

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：53801

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07400

研究課題名(和文) Si基板上に液相法で作製した緩和型強誘電体薄膜の特性に与える残留応力の影響の解明

研究課題名(英文) Effects of residual stress on the properties of relaxer ferroelectric thin films prepared by CSD method on Si

研究代表者

新井 貴司 (Arai, Takashi)

沼津工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号：80781244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：Si基板上に配向制御層兼電極としてLaNiO<sub>3</sub>(LNO)を200 nm積層した上に、応力制御層として熱膨張係数の大きな(La,Sr)CoO<sub>3</sub>(LSCO)の積層数を変化させて堆積させた。この上へPMN-PTを600 nm積層させた。この結果、LSCOの積層数が0層から8層まで増加するにつれてPMN-PTの残留分極値及び飽和分極値ともに増加した。一方でLSCOの積層数が8層と10層では強誘電特性には変化はなかった。すなわち、熱膨張係数差による強誘電特性の増加には、ある圧縮応力値以上になるとそれ以上分極値が増加しない、もしくはある応力値以上の応力はPMN-PTに印加されないという知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：LaNiO<sub>3</sub>(LNO) with 200 nm thickness was deposited on a Si substrate as orientation control and electrode layer, and (La,Sr)CoO<sub>3</sub>(LSCO) with various thickness was introduced on the structure as a residual stress control layer. As a result, as increasing the number of laminated layers of LSCO from 0 to 8, both the remnant polarization value and the saturated polarization value of the PMN-PT thin films were enhanced. on the other hand, there were no changes in ferroelectric properties of PMN-PT thin films when the number of LSCO stacks was 8 and 10 layers. These results mean that, it was found that a polarization value of a PMN-PT thin film does not increase any more when a compressive stress value exceeds a certain limit, or a compressive stress above a certain value is not applied to the PMN-PT thin film.

研究分野：強誘電体薄膜

キーワード：PMN-PT 薄膜 溶液合成 応力制御

## 1. 研究開始当初の背景

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は変位型強誘電体と呼ばれる。一方で本研究材料であるマグネシウムニオブ酸鉛とチタン酸鉛の固溶体( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ; PMN-PT)は緩和型強誘電体であり、特性発現メカニズムは変位型とは異なり、局所的な分極構造(Polar Nano Region; PNR)が特性に影響を与えていると言われている。そして、このPNRの存在によりPMN-PTは履歴のない圧電変位を示し、一般的に用いられている高性能PZTと比べても高い誘電率・圧電定数・電気機械結合定数・電気光学効果を有するために注目されている。たとえば、PZTの圧電定数 $d_{33}$ が数百pC/Nであるのに対し、PMN-PTのそれは2000 pC/Nを超える。一方で、PMN-PTのキュリー点はPZTに比べて低く、デバイス応用にはその向上が望まれている。本研究でSi基板上に作製したPMN-PT薄膜の諸特性(強誘電・圧電特性やキュリー点)に与える残留応力の影響を解明できれば、PZT薄膜と比べて高い特性が得られるものと期待される。PZTやPMN-PTに限らず、Si基板上に作製した強誘電体薄膜において、圧電特性・キュリー点に与える残留応力の影響は調査されておらず、学術的な価値は高いと言える。

また、応力を薄膜中に効果的に残留させるためには緻密な微構造である必要がある。工業的には安価な製造方法が求められていること、PMN-PTは複雑な組成を有することから、薄膜作製には液相法が適していると考えられる。我々のこれまでの研究により、既に液相法を用いて作製したPMN-PT薄膜において、非常に高い誘電特性を得ることに成功している[T. Arai et al. *Thin Solid Films*, 585 (2015) 86]。さらに、同じ前駆体溶液を用いてエピタキシャル成長膜も作製可能であった[T. Arai et al., *Thin Solid Films*, 603 (2016) 97]。これまで、PMN-PTに限らず緩和型強誘電体薄膜の作製においては緻密化・単相化が困難であり、その結果多くの場合特性が低かった。私の研究では前駆体溶液の調製方法や結晶化方法を調査することによって高い特性やエピタキシャル成長膜が得られた一方で、前駆体溶液中の原子の結合状態などは未解明である。これが明らかになれば、種々の緩和型強誘電体薄膜の作製に有効な手法が提案できると期待される。そこで、溶液の化学的分析により、PMN-PT前駆体溶液中の原子の結合状態等を調査し、緩和型強誘電体作製のための指針を示すことも目指す必要がある。

## 2. 研究の目的

デバイスの小型化・高性能化が求められる中、Si基板上集積回路への強誘電体薄膜の組み込みが求められている。緩和型強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT)は、一般的に用いられているチタン酸ジルコン

酸鉛(PZT)と比べても高い誘電率・圧電定数・電気機械結合定数を有するために注目されている。一方で、PZTと比べるとキュリー点が低くデバイス応用に制限がある。さらに、強誘電体は薄膜として基板上へ作製した場合、大きく諸特性が低下する。そこで本研究では、まず、Si基板上に作製した強誘電体薄膜の性能向上を目指し、Si基板上で残留応力がPMN-PT薄膜の諸特性に与える影響を解明することを目的とした。その過程において、多数の層を積層させる必要のある現在のPMN-PT前駆体溶液調整法を改善し、1層の膜厚を増やすことで合成の効率化を図ること、PMN-PT前駆体溶液の金属結合状態を調査し、作製が困難とされている緩和型強誘電体薄膜合成すべてに応用可能な前駆体溶液中の分子設計法を明らかにすることも目的としている。

## 3. 研究の方法

電極兼配向制御層として $\text{LaNiO}_3$ (LNO)を、応力制御層として熱膨張係数の大きな $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ をSi基板とPMN-PTの間に導入した。ペロブスカイト構造( $\text{ABO}_3$ )をとるPMN-PTは(100)(001)(010)配向させたときに最大の電気特性が得られることが知られている。Si基板上ではSi基板の非晶質 $\text{SiO}_2$ 層のためにPMN-PTは配向しないため、非晶質上でも(100)配向するLNOを導入している。また、LNO及びLSCOは導電性を示すため、下部電極としても利用した。PMN-PTはPMN:PT=0.65:0.35の組成とした。

LNOは硝酸ランタン六水和物及び酢酸ニッケル四水和物を原料に用いた。硝酸ランタン六水和物は $150^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させて結晶水を除いたのち、2-メトキシエタノールに溶解させ、1.5時間攪拌した。酢酸ニッケル四水和物は $150^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させたのち、 $200^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させ、2-メトキシエタノール及び2-アミノエタノール中で $105^\circ\text{C}$ 30分還流させた。その後寮溶液を混合、2時間攪拌して0.3 MのLNO前駆体溶液を得た。LNO前駆体溶液をSi基板上に3500 rpmの回転数で30秒間スピコート法により堆積させた。これを $150^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$ の順で熱処理した。この堆積過程を4回繰り返してLNO電極兼配向制御層を得た。

LSCOは硝酸ランタン六水和物及び金属ストロンチウム、酢酸コバルト四水和物を原料に用いた。硝酸ランタンは $150^\circ\text{C}$ で1時間乾燥後2-メトキシエタノール中で1時間攪拌して溶解させた。金属ストロンチウムは2-アミノエタノール中で $125^\circ\text{C}$ 、1時間還流させて溶解させた。ランタン溶液及びストロンチウム溶液を混合させ、1時間攪拌してLa-Sr溶液を調整した。酢酸コバルト四水和物は $150^\circ\text{C}$ で1時間乾燥させたのち、2-メトキシエタノール及び1,3-ブタンジオール中に $125^\circ\text{C}$ 1時間還流させて溶解させたのち、La-Sr溶液に混合し、1時間攪拌して0.1 M LSCO前駆体

溶液を得た。これを 3500 rpm の回転数で 30 秒 LNO/Si 基板上にスピコートし、150°C で乾燥後、700°C で結晶化させた。この堆積操作を 0~10 回繰り返して LSCO 応力制御層を作製した。

PMN-PT は酢酸鉛三水和物及びジメトキシマグネシウム及びチタニウムテトライソプロポキシド、ペンタエトキシニオブを原料に用いた。酢酸鉛三水和物は 150°C で 2 時間乾燥させたのち、エタノール中で 2 時間攪拌して Pb 溶液を得た。ジメトキシマグネシウム及びチタニウムテトライソプロポキシド、ペンタエトキシニオブはエタノール中で混合させ、78°C で還流して Mg-Ti-Nb 溶液を得た。還流時間は 2 時間もしくは 20 時間とした。20 時間の溶液は「研究成果(2)」にのみ使用した。その後、Pb 溶液と Mg-Ti-Nb 溶液を混合して 78 時間で 2 時間還流後、2-アミノエタノールを加えてさらに 1 時間還流して PMN-PT 前駆体溶液を得た。PMN-PT 前駆体溶液を 3000 rpm で 20 秒間スピコート法により LNO/Si もしくは LSCO/LNO/Si 構造上に堆積させ、150°C で乾燥後、450°C で仮焼した。この後 550°C から 750°C まで本焼温度を変化させて結晶化させた。この堆積操作を 12 回繰り返すことで PMN-PT 薄膜を得た。「研究成果(3)」以外では本焼温度は 650°C とした。

電気特性の測定には、PMN-PT 上に直径 60  $\mu\text{m}$  の白金をスパッタリング法で堆積させて電極として用いた

#### 4. 研究成果

##### (1) 前駆体溶液中での分子構造の解明

0.1 M で調整した前駆体溶液の IR 測定結果を図 1 に示す。Ti, Nb, Mg のみの前駆体は、それぞれの原料を個別にエタノールに溶解させ、PMN-PT の B サイト側と同様の条件で還流させた溶液である。このとき、Mg 原料はエタノールに溶解しなかった。

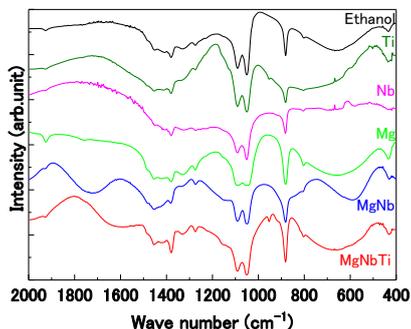


図 1 前駆体溶液の IR スペクトル

Ti 及び Nb のみの前駆体溶液は加水分解が進んだために 600-800  $\text{cm}^{-1}$  にエタノールのピークが見られない。これは原料に用いたアルコキシドの反応性が高く、測定用試料作製中及び測定中に大気中の水によって加水分解が見られたためである。一方で、Mg-Nb を混合して還流した試料や、

Mg-Nb-Ti 試料では、エタノールのピークが見られ、溶液中でダブルアルコキシドを作ったために安定性が向上し、測定中に加水分解されなかったことが示唆された。一方で、エタノールのピークが強すぎたために、600-800  $\text{cm}^{-1}$  にみられるとされる Mg-O-Nb 結合(ダブルアルコキシド形成)に由来するピークは確認できなかった。これを確認するためには溶液濃度を増加させる必要があったが、次の理由により溶液濃度を増加させることはできなかった。すなわち、使用したマグネシウムジエトキシドはエタノールにほとんど溶解しない。本実験では、マグネシウムとニオブのダブルアルコキシドをエタノール中で合成することで溶媒に溶かしている。しかし、0.1 M を越える濃度ではマグネシウムエトキシドが溶け残るため、溶液濃度の増加は現状以上に望めないことが分かった。この結果から、溶液中の結合状態を決定するには至らなかったが、溶液の安定性及びマグネシウムジエトキシドがエタノールに溶解していることから、ダブルアルコキシド(Mg-O-Nb 結合)が形成されていることは示唆される。すなわち、溶液中で期待される金属-酸素-金属結合が形成されたと予想され、溶液中での分子設計が前駆体溶液の調製に不可欠であることが示された。

##### (2) 1 層当たりの膜厚増加方法の検討

本実験で用いるアルコキシドを用いた溶液法における 1 層当たりの膜厚増加方法は、添加物を加えない場合次の 3 つが考えられる。

- ① 溶液濃度の増加
- ② スピコート時間の短縮
- ③ 溶液粘度の増加

溶液濃度の増加は、本合成方法では不可能であることが前項で示されている。スピコート時間の短縮は表面形状の悪化を招くことが知られているため、今回は溶液粘度の増加を試みた。

前駆体溶液粘度を増加させる目的で、重合度を増加するため、B サイト側前駆体溶液の攪拌時間を増加させて作製した PMN-PT を LNO/Si 上に堆積させた結果を示す。

各攪拌時間の薄膜を XRD で測定した結果を図 2 に示す。

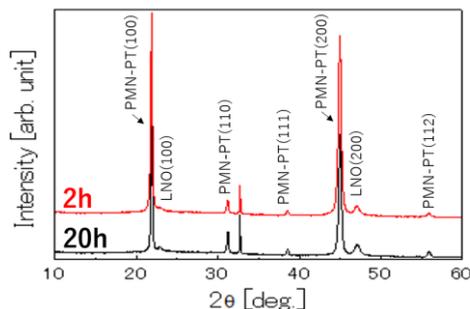


図 2 攪拌時間を変化させて作製した PMN-PT/LNO/Si の XRD パターン

図 2 より攪拌時間によらず副相の無い (001)(100)(010)方向に配向した PMN-PT が得られた。

攪拌時間を 20 時間と 2 時間に変化させた PMN-PT/LNO/Si 基板の SEM での測定結果を図 3 に示す。

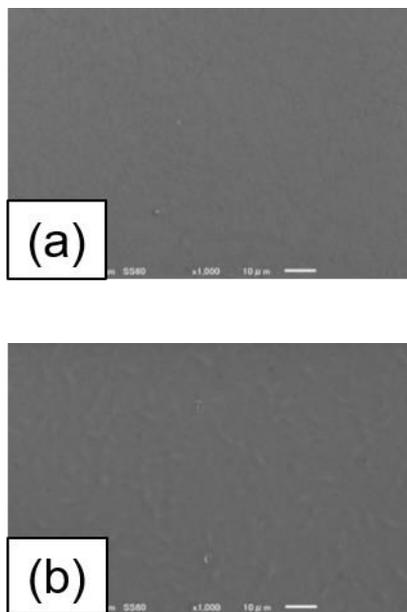


図 3 PMN-PT/LNO/Si の SEM 画像  
(a)攪拌時間 2 時間, (b)攪拌時間 20 時間

図 3 の SEM 画像より, 2 時間攪拌した試料表面は平滑だった一方, 20 時間攪拌した試料表面は多くの凹凸が見られた. この表面形状の違いは印加電圧に対する電流応答 (I-V カーブ)にも表れた(図 4).

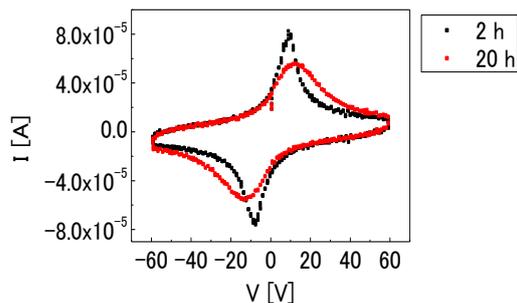


図 4 攪拌時間を変化させて作製した PMN-PT/LNO/Si の I-V カーブ

図 4 から 20 時間攪拌した試料は, 電圧に対しての電流の応答がブロードであった. すなわち, 20 時間かく拌したものはリークが大きい. これは図 3 にみられる表面の凹凸によるものであると考えられる. 一方で, 2 時間攪拌した試料は抗電界においてシャープに電流が変化している. すなわち, リークの少ない良質な薄膜が得られたと言える. 20 時間攪拌した試料は溶液中で金属-酸素-金属の重合度が高くなったことで凹凸が生じ, これがリークの原因となったと考えら

れる. 以上結果から攪拌時間を増加させることで重合度及び粘度を増加させる方法での膜厚増加は不適切であることが判明した. 膜厚増加の方法には水を加えることによる前駆体アルコキシドの加水分解を利用した方法も考えられる. この方法は今後検討する必要がある.

### (3)本焼温度の検討

PMN-PT 薄膜の本焼温度を 550°C から 750°C まで変化させた PMN-PT/LNO/Si 基板を強誘電測定装置で測定した結果を図 5 に示す.

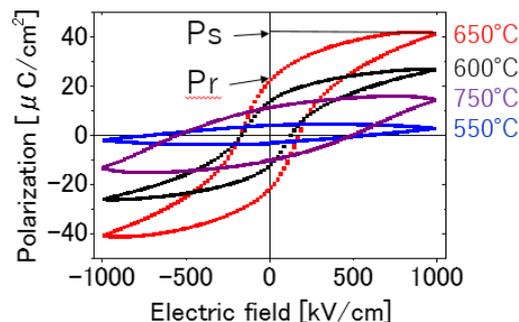


図 5 PMN-PT の本焼温度を変化させて作製した LNO/Si 上 PMN-PT の強誘電ヒステリシスループ

残留分極値(Pr)と, 飽和分極値(Ps)を比較した. その結果どちらも 650°C で最大となり, となった. これは, 一般的に本焼温度が高いほど結晶化が進むためである. 本焼温度の最も高い(750°C)試料の分極値は 650°C の試料と比べて低い. この原因は電極兼配向制御層として用いている LNO が分解されたためであると考えられる. これを裏付ける各薄膜を XRD にて測定した結果を図 6 に示す.

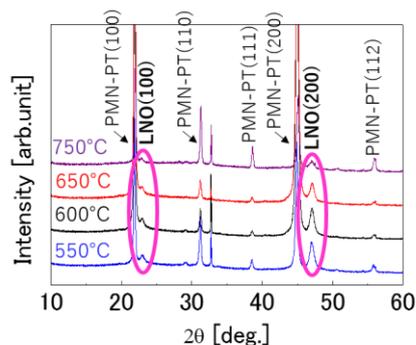


図 6 本焼温度を変化させて作製した PMN-PT/LNO/Si の XRD パターン

図 6 より全ての試料で副相のない結晶化した PMN-PT が得られていることが確認できる. 一方で, 図 6 中の丸で囲んだ LNO の回折強度は 750°C で本焼した試料で最も低い. この結果, PMN-PT の(100)(001)(001)配向率の減少が起こった. 配向率と本焼温度の関

係を図7に示す. 配向率はIを結晶面からの回折強度として下記の式から算出した.

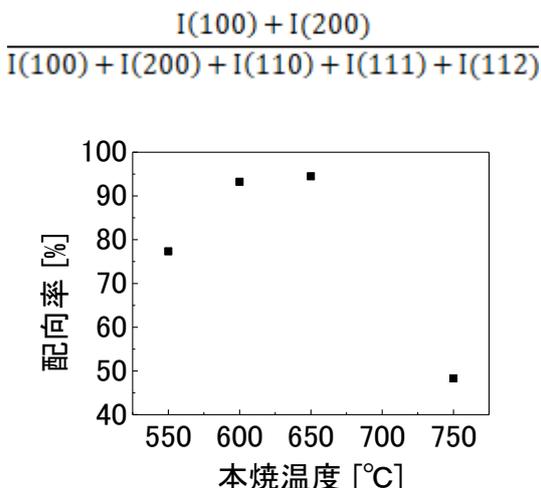


図7 本焼温度を変化させて作製したPMN-PTの配向率

図7から, 650°Cまでは本焼温度が高いほど配向率が向上していることから, 本焼温度が高いほど結晶化が進むみ, 回折強度は大きくなったと言える. 一方で, 750°Cで本焼したPMN-PTの配向率は低い. LNOの回折強度が750°Cで本焼した試料で低いことを考慮すると, 高温ではLNOが分解し, 配向制御層としての役割を果たさなくなり, 結果として電気特性の低下を招いたと結論付けられる.

#### (4) 応力制御

PMN-PTとLNO/Si基板の間に応力制御層としてLSCOを導入した結果を示す. LSCOの積層数は0層から10層まで2層ずつ変化させた. LSCOの積層数を変化させた上へPMN-PTを堆積させた試料のXRD測定結果図8に示す.

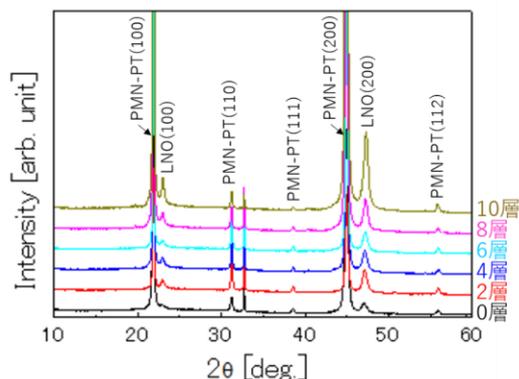


図8 LSCOの膜厚を変化させて作製したPMN-PT/LSCO/LNO/SiのXRDパターン

図8より全ての試料で副相のない(100)(001)(010)配向したPMN-PTが得られたことが確認された.

各試料に対して強誘電測定装置で測定したP-Eヒステリシスループを図9に示す.

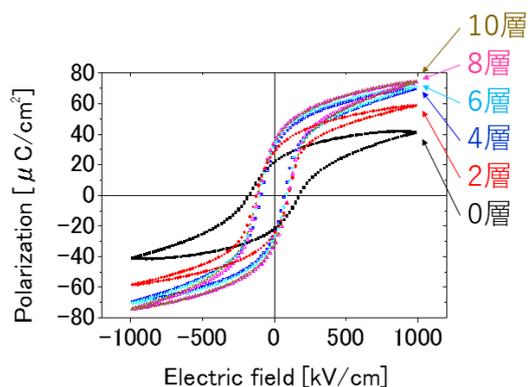


図9 LSCOの膜厚を変化させて作製したLSCO/LNO/Si上PMN-PTのヒステリシスループ

図9から求めた残留分極値と飽和分極値を図10に示す.

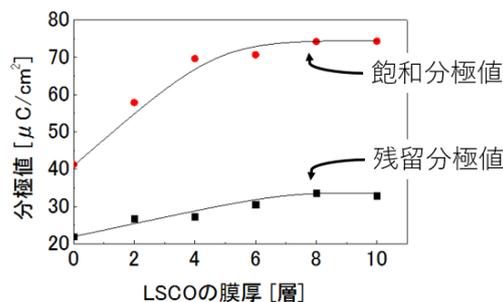


図10 LSCOの膜厚を変化させて作製したLSCO/LNO/Si上PMN-PTの残留分極値及び飽和分極値

LSCO層の増加により, 残留分極値及び飽和分極値も上昇していることからSi基板上でPMN-PTに圧縮応力を印加することに成功したと結論付けられる. すなわち, LSCOの高い熱膨張係数により結晶化後の冷却過程で圧縮応力がPMN-PTに印加され, 冷却後も残留することでPMN-PT格子が膜厚方向に歪みやすくなったことを意味する. LSCOの積層数が0層から8層までは積層数が増加するにつれて残留分極値・飽和分極値ともに増加した. 一方でLSCOの積層数が8層と10層では強誘電特性に変化はなかった. このことから, ある圧縮応力値以上になるとそれ以上分極値が増加しない, もしくはある応力値以上の応力はPMN-PTに印加されないという重要な知見が得られた.

ここで, 圧縮応力が印加されて残留分極値が増加しているのであれば, 面外方向の格子面間隔は伸長していることが予想される. 簡易的に図8からPMN-PTの(200)(002)(020)の面間隔をBraggの式から算出した結果を図11に示す. (200)(002)(020)の回折は一つのピークとして観測され, ピーク分離はできなかったため, 回折強度が最も高い2θから面間隔は求めている.

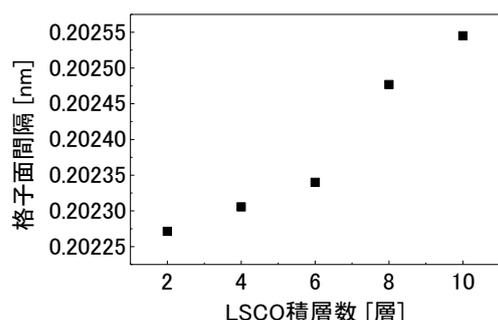


図 11 LSCO 積層数と PMN-PT の (200)(002)(020)の面間隔の関係

図 11 より LSCO の積層数が増加するほど格子面間は伸長した。このことから、圧縮応力は印加されていることは確認された。一方で、LSCO の積層数が 2 層から 6 層までと、8 層以上では面間隔増加の傾きが異なる。また、8 層以上でも格子定数が増加する結果は、電気特性の結果と一致しない。このことから、圧縮応力の増加によって PMN-PT の結晶相が変化したことが示唆された。このことは、Yokoyama らが報告した薄膜における PMN-PT 薄膜の結晶相がバルク体と異なる [S. Yokoyama et al. J. Appl. Phys. 100 (2006) 054110] ことの主な原因が、基板からの応力によるものである可能性があることを示している。この示唆はこれからの PMN-PT 薄膜の研究においてに重大な意味を持つ。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

- ①新井貴司, 大野智也, 坂元尚紀, 松田剛, 脇谷尚樹, 鈴木久男 “強誘電体薄膜の結晶構造と電気特性の関係” 第 46 回結晶成長国内会議 (2017) 招待講演
- ② Takashi Arai, Tomoya Ohno, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki “Effect of composition on CSD-derived PMN-PT thin films on Si” The 34<sup>th</sup> International Japan- Korea Seminar on Ceramic (2017) 国際学会
- ③新井貴司, 大野智也, 坂元尚紀, 脇谷尚樹, 松田剛, 鈴木久男 “セラミックス薄膜の溶液法による作製” 富士山麓アカデミック&サイエンスフェア 2016 (2016)
- ④新井貴司, 大野智也, 坂元尚紀, 脇谷尚樹, 松田剛, 鈴木久男 “Si 基板上に CSD 法で作製した PMN-PT 薄膜の電気特性に与える電極構造の影響” 第 6 回日本セラミックス協会関東支部 若手研究発表交流会 (2016)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

新井 貴司 (ARAI, TAKASHI)

沼津工業高等専門学校・物質工学科・助教