## 卒業研究報告書

題目

# PbTiO<sub>3</sub>薄膜の成長初期過程に 関する研究

指導教員

河東田隆 教授

報告者

白方 健

平成 14 年 2 月 11 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

## 目次

### 第1章 序章

1-1	はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
1-2	研究目的 ••••••	2
1-3	本論文の構成 •••••	3

## 第2章 評価装置の説明

2-1 はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
2-2 結晶構造、表面構造の評価装置の説明 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
2-2-1 顕微ラマン分光法	
2-2-2 X線回析装置	
2-2-3 AFM (原子間力顕微鏡)	
2-3 本章のまとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	9

## 第3章 PbTiO<sub>3</sub>薄膜の作製

3-1 PbTiO <sub>3</sub> (チタン酸鉛)について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	10
3-1-1 ペロブスカイト構造	
3-1-2 4 /3 破局(スレーターの理論)	
3-2 チタン酸鉛の作製 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	12
3-2-1 チタン酸鉛の基本的性質	
3-2-2 基板材料と原料について	
3-2-3 成長条件について	
3-2-4 基板(MgO)の洗浄	
3-2-5 MgO(100)上への PTO の作製	
3-3 成膜装置について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	15
3-4 まとめ ・・・・・	19

## 第4章 PbTiO3の成長初期における評価

4-1	はじめに ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	20
4-2	成長初期の観察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	20
4-3	まとめ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	22

### 第5章 本論文の結論

5-1 Z	<b>\$</b> 論文での結論	•••••	31
-------	------------------	-------	----

参考文献	•••••	33
------	-------	----

第1章

### 序章

#### 1-1 はじめに

強誘電体とは低温において外部から電界が印加されない時でも電気分極(自発分極) が存在し、さらに外部から印加する電界により自発分極を反転する事が可能な材料であ る。また、強誘電特性はある臨界温度において不連続的に失われ(キュリー温度、強誘 電相転移) キュリー点近傍で誘電率は鋭い極大値を持つなどの特徴がある。

それらの特徴をいかして半導体素子の中に強誘電体材料を取り込み、その特性をメモリ 動作に応用しようという試みは1970年代から検討されてきた。

1990年代に入り、低電力で高速かつ不揮発性を持つ素子への要望が高まりつつある。 それは、パーソナルコンピュータの小型化・低電力化が進むとともに、モバイル端子への需要が拡大しつつあるためである。

強誘電体メモリ FRAM とは大容量・高速・低電力というメリットを持ったうえに不 揮発性を兼ね備えたメモリである。DRAM のキャパシタ部分を強誘電体薄膜で置き換 え、記憶機能を持たせたものである。

FRAM の特徴について挙げてやると、書き込み電圧が低く、高速書き込みが可能で書き 換え可能回数も多く、ビット書き換え可能、低消費電力といった理想のメモリである。 次に FRAM の材料である強誘電体に要求される項目は、反転電荷量が大きい事、比誘 電率が小さい(S/N 比を大きくとるため)事や、分極疲労に対して強い事、分極反転速 度が速い事、リーク電流が10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup>以下でありデータ保持特性が10年以上である事な どが挙げられる。

Si を素材とした MOS メモリの分野では、高速でデータの書き換えが必要な用途には RAM (random access memory)が使用され、データの保持が重要な用途には ROM (read only memory)が用いられている。SRAM や DRAM は記憶を蓄積している素子の一部が Si 基板との接合であり、データとして蓄積されている電荷が接合リークとして流出する 為、これを補う機構が必要となっている。SRAM の場合は DC 電源からの供給であり、 DRAM は間欠的なリフレッシュ動作にて流出データの回復を行っている。したがって、

データの書き換えには制限はないが、電源を切るとデータが消えるといった欠点がある。 これに対して ROM は、ウエハープロセスでデータを書き込むマスク ROM では一度の 書き込みだけであり、その反面データ保持に制限はない。

これらの欠点を補うべく開発されているのが FRAM である。

FRAM(不揮発性メモリ)はユーザでデータの書き込みが可能で、かつデータ保持に電源が 不要なメモリの事を言う。

さらに FRAM はデータの書き換え回数制限や書き換え方式によってさまざまな種類のものが考案されている。

FRAM は ROM の中身を書き換えたい、電源を切っても RAM の内容を保持したいといった ニーズに応えられる事が可能である。

#### 1-2 研究の目的

強誘電体薄膜は最終的にはデバイスとして実用可能な単結晶の薄膜、また多結晶であ りながら良好な強誘電特性が得られる薄膜が要求されている。

これは Si や GaAs 等の化合物半導体と異なり、酸化物は異方的な結晶構造を持つものが 多く、これらは電気伝導性・誘電性・圧電性・非線形光学特性などの高機能性にも異方 性が期待できるからである。<sup>1)</sup> これらの酸化物の大型単結晶が作製できれば、機能の 異方性を利用した新機能デバイス作製が可能となる事が期待できるからである。それら のニーズに応えるべく強誘電体材料の研究がさかんに進められている。しかしその様な 薄膜を作製する事は非常に困難である。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み、デバイスに応用するのは多くの課題があるからである。 しかし近年では、強誘電体材料の PbZrTiO<sub>3</sub>(:PZT)の研究がさかんに進められている。 PTO と比較してやると成膜特性が安定していて大きな残留分極が得られるなどの利点 からデバイスとしての実用化が進められている。しかし4元素である PZT を研究し制 御する前に、3元素である PbTiO<sub>3</sub>(:PTO)の膜の構造や特性を知る事が必要不可欠で ある。そこで本研究は、MgO 基板上への PTO の作製と成長初期段階における薄膜の成

長機構を解明することを目的としたものである。

 $\mathbf{5}$ 

### 1-3 本論文の構成

本論文は以下に述べる5章によって構成される。

第1章の序論においては、本研究の背景と目的、内容について述べた。

第2章では、本研究で評価に用いた評価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作製するにあたり必要な条件や成膜装置の説明などを説明し、MgO基板上に成膜した事について報告する。

第4章では、成膜した成長初期の膜の観察を行いその結果に基いて成長機構を考察した。

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

## 評価装置の説明

#### 2-1 はじめに

本章では作製した膜の評価に使用した顕微ラマン分光装置、XRD、AFM(原子間力 顕微鏡)の評価方法の概要について説明する。また評価装置の概略図を示し、装置の説 明についても述べる。

#### 2-2 結晶構造、表面構造の評価・装置の説明

#### 2-2-1 顕微ラマン分光法

研究において使用した顕微ラマン分光装置について説明しようと思う。顕微ラマン分 光装置は、光学顕微鏡で拡大観察される物体の、特定の局所にレーザ光を集光する。ま たその部分がどのようなラマンスペクトルを示すのかを知り、局所の情報を得ることが できる装置である。図 2.1 に本研究で使用した顕微ラマン分光装置の模式図を示す。顕 微ラマン分光装置は、光学顕微鏡と光源と分光器との3部分からなる。光源には、アル ゴンイオンレーザ(514.5 nm)を使用した。分光器に導入されたレーザは、はじめにレー ザバンドパスフィルタによって、514.5 nm 以外の成分が除去される。2 つの対物レンズ とミラーによって、ビームを平行にし、ノッチフィルタに到達させる。ノッチフィルタ に到達したビームは反射して、顕微鏡の光学系に導入される。顕微鏡内に導入されたレ ーザは、ミラーにより下方に向きを変え、対物レンズを通して試料に照射される。顕微 鏡に取り付けられた CCD カメラによって、レーザの焦点位置を確認したり、試料表面 を見て任意の場所を測定することができる。顕微鏡の対物レンズには10倍、50倍、100 倍があり、これを変えることにより、ビーム径が変わり、分解能も変わる。試料で反射 したレーザは、同じ光路で分光器に戻る。ここで、はじめにノッチフィルタに到達する が、ノッチフィルタとレーザが、この角度であると反射せず、レーザは通過する。この とき、レーザの波長 514.5 nm の成分だけが除去される。つまり、レイリー散乱光は、 除去され、ラマン散乱光のみ残る。そしてスリットにより光が絞られ、ラマン散乱光の みプリズムミラーに到達する。プリズムミラーに到達したラマン散乱光は、向きを変え、 グレーティングにより分光される。

グレーティングは2つあり、2400本/mm と1800本/mm である。グレーティングによ り分光されたラマン散乱光は、プリズムミラーで向きを変え、CCD 検出器で光学的信



図 2.1 顕微ラマン分光装置の模式

号を検出される。検出された信号は、PC によって処理され、ラマンスペクトルとして 標示される。

#### 2-2-2 X 線回析装置 (X-ray diffraction, XRD)

X線回析装置は波動の回折現象を利用し、物質中の原子・分子配置の周期性に関する 情報を得るための装置である。<sup>2)</sup>

物質には様々な状態があるが、粉末試料の多くは、原子・分子が空間的に規則正しく 配置している結晶が集まったものである。そして、この原子・分子の周期構造を回折格 子として利用する。しかし、回折現象を観測するためには、さらに格子間隔と同程度の

波長の「光」が必要である。これには中性子線や電子線も該当するが、実験室系での 測定にはX線が最も広く、日常的に利用されている。

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。図2.2 にゴニオメータの図を示す。 ゴニオメータは独立に回転する軸を2つ持っている。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 ローラよって制御されている。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 リシンチレーション・カウンタで検出され、検出された X 線は計数装置、システムコ ントローラを経てコンピュータシステムに記録される。X 線源から X 線は完全な平行 光ではなく分散と呼ばれる広がりを持っているため、各スリットを用いて分散を制限、 制御し空間分解能を改善させている。発散スリットは水平方向の分散を制限し、散乱ス リットは水平方向の分散を制御している。受光スリットは測定の空間分解能を決めてい る。ソーラ・スリットは回折面に垂直な方向の分散を制限している。シンチレーション・ カウンタはX線が入射すると蛍光を発する。蛍光を発する物質はNaI単結晶が使われ、 X線量のエネルギーに比例した光子数を発生させる。発生した光子は電気量に変えられ 電圧パルスになる。

回折現象はブラッグの回折条件を満足する限られた方向に非常に強い回折光が現れる。回折光の現れた反射角2 を標準物質の回折データと照らし合わせることで、試料中に目的の結晶物質が含まれているか容易に確かめることができる。



図 2.2 ゴニオメータ

図 2.3 は、結晶中での各原子の規則的配列を表したもの。そして、これらの原子を通る面(青色、紫色の面)を考えると、結晶はこれらの面が等間隔で無数に並んでできた ものと見なすことができる。この面 は原子網面(格子面)と呼ばれ、回折現象は原子 網面から反射したX線が相互に干渉して引き起こすと考えられる。

図 2.4 のように 格子面間隔を d とすると、X 線の干渉により 2d sinθ = nl (ブラッ グの条件)で示される方向にだけ強度が認められ、それ以外の場所では弱くなり観測さ れない。



図 2.3 結晶中の原子の配列モデル



図 2.4 X 線の干渉原理(ブラッグの条件)

#### 2-2-3 AFM(原子間力顕微鏡)

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)はカンチレバーと呼ばれる AFM のプ ローブと試料表面間に働く力(原子間力)を検出することを根本原理にしている。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。図 2.5 は探針を示す。

カンチレバーは、柔らかいバネの先端に鋭い探針が ついていて一般に試料表面 - 探針間に働く力はバネ のたわみをレーザー光を使って検出する。試料表面 の画像(AFM像)を得るためには、表面 - 探針間に 働く力を一定に保ちつつ、圧電素子を用いて針を試料 表面に沿って走査する。このとき表面 - 探針間に働く





力を一定に保つために圧電素子に加えた制御電圧を記録・画像化することにより AFM 像が得られる。AFM の最大の特徴は「力」を検出するので、観察試料の導電性を要求 しない、つまり絶縁性の試料も観察できるところにある。

この光学検出系は"光てこ法"を利用したもので、カンチレバーの微小な変位を検出器 上に拡大投影して検出している。検出器には分割形検出器を使用し、A,B それぞれの検 出信号量の差(A-B)を演算回路によって演算することで位置情報を得ている。つまり、 カンチレバーの先端が上下に変位し反射スポットの位置がずれると検出信号量の差 (A-B)の演算結果に変化が生じる。誤差増幅器はこの結果を受けて基準位置からの誤 差が最小となる出力を圧電素子駆動電源(Z 駆動部)に送っている。このフィードバッ ク回路によって、例えばカンチレバーが上方に変位した場合には Z 圧電素子が縮み、カ ンチレバーの姿勢が基の位置に戻る。このように AFM は探針と試料間に作用する原子 間力を一定に保持するフィードバック制御下で試料表面上を走査し、この時の Z 駆動電 圧を距離換算したデータに基づいて凹凸情報として画像化する。

図 2.6 は AFM の測定スタイルを示す。



図 2.6 AFM の測定スタイル

#### 2-3 本章のまとめ

本章では、AFMやXRD、ラマン分光装置といった本研究の評価において用いた主な 評価装置を紹介すると共に、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 いてチタン酸鉛の薄膜を評価した結果を4章で報告する。

### 第3章

## PbTiO3薄膜の作製

### 3-1 PbTiO<sub>3</sub> (チタン酸鉛)について

本研究を進めるにあたり強誘電体材料である PbTiO<sub>3</sub>(チタン酸鉛)の性質、構造に ついて述べる。

### 3-1-1 ペロブスカイト構造

強誘電体材料にはその強誘電性の発生理由により秩序 無秩序型と変位型の 2 つの グループに分類できる。前者にはリン酸 2 水素カリウムに代表される KDP 属、硫酸ト リグリシンに代表される TGS 属があり、後者にはペロブスカイト属やイルメナイト属 がある。本研究におけるチタン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) は後者のペロブスカイト属に属する。 表 3.1 に強誘電体材料の例を示す<sup>3)</sup>。

#### 表 3.1 強誘電体材料

属名	材料名	キュリー温度(K)	
KDP 属	リン酸カリウム	123	
	(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )		
	GeTe	670	
TGS 属	硫酸トリグシン	322	
ペロブスカイト属	チタン酸バリウム	408	
	(BaTiO₃)		
	チタン酸鉛	765	
	(PbTiO <sub>3</sub> )		
イルメナイト属	ニオブ酸リチウム	1480	
	タンタル酸リチウム	938	

ペロブスカイトは一般式 ABO₃で 記述される。図 3.1 に理想的なペロ ブスカイト型構造を示す。 単位格子は立方体であり、A イオン が頂点、B イオンが体心、O イオン

が面心に配置されている。これより それぞれを A サイト、B サイト、O サイトと記す。A サイトには鉛元素 が、B サイトにはチタン元素、O サ イトには酸素元素が位置する。電界



を印加する事により、結晶構造が少し歪み Pb+イオンと Ti+イオンは相対的に変位する。 このため正電荷の中心と負電荷の中心が一致せず結晶内に分極が生じる。

先程理想的なペロブスカイト構造と述べたが、現実に理想的な立方晶ペロブスカイト 構造をとるものは数限られている。(SrTiO<sub>3</sub>など)他のペロブスカイト構造をとる酸化 物は立方晶から少しずれている。これはペロブスカイト型化合物は室温で立方晶をとる のは少ないからである。このずれの目安となるのが tolerance factor である。 理想的なペロブスカイト構造において A イオンの半径  $r_A$ 、B イオンの半径  $r_B$ 、O イオ ンの半径  $r_0$ の間に以下の式が成立する。

 $\mathbf{r}_{A} + \mathbf{r}_{B} = \sqrt{2}$  ( $\mathbf{r}_{B} + \mathbf{r}_{O}$ ) つぎに tolerance factor として以下の値 t を定義する。

 $t = (r_A + r_B) / \sqrt{2} (r_B + r_O)$ 

ペロブスカイト化合物は非常に柔軟であり 0.7 < t <1 の範囲でペロブスカイト型構造 が得られる。t=1が理想の立方晶であるが、これが小さくなるに従い結晶格子定数が 変動したりして、正方晶、斜方晶、菱面体晶、単斜晶などの歪んだペロブスカイト構造 が出現する。理想の立方晶である t=1 の時は 3 つのイオンがお互い接している事を意 味する。よって安定なペロブスカイト構造は 0.9 < t < 1.1 の時である。

#### 3-1-2 4 /3 破局(スレーターの理論)

強誘電性の起源として最初に予測されたのは、いわゆる4 /3 破局であった。誘電体内の分子の位置における局所電場 F をローレンツの式:

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \gamma \mathbf{P}$$

$$= 1 / 3\varepsilon_0$$

で表わすことにする。ここに、E は巨視的誘電体内の電場、 0 は真空誘電率、分子の分極率を、単位体積中の分子数をN とすれば

$$\mathbf{P} = \mathbf{N} \quad (\mathbf{E} + \mathbf{P})$$

$$\varepsilon_0 \chi = P / E = N \alpha / 1 - N \alpha \gamma$$

今 1/(N)が温度 T に比例する。つまり 1/=(N/C) T であるときは

$$\varepsilon_0 \chi = C / T - C \gamma$$

となり、 に対してキュリーワイス則が得られる。この の表式で、いま温度が変化 して T=C 、つまり 1/N が に等しくなったとき、破局が訪れて相転移するというも のであった。<sup>4)</sup> =1/3<sub>60</sub>は cgs esu の単体系では4 /3 であるから4 /3 破局とよばれた。

#### 3-2 チタン酸鉛の作製

#### 3-2-1 チタン酸鉛の基本的性質

ここで本研究における PTO の特性と作製するにあたり必要な条件と基板について述 べようと思う。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 µC/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 軸が分極軸である。また、焦電性、圧電性などさまざまな特性を有 している。表 3.2 に PTO の基本的性質を示す。

正方晶 P 4 m m (立方晶 Pm3m > 490°C) 結晶構造 格子定数 a=0.3904nm c=0.4150nm テトラゴナリティ c/a=1.064 1281 °C 融点 相転移温度 490°C 密度  $7.9 \mathrm{g/cm}^3$ 3.2 J/Kcm<sup>3</sup> 比熱 熱伝導度 0.032J/cms<sup>°</sup>C 比誘電率  $\varepsilon_{1,1}/\varepsilon_0=215$   $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0=100$ 屈折率  $n_0=2.67$   $n_e=2.66$ 自発分極  $75\mu$ C/cm<sup>2</sup> 抗電界 6,75kV/cm

### 3-2-2 基板材料と原料について

本研究では基板として MgO を用いて作製した。

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いくつか挙げてみようと思う。まず薄膜材料の格子定数、熱膨張係数が近い事、結晶構造が似ている事、薄膜との反応、拡散が少ない事などが挙げられる。 基板材料としては、シリコン(Si) サファイヤ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)酸化マグネシウム(MgO)などがある。今回 MgO を用いた理由について、エピタキシャル成長させるのには十分には適していないが PTO 薄膜との密着性に優れており、デバイスなどの研究に広く使われているためである。また、PTO との格子不整合率が小さく、PTO 薄膜が c 軸配向するという特性から MgO を用いた。 格子不整合率とは、基板と膜物質の格子間隔をそれぞれ As,Af とおくと、次式で表され

る。

#### 格子不整合 f = Af-As / As

次に基板材料である MgO の基本的性質について表 3.3 に示す。

表 3.3 MgO 0.	)基本的性質
結晶構造 格子定数 融点 密度 比熱 比熱 比誘電率	立方晶 Pm3m a=0.4209nm 2800°C 3.65g/cm <sup>3</sup> 2.09J/Kcm <sup>3</sup> 0.024J/Kcms°C ε=8~9

原料については、鉛原料として毒性が低く大気中で 100~200°C 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 Pb(DPM)<sub>2</sub>を、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 Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を、また反応ガスとして O<sub>2</sub>を使用している。

### 3-2-3 成長条件について

次に本研究で作製した膜の成長条件について説明する。

成長条件について以下の表 3.4 にまとめる。Pb (DPM)<sub>2</sub>と Ti(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> はキャリアガス として N<sub>2</sub>を

使用している。

基板温度、成長圧力、RF POWER、流量は固定して 成長時間のみ条件を変え たものである。これは成 長初期の観察のため時間 とともに膜の特性がどう 変化するかを目的として いるためである。

表 3.4 成長条件

成長方法	Ę	MOCVD	
基板温度	Ŧ	546°C	
成長時間	5	15,30,45,	60,90,135,180,300,600sec
成長圧力	כ	10Pa	
RF Powe	r	170W	
電極間距	三離	57mm	
流量	Pb(DP	M) <sub>2</sub>	( N <sub>2</sub> : 50sccm )
	Ti(i-O	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	$(N_2: 5sccm)$
	$O_2$		( N <sub>2</sub> : 50sccm )

#### 3-2-4 基板 (MgO)の洗浄

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

> アセトンによる超音波洗浄 5分 メタノールによる超音波洗浄 5分 窒素ブローにより基板乾燥

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

### 3-2-5 MgO (100) 上への PTO の作製

強誘電体材料である PTO を基板の MgO (100)上に PE-CVD 法を用いて作製した。 装置の説明は 3-3 において説明する。次章にて成長初期を観察するために成膜時間をそ れぞれ 15 秒,30 秒,45 秒,60 秒,90 秒,135 秒,180 秒,300 秒,600 秒と条件を変えてやり MgO 基板上へ作製した。

#### 3-3 成膜装置について

本研究で成膜に使用した PE-CVD 装置についての概要を説明する。

#### PE-CVD (Plasma-Enhanced Chemical Vaper Deposition) 装置

直流、高周波、マイクロ波電力等によって一定の圧力のガスを放電させプラズマ状態 にし、化学的に活性なイオンやラジカル(励起原子・分子)を生成させる。プラズマ CVD 技術は、原料ガスがプラズマ中で生成された活性粒子により、基板表面での化学 反応を促進し、低温で基材上に薄膜を形成する装置である。図 3.2 にプラズマ CVD 装 置での薄膜の成長過程を示す。直流は薄膜形成にはほとんど用いられず、高周波放電と マイクロ波放電が多用される。



図 3.2 PE-CVD 装置の薄膜の成長過程

熱 CVD と比べ PE-CVD の長所は、低温で緻密な薄膜が形成できること、熱分解では不可 能か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ある事や熱分解温度の異 なる原料からの物質を種々の組成比で合成することができるなどがあげられる。短所は、 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 という事である。これらの他にも、PE-CVD にはイオンと電子が存在するという特徴が 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ため、基板をバイアスし衝突するイオンのエネルギー を制御することが重要である。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ことも可能である。 表 3.4 は一般的な CVD 法の特徴とその他の成膜法の特徴をまとめたものである。

表 3.4 CVD 法とその他の成膜法の特徴

CVD 法	スパッタリング法	ゾルゲル法
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	プラズマフリーであ るため、基板へのダ メージが少ない 高真空での成膜が可 能 クリーンな雰囲気で の成膜が可能 最も量産化の完成度 が高い	組成比やドーパント の制御が容易 ウェハの面内均一性 が比較的得られやす い 欠点として段差被覆 性が悪い

図 3.3 に本研究で用いた PE-CVD 装置の概略図を示す。CVD 装置は基本的にガス供給 系、反応系、排気系から構成されている。

CVD 法には反応ガスとそれを輸送するキャリアガスが用いられる。本研究の PE-CVD 装置では反応ガスとしては酸素ガス(O<sub>2</sub>)、キャリアガスとしては窒素ガス(N<sub>2</sub>)を使用し ている。反応ガスとキャリアガスの流量をマスフローコントローラ(MFC)によって制御 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を制御し一定に 保っている。鉛原料である Pb(DPM)<sub>2</sub> は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<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> は気化器で加熱し気化させる溶液気化供給法が用 いて供給している。原料ガスの停滞をできるだけ減少させるために切り替えバルブは、 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、反応室に供給している。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で凝固することを防ぐために下流 (反応室側)程、温度を高くし制御するため温度勾配を設けている。

加熱方式は抵抗加熱方式を採用し基板のみを700 まで加熱することができる。また、 反応室はステンレス製で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 3.3 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 57mm にし、電極サイズは2インチ、電極の一方を接地し、他方に高周波電圧を印加する構造 になっている。プラズマは工業用周波数(13.56MHz)の高周波(RF:Radio Frequency)電力に よるグロー放電を用いて発生させたグロー放電プラズマである。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促す。また、原 料供給ノズルを反応室側面から挿入することで、未反応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ができる。



図 3.3 PE-CVD 装置概略図

### 3-4 まとめ

本章では PTO を作製するにあたり必要な条件や、基板、PTO の基本的性質や原料に ついて説明した。他に、PTO の構造や強誘電体の起源などについても述べた。条件につ いては、初期過程の解明を目的としているため成長時間を変えて作製をした。 また、基板の洗浄法や成膜装置について説明し PTO 薄膜を作製した。 これらの膜の評価については次章で報告する。

### 第4章

## PbTiO3の成長初期における評価

#### 4-1 はじめに

本章では3章において作製した PbTiO<sub>3</sub>薄膜の膜の評価を評価装置によって行った。 成長初期段階における観察結果と考察について報告する。

#### 4-2 成長初期の観察

作製した膜を各評価装置において評価した図を以下に示す。 図 4.1, 4.2 は成長時間の変化における XRD パターンを、図 4.3 は成長時間における 1TO モードの波数変化、図 4.4 は成長時間の変化と膜厚における RMS 値、図 4.5, 4.6 は成長 時間の変化における AFM 表面画像を表した図である。

PTO 薄膜は MgO 上では c 軸配向する特性がある事は前章で述べた。そこで成長初期の 段階を観察した。すると XRD パターンと図 4.7 の 値を見てみると 15~300 秒 では a 軸 c 軸だいたい同じ比率で混在し、600 秒になると c 軸に強く配向しているのが分かる。 これは 300 秒まではアモルファス状態から結晶構造を取る初期段階だと考えられ、600 秒から結晶化が進んだためだと考えられる。 値とは a 軸と c 軸の配向比を表したもの である。

また図より PTO の成長時間の速さや、時間の経過によりピークの半値幅が狭くなって いるため結晶化が進んでいるのがわかる。

成長時間(sec)	膜厚(A)	配向面強度	備考
15	50	(001)	a, c 軸
30	100	(001)	a, c 軸
45	160	(001)	a, c 軸
60	217	(100)	a, c <b>軸</b>
90	308	(100)	a, c <b>軸</b>
135	560	(100)	a, c 軸
180	918	(100)	a, c 軸
300	1100	(001)	a, c 軸
600	1600	(001)	c 軸

表 4.1 成長時間における膜厚と配向面

図 4.6 に示した AFM 画像から見ると成長初期である 15~30 秒においては核となる PTO 薄膜が形成されはじめ、時間の経過とともに島が成長し、島状構造をとっているのが観 察された。この時は薄膜形成のごく初期の核生成の初期段階であるために島の原子や島 そのものが動きやすくなっているために応力があまり生じていないのがラマンシフト より分かる。

30~45 秒で島の成長 (growth) により島と島が合体 (coalescence) して表面が平坦となっているのが AFM と RMS 値より分かる。この時では PTO が基板面との結合が強くなり原子、あるいは島の運動が抑制され最も大きな応力がかかっているのがラマンシフトより分かる。この時ラマンシフトが高波数側へシフトしているので圧縮応力がかかっているのが観察された。

45~60 秒では AFM より平坦な表面から網目構造 (network structure)となり、小さな島 ができ二次粒子生成 (secondary nucleation)となっている。<sup>5)</sup> この時の RMS 値を見てや ると平坦な 45sec と比較してやると 6 倍近くの値が得られた。これは網目間と二次粒子 生成による粗さであると考えられる。またラマンシフトより高波数から低波数側へとシ フトしているのが分かった。つまり応力の緩和が起こっていた。また AFM から表面を 見てやると成長モードが二次元成長から三次元成長へと切り替わっているのが分かっ た。

60~90 秒では AFM より二次粒子が二次元的に成長していた。つまり成長モードが三次元成長から二次元成長へと切り替わっていた。

90~135 秒においては再度 RMS 値が平坦となっており、ラマンシフトが高波数側へとシフトしており圧縮応力がかかっているのが観察された。

135~180 秒では応力の緩和が起こり RMS 値より表面が 3 倍近く粗くなっていた。また この時に成長モードが再度三次元成長へと切り替わっていた。

また成長時間 600 秒から XRD パターンより半値幅が狭くなっていき結晶化が進み、a 軸 c 軸両方混在の状態から c 軸へと支配的な配向面が変化しているのも観察された。

これらのことから、成長モードが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、PTO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 PTO薄膜はもとに戻ると考えられる。

また、成長初期過程において RMS 値に規則性があるのが観察された。時間の経過により表面が平坦となっていき、ある地点になると数倍の粗さとなりまた平坦になっていくといった繰り返しで成長が進んでいるのが分かった。

また RMS と残留応力に相関があるのもわかった。表面が島の成長により島同士が接触し、平坦となりその時に PTO が圧縮応力を受けるためと考えられる。

#### 4-3 まとめ

本章では作製した PTO 薄膜の観察、評価について述べてきた。成長初期過程におい ては成長時間において配向面の変化が見られた。300 秒までは a 軸 c 軸両方同じ比率で 混在しており 600 秒から c 軸に配向しているのが観察された。これは成長初期過程であ るためにアモルファスと結晶が両方混在している状態と考えられ不安定であるために 300 秒までは a 軸 c 軸混在であると考えられる。

また膜の表面を観察すると初期核が生成され時間の経過により島ができ、島同士が接触して平坦となりこの時にかかる応力が最も大きいことが分かった。この時に PTO 薄膜は圧縮応力を受け基板に垂直方向に伸びたと考えられる。60 秒では応力が緩和され伸びた PTO が元に戻り、このとき二次粒子が生成されたため膜の表面が粗くなったと考えられる。135 秒から 180 秒においても同様のことが言える。つまり RMS と応力は相関があるものであると言える。図 4.8 は PTO 薄膜の成長初期過程のモデル図である。

AFM による表面観察においては成長モードの変化が見られた。表面が平坦になるにつれ 島が二次元的に成長していたのが応力緩和により三次元的に成長していたのが観察された。 同時にそのときの RMS 値を見ると規則性があることがわかった。

成長時間(sec)	膜厚(μm)	c 軸配向比	a 軸配向比
15	0.5	51.7	48.3
30	1	56.1	43.9
45	1.6	55.9	44.1
60	2.17	46.5	53.5
90	3.08	38.4	61.6
135	5.6	49	51
180	9.18	46.2	53.8
300	11	52	48
600	16	62	38

#### 表 4.2 成長時間の変化における配向面の比率



図 4.1 成長時間(15-90 秒)の変化における XRD パターン

PTO / MgO (100)



図 4.2 成長時間 (135-600 秒)の変化における XRD パターン



図 4.3 成長時間と膜厚の変化における

1TO モードの波数変化



## 図 4.4 成長時間と膜厚の変化における RMS 値





















## 図 4.5 成長時間 (15 - 90 秒)の変化における

AFM 表面画像



![](_page_30_Picture_1.jpeg)

135sec

![](_page_30_Figure_3.jpeg)

![](_page_30_Picture_4.jpeg)

**300sec** 

![](_page_30_Picture_6.jpeg)

![](_page_30_Figure_7.jpeg)

## 図 4.6 成長時間(135-600秒)の変化における

## AFM 表面画像

![](_page_31_Figure_0.jpeg)

図 4.7 成長時間の変化における 値

![](_page_32_Figure_0.jpeg)

### 図 4.8 PTO 薄膜の成長初期過程におけるモデル図

### 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)において MgO 基板上に PTO を作製するにあたり 必要な、条件や装置の説明、基板の MgO や PTO の基本的性質について述べてきた。 作製した膜の成長初期段階を観察して評価した結果に基いて成長機構について考察した。

#### PbTiO3の作製

1. PE-CVD 法により MgO 基板上に PTO を作製した。 成長初期過程の観察を目的としているため、成長時間を変化させて作製した。

#### 成長初期過程の機構

- XRDによる回析により成長初期過程においては配向面の強度が変化しているのが 観察された。また時間の経過によりピークの強度が強くなり、また半値幅が狭くなっていることから結晶化が進んでいるのが分かった。
- 2. AFM の RMS 値にある規則性があるのが見られた。
- 3. 初期過程において AFM により成長モードの変化の繰り返しが観察された。
- 4. RMS と 1TO モードの応力との相関があるのが分かった。RMS が低く、つまり平坦 になると圧縮応力がかかっており、また高くなると表面が粗くなっており応力の緩 和が起こっていた。

### 謝辞

本研究は高知工科大学、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、ご指導下さいました 河東田 隆 教授に心か ら感謝いたします。

また西田 謙助手には研究するにあたり必要な知識やプロセスなど親切かつ丁寧に助言し ていただき心から感謝いたします。

修士1年の松岡さん、熊谷さんには装置の使用法方や研究の方針、手順など分からない事 を親切に教えて頂き心から感謝いたします。御二方の御指導がなければ本研究は成し遂げ られる事ができなかったと思います。心から感謝いたします。

同研究室の杉野君には同じ研究をするにあたり、いろいろと協力して頂き感謝しています。 彼の協力がなければ成し遂げる事ができなかったと思います。心から感謝します。

本研究を進めるにあたり多くの協力をして下さった河東田研究室のみなさん心から感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 鯉沼秀臣著 :『酸化物エレクトロニクス』,培風館 (2001) p22
- 2) 加藤誠軌著: 『X線で何がわかるか』, 内田老鶴圃 (1990)
- 3) 川合知二著 :『消えない IC メモリ』,工業調査会(1996) p18
- 4) 中村輝太郎著 :『強誘電体と構造相転移』,裳華房(1988) p21
- 5) 金原あきら 藤原英夫著 :『薄膜』, 裳華房 (1979) p41
- 6) ストルコフ レブァニューク : 『強誘電体物理入門』,物理学(1993)