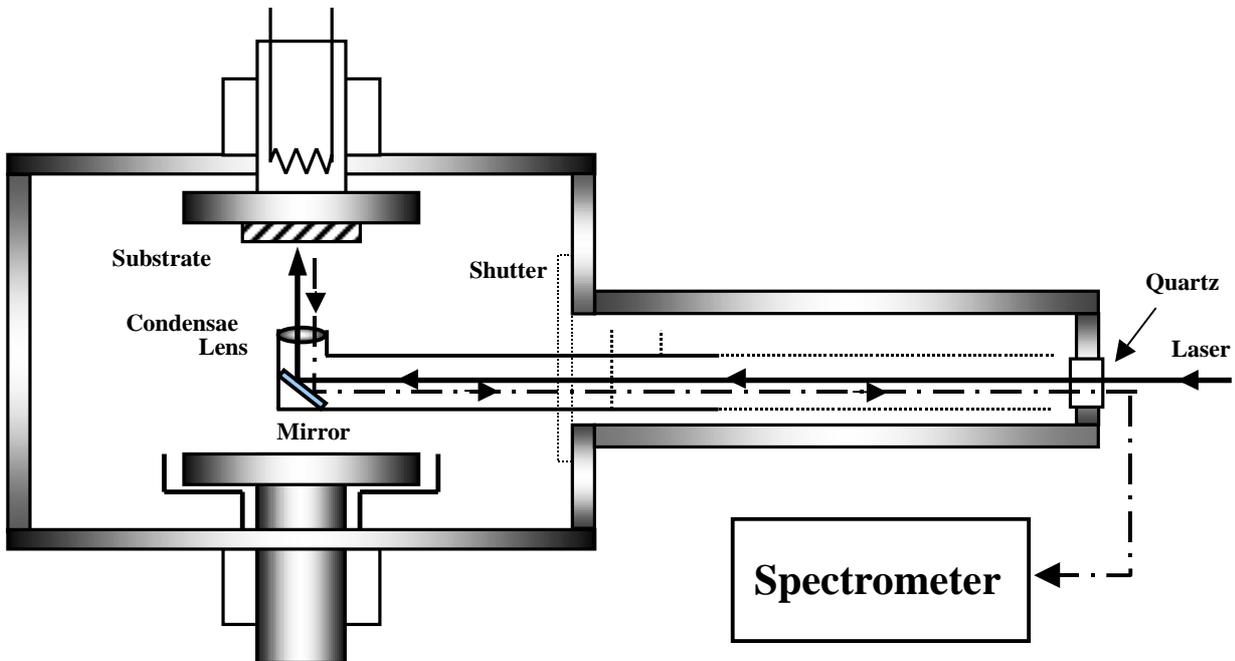


図 2-5 “その場観察成長”システムの模式図

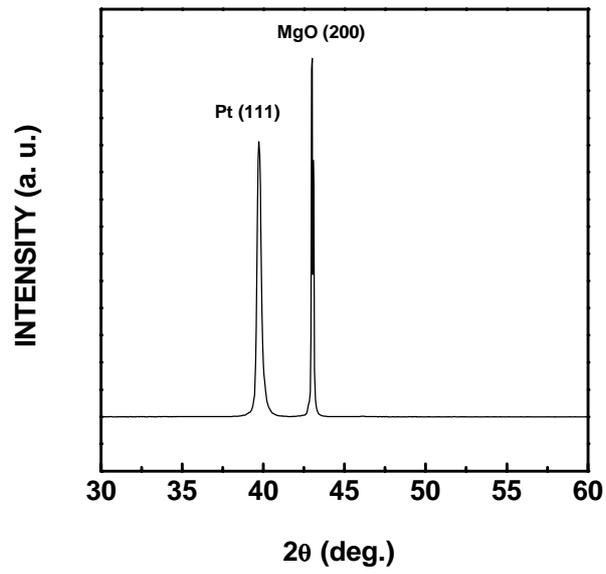


図 4-1 MgO(100)基板の上に Pt を成膜した場合の XRD パターン

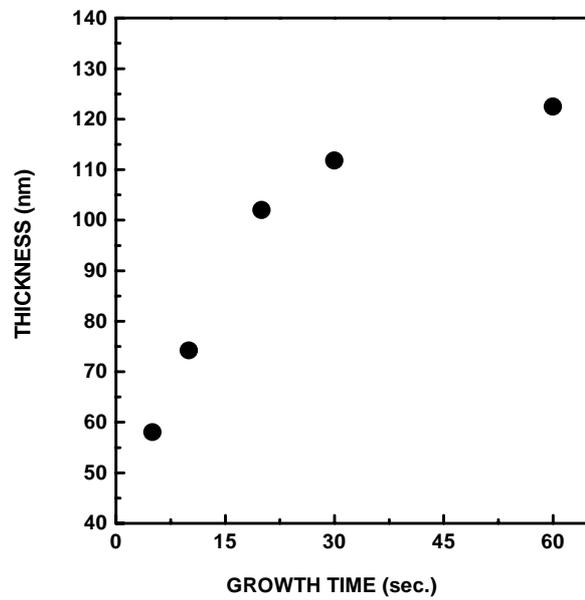


図 4-2 Pt 薄膜の成長時間依存性

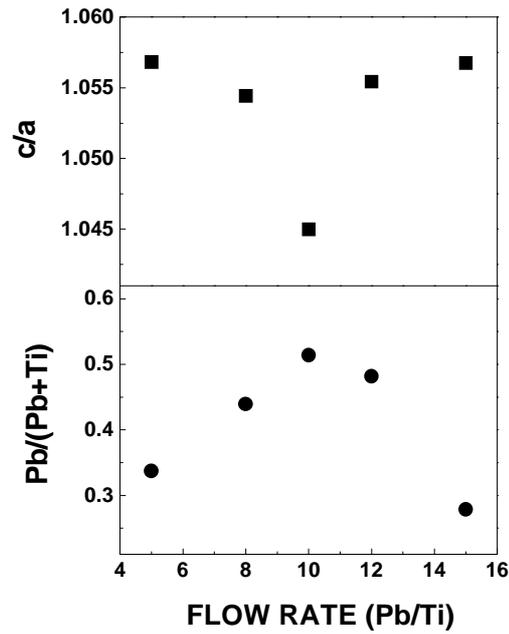


図 5-1 鉛とチタンの流量比を変化させた場合の組成比とテトラゴナリティの関係

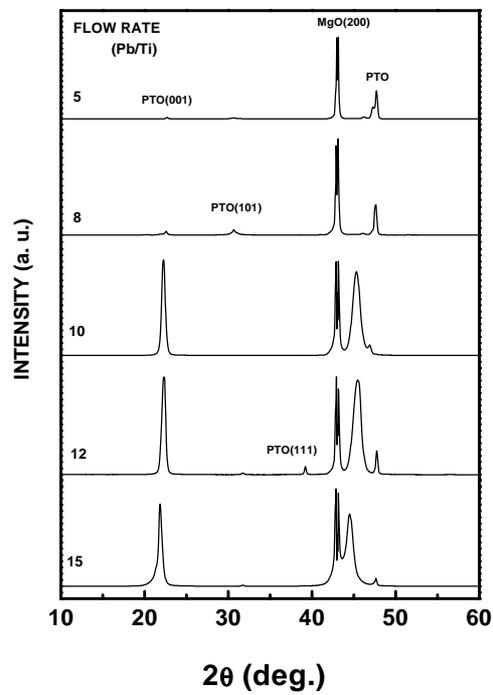


図 5-2 鉛とチタンの流量比を変化させた場合の XRD パターン

第6章 本論文の結論

本論文では、気相成長法において、酸化チタンとチタン酸鉛の成長初期過程や降温過程をラマン分光法を用いて“その場観察成長”を行い、そこから得られた結果、考察について述べてきた。最後に、本論文全体の結論について述べる。

1 その場観察成長について

- 1)成長初期過程において TiO_2 の成長と同時にチタンシリサイドが形成され、 TiO_2 薄膜の成長が進むとチタンシリサイドは分解する。この時点までは TiO_2 薄膜は(101)面のみに配向している。このことからチタンシリサイドが、 $\text{Si}(100)$ 基板との大きな格子定数差を緩和していると考えられる。しかし、チタンシリサイドが分解・酸化された成長時間 60 秒では、 TiO_2 薄膜が応力の緩和を起し、成長モードが擬二次元成長から三次元成長に変化して(200)面配向がはじまった。このことから、チタンシリサイドの分解・酸化が、 TiO_2 薄膜の結晶化に大きく関与していることがわかった。
- 2) $\text{MgO}(100)$ 基板上における Pt 電極の有無、膜厚、配向面によって、PTO 薄膜から得られたその場観察成長ラマンスペクトルのピーク位置が変化していることから、成長初期過程が異なることがわかった。
- 3)その場観察成長システムを、成長後の降温過程に応用することで、PTO 薄膜の相転移温度観察できることが明らかになった。PTO 薄膜の相転移温度は、Pt 膜の有無、膜厚、配向面によって変化することがわかった。

2 TiO_2 薄膜について

- 1)ガラス、 $\text{Si}(100)$ 基板上に作製した TiO_2 薄膜は、(101)(112)(200)(211)面に配向した多結晶であり、結晶粒が観察された。しかし、 $\text{MgO}(100)$ 基板を用いた場合、 TiO_2 薄膜は(200)面にのみ配向し、表面は結晶粒のない平坦なエピタキシャル膜が得られた。

3 電極について

- 1) $\text{MgO}(100)$ 基板上への Pt 薄膜の作製において、成長条件と基板洗浄方法を変えることによって、Pt(111)と Pt(100)面にのみ配向した薄膜が得られた。

- 2) $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上に Pt 薄膜を成膜した場合、Pt(100)面配向の薄膜が得られた。
- 3) Ti/SiO₂/Si(100)構造上に Pt を成膜することによって、Si と Pt の反応生成物の形成、剥離などの問題を解決することができた。また、Ti の膜厚が 65nm の場合において、Pt の表面が最も平坦であることがわかった。

4 チタン酸鉛について

- 1)最適化された成長条件の下で 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。しかし、格子不整合率が 30%と大きいため、グレインが確認され、エピタキシャル膜が得られなかった。
- 2)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 薄膜の表面状態によるものであった。Pt 膜厚 60nm の場合は、(100)配向、つまり a 軸配向であった。このため強誘電性を示さなかったが、比誘電率は 473.6 と大きかった。
- 3)Pt(100)/MgO(100)構造の場合、格子不整合率が 0.3%と極めて小さいため、(001)面配向、つまり c 軸配向でグレインのないエピタキシャル PTO 薄膜を得ることができた。また c 軸配向であることから、電気特性でも良好なヒステリシス曲線が得られた。
- 4) $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上には、(111)面のみ配向の PTO 薄膜が得られたが、Pt(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造の場合、(101)(111)面に配向した多結晶となっていた。
- 5)Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)構造上への PTO 薄膜のについては、多結晶であり、Pb や Ti の酸化物、パイロクロア相などが形成されていた。Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)構造上だけに Pb や Ti の酸化物、パイロクロア相などが形成されていた原因として、Pt 電極の表面状態が大きく影響したと考えられる。これは Pt 電極だけの問題ではなく、下地層となっている Ti や SiO₂ の表面や結晶状態も影響していると思われる。

本論文に関する発表

論文

- K. Nishida, K.Morisawa, A.Hiraki, S. Muraishi and T. Katoda, “*In-situ* monitoring of PE-CVD growth of TiO₂ films with laser Raman spectroscopy” Appl. Surf. Sci. **159**, 143 (2000).
- K. Morisawa, K. Nishida, A. Hiraki and T. Katoda, “Role of titanium silicide at the early stage of growth of TiO₂ on a silicon substrate” Appl. Phys. Lett投稿中

発表

- 森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「プラズマ MOCVD 法による TiO₂ 薄膜の作製」 第 46 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 28a-ZS-3
- 西田謙、森澤桐彦、村石修一、河東田隆 「ラマン分光法を用いた TiO₂ 薄膜のその場観察成長」 第 46 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 28a-ZS-4
- 森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「TiO₂ 薄膜の成長モード変化と応力との相関」 第 60 回応用物理学学会学術講演会 予稿集 4p-C-7
- K. Nishida, K.Morisawa, A.Hiraki, S. Muraishi and T. Katoda “*In-situ* monitoring of PE-CVD growth of TiO₂ films with laser Raman spectroscopy” Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces A8-3
- 森澤桐彦、西田謙、村石修一、平木昭夫、河東田隆 「酸化物誘電体の“その場観察成長”による成長初期過程の考察」 電子情報通信学会技術研究報告 ED99-319
- 森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「MgO 基板を用いた PbTiO₃ エピタキシャル薄膜の成長初期過程の考察」 第 47 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 29a-P7-30
- 西田謙、森澤桐彦、平木昭夫、河東田隆 「下地層の PTO 薄膜特性に与える影響」 第 61 回応用物理学学会学術講演会 予稿集 6a-P10-3

- ・ 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_3 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
- ・ 熊谷耕一、前田裕子、森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「下地層による TiO_2 成長過程および物性の制御」 第 48 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 30p-N-16
- ・ 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 BaTiO_3 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

参考文献

- [1] 吉川公麿, “ULSIの微細化と多層配線技術への課題”, 応用物理 68, 1215, (1996).
- [2] A. Y. Cho. J . Appl. Phys., **41**, (1970) 2780.
- [3] J . J . Harris, B. A. Joyce and P. J . Dobson, Surf. Sci., **103**, L 90 (1981).
- [4] E. D. Aspnes, J . P. Harbison, A. A. Studna and L . T. Florez, Phys. Rev. Lett., **59**, (1987) 1687.
- [5] Colas, D. E. Aspnes, R. Bhat, A. A. Studna, M. A. Koza and V. G. Keramidas, J . Cryst. Growth **94** (1989) 613.
- [6] L. Sauerbrey, K. Deppert, and J . Jonsson, G. Paulsson, P. Schmidt, J . Cryst. Growth **107**, (1991) 68.
- [7] N. Kobayashi, and Y. Horikoshi, Jpn. J . Appl. Phys., **28** (1989) L 1880
- [8] T. Tsuchiya, T. Taniwatari, K. Kazuhisa, T. Kawano and Y. Ono, Jpn. J . Appl. Phys., **32**, **4652**, (1993).
- [9] K. Kitahara, M. Ozeki and K. Nakajima, Jpn. J . Appl. Phys., **1051**, (1993).
- [10] M. Tachikawa and H. Mori, Appl. Phys. Lett., **56**, **2225**, (1990).
- [11] 中村輝太郎, “強誘電体と構造相転移”, 裳華房, (1988).
- [12] Y. Ishibashi, Ferroelectrics, **104**, **299**, (1990)
- [13] Y. Ishibashi, J . Phys. Soc. Jpn., **46**, **254**, (1979).
- [14] Y. Ishibashi and Y. Takagi, J . Phys. Soc. Jpn., **37**, **23**, (1972).
- [15] J . C. Slater, Phys. Rev., **78**, **748**, (1950)
- [16] C. V. Raman, Indian J . Phys., **2**, **387**, (1928)
- [17] 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).
- [18] 飯島徹穂, 近藤信一, 青山隆司, “はじめてのプラズマ技術” 工業調査会 (1999).
- [19] 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,
- [20] 金原粲, “スパタリング現象”, 東京大学出版, (1984).
- [21] 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).
- [22] 堀内繁雄, 弘津禎彦, 朝倉健太郎, “電子顕微鏡 Q&A”, アグネ承風社, (1996).
- [23] 森田清三, “原子間力顕微鏡のすべて”, 工業調査会, (1995).
- [24] N. W. Schubring, J . P. Nolte, R. A. Dork, Rev. Sci. Ins., **35**, **1517**, (1964).
- [25] Y. T. Tsui, P. D. Hinderaker and F. J . Mcfadden, Rev. Sci. Ins., **39**, **1423**, (1968).
- [26] H. Diamant, K. Drenck and R. Pepinsky, Rev. Sci. Ins., **28**, **30**, (1957).
- [27] 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正三, “物理測定技術 電気的測定”

朝倉書店

- [28] S. Schiller, G. Beister and W. Sieber, *Thin Solid Films* 83, **239**, (1981).
- [29] M. H. Suhail, G. Mohan Rao and S. Mohan, *J . Appl. Phys.*, 71,**1421**, (1992).
- [30] T. Yoko, A. Yuasa, K. Kamiya and S. Sakka, *J . Electrochem. Soc.*, 138**2279**, (1991).
- [31] K. A. Vorotilvo, E. V. Orlova and V. I. Petrovsky, *Thin Solid Films*, 207, **180**, (1992).
- [32] K. S. Yeng and Y. W. Lam, *Thin solid Films*, 109,**169**, (1983).
- [33] J . P. Lu, J . Wang and R.raj , *Thin Solid Films* ~~204~~**43**, (1991).
- [34] S. P. S. Porto, P. A. Flery, and T. C. Damen, *Phys, Rev.* **154**, 522, (1967) .
- [35] I.R.BeattieandT.R.Gilson,*Proc.Royal Soc.***A307**,407, (1968).
- [36] M. Balkanski, R. F. Wallis and E. Haro, *Phys. Rev. B*, 28 **1928**, (1983).
- [37] R. J . Nemanich, R. T. Fulks, B. L. Stafford and H. A.Vander Plas, *Appl. Phys. Lett***46**, **105**, (1958).
- [38] E. H. Lim, G. Karunasiri, S. J . Chua and Z. X. Shen, H. Wong, K. L. Pey, K. H. Lee, L.Chan, *Microelectronic Engineering*, 43, **611**, (1998).
- [39] T. Nakamura, Y. Nakano, A. Kamisawa and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.*, 65,**1522**, (1994).
- [40] T. Nakamura, Y. Nakano, A. Kamisawa and H. Takasu, *Proc. of 9th, IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics*, **547**, (1994).
- [41] S. B. Desu, I. K. Yoo, *Integrated Ferroelectrics*, 3, 365, (1993).
- [42] K. Takemura, S. Yamamichi, P-Ylesaicherre, K. Tokashiki, H. Miyamoto, H. Ono, Y. Miyasaka, M. Yoshida, *J pn. J . Appl. Phys.*, 34**5224**, (1995).
- [43] Nakamura, Y. Nakano, A. Kamisawa and H. Takasu, *Integrated Ferroelectrics*, 9, 147, (1995).
- [44] S. W. Chung, J . S. Shin, J . W. Kim, K. No, S. S. Chun and W. J . Lee, *J . Mater. Res.*,**447**, (1995).
- [45] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, *Acta Crystallogr.*, 9, **131**, (1956).
- [46] 塩崎忠 , *応用物理学会* , 62, 1212 , (1993).
- [47] R. Takayama. Y. Tomita. K. iij ima and I. Ueda, *Ferroelectrics*, 118**325**, (1991).
- [48] Koj ima, M. Sunagawa, H. Seto, Y. Matsui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Proc. 2nd Sensor Symp.*, **241**, (1982)
- [49] Y. Shintani and O. Tada, *J . Appl. Phys.*, 41**2376**, (1970).
- [50] Yu. I. Yuzyuk, R. Farhi and V. L. L orman, *J . Appl. Phys.*, 84**52**, (1998).
- [51] I. Taguchi, A. Pignolet, L . Wang, M. Proctor, F. Levy and P. E. Schmid, *J . Appl. Phys.*, 73, **394**, (1993).
- [52] G. Burns and B. A. Scott, *Phys. Rev. B*, 7, **3088**, (1973).

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。河東田教授には研究生、修士課程の二年半という限られた時間の中で研究の方針、姿勢など多くのことを教わりました。また、実験内容につきましても、特に否定することもなく暖かく見守って頂きました。この二年間の経験は、これから生きていく上でも、必ずや役に立てることができるものであると確信しております。本当にありがとうございました。

知能・機械システム工学科の河田耕一教授には、副指導教官として暖かい励ましの言葉を頂き、大変感謝しております。本当にありがとうございました。

(株)高知豊中技研 代表取締役 嶋崎誠史氏、ならびに社員の皆様方には、本研究の機会を与えていただくと共に、絶えざる御指導と御声援をいただきました。本当にありがとうございました。

この研究をするにあたって、評価装置を使わせてもらったり、御助言いただいた物質・環境システム工学科の谷脇雅文教授に感謝すると共にお礼申し上げます。本当にありがとうございました。

助手の西田謙氏には本研究を行うにあたって、実験器具の使い方、実験装置の操作方法から結果の解析方法に至るまで幅広い範囲の御指導を頂きました。氏の豊富な経験と知識に基づいた御指導・御助言はいつもの確で、研究で遭遇した困難な壁を乗り越えるのに十分すぎるほどでした。本当にありがとうございました。

カシオ計算機(株) 河端邦春氏、松下寿電子工業(株) 猪本秀夫氏、博士課程 住友卓氏、(株)ミネルバ(現修士一年) 長木正錦氏には、研究についてはもちろんのこと、社会人一年目で大学に派遣された私に、社会人としての心得、常識など教えていただき感謝しております。本当にありがとうございました。

当研究室に卒論生としてやって来られた、熊谷耕一氏、白川宰氏、前田裕子氏、松岡学氏には、一期生ということもあり慣れない研究生活において、様々な困難に立ち向かっていく真剣な姿勢を学ばせて頂きました。本論文も氏らの協力がなければ、完成できなかったと思います。本当にありがとうございました。

当学科秘書の安岡文子さん、相良真琴さん、北村多樹子さんには、色々ご迷惑をおかけしてしまったと思いますが、ともすれば暗くなりがちな研究生生活において、いつも明るく笑顔で励まして下さったことに感謝します。本当にありがとうございました。

本研究はこれら多くの先生方の御指導と御援助により達成されたものであり、ここに心より感謝の意を表します。

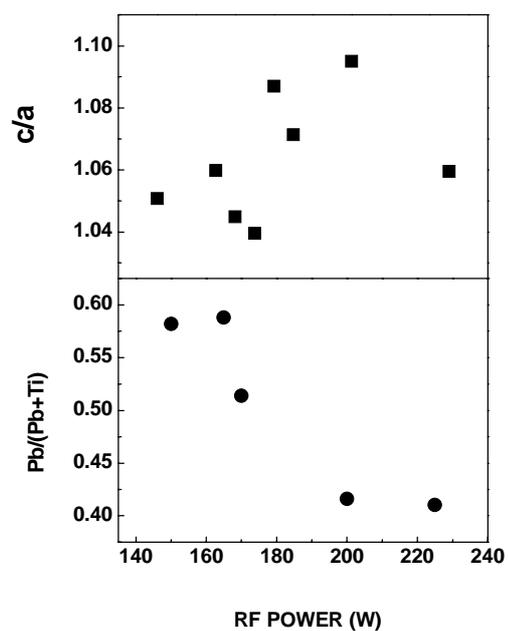


図 5-3 RF Power を変化させた場合の組成比とテトラゴナリティの関係

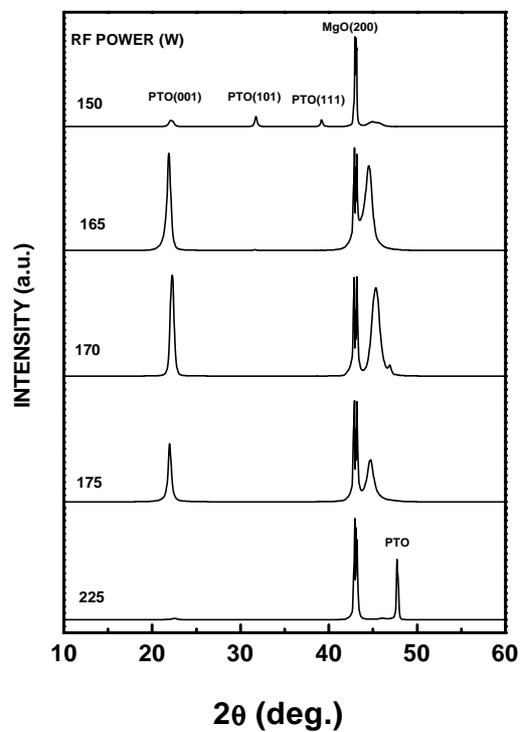


図 5-4 RF Power を変化させた場合の XRD パターン

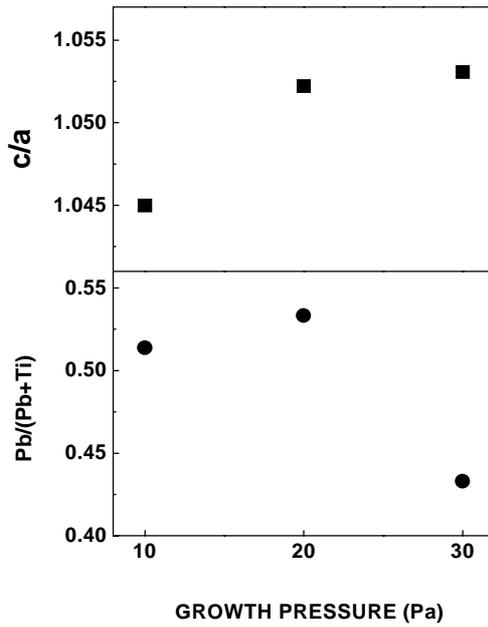


図 5-5 成長圧力を変化させた場合の組成比とテトラゴナリティの関係

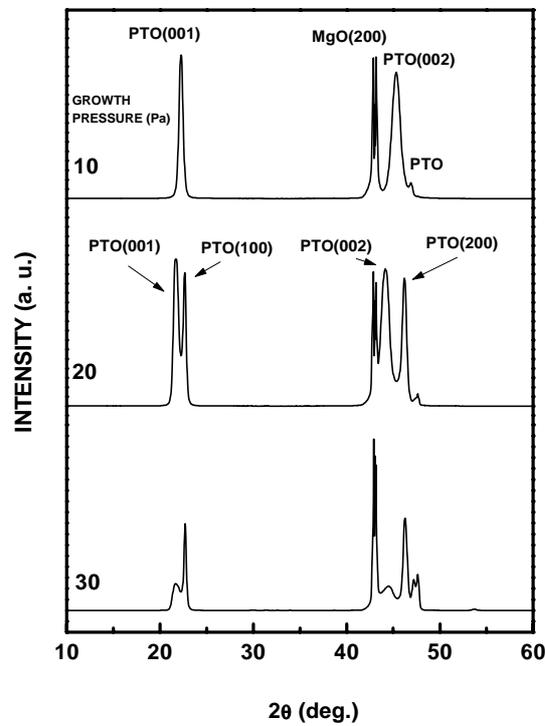


図 5-6 成長圧力を変化させた場合の XRD パターン

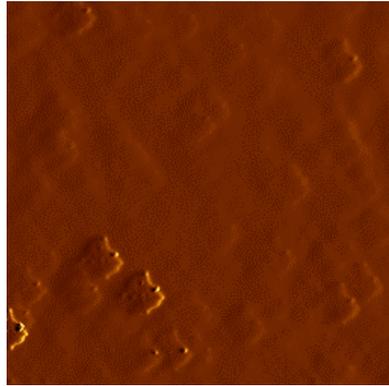


図 5-7 MgO(100)基板上に成膜した PTO 薄膜の AFM 像

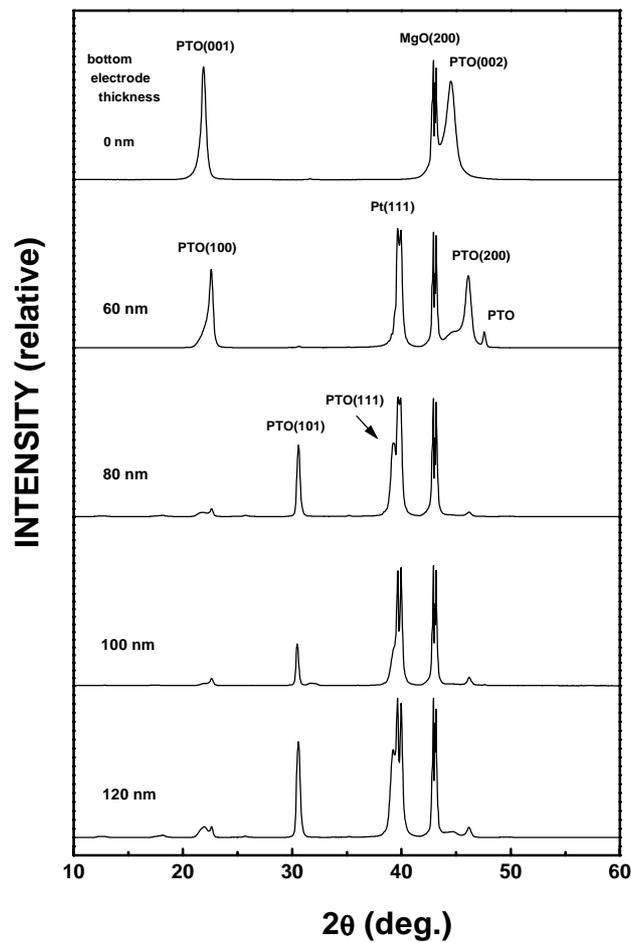


図 5-8 異なる Pt 膜厚をもつ Pt(111)/MgO(100)構造に形成した PTO 薄膜の XRD パターン

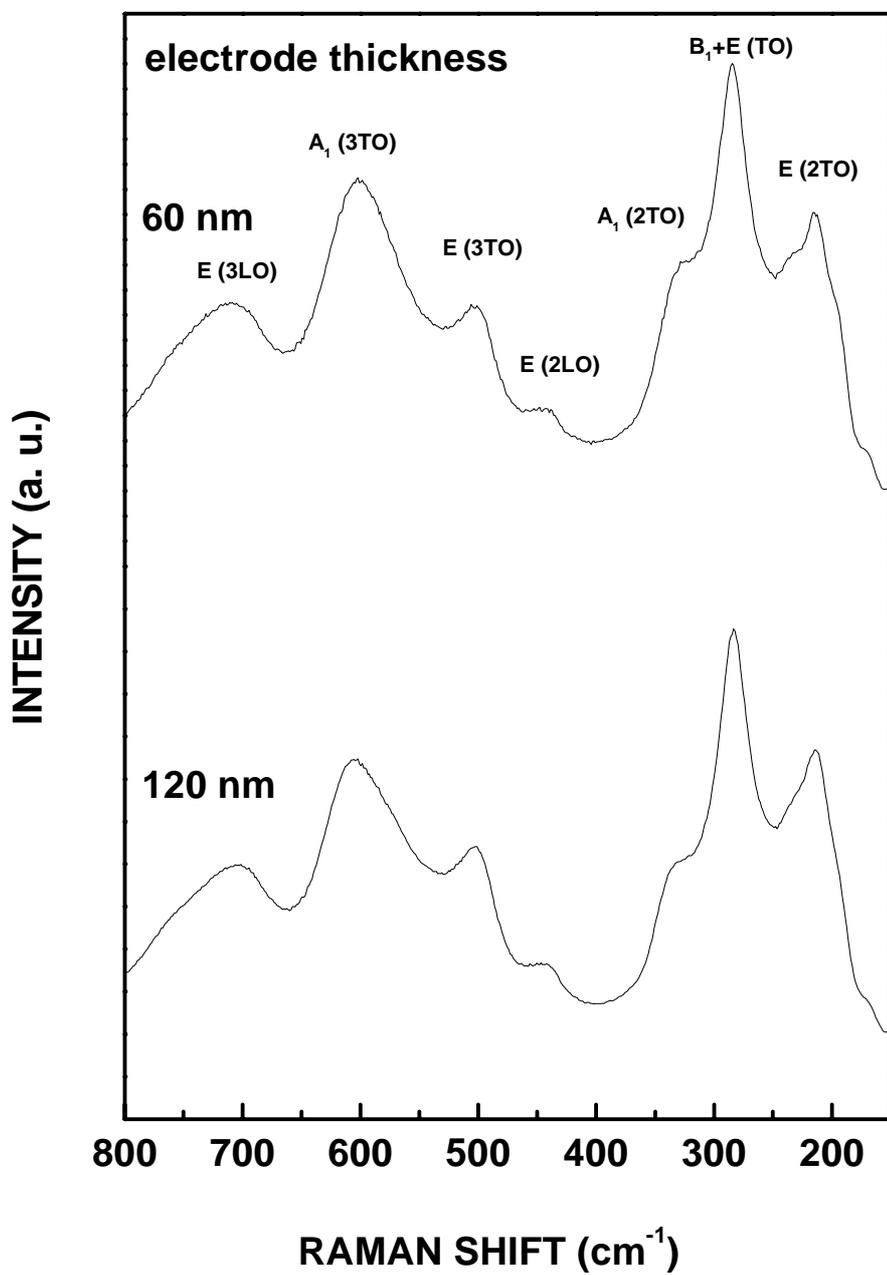
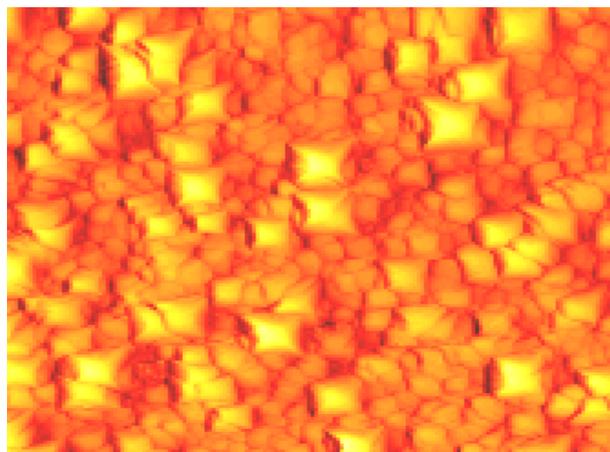
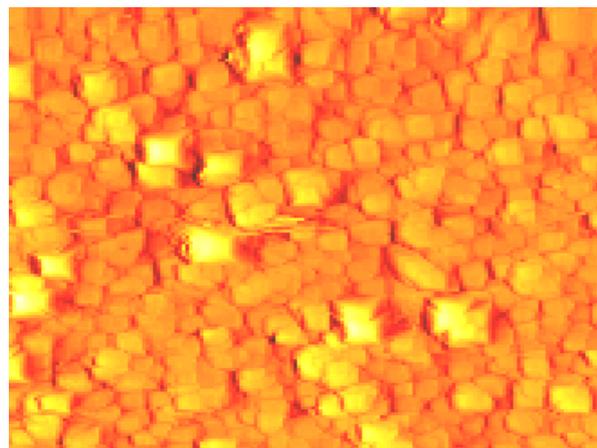


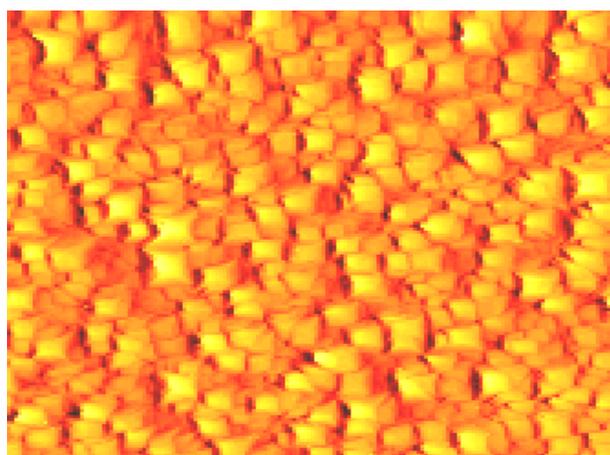
図 5-9 異なる Pt 膜厚をもつ Pt(111)/MgO(100)構造上に形成した PTO 薄膜の顕微ラマンスペクトル



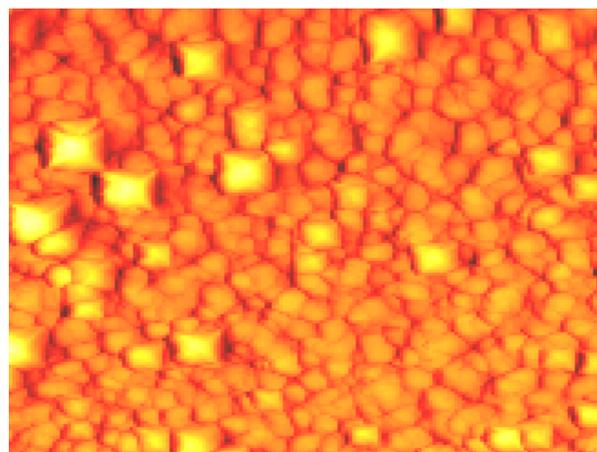
60 nm



80 nm



100 nm



120 nm

図 5-10 異なる Pt 膜厚を持つ Pt(111)/MgO(100)構造上に
形成した PTO 薄膜の AFM 像

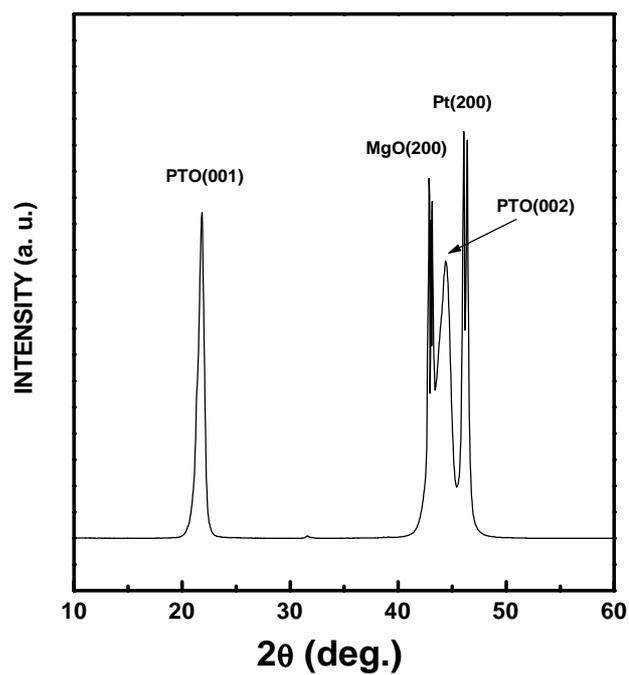


図 5-11 Pt(100)/MgO(100)構造上に
作製した PTO 薄膜の XRD パターン

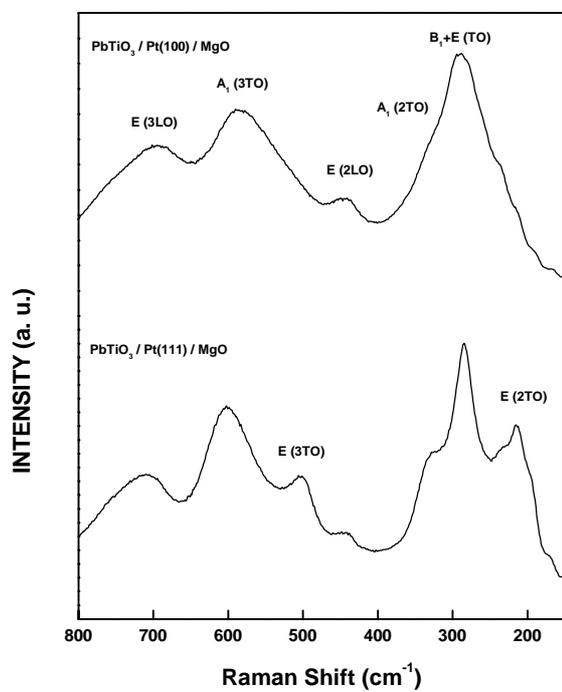


図 5-12 Pt(100)と Pt(111)面上に作製した
PTO 薄膜の顕微ラマンスペクトル

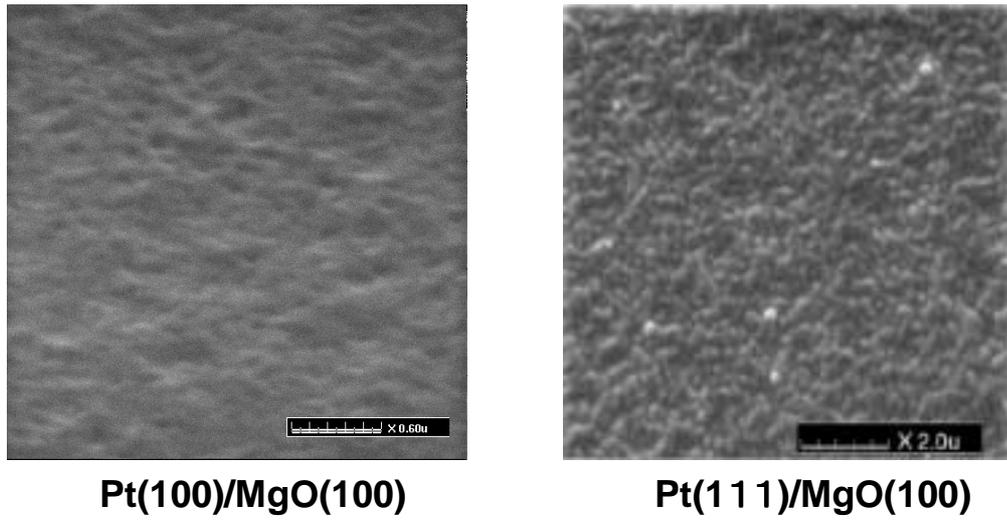


図 5-13 異なる配向面を持つ Pt 電極上に作製した PTO 薄膜の SEM 像

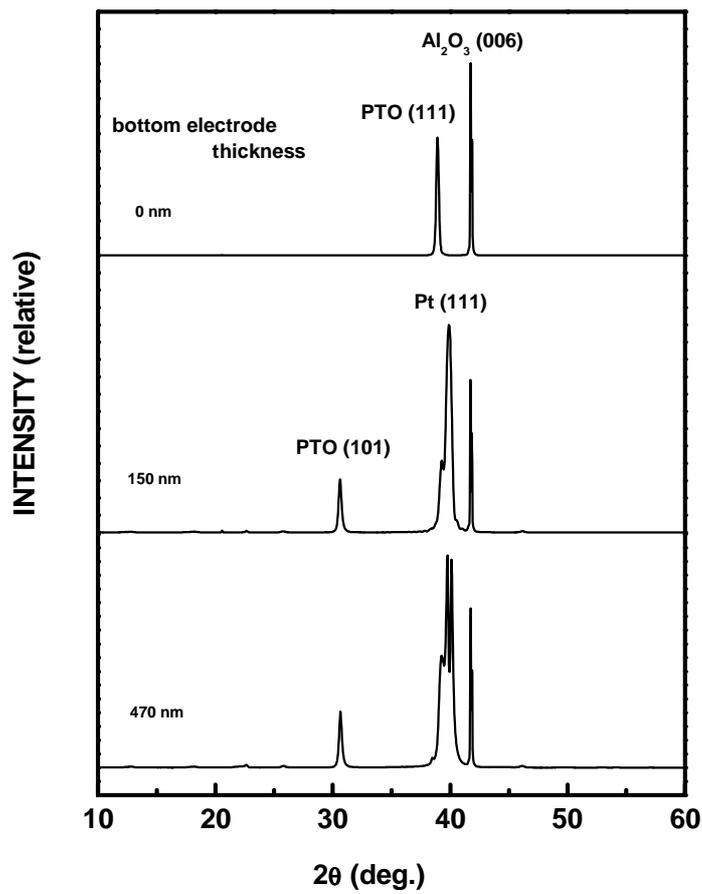


図 5-14 異なる Pt 膜厚をもつ Pt(111)/Al₂O₃(001)構造上に形成した PTO 薄膜の XRD パターン

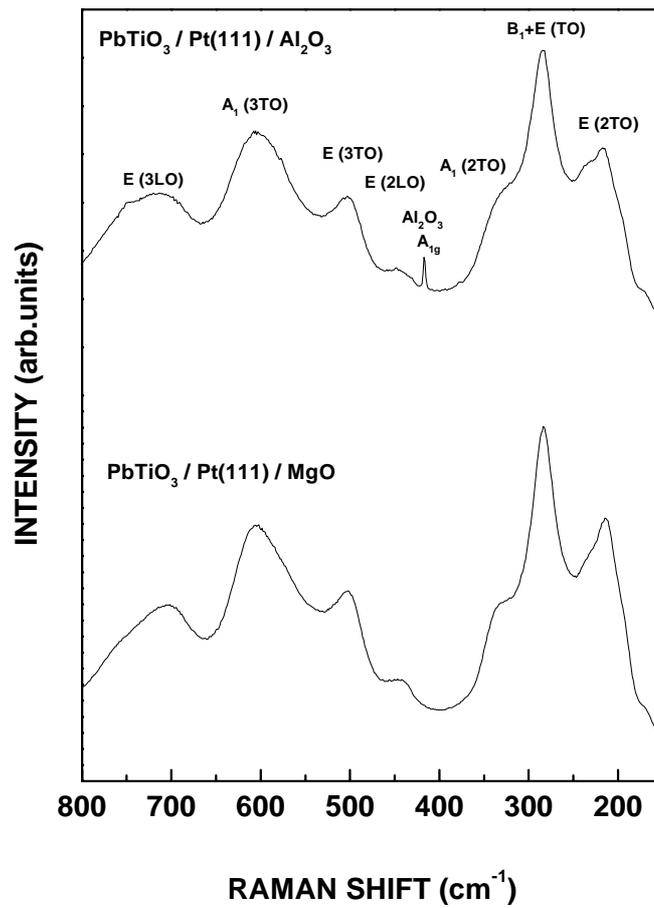


図 5-15 Pt(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ と Pt(111)/ $\text{MgO}(100)$ 構造上に作製した PTO 薄膜の顕微ラマンスペクトル

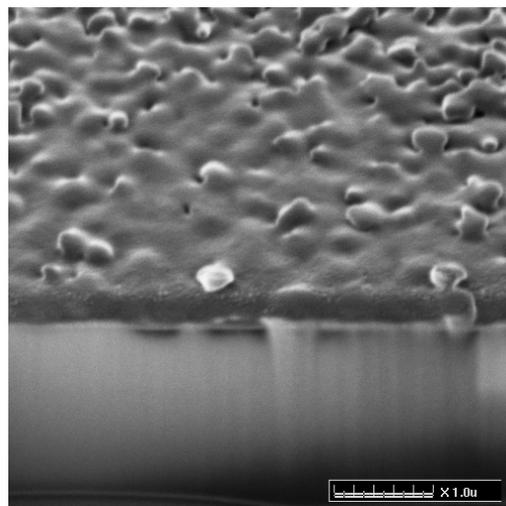


図 5-16 膜厚 150nm の Pt 上に作製した PTO 薄膜の断面 SEM

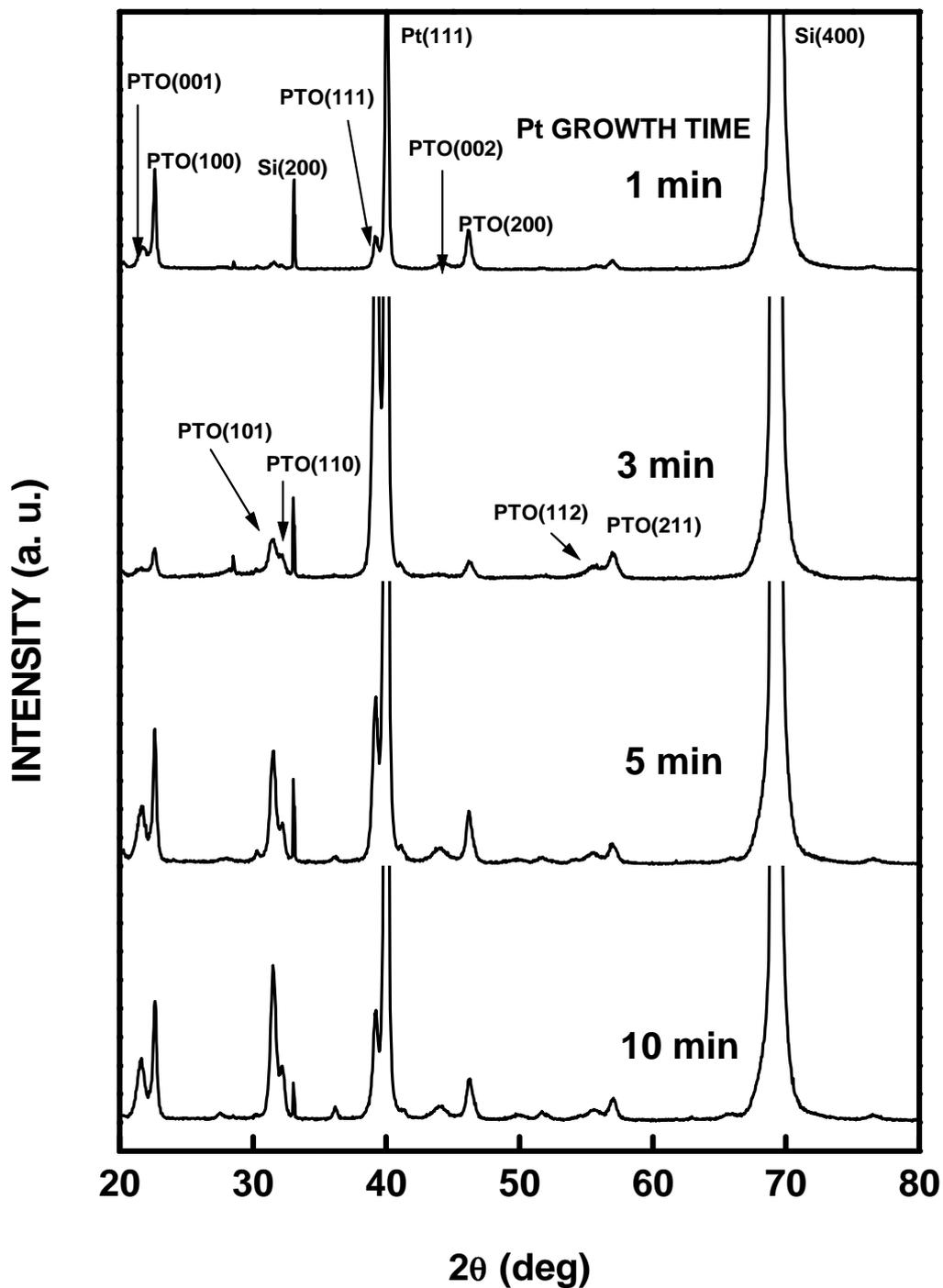


図 5-17 異なる Pt 膜厚をもつ Ti/SiO₂/Si(100)構造上へ形成した PTO 薄膜の XRD パターン

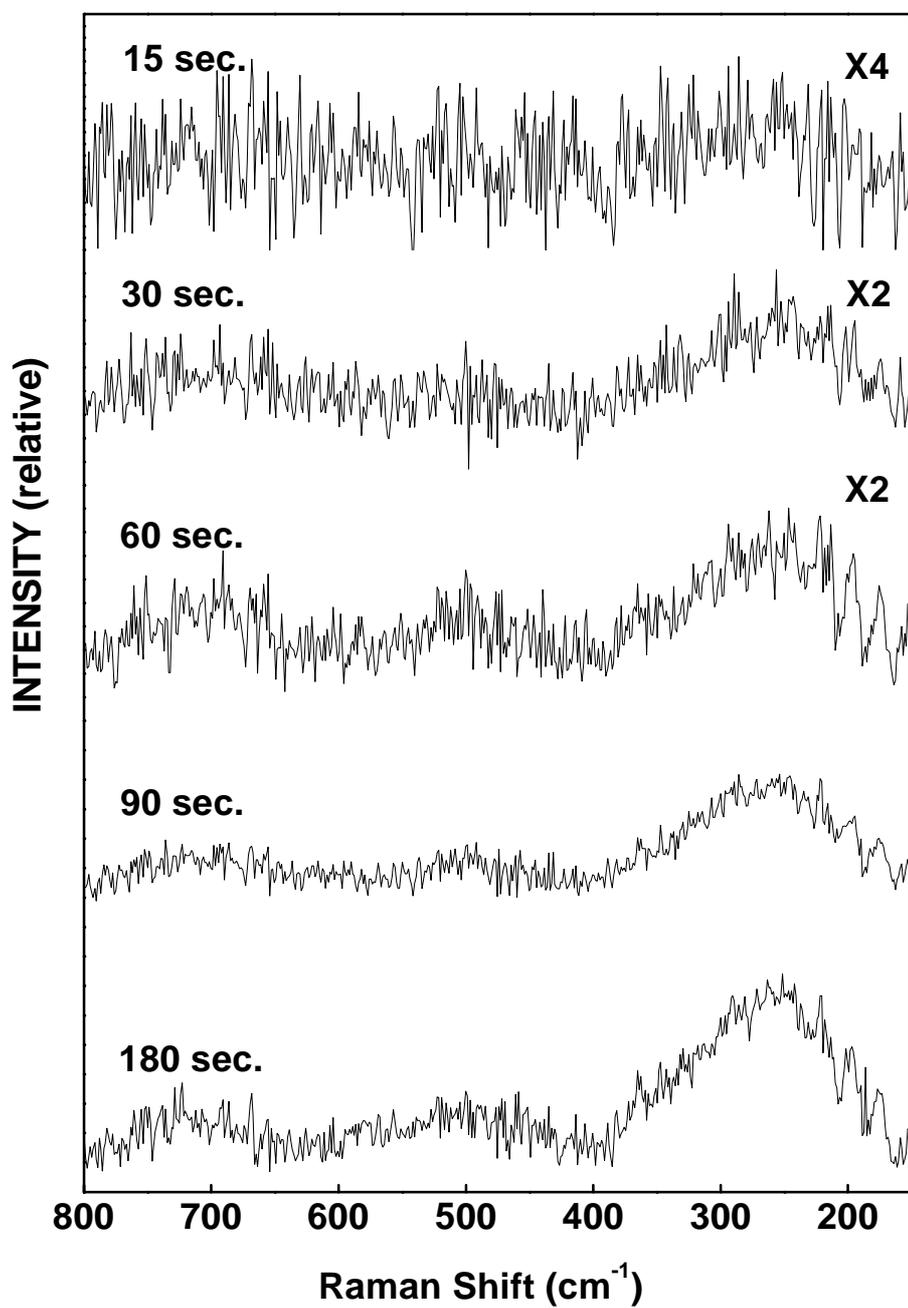


図 5-18 Pt(111)/MgO(100)構造上への
PTO 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトル

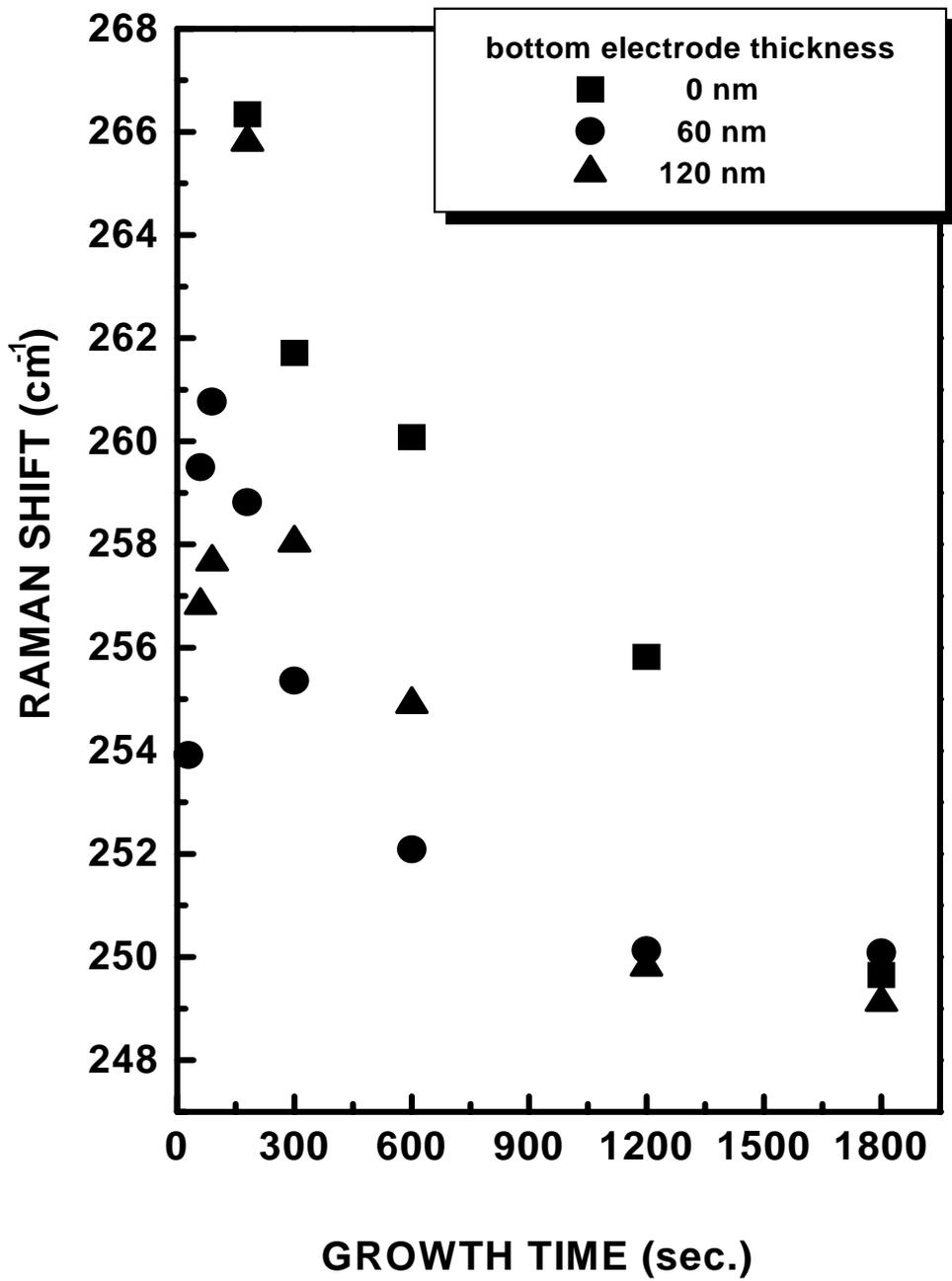


図 5-19 その場観察ラマンスペクトルから得られた
PTO 薄膜の B₁+E(TO)モードのピーク位置

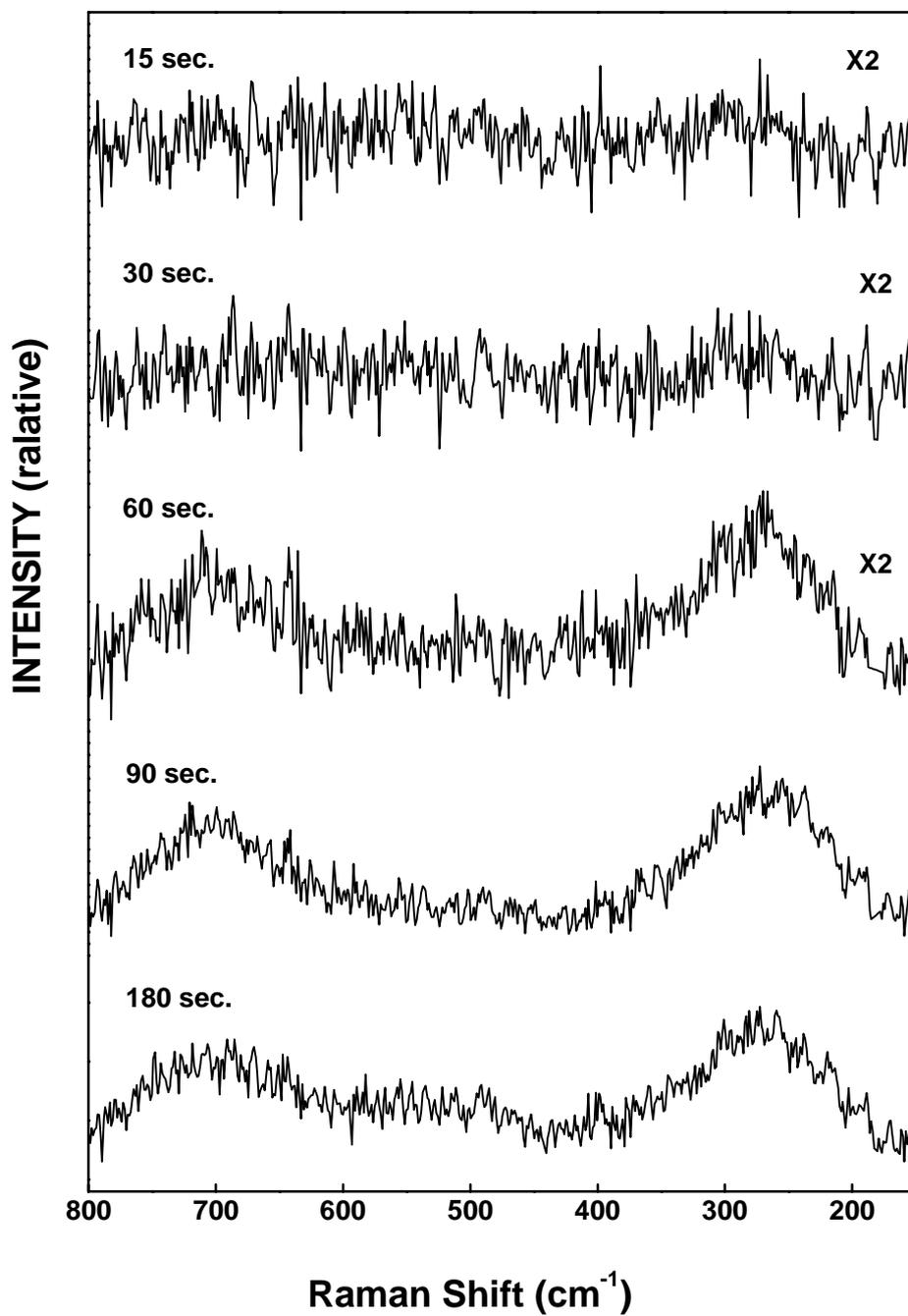


図 5-20 Pt(100)/MgO(100)構造上に形成した
PTO 薄膜のその場観察ラマンスペクトル

— Pt 膜厚による違い —

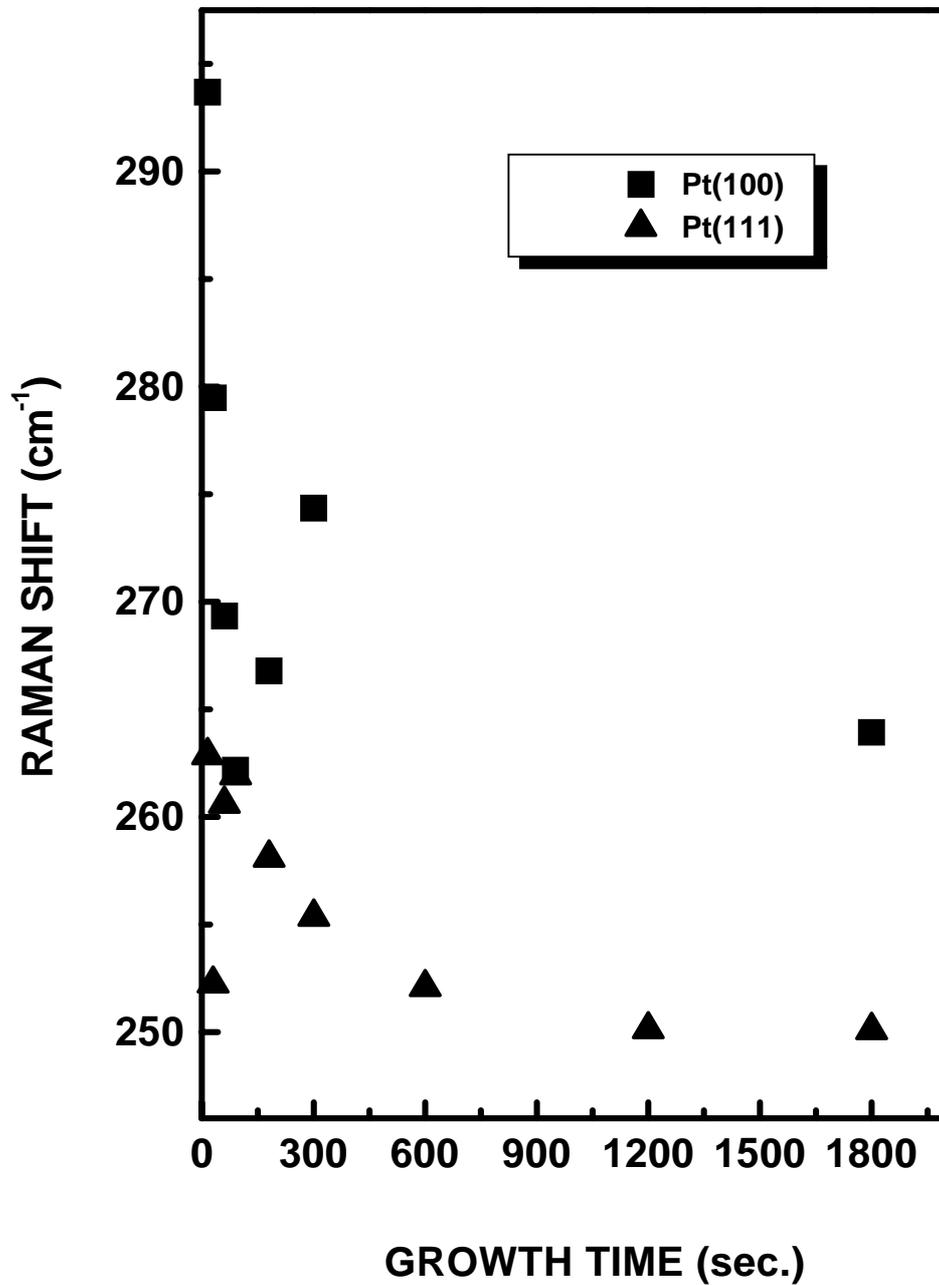


図 5-21 PTO 薄膜のその場観察ラマンスペクトルから
得られた $B_1+E(TO)$ モードのピーク位置

— Pt 薄膜の配向面による違い —

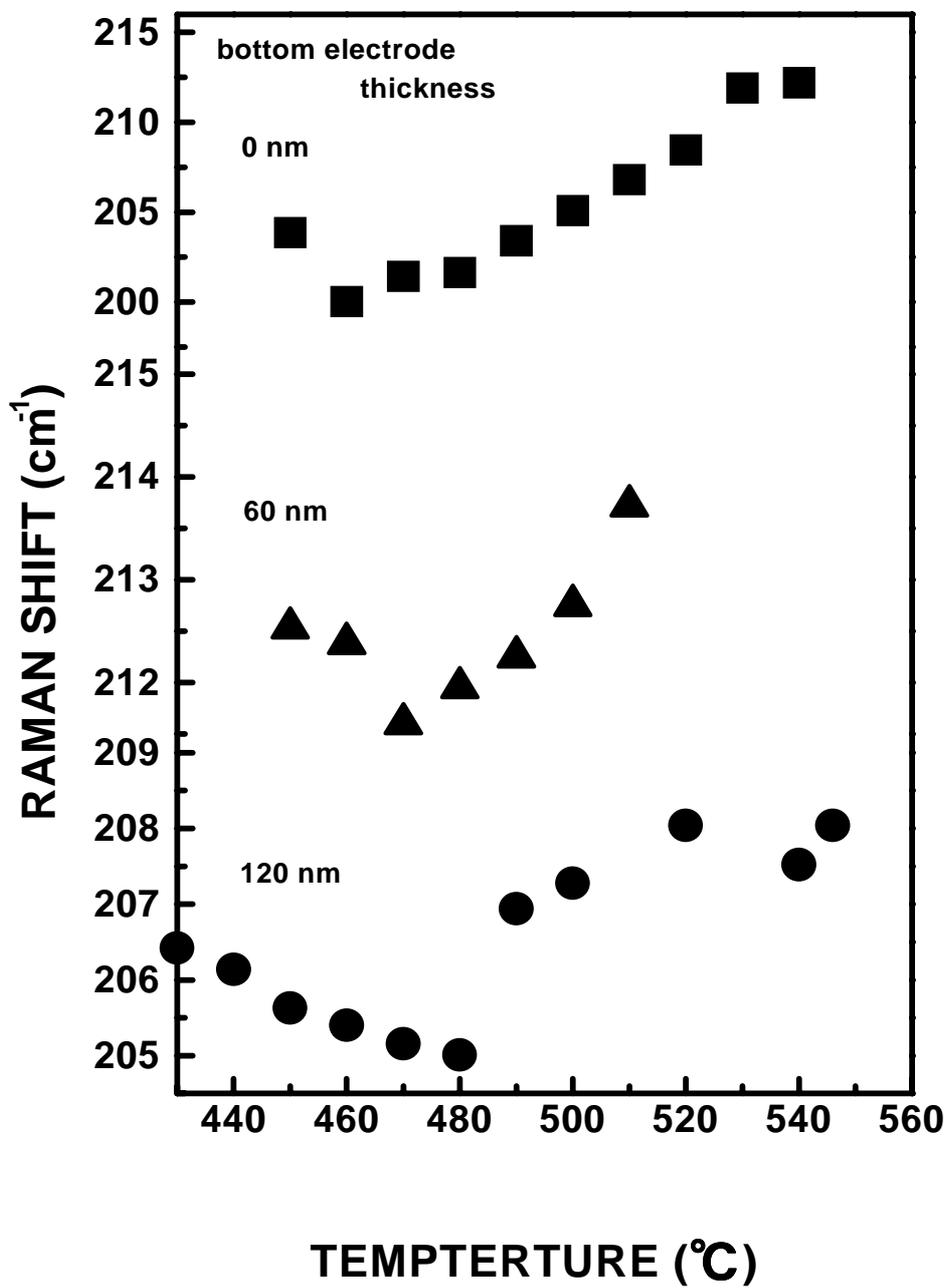


図 5-22 降温過程におけるその場観察ラマンスペクトルから
得られた E(TO)モードのピーク位置

— Pt 膜厚が異なる場合 —

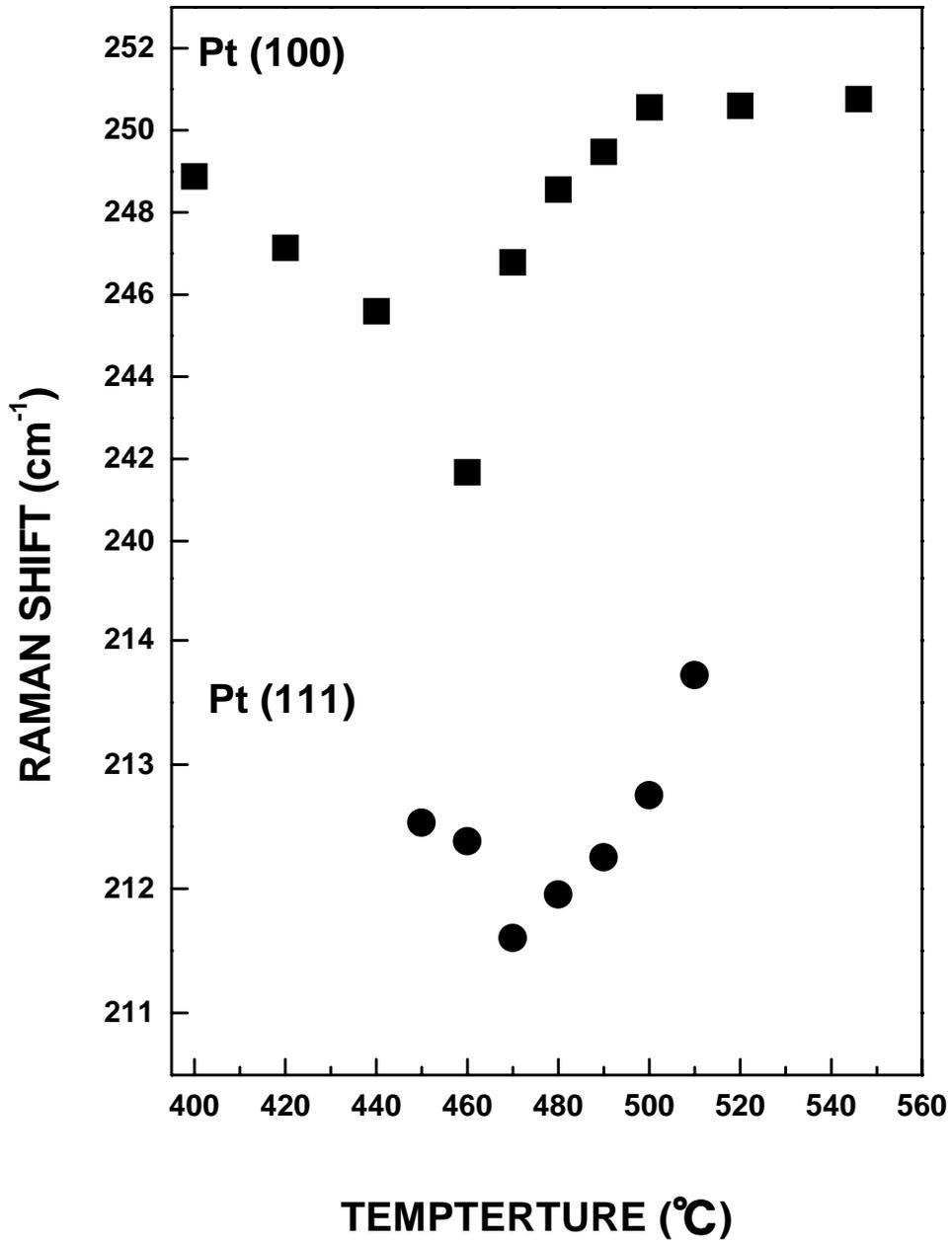


図 5-23 降温過程におけるその場観察ラマンスペクトルから
得られたピーク位置

— Pt 薄膜の配向面が異なる場合 —

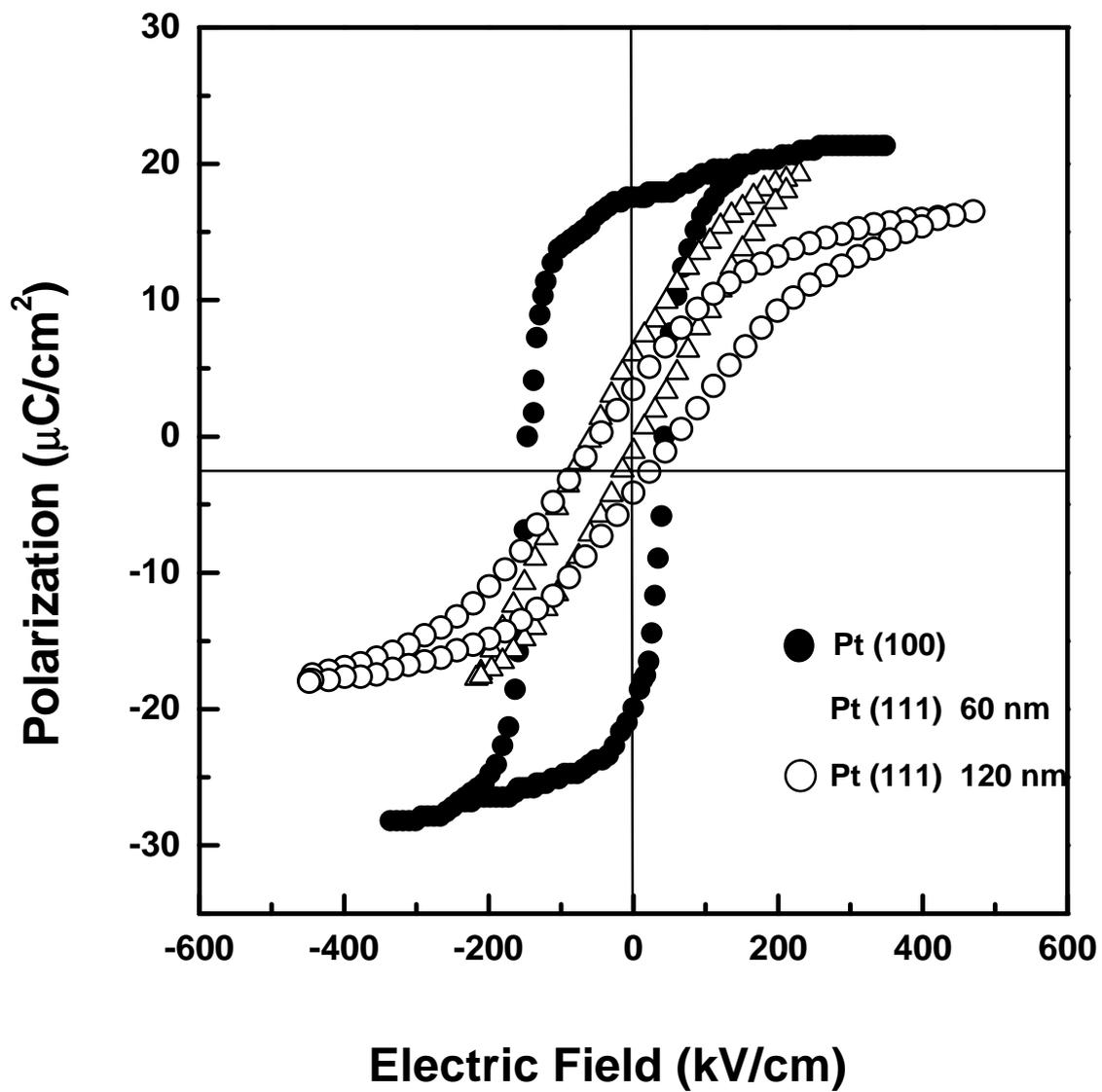


図 5-24 配向面が異なる Pt/MgO(100)構造上に
形成した場合のヒステリシス曲線

第6章 本論文の結論

本論文では、気相成長法において、酸化チタンとチタン酸鉛の成長初期過程や降温過程をラマン分光法を用いて“その場観察成長”を行い、そこから得られた結果、考察について述べてきた。最後に、本論文全体の結論について述べる。

1 その場観察成長について

- 1) 成長初期過程において TiO_2 の成長と同時にチタンシリサイドが形成され、 TiO_2 薄膜の成長が進むとチタンシリサイドは分解する。この時点までは TiO_2 薄膜は(101)面のみ配向している。このことからチタンシリサイドが、Si(100)基板との大きな格子定数差を緩和していると考えられる。しかし、チタンシリサイドが分解・酸化された成長時間 60 秒では、 TiO_2 薄膜が応力の緩和を起し、成長モードが擬二次元成長から三次元成長に変化して(200)面配向がはじまった。このことから、チタンシリサイドの分解・酸化が、 TiO_2 薄膜の結晶化に大きく関与していることがわかった。
- 2) $\text{MgO}(100)$ 基板上における Pt 電極の有無、膜厚、配向面によって、PTO 薄膜から得られたその場観察成長ラマンスペクトルのピーク位置が変化していることから、成長初期過程が異なることがわかった。
- 3) その場観察成長システムを、成長後の降温過程に応用することで、PTO 薄膜の相転移温度観察できることが明らかになった。PTO 薄膜の相転移温度は、Pt 膜の有無、膜厚、配向面によって変化することがわかった。

2 TiO_2 薄膜について

- 1) ガラス、Si(100)基板上に作製した TiO_2 薄膜は、(101)(112)(200)(211)面に配向した多結晶であり、結晶粒が観察された。しかし、 $\text{MgO}(100)$ 基板を用いた場合、 TiO_2 薄膜は(200)面にのみ配向し、表面は結晶粒のない平坦なエピタキシャル膜が得られた。

3 電極について

- 1) $\text{MgO}(100)$ 基板上への Pt 薄膜の作製において、成長条件と基板洗浄方法を変えることによって、Pt(111)と Pt(100)面にのみ配向した薄膜が得られた。

- 2) $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上に Pt 薄膜を成膜した場合、Pt(100)面配向の薄膜が得られた。
- 3) Ti/SiO₂/Si(100)構造上に Pt を成膜することによって、Si と Pt の反応生成物の形成、剥離などの問題を解決することができた。また、Ti の膜厚が 65nm の場合において、Pt の表面が最も平坦であることがわかった。

4 チタン酸鉛について

- 1) 最適化された成長条件の下で 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。しかし、格子不整合率が 30%と大きいため、グレインが確認され、エピタキシャル膜が得られなかった。
- 2) 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 薄膜の表面状態によるものであった。Pt 膜厚 60nm の場合は、(100)配向、つまり a 軸配向であった。このため強誘電性を示さなかったが、比誘電率は 473.6 と大きかった。
- 3) Pt(100)/MgO(100)構造の場合、格子不整合率が 0.3%と極めて小さいため、(001)面配向、つまり c 軸配向でグレインのないエピタキシャル PTO 薄膜を得ることができた。また c 軸配向であることから、電気特性でも良好なヒステリシス曲線が得られた。
- 4) $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上には、(111)面のみ配向の PTO 薄膜が得られたが、Pt(111)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 構造の場合、(101)(111)面に配向した多結晶となっていた。
- 5) Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)構造上への PTO 薄膜については、多結晶であり、Pb や Ti の酸化物、パイロクロア相などが形成されていた。Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)構造上だけに Pb や Ti の酸化物、パイロクロア相などが形成されていた原因として、Pt 電極の表面状態が大きく影響したと考えられる。これは Pt 電極だけの問題ではなく、下地層となっている Ti や SiO₂の表面や結晶状態も影響していると思われる。

本論文に関する発表

論文

- K. Nishida, K.Morisawa, A.Hiraki, S. Muraishi and T. Katoda, “*In-situ* monitoring of PE-CVD growth of TiO₂ films with laser Raman spectroscopy” Appl. Surf. Sci. **159**, 143 (2000).
- K. Morisawa, K. Nishida, A. Hiraki and T. Katoda, “Role of titanium silicide at the early stage of growth of TiO₂ on a silicon substrate” Appl. Phys. Lett投稿中

発表

- 森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「プラズマ MOCVD 法による TiO₂ 薄膜の作製」 第 46 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 28a-ZS-3
- 西田謙、森澤桐彦、村石修一、河東田隆 「ラマン分光法を用いた TiO₂ 薄膜のその場観察成長」 第 46 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 28a-ZS-4
- 森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「TiO₂ 薄膜の成長モード変化と応力との相関」 第 60 回応用物理学学会学術講演会 予稿集 4p-C-7
- K. Nishida, K.Morisawa, A.Hiraki, S. Muraishi and T. Katoda “*In-situ* monitoring of PE-CVD growth of TiO₂ films with laser Raman spectroscopy” Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces A8-3
- 森澤桐彦、西田謙、村石修一、平木昭夫、河東田隆 「酸化物誘電体の “ その場観察成長 ” による成長初期過程の考察」 電子情報通信学会技術研究報告 ED99-319
- 森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「MgO 基板を用いた PbTiO₃ エピタキシャル薄膜の成長初期過程の考察」 第 47 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 29a-P7-30
- 西田謙、森澤桐彦、平木昭夫、河東田隆 「下地層の PTO 薄膜特性に与える影響」 第 61 回応用物理学学会学術講演会 予稿集 6a-P10-3

- ・ 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_3 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
- ・ 熊谷耕一、前田裕子、森澤桐彦、西田謙、平木昭夫、河東田隆 「下地層による TiO_2 成長過程および物性の制御」 第 48 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 30p-N-16
- ・ 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 BaTiO_3 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

参考文献

- [1] 吉川公麿, “ULSIの微細化と多層配線技術への課題”, 応用物理 68, 1215, (1996).
- [2] A. Y. Cho. J . Appl. Phys.**41**, (1970) 2780.
- [3] J . J . Harris, B. A. Joyce and P. J . Dobson, Surf. Sci.**103**, L 90 (1981).
- [4] E. D. Aspnes, J . P. Harbison, A. A. Studna and L . T. Florez, Phys. Rev. Lett**59**, (1987) 1687.
- [5] Colas, D. E. Aspnes, R. Bhat, A. A. Studna, M. A. Koza and V. G. Keramidas, J . Cryst. Growth **94** (1989) 613.
- [6] L. Sauerbrey, K. Deppert, and J . Jonsson, G. Paulsson, P. Schmidt, J . Cryst. Growth**107**, (1991) 68.
- [7] N. Kobayashi, and Y. Horikoshi, Jpn. J . Appl. Phys**28** (1989) L 1880
- [8] T. Tsuchiya, T. Taniwatari, K. Kazuhisa, T. Kawano and Y. Ono, Jpn. J . Appl. Phys., 32, **4652**, (1993).
- [9] K. Kitahara, M. Ozeki and K. Nakajima, Jpn. J . Appl. Phys.**1051**, (1993).
- [10] M. Tachikawa and H. Mori, Appl. Phys. Lett., 56,**2225**, (1990).
- [11] 中村輝太郎, “強誘電体と構造相転移”, 裳華房, (1988).
- [12] Y. Ishibashi, Ferroelectrics, 104, **299**, (1990)
- [13] Y. Ishibashi, J . Phys. Soc. Jpn., **46254**, (1979).
- [14] Y. Ishibashi and Y. Takagi, J . Phys. Soc. Jpn., **3723**, (1972).
- [15] J .C. Slater, Phys. Rev., 78,**748**, (1950)
- [16] C. V. Raman, Indian J . Phys., **2387**, (1928)
- [17] 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).
- [18] 飯島徹穂, 近藤信一, 青山隆司, “はじめてのプラズマ技術” 工業調査会 (1999).
- [19] 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,
- [20] 金原繁, “スパタリング現象”, 東京大学出版, (1984).
- [21] 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).
- [22] 堀内繁雄, 弘津禎彦, 朝倉健太郎, “電子顕微鏡 Q&A”, アグネ承風社, (1996).
- [23] 森田清三, “原子間力顕微鏡のすべて”, 工業調査会, (1995).
- [24] N. W. Schubring, J . P. Nolte, R. A. Dork, Rev. Sci. Ins., 35,**1517**, (1964).
- [25] Y. T. Tsui, P. D. Hinderaker and F. J . Mcfadden, Rev. Sci. Ins., 39,**1423**, (1968).
- [26] H. Diamant, K. Drenck and R. Pepinsky, Rev. Sci. Ins., 28, **30**, (1957).
- [27] 飯田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷寛夫, 沢田正三, “物理測定技術 電気的測定”

朝倉書店

- [28] S. Schiller, G. Beister and W. Sieber, *Thin Solid Films* 83, **239**, (1981).
- [29] M. H. Suhail, G. Mohan Rao and S. Mohan, *J . Appl. Phys.*, 71,**1421**, (1992).
- [30] T. Yoko, A. Yuasa, K. Kamiya and S. Sakka, *J . Electrochem. Soc.*, 138**2279**, (1991).
- [31] K. A. Vorotilvo, E. V. Orlova and V. I. Petrovsky, *Thin Solid Films*, 207, **180**, (1992).
- [32] K. S. Yeng and Y. W. Lam, *Thin solid Films*, 109,**169**, (1983).
- [33] J . P. Lu, J . Wang and R.raj , *Thin Solid Films* ~~20~~**43**, (1991).
- [34] S. P. S. Porto, P. A. Flery, and T. C. Damen, *Phys, Rev.* **154**, 522, (1967) .
- [35] I.R.BeattieandT.R.Gilson,*Proc.Royal Soc.***A307**,407, (1968).
- [36] M. Balkanski, R. F. Wallis and E. Haro, *Phys. Rev. B*, 28 **1928**, (1983).
- [37] R. J . Nemanich, R. T. Fulks, B. L. Stafford and H. A.Vander Plas, *Appl. Phys. Lett***46**, **105**, (1958).
- [38] E. H. Lim, G. Karunasiri, S. J . Chua and Z. X. Shen, H. Wong, K. L. Pey, K. H. Lee, L.Chan, *Microelectronic Engineering*, 43, **611**, (1998).
- [39] T. Nakamura, Y. Nakano, A. Kamisawa and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.*, 65,**1522**, (1994).
- [40] T. Nakamura, Y. Nakano, A. Kamisawa and H. Takasu, *Proc. of 9th, IEEE Int. Symp. on Application of Ferroelectrics*, **547**, (1994).
- [41] S. B. Desu, I. K. Yoo, *Integrated Ferroelectrics*, 3, 365, (1993).
- [42] K. Takemura, S. Yamamichi, P-Ylesaicherre, K. Tokashiki, H. Miyamoto, H. Ono, Y. Miyasaka, M. Yoshida, *J pn. J . Appl. Phys.*, 34**5224**, (1995).
- [43] Nakamura, Y. Nakano, A. Kamisawa and H. Takasu, *Integrated Ferroelectrics*, 9, 147, (1995).
- [44] S. W. Chung, J . S. Shin, J . W. Kim, K. No, S. S. Chun and W. J . Lee, *J . Mater. Res.*,**447**, (1995).
- [45] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, *Acta Crystallogr.*, 9, **131**, (1956).
- [46] 塩崎忠 , *応用物理学会* , 62, 1212 , (1993).
- [47] R. Takayama. Y. Tomita. K. iij ima and I. Ueda, *Ferroelectrics*, 118**325**, (1991).
- [48] Koj ima, M. Sunagawa, H. Seto, Y. Matsui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Proc. 2nd Sensor Symp.*, **241**, (1982)
- [49] Y. Shintani and O. Tada, *J . Appl. Phys.*, 41**2376**, (1970).
- [50] Yu. I. Yuzyuk, R. Farhi and V. L. L orman, *J . Appl. Phys.*, 84**52**, (1998).
- [51] I. Taguchi, A. Pignolet, L . Wang, M. Proctor, F. Levy and P. E. Schmid, *J . Appl. Phys.*, 73, **394**, (1993).
- [52] G. Burns and B. A. Scott, *Phys. Rev. B*, 7, **3088**, (1973).

謝辞

本研究は高知工科大学工学部電子・光工学科河東田隆教授の指導の下に行われたものである。河東田教授には修士課程からの二年間という限られた時間の中で研究の方針、姿勢など多くのことを教わりました。また、実験内容につきましても、特に否定することもなく暖かく見守って頂きました。この二年間の経験は、これから生きていく上でも、必ずや役に立てることができるものであると確信しております。本当にありがとうございました。

(株)高知豊中技研 代表取締役 嶋崎誠史氏、ならびに社員の皆様方には、本研究の機会を与您にたくと共に、絶えざる御指導と御声援をいただきました。本当にありがとうございました。

助手の西田謙氏には本研究を行うにあたって、実験器具の使い方、実験装置の操作方法から結果の解析方法に至るまで幅広い範囲の御指導を頂きました。氏の豊富な経験と知識に基づいた御指導・御助言はいつもの確で、研究で遭遇した困難な壁を乗り越えるのに十分すぎるほどでした。本当にありがとうございました。

カシオ計算機(株) 河端邦春氏、松下寿電子工業(株) 猪本秀夫氏、博士課程 住友卓氏、(株)ミネルバ(現修士一年) 長木正錦氏には、研究についてはもちろんのこと、社会人一年目で大学に派遣された私に、社会人としての心得、常識など教えていただき感謝しております。本当にありがとうございました。

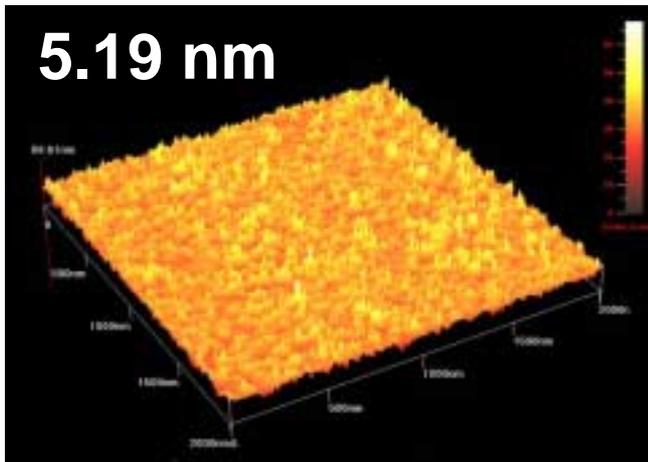
当研究室に卒論生としてやって来られた、熊谷耕一氏、白川宰氏、前田裕子氏、松岡学氏には、一期生ということもあり慣れない研究生活において、様々な困難に立ち向かっていく真剣な姿勢を学ばせて頂きました。本論文も氏らの協力がなければ、完成できなかったと思います。本当にありがとうございました。

この研究をするにあたって、実験装置を使わせてもらったり、御助言いただいた教授の方々に感謝すると共にお礼申し上げます。本当にありがとうございました。

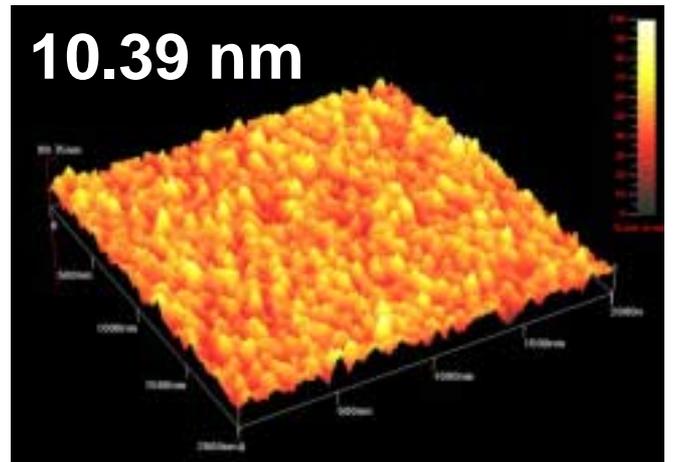
当学科秘書の安岡文子さん、北村多樹子さん、私が修士二年四月に辞められた相良真琴さんには、色々とお迷惑をおかけしてしまったと思いますが、ともすれば暗くなりがちな研究生活において、いつも明るく笑顔で励まして下さったことに感謝します。

本当にありがとうございました。

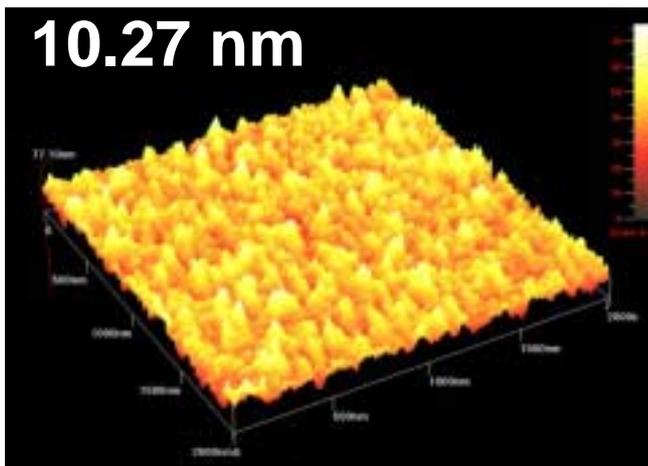
本研究はこれら多くの方々の御指導と御援助により達成されたものであり、ここに心より感謝の意を表します。



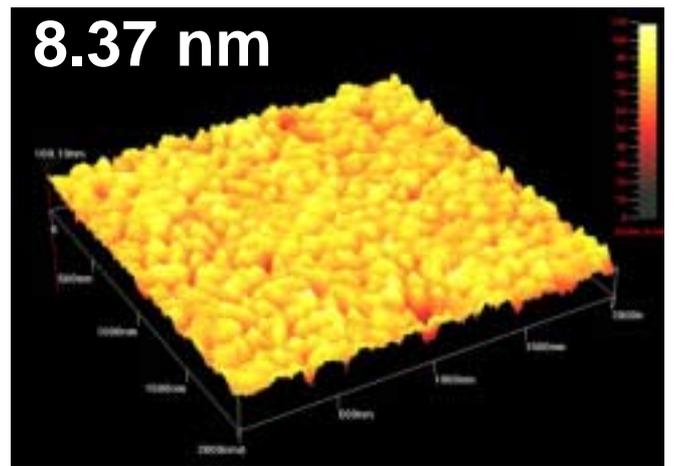
60 nm



80 nm



100 nm



120 nm

図 4-3 MgO(100)基板上的異なる膜厚をもつ Pt の表面モロロジー

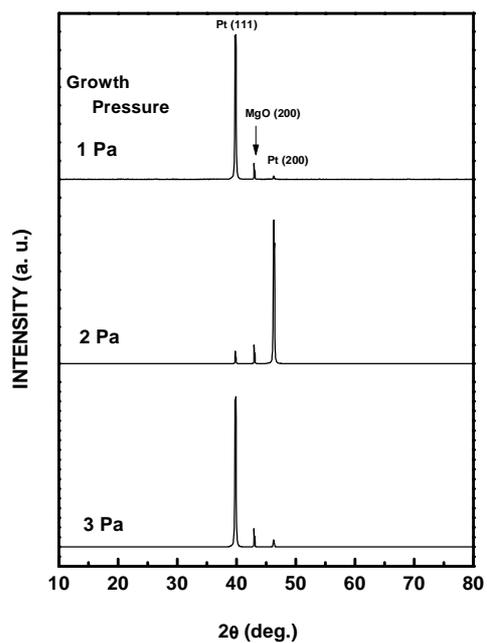


図 4-4 異なる圧力で MgO(100)基板上に形成した Pt の XRD パターン

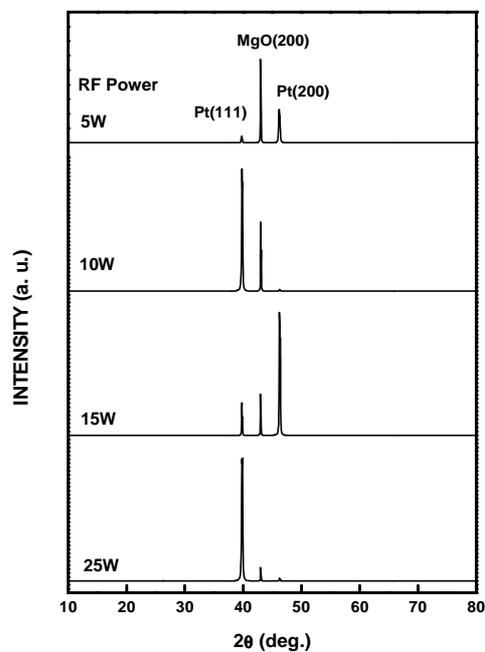


図 4-5 異なる RF Power で MgO(100)基板上に形成した Pt の XRD パターン

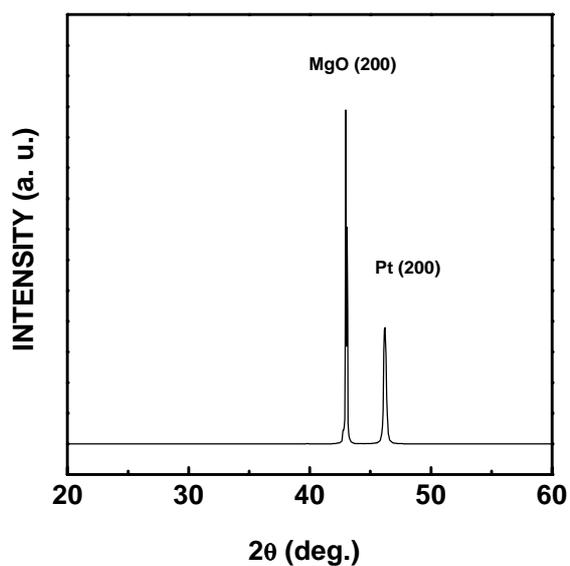


図 4-6 基板洗浄方法を変えて MgO(100)基板上に形成した Pt 薄膜の XRD パターン

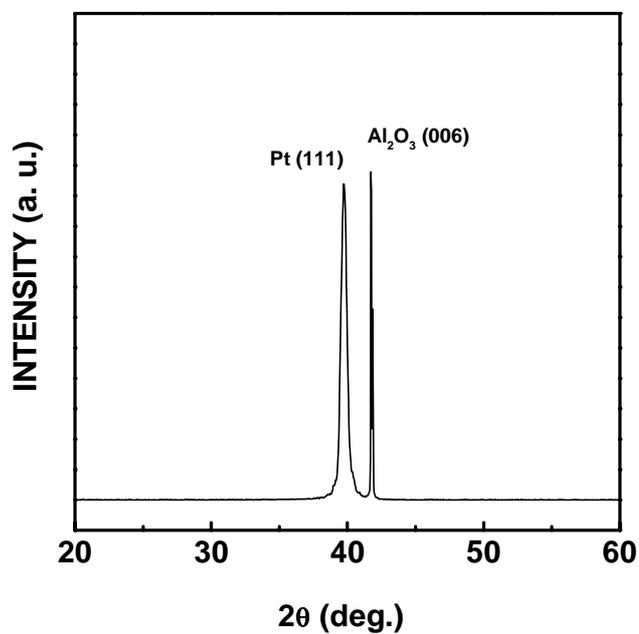


図 4-7 Al₂O₃(001)基板上に形成した Pt の XRD パターン

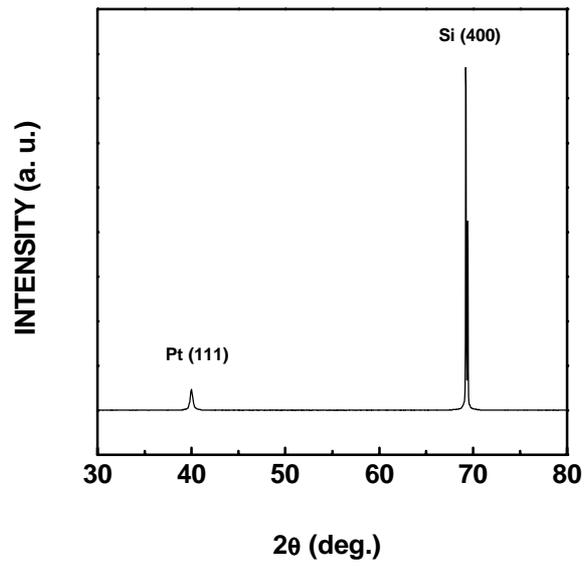


図 4-8 Ti/SiO₂/Si(100)構造の基板上に形成した Pt 薄膜の XRD パターン

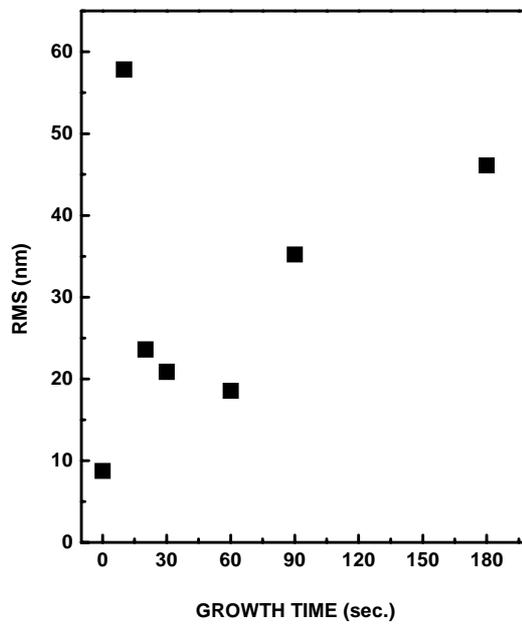


図 4-9 Ti の成長時間と Pt 表面の RMS との関係

第5章 チタン酸鉛薄膜の作製と評価

5-1 はじめに

チタン酸鉛(PTO:PbTiO₃)は、ペロブスカイト型結晶構造の強誘電体である。PTO の結晶構造は、頂点に鉛、面心に酸素、体心にチタンがある構造となっている。また、490 にキュリー点を持っており、キュリー点以上では立方晶となり、常誘電体である。しかし、キュリー点以下では正方晶となり強誘電体となる。キュリー点以下では、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。PTO の室温における格子定数は、 $a=0.3891\text{nm}$, $c=0.4141\text{nm}$ と格子異方性(c 軸/a 軸比:テトラゴナリティ)が 1.064 とペロブスカイト型強誘電体としては最も大きく、非常に大きな歪を持っている。[45]PTO は a 軸に配向した場合、誘電率が大きく、長軸である c 軸に配向した場合、大きな自発分極や焦電特性、圧電特性を有する。このため、分極反転特性を利用した不揮発性メモリー[46]、焦電特性を利用した赤外線センサー[47]、圧電特性を利用した超音波センサー[48]などの多くの利用が考えられている。また、DRAM の SiO₂ 絶縁膜より比誘電率が 100 ~ 215 と大きく、薄膜化ができるため、次世代の高誘電率絶縁膜としても研究が行われている。[49]

5-2 チタン酸鉛の作製

PTO の成長条件を表 5-1 に示す。基板には MgO(100)基板を用いた理由として、PTO や下部電極である Pt と格子不整合率が小さく、PTO 薄膜が c 軸配向となるためである。PTO 薄膜を作製するにあたり、PTO 薄膜の組成比や結晶性に大きな影響を与えると考えられる、原料のキャリアガス流量、RF Power、成長圧力を変化させて、PTO 薄膜の作製条件の最適化を最初に行った。また、基板温度は 560 、原料の気化温度は鉛が 130 、チタンが 50 、酸素流量を 50 SCCM と固定した。鉛の出発原料には、いくつかの原料があるが、塩化物を用いると塩化物(PbCl₂)が薄膜に取り

表 5-1 PTO の成長条件

基板	MgO(100)
基板温度	560
成長圧力	10 ~ 30 Pa
RF Power	150 ~ 225 W
原料気化温度	
Pb	130
Ti	50
キャリアガス流量(N ₂)	
Pb	40 ~ 50 SCCM
Ti	3 ~ 8 SCCM
酸素流量(O ₂)	50 SCCM
成長時間	60 min

込まれたり、十分な蒸気圧を得るために 1000 近くに加熱する必要がある。また、テトラエチル鉛($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)が盛んに使われていたが、極めて毒性が強く、取り扱いが困難であった。そこで本研究では比較的蒸気圧が高く、取り扱いが簡単であ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。チタン原料についても鉛と同様の理由で、出発原料に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、ノズルから供給される原料の総流量を 110 SCCM と一定にするため、110 SCCM に満たない場合は、 N_2 ガスのみを流し、総流量を一定にするように調節した。

はじめに原料のキャリアガス流量を変化させて、化学量論的組成に最も近い PTO 薄膜となるように、鉛とチタンの流量を決めることにした。図 5-1 に鉛とチタンの流量比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。このときの成長圧力は 10 Pa、RF Power を 170 W とした。Pb/Ti 流量比が大きくなるにしたがい、Pb/(Pb+Ti) 比が増加していることから、薄膜には鉛が多く取り込まれていることがわかる。しかし、Pb/Ti 流量比が 10 となり、Pb/(Pb+Ti)比は 0.5 となり化学量論的組成の PTO となった以降は、Pb/Ti 流量比を増加させると、Pb/(Pb+Ti)比は減少していることから Ti リッチな膜となっている。また、Pb/Ti 流量比が 10、Pb/(Pb+Ti)比が 0.5 と化学量論的組成の PTO 薄膜である場合のテトラゴナリティは、1.45 とバルク値より小さいことがわかった。図 5-2 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、PTO 薄膜は、(001)や(101)面に配向した多結晶となっている。また、顕微ラマン分光法から、PTO ではないアモルファスの Ti や Pb の酸化物が形成されていることがわかった。Pb/Ti 流量比 10 場合、化学量論的組成の PTO 薄膜となり、(001)面にのみ配向した膜になっている。Pb/Ti 流量比が 12、15 の場合、(001)面に強く配向した膜となっているが、Pb/Ti 流量比 10 と比べて半値幅が大きく、他の配向面も観測されている。また、顕微ラマン分光法から、PTO ではない Ti や Pb の酸化物が形成されていることがわかった。以上のことから、鉛とチタンの流量比は 10:1(50 SCCM:5 SCCM)が最適であることがわかった。

次に RF Power を変化させることによって、PTO 薄膜の結晶性や組成比の最適化を行った。図 5-3 に RF Power 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。このときの成長圧力は 10 Pa、鉛とチタンの流量比は 10:1 とした。RF Power が 170W 以下の領域では、Pb リッチな組成膜となっている。このとき、ペロブスカイト相 PTO とパイロクロア相($\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$)の混晶となっていた。RF Power が 170W の場合、化学量論組成の PTO 薄膜となっていた。そして、RF Power が 200W 以上の場合、Ti リッチな膜となり、顕微ラマン分光法から、PTO ではないアモルファスの Ti や Pb の酸化物が形成されていることがわかった。図 5-4 に RF Power を変化させた場合の、XRD パターンを示す。RF Power が 165 ~ 175 以外は、(001)(101)(111)面に配向した多結晶となっていることがわかった。また Ti や Pb の酸化物が形成されていることが観測され、パイロクロア相($\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$)も形成されていた。これは、プラズマによる分解・励起が原料

によって異なっていることや、気相中での TiO_2 や PbO の均一核生成などが考えられる。RF Power が 165、170、175W の場合、PTO 薄膜は(001)面に強く配向した膜が得られた。特に RF Power 170W では、(001)面にのみ配向し、半値幅も最も小さかった。このことから、RF Power は 170W が最適であることがわかった。

最後に成長圧力を変化させることによって、PTO 薄膜の結晶性や組成比の最適化を行った。図 5-5 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。このときの RF Power は 170W、鉛とチタンの流量比は 10:1 とした。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 では Pb リッチな膜となり、それ以上では Ti リッチな膜となっている。図 5-6 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 では、(001)面のみに配向した PTO 薄膜が得られた。しかし、成長圧力 20Pa 以上では、(001)(100)面に配向した多結晶膜となっていた。これらのことから、成長圧力は 10Pa が最適であることがわかった。

本節で行った実験の結果から、PTO 薄膜の最適な成長条件を知ることができた。表 5-2 に最適化した条件を示す。この成長条件で作製した PTO 薄膜は、(001)面にのみ、つまり c 軸に配向した膜であった。また、室温における PTO 薄膜の格子定数は、 $a=0.3889\text{nm}$ 、 $c=0.40641\text{nm}$ であり、テトラゴナリティは 1.045 とバルク値より小さかった。図 5-7 に PTO 薄膜の AFM 像と SEM 像を示す。XRD パターンからは、(001)面にのみ配向した薄膜で単結晶と思われたが、AFM 像から一辺が 500nm の正方形をしたグレイン観測され、SEM 像から表面全体にグレインが形成されていることがわかる。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。このことからグレインが形成された原因として、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が考えられる。

表 5-2 PTO の最適化した成長条件

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(N_2)	
Pb	50 SCCM
Ti	5 SCCM
酸素流量(O_2)	50 SCCM

5-3 電極を形成した基板上へのチタン酸鉛の作製と評価

5-3-1 Pt(111)/MgO(100)構造上への作製

前節で PTO 薄膜の成長条件の最適化を行ったので、表 5-2 に示した成長条件で、Pt(111)面上に PTO 薄膜の作製を行った。図 5-8 に Pt の膜厚の違いによる PTO 薄膜の XRD パ

ターンを示す。Ptがない場合は(001)面にのみ配向した膜となっている。Pt膜厚が60nmの場合、(001)と(100)面に配向した膜となり、Pt膜厚が80nm以上の場合、(101)と(111)面に強く配向した膜となっていた。このPt膜厚の違いによってPTO薄膜の配向面が異なる原因については、図4-3に示したようにPt膜厚が厚くなるとPtの表面の粗さが大きくなるためと考えられる。もうひとつの原因として、Pt膜厚が厚くなるにしたがい、Ptの自己配向性が強くなり、柱状構造となりPTO薄膜がその影響を受けたと考えられる。XRDパターンのピーク位置から計算した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5-9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、ラマンピークには大きな違いが見られなかった。しかし、E(TO)モード[50][51]のピーク位置がPt膜厚60nmのとき 216.29cm^{-1} 、Pt膜厚120nmのときでは 212.81cm^{-1} と薄膜の標準値 206cm^{-1} より、高波数側にシフトしていた。膜厚が60nmの場合、PTO(100)の格子間隔は 0.2887nm 、PTO(001)の格子間隔は 0.2799nm であり、Pt(111)の格子間隔 0.2774nm 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薄膜の格子間隔が大きいことがわかった。そして、図5-8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(TO)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5-10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。

5-3-2 Pt(100)/MgO(100)構造上への作製

図5-11にPt(100)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パターンから、(001)面にのみ配向した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計算したPTO薄膜の格子定数は、 $a=0.3897\text{nm}$ 、 $c=4.134\text{nm}$ であり、テトラゴナリティは1.622とバルク値とほぼ一致した。図5-12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(TO)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5-13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。

5-3-3 Pt(111)/Al₂O₃(001)構造上への作製

図 5-14 に Pt 膜厚が異なる場合の、PTO 薄膜の XRD パターンを示す。Pt を成膜していない場合、PTO 薄膜は(111)面にのみ配向した膜となっている。Pt 膜厚が 150nm、470nm の場合の PTO 薄膜は、(101)(111)に強く配向した膜となっており、Pt 膜厚による PTO 薄膜への影響はないと考えられる。また、Pt 膜がある場合、Ti や Pb の酸化物やパイロクロア相のピークも観測されている。図 5-15 に Pt(111)/Al₂O₃(001)と Pt(111)/MgO(100)構造上に作製した 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は、ピーク位置がほぼ一致しており、PTO 薄膜の配向面も同じことから、基板の違いによる PTO 薄膜への影響はないと思われる。図 5-16 に Pt 膜厚が 150nm の場合の PTO 薄膜の断面 SEM を示す。Pt(111)/Al₂O₃(001)構造上においても、一辺が約 500nm の正方形をしたグレインから PTO 薄膜が形成されていることがわかった。

5-3-4 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)構造上への作製

図 5-14 に Ti/SiO₂/Si(100)構造上への Pt 膜厚が異なる場合の、PTO 薄膜の XRD パターンを示す。Ti の膜厚は 65nm である。Pt の成長時間が 1 分の場合、PTO のみのピークが観測されているが、(001)(100)(111)面に強く配向した多結晶膜となっている。Pt の成長時間が 3 分以上では PTO 薄膜は、(001)(100)(101)(110)(111)面に配向した多結晶となっており、Pb や Ti の酸化物、パイロクロア相なども観測されている。

5-4 その場観察の結果

図 5-18 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 B₁+E(TO)モードのピーク位置を図 5-19 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にシフトしたり、高波数側にシフトしていることがわかった。このことから、成長初期において、PTO 薄膜には応力が加わったり、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 5-20 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 5-18 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べると、 $B_1+E(TO)$ 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が、 $E(3TO)$ 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 5-12 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を図 5-21 に示す。Pt(100)(111)ともに、成長初期においてピーク位置が低波数側にシフトしたり、高波数側にシフトしていることがわかった。このことから、成長初期において、PTO 薄膜には応力が加わったり、緩和したりしていると考えられる。図 5-12 の顕微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は、ほぼ一致するのに対して、この図では、 15cm^{-1} も差が観測されている。この理由として、Pt の配向面が異なると、PTO 薄膜の配向面も異なっているため、成長温度が 650 において熱膨張による格子間隔の伸びが異なり、Pt(100)/MgO 構造においては、圧縮応力を大きく受けていると考えられる。

5-5 相転移過程の考察

はじめに、相転移とソフトモードについて述べる。PTO は 490 において、立方晶から正方晶へと構造相転移を起こす。また、PTO は 490 の相転移温度を境に、強誘電体、或いは常誘電体が別れる。これを結晶の静的な側面からみると、結晶格子の対称性の変化として捕らえることができる。つまり、相転移温度を境に、体心の位置に存在する原子の対称性に微少なずれが生じる。また、これを動的な側面からみると、原子の微少な変化は、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格子振動の変位パターンが、ある温度で凍結したと捕らえることができる。このように、格子振動が凍結してしまう、つまり格子振動がゼロになるような規準振動のことをソフトモードという。[11]格子振動は、ラマン分光法によって、測定することができる。つまり、ラマン分光法を用いて、格子振動を測定し、ある特定の温度で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となるのである。[52] 本節では、これまで成長初期過程を観測することを目的としていたその場観察成長システムを利用し、成長後の降温過程を観察することによって、相転移温度の観察を行った。

図 5-22 に Pt 膜厚が異なる場合の、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を示す。PTO 薄膜の成長条件は表 5-2 に示した条件で、60 分間成膜した。Pt 薄膜が無い場合の相転移温度は 460 であった。Pt 膜厚 60、120nm においては、それぞれ 470、480 であった。このように Pt 膜厚の違いによる相転移温度に違

いがみられた原因として、PTO 薄膜の配向面が異なっていることや応力による PTO 薄膜への影響などが考えられる。図 5-23 に Pt 薄膜の配向面が異なる場合の、その場観察ラマンスペクトルのピーク位置を示す。Pt(100)の場合、図 5-20 からわかるように、E(TO)モードが出現していないため、 $B_1+E(TO)$ モードのピーク位置をプロットしている。Pt(100)の場合、相転移温度が 460、Pt(111)の場合は 470 であった。このように Pt 膜厚の違いによる相転移温度の違いがみられた原因として、PTO 薄膜の配向面が異なっていることや応力による PTO 薄膜への影響などが考えられる。

5-6 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。上部電極には金(Au)を用いた。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作製し、上部電極として Au を蒸着した。

図 2-24 に Pt 薄膜の配向面が異なる場合のヒステリシス曲線を示す。Pt(100)に作製した PTO 薄膜から良好なヒステリシス曲線が得られた。抗電界は 43.0KV/cm と小さく、分極は $17.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きかった。しかし、分極の向きを反転させるときの抗電界が 146KV/cm と大きかった。これは上部電極と下部電極の材質の違いが原因の一つであると考えられる。下部電極は Pt で格子不整合率も小さいが、上部電極は Au で格子不整合率が大きい。このため Au 電極と PTO 薄膜の界面では格子が乱れ、応力が残り、分極を反転させるために大きな電界が必要であったと考えられる。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、Pt(111)の膜厚 60nm おいては、飽和せず、ほぼ一直線のヒステリシス曲線であることから、常誘電体であることがわかった。これは PTO 薄膜は(100)面配向、つまり a 軸配向であることから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 473.6 と大きかった。Pt(111)の膜厚 120nm おいては、若干の分極が測定されている。Pt(111)の膜厚 120nm における PTO 薄膜は(111)(101)面に配向した膜になっており、(111)のみに配向すると、強誘電性が得られると考えられる。概要

5-7 まとめ

強誘電体である PTO 薄膜を異なる基板の上に CVD 法を用いて作製した。その結果を表 5-3 と表 5-4 に示す。MgO(100)基板の上に(001)面配向、つまり c 軸配向の PTO 薄膜を得ることができた。このときの最適化された成長条件を表 5-2 に示す。そして、最適された条件下で、Pt 電極を作製した種々の基板の上に 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 薄膜の表面状態によるものであった。Pt(100)/MgO(100)構造の場合、(001)

面配向、つまり c 軸配向の PTO 薄膜を得ることができ、電気的特性でも良好なヒステリシス曲線が得られた。Al₂O₃(001)基板上には、(111)面のみ配向の PTO 薄膜が得られたが、Pt(111)/ Al₂O₃(001)構造の場合、(101)(111)面に配向した多結晶となっていた。Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)構造上への PTO 薄膜のについては、多結晶であり、Pb や Ti の酸化物、パイロクロア相などが形成されていた。

MgO(100)基板上における Pt 膜の有無、膜厚、配向面によって、PTO 薄膜から得られたその場観察成長ラマンスペクトルのピーク位置が変化していることから、成長初期過程が異なることがわかった。

また、その場観察成長システムを、成長後の降温過程に応用することで、PTO 薄膜の相転移温度観察できることが明らかになった。PTO 薄膜の相転移温度は、Pt 膜の有無、膜厚、配向面によって変化することがわかった。

表 5-3 異なる基板上に作製した 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)	
Al ₂ O ₃ (001)	0	(111)	
Pt(111)/ Al ₂ O ₃ (001)	150 ~	(101)(111)	
Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si(100)	250 ~	(001)(100)(101)(110)(111)	Ti 65nm, SiO ₂ 93nm

表 5-4 異なる基板構造上に作製した PTO 薄膜の電気的特性

基板構造	Pt 膜厚(nm)	PTO 配向面	電気容量(pF)	比誘電率	誘電損失率
Pt(100)/MgO(100)	80 ~ 100	(001)	54.4	89.2	5.60
Pt(111)/MgO(100)	60	(100)	198.6	473.6	2.78
Pt(111)/MgO(100)	120	(101) (111)	138.1	224.1	4.81

第3章 酸化チタン薄膜の作製と評価

3-1 はじめに

二酸化チタン(TiO_2)は、DRAM の SiO_2 絶縁膜より比誘電率が 70~100 と大きく、薄膜化ができるため、次世代の高誘電率絶縁膜として研究が行われている。 TiO_2 の作製方法は、スパッタ法[28] [29]、ゾルゲル法[30] [31]、CVD 法[32] [33]と様々である。

TiO_2 薄膜は、アナターゼ型とルチル型の二つの結晶形を持っている。アナターゼ型の結晶構造は単位格子の角にチタン原子が、その中には直線状の TiO_2 分子が四個入っている。一方、ルチル型の結晶構造は単位格子の角にチタン原子が、その中には TiO_2 分子が二個入っている。二酸化チタンを 900 °C 以下で形成するとアナターゼ型になり、それ以上で形成するとルチル型になる。

本章では、3種類の基板の上に TiO_2 薄膜を作製して、結晶構造と表面状態などの評価を行った結果について述べる。そして Si(100)基板を用いた、 TiO_2 薄膜のその場観察成長を行い、成長初期過程を観測した結果についても述べる。

3-2 作製及び評価

本研究では TiO_2 薄膜を、ガラス、Si(100)と MgO(100)の3種類の基板の上に成膜した。表 3-1 に成長条件を示す。ガラス、Si(100)と MgO(100)基板の違いによる TiO_2 薄膜の結晶構造と表面構造を調べた。

図 2-1 に異なる基板の上に作製した TiO_2 薄膜の XRD パターンを示す。ガラス及び Si(100)基板上に制作した TiO_2 薄膜は、おもに(101)(112)(200)(211)面に配向した多結晶となっていた。しかし、MgO(100)基板を用いた場合、(200)面にのみ配向したエピタキシャル膜が得られた。また、これらのピーク位置は、ガラスと Si(100)基板の場合、 25.35° 、 38.61° 、 48.10° 、 55.29° であり、MgO(100)基板では、 48.10° であることから、3種類の基板の上に作製した TiO_2 薄膜はアナターゼ型であることがわかった。

表3-1 成長条件

基板	Glass,Si(100),MgO(100)
成長温度	335
成長圧力	10 Pa
RF Power	50 W
原料流量	
$\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$	10 SCCM
O_2	50 SCCM
成長時間	60 min

図 2-2 に異なる基板の上に作製した TiO_2 薄膜の顕微ラマンスペクトルを示す。 400 cm^{-1} 、

520 cm⁻¹、640 cm⁻¹のピークが TiO₂ 薄膜のピークである。[34] [35]また、Si(100)基板の場合、520 cm⁻¹付近で Si の LOフォノンのピーク[36]と TiO₂ 薄膜のピークが重なっている。これら TiO₂ 薄膜のラマンピークである 400 cm⁻¹、520 cm⁻¹、640 cm⁻¹の振動モードは、それぞれ B_{1g}、A_{1g}+B_{1g}、E_g モードであり、作製した TiO₂ 薄膜はアナターゼ型であることがわかった。また、Si(100)基板の場合、それぞれのラマンピークの半値幅を計算すると、Si(100)基板の場合が、最も半値幅が大きく、結晶性が悪いことがわかった。そして、ガラス、MgO(100)基板と順に小さくなっていった。ガラスと Si(100)基板を比べた場合、図 2-1 からわかるように、ほぼ同じ配向面でありながら結晶性に違いがある理由としては、ガラスはアモルファスであるから、TiO₂ 薄膜は基板の影響なしに成長していくと考えられる。一方、Si(100)基板は単結晶で、TiO₂ 薄膜との格子不整合率が大きいいため、基板の影響を受けると考えられる。

異なる基板上的 TiO₂ 薄膜の SEM 像を図 2-3 に示す。ガラス、Si(100)、MgO(100)基板共に緻密で均一な膜になっている。また、TiO₂ 薄膜の色は成長条件により大きく変わるが、ほとんどの場合は無色透明で、密着性も非常に高い膜が得られた。TiO₂ 薄膜が無色透明でない理由として、成長条件によって、チタン原料が十分に分解されず TiO₂ 薄膜に原料に含まれる炭素が取り込まれるためと考えられる。ガラス基板上的 TiO₂ 薄膜は、面のはっきりしない粒形状の結晶となっている。一方、Si(100)基板上的 TiO₂ 薄膜は、粒径がはっきりしていて、ファセットの多い膜になっている。また平均粒径は 0.5 μm であった。MgO(100)基板上的場合は、粒径のない平坦な膜となっていることから、単結晶となっていることがわかった。成長速度は、ガラスは 0.2 μm/h、Si(100)基板は 0.65 μm/h、MgO(100)基板は 0.24 μm/h であった。

3-3 成長のその場観察

本節では、Si(100)基板について、その場観察を行ったので結果を報告する。この節で示す図の、その場観察成長の条件を表 3-2 に示す。チタン原料と酸素原料の流量比を変化させて、TiO₂ 薄膜の成長初期過程のその場観察成長を行った。

図 3-4 に原料流量 Ti/O₂ が 10/50 場合の、その場観察成長ラマンスペクトルを示す。成長時間 15 秒から 15 秒毎に測定を行った。950 cm⁻¹ 付近のピークは Si の LOフォノンの二次ピークである。成長開始 15 秒から、TiO₂ 薄膜のラマンピークが観察された。このときの換算膜厚は 27.5 であり、数～十数原子層という範囲で、ラマンスペクトルが得られたことになる。成長時間が進むに連れて、TiO₂ 薄膜のラマ

表3-2 成長条件

基板	Si(100)
成長温度	335
成長圧力	10 Pa
Rf Power	50 W
原料流量	
Ti[(CH ₃) ₂ CHO] ₄	10, 50, 2.5, 50 SCCM
O ₂	50, 2.5, 50, 0 SCCM

ンピークの半値幅が小さくなっている。このことから、結晶化が進んでいることがわかる。また 300 cm^{-1} 付近に TiO_2 薄膜ではないピークが、成長開始から観測されている。このピークは、成長時間が進むに連れて強度が増し、成長時間 60 秒では消失している。

次に、チタン原料を過剰供給した場合の、その場観察ラマンスペクトルを図 3-5 に示す。チタン原料が多く供給されているにも関わらず、 TiO_2 薄膜の結晶化が遅いことが、ラマンピークの半値幅からわかる。また 300 cm^{-1} 付近のピークは成長開始 45 秒後から 180 秒後まで観測されている。そして、酸素原料を過剰供給した場合の、その場観察ラマンスペクトルを図 3-6 に示す。成長開始 180 秒までは TiO_2 薄膜のラマンピークが現れず、結晶化が遅いことがわかる。また 300 cm^{-1} 付近のピークは成長開始から 600 秒後まで観測されている。さらに、チタン原料のみを供給した場合の、その場観察ラマンスペクトルを図 3-7 に示す。成長開始から 300 cm^{-1} 付近のピークが観測され、その強度も強い。また、 TiO_2 薄膜のラマンピークは現れていない。

これらの結果から、 300 cm^{-1} 付近のピークは、シリコンとチタンの化合物であるチタンシリサイドであることがわかった。[37] [38]また、XRD パターンにはチタンシリサイドのピークが現れていないことから、チタンシリサイドはアモルファス状態であると考えられる。

3-4 チタンシリサイドの振舞

前節で $\text{Si}(100)$ 基板上における TiO_2 薄膜の成長初期において、チタンシリサイドが形成され、 TiO_2 薄膜の結晶化が進むとチタンシリサイドが、分解されることが明らかとなった。そこで、成長初期におけるチタンシリサイドの役割を調べた。

チタンシリサイドの形成を抑制することを目的に、 $\text{Si}(100)$ 基板上に SiO_2 を 100nm バリア層として成膜した。そして、 $\text{Si}(100)$ 基板と $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造の二種類の試料上に表 3-1 に示した成長条件で成膜した。

図 3-8 に $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造上に作製した TiO_2 薄膜のその場観察ラマンスペクトルを示す。成長開始から 180 秒後まで、 300 cm^{-1} 付近のチタンシリサイドのピークは観察されず、 TiO_2 薄膜のピークのみである。しかし、 TiO_2 薄膜のピークは強度が弱く、半値幅も大きいことから、結晶性が悪いと考えられる。次に $\text{Si}(100)$ 基板と $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造上に作製した TiO_2 薄膜の顕微ラマンスペクトルを図 3-9 に示す。 $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造は $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造と比べて、ピーク強度が約 2 倍強く、半値幅も小さい。このことから、 $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造は $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造と比べて、結晶化がはやいと考えられる。このことから、チタンシリサイドが TiO_2 薄膜と $\text{Si}(100)$ 基板との大きな格子定数差を補う、バッファ層の役割をしていることが明らかになった。バッファ層であるチタンシリサイドが成長初期に $\text{Si}(100)$ 基板上に形成されると、 TiO_2 薄膜が形成されやすいと考えられる。また、図 3-9 から成長 60 分後の顕微ラマンピークには、成長初期では

観測されたチタンシリサイドのピークは現れていない。このことからチタンシリサイドは、 TiO_2 薄膜の結晶化が進むと分解し、チタンは酸化され、 TiO_2 薄膜に取り込まれると考えられる。

3-5 成長メカニズム

前々節、前節と TiO_2 薄膜とチタンシリサイドの、成長初期におけるメカニズムが解明された。しかし、チタンシリサイドが TiO_2 薄膜に及ぼす影響は、十分解明されていない。そこで、本節では TiO_2 薄膜とチタンシリサイドの成長初期における関係を明らかにする。

図 3-10 に 15,30,45,60,90,180 秒間成長させた TiO_2 薄膜の AFM 像を示す。左上の数字は表面の平均粗さを示す RMS である。成長時間 15 秒では、核となる TiO_2 薄膜が形成されはじめ、成長時間 30 秒では、核だった TiO_2 薄膜が島状になっていることが観察されている。そして成長時間 45 秒には、島と島が結びつき、 TiO_2 薄膜が表面を覆っている。ここまでは、RMS が小さくなっていることから分かるように、表面が平坦になっていく様子が観察されている。特に成長時間 45 秒では表面が最も平坦となっている。しかし、成長時間 60 秒には、表面の凹凸が大きくなり、RMS も約 5 倍大きくなっている。そして、成長時間 90 秒後には再び、表面が平坦になり、RMS も小さくなっている。成長時間 180 秒には再び、表面の凹凸が大きくなっていることが観察されている。

図 3-11 に、図 3-4 の 400cm^{-1} 付近の TiO_2 薄膜から得られたピーク位置と、RMS の関係を示す。破線はバルクの TiO_2 薄膜のピーク位置である。作製した TiO_2 薄膜はピークが高波数側にシフトしていることから、圧縮応力を受けていることがわかった。成長時間が 30 秒から 45 秒の RMS が減少している領域では、ラマンピークは高波数側にシフトしていることが観測されている。このことから RMS が減少している時間帯、つまり擬二次元成長している場合は、 TiO_2 薄膜は圧縮応力を受けていることがわかった。そして、成長時間が 45 秒から 60 秒の RMS が増加している領域では、ラマンピークは低波数側にシフトしている。このことから、擬二次元成長から三次元成長に成長モードが変化するとき、応力の緩和が起きていることがわかった。特に 45 秒から 60 秒の間に、大きな応力の緩和が起きていることが観測されている。これは、図 3-4 の 300cm^{-1} 付近のチタンシリサイドのラマンピークが消失した時間帯と一致する。

次に、15,30,45,60,90,180 秒間成長した TiO_2 薄膜の XRD パターンを図 3-12 に示す。成長時間 15 秒では、何のピークも観察されていないことから TiO_2 薄膜は、アモルファス状態であると考えられる。成長時間 30 秒からは、(101)面のピークが現れ、成長時間の増加とともにピークが強くなっていることから、結晶化が進んでいることがわかる。また、成長時間 60 秒から、(200)面のピークも観測されている。これは図 3-4 の

300 cm^{-1} 付近のチタンシリサイドのラマンピークが消失した時間帯と一致する。

図 3-13 に図 3-12 から得られた(101)面のピーク位置から計算した(101)面の面間隔を示す。図 3-11 のラマンピークが高波数側にシフトしている時間帯 30 秒から 45 秒では、(101)面の面間隔は大きくなっていることが観測されている。また、図 3-11 のラマンピークが低波数側にシフトしている時間帯 45 秒から 60 秒では、(101)面の面間隔は大きくなっていることが観測されている。特に 45 秒から 60 秒で(101)面の面間隔の大きな変化が観測されている。これは図 3-4 の 300 cm^{-1} 付近のチタンシリサイドのラマンピークが消失した時間帯と一致する。これらのことから、成長モードが擬二次元成長しているときは、島状になった膜が横方向に接触し、膜が圧縮応力を受け、 TiO_2 薄膜は基板に垂直方向に伸びていると考えられる。そして、成長モードが擬二次元成長から三次元成長に変化するとき、応力の緩和が起きて、伸びていた TiO_2 薄膜はもとに戻ると考えられる。

3-6 まとめ

本章では、その場観察成長システムを用いて、 TiO_2 薄膜の作製と成長初期におけるその場観察成長を試みた。

TiO_2 薄膜の作製には、ガラス、 $\text{Si}(100)$ 、 $\text{MgO}(100)$ 基板の 3 種類の基板を用い、結晶構造と表面状態を観察した。ガラス、 $\text{Si}(100)$ 基板上に作製した TiO_2 薄膜は、(101)(112)(200)(211)面に配向した多結晶であり、結晶粒が観察されていた。しかし、 $\text{MgO}(100)$ 基板を用いた場合、 TiO_2 薄膜は(200)面にのみ配向し、表面は結晶粒のない平坦なエピタキシャル膜が得られた。また、作製した TiO_2 薄膜はアナターゼ型であった。

3-3 節以降の $\text{Si}(100)$ 基板上への TiO_2 薄膜の成長初期過程におけるモデルを図 3-14 に示す。成長時間 15 秒では、アモルファス状態だった TiO_2 薄膜が、成長時間 45 秒まで擬二次元成長で、結晶化が進みながら表面全体を覆っている。この時点で表面は最も平坦となっている。そして、その場観察成長ラマンスペクトルより、成長時間 45 秒まではピークが高波数側にシフトしていることから、圧縮応力が加わっていることがわかった。また、成長時間 45 秒まではアモルファス状態のチタンシリサイドが $\text{Si}(100)$ 基板と TiO_2 薄膜の界面に形成していると考えられる。成長時間が 45 秒から 60 秒になると、RMS が増加し、表面の凹凸が大きくなっていることが観測されている。このことから、成長モードが擬二次元成長から三次元成長に変化したと考えられる。この時間帯に、その場観察成長ラマンスペクトルよりピークが低波数側にシフトしていることから、大きな応力の緩和が起きていることがわかった。また、チタンシリサイドのラマンピークも、成長時間 60 秒で消失している。さらに、XRD パターンから TiO_2 薄膜の(200)のピークが現れている。そして、成長時間 90 秒、180 秒と同じ現象が繰り返えされてる様子が観察されている。

これらの結果から、次のようなことが考察される。成長初期過程において TiO_2 の成長と同じにチタンシリサイドが形成され、 TiO_2 薄膜の成長が進むとチタンシリサイドは分解する。この時点までは TiO_2 薄膜は(101)面のみに配向している。このことからチタンシリサイドが、Si(100)基板との大きな格子定数差を緩和していると考えられる。しかし、チタンシリサイドが分解・酸化された成長時間 60 秒では、 TiO_2 薄膜が応力の緩和を起し、成長モードが擬二次元成長から三次元成長に変化して(200)面配向がはじまった。このことから、チタンシリサイドが分解・酸化されたことによって、 TiO_2 薄膜の結晶化に大きく関与していることがわかった。

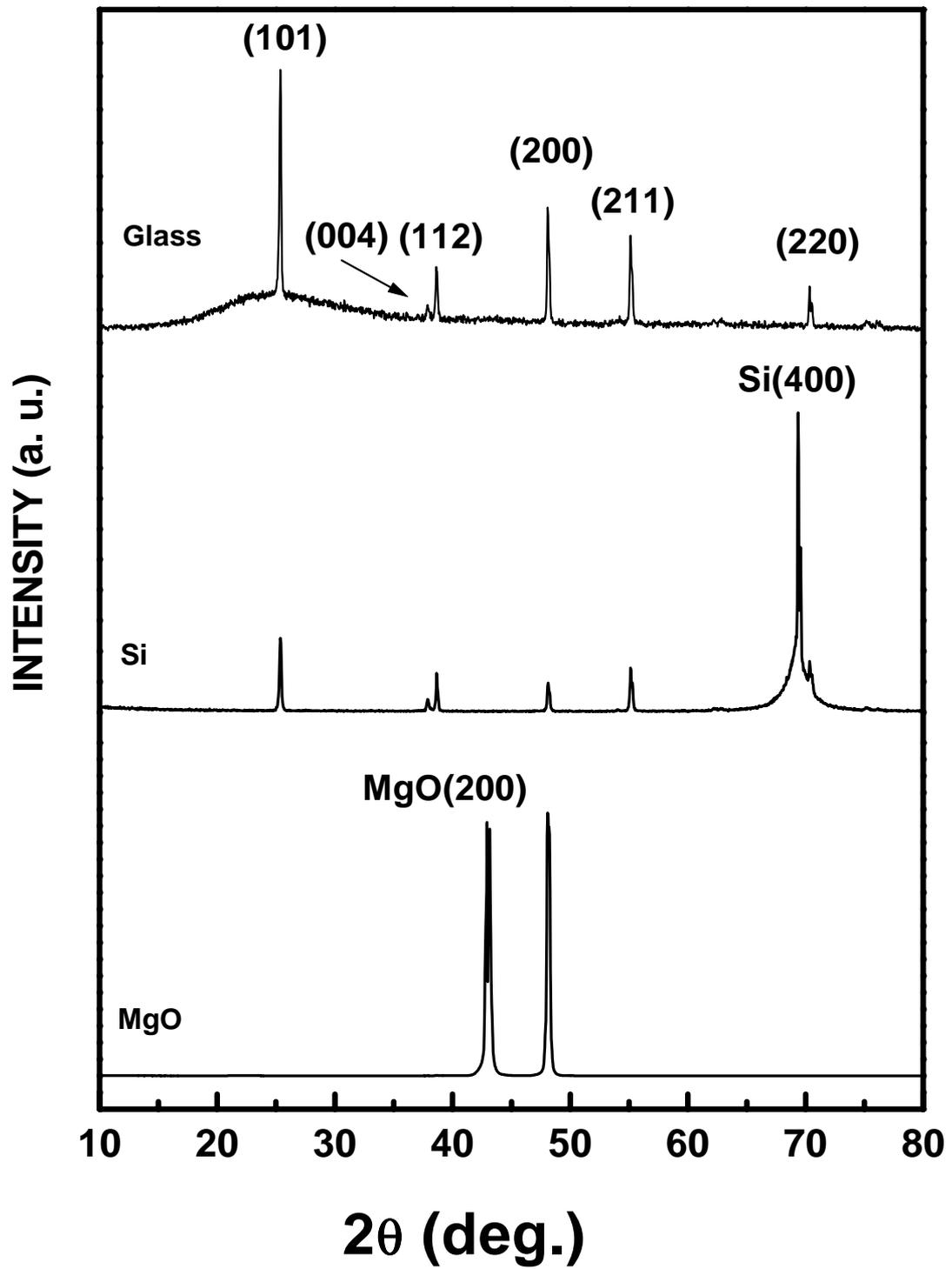


図 3-1 異なる基板の上に作製した TiO_2 薄膜の XRD パターン

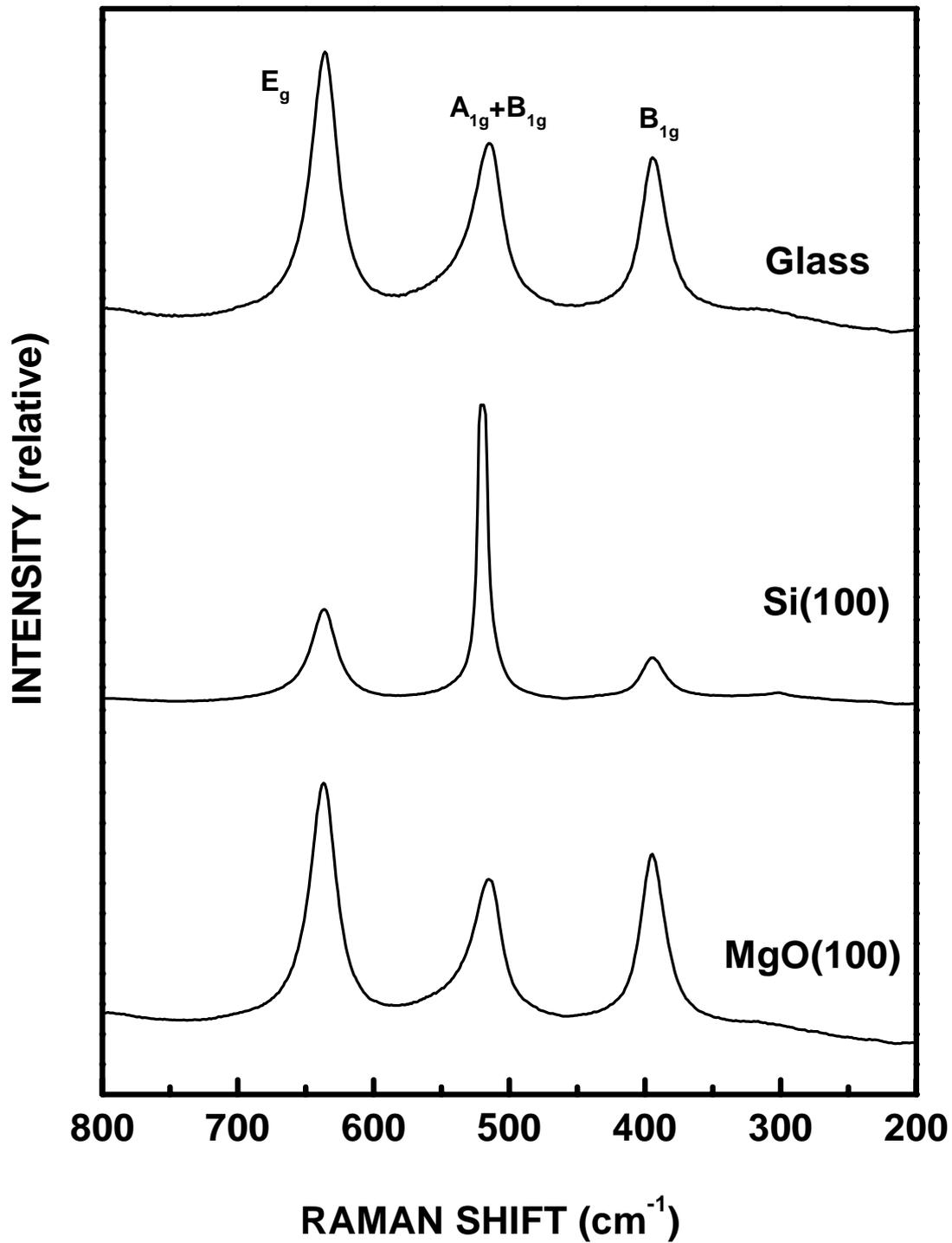
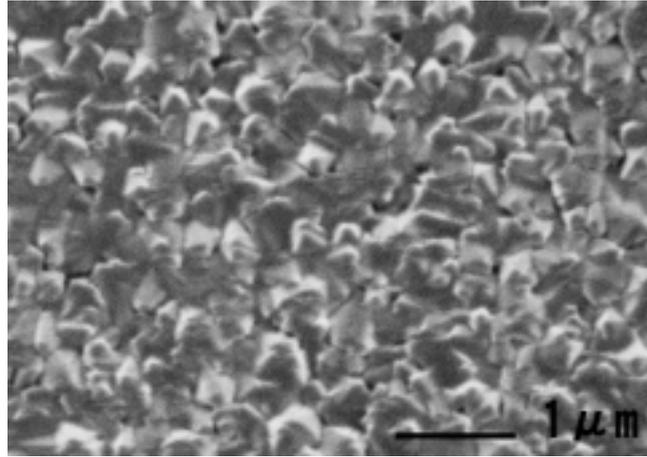
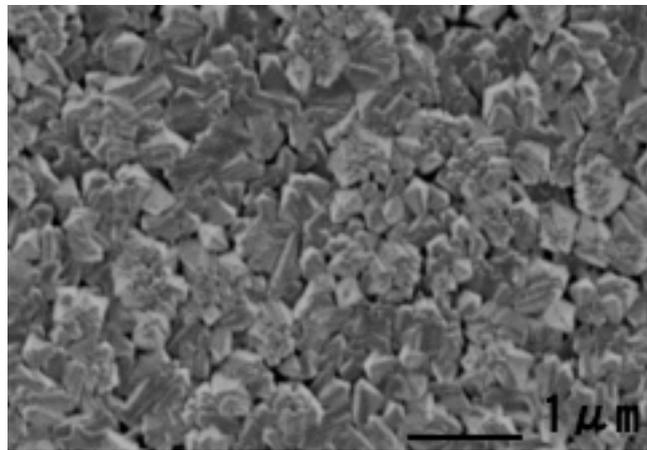


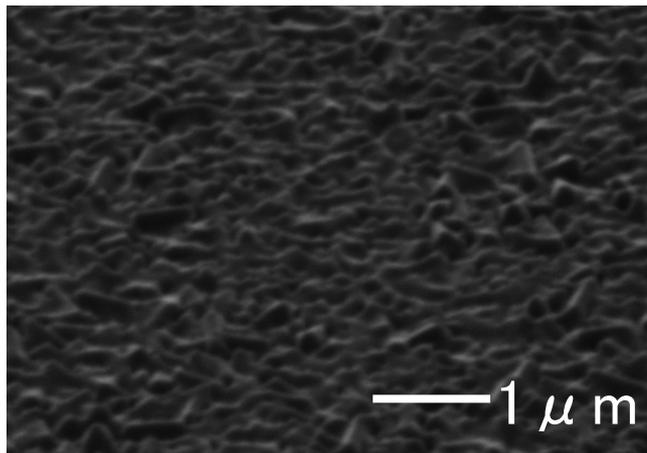
図 3-2 異なる基板上に作製した TiO₂ 薄膜の顕微ラマンスペクトル



TiO₂/ Glass



TiO₂/ Si(100)



TiO₂/ MgO(100)

図 3-3 異なる基板上的の TiO₂ 薄膜の SEM 像

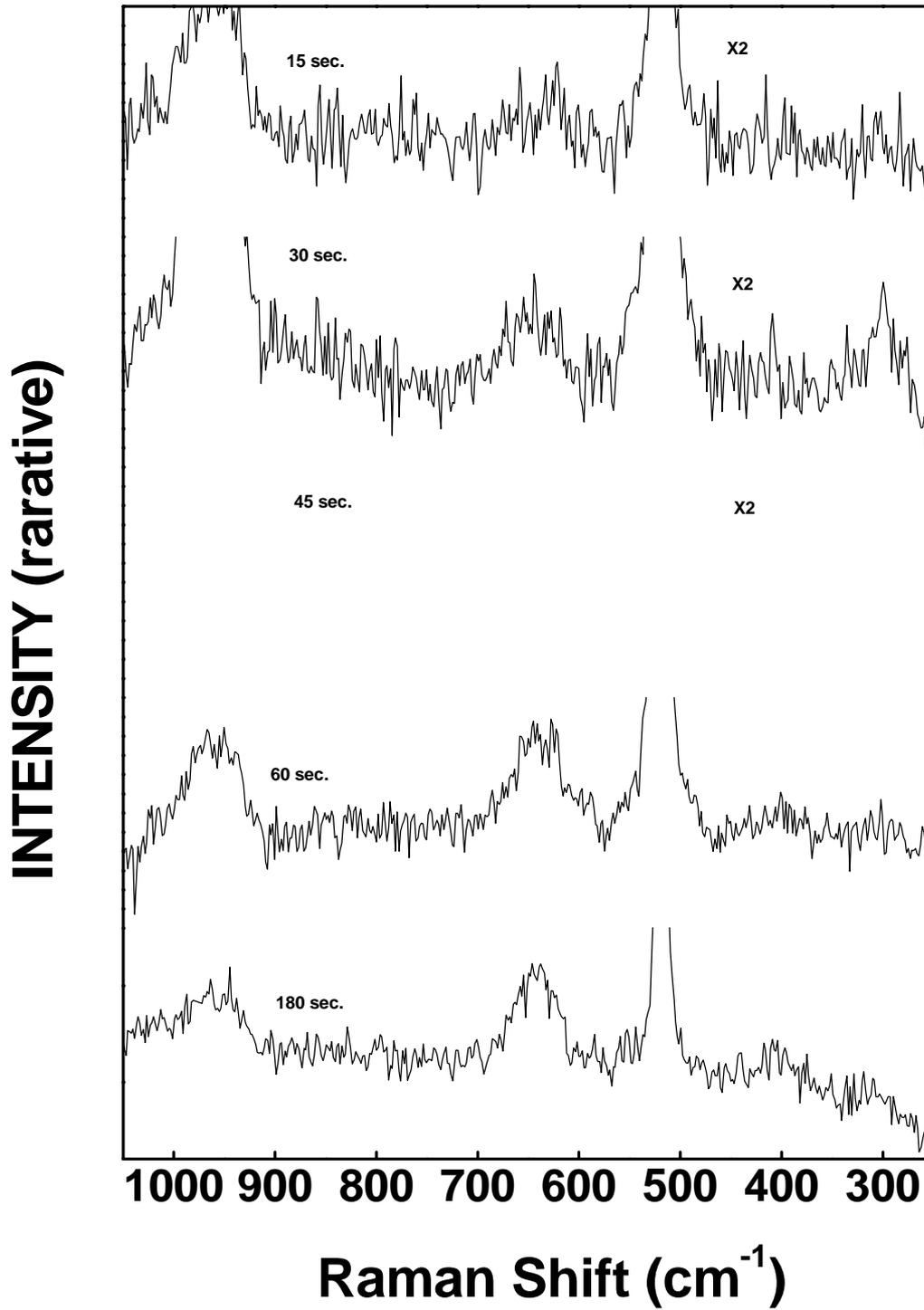


図 3-4 原料流量 Ti/O₂=10/50 の場合の
TiO₂ 薄膜のその場観察成長ラマンスペクトル

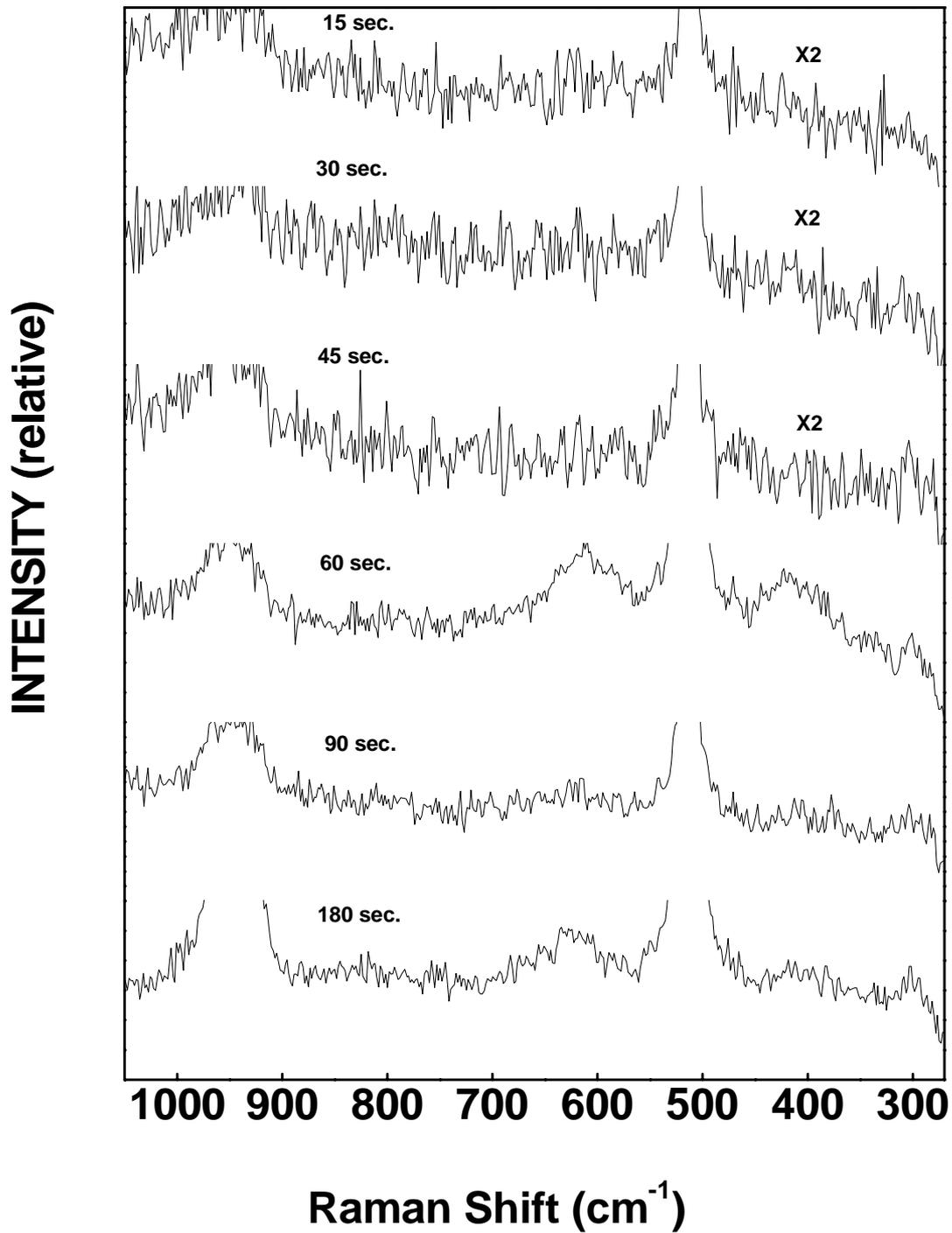


図 3-5 チタン原料を過剰供給(Ti/O₂=50/2.5)した場合の TiO₂ 薄膜のその場観察ラマンスペクトル

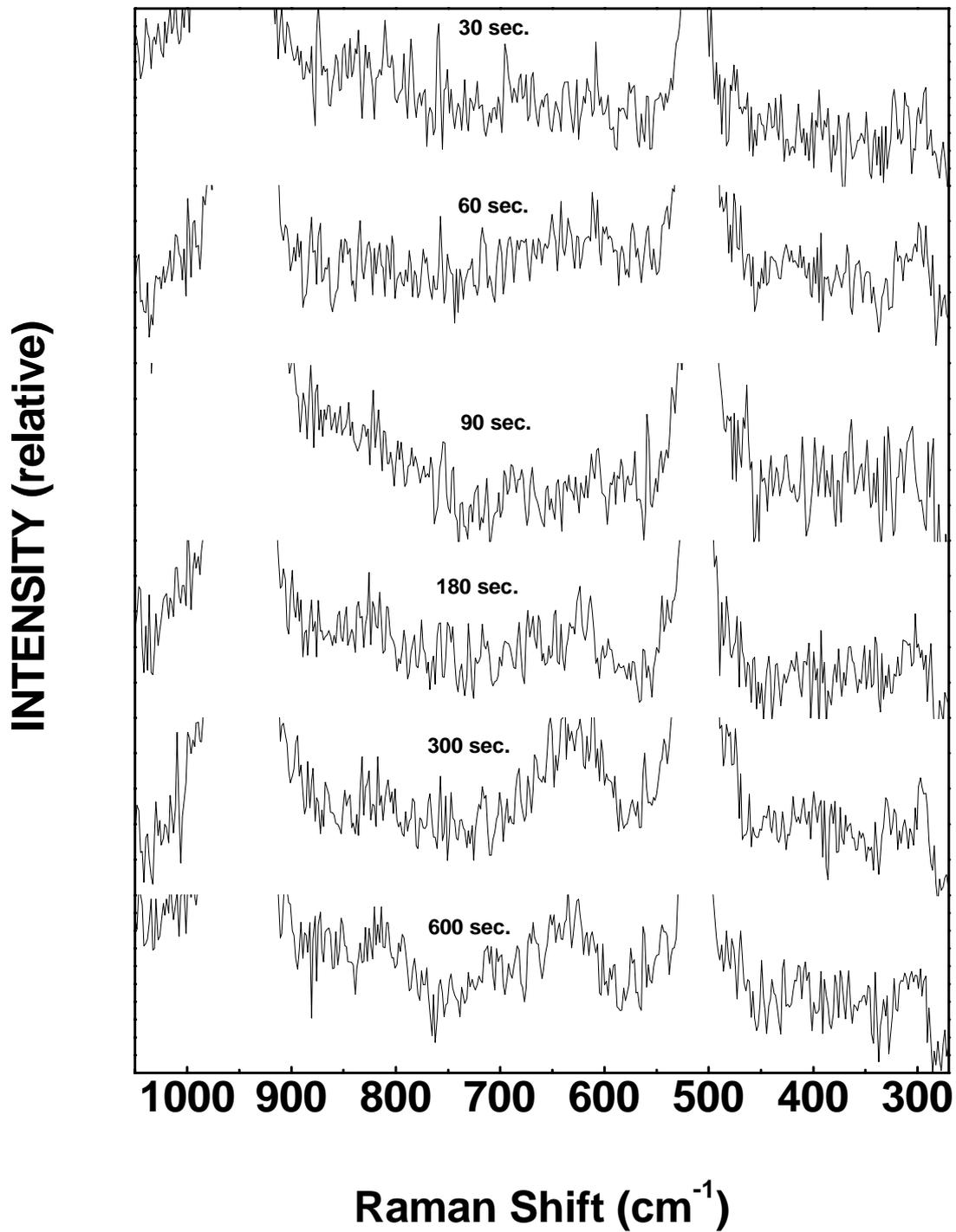


図 3-6 酸素原料を過剰供給($\text{Ti}/\text{O}_2=2.5/50$)した場合の
 TiO_2 薄膜のその場観察ラマンスペクトル

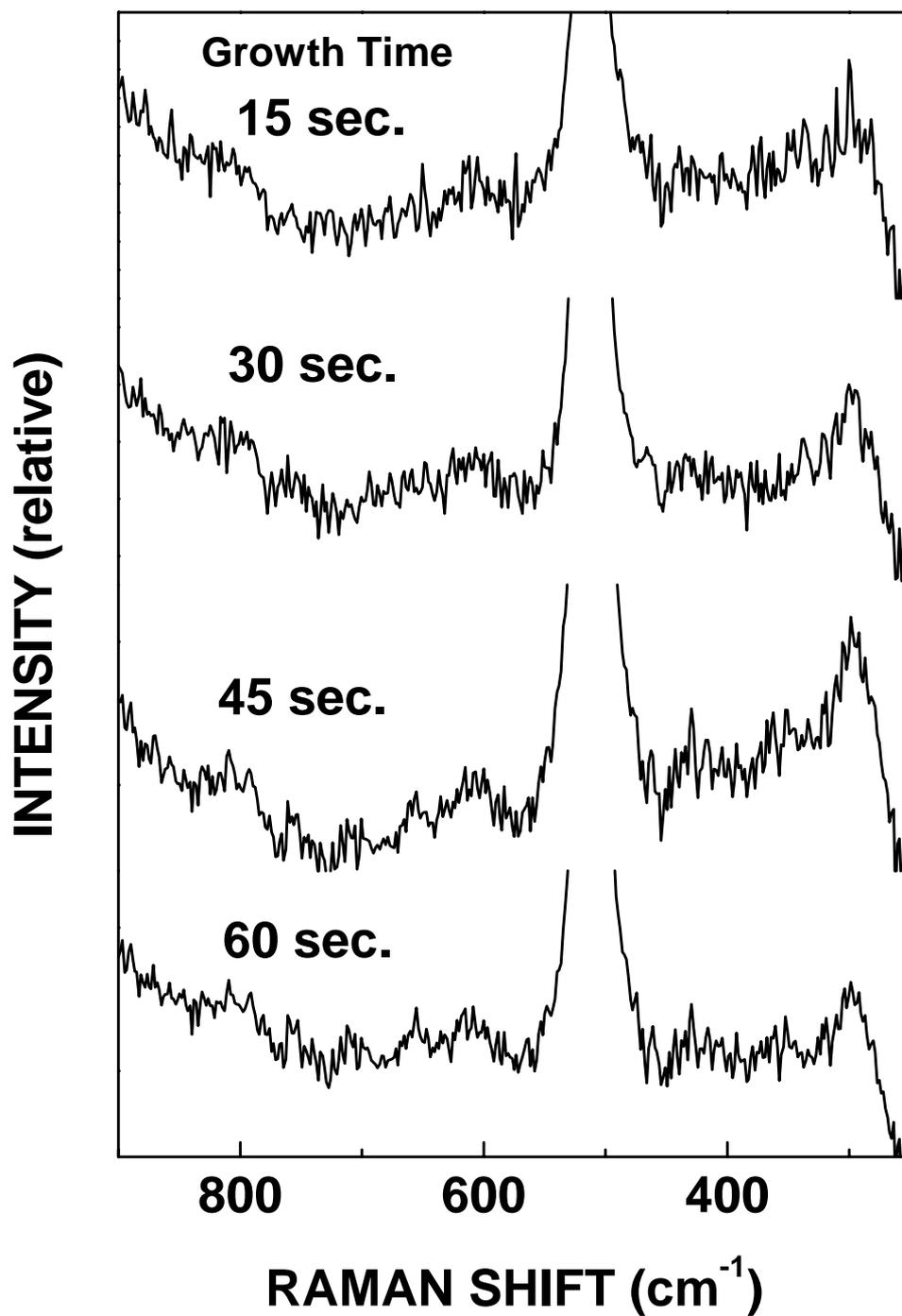


図 3-7 チタン原料のみを供給(Ti/O₂=50/0)した場合の TiO₂ 薄膜のその場観察ラマンスペクトル

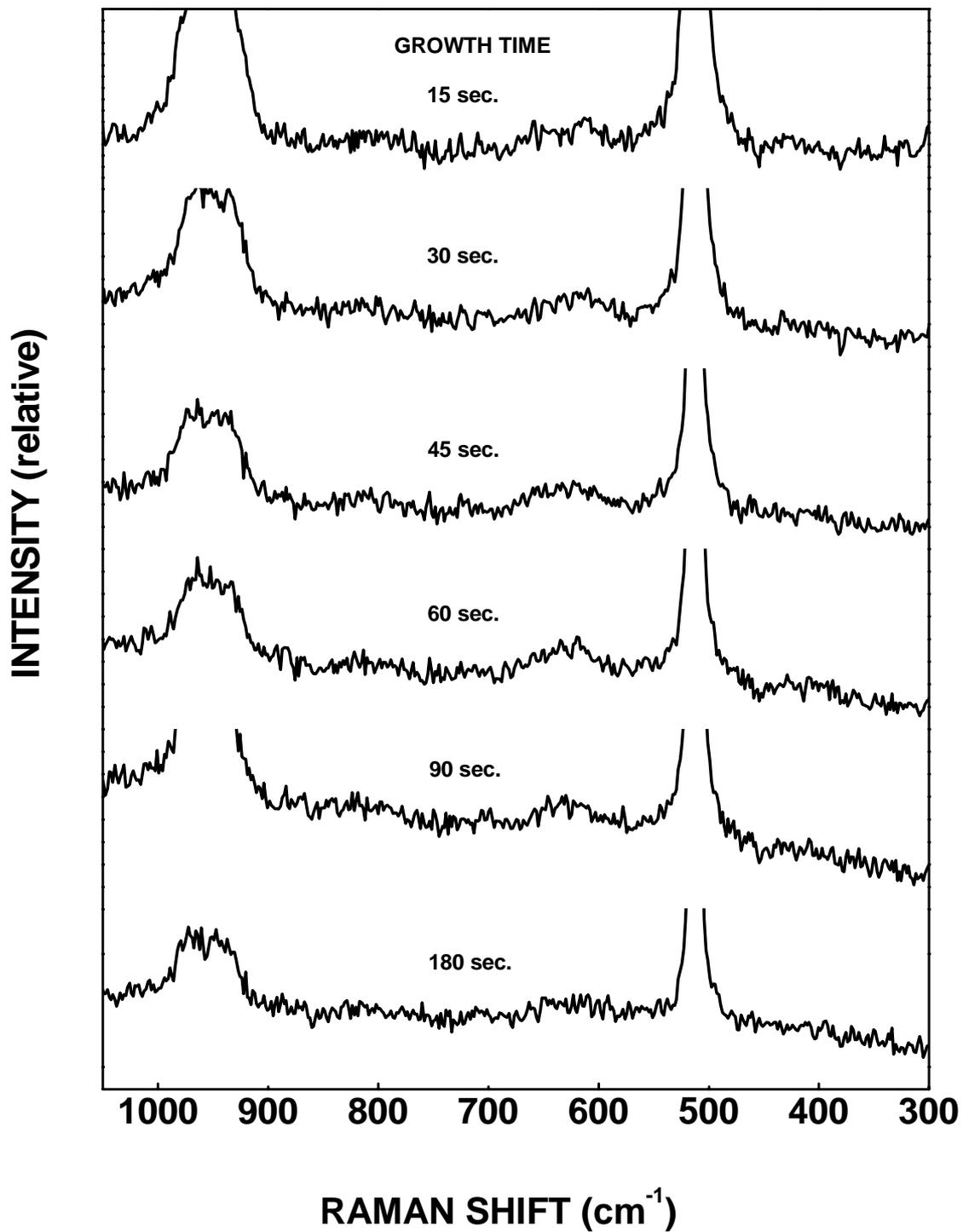


図 3-8 SiO₂/Si(100)構造上に作製した TiO₂ 薄膜の
 その場観察ラマンスペクトル

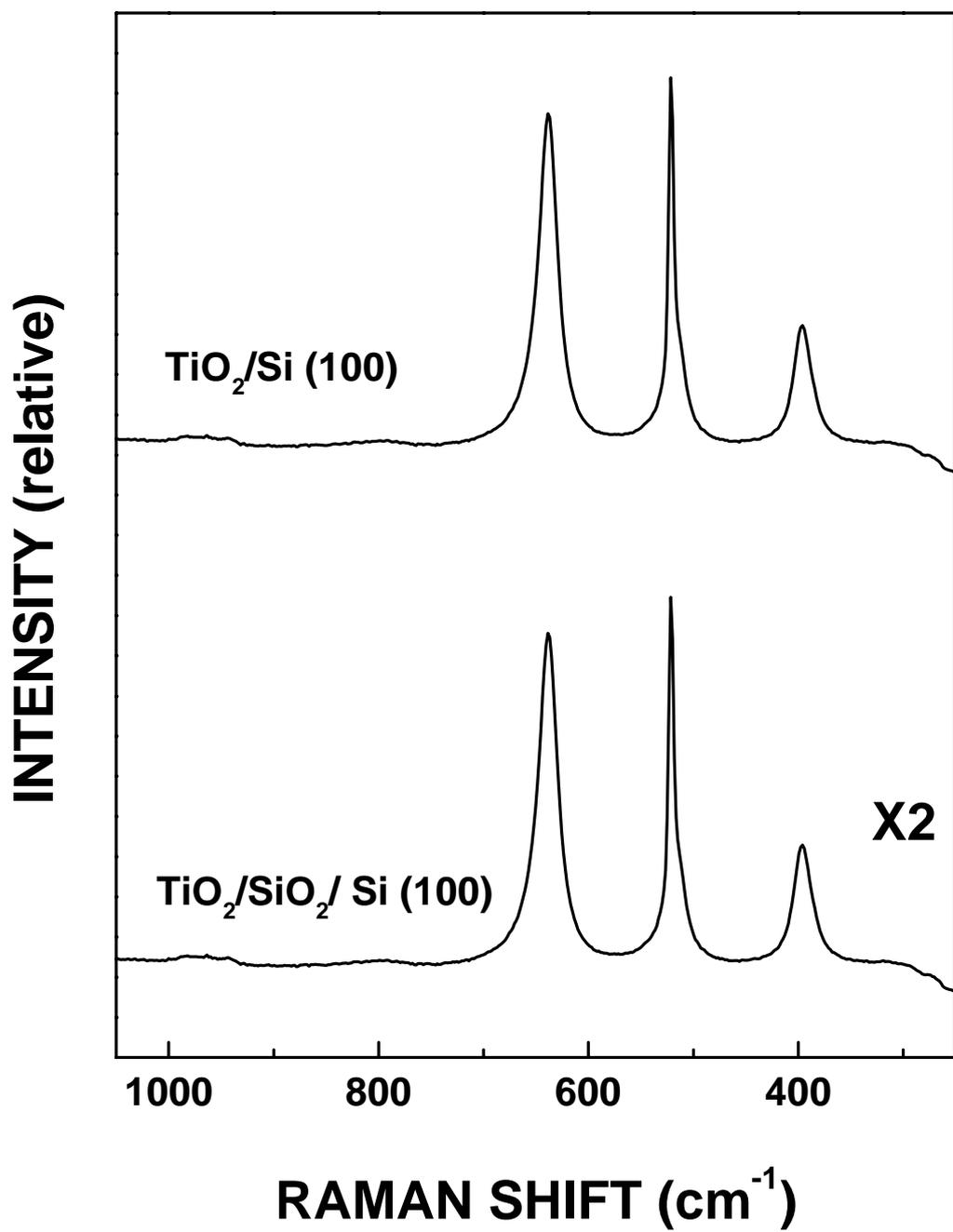


図 3-9 Si(100)基板と SiO₂/Si(100)構造上に作製した TiO₂ 薄膜の顕微ラマンスペクトル

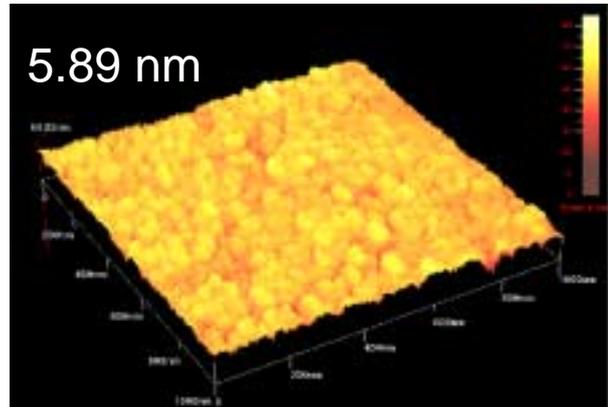
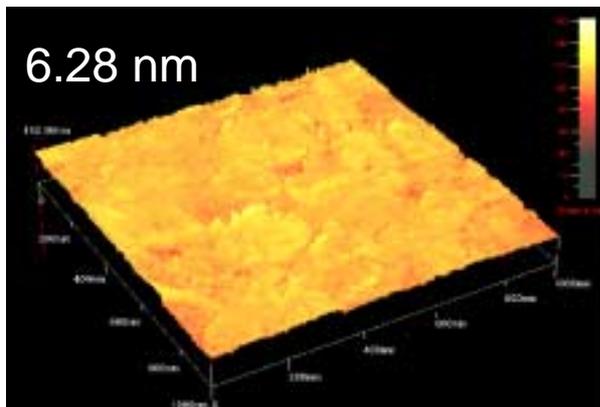
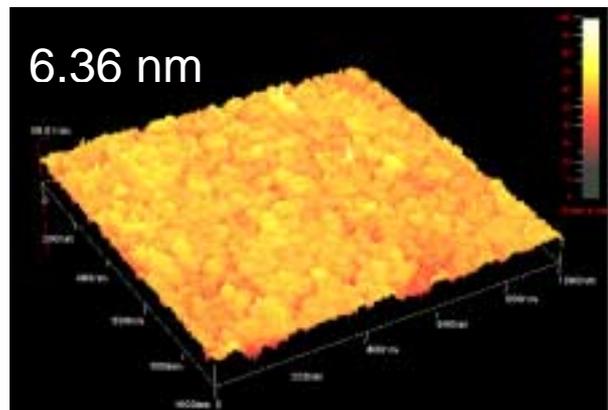
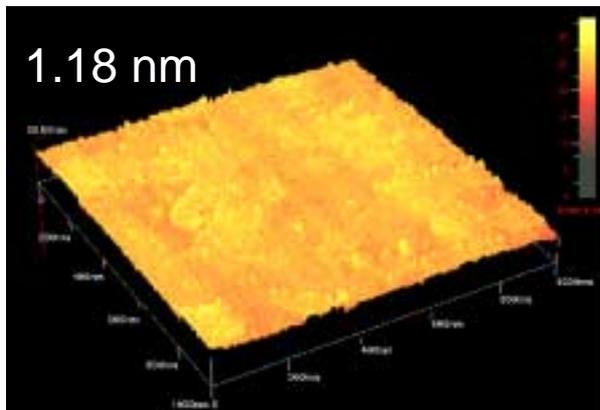
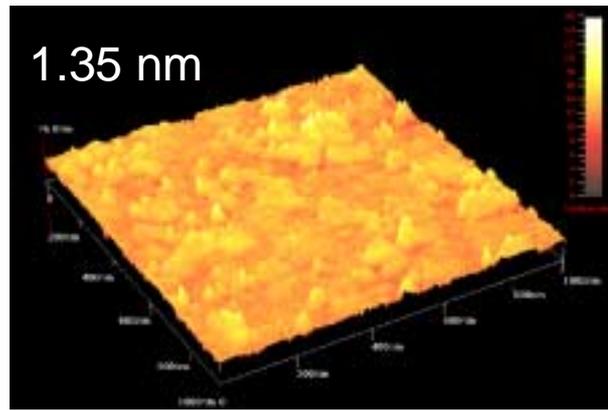
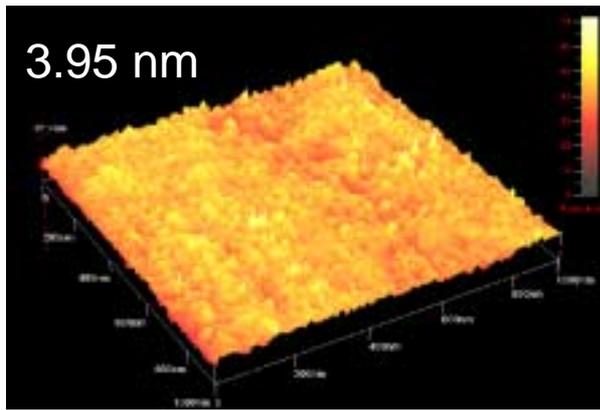


図 3-10 成長初期過程における TiO₂ 薄膜の AFM 像

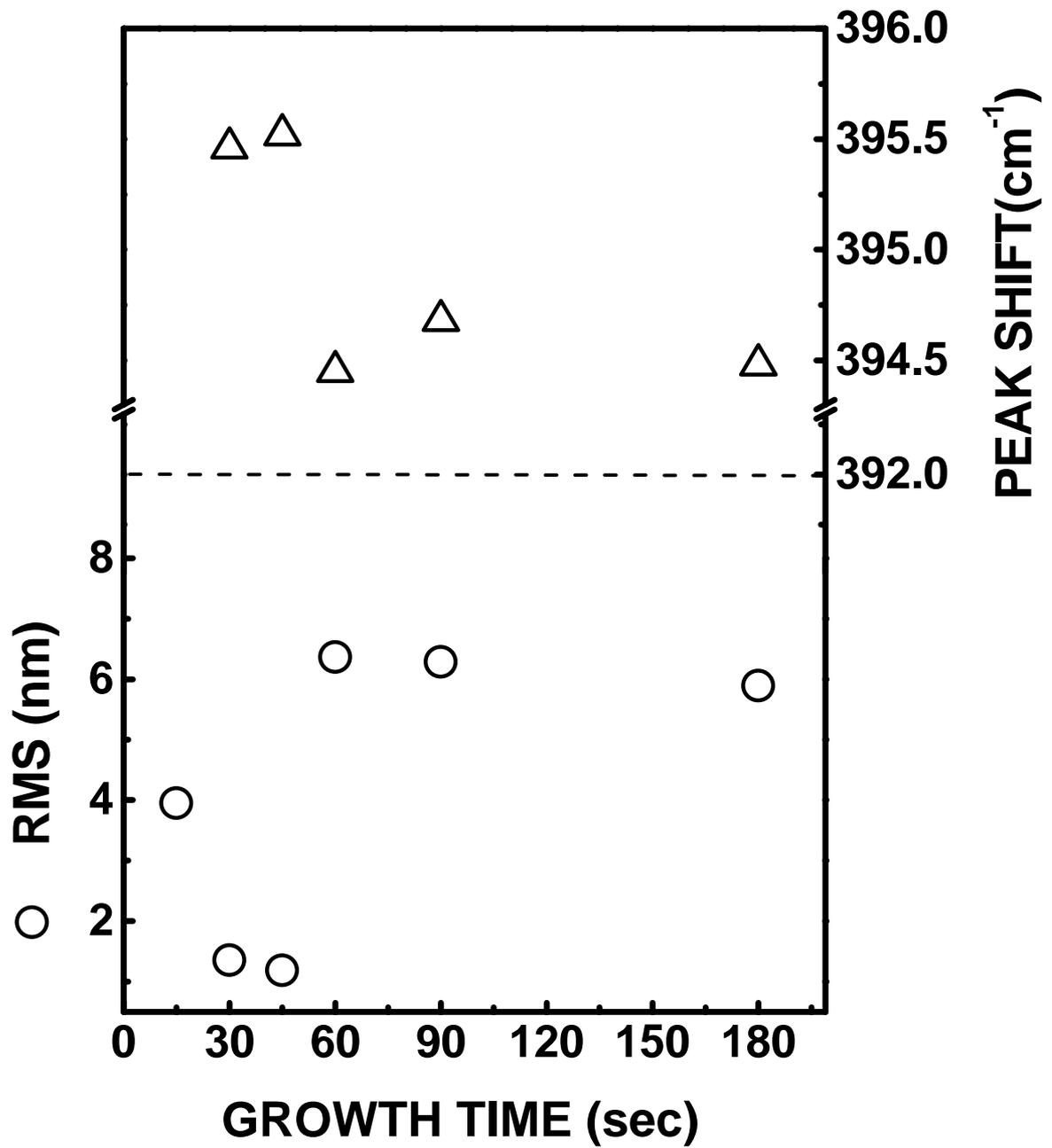


図 3-11 図 3-4 の 400cm^{-1} 付近の TiO_2 薄膜の

その場観察ラマンスペクトルから得られたピーク位置と RMS の関係

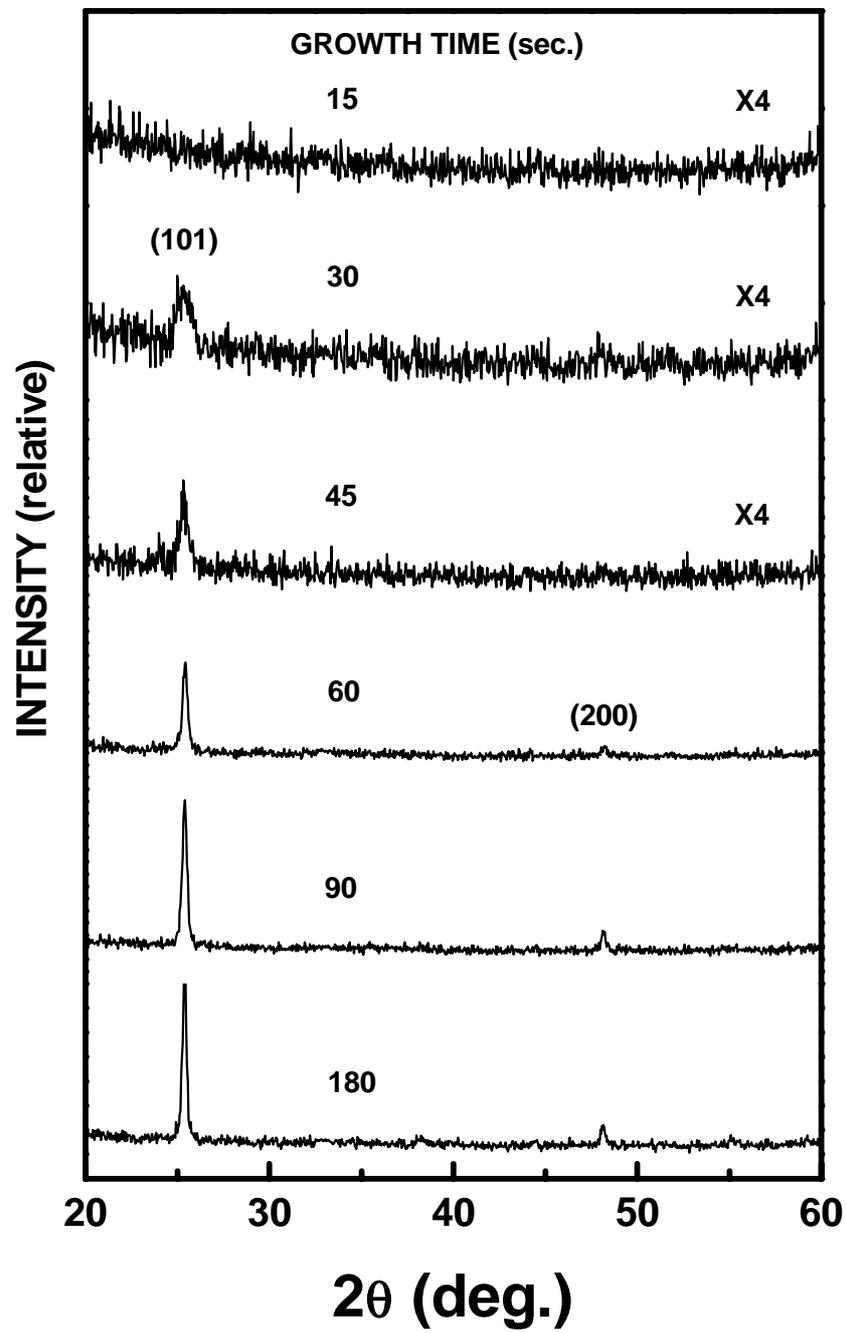


図 3-12 成長初期過程における TiO₂ 薄膜の XRD パターン

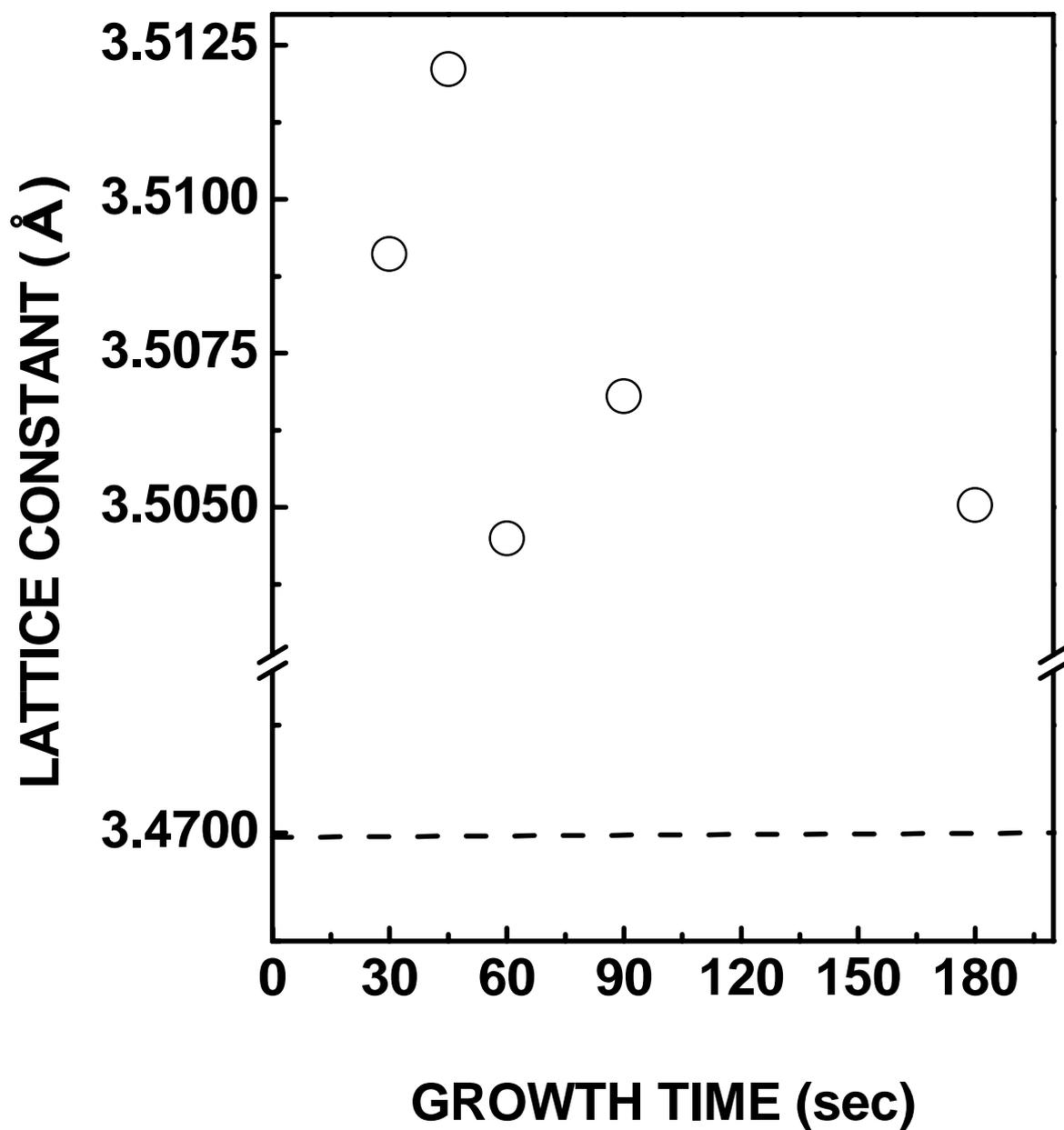


図 3-13 図 3-12 から得られた(101)面のピーク位置から
計算した成長初期過程における(101)面の面間隔

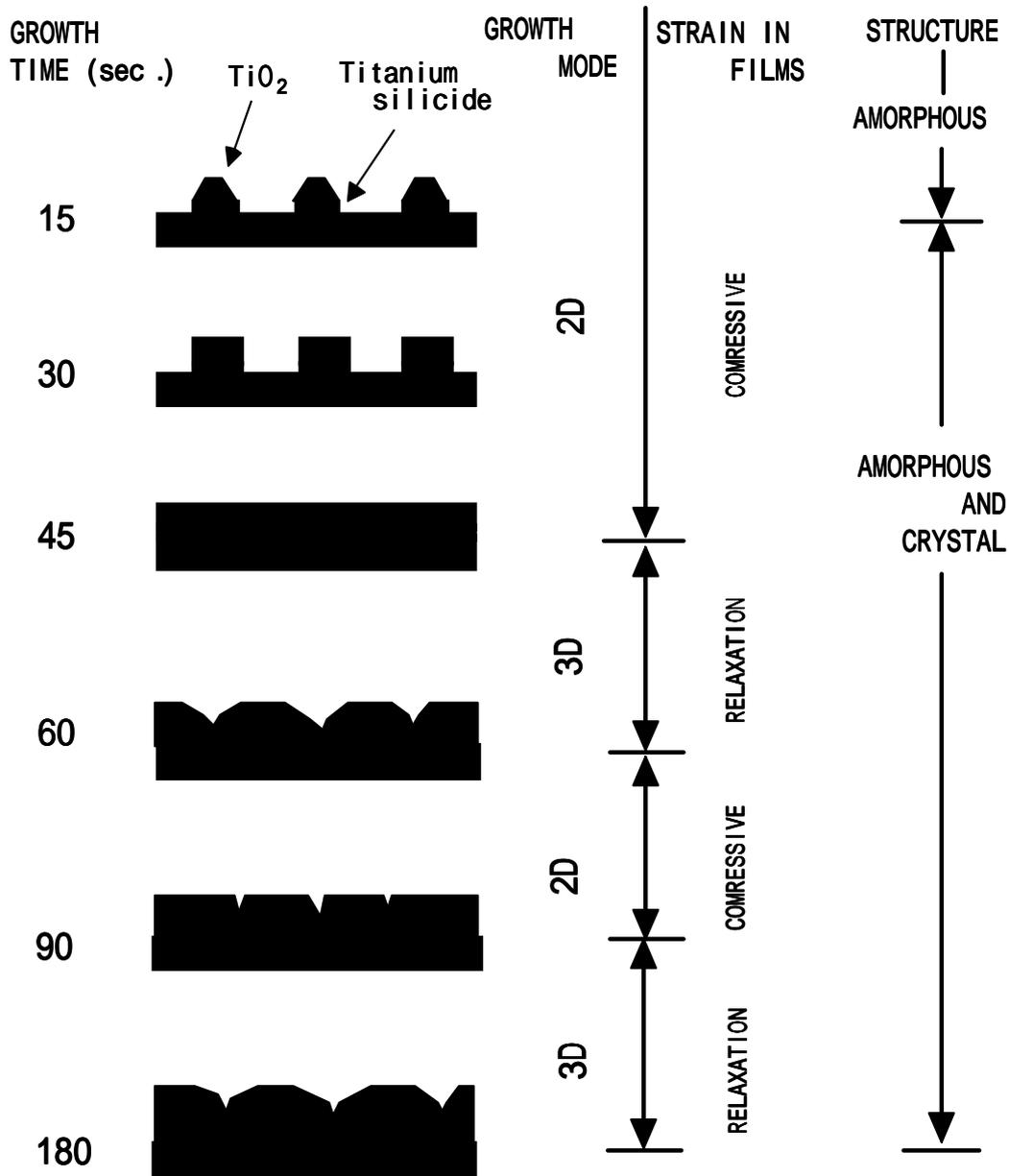


図 3-14 TiO_2 薄膜の成長初期過程におけるモデル図

第4章 電極の形成と評価

4-1 はじめに

酸化チタンは高誘電率ゲート絶縁膜として使用することを目的としたため、Si(100)基板上に作製した。しかし、強誘電体を不揮発性メモリーのキャパシタとして利用するためには、下地層として電極が必要であり、強誘電体は結晶でなければならない。そのため下地層となる電極材料が重要となってくる。強誘電体薄膜の電極に要求される特性としては、

1. 電気抵抗が十分低い。
2. 強誘電体材料との格子不整合率が小さい。
3. 耐熱性が高い
4. 反応性が低い
5. 拡散バリア性が高い。
6. 基板や強誘電体との密着性が良い

などである。本研究では、基板として MgO(100)、Si(100)、Al₂O₃(001)基板を用いた。そこで、これらの基板と上記の条件を満たすものとして、

- ・強誘電体材料との格子定数のミスマッチが小さい
- ・反応性が低く、高温耐性が優れている
- ・自己配向性が強く、(111)に結晶方位が揃いやすい

などの特徴を持つ白金(Pt)を、強誘電体薄膜の下部電極として用いることにした。しかし、Pt を電極として用いた場合、鉛(Pb)、酸素(O₂)などの拡散による強誘電体の特性劣化などが問題となっている。これを解決するために、基板と Pt 電極の間にバリア層として、酸化イリジウム(IrO₂) [39] [40]や酸化物電極として酸化ルテニウム(RuO₂) [41] [42]を用いることもある。また、Si(100)基板を用いた場合、基板と電極の密着性の問題や、基板と電極との反応生成物の形成などの問題もある。[43]これについては、Si(100)基板上にアモルファスの SiO₂ を反応生成物の形成を防ぐバリア層として、さらに、SiO₂ と Pt 電極との密着性を高めるため、Ti を挟んだ Pt/Ti/SiO₂/Si(100)構造[44]が取られている。本研究でも、Pt/Ti/SiO₂/Si(100)構造を作製した。

4-2 MgO(100)基板上への形成と評価

電極の作製には、RF スパッタ法を用い、ターゲットは白金(Pt)とした。表 4-1 に MgO(100)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行い、

次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した。MgO(100)基板は潮解性があるため、メタノール洗浄後、超純水で洗浄を行っていない。最後に基板乾燥のために窒素ガスでブローを行った。表 4-2 に、Pt 電極の成長条件を示す。成膜装置には RF スパッタリング装置を用いた。スパッタガスにはアルゴン(Ar)のみを使用し、設定温度を 600 とした。図 4-1 に MgO(100)基板上に成膜した Pt の XRD パターンを示す。MgO(100)基板上の Pt は、Pt(111)面のみ配向した膜が得られた。図 4-2 に Pt 膜厚の

成長時間依存性を示す。これより、成膜時間が短い場合には傾きが急で、成膜速度が大きい。成膜時間が長くなると傾きがなだらかになり、成膜速度が小さくなるのが分かった。これは、薄膜が形成されていく際に、先に堆積した薄膜がスパッタ粒子により逆スパッタで叩き出され、膜厚が減少したためと考えられる。図 4-3 に MgO(100)基板上の Pt 電極の膜厚別による表面モホロジーを示す。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 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 からわかるように、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。

MgO(100)基板上への Pt(111)は、Pt の自己配向性のため、比較的容易に得られた。しかし、電極の上に成膜する強誘電体薄膜との格子整合を考えると、Pt(111)面ではなく Pt(100)面が格子不整合率が小さい。このことから、MgO(100)基板上への Pt(100)面配向についても実験を行った。

表 4-3 に MgO(100)基板上への Pt(100)面配向の成長条件を示す。前に述べたように、Pt は(111)面に自己配向する。このことから、Pt(100)面配向させるために、設定温度を 750 とし、基板のエネルギーを大きくした。また、成長速度を小さくするため、成長圧力を上げ、RF Power を低くした。図 4-4 に成長圧力が異なる場合の XRD パターンを示す。この図が

表 4-1 基板洗浄方法

アセトンで 3 分間、超音波洗浄する。
メタノールで 3 分間、超音波洗浄する
窒素ガスで、ブローする。

表 4-2 Pt(111)の成膜条件

設定温度	600
成長圧力	0.4 Pa
RF Power	100 W
ターゲット	Pt
スパッタガス	Ar

表 4-3 Pt(100)の成膜条件

設定温度	750
成長圧力	1 ~ 3 Pa
RF Power	5 ~ 25 W
ターゲット	Pt
スパッタガス	Ar

ら、Pt は(100)と(111)面の両方に配向していることがわかる。しかし、それぞれの配向面のピーク強度比には、規則性がなく、(100)面だけの Pt 薄膜は得られなかった。図 4-5 に RFPower が異なる場合の XRD パターンを示す。この図からも、Pt は(100)面と(111)面の両方に配向していることがわかる。しかし、それぞれの配向面のピーク強度比には、規則性がなく(100)面だけの Pt 薄膜は得られなかった。また、同一の実験条件で成膜を行っても、(100)面と(111)面のピーク強度比は異なっていた。これらの結果から、Pt(100)面配向は成膜条件だけに依存するのではないことがわかった。

そこで、MgO(100)基板の洗浄方法に問題があるのではないかと考え、洗浄方法を変えることとした。表 4-4 に MgO(100)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行い、次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した。次に、表面研磨などで残った汚れを十分に落とすため、中性洗剤でこすり洗いを行った。そして、洗剤を超純水で十分に洗い流した後、110

表 4-4 基板洗浄方法

-
-
- アセトンで 3 分間、超音波洗浄する。
 - メタノールで 3 分間、超音波洗浄する。
 - 中性洗剤で 10 分間こすり洗いをする。
 - 洗剤を超純水で十分洗い流す。
 - 超純水で 10 分間超音波洗浄する。
 - 窒素ガスで、ブローする。
 - 110 のオープンで 30 分間乾燥させる。
-
-

のオープンで 30 分間乾燥させた。これは前に述べたように MgO は潮解性があるためである。この基板洗浄方法で、成膜を行った。図 4-6 に表 4-4 で示した方法で基板洗浄した場合の Pt 薄膜の XRD パターンを示す。この図から、Pt(100)面配向のみの Pt がえられたことがわかった。また、このときの成長条件は、成長速度を小さくするため、成長圧力を 1Pa、RF Power を 5 W とした。また設定温度を 750 とし、スパッタガスはアルゴン(Ar)のみとした。表面を AFM で観察したところ、RMS は 10.73nm と表面の凹凸は大きい、グレインは確認されなかった。

4-3 Al₂O₃(001)基板上への作製

図 4-7 に Al₂O₃(001)基板上の Pt の XRD パターンを示す。基板洗浄及び Pt の成長条件は表 4-1、表 4-2 に示した方法で行った。この図から Pt 薄膜は(111)面に配向していることがわかった。また、Pt の表面には金属色の光沢があり、変色、剥離、ざらつきなどはなかった。Pt 薄膜の膜厚は、成長時間 5 秒、30 秒のとき、それぞれ 156nm、470nm であった。

4-4 Si(100)基板上への作製

まず、はじめに Ti/SiO₂/Si(100)構造に至った理由を説明する。Si(100)基板上に直接、Pt を表 4-2 の成長条件で成膜した場合、Pt の表面には金属色の光沢はなく、変色、剥離、ざらつきなどが生じた。これは、設定温度が高かったため、Si と Pt の反応生成物が生じたためであると考えられる。設定温度を低くすることも考えたが、電極上に成膜する強誘電体薄膜も設定温度が高いため、Si と Pt の反応生成物を抑える方法を選んだ。そこで、Si と Pt の反応生成物を抑えるため、Si(100)基板上にバリア層として、SiO₂ を 93nm 成膜した SiO₂/Si(100)構造の基板を使用した。SiO₂/Si(100)構造の基板に Pt を成膜した場合、Si と Pt の反応生成物は形成されていなかった。表面状態も金属色の光沢があった。しかし、膜厚が厚い場合やチャンバー内を大気圧に戻したときなどに、Pt 電極の剥離が確認された。このことから Pt と SiO₂ の密着性を高めるために、Ti を挟んだ Ti/SiO₂/Si(100)構造の基板を使用することとした。Ti の成膜条件を表 4-5 に示す。常温で Ti を成膜した場合、Ti の表面がムラになっていたため、設定温度を Pt の成膜と同じ 600 とした。設定温度を 600 として成膜した場合は、金属色の光沢のある表面が得られた。

表 4-5 Ti の成膜条件

設定温度	600
成長圧力	1 Pa
RF Power	50 W
ターゲット	Ti
スパッタガス	Ar

図 4-8 に、Ti/SiO₂/Si(100)構造の基板上に成膜した Pt 薄膜の XRD パターンを示す。成長条件は表 4-2 に示した条件である。Pt 薄膜は(111)面配向していることがわかった。また、Si と Pt の反応生成物などのピークは現れていない。

次に Ti の膜厚が Pt に及ぼす影響について調べた。図 4-9 に Ti の成長時間と Pt 表面の RMS との関係を示す。Pt はいずれの場合も 60 秒間成膜している。Ti 薄膜がない場合、最も表面が平坦であるが、剥離の可能性がある。成長時間 60 秒までは、成長時間の増加とともに RMS が減少し、成長時間 60 秒で 18.56nm と最も小さくなっている。しかし、60 秒以降は再び増加している。このことから Ti の成膜時間は 60 秒が適当であると思われる。このときの Ti 薄膜の膜厚は 65nm であった。

4-5 まとめ

MgO(100)基板上への Pt 薄膜の作製において、成長条件と基板洗浄方法を変えることによって、Pt(111)と Pt(100)面にのみ配向した薄膜が得られた。Pt(111)面配向の場合、Pt の膜厚の増加とともに、グレインの存在が確認された。また Pt(100)面配向の場合、グレインはなく、また Pt 上に成膜する強誘電体薄膜との格子不整合率が小さく、結晶

性の良い強誘電体薄膜が期待できる。

$\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上に Pt 薄膜を成膜した場合、Pt(111)面配向の薄膜が得られた。Pt の表面には金属色の光沢があり、変色、剥離、ざらつきなどはなかった。

Si(100)基板上に直接 Pt 薄膜を成膜した場合、Si と Pt の反応生成物が確認されたため、Si と Pt の反応生成物の形成を抑えるために、 SiO_2 を挟んだ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造上に Pt を成膜した結果、Si と Pt の反応生成物は形成されなかったが、剥離する可能性が高いことが新たな問題となった。そこで、 SiO_2 と Pt の密着性を高めるため、Ti を挟んだ $\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造上に Pt 薄膜を成膜した。 $\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造上に Pt を成膜することによって、Si と Pt の反応生成物の形成、剥離などの問題を解決することができた。また、Ti の膜厚が 65nm の場合において、Pt の表面が最も平坦であることがわかった。

膜中の任意の時間に反応炉内にプローブを挿入して行い、その場観察成長”しないときは、原料ガスの付着を防ぐためシャッターを閉め、点線の位置にプローブを格納している。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。[19]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。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って、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 μm 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。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、 1cm^{-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。

2-1-2 スパッタ装置

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の上に堆積する現象である。図 2-6 にスパッタ現象[20]の概念図を示す。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などが挙げられる。

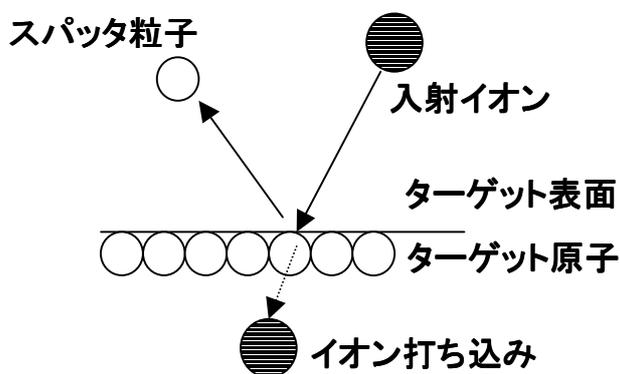


図 2-6 スパッタ現象の概念図

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の上に堆積して、ターゲット材料からなる薄膜を形成する。図 2-7 にスパッタリング原理を模式的に示す。DC スパッタ装置の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が、直

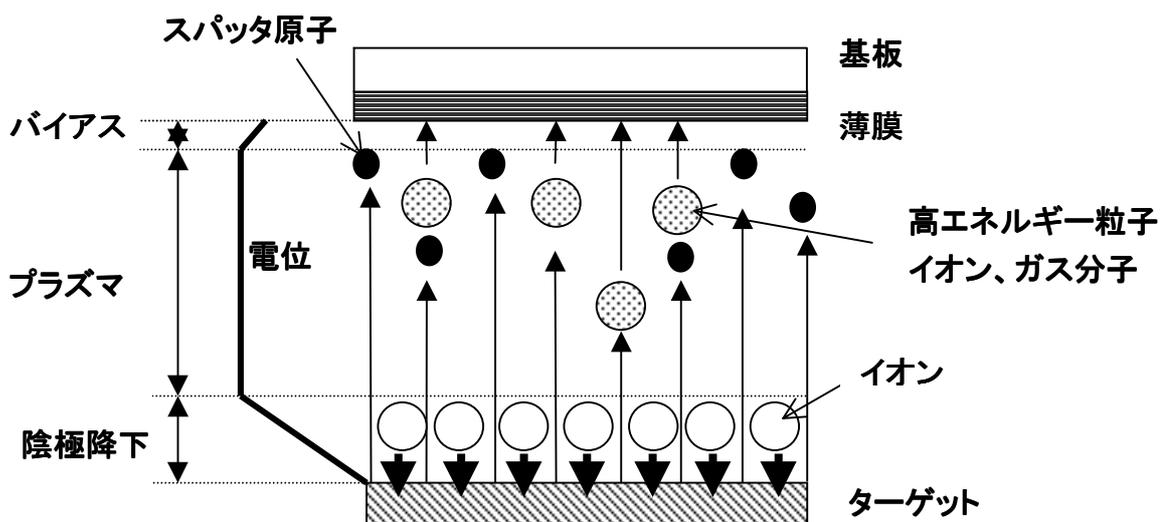


図 2-7 スパッタリング原理

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。

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 2-8 に本研究で用いたスパッタ装置の概略図を示す。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、その間に絶縁体を挟んだカソード・シールドで覆われている。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。電極サイズは 2 インチである。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い、反射波を最小に抑えることが重要である。

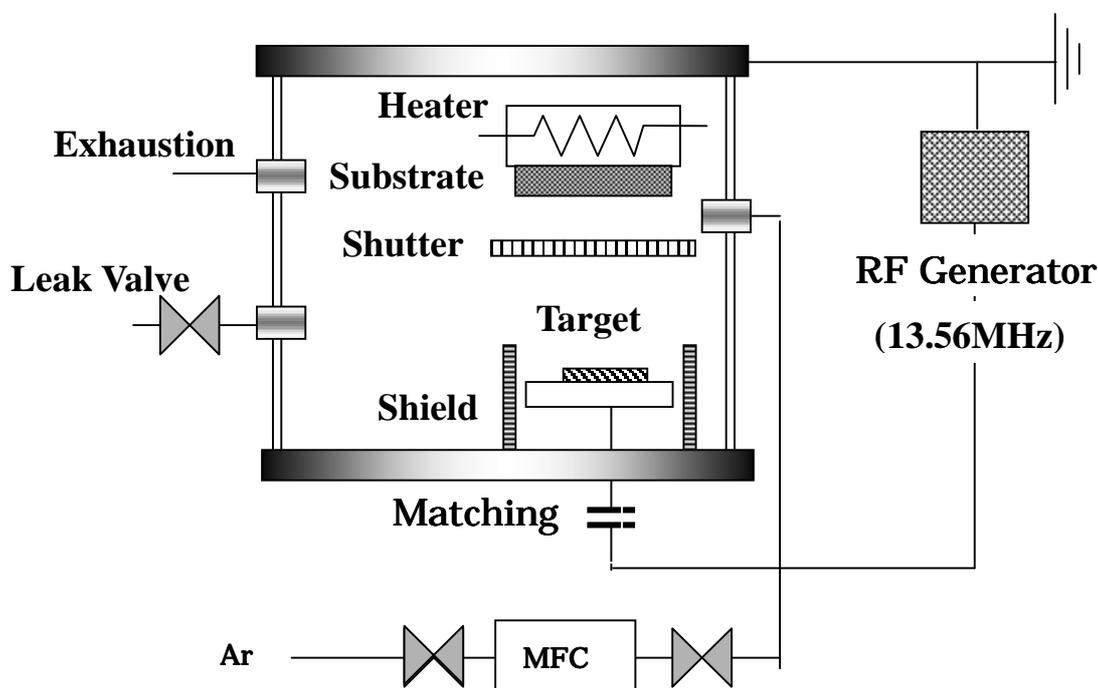


図 2-8 スパッタ装置図の模式図

2-3-1 顕微ラマン分光法

図 2-9 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。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 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

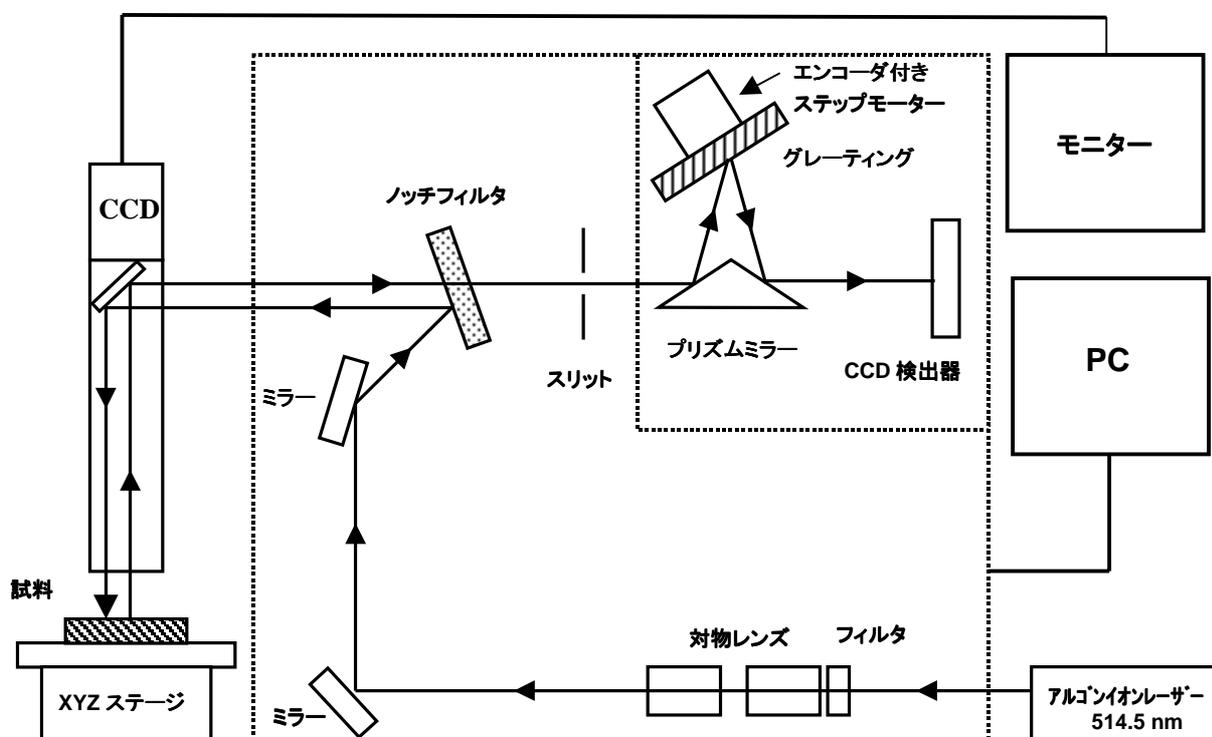


図 2-9 顕微ラマン分光装置の模式図

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 2400 本/mm と 1800 本/mm の 2 種類がある。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波長領域が小さく(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。

2-3-2 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[21]である。

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2-10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

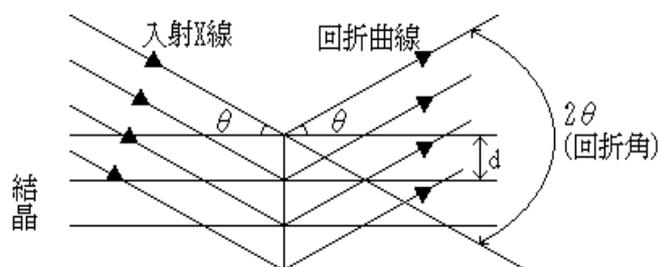


図 2-10 結晶における波の回折

反射角 θ 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

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad (2-3-1)$$

で表され、ブラッグの回折条件式という。

図2-11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

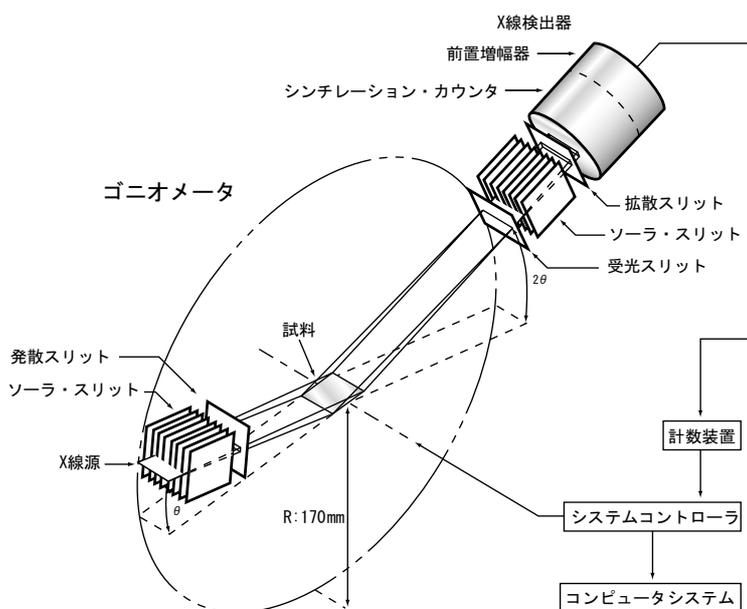


図 2-11 X線回折装置の模式図

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。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(2-3-1)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・エネルギー分散型 X 線分析法

走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscopy)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 2-12 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。[22]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方法をエネルギー分散型 X 線分析法(EDX:Electron Dispersive X-ray analyzer)という。EDX 法では、このように電子線を試料に照射するため、SEM と複合していることが多く、EDX 法単体で用いられることはほとんどない。本研究では SEM で試料の表面を観察し、EDX で組成比を測定した。

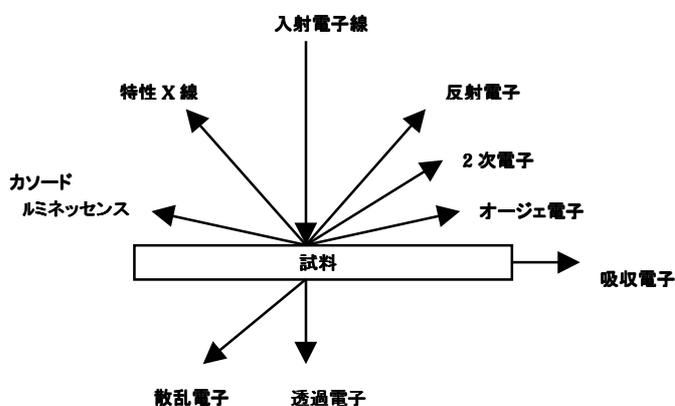


図 2-12 入射電子線と物質の相互作用

加速された電子線を試料の表面に照射すると、図 2-12 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 2-13 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

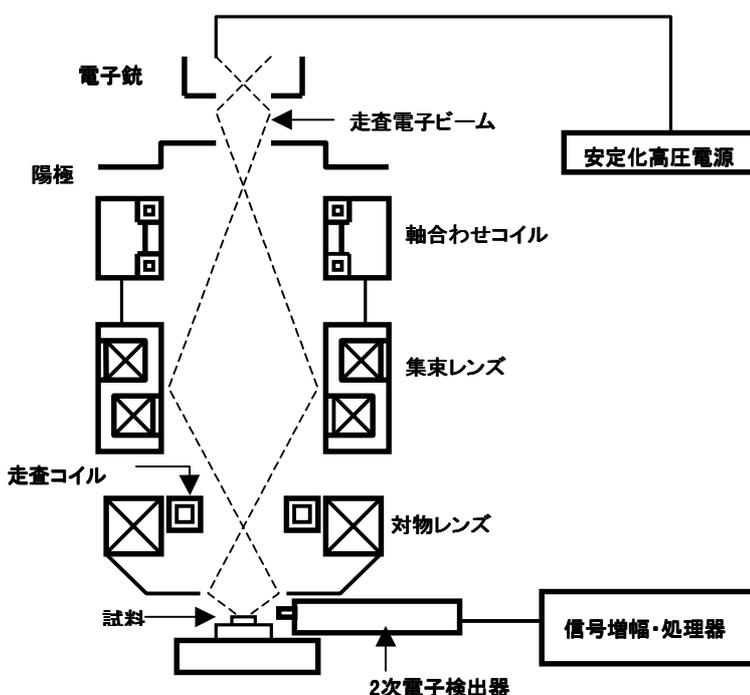


図 2-13 走査型電子顕微鏡の模式図

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。

EDX法は上でも述べたように、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。この特性X線を半導体検出器で検出し、X線のエネルギーに比例した波高のパルスに変換する。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。EDXの利点は、電子線マイクロプローブX線分析計(EPMA:Electron Probe X-ray Microanalyzer)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。またEPMAと比べると精度が劣る反面、標準試料に頼らず分析が可能である。

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。同様の理由で測定後、分析元素の変更が可能である。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。などの点で優れている。

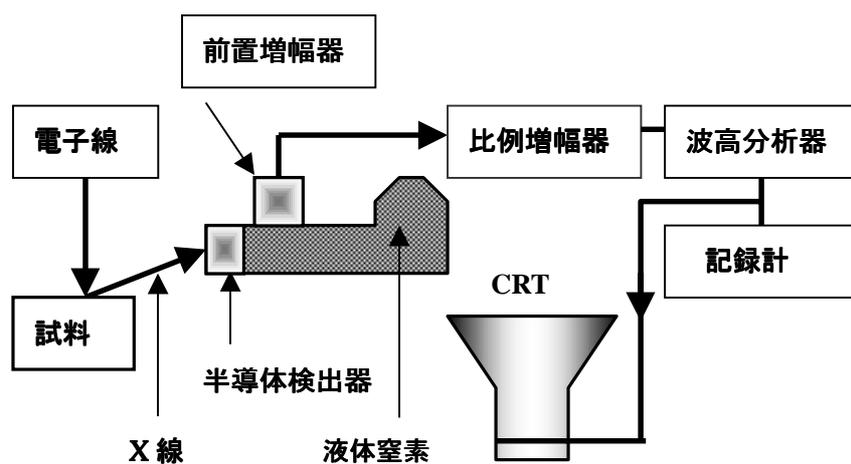


図 2-14 エネルギー分散型 X 線分析装置の模式図

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。[23]

AFM は図 2-15 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 μm である。図 2-16 に示したように、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

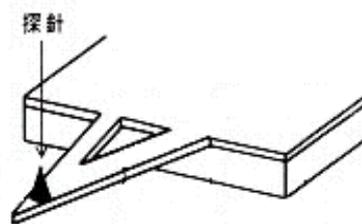


図 2-15 カンチレバーの模式図

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。

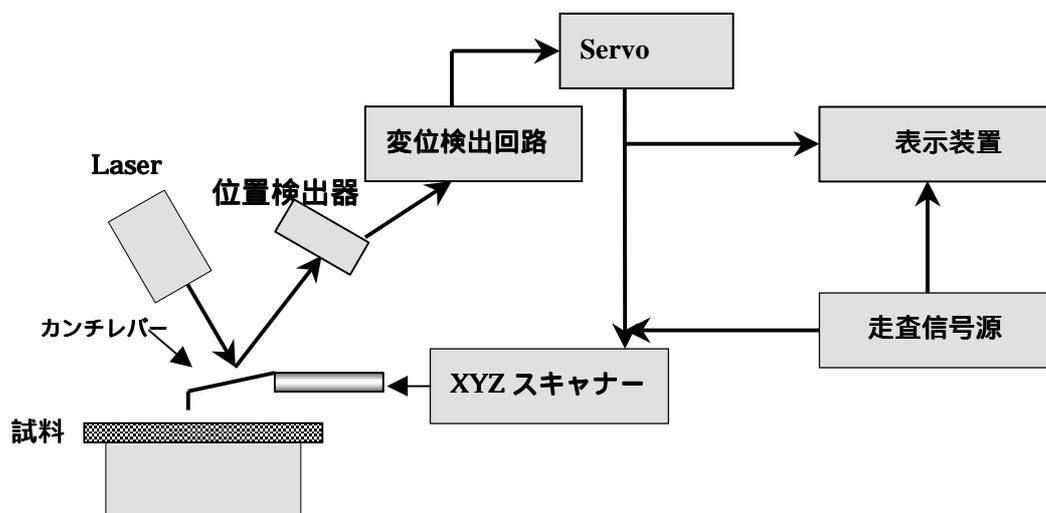


図 2-16 原子間力顕微鏡の模式図

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 2-17 に示す。[24] [25] [26] [27]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

$$C_x = C_0 \quad (2-4-1)$$

であり、この回路に交流電圧を印可すると、(2-4-1) 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

$$V = Q / C_0 \quad (2-4-2)$$

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可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

$$R = 1 / C_0 \quad (2-4-3)$$

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 T は交流の周期である。

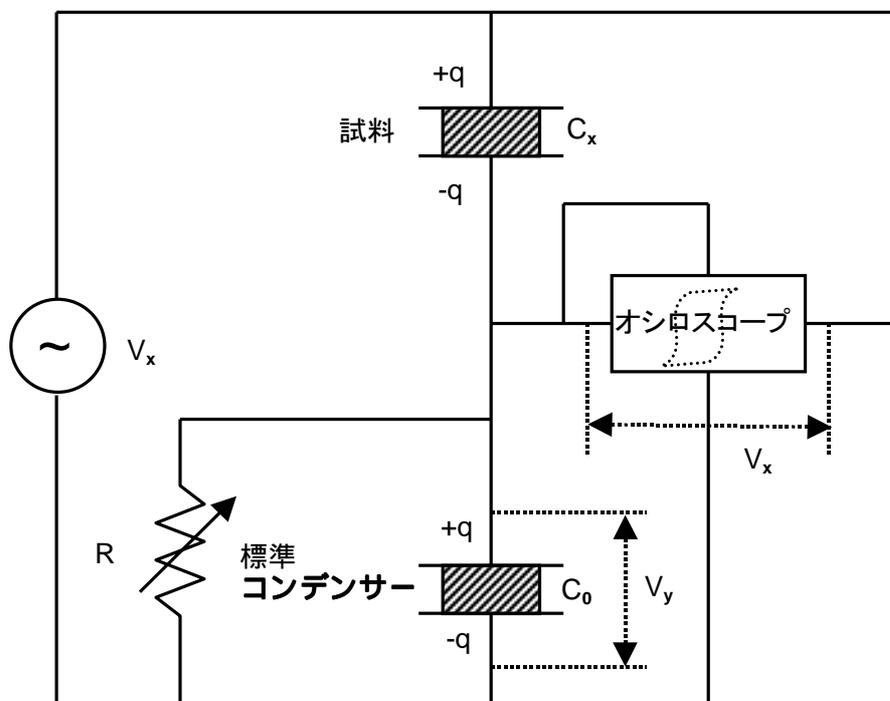


図 2-17 ソーヤータワー回路図

2-5 まとめ

本章では、本研究で用いた成膜装置及び評価装置の基本的な原理と実際の装置の概略図を交えた装置構成について述べた。特に本研究で用いた“その場観察成長”装置は、世界に先駆けて開発・作製した装置である。本装置を用いることにより今まで不明であった、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、結晶成長中の成長層の様子や成長初期過程、結晶系決定機構を明らかにすることが可能であり、実験結果及び考察については、次章以降で述べる。