

速報

Ar ガスクラスターイオンビームによる BaTiO₃ 単結晶の表面清浄化と XPS 測定

關 雅志,¹ 田中 博美,^{2,*} 片岡 範行,² 岸田 悟³

¹ 東芝テック株式会社 〒411-8520 静岡県三島市南町 6-78

² 米子工業高等専門学校 〒683-8502 鳥取県米子市彦名町 4448

³ 鳥取大学大学院 〒680-8552 鳥取市湖山町南 4 丁目 101

* hitanaka@yonago-k.ac.jp

(2015 年 7 月 15 日受理; 2015 年 8 月 6 日掲載決定)

Ar ガスクラスターイオンビーム (Ar Gas Cluster Ion Beam: Ar-GCIB) エッチングを用いて強誘電体材料である BaTiO₃ 単結晶の表面清浄化および XPS 測定を試みた. 特に, 誘電特性に影響のある Ti および Ba の化学結合状態に着目し, エッチングダメージの有無を評価した. また, 比較のため Ar モノマーイオンエッチングを用いた清浄化も行った. その結果, Ar-GCIB エッチングを用いた表面清浄化 (ビームエネルギー: 2.5 keV, クラスターサイズ: 2000, エッチング時間: ~240 sec) では, Ti および Ba の XPS スペクトルがともに変化しなかった. 一方, Ar モノマーイオンエッチングによる表面清浄化 (ビームエネルギー: 2 keV, エッチング時間: ~240 sec) では, BaTiO₃ 構造中の Ti⁴⁺ が還元され, Ti³⁺ の成分が現れることが明らかとなった. また, Ba 3d の XPS スペクトルにも 2 eV 程度のピークシフトが高束縛エネルギー側に生じた. 従って, Ar-GCIB エッチングは BaTiO₃ 単結晶の表面清浄化に有効であるといえる.

XPS Analysis of BaTiO₃ Single Crystal Cleaned by Ar Gas Cluster Ion Beam

Masashi Seki,¹ Hiromi Tanaka,^{2,*} Noriyuki Kataoka,² and Satoru Kishida³

¹ Toshiba Tech. Co. LTD, 6-78 Minami Mishima, Sizuoka 411-8520, Japan

² National Institute of Technology, Yonago College, 4448 Hikona, Yonago, Tottori 683-8502, Japan

³ Tottori University 4-101, Koyama-Minami, Tottori 680-8552, Japan

* hitanaka@yonago-k.ac.jp

(Received: July 15, 2015; Accepted: August 6, 2015)

The surface of BaTiO₃ single crystal was cleaned by Ar gas cluster ion beam (Ar-GCIB) etching. We carried out XPS measurement on the cleaned surface and clarified chemical state's changes of Ti and Ba element.

Surface cleaning was also carried out by the conventional Ar monoatomic ion beam etching to compare the damage on the chemical state of BaTiO₃ single crystal. Ti was reduced and changed its valence from Ti⁴⁺ to Ti³⁺ by Ar monoatomic ion beam etching at 2 keV energy. Moreover, Ba 3d XPS spectrum showed a large peak shift of 2 eV toward higher binding energy. On the other hand, we found that Ar-GCIB is useful to clean the surface without any chemical state's change of Ti and Ba in BaTiO₃ single crystal.

1. 緒言

BaTiO₃ (以後, BTO) はペロブスカイト構造を持つ物質群の中でも特に重要な強誘電体の一つである。BTO は室温において 1000 以上の非常に大きな誘電応答を示し, 結晶構造も単純であることから工業的応用が広い。実際, 積層セラミックコンデンサ, 過電流保護用セラミック PTC サーミスタや超音波振動子など多方面で利用されている[1-3]。また, 最近では次世代型メモリの一つである抵抗変化型メモリ (ReRAM) の有力材料としても検討が進められている[4]。

BTO 材料の中でも特に単結晶のものは, 薄膜やセラミックスと比べて格段に優れた化学的安定性と高い誘電特性・圧電定数を有するため, 一層の研究が進められている[5]。しかしながら, BTO 単結晶表面には炭酸塩等の汚染層が存在し, 電極形成時の界面劣化およびデバイス特性の低下の原因となっている[6]。そのため, BTO 単結晶表面の清浄化および化学結合状態の厳密な評価は, デバイス特性を改善するためにも重要である。

材料表面の化学結合状態を評価する手法としては X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) が有効である。XPS は材料表面の組成および化学結合状態を分析できる。また, イオンエッチングを併用すれば, 試料表面から数 nm~数百 nm 以上の深さまで depth profiling を測定することが可能である。またイオンエッチングにより, 試料表面に付着した炭酸塩や水和物等の不純物層を取り除くことも可能である。

BTO 材料 (主にセラミックスと薄膜) のイオンエッチング法としては, 単原子 Ar イオンによるエッチング (以後, Ar モノマーイオンエッチング) がこれまでも, しばしば用いられてきた[7-9]。しかしながら, BTO のセラミックスや薄膜への Ar モノマーイオンエッチングは Ti 還元 (価数の低下) 等のダメージが容易に生じる[8,9]。

そこで本研究では, Ar ガスクラスターイオンビーム (Ar Gas Cluster Ion Beam: Ar-GCIB) エッチング[10]を適用し, 試料にダメージを与えることなく表面清浄化が可能かどうかを XPS 測定により明らかにした。Ar-GCIB エッチング法は, 高分子材料や酸化物材料などイオンビーム照射に弱い材料に対しても, 化学組成・化学結合状態を保持しながら表面を清浄化できる新しいエッチング手法である[11-13]。そのため, BTO 単結晶表面においても低ダメージでの表面清浄化を行えると期待できる。また, 比較のため Ar モノマーイオンエッチングおよび XPS 測定も行った。

2. 実験方法

XPS 測定用の試料としては TSSG (Top Seeded Solution Growth) 法により作製された BTO 単結晶を用いた (Physcience Opto-Electronics, Beijing 社製)。この BTO 単結晶の配向面は(001)であり, 表面研磨が施されている (表面粗さ: $R_a \leq 30$ nm)。なお, XPS 測定には高性能 X 線光電子分析装置 (AXIS-ULTRA DLD, 島津/KRATOS 製) を使用した。X 線源には Al-K_α (1486.6 eV) 単色 X 線を使用

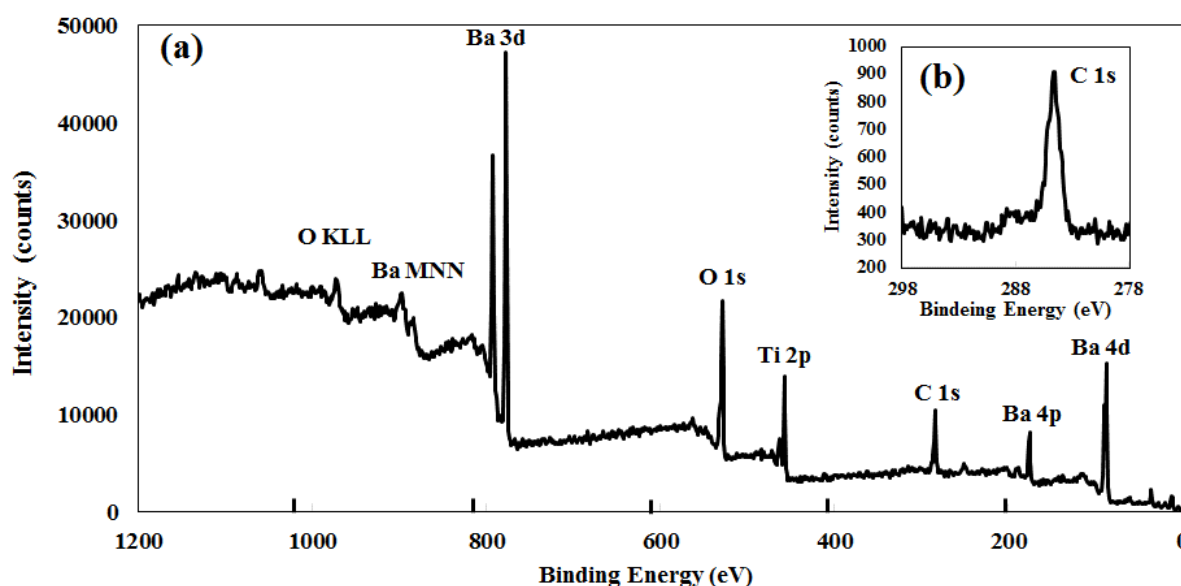


Fig. 1. XPS wide spectrum taken from surface of as-grown BaTiO₃ single crystal. Inset (b) shows narrow XPS spectrum of C 1s.

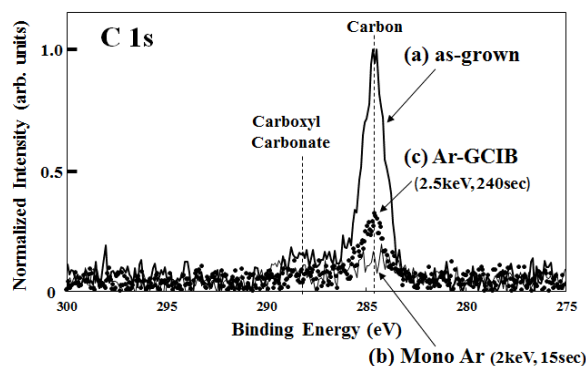


Fig. 2. C 1s XPS spectra taken from surface of BaTiO₃ single crystal. Peak intensities were normalized by the C 1s spectrum's area intensity of as-grown BaTiO₃ single crystal [(a) as-grown, (b) etched by Ar⁺ monoatomic ion beam at 2 keV energy for 15 sec, (c) etched by Ar₂₀₀₀⁺ cluster ions at 2.5 keV energy for 240 sec].

した。この時、測定系の分解能を示す Ag 3d_{5/2} ピークの半値幅は Pass Energy: 40.0 eV において約 0.8 eV であった。また測定時の真空度は 8.9×10⁻⁹ Torr 程度であった。

なお、帯電防止のため、XPS 測定は中和銃による電子照射下で行った。また、得られた XPS スペクトルは C 1s XPS スペクトルの束縛エネルギーを 284.6 eV として、帯電に関する束縛エネルギーの補正を行った。

更に、単結晶表面の清浄化には Ar-GCIB によるエッチングを用いた。また、比較のため Ar モノマーイオンによるエッチングも行い、BTO 単結晶表面へのダメージの大きさの差異を調べた。エッチングの条件として、Ar-GCIB 銃のビームエネルギーは 2.5 keV、Ar モノマーイオン銃ではビームエネルギーを 2 keV とした。また、Ar-GCIB のクラスターサイズは 2000 とした。ビーム電流値は Ar-GCIB エッチングで 16 nA、Ar モノマーイオンエッチングでは 70 nA であった。その他、共通のエッチング条件としては次の通りとした。イオンビームの入射角度（試料面からの角度）：40°、ラスタースキャン：有、ラスタースサイズ：1 mm × 1 mm、試料回転：無し、エッチング時間：0～240 sec。

3. 結果と検討

Fig. 1(a)に as-grown BTO 単結晶の XPS ワイドスペクトルを示す。この図から、BTO 単結晶の構成元素由来の XPS ピークが観測されていることが分かる。また、それ以外にも 284.6 eV 付近に炭素由来の XPS ピークが観測された。Fig. 1(b)は Fig. 1(a)で観測され

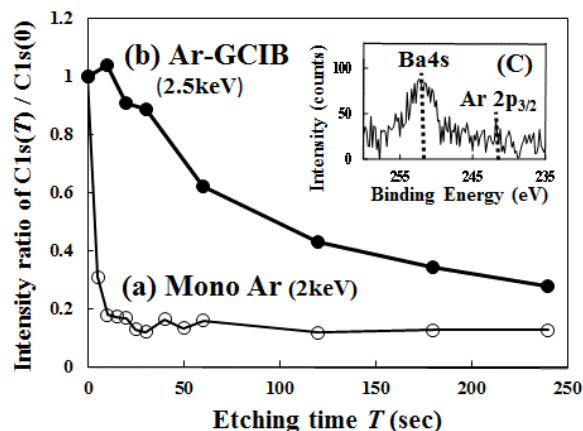


Fig. 3. Effect of etching time T on the area intensity of C 1s XPS spectra. The area intensity was normalized by the one of as-grown BaTiO₃ single crystal. The normalized area intensity was expressed by the fraction of C1s(T) / C1s(0) [(a) etched by Ar⁺ monoatomic ion beam at 2 keV energy, (b) etched by Ar₂₀₀₀⁺ cluster ions at 2.5 keV energy]. Inset (c) shows that Ar is absent from the surface etched by Ar₂₀₀₀⁺ cluster ions at 2.5 keV energy for 240 sec.

た炭素ピーク付近を詳細に測定した C 1s XPS スペクトルである。図に示すように、288 eV 付近に炭酸塩もしくはカルボキシル基に相当する肩構造も観測されている。この不純物層は BTO 単結晶の化学結合状態を厳密に明らかにするための妨げとなる。また、デバイス応用においても表面に電極形成を行う際、接触抵抗の原因になる[6]。そのため、不純物層を適切に除去する必要がある。

Fig. 2 にそれぞれのエッチング手法で表面清浄化を行った BTO 単結晶における C 1s XPS スペクトルを示す。これらのスペクトル強度は as-grown 試料の C 1s XPS スペクトルの面積強度で規格化してある。Fig. 2(b)に示すように Ar モノマーイオンエッチングでは 15 sec のエッチングで C 1s XPS スペクトル (284.6 eV) の強度が as-grown のものに比べて著しく減少していることが分かる。また、Fig. 2(c)に示されるように Ar-GCIB エッチングでも 240 sec 程度エッチングを行うと C 1s XPS スペクトル強度を大きく低減できていることが分かる。また、いずれのエッチング手法でも 288 eV 付近の炭酸塩もしくはカルボキシル基に相当する肩構造は完全に消失している。

Fig. 3 に Fig. 2 で示した C 1s XPS スペクトルの強度とエッチング時間の関係を、それぞれのエッチング手法ごとに表す。この図から Ar-GCIB エッチングによる C 1s XPS スペクトル強度の減少は Ar モノマーイオンエッチングに比べると緩やかであること

が分かる. しかしながら, エッチングを 240 sec 行くと as-grown 時の 1/3 まで C 1s XPS スペクトル強度を低減できている. 以上のことから, エッチング時間に差はあるものの, Ar-GCIB エッチングでも時間を掛ければ, 表面に存在する炭素由来の汚染層を概ね除去できることが分かった.

また, エッチング時間 240 sec の時点での残留炭素については, スパッタ時間を更に長くしても完全にゼロにはならないと予想される. 理由は, 試料回転無しでエッチングを行っており試料表面に凹凸が存在すると陰になった炭素を除去できないためである. 試料である BTO 単結晶は表面研磨が施されているが表面粗さが大きく ($R_a \leq 30$ nm), 表面には凹凸が存在する. また, 無機の単結晶試料であるため高分子材料等に比べて硬く, イオンエッチングで表面の凹凸を平坦化できない. そのため, 斜めから入射された Ar ビームが当たらない陰の部分で炭素が残留し, C 1s XPS スペクトルの強度が完全にゼロにならない原因になっていると考えられる.

また, Ar-GCIB エッチングを行った際の Ar 埋め込み効果による残留炭素は存在しないと考えられる. Fig. 3(c)に Ar 2p の束縛エネルギー付近における XPS スペクトルを示す. この図に示されるように Ar-GCIB エッチングを行った試料表面から Ar は検出されなかった. このことから残留炭素の原因は Ar 埋め込み効果ではなく, 表面の凹凸による可能性が高い.

残留炭素を一層減らすには, エッチング時の試料回転やイオンビーム入射角度の最適化等が効果的で

あると期待される.

一方で, 各イオンエッチングの手法により Ti 2p XPS スペクトルの化学結合状態には明らかな変化が現れた. Fig. 4(a)に示すように, as-grown BTO 単結晶の Ti 2p_{3/2} XPS スペクトルは, 458 eV 付近に Ti⁴⁺に相当するピークのみを有していた. これは BTO 中のペロブスカイト構造 (Fig. 4(d)) における Ti の化学結合状態を表す. しかしながら, Fig. 4(b) に示すように Ar モノマーイオンエッチングで表面清浄化を行った後は, 低束縛エネルギー側 (456.5 eV 付近) に新たな化学結合状態が生じた. この新たな化学結合状態は Ti³⁺に相当し, ペロブスカイト構造中の Ti と結合する酸素が, エッチングにより離脱し, 還元が生じていることを示唆する[9]. また, Fig. 4(c) に示すように Ar-GCIB エッチングによるエッチングでは, 還元による Ti³⁺の成分は確認されなかった. この Ar-GCIB による還元抑制効果は, TiO₂ 酸化物で報告されている還元抑制効果と似ている[14,15].

Fig. 5 に Ba 3d_{5/2} XPS スペクトルを示す. 図から, Ar モノマーイオンエッチングを行うと as-grown で 778 eV 付近に観測されていた Ba 3d_{5/2} XPS スペクトルが, 高束縛エネルギー側に 2 eV 程度ピークシフトしていることが分かる. 一方, Ar-GCIB エッチングにおいては as-grown と殆ど差が見られなかった. この 778 eV 付近のピークは BaTiO₃ 結晶構造中における Ba の化学結合状態に相当することが分かっている[8,16]. また, 780 eV 付近に観測されたシフトしたピークについては, Ba の再配置 (BaO₂ 等の形成) もしくは BTO が準アモルファス状態になっている

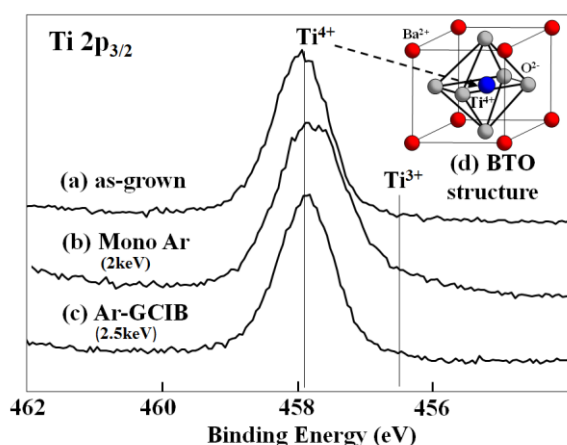


Fig. 4. Ti 2p_{3/2} XPS spectra taken from surface of BaTiO₃ single crystal [(a) as-grown, (b) etched by Ar⁺ monoatomic ion beam at 2 keV energy for 15 sec, (c) etched by Ar₂₀₀₀⁺ cluster ions at 2.5 keV energy for 240 sec, (d) BTO crystal structure].

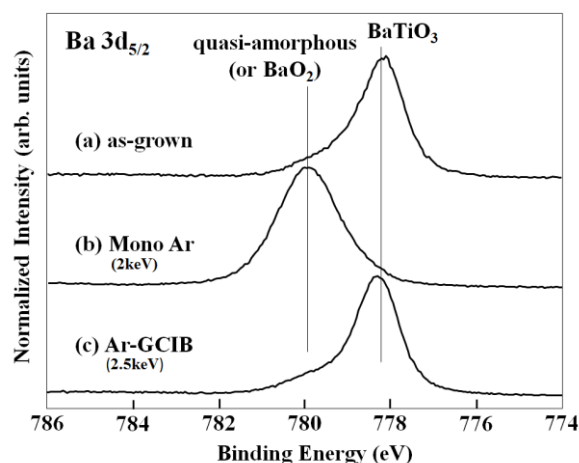


Fig. 5. Ba 3d_{5/2} XPS spectra taken from surface of BaTiO₃ single crystal [(a) as-grown, (b) etched by Ar⁺ monoatomic ion beam at 2 keV energy for 15 sec, (c) etched by Ar₂₀₀₀⁺ cluster ions at 2.5 keV energy for 240 sec].

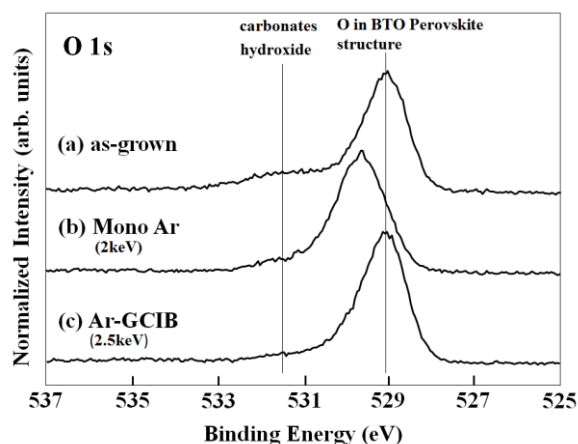


Fig. 6. O 1s XPS spectra taken from surface of BaTiO₃ single crystal [(a) as-grown, (b) etched by Ar⁺ monoatomic ion beam at 2 keV energy for 15 sec, (c) etched by Ar₂₀₀₀⁺ cluster ions at 2.5 keV energy for 240 sec].

ことが原因であると考えられる[17,18]. この Ba の化学結合状態の変化も Ti の還元と同様, 誘電特性を低下させ得る[6,19].

Fig. 6 に O 1s XPS スペクトルを示す. Fig. 6(a) から, as-grown での O 1s XPS スペクトルのメインピーク位置は 529 eV 付近であることが分かる. また, 531.5 eV 付近には炭酸塩もしくはヒドロキシル基の存在を示すピークが観測されていることが分かる. また, Ar モノマーイオンエッチングを行うと Fig. 6(b) に示されるように, as-grown で 529 eV 付近に観測されていたメインピークが高束縛エネルギー側に 0.6 eV 程度シフトしていることが分かる. このピークシフトはセラミックス状の BTO を Ar モノマーイオンでエッチングした際にも観測されている[8]. この O 1s ピークシフトの原因は Ba のピークシフトと同じく, BTO 単結晶の表面近傍が準アモルファス状態になったためであると考えられる. 一方, Ar-GCIB エッチングにおいてはメインピーク位置が as-grown と殆ど差が見られなかった (Fig. 6(c)). 加えて, 炭酸塩もしくはヒドロキシル基に相当するピークは減少した.

以上の結果から, Ar-GCIB エッチングを用いた表面清浄化は BTO 単結晶の化学結合状態をほとんど変化させることなく表面不純物層を除去できることが分かった. また, 本エッチング手法は BTO 単結晶を用いたデバイスにおいて金属電極を作製する際の, 前処理プロセスとしても有効であると期待される.

4. 結論

BaTiO₃ 強誘電単結晶のイオンエッチング表面清

浄化および XPS 測定を試みた. その結果, Ar-GCIB エッチングを用いた表面清浄化 (ビームエネルギー: 2.5 keV, クラスターサイズ: 2000, エッチング時間: 240 sec) では, 誘電特性に重要な Ti および Ba の化学結合状態を変化させることなく表面汚染層を除去できることが分かった.

5. 参考文献

- [1] W. Heywang, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1214 (1971).
- [2] B. Huybrechts, K. Ishizaki, and M. Takata, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2463 (1995).
- [3] S. H. Choy, X. X. Wang, C.P. Chong, H. L.W. Chan, P. C. K. Liu, and C. L. Choy, *Appl. Phys. A* **84**, 313 (2006).
- [4] V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélémy and M. Bibes, *Nature*, **460**, 81 (2009).
- [5] N. Novak, R. Pirc and Z. Kutnjak, *Phys. Rev. B* **87**, 104102 (2013).
- [6] J. D. Baniecki, M. Ishii, T. Shioga, K. Kurihara and S. Miyahara, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 162908 (2006).
- [7] L. Hudson, R. Kurtz, S. Robey, D. Temple and R. Stockbauer, *Phys. Rev. B* **47**, 10832 (1993).
- [8] S. Mukhopadhyay and T. Chen, *J. Mater. Res.*, **10**, 1502 (1995).
- [9] M. Wegmann, L. Watson and A. Hendry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 371 (2004).
- [10] 眞田則明, *J. Surf. Anal.*, **14**, 204 (2008).
- [11] 飯島善時, 境悠治, 平岡賢三, *分析化学*, **62**, 865 (2013).
- [12] T. Miyayama, N. Sanada, M. Suzuki, J. S. Hammond, S.-Q. D. Si and A. Takahara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **28**, L1 (2010).
- [13] 三井所亜子, *こべるにくす*, No.43, 1 (2015).
- [14] 橋本哲, 田中彰博, *J. Surf. Anal.*, **8**, 192 (2001).
- [15] 橋本哲, *表面科学*, **25**, 198 (2004).
- [16] Y. Fujisaki, Y. Shimamoto and Y. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2, **38**, L52 (1999).
- [17] M. Königstein, A. A. Sokol and C. R. A. Catlow, *Phys. Rev. B* **60**, 4594 (1999).
- [18] Y. Adachi, S. Kohiki, K. Wagatsuma and M. Oku, *J. Appl. Phys.*, **84**, 2123 (1998).
- [19] X. L. Li, B. Chen, H. Y. Jing, H. B. Lu, B. R. Zhao, Z. H. Mai and Q. J. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 222905 (2005).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1. 吉川英樹 (物質・材料研究機構)

本原稿の Ar ガスクラスタイオンビーム (Ar-GCIB) による BaTiO₃ の表面清浄化については, GCIB を使った酸化物の表面清浄化の実施例として JSA 誌に掲載の価値ありと考えます。

[査読者 1-1]

しかしながら, 本速報の主旨があまり明確ではありません。「Ar-GCIB の表面清浄化の詳細を示すこと」なのか, それとも「Ar モノマーイオンビームによる BaTiO₃ の還元物性解釈をすること」なのか, 主旨が不明確です。

タイトルから判断しますと, 「Ar-GCIB の表面清浄化の詳細を示すこと」が本原稿の主旨だと推定しますが, そうであれば同様の表面清浄化を行う読者に役立つ情報として Ar-GCIB 清浄化の実験条件などをできるだけ詳細に記載すべきです。例えば, Ar-GCIB のビーム電流密度, ビーム入射角度, ラスタースキャンの有無, (もしあれば) Ar-GCIB を使用する際の現場の細かい技術上の留意点などです。主旨をより明確に記載して頂いた上で, その主旨に直結した内容を詳細に記述して頂くことが必要です。

[著者]

貴重な御意見を頂き誠に有り難うございました。どれも本速報を良くするために大切な指摘事項ばかりでしたので, 参考にさせて頂きながら以下のように修正を行いました。

主旨としましては「Ar-GCIB の表面清浄化の有効性を Ar モノマーエッチングと比較して示すこと」になります。つきまして御指示に従い, 主旨が明確化されるよう緒言等を修正致しました。

Ar-GCIB 清浄化の実験条件をできるだけ詳細に追記致しました。

具体的には次の通りです。Ar-GCIB のビーム電流: 16 nA (cf. Ar モノマー銃: 70 nA), イオンビームのビーム入射角度 (試料面からの角度): 40°, ラスタースキャン: 有, ラスターサイズ: 1 mm × 1 mm, 試料回転: 無し

[査読者 1-2]

Fig. 3 で, C1s の相対強度比が, Ar モノマーでも Ar-GCIB でも約 30% で終わっています。これは, 「更

にスパッタ時間を長くすると, C1s の強度は減る」ものでしょうか?, それとも「更にスパッタ時間を長くしても C1s の強度は減らない」と考えられるのでしょうか? スパッタ時間を長くしても残留するカーボンについて, 可能な限り議論をお願いします。

[著者]

「更にスパッタ時間を長くすると, C1s の強度はある程度減少するが完全にゼロにはならない」と予想されます。理由は, 試料回転無しでエッチングを行っており試料表面に凹凸が存在すると陰になった炭素を除去できないためです。試料である BTO 単結晶は表面研磨が施されていますが, 表面粗さが大きく ($R_a \leq 30$ nm), 表面には凹凸が存在します。また, 無機の単結晶試料であるため高分子材料等に比べて硬く, エッチングで表面の凹凸を平坦化できないと考えられます。従いまして, 斜めから入射された Ar ビームが当たらない陰の部分で炭素が残留し, C 1s XPS スペクトルの強度が完全にゼロにならないと予想されます。

今後, エッチング時に試料を回転させたり, イオンビームの入射角度を最適化するなど, 残留炭素が一層低減できるかどうか検討していきたいと思えます。

上記の内容を本文中にも記載致しました。

[査読者 1-3]

1-2 にも関係しますが, 仮に残留するカーボンが Ar ビーム照射によって試料内に埋め込まれたものであるとするならば, カーボンだけでなく試料に埋め込まれた Ar が XPS のピークとして観察されると思います。Ar-GCIB でスパッタした際に, Ar の XPS ピークは観察されましたでしょうか?

「通常 Ar-GCIB でスパッタした際に試料中に Ar はほとんど埋め込まれない」と言われていますが, Fig.3 でカーボンが試料中に残留していることを考えますと, 今回の Ar-GCIB の実験では埋め込み効果が存在する可能性が捨てきれませんため, 上記のことをお尋ねします。

[著者]

貴重な御意見, 有り難うございます。Fig.3 (c)に Ar 2p の束縛エネルギー付近における XPS スペクトルを追加致しました。この図に示されるように Ar-GCIB エッチングを行った試料表面から Ar は検出されませんでした。このことから残留炭素の原因

は Ar 埋め込み効果ではないと考えられます.

上記の内容を本文中にも記載致しました.

査読者 2.

査読内容非公開