

いとう あきひこ  
氏 名 伊藤 暁彦  
授与学位 博士(工学)  
学位授与年月日 平成19年3月27日  
学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項  
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料加工プロセス学専攻  
学位論文題目 レーザーアブレーション法により合成したルテニウム系複酸化物膜の  
構造と電気的特性に関する研究  
指導教員 東北大学教授 後藤 孝  
論文審査委員 主査 東北大学教授 後藤 孝  
東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 山根久典

## 論文内容要旨

### 第一章 序論

白金をはじめとする白金族元素は、高い電気伝導度と耐食性および耐酸化性を有しているため、誘電体などの酸化物層の電極材料として広く用いられている。しかし、白金族元素の持つ高い触媒活性によって半導体プロセスの水素雰囲気中で誘電体層の還元が起こったり、また電極中に酸素や誘電体層の構成元素が拡散したりすることによる誘電特性の劣化が問題となっている。

白金族元素を用いた金属電極に替わる電極材料として、本論文では導電性酸化物に着目した。特にアルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物である  $\text{SrRuO}_3$  (SRO)、 $\text{BaRuO}_3$  (BRO)、 $\text{CaRuO}_3$  (CRO) は、優れた電気伝導度と熱的・高い化学的安定性を有している。またペロブスカイト型誘電体材料と類似の結晶構造を持っており、酸化物層と格子整合性の高い良好な界面を形成するため、酸化物電極材料としての応用が期待される。しかし、成膜条件や基板の面方位およびアルカリ土類金属の違いが、微細構造や電気的特性に与える影響はよくわかっていない。

本論文では、レーザーアブレーション法を用いて多結晶およびエピタキシャル成長した SRO、BRO および CRO 薄膜と、SRO の Sr の一部を Ba で置換した  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$  (BSRO) 薄膜および CRO の Ca の一部を Ba で置換した  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{RuO}_3$  (BCRO) 薄膜を作製し、合成条件およびアルカリ土類金属元素の置換が、薄膜の微細構造と電気伝導に与える影響について明らかにし、優れた電気伝導を示すアルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物薄膜を合成するための指針を得ることを目的とした。

### 第二章 予備考察

アルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物の諸特性とこれまでの研究について予備考察を行い、薄膜の合成方法について検討した。

### 第三章 $\text{SrRuO}_3$ 薄膜の作製と評価

SRO 薄膜を様々な条件で合成し、合成条件が薄膜の微細構造と組成および電気伝導に与える影響について調べ、優れた電気伝導を示す薄膜を作製するための最適な合成条件を検討した。 $P = 10^{-6}$  および  $0.13 \text{ Pa}$  で作製した薄膜は、いずれの  $T_{\text{sub}}$  でも非晶質であった。 $P_{\text{O}_2} = 13 \text{ Pa}$ 、 $T_{\text{sub}} > 573 \text{ K}$  では、結晶質の SRO 薄膜が得られた。低  $T_{\text{sub}}$  では Sr 欠損による定比組成からのずれとペロブスカイト構造の乱れが示唆された。高真空中で作製した SRO 薄膜の Ru 3d XPS スペクトルには、Ru 酸化物の還元による金属 Ru の存在が認められた。高い  $T_{\text{sub}}$  や  $P_{\text{O}_2}$  では、島状成長

や結晶粒の粗大化が起こった。SRO 薄膜の電気伝導度は、 $T_{\text{sub}}$  や  $P_{\text{O}_2}$  の上昇とともに増大し、 $T_{\text{sub}} = 973 \text{ K}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 13 \text{ Pa}$  で極大を示した (Fig. 1)。多結晶 SRO 薄膜でもキュリー温度における磁気相転移に伴う電気伝導度の温度依存性の変化が観察された。

#### 第四章 BaRuO<sub>3</sub> 薄膜の作製と評価

BRO 薄膜を様々な条件で合成し、合成条件が薄膜の微細構造と組成および電気伝導に与える影響について初めて報告した。高い  $P_{\text{O}_2}$  および高い  $T_{\text{sub}}$  で作製した薄膜は結晶質であった。高真空中で作製した薄膜には、BRO の他に BaRu<sub>6</sub>O<sub>12</sub> が形成していた。いずれの  $P_{\text{O}_2}$  でも  $T_{\text{sub}} = 298 \text{ K}$  で作製した薄膜は非晶質であった。より高い  $T_{\text{sub}}$ 、より高い  $P_{\text{O}_2}$  で作製した BRO 薄膜は、より高い電気伝導度を示した (Fig. 1)。 $P_{\text{O}_2} = 13 \text{ Pa}$ 、 $T_{\text{sub}} = 773 \text{ K}$  で作製した BRO 薄膜は、よく結晶化した微細な粒からなる緻密な表面形態をしており、最も高い電気伝導度を示した。BRO 薄膜の電気伝導度と、XPS スペクトルから求めたペロブスカイト構造に起因する電子状態との間には関係があった。

#### 第五章 CaRuO<sub>3</sub> 薄膜の作製と評価

CRO 薄膜を様々な条件で合成し、合成条件が薄膜の微細構造と組成および電気伝導に与える影響について初めて報告した。 $T_{\text{sub}} > 773 \text{ K}$ 、 $P_{\text{O}_2} > 0.013 \text{ Pa}$  で作製した薄膜は、(011) および (101) (020) 面に配向して結晶化し、直方体の形状をした島状結晶粒が成長した表面形態をしていた (Fig. 2a)。 $P_{\text{O}_2} = 0.13 \text{ Pa}$ 、 $T_{\text{sub}} = 973 \text{ K}$  および  $P_{\text{O}_2} = 13 \text{ Pa}$ 、 $T_{\text{sub}} = 873 \text{ K}$  のとき、結晶粒が互いによく接合した間隙の少ない表面形態となった (Fig. 2b)。島状結晶粒の組成は  $T_{\text{sub}}$  によらず変化しなかったが、マトリックスの組成は  $T_{\text{sub}}$  の増加とともに化学量論組成からのずれが大きくなった。いずれの  $P_{\text{O}_2}$  でも、 $T_{\text{sub}} < 773 \text{ K}$  では  $10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  程度の電気伝導度を示し、電気伝導は半導体的であり、島状結晶粒が互いによく接合した表面形態をした薄膜は、高い電気伝導度と金属的な電気伝導を示した (Fig. 1)。CRO 薄膜の電気伝導は、高い電気伝導度と金属的な電気伝導を示す島状結晶粒と、半導体的な電気伝導を示すマトリックスからなる表面形態によって大きく変化することを明らかにした。

#### 第六章 エピタキシャル SrRuO<sub>3</sub> 薄膜の作製と評価

種々の方位を持つ STO 単結晶基板上に SRO 薄膜を作製し、薄膜の成長機構と微細構造および電気伝導度を調べた。(001)、(110) および (111) STO 基板上にそれぞれ (001)、(110) および (111) SRO 薄膜が面内で配向してエピタキシャル成長した。(001) および (111) 上ではテラスとステップ構造からなる平滑な表面の SRO 薄膜が得られた。(110) STO 上ではファセットを有する島状ナノ構造の SRO 薄膜が成長することを初めて報告した。エピタキシャル (001) SRO 薄膜が (110) および (111) SRO 薄膜よりも高い電気伝導度を示した (Fig. 3)。

#### 第七章 エピタキシャル BaRuO<sub>3</sub> 薄膜の作製と評価

(001)、(110) および (111) STO 基板上に成膜を行い、それぞれ (205) (104)、(110) および (009) 面に配向した BRO 薄膜が面内で配向してエピタキシャル成長した。(205) (104) BRO 薄膜の表面には、直方体の形状をした多数

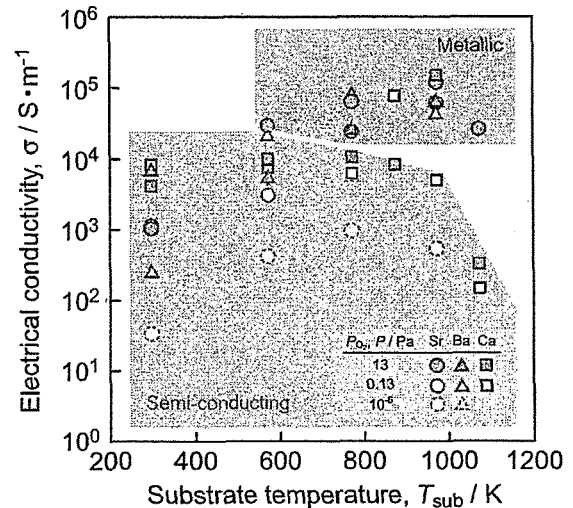


Fig. 1 Deposition condition dependence of electrical conductivity for polycrystalline SRO, BRO and CRO thin films.

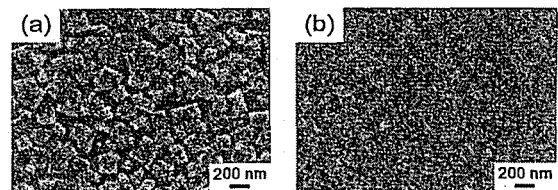


Fig. 2 Surface morphology of CRO thin films prepared at  $P_{\text{O}_2} = 13 \text{ Pa}$  and  $T_{\text{sub}} = 973 \text{ K}$  (a) for  $t_{\text{dep}} = 3.6 \text{ ks}$  and  $T_{\text{sub}} = 873 \text{ K}$  (b) for  $t_{\text{dep}} = 7.2 \text{ ks}$ .

の凹凸構造が直交するように密に成長していた (Fig. 4a)。(110) BRO 薄膜では板状結晶が島状に成長した立体的な表面構造をしており、板状結晶は特定の方向に向かって成長し、表面は平坦で端面にはファセットが出た結晶が成長することを初めて報告した (Fig. 4b)。(009) BRO 薄膜の表面は平坦であった (Fig. 4c)。エピタキシャル BRO 薄膜は金属的な電気伝導特性を示し、三種類のエピタキシャル成長した BRO 薄膜の中では、エピタキシャル (009) BRO 薄膜が最も高い電気伝導度を示した (Fig. 3)。

#### 第八章 エピタキシャル $\text{CaRuO}_3$ 薄膜の作製と評価

(001)、(110) および (111) STO 基板に、それぞれ (001)、(110) および (111) CRO 薄膜が面内で配向してエピタキシャル成長した。(001) STO 上ではテラスとステップ構造からなる平滑な表面の CRO 薄膜が得られた (Fig. 4d)。(110) STO 上ではファセットを有する島状構造をした薄膜が成長することを初めて報告した (Fig. 4e)。(111) STO 上では三角形のテラスが成長し、やや粗い表面の薄膜となった (Fig. 4f)。エピタキシャル (111) CRO 薄膜が (001) および (110) CRO 薄膜よりも高い電気伝導特性を示した (Fig. 3)。

#### 第九章 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$ 薄膜の作製と評価

SRO の Sr の一部を Ba で置換した BSRO 焼結体および薄膜を合成し、Ba 置換が多結晶薄膜の微細構造と組成および電気伝導に与える影響について初めて報告した。BSRO 薄膜は、Ba 置換量  $x = 0.0$  から 0.5 では (110) 面に配向した擬立方晶 BSRO として結晶化し、 $x = 0.6$  および 0.8 では、4H 相の生成が認められた (Fig. 5b)。Ba 置換量の増加に伴い、擬立方晶 (110) 面の  $d$  値は 0.278 nm から 0.288 nm へと線形に増大した。BSRO 薄膜は金属的な電気伝導を示し、Ba 置換量の増加とともに電気伝導度は減少した (Fig. 6)。BSRO 薄膜の結晶相、表面形態および電気伝導度の Ba 置換量依存性は  $x = 0.5$  を境に変化した。

#### 第十章 $\text{BaCa}_{1-x}\text{RuO}_3$ 薄膜の作製と評価

CRO の Sr の一部を Ba で置換した BCRO 焼結体および薄膜を合成し、Ba 置換が焼結体の結晶相および薄膜の微細構造と組成および電気伝導に与える影響について初めて報告した。Ba 置換量  $x < 0.1$  で作製した焼結体は CRO 単相であった。 $x > 0.2$  では、第二相として  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  相が生成し、Ba 置換量の増加とともに 9R BRO 相が生成した (Fig. 5c)。Ba 置換量の増加に伴う周期構造の変化は、BSRO 系と同じ傾向であった (Fig. 5)。 $x < 0.1$  では薄膜は CRO の (101) (020) 面に配向していた。Ba 置換量の増加に伴い CRO 相は減少し、BRO 相は増加した。

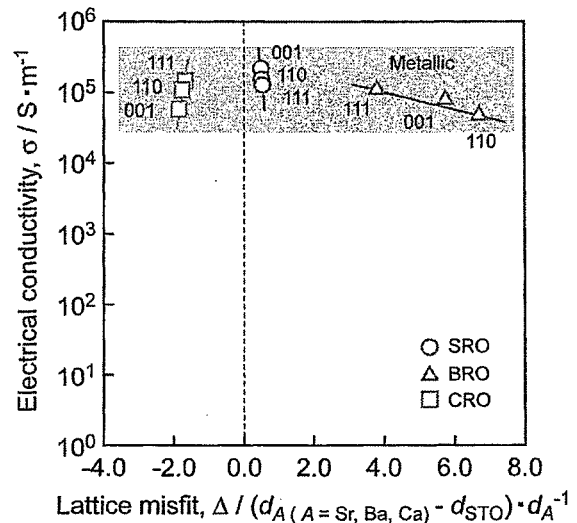


Fig. 3 Lattice misfit dependence of electrical conductivity for epitaxial SRO, BRO and CRO thin films grown on various STO substrates. Inset indicates the crystal plane of STO.

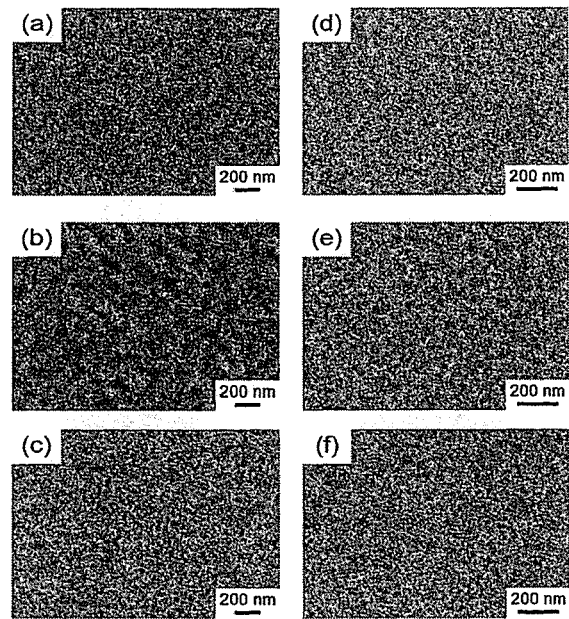


Fig. 4 Surface morphology of epitaxial BRO and CRO thin films prepared at (001) STO substrate (a, d), (110) (b, e) and (111) (c, f), respectively.

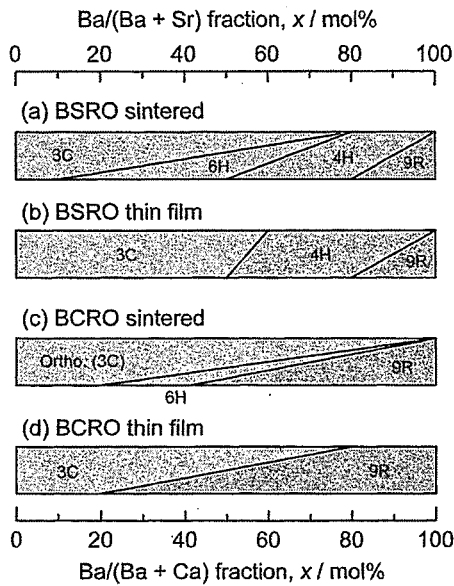


Fig. 5 Phase relation of BSRO sintered body (a) and thin film (b), and BCRO sintered body (c) and thin film (d).

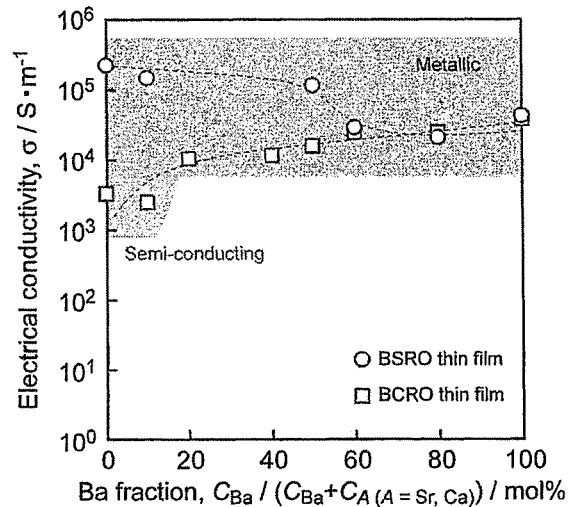


Fig. 6 Ba fraction dependence of electrical conductivity for BSRO (a) and BCRO thin films (b).

$x = 0.1$  で作製した BCRO 薄膜では、直方体の形状をした CRO の島状結晶が成長していた。BCRO 薄膜は金属的な電気伝導を示し、Ba 置換量の増大とともに、BCRO 薄膜の電気伝導度は増大した (Fig. 6)。一方で、CRO 結晶粒が孤立して成長した薄膜では、薄膜の有効膜厚が減少して半導体的な電気伝導を示した。

## 第十一章 総括

以上の結果から、十分な酸素雰囲気と基板温度で作製した結晶化の進んだ膜が、金属的な電気伝導と高い電気伝導度を示すことがわかった。低い酸素分圧や基板温度では、薄膜は非晶質であり、組成ずれやアルカリ土類金属の酸化物の生成が認められた。一方で、高過ぎる酸素分圧と基板温度では、結晶粒の粗大化が起こった。これらの薄膜の電気伝導度は低く、半導体的な電気伝導を示した。エピタキシャル薄膜の成長では、成長機構や微細構造は基板の結晶面の方位に敏感であることがわかった。ルテニウム系複酸化物において元素置換を行い、その置換量を段階的に制御することで、 $\text{RuO}_6$  八面体の周期構造が変化し、結晶構造および電気伝導度を連続的に制御出来た。アルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物における電気伝導は、ペロブスカイト構造中の結合状態や結合距離と相関があることがわかった。

このようにアルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物は、多結晶であってもエピタキシャル薄膜に匹敵する電気伝導度を示し、導電性酸化物材料としての実用化が期待される。電極材料への応用には、熱的安定性が高く優れた電気伝導を示す SRO の使用が最も有用である。一方で、低温で動作させる磁気および超伝導デバイスの電極材料には、低温でも常磁性体である CRO の使用が期待される。CRO は、直方体の形状をした島状の結晶粒が成長しやすかったが、少量の Ba 添加によって島状成長を防ぐことが出来る。また Sr の一部を Ba で置換することで、結晶構造や電気伝導度を制御した導電性材料を設計することが出来る。

本研究により、アルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物の合成条件およびアルカリ土類金属元素の置換と、薄膜の微細構造および電気伝導の関係が明らかになった。これらの結果は、優れた電気伝導を示すアルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物薄膜を合成するための指針となるものである。

# 論文審査結果の要旨

本論文は、レーザーアブレーション法を用いてアルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物薄膜を作製し、合成条件およびアルカリ土類金属元素の置換が、薄膜の微細構造と電気伝導に与える影響について明らかにするとともに、優れた電気伝導を示す薄膜を合成するための指針を得ることを目的とした研究であり、全 11 章から構成される。

第 1 章では、研究の背景を述べ、本論文の目的と構成を紹介した。

第 2 章では、アルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物の諸特性とこれまでの研究について予備考察を行い、薄膜の合成方法について検討した。

第 3 章では、 $\text{SrRuO}_3$  (SRO) 薄膜を様々な条件で合成し、合成条件が薄膜の微細構造と組成および電気伝導に与える影響について初めて報告した。低い基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) では Sr 欠損による定比組成からのずれが示唆され、低い酸素分圧 ( $P_{\text{O}_2}$ ) では金属 Ru の存在が認められた。高い  $T_{\text{sub}}$  や  $P_{\text{O}_2}$  では、結晶粒の粗大化が起こった。SRO 薄膜の電気伝導度は、 $T_{\text{sub}}$  や  $P_{\text{O}_2}$  の上昇とともに増大した。多結晶薄膜でも磁気相転移に伴う電気伝導度の温度依存性の変化が観察された。

第 4 章では、 $\text{BaRuO}_3$  (BRO) 薄膜を様々な条件で合成した。高真空中で作製した薄膜には、第二相として  $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$  の存在が示唆された。いずれの  $P_{\text{O}_2}$  でも  $T_{\text{sub}} = 298 \text{ K}$  で作製した薄膜は非晶質であった。より高い  $T_{\text{sub}}$ 、より高い  $P_{\text{O}_2}$  で作製した BRO 薄膜は、より高い電気伝導度を有する傾向を示した。BRO 薄膜の電気伝導度と、ペロブスカイト構造に起因した電子状態の間には相関があった。

第 5 章では、 $\text{CaRuO}_3$  (CRO) 薄膜を様々な条件で合成した。CRO 薄膜の表面形態は、直方体の形状をした島状結晶粒とマトリックスからなっていた。 $P_{\text{O}_2} = 0.13$  から  $13 \text{ Pa}$ 、 $T_{\text{sub}} = 873$  から  $973 \text{ K}$  のとき、結晶粒が互いに接合した間隙の少ない表面形態となった。CRO 薄膜の電気伝導は、高い電気伝導度と金属的な電気伝導を示す島状結晶粒と、半導体的な電気伝導を示すマトリックスからなる表面形態によって大きく変化することを明らかにした。

第 6 章では、種々の方位を持つ STO 単結晶基板上に SRO 薄膜を作製し、薄膜の成長機構と微細構造および電気伝導度を調べた。(001)、(110) および (111) STO 基板上にそれぞれ (001)、(110) および (111) SRO 薄膜が面内配向してエピタキシャル成長した。(001) および (111) STO 上では平滑な表面の SRO 薄膜が得られた。(110) STO 上では島状構造の SRO 薄膜が成長することを初めて報告した。(001) SRO 薄膜が最も高い電気伝導特性を示した。

第 7 章では、種々の方位を持つ STO 単結晶基板上に BRO 薄膜を作製した。(001)、(110) および (111) STO 基板上に成膜を行い、それぞれ (205) (104)、(110) および (009) BRO 薄膜が面内配向してエピタキシャル成長した。(205) (104) BRO 薄膜の表面には、多数の凹凸構造が成長していた。(110) BRO 薄膜では板状結晶が成長することを初めて報告した。(009) BRO 薄膜の表面は平坦であった。(009) BRO 薄膜が最も高い電気伝導度を示した。

第 8 章では、種々の方位を持つ STO 単結晶基板上に CRO 薄膜を作製した。(001)、(110) および (111) STO 基板上にそれぞれ (001)、(110) および (111) CRO 薄膜が面内配向してエピタキシャル成長した。(001) STO 上では平滑な表面の CRO 薄膜が得られた。(110) STO 上ではファセットを有する島状構造が成長することを初めて報告した。(111) STO 上では三角形のテラスが成長した。(111) CRO 薄膜が最も高い電気伝導特性を示した。

第 9 章では、 $\text{SrRuO}_3$  の Sr の一部を Ba で置換した  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$  (BSRO) 焼結体および薄膜を合成し、Ba 置換が多結晶薄膜の微細構造と組成および電気伝導に与える影響について初めて報告した。BSRO 薄膜は、 $x = 0.0$  から  $0.5$  では擬立方晶 BSRO であり、 $x = 0.6$  および  $0.8$  では、4H 相の生成が認められ、 $x = 1.0$  で作製した薄膜は 9R BRO 薄膜であった。Ba 置換量の増加に伴い、擬立方晶 (110) 面の  $d$  値は  $0.278 \text{ nm}$  から  $0.288 \text{ nm}$  へと線形に増大し、比抵抗は増大した。

第 10 章では、CRO の Sr の一部を Ba で置換した  $\text{BaCa}_{1-x}\text{RuO}_3$  (BCRO) 焼結体および薄膜を初めて合成した。 $x < 0.1$  で作製した焼結体は CRO 単相であった。 $x > 0.2$  では、第二相として  $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$  相が生成し、Ba 置換量の増加とともに 9R BRO 相が増加した。Ba 置換量の変化に伴う周期構造の変化は、BSRO と同じ傾向を示すことを初めて明らかにした。BCRO 薄膜は CRO と BRO の二相からなっており、Ba 置換量の増加に伴い CRO は減少し、BRO が増大した。 $x < 0.1$  で作製した薄膜は、100 から  $200 \text{ nm}$  程度の大きさの箱状 CRO 結晶が成長していた。BCRO 薄膜は金属的な電気伝導を示し、Ba 置換量の増大とともに、BCRO 薄膜の電気伝導度は増大した。

第 11 章では、本論文を総括した。

本論文により、アルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物の合成条件およびアルカリ土類金属元素の置換と、薄膜の微細構造および電気伝導の関係が明らかになった。これらの結果は、優れた電気伝導を示すアルカリ土類金属系ルテニウム複酸化物薄膜を合成するための指針となるものである。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。