

# 修士論文

題 目

## プラズマアシスト気相成長法による 鉛系強誘電体薄膜の作製と評価

Preparation of Pb-based ferroelectric thin films using plasma  
enhanced chemical vapor deposition and their characterization

指 導 教 員

河東田 隆 教授

報 告 者

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 1055097

松岡 学

平成 15 年 1 月 27 日

## 第1章 序論

1.1	研究背景と研究目的	1
1.2	強誘電性の発生機構	2
1.3	強誘電体メモリ構造及び材料	3
1.4	本論文の構成	5

## 第2章 成膜方法と評価方法

2.1	はじめに	6
2.2	強誘電体薄膜の成膜方法	6
2.3	下部電極の成膜方法	9
2.4	結晶構造及び表面構造の評価方法	11
2.4.1	ラマン分光法	
2.4.2	X線回折法	
2.4.3	原子間力顕微鏡	
2.4.4	波長分散型X線分析法	
2.5	電気的特性の評価	17
2.5.1	LCRメーターによるキャパシタンスの測定原理	
2.5.2	Sawyer-Tower回路によるヒステリシス特性の測定原理	
2.6	本章のまとめ	20

## 第3章 電極の形成と評価

3.1	はじめに	21
3.2	Si(100)基板上への形成	22
3.3	MgO(100)基板上への形成と評価	24
3.3.1	洗浄方法による影響	
3.3.2	酸素ガス流量による影響	
3.3.3	スパッタガス圧による影響	
3.3.4	RF Power による影響	
3.4	本章のまとめ	35

## 第4章 チタン酸鉛薄膜の成長過程

4.1	はじめに	36
4.2	チタン酸鉛の成長過程の観察	36
4.3	本章のまとめ	46

## 第5章 チタン酸ジルコン酸鉛の作製と評価

5.1	はじめに	47
5.2	Zr原料の供給	47
5.3	Pt(100)/MgO(100)構造上への作製	49
	5.3.1 Zr/Ti 流量比による組成の変化	
	5.3.2 RF Power による影響	
	5.3.3 成長圧力による影響	
	5.3.4 組成による結晶構造および電気的特性の変化	
5.4	Pt(111)/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si(100)構造上への作製	63
	5.4.1 Zr/Ti 流量比による組成の変化	
	5.4.2 RF Power による影響	
	5.4.3 成長圧力による影響	
	5.4.4 組成による結晶構造の変化および電気的特性	
5.5	本章のまとめ	68

## 第6章 チタン酸ジルコン酸鉛の低温成長

6.1	はじめに	69
6.2	Pt(100)/MgO(100)構造上への作製	69
6.3	Pt(111)/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si(100)構造上への作製	73
6.4	本章のまとめ	74

## 第7章 本論文の結論

7.1 本論文の結論 .....	75
------------------	----

## 謝辞

## 参考文献

## 本論文に関する発表

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究背景と研究目的

近年、強誘電体材料の特徴を用いて、分極反転特性を利用した不揮発性メモリ<sup>1)</sup>、高誘電率を利用した DRAM(Dynamic Random Access Memories)のキャパシタ絶縁材料、圧電性を利用した超音波センサーなどの多くのデバイスへの応用が提案されてきた<sup>2)</sup>。これらは広い分野にわたる潜在需要を持ち、数多くの電子デバイス作製の試みがされ、いくつかは実用化されているが、その開発や応用の状況には性能並びにコストの面で不十分な点が多い。その問題点としては、動作電圧が高い、小型化、高機能化し難い、大面積化し難い、周辺回路素子との結合や集積化が難しい等である。これらの原因としては、材料が単結晶やセラミックス等のバルクから作られているために生ずることが多い。そのため、これらセラミックスを薄膜化し、尚且つ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を作製することが要求されている。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には多くの課題があるからである。特に強誘電体(セラミックス)を半導体基板や異種基板材料上に作製する場合、格子定数が異なることによる格子の歪みや転位の発生、クラックの発生などの現象がしばしば起こる。このような、結晶成長の新たな展開には、結晶成長を制御し、任意の物質で任意の構造と性質を持つ結晶を作る必要がある。このためには、まず、結晶成長を理解しなければならない<sup>3)</sup>。

現在までに、強誘電体を薄膜化するために盛んに研究が行なわれたことで、多くの問題点が克服され、良好な特性を示す薄膜が得られてはいるが、その成長過程は未だ明らかではない。特に、強誘電体はイオンの変位により格子振動の様子が変わり、分極量の変化、誘電率の変化が起こる結晶であるから、小さな歪みでも特性に与える影響は大きくなる。これを逆手にとると、結晶が受ける応力などを人為的に制御できればより良い特性を得ることも可能である。よって、その成長過程を知ることがより良い特性を示す薄膜を得る為には必要不可欠となる。

また、不揮発性メモリに関しては、集積度の低いメモリに関しては生産も本格化している。一方、高集積メモリ実現にはまだ多くの課題がある。その中でもプロセスの低温化技術はデバイス作製において最重要課題であり、低温で高品質な多結晶薄膜を作製する技術の確立が望まれる<sup>4)</sup>。既存のシリコンプロセスとの整合性という観点から結晶化温度は低い方が好ましい。強誘電体材料は結晶膜であり、強誘電性を持つ結晶構造を得

る為にはその材料で決まる限られた温度範囲での熱処理が必要となる。この温度が高ければ相互拡散などにより下地の CMOS 層に悪影響を与える恐れがある。現在，研究されている材料は結晶化温度が 500 から 800 の材料が主流である。これを低温で作製するために盛んに研究が行われている。だが，未だ低温化技術は確立していない。よって PZT 薄膜の低温化について新たな手法が必要である。

よって，本研究では鉛系強誘電体の代表であるチタン酸鉛[PbTiO<sub>3</sub>，PTO]の成長初期段階における薄膜成長機構を解明すること，薄膜に残留する応力が強誘電性にどのように影響するのかを解明することと，不揮発性メモリ材料として現在最も実用化が進んでいるチタン酸ジルコン酸鉛[Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>，PZT]薄膜について低温での作製が期待できる新たな手法であるプラズマ MOCVD 装置を用いて，本装置において最適条件を観つけること，そしてより低温で作製を試みることを目的とした。

## 1.2 強誘電性の発生機構

本研究で作製した代表的な変位型の強誘電体であるチタン酸鉛(PbTiO<sub>3</sub>：PTO)について解説する。チタン酸鉛の結晶構造はペロブスカイト構造である。ペロブスカイトとは ABX<sub>3</sub>(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<sub>6</sub>八面体席を占有できる大きさの化合物はペロブスカイト構造あるいはペロブスカイト構造と密接に関係する結晶構造をとりやすい。A としてはアルカリ土類金属，アルカリ金属および希土類金属が，また，X としてフッ素，塩素や酸素などが典型的であるが，B の種類は A や X の電荷にも依存してきわめて広い。ペロブスカイトは，天然鉱物 CaTiO<sub>3</sub>(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<sub>3</sub>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<sup>6)</sup>。

図 1.1 に理想的なペロブスカイト構造を示す。理想的なペロブスカイト構造は立方晶で，面心に位置する O<sup>2-</sup>が作る正八面体の中心にサイズの小さい Ti<sup>4+</sup>が位置し，Pb<sup>2+</sup>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

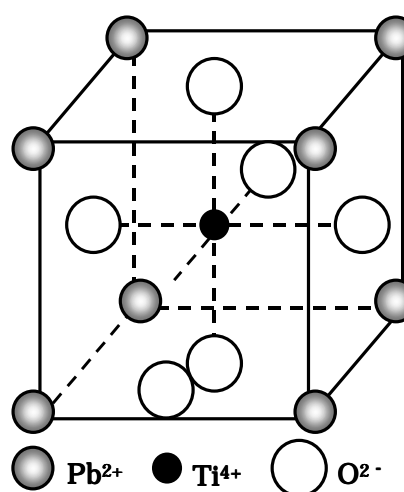


図 1.1 PbTiO<sub>3</sub>の理想的なペロブスカイト構造

さや対称性と許容因子( $t$ )とは密接な関係がある。

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

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

チタン酸鉛は、A サイト(Pb)と B サイト(Ti)の正イオンと、八面体を形成する酸素負イオンとの電荷中心が相転移温度(キュリー温度:  $T_c$ )以上の原形相である立方晶系(点群  $O_h$ - $m3m$ )では一致し、自発分極を持たない。相転移温度以下では、各イオンの変位により対称性の低い正方晶系(点群  $C_4v$ - $4mm$ )へ変化し、自発ひずみが発生し  $c$  軸方向に伸び  $a$  軸方向に縮むと共に、正イオンと負イオンとの電荷の中心がずれるため、電気双極子モーメントをもつようになり、自発分極が発生する。自発分極の方向は 6 つの  $100$  方向のうち、1 つの方向を向いている。外部電場が加わると、各イオンの変位により、ひずみが生じると共に分極も変化する。すなわち、イオン変位が分極とひずみとを引き起こしている。変位方向に電気的な自発分極を生じるので強誘電性が発現する。

### 1.3 強誘電体メモリ構造及び材料

強誘電体膜を不揮発性メモリセルとして集積化した構造は、1T1C 型と MFSFET 型の 2 種類に分けられる<sup>7)</sup>。

(1) 1T1C 型：強誘電体メモリは強誘電体キャパシタにパルスを印加して読み出し、書き込みを行うもので、トランジスタによりセル選択を行うためセル構造はトランジスタ + キャパシタとなる。図 1.3 に強誘電体メモリのセル構造を示す。原理的には DRAM と同様な 1T1C 構造でセルは構成できる。読み出し動作は、選択セルのトランジスタを ON にしてそのセルだけ強誘電体キャパシタに電圧を印加する。強誘電体の分極状態により二つの異なる電荷量が発生する。そのためビット線は二つの異なる電位( $V_0, V_1$ )の

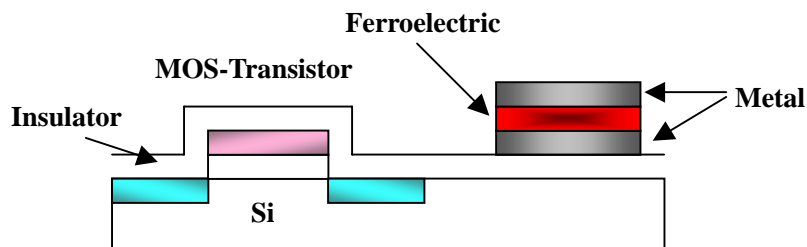


図 1.3 1T1C 型強誘電体メモリのセル構造

どちらかとなる。そのビット線の電位を判別しそのセルが1の状態であるか0の状態であるかを判別する。判別の方法としては、ダミーセルを設ける方法が通常用いられている。ダミーセルにより  $V_0$  と  $V_1$  の中間電位を発生し、その電位と比較することにより判別を行う。

(2) MFSFET 型：この構造はゲート酸化膜を  $\text{SiO}_2$  から強誘電体薄膜に変えることにより実現できる。図 1.4 に FET 型の強誘電体メモリのセル構造を示す。セルの読み出しは、ゲート電極と基板間に電圧を印加し、強誘電体薄膜を分極反転させ、その分極方向によりトランジスタのしきい値が変化することを利用する。ゲート電圧を印加した時、分極方向に応じたドレイン電流の大小としてセル情報を取り出すことが可能となる。また、非破壊読み出し可能な点とセル面積が小さくなる点が、この方式の大きな特徴である。しかし、シリコン基板と強誘電体界面での結晶的不整合ほかの問題から、トランジスタのしきい値を安定して制御することが難しく、また強誘電体薄膜の特性劣化が著しいために実用化に到っていない<sup>8)</sup>。

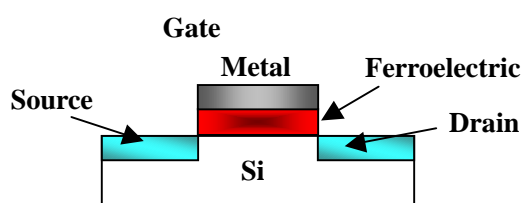


図 1.4 FET 型強誘電体メモリのセル構造

次に、現在実用化のための開発が進んでいる強誘電体材料としては PZT 系と SBT( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ )系がある。SBT 系は分極反転による膜疲労特性が優れている材料として比較的最近に開発されたものである。SBT 系は膜疲労特性が良い、飽和電界が小さい、比誘電率が小さいなどの長所をもっている反面、残留分極が小さい、成膜温度が高いなどの問題がある。一方、PZT は膜疲労特性・分極飽和特性に問題があったが、電極材料の改善などで大幅に向上している。成膜温度も比較的 low、CMOS との整合性が得られやすく、結晶配向制御、モフォロジー制御がプロセス条件や成膜法により制御できる。残留分極も比較的大きいいためキャパシタ面積縮小にも有利である。



## 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、強誘電性の発生機構と強誘電体メモリ構造及び材料の基礎的な概論を示した。

第 2 章では、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解説を行った。

第 3 章では、強誘電体を不揮発性メモリのキャパシタとして利用するために必要な下部電極の白金(Pt)電極を MgO(100), Si(100)基板上に作製を行った。

第 4 章では、ペロブスカイト構造の代表的な強誘電体であるチタン酸鉛薄膜の成長機構を解明するために、成長初期過程の観察を行ったので報告する。

第 5 章では、強誘電体であるチタン酸ジルコン酸鉛薄膜の成長条件を最適化することを行った。また、第 3 章で形成した Pt 電極上にチタン酸ジルコン酸鉛薄膜を作製し、Zr/Ti 組成比の異なる場合の電気的特性を測定したので報告する。

第 6 章では、5 章で作製したチタン酸ジルコン酸鉛薄膜をより低温で作製し、ペロブスカイト構造のチタン酸ジルコン酸鉛薄膜を得ることができたので報告する。

最後に第 7 章において、本研究の全体の総括を行う。

## 第 2 章

# 成膜方法と評価方法

### 2.1 はじめに

本研究では、チタン酸鉛薄膜(PTO)及びチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の作製をプラズマアシスト型気相成長装置(PE-CVD:Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)で、これら酸化物薄膜の種々の評価をラマン分光法及び X 線回折等を用いて行った。特に X 線回折は結晶性の評価において大きな役割を担っている。また下部電極の作製においてはスパッタリング法を用いている。本章では本研究に用いた成膜装置及び、評価方法の概要について簡単に解説する。そして実際に使用した装置の概略図を示し、装置の説明を述べる。

### 2.2 強誘電体薄膜の成膜方法

本研究では、原料に有機金属化合物・金属錯体を用い、プラズマ励起を行う PE-CVD(Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition)<sup>9)</sup>法を用いている。従来、強誘電体薄膜の作製はゾル・ゲル法などの高温プロセスで行なわれてきた。しかし、高温で作製した場合、熱歪みや基板内に欠陥などが発生する。また、蒸気圧の高い鉛の再蒸発を考慮すると低温で高品質な膜を作製することが望まれる。現在の Si プロセスとの整合を視野に入れると、より低温で作製することが望まれている。そこで、強誘電体薄膜を低温で作製することが期待できるプラズマアシスト型気相成長法を本研究では採用している。

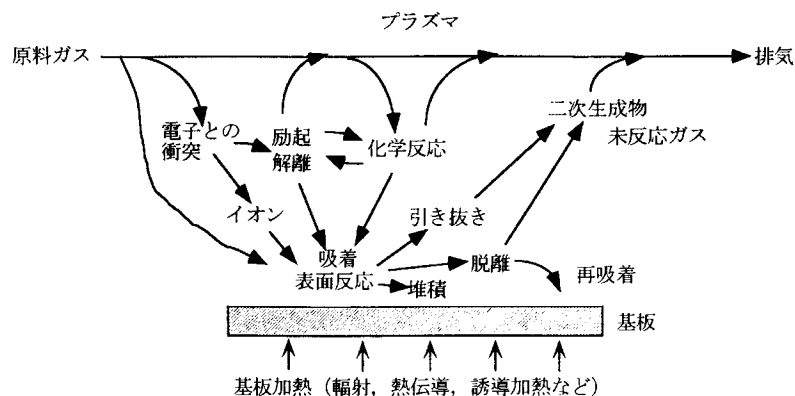


図 2.1 プラズマ CVD による薄膜形成過程

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。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。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。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，さらに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。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し，凹部に選択的に成膜してトレンチカバレッジを向上させるなどに利用することも可能である。これらの特徴から，熱的ダメージや下地材料間の相互拡散や基板物質との反応の低減，したがってデバイス上への成膜や，ソーダガラス等の非耐熱性基板の利用も可能である。また，一般的に CVD 法全般の利点としては成膜速度が速い，多成分薄膜の組成制御性に優れている，合成時の残留応力が小さく，成膜中に結晶欠陥を生じにくい，高い段差被覆性，広い面積に成膜でき，量産性に優れている，など優れた特徴を持っている。図 2.2 に本研究で実際に用いた PE-CVD 装置の概略図を示す。CVD 装置は基本的にはガス供給系，反応系，排気系より成る。次に，ガス供給系および反応系について説明する。

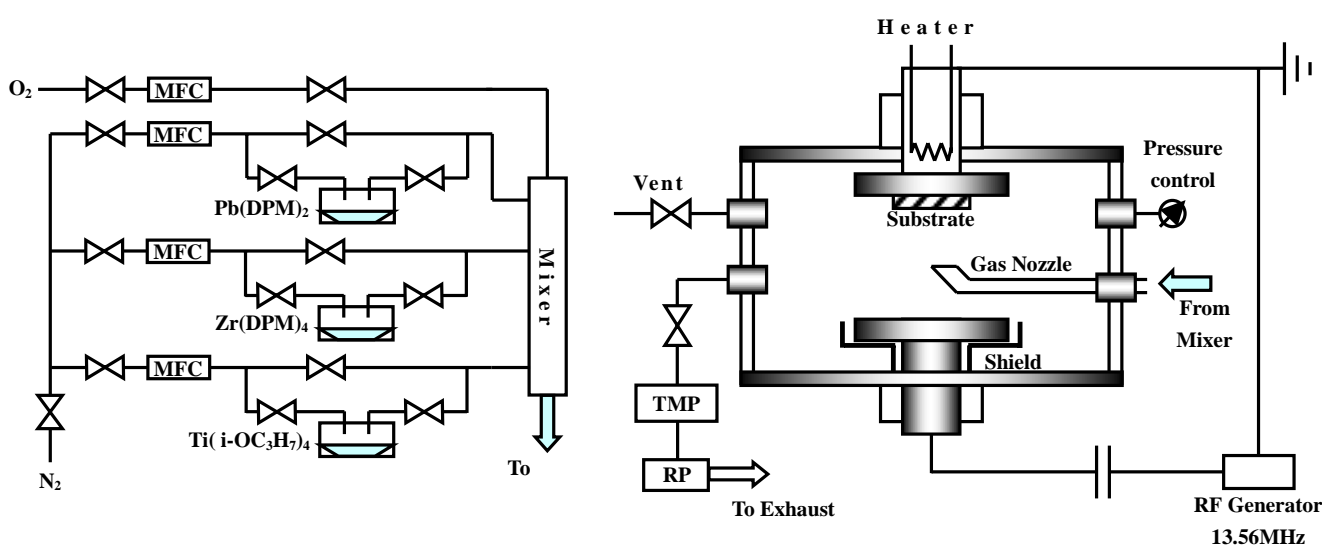


図 2.2 本研究で用いた PE-CVD 装置の概略図

## (1) ガス供給系

CVD 法には種々の反応ガスとそれを輸送するキャリアガスが用いられる。本研究では反応ガスとしては酸素ガス( $O_2$ )を、キャリアガスとしては窒素ガス( $N_2$ )を使用している。反応ガスとキャリアガスの流量はマスフローコントローラ(MFC)により精度良く制御している。原料の適当な蒸気圧を得るために、原料の入った容器の温度は一定に制御されている。鉛原料である鉛ジピバロイルメタン( $Pb(DPM)_2$ ,  $DPM=C_{11}H_{19}O_2$ )およびジルコニウム原料であるジルコニウムジピバロイルメタン  $Zr(DPM)_4$  は常温で固体であり、チタン原料であるチタニウムテトライソプロポキシド( $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$ )は原料を有機溶媒で溶かした液体原料である。それぞれの原料は気化器で加熱し高温で気化させて供給している。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・ジルコニウム・チタン・酸素)および窒素キャリアガスを混合器(mixer)で混合し、反応室に供給する方法を用いている。また、ガス供給系と反応室を結ぶ配管は気化した原料が配管内凝固することを防止するために下流(反応室側)程、温度を高くし温度勾配を設け、温度制御している。

## (2) 反応系

加熱方式としては、基板のみを加熱し 700 まで加熱可能な抵抗加熱方式を採用している。また、反応室の内壁は冷却水で冷却するコールドウォール型を用いている。図 2.2 に示すように平行平板型の放電装置で、電極間距離は可変であり本研究では 57mm、電極サイズは 3 インチ、電極の一方を接地し、他方に高周波電圧を印加する構造になっている。プラズマは工業用周波数(13.56MHz)の高周波(RF:Radio Frequency)電力によるグロー放電を用いて発生させたグロー放電プラズマである。本研究で用いた反応室の特徴を図 2.3 に示す。熱対流によって起こる原料ガスの不均一さを避けるために、基板回転を行い膜の均一性向上をねらっている。また、本研究では原料供給ノズルを反応室側面から挿入することで、未反応原料ガスを容易に排気することができ、副成物の生成と原料ガスの基板表面への再吸着を抑制することを可能とした。

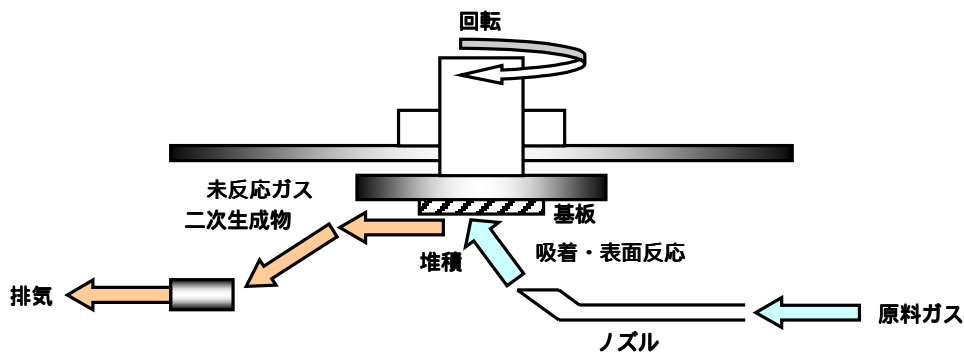


図 2.3 反応室中の原料ガスの流れ

## 2.3 下部電極の成膜方法

固体表面に高運動エネルギー粒子が入射すると、固体表面近傍の試料原子が入射イオンエネルギーの一部を得て真空中に放出される。この現象をスパッタリングと呼ぶ<sup>10)</sup>。スパッタリングが起こるのは次のように説明できる。固体表面に入射したイオンはその大部分が試料内部に進入するが、そのとき試料原子との弾性衝突により固体内原子にその運動エネルギーを試料原子に与える。その運動エネルギーが試料原子のまわりの他の原子によって形成されるポテンシャル障壁を越えるのに十分なとき、その原子ははじき出され、さらに近傍の原子と順次衝突を重ねることによって、衝突カスケードが生じる。この衝突カスケードが固体表面に達したとき、固体表面近傍の原子の運動エネルギーが表面結合エネルギーを越えるのに十分であれば、その試料原子は固体表面から真空中に放出される。図 2.4 にスパッタ現象の模式図を示す。

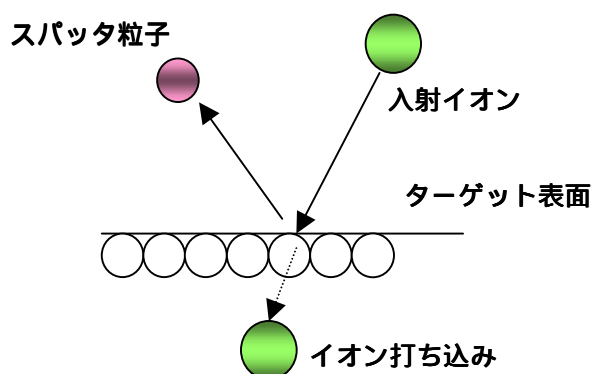


図 2.4 スパッタ現象の模式図

スパッタリングを効率よく起こしてスパッタ原子をターゲットから飛び出させて基板上に薄膜を形成させるのがスパッタ装置である。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、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。また、電子やイオンによる原子の励起、イオン化が行なわれるため化学反応が促進され、熱平衡で行うよりも低温で物質の合成を行うこともできる。

一般にスパッタリングは、平行平板電極間のグロー放電により放電空間にプラズマを発生させ、プラズマ中に存在する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上に堆積して、ターゲット材料からなる薄膜を形成する。2 極 DC グロー放電型のスパッタ装置にターゲットとして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ので、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、白金(Pt)およびチタン(Ti)を下部電極として基板上に作製するためにスパッタリング法を用いた。スパッタガスにアルゴン(Ar)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 2.5 に本研究で使用したスパッタ装置の概略図を示す。

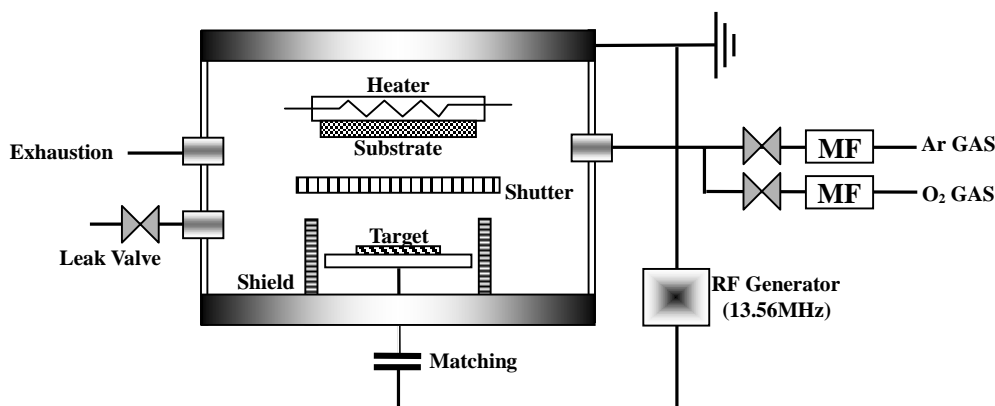


図 2.5 本研究で使用したスパッタリング装置の概略図

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をとるため、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。

## 2.4 結晶構造及び表面構造の評価方法

### 2.4.1 ラマン分光法

本研究では、強誘電体薄膜の結晶性および残留応力の評価のためにラマン分光法を用いた。結晶を原子鎖モデルで考えると、結晶のフォノンの周波数はそのバネ定数と密接な関係があることが理解できる<sup>11)</sup>。また、そのバネ定数は結晶に加えられている歪みによって変化することが知られており、これは直感的に結晶内の格子間距離が変化することにより、その間をつないでいるバネが変化し、そのバネ定数も変化したと考えることができる。結晶のバネ定数が変化するとそのフォノンの振動数も変化し、その結果としてラマン散乱で得られるフォノンの周波数も変化することが理解できる。逆に考えると、ラマン散乱における周波数シフトには歪みに応じた変化が見られることになり、これを利用すれば、フォノンの周波数変化から歪みの量を見積もることが可能となる。そこで本研究では、結晶中の残留応力を見積もるために、ラマン分光法を用いて強誘電体の構造相転移に関係深いソフトモード(周波数の低い横波光学型振動)の観察を行った。

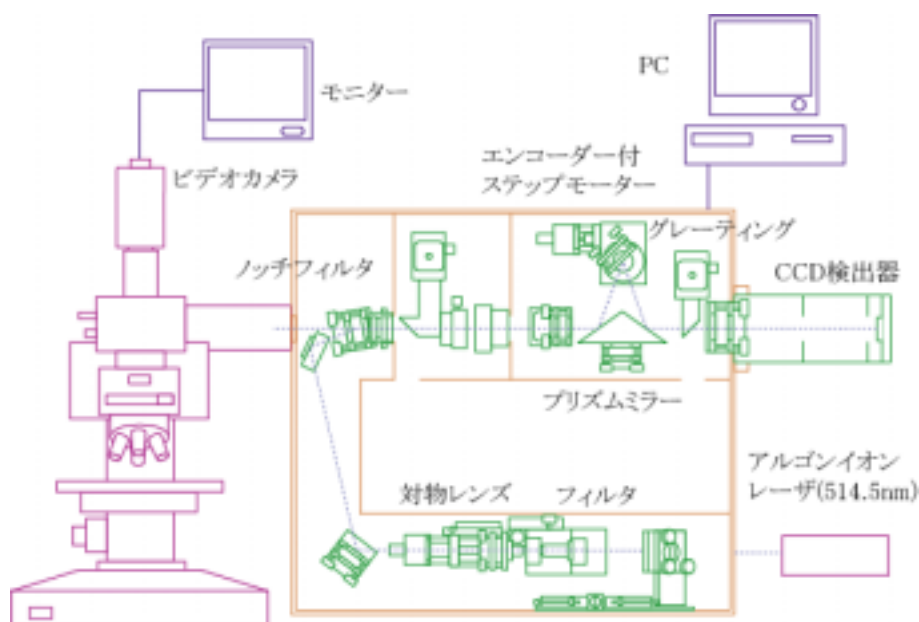


図 2.6 本研究で使用した顕微ラマン分光装置の概略図

次に装置の説明を図 2.6 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光は、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り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、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光は、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光の焦点位置を確認し、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  $\mu\text{m}$  である。試料で反射したレーザー光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光が、この角度であると反射せずにレーザー光は通過する。このとき、レーザー光の波長である 514.5 nm の成分だけが除去される。つまり、レイリー光は除去されラマン散乱光のみ残る。そしてスリットにより光が絞られ、ラマン散乱光のみプリズムミラーに到達する。プリズムミラーに到達したラマン散乱光は向きを変え、グレーティングにより分光される。グレーティングは 2 つあり、2400 本/mm と 1800 本/mm である。グレーティングの溝数が多いと分解能が上がる(1.3 倍)が、固定モードで測定できる領域が小さく(0.75 倍)なる。またグレーティングの位置を制御するモーターにエンコーダ付きステッピングモーターを採用しているため、グレーティングの位置精度は通常のモーターより格段に向上している。グレーティングにより分光されたラマン散乱光は、プリズムミラーで向きを変え CCD 検出器で光学的信号を検出される。検出器にはマルチチャンネル型ディテクターを採用することにより、最短 1/100 秒で S/N 比の高い測定が可能となっている。検出された信号は PC によって処理され、ラマンスペクトルとして表示される。



## 2.4.2 X線回折法

本研究では、作製した薄膜の面方位の決定及び結晶性の評価のために X 線回折装置を用いた。X 線回折法(XRD:X-Ray Diffraction)とは、スリットにより平行にした X 線を試料に入射し、試料からの X 線の反射を観測して回折条件を満足した角度位置を求め、結晶の面方位を測定する方法である<sup>12)</sup>。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。

固体は、結晶質と非結晶質とに分けられる。結晶は原子が三次元空間で規則的に周期性を持つような状態である。また結晶は最小単位である単位格子によって定義付けられる。結晶と単位格子は 7 種類の結晶系と 14 種の Bravais 格子に分類される。今規則正しく並んだ原子で作られる格子面に対して  $\theta$  の角度で X 線が入射したとき入射ビームに対して  $2\theta$  の角度の方向に X 線が観測されたとすると、その時の条件は次式で示される。

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

これをブラッグ(Bragg)の回折条件式という。

図 2.7 に結晶の断面と X 線回折装置の概略図を示す。原子が平行に並んでいる原子面の間隔を  $d$  ( ), 面に対する入射角と反射角  $\theta$  とする。a の原子面によって散乱された X 線と b の原子面によって散乱された X 線の光路差  $2d \sin \theta$  が波長の正数倍  $n$  に位相が一致して散乱線が増幅され回折線を観測することができる。回折角  $2\theta$  が分かれば面間隔  $d$  が求まる。

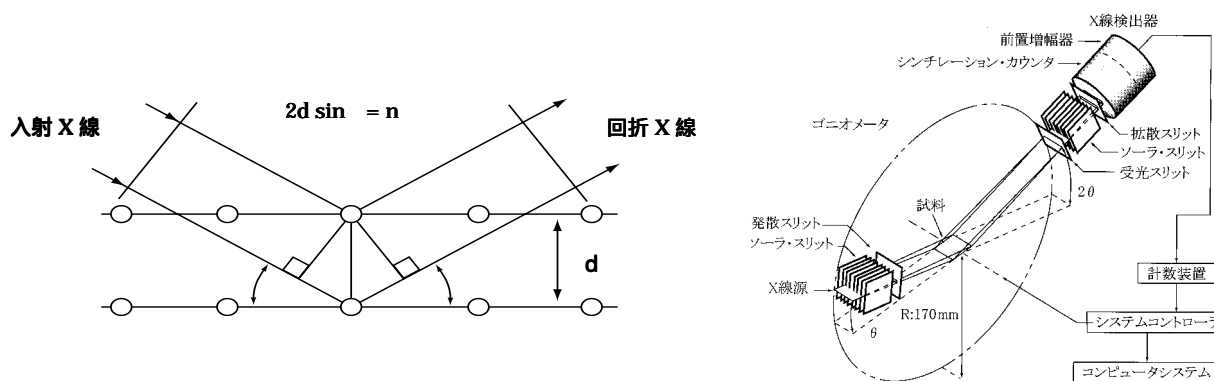


図 2.7 結晶における波の回折及び X 線回折装置の模式図

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。Cuから発生されるX線の波長は $\lambda = 1.5418\text{nm}$ である。このゴニオメータは独立に回転する軸を2つもち、試料面へのX線の入射角と反射角が等しくなるようX線検出器が試料の2倍の速さで回転するようにシステムコントローラで制御されている。X線源から発生したX線はソーラ・スリット、発散スリットを通り、細い平行ビームとなって試料に入射する。試料に入射したX線は回折現象を起こす。回折光(反射光)は受光スリット、ソーラ・スリット、散乱スリットを通りシンチレーション・カウンタで検出される。検出されたX線は計数装置、システムコントローラを経てコンピュータシステムに記録される。X線源からX線は完全な平行光ではなく分散と呼ばれる広がりを持っているため、各スリットを用いて分散を制限、制御し空間分解能を改善させている。発散スリットは水平方向の分散を制限し、散乱スリットは水平方向の分散を制御している。受光スリットは測定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NaCl単結晶が使われ、X線量のエネルギーに比例した光子数を発生させる。発生した光子は電気量に変えられ電圧パルスになる。この電圧パルスをカウントすることによって回折強度がわかる。強度が強い、つまり電圧パルスのカウント数が多いとき(2.1)式の条件を満たし、回折ピークとなり結晶の面方位がわかる。

### 2.4.3 原子間力顕微鏡

本研究では、主に試料表面の粗さ測定のために原子間力顕微鏡を用いている。原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)とはカンチレバーと呼ばれる探針のプロープと試料表面との間にかかる原子間力(引力, 斥力)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, それを画像化する顕微鏡である<sup>13)</sup>。図 2.8 にカンチレバーの模式図と装置の概略図<sup>14)</sup>を示す。

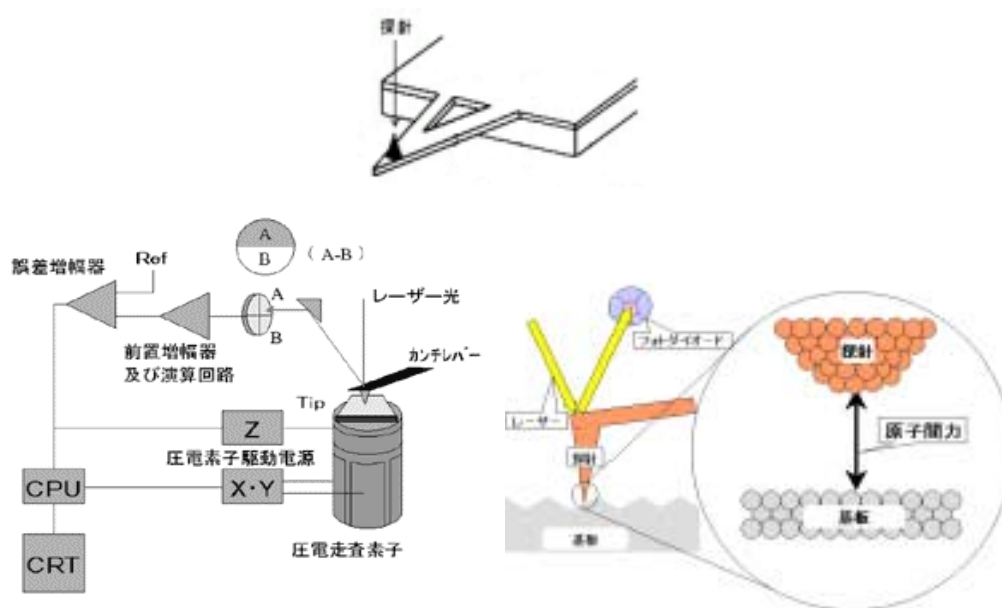


図 2.8 カンチレバー及び装置の概略図

AFM は図 2.8 に示した鋭利な先端をもつ探針であるカンチレバーと試料表面の距離を一定に保つよう自動調整しながら, 試料表面に沿って探針を走査することで表面の凹凸を測定することができる。カンチレバーの先端にある探針は数 $\mu\text{m}$  である。図 2.8 に示したように, 探針 / 試料間に原子間力が働くと, カンチレバーにたわみが生じ, このたわみをレーザー反射光のふれとしてフォトダイオードで検出する仕組みとなっている。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 piezo 素子の 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。AFM の最大の特徴は「力」を検知するので, 走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope) では, 試料が電気伝導性を持つことが必要だが, 観察試料の導電性を要求しないため, 絶縁体試料を観測することが可能である。STM・AFM のように極微なプローブを走査することによって像を得る顕微鏡のことを走査プローブ顕微鏡 (SPM: scanning probe microscope) と呼ぶ。本研究で使用した AFM 装置では原子レベルでの観察ができ, XY 軸は  $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  Z 軸は  $10\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$  までの測定が可能である。

## 2.4.4 波長分散型 X 線分析法

本研究では、PTO 薄膜及び PZT 薄膜の組成分析のために波長分散型の蛍光 X 線分析装置を用いた。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 2.9 に示すように電磁波が発生する<sup>15)</sup>。

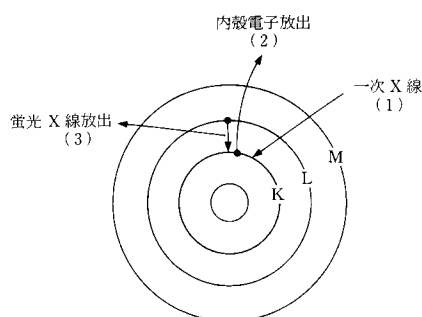


図 2.9 蛍光 X 線放出の原理

電磁波の波長が 0~100 の X 線領域にあるとき、これを蛍光 X 線(fluorescent X-ray)という。この X 線のエネルギー(波長)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ので、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(回折角)から定性分析を、強度から定量分析を行うことができる。定性分析では、存在元素の同定ができる。化合物、混合物に混入または付着した不純物元素の同定、希土類など他の手法では確認しにくい元素の分析などにとくに有効である。蛍光 X 線を用いる長所としては、分析を非破壊的に行うことが挙げられる。図 2.10 に波長分散型の分析系を示す<sup>16)</sup>。

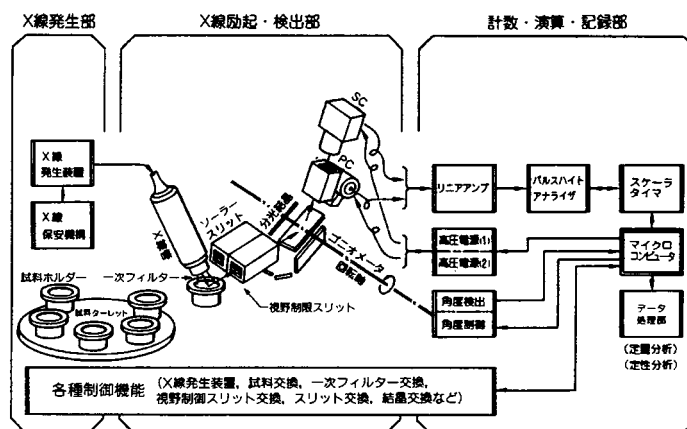


図 2.10 蛍光 X 線分析装置例(波長分散型)

X線源にはタングステン(W)、モリブデン(Mo)、クロム(Cr)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。本研究で用いた蛍光X線分析装置のX線源にはロジウム(Rh)が使用されている。一般に、原子量の大きな元素ほどX線発生量が多いが、長波長成分は少ない。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線の検出にはGM(Geiger-Muller)管、比例計数管、シンチレーション検出器などが用いられる。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。

## 2.5 電気的特性の評価

### 2.5.1 LCRメーターによるキャパシタンスの測定原理

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。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、位相差を求めている。

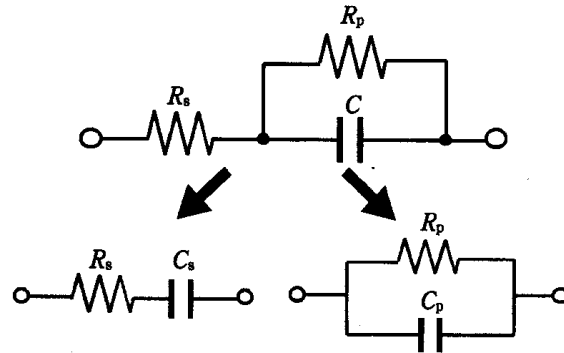
$$Z = R + jX \quad (2.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right) \quad (2.3)$$

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (2.4)$$

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

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、また測定周波数の角速度から、自動的に所望のパラメーターを算出している。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2.11にコンデンサの等価回路を直列等価回路モードで示す。



直列等価回路モード 並列等価回路モード

図 2.11 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。本研究で使用した LCR メーターの測定端子は、 $H_{CUR}$  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。

## 2.5.2 Sawyer-Tower 回路による分極特性の測定原理

強誘電体は、キュリー点以下において外部電界にたいする分極ヒステリシス特性を示す。この強誘電性の評価は Sawyer-Tower 回路を用いた評価が一般的である。本研究で作製した強誘電体薄膜の分極ヒステリシス特性を測定するために、実際に使用した Sawyer-Tower 回路図を図 2.12 に示す<sup>17)</sup>。強誘電体薄膜を面積  $S$ 、間隔  $d$  の平行平板電極に挟み、これを静電容量  $C_x$  とし、標準コンデンサ  $C_0$  を直列接続する。このとき  $C_x$  と  $C_0$  の関係は

$$C_x = C_0 \quad (2.5)$$

であり、この回路に交流電圧  $V$  を印可すると、(2.5) 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。オシロスコープの水平軸には外部から印加される電圧が表示されるが、実際に試料にかかる電圧は標準コンデンサにかかる電圧の分だけ低くなる為に、オシロスコープに現れる水平軸の電圧との間に誤差が生じる。誤差が少なくするためには、(2.5) 式は絶対条件である。本測定では、100nF の標準コンデンサを用いている。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の両端の電圧変化

$$V = Q / C_0 \quad (2.6)$$

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、電圧の変化量を水平軸に設定し、オシロスコープで観察すると、ヒステリシスループが得られる。

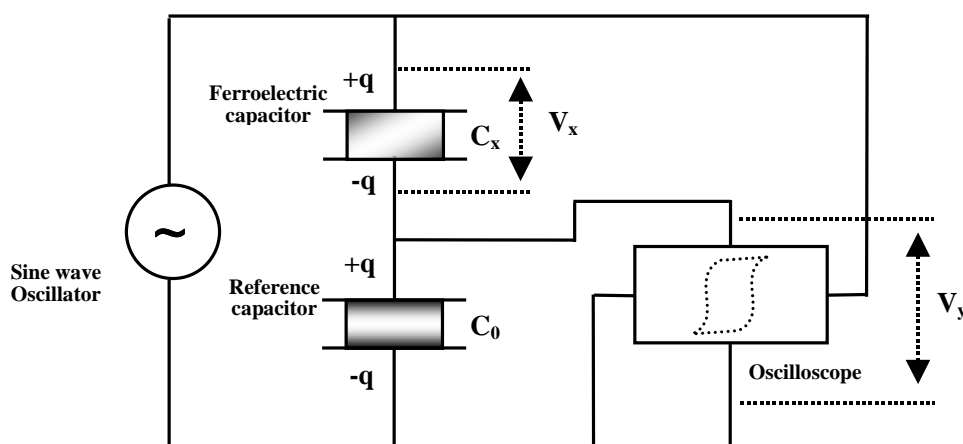


図 2.10 Sawyer-Tower 回路

## 2.6 本章のまとめ

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



## 第 3 章

# 電極の形成と評価

### 3.1 はじめに

DRAM や強誘電体メモリ(FRAM)等の次世代メモリの開発では、セラミックスとメタルの界面制御技術が必須となる。なぜなら PTO、PZT などの強誘電体は結晶であるので、その薄膜成長には下地となる電極材料が重要となってくる。特に複合酸化物を材料に用いた FRAM では、セラミックスとメタルの界面がそれぞれの単機能を確保するだけでなく、デバイスに必要な特性そのものを実現する部分としての役割を果たす。界面が複合酸化物薄膜を形成する薄膜成長部となり、強誘電体薄膜の結晶性、電気特性を決定する。よって、より良好な電極の形成が必要とされている<sup>18)</sup>。

強誘電体薄膜の電極に要求される特性としては、

1. 電気抵抗が充分低い。
2. 強誘電体材料との格子定数のミスマッチが小さい。
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. 下地(SiO<sub>2</sub> など)、強誘電体との密着性が良い。

などが挙げられる<sup>19)</sup>。そこで本研究では、上記の条件を満たす材料として白金(Pt)を強誘電体薄膜の下部電極として用いることにした。面心立方晶(fcc)である Pt は、ペロブスカイト結晶との格子定数のミスマッチが小さく、エピタキシャル関係が成り立つ条件を満たしている。また、自己配向性が強い(111)に結晶方位が揃いやすく、結晶性の良好なペロブスカイト(111)配向膜を得ることができる<sup>20)</sup>。しかも、耐熱性と耐酸化性を持った貴金属である。しかし Pt 電極を用いた場合、グレインが柱状構造となってしまう、その粒界に沿って PZT の構成元素である鉛(Pb)や酸素(O<sub>2</sub>)が Pt 電極を通して下地の基板に拡散してしまう。その結果、薄膜中に Pb や O 欠損等の欠陥が形成されてしまい、これらが空間電荷となりえる。強誘電体メモリにおける多くの性質、書き換え耐性、データ保持特性などが電極付近の空間電荷に強く依存することが指摘されている。O イオンはペロブスカイトの酸素八面体の頂点を形成しているが、O イオンの欠損により酸素八面体に歪みが発生して B サイトの Ti イオン等の運動を阻害してしまう。ペロブスカイト型の強誘電体は

イオンの変位により分極する物質であるから，これより分極量が減少してしまうのである。PTO, PZT 膜をメモリに応用していくうえで鉛欠損及び酸素欠損を防止することが必要となり，電極材料に Pb の拡散バリア効果の大きな材料を用いる事がその解決策の一つとなる。そこで，基板と Pt 電極の間にバリア層として SrRuO<sub>3</sub>，RuO，IrO<sub>2</sub>，LaSrCoO<sub>3</sub> などの酸化物電極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(シリサイド化合物や Pt-Pb 拡散層)の形成などの問題もある。これについては，Si(100)基板上にアモルファスの SiO<sub>2</sub> を反応生成物の形成を防ぐバリア層として，さらに，SiO<sub>2</sub> と Pt 電極との密着性を高めるため，Ti を挟んだ Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造が取られている。本研究でも，Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造を作製した。Pt(100)/MgO(100)構造に関しては，これまで本研究室では作製していなかった為，最適条件を得ること目的に作製を行った。

### 3.2 Si(100)基板上への形成

本研究では，RF スパッタリング法を用い，Pt 下部電極を作製した。表 3-1 に Si(100)基板の洗浄方法を示す。はじめに基板表面の脱脂を行なうために強い脱脂作用のある半導体用洗浄液セミコクリーン 23(有機アルカリ)で超音波洗浄を行い，次にアセトンで超音波洗浄を行い，アセトンを除去するためにイソプロピルアルコールで超音波洗浄を行なった。最後に超純水で流水洗浄し N<sub>2</sub> ブローにより乾燥を行った。

表 3-1 Si(100)基板の洗浄方法

有機アルカリで超音波洗浄(5 分間)
アセトンで超音波洗浄(5 分間)
イソプロピルアルコールで超音波洗浄(5 分間)
超純水流水洗浄
N <sub>2</sub> ブロー乾燥

まず，はじめに Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造について説明する。本研究では，Pt/Si(100)という Si 上に直接 Pt を形成する構造はとっておらず，Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造を形成した。表 3-2 に，Pt 電極の成膜条件を示す。スパッタガスにはアルゴン(Ar)のみを使用し，設定基板温度を 600 とした。Si(100)基板上に直接，Pt を表 3-2 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ることが報告されている。これは，基板加熱温度が高いために Si と Pt の反応生成

表 3-2 Pt 電極の成膜条件

設定温度	600
成長圧力	0.3 Pa
RF Power	100 W
ターゲット	Pt
スパッタガス	Ar

物(Pt-Si)が生じたためであると考えられる。Pt 電極上に作製する PTO や PZT などの強誘電体薄膜の成膜温度は非常に高いため、強誘電体薄膜を作製する過程においても Si と Pt の反応生成物が生じることが予想される。そこで、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造の基板を使用した。これは Si と Pt の反応生成物を抑えるため、バリア層として Si(100)基板の上に  $\text{SiO}_2$  を 100nm 成膜したものである。 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 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ず、表面状態も金属色の光沢があることが報告されている。また、本研究においても Pt と  $\text{SiO}_2$  の密着性を高めるために、Ti を挟んだ Ti/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造の基板を使用することとした。Ti の成膜条件を表 3-3 に示す。

表 3-3 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 3.1 に、Ti/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造の基板の上に成膜した Pt 薄膜の XRD スペクトルを示す。成長条件は表 3-2 に示した条件である。Pt 薄膜は(111)面配向していることが分かる。また、Si と Pt の反応生成物などのピークは観察されていない。

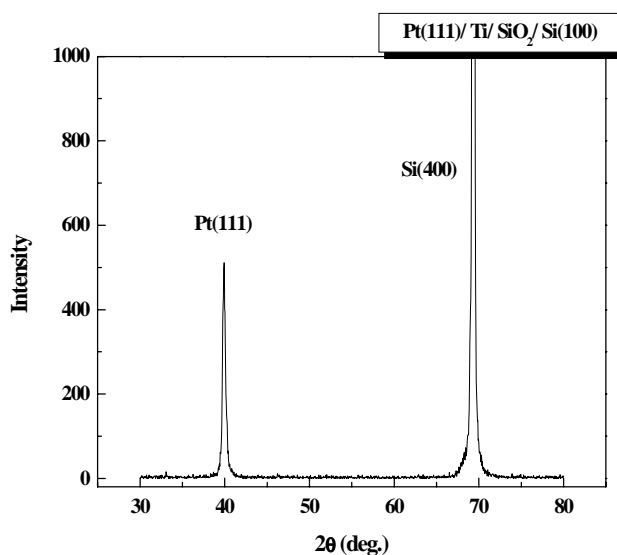


図 3.1 Ti/ $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 構造の基板の上に成膜した Pt 薄膜の XRD スペクトル

### 3.3 MgO(100)基板上への形成と評価

PZT などの Pb 系強誘電体薄膜は下地層の電極材料の結晶性に強く影響される。特に PTO, PZT は[100]方向つまり C 軸を分極軸とすることより, 強誘電性を得る為には膜を(001)面に配向させる必要がある。その為に Pt(100)下部電極が必要となる。下部電極が配向すればその上に作製した強誘電体薄膜も容易に配向する可能性があり, すぐれた強誘電性が得られることが考えられる。そこで, 結晶性の良い Pt(100)下部電極を得ることを目的に作製を行った。

従来 RF スパッタリング法による Ar ガス中での Pt 下部電極膜の作製では[111]方向に配向した膜が得られ, [100]方向の薄膜作製が困難である。なぜなら Pt は自己配向性が強く細密充填構造である FCC 構造をとるために, スパッタリング法により成膜すると(111)面に強く配向してしまうからである。そこで, 薄膜作製プロセス条件の改善および基板材料である MgO(100)単結晶基板の前処理を行なうことで, 基板材料と同一の方向に成長させた Pt 下部電極膜(エピタキシャル膜)を得ることができるという報告<sup>21)</sup>から, これを参考に作製を試みた。

検討条件としては MgO(100)単結晶基板の洗浄方法, スパッタ条件(Ar/O<sub>2</sub>比), 基板加熱温度, スパッタガス圧, RF Power である。基板には(100)面でへき開後, 鏡面研磨した MgO 単結晶(タテホ化学工業製, 寸法;10mm , 厚さ 0.5mm)を用いた。

#### 3.3.1 洗浄方法による影響

薄膜を成膜する上で重要なことの一つに基板表面の状態が挙げられる<sup>21)</sup>。膜質を制御するためには成膜方法, 成膜条件等は重要だが, これら以外に基板表面(成膜後は膜と基板の界面)の状態が非常に重要となる。特に基板表面の洗浄度が膜の特性を大きく左右することが知られている。そこで, MgO 基板表面の清浄化を図るために洗浄方法の検討を試みた。

MgO は大気中, 常温常圧下において容易に H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> と反応し, 水和物や炭酸塩を生成し, 表面近傍の結晶性に乱れを生じることが知られている<sup>22)</sup>。このような表面状態の MgO を強誘電体膜の基板に用いた場合, 膜の結晶性及び電気的特性に悪影響を及ぼすことが考えられる。そこで, MgO 単結晶表面の清浄化を行い, 結晶性を修復するために, 洗浄方法として二通りの方法を検討してみた。まず一つはアセトン, イソプロピルアルコールを用

いて有機洗浄を行なう方法，もう一方は中性洗剤（界面活性剤）を用いて擦り洗いを行なう方法である。一般に界面活性剤は疎水基と親水基からなる為，表面張力の低下，乳化，分散等により，付着粒子を除去する効果がある。本研究で用いた中性洗剤の主成分は陰イオン系界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)である。洗浄を行なった MgO 基板表面の評価方法としては AFM を用いている。AFM を用いる利点は STM 等の SPM とは異なり，MgO 基板等の絶縁体試料の観察も容易に行なえることと，表面粗さの指標となる RMS 値も求まるからである。

表 3-4 にアセトン，イソプロピルアルコールを用いた MgO(100)基板の洗浄方法を示す。はじめに基板表面の脱脂，研磨剤の除去を行なうために強い脱脂作用のある半導体用洗浄液セミコクリーン 56(有機アルカリ)で超音波洗浄を行い，次にアセトンで超音波洗浄を行い，アセトンを除去するためにイソプロピルアルコールで超音波洗浄を行なった。最後に超純水で流水洗浄し N<sub>2</sub> ブローにより乾燥を行なった。

**表 3-4 MgO(100)基板の有機洗浄方法**

有機アルカリで超音波洗浄(5 分間)
アセトンで超音波洗浄(5 分間)
イソプロピルアルコールで超音波洗(5 分間)
超純水流水洗浄
N <sub>2</sub> ブロー乾燥

表 3-5 に中性洗剤を用いて擦り洗いを行なう洗浄方法を示す。アセトン，イソプロピルアルコールを用いた有機洗浄後に，中性洗剤と綿コットンを用いて表面を擦り洗った。最後に，界面活性剤吸着層を除去する為に超純水で流水洗浄し N<sub>2</sub> ブローにより乾燥を行い，110 のオープンで完全に水分を除去した。

**表 3-5 MgO(100)基板の中性洗剤を用いた洗浄方法**

有機アルカリで超音波洗浄(5 分間)
アセトンで超音波洗浄(5 分間)
イソプロピルアルコールで超音波洗(5 分間)
中性洗剤と綿コットンを用いて表面を擦り洗い(10 分間)
超純水流水洗浄
N <sub>2</sub> ブロー乾燥
110 のオープンで乾燥(30 分間)

図 3.2 に洗浄方法の異なる MgO 基板表面の AMF 像を示す。アセトン、イソプロピルアルコールを用いて有機洗浄を行った MgO(100)基板の場合、表面粗さ(RMS)は 6.06nm であったが、中性洗剤による擦り洗いを施した MgO(100)基板の場合、表面粗さ(RMS)は 1.26nm と平坦であった。中性洗剤で擦り洗いすることにより、その主成分である界面活性剤(LAS)が表面張力を低下させ、MgO(100)基板上に残留した研磨剤等を乳化、分散させることで除去できたと考える。また、オープンによる乾燥(110 )を行なうことで水分を除去することができたことで、平坦で清浄な表面が得られたと考える。

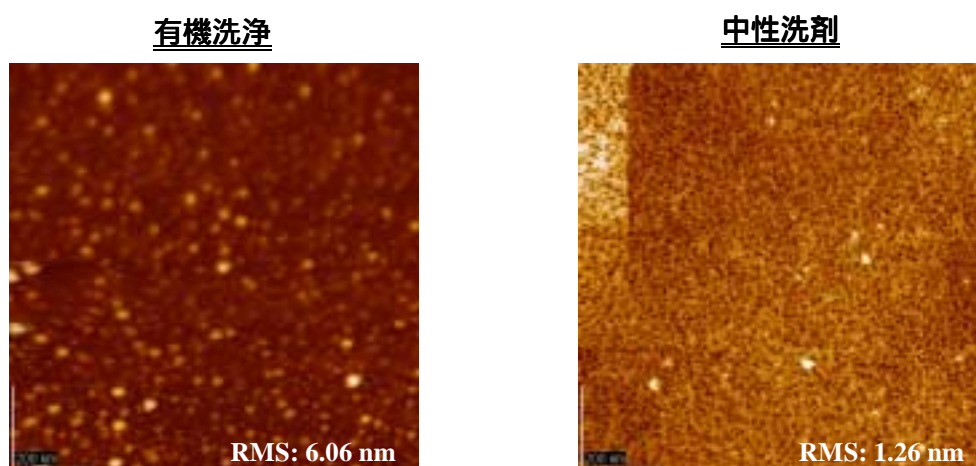


図 3.2 洗浄方法の異なる MgO 基板表面の AMF 像

次に、洗浄した MgO(100)基板上に Pt をスパッタリングで作製した。表 3-6 に Pt 電極の成長条件を示す。スパッタガスには、アルゴン(Ar)のみを使用し、設定基板温度を 700 とした。図 3.3 に MgO 基板上に作製した Pt の XRD スペクトルを示す。有機洗浄を行なった場合の MgO(100)基板上的 Pt は、Pt(111)面にのみ配向した膜が得られた。しかし中性洗剤で擦り洗いを行なった場合の MgO(100)基板上的 Pt は、Pt(100)面のみでなく、自己配向の強い Pt(111)面の両方に配向していることが分かる。このことから、中性洗剤を用いた MgO 基板表面の清浄化は、Pt を(100)面に配向させる上で有効であることが分かった。そこで、成長条件(基板加熱温度、成長圧力、RF Power)を変化させ Pt(100)面のみを得ることを試みたが、Pt(100)面単一の膜は得られなかった。

表 3-6 Pt 電極の成膜条件

設定温度	700
成長圧力	1 Pa
RF Power	50 W
ターゲット	Pt
スパッタガス	Ar

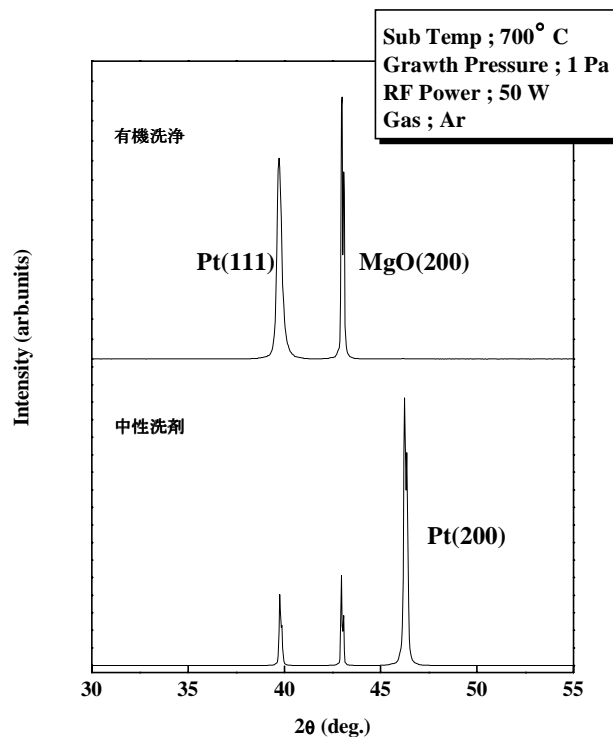


図 3.3 MgO 基板上に作製した Pt の XRD スペクトル

### 3.3.2 酸素ガス流量による影響

MgO 基板表面の清浄化だけでは Pt(100)のみを得ることが不可能であった。そこで、酸素雰囲気中で Pt をスパッタすると Pt(100)面に配向するという報告<sup>21)</sup>から、スパッタガスに酸素ガスを添加することを試みた。図 3.4 に Ar/O<sub>2</sub>=5(sccm)/5(sccm)でスパッタを行なった場合の XRD スペクトルを示す。基板加熱温度は 600 , 700 , 800 と設定した。XRD の測定結果より 800 , 700 の高温(基板エネルギーが高い時)では Pt(100)ピーク単一の膜が得られたが、600 でスパッタを行った場合、Pt(100)ピークと共に、Pt(111)ピークも観測された。また、XRD より得られた Pt(200)ピークの半値幅(FWHM)は、800 の時最小値 0.255°を示し、600 の時最大値 0.332°を示した。これは、基板エネルギーが高いほど Pt 薄膜の結晶性が向上していると考えられる。この結果より、Pt(100)面を得るために酸素雰囲気中でスパッタすることは有効であることと、Pt(100)面配向は成長条件(基板エネルギー)に依存することがわかった。800 の場合、本装置のヒーターに支障をきたす為、700 で作製することにした。

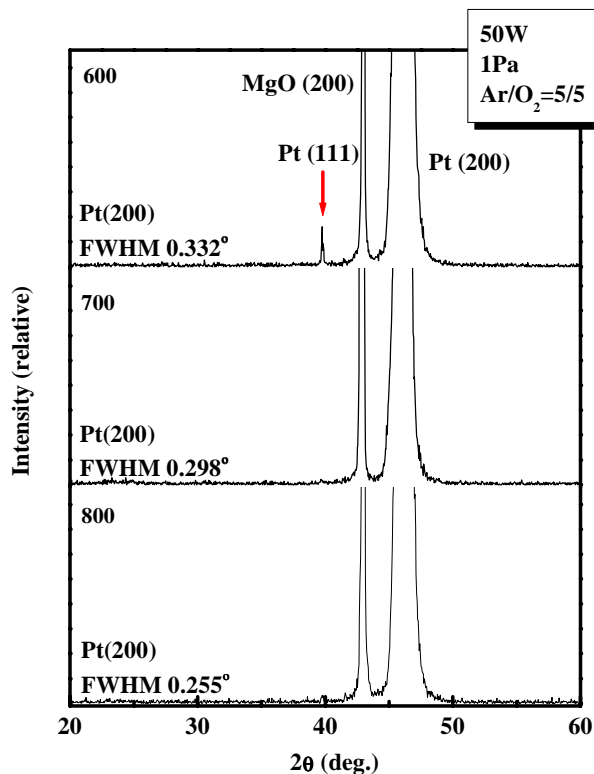


図 3.4 異なる温度でスパッタを行なった場合の XRD スペクトル

Ar 流量 : 5(sccm) O<sub>2</sub> 流量 : 5(sccm) である



次に、酸素流量を変化させた場合の影響を調べることを試みた。表面平滑化及び配向性の両立を検討するために、XRD と AFM を用いて評価した。図 3.5 に Ar/O<sub>2</sub>=5/7, 5/5, 5/3, 5/1 と変化させスパッタした Pt の XRD スペクトルを示す。XRD の測定結果より全ての成長条件において Pt(200)ピークのみが観測された。しかし AFM による表面状態の観察では違いが観られた。

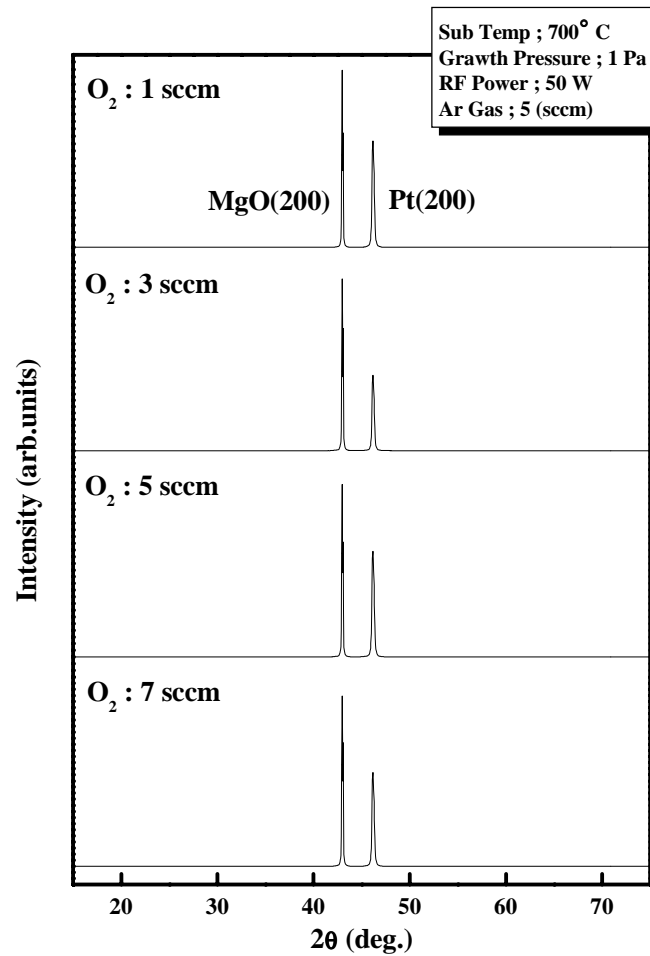


図 3.5 酸素ガス流量を変化させた場合の Pt の XRD スペクトル

Ar/O<sub>2</sub>=5/7, 5/5, 5/3, 5/1 : Ar ガス 5 (sccm) / O<sub>2</sub> ガス流量 (sccm) を示す

図3.6に  $\text{Ar}/\text{O}_2=5/7$ 、 $5/5$ 、 $5/3$ 、 $5/1$  と変化させスパッタしたPtのAFM像を示す。 $\text{Ar}/\text{O}_2=5/3$ 、 $5/1$ の場合、それぞれRMS値が1.70nm、1.75nmと凹凸が大きく表面が荒い物であった。また、ピンホールも数多く確認されている。この理由としては、基板表面に残留した付着粒子が異物として薄膜内に残り、成膜後に剥離してしまいピンホールとなってしまったと考える。特に  $\text{Ar}/\text{O}_2=5/3$  の場合のRMS値が大きい理由は視野中のピンホール数が多いためである。 $\text{Ar}/\text{O}_2=5/7$ 、 $5/5$  の場合はRMS値が1.57nm、1.04nmと表面が平坦な膜であり、特に  $\text{Ar}/\text{O}_2=5/5$  の場合はピンホールの数も少なく最も良好な表面状態であった。 $\text{Ar}/\text{O}_2=5/5$  の場合と比較して  $\text{Ar}/\text{O}_2=5/7$  の場合の表面状態が劣るのは、雰囲気中にArガスに比べ  $\text{O}_2$  ガスが多いため、スパッタリング速度が遅く表面拡散(マイグレーション)が不十分であるために結晶性が若干悪くなったと考える。

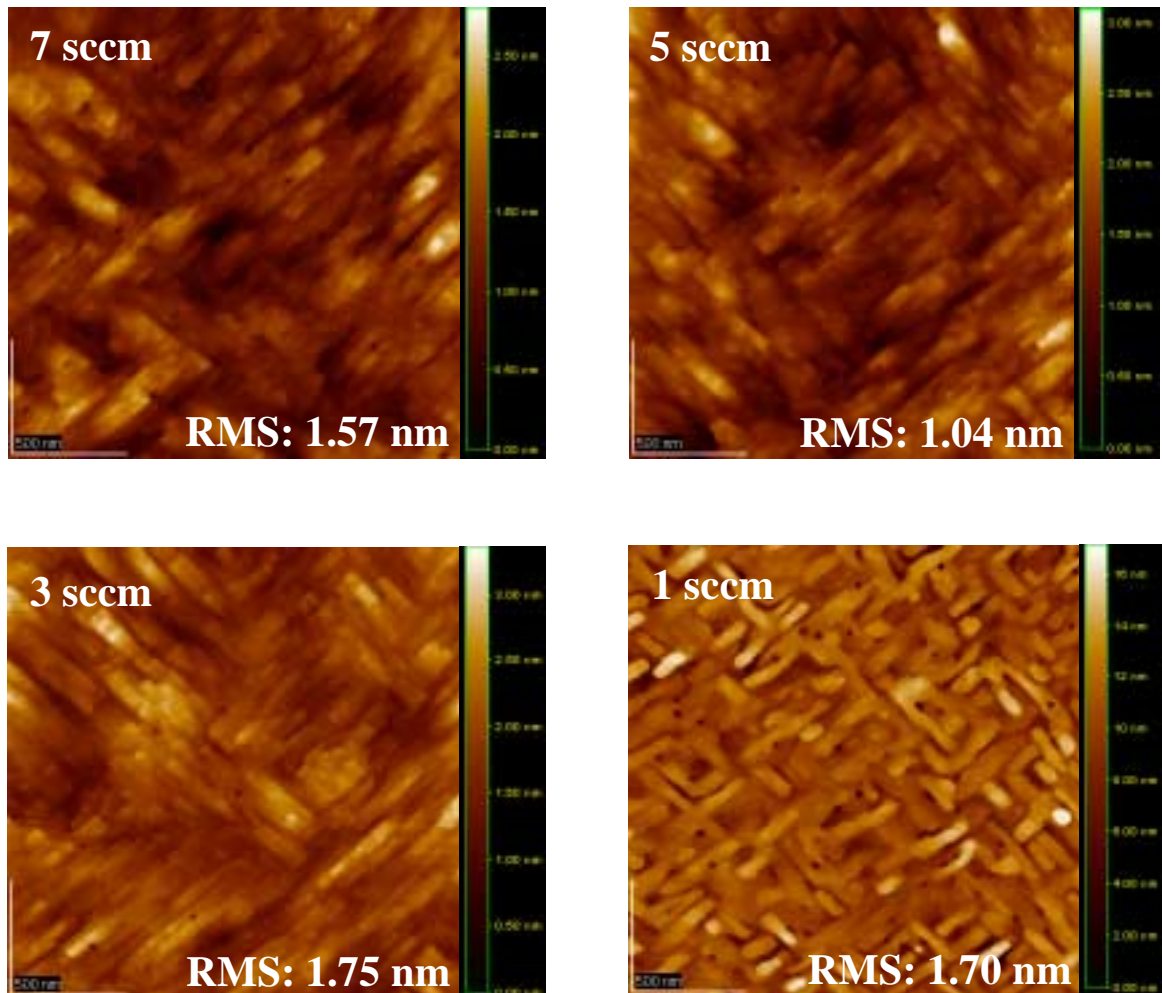


図3.6 酸素ガス流量を変化させた場合のPtのAFM像

左上の数値は酸素ガス流量、右下はRMS値を示す

以上より、酸素を導入することで MgO 基板上の Pt が(100)面配向させることができたが、酸素がどのように作用して Pt を(100)配向させているのかは明らかではない。

図 3.7 に Pt(100)の表面平滑化及び配向性の酸素流量依存性を示す。図より、XRD スペクトルの FWHM 値と AFM による表面状態の観察より求めた RMS 値は同じ挙動を示していることが分かる。特に Ar/O<sub>2</sub>=5/5 の場合の FWHM 値は 0.24(deg.)と最小値を示している。これより、Ar/O<sub>2</sub>=5/5 の場合が最も結晶性が優れた膜に成長していることが分かった。

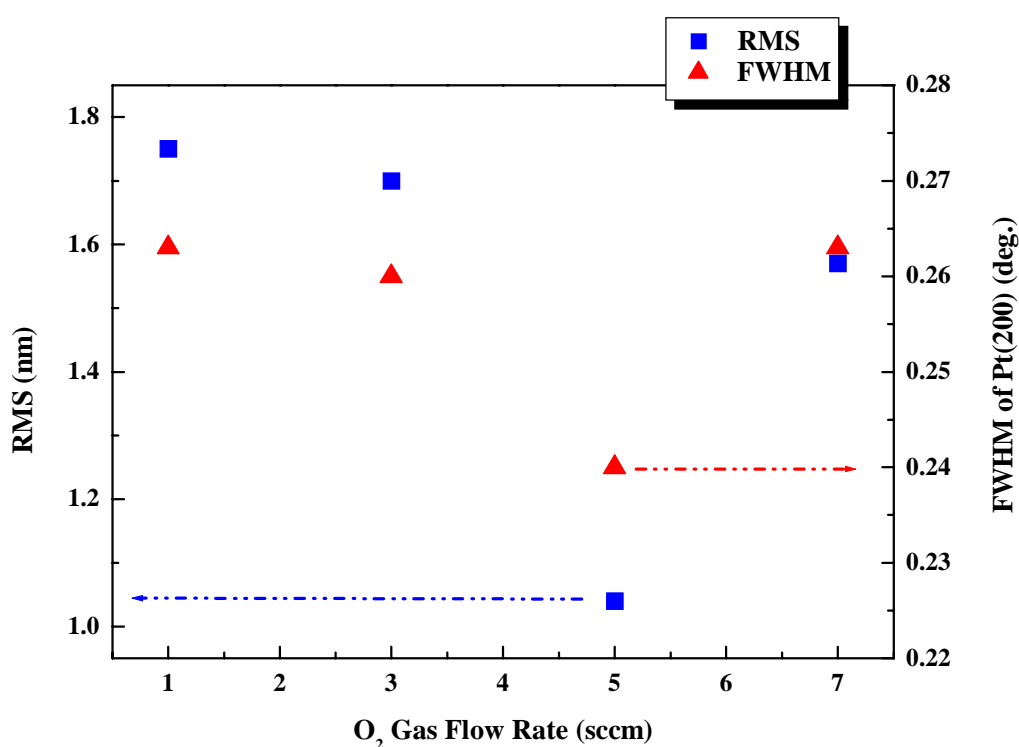


図 3.7 Pt(100)の表面平滑化及び配向性の酸素流量依存性

### 3.3.3 スパッタガス圧による影響

次に、スパッタガス圧を変化させた場合の影響を調べることを試みた。スパッタガス圧を 0.3Pa, 0.5Pa, 1Pa, 2Pa と変化させスパッタした Pt の XRD スペクトルはほぼ同じスペクトルを示した。XRD の測定結果より全ての成長条件において Pt(200)ピークのみが観測された。しかし、これにおいても AFM による表面状態の観察では違いが観られている。

図 3.8 に Pt(100)の表面平滑化及び配向性のスパッタガス圧依存性を示す。0.3Pa, 0.5Pa, 2Pa の場合、それぞれ RMS 値が 6.34nm, 4.2nm, 5.82nm, と凹凸が大きく表面が荒い物であったが、1Pa の場合は RMS 値が 1.04nm と最も表面が平坦な膜であった。2Pa で成膜した場合の RMS 値が大きい理由としては、他の条件で成膜した膜よりも粒径が大きいためである。これより、1Pa の場合表面が平坦でかつ結晶性に優れた膜に成長していることが分かった。

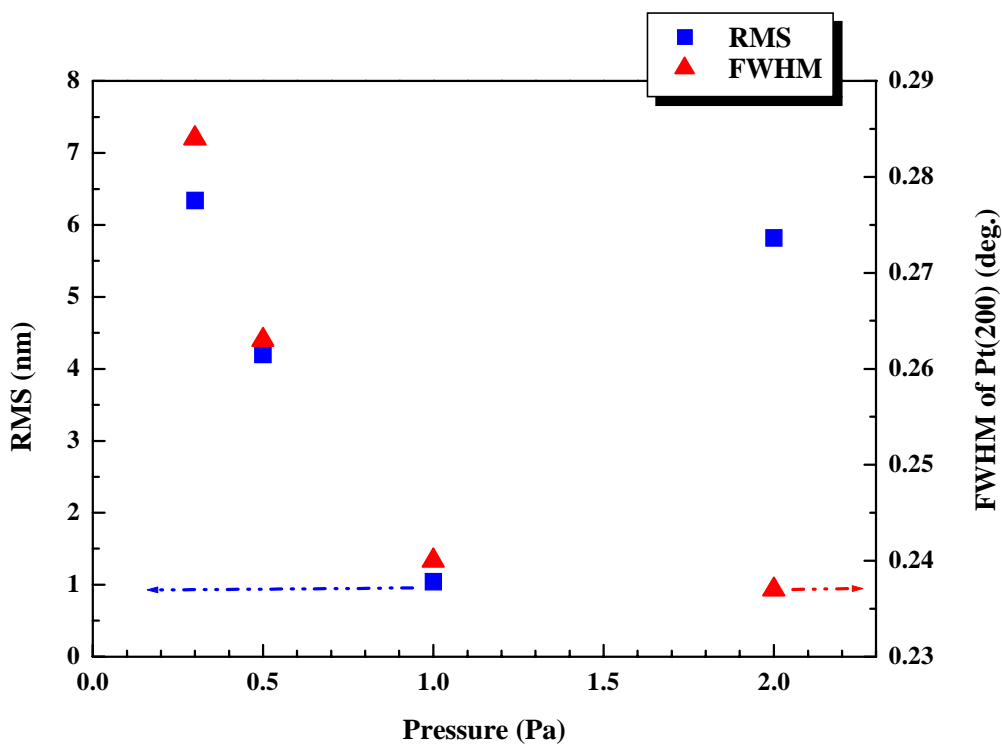


図 3.8 Pt(100)の表面平滑化及び配向性のスパッタガス圧依存性

### 3.3.4 RF Power による影響

次に、RF Power を変化させた場合の影響を調べることを試みた。70W、50W、30W、10W と変化させスパッタした Pt の XRD スペクトルはほぼ同じスペクトルを示した。XRD の測定結果より全ての成長条件において Pt(200)ピークのみが観測された。しかし AFM による表面状態の観察では顕著な違いが観られている。

図 3.9 に RF Power を 70W、10W で成膜した Pt の AFM 像を示す。70W、10W の場合、それぞれ RMS 値が 0.88nm、90.3nm であり著しく異なった表面状態が観察された。因みに 50W、30W の場合の RMS 値は、それぞれ 1.04nm、13.2nm である。特に、30W、10W で作製した Pt の表面はピンホールが多数観察され、凹凸が大きくポーラスな薄膜であった。70W の場合は RMS 値が 0.88nm と最も表面が平坦な膜であった。RF Power を 10W から 70W へとおおきく大きくするに従い、ピンホールが減り表面粗さも小さくなっていることが分かる。これは RF Power を大きくするにつれて、スパッタリング速度並びに反応エネルギーが高くなることで、表面拡散も起こりやすくなり良好な膜が得られたと考える。

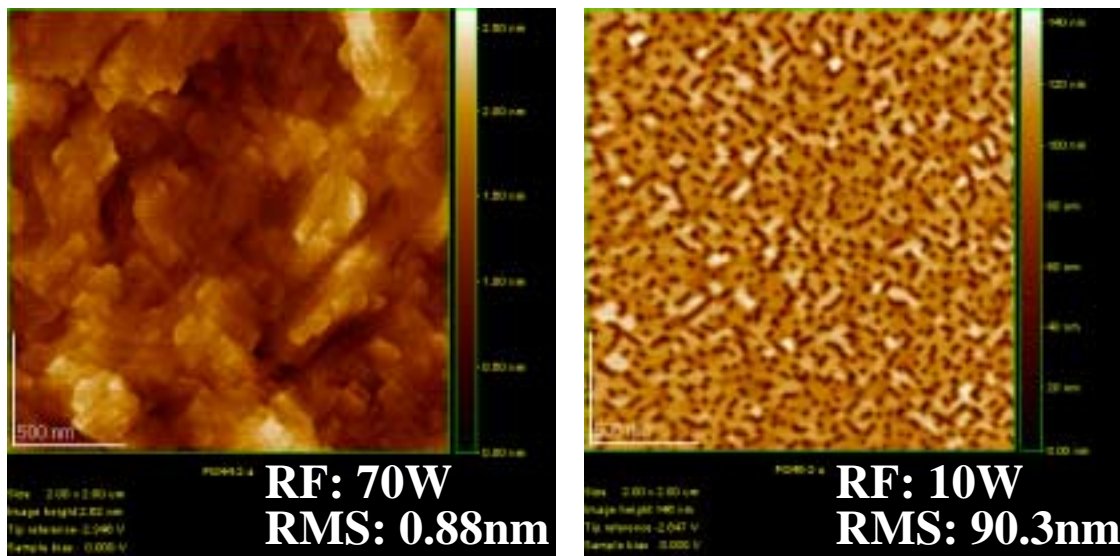


図 3.9 RF Power を 70W、10W で成膜した Pt の AFM 像

図 3.10 に Pt(100)の表面平滑化及び配向性の RF Power 依存性を示す。図 3.10 より XRD スペクトルの FWHM 値と AFM による表面状態の観察より求めた RMS 値は同じ挙動を示していることが分かる。RF Power を大きくするにつれ、結晶性が向上していると考えられる。これより、70W で成膜した場合が最も結晶性に優れた膜に成長していることが分かった。

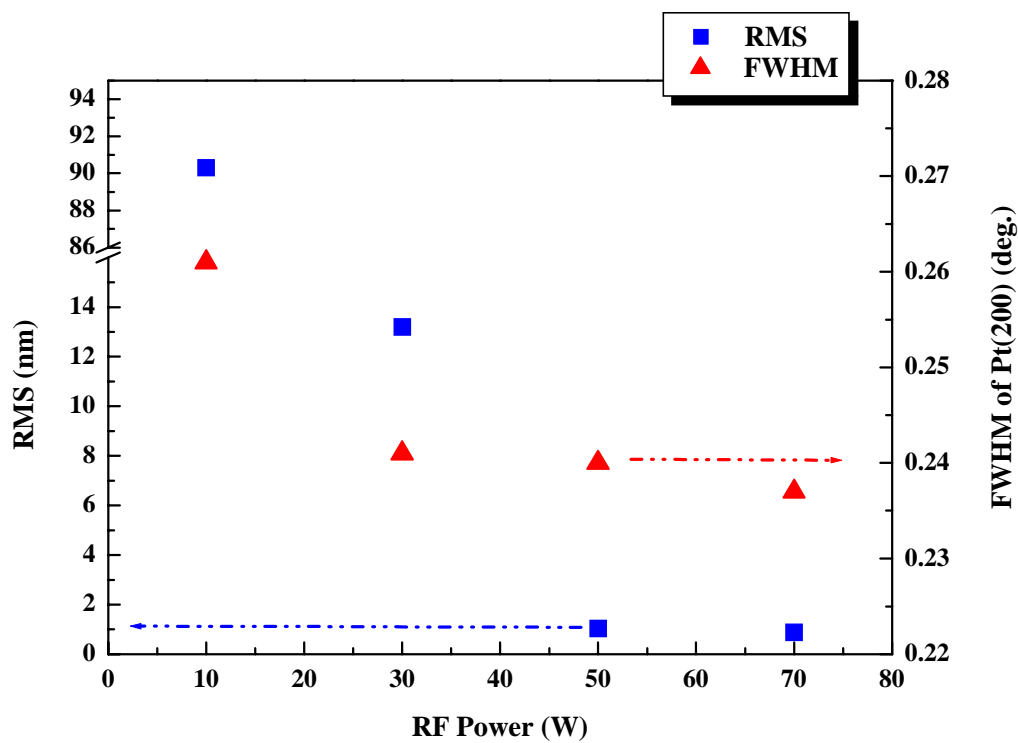


図 3.10 Pt(100)の表面平滑化及び配向性の RF Power 依存性

### 3.4 本章のまとめ

Si(100)基板上への Pt 薄膜の作製は, Si と Pt が反応し Pt-Si を生成するため, この反応生成物の形成を抑えるために, SiO<sub>2</sub>(100nm)を挟んだ SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造上に Pt を作製した。また, SiO<sub>2</sub> と Pt の密着性を高めるため, Ti を挟んだ Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造上に Pt 薄膜を成膜した。

MgO(100)基板上への Pt 薄膜の作製においては, MgO(100)基板表面の清浄化, 酸素ガスの導入及び成膜条件を変えることによって, Pt(100)面にのみ配向した薄膜を得ることができた。洗浄方法を変えることで MgO(100)基板表面は非常に清浄な状態になることが分かった。そして, 基板表面の状態が Pt(100)面配向に強く依存することが分かった。成膜条件に関しては, 酸素流量, スパッタガス圧及び RF Power 依存性について検討した。その結果, Pt 薄膜を(100)面配向させるには Ar ガスに対する O<sub>2</sub> ガス流量を 5(sccm)/5(sccm)にすること, 表面拡散を充分に行なうことが必要であることが分かった。酸素がどのように作用しているのかは不明である。最適条件は基板温度 700 °C, RF Power 70W, 成長圧力 1Pa, Ar ガス/ O<sub>2</sub> ガス= 5(sccm)/5(sccm)であった。また, 作製した Pt(100)薄膜の結晶性は良く, 良好な強誘電体薄膜を得ることができると期待できるものである。

## 第 4 章

# チタン酸鉛薄膜の成長過程

### 4.1 はじめに

本章では、未だ明らかとなっていない鉛系強誘電体の代表である PTO の成長初期段階における薄膜成長機構を解明することを目的とした。強誘電体はイオンの変位により格子振動の様子が変わり、分極量の変化、誘電率の変化が起こる結晶である。また、それらの特性は配向面および格子定数の変化により大きく異なることが知られている<sup>23)</sup><sup>24)</sup>。よって、結晶がどのような成長をし、配向面の支配率や格子定数を決定するのかを解明するために、結晶成長過程の観察を行なった。これより、AFM による表面モフォロジー、X 線回折による格子定数の変化を考察した結果について述べて行く。本研究で行なった成長過程の観察及び Raman 分光法によるソフトモード変化の観察は、*In-situ* では行なっていない。

### 4.2 チタン酸鉛の成長過程の観察

本研究では、プラズマ CVD 法で PTO 薄膜を MgO(100)基板上に 15 秒, 30 秒, 45 秒, 60 秒, 90 秒, 135 秒, 180 秒, 300 秒, 600 秒と成長時間を変化させて成膜した。表 4-1 に成長条件を示す。これは本装置で作製した PTO 薄膜の最適条件である。この条件で Pt(100)/MgO(100)構造上に作製した膜厚 500nm の PTO 薄膜は、抗電界は  $+E_c = 43\text{kV/cm}$ ,  $-E_c = 146\text{kV/cm}$  と若干特性は悪いが分極量は  $+P_r = 17.5 \mu\text{C/cm}^2$ ,  $-P_r = 19.9 \mu\text{C/cm}^2$  と大きなヒステリシス特性を示している<sup>25)</sup>。この PTO 薄膜の成長速度は図 4.1 に示した通りである。これより、各成長時間における膜厚を読み取ることが可能である。

表 4-1 PTO 薄膜の成長条件

基板	MgO(100)
基板温度	560
成長圧力	10 Pa
RF Power	170 W
原料気化温度	
Pb	130
Ti	50
キャリアガス流量(N <sub>2</sub> )	
Pb	50 SCCM
Ti	5 SCCM
酸素流量(O <sub>2</sub> )	50 SCCM



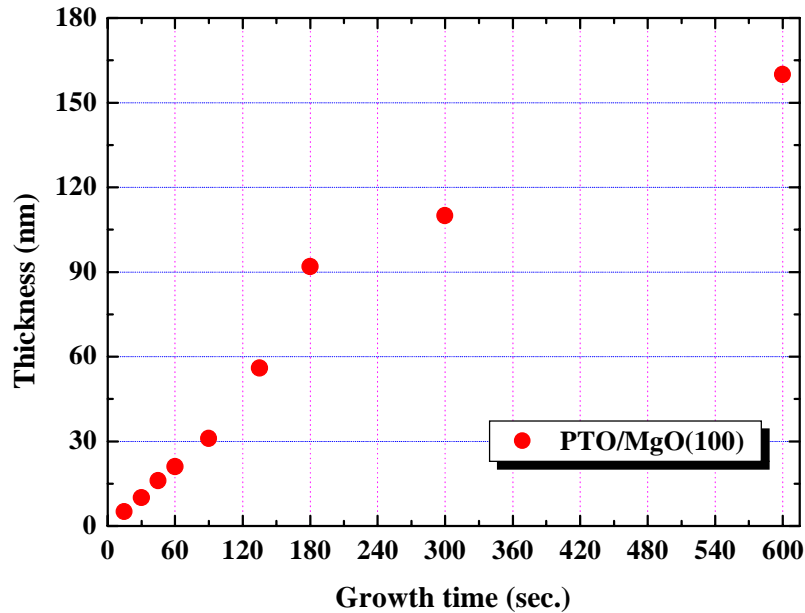


図 4.1 MgO(100)基板上に作製した PTO 薄膜の成長速度

図 4.2 に成長時間別の PTO 薄膜の XRD スペクトルを示す。作製した PTO 薄膜は(001)及び(100)面配向していることから多結晶膜であることが分かる。成長時間の増加に伴って、PTO 薄膜は(001)及び(100)面の強度が序々に変化し、配向面が変化して行く過程が観られる。成長時間 15 秒から 300 秒にかけて、a 軸 c 軸両方混在の状態が観察され、成長時間 600 秒から XRD スペクトルより半値幅が狭くなっていき結晶化が進み (001)、(100)両方混在の状態から(001)へと支配的な配向面が変化しているのも観察された。特に、45 秒、135 秒、300 秒で配向面の大きな変化が観られる。この 45 秒、135 秒、300 秒で結晶成長になんらかの変化が起こっていると考え、特にこの成長時間に対して考察していくこととする。

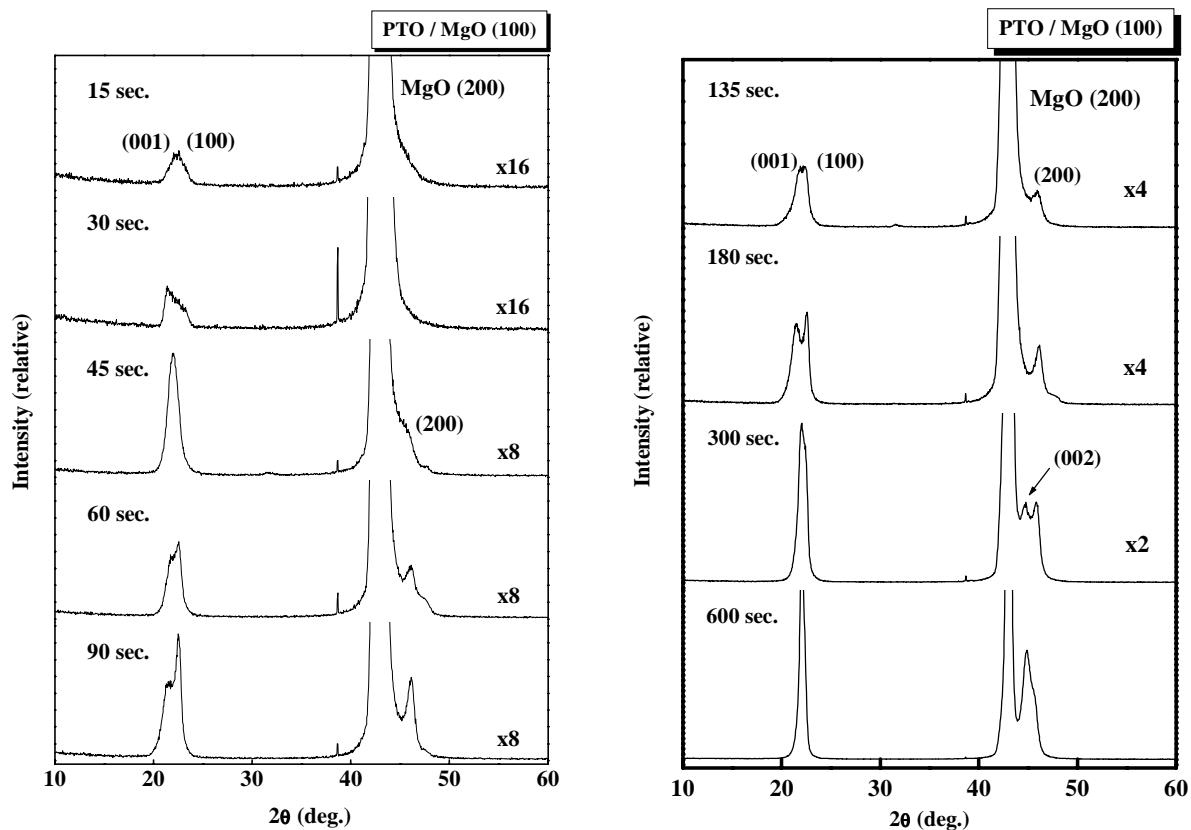


図 4.2 成長時間別による PTO 薄膜の XRD スペクトルの変化

図 4.2 に示した XRD スペクトルからは(001)及び(100)面のピークがスプリットしていることから、厳密な個々のピーク位置、強度、半値幅は読み取ることができない。そこで、ガウス関数を用いて、(001)及び(100)面のピークフィッティングを行なった。これを図 4.3 に示す。図 4.4 にピークフィッティングより得られた(001)ピーク及び(100)ピークの強度比  $= I(001)/[I(001)+I(100)]$  を示す。45 秒, 135 秒, 300 秒で(001)ピークが(100)ピークの強度を上回っており、それぞれ 0.685, 0.701, 0.704 と他の成長時間の場合と比較して大きく、これより膜中に含まれる(001)面配向した結晶の体積が(100)面配向した結晶よりも大きいことが考えられる。よって、45 秒, 135 秒, 300 秒では(001)面配向した結晶が支配的であると考えられる。単純に考えれば、PTO 薄膜は室温(490 度以下)で正方晶系をとり[001]方向に分極を持つことから、この 45 秒, 135 秒, 300 秒で成長した PTO 薄膜ではヒステリシス特性が得られるのではないかと考えられる。しかし、強誘電体は格子の歪み、イオンの変位により分極を示すものであるから、良好なヒステリシス特性を示すためには c 軸と a 軸の比であるテトラゴナリティ(c/a)が重要である。c/a > 1 以上で正方晶であるから、(001)面配向した結晶の c/a がより大きいほど良好なヒステリシス特性を示すこととなる。

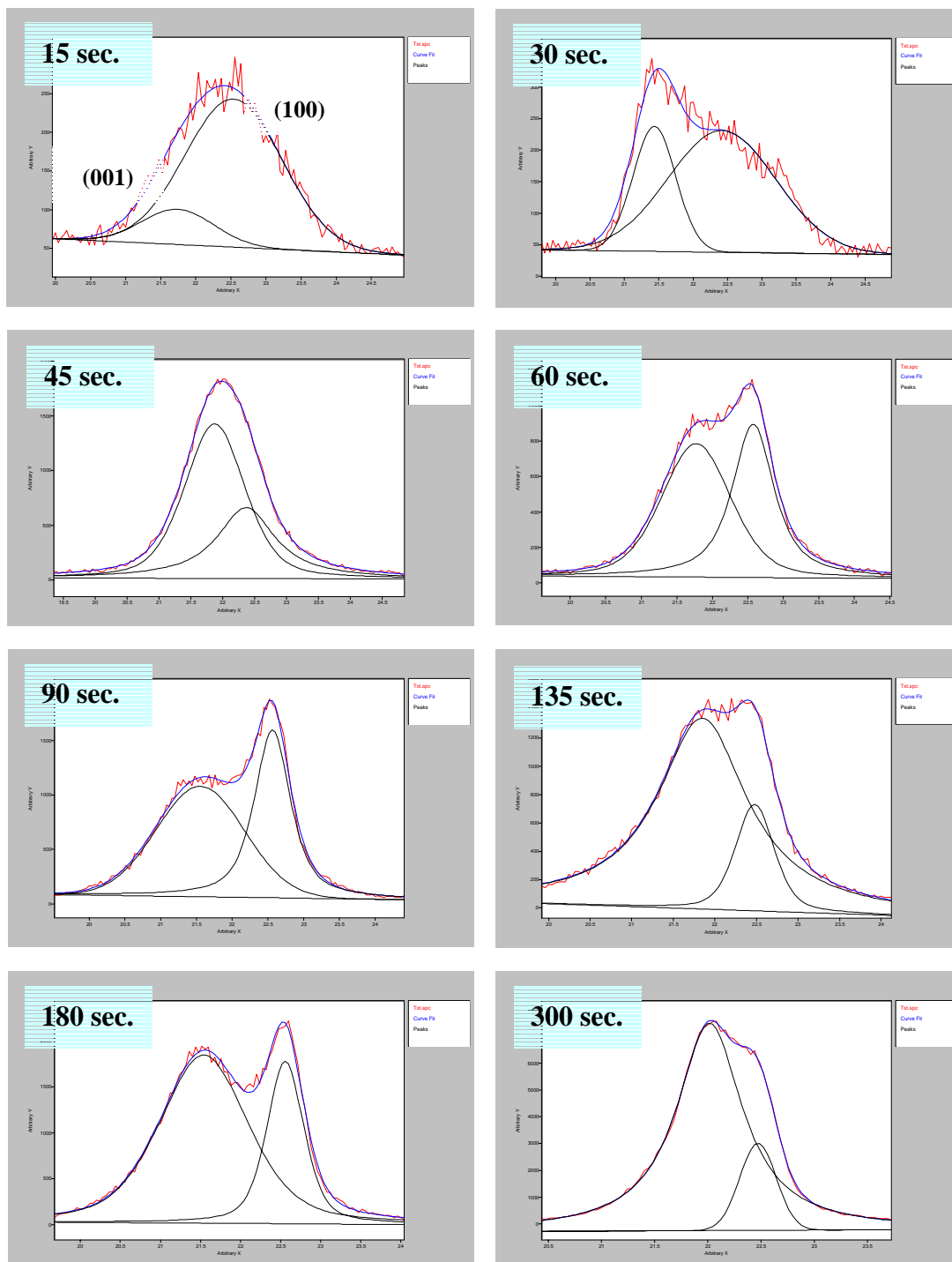


図 4.3 (001)及び(100)面のピークフィッティング結果

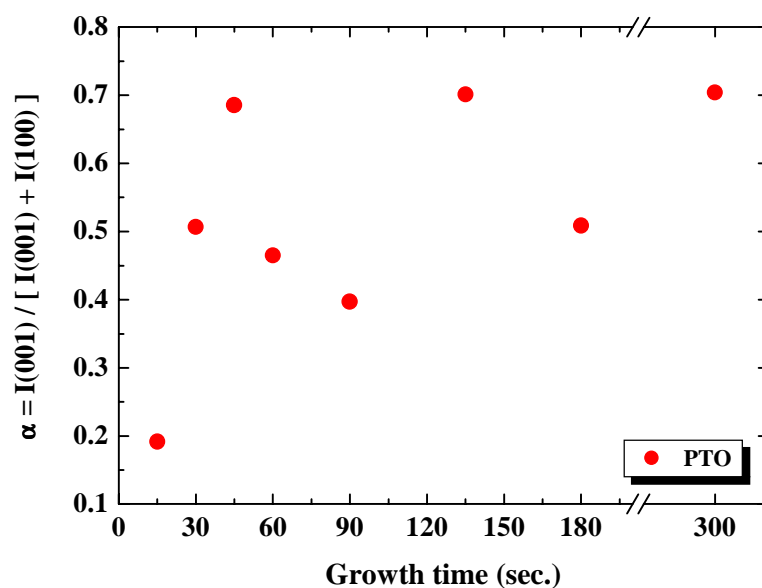


図 4.4 (001)ピーク及び(100)ピークの強度比  $I(001)/[I(001)+I(100)]$

図 4.5 に XRD より得られた格子定数から計算したテトラゴナリティ ( $c/a$ ) の変化を示す。45 秒では 1.022 , 135 秒では 1.029 であり  $c$  軸長が  $a$  軸長に近く , 正方晶より立方晶に近い結晶構造をとっていることが考えられる。

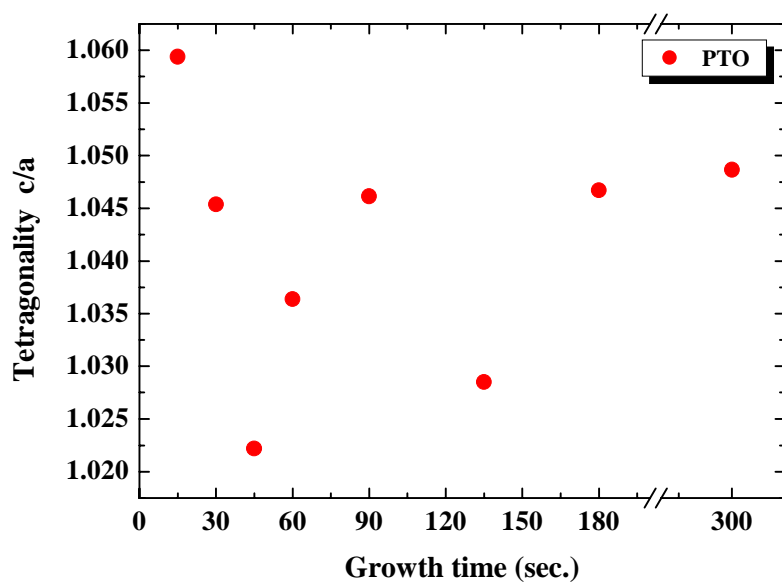


図 4.5 格子定数から得られたテトラゴナリティ ( $c/a$ ) の変化

図 4.4 との相関より，45 秒，135 秒では立方晶に近い正方晶ではあるが，(001)面配向が支配的な結晶となっていることが考えられる。また，300 秒の時点では 1.049 と  $c/a$  が大きく正方晶系の構造をとっており，尚且つ(001)面配向が支配的な結晶となっており，良好なヒステリシス特性が得られる結晶に成長していると期待できる。60 秒，90 秒では  $c$  軸が長い正方晶であるが，図 4.4 との相関より(100)面配向が支配的な結晶になっていると言える。よって (100)面配向が支配的な領域では  $c$  軸が長く伸びており，(001)面配向が支配的な領域では  $c$  軸が縮んでいることから，成長を開始した時点では，大半の PTO 結晶(正方晶)は[100]方向が MgO 基板に対して垂直方向に成長していることが考えられる。これは，PTO の  $a$  軸長よりも  $c$  軸長の方が MgO 基板の格子定数と近いため，膜厚が薄い領域では基板の影響を受け，PTO 薄膜が(100)面に支配的に配向していることが考えられる<sup>26)</sup>。一般に強誘電体のような格子異方性が大きい結晶は長軸方向の成長が速い為に，基板に対して長軸が平行に並ぶように成長する。また，これら格子定数など結晶構造の変化は，結晶成長中に発生する応力が影響を及ぼしていることが考えられる<sup>27)</sup>。

図 4.6 に AFM により観察した成長時間別の表面モフォロジーを示す。成長時間増加に伴って，MgO 基板上に結晶が成長して行く過程が観られる。15 秒成長した膜では成長初期核が生成され，30 秒成長した膜ではこの核が成長し，より大きな結晶子の形成が観察される。次に，45 秒成長した膜においては結晶子同士が合体して密な状態となっていることが観察された。15 秒から 45 秒に向けて表面粗さの指標となる RMS 値(nm)が 9nm から 4nm へと小さくなり，平坦になって行く過程が観られる。これは，PTO が二次元成長しているからである。次に 60 秒成長した膜の表面像からは島が隆起したような様子が観察され RMS 値も 24nm と著しく大きくなっていることが分かる。これより 45 秒から 60 秒では，平坦な表面から島が隆起することで網目構造となっていることが分かった。また，ここで歪みが緩和されているのではないかと考える。そして，成長モードが二次元成長から三次元成長へと移行していることが分かった。また，60 秒から 135 秒に向けて二次粒子が二次元成長し，RMS が小さくなり 135 秒から 180 秒にかけて三次元成長し，RMS 値が大きくなっていることが分かる。この 180 秒成長した膜の表面像からも 60 秒成長した膜と同じような表面像が観られ，網目構造となっていた。そして，300 秒成長した膜では平均 100nm のグレインが多数観察された。

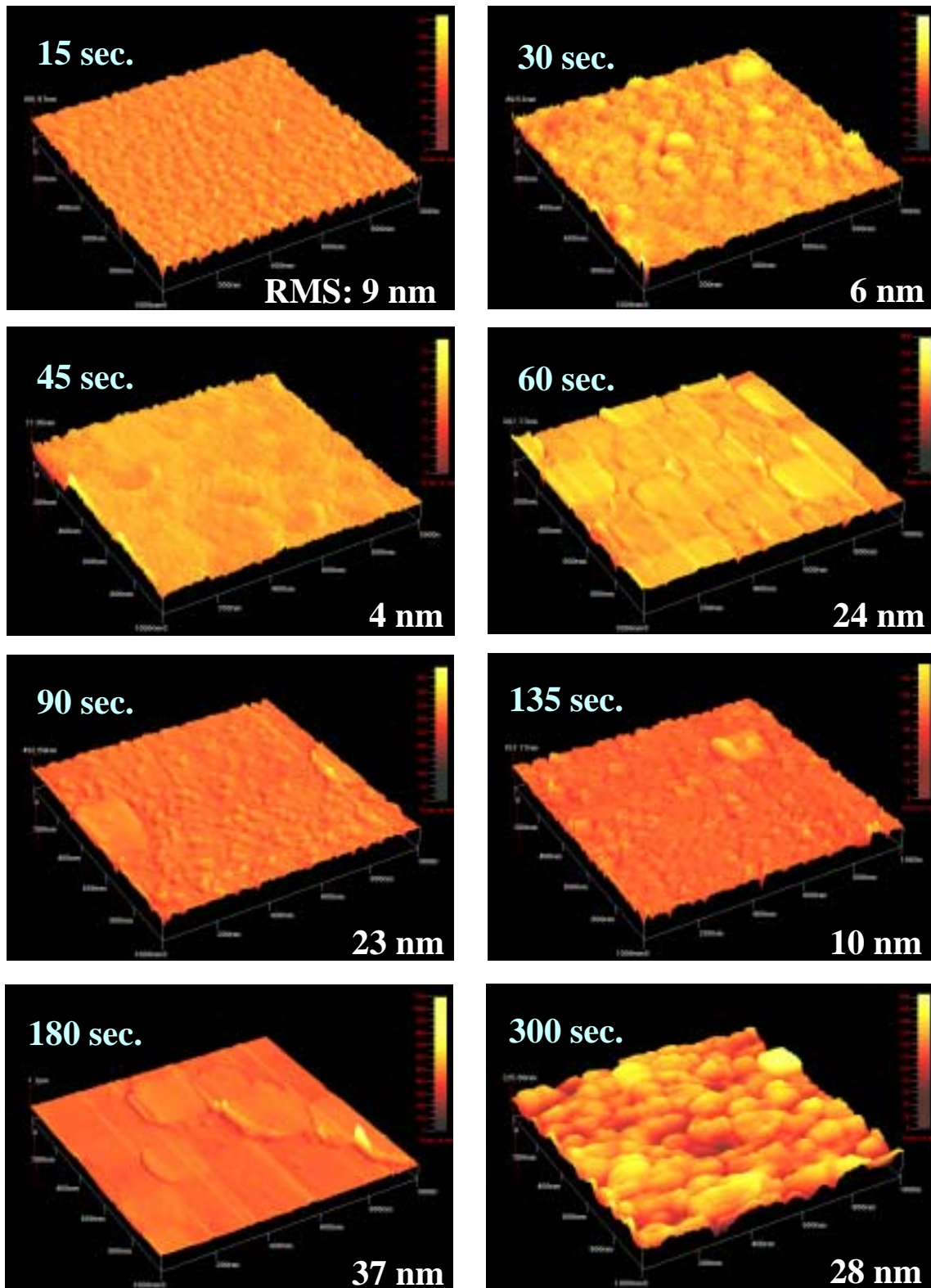


図 4.6 AFM により観察した成長時間別による表面モフォロジー

これまでに観察した XRD による配向面の支配率,  $c/a$  の変化は, AFM の表面モフォロジーの観察より得られた成長モード変化に伴い, 薄膜中に応力が加わったことが影響したと考える。よって, 薄膜中に残留する応力について評価することが必要である。この応力の評価には, 既に本論文の 2 章で紹介したが, 格子振動を測定することが可能であるラマン分光法が適している。格子振動を測定することで, 薄膜が受ける応力を評価することができるからである。また, 強誘電体の構造相転移に関係深いソフトモード(周波数の低い横波光学型振動)は盛んに研究されており, 正方晶から立方晶へと相転移するとき  $E(1TO)$  フォノンが低波数にシフトすることが明らかとなっている<sup>28)</sup>。そこで, 本研究では, 成長時間別の PTO 薄膜の  $E(1TO)$  ピークのシフト量を読み取ることで, PTO 薄膜中の残留応力を観察した。図 4.7 に本装置で作製した PTO 薄膜(500nm)の  $E(1TO)$  フォノンを示す。観察されるフォノンの中で最も低波数に観察されるフォノンが  $E(1TO)$  フォノンである。

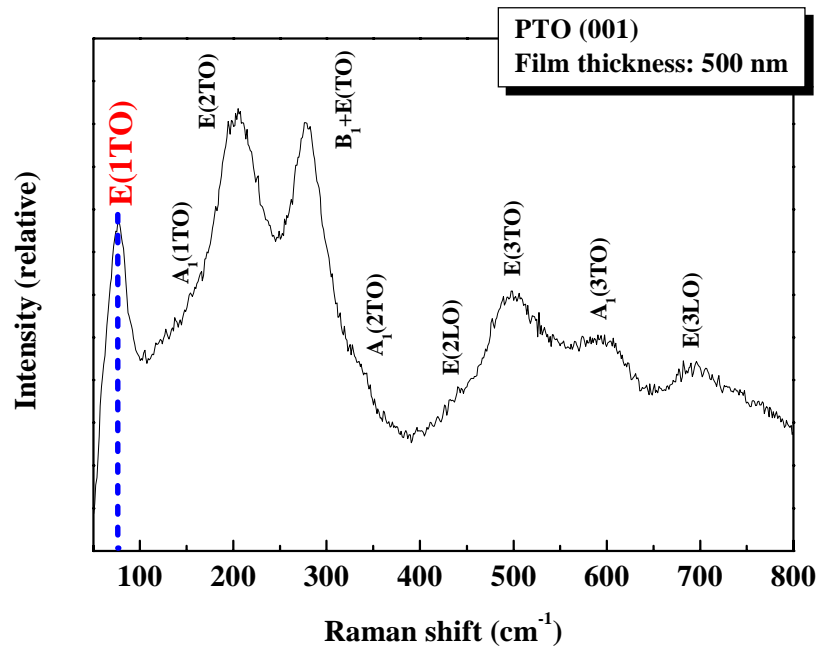


図 4.7 本装置で作製した PTO 薄膜(500nm)のラマンスペクトル

図 4.8 に成長時間別の PTO 薄膜の  $E(1TO)$  ピークのシフト, 及び AFM より求められた RMS 値の関係について示す。これより,  $E(1TO)$  ピークのシフトと RMS 値は同じ挙動を示していることが分かる。これについて考察してみると, 15 秒から 45 秒成長した膜にかけて RMS 値が減少している領域ではラマンピークは  $76.4\text{cm}^{-1}$  から  $72.0\text{cm}^{-1}$  へと

低波数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 値が減少している時間帯、つまり二次元成長している場合は、PTO 薄膜は圧縮応力を受けていることが分かった。特に、45 秒成長した膜が大きな応力を受けていた。これは PTO 薄膜と MgO 基板面との結合が強くなり原子、あるいは結晶子の運動が抑制され最も大きな応力を受けたと考える。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  $78.0 \text{ cm}^{-1}$  へと高波数側にシフトしている。これより、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。二次元成長中に圧縮応力が加わり、応力が充満したところで島が隆起し応力の緩和が起きたと考える。よって、60 秒成長した膜の表面像からは、島が隆起し三次元成長したことで網目構造が観察されている。90 秒から 180 秒成長した膜にかけても、15 秒から 60 秒と同じことが起きているのではないかと考える。これらのことから、二次元成長している過程で PTO 薄膜は圧縮応力を受けることが分かった。これらのことより、本装置で作製した強誘電体 PTO 薄膜は Stranski-Krastanov 型の成長<sup>29)</sup>をしていることが分かった。

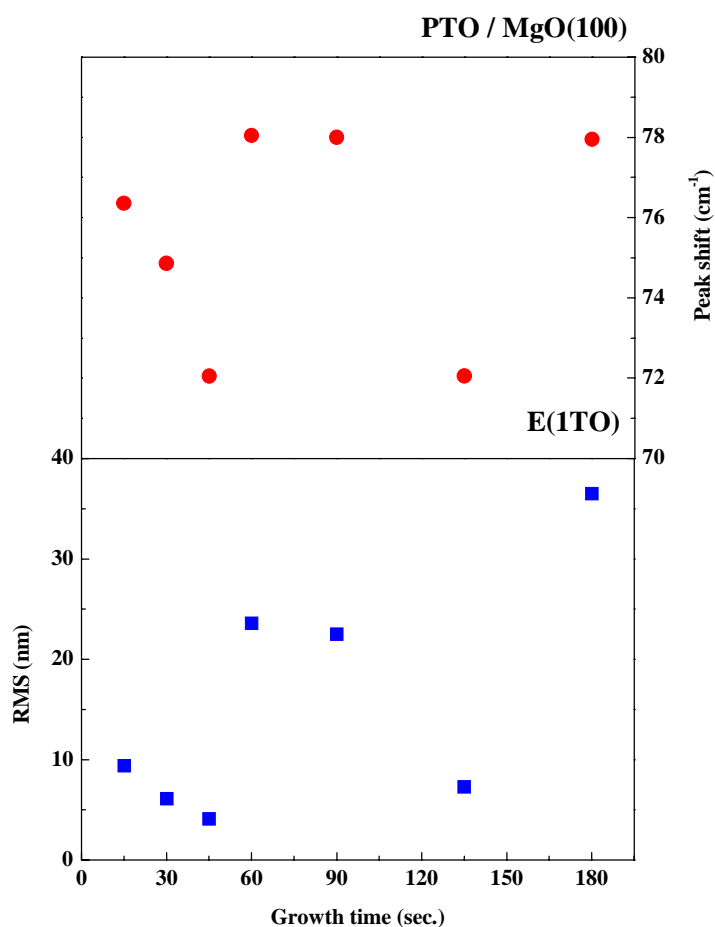
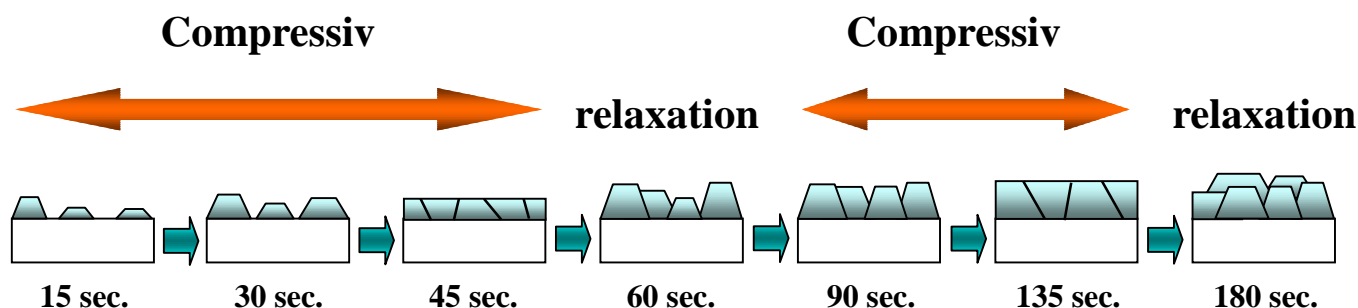


図 4.8 成長時間別による PTO 薄膜の E(1TO) ピークのシフトと RMS 値の変化



E(ITO) フォノンのピークシフトと成長モード変化が明らかとなった。ここで、これらと XRD より求めた配向面の支配率,  $c/a$  の変化について図 4.9 にまとめる。



<b>Time (sec.)</b>	15		30		45		60		90		135		180
<b>Thickness (nm)</b>	5		10		16		21		31		56		92
<b>c/a</b>	1.059	↘	1.045	↘	1.022	↗	1.036	↗	1.046	↘	1.029	↗	1.047
	0.191	↗	0.507	↗	0.685	↗	0.465	↘	0.396	↗	0.701	↘	0.509
<b>RMS (nm)</b>	9.4	↘	6.1	↘	4.1	↗	23.6	↘	22.5	↘	7.3	↗	36.5

図 4.9 PTO 薄膜の成長初期過程のまとめ

15 秒から 45 秒にかけては成長モードが二次元成長であり、島状になった PTO 膜が横方向に接触し、膜が圧縮応力を受け PTO 薄膜は基板に対して垂直方向に伸び、配向面は(001)面が支配的となる。このとき、 $c/a$  は小さく立方晶に近い構造をとっている。そして、45 秒から 90 秒にかけては応力の緩和が起き、成長モードが二次元成長から三次元成長に変化し、基板に対して垂直方向に伸びていた PTO 薄膜はもとに戻ると考えられる。よって、配向面は(100)面が支配的となり  $c/a$  は大きくなる。次に、90 秒から 135 秒にかけては成長モードが二次元成長であり、島状になった PTO 膜が横方向に接触し、膜が圧縮応力を受け PTO 薄膜は基板に対して垂直方向に伸び、配向面は(001)面が支配的となる。そして、135 秒成長から 180 秒成長にかけての応力の緩和が起こる。しかし、135 秒成長以降はテトラゴナリティ  $c/a$  は 0.5 以上となり、(001)面配向した結晶が支配

的に成長して行く過程が観察されたことから，45 秒成長から 90 秒成長にかけての応力の緩和と 135 秒成長から 180 秒成長にかけての応力の緩和は異なることが考えられる。45 秒成長から 90 秒成長にかけては，応力の緩和が起き垂直方向に伸びていた PTO 薄膜には，元に戻ろうとする力が働くことで横方向に伸び，(100)面が支配的となる。しかし，135 秒成長から 180 秒成長にかけては膜厚が厚いためか完全に元には戻らず，MgO 基板に対して垂直方向に伸びた膜となり(001)面が支配的となる。よって，45 秒，135 秒成長した膜は分極軸を持つ(001)面配向した結晶が支配的に成長しているが，テトラゴナリティ  $c/a$  は小さいため，良好なヒステリシス特性は望めないことが予想される。180 秒成長以降で，特に 300 秒成長では(001)面配向した結晶が支配的に成長しており，テトラゴナリティ  $c/a$  も大きいいため，ヒステリシス特性が得られると考える。これで，結晶構造，配向面，成長モード変化，残留応力の関係を考察することで強誘電体 PTO 薄膜の成長過程を明らかにした。

#### 4.4 本章のまとめ

本章では，鉛系強誘電体の代表である PTO の成長初期段階における薄膜成長機構を解明するために，PTO 薄膜を MgO(100)基板上に 15 秒，30 秒，45 秒，60 秒，90 秒，135 秒，180 秒，300 秒，600 秒と成長時間を変化させて成膜し，結晶構造と表面状態，残留応力について観察した。XRD パターンより成長時間の増加に伴って PTO 薄膜は(001)及び(100)面の強度が序々に変化し，配向面が変化して行く過程が観られた。ソフトモードである E(1TO)フォノンのピークシフトの観察を行い，その結果，成長時間別の PTO 薄膜の E(1TO) フォノンのピークシフトと表面粗さである RMS 値は同じ挙動を示した。これより，二次元成長している場合は，PTO 薄膜は圧縮応力を受けており，二次元成長から三次元成長に成長モードが移行するとき，応力の緩和が起きていることが分かった。そして，膜厚の違いにより応力の緩和は異なることが確認された。これらのことより，配向面の支配率，格子定数の変化は，結晶成長モード変化に伴う薄膜中の圧縮応力及び，その緩和が大きな影響を与えていると考えられる。これで，結晶構造，配向面，成長モード変化，残留応力の関係を考察することで強誘電体 PTO 薄膜の成長機構を明らかにした。

## 第 5 章

# チタン酸ジルコン酸鉛の形成と評価

### 5.1 はじめに

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT:PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>)は、強誘電体 PbTiO<sub>3</sub> と反強誘電体 PbZrO<sub>3</sub> との固溶体であり、Zr/Ti 比：54/46 の組成的相境界を境に、PbTiO<sub>3</sub> 側では正方晶、PbZrO<sub>3</sub> 側では菱面体晶をとるペロブスカイト型結晶構造の強誘電体である<sup>30)</sup>。相境界を境に自発分極の方向も<001>から<111>へと変化する。PZT の結晶構造は、頂点に鉛、面心に酸素、体心にジルコニウム及びチタンがある構造となっている。また、キュリー点を持っており、PbTiO<sub>3</sub> の 490 から PbZrO<sub>3</sub> の 230 に向かって Zr/Ti 比が大きくなるにつれて低下する。PZT はキュリー点以下では強誘電相となり、ジルコニウム及びチタンが体心の位置から c 軸方向に少しずれており、鉛とジルコニウム及びチタンは酸素に対して相対的に変位している。PZT は他の強誘電体材料と比較して本質的により大きな強誘電性を有することが明らかとなっており、PZT が強誘電体メモリに適した材料であると考えられる<sup>31)</sup>。よって本章では、PZT 薄膜を強誘電体メモリに応用する為にプラズマ CVD を用いて作製を行い、最適条件の検討を行なった。

### 5.2 Zr 原料の供給

既に本研究で作製した PTO 薄膜の CVD 原料には金属錯体である Pb(DPM)<sub>2</sub>、金属アルコキシドである Ti(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> を採用している。ここで、PTO 薄膜にもう 1 元素(Zr)追加し、良好な PZT 薄膜を作製するためには、Pb 原料及び Ti 原料と同様に高純度かつ、安定に原料供給を行なえる原料を選択する必要がある。なぜなら、原料の物性が膜の特性に大きく影響を与えるからである。原料に望まれる条件としては、低温で大きな蒸気圧をもつこと、長時間安定であり一定の蒸気圧を保つこと、段差被覆性が良好であること、毒性が少なく安全である、等が挙げられる<sup>32)</sup>。これらのことを考慮し、本研究では Zr 原料として Zr(DPM)<sub>4</sub> を採用している。また、PZT 原料としてよく用いられている Zr(t-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> と比較して、気相中の核生成が起こりにくい等の点で優れている。PZT 薄膜は Zr/Ti 組成比により結晶系が変化し、強誘電性が大きく変化する材料である。

よって、Zr 原料を安定に任意の量だけ供給する必要がある。このため、本研究で用いた Zr 原料の気化器温度などについて、ZrO<sub>2</sub> の作製を行い析出速度を調べることで原料気化器温度などの最適化を行なった。

ZrO<sub>2</sub> の成長条件を表 5-1 に示す。基板には Si(100) 基板を用いた理由として、ZrO<sub>2</sub> (100)/Si(100) では格子不整合率が 3.3% と小さく、良好な薄膜を得られやすいためである。ZrO<sub>2</sub> 薄膜の析出速度を調べるにあたり、膜の析出速度に大きく影響を及ぼすことが考えられる酸素ガス濃度、原料気化温度、RF Power を変化させ、その影響を調べた。本装置で作製した ZrO<sub>2</sub> 薄膜は[001]方向に支配的に成長していた。これは Si(100) と格子不整合が小さいため [001] 方向に支配的に成長したと考える。

図 5.1 は、ZrO<sub>2</sub> 薄膜の析出速度に対する全ガス流量中の酸素濃度の影響を示したものである。これより、ZrO<sub>2</sub> 薄膜の析出速度は酸素濃度に無関係でほぼ一定値を示していることが分かる。これは ZrO<sub>2</sub> の生成反応が酸化反応でなく、熱分解反応が主反応であることが考えられる<sup>33)</sup>。よって基板温度が低いと PZT 薄膜に ZrO<sub>2</sub> が固溶しにくいことが考えられる。

図 5.2 に ZrO<sub>2</sub> 薄膜の析出速度に対する RF Power の影響を示す。この場合は、RF Power の増加に伴い析出速度が若干増している。これは、プラズマによる分解・励起エネルギーが増したことで析出速度が増加したと考える。

表 5-1 ZrO<sub>2</sub> 薄膜の成長条件

基板	Si(100)
基板温度	550
成長圧力	10 Pa
RF Power	250 W
原料気化温度	
Zr	180
キャリアガス流量(N <sub>2</sub> )	
Zr	50 SCCM
酸素流量(O <sub>2</sub> )	50 SCCM

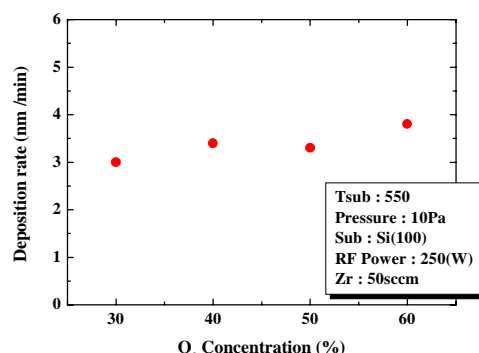


図 5.1 ZrO<sub>2</sub> 薄膜の析出速度に対する全ガス流量中の酸素濃度の影響

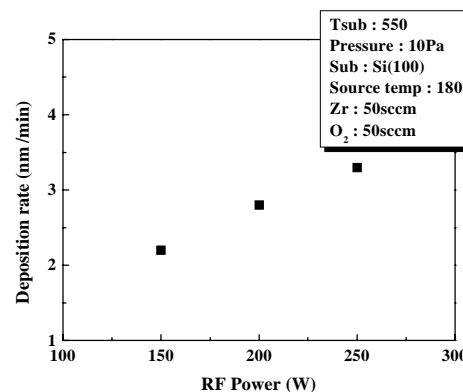


図 5.2 ZrO<sub>2</sub> 薄膜の析出速度に対する RF Power の影響

図 5.3 に  $ZrO_2$  薄膜の析出速度に対する原料気化温度の影響を示す。これより，気化温度を増加させるに従い，析出速度は大きくなっていくことが分かる。これらの結果をまとめると， $ZrO_2$  は熱分解反応が主反応であり，析出速度は酸素濃度に関係しないものであり，Zr 原料の供給は原料気化温度の変化により制御が可能であることがわかった。このことを考慮し，PZT 薄膜の作製を試みる。

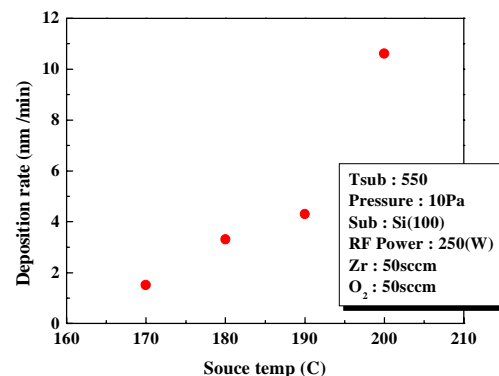


図 5.3  $ZrO_2$  薄膜の析出速度に対する原料気化器温度の影響

### 5.3 Pt(100)/MgO(100)構造上への作製

#### 5.3.1 Zr/Ti 流量比による組成の変化

PZT の成長条件を表 5-2 に示す。基板には Pt(100)/MgO(100)基板を用いた理由として，PZT と下部電極である Pt は格子不整合率が小さく，PZT 薄膜を容易に分極軸を有する c 軸方向に成長させることができるためである。また，Si 基板の上にエピタキシャル成長するためにバッファ層として用いられている。

表 5-2 PZT 薄膜の成長条件

基板	Pt(100)/MgO(100)
基板温度	550
成長圧力	15 Pa
RF Power	200 W
原料気化温度	
Pb	130
Zr	180
Ti	50
キャリアガス流量( $N_2$ )	
Pb	50 SCCM
Zr	10-50 SCCM
Ti	2 SCCM
酸素流量( $O_2$ )	100 SCCM

PZT 薄膜を作製するにあたり，PZT 薄膜の組成比（特に Zr/Ti 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，PZT 薄膜の作製条件の最適化を行なうこととした。本節では，まず最も重要である原料キャリアガス流量について影響を調べた。また，基板温度は 550 ，原料の気化温度も Pb が 130 ，Zr が 180 ，Ti が 50 と設定している。そして，酸素流量は酸素欠損などを考慮して，全原料流量の約 50% である 100 SCCM と固定している。

Pb 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( $\text{PbCl}_2$ )が薄膜に取り込まれることがある。また、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。他に、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。Zr 原料については前節で述べた  $\text{Zr}(\text{DPM})_4$  を採用している。Ti との流量比を考慮して Zr 原料気化器温度は 180 とした。Ti 原料についても Pb 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 205 SCCM と一定にするため、205 SCCM に満たない場合は  $\text{N}_2$  ガスのみを流すことで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、薄膜中の Pb, Zr, Ti 組成がどのように変化するのか確かめることにした。ここで、本装置で既に作製された PTO 薄膜の場合、Pb/Ti 比は 10 で最も化学量論的組成に近い PTO 薄膜となっていること、揮発性の高い Pb が欠損すること考慮し、Pb は 50 SCCM と固定した。図 5.4 に Zr と Ti の流量比を変化させた場合の組成比を示す。このときの成長圧力は 15 Pa, RF Power を 200 W とした。Zr/Ti 流量比が大きくなるにしたがい、Zr/(Zr+Ti)比が増加していることから、この薄膜には Zr が多く取り込まれていることが分かる。そして、Pb/(Zr+Ti)比は 0.97 ~ 1.1 とほぼ一定であった。この Zr と Ti の流量比を変化させた場合の XRD スペクトルを図 5.5 に示す。

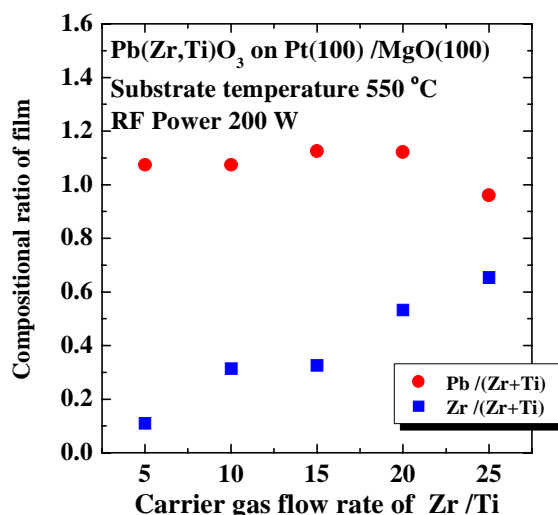


図 5.4 Zr と Ti の流量比を変化させた場合の組成比

Zr/Ti 流量比が 5, 10 の場合、PZT 薄膜は(001)や(100), (101)面に配向した多結晶となっている。Zr/Ti 流量比が 15, 20, 25 の場合、Zr/Ti 流量比を増やすことで薄膜中に  $\text{ZrO}_2$  の析出が観られ、ペロブスカイト PZT のピークは減少していることが分かる。図 5.4 の組成比との関係から、PTO に Zr を供給していく過程で Zr 組成が増加はしているが、薄膜には取り込まれず  $\text{ZrO}_2$  となって析出したことが分かった。これは、 $\text{Ti}^{4+}$  のイオン半径(0.68 Å)に比べ、 $\text{Zr}^{4+}$  のイオン半径(0.79 Å)が大きいいため、 $\text{ZrO}_2$  が固溶せずに析出したことが考えられる<sup>34)</sup>。これより、PZT 薄膜を作製するにあたり、結晶化するためのエネルギーが不足していることが考えられる。以上のことから Zr/Ti 流量比は 25(50 SCCM/2

SCCM)が最も Zr 組成が多く, Pb 組成はほぼ一定であることが分かった。また, Ti に比べ Zr は薄膜中に取り込まれにくいことがわかった。

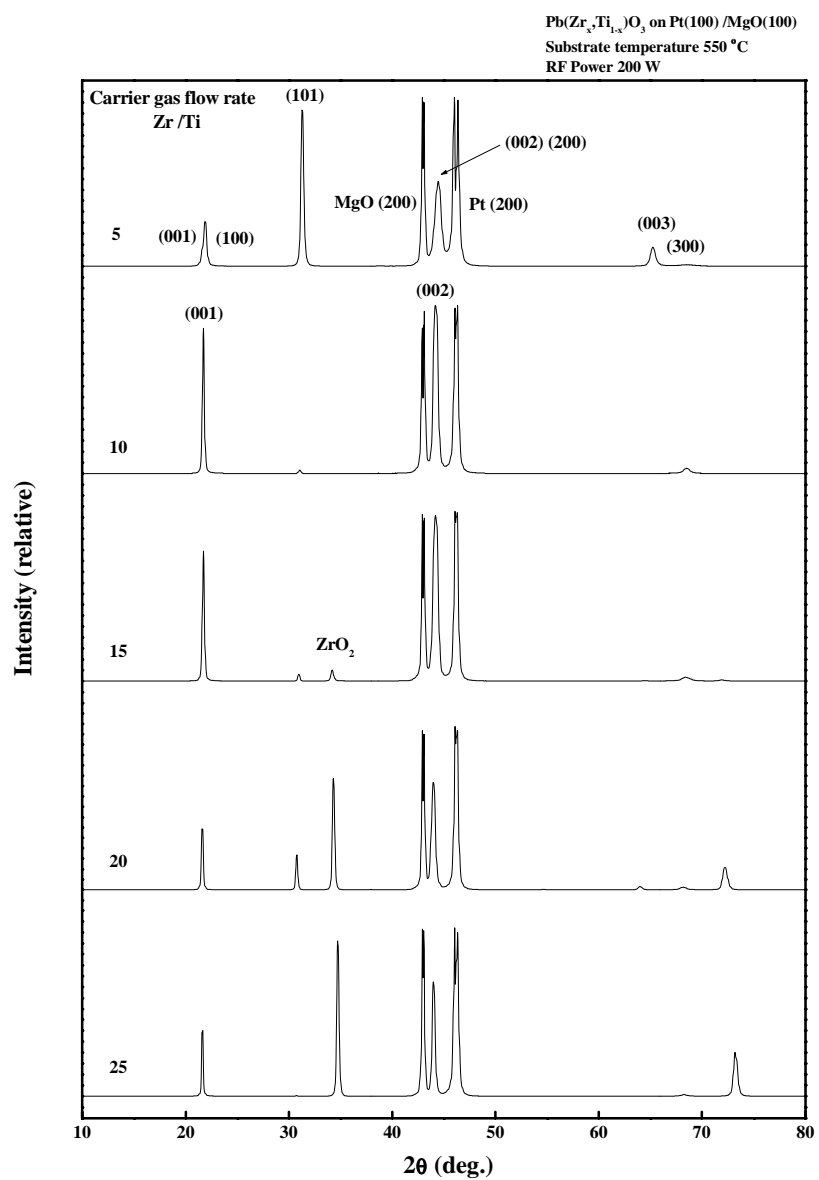


図 5.5 Zr と Ti の流量比を変化させた場合の XRD スペクトル

### 5.3.2 RF Power による影響

次に RF Power を変化させることによって、前節で問題となった  $ZrO_2$  の析出を抑え、固溶させることを目的とした。そして、PZT 薄膜の結晶性や化学量論組成である  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  に最も近い PZT 薄膜となるように組成比の最適化を行った。ここでは Zr/Ti 流量比を 25 の場合について RF Power を変化させることにした。

図 5.6 に RF Power を変化させた場合の組成比を示す。このときの成長圧力は 15 Pa、Zr と Ti の流量比は 25:1 とした。RF Power が 220W 以下の領域では、Zr リッチな組成膜となっている。これは、前節で述べたように  $ZrO_2$  が固溶せずに析出したためである。そして 220W から 250W の領域では Zr/(Zr+Ti)比はほぼ 0.5 であった。そして Pb/(Zr+Ti)比は Pb 過剰な膜となっていることが分かる。しかし、270 以上の領域では Zr/(Zr+Ti)比、Pb/(Zr+Ti)比共に減少し、Pb の少ない膜組成となっていた。これより、230W の場合が最も化学量論組成である  $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$  に近い PZT 薄膜となっていた。

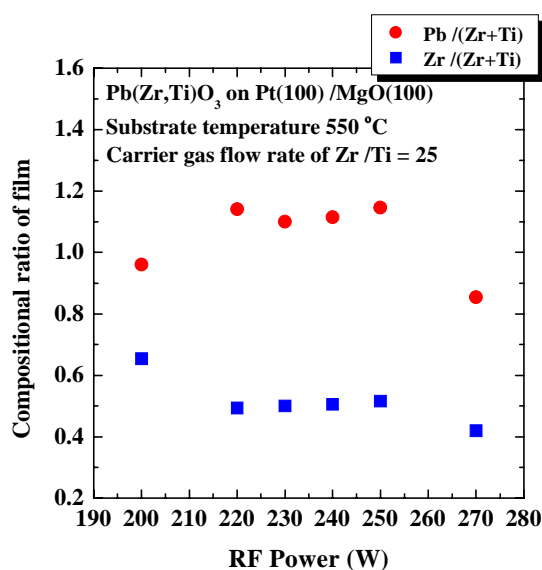


図 5.6 RF Power を変化させた場合の組成比

図 5.7 に RF Power を変化させた場合の、XRD スペクトルを示す。RF Power が 200W の場合は前節述べたように  $ZrO_2$  のピークが観られる。RF Power が 220W から 250W の領域では、(001)(101)面に配向した多結晶となっていることが分かった。そして、RF Power を大きくすることで、原料の分解・励起がより効率的に行なわれ  $ZrO_2$  の析出を抑制することができ、PZT 薄膜中に Zr を取り込むことができた。そして、230W の場合が最もピーク強度が強く、半値幅も狭いことから結晶性が最も良い PZT 薄膜となっていた。RF Power が 270W 以上の領域では、図 5.6 の組成比との相関よりペロブスカイト構造よりも Pb の少ない組成である  $Pb_1Ti_3O_7$  の低誘電率層<sup>35)</sup>(グラフ中には Other phase と示している)とペロブスカイト構造の混合相であった。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  $ZrO_2$  の均一核生成などが



考えられる。よって基板表面に原料が到達する前に酸化物粒子を生成して系外に除かれることで組成ずれが起こったことが考えられる<sup>36)</sup>。これより、RF Power が 220W から 250W の場合、ペロブスカイト単相の PZT 薄膜が得られ、(001)面に強く配向した膜が得られた。しかし、組成や XRD スペクトルの結果だけでは、ほぼ同じような様子が観られることから、表面モフォロジーや電気的特性について評価を行った。

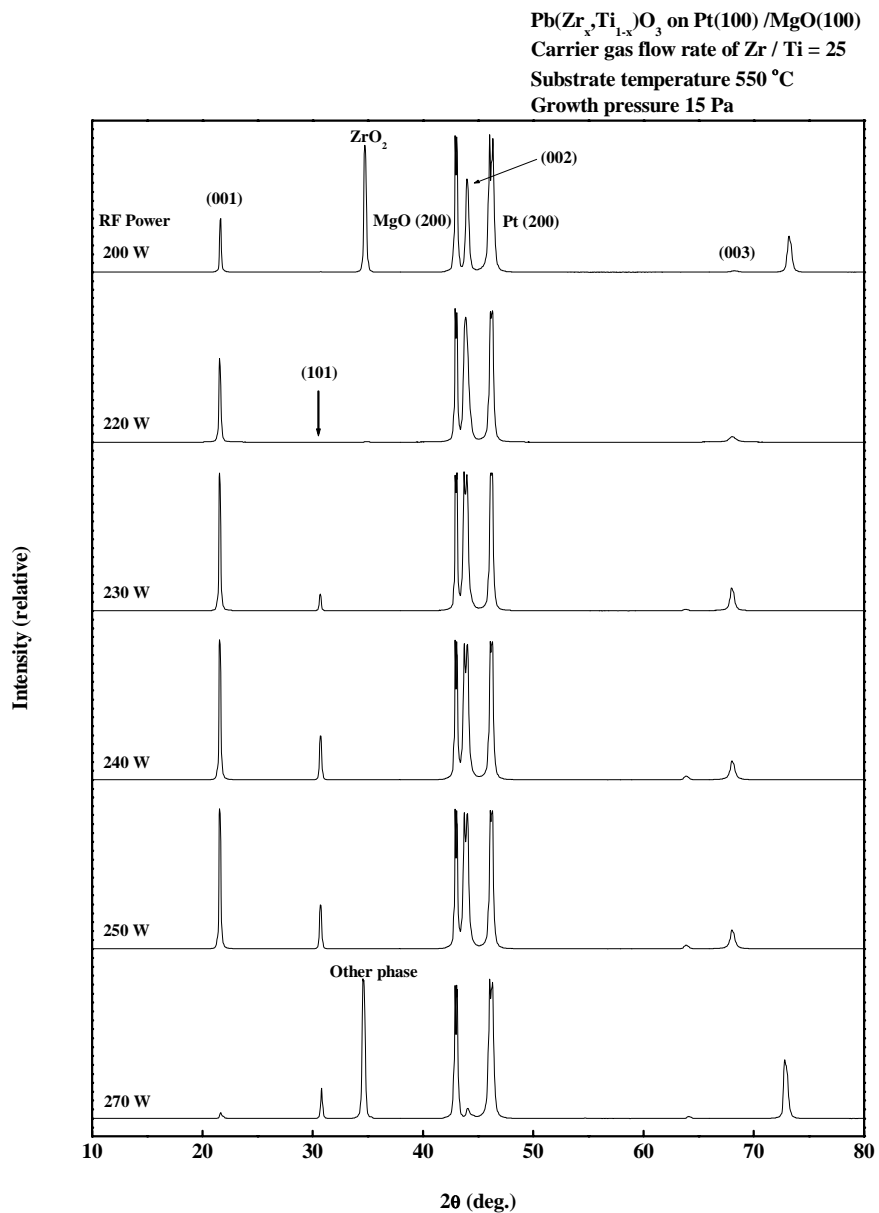


図 5.7 RF Power を変化させた場合の XRD スペクトル

図 5.8 に RF Power を変化させた場合の AFM 像を示す。

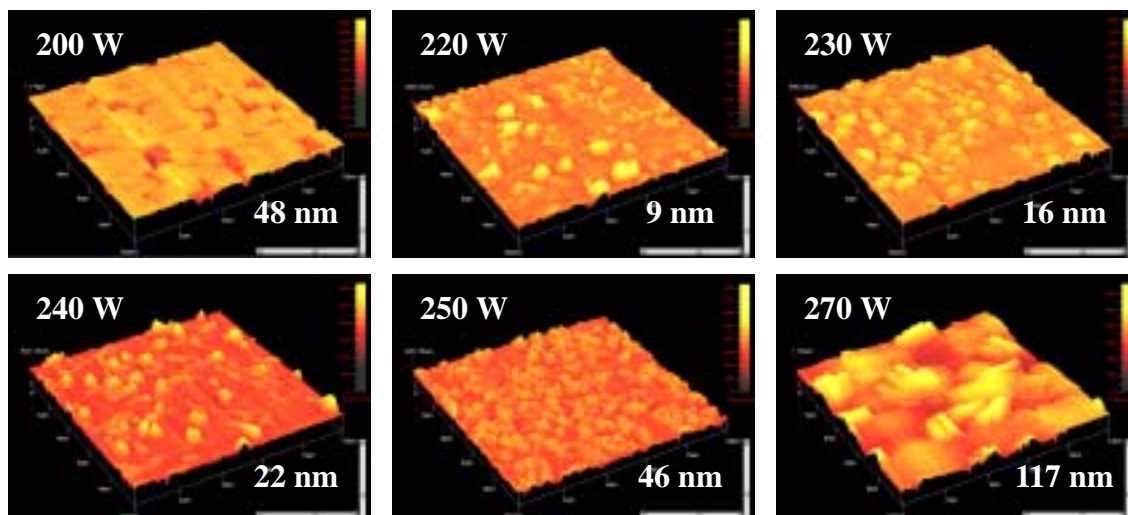


図 5.8 RF Power を変化させた場合の表面モフォロジー (10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$ )

左上の数値 : RF Power (W) 右下の数値 : RMS 値 (nm)

これより, 200W の場合( $\text{ZrO}_2$  が析出した薄膜)は表面粗さの RMS 値は 48nm と大きいことが分かる。これは  $\text{ZrO}_2$  が固溶せず析出することに伴い, このようなポーラスで粗い表面になったと考える。270W の場合( $\text{Pb}_1\text{Ti}_3\text{O}_7$  との混合相)においても表面粗さの RMS 値は 117nm と非常に大きいことが分かる。これは, ペロブスカイト相と  $\text{Pb}_1\text{Ti}_3\text{O}_7$  の混合相により粒界が存在すること, Pb の少ない組成となっていることで PbO が抜けたことで表面が荒れたことなどが考えられる。220W から 250W で RMS 値が増加したのは, 図 5.7 に示した XRD スペクトルから, (001)ピーク強度が増加していること, また(101)面ピークが増加しているため多結晶成分が多くなったことで表面が粗くなったと考える。また, (001)ピークの FWHM は 230W の場合がもっとも小さな値を示しており, 最も結晶性に優れていると考える。これより, 220W で最も平坦な膜となっていたが XRD との関係より, 230W で作製した PZT 薄膜が最もよく成長していると考えられる。

次に、これら RF Power を変化させて作製した PZT 薄膜の電気的特性について評価を行った。既に 2 章で説明した Sawyer-Tower 回路によりヒステリシス特性の測定を行なった。図 5.9 に RF Power を 230W で作製した場合のヒステリシス測定の結果を示す。220W から 250W で作製した PZT 薄膜からはヒステリシスが得られたが、200W、270W で作製した PZT 薄膜からは良好なヒステリシスは得られなかった。この理由としては、ペロブスカイト単相ではなく  $ZrO_2$  や  $Pb_{1-x}Ti_xO_3$  との混相になっていた為に、これらが低誘電率層となってしまう、強誘電体薄膜に電圧がかからなくなった為だと考える。また、低誘電率層の形成によりメタル界面の結晶性が崩れ、PZT 膜の結晶性も崩れてしまい特性劣化につながったことも考えられる<sup>37)</sup>。

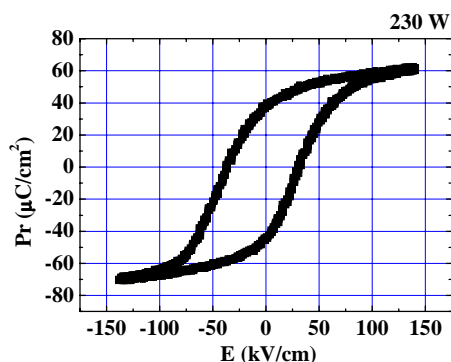


図 5.9 RF Power 230W で作製した PZT 薄膜の P-E ヒステリシス特性

図 5.10 に RF Power を 220W から 250W で作製した場合の分極量 $[2P_r = (P_{r+}) - (P_{r-})]$ を示す。220W、240W、250W で作製した PZT 薄膜は 230 W で作製した場合と比較して分極量は低下していた。XRD スペクトルより得られた (001)ピークの FWHM は 220W から順に、0.2、0.178、0.18、0.184(deg.)であり、230W で作製した PZT 薄膜が最も結晶性が良いことが考えられる。また、(001)ピークの FWHM と分極量は同じ挙動を示しており、分極量は結晶性に強く依存することが分かった。

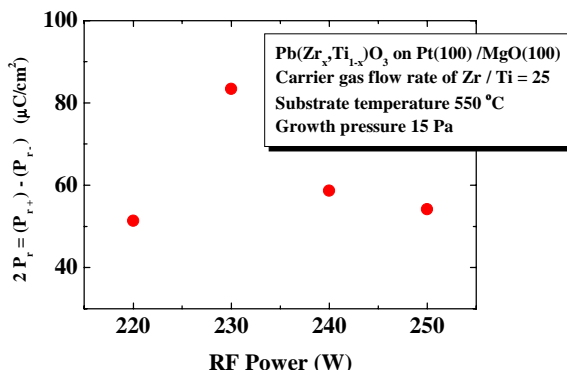


図 5.10 RF Power を 220W から 250W で作製した PZT 薄膜の分極量

これら XRD、AFM、電気的特性の結果より、(001)ピークの半値幅が最も小さいこと、AFM より結晶が最も成長していることから、230W で作製した PZT 薄膜が最も結晶性が良好な PZT 薄膜であり、よって分極量が大きくなったことが考えられる。

### 5.3.3 成長圧力による影響

最後に成長圧力を変化させることによって、PZT 薄膜の結晶性や組成比の最適化を行った。図 5.11 に成長圧力を変化させた場合の組成比を示す。このときの RF Power は 230W、Pb の流量は 50 SCCM、 $O_2$  の流量は 100 SCCM、Zr と Ti の流量比は 25:1 とした。成長圧力 15Pa の場合、最も化学量論組成に近い PZT 薄膜となっていた。成長圧力 10Pa では Pb リッチな膜となり、成長圧力 20Pa、25Pa と Pb が少なく Ti リッチな膜となっている。図 5.12 に成長圧力を変化させた場合の、XRD スペクトルを示す。

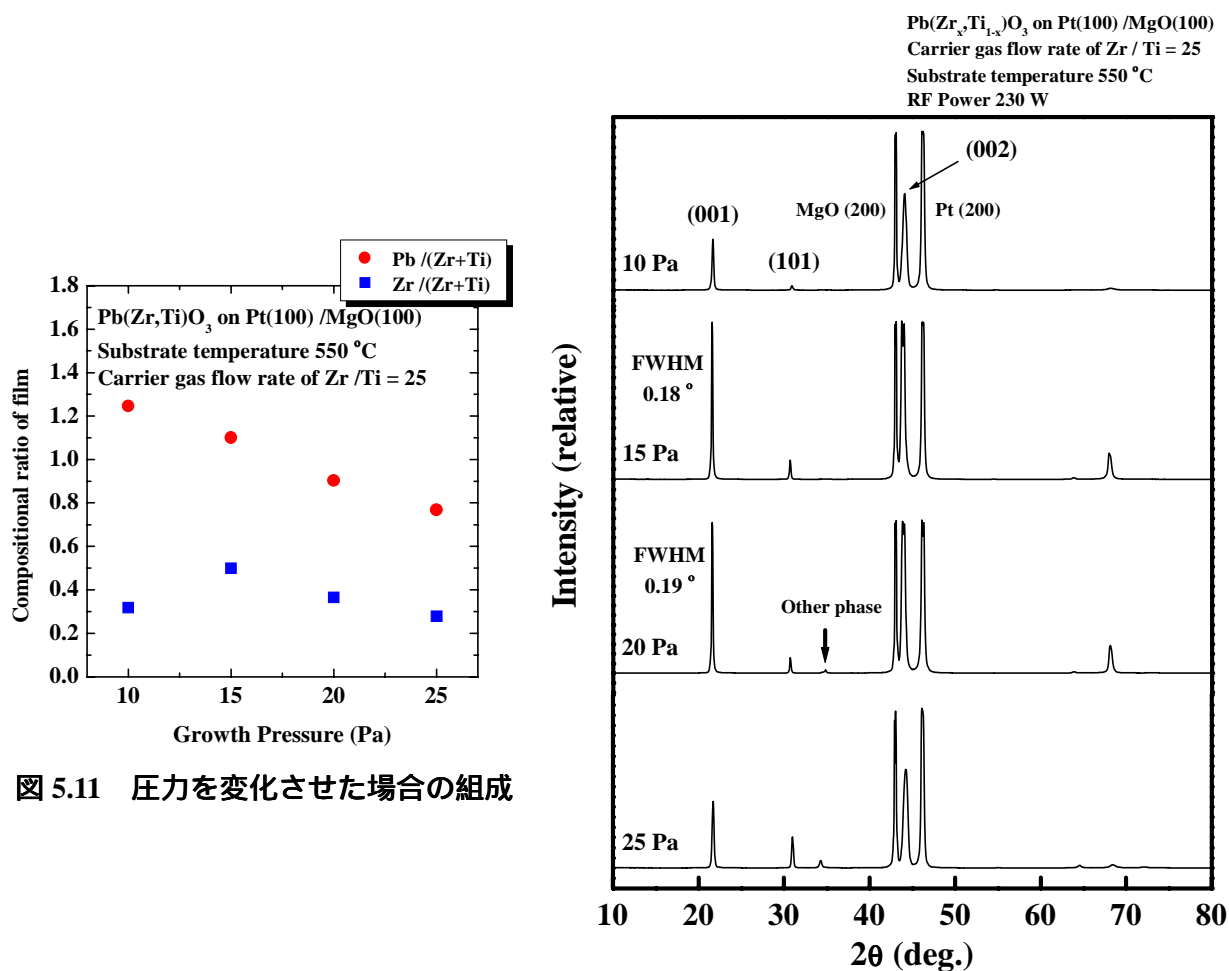


図 5.11 圧力を変化させた場合の組成

図 5.12 圧力を変化させた場合の XRD スペクトル

成長圧力 10Pa、15Pa の場合は、(001)(101)面に配向した多結晶 PZT 薄膜が得られた。また、15Pa の場合が最もピーク強度が強く、半値幅も狭いことから結晶性が最も良い PZT 薄膜となっていた。しかし、成長圧力 20Pa 以上では、(001)(101)面以外に  $Pb_1Ti_3O_7$

も観られ、Ti リッチで Pb の少ない膜組成となっていた。これは、図 5.11 に示した組成比からも同じことが考えられる。よって、成長圧力は 15Pa が最適であることが分かった。本節で行った実験の結果から、本装置で作製できる  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  に近い PZT 薄膜の最適な成長条件を知ることができた。表 5-3 に最適化した条件を示す。この成長条件で作製した PZT 薄膜は、(001)(101)面に配向した多結晶膜であったが、P-E ヒステリシス測定より、大きな分極を持つ PZT 薄膜であった。

**表 5-3 本装置で最適化した  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  薄膜の成長条件**

基板	Pt(100)/MgO(100)
基板温度	550
成長圧力	15 Pa
RF Power	230 W
原料気化温度	
Pb	130
Zr	180
Ti	50
キャリアガス流量( $\text{N}_2$ )	
Pb	50 SCCM
Zr	50 SCCM
Ti	2 SCCM
酸素流量( $\text{O}_2$ )	100 SCCM

### 5.3.4 組成による結晶構造および電気的特性の変化

Zr/(Zr+Ti)前節までに、 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ に近いPZT薄膜の最適な成長条件を知ることができた。しかし、強誘電体はイオンの変位により格子振動の様子が変わり、分極量の変化、誘電率の変化が起こる結晶である。よってPZT薄膜の場合も、その結晶の格子定数の変化により歪量が増加し、電気的特性も変化する<sup>38)</sup>。この格子定数の変化はPZT薄膜の場合、Zr/Ti比により大きな変化が観られることが予想される。よって、本節ではZr/Ti比の変化により結晶構造がどのように変化しているのか、またそれが電気的特性にどのように影響するのかを考察することとした。前節ではZr/(Zr+Ti) = 0.5の場合の最適条件を見出したが、これと同じくZr/(Zr+Ti) = 0.1, 0.3, 0.35, 0.4の場合の最適条件を見つけ、組成の異なるPZT薄膜を得ることができた。図5.13に組成の異なるPZT薄膜のXRDスペクトルを示す。Zr/(Zr+Ti) = 0.1, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5全てにおいて(001)面に強く成長しているが、(101)面のピークも観られることから多結晶膜であると言える。

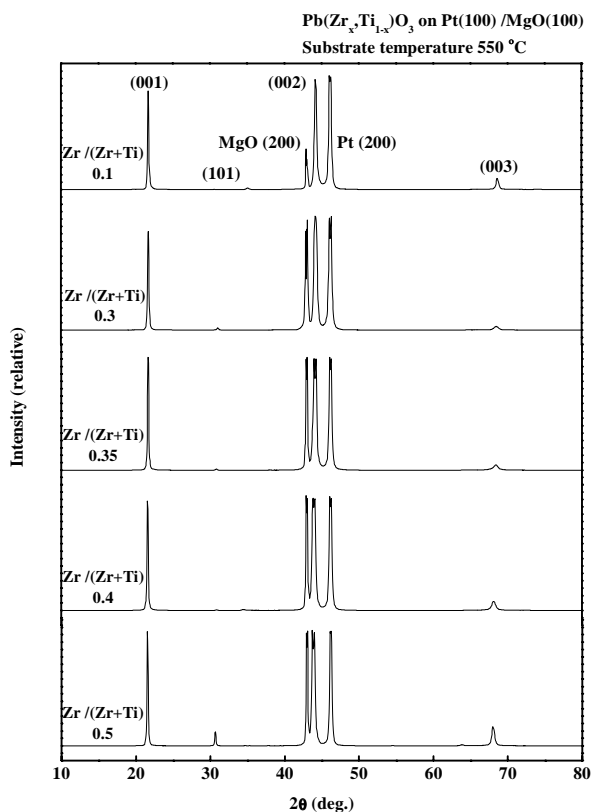


図 5.13 Zr/(Zr+Ti)組成の異なるPZT薄膜のXRDスペクトル

次に、この XRD スペクトルより得られたピーク位置から格子定数を求めた。図 3.14 に Zr/(Zr+Ti)組成の変化による格子定数の変化を示す。正方晶である PTO 結晶に Zr を添加していくにつれて、c 軸はほぼ変化せずに一定であったが、a 軸は Zr 組成が多くなるにつれて c 軸に近づいていく過程が観られた。これは Zr 組成が多くなることで、結晶構造が変化していることが考えられる。よって、本装置で作製した PZT 薄膜の正方晶と菱面体晶の相境界は Zr/(Zr+Ti)が 0.5 以上であることが分かる。また、Zr/(Zr+Ti)組成の変化によるソフトモードの変化についてラマン分光法を用いて評価した。これを図 3.15 に示す。本装置で作製した PTO 薄膜の E(1TO)モードのピーク位置は 78.8cm<sub>1</sub> である。Zr 組成を多くすることで、正方晶を表すピークである E(1TO)が低波数にシフトしていく過程が観られる。これは、結晶構造が変化していることを表している。結晶構造の変化することで格子振動も変化し、E(1TO)がシフトしていくと考える。このシフトは応力等の歪によるシフトではない。一般に PZT 薄膜は Zr/Ti 比：54/46 の組成的相境界を境に、PbTiO<sub>3</sub> 側では正方晶(a, b ≠ c)、PbZrO<sub>3</sub> 側では菱面体晶(a=b≠c)をとる結晶であるから、本装置で作製した PZT 薄膜も Zr 組成を増加させることで結晶構造が変化していることが分かった。組成及び格子定数の変化により、プラズマ CVD 装置でも組成の異なる PZT 薄膜が得られることが確認できた。

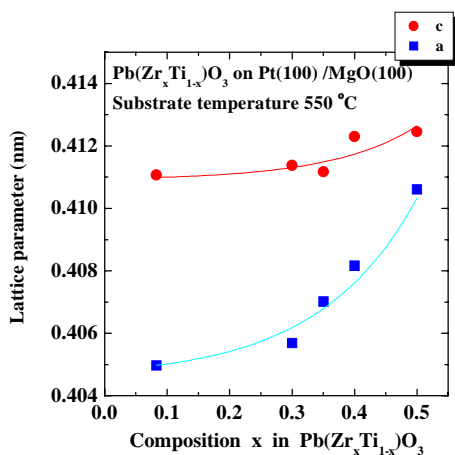


図 5.14 Zr/(Zr+Ti)組成の変化による格子定数の変化

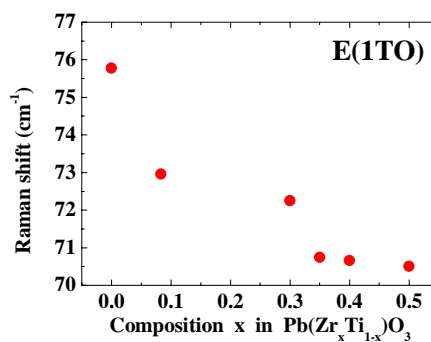


図 5.15 Zr/(Zr+Ti)組成の変化によるソフトモードの変化

次に、組成の異なる PZT 薄膜の P-E ヒステリシス特性の測定(印加電圧 10V, 交流 10kHz)を行った。この結果を図 5.16 に示す。上部電極として Au(面積; 約 2.88 × 10<sup>4</sup> (μm<sup>2</sup>))を蒸着し、膜厚は約 500nm 程度である。全ての PZT 薄膜において分極量が大きな

ヒステリシスが得られた。誘電率に関しては、 $Zr/(Zr+Ti) = 0.5, 0.4, 0.3$  の PZT 膜はそれぞれ 580, 450, 260 であり、相境界に近づくにつれて大きくなっている傾向が観られた。

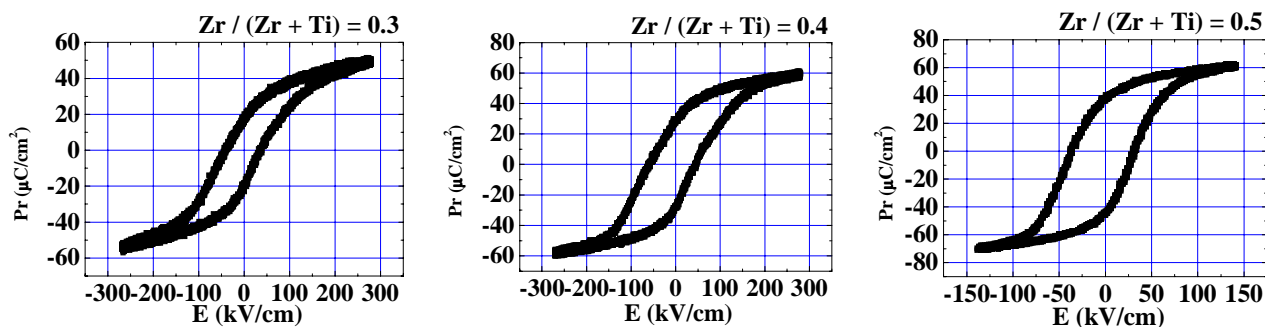


図 5.16  $Zr/(Zr+Ti)$ 組成の異なる PZT 薄膜の P-E ヒステリシス特性

この結果、組成の違いにより分極量、抗電界が異なることが分かった。これを図 5.17 に示す。

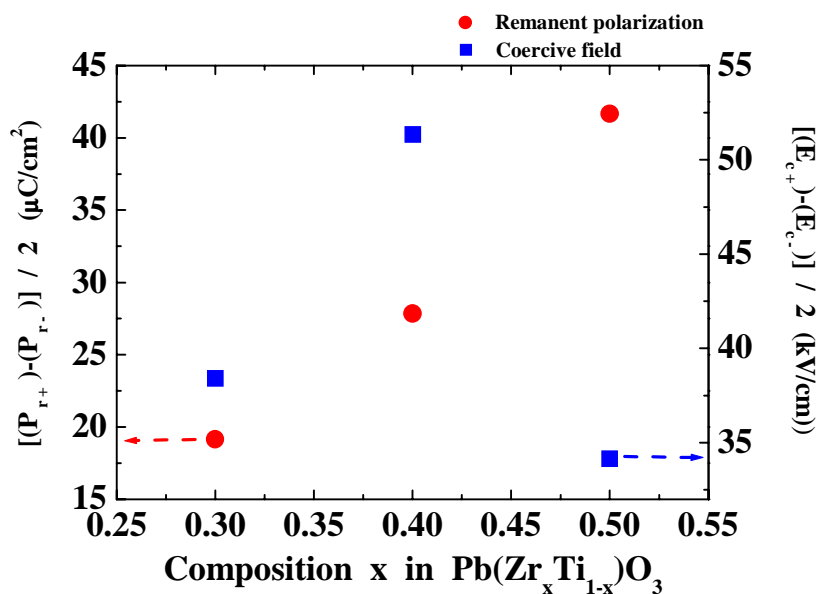


図 5.17  $Zr/Ti$  組成比が分極量及び抗電界に与える影響



Zr 組成が多くなるにつれて、つまり正方晶から菱面体晶に構造変化する相境界に近づくにつれて、分極量は大きくなっていることが読み取れる。これは、バルクセラミックスで観測された傾向<sup>39)</sup>に一致している。この傾向によれば、相境界に近づくにつれて抗電界は小さくなっていくはずである。しかし、Zr/(Zr+Ti)組成比が 0.3 から 0.4 のところでは抗電界が大きくなっていることが読み取れる。図 5.18 に Zr/(Zr+Ti)組成比の異なる PZT 薄膜の表面モフォロジーを示す。

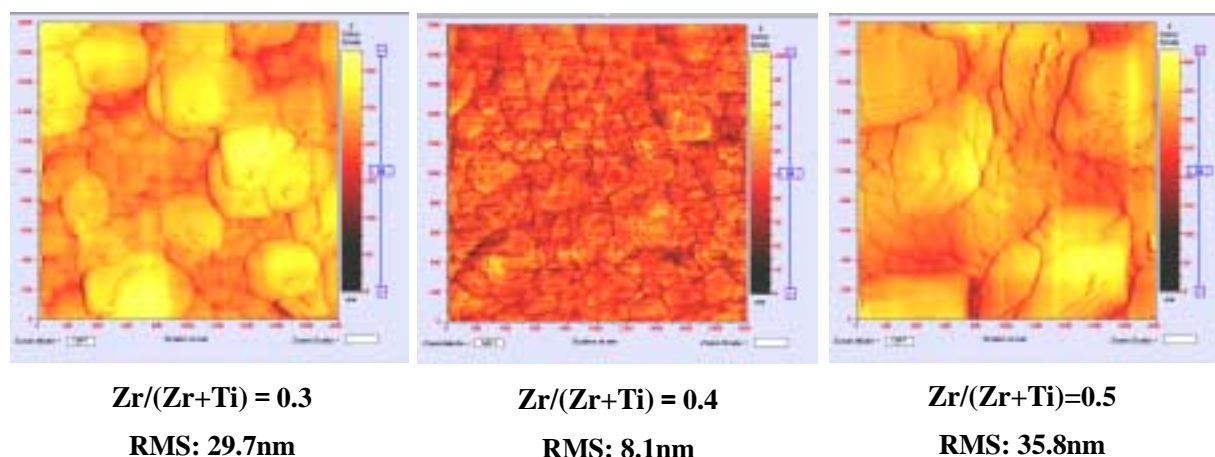


図 5.18 Zr/(Zr+Ti)組成比の異なる PZT 薄膜の表面モフォロジー

サイズ：2 $\mu$ m $\times$ 2 $\mu$ m 上段の数値：Zr/(Zr+Ti)組成 下段の数値：RMS 値 (nm)

Zr/(Zr+Ti) = 0.3 及び 0.5 の表面像からは大きな結晶粒が観察される。Zr/(Zr+Ti) = 0.4 の表面像からは、Zr/(Zr+Ti) = 0.3 及び 0.5 の結晶粒と比較して小さな粒が多数存在しているのが観察された。また、結晶粒が大きければ表面は粗くなっており、結晶粒の大きさと RMS 値の大きさは比例していることが分かる。これより、表面粗さの最も平坦な Zr/(Zr+Ti) = 0.4 の PZT 薄膜は、他と比較して結晶が緻密に存在することで、最も膜中に応力が生じているのではないかと考える。これより、Zr/(Zr+Ti) = 0.4 の PZT 薄膜がバルクセラミックスでの傾向に一致しない理由として次のことが考えられる。

抗電界が大きくなった理由としては、薄膜中に内部応力が存在していることが原因であると考える。強誘電体の原子の位置ずれイオンの変位により分極する結晶であるから、原子を動かす力の向きは、外から加える電圧の向きによって決まる。基本的に強誘電体薄膜は、原子が規則正しく並んだ結晶構造を有しているが、その配置によって、原子の動きやすい方向と、動かしにくい方向がある。そして、原子の動きやすい向きが一致す

るように原子が配置していれば、小さな電圧でも容易に原子を動かすことができる。だが、薄膜内部に残留応力が存在すると、それがイオンの変位を妨げることが考えられる。よって、この残留応力により抗電界が大きくなったと考える。

この残留応力の発生原因としては、粒径による影響が考えられる。AFM による表面像からも分かるように、他の場合と比較して薄膜の表面が平滑で結晶粒が密な状態であり、粒径が小さいからだと考える。つまり薄膜の表面が平滑で結晶粒が密な状態の場合に、残留応力が発生することがある。これは前章に述べた PTO 薄膜の成長過程の観察でも観られた傾向である。

また、全ての PZT 薄膜においてヒステリシスループのインプリントが観られる。これは、粒界に沿って PZT の構成元素である Pb や O が下地層に拡散していることが考えられている<sup>40)</sup>。その結果、薄膜中に Pb や O 欠損等の欠陥が形成され、これらが空間電荷となる。Pb が抜けることにより、Pb 空孔が生じ、この膜中のイオン性の欠陥が空間電荷となると思われる。O イオンはペロブスカイトの酸素八面体の頂点を形成しているが、O イオンの欠損により酸素八面体に歪みが発生して B サイトの Zr 及び Ti イオン等の運動を阻害してしまうことがある。ペロブスカイト型の強誘電体はイオンの変位により分極する物質であるから、これより分極量が減少してしまう。また、空間電荷が作り出す内部電界により、電圧がかかりやすい方向とそうでない方向ができてしまい、ヒステリシスをシフトさせインプリントを起こしてしまうと考えられる。他にも次のことが考えられる。本装置の特徴である RF プラズマにおいて、結晶成長中にポーリングされ分極方向が癖付けされた可能性もある。これらのことについて、確証はないがインプリントした原因の一つであると考えられる。

## 5.4 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造上への作製

### 5.4.1 Zr/Ti 流量比による組成の変化

PZT の成長条件は表 5-2 と同じである。基板に Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)基板を用いた理由として、PZT(111)と下部電極である Pt(111)は格子不整合率が小さいこと、PZT 薄膜を分極軸である(111)方向に成長させることができる為である。PZT 薄膜を作製するにあたり、PZT 薄膜の組成比（特に Zr/Ti 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、PZT 薄膜の作製条件の最適化を行なうこととした。本節では、まず最も重要である原料キャリアガス流量について影響を調べた。また、基板温度は 550 °C、原料の気化温度も Pb が 130 °C、Zr が 180 °C、Ti が 50 °C と設定している。そして、酸素流量は酸素欠損などを考慮して、全原料流量の約 50%である 100 SCCM と固定している。また、ノズルから供給される原料の総流量を 205 SCCM と一定にするため、205 SCCM に満たない場合は N<sub>2</sub> ガスのみを流すことで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、薄膜中の Pb、Zr、Ti 組成がどのように変化するのが確かめた。ここで、既に述べているが揮発性の高い Pb が欠損すること考慮し、Pb は 50 SCCM と固定した。このときの成長圧力は 15 Pa、RF Power を 200 W とした。図 5.19 に Zr/Ti 流量比を変化させた場合の組成を示す。Zr/Ti 流量比が大きくなるにしたがい、Zr/(Zr+Ti)比が増加していた。これより、薄膜中に Zr が取り込まれていく過程が観られた。図 5.20 に Zr/Ti 流量比を変化させた場合の XRD スペクトルを示す。

Zr/Ti 流量比が 5、10、15 の場合は Ti リッチであり、XRD の測定結果から TiO<sub>2</sub>(112)等の析出も観られた。Zr/Ti 流量比が 20、25 の場合は Zr リッチであり、ZrO<sub>2</sub>の析出及び PZT(111)のピークも観られた。これは、Zr 流量の増加に伴い結晶構造が変化して PZT 薄膜が正方晶から菱面体晶に変化し(111)面のピークが現れたのだと考える。そして、Pb/(Zr+Ti)比は Zr/Ti 流量比が 5 の場合に Pb 過剰であり、25 の場合には Pb の少ない組成となっていた。全ての場合において PZT 薄膜のピーク強度は Pt(100)/MgO(100)基板の場合と比較して著しく小さなものだった。これは正方晶 PZT

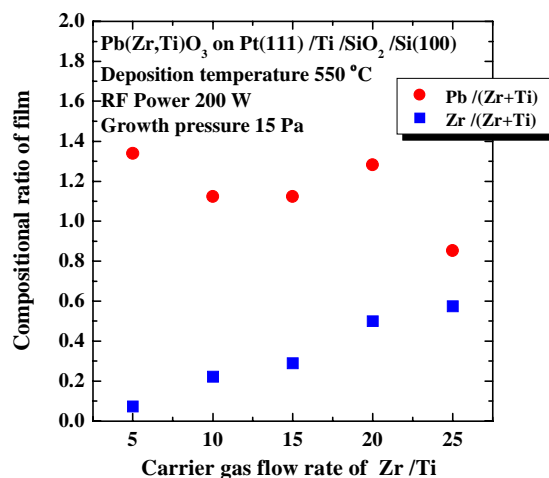


図 5.19 Zr/Ti 流量比を変化させた場合の組成

と Pt(111)面の格子不整合率が多きいためだと考える。また、全ての場合において多結晶であり  $\text{TiO}_2$  や  $\text{ZrO}_2$  の析出が観られ、結晶性が悪いものが得られている。これより、PZT 薄膜を作製するにあたり、結晶化するためのエネルギーが不足していることが考えられる。以上のことから、Zr/Ti 流量比は 25(50 SCCM/2 SCCM)が最も Zr 組成が多く、PZT を分極軸方向の(111)面に配向させることができると考え、この条件に対して RF Power を変化させて作製を行なうことにした。

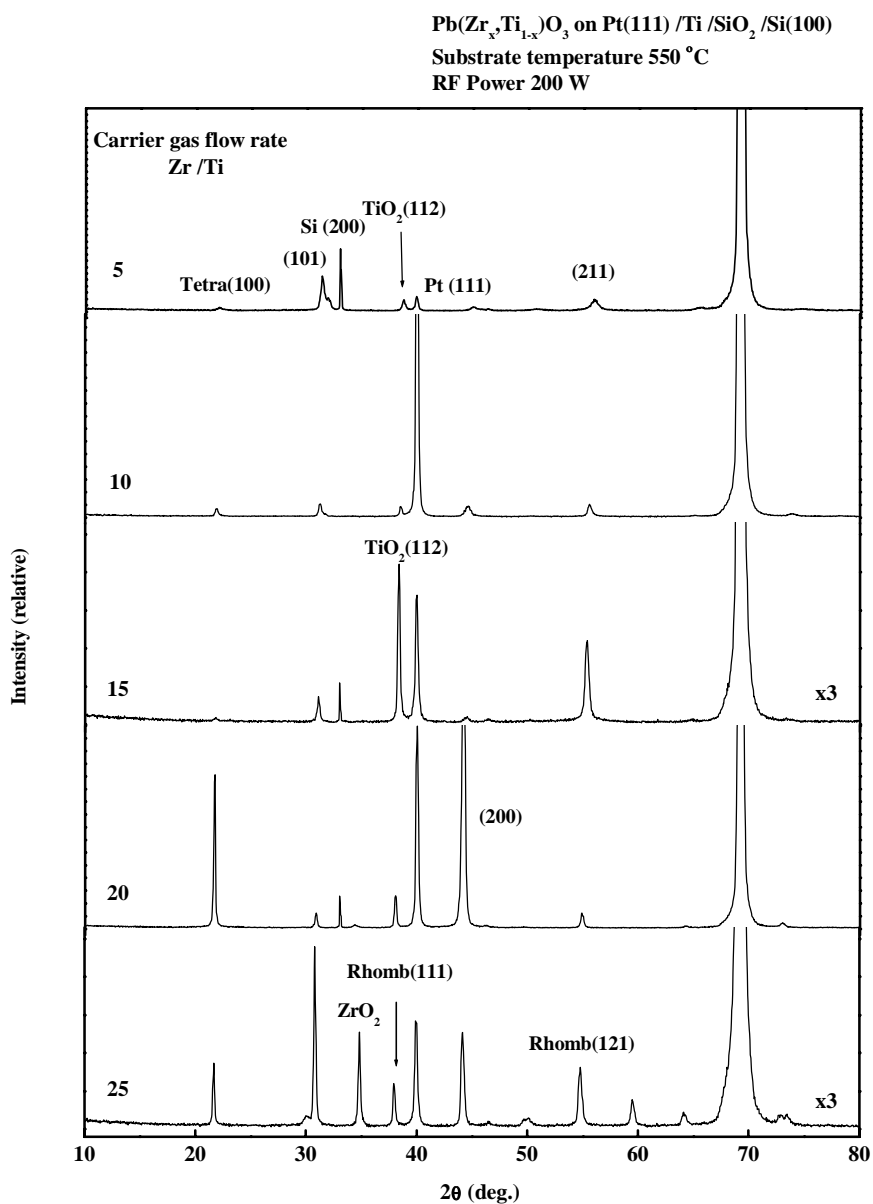


図 5.20 Zr/Ti 流量比を変化させた場合の XRD スペクトル

Tetra : 正方晶    Rhomb : 菱面体晶

## 5.4.2 RF Power による影響

次に RF Power を変化させることによって、前節で問題となった  $ZrO_2$  の析出を抑え、固溶させることを目的とした。そして、PZT 薄膜を分極軸方向(111)面に配向させることを目的とした。ここでは Zr/Ti 流量比を 25 の場合について RF Power を変化させることにした。図 5.21 に RF Power を変化させた場合の組成比を示す。このときの成長圧力は 15 Pa, Zr と Ti の流量比は 25:1 とした。RF Power が 220W 以下の領域では、Zr リッチな組成膜となっている。これは、 $ZrO_2$  が固溶せずに析出したためである。そして 220W から 270W の領域では Zr/(Zr+Ti)比は 0.5 ~ 0.6 のであった。そして Pb/(Zr+Ti)比は Pb 過剰な膜となっていることが分かる。

図 5.22 に RF Power を変化させた場合の XRD スペクトルを示す。RF Power が 200W の場合は前節述べたように Zr リッチである為  $ZrO_2$  のピークが観られる。RF Power が 220W から 270W の領域では、(100)(101)(111)面に配向したペロブスカイト単相の多結晶となっていることが分かった。そして、RF Power を大きくすることで、原料の分解・励起がより効率的に行なわれ  $ZrO_2$  の析出を抑制することができ、PZT 薄膜中に Zr を取り込むことができた。そして、240W の場合に最ピーク強度が強く、半値幅も狭いことから結晶性が最も良い菱面体晶の PZT 薄膜となっていた。

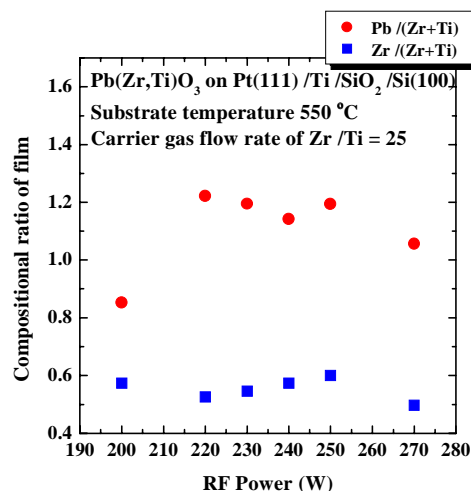


図 5.21 RF Power を変化させた場合の組成比

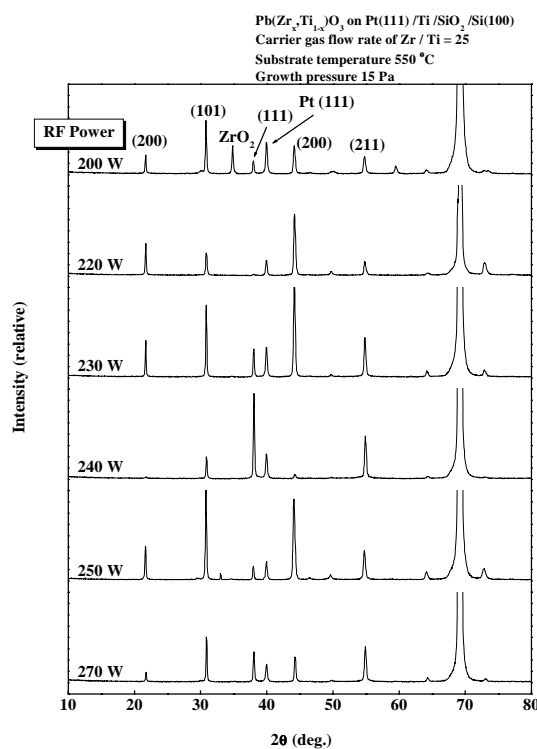


図 5.22 RF Power を変化させた場合の XRD スペクトル

### 5.4.3 成長圧力による影響

最後に成長圧力を変化させることによって、PZT 薄膜の結晶性や組成比の最適化を行った。図 5.23 に成長圧力を変化させた場合の組成比を示す。このときの RF Power は 240W , Pb の流量は 50 SCCM , O<sub>2</sub> の流量は 100 SCCM Zr と Ti の流量比は 25:1 とした。成長圧力 15Pa の場合、最も Zr 組成が多く菱面体晶 PZT 薄膜となっていた。成長圧力 10Pa では Ti リッチな膜となり、成長圧力 20Pa , 25Pa の場合も Ti リッチな膜となっている。

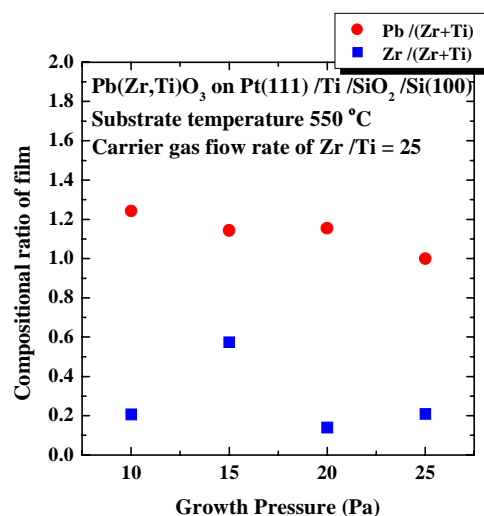


図 5.23 成長圧力を変化させた場合の組成比

図 5.24 に成長圧力を変化させた場合の XRD スペクトルを示す。成長圧力 10Pa , 20Pa , 25Pa の場合は、組成分析の結果 Ti リッチな膜であり TiO<sub>2</sub> の析出が観られる。また、(110)(112)面に配向した多結晶 PZT 薄膜が得られた。そして、15Pa の場合は(111)面に成長した菱面体晶 PZT 薄膜となっていた。どの成長圧力の場合もパイロクロア相 [Pb<sub>2</sub>(Zr,Ti)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]や Pb<sub>1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>などは観られず、ペロブスカイト相が得られていた。これより、成長圧力は 15Pa が最適であることが分かった。本節で行った実験の結果から、本装置で作製できる菱面体晶 PZT 薄膜の最適な成長条件を知ることができた。

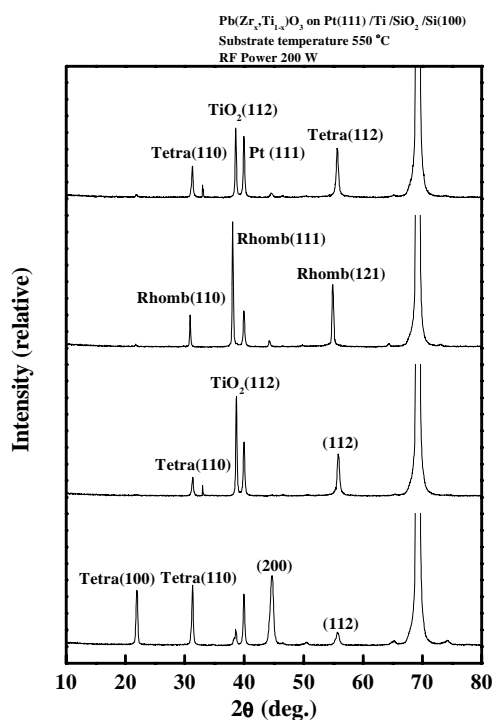


図 5.24 成長圧力を変化させた場合の XRD スペクトル

### 5.4.5 組成による結晶構造の変化および電気的特性

前節までに、Si 基板上においてもペロブスカイト構造の PZT 薄膜を作製することに成功した。前節では菱面体晶 PZT(111)薄膜を作製したが、これと同じく正方晶 PZT(001)薄膜を Si 基板上に作製することを試みた。だが、PZT(001)面と Pt(111)面の格子不整合率大きく(001)面を得ることができず、(100)面配向つまり分極を持たない方向に成長した。これは、格子異方性の大きな結晶を基板上に結晶化させた場合、結晶の長軸方向の成長は基板に対して垂直方向よりも水平方向の成長が優先されることが予想されるため、(100)面に配向している。PZT(111)薄膜の組成比は  $Zr/(Zr+Ti) = 0.57$  であり、PZT(100)薄膜の組成比は  $Zr/(Zr+Ti) = 0.5$  である。この組成の異なる PZT 薄膜について、結晶構造及び電気的特性の変化について考察

した。図 5.25 に組成の異なる PZT 薄膜の XRD スペクトルを示す。 $Zr/(Zr+Ti) = 0.5$  の場合は、組成比からも分かるように PZT 薄膜が(100)に成長しており正方晶 PZT 薄膜となっており、他に(101)ピークも観測された。 $Zr/(Zr+Ti) = 0.57$  の場合は、組成比からも分かるように PZT 薄膜が[111]に成長しており菱面体晶 PZT 薄膜となっており、他に(101)ピークも観測された。どちらの場合も多結晶膜であった。 $Zr/(Zr+Ti) = 0.57$  に対して P-E ヒステリシス特性の測定を行った。これを図 5.26 に示す。

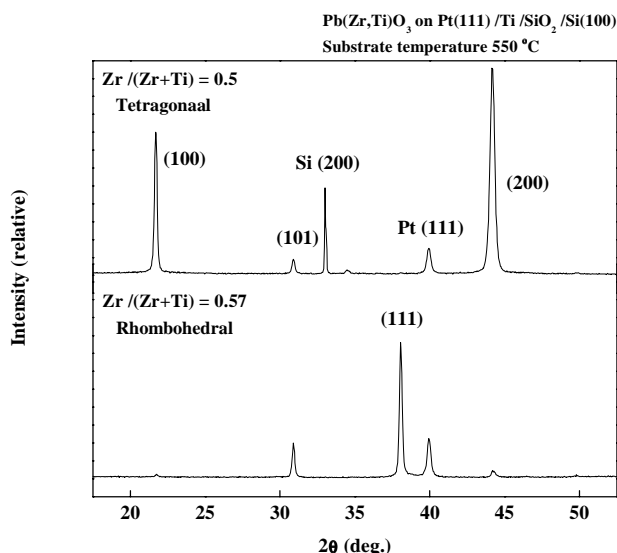


図 5.25 組成の異なる PZT 薄膜の XRD スペクトル

分極軸方向に成長した PZT(111)薄膜から得られたヒステリシスは抗電界が  $E_+ = 161.6\text{kV/cm}$ ,  $E_- = 177.2\text{kV/cm}$  であり、残留分極は  $P_+ = 18\ \mu\text{C/cm}^2$ ,  $P_- = 15.9\ \mu\text{C/cm}^2$  と良好とは言えない値を示した。これは、XRD スペクトルの FWHM が広く結晶性が良好でない為にこのような結果になったと考える。

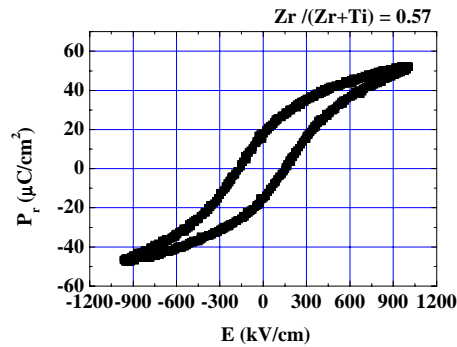


図 5.26  $Zr/(Zr+Ti) = 0.57$  の PZT 薄膜の P-E ヒステリシス特性  
基板 : Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)

## 5.5 本章のまとめ

本章では、本研究装置であるプラズマ CVD 装置を用いて、強誘電体である PZT 薄膜を Pt(100)/MgO(100)基板、Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)基板上に作製することを目的に行った。作製条件の違いにより ZrO<sub>2</sub> の析出や Ti リッチで Pb 組成の少ないペロブスカイト相以外の相である Pb<sub>1</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> が析出することが分かった。そして、Zr イオン半径が Ti イオン半径よりも大きいこと、ZrO<sub>2</sub> の生成反応は酸化反応でなく、熱分解反応が主反応であることから、比較的基板温度の低い、本装置では PZT 薄膜中に Zr が取り込まれにくいことが分かった。しかし、RF Power の増加により ZrO<sub>2</sub> の析出を抑制できることが分かった。その結果、Pt(100)/MgO(100)基板上には(001)面配向、つまり c 軸配向の PZT 薄膜を得ることができた。そして、電気的特性の測定の結果、強誘電体の特異な性質であるヒステリシス特性も得られた。また、Zr/Ti 組成比の異なる PZT 薄膜を得ることができ、これらの結晶構造や電気的特性の違いを明らかにした。Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)基板上には Zr/Ti 組成比の違いにより正方晶や菱面体晶の PZT 薄膜を得ることができた。



## 第 6 章

# チタン酸ジルコン酸鉛の低温成長

### 6.1 はじめに

システム LSI などに強誘電体を搭載する場合、CMOS など構成される周辺回路との整合性を向上するためには成膜温度の低減が必要となる。また高温で作製した場合、不純物の拡散や熱歪の発生、半導体基板内に転位や積層欠陥が生じることがあり、Al 配線が行われている場合にはその上に薄膜を堆積させることができない<sup>41)</sup>。本研究で用いたプラズマアシスト型 CVD 法を用いれば、熱的に非平衡状態であるため、かなりの粒子が励起状態にあり、原子、分子は等価的に高温にあると同じで、化学的に活性で粒子同士の衝突により化学反応が起こりやすい<sup>42)</sup>ため、比較的低い基板温度でも強誘電体薄膜を作製することができると考える。前章で、比較的高温でなければ PZT 膜に固溶しない  $ZrO_2$  を RF プラズマにより薄膜中に固溶させることができるとわかった。よって、前章で作製した PZT 薄膜について、より低温で作製し強誘電性を得ることを目的に実験を行った。この結果について述べていく。

### 6.2 Pt(100)/MgO(100)構造上への作製

前章で最適条件を得た基板温度 550 で作製した  $Zr/(Zr+Ti) = 0.5$  の場合について低温化を図ることとした。より低温である 500 及び 450 で作製するために、積極的にプラズマでアシストすることによりペロブスカイト構造の PZT 薄膜を得ることができた。低温で作製した PZT 薄膜の XRD スペクトルを図 6.1 に示す。550 で作製した PZT 薄膜は前章で示したように、結晶性に優れ良好な強誘電性を示した物である。500 で作製した場合、ペロブスカイト単相の PZT 薄膜が得られ、(001)面つまり分極軸を持つ c 軸方向に強く配向した PZT 薄膜となっていることが分かる。この時の RF Power は 270W である。270W より低い(W)数で作製した場合、 $ZrO_2$  の析出が顕著に観られ、良好な PZT 薄膜を得ることができなかつた。270W より高い(W)数で作製した場合、Ti リッチで Pb 組成の少ない  $Pb_1Ti_3O_7$  のピークが観られ、良好な薄膜は得られなかつた。

450 で作製した場合、ペロブスカイト PZT 薄膜の(001)面ピーク及び、 $ZrO_2$ のピークが観測され、ペロブスカイト相との混合相となっていた。 $ZrO_2$ を PZT 薄膜に固溶させるには、より高いエネルギーが必要であることが分かる。しかし、450 の低温では RF Power 300W と積極的にプラズマでアシストを行ったが、 $ZrO_2$ は固溶しきれなかった。本装置では RF Power 300W が限界である。図 6.2 に成膜温度の違いによる組成の変化を示す。500 で作製した PZT 薄膜については、550 で作製した PZT 薄膜と比較的組成ずれは無かった。よって、500 で作製した PZT 薄膜に関しては、分極軸を持つ(001)面に配向していること、組成ずれが無いことより、強誘電性を示すことが期待できる。しかし 450 の低温で作製した PZT 薄膜においては、XRD スペクトルの結果と同じく、組成にずれがあり良好な PZT 薄膜が得られたとは言えない。

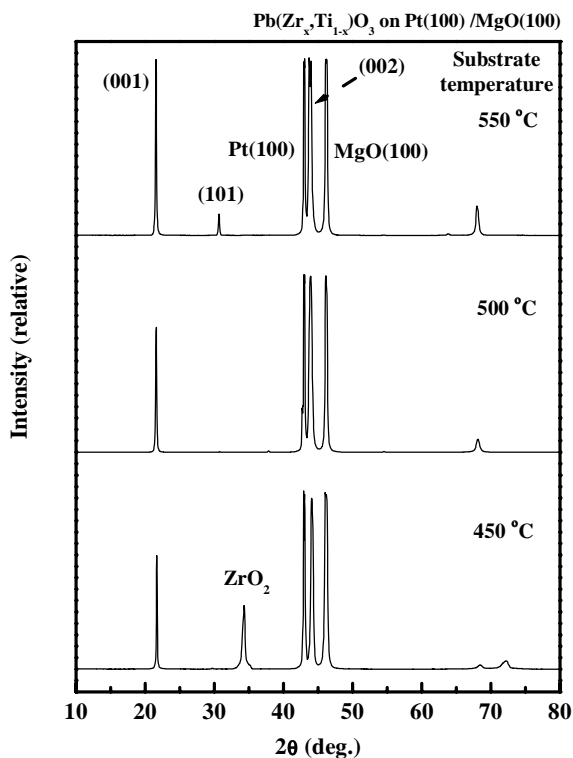


図 6.1 基板温度の異なる PZT 薄膜の XRD スペクトル

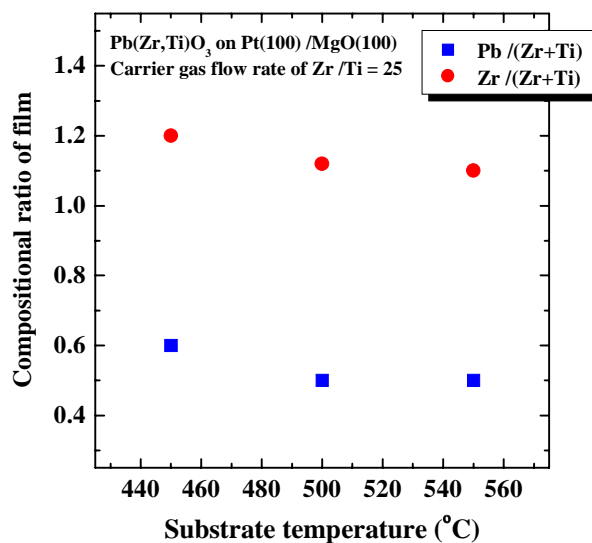


図 6.2 基板温度の異なる PZT 薄膜の組成

次に、これら低温で作製した PZT 薄膜の表面モフォロジーの観察を AFM を用いて行った。これを図 6.3 に示す。

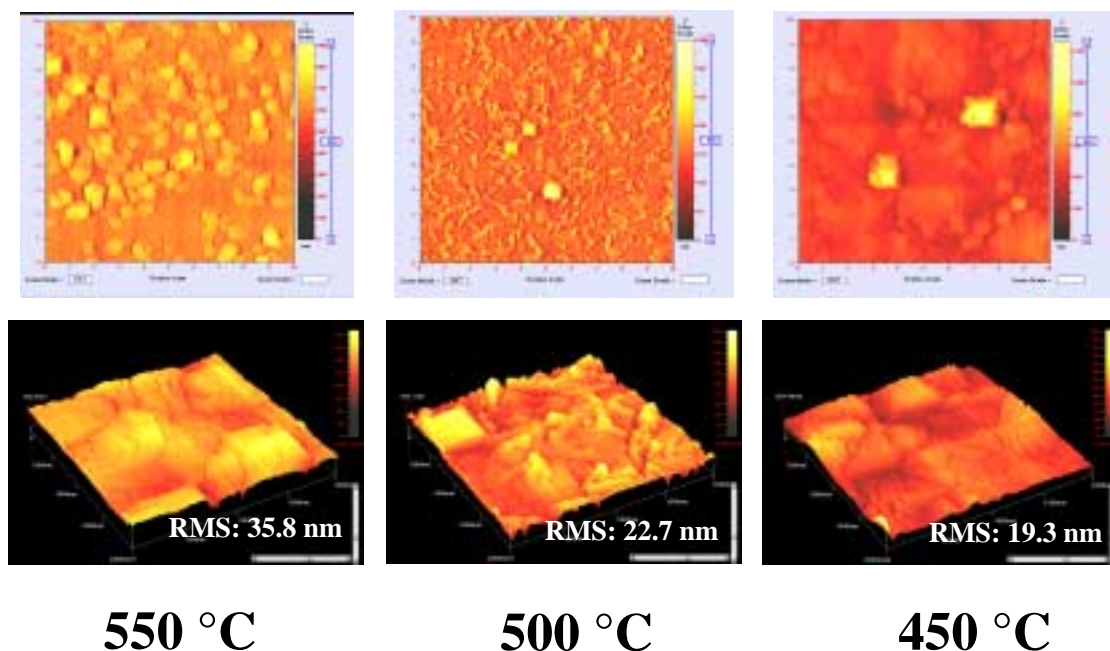


図 6.3 成膜温度の異なる PZT 薄膜の表面モフォロジー

上段のサイズ:  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  下段のサイズ:  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  画像内の数値: RMS(nm)

550 で作製した PZT 薄膜の表面は明らかに結晶が成長しており、表面粗さの指標となる RMS 値は 35.8nm と最も大きな値を示した。XRD による FWHM も 550 で作製した PZT 薄膜がもっとも良い値を示していることから結晶性が他の温度で作製した PZT 薄膜よりも良いことが分かった。500 で作製した PZT 薄膜の表面像からは、大きな結晶粒も確認されるが表面の大部分は小さな結晶が密に占めている様子が観られる。450 で作製した PZT 薄膜の表面像からは、クラックの様な欠陥が観られるが、大きな結晶粒などは殆ど確認されず RMS 値も 19.3nm と最も平坦なことから緻密な薄膜となっていると言える。

次に、これら低温で作製した PZT 薄膜の P-E ヒステリシス特性の測定を行った。図 6.4 に低温で作製した PZT 薄膜の P-E ヒステリシスの測定結果を示す。

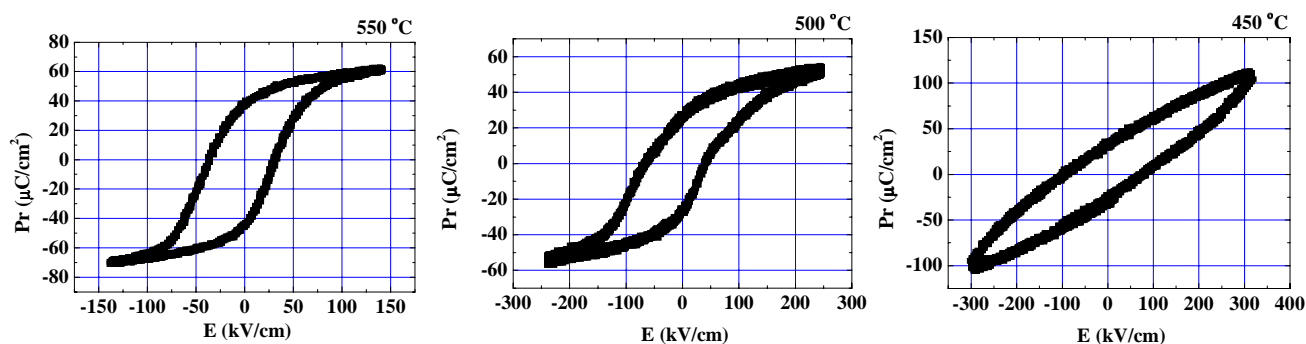


図 6.4 基板温度の異なる PZT 薄膜の P-E ヒステリシスの測定結果

前節で述べたが、550 で作製した PZT 薄膜は組成ずれも無く良好な強誘電性を示している。500 で作製した PZT 薄膜に関しては、550 で作製した PZT 薄膜よりも分極量、抗電界共に電気的特性は劣り、やはり高温で作製した PZT 薄膜と比較すると、結晶成長が十分とは言えないが、比較的良好なヒステリシスを示している。これは、XRD の測定結果および組成分析の結果共に良好であるからである。分極軸を持つ方向である (001)面に配向し、尚且つ組成ずれも無いことが示されている。また、450 で作製した PZT 薄膜に関しては、飽和せずに常誘電体のような特性を示した。これは、 $ZrO_2$  の析出により、これが低誘電率層となった為に高誘電率層との積層キャパシタとなり、強誘電体である PZT 薄膜に電圧がかからなくなったと考える。リーク電流に関しては測定できていないが、AFM 像から分かるように 450 で作製した PZT 薄膜には、クラックのような欠陥が観られることから、リークの大きな膜となりこれが原因でヒステリシスが測定できなかったことも考えられる<sup>43)</sup>。

### 6.3 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)構造上への作製

Zr/(Zr+Ti) = 0.57 の場合 ,つまり Zr リッチ組成である菱面体晶の低温成長を試みたが , 550 以下の温度では ZrO<sub>2</sub> の析出が顕著になり , そのため PZT 薄膜中の Zr が不足し , (111)面を得ることが出来なかった。その為 , 前章で基板温度 550 において作製した Zr/(Zr+Ti) = 0.5 の場合 , つまり(100)面配向した正方晶 PZT 薄膜について低温化を図ることとした。より低温で作製した PZT 薄膜の XRD スペクトルを図 6.5 に示す。550 で作製した PZT 薄膜は前章で示したように , (100)に配向しヒステリシス特性が得られなかった物である。500 で作製した場合 , ペロブスカイト相の PZT 薄膜が得られ , (100)面つまり分極軸を持たない方向に強く配向した PZT 薄膜となっていることが分かる。この時の RF Power は 250W である。450 で作製した場合 , ペロブスカイト PZT 薄膜の(100)面ピーク及び , ZrO<sub>2</sub> ピークが観測され , ペロブスカイト相との混合相となっていた。これは , RF Power が 300W と高いため , 酸化物それぞれの分解温度が異なるために , この場合 ZrO<sub>2</sub> が固溶せずに , Zr リッチな膜組成となり ZrO<sub>2</sub> が生成されたと考える。図 6.6 に成膜温度の違いによる組成の変化を示す。

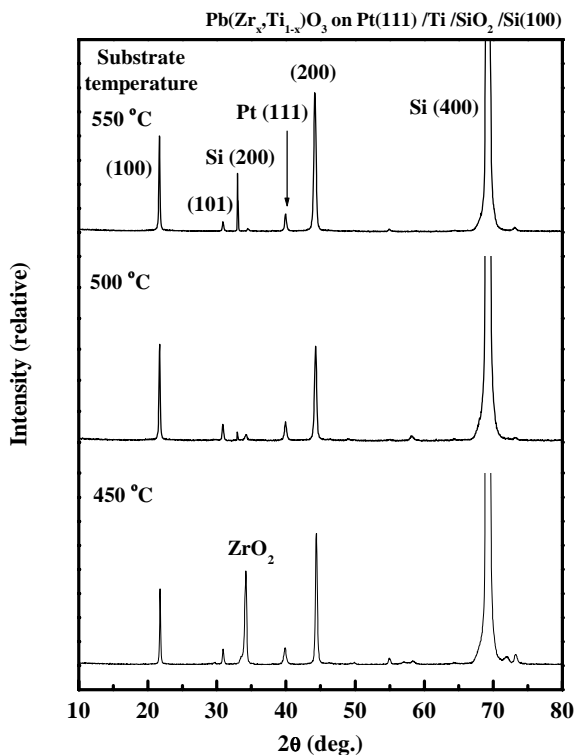


図 6.5 基板温度の異なる PZT 薄膜の XRD スペクトル

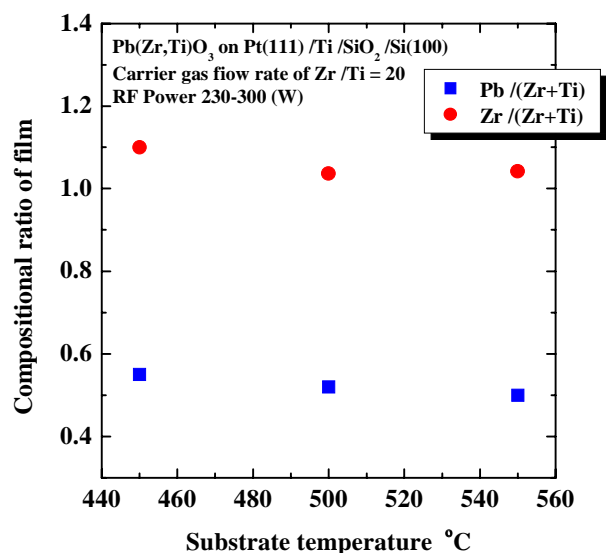


図 6.6 基板温度の異なる PZT 薄膜の組成

500 で作製した PZT 薄膜については、550 で作製した PZT 薄膜と比較的組成ずれは無かった。よって、500 で作製した PZT 薄膜に関しては、ペロブスカイト構造の PZT 薄膜が得られた。しかし、分極軸を持たない(100)面に配向している為に、ヒステリシスを得ることはできない。450 の低温で作製した PZT 薄膜に関しては、XRD 測定の結果及び組成分析の結果より、Zr リッチな膜組成であり  $ZrO_2$  が生成されていた。

## 6.4 本章のまとめ

より低温である 500 及び 450 で作製するために、積極的にプラズマでアシストすることによりペロブスカイト構造の PZT 薄膜を得ることができた。そして 500 で作製した MgO 基板上の PZT 薄膜からは良好なヒステリシス特性が得られた。450 で作製した PZT 薄膜からは良好なヒステリシス特性は得られなかったが、ペロブスカイト相の PZT が得られた。Si 基板上に低温で作製したものにおいても 500 においてペロブスカイト相が得られた。RF Power を大きくすることで低温化が図れるものの、プラズマによる分解・励起が原料によって異なっているため、低温による組成の制御は困難であった。

## 第 7 章

---

# 本論文の結論

---

本論文では、強誘電体薄膜の Pt 下部電極の作製、プラズマアシスト気相成長法を用いて作製した強誘電体であるチタン酸鉛の成長初期過程の観察、同じく強誘電体であり不揮発性メモリへの応用が期待できるチタン酸ジルコン酸鉛の作製を行った。そして、より低温で作製することを試みた。前章までに、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。

### Pt 下部電極の作製について

MgO(100)基板上への Pt 薄膜の作製においては、MgO(100)基板表面の清浄化、酸素ガスの導入及び成膜条件を変えることによって、Pt(100)面にのみ配向した薄膜を得ることに成功した。基板表面の状態が Pt(100)面配向に強く依存することが分かった。Pt 薄膜を(100)面配向させるには Ar ガスに対する O<sub>2</sub> ガス流量を 1/1 にすること、表面拡散を充分に行なうことが必要であることが分かった。

### チタン酸鉛の成長初期過程の観察について

鉛系強誘電体の代表である PTO の成長初期段階における薄膜成長機構を解明するために、PTO 薄膜を MgO(100)基板上に 15 秒、30 秒、45 秒、60 秒、90 秒、135 秒、180 秒、300 秒、600 秒と成長時間を変化させて成膜し、結晶構造と表面状態、残留応力について観察した。配向面の支配率、格子定数の変化は、結晶成長モード変化に伴う薄膜中の圧縮応力が大きな影響を与えていることが分かった。成長モード変化、残留応力の関係を考察することで強誘電体 PTO 薄膜の成長機構を明らかにした。

## チタン酸ジルコン酸鉛の作製について

プラズマ CVD 装置を用いて、強誘電体である PZT 薄膜を Pt(100)/MgO(100)基板、Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)基板上に作製することを作製し本装置での最適条件を見出した。Pt(100)/MgO(100)基板上には(001)面配向、つまり c 軸配向の PZT 薄膜を得ることができた。Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)基板上には Zr/Ti 組成比の違いにより正方晶や菱面体晶の PZT 薄膜を得ることができた。

## チタン酸ジルコン酸鉛の低温成長について

プラズマ CVD 装置を用いて、強誘電体である PZT 薄膜をより低温の 500 °C, 450 °C で作製することができた。500 °C で作製した Pt(100)/MgO(100)基板上の PZT 薄膜においてはヒステリシス特性が得られた。また、450 °C においては良好なヒステリシス特性は得られなかったが、ペロブスカイト構造の PZT 薄膜を作製することができた。



## 謝辞

本研究は高知工科大学工学部電子・光システム工学科，河東田隆教授の指導の下に行われたものである。河東田教授には学部四年生より三年間ご指導頂きました。この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。この三年間で教わったことは，これから私が社会に出て行く上で，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。河東田 隆 教授に心から感謝いたします。

二年間ご指導頂いた電子・光システム工学科 原 央 学科長をはじめ教職員の方々並びに秘書の安岡文子さんに心から感謝致します。本研究を進めるにあたり実験装置を使用させて頂き，ご助言頂いた河津哲教授，神戸宏教授，成沢忠教授には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。

研究を進めるにあたり，実験装置の操作方法及び測定結果の解析方法など，幅広くご指導，ご助言いただきました 西田 謙 助手に深く感謝いたします。氏の的確なご指導により本研究を進めることができました。本当にありがとうございました。

同研究室修士課程二年生の赤木敏和氏，安部智規氏，上條富士太氏，熊谷耕一氏，白川宰氏，寺西正臣氏には本研究を進める上で様々なご協力を頂きました。特に，同じ研究グループに属していた熊谷耕一氏，白川宰氏には様々な面で助けていただき感謝しております。また，修士課程一年生の河野巧氏，白方健氏，杉野友紀氏の三人にも感謝いたします。皆様の協力がなければ，本研究は成し得なかったと思います。そして，皆様の切磋琢磨する姿を見て，自分もここまでがんばれたのだと思います。本当に皆様には感謝いたします。

本研究はこれら多くの方々のご指導とご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。

## 参考文献

- 1) 川合知二編著: 『消えない IC メモリ - FRAM のすべて - 』, 工業調査会 (1996)
- 2) 34) 36) 塩寄忠編著: 『強誘電体メモリ先端プロセス』, サイエンスフォーラム (1999)
- 3) 西永頌編著: 『結晶成長の基礎』, 培風館 (1997)
- 4) M.Mitsuya, N.Nukaga, T.Watanabe: Adv. Mater. Opt. Elecctron. 10, 193 (2000)
- 5) 額賀紀全, 三矢昌俊, 舟窪宏: 電子情報通信学会技術報告 SDM-237, p.7 (2000)
- 6) 中村輝太郎編著: 『強誘電体と構造相転移』, 裳華房 (1988)
- 7) 中村孝: 電子情報通信学会論文誌 C-1 Vol.J82-C-I No.9 pp.509-517
- 8) 石原宏: FED ジャーナル Vol.11 No.3 (2000)
- 9) 日本表面科学会編: 『図解薄膜技術』, 培風館 (1999) p17
- 10) 小林春洋編著: 『スパッタ薄膜』, 日刊工業新聞社 (1993)
- 11) 河東田隆: レーザラマン分光法による半導体評価, 東京大学出版会
- 12) 加藤誠軌著: 『X 線で何がわかるか』, 内田老鶴圃 (1990)
- 13) 森田清三編著: 『原子間力顕微鏡のすべて』, 工業調査会 (1995)
- 14) <http://www.jeol.co.jp/science/spm/afm1.html>
- 15) 電気学会大学講座 電気電子材料工学, 電気学会, オーム社, p246
- 16) 機器分析のてびき 第 3 集, 株式会社 化学同人, p57
- 17) 川辺和夫: 『強誘電体』, 共立出版 (1971) p5
- 18) 長広恭明: NIKKEI MICRODEVICES, 83, 4 (2001)
- 19) T. Nakamura: 応用物理 第 67 巻 第 11 号 p1263-1269 (1998)
- 20) C.J. Lu et al: Materials Letters 31 (1997) 189-193
- 21) M. Kobune et al: Journal of the Ceramic Society of Japan 100 [8] 1060-1065 (1992)
- 22) K.Refsn et al: Phys.Rev.B, 52 巻, 15 号, p.10823 (1995)
- 23) Tao Yu et al: Solid State Communications Vol.96, No.7, pp. 477-480, (1995)
- 24) C.J.Lu et al: Materials Letters 34 (1998) 5-9
- 25) 森澤桐彦; “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に関する研究”, 修士論文, 高知工科大学,
- 26) S. Kim et al: Thin Solid Films 312 (1998) 249-253
- 27) G. A. Samara: Ferroelectrics, 1971, Vol. 2, pp. 277-289
- 28) G. Burns et al: Physical Review B Vol.7, No.7, 1, April (1973)
- 29) 西永頌編著: 『結晶成長の基礎』, 培風館 (1997)
- 30) 塩寄忠編著: 『強誘電体薄膜メモリ』, サイエンスフォーラム (1995)
- 31) 中村孝: 電子情報通信学会論文誌 C-1 Vol.J82-C-I No.9 pp.509-517
- 32) M. Shimizu et al: Journal of Crystal Growth 174 (1997) 464-472
- 33) M.Okada et al: Jpn. J. Appl. Phys., 29: L1874, (1990)

- 35) S.R.Darvish et al: Thin Solid Films 346 (1999) 108-115
- 37) Y.Sakashita et al: J. Appl. Phys. 73 (11), 1 June (1993)
- 38) K. Abe et al: 応用物理 第 67 卷 第 11 号 p1286-1289 (1998)
- 39) G.H.Haertling: Am. Ceram. Soc. Bull. 43, 875 (1964)
- 40) J. Gao et al: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 169 (2000) 12-15
- 41) Y. Arimoto: 応用物理 第 69 卷 第 9 号 p1080-1083 (2000)
- 42) 菅野卓雄編著: 『半導体プラズマプロセス技術』, 産業図書株式会社 (1980)
- 43) Y.Masuda et al: Jpn. J. Appl. Phys. Vol.35 (1996) pp.5002-5007

## 本論文に関する発表

“Effect of the substrate on properties of PTO thin film.”

K. Nishida, G. Matsuoka, M. Osada, M. Kakihana and T. Katoda

Appl. Surf. Sci., Fourth International Symposium on the Control of the Semiconductor Interface  
P2-15, Karuizawa Prince Hotel, Nagano, Japan, 21 - 25 October 2002.

“Growth mechanism of PTO on MgO at initial stage.”

K. Nishida, K. Shirakata, G. Matsuoka, M. Osada, M. Kakihana and T. Katoda

Appl. Surf. Sci., Fourth International Symposium on the Control of the Semiconductor Interface  
P2-15, Karuizawa Prince Hotel, Nagano, Japan, 21 - 25 October 2002.

“An orientation ratio and ferroelectric properties of ultra-thin PTO films.”

K. Nishida, T. Sugino, G. Matsuoka, M. Osada, M. Kakihana and T. Katoda

Appl. Surf. Sci., Fourth International Symposium on the Control of the Semiconductor Interface  
P2-15, Karuizawa Prince Hotel, Nagano, Japan, 21 - 25 October 2002.

下部電極 Pt の配向面の違いが  $\text{PbTiO}_3$  薄膜に及ぼす効果

松岡 学, 前田 裕子, 森澤 桐彦, 西田 謙, 平木 昭夫, 河東田 隆

2001 年 第 48 回春期応用物理学会関連講演会 31p-YA-6

MgO 基板上に成長したチタン酸鉛薄膜の初期状態に関する考察

西田 謙, 松岡 学, 熊谷 耕一, 白方 健, 杉野 友紀, 長田 実, 河東田 隆

2002 年 第 49 回春期応用物理学会関連講演会

プラズマ CVD 法による PZT 薄膜の作製と物性評価

白方 健, 松岡 学, 長田 実, 垣花 真人, 河東田 隆

2003 年 第 50 回春期応用物理学会関連講演会発表予定

“Low temperature growth of PZT thin films for nonvolatile memories using plasma-assisted CVD.”

K. Nishida, G. Matsuoka, M. Osada, M. Kakihana and T. Katoda

TMS Electronic Materials Conference, University of Utah Salt Lake City, UT, 25 - 27 June 2003. 発表予定

\_\_\_\_\_ ; 発表者

===== ; 実験者