

## 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 5 月 17 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究 C

研究期間：2010～2012

課題番号：22560030

研究課題名（和文）*in-situ* ドメインコントロールによる強誘電体物性の制御研究課題名（英文）Control of ferroelectric properties by *in-situ* domain control

研究代表者

西田 謙 (NISHIDA KEN)

防衛大学校・電気情報学群・准教授

研究者番号：40299384

研究成果の概要（和文）：*in-situ*（その場観察）ラマン分光－有機金属気相成長複合装置を用いて強誘電体チタン酸鉛膜のドメイン構造生成メカニズムの解明とその構造制御を行った。ドメイン構造は、製膜直後の降温過程における応力緩和により形成されることが明らかになった。また、応力緩和過程を制御することによりドメイン配向度の制御に成功した。

研究成果の概要（英文）：The mechanism of domain formation and control of domain structure was investigated using *in-situ* Raman-MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) combined equipment. The domain structure was formed with releasing the residual strain in the films and it can be controlled by changing of atmosphere during first decreasing temperature after first film deposition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	800,000	0	800,000
2012年度	800,000	0	800,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	480,000	3,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：薄膜、*in-situ* モニタリング

## 1. 研究開始当初の背景

チタン酸鉛 $\text{PbTiO}_3$ は、現在最もよく使われている圧電セラミック材料のひとつである。膜厚が3～5  $\mu\text{m}$ 程度の $\text{PbTiO}_3$ 厚膜は、圧電特性において高い直線性を示すことから、MEMS (Micro Electro-Mechanical System)における自動車の“エンジン”に相当する重要な素子である圧電アクチュエータへの応用が期待されている。 $\text{PbTiO}_3$ の

圧電性を決定づけているのは、膜中のドメイン構造であることは広く認められているが、その特性とドメイン構造との関係は明らかでない。更にドメイン構造の生成機構はまったく解明されてこなかった。しかし、最大の特性が出現するドメイン構造の設計が現在の $\text{PbTiO}_3$ 研究の最重要課題であることは議論の余地は無い。最近、 $\text{PbTiO}_3$ 膜でのドメインのスイッチングを積極的に利用した

新しい展開が報告され、ドメイン構造の重要性への関心は急激に高まっている。PbTiO<sub>3</sub>膜のドメイン構造は、製膜後、室温への降温過程において相転移温度( $T_c$ )を越えることにより生成される。今まで $T_c$ 測定は、一度作ったサンプルを再度昇温して測定を行ったものである。しかし、実際にはドメインの生成機構の起源は応力緩和なので、一度冷却してしまったサンプルは最初のものとは異なると考えられていた。そこで我々は、*in-situ* (その場)でドメインの生成過程をモニタリングできる*in-situ*ラマン分光気相成長装置を世界に先駆けて独自に開発し、強誘電体チタン酸鉛(PbTiO<sub>3</sub>)膜作製直後、最初の降温過程で薄膜中に内在する応力変化の様子を測定する事に成功した。そこで、この研究成果を踏まえ、この応力変化、更にドメイン生成過程を決定している要因を明らかにし、積極的にドメイン生成過程にアプローチすることが重要であると考えようになった。

そこで本研究では、強誘電体の物性を決定づけているドメインの生成過程を*in-situ*でモニタリングし、ドメインの生成をコントロールするパラメータを解明する事により所望の構造を有する強誘電体ドメインの生成を行う。このドメイン生成過程の制御により、従来行われていた組成制御等の方法以外の新しい強誘電体物性制御技術の確立を行う。

## 2. 研究の目的

ラマン分光法を用いた*in-situ*モニタリングは、膜中の構造の変化に非常に敏感で相転移等の測定に対し最適な方法である。また、この方法は従来の研究であるPbTiO<sub>3</sub>膜の単なるドメイン“観察”ではなくドメイン“制御”の基となる貴重なデータを取得することが出来る。そこで本研究は、*in-situ*ラマン分光解析によりPbTiO<sub>3</sub>膜のドメインの生成を決定づけている要因を明らかにし、*in-situ*モニタリングをしつつ、このパラメータを制

御する事により所望の構造を有する強誘電体ドメインの生成を行う。具体的には、以下の3点を明らかにする研究を行う。

- 1) *in-situ*ラマン分光法により製膜後の降温過程においてPbTiO<sub>3</sub>膜の結晶構造変化を測定することによりPbTiO<sub>3</sub>膜の真のキュリー温度変化を測定する。
- 2) 雰囲気やPbTiO<sub>3</sub>膜の成長条件を変えてドメイン生成過程に与える影響を明らかにし、ドメインの生成をコントロールするパラメータを解明する。
- 3) 2)の結果を製膜条件にフィードバックすることにより、任意の配向及び大きさを持ったドメイン構造のPbTiO<sub>3</sub>膜を作製し、物性制御を行う。

## 3. 研究の方法

図1に示す*in-situ*ラマン分光-有機金属気相成長複合装置を用いて実験を行った。基板として(111)Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si および(100)Pt/MgO 基板を用いた。PbTiO<sub>3</sub>の製膜条件を以下に示す。

製膜温度	:576 °C
成長圧力	:600 Pa
Pb キャリアガス流量	:50 sccm
Ti キャリアガス流量	:30 sccm
O <sub>2</sub> ガス流量	:100 sccm

作成した膜の膜厚はすべて約 1.5 μm であった。膜形成後にプローブをチャンバー内に挿入し、PbTiO<sub>3</sub>膜のラマンスペクトルを測定した。ラマン分光装置にはレニショーKKの system1000 を用いた。励起光には Ar イオンレーザ 514.5 nm を用い、レンズを用いて試料表面上に集光(直径 ~10 μm)した。測定時間は 5 sec.とした。その場観察時にはサンプルは高温になり、揮発性の高い酸素の欠損を防ぐため測定は O<sub>2</sub> ガス雰囲気

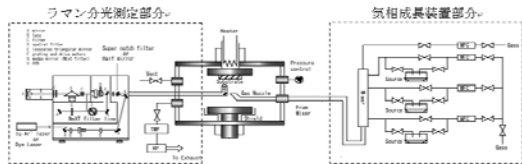


図1 in-situ ラマン分光気相成長装置の概略図

中で行なった。チャンバー内の気圧は 400 Pa に設定した。室温まで降温した後は、サンプルをチャンバーから取り出し XRD による配向測定を行なった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 降温過程における PbTiO<sub>3</sub> 膜

##### のその場観察

図 2 に製膜後の降温過程で各基板上の PbTiO<sub>3</sub> 膜から得られたラマンスペクトルを示す。

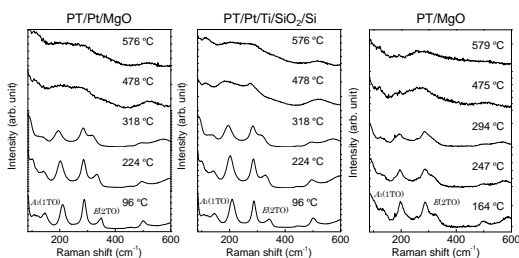


図2 製膜後の降温過程で各基板上の PbTiO<sub>3</sub> 膜から得られたラマンスペクトル

従来のバルクでの実験報告と同様に温度の低下に伴い徐々にラマンスペクトルが変化し、常温付近では完全に正方晶相の典型的なラマンスペクトルへと変化している。図中には正方晶 PbTiO<sub>3</sub> のピーク名を示している。PbTiO<sub>3</sub> 以外のラマンピークは観測されないことから、異相は形成されていないと考えられる。室温まで降温した後は、サンプルをチャンバーから取り出し、XRD による測定を行った。図 3 に各 PbTiO<sub>3</sub> 膜から得られた  $\theta$ -2 $\theta$  スペクトルを示す。PbTiO<sub>3</sub> 膜及び基板以外の回折ピークは観測されない。どちらの基板上でも PbTiO<sub>3</sub> の回折ピークは(001)及び(100)面のものが支配的であり、(001)/(100)優先配向であることがわかった。また、Pt/MgO 基板上では(001)面のピークが強く、Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上では

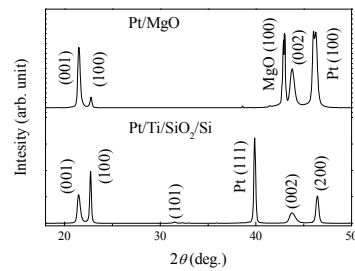


図3 チタン酸鉛の XRD スペクトル

(100)面のピークが強く出ている。これは Pt/MgO 基板の方が分極軸方向に多く配向していることを示している。図 2 より PbTiO<sub>3</sub> 膜のキュリー温度の見積りを行った。図 4 に A<sub>1</sub>(1TO)モードの周波数-温度依存性を図 4 に示す。温度上昇に伴い周波数が急激に低周波数に近づいていることが分かる。周波数が最も低くなった温度をキュリー温度とした。

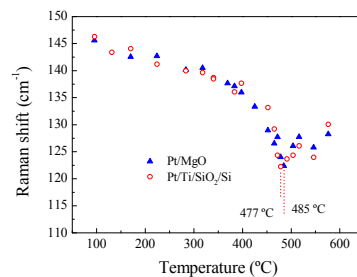


図4 A<sub>1</sub>(1TO)モードのピーク位置の温度依存性

キュリー温度は Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 及び Pt/MgO 基板上の膜でそれぞれ約 477 及び 485°C であった。これは単結晶のキュリー温度より低い。この原因としては、膜中に導入された応力の影響であると考えられる。応力の温度変化に関しては、E(2TO)モードの周波数の温度依存性から調べた。図 5 に E(2TO)モードのピーク位置の温度依存性を示す。E(2TO)モードのピーク位置は温度上昇に伴い低波数側にシフトし、460°C 付近から高波数側へとシフトしている。E(2TO)モードは 2 軸性の圧縮応力に対して高波数側にシフトすると考えられる。図 5 においてピーク位置は、キュリー温度以上では、Pt/MgO 基板の方が Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板よりも高波数側にシフトしている。このことから、

Pt/MgO 基板上では Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板に比べ圧縮方向の応力が強いと考えられる。PbTiO<sub>3</sub> 膜の配向は圧縮応力下では *c* ドメインが、引っ張り応力下では *a* ドメインが多くなると考えら

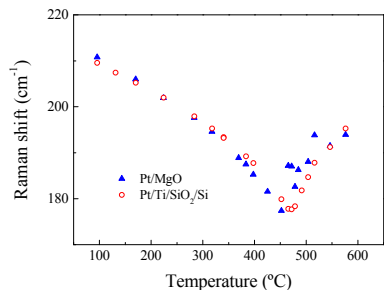


図 5 E(2TO)モードのピーク位置の温度依存性

れており、上記の結果は XRD (図 3) の結果とよい一致を示している。また、製膜直後での両膜のピーク位置は、ほぼ同じであったが、温度を下げるに従い違いが生じている。これは格子定数差から考えると、Si 上では MgO 上よりも Pt には強い引っ張り応力が発生する。また、Pt、MgO 及び Si の熱膨張係数は  $8.8 \times 10^{-6}$ 、 $11 \times 10^{-6}$  及び  $2.6 \times 10^{-6}$  /°C であることから、Pt/MgO 基板上では Pt は温度低下に伴い圧縮応力が、Si 基板上では引っ張り応力が生じる。このような違いが PbTiO<sub>3</sub> 膜の残留応力に影響したものと考えられる。つまり、製膜直後の降温過程においてキュリー温度以下でドメインが形成される際に、結晶に転位などの不可逆的な変化が発生していると考えられる。これは、配向など PbTiO<sub>3</sub> 膜の特性を制御するためには、製膜過程及びその後の降温過程での残留応力制御が重要であることを示唆している。

## (2) 降温速度の違いによる PbTiO<sub>3</sub> 膜中

の残留応力変化のその場観察

図 6 に、製膜後、急冷 (-17.5 °C/min.) 及び遅冷 (-2.7 °C/min.) した PbTiO<sub>3</sub> 膜のラマンスペクトルを示す。図 2 と同様に立方晶から正方晶への構造相転移が見られる。図 7 に降温過

程における E(2TO)モードのピーク位置の変化を示す。図 2 と同様に最も周波数が下がった位置をキュリー点とした。図 2 より急冷にした方が、遅冷した PbTiO<sub>3</sub> 膜よりもキュリー点が低い事がわかった。これは、熱応力緩和が急冷

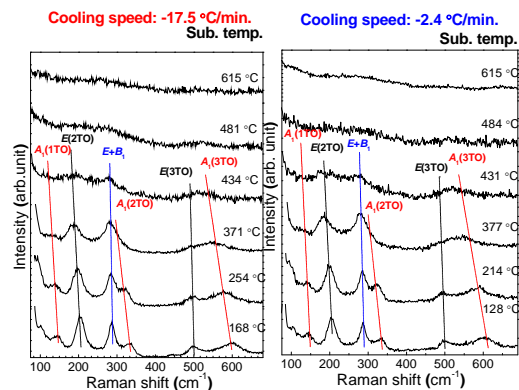


図 6 異なる降温速度における PbTiO<sub>3</sub> 膜からのラマンスペクトル

にした方が遅いことを意味している。つまり、残留応力が大きく蓄積していることを示している。この残留応力蓄積により、強誘電体ドメインの配向に違いが生じると考えられる。図 8 に XRD の測定結果を示す。急冷の方が遅冷に比べ *c* ドメイン ((001)面配向) 比が 0.79 と大きくなっていることがわかった。以上の結果より、製膜後最初の降温過程における雰囲気制御によりドメイン構造制御が可能である事がわかった。

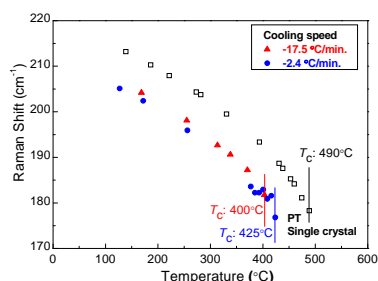


図 7 E(2TO)モードのピーク位置の温度依存性

2012年09月14日、松山大学文京キ  
ャンパス

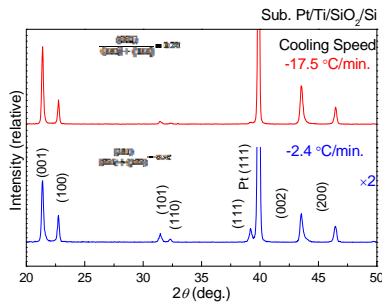


図 8 異なる降温速度で作製した PbTiO<sub>3</sub> 膜の XRD スペクトル

(3) まとめ

*in-situ* (その場観察) ラマン分光—有機金属気相成長複合装置を用いて強誘電体チタン酸鉛膜のドメイン構造生成メカニズムの解明とその構造制御を行った。ドメイン構造は、製膜直後の降温過程における膜と基板の間に蓄積された応力の緩和(構造相転移)により形成されることが明らかになった。また、降温速度を変化させると応力緩和温度が変化しドメイン配向度を変化させる事に成功した。ドメイン配向は、強誘電体物性に大きな影響を持つことから強誘電体膜物性の制御が可能であると考えられる。

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 5 件)

1. M. Nishide, M. Matsuoka, T. Tai, T. Katoda, H. Funakubo, K. Nishida, T. Yamamoto, Rapid and high sensitive structure evaluation of ferroelectric films using micro-Raman spectroscopy: *In-situ* observation of stress accumulation and release in PbTiO<sub>3</sub> films during first cooling process, Mat. Sci. and Eng., 査読有、18、2011、092002-1 - 092002-4  
DOI:10.1088/1757-899X/18/9/092002

[学会発表] (計 18 件)

1. 松岡 将史, 西出 正道, 田井 丈嗣, 金 鎮雄, 島 宏美, 河東田 隆, 舟窪 浩, 西田 謙, 山本 孝、様々な降温条件における PbTiO<sub>3</sub> 膜中のドメイン形成のその場観察、第 73 回応用物理学会 学術講演会、2012 年 09 月 11 日～

2. M. Matsuoka, M. Nishide, K. Nishida, H. Shima, T. Tai, Kim J. W., H. Funakubo, T. Yamamoto, and T. Katoda、*In-situ* observation at the various conditions of first cooling process after PbTiO<sub>3</sub> film CVD deposition、International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF) 2012、2012 年 06 月 18 日～2012 年 06 月 21 日、The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China

[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：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西田 謙 (NISHIDA KEN)

防衛大学校・電気情報学群・准教授

研究者番号：40299384

(2) 研究分担者

舟窪 浩 (FUNAKUBO HIROSHI)

東京工業大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：90219080

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：