

〈一般研究課題〉 非接触センサの高速応答・高感度化を目指した  
強誘電体単ドメイン自立膜の開発  
助成研究者 名古屋大学 山田 智明



## 非接触センサの高速応答・高感度化を目指した 強誘電体単ドメイン自立膜の開発

山田 智明  
(名古屋大学)

### Development of Free-standing Single Domain Ferroelectric Films Toward Fast Response and High Sensitivity of Non-contact Sensors

Tomoaki Yamada  
(Nagoya University)

#### Abstract :

In this study, we aimed to fabricate single domain ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) films by utilizing the lattice and thermal mismatches between film and substrate, and exfoliate them by dissolving the inserted sacrificial layer in water to achieve the free-standing PZT films. The sacrificial layer of  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (SAO) was deposited on  $\text{SrTiO}_3$  (001) substrates by pulsed laser deposition followed by the electrode layer of  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) and the ferroelectric layer of PZT. All the deposited films were epitaxially grown on the substrate with cube-on-cube relationships. It was found that the deposited films have an  $a/c$ -domain structure, and the  $a$ -domain fraction decreases down to 1.7 % with increasing the deposition temperature up to 610 °C. The film was successfully exfoliated from the substrate by keeping it in water for one day and then transferred onto a polyimide tape although the cracks were introduced at intervals of a few hundred micrometers. The pyroelectric response was measured by using the other ferroelectric films on the substrate due to the limitation of the crack-free area on the free-standing films.

#### 1. はじめに

非接触センサは、生活環境を便利にする照明の自動点灯や、公共機関や商業施設の感染症防止対策にも寄与する自動ドアの開閉等に利用されている。これらの非接触センサ市場は2025年には323

億ドルに達すると予測されており、センサのさらなる「省電力化」と「高い感度・応答速度」の両立が期待されている。

非接触センサの中でも焦電効果を用いた赤外線センサは、省電力であり広く用いられているが、感度と応答速度の向上のためには、さらなる焦電係数の向上と、素子体積の大幅減少が不可欠である。焦電係数の向上には強誘電体の単ドメイン構造が有効であるが、一般に膜ではポリドメイン構造で安定化する問題がある。また、素子体積の大幅減少には、体積が小さい自立膜が有効であると考えられるが、強誘電体の膜を基板から剥離して自立膜にすると、ポリドメインの応力が解放されることで、膜中に多数のクラックが生じることが知られている。

本研究ではこれらの問題を同時に解決するアプローチとして、強誘電体の単ドメイン膜を作製することで、自立膜の実現を目指した。まず、1)成膜時の応力制御により、分極方位が揃った単ドメイン膜を実現し、次に、2)作製した単ドメイン膜を基板から剥離することで、素子体積を大幅に低減し、飛躍的に高い応答速度の実現を目指した。

## 2. 試料および実験方法

本研究では、強誘電体膜を剥離させるために  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (SAO)水溶性犠牲層を用いた。SAOは、ペロブスカイト型酸化物の剥離に適した水溶性犠牲層として知られており、基板として広く使用されている  $\text{SrTiO}_3$  (STO) (001)との格子整合性が高い[1]。具体的には、図1に示すように、SAOの1格子の大きさが、STOの4格子の大きさに近く、STO (001)基板上にcube-on-cubeでエピタキシャル成長することが知られている。

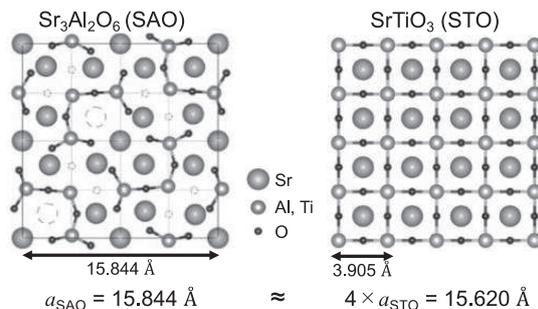


図1. SAOとSTOの結晶格子[1]

本研究で作製した試料の概略図を図2に示す。パルスレーザー堆積法を用いて、アニール処理したSTO (001)基板上に水溶性犠牲層SAO、電極層として  $\text{SrRuO}_3$  (SRO)、強誘電層として PZT ( $\text{Pb}_{1.05}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3$ )を、それぞれ20 nm, 30 nm, 1  $\mu\text{m}$ 堆積させた。剥離後の湾曲を防ぐ目的でポリイミドテープをPZT表面に貼り付け、常温で1日浸水することでPZT/SRO薄膜のみをテープ上に剥離・転写した。薄膜の構造評価には反射高速電子線回折(RHEED)、X線回折(XRD) および光学顕微鏡を使用し、焦電応答は繰り返しレーザー照射による電荷測定で評価した。

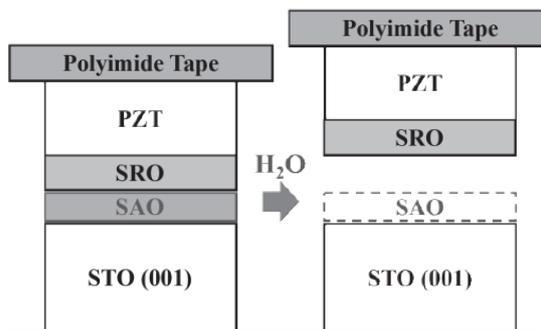


図2. 本研究で作製した試料の概略図

### 3. 実験結果

#### 3.1 SAOエピタキシャル成長条件の最適化

まず、STO (001)基板上へのSAOのエピタキシャル成長条件の最適化を行なった。酸素圧力、基板温度、レーザー密度、レーザー繰り返し周波数、基板ターゲット間距離が表1に示す範囲で異なる35条

表1. SAOの成膜条件範囲

	SAO
酸素圧力 [Torr]	$5.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-1}$
基板温度 [°C]	700 ~ 800
レーザー密度 [J/cm <sup>2</sup> ]	0.41 ~ 1.19
繰り返し周波数 [Hz]	1 ~ 5
基板-ターゲット間距離 [mm]	35 ~ 55

条件で成膜を行った結果、SAOのエピタキシャル成長は、基板温度とレーザーの繰り返し周波数に大きく影響を受けることが明らかになった。図3に示すように、レーザー繰り返し周波数の低減と基板温度の増加によって、RHEED像のストリークが鮮明になることが明らかとなった。得られたSAO/STO構造のXRDパターンを図4に示す。SAOは完全(001)配向し、ロッキングカーブの半値幅は0.27°であったことから、結晶性の高いエピタキシャル成長が達成できたことがわかった。

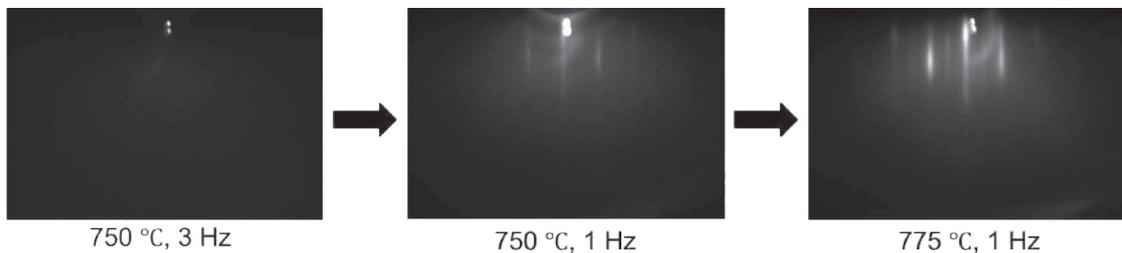


図3. SAO表面の[100]方位RHEED像

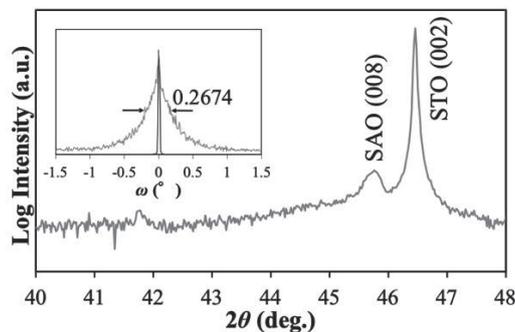


図4. SAO/STO構造のXRDパターン。挿入図はロッキングカーブを示す。

#### 3.2 PZT/SRO/SAO/STO積層構造の作製

3.1で作製したSAO/STO上にSROとPZTを堆積させ、PZT/SRO/SAO/STO積層構造を作製した。図5に作製した積層構造のXRDパターンと、SRO表面およびPZT表面のRHEED像とロッキングカーブを示す。図から明らかなように、RHEED像は明瞭なストリークを示し、PZTのロッキングカーブの半値幅が0.41°であったことから、結晶性が大きく低下することなく全ての層がエピタキシャル成長したことがわかった。

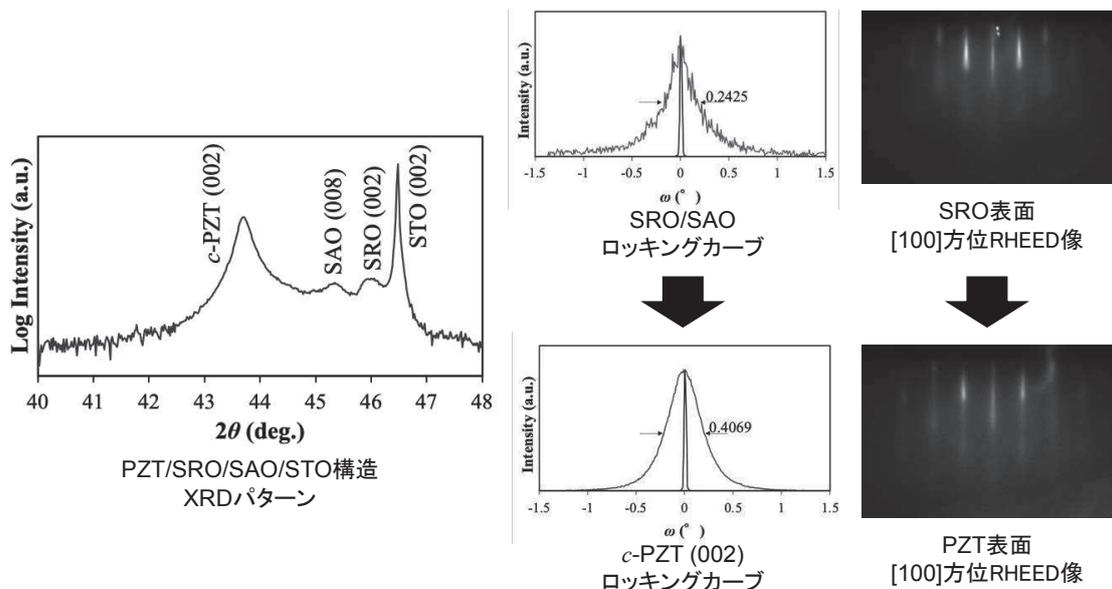


図5. PZT/SRO/SAO/STO積層構造のXRDパターン(左)、ロックンクカーブ(中)、  
[100]方位RHEED像(右)

作製したPZTのドメイン構造を調べるために、XRD逆格子空間マッピング(RSM)測定を行なった。610 °Cで作製したPZT膜のXRD RSMを図6に示す。図から分かるように、PZT膜はcドメイン(PZT 002)とaドメイン(PZT 200)が混在したa/cドメイン構造になっているが、aドメインの体積は、成膜温度の増加と共に減少することが明らかとなり、610 °Cでは1.7 %にまで低減した。これは、PZT膜に比べてSTO基板の熱膨張係数が大きいために、室温と成膜温度との差が大きいほど、成膜後の冷却時に膜の面内に圧縮応力が印加され、強誘電相転移でcドメインが安定化したものと考えられる。その結果、ほぼ単ドメインに近い構造を得る頃に成功した。

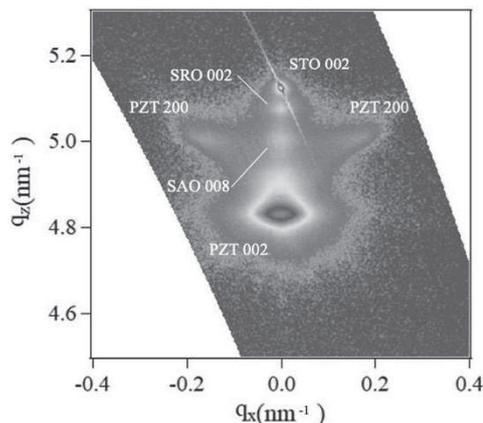


図6. PZT/SRO/SAO/STO積層構造のXRD RSM

なお、本研究では、より熱膨張係数の大きなCaF<sub>2</sub>基板を用いた実験も行なった。CaF<sub>2</sub>基板上に堆積した膜の結晶性と配向性はSTO基板上のそれに比べて低く、詳細は割愛するが、今後継続してCaF<sub>2</sub>基板上への作製に取り組む予定である。

### 3.3 PZT/SRO膜の剥離・転写

3.2で作製したPZT/SRO/SAO/STO積層構造を、剥離後の湾曲を防ぐ目的でポリイミドテープを図7に示すようにテフロンリングで保持した状態でPZT表面に貼り付け、常温で1日浸水した。その結果、図に示すようにPZT/SRO膜が基板から完全に剥がれて、ポリイミドテープに転写可能であることがわかった。一方で、転写した膜には数百μm程度の間隔でクラックが生じることも明らかになった。しかし、これまでの強誘電体膜の剥離・転写の報告例[2]では、数μm程度の間隔でクラックが生じており、本研究で単ドメインに近い膜を作製することで、クラックの間隔を大幅に増加させることに成功したといえる。クラックの生成を完全には防げなかった理由として、強誘電

相転移でcドメインが安定化した際に応力が残留した可能性があげられる。実際に剥離前後のXRDを比較すると、PZTのピークがシフトしたことが確認された。

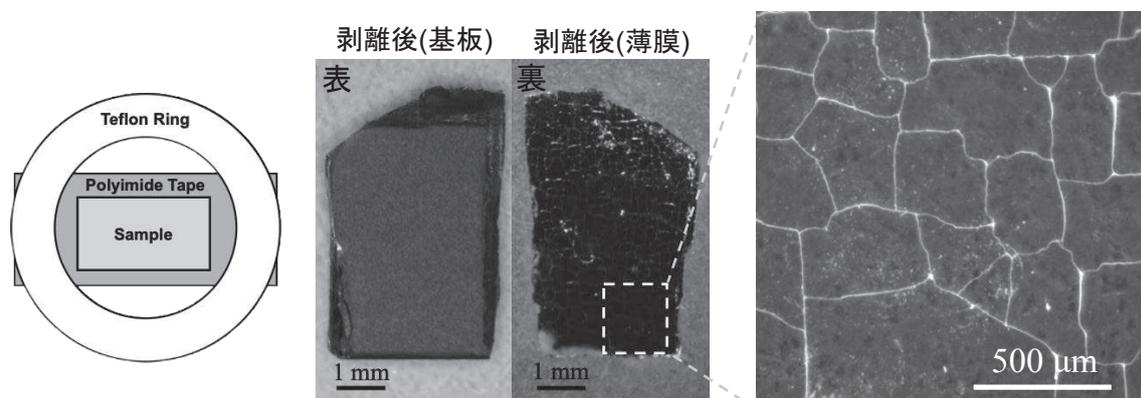


図7. PZT膜の剥離前の保持方法(左)、剥離後の写真(中)、および光学顕微鏡像(右)

### 3.4 強誘電体膜の焦電応答

3.3で作製したPZTの自立膜には数百 $\mu\text{m}$ 程度の間隔でクラックが生じていたことから、焦電応答の評価が困難であった。したがって、本研究では、基板から剥離する前の強誘電体単ドメイン膜の表面にPt電極を作製した試料を用いて焦電応答を調べた。一例として強誘電体 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  (BST)単ドメイン膜の結果を図8に示す。まず、室温で強誘電体分極を上向きもしくは下向きにポーリング処理してから温度を増加させた。その結果、本試料においては上向きにポーリング処理した場合に370 K付近で分極の向きが反転することが明らかとなった。このことは、作製した強誘電体膜はポーリング処理しなくても、自然と下向きにポーリングすることを示している。その理由は完全には明らかになっていないが、上部と下部の電極構造の非対称性による仕事関数の差、もしくは膜表面の酸素欠陥[3]によって、下向きに内部電界が発生したことが考えられる。したがって、今後、完全にクラックのない強誘電体の自立膜の作製に成功した場合には、ポーリング処理せずにデバイス応用できる可能性が示唆された。

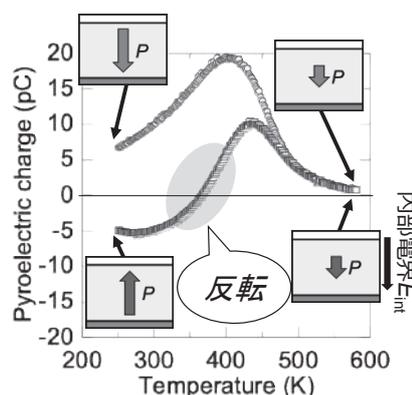


図8. 強誘電体BST単ドメイン膜の焦電応答

### 参考文献

1. D. Lu et al., *Nat. Mater.* **15** 1256 (2016).
2. K. Gu et al., *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001236 (2020).
3. H. Lee et al., *Nano Lett.* **16**, 2400 (2016).