

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360130

研究課題名（和文） 強誘電体一次元ナノ構造の作製と機能創製

研究課題名（英文） FABRICATION OF FERROELECTRIC ONE-DIMENSIONAL NANOSTRUCTURES
AND CREATION OF FUNCTIONS

研究代表者

清水 勝 (SHIMIZU MASARU)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30154305

研究成果の概要（和文）：強誘電体 $\text{PbTiO}_3/\text{ZnO}$ 及び PZT/ZnO コアシェルナノロッドやナノワイヤを MOCVD 法により作製した。二段階成長法によりコア ZnO の直径や面密度を制御し、シェル厚みの異なる PZT/ZnO 構造の作製に成功した。パターン Pt 上にもみ PZT/ZnO ナノロッドを選択成長させることに成功した。ナノワイヤ圧電振動発電素子を作製した。 PbTiO_3 ナノ島の分極反転電荷量を測定する技術を開発した。

研究成果の概要（英文）：Ferroelectric $\text{PbTiO}_3/\text{ZnO}$ and PZT/ZnO core-shell nanorods and nanowires were fabricated by MOCVD. Diameter and growth density of core ZnO were controlled using the two-step growth process, and PZT/ZnO with different PZT thicknesses were successfully fabricated. PZT/ZnO nanorods were selectively grown on patterned Pt. Piezoelectric nanowire generators were fabricated. Measurement system of switchable polarization in single PbTiO_3 nanoisland was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	10,300,000	3,090,000	13,390,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：電気・電子材料

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は圧電性、焦電性、分極履歴特性などを有する機能性材料として古くより研究されてきた。とりわけ、ここ 10 年、強誘電体不揮発メモリに関する研究が急速に進展したため、強誘電体薄膜やバルクの物性に対する理解が飛躍的に進んだ。その結果、薄膜ではバルクと異なり成長基板からの応力によるごく僅かな（数～数十ピコメータ）の格子変形が強誘電性に大きく影響を及ぼす

ことが理論的にも実験的にも明らかになってきた(PRL 80, 1988(1998))。

近年では、ナノロッドやナノワイヤ等の強誘電体一次元構造に注目が集まっている。基板からの応力のないナノワイヤやナノチューブのような一次元強誘電体では、体積に対する表面の割合が大きいため、表面と内部での応力差により変形が自然に生じ、それによる圧電性の増大効果が生じることが見出されているが、メカニズムや一次元強誘電体

自体の物性については殆どわかっていないのが現状である (APL 90, 052902) (2008))。

半導体一次元ナノワイヤの作製は、触媒となる金属との合金溶液からの析出・結晶化や成長速度の異方性を利用した VLS (Vapor Liquid Solid) 成長や VS (Vapor Solid) 成長といったボトムアップ法を用いることができる。一方、強誘電体では適当な触媒がないことや成長速度の異方性がないことからこれらの成長法が利用できず、化学溶液法 (ハーバード大) やゾル・ゲル法 (マックス・プランク研) といった方法で作製され、単結晶ナノ構造が得にくい。こういった現状の中で、申請者らは成長速度の異方性が高いためナノワイヤの作製しやすい ZnO ナノワイヤをテンプレートとし、その上に MOCVD 法 (有機金属気相成長法) により強誘電体 PbTiO₃ や PZT を堆積させたコアシェル型ヘテロ構造を作製することにはじめて成功した (Appl. Phys. Express 2, 055003 (2009))。また、ZnO の選択エッチによりナノチューブの作製にも成功している。

2. 研究の目的

半導体一次元ナノ構造に比べ、作製の難しさから強誘電体一次元ナノ構造は殆ど詳しい研究が進んでいない。そこで、本研究では、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブといった強誘電体一次元ナノ構造を ZnO ナノワイヤを凸型テンプレートに用いる独自の MOCVD 法により作製し、その殆ど不明である圧電・強誘電物性を詳しく調べると同時に、形状や格子変形の特異性に由来する新機能創製やコアシェルヘテロ構造による新機能融合を研究の目的とする。また、三次元強誘電体ナノキャパシタ、圧電振動発電デバイス、ナノ強誘電体 FET などへの新しい応用展開も検討する。

3. 研究の方法

本研究では、具体的に以下の方法で研究を進める。1) MOCVD 法による Vapor-Solid (V-S) 成長を利用した ZnO テンプレートナノロッド作製のための最適成長条件の確立を図り、ロッド径や長さの制御を実現する。さらに、その上に MOCVD により PbTiO₃/ZnO 及び PZT/ZnO ナノコアシェル構造作製のための最適成長条件を求める。2) ナノコアシェルヘテロ構造の結晶構造やドメイン構造、格子歪等を詳しく調べる。3) コアシェル構造でのコア部分 (ZnO) 及びシェル部分の PZT の径や厚みが格子歪や圧電・強誘電性に及ぼす影響を調べる。4) 一次元ナノ構造との比較検討を行うため、基板上のナノ島構造や極薄膜構造との物性の違いに関する理解を深める。5) 一次元ナノ強誘電体の高性能化や新機能発現に関する知見を得る。6) 圧電振動発電

素子や強誘電体ナノワイヤキャパシタ等の強誘電体一次元ナノデバイスの試作、検討を図る。

4. 研究成果

(1) 我々は、VS もしくは VLS 成長可能な ZnO ナノロッドを凸型テンプレートとし、その上に強誘電体を均一に MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 法により成膜する事で、強誘電体ナノロッドやナノワイヤを形成する手法を開発してきた。これらの強誘電体ナノロッドの長さや直径は、テンプレートとなる ZnO ナノロッドのそれらで決められており、直径は 100-360nm、長さは最大 20 μ m 程度に限られていた。しかしデバイス応用や物性評価では、様々なサイズ (直径、長さ) の強誘電体ナノロッドを形成することが要求される。そこで本研究では、強誘電体ナノロッドのサイズ制御を行った。

VS 成長では ZnO ナノロッドのサイズは軸方向と径方向の成長速度の異方性で決定される。成長速度は成長温度、圧力、成長時間、原料供給速度等により依存するので、これらの成長条件の制御により、ZnO ナノロッドのサイズ制御が可能である。本研究では、これらの成長条件と ZnO ナノロッドのサイズとの関係を詳しく調べ、主に成長温度と反応圧力により ZnO ナノロッドのサイズ制御が可能であることを見出した。図 1 に ZnO ナノロッドのサイズの温度依存性を示す。基板温度が 500°C 前後と低い場合は、軸方向と径方向の成長速度の異方性が小さく、成長時間の増加とともに直径と長さはともに増大する。一方、成長温度が 560°C の場合、成長時間によらず直径は余り変化せず、長さのみが成長時間の増加とともに急激に増大した。

ZnO ナノロッドのサイズの反応圧力依存性についても調べた。反応圧力の増加とともに、長さや直径はともに増加する。これは気相中からのナノロッドへの反応種の取り込み量が増加するためである。

このように、VS 成長における成長温度や反応圧力により、ZnO ナノロッドのサイズを制御できることを初めて明らかにした。

そこで、これらの ZnO ナノロッドをテンプレートとして用い、サイズの異なる強誘電体

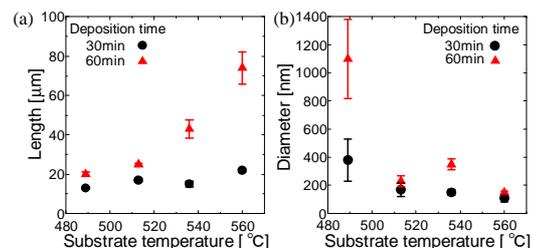


図 1 ZnO ナノロッドの (a) 長さ及び (b) 直径の基板温度依存性

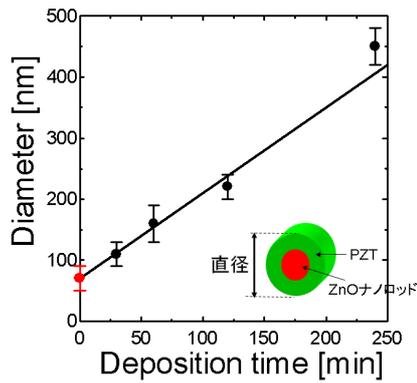


図 2 PZT ナノロッドの直径の成長時間依存性

PZT ナノロッドを作製した。図 2 に直径 70nm の ZnO テンプレートを用いて強誘電体 PZT ナノロッドを作製したときの直径の堆積時間依存性を示す。PZT 層の厚みは堆積時間に対して直線的に増加し、堆積時間により PZT ナノロッドの直径を精確に制御することに成功した。これは、PZT 層の堆積に段差被覆性の良い MOCVD 法を用いているため、我々の開発した強誘電体ナノロッド形成法が他の方法に比べ優れている点の一つである。

(2) 走査プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: PFM) を用いて分極反転時に移動する電荷量を計測し、そこから直接的に強誘電体ナノ島構造 (図 3) の自発分極を求める手法の開発を行った。この手法の特徴は、上部電極のかわりに導電性の SPM 探針を介してナノサイズ強誘電体の分極反転に伴う電荷の移動を検出する点にある。

測定系の S/N 比を向上させ、先端の鋭い SPM チップを用いて 1 個の強誘電体ナノ島の自発分極測定を世界で初めて実現した。

導電性プローブとして市販のカンチレバータイプのもの (Nanosensors, EFM) を用いた場合、当初の寄生容量は約 200fF であったが、回路基板の縮小やガード電極の導入により約 100fF まで減少させた。

寄生容量を 100fF、PbTiO₃ の自発分極を 100 μC/cm²、ナノ島の大きさを 50x50nm² と仮定すると、分極反転に伴って移動する電荷量

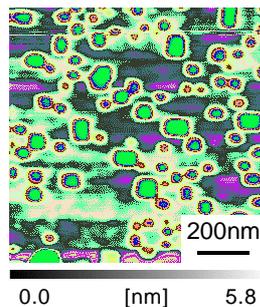


図 3 強誘電体ナノ島の AFM 像

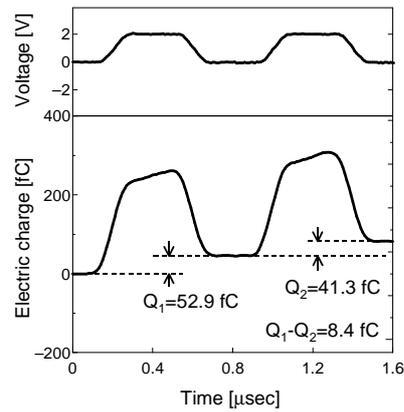


図 4 強誘電体ナノ島の電荷応答波形の一例

(Q_{sw}) は 5fC と見積もられる。従って、寄生容量に充放電される電荷の方が分極反転に伴って移動する電荷より 2 桁近く大きい、分極反転時に移動する電荷量 ($Q_{sw} + Q_p$) から分極反転時に移動する電荷量 Q_p を差し引くことにより Q_{sw} を算出した。

図 4 に幅 61x74nm²、高さ 5.5nm の PbTiO₃ 島で測定した電荷応答波形を示す。最初の電圧パルス印加時に、分極反転とともに寄生容量への充電が行われ、約 200fC まで電荷は増加する。波形が右上がりになるのはリーク電流によるもので、この傾きがリーク電流に相当する。最初の電圧パルスが終了すると、寄生容量に充電されていた電荷は放電され、分極反転に伴って移動した電荷にリーク電流成分を加えた電荷 Q_1 が検出される。次の電圧パルスでは、分極反転は生じず、寄生容量への充放電とリーク電流が流れ、電荷 Q_2 はリーク電流成分に相当する。 Q_1 から Q_2 を差し引いた 8.4fC が分極反転に伴い移動する電荷であり、分極反転電荷密度 Q_{sw} が 188 μC/cm² と見積もることができた。

(3) 強誘電体ナノロッドを作製する場合、テンプレートの ZnO ナノロッドの面密度 (単位体積あたりの本数) はその直径に依存しており、これらを独立に制御することは困難であった。また、直径の小さな ZnO ナノロッドでは面密度が高く、ナノロッド間の空隙が狭くなるため、強誘電体 PZT により被覆する際に隣り合うナノロッド同士が結合してしまうという問題もあった。そこで、まず低温で直径の大きな ZnO ナノロッドを形成した後に、高温で直径の小さなナノロッドを形成する二段階成長法により、ZnO ナノロッドの密度と直径を独立に制御することを試みた。

図 5 にサファイア基板上に一段階成長した場合と二段階成長した場合の堆積物の成長の違いを示す。二段階成長では ZnO ナノロッドが 700℃以上の高温で成長していることがわかる。つまり二段階成長の方がより直径の

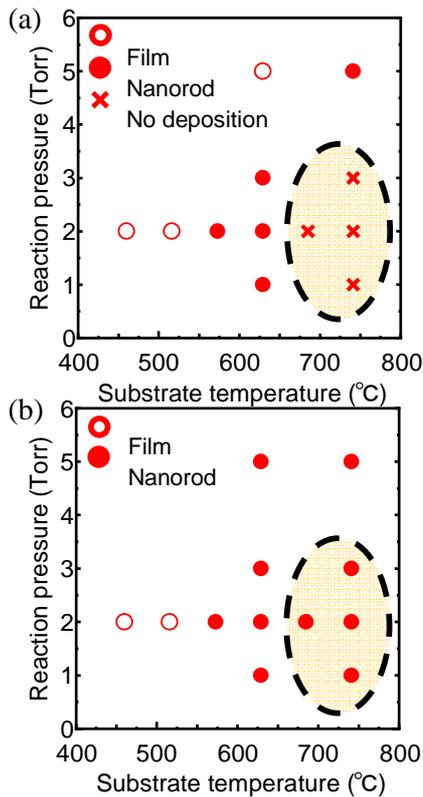


図5 (a) 一段階成長法及び(b) 二段階成長法における堆積物と成長温度/圧力の関係

小さな ZnO ナノロッドが形成されることを示している。

このように二段階成長法を用いることにより、サファイア基板上に直接成長させる場合に困難な直径 100nm 以下の ZnO ナノロッドを低密度に成長させることに成功した。このような細く低密度な ZnO ナノロッドでは、ナノロッド間の空隙が十分に大きく、強誘電体 PZT を厚く堆積させることが可能である。二段階成長法により、厚みの異なる強誘電体 PZT での被覆を行った例を図 6 に示す。このように二段階成長させることで、ZnO ナノロッドの空隙を大きくすることができたため、これまで困難であった PZT の厚みの大きな PZT/ZnO ナノロッドを作成することが初めて可能となった。

(4) 強誘電体ナノロッドやナノワイヤの応用を考える場合、所定の配置制御された場所に選択的に成長させる、選択成長技術が必要になる。既に W プラグ上に ZnO ナノロッドが選択成長することが観察されたが、SiO₂/Si 基板上に形成した Pt パターン上にも ZnO ナノロッドを選択成長させることを検討した。

SiO₂ 上では低温低圧あるいは高温の成長条件のもとでは堆積物は見られないものの、ある適切な条件のみで ZnO ナノロッドが成長する。一方、Pt 上では成長条件によらず堆積物が見られ、ZnO ナノロッドが成長する条件範

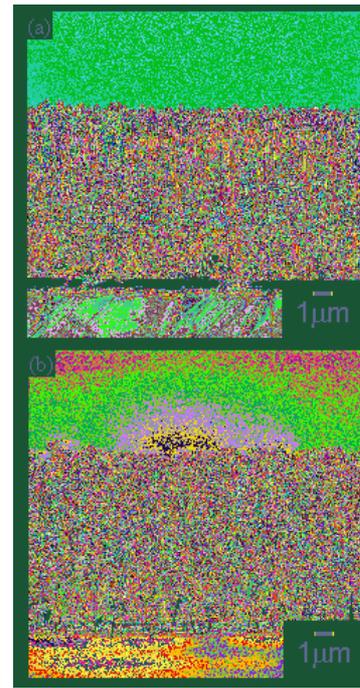


図 6 二段階成長させた ZnO ナノロッドをテンプレートとして PZT で被覆した PZT/ZnO ナノロッドの例。ZnO ナノロッドの直径と長さはそれぞれ 80nm と 6μm, PZT の厚みは(a) 20 nm, (b) 180 nm である。

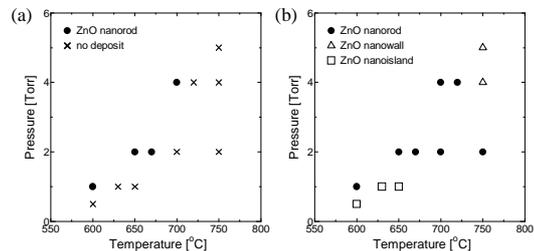


図 7 (a) SiO₂ 及び(b) Pt 上での堆積物と成長温度/成長圧力の関係

囲は広い。堆積物について成長温度と圧力に対して図 7 にまとめる。図からもわかるように Pt 上では全ての条件で何らかの堆積物が得られるのは、Pt 表面上では吸着した酸素分子の多くが活性の高い原子状酸素として存在するために、Pt 表面に到達した原料分子が直ちに酸化・分解され ZnO ができるためであると考えられる。SiO₂ 上と Pt 上では ZnO ナノロッドの成長のし易さが大きく異なるため、ある成長条件下では Pt 上にも ZnO ナノロッドを選択的に成長させることが可能である。SiO₂/Si 基板上にリフトオフにより形成した 40 μm 角及び直径 300nm の Pt ドット上への選択成長を試みた例を図 8 に示す。Pt 上にも ZnO ナノロッドが選択的に成長しており、選択成長を利用した配置制御が可能であ

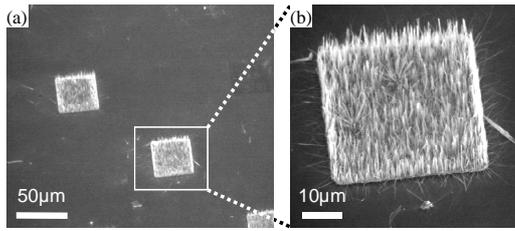


図8 Pt ドット上に選択成長させた ZnO ナノロッドの SEM 写真

ることを初めて示した例である。しかしながら、ZnO ナノロッドに比べ Pt ドットのサイズが大きいため、複数の ZnO ナノロッドが成長している。直径 70nm の Pt ナノドット上に ZnO を成長させたが、やはり複数本の ZnO ナノワイヤが成長した。今後は、一つの Pt ナノドット上へ一本の直立した ZnO ナノワイヤを成長させる技術を開発し、超高集積強誘電体メモリ用のナノキャパシタの実現につなげる。

(5) 一次元強誘電体ナノロッドやナノワイヤの有望な応用の一つである圧電振動発電素子について検討を行った。ZnO ナノワイヤをテンプレートとして用いた PZT/ZnO コアシェルナノワイヤでは ZnO が電極として働くため PZT ナノワイヤより電荷の取り出し効率が高くなることが期待できる。そこで、Pt/SiO₂/Si 基板上に作製した ZnO ナノワイヤと PZT/ZnO ナノワイヤの組み合わせからなる 3 種類の発電素子について検討を行った。

ナノワイヤ同士を対向させて治具で固定し、電磁スピーカにより振動させた場合の出力特性を図9に示す(ZnO-ZnO ナノワイヤの組み合わせ)。スピーカから試料に振動が加えられた場合のみ発電素子から出力が得られており、圧電効果によるエネルギー変換が行

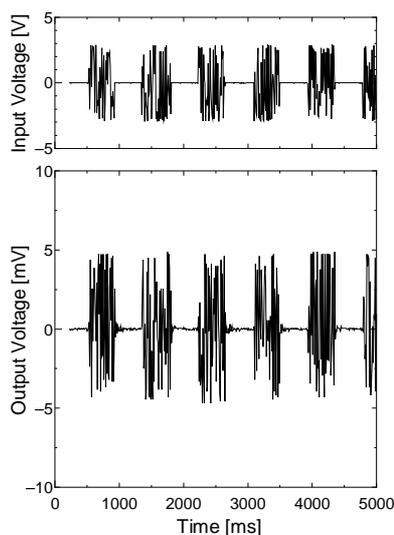


図9 ZnO ナノワイヤ同士を組み合わせさせた圧電振動発電素子の発電特性の一例。

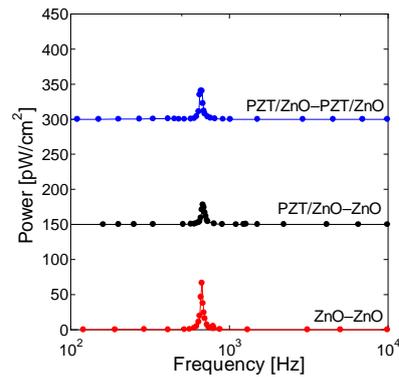


図10 3種類の圧電振動発電素子の発電出力の周波数特性. 670 Hz 付近のピークは治具の共振によるもの。

えていることがわかる。図10に発電量の周波数特性を示す。いずれのナノワイヤの組み合わせにおいても 670Hz 付近に治具の共振によるピークが観察され、最大の発電量を示した。共振時の発電量は ZnO-ZnO ナノワイヤ同士、PZT/ZnO-ZnO 及び PZT/ZnO-PZT/ZnO の組み合わせの場合、各々 70pW/cm²、50pW/cm²、30pW/cm²であった。期待された PZT/ZnO ナノワイヤを用いた場合に発電量が低かった理由として、ZnO ナノワイヤでは分極の方向が完全に上向きもしくは下向きに揃っているのに対して、PZT/ZnO ナノワイヤの PZT の分極の方向が揃っておらず平均的な分極の大きさがゼロに近いことが考えられる。また、ZnO と下部 Pt 電極のショットキー障壁も発電量低下に関係があると考えられる。今後は、分極処理やオーミック接触の実現により発電量の増大を目指す予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① H. Fujisawa, C. Kobayashi, S. Nakashima and M. Shimizu, Two-step Growth of ZnO Nanorods by Using MOCVD and Control of Their Diameters and Surface Densities, J. Korean Phys. Soc., 査読, Vol. 62, 2013, pp. 1164-1168, DOI:10.3938 / jkps. 62. 0.
- ② H. Fujisawa, K. Yamada, M. Igawa, S. Nakashima and M. Shimizu, Size Dependence of Ferroelectric Polarization in Nanoislands, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51, 2012, pp. 09LA07-1-09LA07-5, DOI:10.1143/JJAP / 51. 09LA07.
- ③ H. Fujisawa, Y. Imi, S. Nakashima, M. Shimizu, Y. Kotaka and K. Honda, Selective growth of ZnO nanorods and their applications to ferroelectric nanorods, J. Appl. Phys. 112, 査読有, pp. 034111-1 -034111-6,

2012, DOI:10.1063/1.4745042.

④ H. Fujisawa, K. Yamada, S. Nakashima and M. Shimizu, Switching Current Measurements of Self-Assembled Ferroelectric PbTiO₃ Nanoislands Using Scanning Probe Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 査読有, 2012, pp. 021501-1-021501-4, DOI: 10.1143/JJAP.51.021501.

⑤ H. Fujisawa, M. Shimizu, R. Kuri, S. Nakashima, Y. Kotaka and K. Honda, Crystal-line orientation of PbTiO₃ Nanorods Grown by MOCVD Using ZnO Nanorods as a Template, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1297, 査読有, pp. mrsf10-1292-k06-09-1-6, 2011, DOI:10.1557/opl.2011.456.

[学会発表] (計 36 件)

① M. Shimizu, Fabrication of PZT/ZnO Core-Shell Nanowires and Their Applications to Ferroelectric Nanogenerators, 2012 Materials Research Society Fall Meeting, Nov. 28, 2012, Hynes Convention Center, USA.

② 小林千晃、二段階 MOCVD 法による ZnO ナノロッドの作製と強誘電体ナノロッドへの応用 (II)、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 13 日、愛媛大学

③ C. Kobayashi, Fabrication of PZT/ZnO core-shell nanorods with different PZT thicknesses by MOCVD, The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, Aug. 9, 2012, Univ. of Ulsan, Korea. (優秀発表賞)

④ M. Shimizu, Fabrication and Ferroelectric properties of nanostructured Pb(Zr, Ti)O₃, Int. Symp. On Integrated Functionalities 2102, Jun. 19, 2012, Hong Kong Polytech. Univ., China (招待講演)

⑤ M. Shimizu, Fabrication and Ferroelectric Properties of Low-dimensional PbZr_xTi_{1-x}O₃, 2012 Mater. Res. Soc. Spring Meeting, Apr. 12, 2012, Moscone Convention Center, USA (招待講演)

⑥ 藤澤浩訓、原子間力顕微鏡による単一 PbTiO₃ ナノ島の分極測定、第 29 回強誘電体応用会議、2012 年 5 月 24 日、コープイン京都

⑦ 小林千晃、二段階 MOCVD 法による ZnO ナノロッドの作製と強誘電体ナノロッドへの応用、第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 17 日、早稲田大学

⑧ M. Shimizu, Selective Growth of ZnO Nanorods for PZT Nanorods Device Applications, Materials Research Society 2011 Fall Meeting, Nov. 28, 2011, Hynes Convention Center, USA

⑨ 伊美泰徳、ZnO ナノロッドの選択成長と強誘電体ナノロッドへの応用、第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 9 月 1 日、山形大

⑩ M. Shimizu, Fabrication and Piezo- and

Ferroelectric Properties of Pb(Zr, Ti)O₃ Nanorods and Nanotubes by MOCVD, The 20th Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, Jul. 25, 2011, The Westin Bayshore, Canada

⑪ M. Shimizu, Preparation and Piezo- and Ferroelectric Properties of Pb(Zr, Ti)O₃ One-dimensional Nanorods and Nanotubes by MOCVD, Mater. Res. Soc. 2010 Fall Meet., Dec. 1, 2010, Hynes Convention Center, USA

⑫ K. Honda, Characterization of Thin Film Ferroelectrics for FRAMs, Int. Symp. on Integrated Functionalities 2010, San Jan, Puerto Rico (招待講演)

⑬ M. Shimizu, Fundamental Properties of Low-dimensional Nanoferroelectrics, Russia/CIS/Baltic/Japan Symp. on Ferroelectricity, Jun. 21, 2010, Tokyo Inst. Tech. (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 勝 (SHIMIZU MASARU)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30154305

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA HIRONORI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30285340

中嶋 誠二 (NAKASHIMA SEIJI)

研究者番号: 80552702

本田 耕一郎 (HONDA KOICHIRO)

株式会社富士通研究所・主管研究員

研究者番号: 60399730

(H23-H24: 東北大学・電気通信研究所・客員教授)