

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3594061号

(P3594061)

(45) 発行日 平成16年11月24日(2004.11.24)

(24) 登録日 平成16年9月10日(2004.9.10)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 3 O B 29/22

C 3 O B 29/22

D

C 3 O B 29/68

C 3 O B 29/68

H O 1 L 21/8242

H O 1 L 27/10

4 5 1

H O 1 L 27/10

H O 1 L 27/10

6 5 1

H O 1 L 27/108

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-255470
 (22) 出願日 平成8年9月5日(1996.9.5)
 (65) 公開番号 特開平10-87400
 (43) 公開日 平成10年4月7日(1998.4.7)
 審査請求日 平成13年8月6日(2001.8.6)
 (31) 優先権主張番号 特願平8-213120
 (32) 優先日 平成8年7月24日(1996.7.24)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 1996年5月1日発行の「JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOL. 35, N O. 5A, pp. 564-567」に発表

(73) 特許権者 00002185
 ソニー株式会社
 東京都品川区北品川6丁目7番35号
 (74) 代理人 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (72) 発明者 鈴木 真之
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
 (72) 発明者 長沢 直美
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
 (72) 発明者 町田 暁夫
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状結晶構造酸化物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビスマス(Bi)とストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)と酸素(O)とからなる層状結晶構造酸化物であって、組成式が $Bi_{1.92}Sr_{1.10}Ta_{2.00}O_9$ であることを特徴とする層状結晶構造酸化物。

【請求項2】

ビスマス(Bi)とストロンチウム(Sr)とタンタル(Ta)と酸素(O)とからなる層状結晶構造酸化物であって、組成式が $Bi_{2-a}Sr_{1+b}Ta_2O_{9+c}$ であり、この組成式における a, b, c がそれぞれ $0 < a < 0.2$, $0 < b < 0.3$, $-0.3 < c < 0.3$ の範囲内の値であることを特徴とする層状結晶構造酸化物。

【請求項3】

常誘電性を示すことを特徴とする請求項2記載の層状結晶構造酸化物。

【請求項4】

強誘電性を示すことを特徴とする請求項2記載の層状結晶構造酸化物。

【請求項5】

組成式が $Bi_{1.92}Sr_{1.10}Ta_{2.00}O_9$ の層状結晶構造酸化物を酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造することを特徴とする層状結晶構造酸化物の製造方法。

【請求項6】

組成式が $Bi_{2-a}Sr_{1+b}Ta_2O_{9+c}$ でありこの組成式における a, b, c がそれぞれ

10

20

$0 < a < 0.2$, $0 < b < 0.3$, $-0.3 < c < 0.3$ の範囲内の値の層状結晶構造酸化物を酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造することを特徴とする層状結晶構造酸化物の製造方法。

【請求項 7】

組成式が $\text{Bi}_{2-a}\text{Sr}_{1+b}\text{Ta}_2\text{O}_{9+c}$ でありこの組成式における a , b , c がそれぞれ $0 < a < 2$, $0 < b < 0.4$, $-0.3 < c < 1.4$ の範囲内の値の層状結晶構造酸化物を酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造することを特徴とする層状結晶構造酸化物の製造方法。

【請求項 8】

第 1 の元素を Me で表し第 2 の元素を R で表した組成式が $\text{Bi}_{2-a}\text{Me}_{1+b}\text{R}_2\text{O}_{9+c}$ であると共に、第 1 の元素はストロンチウム (Sr)、鉛 (Pb)、バリウム (Ba) およびカルシウム (Ca) からなる群のうちの少なくとも 1 種でありかつ第 2 の元素はニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) からなる群のうちの少なくとも 1 種でありかつ前記組成式における a , b , c がそれぞれ $0 < a < 2$, $0 < b < 0.4$, $-0.3 < c < 1.4$ の範囲内の値の層状結晶構造酸化物を酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造することを特徴とする層状結晶構造酸化物の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素などからなる、いわゆるオーリビ 20
リウス結晶群といわれる層状結晶構造酸化物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、強誘電体薄膜よりなる不揮発性メモリの開発が活発に行われている。それに伴い、優れた疲労特性を有することから、ビスマス・ストロンチウム・タンタレート： $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ (以下、 BiSTa という) が不揮発性ランダムアクセスメモリ ($\text{Ferroelectric Random Access Memories}$; FeRAM) を構成する強誘電体材料として特に注目されている ($\text{C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott and J. F. Scott, Nature, 374 (1995) 627.}$; $\text{K. Amanuma, T. Hase and Y. Miyasaka, Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 221.}$; $\text{S. B. Desu and D. P. Vijay, Master. Sci. and Eng., B32 (1995) 75.}$ など)。 30

【0003】

最近では、この BiSTa について、 FeRAM への応用に向け薄膜の作製に成功したとの報告もなされている ($\text{T. Ami, K. Hironaka, C. Isobe, N. Nagel, M. Sugiyama, Y. Ikeda, K. Watanabe, A. Machida, K. Miura and M. Tanaka, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 415 (1996) 195.}$; $\text{T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu, C-H. Peng, M. Nagata, Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 616.}$)。 40

【0004】

ところで、この BiSTa は、いわゆるオーリビリウス結晶群と呼ばれるものである。このオーリビリウス結晶群に関しては過去において種々研究されてきている ($\text{G. A. Smolenskii, V. A. Isupov and A. I. Agranovskaya, Soviet Phys. Solid State, 3 (1961) 651.}$; $\text{E. C. Subbarao, Phys. Rev. 122 (1961) 804.}$; $\text{R. E. Newnham, R. W. Wolfe a}$ 50

nd J. F. Dorrian, Mater. Res. Bull., 6 (1971) 1029. など)。なお、このオーリビリウス結晶群というのは組成式が $[Bi_2 O_2]^{2+} [Me_{m-1} R_m O_{3m+1}]^{2-}$ で表されるものである (mは2以上の整数、Meはナトリウム (Na), カリウム (K), カルシウム (Ca), バリウム (Ba), ストロントウム (Sr), 鉛 (Pb), ビスマス (Bi) からなる群のうちの少なくとも1種、Rは鉄 (Fe), ニオブ (Nb), タンタル (Ta), タングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種)。

【0005】

ところが、これらの単結晶の作製に関しては、NewnhamまたはRaeによるBiSTa単結晶の結晶学的研究 (R. E. Newnham, R. W. Wolfe, R. S. Horsey, F. A. Diaz-Colon and M. I. Kay, Mater. Res. Bull., 8 (1973) 1183.; A. D. Rae, J. G. Thompson and R. L. Withers, Acta Cryst., B48 (1992) 418.) や、DoriannまたはBurtonによるBi₄Ti₃O₁₂単結晶の研究 (J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay, Ferroelectrics, 3 (1971) 17.; T. M. Bruton, Ferroelectrics, 7 (1974) 259.) が報告されているのみで、他にはほとんどなされていない。

【0006】

また、BiSTaに関する2つの論文のうちNewnhamによるものは出発物質の組成比が正確に記載されておらず、Raeによるものは定比組成で出発しているものの2相混合状態において板状の単結晶を得たものである。更に、双方とも得られた単結晶の特性に関する解析については殆どなされていない。すなわち、オーリビリウス結晶群に関しては、その物性がほとんど不明であり、最近になってオーリビリウス結晶群のm=4の組成であるBi₄BaTi₄O₁₅単結晶についてその異方性と層状構造との関係が報告されたくらいである (S-K. Kim, M. Miyayama and H. Yanagida, J. Ceram. Soc. Japan, 102 (1994) 722.)。

【0007】

そのような状況において、従来、BiSTaの組成と電気特性との関係については、化学量論的な組成において良好な残留分極が得られるものと考えられていた (H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori and Cario s. A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5240.)。しかし、詳しい研究はなされておらず、他の組成において更に良好な残留分極を得ることができる可能性もある。

【0008】

また、従来、オーリビリウス結晶群は、誘電率の温度依存性などの知見から一般に室温で強誘電性を有するものと考えられてきた。しかし、強誘電性ヒステリシス曲線が認められているものは決して多くなく、なかには常誘電性を有するものも存在する可能性がある。常誘電性を有するものが存在すれば、従来とは別の新しい用途の道が広がることになる。

【0009】

新しい用途としては、コンデンサを形成する際の助剤やDRAM (Dynamic Random Access Memory) 用のキャパシタ材料などが考えられる。一般に、コンデンサは、ABO₃と表記されるペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物の強誘電性物質 (PbTiO₃とPbZrO₃の固溶体であるPZTやBaTiO₃など) に適宜な常誘電性物質が助剤として添加されている。従来、この助剤には、ABO₃と表記される酸化物の常誘電性物質が用いられることが多く、オーリビリウス結晶群などは全く考えられていなかった。しかし、オーリビリウス結晶群の中に常誘電性を示すものが存在すれば、それを新たな助剤として用いることにより、従来よりも誘電率の低下

10

20

30

40

50

を抑えることができかつ温度依存性の少ないコンデンサを作製することができる可能性が生まれる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような背景に基づきなされたもので、その第1の目的は、新たな常誘電性物質としてコンデンサを形成する際の助剤やキャパシタ材料などに用いることができる層状結晶構造酸化物およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

また、第2の目的は、良好な残留分極を得ることができる層状結晶構造酸化物およびその製造方法を提供することにある。

10

【0012】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る層状結晶構造酸化物は、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素とからなるものであって、組成式が $\text{Bi}_{1.92}\text{Sr}_{1.10}\text{Ta}_{2.00}\text{O}_9$ のものである。

【0013】

請求項2に係る層状結晶構造酸化物は、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素とからなるものであって、組成式が $\text{Bi}_{2-a}\text{Sr}_{1+b}\text{Ta}_2\text{O}_{9+c}$ であり、この組成式における a 、 b 、 c がそれぞれ $0 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $-0.3 < c < 0.3$ の範囲内の値のものである。

20

【0016】

本発明に係る層状結晶構造酸化物の製造方法は、酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造するものである。

【0017】

請求項1に係る層状結晶構造酸化物では、化学量論的な組成になっておらず、ビスマスが若干不足しストロンチウムが若干過剰となっている。この化学量論的な組成からの特徴的な過不足の組成において、この層状結晶構造酸化物は常誘電性および強誘電性を示す。

【0018】

請求項2に係る層状結晶構造酸化物では、化学量論的な組成になっておらず、ビスマスが所定の範囲内で若干不足しストロンチウムが所定の範囲内で若干過剰となっている。この化学量論的な組成からの特徴的な過不足の組成範囲内において、この層状結晶構造酸化物は常誘電性および強誘電性を示す。

30

【0021】

本発明に係る層状結晶構造酸化物の製造方法では、酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造する。

【0022】

【実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0023】

本実施の形態に係る層状結晶構造酸化物は、ビスマスと第1の元素と第2の元素と酸素とからなっている。ここで、第1の元素はストロンチウム、鉛、バリウムおよびカルシウムからなる群のうちの少なくとも1種、第2の元素はニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種であり、かつこの層状結晶構造酸化物の組成式は、第1の元素を Me 、第2の元素を R とすると、 $\text{Bi}_{2-a}\text{Me}_{1+b}\text{R}_2\text{O}_{9+c}$ で表される。

40

【0024】

但し、 a 、 b 、 c は、それぞれ $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 0.4$ 、 $-0.3 < c < 1.4$ の範囲内の値である。すなわち、この層状結晶構造酸化物は、化学量論的な組成になっておらず、ビスマスが不足し第1の元素が過剰となっている。なお、好ましくは、 a 、 b 、 c はそれぞれ $0 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 0.3$ 、 $-0.3 < c < 0.3$ の範囲内の値である。すなわち、ビスマスが若干不足し第1の元素が若干過剰となっている。

50

【0025】

また、この層状結晶構造酸化物は、図1に示したように、 $[Bi_2O_2]^{2+}$ に該当する層11と $[MeR_2O_7]^{2-}$ に該当する層12とが交互に積層された結晶構造を有している。なお、図1は化学量論的な組成を有する完全な結晶の結晶構造を表したものであり、本実施の形態に係る層状結晶構造酸化物は、図示していないが、図1に示した結晶構造の一部に欠陥を有している。

【0026】

更に、この層状結晶構造酸化物は、c面内において常誘電性を示すものと、C面内において強誘電性を示すものがある。この層状結晶構造酸化物はビスマスと第1の元素とが一部において置換していることにより化学量論的な組成からずれているものと考えられるが、その置換によって得られた結晶構造の相違により常誘電性を示すものと強誘電性を示すものがあるものと考えられる。

10

【0027】

なお、この層状結晶構造酸化物のうち強誘電性を示すものは、良好なPr特性を有している。この電場-分極特性は、一部におけるビスマスと第1の元素との置換によって得られた結晶構造に影響されていると考えられる。

【0028】

加えて、この層状結晶構造酸化物は、図1に示した結晶構造から類推されるように、ビスマス層状超伝導体と同様に異方的なc面劈開性を示す(H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L209.; K. Hiraga, M. Hirabayashi, M. Kikuchi and Y. Syono, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L573.を参照)。

20

【0029】

このような組成を有する層状結晶構造酸化物は、例えば、酸化ビスマス(Bi_2O_3)をフラックスとして用いたセルフ・フラックス法により製造することができる。このセルフ・フラックス法というのは、単結晶の育成方法の1つであり、育成する結晶の組成の一部を構成する物質をフラックスとして用いるものである(Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, M. Oda and T. Murakami, J. Cryst. Growth, 85 (1987) 581.; Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, Y. Maeda, Y. Enomoto and T. Murakami, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L538.を参照)。

30

【0030】

このセルフ・フラックス法では、例えば、1400程度の高温において数十分加熱することにより結晶を育成する。ここにおいて、高温での保持時間が長すぎると $SrTa_4O_{11}$ (JCPDS No. 16-708)の不純物相が生成してしまい、高温での保持時間が短すぎると $-Bi_2O_3$ (JCPDS No. 27-50)あるいは $-Bi_2O_3$ (JCPDS No. 27-53)の不純物相が生成してしまう。このとき $SrTa_4O_{11}$ の不純物相が生成すると結晶は白色になり、 $-Bi_2O_3$ あるいは $-Bi_2O_3$ の不純物相が生成すると結晶は薄い黄色になる。ちなみに、本実施の形態に係る層状結晶構造酸化物の純粋な結晶は無色透明である。

40

【0031】

このように本実施の形態に係る層状結晶構造酸化物によれば、化学量論的な組成に比べて特定の組成範囲でビスマスが不足し第1の元素が過剰となっているので、常誘電性物質を得ることができる。よって、新たな常誘電性物質として、コンデンサを形成する際の助剤やDRAM用のキャパシタ材料などに用いることができる。

【0032】

また、本実施の形態に係る層状結晶構造酸化物によれば、化学量論的な組成に比べて特定

50

の組成範囲でビスマスが不足し第1の元素が過剰となっているので、良好な残留分極を有する強誘電性物質も得ることができる。よって、これによりFeRAMを形成すれば、その疲労特性を向上させることができ、品質を改善することができる。

【0033】

このように本実施の形態に係る層状結晶構造酸化物の製造方法によれば、酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造するようにしたので、Subbaraoが提案している二段階焼成法(E. C. Subbarao, Phys. Solids. 23 (1962) 665.)とは異なり1400程度の高温度での加熱が必要となるが、不純物のない単結晶薄膜片を大量に得ることができる。

【0034】

【実施例】

更に、本発明の具体的な実施例について図面を参照して詳細に説明する。

【0035】

なお、以下の実施例においては、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素とからなる層状結晶構造酸化物をセルフ・フラックス法により製造する場合について説明する。

【0036】

(第1の実施例)

本実施例では、まず、原料として酸化ビスマス(Bi_2O_3)と酸化ストロンチウム(SrO_3)と酸化タンタル(Ta_2O_5) (いずれも特級試薬; 高純度化学研究所製)とをそれぞれ用意し、酸化ビスマス79.0, 酸化ストロンチウム10.5, 酸化タンタル10.5のモル比で混合した。すなわち、ここでは酸化ビスマスをフラックスとして用いた。

【0037】

次いで、ビスマス化合物の蒸発を制御するために図2に示したような二重ルツボ20を用意し、内側の白金ルツボ21に混合した原料Mを入れ、外側のアルミナルツボ22に入れた。そののち、アルミナルツボ22の上にアルミナの蓋23を被せ、それをアロンセラミック24で固定した。このようなシール方法は、ビスマス化合物の炉中への蒸発を抑制するのに適しておりかつ簡便である。

【0038】

続いて、このシールした二重ルツボ20を炉内に挿入し、100 / hourの昇温速度で1400まで加熱し、1400で2時間保持したのち、5 / hourの降温速度で1200まで徐冷し、そののち室温まで炉冷した。これにより、白金ルツボ21の中には、透明な薄片状の単結晶の塊が得られた。一番大きい薄片は、1mm x 1mm x 5mm程度の大きさであった。

【0039】

そののち、このようにして得られた単結晶について、1 X線回折による同定分析、2 走査電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)によるミクロ構造観察、3 AFM(Atomically Force Microscope)による表面形態観察、4 クロスニコル下における偏光顕微鏡による斜方晶系か否かの観察、5 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)およびEPM A(Electron Probe Microanalysis)による化学組成分析、および6 相転移を調べるための熱分析をそれぞれ行った。

【0040】

なお、1のX線回折においては、得られたX線回折パターン(XRDP; X-ray Diffraction Patterns)と比較するためのBiSTa基準パターンを、Raeらが求めた格子定数($a = 0.553065\text{ nm}$, $b = 0.553445\text{ nm}$, $c = 2.49839\text{ nm}$; A. D. Rae, J. G. Thompson and R. L. Withers, Acta. Cryst., B48 (1992) 418.)に基づいてリートベルト・シミュレーションにより求めた。また

10

20

30

40

50

、X線回折装置にはRigaku RAD-IIBを用いた。2のSEMにはHitachi S-800を用いた。3のAFMにはPark Scientificの装置を用いた。5のICP-AESにはSimadzu ICP-8000を用いた。また、EPMAにはCAMEBAX SX-50を用いて波長分散を分析した(WDS; Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)。なお、エネルギー分散の分析(EDS; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)は、ストロンチウムとタンタルのスペクトルが重なることからここでは行わなかった。6の熱分析にはShinku-Riko TGD 7000を用いた。それらの結果を以下に示す。

【0041】

1 X線回折による分析結果

図3はここにおいて得られたXRD P(a)をリートベルト・シミュレーション・パターン(b)と共に表すものである。この2つのパターンの一致から得られた物質はBiSTa単相であることが分かった。また、得られたXRD P(a)の回折ピーク(002), (004), (006), (0010)などがリートベルト・シミュレーション・パターン(b)に比べて大きいことから、得られた物質は薄片状であることに起因する強いc軸配向性を有していることが分かった。

【0042】

更に、得られたXRD P(a)の回折ピーク(220)と(0018)とから、この物質が正方晶であるとの仮定に基づきa軸とc軸の格子定数を求めた。a軸の格子定数は0.5528nmでありc軸の格子定数は2.498nmであった。なお、ここにおいて、a軸とb軸の格子定数を共に求めることは非常に難しい。それは、この物質がc軸配向性を有しているために(h00)回折と(0k0)回折とが極端に減少すると共に、高角での他のピークとの重なりがあるからである。よって、RaeらはBiSTaが空間群 $A2_1am$ に属することを指摘している(A. D. Rae, J. G. Thompson and R. L. Withers, Acta Cryst., B48 (1992) 418.)が、このX線回折の結果のみからは、a軸とb軸の格子定数が同一か否かの判別はできなかった。

【0043】

2 SEMによるミクロ構造観察の結果

SEMにより薄片の表面を観察したところ、表面が滑らかであることが分かった。この表面は、1のX線回折の結果および図1において示したようにBiSTaはc面劈開性を有することからc面であると考えられる。

【0044】

3 AFMによる表面形態観察の結果

AFMにより1mm×1mmのスキャン範囲で観察したところ、滑らかな表面が観察され、そのRMS値(Root Mean Square)は約0.4nmであった。また、最表面にあるステップは1.2~1.3nmの高さであり、1のX線回折の結果から求められたc軸の格子定数(約2.5nm)の半分に相当していることが分かった。すなわち、このステップは、強いc面劈開性または異方的成長に起因しているものと考えられる。また、各テラスの最表面は、図1において示した $[Bi_2O_2]^{2+}$ に該当する層11が強い劈開性を有していることから、この $[Bi_2O_2]^{2+}$ に該当する層11により構成されているものと考えられる。

【0045】

なお、HamazakiらはAFMを用いてBaTiO₃単結晶の90度ドメインを直接観察することに成功している(S. Hamazaki, F. Shimizu, S. Kojima and M. Takashige, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3660. を参照)。しかし、ここにおいては、そのようなドメイン境界のうねりを観察することができなかった。これは、c面において面内ドメインが存在しないことを示唆するものと考えられる。

10

20

30

40

50

【0046】

4 クロスニコル下における偏光顕微鏡による観察の結果
 クロスニコル状態に配設された一对の偏光子の間の回転ステージ上に本実施例において得られた単結晶を置き、c面についてステージを回転させることにより同期した明暗の有無を調べたところ、周期的な明暗反応は全く観察されず、暗いままであった。すなわち、この単結晶のa軸とb軸の格子定数は同じであるということが分かった。このように、a軸とb軸の格子定数が同じであるということは常誘電性を示すということを意味している。従って、この単結晶はa軸方向およびb軸方向において(すなわちc面内において)常誘電性を示すということが分かった。

【0047】

5 ICP-AESおよびEPMAによる化学組成分析の結果
 表1はここにおいて得られたICP-AESおよびEPMAの分析結果を表すものである。表1に示したように、ビスマスとストロンチウムとタンタルの組成比は、ICP-AESによると1.92:1.10:2.00であり、EPMAによると1.87:1.28:2.00であった。すなわち、得られた単結晶は化学量論的な組成に近く1のX線回折パターンにおいても違いがでない程度であるが、Bi-siteとSr-siteの置換が若干行われていると考えられる。また、この置換により、この単結晶は常誘電性を示すものと考えられる。

【0048】

【表1】

ICP-AES ; Bi: Sr: Ta = 1.92 : 1.10 : 2.00
 EPMA (WDS) ; Bi: Sr: Ta = 1.87 : 1.28 : 2.00

【0049】

6 熱分析の結果

図4はここにおいて得られた熱分析の結果を表すものである。図4から分かるように、重量損(TG; Thermal Gravimetry)は広範な温度範囲で0.3%以下と非常に小さかった。すなわち、1400程度の高温で一端結晶が合成されてしまうと、ビスマス化合物の蒸発や酸素欠損が1200までの温度範囲では殆ど起こらないことが分かった。また、DTA(Differential Thermal Analysis)では、335の前後において生ずる強誘電/常誘電相転移に伴う熱的異常が全く観察されなかった。すなわち、得られた単結晶は、2次の相転移物質である可能性はあるが常誘電性を示す物質であると考えられる。

【0050】

以上の結果から、本実施例において得られた単結晶は、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素とからなる層状結晶構造酸化物であり、化学量論的な組成に比べてビスマスが若干不足でストロンチウムが若干過剰となっているものであることが分かった。そして、この化学量論的な組成からの特定範囲内のずれにより、この単結晶はc面内において常誘電性を示すことが分かった。

【0051】

(第2の実施例)

本実施例では、第1の実施例と同一の原料を用意し、この原料を第1の実施例と同一の配合比で混合した。次いで、第1の実施例と同一の二重ルツボ20(図2参照)を用い、第1の実施例と同一の条件で単結晶を製造した。これにより、白金ルツボ21の中には、透明な薄片状の単結晶の塊が得られた。一番大きい薄片は、1mm×1mm×5mm程度の大きさであった。

【0052】

そののち、このようにして得られた単結晶について、1 X線回折による同定分析、2 SEMによるミクロ構造観察、3 AFMによる表面形態観察、4 クロスニコル下における偏光顕微鏡による斜方晶系か否かの観察、5 EPMAによる化学組成分析、および6 偏光顕微鏡による電圧印加時における結晶の変化の観察をそれぞれ行っ

10

20

30

40

50

た。

【0053】

なお、1のX線回折においては、得られたXRD Pと比較するためのBiSTa基準パターンを第1の実施例と同様にRaeraが求めた格子定数に基づいてリートベルト・シミュレーションにより求めた。また、X線回折装置にはRigaku RAD-IIBを用いた。2のSEMにはHitachi S-800を用いた。3のAFMにはPark Scientificの装置を用いた。5のEPMAにはCAMEBA XSX-50を用いて波長分散を分析した(WDS)。なお、エネルギー分散の分析(EDS)は、ストロンチウムとタンタルのスペクトルが重なることからここでは行わなかった。

10

【0054】

また、6の電圧印加時における結晶の変化の観察は、図5に示した偏光顕微鏡31により行った。この偏光顕微鏡31には、ステージ31aの上に載置された試料Nに対して電圧を印加する電圧印加装置32が配設されている。この電圧印加装置32にはコンピュータ33が配設され、試料Nの電場-分極特性を分析できるようになっている。偏光顕微鏡31の上方には、CCDカメラ34が配設され、試料Nに電圧を印加した時の結晶の変化の様子を画面35に拡大して映し出すと共に、カラービデオプリンタ36にも出力できるようになっている。また、偏光顕微鏡31のステージ31aには、温度調節装置37が配設され、試料Nの温度を調節できるようになっている。

【0055】

それらの結果を以下に示す。

20

【0056】

1 X線回折による分析結果

図6はここにおいて得られたXRD P(a)をリートベルト・シミュレーション・パターン(b)と共に表すものである。この2つのパターンの一致から得られた物質はBiSTa単相であることが分かった。また、得られたXRD P(a)の回折ピーク(002), (004), (006), (0010)などがリートベルト・シミュレーション・パターン(b)に比べて大きいことから、得られた物質は薄片状であることに起因する強いc軸配向性を有していることが分かった。

【0057】

更に、得られたXRD P(a)の回折ピーク(220)と(0018)とから、この物質が正方晶であるとの仮定に基づきa軸とc軸の格子定数を求めた。a軸の格子定数は0.5528nmでありc軸の格子定数は2.498nmであった。なお、第1の実施例において説明したように、ここにおいてa軸とb軸の格子定数を共に求めることは非常に難しく、このX線回折の結果のみからはa軸とb軸の格子定数が同一か否かの判別はできなかった。

30

【0058】

2 SEMによるミクロ構造観察の結果

SEMにより薄片の表面を観察したところ、表面が滑らかであることが分かった。この表面は、1のX線回折の結果および図1において示したようにBiSTaはc面劈開性を有することからc面であると考えられる。

40

【0059】

3 AFMによる表面形態観察の結果

AFMにより1mm×1mmのスキャン範囲で観察したところ、滑らかな表面が観察され、そのRMS値は約0.4nmであった。また、最表面にあるステップは1.2~1.3nmの高さであり、1のX線回折の結果から求められたc軸の格子定数(約2.5nm)の半分に相当していることが分かった。すなわち、このステップは、強いc面劈開性または異方的成長に起因しているものであると考えられる。また、各テラスの最表面は、図1において示した[Bi₂O₂]²⁺に該当する層11が強い劈開性を有していることから、この[Bi₂O₂]²⁺に該当する層11により構成されているものと考

50

えられる。

【0060】

4 クロスニコル下における偏光顕微鏡による観察の結果
クロスニコル状態に配設された一对の偏光子の間の回転ステージ上に本実施例において得られた単結晶を置き、c面についてステージを回転させることにより同期した明暗の有無を調べたところ、周期的な明暗反応が観察された。すなわち、この単結晶のa軸とb軸の格子定数は等しくないということが分かった。

【0061】

5 EPMAによる化学組成分析の結果
EPMA(WDS)により化学組成分析を行ったところ、ビスマスとストロンチウムとタンタルの組成比は1.92:1.29:2.00であった。すなわち、得られた単結晶は、化学量論的な組成に近く1のX線回折パターンにおいても違いがでない程度であるが、Bi-siteとSr-siteの置換が若干起こっていると考えられる。

【0062】

6 電圧印加時における結晶の変化の観察
得られた単結晶の表面に500μmの間隔で金(Au)を蒸着して電極とし、図5に示した偏光顕微鏡により120Vの電圧をかけたところ、ドメインの反転を示す変化が観察できた。すなわち、この単結晶は強誘電性を示すことが分かった。

【0063】

以上の結果から、本実施例において得られた単結晶は、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素とからなる層状結晶構造酸化物であり、化学量論的な組成に比べてビスマスが若干不足しストロンチウムが若干過剰となっているものであることが分かった。また、この単結晶は、a軸とb軸の格子定数が等しくなく、c面内において強誘電性を示すことが分かった。このa軸とb軸の格子定数および電場-分極特性は、この単結晶がビスマスが若干不足しストロンチウムが若干過剰となっていることに影響されているものと考えられ、それによりこの単結晶は良好な残留分極を示すものと考えられる。

【0064】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明はこれらの実施の形態および実施例に限定されるものではなく、その均等の範囲内で種々変形可能である。例えば、上記実施例においては、ビスマスとストロンチウムとタンタルと酸素とからなる層状結晶構造酸化物を製造した場合について説明したが、ビスマスと第1の元素と第2の元素と酸素とからなる層状結晶構造酸化物(第1の元素はストロンチウム、鉛、バリウムおよびカルシウムからなる群のうちの少なくとも1種、第2の元素はニオブおよびタンタルからなる群のうちの少なくとも1種)についても上記実施例と同様の結果を得ることができる。従って、本発明はそれらも含んでいる。

【0065】

【発明の効果】

以上説明したように本発明に係る層状結晶構造酸化物によれば、化学量論的な組成に比べて特定の組成範囲でビスマスが不足しストロンチウムが過剰となっているので、常誘電性物質を得ることができる。よって、新たな常誘電性物質として、コンデンサを形成する際の助剤やDRAM用のキャパシタ材料などに用いることができるという効果を奏する。

【0066】

また、本発明に係る層状結晶構造酸化物によれば、化学量論的な組成に比べて特定の組成範囲でビスマスが不足しストロンチウムが過剰となっているので、良好な残留分極を有する強誘電性物質も得ることができる。よって、これによりFeRAMを形成すれば、FeRAMの疲労特性を向上させることができ、品質を改善することができるという効果を奏する。

【0067】

また、本発明に係る層状結晶構造酸化物の製造方法によれば、酸化ビスマスを用いたセルフ・フラックス法により製造するようにしたので、不純物を含まない本発明に係る層状結

10

20

30

40

50

晶構造酸化物を大量に得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る層状結晶構造酸化物の結晶構造を表す概念図である。

【図2】本発明の第1の実施例および第2の実施例において層状結晶構造酸化物を製造する際に用いる二重ルツボを表す構成図である。

【図3】本発明の第1の実施例において得られた単結晶に関するX線回折パターン(a)とリートベルト・シミュレーション・パターン(b)を表す図である。

【図4】本発明の第1の実施例において得られた単結晶に関する熱分析の結果を表す特性図である。

【図5】本発明の第2の実施例において電圧印加時の結晶の変化を観察する際に用いる偏光顕微鏡を表す構成図である。

【図6】本発明の第2の実施例において得られた単結晶に関するX線回折パターン(a)とリートベルト・シミュレーション・パターン(b)である。

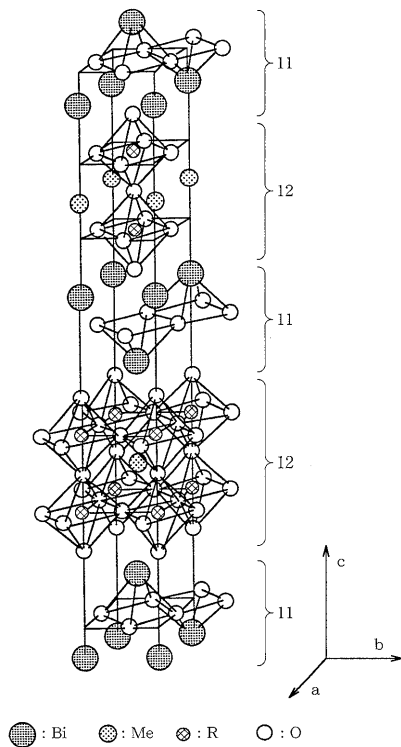
【符号の説明】

11... [Bi₂ O₂]²⁺ に該当する層、12... [MeR₂ O₇]²⁻ に該当する層、20... 二重ルツボ、21... 白金ルツボ、22... アルミナルツボ、23... 蓋、24... アロンセラミックス、31... 偏光顕微鏡、31a... ステージ、32... 電圧印加装置、33... コンピュータ、34... CCDカメラ、35... 画面、36... カラービデオプリンタ、37... 温度調節装置、M... 原料、N... 試料

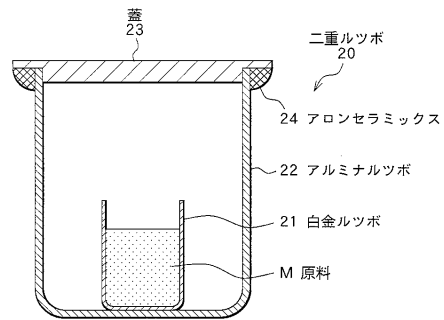
10

20

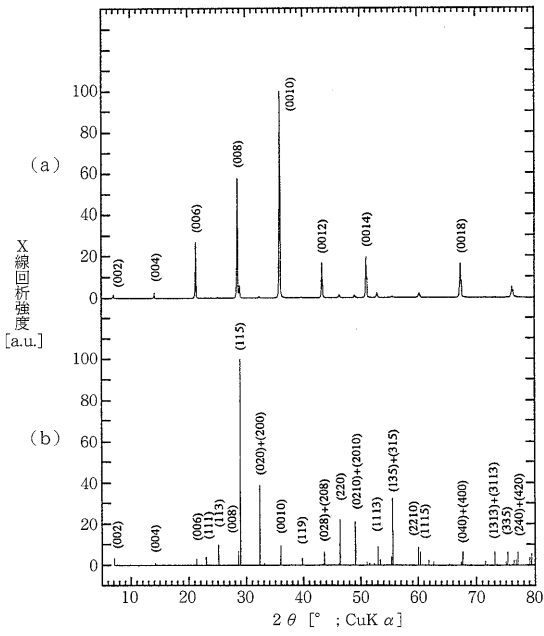
【図1】



【図2】

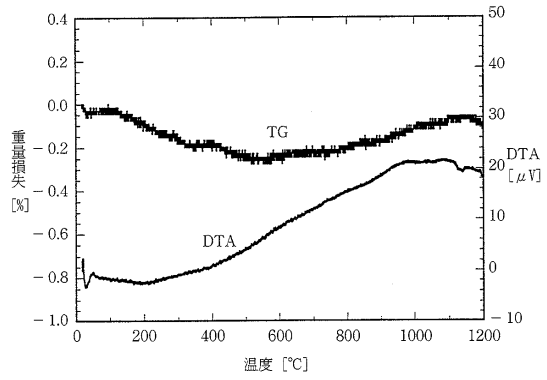


【 図 3 】

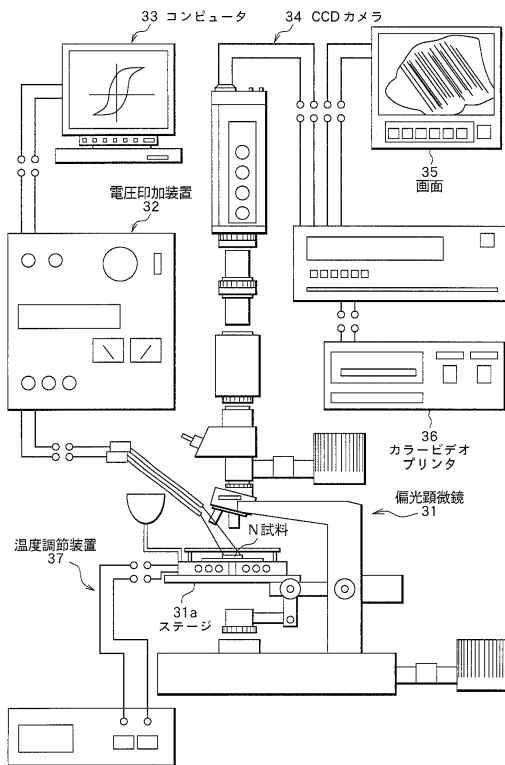


(a) 本実施例のX線回折パターン
(b) リートベルト・シミュレーション・パターン

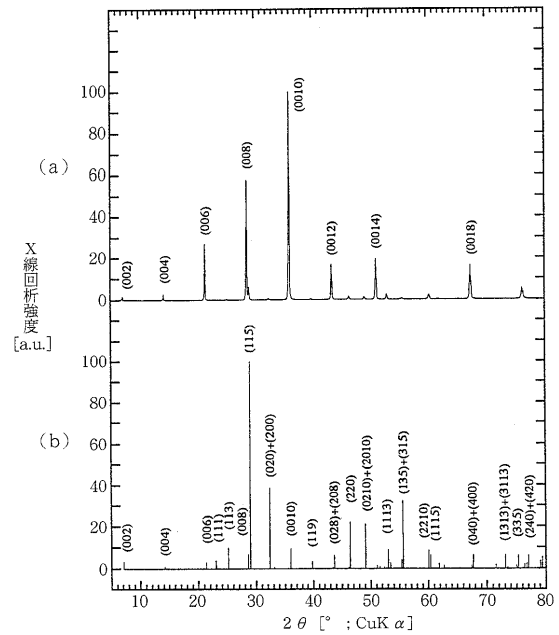
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



(a) 本実施例のX線回折パターン
(b) リートベルト・シミュレーション・パターン

フロントページの続き

(72)発明者 網 隆明
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平09-286619(JP,A)
特開昭50-005299(JP,A)
特開平09-025124(JP,A)
特開平09-153597(JP,A)
特開平09-245525(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C30B1/00-35/00
H01L27/10
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)
JSTPlus(JOIS)