

研究課題別評価

1 研究課題名: 2次元ナノレイヤー積層による新規誘電特性の発現 — サイズ効果フリー高誘電体の創製 —

2 研究者氏名: 舟窪 浩

3 研究のねらい:

誘電体は、DRAM や MOS-FET のゲート酸化物等で重要な役割を果たしているコンデンサを構成する物質である。デバイスの高集積化や高性能化のためには、200 以上の高い比誘電率をもつ誘電体を、ナノメートルオーダーに薄膜化することでコンデンサを高容量化する必要がある。

しかし高い比誘電率をもち、これまで広く研究されてきたペロブスカイト構造を有する酸化物(図1参照)では、膜厚の減少とともに比誘電率が低下する“サイズ効果”という大きな問題点があり、100nm 以下の膜厚で、誘電特性を維持した薄膜を作製することは難しい。したがってコンデンサの高容量化は、主に面積を広げることのみで達成されており、デバイスの小型化を阻む大きな要因と指摘されてきた。

我々は、ナノメートルオーダーの厚さの酸化ビスマス層と、酸素八面体から構成されるペロブスカイト層の異なる2次元レイヤーを積層させた“自然超格子構造”を有するc軸配向したビスマス層状誘電体の薄膜が、比誘電率が 200 以上あり、しかも比誘電率が低下しない“サイズ効果フリー誘電体”である可能性を発見した。

本研究では、

- 1) 誘電特性に及ぼす膜厚の効果をより詳細に調べ、サイズ効果フリー特性が発現する起源を明らかにする。
- 2) その特異な結晶構造を用いた新規ナノ構造の作製を試みる。

の2つの目的で研究を行った。

4 研究成果:

本研究で得られた結果は下記にまとめられる。

- 1) 実用でも使用可能なMOCVD法を用いて、原子状で平坦な表面を有するSrRuO₃およびSrIrO₃の膜の作製に成功

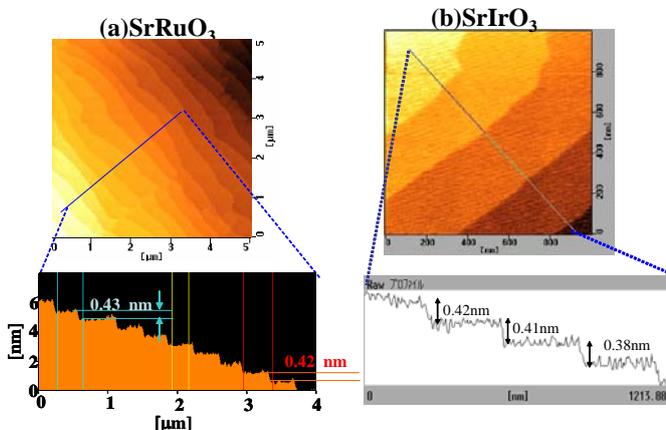


図2 MOCVD法で作製した原子状で平坦な表面を有する(a) SrRuO₃および(b)SrIrO₃エピタキシャル薄膜のAFM像

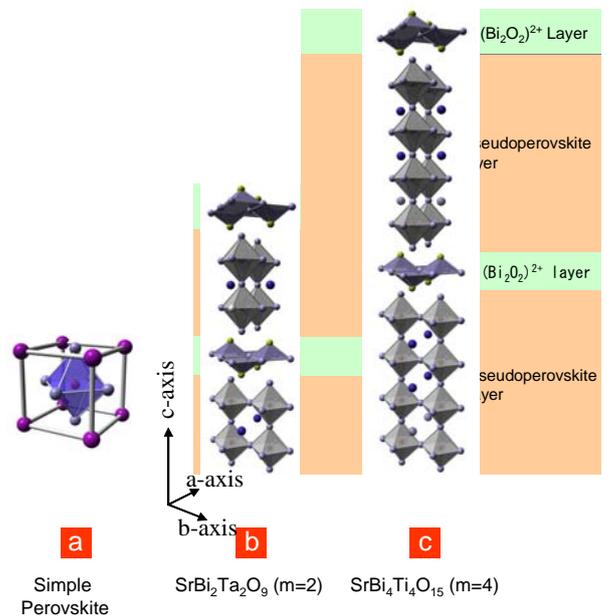


図1 単純ペロブスカイト構造(a)とビスマス層状誘電体[(b)(c)]の結晶構造の比較 (b): SrBi₂Ta₂O₉(*m*=2), (c)SrBi₄Ti₄O₁₅(*m*=4)

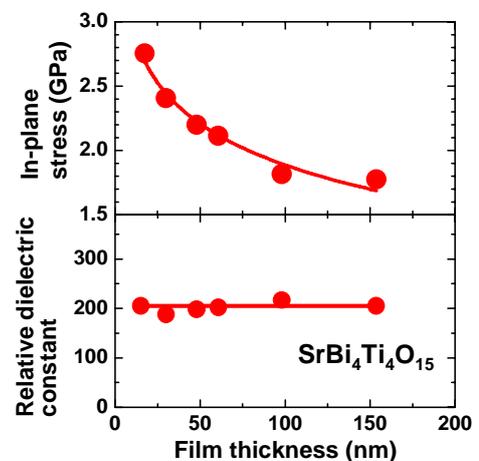


図3 (100)SrRuO₃//(100)SrTiO₃基板上に作製したc軸配向SrBi₄Ti₄O₁₅(*m*=4)薄膜の面内格子定数から見積もった残留歪と比誘電率の膜厚依存性

した。(図2)

- 2) c軸配向したエピタキシャルSrBi₄Ti₄O₁₅薄膜では、残留歪は誘電特性に大きな影響を与えないことが明らかになった。(図3)
- 3) SrBi₄Ti₄O₁₅ではc軸が基板面垂直から傾いた配向ほど、誘電特性の膜厚依存が顕著になることが明らかになった。(図4)
- 4) c軸配向したビスマス層状誘電体の高い絶縁性は、レイヤーバイレイヤ成長しやすいことと、粒界が基板面に対して垂直に入りにくい結晶成長の特徴に起因していることが明らかになった。(図5)

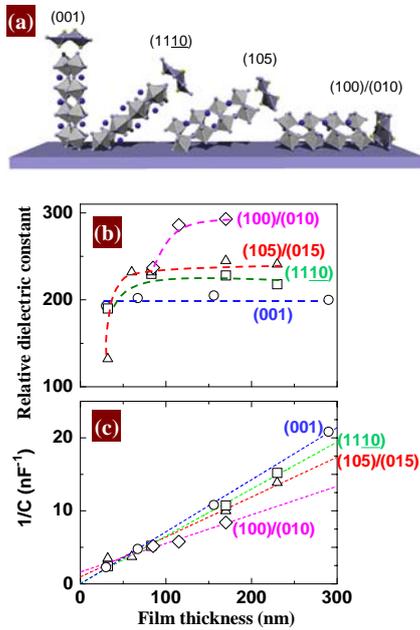


図4 c軸が基板垂直からそれぞれ 0°, 45°, 55°, および 90° 傾斜して成長した(001)、(115)、(104)/(014)、および(100)/(010)配向したSrBi₄Ti₄O₁₅薄膜の結晶モデル図(a)と、比誘電率(b)および静電容量の逆数(1/C)(c)の膜厚依存性

- 5) どんな基板にもc軸配向したビスマス層状誘電体を作製できる(100)SrRuO₃/(100)LaNiO₃/(111)Ptの下部電極構造を用いて、Si基板上でもサイズ効果フリー特性を有するc軸配向ビスマス層状誘電体薄膜が得られることを明らかにした。また膜面内の配向が面垂直方向の比誘電特性に大きな影響を与えないことも合わせて明らかにした。(図6)
- 6) c軸が面内に揃ったa/b軸配向したSrBi₂Ta₂O₉薄膜を塩酸溶液で処理することによって、酸化ビスマス層をプロトンで置き換えたSrH₂Ta₂O₉エピタキシャル膜が作製可能であることを明らかにした。この結果は、ビスマス層状誘電体薄膜が新物質や新デバイスを作製する際の鋳型となる可能性を示した。(図7)

5 自己評価:

サイズ効果フリー特性の起源に関しては、残留歪やナノレイヤーの積層方向の効果を明らかにすることができた。

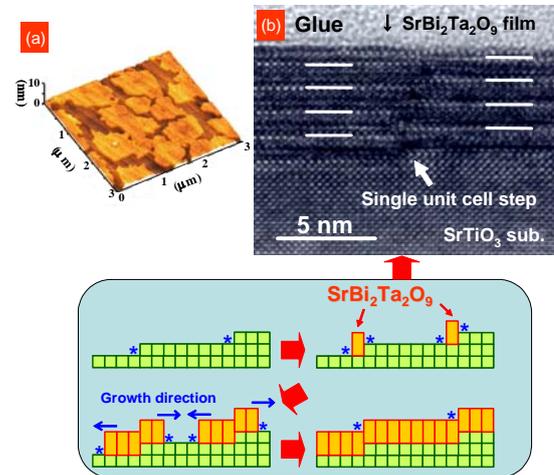


図5 原子状で平坦な表面を持つ(100)SrTiO₃基板上に作成した膜厚 15nmのc軸配向エピタキシャルSrBi₄Ti₄O₁₅薄膜の(a)AFM像と(b)断面TEM写真

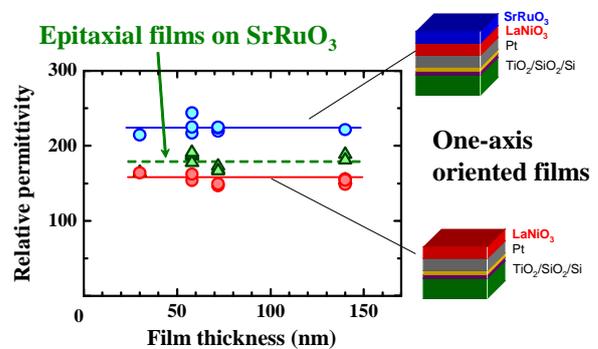


図6 (100)SrRuO₃/(100)LaNiO₃/(111)Pt/TiO₂/SiO₂/Siおよび(100)LaNiO₃/(111)Pt/TiO₂/SiO₂/Si基板上にスパッタ法で作製したSrBi₄Ti₄O₁₅薄膜の比誘電率の膜厚依存性。

図中には (100)SrRuO₃/(100)SrRuO₃基板上に作製したエピタキシャル膜の結果も併せて示した

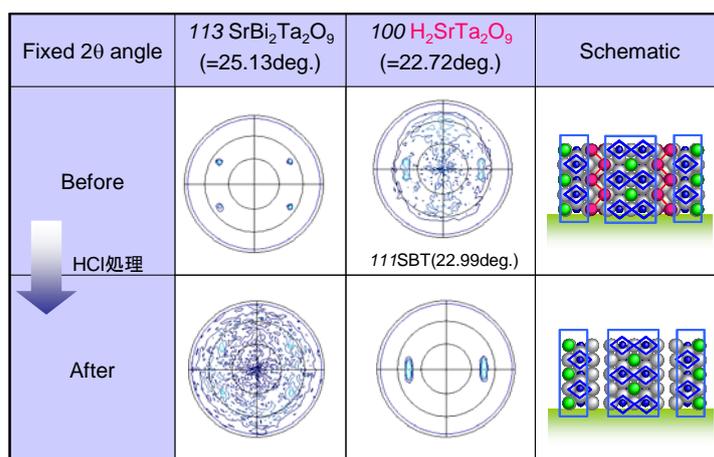


図7 (100)/(010)配向したエピタキシャル成長SrBi₂Ta₂O₉膜を塩酸処理する前後での結晶構造変化

また薄膜でも高い絶縁性が得られる理由を、成長機構から明らかにできたのも大きな成果といえる。また今回の研究を通して“サイズ効果フリー特性”が出現する可能性のあるビスマス層状誘電体以外の他の物質群の可能性を見出すことができたので、今後の研究でビスマス層状誘電体以外へもその可能性を広げて生きたい。さらに塩酸処理による新規ナノレイヤ構造体の作製にも成功し、今後本研究が誘電体以外に大きな波及効果が期待できることを示せた。全体としては、概ね当初の目的を果たしたといえる。

反省点としては、研究の重点が製膜に置かれてしまい、特性の解析に基づく考察は必ずしも十分できたとはいえない。今後この方向から研究を進めて行きたい。

6 研究総括の見解：

高誘電率を呈するペロブスカイト構造酸化物は高密度集積エレクトロニクス用コンデンサー材料として重要であるが、膜厚を薄くした場合に誘電率が低下する困難が存在した。これに対処できる可能性のある物質(サイズ効果フリー高誘電体)として酸化ビスマスを含むペロブスカイト結晶の存在を見出すとともに関連した諸物質を作製した。構造解析と誘電特性の相関性の観察からサイズ効果フリーの起源を探索し、さらに有望な物質として(010)/(100)配向したビスマス層状薄膜を鑄型とした物質群を見出した。

主要な研究成果は次の二つに大別される。1) サイズフリー効果の起源解明(結晶歪依存性の検討、結晶方位依存性の検討、高絶縁性をもたらす面欠陥貫通の抑制)；2) 新規ナノ構造体の作製(Siを含む任意の基板上にc軸配向したビスマス層状誘電体を成長させたこと、室温で常誘電性を示す強誘電体の合成に成功し、誘電体損失を大幅に低減)。これらの成果は14篇の原著論文、4篇の解説論文、特許出願1件、学会招待講演4件などにまとめられた。特に総合報告集“Nanomaterials”(Elsevier 2006)に掲載された35ページに及ぶ高誘電率薄膜に関する報告は最先端の到達点を示している。2005年にはMaterial Research Society Poster Awardを受賞している。予想した水準に達する優れた研究と判断する。

7 主な論文等：

(1) 代表的な論文(原著論文)発表 (計14報)

- [1] Takayuki Watanabe and Hiroshi Funakubo, “Selective Reaction and Chemical Anisotropy in Epitaxial Bismuth Layer-structured Ferroelectric Thin Films”, J. Solid State Chem., 178(2005)64-71.
- [2] Akihiro Sumi, Kenji Takahashi, Shintaro Yokoyama, Hitoshi Morioka, Hiroshi Funakubo and Mamoru Yoshimoto, “Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Atomically Flat SrRuO₃ Films on Stepped SrTiO₃ Substrates”, Appl. Phys. Lett., 87(2005) 052112.
- [3] Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Mamoru Yoshimoto and Hiroshi Funakubo, “Growth Behavior of c-Axis-Oriented Epitaxial SrBi₂Ta₂O₉ Films on SrTiO₃ Substrates with Atomic Scale Step Structure”, Jpn. J. Appl. Phys., 45(5) (2006) L138-141.
- [4] Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Takahiro Oikawa, Takashi Kojima, Takayuki Watanabe and Hiroshi Funakubo, “MOCVD of Single-Axis c-Oriented Strontium Bismuth Titanate Thin Films and Their Electrical Properties”, Chem. Vapor. Depo., 12 (2006) 136-142.
- [5] Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Takashi Kojima, Takayuki Watanabe, Yukio Sakashita, Kazumi Kato, Osami Sakata, Kazushi Sumitani and Hiroshi Funakubo, “Thickness Dependence of Dielectric Properties in Bismuth Layer-structured Dielectrics”, Appl. Phys. Lett., 89 (2006) 082901-1-3.

(2) 特許出願 1件

[1] 発明者:舟窪 浩、鈴木宗泰

発明の名称:ビスマス層状化合物系誘電体薄膜

出願人:国立大学法人 東京工業大学

出願番号(出願日):特願 2004-253286(平成 16 年 8 月 31 日)

公開番号(公開日):特開 2006-073275(平成 18 年 3 月 16 日)

(3) その他の成果

解説論文

- [1] 舟窪浩、高橋健治、小島隆志、渡辺隆之、鈴木宗泰、「薄膜コンデンサ材料の開発」、化学工業, 56(7) (2005) 525-529.
- [2] 舟窪浩、高橋健治、渡辺隆之、小島隆志、鈴木宗泰、坂下幸雄、加藤一実、「c 軸配向ビスマス層状化合物膜の誘電特性」、マテリアルインテグレーション, 19(09) (2006) 3-7.
- [3] Takayuki Watanabe and Hiroshi Funakubo, "Controlled Crystal Growth of Layered-perovskite Thin Films as an Approach to Study Their Basic Properties", J. Appl. Phys., 100 (2006) 051602-1-11.
- [4] 舟窪 浩、「ビスマス層状誘電体のナノレイヤー積層方向に見られる新規誘電特性」、セラミックス, 42(3) (2006) 掲載予定.

著書

- [1] Hiroshi Funakubo, "Size Effect of Ferroelectric and High Permittivity Thin Films", in "Nanomaterials: From Research To Applications", edited by H. Hosono, Y. Mishima, H. Takezoe, and K.J.D. Mackenzie, 2006, pp.99-134., Elsevier.

受賞

- [1] MRS, Poster award
Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Mamoru Yoshimoto and Hiroshi Funakubo, "Growth Mechanism of c-Axis-Oriented Epitaxial Bismuth Layer-Structured Dielectric Films", 2005 MRS Fall Meeting, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, U.S.A., Nov. 28-Dec. 2, 2005, T3.39, p.224
- [2] 応用物理学会講演奨励賞 共同研究者、鈴木宗泰
鈴木宗泰、高橋健治、渡辺隆之、竹中正、舟窪浩、「ビスマス層状構造誘電体の結晶構造異方性を利用した誘電特性の制御」、2005 年秋季第 66 回応用物理学会学術講演会、2005 年 9 月 7 日～9 月 11 日、徳島大学、7p-L-6、p.462

新聞発表

日刊工業新聞、2006 年 9 月 22 日

招待講演

- [1]H. Funakubo, T. Kojima, T. Watanabe, M. Suzuki, K. Takahashi, "Origin of Size Effect Free Characteristics of Bismuth Layer Structured Dielectrics Thin Films", 107th Annual Meeting, Exposition, & Technology Fair, Baltimore Marriott Waterfront, Baltimore, Maryland, U.S.A., April 10-13, 2005.
- [2]Hiroshi Funakubo and Kenji Takahshi, "Expansion Trial of "Size-Effect-Free" Dielectric Thin Film to the Real Application", International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC), Oct. 30-Nov. 3, 2006, I-B06, p.54.
- [3] H.Funakubo, "Film Thickness Dependence of The c-axis Oriented Bismuth Layer Perovskite Materials", Fifth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-5), China, May.10-13 (2007) 発表予定.
- [4] H.Funakubo, "Size-effect Free High-dielectric Constant Materials Having Natural Super Lattice Structure", International Symposium on Integrated Ferroelectrics(ISIF), May.9-12 (2007) 発表予定.