

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820294

研究課題名(和文) 薄膜断面AFM観察による応力印加された薄膜内部の圧電特性評価

研究課題名(英文) Piezoelectric analysis for inside of the stressed thin films by cross sectional AFM

研究代表者

坂元 尚紀 (Sakamoto, Naonori)

静岡大学・電子工学研究所・准教授

研究者番号：80451996

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：原子間力顕微鏡(AFM)を用い、プローブを薄膜断面にアプローチする新たな薄膜解析手法の確立を目指した。本研究ではAFMによる強誘電体薄膜試料の断面観察のために試料の加工方法とその条件及び観察方法を検討した。  
Si基板上に酸化物株電極およびPMN-PTあるいはPZT強誘電体薄膜を堆積させた薄膜をArイオンミリングにより加工し、断面AFM観察した結果、適切に微構造が観察され、PZT層において圧電応答によるバタフライカーブおよび圧電応答像の観察に成功した。定量的な評価は今後の課題であるが、イオン研磨による薄膜断面形成技術およびAFM観察技術の確立に成功した。

研究成果の概要(英文)：It is expected that by approaching solid probes to the cross section of thin films, many properties involved in the inside of thin films can be analyzed. We aimed to consolidate fabrication technique of cross section of thin films as well as observation techniques of XAFM. In the present study, we demonstrated XAFM for ferroelectric thin films on oxide electrodes. After cutting, mechanical polishing, and Ar ion milling, the film were subjected to the XAFM. With XAFM, we could observe the cross section of the film successfully. For the PZT layer, piezoelectric response (so called butterfly curves) and piezoelectric mapping was successfully obtained. We have achieved the purpose of the project, to consolidate fabrication technique. In the future works, we aim quantitative analysis by XAFM.

研究分野：無機材料物性

キーワード：薄膜 強誘電体 応力 断面 原子間力顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

近年の電子機器の軽薄短小化に伴い、圧電材料として利用されている  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)に代表される強誘電体材料も小型化・高性能化を目指し、薄膜化が求められている。一方で材料をナノメートルレベルまで微細化することにより、従来のマイクロメートルサイズ材料では無視出来ていたナノ構造に起因する多くの因子(サイズ効果、微構造、配向性、応力)が特性に重要な影響を及ぼすことが明らかとなってきた。特に薄膜界面における応力状態はその特性への影響が大きいことが知られ、近年では、理想的な結晶構造を持つ単結晶の特性をはるかに凌駕する巨大特性が応力印加された強誘電体薄膜で得られる等、従来の常識を覆す大変興味深い現象が報告されている。上記のような研究動向に呼応して、これらのナノ構造因子の評価と物性との関係を解明する技術が強く求められるようになってきている。

### 2. 研究の目的

ナノ構造解析のための有力な手法として、透過型電子顕微鏡法(TEM)、原子間力顕微鏡法(AFM)が挙げられる。我々はこれまでに、 $\text{LaNiO}_3$ (LNO)系電極薄膜による PZT 系強誘電体薄膜への熱圧縮応力印加効果について、断面 TEM 観察による強誘電体薄膜の応力分布状態の観察を行ってきた。その結果、LNO/PZT 界面において高い面内圧縮応力印加状態となっており、これが高い強誘電特性発現の原因であることが示唆された。しかしながら TEM では格子定数・原子位置等に関する情報は得られても、試料の圧電応答を実測することは原理的に不可能である。一方で AFM を使用すれば、試料表面にプローブ(探針)を接近させることにより、目的とする場所の圧電応答を実測することが出来る。しかしながら一般的な AFM では試料表面にプローブをアプローチするため、試料内部の構造に関する解析や物性測定は不可能である。そこで本研究では、薄膜の断面方向からの AFM 観察(Cross Sectional AFM, XAFM)を行い、強誘電体薄膜の強誘電性・圧電性に及ぼす応力の影響について調査を行うことを目的とした。

XAFM では試料の断面切片を形成し、その断面をプローブにより観察する。プローブが試料内部(断面)に直接接触することにより、原理的には試料内部の物性値の分布を直接観測することが可能となる。XAFM 観察のためにはナノレベルの断面加工技術が必要となるが、我々はこれまでに培った Ar イオンミリング技術により TEM 試料加工技術を応用して薄膜断面加工を行い、かつ薄膜断面観察用試料ホルダーを自作して断面観察を行った。これまでの成果として、PZT 強誘電体薄膜の断面微構造を断面 AFM 観察により行い、薄膜断面微構造の観察に成功している。XAFM 観察に関してはいくつかの報告例があるが、これまでのところ XAFM による薄膜断面観察の報告例は、半導体積層膜等の断面の凹凸構造観察による内部構造の推測にとどまっており、

電流応答像等の簡易な観察例を除けば、直接的な物性評価の報告例はほぼ皆無である。この理由として、カンチレバーを上部電極として使用しているために、1. 電界が試料内部に放射状に広がってしまい、電流値を正確に評価できていないこと 2. プローブと電極間の誘電特性を測定する際に、表面の吸着水等を介した抵抗の低いパスがリーク電流を増大させてしまう可能性があること等が挙げられる。我々の XAFM によるこれまでの研究でも同様の課題に直面しており、強誘電体薄膜断面の強誘電特性や圧電特性の評価結果については満足な結果が得られていない。

これらの要因を取り除いて圧電応答観察をするために、本研究ではあえて絶縁体のカンチレバーにより圧電応答を評価し、薄膜の膜厚方向には独立した電極構造を形成する。すなわち、カンチレバーは試料の変形に関する情報のみ取得するために使用される。これにより探針先端への電界集中や電極面積の問題を避けることが出来る。試料表面を流れてしまう電流に対しては、観察雰囲気乾燥空気・酸素・窒素などに置き換えることで解決可能であると考えられる。

【研究期間内に明らかにしたい点】

絶縁体カンチレバーによる圧電応答測定が可能であるかどうか。

絶縁体カンチレバーによる圧電応答測定の精度がどの程度であるか。

絶縁体カンチレバーを用いた XAFM 観察で PZT 薄膜の圧電応答を定量的に評価できるか。

応力状態の異なる PZT 薄膜について、その差異を定量的に評価できるか。

【当該分野における本研究の学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義】

我々の知る限り、XAFM による強誘電体薄膜の圧電応答測定の例は他になく、独創性の高い研究であると言える。本手法によって得られる情報は薄膜への応力印加効果というこれまで推測されていた現象を直接的に観測可能とするものであり、その意義は大きい。また本手法により薄膜断面方向からドメインの動きをその場観察することも可能となることが期待でき、強誘電体のナノ構造研究に対する貴重な情報を提供するものであり、学術的価値の高い研究であると言える。

### 3. 研究の方法

(研究開始当初の研究方法案)

本研究で用いる XAFM による圧電応答測定ではカンチレバーのねじれ変位を利用して圧電応答特性を評価するが、定量的なデータを得るため、圧電特性の明らかな  $\text{LiNbO}_3$  単結晶試料を測定する。このデータを元に、後の過程で測定される PZT 薄膜の圧電応答のデータを補正する。

具体的には、I.まず通常の AFM と同様にして  $\text{LiNbO}_3$  単結晶の表面観察および圧電応答像からドメイン観察を行う。このとき、カンチレバーはねじれ変位で測定を行う。続いて II.各ドメインにおいて上下方向の振動およびねじれ変位の

それぞれについて圧電応答信号を定量的に評価し、この値をLiNbO<sub>3</sub>の既報の値と比較し校正する。データにはカンチレバーのパネ定数や試料 探針間の摩擦係数等が影響することが予想されるため、II.の段階では、単結晶表面を薄膜断面加工と同様にイオンミリングで加工し、薄膜における測定と同じ条件で測定を行う。

研究計画の後半では、カンチレバーの変位による圧電応答測定を薄膜断面で行う。薄膜試料としてはこれまでにTEM観察等を行い、試料内部の応力状態が明らかとなっているPZT/LNO/Si積層薄膜を用いる。試料作製はこれまでと同じCSD法により行い、薄膜断面加工も従来の方法と同様に、試料の切り出し・研磨、イオンミリング(クロスセクションポリッシャー、CP, JEOL)および550 2hのサーマルエッチングを行う。このようにして得られた薄膜試料をXAFM用試料ホルダーに固定し、断面からのAFM観察を行う。

III.では、ねじれ変位による圧電応答像観察を行う。この際、薄膜断面方向から観察したねじれ信号を研究計画前半に行われた単結晶試料の解析結果から推定される補正値を考慮して圧電定数評価を行う。尚、この際の電極構造は薄膜の上部電極、下部電極を用いて行い、カンチレバーはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の絶縁体のもを使用する。測定方法は従来の圧電測定と同じモードで行うが、電極間に印加する三角波(分極反転を起こさせる)およびsin波(ロックインアンプにより圧電応答の位相差を検出する)とねじれ変位信号とを同期させることによって、従来の測定と同じように圧電応答を検出できるものと考えられる。また、試料位置と同期させることによって圧電応答像のマッピングも可能となる。

IV.ではIII.の圧電応答像観察からさらに発展させ、応力状態の異なる薄膜について同様の観察を行う。応力を変化させるために、LNO電極の膜厚を50~200nmの間で変化させたPZT/LNO/Si積層膜を作製する。これまでの研究から、LNO膜厚と応力との間には相関があり、50nmから200nmにかけて面内の圧縮応力値が増大していく傾向が明らかとなっている。圧電応答より得られる圧電定数値はLNO膜厚によって変化すると考えられ、200nmのLNO上ではPZTの圧電定数が最大になるものと予想される。

尚、単結晶試料観察の際の電極は金電極をスパッタリング法により形成し、必要に応じて試料厚さを研磨等により行う。

【試料表面を流れるリーク電流の抑制策について】

プローブと電極間の誘電特性を測定する際に、表面の吸着水等を介した抵抗の低いパスがリーク電流を増大させてしまう可能性がある。これを低減するため、AFMをアクリル製の筐体で覆い、この内部を窒素ガス・酸素ガス等で置換することを試みる。その影響についてはI. およびII.においてミリング処理をした単結晶測定を行う際に評価する。特に測定環境における湿度を評価し、湿度とリーク電流値との相関から最適な観測条件を見積もり、その条件下で薄膜試料の評価を

行う。この手法では対策が不十分である可能性も考えられるが、その場合は筐体をステンレス製とし、ロータリーポンプで真空引きを行うことも検討する。

(実際に行った研究方法)

本研究において、最も重要かつ根源的な要素として、薄膜試料の断面加工方法が挙げられる。一般的にTEM試料加工の際に言われるように、観察対象となる試料の準備が最も重要な要素であり、観察結果の成否の8割は試料加工により決定する。本研究ではイオンミリングによる試料加工に特に着目してその条件だしを行った。Si基板上に化学溶液堆積法(CSD法)により電極としてLaNiO<sub>3</sub>(LNO)を堆積させ、その上にPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)強誘電体薄膜を堆積させたものを用いた(Pb:Zr:Ti=120:30:70)。この試料(PZT/LNO/Si)をダイヤモンドカッターにより3mm×7mmの大きさに切り出した後、断面を機械研磨した。研磨された試料の断面を更にArイオンによりイオンミリングした。イオンミリングにはCross section Polisher(CP, JEOL)を用いた。ミリング条件は加速電圧を4.5kVとし、ミリング時間をPZT側から研磨するものは7時間、Si基板側から研磨するものは9時間とした。ミリングされた断面をSEMにより観察し、研磨の状況を確認しながら最適なミリング条件を決定した。ミリング後の試料は自作の試料ホルダーに固定し、XAFMにより薄膜断面の微構造を観察した。さらにPZT薄膜部分とSi基板上にプローブをアプローチし、圧電応答評価を行った(測定条件: ±20V、20Hz)。

#### 4. 研究成果

CPを用いてPZT薄膜側から研磨を行った試料は断面の薄膜部分に再堆積物と考えられる付着物が観察された。一方Si基板側から研磨した試料では薄膜部分に再堆積物は確認されず、平滑な断面を得ることができた。このことから本試料ではこの条件が最適であると判断した。

AFMのタッピングモードを用いて観察した断面画像より、明瞭な断面画像を得ることに成功していることがわかる。CSD法によって得られるLNO層に特徴的なポーラス構造が観察されるほか、緻密なPZT層やこれらの層の界面も観察された。各層の膜厚はFE-SEMによる同試料の観察結果と一致しており、XAFMによる観察は結果は薄膜の断面構造を正しく反映していることが分かった。

AFMのコンタクトモードを用いて観察した断面画像において、PZT上の点とSi基板上の点の部分にプローブをアプローチし、圧電バタフライカーブの測定を行った結果、強誘電体であるPZT部分でバタフライカーブが得られ、Si基板部分では得られていないことから、観察された断面領域へのアプローチと圧電応答評価が可能であることが実証された。

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

(1) Satoshi Miyazaki, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki, "Ionic polishing and nano structure observation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by cross sectional atomic force microscopy", Electroceramic XV, 2016.6.27-29, Limoges (France)

(2) 坂元尚紀、宮崎智史、山本翔太、脇谷尚樹、鈴木久男、「Ar イオンミリングを用いた Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 薄膜断面の形成と AFM による圧電応答評価」日本顕微鏡学会 第72回学術講演会、平成28年6月15日、仙台国際センター(宮城県仙台市)

(3) 宮崎智史、坂元尚紀、川口昂彦、脇谷尚樹、鈴木久男、「ナノ材料の顕微鏡観察による局所構造の解析」第28回日本セラミックス協会秋季シンポジウム(招待講演)、平成27年9月16日、富山大学(富山県富山市)

(4) Naonori Sakamoto, Satoshi Miyazaki, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki, "Cross sectional ionic polishing for nano structure observation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin film by cross sectional atomic force microscopy", STAC-9, 2015.10.19-21, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

〔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

坂元 尚紀 (Naonori Sakamoto)

静岡大学 電子工学研究所 准教授

研究者番号:80451996