

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月18日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06731

研究課題名(和文) 酸化物ナノシート表面におけるPZT薄膜の配向成長およびドメイン形成機構の解明

研究課題名(英文) Comprehensive study for preferential crystal growth and domain formation mechanism of PZT thin films on metal-oxide nanosheets

研究代表者

内田 寛 (Uchida, Hiroshi)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：60327880

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：擬ペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物ナノシート表面におけるチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 薄膜の結晶成長とドメイン形成の機構を検証した。ペロブスカイト型酸化物と良好な格子整合性を有する $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ などのナノシートを担持した基板上においてPZT結晶の選択的な結晶配向性長を確認することができた。更に、その結晶配向性はナノシートを担持した基板材用の熱膨張係数に由来して発生する“熱応力”によって更に制御することができた。これらの特性を組み合わせることで、エピタキシャルPZT薄膜に匹敵する分極特性を汎用基板上に堆積した配向性PZT薄膜においても発現することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の最重要点は、酸化物ナノシート上でのPZT薄膜の結晶成長挙動を十分理解した上でその知見を有効に応用し、これまで単結晶基板上のエピタキシャルPZT薄膜でしか達成できなかった分極軸配向ならびに巨大分極発現を他の汎用基板上においても効果的に実現できることを実証した点にある。この成果は、単結晶表面上でのペロブスカイト型酸化物のエピタキシャル成長機構をより詳しく解明するといった学理的な観点、ならびにMEMSアクチュエータ/エナジーハーベスタなどの強誘電体薄膜素子を利用した電子デバイスの機能向上といった応用的な観点、といった各観点より学術ならびに産業の発展に寄与することものと期待する。

研究成果の概要(英文)：Mechanisms for crystal growth and domain formation of lead zirconate titanate  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) films were evaluated on crystal surface of metal-oxide nanosheets with pseudo-perovskite-type crystal structure. PZT crystals were grown with preferential crystal orientation successfully on the surface of  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  nanosheet which possesses favorable lattice matching with PZT unit cell. Furthermore, the crystal orientation and / or domain structure of the PZT film could be controlled by “in-plane thermal stress” generated from the mismatch of thermal expansion (or shrinkage) between the PZT film and substrates. The combination of these finding, i.e., the effects of lattice matching and thermal stress, enabled systematic design for crystal orientation and domain structure of the PZT films on versatile substrates, resulting in enhanced polarization property comparable with those of epitaxial PZT films.

研究分野：無機材料化学

キーワード：強誘電体 薄膜 チタン酸ジルコン酸鉛 分極 結晶配向性 ナノシート ゾルゲル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

チタン酸ジルコン酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) は優れた強誘電性・圧電性を有するペロブスカイト型酸化物であり、近年のマイクロエレクトロニクス分野においては強誘電体メモリや MEMS アクチュエータ/エナジーハーベスタなどの素子材料への応用が注目されている。当該分野では基板上に結晶成長させた薄膜素子形態 (厚さ数百 nm から数  $\mu\text{m}$ ) での PZT 利用が主体であるが、超微細サイズの PZT 薄膜において最大限の材料パフォーマンスを引き出すためには、異方的な分極特性を有する PZT 結晶格子 (図 1) の配向方位を基板上において制御することが必須である。そのアプローチは  $\text{SrTiO}_3$  などの単結晶基板を用いた PZT 薄膜のヘテロエピタキシャル結晶成長に関する数多く研究を通じて実証され、(i) PZT 薄膜の結晶配向性は、PZT 格子と基板表面の間の“格子整合性”と、結晶成長後の冷却過程に生じる“熱応力”の二要因によって決定されること、ならびに(ii) 分極方位の完全に制御された PZT (完全 c 軸配向 PZT 薄膜) は、最大  $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の分極特性を発現しうること、といった知見が明らかにされている。

(ii) に挙げる巨大分極特性は他材料では達成し難い注目すべき材料特性である。しかし、それを実現するための“格子整合性”と“熱応力”の組み合わせは限られた基板種に限定される。PZT 薄膜材料における結晶の選択配向成長ならびにドメイン構造制御を議論する上で“格子整合性”と“熱応力”の各要因を個別に制御することが強く望まれるが、従来の単結晶基板を利用したヘテロエピタキシャル結晶成長ではそれらの個別制御は不可能である。また、材料加工やコスト面などのデバイス応用の観点より、これらの結晶配向性および材料特性の制御は、シリコンウェハや金属シートなど、汎用性に富む様々の基板上で再現することが求められ、高コスト・脆性の単結晶基板 ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  等) はその選択外と述べざるを得ない。

それらを解決するための手段として、汎用基板を含む各種基板の表面に PZT 格子と類似した結晶構造を有するバッファ層を積層することで“格子整合性”と“熱応力”を独立して制御する技法を本申請では採用する。これまでもバッファ層を利用した配向性制御の研究 ( $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  二重層や自己配向性  $\text{LaNiO}_3$  層など) が報告されたが、プロセス条件 (真空・高温) や粒界応力緩和などの要因によりそれらの完全な実現には至っておらず、より適切なバッファ層材料の採用が強く求められる。

### 2. 研究の目的

本研究は、擬ペロブスカイト型結晶構造を有する“酸化物ナノシート”の結晶表面におけるチタン酸ジルコン酸鉛  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  薄膜の結晶成長ならびにドメイン形成の機構を解明することを第一の目的とした。更に、それらの機構に及ぼす格子整合性ならびに熱応力の影響を検証し、そこで得られた知見を利用することで、従来の単結晶基板におけるエピタキシャル成長でのみでしか達成されなかった結晶配向構造 (完全分極軸配向など) を金属シートやシリコンウェハ等の汎用基板上において実現することを最終的な目標に設定した。

### 3. 研究の方法

PZT 薄膜の結晶配向制御を実施するための酸化物ナノシート材料の選定および合成を実施する。PZT 固溶体はその化学組成 ( $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$  比) に応じてに正方晶あるいは菱面体晶いずれかの結晶系へと相転移し、その分極方位は著しく変化する。従って基板面方位への分極軸配向を実現するため、 $\text{PZT}(001)_c$  および  $(111)_c$  面配向用のナノシート材料の選定を検討した。

酸化物ナノシートの合成は、母材となる層状構造酸化物結晶の合成 (固相法 or フラックス法) 続いてそれらのイオン交換による層間剥離、といった手段により実施した。合成された酸化物ナノシートを水溶媒に分散し、これをシリコンウェハ等の基板表面にディップコーティングすることでナノシートをバッファ層として担持した基板を作製する。合成されたナノシートは形態観察および結晶構造評価などのキャラクタリゼーションを実施すると同時に、ナノシート担持基板表面への PZT 薄膜堆積 (ゾルゲル法) を実施することで格子整合性の有無を評価した。

薄膜作製の祭、基板種の選定に基づいた熱応力のチューニングにより、PZT 薄膜のドメイン構造制御を試行した。各種ガラス、シリコンウェハ、ステンレス鋼、その他合金など、熱膨張係数の異なる種々の基板上に酸化物ナノシートバッファ層を堆積し、それらの表面における PZT 薄膜の配向成長を行なうことでそれらのドメイン構造の変化を評価した。また、Pt 積層ガラスなど電極付基板での同様の実験を実施することによりドメイン構造と強誘電特性の関係を明らかにした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 配向制御用ナノシートバッファ層の探索および合成

各種の基板表面に(001) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシートを担持したのちにそれらの基板上に PZT 薄膜を堆積したところ、いずれも基板面に対して(100) $_c$ PZT の選択配向性を有する結晶成長の様式が観察された。これらはいずれも基板面内方位に対して配向を有さない一軸配向性の結晶成長様式を示すこともあわせて確認された。あわせて  $\text{MoO}_2$  および  $\text{MnO}_2$  などからなるナノシートの合成とそれらを用いた(111) $_c$ 配向性 PZT 薄膜の作製を試みたところ、配向性の向上自体は観察することができたが、良好な結晶配向性を確保することができなかった。ナノシート担持および PZT 薄膜堆積の雰囲気下におけるナノシートの安定性などに問題が残るものと予想されるため、(111) $_c$ 配向性 PZT 薄膜の作製を目指す上ではそれらの改善が求められる。

##### (2) 熱応力の誘起によるナノシート上でのドメイン構造制御

PZT 薄膜を各種基板上に作製する際、PZT 薄膜の結晶化時に薄膜試料の面内方位に対して基板の熱膨張係数に応じた熱応力が発生することが確認された。すなわち、熱膨張係数の低い  $\text{SiO}_2$  ガラスや Si ウェハ基板上では面内方向に引張応力が、熱膨張係数の大きい SUS や Inconel 等の金属基板上では圧縮応力がそれぞれ発生した。

加えて、(001) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート担持した各種基板上に作製された(100) $_c$ 配向性 PZT 薄膜では、それらの熱応力に応じて大きく異なるドメイン構造が発現することが確認された。例えば、正方晶組成の PZT 薄膜 [ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3$ ] を作製した場合、 $\text{SiO}_2$  ガラスや Si ウェハ基板上など引張応力の印加下では a 軸が基板面方位に配向した“a ドメイン”領域が薄膜試料の主なドメイン構造となり、対して金属基板上などの圧縮応力印加下では基板面方位に c 軸が配向した“c ドメイン”領域が主要なドメイン構造を形成することが判明した。これらの結果は、ドメイン構造の形成が基板表面の格子整合性よりも熱膨張係数の差に由来する熱応力により支配的に決定されることを示唆する。

##### (3) 汎用基板上における PZT 薄膜の完全分極軸配向成長と巨大分極の発現

前述した(1)および(2)の成果を利用することにより、 $\text{SrTiO}_3$  などの単結晶基板を使用せず汎用基板上においても配向制御された PZT 薄膜試料を作製する技術を確立することができた。これらの試料における強誘電特性の評価を実施したところ、いずれも潜在的に単結晶基板上に作製されたエピタキシャル PZT 薄膜と同程度の特性を有することが確認された。例えば、(001) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート担持 SUS 基板上に作製した正方晶組成 PZT 薄膜は基板面方位に対して(001)選択配向性を有しており、その強誘電特性は同組成のエピタキシャル薄膜と同程度(残留分極値 約  $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )であった。また一方で、(001) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ナノシート担持 Si 基板上に作製した正方晶組成 PZT 薄膜は基板面方位に対して(100)選択配向性を有し、その初期状態の特性自体は(001)配向性 PZT と比較して極めて低い。しかしながらこの(100)配向性 PZT 薄膜に一定以上の大電場を印加することでドメインスイッチングを誘起することが可能であり、Si ウェハ上などにおいても(001)配向性 PZT 薄膜に匹敵する分極特性を得ることができる。ナノシート担持基板上における一軸配向性 PZT 薄膜の電場誘起ドメインスイッチングはエピタキシャル PZT 薄膜のそれらよりも低電場で容易に発生するため、バルク材料で適用される分極処理による巨大分極の発現などを薄膜材料においても目指すことも可能であると期待できる。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

Hiroshi UCHIDA, Daichi ICHINOSE, Takahisa SHIRAIISHI, Hiromi SHIMA, Takanori KIGUCHI, Akihiko AKAMA, Ken, NISHIDA, Toyohika J. KONNO and Hiroshi FUNAKUBO, "Polarization Switching Behavior of One-Axis-Oriented Lead Zirconate Titanate Films Fabricated on Metal Oxide Nanosheet Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 10PF10-1-5 (2017).

〔学会発表〕(計 2件)

内田 寛、一ノ瀬大地、島 宏美、白石貴久、木口賢紀、赤間章裕、西田 謙、今野豊彦、舟窪 浩、「ナノシート界面層上に作製された一軸配向性チタン酸ジルコン酸膜の特性評価」、第34回強誘電体応用会議、2017  
大井智雄・野口慶人・茂木翔太、内田 寛、金鎮雄・島宏美、西田 謙、木口賢紀、赤間章裕、今野豊彦、舟窪 浩「金属酸化物ナノシート層を利用した BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の結晶配向制御」、第33回強誘電体応用会議、2016

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。