強誘電体薄膜研究の最近の展開

正 員 奥山 雅則*

Recent Research Development of Ferroelectric Thin Films

Masanori Okuyama*, Member

Recent research development of ferroelectric thin films has been introduced from the viewpoint of various electronic device application such as nonvolatile memory, infrared sensor, piezoelectric transducers and electrooptic devices. Explained materials of the ferroelectric thin films are PZT, Bi-layer-structured ferroelectrics, BiFeO₃, YMnO₃ and P (VDF-TrFE).

キーワード：強誘電体薄膜，不揮発性メモリ，センサ，トランスデューサ，マルチフェロイック

Keyword：ferroelectric thin films, nonvolatile memory, sensor, transducer, multiferroic

1. はじめに

強誘電体薄膜の作製，微視的構造や物性の解明，電子デバイス応用はここ 20 数年急速に発展してきた。これはとりもなおさず，分極履歴現象を利用した強誘電体不揮発性メモリ FeRAM 開発のための膨大な研究によるところが大きい。この中で分極反転繰り返しによる分極履歴の劣化“疲労”，電界がシフトする“インプリント”，膜厚が小さくなると強誘電性を失うという“サイズ効果”などの多くの問題点は解決されたり，その要因が解明されつつある。これらの研究開発により，FeRAM は高速，低消費電力の特長をもつ不揮発性メモリとして新たな市場を創出している。

この FeRAM は強誘電体薄膜の分極履歴現象を用いた典型的な電子デバイス応用であるが，強誘電体は分極履歴現象のみならず，大誘電率やその電界変化，焦電性，圧電性，電気光学効果，光起電力効果，電気抵抗の雰囲気ガス変化など注目される現象が多い。さらに最近，低温で合成可能な有機強誘電体薄膜や強誘電性，強磁性，強弾性を併せ持つマルチフェロイックス薄膜が新しい物質として注目され，大きな展開が期待されている。

これらの現象を利用した応用として，大誘電率を利用したキャパシタそして電界変化を利用による μ 波チューナブルフィルタ，また，Si Micro-machining 技術を用いて作製された μ m オーダー厚の membrane 上の強誘電体薄膜による MEMS (Micro Electro Mechanical System) 素子応用がある。これには，焦電性を利用した赤外線センサや，圧電性を利用した超音波センサ，インクジェットプリンタ，マイクロミラーがある。さらに，電気光学効果を用いて IC 間の高速

光信号転送や光集積回路などの応用も期待されている。マルチフェロイックスでは電界制御の磁気光素子や多値メモリ等の応用が期待される。

ここでは，このようにして開発され，また今後期待されている代表的な強誘電体薄膜の作製，物性についての現況について概説したい。

2. PZT, PbTiO₃ 薄膜の極薄化，強誘電性制御および低温成長

PZT (PbZr_xTi_{1-x}O₃) は，メモリ応用は勿論赤外線センサ，圧電センサやアクチュエータ，電気光学デバイスなど電子応用への大きな期待から最もよく研究がなされた材料である。この PZT の薄膜化はスパッタリング，レーザアブレーション法，ゾルゲル法，MOCVD (有機金属気相成長) 法を始めとしてこれまで多くの研究がなされてきた。なかでも，MOCVD は，低い基板ダメージ，容易な組成制御，大面積化可能，高速堆積，良好なステップカバレッジ等の特長から素子作製のための強誘電体薄膜作製法としても優れている。PZT 膜や PbTiO₃ 膜は MOCVD により研究が進んでおり，以下に最近のトピックスを述べる。

〈2・1〉 成長初期の島状成長と極薄膜 ここで，薄膜の構造，物性に大きく影響するのは，基板の結晶性，配向性であり，その初期核発生が重要なポイントとなる。また，初期核はナノサイズであり，従来からの強誘電性発現についてサイズ効果が問題となっていた。最近，清水らは SrTiO₃ や Pt 基板上に MOCVD により PbTiO₃ や PZT を短時間成長させ自己集合化現象によりナノサイズの島構造を形成し，その成長様式や物性について調べた^{(1)~(3)}。AFM 観察により，自己集合島は基板の配向性に沿ってごく初期には高さ，幅両者とも増加，島の密度が減少し，その後 2 次元的な成長が支配的となってくることを示した。異なる面方位(111), (110), (100)の SrTiO₃ 単結晶基板上に Pt 膜続いて PbTiO₃ 膜を

* 大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻電子光科学領域
〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3
Osaka University, Graduate School of Engineering Science
1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

図1 (111), (110), (100) SrTiO₃ 基板上の PbTiO₃ 膜島状構造と圧電応答ヒステリシス

Fig. 1. Microscopic Image of island-like structure of PbTiO₃ thin films deposited on (111), (110), (100) SrTiO₃ substrates

成長させたときの表面形状を図1に示す。(111), (110), (100)の晶癖に対応して三角錐，屋根型横長直方体，正方形柱構造のナノサイズ構造が見られる。これらのナノサイズ島の圧電応答の電圧依存性も図1にあるようにヒステリシスを有し，強誘電性を示唆している。膜厚が1.5-9nmの構造においてもヒステリシスが観測された。さらに，成長を進め，膜厚20nmのPZT膜において分極ヒステリシスが観測され，薄膜におけるサイズ効果に大きな問題が生じないことを示唆した。

〈2・2〉 結晶配向性制御による分極ヒステリシスの改善

MOCVDのPZT膜は(100)SrRuO₃/SrTiO₃基板上には(100)と(001)配向のみが成長するが，製膜温度と膜厚を変えることで(001)面体積比 $(V(001)/[V(001)+V(100)])$ は制御できる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。(001)体積比1のPZT膜が高温，極薄の場合に得られ，そのD-Eヒステリシスは図2に示すように角型比が良いものとなっている。残留分極Prは(001)面の体積比に線形の依存性を示し，分極方向面(001)へ配向が分極増加に有効であることを示している。

〈2・3〉 水熱処理によるPZT薄膜の低温作製

現在，FeRAMに使われているPZTやSBT (SrBi₂Ta₂O₁₅) 薄膜作製にはMOCVD，ゾルゲル法，スパッタリング法などいずれの方法を用いても600℃程度の高温度処理を必要としている。しかし，信号処理を行うLSIには通常Al金属膜配線が使われており，その融点の450℃を超えるため強誘電体薄膜をLSIのフロントプロセスで作製した後に金属配線を行わねばならず，汚染を考慮したプロセスラインを必要としている。そこで400℃以下で強誘電体薄膜ができればエンドプロセスにもってこれ製造上非常に有利となる。

水熱処理は，図3に示すようなオートクレーブ中の容器内の水溶液に基板を浸漬し密閉して100-300℃程度で処理することにより酸化物結晶を得る方法で，PZTのゲル膜をKOHとPb(OH)₂混合溶液中で水熱処理することにより結晶化することができる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。図4に示すようにPZTゲル膜のXRDには基板のPtのピークのみしか見られないが，160℃，

図2 (001)面の体積比が1の場合のMOCVD PZT薄膜の分極ヒステリシス

Fig. 2. Polarization hysteresis of MOCVD PZT thin films having (100) volume ratio of 1

図3 水熱処理用オートクレーブの構造

Fig. 3. Structure of Autoclave

図4 PZTゲル膜とKOHとPb(OH)₂混合溶液中で水熱処理した膜のXRDパターン

Fig. 4. XRD patterns of gel-PZT film and PZT film treated in mixture solution of KOH and Pb(OH)₂

60 分水熱処理により(111)の大きなピークが現れ、結晶化したことがわかる。水熱処理した PZT 膜を 400°C, 10 分処理することにより分極ヒステリシスが観測されるようになる。KOH は半導体プロセスでは用いることができないため Ba (OH)₂ と Pb (OH)₂ の混合溶液を用いて PBZT ((Pb,Ba) (Zr,Ti) O₃) 膜が作製されている。

3. Bi 層状構造強誘電体薄膜の元素置換と自然超格子構造による分極量の増大

〈3・1〉 元素置換による Bi₄Ti₃O₁₂ 膜の分極の増大 Bi 層状構造強誘電体 Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) の Bi または Ti サイトを別の元素で置き換えることにより分極量, 坑電界の制御が行われた。MOCVD においても実現されているがここでは化学溶液プロセスによる結果を示す。化学溶液プロセスでは, 溶液を塗布, 乾燥, 仮焼成, 本焼成などと真空装置を用いずに簡便に薄膜を作製できるところから, よく使われている。Bi を 3% 過剰にし少量の希土類金属で Bi の一部を置換した組成で金属アルコキシドを混合して前駆体溶液を調整し, コーティング, 焼成により Pt 膜基板上に製膜した⁽⁸⁾。図 5 は La, Nd, Sm, Gd で置換した BIT 膜 (BLT, BNT, BST, BGT) と置換無しの BIT 薄膜の D-E ヒステリシスを示す。BLT, BNT で分極量の増大が得られている。さらに, Ti の一部を Si や Ge で置換した薄膜でも分極の増大が確認された⁽⁹⁾。

〈3・2〉 Bi 層状構造強誘電体自然超格子構造格子薄膜 Bi 層状構造強誘電体 (BLSF) は単層または複数層 (m 個) の擬ペロブスカイト構造を Bi₂O₂ 層で挟まれた層状構造となっており, その自発分極は擬ペロブスカイト構造の層面内の回転ならびに面に垂直方向の傾きに由来するものと考えられている。異種の擬ペロブスカイト構造が超格子構造を構成すれば Bi₂O₂ 層を通じて格子定数の違いにより歪が生

図 5 La, Nd, Sm, Gd で置換した Bi₄Ti₃O₁₂ 膜の分極ヒステリシス

Fig. 5. Hysteresis of Bi₄Ti₃O₁₂ thin films substituted by La, Nd, Sm and Gd

じ, 分極量の変化が期待できる。

m の異なる BLSF を等量混合して作製したセラミックターゲットを用いた PLD 法により薄膜作製が試られた⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。図 6 は Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT, $m=3$) と SrBi₄Ti₄O₁₅ (SBTi, $m=4$) 混合ターゲットより得られた薄膜の XRD を示す。BIT と SBTi のピーク位置外に大きなピークが見出され, これは BIT と SBTi の 1 unit の和にほぼ等しい。さらに逆格子マッピングや図 7 に示す TEM 像から BIT と SBTi が交互に積層された超格子構造となっていることがわかった。さらに, Bi₃NbTiO₉ (BTN, $m=2$) と BIT の超格子膜では, 2 units の BTN と 1 unit の BIT が積層した変則的な構造ととることがわかった。

図 6 BIT-SBTi 自然超格子膜の XRD パターン

Fig. 6. XRD pattern of 6BIT-SBTi natural super lattice

図 7 BIT-SBTi 自然超格子膜の TEM 像

Fig. 7. TEM image of BiT-SBTi natural superlattice film

BIT-SBTi 超格子膜の D-E ヒステリシスは 750°C, 45 分の熱処理により分極量が増加し、角型比が改善されている。また、 $m=1$ の Bi_2MoO_6 と $m=2$ の $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ の薄膜では成長条件により通常の 1 unit ずつの超格子構造と 2 units と 1 unit ずつの超格子構造の 2 種類の構造をとる。

4. マルチフェロイック薄膜

強誘電性、強磁性あるいは強弾性を併せ持つ物質がマルチフェロイック材料として注目されている。

〈4・1〉 BiFeO_3 膜の強誘電分極 BiFeO_3 は PLD 法により酸素雰囲気中で Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上に成長された⁽¹²⁾⁽¹³⁾。薄膜はペロブスカイト単層からなる多結晶 BiFeO_3 となっている。絶縁性は基板温度、雰囲気ガス、ガス圧などの成長条件を最適化することにより大きく依存する。図 8 に最適化された電流密度-電界特性を示しており、80K では 1033kV/cm で電流密度が $3 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ と大きく低減されている。誘電率と誘電正接は、RT でそれぞれ 134 と 0.048, 80K で 95 と 0.021 となる。これらの値は温度減少や測定周波数増加とともに徐々に減少する。さらに、誘電率はバタフライ曲線状のヒステリシスを示す。

室温と 80K で得られた分極ヒステリシス特性を図 9 に示す。ヒステリシス特性は飽和した曲線となり、その自発分極 P_s 、残留分極 P_r 、坑電界 E_c は、室温で 667kV/cm 印加時それぞれ $110 \mu\text{C/cm}^2$, $102 \mu\text{C/cm}^2$, 271 kV/cm, また 80K では 1033 kV/cm の電界が印加でき P_s $166 \mu\text{C/cm}^2$, P_r $152 \mu\text{C/cm}^2$, E_c 308 kV/cm となり、分極値は PZT や PbTiO_3 の最大分極値の約 1.5 倍となる。印加電圧の周波数が 1Hz 以上ではヒステリシスはほとんど変わらず、リーク電流も小さいことからこの特性は分極反転によるものと考えられる。

さらに、AFM で得られた圧電応答の電界依存性においてもヒステリシスが得られ、圧電係数は 66pm/V で Ti-rich PZT と同等程度であり、非鉛圧電体としても期待できる。さらに電界印加時の面分布からドメインの核成長が観察された。磁化特性は本来反強磁性であるが、わずかなスピンのキャンティングによって弱い強磁性を有し、室温で飽和性

図 8 BiFeO_3 薄膜の室温、80K での電流密度-電界特性
Fig. 8. Polarization hysteresis of BiFeO_3 thin film

の良い磁気ヒステリシス特性が得られた。最大印加磁場が 10kOe の時飽和磁化は 40emu/cm^3 となった。

さらに tetragonal phase BiFeO_3 の構造を第 1 原理計算により理論解析した⁽¹⁴⁾。Tetragonality の基板面格子定数依存性の理論値と実験値は比較的よく一致している。最適化構造での Berry phase の自発分極理論値は $143.5 \mu\text{C/cm}^2$ となり、実験値に近いことがわかった。

マルチフェロイック材料に期待されているのは、磁気効果を電圧で制御をしたり、その逆を行えるという電気磁気効果である。図 10 は BiFeO_3 薄膜の分極ヒステリシスの磁場依存性を示す。磁場無しと 1.1T の磁場があるヒステリシスが僅かに変化しその可能性を示唆しているが⁽¹⁵⁾、もっと

図 9 BiFeO_3 薄膜の室温、80K での分極ヒステリシス
Fig. 9. Polarization hysteresis of BiFeO_3 thin film measured at room temperature and 80 K

図 10 BiFeO_3 薄膜の分極ヒステリシスの磁場依存性
(上の図は拡大図)

Fig. 10. Magnetic field dependence of BiFeO_3 thin film
(Upper figure shows enlarged characteristics)

大きい効果が物性面、応用面からも期待されている。

〈4・2〉 YMnO_3 薄膜 YMnO_3 は六方晶の結晶構造で、 c 軸方向に分極を持つ強誘電性、面内方向に反強磁性を有するマルチフェロイック物質である。レーザーアブレーション法やゾル-ゲル法により Pt 膜上に YMnO_3 薄膜が作製され、強誘電性と強磁性の共存が確認されている。さらに 100K 付近の誘電率の印加電圧依存性において磁場を印加することにより僅かに誘電率が変化することを見出し、磁気電気相互作用があると報告されている⁽¹⁶⁾。

5. P (VDF-TrFE) 高分子膜

ポリ弗化ビニリデン PVDF (polyvinylidenefluoride) はそのフィルムを延伸することにより比較的大きな強誘電性を示す。この PVDF と三弗化エチレン (TrFE, Trifluoroethylene) を共重合体 P (VDF-TrFE) はスピスコーティングと低温熱処理により容易に低温で作製可能な有機強誘電体薄膜となる。しかし、これまで報告された P (VDF-TrFE) は膜は坑電界が高く、実用性に乏しかったが、最近数十 nm の膜厚の薄膜において坑電界の低いものの作製に成功し、不揮発性メモリや圧電デバイスへの応用が期待されている⁽¹⁷⁾。

6. まとめ

センサ、アクチュエータ、メモリ用電子材料として期待される強誘電体薄膜についての最近の動向について紹介した。強誘電性は前述のように基板との組み合わせ、分子構造の変化、元素置換、欠陥制御などにより改善される。これは強誘電体の物性が構成元素の格子内位置の微小変位によるもので、構造変化に非常に敏感であることによると考えられる。さらに、これら強誘電性と強磁性の両者の物性を有し、その相互作用も期待できるマルチフェロイクスについても紹介した。今後もデバイス側からの要求に対応した新しい発見、展開が輩出されることが期待される。

謝 辞

本稿作成にあたり、兵庫県立大学清水勝氏、東京工業大学 舟窪 浩氏、名古屋大学 坂本 渉氏に資料提供いただき、感謝致します。

(平成 19 年 9 月 21 日受付)

文 献

- (1) H. Nonomura, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu, and K. Honda : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, p.5918 (2003)
- (2) M. Shimizu, H. Nonomura, H. Fujisawa, H. Niu, and K. Honda : Abs. 15th Int. Symp. On Intergrated Ferroelectrics, p.440 (2003)
- (3) H. Fujisawa, M. Okaniwa, M. Shimizu, and H. Niu : Jpn. J. Eur.Ceram. Soc., Vol.24, p.1641 (2004)
- (4) H. Morioka, G. Asano, T. Oikawa, H. Funakubo, and K. Saito : Appl. Phys. Lett., Vol.82, p.4761 (2003)
- (5) H. Morioka, G. Asano, T. Oikawa, H. Funakubo, and K. Saito : Appl. Phys. Lett., Vol.82, p.4761 (2003)
- (6) Z. Wei, K. Yamashita, and M. Okuyama : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.40, p.5539 (2001)
- (7) Z. Wei, M. Noda, and M. Okuyama : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.41, p.6619 (2002)
- (8) M. Yamada, N. Iizawa, T. Yamaguchi, W. Sakamoto, K. Kikuta, T. Yogo, T. Hayashi, and S. Hirano : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, p.5222 (2003)
- (9) W. Sakamoto, N. Iizawa, T. Yogo, T. Hayashi, and S. Hirano : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, p.L1384 (2003)
- (10) A. Shibuya, M. Noda, M. Okuyama, H. Fujisawa, and M. Shimizu : Appl. Phys. Lett., Vol.82, p.784 (2003)
- (11) A. Shibuya, S. Ikemori, W. B. Wu, M. Noda, and M. Okuyama : Appl. Phys. Lett., Vol.83, p.1411 (2003)
- (12) K-W Yun, D. Ricinschi, T. Kanashima, M. Noda, and M. Okuyama : Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, p.L647-648 (2004)
- (13) K-W Yun, M. Noda, and M. Okuyama : Appl. Phys. Lett., Vol.83, p.3981 (2003)
- (14) D. Ricinschi, K-W Yun, and M. Okuyama : J. Phys. Condense, Vol.18, p.L97 (2006)
- (15) S. Nakashima, K-W Yun, Y. Nakamura, and M. Okuyama : Mt. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.966, T03-13 (2007), Boston (2007)
- (16) 藤村紀文・吉村 武 : 「日本鉄属学会講演概要」, p.72, 広島 (2005-9)
- (17) 藤崎寿美子・石原 宏・藤崎芳久 : 「第 68 回応用物理学会学術講演会」, 4aZL-9 (2007-9)

奥 山 雅 則

(正員) 1946 年 3 月 4 日生。1973 年大阪大学大学院基礎工学研究科博士課程電気工学分野修了。1973 年日本学術振興会奨励研究員。1974 年 4 月大阪大学基礎工学部電気工学科助手。1991 年大阪大学基礎工学部電気工学科教授。1997 年より大阪大学大学院基礎工学研究科教授。強誘電体・機能性誘電体薄膜の作製評価と電子デバイス・センサへの応用。センシング技術応用研究会, 次世代センサ協議会, 応用物理学会, 日本物理学会,

日本表面科学会, 日本赤外線学会, 日本放射光学会, 材料学会, IEEE 各会員。