

レーザーラマン分光法による鉛系強誘電体薄膜及び そのデバイスの評価

防衛大学校理工学研究科後期課程

電子情報工学系専攻・情報通信工学教育研究分野

西出 正道

平成25年3月

目次

第 1 章	序論	2
1.1	研究背景	2
1.2	強誘電性の発生機構	3
1.3	本論文の構成	3
第 2 章	実験装置	6
2.1	顕微ラマン分光装置	6
2.2	X 線回折装置	7
2.3	走査型電子顕微鏡	8
第 3 章	ラマン分光法を用いた $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 膜のドメイン体積分率の評価	13
3.1	実験方法	13
3.2	実験結果及び考察	13
3.3	本章の結論	15
第 4 章	顕微ラマン分光法による PbTiO_3 薄膜の歪成分評価	19
4.1	実験方法	19
4.2	実験結果及び考察	19
4.3	本章の結論	23
第 5 章	$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 厚膜及び島における深さ方向への結晶構造変化の評価	28
5.1	実験方法	29
5.2	実験結果及び考察	29
5.2.1	結晶構造の深さ方向変化	29
5.2.2	基板配向への依存性	32
5.2.3	サイズ依存性	32
5.3	本章の結論	33
第 6 章	顕微ラマン分光法による $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ マイクロカンチレバー動作のその場観察	47
6.1	実験方法	47
6.2	実験結果及び考察	48
6.3	本章の結論	49
第 7 章	結論	55
	謝辞	57
	参考文献	58
	研究業績	62

第1章 序論

1.1 研究背景

強誘電体は誘電性、焦電性、圧電性、強誘電性を有する材料であり、現在、圧電アクチュエーターやセンサー、強誘電体不揮発性メモリ (FE-RAM)、積層セラミックスコンデンサなど多岐に渡る分野で利用されている [1]。また近年ではチューナブルアンテナ素子や、振動発電素子などの新しい分野への応用も期待されており、実現すれば携帯電話の小型化や、電力を多く必要としないデバイスの無給電動作が可能となる。強誘電体材料の中でもよく用いられているのは、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) に代表される鉛系強誘電体である。PZT は 1952 年に発見されて以来、基礎から応用まで幅広い研究が行われてきた。特に結晶構造に関しては、その優れた特性の発現にかかわる問題であるため多くの研究が行われている。この強誘電体を用いたデバイスの省電力化や小型化、高集積化を達成するためには強誘電体の薄膜化や微細加工技術が重要となってくる。またこれに伴い、高空間分解能を有する結晶構造評価手法の重要性も同時に高まっている。実際、透過電子顕微鏡 (TEM) などが強誘電体薄膜の結晶構造に関する基礎研究に用いられている。しかしながら、デバイスプロセスに目を向けてみると、そこには成膜からデバイスの完成に至るまで様々なプロセスがあり、各過程で結晶構造の変化が生じる可能性がある。これらの変化をより積極的に評価する、つまり結晶構造モニタリングすることにより、強誘電体デバイスの特性向上や歩留まりの向上など、デバイスプロセスの改善を図ることができると考えられる。結晶構造モニタリングにおいて評価手法に求められる要件としては、(デバイスの小型化や微小領域の構造評価に対応できるよう) 空間分解能が高いこと、デバイスの構造を破壊せず評価できること、また大気中で迅速に測定できることなどが挙げられる。現在主に用いられている結晶構造評価手法としては、X線回折 (XRD) や TEM、顕微ラマン分光法などがある。XRD は非常に精度の高い構造評価が可能であるが、研究室レベルの装置では空間分解能が $10\ \mu\text{m}$ 程度であり、微小領域の結晶構造評価は難しい。TEM は原子レベルの高い空間分解能を有しているが、測定においては試料の薄片化が必要であり、試料形状が限定されてしまう問題がある。顕微ラマン分光法は $1\ \mu\text{m}$ 程度と比較的高い空間分解能 (強誘電体デバイスの現在のスケールに対しては有効な空間分解能である) を有しており、また、非破壊・非接触、測定雰囲気の影響を受けにくい、測定時間が短いなど、エンジニアリングにおいて有用な特徴を有している。また、本手法で測定できる物性は、歪や配向、組成、欠陥、キャリア濃度など多岐にわたっている。これらの特徴から、顕微ラマン分光法は結晶構造モニタリングの手法として高いポテンシャルを有しているといえる。しかしながら、そのポテンシャルを生かした利用が行われているとは言い難い。この理由としては、ラマンスペクトルの解釈が難しく、評価手法が十分に確立されていないことが挙げられる。そこで本研究では、顕微ラマン分光法の強誘電体デバイスプロセスへの応用とその評価手法の確立を目指し各種実験を行った。実験は大きく2つの枠組みに分け、第3章及び第4章では基礎的な評価手法の確立を、第5章及び第6章では他の評価手法や数値シミュレーションと併用にて応用的な評価手法の確立を目指す。具体的には、第3章では配向の、第4章では歪の評価手法の確立を目的とする。第5章ではデバイスプロセスを想定して、膜の島状

加工が微小領域の結晶構造に与える影響を、第6章では実際のデバイスであるPZTマイクロカンチレバーの動作メカニズムの解析を行った。

1.2 強誘電性の発生機構

本節では、代表的な変位型の強誘電体である PbTiO_3 (PT) について説明する。PTの結晶構造はペロブスカイト構造である。 ABX_3 (A、B: 陽イオン、X: 陰イオン) の化学組成を持つ化合物の中で、Aのイオン半径がXのイオン半径と同程度であり、かつXの陰イオン配位数6、すなわち、XがX6八面体席を占有できる大きさの化合物はペロブスカイト構造あるいはペロブスカイト構造と密接に関係する結晶構造をとりやすい。Aとしてはアルカリ土類金属、アルカリ金属及び希土類金属が、また、Xとしてフッ素、塩素や酸素などが典型的であるが、Bの種類はAやXの電荷にも依存してきわめて広い。ペロブスカイトは天然鉱物 CaTiO_3 の名称であるが、上記の条件を満たす多くの ABX_3 化合物が類似の結晶構造をとることから、広くペロブスカイト型化合物という名称が用いられている[2]。Fig. 1-1 に立方晶のPTの結晶構造を示す。面心に位置するOが作る正八面体の中心にサイズの小さい Ti^{4+} が位置し、 Pb^{2+} は立方体の頂点に位置する。ペロブスカイト型化合物は室温で、立方晶をとるものは少なく、立方格子から歪んだ構造をとる。その歪みの大きさや対称性と許容因子(t)とは密接な関係がある。理想的な値は $t = 1$ であるが、実際には $0.75 < t \leq 1$ の範囲でペロブスカイト型構造が出現し、 t が小さくなるにつれて立方晶からの歪みの度合いが大きくなる。 $t = 1$ の時には三つのイオンはお互いに接していることを意味し、 $0.9 < t \leq 1.1$ で安定なペロブスカイト構造を持つ。PTは、Aサイト(Pb)とBサイト(Ti)の正イオンと、八面体を形成する酸素負イオンとの電荷中心が相転移温度(キュリー温度: T_c)以上の原形相である立方晶相(点群 O_h - $m3m$)では一致し、自発分極を持たない。相転移温度以下では、各イオンの変位により対称性の低い正方晶相(点群 C_{4v} - $4mm$)へ変化し、自発ひずみが発生し c 軸方向に伸び a 軸方向に縮むと共に、正イオンと負イオンとの電荷の中心がずれるため、電気双極子モーメントをもつようになり、自発分極が発生する。自発分極の方向は6つの $\langle 100 \rangle$ 方向のうち、1つの方向を向いている。外部電場が加わると、各イオンの変位により、ひずみが生じると共に分極も変化する。すなわち、イオン変位が分極とひずみを引き起こしている。変位方向に電氣的な自発分極を生じるので強誘電性が発現する。

1.3 本論文の構成

本論文は以下に述べる7章によって構成される。

第1章である序論では、本研究の概要について簡潔に述べ、強誘電性の発生機構の基礎的な概論を示した。

第2章では、本研究で用いた評価装置の原理について解説を行う。

第3章では、顕微ラマン分光法を用いた配向評価手法の確立について報告する。

第4章では、顕微ラマン分光法を用いた歪成分評価手法の確立について報告する。

第5章では、PZT膜の島状加工が微小領域の結晶構造に与える影響について報告する。

第6章では、PZTマイクロカンチレバーの動作メカニズムの解明について報告する。
最後に第7章において、本研究の全体の総括を行う。

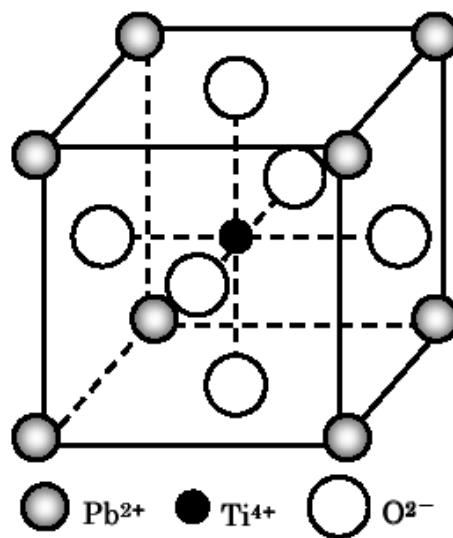


Fig. 1-1 立方晶 PbTiO_3 の結晶構造

第2章 実験装置

本章では、本実験で使用した実験装置について解説を行う。

2.1 顕微ラマン分光装置

ラマン分光法は、可視光線を物質に照射した際に生じるラマン散乱光を検出し、物質の構造を調査する構造評価手法である。ラマン散乱は1928年にRamanにより発見された現象で、物質の格子振動と光の相互作用により生じる散乱である。物質内の原子やイオンは周囲から熱エネルギーを受け取り常に振動している。この振動はそれぞれ固有の振動数をもつ基準振動の足し合わせとなっており、ラマン散乱ではこの基準振動を測定することが可能である。Fig. 2-1にラマン散乱の模式図を示す。分子に可視光線を照射した場合（分子の振動数を ν 、入射光の振動数を ω_0 とする）3種類の散乱が観測される。ひとつは可視光線と同じ振動数をもつレイリー散乱、あとのふたつは分子の振動数だけ振動数が小さくなったストークス散乱と大きくなったアンチストークス散乱である。後者の二つがラマン散乱と呼ばれている。ストークス散乱とアンチストークス散乱は分子の振動に関して同一の情報を与えるが、室温ではストークス散乱の強度が強いため、通常ストークス散乱を用いて評価が行われる。

基準振動には振動と同じ方向に伝搬する縦振動モード（Lモード）と、垂直な方向に伝搬する横振動モード（Tモード）とがある。また2種類以上の原子から構成される結晶では、第一ブリリユアンゾーンの Γ 点、つまり波数ゼロで、振動数がゼロとなる音響モード（Aモード）と、ゼロでない値を持つ光学モード（Oモード）が存在するので合計で4種類の振動モード（LA、TA、LO、TOモード）が存在する。イオン結合性の物質の場合は、Coulomb力の影響でLOモードとTOモードで周波数が異なる。通常LOモードの方が高い周波数となる。ラマン散乱では Γ 点近傍の基準振動のみが観測されるので、通常LOモードとTOモードのみが観測される。

基準振動の周波数はばね定数で決定するが、このばね定数は構成元素の種類やその構造に敏感に依存するため、各物質で固有のラマンスペクトルをもつ。また、応力や歪、組成などにも敏感に反応する。そのため、ラマン分光法を用いて物質の同定、応力・歪、組成などの評価が可能である。また、ピーク強度や半値幅も試料の配向や結晶性を反映して変化する。Fig. 2-2にはラマン分光法において評価対象となる項目と、評価可能な物性の例を示す。同図からわかるように、ラマン分光法では非常に多くの物性の評価が可能である。しかしながら同時に、ラマンスペクトルは様々な構造変化の影響を受けることを表しており、解析が難しいことがわかる。

Fig. 2-3に本研究で使用した顕微ラマン分光装置（Renishaw inVia spectroscope）の模式図を示す。光源にはAr+Kr混合ガスレーザーを用いた。分光器に導入されたレーザーは、はじめにビームエキスパンダーでビーム半径が拡大され、その後ラインパスフィルタによって単色化される。エッジフィルタに到達したビームは反射され、顕微鏡の光学系に導入される。エッジフィルタはこの角度ではミラーとして働く。顕微鏡内に導入されたレーザーは、対物レンズを通して試料に集光・照

射される。この顕微鏡にはCCDカメラが取り付けられており、試料表面の観察が可能となっている。また、対物レンズはレボルバーに設置されており、倍率の変更を迅速に行うことができる。試料上に集光されるビームの径は対物レンズに依存し、最小のビーム径は約1 μm である。試料で散乱された光は入射光と同じ経路で分光器に戻り、エッジフィルタを透過する。この時、試料より発生した強いレイリー散乱光がカットされる。エッジフィルタの後段にはレンズとスリットがあり、ここで迷光が除去される。またこのスリットは、共焦点顕微鏡における“ピンホール”に相当し、絞ることで縦方向の空間分解能が向上する。スリットを通過したビームは続くレンズにより平行光となり、グレーティングで分光されたのち、レンズを通してCCD上で結像する。グレーティングは2400本/mmと1800本/mmの2種類があり、グレーティングの溝数が多いほど波数分解能が向上する。グレーティングの角度を制御するモーターにはエンコーダ付きステッピングモーターを採用しているため、グレーティングの角度精度は通常のモーターより格段に向上している。CCDの受光エリアは2次元平面となっており、縦方向を光の分散方向に割り当て、横方向に関しては光の当たる数ピクセル分をビンニングして使用する。これにより、光の当たらない領域で生じるノイズを抑えることができるほか、ピンホールの役割、つまり横方向（前述のスリットに垂直な方向）の空間分解能を向上している。

2.2 X線回折装置

X線回折法(X-Ray Diffraction : XRD)とは、結晶性の試料にX線が入射した際に生じる回折スペクトルを観測し、結晶構造の評価を行う手法である [3]。ここでは、Fig. 2-4に示すような間隔 d で隔てられた2つの粒子に波長 λ のX線が入射した場合の回折条件について考える。図中の $\mathbf{e}_i$ 及び $\mathbf{e}_s$ はそれぞれ入射X線と散乱X線の進行方向を表す単位ベクトルである。粒子により散乱された2つのX線の行路長の差は $(\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_i) \cdot \mathbf{d}$ となる。ここで、この行路差がX線波長の整数倍になった場合、2つのX線は同位相となり強い回折が観測される。つまり、X線の回折条件は以下の式で表される

$$(\mathbf{e}_s - \mathbf{e}_i) \cdot \mathbf{d} = n\lambda. \quad (2.1)$$

ここで、式(2.1)の両辺に $1/\lambda d$ をかけ、波数 $k = 1/\lambda$ の関係をを用いると式(2.1)は

$$\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i = n/\mathbf{d} \quad (2.2)$$

と書き換えることができる。上式の $n/\mathbf{d}$ は結晶の逆格子を表している。上式より、入射と散乱の波数ベクトルの差 $\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ が結晶の逆格子 $n/\mathbf{d}$ と等しくなった際に回折が起こることがわかる。 $\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ のことを特に散乱ベクトル(Scattering vector)と呼ぶ。散乱ベクトルをいろいろと掃引することで、 $\mathbf{d}$ の方向や大きさを調べることができる。

本実験で用いたXRD装置(PANalytical X'Pert MRD)では、X線の発生源にCuターゲットを用いている。X線源から発生したX線はゲーベルミラーを介して平行光になった後、Ge回折結晶により

単色光となる。X線の検出は光電子増倍管を用いて行う。検出器の前段にはスリット幅0.09 mmの平行平板コリメータが設置されており、測定における角度分解能を向上している。可動軸は4つあり、各軸の名称とその可動方向をFig. 2-5に示す。以下ではXRDを用いた各種測定方法について説明を行う。

- 2θ - θ スキャン

2θ - θ スキャンでは 2θ 軸と ω 軸を掃引して測定を行う。この時 2θ 軸と ω 軸の角度は $2\theta = 2 \times \omega$ の関係にあり、散乱ベクトルの大きさは掃引によって変化するが、方向は変化しない。よって逆格子空間のある軸に沿って測定が行われることになる。例えば、散乱ベクトルの方向を試料表面に垂直な方向に固定して 2θ - θ スキャンを行えば、試料の面方位を決定することができる。

- ロッキンカーブ

ロッキンカーブでは 2θ を固定した状態で、 ω もしくは ψ を掃引して測定を行う。同測定では結晶の傾きなどの情報を得ることができる。

- ϕ スキャン

ϕ スキャンでは ϕ 軸を掃引して測定を行う。散乱ベクトルは傾いた格子面に合わせられる($h00$)配向の結晶などに対しては($h0l$)などの回折面が選択される)。同測定方法は、試料の面内配向の評価を行う際などに用いられる。例えば、単結晶上に成長した薄膜においては、基板と薄膜の ϕ スキャンを行い、両者のスペクトルを比較することで基板と薄膜の面内配向の関係を求められる。

- 逆格子マッピング

逆格子マッピングはその名の通り、散乱ベクトルを2次元的に掃引することで、試料の逆格子像を得る測定方法である。結晶の配向や歪状態などについて、詳細な情報を得ることができる。

2.3 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)とは、数十kVの電圧で加速した電子線を固体表面で走査することにより発生する2次電子を検出、増幅、輝度変調し画像として再生する顕微鏡である [4]。加速された電子線を試料の表面に照射すると、Fig. 2-6 入射電子と物質の相互作用のようにその試料の表面から、二次電子、反射電子、オージェ電子、X線、蛍光が発生する。これらの信号を適宜検出することで、組成分析やルミネッセンスの測定が可能である。SEMの模式図をFig. 2-7に示す。SEMは大きく分けると本体部と電気系部とから構成されている。本体部は、電子光学系、試料ステージ、2次電子検出器や電子光学系内部と試料室を真空にするための排気系から成る。電子光学系は、数keVから数十keVのエネルギーをもった細い走査電子ビームをつくるためのもので、電子銃、コンデンサレンズ、対物レンズから構成される。また、これにビームを走査するための走査コイル等が付属している。電気系部は、電子銃に供給する安定化高圧電源、信号増幅・処理器等から構成されている。

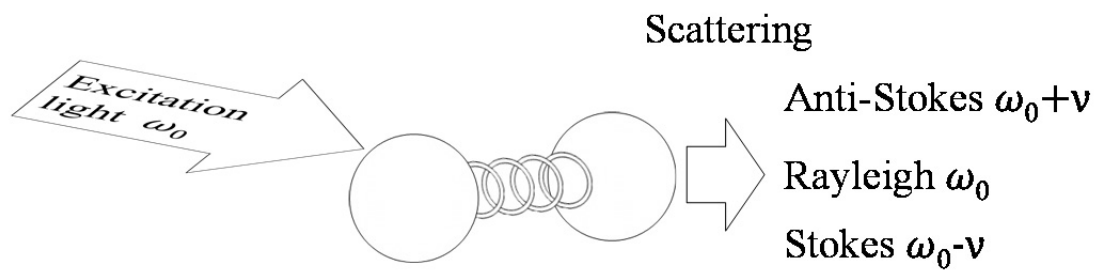


Fig. 2-1 ラマン散乱の模式図

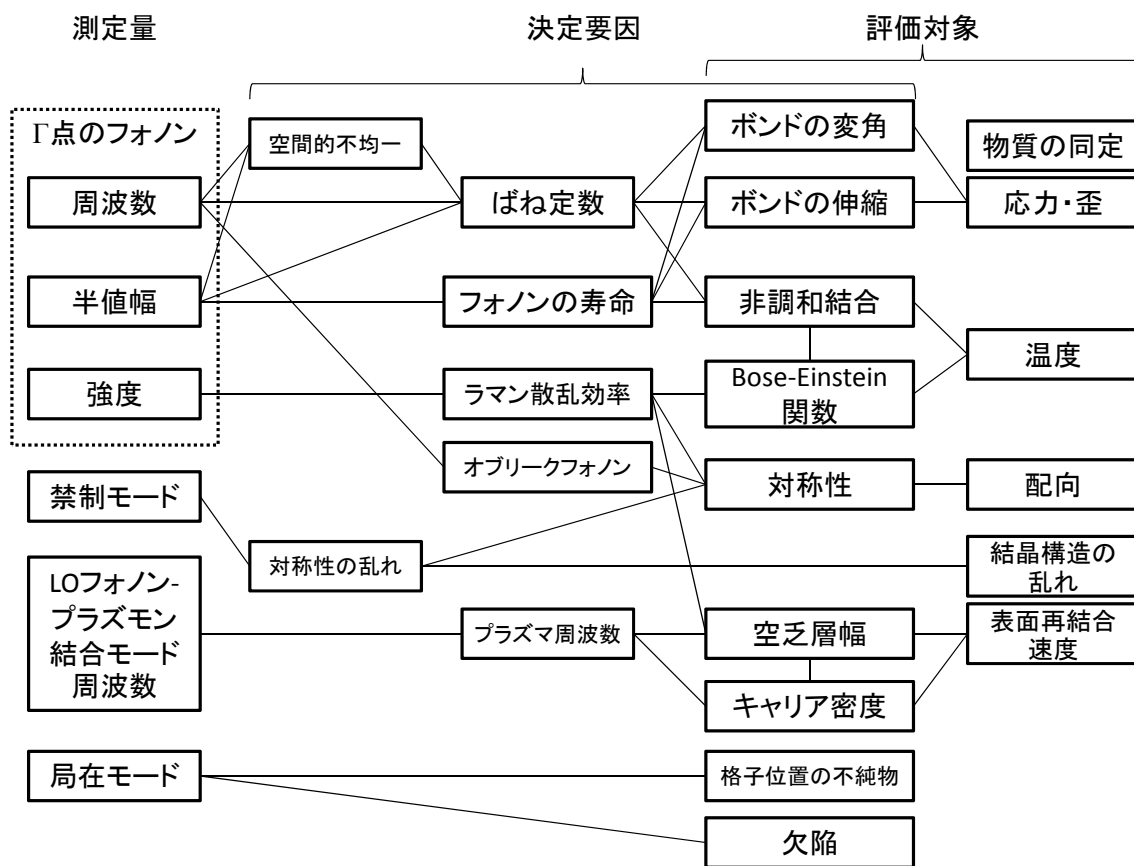


Fig. 2-2 ラマン分光法において測定される量とそれらを決めている要因及び評価対象の例

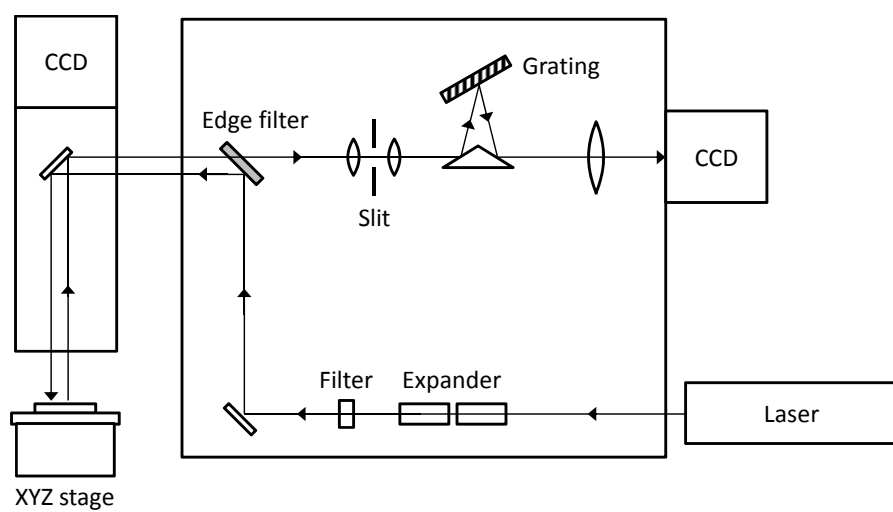


Fig. 2-3 顕微ラマン分光装置の模式図

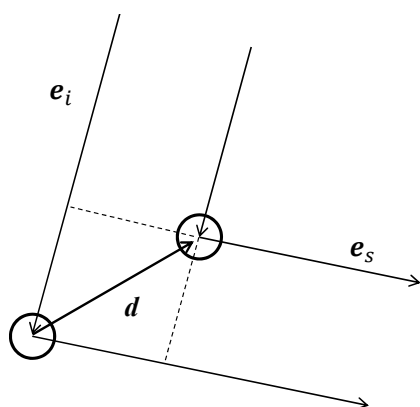


Fig. 2-4 回折の模式図

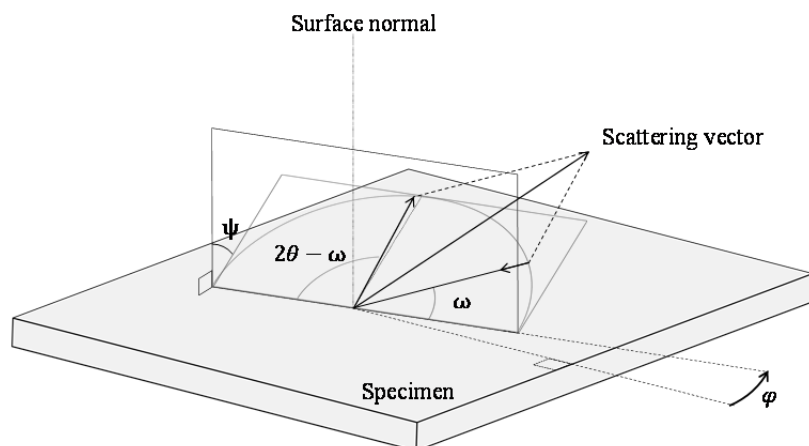


Fig. 2-5 XRD の各可動軸の名称とその可動方向

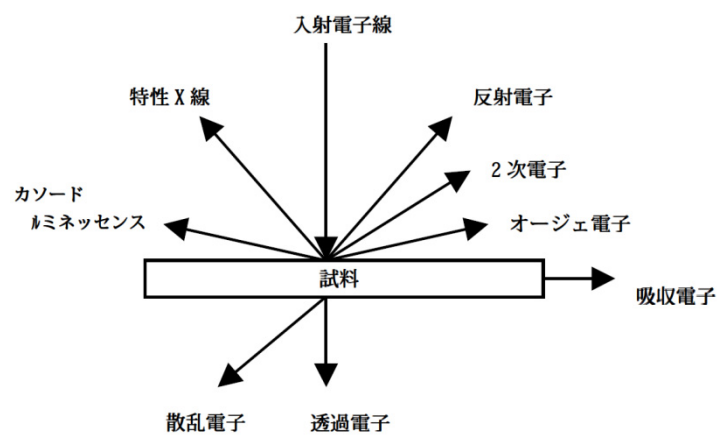


Fig. 2-6 入射電子と物質の相互作用

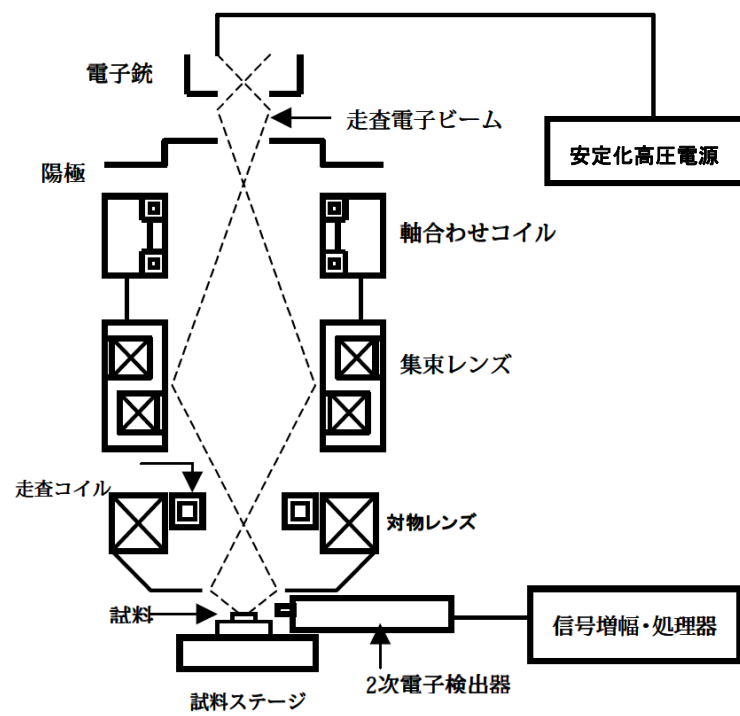


Fig. 2-7 走査型電子顕微鏡の概略図

第3章 ラマン分光法を用いた Pb(Zr, Ti)O₃ 膜のドメイン体積分率の評価

Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃ (PZT) の電気特性は結晶の配向に強く依存することが知られている。配向評価の技術は非常に重要なものである。得に最近では、強誘電体の薄膜化や微細化により微小領域の配向の影響力が大きくなっており、それに伴い高い空間分解能を有する配向評価手法の重要性が高まっている。配向の評価には様々な手法が用いられているが、中でも顕微ラマン分光法は高い空間分解能と優れたレスポンスタイムを有し、また測定雰囲気の影響を受けないという特徴から微小領域の評価やその場観察に適している。ラマン分光法による配向評価手法は、ラマン散乱光の強度が配向に依存することに基づいている。このラマン散乱の配向依存性は量子論的な選択則(これはラマンテンソルにより表される)と、光子とフォノンの運動量保存則によるものである。このことを利用してラマン散乱光の強度から結晶の配向を評価することが可能である。顕微ラマン分光法を用いた PZT 薄膜の配向評価に関しては Nishida によりすでに報告されている [5]。彼らは同手法を用いて PZT 薄膜の *a/c* ドメイン量の定量評価を行っている。しかしながら、彼等の評価手法では偏光測定を行う必要があり、面内配向が無秩序である一軸配向膜の評価は難しい。近年では、Micro Electro Mechanical System (MEMS) デバイス用に Si 基板上に PZT 膜が成膜されているが、これらの膜はいずれも一軸配向膜であり [6]、面内配向に依存しない配向評価手法が求められる。そこで本章では、面内秩序性をもたない PZT 膜に対しても適用できるドメイン量の評価手法について検討を行った。

3.1 実験方法

試料には、パルス化学気相成長法 (MOCVD) を用いて (100) MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長した PZT 膜を用いた。PZT 膜の Zr/(Zr+Ti) 比は 0.35、結晶方位は (100)/(001) 優先配向である。*c* ドメイン ((001) 面) の体積分率 (以下 V_c と記す) は、膜厚及び成膜温度を調整することで 64 ~ 96% の間で制御した。詳しい制御方法は Kim によって報告されている [7]。

ラマン分光測定では Ar⁺ レーザー (514.5 nm) を励起光源として用い、後方散乱配置で測定を行った。レーザースポットは直径約 2 μm、レーザースパワーは数 mW とした。レーザの直線偏光状態を解消するために (詳しい理由は後述する)、λ/2 波長板を Fig. 3-1 のような回転機構に取り付け、モーターで常に回転させることで入射光の偏光方向を回転させた。

3.2 実験結果及び考察

正方晶相の PZT は点群 C_{4v} に属しており、3 つの A_1 、1 つの B_1 、4 つの E モードの計 8 つのラマン活性な光学モードが存在する [8]。

B_1 モードは一つの E モードと縮退しており、*Silent* モードと呼ばれている。各モードには横振動する成分 (Transverse Optical Mode: TO) と縦振動する成分 (Longitudinal Optical Mode: LO) とがあるが、イオン結晶の場合、長距離力 (Coulomb 力) の影響により両者は異なる振動数を持つ。通常 LO モードの方が TO モードに比べ高い振動数を持つ。ラマン散乱の散乱効率 S はラマンテンソル

と光の偏光ベクトルを用いて次のように表わされる。

$$S \propto |\boldsymbol{\pi}_s \cdot \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\pi}_i|^2 \quad (3.1)$$

ここで $\boldsymbol{\pi}_i$ 及び $\boldsymbol{\pi}_s$ は入射光及び散乱光の偏光ベクトル。 $\mathbf{R}$ はラマンテンソルである。各振動モードのラマンテンソルは以下ようになる。

$$A_1 = \begin{bmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{bmatrix} \quad B_1 = \begin{bmatrix} c & & \\ & c & \\ & & \end{bmatrix} \quad E_x = \begin{bmatrix} & e \\ & \\ e & \end{bmatrix} \quad E_y = \begin{bmatrix} & & \\ & & e \\ e & & \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

ここで A_1 モードのラマンテンソル a は非常に小さいことが知られている。このため、後方散乱配置において、基板に垂直な方向から光を入射した場合、 a ドメインからは A_1 、 B_1 及び E モードが、 c ドメインからは B_1 モードのみが観測される。ここで入射光が円偏光であった場合、各モードのピーク強度と V_c の関係は以下のように表わされる。

$$I_{A_1(iTO)} \propto A_i \cdot (1 - V_c) \quad (3.3a)$$

$$I_{E(iTO)} \propto E_i \cdot (1 - V_c) \quad (3.3b)$$

$$I_{\text{silent}} \propto B_c \cdot V_c + (B_a + E) \cdot (1 - V_c) \quad (3.3c)$$

ここで A_i 、 B_a 、 B_c 及び E_i はそれぞれ $A_1(iTO)$ 、 a ドメインの B_1 、 c ドメインの B_1 及び $E(iTO)$ モードの散乱効率を表す。 B_c は B_a の 2 倍であるので、 I_{silent} は次のように書き直せる

$$I_{\text{silent}} \propto (B_a + E) + (B_a - E)V_c \quad (3.4)$$

もし $B_a \approx E$ であれば、 I_{silent} は V_c に依存しないことになる。上記の式から、 A_1 または E モードの絶対強度を用いて V_c を見積もることができると考えられる。しかしながら、ラマン散乱の強度は試料の表面状態に強く影響を受けることから、絶対強度ではなく相対強度から V_c の見積もりを行うのが望ましい。そのため、本実験では *Silent* モードと $A_1(iTO)$ モードの強度比 $I_{r,i}$ ($= I_{A_1(iTO)} / I_{\text{silent}}$) と V_c の関係を実験的に求め、 $I_{r,i}$ を用いて V_c の評価が可能であるかどうかの検討を行う。なお、面内配向のバラつきがラマン散乱強度に与える影響を抑えるために、 $\lambda/2$ 波長板を回転させて入射光の偏光方向を回転させた (Fig. 3-1)。

Fig. 3-2 に各 V_c を有する PZT 膜より得られたラマンスペクトルを示す。すべての膜において典型的な正方晶相 PZT のラマンスペクトルが得られた。 V_c の値が増加するに伴い、 A_1 モードの強度が *Silent* モードの強度に対して低下していることが分かる。各モードの強度を求めるために、ローレンツ関数を用いてフィッティングを行った。なお、 $A_1(2TO)$ モードは非対称ピークであるため、複数のピークを用いてフィッティングを行った。その結果を Fig. 3-3 ラマンスペクトルのフィッティング結果

に示す。フィッティングにより得られた *Silent* モードと A_1 モードの強度比を V_c に対してプロットしたものを Fig. 3-4 $A_1(\text{TO})$ モードの強度比と V_c の関係に示す。同図から V_c とピーク強度比 $I_{r,i}$ が線形の関係になっていることが分かる。Fig. 3-4 $A_1(\text{TO})$ モードの強度比と V_c の関係のデータに対し線形フィットを行うことにより、 $A_1(2\text{TO})$ 及び $A_1(3\text{TO})$ モードの強度比と V_c の関係に関して以下の式が得られた。

$$A_1(2\text{TO}): V_c = -(I_{r,2} - 0.516)/0.004 \quad (3.5a)$$

$$A_1(3\text{TO}): V_c = -(I_{r,3} - 1.385)/0.013 \quad (3.5b)$$

これらの関係を用いることで PZT 膜の V_c の評価が可能であると考えられる。

なお、PZT では $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比によってラマン散乱のピーク強度が変化することが知られており、他の組成比を持つ PZT に今回の結果を適用する場合は、定量的な分析ではなく定性的な分析となる。

3.3 本章の結論

本章では基礎研究として、顕微ラマン分光法を用いた面内配向に依存しない PZT 薄膜のドメイン体積分率評価手法の確立を目的に実験を行った。ラマンテンソル及び運動量保存則より、入射光が円偏光の場合におけるラマンピーク強度と体積分率の関係を求め、それを実験的に確認した。その結果、ピーク強度比と体積分率が線形の関係にあることが明らかとなり、顕微ラマン分光法を用いて、膜の面内配向に依存することなく、体積分率を評価することが可能となった。

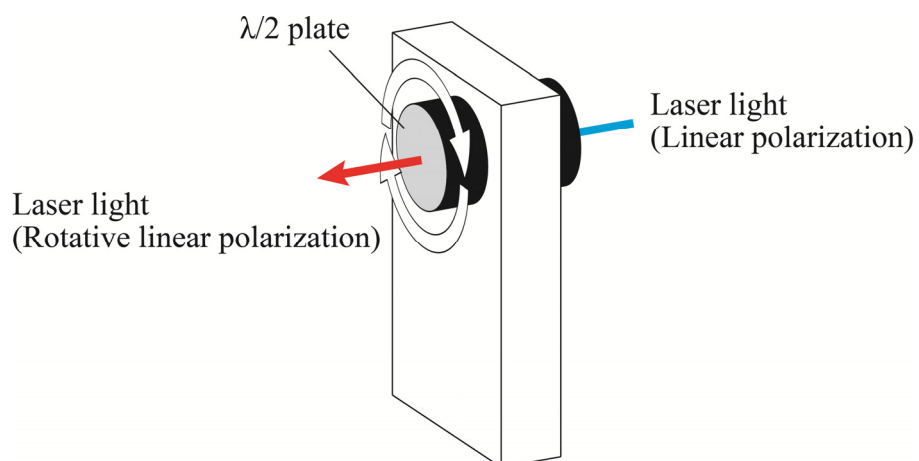


Fig. 3-1 $\lambda/2$ 波長板の回転機構の模式図
波長板はモーターの力で常に回転している

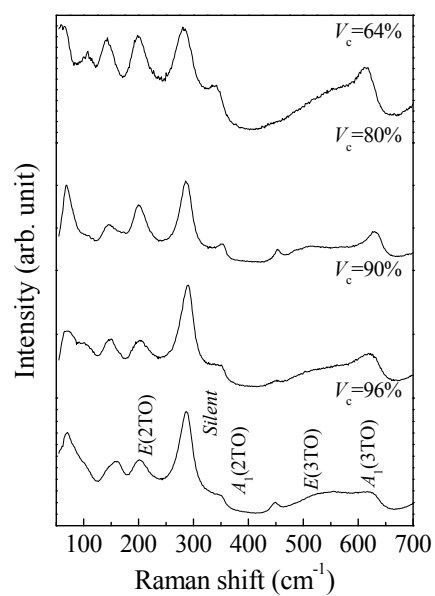


Fig. 3-2 各 V_c を有する PZT 膜から得られたラマンスペクトル

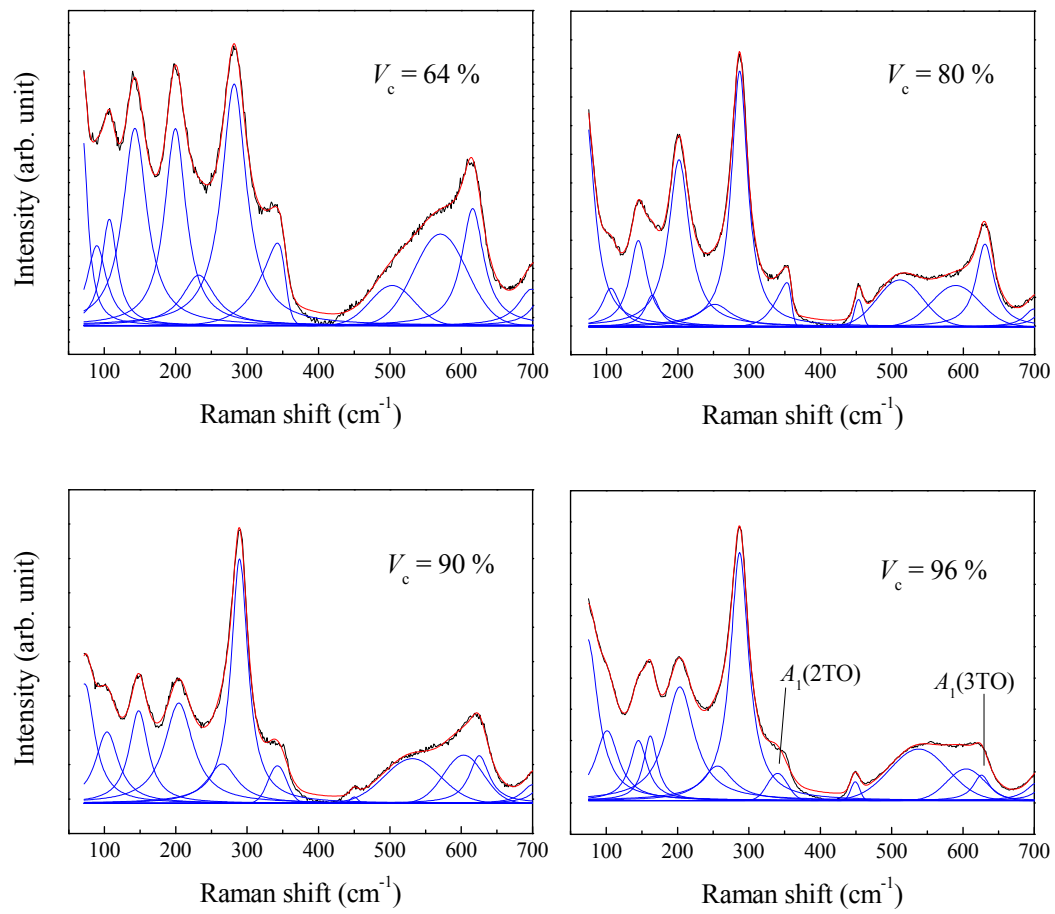


Fig. 3-3 ラマンスペクトルのフィッティング結果
黒線は測定データ、赤線はフィッティング結果を示す

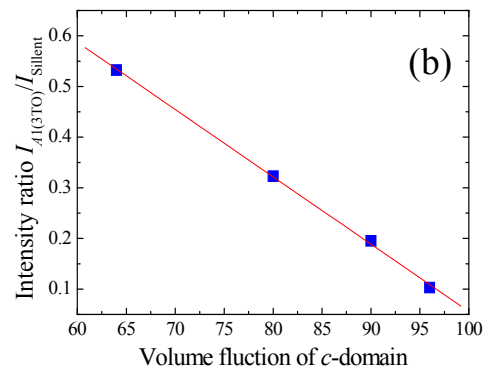
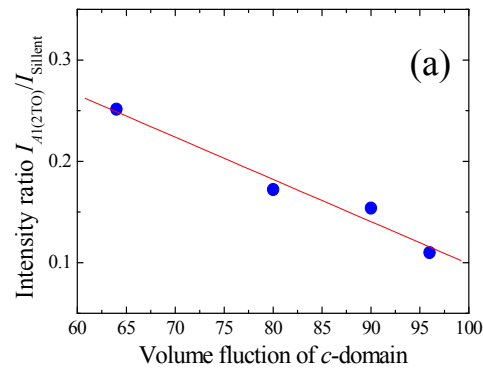


Fig. 3-4 $A_1(\text{TO})$ モードの強度比と V_c の関係
(a) $A_1(2\text{TO})$ モード、(b) $A_1(3\text{TO})$ モード

第4章 顕微ラマン分光法による PbTiO₃ 薄膜の歪成分評価

強誘電体材料の諸特性は歪の影響を受けることがよく知られている [9; 10; 11]。この影響は歪の大きさはもちろんのこと、歪の方向にも依存する。例えば、PbTiO₃ (PT) のキュリー温度は静水圧下では低下するが [12; 13]、2 軸応力に対しては高くなる [14; 15]。最近ではこのような歪に対する特性の変化をデバイス設計に利用しようとする、歪エンジニアリングという考え方も現れており、歪の評価手法及びその制御手法の重要性が増してきている。これまで歪の評価には X 線回折 (XRD) や透過電子顕微鏡 (TEM)、顕微ラマン分光法などが用いられてきた (顕微ラマン分光法で実際に評価されてきたのは応力である)。顕微ラマン分光法は 1 μm 程度の比較的高い空間分解能や高いレスポンスタイムを有し、また測定雰囲気の影響を受けないという特徴から、歪評価手法としてその応用範囲は広い。しかしながら実際には、強誘電体の歪解析に関して、顕微ラマン分光法の応用は基礎的な研究にとどまり [16; 17; 18; 19; 20]、その特徴を十分に生かした応用が行われているとは言い難い。これは従来の手法が静水圧にのみ対応していることに原因があると考えられる。つまり 2 軸応力が発生する膜などでは、歪の解析はもとより応力の解析すら困難であることを示している。材料の特性に影響を及ぼすのは歪であることから、評価手法としては応力ではなく、歪成分 (結晶の各軸の歪) を分離して評価できることが望ましい。そこで本章では、正方晶系強誘電体の基礎材料である PT 薄膜を用い、顕微ラマン分光法による歪成分評価手法の確立を目的に実験を行った。

4.1 実験方法

本実験ではパルス有機金属化学気相成長法を用い、成膜温度 600°C で各種基板上に成膜した PT 薄膜を用いた。PT 薄膜に生じる歪を変化させるために、PT 薄膜の膜厚及び基板を変え成膜を行った。基板には (100)_cSrRuO₃/SrTiO₃、(100)MgO、(100)LaAlO₃/Sr(Al, Ta)O₃ 及び (100)SrRuO₃/LaNiO₃/CaF₂ の 4 種類の基板を用いた。成膜時間を変えることで 50 ~ 400 nm の間で膜厚の制御を行った。格子定数の測定には X 線回折装置を用いた。

ラマン測定においては、Ar+Kr ガスレーザーの 514.5 nm 発振線を励起光源として用い、後方散乱配置にて測定を行った。励起光による試料の温度上昇を避けるために、レーザーパワーは 6 mW とした。試料上への励起光の集光には NA = 0.46 の 40 倍対物レンズを用いた。

4.2 実験結果及び考察

ラマン分光法による IV 族や III-V 族、II-VI 族半導体の応力評価においては Cerdeira のモデルが用いられてきた [21]。調和振動子モデルでは、光学フォノンの運動方程式は歪による影響を含めると以下の式で表される

$$\bar{m}\ddot{u}_i = -\sum_k K_{ik}u_k = -\left(K_{ii}^{(0)}u_i + \sum_{klm} \frac{\partial K_{ik}}{\partial \varepsilon_{lm}} \varepsilon_{lm}u_k\right) \quad (4.1)$$

ここで u_i 、 $\bar{m}$ 、 ε はそれぞれ原子の変位、換算質量、歪を表す。歪は $\varepsilon = (d - d_0)/d_0$ と定義され、 d は有歪結晶の格子定数、 d_0 は無歪結晶の格子定数である。今回無歪 PT 結晶の格子定数として $a = 3.900$ 及び $c = 4.148 \text{ \AA}$ [22]を用いた。 i 、 k 、 l 、 m は1、2 または3 のいずれかの値を取り、それぞれ PT のユニットセルの x 軸、y 軸、z 軸を表す。 $K_{ii}^{(0)} = \bar{m}\omega_0^2$ は歪ゼロの状態における有効ばね定数である。 $\partial K_{ik}/\partial \varepsilon_{lm} = K_{iklm}^{(1)}$ は歪 ε_{lm} によるばね定数 K_{ik} の変化を表す。正方晶相の対称性を考慮すると、 $K_{iklm}^{(1)}$ には以下の等式が成り立つ

$$\begin{aligned} K_{1111}^{(1)} &= K_{2222}^{(1)} = \bar{m}p_1 \\ K_{3333}^{(1)} &= \bar{m}p_2 \\ K_{1122}^{(1)} &= K_{2211}^{(1)} = \bar{m}q_1 \\ K_{2233}^{(1)} &= K_{1133}^{(1)} = \bar{m}q_2 \\ K_{3311}^{(1)} &= K_{3322}^{(1)} = \bar{m}q_3 \\ K_{1212}^{(1)} &= K_{2121}^{(1)} = K_{1221}^{(1)} = K_{2112}^{(1)} = \bar{m}r_1 \\ K_{2323}^{(1)} &= K_{1313}^{(1)} = K_{3113}^{(1)} = K_{3223}^{(1)} = \bar{m}r_2 \\ K_{3131}^{(1)} &= K_{3232}^{(1)} = K_{2332}^{(1)} = K_{1331}^{(1)} = \bar{m}r_3 \end{aligned}$$

上式で導入した定数 p 、 q 、 r は歪ポテンシャルと呼ばれている。(4.1)式が成り立つためには、変位 u_i の係数で作った行列がゼロであればよい。よって以下の永年方程式が得られる

$$\begin{vmatrix} p_1\varepsilon_{11} + q_1\varepsilon_{22} + q_2\varepsilon_{33} - \lambda & 2r_1\varepsilon_{12} & 2r_2\varepsilon_{13} \\ 2r_1\varepsilon_{12} & p_1\varepsilon_{22} + q_1\varepsilon_{11} + q_2\varepsilon_{33} - \lambda & 2r_2\varepsilon_{23} \\ 2r_3\varepsilon_{13} & 2r_3\varepsilon_{23} & p_2\varepsilon_{33} + q_3(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (4.2)$$

$$\lambda = \omega^2 - \omega_0^2 \quad (4.3)$$

ここで ω 及び ω_0 はそれぞれ有歪、無歪 PT 結晶のフォノンの周波数を表す。いま、せん断歪を無視して主歪のみに注目すると、 $E(iTO)$ モード(単位セルの x 方向に振動するモード)に関して以下の形の式を得る

$$p_{1,i}\varepsilon_{11} + q_{1,i}\varepsilon_{22} + q_{2,i}\varepsilon_{33} - \lambda_{E(iTO)} = 0 \quad (4.4)$$

(4.4)式はベクトル表記で $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p}_i = \lambda_{E(iTO)}$ のように書くことができる。以下では、モードの周波数シフトから歪成分を評価することができるよう式変形を行っていく。まず $E(1TO)$ 、 $E(2TO)$ 及び $E(3TO)$ モードに関する(4.4)式を結合すると

$$[\varepsilon_{11} \quad \varepsilon_{22} \quad \varepsilon_{33}][\mathbf{p}_1 \quad \mathbf{p}_2 \quad \mathbf{p}_3] = [\lambda_{E(1TO)} \quad \lambda_{E(2TO)} \quad \lambda_{E(3TO)}] \quad (4.5)$$

となる。上式の両辺に右から $[\mathbf{p}_1 \ \mathbf{p}_2 \ \mathbf{p}_3]$ の逆行列をかけると以下の式を得る

$$[\varepsilon_{11} \ \varepsilon_{22} \ \varepsilon_{33}] = [\lambda_{E(1TO)} \ \lambda_{E(2TO)} \ \lambda_{E(3TO)}][\mathbf{p}_1 \ \mathbf{p}_2 \ \mathbf{p}_3]^{-1} \quad (4.6)$$

$$\varepsilon_{ii} = [\lambda_{E(1TO)} \ \lambda_{E(2TO)} \ \lambda_{E(3TO)}] \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{p}}_i \end{bmatrix}$$

$$\varepsilon_{ii} = \bar{p}_{1i}\lambda_{E(1TO)} + \bar{p}_{2i}\lambda_{E(2TO)} + \bar{p}_{3i}\lambda_{E(3TO)} \quad (4.7)$$

ここで $\bar{\mathbf{p}}_i$ は $[\mathbf{p}_1 \ \mathbf{p}_2 \ \mathbf{p}_3]$ の逆行列の i 番目の列ベクトルである。もし $\bar{\mathbf{p}}_i$ が既知となれば、 $E(\text{TO})$ モードの周波数シフトより歪成分を評価することが可能となる。ここで $A_1(\text{TO})$ モードに関して(4.7)式と同様の式を導出することは可能であるが、PT においては、 $A_1(\text{TO})$ モードは結晶の非調和性によりピークが重複し、モードの周波数の決定が困難となる [23]。そのため本研究では $E(\text{TO})$ モードを用いることとした。 $\bar{\mathbf{p}}_i$ は歪量の異なる 3 種類の試料を用意し、それぞれ歪量とモード周波数を測定し連立方程式を解けば求めることが原理的には可能であるが、通常、測定における誤差により正しい解を得ることができない。そのため、より多くの試料の実験値を用いて優決定系の方程式を作成し、これを解くことにより最少二乗解として $\bar{\mathbf{p}}_i$ を求めることとした。具体的には優決定系の方程式は以下の形をしている

$$\begin{bmatrix} \lambda_{E(1TO)} & \lambda_{E(2TO)} & \lambda_{E(3TO)} \\ \lambda'_{E(1TO)} & \lambda'_{E(2TO)} & \lambda'_{E(3TO)} \\ \lambda''_{E(1TO)} & \lambda''_{E(2TO)} & \lambda''_{E(3TO)} \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{p}}_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_i \\ \varepsilon'_i \\ \varepsilon''_i \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

ここで、添え字のダッシュ記号は試料の違いを表している。この式の解は正規方程式 $\bar{\mathbf{p}}_i = \boldsymbol{\varepsilon}_i(\boldsymbol{\lambda}^T \boldsymbol{\lambda})^{-1}$ を解くことにより求めることができる。疑似逆行列 $(\boldsymbol{\lambda}^T \boldsymbol{\lambda})^{-1}$ は特異値分解を用いて求めた。特異値分解のアルゴリズムには文献 [24]に記載のプログラムを用いた。

以下でPT薄膜の結晶構造や、 λ 及び ε を実験的にどのように求めるのかを具体的に述べる。Fig. 4-1 に各基板上に堆積したPT薄膜(膜厚 300 nm)の 2θ - θ スペクトルを示す。いずれの基板においても 200 及び 002 回折ピークのみが観測されることから、PT 薄膜は(100)/(001)優先配向であることが分かる。Fig. 4-2 に $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 基板上に堆積したPT薄膜(膜厚 300 nm)の高分解能 XRD 逆格子マッピング(HRXRD-RSM)パターンを示す。同図より PT の 200 回折スポットが2つのスポットに分離していることがわかる。これはPTの双晶構造の存在を示している。このスポットの中心位置からの傾き角は約 2.8° であった。この結晶の傾きがラマン測定に及ぼ

す影響に関しては(ラマン測定ではオブリークフォノンの影響により励起光と結晶の角度に依存してピーク位置が変化する)、Foster の報告と比較するとほぼ無視できるものであると考えられる [23]。なお各 PT 薄膜の面外方向の格子定数は HRXRD-RSM パターンの 200 及び 002 回折スポットの位置より求めた。Fig. 4-2 と同じ試料の PT 及び SrTiO₃ 基板の 204 回折ピークの ϕ スキャンの結果を Fig. 4-3 に示す。同図からわかるように、PT 及び基板のピーク位置は一致しており、同膜がエピタキシャル成長していることがわかる。 $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 以外の基板上に堆積した PT 薄膜に関してもエピタキシャル成長していることを確認している。PT 薄膜の面内方向の格子定数を求めるために、視射角入射による XRD 測定を行った。膜表面と入射 X 線の角度は 0.2° とした。同測定より得られた PT 薄膜の 2θ - θ スペクトルを Fig. 4-1 に示している。通常測定の 2θ - θ スペクトルと比較すると、視写角入射では基板のピークが消えていることがわかる。これは入射した X 線が試料表面で全反射し、基板まで到達しなかったことによる。

Fig. 4-4 に各基板上に堆積した PT 薄膜(膜厚 300 nm)の Cross 偏光ラマンスペクトルを示す。ラマン選択則に従い E モードのみが観測されている。これは PT 薄膜の面内配向の秩序性の高さを示している。また XRD の測定結果と同様に、PT 薄膜及び基板以外の化合物によるピークは観測されなかった。ここで、後方散乱配置において同膜を測定した場合、ラマン選択則及び運動量保存の法則より、得られた $E(\text{TO})$ モードは(100)配向の単位セル(a ドメイン)の情報のみを含んでいる。つまり、観測される $E(\text{TO})$ モードのピークシフトは(100)配向単位セルの面外歪($\varepsilon_{a\perp} \approx \varepsilon_{22}$)及び面内歪($\varepsilon_{a\parallel} \approx \varepsilon_{11}$, $\varepsilon_{c\parallel} \approx \varepsilon_{33}$)に対応づけることができる(結晶の配向と各結晶軸の名称の関係を Fig. 4-5 に示す)。なおここでは、歪量が最も少なかった PT 薄膜(0.02%以下)のピーク位置($E(1\text{TO}) = 89.72$, $E(2\text{TO}) = 218.07$, $E(3\text{TO}) = 505.57 \text{ cm}^{-1}$)を ω_0 とした。各ピークの位置はピークフィットを用いて求めた。顕微ラマン測定では、測定領域が試料サイズに対して非常に小さく、試料の不均一性の影響を受けやすい。そこで、各試料において 25 点の測定を行い、それらの平均値を計算に用いた。 $\overline{p}_i$ の計算では PT 薄膜(2 軸応力)以外にも静水圧の実験データが必要であるが、これは文献 [13; 25]より引用した。

計算した $\overline{p}_i$ の値を TABLE 1 に示す($\overline{p}_i$ の計算において歪の単位は%とした)。

TABLE I. (4.8)式より計算された $\overline{p}_i$ の値

$\overline{p}_{11}$ (%/cm ⁻²)	-6.48 E-5	$\overline{p}_{12}$	-1.82 E-4	$\overline{p}_{13}$	-3.31 E-4
$\overline{p}_{21}$	-1.99 E-5	$\overline{p}_{22}$	-5.63 E-6	$\overline{p}_{23}$	3.03 E-4
$\overline{p}_{31}$	-2.19 E-5	$\overline{p}_{32}$	-2.96 E-5	$\overline{p}_{33}$	-6.81 E-5

この値を用いてラマン測定より求めた歪と、XRD より求めた歪の関係を Fig. 4-6 に示す。2 軸応力(薄膜)及び静水圧いずれにおいても、ラマン測定及び XRD で求めた歪の間には線形の関係があることがわかる。また両者の標準偏差は 2 軸応力(薄膜)において 0.05 ($\varepsilon_{a\parallel}$)、0.07 ($\varepsilon_{a\perp}$)、0.07% ($\varepsilon_{c\parallel}$)、静水圧においては 0.10 (ε_{11})、0.10 (ε_{22})、1.37% (ε_{33})と小さい。これらの結果は、ラマン分光

法を用いて歪成分を測定することが可能であることを示している。次に本手法の有効性を確認するために、MgO 基板上に堆積した PT 薄膜の歪成分の膜厚依存性をラマン分光法を用いて評価した。これらの試料は $\bar{p}_i$ の計算で用いた試料とは異なる。Fig. 4-7 にラマン分光法及び XRD より求めた結果を合わせて示す。同図からわかるように、ラマン分光法で求めた歪成分は XRD で求めた結果と非常によい一致を示しており、本手法の有効性を示す結果となっている。本章で用いたモデル式は現象を非常に単純化したものであり、他の正方晶系材料にも適用可能であると考えられる。今回得られた結果は、“ラマン分光法による歪成分評価”という新しい解析手法を提案するものであるといえる。

今回の実験においては、解析を簡単にするために(100)/(001)配向のエピタキシャル PT 薄膜を用い、さらに主歪のみに注目して解析を行った。このため、今後、多結晶膜への適用の可能性や、せん断歪の影響について検討していく必要があると考えられる。またフォノンの周波数は歪以外の影響も受けるため、それらの影響も考慮していく必要があると考えられる。

4.3 本章の結論

本章では基礎研究として、顕微ラマン分光法による PT 薄膜の歪成分評価手法の確立を目的に実験を行った。

歪評価のための数式は、Cerdeira のモデルにおいて正方晶相の対称性を考慮して導出した。さらに計算に必要となる各定数は、歪量の異なる PT 薄膜を複数用意し、それらの歪及びラマンピーク位置より構成した優決定系の方程式を解くことにより、最少二乗解として求めた。これらの値を用いてラマン分光法より求めた歪成分と、XRD より求めた歪成分は非常によい一致を示し、顕微ラマン分光法を用いて歪成分の評価が可能であることが示された。本章で用いたモデル式は現象を非常に単純化したものであり、他の正方晶系材料にも適用可能であると考えられる。今回得られた結果は、“ラマン分光法による歪成分評価”という新しい解析手法を提案するものであるといえる。

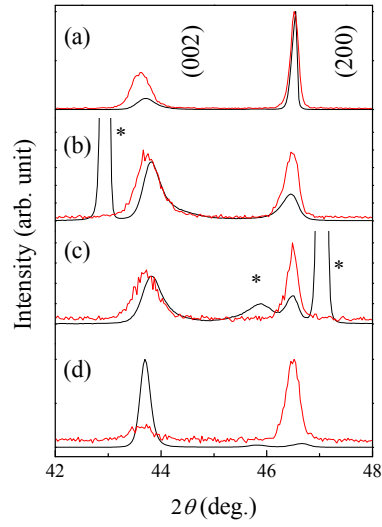


Fig. 4-1 300 nm の膜厚を有する PT 膜の 2θ - θ スペクトル
 (a) $\text{cSrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 、(b) MgO 、(c) $\text{LaAlO}_3/\text{Sr}(\text{Al}, \text{Ta})\text{O}_3$ 、
 (d) $\text{cSrRuO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{CaF}_2$ 基板
 黒線は通常の測定、赤線は視射角入射により得られたスペクトル。
 * は基板のピークを表す

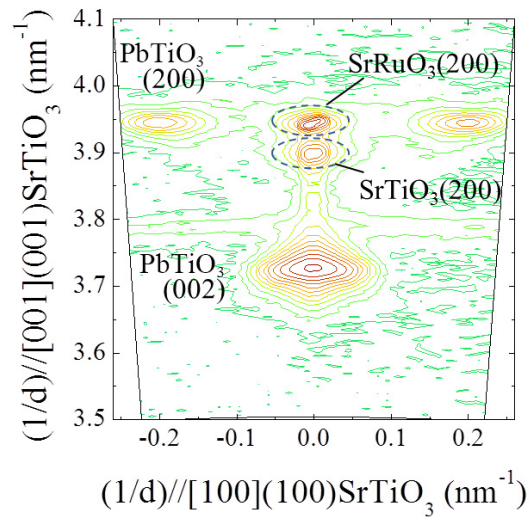


Fig. 4-2 PT(300 nm)/ $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ の HRXRD-RSM パターン

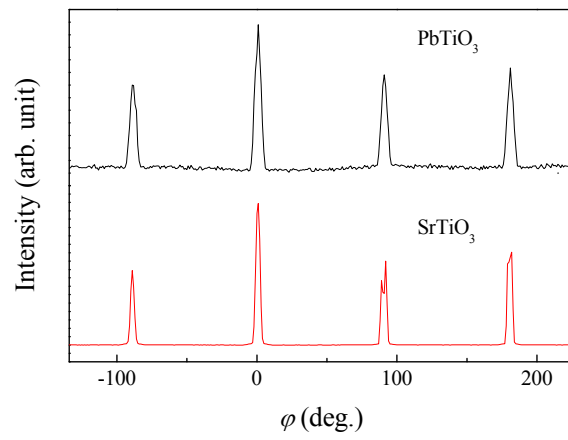


Fig. 4-3 PT(300 nm)/SrRuO₃/SrTiO₃ の 204 回折ピークの ϕ スキャンスペクトル

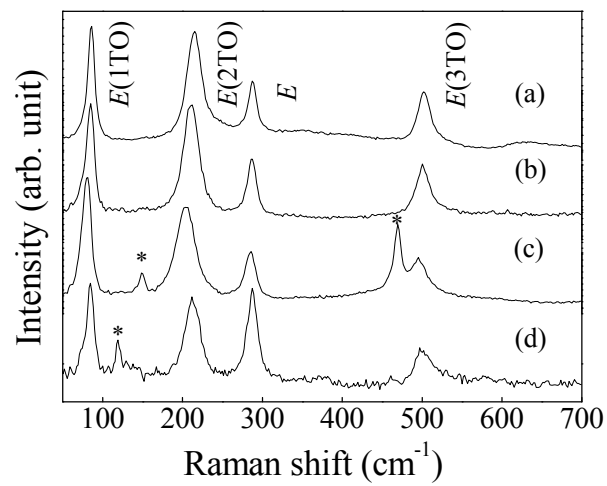


Fig. 4-4 PT の Cross 偏光ラマンスペクトル

(a) c -SrRuO₃/SrTiO₃、(b) MgO、(c) LaAlO₃/Sr(Al, Ta)O₃、
(d) c -SrRuO₃/LaNiO₃/CaF₂ 基板

* は基板のピークを表す

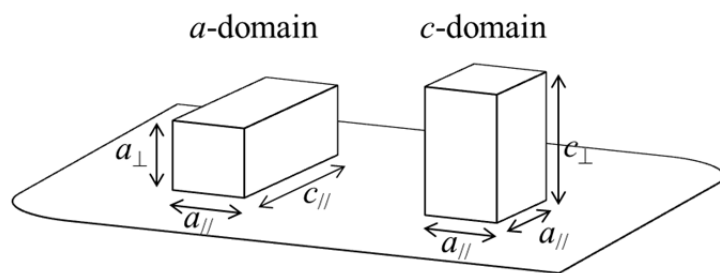


Fig. 4-5 正方晶相強誘電体における結晶配向の模式図と各結晶軸の名称

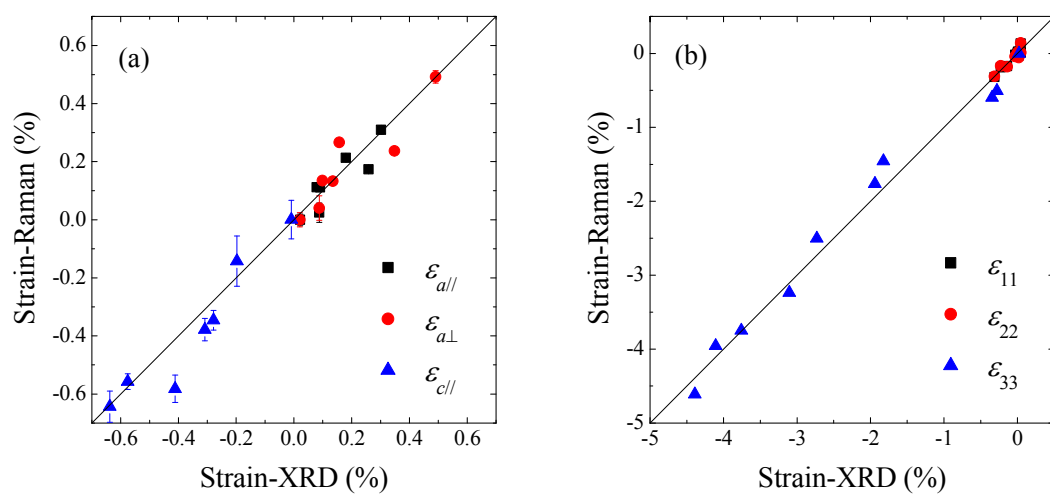


Fig. 4-6 XRD 及びラマン分光法より求めた歪成分の関係

(a)2 軸応力(薄膜) 及び(b)静水圧

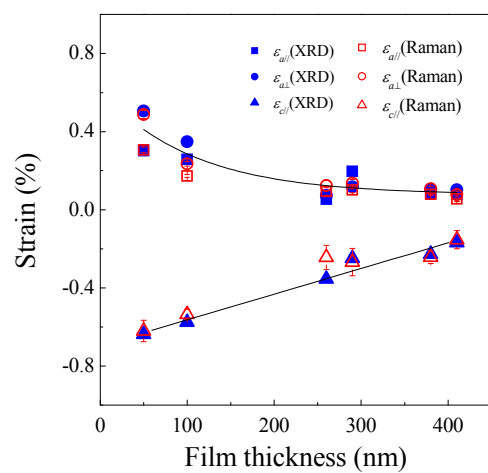


Fig. 4-7 PT/MgO における歪成分の膜厚依存性

第5章 Pb(Zr, Ti)O₃ 厚膜及び島における深さ方向への結晶構造変化の評価

Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃ (PZT) は大きな残留分極や電気機械結合係数を有するため幅広く利用されている強誘電体材料である。最近では Micro Electro Mechanical System (MEMS) デバイスの需要の高まりとともに、PZT の薄膜化や微細加工に関する研究が多く報告され始めている。PZT は PbTiO₃ (正方晶相) と PbZrO₃ (斜方晶相) の固溶体で、結晶中の Zr/(Zr+Ti) 比 (以後 x と表記) に対して結晶構造及び電気特性が大きく変化する。PZT の結晶構造は $x < 0.53$ では正方晶相、 $x > 0.53$ では菱面体晶相となる。特に $x = 0.53$ の組成はモルフォトロピック相境界 (MPB) と呼ばれており、この組成において電気機械結合係数や誘電率などの電気特性が著しく向上することが知られている [26]。MPB においては正方晶相と菱面体晶相が混在する [27; 28]。最近では Noheda によって単斜晶相の存在が明らかにされており、結晶構造と電気特性の関係性に注目が集まっている [29]。PZT を膜化するとバルクとは大きく異なる性質を示す。PZT 膜ではバルクで観測されるような MPB における電気特性の大きな向上は観測されない [30]。また正方晶相と菱面体晶相は x の広い範囲で混在する。このようなバルクと膜の性質の違いは、基板による拘束が原因であると考えられており、そのことを示唆する研究も多く報告されている。Yokoyama が透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った実験によると、MPB 組成を有する PZT 膜の結晶構造が膜厚方向に不均一であり、基板界面付近では正方晶相、膜表面付近では菱面体晶相になっていることが明らかとなった [31]。これは基板からの拘束が基板界面付近で最大となる事実を反映しているものと考えられる。Lee は 2 相混合状態にある PZT 膜の面内サイズを小さくしていくと、各結晶相の体積分率が徐々に変化し、最終的に単一相になることを報告している [32]。また、Nagarajan は PZT 膜を島状に加工することで圧電特性が大きく向上すると報告している [33; 34]。これらの結果は微細加工処理が PZT の特性に強く影響を及ぼすことを示しており、また同時にデバイスプロセスの加工過程における結晶構造評価が、デバイスの管理や特性向上において重要であることを示唆している。一般的に、微小領域の結晶構造評価には TEM や電子線回折 (ED) が用いられているが、測定には試料の薄片化が必要であり、この薄片化により試料形状が限定されるうえ、試料の応力が緩和する可能性がある。実際、厚み 240 nm に薄片化した Si on insulator (SOI) では、最大 70% の応力緩和が起こることが報告されている [35]。このため、これらの手法で応力・歪の評価や微細化の影響を評価する際には注意が必要であると考えられる。また電子線を用いる場合高真空が必要となるため、デバイスプロセスに組み込むことは難しくなる。X 線回折法 (XRD) は構造解析の手法として非常に有用であるが、研究室レベルの装置では空間分解能が 10 μm 程度に限定されてしまい、微小領域の測定は難しい。顕微ラマン分光法は結晶の対称性や応力・歪の評価に古くから用いられており、その空間分解能も 1 μm 程度と比較的高い。また高いレスポンスタイム及び測定雰囲気の影響を受けないという特徴を有しており、PZT 膜の微小領域の結晶構造評価に対して高いポテンシャルを有している。そこで本章では、デバイスプロセスの加工過程に対する顕微ラマン分光法の有効性を検証すべく、PZT 膜の微小領域の結晶構造に対し、基板面方位と膜の面内サイズがどのように影響を及ぼすかを明らかにする。

5.1 実験方法

PZT 膜はパルス有機金属化学気相成長法を用いて成膜温度 600°C で(100)及び(111) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 基板上に堆積した。Pb、Zr 及び Ti の原料にはそれぞれ $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{C}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ 及び $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ を用いた。また酸化材として高純度酸素ガスを用いた [30]。PZT 膜の膜厚は 2 ~ 3 μm 、 x は 0.35 ~ 0.73 とした。PZT 膜の加工には集束イオンビーム(FIB, Hitachi FB-2000AB)を用いた。加工処理によるダメージを除くため、加工後酸素雰囲気中で 600°C、1h のアニールを行った。PZT 膜全体の結晶構造評価には XRD (PANalytical X'Pert MRD)を用いた。微小領域の結晶構造評価には顕微ラマン分光装置(Renishaw inVia Raman spectroscope)を用いた。ラマン測定においては、励起光源として Ar+Kr ガスレーザーの 514.5 nm の発振線を用い、250 倍対物レンズ(NA = 0.9)を用いて試料上に集光した。レーザーのスポットサイズは約 1 μm である。微小領域での測定となるため、測定箇所は最少ステップ数 0.1 μm のクローズドループ制御自動ステージを用いて精密に制御した。

5.2 実験結果及び考察

5.2.1 結晶構造の深さ方向変化

Fig. 5-1 に(100) $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 基板上に形成した PZT 膜(以後{100}PZT 膜と略記)の 2θ - θ スペクトルを示す。 $x = 0.35 \sim 0.49$ の範囲では正方晶相の 004 及び 400 回折ピークが、 $x = 0.56 \sim 0.73$ の範囲では菱面体晶相の 400 回折ピークが観測された。いずれの膜においても異相は確認されなかった。より詳細な構造解析を行うために同膜の高分解能 XRD 逆格子マッピング(HR-XRD-RSM)測定を行った。Fig. 5-2 に{100}PZT($x = 0.56$)膜の HR-XRD-RSM パターン及び、同パターンを 100 方向に積分して得られた 2θ - θ スペクトルを示す。同図より、正方晶相の 004、400 及び菱面体晶相の 400 回折スポットが同時に観察されることがわかる。粉末やバルクの場合、 $x = 0.56$ の組成では菱面体晶相単相であるが、上記の結果は菱面体晶相に加え正方晶相が混在していることを示している。正方晶相の 400 回折スポットが 100 方向に分離しているのは、PZT 膜中で a ドメインと c ドメインが双晶構造を形成しているためである。他の組成の PZT 膜に関しても同様に HR-XRD-RSM パターンを測定し、積分して 2θ - θ スペクトルを得た(Fig. 5-3)。図中では、正方晶相のピークには青のマーカーを、菱面体晶相のピークには赤のマーカーをつけている。同図からわかるように、 $x = 0.56 \sim 0.59$ の範囲で正方晶相と菱面体晶相が混在していることがわかる。バルクや粉末の PZT においては $x = 0.53$ 近傍の狭い範囲で混合状態になることが報告されているが [27; 28]、これと比較すると PZT 膜の 2 相混合範囲は非常に広いことがわかる。

Fig. 5-4 に{100}PZT 膜のラマンスペクトルを示す。比較のために固相反応法で作成した PZT 粉末のラマンスペクトルを Fig. 5-5 に示す。なお、Fig. 5-5 において PZT 粉末の結晶構造は $x \leq 0.50$ では正方晶相、 $x \geq 0.55$ では菱面体晶相である。Fig. 5-4(a)の{100}PZT 膜において、 $x = 0.35 \sim 0.49$ の範囲では正方晶相のラマンスペクトルが、 $x = 0.58 \sim 0.73$ では菱面体晶相のラマンスペクトルが観測された。これは XRD の測定結果と一致する。また、いずれの組成においても PZT 以外のピークは観測されず、異相が存在しないことがわかった。Fig. 5-4 (b)及び(c)はそれぞれ Parallel 偏

光及び Cross 偏光配置で測定した{100}PZT 膜のラマンスペクトルである。ラマン選択則(第3章で説明)に従い Parallel 偏光では $A_1(\text{TO})$ 及び B_1 モードが、Cross 偏光では $E_1(\text{TO})$ モードのみが観測された。これは{100}PZT 膜の面内配向の秩序性の高さを表している。

次に 2 相混合状態にある{100}PZT($x = 0.56$)膜及び($x = 0.59$)について、膜厚方向に対する結晶構造の変化を調査した。顕微ラマン分光測定においては、 $\text{NA} = 0.9$ の 250 倍対物レンズを用い、励起光を劈開面から試料に入射し測定を行った。Fig. 5-6 及び Fig. 5-7 に{100}PZT($x = 0.56$)膜及び($x = 0.59$)の断面測定より得られたラマンスペクトルを示す。図中の d は基板界面から測定点までの距離を表す。まず{100}PZT($x = 0.56$)のラマンスペクトルを見てみると、基板界面から膜表面に向かってスペクトルが大きく変化していることがわかる。スペクトル形状より、膜表面では菱面体晶相に近い結晶構造になっていると考えられる。また基板界面付近では、菱面体晶相のスペクトルに加え、 197 及び 332 cm^{-1} 付近に正方晶相の $E(2\text{TO})$ 及び $A_1(2\text{TO})$ モードが観測された。このことから、正方晶相は基板界面付近に局在していると考えられる。次に{100}PZT($x = 0.59$)に関しては、基板界面から膜表面にかけて全体的に菱面体晶相のスペクトルとなっており、大きな変化は確認されなかった。ただ、基板界面付近($d = 0.1$)において、 201 cm^{-1} 付近に正方晶相の $E(2\text{TO})$ モードと思われるピークが若干見えていることから、基板界面の極薄い領域にのみ正方晶相が存在している可能性がある。これらの{100}PZT 膜で観測された膜厚方向の結晶構造変化は、基板による応力が原因であると考えられる。Fig. 5-にエネルギー分散 X 線分光法 (SEM-EDS) を用いて測定した{100}PZT($x = 0.56$)膜の膜厚方向の組成分布を示す。同結果から、Zr 比及び Pb 比ともに大きな変化は確認されず、{100}PZT 膜の結晶構造変化は組成によるものではないことがわかった。Ouyang が行った熱力学の計算によると、MPB 組成を有する PZT 膜の結晶構造は、膜と基板の有効ミスフィット歪 ε_m^* に依存して変化する。 ε_m^* は次のように表される

$$\varepsilon_m^* = (a_c - b^*)/b^* \quad (5.1)$$

ここで a_c は常誘電相における PZT の格子定数、 b^* は基板の有効格子定数である。この b^* は PZT 膜の堆積時に導入された転位の密度 ρ_{md} に依存しており、それぞれ次のように表される

$$b^*(T) = b(T)(1 - \rho_{md} b \cos \lambda) \quad (5.2)$$

$$\rho_{md} = \frac{\varepsilon_m}{b \cos \lambda} - \frac{1 - \nu \cos^2 \beta}{8\pi h(1 + \nu) \cos^2 \lambda} \ln \frac{4h}{b} \quad (5.3)$$

$$\varepsilon_m = (a_c - b)/b \quad (5.4)$$

ここで b は基板の格子定数、 ν はポアソン比、 β はバーガースベクトルと転位線のなす角度、 λ は滑り面と界面の交差線に垂直な界面内での方向とバーガースベクトルのなす角度、 h は膜厚である。

PZT と SrTiO_3 の格子定数及び熱膨張係数はそれぞれ 0.4016 nm、0.3904 nm、 $7.26\text{E-}6/^{\circ}\text{C}$ 、 $11\text{E-}6/^{\circ}\text{C}$ であり、式(5.1) ~ (5.4)から $\varepsilon_m^* \geq 0$ であることがわかる。さらに、膜の熱膨張係数は基板に比べて小さいため、成膜温度から相転移温度までの降温過程で、膜にはさらに圧縮方向の歪が生じているものと考えられる。Ouyang の計算によると、(100)または(110)基板上に PZT 膜を堆積した場合、 ε_m^* の値が正負にかかわらず正方晶相が安定となる。つまり、本来菱面体晶相である組成($x > 0.53$)において正方晶相が現れたのは、膜と基板のミスフィット及び熱膨張係数の違いが原因であると考えられる。基板表面で菱面体晶相になっていたのは、転位の導入により膜表面でミスフィット歪が緩和されたためと考えられる。(111)基板の場合は、 $\varepsilon_m^* \geq 0$ では菱面体晶相が、 $\varepsilon_m^* < 0$ の場合は正方晶相が安定となる。

次に、膜厚方向における歪の変化について考察を行った。ラマン分光法による歪評価では、4章で述べたようにラマンピークの位置を詳細に調べる必要がある。しかしながら、2相混合状態にある PZT 膜では、正方晶相と菱面体晶相のラマンスペクトルが重複するため、ピーク位置の同定が難しい。そこで、正方晶相単相である{100}PZT($x = 0.35$)膜を用いて歪の変化を調べた。まず XRD を用いて{100}PZT($x = 0.35$)膜の歪状態を調べた。 SrTiO_3 の 004 及び 204 回折スポット近傍で測定した HRXRD-RSM パターンを Fig. 5-9 {100}PZT($x = 0.35$)膜の HRXRD-RSM パターンに示す。セラミック PZT($x = 0.35$)の格子定数として $a = 3.945$ 、 $c = 4.133 \text{ \AA}$ [36]を用いると、各結晶軸の歪量は以下の表のようになる。

		Strain (%)
(a-domain)	a_{normal}	0.84
	a_{parallel}	0.89
	c_{parallel}	-0.1
(c-domain)	a_{parallel}	0.81
	c_{normal}	0.22

いずれの結晶軸も引っ張り方向の歪を受けていることがわかる。

Fig. 5-に断面測定より得られた{100}PZT($x = 0.35$)膜のラマンスペクトルを示す。同図からわかるように、基板界面から膜表面にかけてピーク位置が変化、特に $E(3\text{TO})$ と $A_1(3\text{TO})$ モードの変化が顕著であることがわかる。これらの周波数シフトから PZT 膜の歪を算出したいところではあるが、PZT の歪ポテンシャルが明らかになっていないため歪の計算はできない。また、第 4 章の結果から、ラマンのピークの位置は、歪ポテンシャルの大小関係で高波数側へも低波数側へも動くため、歪方向の予測も難しい。ここではラマンのピーク位置やスペクトル形状から、PZT 膜における歪の“変化”について議論したいと思う。Fig. 5-5 の PZT 粉末のラマンスペクトルと比較すると、{100}PZT($x = 0.35$)膜のラマンスペクトルは膜表面で粉末のラマンスペクトルと近い形状になっている。また、Fig. 5-10 に示すように、ピークフィッティングを行い、ピーク位置を膜厚方向に対してプロットすると

Fig. 5-のようになる。同組成の PZT 粉末のピーク位置を図中点線で示している。同図からわかるように、基板界面から膜表面に向かって、粉末のピーク位置に近づいているのがわかる。これは、基板界面付近では大きな歪が生じており、膜表面に近づくほど歪が緩和することを示している。XRD の測定結果から、引っ張り方向の歪が生じていると考えられる。Fig. 5-には SEM-EDS を用いて測定した{100}PZT($x = 0.35$)膜の断面方向の規格化した組成分布を示す。組成分布に大きな変化は生じていないことがわかる。この歪の分布は、前述したように、成膜時において膜に導入された転位が原因で生じたものと考えられる。以上より、このような歪分布が前述した結晶構造の変化の原因になっていると考えられる。

5.2.2 基板配向への依存性

次に PZT 膜の微小領域の結晶構造に基板配向がどのように影響するのかを調査した。Ouyang が行った熱力学の計算によると、(111)配向の基板上に PZT 膜を堆積した場合菱面体晶相が安定となる [37]。Fig. 5-8 に{111}PZT($x = 0.42$)膜の 2θ - θ スペクトルを示す。同測定では異相のピークは確認されなかった。PZT は基板の配向に合わせて $\langle 111 \rangle$ 方向に成長していることがわかる。ただし、同スペクトルからでは詳細な結晶構造がわからないため、{100}PZT 膜と同様に HRXRD-RSM 測定を行った。Fig. 5-9 に SrTiO_3 114 回折スポット近傍で測定した同膜の HRXRD-RSM パターンを示す。正方晶相の 114 及び 411、菱面体晶相の 114 及び 117回折スポットがそれぞれ観測された。これは正方晶相と菱面体晶相が混在していることを示している。PZT 粉末やバルクでは、 $x = 0.42$ において PZT は正方晶単相である [38]。Fig. 5-10 に SEM-EDSを用いて測定した{111}PZT($x = 0.42$)膜の断面方向の組成分布を示す。同図より、組成に大きなばらつきは存在しないことがわかる。Fig. 5-11 に断面測定より得られた{111}PZT($x = 0.42$)膜のラマンスペクトルを示す。なおラマン測定においては、配向の影響を除去する為に $\lambda/4$ 波長板を用いて入射光を円偏光とした。膜表面付近において、正方晶相の $E(2\text{TO})$ モードが観測された。同ピーク強度は基板界面に近づくに伴い低下し、反対に菱面体晶相のスペクトルが強くなった。これは基板界面付近に菱面体晶相が局在していることを示しており、(111)基板上では菱面体晶相が安定であることを示している。この傾向は正方晶相が安定となる(100)基板上の傾向とは異なっている。これらの結果は、基板面方位の選択が結晶の配向のみでなく、対称性までも変化させることを示している。

5.2.3 サイズ依存性

本節では、PZT 膜の微小領域の結晶構造が膜の面内サイズに対してどのように変化するかを調査した。Fig. 5-12、Fig. 5-13 に{100}PZT($x = 0.56$)膜及び、FIBを用いて作成した島状PZT($1 \times 1 \mu\text{m}$)のSEMイメージ及び断面測定より得られたラマンスペクトルをそれぞれ示す。ラマンスペクトルの測定箇所は Fig. 5-12 に対応するローマ数字で示している。なおラマン測定においては配向の影響を除去するために、 $\lambda/4$ 波長板を用いて励起光を円偏光とした。まず膜の場合、5.2.1 節すでに述べたように、膜表面付近では菱面体晶相のスペクトル形状であった(Fig. 18(a)の i 及び ii)。菱面体晶相のラマンピークには文献 [39]に従い $E(2)_R$ 及び E_R と名称を付けている。基板界面付

近においては正方晶相のラマンピーク($E(2TO)$ 、 $E+B_1$ 、 $A_1(2TO)$ モード)が現れていたが、その強度は弱い。このことから、膜の結晶構造は基本的に菱面体晶相であるが、基板界面付近でのみ正方晶相が存在していることを示している。次に $1 \times 1 \mu\text{m}$ の島状 PZT の場合、基板界面付近で正方晶相のピーク強度が膜に比べて低下していることがわかる (Fig. 18(b) の iii から v)。これは正方晶相の体積分率が低下したことを表しており、菱面体晶相から正方晶相への相転移が起こったと考えられる。ここで、より詳細なスペクトルの解析をするために、ラマンスペクトルのフィッティングを行った。フィッティングでは正方晶相のピークとして 3 つのガウシアンピークを、菱面体晶相に対しては、膜表面のスペクトルを菱面体晶相単相と仮定し、そのスペクトル形状を関数に置き換えて用いた。フィッティング結果は Fig. 5-13 中に示している。正方晶相のピークの積分強度と、菱面体晶相のスペクトルの積分強度の比を基板からの距離に対してプロットしたものを Fig. 5-14 に示す。膜及び $5 \times 5 \mu\text{m}$ 島における強度比は他のサイズの島の強度比に比べ全体的に大きな値となっており、また基板界面からの膜表面にかけて徐々に低下していることがわかる。 $2 \times 2 \mu\text{m}$ 以下のサイズの島においては、強度比は全体的に大きく低下し、基板界面から $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲ではほぼ一定な値となっている。5.2.1 節で議論したように、エピタキシャル膜は基板界面付近で大きな拘束を受けている。これは膜堆積時に導入された転位によって膜表面付近の応力が緩和されるためである。(100) 基板上に PZT 膜を堆積した場合、基板からの応力が圧縮、引っ張りに関わらず、正方晶相が安定になることは熱力学の計算より予測されており、本結果と一致する。そして、膜を加工し島状にすることで基板拘束が緩和し、全体的に菱面体晶相になったものと考えられる。Fig. 5-には有限要素法を用いて計算した PZT 膜及び島における 2 軸応力の深さ分布を示す。計算に用いたモデルは同図中に示す。転位は本計算において考慮されていない。計算結果から明らかのように、島状に加工することで膜表面付近の応力は大きく緩和する。また応力の緩和は基板界面付近において完全ではなく、この残留した応力が、正方晶相が小さな島において残っていた原因であると考えられる。

5.3 本章の結論

本章ではデバイスプロセスの加工過程に対する顕微ラマン分光法の有効性を検証するべく、PZT 膜の微小領域の結晶構造に対し、基板面方位と膜の面内サイズがどのような影響を及ぼすかを調べた。

{100}PZT($x = 0.56, 0.59$)膜では正方晶相と菱面体晶相が混在した 2 相混合状態であり、正方晶相は基板界面付近に局在していることが明らかとなった。{100}PZT($x = 0.35$)膜を用いて膜厚方向の歪の分布を評価したところ、基板界面付近で大きな歪が生じていることがわかり、この歪が結晶構造の不均一性の原因となっていることが示唆された。次にこの結晶構造に対する基板面方位の影響を調べたところ、(111)方位の基板上では菱面体晶相が安定になることがわかり、既存の熱力学の計算による予測と一致する結果となった。また、{100}PZT 膜($x = 0.56$)を FIB を用いて島状に加工し、その面内サイズと結晶構造の関係を調べたところ、膜の面内サイズが小さくなると、結晶構造の不均一性が減少し、全体的に菱面体晶相へと変化することが明らかとなった。

以上の結果より、次の材料設計の指針が得られる。これまで PZT の結晶構造は組成が決まると一意的に決定していたが、応力・歪を利用することによりある組成、たとえば化学的に安定な組成など、において任意の結晶構造を得ることが可能になると考えられる。

以上、顕微ラマン分光法は構造体やその微小領域の結晶構造評価に非常に有用であることが明らかとなった。

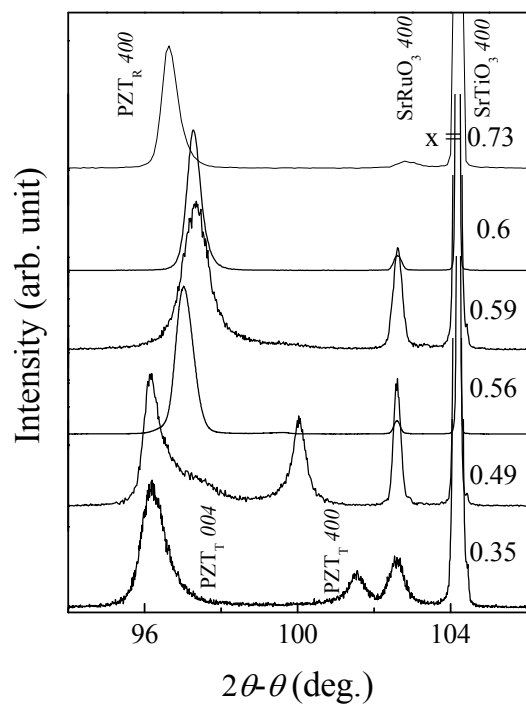


Fig. 5-1 $\{100\}\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜の 2θ - θ スペクトル

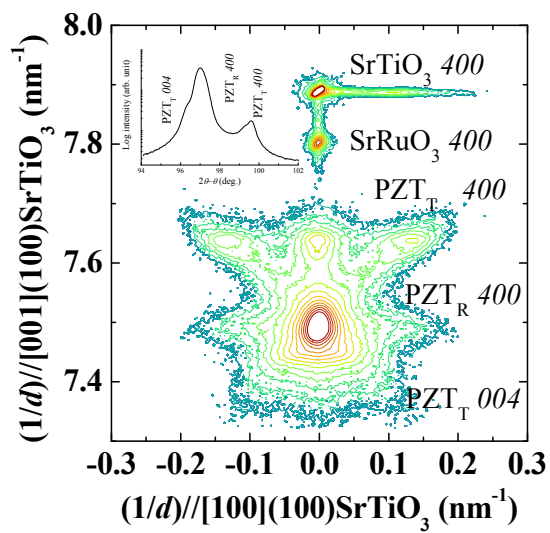


Fig. 5-2 $\{100\}\text{PZT}(x = 0.56)$ 膜の HRXRD-RSM パターン及び 100 方向に積分して得られた 2θ - θ スペクトル

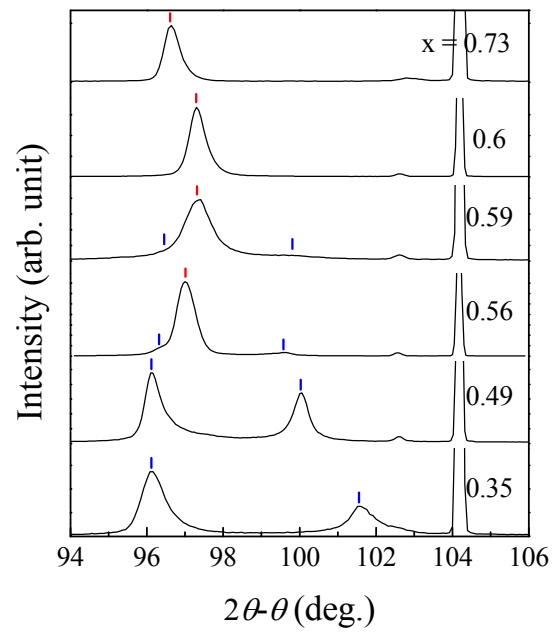
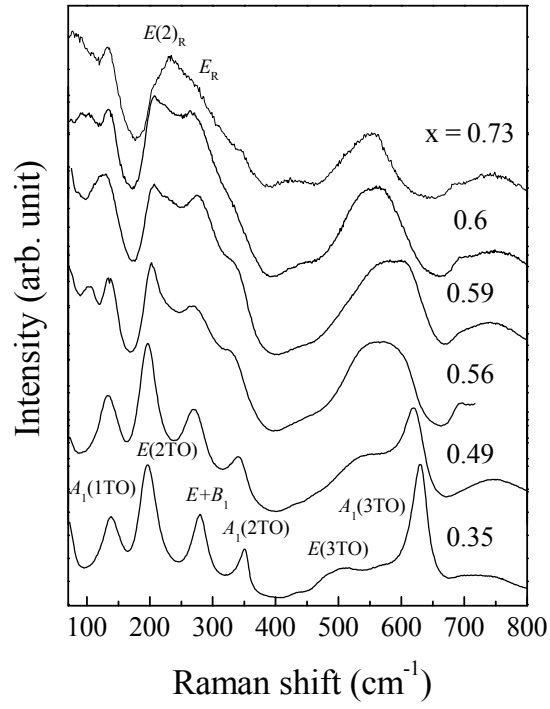
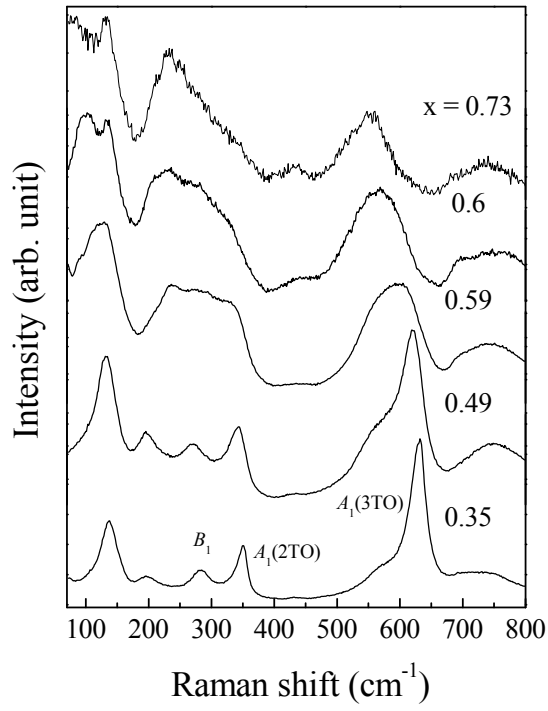


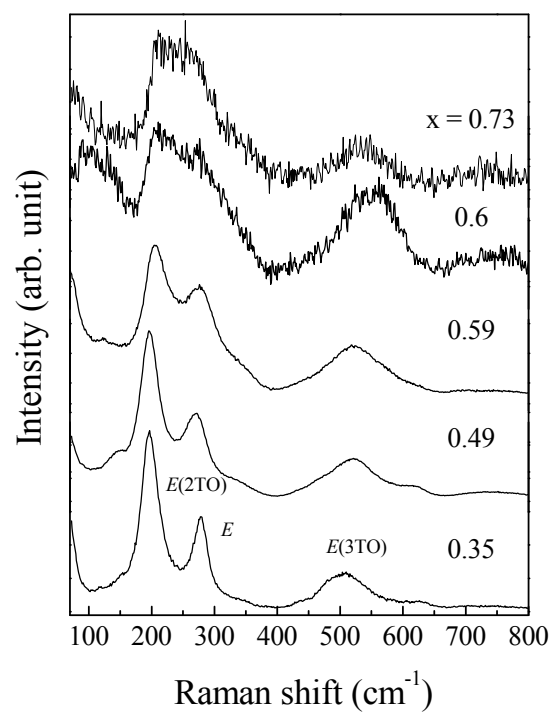
Fig. 5-3 $\{100\}\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜の HRXRD-RSM パターンを
 100 方向に積分して得られた 2θ - θ スペクトル
 正方晶相のピークを青のマーカーで、菱面体晶相のピークを赤のマーカーで印している



(a)



(b)



(c)

Fig. 5-4 $(100)_c\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ 基板上の $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 膜のラマンスペクトル

(a) 無偏光、(b) Parallel 偏光、(c) Cross 偏光

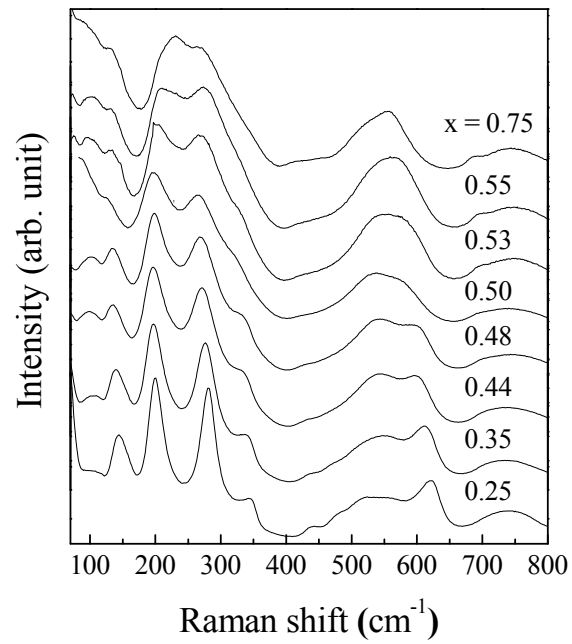


Fig. 5-5 固相反応法で作成した $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 粉末のラマンスペクトル

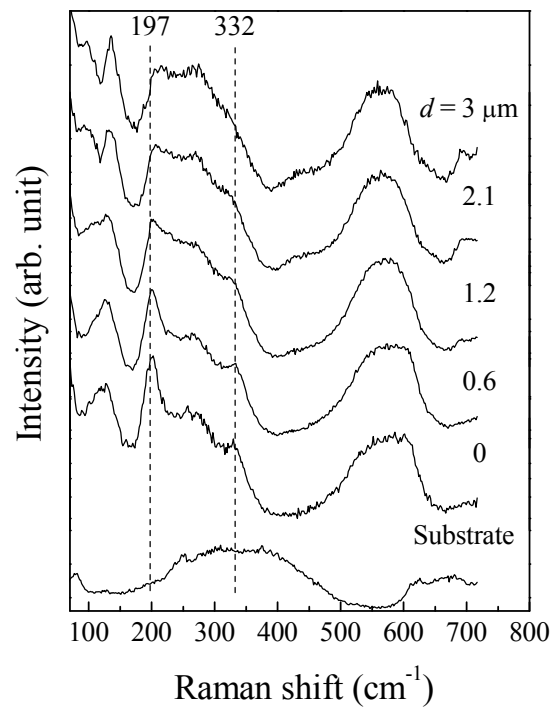


Fig. 5-6 $\{100\}\text{PZT}(x = 0.56)$ 膜の断面測定より得られたラマンスペクトル

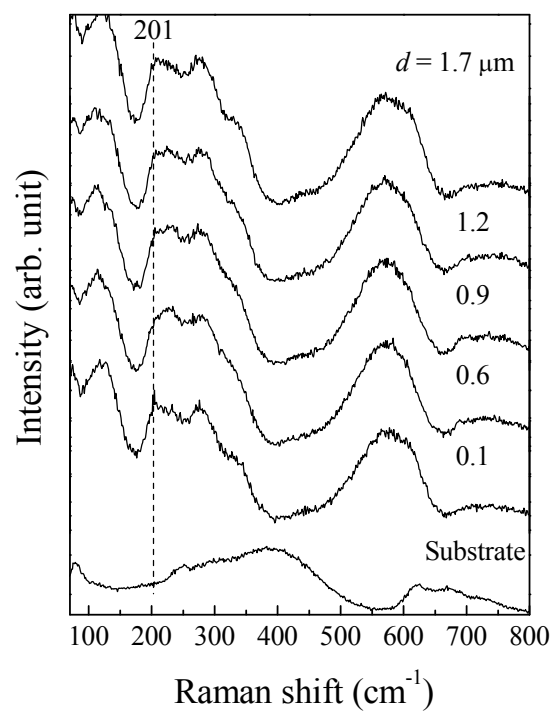


Fig. 5-7 {100}PZT($x = 0.59$)膜の断面測定より得られたラマンスペクトル

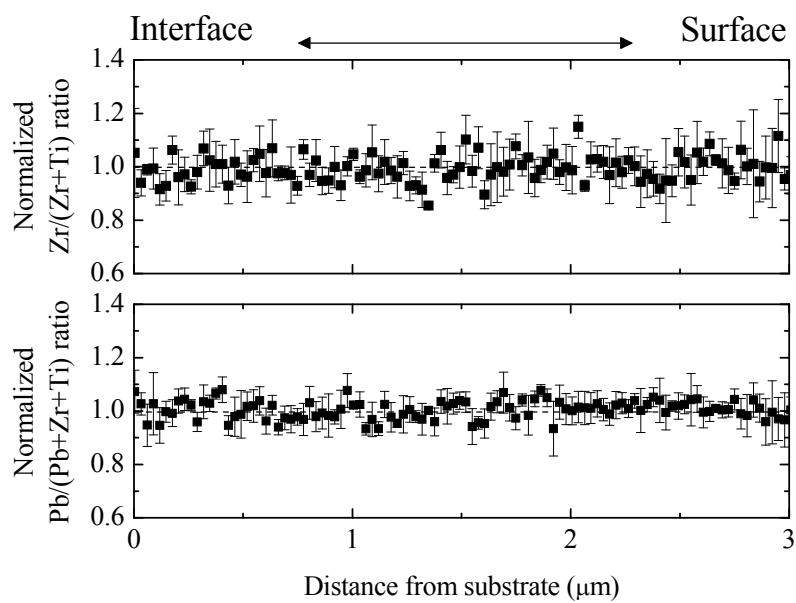


Fig. 5-8 SEM-EDS を用いて測定した{100}PZT($x = 0.56$)膜の膜厚方向の規格化組成分布

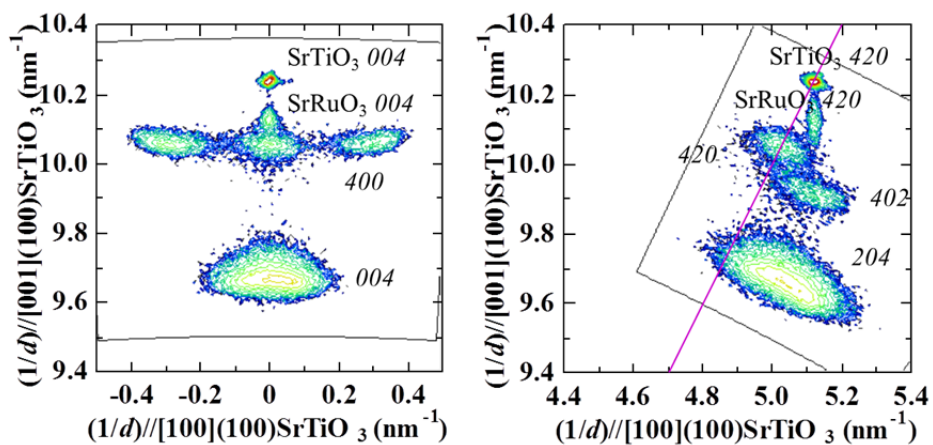


Fig. 5-9 {100}PZT($x = 0.35$)膜の HRXRD-RSM パターン

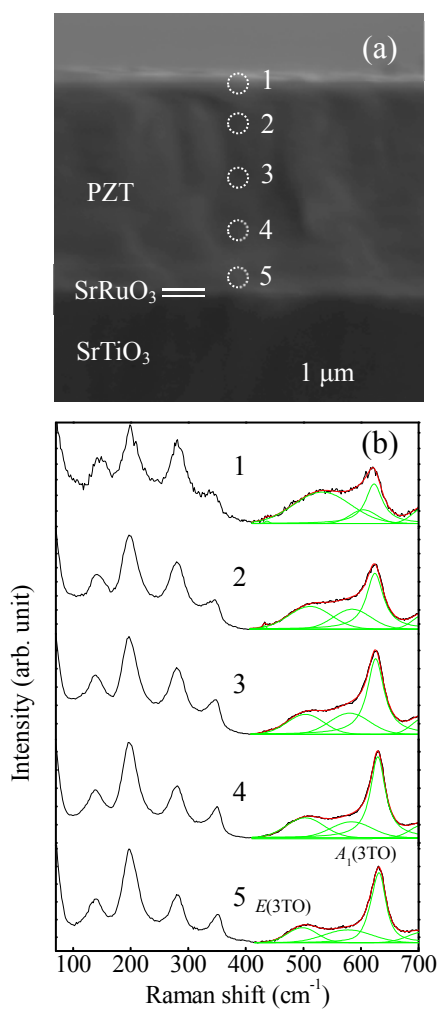


Fig. 5-10 (a){100}PZT($x = 0.35$)膜の断面 SEM 写真と
(b)断面測定より得られたラマンスペクトル

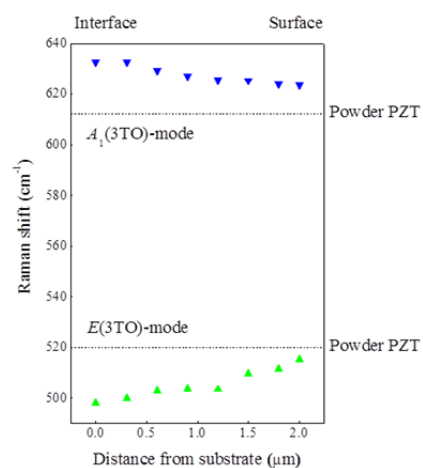


Fig. 5-11 {100}PZT($x = 0.35$)膜におけるラマンピーク位置の深さ分布

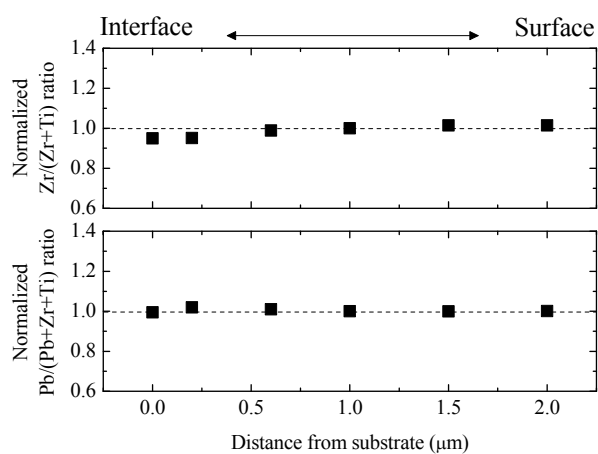


Fig. 5-12 SEM-EDS を用いて測定した{100}PZT($x = 0.35$)膜の膜厚方向の規格化組成分布

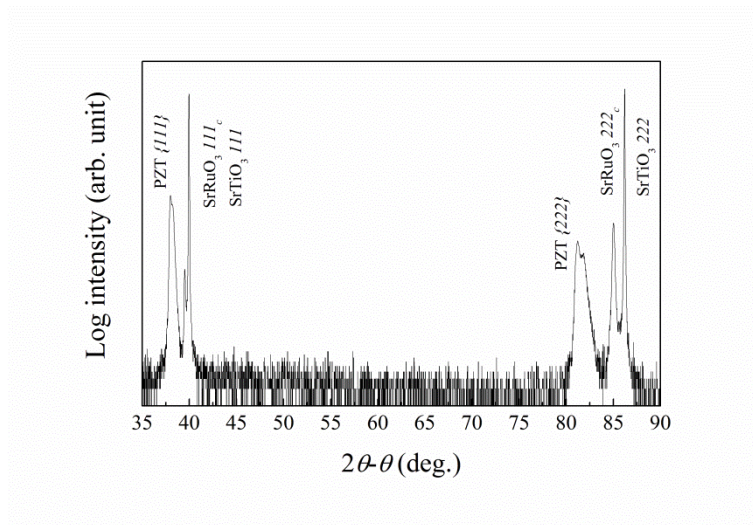


Fig. 5-8 {111}PZT($x = 0.42$)膜の 2θ - θ スペクトル

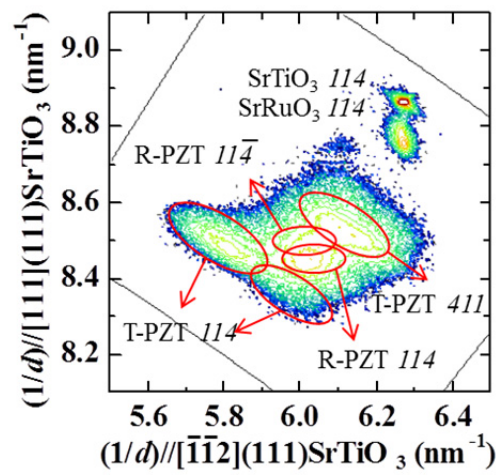


Fig. 5-9 {111}PZT($x = 0.42$)膜の HRXRD-RSM パターン

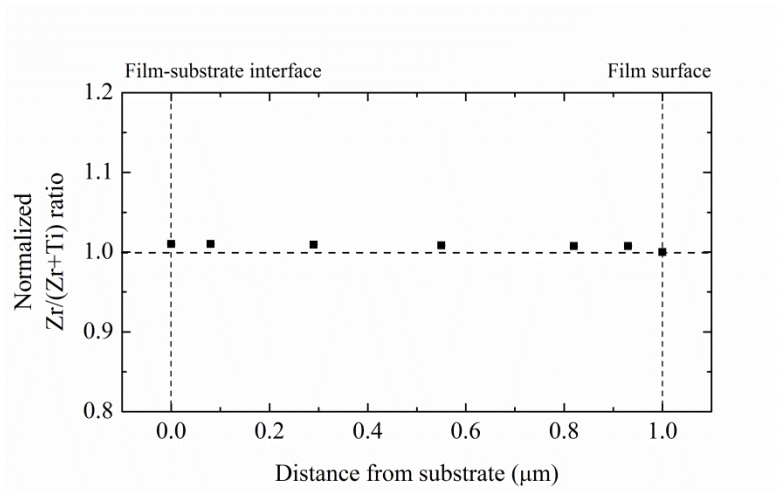


Fig. 5-10 SEM-EDS を用いて測定した $\{111\}$ PZT($x = 0.42$)膜の規格化 $Zr/(Zr+Ti)$ 比の深さ分布

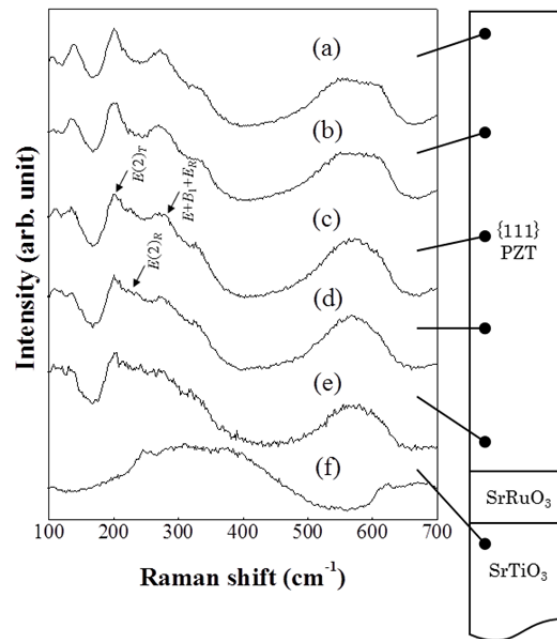


Fig. 5-11 断面測定より得られた $\{111\}$ PZT($x = 0.42$)膜のラマンスペクトル。(a)膜表面、(b) 基板界面から $\sim 0.8 \mu\text{m}$ 、(c) $\sim 0.6 \mu\text{m}$ 、(d) $\sim 0.4 \mu\text{m}$ 、(e) $\sim 0.2 \mu\text{m}$ 、(d)基板界面、(f)SrTiO₃ 基板

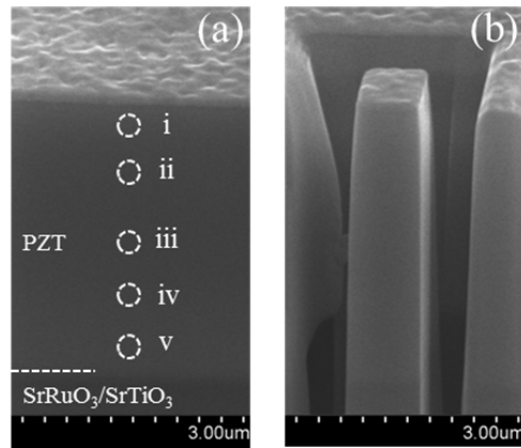


Fig. 5-12 (a) $\{100\}$ PZT($x = 0.56$)膜及び(b)島 ($1 \times 1 \mu\text{m}$) の SEM イメージ
図中のローマ数字は Fig. 5-13 に示すラマンスペクトルの測定箇所を表す。

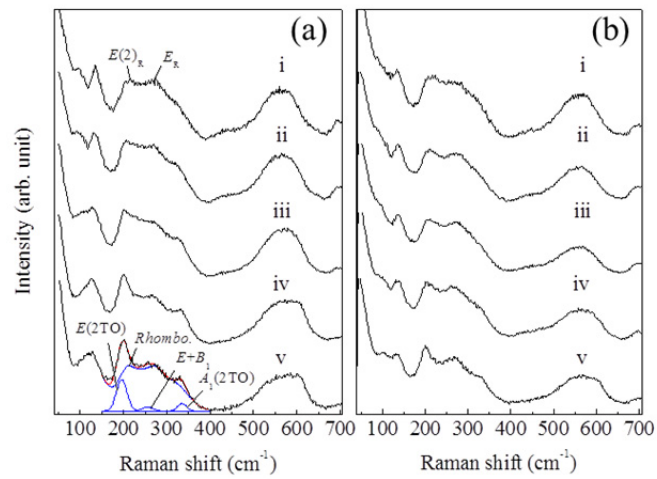


Fig. 5-13 断面測定より得られた(a) $\{100\}$ PZT($x = 0.56$)膜及び
(b)島 ($1 \times 1 \mu\text{m}$) のラマンスペクトル
各スペクトルの測定箇所は Fig. 5-12 に対応したローマ数字で示す。

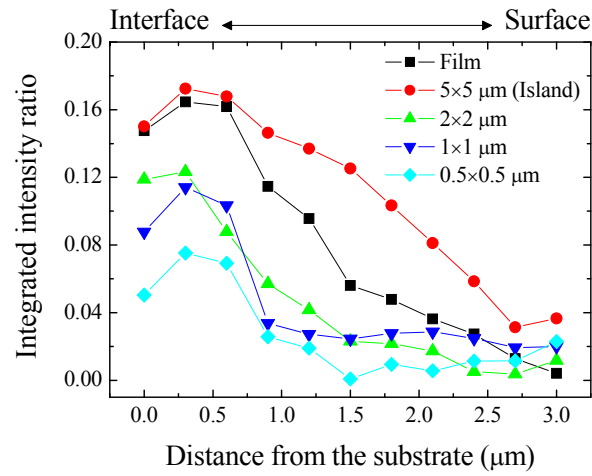


Fig. 5-14 $\{100\}$ PZT($x = 0.56$)膜及び島における正方晶相及び菱面体晶相のラマンピークの積分強度比の深さ分布

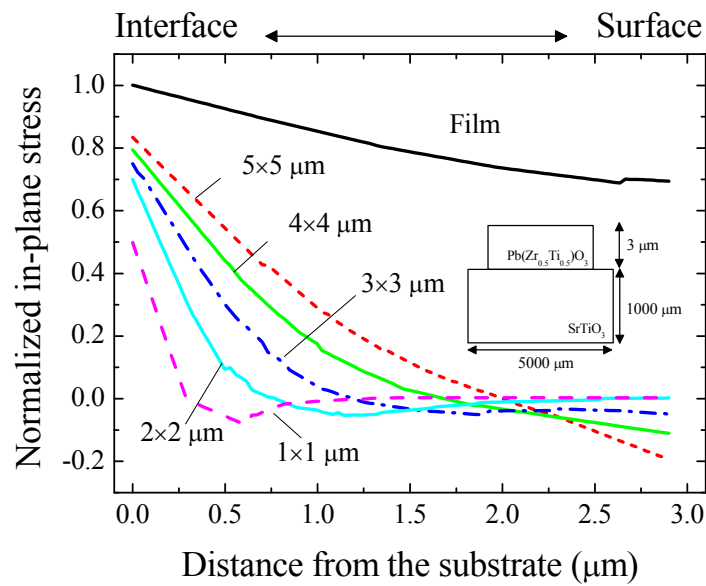


Fig. 5-20 有限要素法を用いて計算した PZT 膜及び島の面内歪の深さ分布

第6章 顕微ラマン分光法による Pb(Zr, Ti)O₃ マイクロカンチレバー動作 のその場観察

Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)は高い電気機械結合係数や残留分極を有することから、圧電デバイスや不揮発性メモリにおいて非常に重要な材料である。PZT の変位メカニズムには 2 つの種類があることが知られている。まず一つ目は、外部電界により単位格子が伸び縮みする *Intrinsic* な変位 (逆圧電効果)。二つ目は、ドメイン壁の移動に伴う変位 (90°ドメイン反転) である。ユニットセルあたりの変位量は後者の方が大きく、Kim は 90°ドメイン反転を利用することで、PZT 薄膜の圧電特性が向上すると報告している [40]。作成した膜について、その変位メカニズムの詳細を調べることは膜の特性設計の観点から非常に重要である。しかしながら、最終的にデバイスとして利用されることを考えると、デバイスの状態での変位メカニズムの調査も同様に重要であるといえる。第 5 章でも見たように、PZT 膜の結晶構造は膜の形状に強く依存するため、膜のままの状態とデバイスにした状態とでは変位メカニズムが異なる可能性がある。また、Micro Electro Mechanical System (MEMS) デバイスなどでは素子が機械的に動作するため、歪の蓄積等によるデバイス特性の劣化も懸念される。これらのことより、実際のデバイスにおける動作メカニズムの評価は、デバイス構造の最適化や信頼性向上において重要であると考えられる。動作メカニズムの評価においては、“その場観察”が有効な手段となる。電界下における PZT 薄膜の変位メカニズムに関しては、Lee や中島がそれぞれシンクロトロン XRD 及び顕微ラマン分光法を用いて報告しているが [41; 42]、実デバイスにおける変位メカニズムに関しては、Morioka の XRD を用いた評価 [43]を除いてほとんどない。MEMS 等の強誘電体デバイスのその場観察評価に対しても顕微ラマン分光法は高い優位性をもっている。その理由として、まずその空間分解能の高さが挙げられる。デバイスの小型化や、微小領域の結晶構造に注目が集まるなかで、空間分解能の高さは構造評価手法に求められる要素の一つである。次に、後方散乱配置で測定が可能ということが挙げられる。これは入り組んだ構造体に対して有利である。また測定雰囲気の影響を受けにくいことや、測定時間が短い等の特徴から、その場観察測定に適しているといえる。本章では、電界印加に伴う PZT マイクロカンチレバーの結晶構造変化及びその動作メカニズムの解明を目的として実験を行い、顕微ラマン分光法の実デバイスへの応用の有用性について検討する。

6.1 実験方法

実験に使用した PZT マイクロカンチレバーは Pt/LaNiO₃/(100)/(001)PZT/LaNiO₃/Pt/Ti/SiO₂/SOI (Silicon on insulator) の多層構造を持つ。PZT 膜は化学溶液法を用いて成膜されている。PZT 前駆体をスピンコーターで LaNiO₃/Pt/Ti/SiO₂/SOI 基板上に塗布後、250 °C で乾燥、650 °C での焼成により結晶化した。PZT 膜の Zr/(Zr+Ti)比は 0.44、膜厚は 1.1 μm である。また同膜は(100)/(001)優先配向の多結晶であり、(001)面の体積分率 V_c は 34% である。XRD より求めた PZT 膜の a 軸及び c 軸の格子定数はそれぞれ 4.063 nm 及び 4.102 nm であった。Pt 及び LaNiO₃ は RF スパッタリング法を用いて成膜した。得られた多層構造体は

MEMS 技術によりカンチレバーに形成された。作製方法の詳細は[6; 44]で報告されている。Fig. 6-1 にマイクロカンチレバーの写真及び模式図を示す。カンチレバーの長さ、幅及び厚さはそれぞれ 1000、300 及び 5 μm である。

ラマン測定はレーザースポットの直径を 1 μm とし、後方散乱配置で行った。レーザーは Ar^+ レーザーを用いた。波長は 514.5 nm である。励起光が電極を透過できないため、測定は Fig. 6-1(b) の赤点で示すように、カンチレバーの上部電極の近傍で行った。カンチレバーへの電圧の印加は、上部電極をグラウンドに、下部電極を直流電源に接続し、0 - 13V の範囲で行った。電圧の印加とともにカンチレバーが曲がるため、オブリークフォノンによる波数シフトや、測定面と入射光の角度に依存したラマン強度の変化が起こることが予測される。これを防ぐために、Fig. 6-2 のように試料台を傾斜させ、入射光と測定面が常に同じ角度を保つようにした。

6.2 実験結果及び考察

Fig. 6-3 に各印加電圧時に得られた PZT 膜のラマンスペクトルを示す。いずれのスペクトルにおいても、正方晶 PZT の $E(2\text{TO})$ 、*Silent*、 $A_1(2\text{TO})$ 、 $E(3\text{TO})$ 及び $A_1(3\text{TO})$ モードのラマンピークが観測された。また、スペクトルに大きな変化はないことから、対称性の変化などの大きな結晶構造の変化は起こっていないことがわかる。Fig. 6-4 に *Silent* モードのピーク強度で規格化したラマンスペクトルを示す。同図から明らかなように、電圧印加に伴って $A_1(2\text{TO})$ 及び $A_1(3\text{TO})$ モードの強度が低下している。これは電圧の上昇に伴って 90°ドメイン反転が生じ、 c ドメインの体積分率 (以下 V_c と呼ぶ) が増加していることを示している (第3章を参照)。各ピークの強度及びピーク位置を求めるため、ピークフィッティングを行った。フィッティング結果を Fig. 6-5 に示す。フィッティングにより得られた $A_1(2\text{TO})$ モードの強度比 (*Silent* モードに対する) の印加電圧に対する変化を Fig. 6-6 に示す。強度比は電圧上昇に伴い単調に減少している。これはドメイン反転に対してしきい値が存在しないことを示している。式(3.5a)を用いて V_c の変化量を求めると 6.3% となった。

Fig. 6-7 には $E(2\text{TO})$ 及び $A_1(2\text{TO})$ モードのピーク位置の印加電圧に対する変化量を示す。いずれのピークも電圧の印加に伴い高波数側へシフトした。このことから、PZT 膜に歪の変化が起こっていると考えられるが、その大きさや方向は不明である。歪を発生させる応力の原因としては、PZT の逆圧電性による収縮 (圧縮応力) 及び曲がった Si 基板の復元力 (引っ張り応力) の二つが考えられる。次に V_c の変化量より PZT 膜の圧電定数 d_{31} を求める。圧電定数と V_c の関係は以下のようになる

$$d_{31} = \frac{dx_1}{dE_3} \quad (6.1)$$

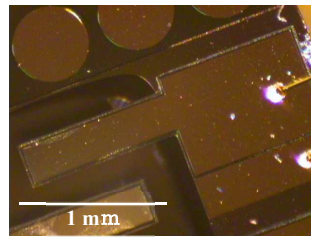
$$x_1 = \frac{a-c}{aV_c+c(1-V_c)} \Delta V_c \quad (6.2)$$

ここで x_1 はPZT膜の面内方向の変位量を表し、 a 、 c 、 ΔV_c はそれぞれPZT膜の a 軸及び c 軸の格子定数、 V_c の変化量を表す。 a 、 c 及び V_c にはXRDより得られた値4.063 nm、4.102 nm及び34%をそれぞれ代入し、ラマン測定より得られた $\Delta V_c = 6.3\%$ を入れると $x_1 = -6.027$ を得る。この x_1 を(6.1)式に代入すると d_{31} が求まるが、測定箇所が電極直下ではないことから、印加した電圧から測定点の電界を求めることができない。そこで、有限要素法を用いて測定点における電界を計算した。有限要素法で用いたモデルをFig. 6-8に示す。計算より得られた電界ベクトルの分布をFig. 6-9に示す。計算の結果より、上下部電極間では均一な電界となっているが、上部電極のエッジ部分では電界強度が低下していることがわかる。電界の z 方向成分 E_3 の分布を求めると、Fig. 6-10のようになった。同図より、電極から離れると急激に電界が減少していることがわかる。上部電極のエッジから1 μm の範囲(励起光源のスポットサイズが約1 μm なので)の平均電界を求めると0.41となった。この値を考慮して圧電定数を求めると $d_{31} = -124.4 \text{ pm/V}$ となった。カンチレバーの曲率から求めた $d_{31} = -140 \pm 10 \text{ pm/V}$ と比較すると近い値となっている。このことから、カンチレバーの主な原動力は 90° ドメインスイッチングであると考えられる。

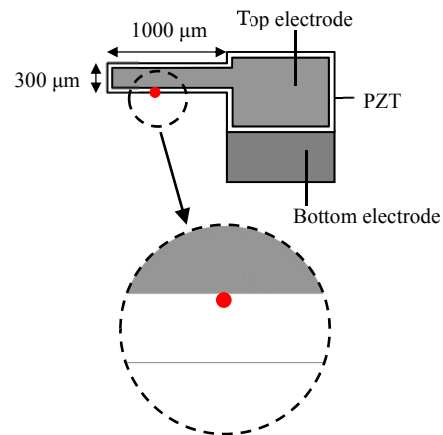
6.3 本章の結論

本章では、電界印加に伴うPZTマイクロカンチレバーの結晶構造変化及びその動作メカニズムの解明を目的として実験を行い、顕微ラマン分光法の実デバイスへの応用の有用性について検討を行った。

電界印加時に起こったPZT膜のラマンスペクトルの強度変化より、PZT膜中でドメインスイッチングが連続的に生じていることが分かった。また同時に、PZT膜中では歪の変化が起きていることが分かった。この歪の方向や大きさについては不明であるが、第4章で用いたプロセスにより、PZTの歪ポテンシャルが明らかになれば将来的に解析が可能となる。第3章で得られた配向とラマンピーク強度の関係を用いて、PZT膜中で起こったドメインスイッチングの量を評価したところ、6.3%と見積もることができた。さらにXRD及びラマンより得られた結果に基づき、PZT膜の圧電定数 d_{31} を計算したところ、マイクロカンチレバーの曲率から求めた圧電定数とよい一致を示し、マイクロカンチレバーの主な原動力が 90° ドメインスイッチングであることが明らかとなった。顕微ラマン分光法では励起光源に可視光レーザーを用いているため、電極などの金属材料で励起光が遮蔽されてしまうハンデがあるものの、今回、数値シミュレーションを行うことによりハンデの克服が可能であることが示された。以上のように、顕微ラマン分光法は実デバイスに対しても結晶構造評価手法として有用であることが示された。



(a)



(b)

Fig. 6-1 (a)PZT マイクロカンチレバーの写真と(b)模式図
模式図における赤点はラマン測定のポイントを表す

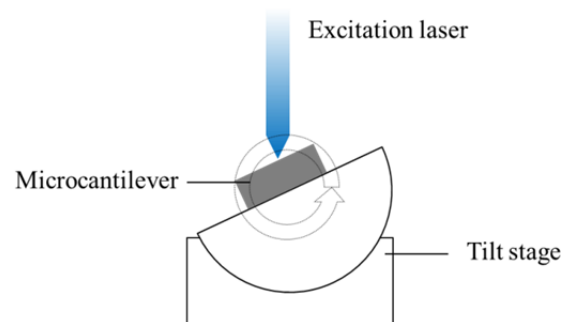


Fig. 6-2 ティルトステージと測定の模式図

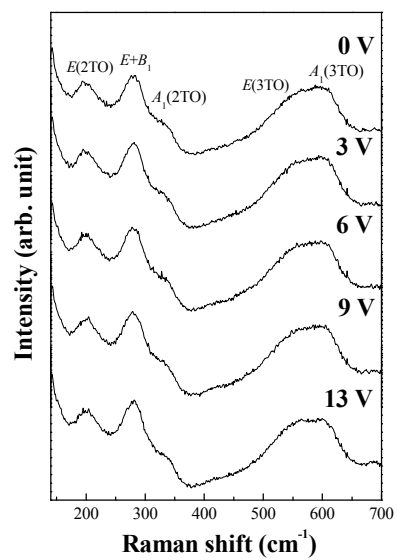


Fig. 6-3 電圧印加時にマイクロカンチレバーから得られたラマンスペクトル

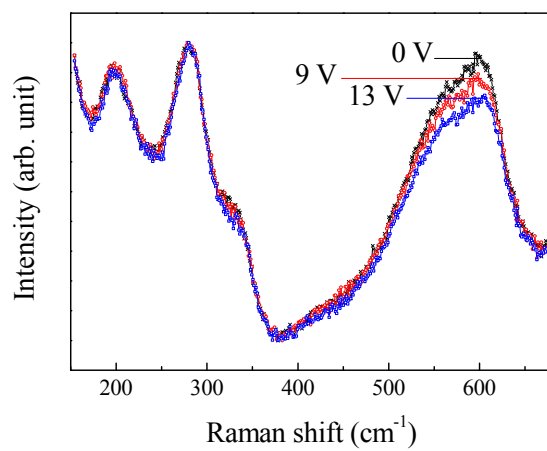


Fig. 6-4 Silent モードの強度で規格化したマイクロカンチレバーのラマンスペクトル

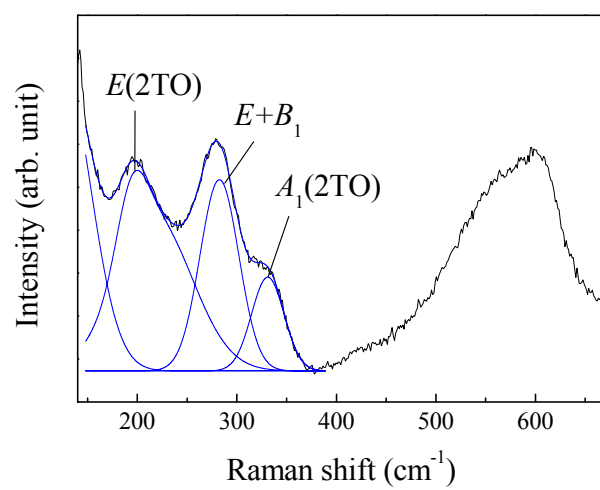


Fig. 6-5 ラマンスペクトルのフィッティング結果

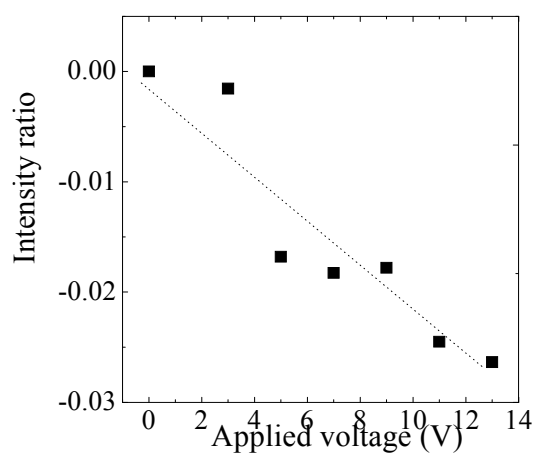


Fig. 6-6 $A_1(2TO)$ モードと *Silent* モードのピーク強度比の印加電圧に対する変化量

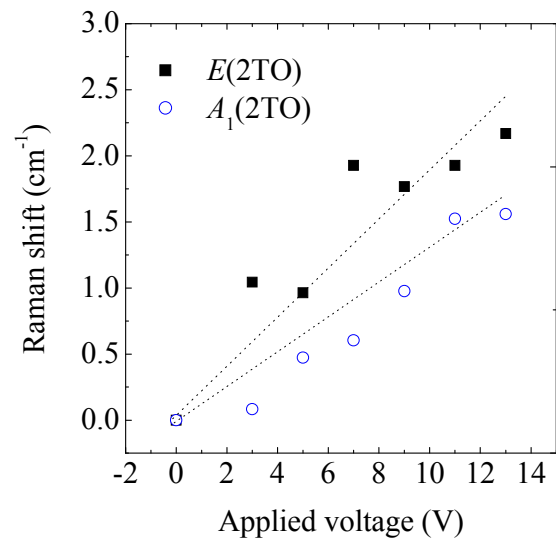


Fig. 6-7 電圧印加に伴う $A_1(2TO)$ モードのピーク位置の変化
電圧印加前からの変化量で表示している

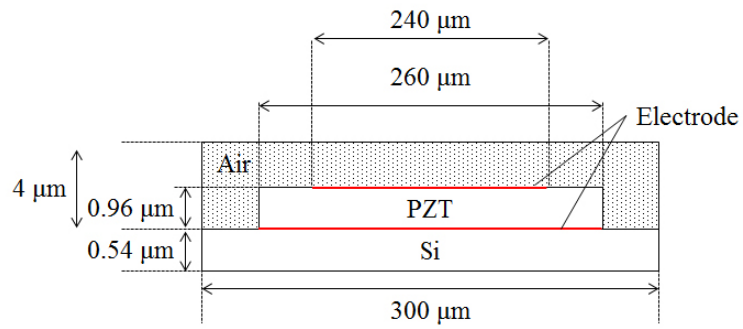


Fig. 6-8 有限要素法による電界強度計算に用いたモデル

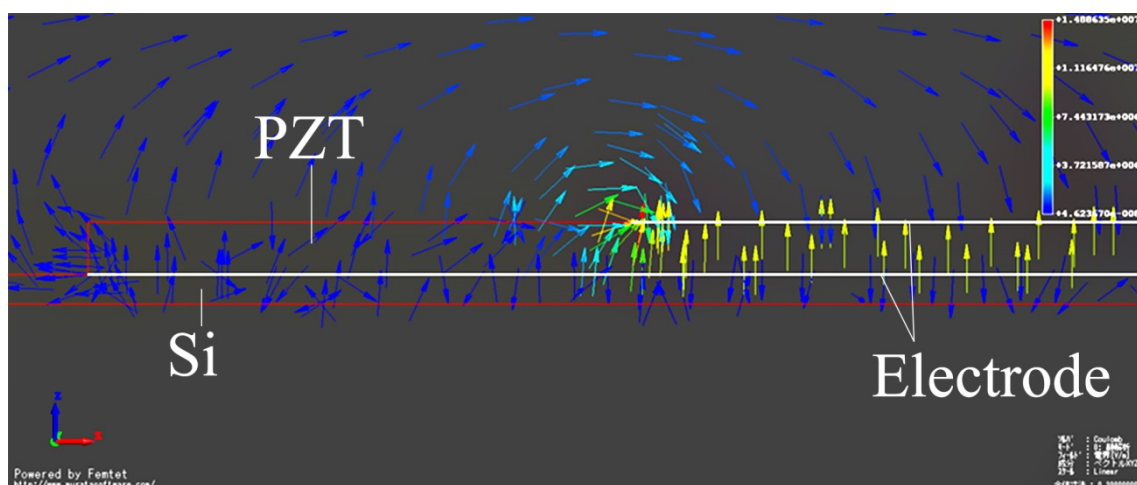


Fig. 6-9 有限要素法より求めた電界ベクトル

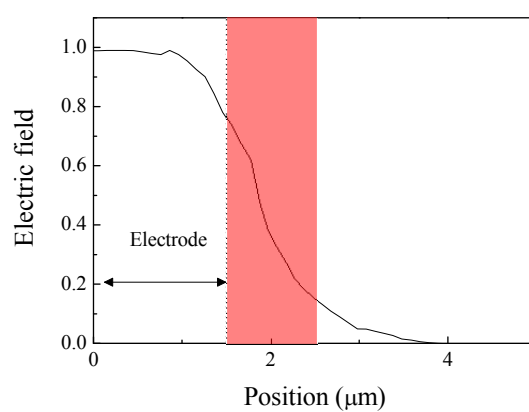


Fig. 6-10 有限要素法より求めた電界 (Z 成分) 分布

第 7 章 結論

本研究では、顕微ラマン分光法の強誘電体デバイスプロセスへの応用とその評価手法の確立を目指し各種実験を行った。実験は大きく 2 つの枠組みに分け、第 3 章及び第 4 章では基礎的な評価手法の確立を、第 5 章及び第 6 章では他の評価手法や数値シミュレーションと併用にて応用的な評価手法の確立を目的とした。具体的には、第 3 章では配向の、第 4 章では歪の評価手法の確立を行った。第 5 章ではデバイスプロセスを想定して、膜の島状加工が微小領域の結晶構造に与える影響を、第 6 章では実際のデバイスである PZT マイクロカンチレバーの動作メカニズムの解析を行った。

第 3 章では、ラマン分光法を用いた新しい PZT 薄膜のドメインの体積分率の評価手法を開発した。この手法では PZT の面内配向に依存せず評価が行えることから、MEMS デバイスなどで多く利用されている一軸配向膜に適用できると期待できる

第 4 章では、顕微ラマン分光法を用いて PbTiO_3 薄膜の歪成分評価を行った。Cerdeira のモデルを土台とし、正方晶相の対称性を考慮して式変形を行った結果、歪成分とラマンピーク位置の関係式を得た。計算に必要な各係数は、歪の方向と量が異なる複数のサンプルの実験値から、最少二乗解として求めた。得られた係数を用いて計算した歪量は、XRD の測定結果と非常に良い一致を示し、顕微ラマン分光法を用いて PbTiO_3 薄膜の歪成分を評価することが可能であることが示された。また、複数ピークに着目し結晶構造を評価するという、従来とは異なるラマン分光法の応用方法を提案することができた。残念ながら、本歪解析手法を PZT へ発展させることはできなかったため、今後の課題となる。

第 5 章では、PZT 膜の微小領域の結晶構造と、それに対する基板面方位と膜の面内サイズの影響を調べた。PZT の結晶構造は、基板界面から膜表面にかけて異なっており、(100)基板の場合、正方晶相が、(111)基板の場合菱面体晶相が安定となることがわかった。膜の面内サイズを小さくしていくと基板からの拘束が解放され、結晶構造の不均一性が解消されることが明らかになった。以上の結果より、次の材料設計の指針が得られた。これまで PZT の結晶構造は組成が決まると一意的に決定していたが、応力・歪を利用することによりある組成、たとえば化学的に安定な組成など、において任意の結晶構造を得ることが可能になると考えられる。

第 6 章では電圧印加に伴う PZT マイクロカンチレバーの結晶構造変化及び動作メカニズムの解明を目的として実験を行った。電界印加時に起こった PZT 膜のラマンスペクトルの強度変化より、PZT 膜中でドメインスイッチングが連続的に生じていることが分かった。また同時に、PZT 膜中では歪の変化が起こっていることが分かった。この歪の方向や大きさについては不明であるが、第 4 章で用いたプロセスにより、PZT の歪ポテンシャルが明らかになれば将来的に解析が可能となる。第 3 章で得られた配向とラマンピーク強度の関係式を用いて、PZT 膜中で起こったドメインスイッチングの量を評価したところ、6.3%と見積もることができた。さらに XRD 及びラマンより得られた結果に基づき、PZT 膜の圧電定数 d_{31} を計算したところ、マイクロカンチレバーの曲率から求めた圧電定数とよい一致を示し、マイクロカンチレバーの主な原動力が 90° ドメインスイッチングであることが明ら

かとなった。

従来のラマンスペクトルの解析においては、一つのラマンピークの強度やピーク位置から結晶構造評価が行われていたが、今回、基礎的な評価手法の確立において、ラマンスペクトルの複数ピークを用いて評価を行うという新しい進展がみられた。ラマンスペクトルは様々な物性の影響を受けるため、現在のところその利用範囲にいくつかの制限があり、他の結晶構造評価手法と組み合わせての利用が望ましい。しかし、欠陥や組成など他の物性とラマンスペクトルの相関を明らかにすることにより、今後その解決も可能であると考えられる。また、複数ピークの強度や半値幅、ピーク位置の同時解析より、ラマン分光法を用いて複数物性の同時測定が可能になることが期待される。膜の加工や、動作解析に関しては顕微ラマン分光法の有用性が示され、今後、構造の最適化や、歪や欠陥の蓄積、故障などの解析に応用され、デバイス設計における一連の評価手法として使用されていくことが期待される。

謝辞

防衛大学校、通信工学科の山本 孝教授並びに西田 謙准教授、島 宏美助教には三年間ご指導頂きました。この限られた時間の中で研究の方針、姿勢など多くのことを教わりました。また、三年間ご指導頂いた通信工学科教職員の方々並びに事務の方々に心から感謝致します。

高知工科大学の河東田 隆教授には学部から修士前期課程までお世話になりました。また防衛大学校へ進学してからも、研究を行うに当たり貴重な御意見をいただきました。東京工業大学の舟窪 浩教授及び同研究室の方々には大変お忙しい中にもかかわらず、サンプルの提供を始め様々な協力をいただきました。産業技術総合研究所の小林さんには、PZT マイクロカンチレバーを提供いただきました。山本研究室の院生である金、吉泉、田井、宮崎、松岡の 5 名には研究の手伝いや研究室の管理、後輩の面倒まで幅広く力を貸していただき、大変助かりました。皆さんの協力に対し心より感謝しております。本研究はこれら多くの方々のご指導とご援助により達成されたものであり、ここに心より感謝の意を表します。

参考文献

1. N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications: J. Appl. Phys. **100** (2006) 051606.
2. 中村輝太郎, 強誘電体と構造相転移: 褒華房 (1988).
3. 加藤誠軌, X線で何がわかるか: 内田老鶴圃 (1990).
4. 堀内繁雄, 電子顕微鏡 Q&A: アグネ承風社 (1996).
5. K. Nishida, M. Osada, S. Wada, S. Okamoto, R. Ueno, H. Funakubo, and T. Katoda, Raman Spectroscopic Characterization of Tetragonal $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Thin Films: A Rapid Evaluation Method for *c*-Domain Volume: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L827.
6. T. Kobayashi, M. Ichiki, T. Noguchi, and R. Maeda. T. Kobayashi, M. Ichiki, T. Noguchi, and R. Maeda, Deflection of wafers and cantilevers with Pt/LNO/PZT/LNO/Pt/Ti/SiO₂ multilayered structure: Thin Solid Films **516** (2008) 5272.
7. Y. K. Kim, H. Morioka, R. Ueno, S. Yokoyama, and H. Funakubo. Y. K. Kim, H. Morioka, R. Ueno, S. Yokoyama, and H. Funakubo, Domain structure control of (001)/(100)-oriented epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films grown on (100)_cSrRuO₃/(100)SrTiO₃ substrates: Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 212905.
8. G. Burns, and B. A. Scott, Raman Spectra of Polycrystalline Solids; Application to the $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ System: Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 1191.
9. T. Kumazawa, Y. Kumagai, H. Miura, M. Kitano, and K. Kushida, Effect of external stress on polarization in ferroelectric thin films: Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 608.
10. A. Gruverman, B. J. Rodriguez, A. I. Kingon, R. J. Nemanich, A. K. Tamantsev, J. S. Cross, and M. Tsukada, Mechanical stress effect on imprint behavior of integrated ferroelectric capacitors: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 728.
11. T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz, and J. D. Baniecki, The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2129.
12. F. Cerdeira, W. B. Holzapfel, and D. Bäuerle, Effect of pressure on the zone-center phonons of PbTiO_3 and on the ferroelectric-paraelectric phase transition: Phys. Rev. B **11** (1975) 1188.
13. J. A. Sanjurjo, and E. López-Cruz, High-pressure Raman study of zone-center phonons in PbTiO_3 : Phys. Rev. B **28** (1983) 7260.
14. 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.
15. D. G. Schlom, L-Q Chen, C-B Eom, K. M. Rabe, S. K. Streiffer, and J-M Triscone, Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films: Annu. Rev. Mater. Res. **37** (2007) 589.
 16. P. S. Dobal, S. Bhaskar, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, Micro-Raman investigation of stress variations in lead titanate films on sapphire: J. Appl. Phys. **86** (1999) 828.
 17. J. Cheng, L. He, S. Yu, and Z. Meng, Detection of residual stresses in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films prepared on LaNiO_3 buffered metal substrates with Raman spectroscopy: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 152906.
 18. T. Ohno, B. Malic, H. Fukazawa, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Matsuda, and M. Kosec, Origin of Compressive Residual Stress in Alkoxide Derived PbTiO_3 Thin Film on Si Wafer: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7514.
 19. A. Bartasyte, O. Chaix-Pluchery, J. Kreisel, C. Jiménez, F. Weiss, A. Abrutis, Z. Saltyte, and M. Boudard, Investigation of thickness-dependent stress in PbTiO_3 thin films: J. Appl. Phys. **103** (2008) 014103.
 20. A. Bartasyte, S. Margueron, J. Kreisel, P. Bourson, O. Chaix-Pluchery, L. Rapenne-Homand, J. Santiso, C. Jiménez, A. Abrutis, F. Weiss, and M. D. Fontana, Residual stress estimation in ferroelectric PbTiO_3 thin films by Raman spectroscopy: Phys. Rev. B **79** (2009) 104104.
 21. F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, F. H. Pollak, and M. Cardona, Stress-Induced Shifts of First-Order Raman Frequencies of Diamond- and Zinc-Blende-Type Semiconductors: Phys. Rev. B **5** (1972) 580.
 22. I. Tomeno, Y. Ishii, Y. Tsunoda, K. Oka, Lattice dynamics of tetragonal PbTiO_3 : Phys. Rev. B **73** (2006) 064116.
 23. C. M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S. -K. Chan, and D. J. Lam. C. M. Foster, Z. Li, M. Grimsditch, S. -K. Chan, and D. J. Lam, Anharmonicity of the lowest-frequency $A_1(\text{TO})$ phonon in PbTiO_3 : Phys. Rev. B **48** (1993) 10160.
 24. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery: NUMERICAL RECIPES (Cambridge university press, 2007) 3rd ed., Chap. 2.
 25. P. -E. Janolin, P. Bouvier, J. Kreisel, P. A. Thomas, I. A. Kornev, L. Bellaiche, W. Crichton, M. Hanfland, and B. Dkhil, High-Pressure Effect on PbTiO_3 : An Investigation by Raman and X-Ray Scattering up to 63 GPa: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 237601.
 26. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo: J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A **55** (1955) 239.
 27. M. L. A. Dass: PhD. Thesis. University of California at Berkeley, (1988).
 28. Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra, and D. Pandey, Room temperature structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study: J. Appl. Phys. **92** (2002) 3266.
 29. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park, A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution: Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2059.

30. S. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, H. Matsuda, K. Saito, T. Yamamoto, H. Okino, O. Sakata, and S. Kimura, Dependence of electrical properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thick films on crystal orientation and $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ ratio: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 094106.
31. S. Yokoyama, H. Morioka, Y. K. Kim, H. Nakaki, H. Funakubo, K. Saito, K. Nishida, and T. Katoda, Crystal structure and microstructure of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films consisting of mixed phases with tetragonal and rhombohedral symmetries grown on $(100)_c\text{SrRuO}_3/(100)\text{SrTiO}_3$ substrate by metalorganic chemical vapor deposition: *J. Mater. Res.* **22** (2007) 1551.
32. K. Lee and S. Baik, Morphotropic phase boundary in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films: Two-dimensional planar size effect: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 202901.
33. V. Nagarajan, A. Roytburd, A. Stanishevsky, S. Prasertchoung, T. Zhao, L. Chen, J. Melngailis, O. Auciello, and R. Ramesh, Dynamics of ferroelastic domains in ferroelectric thin films: *Nat. Mater.* **2** (2003) 43.
34. V. Nagarajan, Scaling of the piezoelectric response in ferroelectric nanostructures: An effective clamping stress model: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 242905.
35. D. Kosemura and A. Ogura, Quantitative Analysis of Stress Relaxation in Transmission Electron Microscopy Samples by Raman Spectroscopy with a High-Numerical Aperture Lens: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 04DA06.
36. G. Shirane and K. Suzuki, Crystal Structure of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$: *Phys. Soc. Jpn.* **7** (1952) 333.
37. J. Ouyang and A. L. Roytburd, Theoretical modeling of coexisting tetragonal and rhombohedral heterophase polydomain structures in lead zirconate titanate ferroelectric films near the morphotropic phase boundary: *Acta Materialia* **54** (2006) 5565.
38. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, and L. E. Cross, Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: *Phys. Rev. B* **63** (2000) 014103.
39. J. Frantti, and V. Lantto, Structural studies of Nd-modified lead zirconate titanate ceramics between 11 and 680 K at the morphotropic phase boundary: *Phys. Rev. B* **56** (1997) 221.
40. Y. K. Kim, H. Morioka, R. Ueno, S. Yokoyama, H. Funakubo, K. Lee, and S. Baik. Y. K. Kim, H. Morioka, R. Ueno, S. Yokoyama, H. Funakubo, K. Lee, and S. Baik, Domain structures and piezoelectric properties in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ thin films: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 252904.
41. K. S. Lee, Y. K. Kim, S. Baik, J. Kim, and I. S. Jung. K. S. Lee, Y. K. Kim, S. Baik, J. Kim, and I. S. Jung, In situ observation of ferroelectric 90° -domain switching in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by synchrotron x-ray diffraction: *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2444.
42. 中島光雅, 中木寛, 石河睦生, 山田智明, 舟窪浩, 島宏美, 岡村総一郎, 西田謙, 山本孝, 長田実. ラマン分光法を用いたエピタキシャル PZT 膜の電界下 in-situ 評価: 第 69 回応用物理学会学術講演 (2008).

43. H. Morioka, K. Saito, T. Kobayashi, T. Kurosawa, and H. Funakubo, In-Plane Lattice Strain Evaluation in Piezoelectric Microcantilever by Two-Dimensional X-ray Diffraction: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 7537.
44. T. Kobayashi, M. Ichiki, R. Kondou, K. Nakamura, and R. Maeda. T. Kobayashi, M. Ichiki, R. Kondou, K. Nakamura, and R. Maeda, Fabrication of piezoelectric microcantilevers using LaNiO_3 buffered $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films: J. Micromech. Microeng. **18** (2008) 035007.

研究業績

発表論文

1. Distribution of crystal structure in the epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ film on $(111)_c\text{SrRuO}_3/(111)\text{SrTiO}_3$ substrate
M. Nishide, S. Yokoyama, H. Funakubo, T. Katoda, H. Shima, K. Nishida, and T. Yamamoto, Integrated Ferroelectr. **133** (2012) 54-60.
2. Preparation and characterization of BaTiO_3 Thin Films Using Reactive Sputtering Method with Metal Target, T. Osumi, M. Nishide, H. Funakubo, H. Shima, K. Nishida, and T. Yamamoto, Integrated Ferroelectr. **133** (2012) 42-48.
3. Rapid and high sensitive structure evaluation of ferroelectric films using micro-Raman spectroscopy: *In-situ* observation of stress accumulation and release in PbTiO_3 films during first cooling process
M. Nishide, M. Matsuoka, T. Tai, T. Katoda, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto, Mater. Sci. Eng. **18** (2011) 092002 1-4.
4. *In-situ* observation of a MEMS-based $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ micro cantilever using micro-Raman spectroscopy
M. Nishide, M. Kuzuhara, T. Tai, T. Katoda, H. Morioka, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto, J. Ceram. Soc. Japan **118** (2010) 644-647.
5. Evaluation of relative volume fraction of tetragonal phase and rhombohedral phase in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ film by Raman spectroscopy
M. Nishide, H. Takeuchi, T. Tai, T. Katoda, S. Yokoyama, S. Yasui, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto, Integrated Ferroelectr. **112** (2009) 33-41.
6. Orientation controlled deposition of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films using a micron-size patterned SrRuO_3 buffer layer
K. Nishida, T. Yamamoto, M. Osada, O. Sakata, S. Kimura, K. Saito, M. Nishide, T. Katoda, S. Yokoyama, and H. Funakubo, J. Mater. Sci. **44** (2009) 5393-5344.
7. Raman spectroscopy evaluation of oxygen vacancy migration by electrical field in multilayer

ceramic capacitors

K. Nishida, H. Kishi, M. Osada, H. Funakubo, M. Nishide, H. Takeuchi, T. Katoda, and T. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 09KF11 1-4.

学会・学術会議等での口頭発表

国際会議

1. Evaluation of strain components of PbTiO₃ thin films by micro-Raman microscopy
M. Nishide, S. Utsugi, H. Funakubo, T. Katoda, H. Shima, K. Nishida, and T. Yamamoto
International Symposium on Integrated Ferroelectrics and Functionalities (ISIF 2012), June 18-21 2012, The Hong Kong Polytechnic University, China, P365.
2. Lateral size dependence of crystal structure in the Pb(Zr,Ti)O₃ thick film at the morphotropic phase boundary
M. Nishide, T. Katoda, S. Yokoyama, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto
International Symposium on Integrated Ferroelectrics and Functionalities (ISIF 2011), July 31-August 4 2011, University of Cambridge, UK, (94).
3. Preparation and characterization of BaTiO₃ thin films using reactive sputtering method
T. Osumi, M. Nishide, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto
International Symposium on Integrated Ferroelectrics and Functionalities (ISIF 2011), July 31-August 4 2011, University of Cambridge, UK, (191).
4. Rapid and high sensitive structure evaluation of ferroelectric films using micro-Raman spectroscopy
M. Nishide, T. Tai, T. Katoda, S. Yokoyama, H. Funakubo, K. Nishida, and T. Yamamoto
3rd International Congress on Ceramics (ICC3), November 14-18 2010 Osaka International Convention Center, Japan, S6-034.
5. *In-situ* observation of cooling process after film deposition in PbTiO₃ films using Raman spectroscopy
M. Nishide, M. Matsuoka, T. Tai, T. Katoda, K. Nishida, H. Funakubo, and T. Yamamoto
Fourth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-4), June 21-23 2010, Mielparque, Japan, PP-47.

6. Characterization of tetragonal and rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ phase in MPB using Raman spectroscopy -*In-depth* profile of volume fraction on epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thick films-
M. Nishide, H. Takeuchi, K. Nishida, T. Yamamoto, S. Yokoyama, S. Yasui,
H. Funakubo, and T. Katoda
International Symposium on Integrated Ferroelectrics and Functionalities (ISIF 2009),
September 27-30 2009, Colorado Springs, USA, C6-224.
7. Evaluation of oxygen vacancies in MLCC using resonance Raman spectroscopy
K. Nishida, H. Kishi, M. Osada, H. Funakubo, M. Nishide, H. Takeuchi, T. Katoda and T. Yamamoto
International Symposium on Integrated Ferroelectrics and Functionalities (ISIF 2009),
September 27-30 2009, Colorado Springs, USA, C6-225.

国内会議

1. 顕微ラマン分光法を用いた PbTiO_3 薄膜の歪成分評価
西出 正道, 松岡 将史, 田井 丈嗣, 金 鎮雄, 宇津木 寛, 舟窪 浩, 島 宏美, 西田 謙,
山本 孝
2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012/9/11 ~ 2012/9/14, 愛媛大学 城北地区、
松山大学 文京キャンパス 14p-C10-6
2. ラマン分光法によるスパッタ SrRuO_3 薄膜の構造評価とスパッタリングダメージが特性に及ぼす
影響
田井 丈嗣, 宮崎 亘, 大住 剛, 金 鎮雄, 西出 正道, 加茂嵩史, 舟窪 浩, 島 宏美,
西田 謙, 山本 孝
2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011/8/29 ~ 2011/9/2, 山形大学 小白河キャンパス 1p-ZK-7
3. チタン酸ジルコン酸鉛厚膜における深さ方向の歪評価
西出 正道, 河東田 隆, 横山 信太郎, 舟窪 浩, 西田 謙, 山本 孝
第 28 回強誘電体応用会議(FMA-28), 2011/5/25 ~ 28, コープイン京都 25-T-04
4. チタン酸ジルコン酸鉛厚膜における深さ方向の歪分布
西出 正道, 河東田 隆, 横山 信太郎, 舟窪 浩, 西田 謙, 山本 孝
2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011/3/24 ~ 27, 神奈川工科大学
26a-BE-3

5. ラマン分光法による MEMS ベース $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ マクロカンチレバーのその場観察
田井 丈嗣, 葛原 希亮, 西出 正道, 森岡 仁, 舟窪 浩, 山本 孝, 西田 謙, 河東田 隆
第 30 回 LSI テスティングシンポジウム, 2010/11/10 ~ 12, 千里ライフサイエンスセンター (22)
6. チタン酸ジルコン酸鉛厚膜の結晶構造の面内サイズ依存性
西出 正道, 田井 丈嗣, 河東田 隆, 横山 信太郎, 舟窪 浩, 西田 謙, 山本 孝
2010 年秋季第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010/9/14 ~ 17, 長崎大学 文教キャンパス
16p-NJ-3
7. その場観察ラマン分光法によるチタン酸鉛膜形成後の応力変化の評価
西出 正道, 松岡 将史, 田井 丈嗣, 西田 謙, 山本 孝, 舟窪 浩, 河東田 隆
第 27 回強誘電体応用会議(FMA-27), 2010/5/26 ~ 29, コープイン京都 28-T-19
8. レーザーラマン分光法を用いたその場観察技術
西出 正道
第 126 回電子セラミック・プロセス研究会, 2010 年 5 月 15 日, 防衛大学校
9. ラマン分光法を用いたチタン酸鉛膜のドメイン形成仮定のその場観察
西出 正道, 松岡 将史, 田井 丈嗣, 西田 謙, 山本 孝, 舟窪 浩, 河東田 隆
2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010/3/17 ~ 20, 東海大学 湘南キャンパス
17a-TR-11
10. ラマン分光法による $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 膜の膜厚方向に対する結晶構造変化の評価
西出 正道, 武内 広成, 西田 謙, 山本 孝, 横山 信太郎, 安井 伸太郎, 舟窪 浩,
河東田 隆
第 29 回 LSI テスティングシンポジウム, 2009/11/11 ~ 13, 千里ライフサイエンスセンター (18)
11. ラマン分光法を用いた電界印加による積層セラミックスコンデンサー中の酸素欠陥移動の観察
西田 謙, 岸 弘志, 長田 実, 舟窪 浩, 西出 正道, 武内 広成, 河東田 隆, 山本 孝
第 26 回強誘電体応用会議(FMA-26), 2009/5/27 ~ 30, コープイン京都 27-B-1
12. ラマン分光法による $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 膜中の正方晶相及び菱面体晶相の相対体積分率の見積もり
西出 正道, 武内 広成, 西田 謙, 山本 孝, 横山 信太郎, 安井 伸太郎, 舟窪 浩,

河東田 隆, 安田 幸夫

第 26 回強誘電体応用会議(FMA-26), 2009/5/27 ~ 30, コープイン京都 27-T-1

13. 顕微ラマン分光法による MEMS ベース PZT カンチレバー動作のその場観察

葛原 希亮, 西出 正道, 小林 健, 森岡 仁, 舟窪 浩, 西田 謙, 山本 孝, 河東田 隆

第 26 回強誘電体応用会議(FMA-26), 2009/5/27 ~ 30, コープイン京都 29-P-10

14. 顕微ラマン分光法による PZT カンチレバー動作のその場観察

西出 正道, 葛原 希亮, 小林 健, 森岡 仁, 舟窪 浩, 山本 孝, 西田 謙, 河東田 隆

2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演会, 2009/3/31 ~ 2009/4/2, 筑波大学 筑波キャンパス 31a-ZH-4

15. ラマン分光法による $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 膜中の正方晶相及び菱面体晶相の相対体積分率の見積もり

西出 正道, 武内 広成, 西田 謙, 横山 信太郎, 山本 孝, 舟窪 浩, 河東田 隆

2008 年春季第 55 回応用物理学関係連合講演会, 2008/3/27 ~ 30, 日本大学 船橋キャンパス 29p-P12-11