

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 —

舟窪 浩

東京工業大学 大学院 総合理工学研究科

1. 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はたす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つ物質は、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、特性が維持される薄膜を作ることは難しいとされている。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で行われ、デバイスの小型化を阻む大きな要因と指摘されている。

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ペロブスカイト層という異なる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、誘電特性に及ぼす膜厚の効果をより詳細に調べ、その起源を明らかにすることを試みた。さらに、その特異な結晶構造を用いた新規ナノ構造の作製も試みた。

2. 研究の成果と考察

2-1 特性の起源

a) 結晶歪依存性

図1はビスマス層状誘電体の $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の薄膜を (100) SrRuO_3 /(100) SrTiO_3 基板上にc軸配向させてエピタキシャル成長させた時の面内の歪と比誘電率の膜厚による変化を示す。膜は基板との格子定数の違いを反映して膜厚の減少に伴って、圧縮歪を受ける。従来の誘電体では、こうした大きな歪は比誘電率に大きな影響を及ぼすことが知られている。しかし、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の薄膜では、比誘電率は、膜厚15 nm (4 単位胞に相当)まで薄膜化しても大きく変化しない。このことはこの物質が、歪に対する比誘電率の変化が小さいことを示している。

b) 結晶方位依存性

図2は(001)、(115)、(104)/(014)、(100)/(010) 配向を有してエピタキシャル成長した $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜の比誘電率の膜厚依存性を示している。(001)配向では薄膜化しても比誘電率が大きく変化しない。これに対し、c軸が基板面垂直方向から傾斜するに連れて、膜厚の厚いときの比誘電率は大きいものの、薄膜化すると、より厚い膜厚から比誘電率の低下が見られる。このことはc軸配向薄膜に見られる膜厚依存の少ない特性は、酸化ビスマス層とペロブスカイト層の積層方向に見られる結晶方位に依存した特性であることが明らかになった。

c) 高い絶縁性の起源

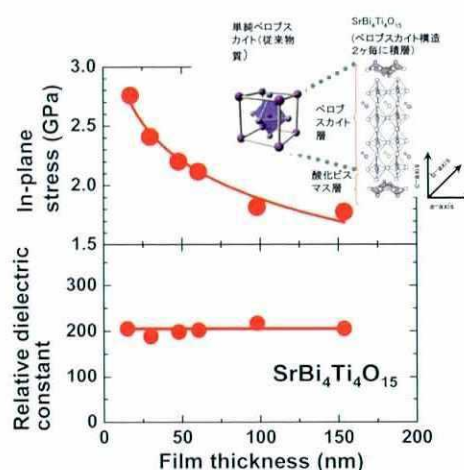


図1 (100) SrRuO_3 /(100) SrTiO_3 基板上に作成した c 軸配向 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜の面内の格子定数から求めた格子歪と比誘電率の膜厚依存性

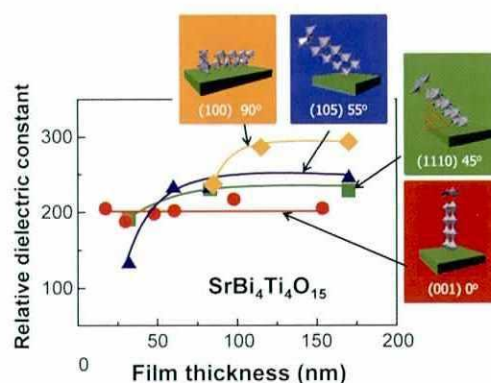


図2 基板垂直から c 軸がそれぞれ 0°, 45°, 55°, および 90° で傾斜して成長した (001)、(115)、(104)/(014)、および (100)/(010)配向した $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜の比誘電率の膜厚依存性

図3にの(100)SrTiO₃ 基板上に作成した膜厚 15nm (001)配向エピタキシャル SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜の断面 TEM 写真を示す。この図から、SrTiO₃の原子面ステップを起源とする面欠陥は、基板面には垂直には進展せず、蛇行していることがわかる。基板面に垂直に電界を印加した場合、蛇行した面欠陥は、リークパスとなりにくく、結果として高い絶縁性が薄膜化しても維持できると考えられることがわかった。

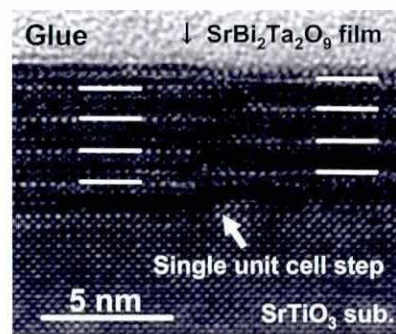


図3 (100) SrTiO₃ 基板上に作成した膜厚 15nm の(001) 配向エピタキシャル SrBi₂Ta₂O₉ 薄膜の断面 TEM 写真

2-2 新規ナノ構造体の作製

(100)/(010)配向したビスマス層状誘電体が、酸化ビスマス層とペロブスカイト層の積層が基板に垂直に立っている構造を有していることを利用し、(100)/(010)配向したエピタキシャル SrBi₂Ta₂O₉ 膜を塩酸処理することによって、(Bi₂O₂)²⁻の層をプロトンで置換したナノアレイ構造の作成に成功した。プロトン以外の種々の物質を挿入することも期待でき、(001)/(100)配向したビスマス層状誘電体薄膜が新たなナノ構造作製の鋳型になること、またこの方法を用いて、新規物質の作成が期待できることを示した。

3. 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導・ご助言いただきました神谷武志総括、アドバイザーの先生方、ナノと物性の研究者の皆様、ならびに支援下さいました領域事務所の皆様に心より感謝申し上げます。また、Prof. Haydn Chen、坂田修身博士、長田 実博士、坂下幸雄博士、加藤一美博士、斎藤啓介博士、及川貴弘氏はじめ多くの共同研究させていただきました方々に感謝致します。本研究の成果は、東京工業大学 舟窪研究室の学生諸子との共同研究によって得られたものです。厚くお礼申し上げます。

4. 主な成果

代表的な論文

1. 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. 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.
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

著書、総説

1. Hiroshi Funakubo, Chapter 3 of "Nanomaterials" edited by H.Hosono *et al.*ed., (Elsevier, 2006)

特許(1件)

1. 特開 2006-073275、「ビスマス層状化合物系誘電体薄膜」、舟窪 浩、鈴木宗泰、

国際会議招待講演

1. Hiroshi Funakubo, Takashi Kojima, Takayuki Watanabe, Muneyasu Suzuki, and Kenji 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).

受賞

1. Materials Research Society Symposium, Fall Meeting, Best Poster Award (2005).

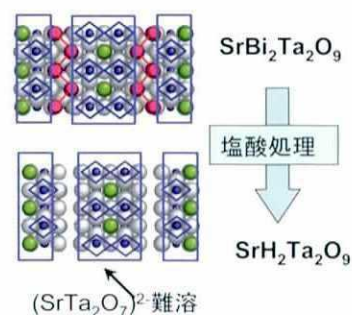


図4 (100)/(010)配向したエピタキシャル成長 SrBi₂Ta₂O₉ 膜を塩酸処理することによって、(Bi₂O₂)²⁻の層をプロトンで置換して作製したナノアレイ構造のモデル図。