



Title	イオンビームスパッタ法によるPb系強誘電体薄膜の形成およびその機能性デバイス応用に関する研究
Author(s)	神野, 伊策
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144193
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

イオンビームスパッタ法による
Pb 系強誘電体薄膜の形成
およびその機能性デバイス応用に関する研究

1998 年 1 月

神野 伊策

目 次

第1章 緒論	1
1. 1 本研究の背景	1
1. 1. 1 強誘電体薄膜の物性	1
1. 1. 2 薄膜形成技術	4
1. 1. 3 多元イオンビームスパッタ法	7
1. 1. 4 スパッタ機構	8
1. 2 本研究の目的と意義	11
1. 3 本研究の構成	12
第2章 (Pb,La)TiO ₃ 系薄膜の形成およびその特性	15
2. 1 まえがき	15
2. 2 実験方法	17
2. 3 (Pb,La)TiO ₃ 系薄膜の結晶構造評価	18
2. 3. 1 PbTiO ₃ 薄膜の結晶構造	18
2. 3. 2 PbTiO ₃ 薄膜の温度依存性	20
2. 3. 3 (Pb,La)TiO ₃ 薄膜の結晶構造	24
2. 3. 4 微細構造についての考察	26
2. 4 (Pb,La)TiO ₃ 薄膜の電気的特性	29
2. 4. 1 誘電特性	29
2. 4. 2 強誘電特性	31
2. 5 まとめ	33
第3章 Pb(Zr,Ti)O ₃ 系薄膜の形成およびその特性	34
3. 1 まえがき	34
3. 2 実験方法	35
3. 3 Pb(Zr,Ti)O ₃ 薄膜の結晶構造評価	37
3. 3. 1 Pb(Zr,Ti)O ₃ 薄膜の組成変調成長	37
3. 3. 2 膜厚依存性	38
3. 3. 3 組成依存性	40
3. 3. 4 微細構造	40
3. 3. 5 結晶成長のメカニズム	45
3. 4 Pb(Zr,Ti)O ₃ 薄膜の電気的特性	47
3. 4. 1 誘電特性	47
3. 4. 2 強誘電特性	48

3. 5	反強誘電体 PbZrO_3 薄膜の特性	51
3. 5. 1	反強誘電特性	51
3. 5. 2	結晶構造	52
3. 5. 3	電気的特性	54
3. 6	まとめ	57
第4章	$[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 人工超格子薄膜の創製	59
4. 1	はじめに	59
4. 2	実験方法	60
4. 3	$[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 超格子薄膜の結晶構造評価	62
4. 3. 1	X線回折パターンのシミュレーション	62
4. 3. 2	X線回折による構造評価	63
4. 3. 3	表面・断面構造	68
4. 4	電気的特性	72
4. 5	温度依存性	74
4. 6	$[(\text{PbZrO}_3)_x/(\text{PbTiO}_3)_y]_m$ 超格子薄膜の誘電特性	76
4. 7	まとめ	78
第5章	イオン・光アシストによる低温合成	80
5. 1	はじめに	80
5. 2	ECRイオンアシスト法	81
5. 2. 1	実験方法	82
5. 2. 1	構造評価	83
5. 3	エキシマレーザーアシスト法	85
5. 3. 1	実験方法	86
5. 3. 2	結晶性評価	87
5. 3. 2. 1	X線回折測定	87
5. 3. 3. 2	表面構造	90
5. 3. 3. 3	組成分析	92
5. 3. 3. 4	温度依存性	93
5. 3. 3	成長過程の考察	94
5. 3. 4	室温成長条件	95
5. 3. 5	電気特性	97
5. 3. 6	有機高分子基板上への強誘電体薄膜形成	98
5. 3. 6. 1	PLT 薄膜の結晶性	98
5. 3. 6. 2	表面形態	99

5. 4	まとめ101
第6章	焦電・圧電マイクロデバイスへの応用103
6. 1	まえがき103
6. 2	(Pb,La)TiO ₃ 超薄膜のマイクロ焦電センサへの応用104
6. 2. 1	(Pb,La)TiO ₃ 系超薄膜の焦電特性105
6. 2. 2	マイクロ焦電センサの作製107
6. 3	Pb(Zr,Ti)O ₃ 薄膜の圧電素子への応用109
6. 3. 1	圧電性 Pb(Zr,Ti)O ₃ 薄膜の形成110
6. 3. 2	結晶構造評価111
6. 3. 3	強誘電特性113
6. 3. 4	マイクロ圧電素子の作製114
6. 3. 5	共振特性115
6. 3. 6	圧電特性118
6. 3. 7	マイクロアクチュエータ119
6. 4	まとめ121
第7章	総括123
	参考文献125
	研究業績131
	謝辞133

第1章 緒論

1. 1 本研究の背景

現在、各種電子機器の小型化・高機能化が進む中で、電子デバイスのマイクロ化の研究が幅広く行われている。これら電子デバイスを構成する材料の中で、機能性酸化物セラミックスは、各種センサ材料および微細制御用アクチュエータ材料として広く利用されており、その高集積化と高性能化とを同時に実現することが強く求められている。酸化物セラミックス材料として、 PbTiO_3 に代表されるペロブスカイト型 Pb 系強誘電体は、その優れた強誘電特性に由来する機能性から、赤外線センサ、加速度センサおよびアクチュエータとして様々な電子機器に利用されている。一方、これら Pb 系強誘電体をデバイス化に適した結晶性を付与して薄膜化した場合、センサデバイスおよびアクチュエータのマイクロ化が大幅に促進されるだけでなく、その機能性の向上も期待できる。本研究では、イオンビームを用いた薄膜化プロセスを用いて Pb 系強誘電体の超薄膜化に取り組み、更にこれらを機能性マイクロデバイスとして応用することを検討した。

1. 1. 1 強誘電体薄膜の物性

優れた強誘電特性を有するペロブスカイト型強誘電体は 1945 年頃、米国、旧ソ連、日本の 3 カ国ではほぼ同時にチタン酸バリウムとして発見された。その後、この新物質は直ちにキャパシタ材料として応用されると同時に、1940 年代後半には単結晶 BaTiO_3 の作製が始められ、その物性に関する研究が進められた。この頃同時に、同族のペロブスカイト型誘電体の開発も行われ、その中に強誘電体 PbTiO_3 や反強誘電体 PbZrO_3 が発見されている⁽¹⁾。

ペロブスカイト型結晶は、通常 ABO_3 で示される組成を有しており、A および B サイトは金属元素、O は酸素によって図 1-1 に示した構造を有している。 BaTiO_3 や PbTiO_3 に代表される強誘電体は変位型強誘電体に属し、これらは常誘電相において分極を担うイオンがポテンシャルの極小位置にあることで定義されている⁽²⁾。この強誘電体の特徴として、相転移温度 T_c の前後で結晶構造が異なる構造相転移を示す事が挙げられる。高温域では結晶対称性の高い立方晶で常誘電性であるが、 T_c 以下の温度では正方晶等のより結晶対称性の低い構造に転移する。そのため T_c 付近での物性は温度変化に対して非常に敏感であり、誘電率の極大

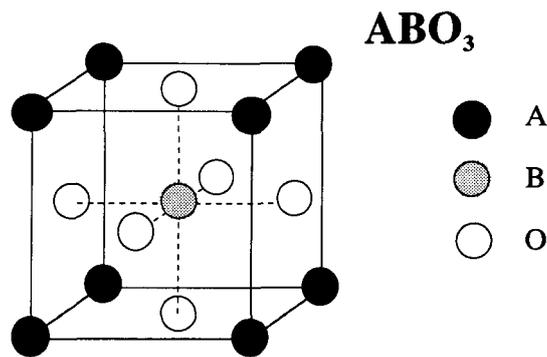


図 1-1 ペロブスカイト構造

表 1-1 代表的なペロブスカイト型強誘電体^{①)}

結晶	相転移温度 T_c [°C]	自発分極 P_s [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
PbTiO ₃	490	57
KNbO ₃	420	30
BaTiO ₃	130	26
SrTiO ₃	-245	-
KTaO ₃	-269	-

など様々な物性定数の特異点が観測される。一方、相転移温度 T_c 以下の領域では強誘電体としての性質を示し、ある結晶軸方向に自発分極 P_s を持つようになる。代表的なペロブスカイト型強誘電体の相転移温度 T_c と自発分極値 P_s の関係を表 1-1 に示す。

強誘電体が有する様々な性質は、結晶の熱力学的自由エネルギーの理論式から現象論的に理解される。この方法では、分極 P や歪み X などを示強変数として展開し、それぞれの係数を定義することによって、強誘電体の相転移や物性を理解することが出来る。PbTiO₃ については M. J. Haun らによって熱力学的な理論計算が詳細に行われ、単結晶状態での圧電性についての考察がなされた^{③)}。一方、最近の計算機科学の進展に伴い、強誘電体を第一原理的に理解する試みも始められた^{④⑥)}。R. E. Cohen らは絶対温度での BaTiO₃ および PbTiO₃ の状態について第一原理にもとづく理論計算を行い、その性質の違いを計算によって実証した。この研究では、PbTiO₃ では Pb の 6s 軌道と O の 2p 軌道が強く混成していることを明らかにし、この事が PbTiO₃ が BaTiO₃ と比較してより強い強誘電性を示す理由として説明している。強誘電性に関する微視的な理論的考察は現在始まったばかりであり、今後の研究の進展によって強誘電体の物性理解も新たな局面を迎えると考えられる。

これまで、ペロブスカイト型強誘電体は一般に粉末を焼成した多結晶セラミ

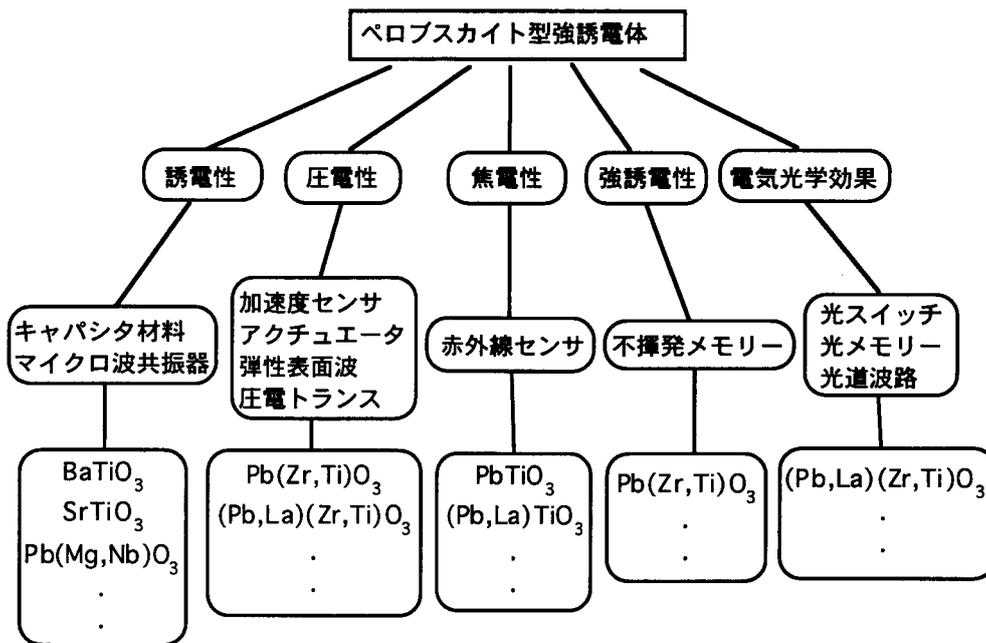


図 1-2 各種ペロブスカイト型強誘電体の応用

ックスとして形成され、各種電子部品材料として利用されてきた（図 1-2）。代表的な応用として、誘電性を利用したキャパシタ材料が挙げられる。このほか、電気機械変換作用である圧電性を利用して、機械的変化量を電気量として検出する加速度センサや振動計測センサのほか、逆に電圧を機械的変位に変換する精密制御用アクチュエータなども実用化されている。また、強誘電体は室温において自発分極 P_s を持つが、これが温度変化によって変化し（ P_s' ）その変化量（ $\Delta P_s = P_s - P_s'$ ）が焦電電流として発生する。この焦電性を利用した、対象物から放射される赤外線のリモートセンシングする赤外線センサは、強誘電体の特徴的な応用素子として知られている。この様に、強誘電体は多種多様な分野で応用されており、従来より各用途ごとに最適な性質を有する強誘電体材料を主に様々な元素を添加する手法を用いて材料開発が推進されてきた。

図 1-2 から明らかなように、A サイトが鉛によって構成された鉛系強誘電体は、強誘電体材料の中でも機能性に富んだ材料として盛んに応用されている。特に PZT と総称される $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ セラミックスは、優れた圧電材料として 1954 年に米国の Clevite 社から特許が出され、以降様々な圧電デバイスとして応用されてきた実績を有している。また PZT にランタンを添加した $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ で表される 4 元系の強誘電体は PLZT と呼ばれ、1970 年頃にサンディア研究所の Heartling らによって開発され、優れたオプトエレクトロニクス材料として詳細な

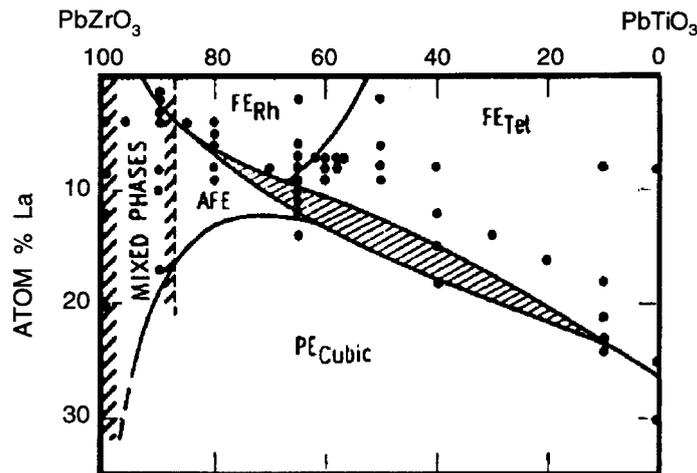


図1-3 PLZTセラミックスの相図^⑧

物性研究がなされた^(7,8)。PLZT セラミックスの組成と結晶構造の関係を図 1-3 に示す。PLZT に代表される Pb 系強誘電体は、組成を変化させることによる構造変化に起因してその特性が様々に変化するため、機能性セラミックス材料の中心的な役割を担ってきた。

現在、高機能性を有するペロブスカイト型 Pb 系強誘電体を薄膜化し、小型および高集積デバイスとして利用する研究が盛んに行われている。特に、近年の半導体関連技術の進展に伴い、強誘電体の半導体メモリ材料への応用が注目を集めており、その分野の研究開発はめざましい勢いで進んでいる⁽⁹⁾。薄膜化によって小型化、高集積化が可能となり、現在電子機器の小型化が進む中で必須の技術である。更に、基板や形成条件を最適化させて薄膜化することにより、デバイス応用上理想的とも言える単結晶薄膜を得ることができるため、より高機能性を付与することが可能である。以上のことから、次世代電子デバイス材料として、Pb 系強誘電体を結晶性良く薄膜化する技術を確立し、更に薄膜自身の基本的物性および機能性を微視的な観点から理解することが必要である。

1. 1. 2 薄膜形成技術

材料の薄膜化技術は、エレクトロニクス分野の材料開発において不可欠な技術として 1950 年代の後半から急速な進歩を遂げてきた。その応用範囲は、半導体デバイスの開発にとどまらず、磁性体や各種酸化物材料など様々な電子材料へ広く適用されている。電子材料の薄膜化に用いられる手法は大きく分けると物理的方法 (PVD) と化学的方法 (CVD) に分類される (図 1-4)。そのうち物

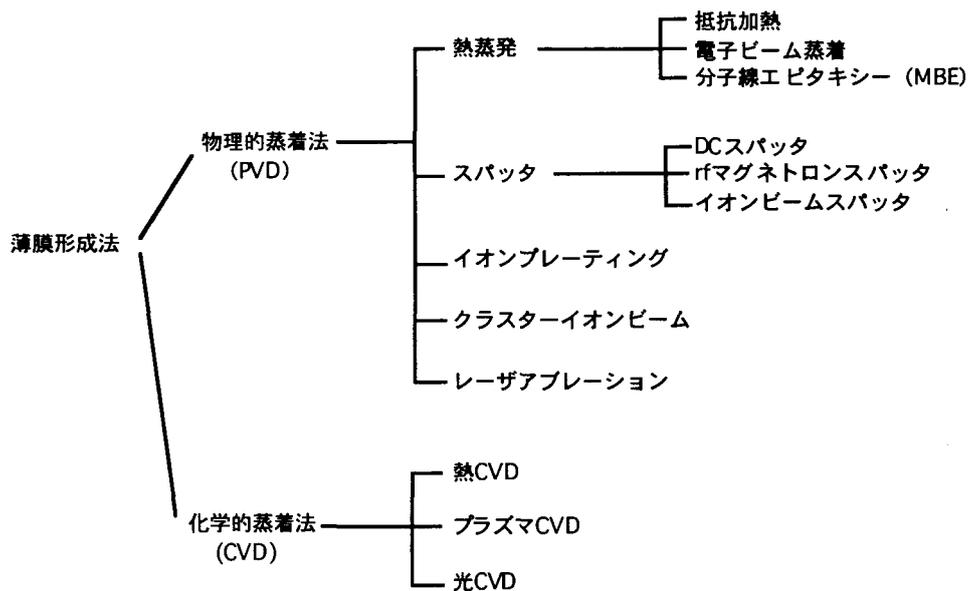


図 1-4 薄膜形成法の分類

理的方法 (PVD) においては、熱蒸発法、スパッタ法、イオンプレーティング法等が従来から用いられており、更にクラスターイオンビーム法やレーザアブレーション法などの新しい成膜技術の開発も進められている。酸化物薄膜の形成は、図 1-4 に示した手法のうちほとんどすべての方法により試みられている。特に 1987 年に液体窒素温度で超電導性を示す Y-Ba-Cu-O 系 (YBCO 系) 超電導体が C. W. Chu らによって発見されて以来⁽¹⁰⁾、酸化物薄膜形成に関する技術についても多くの研究がなされてきた。

酸化物薄膜の形成には、取り扱いの簡便さに加えて活性な反応を引き起こすことができるスパッタ法がこれまで広く用いられてきた。スパッタ法の原理は、まず雰囲気ガスを放電によりプラズマ化させ、それによって生成したイオンがターゲットと衝突し、ターゲットを構成する物質を原子・分子状で蒸発させることによって基板上に薄膜を堆積させる方法を指す (図 1-5)。スパッタ法は、他の気相成長法と比較した場合、特に

- [1] スパッタ粒子が高い運動エネルギーを有し、熱平衡温度より低い温度で合成可能
- [2] ターゲット材料として高融点材料や合金材料の使用が可能
- [3] スパッタガスと反応させることにより、ターゲット材料と異なる物質を形成できる

などの特徴が挙げられる。

酸化物強誘電体の薄膜化は、これまで主に rf マグネトロンスパッタリング法によって行われてきた。この方法では、まずターゲットに高周波（通常 13.56MHz）を印加し、ターゲット周辺にプラズマを発生させ、スパッタ蒸発を行う。その際、ターゲットに磁場を発生させることにより、プラズマ中の電子をターゲット近傍の空間に閉じこめ、サイクロイド運動を起こすことによって、スパッタ蒸発を促進させ高速成膜を実現している。rf マグネトロンスパッタリング法では、絶縁性の酸化物をターゲットとして用いることが可能であり、複数の元素からなる複合酸化物をそれぞれの金属元素を混合した状態で使用することが出来る。更に、酸化を促進するため酸素ガスをスパッタガス中に導入することができることから、酸化物高温超電導体の薄膜化においても広く用いられてきた。

スパッタ法を用いた Pb 系強誘電体薄膜の作製については、これまで数多くの研究がなされており、足立らはサファイア基板の上に(111)面に配向させた PLZT 薄膜の形成について報告している⁽¹¹⁾。また、飯島らは MgO 基板の上に c 軸に配向させた Pb 系強誘電体薄膜形成に関する研究を行い、優れた焦電特性を見出している^(12,13)。

rf マグネトロンスパッタ法は、Pb 系強誘電体薄膜の形成において優れた技術としての実績を持ち、高速にかつ安定に高品質薄膜を形成できることから量産装置としても用いられている。しかしながら、rf スパッタ法ではターゲットと基板の間でプラズマを発生させるため、基板に対するダメージが避けられない問題であり、また放電を維持するため高真空中での成膜は不可能で、高品質薄膜

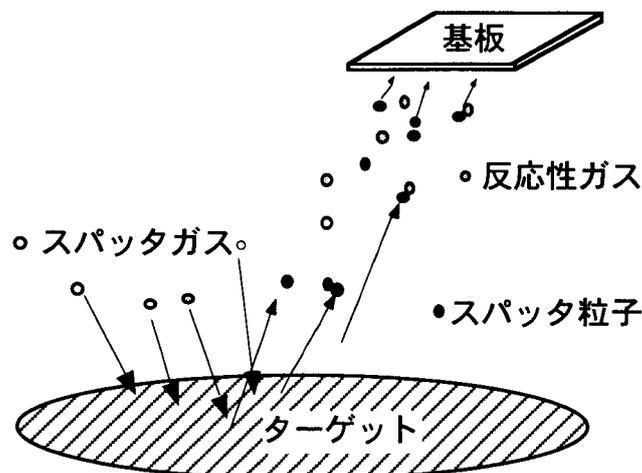


図 1-5 スパッタ法概念図

の形成には不利な点が残されている。格子欠陥や不純物の混入のない高品質薄膜の形成は、強誘電体の超薄膜化と機能性の向上を追求する上で不可欠である。従って、Pb系強誘電体薄膜の基本的な物性を明らかにし、更なる高機能性を引き出すために、サブミクロン領域での誘電体の物性を明らかにすると同時にそのプロセスの確立が強く求められている。

1. 1. 3 多元イオンビームスパッタ法

基板をプラズマ領域から隔離し、高真空中で高品質薄膜を形成する手法としてイオンビームスパッタ法があげられる。この方法は、イオン源で生成されたイオンを引き出し、収束、加速を行うことでターゲットを照射しスパッタを行う。この方法の特徴として、

- [1] プラズマをイオン源に局在化させるため基板に対するプラズマダメージがない
- [2] 放電をイオン源の中で行うため、成膜室を高真空に維持できる
- [3] スパッタ粒子の運動エネルギーが数 eV でピークを持ち、低温成膜に適している

等が挙げられる。

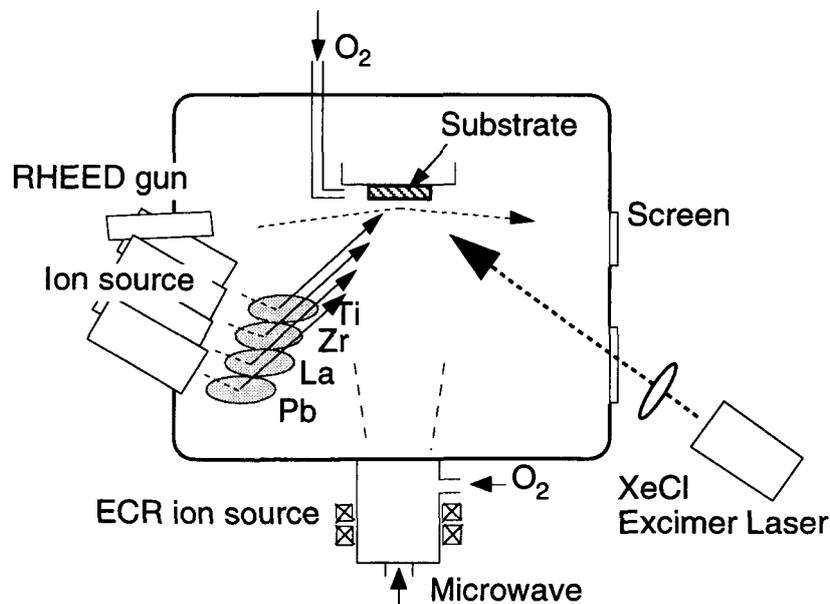


図 1-6 多元イオンビームスパッタ装置

本研究では、従来より形成されてきたミクロンオーダーの Pb 系強誘電体薄膜より膜厚が1桁薄い 1000Å程度の超薄膜を形成し、その物性を詳細に評価することにより材料・デバイスの開発を行った。更に、これを実現させる薄膜形成法として、複数のターゲットを同時にスパッタすることができる多元イオンビームスパッタ法を採用し、そのプロセス開発を行った。研究に用いた装置図を図 1-6 に示す。本装置では4つのターゲットを設置する事ができ、アシスト用 ECR イオン源やエキシマレーザを取り付けることによって、これらの励起源を基板に照射することを可能とした。この構成により、

- [4] 組成の変調制御が自由に行える
- [5] 基板表面の反応を活性化できる

などの特徴を付与した。スパッタ用にはバケット型のイオン源を用い、シンプルな構成で大きなビーム電流を得ることができる。アシスト用には反応性のガスを使用するため、フィラメントが不要で活性なイオン種が高密度に形成できる ECR イオン源を採用した。このほか、光反応を誘起させるため波長 308nm の XeCl エキシマレーザによる紫外線パルス光を基板に対して約 45 度の角度から照射できる構成とした。

1. 1. 4 スパッタ機構

イオンビームスパッタ法はターゲットに入射するイオン種とそのエネルギーが規定できるため、スパッタ過程は rf スパッタ法の様に複雑でなく、スパッタ粒子の挙動を容易に理解することができる。イオンビームの照射によるスパッタ粒子のエネルギー分布は、これまで様々なターゲットや入射ビームの組み合わせで測定されてきた。2keV のエネルギーを有するアルゴンイオンビームを用いて、Ni ターゲットをスパッタしたときのスパッタ粒子のエネルギー分布を図 1-7 に示す^(14,15)。図より、スパッタされた粒子は約数 eV のエネルギーでピークを有し、更に数十 eV の高エネルギー領域まで広い分布を持つことがわかる。同時に、垂直入射よりも斜入射の方が高エネルギーを有するスパッタ粒子を多数発生させることも明らかにされている。本研究で用いたイオンビームスパッタ法では、入射イオン、ターゲットおよび基板の角度は共に約 45°の角をなしており、高エネルギーを有するスパッタ粒子の存在が予想できる。スパッタ粒子が基板

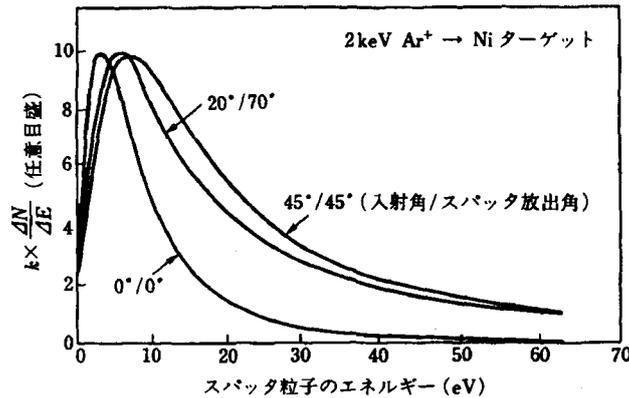


図1-7 スパッタ粒子のエネルギー分布

に到達すると粒子の持つ運動エネルギーが基板表面に存在する原子に与えられ、これによって表面粒子のマイグレーションが促進される。

次に、スパッタ粒子が基板に到達するまでの過程を考察してみる。入射イオンがターゲットに衝突して放出されたスパッタ粒子は、中性粒子となって空間中を飛行する。このスパッタ粒子が空間中の気体成分と衝突するまでの平均自由行程 λ は、

$$\lambda = \frac{c_1}{v_{11} + v_{12}} \quad (1.1)$$

で示すことができる⁽¹⁴⁾。ここで、 c_1 はスパッタ粒子の平均速度、 v_{11} および v_{12} はそれぞれスパッタ粒子間の平均衝突周波数、およびスパッタ粒子とガス分子との衝突周波数である。通常、スパッタ粒子の密度はガス分子の密度と比較して無視できるので、 $v_{11} + v_{12} \cong v_{12}$ となる。また v_{12} はガス分子との衝突断面積を Q_{12} とすると、

$$v_{12} = Q_{12} n_2 \sqrt{(c_1)^2 + (c_2)^2} \quad (1.2)$$

で示すことができる。この時、 n_2 および c_2 はそれぞれガス分子の密度および平均速度である。また、スパッタ粒子とガス分子の原子半径を r_1 および r_2 とすると、衝突断面積 Q_{12} は、 $Q_{12} \cong \pi (r_1 + r_2)^2$ で示すことができる。(1.2)式において、スパッタ粒子の速度がガス分子の速度よりはるかに大きいことから $v_{12} \cong Q_{12} c_1 n_2$ として表すことができ、よって式(1.1)も

$$\lambda \equiv \frac{1}{\pi(r_1+r_2)^2 n_2} \quad (1.3)$$

の式で近似することができる。

本研究においては、アルゴンイオンビームによって鉛、ランタン、ジルコニウムおよびチタンの金属ターゲットをスパッタするが、スパッタ粒子はアルゴンと酸素の混合雰囲気中を飛行することになる。(1.3)式を用いて、まず鉛のスパッタ粒子とアルゴンおよび酸素との平均自由行程 $\lambda_{\text{Pb-Ar}}$ および $\lambda_{\text{Pb-O}}$ を求めてみる。アルゴン r_{Ar} 、酸素 r_{O} および鉛 r_{Pb} の原子半径(酸素は分子半径)はそれぞれ $r_{\text{Ar}}=1.88\text{\AA}$ 、 $r_{\text{O}}=1.80\text{\AA}$ 、 $r_{\text{Pb}}=0.84\text{\AA}$ である⁽¹⁶⁾。アルゴンおよび酸素の分圧はそれぞれ $3.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ および $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、温度を 300 K とした場合それぞれの密度 n_{Ar} および n_{O} はボイル・シャルルの法則より、

$$P = n k T \quad (1.4)$$

から求めることができる(k はボルツマン定数)。(1.4)式より密度 n_{Ar} および n_{O} はそれぞれ、 $n_{\text{Ar}}=7.25 \times 10^{18} / \text{m}^3$ 、 $n_{\text{O}}=2.42 \times 10^{18} / \text{m}^3$ となり、平均自由行程 $\lambda_{\text{Pb-Ar}}$ および $\lambda_{\text{Pb-O}}$ はそれぞれ、 $\lambda_{\text{Pb-Ar}}=0.59 \text{ m}$ および $\lambda_{\text{Pb-O}}=1.9 \text{ m}$ となる。チタンターゲットのスパッタの場合、その原子半径 r_{Ti} を $r_{\text{Ti}}=0.68\text{\AA}$ として同様の計算を行うと、 $\lambda_{\text{Ti-Ar}}=0.67 \text{ m}$ および $\lambda_{\text{Ti-O}}=2.1 \text{ m}$ となる。使用した装置のターゲットと基板間の距離は約 30 cm であることを考慮すると、スパッタ粒子が雰囲気ガス成分と衝突する確率は比較的高いと見積もることができる。特に酸素分子との衝突はスパッタ粒子の酸化反応を引き起こすことになり、重要なパラメータの一つである。今回の計算の結果、酸素分圧が $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の場合においてもスパッタ粒子と酸素分子の衝突は高い確率で起こるであろうと推測でき、酸化を促進する大きな要因となっていると考えられる。

次に、入射イオンのエネルギーとスパッタ粒子の関係を考えてみる。入射イオンエネルギーとスパッタ率との関係は、いくつかの現象論的な数式が提案されているが、実験値との一致がよいとされる Sigmund 理論が通常よく利用されており、核阻止断面積 S_n がスパッタ率に比例することをベースに展開されている⁽¹⁷⁾。実験結果および理論式から、一般にスパッタ率は入射イオンのエネルギーが増加すると共に増加し、 $1 \sim 10 \text{ keV}$ で最大のスパッタ率を示している。図 1-8 に 400 eV のエネルギーを持つ Ar^+ イオンを照射した場合の各元素のスパッタ率

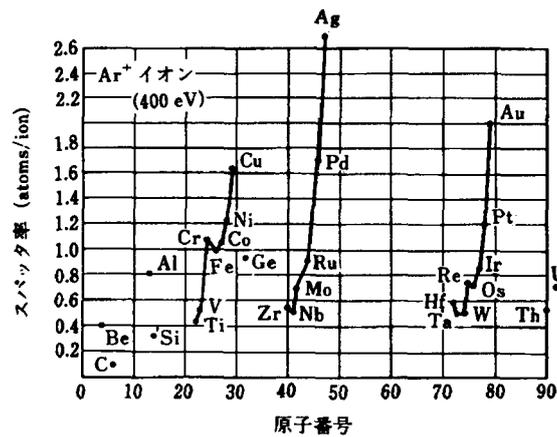


図 1-8 Ar イオン照射における各元素のスパッタ率

を示す。この図より Pb 系強誘電体の成分である Ti と Zr はスパッタされにくい元素であることがわかる。このことは、蒸気圧の低く融点の低い Pb との混合物によるシングルターゲットのスパッタ成膜では、組成制御が容易でないと言うことを示唆している。一方、多元イオンビームスパッタの場合、各元素の金属ターゲットをそれぞれ独立にスパッタすることができるため、スパッタ率の異なる複数の元素からなる薄膜を形成する際、利点の多いプロセスといえる。

1. 2 本研究の目的と意義

以上の背景を元に、本研究では多元イオンビームスパッタ法を基本とした薄膜形成プロセスを用いて Pb 系強誘電体材料を結晶性良く薄膜化する技術を確立し、その物性、特にこれまで研究されてきたミクロンオーダーより 1 桁薄い 1000 Å 近辺の膜厚領域での物性を明確化すると共に、本研究で実現した高品質強誘電体薄膜の形成技術をもとにして高機能性マイクロデバイスとしての応用を検討する事を主たる目的とする。

これまで述べてきたように、Pb 系強誘電体は圧電性や焦電性を利用したデバイスとして様々な用途に応用されている。焦電性を利用した赤外線センサでは、人体検知用センサとしての応用のほか、放射線性に対しても優れた耐久性を有していることが実証されており、人工衛星搭載用センサとしても実用化されている⁽¹⁸⁾。一方、原子力分野においても、平成 8 年 12 月の高速増殖炉「もんじゅ」の事故を例に挙げるまでもなく、火災および爆発による事故が重大事故につながる場合が多く⁽¹⁹⁾、配管などの構造部材の温度および振動を計測し、異常をいち早く検出することで事故防止を行う必要がある。原子力用のセンサは、高

感度・高分解能および高応答性が要求される他、耐放射線性がその信頼性の点から重要なポイントとなる。優れた機能性を有し、かつ耐放射線材料である Pb 系強誘電体を薄膜化し、更にマイクロデバイス化することにより、高性能赤外線センサおよび振動センサが実現できると考えられ、原子力分野での安全監視、および事故防止の観点からも非常に有効であると期待できる。

このほか、Pb 系強誘電体を薄い膜厚領域で高機能化させる研究は、近年特に注目されている強誘電体を用いた半導体メモリの分野においても基礎となる技術であり、その工学的波及効果は非常に大きい。本研究では、高品質 Pb 系強誘電体薄膜の形成技術を確立し、温度や振動のセンシング、更にアクチュエータなど新しい機能性マイクロデバイスの実現への指針を示した。

1. 3 本研究の構成

本論文は、イオンビームスパッタ法を中心とした高品質 Pb 系強誘電体薄膜の形成技術、およびその機能性マイクロデバイスへの応用に関する研究をまとめたもので、7章から構成されており、以下にその概略を示す。

第1章では本研究の背景となる材料の特質およびプロセスについての概略を述べた。研究対象として、電子セラミックス材料の中でも多機能性・高機能性・耐放射線性を有し、応用範囲の広いペロブスカイト構造を有した Pb 系強誘電体を取り上げ、その物性について説明した。次に、薄膜化プロセスの中でスパッタ法に注目し、特に多元イオンビームスパッタ法の特徴とそれを Pb 系強誘電体薄膜形成に適用する意義を説明した。また、Pb 系強誘電体薄膜をマイクロ赤外線センサおよびマイクロ振動計等のデバイス化することにより、原子力分野での安全管理、更に他の工学分野における有用性を説明した。

第2章では Pb 系強誘電体のうち焦電特性に優れた PbTiO_3 、および Pb サイトを La で置換した $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ (PLT) 薄膜を形成し、その結晶性および強誘電特性を調べた。はじめに、ペロブスカイト型 PLT 系薄膜を基板温度約 400°C の低温で成長させる技術を確立し、膜厚が 1000 \AA 以下でも結晶性の良い PbTiO_3 および PLT 薄膜の形成を実現した。更に、薄膜の結晶構造を詳細に調べることにより、ランタンの添加効果を明らかにし、電気特性のランタン濃度依存性との関連を考察した。

第3章では圧電デバイスとして注目されている PbTiO_3 の Ti サイトを Zr で置換した $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) の薄膜化を行い、その物性について述べた。PZT の超

薄膜化のために基板との界面構造を制御することにより、非常に結晶性のよいエピタキシャル薄膜が成長することを見出した。形成した PZT 薄膜の結晶構造からその成長過程を考察すると共に、超薄膜領域においても優れた強誘電特性が維持される事を明らかにした。更に、Ti サイトをすべて Zr で置換した反強誘電性 PbZrO_3 薄膜の成長も行い、薄膜においても反強誘電特性が維持されることを確認した。

第 4 章では、断面方向に組成制御した超格子薄膜の形成について述べた。これまでの強誘電体の薄膜化は、バルクで得られた材料特性をベースとして材料開発が行われ、薄膜における機能性に関してもバルクセラミックスでの特性を再現することに主眼がおかれ、均質な組成構造を有する薄膜形成にとどまっていた。しかし、3 章までの研究成果において多元イオンビームスパッタ法により Pb 系強誘電体薄膜を 2 次元的に成長させる技術を確立しており、その技術を基礎として新機能性薄膜材料創出の観点から、 $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_m]_m$ で示される誘電体超格子薄膜の形成を行った。形成した超格子薄膜は積層周期 $n = 5$ ユニットセル、約 20 \AA の非常に短い積層周期においても設計通りの構造を有しており、更に PbZrO_3 層の上には PbTiO_3 層が a 軸に配向することを明らかにした。また電気特性の分析から、積層周期が短いほど誘電性・強誘電性が増加することを確認し、将来の誘電体薄膜材料の開発における指針を示した。

第 5 章では、イオンおよび光アシストによる Pb 系強誘電体薄膜の低温合成について説明した。従来 Pb 系強誘電体の結晶化には約 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の基板温度もしくは熱処理が必要であった。プロセス温度の低下によって形成薄膜と基板との拡散を抑えることができ、更に室温での合成が可能であれば、基板の選択性が大幅に増加するなどの利点が期待できる。今回、まず ECR イオン源により発生させた酸素プラズマのアシスト効果が、 PbTiO_3 薄膜の結晶性に与える影響を明らかにした。また、成膜中に XeCl エキシマレーザを照射することにより、ヒータなどによる基板加熱を行うことなく、室温雰囲気下で Pb 系強誘電体薄膜を成長させることを実現することができた。これについて、エキシマレーザのアシスト条件と結晶化との関係を調べるとともに、形成した薄膜の結晶構造からレーザアシストにより引き起こされる反応について考察した。

第 6 章では、Pb 系強誘電体薄膜の焦電、および圧電素子応用について述べた。はじめに温度変化に対して発生する焦電電流を検出することにより、赤外線センサとしての応用を検討した。本研究では、多元イオンビームスパッタ法で形

成した PLT 超薄膜について焦電特性の評価を行い、更にマイクロ赤外線センサへの素子化技術を確立した。また、圧電応用として、薄膜材料を用いたマイクロアクチュエータの作製および圧電特性の評価を行った。アクチュエータに用いた材料には完全に c 軸配向した PZT 薄膜を用いた。PZT 薄膜の形成は高速成膜が実現できる rf スパッタ法を用い、第 3 章において得られた知見をもとに高品質 PZT 薄膜を成長させた。形成した薄膜を片持ちおよび両持ちの梁構造を有したマイクロ圧電素子へと微細加工することにより、基板の影響を取り除いた c 軸配向 PZT 薄膜自身が有する圧電定数を評価した。また、ポリイミド樹脂とのユニモルフ構造を有したマイクロアクチュエータを作製し、圧電性薄膜の応用に関する指針を示した。

第 7 章では本研究で得られた結果を総括する。

第2章 (Pb,La)TiO₃系薄膜の形成およびその特性

2.1 まえがき

PbTiO₃はPb系強誘電体の中で基本となる組成であり、室温で正方晶のペロブスカイト構造を有した強誘電体である。単結晶の性質は、バルク材料において格子定数が $a = 3.8995 \text{ \AA}$ および $c = 4.1552 \text{ \AA}$ であり、自発格子歪みは $c/a = 1.066$ という強い結晶異方性を有している。PbTiO₃単結晶の基本的物性値を表2-1に示す⁽³⁾。結晶構造は温度の上昇と共に正方晶から立方晶へキュリー点 $T_c = 490 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で相転移し、それと共に強誘電性から常誘電性へと変化する。温度変化に対する比誘電率、焦電係数、および比熱の変化を図2-1に示す⁽¹⁶⁾。PbTiO₃の各物性値は温度の上昇と共に増大し、キュリー温度で極大値を示す。特に比誘電率においては、温度の高い常誘電領域で $(T-T_0)^{-1}$ に比例するキュリー・ワイス則を示す($T_0 = 449 \text{ }^\circ\text{C}$)。PbTiO₃の強誘電性は、同様のペロブスカイト構造を有するBaTiO₃強誘電体より大きい、これは酸素八面体構造の中心にあるTi⁴⁺イオンの変位の他に、Pb²⁺の変位が大きいことによる⁽²⁾。抗電界 E_c も大きく、自発分極値 P_s はソーヤ・タワー回路による通常の測定が困難であり、理論的には約 $75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であるとされている。この様に優れた強誘電性を示すPbTiO₃は、焦電性および圧電性などの性質を利用した機能性セラミックスとして広く応用されている。

一方、PbTiO₃のPbサイトをランタンで置換した(Pb,La)TiO₃材料は、通常PLTと呼ばれ、優れた光学特性を有するPLZT系セラミックスとして開発された^(7,8)。ペロブスカイト中にランタンがLa³⁺として存在するため一般に $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ の化学式で示されている。PLT材料は、ランタンの置換量が増加するにつれて自発格子歪み c/a が減少し、またキュリー点の低下と共に比誘電率が増加する。ランタンの置換量が多い $x > 0.26$ の組成では結晶構造が立方晶になり常誘電体に相転移する。

強誘電体として優れた性質を有するPbTiO₃の薄膜化は、機能性材料の電子デバイス応用において不可欠な技術であり、またPLZT系セラミックス材料の薄膜化技術の基礎を確立する上でも重要である。PbTiO₃の薄膜形成は、1960年代後半から行われはじめ、スパッタ法を中心に試みられた^(20,21)。1986年には、 c 軸配向PbTiO₃薄膜の形成が飯島らによって行われ、(100)MgO単結晶基板上にエピタキシャル成長させることに成功している⁽²²⁾。この研究においてPbTiO₃を分極

軸方向である c 軸に配向させて薄膜化することにより、バルクセラミックス以上の焦電特性を引き出す事ができ、また分極処理を行わずとも形成膜自身の分極が上向きに向く自然分極の現象が見出された。更にランタンを加えた c 軸配向 PLT 薄膜の形成も行われ、焦電性の向上がなされた⁽¹²⁾。一方、光集積回路への応用に向けて、c 面サファイア基板の上に(111)面に配向したエピタキシャル

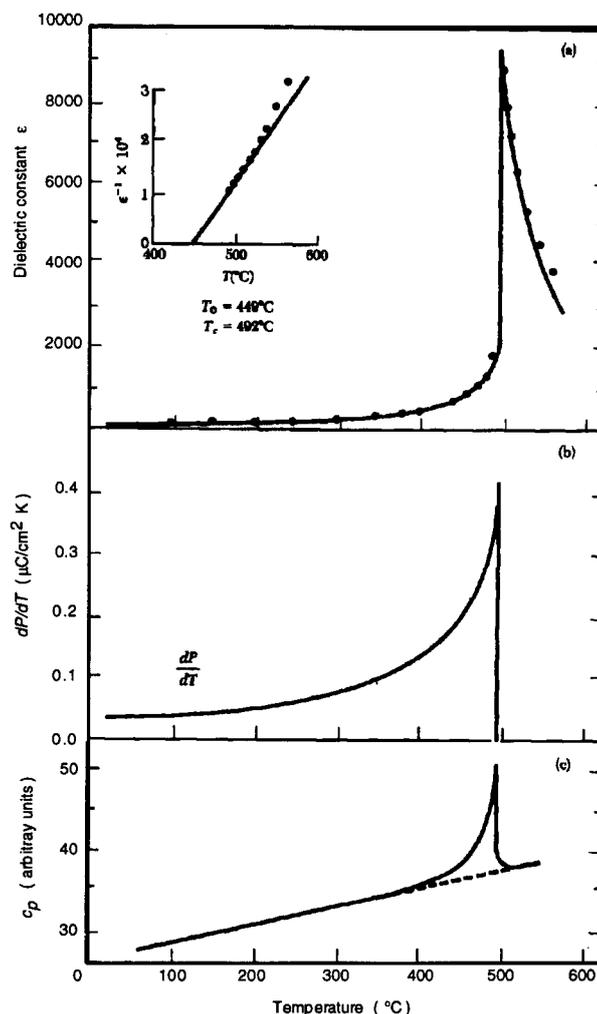


図 2-1 PbTiO₃ の温度変化に対する比誘電率、焦電係数、および比熱特性

表 2-1 室温での PbTiO₃ の物性

格子定数	$a = 3.8995 \text{ \AA}; c = 4.1552 \text{ \AA}$
密度 (ρ)	7.966 g/cm^3
キュリー点 (T_c)	$492.2 \text{ }^\circ\text{C}$
比誘電率	$\epsilon_{33} / \epsilon_0 = 126; \epsilon_{11} / \epsilon_0 = 210$
自発分極 (P_s)	$75 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$
圧電定数	$d_{33} = 79.1 \text{ pC/N}; d_{31} = -23.1 \text{ pC/N}$

PLT 薄膜の形成も rf スパッタ法により行われ、その優れた電気光学効果が確認された⁽¹¹⁾。結晶性の向上を目的としてイオンビームスパッタ法を用いた形成も近年試みられるようになり⁽²³⁾、多元の金属ターゲットを用いた PLT 薄膜の形成が 1991 年に Xiao らによって報告されている⁽²⁴⁾。

これまで PLT 系薄膜の形成に関する研究が広く行われてきたが、良好な強誘電性を得るためには膜厚が約 1 μ m 以上必要とされ、膜厚を更に薄くした場合結晶性の乱れ等から種々の特性が低下し、高機能化を進める上での障害となっていた。また、イオンビームスパッタにおける取り組みにおいても、十分な結晶性を有する薄膜の形成には至っておらず、その優位性も不明確であった。

本章では、多元イオンビームスパッタ法を用いて Pb 系強誘電体の基本組成である PbTiO₃ を結晶性良く成長させる技術を確立し、膜厚が 1000 Å 以下の超薄膜領域での結晶構造、および電気特性の評価を行った。また、応用面から注目されているランタンを添加した PLT 超薄膜を形成し、結晶性および電気特性に及ぼすランタンの添加効果を調べた⁽²⁵⁾。

2. 2 実験方法

薄膜の形成は、図 1-5 に示した多元イオンビームスパッタ法を用いて行った。使用した基板は、エピタキシャル薄膜を得るため(100)MgO 単結晶基板および厚み約 700Å の(100)Pt を配向させて蒸着した(100)Pt/MgO 基板を用いた。また、シリコン基板上への形成も行い、約 1000 Å の熱酸化層上に Ti 密着層を形成し、更に表面に(111)Pt を電極として形成した(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板を用いた。これらの基板は表面が約 400°C となるよう基板の裏側からヒータで加熱した。ターゲットは直径 3 インチの鉛、チタンおよびランタンを用い、1100V の電圧で加速したアルゴンイオンビームによりスパッタを行った。基板上での酸化反応を促進させるため、酸素ガスは基板付近に導入して供給した。代表的なスパッタ条件を表 2-2 に示す。薄膜の組成は、各ターゲットに照射するアルゴンイオンビームのビーム電流により制御した。形成した薄膜は化学量論比を保つようにし、PLT 薄膜では(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O₃ の組成式において 0 ≤ x < 0.4 の範囲内で組成を変化させた。成膜速度は 5 ~ 11 Å/min のマイグレーションしやすい速さとし、非常に遅い成長を行い、膜厚は最大で 2000 Å の非常に薄い超薄膜を形成した。

形成した PLT 薄膜の組成は、主にエネルギー分散型 X 線分光法を用いて行ったが、特にランタンの定量については、チタンとのピーク分離性に優れた波長

表 2-2 イオンビームスパッタ条件

Substrate	(100)MgO, (100)Pt/MgO, (111)Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Substrate temperature	400 °C
Target	Pb, La, Ti metals (3 inch)
Film composition	0 ≤ x < 0.4 in (Pb _{1-x} La _x)Ti _{1-x/4} O ₃ system
Total gas pressure	2.0 ~ 3.0 x10 ⁻⁴ Torr (O ₂ : 7.5 x 10 ⁻⁵ Torr)
Ion beam voltage	1100 V
Ion beam current	Pb: 8 ~ 12 mA, La: 0 ~ 8 mA Ti: 10 ~ 15 mA
Deposition rate	5 ~ 11 Å/min
Thickness	300 ~ 2000 Å

分散型 X 線分光法を用いた。結晶性は、CuKα 線を用いた X 線回折法 (XRD) により評価した。表面構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、また断面構造は透過型電子顕微鏡 (TEM) により詳細に観察した。PLT 薄膜の電気特性は、上部電極として直径 0.3 mm の金を蒸着し、膜厚方向の誘電性および強誘電性の評価を行った。

2. 3 (Pb,La)TiO₃ 系薄膜の結晶構造評価

2. 3. 1 PbTiO₃ 薄膜の結晶構造

(100)MgO、(100)Pt/MgO および(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した膜厚約 800 Å の PbTiO₃ 薄膜の XRD パターンをそれぞれ図 2-2 に示す。図より、各基板上にペロブスカイト構造の PbTiO₃ 薄膜が約 400 °C の低い基板温度において成長することが確認できた。(100)MgO 基板上では、c 軸の強い配向と共に a 軸にも弱い配向が見られたが、他の面方位に対応するピークは観測できなかった。このことは、MgO 基板上の c 軸に配向して成長した PbTiO₃ 薄膜の中に、c 軸が 90° 回転した 90° ドメインが混在した構造であることを示唆している。一方、(100)Pt/MgO 基板上では PbTiO₃ の c 軸に対応するピークのみが見られることから、c 軸に配向したエピタキシャル薄膜であると推測できる。MgO 基板と Pt/MgO 基板との間で PbTiO₃ 薄膜の結晶構造が異なるのは、(100)MgO と(100)Pt の表面構造の違いに起因しているためであると考えられる。MgO は NaCl 型の結晶構造を有しており、(100) 面の O²⁻ - O²⁻ の最近折距離は 4.213 Å であり、一方 Pt は面心立方構造で (100)面での格子間隔は 3.912 Å である。基板と形成する薄膜との格子定数をそれぞれ l_{sub} および l_{film} とすると、そのミスフィットは一般に

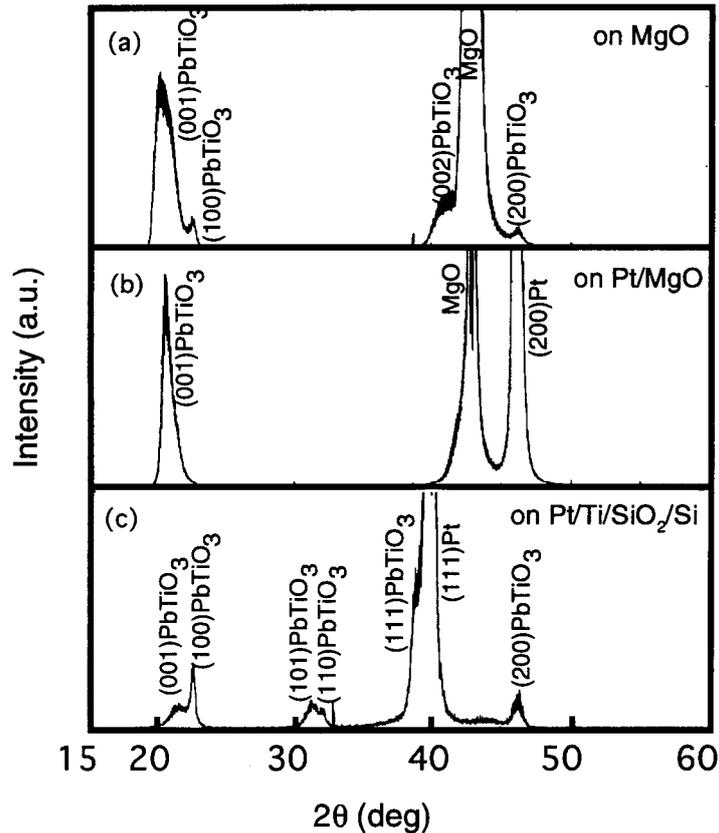


図 2-2 膜厚約 800 Å の PbTiO₃ 薄膜の XRD パターン: (a) (100)MgO、(b) (100)Pt/MgO および(c) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成し

$$|I_{\text{film}} - I_{\text{sub}}| / I_{\text{sub}} \quad (2.1)$$

で示される。バルクの PbTiO₃ の格子定数は $a = 3.8995 \text{ \AA}$ および $c = 4.1552 \text{ \AA}$ であり、この値をもとにして基板とのミスフィットを計算した場合、(100)Pt 表面では PbTiO₃ の a 軸の格子間隔と近く、格子ミスフィットも 0.3 % と非常に小さな値である。従って、Pt/MgO 基板上では PbTiO₃ の a 軸の長さ と Pt の格子間隔との整合性の良さから c 軸配向しやすい構成であると考えられる。一方、この時の c 軸の長さは約 4.25 \AA とバルクの値よりも大きな値を有していた。c 軸の長さが伸びる原因として、高い運動エネルギーを持ったスパッタ粒子が低い温度の基板上に到達し、非熱平衡的な反応により堆積したことが一因となり、薄膜に圧縮応力が働いたためであると推測できる。

一方、(100)MgO では a 軸長とのミスフィットは 7.4 % と大きい、c 軸との間では 1.4 % と小さくなっている。このため、基板表面では a 軸配向と c 軸配向のユニットセルとの競合過程となり、PbTiO₃ の成長もこれらの配向が混在し

た構造となっていると予想される。X線の回折ピークがPt/MgO基板上のものに比べてブロードであることも、このことが反映しているためと考えられる。

(111)Pt/Ti/SiO₂/Si基板上に形成したPbTiO₃薄膜は、多結晶構造を有していた。これは、SiO₂がアモルファスであるためPtとの間にエピタキシャル関係がないためPt層が最密充填の(111)面をした多結晶構造となり、この(111)Pt上に成長したPbTiO₃薄膜もまた同様に多結晶構造で成長したことによる。

2. 3. 2 PbTiO₃薄膜の温度依存性

形成したPbTiO₃薄膜の結晶性の温度依存性を測定した。バルクのPbTiO₃における格子定数と温度の関係を図2-3に示す。バルク材料では温度の上昇と共にa軸の長さが増加し、一方c軸の長さは減少する可逆な構造変化を示す⁽¹⁾。しかし、膜厚の薄いエピタキシャル薄膜の場合、基板からの拘束のため、バルクとは異なる温度履歴を示すことが予想される。PbTiO₃薄膜の結晶構造の温度依存性は、これまでrfスパッタ法で形成したc軸配向膜において調べられており、キュリ一点T_cの増加等が認められたが全体的にはバルクと似た傾向であることが報告されている⁽⁷⁾。しかし、この場合の膜厚は1 μm以上有るため、基板からの影響が増大する膜厚が1000 Å程度のPbTiO₃薄膜の挙動とは異なると考えられる。

本研究では、膜厚が1950 Åと790 Åのc軸配向PbTiO₃薄膜について、その温度を室温から600°Cの温度まで加熱および冷却させてそのXRDパターンの変化

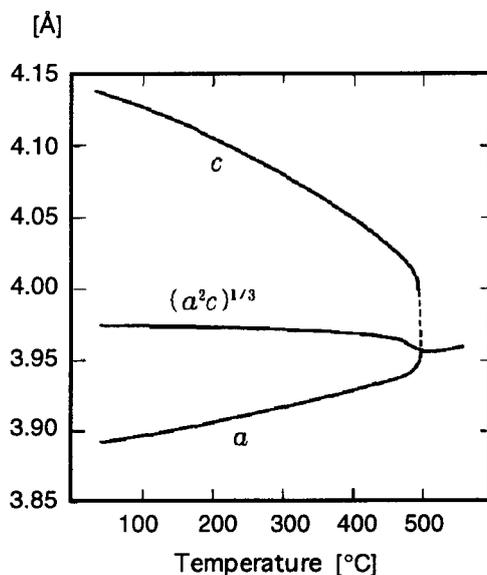


図2-3 バルクPbTiO₃の格子定数の温度依存性

を調べた。温度変化は試料の周りに設置したヒータにより行い、約 2~5 °C/min の温度変化で試料温度を上下させ、測定温度では温度を保持して 2θ を 20° から 25° の範囲で走査し (001) PbTiO₃ のピークの変化を観測した。

膜厚が 1950 Å の PbTiO₃ 薄膜の XRD パターンの変化、および各温度における格子定数を図 2-4 に示す。図より PbTiO₃ 薄膜の温度を上昇させた場合、c 軸の長さは約 500 °C 付近まで一定であり、大きな変化を示さなかった。しかし、500 °C から 600 °C まで変化させた時そのピークは大きく変化し、格子定数の大幅な減少が確認できた。特に 525 °C から 550 °C の間で大きな格子定数の変化が起こり、この間に強誘電体から常誘電体へと相転移したと推測できる。一方、600 °C から冷却させる時、そのパターンは上昇時と大きく異なり、徐々にピーク位置が変化し室温では c 軸成分の他にわずかながら a 軸に相当するピークも確認できた。

続いて膜厚が 790 Å の PbTiO₃ 薄膜においても同様の測定を行った。600 °C までの XRD パターン、および格子定数の変化を図 2-5 に示す。膜厚の薄い PbTiO₃ 薄膜の温度を上昇させた場合、1950 Å の膜厚の場合と同様に約 500 °C までほとんどそのピークに変化はなく、安定な結晶構造を示していた。しかし、試料の温度が 550 °C の時 c 軸の長さが減少し、一方 a 軸成分が出現した。更に温度の高い 575 °C では c 軸と a 軸両方のピークが見られ、600 °C では c 軸成分が消失し、a 軸に対応するピークのみ観測できた。この変化は、550 °C 付近から薄膜の一部に常誘電相が形成され、600 °C において完全に相転移が完了した事を示している。冷却過程では、この薄膜でも同様に温度が下がるに連れて徐々に格子定数が増加し、明瞭な相転移点を確認できなかった。

この測定において、膜厚が 2000 Å 以下の 2 種類の c 軸配向 PbTiO₃ 薄膜は共に、温度の上昇と冷却過程でバルクの傾向とは大きく異なる非可逆な構造変化を示した。その理由として、PbTiO₃ 薄膜を成長させた基板温度が約 400 °C 程度の低温であり、高エネルギースパッタ粒子による非熱平衡的な結晶化過程で形成されているが、高温下での測定において結晶構造の再構成が行われたためと考えられる。特に、膜厚が 1950 Å の PbTiO₃ 薄膜では c 軸の長さが 4.22 Å であり、790 Å の膜厚では 4.31 Å というようにバルクの値より更に長い格子定数を有している。この c 軸の長さは、600 °C の高温から冷却した際バルクに近い値となることからイオンビームスパッタの非熱平衡的な薄膜成長が大きく影響している事は明らかである。また膜厚による c 軸の長さの違いは、膜厚が薄い方が基板か

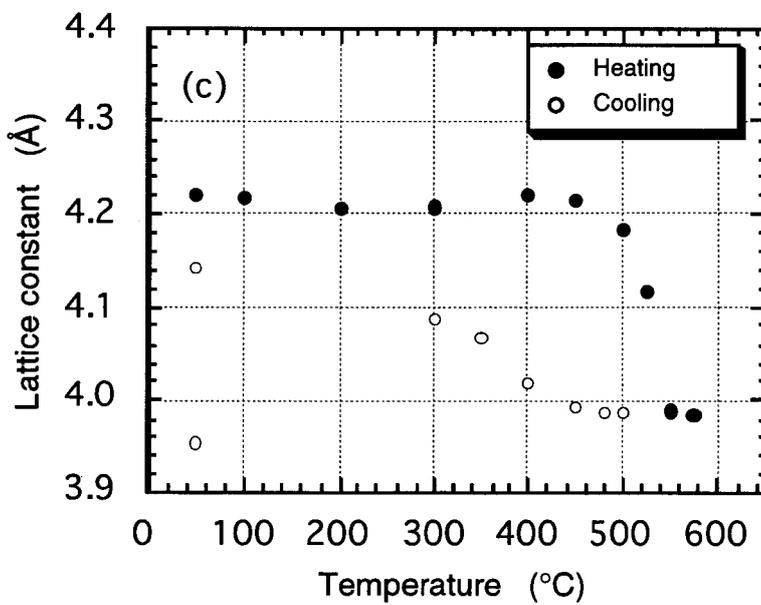
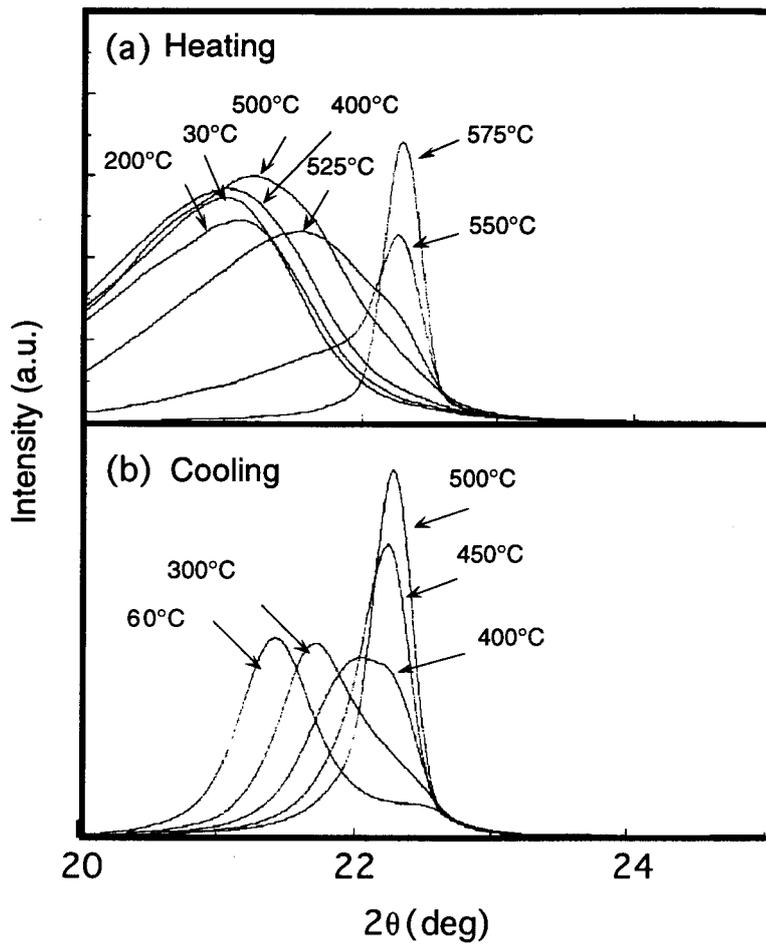


図 2-4 膜厚 1950 Å の PbTiO₃ 薄膜の結晶構造の温度依存性:(a) 昇温時の XRD パターン、(b) 冷却時の XRD パターン、(c)各温度での格子定数

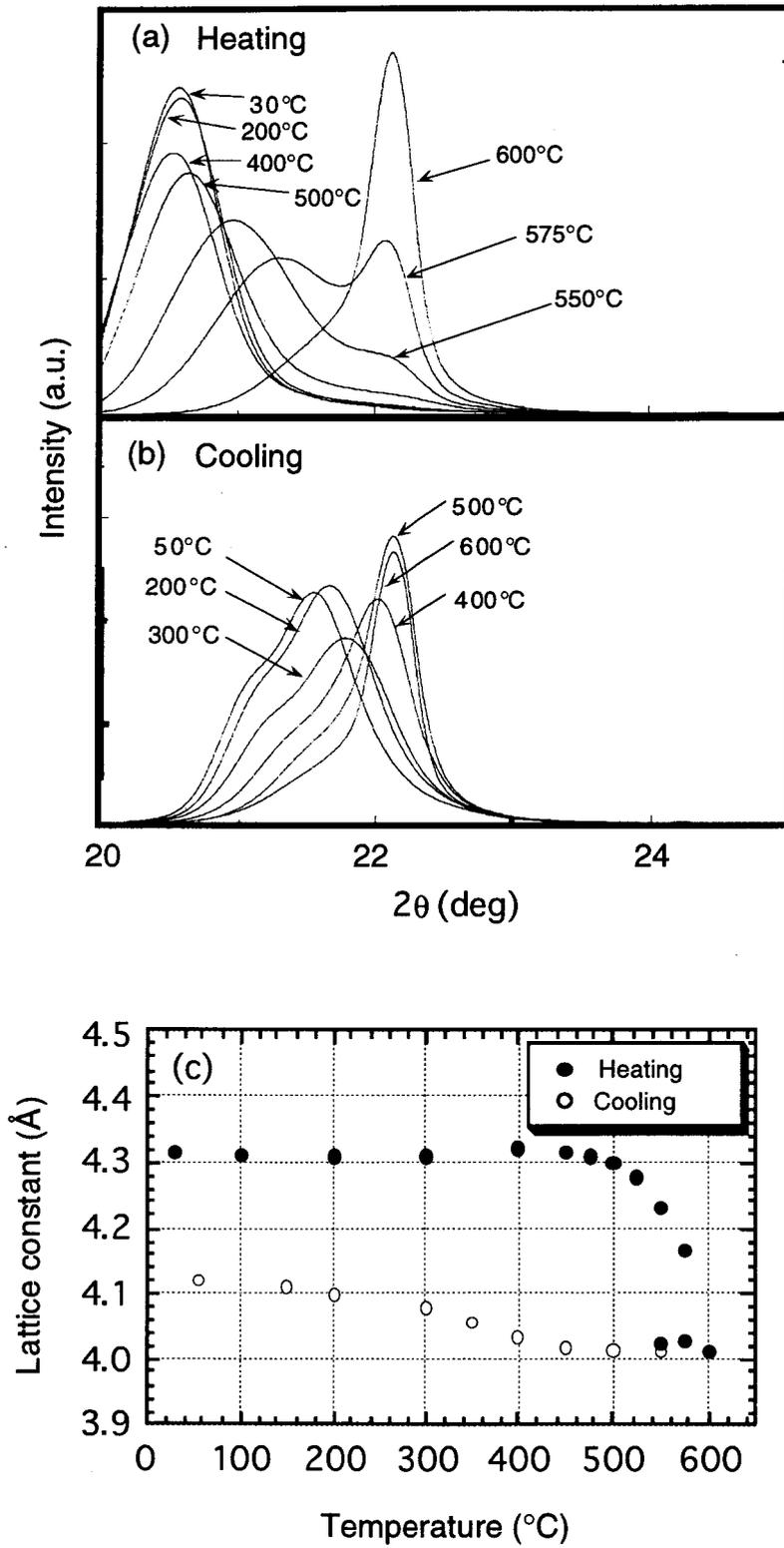


図 2-5 膜厚 790 Å の PbTiO_3 薄膜の結晶構造の温度依存性：(a) 昇温時の XRD パターン、(b) 冷却時の XRD パターン、(c) 各温度での格子定数

らの拘束力が強く、面内方向に働く応力がc軸の伸びに影響したためと推測できる。また、基板からの拘束力が強いバルクよりも結晶構造が安定化されていると考えられ、このことが常誘電相への相転移温度を上昇させた一因であると考えられる。

2. 3. 3 (Pb,La)TiO₃ 薄膜の結晶構造

PbTiO₃にランタンを添加した PLT 薄膜の結晶構造を XRD により評価した。まず、(Pb_{1-x}La_x)Ti_{1-x/4}O₃の組成式においてランタンの置換量 x が6%、膜厚が約 1100 Åの PLT 薄膜を各基板上に形成し、その XRD パターンを図 2-6 に示す。各基板上における PLT 薄膜の XRD パターンは PbTiO₃ 薄膜の場合とほぼ同じで、(100)MgO 基板、および(100)Pt/MgO 基板上においては c 軸に配向したエピタキシャル薄膜が得られ、(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上では[111]方向に強い配向を示す多結晶 PLT 薄膜が形成された。MgO および Pt/MgO 基板上の PbTiO₃ 薄膜と PLT 薄膜のパターンを比較した場合、PLT のピークの方がシャープであることから結晶

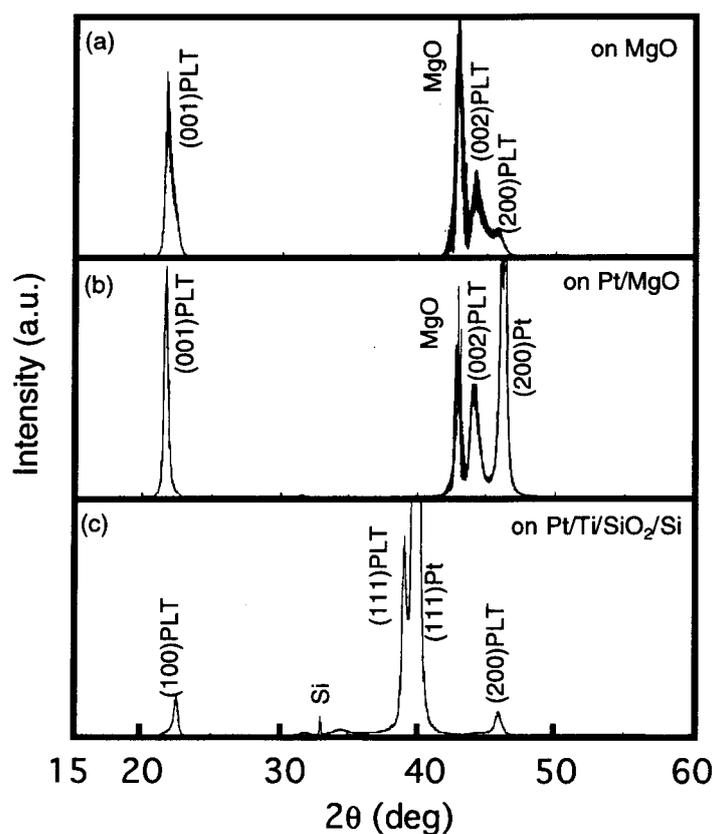


図 2-6 膜厚約 1100 Åの PLT 薄膜の XRD パターン：(a) (100)MgO、(b) (100)Pt/MgO および (c) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上

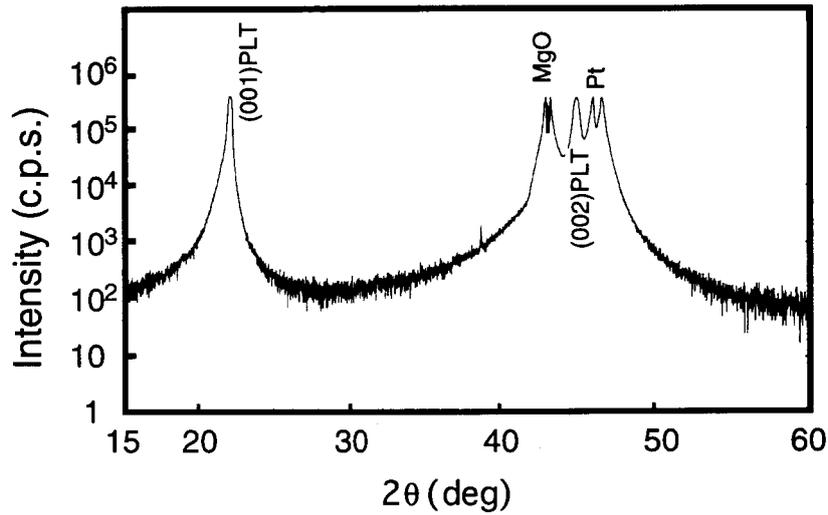


図 2-7 Pt/MgO 基板上的の PLT 薄膜 ($x=0.08$) の X 線回折パターン (縦軸: Log scale)

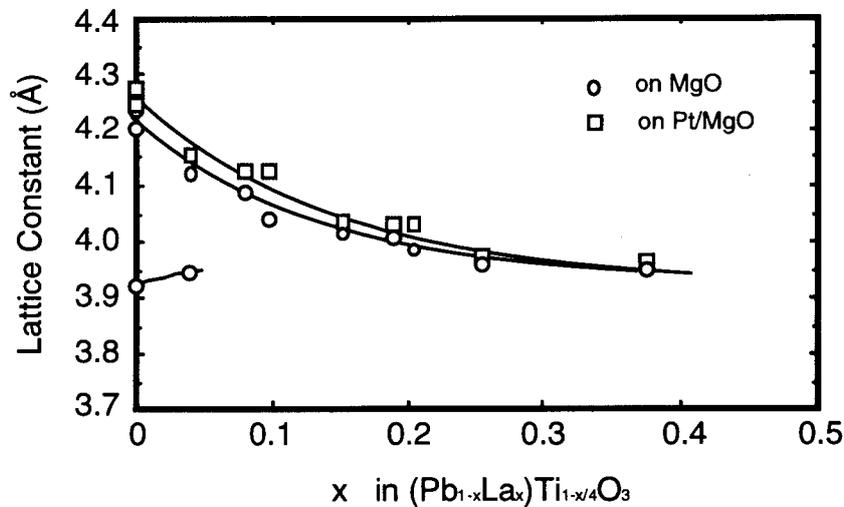


図 2-8 PLT 薄膜におけるランタンの置換量 x と格子定数の関係

性が良いと判断できる。特に Pt/MgO 基板上的の PLT 薄膜 ($x=0.08$) について X 線強度を対数で見た場合、 c 軸配向以外の微小なピークも存在せず完全な c 軸配向膜であることが確認できた (図 2-7)。一方 MgO 基板上的の PLT 薄膜では、(200) に対応するピークは見られるものの (100) のピークは確認できず、 PbTiO_3 薄膜より c 軸配向性が強くなっていることが分かる。

次に PLT 薄膜の c 軸および a 軸の格子定数の組成依存性を調べた。膜厚が 800 ~ 1200 Å の PLT 薄膜を (100)MgO 基板および (100)Pt/MgO 基板上に形成し、{100} 面のピークからその格子定数を求めた。図 2-8 にランタンの置換量 x と格子定数の関係を示す。図より Pb サイトにおけるランタン置換量が増加するにつれて c

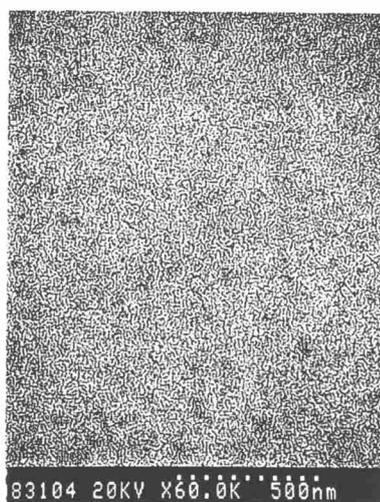
軸の長さが減少することが確認できた。特に、MgO 基板上的 PbTiO₃ では a 軸成分のピークが見られたが、ランタンの添加によりそのピークも消失し、c 軸のみが見られるようになった。

2. 3. 4 微細構造についての考察

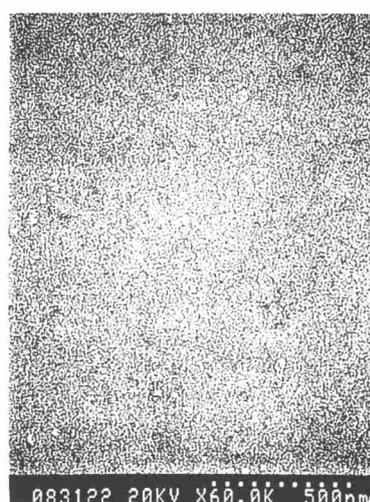
PLT 系薄膜の表面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により、断面構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて微細構造の観察を行った。

これまで用いた 3 種類の基板のうち、最も c 軸配向しやすい (100)Pt/MgO 基板を用いて膜厚 300 Å の PbTiO₃ および PLT 薄膜を形成し、その表面形態を観察した。表面の SEM 写真を図 2-9(a) および (b) にそれぞれ示す。この写真より、薄膜の表面は非常に平滑であり、多結晶性に起因するグレイン構造は存在していない。このことは、形成した薄膜は単結晶構造であることを裏付けると共に、薄膜の成長は 2 次元的な層状成長であることを示唆している。更に、Pt/MgO 基板上に PLT 薄膜が堆積する過程を RHEED によりその場観察を行った。図 2-10 に (001)Pt 表面と 12 分間堆積直後の PLT の RHEED パターンを示す。非常に平滑な Pt 清浄表面上に、PLT の形成に伴うストリークパターンが観測でき、平坦な表面構造を保ちながらエピタキシャル成長している事が確認できた。

(a) PbTiO₃ 薄膜



(b) PLT 薄膜



500 nm

図 2-9 Pt/MgO 基板の上に形成した膜厚 300 Å の (a) PbTiO₃ および (b) PLT 薄膜の表面 SEM 写真

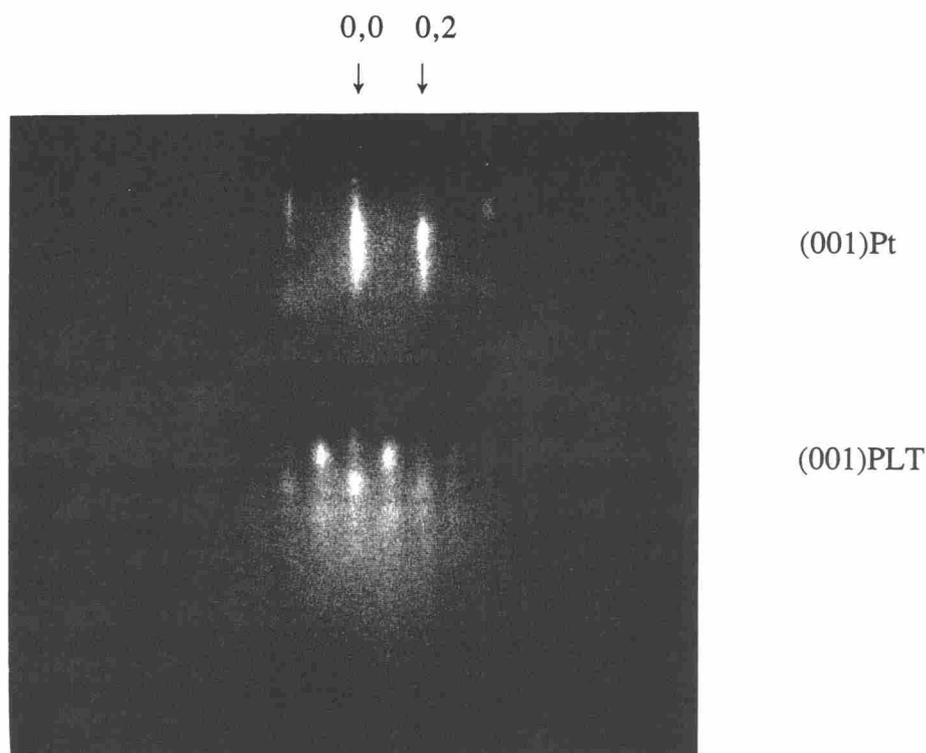


図 2-10 (001)Pt 表面と堆積直後の PLT の RHEED パターン

次に、(100)Pt/MgO 基板上に形成した膜厚 800 Å の PbTiO_3 薄膜の断面 TEM 写真を図 2-11 に示す。 PbTiO_3 薄膜については、基板よりエピタキシャル成長しているが薄膜中に約 45° の角度を持ったドメイン構造が存在することが明らかになった。この構造は通常 90° ドメインとしてしばしば報告されている⁽²⁶⁻²⁸⁾。今回形成した薄膜中に存在する 90° ドメインには多様な形態が見られ、膜の中央部から発生しているものも確認できた。 90° ドメインの形成は基板の種類や膜厚に強く依存するが、基板温度が PbTiO_3 の相転移温度以下であることから、スパッタ粒子の有する高い運動エネルギーがドメインの形成にも影響を与えているものと考えられる。一方、図 2-2 に示した PbTiO_3 薄膜の XRD 測定では、Pt/MgO 基板上には a 軸配向のピークが見られず、完全な c 軸配向膜として観測されている。しかし、この(001)面のピークは非常にブロードであり、 90° ドメインがこの広いピーク内に入り込み分離されなかったためであると考えられる。

一方、ランタンを約 10 mol% 加えた PLT 薄膜の断面も同様に観察を行い、その写真を図 2-12 に示す。PLT 薄膜の結晶構造は、格子不整合に起因すると思われる格子欠陥が見られたものの、Pt 電極層との界面において格子の乱れがほと

(a) 低倍率像



----- 500 Å

(b) 高倍率像



----- 200 Å

図 2-11 (100)Pt/MgO 基板上に形成した膜厚が 800 Å の PbTiO₃ 薄膜の断面 TEM 写真：

(a) 低倍率観察、(b) 高倍率観察

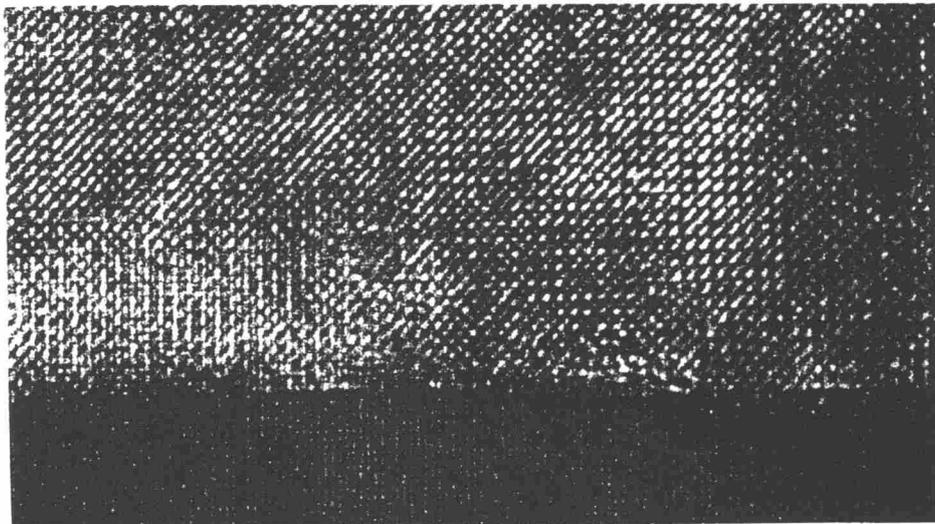
ほとんどエピタキシャル成長をしていることが明らかとなった。更に、PbTiO₃ 薄膜で見られたような 90°ドメインは観察されず、ほぼ完全な単結晶単一ドメイン薄膜であることが確認できた。PLT 薄膜での 90°ドメインの消失は、c 軸と a 軸の結晶異方性の減少がその原因の一つと考えられる。図 2-8 に示したように、PbTiO₃ 薄膜では c 軸の長さが 4.25 ~ 4.31 Å の様にバルクの値より長く、そのため面内に圧縮応力が働いていると予想される。また、a 軸の格子間隔とミスフィットの小さい Pt/MgO 基板上においても a 軸配向した 90°ドメインが形成され

(a) 低倍率像



----- 500 Å

(b) 高倍率像



----- 50 Å

図 2-11 (100)Pt/MgO 基板上に形成した膜厚約 800Å の PLT 薄膜 ($x=0.10$) の断面 TEM 写真:

(a) 低倍率観察、(b) 高倍率観察 (格子像)

たとえられる。一方、PLT のランタンは La^{3+} として結晶格子中に存在するため、 Pb^{2+} との価電子が異なることによる格子空孔が本質的に存在し、それによってエピタキシャル成長により発生する圧縮応力は緩和され 90°ドメイン構造の存在しない薄膜が形成できたと考えられる。

2. 4 (Pb,La)TiO₃ 薄膜の電気的特性

2. 4. 1 誘電特性

Pt/MgO 基板上に形成した c 軸配向 PLT 薄膜について、断面方向の電気特性を評価した。ランタンの置換量 x が 8 mol% の PLT 薄膜について、膜厚を 500 ~ 2000 Å で変化させた試料を作製し、それぞれ 1 kHz での比誘電率をインピーダンスアナライザを用いて測定した。図 2-13 に PLT 薄膜 ($x = 0.08$) における比誘電率の膜厚依存性を示す。図より、PLT 薄膜の比誘電率はその膜厚に依存せずほぼ 150 の値を有していた。通常、Pb 系強誘電体薄膜の成長には 600 °C 近い高い基板温度が必要とされ、そのため基板との界面に結晶性の悪い低誘電率層が析出しやすく、膜全体の比誘電率も膜厚と共に低下する。しかし、今回形成した PLT 薄膜は成長温度が約 400 °C と低く、図 2-12 で明らかな様に Pt 表面との界面に格子の乱れはほとんどないエピタキシャル単結晶薄膜であるため、500 Å 程度の非常に薄い膜厚においても良好な誘電特性を引き出すことができた。

次に、ランタンの置換量 x が 0 ~ 40 mol% の範囲内で異なる膜厚約 1000 Å の試料について、その比誘電率を測定した。図 2-14 に PLT 薄膜のランタン置換量 x と比誘電率の関係を示す。ランタンを含まない PbTiO_3 薄膜の場合、比誘電率は約 70 であった。単結晶の PbTiO_3 の場合、表 2-1 に示した様にその比誘電率は a 軸より c 軸方向の方が低く、今回形成した PbTiO_3 薄膜の場合においても強い c 軸配向性が誘電率の低さの原因であると考えられる。一方、ランタンの添加量の増加によってその比誘電率も増加し、約 23 mol% のところで最大値を示したが、更にランタンの量を増加させると今度は減少傾向を示していた。バルクの PLT ではランタンの置換量 x が 26 mol% で相転移を起こすが、今回作製した

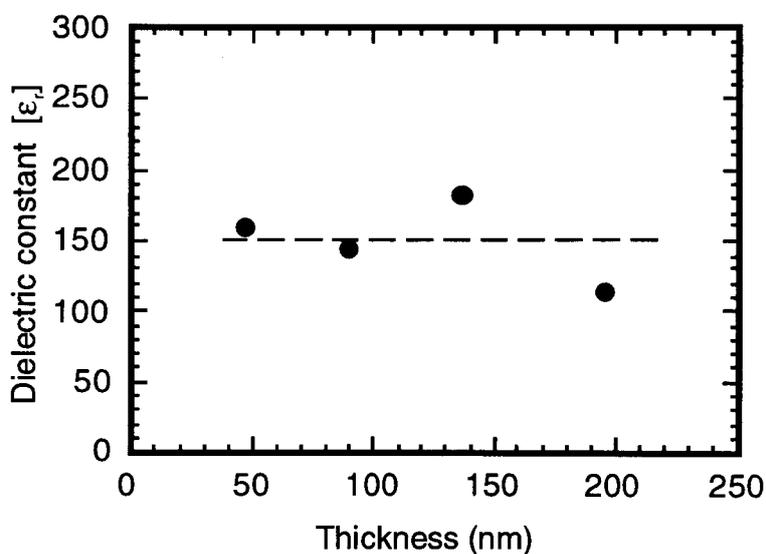


図 2-13 PLT 薄膜 (La ~ 8 mol%) における比誘電率の膜厚依存性

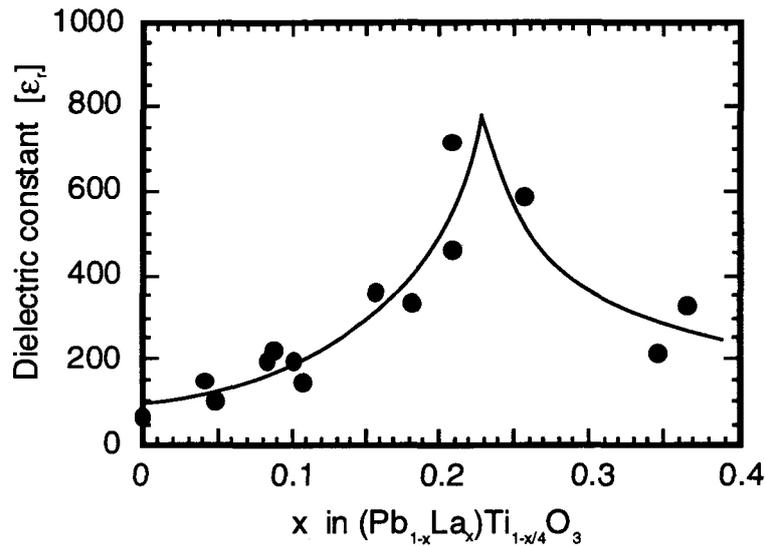


図 2-14 PLT 薄膜のランタン置換量 x と比誘電率の関係

PLT 薄膜においてもその近辺で比誘電率の極大が見られた。このことから、膜厚約 1000 Å の PLT 薄膜においてもバルクと同様に正方晶から立方晶構造へと相転移が起こったものと考えられる。

2. 4. 2 強誘電特性

Pt/MgO 基板上に形成した c 軸配向 PLT 薄膜の強誘電特性をソーヤ・タワー回路を用いて評価した。ランタンの置換量を 0 ~ 35 mol% の範囲で変化させ、それぞれの濃度における P-E ヒステリシス曲線を観察した。測定は、上部電極に 1 kHz の三角波を入力し、下部電極をアースとした。図 2-15 にランタン濃度の異なる PLT 薄膜の P-E ヒステリシス曲線を示す。

はじめにランタンを添加していない PbTiO_3 薄膜の比誘電率の測定を試みたが、良好な強誘電性を観測することは出来なかった。今回作製した PbTiO_3 薄膜では c 軸の長さが非常に大きく、その結晶異方性 c/a が大きいため分極反転に必要な抗電界もバルク以上の大きさが必要となると考えられる。一方、ランタンの添加量が増えると、強誘電性を示すヒステリシスが明瞭に観測できた。ランタンの置換量が 5 および 10 mol% の薄膜においては、ヒステリシス曲線が右上側に移動した強い非対称性を示した。ヒステリシスが右側へ移動することは、PLT 薄膜内部において上向きの自発分極が起こりやすく、上部電極に強い正の電圧を加えて初めて自発分極が反転することを意味する。この上向きの自発分極が起こりやすいという現象は、後述する焦電応用において分極処理が不要となる

自然分極と深い関連があると考えられ、c軸の格子間隔が伸びる等スパッタ法特有の非熱平衡的な結晶成長が原因であると考えられる。

更にランタンの添加量を増加すると、次第にヒステリシスループがスリムとなり、 $x = 0.26$ 以上の組成のPLT薄膜ではほとんど常誘電性となった。これは、バルクの相転移のランタン濃度とほぼ同じであり、比誘電率のランタン依存性と対応する結果である。この様に、膜厚の非常に薄いPLT薄膜においても、結

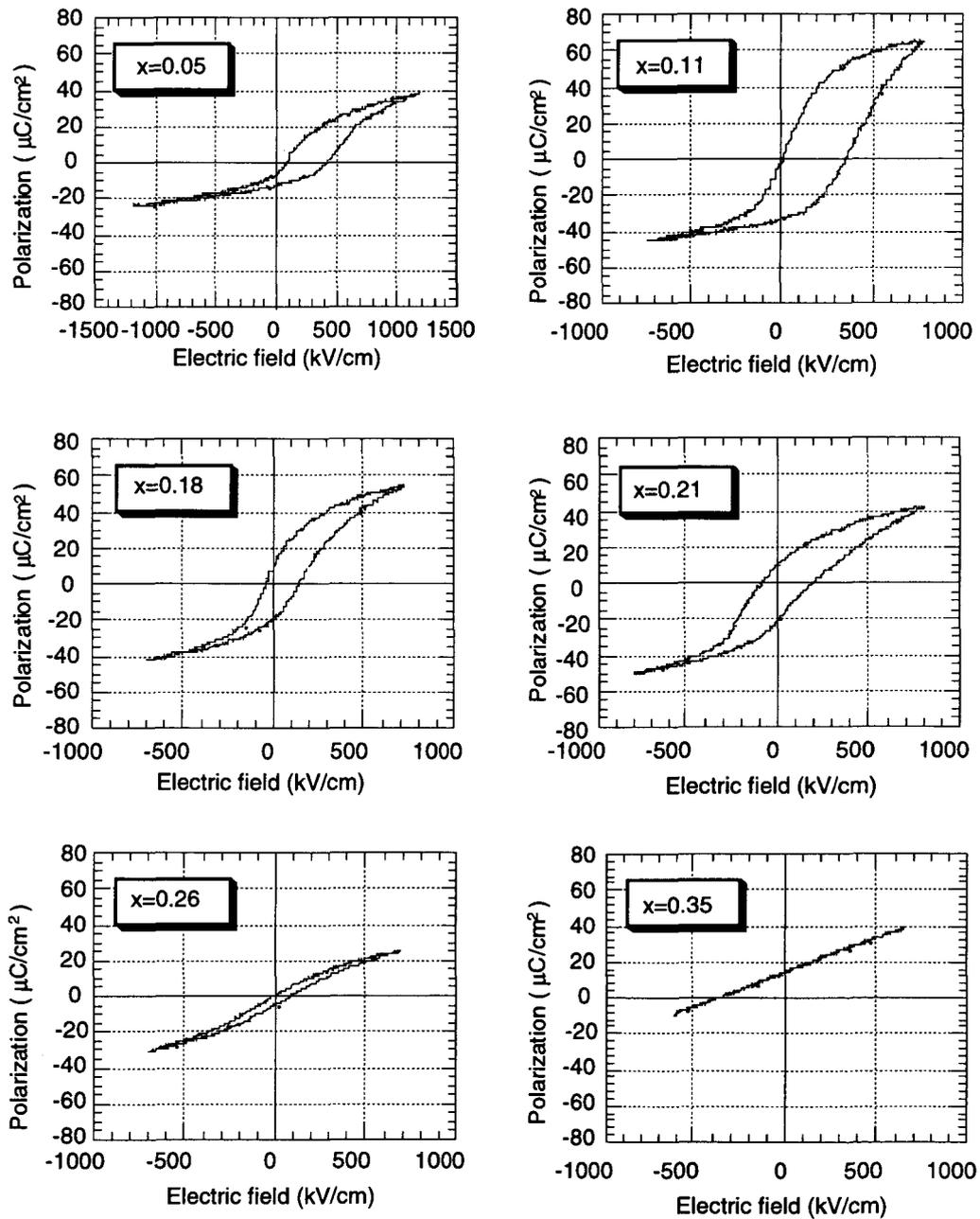


図 2-15 PLT 薄膜の P-E ヒステリシス曲線のランタン濃度依存性

晶性良く成長させることでバルクと同様の誘電特性および強誘電特性を得ることができた。

2. 5 まとめ

本章で得られた、多元イオンビームスパッタ法により形成した PLT 系強誘電体超薄膜の特性をまとめると以下ようになる。

1. PbTiO_3 薄膜、および $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ の組成式で示される膜厚 1000 Å 以下の PLT 薄膜は、(100)MgO 基板上および(100)Pt/MgO 基板上で c 軸および a 軸配向性を有したエピタキシャル薄膜として成長させることができた。
2. 多元イオンビームスパッタ法により(100)Pt/MgO 基板上に形成した PbTiO_3 および PLT 薄膜は非常に平滑な表面構造を有しており、2次元的な成長していることが明らかとなった。
3. (100)Pt/MgO 基板上に形成した PbTiO_3 薄膜の結晶構造は、温度に対して非可逆な変化を示すことが明らかとなった。
4. 断面 TEM 観察により、(100)Pt/MgO 基板上の PbTiO_3 薄膜には 90° ドメインが存在することが確認できた。一方、PLT 薄膜 ($x=0.10$) は完全に c 軸配向した単結晶単一ドメイン薄膜であることが明らかとなった。
5. ランタンの添加により PbTiO_3 薄膜の格子定数は減少する一方、誘電率はランタンが 23 mol% 付近で極大を示し、それ以上の濃度では強誘電性が消失し常誘電体へと相転移する性質を示した。

以上のことから、多元イオンビームスパッタ法によって形成した PLT 系薄膜は、1000 Å 程度の非常に薄い膜厚においても良好な結晶構造を有しており、そのため膜厚の依存性の少ない優れた誘電性、強誘電性を示すことが明らかとなった。

第3章 Pb(Zr,Ti)O₃系薄膜の形成およびその特性

3.1 まえがき

PbTiO₃のチタンサイトの一部をジルコニウムで置換したペロブスカイト構造のPb(Zr,Ti)O₃は通常PZTと呼ばれ、優れた圧電性を示す材料として知られている。PZTの構造はZr/Tiの組成比によって大きく変化し、Zr/Ti = 53/47の組成で正方晶から菱面体晶へ構造相転移する(図3-1)^(29,30)。このモルフォトロピック相境界付近では、結晶構造の不安定性から高い誘電率や圧電性を得られることが知られており、PZTの特性もその組成変化に敏感に影響される。PZTは多結晶においても優れた特性が得られ、一般的には焼結体として形成された後、加速度センサやアクチュエータ用材料として加工され、広く利用されている。

PZTの薄膜化は、これまでスパッタ法を中心に進められ、初期の研究では多結晶PZT薄膜の作製が行われた^(31,32)。続いてrfスパッタ法によって(111)GaP基板や(100)MgO基板などの、PZTとエピタキシャル関係にある基板を用いた単結晶薄膜の成長も試みられた⁽³³⁻³⁵⁾。一方、次世代半導体メモリのキャパシタ材料としてPZT薄膜に対する注目が高まるにつれて、段差被覆性に優れたMOCVD法や⁽³⁶⁻³⁸⁾、低温成長が期待できるレーザアブレーション法など⁽³⁹⁻⁴¹⁾、新しい薄膜形成技術も研究されてきた。1979年にはCastellanoらにより、高品質薄膜の形成が期待できるイオンビームスパッタ法によるPZT薄膜の形成も試みられ、PZTセラミックスをターゲットとして多結晶PZT薄膜の形成が行われた⁽⁴²⁾。更に、1つのイオン源に対して多元のターゲットを回転させてPZT薄膜を形成する方法や⁽⁴³⁾、1992年にはKrpandhiらにより複数のイオン源を有した多元イオンビームスパッタ法による薄膜形成が試みられた。この研究では、(111)Pt/Ti/SiO₂/Si基板上へPZT薄膜を形成し、この後アニール処理を行うことでペロブスカイト構造へ結晶化したPZT薄膜について、その組成と電気特性との関係が報告された⁽⁴⁴⁾。

しかし、PZTの合成はPbOとZrO₂の親和性の悪さからバルクセラミックスにおいても容易ではなく、特にZrの含有量の多い組成領域では良好な結晶を得ることは難しいとされていた⁽⁴⁵⁾。薄膜においても同様の傾向が見られ、特に膜厚の減少に伴う誘電率の低下は避けられず、1000 Å程度の薄い膜厚における高機能性薄膜の形成はこれまで困難であった^(46,47)。PZT薄膜を次世代電子デバイス材料として応用するためには、圧電性および焦電性などの機能性を最大限に引き出すことができる分極軸方向、特に正方晶PZTにおいてはc軸に配向させたエ

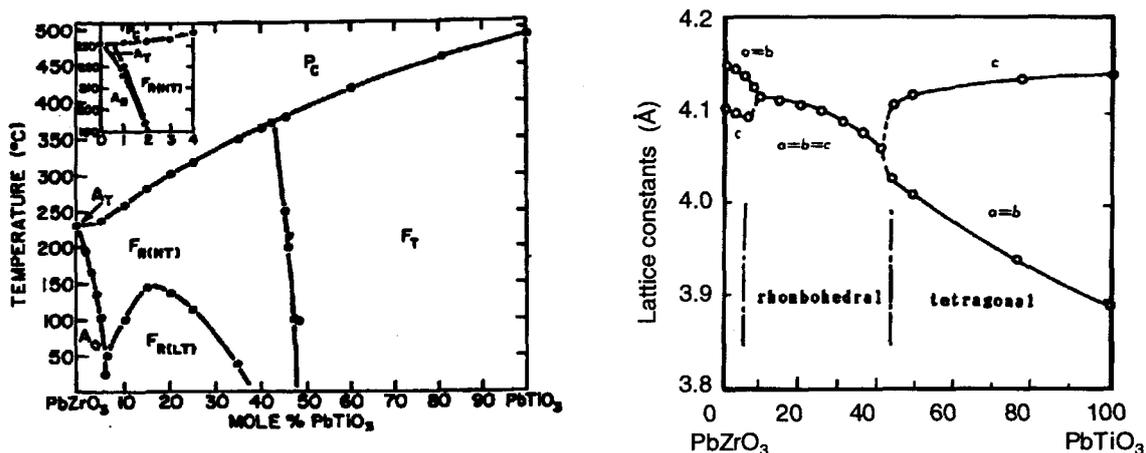


図 3-1 PZT の組成と結晶構造の関係：(a) PZT の状態図、(b) PZT の結晶構造

ピタキシャル薄膜を形成する技術を確立するとともに、薄い膜厚領域における PZT 薄膜の物性を明らかにすることが必要である。

本章では、多元イオンビームスパッタ法を用いて PZT 薄膜の形成メカニズムを探り、その高品質化を行うと共に、膜厚が 1000 Å 程度の領域における PZT 薄膜の物性を明らかにした⁽⁴⁹⁻⁵¹⁾。更に、B サイトをすべて Zr で置換した反強誘電性を有する PbZrO₃ 薄膜の形成を試み、薄膜における反強誘電特性を評価した⁽⁵²⁾。以上より、誘電体の中で特に機能性が注目される Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ において、高品質薄膜形成技術を確立し、その基本的物性を明らかにする事を目的とした。

3. 2 実験方法

PZT 薄膜の形成は、PLT 系薄膜と同様に多元イオンビームスパッタ法を用いて行った。代表的なイオンビームスパッタ条件を表 3-1 に示す。使用した基板は主に(100)MgO 単結晶基板、厚み約 700 Å の Pt を配向させて蒸着した(100)Pt/MgO

表 3-1 イオンビームスパッタ条件

Substrate	(100)MgO, (100)Pt/MgO, (111)Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Substrate temperature	415 °C
Target	Pb, Zr, Ti metals (3 inch)
Film composition	0 ≤ x ≤ 1 in Pb(Zr _{1-x} Ti _x)O ₃ system
Total gas pressure	2.0 ~ 3.0 × 10 ⁻⁴ Torr (O ₂ : 7.5 × 10 ⁻⁵ Torr)
Ion beam voltage	1100 V
Ion beam current	Pb: 8 ~ 12 mA, Zr: 0 ~ 8 mA Ti: 10 ~ 15 mA
Deposition rate	4 ~ 11 Å/min
Thickness	600 ~ 2000 Å

基板、および(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板である。これらの基板を表面が約 415 °C になるようにヒータで加熱し、酸素ガスを基板付近に導入して酸化雰囲気中で薄膜の堆積を行った。ターゲットは直径 3 インチの鉛、チタンおよびジルコニウム金属をそれぞれ用い、1100V の電圧で加速したアルゴンイオンビームをターゲットに照射してスパッタを行った。形成した PZT 薄膜の組成は、化学量論比を保つように制御し、Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ で示される組成式において 0 ≤ x ≤ 1 の範囲で組成を変化させた。成膜速度は 4 ~ 11 Å/min、膜厚は最大で 2000 Å 以下の非常に薄い PZT 超薄膜を形成した。

形成した薄膜の組成は、エネルギー分散型 X 線分光法により測定した。PZT 薄膜の結晶性は、CuKα 線による X 線回折法 (XRD) により評価した。また、その表面構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。断面構造については、2 次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて断面方向の組成分析を行うと共に、透過型電子顕微鏡 (TEM) により結晶構造の観察を行った。また電気特性は、直径 0.3 mm の金の上部電極を Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PZT 薄膜に蒸着し、誘電性および強誘電性について評価した。

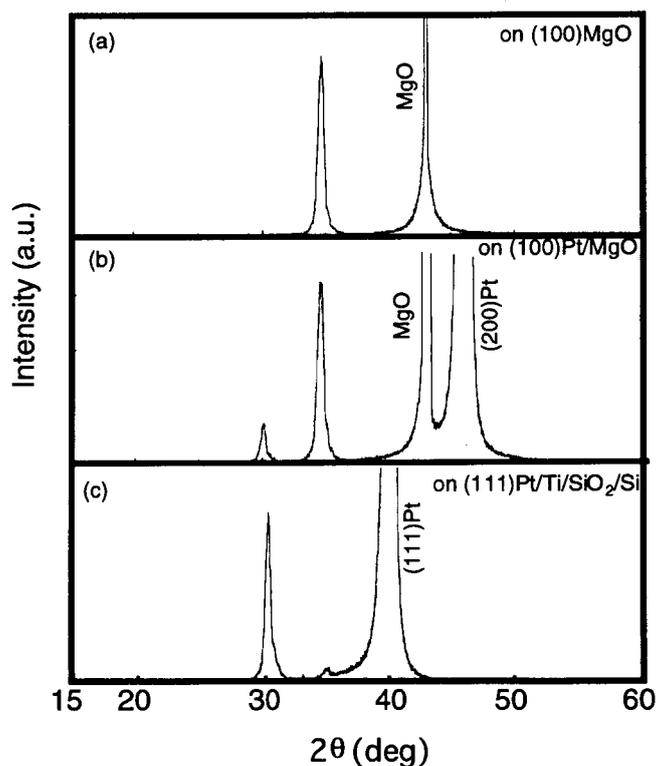


図 3-2 基板上に直接形成した PZT 薄膜の XRD パターン：(a) (100)MgO、(b) (100)Pt/MgO および (c) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板

3. 3 Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の結晶構造評価

3. 3. 1 Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の組成変調成長

高い誘電特性が期待される、モルフォトロピック相境界付近の PZT 薄膜 (Zr/Ti = 50/50) の形成を行った。図 3-2 に (100)MgO、 (100)Pt/MgO および (111)Pt/Ti/SiO₂/Si の各基板に直接 PZT 薄膜を形成したときの XRD パターンを示す。図より、29° および 34° 付近にパイロクロアもしくは酸化ジルコニウムに相当する強いピークが観測され、ペロブスカイト構造単相の PZT 薄膜の形成は困難であった。rf スパッタ法では、基板温度が低い場合にしばしばパイロクロア相が出現すると報告されているが⁽³⁵⁾、多元イオンビームスパッタ法では、600 °C 近い高い基板温度で基板上に直接堆積させても結晶性のよいペロブスカイト単相の PZT 薄膜を形成することは困難であった。

一方、第 2 章で述べたように、PLT 系薄膜では約 400 °C の基板温度でペロブスカイト構造を形成し、2 次元的なエピタキシャル成長させる技術を既に確立している。そこで、基板との界面に膜厚約 50 Å の非常に薄い PLT をバッファ層として形成し、その後 PZT の堆積を行う方法を試みた。図 3-3 に形成した PZT 薄膜の断面構造を示す。PLT バッファ層は、La の濃度が約 10mol%、約 50 Å の厚みまで成長させ、引き続きスパッタするターゲットを La から Zr に切り替えて PZT の成膜を行った。

PLT バッファ層を用いて形成した膜厚 800 Å の PZT 薄膜 (Zr/Ti = 50/50) の XRD パターンを図 3-4 に示す。図より、それぞれの基板においてペロブスカイト構造の PZT 薄膜が成長することが確認できた。形成した PZT 薄膜の結晶構造は、PLT 薄膜の場合と同様、MgO および Pt/MgO 基板上では c 軸にのみ配向したエピタキシャル薄膜であり、他の結晶方位に対応するピークは見られなかった。一方、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上では多結晶性の PZT 薄膜が得られた。以上の結果、基

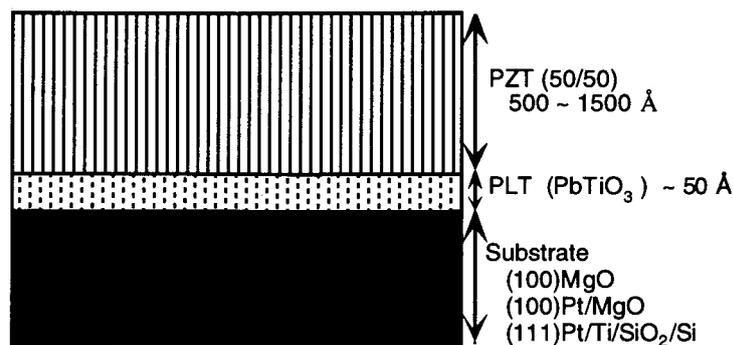


図 3-3 PLT バッファ層を用いて形成した PZT 薄膜の断面構造

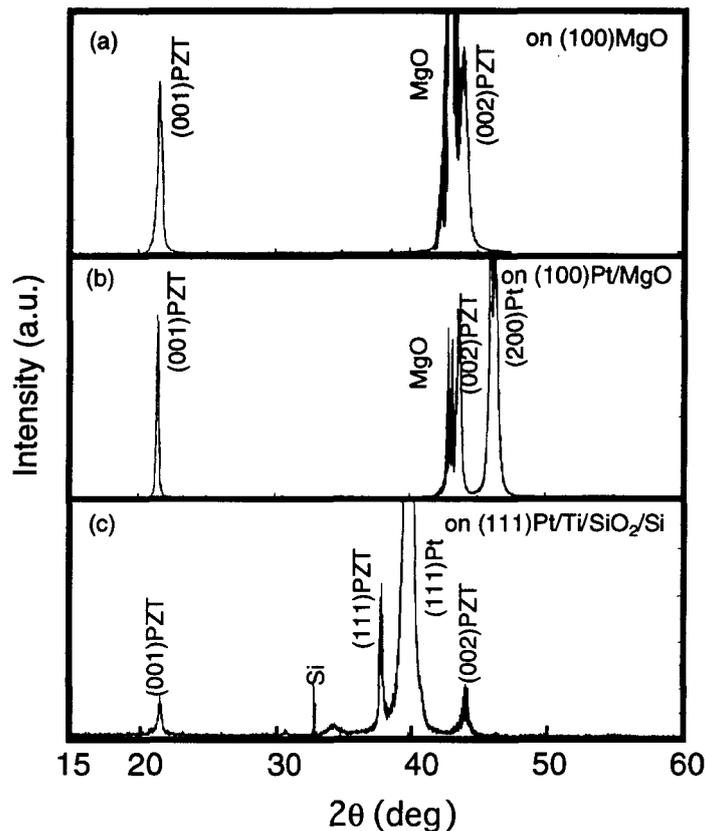


図 3-4 PLT バッファ層上に形成した PZT 薄膜の XRD パターン：(a) (100)MgO、(b) (100)Pt/MgO および (c) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板

板と PZT 薄膜の界面に非常に薄い PLT バッファ層を導入することにより、その結晶性を飛躍的に改善させることを見出した。この PLT バッファ層の厚みは、20 Å (約 5 ユニットセル) の厚みでも同様の効果が確認できたが、この事は PLT 薄膜の 2 次元的な原子層成長に起因するものと考えられる。

次に、(100)Pt/MgO 基板の PLT バッファ層上に成長する PZT 薄膜の成長過程を RHEED を用いて観察した。25 kV の電圧で加速した電子線を Pt 表面に [100] 方向に入射し、その回折パターンの変化を調べた。図 3-5 より明らかなように、平滑で均質な表面構造を有する (001)Pt 表面に PLT バッファ層を成長させた場合、Pt のストリークパターンの中に PLT の回折によるストリークが明瞭に現れた。また、ひき続き行った PZT の堆積においても PLT バッファ層と PZT 薄膜との回折パターンにほとんど変化がなく、平滑な表面構造を保ったまま PZT がヘテロエピタキシャル成長する事が確認できた。

3. 3. 2 膜厚依存性

MgO および Pt/MgO 基板上に PLT バッファ層を用いて形成した PZT 薄膜の膜

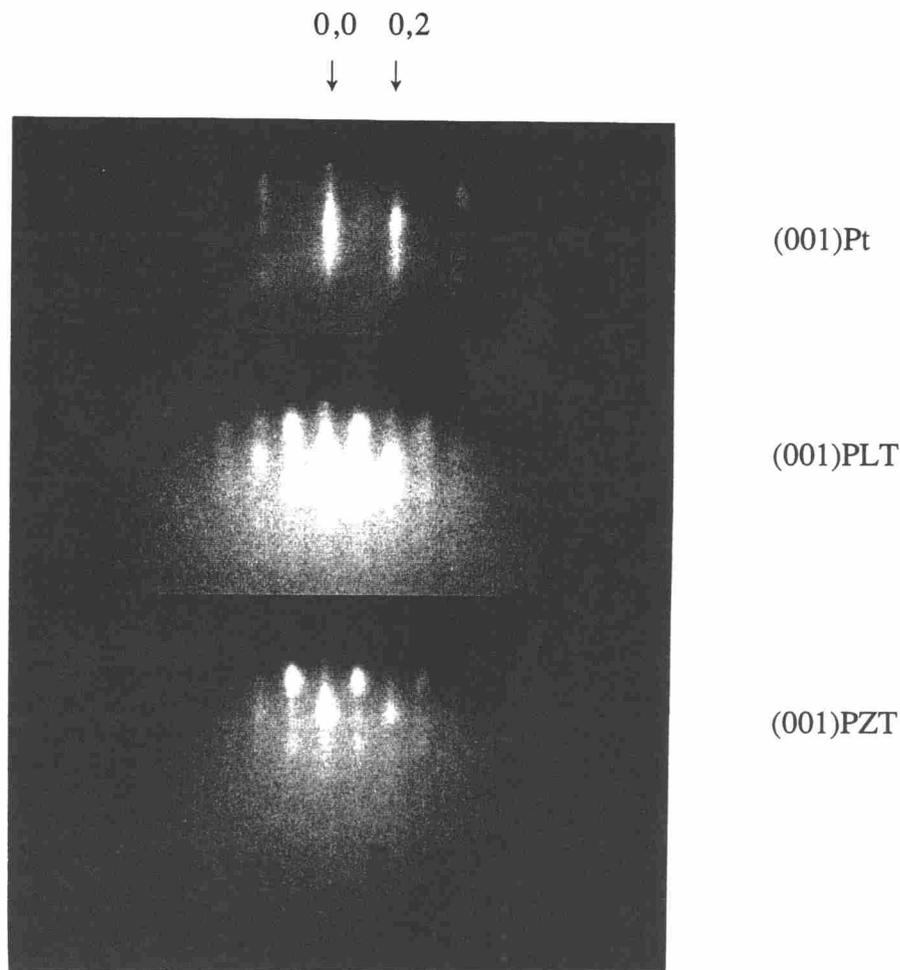


図 3-5 (100)Pt、PLT バッファ層、および PZT 薄膜堆積直後の RHEED パターン

厚を $300 \text{ \AA} \sim 2500 \text{ \AA}$ の間で変化させ、結晶構造の膜厚依存性を調べた。形成した PZT 薄膜 ($\text{Zr/Ti} = 50/50$) は、膜厚の変化に対してほとんど XRD パターンの変化はなく、パイロクロアなどの異相の存在しない c 軸配向 PZT の強いピークのみが確認できた。次に、PZT 薄膜の(001)面のピークから c 軸の格子間隔を求め、その膜厚依存性を調べた。図 3-6 に PZT 薄膜の膜厚と c 軸の格子定数の関係を示す。MgO および Pt/MgO 基板上に形成した PZT 薄膜の c 軸長さは、多少の変動があるが基板の種類による相違はほとんどなく、全膜厚領域にわたってほぼ 4.13 \AA の格子間隔を有していた。このことは、形成した PZT 薄膜の結晶構造が安定であることを意味し、PLT バッファ層の導入による、基板/PLT/PZT 間の良好なヘテロエピタキシャル成長を反映した結果であると考えられる。

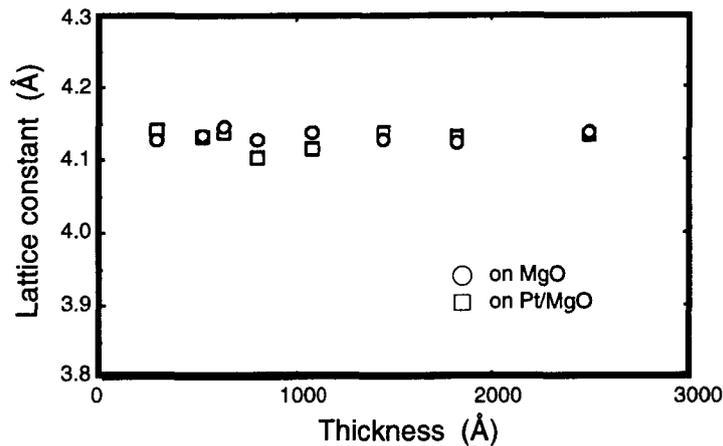


図 3-6 (100)MgO および(100)Pt/MgO 基板上に形成した PZT 薄膜の膜厚と c 軸の格子定数との関係

3. 3. 3 組成依存性

膜厚約 800 Å の PZT 薄膜について、その結晶構造の組成依存性を調べた。(100)MgO および(100)Pt/MgO 基板上に形成した PZT 薄膜の組成を $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ の組成式において $0 \leq x \leq 1$ の範囲で変化させ、その XRD パターンの変化を観察した。形成した PZT 薄膜のうち、MgO 基板上の PbTiO_3 の場合のみ a 軸に対応するピークが見られたが、それ以外は完全に c 軸配向した PZT 薄膜になる事が確認できた。(100)および(001)面のピークよりその格子定数を求め、Ti/(Zr+Ti)組成比と格子定数の関係を図 3-7 に示す。一般にバルクの PZT においては、図 3-1 に示したように $x=0.47$ のモルフォトロピック相境界で格子定数の特異な変化が観測され、この事は MOCVD 法により作製した薄膜においても同様の傾向を示すことが報告されている⁽³⁷⁾。しかし、多元イオンビームスパッタ法で作製した PZT 薄膜では、Ti の多い正方晶の領域において、Ti の減少と共に格子定数が減少している以外その変動は小さく、モルフォトロピック相境界付近においても配向性の変化や格子定数の大きな変化は認められなかった。このことは、形成した薄膜の膜厚が約 800 Å と薄い上に、後述する断面の TEM 観察から予想できるように PZT がエピタキシャル成長していることによって、基板からの拘束力が強くなり PZT 本来の構造変化が抑制されたためであると考えられる。

3. 3. 4 微細構造

PLT バッファ層を用いて (100)Pt/MgO および (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PZT 薄膜の微細構造を観察した。分析には、膜厚約 800 Å、組成は Pb/Zr/Ti = 0.5 / 0.25 / 0.25 の PZT 薄膜を用いた。

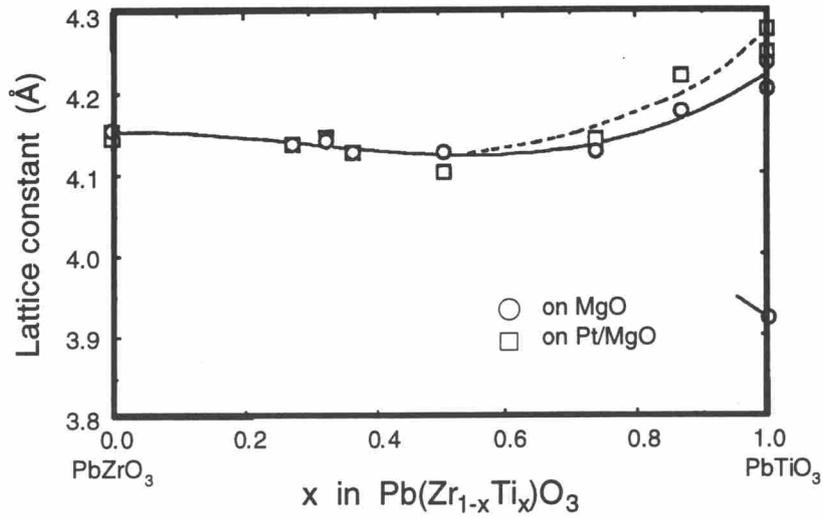


図 3-7 PZT 薄膜の格子定数の組成依存性

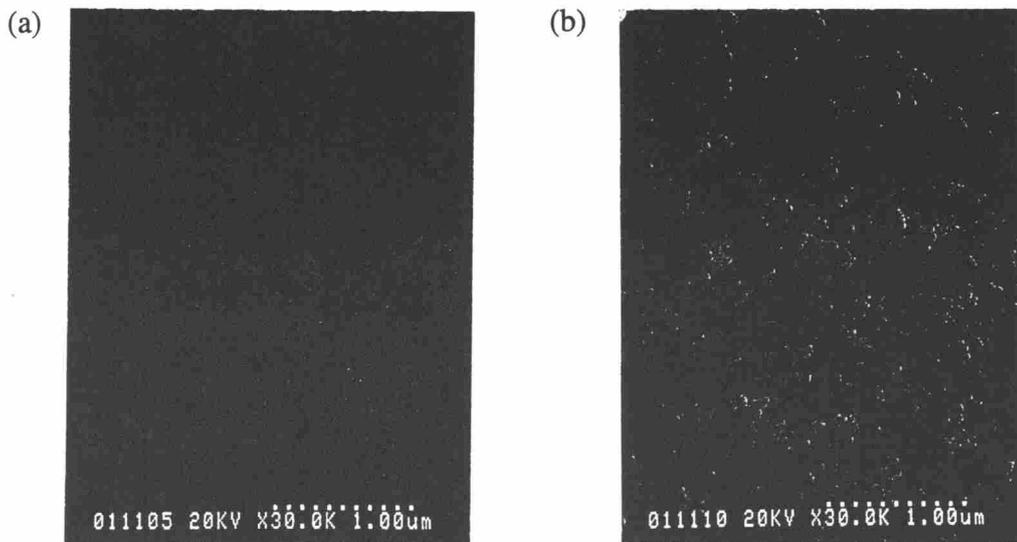


図 3-8 PLT バッファ層を用いて形成した PZT 薄膜の表面 SEM 写真

(a) (100)Pt/MgO 基板上、(b) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上

まず、PZT 薄膜の表面構造を SEM を用いて観察した。図 3-8 にそれぞれの基板上に形成した PZT 薄膜の表面 SEM 写真を示す。(100)Pt/MgO 基板上に形成した PZT 薄膜の表面は、非常に平滑で均質な構造を有しており、グレインに対応する構造も認められなかった。一方、(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上の PZT 薄膜は、Pt/MgO 基板のものと比較すると凹凸の多い表面構造となっている。この表面の凹凸は PZT のグレイン構造に対応しており、その大きさも約 1000 Å 程度で緻密な構造を呈している。しかし、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板は表面の Pt が多結晶質であり、

その大きさもほぼ 1000 \AA のグレイン構造であることから、Si 基板上的 PZT 薄膜の表面構造は Pt の表面状態に影響されたものであると言える。

次に、PZT 薄膜の断面方向の組成分布を SIMS を用いて測定した。測定は CAMECA ims-3f を使用し、 5.5 keV の O^{2+} イオンを 1 次イオンとして深さ方向の分析を行った。図 3-9(a) および (b) にそれぞれの基板上に形成した PZT 薄膜の組成分布を示す。図より、基板と PZT 薄膜の界面に導入した PLT バッファ層の存在が、ランタンのピークおよびチタンピークの増加により確認できた。この PLT 層は、PZT 薄膜および基板に対する拡散が認められず、非常に良好な界面状態を有していることが明らかとなった。これは、PLT バッファ層および PZT 薄膜の形成温度が約 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ と従来プロセスより低く、熱拡散が発生しなかったためであると考えられる。更に、PLT バッファ層上に形成した PZT 薄膜の各構成元

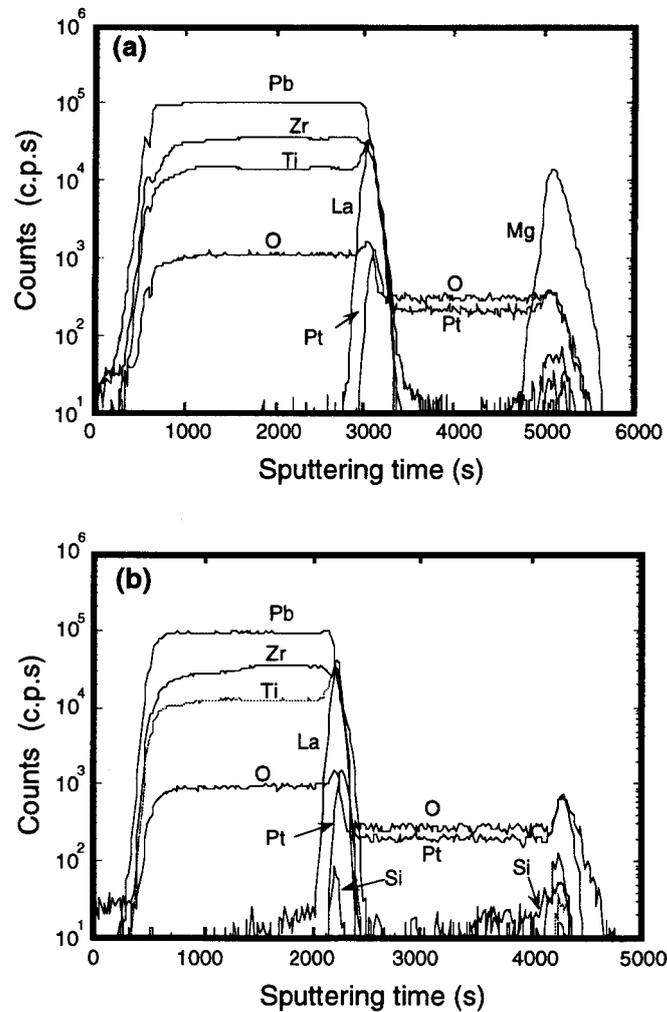


図 3-9 PZT 薄膜の断面 SIMS 分析：(a) (100)Pt/MgO 基板上、(b) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上

素は、ほぼ一定の組成分布を有していた。特に、600 °C 近い基板温度を必要とした従来のプロセスでは、融点および蒸気圧が低い鉛の組成制御は困難であったが、多元イオンビームスパッタ法では約 400 °C の低い基板温度である上、鉛の供給を容易に最適化することができ、良好な組成分布を有する PZT 薄膜の形成が実現できた。

続いて、(100)Pt/MgO および (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PZT 薄膜の断面構造を TEM を用いて更に詳細に観察した。図 3-10(a)および(b)に、それぞれの基板上に形成した PZT 薄膜の断面を低倍率で観察した写真を示す。Pt/MgO 基板上に形成した PZT 薄膜の断面は非常に均質な構造であり、90°ドメインおよびグレインに相当する構造が見られない。この事から、形成した PZT 薄膜は完全に c 軸に配向した単結晶単ドメイン薄膜であることが明らかとなった。バルクの PZT 単結晶の場合、構造安定化のため 90°ドメインが多様な形態で存在することが知られているが⁽⁵⁴⁾、今回形成した PZT 単結晶薄膜は 90°ドメインが存在せず、バルクの単結晶とは大きく異なる結晶性を示していた。また、これまでも Pt/MgO 基板を用いて c 軸配向 PZT 薄膜の形成が行われているが、TEM による断面観察では多くの結晶粒界が存在すると報告されている⁽⁵⁵⁾。しかし、本研究では PLT のバッファ層を用いることにより、単結晶単ドメイン構造の PZT 薄膜が容易に形成可能となり、応用上重要な成果を得た。

一方、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PZT 薄膜は、500 ~ 1000 Å の大きさのグレインで構成された多結晶薄膜であることが明瞭に観察できた。また、基板の Pt 電極も多結晶質であり、PZT の結晶粒界は下地の Pt 電極に大きく影響されている。しかし、PZT 薄膜は単純な柱状構造ではなく、この事は粒界がゆらぎを持ちながら成長していくことを示唆している。以上の結果は、XRD 測定および SEM 観察の結果と符合するものである。

次に、それぞれの基板上に形成した PZT 薄膜の断面構造を高倍率で観察した結果を図 3-11(a)および(b)に示す。Pt/MgO 基板上では、PLT バッファ層上に PZT 薄膜が良好にエピタキシャル成長していた。特に、PLT バッファ層は、厚みが約 50 Å のほぼ 12 ユニットセルに相当する薄さであるにもかかわらず、非常に均質かつ平坦な界面構造を有している。この PLT バッファ層の良好な界面構造は、その 2 次元的な原子層成長に起因するものと考えられる。更に、図 3-10(a)より明らかのように、MgO 表面が最大で 100 Å 近くの凹凸のある粗い表面である一方、Pt 電極層は非常に平坦な表面構造となっている。このことは、Pt 電極層形

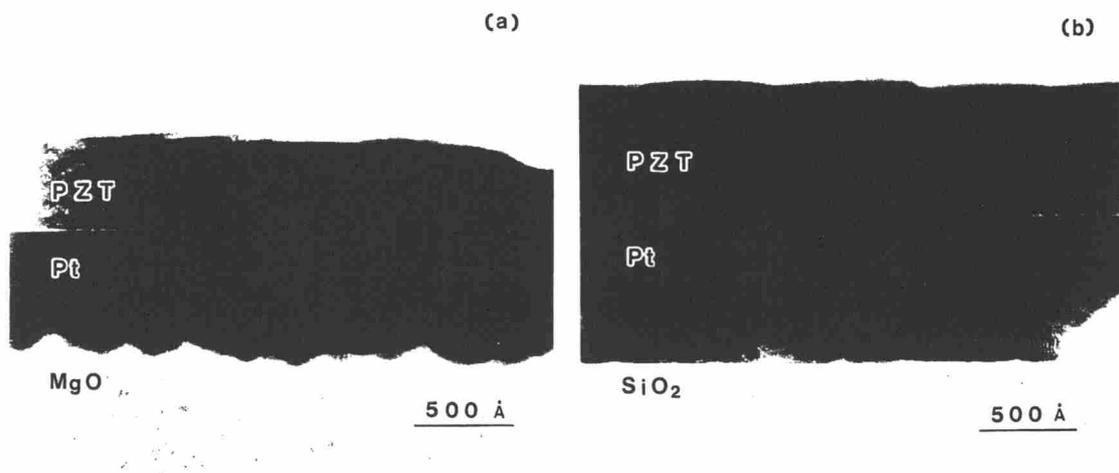


図 3-10 PZT 薄膜の断面 TEM 観察像（低倍率）：(a) (100)Pt/MgO 基板上、(b) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上

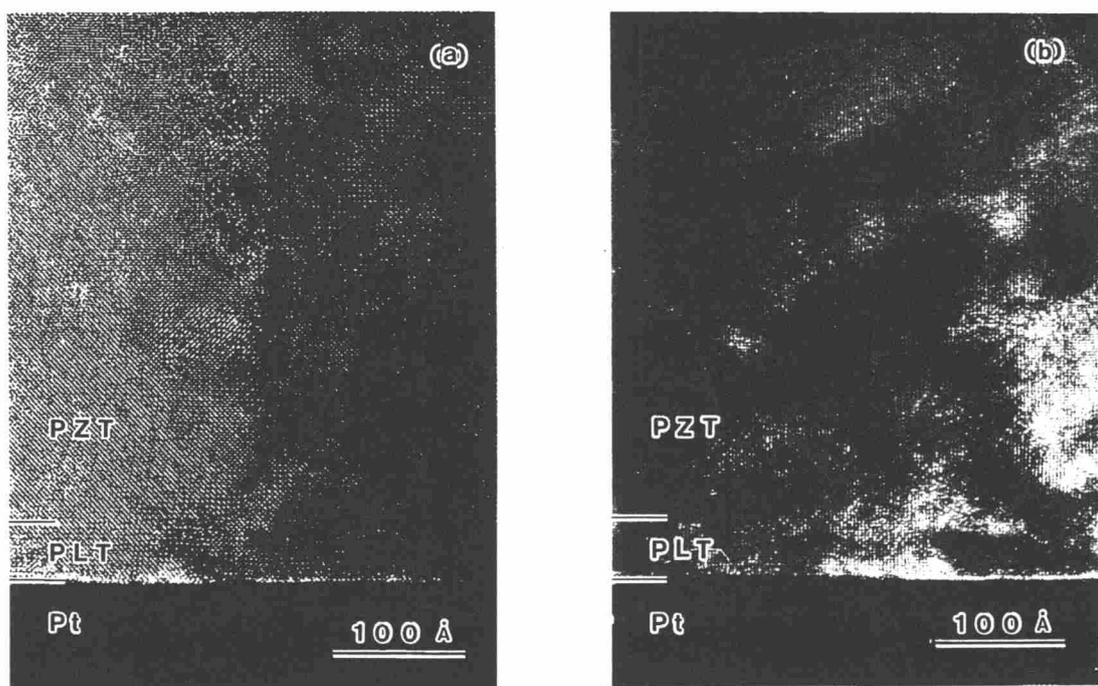


図 3-11 PZT 薄膜の断面 TEM 観察像（高倍率）：(a) (100)Pt/MgO 基板上、(b) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上

成時に MgO 基板表面上で Pt のマイグレーションが活発に起こったため、粗い MgO 表面上でも非常に平滑な Pt 表面を得ることができたと推測できる。この Pt 電極層の形成により、MgO 基板においても原子レベルで平滑な清浄表面が得られ、Pt/PLT/PZT ヘテロエピタキシャル成長を実現することができた。

一方、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した多結晶 PZT 薄膜の 1 つのグレインについて、その微細構造を観察した。図 3-11(b)より、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上においても Pt/PLT/PZT それぞれの界面は非常に平滑な構造を有しており、格子欠陥のない PZT 薄膜が結晶性良くヘテロエピタキシャル成長することが確認できた。rf スパッタ法による PZT 薄膜の形成において、直接 Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に PZT 薄膜を形成する場合、基板との界面に結晶性の悪い中間層が析出することがしばしば報告されているが⁽⁴⁷⁾、PLT バッファ層を用いることにより PZT 薄膜の成長を大幅に改善することが出来た。また、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上での PZT 薄膜のグレイン構造は Pt のグレインに大きく影響されるが、この Pt のグレイン構造を制御する事により、PZT 薄膜の結晶性を制御する事が可能であると推測できる。

3. 3. 5 結晶成長のメカニズム

ここでは、これまでの実験結果をもとに、PZT 薄膜の形成メカニズムを考察してみる。従来、rf スパッタ法などのプロセスを用いて PZT 薄膜の形成が行われてきたが、その結晶性は不安定であり高品質の PZT 薄膜を安定に形成することが困難であった。特に、応用上重要である MgO 基板や Pt 電極上へ PZT 薄膜を気相成長させる場合、特に Zr の多い組成において結晶性の良い薄膜を得ることは容易ではなかった。一方、Zr の含まない PLT 系薄膜は多元イオンビームスパッタ法を用いて各基板上に容易にペロブスカイト構造の薄膜を形成することができ、更に 500 Å 以下の膜厚においても結晶性良く形成できた。このことから、PZT 薄膜の結晶性を悪化させる原因は Zr にあることが明らかである。

スパッタにより基板表面に飛来した粒子が MgO や Pt の表面に吸着することによって薄膜の成長は進行するが、これらの基板材料はそれぞれ NaCl 構造および面心立方格子を有しており、ペロブスカイト構造と異なる結晶構造である。複合元素からなる化合物を薄膜化する場合、最初に基板表面に吸着する物質の種類によって、その後の薄膜成長が大きく左右されることが予想できる。PbTiO₃ 薄膜の場合、基板表面に形成されるモノレイヤーとして PbO および TiO₂ に分けことができ、PZT 薄膜の場合は更に ZrO₂ が加わる。その場合、PbO が基板最

表面に吸着してペロブスカイトの成長が始まると仮定すると、その上に成長するモノレイヤーとして TiO_2 および ZrO_2 の依存性はなくなり、PZT 薄膜の形成も PbTiO_3 薄膜と同様容易に成長することになる。しかし、PZT 薄膜の成長は PbTiO_3 薄膜よりも困難であることから、(001) MgO や(001) Pt の表面には TiO_2 がはじめに吸着してペロブスカイト型 PbTiO_3 の成長が始まると推測できる。 TiO_2 からペロブスカイトのヘテロエピタキシャル成長が始まる事は、MOCVD 法による(100) MgO 基板上への PLT 薄膜の形成において、Kim らにより実験的に確かめられている⁽⁵⁶⁾。同様に(100) MgO 基板上の BaTiO_3 の成長においても、 TiO_2 からエピタキシャル成長が始まるということが、各原子のイオン半径の整合性の点から説明されている⁽⁵⁷⁾。このことは、今回の多元イオンスパッタ法による Pb 系強誘電体薄膜の形成においても、同様に TiO_2 から薄膜成長が始まると予想できる。このように、 ZrO_2 が MgO 基板や Pt 表面へ吸着すると、ペロブスカイトのヘテロエピタキシャル成長を困難にし、その後ペロブスカイト以外の酸化物の成長が進展すると考えられる。一方、実際の PbTiO_3 薄膜の成長では、 PbO と TiO_2 が気相中に同時に存在するが、揮発性の高い PbO より TiO_2 の方が基板上に安定に定

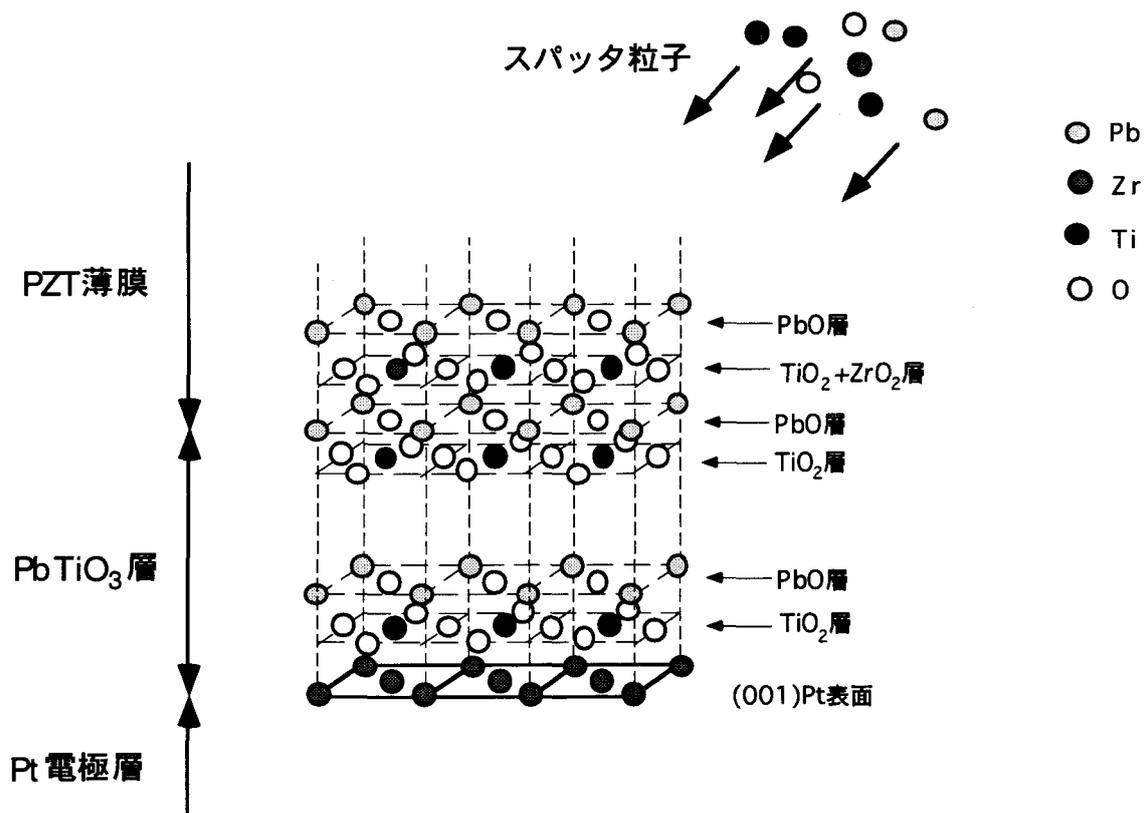


図 3-12 Pt 表面上に形成された PZT / PbTiO_3 構造の結晶成長

着しやすいと考えられ、この事からもペロブスカイトの成長が TiO_2 のモノレイヤーから始まる理由であると推測できる。逆に、 PbTiO_3 や PLT などのペロブスカイト構造の物質が表面に存在する場合、最表面は PbO もしくは TiO_2 であるため、 ZrO_2 も PbO 層上にペロブスカイト構造を保って安定に成長すると考えられる (図 3-12)。また、基板として同じペロブスカイト構造を有する SrTiO_3 を用いた場合、バッファ層は不要でそのまま PZT 薄膜がエピタキシャル成長することを確認している。

この PbTiO_3 バッファ層の効果は、ゾル・ゲル法による PZT 薄膜形成においても報告されている⁽⁵⁸⁾。気相成長法では、多元 DC スパッタ法による PLZT 薄膜形成において、基板との界面に PLT および組成傾斜相を挿入し Zr の含有率を高める試みも行われている⁽⁵⁹⁾。MOCVD 法では PZT 成膜初期に PbTiO_3 の初期核の形成が効果的であるとの報告もされており^(60,61)、PZT の形成においてはプロセスに依存しない効果があると言える。しかし、それらの研究において、バッファ層の効果が厚い中間層や初期核の状態を導入されていたため、高品質 PZT 薄膜の形成および PZT 本来の強誘電特性を得るには至らなかった。本研究では多元イオンビームスパッタ法により、非常に薄い PbTiO_3 または PLT をバッファ層として 2次元成長させる技術を確立したことによって、薄い膜厚領域においても高品質 PZT 薄膜を容易に成長させる事が可能となった。

3. 4 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の電気的特性

3. 4. 1 誘電特性

(100)Pt/MgO および (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PZT 薄膜の膜厚方向の比誘電率をインピーダンスアナライザを用いて測定した。測定した PZT 薄膜の組成は $\text{Zr}/\text{Ti} = 50/50$ とし、PLT バッファ層を用いて膜厚が 600 Å から 2000 Å の試料を形成した。比誘電率は 1kHz の周波数における値を測定し、その膜厚依存性を調べた。その結果を図 3-13 に示す。図より、多少の変動はあるが両基板上に成長させた PZT 薄膜の誘電率は、膜厚の変化に対してほぼ一定の値を示した。形成した PZT 薄膜は、基板との界面に PLT バッファ層を導入することにより、理想的なエピタキシャル成長を実現したため、膜厚の減少に対する誘電率の劣化を引き起こさなかったと推測できる。また、PLT 自体が高誘電率材料であり、その厚みも全体の膜厚よりも 1 桁以上薄いため、PZT の持つ誘電性に影響を与えることなく優れた誘電特性を維持したまま超薄膜化できたと考えられる。

一方、Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PZT 薄膜を比較した場合、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上の PZT 薄膜の方が Pt/MgO 基板上よりも大きな誘電率を示していた。単結晶 PbTiO₃ の場合、c 軸方向の誘電率は a 軸よりも小さいことから、PZT 薄膜においても c 軸配向エピタキシャル薄膜の方が多結晶薄膜よりも誘電率が小さくなると予想され、この結晶配向性の違いが誘電率の差として現れたと考えられる。

次に、Pt/MgO 基板上に形成した膜厚が約 800 Å の PZT 薄膜について、比誘電率の組成依存性を調べた。PbTiO₃ から PbZrO₃ まで Zr/Ti 組成比を変化させた結果を図 3-14 に示す。測定の結果、Zr/Ti 比がほぼ 50/50 のモルフォトピック相境界の組成付近で極大を示し、バルクの PZT と同様の傾向を示した。XRD 測定による結晶構造の評価では、この付近での明確な構造変化を観測していない。しかし、PZT 薄膜が基板からストレスを受ける一方で、Zr/Ti = 50/50 付近の組成でバルクと同様に個々の原子の安定性が減少し、誘電率が增大したと予想できる。形成した PZT 薄膜の比誘電率の極大値はバルクセラミックスの値よりも小さく、これは PZT 薄膜中に働いている内部応力や c 軸配向性が影響したためであると考えられる。

3. 4. 2 強誘電特性

PLT バッファ層上に形成した PZT 薄膜の P-E ヒステリシスループをソーヤ・タワー回路を用いて評価した。ヒステリシスループの測定は、180°ドメインを反転させるため高電界を印加する必要がある。そのため結晶性が悪く薄い膜厚

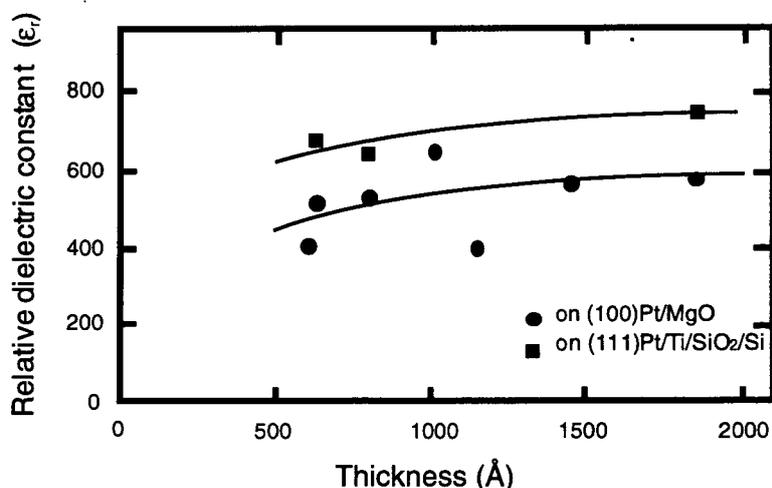


図 3-13 PZT 薄膜の比誘電率の膜厚依存性

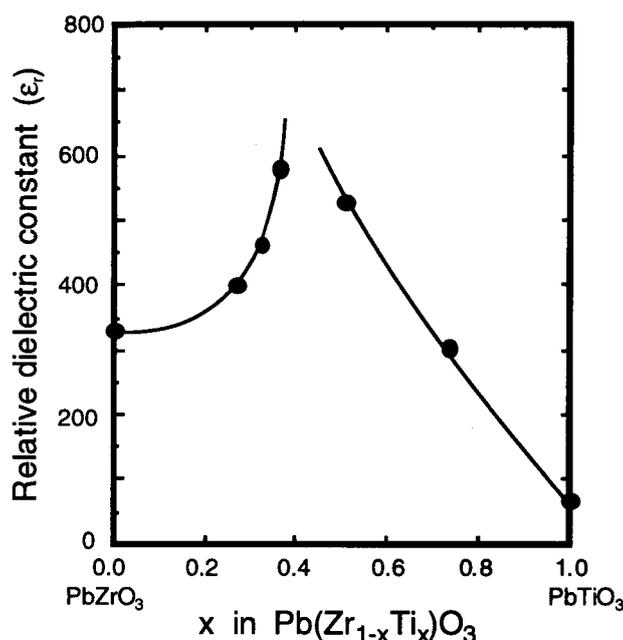


図 3-14 Pt/MgO 基板上に形成した PZT 薄膜の比誘電率の組成依存性

では測定中に絶縁破壊が起こり、容易に強誘電性の評価はできない。しかし、今回多元イオンビームスパッタ法で形成した PZT 薄膜では、結晶性の良さから薄い膜厚においても良好なヒステリシス曲線を観測することができた。Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した膜厚 600 Å、Zr/Ti = 50/50 の PZT 薄膜における P-E ヒステリシス曲線を図 3-15 に示す。測定には周波数 1 kHz の三角波を用いた。図より、600 Å の非常に薄い膜厚においても良好な強誘電性を有していることが確認できた。これは、PLT バッファ層を用いることにより薄い膜厚でも結晶性のよい PZT が成長可能となったため、600 Å の薄さにおいても強誘電性を維持できたものと考えられる。

更に、Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上の膜厚の異なる PZT 薄膜 (Zr/Ti = 50/50) について P-E ヒステリシスを測定し、残留分極 (P_r) および抗電界 (E_c) と膜厚の関係を調べた結果を図 3-16 に示す。図より、残留分極 (P_r) は膜厚に依存せず、Pt/MgO 基板上では 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板では 18 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とほぼ一定の値を有していた。残留分極 (P_r) が、このように膜厚によらず一定の値を示すことは、先に記した誘電特性の膜厚依存性に対応する結果であり、これについても PZT 薄膜の結晶性の良さに起因する結果である。また分極軸が c 軸であるため、 P_r の値は Pt/MgO 基板上の c 軸配向した PZT 薄膜の方が高い値を示していた。

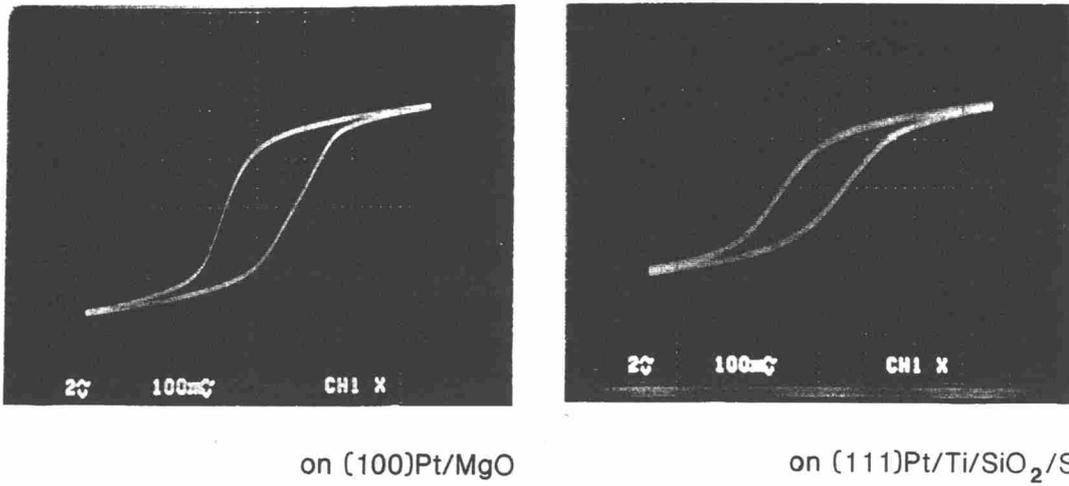


図 3-15 Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PZT 薄膜 (膜厚 630 Å, Zr/Ti=50/50) の P-E ヒステリシス曲線: x - 320 kV/cm/div.; y - 25 μC/cm²/div.

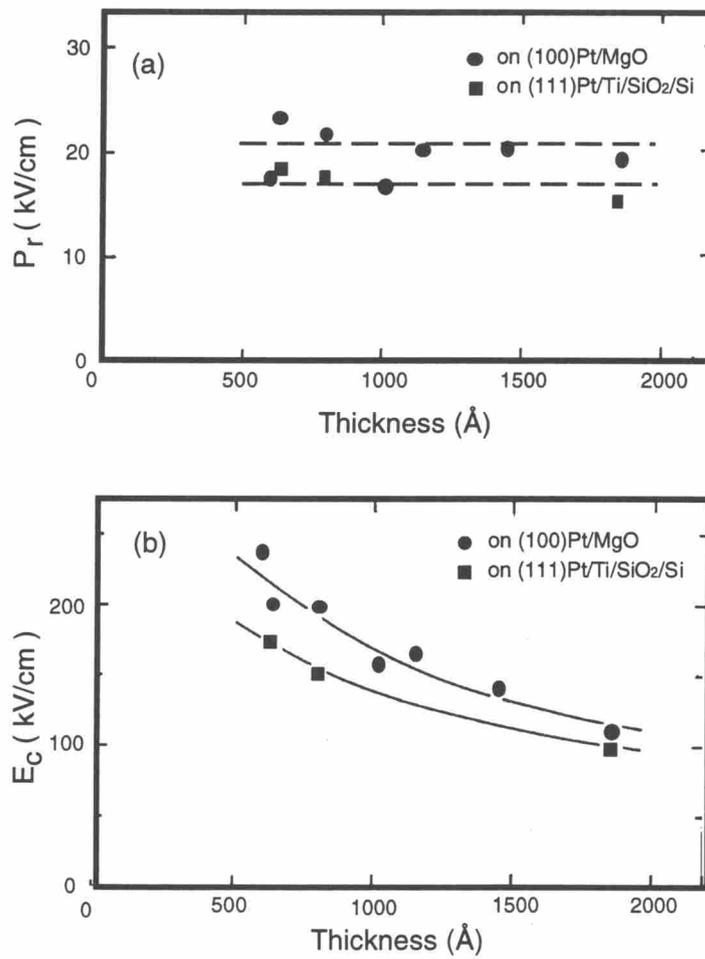


図 3-16 PZT 薄膜の (a) 残留分極 (P_r)、および (b) 抗電界 (E_c) の膜厚依存性

一方、抗電界 (E_c) は膜厚の減少と共に増加する傾向を示した。これは PZT 薄膜が基板表面からエピタキシャルに成長しているため、膜厚が薄くなるにつれて基板から受ける応力が強くなると推測できる。そのため分極方向を反転させるのに要する電界も高くなったと考えられる。

3. 5 反強誘電体 PbZrO_3 薄膜の特性

3. 5. 1 反強誘電特性

PbTiO_3 の Ti サイトをすべて Zr で置換した PbZrO_3 は反強誘電特性を示すことが 1951 年に白根らによって報告された⁽⁶²⁾。 PbZrO_3 の反強誘電特性は、図 3-17 に示したように副格子自発分極が互いに反平行となり、結晶全体としての自発分極はゼロとなる。しかし、臨界以上の外部電界を加えた場合、分極軸が強制相転移して平行状態となり、強誘電体相へと電場誘起相転移を起こす。そのため P-E ヒステリシス曲線は、図に示したように特異なダブルヒステリシスを示す。 PbZrO_3 の結晶構造は斜方晶系 (Pbam-D_{2h}) であり、230°C で立方晶へと相転移する。分極は一般に [110] 方向に起こるが、[001] 方向にも反強誘電性を示すことが明らかにされている⁽⁶³⁾。

PbZrO_3 の薄膜化は、PZT の中でも B サイトをすべて Zr で置換したものであるため、これまで結晶性のよい薄膜を成長させることが困難であった。そのため、薄膜作製についての報告例も少なく、物性についても、特にエピタキシャル薄膜について不明な点が多い⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾。しかし、これまで本研究において、 PbTiO_3 または PLT のバッファ層を基板界面に導入することで、結晶性のよい PZT 薄膜を広い Zr/Ti 組成域で形成することが可能になった。そこで、多元イオンビームスパッタ法により、反強誘電体である PbZrO_3 を薄膜化し、その物性を明らかにした。

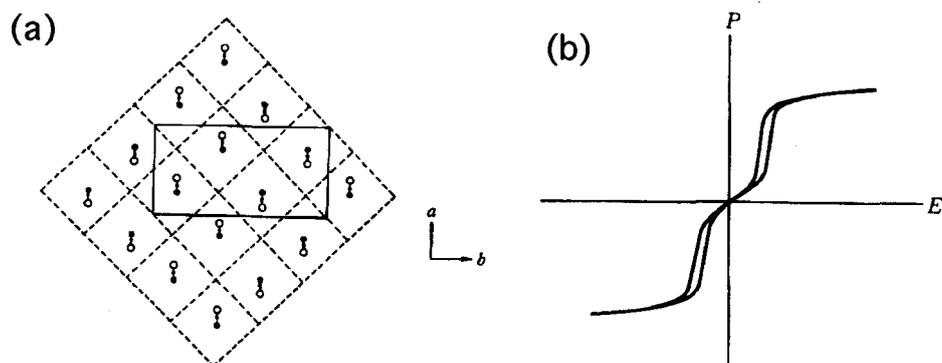


図 3-17 PbZrO_3 の反強誘電性：(a) 分極特性、(b) ダブルヒステリシスループ

PbZrO₃ 薄膜の形成は、表 3-1 とほぼ同じ条件で行った。基板は、(100)MgO、(100)Pt/MgO、および(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板のほか、c 面サファイア (α -Al₂O₃) や(110)SrTiO₃ 上に Pt をエピタキシャル形成した(111)Pt/ α -Al₂O₃ および(110)Pt/SrTiO₃ を使用した。今回、バッファ層として約 50 Å の PbTiO₃ を用い、それぞれの基板上で PbZrO₃ 薄膜の成長を行った。作製した PbZrO₃ 薄膜の膜厚は 875 Å と 1770 Å とし、また Pb/Zr 比は化学量論組成となるようにスパッタ条件を制御した。

形成した PbZrO₃ 薄膜の結晶構造は XRD を用いて測定した。また電気特性については薄膜の上部に直径 0.3mm の金電極を蒸着して、膜厚方向の誘電特性および P-E ヒステリシス曲線を測定した。

3. 5. 2 結晶構造

各基板上に形成した膜厚が 1770 Å の PbZrO₃ 薄膜の XRD パターンを図 3-18 に示す。図より PbTiO₃ をバッファ層として用いることにより、ペロブスカイト構造の PbZrO₃ 薄膜を形成でき、またパイロクロアやその他の酸化物に相当するピークは見られなかった。PbZrO₃ の結晶構造は、正方晶のペロブスカイト格子から Pb 原子の変位の方向に 0.09° 歪んだ斜方晶である。しかし、これを正方晶として評価した場合、 $a_T=4.16$ Å および $c_T=4.11$ Å となるため、形成した PbZrO₃ 薄膜も正方晶として近似して評価した⁽⁶⁷⁾。

(100)MgO および(100)Pt/MgO 基板上では、ともに $2\theta = 21.4^\circ$ 付近に PbZrO₃ の強いピークが観測できた。このピークから求めた格子定数は 4.15 Å であり、バルク材料の a 軸に近い値であることから、この PbZrO₃ 薄膜は a 軸配向であると推定できる。これらの基板上では他の配向性に起因するピークが観測されないことから、エピタキシャル薄膜であると考えられる。そのほかの基板においては、配向性の異なる多結晶性の結晶構造を有していた。それぞれの PbZrO₃ 薄膜の XRD パターンは基板ごとに異なっており、(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板や(111)Pt/ α -Al₂O₃ 基板では(110) PbZrO₃ の強いピークが見られた一方、(110)Pt/SrTiO₃ 基板においては白金の配向とは関係なく a 軸に強い配向性を示した。(111)Pt/ α -Al₂O₃ や(110)Pt/SrTiO₃ 基板で PbZrO₃ 薄膜が多結晶構造となった原因として、PbZrO₃ の結晶構造は厳密には斜方晶であり、正方晶の PbTiO₃ バッファ層とは異なる結晶構造を有しており、更に PbO と ZrO₂ との親和性の悪さが影響したものと考えられる。

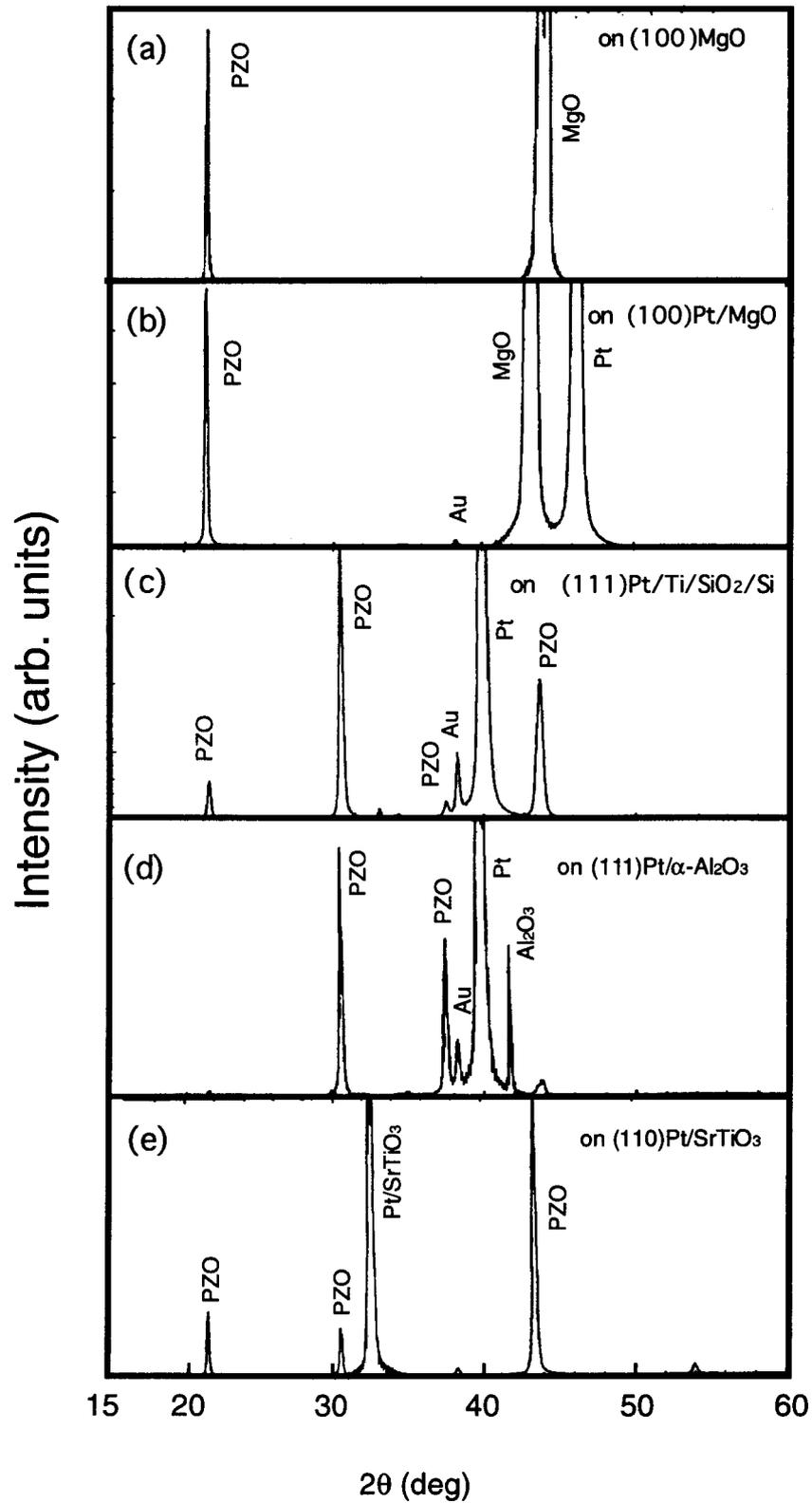


図 3-18 PbZrO₃ 薄膜の XRD パターン：
 (a) (100)MgO、(b) (100)Pt/MgO、(c) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si、(d) (111)Pt/ α -Al₂O₃、(e) (110)Pt/SrTiO₃ 基板

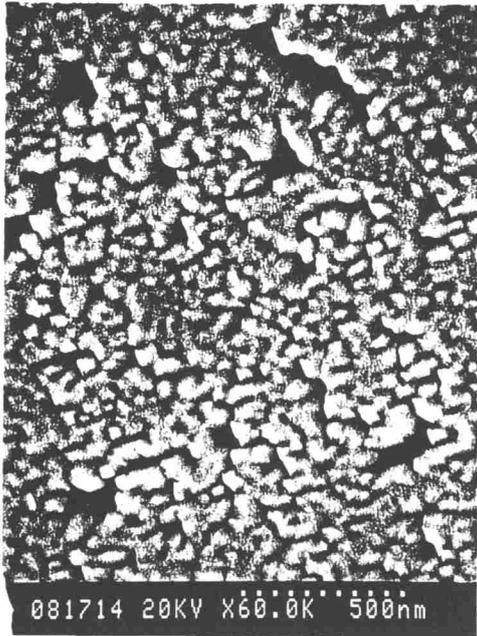


図 3-19 (100)Pt/MgO 基板上に形成した PbZrO₃ 薄膜の表面 SEM 像

続いて、PbZrO₃ 薄膜の表面構造を SEM を用いて評価した。図 3-19 に (100)Pt/MgO 基板上に形成した PbZrO₃ 薄膜の表面 SEM 写真を示す。図より、その表面には 500 ~ 2000 Å 程度の大きさのグレインの存在が認められた。XRD での測定では (100)Pt/MgO 基板上の PbZrO₃ 薄膜は、a 軸に配向したエピタキシャル薄膜であると考えられたが、微視的にはアイランド状のグレインの集合体であり、PbTiO₃ や PZT 薄膜などとは大きく異なる表面構造を有していた。これは、先に述べた様に PbZrO₃ の結晶構造が斜方晶である事に起因すると考

えられ、その成長も 2 次元的な層成長とは異なり成長核を中心としたアイランド状の成長を行っているものと推測できる。

3. 5. 3 電気的特性

PbTiO₃ バッファ層を用いて (100)Pt/MgO および (111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PbZrO₃ 薄膜の比誘電率を測定した。それぞれの基板上に形成した膜厚 875 Å および 1770 Å の PbZrO₃ 薄膜において、周波数 1kHz における比誘電率を表 3-2 に示す。バルクの PbZrO₃ は比誘電率が 167 と報告されているが⁽⁶⁸⁾、今回形成した薄膜においては 400 近く、高い誘電率を有していることが明らかとなった。また、PZT 薄膜の時と同様に Pt/MgO 上よりも Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PbZrO₃ 薄膜の方が若干高い誘電率を有していたが、膜厚の違いによる誘電特性の差はほとんどなかった。この結果、反強誘電体 PbZrO₃ を薄膜化した場合一般の強誘電体とは異なり、その比誘電率はバルク材料より増加する事が明らかになった。

次に Pt/MgO 基板上に形成した PbZrO₃ 薄膜の比誘電率の温度依存性を調べた。膜厚 875 Å および 1770 Å の PbZrO₃ 薄膜について、試料温度を 30°C から 300°C まで上昇させたときの比誘電率を 10 kHz の周波数で測定し、その結果を図 3-21 に

表 3-2 PbZrO₃ 薄膜の比誘電率

Substrate	Thickness (Å)	ϵ_r
(100)Pt/MgO	875	380
	1770	390
(111)Pt/Ti/SiO ₂ /Si	875	420
	1770	424

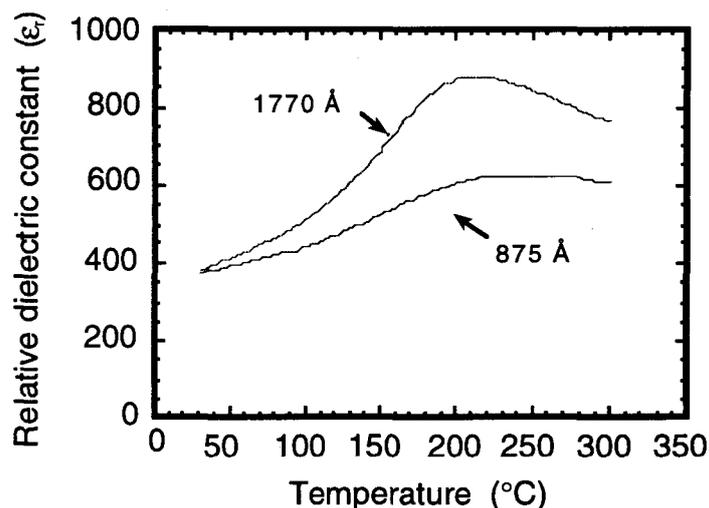


図 3-21 PbZrO₃ 薄膜の比誘電率の温度依存性

示す。測定の結果、いずれの膜厚においても約 220°C 付近で誘電率の極大が見られた。バルクの PbZrO₃ においては、230°C で反強誘電相から常誘電相へと相転移が起こる事から、今回形成した薄膜においても同様の相転移が生じたと推測できる。しかし、比誘電率のピーク値は PbZrO₃ 薄膜の膜厚によって異なり、1770 Å の方が明瞭でかつ高い比誘電率のピークが見られた。膜厚による温度依存性の差は内部応力の差に起因するものと考えられ、膜厚が厚い方が内部応力を緩和しやすいので、温度上昇による熱応力に対しても影響を受けにくかったと考えられる。

次に、各種基板上に形成した膜厚 1770Å の PbZrO₃ 薄膜の P-E ヒステリシスを測定した。図 3-22(a)~(d) にそれぞれ (100)Pt/MgO、(111)Pt/Ti/SiO₂/Si、(111)Pt/a-Al₂O₃、および (110)Pt/SrTiO₃ 基板上に形成した PbZrO₃ 薄膜の P-E ヒステリシス曲線を示す。各々の PbZrO₃ 薄膜においてダブルヒステリシスが観測でき、反強誘電性が確認できた。更に、各基板におけるヒステリシス曲線を比較した場合、

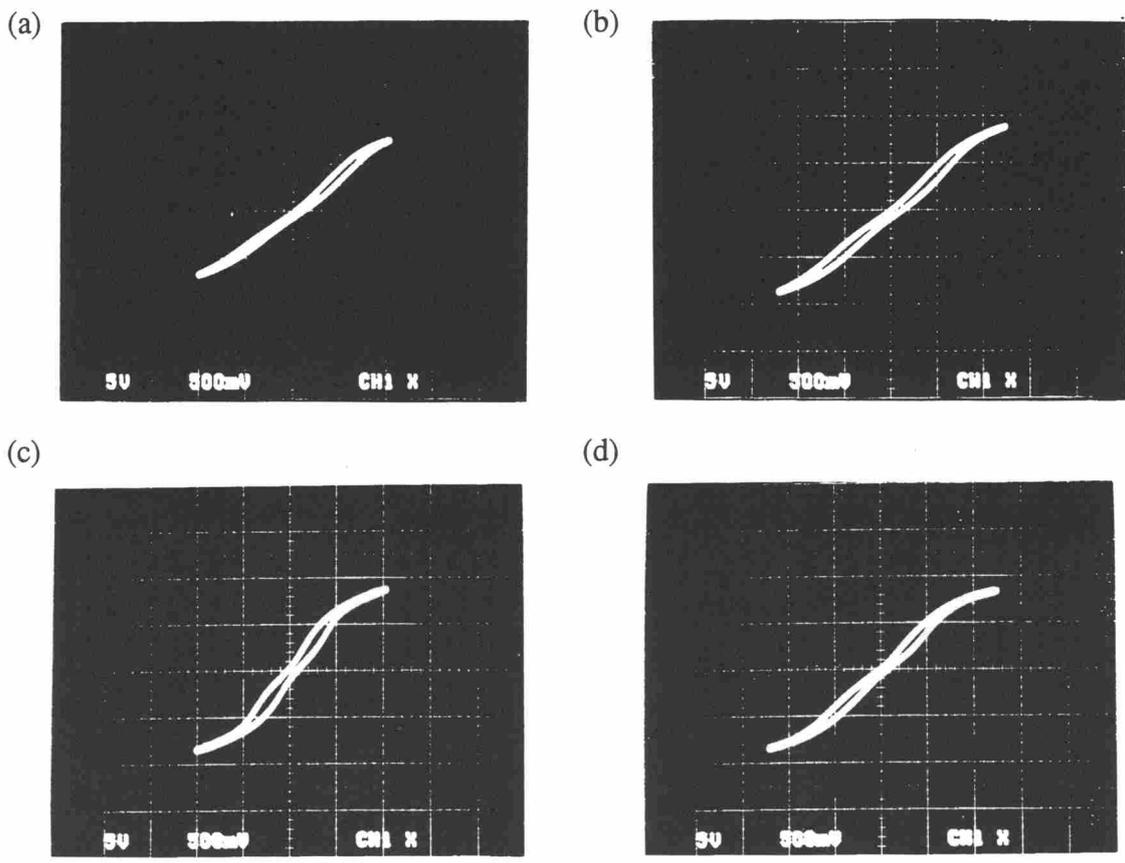


図 3-22 膜厚 1770 Å の PbZrO₃ 薄膜の P-E ヒステリシス曲線：(a) (100)Pt/MgO、(b) (111)Pt/Ti/SiO₂/Si、(c) (111)Pt/α-Al₂O₃、(d) (110)Pt/SrTiO₃ 基板 (x - 229 kV/cm/div. ; y - 14 μC/cm²/div.)

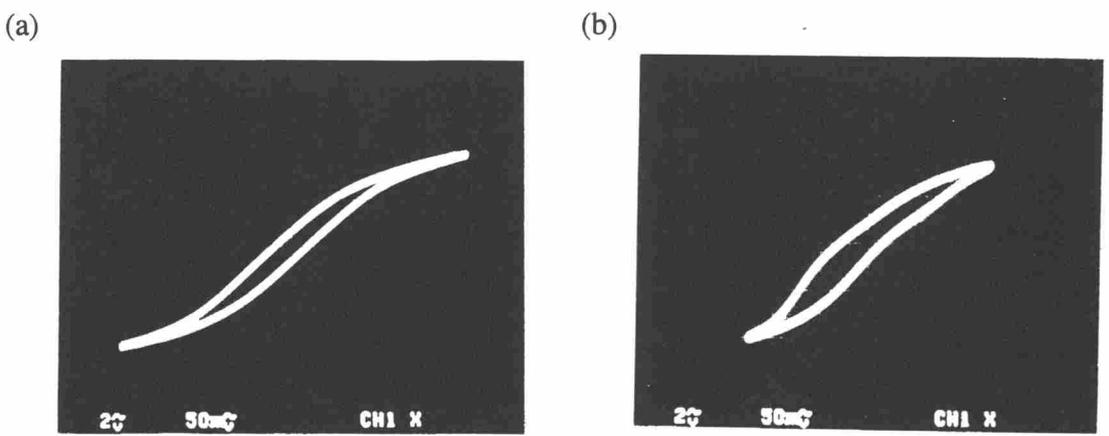


図 3-23 膜厚 875 Å の PbZrO₃ 薄膜の P-E ヒステリシス曲線：(a) Pt/MgO および(b) Pt/Ti/SiO₂/Si 基板 (x - 283 kV/cm/div. ; y - 23.3 μC/cm²/div.)

(111)Pt/ α -Al₂O₃ 基板上的 PbZrO₃ 薄膜が最も明瞭なダブルヒステリシスを示した。XRD 測定の結果より、(111)Pt/ α -Al₂O₃ 基板上的 PbZrO₃ 薄膜は[110]方向に強い配向性を示していたが、前述のように PbZrO₃ の反強誘電性は[110]方向に自発分極が反平行となるため、PbZrO₃ 薄膜の配向性がヒステリシスに反映されたためと考えられる。

膜厚が 875 Å の PbZrO₃ 薄膜についても同様に P-E ヒステリシス曲線の観察を行った。図 3-23(a) に(100)Pt/MgO、(b)に(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板に形成した PbZrO₃ 薄膜の P-E ヒステリシス曲線を示す。測定の結果、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上的 PbZrO₃ 薄膜では歪んだヒステリシス曲線が観測でき、Pt/MgO 基板においてはほぼ強誘電性のヒステリシスとなった。この様に、膜厚の薄い PbZrO₃ 薄膜では明瞭な反強誘電性が確認できず、膜中に存在する内部応力の影響や PbTiO₃ バッファ層の相対的な寄与が増えたことが反強誘電性の劣化につながったためであると考えられる。

3. 6 まとめ

本章で得られた、多元イオンビームスパッタ法により形成した膜厚 2000 Å 以下の PZT 系強誘電体超薄膜の特徴をまとめると以下ようになる。

1. PLT 系バッファ層を基板界面に導入することにより、Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の成長を大幅に改善することができ、400 °C 程度の低い基板温度において結晶性のよい PZT 薄膜を形成することができた。
2. 断面 TEM 観察により、(100)Pt/MgO 基板上的 PZT 薄膜は、単結晶でかつ c 軸にのみ配向したシングルドメイン構造の薄膜であることが明らかとなり、(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板では多結晶薄膜の形成が確認できた。また、それぞれの基板上において、Pt/PLT/PZT のヘテロエピタキシャル成長する事が明らかとなった。
3. PLT バッファ層を用いて形成した PZT 薄膜は、膜厚が 600 Å 近い薄さにおいても高い比誘電率を維持しており、かつ良好な強誘電性 P-E ヒステリシス曲線が観測できた。
4. PbTiO₃ バッファ層を用いて反強誘電体 PbZrO₃ 薄膜が形成でき、MgO および Pt/MgO 基板上において、その a 軸配向性が確認できた。
5. PbZrO₃ 薄膜の P-E ヒステリシス観察の結果、反強誘電性は[110]配向が強い

ほど顕著となり、また膜厚の減少と共に強誘電性のヒステリシス曲線へと変化した。

以上、PZTの薄膜成長は非常に薄いPLTもしくは PbTiO_3 バッファ層を基板界面に導入することにより大幅に改善することができた。その結果、薄い膜厚においても良好な誘電性、強誘電性を実現した。更に同様の方法により、反強誘電体 PbZrO_3 の薄膜化およびその反強誘電性の確認に成功した。この研究によって、機能性セラミックス材料のうち最も注目されているPZTの超薄膜化について、応用上重要な指針を得ることができた。

第4章 [(PbZrO₃)_n/(PbTiO₃)_n]_m人工超格子薄膜の創製

4.1 はじめに

2種類以上の異なる物質を分子・原子レベルで層状に、かつ周期的に配列して形成した人工物質は一般に人工超格子と呼ばれており、金属、半導体、更に酸化物の分野で新物質および新デバイス創製の有力な材料開発法として各方面で研究が行われている。人工超格子の研究は、まず半導体の分野で江崎らによって始められ、そこでは積層周期を短くすることにより、人工的にサブバンドの形成が行われた⁽⁶⁹⁾。それ以降、新しい半導体材料の開発へ向けた取り組みが各方面で急速に行われるようになり現在に至っている。また金属材料では、超格子化により巨大磁気抵抗効果が生みだされることが理論的にも実験的にも知られており、高密度ハードディスクの開発へ向けた応用研究が活発に行われている。更に、酸化物の分野では、高温超伝導の分野において人工層状酸化物超伝導体の形成が試みられた。単一結晶相の高温超伝導体の形成には、原子層レベルでの各酸化物層の制御が必要とされ、多元ターゲットを用いたスパッタ法などにより多層構造化の研究が進められた⁽⁷⁰⁾。

酸化物誘電体の分野においても、薄膜形成プロセス技術の進展に伴い、新しい材料創製の目的で1990年頃から多層構造および超格子薄膜についての研究が始められた。誘電体超格子の形成については、主にBaTiO₃/SrTiO₃系における反応性蒸着⁽⁷¹⁾や、レーザアブレーション^(72,73)、またMBE法⁽⁷⁴⁾などにより超格子化が検討され、歪みに起因する誘電率の増大などが報告されている。Pb系の強誘電体については1987年足立らによって多元スパッタ法による(Pb,La)TiO₃/PbTiO₃超格子の形成が行われた⁽⁷⁵⁾。また、最近ではMOCVD法により同様の(Pb,La)TiO₃/PbTiO₃系超格子が形成され、その特異な誘電特性が報告されている^(76,77)。

一方、本研究ではこれまで多元イオンビームスパッタ法により各種Pb系強誘電体薄膜を400°C近い低い基板温度において形成する技術を確立してきた。また、膜厚の薄い超薄膜領域についても良好な結晶性、および電気特性を得ることを確認している。しかし、これまで形成されてきたPLT系およびPZT系薄膜は、鉛とチタンを基本元素とするペロブスカイト構造中に、添加元素であるランタンやジルコニウムが微視的にどのような状態で存在しているのか不明である。特に、PZTについては、基本構造物である強誘電性PbTiO₃と反強誘電性PbZrO₃

それぞれのユニットセルがランダムに混じり合った固溶体において、優れた強誘電特性が発現する事が知られている。しかし、これらのユニットセルを秩序を持たせて配置した場合、どのような効果が生じるのか明らかでない。この事は逆に、 PbTiO_3 と PbZrO_3 の多層構造超格子薄膜が従来の固溶体薄膜とは異なる特性を示すことが予想され、新しい高機能性材料開発の観点からも興味を持たれる。

この様な観点から、 $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_m]_m$ 誘電体超格子の成長を試み、その結晶構造や基本的な電気特性について評価した⁽⁷⁸⁾。本研究で開発した多元イオンビームスパッタ法では、非常に平滑な清浄表面を有する Pt/MgO 基板上に各種 Pb 系強誘電体超薄膜を低い基板温度でエピタキシャル成長させることに成功し、熱拡散を抑えた多層構造薄膜形成に必要な要素技術を既に確立した。そこで、Pt/MgO 基板上に多様な積層周期を有した $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_m]_m$ 誘電体超格子を合成し、その基礎的な物性について調べた。

4. 2 実験方法

強誘電体超格子薄膜の形成は多元イオンビームスパッタ法により行った。ターゲットはそれぞれ Pb、Zr、および Ti の金属ターゲットを用い、1100 V の電圧で加速した Ar イオンビームを照射した。これまでの実験の結果、多元イオンビームスパッタ法により基板温度が約 400 °C 程度の低温においても各種 Pb 系強誘電体薄膜が結晶性良くエピタキシャル成長することを確認している。低温成長が可能であるということは、多層構造を形成する上で層間拡散を抑制するこ

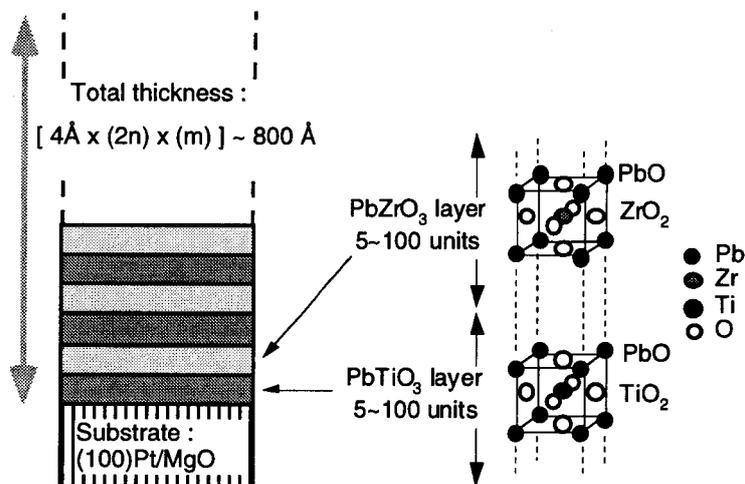


図 4-1 強誘電体 PbTiO_3 と反強誘電体 PbZrO_3 構成された超格子薄膜の構造

とつながり、超格子構造を得るためには不可欠な要素である。また、イオンビームスパッタ法では成長する薄膜に対するプラズマダメージを与えることなく高品質薄膜を形成できる。この様な利点から、多元イオンビームスパッタ法は誘電体超格子薄膜を作製する上で最適なプロセスであると考えられる。

今回、この多元イオンビームスパッタ法を用いて、図 4-1 に示した構造の強誘電体 PbTiO_3 と反強誘電体 PbZrO_3 の超格子薄膜を形成した。各層は 5 ~ 100 のペロブスカイトユニットセルで構成されており、厚みに換算して約 20 ~ 400 Å の範囲で変調制御した。形成した超格子薄膜は、トータルの膜厚が 800 Å になる様に $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_m]_m$ の構造式における積層数 (m) を決定した。

PbTiO_3 層の成長では Pb と Ti のターゲットを同時にスパッタし、一方 PbZrO_3 層の成長はスパッタするターゲットを Ti から Zr に切り替えることで多層構造化した。薄膜の成長速度は約 4 Å/min とし、1 分間でほぼ 1 ユニットセルが成長することから、変調幅が時間制御で容易に行える。形成した誘電体超格子薄膜の種類を表 4-1 に示す。基板は、原子レベルで平滑な清浄表面が得られる (100)Pt/MgO 基板を用いた。基板温度は約 400 °C の低い温度で、また成膜時は基板付近に酸素ガスを導入し、酸素分圧約 7.5×10^{-5} Torr、トータル真空度は約 $2 \sim 3 \times 10^{-5}$ Torr の雰囲気下でスパッタリングを行った。作製した各 PbTiO_3 および PbZrO_3 層の組成は、それぞれ化学量論比を有するようにし、変調幅に対応した同じ数のペロブスカイトユニットセルを積層した。このため形成した超格子薄膜のトータルの Zr/Ti 組成比は 50/50 となる。

作製した超格子薄膜の組成は、EDX 法を用いて分析し、全体の膜組成を確認した。結晶性は、XRD を用いて評価した。一般に超格子構造の薄膜では、長周期性のためメインピークの周りにいくつかのサテライトピークが見られ、それを詳しく解析することにより詳細な構造分析が可能である。今回 XRD の測定のほか、計算による XRD パターンのシミュレーションを行い、両者を比較することでその詳しい構造解析を行った。また、その断面構造は透過型電子顕微鏡

表 4-1 作製した誘電体超格子

Samples	Number of modulated unit cells	Repetition of $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ layers
$[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$	5	20
$[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$	10	10
$[(\text{PbZrO}_3)_{25}/(\text{PbTiO}_3)_{25}]_4$	25	4
$[(\text{PbZrO}_3)_{50}/(\text{PbTiO}_3)_{50}]_2$	50	2
$[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$	100	1

(TEM) を用いて観察し、表面構造は走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。

次に、形成した超格子薄膜の上部に直径 0.3 mm の金電極を蒸着して、膜厚方向の比誘電率および P-E ヒステリシス測定を行った。比誘電率の測定はインピーダンスアナライザを用いて行い、またソーヤ・タワー回路を用いて P-E ヒステリシスを観察した。

4. 3 [(PbZrO₃)_n/(PbTiO₃)_m] 超格子薄膜の結晶構造評価

4. 3. 1 X線回折パターンのシミュレーション

格子定数が d_1 および d_2 の 2 種類の物質をそれぞれ n ユニットセルの幅で多層構造化した超格子薄膜は、その長周期構造として

$$d_0 = (d_1 + d_2)n \quad (4.1)$$

の格子定数を持つ 1 つの大きな結晶と考えられる。この超格子薄膜に波長 λ の X 線を入射した場合、ブラッグの回折条件により

$$2 d_0 \sin\theta = n\lambda \quad (4.2)$$

の条件を満たす角 θ で回折が起こる (n は整数)。この場合、 d_0 が通常の結晶の格子定数より大きいいため、回折が起こる角度の間隔も短くなる。通常、格子定数 d_1 および d_2 は近い値であり、そのため d_1 および d_2 に対応する回折角度付近で強いメインピークが見られ、メインピークの周辺に(4.2)式を満たすサテライトピークが観測される。このとき隣り合う回折角をそれぞれ θ_1 および θ_2 とすると、

$$|\sin\theta_1 - \sin\theta_2| = \frac{\lambda}{2d_0} \quad (4.3)$$

の関係が導かれる。

更に詳細な計算を行うことにより、形成した超格子薄膜の微細構造を評価することが出来る。物質に入射した X 線の散乱強度 I は、結晶構造因子を F とするとその自乗に比例する。この結晶構造因子 F は、結晶を構成している各原子の原子散乱因子 f_n によって、

$$F = \sum f_n \exp 2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n) \quad (4.4)$$

の式によって表される。ここで、

(x_n, y_n, z_n) : 単位格子中の n 番目の原子の座標

f_n : n 番目の原子の原子散乱因子

$(h k l)$: 観測された回折線の指数

である (注: 式(4.4)での n と積層周期を表す n とは異なる)。

今回作製した $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 超格子薄膜は、Pb、Zr、Ti および O の原子で構成されており、これらが図 4-1 に示したように (100)Pt/MgO 基板上にエピタキシャルに成長していると仮定した。この場合、回折は z 方向のみを考慮すれば良く、(4.4)式において h および k 成分は無視できる。故に、面指数 l は d_0/n (n は整数) に依存する。

一方、超格子を構成する原子の原子散乱因子 f_n は、逆格子ベクトルの長さを k とすると、 k の関数で表すことができ、

$$f_n = A \exp(-ak^2) + (Z-A) \exp(-bk^2) \quad (4.5)$$

の式で近似できる⁽⁷⁹⁾。ここで、 Z は原子番号であり、 A 、 a 、および b は文献(79)に示されている材料定数である。

以上の計算式をコンピュータで計算し、各入射角における散乱強度 I を求め、 $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 超格子の X 線回折のシミュレーションパターンを求めた。実測より得られた XRD パターンと比較することにより、形成した超格子薄膜の微細構造が明らかとなる。

4. 3. 2 X線回折による構造評価

多元イオンビームスパッタ法により (100)Pt/MgO 基板上に形成した各種 $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 超格子薄膜の構造を $\text{CuK}\alpha$ 線による X 線回折法を用いて評価した。図 4-2 に積層周期 n が 5 ユニットセルの $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子薄膜の XRD パターンを示す。測定の結果、 21° 付近に強いメインピークが認められ、その隣に長周期性によるサテライトピークが明瞭に観測できた。また、メインピークはペロブスカイト格子の $\{100\}$ 面に対応しており、他の面方位に対応

するピークも存在しないことから、この超格子薄膜は基板よりエピタキシャル成長していることが確認できた。

次に、 PbZrO_3 および PbTiO_3 のユニットセルの積層周期および格子定数の値をパラメータとして XRD パターンのシミュレーションを行い、測定データとの比較を行った。計算の結果、 PbZrO_3 ユニットセルでは格子長が 4.17 \AA であることが確かめられた。この値は、前章で作製した(100)Pt/MgO 基板上的 PbZrO_3 薄膜の格子定数とほぼ同じである。

一方、 PbTiO_3 層の格子定数は、 3.95 \AA として計算したシミュレーションパターンと非常によい一致を示した。このことは、多元イオンビームスパッタ法によって形成した誘電体超格子薄膜が、積層周期 $n=5$ ユニットセル (厚み約 20 \AA) の非常に薄い積層構造においても、設計通りの周期で結晶性よくエピタキシャル成長していることを示している。しかし、(100)Pt/MgO 基板上に形成した PbTiO_3 薄膜は一部分を除いて c 軸配向であり、その格子定数も約 4.25 \AA でバルクの PbTiO_3 より c 軸が伸びることを第 2 章において確認している。今回の計算結果は、 $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子の PbTiO_3 層は PbTiO_3 単相膜とは異なる構造であり、 c 軸配向ではなくむしろ a 軸に配向して成長していることを示している。比較のために c 軸長を格子定数 4.25 \AA として計算結果も示すが、 a 軸配向のパターンとの一致の良さが確認できる。

次に、 $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子薄膜の X 線回折の測定パターンおよびシミュレーションパターンを図 4-3 に示す。この超格子薄膜の各層は、 10 ユニットセル (厚み約 40 \AA) の周期で積層している。測定による XRD パターンでは、先に示した $n=5$ の超格子薄膜と同様、強いメインピークの周辺にサテライトピークが見られ、特にこの超格子薄膜では、2 次以降のサテライトピークまで明瞭に観察できた。

この $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子の XRD パターンも同様に計算し、実測結果と比較した。計算の結果、 PbZrO_3 層の格子定数は $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子薄膜と同様 4.17 \AA であることが確認できた。一方、 PbTiO_3 層では c 軸配向の場合 (4.25 \AA) と a 軸配向の場合 (3.95 \AA) について計算を行ったが、この $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 薄膜においても PbTiO_3 層は a 軸配向として計算したパターンとの一致が良く、 a 軸配向の PbTiO_3 層で構成されていることが確認できた。

更に、 $[(\text{PbZrO}_3)_{25}/(\text{PbTiO}_3)_{25}]_4$ および $[(\text{PbZrO}_3)_{50}/(\text{PbTiO}_3)_{50}]_2$ の超格子薄膜について、XRD 測定パターンおよびシミュレーションパターンを図 4-4 および図 4-5

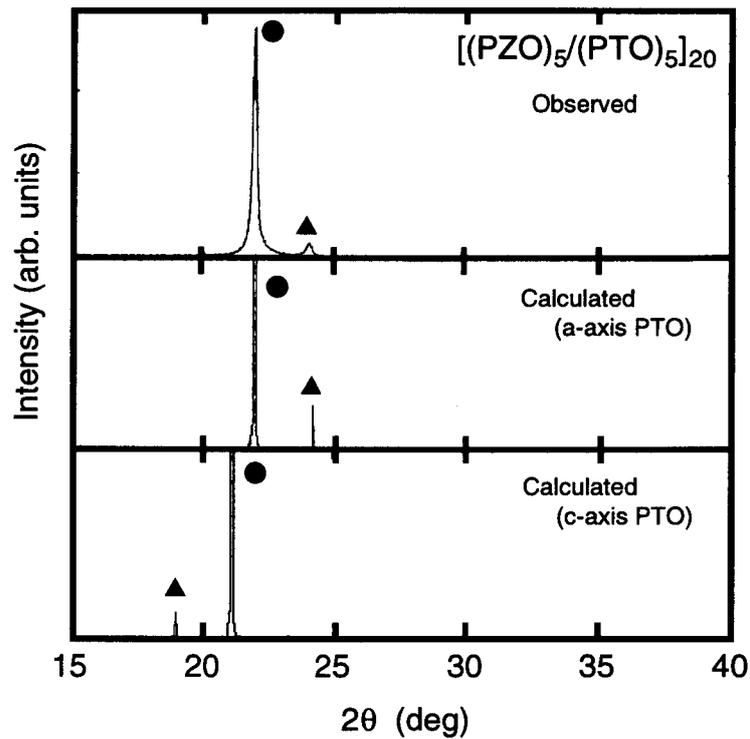


図 4-2 (100)Pt/MgO 基板に形成した $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子薄膜の X 線回折の測定パターンおよび計算パターン (●: メインピーク、▲: サテライトピーク)

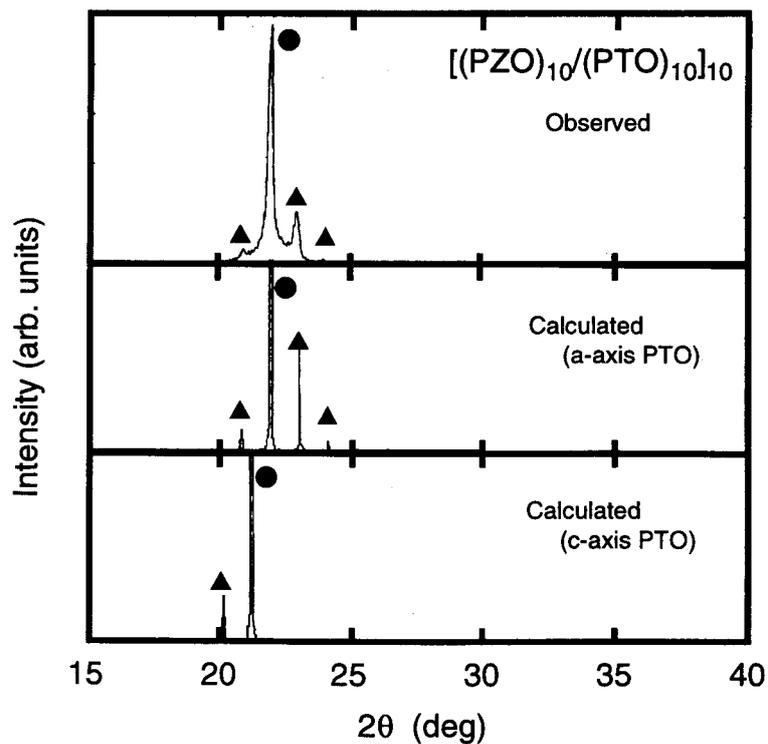


図 4-3 $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子薄膜の X 線回折の測定パターンおよび計算パターン (●: メインピーク、▲: サテライトピーク)

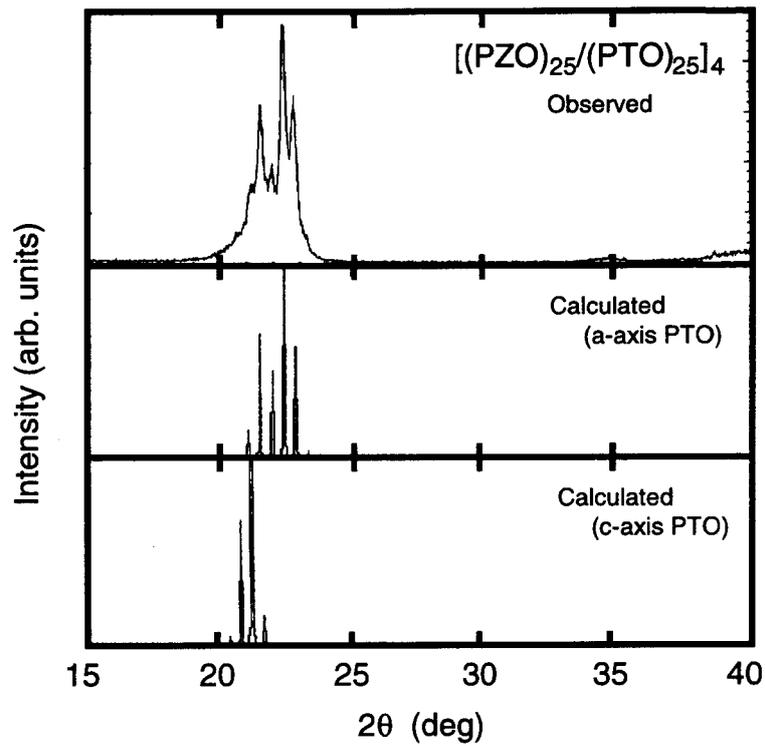


図 4-4 $[(\text{PbZrO}_3)_{25}/(\text{PbTiO}_3)_{25}]_4$ 超格子薄膜の X 線回折の測定パターンおよび計算パターン

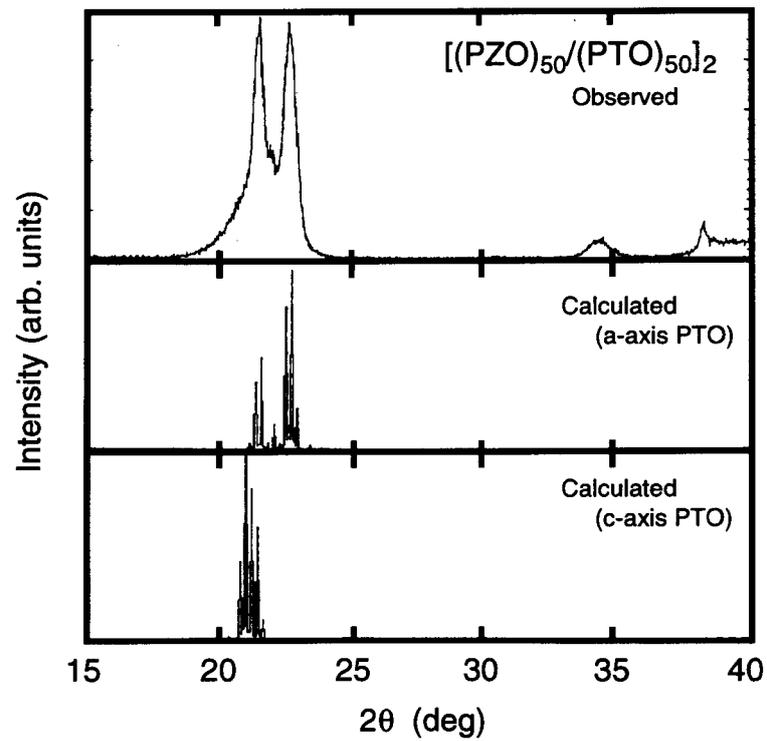


図 4-5 $[(\text{PbZrO}_3)_{50}/(\text{PbTiO}_3)_{50}]_2$ 超格子薄膜の X 線回折の測定パターンおよび計算パターン

に示す。 $[(\text{PbZrO}_3)_{25}/(\text{PbTiO}_3)_{25}]_4$ 超格子薄膜においては、メインピークの強さが減少する一方、間隔の狭いサテライトピークが多数観察できた。このことは式(4.3)が示すとおり、積層による長周期 d_0 が長くなるにつれてサテライトピークの間隔も狭くなる事から説明できる。 $[(\text{PbZrO}_3)_{25}/(\text{PbTiO}_3)_{25}]_4$ 超格子薄膜においても、 PbTiO_3 層の配向はこれまでと同様 c 軸配向として計算したパターンよりも a 軸配向とした方が、ピーク位置および相対強度の一致が良い。図 4-5 に示した $[(\text{PbZrO}_3)_{50}/(\text{PbTiO}_3)_{50}]_2$ 超格子薄膜では、強い2本のピークが観測された。計算結果と比較すると、このピークの位置は a 軸配向の PbTiO_3 層の計算パターンに見られるサテライトピークの位置と一致しており、この薄膜でも PbTiO_3 層は a 軸配向していることが確認できた。しかし、積層周期 n が 50 ユニットセルと長くなったためそのサテライトピークの間隔も狭くなり、これらが重なり合っ
て強い2本のピークとして観測されたと考えられる。

次に、 $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$ 超格子薄膜の XRD パターンを図 4-6 に示す。この超格子薄膜は、膜厚が約 400 Å の PbZrO_3 層と PbTiO_3 層の2層構造であるため、それぞれの層に起因する2つの強いピークが観測されたが、これまでのような明瞭なサテライトピークは認められなかった。同様に計算を行い、測定パターンとの比較を行ったが、これまでの超格子薄膜とは異なり PbTiO_3 層が c 軸に配

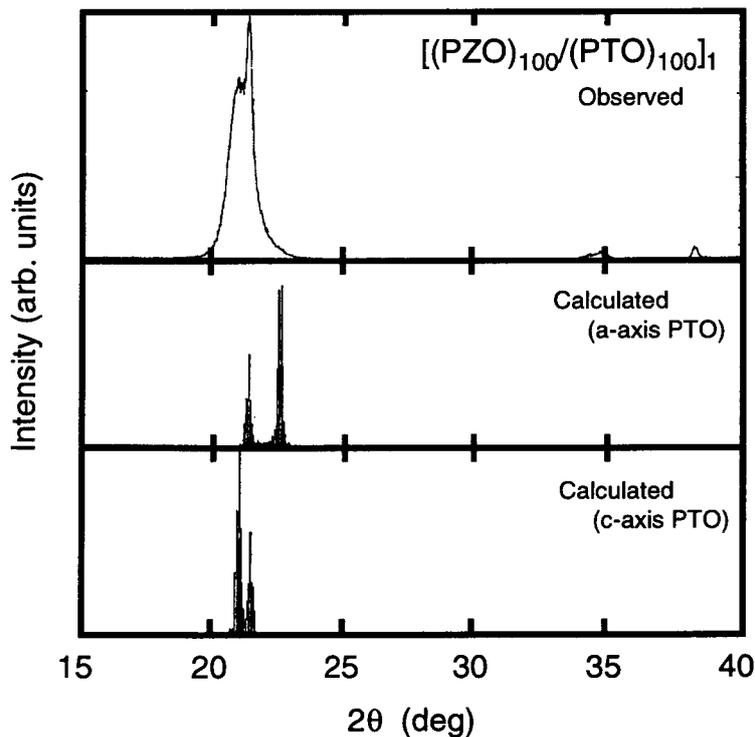


図 4-5 $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$ 超格子薄膜の X 線回折の測定パターンおよび計算パターン

向しているパターンでのピーク位置と一致した。 $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$ の場合、1層あたりの膜厚が約 400 Åであり他の超格子よりも厚いことに加え、 PbTiO_3 層が白金電極上にのみに存在するため、従来の単一組成の PbTiO_3 薄膜と同様、 c 軸に配向したものと考えられる。

以上の結果、 PbTiO_3 層の配向性は PbZrO_3 層と Pt 電極とのエピタキシャル関係の相違に起因すると考えられる。積層周期 n が 5 から 50 の超格子薄膜において PbTiO_3 層が a 軸配向している結果を得たが、この場合においても Pt 表面上の第 1 層目の PbTiO_3 層は c 軸配向していると推測できる。従って、形成した $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 超格子薄膜は図 4-7 に示した配向性を持つ層構造を有していると考えられ、第 1 層目の PbTiO_3 とそれ以外の PbTiO_3 層とは配向性が異なっていると推測できる。

4. 3. 3 表面・断面構造

(100)Pt/MgO 基板上に形成した $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子薄膜の表面構造および断面構造を SEM、SIMS および TEM を用いて詳細に観察した。はじめに $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子の表面 SEM 写真を図 4-8 に示す。図より、超格子

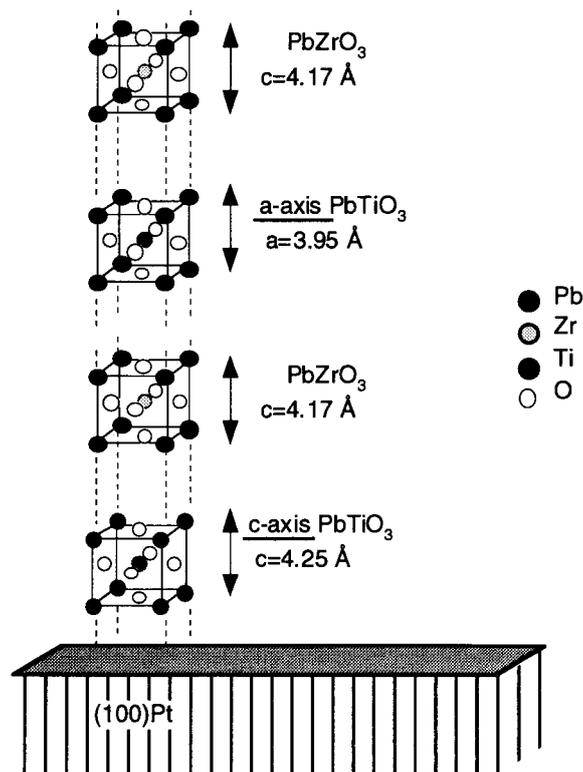


図 4-7 $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 超格子薄膜の各ペロブスカイトユニットセルの結晶配向性

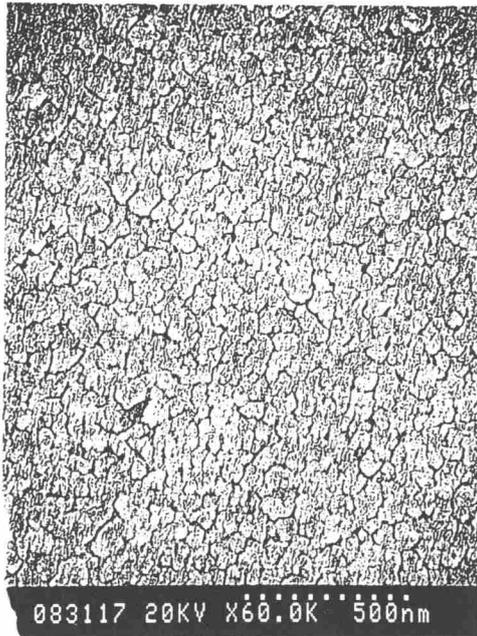


図 4-8 (100)Pt/MgO 基板上に形成した
 $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子の表面 SEM 写真

薄膜の表面はいくつもの小さいグレインで構成された粗い構造をしており、Pt/MgO 基板上の PZT 薄膜の様な単結晶構造ではないことが確認できた。この表面のグレイン構造は、超格子薄膜の形成条件を変化させた場合でもなくすことはできなかった。一方、 PbTiO_3 薄膜の場合ではドメイン構造は観察されたものの、グレインの存在しない非常に平滑な表面構造の薄膜が形成できたが、一方 PbZrO_3 薄膜においては今回のグレイン構造と同様、粗い表面形態である事を既に確認している。このことから、誘電体超格子の表面状態の乱れは PbZrO_3 層に起因

したものであり、斜方晶の PbZrO_3 と正方晶の PbTiO_3 との結晶性の相違が理想的なヘテロエピタキシャル成長を妨げたと考えられる。しかし、XRD 観察の結果より形成した超格子薄膜は{100}面にのみ配向しており、他の配向が見られないことから各グレインは基板からエピタキシャル成長していると考えられる。

次に、 $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子薄膜の断面方向における組成分布を SIMS

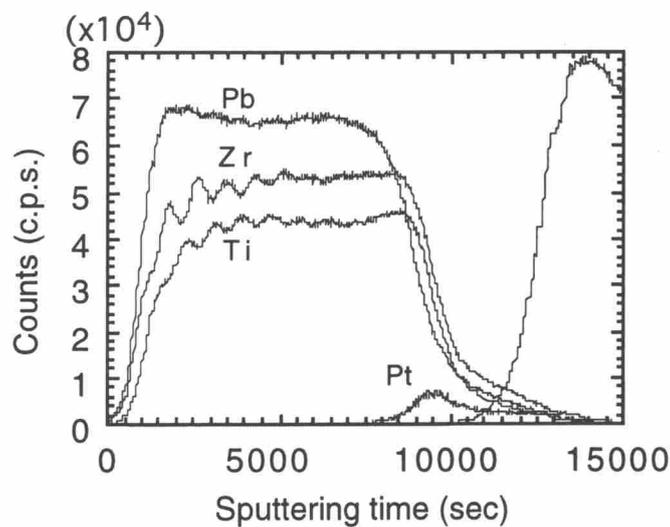


図 4-9 $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子薄膜の SIMS プロファイル

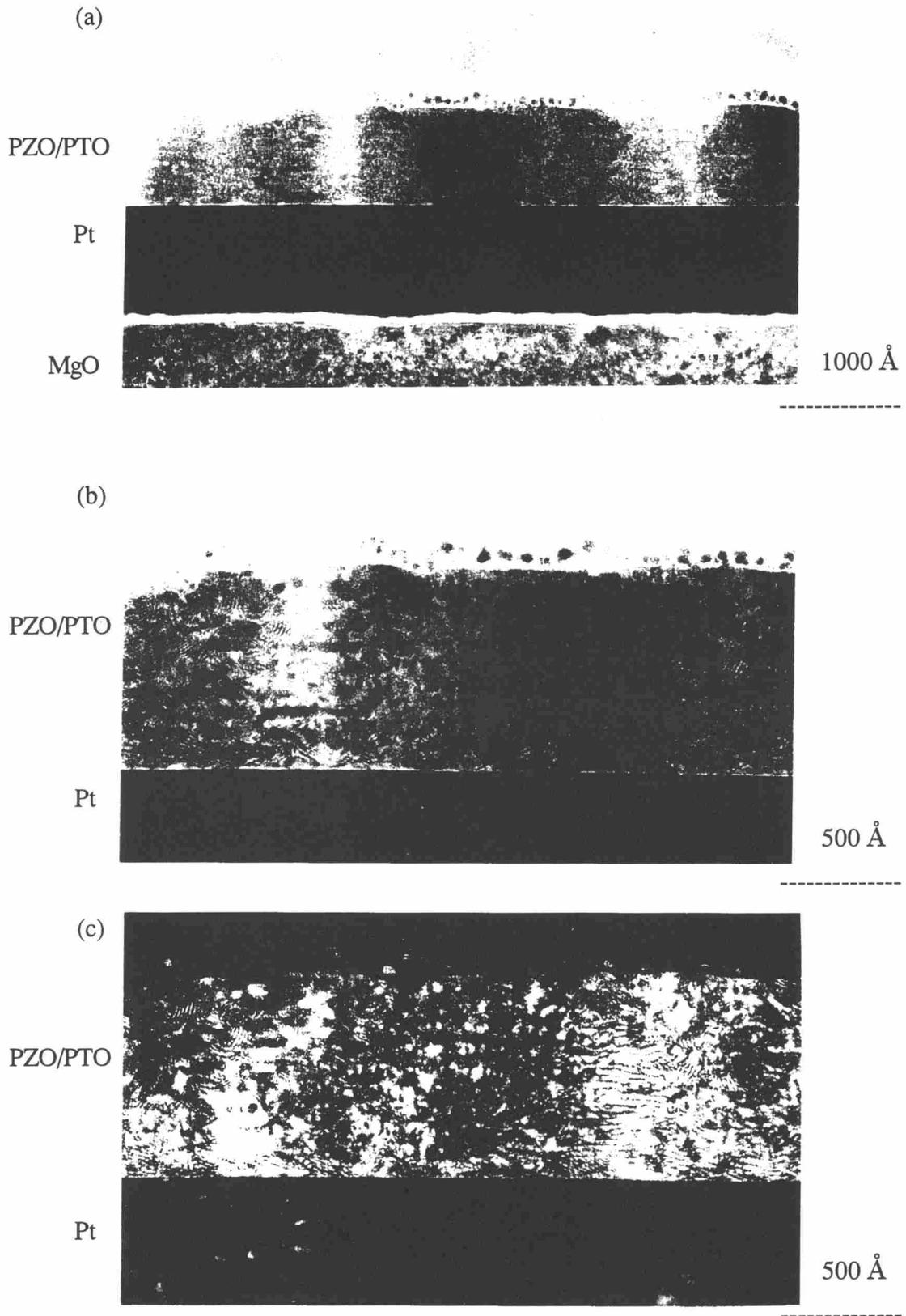


図 4-10 $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子薄膜の断面 TEM 像：(a),(b) 明視野像、(c) 暗視野像



図 4-11 [(PbZrO₃)₁₀/(PbTiO₃)₁₀]₁₀ 超格子薄膜の断面 TEM 像 (高倍率観察)

を用いて分析し、その結果を図 4-9 に示す。図より、超格子薄膜中に存在する鉛の組成は、多少の変動があるがほぼ一定の分布を示していた。一方 Zr と Ti に関しては、特に表面付近においてその分布がそれぞれ相補的に増減しており、層構造に対応した組成分布が確認できた。しかし、その組成変動も膜のほぼ中間付近で小さくなり、基板付近ではほとんど均質の組成分布となる結果が得られた。これは、薄膜の断面組成分布を測定する際、O₂⁺イオンのスパッタリングによるダメージにより表面の平滑性が悪化したためであると考えられる。しかし、今回得られた結果では形成した超格子薄膜の Zr および Ti 組成の変動が半導体系超格子の変調よりも小さく、各誘電体層の界面の乱れ等が存在している可能性があると考えられる。

続いて、TEM を用いて[(PbZrO₃)₁₀/(PbTiO₃)₁₀]₁₀ 超格子薄膜の断面微細構造を詳細に観察した。図 4-10(a)、(b)および(c)に低倍率で断面を観察したときの明視野像および暗視野像を示す。積層周期が 10 ユニットセル、約 40 Å の微細な積層周期においても、PbZrO₃ および PbTiO₃ の多層構造に起因するコントラストが明瞭に観察でき、層間拡散もほとんどないことが明らかになった。このことは多元イオンビームスパッタ法による低温成長が、各誘電体層間の熱拡散を抑制した

ためであると推測できる。

更に、高倍率で断面構造の観察を行い、その写真を図 4-11 に示す。図より、超格子を構成している各誘電体層を明瞭に判別することができた。しかし、その層間の界面は理想的な平滑面ではなく数ナノレベルの格子の乱れが確認できる。このことは、先に述べたように PbZrO_3 と PbTiO_3 との結晶構造が厳密な意味で異なる事が原因であると考えられ、作製条件を最適化させた場合でも平坦な界面を有したまま成長させることは困難であった。層間界面の格子の乱れは、先に示した SIMS 測定による層間界面の分離の悪さとも対応した結果である。

4. 4 電気的特性

形成した各種誘電体超格子の比誘電率をインピーダンスアナライザーを用いて測定した。図 4-12 に比誘電率と積層周期 n との関係を示す。積層周期 n が 100 の時の $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$ 超格子は 2 層構造膜であり、その比誘電率は約 150 であった。膜厚が約 800 Å の PbZrO_3 および PbTiO_3 単層のエピタキシャル薄膜の場合、それぞれの比誘電率 ϵ_z および ϵ_T は約 380 および 70 であり、この 2 層の誘電体を直列に接続した合成誘電体の比誘電率 ϵ_r は、

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_z} + \frac{1}{\epsilon_T} \right) \quad (4.6)$$

で示され、約 120 の値となる。今回形成した $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$ 超格子の 2

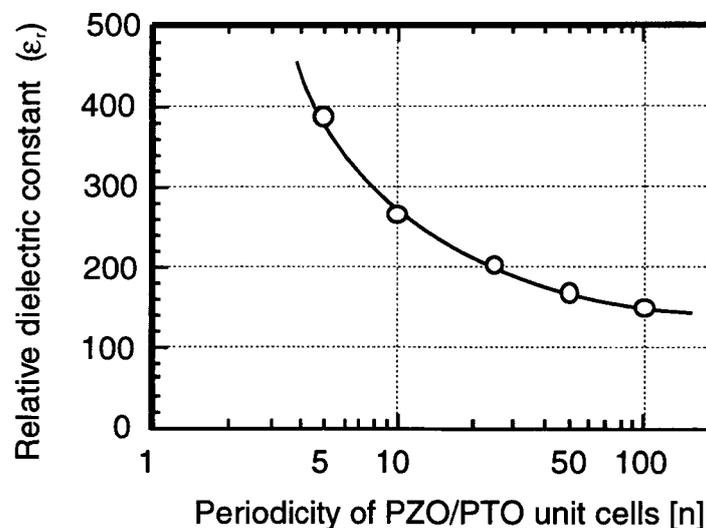


図 4-12 比誘電率と積層周期[n]の関係

層構造膜では計算値より若干高い値を有していた。一方、積層周期 n が短くなるにつれてその誘電率は増加する傾向を示し、積層周期 n が5ユニットセルの $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子薄膜の比誘電率は400近い値まで増加した。各誘電体層の間に相互作用がなく、それぞれの比誘電率も変化しないと仮定した場合、(4.6)式より合成比誘電率の値は一定であることから、積層膜厚の減少による比誘電率の増加は、層間に何らかの相互作用が存在する事を示唆する結果である。

誘電体超格子の層間相互作用の一つとして、 PbZrO_3 および PbTiO_3 層のエピタキシャル成長による内部応力が考えられる。これまで我々が行ってきたX線回折による測定では、面内方向の格子定数に関する情報は得られず、また断面TEM観察では多数の格子欠陥が観測されていることから、それぞれの誘電体層に働いている内部応力を正確に見積もることは困難である。しかし、積層間隔が短くなるとその内部応力は一般に増加するため、この応力による歪みと誘電率の増加は強い相関関係があると推測できる。この応力の効果は $[(\text{SrTiO}_3)_n/(\text{BaTiO}_3)_n]_m$ 系の超格子薄膜において報告がされており⁽⁶⁹⁾ 誘電体超格子の特徴の一つであると考えられる。

この他、X線回折による解析から超格子薄膜の PbTiO_3 層は a 軸に配向している事が明らかにされたが、通常 PbTiO_3 の誘電率は c 軸よりも a 軸の方が大きい。超格子薄膜の誘電率の増加は、この a 軸配向性も寄与していると考えられる。しかし、 PbTiO_3 の配向性だけでは積層周期 n の増加に対して比誘電率が徐々に増加する程度で、今回のような大幅な増加は期待できず、内部応力の増加等の効果と複合した作用が働いていると考えられる。

次に、形成した超格子薄膜の P-E ヒステリシス曲線をソーヤ・タワー回路を用いて測定した。図 4-13 (a) および (b) に $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ および $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$ 超格子薄膜の P-E ヒステリシス曲線を示す。図より、それぞれの超格子薄膜において強誘電性のヒステリシス曲線が観測できた。測定したヒステリシス曲線の形状をそれぞれ比較した場合、積層周期の短い $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子膜の方が、2層構造の $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$ 薄膜よりも対称性のよい特性が得られた。これは、 $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子の方が各誘電体層に働く相互作用が増大し、強誘電性が増幅されたためと理解できる。しかし、 $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子薄膜の場合 PbTiO_3 層は a 軸配向であり常誘電性である。このため、反強誘電性 PbZrO_3 層と a 軸配向 PbTiO_3 層の積層では、通常では強誘電特性は示さないと考えられる。しかし、今回測定した超格子に

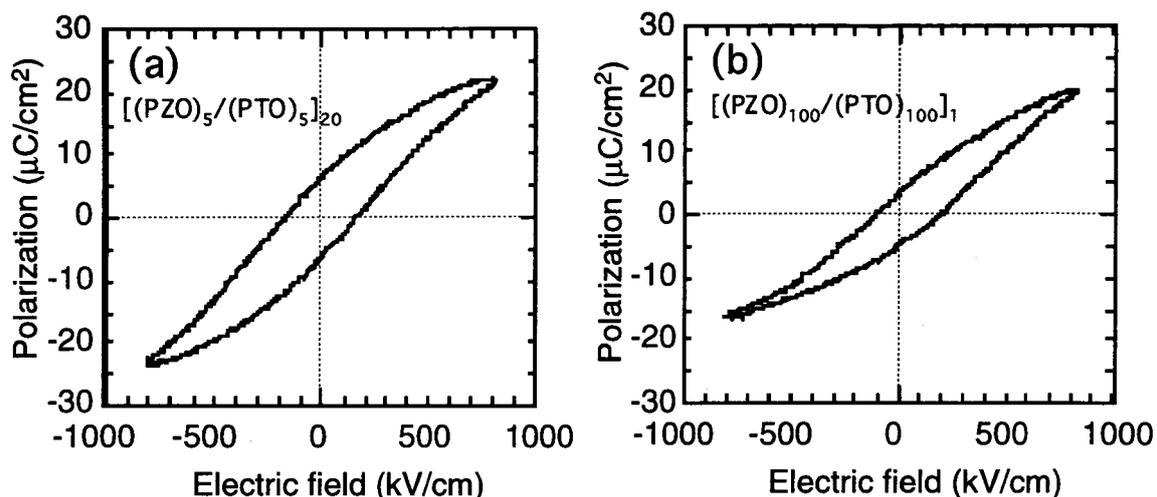


図 4-13 超格子薄膜の P-E ヒステリシス曲線： (a) $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ および (b) $[(\text{PbZrO}_3)_{100}/(\text{PbTiO}_3)_{100}]_1$

においては、図に示したような対称性のよい強誘電性が出現しており、通常が多層膜とは異なる特質が付与されていることが分かる。このような超格子膜独特の性質は PbZrO_3 層と PbTiO_3 層との応力や、更には双極子の相互作用が影響していることを強く示唆する結果である。

4. 5 温度依存性

誘電体超格子薄膜の結晶構造について、その温度依存性を調べた。バルクの PbZrO_3 では約 230°C 、 PbTiO_3 では 490°C 付近で立方晶の常誘電体へと相転移し、それに伴い格子定数や電気特性の変動が観測される。一方、薄膜の PbZrO_3 および PbTiO_3 の場合についてもバルクのキュリー点と若干のズレがあるものの、同様の構造相転移が起こることが第 2 章および第 3 章の研究において確認された。

今回、誘電体超格子のうち $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ および $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ の超格子について、結晶構造の温度依存性を調べた。実験は、試料を大気中で室温から 600°C まで約 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の変化率で加熱および冷却し、測定温度で試料の温度を保持しながら 2θ を $20^\circ \sim 25^\circ$ の間で走査して各温度における XRD パターンの測定を行った。図 4-14 および図 4-15 に Pt/MgO 基板上の $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ および $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子薄膜の加熱、および冷却過程での XRD パターンの変化を示す。超格子薄膜の PbZrO_3 層もしくは PbTiO_3 層の z 軸方向の格子定数に変化が生じた場合、サテライトピークの位置が敏感に変化するため、その構造変化が確認できる。しかし、 600°C の高温まで試料の温度を上昇させた場合でも超格子膜の XRD パターンはほとんど変化を示さず、

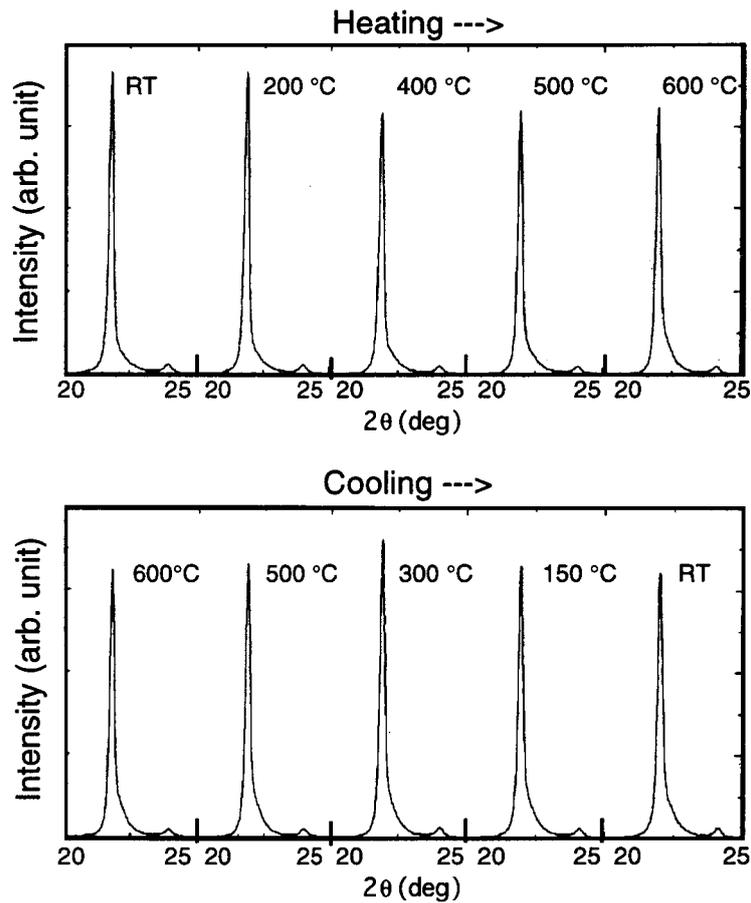


図 4-14 Pt/MgO 基板上的の $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ の XRD パターン ($2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$) の温度依存性

冷却過程でも同様に構造変化は認められなかった。この事は、第 2 章において PbTiO_3 薄膜が 600°C までの温度変化に対して大きな結晶構造変化を示した結果とは対照的である。この測定では z 軸方向の情報しか得られないが、薄膜の厚みが約 800 \AA と非常に薄く、面内方向は基板から強い束縛を受けていることが予想でき、このため面内についても構造はほとんど変化しないと推測できる。この超格子薄膜の構造安定性は、非常に薄い層からなる多層構造であり上下の層からの束縛が強く、またエピタキシャル成長により生じる内部歪みなどが原因で熱変化による構造変化が抑制されたためと考えられる。

次に、 $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子薄膜の温度を上昇させながら、 $1\text{ kHz} \sim 100\text{ kHz}$ の周波数における比誘電率の測定を行い、その温度依存性を調べた。結果を図 4-16 に示す。測定の結果、比誘電率の値は約 350°C 付近まではほぼ一定であり、非常に安定した温度特性を示した。一方、それ以上の温度域では比誘電率が急激に増大し、 400°C 以上ではリーク電流の増加により測定不可能であった。こ

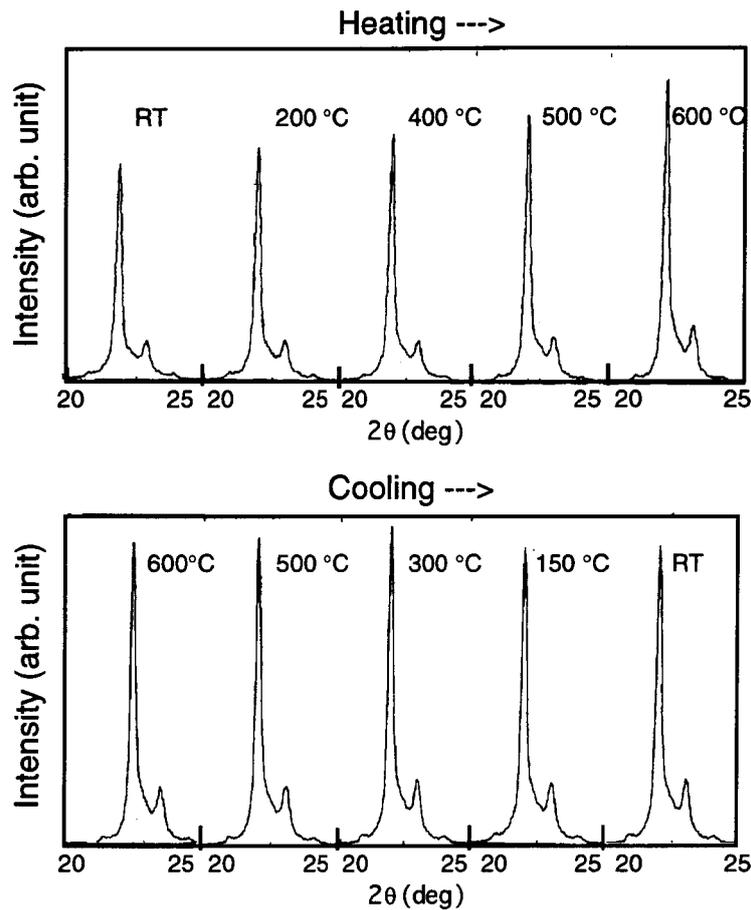


図 4-15 Pt/MgO 基板上の $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ の XRD パターン ($2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$) の温度依存性

のため 400 °C 以上の温度については議論できないが、それ以下の温度では非常に安定な誘電特性を示すことが確認できた。この結果は、XRD 測定による構造安定性にも対応した結果であり、誘電体薄膜を超格子化することにより、温度変化に対して非常に安定な誘電体材料と成り得ることが確認できた。

4. 6 $[(\text{PbZrO}_3)_x/(\text{PbTiO}_3)_y]_m$ 超格子薄膜の誘電特性

これまで作製した誘電体超格子は、 PbZrO_3 ユニットセルの積層数と PbTiO_3 ユニットセルの積層数が同じであり、トータルの組成比が $\text{Zr}/\text{Ti} = 50/50$ であった。通常 PZT においてはこの付近にモルフォトロピック相境界 (MPB) が存在し、誘電特性や圧電特性の良い領域である。しかし、バルクの PZT では $\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$ が MPB 組成であり、それぞれのユニットセルの隣接度が最大となり相互作用が最も増大すると予想される $\text{Zr}/\text{Ti} = 50/50$ の組成比とは厳密には一致していない。そこで、 $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子を基本とした構造において、 PbZrO_3 および PbTiO_3 の積層ユニット数をそれぞれ $(\text{PbZrO}_3)_x$ および $(\text{PbTiO}_3)_y$ とし、トータル

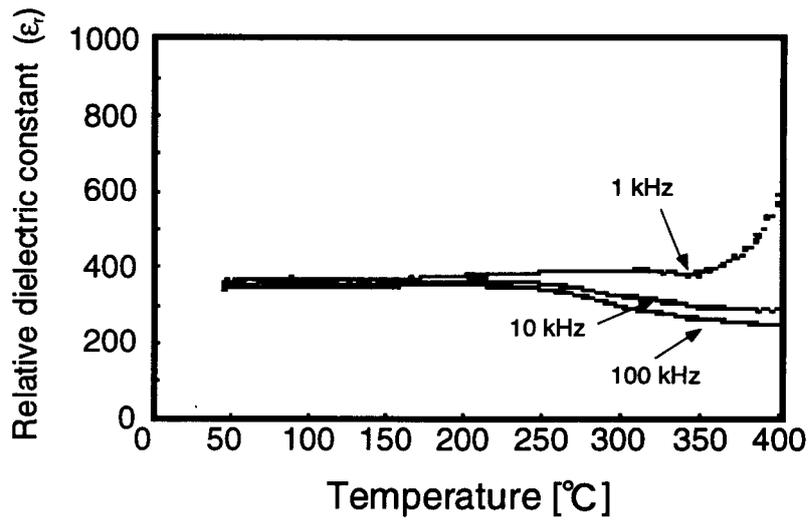


図 4-16 $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子薄膜の比誘電率の温度依存性

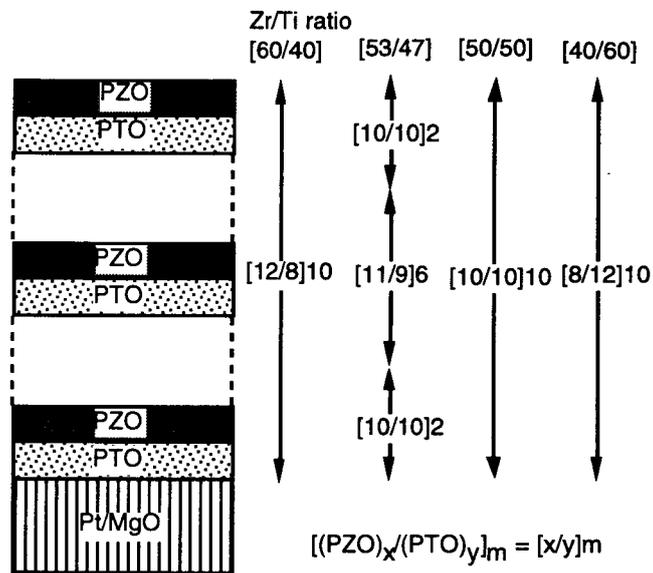


図 4-17 $[(\text{PbZrO}_3)_x/(\text{PbTiO}_3)_y]_{10}$ 系超格子薄膜の構造

表 4-2 組成を変化させた $[(\text{PbZrO}_3)_x/(\text{PbTiO}_3)_y]_{10}$ 系超格子薄膜

組成	構造
60/40	$[(\text{PbZrO}_3)_{12}/(\text{PbTiO}_3)_8]_{10}$
53/47	$[(\text{PbZrO}_3)_{11}/(\text{PbTiO}_3)_9]_6 + [(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_4$
50/50	$[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$
40/60	$[(\text{PbZrO}_3)_8/(\text{PbTiO}_3)_{12}]_{10}$

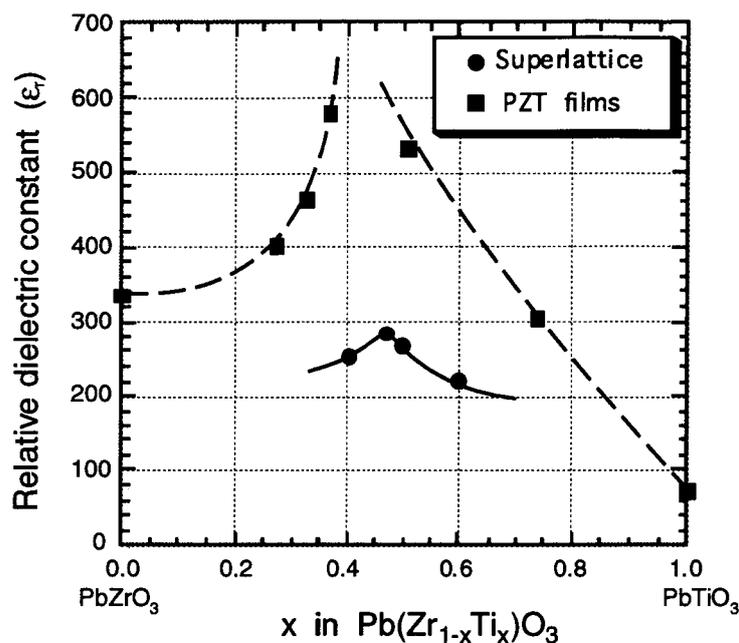


図 4-18 $[(\text{PbZrO}_3)_x/(\text{PbTiO}_3)_y]_{10}$ 超格子の比誘電率の組成依存性：●超格子、■PZT 薄膜

の組成を $\text{Zr}/\text{Ti} = 60/40$ から $\text{Zr}/\text{Ti} = 40/60$ の範囲で変調させた。作製したサンプルの種類および構造を表 4-2 および図 4-17 に示す。

形成した $[(\text{PbZrO}_3)_x/(\text{PbTiO}_3)_y]_{10}$ 超格子薄膜の誘電特性をそれぞれ調べた。各組成における超格子薄膜の比誘電率を第 3 章で示した膜厚 800 \AA の PZT 薄膜の組成依存性と共に図 4-18 に示した。超格子薄膜の組成変化に対して比誘電率も変化し、バルクの MPB 組成である $\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$ の時に比誘電率は 300 近い最大値を示した。しかし、その値は固溶体薄膜における値より低く、有為な差は認められなかった。MPB 組成での PZT の誘電率の増大は、この組成における結晶構造の不安定性に起因するが、超格子薄膜の場合これまでの結果から各層に大きな内部応力が働いており、その結晶構造は温度変化と同様に組成変化に対しても安定であると予想される。この結晶構造の安定性が誘電体超格子薄膜の組成依存性を抑制し、バルクや PZT 薄膜のような大きな誘電特性の変化を示さなかったと考えられる。

4. 7 まとめ

本章で得られた、 $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_m]_m$ 系超格子薄膜の特性をまとめると、以下のようなになる。

1. 多元イオンビームスパッタ法を用いて (100)Pt/MgO 基板上に $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 系誘電体超格子薄膜 ($n=5\sim 100$) をヘテロエピタキシャル成長させることに成功した。
2. XRD 測定により、形成した誘電体超格子は積層周期 n が5ユニットセル、約 20 Åの微細周期においても明瞭なサテライトピークが観察され、良好な積層構造を有していることが確認できた。
3. XRD の計算パターンと実測パターンとの比較の結果、超格子中の PbTiO_3 層は PbZrO_3 層上で a 軸配向している事が確認できた。
4. $[(\text{PbZrO}_3)_{10}/(\text{PbTiO}_3)_{10}]_{10}$ 超格子の断面 TEM 観察の結果、その多層構造を明瞭に観察できた。一方、 PbZrO_3 と PbTiO_3 の結晶構造の違いから多数の格子欠陥が存在していることが認められた。
5. 誘電体超格子の比誘電率は、積層周期 n が短くなるにつれて増大する傾向を示し、 $[(\text{PbZrO}_3)_5/(\text{PbTiO}_3)_5]_{20}$ 超格子において比誘電率が 400 近い値を示していた。また P-E ヒステリシスは強誘電性のヒステリシス曲線を示し、積層周期 n の減少と共に対称性が向上した。
6. 積層周期 n が短い誘電体超格子の結晶構造や誘電特性は、温度変化に対して安定であり、更に組成の変動に対しても誘電特性の変化は小さかった。

以上、自然界に存在しない $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 系超格子薄膜を作製することに成功した。結晶構造や電気特性は温度や組成の変化に対して安定であり、PZT のバルクセラミックスや薄膜とは大きく異なる物性を有していることから、将来の材料開発として有力な手法を提示することが出来た。

第5章 イオン・光アシストによる低温合成

5.1 はじめに

本章では、イオンおよび光を用いた Pb 系強誘電体薄膜の低温形成について述べる。近年、強誘電体薄膜を用いた次世代半導体メモリーおよび焦電・圧電デバイスの開発が各方面で検討されているが、強誘電体薄膜の形成温度が依然高いため、熱に弱い材料を基板として用いることはこれまで不可能であった。それ故 Pb 系強誘電体薄膜を用いたデバイス作製にはプロセス上の制約が多く、コスト的な面からも実用化を阻む大きな要因となり、応用範囲を広げる上で大きな問題となっていた。

本研究では、これまでに多元イオンビームスパッタ法を用いて種々の Pb 系強誘電体薄膜を形成してきた。そのプロセスの特徴として、rf スパッタ法などの従来法と比較して 100°C 近く低い基板温度においても結晶性の良い強誘電体薄膜を成長させることができた。本章では更なるプロセス温度の低下を実現するため、ペロブスカイト構造の形成に必要なエネルギーとして熱エネルギーの代わりに活性なイオンビームや紫外光を利用した薄膜成長法を検討した。これまでも、PbTiO₃ や PZT 強誘電体薄膜の低温形成を目的として、スパッタ法を中心とする成膜法に酸素イオンビームを基板に照射するアシスト法が試みられている^(43,44,80,81)。100eV 程度の低エネルギー酸素イオンを表面に照射しながら薄膜成長させることにより非熱平衡状態での反応が期待でき、結晶化温度の低下や電気特性の向上などが報告されている。

一方、高出力紫外線光源としてエキシマレーザが普及してきたことに伴い、レーザアブレーションなど紫外線レーザ光を用いた薄膜プロセスが各方面で研究されてきた。レーザをターゲットに照射するアブレーション法以外に、蒸着粒子やガス、更には基板表面にレーザ光を照射して活性な反応場を形成し、この状態で薄膜を成長させることが試みられている。光エネルギーは波長が短くなるほど1光子あたりのエネルギー ($h\nu$) が大きくなり、特に紫外線領域の光を照射した場合、物質の電子を励起することができる。そのため、熱エネルギーを用いた場合とは異なるケミカルな反応が期待できる。これまでも紫外線照射による光化学反応として、Pt 上に吸着した NO の光励起脱離や、TiO₂ を用いた光触媒反応などが知られている⁽⁸²⁻⁸⁴⁾。この他、紫外線照射による薄膜形成における選択成長など数多くの報告があり、室温雰囲気下においても活性な反応が

期待される。エキシマレーザー光は、集光することにより容易に高エネルギー密度領域を発生させることが可能で、局所的な高温および急冷の状態が形成できるため、結晶化に必要な分子振動を引き起こすことができる。

PbTiO_3 や SrTiO_3 などの代表的なペロブスカイト型誘電体のバンドギャップは約 3.2eV 程度であり、薄膜においても 350nm 以下の波長の光を吸収することが知られている^(84,85)。このことは、エキシマレーザーをこれらの強誘電体に照射した場合、効果的に励起反応が誘起されることを示唆している。エキシマレーザーアシストによる強誘電体薄膜の形成は CVD 法の分野で活発に試みられており、原料ガスの解離や表面励起の手法として検討されてきた^(86,87)。レーザーアブレーション法においても、アシスト用のレーザーを用いることにより 400 °C 以下の基板温度で PbTiO_3 薄膜が形成可能であると報告されている⁽⁸⁸⁾。

基板加熱を行わずに室温下で Pb 系強誘電体薄膜の合成を試みる研究も進められた。林らは多元電子ビーム蒸着法により (100)MgO 基板上に PbTiO_3 薄膜を形成する際、酸素イオンとエキシマレーザーを同時に照射する複合アシスト法によって、室温下でペロブスカイト構造の結晶化に成功している^(89,90)。この実験により、イオン照射とエキシマレーザーによる表面励起反応がペロブスカイトの結晶化を引き起こし、これらの活性な反応場が低温合成に非常に有効であることが実証された。しかし、酸素イオンおよびエキシマレーザーが個別に有する効果については明らかにされておらず、また結晶性や電気特性などに対する影響についても未だ不明であった。

本研究では、多元イオンビームスパッタ法を基本としたプロセスに、ECR 酸素イオンビームアシストまたは XeCl エキシマレーザーアシストを行い、 PbTiO_3 をはじめとする PLT および PZT 薄膜の低温合成に取り組んだ。それぞれのアシスト法による強誘電体薄膜の形成条件を確立し、その効果を明らかにすると共に、得られた薄膜の結晶性および電気特性について、基板加熱により形成した薄膜と比較しながら考察した^(51,91)。

5. 2 ECR イオンアシスト法

多元イオンビームスパッタ法により PbTiO_3 薄膜を成長させる際に、ECR イオン源で形成した酸素イオンビームを基板に照射し、その照射効果を調べた。ECR イオン源は基板の真下に設置し、形成した酸素イオンを加速して成長薄膜に照射した (図 5-1)。ECR での電子サイクロトロン共鳴は、磁場中の高周波放電に

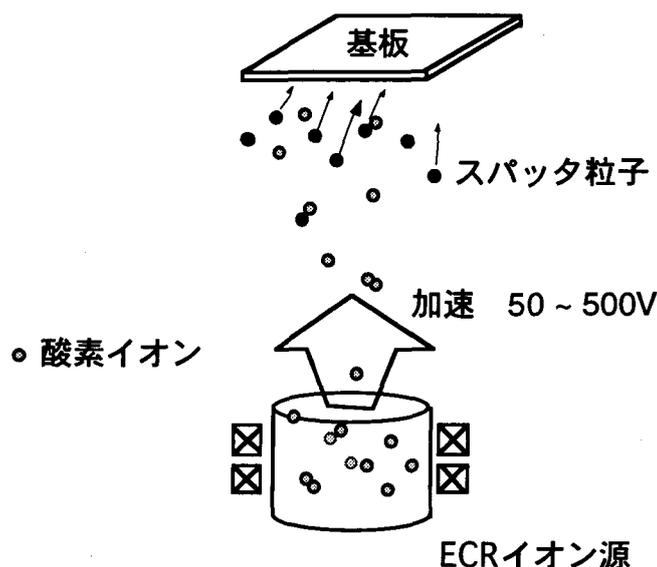


図 5-1 酸素イオンアシスト概念図

において実現され、

$$f = \frac{1}{2\pi} \frac{eB}{m} \quad (5.1)$$

の条件で与えられる。ここで、 f は高周波放電の周波数、 B は磁界の強さ、 e と m は電子の電荷および質量である。通常高周波として $f = 2.45 \text{ GHz}$ のマイクロ波を用い、 $B = 0.0875 \text{ T}$ の磁界中で共鳴を発生させるが、本実験においてもこの条件で酸素イオンを形成した。ECR イオン源はフィラメントを必要としないため、活性な反応性イオンを安定に供給することができる。また ECR 条件で形成されるプラズマの電子温度は数 keV から数十 keV に達し、電離度も数十%であることから、高密度のラジカルイオンが形成でき、高真空中においても活性な反応を引き起こすことができる。

5. 2. 1 実験方法

多元イオンビームスパッタ法により PbTiO_3 薄膜を(100) MgO 基板の上に成長させた。 PbTiO_3 薄膜の形成は第 2 章とほぼ同じ条件で行った。薄膜成長中に ECR イオン源で形成した酸素イオンビームを照射し、その照射効果を調べた。ECR 酸素イオンビームのアシスト条件を表 5-1 に示す。100 W のマイクロ波を入射して酸素ガスをイオン化した。形成したイオンは 50 ~ 500 V で加速して照射し、それに伴い酸素イオンの電流密度も $0.05 \sim 0.20 \text{ mA/cm}^2$ の範囲で変化した。

表 5-1 ECR 酸素イオンアシスト条件

Gas	O ₂
ECR power	100 W
Accelerating voltage	50 ~ 500 V
Ion current density	0.05 ~ 0.20 mA/cm ²

PbTiO₃ 薄膜の成長は(100)MgO 基板を用い、その基板表面温度が 385 ~ 415 °C と
なる様に基板の裏側からヒータで加熱して成膜を行った。形成した PbTiO₃ 薄膜
の結晶性は XRD により評価した。

5. 2. 2 構造評価

酸素イオンの加速エネルギーを変化させた時の PbTiO₃ 薄膜の結晶性を調べた。
照射イオンの加速エネルギーを増加させた場合、膜中の Pb 含有量は低下したが、
形成する PbTiO₃ 薄膜が化学量論比を保つ様に Pb スパッタのイオン電流を増加
させ最適化した。酸素イオンの加速電圧が 50 V、150 V、および 300 V の時に
(100)MgO 基板上に形成した膜厚が約 350 Å の PbTiO₃ 薄膜の XRD パターンを図
5-2 に示す。酸素イオンの加速電圧が 50 V の時は、a 軸と c 軸のピーク強度が
ほぼ同じで、酸素イオンアシストをしない場合と同様の XRD パターンを有して

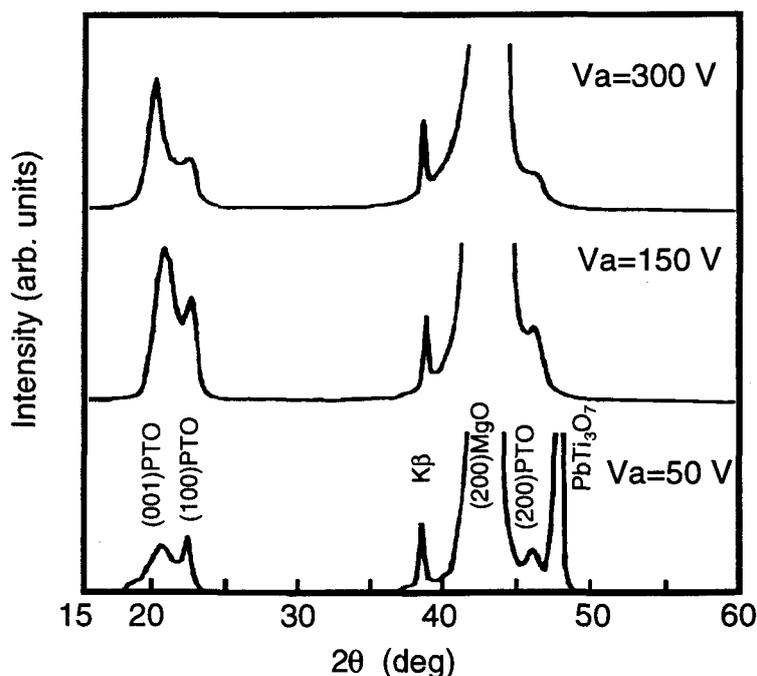


図 5-2 酸素イオンアシストにより形成した MgO 基板上の膜厚約 350 Å の PbTiO₃ 薄膜の XRD パターン：
加速電圧=50 V、150 V、300 V

いた。一方、加速電圧を 150 V および 300 V と増加させた場合、c 軸のピーク強度が増加する傾向を示した。酸素イオンの加速エネルギーの増加と、 PbTiO_3 薄膜の c 軸配向性との相関関係について、今の所明確なメカニズムは明らかではないが、酸素イオンが基板表面に衝突することにより、形成する薄膜内部に圧縮応力が働き、そのため格子定数の長い c 軸の配向性が促進されるのではないかと考えられる。

次に、照射エネルギーと PbTiO_3 薄膜の結晶性との関係を調べた。 MgO 基板の温度を 385 °C から 415 °C まで変化させ、酸素イオンの加速電圧と PbTiO_3 薄膜の結晶性の関係を図 5-3 に示す。酸素イオンの加速電圧が 50 V と低い場合ペロブスカイト構造への結晶化に 415 °C の基板温度が必要であり、 PbTi_3O_7 等の異相の形成もしばしば確認された。しかし、酸素イオンの加速電圧の増加に伴いペロブスカイト構造が安定に形成でき、加速電圧が 300 V の場合ペロブスカイト型 PbTiO_3 薄膜を成長させる基板温度を約 15 °C 低下させることができた。

酸素イオンの加速電圧の増加と共に基板温度が低下した理由として、酸素イオンの運動エネルギーがペロブスカイトの結晶化と強い相関を有していることを示唆している。更にスパッタ粒子自身の運動エネルギーも最大で数十 eV に達していることから、酸素イオンの加速電圧が 100 V 以下の低エネルギーでは、スパッタ粒子の有するエネルギーとほぼ同じであるため照射効果がほとんど見ら

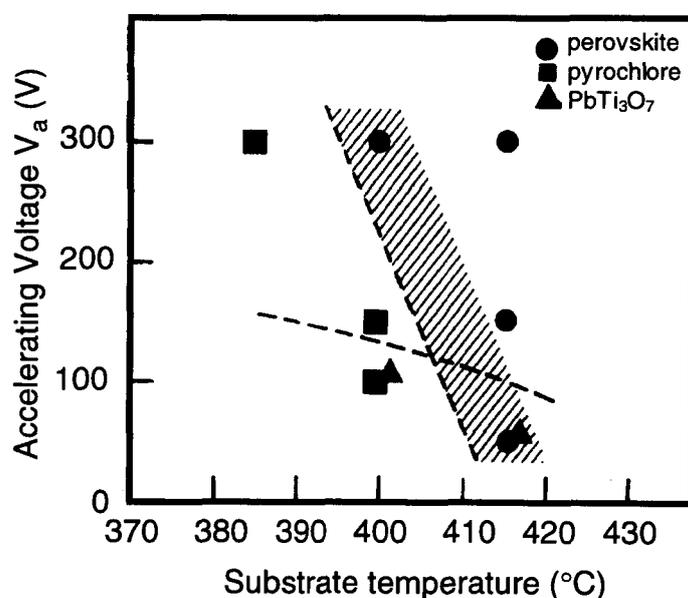


図 5-3 各基板温度における酸素イオンの加速電圧と PbTiO_3 薄膜の結晶性の関係

れなかったものと考えられる。一方、酸素イオンの加速電圧を 500 V とした場合、堆積した薄膜が逆にスパッタされ、成長速度の低下に加え結晶性の劣化が著しく、 PbTiO_3 薄膜の形成には適さなかった。

以上の結果、酸素イオンアシストにより MgO 基板上での PbTiO_3 薄膜形成温度は、若干低下できることが確認できた。しかしながら、イオンの加速エネルギー増加に伴うダメージとの競合過程から、大幅な低温化には至らなかった。

5. 3 エキシマレーザアシスト法

エキシマレーザアシスト法を用いて、Pb 系強誘電体薄膜の室温合成を試みた。エキシマレーザは、1970 年に Basov らが電子ビーム励起による Xe_2 レーザの発振に成功したことから始まる⁽⁹²⁾。その後、1976 年に XeF の放電励起によるレーザ発振により応用展開が急速に進んだ⁽⁹³⁾。エキシマレーザの“excimer”とは、“excited dimer”の略語であり、励起状態でのみ安定に存在する 2 原子分子のことである。Ar や Xe、Kr 等の希ガス原子 (R) は反応性に乏しく化合物を形成しにくいのが、これを電子ビームや放電により励起しイオン化すると反応性が著しく増加し、フッ素や塩素などのハロゲン (X) と結合して励起状態でのみ存在するエキシマ (RX^*) を形成する。励起状態でのエキシマの寿命は 3~5 ns と非常に短く、紫外線を放出して再び元の基底状態 ($\text{R} + \text{X}$) に戻る (図 5-4)⁽⁹⁴⁾。その際発生した紫外光をレーザ発振させたものがエキシマレーザであり、 ArF 、 KrF 、

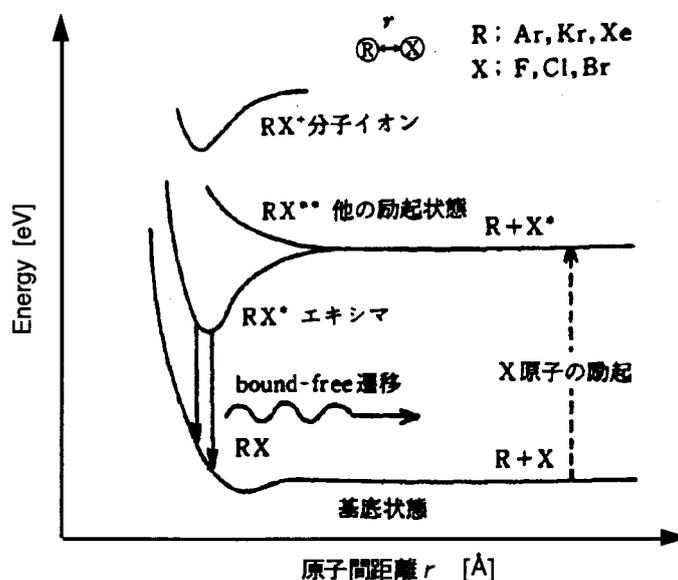


図 5-4 エキシマレーザのポテンシャル図

XeCl 等のエキシマにより容易に反転分布が形成できる。

今回実験に用いたエキシマレーザは、波長 308 nm の XeCl エキシマレーザを用いた。308 nm の波長は 1 光子あたり約 4 eV のエネルギーに相当し、Pb 系強誘電体薄膜のバンドギャップより大きいことから活性な反応を誘起されると期待できる。ここではエキシマレーザを基板に照射しながら室温での Pb 系強誘電体薄膜の合成を検討した。

5. 3. 1 実験方法

Pb 系強誘電体薄膜の成膜は多元イオンビームスパッタ法で行った。スパッタ条件はこれまでの成膜条件とほぼ同じであるが、ヒータによる加熱は行わず、代わりに基板に対して約 45° の角度から XeCl エキシマレーザを照射した (図 5-5)。薄膜の作製条件およびエキシマレーザのアシスト条件を表 5-2 に示す。PbTiO₃、(Pb,La)TiO₃ (La ~ 10mol%) および Pb(Zr,Ti)O₃ (Zr/Ti ~ 50/50) 薄膜を (100)Pt/MgO 基板および(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した。このほか、有機高分子材料であるポリイミドフィルムの表面に白金を蒸着した(111)Pt/polyimide を基板としてこの上へ PLT 薄膜の形成を行った。作製した薄膜の組成は、それぞれ化学量論比を持たせるために各ターゲットのスパッタ量を調整して、約 10 Å/min の速さで堆積させた。

XeCl エキシマレーザ (波長 308nm、パルス幅約 ~ 10 ns) の照射は、10 Hz のパルス周波数で行った。薄膜の成長速度は約 10 Å/min である。ペロブスカイト結晶格子の長さが約 4 Åであることを考慮すると、1Hz の繰り返し周波数でも 1 ユニットセルの成長の間に十分なレーザが照射されると考えられる。エキシマレーザの出力は 1 パルス当たり 100mJ で、照射時のエネルギー密度はチャンバ

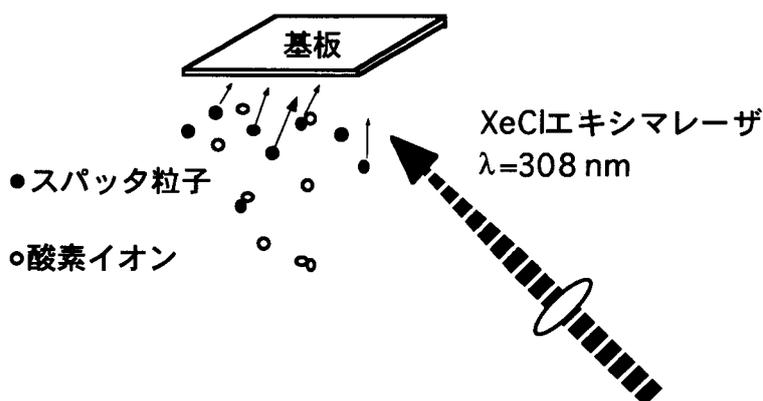


図 5-5 XeCl エキシマレーザアシストによる成膜法

表 5-2 薄膜作製条件

スパッタリング条件	
Deposited films	PbTiO ₃ , PLT (La ~ 10 mol%), PZT (Zr/Ti = 50/50)
Substrates	(100)Pt/MgO, (111)Pt/Ti/SiO ₂ /Si, (111)Pt/polyimide
Substrate temperature	Room temperature
Targets	Pb, La, Zr, Ti metals
Total gas pressure	2.0 ~ 3.0 x 10 ⁻⁴ Torr (O ₂ : 7.5 x 10 ⁻⁵ Torr)
Ion beam voltage	1100 V
Ion beam current	4.0 ~ 15 mA
Deposition rate	10 Å/min
エキシマレーザーアシスト条件	
Wavelength	308 nm (XeCl)
Pulse width	~10 nsec
Energy density	50 ~ 500 mJ/cm ²
Repetition rate	10 Hz

一の外に配置した凸レンズにより調整し、50 ~ 500 mJ/cm²の間で変化させた。

作製した薄膜は、XRD 測定により結晶性を評価した。更に RHEED を用いて薄膜成長過程のその場観察を行った。作製した強誘電体薄膜の表面形態は SEM を用いて観察した。また組成は EDX および WDX 法により評価し、形成薄膜が化学量論組成を有するようにスパッタ条件を最適化した。

室温合成した各強誘電体薄膜の電気特性は、上部電極として直径 0.3mm の金を蒸着し、膜厚方向について測定を行った。比誘電率はインピーダンスアナライザを用いて 1 kHz の周波数における値を測定し、またソーヤ・タワー回路を用いて P-E ヒステリシスの観察を行い、その強誘電性を評価した。

5. 3. 2 結晶性評価

5. 3. 2. 1 X線回折測定

室温で形成した各強誘電体薄膜の結晶性を XRD により評価した。はじめに、エキシマレーザーアシストを行わずに Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した PLT 薄膜の XRD パターンを図 5-6 に示す。基板加熱を行っていないため、ペロブスカイト構造などの結晶化は認められず、それぞれの基板上にはアモルファス構造の薄膜が形成されていた。

一方、エキシマレーザーアシストにより Pt/MgO 基板上に形成した PbTiO₃、PLT および PZT 薄膜の XRD パターンを図 5-7 に示す。形成した強誘電体薄膜の膜厚

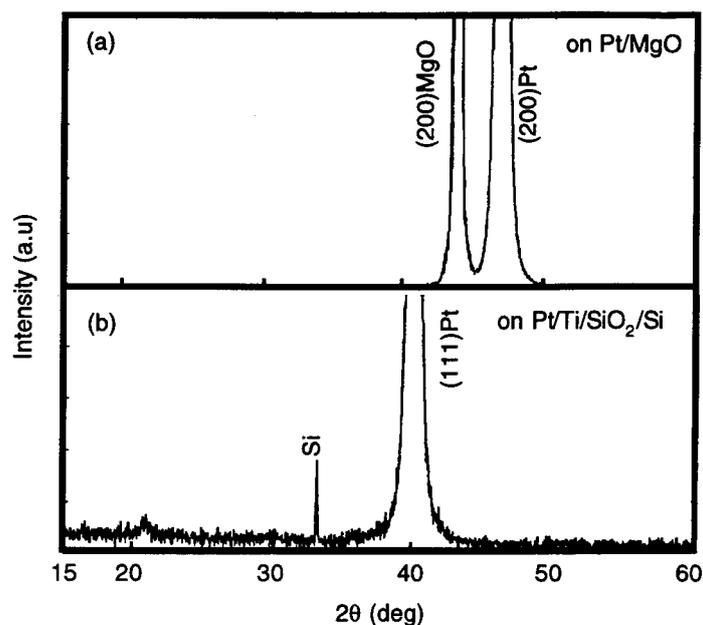


図 5-6 エキシマレーザアシストを行わずに室温で形成した PLT 薄膜の XRD パターン：
(a) Pt/MgO、(b) Pt/Ti/SiO₂/Si 基板

は約 1500 Å で、エネルギー密度約 250 mJ/cm²、10Hz の周波数でレーザ照射を行った。図よりそれぞれの形成膜はペロブスカイト構造を有しており、特に a 軸に優先配向した強誘電体薄膜が形成されていることが確認できた。これまで基板加熱により Pt/MgO 基板上に作製した Pb 系強誘電体薄膜は c 軸配向膜であり、レーザアシストにより優先配向が a 軸に変化していることは、レーザ照射による結晶化過程が基板加熱の場合とは異なることを意味している。Pt の格子定数は 3.92Å であり、形成膜の結晶格子とのエピタキシャル関係を考えると c 軸配向の方が a 軸の配向より格子整合性がよい。一方、エキシマレーザアシストでは、紫外線の照射による瞬間的な急熱・急冷過程により結晶化が起るため、基板加熱による薄膜成長と比較してエピタキシャル関係がある程度緩和された状態になったと推測できる。なお、PZT 薄膜の形成では基板加熱の場合と同様に Pt/MgO 基板上への直接形成は困難であり、基板表面に膜厚約 100 Å の PLT バッファ層を形成した後 PZT 薄膜の成膜を行う事により、ペロブスカイト構造の PZT 薄膜の成長が可能となった。

同様に、(111)Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に Pb 系強誘電体薄膜の室温合成を行った。エキシマレーザアシストにより作製した、膜厚約 1500 Å の PbTiO₃、PLT および PZT 薄膜の XRD パターンを図 5-8 に示す。繰り返し周波数 10 Hz、約 150mJ/cm² のエネルギー密度でレーザを照射することにより、Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上において

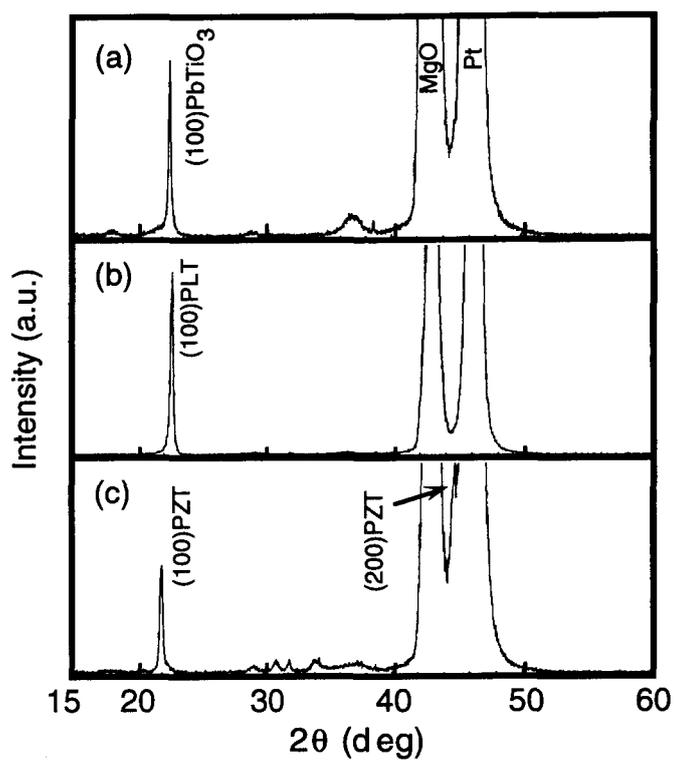


図 5-7 エキシマレーザーアシストにより Pt/MgO 基板上に室温合成した Pb 系強誘電体薄膜の XRD パターン： (a) PbTiO₃、(b) PLT および(c)PZT 薄膜

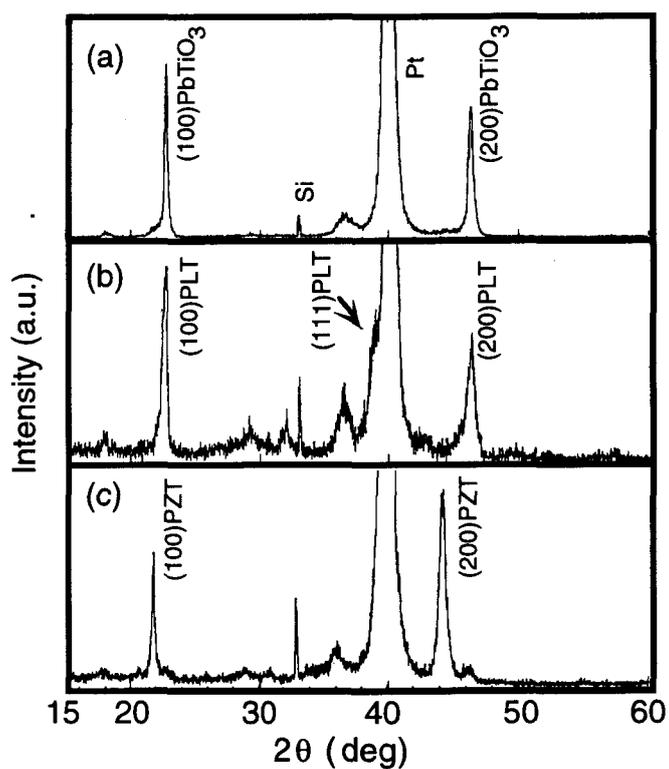


図 5-8 エキシマレーザーアシストにより Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に室温合成した Pb 系強誘電体薄膜の XRD パターン： (a) PbTiO₃、(b) PLT および(c)PZT 薄膜

もペロブスカイト構造の Pb 系強誘電体薄膜が形成できた。PZT 薄膜の場合は、これまでと同様 PLT のバッファ層を基板との界面に用いている。Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上で作製した薄膜は多結晶質であるが、Pt/MgO 基板上に作製した場合と同様 a 軸に優先配向しており、この a 軸配向性はエキシマレーザの照射に特有の結晶成長過程であると言える。

比較のために室温でアモルファス薄膜を形成した後エキシマレーザ照射を行い、その結晶性の変化を調べた。室温で Pt/MgO 基板上に形成した膜厚約 350 Å の PLT 薄膜にエネルギー密度約 350 mJ/cm²、10 Hz の繰り返し周波数で 15 分間 XeCl エキシマレーザ照射を行った所、XRD パターンに若干の変化が認められたが、ペロブスカイト構造の回折ピークは確認できなかった。熱エネルギーによるアニールは薄膜のフォノンに作用し、薄膜全体を構成する原子に振動が伝播するためアモルファス相をペロブスカイト構造へと結晶構造を変化させることができる。一方、紫外線の光エネルギーはフォトンによる反応のため、照射された薄膜の電子状態を励起することができる。しかし、その反応は極表面だけに限られ、更に 1 パルス当たりのパルス幅がナノ秒と短いため、薄膜を構成する原子全体を結晶化させるに十分な格子振動へは発展しにくく、アモルファス相からペロブスカイト構造への結晶構造変化が起こらななかったと考えられる。この結果、エキシマレーザアシストによるペロブスカイト型薄膜の成長は単なるアニール効果によるものではなく、短波長パルスレーザの照射に共なる光化学反応および局所的な急熱・急冷仮定が支配的な要因であると考えられる。

5. 3. 3. 2 表面構造

室温で形成した PLT 薄膜の表面形態を高分解能 SEM を用いて観察した。Pt/MgO 基板上に形成した PLT 薄膜について、エキシマレーザ照射領域と、未照射領域の表面 SEM 像を図 5-9 に示す。図より、未照射領域では非常に平滑な表面形態を有している事が明らかとなった。これは、XRD 観察により明らかのようにアモルファス状の薄膜の形成によるものであると考えられる。一方、エキシマレーザ照射領域では直径が約 0.3 μm 程度の円形の構造がみられ、未照射領域とは異なった形態を有していた。エキシマレーザアシストによるペロブスカイト構造の結晶成長は XRD 測定により確認できたが、紫外線レーザの照射に伴う結晶構造の相違がこの様に表面状態へも反映される事が確認できた。Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上においても同様の表面形態が観測でき、この表面の凹凸はエ

(a) Unirradiated area



(b) Irradiated area



図 5-9 Pt/MgO 基板上に形成した PLT 薄膜の (a) エキシマレーザ未照射領域、および (b)照射領域の表面 SEM 像

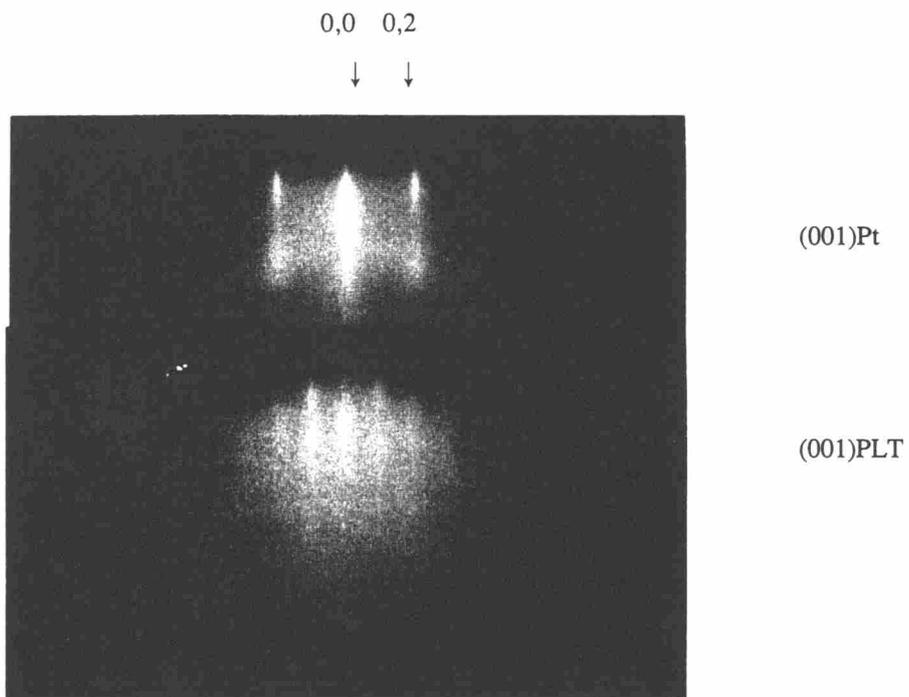


図 5-10 エキシマレーザアシストにおける PLT 薄膜の RHEED パターン

エキシマレーザアシストの特徴と考えられる。エキシマレーザはパルス光であり、レーザ照射による光化学反応および瞬間的な急熱・急冷状態によって結晶化が起こるため、基板加熱による結晶成長で見られたような2次元的な薄膜成長とは異なる。それ故この様に特徴的な表面構造を有していると考えられる。

次に、エキシマレーザアシストにより PLT 薄膜が(100)Pt/MgO 基板上に成長する過程を RHEED を用いてその場観察した。表面に 25 keV の電圧で加速した電子を入射し、回折像をスクリーンに投影して観察を行った。図 5-10 に PLT の成膜を行う前の(001)Pt/MgO 基板表面、およびエキシマレーザアシストにより PLT 薄膜を成長させた時の RHEED パターンを示す。成膜を開始すると、基板加熱の場合と同様に Pt のストリークの間から PLT 薄膜のストリークが発生し、エピタキシャル関係を維持しながら成長していく様子が観察できた。

5. 3. 3. 3 組成分析

エキシマレーザアシストにより形成した PLT 薄膜の組成を WDX 法を用いて測定した。測定には Pt/MgO 基板および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に、最適照射条件で形成した PLT 薄膜を用いた。次にエキシマレーザが照射された部分と未照射部分のそれぞれについて、Pb、La および Ti 元素の組成分析を行った。組成分析の結果を表 5-3 に示す。表より、エキシマレーザ照射部において Pt/MgO 基板および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上の PLT 薄膜は共に化学量論比に近い組成を有していた。一方、未照射領域では、両基板上共に Pb が過剰に存在する事が明らかとなった。

表 5-3 エキシマレーザアシスト PLT 薄膜の組成分析

Pt/MgO 基板		
	照射部	未照射部
Pb	49.1	64.1
La	4.0	2.3
Ti	46.9	33.6
(Pb+La)/Ti	1.13	1.98

Pt/Ti/SiO ₂ /Si 基板		
	照射部	未照射部
Pb	42.8	59.2
La	4.9	2.5
Ti	52.3	38.3
(Pb+La)/Ti	0.91	1.61

この原因として、イオンビームスパッタによって供給された Pb のうち、ペロブスカイトの結晶化に寄与しない過剰な Pb がエキシマレーザの照射によって再蒸発したためであると推測できる。逆に、レーザ未照射部が化学量論組成となるように各ターゲットのスパッタレートを制御して成膜を行った場合、レーザを照射した領域では Pb が欠損しており、ペロブスカイト構造の PLT 薄膜の形成は困難であった。これは、アシストに必要なエキシマレーザのエネルギー密度が約 $100 \sim 400 \text{ mJ/cm}^2$ と高く、その光エネルギーが吸収されてペロブスカイト構造の結晶化に必要な格子振動を発生させるが、この時融点の低い Pb の再蒸発を必然的に伴うためであると考えられる。それ故、ペロブスカイト構造の形成のためには、再蒸発する Pb を補う事のできる過剰な Pb の供給によってはじめて結晶成長が進行するものと考えられる。

5. 3. 3. 4 温度依存性

エキシマレーザアシストにより室温で形成した膜厚 1500 \AA の PbTiO_3 薄膜の結晶構造について、その温度依存性を調べた。室温から $600 \text{ }^\circ\text{C}$ まで約 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ の速度で温度を変化させ、各測定温度での XRD パターンを図 5-11 (a) および (b) に、またその時の格子定数の変化を図 5-11 (c) に示す。エキシマレーザアシストにより作製した PbTiO_3 薄膜は、前述したように a 軸配向膜であるため、試料温度を室温から $600 \text{ }^\circ\text{C}$ まで上昇させた場合においても XRD パターンの大きな変化は観測されず、正方晶から立方晶への相転移は観察できなかった。温度上昇の際に若干の格子定数の増大がみられたが、これは基板や形成膜の熱膨張によるものであると考えられる。一方、試料の温度を降下させた場合、図 5-11 (b) から明らかのように XRD パターンに大きな変化がみられた。冷却過程において $600 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ の間で XRD パターンはあまり変化しなかったが、 $400 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ の間に PbTiO_3 薄膜の a 軸のピークは分離し、c 軸配向成分が出現した。更に温度の低下に伴い、a 軸の格子定数は減少し c 軸の格子定数は増加する傾向を示し、温度を上昇させる前の結晶構造とは大きく異なる構造となった。また室温まで冷却したとき、 PbTiO_3 薄膜の a 軸および c 軸の格子定数はそれぞれ 3.90 \AA および 4.10 \AA となり、ほぼバルクに近い値を有していた。温度履歴に対して非可逆な構造変化を示す事は、薄膜の形成過程が非熱平衡的プロセスであることを裏付けている。通常、 PbTiO_3 は $490 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近にキュリー点があるため、c 軸と a 軸のピーク分離は $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で起こるはずである。しかし、エキシマレーザアシスト

による PbTiO_3 薄膜が $400 \sim 300^\circ\text{C}$ の間で散漫な相転移を示したが、この原因として、基板加熱により成長させた薄膜と同様、エピタキシャル成長に起因する基板からの拘束によるものと考えられる。

5. 3. 3 成長過程の考察

以上の実験により、エキシマレーザーアシスト法では基板加熱を行わず室温雰

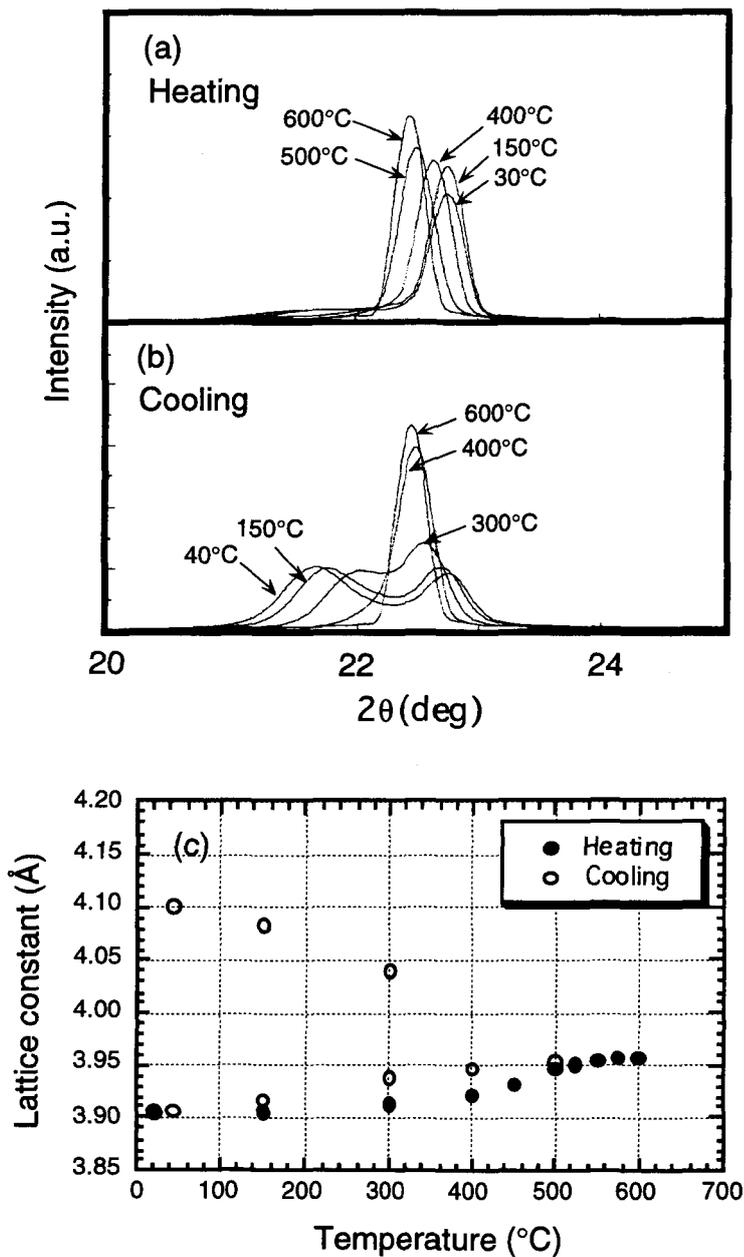


図5-11 エキシマレーザーアシストにより形成したPLT薄膜のXRDパターンおよび格子定数の温度依存性：
(a)加熱過程、(b)冷却過程、(c)格子定数

雰囲気下で各種 Pb 系ペロブスカイト型強誘電体薄膜が形成できることを確認してきた。Pb 系強誘電体薄膜の形成におけるエキシマレーザの照射効果は、光化学的反応と熱的な効果の大きく 2 つに分けることができる。

今回のエキシマレーザアシストの実験では、MgO や Si 基板に直接ペロブスカイト構造の結晶を成長させることはできず、これらの基板表面を Pt でコーティングしたものについてのみ Pb 系強誘電体薄膜の形成が確認できた。Pt の表面に紫外線を照射すると Pt 表面の電子が励起され、NO や CO の光脱離反応などが起こることが知られている⁽⁸²⁻⁸⁴⁾。本研究における強誘電体薄膜の室温合成においても Pt が不可欠であることは、その表面励起反応が成膜初期段階においてペロブスカイト構造を構築する上で重要な役割を果たしていることを示している。

更にペロブスカイト型 Pb 系強誘電体薄膜は 350nm 以下の波長の紫外線を吸収するため、照射されたエキシマレーザの光エネルギーは最終的に熱に変換される。レーザアブレーションなどのプロセスにおいては、紫外線レーザを高エネルギー密度に集光して照射し、瞬間的に高温状態を発生させてターゲットの構成元素を励起状態で蒸発させるが、エキシマレーザアシストにおいても薄膜表面の構成原子は励起された状態で格子振動していると予想される。更に、レーザ照射による表面の急熱・急冷過程がこれまでの熱的プロセスとは異なるペロブスカイト構造の結晶化を引き起していると考えられ、それについては本研究においても形成した薄膜の配向性や表面構造の違いとして確認できた。

5. 3. 4 室温成長条件

エキシマレーザの照射条件と薄膜の結晶性について検討した。レーザの繰り返し周波数は通常 10 Hz としたが、これを 1 ~ 100 Hz まで変化させて PLT 薄膜の形成を試みた。1 Hz および 100 Hz の周波数でアシストを行い、形成する PLT 薄膜の組成が化学量論比を保つようにした。Pt/MgO 基板上に形成した PLT 薄膜を XRD により測定した結果、1 Hz および 100 Hz の場合ともにペロブスカイト型 PLT 薄膜の形成が確認できた。この様に広い周波数範囲において結晶成長が可能であったが、薄膜の形成速度が約 10 Å/min と遅く 1 Hz のパルス周波数においても 1 層のペロブスカイト層が成長するあいだに約 24 回の紫外線パルスが照射され、十分反応が生じるパルス間隔であると考えられる。しかし、繰り返し周波数が変化することにより、薄膜に照射される単位時間あたりの紫外線照射量が変化するため、それに合わせてレーザエネルギー密度を増減させて最適化

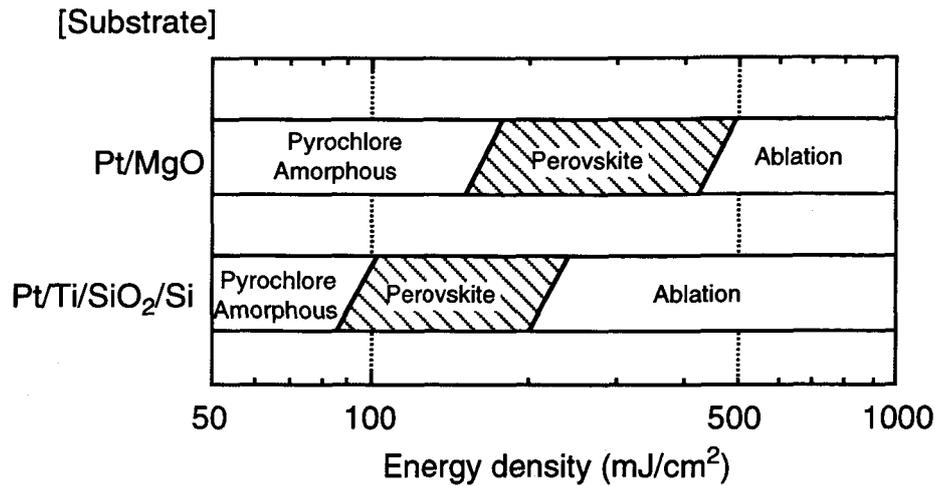


図 5-12 Pt/MgO 基板および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上で形成される Pb 系強誘電体薄膜の結晶性とエキシマレーザーのエネルギー密度の関係

を行う必要がある。

次に、Pt/MgO 基板および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に PLT 薄膜を形成する際のエキシマレーザーのエネルギー密度と PLT 薄膜の結晶性の関係を調べた。エネルギー密度は、基板取り付け位置におけるエキシマレーザー照射エネルギーをレーザーパワーモニタにより測定し、更にレーザー照射によって薄膜にできる照射痕の面積とから算出した。10 Hz の繰り返し周波数において、エキシマレーザーのエネルギー密度と Pt/MgO 基板および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上で形成される薄膜の結晶性との関係を図 5-12 に示す。各基板において、斜線で示した範囲のエネルギー密度においてペロブスカイト型 PLT 薄膜が安定に形成できる事が確認できた。斜線で示した範囲よりも高いエネルギー密度では、基板上に PLT 薄膜の堆積が起こりにくく、過剰なエネルギーのレーザー照射によって基板上に粒子が付着しない、もしくは基板に付着したスパッタ粒子がアブレーションされたためであると推測できる。一方、斜線のエネルギー領域よりも低いエネルギー密度の照射を行った場合、XRD 測定から若干のパイロクロアもしくはアモルファス相が形成されることが確認でき、ペロブスカイト構造の形成は困難であった。それは結晶成長に必要な十分な光エネルギーでないためであると考えられる。

更に、ペロブスカイト型 PLT 薄膜が形成される照射エネルギー領域は、Pt/MgO 基板の場合と Pt/Ti/SiO₂/Si 基板の場合とで異なっていた。その原因として、基板表面の Pt 電極の配向性が MgO 基板と Si 基板で異なることや、形成される PLT 薄膜の結晶配向性の違いが紫外線レーザー照射により誘起される反応の違いとなって現れたためであると考えられる。

表 5-4 エキシマレーザアシスト強誘電体薄膜の比誘電率および誘電損失

	Pt/MgO	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
PbTiO ₃	105 (2.5%)	105 (5.4%)
PLT	152 (6.0%)	205 (7.2%)
PZT	217 (5.1%)	248 (4.1%)

(カッコ内は tan δ)

5. 3. 5 電気特性

エキシマレーザアシストにより室温雰囲気下で形成した、PbTiO₃、PLT (La = 10 mol%) および PZT (Zr/Ti = 50/50) 薄膜の比誘電率および tan δ を測定した。測定には Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した強誘電体薄膜を用い、膜厚は 1000 ~ 1500 Å である。なお PZT 薄膜は約 100 Å の PbTiO₃ バッファ層上に形成した。1 kHz の周波数で測定した比誘電率および tan δ の値を表 5-4 に示す。表より Pt/MgO 基板上の PbTiO₃、PLT および PZT 薄膜の比誘電率の値はそれぞれ 105、152 および 217 であった。基板加熱を行って作製した PbTiO₃ 薄膜の比誘電率は約 70 であり、室温合成した PbTiO₃ 薄膜の方が高い比誘電率を有していた。その理由として、エキシマレーザアシストで作製した PbTiO₃ 薄膜は a 軸に強い配向を示しており、基板加熱による薄膜との配向性の違いが比誘電率の差となって現れたためであると考えられる。基板加熱により成長させた PLT および PZT 薄膜の比誘電率はそれぞれ 150 および 500 程度であり、エキシマレーザアシストによる薄膜はそれらと比較して低い誘電率を示していた。更に、エキシマレーザアシストによる PLT および PZT 薄膜の tan δ は 5 % 以上という比較的高い値であり、誘電率の低さと対応する結果である。このことは、薄膜内部に欠陥など結晶性の悪い部分が存在し、それらが電気特性に影響したためであると推測できる。また基板の種類による誘電性の差は小さいが、これは各基板上における薄膜の配向性が共に a 軸に優先配向していることに起因していると考えられる。

次に Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した多結晶性の PLT および PZT 薄膜の P-E ヒステリシス曲線をソーヤ・タワー回路を用いて測定した。図 5-13 (a) および (b) にそれぞれの P-E ヒステリシス曲線を示す。PLT および PZT 薄膜の双方とも、強誘電性を示す P-E ヒステリシス曲線が観測できた。しかし、これらの強誘電体薄膜の残留分極値は、いずれも 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下の低い値であり、バルクまたは基板加熱により形成した薄膜よりも若干低い残留分極値を示していた。これは作製した薄膜が a 軸に強い配向性を持つことや、膜中に存在する欠陥などが原因となっていると考えられる。しかし、エキシマレーザアシストによって形成

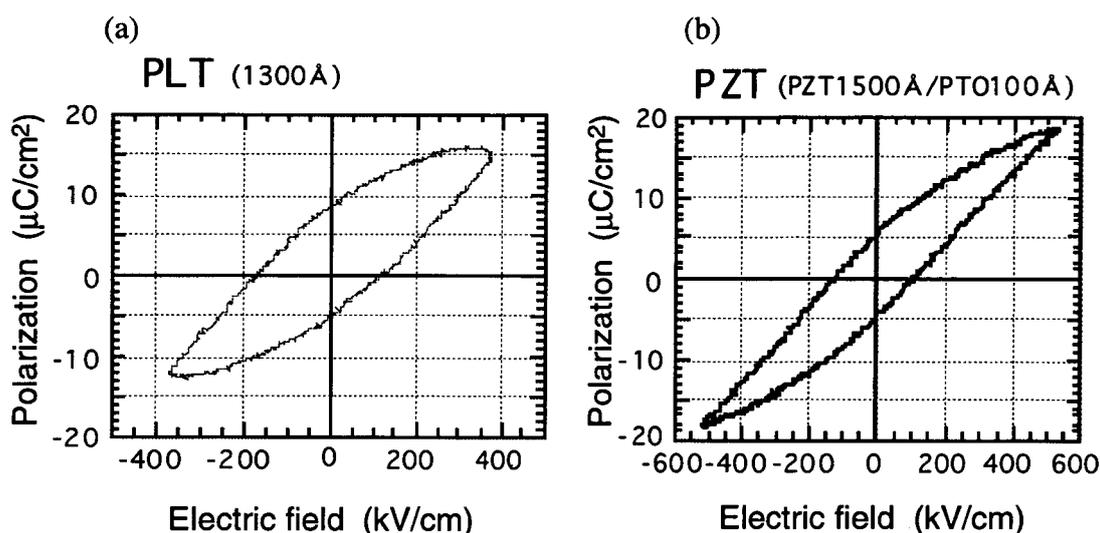


図 5-13 Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した多結晶性の PLT および PZT 薄膜の P-E ヒステリシス曲線

した薄膜の電気特性は、その厚さが約 1000 Å 程度の薄さであることを考慮すると従来の rf スパッタや CVD 法と比較しても、良好な比誘電率を有しているといえる。また、作製条件を更に最適化することで高品質化も可能であると考えられ、電気特性の向上が期待できると考えられる。

5. 3. 6 有機高分子基板上への強誘電体薄膜形成

エキシマレーザアシスト法により有機高分子材料を基板として Pb 系強誘電体薄膜を形成することに取り組んだ。これまでの研究では、Pt を表面にコーティングした MgO や Si 基板を用いることによって各種 Pb 系強誘電体薄膜の室温合成が可能となった。このエキシマレーザアシスト法は、基板に対する熱的ダメージが極めて小さいため、今まで不可能であった熱に弱い材料を基板として使用できるものと考えられる。特に、ポリイミドフィルムなどの有機高分子材料は、良好な断熱性やその柔軟性などから焦電、圧電デバイスを構成する材料として不可欠である。MgO や Si 基板を用いずに直接有機高分子材料上に強誘電体薄膜を形成することができれば、その素子化プロセスを大幅に簡略化でき、更に高温プロセスでは不可能とされてきたデバイスについても実現できると期待できる。

5. 3. 6. 1 PLT 薄膜の結晶性

エキシマレーザアシストによる Pb 系強誘電体薄膜の形成には、有機高分子材

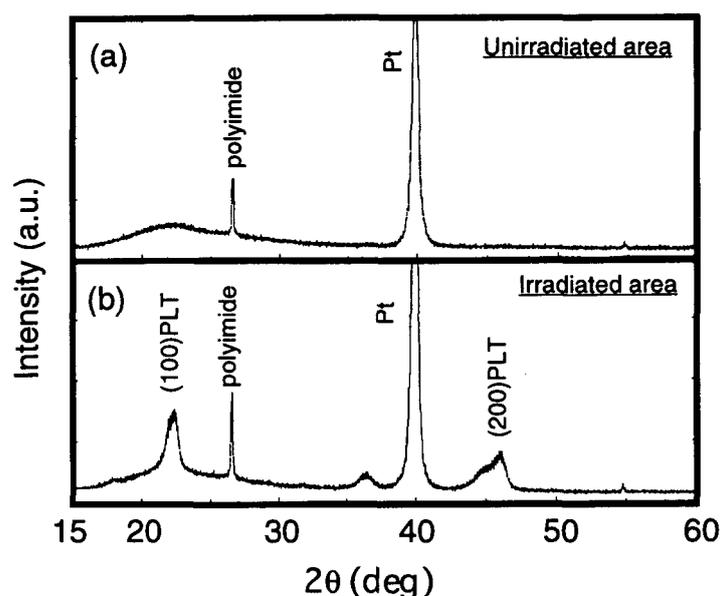


図 5-14 (111)Pt/polyimide を基板上に形成した PLT 薄膜の XRD パターン： (a) 未照射領域、(b)照射領域

料の中でも比較的耐熱性のある厚さ 50 μm のポリイミドフィルム（カプトンテープ）を基板材料として用いた。またこれまでの結果より、エキシマレーザーアシストによる室温合成には基板表面に Pt の存在が必要であり、そのためポリイミドフィルムの表面に Pt を蒸着した(111)Pt/polyimide を基板として用いた。この基板を用いて室温雰囲気下で膜厚約 1000 \AA の PLT 薄膜の形成を行った。スパッタ条件およびレーザーアシスト条件は表 5-2 に示した通りである。

作製した PLT 薄膜の結晶構造を XRD を用いて調べた。エキシマレーザー光が未照射の部分、およびレーザーが照射された部分の XRD パターンを図 5-14(a)および (b)に示す。図より、エキシマレーザーの未照射領域では、ペロブスカイト構造の形成は認めらずアモルファス相であったが、照射領域においては非常にブロードなピークではあるが a 軸に配向したペロブスカイト型 PLT の形成が確認できた。照射領域では、全体の試料温度も高温にはならず、また基板のポリイミドフィルムにも熔融などのダメージは認められないことから、非熱平衡的な反応によってペロブスカイト構造の結晶化が進行したと考えられる。

5. 3. 6. 2 表面形態

ポリイミドフィルム上に形成した PLT 薄膜の全体像を図 5-15 に示す。各試料において、中央部のレーザー照射部は未照射部分と異なる色を呈しており、膜厚や結晶性の違いを反映していた。

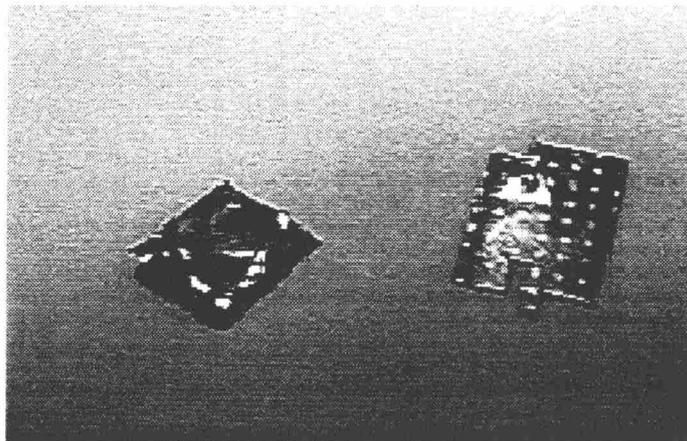
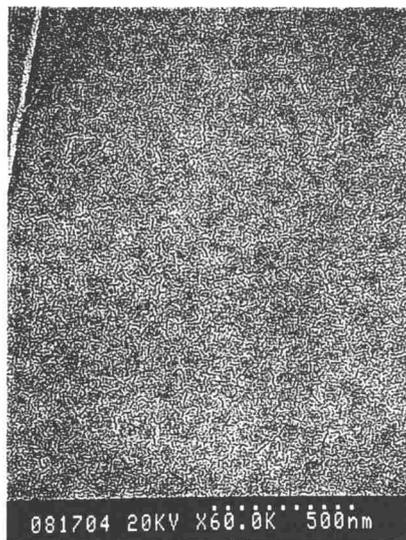


図 5-15
 ポリイミドフィルム上に形成した PLT
 薄膜の全体像。中央部がレーザー照射領域
 (右側試料の表面のドットは金の上部
 電極)

3 mm

レーザー未照射部



レーザー照射部

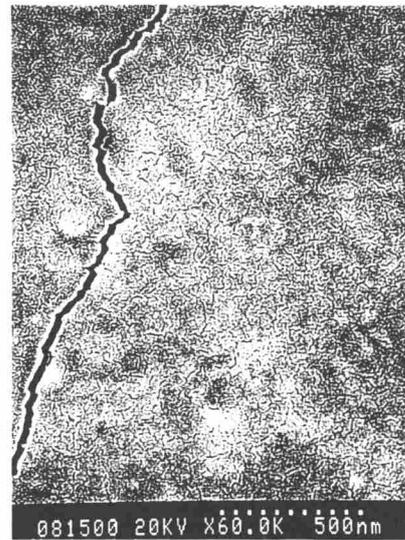


図 5-16 Pt/MgO 基板に形成した PLT 薄膜のエキシマレーザー照射領域と未照射領域の表面 SEM 像

更に表面構造を SEM を用いて観察した。図 5-16 にエキシマレーザーの未照射領域と照射領域についての SEM 写真を示す。図より、レーザーを照射した領域においても非常に平滑な表面形態を有しており、未照射領域のアモルファス相と同様の緻密な表面状態を有していた。エキシマレーザー照射部と未照射部の SEM 写真において、その左側にポリイミドフィルムの曲げによる亀裂が生じている。両者を比較した場合、レーザー照射部の亀裂はエッジの部分がシャープであり、硬質の薄膜が形成されている事を示唆している。また、ポリイミドフィルムは柔軟な材料であり、そのため形成した強誘電体薄膜にも亀裂が生じやすく、上



図 5-17 ポリイミド基板上に形成した PLT 薄膜の断面 SEM 像

下電極間のショートから形成した薄膜の電気特性は測定できなかった。

次に、変形しやすい性質を利用して、ポリイミドフィルム上の PLT 薄膜を強変形し膜を剥離させ、その断面の状態を SEM を用いて観察した。図 5-17 に断面 SEM 写真を示す。エキシマレーザーアシスト膜の断面構造は柱状構造と言うよりはむしろ層構造を有しており、横方向に広がりをもって成長をしていることが推測できる。これは高エネルギー紫外線レーザーの照射により、基板に到達したスパッタ粒子のマイグレーションが活性化され、また紫外線が吸収される膜厚に対応した

箇所だけ高温、光活性領域になるため、横に広がる構造になったと推測できる。

5. 4 まとめ

本章で得られた、酸素イオンビームおよびエキシマレーザーアシストにより形成した Pb 系強誘電体薄膜の特徴をまとめると、以下のようになる。

1. 多元イオンビームスパッタ法により MgO 基板上に PbTiO_3 強誘電体薄膜を形成する際、ECR 酸素イオンビームを照射することにより c 軸配向性が増加した。
2. 多元イオンビームスパッタ法に XeCl エキシマレーザーアシストを組み合わせることにより、Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に PbTiO_3 、PLT および PZT 薄膜を基板加熱することなく室温雰囲気下で成長させることに成功した。
3. エキシマレーザーアシストにより Pt/MgO および Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に形成した Pb 系強誘電体薄膜は、強い a 軸配向性を示した。
4. エキシマレーザーアシストにより室温で形成した Pb 系強誘電体薄膜は、比誘電率が 100 ~ 250 の値であり、その強誘電性も確認できた。
5. Pt 電極をコーティングしたポリイミドフィルムを基板に用いることにより、有機高分子基板上にも強誘電体薄膜を形成することができた。

以上の結果から、酸素イオンビームまたはエキシマレーザーアシストにより活性化反応が誘起されることが明らかになった。特にエキシマレーザーアシストでは、従来のような基板加熱を行うことなく、室温において Pb 系強誘電体薄膜が形成することを見出し、デバイス化を進める上で非常に有用な薄膜形成技術を確立することができた。

第6章 焦電・圧電マイクロデバイスへの応用

6.1 まえがき

Pb系強誘電体の有する機能性として、温度変化に対して電流が発生する焦電性や機械振動を電気振動へ変換する圧電性が知られている。焦電性を用いた赤外線センサは、半導体材料の量子型検出器と比較して感度の点では劣るが、広い波長域に感度を有し、冷却が不要であるという利点から高温に晒される構造物や人体などの温度を安定にリモートセンシングすることが可能で、センサ材料として重要な役割を果たしている。一方、圧電性は衝撃を電気信号に変える加速度センサや、精密制御に不可欠なアクチュエータとして広く応用されている。

現在電子機器の小型化が進むにつれ、各種機能性デバイスの小型・高機能化が要求されている。強誘電体を用いた各種センサやアクチュエータなどは従来バルクの焼結体を用いられてきた。一方、強誘電体を薄膜化した場合、半導体などの分野で蓄積されてきた微細加工技術を応用することができ、小型・高機能デバイスを作製する素子化プロセスとの整合性もよく、従来不可能であった機能性を付与することが可能となる。

原子力産業分野においては、これまで安全管理および事故防止の観点から中性子などの放射線モニタリング技術の開発が重要視されてきた。しかし、近年多発した原子力関係の事故の後、原子炉の構造部材、特に冷却器系統の熱および振動の異常を検知する高性能センサの必要性が再認識されてきた。特に、原子力分野でのセンサ材料としては、センサそのものの高性能化とともに耐放射線性を両立させる必要がある。強誘電体の焦電性・圧電性は、イオン分極を利用するため放射線に対して安定であり、半導体性のサーミスタおよびピエゾ抵抗効果を利用したセンサ材料よりも安定な温度および振動のセンシングが実現できると考えられる。以上の点を考慮した場合、本研究により開発した高品質Pb系強誘電体薄膜およびその形成プロセスの応用として、焦電性を用いた熱のリモートセンサ、および圧電性を用いた振動検知センサを実現することができ、原子力発電の安全性を更に高めることが可能であると考えられる。

本研究では、各種Pb系強誘電体薄膜を400°C程度の低い基板温度で形成する技術を確立してきた。第2章では、焦電性に優れた性質を有するPLT材料を膜厚1000Åの非常に薄い領域において完全にc軸配向した薄膜の形成に成功し、

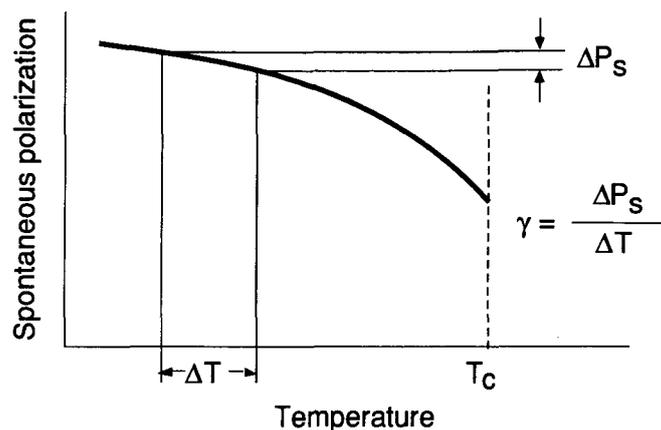


図 6-1 強誘電体の焦電性

良好な誘電特性および強誘電特性を有することを見出した。また第3章では、PZT 薄膜のヘテロエピタキシャル成長させることにより、その高品質化を実現した。PZT は強誘電体の中で最も圧電特性の優れた材料であり、バルク材料として圧電特性の詳細な評価がなされているが、薄膜における圧電性はその測定技術が未だ確立されていないこともあり、現在においても不明な点が多く残されている。これまでも PZT 薄膜の圧電特性に関する研究は行われてきたが、その多くは Si 基板を用いた多結晶薄膜であり、高機能性が期待される c 軸配向単結晶薄膜についての研究は行われていない。

本章では、まず多元イオンビームスパッタ法で形成した膜厚 $\sim 1000 \text{ \AA}$ の高品質 PLT 薄膜の焦電特性を評価し、引き続いてマイクロ焦電センサの実現に不可欠な微細加工技術の開発を行った。続いて、多元イオンビームスパッタ法で得られた高品質 PZT 薄膜の成長技術を rf スパッタ法に応用することにより、膜厚数 μm の c 軸配向 PZT 薄膜を高速成膜する技術確立した。この PZT 薄膜を微細加工してマイクロ圧電素子の作製を行い、PZT 薄膜自身が有している圧電特性を評価した。それらの焦電特性・圧電特性を基礎として、高性能赤外線センサおよび振動センサ実現への検討を行った。

6. 2 (Pb,La)TiO₃ 超薄膜のマイクロ焦電センサへの応用

第2章における研究において、多元イオンビームスパッタ法により高品質 PLT 系強誘電体薄膜の形成技術確立することができた。自発分極を有する強誘電体は、温度変化に対してその自発分極値 P_s が変化し、その変化分が焦電電流として検出される。焦電体の焦電性は一般に焦電係数 γ で示され、 1°C 温度が変化した場合に単位面積あたりに変化する表面電荷量で表される (図 6-1)。

特に、結晶構造の異方性の大きい PbTiO_3 は、良好な焦電特性を有していることで知られている。これまでの研究で、rf スパッタ法により c 軸配向 PLT 系薄膜材料の開発が行われ、その優れた焦電特性が明らかにされた^(12,13)。更に、高品質焦電薄膜の特徴を生かしたマイクロ赤外線センサの開発も進められ、エアコンの人体検知用センサ等に应用されている⁽⁹⁵⁻⁹⁹⁾。しかし、これまで開発されてきた PLT 焦電薄膜は、膜厚が数 μm 程度必要とされており、サブミクロンの膜厚領域での焦電性は不明であった。一般に基板と薄膜との界面付近は、結晶性が悪く膜厚の減少と共に焦電性を初め各種電気特性の劣化が引き起こされることが知られている。一方、本研究で開発した多元イオンビームスパッタ法では、1000 Å 程度の非常に膜厚の薄い PLT 薄膜においても、格子欠陥の少ない完全な c 軸配向性を有した薄膜を成長させることができ、その優れた誘電特性、強誘電特性を明らかにしてきた。ここでは、この PLT 超薄膜の焦電特性を評価すると共に、マイクロ赤外線センサ実現に向けた微細加工技術の開発を行った⁽²⁵⁾。

6. 2. 1 (Pb,La)TiO₃ 系超薄膜の焦電特性

焦電特性の測定は、試料の温度を 20 °C から 30 °C まで約 2 °C/min の変化率で上昇および冷却し、その時発生した焦電電流を pA メータで測定した。rf スパッタ法により形成された PLT 薄膜では、形成膜が既に自然分極されていることが明らかにされている^(12,13)。本研究で形成した c 軸配向 PLT 薄膜においても、図 2-15 に示した様に P-E ヒステリシス曲線の非対称性が確認でき、特に $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ の組成式において $x=0.05$ および $x=0.11$ の時に大きな非対称性が見られた。このことは rf スパッタによる焦電薄膜と一致する結果であり、多元イオンビームスパッタによる PLT 薄膜においても、作製時に分極方向が予め揃う自然分極膜であることを強く示唆している。そこで今回の焦電特性の評価では分極処理をせず、自然分極のみを利用した焦電電流を測定した。

はじめにランタンの添加量 x が 8 mol% の c 軸配向 PLT 薄膜の焦電特性を測定した。PLT 薄膜の焦電係数 γ と膜厚との関係を図 6-2 に示す。図より、PLT 薄膜の焦電係数 γ は膜厚 800 Å ~ 2000 Å の間で約 $4.0 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ とほぼ一定の高い値を有していることが明らかとなった。一方、バルクの PbTiO_3 焦電体の焦電係数 γ は約 $1.8 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ であり、rf スパッタによる膜厚数 μm の c 軸配向 PLT 薄膜 ($\text{La} \sim 0.10 \text{ mol}\%$) では $5.0 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ 近い値が得られている⁽¹³⁾。今回作製した薄膜では、膜厚が 1000 Å 程度の薄さであるにもかかわらず、良好な焦

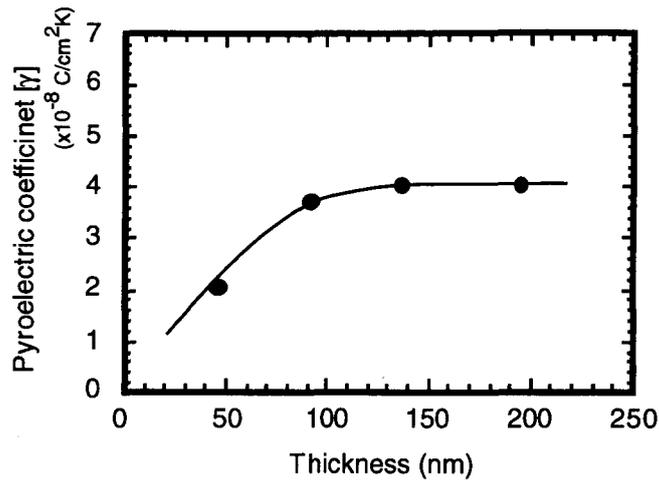


図 6-2 PLT 薄膜 ($x=0.08$) の焦電係数 γ と膜厚との関係

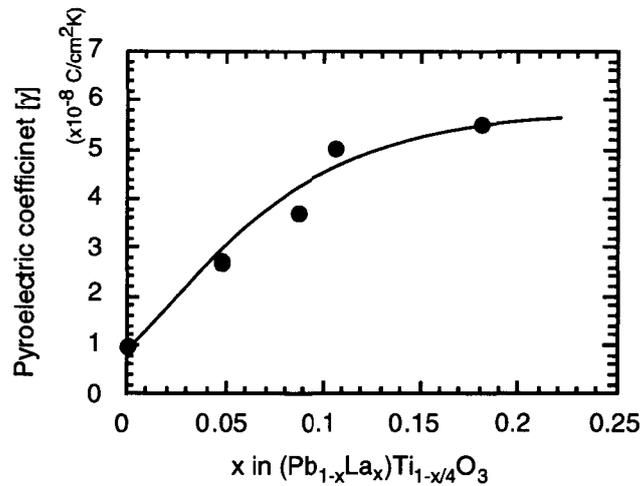


図 6-3 焦電係数 γ のランタン添加量依存性

電特性を有していることが明らかとなり、PLT 薄膜の結晶性の良さと対応した結果が得られた。一方、膜厚の薄い 500 Å の PLT 薄膜では、焦電係数 γ も 2.0×10^{-8} C/cm²K と半減した。この焦電性の劣化は、膜厚の減少と共に薄膜中に存在する微細な欠陥などの影響や、薄膜のストレスの増大、更には結晶格子間の長距離的な作用の低下などに起因したものであると考えられる。

次に膜厚が約 800 Å の PLT 薄膜のランタン添加量と焦電係数 γ の関係を調べた。ランタン添加量 x を 0 ~ 0.18 の範囲で変化させた試料の焦電係数 γ を図 6-3 に示す。ランタンを含有していない PbTiO₃ 薄膜では、焦電係数 γ が約 1.0×10^{-8} C/cm²K であるが、ランタンの添加量を増加させるにつれ焦電係数 γ も増加し、 $x = 0.18$ のランタン濃度では分極処理なしで 5.5×10^{-8} C/cm²K の大きな焦電係数

を確認することができた。一方、 $x = 0.21$ 以上の PLT 薄膜では、図 2-15 でも確認された様に強誘電性の低下から焦電電流を検出することができなかった。

焦電体をセンサとして利用する場合、焦電係数 γ を比誘電率 ϵ_r および熱容量 c_v で割った性能指数 F_m ($= \gamma / (\epsilon_r \cdot c_v)$) で示すことができる。性能指数を考慮した場合、焦電係数が大きくかつ比誘電率が低い組成の PLT 薄膜が高感度赤外線センサとして最適である。今回形成した膜厚約 800 Å の PLT 薄膜の場合、体積比熱 c_v をバルクと同じ 3.2 J/cm³K とすると、ランタン濃度が約 10 mol% 程度の組成では比誘電率 $\epsilon_r \sim 200$ 、 $\gamma \sim 4 \times 10^{-8}$ C/cm²K であることから、性能指数 F_m も約 0.63×10^{-10} Ccm/J の優れた性能を示すことが見出された。

6. 2. 2 マイクロ焦電センサの作製

多元イオンビームスパッタ法を用いて形成した膜厚 1000 Å の PLT 薄膜を用いて高感度マイクロ焦電センサの試作を行った。従来用いられてきたバルク焦電体と比較した場合、

1. c 軸配向薄膜が形成でき、大きな焦電係数 γ を得ることができる。
2. 自然分極のため分極処理が不要。
3. 微細加工が可能でありセンサのマイクロ化が実現できる。

などの特徴が挙げられる。特に、PLT 薄膜は 3 種類の金属酸化物の複合体であるためその微細加工は容易ではないが、膜厚を薄くすればその加工も容易に行うことが可能となる。本研究においては、3 素子マイクロアレイセンサの試作を行い、電極、PLT 薄膜などの微細加工技術の開発を行った。

微細加工はフォトプロセスを用いて行い、Pt 電極材料、PLT 薄膜のパターンニングおよび保護層形成を行った。センサ化に至る一連の工程を図 6-4 に示す。PLT 薄膜は酸性溶液によるウエットエッチングにより行ったが、膜厚が薄いため良好なパターンニングが出来た。Pt 電極のパターンニングは RIE 装置を用いて行い、アルゴンガスによるイオンエッチングにより電極パターンを形成した。次に、下部電極および PLT 薄膜の強度を補強し保護するための保護層には感光性のポリイミド材料を用い、電極の引き出し部および PLT 表面が露出するようにパターンニングした。更に、上部電極として NiCr を蒸着しそれをパターンニング、更にこの上にポリイミド保護膜を形成してマイクロセンサの素子構造を

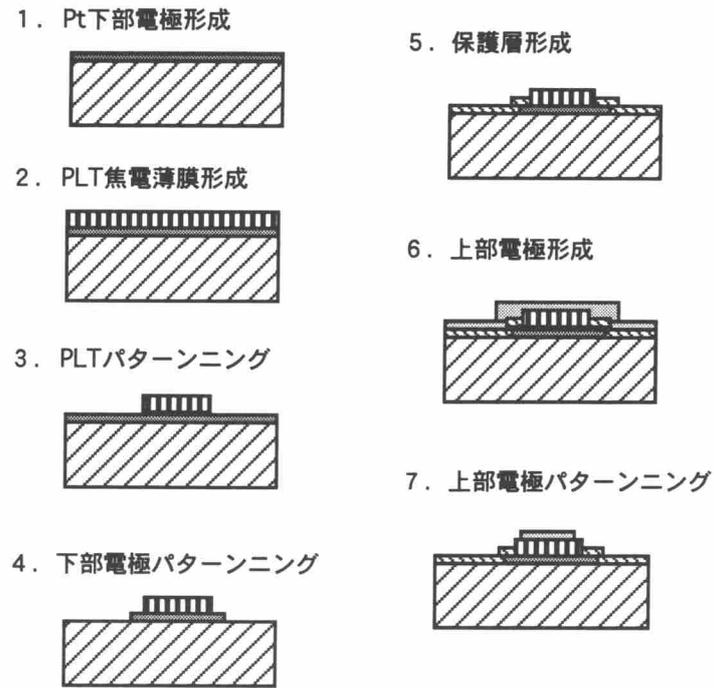


図 6-4 PLT 薄膜のマイクロセンサ素子化工程

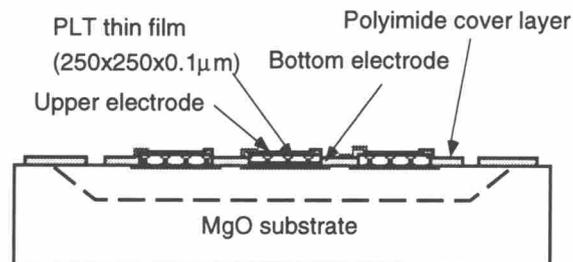
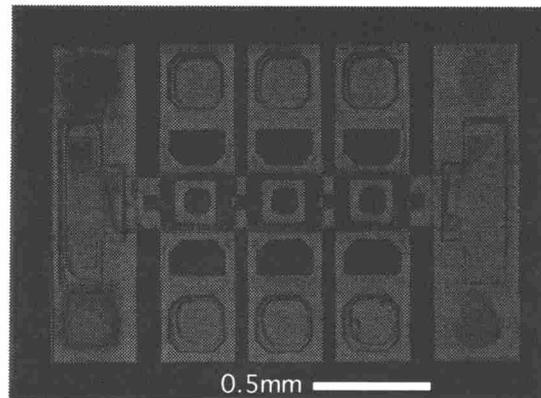


図6-5 3素子マイクロ焦電センサのレーザ顕微鏡写真およびその断面構造

ほぼ完成させた。作製した3素子構造のレーザ顕微鏡写真およびその断面構造を図6-5に示す。両端部を上部電極の引き出し電極部とし、中央部の電極の上下に下部電極用引き出し電極部を形成した。この様に、PLT強誘電体薄膜にフォトリソプロセスによる微細加工を行うことにより、非常に小型のセンサを形成することが出来た。この状態から更にMgO基板を燐酸系溶液で異方性エッチングすることにより、検出部の熱容量が小さく素子間の熱伝導のないマイクロレイセンサを実現することができる。

6. 3 Pb(Zr,Ti)O₃薄膜の圧電素子への応用

PZTは強誘電体中最大の圧電特性を示し、電圧の印加方向に対して垂直および平行方向の圧電特性を示す圧電定数 d_{31} および d_{33} は、 $d_{31} \sim 100 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ 、 $d_{33} \sim 400 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ の大きな値を有している。PZT以外の代表的な圧電体として利用されているLiTaO₃やLiNbO₃は、これよりも10～50倍小さい圧電特性である。

近年の情報機器分野の進展のなかで圧電素子の小型化が必須の課題となっており、その中で圧電素子のマイクロ化に向けた研究開発が盛んに進められている。しかし、圧電体、特にPZTを薄膜化しマイクロ圧電素子化する上で、

1. 高品質 PZT 薄膜の形成が困難
2. 正確な測定が容易でない
3. 基板からの影響を除く必要があり、微細加工技術が必要

などの問題が挙げられる。一方、近年強誘電体薄膜を利用した半導体メモリの研究が進展するのに伴い、シリコン基板上へPZT薄膜を形成する技術が進展し、その圧電性についても報告がされてきた⁽¹⁰²⁻¹⁰⁷⁾。シリコン基板を用いた場合、微細加工技術は既に確立されており、将来ICチップとの一体化を考慮した場合においても利点が多い。しかし、シリコン基板を用いた場合、電極となるPtが(111)面の多結晶構造となり、その上に形成したPZT薄膜も多結晶質となる。そのためPZT薄膜の分極方向はランダムとなり、形成後に分極処理が必要で、その機能性を十分引き出す結晶構造にはならない。

一方、本研究の成果として、MgO基板およびPt/MgO基板を用いてc軸配向した単結晶PZT薄膜を形成させてきた。PZT薄膜の結晶成長については、第3章で述べたように薄膜の成長をその初期に制御することで、安定に結晶性の良いc

軸配向膜が得られることを明らかにした。c 軸に配向したPZT薄膜は、形成時に自然分極していることが焦電特性の測定の結果から類推でき、多結晶質の薄膜と比較して分極処理が不要であり、更にその自発分極がすべて1方向に向いていることから優れた圧電特性が薄膜においても実現できると期待される。

ここでは、これまでの研究で得られたPZT薄膜の成長に関する知見をもとに、高速成膜が可能なrfスパッタリング法でMgO単結晶基板上にc 軸配向した単結晶PZT薄膜を形成した。更に、形成した薄膜を微細加工することにより、c 軸配向PZT薄膜が持つ本来の圧電特性を調べた。また、PZT薄膜をユニモルフ構造に微細加工する事によりマイクロアクチュエータとしての基本性能を評価し、圧電マイクロデバイス実現ための基礎技術の確立を行った^(108,109)。

6. 3. 1 圧電性Pb(Zr,Ti)O₃薄膜の形成

PZT薄膜の形成はrfマグネトロンスパッタ法を用いて行った。基板は(100)MgO基板上に(100)Pt下部電極を蒸着したものをを用いた。rfスパッタ法においてもPZT薄膜を直接基板上に堆積させた場合、多元イオンビームスパッタと同様の結晶性の劣化が見られたが、特に成膜初期のスパッタ条件を最適化することによりPZT薄膜の結晶性を改善できた。表 6-1にPZT薄膜の形成条件を示す。PZTの圧電性は、モルフォトリピック相境界であるZr/Ti比が53/47の組成比で最大になる。そのため今回スパッタに使用したターゲットは、PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃に過剰のPbOを添加した焼結体を用いた。基板温度は600～700℃で、アルゴンガスと酸素ガスの混合比が9:1の雰囲気中でスパッタを行った。スパッタは4インチターゲットに200 Wの電力を印加し、約1.2 μm/hの堆積速度でPZT薄膜を成長させた。

表 6-1 PZT薄膜スパッタ条件

ターゲット	(PbZr _{0.53} Ti _{0.47} O ₃) _{0.8} +(PbO) _{0.2}
カソード直径	4 inch
基板	(100)Pt/MgO
基板温度	600 ~ 700 °C
スパッタガス	Ar (9.0 sccm) + O ₂ (1.0 sccm)
ガス圧	0.9 Pa
rf power	200 W
堆積速度	1.2 μm/h
膜厚	2 ~ 4 μm

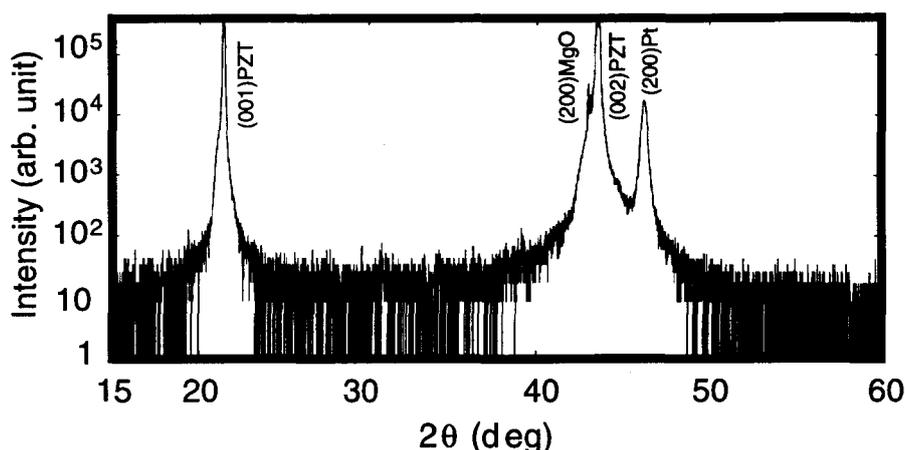


図 6-6 (100)Pt/MgO基板上に形成した膜厚約 3 μmのPZT薄膜のXRDパターン

6. 3. 2 結晶構造評価

形成したPZT薄膜の結晶性をXRDにより評価した。図 6-6に(100)Pt/MgO基板上に形成した膜厚約 3 μmのPZT薄膜のXRDパターンを示す。この図の縦軸は対数で示しているが、形成したPZT薄膜からはc軸に対応するピークのみ観測でき、弱い回折強度においても他の相および配向は見られない。このことから、PZT薄膜は基板よりエピタキシャル関係を保って成長していることが明らかとなり、その格子定数は4.14 Åであることが確認できた。

形成したPZT薄膜の組成をICP発光分光分析法により精密に測定した結果、Pb、ZrおよびTiの存在比は、Pb / Zr / Ti = 56.5 / 21.1 / 22.4 であった。形成したPZT薄膜には若干過剰のPbが存在しているが、ターゲットに過剰に添加した鉛がそのまま薄膜中に残留したためと考えられる。一方、Zr / Ti 比はターゲットの比率より若干Zrの含有量が減少する傾向を示しており、このことから形成したPZT薄膜は正方晶であることが確認できた。

PZT薄膜の表面および断面形態をSEMを用いて観察した。図6-7 (a)および(b)にPZT薄膜の表面および断面のSEM写真を示す。rfスパッタによるPZT薄膜の表面は滑らかな起伏が存在していた。これはPZT薄膜の成長速度が非常に速く、膜厚も厚いために成長速度の差が影響したものと考えられる。一方、その劈開面は非常に均質な構造を有しており、良好な結晶成長を示している。また、通常PZT薄膜でしばしば観察されるグレインに対応する柱状構造も存在せず、単結晶質の薄膜であることが確認できた。

次に、その断面構造をTEMを用いて詳細に観察した。図6-8(a) に低倍率、(b) に高倍率で観察した時のPZT薄膜の断面TEM写真を示す。図より、膜中には結晶

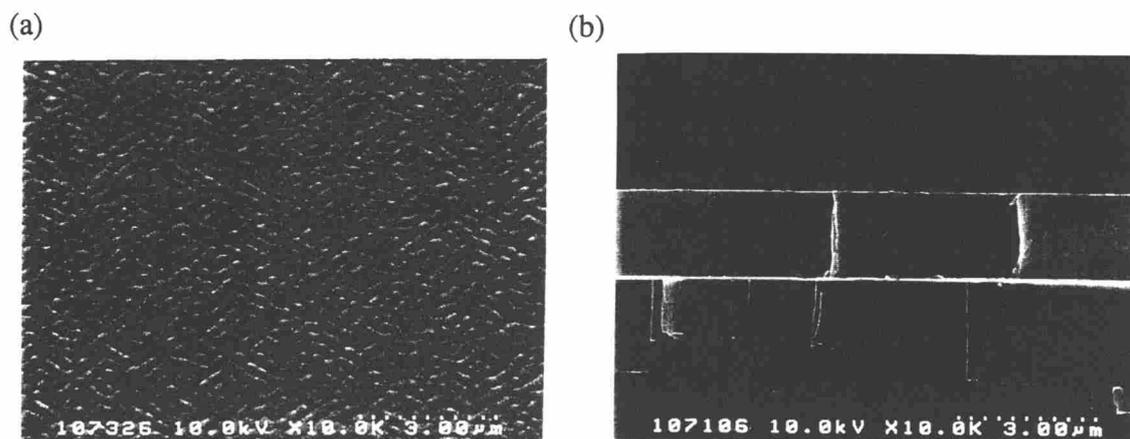


図6-7 PZT薄膜のSEM写真：(a)表面、(b)断面

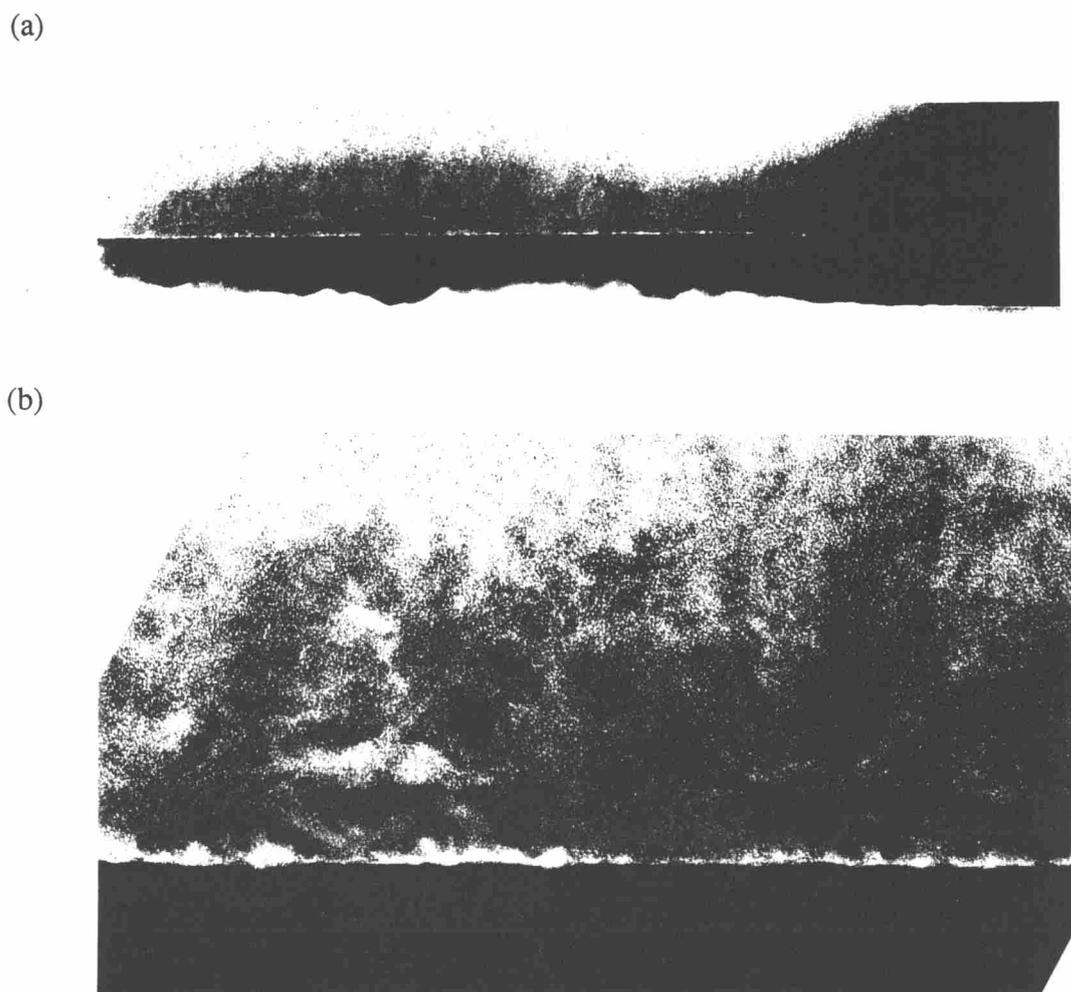


図6-8 PZT薄膜の断面TEM写真：(a)低倍率像、(b)高倍率像

粒界は存在せず、単結晶PZT薄膜であることが確認できた。更に、通常の単結晶強誘電体に発生するドメイン構造も観察されず、単一ドメイン構造であることが明らかとなった。高倍率観察においても明瞭な格子像が観察され、rfスパッタ法によるPZT薄膜の高速成膜でも、c軸に配向した非常に結晶性の良い単結晶単一ドメインのPZT薄膜を形成することができた。

6. 3. 3 強誘電特性

rfスパッタ法によりPt/MgO基板の上に形成したc軸配向PZT薄膜の誘電特性および強誘電特性について調べた。測定は、微細加工をしていないPZT薄膜に直径0.3～0.5mmの金の上部電極を蒸着して行った。はじめにインピーダンスアナライザを用いてPZT薄膜の比誘電率 ϵ_r および誘電損失 $\tan\delta$ を測定した。測定の結果、形成したPZTの比誘電率は150～200の値を示し、バルク焼結体で報告されている様な高い誘電性は得られなかった。その理由として、PZT薄膜のZr/Ti比が53/47のモルフォトロピック相境界よりも若干ずれている事に加えて、PZT薄膜が完全にc軸配向しており、バルクの焼結体とは異なる結晶性であることがこの様な誘電特性を示す原因であると考えられる。これまでの研究においても、単結晶PZTにおけるc軸方向の誘電特性についての報告はなく、今回測定された比誘電率が単結晶PZTのc軸方向の比誘電率を示していると考えられる。一方、 $\tan\delta$ の値は2%以下の良好な値が得られ、結晶性の良さを反映した値を示していた。

次に、ソーヤ・タワー回路を用いてPZT薄膜のP-Eヒステリシス曲線を測定した。図6-9に観測したP-Eヒステリシス曲線を示す。図よりPZT薄膜は良好な強誘

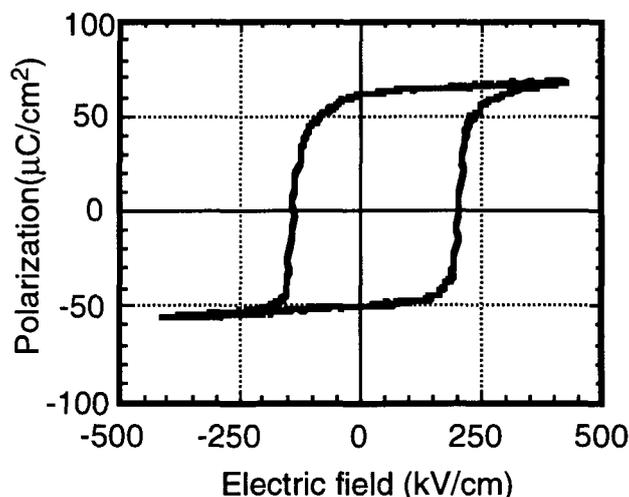


図6-9 PZT薄膜のP-Eヒステリシス曲線

電特性を有しており、抗電界 (E_c) が150~200 kV/cmであり、残留分極 (P_r) は $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上の非常に高い値を有していた。一方、このヒステリシス曲線は非対照な特性を示し、特に抗電界においては $+E_c > -E_c$ であった。これは、上向きの分極が下向きの分極よりも容易に起こることを示しており、上向きの自然分極によるものと考えられる。

6. 3. 4 マイクロ圧電素子の作製

スパッタ法により膜厚が1~5 μm のPZT薄膜を形成し、図 6-10に示した工程により、片持ち、および両端支持構造の梁からなるマイクロ圧電素子を作製した。パターンニングしたPt下部電極上にPZT薄膜を形成し、更にPt上部電極を形成した。引き続きPt上部電極のパターンニングおよび強酸性溶液によるPZTのウエットエッチングを行い、最後に磷酸溶液によるMgO基板の異方性エッチングを行った。この構造により、PZT薄膜への基板からの影響を取り除くことができる。また、上下電極の厚さがそれぞれ700 Å程度と非常に薄く、電極層の影響も無視できる事から、PZT薄膜自身が有する圧電性をそのまま評価することができる。

形成したマイクロ圧電素子の全体像およびその断面構造を図 6-11に示す。図より、c 軸配向PZT薄膜を用いた非常に小型の片持ち梁および両持ち梁を作製できた。各素子はそれぞれ長さの異なる梁により構成されておる。片持ち梁で

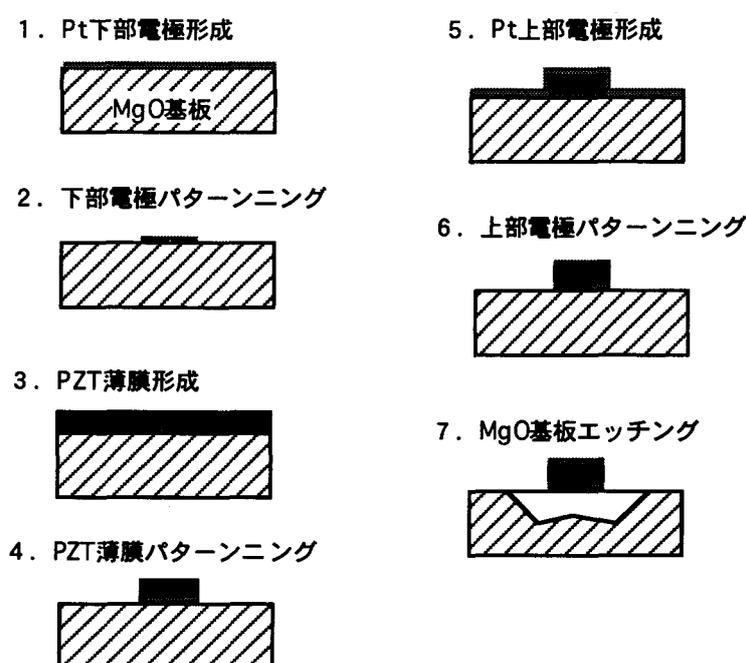


図 6-10 マイクロ圧電素子作製工程

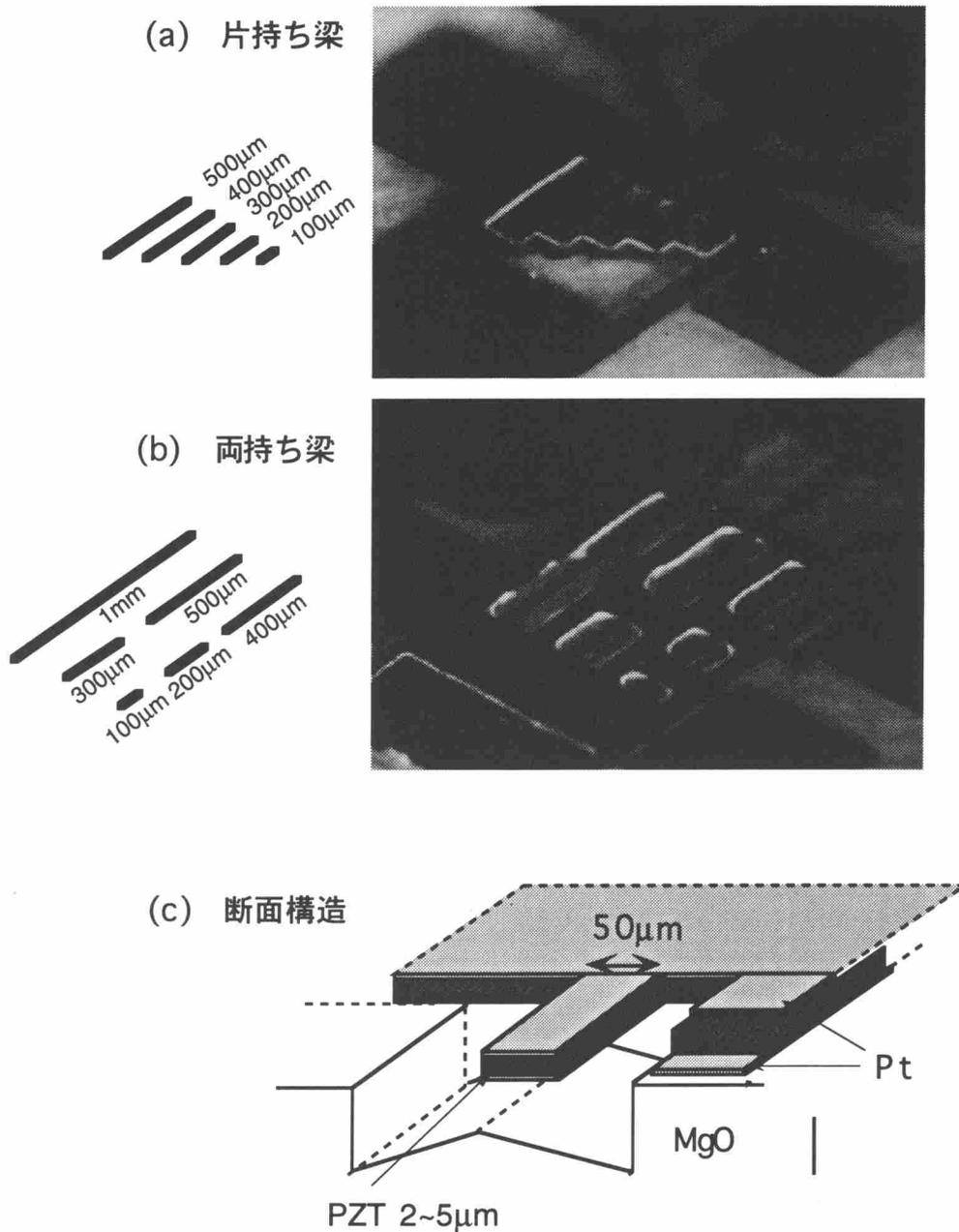


図 6-11 マイクロ圧電素子の全体像およびその断面構造：(a)片持ち梁、(b)両持ち梁、(c)断面構造

は長さが500 μm 、400 μm 、300 μm 、200 μm および100 μm の5種類、両持ち梁では1mm、500 μm 、400 μm 、300 μm 、200 μm および100 μm の6種類の梁で構成されている。作製したマイクロ圧電素子のうち、主に片持ち梁（カンチレバー）を用いて各種圧電特性を評価した。

6. 3. 5 共振特性

マイクロカンチレバー構造に加工した c 軸配向PZT薄膜の圧電特性を調べた。はじめに、ネットワークアナライザーを用いて片持ち梁の長さ方向に発生する弾性波の共振特性を観測した。PZT薄膜の圧電性により発生する基本共振周波数を f_0 とすると、PZT薄膜の音速 v_s は梁の長さを l とした場合、共振波長が $4l$ になることから

$$v_s = 4 l f_0 \quad (6.1)$$

となる。また、基本周波数 f_0 は

$$f_0 = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{1}{\rho s_{11}^E}} \quad (6.2)$$

と表されることから、これらの式よりPZT薄膜の音速 v_s および弾性コンプライアンス s_{11}^E を算出した。ここで λ は波長であり、 ρ はPZT薄膜の密度である。

図6-12に長さ400 μm の片持ち梁のアドミッタンス特性を示す。図より、周波数2.2 MHzにおいて基本周波数 (f_0) の共振が確認でき、更に高次の共振についても明瞭に観察できた。高次の共振周波数 (f_n) は共振モードの増加に比例し、各共振周波数は

$$f_n = (2n+1) f_0 \quad (6.3)$$

の関係を示していた。梁の長さが100 μm から500 μm の5つの片持ち梁における各共振モードと共振周波数との関係を図6-13に示す。図よりそれぞれの片持ち梁についても(6.3)式の関係を満たしていることが確認でき、c 軸配向PZT薄膜の良好な圧電性を裏付ける結果を得た。また、各片持ち梁の基本共振周波数と梁の長さとの関係を図6-14に示す。各共振周波数は梁の長さの逆数に比例しており、(6.2)式で示された関係を満たしていた。このことから、形成した片持ち梁の材料特性がそれぞれの梁において均質であることが確認できた。以上の結果より、形成したマイクロカンチレバーは非常によい弾性振動特性を示しており、c 軸配向PZT薄膜の良好な圧電性を反映した結果を得ることができた。

次に、図6-12に示した長さ400 μm の片持ち梁の基本共振周波数 (f_0) を基に、c 軸配向PZT薄膜の音速 v_s と弾性コンプライアンス s_{11}^E を求めた。(6.1)および

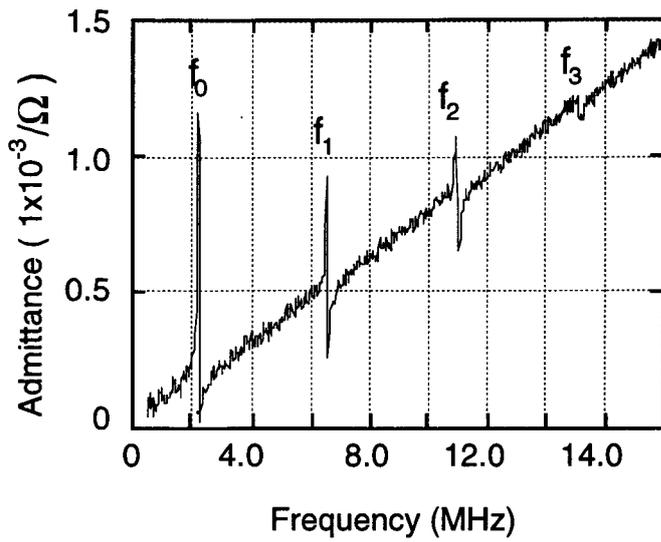


図 6-12 長さ 400 μm の片持ち梁のアドミッタンス特性

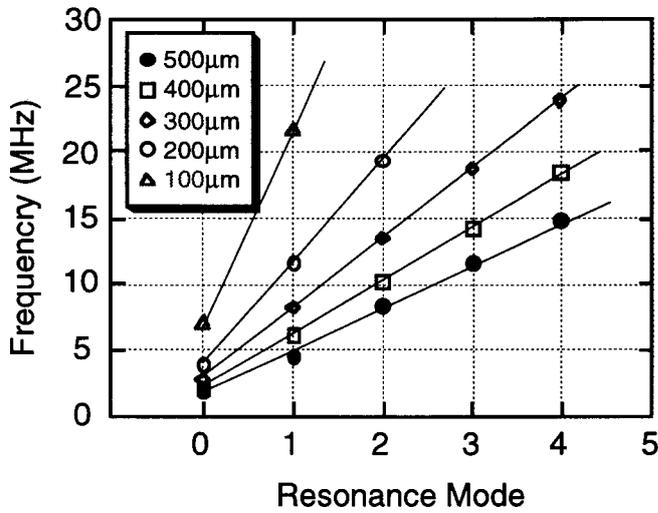


図 6-13 片持ち梁の長さ方向の共振モードと共振周波数の関係：
●500 μm 、□400 μm 、◇300 μm 、○200 μm 、△100 μm

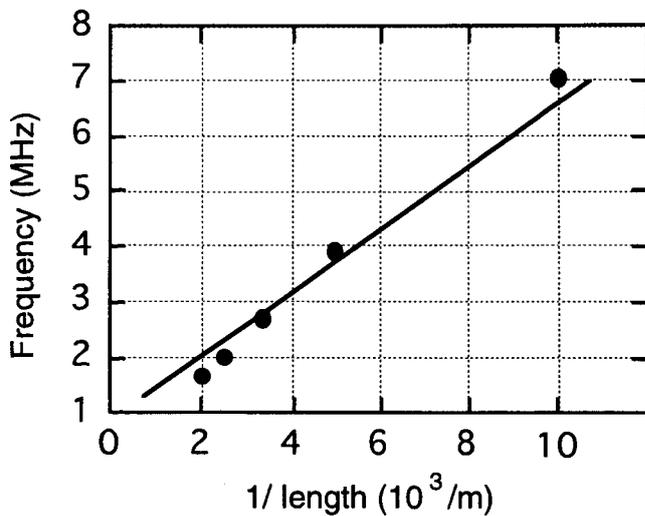


図 6-14 片持ち梁の基本共振周波数と梁の長さの関係

(6.2)式よりPZT薄膜の音速は $v_s=3520$ m/s、弾性コンプライアンスは $s_{11}^E=10.8 \times 10^{-12}$ m²/N の値を有していることが明らかとなった。これらの値はバルクセラミックスPZTの値とほぼ同じであり、良好な機械特性を有していることが確認できた。

6. 3. 6 圧電特性

圧電定数 d_{31} の測定は、片持ち梁の上下電極に直流電圧を印加し、梁の長さの変化をレーザー顕微鏡で測定することにより求めた。直流電圧 v を印加したときに梁の長さが dl だけ変化したとすると、

$$\frac{dl}{l} = d_{31} \frac{v}{t} \quad (6.4)$$

の式により、圧電定数 d_{31} を求めることができる。

長さ400 μmの片持ち梁の上下電極間に±10 ~ ±40 Vを印加し、+ v と- v 間での片持ち梁の長さ変化 ($2 dl$) をレーザー顕微鏡により測定した。この測定に用いたPZT薄膜にはポーリング処理をしていない。図6-15に印加電圧と梁の長さの変化 dl との関係を示す。図より印加電圧に対して梁の長さが比例して変化していることが明らかとなった。このPZT薄膜にはポーリング処理を施していない上、印加した電界も最大120 kV/cm であり、抗電界 E_c よりも小さい値である。測定の結果、形成したPZT薄膜は形成時より上向きに自然分極していることが確認できた。また (6.4) 式を用いて自然分極した c 軸配向PZT薄膜の圧電定数 d_{31} を求め

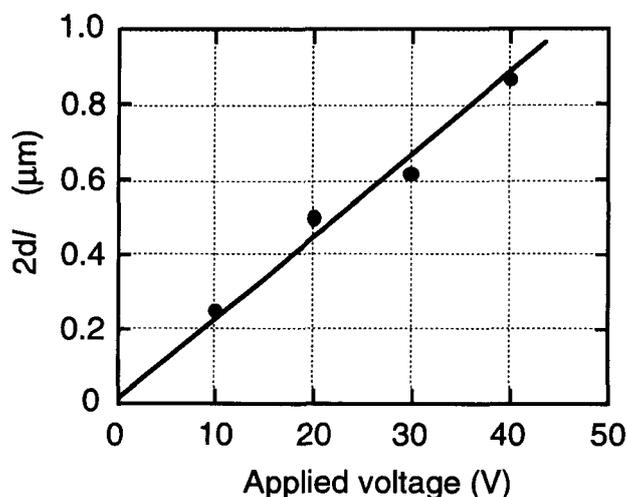


図6-15 印加電圧と梁の長さの変化 (dl) との関係

た。図6-15で得られた結果より、c軸配向PZT薄膜の圧電定数 d_{31} は -100×10^{-12} m/V の値を有していることが明らかとなった。これはバルクセラミックスとほぼ同程度の値であり、ポーリング処理をしていないことを考慮すると、非常に良好な圧電特性であることが明らかとなった。

6. 3. 7 マイクロアクチュエータ

圧電測定の結果より、c軸配向PZT薄膜は良好な圧電特性を有していることが確認でき、それを更にバイモルフやユニモルフ構造へと発展させることにより、非常に微細な薄膜アクチュエータが実現できると期待される。ここでは、c軸配向PZT薄膜の圧電性を利用して、両持ち梁に電圧を印加した場合の梁の中心の変位を測定した。更にユニモルフ構造の片持ち梁を作製し、その先端の変位を測定した。

両持ち梁の場合、両端が固定されているため梁の伸びが中心部分の変位として現れる。厚さ $3.2 \mu\text{m}$ のPZT薄膜に最大 15 V の直流電圧を加えた時の、長さ $400 \mu\text{m}$ 、 $500 \mu\text{m}$ および 1 mm の両持ち梁の中心部の変位をレーザ変位計で測定した結果を図6-16に示す。図より、PZT薄膜の厚みが薄いことから低い印加電圧においても大きな変位が発生し、長さ 1 mm の両持ち梁の場合 10 V の電圧に対して中央部が約 $1.5 \mu\text{m}$ 上下変位することが確認できた。

更にPZT薄膜上に厚さ $2 \mu\text{m}$ のポリイミド層を形成し、ユニモルフ構造のマイクロアクチュエータを作製した。この構成では、PZT薄膜の長さ変化が上部に形成したポリイミドによって拘束されるため先端が上下方向に変位する。今回、長さが $300 \mu\text{m}$ および $500 \mu\text{m}$ のマイクロカンチレバーについて直流電圧に対する先

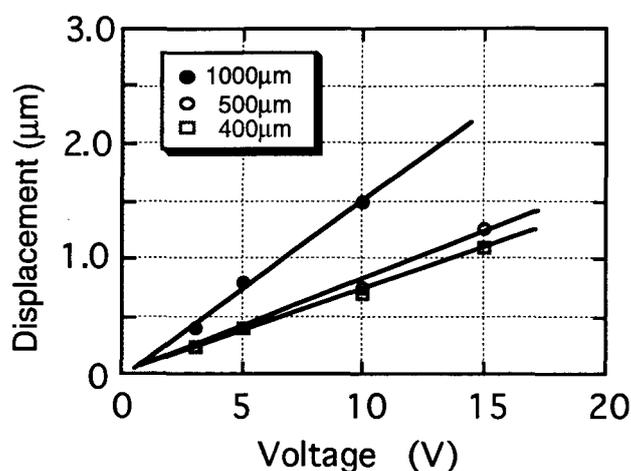


図6-16 両持ち梁の中心部の変位量と印加電圧の関係：●1mm、○500 μm 、□400 μm

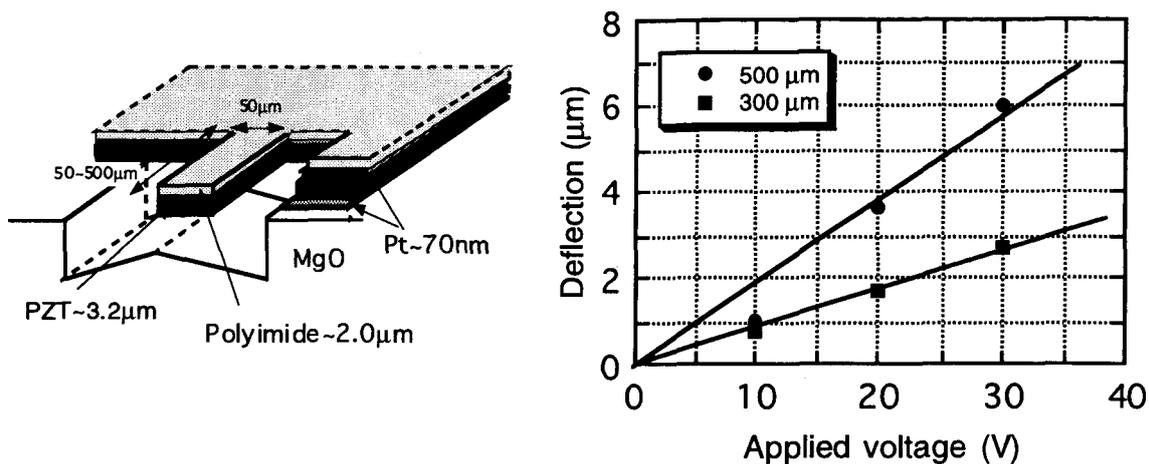


図6-17 マイクロアクチュエータの断面構造および直流電圧に対する先端の変位量の関係

端変位を測定した。形成したマイクロアクチュエータの断面構造および長さ500 μmおよび300 μmの梁の先端変位量を図6-17に示す。ポリイミドのヤング率が小さいにも係わらず大きな先端変位が発生し、長さ500 μmの片持ち梁では30 Vの電圧を印加することによって先端が6 μm程度の大きな変位を発生させることができた。

このマイクロアクチュエータに交流電圧を印加したとき、ある周波数において梁の曲げ振動による共振が発生しする。一般に、片持ち梁の曲げ振動の基本モードでの振動数 f は、

$$f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1.875}{l} \right)^2 \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (6.5)$$

の式で示すことができる。ここで l は梁の長さ、 E は縦弾性係数、 I は断面2次モーメント、 ρ は密度、および A は断面積である。図6-17に示したマイクロカンチレバーに5V以下の交流電界を印加し、その共振特性を調べた。長さが500μmから200μmの梁の共振周波数を表6-2に示す。低い印加電圧にかかわらずそれぞれの梁において非常に明瞭な共振振動を観察できた。更に、梁の長さとの周波数の関係を図6-18に示す。図より、共振周波数は梁の長さの自乗に反比例していることが確認でき、(6.5)式と非常によく一致が得られた。

以上のように、 c 軸配向PZT薄膜を用いて形成したマイクロ圧電素子は良好な圧電特性を示し、圧電素子としての優れた基本性能を有していることが明らかとなった。

表6-2 マイクロカンチレバーの曲げ振動による共振周波数

Length (μm)	500	400	300	200
Frequency (kHz)	7.48	11.6	20.4	43.7

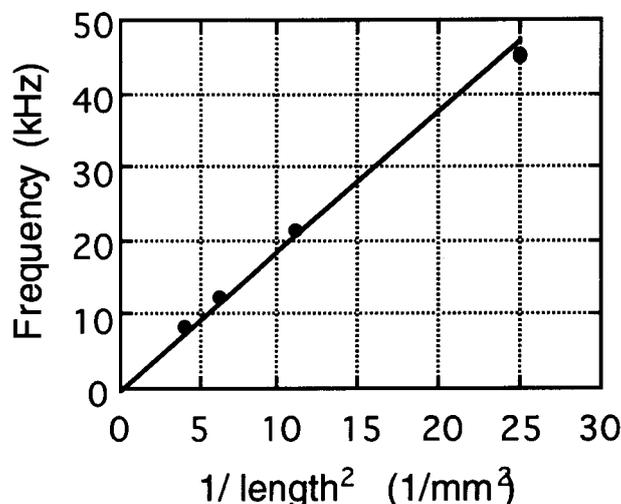


図6-18 梁の長さとの周波数の関係

6. 4 まとめ

本章で得られたPb系強誘電体薄膜の焦電、および圧電デバイス応用に関する結果をまとめると以下のようなになる。

1. 多元イオンビームスパッタ法により形成したPLT薄膜(La~8mol%)は、膜厚が 1000\AA においても分極処理なしで焦電係数 $\gamma \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ の高い値を有していることが明らかとなった。更にその焦電係数 γ は、ランタン添加量の増加に連れて大きくなり約18mol%の時、 $5.5 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ の最大値を示すことが確認できた。
2. 多元イオンビームスパッタ法により形成した膜厚 1000\AA のPLT薄膜を微細加工することにより、面積が $4.0 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ のマイクロ焦電センサが作製できた。
3. rfスパッタ法により、単結晶単ドメインのc軸配向PZT薄膜 (Zr/Ti~50/50)の高速成膜に成功した。形成したPZT薄膜は比誘電率 ϵ_r が150~200、また残留分極 P_r は $50 \mu\text{C/cm}^2$ 以上の非常に大きな強誘電性を有していることを見出した。

4. 形成したPZT薄膜を微細加工することにより、厚みが $2\sim 5\mu\text{m}$ 、幅 $50\mu\text{m}$ 、長さ $100\sim 500\mu\text{m}$ の片持ち梁、および長さ $1\text{mm}\sim 100\mu\text{m}$ の両持ち梁構造のマイクロ圧電素子を形成した。片持ち梁の長さ方向の共振特性から、 c 軸配向PZT薄膜の音速は $v_s=3520\text{ m/s}$ 、弾性コンプライアンスは $s_{11}^E=10.8\times 10^{-12}\text{ m}^2/\text{N}$ の値を有していることが明らかとなった。
5. 直流電界に対する片持ち梁の長さ変化から c 軸配向PZT薄膜の圧電定数 d_{31} を測定した結果、分極処理が不要であり、 $d_{31}\sim 100\times 10^{-12}\text{ m/V}$ の良好な圧電特性を有していることを明らかにした。
6. PZT薄膜とポリイミドフィルムの振動板からなるユニモルフ構造のマイクロアクチュエータを作製し、長さ $500\mu\text{m}$ の梁において 30V の電圧印加で $6\mu\text{m}$ 以上の大きな先端変位を発生させることができた。

以上の結果より、多元イオンビームスパッタにより形成したPLT薄膜は、その結晶性の良さから 1000\AA の非常に薄い膜厚においても良好な焦電特性を有していることを明らかにし、高感度・高解像度マイクロ赤外線センサ実現のための基礎技術を確立することができた。また、rfスパッタ法により高速形成したPZT薄膜は、マイクロ圧電素子として非常に優れた特性を有していることを見出し、将来のマイクロ加速度センサ、およびマイクロアクチュエータ実現に非常に有望な材料であることを明らかにした。

第7章 総括

本論文は、イオンビームスパッタ法による高品質 Pb 系強誘電体薄膜の形成技術およびそのマイクロデバイスへの応用に関する研究をまとめたものである。本研究では、イオンビームを用いたプロセスにより、高機能性かつ耐放射線性に優れた Pb 系強誘電体薄膜形成を行い、特に膜厚の薄い領域での物性を明らかにした。その結果、膜厚が 1000Å以下の極薄膜領域においても非常に結晶性の良い Pb 系強誘電体薄膜の形成に成功し、その優れた強誘電特性を確認した。更に、新しい誘電体材料開発手段として Pb 系強誘電体の超格子化、および素子化プロセスにおける制約を大幅に緩和する事ができる光反応を用いた室温合成に成功し、次世代薄膜材料およびプロセス開発の指針を与えることができた。また、非常に結晶性の良い c 軸配向 PLT 薄膜および PZT 薄膜を用いて、焦電素子・圧電素子の作製を行い、高機能性マイクロデバイスへの実現性を示した。

本研究によって得られた結果を整理すると以下の通りである。

- 焦電特性に優れたペロブスカイト型 PbTiO_3 、および Pb サイトを La で置換した $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$ (PLT) 薄膜を基板温度約 400 °C の低温で成長させる技術を確立し、膜厚が 1000 Å以下の超薄膜においても結晶性の良い PbTiO_3 および PLT 薄膜の形成に成功した。Pt/MgO 基板上に形成した PbTiO_3 薄膜は、ランタンの添加により 90°ドメインが消失することを確認し、PLT 薄膜の優れた強誘電特性との関連を明らかにした。(第2章)
- これまで単結晶薄膜を得ることが困難であった $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) を PLT もしくは PbTiO_3 バッファ層を用いることにより、その結晶成長を大幅に緩和することを見出した。PLT バッファ層上に形成した PZT 薄膜の良好な結晶性を明らかにすると共に、膜厚約 600 Åの超薄膜においても良好な強誘電特性を有することを確認した。更に、Ti サイトをすべて Zr で置換した反強誘電性 PbZrO_3 薄膜の成長も行い、薄膜においても反強誘電特性が維持されることを確認した。(第3章)
- 新機能性薄膜材料として期待される、 $[(\text{PbZrO}_3)_n/(\text{PbTiO}_3)_n]_m$ 誘電体超格子薄膜の形成を実現した。X線回折による測定結果および計算結果より、形成した超格子薄膜は、積層周期 $n=5$ ユニットセル、約 20 Å という非常に短い積層周期においても設計通りの長周期構造を有しており、更に PbZrO_3 層上

では PbTiO_3 層が a 軸に配向して成長することを明らかにした。電気特性の分析から、積層周期が短いほど誘電性・強誘電性が増加することを確認し、固溶体薄膜材料にはない新しい特性を見出した。(第4章)

- XeCl エキシマレーザの基板照射により、ヒータによる基板加熱を行うことなく室温雰囲気下で Pb 系強誘電体薄膜を成長させることに成功した。この技術によって、これまで不可能であった有機高分子材料の基板上に Pb 系強誘電体薄膜の形成が可能となった。(第5章)
- 高品質 Pb 系強誘電体薄膜を用いてマイクロ焦電センサおよび圧電素子の作製を行った。多元イオンビームスパッタ法で形成した PLT 薄膜は、約 1000\AA の膜厚においても焦電係数 $\gamma \sim 4.0 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2\text{K}$ という優れた焦電特性を有することを見出した。更に、PLT 超薄膜を用いたマイクロ赤外線センサの作製を行い、その微細加工技術を確立した。また、圧電素子応用として rf スパッタ法により完全に c 軸配向した PZT 薄膜を形成し、片持ちおよび両持ちの梁構造を有したマイクロ圧電素子の作製を行った。PZT 薄膜の圧電特性を評価した結果、圧電定数 $d_{31} \sim 100 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ の優れた圧電性を有していることを見出した。この結果、PZT 薄膜のマイクロ圧電素子応用に関する指針を示すことができた。(第6章)

以上、本研究によってこれまで高品質化が困難であった Pb 系強誘電体薄膜を非常に薄い膜厚において結晶性良く成長させる技術を確立し、優れた強誘電特性を確認した。その結果、Pb 系強誘電体薄膜を焦電・圧電性を利用したマイクロデバイスへ応用するための基本となる技術を確立することができた。更に、耐放射性に優れた Pb 系強誘電体を薄膜化しそれを用いたマイクロデバイスは、原子力産業において有望な安全監視センサとなりうると考えられる。この様に、Pb 系強誘電体薄膜を用いた各種機能性デバイスを実現する上で、重要な指針を得る事ができた。

参考文献

- (1) 中村輝太郎、作道恒太郎、石橋善弘、富永靖徳：強誘電体と構造相転移（裳華房、1988）
- (2) 作道恒太郎：固体物理（裳華房、1993）
- (3) M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, H. A. McKinstry, and L. E. Cross: *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 3331
- (4) R. E. Cohen and H. Krakauer: *Phys. Rev. B* 42 (1990) 6416
- (5) R. E. Cohen: *Nature* 358 (1992) 136
- (6) W. Zhong, D. Vanderbilt and K. M. Rabe: *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1861
- (7) G. H. Haertling and C. E. Land: *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 1
- (8) G. H. Haertling: *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 303
- (9) J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo: *Science* 246 (1989) 1400
- (10) C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 405
- (11) H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa: *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 736
- (12) K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 2914
- (13) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 5868
- (14) 和佐清孝、早川茂：薄膜化技術 第2版（共立出版、1992）
- (15) H. Oechsner : *Ion Beam Technology*, ed. by J. J. Cuomo, et al., (Noyes, 1989) p. 145
- (16) C. Kittel: "Introduction to solid state physics, sixth edition", John Wiley & Sons (1986)
- (17) P. Sigmund : *Phys. Rev.*, 184 (1969) 383
- (18) 石垣武夫：応用物理 66 (1997) 481
- (19) 辻本 忠：放射線管理（日刊工業新聞社、1983）
- (20) K. Kusao, K. Wasa and S. Hayakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 7 (1968) 437
- (21) M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano, T. Nakagawa and Y. Hamakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 1633
- (22) K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 361
- (23) H. Hashima, S. Nakajima, Y. Suzuki, S. Ogawa: *Thin Solid Films*, 281-282

- (1996) 463
- (24) D. Xiao, Z. Xiao, J. Zhu, D. Wan, H. Guo, B. Xie, and H. Yuan: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 36
 - (25) I. Kanno, R. Takayama, and T. Hirao: *Trans. of Mat. Res. Soc. of Jpn.* 20 (1996) 607
 - (26) B. S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai, M. F. Chisholm, L. A. Boatner, and B. J. Wilkens: *Phys. Rev. B* 49 (1994) 1994
 - (27) B. S. Kwak, A. Erbil, B. J. Wilkens, J. D. Budai, M. F. Chisholm, and L. A. Boatner: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 3733
 - (28) Z. Li, M. Foster, D. Guo, H. Zhang, G. R. Bai, P. M. Baldo, and L. E. Rehn: *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1106
 - (29) E. Sawaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 8 (1953) 615
 - (30) G. Shirane and K. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* 7 (1952) 333
 - (31) A. Okada: *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 2905
 - (32) S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal: *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 6601
 - (33) M. Ishida, S. Tsuji, K. Kimura, H. Matsunami, and T. Tanaka: *J. Crystal Growth* 45 (1978) 393
 - (34) R. Takayama and Y. Tomita: *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 1666
 - (35) K. Iijima, I. Ueda, and K. Kugimiya: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2149
 - (36) M. Okada, K. Tominaga, T. Araki, S. Katayama, and Y. Sakashita: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) 718
 - (37) Y. Sakashita, T. Ono, H. Segawa, K. Tominaga, and M. Okada: *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 8352
 - (38) W. Braun, B. S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai, and B. J. Wilkens: *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 467
 - (39) H. Kidoh, and T. Ogawa: *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2910
 - (40) D. Roy, S. B. Krupanidhi, and J. P. Dougherty: *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 7930
 - (41) J. S. Horwitz, K. S. Grabowski, D. B. Chrisey, and R. E. Leuchtner: *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 1565
 - (42) R. N. Castellano and L. G. Feinstein: *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 4406
 - (43) M. S. Ameen, T. M. Graettinger, S. H. Rou, H. N. Al-Shareef, K. D. Gifford,

- O Auciello, and A. I. Kingon: *Mat. Res Soc. Symp. Proc.* 200 (1990) 65
- (44) S. B. Krupanidhi, H. Hu, and V. Kumar: *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 376
- (45) 岡崎清：セラミック誘電体工学（学献社、1969）
- (46) K. Torii, T. Kaga, K. Kushida, H. Takeuchi, and E. Takeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 3562
- (47) T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata, and N. Hosokawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4061
- (48) I.Kanno, S.Hayashi, T.Kamada, M.Kitagawa, and T.Hirao; *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4057
- (49) I.Kanno, S.Hayashi, T.Kamada, M.Kitagawa, and T.Hirao; *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1993) 577
- (50) I.Kanno, S.Hayashi, T.Kamada, M.Kitagawa, and T.Hirao; *Ext. Abst. of 1993 SSDM* p.868
- (51) I.Kanno, S.Hayashi, R.Takayama, H.Sakakima, and T.Hirao; *Nucl. Inst. and Meth. B* 112 (1996) 125
- (52) I.Kanno, S.Hayashi, M.Kitagawa, R.Takayama, and T.Hirao; *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 145
- (53) M. de Keijser, G. J. M. Domans, P. J. van Veldhoven, and D. M. de Leeuw: *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 3556
- (54) 南部信次：表面科学、17 (1996) 654
- (55) B. A. Tuttle, J. A. Voigt, D. C. Goodnow, D. L. Lamppa, T. J. Headley, M. O. Eatough, G. Zender, R. D. Nasby, and S. M. Rodgers: *J. Amm Ceram. Soc.* 76 (1993) 1537
- (56) Y. Kim, A. Erbil, and L. A. Boatner: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2187
- (57) R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, Jr., L. A. Boatner, J. H. Harding: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 2741
- (58) S. L. Swartz, S. J. Bright, P. J. Melling, and T. R. Shrout: *Ferroelectrics* 108 (1990) 71
- (59) H. Adachi, and K. Wasa: *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 38 (1991) 645
- (60) 柏原慶一郎、奥平智仁、伊藤博巳、桧垣孝志、阿部東彦：日本学術振興会薄膜131委員会第167回研究会資料 (1993) p. 39

- (61) M. Shimizu, M. Sugiyama, H. Fujisawa, T. Hamano, T. Shiosaki, and K. Matsushige: *J. Crystal Growth*, 145 (1994) 226
- (62) G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi: *Phys. Rev.* 84 (1951) 476
- (63) 藤下豪司、沢口悦郎：固体物理 vol.16 (1981) 2
- (64) J. F. Li, D. D. Viehland, T. Tani, C. D. E. Lakeman, and D. A. Payne: *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 442
- (65) F. Wang, K. K. Li, E. Furman, and G. H. Haertling: *Opt. Lett.* 18 (1993) 1615
- (66) G. R. Bai, H. L. M. Chang, D. J. Lam, and Y. Gao: *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1754
- (67) F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky: *Phys. Rev.* 105 (1957) 849
- (68) M. J. Haun, T. J. Harvin, M. T. Langan, Z. Q. Zhuang, S. J. Jang, and L. E. Cross: *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 3173
- (69) L. Esaki, and R. Tsu: *IBM J. Res. Develop.* 14 (1970) 61
- (70) K. Wasa, H. Adachi, K. Hirochi, Y. Ichikasa, K. Setsune: *Proc. of 1989 MRS Fall Meeting, Symp, M10, 1*
- (71) K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki, and H. Terauchi: *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 2840
- (72) H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai: *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1970
- (73) E. Wiener-Avneer: *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1784
- (74) T. Tsurumi, T. Suzuki, M. Yamane, and M. Daimon: *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5192
- (75) H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (1987) Suppl. 26-2, p. 15
- (76) Y. Kim, Y. H. Han, A. Erbil, and L. A. Boatner: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 361 (1995) 313
- (77) A. Erbil, Y. Kim, and R. A. Gerhardt: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 1628
- (78) I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, and T. Hirao: *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 328
- (79) V. Vand, P. F. Eiland, and R. Pepinsky: *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 303
- (80) B. D. Qu, W. L. Zhong, K. M. Wang, P. L. Zhang, Z. L. Wang, and W. Z. Li: *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 2896
- (81) H. Hu, and S. B. Krupanidhi: *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 1246

- (82) 高橋清、松波弘之、村田好正、英貢 編：光励起プロセスの基礎（工業調査会 1994）
- (83) K. Fukutani, A. Peremans, K. Mase, and Y. Murata: *Surf. Sci.* 283 (1993) 158
- (84) 日本化学会 編：表面励起プロセスの化学（学会出版センター 1991）
- (85) M. Okuyama, T. Usuki, and Y. Hamakawa: *Appl. Phys.* 21 (1980) 339
- (86) T. Katayama, M. Fujimoto, M. Shimizu, and T. Shiosaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2189
- (87) T. Katayama, M. Sugiyama, M. Shimizu, and T. Shiosaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 3005
- (88) H. Tabata, T. Kawai, S. Kawai, O. Murata, J. Fujioka, and S. Minakata: *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 2354
- (89) S. Hayashi, K. Iijima, and T. Hirao: *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 3806
- (90) S. Hayashi, K. Iijima, and T. Hirao: *Mat. Res Soc. Symp. Proc.* 243 (1992) 155
- (91) I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, H. Sakakima, and T. Hirao: *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) 5521
- (92) N. G. Basov, V. A. Danilychev, Yu. M. Popov, et al.: *JETP Lett.*, 12 (1970) 329
- (93) R. Burnham, N. W. Harris, and N. Djeu: *Appl. Phys. Lett.* 28 (1976) 86
- (94) レーザプロセッシング（日経技術図書 1990）
- (95) R. Takayama, Y. Tomita, J. Asayama, K. Nomura, and H. Ogawa: *Sensors and Actuators*, A21-A23 (1990) 508
- (96) 高山良一、平尾 孝：ニューセラミックス（vol. 7, No. 12, 1994 p.35）
- (97) 高山良一：応用物理（vol. 64, No. 12, 1995 p. 1221）
- (98) 出口 隆、ほか：National Technical Report, 41 (1995) 83
- (99) T. Kamada, R. Takayama, S. Fujii, T. Deguchi, and T. Hirao: *Integrated Ferroelectrics*, 11 (1995) 15
- (100) 中 重治、早川 茂：電子材料セラミックス（オーム社、1986）
- (101) H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey, and L. E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 341
- (102) S. Watanabe, T. Fujiu, and T. Fujii, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1481
- (103) T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz, I. Reaney, M. Kohli, A. Kholkin, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 776

- (104) P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, and T. Maeder, *Sens. Actuators A53* (1996) 398
- (105) C Lee, T. Itoh, and T. Suga, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Cont.* 43 (1996) 553
- (106) A. L. Kholkin, E. L. Colla, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2577
- (107) D. L. Polla, C. Ye, P. Schiller, T. Tamagawa, W. P. Robbins, D. Glumac, and C. C. Hsueh, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 243 (1992) 55
- (108) I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, and R. Takayama, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1378
- (109) I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, and R. Takayama, *J. Kore. Phys. Soc.*, to be published.

研究業績

1. 主著論文

1. "Ferroelectric PbTiO₃ Thin Films Prepared by Multi-Ion-Beam Sputter and Ion-Assisted Deposition"; I.Kanno, T.Kamada, S.Hayashi, M.Kitagawa, T.Hirao; Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) L950
2. "Low-Temperature Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on (Pb,La)TiO₃ Buffer Layer by Multi-Ion-Beam Sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, T.Kamada, M.Kitagawa, T.Hirao; Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) 4057
3. "Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Prepared by Multi-Ion-Beam Sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, T.Kamada, M.Kitagawa, T.Hirao; Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33 (1994) 574
4. "Preparation of Pb-Based Ferroelectric Thin Films at Room Temperature Using Excimer-Laser-Assisted Multi-Ion-Beam Sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, R.Takayama, H.Sakakima, T.Hirao; Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (1995) 5211
5. "Antiferroelectric PbZrO₃ thin films prepared by multi-ion-beam sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, M.Kitagawa, R.Takayama, T.Hirao; Appl. Phys. Lett. Vol. 66 (1995) 145
6. "Processing and Characterization of Ferroelectric Thin Films by Multi-Ion-Beam Sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, R.Takayama, H.Sakakima, T.Hirao; Nucl. Inst. and Methods in Physics Research, B112 (1996) 125
7. "Superlattices of PbZrO₃ and PbTiO₃ prepared by multi-ion-beam sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, R.Takayama, T.Hirao; Appl. Phys. Lett. Vol. 68 (1996) 328
8. "Piezoelectric properties of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films"; I.Kanno, S.Fujii, T. Kamada, R.Takayama, T.Hirao; Appl. Phys. Lett. Vol. 70 (1997) 1378
9. "Piezoelectric characteristics of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films"; I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, and R. Takayama, J. Kore. Phys. Soc, to be published.

2. 講演

1. "Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on (Pb,Lu)TiO₃ Buffer Layer by Multi-Ion-Beam Sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, T.Kamada, M.Kitagawa, T.Hirao; International Conference on Solid State Devices & Materials (SSDM '93), Makuhari, 1993, S-IV-7; Ext. Abst. p.868
2. "Processing and Characterization of Ferroelectric Thin Films by Multi-Ion-Beam Sputtering"; I.Kanno, S.Hayashi, R.Takayama, H.Sakakima, T.Hirao; E-MRS 1995 Spring Meeting, Strasbourg, 1995, C-J.II.7
3. "Pyroelectric characteristics of La-modified PbTiO₃ thin films prepared by Multi-Ion-Beam Sputtering"; I.Kanno, R.Takayama, T.Hirao; Symposia of MRS-J, Makuhari, 1996, O-7; Trans. of MRS-J. vol.20, p.607
4. "Piezoelectric characteristics of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films"; I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, and R. Takayama; The 9th International Meeting on Ferroelectricity (IMF 9), Seoul, 1997, P-18-TU-216
5. 「多元イオンビームスパッタ法によるPb系強誘電体薄膜の作製」；神野伊策、林 重徳、北川雅俊、平尾 孝；第10回強誘電体応用会議、1993、26-T-4
6. 「多元イオンビームスパッタ法によるPb(Zr,Ti)O₃薄膜の作製」；神野伊策、林 重徳、北川雅俊、平尾 孝；第13回電子材料研究討論会、東京理科大学、1993、B-03
7. 「エキシマレーザーアシストによるPb系強誘電体薄膜の作製」；神野伊策、林 重徳、高山良一、平尾 孝；第12回強誘電体応用会議、1995、27-TP-27
8. 「Pb系強誘電体薄膜のイオン・光複合アシストによる作成」；神野伊策、小牧一樹、林 重徳、飯島賢二、平尾 孝；第39回応用物理学関係連合講演会、日本大学、1992年春期、29p-ZW-8
(他、応用物理学関係講演会 7件)

謝辞

本研究を遂行し、論文をまとめるにあたり、終始懇切なる御指導、御教示を賜った大阪大学産業科学研究所 岡田東一教授に、深く感謝の意を表します。

また、論文内容の全般にわたり、御検討ならびに御指導を頂きました大阪大学工学部 尾浦憲治郎教授ならびに大阪大学ラジオアイソトープ総合センター 山本幸佳教授に厚く御礼申し上げます。

筆者が大阪大学在学中より御指導を賜り、また本論文をまとめるに当たり懇切な御助言を頂きました大阪大学産業科学研究所 西嶋茂宏助教授、布垣昌伸助手、西浦徹也助手、植野 祝助手に心から感謝いたします。

本論文をまとめる機会を与えて頂くとともに、耐えざる御指導と御鞭撻を賜りました松下電器産業株式会社 生活環境システム開発センター 伊藤信久所長に甚大なる謝意を表します。

イオン工学センター（株）相談役 早川 茂博士、横浜市立大学 和佐清孝教授、イオン工学研究所 平尾 孝博士には終始有益な御助言と御鞭撻を賜りました。また、松下電器生活環境システム開発センター 吉田昭彦博士、高山良一博士、鳥井秀雄博士、松下電器中央研究所 瀬恒謙太郎博士、榊間 博博士、和田隆博博士、北川雅俊博士、北畠 真博士、足立秀明博士、飯島賢二博士、松下電子工業株式会社 林 重徳博士には、日頃より多大な御助言とご協力を頂きました。鎌田 健氏、出口正洋氏、藤井映志博士、藤井 覚氏、友澤 淳氏をはじめとする松下電器生活環境システム開発センター、松下電器中央研究所ならびにイオン工学センター（株）の方々には、本研究を行うに当たり終始ご協力いただきました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究は、これら多くの方々の御指導と御協力により達成されたものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。