

平成14年12月25日(水)
上智大学9号館349室

セラミックス薄膜における バッファ層の役割

東京工業大学大学院理工学研究科
材料工学専攻 脇谷尚樹

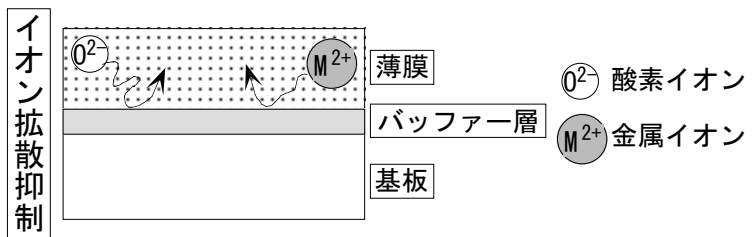
バッファ層について

- Si, GaAs等の半導体の薄膜の分野ではバッファ層の導入による結晶構造・特性の制御が広く行われてきた
- セラミックス（特に酸化物）薄膜の分野ではバッファ層の考え方はあまり用いられて来なかった
 - 組成の複雑性、化学的性質の全く異なる多様な構成元素、種々のサイズをもつイオンから構成される・・・等の多様性

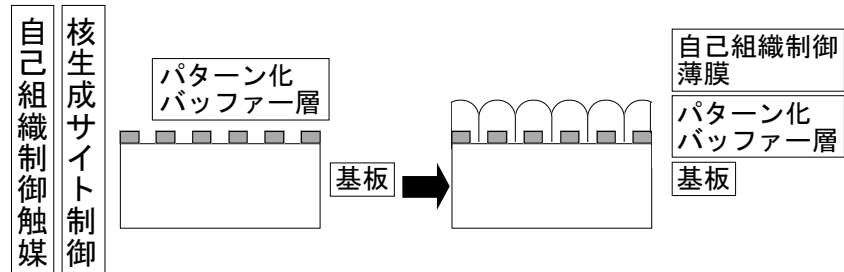
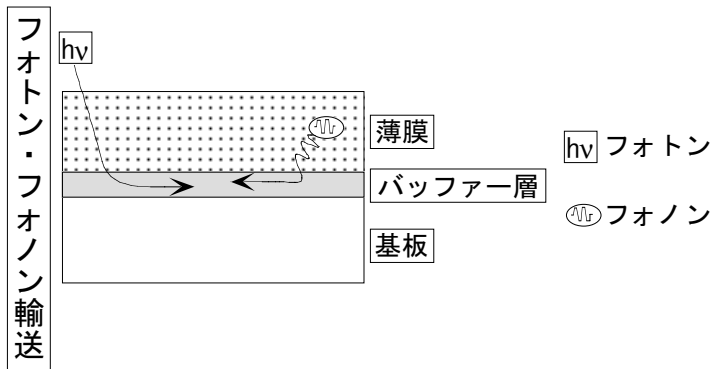
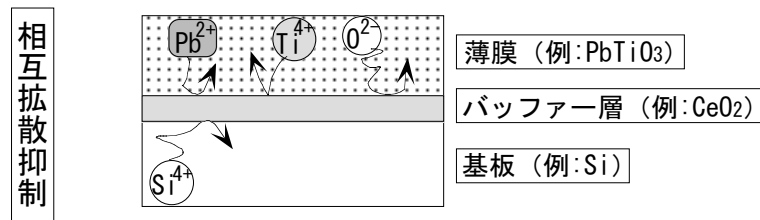
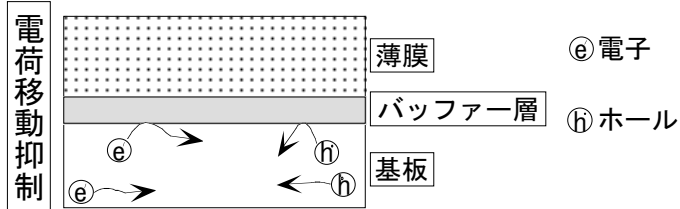
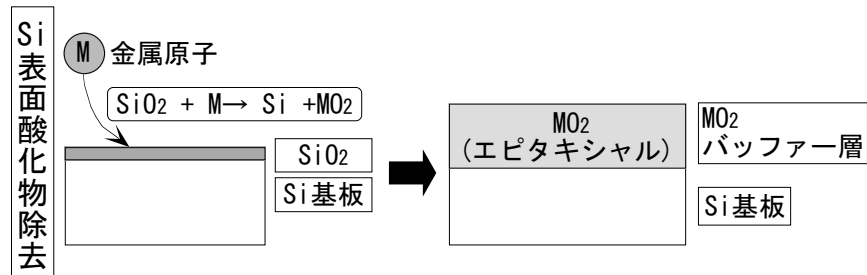
バッファー層の役割 (概念)

バッファー層の役割・分類

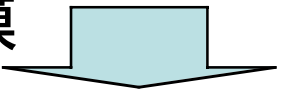
輸送的効果



化学的効果



バッファー層の導入による 結晶構造制御

- 薄膜の結晶構造は極薄BLの導入により激変
 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ をPt/Ti/SiO₂/Si基板上に成膜
- 
- 直接成膜：パイロクロア単相
 - 膜厚数nmのBaTiO₃ BLの導入によりペロブスカイト単相

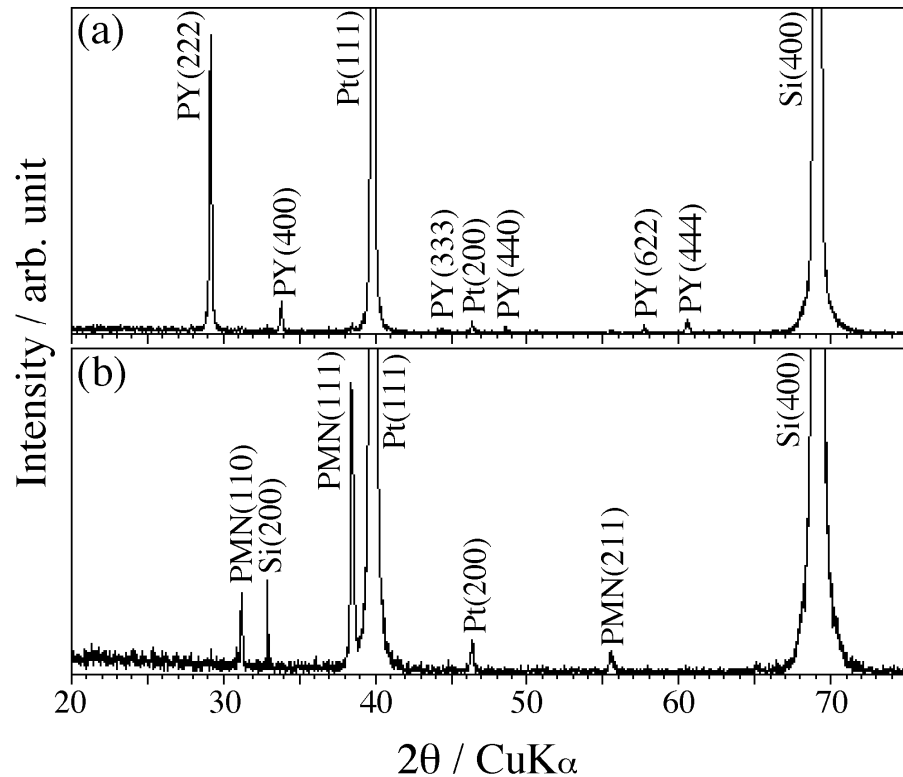


Fig. XRD spectra for (a) PMN(200 nm thick) and (b) PMN(200 nm thick)/BT(7.2 nm thick) thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate.

バッファ層導入による エピタキシャル成長：機能の発現

- エピタキシャル成長により機能が発現する例
- 酸化物超伝導体
 - 傾角の大きい粒界で弱結合→ J_c 低下
- 光導波路
 - エピタキシャル BaTiO_3 薄膜では伝導時光損失が低い(2.9dB/cm)

バッファー層導入による エピタキシャル成長：機能の発現 2

- BaTiO₃/TiO₂/TiN/Si
構造によるBaTiO₃の
エピタキシャル成長の
例

M. B. Lee et al., JJAP 34 (2000)
397.

64%もの格子体積変化
→低結晶性、柱状構造

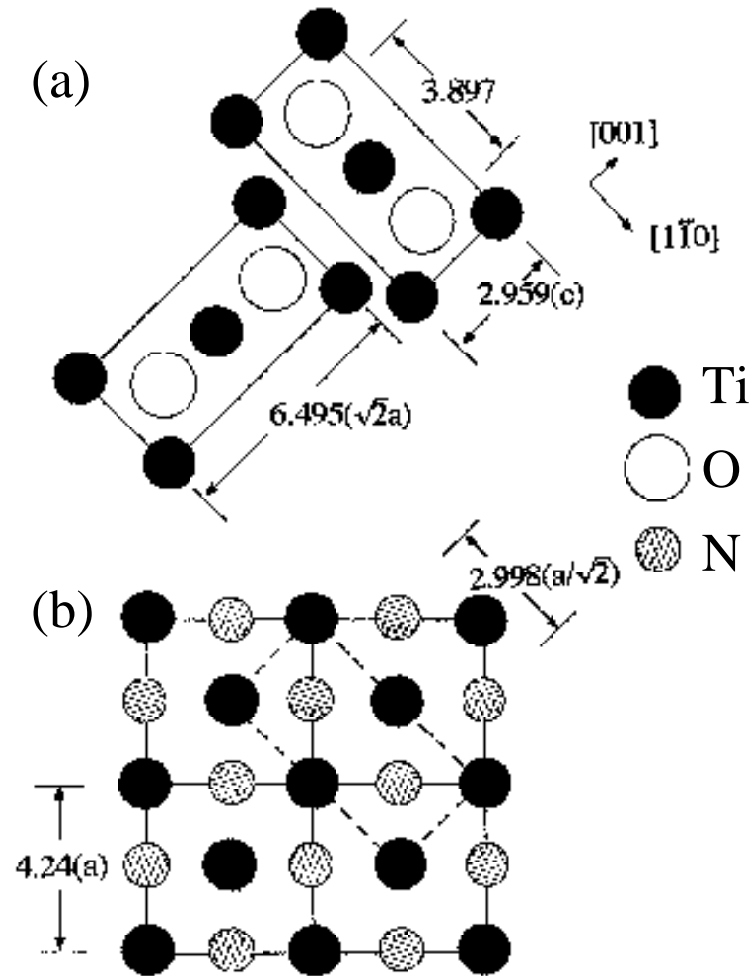


図 (a)TiO₂(110)および(b)TiN(100)面
における原子配列

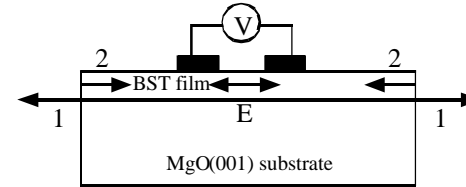
バッファ層導入による エピタキシャル成長：性能の向上 1

- (Ba,Sr)TiO₃ (BST)薄膜の例

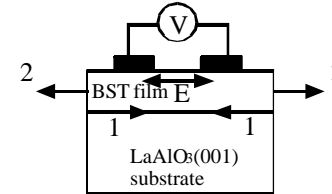
W. Chang et al., Integrated Ferroelectrics, 24 (1999) 257.
Shimizu et al., JJAP, 37 (1998) L235.

応力による分極値の増加

(a) BST/MgO(001)



(b) BST/LaAlO₃(001)



- 1: 成膜温度での格子のミスマッチにより発生する応力
- 2: 冷却時の熱膨張係数の差によって発生する応力

図 (a)MgO(001)および(b)LaAlO₃(001)基板上にエピタキシャル成長したBST薄膜にかかる応力の模式図

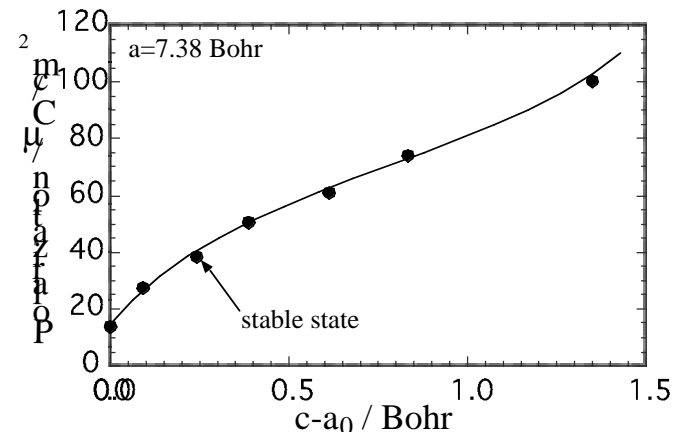
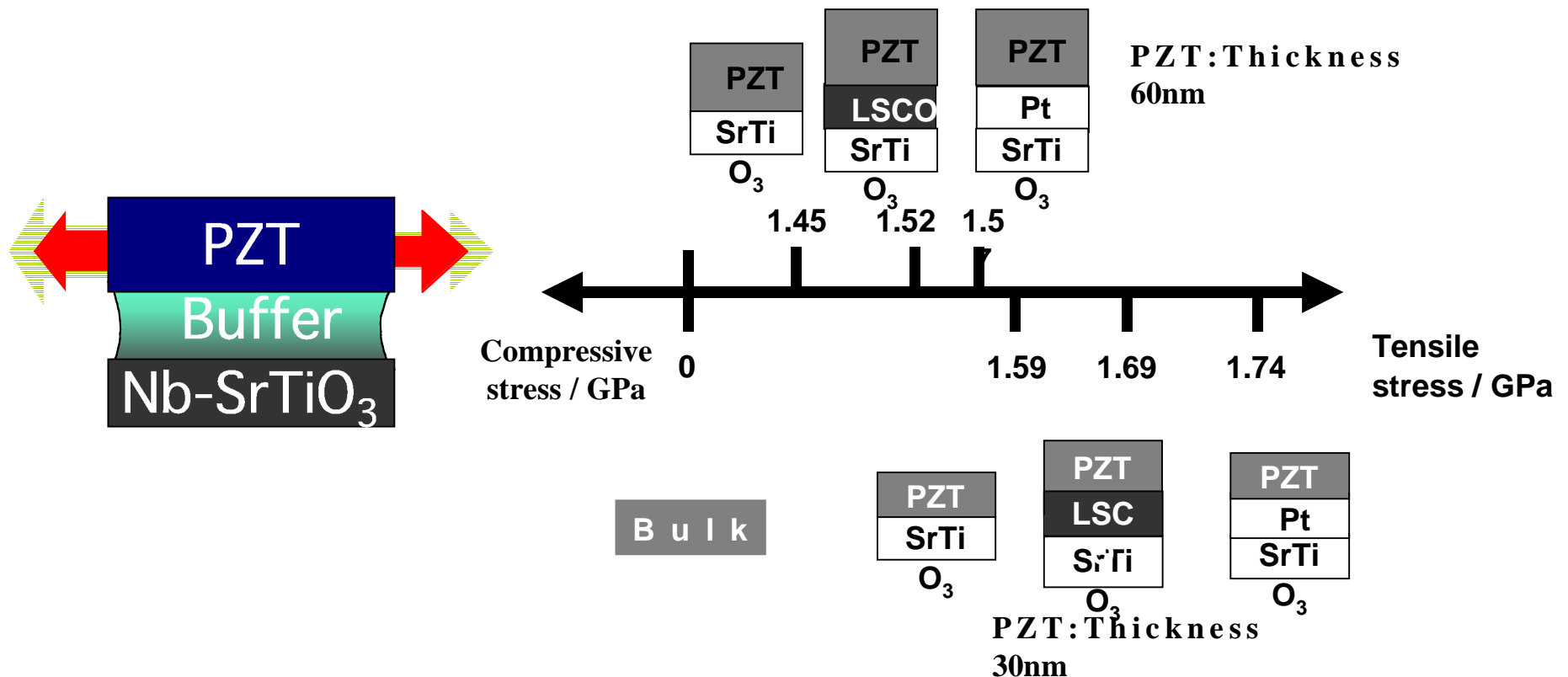


図 第一原理計算により計算されたc軸長の増加 (c-a)による分極の変化

バッファ層導入による エピタキシャル成長：性能の向上2a

- PZT/ST界面にBL(LSCO, Pt)を導入することでPZTの応力を制御可能, LSCO, Ptは電極として用いる.
- さらに, PZT/BL1(電極)/BL2(応力制御層)を目指す



バッファ層導入による エピタキシャル成長：性能の向上2b

- 傾斜組成バッファ層導入による $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)薄膜にかかる応力の制御

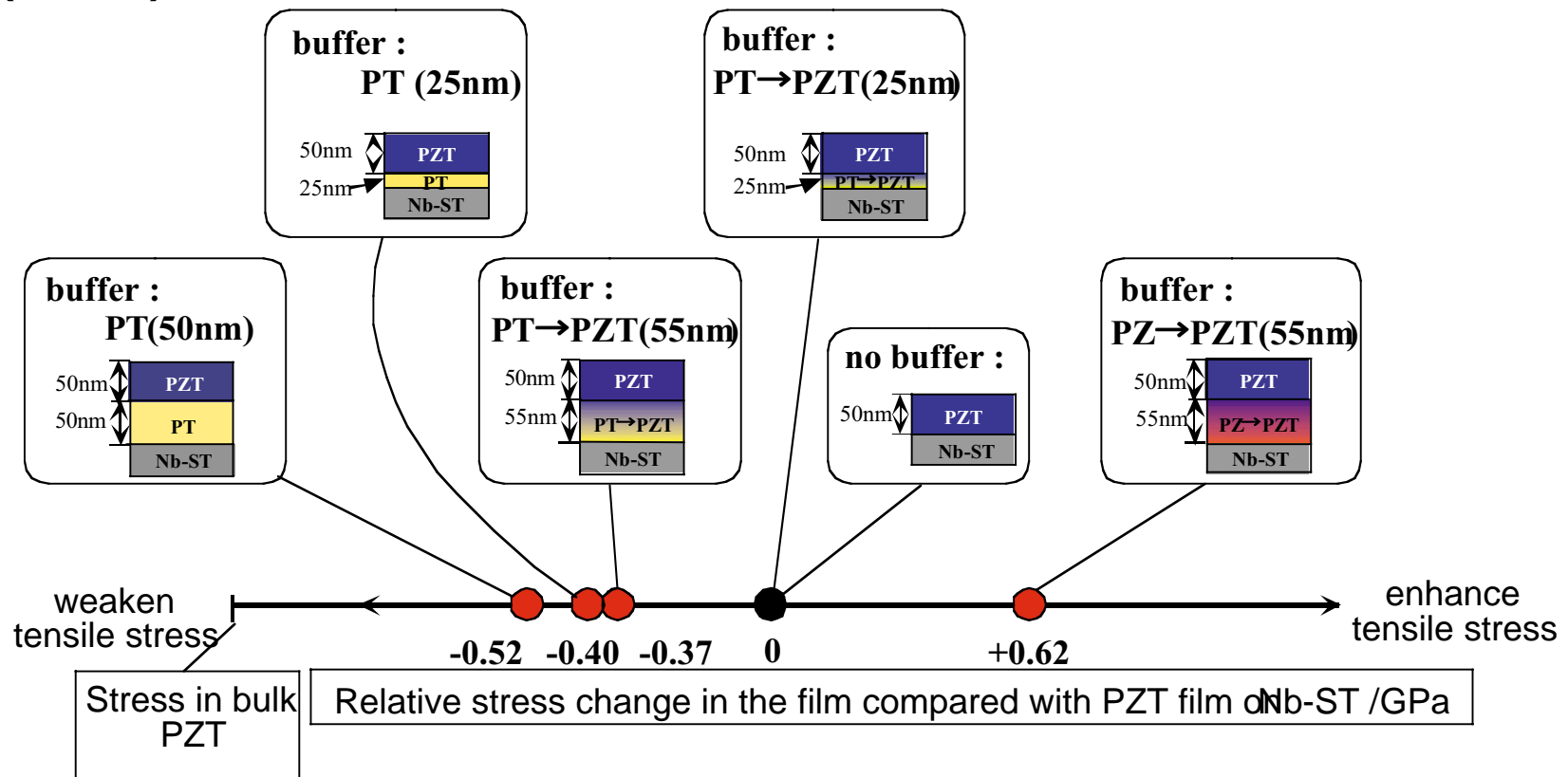


図 傾斜組成バッファ層導入によるPZT薄膜にかかる応力の制御

原子層制御バッファ層による エピタキシャル成長1

- CeO_2 のエピタキシャル成長

- Siとの間の格子のミスマッチは0.35%と小さいがエピタキシャル成長は困難

- T. Hirai et al., JJAP, 36 (1997) 4454

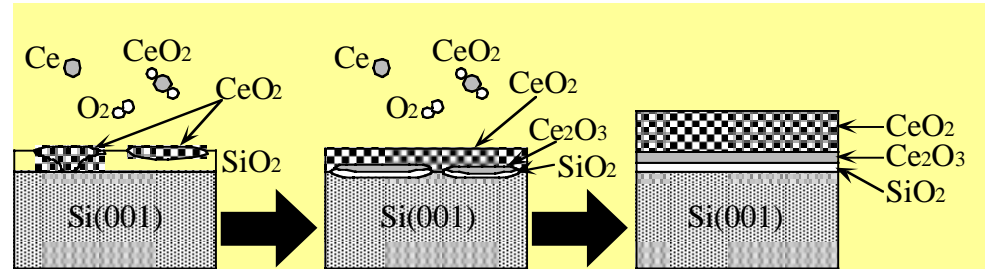


図 低真空下 (1×10^{-6} Torr O_2), 900°C で $\text{Si}(001)$ 上に CeO_2 が(111)配向する過程の模式図

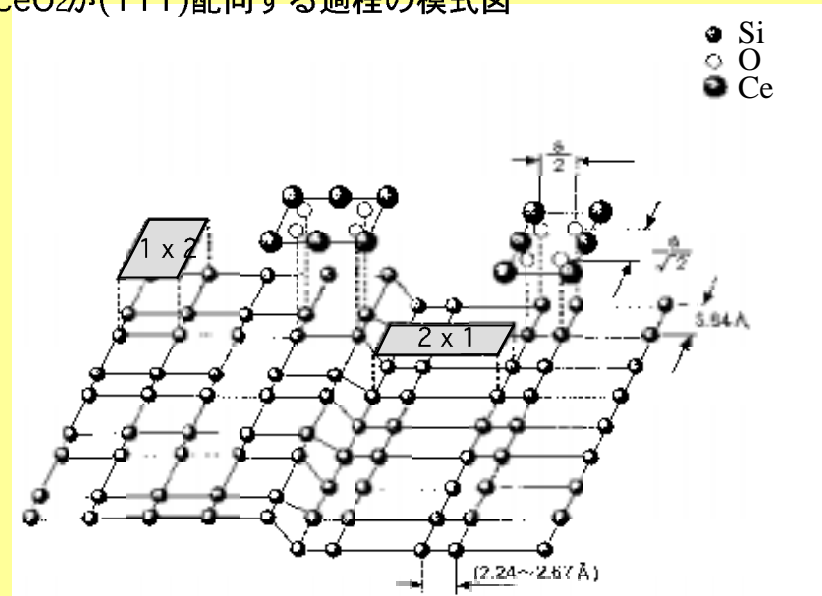


図 高真空下 (1×10^{-6} Torr O_2), 900°C で $\text{Si}(001)$ 上に CeO_2 が(110)配向する過程の模式図

原子層制御バッファ層による エピタキシャル成長2

- 0.5nmという極薄バッファ層の導入によりSi(001)基板上に(001)配向したCeO₂薄膜の作製に成功

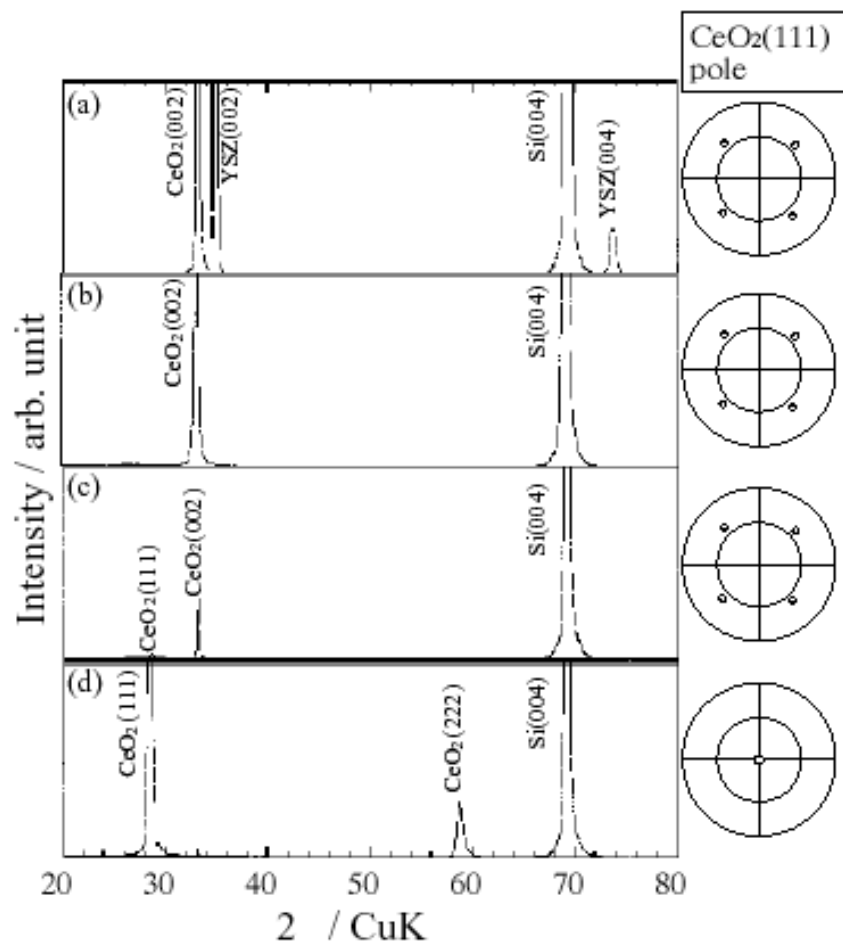


図 Si(001)基板上に成膜した種々の膜厚((a) 127, (b) 1.5, (c) 0.5 および(d) 0 nm)のYSZバッファ層上に作製したCeO₂薄膜の粉末X線回折図形とCeO₂(111)極点図

原子層制御バッファ層による エピタキシャル成長3

- SrOまたはTiO₂原子層導入によるSrTiO₃のエピタキシャル成長

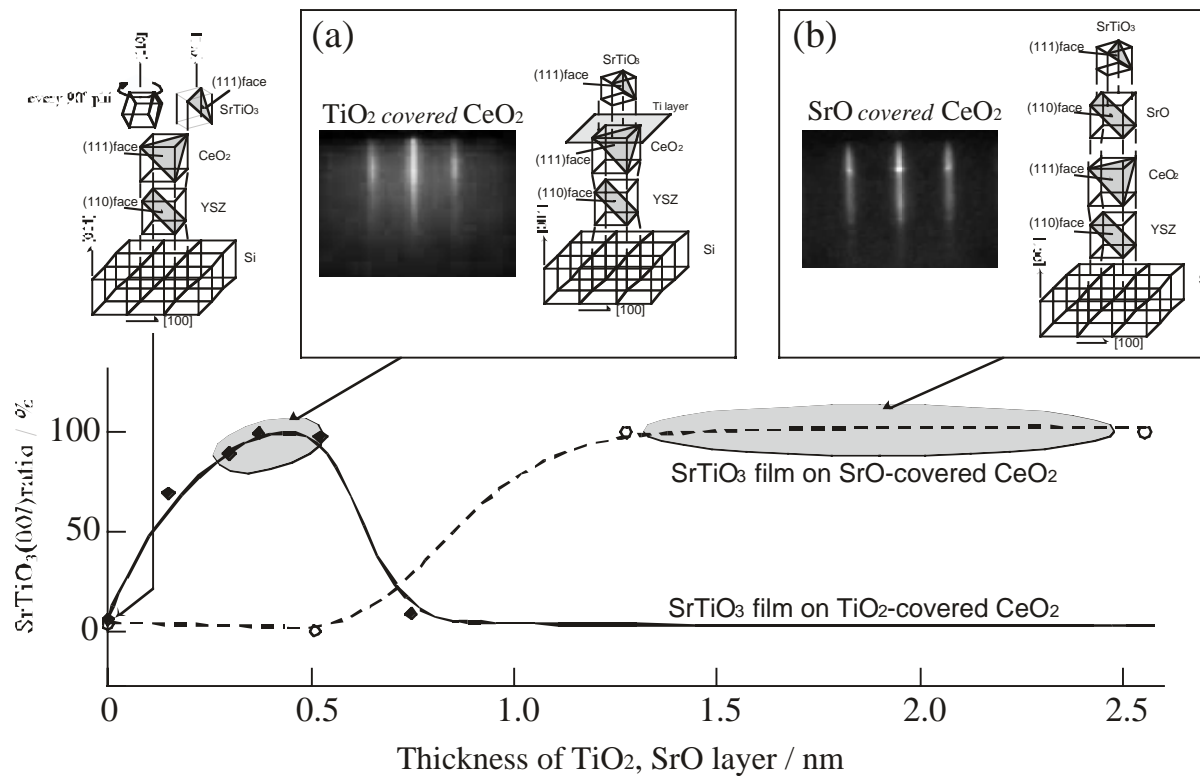
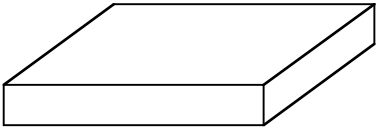

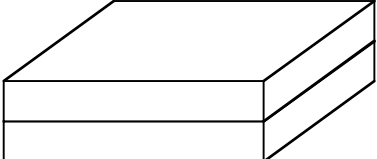



図 CeO₂/YSZ/Si(100)上への(a)TiO₂および(b)SrO原子層制御によるSrTiO₃薄膜の(00)配向度の変化

高結晶BL導入による 低温結晶化の実現

高温成膜による初期数原子層の高結晶安定核導入

- 通常のシード層形成とは異なる高温でのシード層形成
→ 高結晶性のBL
- 通常のシードに比べて、低温で基板上的結晶性を引き継ぐ
- 将来的には、さらに低温で高結晶性のBL形成を目指す

シードBLの導入 高温 (600-800°C)	シードBLなし 	シードBLあり (厚さ数原子層) 
低温成膜 (室温~ 300°C程度)	アモルファス  不均一核生成が生じにくい	結晶  不均一核生成を促進

PLD : 室温でのエピタキシャル YSZ/Si薄膜

- Si上に比較的高温(800°C)で0.8nmのYSZシードBL導入

シードBL(YSZ)はエ
ピタキシャル成長

高結晶化シード

BL上には室温でも

YSZがエピタキシャル

成長

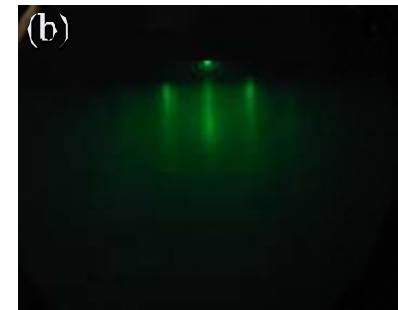
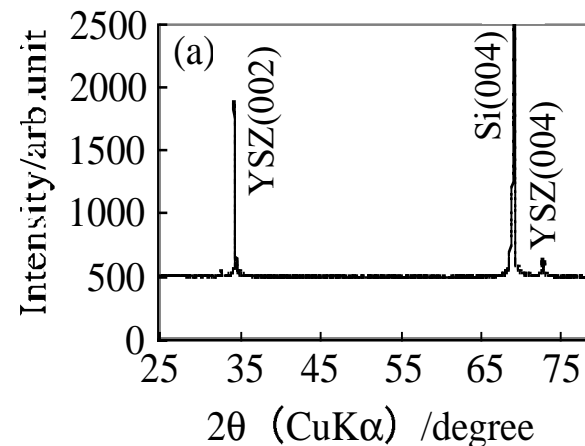
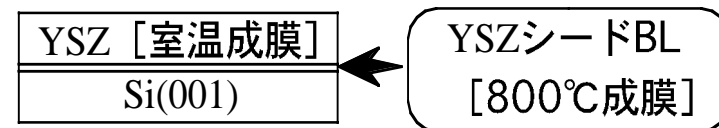


Fig. (a) XRD spectrum and (b) RHEED image of epitaxial YSZ thin film deposited at room temperature on 0.8 nm-thick YSZ seed buffer layer.

まとめにかえて：セラミックス薄膜における バッファ層の効果の一例

BLの役割と効果の一例

薄膜	BL	関係	BLの役割	効果
YSZ//[SiO ₂ /Si]	YSZ	同種	核生成	低温成膜
PZT//[Pt/Si]	STO	異種	核生成	低温成膜
PMN//[Pt/Si]	BTO	異種	核生成	結晶構造制御
STO//[CeO ₂]	SrO	異種	原子の積層制御	結晶配向制御
フェライト//[Si]	MgO-Al ₂ O ₃	異種	原子配列制御	結晶配向制御
PZT//[Nb-STO]	PT-PZ(傾斜組成)	異種	格子ミスマッチ 解消	結晶性向上、 配向ゆらぎ抑制
PZT//[Nb-STO]	PT、PZ	異種	異なる熱膨張率	薄膜残留 応力制御

(注) []は基板、//の部分にBLが入る。