

Title	Low Temperature Preparation of Ferroelectric Thin Films by Hydrothermal Treatment
Author(s)	魏, 志強
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44374
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	魏 志 強
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17904 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物理系専攻
学位論文名	Low Temperature Preparation of Ferroelectric Thin Films by Hydrothermal Treatment (水熱処理による強誘電体薄膜の低温成長)
論文審査委員	(主査) 教授 奥山 雅則 (副査) 教授 蒲生 健次 教授 岡本 博明 助教授 野田 実

論文内容の要旨

本論文は、ゾルーゲル法と水熱処理を組み合わせた新たな方法を用いて、400°C以下の低温で強誘電体薄膜の作製し、その物性評価をまとめたものである。

強誘電体薄膜応用を広く行うため、集積回路プロセスとの組み合わせることにより新しい機能デバイスを実現することが望まれている。高温プロセスでは Al 配線の損傷や拡散による素子破壊の恐れがあるので、低温で強誘電体薄膜を作製することが必要である。ゾルーゲル+水熱処理は低温化に適切な方法のひとつで、ゾルーゲル法の高温アニール過程の代わりに、200°C以下で水熱処理する方法である。熱力学モデルを用いて、水熱処理において溶解-沈殿と直接反応の組み合わせを考えた $\text{Ba}(\text{OH})_2\text{-TiO}_2$ システムにおいて反応解析を行った。これによると、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の濃度の上昇に伴って、ある濃度から反応が起こり、 TiO_2 が BaTiO_3 となり、 BaTiO_3 薄膜が得られる。さらに、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の濃度が増加すると、溶解する TiO_2 量が増え、逆に、 BaTiO_3 薄膜の量が減少する。この解析から水熱法によって BaTiO_3 薄膜が低温作製できることがわかる。この解析を踏まえて、 BaTiO_3 膜作製の実験を行った。前駆体膜、処理温度、濃度、処理時間など変化することにより、最適の作製条件を得た。 BaTiO_3 ゲル前駆体膜で 0.2 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液、140°C、60 分で処理したサンプルは、良い結晶性、電気特性が得られた。また実験結果と解析の結果を比較し、実験で得られた BaTiO_3 の量の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 濃度の依存性は、解析結果と同じ傾向となることを確認した。さらに、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) と $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (PZT) などの強誘電体薄膜をゾルーゲル+水熱処理で作製した。その結果、BST 強誘電体薄膜の成分は、水熱処理溶液中の $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Sr}(\text{OH})_2$ 比率によって制御できることが分かった。また、水熱処理によって、PZT 薄膜も 160°C で結晶化して、良い電気特性を得た。良好なステリシスループが得られ、残留分極は $26.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電解は $40.1 \text{ kV}/\text{cm}$ となった。

論文審査の結果の要旨

強誘電体メモリが次世代超高集積化不揮発性メモリとして期待されているが、素子の微細化に伴い強誘電体薄膜の

低温作製が必須である。本論文では、強誘電体薄膜を水熱処理により低温で結晶化させて作製し、これらを評価して実用的にも優れていることを示したものである。

まず、代表的酸化物強誘電体の BaTiO_3 をゾルーゲル法によりコートシゲル膜とし、これを密閉容器内の $\text{Ba}(\text{OH})_2$ アルカリ溶液中で $140\text{--}160^\circ\text{C}$ で処理した結果、このような低温でも強誘電相のペロブスカイト型結晶になることが確認された。この溶液中での化学反応を溶解と拡散にもとづいて解析し、薄膜形成の温度や溶液濃度依存性を推論し、これが実験結果をよく説明できることを示した。また、 400°C で後熱処理で得られた薄膜について微細表面形態、組成や結晶性の溶液濃度・処理時間依存性等の結果から、作製条件の最適化をはかり、優れた強誘電的性質や絶縁性を得ることができた。さらに作製条件を検討し、すべての処理を 200°C 以下で行えることを示した。

これらの結果を、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) や $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) に適用し優れた強誘電体薄膜を得た。BST 薄膜では、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ と $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 混合溶液の成分により薄膜の Ba/Sr を自由に制御でき、DRAM 応用に有望であることを示した。PZT 膜では KOH と $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 溶液中での水熱処理により結晶化が促進され、 $26.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極と $5.78 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ (at 2 V) の低電流密度が得られ、実用的にも優れていることを示した。

以上述べたように、本論文は、ゾルーゲル法と水熱処理を組み合わせることにより、 BaTiO_3 、BST、PZT 等の酸化物強誘電体薄膜を非常に低い温度で作製することに成功し、その誘電的性質も優れているという重要な結果を得ており、学位（工学）論文として価値があるものと認める。