

2020 年度 化学・バイオ工学実験 B

実験課題

テーマ T

2.12 固体のキャラクタリゼーション

視聴日 2020 年 12 月 3 日・9 日・10 日

提出日 2020 年 12 月 16 日

B8TB3040 齊藤依緒

## 1.12A 固体薄膜の作成と評価

### 1. 諸言

今回の実験では、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ , BTO) 薄膜の作成、物性評価を行った。薄膜とは nm スケールの膜であり、同じ物質であってもバルクとは異なる物性を持つ。また薄膜加工は半導体デバイス、表面加工 (メッキ) などに広く用いられており工業的に重要である。今回の実験ではゾルゲル法による薄膜作成、XRD, XRF, 走査型膜厚測定, 電子顕微鏡を用いた薄膜評価を行った。

### 2. 実験方法

#### ■試薬

- 酢酸 3.75[mL]
- 酢酸バリウム 0.6268[g]
- 2-メトキシエタノール 3.75[mL]
- オルトチタン酸テトライソプロピル 0.75[mL]
- アセチルアセトン 0.365[mL]

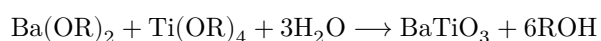
#### ■基板

- Si/SiO<sub>2</sub> 基板 (以後 Si 基板)
- Pt/Ti/Si/SiO<sub>2</sub> 基板 (以後 Si-Pt 基板)

#### ■薄膜調整

1. 60 °C に加熱した酢酸に秤量した酢酸バリウムを加え、冷却しながら攪拌して溶解させた。
2. 2-メトキシエタノールにオルトチタン酸テトライソプロピル・アセチルアセトンをそれぞれ加えた。
3. 1 で作成した溶液を攪拌しながら 1 滴ずつ 2 の溶液に加えた。全て加えたのち、密封容器で静置した。
4. Si-Pt 基板、Si 基板それぞれに 3 の溶液を数滴滴下し、200rpm で 30 秒間スピコートさせて基板表面に拡散させた。
5. 200 °C に熱したホットプレートで 5 分間乾燥させた。
6. 4,5 を合計で 5 回行った後、800 °C で 1 時間焼成した。

今回のゾルゲル法では以下のような反応を用いて BTO を得た。



### 3. 結果

#### ■XRD による結晶構造解析

今回は二種類の基板について薄膜を作成した。このそれぞれの薄膜について XRD の測定結果を以下の図 1,2 に示す。n=5 の移動平均を用いてノイズを消去してピークを検出した。

また、それぞれの測定結果について▼で示したピークについて、JCPDS プロファイルを用いてピークの帰属を行い、さらにその時の格子定数を X 線波長  $\lambda = 1.54068[\text{\AA}]$  として求めた。

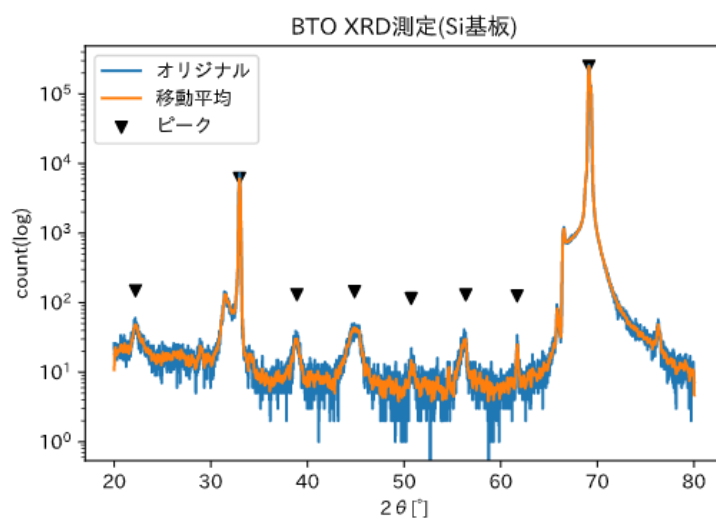


図 1 XRD 測定 (Si 基板)

#### XRD ピーク帰属 (Si 基板)

2 $\theta$	強度	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	帰属 (h,k,l)
22.21	48.50	4.000	cubic-BTO(100)
32.97	6022.17	2.715	Unknown
38.90	30.17	2.313	cubic-BTO(111)
44.88	43.83	2.018	cubic-BTO(200)
50.73	14.83	1.798	cubic-BTO(210)
56.39	29.67	1.631	cubic-BTO(211)
61.69	24.83	1.502	Unknown
69.13	249824.33	1.358	Unknown

#### XRD ピーク帰属 (Si-Pt 基板)

2 $\theta$	強度	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	帰属
22.11	53.33	4.018	tetragonal-BTO(110)
31.55	162.67	2.834	tetragonal-BTO(101)

2 $\theta$	強度	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	帰属
32.99	455.83	2.713	Unknown
34.22	54.50	2.618	Unknown
39.90	1651.17	2.258	Pt(111)
45.22	35.67	2.004	tetragonal-BTO(002)
46.46	304.00	1.953	tetragonal-BTO(200)
66.52	1062.50	1.405	tetragonal-BTO(220)
69.13	218575.67	1.358	Unknown
76.32	43.83	1.247	Si(331)

### ■XRF による組成分析

Si-Pt 基板を用いた薄膜の XRF による組成分析は以下図 3 のような結果となった。

Ba,Ti の物質質量比はそれぞれ以下ようになった。

Ba	Ti
57.2347[atom%]	42.7653[atom%]

### ■膜厚測定

Si 基板、Si-Pt 基板で作成した薄膜それぞれについて膜厚を測定した。その結果を以下に示す。

基板	膜厚 [nm]
Si	619
Si-Pt	489

### ■SEM による表面観察

Si-Pt 上で形成した薄膜について電子顕微鏡で観察を行った。1000 倍,3000 倍,10000 倍の画像を以下図 4,5,6 に示す。

1000 倍では画面縦方向に亀裂が見られた。また、亀裂がない部分でも表面に点状の欠陥または突起と見られる構造が点在していた。

3000 倍では、1000 倍で見られた点状の構造の間にさらに微小な亀裂が見られた。10000 倍ではそれらの亀裂がはっきりと見え、またさらに微小な点状構造が見られた。

### ZnO 紫外線吸光

ZnO 薄膜の UV-Vis スペクトルを以下の図 7 に示す。

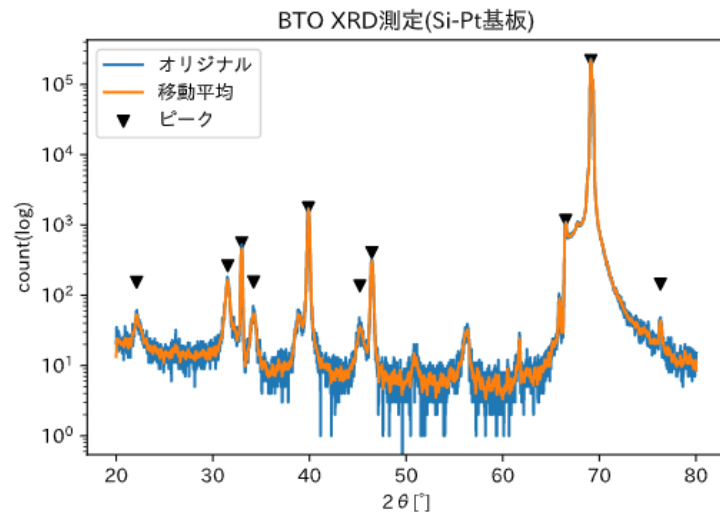


図2 XRD 測定 (Si-Pt 基板)

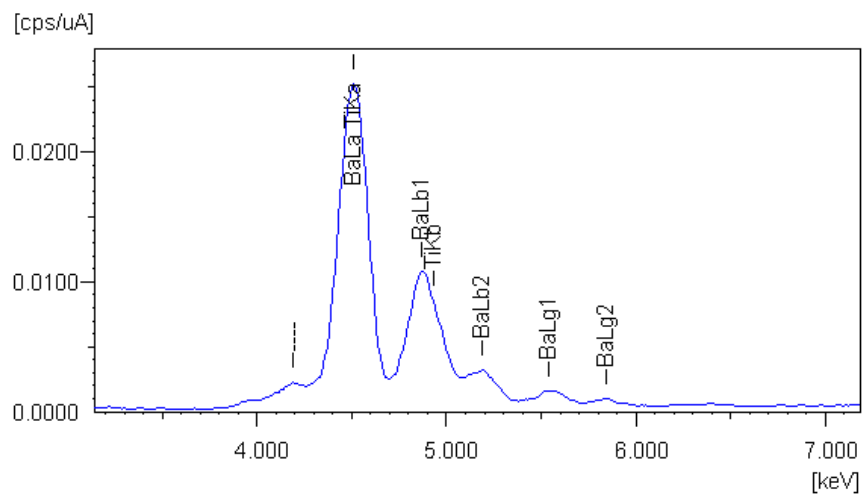


図3 XRF 結果

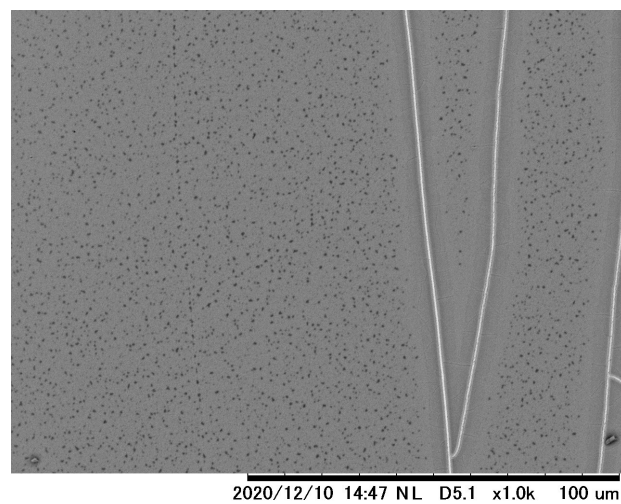


図4 Si-Pt 上 BTO 薄膜 (1000 倍)

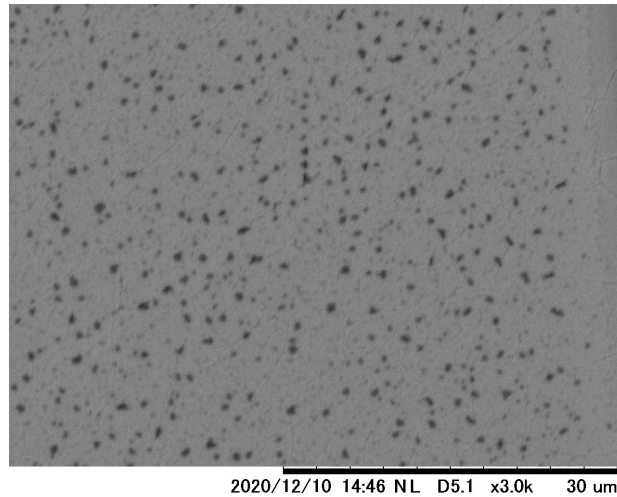


図5 Si-Pt 上 BTO 薄膜 (3000 倍)

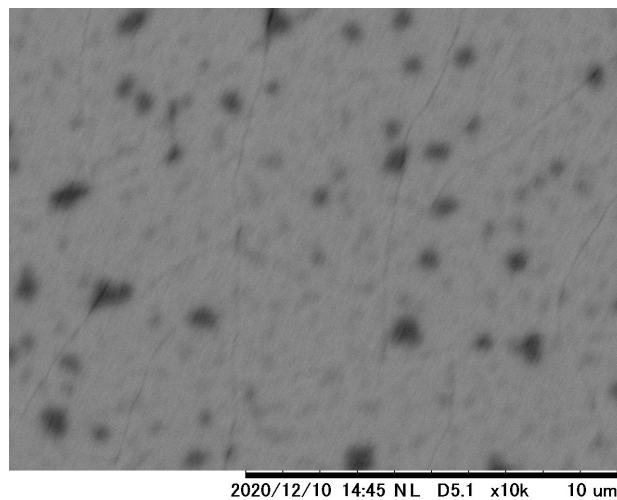


図6 Si-Pt 上 BTO 薄膜 (10000 倍)

また、この結果から以下の式を用いて  $T_{auc}$  プロットを作成した。さらに、この  $tauc$  プロットの直線部分を延長することで ZnO のバンドギャップを求めた。ZnO の  $T_{auc}$  プロットを以下の図 8 に示す。

#### 4. 考察

#### 5. 課題

##### ■(1)

平均膜厚は Si-Pt のもののほうが 130[nm] 薄く、XRD は (2) で示すような違いが見られた。Si 基板で作成した薄膜はスピコート時に溶液を多く塗布しすぎたため、膜厚が厚くなり、また表面に亀裂などの発生した荒い薄膜となったと考える。

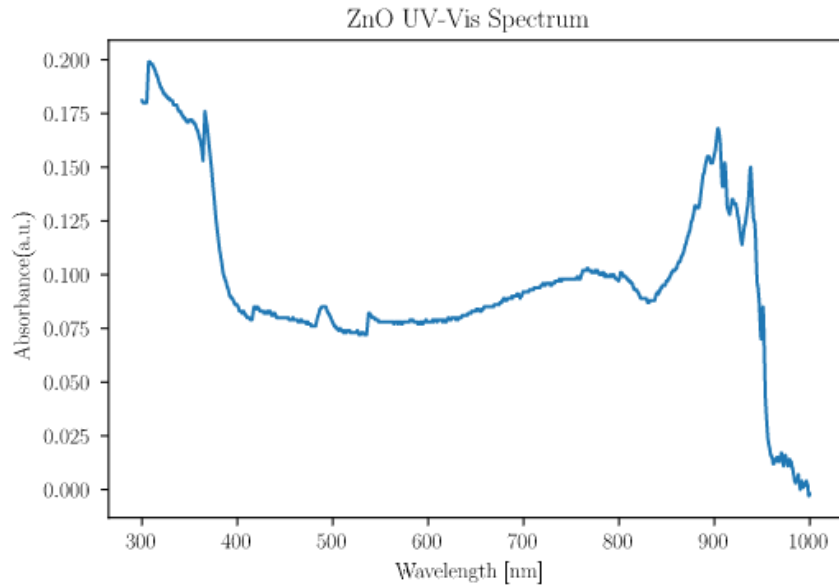


図7 ZnO(UV-Vis スペクトル)

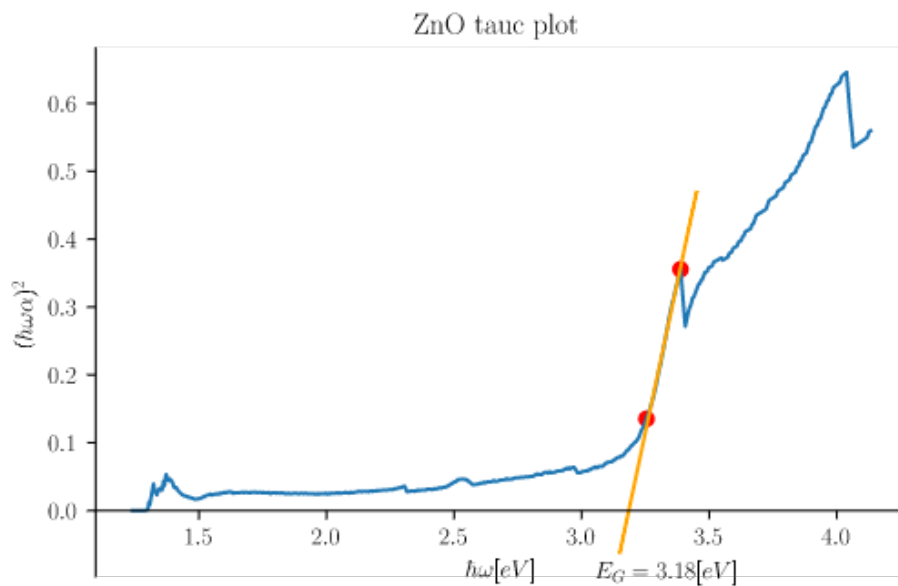


図8 Tauc プロット

## ■(2)

Si-Pt 基板を用いて作成した薄膜では  $2\theta = 45^\circ$  付近に二つのピークが見られた。それぞれのピークは正方晶系 BTO の  $(h,k,l)=(0,0,2),(2,0,0)$  に当たると考えられ、このことから BTO が正方晶系であることが確認された。一方、Si 基板を用いた薄膜では  $2\theta = 45^\circ$  付近のピークが一本しか見られなかったことから BTO が立方晶系の状態であると考えられる。これについて、以下のように考察する。

本来、BTO の相転移温度は  $120[^\circ\text{C}]$  ほどであり、常温で相転移したとは考えにくい。しかし、この薄膜は表面に亀裂が入っていた。BTO は粉末状にすると物性が変化する「サイズ効果」と言う特性を持っており、粒径  $85[\text{nm}]$  以下では常温でも立方晶となる。この薄膜の亀裂部分では膜が薄くなっていると考え、このことから、

Si 基板上の薄膜では一部が立方晶系となっていると考える。

また、どちらの薄膜でも  $2\theta = 32^\circ, 2\theta = 69^\circ$  付近に高いピークが見られた。これらは帰属が不明だったが、1,2 班の分析でも近い位置にピークが見られたことから全ての基板に共通して用いられている  $\text{SiO}_2$  のピークであると考え。

JCPDS カードに記載されていた  $2\theta$  の値と見られたピーク間に 1~2 度のシフトが見られた。これは試料が平面であるため、試料の場所により回折角に差が生じたためと考える。

### ■(3)

Tauc プロットにより得られたバンドギャップは  $3.2[\text{eV}]$  だった。この値は理論値である  $3.3[\text{eV}]$  と比較しても妥当な値であると考え。

### ■(4)

半導体は電子遷移過程の違いにより、以下の二つに分けることができる。また、ここで言う波数は結晶中の電子の波動関数から求められた電子振動の波長の逆数に  $2\pi$  を乗じたものであり、波数が大きいほど波長が短く、高エネルギーである。また、フォノンとは結晶の振動を量子化したものであり、結晶中の格子振動の激しさをフォノンの数で表す。

- 直接遷移型半導体：価電子帯にある時の電子が持つ波数と伝導帯にある時の電子の波数が等しい。つまり、遷移によって波数が変化しない。バンド図では垂直に遷移する A に当たる。この遷移はフォノンの放出を伴わないため早く起こる。また、半導体では電子のエネルギー準位に対してホールのエネルギー準位がバンド図上で真上にあるため、電子とホールが結合する際に発光が起こる。GaAs などが代表的である。
- 間接遷移型半導体：価電子帯にある時の電子が持つ波数と伝導帯にある時の電子の波数が異なる。そのため、電子遷移はまず垂直に移動した、つまり光エネルギーを得た後、フォノンの出入りにより波数が変化する。半導体においては、電子とホールが結合する際に波数の変化を伴い、この時にフォノンが放出される。エネルギーがフォノンによって放出されるため、発光を伴わないのが特徴である。ダイヤモンドや Si と言った単原子半導体が多い。

### ■(5)

薄膜形成法には、今回用いたゾルゲル法以外に以下のような方法が代表的である。

- 蒸着法  
薄膜材料を真空中で蒸発させ、気体にして拡散させたのち基板上で凝縮させる方法の総称である。加熱法には過電流を用いたもの、電子線を照射するものなどがある。  
この方法は、真空中に混入した微量の不純物による汚染が生じる可能性があることと、膜厚の制御が難しい点が欠点である。
- 真空蒸着法  
蒸着法のうち、薄膜材料に過電流を流して加熱することで薄膜材料を蒸発させる方法である。この方法は簡便だが、蒸発量の制御が困難なため膜厚の制御が難しいことと、タングステンなどの高融点金属やセラミックなど、融点が高い物質には適さないという欠点がある。



- 電子線加熱法薄膜材料に電子線を照射して加熱、蒸発させる方法である。真空蒸着法よりも加熱性能が高く、ほとんどの材料に用いることができる。一方で、多数の元素からなる組成の薄膜では、構成元素ごとに蒸気圧が異なるため、原料組成と薄膜組成が異なる組成傾斜が発生することがある。
- パルスレーザー蒸着法  
組成傾斜を防ぐため、レーザーを用いて加熱するパルスレーザー蒸着法がある。この方法では薄膜の一部のみを高精度で加熱することができ、加熱された部分の組成を薄膜で再現することができる。
- スパッタリング  
真空放電中、陰極から原子が放出される現象をスパッタリングという。これは、放電で生じたプラズマ中のイオンが陰極原子に衝突する際に運動量が交換されるためである。このようにして放出された陰極原子を基板上に集積させることで薄膜を形成する。  
真空放電の際の陰極に薄膜材料を直接用いる直流・高周波スパッタリング、磁場を用いて電子の飛程を伸ばし、イオン化効率を上げたマグネトロンスパッタリング、単体金属をスパッタリングさせたのち基板上で反応させて化合物の薄膜を得る反応性スパッタリングなどがある。
- CVD(Chemical Vapor deposition)  
気相における粘性流を用いて原料を基板近くに輸送し、基板上の表面化学反応を用いて薄膜を形成する方法である。予め基盤を反応温度まで加熱し、原料ガスを上から流すことで表面での反応を起こすホットウォール法や、所定の温度に設定した基盤にプラズマを照射することで反応を開始させるプラズマ誘起 CVD 法などがある。

## ■(6)

- ICP 発光分光分析法試料中の構成元素外部からプラズマを照射することで励起させ、基底状態に戻るときに生じる蛍光スペクトルを分析する方法である。XRF に比べて高感度で高精度である。また、リンやホウ素といった軽量元素、希土類などの XRF に適さない元素も測定することができる。
- 原子吸光分析法加熱により原子蒸気化させた試料に特定波長の光を透過させ、吸光度から元素分析を行う。各元素が吸収する光の波長はエネルギー準位によって異なるため、透過させる光の波長を変化させることで様々な元素を検出することができる。

## 6. 結言

今回の実験でスピコート法による薄膜作成について学ぶことができた。また、XRD,XRF,UV-Vis など各種の分析手法について仕組みとデータの解釈を習得することができた。

## 7. 参考文献

- PVD 法による薄膜作製技術の歴史と展望, 金原繁, 表面技術 Vol.58,No12,2007
- <https://www.shincron.co.jp/technical/device8-1.html>, 8. 薄膜作製に関するポイント | 技術情報 | 株式会社シンクロン
- <https://www.oike-kogyo.co.jp/research/column/ion/>, イオンプレーティング技術| コーティング技術解説コラム | 技術・研究開発| 尾池工業株式会社

- <https://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/ana/icp/descriptions/>, ICP 発光分光・質量分析：原理解説：日立ハイテクサイエンス

## 1.12B 半導体・強磁性体の電気物性 (静電容量-電圧特性)

### 1. 諸言

今回の実験では、半導体である Si, 誘電体である BTO の電気物性を容量-電圧特性を用いて測定した。ドナーを含む Si については式 (1) に基づく Mott-Schottky プロットよりドナー密度を求めた。

$$\frac{1}{C_D^2} = \frac{2[V_0 - V - \frac{kT}{e}]}{e\epsilon_s\epsilon_0 N_D} \quad (1)$$

また、BTO はキュリーワイス則により電気特性が温度によって変化する。今回は、作成した BTO 薄膜のリークが大きかったため、BTO を用いた市販のコンデンサーの測定を温度を変えながら行い、電気特性と温度の関係について理解を深めた。さらに、実験 A で作成した BTO 薄膜について、電気特性を測定し、薄膜を評価した。

### 2. 実験方法

#### ■試料

Si(n) 半導体の電気測定には、以下のような試料を用いた。

Au 上部電極と Si(n) 半導体間はショットキー接合となっており、今回の測定ではこの部分の静電容量を測定した。Si(n) と Cu 基板は InGa ペーストで接着されており、Si(n) と InGa 間はオーミック接合である。また、印加電圧は直流 (BIAS) を -10[V] から 0[V], さらに 10kHz,  $V_{\text{RMS}} = 20\text{mV}$  の交流電圧を印加した。

#### ■測定装置

今回用いた LCR メーターは、薄膜などの測定対象に直流・交流両方の電圧を印加し、この時に発生するインピーダンスを測定することで測定対象の電気特性を測定する装置である。インピーダンス  $Z$  は、以下の式で表される。

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I}$$

測定対象をどのような回路素子に置き換えるかを設定することで、静電容量、抵抗といった様々な特性を測定することができる。

この置き換えた仮想的な回路素子を等価回路といい、今回は静電容量  $C[\text{F}]$  のコンデンサーと  $R[\Omega]$  の抵抗を並列に繋いだ RC 並列回路を等価回路に用いた。また、光による電子遷移を防ぐため試料に当たる光を遮断した状態で測定を行った。

### 3. 結果

#### ■BTO 比誘電率の温度依存性

温度を 20 °Cごとに上昇させながら BTO の比誘電率を測定した結果を以下の図 1 に示す。

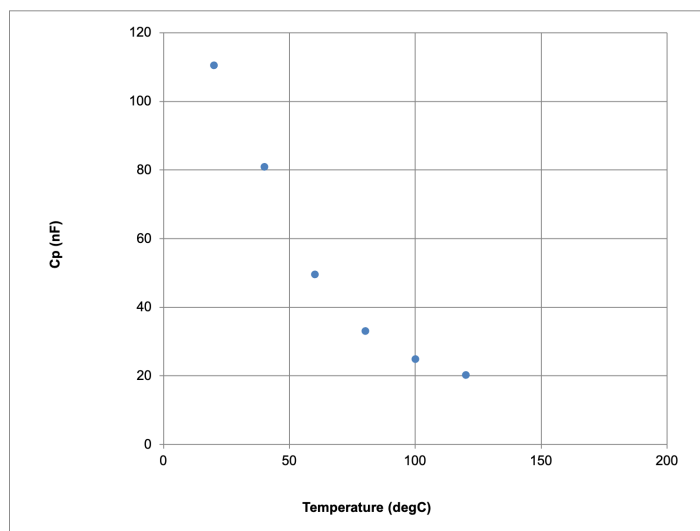


図 1 BTO 比誘電率と温度の関係

#### ■Si キャパシタンス測定

市販の Si(n) 半導体について、印加電圧を変化させた時の抵抗、静電容量を以下の図 2 に示す。

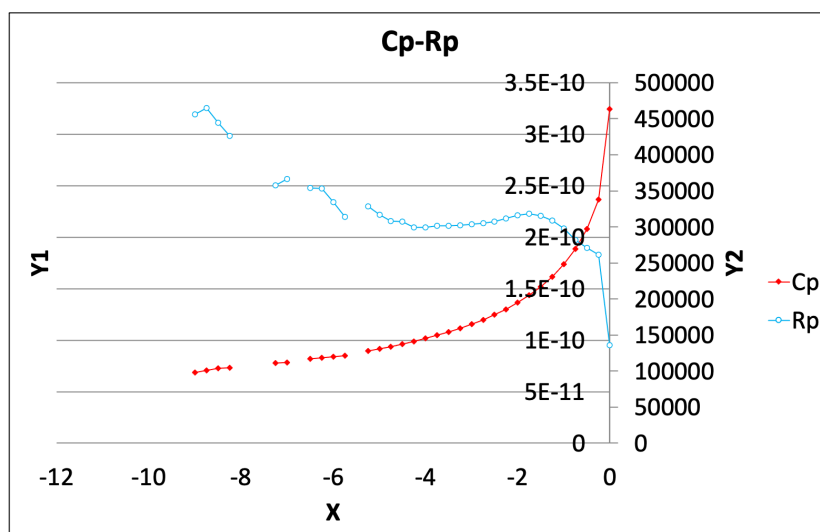


図 2 印加電圧と抵抗、静電容量の関係

Mott-Schottky プロットを以下図 3 に示す。欠損データは除外してプロットした。

回帰直線は最小二乗法により作成した。

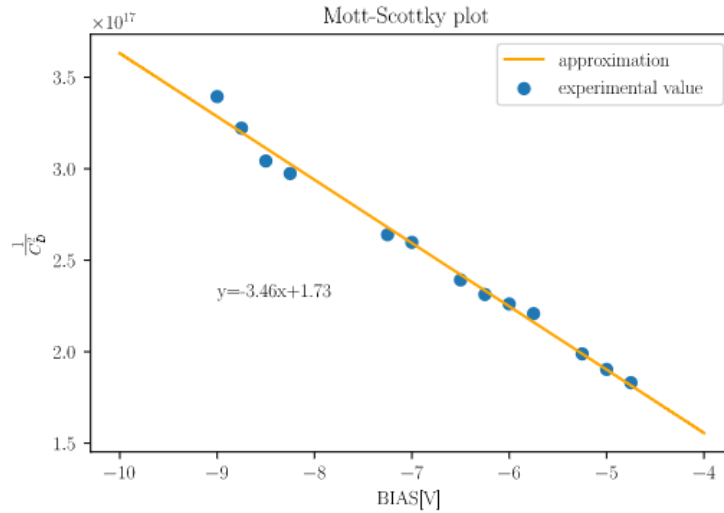


図3 Mott-Schottky プロット

#### 4. 課題と考察

##### ■考察

作成した BTO 薄膜には、1.12 の SEM による観察でも見られたように亀裂が多くあった。このことから、基板上に一部薄膜が付着していない部分が存在したと考えられ、その部分が導線のような働きをしてリークが生じたと考える。

##### ■(1)

図2の回帰直線の傾きは  $-3.46 \times 10^{-4}$  だった。

Mott-Schottky プロットは式 (1) の左辺の  $\frac{1}{C_D^2}$  を縦軸、横軸に印加電圧  $V$  をプロットしたものである。このプ

ロットの傾きは  $\frac{-2}{e\epsilon_s\epsilon_0 N_D}$  となるため、既知の値である  $e, \epsilon_s, \epsilon_0$  を用いてドナー密度  $N_D$  を算出することができる。電気素量  $e = 1.602 \times 10^{-19} [\text{C}]$ , 真空の誘電率  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} [\text{F/m}]$ , Si の比誘電率  $\epsilon_s = 11.7$  を代入すると、ドナー密度は

$$N_D = 3.49 \times 10^{14} [\text{cm}^{-3}]$$

となった。今回用いた Si 半導体のドナー密度は  $1.9 - 2.4 \times 10^{14} [\text{cm}^{-3}]$  であり、オーダーが一致した。

##### ■(2)

今回の BTO を用いた市販のコンデンサーにおける測定では、温度が上昇するにつれて比誘電率が低下することがわかった。しかし、本来の BTO のキュリー温度である  $120 [^\circ\text{C}]$  では比誘電率の低下が見られなかった。これは、市販のコンデンサーでは高温条件下で比誘電率の低下を防ぐために添加物が加えられているためと考える。この添加物はディプレッサーといい、代表的なものに  $\text{CaTiO}_3, \text{PbTiO}_3, \text{BiTiO}_3$  などがある。

これらは BTO の Ba サイトを Ca,Pb,Bi など置換することで結晶構造に変化を起し、相転移温度を変化させる。この仕組みについては原子の熱振動による X 線、電子線散乱の大きさの度合いを表すデバイ-ワラー因子との関連が示唆されている。

### ■(3)

抵抗, コンデンサーそれぞれのインピーダンスを  $Z_R, Z_C$  とすると, 各インピーダンスは以下のように表される。

$$Z_R = R$$
$$Z_C = \frac{1}{i\omega C}$$

また、これらは並列であるため各素子の両端の電圧は等しいと考えることができる。高周波数では  $Z_C \approx 0$  となり、全体の複素インピーダンス  $Z \approx R$  となり、コンデンサーの影響が無視できるようになるため RC 等価回路は不適切である。

### ■(4)

Si において、RC 並列等価回路の C は空乏層の静電容量を表すものであった。しかし、今回用いた Si(n) 半導体は中にキャリアが存在することで半導体としての性質を得ている。RC 並列等価回路のうち、R は Si(n) 半導体内部でのキャリア移動度、すなわちキャリアの動く速度を表す指標であると考ええる。

BTO については、コンデンサーのリークを示す指標として R が用いられている。本来コンデンサーは電流を遮断するものであるが、わずかに電荷がもれることがある。RC 並列等価回路のうち、R が小さいほどリークが大きいと言う関係が成立する。

## 5. 結言

半導体・誘電体物性について、実験データを解析することで定量的な理解をすることができた。特にドナー密度と静電容量について、両者の関連を理論に基づいて習得することができたと考ええる。

## 6. 参考文献

- 積層コンデンサの電気的特性に与える添加物の影響, 小笠原正 他, 素材物性学雑誌第 11 巻第 1 号 37-44(1998)
- La 及び Ho 添加 BaTiO<sub>3</sub> の電気特性に及ぼす微構造と格子欠陥, 伊東純一他, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Vol. 49, No. 7
- XAFS 法による BaTiO<sub>3</sub> セラミックス中の添加物の局所構造解析, 安川勝正他, 先端研究施設共用イノベーション創出事業
- インピーダンス分光法による銅フタロシアニン薄膜のキャリア輸送特性の評価, 樋元健人他, 近畿大学理工学総合研究所理工学総合研究所研究報告 (27), 43-47, 2015-02
- <https://jp.rs-online.com/web/generalDisplay.html?id=ideas-and-advice/multilayer-ceramic-capacitors-guide>, 積層セラミックコンデンサ MLCC ガイド | Multilayer Ceramic Capacitors | 技術情報 Ideas and Advice | 半導体・電子部品の通販 RS オンライン