

MOCVD 法により作製した強誘電体
Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜及びナノ構造の
物性に関する研究

2003 年

藤沢 浩訓

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 強誘電体薄膜の問題点とその現状	2
1.2.1 強誘電体薄膜のサイズ効果と強誘電性に対する臨界サイズ	2
1.2.2 強誘電体薄膜の高品質化	3
1.2.3 強誘電体薄膜の物性及び物理現象の微視的理解	4
1.3 本研究の目的	5
1.4 本論文の構成	5
第2章 試料の作製及び評価方法	7
2.1 試料の作製方法	7
2.1.1 基板及び電極材料	7
2.1.2 下部電極薄膜の作製	7
2.1.3 強誘電体 PZT 薄膜の作製	8
2.1.4 上部電極の作製	10
2.2 試料の評価方法	11
2.2.1 X線回折法	11
2.2.2 電気的特性の測定法	12
2.2.3 コンダクティブ AFM の原理	14
2.2.4 圧電応答顕微鏡 (PFM) の原理	14
2.2.5 d_{33} ヒステリシスループの測定原理	17
第3章 強誘電体薄膜のサイズ効果	19
3.1 はじめに	19
3.2 エピタキシャル PbTiO ₃ 薄膜の結晶構造の膜厚依存性	20
3.2.1 Pt 下部電極の作製	20
3.2.2 エピタキシャル PbTiO ₃ 薄膜の作製	22
3.2.3 PbTiO ₃ 薄膜の結晶構造と格子定数の膜厚依存性	24
3.3 エピタキシャル及び多結晶 PZT 薄膜の電気的特性の膜厚依存性	34
3.3.1 SrTiO ₃ 及び SrRuO ₃ の諸特性と PZT との格子整合性	34
3.3.2 SrRuO ₃ 下部電極の作製	36
3.3.3 PZT 薄膜及び Ir/SrRuO ₃ 上部電極の作製	38
3.3.4 PZT 薄膜の結晶構造と格子定数の膜厚依存性	40
3.3.5 電気的特性の膜厚依存性及びエピタキシャル膜と多結晶膜の比較	44
3.4 強誘電体薄膜におけるサイズ効果	48

3. 4. 1	結晶構造及びその異方性の膜厚依存性	48
3. 4. 2	強誘電特性及び誘電特性の膜厚依存性と界面及び グレインバウンダリの影響	49
3. 5	まとめ	52
第4章	強誘電体自己集合島の作製と臨界サイズ	53
4. 1	はじめに	53
4. 2	Pt 下部電極と PbTiO ₃ 薄膜の作製	54
4. 3	PbTiO ₃ 自己集合島の成長過程	56
4. 4	PbTiO ₃ 自己集合島の結晶構造	59
4. 5	PbTiO ₃ 自己集合島の強誘電特性と臨界サイズ	66
4. 6	PbTiO ₃ 微粒子及び現象論に基づく予想との比較	68
4. 7	PZT 自己集合島の作製と評価	69
4. 8	まとめ	72
第5章	走査型プローブ顕微鏡による PZT 薄膜の微視的評価	73
5. 1	はじめに	73
5. 2	コンダクティブ AFM による多結晶 PZT 薄膜のリークパスの観察	74
5. 2. 1	リークパスの観察	74
5. 2. 2	グレイン及びグレインバウンダリの微細構造観察と組成分析	75
5. 3	圧電応答顕微鏡による PZT 薄膜の分極反転過程の観察	77
5. 3. 1	分極反転過程の観察方法	77
5. 3. 2	SPM 探針を上部電極とした場合の多結晶 PZT 薄膜の ドメイン成長の観察	78
5. 3. 3	SPM 探針を上部電極とした場合のエピタキシャル PZT 薄膜の ドメイン成長の観察	82
5. 3. 4	強誘電体キャパシタの分極反転過程の PFM 観察	84
5. 3. 5	分極反転過程の電界依存性	90
5. 3. 6	BaTiO ₃ 単結晶との比較	96
5. 4	まとめ	97
第6章	結論	99
	謝辞	101
	参考文献	103
	研究業績	114

第1章 序論

1.1 研究の背景

近年, 急速に普及したデジタルカメラ, 携帯電話などでは, 不揮発性メモリとしてフラッシュメモリが使用されている. しかしながら, フラッシュメモリは大容量化は実現されているものの, 消費電力が大きく, 書き込みに時間がかかるため, 携帯機器の低消費電力化, 高速化の妨げとなっている. そのため, 不揮発性, 低消費電力, 高速性を兼ね備えた次世代のメモリデバイスとして, 強誘電体メモリ(Ferroelectric Random Access Memory : FeRAM)¹や磁性メモリ(Magnetic RAM : MRAM)², 相変化メモリ(Ovonic Unified Memory : OUM)³などの新規不揮発性メモリデバイスが提案されている. これらの中でも FeRAM は強誘電体の残留分極と分極反転をメモリ動作に利用するため, 他の新規メモリデバイスよりも低消費電力(MRAM の 1/100)を実現できる点で有望である. また, 通常の CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) プロセスに強誘電体メモリの作製プロセスとして数枚のマスクを追加することで, CMOS ロジック回路との混載が比較的容易に実現できることから, 汎用メモリ以外にもセキュリティなどの機能を持つ LSI や動作中に構成を変更できるリコンフィギュラブルロジック⁴などへの応用が期待されている. さらに, これまで ROM (Read Only Memory) として EPROM (Erasable Programmable ROM)や EEPROM (Electrically EPROM), フラッシュメモリを, RAM として SRAM (Static RAM)や DRAM (Dynamic RAM)をそれぞれ個別に用いていた LSI もしくは機器においても, FeRAM をユニファイドメモリとして用いることができるので, 低コスト化や SoC⁵⁻⁶ (System-on-Chip)や SiP (System-in-Package)に適したメモリデバイスでもある.

このような特徴を持つ FeRAM は, 現在までに, 256kbit 以下の小容量のものが実用化され⁷⁻⁹, ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors)¹⁰の 2001 年版(2002 年改訂)のロードマップに, 新規不揮発性メモリとして初めて登場した. ITRS のロードマップによれば, 2010 年には 0.1 μm ルールでセルサイズ 0.08 μm^2 の超高集積化と動作電圧 1V の低電圧化が想定されている. このようなスケールリングを実現するためには, 強誘電体としての物性を保ったまま, いかにして強誘電体キャパシタを微細化するかという強誘電体の物性と作製プロセスの双方に関わる問題を解決する必要がある. 本研究の最終目的も, いかにかに薄く小さく高品質な強誘電体を Si 基板上に作製できるかという点につく.

次節では, 強誘電体薄膜における様々な問題点とその現状について, 物性理解とメモリ応用の双方の観点から述べる.

1. 2 強誘電体薄膜の問題点とその現状

1. 2. 1 強誘電体薄膜のサイズ効果と強誘電性に対する臨界サイズ

強誘電体の微細化を考える際には、強誘電体の様々な特性(結晶構造やその異方性、比誘電率、残留分極、相転移温度など)が、その物理的寸法に依存する、いわゆる“サイズ効果”^{11,12}は避けて通ることができない。例えば、 PbTiO_3 微粒子では、粒径が 10nm 以下程度になると、相転移温度が室温以下に低下したり、正方晶歪みがゼロに近づくなどの現象が観察されている¹³⁻¹⁷。薄膜においても、電気的特性や結晶構造の膜厚依存性、すなわち膜厚の減少に伴うサイズ効果に関する多数の報告例がある¹⁸⁻⁴⁵。しかしながら、薄膜の場合には、膜厚の減少に伴う強誘電体自身の物性としてのサイズ効果だけではなく、薄膜の品質^{18,25}や応力^{33,36,41,42,46}、電極/強誘電体界面^{21,28,37,39,46}の影響など、外因的な要素によるいわば“見かけ上の”サイズ効果も存在する。例えば、従来は 100~200nm 以下の膜厚で強誘電性が低下するという報告例¹⁸⁻²⁰が多かったのに対し、最近では、薄膜形成技術の進歩に伴い高品質な薄膜が得られるようになり、10nm 前後の膜厚でも強誘電性が存在するという報告が相次いでなされている^{41,42,46-49}。したがって、サイズ効果を議論する場合には、上記の外因的要素を含まない強誘電体の本質としてのサイズ効果なのか、あるいは、外因的要素を含む広い意味でのサイズ効果なのかを区別して議論する必要がある。

さらに、強誘電体薄膜のサイズ効果を規定する物理的寸法としては、膜厚だけではなく、横方向のサイズと多結晶膜ではグレインサイズが挙げられる。前者は、強誘電体薄膜もしくは MFM (Metal-Ferroelectric-Metal)キャパシタ自体の横方向のサイズを意味し、応用面で特に重要である。すなわち、FeRAMの高集積化のためには、強誘電体キャパシタのスケーリングの限界もしくは強誘電性が安定に存在する臨界サイズを知っておく必要がある。これに対して、近年、EB (Electron Beam)露光⁵¹⁻⁵⁵や FIB (Focused Ion Beam)ミリング⁵⁶⁻⁵⁸を用いた微細加工技術によりナノサイズ強誘電体^{59,60}の形成が可能となり、その強誘電特性に関しても知見が得られるようになってきた。現在までに、最小で $70 \times 70\text{nm}^2$ の $\text{Pt}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Pt}$ 及び $\text{Pt}/\text{La-Sr-Co-O}$ (LSCO)/ $\text{Pb}_{1.00}(\text{Nb}_{0.04}\text{Zr}_{0.28}\text{Ti}_{0.68})\text{O}_3/\text{LSCO}/\text{Pt}$ キャパシタの形成とその強誘電特性が報告されている^{57,58}。しかし、これらの EB 露光や FIB ミリングを用いた場合の問題点として、複雑な工程が必要であることや作製時のダメージなどが挙げられる。これに対し、Volmer-Weber (V-W) 成長モードでの薄膜成長の初期に見られる自己集合化現象⁶¹⁻⁶⁵を利用することによって、さらに微細な強誘電体 ($50 \times 50\text{nm}^2$) をダメージ無しに得ることができる。これは、比較的格子不整合の大きい基板における島状成長を利用するものであり、半導体分野では量子ドットの形成に広く用いられている手法である。しかしながら、強誘電体に関しては、ほとんど報告されていない。

一方、多結晶強誘電体薄膜のサイズ効果におけるグレインサイズの影響は、大きく二通りに分けられる。一つは、グレインサイズの減少に伴い、グレインバウンダリの占める体積が相対的に増加することによるものであり、もう一つはグレインサイズの減少によるサイズ効果である。しかし、これらのグレインサイズに対する依存性を調べた例は少なく^{25,26,66,67}、特にグレインバウンダリの特性について調べた例はほとんどない^{68,69}。また、作製方法によっては、膜厚に依存してグレインサイズも変化する場合もあるので⁶⁶、従来、膜厚依存性で見なされてきた場合でも、実際にはグレインサイズ依存性を含む場合も少なくないと考えられる。

強誘電性が安定に存在しうる臨界サイズに関しては、実験的には上で述べたような微粒子やナノサイズ強誘電体における各種の測定をもとに調べることができる。一方、理論的には、現象論や第一原理計算をもとにしたアプローチ^{35,38,70-78}がなされており、例えばPbTiO₃薄膜では、横方向のサイズを無限大とした極限では、4nmまで強誘電性が発現することが報告されている⁷⁵。

一方、メモリ応用の観点からは、サイズ効果は、強誘電体キャパシタがスケールリング則に従わないことを意味するので、本質的なものであるにしろ外因的なものであるにしろ、その克服は必須である。さらにサイズ効果が克服できた場合でも、0.13 μm 以降の設計ルールでは、セルサイズの縮小に伴う分極反転電荷量の減少を補うために、DRAMと同様に、強誘電体キャパシタの三次元化が予想される¹⁰。三次元構造では、スタック構造の場合よりもさらに強誘電体薄膜を薄くする必要がある。例えば、0.1 μm 以降の超高集積FeRAMでは、少なくとも50nm以下の膜厚でかつ1Vで飽和するD-Eヒステリシスを多結晶膜で実現する必要がある。しかしながら、現段階ではこれらの要求を満たす多結晶膜は木島らの報告例のみである^{49,50}。

1. 2. 2 強誘電体薄膜の高品質化

上記のサイズ効果も含めて、強誘電体薄膜の物性の統一的な理解を妨げている要因の一つとして、その品質が作製方法によって大きく異なることが挙げられる。強誘電体薄膜は、主にスパッタ法や蒸着法、レーザーアブレーション法、ゾルゲル法、化学気相堆積(Cheical Vapor Deposition:CVD)法、有機金属分解(Metalorganic Decomposition:MOD)法などによって成膜されるが、得られた薄膜の特性は成膜法に大きく依存する。さらに同一の成膜法であっても熱処理や前駆原料、基板・電極材料などが異なると、得られた薄膜の特性も変化する。言い換えれば、いずれの薄膜形成技術によっても、強誘電体の持つ特性を完全に引き出せていないことが、強誘電体薄膜を作製する上での最大の問題点である。したがって、真の物性理解のためには、結晶性の向上や微細構造・組成の均一化、表面の平坦性の向上^{49,50}、不純物・欠陥の低減⁷⁹⁻⁸¹などの高品質化をはかり、二次的・外因的な要素をなくすことが重要

である。現状では、多結晶膜ではこれらを満足する高品質な薄膜が得られているとは言い難く、エピタキシャル膜が物性追求の観点からは望ましい。

さらに強誘電体薄膜に特有の問題点として、薄膜形成もしくは熱処理が相転移温度以上で行われるために、その後の降温過程で常誘電相から強誘電相への相転移が生じることが挙げられる。相転移の際には、格子定数や単位格子体積が大きく変化するので⁸²⁻⁸⁶、残留応力や複雑なドメイン構造の形成を引き起こす^{24,87-90}。特にエピタキシャル成長させる場合には、常誘電相と強誘電相では結晶構造や格子定数が異なるので、単純に格子整合させることができない。しかしながら、このような成膜時の相転移の有無が特性に及ぼす影響については報告例は無く、全くわかっていない。

メモリ応用の観点からは、通常、多結晶膜が使用されるので、その高品質化(グレインバウンダリの制御も含む)が必要である。また、高集積化が進むと個々の強誘電体キャパシタを構成するグレインの数が減少することが予想されるので、グレイン間のばらつきもしくは均一性も重要となる。

1. 2. 3 強誘電体薄膜の物性及び物理現象の微視的理解

上記のサイズ効果や高品質化とも関連するが、強誘電体薄膜やナノ構造では、単結晶やバルクセラミックスに比べると、その寸法が小さいために、微視的なレベルでの各種の物理量や物理現象の観察・評価は困難であった。しかし、幸いにして、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)⁹¹や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)⁹²の発明以降、各種の走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope : SPM)⁹³⁻⁹⁹が開発され、強誘電体の各種の物理量を微視的に計測することが可能となった。なかでも、圧電応答顕微鏡(Piezoresponse Force Microscope : PFM)¹⁰⁰⁻¹⁰⁴は、強誘電体のドメインをナノレベルで可視化でき、分極方向や分極の度合いを測定できること、上部電極を介した測定が可能^{53-58,62,63,101,104}であることなどの特徴を持ち、強誘電体薄膜の様々な現象の微視的観察に非常に適した手法である。既に、PFMを用いた微小ドメインの形成・観察^{102,105-107}や分極反転疲労^{103,104}、多結晶膜の個々のグレインの特性のばらつきの測定¹⁰⁷、分極反転^{109,110}などの観察例が報告されている。しかしながら、いずれも十分に理解されたとは言い難く、前節で述べた強誘電体の品質に関する問題点も含めて、更なる研究が必要であると思われる。

メモリ応用においても、SPMは個々のメモリセルの不良解析が可能な点で、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)や透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)などの他の顕微鏡的評価法に加えて、今後ますますその重要性が増大すると考えられる。既に実デバイスへの適用例も報告さ

れている¹¹⁾.

1.3 本研究の目的

本研究では、前節で述べた強誘電体薄膜における問題点を踏まえた上で、有機金属化学気相堆積法 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition : MOCVD) 法により作製した強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜もしくはナノ構造を対象として、下記の3点を主たる目的として研究を行った。

①強誘電体薄膜のサイズ効果の理解

エピタキシャル膜と多結晶膜の比較から、サイズ効果を規定する物理的寸法である膜厚とグレインサイズの影響の分離、さらには、これら物理的寸法によるサイズ効果と応力や界面層、グレインバウンダリなどの外因的要素の分離を行い、強誘電体薄膜におけるサイズ効果を理解することを目的とする。

②PZT 自己集合島の臨界サイズ

自己集合化現象を利用して作製した幅と高さが 100nm 以下の PZT 島において、強誘電性が安定に存在しうる微小極限、すなわち臨界サイズ (特に横サイズ) 及びそれを決定する要因を明らかにすることを目的とする。

③強誘電体薄膜のリークパスと分極反転過程の微視的観察とその理解

巨視的には様々なモデルや機構が提案されているにもかかわらず、微視的にはよく理解されていない強誘電体薄膜の導電機構と分極反転機構を、SPM による微視的観察をもとに、明らかにすることを目的とする。

1.4 本論文の構成

本論文の構成を概説する (Fig.1.1)。

第1章では、研究の背景と現在強誘電体薄膜が抱える問題点について述べるとともに、本研究の目的について述べた。

第2章では、本研究で用いた試料の作製方法と評価方法について述べる。

第3章では、3種類のエピタキシャルもしくは多結晶 PZT 薄膜の結晶構造や電気的特性の膜厚依存性の比較をもとに、本質的及び外因的なサイズ効果に関する考察を行う。特に、界面やグレインサイズ、グレインバウンダリの及ぼす影響について議論する。

第4章では、 PbTiO_3 もしくは PZT 薄膜の MOCVD 成長の初期において自己集合的に形成される PbTiO_3 もしくは PZT 島の成長過程や結晶構造、強誘電特性などをもとに、Si 基板上に作製したナノサイズ強誘電体における臨界サイズに関して、残留応力の影響を中心に議論する。

第5章では、SPM を用いて、多結晶 PZT 薄膜ではグレインバウンダリがリークパ

スとなっていることや分極反転の進行を妨げていることを明らかにする。また、分極反転過程を微視的に観察した結果を現象論やBaTiO₃単結晶との比較に基づいて解釈し、分極反転を支配する要因に関して考察する。

第6章では総括として、本論文の結論と今後の課題・展望について述べる。

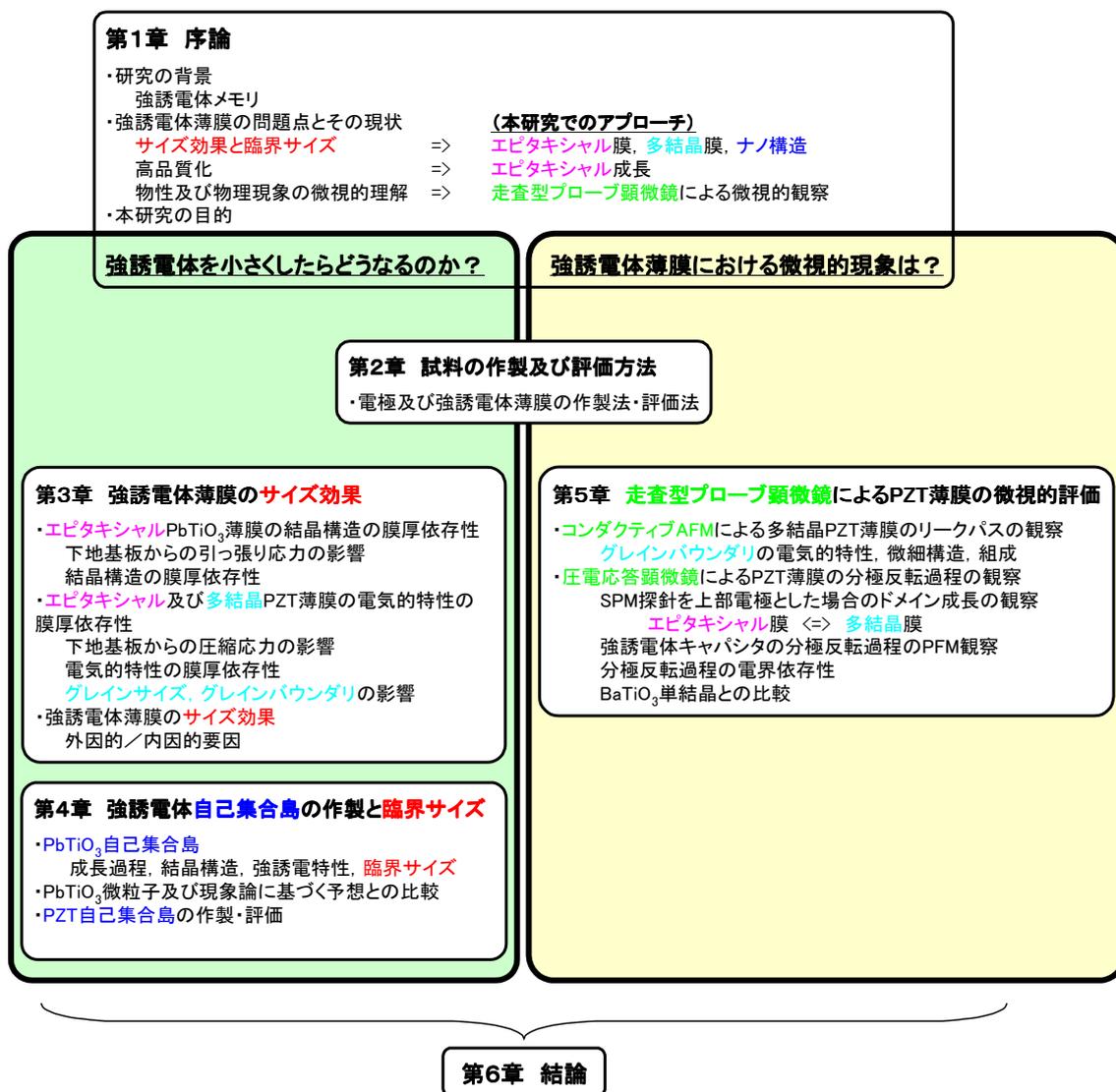


Fig.1.1 本論文の構成

第2章 試料の作製及び評価方法

2.1 試料の作製方法

2.1.1 基板及び電極材料

本研究では基板材料として、多結晶薄膜の作製には $\text{SiO}_2(300\text{-}600\text{nm})/\text{Si}(100)$ 基板を、エピタキシャル薄膜の作製には $\text{SrTiO}_3(100)$ ($10\times 20\times 0.5\text{mm}$, アース製薬(株))及び $\text{MgO}(100)$ 単結晶基板 ($10\times 10\times 0.5\text{mm}$, タテホ化学工業(株)及び $10\times 20\times 0.5\text{mm}$, アース製薬(株))を用いた. $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基板上では, SiO_2 がアモルファスであるため, 電極・強誘電体薄膜ともに面内配向性を持たない多結晶膜が得られる. 本研究では, SiO_2/Si 基板上に下部電極として Pt 及び SrRuO_3 ¹¹²⁻¹¹⁴を形成して多結晶 PZT 薄膜を作製した. 一方, SrTiO_3 及び MgO 基板上では, 下部電極及び強誘電体薄膜のエピタキシャル成長が可能であり, それぞれ下部電極として SrRuO_3 及び Pt を用いた. これらの単結晶基板及び下部電極材料の組み合わせは, 既にエピタキシャル強誘電体薄膜作製用基板として実績及び報告例がある^{19,41,48,87,105,106,116-118}.

2.1.2 下部電極薄膜の作製

下部電極の作製には rf マグネトロンスパッタ法を用いた. 用いた装置 (ANELVA : L100-S 及び SPF-100H) の概略図を Fig.1 に示す. スパッタガスとしては, アルゴン (純度 > 99.999%) 及び酸素ガス (純度 > 99.8%) の2種類が導入可能であり,

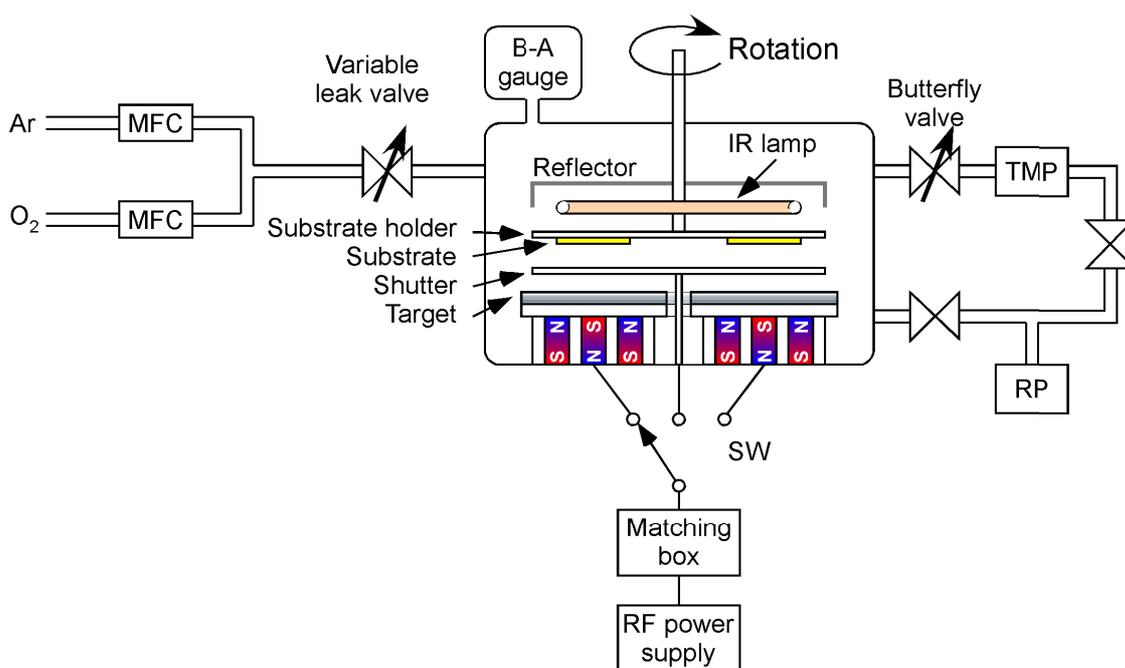


Fig.2.1 rf マグネトロンスパッタ装置の概略図

それぞれの流量は流量計付きニードルバルブもしくは質量流量制御器 (Mass Flow Controller : MFC) により独立に制御可能である. さらに混合されたガスの反応室への供給量は, 反応室直前のバリアブルリークバルブによって微調整した. 薄膜堆積時の反応室の圧力は, 反応室へのガス供給量を一定にした上で, ターボ分子ポンプ直前に取り付けられたバタフライ型のメインバルブの開閉により所望の圧力になるように調整した. ターゲットは直径 50.8mm で, 最大 300W までの rf 電力を投入可能である. 基板ホルダは回転機構を有するとともに, 赤外線ランプにより 600°C 前後まで加熱可能である. 基板加熱は赤外線ランプ近傍の K 熱電対によってモニター及び制御されるが, 基板ホルダの回転機構を有するため, 実際の基板表面の温度を薄膜堆積時に測定することは困難である. そこで, 薄膜堆積時とほぼ同一条件下 (rf 電力投入無し, 基板ホルダ回転無し) で基板加熱を行った時の基板表面の温度を実測し, 作製温度とした. なお, それぞれの電極薄膜の作製条件は各章で詳述する.

2. 1. 3 強誘電体 PZT 薄膜の作製

強誘電体 PbTiO_3 及び PZT 薄膜・ナノ構造の作製には MOCVD 法を用いた. Fig.2.2 に本研究で用いた MOCVD 装置の概略図を示す. 実際には 2 台の MOCVD

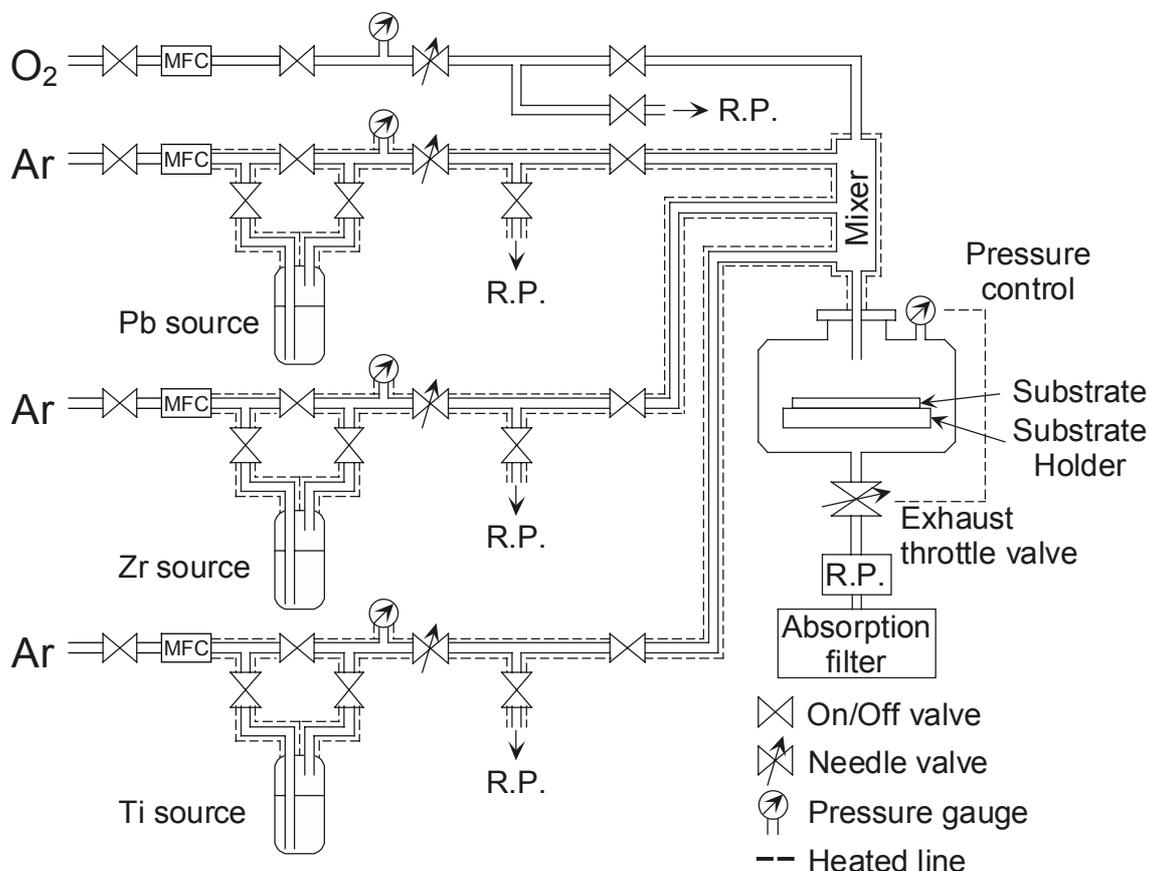


Fig.2.2 MOCVD 装置の概略図

装置を用いたが、いずれもほぼ同一の構成なので詳細は省略する。MOCVD 装置は原料供給系、反応室、排気系からなる。本研究で用いた MO 原料はすべて液体であり、ステンレス製の原料容器内に充填されている。MO 原料はアルゴン(純度 > 99.9999%)をキャリアガスとするバブリング法により気化され、反応室に導入される。反応室への供給量は、キャリアガス流量及び原料容器内圧力、飽和蒸気圧によって制御可能である。本研究では、原料容器内の圧力をニードルバルブにより一定(260Torr)に保つとともに、原料容器を水浴式の小型電子恒温槽により一定温度として飽和蒸気圧を一定(約0.1Torr)に保った上で、キャリアガスの流量をMFCによって制御することにより、反応室への原料供給量を制御した。また、原料容器から反応室までのガス供給系はリボンヒーターにより 80~130℃に保ち、気化した原料が配管内で再び液化することを防いだ。MO 原料と酸化剤である酸素ガス(純度 > 99.9999%)は反応室直前に設けられた混合室内で混合された後に、反応室に導入される。基板ホルダには抵抗加熱式のヒーターが内蔵されており、約 600℃までの基板加熱が可能である。基板温度は基板ホルダ表面の温度を測定するK熱電対とPID制御式の温度調節器を用いて、約±1℃の精度で設定可能である。なお、PZT 薄膜の作製温度としては、薄膜堆積中の下部電極上の温度を K 熱電対により測定した値を採用した。反応室内の圧力は静電容量型の真空計によりモニターし、排気側の自動開閉バルブにより排気コンダクタンスを調整することで一定値に保った。また、排気系には熱分解式もしくは吸着式の除害フィルターを設置し、毒性のある MO 原料を除去した後に室外に排気した。

用いた有機金属原料は、Pb 原料として $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (Tetraethyl lead : TEL)及び $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(n\text{-OC}_5\text{H}_{11})_4$ (Triethyl *n*-pentoxy lead : TEPOL) (ともにトリケミカル研究所製, 純度 > 99.9999%), Zr 原料として $\text{Zr}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ (Zirconium tetratertiarybutoxide : ZTB) (トリケミカル研究所製, 純度 > 99.9999%もしくは日本パイオニクス製, 純度 > 99.999%), Ti 原料として $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ (Titanium tetraisobutoxide : TIP) (トリケミカル研究所製, 純度 > 99.9999%もしくは日本パイオニクス製, 純度 > 99.999%)である。これらの有機金属化合物は、いずれも室温で液体でありバブリング法による原料供給が可能であること、かつ室温付近で高い飽和蒸気圧を持つことから選定した。Fig.2.3にこれらのMO原料の飽和蒸気圧曲線を示す。なお、Pb 原料はいずれも高い毒性(ともに $\text{LD}_{50}/96\text{h} < 1\text{mg}/1\text{l}$)を持つため、取り扱いには細心の注意を払った。

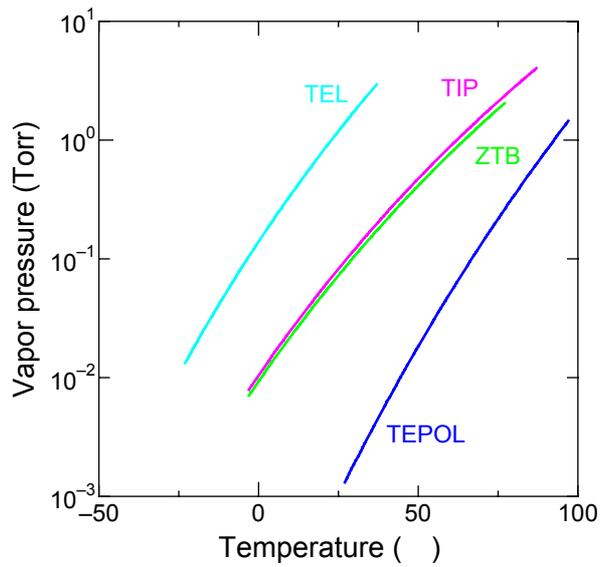


Fig.2.3 MOCVD 原料の飽和蒸気圧曲線

2. 1. 4 上部電極の作製

上部電極は、下部電極と同じく rf マグネトロンスパッタ装置を用いて、基板加熱無しで堆積した。上部電極は直径 50~580 μm の円形であり、そのパターンニングは Fig.2.4に示すリフトオフ法により行った。

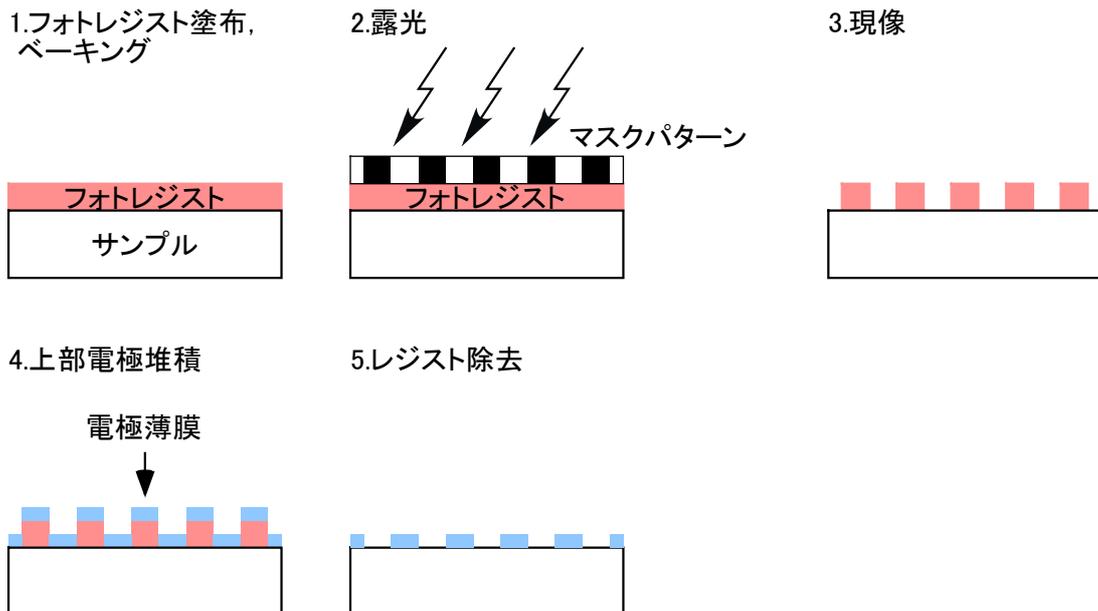


Fig.2.4 リフトオフ法による上部電極のパターニング

2.2 試料の評価方法

2.2.1 X線回折法

作製した試料の配向性, 結晶構造などの評価は, X線回折(X-ray diffraction : XRD)法により行った. 本研究では, 単色 X線光源を持つ粉末用 X線回折装置(日本電子:DX-GE50S/DX-GO-S 及び Mac Science:MXP³), 薄膜用高分解能 X線回折装置(日本フィリップス:X'Pert MRD)及び, 白色 X線光源を持つエネルギー分散型 X線回折装置(理学電機:TTR)を用いた. 単色及び白色の X線光源としては, それぞれ X線管球(Cu K α 線)及び回転対陰極 X線管(Mo ターゲット)を用いた.

本研究で用いた測定法は以下の通りである.

- ・単色 X線光源: ω -2 θ スキャン, ω -ロックンクカーブ, 逆格子空間マッピング, 斜入射 X線回折(Grazing incidence XRD:GIXD)
- ・白色 X線光源:エネルギー分散型斜入射 X線回折(Energy dispersive-GIXD : ED-GIXD)¹¹⁹⁻¹²⁰, ϕ -ロックンクカーブ

Fig.2.5に XRD 法における X線と試料の幾何学的配置を示す. なお, 本研究では, X線の入射角(ブラッグ角)を ω , 回折角を 2 θ , 基板の面内の回転角を ϕ , 試料の煽り角を ψ として表記することにする.

ω -2 θ 法による測定では, ブラッグ角 ω と回折角 2 θ を常に 1:2 になるように保ちながらスキャンすることによって, 基板表面に垂直な散乱ベクトルを持つ回折面からの回折線を検出し, 薄膜の面外配向を調べるとともに, 格子定数の算出に用いた. また, 2 θ を特定の回折面の格子間隔に一致させて ω のみを変化させた ω -ロックンクカーブ

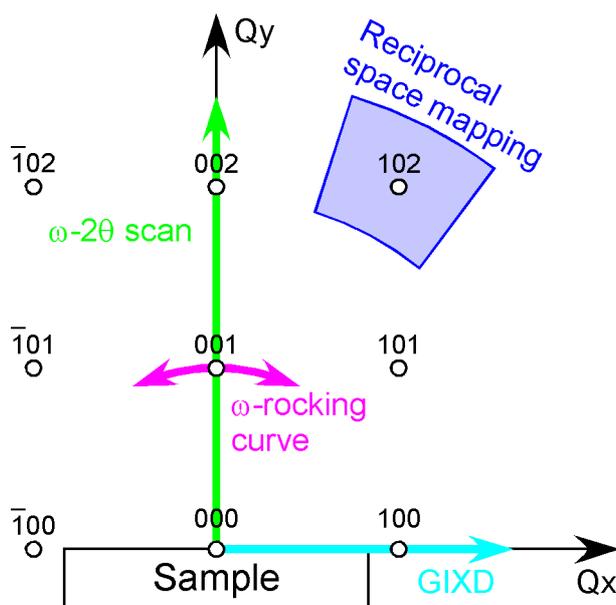


Fig.2.5 逆格子空間と試料及び X線の幾何学的配置

を測定することにより、結晶性を評価した。

逆格子空間マッピング測定では、Fig.2.5に示すように任意の逆格子点近傍でブラッグの回折条件を満足するように ω と 2θ を変化させて回折X線を測定することにより、二次元逆格子空間における逆格子点を測定した。本研究では、(001)配向のエピタキシャル膜において、非対称反射面である(204)面の逆格子点を測定し、結晶構造や面内及び面外の格子定数を決定した。

GIXD 測定では、単色 X 線光源による角度分散型 GIXD 法及び白色 X 線源による ED-GIXD 法を結晶構造や配向性を調べるために用いた。エピタキシャル膜の場合には特定の面内方位 (= 特定の基板回転角 ϕ) にしか回折ピークが現れないため、 2θ 走査及び試料回転の不要な ED-GIXD 法を、多結晶膜の場合には、角度分散型 GIXD 法を用いた。Fig.2.5に示すように、回折角 2θ を試料面内方向にとって走査することにより測定を行った。入射角は、 $0.2\sim 0.8^\circ$ に設定した。

ED-GIXD 法の場合には、回折角 2θ を適当な角度に固定し、回折 X 線をエネルギー分析することによって、複数の回折線を同時に検出した。ED-GIXD 法では、薄膜からの回折X線のエネルギー E_{hkl} は、ブラッグの式

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

と、エネルギーと波長の関係式

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

を組み合わせることによって、次式で表される。

$$E_{hkl}(d_{hkl}, \theta) = \frac{hcn}{2d_{hkl}\sin\theta} = \frac{6.1995n}{2d_{hkl}\sin\theta} \quad (2.3)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 d_{hkl} は hkl 面の格子間隔、 θ はブラッグ角、 n は反射の次数である。式(2.3)より、 E_{hkl} は d_{hkl} と θ の関数であり、 θ を固定すると回折 X 線のエネルギー分析から格子間隔 d_{hkl} が解析できる。本研究では、X 線源のターゲット材である Mo と薄膜構成元素の Pt もしくは Pb の蛍光 X 線を用いてエネルギー校正を行った。ブラッグ角 θ は約 8° に固定して測定を行い、単結晶基板の既知の回折ピーク位置から、正確なブラッグ角 θ の値を算出した。また、回折 X 線と蛍光 X 線のピークの判別は、蛍光 X 線の強度が角度依存性を示さないことを利用して、ピーク強度の方位角依存性により判別した。

2.2.2 電気的特性の測定法

電気的特性の測定は、Fig.2.6に示す平行平板型のキャパシタ構造の試料を用いて行った。電極面積は上部電極の大きさのみで決定した。上部電極は円形であり、

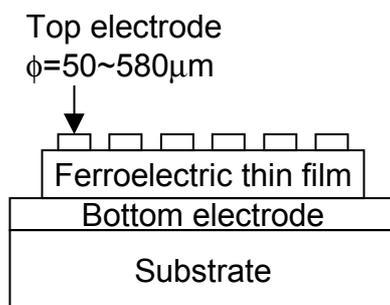


Fig.2.6 電气的特性測定用の試料の構造

その直径は 50μm から 580μm である。

比誘電率は、静電容量を LCR メータ(HP:4262A)もしくは LF インピーダンスアナライザ(HP:4192A)を用いて 1kHz, 10-100mV で測定し、次式により算出した。

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (2.4)$$

$D-E$ 特性はFig.2.7に示すように、Sawyer-Tower 回路¹²¹とパルスパターンジェネレータ(HP:8110A), デジタルオシロスコープ(HP:54616B)を用いて、周波数 1~10kHz の三角波 1.5 周期分を用いて測定した。センスキャパシタには測定周波数域で、低損失のメタライズドポリエステルコンデンサ(容量:10~100nF)を用いた。

$J-E$ 特性は電圧源内蔵型のエレクトロメータ(Keithley:6517)を用いてFig.2.8に示す階段状の電圧を印加して測定した。ディレイタイム(Δt)と電圧ステップ(ΔV)はそれぞれ 1 秒及び 0.1V とした。

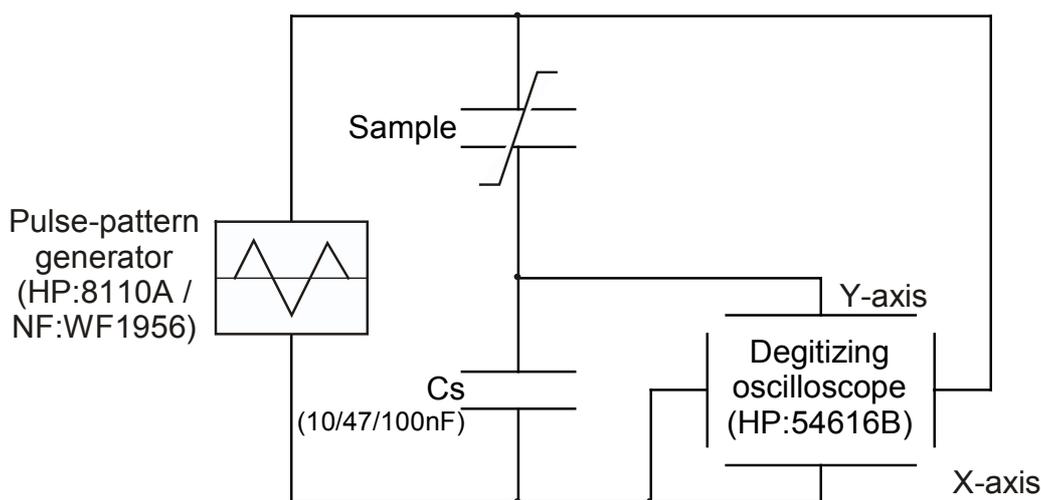


Fig.2.7 Sawyer-Tower 回路¹²¹

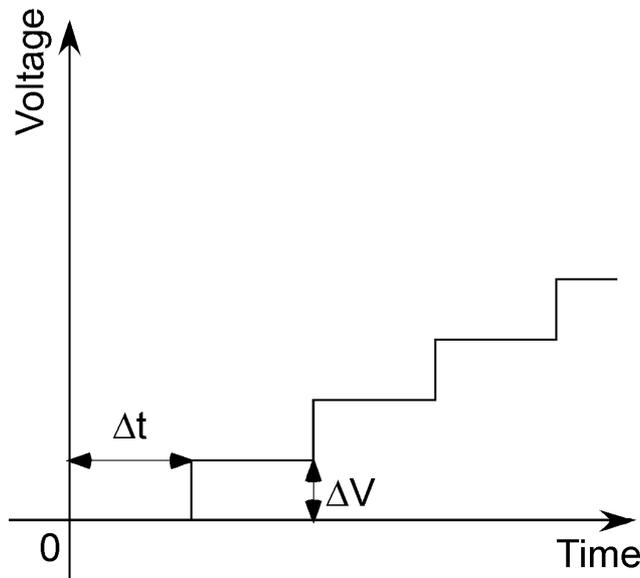


Fig.2.8 J - E 特性測定に用いた電圧波形

2.2.3 コンダクティブ AFM の原理

コンダクティブ AFM¹²²は、導電性の AFM 探針を用いて直流電圧を印加しながら試料表面を走査したときに流れる電流を検出することによって、試料の局所的な導電性の分布を調べるものである。本研究で用いたコンダクティブ AFM の概略図を Fig.2.9 に示す。導電性探針としては窒化シリコン製の探針に金(Au)をコートしたものをを用いた。

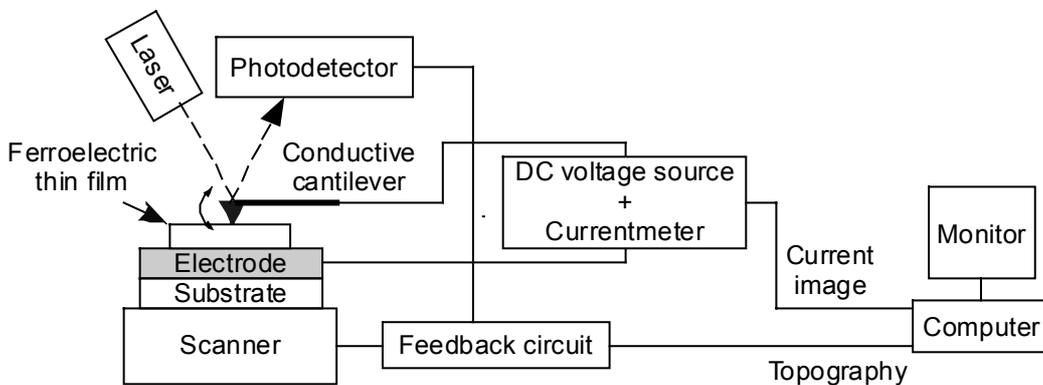


Fig.2.9 コンダクティブ AFM の概略図

2.2.4 圧電応答顕微鏡(PFM)の原理

強誘電体に電圧を印加すると、自発分極の反転によるヒステリシスを伴った電界誘起歪みが生じる(Fig.2.10)¹²³。この電界誘起歪み(S)は、電界に比例する逆圧電効果と電界の二乗に比例する電歪効果から生じるとして、次式で表される。

$$S = dE + Q\epsilon_0^2\epsilon_r^2E^2 \quad (2.5)$$

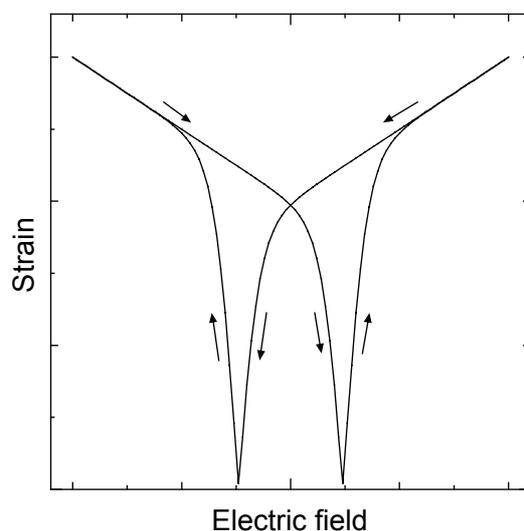


Fig.2.10 電界誘起歪み

ここで、 Q は電歪定数、 d は圧電定数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は強誘電体の比誘電率である。抗電界以下の振幅を持つ交流電圧($V_{AC}\sin\omega t$)を印加した場合の電界誘起歪みは、(2.5)式を用いて次式で表される。

$$\begin{aligned} S &= dV_{AC} \sin \omega t + Q\epsilon_0^2\epsilon_r^2V_{AC}^2 \sin^2\omega t \\ &= \frac{1}{2}Q\epsilon_0^2\epsilon_r^2V_{AC}^2 + dV_{AC} \sin \omega t - \frac{1}{2}Q\epsilon_0^2\epsilon_r^2V_{AC}^2 \cos 2\omega t \end{aligned} \quad (2.6)$$

第1項の直流成分と第3項の周波数 2ω 成分は電歪効果によるものであり、第2項の周波数 ω 成分は逆圧電効果(Fig.2.11)によるものである。したがって、交流電圧を印加した場合の歪み量は、その周波数によって、電歪効果と逆圧電効果による寄与をそれぞれ分離することができる。PFMは、この第2項の逆圧電効果による歪み(以下、圧電振動)のみを取り出して、強誘電体の圧電定数と分極方向の試料面内での分布を画像化するものである¹⁰⁰⁻¹⁰⁴。圧電振動の振幅からは、単位電圧あたりの変位量、すなわち圧電定数が求まる。一方、圧電振動の位相は、強誘電体の場合には自発分極の向きに依存して、Fig.2.11(b)に示すように、印加した交流電圧と同相もしくは逆相となる。したがって、圧電振動と交流電圧の位相差から自発分極の向きを知ることができる。

本研究で用いたPFMの概略図をFig.2.12に示す。導電性のAFM探針と下部電極間に交流電圧を印加すると、上述の電界誘起歪みが試料表面の変位としてあらわれる。コンタクトモードAFMでは、この試料表面の変位振動に追従してAFM探針も振動するので、表面の凹凸と同様に光てこにより検出でき、検出器の出力からロックインアンプを用いて ω 成分のみを取り出すことで、圧電振動の成分のみが得られる。得られた圧電振動は、その振幅と交流電圧との位相差に分解して画像化した。

実際の測定においては、交流電圧の周波数は、 z 軸方向の探針-試料間距離の

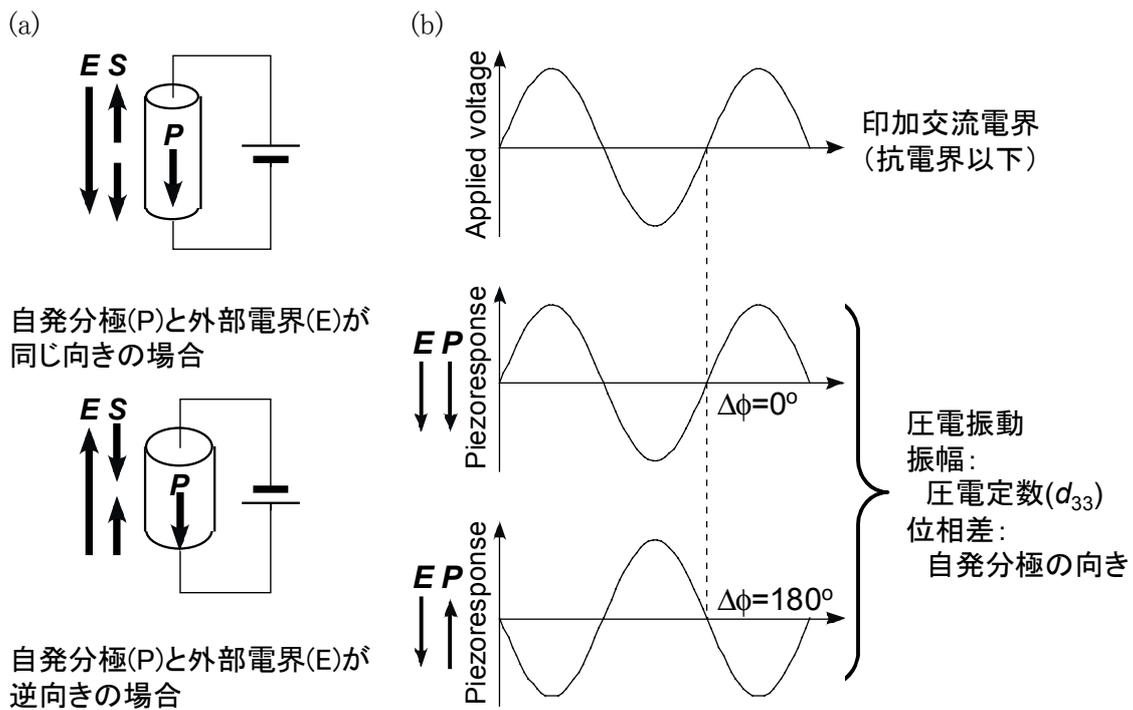


Fig.2.11 (a) 直流電界を印加した時の逆圧電効果による歪み(S)と分極方向の関係, (b) 交流電界を印加したときの逆圧電効果による歪み(圧電振動)の振幅及び交流電界との位相差と分極方向の関係

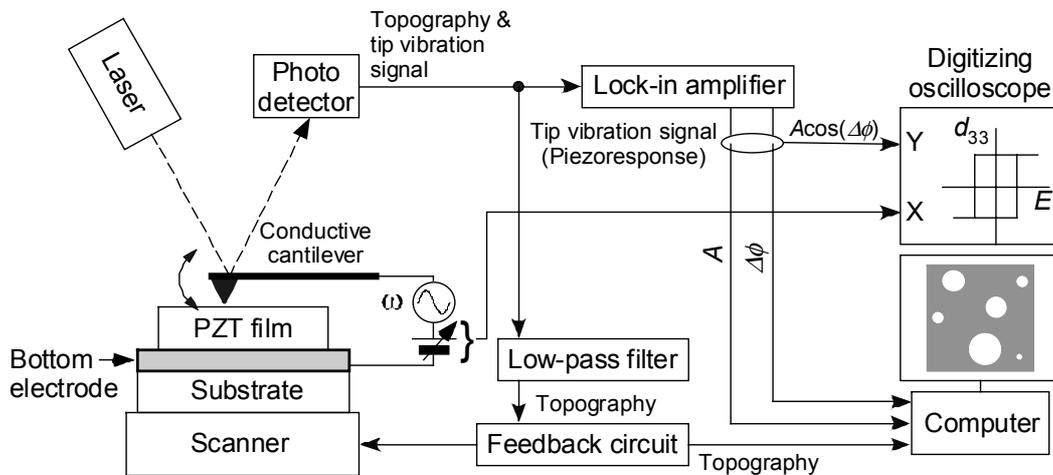


Fig.2.12 PFM の概略図

制御に影響を及ぼさず、かつ形状による信号よりも高く、AFM 探針が圧電振動に追従する必要があるため、制御回路の高周波数側遮断周波数(1kHz)よりも高く、かつ AFM 探針の共振周波数(>60kHz)よりも低くする必要があります。本研究では AFM 探針の共振周波数に応じて 10 もしくは 40kHz とした。また、交流電圧の振幅は試料の抗電界よりも低くなるように 0.5~2.0V_{pp} の範囲内で選んだ。さらに、交流電圧の印加によって、AFM 探針自体が振動しないように、バネ定数の高い(2.8~40N/m)の探針 (Seiko Instr. Inc. : DF-20A, DF-20R and Nanosensors GmbH & Co. KG : Pointprobe

EFM)を使用した. 大きな分極反転電流の流れる PZT キャパシタの分極反転過程の観察には, 上記の探針にさらに Pt 薄膜をスパッタ法で膜厚 100nm コートして導電性を高めたものを使用した. 圧電定数は, 単位変位量あたりの検出器出力の変化量をもとに算出した.

2. 2. 5 d_{33} ヒステリシスループの測定原理

(2. 5) 式に示したように, 強誘電体に電界を印加したときの電界誘起歪みは, 電歪効果と逆圧電効果による歪みの和である. PFM では, 抗電界以下の交流電圧の印加により, 逆圧電効果による成分のみを取り出した. これに対し, AFM 探針を固定して, 交流電圧を重畳した直流電圧を印加すると, 探針先端径と同程度の微小領域において, 分極反転によるヒステリシスを伴った電界誘起歪みを測定することができる(Fig.2.13). 直流電圧(V_{DC})に交流電圧($V_{AC} \sin \omega t$)を重畳して印加した場合の歪み量は次式で表される.

$$\begin{aligned}
 S &= d_{33} (V_{DC} + V_{AC} \sin \omega t) + Q \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 (V_{DC} + V_{AC} \sin \omega t)^2 & (2. 7) \\
 &= d_{33} V_{DC} + Q \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 (V_{DC}^2 + \frac{1}{2} V_{AC}^2) & \text{DC 成分} \\
 &\quad + (d_{33} + 2Q \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 V_{DC}) V_{AC} \sin \omega t & \omega \text{成分} \\
 &\quad - \frac{1}{2} Q \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 V_{AC}^2 \cos 2\omega t & 2\omega \text{成分}
 \end{aligned}$$

PFM と同様に, 第 2 項の ω 成分のみを検出して, 直流電圧に対してプロットすると, Fig.2.13 に示すようなヒステリシスループが得られる. (2. 7) 式から明らかなように, ゼロバイアス時(A, C 点)の振幅は, 圧電定数 d_{33} に対応する. また, A-B 間もしくは C-D 間の飽和領域における直線の傾きは, 電歪定数 Q と比誘電率 ϵ_r によって決定される. ただし, 通常は圧電効果に比べて電歪効果は小さく無視できるので, 飽和領

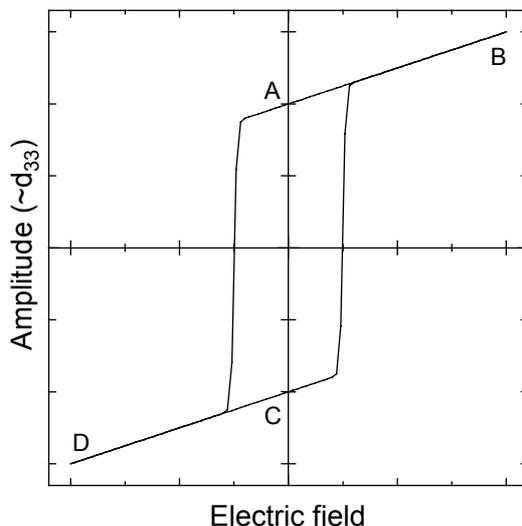


Fig.2.13 d_{33} ヒステリシスループの模式図

域では, 横軸とほぼ平行な直線となる. この d_{33} ヒステリシスループ測定により, 局所的な強誘電性を評価した.

第3章 強誘電体薄膜のサイズ効果

3.1 はじめに

強誘電体薄膜の FeRAM 応用では、高集積化と低電圧駆動を実現するために、より薄く、より小さい強誘電体キャパシタが要求される。そのため、強誘電体の特性がその物理寸法に依存するいわゆるサイズ効果の理解が必須であるが、その際には、バルクセラミックスや微粒子と異なる下記の三点を考慮する必要がある。

- ①サイズ効果を規定する物理的寸法として、縦方向のサイズ(膜厚)と横方向のサイズ(グレインサイズもしくは強誘電体キャパシタ全体のサイズ)の三つのサイズが存在すること。
- ②下地基板や電極材料が強誘電体薄膜の特性に及ぼす影響を無視できないこと。
- ③薄膜では強誘電体/電極界面の占める割合が大きく、その影響を無視できないこと。

①に関しては、強誘電体薄膜の電気的特性に膜厚が及ぼす影響は多数報告されているにもかかわらず、グレインサイズの影響を調べた例^{25,26,66,67}は少ない。特に作製方法によっては膜厚の変化と同時にグレインサイズも変化し、単純に膜厚依存性だけでは理解できないため、両者の影響を分離する必要がある。しかし、これに関してもほとんど報告例はない。また、強誘電体キャパシタ自体をどこまで縮小できるかというのも重要な課題である(これについては次章で述べる)。

②に関しては、通常、強誘電体薄膜は相転移温度以上の高温で作製されるため、作製後の降温過程において、常誘電相から強誘電相への相転移を伴う⁸²⁻⁸⁶。したがって、下地の基板や電極との格子定数もしくは熱膨張係数の不整合や、成膜後の冷却過程での降温速度の影響などを大きく受ける⁸⁷⁻⁹⁰。これらの不整合による残留応力は膜厚に依存して変化するので、膜厚依存性の原因となる。

③に関しては、薄膜では膜厚の減少に伴い、体積的に界面の占める割合が増加し、逆にバルク部分の割合が減少するため、界面の影響が顕著に現れる。特に電気的特性の膜厚依存性が、界面の低誘電率層^{12,21,124}の存在を仮定すると、うまく説明できることが示され、そのモデルもいくつか提案されている。例えば、内部電界⁴⁰による強誘電体/電極界面のショットキー接合の形成による空乏層^{46,125,130}や、電極材料の相互拡散^{19,23,130,132,133}、格子欠陥¹³⁴(酸素空孔、Pb 空孔など)、空間電荷層^{19,23}、表面の組成ずれ^{19,135}、表面効果^{30,31,39,128}、減分極電界の影響^{39,78}、分極電荷の電極による遮蔽が不十分であること³⁰などが報告されている。しかしながら、いずれも決定的な証拠は存在しない。これは、強誘電体薄膜及び電極材料の作製方法や薄膜の品質に依存する部分が多く、高品質もしくは理想的な強誘電体/電極界面を得るに至っていないことが原因の一つである¹²。

このように、強誘電体薄膜のサイズ効果に関しては、純粋に物理的寸法だけではなく、薄膜特有の外的な要因を考慮する必要がある。そこで、本章では、強誘電体薄膜において観察される結晶構造や電気的特性の膜厚及びグレインサイズ依存性をもとに、上記の3点を踏まえた上で、強誘電体薄膜のサイズ効果について議論する。なお、ここでは、以下に示す理由から Pt/MgO(100)及び SrRuO₃/SrTiO₃(100)基板上に作製したエピタキシャル PbTiO₃ 及び PZT 薄膜と、SrRuO₃/SiO₂/Si 基板上に作製した多結晶 PZT 薄膜の3種類の系を取り上げた。

1. PbTiO₃/Pt/MgO(100)

- ・バルク PbTiO₃ の物性値が比較的豊富であること⁸²⁻⁸³
- ・PZT とは異なり、試料間の Zr/Ti 比のばらつきによる結晶構造や格子定数の変化⁸⁴を考慮せずにする
- ・結晶の異方性(c/a=1.06)が大きく⁸²⁻⁸³、応力や膜厚がその構造に及ぼす影響を観察しやすいこと

2. PZT/SrRuO₃/SrTiO₃(100)

- ・SrTiO₃, SrRuO₃¹¹²⁻¹¹⁴も PZT と同じペロブスカイト構造であり、SrTiO₃ 基板上では高品質のエピタキシャル SrRuO₃ 及び PZT 薄膜¹¹⁸が得られること
- ・PbTiO₃ に比べてリーク電流が少なく、電気的特性の測定が容易であること

3. PZT/SrRuO₃/SiO₂/Si

- ・上記2の系と同じ下部電極上に作製した多結晶膜 PZT 薄膜が得られるので、エピタキシャル膜と多結晶膜の特性比較が可能であること

3.2 エピタキシャル PbTiO₃ 薄膜の結晶構造の膜厚依存性

3.2.1 Pt 下部電極の作製

Pt 下部電極はTable 3.1に示す作製条件の下で rf マグネトロンスパッタ法により MgO(100)基板上に作製した。その面外 XRD パターン及び表面 AFM 像をそれぞれ Fig.3.1及びFig.3.2に示す。Pt 下部電極は(00)面に単一配向しており、(002)回折ピークの ω -ロックンブの半値幅(FWHM)は約 1° であった。なお、Pt 下部電極がエピタキシャル成長していることは、PZT 薄膜堆積後に ED-GIXD 法により確認した(後述)。また、Pt 薄膜表面には、 $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って多数の転位線が観察され、自乗平均表面荒さ(R_{rms})は、2.3nm であった。

Table 3.1 Pt 下部電極のスパッタ条件

Substrate temperature	590°C
Sputtering target	Pt (Purity : 99.95%)
Sputtering pressure	2×10^{-2} Torr
RF power	0.49 W/cm ²
Film thickness	130 nm
Growth rate	8.7 nm/min
Deposition time	15 min
Substrate	MgO(100)

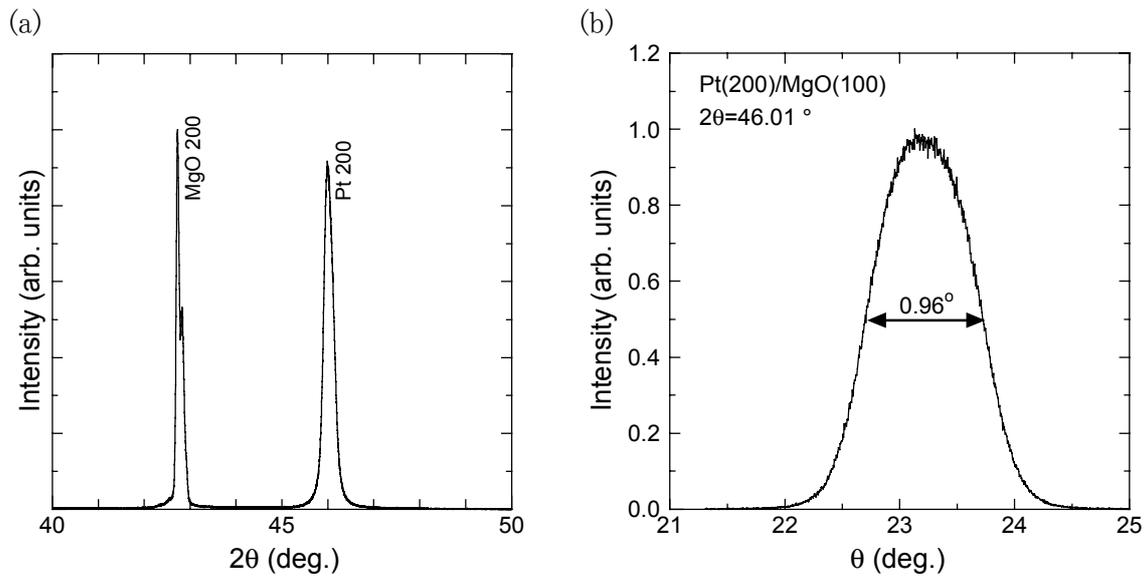


Fig.3.1 Pt 下部電極の(a) 面外 XRD パターン及び(b) (002)ピークの ω -ロッキングカーブ

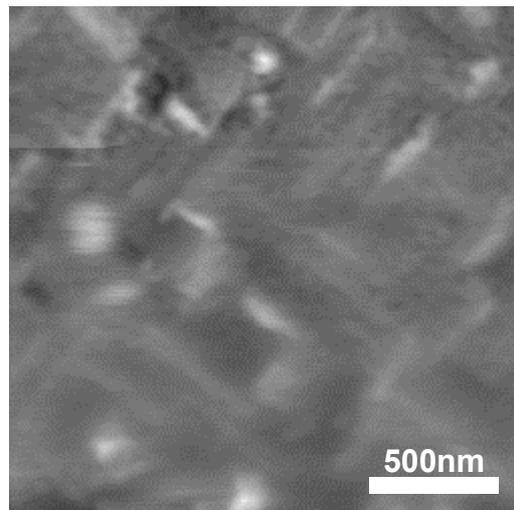


Fig.3.2 Pt 下部電極の表面 AFM 像

3. 2. 2 エピタキシャル PbTiO₃ 薄膜の作製

PbTiO₃ 薄膜は Table 3.2 に示す作製条件のもとで, MOCVD 法により Pt/MgO(100)基板上に作製した. 成長時間を 10 秒から 30 分まで変化させることによって, 膜厚が 2.2 から 400nm までの PbTiO₃ 薄膜を得た. なお, 膜厚は, 20 分間堆積した PbTiO₃ 薄膜の断面 SEM 観察から求めた成長速度 (13.3nm/min) をもとに算出した. 作製した PbTiO₃ 薄膜の表面 AFM 像を Fig.3.3 に示す. 成長時間が 30 秒 (膜厚: 6.6nm) 以下の場合には, PbTiO₃ 島が自己集合的に形成され, 2 分 (膜厚: 27nm) 以上の場合に連続膜が形成された. 以降では, PbTiO₃ 島も含め, 成長速度と成長時間から算出した膜厚により表記する.

Table 3.2 PbTiO₃ 薄膜の MOCVD 条件

Substrate temperature	580°C
Source material, source pressure and temperature	
Pb(C ₂ H ₅) ₄	260 Torr, 0°C
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	260 Torr, 35°C
Carrier gas flow rate	
Pb(C ₂ H ₅) ₄	110 sccm
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	90 sccm
Oxidizing gas flow rate (O ₂)	300 sccm
Reaction pressure	5 Torr
Growth rate	13.3 nm/min
Deposition time	10 s~30 min
Substrate	Pt(100)/MgO(100)

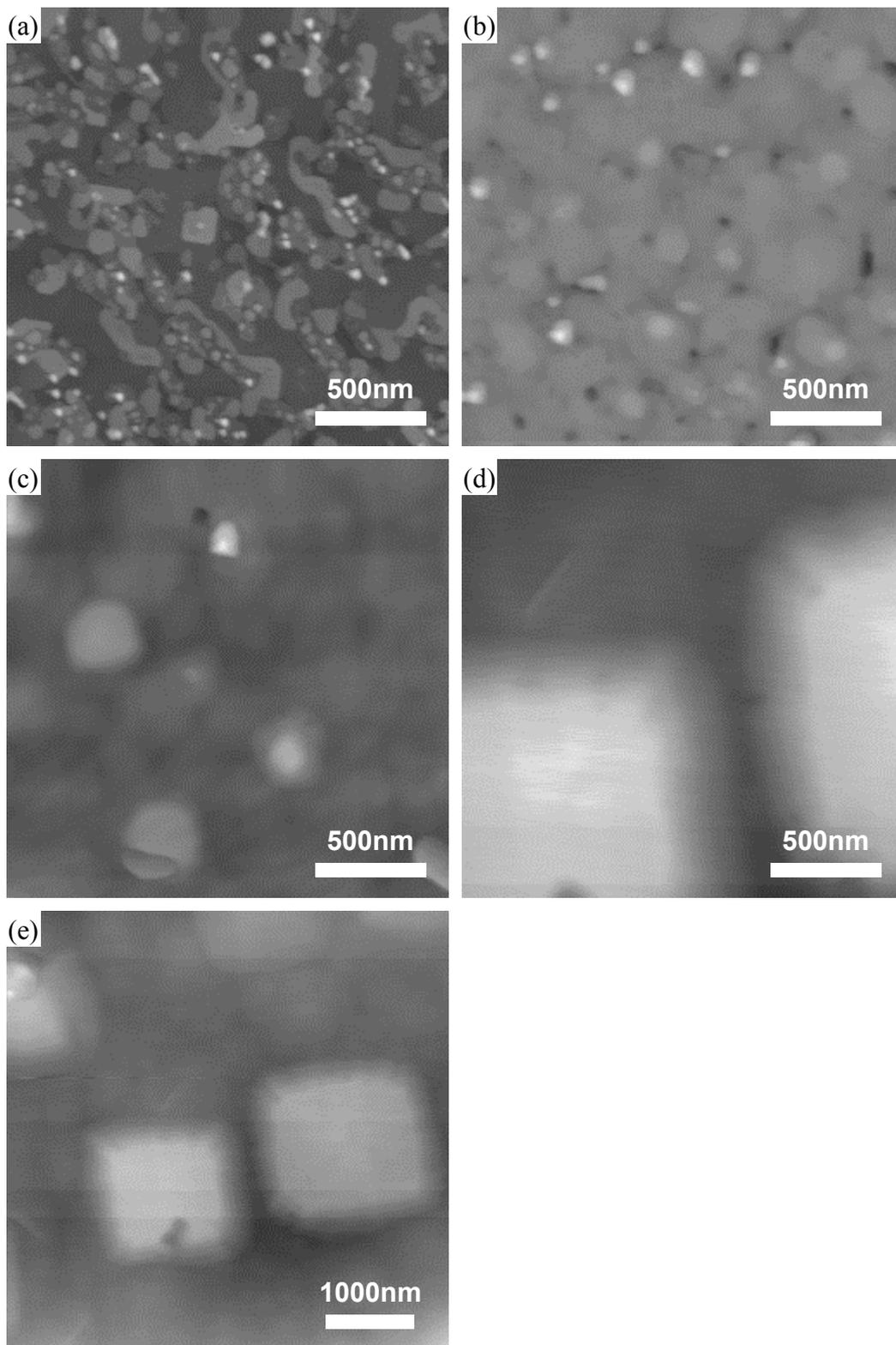


Fig.3.3 PbTiO₃ 薄膜の表面 AFM 像, 膜厚(a) 2.2nm, (b) 27nm, (c) 133nm, (d), (e) 400nm

3. 2. 3 PbTiO₃ 薄膜の結晶構造と格子定数の膜厚依存性

PbTiO₃ 薄膜の ω -2 θ 法及び ED-GIXD 法による面外及び面内 (MgO(100)方向) XRD パターンをそれぞれFig.3.4及びFig.3.5に示す. なお, 膜厚 2.2~6.6nm の PbTiO₃ の ω -2 θ 測定では, 回折ピーク強度が非常に小さかったため, 入射 X 線強度を強くするとともに, 走査速度を遅くすることによって回折ピークを得た. 一方, ED-GIXD 法では, PbTiO₃ の膜厚によらず十分な回折強度が得られたため, 全て同一条件で測定した. 膜厚 6.6nm 以下の PbTiO₃ の面外 XRD パターンでは, 非常に弱くブロードな(001)回折ピークが $2\theta=22\sim 23^\circ$ 付近に観察された (Fig.3.4(a)). 膜厚が 27nm 以上に増加すると, (001)回折ピーク強度が増大するとともに, (100)回折ピークが現れた. 一方, 面内 XRD パターンでは, 膜厚によらず明瞭な(100)回折ピークが得

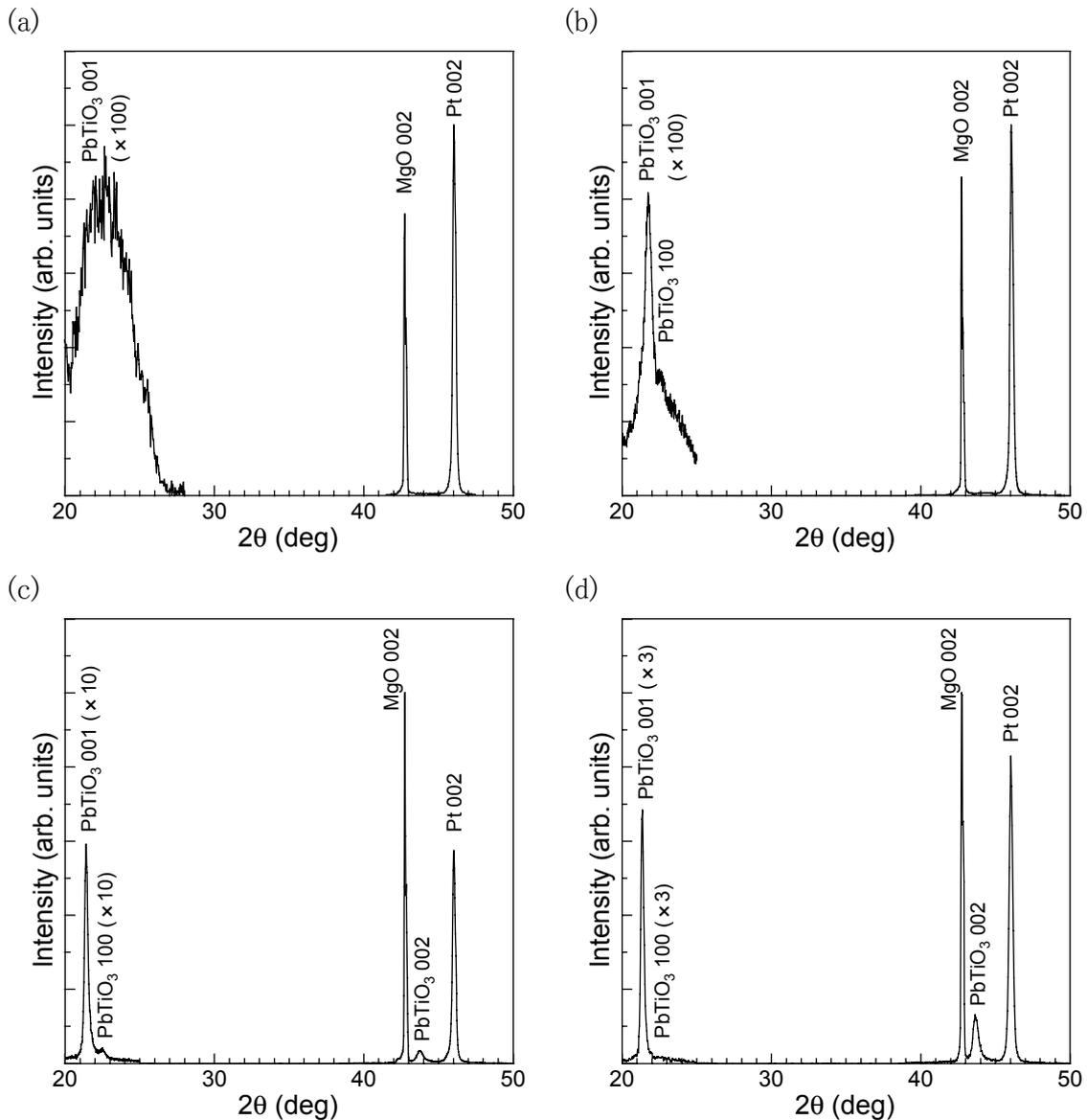


Fig.3.4 PbTiO₃ 薄膜の面外 XRD パターン, 膜厚(a) 2.2nm, (b) 27nm, (c) 133nm, (d) 400nm

られた (Fig.3.5). また, 膜厚の増加に伴い, 面外の(100)回折ピークに対応する(001)回折ピークが面内でも観察された. これらの XRD 測定から, 膜厚が 6.6nm 以下では, c 軸が基板表面に垂直な c ドメインのみが形成されているのに対し, 膜厚が 27nm 以上では, c ドメインに加え, c 軸が基板表面に平行な a ドメインが形成されていることがわかる.

面外の $\text{PbTiO}_3(002)$ もしくは (001) 面の ω -ロッキングカーブを Fig.3.6 に, 面内 $\text{MgO}\langle 100 \rangle$ 方向の $\text{MgO}(200)$, $\text{Pt}(200)$ 及び $\text{PbTiO}_3(100)$ 面の回折ピーク強度の方位角 ϕ 依存性 (以下, ϕ -ロッキングカーブ) を Fig.3.7 に示す (ϕ -ロッキングカーブでは, $\text{MgO}(200)$ 面の回折ピーク強度が最大になる点を方位角 ϕ の原点とした). Fig.3.7 には $\text{PbTiO}_3(100)$ 格子間隔の方位角 ϕ 依存性もあわせて示した.

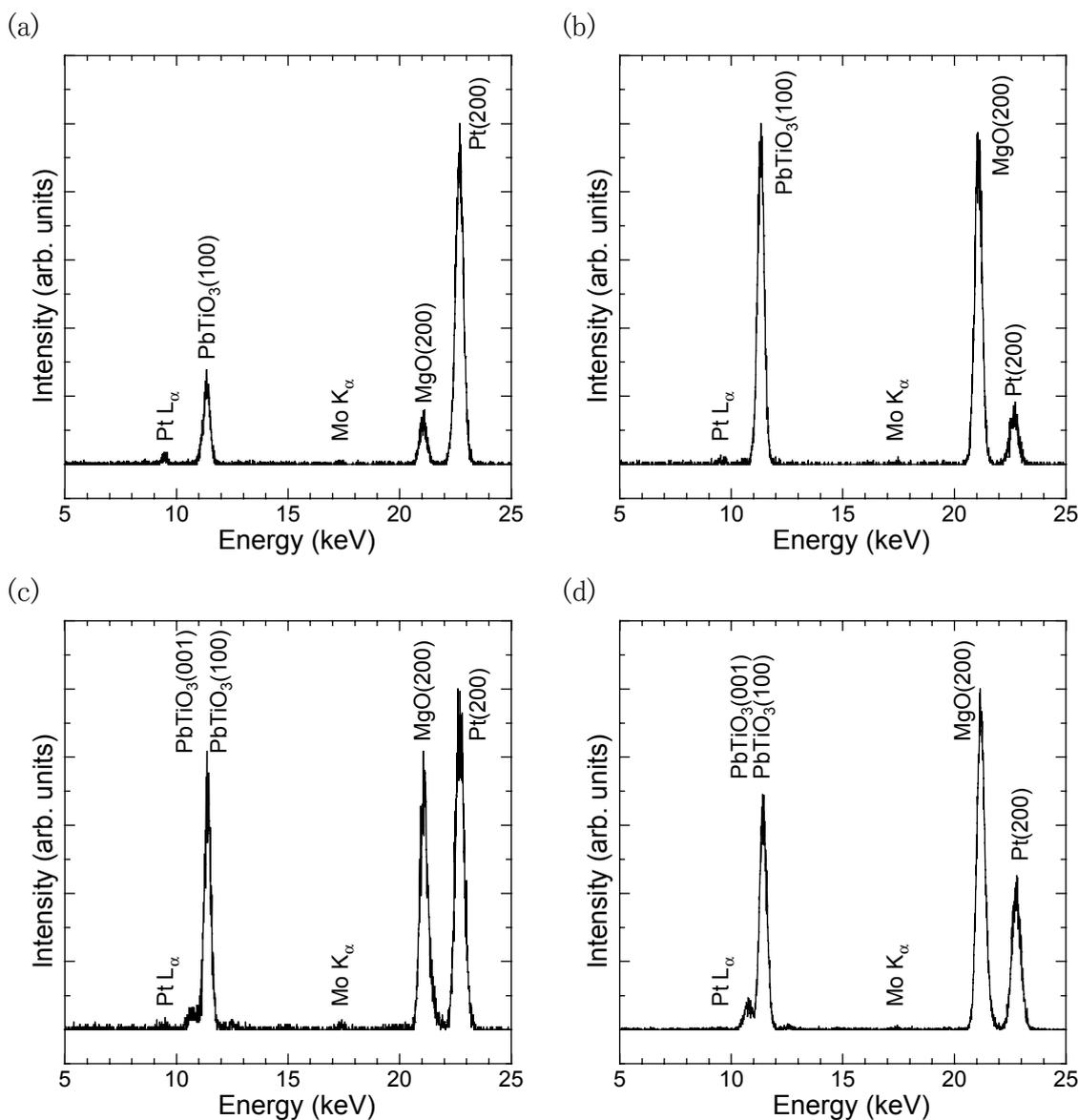


Fig.3.5 PbTiO_3 薄膜の面内 ($\text{MgO}(100)$ 方向) GIXD パターン, 膜厚(a) 2.2nm, (b) 27nm, (c) 133nm, (d) 400nm

面外の ω -ロックングカーブの半値幅は、膜厚 2.2~6.6nm の PbTiO_3 島では約 2° であったが、膜厚27nm以上の連続膜では膜厚によらず、約 1° であった。これは、 PbTiO_3 島では、各々の PbTiO_3 島が孤立していることや、その大きさが不揃いであるために、連続膜に比べて配向性が低いことを示している。一方、面内の ϕ -ロックングカーブでは、Pt 下部電極と PbTiO_3 薄膜からの回折ピーク強度が、 MgO 基板に対する方位角(ϕ)の増加に伴い減少したことから、ともにエピタキシャル成長していることが確認できた。 ϕ -ロックングカーブの半値幅は膜厚によらず約 0.5° であり、基板からの影響を強く受ける面内の方が面外よりも配向性が高いことがわかる。また、膜厚 6.6nm 以下の PbTiO_3 島では、方位角 ϕ の増加に伴い、(100)格子間隔が増加することから、引っ張り応力が残留しているのに対し、 PbTiO_3 連続膜では(100)格子間隔が方位角

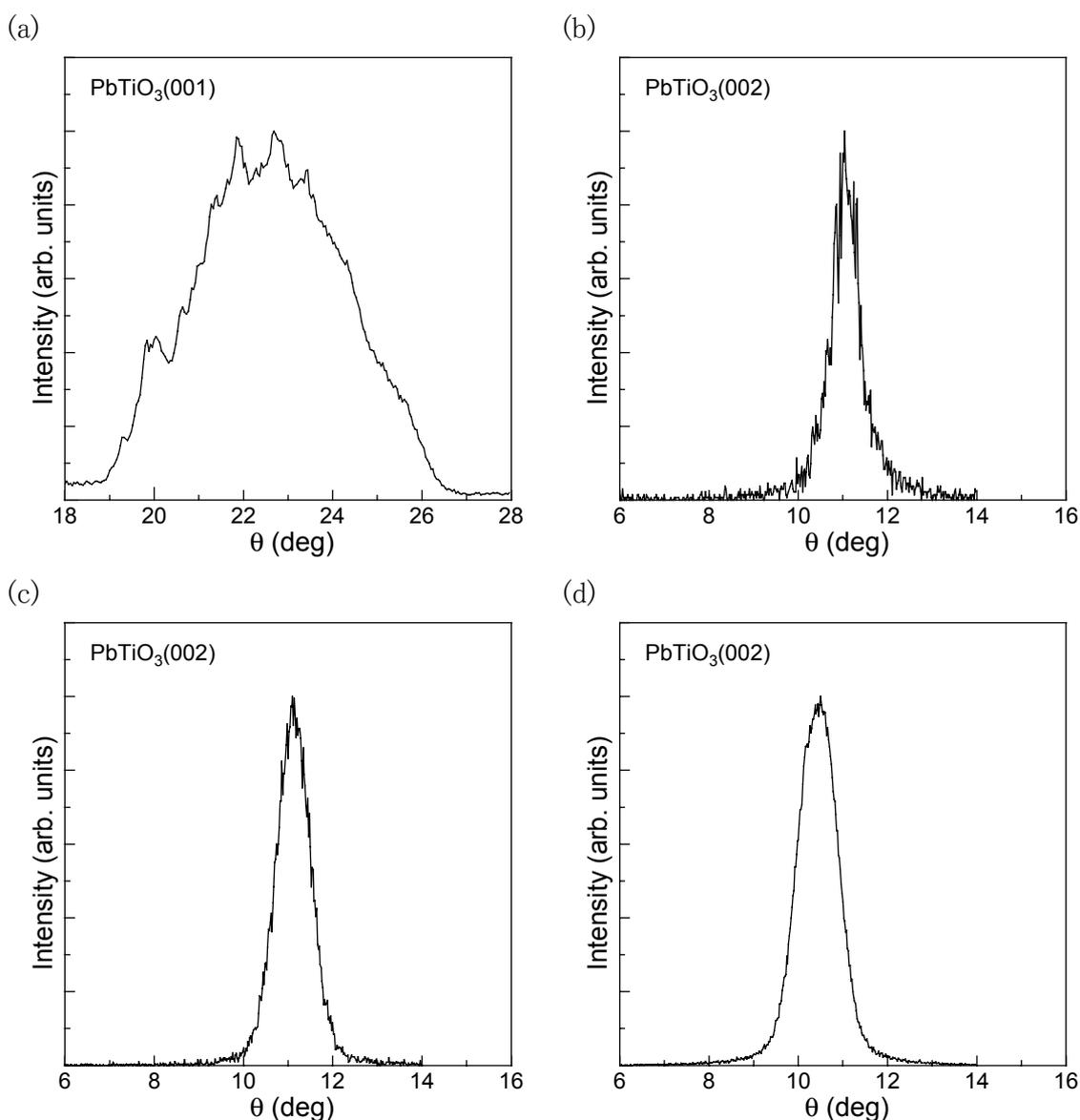


Fig.3.6 $\text{PbTiO}_3(002)$ もしくは(001)回折ピークの ω -ロックングカーブ，膜厚 (a) 2.2nm, (b) 27nm, (c) 133nm, (d) 400nm

によらず一定であることから、応力は緩和されていると考えられる。

面内 $\text{MgO}\langle 110 \rangle$ 方向の $\text{MgO}(200)$, $\text{Pt}(200)$ 及び $\text{PbTiO}_3(110)$ 面の ϕ -ロックングカーブを Fig.3.8 に示す。 $\text{PbTiO}_3(110)$ 面の ϕ -ロックングカーブでは、膜厚 27nm 以上の試料において、 $\phi=0$ のメインピークの他に $\phi=\pm 1.7^\circ$ の位置にサブピークが観察された。バルクの格子間隔との比較から、サブピークは(101)回折ピークに対応した。これは、Fig.3.9(a)に示すような方位関係の a 及び c ドメインが、 $\{101\}$ 面をツインバウンダリとするツイン (90° ドメイン) 構造を形成することによるものである。すなわち、Fig.3.9(b)に示すように、a ドメインの(101)面と c ドメインの(110)面は、その方向が約 $1.8^\circ (=45-\tan^{-1}(c/a))$ 異なるため、 ϕ -ロックングカーブにおいて a ドメインの(101)面からの回折ピークがサブピークとして出現したものであり、先に述べた膜厚の増加に伴う a ドメインの形成とも一致する。

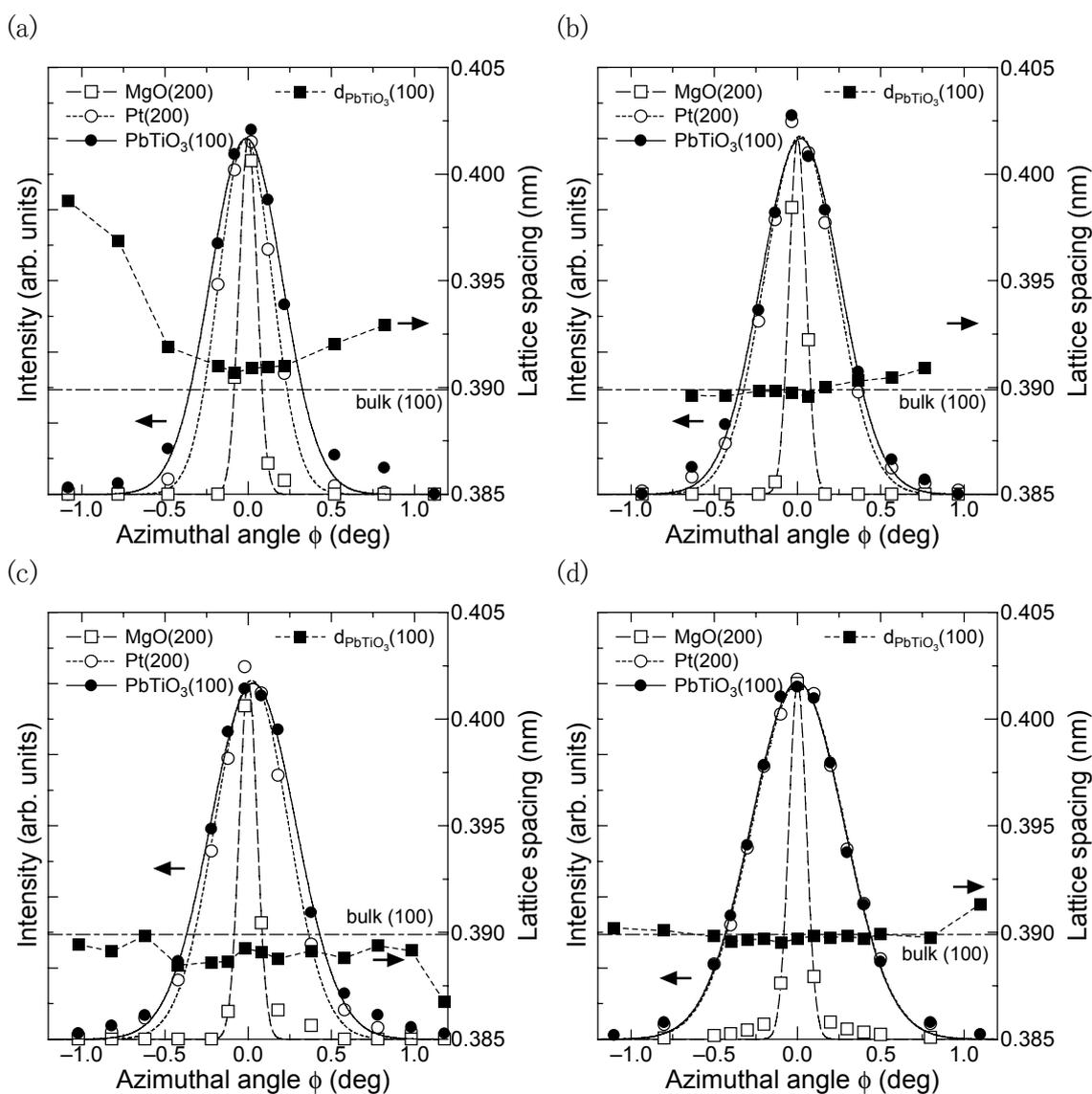


Fig.3.7 $\text{MgO}\langle 100 \rangle$ 方向の $\text{MgO}(200)$, $\text{Pt}(200)$ 及び $\text{PbTiO}_3(100)$ 面の ϕ -ロックングカーブ及び $\text{PbTiO}_3(100)$ 格子間隔の方位角依存性、膜厚(a) 2.2nm, (b) 27nm, (c) 133nm, (d) 400nm

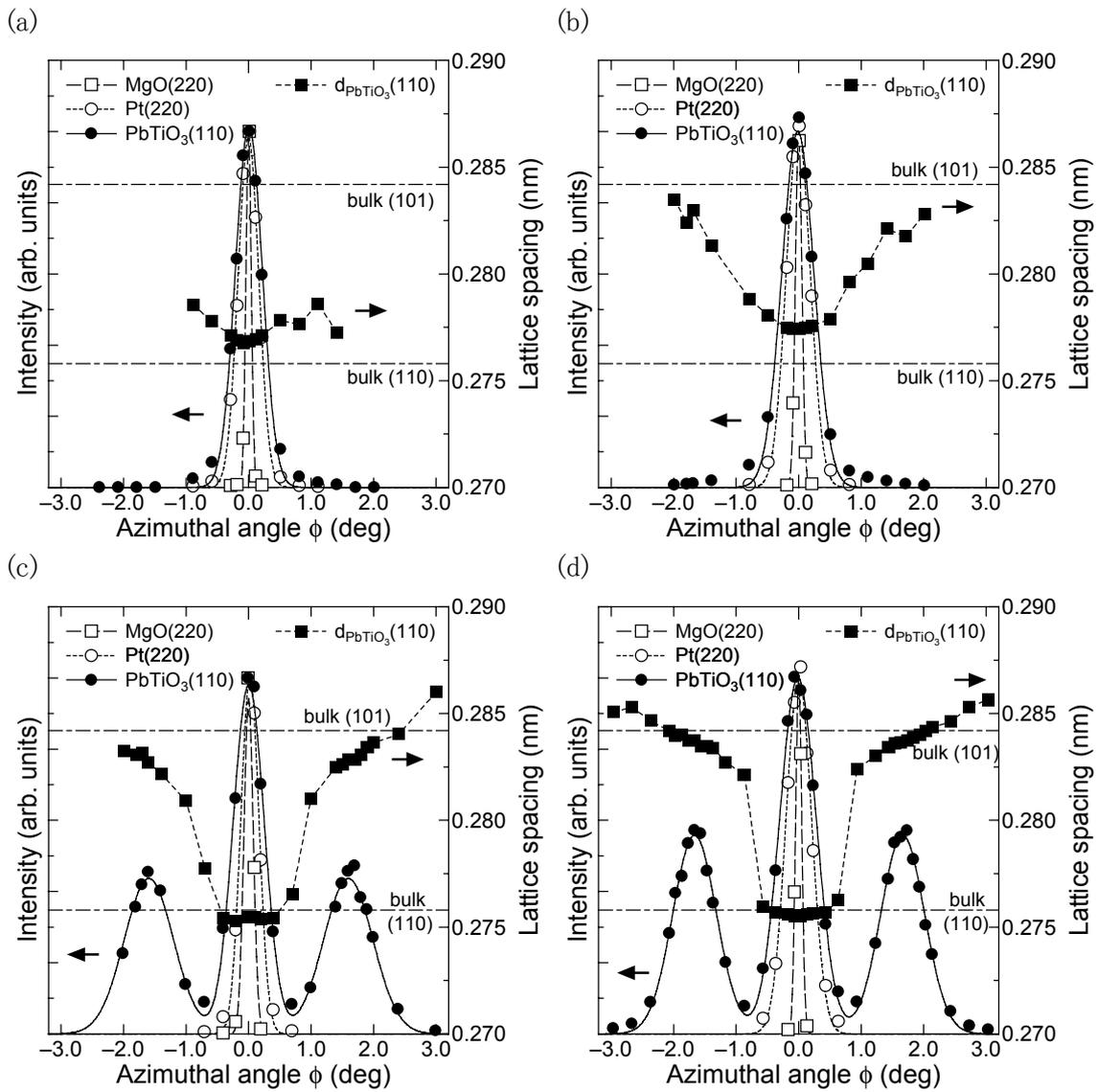


Fig.3.8 MgO<110>方向の MgO(220), Pt(220)及び PbTiO₃(110)面の ϕ -ロックンキングカーブ及び PbTiO₃(110)格子間隔の方位角依存性, 膜厚(a) 2.2nm, (b) 27nm, (c) 133nm, (d) 400nm

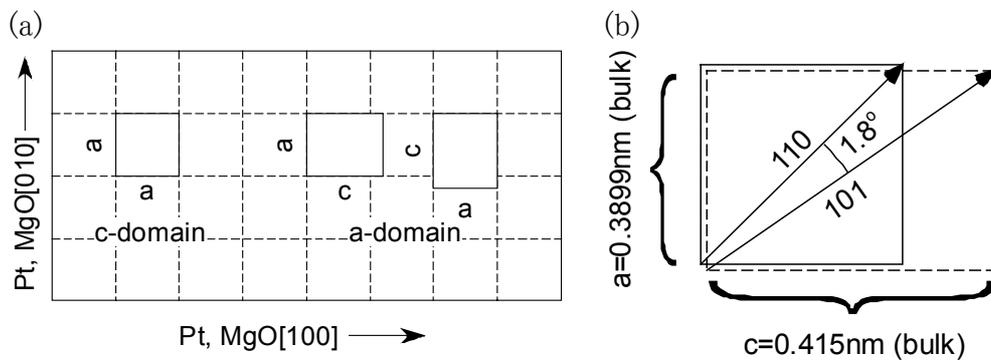


Fig.3.9 (a) PbTiO₃ 薄膜の a 及び c ドメインの Pt/MgO 基板に対するエピタキシャル成長の方位関係及び(b) a 及び c ドメインの(110)及び(101)面のなす角度

次に Pt 及び PbTiO_3 薄膜の格子定数及び正方晶歪み (c/a), 単位格子体積の膜厚依存性を Fig.3.10 に示す. ただし, PbTiO_3 薄膜に関しては, a ドメインからの回折ピーク強度が弱く, 格子定数を算出できなかったため, c ドメインの格子定数のみを示した. Pt 薄膜の格子定数は面内・面外ともに PbTiO_3 薄膜の膜厚には依存せず, バルクに比べると, 面内ではわずかに縮み, 面外ではわずかに伸びていた. これは, MgO と Pt の格子定数と熱膨張係数の不整合によるものであり, 次のように考えられる.

まず, Pt 薄膜の作製温度 (590°C) における臨界膜厚 (h_c) は, J.W.Matthews 等による次式¹³⁶⁻¹³⁸を用いて求めることができる.

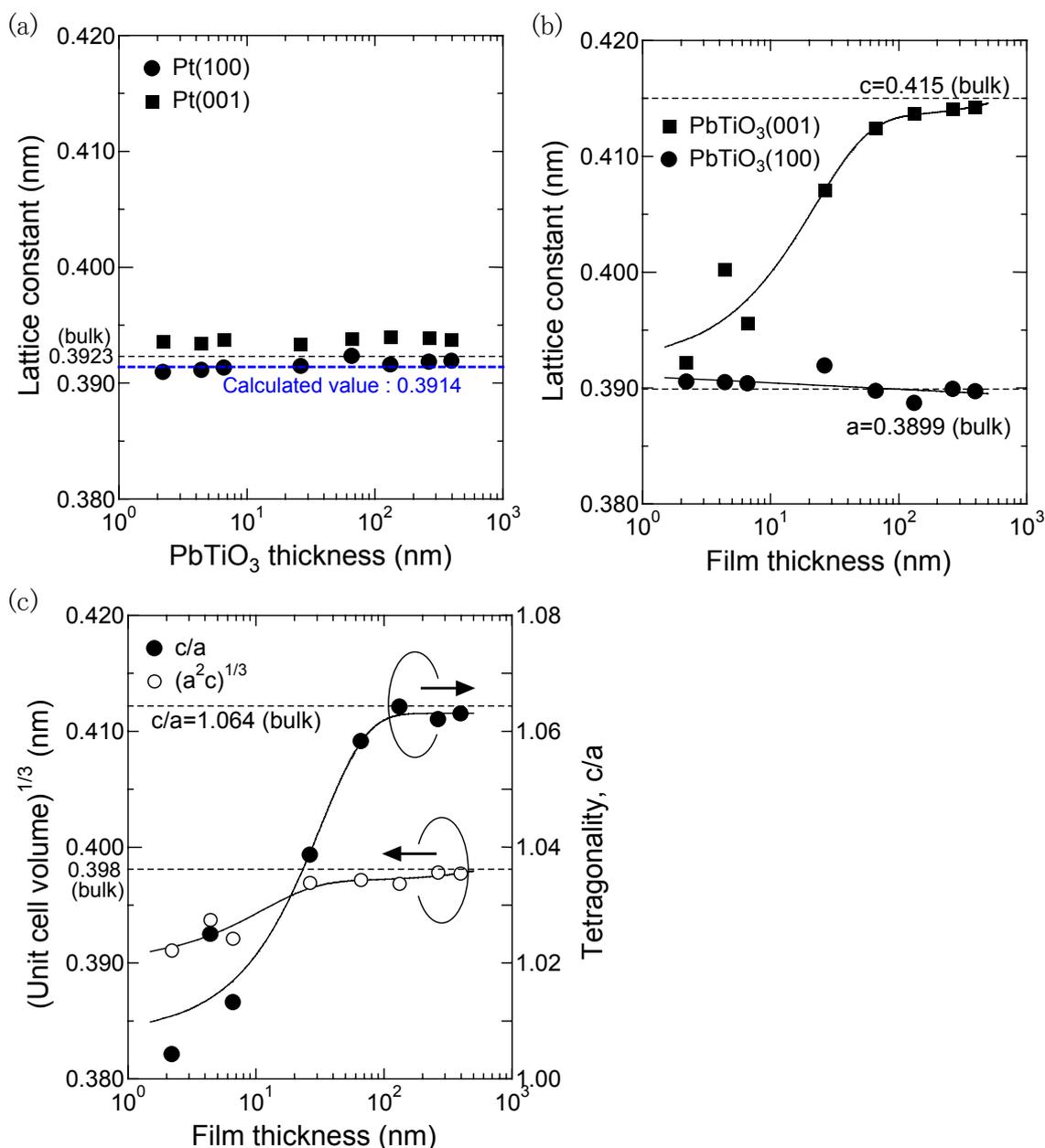


Fig.3.10 (a) Pt 薄膜の格子定数と PbTiO_3 薄膜の (b) 格子定数及び (c) 正方晶歪み (c/a), 単位格子体積の PbTiO_3 薄膜の膜厚に対する依存性

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1 - \nu \cos^2 \beta)}{(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right) \quad (3.1)$$

b : バーガスベクトルの大きさ

ν : ポアソン比

β : 転位線とバーガスベクトルのなす角

λ : すべり面と界面の交線に垂直かつ面内の方向とすべり方向のなす角

f : 格子不整合

Pt では、最密充填面である{111}面をすべり面として<110>方向にすべりが発生するので、 $b=1/2\langle 101 \rangle$, $\nu=0.3$, $\beta=60^\circ$, $\lambda=60^\circ$ とすると、590°Cでの臨界膜厚は約 3nm となる。本研究で用いた Pt 下部電極の膜厚は 130nm と臨界膜厚より充分厚く、MgO 基板との格子不整合は、作製温度(590°C)で刃状転位の導入により緩和されることになる。これは、Fig.3.2に示した表面 AFM 像で見られた<110>方向に沿った多数の転位線の存在からも明らかである。一方、作製後の冷却過程においては、MgO 基板の方が Pt 薄膜よりも十分に($\sim 10^4$ 倍)厚いので、Pt 薄膜の格子定数は、Pt 自身の熱膨張係数($\alpha_{\text{Pt}}=8.99 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)ではなく、MgO の熱膨張係数($\alpha_{\text{MgO}}=1.31 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)¹³⁹に従って変化すると見なせる。したがって、590°Cにおけるバルク Pt の格子定数と MgO の熱膨張係数から、室温での面内の格子定数はバルクよりも若干短い 0.3914nm となり、逆に基板表面に垂直な方向の格子定数は、熱膨張係数の差による圧縮応力により、バルクよりも若干長くなることが予想される。これらは、Fig.3.10に示した室温での格子定数の実測値で見られた傾向と一致した。

一方、PbTiO₃ 薄膜の c ドメインの面内の a 軸長は、成長時間によらず Pt 下部電極とほぼ同じ値であったが、c 軸長は膜厚に大きく依存した。膜厚 6.6nm 以下の PbTiO₃ 島では、c 軸長はバルクよりも短く、膜厚 27nm 以上の PbTiO₃ 連続膜では、膜厚の増加に伴いバルク値に近づいた。単位格子の体積と正方晶歪みも同様の変化を示し、膜厚 200nm 以上ではほぼバルク値 ($6.3 \times 10^{-2} \text{nm}^3$, 1.06)⁸²⁻⁸³と一致した。

このような格子定数の膜厚依存性は、下地の Pt 及び MgO との格子定数及び熱膨張係数の不整合による応力とその緩和の度合いの膜厚依存性によるものである。成長後の冷却過程での降温速度が充分遅ければ、これらの応力は刃状転位の形成により完全に緩和されるので、単一 a ドメインもしくは単一 c ドメインの PbTiO₃ 薄膜が形成される。一方、降温速度が速く、刃状転位の形成による応力緩和が起こらない場合には、そのまま強誘電体膜中に応力が残留する。通常の強誘電体薄膜の形成過程は後者に対応するが、正方晶強誘電体薄膜では、冷却過程において相転移を伴うので、a ドメインと c ドメインが混在した a-c マルチドメイン構造の形成による応力緩和が起こりうる。この a-c ドメインの形成による応力緩和に関して、J.S.Speck 等は、格

子不整合による歪みのエネルギーと a-c マルチドメインの形成による歪みエネルギーの解放, 90° ドメインウォールの形成に伴うエネルギーの増加の三者の総和が最小になるような a-c マルチドメイン構造が形成されることを予想している⁸⁸⁻⁹⁰. J.S.Speck 等の議論に従えば, Fig.3.11に示すように, 下地の単結晶基板もしくは下部電極の格子定数がどのような変化を示すかで, 単一 c ドメイン, a-c マルチドメイン, 単一 a ドメインが安定な領域にそれぞれ分類することができる. 以下では, J.S.Speck 等による予想⁸⁸⁻⁹⁰と本研究で得られた結果を対応させて, Pt/MgO 基板上での PbTiO₃ 薄膜の結晶構造の膜厚依存性を検証する.

Fig.3.11に示したように, PbTiO₃ の格子定数は, 相転移点で不連続に変化するうえ, 相転移温度以下での熱膨張係数も一定ではないので, 格子不整合も温度に依存して変化する. したがって, 以下では, 成長温度 (580°C) と相転移点の直前 (490°C)・直後 (480°C) と室温 (30°C) における不整合をもとに求めた臨界膜厚に基づいて考察する.

成長温度での立方晶 PbTiO₃ 薄膜の臨界膜厚は J.S.Speck 等による次式⁸⁸⁻⁹⁰を用いて, 求めることができる.

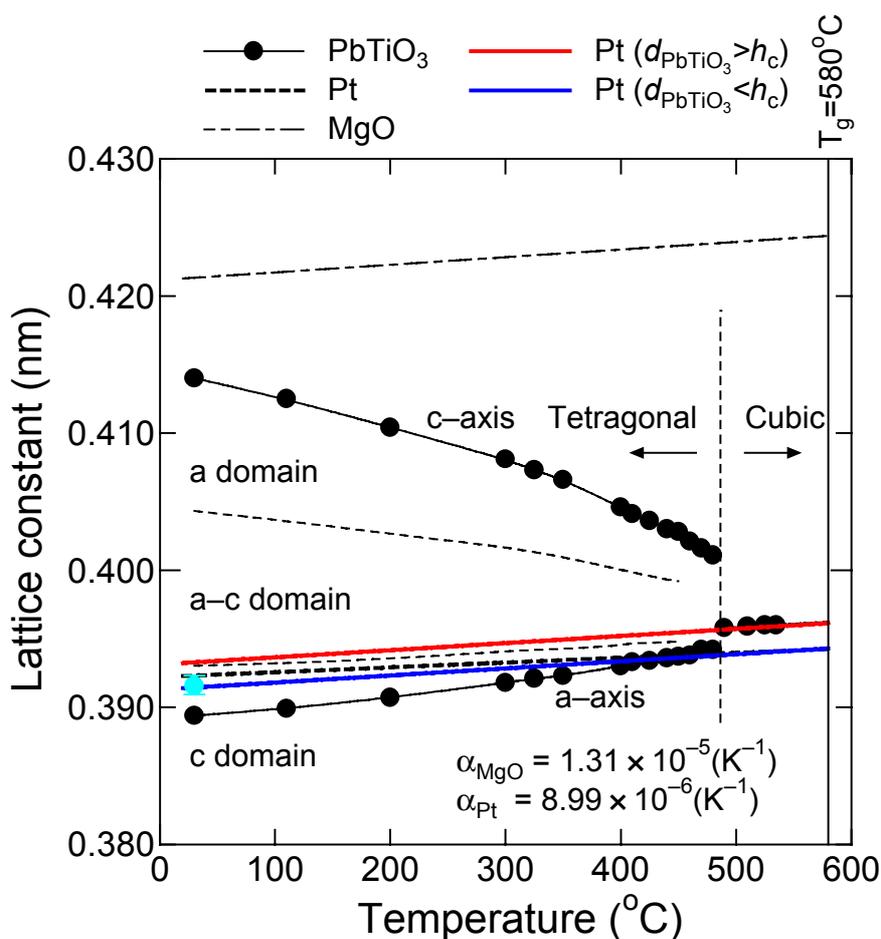


Fig.3.11 PbTiO₃ 薄膜のドメイン構造の温度依存性

$$h_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \beta)}{8\pi f(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{\alpha h_c}{b} \right) \quad (3.2)$$

$$f = \frac{b_{\text{sub}} - a_c}{b_{\text{sub}}} \quad (3.3)$$

b : バーガースベクトルの大きさ

ν : ポアソン比

β : 転位線とバーガースベクトルのなす角

λ : すべり面と界面の交線に垂直かつ面内の方向とすべり方向のなす角

b_{sub} : 下地の格子定数

a_c : 立方晶 PbTiO_3 の a 軸長

α : 4

PbTiO_3 薄膜では(101)面をすべり面として $\langle 10-1 \rangle$ 方向にすべりがおきるので、 $b = \langle 101 \rangle$, $\nu = 0.3$, $\beta = 45^\circ$, $\lambda = 45^\circ$, $\alpha = 4$ とすると、成長温度(580°C)での臨界膜厚は約 12nm となる。

同様にキュリー点直下の 480°Cにおける正方晶 PbTiO_3 の c ドメインに対する臨界膜厚は、次式により 4nm と求まる。

$$h_{c0} = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \beta)}{8\pi f_a(1 + \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{\alpha h_{c0}}{b} \right) \quad (3.4)$$

$$f_a = \frac{b_{\text{sub}} - a_f}{b_{\text{sub}}} \quad (3.5)$$

a_f : 正方晶 PbTiO_3 の a 軸長

一方、正方晶 PbTiO_3 の a ドメインの場合は、面内の c 軸もしくは a 軸に垂直なすべり面を持つ2種類の刃状転位が存在しうるので、それぞれに対する臨界膜厚 h_{c1} もしくは h_{c2} は、次式で求められる。

$$h_{c1} = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \beta)}{8\pi(-f_c - \nu f_a) \cos \lambda} \left(\ln \frac{\alpha h_{c1}}{b} \right) \quad (3.6)$$

$$h_{c2} = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \beta)}{8\pi f_a(1 - \nu) \cos \lambda} \left(\ln \frac{\alpha h_{c2}}{b} \right) \quad (3.7)$$

$$f_c = \frac{b_{\text{sub}} - c_f}{b_{\text{sub}}} \quad (3.8)$$

c_f : 正方晶 PbTiO_3 の c 軸長

相転移温度直下の 480°Cでは、 $h_{c1} = 6\text{nm}$, $h_{c2} = 37\text{nm}$ となり、室温では $h_{c1} = 0.8\text{nm}$, $h_{c2} = 12\text{nm}$ となる。

これらより、 PbTiO_3 薄膜の膜厚が成長温度である 580°Cでの臨界膜厚以下もしくは

は以上の場合に分けると次のようになる.

(1) PbTiO₃ 薄膜の膜厚が成長温度における臨界膜厚 (12nm) 以下の場合

成長時間が 30 秒以下 (膜厚 6.6nm 以下) の PbTiO₃ 島が当てはまる. この場合, Pt 下部電極の格子定数は, 成長温度ではバルクに等しく, 熱膨張は MgO 基板に従うので, Fig.3.11 に青線で示した温度依存性を示す. 成長温度での立方晶 PbTiO₃ と Pt の格子不整合は 0.5% であり, 相転移直前までほとんど変化しない. したがって, 相転移直前まで PbTiO₃ 島の内部応力は刃状転位発生の臨界応力を超えず, 転位は形成されない. この場合, 相転移温度直前の立方晶 PbTiO₃ には, 立方晶 PbTiO₃ と Pt の格子不整合に加え, MgO の熱膨張係数 ($1.31 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)¹³⁹ と立方晶 PbTiO₃ の熱膨張係数 ($4.3 \sim 4.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) (参考文献 82, 83 の格子定数の温度依存性から算出) の不整合による圧縮応力が存在する. さらに, 立方晶から正方晶への相転移の際には単位格子体積が増加することも, 圧縮応力として作用する. したがって, これらの圧縮応力により, 基板表面に垂直な方向が c 軸となり, 単一 c ドメインの正方晶 PbTiO₃ が形成される. また, 相転移直後の 480°C での正方晶 PbTiO₃ の c ドメインに対する臨界膜厚は 70nm と, 成長温度における値よりも大きいので, 相転移直後も刃状転位は形成されない.

相転移温度以下でさらに冷却が進むと, 380°C 前後で格子不整合の符号が逆転するため, 正方晶 PbTiO₃ には引っ張り応力が加わる. 格子不整合は室温に近づくにつれて増加するが, 格子不整合が最も大きくなる室温での臨界膜厚も 12nm と膜厚よりも大きいことと, 転位が形成されるには温度が低すぎるので, 転位の形成による応力の緩和はもはや起こらない.

したがって, 室温では引っ張り応力が存在するため, 単一 c ドメインの正方晶 PbTiO₃ が得られるにも関わらず, 面内の a 軸が伸び, 面外の c 軸長がバルク値よりも短くなる. 室温での応力は, ミスフィットを 0.5%, ヤング率を 100GPa, ポアソン比を 0.3 とすると, およそ 700MPa 程度と見積もられる.

(2) PbTiO₃ 薄膜の膜厚が成長温度における臨界膜厚 (12nm) 以上の場合

成長温度で臨界膜厚よりも厚い PbTiO₃ 薄膜では, 成長時にミスフィット転位が導入され, 格子不整合による歪みは緩和される. この場合, 等価的に下地の Pt と立方晶 PbTiO₃ の格子定数が等しいとみなすことができる. したがって, Pt の格子定数は, 580°C では立方晶 PbTiO₃ と等しく, かつ熱膨張係数は MgO のそれに等しいと考えて, Fig.3.11 に赤線で示す温度依存性に従う. この場合, 格子不整合は相転移温度直前まで 0.01% 以下と非常に小さく, 無視できる. 相転移温度直下 (480°C) では, a ドメイン及び c ドメインに対する臨界膜厚はそれぞれ $h_{c1}=6\text{nm}$, $h_{c2}=37\text{nm}$ 及び $h_{c0}=4\text{nm}$ である. すなわち, a ドメインも c ドメインも単独では存在することができず, a-c マルチドメインが形成される. ここで, 成長温度で既に形成されている刃状転位は 90° ドメイ

ンウォールとなる{101}面をすべり面として持つことから、a-c マルチドメインが形成される際の核として作用すると考えられる。また、膜厚が増加すると、成長温度で形成される刃状転位が増加するとともに、相転移直後の正方晶 PbTiO_3 と Pt の格子不整合に起因する歪みも増大するので、aドメインの割合が増加する。

相転移温度以下では、温度の低下とともに格子不整合は増加し、室温では aドメインの面内 a 軸方向と cドメインに対しては引っ張り応力が、aドメインの c 軸方向には圧縮応力が存在する。しかし、a-c マルチドメイン構造では、引っ張り応力と圧縮応力が隣り合う a-c ドメイン同士でうち消しあうことで、緩和されることになる。また、膜厚が厚い方が導入される転位が多く、aドメインの割合も大きいため、これらの応力はより緩和されて、室温での格子定数はバルク値に近づく。

このように、Pt/MgO 下部電極上のエピタキシャル PbTiO_3 薄膜の結晶構造は、J.Speck 等の予想と一致し、 90° ドメインの形成による応力緩和の有無で、結晶構造が立方晶もしくは正方晶となることが明らかになった。また、 PbTiO_3 微粒子では、粒径約 12nm までバルクとほぼ同じ正方晶歪みを示すのに対し、 PbTiO_3 薄膜では膜厚 27nm でも正方晶歪みは低下していた。これは、薄膜の場合には、本質的なサイズ効果が現れるよりも大きなサイズでも、下地の基板や下部電極の影響によって、強誘電性が低下することを示している。

このように、結晶構造が膜厚に依存したことから、強誘電特性の膜厚依存性を調べるために、 $D-E$ 特性の測定を試みたが、リーク電流が大きく、測定できなかった。

3.3 エピタキシャル及び多結晶 PZT 薄膜の電気的特性の膜厚依存性

3.3.1 SrTiO_3 及び SrRuO_3 の諸特性と PZT との格子整合性

前節では、エピタキシャル強誘電体薄膜では、基板及び下部電極の格子定数及び熱膨張係数との整合性に依存して、残留応力による格子変形が起こり、結晶構造の異方性が失われることを述べた。本節では、残留応力が結晶構造の異方性を低下させない基板と下部電極として、それぞれチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) とルテニウム酸ストロンチウム (SrRuO_3)¹¹²⁻¹¹⁶ を選択し、高品質なエピタキシャル PZT 薄膜を作製し、グレインサイズの影響を含まない電気的特性の膜厚依存性を調べた結果について述べる。また、 $\text{SrRuO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上に多結晶 PZT 薄膜を作製し、エピタキシャル膜との比較から、グレインバウンダリの影響について調べた結果についても述べる。

SrTiO_3 及び SrRuO_3 は、ともに Fig.3.12 に示すように、PZT と同じペロブスカイト構造を持つ絶縁性及び導電性の酸化物である。 SrTiO_3 及び SrRuO_3 は立方晶 (格子定数 $a=0.3905\text{nm}$) 及び斜方晶 (格子定数 $a=0.55670$, $b=0.55304$, $c=0.78446\text{nm}$)¹¹⁵ の結

晶構造を持つ。SrRuO₃ は斜方晶ではあるものの、その異方性は小さく、Fig.3.12に示すように、格子定数 $a_c=d_0(101)=d_0(020)=0.3928\text{nm}$ の擬立方晶として取り扱うことができるので¹¹²、以降では擬立方晶として指数づけを行った。高品質なエピタキシャル SrRuO₃ 薄膜が SrTiO₃ 単結晶基板上で得られることと¹¹⁶、その抵抗率が室温 (300K) で約 $2.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ と、強誘電体薄膜の電気的特性を測定するための下部電極として充分低いことから¹¹⁷⁻¹¹⁸、本研究では SrTiO₃ 及び SrRuO₃ をそれぞれ基板及び下部電極材料として用いた。熱膨張係数に関しては、SrTiO₃ は $9.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であることがわかっているが¹⁴⁰、SrRuO₃ に関しては不明である。

PZT 薄膜の結晶構造と格子定数は、Fig.3.13に示すように Zr/Ti 比により変化するため⁸⁴、下部電極との格子整合性も Zr/Ti 比に依存する。格子整合性を考えた場合、前節で述べたように、成長温度でのバルクの格子定数の値が必要であるが、特定の組成の場合しか報告例が無い⁸²⁻⁸⁶。そこで、本研究ではいくつかの予備実験をもとに、最も結晶性がよく、リーク電流の少なかった Zr/Ti=89/11 の菱面体晶組成を選択した。

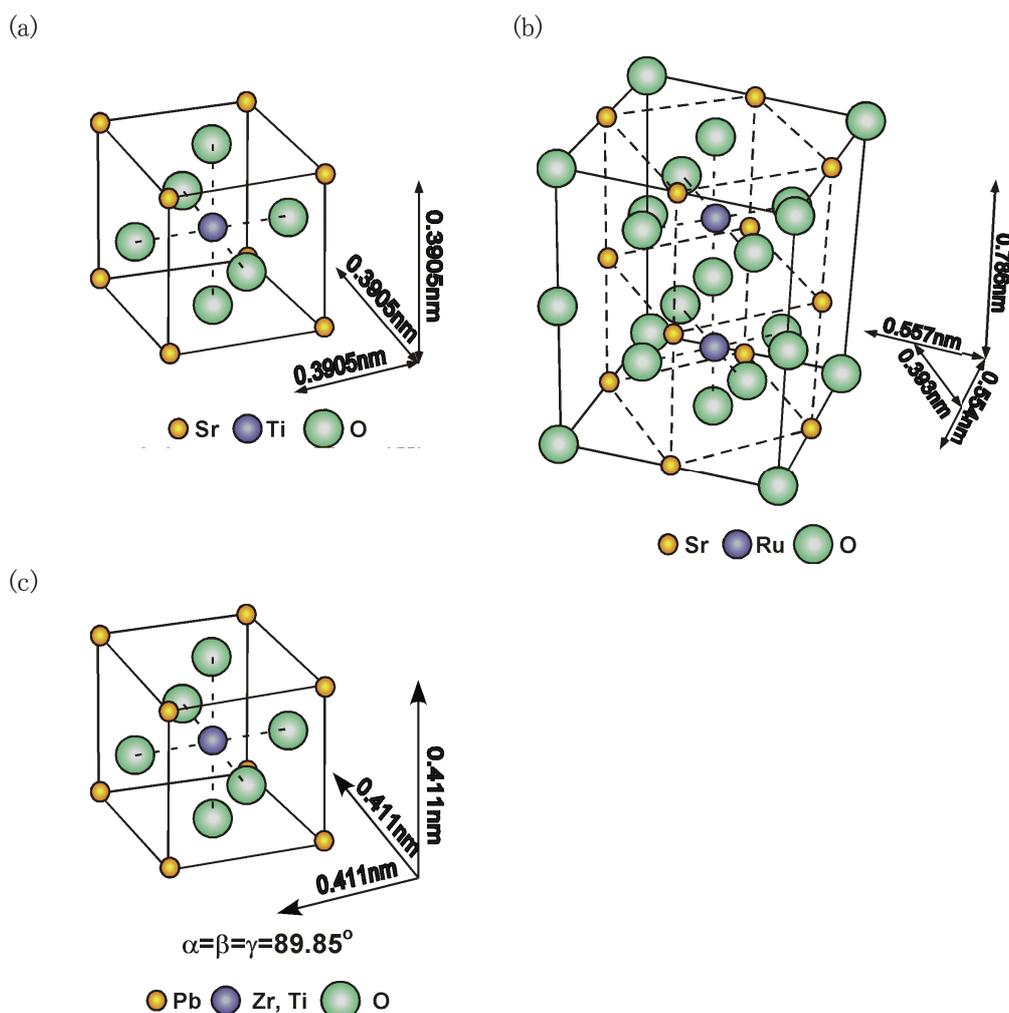


Fig.3.12 (a) SrTiO₃ 及び(b) SrRuO₃, (c) PZT の結晶構造と格子定数

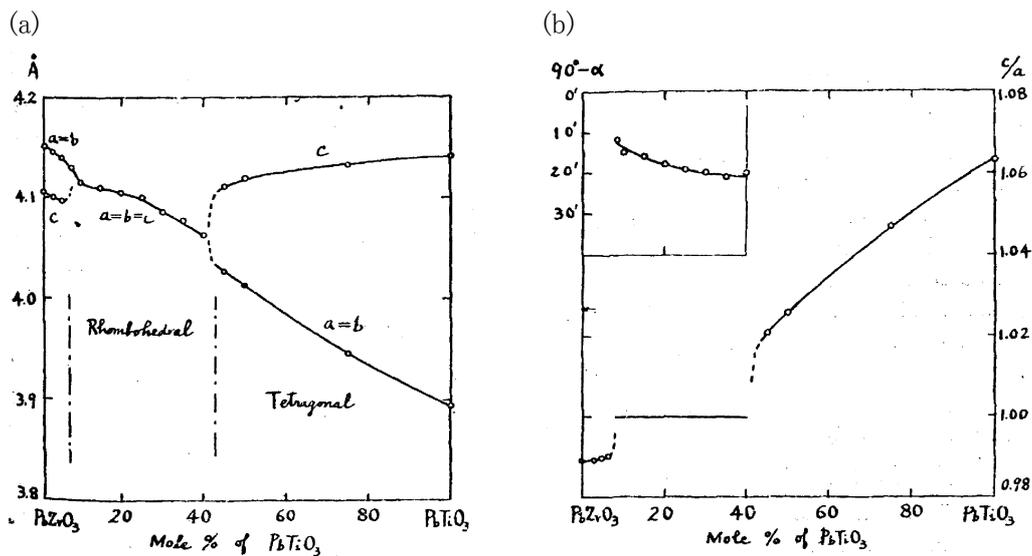


Fig.3.13 バルク PZT の格子定数の Zr/Ti 比依存性 (G. Shirane et al., J. Phys. Soc. Jpn., 7 (1952) 33)⁸⁴

3.3.2 SrRuO₃ 下部電極の作製

SrRuO₃ 下部電極(膜厚 120nm)はTable 3.3に示す作製条件のもとで rf マグネトロンスパッタ法により作製した. SrTiO₃(100)及び SiO₂/Si 基板上に作製したエピタキシャル及び多結晶 SrRuO₃ 下部電極の表面 AFM 像と面外 XRD パターンをそれぞれ Fig.3.14及びFig.3.15に示す. エピタキシャル SrRuO₃ 下部電極は非常に平坦な表面を持ち, RMS 表面粗さは約 1nm であった. エピタキシャル SrRuO₃ 下部電極の(002)面回折ピークの ω -ロッキングカーブの半値幅は 0.5~0.7° であった. また, (204)面回折ピーク近傍の逆格子空間マッピングから求めた格子定数は $a_c=0.3907$ (面内), $c_c=0.3983\text{nm}$ (面外)であった. したがって, 面内では, SrTiO₃ 基板に完全に格子整合し, 面外ではバルクに比べ 1.4%伸びていることがわかる. 一方, SiO₂/Si 基板上では, 平均グレインサイズ 125nm の多結晶 SrRuO₃ 薄膜が得られ, RMS 表面粗さは 5.2nm であった. また, 多結晶 SrRuO₃ 下部電極は, (110)面に優先配向していた.

Table 3.3 SrRuO₃ 下部電極のスパッタ条件

Substrate temperature	580°C
Sputtering target	SrRuO ₃ (Purity : 99.9%)
Reaction pressure	4×10^{-2} Torr
Ar:O ₂ ratio	3:2
RF power	2.47 W/cm ²
Film thickness	120 nm
Growth rate	2.0 nm/min
Deposition time	60 min
Substrate	SrTiO ₃ (100), SiO ₂ /Si

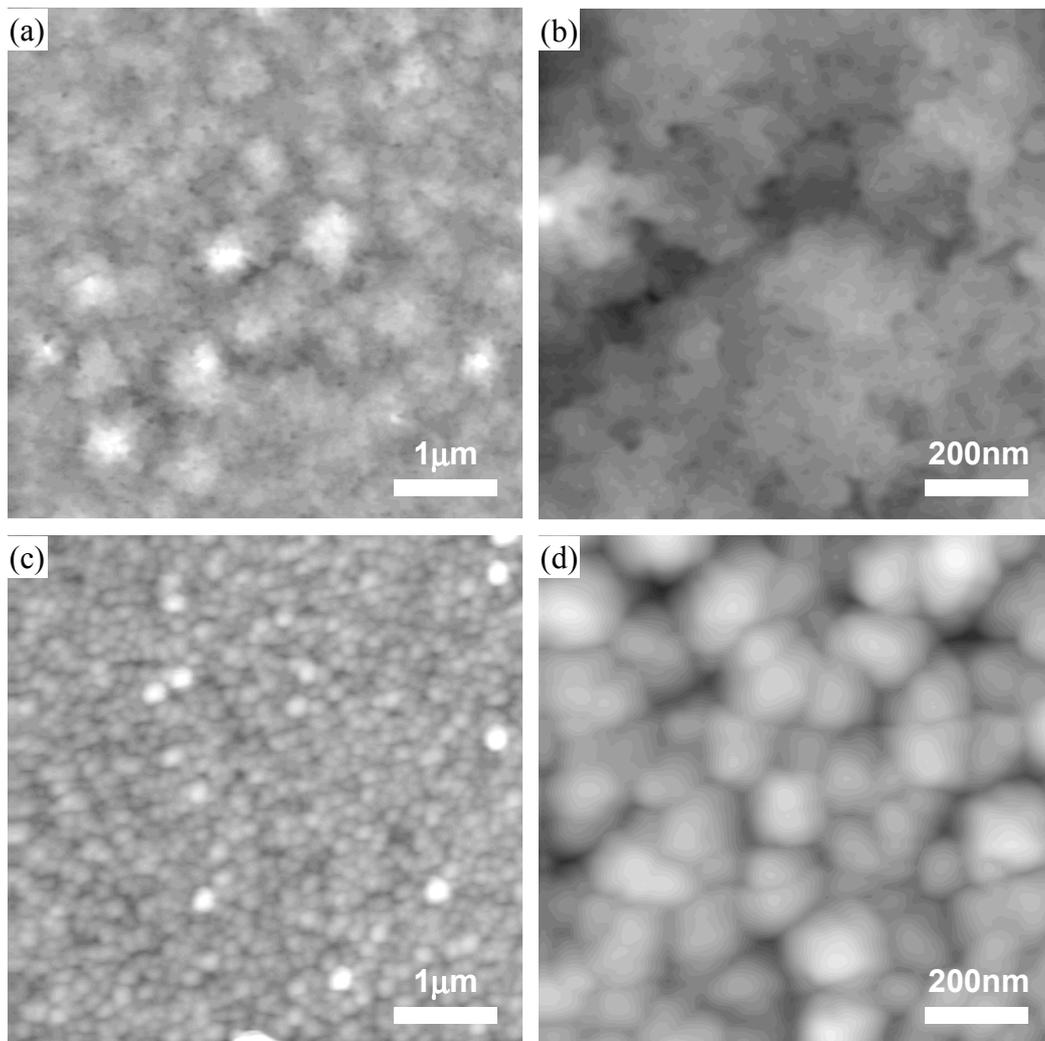


Fig.3.14 (a), (b) エピタキシャル及び(c), (d)多結晶 SrRuO₃ 下部電極の表面 AFM 像

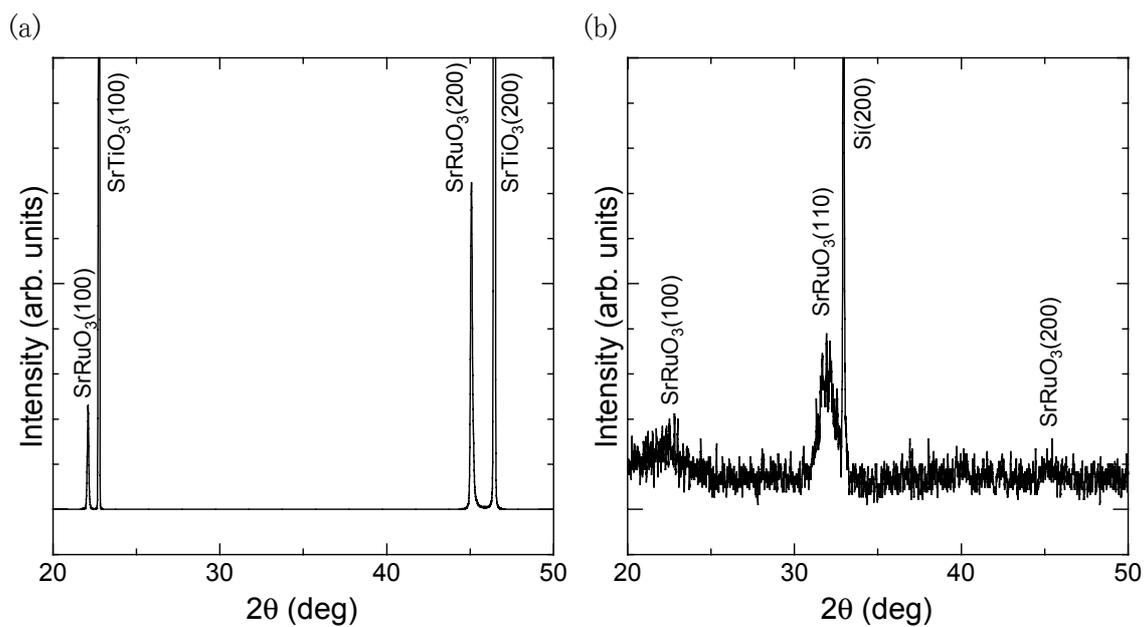


Fig.3.15 (a) エピタキシャル及び(b) 多結晶 SrRuO₃ 下部電極の面外 XRD パターン

3.3.3 PZT 薄膜及び Ir/SrRuO₃ 上部電極の作製

Table 3.4 に示す作製条件のもとで、PZT 薄膜を MOCVD 法により SrRuO₃/SrTiO₃(100)及び SrRuO₃/SiO₂/Si 基板上に作製した。成長時間を 7 から 60 分まで変化させることによって、膜厚が 40~400nm のエピタキシャル PZT 薄膜と 51~440nm の多結晶 PZT 薄膜を得た。エピタキシャル及び多結晶膜の成長速度はそれぞれ 6.7 及び 7.3nm/min であった。得られた PZT 薄膜の表面 SEM 像を Fig.3.16 に示す。エピタキシャル膜は、膜厚によらず非常に平坦な表面をしており、明確な表面構造は見られなかった。一方、多結晶膜は不均一な多数のグレインからなるのが観察された。多結晶膜のグレインサイズの膜厚依存性を Fig.3.17 に示す。膜厚の増加に伴い、グレインサイズ及びその不均一性は増大した。最大及び平均グレインサイズは、膜厚 51nm では 130 及び 100nm、膜厚 440nm では 290 及び 160nm であった。

これらの PZT 薄膜上に Ir(100nm)/SrRuO₃(100nm) 上部電極をスパッタ法により形成し、リフトオフ法によりパターンニングした。スパッタ条件は Table 3.5 に示すとおりであり、室温で作製したため、上部電極はいずれも多結晶膜である。上部電極の直径は 50~580 μ m のものを用いた。

Table 3.4 PZT 薄膜の MOCVD 条件

Substrate temperature	580°C
Source material, source pressure and temperature	
Pb(C ₂ H ₅) ₄	260 Torr, 0°C
Zr(O- <i>t</i> -C ₄ H ₉) ₄	260 Torr, 30°C
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	260 Torr, 30°C
Carrier gas flow rate	
Pb(C ₂ H ₅) ₄	120 sccm
Zr(O- <i>t</i> -C ₄ H ₉) ₄	75 sccm
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	30 sccm
Oxidizing gas flow rate (O ₂)	300 sccm
Reaction pressure	5 Torr
Growth rate	6.7, 7.3 nm/min
Deposition time	7~60 min
Substrate	SrRuO ₃ (100)/SrTiO ₃ (100) SrRuO ₃ /SiO ₂ /Si

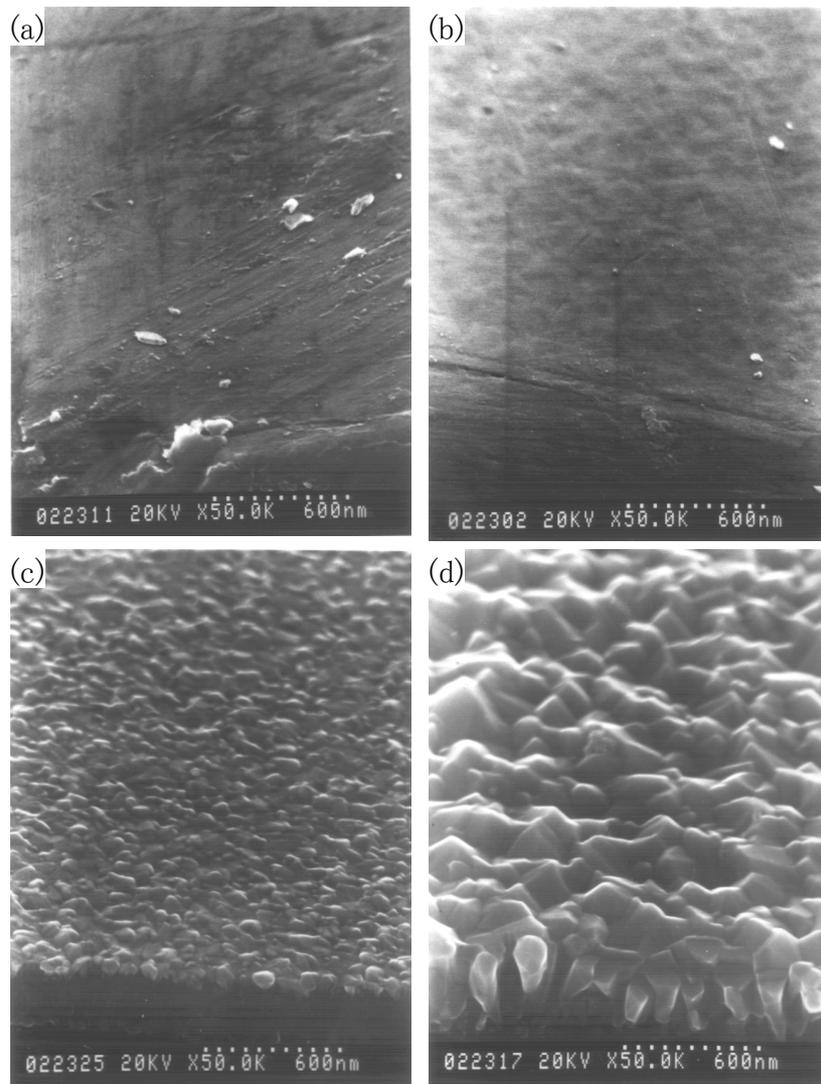


Fig.3.16 (a), (b)エピタキシャル及び(c), (d)多結晶 PZT 薄膜の表面 SEM 像, 膜厚:(a) 40nm, (b) 400nm, (c) 51nm, (d) 440nm

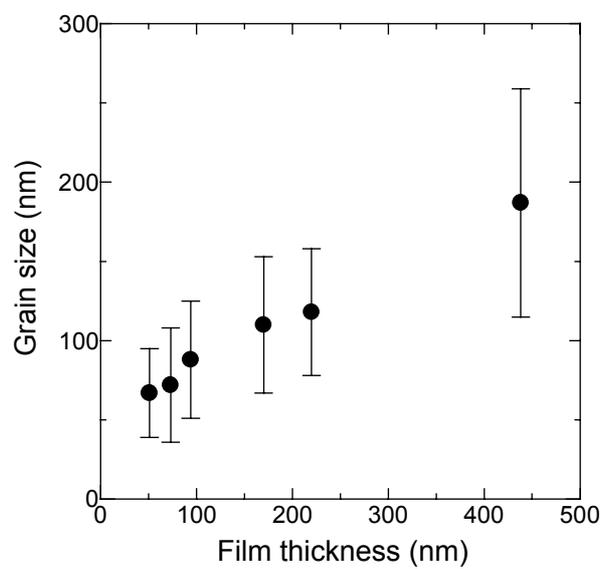


Fig.3.17 多結晶 PZT 薄膜のグレインサイズの膜厚依存性

Table 3.5 Ir/SrRuO₃ 上部電極のスパッタ条件

SrRuO ₃ layer		
Substrate temperature		R.T.
Sputtering target		SrRuO ₃ (Purity : 99.9%)
Sputtering pressure		4x10 ⁻² Torr
Ar:O ₂ ratio		3:2
RF power		2.47 W/cm ²
Film thickness		100 nm
Growth rate		2.0 nm/min
Deposition time		50 min
Ir layer		
Substrate temperature		R.T.
Sputtering target		Ir (Purity : 99.9%)
Sputtering pressure		1x10 ⁻² Torr
RF power		1.48 W/cm ²
Film thickness		100 nm
Growth rate		10 nm/min
Deposition time		10 min

3. 3. 4 PZT 薄膜の結晶構造と格子定数の膜厚依存性

エピタキシャル PZT 薄膜の面外 XRD 及び面内 ED-GIXD パターンをFig.3.18に示す. 面外(002)及び面内(110)回折ピークの ω 及び ϕ -ロッキングカーブもあわせて示した. エピタキシャル PZT 薄膜では膜厚によらず, c 軸に完全配向した PZT 薄膜が得られた. PZT(002)面の ω -ロッキングカーブの半値幅は, 膜厚が 40 から 400nm に増加するにつれて, 1.2 から 0.9° に減少した. また, 面内(110)面の ϕ -ロッキングカーブの半値幅は 0.8~0.9° であり, 顕著な膜厚依存性は見られなかった. 一方, 多結晶 SrRuO₃ 下部電極上の PZT 薄膜は, Fig.3.19に示すように, (100)及び(110)面に配向していた.

Fig.3.20にエピタキシャル及び多結晶 PZT 薄膜の格子定数の膜厚依存性を示す. エピタキシャル膜では, バルクで菱面体晶 ($a=b=c=0.411\text{nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=89.9^\circ$ ⁸⁵⁻⁸⁶) となる Zr/Ti 比であるにもかかわらず, 面外の格子定数の方が長い. また, Fig.3.21に示す膜厚 200nm の PZT 薄膜の(004)及び(204)逆格子点近傍の逆格子空間マッピングからは, $\beta=89.8^\circ$ であることがわかっており, 菱面体晶が基板からの圧縮応力により面外に伸びた結晶構造であることが明らかとなった. また, 膜厚の増加に伴い, 面内の a 軸長が減少し, 面外の c 軸長が増加する傾向が見られた. 一方, 多結晶膜の場合には, もっともピーク強度の強い(110)面の面間隔から菱面体晶を仮定して(100)面の格子定数を求めたが, ほぼバルク値と一致し, 膜厚依存性も見られなかった. このことは, 多結晶 PZT 薄膜には, 基板からの応力はほとんど存在していないことを意味する. また, ω -2 θ スキャンと直角方向(ψ 方向)に基板を傾けて配向性を調べたとこ

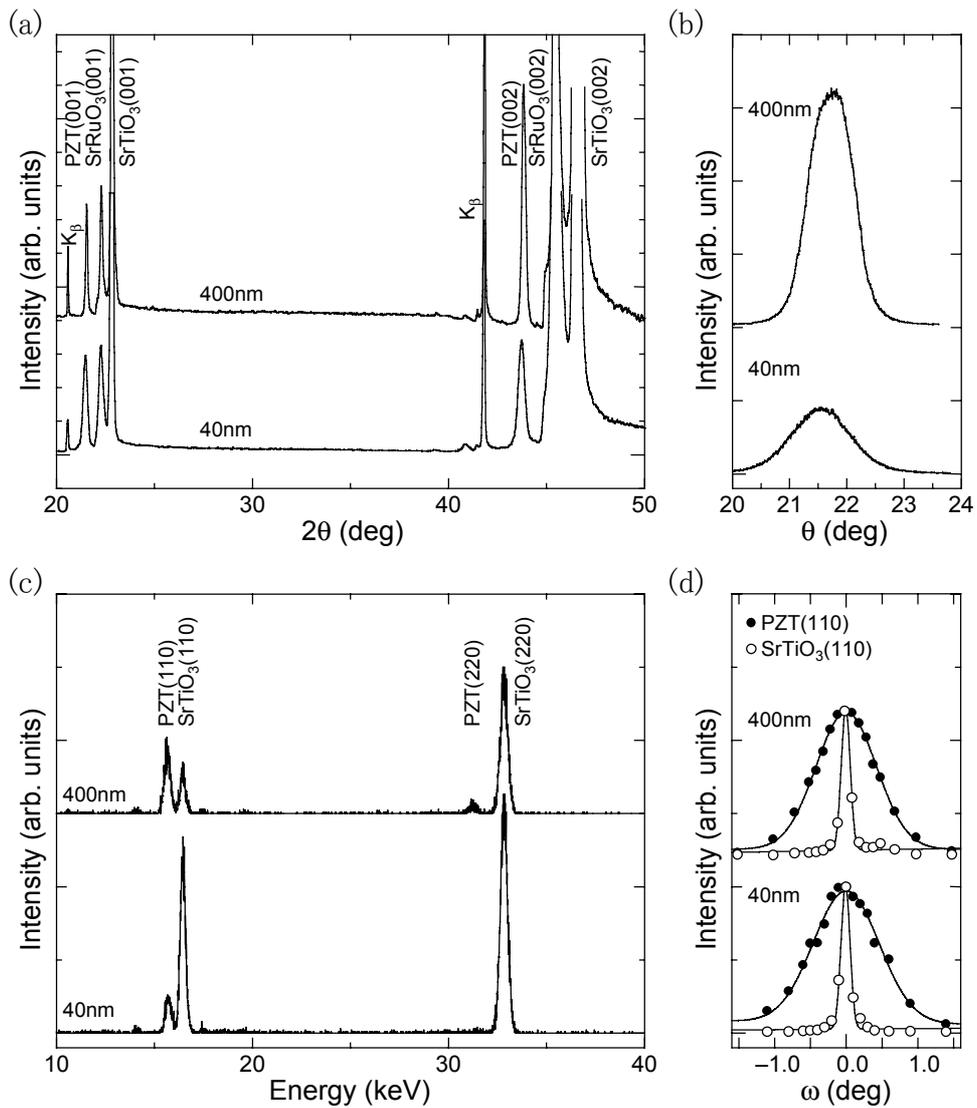


Fig.3.18 エピタキシャル PZT 薄膜の(a), (b) 面外 XRD 及び(c), (d) 面内 GIXD パターン, (b) 面外(002)回折ピークの ω -ロックンングカーブ, (d) 面内(110)回折ピークの ϕ -ロックンングカーブ

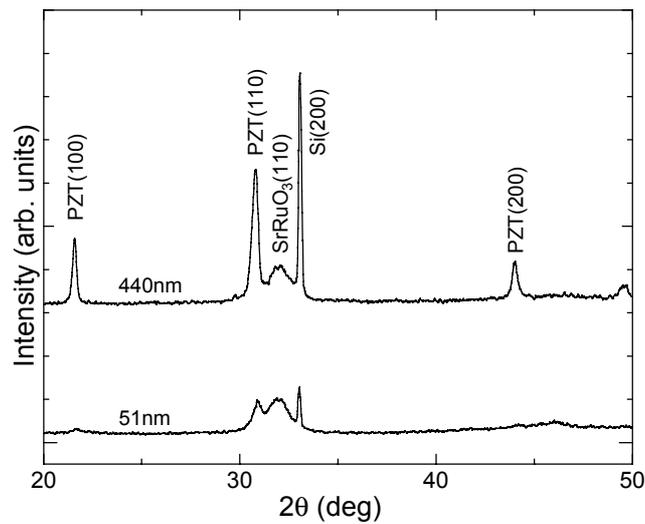


Fig.3.19 多結晶 PZT 薄膜の面外 XRD パターン

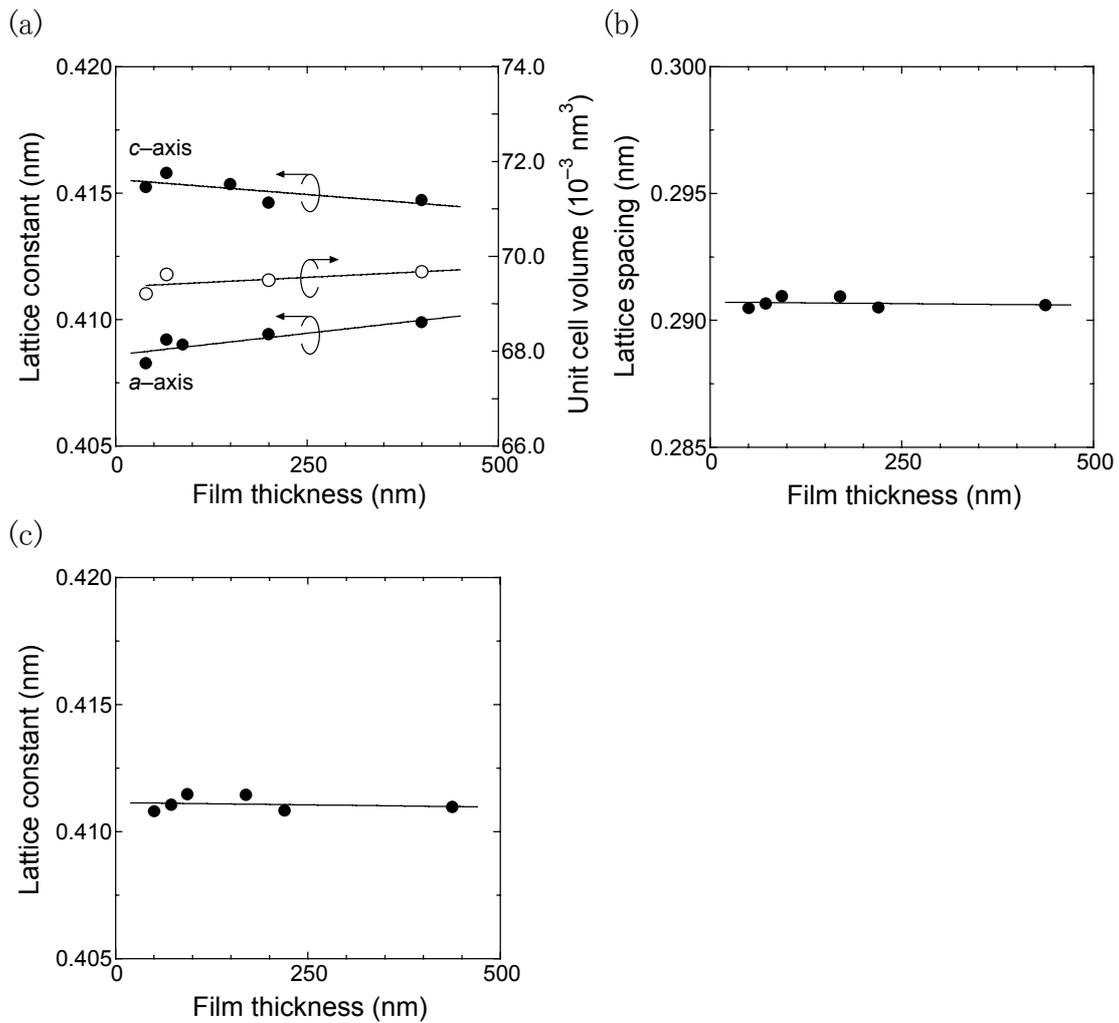


Fig.3.20 (a) エピタキシャル及び(b), (c) 多結晶 PZT 薄膜の格子定数の膜厚依存性, (b) (110) 面の格子間隔, (c) a 軸長

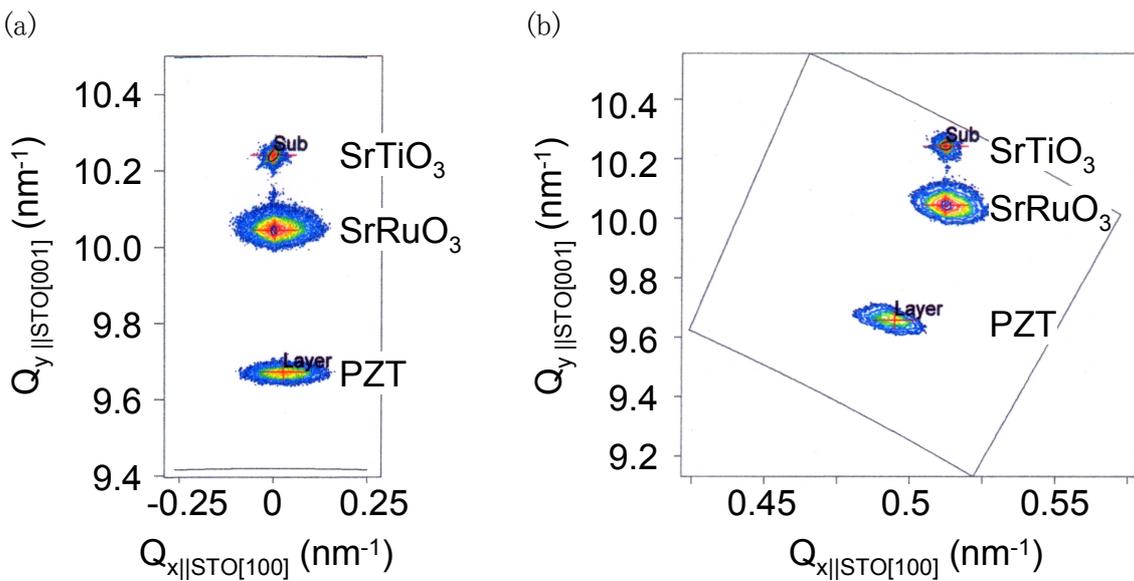


Fig.3.21 膜厚 200nm のエピタキシャル PZT 薄膜の(a) (004)及び(b) (204)逆格子点近傍の逆格子空間マップ

る、いずれの回折ピークも傾き角に対して非常に弱い依存性しか示さず、ほぼランダム配向であった。

このように、多結晶 PZT 薄膜では、基板からの応力の影響がほとんど見られず、バルクと同じ結晶構造であったのに対し、エピタキシャル PZT 薄膜は、基板からの圧縮応力により、バルク PZT や多結晶膜とは異なる結晶構造を持つことが明らかとなった。そこで、SrTiO₃ 基板及び SrRuO₃ 下部電極の格子定数と熱膨張係数との整合性を調べるために、膜厚 40 及び 400nm の PZT 薄膜について、高温 X 線回折法により格子定数の温度依存性を調べた結果を Fig.3.22 に示す。SrRuO₃ 下部電極の面外の熱膨張係数は、 $9.1\sim 9.5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ であり、SrTiO₃ 基板とほぼ等しい値を示した。また、先に述べたように、室温では SrRuO₃ 下部電極は SrTiO₃ 基板に格子整合していたことから、600°C までの温度領域においても SrRuO₃ 下部電極は SrTiO₃ 基板と格子整合していると思なすことができる。一方、PZT 薄膜の格子定数は、400°C で相転移と思われる変曲点を伴って、変化した。400°C 以下では、膜厚によらず温度の低下に伴い、面外の格子定数が増加した。同一組成のバルク PZT の熱膨張係数は不明であるが、Zr/Ti=95/5 もしくは 75/25 の場合 ($6.5\sim 8.5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)^{85,86} とほぼ同程度であるとする、SrTiO₃ 基板よりも小さく、圧縮応力が加わることになるので、面外に伸びるとして理解できる。また、400°C 以上では、膜厚 40nm 及び 400nm の PZT 薄膜では、熱膨張係数の符号が異なり、それぞれ負及び正の値であった。これは、膜厚が厚い方が転位密度が大きいために、降温過程での圧縮応力がより緩和されやすいことによるものと考えられる。

さらに、400°C 付近で観察された変曲点が、相転移によるものかどうかを確認す

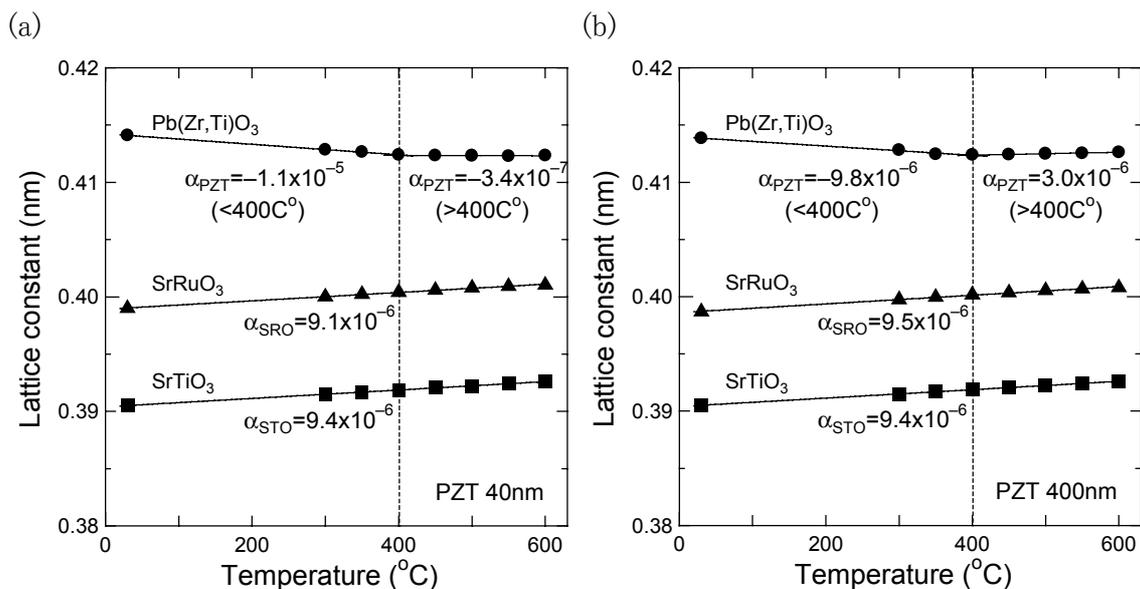


Fig.3.22 エピタキシャル PZT 薄膜の格子定数の温度依存性, 膜厚:(a) 40nm, (b) 400nm

るために、膜厚 400nm の PZT 薄膜の比誘電率の温度依存性を測定した (Fig.3.23). 比誘電率も 400°C 付近で極大を示し、400°C が相転移温度に対応することが確認できた. 同一組成のバルク PZT の相転移温度は約 230°C であることから、エピタキシャル PZT 薄膜では膜厚によらず 170°C 上昇したことになり、圧縮応力による結晶の異方性の増大と対応する⁴¹. 同様の相転移温度の上昇は、BaTiO₃ 薄膜においても報告されている. また、結晶の異方性の現れる方向が、バルク PZT とは異なることから、分極軸の方向も変化している可能性がある. すなわち、正方晶及び菱面体晶組成のバルク PZT では、分極軸はそれぞれ対称性の低い方向〈001〉及び〈111〉方向に存在するが、本研究で作製したエピタキシャル PZT 薄膜では、〈111〉方向から〈001〉方向に傾いていることが予想される.

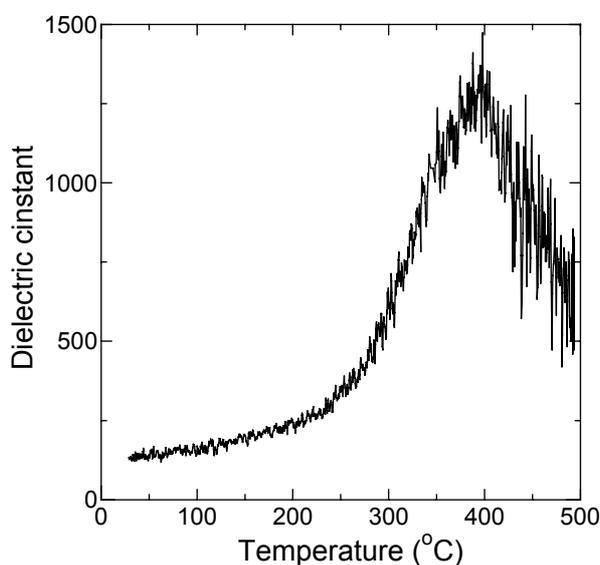


Fig.3.23 エピタキシャル PZT 薄膜の比誘電率の温度依存性

3. 3. 5 電気的特性の膜厚依存性及びエピタキシャル膜と多結晶膜の比較

Fig.3.24に比誘電率及び容量の逆数 ($1/C$) の膜厚依存性を示す. 比誘電率は膜厚の減少に伴い、エピタキシャル膜では 270 から 170 へ、多結晶膜では 600 から 350 まで減少した. エピタキシャル膜では、Fig.3.24(b)に示すように、容量の逆数を膜厚に対してプロットすると、ほぼ比例関係にあり、膜厚がゼロでも正の切片を持つので、界面に低誘電率層が存在することが示唆された. すなわち、Fig.3.25に示すような低誘電率の界面層 (C_i) と PZT のバルク部分 (C_f) で構成されるキャパシタの直列接続モデルで説明できる. この直列接続キャパシタの合成容量 C は、

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_f} \quad (3.9)$$

$$\frac{d}{\epsilon} = \frac{d_i}{\epsilon_i} + \frac{d - d_i}{\epsilon_f} \quad (3.10)$$

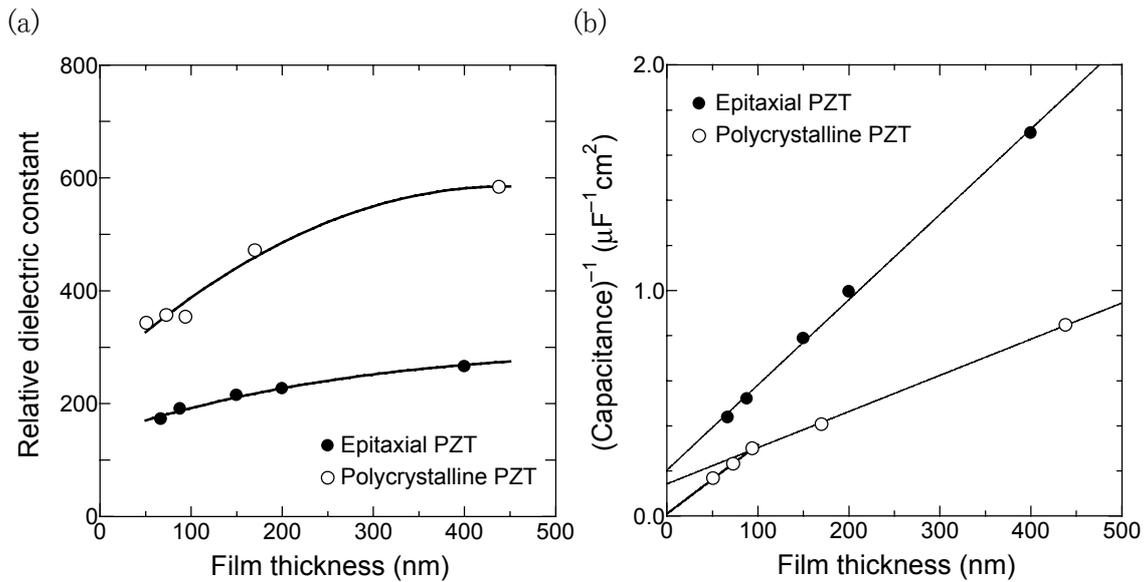


Fig.3.24 (a) 比誘電率の膜厚依存性, (b) 容量の逆数の膜厚依存性

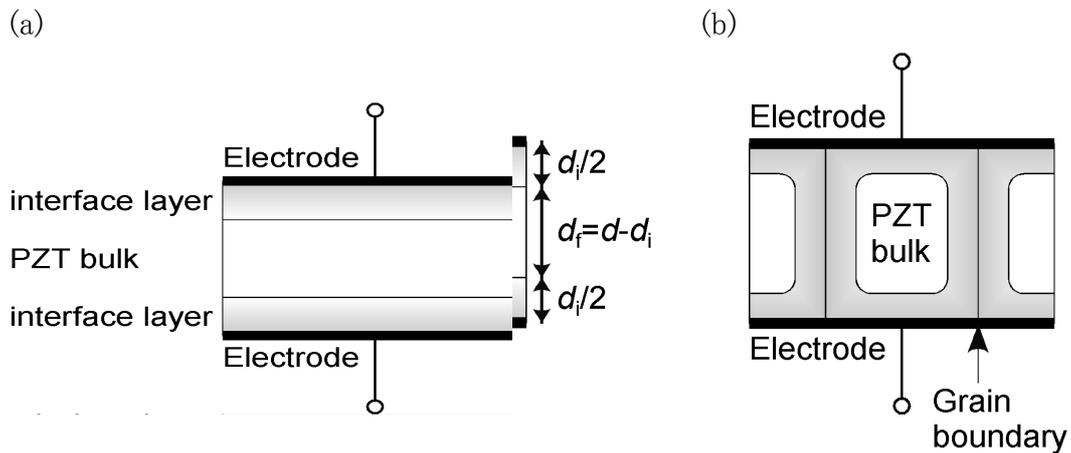


Fig.3.25 (a) エピタキシャル膜及び(b) 多結晶膜における低誘電率層モデル

d : 全体の膜厚

d_i : 界面層の膜厚 ($d_i \ll d$)

ϵ_f : PZT 薄膜のバルク部分の比誘電率

ϵ_i : 界面層の比誘電率 ($\epsilon_i \ll \epsilon_f$)

と表される. ここで, d_i/ϵ_i の項は他の項に比べて充分小さく, 無視できるとすると, (3.10) 式は,

$$\frac{d}{\epsilon} \approx \frac{d_i}{\epsilon_i} + \frac{d}{\epsilon_f} \quad (3.11)$$

と近似できる. したがって, $1/C$ プロットの直線の傾きと切片から, 界面層を含まないバルク部分の誘電率 (ϵ_f) と界面層の容量 (C_i) が算出でき, エピタキシャル PZT 薄膜

では、それぞれ 300 及び $5.5\mu\text{F}/\text{cm}^2$ であった。

一方、多結晶膜の比誘電率は、エピタキシャル膜とは異なる挙動を示し、膜厚 100nm 以下で急激に減少し、約 350 で一定となった。これは、多結晶膜では、Fig.3.17に示したように、膜厚の減少に伴いグレインサイズも減少するので、電極界面の低誘電率層だけではなく、グレイン外周部が低誘電率層で覆われている可能性があることを示唆している (Fig.3.25(b))。すなわち、グレイン外周部に低誘電率層が存在すれば、グレインサイズがグレイン外周部の低誘電率層の厚みの2倍以下になると、グレイン全体が低誘電率化し、比誘電率はほぼ一定になる。したがって、グレイン外周部の低誘電率層の厚みは、膜厚 94nm の PZT 薄膜の平均グレインサイズ (88nm)の半分とすれば、約 40nmと見積もられる。また、膜厚 94nm 以上の PZT 薄膜の $1/C$ プロットの直線の傾きと切片からは、エピタキシャル膜と同様にバルク部分の比誘電率と界面層の容量を求めることができ、それぞれ 700 及び $7.9\mu\text{F}/\text{cm}^2$ であった。

Fig.3.26に PZT 薄膜の $D-E$ 特性を示す。エピタキシャル膜ではいずれの膜厚においても角形比の高い良好な $D-E$ ヒステリシスループが得られた。一方、多結晶膜では、膜厚が薄くなるにつれ、リーク電流が増大したものの、膜厚 51nm においても $D-E$ ヒステリシスループが得られた。Fig.3.27に残留分極(P_r)と抗電界(E_c)の膜厚依存性を示す。なお、 $D-E$ ループが電圧軸方向にシフトしているため、残留分極は $D-E$ ヒステリシスループの中心で求めた。エピタキシャル膜でも多結晶膜でも $2P_r$ には膜厚による大きな変化は見られず、それぞれ 74 及び $63\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。これはFig.3.20に示したように、エピタキシャル膜も多結晶膜も格子定数に大きな膜厚依存性がないためである。一方、抗電界 E_c とヒステリシスループの電界軸に沿ったシフト量は、膜厚の減少とともに急激に増加した。これらを電圧値に換算して膜厚に対してプロットしたものがFig.3.27(c)である。エピタキシャル膜及び多結晶膜ともに抗電圧は膜厚に対して直線的に変化するので、PZT 薄膜のバルク部分の抗電界は膜厚によらず一定であることがわかる。しかしながら、膜厚がゼロのときでも $2V_c$ の値はゼロにはならず、エピタキシャル膜では 1.3V、多結晶膜では 1.7V であった。これは、膜厚の減少に伴い、外部から印加された電界の大部分が界面の低誘電率層に加わり、PZT 薄膜のバルク部分に加わる電界が減少するためである。直線の傾きから求めた抗電界は、エピタキシャル及び多結晶膜に対して、それぞれ 76.5 及び $21.0\text{kV}/\text{cm}$ であり、基板からの応力により大きな異方性を持つエピタキシャル膜の方が大きな抗電界を示した。一方、ヒステリシスのシフト量は、エピタキシャル膜でも多結晶膜でも膜厚によらずほぼ一定で約 1V であったことから、ヒステリシスのシフトが PZT 薄膜のバルク部分の特性ではなく、界面に存在する内部電界に起因することを示している。

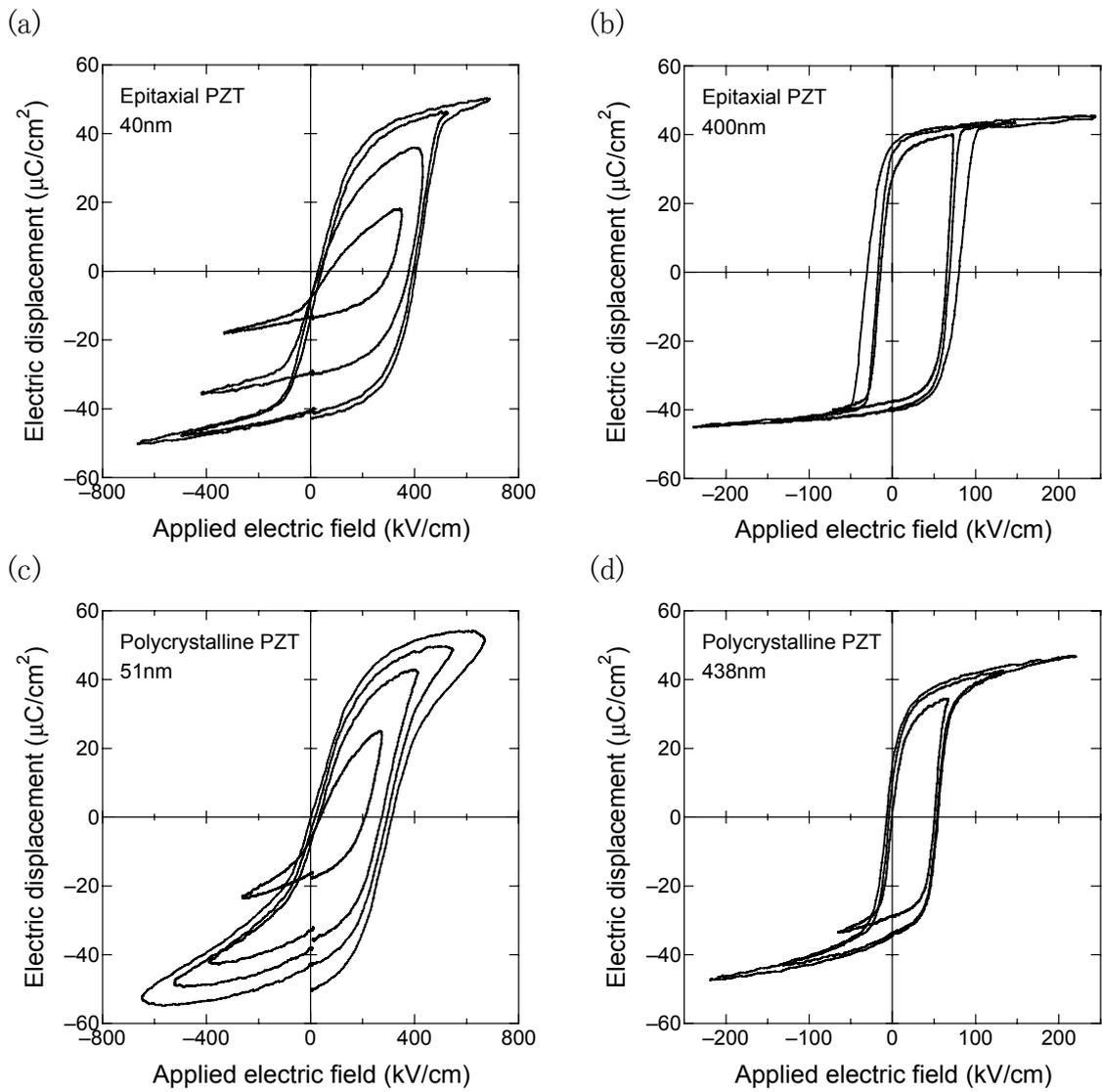


Fig.3.26 (a), (b) エピタキシャル及び(c), (d) 多結晶 PZT 薄膜の D - E 特性,
膜厚:(a) 40nm, (b) 400nm, (c) 51nm, (d) 440nm

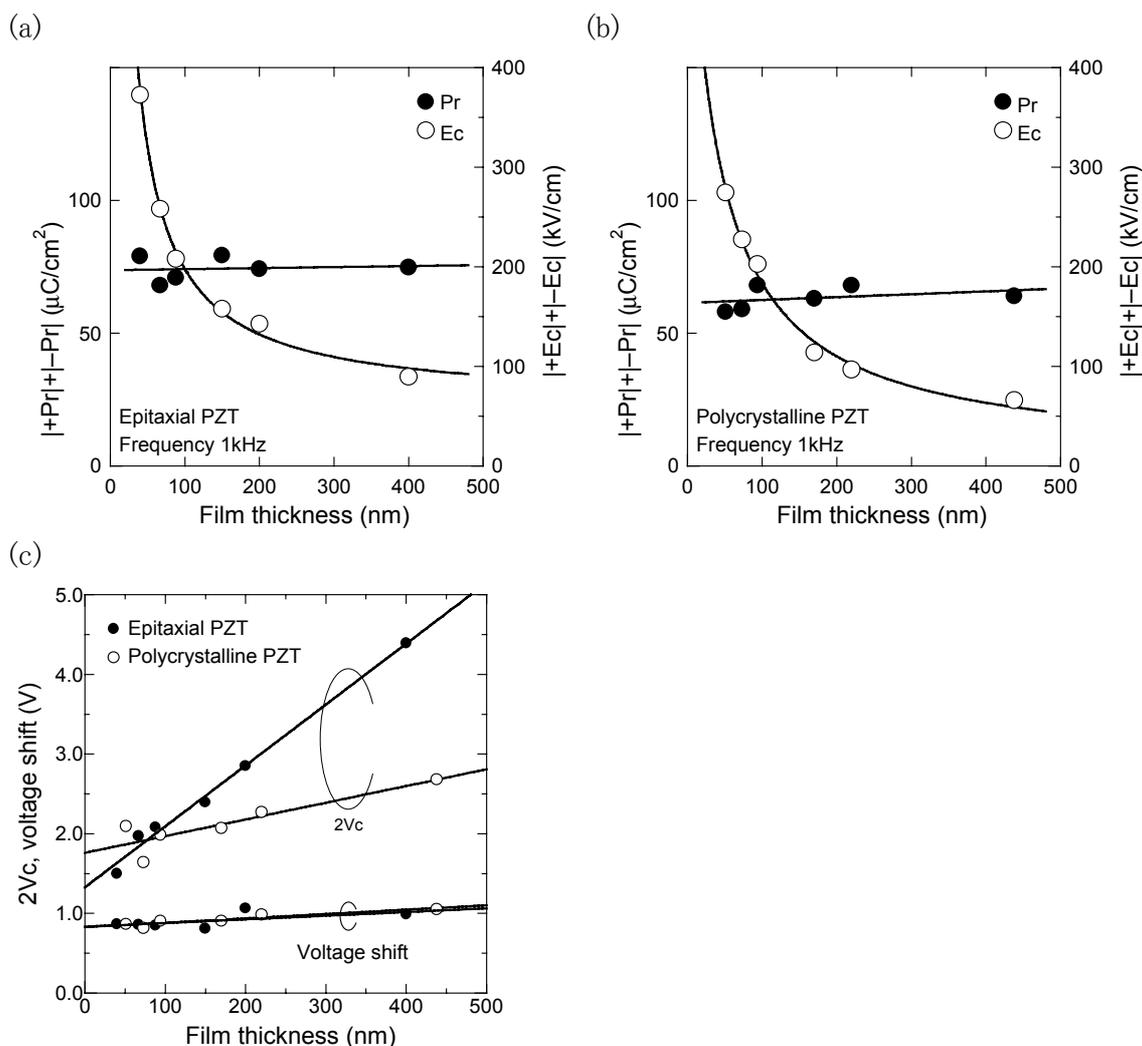


Fig.3.27 (a) エピタキシャル及び(b) 多結晶 PZT 薄膜の残留分極及び抗電界の膜厚依存性, 及び(c) 抗電圧と D - E ヒステリシスループのシフト量の膜厚依存性

3. 4 強誘電体薄膜におけるサイズ効果

3. 4. 1 結晶構造及びその異方性の膜厚依存性

3. 2節では, 下地基板との熱膨張の不整合による応力によって, 強誘電性の起源となる結晶構造の異方性が膜厚の減少とともに低下する系($\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$)について述べた. 一方, 3. 3節では, 応力により異方性がバルクセラミックスよりも強調され, かつ膜厚にも依存しない系($\text{PZT}/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$)が存在することを述べた. これらの結果は, 強誘電体薄膜, 特にエピタキシャル膜では, 基板や電極材料で決まる残留応力に結晶構造の異方性が大きく左右されることと, 残留応力が膜厚に依存するために, 膜厚依存性を引き起こしていることを示している. したがって, 薄膜の場合には, 結晶構造やその異方性の膜厚依存性は, 強誘電体薄膜自身の物理的な寸法の減少に伴うサイズ効果というよりは, むしろ応力の影響による外因的なサイズ効果と

いうことができる。

他方, SrRuO₃/SiO₂/Si 基板上に作製した多結晶 PZT 薄膜では, 膜厚によらずバルクと同じ格子定数を持ち, ほぼ応力フリーであると見なせた. これは, SrRuO₃ 下部電極の配向性と結晶性が低く, 拘束力が弱いことによるものと思われる。

これらのことを考えると, 強誘電体薄膜, 特にエピタキシャル膜の結晶構造やその異方性におけるサイズ効果を議論する際には, 基板や下部電極の影響をきちんと見積もる必要がある。

3. 4. 2 強誘電特性及び誘電特性の膜厚依存性と界面及びグレインバウンダリの影響

SrRuO₃ 下部電極上の PZT 薄膜では, エピタキシャル膜でも多結晶膜でも強誘電特性の指標となる残留分極には, 膜厚依存性はみられなかった. 一方, 誘電特性の指標となる比誘電率には, 見かけ上膜厚依存性がみられたが, 界面の低誘電率層を除いたバルク部分のみの比誘電率は一定であり, 抗電界についても同様であった。

これらの膜厚依存性の違いは, 強誘電体薄膜内部の電界が単純に電圧を膜厚で割った平均電界では表せないこと, すなわち, 界面層とそれ以外のバルク部分に実効的に印加される電界の割合が外部電界に依存して変化することが主な原因であり, 次のように理解できる。

強誘電体の比誘電率はFig.3.28に示すように, 抗電界で極大を示し, ゼロバイアス近傍の比誘電率は高い. 通常, 比誘電率の測定は小振幅(10-100mV)の交流電圧

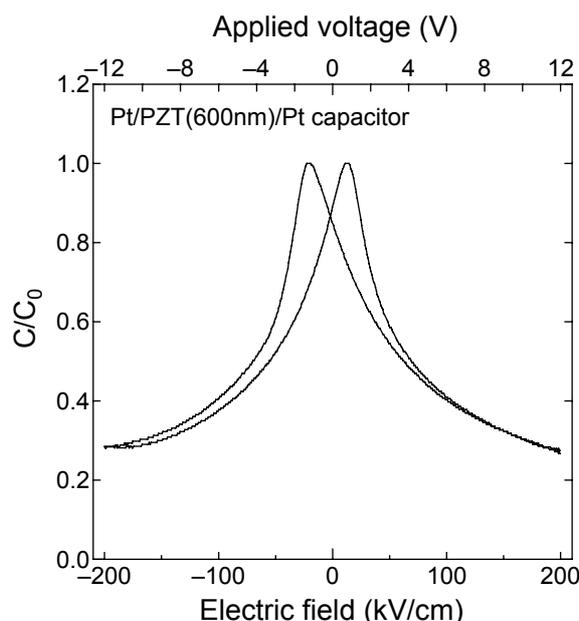


Fig.3.28 強誘電体の比誘電率の電界依存性 (Pt/PZT(600nm)/Pt キャパシタ)

で行い、比誘電率の高い電界領域での測定となるので、直列容量の影響を受けやすくなる。すなわち、低誘電率層が存在し、かつ全体の膜厚が薄い場合には、低誘電率層とバルク部分の容量差が非常に大きく、外部電界のほとんどが低誘電率層に印加されることになり、全体の比誘電率が見かけ上大きく低下する。一方、*D-E* 特性の測定時には、バルク部分に印加される電界が抗電界を超えるまでは、比誘電率の測定時と同様に低誘電率層の影響が大きく現れるが、一旦抗電界を超えてしまえば、バルク部分の比誘電率は急激に減少するので、電界が増加すればバルク部分に印加される電界の割合も急激に増加する。したがって、*D-E* 特性には、低誘電率層の影響は、主に抗電界の上昇として現れ、残留分極の値には影響しない。ただし、低誘電率層が自発分極を持つこと、もしくは残留分極値と同じ電荷密度を誘起できることと、分極反転が起こる前に絶縁破壊しないことが必要条件である。

界面の低誘電率層は多数の実験結果がその存在を支持することから、広く受け入れられており、その起源についても前述したような様々なモデルが提案されている。しかし、*X* 線回折などで明らかに異相が存在していることが判明している場合を除き、未だに断面 TEM 観察などで界面層として区別できる領域が存在するという報告例はない。これは本研究で作製した PZT 薄膜においても同様である。このことは、界面層は、物理的もしくは構造的にはバルク部分と同一であるが、その電気的な特性のみが異なることを示唆する。また、同時に内部電界が存在することも *D-E* ヒステリシスの電圧軸に沿ったシフトから明らかである。したがって、これらを満たす低誘電率層としては、内部電界により低誘電率化した領域を考えるのが最も妥当である。すなわち、バルク部分と全く同じ物性を持っていても、Fig.3.28に示したように強誘電体自身の比誘電率が電界に依存するので、内部電界が局所的に存在する場合には、低誘電率化した領域が形成される。このような内部電界を持つ低誘電率層としては、強誘電体を半導体と見なせば、強誘電体／電極界面でのバンドの曲がり(ショットキー障壁)^{46,126}を考えるのがもっとも適当である。ただし、バンドの曲がりの原因が、強誘電体と電極の仕事関数差なのか、界面もしくは膜中の固定電荷なのか、もしくは表面準位なのかを特定することは困難であるが、本研究では、固定電荷による分極のピンニングは観察されていないことや、エピタキシャル膜と多結晶膜でほぼ同じ内部電界の値を持つことから、PZT と SrRuO₃ の仕事関数差と表面準位の二つによって主に決定されていると考えられる。また、界面層の容量とバルク部分の比誘電率は、いずれもエピタキシャル膜の方が小さいことから、界面層の厚みが同程度であるとすれば、界面層の比誘電率がバルク部分の比誘電率に依存することを意味しており、上記の仮定を支持する。

一方、多結晶膜では、界面層だけではなく、グレイン外周部にもバルク部分のおよそ 1/2 の比誘電率を持つ低誘電率層の存在が示唆されるとともに、膜厚 94nm 以下

では比誘電率には変化は見られなかった. このことは, 多結晶膜では膜厚とグレインサイズの減少に伴い一つのグレイン全体が低誘電率化することによって, 界面層とグレイン外周部の低誘電率層の比誘電率がほぼ等しくなったことによるものと考えられる. したがって, 界面層の比誘電率もバルク部分の $1/2$ とみなすと, その厚みは約 40nm と見積もることができる. 同様に, エピタキシャル膜においても界面層の比誘電率がバルク部分の $1/2$ であると仮定すると, 界面層の厚みは約 30nm となる. ただし, このような界面層は, 上下電極界面に均等に存在するわけではなく, $D-E$ 特性の非対称性からも明らかのように, 上下電極界面に非対称な厚みで存在する. 上下電極界面での大まかな厚みは次のように見積もられる. ここで扱う PZT 薄膜が Fig.3.28 に示した $C-V$ 特性と同一の特性を示すとすると, 比誘電率がゼロバイアス時の $1/2$ に低下するのは, 電界にしておよそ 60kV/cm の時である. したがって, これと界面層の厚みから, 内部電界を電圧値に換算すると, エピタキシャル及び多結晶膜に対してそれぞれ 2.4V 及び 1.8V となる. ここで, 上下電極界面での内部電界の向きは逆であるので, その差(約 1V)が $D-E$ ヒステリシスシフト量に等しいと考えると, 上下電極界面での内部電界と界面層の厚みは, エピタキシャル膜では 0.7V と 12nm , 1.7V と 28nm , 多結晶膜では, 0.4V と 7nm , 1.4V と 23nm と見積もられる. ただし, どちらが上部もしくは下部電極界面に対応するかは区別できない.

このように, 界面やグレインバウンダリ近傍の低誘電率層として, 局所電界により低誘電率化した層を仮定することによって, PZT 薄膜の比誘電率と抗電界の膜厚依存性を説明することができ, 大まかな界面層の厚みを見積もることができた. また, 結晶構造の異方性が保たれている場合には, 残留分極値には膜厚依存性は見られず, 比誘電率や抗電界にのみ, 界面の低誘電率層の影響によって膜厚依存性が現れることが明らかとなった. これらの結果は, 強誘電体薄膜では, 膜厚数 10nm までは膜厚の減少によるサイズ効果は本質的には存在しないことを示している. しかしながら, エピタキシャル膜においても界面層の厚みは 30nm と厚く, 更なる薄膜化を進めるためには, 電極/強誘電体界面の界面層の厚みの低減が必須である.

一方, 多結晶 PZT 薄膜の場合には, 界面層に加えて, グレイン外周部にもおよそ 40nm 程度の低誘電率層 ($\epsilon_r \sim 350$) が存在することが示唆されたが, その影響は比誘電率にのみ現れ, 残留分極値にはほとんど影響は見られなかった. このことは, 空乏化した領域においても, 外部電界によって自発分極は反転可能であり, 強誘電特性には影響しないことを示している. また, このグレイン近傍の低誘電率層の影響は, 100nm 程度の比較的大きなグレインサイズから現れ始めるが, バルク部分に対して並列接続となることから, 界面層に比べるとその影響は現れにくいと言える.

3.5 まとめ

本章では、3種類の系において結晶構造や電気的特性の膜厚依存性を調べ、強誘電体薄膜のサイズ効果について考察を行った。得られた結果を以下にまとめる。

1. 結晶構造の異方性は、主に基板材料との熱膨張の不整合による応力によって決定され、膜厚の減少に伴い低下する系 ($\text{PbTiO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}(100)$) と、膜厚に依存しない系 ($\text{PZT}/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$, $\text{PZT}/\text{SrRuO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$) が存在した。また、 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$ 基板上的エピタキシャル PZT 薄膜では、バルクよりも結晶構造の異方性が増大しており、相転移温度も約 170°C 高いことが明らかとなった。
2. 結晶の異方性が膜厚によらず保たれている場合には、残留分極値は膜厚には依存せず、エピタキシャル及び多結晶膜ではそれぞれ 40 及び 51nm までほぼ一定であった。一方、比誘電率や抗電界は、界面もしくはグレインバウンダリ近傍の低誘電率層の影響によって、膜厚依存性を示した。ただし、低誘電率層を除いたバルク部分の比誘電率と抗電界はほぼ一定であった。また、電極界面やグレインバウンダリ近傍には、局所的な内部電界により低誘電率化した領域の存在が示唆された。
3. 上記のグレインバウンダリ近傍の低誘電率層の影響により、グレインサイズが 100nm 以下の多結晶膜では、比誘電率はバルク部分のほぼ半分の値で一定となった。

これらの結果は、外的な要因(ここでは、下地基板からの応力や低誘電率層)の方が結晶構造や電気的特性に及ぼす影響が大きく、強誘電体薄膜自身の物理的寸法で決まるサイズ効果は現れないか、もしくは観察できないことを示している。また、逆に、基板からの応力を利用することによって、微粒子で見られるような結晶構造の異方性や相転移温度の低下¹³⁻¹⁷を抑制し、逆に上昇させることが可能であり、 BaTiO_3 薄膜において報告されているように^{40,46}、更に薄い薄膜においても強誘電性を得ることができると考えられる。一方、メモリ応用の観点からは、50nm 程度までの薄膜化では、多結晶膜でも強誘電性自体の劣化は見られなかったことから、膜厚によるサイズ効果よりもむしろ界面やグレインバウンダリの高品質化をはかり、低誘電率層や内部電界を排除して抗電界を下げることや、ヒステリシスの対称性を向上させることの方が重要であると言える。また、MOCVD 膜では、膜厚の減少に伴いグレインサイズも減少する傾向が見られたが、グレインバウンダリの割合を減らすという意味では、膜厚が減少してもグレインサイズは大きい方が望ましく、今後、グレインサイズの制御が必要になると思われる。

第4章 強誘電体自己集合島の作製と臨界サイズ

4.1 はじめに

強誘電体薄膜の膜厚方向のスケーリングに関しては、前章でも述べたように、50nm 以下まで可能であることが明らかとなってきた。一方、ギガビット以降の超高集積化 NV-FeRAM では、サブミクロンサイズの強誘電体キャパシタを実現する必要があり、膜厚だけではなく、横方向にどこまでスケーリングが可能であるかが重要となる。一つの目安として、 PbTiO_3 微粒子での臨界サイズ(7~10nm)¹³⁻¹⁷が考えられるが、微粒子では応力フリーであるのに対して、強誘電体キャパシタでは前章でも述べたように下地基板からの応力の影響を無視することができない。したがって、メモリ応用を考えた場合には、Si 基板上に作製したナノサイズ強誘電体に関する知見が必要である。

これに対し、近年、作製・加工・評価技術の発達により、基板上に形成した強誘電体ナノ構造の強誘電特性と横方向のサイズの関係を直接調べることが可能となった。強誘電体ナノ構造の形成法としては、電子ビーム(Electron Beam : EB)リソグラフィ⁵¹⁻⁵⁵や集束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)を用いたミリング⁵⁶⁻⁵⁸によって薄膜を微細加工するトップダウン的な手法と、電極もしくは強誘電体薄膜の成長初期の自己集合化現象⁶¹⁻⁶⁵を利用するボトムアップ的な手法の二つが挙げられる。例えば、FIB ミリングを用いた場合には、最小で $70 \times 70\text{nm}^2$ の Pt/La-Sr-Co-O/ $\text{Pb}_{1.00}(\text{Nb}_{0.04}\text{Zr}_{0.28}\text{Ti}_{0.68})\text{O}_3$ (膜厚 160nm) /La-Sr-Co-O/Pt キャパシタの作製が可能であることが報告されている^{57,58}。EB リソグラフィや FIB ミリングを用いた場合には、上部電極を持つ強誘電体ナノ構造のサイズや形状、配置を自由に制御できる反面、行程が複雑であり、 $100 \times 100\text{nm}^2$ 以下に加工することは困難である。また加工によるダメージ(側壁への Ga 付着による短絡やアモルファス化、組成ずれ)が避けられない。一方、自己集合化プロセスを用いた場合には、上部電極の形成や、サイズ及び形状、配置の制御は困難であるが、幅及び高さが 100nm 以下の強誘電体ナノ構造を容易に形成することができ、作製時にダメージを受ける心配もない。また、この自己集合化現象は、半導体分野では、量子ドットの作製などに広く用いられているにもかかわらず、強誘電体材料自体の自己集合化現象を利用した強誘電体ナノ構造の作製は全く報告されていない。

そこで本章では、MOCVD 法による PbTiO_3 薄膜の初期成長過程において自己集合的に形成される PbTiO_3 島を対象として、その成長過程や結晶構造、強誘電特性、臨界サイズについて議論する。また、PZT 自己集合島の強誘電特性についても述べる。

4.2 Pt 下部電極と PbTiO₃ 薄膜の作製

Table 4.1に本章で用いた Pt 下部電極の作製条件を, Fig.4.1とFig.4.2にそれぞれ XRD パターンと AFM 像を示す. 作製した Pt 下部電極は平均グレインサイズ 340nm の多結晶膜であり, (111)面に単一配向していた. (111)面の ω -ロッキングカーブの半値幅及び RMS 表面粗さはそれぞれ 0.7° 及び 0.8nm であった.

次に PbTiO₃ 自己集合島の作製の予備段階として, 上記の Pt 下部電極上において, (111)配向の PbTiO₃ 薄膜が得られるように成長条件を最適化した. これは, Pt 下部電極に対してエピタキシャル成長が期待できることと, 後述するように(111)面に配向した PbTiO₃ 島は特徴的な正三角形の形状を示すことから, ペロブスカイト構造に結晶化した PbTiO₃ 島が得られたかどうかを形状から容易に判断できるためである. 最適化した成長条件 (Table 4.2) のもとで作製した膜厚 136nm の PbTiO₃ 薄膜の XRD パターンを Fig.4.3 に示す. ほぼ(111)面に単一配向した PbTiO₃ 薄膜が得られていることがわかる.

Table 4.1 Pt 下部電極の作製条件

Substrate temperature	550°C
Sputtering target	Pt (Purity : 99.95%)
Reaction pressure	1x10 ⁻² Torr
RF power	1.48 W/cm ²
Film thickness	200 nm
Growth rate	10 nm/min
Deposition time	20min
Substrate	SiO ₂ /Si

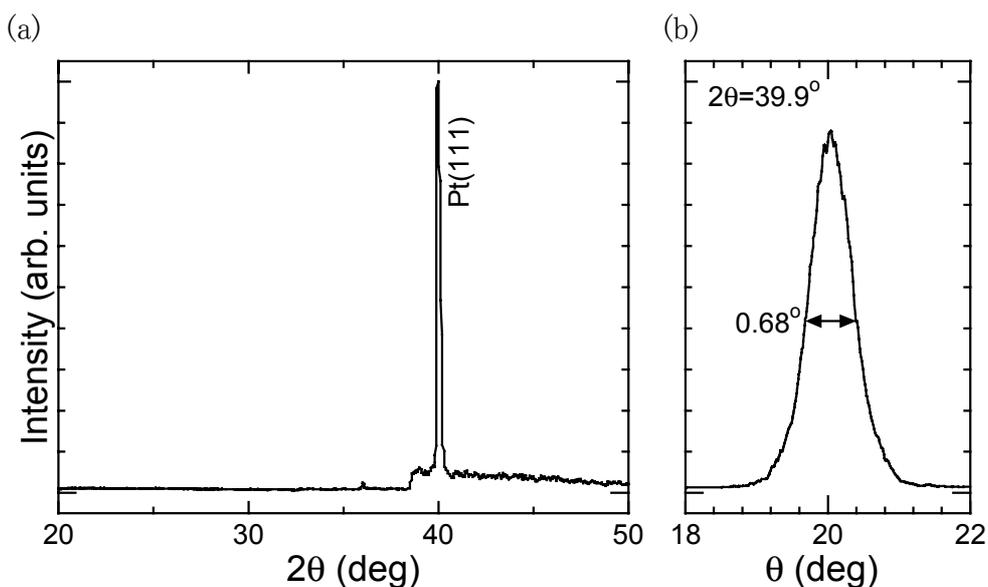


Fig.4.1 Pt 下部電極の(a) 面外 XRD パターン, (b) (111)回折ピークの ω -ロッキングカーブ

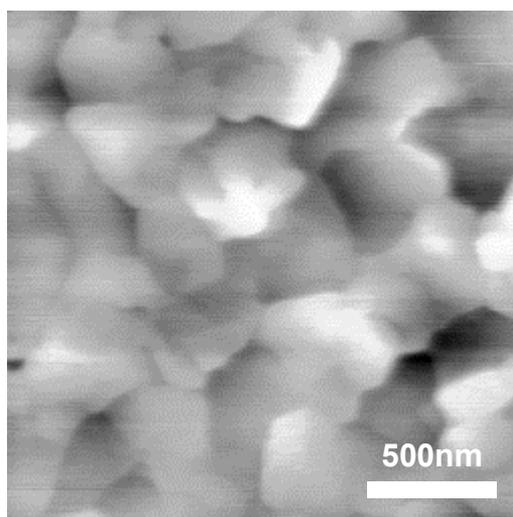


Fig.4.2 Pt 下部電極の AFM 像

Table 4.2 PbTiO₃ 薄膜及び PbTiO₃ 島の MOCVD 条件

Substrate temperature	580°C
Source material, source pressure and temperature	
(C ₂ H ₅) ₃ PbOCH ₂ (CH ₃) ₃	260 Torr, 40°C
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	260 Torr, 30°C
Carrier gas flow rate	
(C ₂ H ₅) ₃ PbOCH ₂ (CH ₃) ₃	90 sccm
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	100 sccm
Oxidizing gas flow rate (O ₂)	400 sccm
Reaction pressure	5 Torr
Growth rate	6.8 nm/min
Deposition time	0.5~20min
Substrate	Pt(111)/SiO ₂ /Si(100)

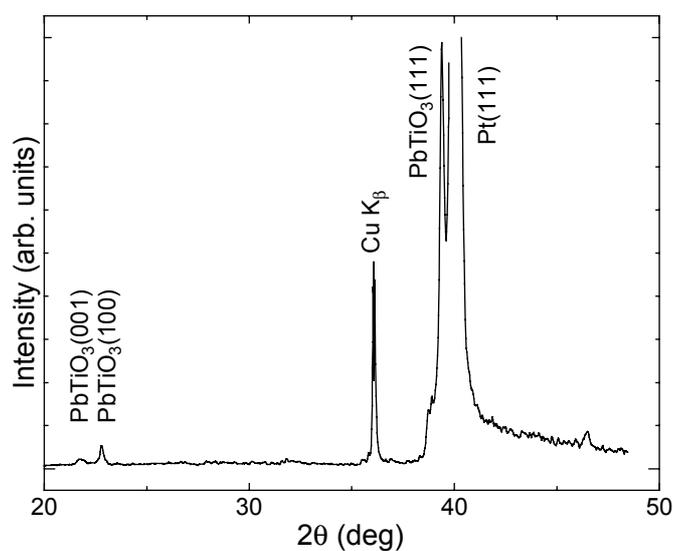


Fig.4.3 PbTiO₃ 薄膜(膜厚 136nm)の面外 XRD パターン

4.3 PbTiO₃ 自己集合島の成長過程

Table 4.2に示した PbTiO₃ 薄膜と同一の作製条件のもとで, 成長時間を 30 秒から 20 分まで変化させて作製した PbTiO₃ 島もしくは連続膜の AFM 像を Fig.4.4 に示す.

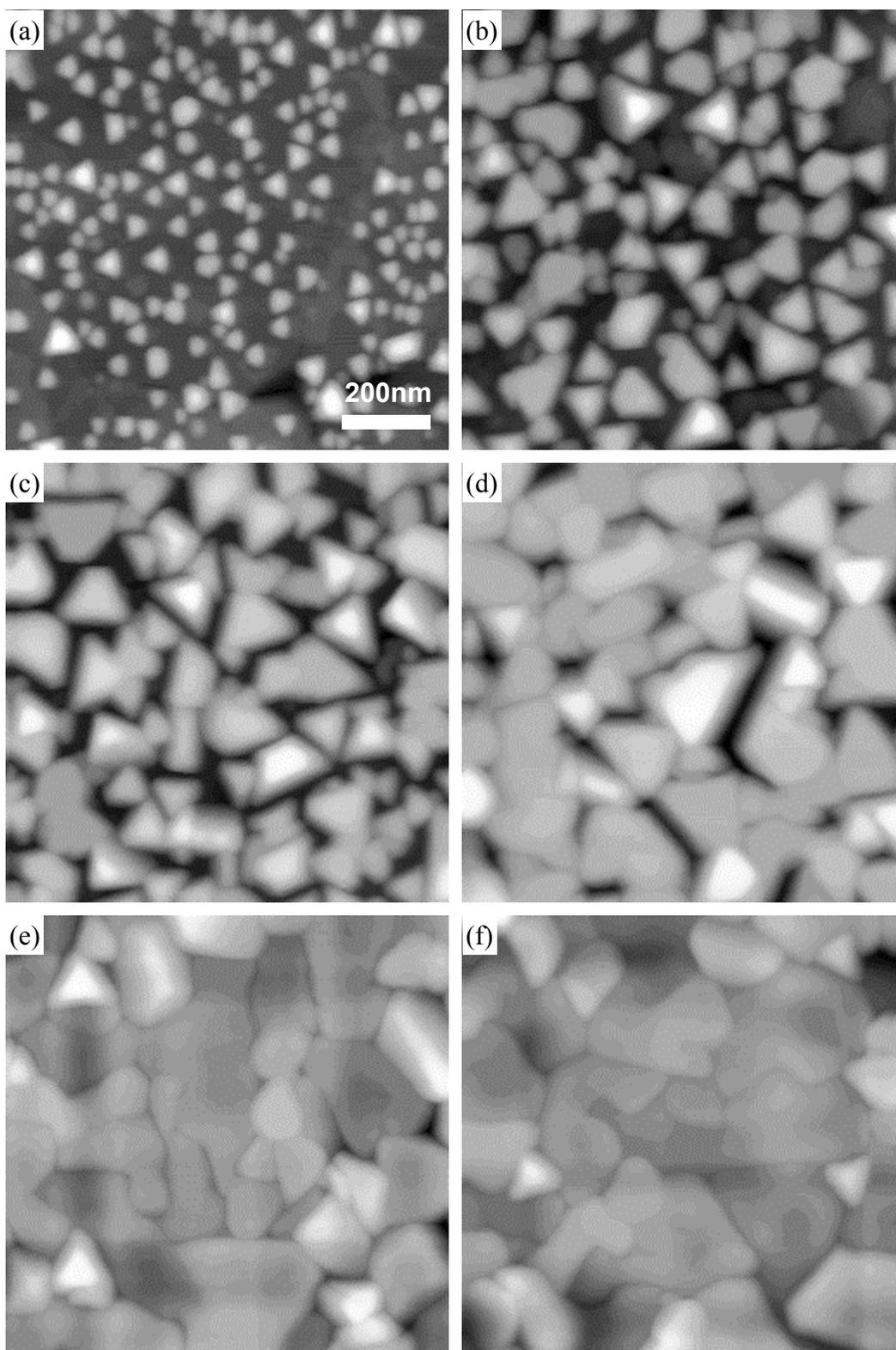


Fig.4.4 PbTiO₃ 島の AFM 像, 成長時間:(a) 0.5, (b) 2, (c) 4, (d) 8, (e) 16, (f) 20min.

また、これらの AFM 像から求めた PbTiO₃ 島の幅と高さ、密度及び RMS 表面粗さの成長時間依存性を Fig.4.5 に示す. Fig.4.5(a) の図中に示す数値は、直線の傾きから求めた成長速度 (単位: nm/min) である. なお、ここでは三角形の底辺の長さを PbTiO₃ 島の幅として取り扱った.

成長時間が 30 秒の時、幅 40nm、高さ 10~20nm の PbTiO₃ 自己集合島が多数形成され、その密度は約 170 個/μm² であった. 成長時間が 3 分になると、PbTiO₃ 島は幅 80nm、高さ 30~40nm まで成長し、その密度は 170 から 50 個/μm² 前後まで急激に減少するとともに、RMS 表面粗さは 5 から 15nm へと約 3 倍に増加した. これらの PbTiO₃ 島の大きさと密度の成長時間の増加に伴う変化は、成長時間 3 分までは PbTiO₃ 島同士が合体しながら三次元的に成長することを示している. また、成長時間 3 分においても、幅 40~50nm の微細な PbTiO₃ 島も観察されることから、既に形成された PbTiO₃ 島の成長や合体だけではなく、Pt 下部電極表面では新たな PbTiO₃ 島が形成されていることがわかる. 成長時間 3 分以下での縦及び横方向の成長速度は、それぞれ 13.6 及び 30.5nm/min であった. ここで、Pt 下部電極の個々のグレイン内での PbTiO₃ 島の向きに着目すると、Fig.4.6 に示すように、PbTiO₃ 島は Pt 下部電極のグレインサイズよりも小さく、Pt 下部電極の個々のグレイン内では PbTiO₃ 島の向きが揃っていることがわかる. これは、PbTiO₃ 島が Pt 下部電極に対してエピタキシャル成長し、PbTiO₃ 島の面内の結晶方位が Pt 下部電極の一つのグレイン内では揃っているためである. したがって、同一の Pt グレイン内では PbTiO₃ 島同士が容易に合体でき、より大きな PbTiO₃ 島へと成長する. 一方、異なる Pt グレイン上に成長した PbTiO₃ 島

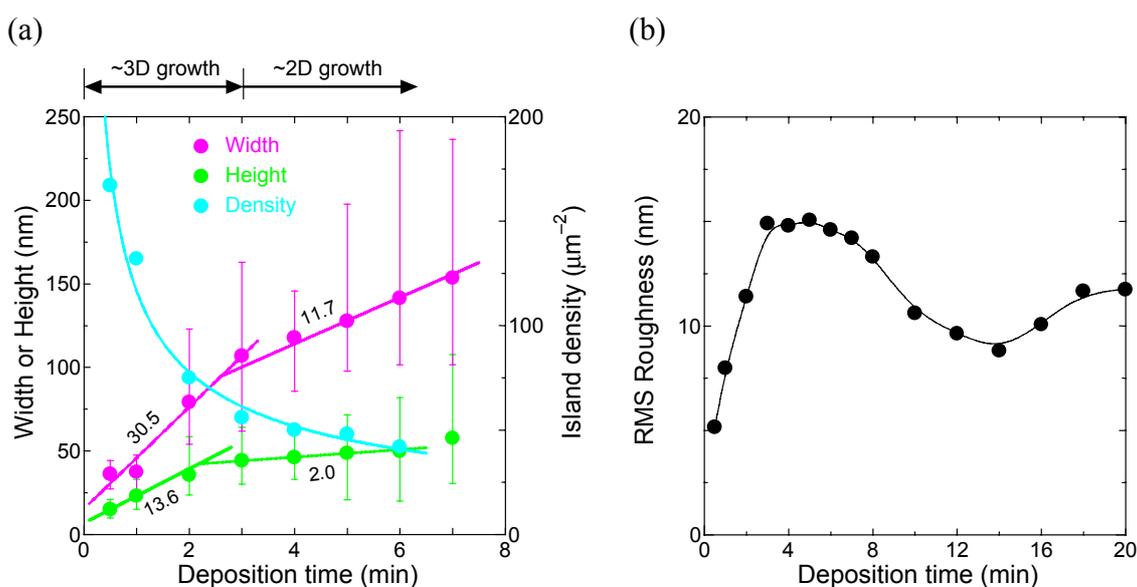


Fig.4.5 PbTiO₃ 島の(a) 幅と高さの成長時間依存性 (図中の数値は直線の傾きから求めた成長速度, 単位は(nm/min)) 及び(b) RMS 表面粗さの成長時間依存性, 基板温度: 580°C.

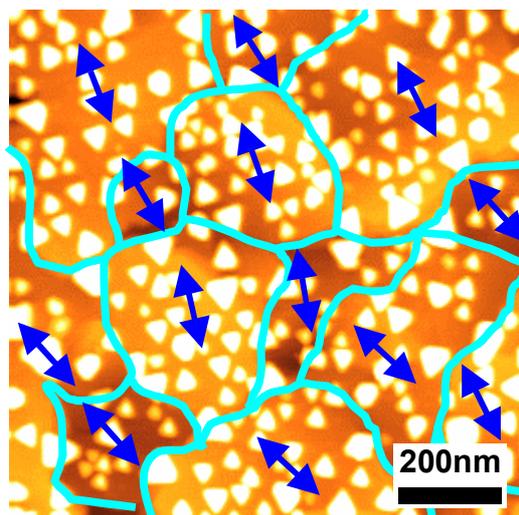


Fig.4.6 Pt 下部電極のグレインとPbTiO₃島の結晶方位の関係

同士の場合は、面内の結晶方位が異なるため、合体できずにグレインバウンダリを形成することになる。

成長時間が3分以上になると、PbTiO₃島の密度は50個/ μm^2 から緩やかに減少するとともに、縦及び横方向の成長速度はそれぞれ13.6から2.0nm/minに、30.5から11.7nm/minに減少した。また、Fig.4.4(a)と(f)を比較すると、Fig.4.4(a)の方がPbTiO₃島の密度が高く、Pt下部電極上の方がPbTiO₃連続膜上よりも核形成が起きやすいことがわかる。このことは、Pt下部電極の露出している面積が減少するにつれて新たなPbTiO₃島の発生が減少し、既に形成されたPbTiO₃島の二次元成長が支配的となることを示している。また、PbTiO₃島が二次元的に成長し、連続膜が形成されることによって、表面の平坦化が進み、表面粗さは一旦減少する(成長時間14分まで)。それ以降は、連続膜上へ新たなPbTiO₃島が形成されるので、表面粗さは再び増加する。このように、連続膜が形成された後は、緩やかな核形成とともに、二次元的に成長が進んでいくと考えられる。

次に典型的なPbTiO₃島のAFM像とその断面プロファイルを図4.7に示す。幅100nm以下の小さなPbTiO₃島では、断面は三角形であるのに対し、幅100nm以上の大きなPbTiO₃島では、断面は台形であった。このことから、PbTiO₃島がある大きさ以上になると、二次元成長していることがわかる。また、断面プロファイルからは、いずれの場合もPbTiO₃島の周囲の斜面はPt表面に対して約51~55°の角度を持つことがわかる。この角度は、{111}面と{100}面もしくは{001}面のなす角度(バルクの格子定数から53.9もしくは56.4°)にほぼ等しいことから、PbTiO₃島の周囲の斜面は{100}もしくは{001}面に対応する。したがって、二次元成長モードでの縦及び横方向の成長速度の違いは、{100}もしくは{001}面と{111}面の成長速度の違いに起因すると結論できる。

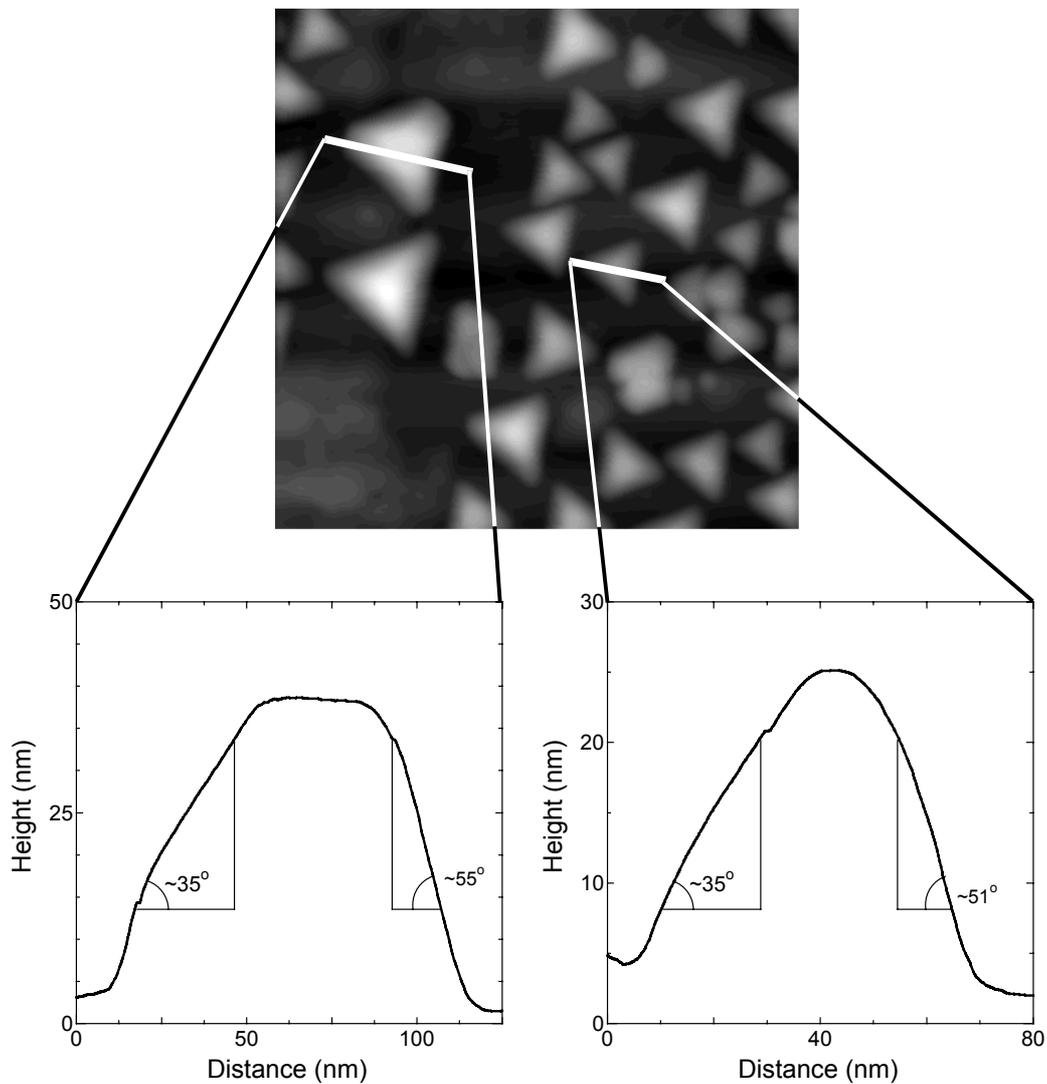


Fig.4.7 PbTiO₃島の AFM 像とその断面プロファイル(成長時間:1 分)

4. 4 PbTiO₃自己集合島の結晶構造

Fig.4.8に成長時間が 20 秒~4 分の PbTiO₃島の面外 XRD 及び面内 GIXD パターンを示す. 点線で示したのはバルクの回折ピーク位置である. 面外 XRD では, PbTiO₃ 島からの回折強度は非常に弱く, 成長時間 2 分と 4 分の試料からのみ, PbTiO₃(222)面からの回折ピークを検出できた. 一方, 面内 GIXD では, すべての試料で回折ピークを検出できた. 面内の回折ピークは, 成長時間 20 秒の試料の $2\theta=28.5^\circ$ 付近のパイロクロア相からのものをのぞくと, ペロブスカイト相の(110), (101), (112), (211)面からのものであり, いずれも(111)面に垂直な面である. したがって, これらの面外 XRD 及び面内 GIXD の結果から, 成長時間によらず, PbTiO₃島は面外で(111)面に単一配向していることがわかる. また, 成長時間が 20 及び 40 秒の

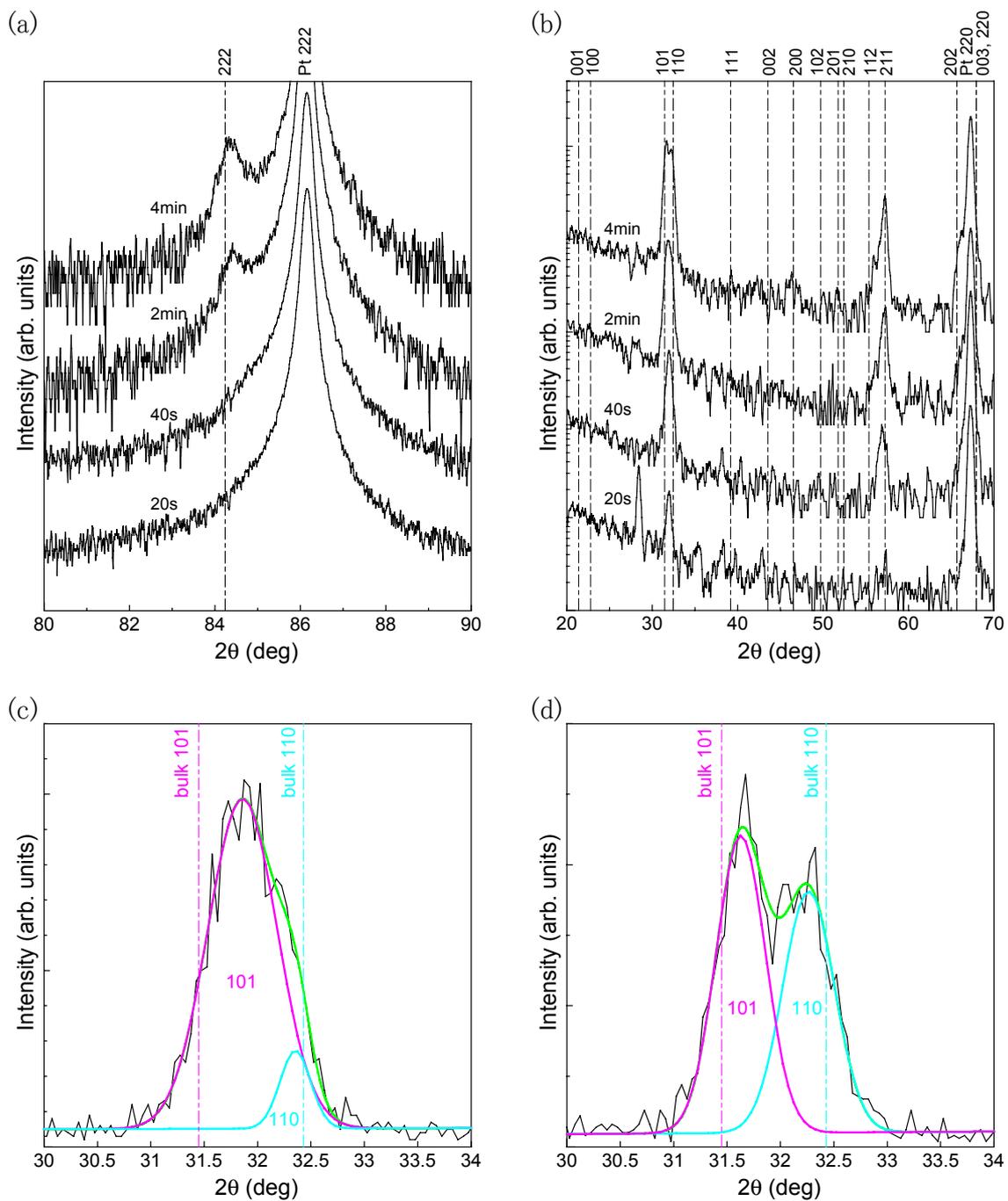


Fig.4.8 PbTiO₃ 島の(a)面外XRD及び(b)面内 GIXD パターン及び(c), (d) 面内(110)及び(101)回折ピークの拡大図, 成長時間:(c) 2 分, (d)4 分. 点線はバルクの回折ピーク位置を表す.

PbTiO₃ 島では, GIXD パターンで観察される(110)及び(101)面の回折ピークが分離していないことから, 立方晶である. 一方, 成長時間が2分及び4分のPbTiO₃ 島では, Fig.4.8(b)に示すように, (110)と(101)面の回折ピークが分離でき, 正方晶であった. そこで, 面外及び面内の XRD パターンから, 立方晶もしくは正方晶の結晶構造を仮定して, 面内の(110)及び(101)面の面間隔と, a 軸長もしくは c 軸長を求めた結果を Fig.4.9に示す. Fig.4.9から成長時間が短い場合には, a 軸が伸び, 逆に c 軸が縮ん

で、立方晶になっており、成長時間の増加とともにバルクの格子定数に近づいていることがわかる。これらの結果は、格子不整合と熱膨張に伴う歪みの温度変化をもとに前章のエピタキシャル膜の場合と同様に考えて次のように解釈できる^{87-90,136-138}。

まず、Pt 下部電極の格子定数については、作製温度(550°C)でバルクと同じ格子定数を持ち、冷却過程で転位は導入されず、かつ熱膨張はSiに従うと仮定すると、面内の(110)面の面間隔は、Fig.4.10(a)に青線で示される温度依存性に従うと予想できる。この時、室温付近では0.2783nmとバルク(黒の点線, 0.2774nm)よりも大きな値を持つことが予想できる。GIXD パターンの(220)面回折ピークから求めた実測値(0.2781nm, Fig.4.10(a)中に青点で示す)は計算値とほぼ一致するので、上記の仮定

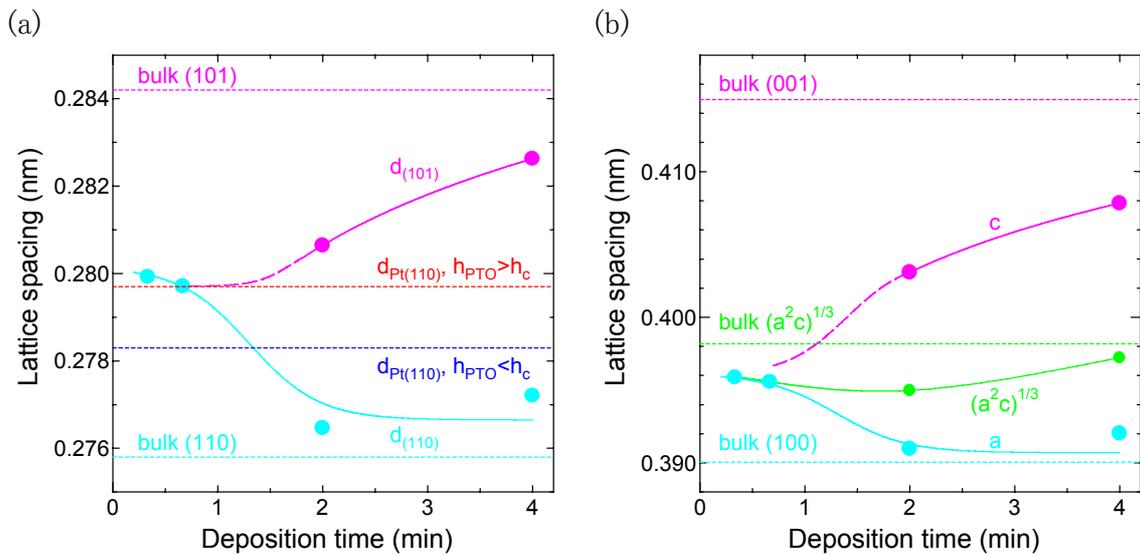


Fig.4.9 PbTiO₃ 島の格子定数の成長時間依存性, (a) (110)及び(101)面の格子間隔, (b) a 及び c 軸長

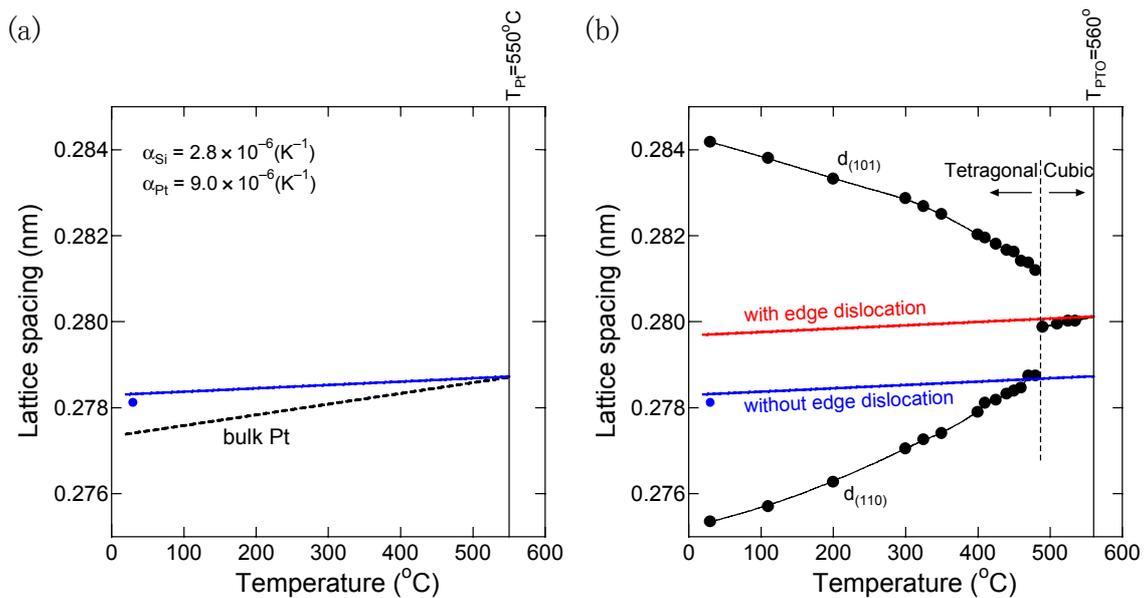


Fig.4.10 (a) Pt 及び(b) PbTiO₃の(110)及び(101)面の格子間隔の温度依存性

が当てはまることを示している。計算値よりもわずかに小さいのは、冷却過程での転位の導入により熱膨張歪みが緩和されたためと考えられる。

PbTiO₃ 島中に転位が発生しない場合には、青線で示した Pt の格子定数の温度依存性がそのまま適用できる。一方、成長温度で PbTiO₃ 中に転位が導入され、格子不整合歪みが完全に緩和されている場合には、成長温度もしくは相転移温度における Pt の格子定数は、等価的に PbTiO₃ の格子定数と等しく、かつ熱膨張係数は Si と等しいと見なせるので、Fig.4.10(b)に赤線で示した温度変化に従う。また、(111)配向した立方晶 PbTiO₃ 島の場合、成長後の降温過程で強誘電相への相転移が起きるためには、Fig.4.11に示すように、面内の等価な3つの<110>方向のうち、2方向が伸び、残りの1方向に縮むことが必要である。すなわち、<110>方向に新たに転位が発生して、正方晶 PbTiO₃とPt 下部電極の格子不整合による応力が緩和される必要がある。

これらをもとに PbTiO₃ 島の結晶構造の成長時間依存性は次のように考えられる。

まず、成長時間が短い(1分以下)場合には、室温の PbTiO₃ の(110)面間隔は $0.279 \pm 0.001 \text{ nm}$ であり、Fig.4.10(b)に示した成長温度で刃状転位の発生により格子不整合が緩和されたと考えた場合(赤線)の Pt の等価的な格子定数(0.2797nm)とほぼ一致した。したがって、成長温度ではバルクと同じ格子定数を持つが、降温過程で強誘電相への相転移が起きることなく、立方晶のまま、Si の熱膨張係数にしたがって格子定数が室温まで変化したと見なすことができる。このことは、PbTiO₃ 島が小さい

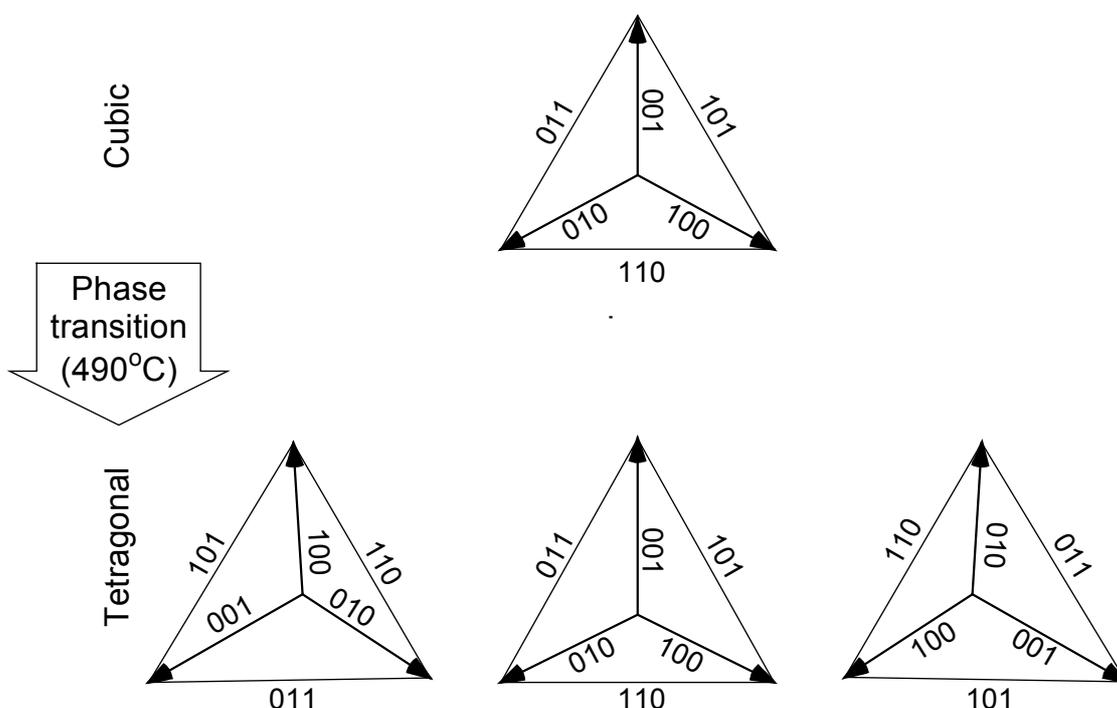


Fig.4.11 互いに 90° ドメインとなる3種類のドメインの方位

場合は、バルクの相転移温度以下になっても、内部応力が $\langle 110 \rangle$ 方向の転位発生の臨界応力を超えないために、正方晶への相転移が起きないことを意味している。

一方、成長時間が2分以上の場合には、 PbTiO_3 は室温では強誘電相である正方晶である。すなわち、相転移温度で $\langle 110 \rangle$ 方向に転位が発生して、格子が伸びたと考えられる。この時、 PbTiO_3 島は(111)配向、すなわち、面内で3回対称なので、分極軸となるc軸はある特定の方位に揃うよりは、 120° ずつ違う向きに現れた方がエネルギー的に安定となる(Fig.4.11)。この時、c軸の方向は互いに 90° 異なるので、 90° ドメインが発生することを意味する。このようにして、 PbTiO_3 島内部に 90° ドメイン(a-cドメイン)が形成された結果、熱膨張係数の違いに起因する $\langle 110 \rangle$ 方向の引っ張り応力と、格子不整合に伴う $\langle 110 \rangle$ 及び $\langle 101 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ 方向の圧縮応力が相補的に緩和されることで、格子定数がバルクの値に近づくと考えられる。

以上の結果は、 PbTiO_3 島の結晶構造がその大きさに依存することを示唆している。そこで、個々の PbTiO_3 島について断面TEM観察を行い、正方晶構造に起因する 90° ドメイン構造の有無と大きさとの関係を調べた。

成長時間が1及び3分の PbTiO_3 島の断面TEM写真をFig.4.12に示す。AFM像の断面プロファイルを示したときに述べたように、小さな PbTiO_3 島の断面形状は三角形であるのに対して、大きな PbTiO_3 島の断面形状は台形である。いくつかの

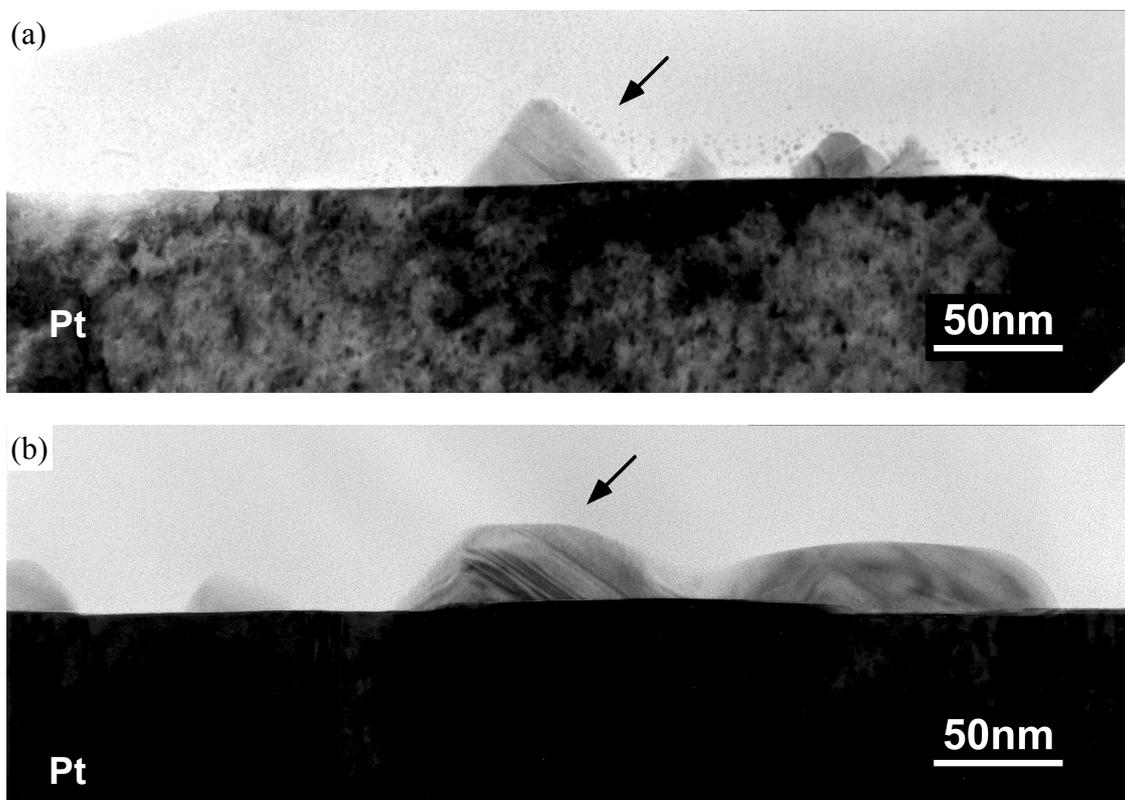


Fig.4.12 PbTiO_3 島の断面TEM写真, 成長時間:(a) 1, (b) 3分.

PbTiO₃島の内部には規則正しい縞状のコントラストが観察された. この縞状のコントラストを詳しく調べるために, Fig.4.12に矢印で示した PbTiO₃ 島を高倍率で観察したものがFig.4.13である. これらの TEM 写真から, 縞状のコントラストはPt 表面に対して約 30° から 40° の傾きを持つことと, この縞状のコントラストを境にして, 格子面の傾きが約 3~4° 変化していることがわかる. また, Pt 表面に垂直な格子面はその格子間隔から, {110}もしくは{101}面であることがわかっている.

PbTiO₃ 島は面外では(111)面に配向しているので, TEM 観察時の断面を(111)及び(110)もしくは(101)面に垂直な{211}面であると仮定すると, 90° a-cドメインウォールとなる{101}ツインバウンダリは, {211}面には約 32° の傾きをもって現れる (Fig.4.14). また, 隣接する 90° ドメイン間での結晶格子の傾き角(=2tan(a/c)-90)は, バルクの

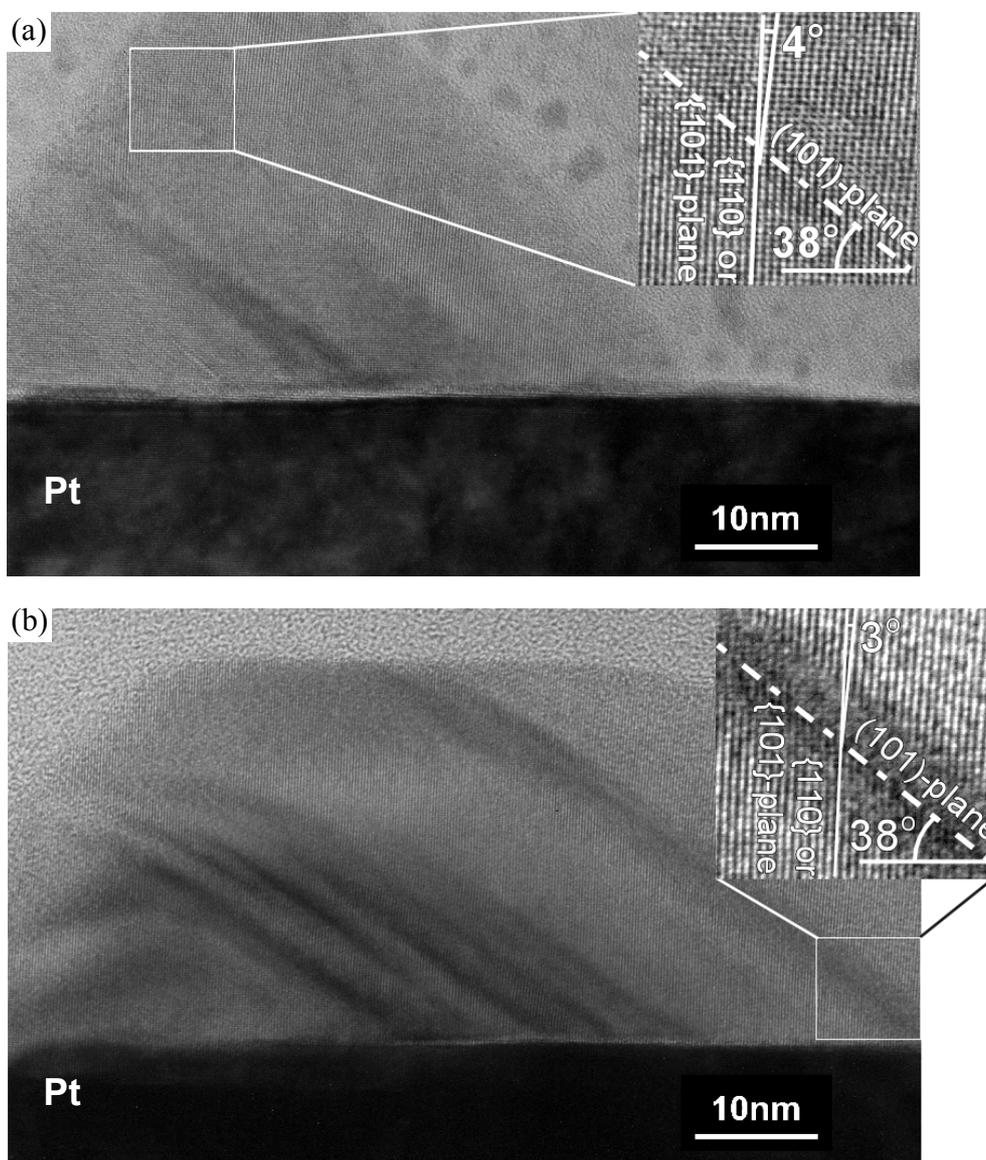


Fig.4.13 PbTiO₃島の断面 TEM 写真, (a), (b)は Fig.4.12 に矢印で示した PbTiO₃島にそれぞれ対応する.

格子定数から 3.6° となることが見積もられる. このドメインウォールの傾き角 (32°) と 90° ドメインの傾き角 (3.6°) は, いずれも TEM 観察から得られた値とほぼ一致する. したがって, TEM 写真で PbTiO_3 島の内部に観察される縞状のコントラストは, $\{101\}$ ツインバウンダリ (= 90° ドメインウォール) であることがわかる. これらの TEM 写真から 90° ドメインの有無を PbTiO_3 島の大きさに対してプロットしたものを Fig.4.15 に示す.

Fig.4.15 より幅 50nm 以上の場合には, すべての PbTiO_3 島で 90° ドメインが観察されたのに対し, 幅 50nm 以下の PbTiO_3 島では 90° ドメインが観察されないものがあることがわかる. これらの TEM 観察の結果は, PbTiO_3 島の結晶構造がその大きさに依存することを示しており, 先に述べた X 線回折の結果と一致する. また, 90° ドメインが観察された PbTiO_3 島の最小サイズは幅 15nm, 高さ 10nm であった. ただし, 断面 TEM 写真から計測される PbTiO_3 島の幅と高さは, 破断面を任意にとっているため,

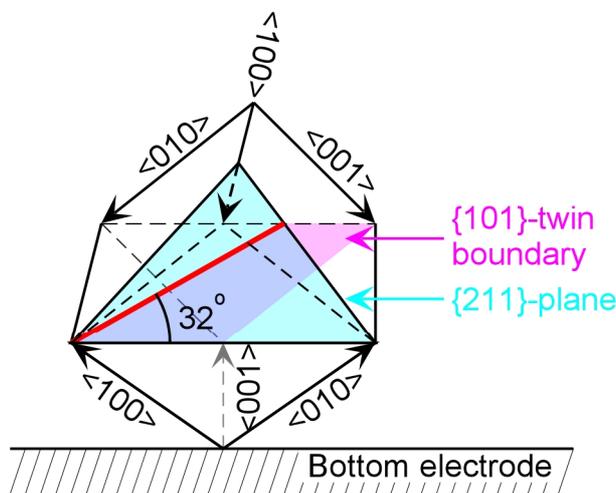


Fig.4.14 90° ドメイン構造の断面図

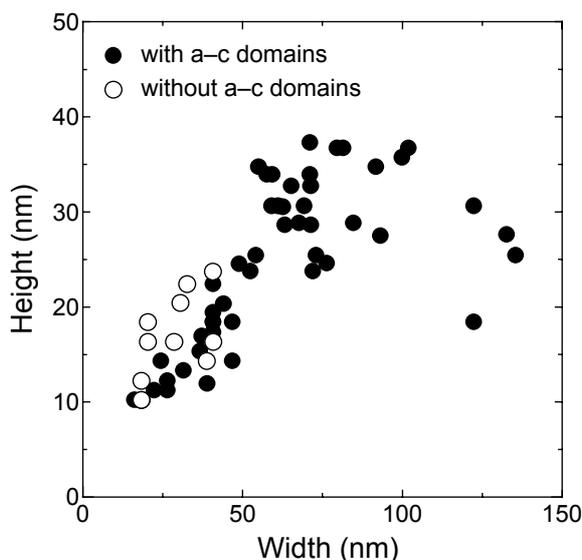


Fig.4.15 90° ドメインの有無と大きさの関係

本来の幅と高さよりも見かけ上小さくなっている可能性があることに注意する必要がある。これらの XRD 及び TEM 観察の結果から、 PbTiO_3 自己集合島の結晶構造は、およそ幅 50nm を境に立方晶から正方晶へと変化し、幅 50nm 以上では自発分極が存在することを示唆している。そこで、次節では、圧電応答顕微鏡を用いて個々の PbTiO_3 島において強誘電性が存在するかどうか、すなわち自発分極が外部電界によって反転可能かどうかを調べた結果について述べる。

4.5 PbTiO_3 自己集合島の強誘電特性と臨界サイズ

Fig.4.16に PFM により測定した d_{33} ヒステリシスループの典型例を示す。 d_{33} ヒステリシスループは、直流バイアスに重畳した微小交流信号 (10~40kHz, 1~2V_{pp}) に対する表面変位を測定したものである。横軸は直流バイアスを、縦軸は微小交流信号の 1V あたりの表面変位量 (圧電定数 d_{33}) を表す。Fig.4.16に示すように、いくつかの PbTiO_3 島では直流バイアスにより圧電定数 d_{33} がヒステリシスを伴って反転することから、これらの PbTiO_3 島が強誘電性をもつことがわかる。ただし、直流バイアスに比例して変化する成分は電歪効果の寄与によるものである。一方、Fig.4.16(b)に示すように、強誘電性を持たない PbTiO_3 島では、電歪効果のみが観察され、圧電性のみを示す (自発分極は存在するが外部電界によって反転しない) PbTiO_3 島は全く存在しなかった。このことは、強誘電体ナノ構造においても結晶の異方性が保たれていれば、自発分極の双安定性は消失しないことを示す。また、強誘電性を持つ PbTiO_3 島の d_{33} ヒステリシスループには正バイアス側へのシフトが観察されたのに対し、強誘電性を持たない PbTiO_3 島ではほぼ原点を通る直線であり、非対称性は見られなかった。電圧軸に沿ったシフトの原因としては、測定系の問題や電極構造の非対称に起因する電界分布の非対称、基板からの応力などが考えられる。現段階では非対称の原因は特定できていないが、強誘電性を持つ PbTiO_3 島の場合にのみ観察されることから、測定系などの外的要因ではなく、 PbTiO_3 自己集合島の本質的な特性を反映している可能性が高い。

多数の PbTiO_3 島においてこのような d_{33} ヒステリシス測定を行い、強誘電性の有無と圧電定数 d_{33} を幅と高さに対してプロットしたものが Fig.4.17 である。ここで、必ずしも大きい PbTiO_3 島が全て強誘電性を示すわけではないのは、測定時に高電界 (高さ 10nm であれば、1V で 1MV/cm に相当する) を印加したことで絶縁破壊した場合も含めてプロットしているためである。強誘電性ヒステリシスループが観察できた最小の PbTiO_3 島の大きさは、幅 32nm, 高さ 11nm であった。この最小サイズは前述した 90° ドメインの有無のサイズ依存性から求めたものとほぼ一致する。したがって、本研究で作製した PbTiO_3 自己集合島の場合には、ある程度の大きさ (幅 30~50nm, 高さ 10nm) 以上に成長し、90° ドメインが形成されることが、強誘電性が現れるための必

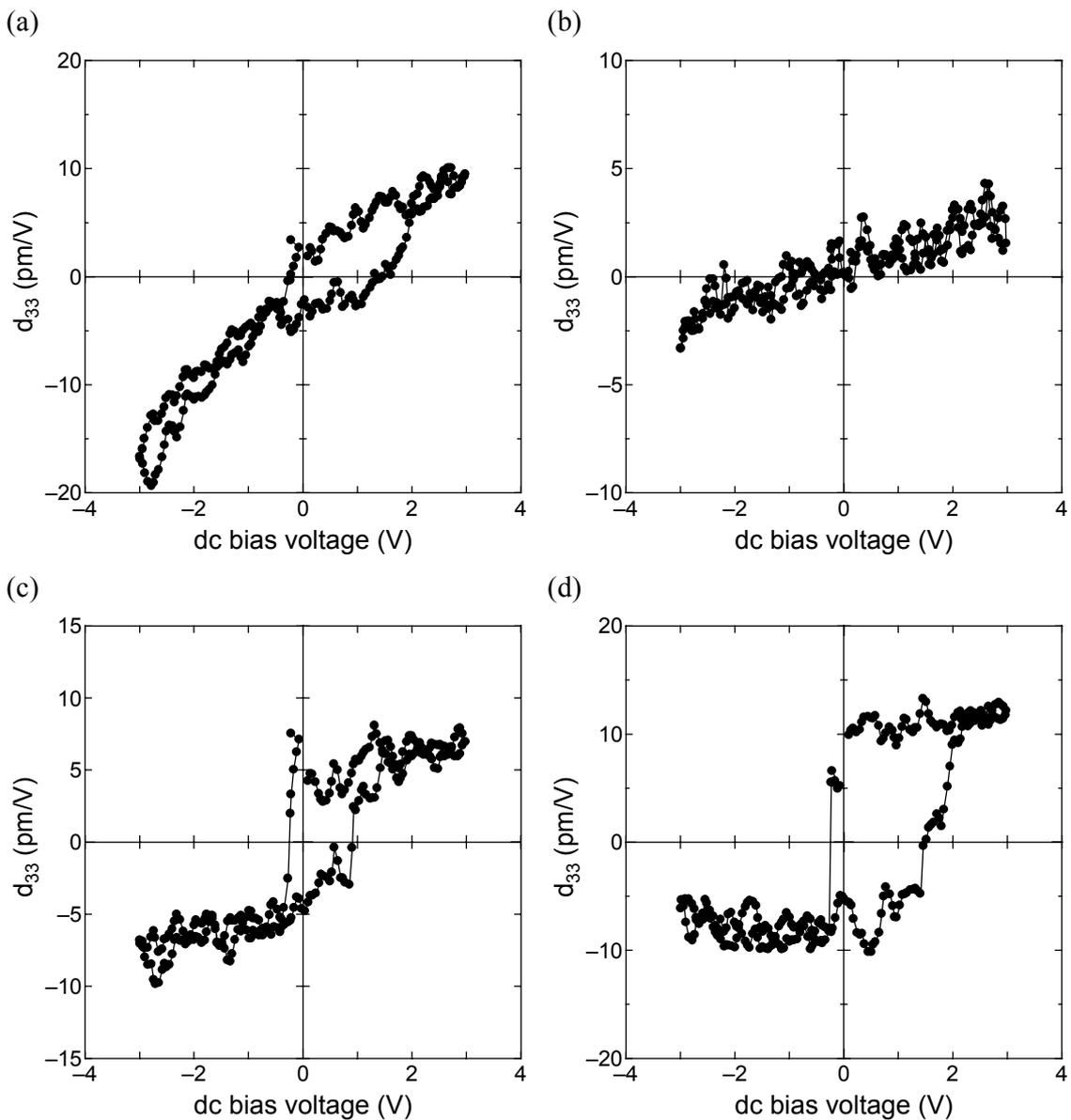


Fig.4.16 d_{33} ヒステリシスループの一例

要条件であると考えられる。これは、前述したように、 90° ドメインが形成されることにより基板からの応力が緩和され、バルクと同じ正方晶となるためである。逆に 90° ドメインが存在しない場合には、基板からの応力が緩和されず、立方晶となるので、強誘電性が現れないと考えられる。

また、圧電定数 d_{33} の値には、 PbTiO_3 島の大きさとの明確な相関は見られなかった。これは、現段階では測定上の問題により、定量評価を行えるだけの測定精度が得られていないことが大きな原因である。例えば、SPM 探針の先端径と PbTiO_3 島の大きさがほぼ同程度であるために、測定条件の変動(X-Y スキャナーのドリフト、個々の PbTiO_3 島の形状の違いなど)を受けやすいこと、上部電極がないために電界分布が個々の PbTiO_3 島の大きさや形状にも依存することなどがあげられる。したがって、定量的に d_{33} と PbTiO_3 島の大きさの関係を評価することはできなかった。

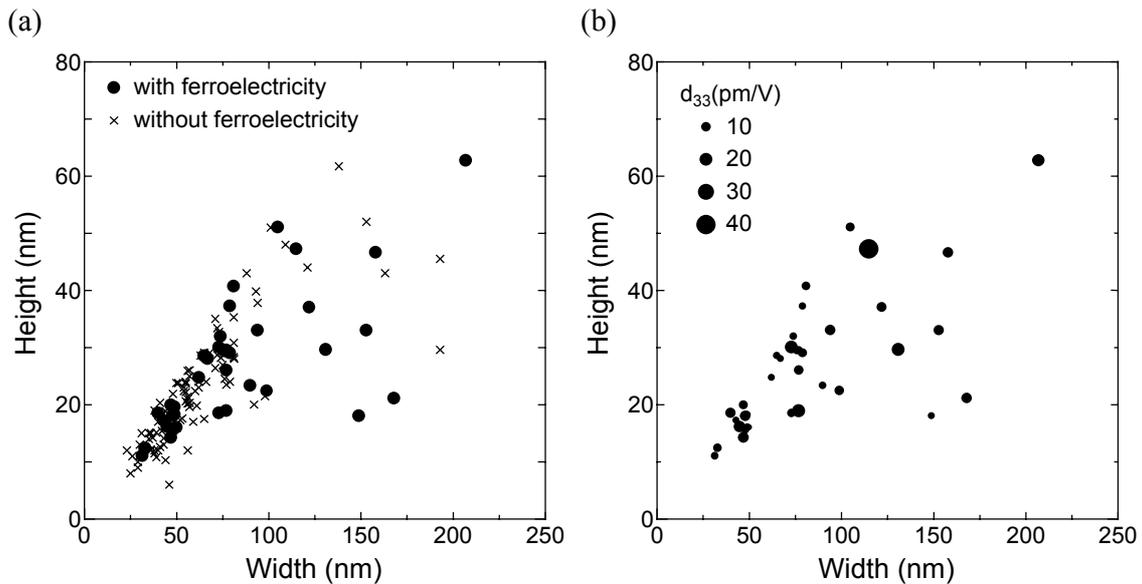


Fig.4.17 (a) 強誘電性の有無及び(b) 圧電定数 d_{33} の PbTiO_3 島の高さ・幅に対する依存性, d_{33} の大小は点の大きさで表してある.

4.6 PbTiO_3 微粒子及び現象論に基づく予想との比較

PbTiO_3 微粒子では, XRD やラマン分光などによる測定から, およそ 10nm が臨界サイズであることが複数報告されている¹³⁻¹⁷. 一方, 現象論からは, 強誘電性が安定に存在するための臨界サイズは, 異方性を考慮すると 1000nm^3 のオーダー (例えば $5 \times 5 \times 40\text{nm}^3$) であることが予想されている⁷³⁻⁷⁵. これに対し, 本研究で得られた最小サイズは, 約 4000nm^3 (幅 32nm, 高さ 11nm) であり, 数倍大きい. この原因としては, PbTiO_3 自己集合島では, 下地基板からの応力が存在することがあげられる. すなわち, 本研究で作製した PbTiO_3 自己集合島では, Pt/ SiO_2 /Si 基板からの引っ張り応力が結晶の異方性を低下させる方向に作用したために, 微粒子や理論値よりも臨界サイズが大きくなったと考えられる. 逆に, 前章で作製したエピタキシャル薄膜と同様に, 基板からの応力が結晶の異方性を増大させる (相転移温度を上昇させる) ような系を選択すれば, 強誘電体ナノ構造の臨界サイズをさらに小さくできると考えられる.

4.7 PZT 自己集合島の作製と評価

Table 4.3に示す成長条件のもとで作製した PZT (Zr/Ti=24/76, 74/26) 自己集合島の SEM 写真と、幅と高さの成長時間依存性をそれぞれFig.4.18とFig.4.19に示す。PZT 薄膜の成長初期過程においても PbTiO₃ 薄膜の場合と同様に、自己集成的に(111)配向した三角形の PZT 島が形成された。成長時間の増加とともに、合体しながら連続膜を形成していく過程は、PbTiO₃ 島の場合と同じである。PbTiO₃ 島との違いは、Zr/Ti 比の増加に伴い、横方向成長が優先的になることと、PZT 島の大きさのばらつきが小さくなること、島の高さが低くなることの3点である。これらの結果は、Zr/Ti 比が増加するにしたがって、Pt 下部電極上での PZT 島の形成が起りにくくなり、逆に既に形成された PZT 島の成長が優先的になることを示している。

PZT 島の断面 TEM 写真をFig.4.20に示す。Zr/Ti=24/76 の場合には、PbTiO₃ 島と同じく、Pt 表面に垂直な{110}もしくは{101}面と 90° ドメインウォールが観察され、正方晶であった。一方、Zr/Ti=74/26 の場合には、ツインバウンダリとそれを境に(100)面が約1° 傾いているのが観察された。このツインバウンダリは、PZT 島がバルクと同じ菱面体晶であることに由来する。すなわち、バルクでは、 $\alpha=89.7^\circ$ の菱面体晶となる Zr/Ti 比であるので、非 180° ドメインとして 71° 及び 110° ドメインが存在するためである。また、これらのドメイン間では、(100)面がおおよそ $\sim 2(90-\alpha)=0.6^\circ$ 傾くことになり、TEM 写真で観察された傾き角 1° と一致する。また、(100)面は、Pt 表面に対して 55° 傾いており、PZT 島が面外で(111)配向していることに対応している。

Table 4.3 PZT 自己集合島の成長条件

Substrate temperature	580°C	
Source material, source pressure and temperature		
(C ₂ H ₅) ₃ PbOCH ₂ (CH ₃) ₃	260 Torr, 40°C	
Zr(O- <i>t</i> -C ₄ H ₉) ₄	260 Torr, 30°C	
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	260 Torr, 30°C	
Carrier gas flow rate	Zr/Ti=	76/24 26/74
(C ₂ H ₅) ₃ PbOCH ₂ (CH ₃) ₃	50	180 sccm
Zr(O- <i>t</i> -C ₄ H ₉) ₄	25	75 sccm
Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	75	25 sccm
Oxidizing gas flow rate (O ₂)	400 sccm	
Reaction pressure	5 Torr	
Growth rate	6.0	8.0 nm/min
Deposition time	1, 3, 7min	
Substrate	Pt(111)/SiO ₂ /Si(100)	

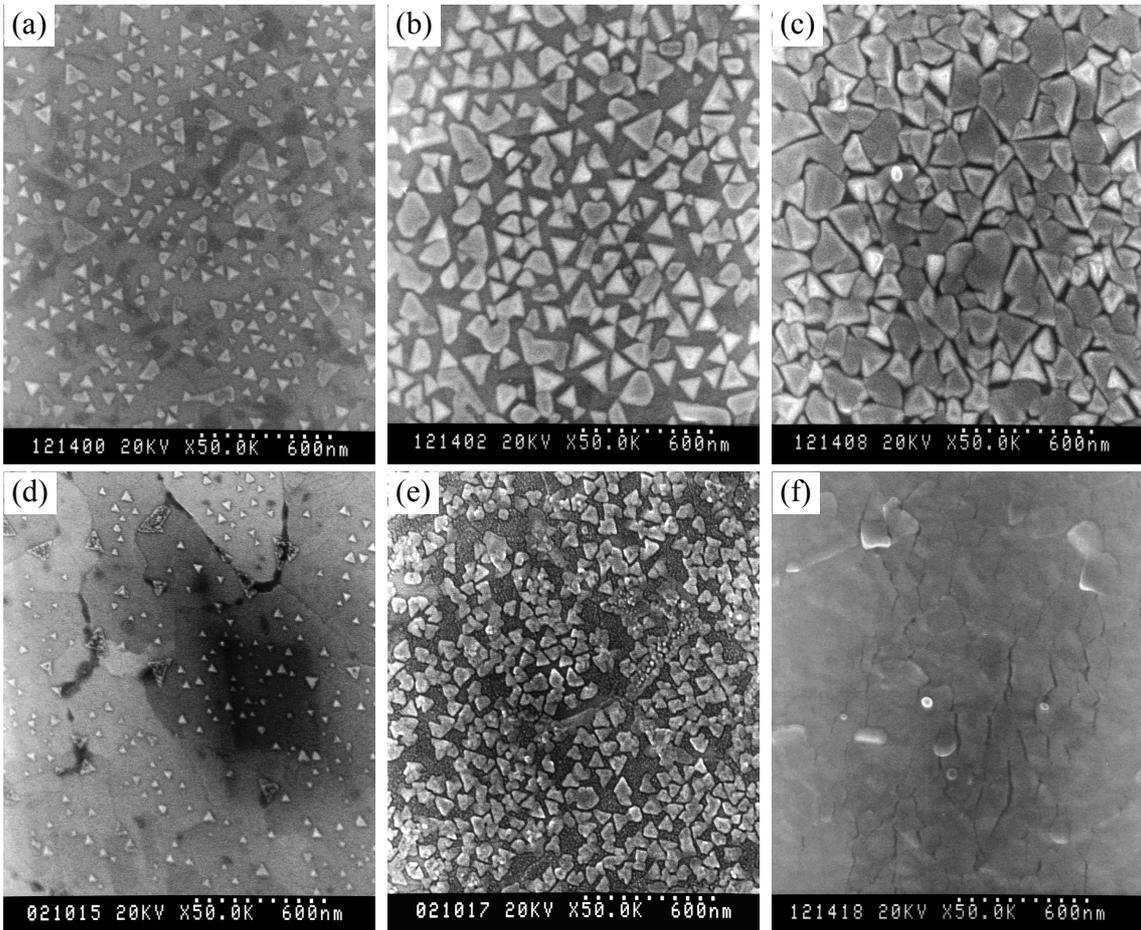


Fig.4.18 PZT 自己集合島の SEM 写真, Zr/Ti= (a) - (c) 24/76, (d) - (f) 74/26, 成長時間:(a), (b) 1分, (c), (d) 3分, (e), (f) 7分.

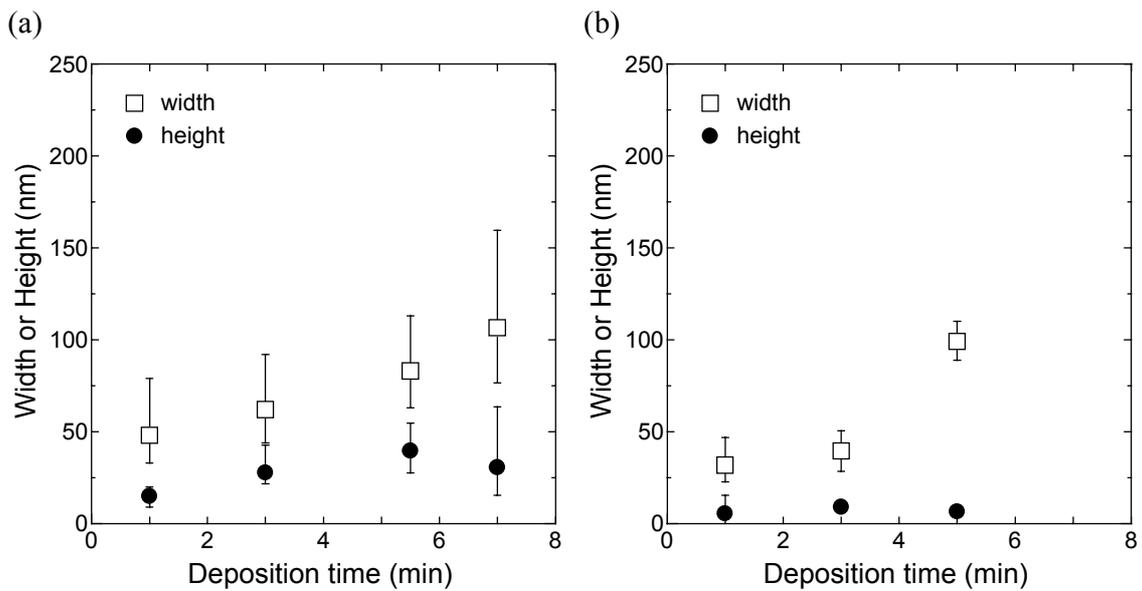


Fig.4.19 幅と高さの成長時間依存性, Zr/Ti= (a) 24/76, (b) 74/26.

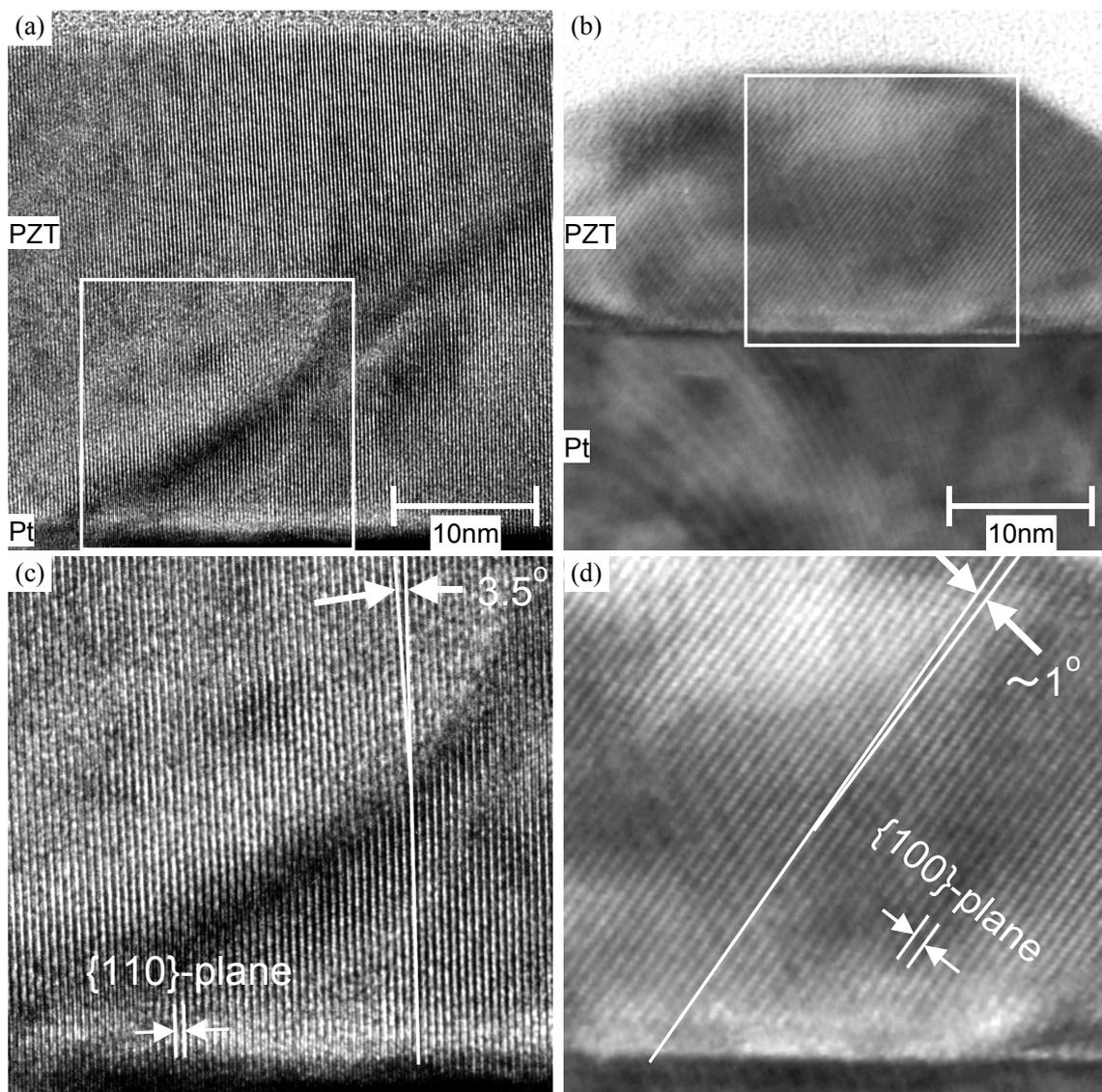


Fig.4.20 PZT 自己集合島の TEM 写真, Zr/Ti= (a), (c) 24/76, (b), (d) 74/26.

これらの PZT 島で得られた d_{33} ヒステリシスループの一例を Fig.4.21 に示す. いずれの Zr/Ti 比の PZT 島においても強誘電性を持つ PZT 島が存在した. 強誘電性ヒステリシスの得られた最小サイズは, Zr/Ti=24/76 及び 74/26 の PZT 島において, それぞれ幅 70nm, 高さ 30nm と幅 70nm, 高さ 8nm であった. しかし, PZT に関しては, 成膜時間 1min 以下の試料は作製・評価していないため, 臨界サイズは, さらに小さい可能性がある.

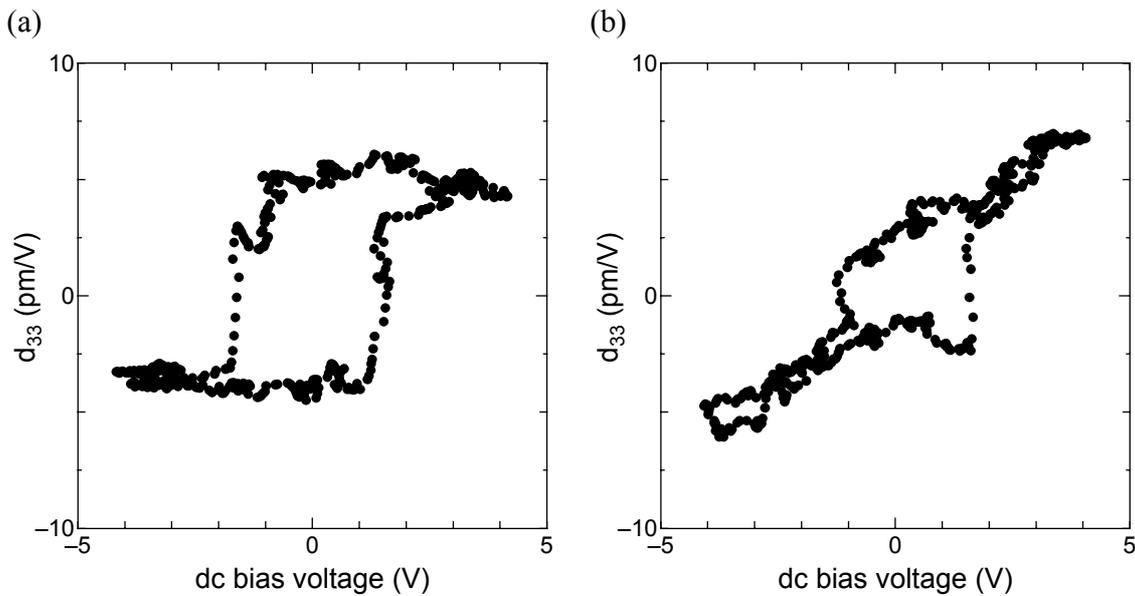


Fig.4.21 PZT 島の d_{33} ヒステリシスループの一例, Zr/Ti= (a) 24/76 (幅 70nm, 高さ 30nm), (b) 74/26 (幅 70nm, 高さ 8nm).

4. 8 まとめ

本章ではMOCVD法による PbTiO_3 自己集合島の成長過程を観察するとともに, PbTiO_3 及びPZT自己集合島の結晶構造や強誘電特性,臨界サイズについて調べた.得られた結果を以下にまとめる.

1. PbTiO_3 自己集合島の結晶構造は,サイズの増加に伴い,幅 50nm,高さ 20nmを境として,立方晶から正方晶へと変化した.
2. 正方晶 PbTiO_3 島では, 90° ドメインの形成による応力緩和が観察された.
3. 強誘電性を示した最小の PbTiO_3 自己集合島のサイズは,幅 30nm,高さ 10nmであった.これは微粒子や理論的な予想によるものよりも数倍大きく,基板からの応力が結晶の異方性を減少させるように作用することに起因する.
4. 正方晶もしくは菱面体晶のPZT自己集合島においても,強誘電性を持つものが存在し,その臨界サイズは幅 70nm,高さ 8~30nmであった.

これらの結果は,ナノサイズ PbTiO_3 自己集合島において臨界サイズを決定する要因は,主に基板からの応力であり,a-cドメインの形成によって応力が緩和された場合にのみ,強誘電性が現れることを表している.また,得られた臨界サイズ(幅 32nm,高さ 11nm)は,Gbit以上の超高集積FeRAMは十分実現可能であることを示している.

第5章 走査型プローブ顕微鏡による PZT 薄膜の微視的評価

5.1 はじめに

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)⁹¹や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)⁹²に代表される各種の走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope : SPM)⁹³⁻⁹⁹の発展により, 微視的なレベルで様々な物性評価が可能となった. 強誘電体薄膜に関しても, トンネル音響顕微鏡¹⁰⁰や圧電応答顕微鏡(Piezoresponse Force Microscope : PFM)¹⁰²⁻¹⁰⁴, ケルビンフォース顕微鏡¹⁴¹, 非線形誘電率顕微鏡¹⁴²などによって, これまでは難しかったナノレベルでの様々な現象の報告例がある. また, 応用面においても, 100×100nm²以下の微細なキャパシタが必要とされる 1Gbit 以降の超高集積 FeRAM においても, 個々のキャパシタの特性やそのばらつきを評価できる顕微的手法として期待されている. 本研究でも前章でナノサイズ PbTiO₃ 自己集合島の個々の強誘電特性を PFM を用いて観察した結果について述べた. 本章では, 微視的な観察例のほとんどない強誘電体薄膜のリークパスと分極反転過程をそれぞれコンダクティブ AFM と PFM を用いて観察した結果について述べる.

前者に関しては, 既に多数の研究グループから, 強誘電体薄膜や高誘電率常誘電体薄膜におけるリーク電流や絶縁破壊の機構として, 様々な導電機構が提案されている^{68,69,143-151}. しかしながら, それらの報告例における評価対象の多くが多結晶膜であるにもかかわらず, グレインバウンダリの影響を議論した例^{68,69}は少なく, これらの薄膜中を流れるリーク電流の経路がグレイン内部なのか, グレインバウンダリなのかもよくわかっていない. そこで本章では, コンダクティブ AFM を用いて, 多結晶 PZT 薄膜を流れる電流の局所的な分布を観察し, リークパスを微視的に観察した結果について述べる. さらに, 断面 TEM 観察と蛍光 X 線分析により, グレインとグレインバウンダリの構造と組成及びリークパスとの関連を調べた結果についても併せて述べる.

一方, 後者の強誘電体の分極反転機構に関しては, 主に単結晶において 1950 年代から 1960 年代にかけて精力的に研究されてきた. 実験的には, 1954 年の W.J.Merz による BaTiO₃ 単結晶の分極反転電流の測定とドメイン構造の観察をはじめとして, 様々な強誘電体材料の単結晶に関する多数の報告例がある¹⁵²⁻¹⁵⁶. さらに最近では, 電気光学効果を利用して自発分極の向きを可視化し, LiTaO₃ 単結晶の分極反転過程を“その場”観察した例も報告されている¹⁵⁷. 一方, 理論的には, Avrami 理論¹⁵⁸⁻¹⁶⁰に基づいた現象論による記述がなされてきた¹⁶¹⁻¹⁶³. これらは, 主に物性追求の観点からなされてきたのに対し, 近年, メモリ応用の観点から強誘電体薄膜の分極反転機構の理解が重要となってきた¹⁶³⁻¹⁶⁶. これは, 不揮発性強誘電体メモリでは, 分極反転そのものを書き込みと読み出し動作に利用するためである. しかし, 強誘電

体薄膜では単結晶とは異なり、強誘電体ドメインの可視化が困難であったために、主として分極反転電流の測定とその現象論による解釈に基づいて理解されてきた¹⁶⁴⁻¹⁶⁶。したがって、微視的なレベルでの分極反転の様子は、よくわかっていないのが現状である。そこで、本章では、強誘電体ドメインの観察が可能な PFM を用いて、強誘電体薄膜の分極反転過程におけるドメイン成長を観察するとともに、単結晶との比較や石橋等による現象論¹⁶¹⁻¹⁶²を適用することにより、分極反転速度を決定する要因やその電界依存性を微視的に調べた結果について述べる。また、グレインバウンダリの影響や上部電極の有無による違いについても議論する。

5.2 コンダクティブ AFM による多結晶 PZT 薄膜のリークパスの観察

5.2.1 リークパスの観察

ここでは、リーク電流の異なる2種類の多結晶 PZT 薄膜(試料 A, B)を用意した。これらの膜厚、自乗平均表面粗さ及びリーク電流を Table 5.1 に示す。試料 A は、試料 B に比べて、膜厚が 440nm と大きく、表面の凹凸が大きいものである。また、1V 印加時のリーク電流も 10^{-6} A/cm² と試料 B に比べて2桁大きい。

直流バイアスを導電性探針-下部電極間に印加しながら測定した電流像を Fig.5.1 に示す。印加電圧は試料 A 及び B に対してそれぞれ+2V 及び+5V である。これらの電流像で、z 軸は、探針-下部電極間に流れた電流値に対応する。リーク電流の多い試料 A では、スパイク状の数多くのリークパスが観察され、局所的に電流の流れやすい箇所が多数存在することがわかる。個々のリークパスで流れた電流は、3~7nA であった。一方、リーク電流の少ない試料 B では、グレイン内でもグレインバウンダリでもリークパスは全く観察されず、リーク電流は測定系の検出限界(10pA)以下であった。

Fig.5.2 に試料 A の形状像と同時に測定した電流分布像(印加電圧: ±2V)を示す。ただし、電流像は、見やすくするためにコントラストを強調してある。形状像と電流像を比較すると、リークパスがグレインバウンダリに沿って並んでおり、グレイン内には存在しないことがわかる。さらに、印加電圧の極性や大きさにも依存しなかった。これらの結果は、試料 A では、リーク電流の多くがグレインバウンダリを経路として流れていることを表している。

Table 5.1 試料 A, B の膜厚、自乗平均面粗さ、1V 印加時のリーク電流密度

	試料A	試料B
Thickness (nm)	440	220
RMS surface roughness (nm)	90	40
Leakage@1V (A/cm ²)	1×10^{-6}	1×10^{-8}

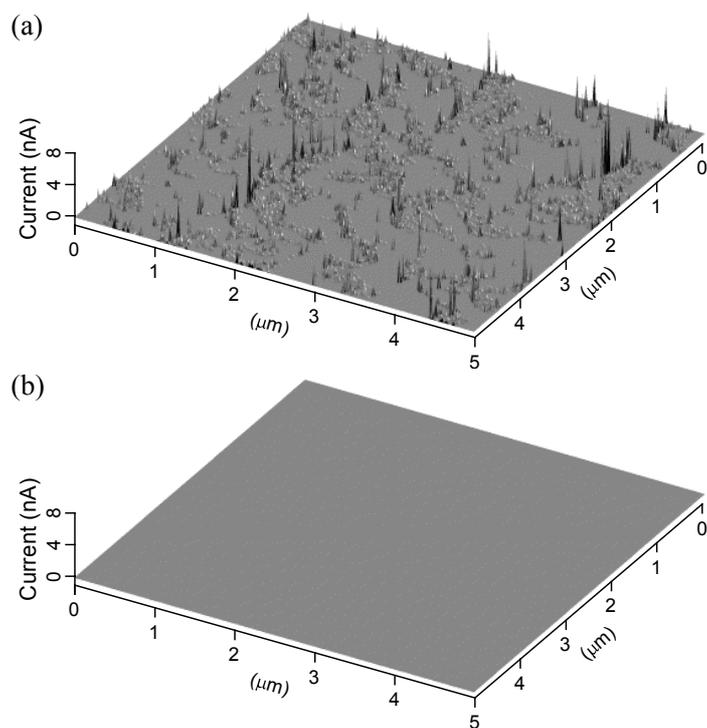


Fig.5.1 (a) 試料 A(印加電圧+2V), (b) B(印加電圧+5V)の電流分布像

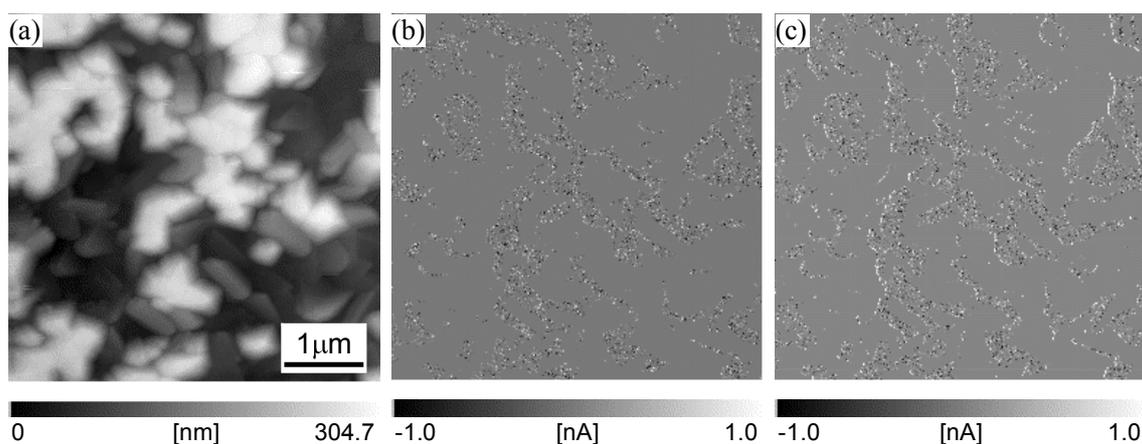


Fig.5.2 試料 A の(a) 形状像及び(b), (c) 電流分布像, 印加電圧:(b) -2V, (c) +2V.

5. 2. 2 グレイン及びグレインバウンダリの微細構造観察と組成分析

次にこれらの試料 A, B の違いを明らかにするために, 断面 TEM 観察と EDXA (Energy Dispersive X-ray Analysis)による微小領域の組成分析を行った. 断面 TEM 写真をFig.5.3に示す. EDXA により組成分析を行った点とその組成を図中に示してある. 試料 A では, Pt 下部電極表面の凹凸が大きく, PZT 薄膜の表面にも多数の突起が観察された. また, グレインの大きさも不均一で, いびつな形状をしていた. 高倍率 TEM 写真においても, グレインバウンダリだけではなく, グレイン内部においても明確な格子像が観察できた領域が少なく, 結晶性が悪いことがわかる. 一方, 試料Bは,

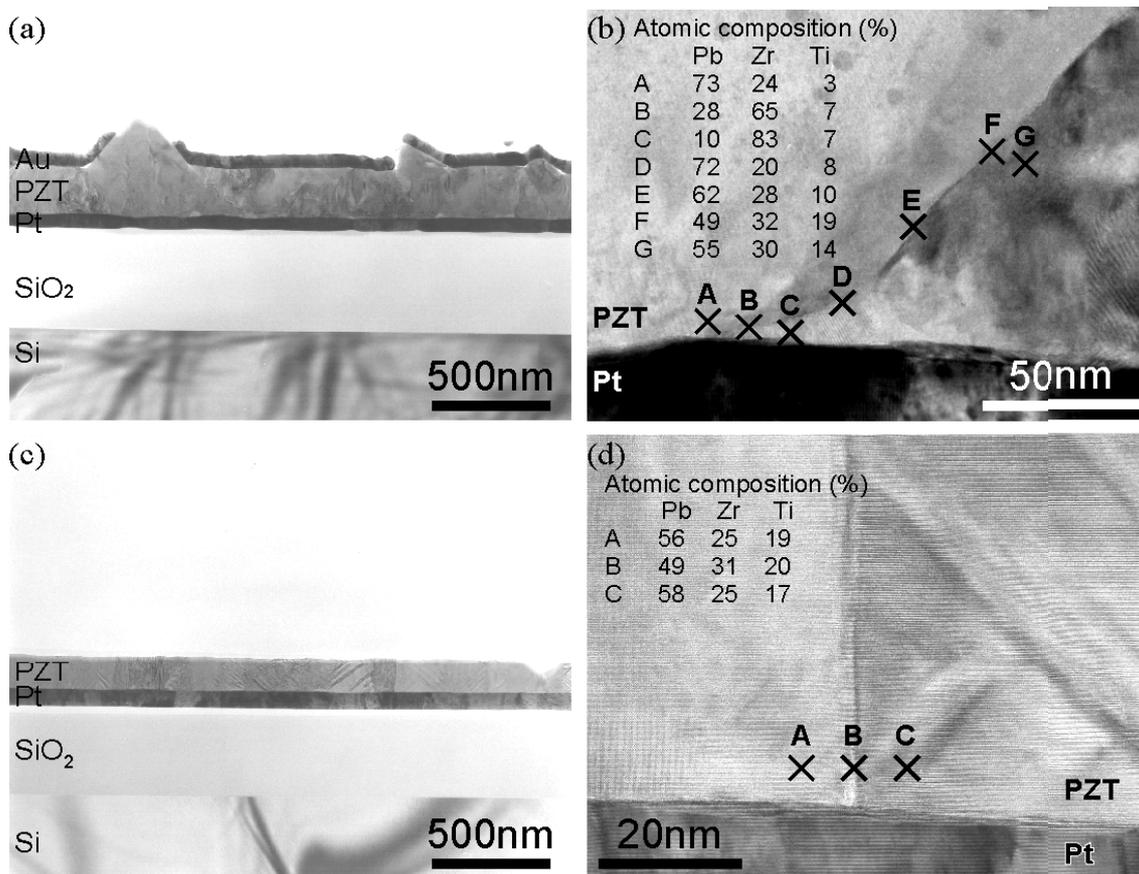


Fig.5.3 (a), (b) 試料 A 及び(c), (d)試料 B の断面 TEM 写真

下部電極表面に垂直なグレインバウンダリを持つ柱状グレインからなっており、PZT 薄膜と Pt 下部電極の表面の平坦性も非常に良好である。また、グレインバウンダリ近傍でも結晶格子の乱れは少なく、格子像が明確に観察された。

EDXAによる組成分析からは、試料Aのグレインバウンダリや下部電極界面では、Pb 過剰もしくは Zr 過剰の組成になっており、組成の不均一性が大きいことがわかる。これに対し、試料 B では、グレイン内部に比べてグレインバウンダリでわずかに Pb 欠損になっている程度であり、大きな組成の乱れは見られない。

これらの TEM 観察と EDXA による組成分析の結果は、試料 A ではグレインバウンダリ近傍と下部電極界面での結晶格子や組成の大きな乱れによって、グレインバウンダリが低抵抗化し、リークパスとなったことを示している。一方、試料 B では、組成的にも構造的にも均一性が高く、グレイン内部とグレインバウンダリに大きな違いがないために、コンダクティブ AFM によって検出できるリークパスが見られなかったと考えられる。このように、強誘電体薄膜のリークパスは、下部電極や強誘電体薄膜の微細構造及び界面・表面の平坦性、組成の均一性に大きく依存したことから、リーク電流が大きい場合には、リークパスを考慮した上で、電流輸送機構を議論する必要があると結論できる。

5.3 圧電応答顕微鏡によるPZT薄膜の分極反転過程の観察

5.3.1 分極反転過程の観察方法

強誘電体の分極反転の模式図をFig.5.4に示す. 外部電界を印加して分極方向が一方向(ここでは上向き)に揃った強誘電体に逆向き(下向き)の分極を生じるような電界を印加して, 分極を反転させることを考える. この時, まず, 下向きの分極を持つ小さな領域(反転核)が形成される. この反転核はまず縦方向に成長し, 厚み方向を貫通して, 分極が一方向に揃った一つのドメインを形成する. その後, このドメインが横方向に成長することによって全体が下向きの分極となる. したがって, 分極反転の途中でどのようなドメイン構造になっているかを観察すれば, 分極反転の微視的な挙動を理解することができる. しかし, PFMによる“その場観察”, すなわち, 外部電界印加時のドメイン構造を時間分解して観察することは不可能なので, 次のような手順で, 測定を行った.

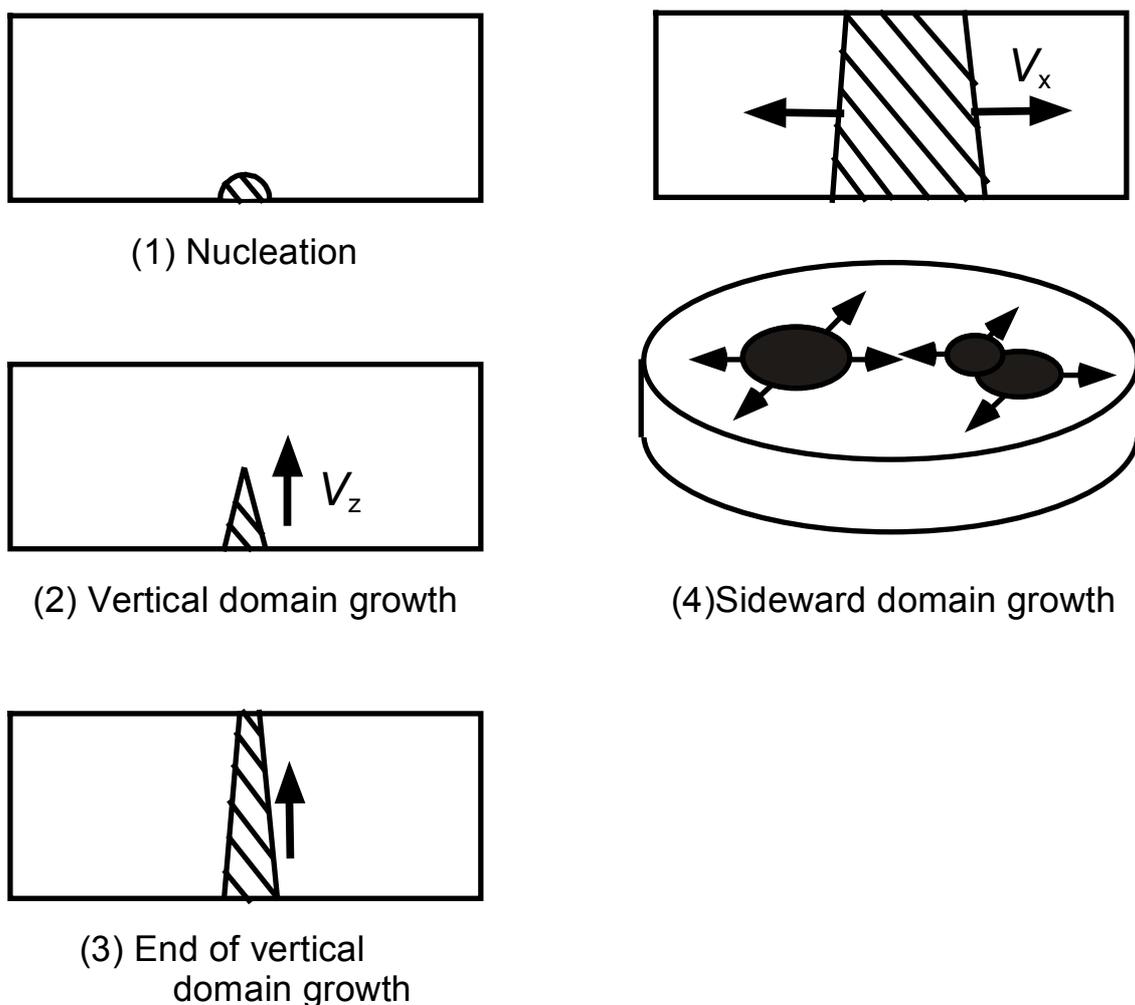


Fig.5.4 ドメイン成長のモデル図

Fig.5.5(a)に示すように、上向きの一様な分極を持つ領域の中央で、SPM 探針に正の下向きの分極を持つドメインを形成するようなステップ電圧を印加することを考える。時刻 t_1 もしくは t_2 でのドメイン構造は、バックスイッチング(電圧除去後にドメインが縮小する現象)を無視すると、Fig.5.5(b), (c)に示すように、パルス幅 t_1 もしくは t_2 の電圧パルスを印加した後のドメイン構造と同一と見なすことができる。したがって、パルス幅を変化させながら形成されるドメイン構造を観察することにより、擬似的に分極反転過程の途中でドメイン成長の様子を知ることができる。

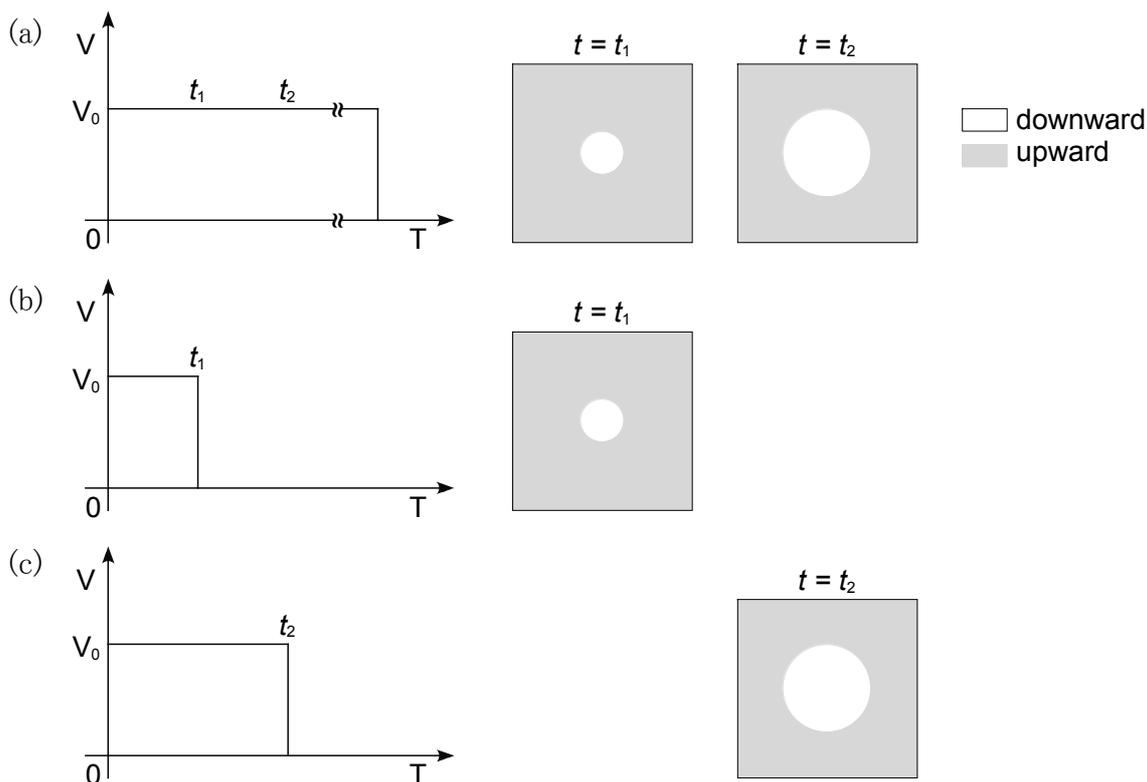


Fig.5.5 (a) ステップ電圧を印加した場合に時刻 t_1 もしくは t_2 で形成される分極反転領域, (b) パルス幅 t_1 もしくは (b) t_2 の電圧パルスを印加した後の分極反転領域

5.3.2 SPM 探針を上部電極とした場合の多結晶 PZT 薄膜のドメイン成長の観察

ここでは、導電性探針を上部電極と見なして、多結晶 PZT 薄膜に電界を印加したときのドメイン成長の様子について調べた。実際の測定手順はFig.5.6に示す通りである。まず、+8V の電圧を印加しながら $2 \times 2 \mu\text{m}$ の領域を走査し、分極を下向きに揃えた後に、特定のグレイン上に探針を移動し、-8V の分極反転パルス(パルス幅: 100ns~100s)を印加して上向きの分極を持つドメインを形成した。その後、PFM 観察を行い、位相像より形成されたドメインの大きさを調べた。

試料として, Pt 下部電極上に作製した膜厚 200nm の多結晶 PZT 薄膜を用いた. その XRD パターンと $D-E$ ヒステリシスループは Fig.5.7 に示す通りである.

Fig.5.8 に多結晶 PZT 薄膜の分極処理前及び分極反転パルス印加後の位相像を示す. 位相像では明るい領域が分極下向きのドメインに対応し, 暗い領域が分極上向きのドメインに対応する. 分極処理前の位相像では, 観察領域内で上向きと下向きの分極を持つドメインが約半分づつランダムに存在していた. また, 中央の大きなグレイン内では, 分極上向き及び下向きのドメインが共存しており, 一つのグレイン内にも異なる分極方向を持つ複数のドメインが存在していることがわかる.

1. Poling (+6~8V)

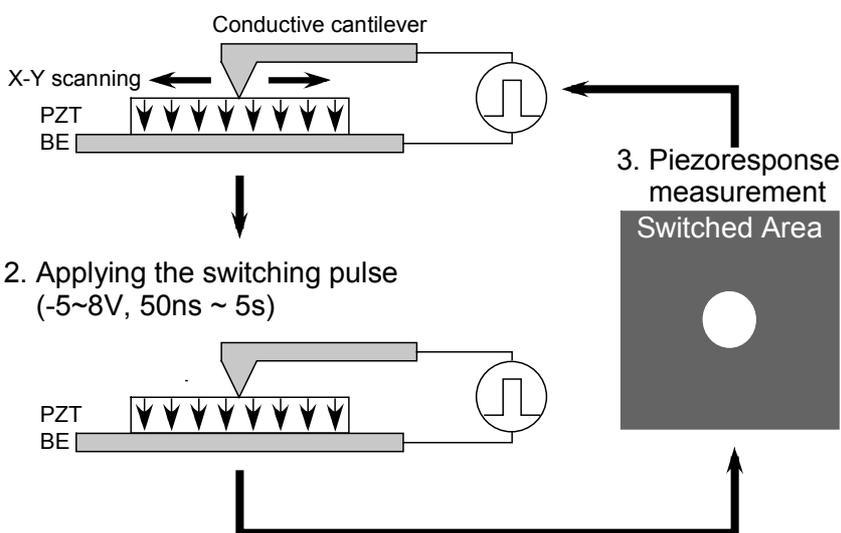


Fig.5.6 分極反転過程を観察する際の測定手順

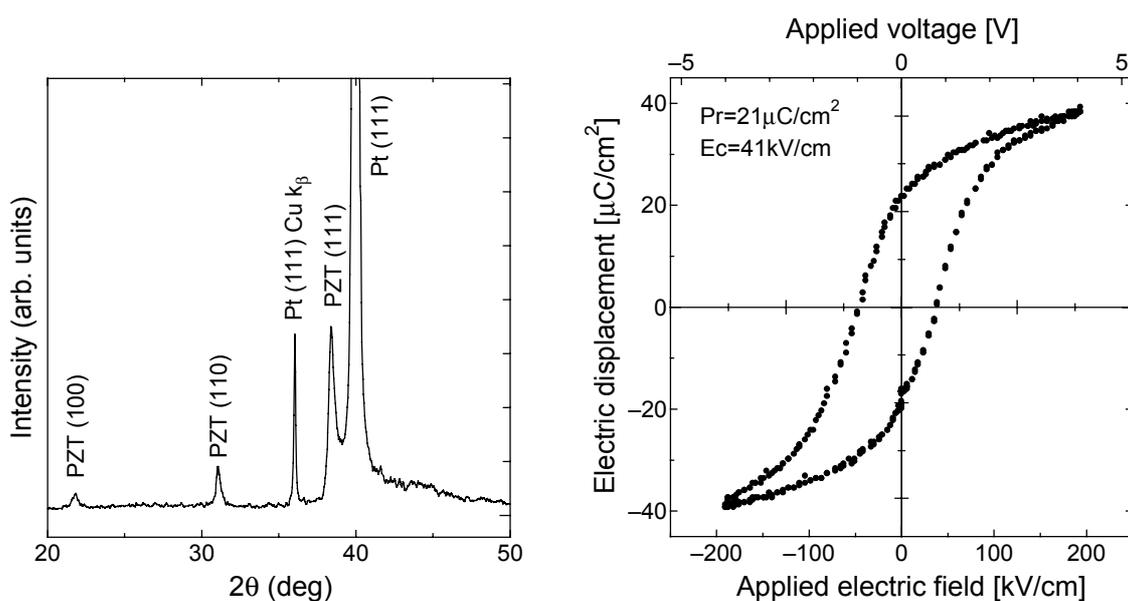


Fig.5.7 多結晶 PZT 薄膜の(a) XRD パターンと(b) $D-E$ ヒステリシスループ

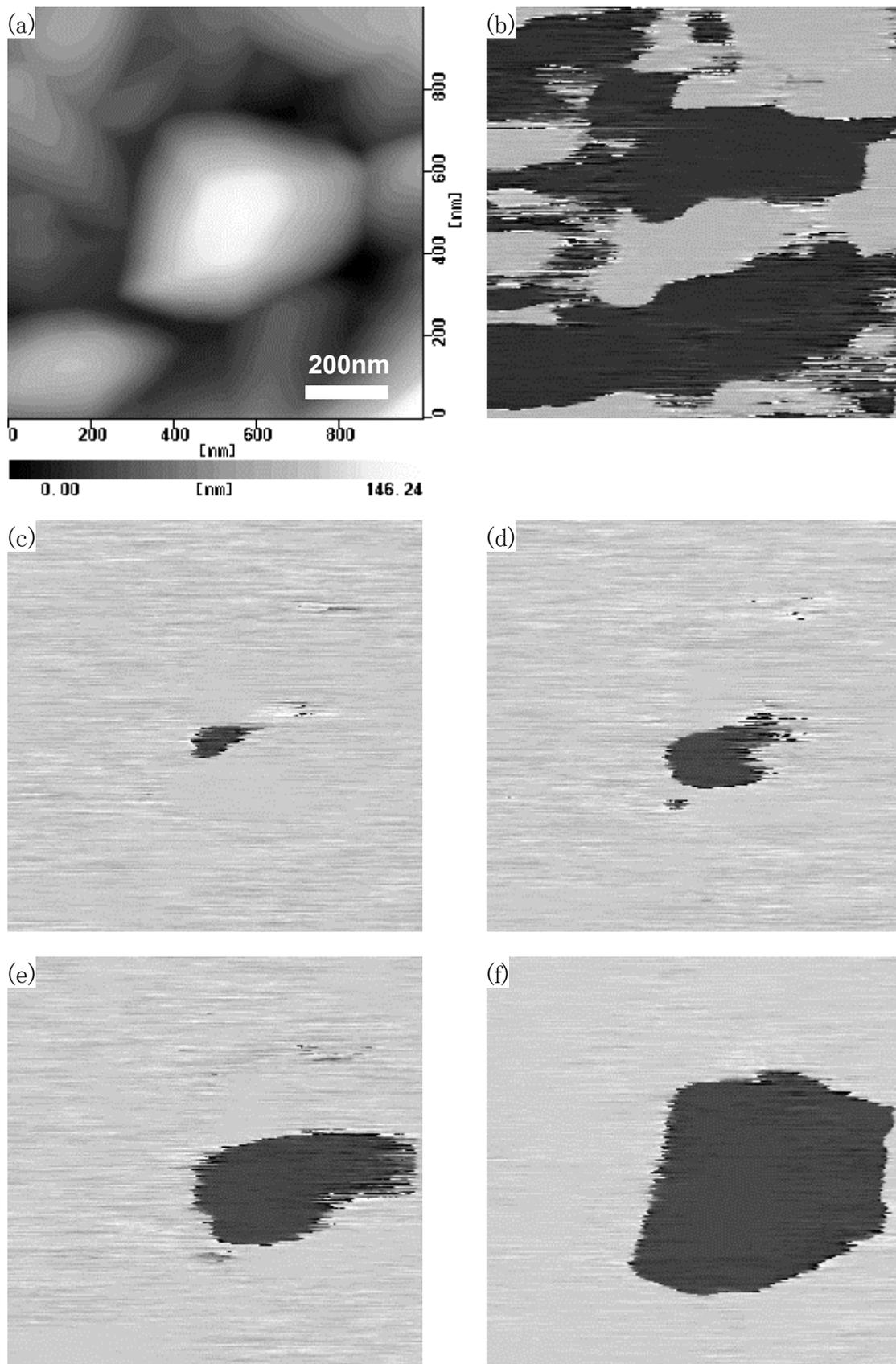


Fig.5.8 多結晶 PZT 薄膜の(a) 形状像, (b) 分極処理前の位相像, (c)-(f) パルス(-8V)印加後の位相像, パルス幅:(c) 500ns, (d) 5 μ s, (e) 500 μ s, (f) 50ms.

分極処理を行った後に、形状像で中央に観察される大きなグレイン(グレインサイズ:600nm)の中央に探針を移動させて分極反転パルスを印加すると、探針直下に分極反転領域が形成され、パルス幅の増加に伴い、その大きさも増大した。しかし、パルス幅を 100s まで増加させても、分極反転するのは探針直下のグレインのみであり、隣のグレインまでは広がらなかった。これは、探針直下から離れるにつれて電界強度が減少することに加え、グレインバウンダリでドメインの成長が止まることを示している。すなわち、多結晶膜では、グレインバウンダリ近傍に自発分極は持つが、ドメイン成長を阻害する領域が存在することを意味しており、第3章で観察された低誘電率層に相当すると考えられる。

これらの位相像から、形成されたドメインの面積(S)を求め、円形であるとして、次式によりその半径(r)と横方向の成長速度(v_x)を求めてパルス幅に対してプロットしたものがFig.5.9である(ここでは、位相像において位相差が 90° となる部分を分極反転領域の境界と見なし、その内側を分極反転領域として面積を算出した)。

$$r = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (5.1)$$

$$v_x = \frac{r_n - r_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \quad (5.2)$$

Fig.5.9に示すように、分極反転領域の半径はパルス幅の対数に比例して変化した。ここで、外挿した直線と横軸の切片(75ns)は、時刻 $t=0$ において分極反転の核が発生したと仮定すると、Fig.5.4に示すように、分極反転核が成長し、膜厚を貫通するのに必要な時間を表す。したがって、切片の時間と膜厚から縦方向の分極反転領域の成長速度(v_z)を $v_z=210\text{nm}/75\text{ns}=2.8\text{m/s}$ と求めることができる。また、ドメイン半径のパルス幅依存性から、見積もったドメインの横方向の成長速度(v_x)は、最大で

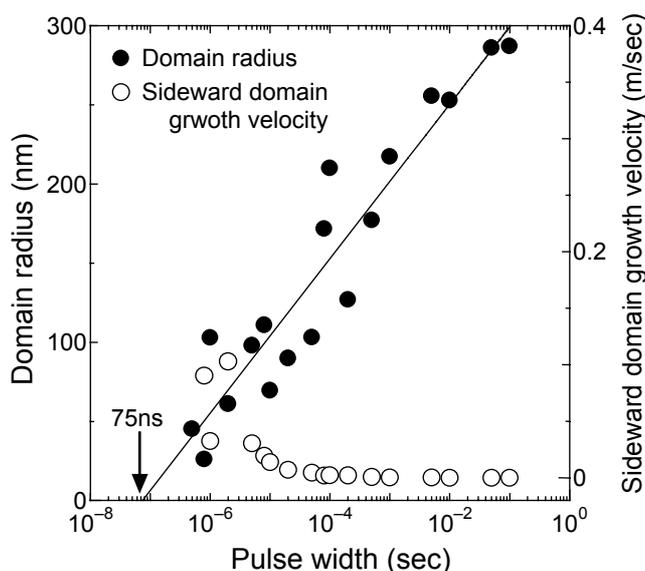


Fig.5.9 ドメイン半径及び横方向のドメイン成長速度のパルス幅依存性

$v_x=0.1\text{m/s}$ であった. いくつかのグレインにおいて同様の測定を行い, 縦及び横方向のドメインの成長速度を求めたところ, それぞれ $v_z=2.8\sim 35\text{m/s}$ 及び $v_x=0.1\sim 0.3\text{m/s}$ であった.

5.3.3 SPM 探針を上部電極とした場合のエピタキシャル PZT 薄膜のドメイン成長の観察

次に膜厚 200nm のエピタキシャル PZT 薄膜を用いて同様の測定を行った. エピタキシャル PZT 薄膜は, 第3章で示したものとほぼ同一の試料であり, その $D-E$ 及び d_{33} ヒステリシスループをFig.5.10に示す.

Fig.5.11にエピタキシャル PZT 薄膜の形状像及び分極処理前, パルス(-5V, 100ns~5s)印加後の位相像を示す. 形状像では, 50~150nm 程度の四角形の表面構造が観察されたが, 多結晶膜のグレインバウンダリのように全てが膜厚方向に貫通しているわけではないことが断面 TEM 観察からわかっている. 自乗平均表面粗さは 1.7nm であり, 非常に平坦性は良好であった. 観察領域の中央で 100ns から 5s の分極反転パルスを印加することで, 探針直下に直径 50 から 250nm の分極反転領域が形成された. 多結晶膜とは異なり, ほぼ円形のドメインが形成され, エピタキシャル膜では, グレインバウンダリの影響がないことを示している. しかし, 多結晶膜の場合と同様に, 探針直下にしか電界が印加されないために, パルス幅が 5s の場合でも, 直径 250nm 程度の分極反転領域しか形成されなかった.

これらの位相像から求めた分極反転領域の半径と横方向の成長速度をFig.5.12に示す. 縦及び横方向の成長速度はそれぞれ, $v_z=89\text{m/s}$ 及び $v_x=0.2\text{m/s}$ であった.

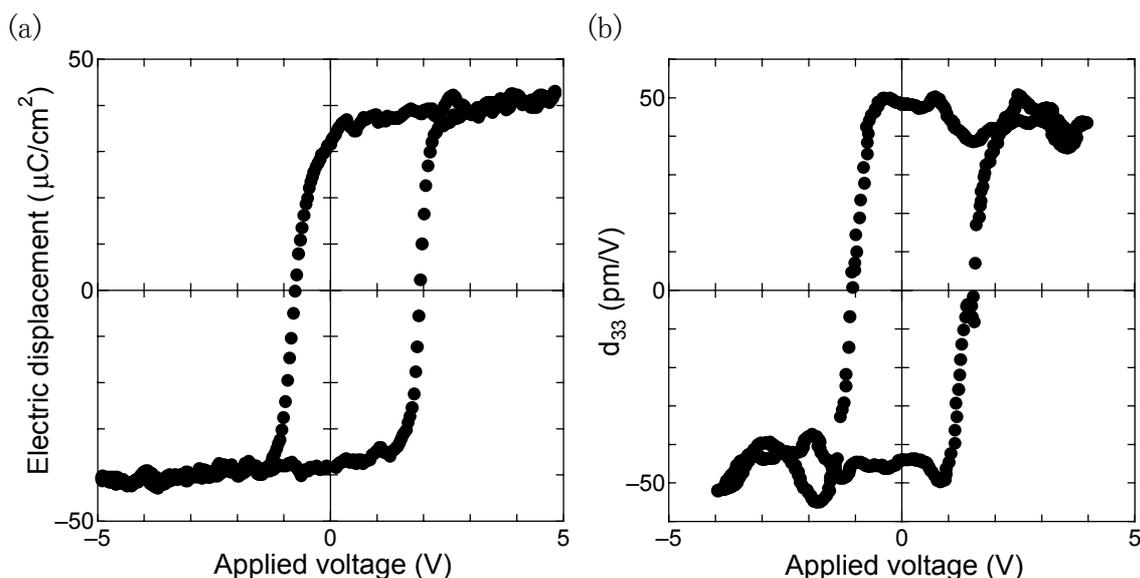


Fig.5.10 エピタキシャル PZT 薄膜の(a) $D-E$ 及び(b) d_{33} ヒステリシスループ

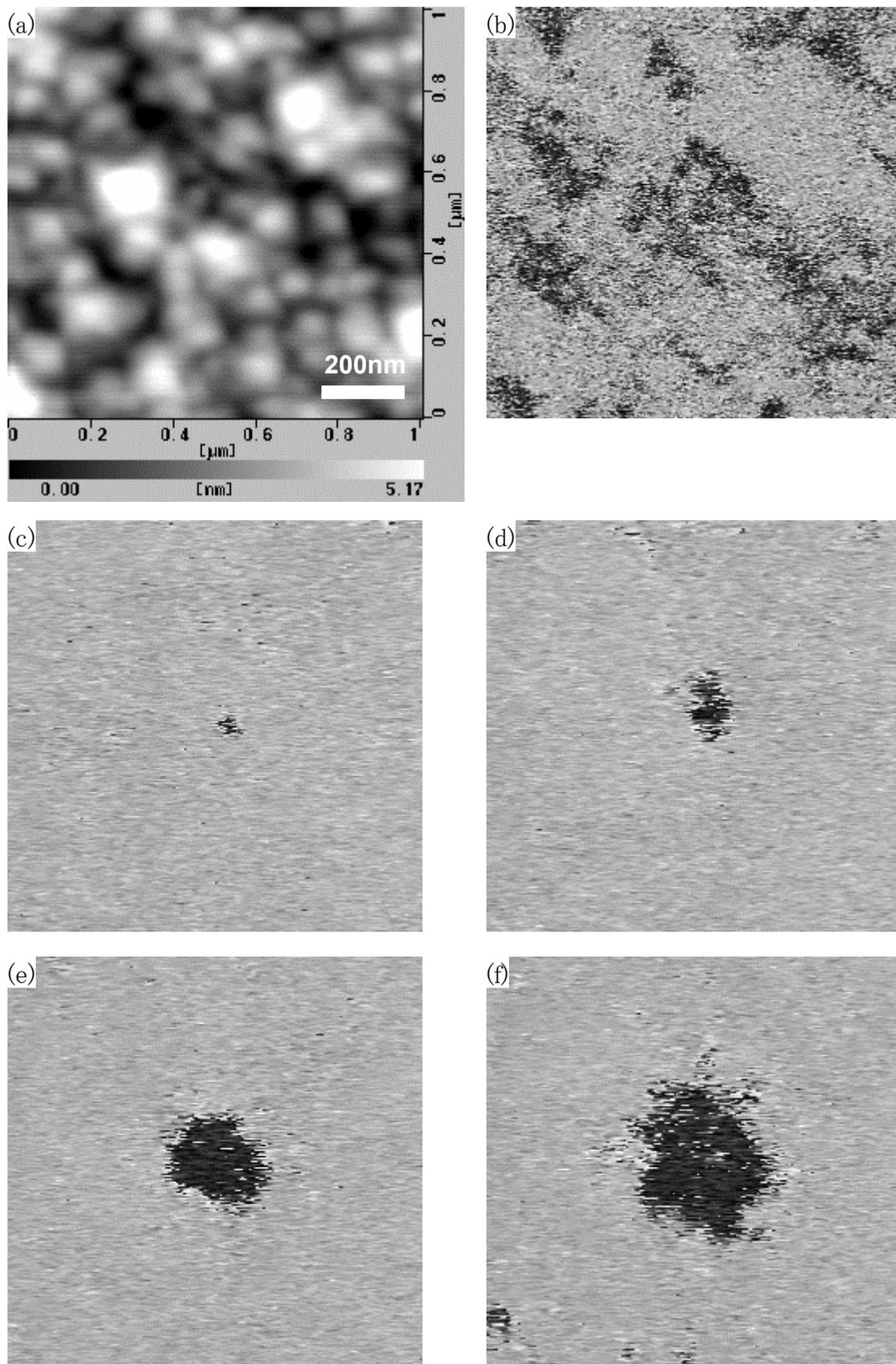


Fig.5.11 エピタキシャル PZT 薄膜の(a) 形状像, (b) 分極処理前の位相像, (c)-(f) パルス(-5V)印加後の位相像, パルス幅:(c) 100ns, (d) $1\mu\text{s}$, (e) 1ms, (f) 5s.

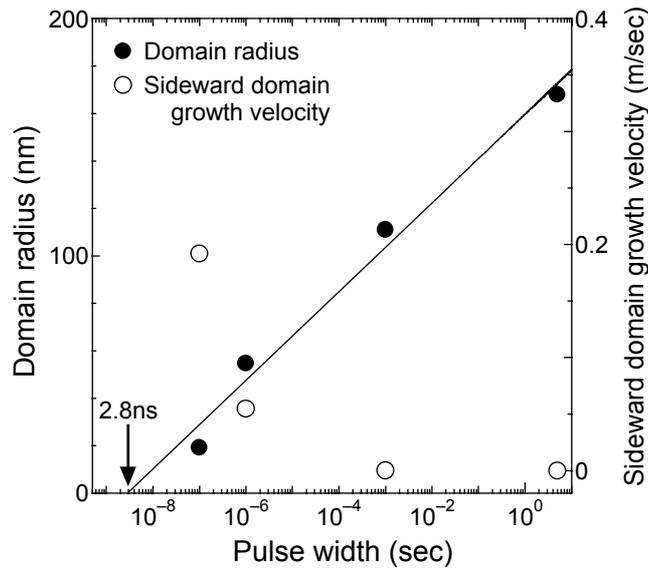


Fig.5.12 ドメイン半径及び横方向のドメイン成長速度のパルス幅依存性

これらのドメインの成長速度は、多結晶膜の場合もエピタキシャル膜の場合も、BaTiO₃ 単結晶で報告されている値(～250m/s@200kV/cm)に比べると、非常に小さい。これは、電界分布が探針直下に限られていること及び多結晶膜の場合にはグレインバウンダリでドメイン成長が止まってしまうためである。そこで、次に広範囲に均等に電界を印加するために上部電極を介して同様の測定を行った。

5.3.4 強誘電体キャパシタの分極反転過程の PFM 観察

ここでは、SrRuO₃/SrTiO₃(111)基板上に作製した菱面体晶組成の(111)配向のエピタキシャル PZT 薄膜(膜厚:500nm)に、上部電極として直径 50 μ m, 膜厚 100nm の Pt 電極を形成したキャパシタを用いた。Fig.5.13にその D - E 及び d_{33} ヒステリシスループ

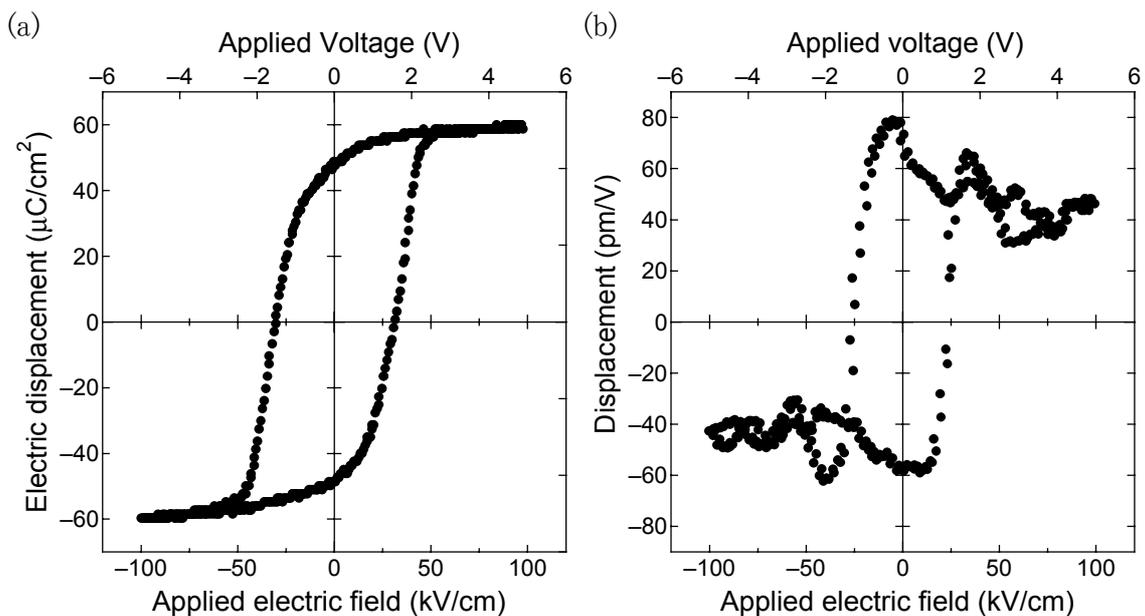


Fig.5.13 エピタキシャル PZT 薄膜の(a) D - E 及び(b) d_{33} ヒステリシスループ

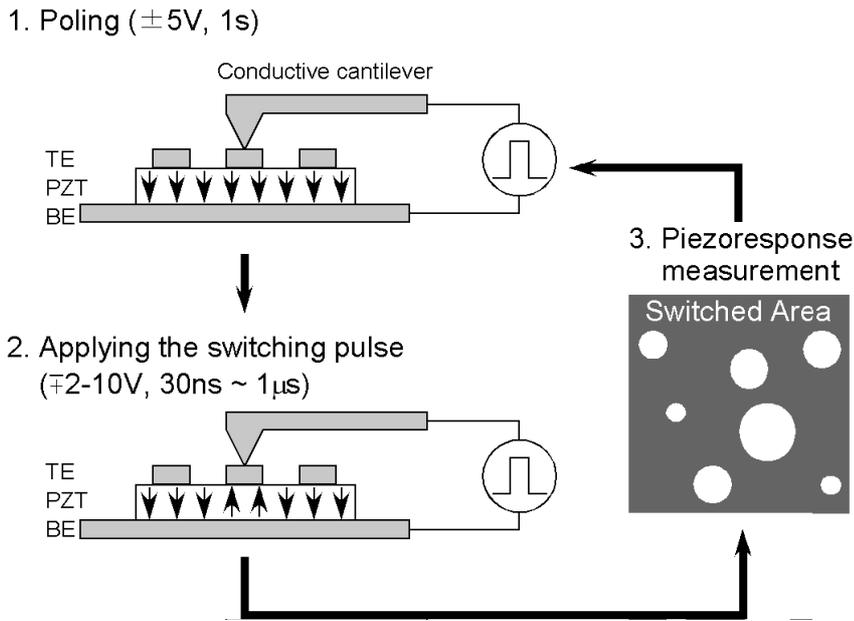


Fig.5.14 上部電極を用いた場合の測定手順

ープを示す. 残留分極, 抗電界, 圧電定数(d_{33})はそれぞれ $48\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $30\text{kV}/\text{cm}$ ($1.5V$), $60\text{pm}/V$ であった. なお, d_{33} ヒステリシスも上部電極上において測定した.

Fig.5.14に上部電極を介した分極反転過程の観察手順を示す. まず, $\pm 100\text{kV}/\text{cm}$ ($\pm 5V$), 1s の分極処理パルスを, 導電性探針を介して上部-下部電極間に印加して分極を上向きもしくは下向きに揃えた. その後, 分極処理パルスとは逆向きの分極反転パルスを印加することによって, 分極反転領域を形成し, PFM により観察した. なお, 複数の分極反転領域を含む PFM 像において任意の分極反転領域の面積及び半径を求める際には, 基本的には次のような手順 (Fig.5.15)で行った.

- ① 同一場所・同一電界でパルス幅のみを変化させて測定した3枚以上の PFM 像において, ②以下の手順で隣接する領域と分離可能な分極反転領域を選択する.
- ② 位相差を画像化した PFM 像 (Fig.5.15(a))を位相差 90° を境に二値化する (Fig.5.15(b)) (画素数: 256×256).
- ③ 対象となる領域を拡大し (Fig.5.15(c)), 他の領域と結合している場合には, 1 もしくは 2 画素で結合している最も幅の狭い部分で切断する (この場合は水色矢印で示した2カ所で切断).
- ④ 対象領域を抽出 (Fig.5.15(c)の白色の領域)する. この時, 対象領域内に孤立した逆向きの分極を持つ領域が残る場合には, ノイズと見なして除去する. 最終的に得られた対象領域 (Fig.5.15(d))の面積を算出する.
- ⑤ 算出した面積をもとにドメインの形状が円形であると見なして, (5. 1)式を用いてドメインの半径を求める.

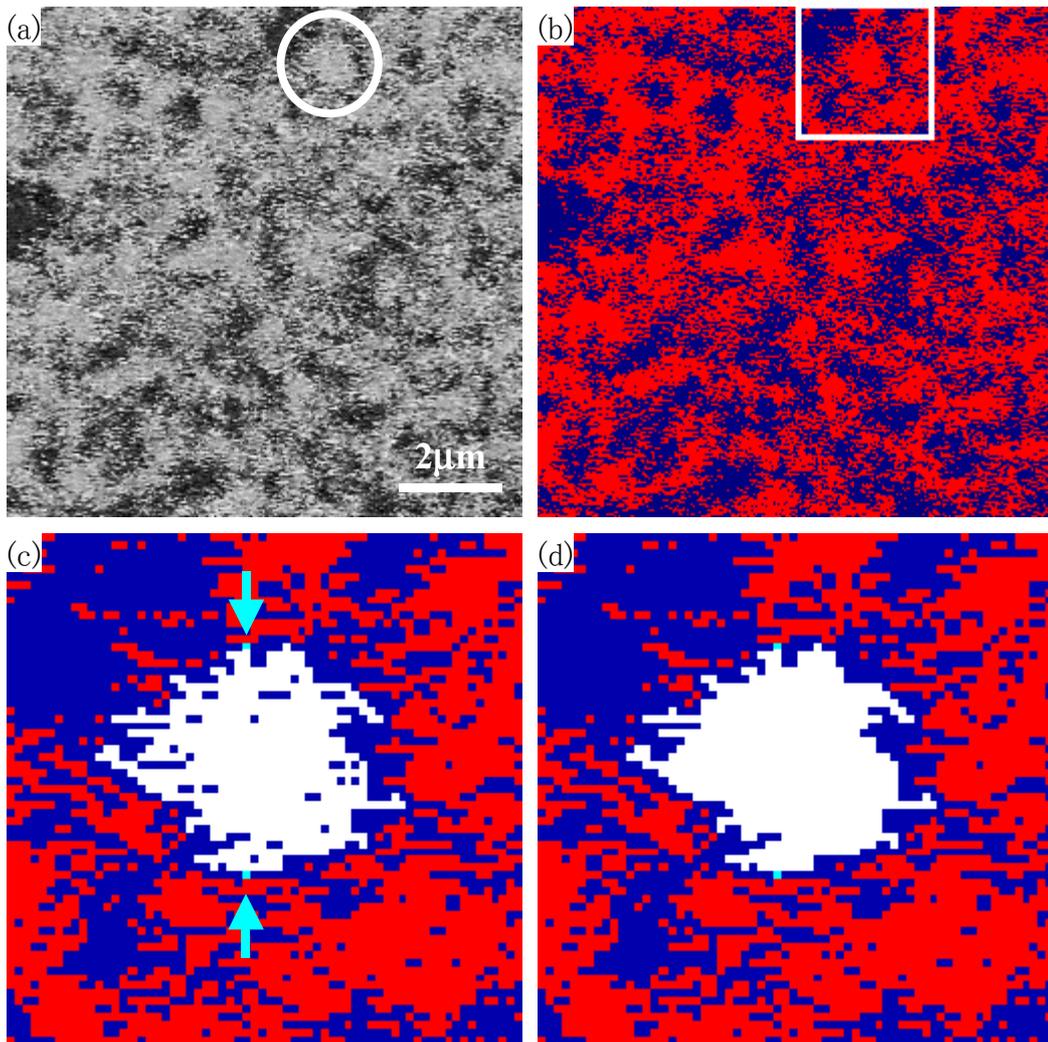


Fig.5.15 複数の分極反転領域を含む PFM 像からの任意の分極反転領域の抽出方法, (a) PZT キャパシタに+200kV/cm, 70ns の分極反転パルスを印加した後の PFM 像 (Fig.5.17(d)と同じ位相像, 明るい領域が分極反転領域), (b) 位相 90° を境に(a)を二値化したもの, (c) (b)に白四角で囲んだ領域の拡大図(他の分極反転領域との結合の切断箇所を水色で示した), (d) (a)内に白丸で示した分極反転領域の最終的な抽出結果

Fig.5.16及びFig.5.17にそれぞれ+100及び200kV/cmの分極反転パルスを印加した後の位相像を示す. 分極処理直後は, 分極が下向きに揃うので, 位相像は暗くなる. その後, 分極反転パルスを印加することにより, 明るい領域, すなわち, 分極が下向きに反転した領域が形成されることがわかる. Fig.5.16及びFig.5.17で白丸で囲んだドメインに着目すると, いずれのパルス幅においてもほぼ同じ位置に現れ, かつパルス幅の増大に伴い, その面積が増加していることがわかる. これは, このドメインの成長が, 同一の潜在核, すなわち潜在的に分極反転の核となりやすい部分から始まっていることを示している. そこで, Fig.5.18に示すように, ドメイン半径をパルス幅に対してプロットすると, その傾きからドメインの横方向の成長速度を求めることができ,

この場合は, 2.5m/s であった. また, 直線性が良好なことから時間依存性もほとんどないことがわかる. 同様の測定を繰り返すことによって求めたドメインの横方向の成長

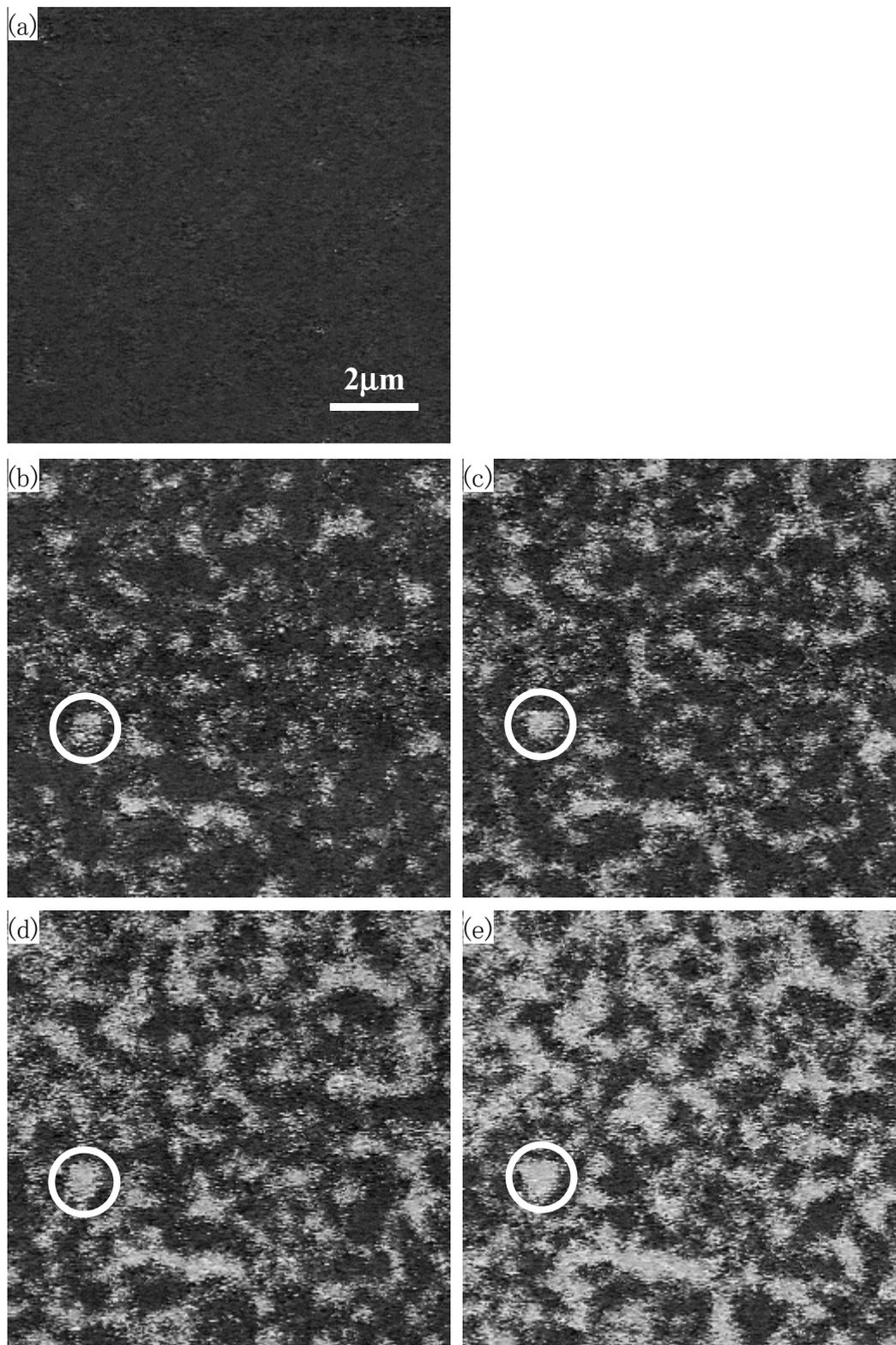


Fig.5.16 (a) 分極反転パルス印加前(ポーリング直後)及び(b) - (e) 印加後の位相像, パルス電圧: +100kV/cm, パルス幅: (b) 125ns, (c) 150ns, (d) 200ns, (e) 220ns.

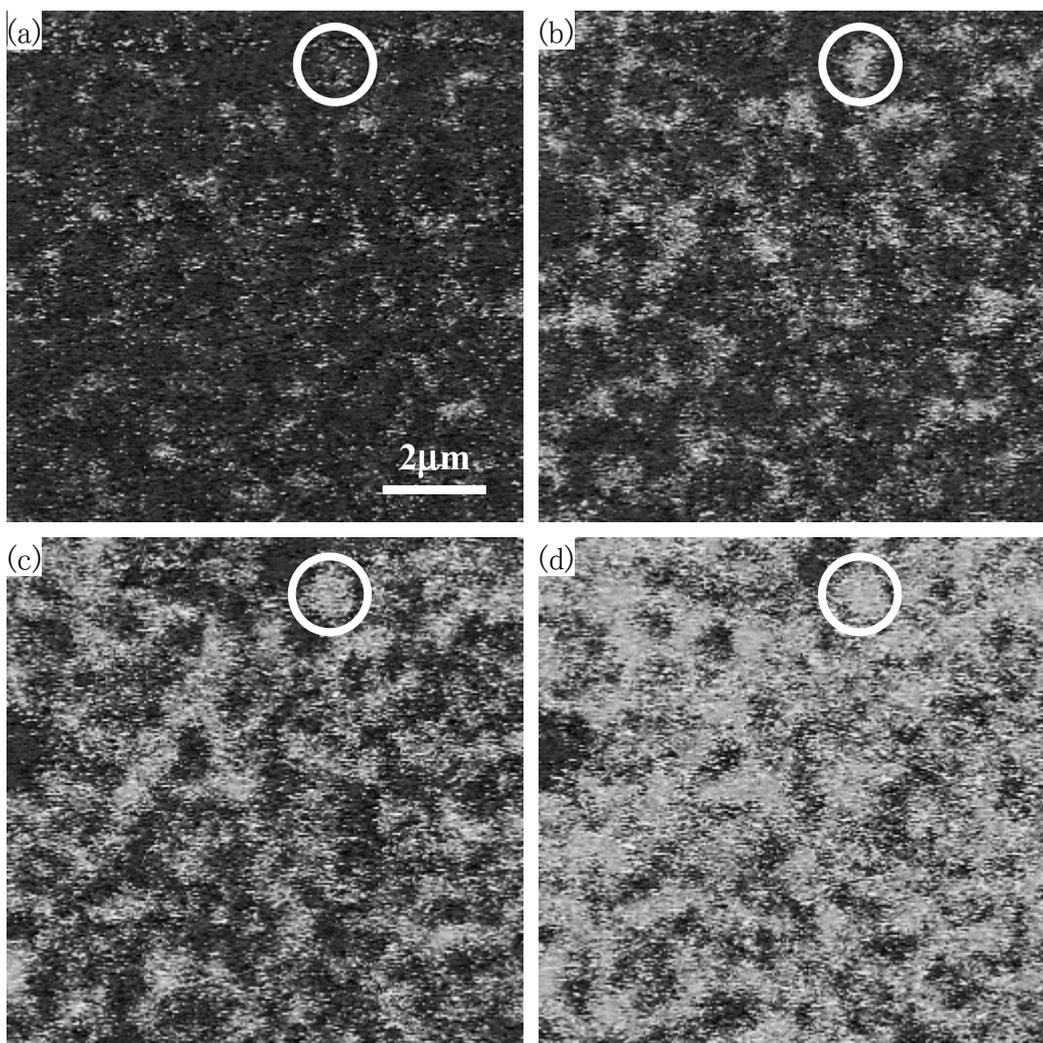


Fig.5.17 分極反転パルス印加後の位相像, パルス電圧: $+200\text{kV/cm}$, パルス幅:(a) 40ns, (b) 50ns, (c) 60ns, (d) 70ns.

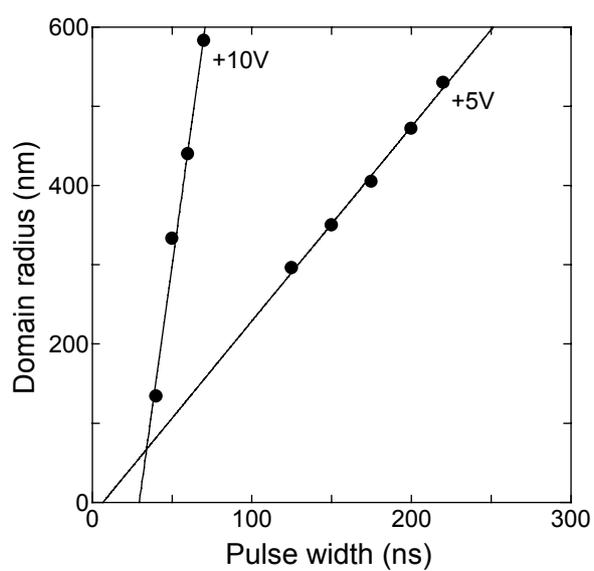


Fig.5.18 ドメイン半径のパルス幅依存性

速度の電界依存性をFig.5.19に示す. また, これらの位相像から, 走査範囲 ($10 \times 10 \mu\text{m}$) に対する分極反転領域の面積の割合 ($d(t)$) のパルス幅依存性を求めることができる (Fig.5.20).

上部電極を介した測定では上部電極-下部電極間には均等に電界が印加されるので, これらの測定結果に石橋らの理論を適用することができる. 石橋らの理論では, 核発生の状況によって, 強誘電体の分極反転過程を2種類に分類している¹⁶¹⁻¹⁶². 一つは, 分極反転中に一定速度で核生成の起こるCategory Iであり, もう一つは, 時刻 $t=0$ で潜在核のみから分極反転が進行し, 新たな核は発生しないとする

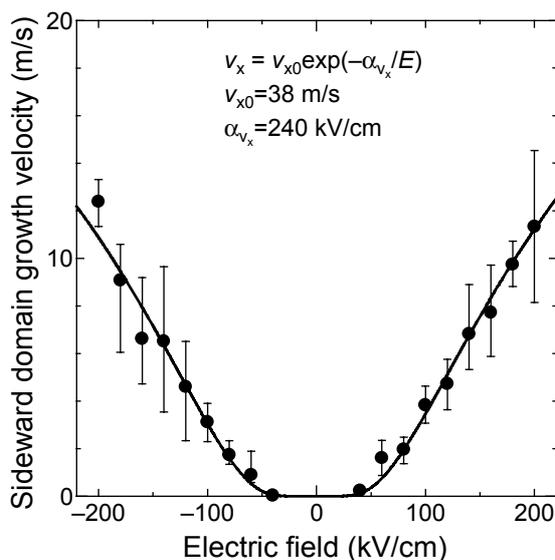


Fig.5.19 ドメインの横方向の成長速度の電界依存性

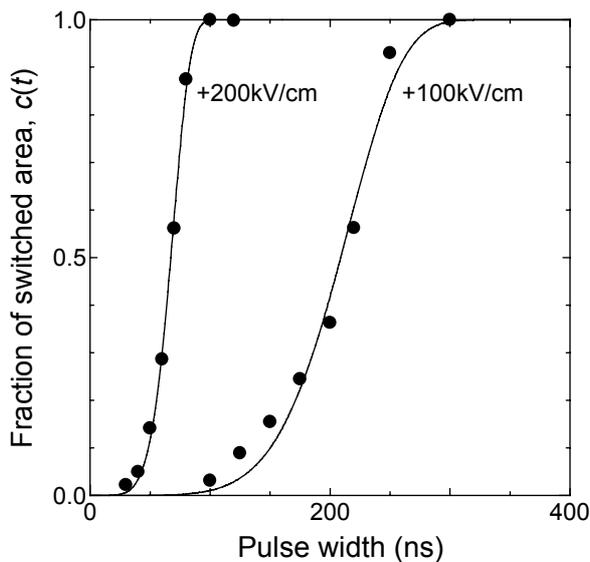


Fig.5.20 走査範囲に対する分極反転領域の面積の割合 ($d(t)$) のパルス幅依存性

Category II である。ここでは、Category I かつ二次元成長を仮定すると、全領域に占める分極反転領域の割合 ($c(t)$) は、次式で表される。

$$c(t) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{t_{sw}}\right)^3\right\} \quad (5.3)$$

$$t_{sw}^3 = \frac{3}{\pi v^2 J} \quad (5.4)$$

ここで、 v はドメインの横方向の成長速度、 J は単位面積・単位時間あたりの核発生速度、 t_{sw} は分極反転時間である。ただし、 v 及び J は時間に依存せず一定であると仮定している。また、通常に分極反転電流の測定では、分極反転時間は分極反転電流が最大値の 10% まで減少する時間、もしくは全分極量の 90% の電荷が移動するのに要する時間として定義されるのが一般的であるが、(5.3) 式の場合には、全分極量の約 63% の電荷が移動する時間が分極反転時間 t_{sw} の定義となる。

(5.1) 式によるフィッティング曲線を、Fig.5.20 に実線で示したが、測定値とよい一致を示す。したがって、フィッティングパラメータとして、Fig.5.21 に示すように、分極反転時間と核発生速度を求めることができる。

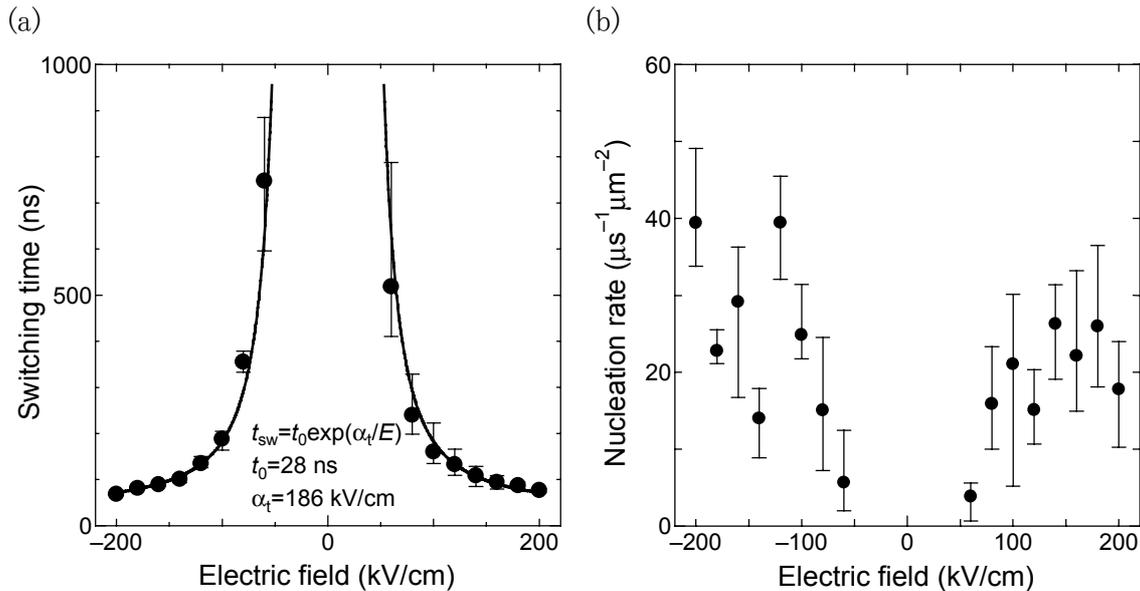


Fig.5.21 (a) 分極反転時間と(b) 核発生速度の電界依存性

5.3.5 分極反転過程の電界依存性

前節までに、分極反転過程の PFM 観察と石橋理論を組み合わせることで、ドメインの横方向成長速度及び分極反転時間、核発生速度の電界依存性が求まった。本節では、これらをもとに、PZT 薄膜の分極反転を決定する要因とその電界依存性について考察する。

一般的に、強誘電体の分極反転時間は電界のべき乗 (E^n) もしくは $\exp(\alpha/E)$ (α :

活性化電界)に比例する電界依存性で表される. 例えば, R.C.Miller らは BaTiO₃ 単結晶の分極反転時間が 1kV/cm 以下の低電界領域では活性化電界に依存することを報告しているのに対し¹⁵³, H.L.Stadler らは, 2~450kV/cm の電界領域で, 分極反転時間が電界の-1.4 乗に比例することを報告している¹⁵⁶. また, J.F.Scott らは, KNO₃ 薄膜では電界の-3/2 乗に比例するのに対し, PZT 薄膜では活性化電界に依存することを示している¹⁶⁵. これらの違いは高電界領域で, 分極反転時間が電界に依存して無制限に減少するか, あるいは一定値に飽和するかの違いである. いずれの電界依存性に従うかは, Fig.5.22に示すように分極反転時間の対数を縦軸に, 電界の対数もしくは逆数を横軸にとった $\log t_{sw}-\log E$ 及び $\log t_{sw}-E^{-1}$ プロットの直線性を比較することによって判断できる. Fig.5.22から明らかなように, $\log t_{sw}-E^{-1}$ プロットの方が直線性がよく, ここでは $\exp(\alpha/E)$ に比例すると判断した. 同様に, ドメインの横方向の成長速度もFig.5.19に示したように $\exp(-\alpha/E)$ の形式で実験結果をうまくフィッティングすることができる. すなわち, 分極反転時間 t_{sw} とドメインの横方向の成長速度 v_x は, それぞれ,

$$t_{sw} = t_0 \exp\left(\frac{\alpha_t}{E}\right) \quad (5.5)$$

$$v_x = v_{x0} \exp\left(-\frac{\alpha_{vx}}{E}\right) \quad (5.6)$$

と表すことができる. ここで, t_0 及び v_{x0} は電界が無限大の時の分極反転時間とドメインの成長速度に対応し, それぞれ 28ns 及び 38m/s であった. また, 活性化電界は, それぞれ, $\alpha_t=190\text{kV/cm}$, $\alpha_{vx}=240\text{kV/cm}$ であった.

一方, 石橋理論に従えば, 分極反転時間は, (5.4)式によって, ドメインの横方向の成長速度と核発生速度に関係づけられるので, (5.4)式に分極反転時間とドメ

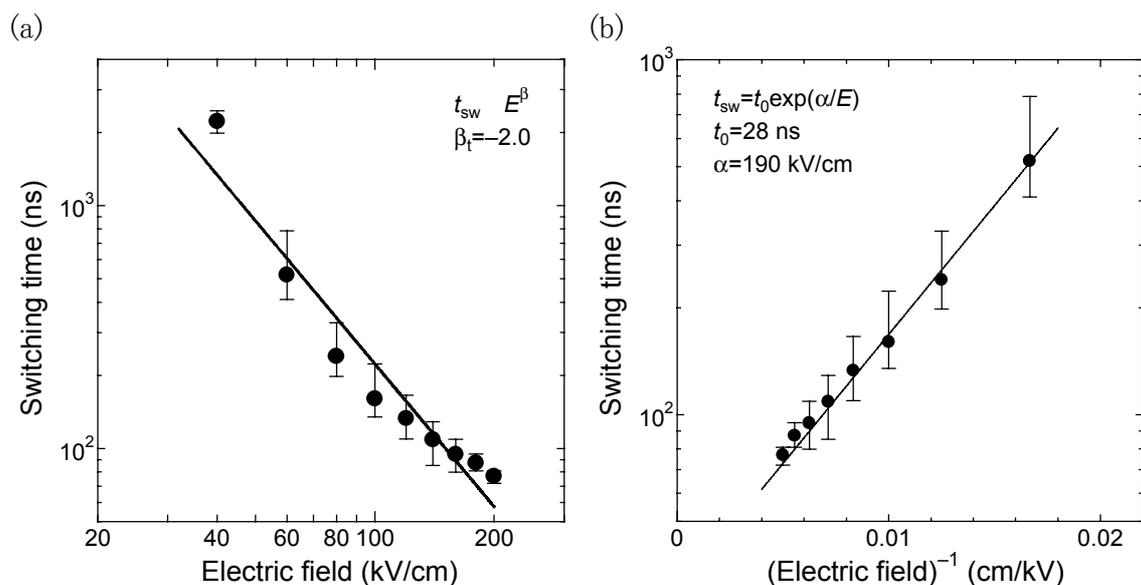


Fig.5.22 分極反転時間の(a) $\log t_{sw}-\log E$ 及び(b) $\log t_{sw}-E^{-1}$ プロット

インの成長速度の電界依存性を表す(5.5)及び(5.6)式を代入することによって、核発生速度の電界依存性は次式で表される。

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\alpha_J}{E}\right) \quad (5.7)$$

$$J_0 = \frac{3}{\pi v_0^2 t_0^3}, \alpha_J = 2\alpha_v - 3\alpha_t \quad (5.8)$$

(5.7)式に先に求めたパラメータ(t_0 , α_t , v_0 , α_v)を代入して得られた核発生速度の電界依存性をFig.5.23に実験値(黒丸)とともに実線で示す。しかし、核発生速度の実験値は分極反転時間やドメインの成長速度の電界依存性や計算値に比べてばらつきが大きく、単純な電界依存性では説明できない。この原因としては、(5.4)式による核発生速度の算出の際の仮定が成り立っていないことが考えられる(分極反転時間やドメインの成長速度の場合は、PFMによる観察結果から直接算出できるので、仮定は存在しない)。すなわち、(5.4)式では、ドメインの横方向成長速度と核発生速度が時間に対して一定と仮定していることと、反転核が膜厚を貫通する時間を無視していることである。ドメインの成長速度に関しては、Fig.5.19に示したように、ドメイン半径の時間に対する直線性が良好なことから、時間に対して一定と見なしてよい。したがって、大きなばらつきの原因としては、核発生速度自体が時間に依存することと、求めた核発生速度には反転核が膜厚を貫通する時間が含まれていることが原因であると考えられる。そこで、同一場所で、パルス幅とパルス電圧は異なるが、分極反転した領域の割合($d(t)$)がほぼ同じ時の位相像を選んで、その比較を行った(Fig.5.24)。白丸で囲んだドメインに着目すると、 $d(t)$ の値が同じ場合には、パルス幅やパルス電圧が異なっても同じ場所に、同一の大きさで現れていることがわかる。他のドメインに

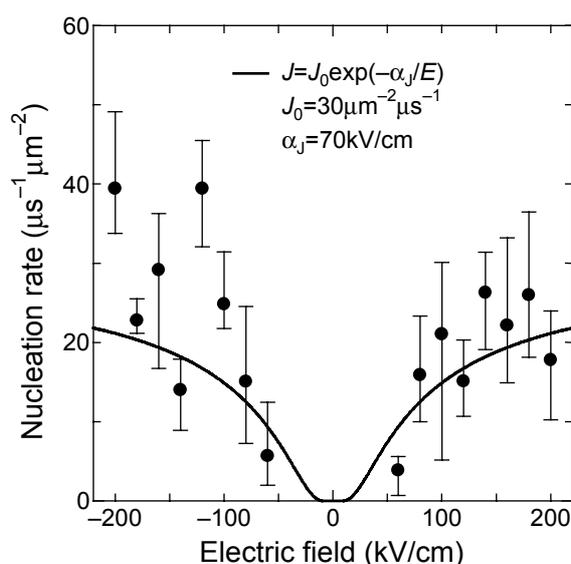


Fig.5.23 核発生速度の電界依存性, 計算値: $J = J_0 \exp(-\alpha_J/E)$, $J_0 = 30 \mu\text{m}^{-2} \mu\text{s}^{-1}$, $\alpha_J = 70 \text{kV/cm}$.

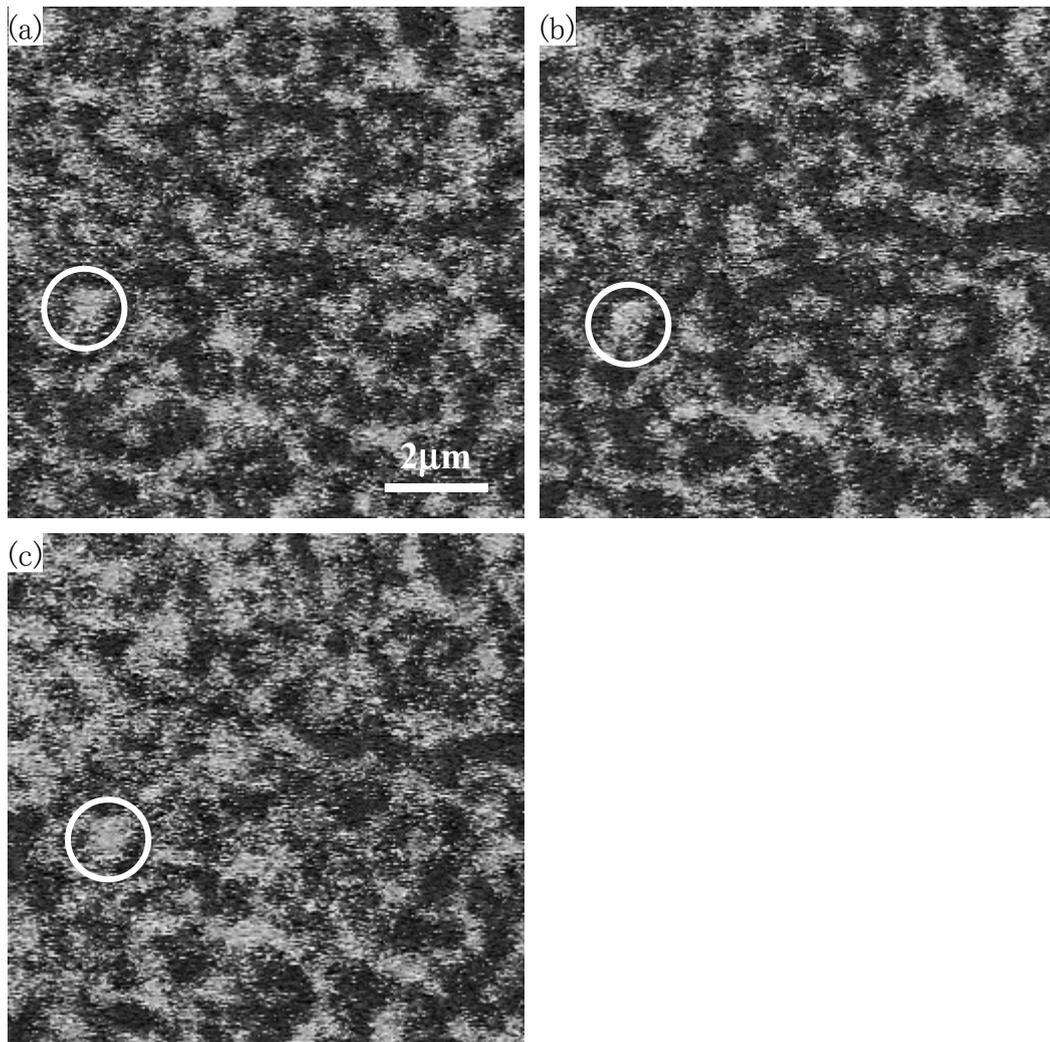


Fig.5.24 分極反転した領域の割合 $\alpha(t)$ がほぼ同じ値の時の位相像, (パルス幅, パルス電圧, $\alpha(t)$): (a) +3V, 500ns, 24%, (b) +6V, 120ns, 22%, (c) +10V, 70ns, 30%

についても同様であった。ランダムに新しい核が形成された場合には、同じ場所にドメインが現れるとは限らず、また、一定速度で核発生が生じる場合には $\alpha(t)$ の値が同じでも個々のドメインの大きさは異なるはずである。したがって、これらの位相像は、反転核のほとんどは潜在核であり、その総数は電界に依存せずほぼ一定であること、及び潜在核からの縦方向のドメイン成長が外部電界が印加された瞬間に一斉に始まっていることを示している。また、これらの位相像から潜在核の密度を求めたところ、およそ $1\mu\text{m}^{-2}$ であった。すなわち、このような核発生の状況は、単位面積・単位時間当たりの核発生速度を分極反転過程を記述するパラメータとしては、不適當であることを示唆している。

さらに潜在核からのドメイン成長について詳しく調べるために、同一場所で極性の異なる電圧パルスを印加した後の位相像(Fig.5.25)の比較を行った。同一極性のパルスを印加した後のFig.5.24では反転ドメインは同じ位置に現れたのに対し、極性

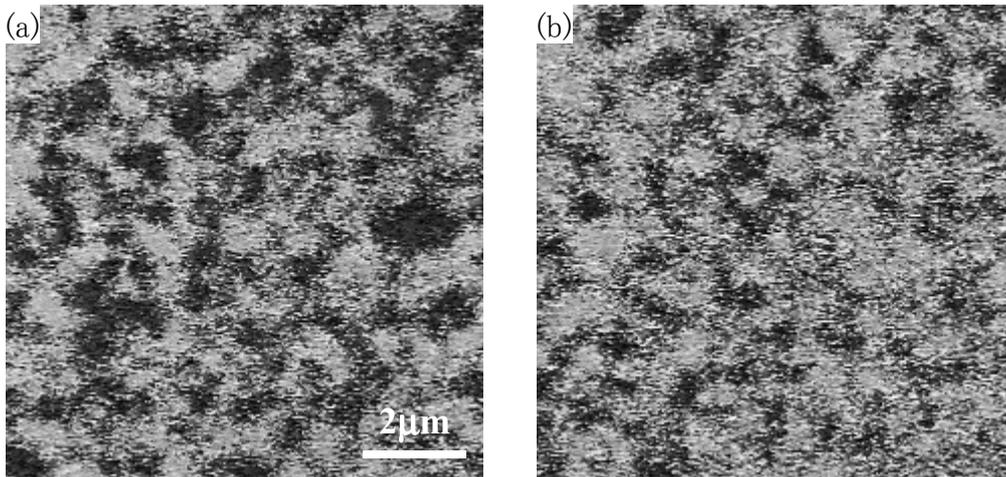


Fig.5.25 同一場所で極性の異なる分極反転パルス(80ns)を印加した後の位相像, (a) +9V(明るい領域が反転ドメイン), (b) -9V

が異なる場合は反転ドメインの現れる位置に相関が全くないことがわかる. このことは, 潜在核が電極界面に存在し, 極性に応じて下部電極もしくは上部電極界面のどちらか一方の潜在核からドメイン成長が始まることを示唆している.

次に, Fig.5.18に示したドメイン半径のパルス幅依存性において, ドメイン半径がゼロとなる時間を外挿して求め, これを潜在核からの縦方向成長に要する時間と考えて電界に対してプロットしたものがFig.5.26である(実際には, 試料及び測定系の時定数による遅れ(概算で1~10ns)も含まれるがここでは無視した). 分極反転時間やドメインの横方向成長速度の電界依存性と同一形式の次式によるフィッティング曲線も同時に示した.

$$t_{vg} = t_{vg0} \exp\left(\frac{\alpha_{vg}}{E}\right) \quad (5.9)$$

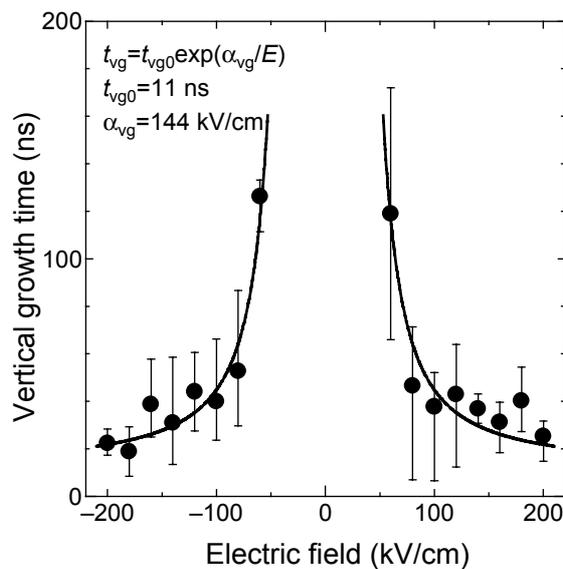


Fig.5.26 ドメインの縦方向成長時間の電界依存性

ここで t_{vg0} と活性化電界 α_{vg} は、それぞれ 11ns 及び 144kV/cm であった。(5.9)式の妥当性を評価するために、Fig.5.23及びFig.5.26に示した核発生速度及びドメインの縦方向成長時間の電界依存性において、実測値とフィッティング式による計算値のずれを計算値で正規化した値の分散を次式を用いて求めたところ、それぞれ 0.97 及び 0.46 となったことから、ここでは縦方向のドメイン成長時間が活性化電界による電界依存性((5.9)式)にしたがうと見なす方が妥当であると考えた。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\frac{y_{meas} - y_{calc}}{y_{calc}} \right)^2} \quad (5.10)$$

N : データの総数(ここでは 51 個)

y_{meas} : 測定値

y_{calc} : フィッティング式による計算値

σ : 分散

なお、Fig.5.19及びFig.5.21(a)に示したドメインの横方向の成長速度及び分極反転時間に対しても(5.10)式を用いた分散を求めたところ、それぞれ 0.58 及び 0.18 となった。分極反転時間の分散のみが 0.18 と比較的精度良く求まっているのは、Fig.5.20に示した全領域に占める分極反転領域の割合をもとに算出しているため、多数の分極反転領域の平均値となっているためである。これに対し、他の値は、走査範囲内から数個の分極反転領域を選択して算出したために、分散が大きいものと考えられる。

一方、 t_{vg} の分極反転時間に対する割合(t_{vg}/t_{sw})は、Fig.5.27に示すように求めた。この値は、分極反転時間中に継続して新たなドメインの横方向成長が生じる場合には1(1ならば Category I)となり、逆に分極反転中のある時刻までに反転核の縦方向の成長が終了し、横方向のドメイン成長が開始される場合には 0(0 ならば Category II)に近い値を示すので、核発生とドメイン成長の状況を判断する一つの目安となる。Fig.5.27からは、ドメインの横方向の成長開始までに要する時間、すなわち反転核の縦方向の成長時間が、分極反転時間に対して無視できない割合を占めていることがわかる。これが、石橋理論の Category Iを仮定して得られた核発生速度の電界依存性における大きなばらつきの原因であると考えられる。

また、電界の増加とともに t_{vg}/t_{sw} の値は増加し、分極反転時間にドメインの縦方向成長が占める割合が増大することを示している。一方、膜厚を縦方向成長時間で割ることにより、Fig.5.28に示すように反転核の縦方向の成長速度を見積もることができる。縦方向の成長速度は、ばらつきは大きいですが、最大で 30m/s 程度であり、横方向の成長速度のおよそ2倍であった。また、前節で示した上部電極が無い場合と比較すると、縦方向の成長速度はほぼ同じオーダーであるのに対し、横方向の成長速度は約2桁大きかった。すなわち、上部電極が無い場合の測定からキャパシタ構造の

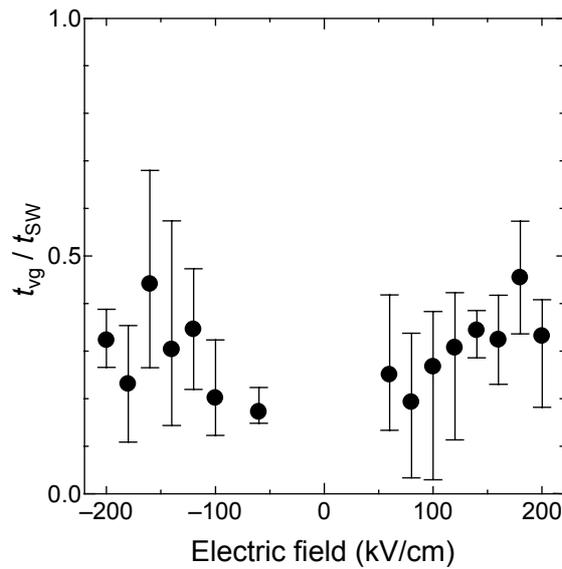


Fig.5.27 縦方向成長時間の分極反転時間に対する割合の電界依存性

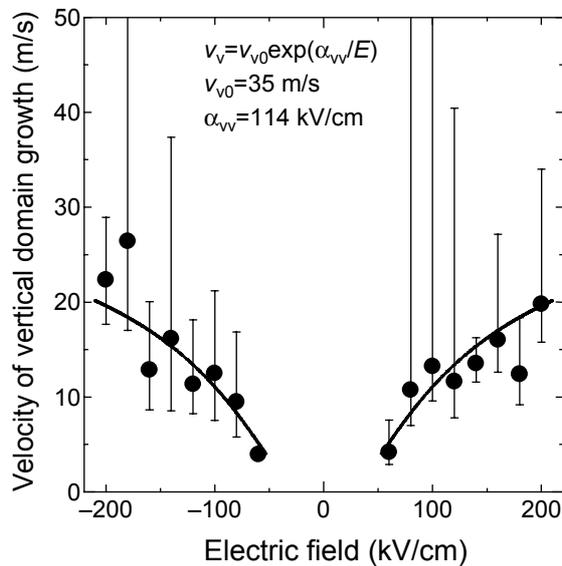


Fig.5.28 ドメインの縦方向の成長速度の電界依存性

場合の核発生の状況や横方向のドメイン成長の様子を正確に知ることはできないことがわかる。

これらの結果より、PZT 薄膜の分極反転速度及びその電界依存性は、ドメインの①横方向及び②縦方向の成長速度、③横及び縦方向成長のどちらが支配的であるかの3点によって決定されることが明らかとなった。

5.3.6 BaTiO₃ 単結晶との比較

次に得られた結果をFig.5.29に示す BaTiO₃ 単結晶に関する H.L.Stadler 等のデータ¹⁵⁶と比較する(PZT 単結晶のデータは報告されていないため)。BaTiO₃ 単結晶では、印加電界 200kV/cm で、ドメインの横方向成長速度及び核発生速度はそれぞれ

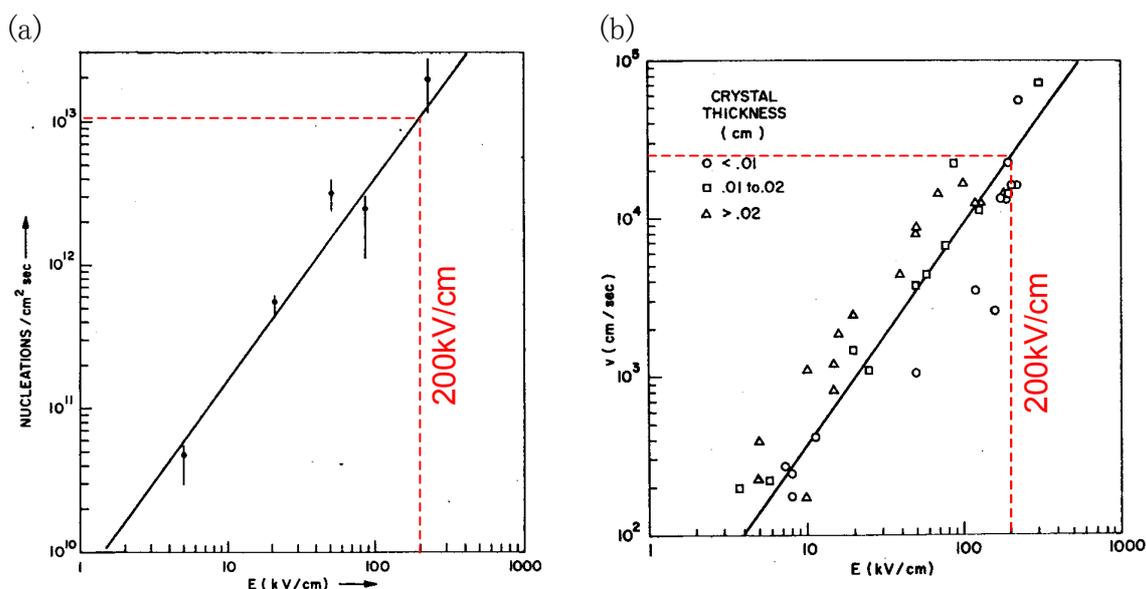


Fig.5.29 BaTiO₃ 単結晶の(a) 核発生速度及び(b) ドメインの横方向成長速度の電界依存性(H.L.Stadler et al., J. Appl. Phys., **34** (1963) 3255.)

およそ 250m/s 及び $0.1\mu\text{m}^{-2}\mu\text{s}^{-1}$ である。また、縦方向の成長速度は音速($\sim 10^3\text{m/s}$)と同等以上であることが報告されている¹⁵⁵。分極反転時間については、H.L.Stadler等の論文内には記載されていないが、(5.2)式を用いて概算すると、およそ 50ns となる。したがって、分極反転中に発生する核の総数はおよそ $5 \times 10^{-3}\mu\text{m}^{-2}$ と見積もられる。一方、PZT 薄膜では、印加電界 200kV/cm の時にドメインの縦及び横方向の成長速度はいずれも 10m/s のオーダーであり、潜在核密度は電界によらずおよそ $1\mu\text{m}^{-2}$ であった。したがって、PZT 薄膜の方が、ドメインの縦及び横方向の成長速度はそれぞれ2及び1桁以上小さく、逆に分極反転に寄与する核の総数は2桁以上多い。すなわち、PZT 薄膜と BaTiO₃ 単結晶の大きな違いは、PZT 薄膜では、ドメインの縦方向の成長速度が遅く分極反転時間の半分近くを占めていることと、核発生がランダムではなく、潜在核のみであることの2点である。このような単結晶との違いは、PZT 薄膜ではエピタキシャル膜にもかかわらず、単結晶に比べてドメイン成長を阻害したり、潜在核となりうる膜中もしくは電極界面の欠陥が非常に多いことを示唆している。

5.4 まとめ

ここでは、コンダクティブ AFM による多結晶 PZT 薄膜のリークパスの観察と PFM による分極反転過程の微視的観察を行った。得られた結果を以下にまとめる。

1. コンダクティブ AFM 及び TEM, EDXA による観察から、グレインバウンダリ近傍や電極界面において、微細構造や組成が不均一な場合には、グレインバウンダリがリークパスとなっていることが明らかとなった。一方、グレインバウンダリ近傍の微細構造や組成の均一性が高い場合には、グレイン内部とグレインバウンダリを流れる電流の分

布は、測定系の検出限界($\sim 10\text{pA}$)以下であり、違いは検出されなかった。

2. PFM による分極反転過程の観察では、SPM 探針を上部電極とした場合には、電界集中により、探針直下にのみ分極反転領域が形成された。また、多結晶膜では、グレインバウンダリでドメインの成長が阻害されることも明らかになった。

3. 上部電極を介した分極反転過程の観察では、PZT 薄膜の分極反転はそのほとんどが潜在核から始まっており、電界依存性は、主にドメインの縦及び横方向の成長速度の電界依存性に起因することが明らかとなった。

4. BaTiO_3 単結晶との比較からは、エピタキシャル PZT 薄膜では、分極反転に寄与する潜在核が非常に多いこと、及び、ドメインの縦方向の成長速度が横方向の成長速度とほぼ同程度の寄与を示すことが明らかとなった。

本章で示したように、多結晶 PZT 薄膜では、グレインバウンダリがリークパスとなったり、ドメイン成長を阻害することが示唆された。このことは、メモリ応用においては、薄膜の均一性の向上とともに、グレインバウンダリの高品質化が重要であることを示している。

第6章 結論

本論文では、強誘電体 PZT 薄膜及びナノ構造の物性に関して、微小化と微視的現象を中心に述べた。以下に各章で得られた知見を総括する。

第1章では、研究の背景と強誘電体薄膜が現在抱える様々な問題点について述べたのち、本研究の目的について述べた。

第2章では、試料の作製方法と評価方法について述べた。

第3章では、強誘電体薄膜のサイズ効果について、3種類の基板を用いたエピタキシャルもしくは多結晶 PZT 薄膜の膜厚依存性の比較をもとに考察した結果、以下の知見が得られた。強誘電体薄膜の膜厚によるサイズ効果に関しては、物性理解の観点からは、下地基板からの応力や低誘電率層などの外的要因の方が結晶構造や電気的特性に及ぼす影響が大きく、強誘電体薄膜自身の膜厚で決まるサイズ効果は現れないか、もしくは観察できないことが明らかとなった。一方、メモリ応用の観点からは、50nm 程度までの薄膜化では、多結晶膜でも強誘電性の劣化は見られなかったことから、膜厚によるサイズ効果よりもむしろ界面やグレインバウンダリの高品質化をはかり、低誘電率層や内部電界を排除して抗電界を下げることや、ヒステリシスの対称性を向上させることの方が重要であると言える。

第4章では、 PbTiO_3 及び PZT 自己集合島を作製し、Si 基板上におけるナノサイズ強誘電体の臨界サイズを調べた。その結果、ナノサイズ PbTiO_3 自己集合島における臨界サイズは、微粒子や現象論による計算値よりも数倍大きく、幅 32nm、高さ 11nm であることが明らかとなった。この臨界サイズは、主に基板からの応力によって決まっており、 PbTiO_3 島内に a-c ドメインが形成されて応力が緩和された場合にのみ、強誘電性が現れることもわかった。また、得られた臨界サイズからは、Gbit 以降の超高集積 FeRAM も十分実現可能であることが示された。

第5章では、PZT 薄膜のリークパスと分極反転過程について、SPM による微視的観察から考察した。多結晶 PZT 薄膜では、下部電極や強誘電体薄膜の微細構造及び界面・表面の平坦性、組成の均一性が低い場合には、グレインバウンダリがリークパスとなることや、グレインバウンダリがドメイン成長を阻害することを明らかにした。強誘電体キャパシタの分極反転過程の PFM 観察からは、その電界依存性が主にドメインの縦及び横方向成長速度の電界依存性に起因することを明らかにすることができた。さらに、単結晶とは異なり、ドメインの縦方向の成長速度が横方向の成長速度と同程度の寄与を示すことを明らかにした。

本研究で得られた結果からは、強誘電体薄膜もしくはナノ構造において、外因的要素を排除して、純粋にその物理的寸法に依存したサイズ効果を観察するためには、ホモエピタキシャル成長を実現することが唯一の方法であると思われる(ただし、

現在までのところ、PZT 単結晶の作製は極めて困難であるとされている。これは、分極反転過程の観察において、エピタキシャル膜では、欠陥に起因すると思われる多量の潜在核の存在が示唆されたことから明らかである(比較した BaTiO₃ 単結晶に関するデータは 1954 年当時のものであるので、エピタキシャル膜の品質が 50 年前の単結晶のそれに追いついていないことを意味する)。一方、50nm 以下のナノサイズ自己集合島においても強誘電性の存在が確認できたことは、強誘電体の持つポテンシャルとしては、Gbit 以降の超高集積化にも充分対応できることを示しており、いかにしてその特性を引き出すかが今後の課題である。

多結晶膜では、グレインバウンダリがリーク電流特性や分極反転などの電気的特性に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。したがって、メモリ応用においては、多結晶膜の均一性をいかに向上させるかが、今後の高集積化を進めていく上でのキーポイントになると思われる。強誘電体だけではなく、電極材料や三次元構造化なども含めて総合的な検討が必要である。さらに、本研究で作製した個々の自己集合島は単結晶であったことから、多結晶下部電極上においても、自己集合化や選択成長などのテクニックをうまく利用することによって、グレインバウンダリを排除できる可能性があることを示せたと言える。

PFM による強誘電体キャパシタの分極反転過程の観察では、試料や測定系の時定数の影響は無視できるとした。概算では、キャパシタ及び測定系の時定数は、それぞれ 1ns 及び 10~20ns 前後であるので、これらの低減と測定に用いるキャパシタの微細化が今後の課題である。また、本研究では 200~500nm の比較的膜厚の大きい PZT 薄膜を用い、膜厚依存性は考慮していないが、今後は 100nm 以下のより薄い PZT 薄膜について同様の測定を行い、核発生の様子やドメイン成長の速度の膜厚依存性を知ることが重要になると考えられる。さらに、PFM 観察では、個々の分極反転領域の時間的な変化を調べることが出来る反面、微視的な特性のばらつきの影響を大きく受けるため、定量評価を進める際に、平均化・データ処理の工夫や測定データの個数を増やすことによって、その精度を上げることが今後の課題である。

謝辞

本論文は、京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 松重 和美教授の御指導のもとに作成したものであり、学部、修士課程から本論文をまとめるまで、絶えず御助言・御配慮を頂きましたことを心より深く感謝いたします。京都大学大学院工学研究科イオン工学研究施設 高岡 義寛教授、電子工学専攻 鈴木 実教授には、御多忙の中、本論文の御審査及び御助言を頂きました。ここに謹んで御礼申し上げます。

姫路工業大学大学院工学研究科電気系工学専攻 丹生 博彦教授には、本研究を行う機会を与えてくださるとともに、格別の御指導・御鞭撻を頂きましたことに、心より感謝いたします。姫路工業大学大学院工学研究科電気系工学専攻 清水 勝助教授には、学部生から現在に至るまで、公私全般にわたり格段の御配慮・御叱咤を頂き、感謝の念に耐えません。ここに心より御礼申し上げます。

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 塩寄 忠教授には、本研究を進めるにあたり、数々の御助言を頂きましたことを、厚く御礼申し上げます。京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 堀内 俊壽助手には、全反射 X 線回折測定をはじめとして本研究全般にわたり、有意義な御討論を賜るとともに、本論文をまとめるにあたっても多大なる御配慮を頂きましたことを、深く感謝いたします。京都大学ベンチャービジネスラボラトリー (VBL) の石田 謙司講師及び東北大学 林 好一助教授には、全反射 X 線回折測定の細部にわたり、懇切丁寧な御指導を頂きました。京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 松重研究室の先輩、同輩、後輩及び京都大学 VBL の皆様には、原子間力顕微鏡観察や全反射 X 線回折測定などに快く御協力いただくとともに、様々な面で御世話になりました。深く感謝申し上げます。また、姫路工業大学にて御指導・御鞭撻を賜りました先生方並びに、共同研究者として実験に携わってくれた工学研究科電気系工学専攻電子デバイス研究室の卒業生の皆様には心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、富士通研究所 本田 耕一郎氏並びに大谷 成元氏には多数の試料の TEM 観察及び各種分析をお引き受けいただくとともに、有意義な御討論、御指導を頂きました。高温 X 線回折測定に際しては日本テキサスインスツルメンツ(当時) 福田 幸夫氏並びに青木 克裕氏に御協力頂きました。日本フィリップス(当時) 斎藤 啓介氏並びに水平 学氏には、X 線回折測定及び蛍光 X 線分析を快くお引き受けいただくとともに、X 線回折法に関しても多数の御助言を頂きました。日本パイオニクス 高松 勇吉氏には、MOCVD 原料を御提供頂きました。また、実験・測定装置の作製や試料の作製・分析等に際しては、ローム 中村 孝氏、藤森 敬和氏をはじめとして、多数の方々に御協力・御援助頂きました。これらの方々に厚

く御礼申し上げます。

最後に影ながらいつも支えてくれた家族に心より感謝いたします。

参考文献

- 1 J. F. Scott and C. A. Araujo, Ferroelectric Memories, *Science*, **246** (1989) 1400.
- 2 K. Inomata, Present and Future of Magnetic RAM Technology, *IEICE Trans. Electron.*, **E84-C** (2001) 740.
- 3 Ovonyx 社ホームページ(<http://www.ovonyx.com>)あるいは Energy Conversion Devices 社ホームページ(<http://www.ovonic.com/>).
- 4 末吉敏則, 電子情報通信学会誌, リコンフィギャラブルロジック, **81** (1998) 1100.
- 5 K. Amanuma, T. Tatsumi, Y. Maejima, S. Takahashi, H. Hada, H. Okizaki and T. Kunio, Capacitor-on-Metal/Via-stacked-Plug (CMVP) Memory Cell for 0.25 μ m CMOS Embedded FeRAM, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* (1998) p. 363.
- 6 Y. Horii, Y. Hikosaka, A. Itoh, K. Matsuura, M. Kurasawa, G. Komuro, K. Maruyama, T. Eshita and S. Kashiwagi, 4Mbit Embedded FRAM for High Performance System on Chip (SoC) with Large Switching Charge, Reliable Retention and High Imprint Resistance, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* (2002).
- 7 例えば, Ramtron 社ホームページ(<http://www.ramtron.com/>), 富士通株式会社ホームページ(<http://edevic.fujitsu.com/fj/PRODUCT/fram/>)など.
- 8 上本康裕, SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)薄膜による低電圧不揮発性メモリーの現状と将来展望, *応用物理*, **67** (1998) 1256.
- 9 中村孝, Pb(Zr,Ti)O₃ 膜による強誘電体メモリーの開発, *応用物理*, **67** (1998) 1263.
- 10 International Technology Roadmap for Semiconductors web site (<http://public.itrs.net/Home.htm>).
- 11 井川博行, ペロブスカイト構造型強誘電体における誘電性の寸法依存性, *セラミックス*, **27** (1992) 701.
- 12 渡辺行男, ナノ強誘電体のサイズ効果とは何か?, *固体物理*, **38** (2003) 95.
- 13 W. L. Zhong, B. Jiang, P. L. Zhang, J. M. Ma, H. M. Cheng, Z. H. Yang and L. X. Li, Phase Transition in PbTiO₃ Ultrafine Particles of Different Sizes, *J. Phys : Condens. Matter*, **5** (1993) 2619.
- 14 B. Jiang, J. L. Peng, L. A. Bursill and W. L. Zhong, Size Effects on Ferroelectricity of Ultrafine Particles of PbTiO₃, *J. Appl. Phys.*, **87** (2000) 3462.
- 15 K. Ishikawa, T. Nomura, N. Okada and K. Takada, Size Effect on the Phase Transition in PbTiO₃ Fine Particles, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 5196.
- 16 K. Ishikawa and K. Nagareda, Size Effect on the Phase Transition in Ferroelectric Fine-Particles, *J. Korean Phys. Soc.*, **32** (1998) S56.
- 17 D. Fu, H. Suzuki and K. Ishikawa, Size-Induced Phase Transition in PbTiO₃ Nanocrystals: Raman Scattering Study, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 3125.
- 18 K. Torii, T. Kaga, K. Kushida, H. Takeuchi and E. Takeda, Single-Target Sputtering Process for Lead Zirconate Titanate Thin Films with Precise

- Composition Control, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) 3562.
- 19 Y. Sakashita and H. Segawa, K. Tominaga and M. Okada, Dependence of Electrical Properties on Film Thickness in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films Produced by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 7857.
 - 20 M. H. Frey and D. A. Payne, Nanocrystalline Barium Titanate: Evidence for the Absence of Ferroelectricity in Sol-Gel Derived Thin-Layer Capacitors, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 2753.
 - 21 P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor and P. J. van Veldhoven, Ferroelectric Properties and Fatigue of $\text{PbZr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{O}_3$ Thin Films of Varying Thickness: Blocking Layer Model, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 2405.
 - 22 T. Hayashi, N. Oji and H. Maiwa, Film Thickness Dependence of Dielectric Properties of BaTiO_3 Thin Films Prepared by Sol-Gel Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 5277.
 - 23 K. R. Udayakumar, P. J. Schuele, J. Chen, S. B. Krupanidhi and L. E. Cross, Thickness-Dependent Electrical Characteristics of Lead Zirconate Titanate Thin Films, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 3981.
 - 24 C. M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P. M. Baldo, L. E. Rehn, G. R. Bai, D. Guo, H. You and K. L. Merkle, Substrate Effects on the Structure of Epitaxial PbTiO_3 Thin Films Prepared on MgO , LaAlO_3 , and SrTiO_3 by Metalorganic Chemical-Vapor Deposition, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 2607.
 - 25 W. J. Lee, H. G. Kim and S. G. Yoon, Microstructure Dependence of Electrical Properties of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ Thin Films Deposited on $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 5891.
 - 26 L. Sun, Y. F. Chen, W. H. Ma, L. W. Wang, T. Yu, M. S. Zhang and N. B. Ming, Evidence of Ferroelectricity Weakening in the Polycrystalline PbTiO_3 Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 3728.
 - 27 J. F. M. Cillessen, M. W. J. Prins and R. M. Wolf, Thickness Dependence of the Switching Voltage in All-Oxide Ferroelectric Thin-Film Capacitors Prepared by Pulsed Laser Deposition, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2777.
 - 28 C. Zhou and D. M. Newns, Intrinsic Dead Layer Effect and the Performance of Ferroelectric Thin Film Capacitors, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 3081.
 - 29 A. K. Tagantsev, Size Effects in Polarization Switching in Ferroelectric Thin Films, *Integr. Ferroelectr.*, **16** (1997) 237.
 - 30 O. G. Vendik, S. P. Zubko and L. T. Ter-Martirosyan, Experimental Evidence of the Size Effect in Thin Ferroelectric Films, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 37.
 - 31 K. Natori, D. Otani and N. Sano, Thickness Dependence of the Effective Dielectric Constant in a Thin Film Capacitor, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 632.
 - 32 M. Hamada, H. Tabata and T. Kawai, Size Effect of the Dielectric Properties in Bismuth-Based Layer-Structured Ferroelectric Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**

- (1998) 5174.
- 33 H. Okino, T. Nishikawa, M. Shimizu, T. Horiuchi and K. Matsushige, Electrical Properties of Highly Strained Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on MgO(100), *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 5388.
 - 34 A. K. Tagantsev and I. A. Stolichnov, Injection-Controlled Size Effect on Switching of Ferroelectric Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 1326.
 - 35 P. Ghosez and K. M. Rabe, Microscopic Model of Ferroelectricity in Stress-Free PbTiO₃ Ultrathin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 2767.
 - 36 T. Fu, T. Ogawa, H. Suzuki and K. Ishikawa, Thickness Dependence of Stress in Lead Titanate Thin Films Deposited on Pt-Coated Si, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 1532.
 - 37 I. Stolichnov, A. Tagantsev, E. Colla, S. Gentil, S. Hiboux, J. Baborowski, P. Muralt and N. Setter, Downscaling of Pb(Zr,Ti)O₃ Film Thickness for Low-Voltage Ferroelectric Capacitors: Effect of Charge Relaxation at the Interfaces, *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 2154.
 - 38 O. G. Vendik and S. P. Zubko, Ferroelectric Phase Transition and Maximum Dielectric Permittivity of Displacement Type Ferroelectrics (Ba_xSr_{1-x}TiO₃), *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 5343.
 - 39 L. Baudry and J. Tournier, Lattice Model for Ferroelectric Thin Film Materials Including Surface Effects: Investigation on the "Depolarizing" Field Properties, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 1442.
 - 40 C. H. Lin, P. A. Friddle, C. H. Ma, A. Daga and H. Chen, Effects of Thickness on the Electrical Properties of Metalorganic Chemical Vapor Deposited Pb(Zr,Ti)O₃ (25-100 nm) Thin Films on LaNiO₃ Buffered Si, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 1509.
 - 41 N. Yanase, K. Abe, N. Fukushima and T. Kawakubo, Thickness Dependence of Ferroelectricity in Heteroepitaxial BaTiO₃ Thin Film Capacitors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 5305.
 - 42 阿部和秀, 梁瀬直子, 小松周一, 佐野賢也, 川久保隆, (Ba,Sr)TiO₃ 膜のエピタキシャル成長と強誘電特性, *応用物理*, **67** (1998) 1286.
 - 43 L. Lahoche, V. Lorman, S. B. Rochal and J. M. Roelandt, Substrate-Induced Mechanical and Dielectric Properties of a Ferroelectric Thin Film, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 4973.
 - 44 C. S. Hwang, Thickness-Dependent Dielectric Constants of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films with Pt or Conducting Oxide Electrodes, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 432.
 - 45 J. Hong, H. W. Song, S. Hong, H. Shin and K. No, Fabrication and Investigation of Ultrathin, and Smooth Pb(Zr,Ti)O₃ Films for Miniaturization of Microelectronic Devices, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 7434.
 - 46 K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano and T. Kawakubo, Asymmetric Ferroelectricity and Anomalous Current Conduction in Heteroepitaxial BaTiO₃

- Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 5846.
- 47 T. Maruyama, M. Saitoh, I. Sakai, T. Hidaka, Y. Yano and T. Noguchi, Growth and Characterization of 10-nm-thick c-axis Oriented Epitaxial $\text{PbZr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ Thin Films on (100)Si Substrate, *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 3524.
 - 48 T. Tybell, C. H. Ahn and J. M. Triscone, Ferroelectricity in Thin Perovskite Films, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 856.
 - 49 T. Kijima and H. Ishiwara, Ultra-Thin Ferroelectric Films Modified by Bi_2SiO_5 , *Ferroelectrics*, **271** (2002) 289.
 - 50 T. Kijima and H. Ishiwara, Si-Substituted Ultrathin Ferroelectric Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) L716.
 - 51 A. Kakimi, S. Okamura, Y. Yagi, K. Mori and T. Tsukamoto, Fabrication of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Dipping Pyrolysis of Metal Naphthenates and Micropatterns by an Electron Beam, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 5301.
 - 52 S. Okamura, Y. Yagi, S. Ando, T. Tsukamoto and K. Mori, Micropatterning of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Using Electron-Beam-Induced Reaction of Metal Octylate Films, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 6579.
 - 53 M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse and U. Gosele, Patterning and Switching of Nanosize Ferroelectric Memory Cells, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 1793.
 - 54 M. Alexe, C. Harnagea, D. Hesse and U. Gosele, Polarization Imprint and Size Effects in Mesoscopic Ferroelectric Structures, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 242.
 - 55 S. Buhlmann, B. Dwir, J. Baborowski and P. Muralt, Size Effect in Mesoscopic Epitaxial Ferroelectric Structures: Increase of Piezoresponse with Decreasing Feature Size, *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 3195.
 - 56 A. Stanishevsky, S. Aggarwal, A. S. Prakash, J. Melngailis and R. Ramesh, Focused Ion-Beam Patterning of Nanoscale Ferroelectric Capacitors, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16** (1998) 3899.
 - 57 C. S. Ganpule, A. Stanishevsky, Q. Su, S. Aggarwal, J. Melngailis, E. Williams and R. Ramesh, Scaling of Ferroelectric Properties in Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 409.
 - 58 C. S. Ganpule, A. Stanishevsky, S. Aggarwal, J. Melngailis, E. Williams, R. Ramesh, V. Joshi and C. P. Araujo, Scaling of Ferroelectric and Piezoelectric Properties in $\text{Pt}/\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Pt}$ Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 3874.
 - 59 W. S. Yun, J. J. Urban, Q. Gu and H. Park, Ferroelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy, *Nano Lett.*, **2** (2002) 447.
 - 60 J. J. Urban, W. S. Yun, Q. Gu and H. Park, Synthesis of Single-Crystalline Perovskite Nanorods Composed of Barium Titanate and Strontium Titanate, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 1186.
 - 61 M. Shimizu, M. Sugiyama, H. Fujisawa and T. Shiosaki, Control of Orientation of

- Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using PbTiO₃ Buffer Layer, Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 5167.
- 62 M. Alexe, J. F. Scott, C. Curran, N. D. Zakharov, D. Hesse and A. Pignolet, Self-Patterning Nano-Electrodes on Ferroelectric Thin Films for Gigabit Memory Applications, Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 1592.
- 63 M. Alexe, A. Gruverman, C. Harnagea, N. D. Zaharov, A. Pignolet, D. Hesse and J. F. Scott, Switching Properties of Self-Assembled Ferroelectric Memory Cells, Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 1158.
- 64 S. Aggarwal, S. B. Ogale, C. S. Ganpule, S. R. Shinde, V. A. Novikov, A. P. Monga, M. R. Burr, R. Ramesh, V. Ballarotto and E. D. Williams, Oxide Nanostructures through Self-Assembly, Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 1442.
- 65 A. Roelofs, T. Schneller, K. Szot and R. Waser, Piezoresponse Force Microscopy of Lead Titanate Zirconate Nanograins Possibly Reaching the Limit of Ferroelectricity, Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 5231.
- 66 H. Fujisawa, S. Hyodo, Y. Ishii, N. Tomozawa, M. Shimizu and H. Niu, Dependence of Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on the Grain Size and Film Thickness, Proc. of 11th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, pp.77-80 (1998) (August 24-27, Montreux, Switzerland, 1998).
- 67 J. W. Liou and B. S. Chiou, DC Field Dependence of the Dielectric Characteristics of Doped Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ with Various Grain Sizes in the Paraelectric State, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 4359.
- 68 K. Abe and S. Komatsu, Dielectric Constant and Leakage Current of Epitaxially Grown and Polycrystalline SrTiO₃ Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 4186.
- 69 H. Hu and S. B. Krupanidhi, Current-Voltage Characteristics of Ultrafine-Grained Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films, J. Mater. Res., **9** (1994) 1484.
- 70 R. Kretschmer and K. Binder, Surface Effects on Phase Transitions in Ferroelectrics and Dipolar Magnets, Phys. Rev. B, **20** (1979) 1065.
- 71 W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang and B. D. Qu, Phenomenological Study of the Size Effect on Phase Transitions in Ferroelectric Particles, Phys. Rev. B, **50** (1994) 698.
- 72 Y. G. Wang, W. L. Zhong and P. L. Zhang, Surface and Size Effects on Ferroelectric Films with Domain Structure, Phys. Rev. B, **51** (1995) 5311.
- 73 Y. G. Wang, W. L. Zhong and P. L. Zhang, Lateral Size Effects on Cells in Ferroelectric Thin Films, Phys. Rev. B, **51** (1995) 17235.
- 74 S. Li, J. A. Eastman, Z. Li, C. M. Foster, R. E. Newnham and L. E. Cross, Size Effects in Nanostructured Ferroelectrics, Phys. Lett. A, **212** (1996) 341.
- 75 S. Li, J. A. Eastman, J.M.Vetrone, C. M. Foster, R. E. Newnham and L. E. Cross, Dimensions and Size Effects in Ferroelectrics, Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 5169.
- 76 U. V. Waghmare and K. M. Rabe, *Ab initio* Statistical Mechanics of the

- Ferroelectric Phase Transition in PbTiO_3 , *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 6161.
- 77 K. Ishikawa and T. Uemori, Surface Relaxation in Ferroelectric Perovskite, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 11841.
- 78 J. Junquera and P. Ghosez, Critical Thickness for Ferroelectricity in Perovskite Ultrathin Films, *Nature*, **422** (2003) 506.
- 79 M. Shimizu, H. Fujisawa, S. Hyodo, Y. Fujimoto and H. Niu, Refinement of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films Grown by MOCVD, Proc. of 11th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, pp.139-142 (1998) (Aug. 24-27, Montreux, Switzerland, 1998).
- 80 M. Shimizu, M. Yoshida, H. Fujisawa and H. Niu, Effects of the Purity of Metalorganic Sources on the Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films by MOCVD, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **541** (1999) 411.
- 81 M. Shimizu, M. Yoshida, H. Fujisawa and H. Niu, Effects of the Purity of Ti Source Precursor on the Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by MOCVD, *J. Korean Phys. Soc.*, **35** (1999) S1529.
- 82 G. Shirane and S. Hoshino, On the Phase Transition in Lead Titanate, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **6** (1951) 265.
- 83 G. A. Rossetti, Jr., J. P. Cline and A. Navrotsky, Phase Transition Energetics and Thermodynamic Properties of Ferroelectric PbTiO_3 , *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 3197.
- 84 G. Shirane and K. Suzuki, Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7** (1952) 33.
- 85 G. Shirane and A. Takeda, Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (I) Small Concentrations of PbTiO_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7** (1952) 5.
- 86 G. Shirane, K. Suzuki and A. Takeda, Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray Study, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7** (1952) 12.
- 87 W. Pompe, X. Gong, Z. Suo and J. S. Speck, Elastic Energy Release Due to Domain Formation in the Strained Epitaxy of Ferroelectric and Ferroelastic Films, *J. Appl. Phys.*, **74** (1995) 6012.
- 88 J. S. Speck and W. Pompe, Domain Configurations Due to Multiple Misfit Relaxation Mechanisms in Epitaxial Ferroelectric Thin Films. I. Theory, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 466.
- 89 J. S. Speck, A. Seifert, W. Pompe and R. Ramesh, Domain Configurations Due to Multiple Misfit Relaxation Mechanisms in Epitaxial Ferroelectric Thin Films. II. Experimental Verification and Implications, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 477.
- 90 J. S. Speck, A. C. Daykin, A. Seifert, A. E. Romanov and W. Pompe, Domain Configurations Due to Multiple Misfit Relaxation Mechanisms in Epitaxial Ferroelectric Thin Films. III. Interfacial Defects and Domain Misorientations, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 1696.

- 91 G. Binnig and H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, *Helv. Phys. Acta.*, **55** (1982) 726.
- 92 G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- 93 J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin and D. Rugar, Deposition and Imaging of Localized Charge on Insulator Surfaces Using a Force Microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 2717.
- 94 S. Morita, T. Ishizaka, Y. Sugawara, T. Okada, S. Mishima, S. Imai and N. Mikoshiba, Surface Conductance of Metal Surfaces in Air Studied with a Force Microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989) L1634.
- 95 A. M. Chang, H. D. Hallen, L. Harriott, H. F. Hess, H. L. Kao, J. Kwo, R. E. Miller, R. Wolfe and J. Ziel, Scanning Hall Probe Microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1974.
- 96 Y. Martin and H. K. Wickramasinghe, Magnetic Imaging by “Force Microscopy” with 1000Å Resolution, *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987) 1455.
- 97 D. W. Pohl, W. Denk and M. Lanz, Optical Stethoscopy: Image Recording with Resolution $\lambda/20$, *Appl. Phys. Lett.*, **44** (1984) 651.
- 98 E. Betzig and J. K. Trautman, Near-Field Optics: Microscopy, Spectroscopy, and Surface Modification Beyond the Diffraction Limit, *Science*, **257** (1992) 189.
- 99 C. C. Williams, J. Slinkman, W. P. Hough and H. K. Wickramasinghe, Lateral Dopant Profiling with 200 nm Resolution by Scanning Capacitance Microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 1662.
- 100 K. Takata, K. Kushida, K. Torii and H. Miki, Strain Imaging of Lead-Zirconate-Titanate Thin Film by Tunneling Acoustic Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 3193.
- 101 高田啓二, ひずみイメージングによる強誘電体薄膜の微視的評価, *応用物理*, **67** (1998) 1281.
- 102 T. Hidaka, T. Maruyama, M. Saitoh, N. Mikoshiba, M. Shimizu, T. Shiosaki, L. A. Wills, R. Hiskes, S. A. Dicarolis and J. Amano, Formation and Observation of 50 nm Polarized Domains in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Thin Film Using Scanning Probe Microscope, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2358.
- 103 A. Gruverman, O. Auciello and H. Tokumoto, Nanoscale Investigation of Fatigue Effects in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Films, *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 3191.
- 104 E. L. Colla, S. Hong, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, N. Setter and K. No, Direct Observation of Region by Region Suppression of the Switchable Polarization (Fatigue) in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Film Capacitors with Pt Electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 2763.
- 105 T. Tybell, C. H. Ahn and J. M. Triscone, Control and Imaging of Ferroelectric Domains over Large Areas with Nanometer Resolution in Atomically Smooth

- Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 1454.
- 106 P. Paruch, T. Tybell and J. M. Triscone, Nanoscale Control of Ferroelectric Polarization and Domain Size in Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2000) 530.
- 107 K. Noda, K. Ishida, A. Kubono, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige, Molecular Ferroelectricity of Vinylidene Fluoride Oligomer Investigated by Atomic Force Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 4361.
- 108 A. Gruverman, Scaling effect on statistical behavior of switching parameters of ferroelectric capacitors, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 1452.
- 109 S. Hong, E. L. Colla, E. Kim, D. V. Taylor, A. K. Tagantsev, P. Muralt, K. No and N. Setter, High Resolution Study of Domain Nucleation and Growth During Polarization Switching in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Film Capacitors, *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 607.
- 110 C. S. Ganpule, V. Nagarajan, S. B. Ogale, A. L. Roytburd, E. D. Williams and R. Ramesh, Domain Nucleation and Relaxation Kinetics in Ferroelectric Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 3275.
- 111 I. Chung, D. Jang, J. Heo, J. Lee, M. Yastake and I. Yi, Application of Scanning Probe Microscope for Novel Characterization of Ferroelectric Capacitor, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 6743.
- 112 J. J. Randall and R. Ward, The Preparation of Some Ternary Oxides of the Platinum Metals, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 2629.
- 113 J. M. Longo, P. M. Raccach and J. B. Goodenough, Magnetic Properties of SrRuO_3 and CaRuO_3 , *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 1327.
- 114 R. J. Bouchard and J. L. Gillson, Electrical Properties of CaRuO_3 and SrRuO_3 Single Crystals, *Mater. Res. Bull.*, **7** (1972) 837.
- 115 C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot and W. T. A. Harrison, The Structure of SrRuO_3 by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction, *Acta. Cryst.*, **C45** (1989) 365.
- 116 C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Philips, R. B. Dover, J. H. Marshall, J.W. P. Hsu, J. J. Krajewski and W. F. Peck Jr., Single-Crystal Epitaxial Thin Films of the Isotropic Metallic Oxides $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), *Science*, **258** (1992) 1766.
- 117 K. Abe and S. Komatsu, Ferroelectric Properties in Epitaxially Grown $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Thin Films, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 6461.
- 118 C. M. Foster, G. R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr and J. Amano, Single-Crystal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: Systematic Compositional Variation of Electronic and Optical Properties, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2349.
- 119 T. Horiuchi, K. Fukao and K. Matsushige, New Evaluation Method of Evaporated Organic Thin Films by Energy Dispersive X-Ray Diffractometer, *Jpn. J. Appl.*

- Phys., **26** (1987) L1839.
- 120 K. Ishida, K. Hayashi, Y. Yoshida, T. Horiuchi and K. Matsushige, Structural Evaluation of Epitaxially Grown Organic Evaporated Films by Total Reflection X-Ray Diffractometer, *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 7338.
 - 121 C. B. Sawyer and C. H. Tower, Rochelle Salt as a Dielectric, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 269.
 - 122 K. Matsushige, K. Kobayashi, N. Iwami, T. Horiuchi, E. Shitamori and M. Itoi, Nanoscopic Analysis of the Conduction Mechanism in Organic Positive Temperature Coefficient Composite Materials, *Thin Solid Films*, **273** (1996) 128.
 - 123 N. Setter, *Piezoelectric Materials in Devices*, ed. N. Setter (Ceram. Lab., EPFL, Lausanne, Switzerland, 2002), Chap.1, pp.1-4 (ISBN : 2-9700346-0-3).
 - 124 L. J. Sinnamon, R. M. Bowman and J. M. Gregg, Investigation of Dead-Layer Thickness in SrRuO₃/Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃/Au Thin-Film Capacitors, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 1724.
 - 125 S. K. Dey, J. J. Lee and P. Alluri, Electrical Properties of Paraelectric (Pb_{0.72}La_{0.28})TiO₃ Thin Films with High Linear Dielectric Permittivity: Schottky and Ohmic Contacts, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995) 3142.
 - 126 M. Copel, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer, T. M. Shaw and R. M. Tromp, Metallization Induced Band Bending of SrTiO₃(100) and Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 3227.
 - 127 F. K. Chai, J. R. Brews, R. D. Schrimpf and D. P. Birnie III, Profiling of Electrical Doping Concentration in Ferroelectrics, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 2517.
 - 128 C. Zhou and D. M. Newns, Intrinsic Dead Layer Effect and the Performance of Ferroelectric Thin Film Capacitors, *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 3081.
 - 129 C. S. Hwang, B. T. Lee, C. S. Kang, K. H. Lee, H.-J. Cho, H. Hideki, W. D. Kim, S. I. Lee and M. Y. Lee, Depletion Layer Thickness and Schottky Type Carrier Injection at the Interface Between Pt Electrodes and (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 287.
 - 130 S. Takatani, H. Miki, K. Kushida-Abdelghafar and K. Torii, Pt/PbZr_xTi_{1-x}O₃ Interfacial Reaction and Schottky Barrier Formation Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Effect of H₂ and O₂ Annealing, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 7784.
 - 131 F. K. Chai, J. R. Brews, R. D. Schrimpf and D. P. Birnie III, Limitations of the Uniform Effective Field Approximation Due to Doping of Ferroelectric Thin-Film Capacitors, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 4766.
 - 132 I. Stolichnov, A. Tagantsev, N. Setter, J. S. Cross and M. Tsukada, Control of Leakage Conduction of High-Fatigue-Endurance (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Film Ferroelectric Capacitors with Pt/SrRuO₃ Electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 1790.

- 133 D. K. Choi, B. S. Kim, S. Y. Son, S. H. Oh and K. W. Park, Evaluation of Tailored Electrode (Ba,Sr)RuO₃ for (Ba,Sr)TiO₃, *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 3347.
- 134 Y. Fukuda, H. Haneda, I. Sakaguchi, K. Numata, K. Aoki and A. Nishimura, Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films and Their Correlation with Oxygen Vacancy Density, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L1514.
- 135 V. Craciun and R. K. Singh, Characteristics of the Surface Layer of Barium Strontium Titanate Thin Films Deposited by Laser Ablation, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 1932.
- 136 J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, Defects in Epitaxial Multilayers, *J. Cryst. Growth*, **27** (1974) 118.
- 137 J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, Defects in Epitaxial Multilayers, *J. Cryst. Growth*, **29** (1975) 273.
- 138 J. W. Matthews and A. E. Blakeslee, Defects in Epitaxial Multilayers, *J. Cryst. Growth*, **32** (1976) 265.
- 139 アース製薬株式会社 MgO 単結晶カタログ.
- 140 アース製薬株式会社 SrTiO₃ 単結晶カタログ.
- 141 T. Yamamoto, J. Sakamoto, E. Matuzaki and R. Takayama, Surface Electrical Potential of Spontaneously Poled La-Modified PbTiO₃ Thin Film by Kelvin Force Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 5332.
- 142 Y. Cho, S. Kazuta and K. Matsuura, Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy with Nanometer Resolution, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 2833.
- 143 Y. Fukuda, K. Numata, K. Aoki and A. Nishimura, Origin of Dielectric Relaxation Observed for Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Thin-Film Capacitor, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 5178.
- 144 J. F. Scott, C. A. Aroujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan and R. Zuleeg, Quantitative Measurement of Space-Charge Effects in Lead Zirconate-Titanate Memories, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 382.
- 145 B. M. Melnick, J. F. Scott, C. A. Aroujo and L. D. McMillan, Thickness Dependence of D.C. Leakage Current in Lead Zirconate-Titanate (PZT) Memories, *Ferroelectrics*, **135** (1992) 163.
- 146 R. Moazzami, C. Hu and W. H. Shepherd, Electrical Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Films for DRAM Applications, *IEEE Trans. Electron Devices*, **39** (1992) 2044.
- 147 G. R. Fox and S. B. Krupanidhi, Nonlinear Electrical Properties of Lead-Lanthanum-Titanate Thin Films Deposited by Multi-Ion-Beam Reactive Sputtering, *J. Appl. Phys.*, **74** (1993) 1949.
- 148 C. Sudhama, A. C. Campbell, P. D. Manier, R. E. Jones, R. Moazzami, C. J. Mogab and J. C. Lee, A Model for Electrical Conduction in Metal-Ferroelectric-Metal Thin-Film Capacitors, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 1014.

- 149 X. Chen, A. I. Kingon, L. Mantese, O. Auciello and K. Y. Hsieh, Characterization of Conduction in PZT Thin Films Produced by Laser Ablation Deposition, *Integr. Ferroelectr.*, **3** (1994) 355.
- 150 X. Chen, A. I. Kingon, K. Bellur and O. Auciello, DC Leakage and Failure of PZT Thin Film Capacitors for Non-Volatile Ferroelectric Memory and DRAM Applications, *Integr. Ferroelectr.*, **5** (1994) 59.
- 151 X. Chen, A. I. Kingon, H. Al-Shreef and K. R. Bellur, Electrical Transport and Dielectric Breakdown in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films, *Ferroelectrics*, **151** (1993) 133.
- 152 W. J. Merz, Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO_3 Single Crystals, *Phys. Rev.*, **95** (1954) 690.
- 153 R. C. Miller and A. Savage, Further Experiments on the Sidewise Motion of 180° Domain Walls in BaTiO_3 , *Phys. Rev.*, **115** (1959) 1176.
- 154 E. Fatuzzo, Theoretical Considerations on the Switching Transient in Ferroelectrics, *Phys. Rev.*, **127** (1962) 1999.
- 155 H. L. Stadler, Ferroelectric Switching Time of BaTiO_3 Crystals at High Voltage, *J. Appl. Phys.*, **29** (1958) 1485.
- 156 H. L. Stadler and P. J. Zachmanidis, Nucleation and Growth of Ferroelectric Domains in BaTiO_3 at Fields from 2 to 450 kV/cm, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963) 3255.
- 157 V. Gopalan and T. E. Mitchell, *In Situ* Video Observation of 180° Domain Switching in LiTaO_3 by Electro-Optic Imaging Microscopy, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 2304.
- 158 M. Avrami, Kinetics of Phase Change I, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103.
- 159 M. Avrami, Kinetics of Phase Change II, *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 212.
- 160 M. Avrami, Kinetics of Phase Change III, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 177.
- 161 Y. Ishibashi and Y. Takagi, Note on Ferroelectric Domain Switching, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **31** (1971) 506.
- 162 石橋善弘, 強誘電体における分極反転, *応用物理*, **67** (1998) 1249.
- 163 H. M. Duiker and P. D. Beale, Grain-Size Effects in Ferroelectric Switching, *Phys. Rev.*, **41** (1990) 490.
- 164 P. K. Larsen, G. L. Kampschoer, M. J. E. Ulenaers, G. A. C. M. Spierings and R. Cuppens, Nanosecond Switching of Thin Ferroelectric Films, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991) 611.
- 165 J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh and W. F. Oliver, Switching Kinetics of Lead Zirconate Titanate Submicron Thin-Film Memories, *J. Appl. Phys.*, **64** (1988) 787.
- 166 H. M. Duiker, P. D. Beale, J. F. Scott, C. A. Paz de Araujo, B. M. Melnick, J. D. Cuchiaro and L. D. Mcmillan, Fatigue and Switching in Ferroelectric Memories: Theory and Experiment, *J. Appl. Phys.*, **68** (1991) 5783.

研究業績

1. 第一著者の発表論文

第3章 強誘電体薄膜のサイズ効果

- 1 H. Fujisawa, M. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige, Dependence of Crystalline Structure and Lattice Parameters on Film Thickness in PbTiO₃/Pt/MgO Epitaxial Structure, Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 4913-4918.
- 2 H. Fujisawa, M. Shimizu and T. Shiosaki, Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD Using the Total Reflection X-ray Diffraction Method, Integr. Ferroelectr., **15** (1997) 1-8.
- 3 H. Fujisawa, S. Hyodo, Y. Ishii, N. Tomozawa, M. Shimizu and H. Niu, Dependence of Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on the Grain Size and Film Thickness, Proc. of 11th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, pp.77-80 (1998) (Aug. 24 - 27, Montreux, Switzerland, 1998).
- 4 H. Fujisawa, S. Nakashima, M. Shimizu and H. Niu, Control of Grain Size of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD and the Effect of Size on the Electrical Properties, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **541** (1999) 327-331 (Nov. 30 - Dec. 4, Boston, Massachusetts, U.S.A., 1998) (Invited poster paper).
- 5 H. Fujisawa, S. Nakashima, K. Kaibara, M. Shimizu and H. Niu, Size Effects of Epitaxial and Polycrystalline Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) 5392-5396.

第4章 強誘電体自己集合島の作製と臨界サイズ

- 6 H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani, Observations of Domain Structure at Initial Growth Stage of PbTiO₃ Thin Films Grown by MOCVD, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **596** (2000) 321-326 (Nov. 29 - Dec. 3, Boston, Massachusetts, U.S.A., 1999).
- 7 H. Fujisawa, K. Morimoto, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani, Observations of Island Structures at the Initial Growth Stage of PbZr_xTi_{1-x}O₃ Thin Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5446-5450.
- 8 H. Fujisawa, K. Morimoto, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani, Piezoresponse Measurements for Pb(Zr,Ti)O₃ Island Structure Using Scanning Probe Microscopy, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **655** (2001) CC10.4.1-6 (Nov. 27 - Dec. 7, Boston, Massachusetts, U.S.A., 2000).

第5章 走査型プローブ顕微鏡による PZT 薄膜の微視的評価

- 9 H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu, T. Shiosaki, T. Horiuchi and K. Matsushige, Simultaneous Observation of the Surface Topography and Current Flow of PZT Thin Films Using an Atomic Force Microscope, *Integr. Ferroelectr.*, **18** (1997) 71-78.
- 10 H. Fujisawa, M. Shimizu, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsushige, Investigation of the Current Path of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using an Atomic Force Microscope with Simultaneous Current Measurement, *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 416-418.
- 11 H. Fujisawa, Y. Matsumoto, M. Shimizu and H. Niu, Observation of Polarization Reversal Processes in Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using Atomic Force Microscopy, *Proc. of 12th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics*, pp.619-622 (2000) (Jul. 30 - Aug. 2, Honolulu, Hawaii, USA, 2000).
- 12 H. Fujisawa, T. Yagi, M. Shimizu and H. Niu, Investigation of Polarization Switching Processes in Pb(Zr,Ti)O₃ Capacitors Using Piezoresponse Imaging, *Ferroelectrics*, **269** (2002) 21-26.
- 13 H. Fujisawa, T. Yagi, M. Shimizu and H. Niu, Domain Motions in Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film Capacitors by Piezoresponse Scanning Force Microscopy, *Proc. of 13th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics*, pp.87-90, 2002 (May 28 - Jun. 1, Nara-ken New Public Hall, Nara, Japan, 2002).
- 14 H. Fujisawa, T. Yagi, M. Shimizu and H. Niu, Investigation of Domain Wall Velocity and Nucleation Rate in Polarization Switching of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using Piezoresponse Scanning Force Microscopy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **748** (2003) 255-260 (Dec. 2 - 6, Boston, Massachusetts, U.S.A., 2002).
- 15 藤沢 浩訓, 八木 達也, 清水 勝, 丹生 博彦, 「圧電応答顕微鏡による強誘電体 Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の分極反転過程の観察」, *材料*, **51** (2002) 975 - 978.

上記以外

- 16 H. Fujisawa, S. Hyodo, K. Jitsui, M. Shimizu, H. Niu, H. Okino and T. Shiosaki, Electrical Properties of PZT Thin Films Grown on Ir/IrO₂ Bottom Electrodes by MOCVD, *Integr. Ferroelectr.*, **21** (1998) 107-114.
- 17 H. Fujisawa, M. Yoshida, M. Shimizu and H. Niu, Influence of the Purity of Source Precursors on the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Prepared by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) 5132-

5136.

- 18 H. Fujisawa, K. Kita, M. Shimizu and H. Niu, Low-Temperature Fabrication of Ir/Pb(Zr,Ti)O₃/Ir Capacitors Solely by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 5551-5553.
- 19 H. Fujisawa, H. Nonomura, M. Shimizu and H. Niu, Observations of Initial Growth Stage of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on SrTiO₃(100) Substrate by MOCVD, J. Cryst. Growth, **237-239** (2002) 459-463.
- 20 H. Fujisawa, M. Sugata, M. Shimizu and H. Niu, Characterization of MOCVD-TiO₂ and ZrO₂ Insulating Layers in MFIS Structures by DLTS and ICTS methods, J. Korean Phys. Soc., **42** (2003) S1354 - S1356.
- 21 H. Fujisawa, M. Okaniwa, H. Nonomura, M. Shimizu and H. Niu, Ferroelectricity of the 1.7nm-High and 38nm-Wide Self-Assembled PbTiO₃ Island, J. Euro. Ceram. Soc. (in press).

2. 第一著者以外の発表論文

第3章 強誘電体薄膜のサイズ効果

- 22 M. Shimizu, H. Fujisawa and H. Niu, Thickness Dependence and Electrical Properties of Ultrathin PZT Films Grown on SrRuO₃/SrTiO₃ by MOCVD, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **596** (2000) 259-264 (Nov. 29 - Dec. 3, Boston, Massachusetts, U.S.A., 1999).
- 23 M. Shimizu, S. Nakashima, K. Kaibara, H. Fujisawa and H. Niu, Effects of Film Thickness and Grain Size on the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Prepared by MOCVD, Ferroelectrics, **241** (2000) 183-190.

上記以外

- 24 M. Shimizu, M. Sugiyama, H. Fujisawa and T. Shiosaki, Photoenhanced MOCVD of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using O₃, Proc. 2nd Int. Conf. on Thin Film Physics and Applications, pp.478-483 (Apr. 15 - 17, Shanghai, China, 1994).
- 25 M. Shimizu, M. Sugiyama, H. Fujisawa, T. Hamano, T. Shiosaki and K. Matsushige, Effects of the Utilization of a Buffer Layer on the Growth of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, J. Cryst. Growth, **145** (1994) 226-231.
- 26 M. Shimizu, H. Fujisawa, M. Sugiyama and T. Shiosaki, Effects of O₃ on Growth and Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Photoenhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 5135-

- 5138.
- 27 M. Shimizu, M. Sugiyama, H. Fujisawa and T. Shiosaki, Control of Orientation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using PbTiO₃ Buffer Layer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 5167-5171.
 - 28 M. Shimizu, H. Fujisawa, M. Sugiyama and T. Shiosaki, Preparation of PZT Thin Films by MOCVD Using a New Pb Precursor, *Integr. Ferroelectr.*, **6** (1995) 155-164.
 - 29 M. Shimizu, H. Fujisawa and T. Shiosaki, Properties of Ferroelectric (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD, *Integr. Ferroelectr.*, **10** (1995) 23-30.
 - 30 T. Shiosaki, H. Fujisawa and M. Shimizu, Characterization of PZT and PLZT Thin Films Grown by MOCVD on 6-8 Inch Si Wafers, *Proc. the 3rd Int. Symp. Sputtering & Plasma Processes*, pp.93-100 (Jun. 8 - 9, Tokyo, Japan, 1995).
 - 31 M. Shimizu, H. Fujisawa and T. Shiosaki, MOCVD of Ferroelectric PLZT Thin Films and Their Properties, *Microelectronic Engineering*, **29**, (1995) 173-176.
 - 32 M. Shimizu, H. Fujisawa and T. Shiosaki, Effects of La and Nb Modification on Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD, *Integr. Ferroelectr.*, **14** (1997) 69-74.
 - 33 M. Shimizu, S. Hyodo, H. Niu, H. Fujisawa and T. Shiosaki, Step Coverage of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Grown by MOCVD, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **433** (1997) 201-206 (Apr. 8 - 12, San Francisco, U.S.A., 1996).
 - 34 M. Shimizu, H. Fujisawa and T. Shiosaki, MOCVD of Pb-Based Ferroelectric Oxide Thin Films, *J. Cryst. Growth*, **174** (1997) 464-472.
 - 35 T. Shiosaki, H. Fujisawa and M. Shimizu, MOCVD Growth and Characterization of Pb-based Ferroelectric Thin Films, *Proc. the 10th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics*, pp.45-50 (1996) (Aug. 18 - 21, East Brunswick, NJ, U.S.A., 1996).
 - 36 T. Shiosaki, H. Fujisawa and M. Shimizu, Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on Ir and IrO₂ Electrodes by MOCVD, *Proc. the 10th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics*, pp.471-474 (Aug. 18 - 21, East Brunswick, NJ, USA, 1996).
 - 37 M. Shimizu, S. Hyodo, H. Fujisawa, H. Niu and T. Shiosaki, Step Coverage Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on Various Electrode Materials by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 5808-5811.
 - 38 M. Shimizu, H. Fujisawa, S. Hyodo, S. Nakashima, H. Niu, H. Okino and T.

- Shiosaki, Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film Deposition on Ir and IrO₂ Electrodes by MOCVD, J. Korean Phys. Soc., **32** (1998) S1349-S1352.
- 39 M. Shimizu, H. Fujisawa, S. Hyodo, S. Nakashima, H. Niu, H. Okino and T. Shiosaki, Effects of Sputtered Ir and IrO₂ Electrodes on the Properties of PZT Thin Films Deposited by MOCVD, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **493** (1998) 159-164 (Dec. 1 - 5, Boston, Massachusetts, U.S.A., 1997).
- 40 M. Shimizu, H. Fujisawa, S. Hyodo, Y. Fujimoto and H. Niu, Refinement of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Grown by MOCVD, Proc. of 11th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, pp.139-142 (1998) (Aug. 24 - 27, Montreux, Switzerland, 1998).
- 41 M. Shimizu, M. Yoshida, H. Fujisawa and H. Niu, Effects of the Purity of Metalorganic Sources on the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **541** (1999) 411-416 (Nov. 30 - Dec. 4, Boston, Massachusetts, U.S.A., 1998).
- 42 M. Shimizu, M. Yoshida, H. Fujisawa and H. Niu, Effects of the Purity of Ti Source Precursor on the Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Prepared by MOCVD, J. Korean Phys. Soc., **35** (1999) S1529-S1531.
- 43 M. Shimizu, K. Kita, H. Fujisawa, N. Tomozawa and H. Niu, Preparation of Ir-Based Thin Film Electrodes by MOCVD, Proc. of 12th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, pp.961-964 (2000) (Jul. 21 - Aug. 2, Honolulu, Hawaii, USA, 2000).
- 44 M. Kobune, O. Matsuura, T. Matsuzaki, A. Mineshige, S. Fujii, H. Fujisawa, M. Shimizu and H. Niu, Effects of Pt/SrRuO₃ Top Electrodes on Ferroelectric Properties of Epitaxial (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 5451-5455.
- 45 M. Shimizu, K. Kita, H. Fujisawa and H. Niu, MOCVD of Ir and IrO₂ Thin Films for PZT Capacitors, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **655** (2001) CC1.10.1-10 (Nov. 27 - Dec. 1, Boston, Massachusetts, U.S.A., 2000).
- 46 M. Kobune, O. Matsuura, T. Matsuzaki, T. Sawada, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda, Microstructure and Electrical Properties of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Films Crystallized from Amorphous State by Two-Step Postdeposition Annealing, Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) 5554-5558.
- 47 M. Shimizu, M. Okaniwa, H. Fujisawa and H. Niu, Low Temperature Growth of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Two Step MOCVD Using Seeds, Ferroelectrics, **271** (2002) 217-222.

- 48 M. Kobune, O. Matsuura, T. Matsuzaki, T. Sawada, A. Mineshige, H. Fujisawa, M. Shimizu and H. Niu, Effects of Introduction of Initial Nuclei on Physical Properties of $(\text{Pb,La})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Films Crystallized from Amorphous State, *Ferroelectrics*, **271** (2002) 199-204.
- 49 M. Shimizu, H. Fujisawa, H. Niu and K. Honda, Growth of Ferroelectric $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD), *J. Cryst. Growth*, **237-239** (2002) 448-454.
- 50 M. Shimizu, M. Okaniwa, K. Kita, H. Fujisawa and H. Niu, Characterization of PZT Capacitors with Ir Electrodes Prepared Solely by Low-Temperature MOCVD, *J. Korean Phys. Soc.*, **42** (2002) S1203-S1206.
- 51 M. Shimizu, M. Okaniwa, H. Fujisawa and H. Niu, Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films Prepared by Low-Temperature MOCVD Using PbTiO_3 Seeds, *J. Euro. Ceram. Soc.* (in press).
- 52 M. Shimizu, M. Okaniwa, H. Fujisawa and H. Niu, Crystalline and Ferroelectric Properties of Low-Temperature Grown $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 6686-6689.
- 53 K. Takahashi, T. Oikawa, K. Saito, S. Kaneko, H. Fujisawa, M. Shimizu and H. Funakubo, Effect of Strain in Epitaxially Grown SrRuO_3 Thin Films on Crystal Structure and the Electric Properties, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 5376-5380.
- 54 H. Nonomura, H. Fujisawa, M. Shimizu and H. Niu, Epitaxial Growth and Ferroelectric Properties of the 20-nm-thick $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Film on $\text{SrTiO}_3(100)$ with an Atomically Flat Surface by Metalorganic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 6682-6685.
- 55 K. Takahashi, T. Oikawa, K. Saito, H. Fujisawa, M. Shimizu and H. Funakubo, Thermal Stability of SrRuO_3 Bottom Electrode and Electric Property of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Thin Film Deposited on SrRuO_3 , *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) 6873-6876.
- 56 H. Nonomura, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu and K. Honda, Ferroelectric Properties of 15-20nm-Thick PZT Ultrathin Films Prepared by MOCVD, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **748** (2003) 81-86 (Nov. 29 - Dec. 3, Boston, Massachusetts, U.S.A., 2002).
- 57 M. Noda, M. Okuyama, H. Fujisawa and M. Shimizu, Natural-superlattice-structured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ferroelectric thin films, A. Shibuya, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 784-786.

3. 著書

- 58 H. Fujisawa and M. Shimizu : to be published in *Nanoscale phenomena in ferroelectric thin films* (Tentative title), ed. S. Hong (Kluwer Academic Publishers, Dordrechl, The Netherlands, 2003) Chap. IX, pp.229-247.

4. 国内会議発表(本人登壇分)

- 1 杉山正隆, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 塩寄 忠:「 O_3 を用いた PZT 薄膜の光 MOCVD 成長(Ⅱ)」, 平成 6 年(1994)春季第 41 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29p-ME-11, p.410.
- 2 藤沢 浩訓, 清水 勝, 塩寄 忠, 中谷 賢一, 深川 満:「MOCVD 法による PLZT 薄膜の大面积成長」, 平成 6 年(1994)秋季第 55 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 20p-M-1, p.388.
- 3 藤沢 浩訓, 清水 勝, 塩寄 忠:「MOCVD 法による PLZT 薄膜の特性評価」, 平成 7 年(1995)春季第 42 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 30a-D-7, p.485.
- 4 藤沢 浩訓, 清水 勝, 塩寄 忠:「MOCVD 法による強誘電体 PZT 薄膜のリーク特性の評価」, 平成 7 年(1995)秋季第 56 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 27p-ZG-1, p.400.
- 5 藤沢 浩訓, 豊田 善昭, 沖野 弘丈, 塩寄 忠, 清水 勝:「MOCVD 法による $Pb(Zr,Ti,Nb)O_3$ 薄膜の特性評価」, 平成 8 年(1996)春季第 43 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 28p-V-13, p.502.
- 6 藤沢 浩訓, 堀内 俊寿, 塩寄 忠, 松重 和美, 清水 勝:「全反射X線回折法による $PbTiO_3/Pt/MgO(100)$ エピタキシャル構造の観察」, 第 13 回強誘電体応用会議講演予稿集, 1-TC-8, pp.159-160, 1996.
- 7 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦, 堀内 俊寿, 塩寄 忠, 松重 和美:「AFM の電流同時測定モードによる PZT 薄膜表面の観察」, 平成 8 年(1996)秋季第 57 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 8p-f-8, p.390.
- 8 藤沢 浩訓, 兵頭 聡, 清水 勝, 丹生 博彦, 沖野 裕丈, 塩寄 忠:「Ir 系電極上の PZT 薄膜の特性評価[Ⅱ]-電気的特性の電極膜厚依存性-」, 平成 9 年(1997)秋季第 58 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 3a-PB-11, p.547.
- 9 藤沢 浩訓, 兵頭 聡, 清水 勝, 丹生 博彦, 沖野 裕丈, 塩寄 忠:「Ir 系電極上の PZT 薄膜の特性評価[Ⅲ]-電気的特性の電極膜厚依存性-」, 平成 10 年(1998)春季第 45 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29p-ZF-2, p.561.
- 10 藤沢 浩訓, 藤本 宜昭, 吉田 昌弘, 兵頭 聡, 清水 勝, 丹生 博彦:

- 「 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の電気的特性に原料純度が及ぼす影響」, 第 15 回強誘電体応用会議講演予稿集, 28-T-8, pp.65-66, 1998.
- 11 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦:「TEM による MOCVD-PZT 薄膜のグレインバウンダリーの観察」, 平成10年(1998)秋季第 59 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 16p-G-9, p.449.
 - 12 藤沢 浩訓, 中嶋 誠二, 清水 勝, 丹生 博彦:「MOCVD- $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の電気的特性のグレインサイズ依存性」, 平成11年電子情報通信学会電子デバイス研究会/シリコン材料デバイス研究会「強誘電体薄膜とメモリ応用」, 電子情報通信学会技術研究報告書 ED98-248, SDM98-201(1999-02), pp.13-20.
 - 13 森本 浩司, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦:「MOCVD 法により成長させた PZT 薄膜のサイズ効果[Ⅲ]」, 平成 11 年(1999)春季第 46 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 30p-K-14, p.592.
 - 14 藤沢 浩訓, 中嶋 誠二, 貝原 和幸, 森本 浩司, 清水 勝, 丹生 博彦:「MOCVD 法により作製したエピタキシャル及び多結晶 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜のサイズ効果」, 第 16 回強誘電体応用会議講演予稿集, 27-T-20, pp.63-64, 1999.
 - 15 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦:「 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜を用いた MFIS 構造における絶縁体膜の検討 - C-V 及び DLTS 法による界面準位密度の測定 -」, 平成 12 年電子情報通信学会電子デバイス研究会/シリコン材料デバイス研究会「強誘電体材料及びその応用」, 電子情報通信学会技術研究報告書 ED99-320, SDM99-213(2000-03), pp.7-11.
 - 16 松元 良弘, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦:「走査型プローブ顕微鏡による $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の圧電応答の測定」, 平成 12 年(2000)春季第 47 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, p.518, 29p-P7-14.
 - 17 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦, 奥野 晴美, 宮田 昭雄, 野島 秀雄:「MOCVD 法による TiO_2 薄膜の作製と配向制御」, 平成 12 年(2000)春季第 47 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 28p-ZB-5, p.582.
 - 18 藤沢 浩訓, 森本 浩司, 村上 幸平, 清水 勝, 丹生 博彦, 本田 耕一郎, 大谷 成元:「MOCVD 法による $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 薄膜の成長初期過程の観察」, 第 17 回強誘電体応用会議講演予稿集, 24-T-11, pp.43-44, 2000.
 - 19 藤沢 浩訓, 松元 良弘, 清水 勝, 丹生 博彦:「SPM による $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の分極反転特性の測定」, 平成 12 年(2000)秋季第 61 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 5p-G-12, p.442.
 - 20 藤沢 浩訓, 神田 剛, 清水 勝, 丹生 博彦, 野島 秀雄:「スパッタ法による TiO_2 薄膜の作製とその評価」, 平成 12 年(2000)秋季第 61 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 3p-E-12, p.494.

- 21 藤沢 浩訓, 村田 周平, 松岡 裕益, 板東 達也, 清水 勝, 丹生 博彦:「I 層に MgO を用いた MIS 及び MFIS 構造の作製とその評価」, 平成13年電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会「強誘電体薄膜とその応用」, 電子情報通信学会技術研究報告書 SDM2000-233(2001-03), pp.33-37.
- 22 喜多 賢太郎, 黒川 正樹, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦:「MOCVD 法による強誘電体メモリデバイス用 Ir 系電極の作製と評価(V)」, 平成 13 年(2001)春季第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 30p-YC-6, p.568.
- 23 岡庭 守, 森本 浩司, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦:「PbTiO₃ 初期核を用いた PbZr_xTi_{1-x}O₃ 薄膜の特性制御」, 平成 13 年(2001)春季第 48 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 31a-YA-7, p.574.
- 24 藤沢 浩訓, 喜多 賢太郎, 清水 勝, 丹生 博彦:「MOCVD 法のみによる Ir/PbZr_xTi_{1-x}O₃/Ir キャパシタの低温作製」, 第 18 回強誘電体応用会議講演予稿集, 24-T-11, pp.43-44, 2001.
- 25 藤沢 浩訓, 菅井 弘, 八木 達也, 野々村 哉, 清水 勝, 丹生 博彦, 増本 健:「LB 法により作製した PZT 超薄膜の強誘電特性の評価」, 平成 13 年(2001)秋季第 62 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 13p-ZR-16, p.400.
- 26 藤沢 浩訓, 野々村 哉, 石田 謙司, 清水 勝, 丹生 博彦:「MOCVD 法によるエピタキシャル TiO₂ 薄膜の作製」, 平成 13 年(2001)秋季第 62 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 14p-ZV-1, p.476.
- 27 藤沢 浩訓, 八木 達也, 小川 雅正, 岡庭 守, 清水 勝, 丹生 博彦:「圧電応答顕微鏡による低温 MOCVD-PZT 薄膜のドメイン構造観察」, 平成 14 年(2002)春季第 49 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 27a-ZA-11, p.510.
- 28 藤沢 浩訓, 八木 達也, 清水 勝, 丹生 博彦:「エピタキシャル PZT 薄膜の分極反転過程の観察(IV)」, 平成 14 年(2002)秋季第 63 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, 26p-P10-12, p.466.
- 29 藤沢 浩訓, 岡庭 守, 清水 勝, 丹生 博彦:「ナノサイズ PbTiO₃ 自己集合島の強誘電特性(I)」, 平成 15 年(2003)春季第 50 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 28p-R-9, p.593.
- 30 八木 達也, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 丹生 博彦:「エピタキシャル PZT 薄膜の分極反転過程の観察(V)」, 平成 15 年(2003)春季第 50 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29p-R-12, p.603.

5. 国際会議発表(本人登壇分)

- 31 Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by MOCVD Using the Total Reflection X-ray Diffraction Method, H. Fujisawa, M. Shimizu and T. Shiosaki,

- The 8th Int. Symp. on Integr. Ferroelectr., Mar. 17 - 20, Tempe, U.S.A., 1996.
- 32 Simultaneous Observation of the Surface Topography and Current Flow of PZT Thin Films Using an Atomic Force Microscope, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu, T. Shiosaki, T. Horiuchi and K. Matsushige, The 9th. Int. Symp. on Integr. Ferroelectr., Mar. 2 - 5, Santa Fe, U.S.A., 1997.
- 33 Dependence of Electrical Properties of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on the Grain Size and Film Thickness, H. Fujisawa, S. Hyodo, Y. Ishii, N. Tomozawa, M. Shimizu and H. Niu, The 11th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, Aug. 24 - 27, Montreux, Switzerland, 1998.
- 34 Observations of Domain Structure at Initial Growth Stage of PbTiO₃ Thin Films Grown by MOCVD, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani, Mater. Res. Soc. Fall Meeting, Nov. 29 - Dec. 3, Boston, Massachusetts, U.S.A., 1999.
- 35 Observation of Polarization Reversal Processes in Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using Atomic Force Microscopy, H. Fujisawa, Y. Matsumoto, M. Shimizu and H. Niu, The 12th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics, Jul. 30 - Aug. 2, Honolulu, Hawaii, USA, 2000.
- 36 Piezoresponse Measurements for Pb(Zr,Ti)O₃ Island Structure Using Scanning Probe Microscopy, H. Fujisawa, K. Morimoto, M. Shimizu, H. Niu, K. Honda and S. Ohtani, Mater. Res. Soc. Fall Meeting, Nov. 27 - Dec. 7, Boston, Massachusetts, U.S.A., 2000.
- 37 Observations of Initial Growth Stage of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on SrTiO₃(100) Substrate by MOCVD, H. Fujisawa, H. Nonomura, M. Shimizu and H. Niu, The 13th Int. Conf. on Cryst. Growth in Conjunction with The 11th Int. Conf. on Vapor Growth and Epitaxy (ICCG-13/ICVGE-11), Jul. 30 - Aug. 4, Kyoto, Japan, 2001.
- 38 Investigation of Polarization Switching Processes in Pb(Zr,Ti)O₃ Capacitors Using Piezoresponse Imaging, H. Fujisawa, T. Yagi, M. Shimizu and H. Niu, The 10th Int. Mtg. on Ferroelectricity, Sep. 3 - 7, Madrid, Spain, 2001.
- 39 Investigation of Domain Wall Velocity and Nucleation Rate in Polarization Switching of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Using Piezoresponse Scanning Force Microscopy, H. Fujisawa, T. Yagi, M. Shimizu and H. Niu, Mater. Res. Soc. Fall Meeting, Dec. 2 - 6, Boston, Massachusetts, U.S.A., 2002.