

博士論文

非鉛強誘電体 BFO 薄膜の作製・評価と 不揮発性メモリへの応用

金沢大学大学院自然科学研究科

電子情報科学専攻

電子物性デバイス講座

学 籍 番 号 1123112103

氏 名 野村 幸寛

主任指導教員名 森本 章治

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 序論 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 メモリデバイス | 1 |
| 1.3 新型半導体メモリ | 2 |
| 1.4 FeRAM の現状 | 3 |
| 1.5 長期間保存メモリ | 4 |
| 1.6 強誘電体メモリ材料 | 6 |
| 1.7 研究目的と研究概要 | 7 |
| 1.8 論文の構成 | 7 |
| 第 2 章 実験方法 | 8 |
| 2.1 BFO の結晶構造とその特徴 | 8 |
| 2.1.1 BFO の結晶構造 | 8 |
| 2.1.2 BFO の特徴 | 9 |
| 2.2 元素置換 | 10 |
| 2.2.1 Bi-site 置換 | 10 |
| 2.2.2 Fe-site 置換 | 11 |
| 2.2.3 共置換 | 12 |
| 2.3 薄膜作製技術 | 13 |
| 2.3.1 Pulsed Laser Deposition(PLD)法 | 13 |
| 2.3.2 Chemical Solution Deposition(CSD)法 | 16 |
| 2.4 実際の薄膜作製技術 | 19 |
| 2.4.1 PLD 法 | 19 |
| 2.4.2 CSD 法 | 24 |
| 2.3.3 上部電極形成法 | 26 |
| 2.3.4 基板洗浄技術 | 27 |
| 2.3 評価方法 | 29 |
| 2.3.1 X-ray diffraction | 29 |
| 2.3.2 触針式膜厚計 | 31 |
| 2.3.3 分光エリプソメータ | 32 |
| 2.3.4 リーク電流測定 | 35 |
| 2.3.4 強誘電体評価 | 36 |
| 2.3.5 LCR メータ | 37 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.3.5 | 低温測定用のプローブシステム | 39 |
| 2.3.6 | 高温特性測定方法 | 42 |
| 2.3.7 | 原子間力顕微鏡..... | 42 |
| 2.3.8 | X-ray photoelectron spectroscopy | 43 |
| 第 3 章 | 活性化エネルギーの算出 | 44 |
| 3.1 | BPFM および PZT 薄膜の作製および評価..... | 44 |
| 3.1.1 | BPFM 薄膜および PZT 薄膜の作製..... | 44 |
| 3.1.2 | BPFM 薄膜および PZT 薄膜の結晶性および電気特性評価 | 45 |
| 3.1.3 | ポストアニール処理が表面状態に与える影響..... | 46 |
| 3.1.4 | ポストアニール処理が組成比に与える影響 | 47 |
| 3.1.5 | 室温における電気特性評価 | 49 |
| 3.2 | 低温における電気特性評価 | 50 |
| 3.2.1 | リーク電流の温度依存性..... | 50 |
| 3.2.2 | 飽和分極値の温度依存性..... | 52 |
| 3.2.3 | 抗電界の温度依存性..... | 55 |
| 3.2.5 | 分極反転動力学..... | 57 |
| 3.2.4 | Vopsaroiu's model の適応 | 59 |
| 3.2.5 | 低温における飽和分極値の最大印加電界依存性 | 63 |
| 第 4 章 | Pr, Mn 二元素置換 BiFeO ₃ 薄膜の保持特性評価 | 64 |
| 4.1 | (Bi,Pr)(Fe,Mn)O ₃ および Pb(Zr,Ti)O ₃ 薄膜の作製および評価 | 64 |
| 4.1.1 | (Bi,Pr)(Fe,Mn)O ₃ および Pb(Zr,Ti)O ₃ 薄膜の作製 | 64 |
| 4.1.2 | 結晶性評価 | 65 |
| 4.1.3 | 室温における電気特性評価 | 66 |
| 4.2 | 保持特性評価 | 67 |
| 4.2.1 | 保持特性評価用パルス波形 | 67 |
| 4.2.2 | スイッチング電荷量と残留分極値の比較 | 68 |
| 4.2.3 | 室温における BPFM 薄膜の保持時間依存性..... | 69 |
| 4.2.4 | 高温保持特性評価 | 72 |
| 4.3 | SRO 下部電極の検討..... | 73 |
| 4.3.1 | 保持特性の劣化機構..... | 73 |
| 4.3.3 | 内部電界の改善..... | 74 |
| 4.3.4 | 高温保持特性 | 76 |
| 第 5 章 | 総括 | 78 |
| 参考文献 | | 79 |
| 謝辞 | | 81 |

第1章 序論

1.1 はじめに

マルチメディア社会の進展に伴い処理すべき情報量は莫大に増え、それに伴うメモリ容量と消費電力も年々増加している。将来の電力需要および環境保全の観点からは、消費電力の増大を抑えつつメモリ性能を向上させる必要がある。さらに、携帯型情報機器の急速な普及により、情報機器およびメモリの低消費電力化への期待が一層深まっている。

しかし、メモリに対する高速応答、大容量化、低消費電力などの要求は年々厳しくなっており、特に DRAM やフラッシュメモリの微細化技術は限界に達しつつある。そのため、DRAM やフラッシュメモリに置き換わる新型半導体メモリが注目を集めている。

1.2 メモリデバイス

メモリデバイスは、その容量が応答速度によって大きく2つに分けることができる。1つは不揮発性、大容量かつ比較的応答速度が遅いハードディスクドライブ(HDD)やソリッドステートドライブ(SSD)に代表されるストレージメモリであり、もう1つは比較的応答速度が速い DRAM や SRAM である。これらのメモリはそれぞれのメモリの特徴に応じて使い分けられている。図 1.1(a)に現在のメモリの階層構造を示す。基本的には、SRAM によるキャッシュメモリ、DRAM によるメインメモリ、HDD や SSD によるストレージメモリによって構成されている。ここで SRAM や DRAM は揮発性メモリであるため、ここをアクセス時以外の電源の遮断ができる揮発性メモリに置き換える事によって、消費電力の大幅な低減が可能になると期待されている。さらに、HDD や SSD の一部をも置き換える事により、初期アクセス時間の短縮が期待できる。したがって、新型半導体メモリには、高速応答、大容量、不揮発性などの特徴が要求される。

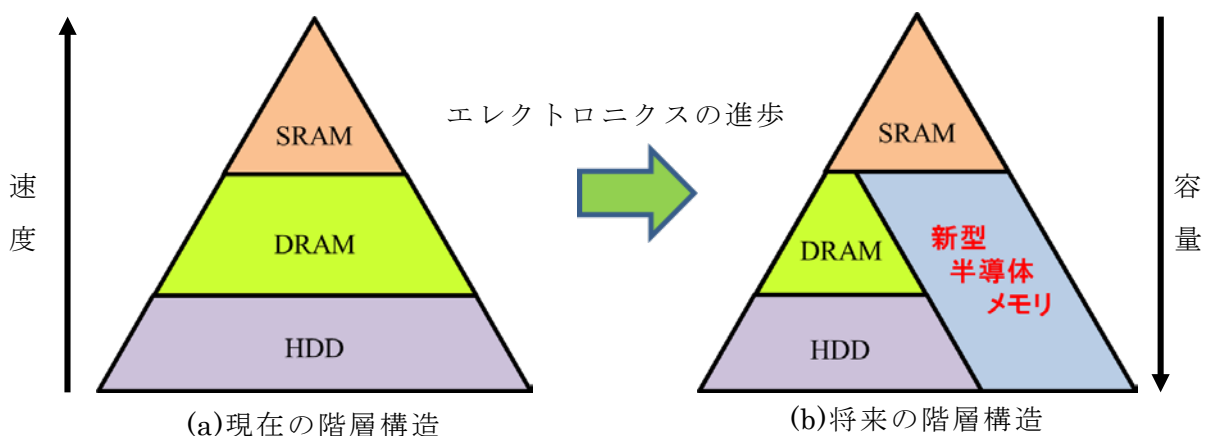


図 1.1 メモリの階層構造

1.3 新型半導体メモリ

現在，注目されている代表的な新型半導体メモリおよび現在の代表的なメモリである DRAM および NAND-Flash のベンチマーク概要を表 1.1 に示す．²⁾

表 1.1 代表的なメモリのベンチマーク

| | DRAM | NAND-flash | 新型半導体メモリ | | |
|-----------|------------|-------------|------------|------------|-------------|
| | | | FeRAM | MRAM | ReRAM |
| 不揮発性 | × | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 書き換え回数 | $>10^{15}$ | 10^5 | $>10^{12}$ | $>10^{15}$ | $>10^6$ |
| 読み出し時間 | 10~50 ns | 25 ns | 20~30 ns | 5~50 ns | 10 ns |
| 書き換え時間 | 10~50 ns | 300 ms/byte | 20~30 ns | 5~50 ns | 30 ns |
| 書き込みエネルギー | 中 | 高 | 低 | 中 | 低 |
| メモリ原理 | 電荷 | 浮遊ゲート | 分極 | 磁化 | 未解明な 点あり |

現在，いずれの新型半導体メモリも DRAM に匹敵するほど高速の書き換え読み出し速度を有しており，今後も飛躍的な高速化が期待されている．しかし，それぞれの半導体メモリには依然解決すべき問題が存在する．MRAM は，外部磁界や熱擾乱に弱いという課題が存在するため，使用する環境を想定した運用が求められている．しかし，もっともユニバーサルメモリとしての可能性が高いメモリとして注目を集めている．ReRAM は大口径基板での特性のばらつき，物性が未解明，SRAM や DRAM には及ばない低い書き換え回数といった課題が存在する．そこで，フラッシュメモリよりも優れた高速応答，書き換え回数を活かして，ReRAM をフラッシュや HDD の次世代メモリとしての研究が盛んにおこなわれている．FeRAM は様々な物性が明らかになっているものの，次世代 FeRAM の構造である 1 Transistor のみからなる 1T 型での長期保持信頼性の低さや，1 Transistor 1 Capacitor からなる 1T1C 型におけるセルサイズの限定といった課題が存在する．

1.4 FeRAM の現状

1980 年代後半に実用的な FeRAM の開発に成功して以来、多くの半導体メーカーが FeRAM の研究開発を行ってきた。FeRAM は、交通系 IC カードである JR 東日本の Suica に搭載されるなど実用化が進んでおり、市場での認知度が高くなるとともに、応用分野の拡大が進んでいる。最近では、高速応答・低消費電力・高い書き込み耐性の長所を生かし、自動車用のメモリシステムに FeRAM が使用されている。例えば、乗員の着座状況に応じて爆発量を自動的に変更するスマートエアバッグのメモリに FeRAM が採用されている。また、電子トランスミッション制御は従来の機械制御システムに取って代わる新しい自動車産業であり、制御システムのメモリに FeRAM が使用されている。その他にも、データ集積型カーナビシステムやパワーウィンドウのアンチ・ピンチ装置など様々な車載アプリケーションに搭載され実用化が進んでいる。

現状の FeRAM は 1T1C 型または 2T2C 型であり、そのメモリ容量は汎用 DRAM の 1000 分の 1 程度となっている。そこで、1T 型の開発が急務であるが、プロセスインテグレーションや長期保持信頼性の確保が困難であるため、高集積化や動作電圧の低電圧化が困難である。近年、FeRAM の閉塞的な現状を打破するために、FeRAM の応用分野拡充が試みられている。強誘電体のメモリ原理は分極を利用しているため、耐放射性を利用した医療用識別 ID タグの提案が行われている。図 1.2 に Co^{60} の放射線を 5 kGy 照射前後の分極反転電流および非反転分極電流の時間応答を示す。³⁾ EEPROM のような電荷蓄積型のメモリは 1 kGy でもデータが消失してしまうにもかかわらず、強誘電体は放射線照射前後においても読み書き可能である。さらに、FeRAM は 50 kGy の放射線を照射してもデータ保持が可能であり、放射線源滅菌の所要線量である 25 kGy に十分耐えることができる。

表 1.2 に FeRAM を含む代表的なメモリの耐放射性を示す。表 1.2 より EEPROM や Flash メモリは 1 kGy 程度の線量により、読み書きが不可となる。これらメモリに対し、FRAM は、書き込みは 210 kGy 以上、読み込みは 1.7 MGy 以上の耐放射性を有しており、医療用としては十分な耐放射性を有している事が分かる。⁴⁾

したがって、FeRAM の閉塞的な現状を打破する方法の一つとして、FeRAM の保持特性の向上による利用分野のさらなる拡充が見込まれる。また、強誘電体材料には、キュリー温度が高いものが存在するため、高い熱耐性を利用した高温動作メモリによる利用分野の拡充も可能と考えられる。

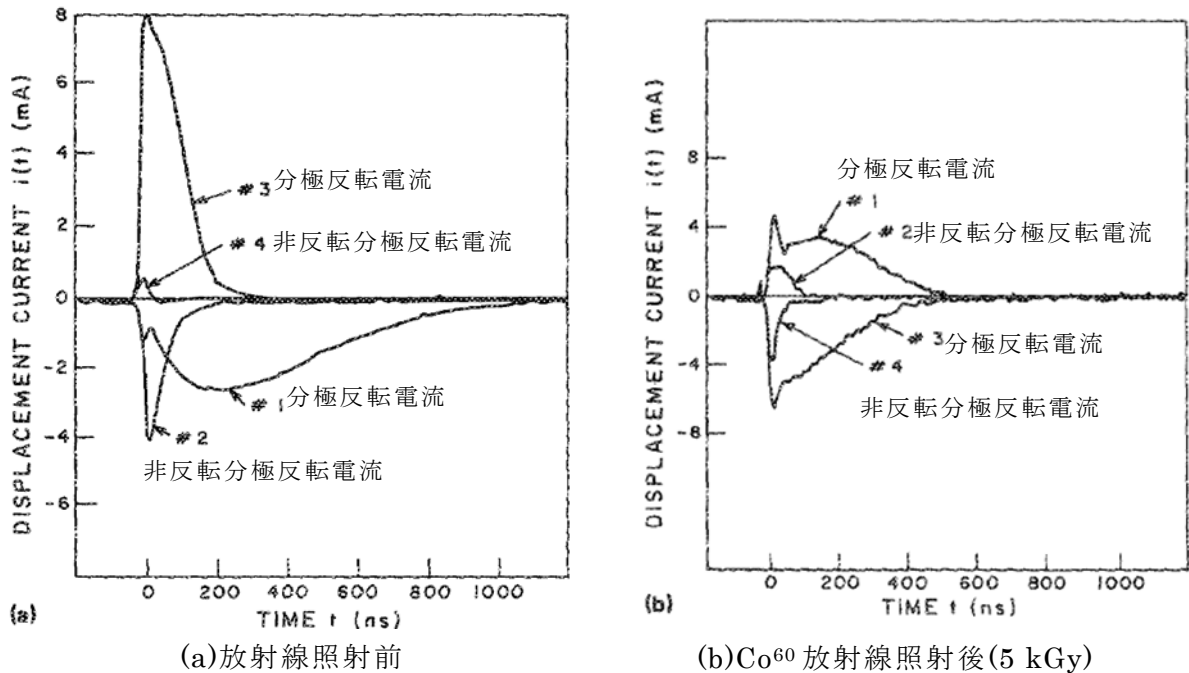


図 1.2 強誘電体の耐放射線性

表 1.2 FeRAM を含む代表的なメモリの耐放射線性

| | FRAM | EEPROM | Flash memory |
|------|---------------|-----------|--------------|
| 書き込み | >210,000 Gy | <1,000 Gy | <500 Gy |
| 読み込み | >1,700,000 Gy | >1,000 Gy | >1,000 Gy |

1.5 長期間保存メモリ

現在、生成されたデータ量が供給されるメモリ・ストレージの容量を上回る情報爆発が起きている。例えば、世界中で発表されている論文はネットワーク上での閲覧が可能となっていることや映画を含む様々なコンテンツのネットワーク配信が行われており、近年、増加傾向にある。このような身近な事例より、現在の情報爆発を大いに実感できる現象である。

現在、膨大なデータはマイグレーション戦略による保存が行われている。図 1.3 に示すようにマイグレーション戦略はメモリ・ストレージの寿命の前にデジタルデータを新たなシステムに移行する戦略である。この戦略は、マイグレーションが途切れたり、時間経過対応をミスしたり、デジタルデータ移行をミスすると、その後、情報は全て失われてしまう。さらに、デジタルデータを新しいシステムに移し変えていくという方法のため、コスト負担が大きくなってしまいう問題がある。⁵⁾

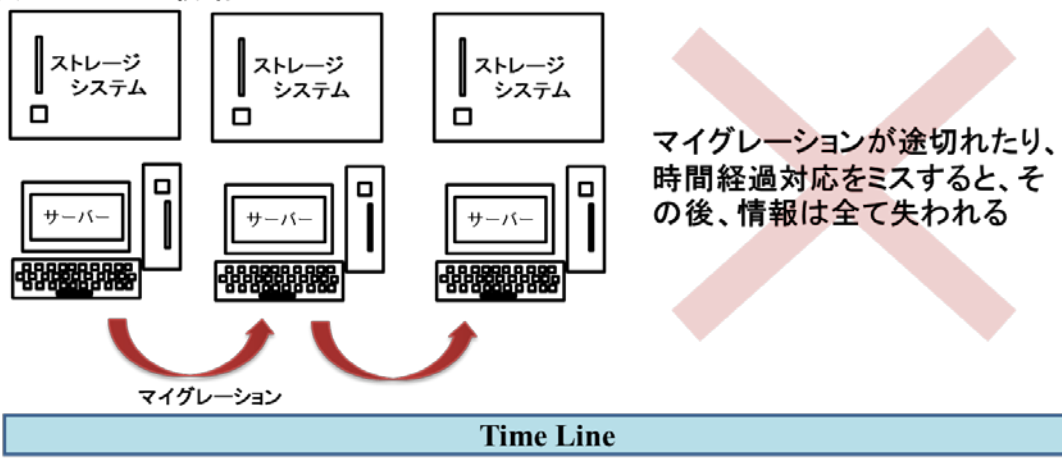
この問題を解決するためにエミュレーション戦略によるデータ保存が提案されている。この戦略は共通の I/F さえあれば、長期間保存可能である。しかしながら、現状では長期

間使用可能な保存媒体が存在しないため、成り立たない。そこで、この問題を解決するために 1000 年を超える長期間保存メモリの研究が盛んに行われている。⁵⁾

下記に長期間保存メモリに要求される項目を示す。

- ・低コスト
- ・HDD や NAND フラッシュを超える大容量
- ・様々な環境因子に対する耐性(例：温度，放射線，湿度など)

マイグレーション戦略



エミュレーション戦略

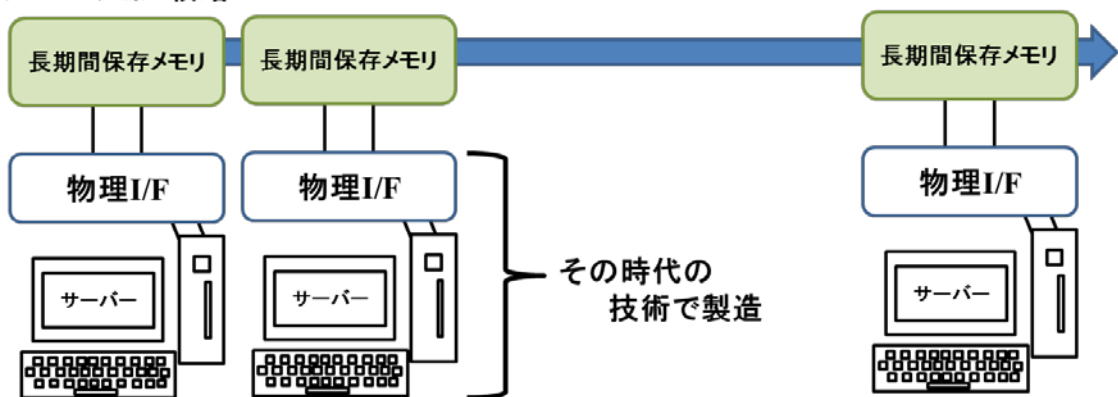


図 1.3 マイグレーション戦略とエミュレーション戦略

1.6 強誘電体メモリ材料

現在、主に使われている強誘電体メモリ材料には $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)が挙げられる。⁶⁻⁸⁾ これらの物性値の一部を表 1.2 に示す。PZT は大きな残留分極を有するため高集積化に適している。また低温で結晶化可能であるために集積回路の作製プロセスに適合し易い。しかしながら材料中に毒性のある Pb を 60 ~ 70 wt% 含んでいる事が有名である。将来、大量普及、そして廃棄による鉛の溶出によって環境破壊や生態系に悪影響を及ぼす可能性が危惧されている。さらに代替材料が無いという理由で今のところ RoHS 指令の適応外であるが、将来を見据えて非鉛代替材料の開発が急がれている。一方、SBT や BIT は小さな抗電界を有し、疲労特性に優れ、低電圧動作に適している。しかし PZT と比べると残留分極が小さく将来的な高集積化が困難であると考えられている。そこで、高い残留分極を有し、かつ非鉛の強誘電体材料として注目されている材料に BFO(BiFeO_3)がある。BFO は単結晶バルクにおいて $P_r=100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=10 \text{ kV}/\text{cm}$ と高い残留分極値と小さな抗電界を有し、多結晶薄膜においても E_c はかなり大きくなるが、 $P_r=166 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と優れた強誘電特性を有する事が示されており、第一原理計算による値(= $143.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)に近い事が知られている。⁹⁻¹²⁾

表 1.2 代表的な強誘電体材料

| | BFO ^{*1} | BiT | PZT ^{*2} | CBT | SBT |
|---|--------------------------|------------|--------------------------|------------|------------|
| 残留分極値 P_r [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$] | 100 | 10~50 | ~ 100 | 10 | 10 |
| 抗電界 E_c [kV/cm] | 300 | 12 | 60 | 140 | 40 |
| キュリー温度 T_c [$^\circ\text{C}$] | 830 | 100 | 320 | 790 | 300 |
| 非鉛材料 | ○ | ○ | × | ○ | ○ |

*1:多結晶, *2:配向に強く依存

1.7 研究目的と研究概要

本研究では、FeRAM の高温利用および長期間保存を目指すために、PZT の代替材料として BFO 利用の検討を行う。まず、BFO 薄膜に対して、電界および温度を変えた系統的な評価を行い、PZT 薄膜と比較する。BFO の分極保持特性の優位性を定量的に評価するために、Vopsaroiu らのモデルを用いて、活性化エネルギーの算出を行う。その後、BFO と PZT の高温保持特性評価により、BFO の高温保持特性の優位性を明らかにする。

1.8 論文の構成

本論文の構成およびその概略を以下に示す。

第 1 章 序論

第 2 章 実験方法

第 3 章 活性化エネルギーの算出

電界および温度を変えた系統的な評価を行うためにはリーク電流の重畳が無い環境が求められる。そこで、低温環境下による強誘電性の評価を行った。今回、ポストアニール処理が強誘電性に与える影響や BFO 薄膜と PZT 薄膜の差異を評価するために Vopsaroiu らのモデルを用いた評価を行った。

第 4 章 Pr, Mn 二元素置換 BiFeO₃ 薄膜の保持特性評価

BFO 薄膜は高い抗電界および高いキュリー温度を有することから、高温における優れた保持特性が期待される。また、前章で算出された活性化エネルギーの大きさを考慮すると高温においても優れた強誘電性を示す可能性がある。そこで、本章では BFO 薄膜と PZT 薄膜の高温保持特性について詳細に調査した。

第 5 章 総括

第 2 章 実験方法

2.1 BFO の結晶構造とその特徴

2.1.1 BFO の結晶構造

BiFeO_3 の 1 unit cell の結晶構造は図 2.1 に示すように結晶系はロンボヘドラル (rhombohedral), 結晶構造は歪んだペロブスカイト (distorted perovskite) である. 格子定数は $a=b=c=5.616 \text{ \AA}$, 角度 $\alpha=59.35^\circ$ であり空間群は $R3c$ に属する. perovskite 構造とは一般に ABO_3 の化学式で表記され, BFO は A-site に Bi イオン, B-site に Fe イオンが位置し, Fe イオンを 6 個の酸素イオンで取り囲んだ正八面体を形成している. そしてこの八面体を結晶内に安定化させるために, Bi イオンがスペーサの役割を担いペロブスカイト構造の各頂点に位置している. ¹³⁾

図 2.1 に示す rhombohedral 構造は cubic のペロブスカイト構造の単位格子を $[111]$ 方向に 2 つ結合した図 2.2 の赤線と等価とみなすことができる. BFO をこの cubic で考えた場合の格子定数は $a=3.9621 \text{ \AA}$ であるが各イオンのイオン半径の相対的關係により, 酸素イオンの八面体の位置や, 八面体中の Fe イオンが不安定になり, 整然としたペロブスカイトの位置からずれやすく, 単位格子の形も歪んだものになりやすい. 実際はわずかな歪みを持ち非対称な構造となり, 近似的には pseudo-cubic であり, 角度 $\alpha \sim 90^\circ$ である.

BFO の結晶構造を考える際は rhombohedral で考える場合と, pseudo-cubic で考える場合があるが, 本論文中においては基板や下部電極とのエピタキシャル関係をより明確にするために pseudo-cubic のペロブスカイトとして考えることにする.

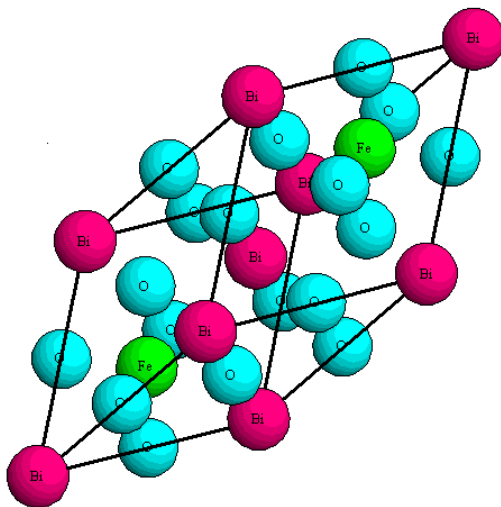


図 2.1 ロンボヘドラル構造の BFO

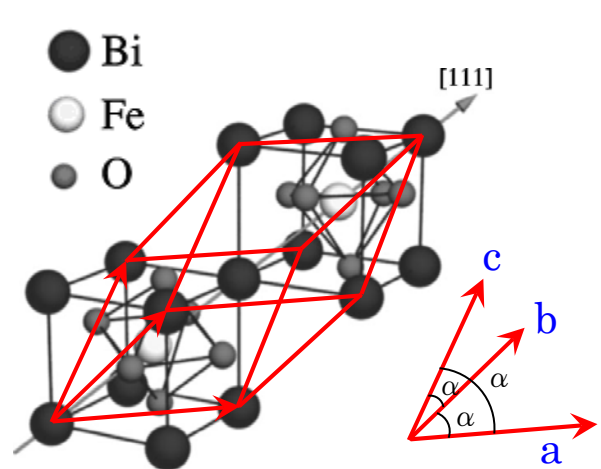


図 2.2 cubic 2 つを結合した構造の

2.1.2 BFO の特徴

以下に BFO の特徴を示す.

- 1 大きな残留分極を持つ (残留分極値 : 約 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)
- 2 非鉛の材料である
- 3 キュリー点 T_c (1103 K) が比較的高い (PZT : $T_c=623 \text{ K}$)
- 4 室温においてリーク電流が多い
- 5 多結晶体や薄膜において抗電界が大きい (約 $300\sim 400 \text{ kV}/\text{cm}$)

上記のように BFO は強誘電体材料として多くの特徴があるため, 盛んに研究が行われている.

2.2 元素置換

2.2.1 Bi-site 置換

本来 BFO は Bi が 3 価の陽イオン，Fe が 3 価の陽イオン，O が 2 価の陰イオンとして存在することで電氣的に中性となる．しかし，揮発元素である Bi が蒸発などで欠損することで電子不足の状態となる可能性がある．もしくは，本来は 3 価の陽イオンとして存在しなければならない Fe イオンが，価数揺動により 2 価の陽イオンとなってしまう電子不足の状態となりホールが伝導キャリアである p 型伝導となってしまう可能性がある．そこで基本的なリーク電流抑制手法に原料の Bi を過剰とすることでリーク電流を抑制する方法がある．しかしながら，BFO においては Bi 過剰相である Bi_2O_3 が結晶化することによってリークパスができてしまい，リーク電流が増加するという報告⁹⁾もされている．そのために Bi を過剰にすることによってある程度のリーク電流が改善することは期待されるが，添加量の増加による更なる電気特性の改善は困難である．そこで，Bi-site を他の希土類元素(rare-earth : RE)で置換し，Bi 欠損の抑制と酸素欠損を防ぎリーク電流の抑制を目的とした Bi-site 置換法が考えられる．以下に簡単に A-site 置換による効果の長所と短所を説明する．

長所

- ・ Bi 過剰添加によるリーク電流増加の懸念がない
- ・ 焼結・結晶化温度の上昇（凝集エネルギーの増加）による成膜プロセス中での Bi 蒸発抑制
- ・ 酸素との間で結合エネルギーの高い元素を添加することで化学結合が強まり，結晶中の酸素元素の乖離を抑制¹⁴⁾

短所

- ・ 格子定数が増え Fe イオンの変位量が減少するため強誘電性の劣化が生じる¹⁵⁾
- ・ 置換する RE 元素と価数の異なる元素間では同形置換による Fe の価数揺動を伴う恐れがある¹⁶⁾

2.2.2 Fe-site 置換

BFO のリーク電流の要因には Fe イオンの価数揺動によってホールを生成し伝導キャリアになることも考えられる。そこで、BFO の Fe³⁺-site に遷移金属を置換し、電荷補償によるリーク電流の抑制を目的とした Fe-site 置換法がある。

遷移金属は周期律表で 3~11 族の元素のことであり、原子番号が増加しても最外殻より内側の電子殻の電子の数だけが増えていくため、最外殻の電子の数はほとんど変わらない。そのために、元素の性質は同族元素より同周期元素で類似しており¹⁷⁾、BFO の Fe-site 置換にはランタノイドを除く遷移金属で、Fe と同周期である Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu (第一遷移元素 ; 3d 遷移元素) が主に用いられている。それに対して他の周期に位置する遷移金属を用いた元素置換の報告が多少されているが、その置換効果はほとんど得られていない。

B-site 置換においても重要な点に、置換元素の選択の他に価数の変化が挙げられる。B-site 置換には遷移金属が用いられる事を述べたが、遷移金属はその価数が特に結晶中では容易に変化し特性が大きく変わる。したがって、その置換量も含め電気特性の変化を注意深く見極めることが求められる。以下に簡単に B-site 置換による長所と短所を説明する。

長所

- ・遷移金属には磁性材料が多く含まれることから、強磁性特性の改善効果も期待される

短所

- ・ Bi 欠損の抑制効果が期待できない
- ・ 過剰添加によりリーク電流が増加する

2.2.3 共置換

個々のサイトへの単独元素による置換効果に関しては置換量の制限があり、十分な特性改善効果が得られない可能性がある。そこで考えられる元素置換法として、2 元素置換によって、単独での元素置換では得難い相補的な特性改善を得る共置換法が挙げられる。

なお、本研究において使用している BFO は、Bi-site および Fe-site 共置換を行うことによって高電界域でのリーク電流の大幅な低減に成功している $\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ (BPFM)である。¹⁸⁾

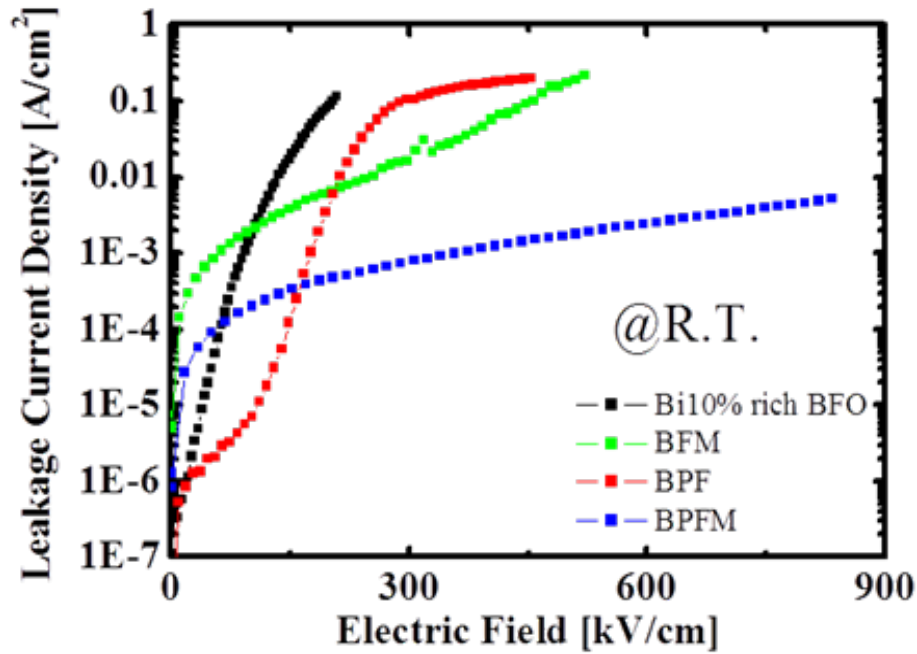


図 2.3 元素置換 BFO の J - E 特性

2.3 薄膜作製技術

薄膜作製方法には,PLD(Pulsed Laser Deposition)法, MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法, CSD (Chemical Solution Deposition)法, 高周波マグネトロンスパッタリング法が主流である. 本研究において, 各種薄膜の作製方法として PLD 法および CSD 法を用いた.

2.3.1 Pulsed Laser Deposition(PLD)法

PLD 法はエキシマレーザをターゲットに照射し, ターゲット表面での急峻な温度上昇に伴う爆発的な体積膨張を起こした結果, 熱プラズマ化されたプルームと呼ばれる中性原子, 分子, 正負のイオン, ラジカル, クラスタ, 電子, 光が爆発的に放出され, 気相中での輸送過程を経て基板上に堆積させるプロセスのことである. 図 2.4 に PLD 法による薄膜作製の様子を示す.

(1) PLD 法の原理

PLD 法による薄膜作製プロセスの根幹をなす, アブレーション現象そのものについては未知の部分が多い. すなわち, アブレーション現象がどのようにして起こっているのかについての統一的な解析は, まだほとんど行われていないのが現状である. レーザアブレーションの基本的なプロセスは, 次の 3 つに分けられる.

- (a) レーザアブレーション過程 (固体表面層内での励起状態と化学種の放出)
- (b) 気相中での輸送過程 (化学励起種の飛行)
- (c) 薄膜形成過程 (基板上への堆積と結晶化)

以下に, この 3 つの過程の概略を述べる.

(a) PLD 過程

PLD は固体へのレーザ光の入射により始まるが, レーザ光と固体表面層の相互作用はレーザ強度, パルス幅, 照射波長およびターゲットである材料の吸収係数などの物性によって大きく変わってくる. エキシマレーザのような短波長の光源を用いた場合, 固体の吸収係数は一般的に大きいので, ターゲット表面近傍でほとんど光が吸収され, ターゲット表面直下の温度が急峻なピークをもって上昇する. 従って, この部分では急激に爆発的な体積膨張を起こし, 最表面に残った極めて薄い層とともに粒子が放出される. 数 ns を経過したときには表面直下はすでにターゲットの融点を超えているので, この時点で急激な体積膨張を起こしてターゲット面の部分から大きなクラスタ種などが飛び出している. 通常のエキシマレーザのパルス幅は, 10 ns 以上あるのでこうしたクラスタ種などもレーザ光にさらされている. これらの粒子は, 固体と同じようにレーザ光を吸収し, 孤立系である

ので急激な温度上昇とともに再励起され、熱プラズマ化すると考えられる。この熱プラズマ化したものをプルームと呼ぶ。こうして小さな空間に閉じ込められた大きなエネルギーを持ったプラズマが、突然前方の真空中に膨張して表面を離れていく。

(b) 気相中での輸送過程

射出された粒子の挙動は、レーザエネルギーと雰囲気大きく依存する。真空中では、オリフィスからのガスの膨張と同じ等エントロピー超音波膨張でよく説明される。発光分光による放出粒子の速度分布は、前方に指向したマクスウェル分布に従っている。一方、酸素雰囲気中ではターゲット表面から衝撃波が発生する。この衝撃波によって、粒子は冷却・凝集されて比較的大きなクラスタや分子を形成する。また、雰囲気ガス圧が高いほど強い衝撃波が発生し、それとともに粒子の密度分布は前方に大きく指向する。これは、ターゲットから射出された粒子が雰囲気酸素を衝撃波としてピストンのように押していることを示し、また、その衝撃波面には圧縮加熱された酸素ガス層（励起や解離さらにはイオン化が起こる化学的に活性な層）が存在する。この層では、雰囲気酸素との衝突によって酸化が促進される。

(c) 薄膜形成過程

ターゲット表面から飛行してきた粒子が、基板上に堆積され薄膜を形成する。真空中の場合、堆積粒子は雰囲気ガスとの衝突がほとんどなく、大きなエネルギーを持ったまま基板に付着する。そのため、堆積粒子は基板上で平面的に広がり比較的平滑な薄膜が得られる。一方、酸素雰囲気中では雰囲気ガスとの衝突により堆積粒子は冷却・凝集される。そのため、基板上で十分マイグレーションできず、薄膜表面に液滴状粒子が形成される。また、飛来して

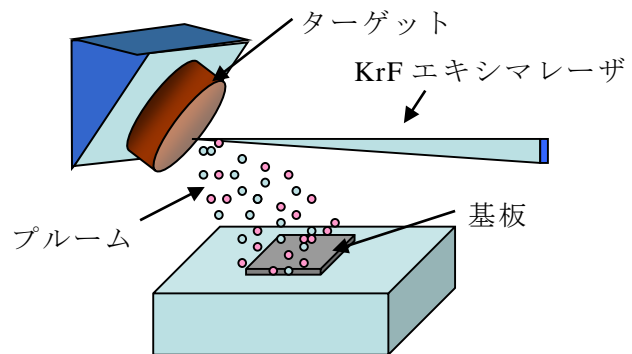


図 2.4 Pulsed Laser Deposition 法

くる堆積粒子は衝撃波により大きく指向しているため、膜厚分布の大きな膜になってしまう。また、基板表面にレーザ光を照射しながら成膜を行うことによって粒子の再励起が行え、結晶成長が促進され良質な薄膜が得られる。

(2) PLD 法の特徴

PLD 法はレーザを外部から照射するだけなので、ヒータやフィラメント等の蒸着熱源が不要であることから幅広い種類のガス・雰囲気圧で成膜可能で、ターゲット組成が薄膜組成として転写されることから、特に元素置換等の試料の作製に非常に有効である。高酸素雰囲気中や超高真空中での成膜も可能、原子層レベルでの堆積が可能、積層構造の作製が容易、不純物混入が少ないといった利点がある。

[PLD の長所]

- ・レーザを外部から照射するだけなので、内部の構造が単純になり、ヒータやフィラメント等が必要なく、幅広い種類のガス、雰囲気圧力において成膜が可能である
- ・ターゲット組成が薄膜組成として転写される
- ・非常に大きなパワー密度の光を利用するため、レーザ光を吸収する材料ならば高融点のものでも容易に薄膜にできる
- ・作製時の条件（レーザエネルギー、繰り返し周波数等）を変えることで非常に高速の成膜が可能である

[PLD の短所]

- ・一度に成膜できる面積が小さい
- ・ドロップレットが堆積され、膜の表面に凹凸ができる

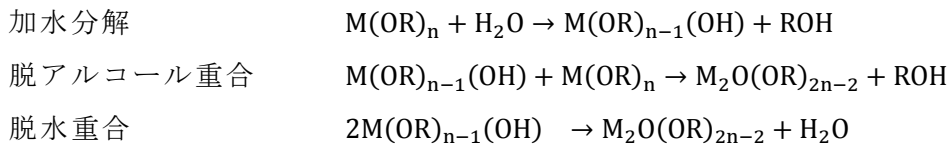
PLD 法はエキシマレーザをターゲットに照射し、ターゲット表面での急峻な温度上昇に伴う急激で爆発的な堆積膨張を起こした結果、熱プラズマ化されたプルームと呼ばれる中性原子、分子、正負のイオン、ラジカル、クラスタ、電子、光が爆発的に放出され、気相中での輸送過程を経て基板上に堆積させるプロセスのことである。その原理は放電励起によって希ガス原子やハロゲン・希ガス(エキシマ)を励起しレーザを発振する。レーザ光源には XeCl(波長 $\lambda=308$ nm)、KrF(248 nm)および ArF(193 nm)が高効率、大出力の点から一般的に広く用いられ、本研究では KrF エキシマレーザを用いた。PLD 法はレーザを外部から照射するだけなので、ヒータやフィラメント等の蒸着熱源が不要であることから幅広い種類のガス・雰囲気圧で成膜可能で、ターゲット組成が薄膜組成として転写されることから、特に元素置換等の試料の作製に非常に有効である。

2.2.2 Chemical Solution Deposition(CSD)法

CSD 法は前駆体溶液をスピコートやディップコートなどで基板上一様に堆積させ、熱処理による乾燥、有機物の分解・除去を経て目的の物質へ結晶化させる成膜方法である。CSD 法には、主に金属アルコキシドなどの加水分解反応を利用したゾル・ゲル法や、有機金属化合物の熱分解による Metal Organic Decomposition(MOD)法などがある。¹⁹⁾ 以下に、それぞれの特徴を述べる。

ゾル・ゲル法

ゾル-ゲル法は、溶媒中に原料となる無機あるいは有機金属を溶解し、加水分解と重合によって金属元素と酸素のネットワークを作っていく化学反応過程であり、成膜はゾル状態での基板被覆により行う。前駆体溶液の調整は最も重要な工程であり、安定した溶液物性を確保するためには、溶液中の化学種の構造変化を調べる事が不可欠である。薄膜作製に用いられる最も一般的な原料は金属アルコキシド $M(OR)_n$ (M : 金属元素, R : アルキル基)であり、溶媒(通常はアルコール)中で次のような反応が進行する。



これらの反応が連続して起こることで分子が三次元のネットワークを形成し、ゾルはやがて流動性を失い、ゲル化する。このゲルを数百度以上の温度で加熱すると、粒子の焼結が起こり、細孔が無くなりセラミックスとなる。ゾル・ゲル法のプロセスと生成物質を示すブロック図を図 2.5 に示す。

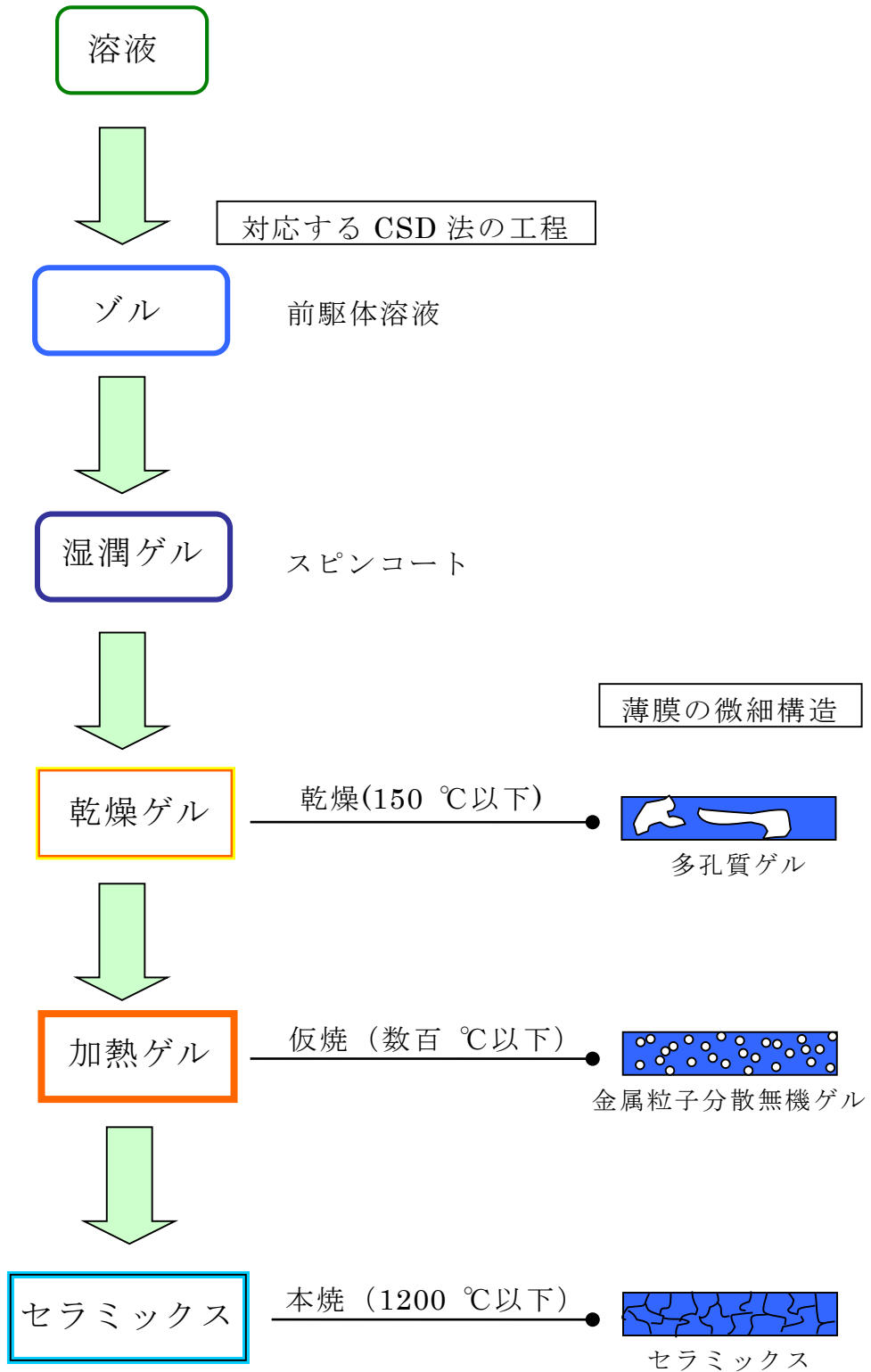


図 2.5 ゼル・ゲル法のプロセス

MOD 法（有機金属分解法）

MOD 法は、出発原料として主に金属カルボン酸塩を用いる。これらを所定の割合で混合し、溶媒で希釈することで前駆体溶液を得る。ゾル・ゲル法と比べた違いは、部分加水分解せずに乾燥・熱分解するという点にある。しかしながら MOD 法のプロセスにおいても溶媒との反応によって生じた水や溶液被覆時の雰囲気中水分により重合反応が進行する場があり、ゾル・ゲルとの区別は不明確である。

一般には、MOD 法に比べ、M-O-M 結合を持つゾル・ゲル法の方がプロセスの低温化が可能であり、緻密な膜が得やすい傾向にある。

CSD 法の主な利点と欠点を以下に示す。

利点

- ・ 大面積成膜が容易
- ・ プロセスが容易
- ・ 元素が分子レベルで混ざり合うため均質な膜が得やすい
- ・ 成膜設備が比較的安価である

欠点

- ・ 1 μm を超える厚い膜の成膜が困難
- ・ 三次元的立体構造上への成膜が困難

2.4 実際の薄膜作製技術

2.4.1 PLD 法

2.3.1.1 PLD 装置の概要

本研究で用いた PLD 薄膜装置の概略図 2.6 を図に示す。使用するレーザーは、ラムダフィジック社製の KrF エキシマレーザー（波長：248 nm）を用いている。レーザーは、集光レンズを通して、アブレーションに十分な大きさのフルエンスで導入されるように焦点を合わせてある。またレンズおよび導入窓はレーザーが 96%以上透過する合成石英を用いた。導入されたレーザーは、あらかじめ堆積層内に設置したターゲットに 45°の角度で入射しアブレーションが起こる。基板はアブレーション粒子が効率良く到達するように、プルームがちょうど消えかかる位置に設置してある。これはプルームに近すぎると膜表面が荒れ、遠すぎるとプルームが届かず、膜ができないため、プルームの消えかかった位置が最適な距離であると考えられるためである。基板加熱はハロゲンランプによるインコネルサセプタ加熱方式で行った。

プロセス中は常に新しい表面がアブレーションされるように集光レンズを移動し、アブレーション位置を走査(Single Scan モード)できるようになっている。

Single Scan モードとは、一回の薄膜堆積時間にターゲットの同一面をレーザー照射しないように、自動制御によって堆積時間内に図 2.7 のレーザー照射行程を行うことである。

これは一度ターゲットをレーザー照射すると、照射面の表面はミクロの荒れが発生しもう一度レーザー照射することで、ドロップレットの発生が起き易いためである。

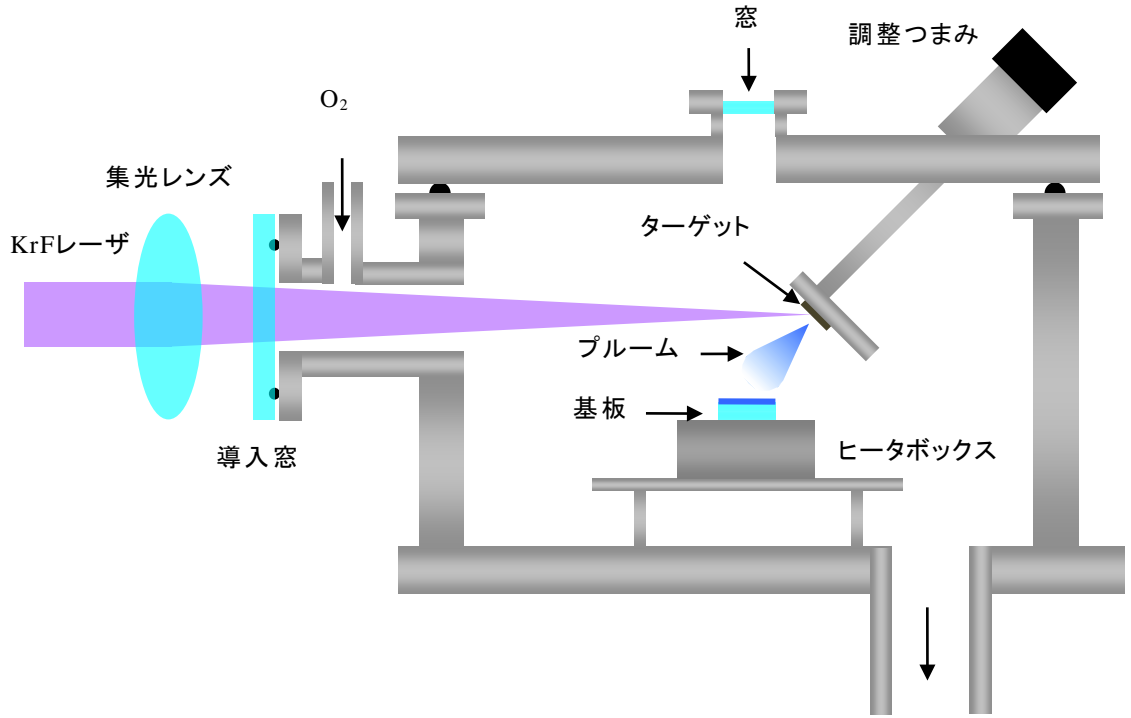


図 2.6 作製装置の概略図

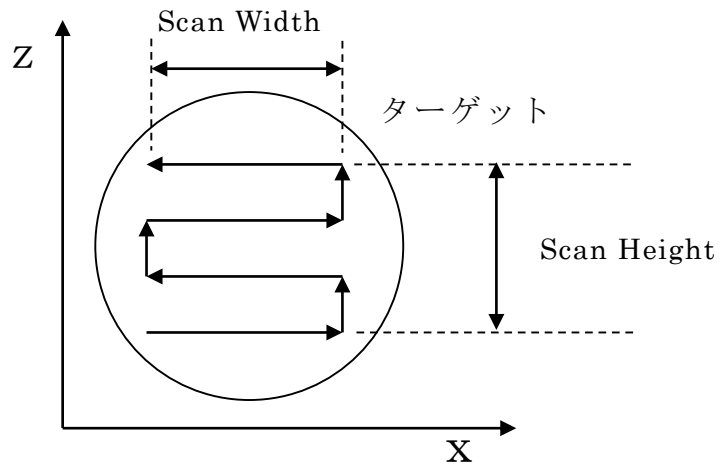


図 2.7 アブレーションスキャン

2.3.1.2 使用したターゲット及び基板

本研究において使用したターゲット及び基板の詳細は表 2.1, 2.2 に示す通りである。

Pt,SRO は MIM キャパシタ構造を作製する際の下部電極として用いる。Pt は耐酸化性,熱的安定性に優れており,酸化物堆積における高温・酸素雰囲気中においてもほとんど劣化しない。²⁰⁾ また,仕事関数が高いことから界面で良好な Schottky 障壁が得られリーク電流抑制に効果的であり,結晶系・格子定数が STO や BFO と比較的近いことからこれらの電極材料として非常に有力な材料である.SRO は導電性酸化物であり BFO の酸素欠損の抑制と Pt では懸念される Bi-Pt 合金が生成されないことや,BFO と同じペロブスカイト構造であることから強誘電性の改善が期待できる材料である.また下部電極として酸化物を用いる事により,単一配向 BFO 薄膜の作製が可能となり,配向に対する強誘電性の正確な評価が可能となる。²¹⁾

表 2.1 ターゲットの詳細

| ターゲット材料 | 組成 | 結晶構造 | 結晶系 | 格子定数 (Å) |
|------------|--------------------|------------|-------------|------------|
| BFO | BiFeO ₃ | Perovskite | Pseud-Cubic | a : 3.96 |
| Pt | Pt | FCC | Cubic | a : 3.9231 |
| SRO | SrRuO ₃ | Perovskite | Pseud-Cubic | a:3.93 |

作製に用いた基板は,STO(SrTiO₃)用いて薄膜の作製を行った.STO 基板を用いる理由としては,BFO が結晶成長する際に下地層の影響を受けることが考えられるため,格子定数が近く,結晶構造が同じ基板の方がエピタキシャル成長しやすいと考えられるためである。²⁰⁾

表 2.2 基板の詳細

| 基板材料 | 面方位 | 結晶構造 | 結晶系 | 格子定数 (Å) |
|------------|-------|------------|-------|-----------|
| STO | (100) | Perovskite | Cubic | a : 3.905 |

導電性酸化物材料 SRO

導電性酸化物であるSROは抵抗率 $2.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ と低く、電極材料として広く用いられる。SROの1 ユニットセルの結晶構造は厳密には図2.8に示すように斜方晶の結晶系をとるが、前述したBFOと同様に擬立方晶のペロブスカイト構造とみなせる(図2.9)。このとき、SROの格子定数は 3.93 \AA となり、STOの格子定数とミスマッチが小さい。²¹⁾

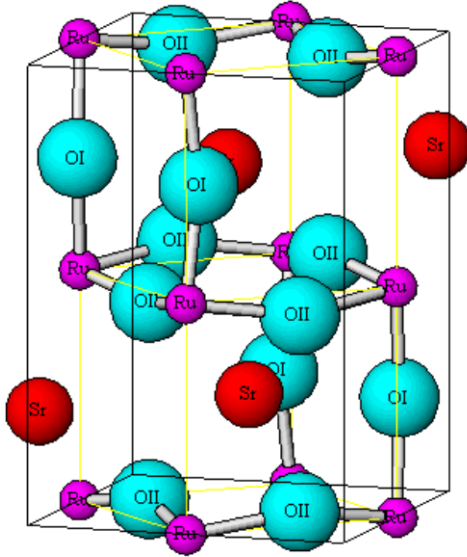


図 2.8 SRO の結晶構造

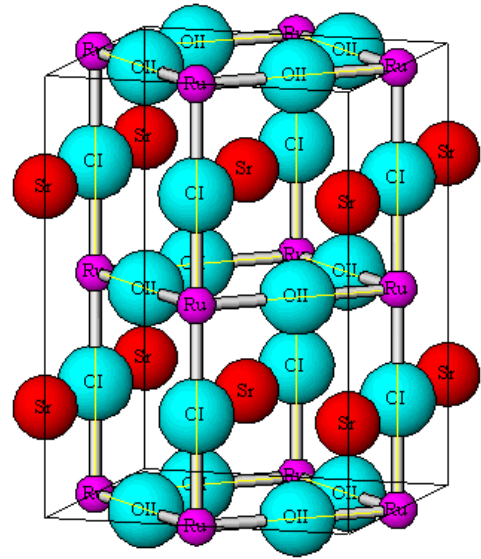


図 2.9 簡略化した SRO の結晶構

2.3.1.3 ターゲット作製方法

PLD法で使用するターゲットの作製手順を以下に示す。

- ① 化学量論組成に基づいて分子量を計算し、粉末を分析天秤計により計量する。
- ② 調合した粉末をポリエチレン製の容器に入れ、その中にエタノールとジルコニアボールを加えて約4時間ボールミルを行う。
- ③ ボールミル時のエタノールや調製粉中に混入した炭酸塩を蒸発させて均一に混ざった微細粉末を作製するため、図2.10に示すように電気炉で400℃、4時間の仮焼を行う。
- ④ 高密度なターゲットを作製するために、乳棒と乳鉢で圧搾粉碎を行う。
- ⑤ 粉碎した粉末を圧縮機で圧力約15トン、12時間プレスし成型を行う。
- ⑥ 図2.11に示すプロセスで本焼成を行う。

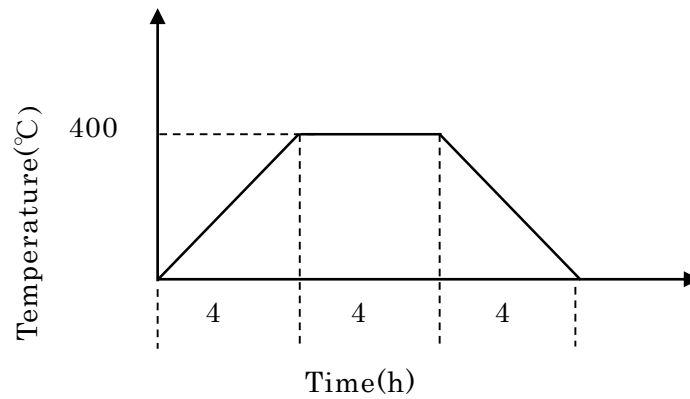


図2.10 仮焼

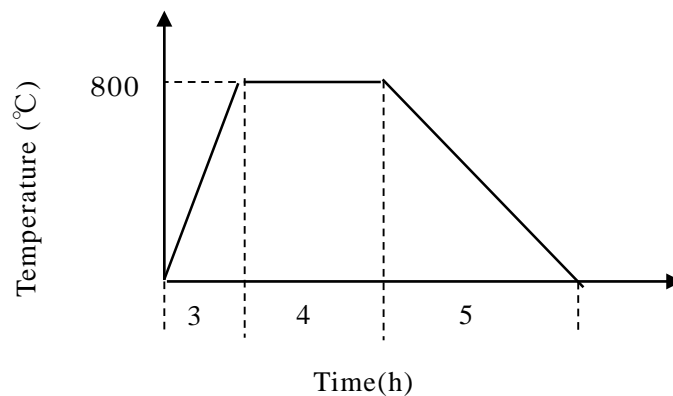


図2.11 本焼成

2.4.2 CSD 法

2.3.2.1 使用した溶液およびプロセスフロー

本研究ではスピコートを用いた CSD 法により BPFM の堆積を行った。図 2.12 に今回行ったプロセスの概要とそれぞれの工程の役割を以下に示す。スピコート、乾燥、仮焼を十分な膜厚を得るために 8~10 回繰り返した後、本焼を行った。

- ◆ スピコート
溶液を 1 滴滴下し，スピコーターで回転させて遠心力により基板全体に広げる
基板が角型の場合は，角の部分の膜厚が他の部分と異なる
- ◆ 乾燥
低温で溶媒に含まれる水分等を蒸発させる
- ◆ 仮焼
前駆体溶液に含まれる有機溶媒等を離脱させる
- ◆ 本焼
薄膜に高温を与えて原料を結晶化させる

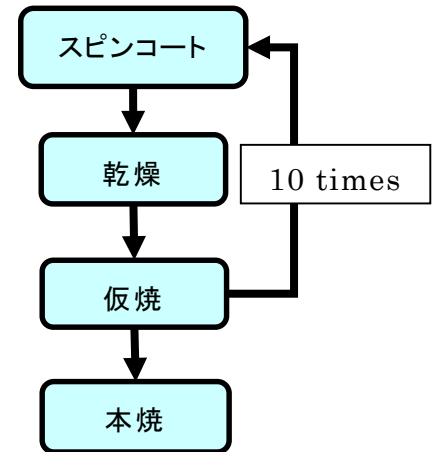


図 2.12 本実験の CSD プロセス

本研究では高純度化学研究所製の $\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_3$ (BPFM) 溶液を用いた。その主成分を表 2.3 に示す。

表 2.3 BPFM 溶液の成分表

| 物質名 | 化学式 | 沸点 [°C] | 溶解性/水 |
|----------------|--|---------|-------|
| 酸化ビスマス | Bi_2O_3 | 1900 | 不溶 |
| 酸化鉄(III) | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | - | 不溶 |
| 三酸化マンガン(III) | Mn_2O_3 | - | 不溶 |
| 酸化プラセオジウム(III) | Pr_2O_3 | - | 不溶 |
| 安定化剤 | - | - | - |
| 2-エチルヘキサン酸 | $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ | 227.6 | 難溶 |
| テレピン油 | - | 154-170 | 不溶 |
| 酢酸 n-ブチル | $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ | 126.3 | 微溶 |
| 酢酸エチル | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ | 77.5 | 可溶 |

2.3.2.2 Rapid Thermal Annealing (RTA)装置

本研究では電気炉の他に， Rapid Thermal Annealed(RTA)装置を CSD 法の加熱装置として用いた． RTA 装置は赤外線ランプ加熱の高速昇温降温装置である． 本研究では MILA-5000 型の RTA 装置を用いた． 装置の構造図を図 2.13 に示す． 本装置の加熱炉は，赤外線ゴールドイメージ炉となっており，赤外線ランプを放物反射面リフレクターの焦点に固定し，赤外線光を平行に反射させる加熱方式になっている． ランプは，均一加熱に適した遠赤外線ランプ (100V・250W/本)PF タイプを用いている． この赤外線ランプは石英ガラスチューブに封入されているため，発熱体からのガス発生がなく，クリーンな加熱ができる． 図 2-14 に示すように，試料は透明石英ガラスホルダー上にセットして透明石英製ガラス管内に収納され，透明石英製ガラス管の外側の赤外線ランプにより加熱される． また，真空引口やガス導入口が付いており，自在な雰囲気下（真空，窒素，酸素雰囲気など）で加熱を行うことができる．

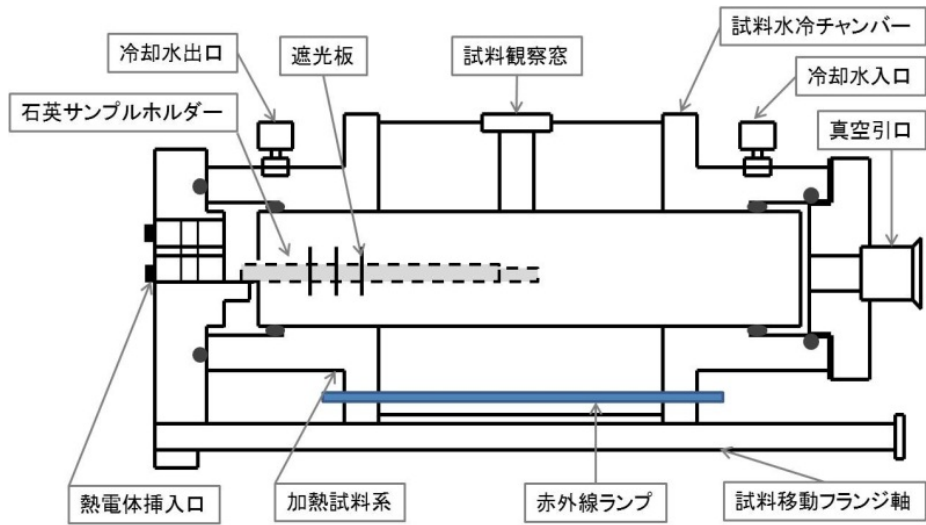


図 2.13 RTA 装置構造図

2.3.3 上部電極形成法

本研究では上部電極として Pt または Au を堆積した。Pt および Au は化学的安定性が高く仕事関数も高いことで知られている。現在のエレクトロニクスには必要不可欠な金属材料であり、電極としては一般的である。下記に各種上部電極の堆積方法を示す。

2.3.3.1 真空蒸着法

Au電極は真空蒸着法により堆積した。真空蒸着法は、高真空中で金属などの薄膜材料を加熱・蒸発させ、その蒸発した粒子(分子や原子)を基板上に堆積させて薄膜を形成する技術である。堆積時は、蒸発した薄膜材料がほとんど衝突することなく対向する基板へ到達させるために蒸発粒子の平均自由行程が数10 cm 以上になるよう $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 程度の高真空状態で堆積させた。この高真空状態を作るために、粗引きポンプとして油回転ポンプ、高真空ポンプとして拡散ポンプを用いた。

材料の加熱はヒータ加熱方式により行った。ヒータ加熱方式とは、発熱体に巻いた薄膜材料の両端に電圧をかけ、発熱体に流れる電流によるジュール熱で加熱する方法である。本研究では、発熱体として高融点金属であるタングステンを用いた。図2.14に本研究で用いる真空蒸着装置の排気系統図を示す。

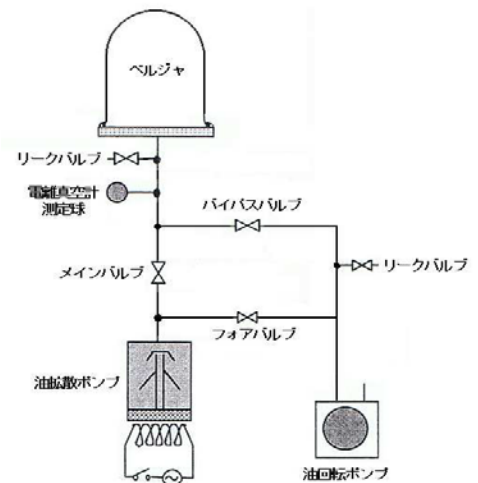


図 2.14 真空蒸着装置の排気系統

2.3.3.2 PLD 法

Pt 電極は PLD 法で堆積した。Pt は耐酸化性、熱的安定性に優れているため、本研究で行った高温測定の試料の上部電極には Pt を選択した。また、高温測定では測定プローブの針を何度も電極に接触させたり離したりを繰り返すため、Au よりも丈夫な Pt の方が上部電極として優れていた。Pt 電極の堆積条件を表 2.1 に示す。なお、試料はターゲットに対しては on-axis で成膜した。

表 2.4 上部 Pt 電極堆積条件

| 基板温度 | レーザーエネルギー | 周波数 | 堆積時間 | 到達圧力 |
|------|-----------|------|--------|-------------------------|
| R.T. | 135 mJ | 5 Hz | 10 min | 9×10^{-6} torr |

2.3.4 基板洗浄技術

2.3.4.1 有機洗浄

洗浄を行っていない基板は、表面にほこりや油脂の類が付着している。ほこりは付着力の低下のみならず、ピンホールの原因になりやすく、試料の特性に大きな影響を及ぼす。

22) 油脂類は極めて付着力が弱く、部分剥離の原因にもなる。従って、基板を十分に洗浄し、これらを取り除く必要がある。本研究では、以下に示す手順に従って基板洗浄を行った。

- ① アセトンを基板の入った容器に入れて 15 分間超音波洗浄を行う。
- ② アセトンを廃棄し、トルエンを入れて同様に超音波洗浄を行う。
- ③ トルエンを廃棄し、再びアセトンを入れて超音波洗浄を行う。
- ④ アセトンを廃棄し、エタノールを入れて超音波洗浄を行う。
- ⑤ エタノールを廃棄し、エタノール入りのスクリービン中に保管する。

また、それぞれの洗浄液の効果を表 2.5 に示す。

表 2.5 洗浄液の効果

| 洗浄液 | 効果 |
|-------|-----------------------------------|
| アセトン | 水、アルコール類、クロロホルム、エーテル類、ほとんどの油脂を溶かす |
| トルエン | アルコール類、油脂を溶かす |
| エタノール | アセトン除去する |

超音波洗浄とは、超音波を液体中に伝搬させることによって液体中に空洞ができたり消えたりする。この時できる空洞は圧力が高く、これらが液体中におかれた固体表面に及ぼされると局部的に高速の流れや発熱が生じ、表面が洗浄される。また、同時に複数枚の基板を超音波洗浄すると、基板同士がくっつき、基板表面に傷がつく場合がある。基板表面の傷は良質なエピタキシャル成長を阻害するだけでなく、結晶性から電気特性まで広く影響する。したがって、超音波洗浄中に基板同士がくっつかないように工夫する必要がある。

2.3.4.2 BHF 処理

BHF はフッ化水素酸(HF)とフッ化アンモニウム(NH₄F)を混合し、液性を中性~酸性域とした溶液である。本研究室では水も含めた混合比率が、HF:NH₄F=4:3である BHF 溶液を用いた。BHF 処理は STO の SrO 面を除去することによって、基板表面を TiO₂ 面で終端させることができる。²³⁾ これは SrO 面は塩基性が強い一方で TiO₂ 面は弱酸性であるため、酸性である BHF 溶液によって塩基性酸化物 SrO が選択的にエッチングされるためである。²⁴⁾ 本研究室において、

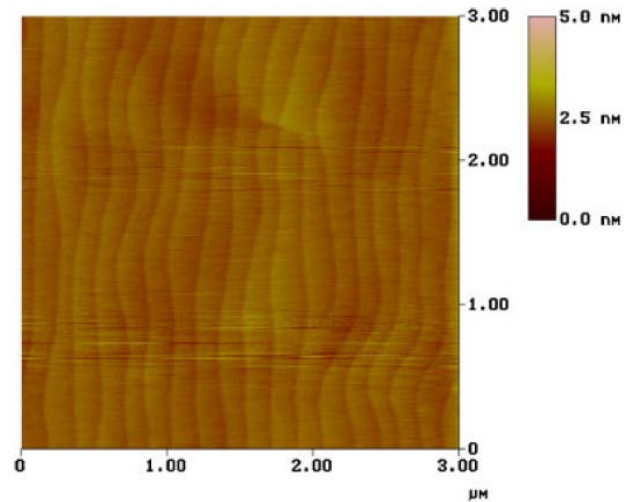


図2.15 BHF処理後のNb:STO基板表面

BHF 処理を行った所、Nb:STO 基板のステップ&テラス構造が確認され、原子レベルで平坦な表面となっている(図 2.15)。以下に BHF 処理の手順を示す。

- ① 純水で 10 分間、超音波洗浄を行う。
- ② BHF 溶液に 30 秒間、浸す。
- ③ 純水中でリンスする。
- ④ 基板表面の純水を N₂ブローで取り除く。
- ⑤ 大気雰囲気中で 1000°C、60 分間アニールを行う。

この BHF 処理のプロセスにおいて、①の純水による超音波洗浄は以下の理由がある。²³⁾

- ・基板表面にエタノール等の有機物残差が存在すると BHF 処理にムラが生じるため、有機物を除去するために純水で洗浄する

- ・最表面にヒドロキシル基(-OH 基)をつけると、BHF 処理による SrO 面除去の選択制が向上する

2.3 評価方法

2.3.1 X-ray diffraction

通常，原子から放射される X 線の波長は $1 \sim 2 \text{ \AA}$ であり，一般的な結晶の格子定数である $1 \sim 10 \text{ \AA}$ と比較すると同程度かやや小さい．そのため結晶格子は放出された X 線に対して回折格子となり，入射した X 線に各原子の殻外電子から出る 2 次 X 線が互いに干渉する．この干渉により特定方向の強度が強くなるため，X 線を照射した試料の結晶構造を反映した回折パターンが現れる．これを X 線回折 (X-Ray Diffraction) と言ひ，結晶構造を調べる手段として広く用いられている．²⁵⁾

図 2.16 は結晶中で各原子が規則的配列した様子を表したものである．ここに X 線が入射すると 2 次 X 線が放出され，原子で反射したことと等価になる．この反射した X 線が互いに干渉すると，特定の方向の強度が強くなる．面間隔 d ，入射角・反射角を θ ，X 線の波長を λ とすると，反射される X 線 1 と 2 の光路差は $2d\sin\theta$ となるが，この差が X 線の波長の整数倍のとき，つまり以下の式を満たすとき X 線 1, 2 は強度を強めあう．

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n=1,2,3\dots$$

これを Bragg の反射条件と呼ぶ．

ここで $n=1$ の場合を 1 次反射， $n=2$ の場合は 2 次反射と呼び，(100)面からの 1 次反射を (100)回折，2 次反射を (200)回折と呼ぶ．つまり，実際には面間隔 d による n 次反射は，格子面に平行でその間隔が d/n となる面からの反射であるとも考えることもできる．

得られた回折パターンより θ が分かり，X 線の波長 λ は既知であるから面間隔 d を上式より求めることができる．また，多くの既存物質の回折パターンのデータが集積されている JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) ファイルと，得られた回折パターンを比較することでどのような物質がどのように結晶化したかを知ることができる．

なお実際の測定には，SHIMADZU 社製 XD-D1 を使用し，入射 X 線としては Cu-K 線 ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) を使用して結晶構造および配向性を評価している．

今回結晶構造解析は θ - 2θ スキャンにより行った．その概略図を 図 2.17 に示す．試料ステージとディテクターを連動してスキャンさせることにより面間隔 d を求め，作製した試料の特定ができる．しかしこのスキャンは θ と 2θ を連動して動作させるので，試料ステージに平行な面についてのみしか測定できず，試料を設置する際は十分に注意が必要である．また結晶性は X 線強度の強弱で判断することができるが，その比較の際は，試料の膜厚が等しくなければならない．これは結晶性が悪くても膜厚が厚いと回折強度が強くなるからである．

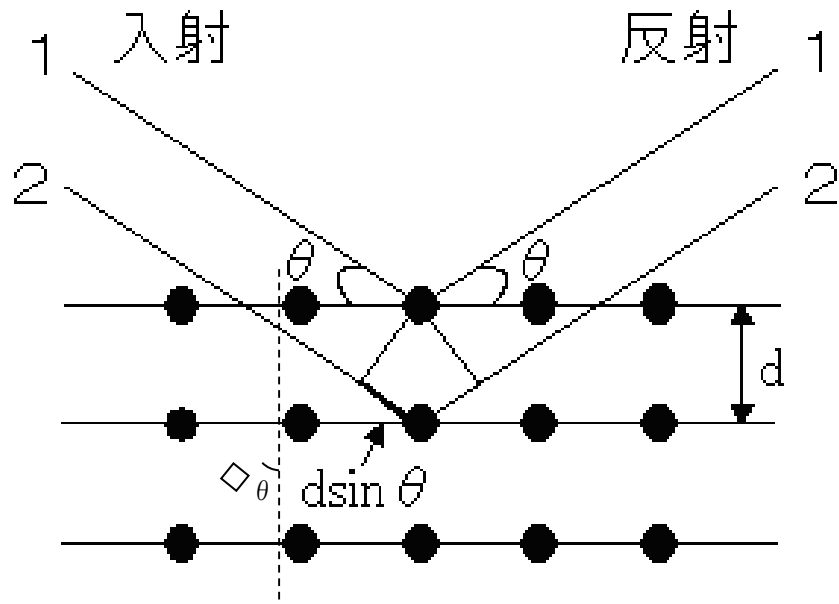


図 2.16 Bragg の条件

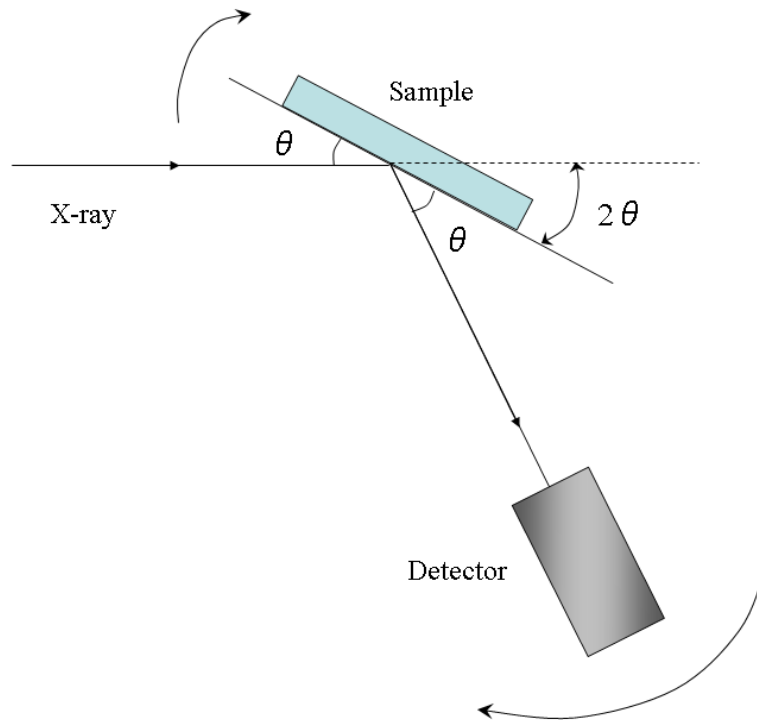


図 2.17 θ - 2θ スキャン

2.3.2 触針式膜厚計

膜厚の測定は触針法で行った。触針法とは測定原理は図 2.18 に示すように、圧力の加えられたダイヤモンドがコートされた針で試料表面をトレースし、針の上下の動きを差動インダクタンス方式で電気信号に変換して記録することで試料の表面形状を得る。本研究では、基板上に薄膜が堆積した部分と、堆積されていない部分との段差を膜厚とした。

測定機器として、(株)ULVAC 製 触針式表面形状測定器 Dektak³ST を用いた。

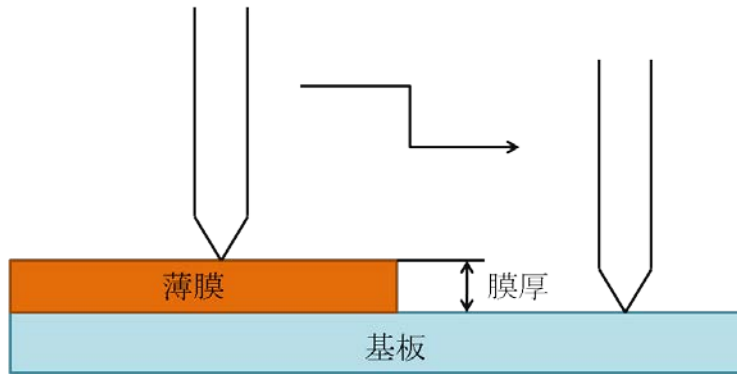


図 2.18 触針法

2.3.3 分光エリプソメータ

分光エリプソメータによる膜厚測定方法について説明する。エリプソメトリー測定は、試料の光学定数および膜厚を評価できる方法で、非接触、非破壊で行うことができ、また in-situ 測定も可能で、他範囲にわたる応用が期待される測定方法である。26) 本研究では、誘電体膜の膜厚、光学特性評価に用いている。エリプソメトリーの原理について以下に説明する。

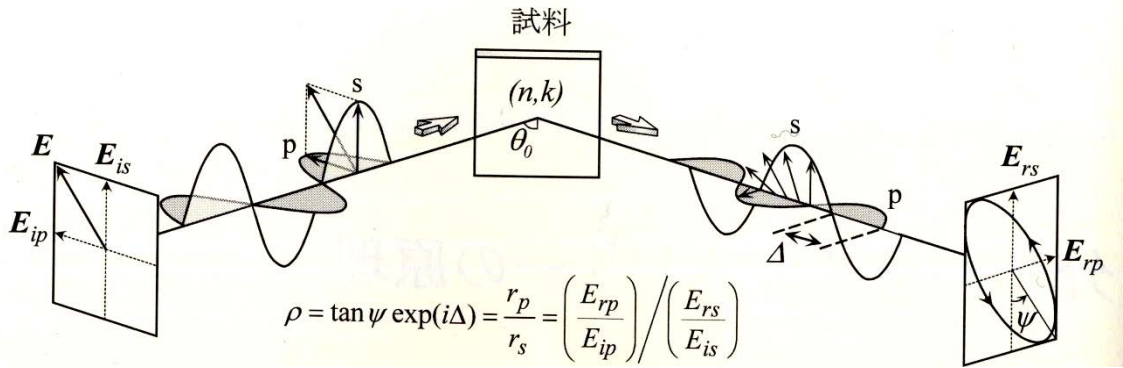


図 2.19 エリプソメトリーの測定原理

図 2.19 にエリプソメトリーの測定原理を示す。エリプソメトリー測定では、通常はブリュースター角付近で p,s 偏光を試料に照射し、光反射による偏光状態の変化を測定する。図 2.19 に示す p,s 偏光それぞれの入射光の E_{pi} , E_{si} は位相が揃っているため、合成された光 E はそれぞれの偏光から 45° 傾いた直線偏光にある。試料に対して光が入射されると、p,s 偏光それぞれの強度、位相が変化し E_{pr} , E_{sr} として反射される。それぞれの偏光に位相差が生じているため、合成された光は一般的に楕円偏光となり受光部に検出される。エリプソメトリーはそれぞれの偏光に対する振幅反射係数の比を生データとして測定する。振幅反射係数は式(2.3.1)のように定義する。またエリプソメトリーの測定データである ρ は式(2.3.2)のように定義される。式(2.3.1), (2.3.2)より式(2.3.3)が容易に求まる。

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}, r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} \dots (2.3.1)$$

$$\rho = \tan \psi \exp(i\Delta) = \frac{r_p}{r_s} \dots (2.3.2)$$

$$\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}, \Delta = \delta_p - \delta_s \dots (2.3.3)$$

エリプソメトリー測定で求めることが出来るデータは Ψ と Δ である。それよりモデルに従い数値のフィッティングを行うことで、複素屈折率 $N=n \cdot ik$ や試料の膜厚などを求めることが出来る。振幅反射係数は空気/バルク材料の界面では、式(2.3.4)のように表される。ま

た多層膜の反射係数は、各層の複素屈折率を用いることで表すことが出来る。これらの式を利用してエリプソメトリー測定結果より、光学定数や膜厚などのデータを求めることが出来る。

$$r_p = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad r_s = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \dots (2.3.4)$$

エリプソメトリー測定より得られた生データより、光学定数や膜厚を求めるための方法は、得られた生データを下に妥当性のある光学定数などのデータにフィッティングしていく方法が普通である。ある程度光学定数や膜厚が分かっているデータに対してはフィッティング結果について考慮することが出来るが、全く未知の材料についてフィッティングを行う場合は、得られたデータが妥当であるかどうかは判断し難い。エリプソメトリー測定におけるデータの信用性は、あらゆる測定方法からの検討や、評価モデルの構築によってその妥当性が問われる。測定結果においては十分な検討を行う必要がある。

以下に、エリプソメトリー測定を行うためにはいくつかの条件がある。エリプソメトリー測定を行うことが出来る条件として以下のことが挙げられる。

- ① 表面が荒れていない、内部が均一的な膜であること。
- ② 膜の下に反射できる鏡面が存在すること。
- ③ 膜の複素屈折率がある程度判っていること。（正しいデータかを判断するため）
- ④ ある程度の面積を持つサンプルであること。（測定範囲が広いため）

本研究においての BFO 膜の膜厚測定のため用いたフィッティングモデルとして、Cauchy モデルがある。Cauchy モデルは未知の透明膜をフィッティングするための方法であり、以下の式(2.3.5)の Cauchy の分散式、式(2.3.6)の Urbach 吸収にしたがって、屈折率と消衰係数をフィッティングする。

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \dots (2.3.5)$$

$$k(\lambda) = A_k \exp \left[B_k \left(1.24 \cdot \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{C_k} \right) \right) \right] \dots (2.3.6)$$

実際に BPFM/Pt/Si で得られた振幅比 Ψ のデータを図 2.20 に示す. 破線がそれぞれ入射角 $50^\circ, 60^\circ, 70^\circ$ の Ψ の実測データを示しており, 実線が Cauchy モデルを用いたときのフィッティングデータを示している. フィッティングの際には, 測定された Ψ の実測データに一致するように光学モデルを用いて $A_n, B_n, C_n, \alpha, \beta, d$ (膜厚) の 6 つのパラメータで近似される. フィッティング後のパラメータの値を表 2-7 に示す. 図 2.20 において実測データとフィッティングデータがほとんど一致しており, 信頼性の高い膜厚が算出されていると考えられる. またこのときの全波長領域の MSE (平均二乗誤差) は 27.4 となっており, 非常に大きい. これは, 薄膜表面層における表面散乱が影響していると考えられる. したがって, 低波長領域におけるフィッティングが困難になっている. そこで, 波長領域を 600 nm からにすると MSE は 10 よりも小さくなり, 膜厚は正確に測定出来ていると考えられる.

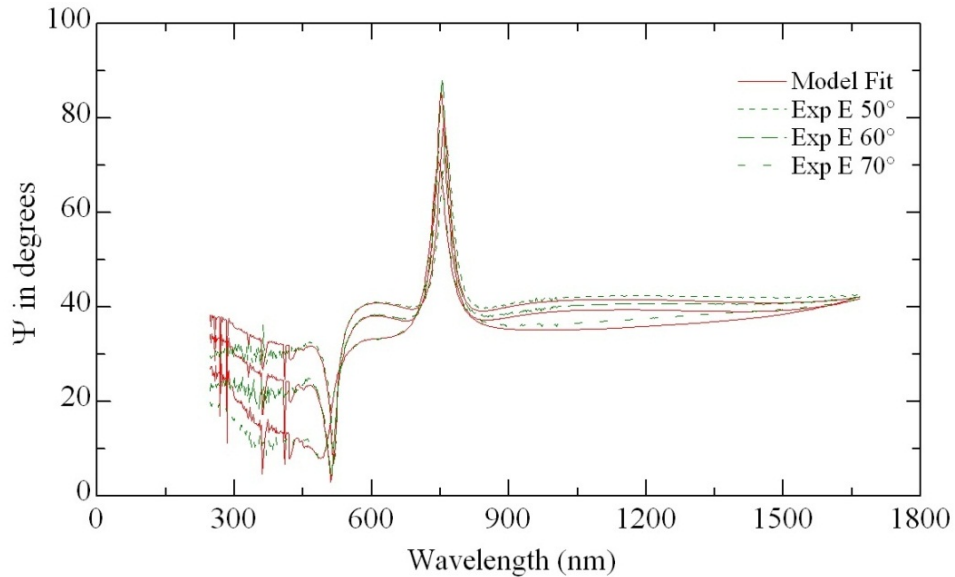


図 2.20 実験で得られた振幅比 Ψ とフィッティング実例

表 2.6 フィッティング後のパラメータ値

| | |
|----------|-----------|
| A_n | 2.54 |
| B_n | 0.155 |
| C_n | $5.52e-3$ |
| α | 10.0 |
| β | 2.45 |
| d | 196 nm |

2.3.4 リーク電流測定

電流密度－電界測定は、(株)横河・ヒューレット・パッカード社製 YHP4140B pA meter/DC voltage source を用いて評価を行った。図 2.21 に印加したステップ電圧の概略図、パラメータの詳細を表 2-3 に示す。印加電圧の制御は PC の VEE プログラムを用いて行った。電流測定は基準電圧と被測定電流に比例した電圧との逐次変換で行っており、電流の大きさによって自動選択される個数でデジタル積分して出力される。強誘電体に電界印加した際に流れる電流は、リーク電流の他に分極反転電流などが含まれるため、測定時の分極方向によって測定結果が異なってくる。したがって、正確なリーク電流を測定するためにはリーク電流の緩和時間以上の電界印加が必要である。また、INTEG TIME は測定電流のレンジにより表 2.7 となる。今回の測定は HOLD TIME = 0 sec, STEP DELAY TIME = 340 msec, INTEG TIME を MEDIUM とした。

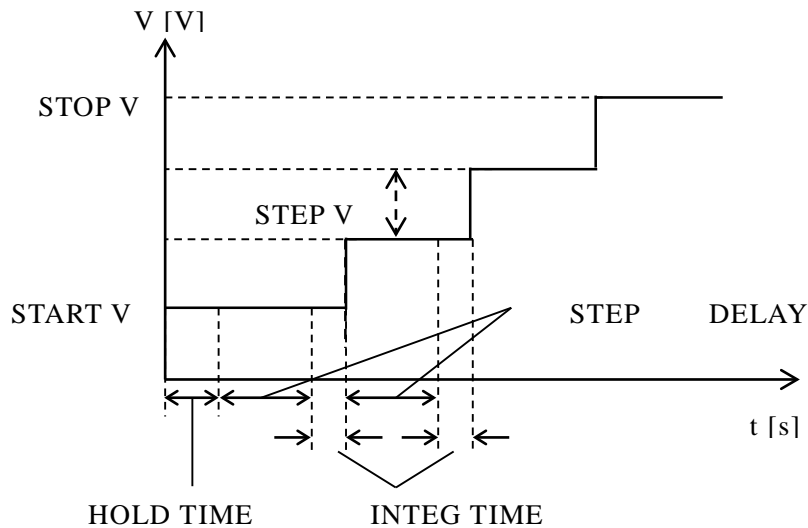


図 2.21 印加電圧概略図

表 2.7 pA meter のパラメータ

| パラメータ | 内容 | 設定範囲 |
|-----------------|-----------------|--------------------------|
| START V | 階段波におけるスタート電圧 | 10V レンジ : $\pm 10.00V$ |
| STOP V | 階段波におけるストップ電圧 | 100V レンジ : $\pm 100.00V$ |
| STEP V | 階段波におけるステップ電圧 | $\pm 10.00V$ |
| HOLD TIME | 測定開始時におけるホールド時間 | 0.0s ~ 1999s |
| STEP DELAY TIME | 各電圧における待ち時間 | 0.00s ~ 100.0s |
| INTEG TIME | 積分時間 | 表 2-4 |

表 2.8 INTEG TIME

| RANGE [A] | 積分時間 [ms] | | |
|-------------------------|-----------|--------|--------|
| | SHORT | MEDIUM | LONG |
| $10^{-2} \sim 10^{-10}$ | 16.7 | 66.7 | 266.7 |
| 10^{-11} | 66.7 | 266.7 | 1066.7 |
| 10^{-12} | 133.3 | 533.3 | 2133.3 |

2.3.4 強誘電体評価

分極 - 印加電圧特性 (P - E) 特性・疲労特性の評価には、強誘電体評価システム FCE-3 を用いた。FCE-3 の構成は図 2.22 のようになっており、任意波形発生器において三角波を発生させ試料に印加し、そこで発生した電流値を I-V または Q-V 変換器において電圧に変換している。この変換器では参照キャパシタにオペアンプのフィードバックループを設置し、試料に流れる分極電流を積分して、電圧に変換している。この変換器はバーチャルグラウンドになっており、参照キャパシタを取り除くことにより寄生容量による効果を劇的に減らしている。実際の測定ではリーク電流が大きい試料に対しては三角波電圧の周波数(測定周波数)が低いとリーク電流による分極値が本来の分極値に加算される。高い測定周波数にすることによってリーク電流を少なくして測定できるが、周波数が高すぎると位相遅れ等によって正しい P-V 測定の評価ができない問題が生じるので特性評価には最適な周波数で測定することが望まれる。

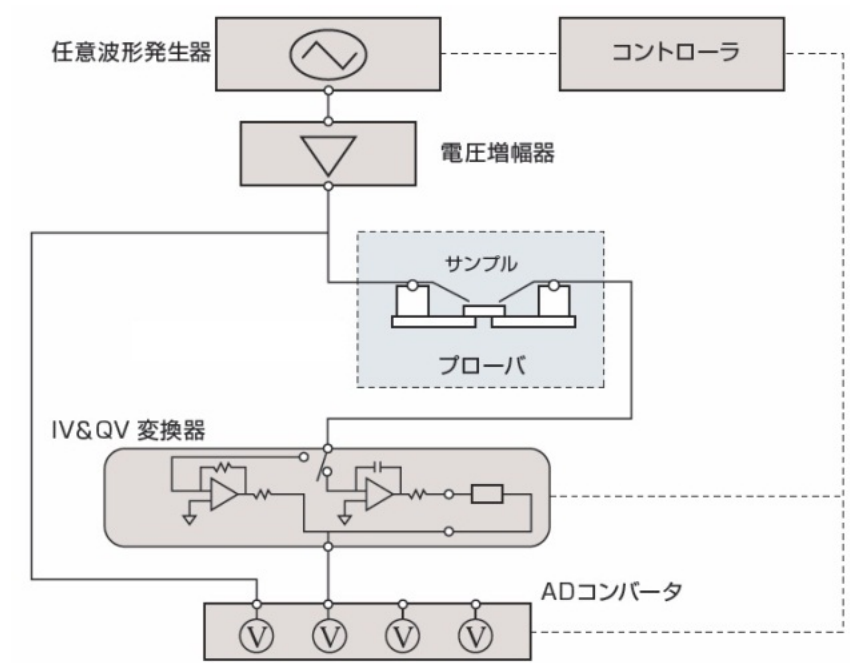


図 2.22 FCE-3 構成図

2.3.5 LCR メータ

C-V 測定の際に使用した装置は周波数 1~20 MHz の範囲で測定可能な LCR メータ (HP4284A PRECISION METER) である。測定は VEE プログラムによって制御した。LCR メータの代表的な測定方式は自動平衡ブリッジ法であり、その原理図を図 2.23 に示す。高ゲインアンプは、Low 側の電位がゼロでないとき、抵抗 R に流れる電流と試料に流れる電流が等しくなるように自動的にゲインが調整される。そのときの出力電圧 E_2 、帰還抵抗 R 、入力電圧 E_1 から試料のインピーダンス Z_x が決定される。このとき E_1 と E_2 の位相角 θ_1 、 θ_2 も同時に測定され、位相角と Z_x より抵抗成分 R_x とリアクタンス成分 X_x が計算され、静電容量と誘電正接が求められる。また、LCR メータは内部の電源を保護するために内部抵抗 R_{in} を持っている。この内部抵抗があると試料のインピーダンスが極端に低い場合、印加電圧が試料と内部抵抗 R_{in} で分圧されてしまい、指定した測定電圧を印加できなくなる問題が生じる。そのため、LCR メータには自動レベルコントロール (ALC) 機能が付属されている。この ALC 機能は、試料両端における電圧を測定してフィードバックをかけ、信号電圧レベル設定値と等しくなるように調節する機能である。²⁷⁾

$$Z_x = R \frac{E_1}{E_2} = R_x + jX_x$$

$$E_1 = |E_1| \cos \theta_1 + j|E_1| \sin \theta_1$$

$$E_2 = |E_2| \cos \theta_2 + j|E_2| \sin \theta_2$$

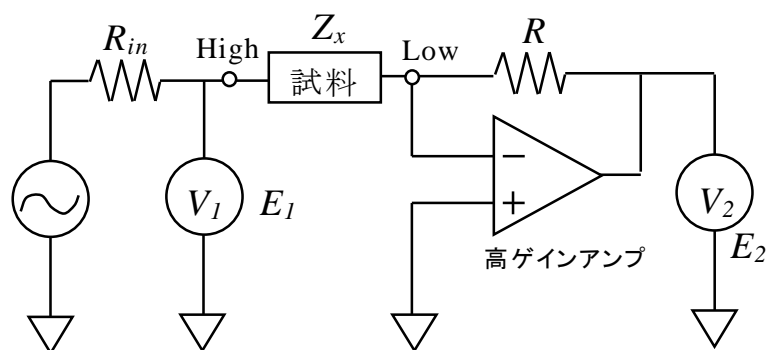


図 2.23 自動平衡ブリッジ法

静電容量の測定回路モードには、一般に並列等価回路モードと直列等価回路モードの 2 種類がある (図 2.24).

(1) 小さい静電容量の場合 (C_p - R_p モード)

小さい静電容量はリアクタンスが大きく、高インピーダンスとなるため、並列抵抗 R_p の影響は直列抵抗 R_s の影響よりも大きくなり、 R_s を無視することができる.

(2) 大きい静電容量の場合 (C_s - R_s モード)

大きい静電容量はリアクタンスが小さく、低インピーダンスとなるため、直列抵抗 R_s の影響は並列抵抗 R_p の影響よりも大きくなり、 R_p を無視することができる.

これらの測定回路モードは、コンデンサのインピーダンス値を参考に選択し、インピーダンス値が 10Ω を目安に測定回路モードを切り替える必要がある. 本研究では、キャパシタの測定はすべて C_p - R_p モードで測定している.

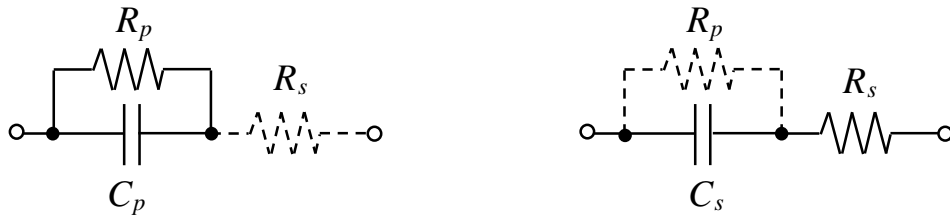


図 2.24 測定回路モード (左: C_p - R_p モード, 右: C_s - R_s モード)

2.3.5 低温測定用のプローブシステム

低温測定は，図 2.25 に示すような，本自作の低温プローブシステムと強誘電体評価システム FCE-3 により行った．プローブと試料のコンタクトの方法についてその詳細を図 2.26 に示す．まず，作製した MIM キャパシタにフォトリソグラフィを行い，上部電極間を絶縁した．

ここで，フォトリソグラフィのプロセスの概要を図 2.27 に，実際のプロセス条件を表 2.9 に示す．まず，MIM キャパシタ上にネガティブレジストをスピコートにより，回転数を変えて 2 段階で塗布する．次にプリベイクを行い，露光を行う．このとき上部電極に光が当たらないようにマスクを重ねて光を照射した．その後，基板を現像液に浸すことで現像を行い，さらに洗浄することで電極部分のみを露出させた．

次に，この上部電極と下部電極に銀ペーストと金線をつけた．FCE-3 と繋がる同軸ケーブルは，試料を設置するガラス基板上にインジウムではんだ付けした．このインジウムに MIM キャパシタの電極につけた金線を接続することで測定系とのコンタクトを取った．

同軸ケーブルの外側は，すべてプローブの外側にグラウンドを取っている．また，熱電対は試料の反対側におき，試料が置かれている温度を測定できるようにした．

測定の際には，プローブを上下させることで液体窒素からの距離を変えて，温度を変化させた．

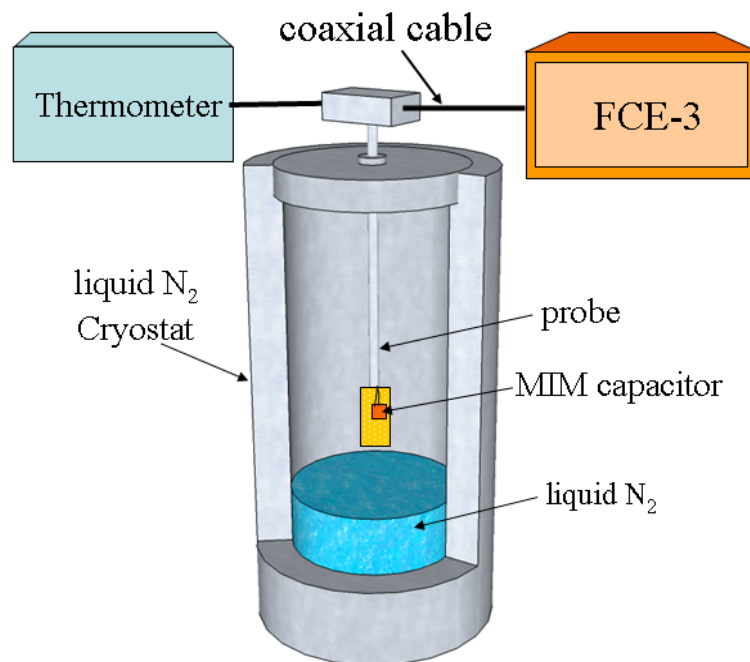


図 2.25 低温測定用プローブシステム

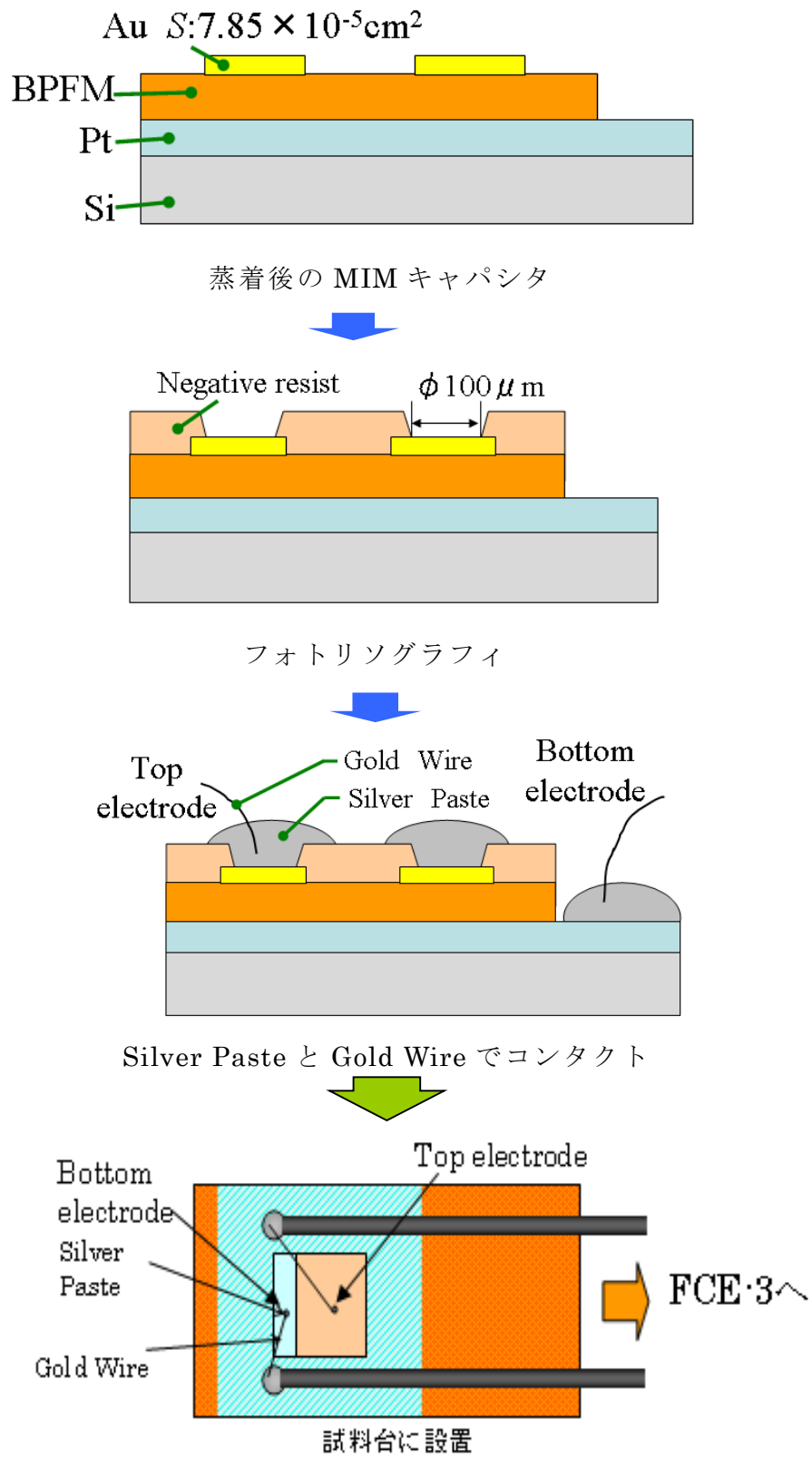


図 2.26 試料電極とプローブ間のコンタクト

表 2.9 フォトリソグラフィプロセス条件

| プロセス | | 条件 |
|---------|-------------|------------------|
| スピncコート | 1st スピncコート | 1000 rpm, 10 sec |
| | 2nd スピncコート | 4000 rpm, 50 sec |
| プリベイク | | 100 °C, 4 min |
| 露光 | | 4.0 sec |
| 現像 | 現像液浸漬 | 1 min |
| | 超音波洗浄 | 15 sec |

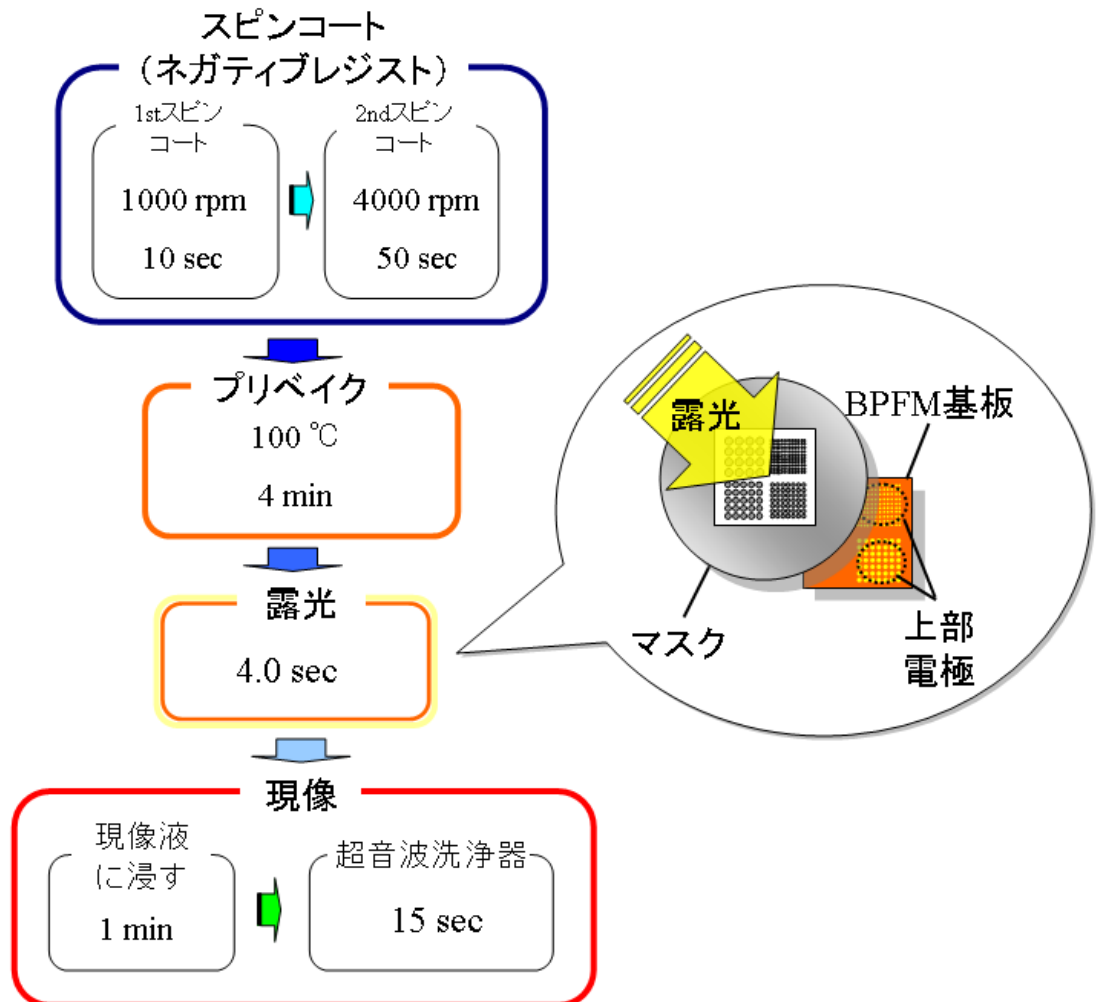


図 2.27 フォトリソグラフィプロセス

2.3.6 高温特性測定方法

高温測定は図 2.28 に示すように、ホットプレートを用いて行った。測定に際して、試料は天板上に銀ペーストで貼り付けた。この時、測定温度を確かめるために測定試料とは別にダミー基板を貼り付け、その基板の上に銀ペーストで K 熱電対を固定した。ホットプレートは AS ONE 社製 Digital hot plate ND-1, thermometer には ADC 社製 DIGITAL MULTI-THERMOMETER 2114H を使用した。

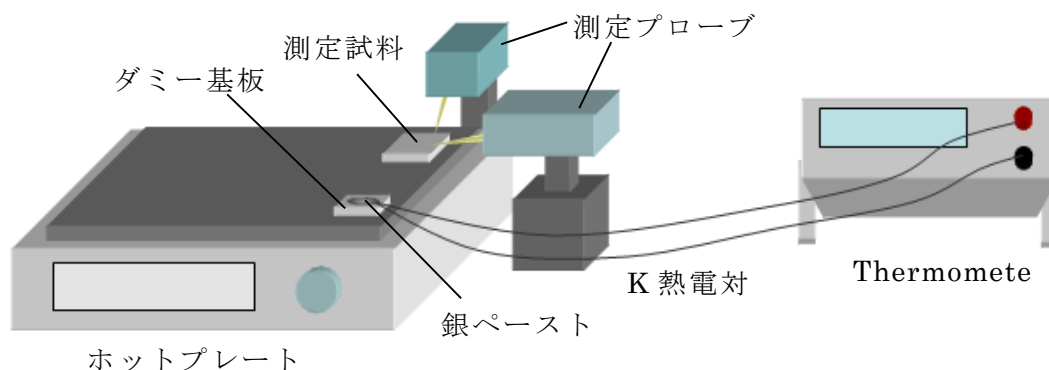


図 2.28 高温評価系

2.3.7 原子間力顕微鏡

試料の表面モフォロジーの評価に関しては Atomic Force Microscopy (AFM: 原子間力顕微鏡) を使用した。AFM は試料とカンチレバー(探針)の原子間にはたらく力(原子間力)を利用し、試料の表面状態を測定する装置である。AFM 測定にはいくつかのモードが存在するが、本研究ではコンタクトモードを採用した。図 2.29 に AFM の概要図を示す。カンチレバー先端にレーザを照射し、反射したレーザ光を 2 つのフォトダイオードで測定する。カンチレバーを上下に走査させながら水平方向にスキャンを行う。その際、カンチレバーが試料表面に接近すると試料表面とカンチレバーによる原子間力が働きカンチレバーが試料表面に引き寄せられ接触する。これにより、カンチレバーに照射されているレーザの反射光が変位し、2 つのフォトダイオードの領域に光起電力の差が生じる。この差を表面形状として測定する方法がコンタクトモードである。コンタクトモードでは試料表面に接触するため他の測定モードに比べ高分解能であるという利点がある。なお、本研究に用いた AFM は Digital Instruments 社製の nanoscope III を用いた。

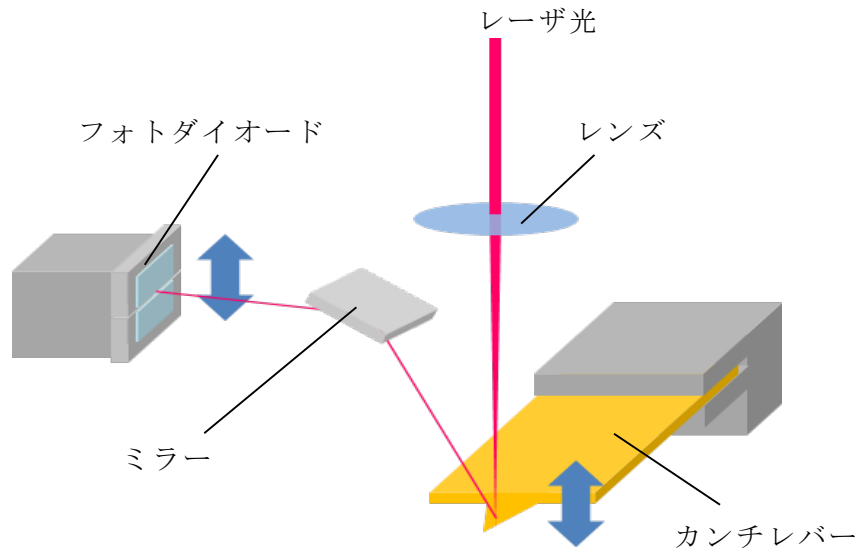


図 2.29 AFM 概要図

2.3.8 X-ray photoelectron spectroscopy

試料の組成分析を XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) により行った。XPS による組成分析の原理を以下に示す。²⁵⁾

図 2.30 に示すように X 線を物質に照射し、真空中にはじき出された電子の運動エネルギー E_k は、X 線のエネルギーを $h\nu$ 、電子の結合エネルギーを E_b とすると以下の式で表される。

$$E_k = h\nu - E_b$$

つまり、 E_k を測定することで E_b を求めることができる。原子から放出される電子は存在していた準位によって結合エネルギーが違うため、それぞれ固有の運動エネルギーを持つ。各元素の電子の結合エネルギーは判明しているため、測定試料から放出された電子のエネルギーを測定して既知のスペクトルと比較することで試料の構成元素を知ることが出来る。

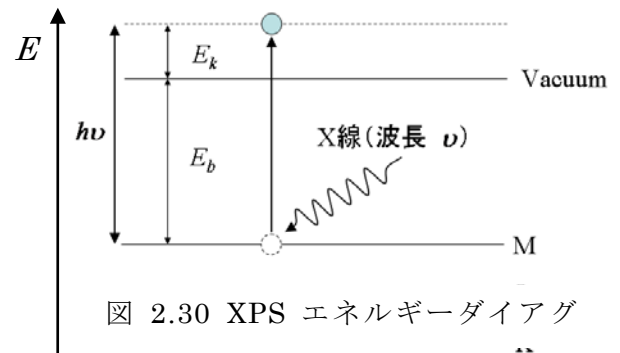


図 2.30 XPS エネルギーダイアグ

本研究では石川工業試験場の装置をお借りして、評価を行った。

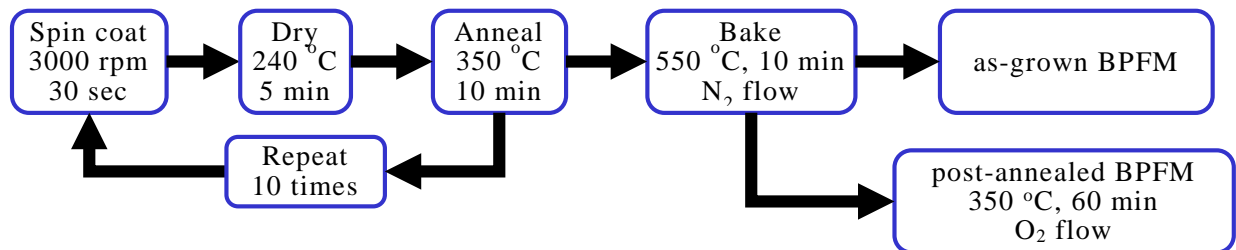
第3章 活性化エネルギーの算出

本章では、BFO 薄膜に対して、電界および温度を変えた系統的な評価を行い、PZT 薄膜と比較した。BFO の分極保持特性の優位性を定量的に評価するために、Vopsaroiu らのモデルを用いて、活性化エネルギーの算出を行った。

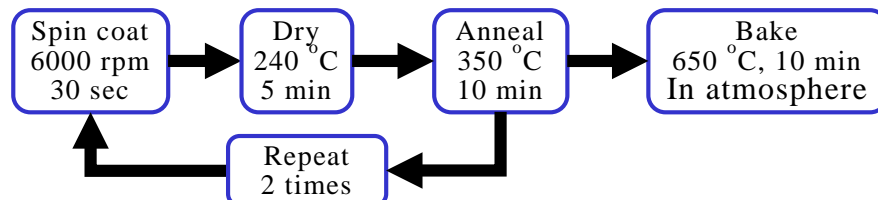
3.1 BPFM および PZT 薄膜の作製および評価

3.1.1 BPFM 薄膜および PZT 薄膜の作製

(Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃ 薄膜および PZT 薄膜の作製を行った。図 3.1 に各種薄膜の作製フローチャートを示す。CSD 法の前駆体溶液として(Bi_{0.9}Pr_{0.1})(Fe_{0.97}Mn_{0.03})O₃ 前駆体溶液を用いて BPFM 薄膜を Pt/Ti/SiO₂/Si(100)基板上に堆積した。図 4.1(a)に BPFM 薄膜の作製フローチャートを示す。さらに、ポストアニールの影響を調査するために as-grown BPFM 薄膜とは別に酸素ポストアニールを施した試料である post-annealed BPFM 薄膜を作製した。図 4.1(a)に post-annealed BPFM 薄膜の作製フローチャートを示す。また、比較として、Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃ 前駆体溶液を用いて PZT 薄膜を Pt/Ti/SiO₂/Si(100)基板上に堆積した。図 4.1(b)に PZT 薄膜の作製フローチャートを示す。分光エリプソメトリーによる膜厚測定の結果、いずれの薄膜も 200 nm 程度であった。



(a)BPFM 薄膜作製フローチャート



(b)PZT 薄膜作製フローチャート

図 3.1 各種薄膜の作製フローチャート

3.1.2 BPFM 薄膜および PZT 薄膜の結晶性および電気特性評価

図 3.2 に as-grown BPFM, post-annealed BPFM および PZT 薄膜の XRD パターンを示す。図 3.2 より, BPFM 薄膜の多結晶のペロブスカイト単相の回折パターンを確認した。また, 酸素ポストアニールの影響は無かった。また, Fe_2O_3 や $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ のような Bi 欠損相は観測されなかった。一方, PZT 薄膜も多結晶のペロブスカイト単相の回折パターンを示した。また, パイロクロア相は観測されなかった。

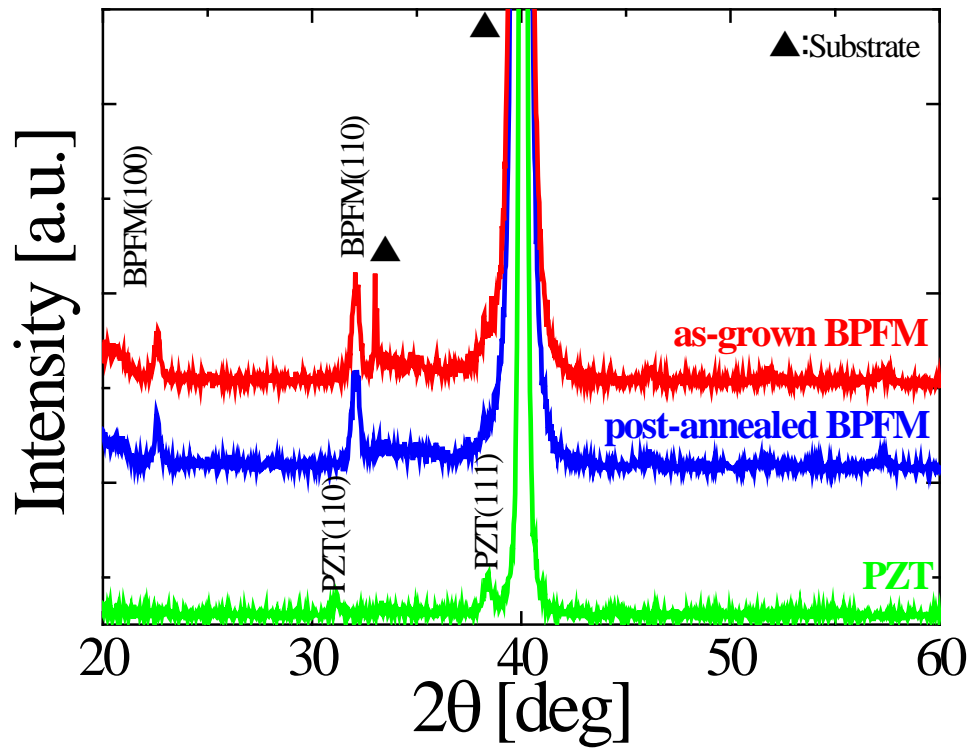


図 3.2 XRD パターン

3.1.3 ポストアニール処理が表面状態に与える影響

図 3.2 に示すように酸素ポストアニールが結晶性に与える影響は確認されなかった。そこで、ポストアニールの影響を詳細に調査するために、まず AFM による表面状態の観察を行った。図 3.3 に作製した BPFM 薄膜の表面状態を示す。いずれも薄膜も良好な表面状態を有していることがわかる。しかしながら、ポストアニールの影響は観測されなかった。

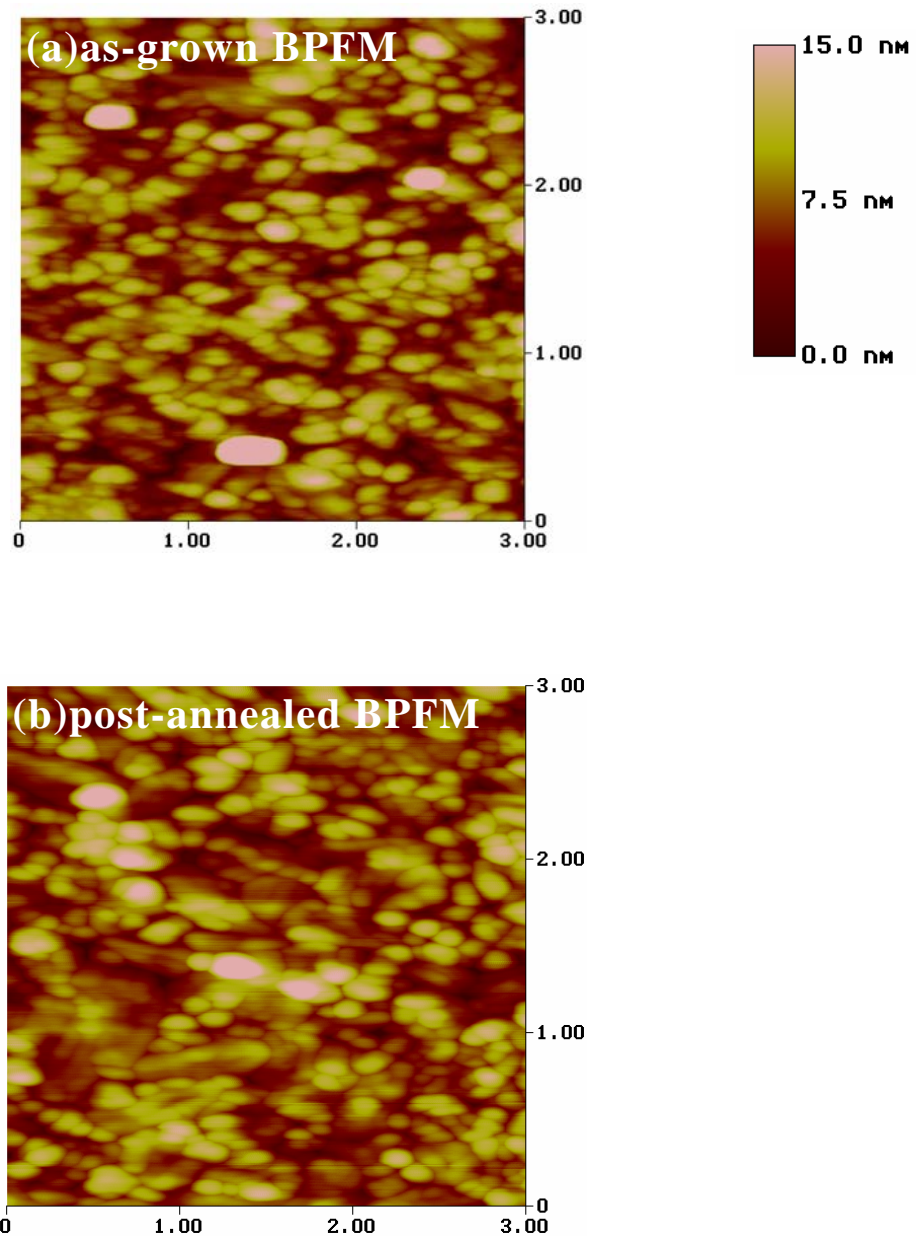


図 3.3 BPFM 薄膜の表面状態

(a)as-grown BPFM 薄膜 (b)post-annealed BPFM 薄膜

3.1.4 ポストアニール処理が組成比に与える影響

通常、酸素ポストアニール処理は酸化物の酸素欠損を補うために行う場合が多い。例えば、超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は酸素ポストアニールによる超伝導転移温度の改善が可能であり、酸素欠損量と電気特性には密接な関係がある。²⁸⁾ 酸化物強誘電体における酸素欠損は、強誘電性を著しく劣化させる。例えば、リーク電流の増加や分極量の低下といった問題がある。そこで、今回、XPS による組成分析を行った。図 3.4 に as-grown BPFM 薄膜の測定結果を示す。図 3.4 より、Bi, Pr, Fe, Mn, O 以外の元素は観測されていないことがわかる。図 3.5 にポストアニール時間を変えた時の Bi, Fe および O の原子量を示す。ポストアニール時間によらず、各元素は一定値を示すことがわかる。したがって、酸素ポストアニール処理は BPFM 薄膜の組成に影響を与えない事が分かる。

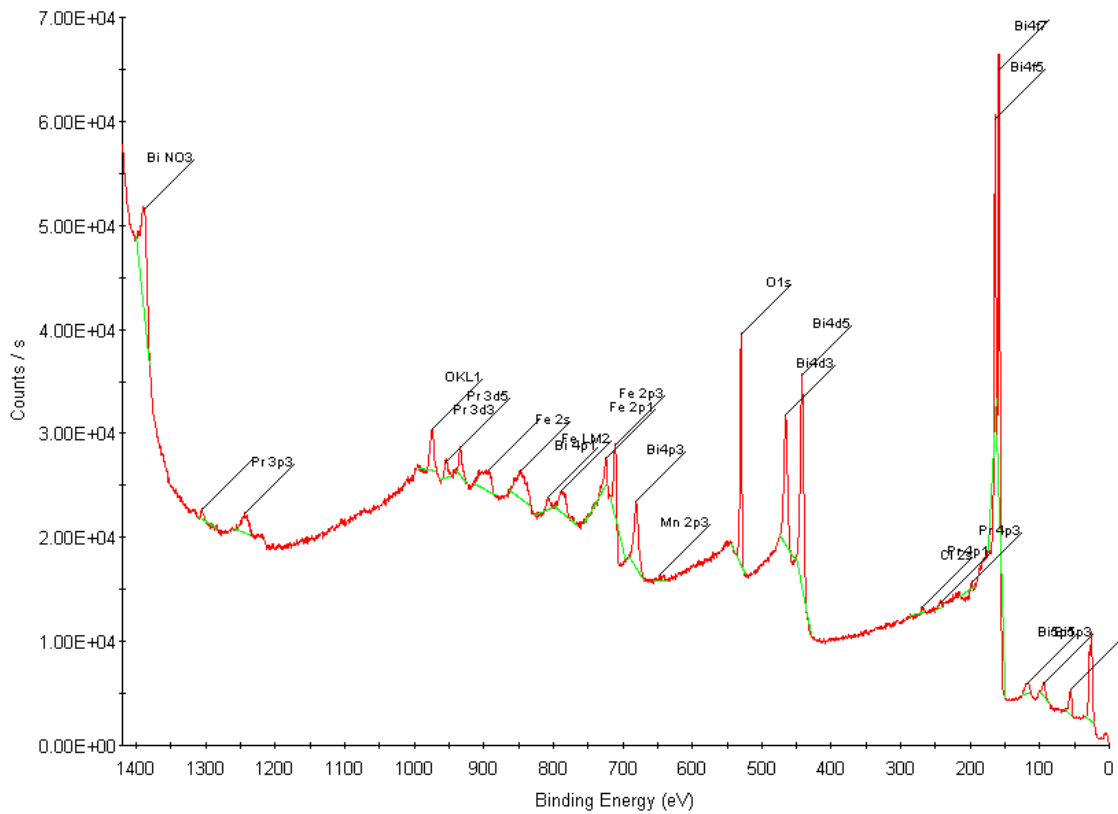


図.3.4 XPS による測定結果

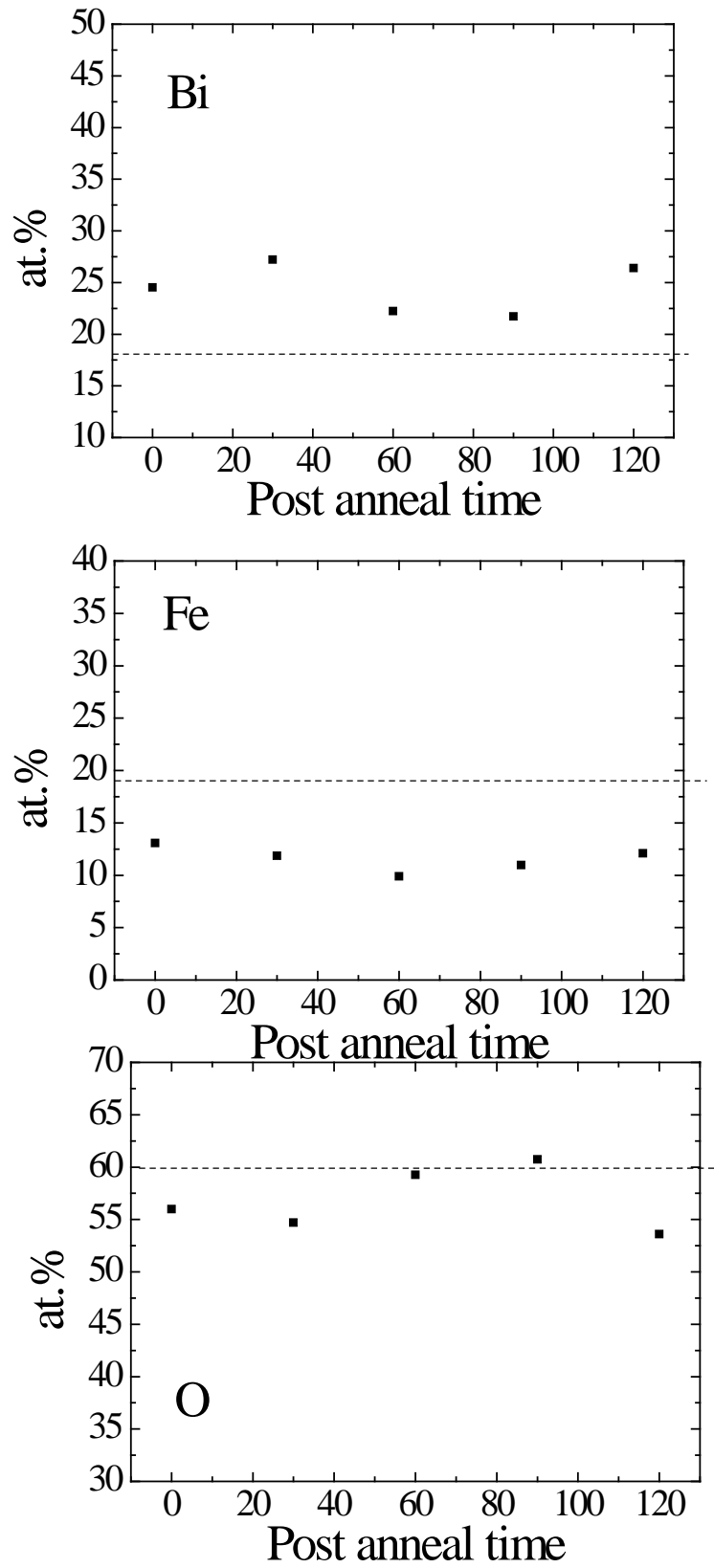


図 3.5 ポストアニール時間依存性

3.1.5 室温における電気特性評価

図 3.6 に as-grown BPFM, post-annealed BPFM および PZT 薄膜の P - E ヒステリシスループを示す. 図 3.6 より, 3 つの試料は過剰なリーク電流の重畳が無い良好なヒステリシスループを示していることがわかる. さらに, as-grown BPFM 薄膜と post-annealed BPFM 薄膜において大きな差異が無いことがわかる. また, PZT 薄膜はもっとも低い抗電界を有していることがわかる. 図 3.3 より算出された as-grown BPFM 薄膜, post-annealed BPFM 薄膜および PZT 薄膜の抗電界は, 320, 340 および 90 kV/cm であった.

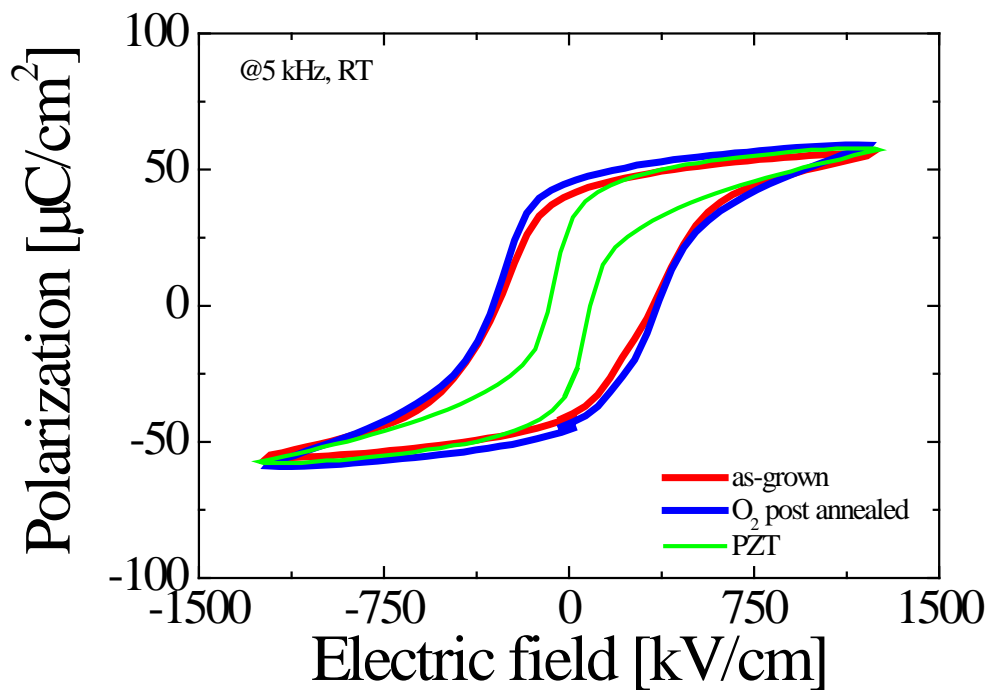


図 3.6 各試料の P - E ヒステリシスループ

3.2 低温における電気特性評価

過剰なリーク電流は、見かけ上の残留分極値や抗電界を増加させ、性格な強誘電性の評価を阻害する。このリーク電流を抑制する手法として、PUND 測定や低温環境下における評価手法が挙げられる。PUND 測定では分極量の評価が可能であるが、抗電界の評価が困難である。一方で、低温環境下における電気特性評価は、三角波を用いた通常の測定による評価が可能であり、分極量だけでなく抗電界も評価可能である。そこで、今回、低温における電気特性を評価した。

3.2.1 リーク電流の温度依存性

図 3.7 にリーク電流の測定温度依存性を示す。いずれの試料も測定温度低下に伴い減少傾向を示すことがわかる。さらに、いずれの試料も負性抵抗のような挙動を示すことがわかる。これは、分極反転電流によるものとして知られており、PZT 薄膜がもっとも急峻な負性抵抗のような挙動を示していることから、PZT 薄膜は低温においても容易に分極反転していることを示す。一方で、BPFM 薄膜の負性抵抗のような挙動は、非常にブロードであることがわかる。これは、低温において分極反転が困難になっていることを示していると考えられる。

As-grown BPFM 薄膜と Post-annealed BPFM 薄膜の J-E 特性の温度依存性を比較すると、ほとんど差異がないことがわかる。また、BPFM 薄膜と PZT 薄膜と比較すると、PZT 薄膜の J-E 特性はほとんど温度依存性を示さないことがわかる。さらに、PZT 薄膜は印加電界の方向によらず対照的な J-E 特性を示すことがわかる。しかしながら、BPFM 薄膜は非対称な J-E 特性となっていることがわかる。この原因として、薄膜形成中の熱履歴の差異が影響していると考えられる。図 3.1 に示すように、PZT 薄膜の本焼温度は BPFM 薄膜よりも高いため、元素拡散によるショットキー障壁高さの実効的な減少を示す可能性がある。しかしながら、今回の結果とは矛盾している。以上の事を考慮すると、今回、元素拡散は本焼だけでなく、仮焼中にも発生している可能性が示唆される。したがって、繰り返し回数が多い BPFM 薄膜の Pt 下部電極は PZT 薄膜形成中よりも大きな熱履歴が存在していると考えられる。

今回、いずれの温度においてもリーク電流は十分に抑制されており、強誘電性評価に与える影響はほとんどないと考えられる。

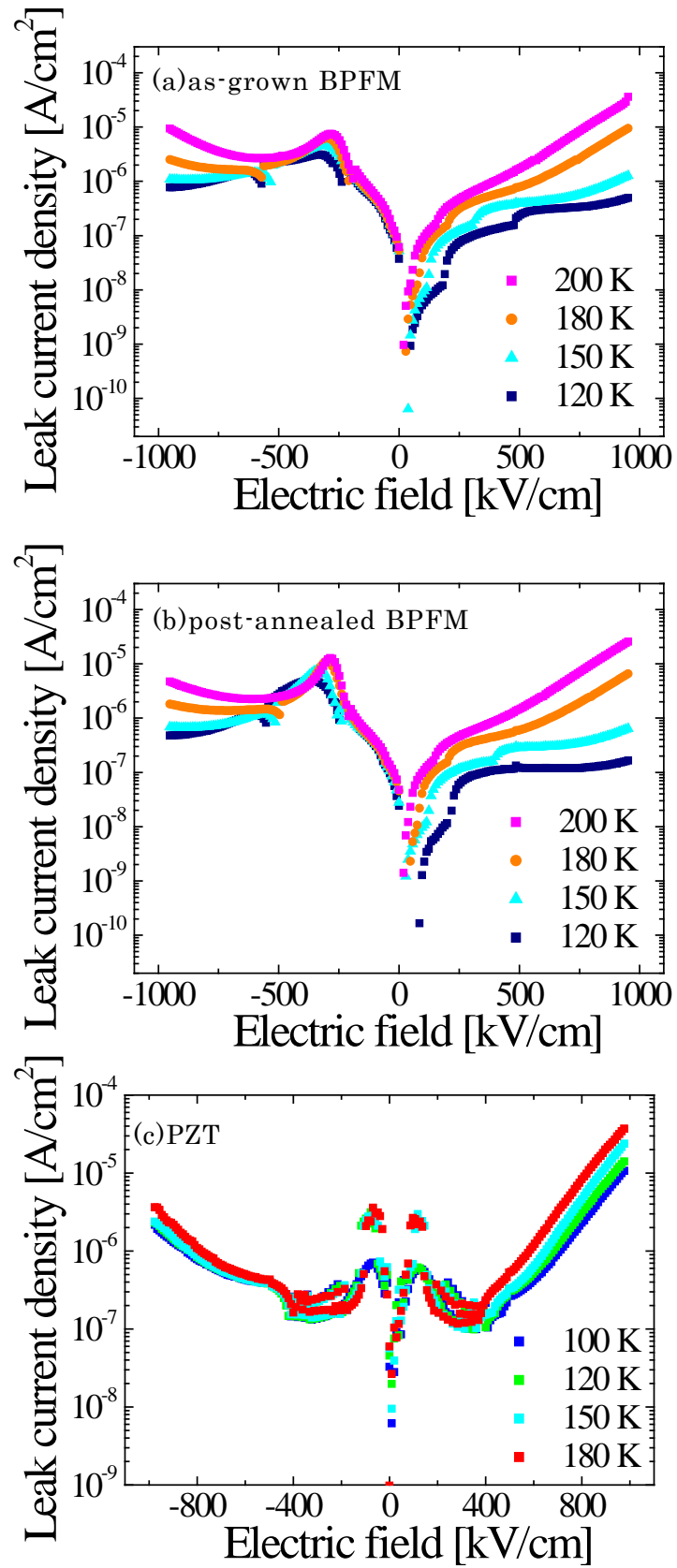


図 3.7 各試料の J-E 特性

3.2.2 飽和分極値の温度依存性

図 3.8 に P - E 特性の測定温度依存性を示す。図 3.8 より、PZT 薄膜の抗電界は温度低下に伴い増加しているものの、分極値は測定温度によらず安定した強誘電性を示すことがわかる。一方で、BPFM 薄膜は測定温度に対して、大きく変化することがわかる。分極値は測定温度減少に伴い減少した。一方で、抗電界は測定温度低下に伴い増加していることがわかる。さらに、図 3.6 に示すように、室温では As-grown BPFM 薄膜と Post-annealed BPFM 薄膜に大きな差異はなかったが、低温では大きく異なることがわかる。As-grown BPFM 薄膜は角形性の良いヒステリシスループを示しているが、Post-annealed BPFM 薄膜のヒステリシスループはマイナーループに近くなっていることがわかる。この結果は、Post-annealed BPFM 薄膜は低温において分極反転が困難になることを示している。

強誘電性を詳細に評価するために、図 3.8 から飽和分極値(P_s)および抗電界(E_c)の温度依存性を抽出した。図 3.9 に飽和分極値(P_s)の温度依存性を示す。As-grown BPFM 薄膜および Post-annealed BPFM 薄膜の P_s は測定温度低下に伴い減少した。同様な挙動が $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ 薄膜において観測されており、BFO 系における一般的な現象であることを示している。²⁶⁾ 図 3.9(a), (b)の測定温度低下に伴う P_s の減少は分極に対する低温でのピニング強化が原因として考えられる。対照的に、図 3.9(c)において、PZT 薄膜は測定温度によらず一定値を示した。BPFM 薄膜と PZT 薄膜における P_s の温度依存性における顕著な差異はピニング効果の差異によるものと考えられる。このピニング効果の差異は後述の抗電界の温度依存性からも推察される。

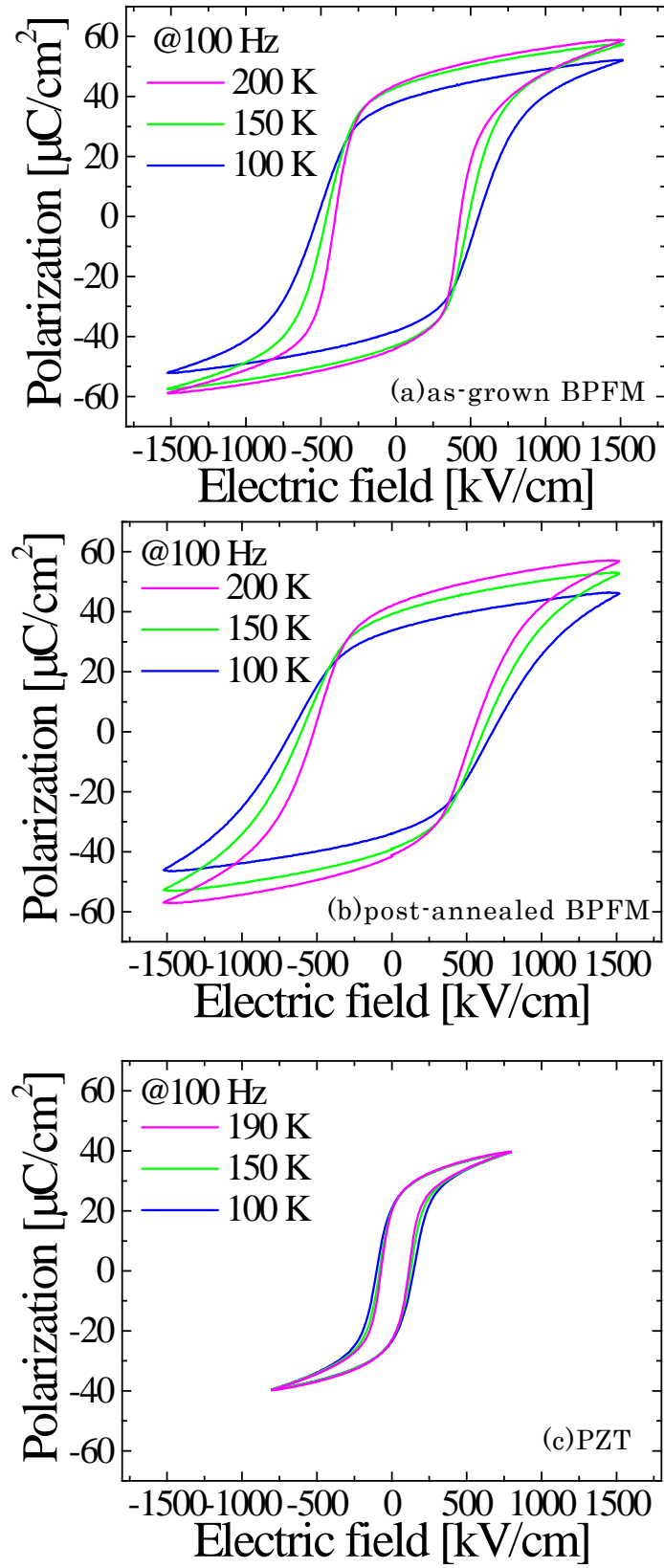


図 3.8 各温度における P - E 特性

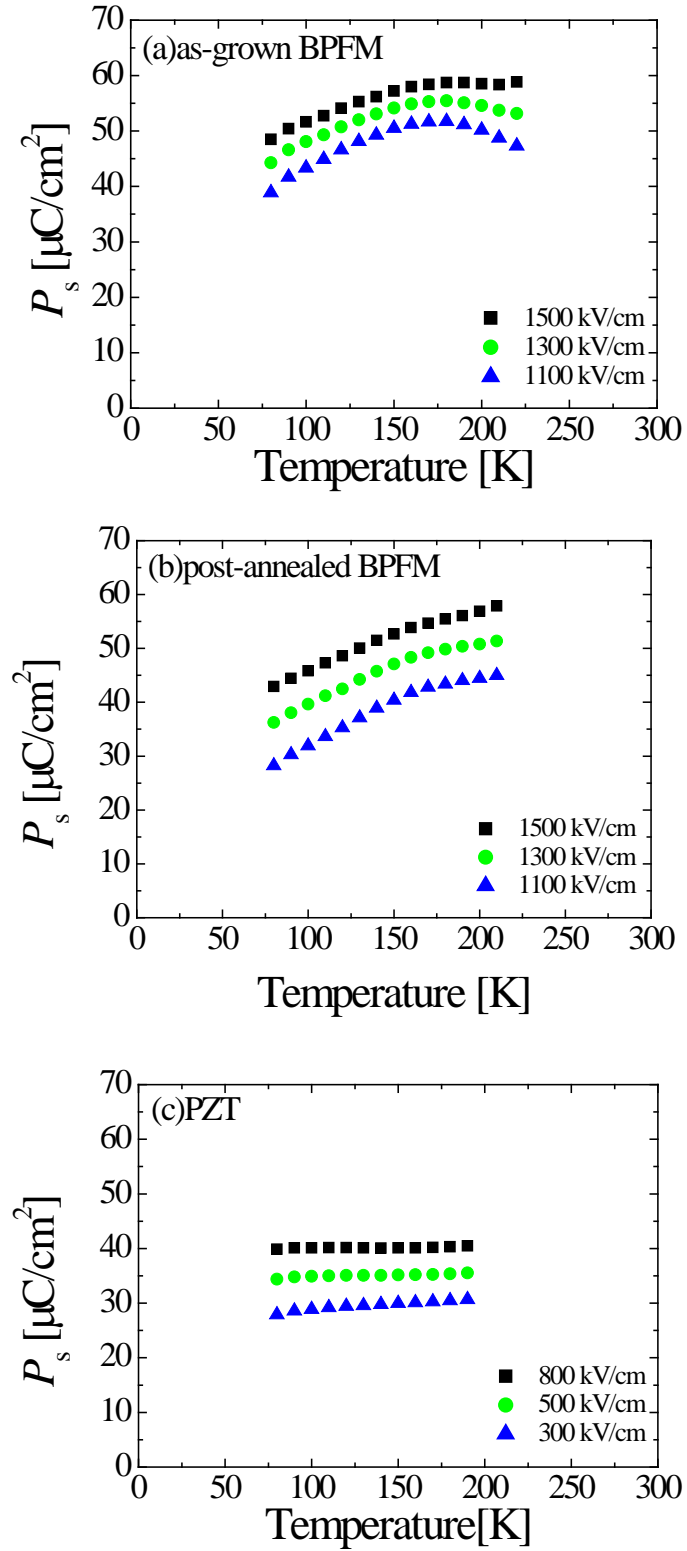


図 3.9 P_s の温度依存性

3.2.3 抗電界の温度依存性

図 3.10 に BPFM 薄膜および PZT 薄膜の最大印加電界印加時における抗電界(E_c)の温度依存性を示す. 図 3.10 より, E_c の温度依存性は P_s の温度依存性とは異なることがわかる. E_c の温度依存性は, 低い印加電界を除くと測定温度低下に伴い線形的に増加した. この結果は $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ や $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ で報告された挙動と似ていることがわかる. ^{27, 28)} しかしながら, E_c の温度依存性は他の報告と比べて優れた線形性を示す事が分かる. 実際に, 小さな最大電界印加時の E_c の温度依存性の線形性は低いことがわかる. さらに, 図 3.10(a), (b)に示すように, Post-annealed BPFM 薄膜の E_c の温度依存性は as-grown BPFM 薄膜よりも大きいことがわかる. この結果は図 3.9(a), (b)に示す P_s の温度依存性と整合がとれていることがわかる. さらに, PZT の E_c の温度依存性は全ての測定温度領域において BPFM 薄膜よりも小さいことがわかる. なお, 図中の赤の直線については後述する.

BPFM 薄膜は PZT 薄膜よりも強いピニング効果のため, 低温に分極反転が困難であることがわかる. したがって, この結果は図 3.9 と整合がとれていることがわかる. さらに, BPFM 薄膜の E_c の温度依存性は, ポストアニール処理を施すことにより強くなっていることがわかる. これは, ポストアニール処理により, ピニング効果が強くなっていることを示唆している.

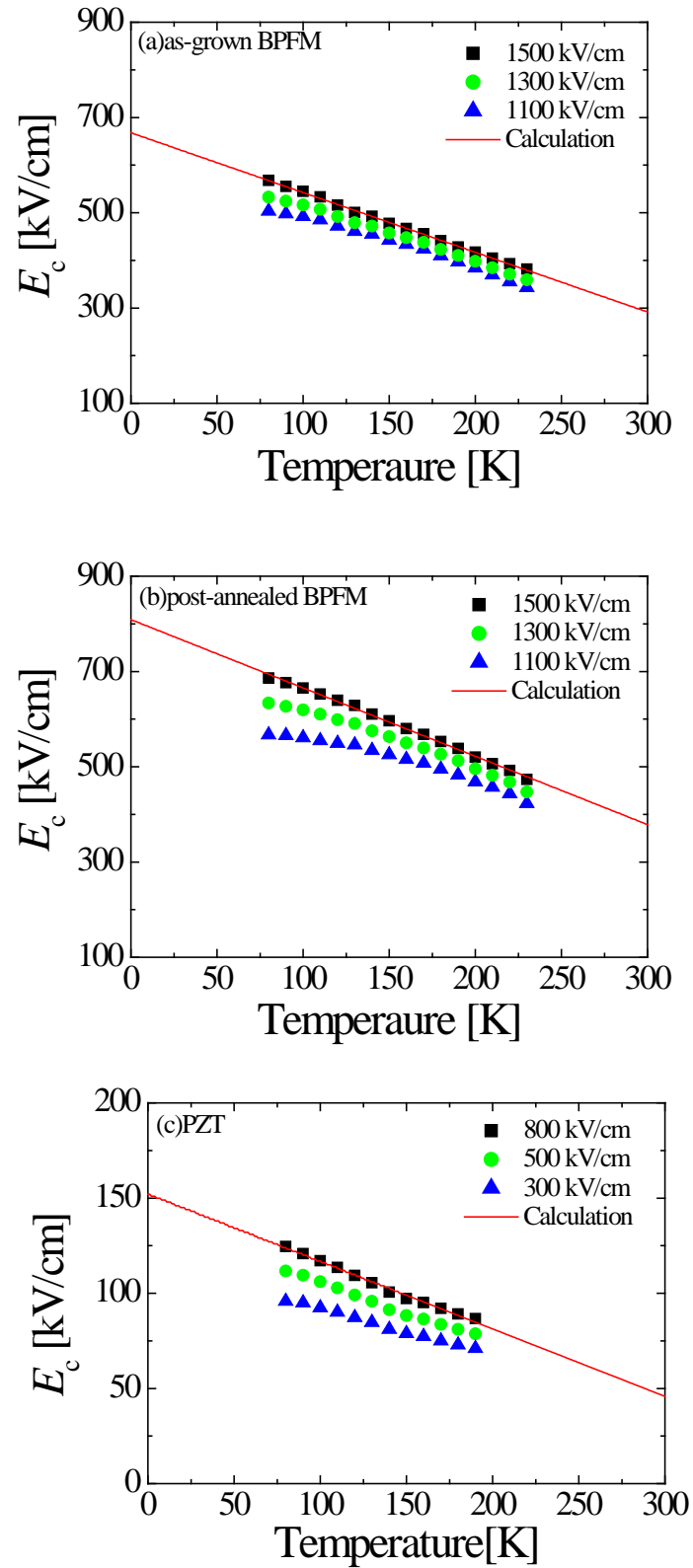


図 3.10 E_c の温度依存性

3.2.5 分極反転動力学

本節では KAI model と Vopsaroiu's model の 2 つの分極反転モデルについて簡単に説明する。

3.2.5.1 KAI model

分極反転モデルとして, Kolmogorov-Avrami-Ishibashi(KAI)ドメイン核スイッチングモデルがある. ²⁹⁻³⁴⁾ KAI モデルでは, 図 3.11 に示すように, 分極が全てある方向に向いていると仮定し, 外部電界を印加すると電極界面からドメイン核生成が生じる. その後, 核は反対側の電極に向かって音速で成長し, 強誘電ドメインを形成する. その後, 横方向の成長が始まる. この横方向の成長はドメイン壁の速度によって律速されており, Stage-II と比べると非常に遅い. 十分な時間が経過すると分極は完全に反転する.

KAI モデルでは強誘電体単結晶およびエピタキシャル薄膜の分極反転動力学の叙述に成功している. ^{29, 35)} しかしながら, 多結晶薄膜の分極反転挙動やより長い時間における分極反転に関する例については, 完全に適応不可であると知られている. ^{36, 37)} そこで, NLS(核形成抑制)モデル, 緩和時間分散モデルや減分極電界の時間依存性といった KAI モデルの拡張が行われてきた. ^{38, 39)} しかしながら, 印加電界, 温度, スイッチング時間の全体的な関係については KAI モデルにより記述は成功していない.

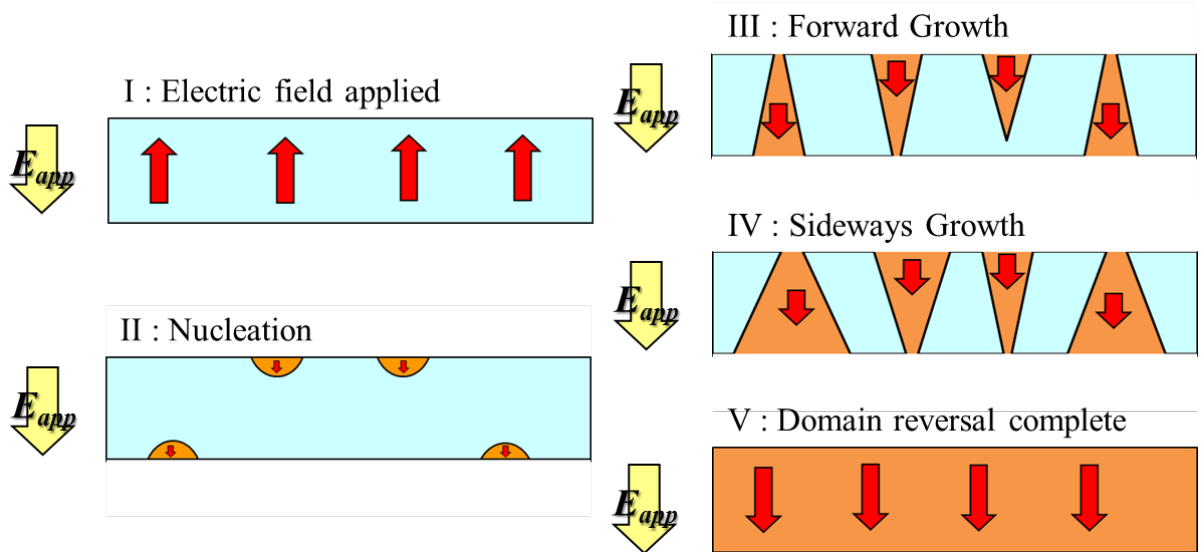


図 3.11 KAI model

3.2.5.2 Vopsaroiu's model

Vopsaroiu らは KAI モデルの問題を解決するために、ランダウの自由エネルギーと電界を用いた熱エネルギーを考慮した分極反転モデルを提案している。⁴⁰⁾ その結果、彼らは抗電界に対する時間と温度の関数を導出している。

図 3.12 に Vopsaroiu らのモデルの概念を示す。強誘電体材料は N 個の極性サイト（実効的ドメイン体積 V^* ）を有しており、最初どちらか片方に全て向いているとする。強誘電体材料に外部電界を印加すると、ランダムな場所において、極性サイト単位で分極反転が生じ、それらの合計としてある分極値 P を得る。これらは無制限に拡大し、材料全体に及ぶ。

ランダウの自由エネルギーによる説明は後述する。

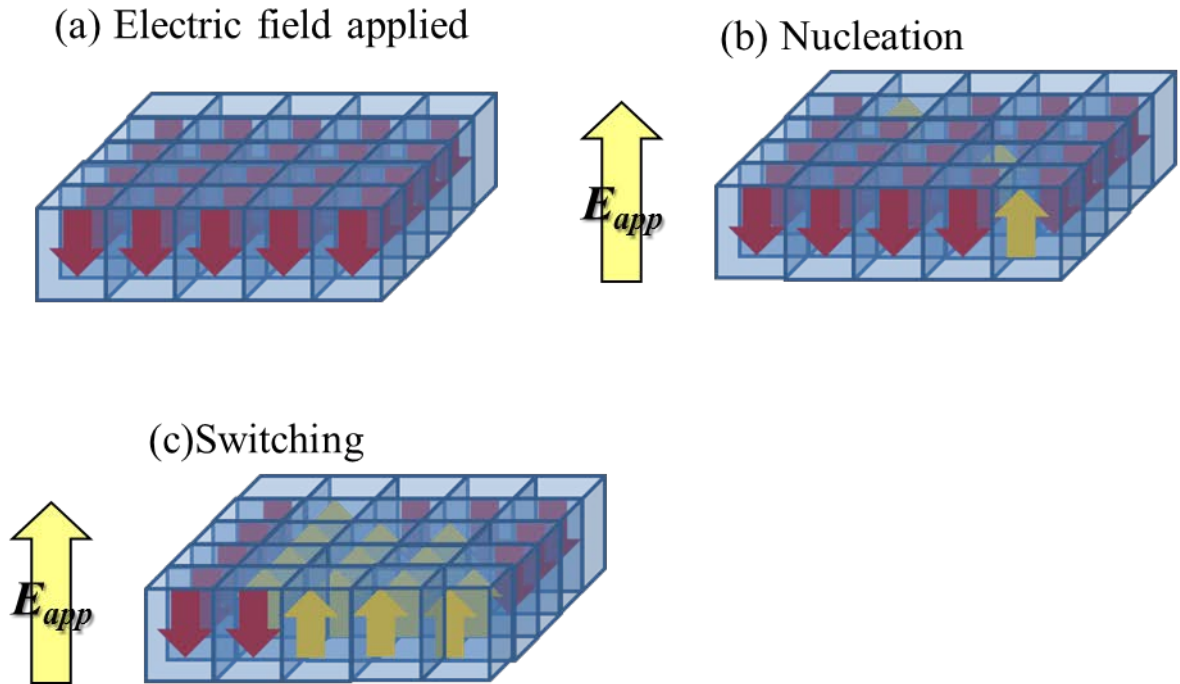


図 3.12 Vopsaroiu's model

3.2.4 Vopsaroiu's model の適応

図 3.9 および 3.10 に示すように，酸素欠損等が由来のピニング効果が P_s や E_c の温度依存性に影響を与えていることがわかる．^{14-17, 41)} しかしながら，ピニング効果が強誘電性にどのように定量的に影響を与えているかは不鮮明である．そこで，式(3.1)に示す Vopsaroiu らのモデルを用いて詳細な解析を行った．

$$E_c(T) = \frac{W_B}{P_s} - \frac{k_B T}{P_s V^*} \ln \left(\frac{V_0 t}{\ln 2} \right) \quad (3.1)$$

ここで， W_B は分極反転に必要な単位体積当たりの活性化エネルギー， V^* は分極ドメインが初期成長に必要な実効的体積， k_B はボルツマン定数， t は測定時間である．式(3.1)の導出のために，Vopsaroiu らは図 3.13 に示すランダウの自由エネルギーモデルを利用した．

状態 1 および状態 2 は分極方向を示し，それぞれ上向き状態および下向き状態を示す．図 3.13(a) に示すように W_B は外部電界 $E_{app}=0$ の時の分極反転に必要な単位体積当たりのエネルギー障壁高さである．さらに， $E_{app}=0$ の時， W_B は熱的エネルギー $k_B T$ よりも非常に大きい．したがって，分極反転には非常に長い時間が要される．

外部電界が印加されると，式(3.2)に示すように外部電界の方向によって安定な状態へと遷移する．

$$W_{1,2} = (-W_B \mp P_s E_{app}) V^* \quad (3.2)$$

ここで， W_1 および W_2 は正または負の外部電界 E_{app} を印加したときの状態 1 および状態 2 の自由エネルギーである．例えば，図 3.13(b) に示すように初期状態が状態 1 のとき，負の外部電界 $E_{app} < 0$ を印加すると，状態 2 の自由エネルギーは状態 1 よりも小さいため ($W_2 < W_1$)，に状態 1 から状態 2 への遷移が生じる．対照的に，図 3.13(c) に示すように正の外部電界 $E_{app} > 0$ を印加すると状態 1 のままとなる．

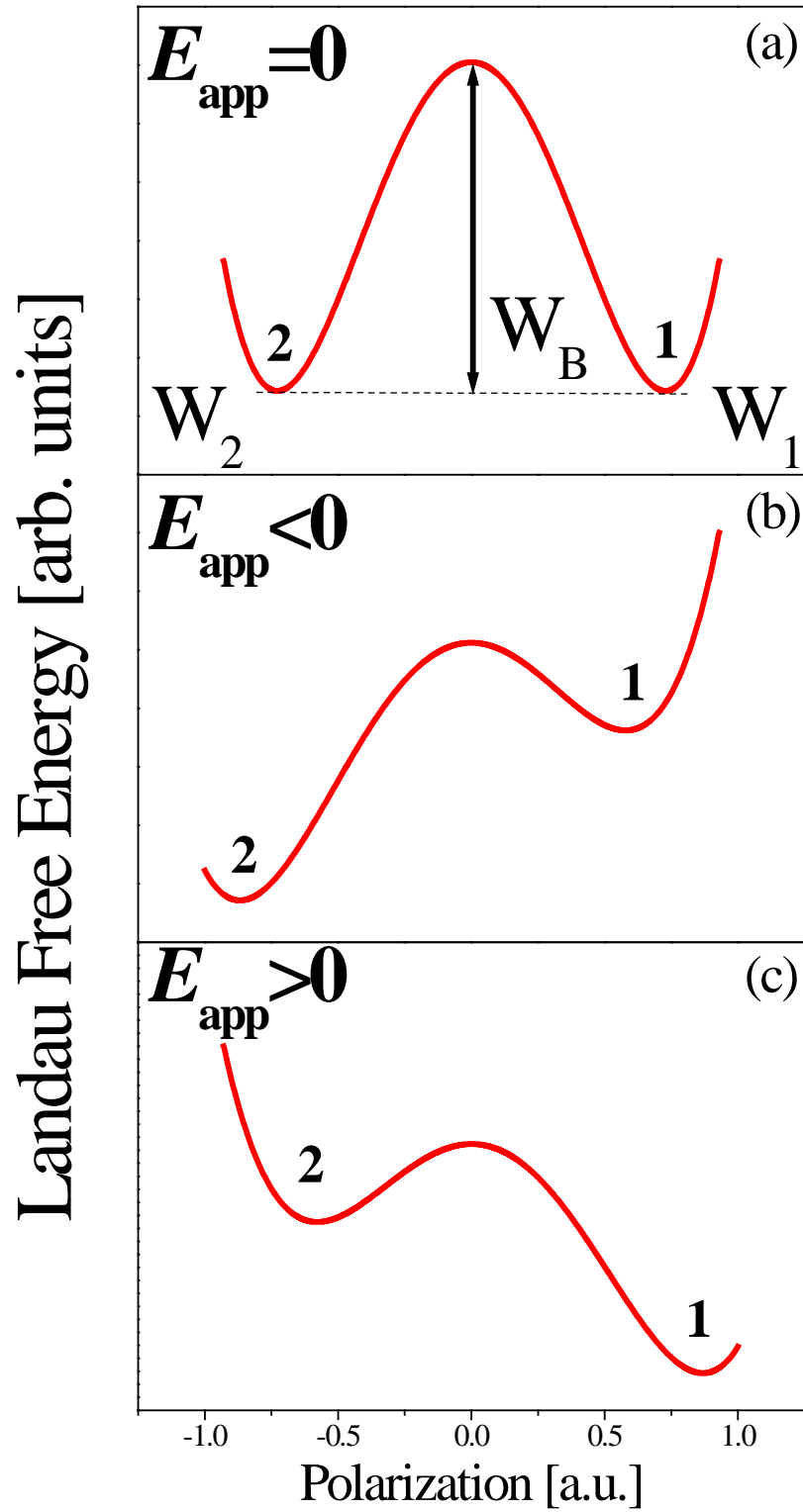


図 3.13 ランダウの自由エネルギー

表 3.1 計算結果

| | P_s [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$] | W_b [$10^{26} \cdot \text{eV}/\text{m}^3$] | V^* [$10^{-27} \cdot \text{m}^3$] | $W_b \times V^*$ [eV] |
|--------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------------|-----------------------|
| as-grown BPFM | 58.5 | 2.4 | 4.9 | 1.18 |
| post-annealed BPFM | 56.8 | 2.9 | 4.4 | 1.25 |
| PZT | 40.1 | 0.38 | 25 | 0.95 |

図 3.10 に示す抗電界の温度依存性より、近似直線が得られ、傾きと切片が得られる。ここで、式 3.1 を用いて W_B を算出するためには P_s 値が必要となる。各種薄膜の 200 K における P_s 値を表 3.1 に示す。Vopsaroiu らのモデルによると、 P_s は反転可能な分極として定義されているため、今回、実験的に得られている最大値となる 200 K の値を用いた。実際には、各試料における最大印加電界印加時の P - E ヒステリシスループから P_s を算出した。実効的体積 V^* は E_c の温度依存性の傾き、測定周波数 5 kHz およびフォノンの周波数 10^{12} Hz を用いて算出した。表 4.1 に計算結果を示す。表 3.1 より、Post-annealed BPFM 薄膜は As-grown BPFM 薄膜よりも小さな V^* および大きな W_B を有している事が分かる。As-grown BPFM 薄膜および Post-annealed BPFM 薄膜の実効的体積 V^* あたりの活性化エネルギー $W_B \times V^*$ は、それぞれ 1.18, 1.25 eV となった。一方で、PZT 薄膜は BPFM 薄膜よりも小さな W_B 、大きな V^* および 0.95 eV という小さな活性化エネルギー $W_B \times V^*$ を有していることがわかる。この活性化エネルギーは Vopsaroiu らのモデルとは異なるドメイン壁移動の熱的活性化モデルを用いた A. Yu. Belov らによって報告されている PZT 系の値に近い。⁴²⁾

式 3.1 を変形すると、式 3.3 が得られる。

$$\frac{E_c(T)}{E_c(0)} = 1 - \frac{k_B T}{W_B V^*} \ln \left(\frac{V_0 t}{\ln 2} \right), \quad (3.3)$$

ここで、 $E_c(0) = W_B / P_s$ である。もし、測定条件が同じであれば、抗電界の温度依存性の傾きは、活性化エネルギー $W_B \times V^*$ に比例する。ここで、活性化エネルギー $W_B \times V^*$ は図 3.12 の極性サイトが分極反転のために熱的に乗り越えなければならない障壁高さである。したがって、大きな活性化エネルギー $W_B \times V^*$ は分極反転が困難ということを示す。

したがって、図 3.4 に示す P_s の温度依存性の差異は、分極反転に必要な活性化エネルギーの影響を受けていると推定される。分極反転に必要な活性化エネルギーの大きさは、強誘電体中の欠陥によって強く影響されることが知られている。この観点から、アニール処理は欠陥形成を抑制すると期待され、活性化エネルギーは小さくなるはずである。しかしながら、今回得られた結果はこの考察とは矛盾する。Gong らは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 薄膜形成における凝集メカニズムについて報告しており、薄膜が平衡状態で作製されるとき、薄膜表面における欠陥の凝集を伴い平衡化しリラックスした結晶マトリクスを形成するために局所的な熱力学的平衡において結晶成長が生じる。⁴³⁾ 最適な条件ではない状態で作製した時、析出物は欠陥として膜中に取り込まれる。したがって、本結果は、ポストアニール処理は結晶粒中の数多くの欠陥を掃出したため、大きな活性化エネルギーを有しているという可能性に帰することができる。

3.2.5 低温における飽和分極値の最大印加電界依存性

欠陥はポストアニール処理によって、結晶粒界に掃き出され、強いピンングサイトとことが示唆された。図 3.14 に 100 K における P_s の最大印加電界依存性を示す。ここで、測定周波数は 100 Hz である。図 3.14 より、BPFM 薄膜は PZT 薄膜よりも分極反転がより困難であることがわかる。BPFM 薄膜の分極反転挙動を比較すると、高い最大印加電界の領域ではほとんど差異がないにもかかわらず、低い最大印加電界の領域において、顕著な差異が存在することがわかる。したがって、Post-annealed BPFM 薄膜は As-grown BPFM 薄膜よりも分極反転が困難であることがわかる。これらの結果は、BPFM 薄膜の活性化エネルギーは PZT 薄膜よりも大きく、ポストアニール処理によってさらに大きくなるということ表 3.1 の結果と一致している。したがって、BPFM 薄膜は PZT 薄膜よりも分極反転に必要な活性化エネルギーが大きいということが分かる。この結果は BPFM 薄膜が高温でのメモリ動作に適しているということを示している。さらに、Post-annealed BPFM 薄膜は As-grown BPFM 薄膜よりも高い活性化エネルギーを有している。この結果は、Post-annealed BPFM 薄膜は高温でのメモリ動作により適しているということを示唆している。

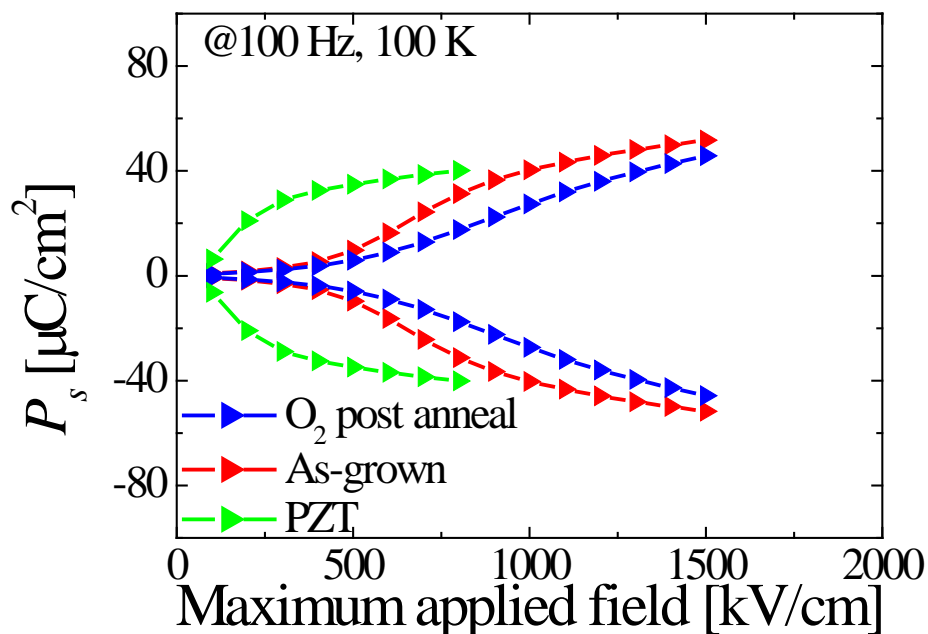


図 3.14 100 K における P_s の最大印加電界依存性

第4章 Pr, Mn 二元素置換 BiFeO₃ 薄膜の保持特性評価

BFO 薄膜は高い抗電界および高いキュリー温度を有することから，高温における優れた保持特性が期待される．また，前章で算出された活性化エネルギーの大きさを考慮すると高温においても優れた強誘電性を示す可能性がある．そこで，本章では BFO 薄膜と PZT 薄膜の高温保持特性について詳細に調査した．

4.1 (Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃ および Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の作製および評価

4.1.1 (Bi,Pr)(Fe,Mn)O₃ および Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の作製

CSD 法の前駆体溶液として(Bi_{0.9}Pr_{0.1})(Fe_{0.97}Mn_{0.03})O₃ 前駆体溶液を用いて BPFM 薄膜を Pt/Ti/SiO₂/Si(100)基板上に堆積した．図 4.1 に BPFM 薄膜の作製フローチャートを示す．分光エリプソメトリーによる測定の結果，膜厚は 200 nm であった．また，比較として，SRO および PZT 薄膜を BHF 処理済みの STO(100)基板上に堆積した．表 4.1 に SRO および PZT 薄膜の作製条件を示す．触針式膜厚計による測定の結果，SRO および PZT 薄膜の膜厚は，それぞれ 100, 200 nm であった．

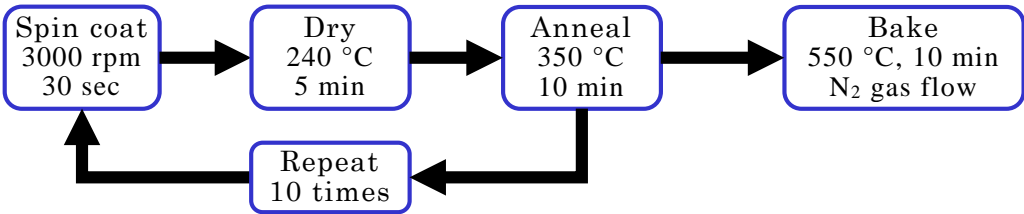


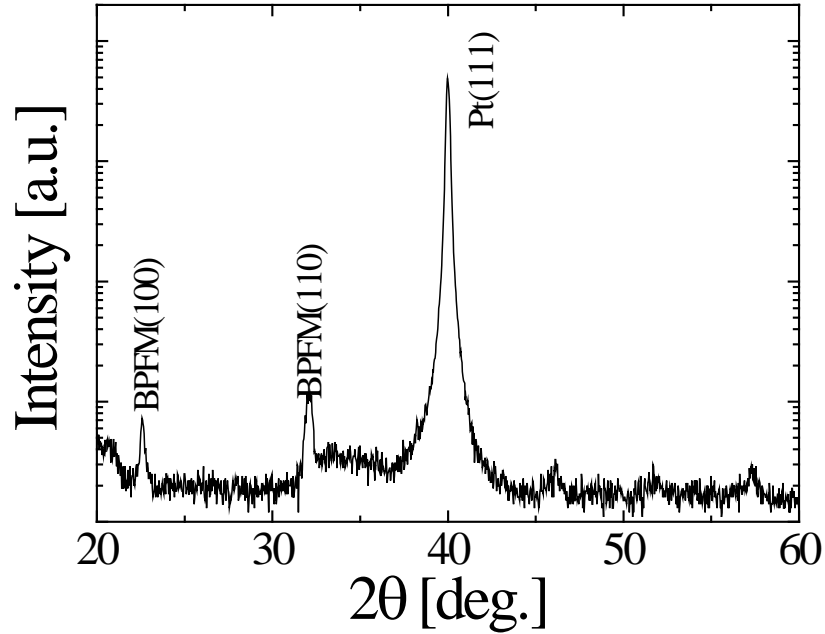
図 4.1 BPFM 薄膜作製フローチャート

表 4.1 PZT および SRO 薄膜の作製条件

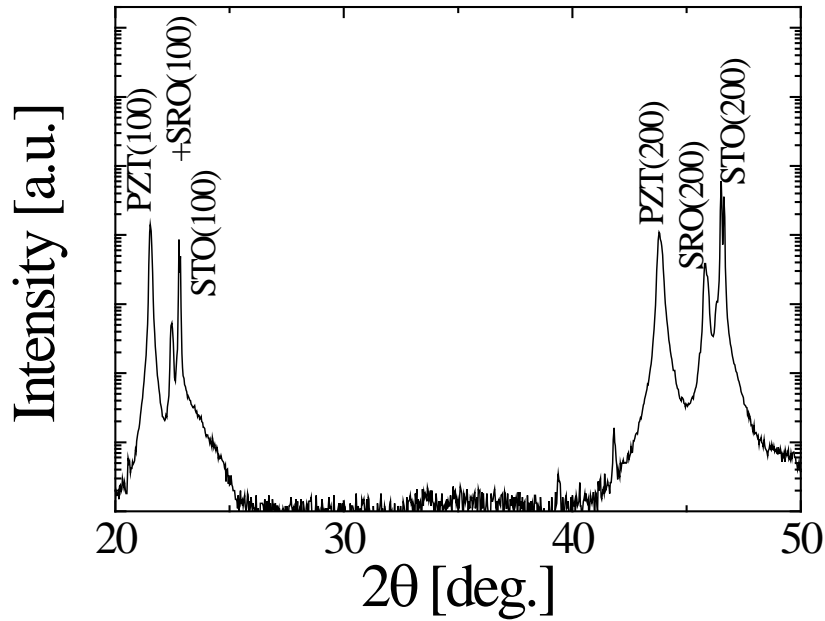
| ターゲット | SrRuO ₃ | Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ |
|---------------|--------------------|--|
| 基板温度[°C] | 700 | 600 |
| 堆積時間[min] | 30 | 60 |
| レーザーエネルギー[mJ] | 120 | 100 |
| レーザー周波数[Hz] | 5 | 5 |
| 堆積雰囲気[Pa] | 13.3 | 13.3 |
| 徐冷時雰囲気[Pa] | 1333 | 1333 |
| 膜厚[nm] | 50 | 200 |

4.1.2 結晶性評価

図 4.2 に BPFM 薄膜および PZT 薄膜の XRD パターンを示す。図 4.2 より、BPFM 薄膜の多結晶のペロブスカイト単相の回折パターンを確認した。また、 Fe_2O_3 や $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ のような Bi 欠損相は観測されなかった。一方、PZT 薄膜は(100)単一配向を示し、パイロクロア相は観測されなかった。



(a)BPFM 薄膜の XRD パターン



(b)PZT 薄膜の XRD パターン

図 4.2 XRD パターン

4.1.3 室温における電気特性評価

次に，上部電極として Pt をシャドウマスクおよび PLD 法により堆積し，MIM 型キャパシタ構造を作製した．表 4.2 に作製条件を示す．電極面積は $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ である．図 4.3 に BPFM 薄膜および PZT 薄膜の P - E ヒステリシスループを示す．なお，測定周波数は 5 kHz，測定温度は室温である．図 4.3 より，リーク電流の重畳がほとんどないヒステリシスループを描くことがわかる．BPFM 薄膜の残留分極値($2P_r$)および抗電界($2E_c$)は，最大印加電界 1000 kV/cm の時，それぞれ $113 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，630 kV/cm であった．この結果は Pt/STO(100)基板上に作製された BPFM と同様の値であることがわかる．⁴¹⁾ 一方で，PZT 薄膜の残留分極値($2P_r$)および抗電界($2E_c$)は，最大印加電界 200 kV/cm の時，それぞれ $123 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，160 kV/cm であった．

表 4.2 Pt 上部電極の作製条件

| | |
|---------------|-----------------------------|
| ターゲット | Pt |
| 基板温度[°C] | RT |
| 堆積時間[min] | 20 |
| レーザーエネルギー[mJ] | 90 |
| レーザー周波数[Hz] | 5 |
| 堆積雰囲気[Pa] | In vacuum($<10^{-6}$ Torr) |
| 膜厚[nm] | 50 |

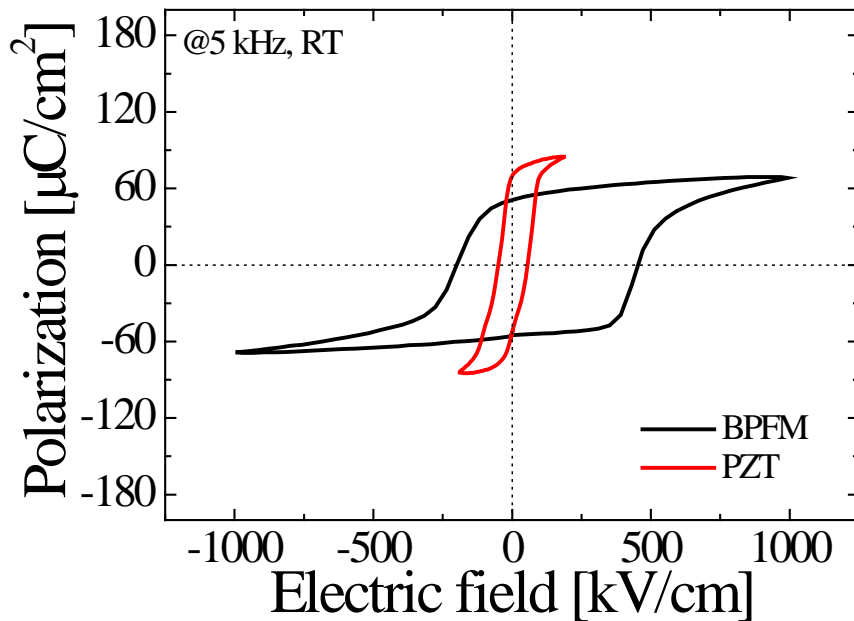


図 4.3 P - E ヒステリシスループ

4.2 保持特性評価

4.2.1 保持特性評価用パルス波形

図 4.4 に保持特性評価に用いたパルス波形を示す。まず，室温にて t_0 秒の書き込みパルスを印加し，分極を任意の方向に揃える。その後，室温から $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ の窒素雰囲気中で試料を最大 10^4 秒間保持させた。保持時間終了後，試料を室温に戻し， t_0 秒の 2 つの読み込みパルスを t_2 秒の待ち時間を挟んで印加した。2 つの読み込みパルスから反転分極量 P^{\wedge} および非反転分極量 P^* を算出し，スイッチング電荷量 ($Q_{\text{sw}}=P^{\wedge}-P^*$) を算出した。¹⁴⁾

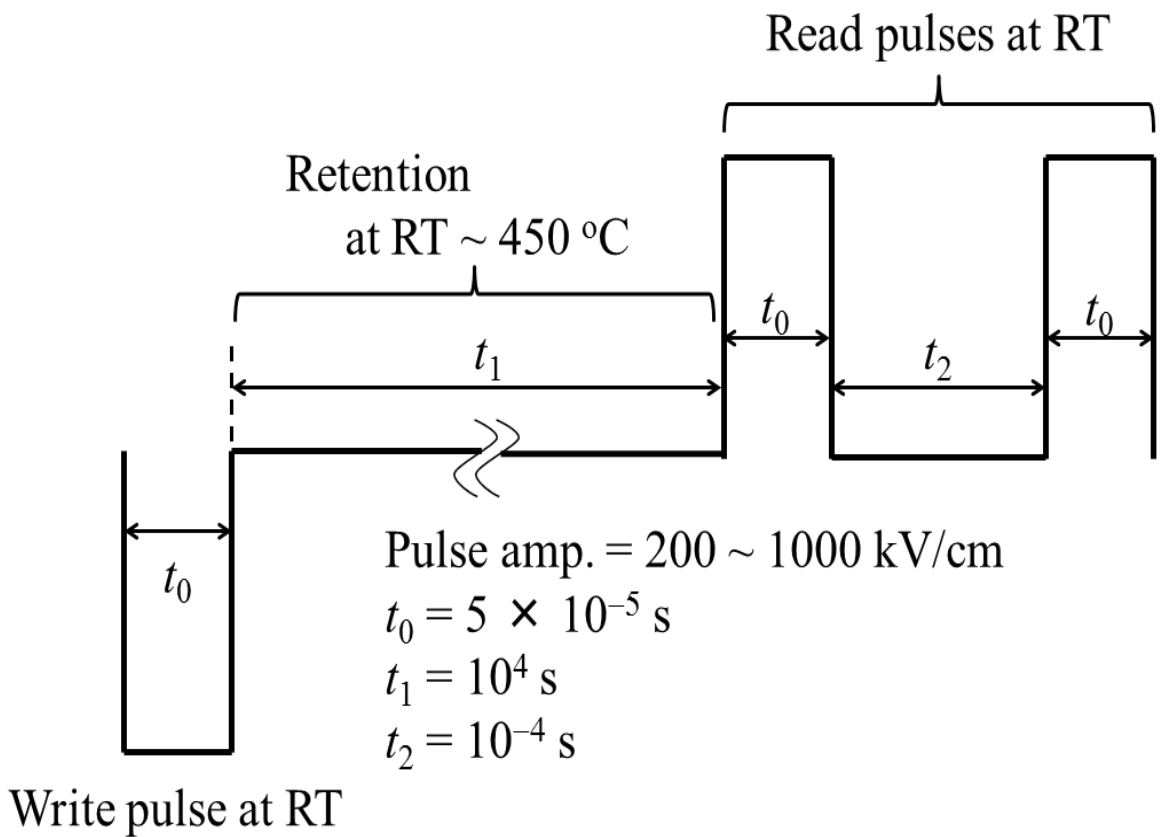


図 4.4 保持特性評価用パルス波形

4.2.2 スイッチング電荷量と残留分極値の比較

図 4.4 のパルス波形を用いて算出された BPFM 薄膜の室温における Q_{sw} の印加電界依存性および $2P_r$ の最大印加電界依存性を図 4.5 に示す. ここで Q_{sw} を算出する際, t_0 は $50 \mu s$, t_1 は $100 \mu s$, t_2 は $100 \mu s$ とした. また, $2P_r$ を測定する際, 測定周波数は 5 kHz とした. 図 4.5 より, Q_{sw} と $2P_r$ の印加電界依存性はほぼ同様な挙動を示し, 値も同程度であることが分かる. また, 分極値は 800 kV/cm から飽和傾向を示すため, 保持特性は 1000 kV/cm の印加電界を用いて行う.

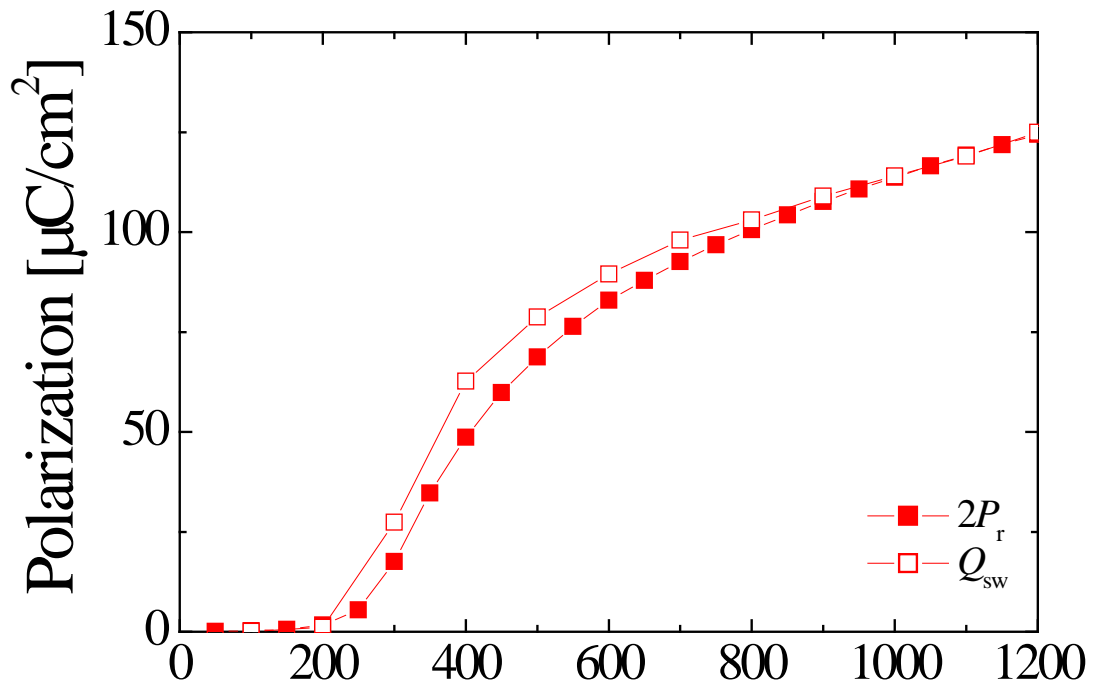


図 4.5 $2P_r$ および Q_{sw} の印加電界依存性

4.2.3 室温における BPFM 薄膜の保持時間依存性

図 4.6 に BPFM 薄膜の反転分極量 P^* , 非反転分極量 P^{\wedge} およびスイッチング電荷量 Q_{sw} の保持時間依存性を示す。図 4.6 より、顕著な分極損失は観測されず、 10^4 秒まで一定値を示した。また、分極方向によらず Q_{sw} は同じ値であり、 10^4 秒まで一定値であった。

図 4.7 に BPFM 薄膜および PZT 薄膜の室温における Q_{sw} の保持時間依存性を示す。ここで、 Q_{sw} は $t_1=10^{-3}$ s の時の値で規格化した。図 4.7 より、BPFM 薄膜は分極方向によらず、PZT 薄膜よりも優れた保持特性を示すことがわかる。BPFM 薄膜および PZT 薄膜の保持時間 10^4 における平均分極損失は、それぞれ 0.9, 14.5 %であった。

PZT や SBT 薄膜において、1 秒以下における保持分極の急激な減少は分極自身の減分極電界の影響として知られている。^{42, 43)} さらに、長時間の保持分極の減少は欠陥電荷の再分配による影響と考えられている。⁴²⁻⁴⁴⁾ 一方で、BPFM 薄膜の保持特性は 10^{-3} から 10^4 秒まで一定値を示した。図 4.3 に示すように、BPFM 薄膜の抗電界は PZT 薄膜だけでなく SBT よりも大きいことがわかる。したがって、BPFM 薄膜の大きな抗電界が分極損失を抑制していると示唆している。言い換えれば、室温における BPFM 薄膜の分極は減分極電界に対して強いということが考えられる。

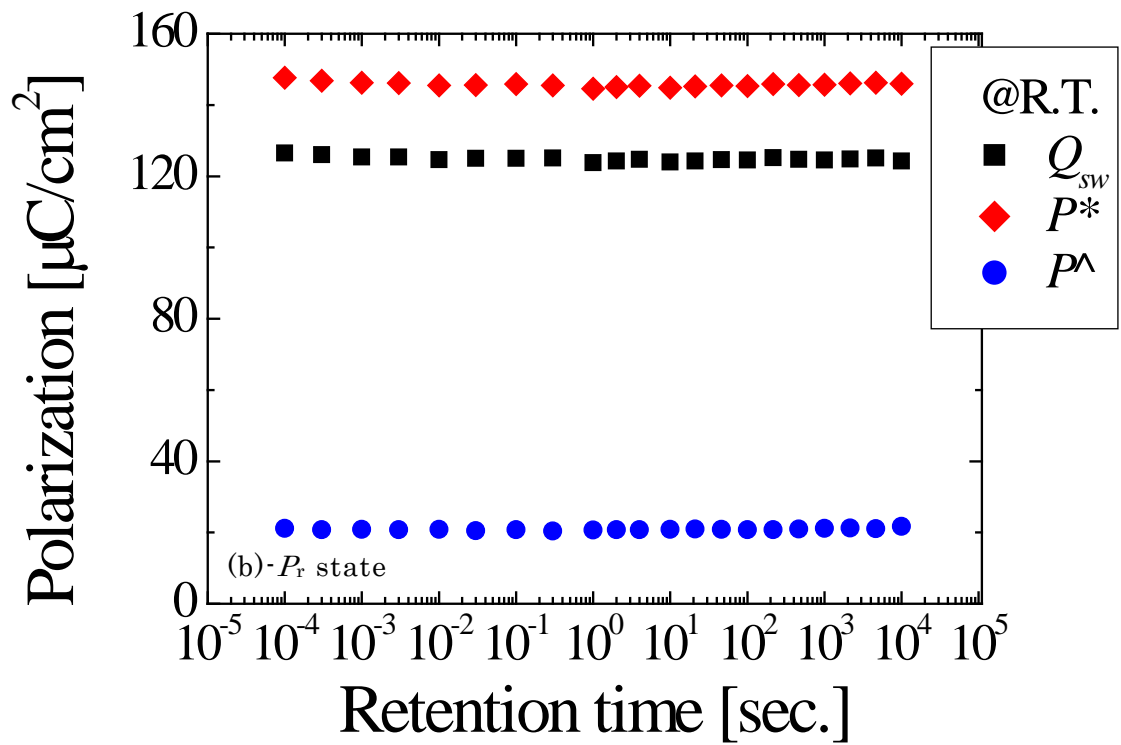
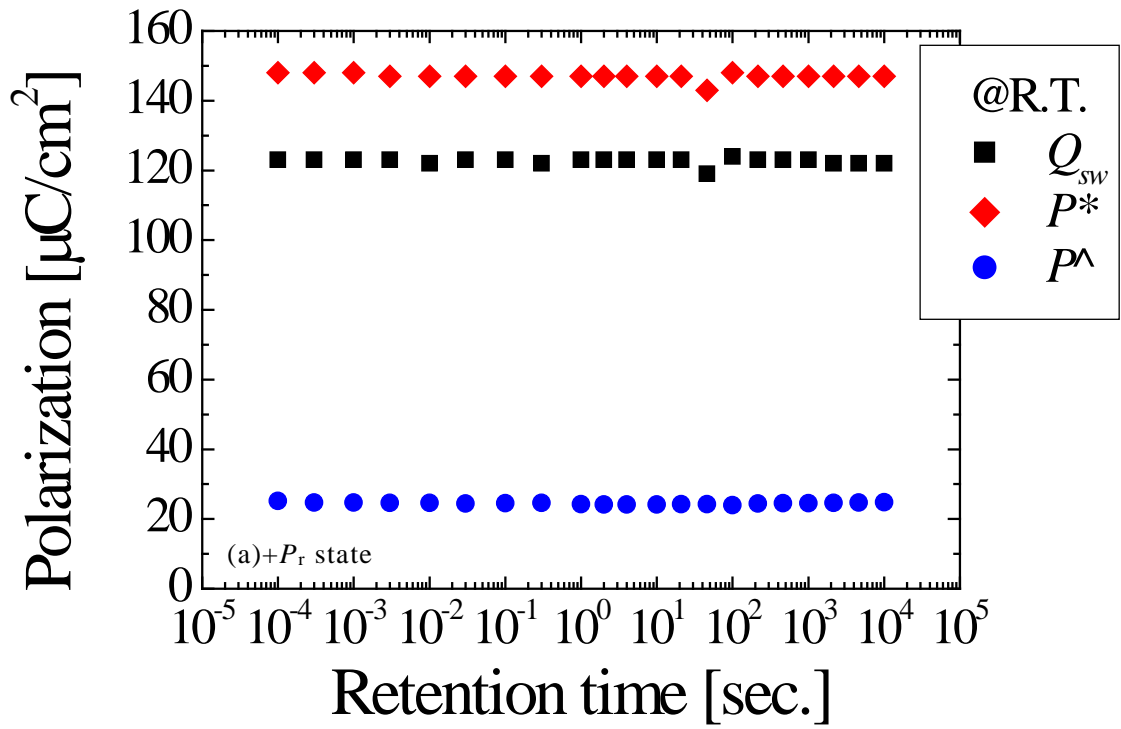


図 4.6 室温における保持特性

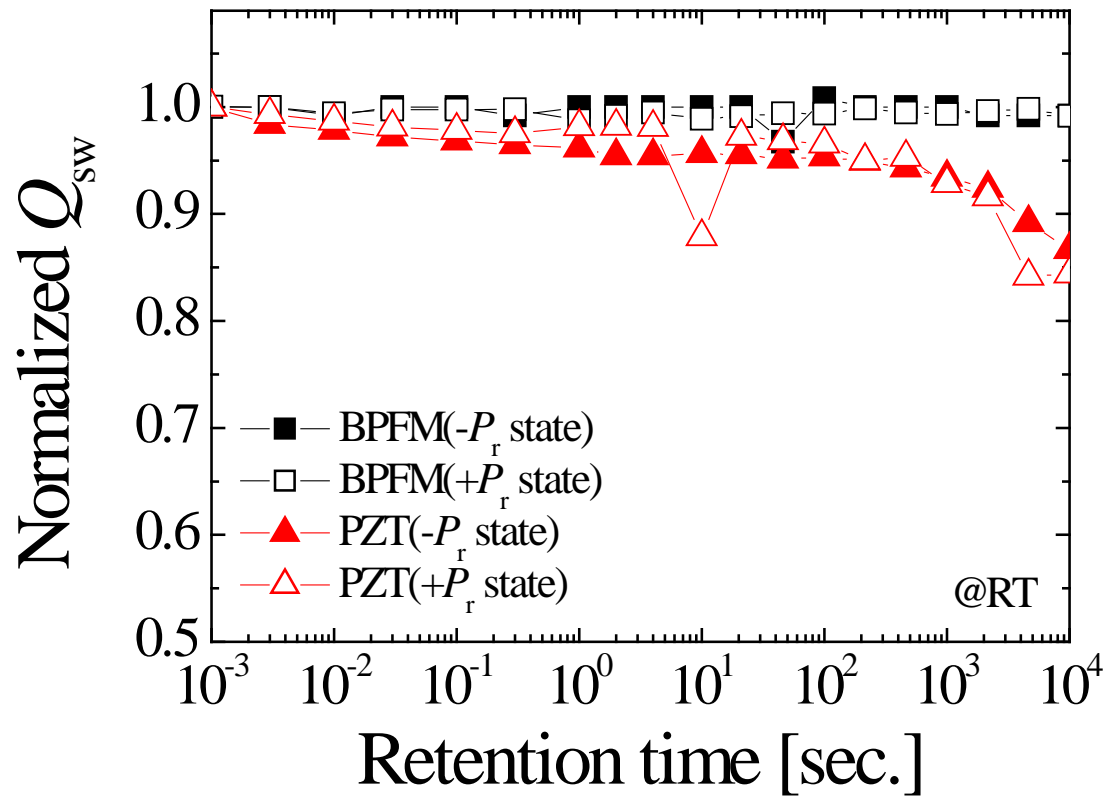


図 4.7 室温における保持特性

4.2.4 高温保持特性評価

図 4.8 に BPFM 薄膜および PZT 薄膜の 10^4 秒後における保持温度依存性を示す。図 4.8 より、BPFM 薄膜の下向き分極($-P_r$ state)は保持温度増加に伴い減少傾向を示した。一方で、上向き分極状態($+P_r$ state)は保持温度によらず一定値を示した。さらに、二つの分極状態の保持損失の差は、測定温度増加に伴い増加した。450 °C における BPFM 薄膜の平均分極損失は多くても 3.7 %程度であった。一方で、PZT 薄膜の Q_{sw} は保持温度増加に伴い減少傾向を示した。これは、PZT 薄膜の分極が熱に対して弱いためであると考えられる。^{45, 46)} さらに、125 °C 以上において、PZT 薄膜の保持特性が不安定であるため、 Q_{sw} の算出は困難であった。125 °C における PZT 薄膜の平均分極損失は 23.7 %であった。この値は、他のグループで報告されている値に近いということもわかる。さらに、この分極損失は PZT の低い抗電界や熱耐性の弱さが主に起因していると考えられる。以上より、BPFM 薄膜は PZT 薄膜と比較して優れた高温における保持特性を示すことがわかる。したがって、大きな抗電界が高温における分極損失の抑制に貢献していると考えられる。

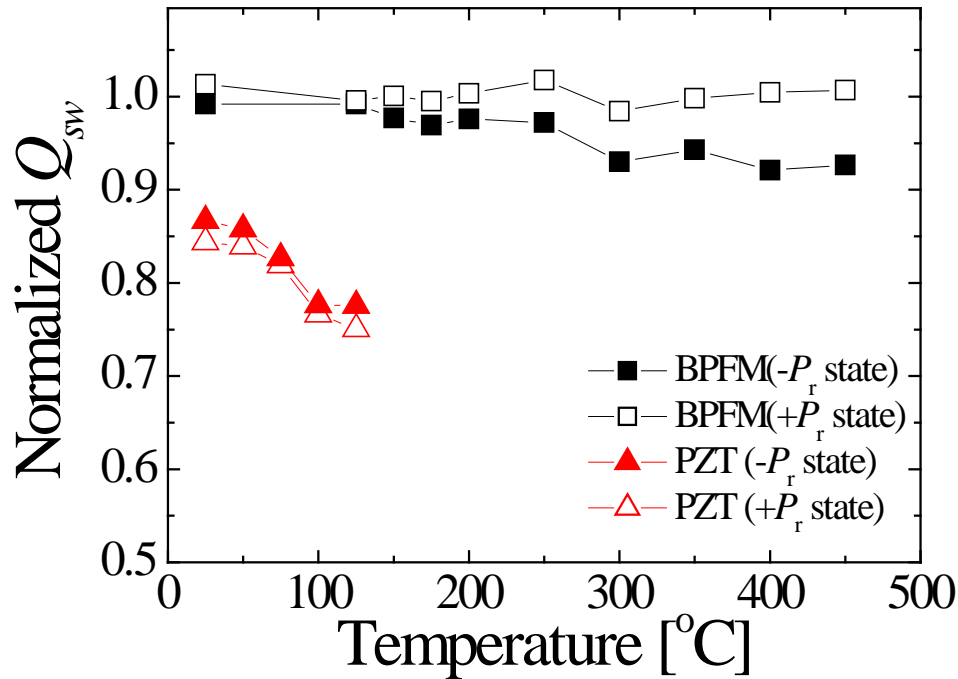


図 4.8 室温における保持特性

4.3 SRO 下部電極の検討

4.3.1 保持特性の劣化機構

図 4.8 に示すように、BPFM 薄膜における保持特性の非対称な挙動は内部電界が存在する場合において多く観測されている。⁴⁷⁾ 上部電極および下部電極を同じ材料とした場合においても、薄膜作製中の熱履歴が異なるため、仕事関数が異なる場合がある。⁴⁶⁾

強誘電体薄膜において、電極への元素拡散を防ぐために、酸化物電極がしばしば用いられる。Pt 電極を用いると結晶粒界を伝って元素拡散が起きると考えられている。⁴⁸⁾ そこで、密な酸化物材料を用いる事によって元素拡散を防ぐことができると考えられる。今回、下部電極への元素拡散が影響していると考えられるため、Pt 下部電極と BPFM 薄膜の間に導電性酸化物 SRO を挿入した。表 4.3 に SRO の作製条件を示す。SRO の堆積後、図 4.1 の条件で BPFM 薄膜を堆積し、表 4.2 の条件で Pt 上部電極を形成した。その結果として、図 4.9(b) に示す試料構造を作製した。

表 4.3 SRO 下部電極の作製条件

| | |
|---------------|--------------------|
| ターゲット | SrRuO ₃ |
| 基板温度[°C] | RT |
| 堆積時間[min] | 20 |
| レーザーエネルギー[mJ] | 70 |
| レーザー周波数[Hz] | 5 |
| 堆積雰囲気[Pa] | 1.333 |
| 膜厚[nm] | 50 |

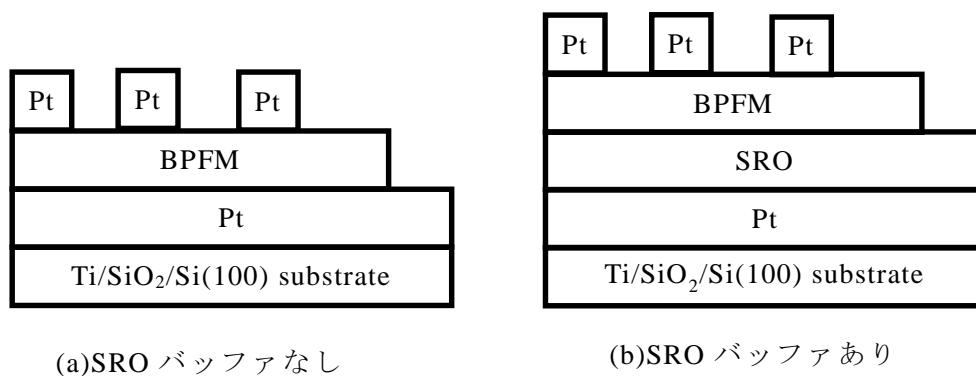


図 4.9 作製した試料の構造

4.3.3 内部電界の改善

図 4.10 に Pt/BPFM/SRO/Pt/Si 構造の室温における P - E 特性を示す. 図 4.10 より, リーク電流の重畳が少ない良好なヒステリシスループを観測した. また内部電界は 80 kV/cm であり, 40 kV/cm の改善に成功した. ⁴⁶⁾ さらに, 900 kV/cm 印加時の残留分極値($2P_r$)は, $132 \mu\text{C/cm}^2$ であり, 図 4.10(a)の構造よりも $22 \mu\text{C/cm}^2$ 向上した. その一方で, 抗電界($2E_c$)は 135 kV/cm 減少した.

図 4.11 に作製した試料の $2P_r$ および $2E_c$ の最大印加電界依存性を示す. 図 4.11 より, 急峻な立ち上がりを示すことがわかる. この原因として, 下部電極への元素拡散が抑制され, 低誘電率層の形成が防がれたと考えられる. 事実, 図 4.12 に示すように Pt/BPFM/SRO/Pt 構造の誘電率は増加しているため, BPFM 薄膜に印加される実効的電界が増加したためと考えられる. さらに, 酸化物電極上に BPFM 薄膜を成長させたため, 欠陥生成が抑制された良質な薄膜が形成されたことも考えられる.

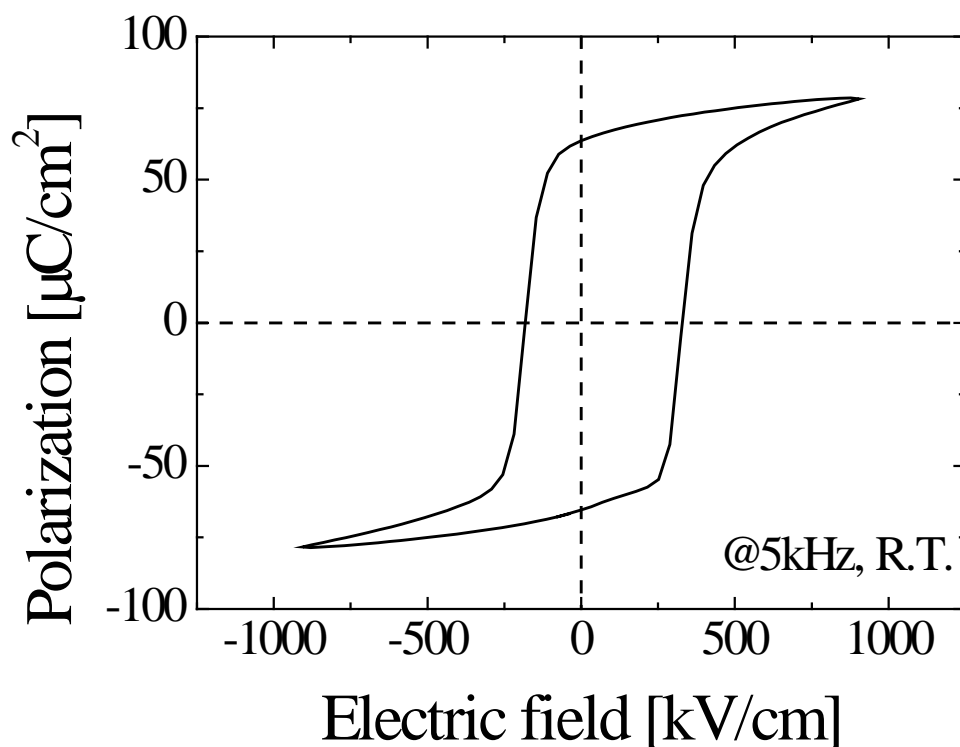


図 4.10 P - E ヒステリシスループ

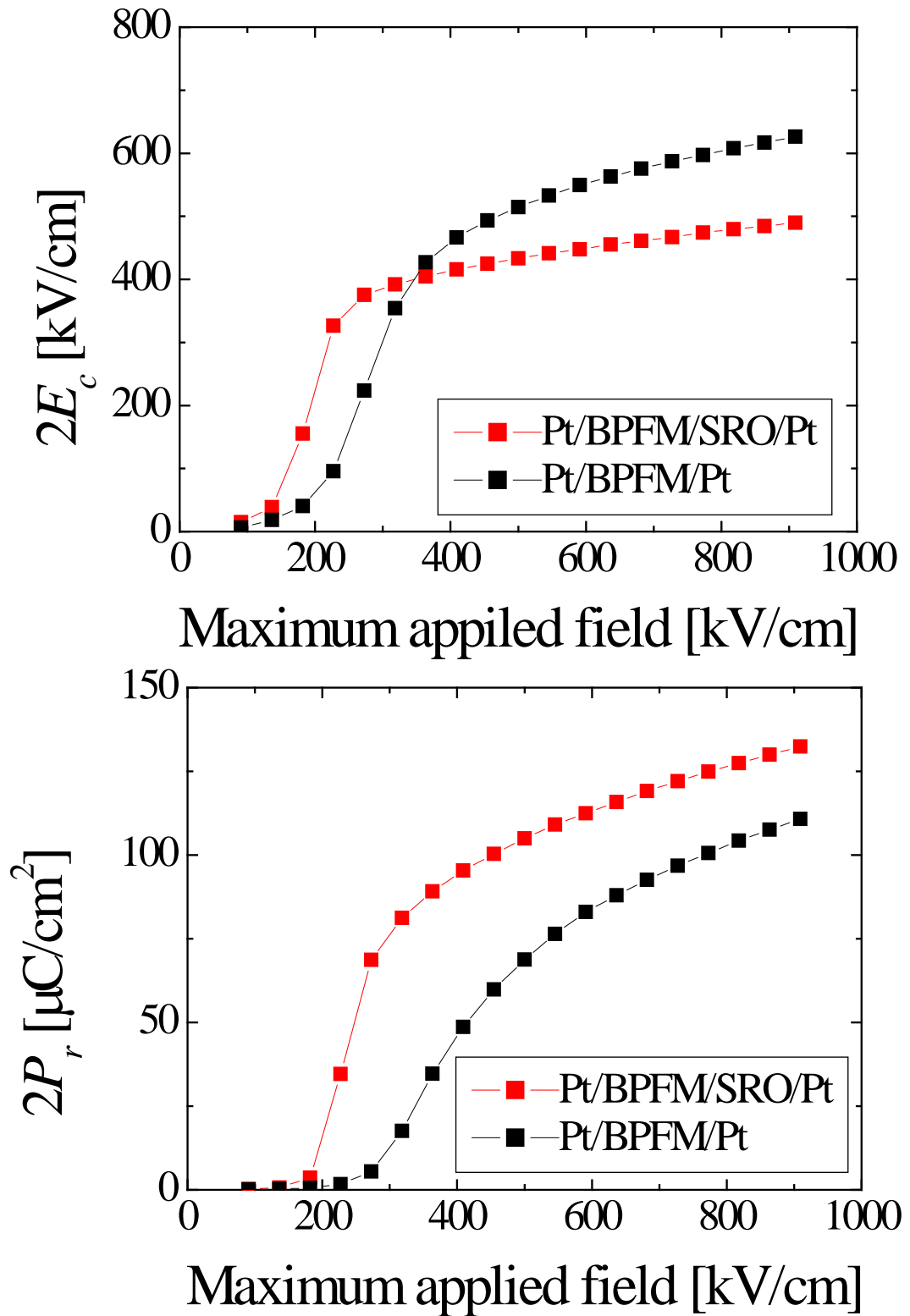


图 4.11 最大印加電界依存性

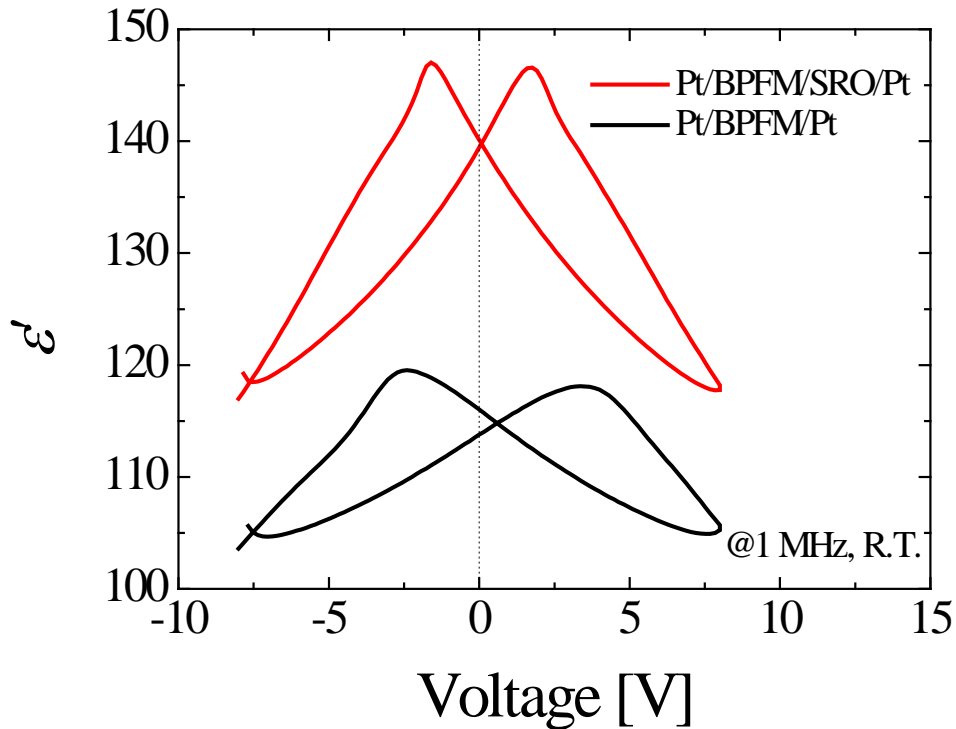


図 4.12 C-V 特性

4.3.4 高温保持特性

図 4.13 に Pt/BPFM/SRO/Pt/Si 構造における 400 °C における保持時間依存性を示す。図 4.13 より、対称性の高い保持特性が得られた。しかしながら、 $t_h=10^4$ 秒における分極損失は 6.7 %であった。これは、Pt/BPFM/Pt 構造よりも劣化していることがわかる。この原因として、抗電界の減少が考えられる。例えば、ピンングサイトが増加した場合、3 章での結果を考慮すると、活性化エネルギーが増加し、高温では室温よりも高い分極値を示すはずである。しかしながら、図 4.14 に示すように Pt/BPFM/SRO/Pt 構造の Q_{sw} の測定温度安定性は Pt/BPFM/Pt 構造よりも高い。この結果は活性化エネルギーの減少、言い換えればピンングサイトの減少を示唆している。したがって、Pt/BPFM/SRO/Pt 構造における保持特性の劣化は抗電界の減少が原因として考えられる。ここで、酸素ポストアニール処理を施すことにより、保持特性の劣化は改善できると考えられる。

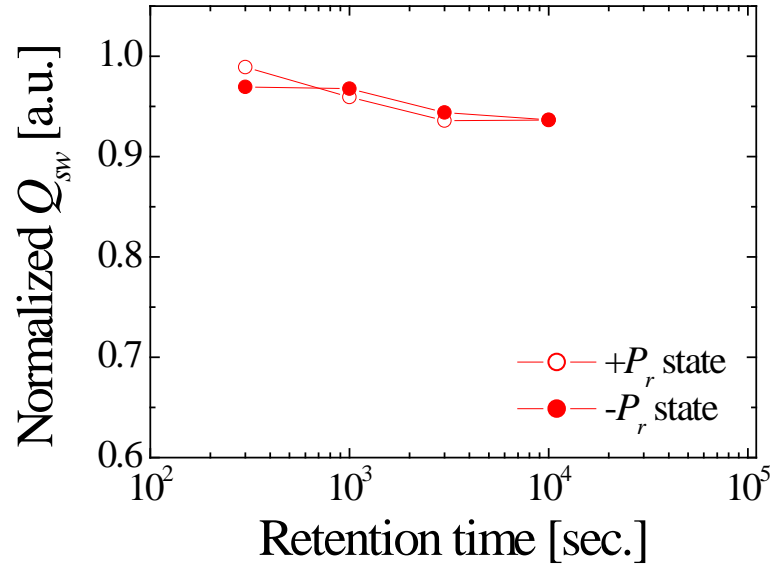


図 4.13 400 °C における保持時間依存性

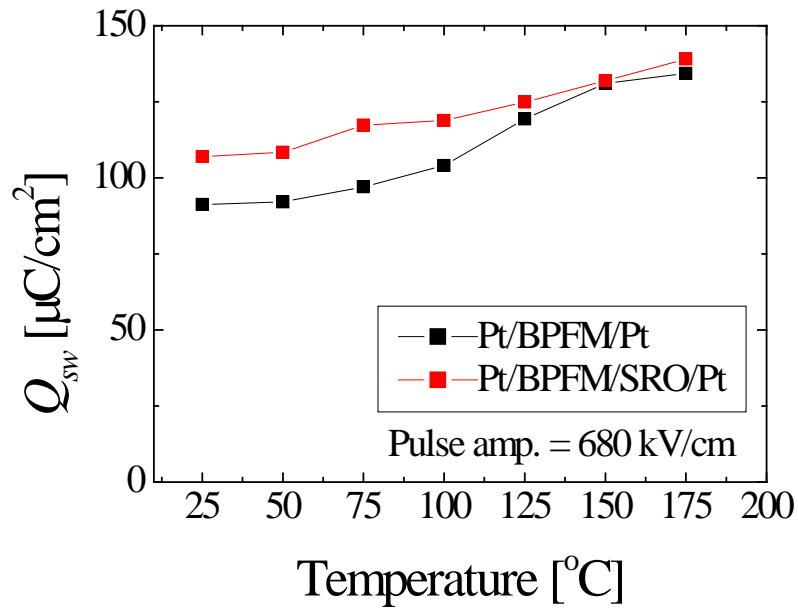


図 4.14 Q_{sw} の測定温度依存性

第5章 総括

本研究では、BFO 薄膜に対して、電界および温度を変えた系統的な評価を行い、PZT 薄膜と比較した。BFO の分極保持特性の優位性を定量的に評価するために、Vopsaroiu らのモデルを用いて、活性化エネルギーの算出を行った。その後、BFO と PZT の高温保持特性評価により、BFO の高温保持特性の優位性を明らかにした。

第3章 活性化エネルギーの算出

本章では、Vopsaroiu らのモデルを CSD 法により作製した BPFM 薄膜および PZT 薄膜に適用した。さらに、BPFM 薄膜に対する酸素ポストアニール処理の影響を調査した。BPFM 薄膜の P_s の温度依存性は、分極のピニング効果によって説明できる。BPFM 薄膜の P_s は測定温度低下に伴い減少傾向を示したが、PZT 薄膜の P_s は測定温度によらず一定値を示しており、BPFM 薄膜中には PZT 薄膜中よりも強いピニングサイトが存在する。一方で、 E_c の温度依存性は全ての薄膜において、温度低下に伴い線形的に増加した。Vopsaroiu らのモデルに基づき算出された As-grown BPFM 薄膜、Post-annealed BPFM 薄膜および PZT 薄膜の分極反転に必要な初期成長核の実効的体積 V^* は、それぞれ 4.9, 4.4, $25 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ であった。また、As-grown BPFM 薄膜、Post-annealed BPFM 薄膜および PZT 薄膜の活性化エネルギーは、それぞれ 1.18, 1.25, 0.95 eV であった。これらの結果は、BPFM 薄膜は PZT 薄膜よりも高温におけるメモリ動作に適しており、ポストアニール処理により、さらに高温メモリ動作に適しているということを示唆している。

第4章 Pr, Mn 二元素置換 BiFeO₃ 薄膜の保持特性評価

本章では、CSD 法により作製した BPFM 薄膜および PLD により作製した PZT 薄膜の保持特性を評価した。室温における BPFM 薄膜および PZT 薄膜の平均分極損失は 0.9 および 14.5 % であった。450 °C における BPFM 薄膜の 10^4 秒後の平均分極損失は多くとも 3.7 % であった。一方で、125 °C における PZT 薄膜の 10^4 秒後の平均分極損失は 23.7 % であった。したがって、BPFM 薄膜の優れた高温保持特性を示すことができた。これらの結果は、FeRAM のさらなる拡充および性能向上を達するための重要な知見であるということがわかる。

参考文献

- 1) 日経エレクトロニクス：「半導体ストレージ 2012」，日経 BP，2011
- 2) 小柳 光正：「次世代半導体メモリの最新技術」，シーエムシー出版，2009
- 3) J. F. Scott *et al.*: J. Appl. Phys. **66** (1989) 1.
- 4) SEIKO EG&G 株式会社：高崎研共同イノベーション課題利用成果報告書，(2007)
- 5) 独立行政法人科学技術振興研究開発センター：「長期間保存メモリの開発」(2013)
- 6) K. Kato *et al.*: J. Appl. Ceram. Technol., **2** (2005) 69.
- 7) K. Amanura *et al.*: Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 221.
- 8) Y. Noguchi *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 5813.
- 9) J. Wang *et al.*: Science, **299** (2003) 1719.
- 10) D. Lebeugle *et al.*: Phys. Rev. B, **76** (2007) 024116.
- 11) V. V. Shvartsman *et al.*: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 172115.
- 12) K. Y. Yun *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) L647.
- 13) X. Qi *et al.*: Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 071913.
- 14) S. J. Kim *et al.*: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 062913.
- 15) H. Uchida *et al.*: J. Appl. Phys., **100** (2006) 014106.
- 16) 足立吟也：希土類の化学(化学同人(1999))
- 17) 数研出版編集部：「フォトサイエンス化学図録」，数研出版，1998
- 18) T. Kawae *et al.*: J. Ceram. Soc. Jpn., **118** (2010) 652.
- 19) 作花濟夫：「ゾル-ゲル法の応用」，アグネ承風社，(1997)
- 20) 石原宏：「強誘電体メモリの新展開」，シーエムシー出版，(2004)
- 21) R. J. Bouchard *et al.*: Res. Bull., **7** (1972) 873.
- 22) 日本産業洗浄協議会：「はじめての洗浄技術」，工業調査会，(2005)
- 23) T. Ohnishi *et al.*: Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 2
- 24) G. Koster *et al.*: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 20
- 25) B.D.カリティ：「X線回折要論」，アグネ承風社，(1999)
- 26) 藤原裕之：「分光エリプソメータ」，丸善，(2003)
- 27) 村田製作所：「チップ積層セラミックコンデンサの静電容量と誘電正接の測定について」
(2005)
- 28) J. P. GONG *et al.*: Phys. Rev. B, **50** (1994) 5.
- 29) S. Hashimoto *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., **63** (1994) 1601.
- 30) H. Orihara *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn., **63** (1994) 1031.
- 31) A. N. Kolmogorov *et al.*: Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat., **1** (1937) 335.
- 32) M. Avrami *et al.*: J. Chem. Phys., **8** (1940) 212.

- 33) V. Shur, E. Rumyantsev, and S. Makarov: *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 445.
- 34) V. Shur and E. Rumyantsev: *Ferroelectrics* **151** (1994) 171.
- 35) Y. W. So, D. J. Kim, T. W. Noh, J. G. Yoon, and T. K. Song: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 092905.
- 36) J. Y. Jo, H. S. Han, J. G. Yoon, T. K. Song, S. H. Kim, and T. W. Noh: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 267602.
- 37) A. K. Tagantsev, I. Stolichnov, and N. Setter: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 214109.
- 38) O. Lohse, M. Grossmann, U. Boettger, D. Bolten, and R. Waser: *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 2332.
- 39) X. J. Lou, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 012207.
- 40) M. Vopsaroiu, J. Blackburn, M. G. Cain, and P. M. Weaver: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 024109.
- 41) T. Kawae, M. Kawasaki, T. Nakajima, N. Tokuda, S. Okamura, A. Morimoto, and Y. Takano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 09LA08 (2012).
- 42) J. M. Benedetto, R. A. Moore, and F. B. McLean, *J. Appl. Phys.* **75** (1), 460 (1994).
- 43) B. S. Kang, J. G. Yoon, T. K. Song, S. Seo, Y. W. So and T. W. Noh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5281 (2002).
- 44) I. Stolichnov, A. K. Tagantsev, E. Colla, N. Setter, and J. S. Cross: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 084106.
- 45) B. S. Kang, D. J. Kim, J. Y. Jo, T. W. Noh, Jong-Gul Yoon, T. K. Song, Y. K. Lee, J. K. Lee, S. Shin, and Y. S. Park: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 3127.
- 46) B. S. Kang, J. G. Yoon, T. K. Song, S. Seo, Y. W. So and T. W. Noh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5281 (2002).
- 47) X. B. Liu, N. F. Ding, A. Q. Jiang and P. X. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 132901 (2012).
- 48) T. Kawae et al, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 09NA09

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々の御指導、御協力を頂いたことに深く感謝申し上げます。電子物理研究室で過ごした6年間は有意義であり、自分自身大きく成長することができたと感じています。

指導教員である森本章治教授には、筆者にとって非常に難解であった実験結果の解釈を指に触れ解説していただきました。ありがとうございました。

同じく指導教員である川江健准教授には、実験を進めていくにあたって的確なアドバイスをいただき、効率的で内容の濃い研究をすることが出来ました。川江先生のおかげで楽しく研究を行えました。深く感謝いたします。

金沢大学に入学以来、講義をはじめ様々なことを教えて下さった自然科学研究科の先生方に心から感謝致します。

本研究において MIM キャパシタを作る際に欠かせないフォトリソグラフィ装置を使用させていただいた光通信光学研究室山田実教授、桑村有司准教授に感謝いたします。

本研究において PZT 薄膜試料を提供していただいた超高周波研究室、飯山教授、丸山准教授に感謝いたします。

本研究において XPS 装置を使用させていただいた石川工業試験場米澤保人氏に感謝いたします。

研究を進めるにあたり、御指導・御助言をいただきました回路素子工学研究室的場彰成氏に感謝いたします。

本研究を行うにあたり、共同研究者である立居卓志君、野村圭介君、近藤勇樹君、瀬戸祐一郎君、塚田祥賀君に心から感謝致します。

研究についてだけでなく、大学生活などについても様々な面でアドバイスを頂いた本研究室の先輩である 2009 年度大学院生 大縄陽介氏、川崎健太郎氏、津田尚氏、寺谷仁志氏、吉田和弘氏、2010 年度大学院生 田中浩司氏、中川裕樹氏、胡潔氏、Fara Ashikin 氏、福田勇二氏、前田諒二氏、山村隆介氏には感謝致します。

同じ電子物理研究室の同期として、日々の研生活活などの多くの時間を過ごした大学院生 大西史哉君、寺西隆鎮君、芳里有司君、寺西裕紀君、棟朝賢史朗君、卒研究生 奥野央典君、金村佳典君、武内紳君、沼田祐二君、細川明寛君、鈴木晶裕氏、長田潤一君には感謝致します。

研究室のメンバー全員に感謝します。すでに卒業された先輩方にも大変お世話になりました。