

## その場観察気相成長法による チタン酸鉛薄膜が基板から受ける応力の影響

### (1) 実験背景・目的

強誘電体は圧電性を利用した MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)、ヒステリシス特性や自発分極を利用した不揮発性メモリ等に应用されている。これらを高品質化するためには、分極量を増やすために単一配向膜を形成することが重要となるのだが、Si 基板上への強誘電体の単一配向膜形成は未だ成功していないため、従来の Si 技術との融合が困難なものとなっている。また、単一配向の強誘電体膜を形成するに当たり、下地層の基板からの応力の影響が問題となっている。本研究では Si 基板上への単一配向膜形成を目指して、強誘電体である  $\text{PbTiO}_3$ (PT)薄膜が  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板から受ける応力の影響を明らかにする。

### (2) 実験方法

2-1 有機金属化学気相成長法(MO-CVD)により PT 薄膜を製膜し、降温過程をラマン分光装置で測定した。基板として、 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  及び  $\text{Pt/MgO}$  を用いた。各膜の応力状態を決定するために、応力フリーの標準試料として PT 粉末のデータを用い、各膜のスペクトルと比較を行った。

2-2  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板上に製膜後、温度を下げながらラマン分光装置で測定した測定結果と、再び製膜温度まで温度を上げ、その後温度を下げながらラマン分光装置で測定した結果の比較を行った。

### (3) 実験結果及び考察

#### 3-1 異なる基板上に製膜した PT 薄膜のラマンスペクトルの比較(図 1)

i)製膜直後ではピーク位置のずれが少ない。これは、製膜時で PT 膜が成長するにつれ、徐々に転移が入り、基板からの応力が解消されたためと考えられる。

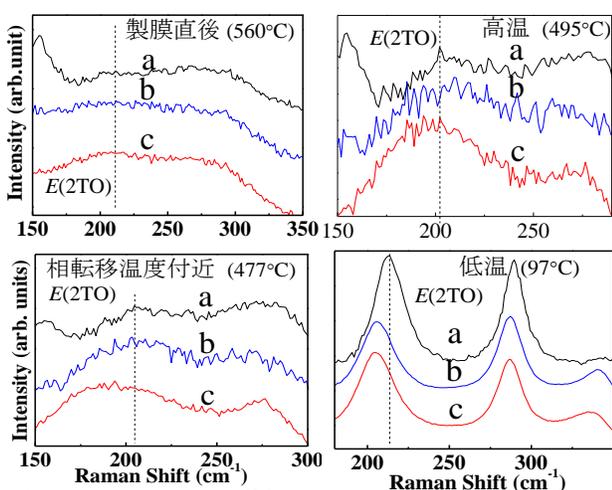


図 1、 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板、 $\text{Pt/MgO}$  基板上に製膜した PT 薄膜のラマンスペクトルの比較  
(a: Powder, b:  $\text{Pt/MgO}$ , c:  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ )

ii)高温(495°C)では製膜直後に比べ、PT 膜のピーク位置は粉末に対して大きくずれている。これは PT 膜と基板との熱膨張係数の違いにより、高温過程で応力が蓄積されたためと考えられる。また、 $E(2TO)$ モードのピーク位置は、 $\text{Pt/MgO}$  では粉末に対して高波数側に、 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  では低波数側にシフトしていることから、前者では圧縮応力が、後者では引っ張り応力が PT 膜に蓄積されていると考えられる。

iii)低温では基板の種類にかかわらず、 $E(2TO)$ のピーク位置は粉末に対して低波数側へシフトしていることから、PT 膜には引っ張り応力が蓄積されていると考えられる。 $\text{Pt/MgO}$  に関しては、高温と低温とで応力の方向が反転している。これは温度降下の過程で、構造相転移による応力の変化、及び熱応力の影響により膜の応力が変化したためと考えられる。

#### 3-2 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に製膜した PT 膜の降温、再降温のラマンスペクトルの比較(図 2)

相転移温度付近では、基板間で  $E(2TO)$ のピーク位置にずれが見られた。高温、低温ではこのようなピークのずれが見られなかったことから、最初の相転移時に PT 膜に何か歪みのようなものが入ったのだと考えられる。

### (4) まとめ

本研究により、製膜後、基板からの応力が PT 膜に加わる過程を明らかにすることができた。また、異なる基板との比較より、基板ごとに応力蓄積過程に違いがあることが分かった。 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板上に製膜した PT 膜の降温、再降温での比較では、相転位温度付近で歪みのようなものが入ることが分かった。したがって、単一配向の PT 膜を製膜するためには、相転移温度付近で歪みが入る前に、基板からの応力を制御することが重要であると考えられる。

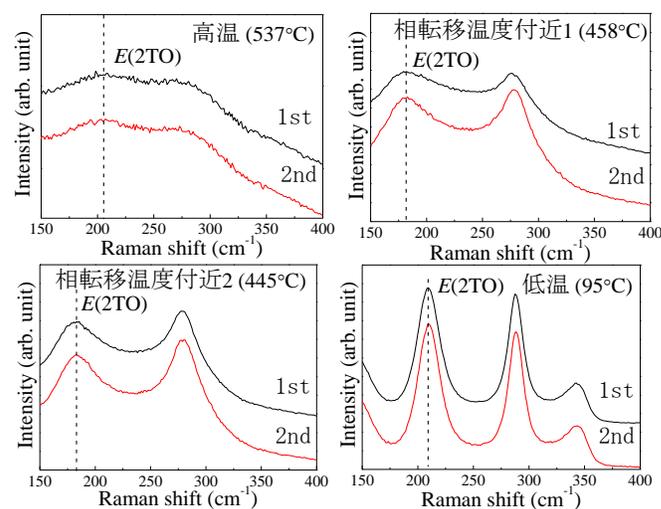


図 2、 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$  基板上に製膜した PT 薄膜の降温、再降温でのラマンスペクトルの比較