

令和元年6月13日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14807

研究課題名(和文)ドメイン・相共存を利用した蛍石型強誘電体の機能創発

研究課題名(英文)Development of new functionality in fluorite ferroelectrics through domain and phase coexistence

研究代表者

清水 荘雄(Takao, Shimizu)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：60707587

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規蛍石型構造強誘電体であるHfO₂基材料を主とした対象として、新規機能性開発を行った。結果として、HfO₂基強誘電体において自発分極の方向が電場によって回転する、電場誘起ドメインスイッチングの確認や、これまで100nm以下の薄膜における特性とされていた強誘電性を1マイクロメートル程度の膜でも確認するなどの新規な特性を確認することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、微小電気機械システムを主眼とした圧電体応用を目指し、HfO₂基薄膜強誘電体の厚膜化とドメインスイッチングの観測を行った。結果として、これまで極薄膜特有の特性であると思われていたHfO₂基薄膜の強誘電性が、マイクロメートルスケールまで特性発現することを明らかにした。これはこの薄膜がMEMS用途にも十分応用可能であることを示している。また、HfO₂基薄膜のドメインスイッチングは、圧電性向上の可能性を示すとともに、この物質の強誘電性が結晶由来のものであるということを示す強固な証拠となった点で学術的にも大きな意味を持つ結果である。

研究成果の概要(英文)：The novel functionality had been developed in HfO₂-based ferroelectric materials, which belongs novel ferroelectric class with the fluorite crystal structure. We found the electric field induced domain switching, which means the spontaneous polarization rotation by electric field. In addition, we confirm the ferroelectricity in micro-meter thick films, although the ferroelectricity in HfO₂ films had been believed only in thin films below 100 nano-meter.

研究分野：無機固体化学、誘電体物性

キーワード：ハフニウム酸化物 強誘電性 圧電性 薄膜成長

1. 研究開始当初の背景

HfO₂ 基強誘電体材料は、10 nm 以下という極薄膜領域においても強誘電性を示すことや、既存の半導体製造技術と高い親和性を持つという従来の強誘電体材料にない特性を示すことから、近年大きな注目を浴びている材料である。これまで、HfO₂ 基材料はその特色を用いることによって高集積なデバイスが作製可能であることから、主として不揮発性メモリや負性容量トランジスタ等への応用が期待され、活発な研究が行われている。一方で、近年ではモバイルデータ通信の広帯域化に対応した通信用フィルターや自動運転に代表される IoT 技術に必要とされるセンサ、さらには高齢化社会を支援するようなロボティクス技術への期待が高まっており、圧電材料を用いた微小電気機械システム(MEMS)に関する需要はますます高まっていくと考えられる。MEMS では Si 上に圧電体を作製し、加工することによってデバイスの作製を行う。強誘電性は、結晶の対称性を考慮すると圧電性を示すことから HfO₂ 基強誘電体材料も圧電性を示す。また、HfO₂ 基強誘電体材料の半導体技術との親和性を鑑みれば、この材料が優れた MEMS 用圧電体材料となることが期待できる。しかしながら、HfO₂ 基材料の圧電体としての応用はこれまでほとんど考慮されておらず、ほとんど研究がない状況であった。

HfO₂ 基材料の強誘電性は、準安定な非中心対称性の直方晶構造に由来する。HfO₂ や ZrO₂ においては、室温で構造相転移を起こすことが知られているが、それらの構造は中心対称性を持つ単斜晶相、正方晶相、立方晶相であるため、強誘電性や圧電性を得ることはできない。HfO₂ 基強誘電体においては、表面エネルギーの効果によって高対称の構造が安定になり、準安定相である直方晶が出現すると考えられている。膜厚が大きくなると一般的に粒径も同時に大きくなるため、この物質の強誘電性は膜厚が小さい領域での特有な性質であると考えられている。そのため、大きな膜厚の HfO₂ 基材料膜において強誘電性を得ることは難しいと考えられている。

2. 研究の目的

前述のように、HfO₂ 基材料は優れた MEMS 用圧電体材料の候補となりうるが、一方で HfO₂ 基材料の電気機械応答はそれほど大きくないのが現状であった。HfO₂ 基材料における問題点としては、(1) HfO₂ 基材料の強誘電性は、非常に薄い膜でのみ発現する特性であり、MEMS 材料として必要となるマイクロメートルスケールの特性が得られていないこと、(2) ドメインスイッチングという、従来の強誘電体材料において電気機械応答の主役となる因子についての研究が少ないという点が挙げられる。本研究では、これらの問題点に着目して研究を行った。申請者らは、YO_{1.5} を添加した HfO₂ 薄膜において、エピタキシャル薄膜でも強誘電性を発現することを確認している。これまで報告されているような、多結晶の薄膜では、粒界が存在するため、表面エネルギーを大きくすることが可能であるが、エピタキシャル薄膜においてはこのような粒界が存在するため表面エネルギーによる利得が小さい。そのため、このような薄膜を用いることで大きな膜厚を持つ HfO₂ 強誘電体を得ることができると考えた。また、エピタキシャル薄膜では、方位の揃った薄膜であるため、ドメインスイッチングの観察のような測定に適した資料であるといえる。

そこで、本研究の目的は、HfO₂ 基強誘電材料の圧電 MEMS 材料としての応用を検討するため、(1) 既存の膜厚よりも大きい膜厚、具体的には 1 マイクロメートル程度の膜厚での強誘電性の発現、(2) 大きな圧電性を得るために必要と考えられるドメインスイッチングが起きることの確認を行うこととした。

3. 研究の方法

研究は、主としてパルスレーザー堆積法によって HfO₂ 基薄膜の作製を行った。これまで、YO_{1.5} を 7% 置換した HfO₂ のターゲットを用いて薄膜成長を行った。基盤としては、エピタキシャル薄膜の成長には、Sn 添加 In₂O₃ を下部電極としたイットリア安定化ジルコニア、多結晶薄膜成長用の基板として Pt/TiO₂/SiO_x/Si 基板を用いることとした。強誘電性の評価は、強誘電体テスタを用いて行った。

ドメインスイッチングの確認のためには、放射光施設 SPring-8BL15XU において多軸回折計を用いた X 線回折によって行った。2 次元レンズを通すことによってマイクロメートルスケールに集光した X 線を電極上に集光することが可能となる。実験では、電界を印加した目的の電極上に X 線を照射することによって測定を行った。

4. 研究成果

Fig. 1 に Pt/TiO₂/SiO_x/Si 基板上に作製した種々の膜厚における多結晶 YO_{1.5}-HfO₂ 膜の X 線回折結果を、HfO₂ 基材料の強誘電性は、反転中心のない直方晶構造に由来する。単斜晶構造では、結晶格子に 90° でない軸が存在するために 111 反射が分裂するが、直方晶構造や正方晶構造ではこの分裂が存在しないため、これらを容易に区別することができる。Fig. 1 に示すように、膜厚の増加によって、最安定構造である単斜晶構造由来のピークも増加していることがわかるが、930 nm というマイクロメートルスケールの膜厚を持つ膜においても、高対称相に起因する 111 ピークが存在していることがわかる。よってこのような大きな膜厚を持つ膜においても強誘電性を期待することができる。

Fig. 2(a)-(d) にそれらの試料に対する P-E ヒステリシス測定の結果を示す。すべての膜において強誘電性に起因するヒステリシス曲線を観測することができた。Fig. 2(e) には、(a)-(d) の結果について重ね合わせたものを示している。膜厚が増加しているにもかかわらず、ほとんど同等のヒステリシス曲線が得られていることがわかる。すなわち、YO_{1.5} を添加した HfO₂ 材料においては、マイクロメートルスケールまで、特性の劣化なしに強誘電性を発現することができることが分かった。これは、エピタキシャル薄膜での強誘電性が示唆していた、この材料では表面エネルギーの効果が少なくても強誘電性を発現できるということをサポートする結果である。このように、HfO₂ 基強誘電体において、MEMS 用途にも応用しうる十分な膜厚を持つ膜で特性発現を確認することができた。

興味深いことに、これらの薄膜においては膜厚の増加に対して抗電界がほとんど変化しないという特性を示している。一般的に強誘電体材料では、膜厚の増加に対して抗電界が小さくなるという性質を持つことが多い。これは、膜厚が増加するにつれて、分極反転のために非常に大きな電圧が必要となることを示している。メモリ等の用途とは異なり、MEMS のような用途では、分極反転は必須ではないため、分極を保持できるという点においてこれは好ましいものといえる。

Fig. 3(a) に放射光マイクロビーム X 線回折測定の様式図を、Fig. 2(b), (c) には、HfO₂ 基エピタキシャル薄膜について、電圧印加前および印加後の結晶構造をマイクロビーム X 線回折によって調査した結果を示す。HfO₂ の強誘電相は直方晶相であるが、この結晶格子は、最も長い a 軸、中間の長さを持ち、分極軸である c 軸そして最も短い b 軸の 3 つの軸からなる。ここで注意すべきなのは、c 軸と b 軸の長さはほとんど変わらないという点である。a 軸は、YSZ 基板よりも大きな格子定数を持つが、YSZ 基板からの反射よりも低角にピークが存在しないため Fig. 3(b) から、電圧印加前には a 軸が存在していないことがわかる。一方で、b 軸と c 軸の判別はピーク位置からでは困難である。Fig. 3(c) は、ITO 0010 ピーク付近の X 線回折図形である。YSZ や HfO₂ の場合、{500} に対応するようなピークの観測がこの付近では期待できるが、YSZ は消滅則を考えるとこの部分にピークは観測されない。直方晶相の HfO₂ 基薄膜では、消滅則から b 軸のみが、ここにピークを持つことが示唆される。Fig. 3(c) には ITO 0010 の低角側にシオルダーピークがあることが見て取れる。これは、この薄膜の法線方向が b 軸であることを示しており、分極軸が面内に向いていることを示唆する結果である。これは、分極が面内方向に向くことにより、反電場を小さくするためであると考えられる。

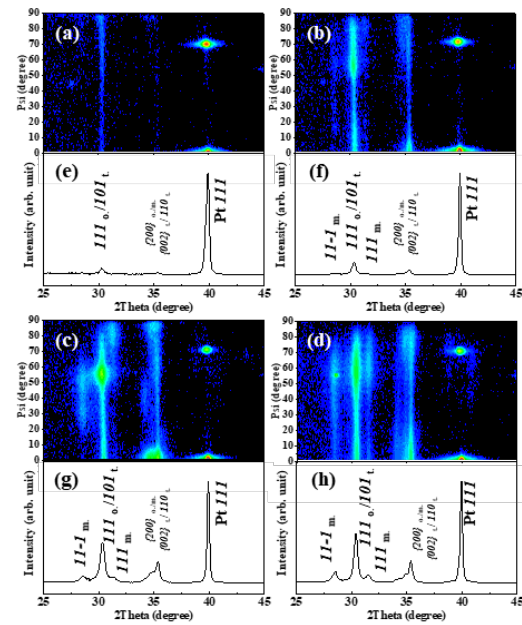


Fig. 1 2θ - Ψ map data of YHO7 films grown on (111)Pt/TiO_x/SiO₂/(001)Si substrates with various thicknesses [(a)-(d)]. The integrated data along Ψ direction are also shown [(e)-(h)].

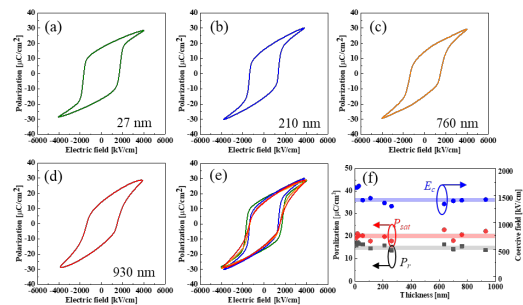


Fig. 2. Room-temperature P-E hysteresis loops for YHO7 films grown on (111)Pt/TiO_x/SiO₂/(001)Si substrates with various thicknesses [(a)-(d)]. (e) The superimposed hysteresis curves in (a)-(d). (f) The thickness dependences of Pr and Ec for the present YHO7 films.

Fig. 3(b), (c) 中の黒線で示した X 線回折図形は、電圧印加後の電極の測定結果である。Fig. 3(b) では電圧印加前にショルダーピークであったピークが、低角に移動し明瞭なピーク形状を観測することができている。このことは、 HfO_2 基薄膜の面直方向の格子定数が大きくなったことを示唆している。

Fig. 3(c) に着目すると、電圧印加前には存在したショルダーピークが消失していることがわかる。このことは、面直方向の軸が b 軸ではなく、分極軸の c 軸となったことを示しており、電圧印加によってドメインスイッチングが起きたことを示す結果である。実際に申請者らはこの薄膜で強誘電ヒステリシス曲線を確認しており、電圧印加によって強誘電性を発現することを確認した結果である。このドメインスイッチングは電圧を除去しても元に戻らない不可逆的なスイッチングであるが、これを可逆的なものにできれば、 HfO_2 基強誘電体でも巨大な圧電性を期待することができる。また、本研究の結果は、電圧印加によって HfO_2 基薄膜の結晶構造が変化することを示しており、この物質の強誘電性が結晶構造に由来するものであるということを示す強固な結果であるといえる。

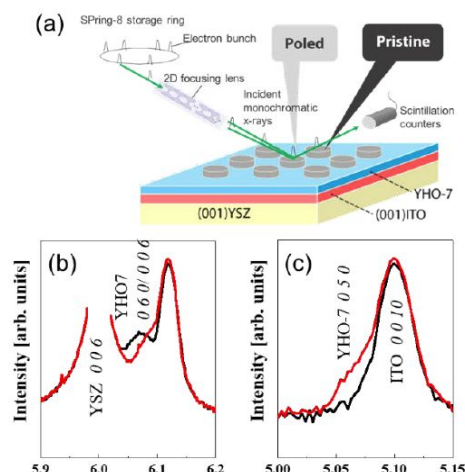


Fig. 3. (a) Schematic diagram for the synchrotron micro-beam X-ray diffraction measurements. X-ray beam focused onto the sample through a 2D lens. XRD pattern scanned along the L-axis in reciprocal space for the vicinity of (b) $L = 6$ and (c) $L = 5$. L-axis is parallel to the YSZ [001] direction.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Y. Hiranaga, T. Mimura, **T. Shimizu**, H. Funakubo, and Y. Cho, “Dynamic observation of ferroelectric domain switching using scanning nonlinear dielectric microscopy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PF16 (2017). 【査読有】
- (2) **T. Shimizu**, K. Katayama, and H. Funakubo, “Stability of the orthorhombic phase in (111)-oriented $\text{YO}_{1.5}$ -substituted HfO_2 films”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126** 269–275 (2018). 【査読有】
- (3) **T. Shimizu**, “Ferroelectricity in HfO_2 and related ferroelectrics” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, 667-674 (2018). 【査読有】
- (4) T. Suzuki, **T. Shimizu**, T. Mimura, H. Uchida, and H. Funakubo, “Epitaxial ferroelectric Y-doped HfO_2 film grown by the RF magnetron sputtering”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UF15 (2018). 【査読有】
- (5) **T. Shimizu**, T. Mimura, T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. J. Konno, Y. Katsuya, O. Sakata, and H. Funakubo, “Ferroelectricity mediated by ferroelastic domain switching in HfO_2 -based epitaxial thin films”, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 212901 (2018). 【査読有】
- (6) T. Mimura, **T. Shimizu**, T. Kiguchi, A. Akama, T. J. Konno, Y. Katsuya, O. Sakata, and H. Funakubo, “Effects of heat treatment and in situ high-temperature X-ray diffraction study on the formation of ferroelectric epitaxial Y-doped HfO_2 film”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SB3B09 (2019). 【査読有】
- (7) T. Mimura, **T. Shimizu**, and H. Funakubo, “Ferroelectricity in $\text{YO}_{1.5}$ - HfO_2 films around 1 μm in thickness”, *Appl. Phys. Lett.* (2019) accepted. 【査読有】

〔学会発表〕(計 4 件)

- (1) **T. Shimizu**, T. Mimura, T. Kiguchi, T. Shiraishi, A. Akama, T. J. Konno, O. Sakata, K. Yoshio, H. Funakubo, “Domain switching in epitaxial ferroelectric HfO_2 films”, 2018 Conference on Electronic and Advanced Materials, January 17-19, 2018, DoubleTree by Hilton Orland at Sea World, FL, USA, EAM-ELEC-S10-008-2018.
- (2) 清水 荘雄, “ HfO_2 基材料薄膜における強誘電性に関する研究”, 日本セラミックス協会 2018 年年会、2018 年 3 月 15 日～17 日、東北大学 川内北キャンパス、3E21A. 【招待講演】

他

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

6 . 研究組織