

平成 14 年度

修士論文

チタン酸バリウムストロンチウム薄膜の
作製と評価

Preparation and characterization of barium strontium titanate thin films

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 1055086

白川 宰

目次

第 1 章 序論

| | |
|------------|---|
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 強誘電体 | 1 |
| 1.3 本研究の目的 | 2 |
| 1.4 本論文の構成 | 3 |
| 参考文献 | 4 |

第 2 章 成膜方法と評価技術

| | |
|-------------------------------------|----|
| 2.1 はじめに | 5 |
| 2.2 成膜装置 | 5 |
| 2.2.1 スパッタリング装置 | 5 |
| 2.2.2 真空蒸着法 (電極) | 8 |
| 2.3 結晶構造及び表面状態の評価技術 | |
| 2.3.1 X線回折法による評価技術 | 9 |
| 2.3.2 ラマン分光法による評価技術 | 11 |
| 2.3.3 原子間力顕微鏡・走査電子顕微鏡による評価技術 | 13 |
| 2.3.4 波長分散型 X線分析法による評価技術 | 15 |
| 2.4 電気的特性の測定技術 | |
| 2.4.1 LCR メーターによるキャパシタンスの測定技術 | 16 |
| 2.4.2 Sawyer-Tower 回路によるヒステリシスの測定技術 | 18 |
| 2.5 まとめ | 20 |
| 参考文献 | 20 |

第 3 章 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の作製

| | |
|---|----|
| 3.1 はじめに | 21 |
| 3.2 複合ターゲット | 22 |
| 3.3 SrTiO_3 ペレットの面積比による組成変動 | 22 |
| 3.4 $\text{Pt}(100)/\text{MgO}(100)$ の作製 | 23 |
| 3.5 $\text{Pt}(100)/\text{MgO}(100)$ 上への $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の作製 | 24 |
| 3.5.1 ターゲット-基板間距離依存性 | 25 |
| 3.5.2 流量依存性 | 26 |
| 3.5.3 圧力依存性 | 27 |
| 3.5 まとめ | 29 |
| 参考文献 | 31 |

第 4 章 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の特性

| | | |
|-------|---|----|
| 4.1 | はじめに | 32 |
| 4.2 | (Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜の結晶構造の変化 | 32 |
| 4.3 | (Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜の組成変化によるラマンシフト | 34 |
| 4.4 | (Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜のソフトモード | 36 |
| 4.4.1 | ソフトモードの概念 | 36 |
| 4.4.2 | ラマン分光法によるソフトモードの測定 | 37 |
| 4.5 | Ba/(Ba+Sr)比に対する(Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜の誘電特性 | 38 |
| 4.5.1 | (Ba _{0.6} Sr _{0.4})TiO ₃ 薄膜の誘電特性 | 39 |
| 4.5.2 | (Ba _{0.6} Sr _{0.4})TiO ₃ 薄膜の誘電に対する膜厚依存性 | 39 |
| 4.6 | まとめ | 40 |
| | 参考文献 | 41 |

第5章 Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる影響

| | | |
|-----|--|----|
| 5.1 | はじめに | 42 |
| 5.2 | Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる(Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜の結晶構造の変化 | 42 |
| 5.3 | Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる表面状態 | 43 |
| 5.4 | Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる誘電率の変化 | 44 |
| 5.5 | Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる誘電損失 | 45 |
| 5.6 | まとめ | 46 |
| | 参考文献 | 46 |

第6章 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の強誘電特性

| | | |
|-------|--|----|
| 6.1 | はじめに | 47 |
| 6.2 | (Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜の強誘電特性 | 47 |
| 6.2.1 | 膜厚に対する(Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜の結晶構造及び表面状態 | 48 |
| 6.2.2 | 膜厚に対するラマンシフトの変化 | 50 |
| 6.2.3 | 温度に対する誘電特性の変化 | 51 |
| 6.2.4 | 相転移温度と応力 | 53 |
| 6.2.5 | (Ba _x Sr _{1-x})TiO ₃ 薄膜のヒステリシス特性 | 56 |
| 6.3 | まとめ | 58 |
| | 参考文献 | 59 |

第7章 結論

| | | |
|-----|-----------|----|
| 7.1 | 本論文の結論 | 60 |
| | 本論文に関する研究 | |
| | 謝辞 | |

第 1 章

序論

1.1 はじめに

強誘電体材料及び高誘電率材料を使った薄膜キャパシタに関する研究が、不揮発性メモリ(FeRAM)や Dynamic Random Access Memory(DRAM)など、次世代メモリの分野において大きな役割を果たすことが期待されている⁽¹⁾。これらのメモリは、MOS トランジスタとキャパシタの組み合わせで構成されており、個々のキャパシティに電荷を蓄積することにより、デジタル情報を記憶するという原理で動作する。したがって、キャパシタに使用する誘電体の特性が、メモリの性能や集積度を大きく左右する。FeRAM として検討されている材料は、ジルコン酸チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)などの強誘電体薄膜である⁽²⁾。一方、1Gbit 以上の高集積化 DRAM 用として、チタン酸バリウムストロンチウム($(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$)などの高誘電率薄膜が注目されている⁽³⁾。

1.2 強誘電体

強誘電体は、自発分極を有する結晶である。誘電体は、本来それぞれの分極方向が異なるいくつかの分極領域からなるが、電圧の印加により分極領域の分極方向を一方向にそろえることが可能である。この分極の方向は、電圧の印加方向によって反転できる(分極反転)。自発分極は、その結晶構造と密接な関係がある。強誘電体の代表的な結晶であるペロブスカイト構造 ABO_3 を図 1.1 に示す。本研究で作製したチタン酸ストロンチウムバリウムは、この構造に属している。バリウム金属、ストロンチウム金属は A サイトに、酸素は O サイトに、チタンは B サイトに配置されている。この結晶に電圧を印加すると、結晶を構成する正負のイオンが相対的変位を起こし、結晶の中心対称性が失われ、その結果として自発分極が生じる。強誘電体の分極 P と電界 E の関係には図 1.2 に示すようなヒステリシス特

性がある。図中、c, f点の分極値を残留分極(P_r)、b点の飽和部分を $E=0$ まで外挿した分極値を自発分極(P_s)、d, g 点の電界を抗電界(E_r)という。このヒステリシス特性を利用し、2値情報を記憶することが可能となる。さらに、印加電圧を取り除いても残留分極により 2値情報は破壊されず、不揮発性記憶を実現できる⁽⁴⁾。

強誘電体は、相転移温度 T_c 以下で強誘電相であり、それ以上の温度で相転移し、常誘電相となる。一般に、強誘電体における常誘電相の誘電率の温度依存性は、Curie-Weiss の法則に従い、相転移温度付近で強誘電体は大きな誘電率を発生する⁽³⁾。

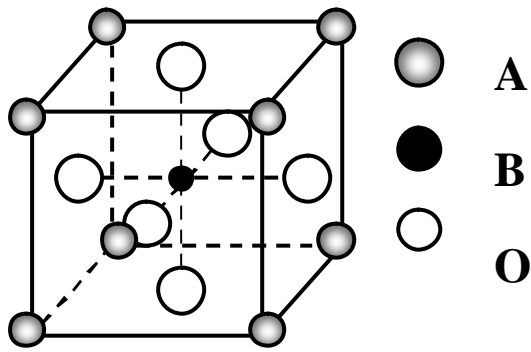


図 1-1 ペロブスカイト型結晶構造

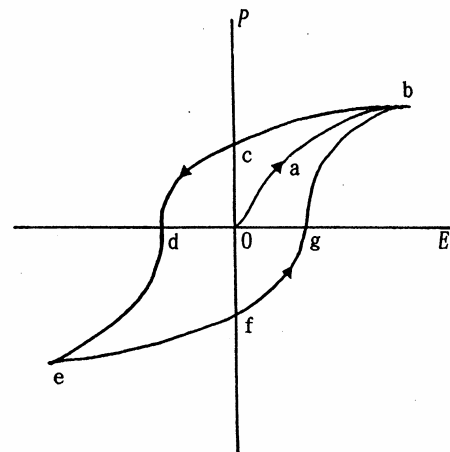


図 1-2 ヒステリシス特性

1.3 本研究の目的

上記で述べたように、チタン酸バリウムストロンチウム($(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$)も強誘電体に属するが、ヒステリシス特性を持つ強誘電相と高い誘電率を持つ常誘電相の間の相転移温度が 120 以下であり、ジルコン酸チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)の相転移温度 400 に比べ相転移温度はかなり低い。このため、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ の場合は、強誘電性を利用するよりもむしろ常誘電相において示す高い誘電率(バルクでは、10,000 以上に達する)を利用し、DRAM の高誘電率薄膜キャパシタとして注目されている。

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の組成変化また化学量論的組成比からのずれによって、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電特性は大きく変化する。 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は、 BaTiO_3 と SrTiO_3 の固有体であり、従って固有比に相当する $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比及び $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の組成制御は、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$

薄膜の特性を向上させる上で重要なパラメータである。そこで本研究では、スパッタリング法を用いて組成比を変化させた $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の最適化を行い、 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の変化及び $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の組成ずれが誘電特性に及ぼす影響を明らかにする。また、古くから研究が行われている BaTiO_3 薄膜と同様に、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は相転移温度が低く、また立方晶に近い結晶構造であるため、誘電異常は観測されず研究対象にはなっていなかった^{(5),(6)}。本研究では、薄膜に加わる歪みとして、A サイト Ba に対する Sr の置換、つまり $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比による格子定数の変化、下部電極 Pt との不整合率、膜厚に対する応力変化を利用し、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜を歪ませ、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の強誘電特性の発現を目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文は以下に述べる 7 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について簡潔に述べた。

第 2 章では、スパッタリング装置、X 線回折装置、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簡単に説明する。

第 3 章では、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3(x=1.0 \sim 0.5)$ 薄膜の作製及び各組成比に対する最適化を行う。

第 4 章では、組成比の異なる $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜を Pt(100)/MgO(100)上に作製し、 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の変化による物理的評価、構造相転移の観察及び誘電特性について述べる。

第 5 章では、 $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の化学量論的組成比からのずれが誘電特性に及ぼす影響について述べる。

第 6 章において、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜を歪ませるため、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜に圧縮性の応力を加え、強誘電特性の発現について述べる。

第 7 章において、本研究のまとめを行う。

参考文献

- (1) P. Y. Leasaichene, et al IEDM Tech. Dig. 831 (1994)
- (2) 川上 知二, 「消えない IC メモリ - RRAM のすべて - 」, 工業調査会, (1996)
- (3) 堀川 剛, 「高誘電率材料の DRAM への応用」,
- (4) pratt, I.H. Proc, IEEE, 59, 1440, 1971
- (5) 中村 輝太郎, 「強誘電体と構造相転移」, 裳華房, (1997)
- (6) 宮坂 洋一, 「(Ba,Sr)TiO₃ 系高誘電率薄膜の作製と DRAM キャパシタへの応用, 強誘電体薄膜と応用特集, (1993)

第 2 章

成膜装置と評価装置

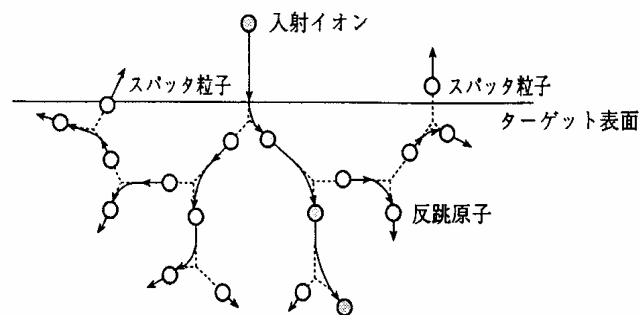
2.1 はじめに

本章では、本研究で使用した成膜装置ならびに物性的評価、電気的評価に用いた評価装置のモデル図を示し、その基本原理と装置の説明を述べる。

2.2 成膜装置

2.2.1 スパッタリング装置

スパッタリング現象は、高速の入射粒子がターゲットに侵入して、次々にターゲットに衝突する。その衝突により、入射粒子はしだいにエネルギーを失い、ある深さで停止する。ターゲット原子は、衝突により入射粒子から運動エネルギーの一部が与えられる。この運動エネルギー



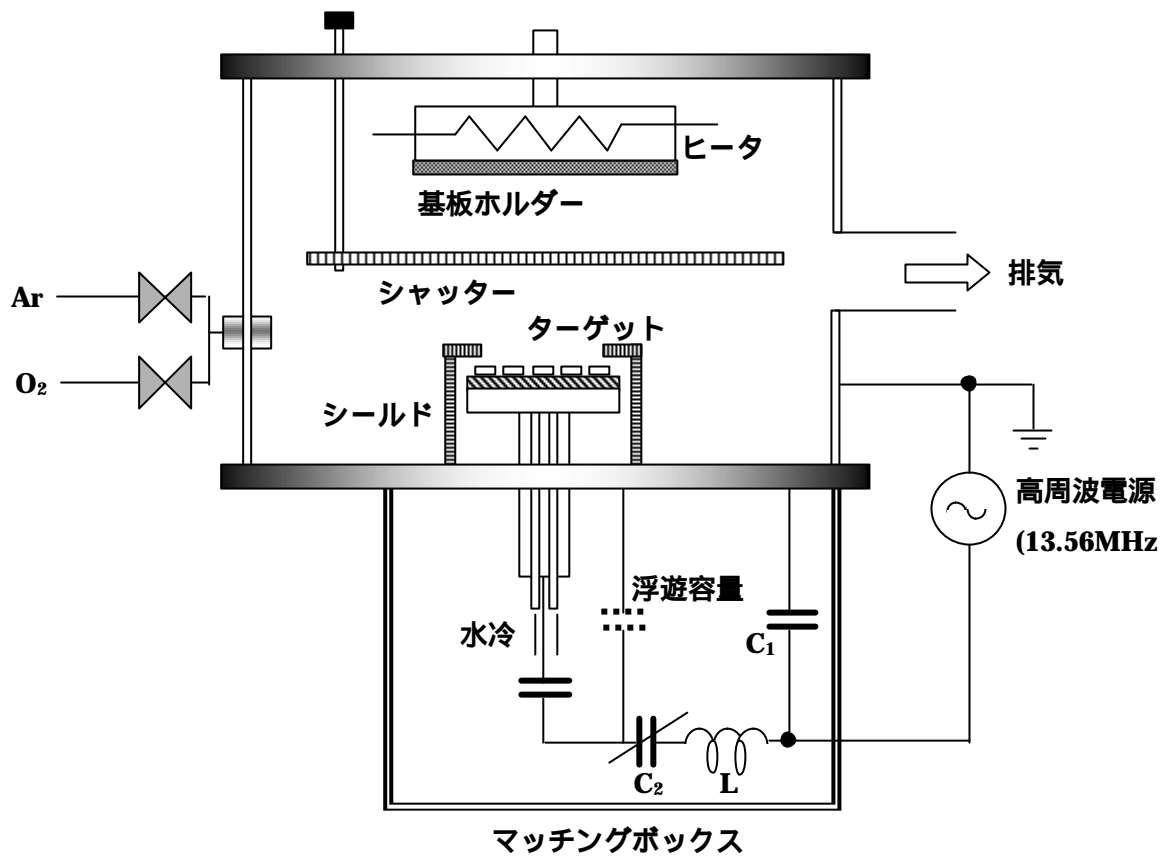
【図 2.1】衝突カスケードとスパッタ粒子

がターゲット原子を正規の格子位置から変位させるのに十分な時、その原子は格子点から弾き飛ばされる。さらに、格子点から弾き飛ばされた原子は、近くのターゲット原子と衝突カスケードを生じる。このような衝突カスケードにより、ターゲット原子がターゲット表面に達し、その原子の運動エネルギーが表面結合エネルギーより大きい時、その原子はターゲットから真空中へ飛び出す。これが、スパッタ原子である。図 2.1 に衝突カスケードを示す⁽¹⁾。

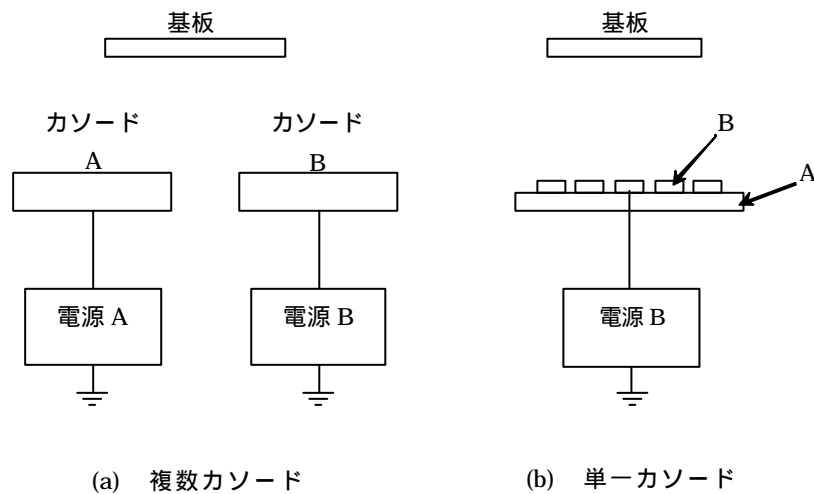
スパッタリング法による薄膜の作製には、直流スパッタリング法、高周波スパッタリン

グ法、マグネトロンスパッタリング法などがある。直流スパッタリング法は、金属、半導体ターゲットを用いた薄膜の形成には効果的な方法であるが、絶縁体ターゲットの場合、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間との電位差が消失するため放電が持続せずスパッタ現象は起こらない。一方、高周波スパッタリング法では、絶縁体ターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突し、絶縁体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体ターゲットでもスパッタが可能になる。ターゲットが金属の場合、自己バイアスがかからず、スパッタ現象はターゲットが負電位になる半周期だけになる。そこで、一般的な高周波スパッタリング装置では、ターゲットに直列にコンデンサを入れ直流分をカットし、金属ターゲットにも自己バイアスがかかるように設計されている⁽²⁾。このように、高周波グロー放電を用いたスパッタ装置では、導電体から絶縁体に至る任意の材料を薄膜化することが可能である。

本研究では、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の作製並びに下部電極 Pt の作製にスパッタリング法を用いた。スパッタガスには共にアルゴンガスを用い、薄膜作製にあたっては 1 サイクル毎に処理生産するバッチ式のスパッタ装置を使用した。図 2.2 に本研究で用いたスパッタ装置の概略図を示す。RF スパッタリング法を用いて、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の組成制御を行う方法として、組成に見合った複数枚のターゲット並びにターゲット A 上に他の材料片 B を載せた複合ターゲットを用いた単一カソード方式と材料ごとに独立したカソードを用い、それらを同時にスパッタする複数カソード式とがある。図 2.3 に同時スパッタによる複合カソード式、単一カソード式の模式図を示す。複数カソード方式では、各カソードに加える電力を調整する事によって膜の組成を制御できるが、カソード数と電源が増し装置が複雑となる難点がある。また、均一組成の複数枚のターゲットを用いた場合、安定性に優れているが最適組成比の確認が必要となり高価である。そのため、本研究では、単一カソード方式を用いた。このターゲットに関しては、第 3 章で述べる。一方、Pt のターゲットとしては、一般に利用されている Pt の金属ターゲットを使用した。



【図 2.2】スパッタリング装置



【図 2.3】同時スパッタによる複合カソード式と単一カソード式

2.2.2 真空蒸着法

真空蒸着とは、真空中において固体を加熱蒸発させ、この蒸気を一定の温度に保持した基板の上に冷却凝縮させて成膜を行う方法である。蒸着法において真空環境を用いる第1の理由は、大気に含まれる酸素や水がヒータを損傷させたり不純物として膜への混入を防ぐためである。第2の理由は、蒸発原子・分子が基板への輸送過程において気相の分子による衝突を防ぐためである。

温度 $T(K)$ 、圧力 $P_e(Pa)$ で熱平衡状態にあるとき、単位時間に単位面積から蒸発する分子数 J_e は気体分子運動論により

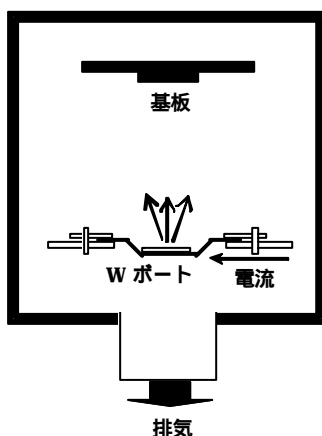
$$J_e = \frac{1}{4} \bar{v} n$$

$$= \frac{2.6 \times 10^{24} \times P_e (Pa)}{\sqrt{M \times T (K)}} \quad (m^{-2} \cdot s^{-1})$$

(M : 分子の質量数 T : 温度 \bar{v} : 平均速度 n : 単位面積あたりの分子数 a : 蒸発係数 ($a=1$))

で表す事ができる。したがって、蒸着速度はその物質の蒸気圧 P_e に比例する。

このような真空蒸着法は、清浄な環境で薄膜を形成するため、高品質の薄膜を形成でき、nm オーダーの薄膜でも容易に形成できるなどの利点があり、薄膜形成では不可欠の技術となっている⁽³⁾。蒸着源の加熱方法には、抵抗加熱法、電子ビーム蒸着法、高周波誘導過熱法などがある。本研究では、抵抗材料に高融点材料であるタングステン(W)を用い、Wポートに電流を流し、ジュール熱で加熱させる抵抗加熱法を使用した。蒸発用物質には、上部電極のため Au を用いた。表 2.1 に Au 蒸着パラメーター、図 2.4 に抵抗加熱蒸着装置の概略図を示す。



【図 2.4】抵抗加熱蒸着装置

【表2.1】Auの蒸着パラメーター

| | |
|--------|-------------|
| 原子番号 | 79 |
| 原子量 | 197.20 |
| 密度 | 19.3 |
| 蒸発 | 1063 |
| 蒸発温度範囲 | 1200 ~ 1600 |
| 蒸発源 | W、Mo |

2.3 結晶構造及び表面構造の評価技術

2.3.1 X線回折法による評価技術

物質に X 線を照射すると物質からは、散乱 X 線、蛍光 X 線、透過 X 線が観測される。X 線回折法ではこの散乱 X 線を利用し、物質内部の状態を知る有力な手段である。物質は気体、液体、固体の三体に分けられ固体物質は更に結晶、非晶質とに分けられる。結晶は原子が 3 次元網目状に周期的配列をして格子を形成しているが、非晶質ではこの周期性がない。X 線回折法は主として、結晶を対象にしているが、非晶質固体や液体の状態分析の研究にも使用される。X 線が結晶に照射されると、結晶格子面で反射し、互いに干渉しあい、ブラッグの回折条件を満たす方向の回折線のみ強度が増大し、回折線として観測される。それ以外は打ち消しあって観測されない。この回折線はそれぞれの結晶固有のものなので既知のデータベースを利用する事により結晶を定性する事ができる。ブラッグの回折条件とは、入射 X 線の波長 λ 、格子の面間隔 d 、格子面と入射 X 線の角度 θ の間に $2d\sin\theta = n\lambda$ の関係が成り立つことである。図 2.5 に X 線の回折図を示す。

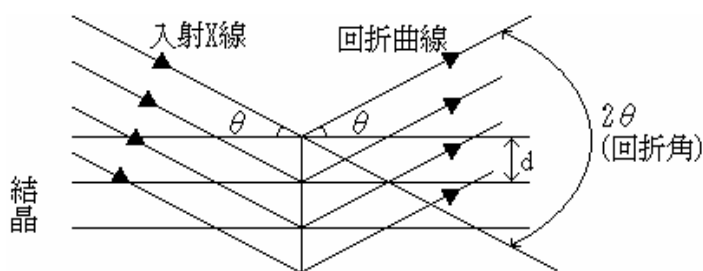


図 2.5 結晶による X 線の回折

X 線回折法では、以下のような情報を知る事ができる。

未知物質の同定

あらかじめ試料物質が予想できる結晶の場合は、既知物質の X 線回折図と比較するか、または数個の面間隔の値を測定し既知の面間隔の値と比較する事で同定できる。結晶性が良好であれば、二種類以上の化合物の混合試料でもそれぞれを同定する事が可能である。

多形を見分ける

例えば、 TiO_2 のルチル型とアナターゼ型など同じ化学組成を持ちながら構造の異なる相同土でも、それぞれを見分ける事ができる。

構造未知の物質の構造がわかる

組成が明らかで単結晶が得られる場合は、その化合物中の原子位置を X 線回折強度の測定結果から知る事ができる。

本研究で用いた X 線回折装置は、X 線発生部、ゴニオメータ、X 線検出器、計数装置、システムコントローラ及びコンピュータシステムで構成されている。X 線回折装置の構成図を図 2.6 に示す。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し、試料に入射した X 線により回折現象が起こる。回折光(反射光)は受光スリット、ソーラ・スリット、散乱スリットを通りシンチレーション・カウンタで検出される。検出された X 線は計数装置、システムコントローラを経て、コンピュータシステムに記録される。X 線源からの X 線は完全な平行光ではなく、分散によって広がりを持っている。そのため、各スリットを用いて分散を制限、制御し空間分解能を改善させている。発散スリットは、水平方向の分散を制限し、散乱スリットは水平方向の分散を制御しており、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。

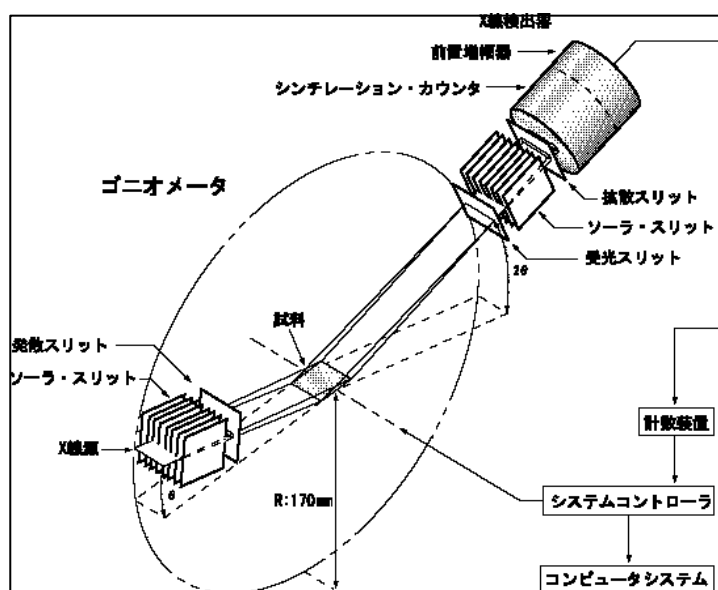


図 2.6 X 線回折装置の概略図

2.3.2 ラマン分光法による評価技術

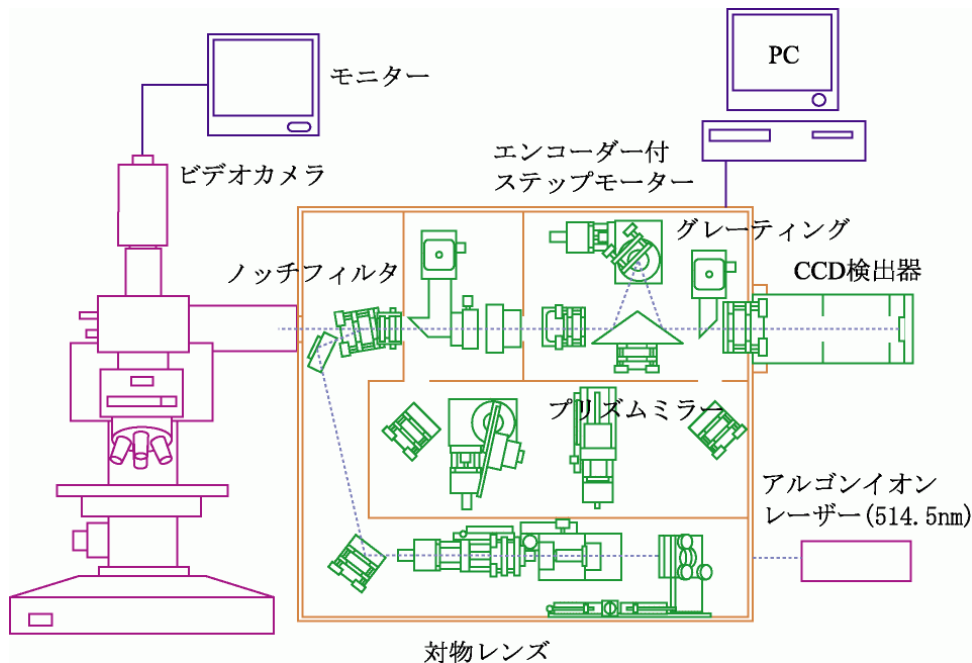
試料に光を入射させると、その一部が非弾性的に散乱される。散乱光の中には、入射光(励起光)と同じ波長の光の他に、試料のフォノンエネルギー分に相当する波長だけ励起光から長波長側または短波長側にずれた成分が含まれている。このような現象を一般にラマン効果という。試料に励起レーザー光を入射させると、レーザー光は、試料から非弾性散乱を受ける。散乱光には、入射光と同じ成分の他、試料のフォノンエネルギー分に相当する波数だけ入射光から波数のずれた成分が含まれる。これをラマン光という。ラマン光のうち、低波数側にずれた成分はストークス散乱光、高波数側にずれた成分はアンチストークス散乱光とよばれる。一個のフォノンとしての励起、消滅による一次ラマン散乱光はフォノンの振動数を μ として、

$$\nu_s = \nu_i \pm \mu$$

となる。ここで、 ν_i は励起光の振動数である。負号の場合がストークス散乱光、正号の場合がアンチストークス散乱光である。散乱光の波長シフトにより試料中のフォノンの振動数を知ることができる。ラマン散乱の変化は、分極率の変化を起こす分子振動によって起きる。すなわち、分極テンソルによって決まる。分極テンソルは、結晶構造の対称性に従うため、ラマン散乱光の測定によって結晶構造の評価を行うことができる。ラマンテンソルの成分のうち 0 でないものがラマン散乱光を発生させる(ラマン活性)。結晶の対称性に従って 0 でない成分と 0 の成分を規定する法則を選択則という。ラマンテンソルは、32 の結晶群について計算されており、選択則も求められている⁽⁴⁾。

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ー光を集光することにより、局所の情報を得ることができる装置である⁽⁵⁾。図 2.7 に顕微ラマン分光装置の構成図を示す。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ー(514.5 nm)を使用した。分光器に入射されたレーザーは、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。2 つの対物レンズとミラーによって、ビームを平行にし、スーパーノッチフィルタ(ハーフミラー)に到達させる。強誘電体薄膜のラマンモードでは、低い振動数をもつ TO フォノンで、温度や圧力によって振動数が連続的にゼロになるようなソフトフォノンモードが存在

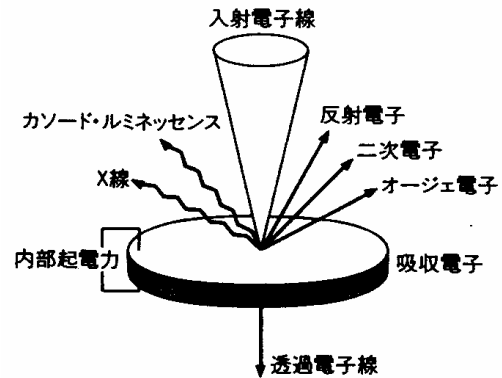
する。そこで、本研究ではソフトフォノンモードを観測するため低波数領域まで測定可能なスーパーノッチフィルタを用いた。スーパーノッチフィルタに到達したビームは反射して、顕微鏡の光学系に入射される。顕微鏡内に入射したレーザは、ミラーにより下方に向きを変え、対物レンズを通して試料に照射される。顕微鏡に取り付けられた CCD カメラによって、レーザの焦点位置の確認や試料表面上の任意の場所を測定することができる。試料で反射したレーザは、同じ光路で分光器に戻る。ここで、はじめにスーパーノッチフィルタに到達するが、スーパーノッチフィルタとレーザが、この角度であると反射せず、レーザは通過する。このとき、レーザの波長 514.5 nm の成分だけが除去される。つまり、レイリー散乱光は除去され、ラマン散乱光のみ残る。そしてスリットにより光が絞られ、ラマン散乱光のみプリズムミラーに到達する。プリズムミラーに到達したラマン散乱光は、向きを変え、グレーティングにより分光される。グレーティングは 2 つあり、2400 本/mm と 1800 本/mm である。グレーティングにより分光されたラマン散乱光は、プリズムミラーで向きを変え、CCD 検出器で光学的信号を検出される。検出された信号は、PC によって処理され、ラマンスペクトルとして表示される。



【図 2.7】顕微ラマン分光装置の構成図

2.3.3 走査電子顕微鏡・原子間力顕微鏡による表面評価技術

走査電子顕微鏡(SEM)は、数 nm 径に細く絞った電子線プローブを順次試料上に走査照射し、各点状領域から発生する信号を検出して、ブラウン管上にその信号の分布像が得られる装置である。試料に入射した電子線と試料との相互作用で発生する信号を模式的に図 2.8 に示す。加速された電子線を試料の表面に照射すると、図 2.8 に示すように試料の表面から、二次電子(SE)、反射電子(後方散乱電子 : BSE)、オージェ電子、X 線(特性・連続)、蛍光が発生する⁽⁶⁾。

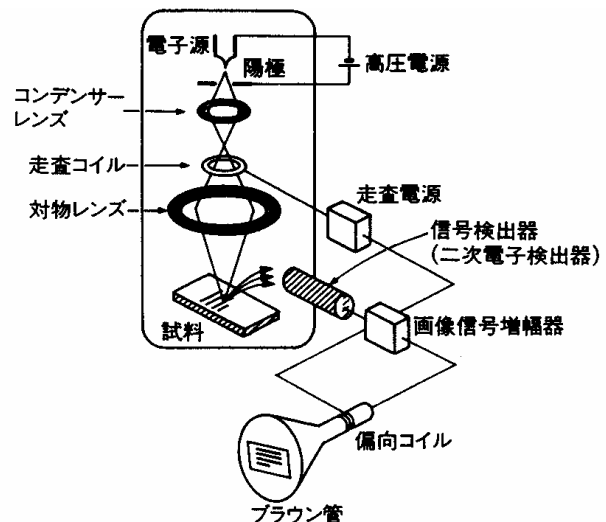


【図 2.8】電子線照射により試料から発生する信号

SEM の構成図を図 2.9 に示す。電子銃から放出される電子線を 1kV ~ 40kV の静電場で加速し、コンデンサレンズ、対物レンズを用いて縮小した数 nm 径の電子プローブを試料上に形成する。そのプローブを走査コイルにより試料上で順次走査し、各点から発生する信号を検出器で検出し、信号によって輝度変調された電気信号をブラウン管で観察する。ブラウン管の電気信号は、試料上の電子線と同期して走査するため、試料上の位置とブラウン管の位置が対応する。電子線は、原子との相互作用が大きいいため、電子線の通過経路で余分な散乱を起こさないように、試料を含め電子線の通過部は真空中にある。

原子間力顕微鏡(AFM)は、カンチレバーの先端にある探針と試料との間にかかる原子間力を検出し、探針を表面に沿って走査する事で、表面像を構成する顕微鏡である。AFM の特徴としては、

原子スケールの空間分解能を持ち、立体形状を定量的に捉える事ができる。



【図 2.9】SEM の構成図

特殊な動作環境を必要とせず大気中、液体中、真空中で測定が可能である。

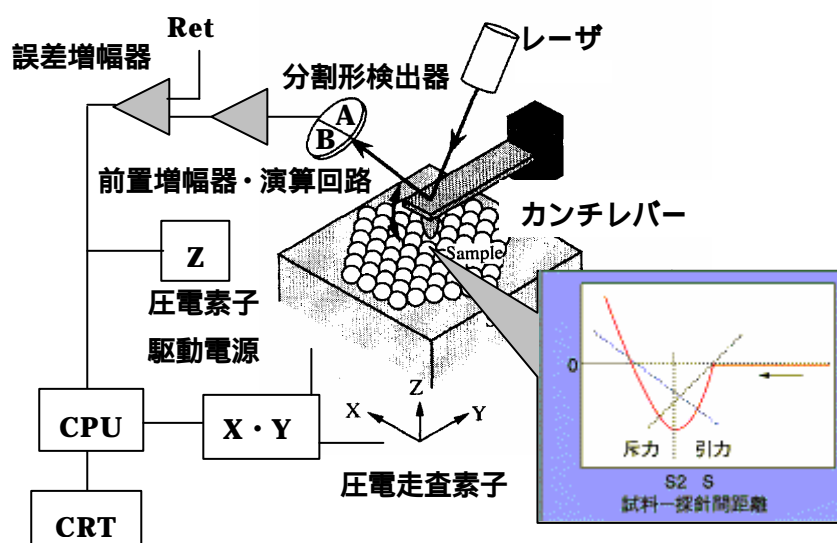
導電体、半導体、絶縁体などの広範な種類の試料が測定対象である。

原子同士に働く力は、2種類の成分で構成され、遠距離では原子同士が互いに誘起する双極子モーメントによって分散力が、近距離では原子の電子軌道が重なり始めるときに生じ、パウリの排他原理に基づく交換斥力が働く。この時のポテンシャル $U(r)$ は、Lenard-Jones 型のポテンシャルとして

$$U(r) = 4e \left[\left(\frac{s}{r} \right)^{12} - \left(\frac{s}{r} \right)^6 \right]$$

ここで、 e 、 s は分子の種類によって決まる定数、 r は分子間の距離である⁽⁷⁾。

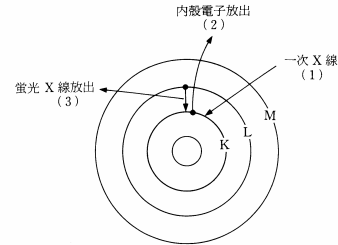
図 2.10 に AFM の構成図を示す。AFM は、探針が受ける斥力または引力を変位に変換するカンチレバー、そのたわみを検出する変位センサ、試料を 3 次元方向に高精度に移動させるための piezo 素子から構成されている⁽⁸⁾。カンチレバーは、固定端からの長さが $100\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 程度、ばね定数 10^{-9}N/m 程度と微小且つ柔軟な構造である。カンチレバー先端に照射したレーザーの反射スポットを位置検出器で検出している。検出器には、分割形検出器を使用し、A、B それぞれの検出信号量の差(A-B)を演算することで位置情報を得ている。検出信号量の差を一定になるように、Z 軸に対して高速にフィードバックをかけ、試料表面を上下動かしながら同時に試料を xy 面内で走査する。この時、それぞれの xy 座標に対する z 軸制御電圧を取り込み、画像処理する事によって試料表面の 3 次元形状に対応したイメージを得ている。



【図 2.10】 AFM の構成図

2.3.4 波長分散型 X 線分析法による評価技術

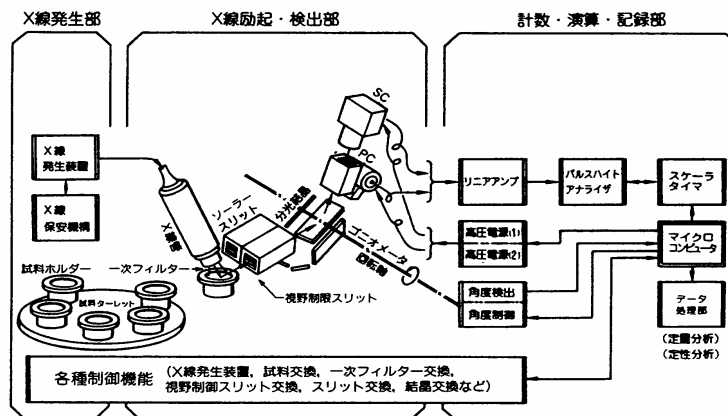
X 線を物質に照射すると、散乱を受け一部は透過するが、残りは吸収されて原子の内殻電子をはじき出し、原子を基底状態から励起状態にもたす。この励起状態は原子内の外殻電子が内殻に遷移して、元の基底状態に戻るが、電子の遷移に伴って図 2.11



【図 2.11】蛍光 X 線放出の原理

に示すように電磁波が発生する。電磁波の波長が 0

~ 10nm の X 線領域にあるとき、これを蛍光 X 線という。この X 線のエネルギーは、原子の内殻電子準位差すなわち原子固有の殻間遷移エネルギーであるため、そのスペクトルおよび強度分析から元素分析ができる。分光された固有 X 線の波長から定性分析を、強度から定量分析を行うことができる⁽⁹⁾。図 2.12 に波長分散型の分析系を示す。X 線源にはタングステン，モリブデン，クロムなどが用いられるが、分析したい元素の蛍光 X 線と線源の固有 X 線の散乱されたものが重複しないように選ぶ必要がある。波長分散型では格子間隔 d の判明している分光結晶を用いる。分光結晶と検出器は倍角の関係を保っており、ブラッグの条件を満たす入射角 θ で反射強度が最大となり、有効に回折され検出器に到達する。X 線検出器で電気信号に変換され、パルスハイトアナライザーをへて、スケーラーで計数され記憶される。



【図 2.12】蛍光 X 線分析装置例(波長分散型)

電気的特性の測定技術

2.2.2 LCR メーターによるキャパシタンスの測定技術

本研究では、作製した薄膜のキャパシタンス及び誘電損失を測定するために LCR メーターを用いた。本研究で用いた LCR メーターは、測定周波数の交流信号に対して、測定試料に対する電圧・電流ベクトルを測定し、この値からインピーダンス Z 、位相差 θ を求めている。インピーダンス Z は、複素平面のベクトル量として表され、このインピーダンス Z から、

$$Z = R + jX$$
$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right)$$
$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$$

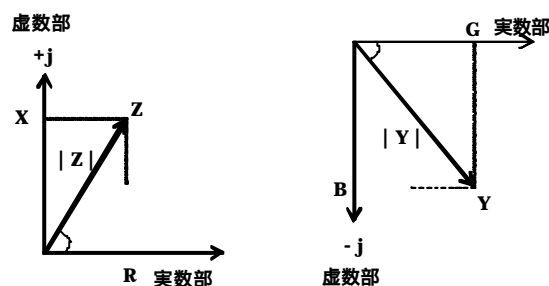
Z : インピーダンス(O) θ : 位相角(deg.) R : 抵抗(O) X : リアクタンス(O)

を求める事ができる。また、インピーダンスの逆数であるアドミタンス Y を用いる場合も、インピーダンスと同様に複素平面上に展開したアドミタンス Y から

$$Y = G + jB$$
$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{B}{G}\right)$$
$$|Y| = \sqrt{G^2 + B^2}$$

Y : アドミタンス(O) G : コンダクタンス(S) B : サセプタンス(S)

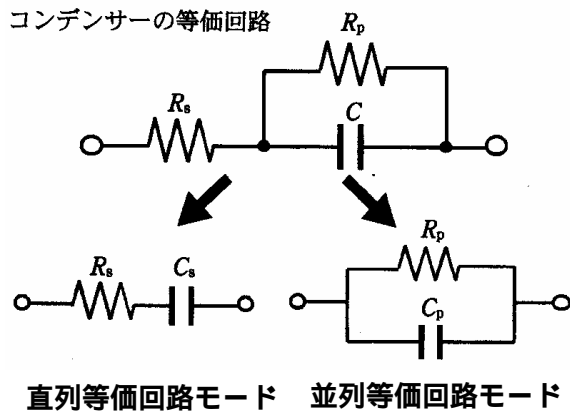
を求める事ができる。図 2.13 に複素平面上のインピーダンス Z とアドミタンス Y を示す。



【図 2.13】インピーダンス Z とアドミタンス Y

インピーダンスは複素量であるため、その値を得るには 2 つの量を測定する必要がある。本測定器は、測定試料に印加される試料端子間電圧 V 、この時に試料に流れる電流 I 、電圧 V と電流 I との位相角 θ 、また測定周波数の角速度 ω から、自動的に所望のパラメータを算出している。また、測定器は測定試料が L 、 C 、 R による等価回路とみなし、これらの成分が直列接続または並列接続されているとして演算を行う。よって、直列等価回路モードと並列等価回路モードの 2 種類の測定モードがある。一般に、フィルムコンデンサやセラミックコンデンサなどの小容量高インピーダンス素子では、並列抵抗が損失の大きな原因となるため並列等価回路モードを用いる。また、電解コンデンサなど大容量低インピーダンス素子では、リード線の抵抗分など、直列抵抗が損失の大きな原因になるため直列等価回路モードが用いられる。

図 2.14 にコンデンサの等価回路を直列等価回路モードを示す。



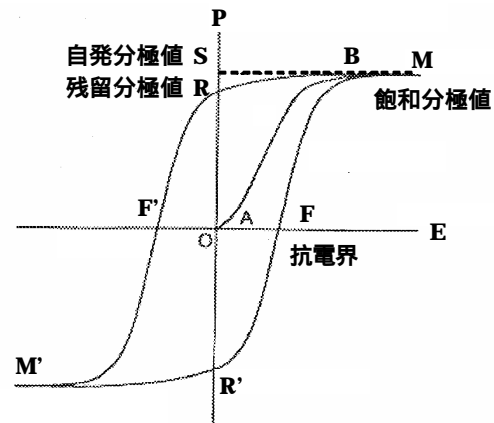
【図 2.14】コンデンサの等価回路モード

すべての部品には、純粋な抵抗やリアクタンスだけでなく、リード・インダクタンス、等価直列抵抗(ESR)などの寄生成分が存在するため、測定値に誤差が生じる⁽¹⁰⁾。本研究で使用した LCR メータの測定端子は、 H_{CUR} 端子(測定信号印加端子)、 H_{POT} 端子(電圧検出の High 端子)、 L_{POT} 端子(電圧検出の Low 端子)、 L_{CUR} 端子(測定電流検出端子)、 $GUARD$ 端子の 5 端子構成になっており、リード線の抵抗やインダクタンス成分などを測定値に含めないような構成となっている。例えば、測定試料のインピーダンスが小さい場合、電流と電圧の端子を分離して測定する事で、リード線の抵抗やインダクタンスによる測定誤差を防ぐことができる。また、測定試料のインピーダンスが高い場合は、周囲の金属物との静電容量などによる結合の影響を強く受けるようになり、測定誤差の要因となる。この測定誤差を防ぐため、測定試料にシールドを施す必要があるが、シールドの電位が測定試料と異なるとシールドの静電容量が測定誤差に繋がるため、この電位を考慮したガード端子を用いることで測定誤差を防ぐことができる。

2.2.3 Sawyer-Tower 回路によるヒステリシスの測定技術

自発分極が発生する領域では、双極子モーメントが一定の方向に揃ったドメインが現れる。この電荷を有する分域は、結晶全体として電荷が生じないように 90° や 180° ドメインを形成し全体の静電エネルギーを下げる。一方、自発分極発生に伴い歪が発生し、特に 90° ドメインの領域では異常に歪んでいる。従って、分域が多くなるとドメイン壁のエネルギーが増大する。この両エネルギーの和を最小にするように結晶全体のドメインのパターンが形成される。電界を印加すると電界の方向に双極子モーメントが揃い、ドメインの数が減り、1つのドメイン領域が大きくなり、電界に伴い徐々に単ドメインが形成される。この様子を、電氣的に測定する方法として Sawyer-Tower 回路がある。Sawyer-Tower 回路を用いて測定を行うと、図 2.15 に示すような分極 P - 電界 E のヒステリシス曲線が見られる。分極は最初電界に比例して増加するが、電界増加に伴い電界方向に双極子モーメントが揃い始めると、徐々に電界の方向にドメインが揃う。ある電界において、急激に電界方向を向いたドメインの体積が増加し、分極は非線形に急激に増加する。単ドメイン化が起

こると電界による誘起分極の増加のみとなる⁽¹¹⁾。この様にして、初期分極電界曲線 O - A - B - M が得られる。一方、電界を M 値より減少させると、誘起分極の電界に対する変化割合に従いドメインは減少するが、電界 0 の場合でも残留分極 OR として分極が存在する。これは、一旦ドメインが電界方向に揃うと、その方向に歪も存在しており、電界 0 でも残留歪として残っているためである。直線 MB を外挿して得られる分極 OS が自発分極である。逆方向に電界を増加させるとある電界 OF (抗電界) で非線形に急激に 0 になり電界方向を向いたドメインの体積が急激に増加し分極は非線形に増加し飽和する。すなわち、外部電界により自発分極が反転し、逆極性のドメインが発生、成長し単ドメイン化が起こる。その後は、誘起分極の増加のみとなる (F - M')。再び電界を減少させると、 M' - R' - B の曲



【図 2.15】 P - E ヒステリシス曲

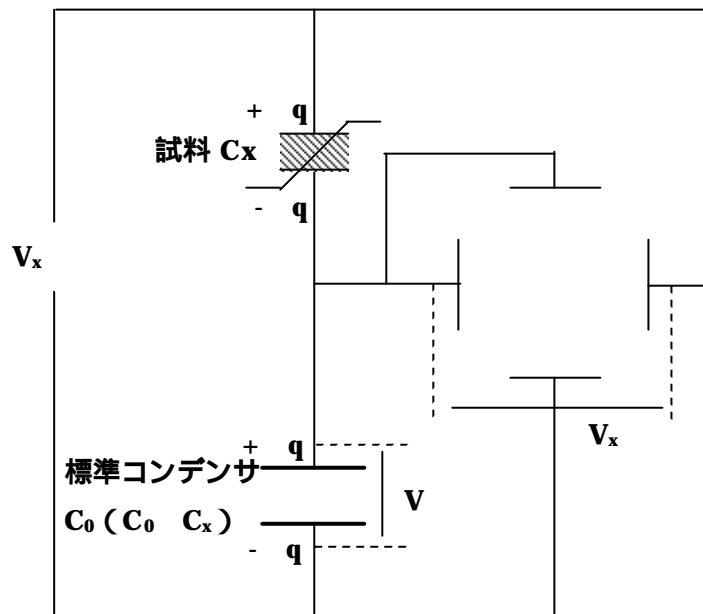
る。これは、一旦ドメインが電界方向に揃うと、その方向に歪も存在しており、電界 0 でも残留歪として残っているためである。直線 MB を外挿して得られる分極 OS が自発分極である。逆方向に電界を増加させるとある電界 OF (抗電界) で非線形に急激に 0 になり電界方向を向いたドメインの体積が急激に増加し分極は非線形に増加し飽和する。すなわち、外部電界により自発分極が反転し、逆極性のドメインが発生、成長し単ドメイン化が起こる。その後は、誘起分極の増加のみとなる (F - M')。再び電界を減少させると、 M' - R' - B の曲

線に従って先ほどと同様の過程を辿る。

以上のように P-E ヒステリシス曲線を測定するために用いられる Sawyer-Tower 回路の原理図を図 2.16 に示す。強誘電体試料の静電容量 C_x と標準コンデンサの静電容量 C_0 ($C_0 \gg C_x$) とを直列接続し、その回路に交流電圧を印加すると $C_0 \gg C_x$ より、大部分の電圧は試料に加えられる事になる。試料の電荷量の変化に伴い、試料に流入する電流は直列に接続された C_0 にも流入し、試料の電荷量の変化は標準コンデンサの両端の電圧変化

$$\Delta V = \frac{\Delta Q}{C_0}$$

として読み取る事ができる。ここで Q は電荷量である。



【図 2.16】 Sawyer-Tower 回

2.4 まとめ

本章では、本研究で使用した成膜装置ならびに物性的評価、電気的評価に用いた評価装置の基本原理と装置の説明を述べた。次章から、これらの成膜装置及び評価装置を用いて行った研究結果を述べる。

参考文献

- (1) 金原 粲, 「スパッタリング現象」, 東京大学出版会, (1991)
- (2) 小林 春洋, 「スパッタ薄膜」, 日刊工業新聞社, (1998)
- (3) 井上 泰宣, 「薄膜物性入門」, 内田老鶴圃, (1994)
- (4) 中川 一郎, 「振動分光学」, 学会出版センター, (1995)
- (5) 河東田 隆, 「レーザラマン分光法による半導体の評価」, 東京大学工業出版, (1988)
- (6) 堀内 繁雄, 「電子顕微鏡 Q&A」, アグネ承風社, (1996)
- (7) 奥村 公平, 豊中中央研究所 R&D レビュー, vol.31 No.2 (1996.6)
- (8) 森田 清三, 「原子間力顕微鏡のすべて」, 工業調査会, (1995)
- (9) 泉 美治, 「機器分析のてびき」, 化学同人, (1996)
- (10) 関野 敏正, 応用物理, 第 70 巻, 第 11 号, (2001)
- (11) 安田 直彦, 「強誘電性測定」

第 3 章

(Ba,Sr)TiO₃ 薄膜の作製

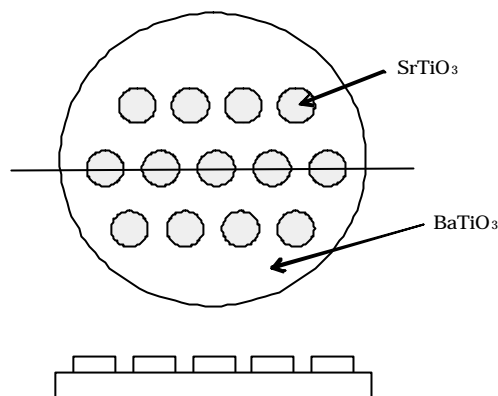
3.1 はじめに

強誘電体材料および高誘電率材料を利用した薄膜キャパシタに関する技術が、次世代の半導体メモリにおいて重要な役割を果たす事が期待されている⁽¹⁾。その強誘電体材料の一つであるチタン酸バリウムストロンチウム ((Ba_xSr_{1-x})TiO₃) は、シリコン酸チタン酸鉛 (Pb(Zr,Ti)O₃)⁽²⁾ やタンタル酸ストロンチウムビスマス (SrBi₂Ta₂O₉)⁽³⁾ などに比べ、Pb や Bi などの低融点で不安定な元素を含まないことから、LSI プロセスとの適合性がよく、Si 基板上での高集積化に適した材料であると考えられている⁽⁴⁾。

(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の作製プロセスには、ゾル・ゲル法、MOCVD 法、レーザアブレーション法、スパッタ法などが用いられている。本研究では、これらの作製プロセスの中で、比較的組成比のずれが少なく高い生産性を持つスパッタリング法を用い、ターゲットを工夫する事により、組成比の異なる (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の作製を行った。また、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ は構成元素に酸素を含むため、薄膜を堆積する際に揮発物である酸素が抜ける可能性がある。そこで、スパッタリングガスに酸素を加えた RF 反応性スパッタリング法を用いた。本章では、RF 反応性スパッタリング法を用いた組成比の異なる (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の作製および成膜条件の最適化について述べる。

3.2 複合ターゲット

複合ターゲットは、添加する材料の微小ペレットをターゲット上に載せ、その全体の占有面積を変えることで組成比を制御することができ、装置も通常のスパッタ装置でよく非常に簡単であるため、この方式を用いることにした⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

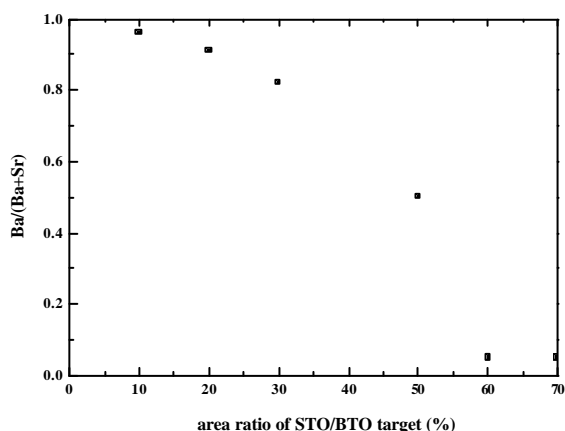


【図 3.1】複合ターゲット

本研究では、ベースのターゲットに BaTiO₃ セラミックターゲットを用い、その上に直径 10mm の SrTiO₃ ペレットを載せた複合ターゲットを使用した。微小ペレットには Sr、SrO も考えたが、Sr、SrO は溶解性があり常温で水と反応し不安定なため、常温で安定な SrTiO₃ を用いた。図 3.1 に複合ターゲットの構成図を示す。

3.3 SrTiO₃ ペレットの面積比による組成変動

BaTiO₃ ターゲットに対する SrTiO₃ ペレットの面積比を変化させ、組成比の異なる (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜を MgO(100) 基板上に作製した。MgO(100) は、(Ba,Sr)TiO₃ と格子定数、熱膨張係数が近く、ペロブスカイト構造の強誘電体薄膜のエピタキシャル成長基板として使用されている⁽⁷⁾。また、Si 上に(100)配向のエピタキシャル膜が作製できるため⁽⁸⁾、MgO をバッファ層として Si 基板上への強誘電体薄膜の作製が可能であることから MgO 基板を使用した。



【図 3.2】BaTiO₃ ターゲットに対する SrTiO₃ ペレットの面積比

図 3.2 に BaTiO₃ ターゲットに対する SrTiO₃ の面積比を 0~70%まで変

化させ、MgO 基板の上に成膜した $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の Ba/(Ba+Sr)比を示す。SrTiO₃ ペレットの面積増加に伴い Sr 比が増加するが、SrTiO₃ ペレットの面積が 60%以上になると Ba/(Ba+Sr)比が一定となっている。このことから、複合ターゲットを用いた場合、SrTiO₃ ペレットのある占有面積比で、組成比は一定となり、ペレットの構成原子が薄膜中に取り込まれなくなることがわかった。しかし、複合ターゲットを用いた場合でもある組成比までは組成制御が可能である。

3.4 Pt(100)/MgO(100)の作製

強誘電体薄膜の電極には、

基板や強誘電体薄膜との密着性に優れている。

反応性が低い。

耐熱性が高い。

強誘電体薄膜との格子不整合率が小さい。

電気抵抗が低い

などの条件を満たしている必要がある⁽⁹⁾。その中で、

- ・ ペロブスカイト構造の強誘電体との不整合率が小さい
- ・ 反応性が低い
- ・ 高温耐性が良い

などの特徴を持つ Pt を下部電極として使用した。スパッタ法により MgO 基板の上に堆積した Pt の成膜条件を表 3.1 に示す。 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は、分極軸である c 軸つまり (001)面に配向制御を行うため、Pt との格子整合を考えると、Pt は(100)面に配向させる必要がある。しかし、Pt は自己配向性が強く(111)に結晶方位が揃いやすいが、成膜前の前処理、スパッタ時の酸素の導入により MgO 基板の上に(100)配向させることができた。

表3.1 Pt(100)の成長条件

| | |
|---------------------|----------|
| Substrate | MgO(100) |
| Temperature | 700 |
| Pressure | 1.0 Pa |
| Rf Power | 70 W |
| Ar : O ₂ | 1 : 1 |
| Thickness | 100 nm |

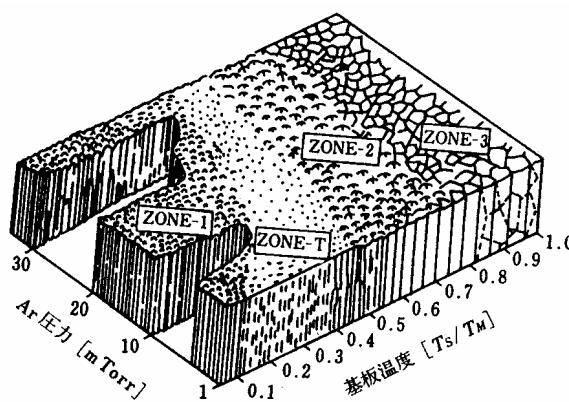
3.5 Pt(100)/MgO(100)上への(Ba_xSr_{1-x})TiO₃薄膜の作製

Pt(100)/MgO(100)上の Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃ ~ Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ 薄膜について、基板間距離、Ar/O₂ 及び圧力を変化させ成膜条件の最適化を行った。ここでは、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 薄膜の成膜条件の最適化を例に挙げて述べる。

スパッタ薄膜の微細構造は、成膜条件における Ar 圧力と基板温度で、Thornton による薄膜の微細構造モデルを用い 4 種類に分類する事ができる⁽¹⁰⁾。図 3.3 に Thornton による薄膜の微細構造モデルを示す。

領域 1(ZONE-1)

Ar 圧力が高く、基板温度の低い ($T_s/T_M < 0.3$) 時に発生する微細構造である。入射原子の表面拡散がなく、微小柱状でそのカラム間には空隙や孔のある欠陥膜であるため、密度が低く、電気比抵抗が高く、光に対する鏡面反射率の低い特性を持つ。カサカサの膜であるため、水蒸気などが広い面積で付着し、耐環境性の弱い膜である。



【図 3.3】Thornton による薄膜の微細構造モデル

領域 T(ZONE-T)

Ar 圧力が低く、基板温度も低い ($T_s/T_M < 0.3$) 時に見られる領域である。繊維状の柱状構造であるが、その間に隙間がなく緻密な膜である。次の領域 2 と領域 1 の間に位置することから、領域 T(Transition-遷移領域)と呼ばれる。密度が高く、電気比抵抗は低い、かつ鏡面反射率の高い特性を示す。

領域 3(ZONE-2)

基板温度を上げ、 $T_s/T_M > 0.3$ になると緻密であるが、領域 1 や領域 T に対しグレインサイズの大きな柱状構造となる。その薄膜の諸特性は領域 T に近い。

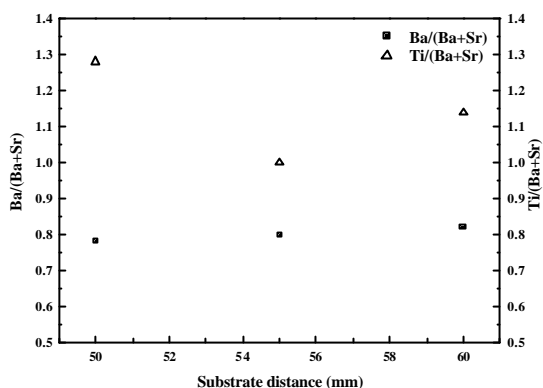
領域 4(ZONE-3)

基板温度を一層増し、 $T_s/T_M > 0.5$ になると現れる領域で、図 3.3 に示すように等方的で、柱状構造ではない。T_s が融点に近づくほどバルクに近い状態となる。

この、Thornton による薄膜の微細構造モデルを用いると、表面拡散が生じ、高密度で緻密な薄膜を作製するためには、基板温度と薄膜の融点の関係が $0.3 < T_s/T_M < 0.5$ である事が望ましい。そこで、(Ba,Sr)TiO₃ の融点は、約 1600 であるため基板温度を 546 一定とした。また、RF Power も 90W 一定とした。

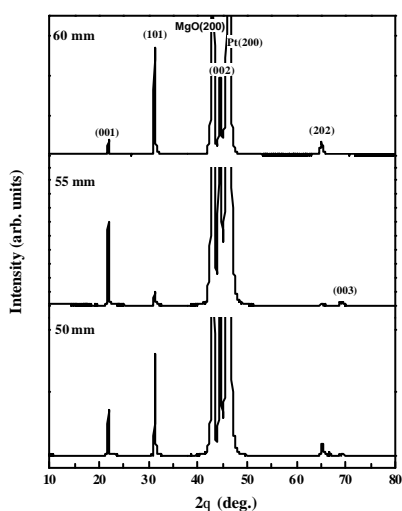
3.5.1 ターゲット - 基板間距離依存性

はじめに、ターゲット - 基板間距離 (以下 T-S 間距離と示す) を変化させ、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 薄膜の結晶性や組成比の最適化を行った。BaTiO₃ ターゲットに対する SrTiO₃ の面積比は、図 3.2 より 35% とした。図 3.4 に T-S 間距離を変化

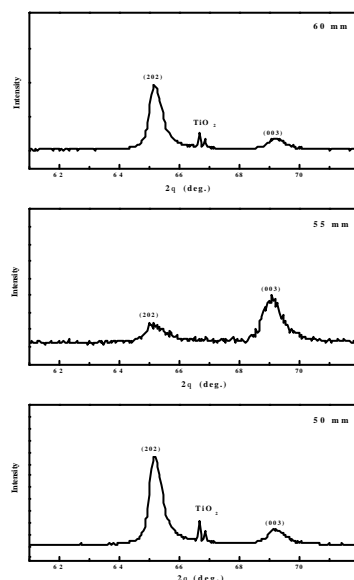


【図 3.4】基板間距離の変化に対する組成比

させた時の組成比を示す。この時の、スパッタ圧力は 0.5Pa、Ar/O₂ は、3/1 とした。Ba/(Sr+Sr)比は、T-S 間距離を変化させてもほぼ 0.8 となり一定である事がわかる。しかし、Ti/(Ba+Sr)比は、T-S 間距離が 55mm の時、化学量的論組成比に最も近くなっているが、その前後では Ti リッチな膜になっていることがわかった。図 3.5 に



【図 3.5】T-S 間距離の変化
に対する XRD スペクト

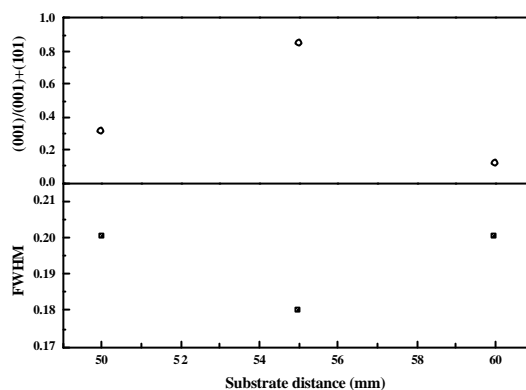


【図 3.6】高角度側の XRD スペクトル

T-S 間距離を変化させた場合の XRD スペクトル、図 3.6 に高角度側の XRD スペクトルを示す。

化学量的論組成比となった T-S 間距離 55mm の XRD スペクトルでは、 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ の回折線以外は現れなかった。しかし、T-S 間距離 50 及び 60mm では、高角度側に TiO_2 の回折線が観察され、 TiO_2 が形成されていることがわかった。

これは、図 3.4 の組成比で示したように、T-S 間距離 50 及び 60mm では Ti リッチなため、Ti と酸素が反応し TiO_2 が形成されたと考えられる。図 3.7 に XRD スペクトルの強度比と FWHM を示す。T-S 間距離 55mm では、(001)面に強く配向している。これは、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ と Pt との格子不整合率が小さく、XRD 半値幅も狭いことから、下地の影響を受け Pt と格子整合した結晶性の良い膜が成長していると考えられる。以上のことから、T-S 間距離は 55mm が最適である事がわかった。

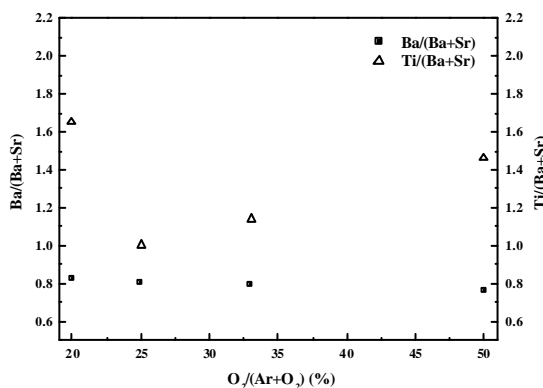


【図 3.7】XRD スペクトルの FWHM と強度比

3.5.2 流量依存性

Ar と O_2 の流量比を変化させ、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ 薄膜の結晶性や組成比の最適化を行った。この時の、T-S 間距離 55mm、スパッタ圧力は 0.5Pa とした。図 3.8 に Ar と O_2 の流量比に対する組成比を示す。

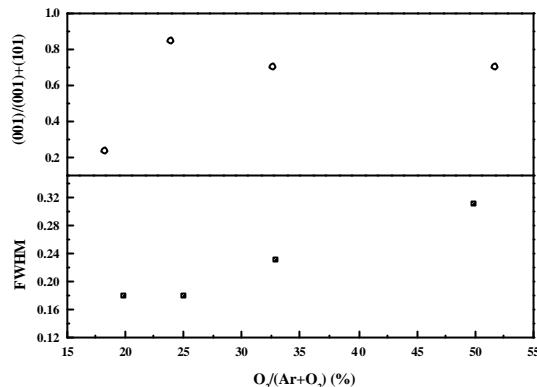
Ar と O_2 の流量比を変化させた場合も、T-S 間距離を変化させた場合と同様に $\text{Ba}/(\text{Sr}+\text{Sr})$ 比は一定であるが、 $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比は流量変化に対して組成比が起きている事がわかった。 O_2 流量が 25% 未満の場合では、基板上での酸化が不十分なため、膜中に酸素が



【図 3.8】Ar/ O_2 比の変化に対する組成比

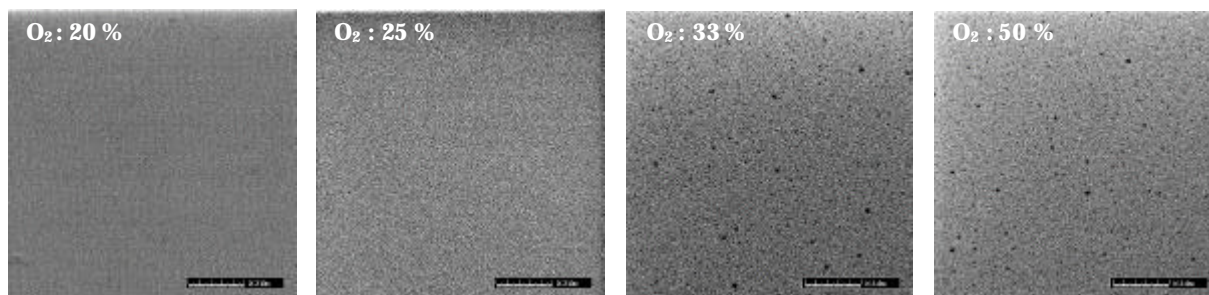
取り込まれず組成ずれが起こったと考えられる。一方、O₂ 流量が 25%を越えると、ターゲット面上に酸素の化合物が生成されやすくなり、ターゲット表面からの負の酸素イオン量が増す。その負の酸素イオンがシース電界によって

加速されプラズマ中で高い運動エネルギーを持った高速中性子となる⁽¹¹⁾。この粒子が基板に衝突し再スパッタを引き起こし、組成ずれの原因になったと考えられる。図 3.9 に XRD の半値幅と強度比を示す。O₂ 流量が増加する



【図 3.9】 XRD スペクトルの強度比と FWHM

に従い、FWHM 値が大きくなり、膜の結晶性が乱れている事がわかる。これは、負の酸素イオンの再スパッタによる影響であると考えられる。図 3.10 に SEM 像を示す。酸素流量 20%の表面状態は、緻密であるが所々にヒロックが観察された。また、酸素流量 33%、50%の SEM 像では、ピンホールが多数見られ表面欠陥の多い膜となっていた。酸素流量 25%では、緻密でヒロック、ピンホール等は見られず良好な



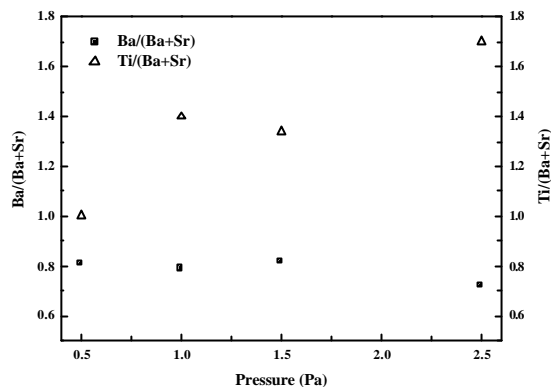
【図 3.10】 流量を変化させた場合の SEM 像

表面状態である事がわかる。以上のことから、O₂ 流量は 25%が最適である事がわかった。

3.5.3 圧力依存性

最後に、スパッタ圧力を変化させ、Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 薄膜の結晶性や組成比の最適化

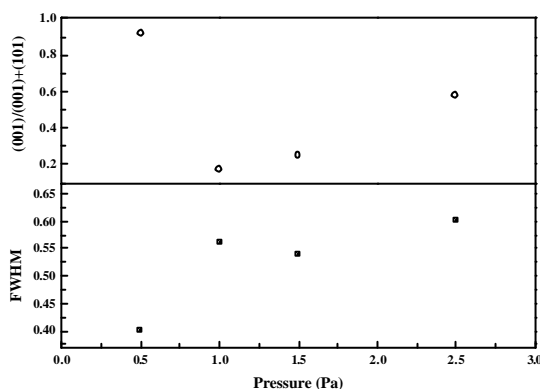
を行った。この時の T-S 間距離は 55mm、Ar/O₂=3/1 とした。図 3.11 に 圧力変化に対する組成比を示す。Ba/(Ba+Sr)比は、1.5Pa 以下では化学量論組成比となっているが、1.5Pa を 越えると徐々に化学量論組成比からず れ、2.5Pa では Ba/(Ba+Sr)=0.72 とな った。また、Ti/(Ba+Sr)比は、圧力が 低くなるに従い、化学量論的組成比に



【図 3.11】 圧力を変化させた場合の組成比

近づくことがわかった。これは、スパッタ粒子がガスによって散乱され、その過程 はスパッタ粒子の質量に依存するため成分元素ごとに輸送過程が異なり、膜組成に ずれを生じさせたと考えられる。つまり、スパッタされた Ba、Sr、Ti、O の各原子 は、始め高いエネルギーを持っている。しかし、平均自由行程と圧力は、反比例の 関係にあるため、圧力が高くなる

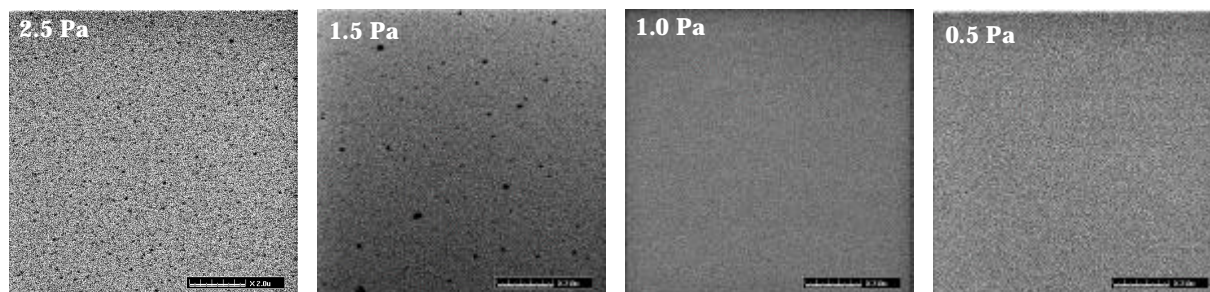
に従い平均自由行程が短くなり、 スパッタ原子やガス原子との衝突 が起こりやすくなる⁽¹²⁾。衝突によ って方向が変えられやすい O や Ti は、基板に達する確率が大きく減 少するため、膜中の O や Ti が減少 したと考えられる。酸素について は、ターゲットからの酸素供給が



【図 3.12】 XRD スペクトルの強度比と FWHM

減少しても反応性ガスとして酸素を加えているため、酸素の欠損を抑える事ができると考えられる。図 3.12 に XRD の半値幅と強度比、図 3.13 に SEM 像を示す。圧 力が高くなるに従い、FWHM 値が大きくなっていることがわかる。これは、化学量 論的組成比からずれる事によって、結晶性が崩れたためだと考えられる。スパッタ圧 力 2.5Pa 及び 1.5Pa での表面状態は、ピンホールが多数見られ表面欠陥の多い膜と なっていた。スパッタ圧力 1Pa 及び 0.5Pa の SEM 像では、緻密でヒロック、ピン ホール等は見られず良好な表面状態である事がわかる。以上のことから、スパッタ

圧力は 0.5Pa が最適である事がわかった。



【図 3.13】 圧力を変化させた場合の SEM 像

3.6 まとめ

BaTiO₃ セラミックターゲットに対する SrTiO₃ ペレットの面積比を変化させ、Pt(100)/MgO(100)基板上に (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜を作製し、各組成比に対して最適化を行った。本章では、(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ 薄膜の最適条件のみを例として述べた。表 3.2 に最適化した BaTiO₃、(Ba_{0.9}Sr_{0.1})TiO₃、(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃、(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃、(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃、及び(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 薄膜それぞれの成膜条件を示す。

【表 3.2】(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の成膜条件

| (Ba_{0.9}Sr_{0.1})TiO₃ | |
|--|------------------|
| Substrate | Pt(100)/MgO(100) |
| STO pellet/BTO target | 30 % |
| Temperature | 546 |
| T-S distance | 50 cm |
| RF Power | 90 W |
| Pressure | 0.5 Pa |
| Ar : O ₂ | 3 : 1 |

| (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ | |
|--|------------------|
| Substrate | Pt(100)/MgO(100) |
| STO pellet/BTO target | 36 % |
| Temperature | 546 |
| T-S distance | 55 cm |
| RF Power | 90 W |
| Pressure | 0.5 Pa |
| Ar : O ₂ | 3 : 1 |

(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃

| | |
|-----------------------|------------------|
| Substrate | Pt(100)/MgO(100) |
| STO pellet/BTO target | 47 % |
| Temperature | 546 |
| T-S distance | 60 cm |
| RF Power | 90 W |
| Pressure | 1.5 Pa |
| Ar : O ₂ | 3 :1 |

(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃

| | |
|-----------------------|------------------|
| Substrate | Pt(100)/MgO(100) |
| STO pellet/BTO target | 53 % |
| Temperature | 546 |
| T-S distance | 55 cm |
| RF Power | 90 W |
| Pressure | 0.5 Pa |
| Ar : O ₂ | 3 :1 |

(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃

| | |
|-----------------------|------------------|
| Substrate | Pt(100)/MgO(100) |
| STO pellet/BTO target | 54 % |
| Temperature | 546 |
| T-S distance | 50 cm |
| RF Power | 90 W |
| Pressure | 1.5 Pa |
| Ar : O ₂ | 3 :1 |

BaTiO₃

| | |
|-----------------------|------------------|
| Substrate | Pt(100)/MgO(100) |
| STO pellet/BTO target | 0 % |
| Temperature | 546 |
| T-S distance | 57 cm |
| RF Power | 250 W |
| Pressure | 0.8 Pa |
| Ar : O ₂ | 3 :1 |

参考文献

- (1) K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamammichi, H. Watanabe and H. Aoki IDEM 91 823~826. (1991)
- (2) Won-Jae Lee, Young-Min Kim and Ho-Gi Kim Thin Solid Films 269 75~79 (1995)
- (3) H. N. Al-Shareef, D. Dimons, T. J. Boyle, W. L. Warren, and B. A. Tuttle Appl. Phys. Lett. 68 (5) (1996)
- (4) S. Matsubara, T. Sakuma, S. Yamamichi and Y. Miyasaka. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 200, 243 (1990)
- (5) T. hata, S. Kawagoe, W. Zhang, K. sakai and Y. Yoshioka Vacuum Vol.51 No. 665~671 (1998)
- (6) Jr-Deok Kim, S. Kawagoe, K. Sasaki and T. Hata Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38 (1999)
- (7) 日本表面科学会, 「図解・薄膜技術」, 倍風館, (1999)
- (8) Y. Yoshimura, K. Hamaishi, Y. Kamino and S. Nakamura Study of substrate and electrode materials on ferroelectric films (1999)
- (9) 財満 鎮明, 安田 幸夫, 応用物理 第 70 号 第 9 号 (2001)
- (10) 小林 春洋, 「スパッタ薄膜」, 日刊工業新聞社, (1998)
- (11) 金原 粲, 「スパッタリング現象」, 東京大学出版会, (1991)
- (12) Ludmila Eckertova, 「薄膜物性入門」, 内田老鶴圃, (1994)

第 4 章

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の特性

4.1 はじめに

LSI の主要機種である Dynamic Random Access Memory(DRAM)は、現在まで着実に記憶容量の増大と高密度化を実現してきた。さらなるデバイスの高集積化には、メモリセルの蓄積電荷密度を高める必要がある。これを実現するために、キャパシタ誘電体膜として従来用いられてきたシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の積層膜に代えて、高誘電率を有する強誘電体薄膜を用いる検討が行われている⁽¹⁾。この DRAM 応用を目的とする高誘電率材料として、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 SrTiO_3 及び $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ などが検討されている。この中で、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ は、

SrTiO₃ に比べて高い誘電率を有する。

Ba と Sr の組成比により相転移温度が変化し、デバイスの使用温度域において常誘電相領域で用いることができる。

常誘電相領域で使用できるため、PZT で問題になる分極反転による膜疲労の問題を回避できる。

などの点から、最も有望視されている材料である⁽²⁾。

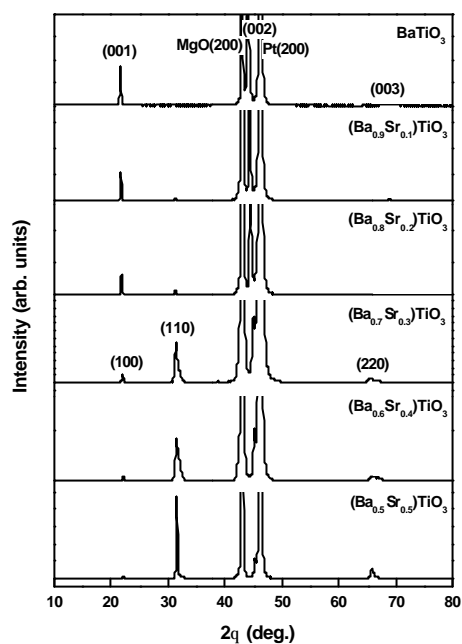
$(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ は、 BaTiO_3 と SrTiO_3 の固有体である。従って、固有体の固有比に相当する $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の組成制御は大変重要であり、また、 $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の組成が $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の特性に与える影響は大きいと考えられる。

本章では、組成比の異なる $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜を作製し、物理的評価及び電気的評価から $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比の変化が $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜に及ぼす影響を明らかにする。

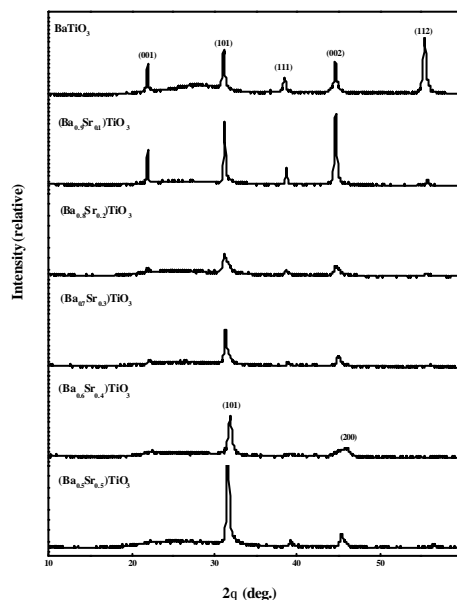
4.2 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の結晶構造の変化

Pt(100)/MgO(100)上に $x=1.0\sim 0.5$ まで組成比を変化させた $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD スペクトルを図 4.1 に示す。 BaTiO_3 、 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 薄膜 ($x=1.0\sim 0.8$)では、(001)面に強く配向し、分極軸である c 軸に配向することがわかった。しかし、 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 薄膜 ($x=0.7\sim 0.5$)では主配向面が変わり(110)面に強く配向することがわかった。下地層である Pt との格子整合性を考えると、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は(001)面又は(100)面に配向すると予想できるが、 $x=0.7\sim 0.5$ では異なるものとなった。

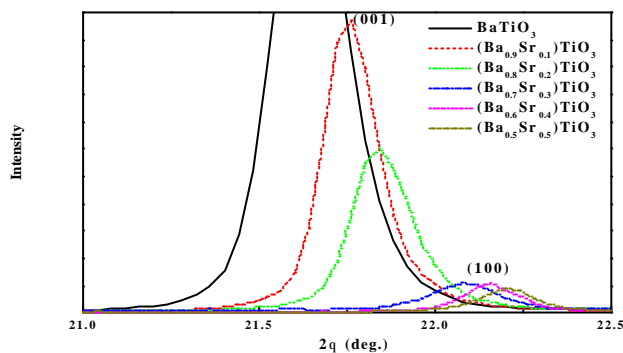
無配向面である Glass 基板上に成膜した $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$)薄膜の XRD スペクトルを図 4.2 に示す。無配向基板上に成膜することで、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は基板の影響を受けないため、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜独自の配向面(自己配向面)を知ることができる。この XRD スペクトルから、 BaTiO_3 に近い組成では完全な多結晶となっているが、 Sr の増加に伴い(110)面が支配的な膜になっていくことがわかった。このことから、図 4.1 の Pt(100)上に成膜した $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$)薄膜は、 $x=1.0\sim 0.8$ では、下地の影響を受け(001)面に強く配向するが、 $x=0.7\sim 0.5$ の領域では、下地の影響を受けず、 Sr の増加により自己配向性が強くなり(110)面に配向したと考えられる。このことから、



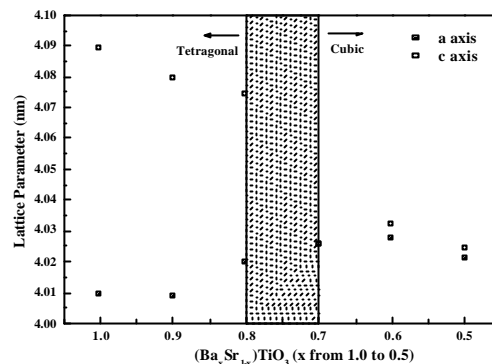
【図 4.1】 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の XRD スペクトル



【図 4.2】 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3/\text{Glass}$ の XRD スペクトル



【図 4.3】XRD スペクトルの
20° 付近におけるスペクトル



【図 4.4】格子定数の変化

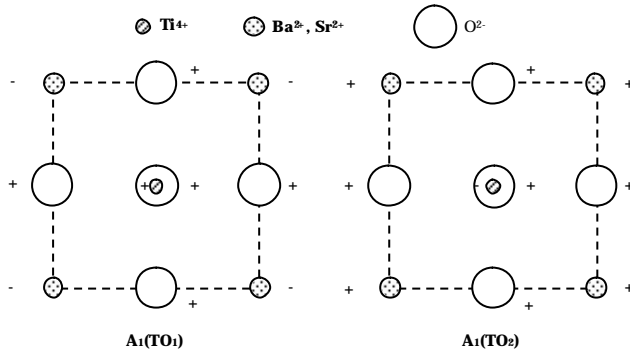
Ba に対する Sr の比は、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の配向性に大きな影響を与ることがわかった。

図 4.1 に示した XRD スペクトルの 20° 付近を拡大したスペクトルを図 4.3 に示す。この図から、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は、Sr の増加に伴ってスペクトルが高角度側へシフトし、 $0.7 < x < 0.5$ の領域では配向面が(001)面から(100)面に変化している事がわかる。また、XRD スペクトルの 2θ 値から算出した a 軸と c 軸の格子定数を図 4.4 に示す。図に示しているように $x = 0.8$ では、a 軸に対し c 軸の格子定数が長くなっていることから、結晶構造は正方晶になっていると考えられる。一方、Sr が増加し $x = 0.7$ では、逆に a 軸が伸び c 軸が縮み、テトラゴナリティ(c/a)も約 1 となっていることから立方晶に近い結晶構造になっていると考えられる。これらの結果より、 $x=0.8\sim 0.7$ において、Sr の増加に従って立方晶 SrTiO_3 の影響が強くなり正方晶から立方晶へと構造相転移が起こっていると考えられる。

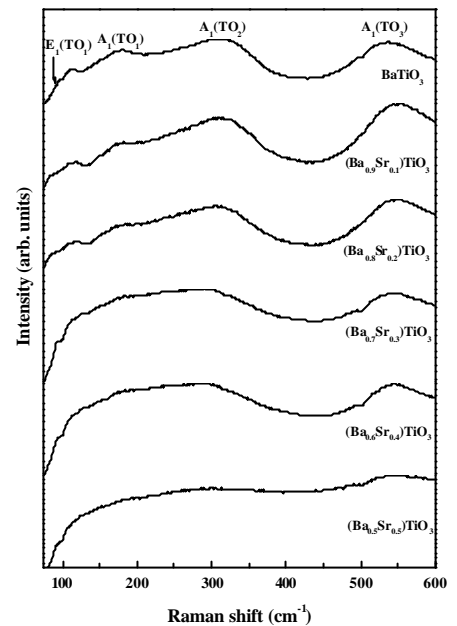
4.3 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の組成変化によるラマンシフト

室温で測定した $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$) 薄膜のラマンスペクトルを図 4.5 に示す。最も低波数側に現れている E(TO)フォノンモードは、温度や圧力に対して最も敏感であるソフトモードである。175 ~ 180 cm^{-1} 、280 ~ 310 cm^{-1} 、530 ~ 550 cm^{-1} のブロードなスペクトルは、それぞれ $A_1(\text{TO}_1)$ フォノンモード、 $A_1(\text{TO}_2)$ フォノンモード、 $A_1(\text{TO}_3)$ フォノンモードに対応している⁽³⁾。 $A_1(\text{TO}_1)$ 、 $A_1(\text{TO}_2)$ フォノンモードのペロブスカイト構造における振

動モードを図 4.6 に示す。A₁(TO₂)フォノンモードの振動は、酸素原子と陽イオンとが向かい合って振動するモードである。一方、A₁(TO₁)フォノンモードでは、A₁(TO₂)モードとは異なり TiO₆ と Ba または Sr 原子とが反対方向に振動するモードである(4)。

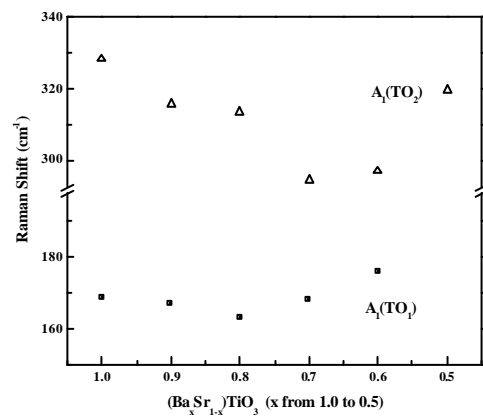


【図 4.6】 A₁(TO₁)、 A₁(TO₂)フォノンモードのペロブスカイト構造における振動モード



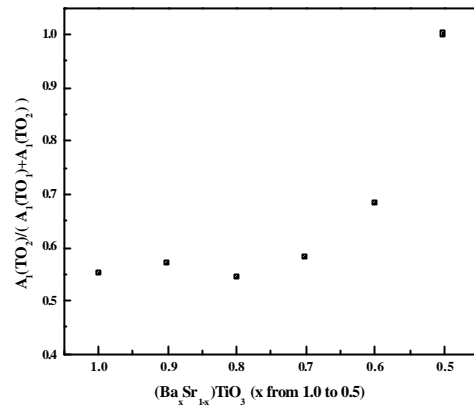
【図 4.5】 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜のラマンスペクトル

図 4.5 に示したラマンスペクトルから、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の Sr の増加に伴い、各ラマンモードのスペクトルの減少がみられた。これは、Sr の増加によってユニットセル内の Ti の原子位置に乱れが生じ、その結果としてラマンの選択則に緩みが生じる(4)。そのため、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の対称性が強まり、ブロードなスペクトルまたはスペクトルの減少に繋がったと考えられる。図 4.7 に、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ (x=1.0~0.8)薄膜の組成変化に対する A₁(TO₁)、 A₁(TO₂)フォノンモードのラマンシフトを示す。A₁(TO₁)フォノンモードの組成変化に対するラマンシフトは、x=1.0~0.8 では低波数側にシフトし、x<0.8 以降では逆に高波数側へのシフトを示した。また、(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ 薄膜においては A₁(TO₁)フォノンモードは現れなかった。一方、A₁(TO₂)フォノンモードでは、x=1.0~0.7 の領域において低波数側にシフトし、x<0.7 では高波数側へのシフトを示した。2 つのモードに関し



【図 4.7】 A₁(TO₁)、A₁(TO₂)モードに対するラマンシフト

て同じ挙動を示しているが、 $A_1(\text{TO}_1)$ モードに比べ、 $A_1(\text{TO}_2)$ モードのラマンシフトのシフト量が大きく、モードのシフトが明確である。また、最も低波数側にシフトする時の、Ba/(Ba+Sr)比は異なることがわかった。図 4.8 に組成変化に対する $A_1(\text{TO}_2)$ モードと $A_1(\text{TO}_1)$ モードの強度比を示す。この図から、 $x=1.0\sim 0.7$ では強度比はほぼ一定であるが、 $x<0.7$ では Sr の増加とともに $A_1(\text{TO}_2)$ モード



【図 4.8】 $A_1(\text{TO}_1)$ 、 $A_1(\text{TO}_2)$ モードの強度比

の強度比が大きくなっていることがわかる。これは、Sr が増加し対称性が強まった場合でも $A_1(\text{TO}_2)$ モードは双極子の変化に敏感であるため、 $A_1(\text{TO}_1)$ モードに対し $A_1(\text{TO}_2)$ モードのスペクトル強度比が大きくなったと考えられる。この結果より、図 4.7 に示した $A_1(\text{TO}_1)$ 、 $A_1(\text{TO}_2)$ フォノンモードのラマンシフトにおいて、Ba/(Ba+Sr)比 $x=0.5$ のとき、 $A_1(\text{TO}_2)$ モードは測定でき $A_1(\text{TO}_1)$ モードでは測定できなかった原因として、 $A_1(\text{TO}_1)$ モードより $A_1(\text{TO}_2)$ モードの方が双極子の変化に敏感なためと考えられる。また、2つのモードにおけるシフト量の違いも同様に説明できる。このラマンシフトの結果より、 $x=0.7$ 付近の低波数から高波数側へのスペクトル位置の変化は、前節で述べた配向面の変化及び格子定数の変化に対応しており、構造相転移による影響であると考えられる。

4.4 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜のソフトモード

4.4.1 ソフトモードの概念

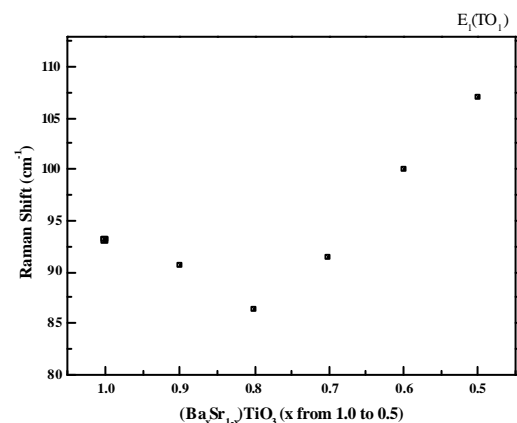
変位型強誘電体には、周波数が非常に低いソフトモードが存在し、その凍結によって相転移が起こるとされている⁽⁵⁾。ソフトモードの存在は、1つの相の不安定性からの理論的帰結である。モードのソフト化のメカニズムとは無関係に、ある結晶において温度または圧力などが変化し転移点に近づくと、結晶構造が連続的に微小変化する。そして、転移点に達して格子が不安定になる時にソフトモードが存在する。あるいは、1つの相が不安

定になって他の相に転移するとき、その相転移を動的な観点でとらえると必ずソフトモードが現れる⁽⁶⁾。

4.4.2 ラマン分光法によるソフトモードの測定

ソフトモードの挙動を直接的に測定する手法として、光散乱分光、赤外、遠赤外分光、中性子非弾性散乱、電子スピン共鳴などがある。本研究では、光散乱分光の1つであるラマン分光法を用い、ソフトモードの観察を行った。ラマン分光法では、構造相転移に伴うソフトモードがG点にある場合、結晶の対称性によってはソフトモードがラマン活性となるため構造相転移の動的性質を測定することができる。強誘電性相転移では、常誘電相のソフトモードは分極モードであるため常に赤外活性である。しかし、中心対称性のある結晶では、赤外活性の基準振動とラマン活性の基準振動は常に二律背反になっており、赤外活性モードはラマン不活性となる。従って、中心対称性のある結晶の強誘電性相転移に伴うソフトモードは、原則としてラマン散乱では測定できない。しかし、中心対称性をもつ結晶においても、強誘電相では常誘電体のソフトモードが必ず全対称振動のモードとなるため、ラマン分光法を用いたソフトモードの測定が可能となる⁽⁷⁾。また、中心対称性をもつ結晶において、電場を印加すると電歪効果により結晶の対称性が低下する。この電歪効果を利用すると、常誘電相が中心対称の強い結晶においても、ラマン分光法によってソフトモードを測定することができる⁽⁸⁾。

図 4.9 に $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$) 薄膜のソフトモードのラマンシフトを示す。この図から、図 4.7 と同様 $x=1.0\sim 0.8$ にかけて低波数側へシフトしていき、 $x<0.8$ では逆に高波数側へと波数変化していることがわかる。上記に述べたように、ソフトモードは、温度または圧力の変化によって、結晶構造が連続的に微小変化し格子が不安定になる時に存在するモードである。本研究でのラマン分光法

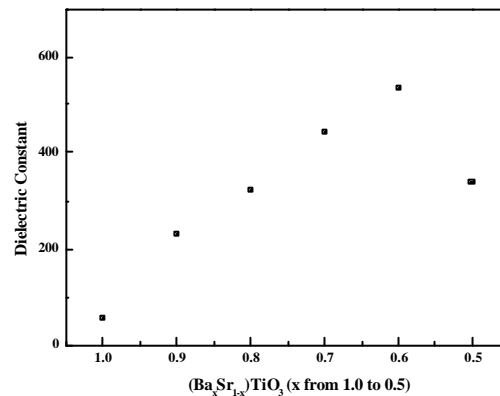


【図 4.9】組成変化に対するソフトモードのラマンシフト

によるソフトモードの測定は、温度一定(室温)であるため、図 4.9 に示したソフトモードの挙動は結晶中の圧力(応力)変化による影響であると考えられる。つまり、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$)薄膜の組成変化の過程において、Ba が減少し Sr が増加することで、A サイト原子が変位し結晶中の歪量が変化したため、ソフトモードに対応する格子振動のパターンが変化し、図 4.9 のような挙動を示したと考えられる。このように Sr の増加により、結晶内部の応力が変化することで構造相転移を起こし、本研究で作製した $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜では、前節の XRD スペクトル、格子定数も踏まえて考えると構造相転移は $x=0.8\sim 0.7$ の間で起こっていることがわかった。

4.5 Ba/(Ba+Sr)比に対する $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$)薄膜の誘電特性

Pt(100)/MgO(100) 構造上に $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$)薄膜を成膜し、上部電極として Au を蒸着し誘電率の測定を行った。図 4.10 に Ba/(Ba+Sr)比に対する誘電率の変化を示す。図より、Sr の増加に伴い誘電率が増加し、Ba/(Ba+Sr)=0.6 で極大値 550 を示すことがわかった。この Ba/(Ba+Sr)比による $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の誘電率の変化は、

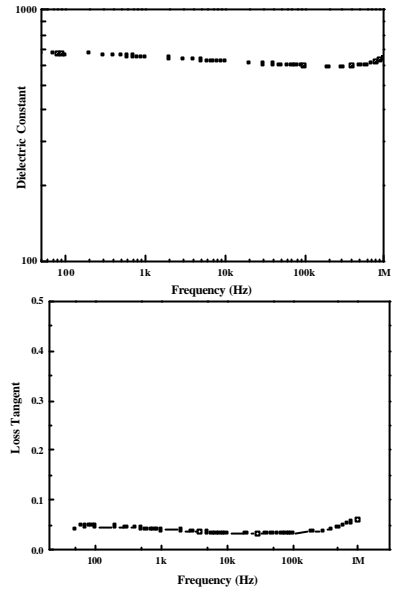


【図 4.10】Ba/(Ba+Sr)比に対する誘電率の変化

Sr の影響であると考えられる。SrTiO₃ 薄膜は BaTiO₃ 薄膜に比べ、バルクに近い結晶性や誘電特性が得られることが知られており⁹⁾、BaTiO₃ と SrTiO₃ の固有体である $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜においても、Sr の増加により、バルクに近い特性を持つ SrTiO₃ 側の組成に近づくため、誘電率が増加し $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 薄膜で誘電率の極大を示したと考えられる。また、前節の図 4.2 で示したように、Sr の増加に従って立方晶 SrTiO₃ の影響が強くなり、正方晶(Ba/(Ba+Sr) 0.8)から立方晶(Ba/(Ba+Sr) 0.7)へと構造相転移を示したことから、SrTiO₃ の影響が強くなっていることがわかる。このように、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の結晶構造及び誘電率は、Ba/(Ba+Sr)比に対し強く依存することがわかった。

4.5.1 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 薄膜の誘電特性

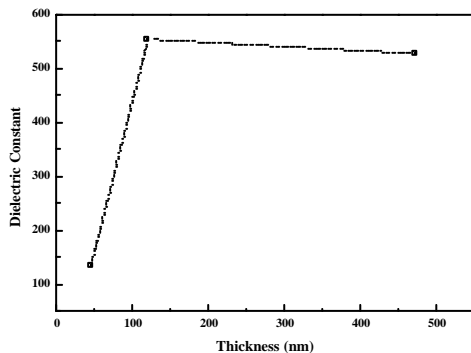
(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ (x=1.0~0.5)薄膜の誘電特性において極大値を示した(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 薄膜を用いて、周波数特性及び誘電損失の測定を行った。図 4.11 に 50Hz~1MHz の範囲で測定した周波数特性を示す。測定範囲内では、誘電率は一定を保っていることがわかる。また、同図に示すように誘電損失においても測定範囲において一定であることがわかった。



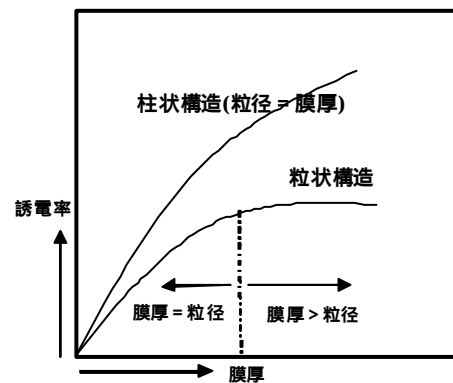
【図 4.11】周波数特性と誘電損失

4.5.2 (Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 薄膜の誘電率に対する膜厚依存性

(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 薄膜の膜厚変化に対する誘電率を図 4.12 に示す。図より膜厚 120nm 以上においては、膜厚に依存せず一定であり誘電率は約 550 を示しているが、120nm 以下では誘電率の低下がみられ、膜厚 50nm では誘電率は約 150 となった。図 4.13 に示すように、誘電率の低下は膜厚方向の結晶粒径によるものであり、粒径が大きい領域(膜厚>結晶粒径)では誘電率は膜厚に対して変化せず一定であるが、膜厚と結晶粒径が等しい領域(膜厚 = 結晶粒径)でのみ膜厚に依存することがわかっている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。従って、本研究でも同様であると考えられる。



【図 4.13】(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO₃ 薄膜の膜厚依存



【図 4.14】高誘電体薄膜の膜厚依存性

4.6 まとめ

本章では、Ba/(Ba+Sr)比が $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の特性に与える影響について述べた。そのまとめを表 4.1 に示す。 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は、Sr の増加により、自己配向面を示すことがわかった。XRD、ラマン分光法を用いて配向面、結晶構造及びラマンシフトから $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜 $x=0.8\sim 0.7$ の領域で、構造相転移が起こっていることを明らかにした。これらの Ba/(Ba+Sr)比による $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の特性変化は、Sr 増加により立方晶 SrTiO_3 の影響が強くなるためであることがわかった。また、Ba/(Ba+Sr)比の変化による誘電特性において $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 薄膜の時、誘電率の極大を示し、誘電特性も良好であった。

【表 4.1】 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3(x=1.0 \sim 0.5)$ 薄膜 (substrate : Pt(100)/MgO(100))

| x | 1.0 | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.6 | 0.5 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 配向面(XRD) | (001) | (001) | (001) | (110) | (110) | (110) |
| 自己配向面 | - | -- | - | (110) | (110) | (110) |
| c/a | 1.020 | 1.018 | 1.014 | 1.000 | 1.001 | 1.001 |
| 結晶構造 | 正方晶 | 正方晶 | 正方晶 | 立方晶 | 立方晶 | 立方晶 |
| 誘電率 | 55 | 230 | 320 | 440 | 550 | 340 |

構造相転移

参考文献

- (1) D. E. Kotecki, J. D. Baniecki, H. Shen, R.B. Laibowitz, J.J. Lian and T. M. Shaw IBM. RES. Delop. Vol. 43 No. 3 (1999)
- (2) R. Liedtke, S. Hoffmann, M. Grossmann and R. Waser STW, 10 19-01:044 (1999)
- (3) Qin-yu He, Xin-gui Tang, J.X. Zhang and Ming-mei Wu NanoStructured Materials, Vol. 11, No 2, pp. 287-293, 1999
- (4) Shou-Yi Kuo, Wen-Yi Liao and Wen-Feng Hsieh Physical Review B, Vol 64, 224103
- (5) 中村 輝太郎, 「強誘電体と構造相転移」, 装華房, (1997)
- (6) Yu. I. Yuzyuk, A. Almedia, M. R. Chaves, V. A. Alyshin, I. N. Zakharchenko and E. V. Sviridov phys. Stat. sol. 2222, 535 (2000)
- (7) R. Naik and J. J. Nazarko Physical Review B Vol. 61, No. 17 (2000)
- (8) D. A. Tenne, A. M. Clark, A. R. James, K. chen and X. X. Xi Appl. Phys. Lett. Vol. 79, No23, (2001)
- (9) 元山 裕孝, 「強誘電体薄膜メモリ」, 株式会社サイエンスフォーラム
- (10) 堀川 剛, 表面化学, Vol. 17, No. 11, pp. 660~665, (1996)
- (11) T. Horikawa, N. Mikami, H. Ito, Y. Ohno, T. Makita and L. Sato, IEICE Trans. Elwctron. E77-C p. 385 (1994)

第 5 章

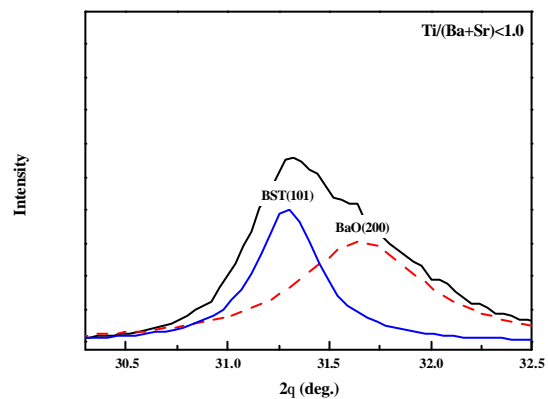
Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる影響

5.1 はじめに

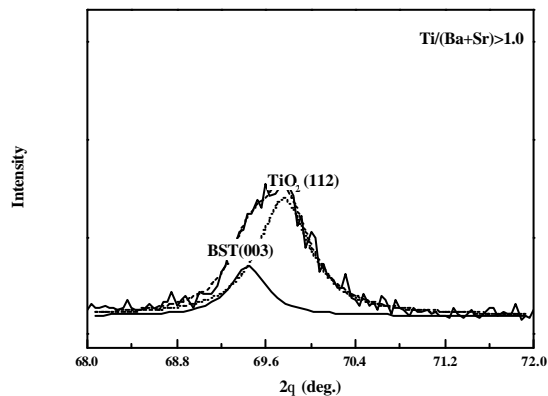
(Ba,Sr)TiO₃ は、BaO , SrO と TiO₂ が 1 : 1 で組み合わせさせた複合酸化物であり、化学量的論組成比は、Ba/(Ba+Sr), Ti/(Ba+Sr)=1 である。本章では、この化学量論組成比からのずれ (Ti/(Ba+Sr) = 1) が、薄膜の結晶構造、表面状態及び電気特性に及ぼす影響について述べる。

5.2 Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる結晶構造の変化

Ba と Sr の含有量に対して Ti が不足している膜(Ti/(Ba+Sr)<1)の 30°付近の XRD スペクトルを図 5.1 に示す。この図から、Ti が不足している膜では、結晶中に (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ と BaO が混在していることがわかった。これは、BaO, SrO の含有量に対して TiO₂ の含有量が少ないため、BaO が TiO₂ と反応できず、(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ と BaO が形成されたと考えられる。図 5.2 に Ti リッチな膜(Ti/(Ba+Sr)>1)の 70°付近の XRD スペクトルを示す。図 5.1 の Ti が不足している膜とは異なり、結晶中には (Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ と TiO₂ が混在していることがわかった。Ti リッチな膜では、BaO 及び SrO の含有量に対して TiO₂ の含有量が多い



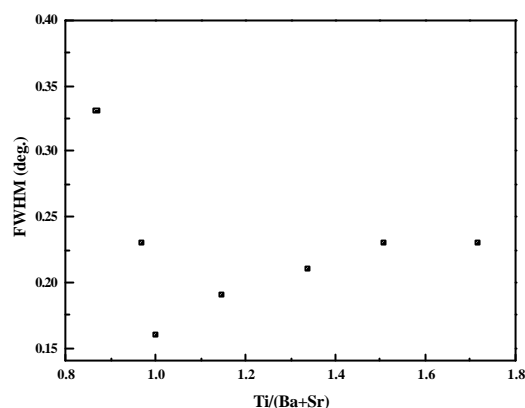
【図 5.1】 Ti が不足した膜の XRD スペクトル



【図 5.2】 Ti リッチな膜の XRD スペクトル

ため単体の TiO_2 が形成され、結晶中に $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ と TiO_2 が現れたと考えられる。このように、Ba,Sr に対する Ti の組成ずれにより、結晶中に $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ とその構成元素の化合物が形成されることがわかった。

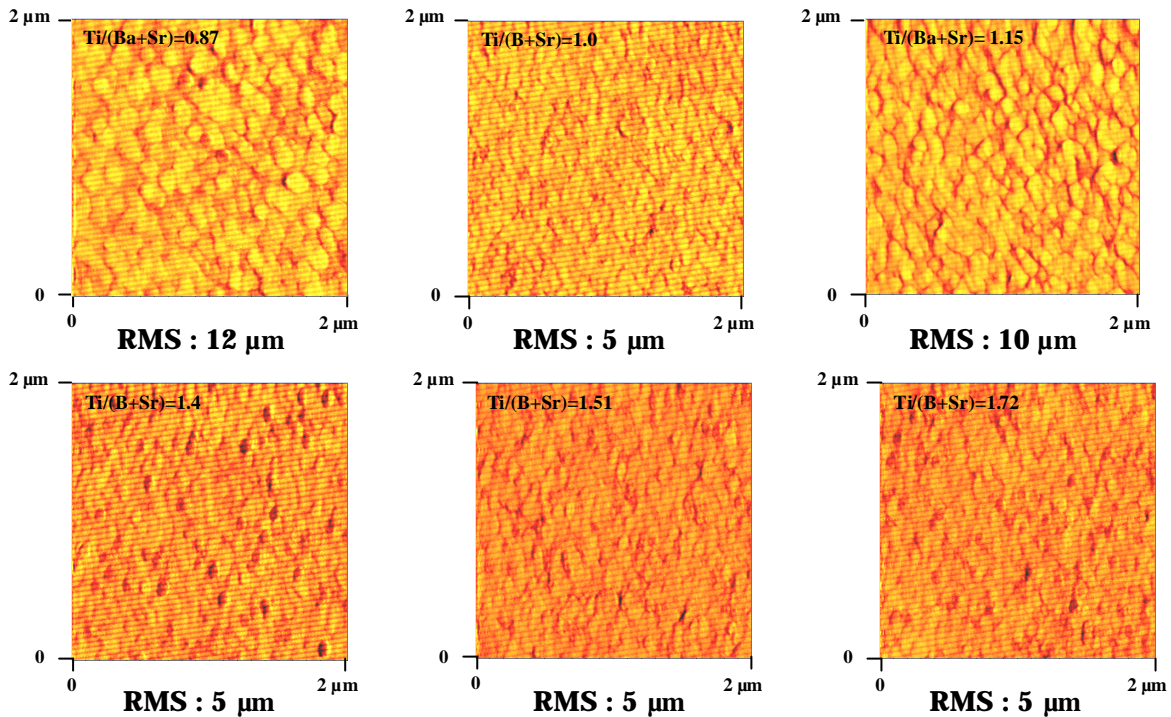
Ti/(Ba+Sr)比を 0.87~1.72 まで組成変化させた XRD スペクトルの半値幅を図 5.3 に示す。この図より、化学量論的組成比である $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})=1.0$ の時、最も半値幅が狭く結晶性が良いことがわかる。しかし、化学量論組成から Ba,Sr リッチまたは Ti リッチな膜になるに従って半値幅が広がり結晶性が低下していることがわかった。また、Ti が不足している膜の方が、結晶性の乱れが大きいことがわかった。



【図 5.3】Ti/(Ba+Sr)の組成ずれに対する FWHM

5.3 Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる表面状態

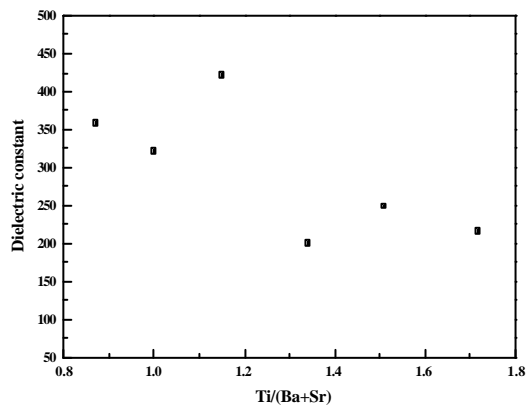
Ti/(Ba+Sr)比を変化させた薄膜の AFM 像を図 5.4 に示す。化学量論的組成比である $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})=1.0$ では、クラックやヒロック等は観察されず RMS 値も小さいことから平坦な膜になっていることがわかった。しかし、Ti が不足している膜 $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})<1.0$ では、 $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})=1.0$ に対して粒径が大きくなり、ピンホールが観察された。一方、Ti リッチな膜 $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})>1.0$ の場合では、 $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})=1.15$ の表面状態においては、RMS 値が大きくなり表面の粗い膜となっていた。さらに Ti の多い $\text{Ti}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 1.4 では、RMS 値が小さくなり平坦であるが、ヒロックやピンホールなどの表面欠陥が観察された。これらの表面状態から、化学量論的組成比からのずれは、粒径の変化や表面欠陥が形成される要因になると考えられる。



【図 5.4】 Ti/(Ba+Sr)の組成ずれに対する AFM 像

5.4 Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる誘電率の変化

Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれに対する誘電率の変化を図 5.5 に示す。それぞれの膜厚は 200nm とした。この図から、Ti が不足している膜では誘電率が約 360 であり、化学量論組成である Ti/(Ba+Sr)=1.0($\epsilon=320$)よりわずかに大きくなっていることがわかる。一方、Ti リッチな膜においては、Ti/(Ba+Sr)=1.15 の時、誘電率が 420 で



【図 5.5】 Ti/(Ba+Sr)の組成ずれに対する誘電率

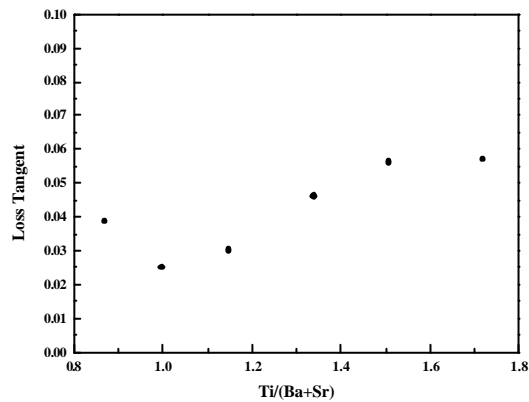
極大を示し、それ以降は誘電率が低下し一定となることがわかった。Ti/(Ba+Sr)=0.87、1.15 の膜において、それぞれ $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ と BaO 及び $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ と TiO_2 とが混在し結晶性

が崩れているのにも関わらず誘電率の増加を示したのは、粒径による影響であると考えられる。誘電率は、グレインや微粒子の粒径によって大きく変化することが知られており⁽¹⁾、この誘電特性の変化についても同様であると考えられる。図 5.4 に示した AFM 像からわかるように、Ti/(Ba+Sr)=1.0 と比較して Ti/(Ba+Sr)=0.87、1.15 の粒径が大きいいため、サイズ効果により Ti/(Ba+Sr)=1.0 に対して誘電率が大きくなったと考えられる。

しかし、粒径のサイズが同程度の Ti/(Ba+Sr)=0.87、1.15 に関して誘電特性に違いが見られたのは、BaO に比べ TiO₂ の誘電率が大きいいため、(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ と TiO₂ とが混在している Ti/(Ba+Sr)=1.15 の誘電率が Ti/(Ba+Sr)=0.87 に対して大きくなったと考えられる。一方、Ti/(Ba+Sr) 1.34 では粒径が小さく、表面上にヒロックやピンホールなどの表面欠陥があり、また結晶性などの影響により誘電率が低下したと考えられる。

5.5 Ti/(Ba+Sr)比の組成変化による誘電損失

Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれによる誘電損失を図 4.6 に示す。化学量論的組成比である Ti/(Ba+Sr)=1.0 の時、誘電損失は最も小さく 0.025 であった。Ti リッチの膜 (Ti/(Ba+Sr)>1.0) では、Ba, Sr に対する Ti の増加とともに誘電損失は大きくなることがわかった。これは、XRD スペクトルの FWHM で示したように、Ti の増加とともに結晶性が崩れ、また表面状態においてもピンホールやヒロックなどの表面欠陥の影響により、Ti 含有量の増加とともに誘電損失が大きくなったと考えられる。また、Ti が不足している膜に対しても同様であると考えられる。



【図 5.6】 Ti/(Ba+Sr)の組成ずれに対する誘電損失

4.6 まとめ

本章では、Ti/(Ba+Sr)比の化学量論的組成比からのずれが薄膜の結晶構造、表面状態及び電気特性に及ぼす影響について述べた。Ti/(Ba+Sr)比の組成変化において、Tiが不足している膜では、結晶中に $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ とBaOが形成され、Tiリッチな膜では $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ と TiO_2 が混在していることがわかった。また、結晶性の低下、粒径の変化及び表面欠陥は、化学量論的組成比からのずれに起因することがわかった。電気特性においては、Ti/(Ba+Sr)比の組成ずれに対して、誘電率及び誘電損失が大きな変化を示した。組成ずれは、誘電特性や表面状態など薄膜の特性に大きく影響を及ぼすため、薄膜の組成制御が特性を向上させる上で重要であると考えられる。

参考文献

- (1) 元山 裕孝, 「強誘電体薄膜メモリ」, 株式会社サイエンスフォーラム

第 6 章

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の強誘電特性

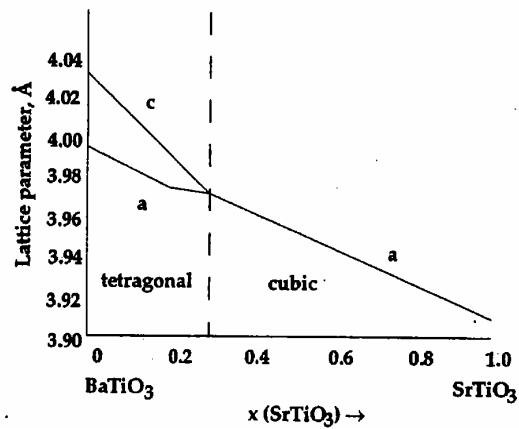
6.1 はじめに

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜は、Ba と Sr の組成比によって相転移温度が変化し、デバイスの使用温度域で常誘電相領域であるため高い誘電率を有する。この高誘電率特性を利用して、現在 DRAM(Dynamic Random Access Memory)のキャパシタ誘電体膜として注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。一方、強誘電特性に関しては、典型的な強誘電体材料であるにも関わらず、 BaTiO_3 薄膜と同様にこれまで相転移温度が相対的に低いことや薄膜では通常、立方晶に近い結晶構造となり、1000 程度で成膜あるいは熱処理を行わない限り顕著な誘電異常が起こらないため⁽³⁾、強誘電特性についての研究は行われていなかった。本章では、膜に加わる歪として考えられる、A サイト Ba 金属に対する Sr の置換、下部電極 Pt と $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ の不整合率による歪及び膜厚による応力の変化を利用して薄膜を歪ませた、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の強誘電特性について述べる。

6.2 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の強誘電特性

BaTiO_3 に代表されるペロブスカイト酸化物誘電体は、その分極の起源が内部イオンの変位によるイオン分極にあるため、歪の効果を非常に強く受けることになる。したがって、基板や電極、誘電体間の熱膨張係数差による熱応力や、下地層との格子定数の違いからくる格子変形、Ba に対する Sr の置換及び膜厚に対する応力変化が強誘電体特性に及ぼす影響は大きいと考えられる。また、強誘電特性を得るためには、分極軸である c 軸に配向させ、a 軸に対する c 軸の比(テトラゴナリティ)が 1.0 以上つまり正方晶であることが最低条件である。図 6.1 に $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ バルクの x に対する格子定数の変化を示す⁽⁴⁾。図より $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ は、A サイト Ba に対する Sr の置換、つまり $\text{Ba}/(\text{Ba}+\text{Sr})$ 比 x を変化させるこ

とでa軸とc軸の格子定数が変化することがわかる。この組成比に対する格子定数の変化を利用し、下部電極Ptとの格子不整合率を制御することで、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜に面内圧縮応力が加わり、格子定数をc軸(膜厚)方向に伸ばすことが可能であると考えられる。前章の図 5.1 及び図 5.3 に示したように、本研究で作製した $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜では、Ba含有率 $x=1.0\sim 0.8$ の領域においてテトラゴナリティ $c/a = 1.0$ であり、分極軸である



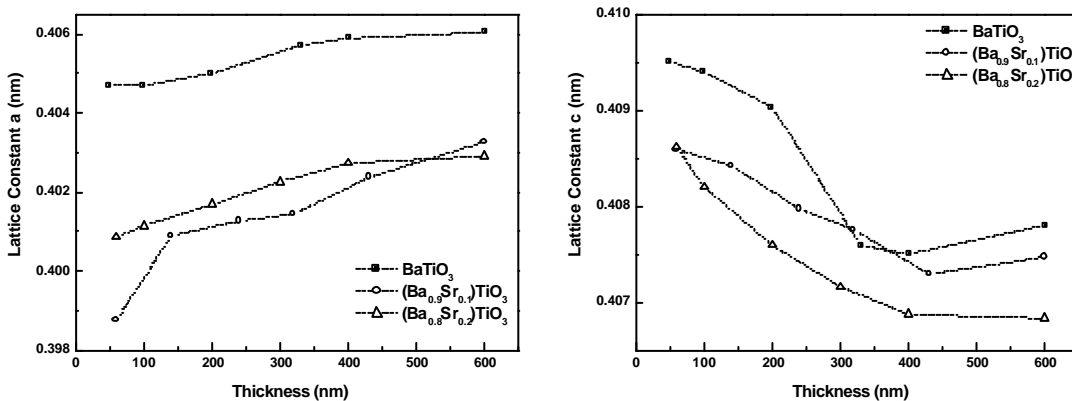
Ref : B. A. Baumert, D. J. Taylor, T. Otsuki and K. suu J. Appl. Phys. 82 (1997)

【図 6.1】 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ バルクの x に対する格子定数の変化

(001)面に配向した $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜が得られている。よって、 $x=1.0\sim 0.8$ の領域内では面内圧縮応力によって強誘電特性が得られる可能性があると考えられる。また、膜厚によって応力量が変化するため、膜厚も重要なパラメータである。

6.2.1 膜厚に対する $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の結晶構造及び表面状態

図 6.2 に $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.8$)薄膜において、膜厚を 60nm~600nm まで変化させた場合の膜厚に対する c 軸長と a 軸長を示す。図より、どの組成比に対しても膜厚の減少とと



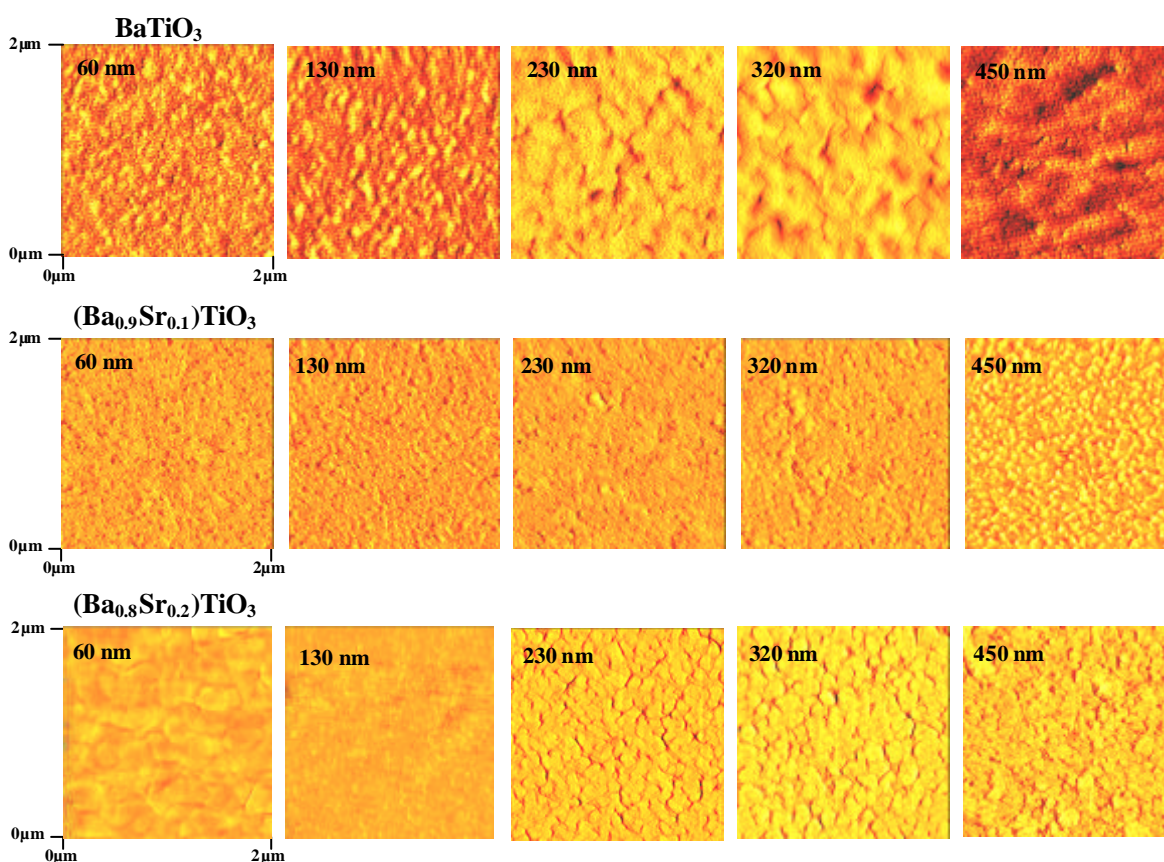
【図 6.2】膜厚に対する a 軸長と c 軸長

もに a 軸は縮み、c 軸は伸びていることがわかる。これは、Pt と $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.8$) 薄膜の格子不整合による歪みの影響を受けて、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.8$) 薄膜に圧縮応力が加わることで a 軸は縮み、それにより c 軸は膜厚方向に伸びたと考えられる。表 6.1 に下部電極 Pt と $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の格子不整合率を示す。

【表 6.1】格子不整合率

| x | 1.0 | 0.9 | 0.8 |
|---------|------|-----|------|
| 不整合率(%) | 1.82 | 1.6 | 1.38 |

格子不整合率 1.82% である BaTiO_3 薄膜の c 軸長は、膜厚 50 ~ 300nm までは伸びているが 300nm 以降では c 軸長が一定となっている。また、不整合率 1.60% 及び 1.38% である $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$ 及び $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 薄膜の c 軸長は、400nm 以降で一定となることがわかった。このように、ある膜厚で c 軸の長さが一定となるのは、膜厚の応力変化、つまり膜厚が厚くなるに従い応力が緩和し、格子不整合による歪みの効果がなくなったためと考えられる。

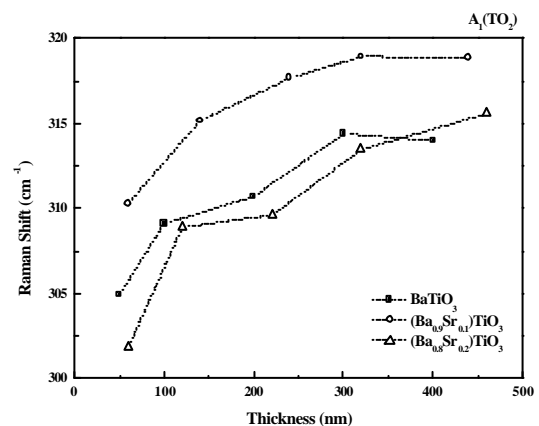


【図 6.3】膜厚に対する AFM 像

図 6.3 に膜厚に対する AFM 像を示す。x=0.9, 0.8 の表面状態は、緻密でクラック等の表面欠陥は観察されず良好な表面状態であることがわかった。一方、BaTiO₃ 薄膜の場合、230nm からピンホールが観察された。BaTiO₃ 薄膜の場合、Pt との不整合率が(Ba_xSr_{1-x})TiO₃(x=0.9, 0.8)に比べ大きいため、Pt との格子不整合によって表面に欠陥が生成されたと考えられる。また、膜厚が増加するにつれ粒径が大きくなっていることがわかる。

6.2.2 膜厚に対するラマンシフトの変化

前節で歪の影響によって、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ (x=1.0~0.8)薄膜の a 軸は縮み、c 軸が伸びることを示した。つまり、薄膜には圧縮性の応力が加わっていると考えられる。実際に、薄膜中に加わっている応力方向を評価するために、ラマン分光法を用いて、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ (x=1.0~0.8)薄膜中に作用している応力方向を評価した。ラマン分光法では、原子が互いに近づき、圧縮応力が物質に作用している場合には、ばね定数が大きくなるため、フォノンの角周波数は大きくなる。一方、原子が遠ざかり引っ張り応力が作用している場合には、ばね定数は小さくなるため、フォノンの角周波数も小さくなる。したがって、フォノンの角周波数の変化から物質中に作用している応力の方向をラマンシフトによって評価することができる⁽⁵⁾。図 6.4 に A₁(TO₂)モードの各膜厚に対するラマンシフトを示す。(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ (x=1.0~0.8)薄膜のラマンシフトにおいて、膜厚の減少とともに A₁(TO₂)モードは、低波数側へシフトしていることがわかる。これは、原子間距離が縮まりその振動が拘束されるため、振動に大きなエネルギーが必要となり、エネルギーの大きな低波数方向へのシフトを示した。つまり、圧縮性の応力が加わっていることを表している。ラマンシフトより (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ (x=1.0~0.8)薄膜中には、格子歪によって圧縮応力が加わっていることがわかった。また、BaTiO₃、(Ba_{0.9}Sr_{0.1})TiO₃ 薄膜のラマンシフトは、膜厚 300nm 付近から変化が見



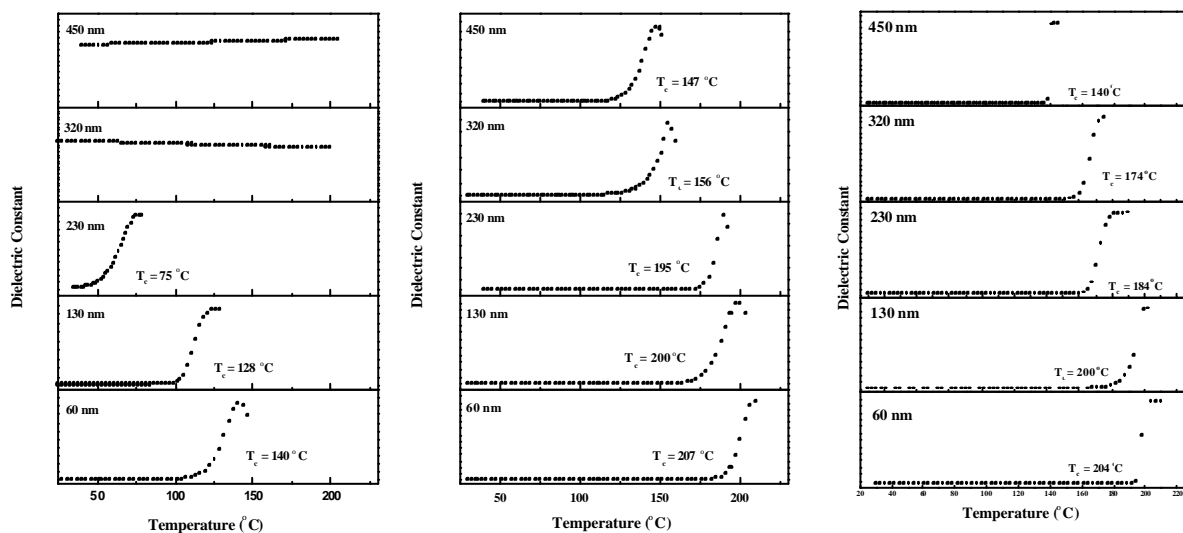
【図 6.4】膜厚に対するラマンシフト

られず一定であることがわかる。これは、膜厚の増加によって応力が緩和したためと考えられる。

6.2.3 温度に対する誘電特性の変化

多くの物質は、温度、圧力などの物理量が与えられると、一般に1つあるいはいくつかの均一な相として存在し、温度、圧力などの物理量が増加すると、1つの相から他の相へ移行することがある。この現象を相転移といい、相転移には気相 - 液相間の相転移、液相 - 固相間の相転移、また1つの固相(結晶相)から他の固相(結晶相)へ転移する固相 - 固相間の相転移とがある。強誘電体材料では、温度を上昇させていくと強誘電体的性質は消滅し、一般の絶縁体と同様に電界と分極は線形性を示し、強誘電性は常誘電性に変化する⁽⁶⁾。

図 6.6 に、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0 \sim 0.8$) 薄膜において膜厚変化に対する誘電率の温度依存性を示す。



【図 6.6】 誘電率に対する温度依存性

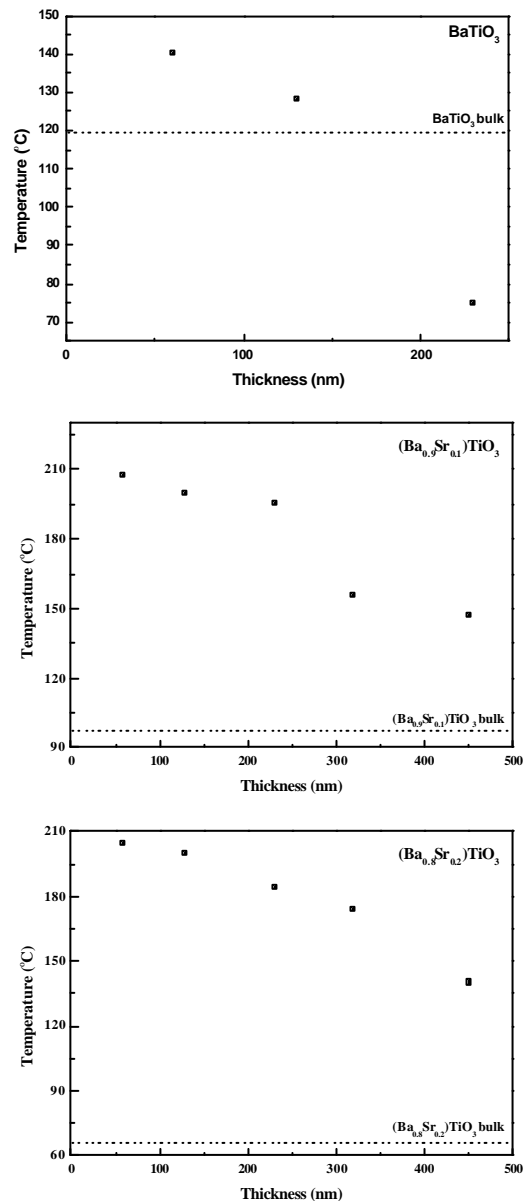
図より、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0 \sim 0.8$) 薄膜ではある温度で、誘電率が急激に増加している事がわかる。これは、常誘電相の誘電率が Curie-Weiss 則

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{(T - T_c)}$$

C : Curie 定数 T_c : 相転移温度

に従うため、温度 T がある温度(相転移温度 T_c)に接近するにつれて、誘電率 ϵ は $(T - T_c)$ に逆比例し発散的に上昇するためである。つまり、誘電率の極大値を示す温度が、相転移温度となる。図 6.7 に膜厚に対する相転移温度

を示す。 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=0.8, 0.9$) では、膜厚の減少に伴い相転移温度が高くなっていることがわかる。また、バルクの相転移温度に比べて、 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$ 薄膜及び $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$ 薄膜の相転移温度は、それぞれ 110、139 (膜厚 60nm) も上昇していることがわかった。相転移温度を挟む両側における相の間には、結晶の対称性に関して一定の法則があり、高温側で見られる相(常誘電相)は、低温側の相(強誘電相)より対称性が高い⁽⁶⁾。つまり、この相転移温度の上昇は、前節で述べたように、Pt 下部電極との格子不整合により $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の c 軸が伸びることで、対称性がさらに低下し、高い対称性を持つ常誘電相の出現には、より高い温度が必要となり、相転移温度が上昇したと考えられる。しかし、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0$) 薄膜つまり、 BaTiO_3 薄膜の場合、230nm 以下では温度に対し誘電率に大きな変化がみられたが、膜厚が



【図 6.7】膜厚に対する相転移温度の変化

320nm 以上になると誘電率の変化はみられず一定となった。これは、図 6.2 の膜厚に対する a 軸長と c 軸長の変化及び図 6.4 の膜厚に対するラマンシフトからわかるように、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0$) 薄膜の場合、膜厚が 320nm 以上では Pt との格子不整合による応力が緩和し結晶構造が立方晶、つまり測定温度内では既に常誘電体となっているため相転移温度を示さなかったと考えられる。

6.2.4 相転移温度と応力

代表的な強誘電体であるバルクの BaTiO_3 に、静水圧を加えると相転移温度が変化する事が知られている⁽⁷⁾。このような相転移温度の変化の様子は、Devonshire の BaTiO_3 に関する熱力学的現象論⁽⁸⁾を用いて定量的に記述する事ができる。この理論では、誘電体の自由エネルギー G の変化を分極 P の多項式として展開する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。二次的な応力を加えた場合の強誘電体については、

$$G = \frac{1}{2} cP^2 + \frac{1}{4} V_{11}P^4 + \frac{1}{6} x_{111}P^6 - 2Q_{12}HP^2 \quad \dots (1)$$

のような単純化した式で表すことができる。この式の第 1 項は、分極 P が電界 E に比例する単純な誘電特性

$$P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E \quad \text{を 表 して}$$

いる。ここで ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は比誘電率である。通常、誘電体内部では、外部から電界を加えて分極が発生すると、分極をゼロに戻そうとする復元力が働く。誘電体内部では、電界 E をゼロにすると分極もゼロに戻るが、上式では復元力により分極ゼロ ($P=0$) の時に自由エネルギー G が最小、すなわち最も状態が安定すると考える。係数 $\epsilon_0(\epsilon_r - 1)$ は、近似的に誘電率の逆数

$$\frac{1}{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)}$$

に相当する。誘電率が大きいということは、 $\epsilon_0(\epsilon_r - 1)$ が小さいことに相当し、分極に働く復元力が弱い事を意味している。

一方、強誘電体の非線形な強誘電特性を記述するためには、 P^2 の項に加えて、 P^4 や P^6 などの高次項(非調和項)を導入する必要がある。P に関して偶関数を仮定するのは、P と -P が等価な状態でなければならないという結晶の対称性からきている。

強誘電体では、係数 c が温度 T の関数であり、

$$c = \frac{(T - T_0)}{C e_0}$$

で表される Curie-Weiss 則に従って変化する。温度 T が Curie-Weiss 温度 T_0 に近づくと、 c は極めて小さい値となり(誘電率は大きい)、ついには負となる。このとき、もはや結晶内部で分極に対する復元力は働かず、外部から電界をかけないにも関わらず、分極はゼロでない方が安定(強誘電相)となる。この場合、自由エネルギー G の最小値を与える P 値が、強誘電体の P_s に相当するが、その値は高次項の係数に強く依存する。

BaTiO₃ などの強誘電体では、分極 P が結晶を形成している陽イオンと陰イオンの位置のわずかな変位に起因しているため、応力により結晶が変形すると、強誘電特性は敏感にその影響を受ける。これらの影響をこの理論では、電歪項を導入することによって記述している。(1)式では、強誘電体薄膜が基板から二次的な応力

$$H = X_1 = X_2$$

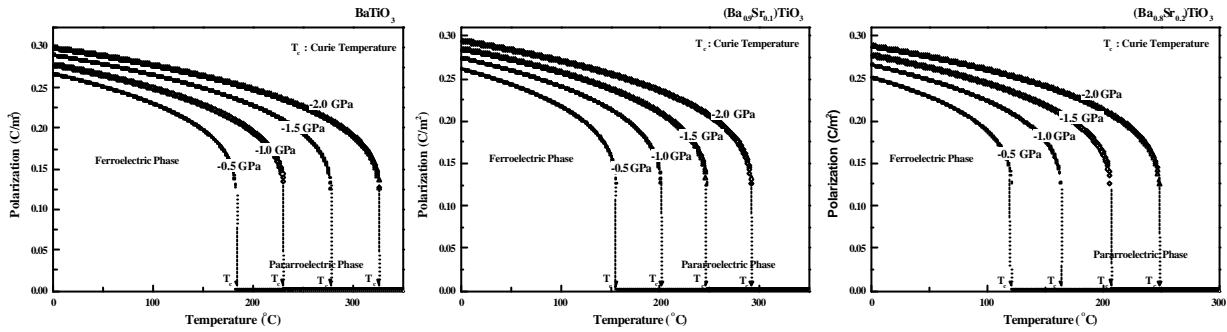
(X_1, X_2 は、膜の面内応力の xy 成分を表している)

を受けていると考え、応力の影響が最終項によって表現されている。また、二次元的な応力 H は、圧縮応力が加わっている場合、符号はマイナスとなる。逆に引っ張り応力が加わっている場合はプラスとなる。係数 Q_{ij} は電歪テンソルであり、分極 P_j に起因する結晶の歪み成分 x_i が一般に

$$Q_{ij} = P_j^2$$

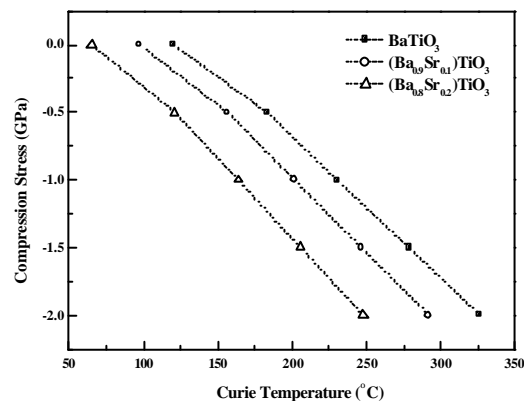
に比例する。電歪項も第 1 項と同様に P^2 に比例していることから、応力も温度と同様に分極の復元力の強さを左右している⁽¹⁰⁾。これらの式を用いて、二次元圧縮応力による自発分極 P_s の温度依存性の変化を(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ ($x=1.0\sim 0.8$)について、それぞれ各係数を仮定して⁽⁹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾計算した結果を図 6.8 に示す。この図から、高温側の常誘電相では、復元力が強い

ため自発分極を持たない($P_s = 0$)が、温度低下に伴う T_c の変化によりある温度で強誘電相への相転移が起こり、自発分極が不連続に変化していることがわかる。これは、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.8$)の相転移が1次相転移⁽¹⁵⁾であることを示している。



【図 6.8】二次元圧縮応力による自発分極 P_s の温度依存性

図 6.9 に相転移温度の変化に対する応力の変化を示す。図より、応力がない状態の相転移温度はそれぞれ 120 (BaTiO_3)、97 ($(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{TiO}_3$)、65 ($(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$)付近であるが、二次元的な圧縮応力を加えることにより相転移温度が、40 ~ 50 /0.5GPa 高温側に移動している。このように、二次元圧縮応力を加えると、強誘電性が現れやすくなり、また、相転移温度から薄膜中に加わっている圧縮応力を導き出すことができる。



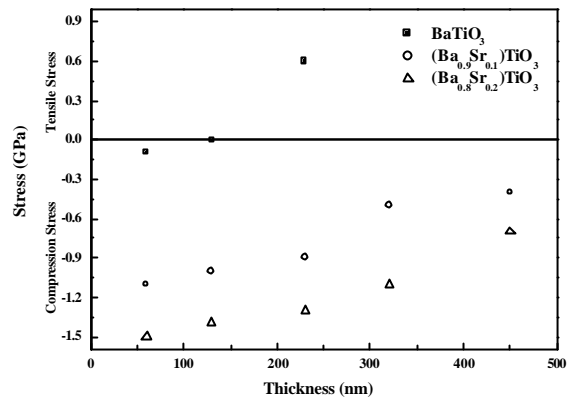
【図 6.9】相転移温度に対する応力の変化

前節の $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.8$)薄膜において、膜厚変化に対する誘電率の温度依存性から得られた相転移温度を(1)式に代入して、実際に薄膜中に加わっている応力を求めた。図 6.10 に $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.8$)薄膜の各膜厚に対する応力の変化を示す。図より膜厚の減少とともに応力値は大きくなり、どの組成においても膜厚の最も薄い 60nm で応力値が最大になっていることがわかった。これは、膜厚が薄い程、応力が緩和せず下地からの影響

を強く受けるためと考えられる。

また、BaTiO₃ 薄膜では、膜厚が 240nm の時、圧縮応力から引っ張り応力に変化していることがわかった。これは、応力が緩和し a 軸が伸びたためと考えられる。つまり、240nm 以降では、下地層 Pt との不整合率による応力は加わっておらず、結晶構造は立方晶となり、図 6.2 に示した格子定数とよく対応していることがわかる。このように、A サイト Sr の置換により(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の組成

変化に伴う格子定数の変化から下地層 Pt との格子不整合率を制御し、格子不整合による歪みと(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の膜厚により薄膜に加わる応力を変化させることができ、これらに起因して薄膜の c 軸長も伸びているため(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の強誘電特性が期待できる。

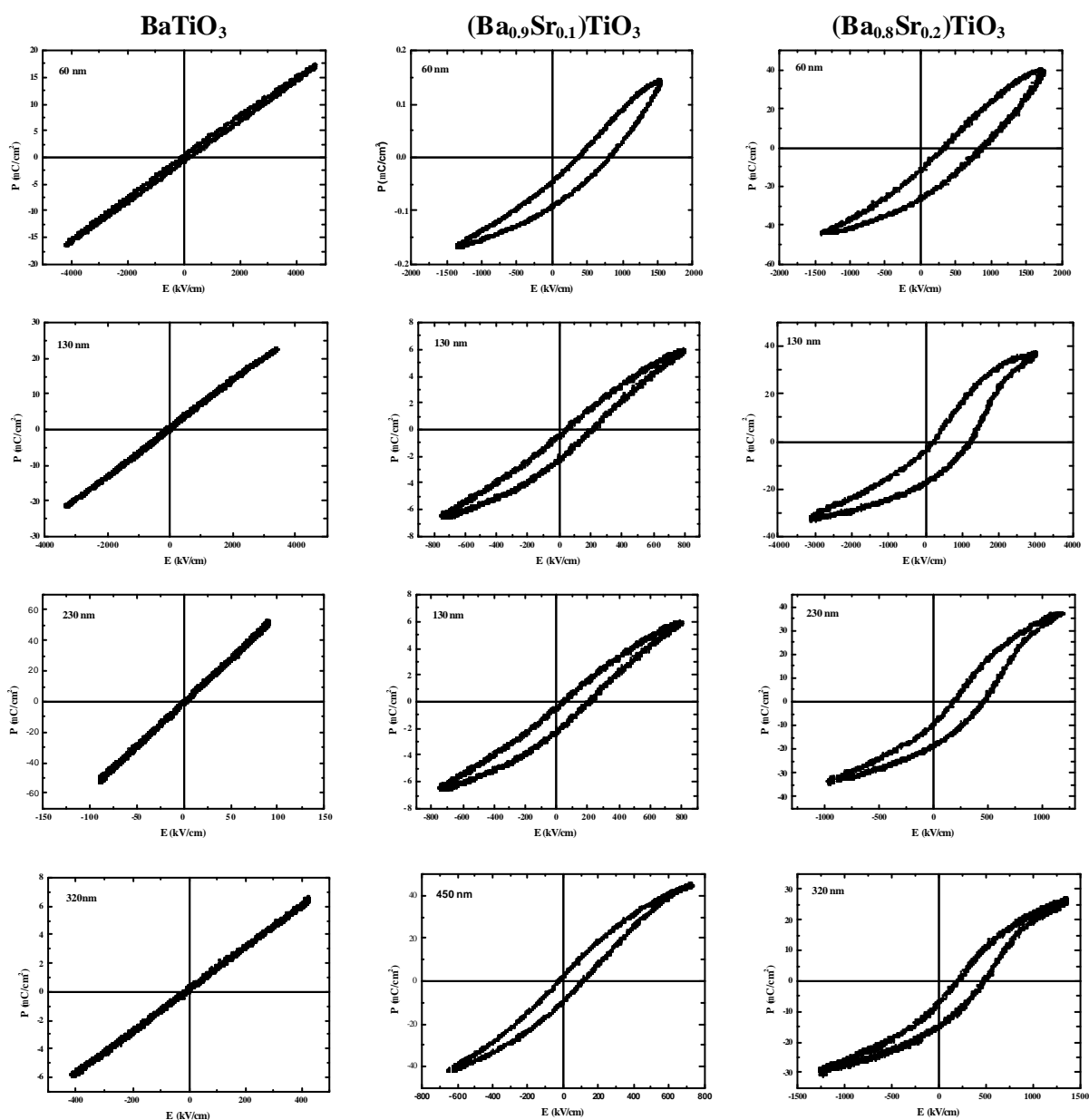


【図 6.10】(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の各膜厚に対する応力の変化

6.2.5 (Ba_xSr_{1-x})TiO₃(x=1.0 ~ 0.8)薄膜のヒステリシス特性

膜厚の異なる(Ba_xSr_{1-x})TiO₃(x=1.0 ~ 0.8)/Pt(100)/MgO(100)構造に上部電極として Au を蒸着し、Sawyer-Tower 回路を用いてヒステリシス測定を行った。図 6.11 に、各組成(x=1.0 ~ 0.8)において、膜厚変化に対するヒステリシス特性を示す。BaTiO₃ 薄膜では、どの膜厚に対しても線形的となり強誘電性特性は示さなかった。一方、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃(x=0.9, 0.8)では、非線形的な曲線がみられ、わずかではあるが強誘電特性を示していることがわかった。これらは、図 6.10 の各膜厚に対する応力変化及び各組成に対する応力の違いによるものと考えられる。つまり、BaTiO₃ 薄膜に加わっている圧縮応力は最大 0.1GPa と小さく、またそれに起因する c 軸への伸びも小さいため強誘電特性は得られなかったと考えられる。一方、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃(x=0.9, 0.8)薄膜に加わっている圧縮応力の最大値はそれぞれ 1.1GPa、1.5GPa と BaTiO₃ 薄膜に比べ大きいため、膜が歪み強誘電特性が現れたと考えられる。また、(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ 薄膜では、応力値及び c 軸長ともに他の組成に比べ大きいため、より強誘電

特性に近い非線形なヒステリシス特性が得られた。また、応力の影響は c 軸の伸びだけでなく、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=0.9, 0.8$) 薄膜の分極は、イオンの変位によるイオン分極にあるため応力の効果を強く受ける。したがって、歪みの効果により内部イオンの変位量も大きく変化していると考えられる。また、応力がどの組成比においても最大値を示した膜厚 60nm では、膜厚が薄いためリーク電流などの原因により、強誘電性特性が得られなかったと考えられる。このように、薄膜中に加わる歪みの効果を利用することで $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の強誘電特性が得られた。



【図 6.11】膜厚変化に対する P-E 測定

6.3 まとめ

本章では、膜に加わる歪として考えられる、A サイト Ba 金属に対する Sr の置換、下部電極 Pt と $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ の不整合率による歪及び膜厚による応力の変化を利用して薄膜を歪ませた、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の強誘電特性について述べた。

膜に加わる歪みを利用することで、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の格子定数が変化し、ラマン分光法、相転移温度から圧縮性の応力が膜中に加わっていることがわかった。実際に薄膜中に加わっている応力を各組成比および膜厚に対する相転移温度から明らかにし、各組成比に対し膜厚を変化させ P-E 測定を行うことで、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0 \sim 0.8$) 薄膜の強誘電特性を明らかにすることができた。

参考文献

- (1) E. Fujii, et al IDEM Tech. Dig. 267. (1992)
- (2) Y. Ohno, et al Symp. on VLSI Tech., Dig. Of Tech. Papers 149. (1994)
- (3) 宮坂 洋一, 「(Ba,Sr)TiO₃ 系高誘電率薄膜の作製と DRAM キャパシタへの応用」
- (4) B. A. Baumert, D. J. Taylor, T. Otsuki and K. suu J. Appl. Phys. 82 (1997)
- (5) 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)
- (6) 中村 輝太郎, 「強誘電体と構造相転移」 装華房, (1997)
- (7) Uma D. Venkateswaran, Vaman M. Naik and Ratna Naik Physical Review B Vol. 58 No. 21 (1998)
- (8) A. F. Devonshire Philos. Mag. 40, 1040 (1949)
- (9) K. Abe, N. Yanase, S. Komatsu, K. Sano and T. Kawakubo 応用物理 67 11 (1998)
- (10) T. Shimizu, T. Kawakubo 応用物理 70 1 (2001)
- (11) 中嶋 一雄, 「エピタキシャル成長のフロンティア」, 共立出版, (2002)
- (12) N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, S. Hoffmann, R. Waser and A. K. Tagantsev J. Appl. Phys. Vol. 85 No. 3 (1999)
- (13) Sylvie. Bernhardt, Lauren Mize, Philippe Delaye and Gerald Roosen J. Appl. Phys. Vol. 92, No. 10, (2002)
- (14) Na Sai, Karin M, Rabe and David Vanderbilt Physical Review B 66, 104108 (2002)
- (15) 徳永 正晴, 「誘電体」, 培風館 (2001)

第 7 章

本論文の結論

本論文では、スパッタリング法によって $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$) 薄膜を作製し、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$) 薄膜の誘電特性及び強誘電特性について、物理的評価および電氣的評価を用いて得られた結果・考察について述べた。

スパッタリング法をよって $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の組成比を変化させるため、ベースのターゲットである BaTiO_3 セラミックターゲット上に SrTiO_3 ペレットを載せた、単一カソード方式による複合ターゲットを使用した。基板には、 $\text{Pt}(100)/\text{MgO}(100)$ 構造を用い、 SrTiO_3 ペレットの占有面積およびスパッタ条件を変えることで組成比の制御を行った。 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の化学量論的組成比からのずれは、スパッタ条件において主にガス流量、スパッタ圧力及び SrTiO_3 ペレットの占有面積に強く依存しており、また組成ずれに起因して表面欠陥が生成されることがわかった。 SrTiO_3 ペレットの占有面積を含むスパッタ条件を各組成比に対して最適条件を導出し、組成比の異なる $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$) 薄膜を作製することができた。

次に、最適条件で作製した $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$) 薄膜の物理的評価、電氣的評価及び構造相転移の観察を行った。 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ($x=1.0\sim 0.5$) 薄膜の配向面は、 $x=0.7$ で (001) 面から (100) 面へと配向面の変化を示した。これは、組成変化による構造相転移により結晶構造が正方晶から立方晶へ変化し、結晶構造が立方晶の時では、自己配向面を持つことがわかった。格子定数及びラマン分光法を用いて構造相転移の観察し、ラマンシフトから $x=0.8\sim 0.7$ で構造相転移が起こっていることを示した。また、各組成比に対する電氣的評価を行い $(\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{TiO}_3$ 薄膜の時、誘電率が最大を示し、その原因は、立方晶 SrTiO_3 の影響であることを明らかにした。

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の化学量論的組成比からのずれが薄膜に与える影響について述べた。組成ずれにより、 BaO 及び TiO_2 が結晶中に混在しており、それにより $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 薄膜の結晶性、表面状態に乱れが生じ、誘電特性の低下に繋がることがわかった。

(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の強誘電特性については、膜に加わる歪として考えられる、A サイト Ba 金属に対する Sr の置換による格子定数の変化、下部電極 Pt と(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ の不整合率による歪及び膜厚による応力の変化を利用し、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜中の歪みを制御し、格子定数、相転移温度、膜厚及び応力から強誘電特性の可能性について示した。Pt との格子不整合を利用することで、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜に二次元的な圧縮応力を加えることができた。実際に薄膜中に加わっている応力を、各組成比、膜厚に対する相転移温度から明らかにし、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃(x=1.0~0.8)薄膜のわずかではあるが強誘電特性を得ることができた。相転移温度の上昇や理論値からの(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の分極量などを考えると、さらに良好な強誘電特性が得られる可能性があり、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜を格子歪みに最も顕著なエピタキシャル成長させることでさらなる(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の強誘電特性の発展が期待できる。

本論文に関する研究

1. 白川 宰*, 前田 裕子, 森澤 桐彦, 西田 謙, 平木 昭夫, 河東田 隆
「Pt 下部電極の配向性が BaTiO₃ 薄膜の残留応力及び電気特性に及ぼす効果」
第 48 回応用物理学関係連合講演会 予稿集 29P-n-10
2. 白川 宰*, 杉野 友紀, 西田 謙, 河東田 隆
「(Ba_xSr_{1-x})TiO₃ 薄膜の強誘電特性」
第 5 回中国四国 - 族半導体若手研究会

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で行われたものである。河東田教授には、修士課程の2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、研究における河東田教授の懇切丁寧なご指導に深く感謝いたします。

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

河東田研究室の赤木敏和氏、上條富士太氏、安部智規、熊谷耕一氏、河野巧氏、寺西正臣、松岡学氏らとは、研究を共にできた喜び、心から感謝しております。多くの有意義な議論、氏らの既成に捉われない新しい発想にいつも驚かされました。

本研究の共同研究者である白方健氏、杉野友紀氏に深く感謝いたします。多くの有意義な議論、意見は何にも変え難いものでした。

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