

Pt基板を用いたBaTiO₃薄膜の
高品質化に関する基礎研究

2014年1月

吉田 大一郎

目次

第1章	序論	1
1.1	本研究の背景	1
1.2	本研究の目的及び構成	4
第2章	鉛フリー強誘電体薄膜	5
2.1	序言	5
2.2	強誘電体の性質	5
2.3	鉛フリー強誘電体材料	6
2.3.1	BTO系	6
2.3.2	Bi層状系	8
2.3.3	Nb系	9
2.4	BTO系材料の研究の現状と課題	11
2.4.1	BTO薄膜の現状	11
2.4.2	BTO系材料の薄膜化	15
2.4.3	自立基板による強誘電体薄膜の高性能化	16
2.5	結言	18
第3章	種々のPt薄膜成長	20
3.1	序言	20
3.2	実験方法	20
3.3	実験結果と考察	26
3.3.1	Pt/Ti/SiO ₂ 基板	26
3.3.2	Pt/C/Pt/Ti/SiO ₂ 半自立基板	29
3.3.3	Pt自立基板	31
3.4	結言	35
第4章	Pt/Ti/SiO₂基板上のBaTiO₃薄膜の低温成長	36
4.1	序言	36
4.2	実験方法	36
4.2.1	ターゲット作製	37
4.2.2	BaTiO ₃ 薄膜の作製	39
4.3	実験結果と考察	39
4.3.1	酸素流量比依存性	39
4.3.2	ターゲット・基板間距離依存性	40

4.3.3	電気特性	41
4.4	結言	42
第5章	Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板上的 BaTiO₃ 薄膜	53
5.1	序言	53
5.2	実験方法	53
5.3	実験結果と考察	54
5.4	結言	59
第6章	Pt 自立基板上的 BaTiO₃ 薄膜	60
6.1	序言	60
6.2	実験方法	60
6.3	実験結果と考察	61
6.3.1	Pt 自立基板上 BaTiO ₃ 作製条件最適化	61
6.3.2	Pt 自立基板上的 BaTiO ₃ 薄膜	62
6.4	結言	62
第7章	結論	69

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1921年にValasek^[1]によって、ロッシェル塩は自発分極を有することが発見され、その後、強誘電体は広く研究されてきた。強誘電体は他にも、電圧を印加することにより結晶表面に分極を発生する（誘電性）、外部から圧力を加えると分極を発生する（圧電効果）、電圧を加えることで歪む（逆圧電効果）、温度変化により分極が変化する（焦電効果）などの性質を持っている。誘電性を利用した製品はコンデンサが主であるが、圧電効果あるいは逆圧電効果を利用した製品は初期のテレビリモコン^[2]やライターを始めとして、イヤホン、自動車のバックソナー^[3]、燃料噴出装置^[4]、さらには着座センサ、薄型テレビ用スピーカー^[5]、などの多岐にわたって実用化されており、強誘電体の応用は今日も積極的に進められている。近年の高度情報化社会を牽引するモバイル製品は、小型化、多機能化、省電力化のニーズが高まっている。例えば、携帯電話は通話機能だけに止まらず、カメラ、RFID(Radio Frequency Identification)、赤外線通信ポート、GPS(Global Positioning System)などのデバイスを有し、それらのデバイスは、アプリと呼ばれるソフトウェア上で統括してコントロールされる。また、モバイルPCやタブレットPCのバッテリー持続時間は10時間を超えるものも少なくない。これら携帯電話やタブレットPCはセンサ部、表示部、記憶部が重要な構成要素となっているが、強誘電体は角速度センサ^[6]、タッチパネル(表面弾性波方式)、FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)^[7]と、それぞれセンサ部、表示部、記憶部のいずれにもキーデバイスとして使用されている。さらには、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術を用いることでプロジェクトアのマイクロミラー^[8]、デジタルカメラの手ぶれ防止装置^[9]やインクジェットプリンタのヘッド^[10]など幅広く応用されている^[11, 12, 13, 14, 15]。また、近年ディスプレイ材料としての酸化物半導体の研究開発が積極的に行われている^[16]。特に、2004年に発表されたアモルファス酸化物薄膜トランジスタは、次世代高精細ディスプレイを担う技術として注目を集めた^[17]。これらの酸化物半導体材料はバンドギャップが大きく、可視光を透過するものも多い。これらの透明酸化物半導体とBaTiO₃(BTO)や(Pb, La)(Zr, Ti)O₃などの透明な酸化物強誘電体と組み合わせることでシースルーディスプレイなどの次世代ディスプレイ材料としても期待できる。従って、強誘電体の研究は今後も高度情報化社会を牽引し続けると考えられる。

現在の主たる強誘電体材料であるPb(Zr_{1-x}, Ti_x)O₃ (PZT系)は、ABO₃型のペロブスカイト構造を持ち、材料の組成によって室温付近では結晶相が菱面体晶～正方晶に変化し、相転移の発生する境界付近の組成Zr/Ti比が52/48で最も圧電性が高くな

る。強誘電性を失うキュリー温度 T_c は約 320°C で、他の強誘電体材料と比べると低い。室温付近での使用であれば問題にならない。最も基本的な $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ の圧電定数 d_{33} は約 220 pC/N であるが、添加物ドーピングにより 900 pC/N 以上の値が報告されており^[18]、PZT系は強誘電体材料として広く用いられている。しかし、廃棄物処理に関しては、鉛を含むため環境汚染が懸念されている。鉛などの有毒な材料は、生態学的な見地および公害防止の面から、2006年のEU諸国によるRoHS指令を発端として国際的に電子・電気機器への使用が規制されている^[19]。そのため、鉛を含まない強誘電体材料が望まれている。

鉛フリー強誘電体材料は、 BaTiO_3 (BTO)系、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ (A:1,2,3 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ B: 4, 5, 6 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ, $m=1\sim 5$) (Bi層状系)、 $\text{A}^+\text{Nb}^{5+}\text{O}_3$ (A:1 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ) (Nb系)などが中心となって研究が進められてきた。Bi層状系強誘電体は、 c/a 軸比が $5\sim 9$ と非常に大きく、そのため構造異方性が高い。さらに、キュリー温度 T_c が、PZTの約 320°C に対し、 $640\sim 940^\circ\text{C}$ と高いため、高温型のセンサへの応用が期待されている^[20]。Nb系は中心位置のイオンがニオブ (Nb) で、 NbO_6 八面体を基本骨格とする規則格子からなる酸化物である。Nb系に属する強誘電体は T_c が 360°C 以上と高い。しかし、Bi層状系及びNb系は、結晶の c/a 軸比が大きいため分極することが困難である^{[21][22]}。また、近年は有機物の P(VDF-TrFE) (Poly-vinylidene-fluoride-trifluor-oethylene) 薄膜も注目されている^[23]。P(VDF-TrFE)は抗電界が大きく、利用は困難であったが、数十 nm へと薄膜化することで動作電圧の低減化が図られた^[24]。しかし、薄膜化が報告されてから数年と日が浅いため、BTOやPZTに比べて報告例が乏しく、実用化にはまだ研究が十分ではない。一方、BTOはPZTと同一のペロブスカイト型結晶構造であり、 c/a 軸比は約1で分極しやすい。誘電率や T_c はPZT系に比べ劣るが、少量の不純物をドーピングすることで誘電率^[25]、及び T_c が向上した^[26]という報告もある。さらに d_{33} についてもドメインサイズの制御により 1000 pC/N が達成可能という報告もあり、BTO系が今後の鉛フリー強誘電体材料として最も実用の可能性を有している^[27]。

BTOは、米国のWainerら^[28]、旧ソ連のVulら^[29]及び日本の小川ら^[30]によって、1942~1947年のほぼ同時期にそれぞれ別々に発見された。1946年にvon HippelらがBTOの強誘電性を報告すると^[31]、1947年にはRobertsらによってBTOに圧電性があることが示され^[32]、そのわずか4年後には世界で初の魚群探知機が村田製作所により実用化された^[33]。一方、誘電性については、1946年にHowattらがテープキャスト技術を確立すると^[34]、米国RCA社を中心に産業用、軍用として積層セラミックコンデンサの開発が進められ、日本でも1970年代初頭にはBTOを用いたチップ型積層セラミックコンデンサの量産化に成功している^[35]。これらのチップ型部品は、携帯用ラジオ、カード型電卓やヘッドホンステレオの小型化などに大きく貢献した。しかし、BTOを、先に述べた高度情報化社会の中で小型化、多機能化したデバイスとして利用するためには薄膜化が必要である。また、現在、主に用いられているPZTに比べBTOは強誘電性などが劣るため高性能化する必要がある。BTOの薄膜化手法は大きく分けて、ゾルゲル法^[36, 37, 38]に代表されるウェット

プロセスとパルスレーザーデポジション法 (PLD 法) [39, 40, 41] やスパッタ法 [42, 43] に代表されるドライプロセスへ分類される。ウェットプロセスは一度に成膜できる面積が大きく大量生産に向いており、ドライプロセスは配向制御などの高性能化に向いている。しかし、いずれの方式においても、成膜中或いは成膜後に 500 °C 以上の加熱が必要である。そのため、基板材料は高温に耐えるものに制限される。しかし、BTO 成膜に関する研究の中で、500 °C 以下の成膜温度で X 線回折などで BTO ピークが確認できた例は少ない [44, 45]。一方、Harada らによって、RF マグネトロンスパッタリング法において、プラズマ中に存在する活性酸素によって、CuO 薄膜の酸化が促進されることが報告されている [46, 47]。ゆえに、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、プラズマ中の活性酸素を積極的に利用することで BTO の低温成膜が可能となると考えられる。

強誘電体材料の残留分極や抗電界などの電気特性は、それらを薄膜にすることで劣化する。この劣化は、主に成膜基板から受ける格子定数や熱膨張率の違いが引き起こす亀裂が原因と考えられている [48, 49]。そのため BTO 薄膜の特性を向上させるため、様々な研究が行われている (例えば、La をドープすることで Ti 欠陥の生成を促し、誘電率を向上させる、BTO 薄膜と基板電極との間に LaNiO_3 や Au などのバッファ層を挟むことで膜の配向を制御し、特性向上の見込まれる向きに配向を揃える研究など [50, 51, 52])。また、PZT についての研究ではあるが、Lee らは基板から受ける格子定数や熱膨張率の違いが生む歪みから解放するため、基板から自立した Pt 箔 (Pt 自立基板) でこの問題を解決しようとした [53]。これは、Pt が歪みを受ける Ti/SiO₂ 基板からカーボン犠牲層を用いて Pt 部分だけを剥離し、その上に PZT を成膜するという画期的な方法である。実際に、基板からの歪みを受けない PZT はバルク並みの電気特性を示した。また Terada らは MgO 基板上に成長させた PZT 薄膜をシリコンゴムを使ってガラス上に転写した。この PZT 薄膜は転写前と同等の残留分極と抗電界を示した [54]。BTO については、ソフトリソグラフィ印刷法と呼ばれる手法を用いて、プラスチック基板上に転写させた研究が報告されているが、Pt 自立基板上の PZT で見られたような自立化による特性向上は観測できなかった [55]。この転写方法では、エッチングプロセスによるダメージのため、特性が向上しなかったと結論付けられている。従って、Pt 自立基板上に BTO を成膜し、それをプラスチック基板上に転写することで、エッチングプロセスを経ずにプラスチック基板上 BTO が実現可能である。

ところが、Pt 自立基板は箔であるが故、取り扱いが難しく、再現性の問題が残る。さらに箔を扱うという点で現行の Si 基板ベースのプロセスとは相いれないなどの問題点を持つ。そこで、本研究では、Pt 自立基板の作製において使用するカーボン層を残すことで、Pt 層を完全には基板から自立させずに BTO を成膜する方法 (半自立化) を新規に提案した。本手法によって再現性を担保できるだけでなく、Pt 自立基板と Pt/Ti/SiO₂ 基板 (Pt 基板) との中間の性質を確認できる。しかし、Pt 自立基板及び Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板 (Pt 半自立基板) 上への BTO 成膜に関する報告例はない。

1.2 本研究の目的及び構成

前節では、本研究の背景として強誘電体 BTO の抱える諸問題と高性能化について述べた。本研究は、それらの解決手段として RF マグネトロンスパッタリング法における活性種の積極的利用による成膜温度の低温化、Pt 基板の自立及び半自立による分極 - 電場特性の向上を行ったものである。本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、強誘電体 BTO 薄膜の高品質化を目的として、以下のことを行う。BTO 薄膜の低温成長におけるターゲット・基板間距離が薄膜の成長に及ぼす影響を明らかにする。新規に半自立化した基板を提案し、自立基板とともに、基板の自立化及び半自立化が BTO 薄膜の特性に与える影響を明らかにする。

本論文では、強誘電体材料である BTO の RF マグネトロンスパッタリング法による低温成膜、さらに基板の自立化及び半自立化に伴う特性変化を詳細に述べた。本論文は全 6 章により構成され、第 1 章では、本研究の背景を述べた。第 2 章では鉛フリー強誘電体薄膜の研究段階における現状を述べ、第 3 章では本研究で用いる Pt 基板、Pt/C/Pt 半自立基板、Pt 自立基板の作製方法と Pt 薄膜成長について述べる。第 4 章では Pt 基板上への BTO 成膜において、基板温度、ターゲット・基板間距離が薄膜の成長に及ぼす影響について述べる。第 5 章では Pt/C/Pt 半自立基板上の BTO 成長と半自立化が BTO 薄膜の特性に及ぼす影響について述べ、第 6 章では Pt 自立基板上の BTO 成長と特性変化について述べる。最後に、第 7 章で本論文で得られた結果を総括し、結論を述べる。

第2章 鉛フリー強誘電体薄膜

2.1 序言

PZT系の強誘電体の圧電定数は添加物ドーピングなどにより900 pC/N以上の値が報告されており^[18], 主たる強誘電体材料として用いられている. しかし, 廃棄物処理に関しては, 鉛を含むため環境汚染が懸念されている. 近年, 全世界的に環境保護政策が進められ, 生態学的な見地および公害防止の面から, 2006年にはEU諸国によるRoHS指令を発端として国際的に鉛などの有毒な材料の電子・電気機器への使用が規制された^[19].

鉛フリー強誘電体材料としてBaTiO₃ (BTO)系, (Bi₂O₂)²⁺(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻ (A:1,2,3 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ B: 4, 5, 6 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ, m =1~5)(Bi層状系), A⁺Nb⁵⁺O₃(A:1 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ)(Nb系)などが中心となって研究が進められてきた. 本章では, これらの材料の現状と課題について述べるとともに, デバイス化に必須である薄膜化手法について述べる.

2.2 強誘電体の性質

誘電体は電圧を印加した際に電気がほとんど流れず, 分極が生ずる. 誘電体は分極の生じ方により, 電子分極, イオン分極, 配向分極に分類される. 電子分極は, 電子殻が原子内で原子核に対して相対的に変位することによって生ずる. イオン分極は, 電荷を持つイオンが他のイオンに対して相対的に変位することで生ずる. 配向分極は, 分子内の電荷の偏りによって引き起こされる電気双極子によって生ずる.

図2.1は, 強誘電体の分極—電界強度 ($P-E$) 特性と呼ばれる電界強度に対する分極量の変化を示している. 図に示されるように, 強誘電体は電界を印加することにより分極を反転できるが, 全分極量は電界印加の履歴によって決定される.

図2.2は, 強誘電体材料の諸特性を示している. 図に示されるように, 強誘電体は, 誘電率が大きいほか, 電界を印加することで自発分極の方向を反転させることができ, 温度を変化させた時, 分極が変化し, 物体の表面に電荷が生じる(焦電性), 外部から圧力を加えると電気分極を生じ(圧電性), 屈折率が電界により変化する電気光学効果も有している. また, 酸化物の場合には, 測定雰囲気により酸素欠損が生じ, 強誘電体の抵抗が変わる.

ペロブスカイト型結晶構造を有するBTOは, 後述するようにTi⁴⁺, Ba²⁺の正イ

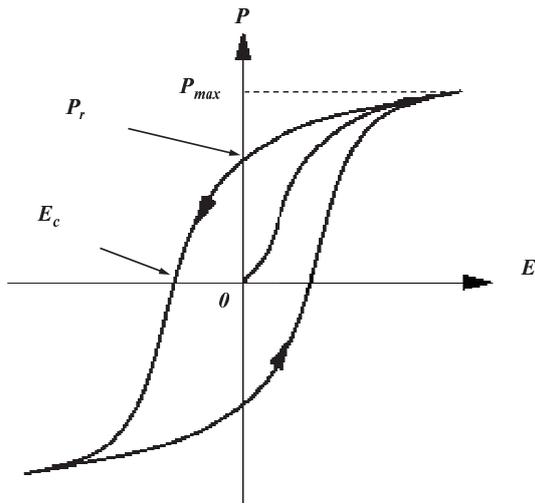


図 2.1 強誘電体材料の典型的な分極—電界強度 (P - E) 特性 [20]

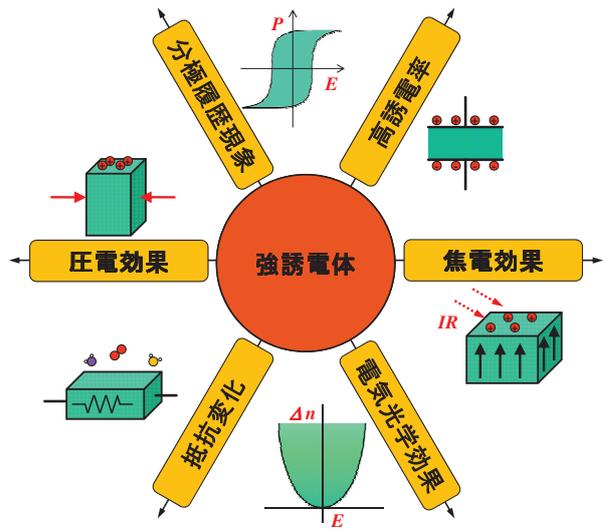


図 2.2 強誘電体材料の諸特性 [59]

オンが O^{2-} の負イオンに対して相対的に変位するイオン分極であり、外部からの電界により自発分極の向きを反転できる強誘電性を示す。

2.3 鉛フリー強誘電体材料

代表的な鉛フリー強誘電体材料である BTO 系, Bi 層状系, Nb 系の 3 つの現状と課題について述べる。

2.3.1 BTO 系

ABO_3 の分子式となるペロブスカイト構造を有し、代表的な物質として $BaTiO_3$ (BTO), $Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O_3$ などがある。ここでは BTO を例にして説明を行う。

図 2.3 は、BTO の結晶構造とイオン配置の変化を示している。強誘電体にはその温度を境に物質の結晶構造や特性が変化するキュリー温度 (T_c) が存在する。(a) に示されるように、 T_c 以上では $a = b = c$ 軸となる立方晶であるが、(b) に示されるように、 T_c 以下では Ti^{4+} , Ba^{2+} の正イオンが O^{2-} の負イオンに対して相対的に変位して自発分極を生じて正方晶となる。

図 2.4 は、BTO の比誘電率と相転移点を示している。図に示されるように、BTO は 3カ所の相転移点を持っている。BTO の結晶構造は高温から立方晶→正方晶→斜方晶→三方晶へと変化して、それに従い分極方向も分極なし→(001) 方向→(110) 方向→(111) 方向へと変化する。

上記のように BTO は温度変化による誘電率や結晶構造の変化が大きいため、Ba イオンにイオン半径の小さな 2 価のイオン (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) などを添加して結晶

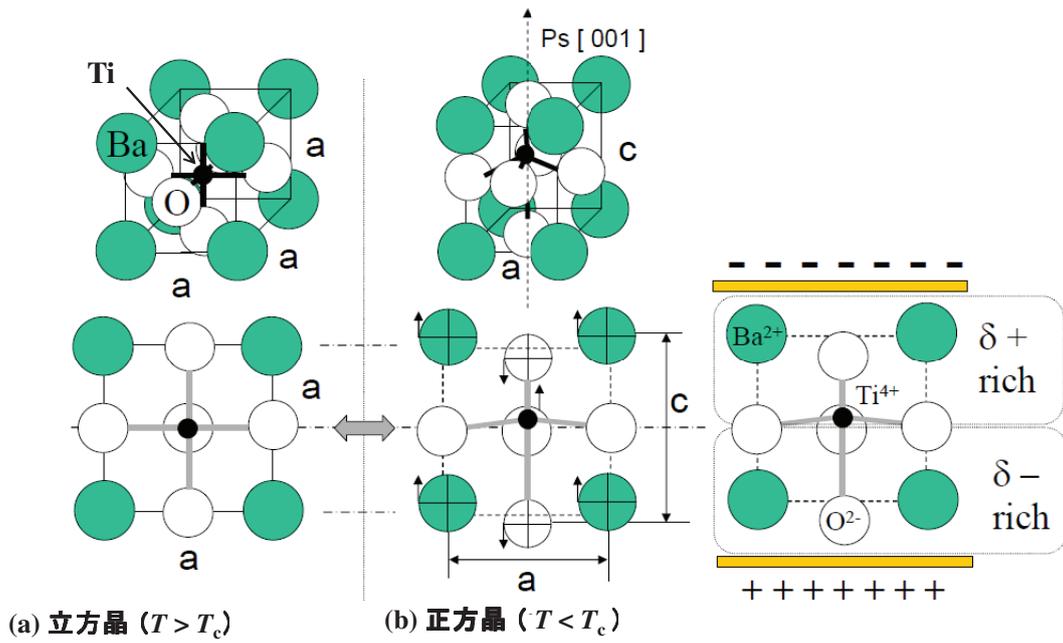


図 2.3 BaTiO₃ の結晶構造とイオン配置の変化^[22]

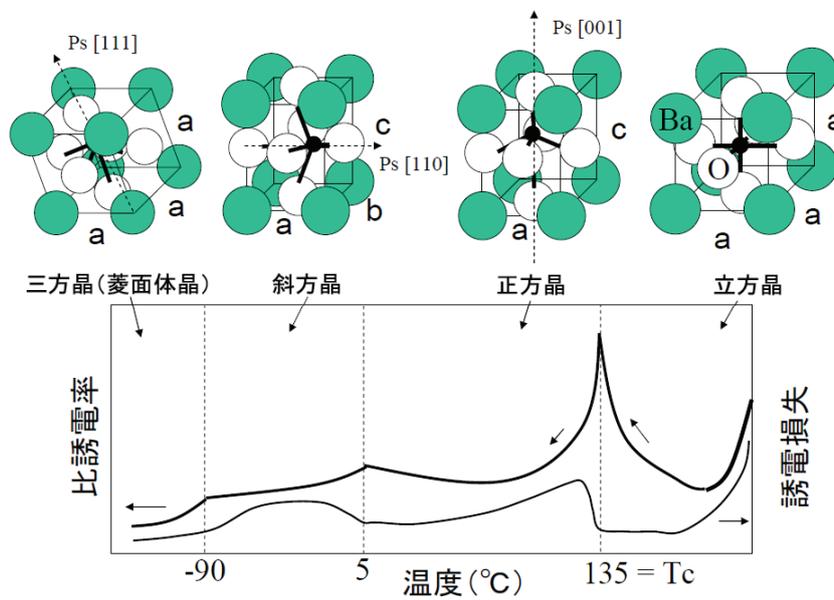


図 2.4 BaTiO₃ の誘電特性^[22]

構造を制御することにより、相転移温度の改善などの研究がなされている。[60, 61, 62]

2.3.2 Bi層状系

一般式 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ (A:1, 2, 3 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ, B: 4, 5, 6 価のイオンおよびこれらのイオンの組み合わせ, $m = 1 \sim 5$) で表わされ, m 層の擬ペロブスカイト $\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$ が Bi_2O_2 層に挟まれた層状構造は Bi 層状構造と呼ばれる。Bi 層状系は 1949 年に Aurivillius^{[63][64][65]} によってはじめて合成, 構造解析が行われ, 現在までに数十種類以上の化合物群の存在が明らかになった。Bi 層状系化合物の強誘電性は Smolenskii ら^[66] によって, $\text{PbBi}_2\text{NbO}_9$:PBN($m=2$) においてはじめて観測され, Subbarao^{[67][68][69]} は幾つかの基本的化合物やその固溶体の誘電特性評価を行った。

図 2.5 及び図 2.6 は, Bi 層状系の代表的な化合物である $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$:BIT($m=3$) 及び $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$:BBT($m=4$) の結晶構造をそれぞれ示している。図に示されるように, 擬ペロブスカイト層が Bi_2O_2 面に垂直方向に向き, 面内で回転することにより Bi_2O_2 面に平行に近い方向の自発分極を有する。Bi 層状系の結晶構造は $m=2 \sim 5$ に応じて $c/a = 5 \sim 9$ と結晶異方性が非常に大きい。 m が偶数の場合 c 軸方向の分極成分は相殺し, m が奇数の場合 z 方向に大きな分極が存在し, その方向を電界により反転することができる。また, Pb を含まないことでも大きなメリットがある。一方で, Bi 層状系は作製した材料がもろく, 自発分極が 2 軸のみのため分極処理が困難であり, PZT や BTO に比べて製作コストが高いなどの欠点がある。

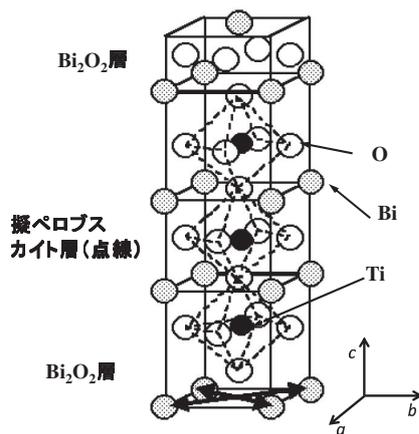


図 2.5 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶構造 [70]

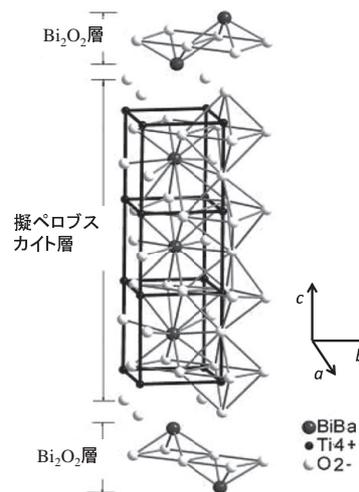


図 2.6 $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の結晶構造 [71]

2.3.3 Nb系

TiO₆ 八面体の構造を強誘電体の起源とするチタン酸ペロブスカイトと異なり, 中心位置イオンがニオブ (Nb) であり, そのNbO₆ 八面体を基本骨格とする規則格子からなる酸化物一群を「Nb系」と称する. ニオブ系は構成材料に鉛を含まないことから注目を浴びており, 2004年に豊田中央研究所とデンソーが発表したアルカリニオブ酸系新素材^[72]の出現により一気に注目度が上がった.

図2.7は, 代表的なNb系強誘電体のLiNbO₃の結晶構造を示している. Nb系化合物の1つであるLiNbO₃は単結晶素材としての歴史は古く, 応用例としては光変調器や光学スイッチ素子などがある. T_c が1140°Cのため, 分極処理が行えない. 従って, 他のニオブ系と混ぜて T_c を低下させる研究が実施されている.

図2.8は, Nb系強誘電体のKNbO₃の結晶構造を示している. KNbO₃は T_c が約435°Cであるが, 斜方晶-正方晶相転移点が225°Cであるため高温用の鉛フリー材料として期待される. しかし, Nb系はその圧電物性と製法の関連など十分な研究がなされておらず, 本質的に理解されていない部分が多く存在する^[20].

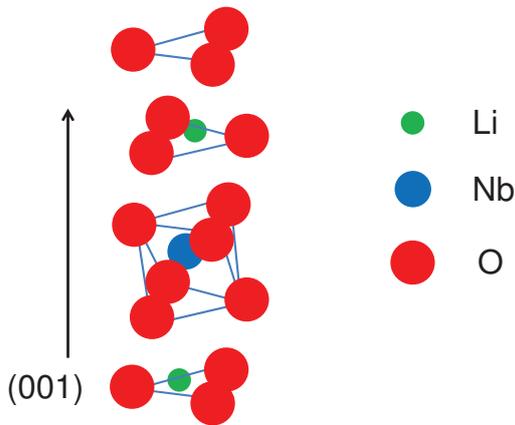


図 2.7 LiNbO₃ の結晶構造^[73]

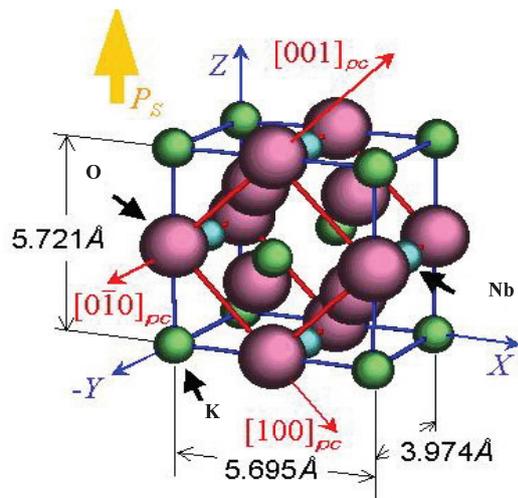


図 2.8 KNbO₃ の結晶構造^[74]

上記で示した鉛フリー強誘電体の特徴を表 2.1 にまとめた。

表 2.1 強誘電体材料の性質^{[75] - [83]}

化合物	Pb(Zr _{1-x} Ti _x)O ₃	BaTiO ₃	Bi層状系	Nb系
結晶構造	正方晶	正方晶	菱面晶	菱面晶
c/a比	1.01	1.01	5~8	2.69~
T _c (°C)	320~	135	640~940	360~
P _r (μC/cm ²)	40~50	20	50~60	20~30
d ₃₃ (pC/N)	~950	~1000 (理論値)	~40	~230
作製コスト	約8円/g	約7円/g	約20円/g	約40円/g
有害性	有	なし	Biが有害	なし
備考	○鉛が有害物質の指定 ○安価 ○高性能	○無鉛 ○安価, ○高温焼結 ○添加物によりT _c , d ₃₃ が向上 ○結晶構造がPZTと同じ ○透明	○無鉛 ○高コスト ○もろい ○分極困難 ○高温動作可能	○無鉛 ○高コスト ○焼結困難 ○分極困難

2.4 BTO系材料の研究の現状と課題

2.4.1 BTO 薄膜の現状

強誘電体薄膜の鉛フリー化のための材料として現在、注目されている材料は BaTiO_3 , Bi 層状構造系^{[84][85]}, Nb 系などがあるが^{[86][87][88][89]}, Bi 層状構造系や Nb 系は, 構成材料に高価な Bi や Nb を用いなければならない. さらに c/a 軸比が大きいために分極方向を揃えることが困難であり, 物理的な諸特性も十分解明されていない. そこで PZT の結晶構造と同じペロブスカイト型をとり, 物理的特性も十分に知られており, 製造コスト面でも優れている上, その広いバンドギャップから透明デバイスへの応用にも期待できる BTO が注目されている. しかし, BTO が PZT の代替となるにはいくつかの課題がある. 以下に BTO の実用化に向けて克服すべき課題を述べる.

- キュリー温度が低い ($\sim 135^\circ\text{C}$)
- 圧電定数が低い ($d_{33} \sim 190\text{pC/N}$)
- 高温での結晶成長が必要 (500°C 以上)

上記の課題に対して, 様々な研究が行われており以下に整理する.

キュリー温度の改善に関しては, Sr^{2+} , Ca^{2+} などを添加して低温側の二つの転移温度を下げる研究がなされているほか, La^{3+} をドープすることにより 135°C 以上でも強誘電特性を観測した報告がある^[25]. また, Na^+ をドープした BiTiO_3 と BaTiO_3 を組み合わせて 200°C 以上の転移温度を記録した報告もある^[26].

また PZT 系材料について 1954 年, 米国の Jaffe らによって $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 材料の混合比ごとの圧電性を調べ, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ においてキュリー点が高く, 圧電性の大きいことを発見した.

図 2.9 は, $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 材料の相図を示している. 図に示されるように, 室温付近で正方晶—菱面体晶相境界を有することがわかる. その際の $\text{PbZrO}_3 : \text{PbTiO}_3$ は 48 : 52 である. これらの相境界は MPB (Morphotropic Phase Boundary) と呼ばれる.

近年 BTO 系強誘電体においても $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ 同様複数の化合物を特有の割合で組み合わせることで MPB 相境界点が存在し, MPB 組成の BaTiO_3 (BTO)- $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ (BCT) 系材料において, 室温で PZT を上回る高い圧電定数を示すことが報告がされた^{[90][91][92]}.

図 2.10 は, $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT)— $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BCT) 材料の相図を示している. 図に示されるように, BTO では $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT) と $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BCT) の比率を変化させていくことで, BZT-50BCT 材料 (BZT : BCT = 1 : 1) は室温において PZT をも上回る 620pC/N という高い圧電定数 d_{33} を示した.

図 2.11 は, 主な PZT 系材料と主な鉛フリー材料及び BZT-50BCT 材料の圧電定数 d_{33} を示している. 図に示されるように, BZT-50BCT 材料の圧電定数は, 主な鉛フリー材料より 2 倍以上高いだけでなく, PZT 系で最高の圧電定数を持つ PZT-5H より高かった.

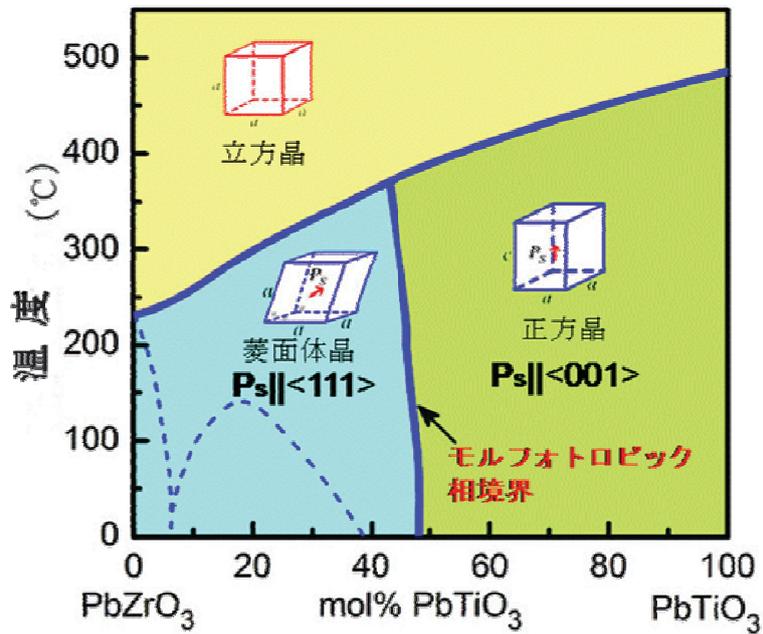


図 2.9 PbZrO_3 — PbTiO_3 の相図^[93]. 組成と温度により立方晶—正方晶—菱面体晶となり, その境界がMPBと呼ばれる.

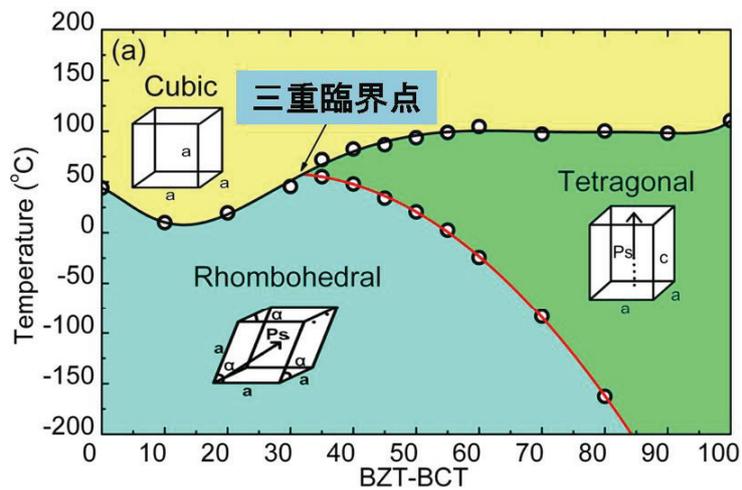


図 2.10 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT)— $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BCT) の相図^[90]. 三重臨界点が存在する.

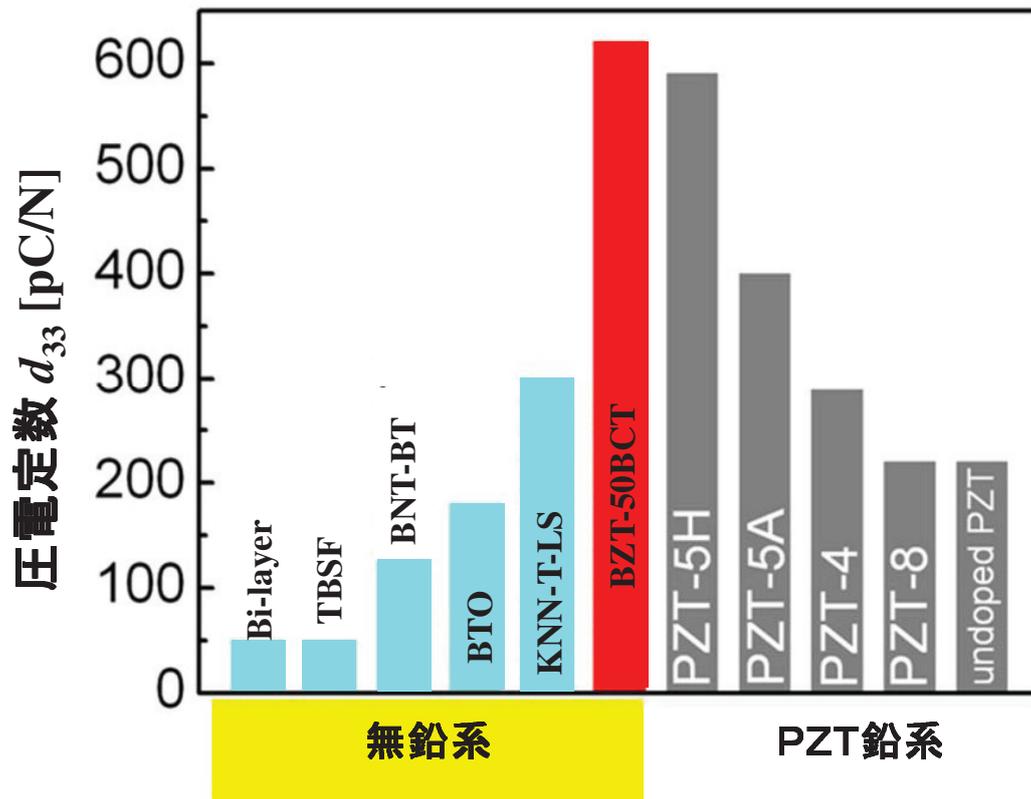


図 2.11 鉛フリー強誘電体材料と PZT 系材料の圧電定数 d_{33} の比較^[90]. Bi-layer:ビスマス層状系圧電材料, TBSF:タングステンブロンズ型圧電材料, BNT-BT:チタン酸ビスマス・ナトリウム-チタン酸バリウム系圧電材料, BTO:チタン酸バリウム系圧電材料, KNN-LT-LS:アルカリ金属系圧電材料. undoped PZT:無添加の PZT. PZT-8, PZT-4, PZT-5A, PZT-5H は典型的な PZT 材料.

現在までに BTO 薄膜の低温 (200°C 以下) での成膜の報告は少なく, 500 °C 以下の RF マグネトロンスパッタ法による BTO 成膜の報告の中で, X 線回折などで BTO ピークが確認できた例は 1~2 件しかない^{[44][45]}. Matsuoka^[45] らは RF-ECR スパッタ法により基板温度 200 °C で BTO を成膜し, (100) 優先的に配向した薄膜を得たが, BTO(100) ピークの半値幅は 1 ° 以上あり, 結晶性は良くない. また, ECR によるプラズマが低温成膜を促進させたと結論付けている.

ところで, Harada らは RF マグネトロンスパッタ法において, プラズマ中に活性酸素が存在することを報告しており, 活性酸素を積極的に利用することで室温において Cu の酸化を促進する作用があることを示している^{[46][47]}. 従って, プラズマ中の活性酸素を積極的に利用することで BTO でも低温で成膜できる可能性がある.

2.4.2 BTO 系材料の薄膜化

BTO をデバイスとして用いるためには薄膜化する必要がある。以下に BTO の薄膜化に用いられる代表的な成膜方法について述べる。

ゾル・ゲル法は、目的物質の前駆体を含むアルコキッド系ゾル(液)に基板を浸して引き上げる方法(ディップコーティング法)や基板を回転させて溶液を遠心力で広げる方法(スピンドコーティング法)などによりゲル膜を作製する。さらに、熱処理を行うことにより内部に残された溶媒を取り除き、緻密化を促進させることによりセラミックス厚膜を得る。この為、他の方法と比較して低温で容易に成膜することが可能となる^[94]。配向制御などには向かない、焼成過程で応力や亀裂を生じやすいなどのデメリットもある。これらの特徴は以下の通りまとめられる。

(メリット)

- 低温で作製可能。
- 大面積化に有利。

(デメリット)

- 配向制御が困難。
- 焼成過程での亀裂の発生。

パルスレーザーデポジション法は真空蒸着法の1つで、材料を真空中で加熱、昇華させ、蒸気となった材料を基板上で薄膜として成膜する方法である^[95]。この方法では、エネルギーの大きいレーザーを用い瞬間的な蒸発を繰り返し、基板への成膜を行う。また、瞬間的な蒸発を繰り返すために、蒸発した気体の組成はターゲット物質の組成とほぼ同様で、ターゲット物質はプラズマ状に放出される。このプラズマ状になった部分はプルームと呼ばれる。プルームを構成する気体粒子が基板に到達し、薄膜として成膜される。従って、パルスレーザーデポジション法の特徴は以下のようにまとめられる。

(メリット)

- 高純度の薄膜作製。
- 化学量論比組成の薄膜。

(デメリット)

- 大面積化困難。

スパッタリングとは、高エネルギー粒子をターゲットに照射したときに、ターゲット構成原子がターゲット表面から放出される現象である。アルゴンガスやヘリウムガスをスパッタガスとして導入する。酸化物薄膜を作製する際には酸素を導入する。こ

の場合、スパッタとともに酸化反応が発生するため、反応性マグネトロンスパッタリングのひとつに分類される。スパッタリング法は、DCスパッタリング法とRFスパッタリング法に大別される。DCスパッタリング法はターゲットに直流電圧を印加してグロー放電を生じさせるため、装置構造が単純という利点がある。しかし、ターゲットが絶縁物の場合には、ターゲットが帯電し、放電が停止してしまう。一方で、RFマグネトロンスパッタ法は、インピーダンス整合回路を介した高周波 (13.56 MHz) をターゲットに印加してグロー放電を生じさせるため、ターゲット表面が負電位に自己バイアスされ、絶縁物ターゲットでもスパッタが可能である。スパッタにより放出された粒子の平均エネルギーは真空蒸着法での熱蒸発原子の 100 倍以上であり^[96]、基板への密着性が良い。また、ターゲットの背後に磁石を配置することで、電界に対して直交する磁界が印加され、マグネロン放電により成膜速度を高めることができる。この方法では多くの電子は、磁場に巻きつく運動をするため、プラズマがターゲット付近に集中し、基板温度上昇を抑えることができる。また、 10^{-5} から 10^{-3} Torr 程度の圧力でもイオン電流密度が非常に大きく、真空蒸着方法に匹敵する成膜速度が得られる^[97]。

スパッタリング法は、

- ち密かつ均一な薄膜を形成可能。
- 装置のコンパクト化。
- 広範囲の材料で成膜可能。

などの特徴を持つ。

上述した通り、ターゲット材料が導電性である場合には直流放電を維持することができるが、ターゲット材料が絶縁性である場合には直流放電を維持することができない。従って、BTO などの絶縁物をターゲットとしてスパッタリングを行う場合には、RF スパッタリング法を用いる必要がある。金属ターゲットを用いて酸素分圧を高くする方法があるが、成長レートが極端に遅くなる、酸素欠損が多くなることが知られている^[75]。従って、本研究では BTO の成膜に焼結体ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタリング法を使用した。

2.4.3 自立基板による強誘電体薄膜の高性能化

強誘電体薄膜は成膜時の基板加熱による熱膨張率や、膜自身の内部応力により薄膜表面に亀裂(クラック)が入り、それが原因で薄膜の電気特性が劣化してしまう^{[48][49]}。J.W.Lee らは下地基板から自立した Pt 箔 (Pt 自立基板) を用いて PZT/Pt 自立構造を作製し、基板による歪みからの解放により膜厚を薄くしても高い電気特性を持つことを示した^[53]。ここでは、強誘電体 BTO 薄膜の圧電特性向上のために自立化を行った例を簡潔に述べる。

図 2.12 と図 2.13 は、通常の Pt 基板上に作製された PZT 薄膜及び J.W.Lee らによって作製された PZT/Pt 自立構造の残留分極と抗電界の膜厚依存性をそれぞれ示

している [53][98]. 図 2.12 に示されるように, 膜厚が薄くなるとともに残留分極が急激に減少した. これは, 下地基板からの応力のため結晶格子に歪みが生じたためと考えられている. 一方, 図 2.13 に示されるように, PZT/Pt 自立構造の残留分極は, PZT の膜厚を薄くしても減少しなかった. これは, 基板からの応力がないためであり, PZT の膜厚を薄くしてもバルク PZT と同程度の特徴が得られると報告されている.

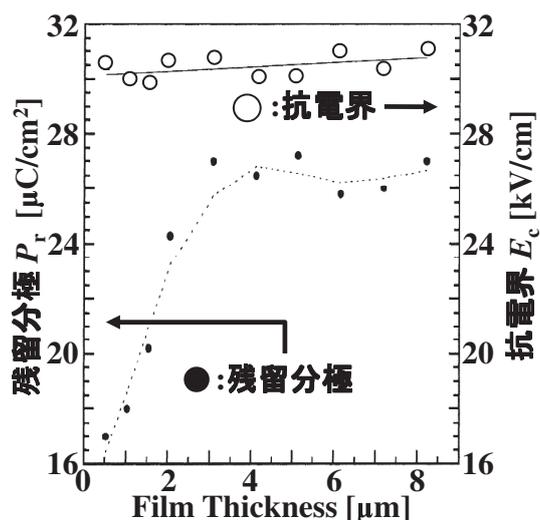


図 2.12 典型的な PZT 薄膜の残留分極と抗電界の膜厚依存性 [98]

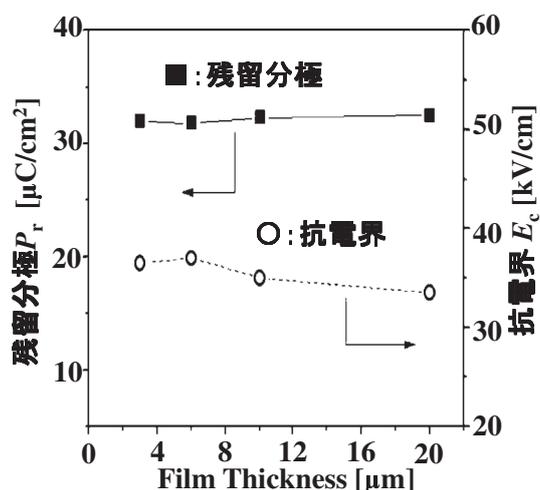


図 2.13 PZT/Pt 自立構造の残留分極と抗電界の膜厚依存性 [53]

近年, フレキシブルデバイスに関する研究が急速に進められている. フレキシブルデバイスに用いられるプラスチック基板は軟化点が約 250°C であり, 強誘電体をプ

プラスチック基板上に従来の方法で作製するのは困難である。Kwi-II Park らは BTO を高温で結晶化した後、エッチングとソフトリソグラフィ印刷法^{[99][100]} と呼ばれる印刷法を用いてプラスチック基板上に BTO を転写し、BTO/プラスチック構造を作製した^[55]。

図 2.14 は、ソフトリソグラフィ中の BTO 薄膜の光学写真を示している。ITO(酸化インジウム・スズ) ベースの BTO 薄膜キャパシター構造を PDMS(Polydimethylsiloxane) を用いて基板から剥がしたものである。これよりさらに、プラスチック基板に転写して PDMS から分離する。

図 2.15 は、実際に測定した Pt 基板上の BTO 薄膜とプラスチック基板上の BTO 薄膜の誘電率と誘電損失の周波数依存性をそれぞれ示している。プラスチック基板上の BTO 薄膜の誘電率は Pt 基板上の BTO 薄膜よりも低く、自立化による特性向上は見られなかった。これは、ソフトリソグラフィ法で用いるエッチングによって BTO 層が受けたダメージの影響のためと報告されている。

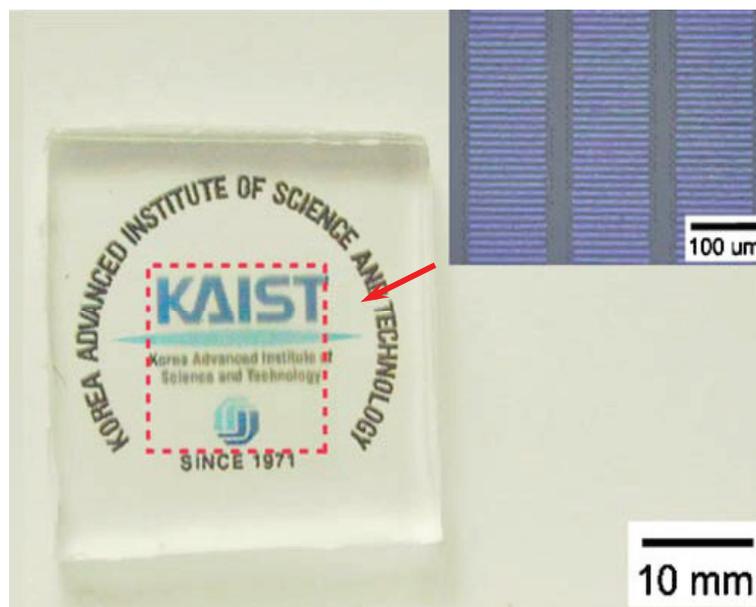


図 2.14 ソフトリソグラフィ法により転写中の BaTiO₃ 薄膜^[55]

2.5 結言

本章では、鉛フリー強誘電体の研究開発動向、特に圧電特性に優れる BTO について述べた。BTO を電子デバイスとして用いるためには薄膜化する必要がある。しかし、BTO を薄膜化するには高温にする必要があり、成膜に用いる基板は材質が高温に耐えうるものに限られてしまう。RF マグネトロンスパッタリング法において、プラズマ中に存在する活性酸素を積極的に利用することで、室温においても CuO 薄

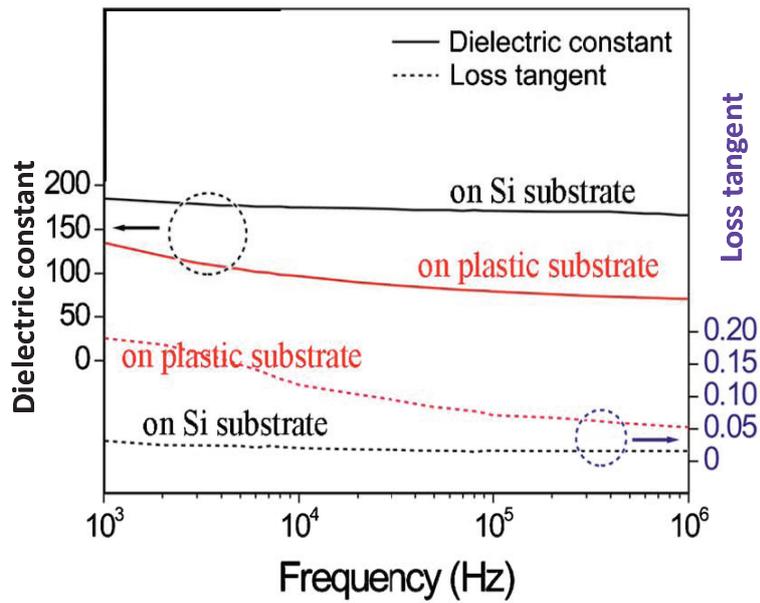


図 2.15 ソフトリソグラフィ法により転写中の BaTiO_3 薄膜と通常の BaTiO_3 薄膜の比誘電率と誘電損失の周波数依存性^[55]

膜の酸化を促進する作用があることから、プラズマ中の活性酸素を積極的に利用することで、BTOにおいても低温での成膜が可能と考えられる。

しかし、薄膜化に伴い、一般に分極—電界強度特性や圧電特性は、基板から受ける歪みによりバルクの状態より劣化する。本章で紹介した自立基板を用いることで、基板のストレスから解放されたバルクに近い分極—電界強度特性や圧電特性を持ったBTO 薄膜が作製可能と考えられる。

第3章 種々のPt薄膜成長

3.1 序言

高品質なBTOの成膜には、下地となる層が非常に重要になる。まず下地層がBTOを成長させた際に剥がれず、BTOを成長させるための酸素雰囲気でも酸化されにくいことが必須である。さらに、BTO成膜時の基板加熱にも耐えなくてはならない。BTOは、下地となる層の格子定数に合わせて歪みを受けるため、格子不整合の起きにくい格子定数3.99に近くなければならない。さらに基板がBTO薄膜の下部電極として機能するには、電気抵抗が低くなければならない。以上をまとめると、次のようになる。

- 基板やBTOとの密着性.
- 低い反応性.
- 高い耐熱性.
- BTO薄膜との低い格子不整合率.
- 高い導電性.

本章では、これらの条件を満たす電極材料として、ペロブスカイト結晶との格子不整合率が小さい、酸化されにくい、高温耐性が良いなどの特徴を有し、安定な貴金属であるPtをBTO薄膜の下部電極として採用した。本研究では、従来からのPt/Ti/SiO₂基板 (Pt基板)、基板から緩く歪みを受けたPt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板 (Pt/C/Pt 半自立基板)、基板を持たないPt 自立基板の3種類の基板を作製した。Pt/Ti/SiO₂ 基板は、BTO成膜に用いられることも多く、本研究では主にBTOの低温成膜に用いる。Pt/C/Pt 半自立基板およびPt 自立基板は、それぞれBTO/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立構造及びBTO/Pt 自立構造の作製に用いる。本章では、Pt基板、Pt/C/Pt 半自立基板およびPt 自立基板の作製方法について述べる。

3.2 実験方法

表3.1は、Pt基板のPtとTi薄膜の作製条件を示している。Pt薄膜は多元RFマグネトロンスパッタ装置によりSiO₂/Si基板上に作製された。その際、密着性を上げ

るため Ti をバッファ層として用いた。結晶性が良く平坦性のある基板を得るために、成膜時のスパッタリングガス圧を 1 ~ 75 mTorr の範囲で変化させ、最適条件を見つけ出した。

表 3.1 Pt と Ti 薄膜の堆積条件

堆積物	Pt	Ti
ガス圧 (mTorr)	1 ~ 75	75
膜厚 (nm)	100	20
雰囲気	Ar	
基板温度	室温	
RF出力 (W)	300	
ターゲット - 基板間距離 (mm)	60 (off-axis 配置)	
ベース真空度 (Pa)	1.0×10^{-4}	
基板回転 (rpm)	1	

図 3.1 は、Pt/C/Pt 半自立基板の作製方法を示している。図に示されるように、手順 (a) から (d) が行われた。(a) において Pt/Ti/SiO₂ 基板の上に Al マスクを乗せ、(b) においてカーボンが堆積された。(c) で Al マスクが取り除かれ、(d) で C/Pt/Ti/SiO₂ 基板の上に Pt が堆積された。BTO 成膜時の温度、ガス雰囲気中にてアニールを行い、アニールの影響を調べた。

表 3.2 は、Pt/C/Pt 半自立基板作製のための Pt と C 薄膜の堆積条件を示している。C 薄膜上の Pt 薄膜の配向性と結晶性及び Pt 薄膜の表面と断面構造を調べた。

表 3.2 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板の Pt と C 薄膜の堆積条件

堆積物	C	Pt
堆積方法	真空蒸着法	スパッタリング法
雰囲気	-	Ar
ガス圧 (mTorr)	7.5×10^{-3}	1
膜厚 (nm)	70 ~ 750	50 ~ 200
基板温度	室温	
RF出力 (W)	-	300
ターゲット - 基板間距離 (mm)	-	60 (off-axis 配置)
ベース真空度 (Pa)	3.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}
基板回転速度 (rpm)	-	1

図 3.2 は、本研究で用いた Pt 自立基板の作製方法を示している。(a) では真空蒸着法により堆積基板の上にカーボン層を約 200~800 nm 堆積し、(b) では C/Pt/Ti/SiO₂ 基板の上に DC スパッタリング法により Pt 層を 150~450 nm 堆積する。(c) では Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 基板構造を大気中 400°C の電気マuffle 炉で 1h アニールし、カーボン層を酸化除去する。(d) では Pt と基板をエタノール中で剥離し、Pt 自立基板を得る。

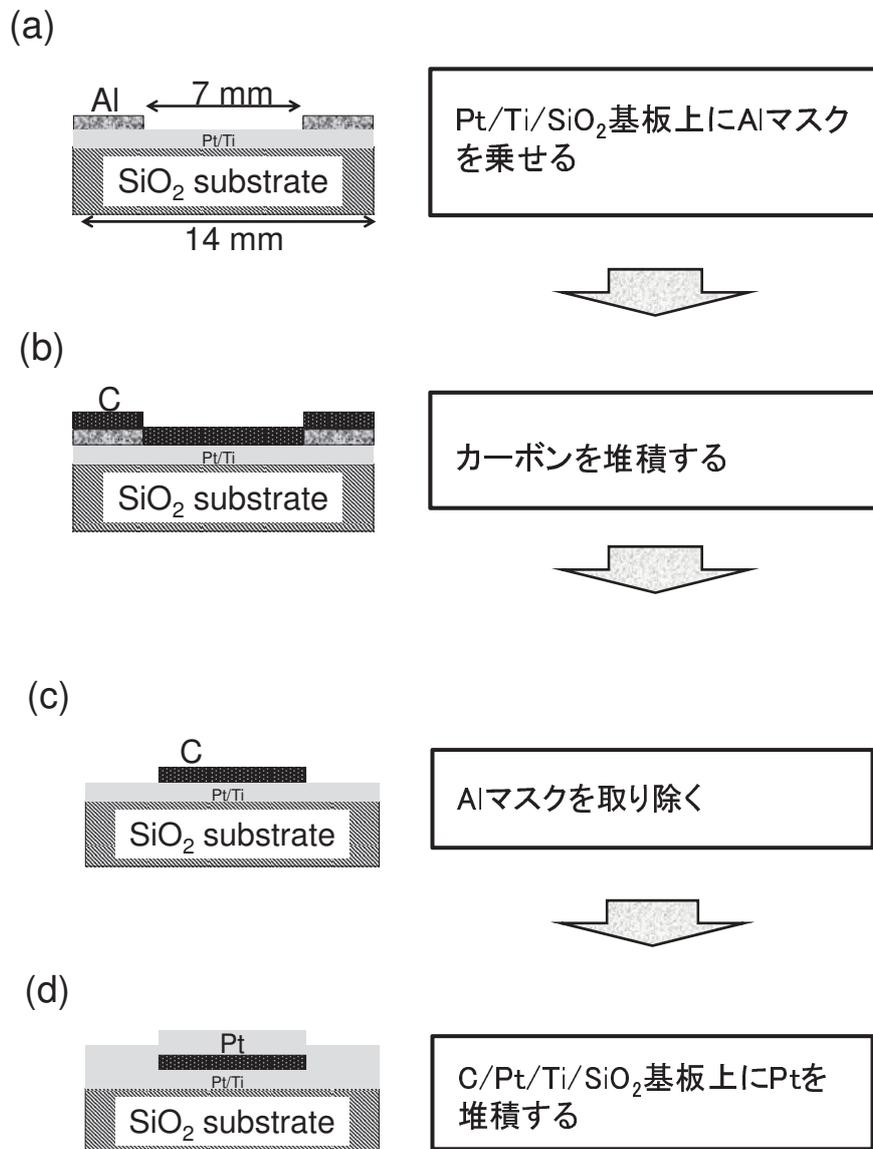


図 3.1 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板の作製方法

表 3.3 は、本研究で用いた X 線回折 (XRD) 装置の仕様を示している。XRD により結晶構造、方位を知ることができる。本研究では、BTO 薄膜の XRD パターンを管電圧 50 kV、管電流 300 mA で測定した。

表 3.3 X 線回折装置の仕様

リガク株式会社製	RINT-TTR
定格	18 kW
X 線発生部	Cu 管球 (20 ~ 60 kV) 波長 $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
管電圧	Max 60 kV
管電流	Max 300 mA
走査方式	θ 固定 2θ スキャン

表 3.4 は、本研究で用いた電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) の仕様を示している。電界放射型であるため、低加速電圧でも十分な電子線電流を持ち、強誘電体のような絶縁物でも帯電せず高倍率まで観察可能である。本研究では Pt 薄膜及び BTO 薄膜の断面と表面構造観察に用いた。

表 3.4 FE-SEM 装置の仕様

日立ハイテクノロジーズ	S-4800
加速電圧	0.1~30 kV
分解能	1.0 nm (at 15 kV) 2.0 nm (at 1 kV)
倍率	$\times 30 \sim \times 800,000$ (2 次電子像)
SEM 観察	Upper/Lower Upper + Lower
反射電子観察	YAG 反射電子検出器

本研究では、試料の表面形状及び電気特性の一部は、導電性原子間力顕微鏡 (C-AFM: Conductive Atomic Force Microscope) を用いて観察及び測定された。AFM は試料と先端の鋭いカンチレバー (探針) を近づけた際に発生する原子間力を検出する装置である。この探針と試料表面を微小な力で接触させ、カンチレバーのたわみ量が一定になるように探針・試料間距離をフィードバック制御しながら水平に走査することで、表面形状の画像化を行う。そのため、試料の微小領域の凹凸を正確に見積もることができる。さらに、カンチレバーに導電性の物質を用いることで、試料への電圧印加が可能となる。なお、本研究で用いた表面粗さ (Ra) は JIS B0601 で定義されている中心線平均粗さを、測定面に対して適用できるように三次元に拡張したものである。基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均化した値で次式で定義される。

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dX dY \quad (3.1)$$

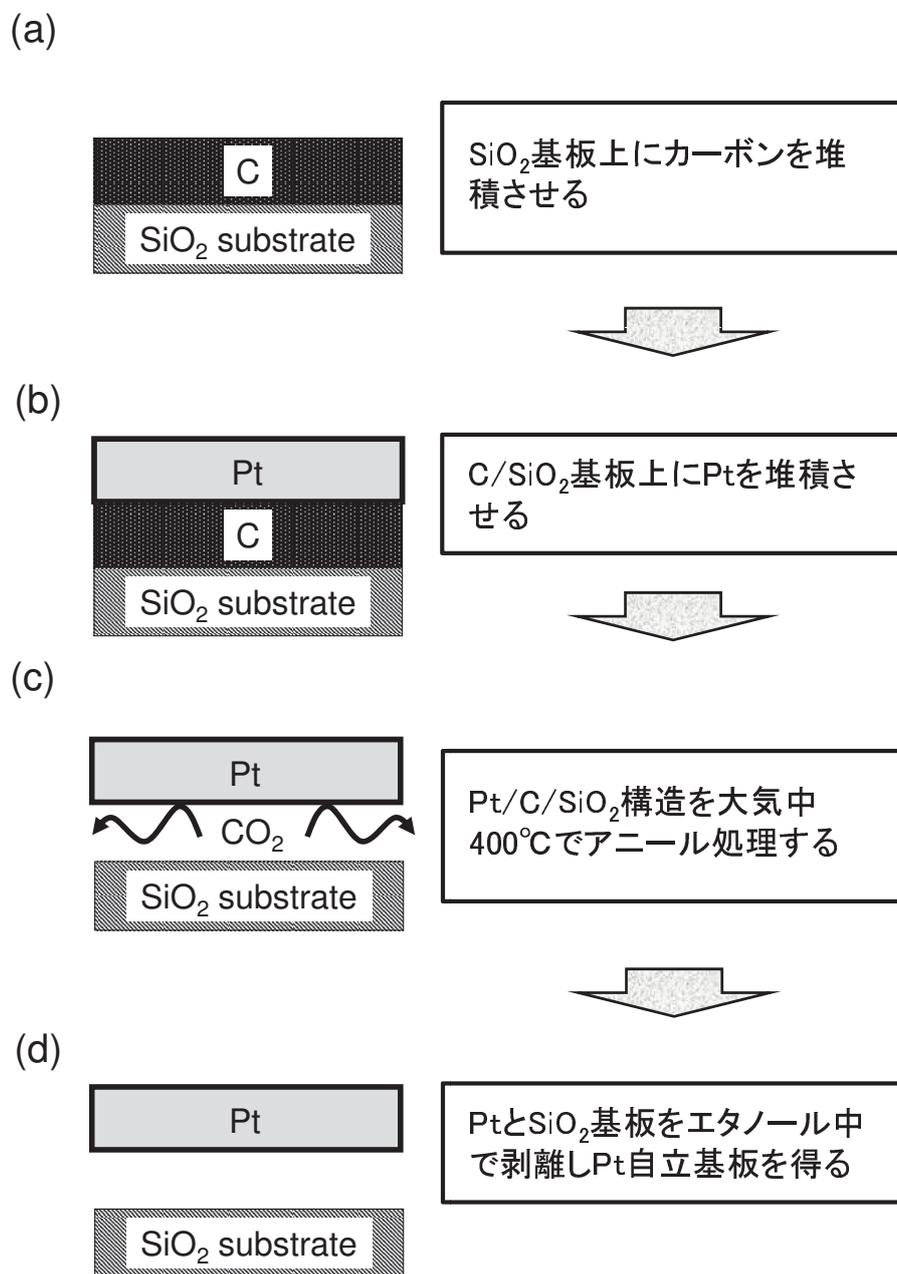


図 3.2 Pt 自立基板の作製方法

ここで Y_T, Y_B, X_L, X_R は、走査エリアの上下左右の座標値、 $F(X, Y)$ は全測定データの示す面、 S_0 は走査面が理想的にフラットであると仮定した時の面積、 Z_0 は走査面内の Z データの平均値である。本研究ではエスアイアイ・ナノテクノロジー製 SPI3800N を用い、カンチレバーには SI-DF20-R(100) を用いた。

本研究で作製された素子の電流密度—電界強度 ($J-E$) 特性は、半導体パラメータアナライザ (Agilent 4156C) あるいは C-AFM に内蔵された電流モニタあるいは強誘電体テスター (Radiant technologies RT66B) を用いて測定された。なお、試料に電圧を印加する為に $\phi 500 \mu\text{m}$ と $\phi 200 \mu\text{m}$ の Pt 電極 (上部電極) が BTO 薄膜上に堆積された。基板の Pt 層が下部電極として用いられた。電圧は下部電極をグラウンドとし上部電極に対し印加した。

本研究で作製された素子の分極—電界強度 ($P-E$) 特性は、強誘電体テスターを用いて測定された。試料への電圧の印加には $\phi 200 \mu\text{m}$ の Pt 上部電極と基板の Pt 層が下部電極として用いられた。これらの $P-E$ 特性を正確に測定するには、物質自身に流れる電流を抑えなければならないが、種々の要因によってリーク電流が発生し、特に薄膜では大きな問題となる。金属 / 誘電体 / 金属構造における電気伝導機構にはショットキー電流、ファウラーノルドハム電流、フランケル - ループ電流、オーミック電流、空間制限電流、イオン伝導電流などがあり、これらの機構に対応して、障壁高さ、トラップ、結晶粒界、酸素欠損や組成などを的確に制御し、適切な電極を選択してリーク電流を抑える必要がある。本研究で用いた強誘電体テスターは分極の測定にバーチャルグラウンド方式を採用しており、リークの影響をソフトウェア上で補正している。バーチャルグラウンド方式とは、試料の抵抗値を測定し、その値に基づいて各印加電圧により流れる電流値を計算し、その積分値を生データから差し引く方法である^[75]。本研究では、さらにリークの影響を抑えるため、測定周波数は 100Hz を用いた。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 Pt/Ti/SiO₂ 基板

以下に上記の条件で堆積した Pt 基板の XRD パターンと SEM 写真を示し、BTO 薄膜成膜に最適な Pt 基板作製条件の決定を行う。

図 3.3 は、種々のガス圧で作製された Pt 基板の XRD パターンを示している。図に示されるように、全てのガス圧で堆積された Pt 薄膜の XRD パターンにおいて、Pt(111) と Pt(002) のピークが観測された。

図 3.4 は、図 3.3 の XRD パターンにおける Pt(111) および Pt(002) ピークの半値幅を示している。図に示されるように、Pt(111) および Pt(002) ピークの半値幅はガス圧とともに減少し結晶性は 1mTorr のとき最も高かった。

図 3.5 は、種々のガス圧で作製された Pt 基板の SEM 写真を示している。図に示されるように、ガス圧が減少すると Pt 薄膜表面では粒径が小さくなった。また、断

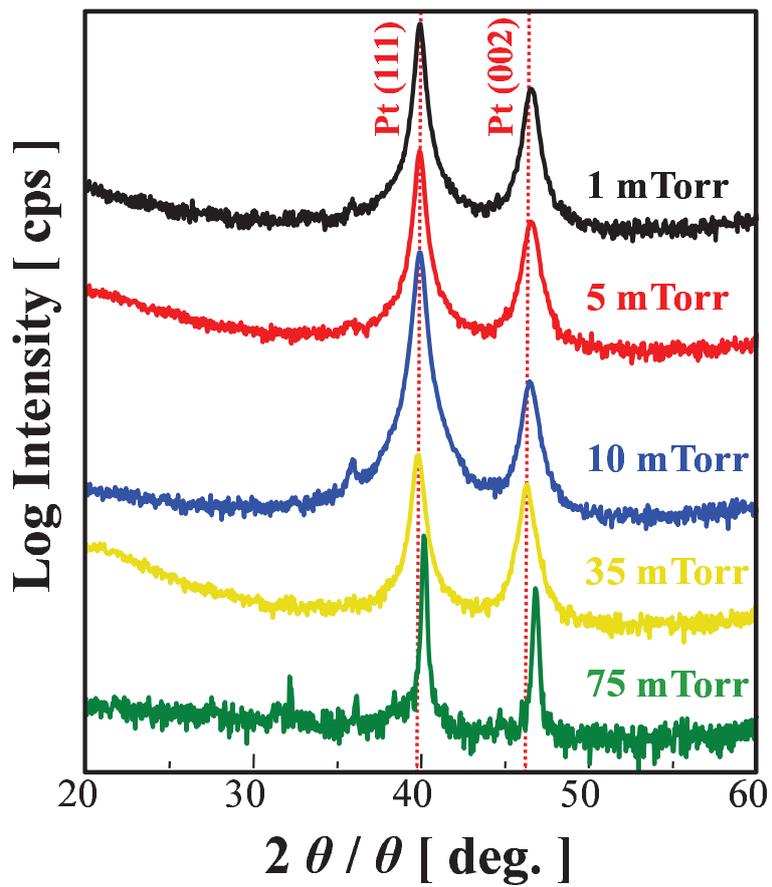


図 3.3 種々のガス圧で作製された Pt/Ti/SiO₂ 基板の X 線回折パターン

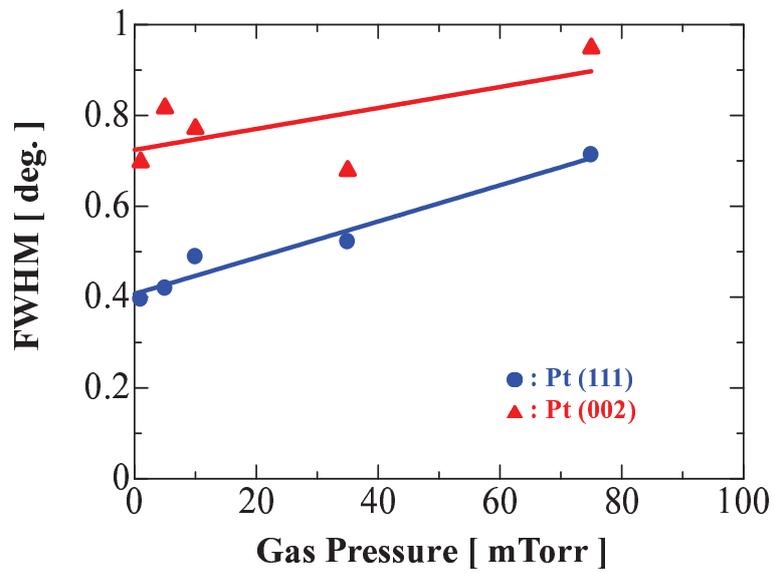


図 3.4 種々のガス圧で作製された Pt/Ti/SiO₂ 基板の Pt(111) 及び Pt(002)X 線回折ピークの半値幅

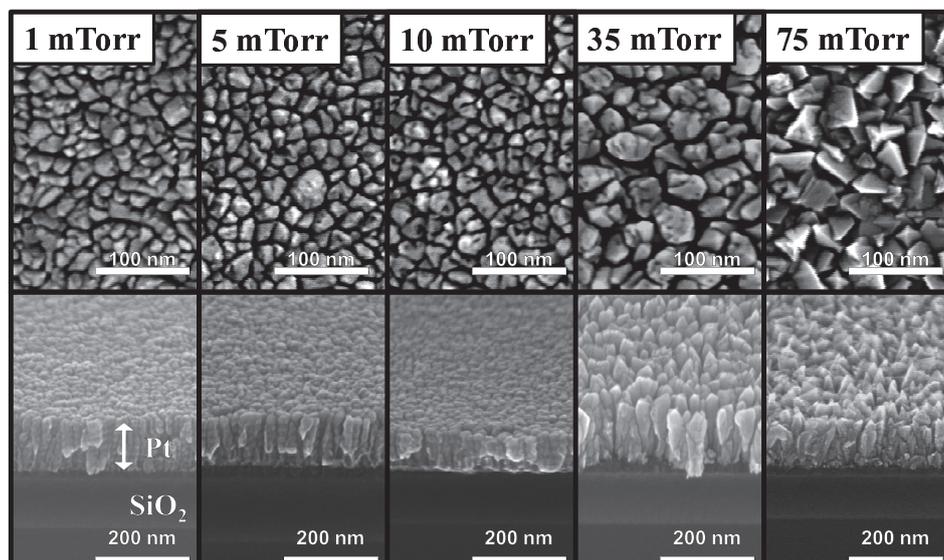


図 3.5 種々のガス圧で作製された Pt/Ti/SiO₂ 基板の SEM 写真

面 SEM 写真において、全て柱状結晶であり、ガス圧が増加すると結晶粒が成長していることがわかる。

Pt 基板の XRD パターンと SEM 写真から、本研究における BTO 薄膜には 1 mTorr のガス圧で堆積した Pt 基板を採用することとした。

3.3.2 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板

図 3.6(a) と (b) は、Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 基板と Pt(200 nm)/C(80 nm)/Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 半自立基板の断面 SEM 写真を、(c) と (d) は表面 SEM 写真をそれぞれ示している。(a) に示されるように Pt(120 nm) 薄膜が柱状成長しており、Pt 表面は 100 nm のスケールと比較しても凹凸は観測されなかった。(b) に示されるように、Pt(120 nm)、C(80 nm)、Pt(200 nm) の各薄膜が Ti/SiO₂ 基板上に堆積されたことがわかる。さらに全ての薄膜の表面は 20 nm 程隆起している個所もあるが概ねフラットで、Pt 薄膜の成長は Ti/SiO₂ 構造上だけでなくカーボン上においても柱状であった。表 5.1 に示されるように Pt の膜厚は 50 ~ 200 nm、カーボンの膜厚は 80 ~ 700 nm の範囲で堆積され、設計通りの膜厚で堆積されていることが確認された。(b) に示されるように、酸素なしで室温で堆積した Pt 薄膜と C 薄膜の境界線及び表面は直線的であった。(c) と (d) に示されるように Pt/Ti/SiO₂ 基板及び Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板の表面はいずれも粒径 20 ~ 30 nm の Pt 粒子で覆われていた。酸素なし室温で堆積したカーボン膜上の Pt 薄膜の表面形態は、Pt/Ti/SiO₂ 基板の表面と同じであった。

図 3.7 は、Pt(50 nm)/C/Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 半自立基板の XRD パターンにおける Pt(111) ピーク位置のカーボン膜厚依存性を示している。ここで、Pt と C は室温、酸素なしで堆積された。Pt ターゲット、Pt 基板、及び基板温度 500 °C、10 %、酸素雰囲気中でアニールされた Pt/C/Pt 半自立基板の XRD パターンで観測された Pt(111) ピーク位置も併せて図中に示している。図に示されるように、アニール後の Pt/C/Pt 半自立基板の Pt(111) ピーク位置は、Pt ターゲットより高角度側にシフトした。一方で、アニール後の Pt/C/Pt 半自立基板の XRD パターンで観測された Pt(111) ピーク位置は、Pt 基板のそれに近い 39.9° であった。従って、XRD においては、Pt(111) ピーク位置は Pt 基板と、500 °C、10 %、酸素雰囲気中でアニール後の Pt/C/Pt 半自立基板を区別できなかった。

図 3.8(a) と (b) は Pt(60 nm)/C(300 nm)/Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 半自立基板を 500 °C、1.3 Pa、10 % O₂、90 % Ar 混合ガス雰囲気中でアニールを行った前後の断面イメージを示している。ここでアニール温度及び雰囲気は BTO のスパッタ条件と同じである。(a) に示されるように、アニール前の Pt/C/Pt 半自立基板表面は Pt の凹凸は最大でも 30 nm 程度で、概ねフラットであった。同時に Pt(60 nm) と C(300 nm) の境界、C(300 nm) と Pt(120 nm) の境界は直線的であった。(b) に示されるように、アニール後の Pt/C/Pt 半自立基板の表面は膜剥がれとめくれ上がりを引き起こしているように見える。加えて、Pt(60 nm) と C(300 nm) の境界、C(300 nm) と Pt(120

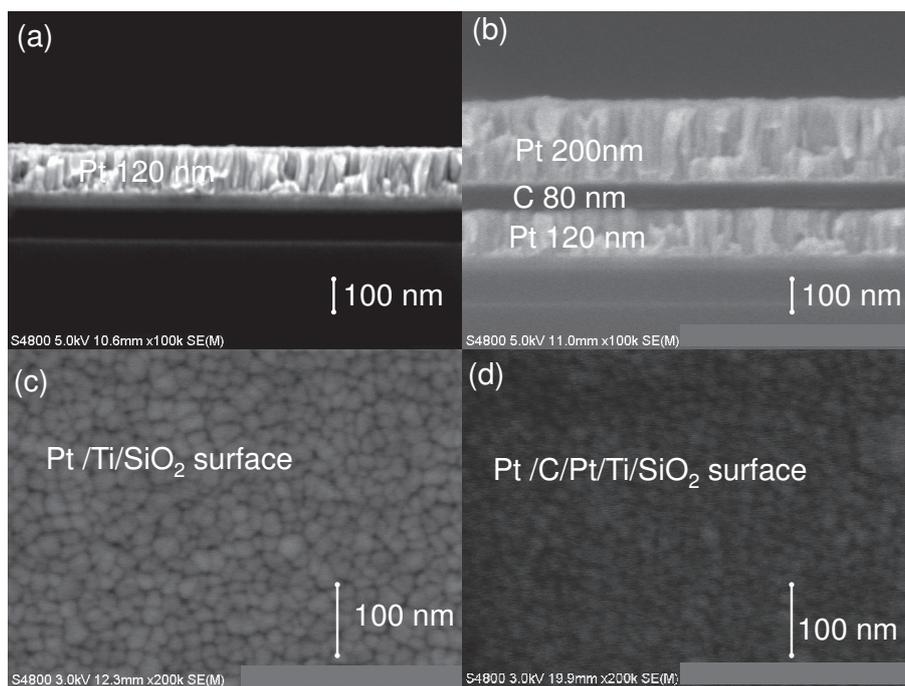


図 3.6 断面 SEM 写真:(a) Pt/Ti/SiO₂, (b) Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 及び表面 SEM 写真 (c) Pt/Ti/SiO₂, (d) Pt/C/Pt/Ti/SiO₂.

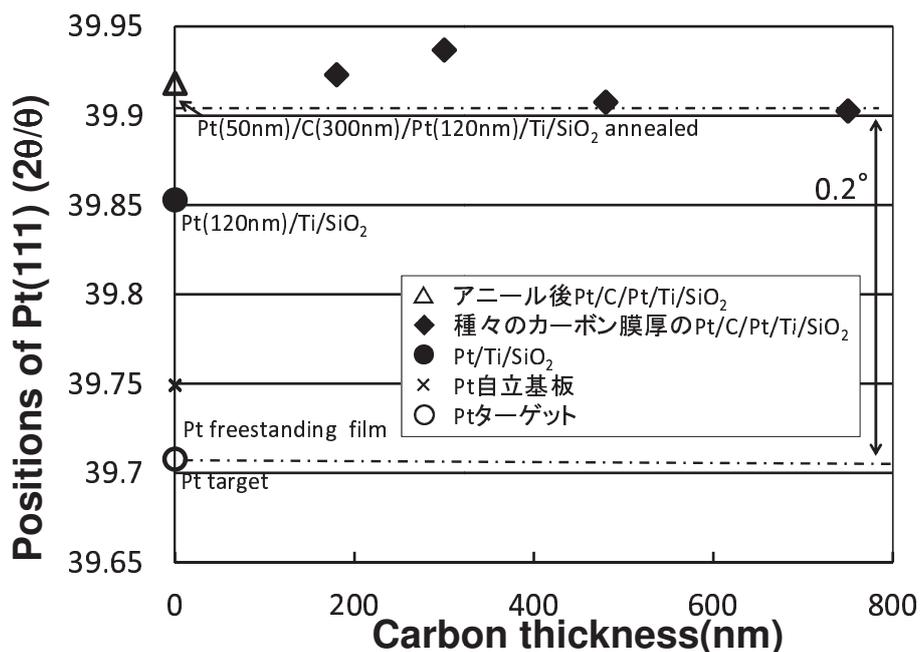


図 3.7 Pt(50 nm)/C/Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 基板における Pt(111) の X 線回折ピーク位置のカーボン膜厚依存性

nm) の境界はラフになり、カーボン薄膜は観測されなかった。これは、500 °C, 10 %, 酸素雰囲気中でのアニールにより、カーボン薄膜が酸化され、二酸化炭素を生成することにより破裂するためと考えられる。よって、Pt 膜厚 60 nm では急激な二酸化炭素の膨張に対するダメージに対しては薄すぎる。従って、本研究では 200 nm 以上の膜厚を有する Pt 薄膜を使用することとした。

3.3.3 Pt 自立基板

図 3.9 は、カーボンを 195 nm 堆積させて作製された Pt 自立基板の XRD パターンを示している。図に示されるように、Pt(111) および Pt(002) の XRD ピークが観測された。また Pt(111), (002) とともに、アニールに伴い、高角度側にシフトした。同様の傾向はカーボン層の厚さに依存しなかった。

図 3.10 は、C 層の厚さが 66, 148, 195 nm の Pt 基板におけるアニール前後の Pt(111) のピークの半値幅及びピーク位置を示している。図に示されるように、アニール後の Pt 基板の (111) による XRD ピークの半値幅はアニール前に比べて狭くなった。このことは Pt 基板の結晶性が向上することを示している。また、アニール後はカーボン層の厚さによらず Pt(111) のピーク位置は 39.75° に収束する。この値はバルク Pt で報告されている 39.763° にほぼ等しく、自立した Pt が基板からのストレスより解放されたことを示した。

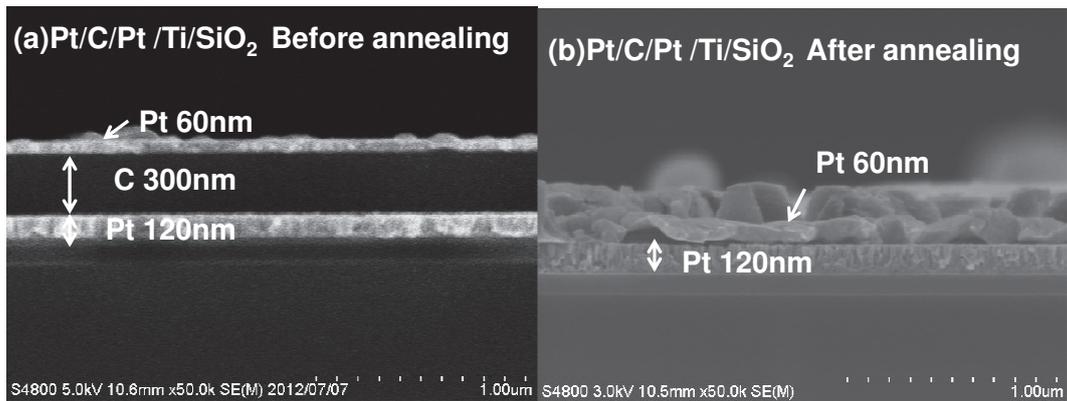


図 3.8 Pt(60 nm)/C(300 nm)/Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 半自立基板の (a) アニール前及び (b) アニール後の断面 SEM 写真

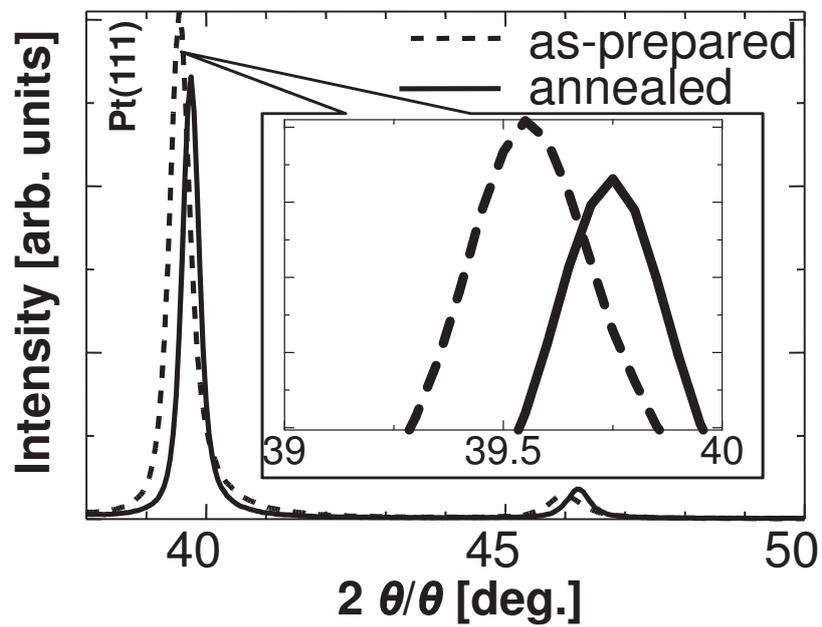


図 3.9 作製されたまま（点線）とアニールした（実線）Pt 自立基板の X 線回折パターン

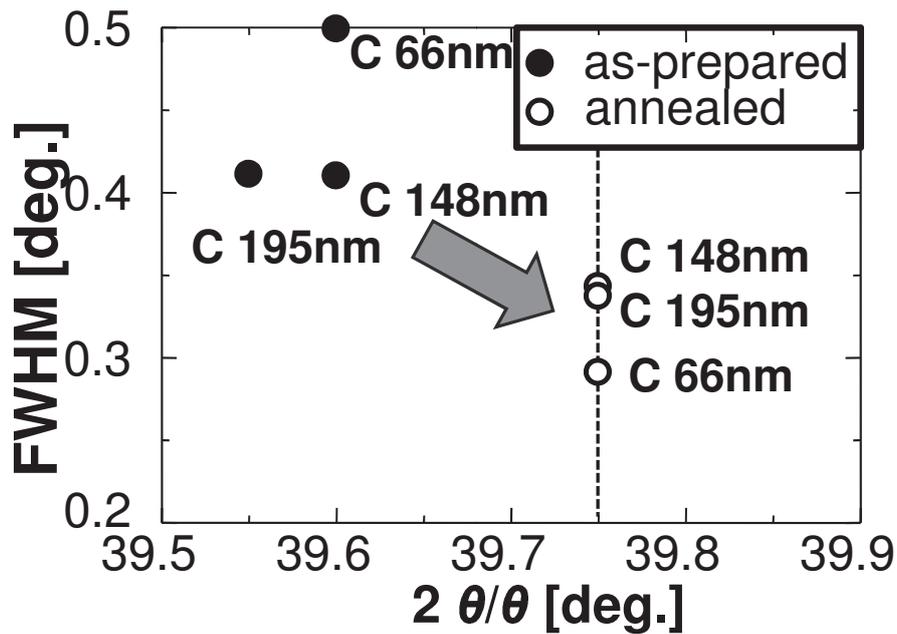


図 3.10 アニール前後の Pt 自立基板における Pt(111)X 線回折ピーク位置と半値幅の関係

図 3.11(a) - (c) は、カーボンの膜厚が 66, 148, 195 nm の Pt 自立基板表面 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 領域の AFM 表面凹凸像をそれぞれ示している。また、図 3.11(d)-(f) はカーボンの膜厚が 66, 148, 195 nm の Pt 自立基板表面 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 領域の表面凹凸像をそれぞれ示している。(b) 及び (c) に示されるように、カーボン膜厚 148 及び 195 nm では $100 \mu\text{m}$ オーダーの大きな周期を持つ平均粗さ (R_a) がそれぞれ 65.6 nm 及び 34.6 nm の凹凸が存在することが分かる。また、(e) 及び (f) に示されるように、 $100 \mu\text{m}$ オーダーの小さな周期を持つ表面粗さ R_a がそれぞれ 1.2 nm 及び 1.7 nm の凹凸が存在することが分かる。(a) 及び (d) に示されるように、カーボンの膜厚を 66 nm に減らすことで大きな周期を持つ凹凸と小さな周期を持つ凹凸はどちらも低減され、 R_a はそれぞれ 11 nm と 1.1 nm 程度となった。カーボン薄膜表面の凹凸は大小何れの周期の凹凸に関してもカーボン薄膜が厚くなると大きくなり、これを反映してカーボン薄膜上に堆積された Pt 自立基板の凹凸も大きくなることが確認されている (図示せず)。更に、カーボンの膜厚によらずアニール後の Pt 自立基板の凹凸は両周期共にアニール前に比べて増加することも確認された。故に、アニール後の Pt 自立基板の凹凸はカーボン薄膜表面の凹凸とアニールによる剥離時に導入されるものの両者に起因すると考えられる。以上の結果より、カーボン膜厚 66 nm を Pt 自立基板作製の最適条件とした。

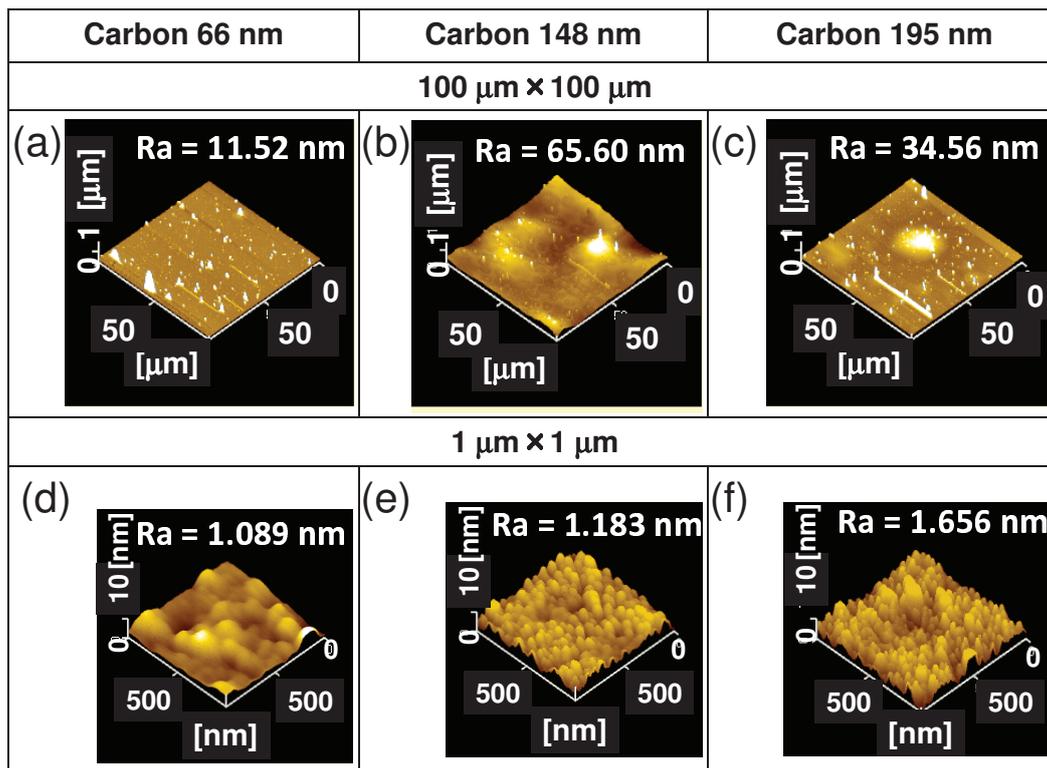


図 3.11 種々の厚さを持つカーボン膜を用いて作製された Pt 自立基板の AFM による表面凹凸像：カーボン膜厚 (a)66nm, (b)148nm, (c)195nm ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 領域) 及び (d)66nm, (e)148nm, (f)195nm ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 領域).

3.4 結言

種々の Pt 基板の作製を行った。それらは Pt/Ti/SiO₂ 基板, Pt/C/Pt 半自立基板及び Pt 自立基板である。Pt/Ti/SiO₂ 基板は, RF マグネトロンスパッタ装置により作製された。その際, Ti を Pt と SiO₂ 基板の密着性を上げるためバッファ層として用いた。スパッタリングガス圧 1 mTorr で作製することにより, 結晶性が良い Pt/Ti/SiO₂ 基板が得られた。

Pt/C/Pt 半自立基板は Pt/Ti/SiO₂ 基板の上にカーボン, Pt を堆積することで得られた。Pt/C/Pt 半自立基板を 500 °C 酸素雰囲気アニールすることで Pt — カーボン間が半自立状態となることが確認された。また, アニールにより Pt の膜剥がれ, めくれ上がりが生じるため, Pt 膜厚は 200 nm 以上が望ましい。

Pt 自立基板は, SiO₂ 基板の上にカーボン, Pt を堆積し, 大気中でアニールを行い, Pt 層のみを剥離させることで得られた。カーボンの膜厚を 66 nm に減らすことで Pt 表面の大きな周期を持つ凹凸と小さな周期を持つ凹凸はどちらも低減され, 平均粗さ Ra は $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 及び $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 領域においてそれぞれ 11 nm と 1.1 nm 程度となった。カーボンの膜厚によらずアニール後の Pt 自立基板の凹凸は両周期共にアニール前に比べて増加することも確認された。故に, アニール後の Pt 自立基板の凹凸は, カーボン膜表面の凹凸と, アニールによる剥離時に導入されるものの両者に起因すると考えられる。以上の結果より, カーボン膜厚 66 nm を Pt 自立基板作製の最適条件とした。

第4章 Pt/Ti/SiO₂ 基板上的 BaTiO₃ 薄膜の低温成長

4.1 序言

一般に高品質な BTO 薄膜を得るためには、成膜中に基板を 500 °C 以上にする必要がある^{[101][102][103]}。しかし、RF マグネトロンスパッタ法による BTO 成膜において、500 °C 以下の基板温度で XRD などで BTO ピークが確認できた例はほとんどない^{[44][45]}。例えば Matsuoka らは RF-ECR スパッタ法により基板温度 200 °C で BTO を堆積し、優先的に (100) 配向した薄膜を得たが、BTO(100) ピークの半値幅は 1° 以上あり、結晶性の良い薄膜とは言えない。また、ECR によるプラズマが低温成長を促進させたと結論付けている^[45]。

ところで、Harada らは通常の RF マグネトロンスパッタ法を用いた CuO の成膜の際に、プラズマ中に活性酸素が生成することを報告しており、活性酸素を積極的に活用することで、室温において Cu の酸化を促進する作用があることを示している^{[46][47]}。従って、プラズマ中の活性酸素を積極的に利用することで、BTO でも低温で成膜できる可能性がある。

本章では、BTO 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、300 および 500 °C の基板温度で酸素流量比 ($R[O_2]$)、ターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) を変えながら BTO を成膜した。 d_{T-S} は活性酸素を積極的に利用するため 30 mm まで近づけた。30 mm という d_{T-S} は BTO の成膜では報告例は少ない。本章では d_{T-S} 、基板温度、酸素流量比 $R[O_2]$ が結晶性と電気特性に及ぼす影響について述べる。

4.2 実験方法

本研究では通常の RF マグネトロンスパッタリング法において、ターゲット—基板間距離 (d_{T-S}) を短くし、成膜基板を活性酸素の多いプラズマ中にさらして結晶の酸化を促進することで、BTO の低温成膜を行った。低温しかも、プラズマ中での BTO 成膜条件、特に酸素流量比及びターゲット・基板間距離が、BTO の配向性と電気特性に及ぼす影響について明らかにした。

4.2.1 ターゲット作製

図 4.1 と図 4.2 は BaTiO₃ 薄膜作製用の焼結体ターゲットの作製工程とターゲット焼成のための温度推移を示している。

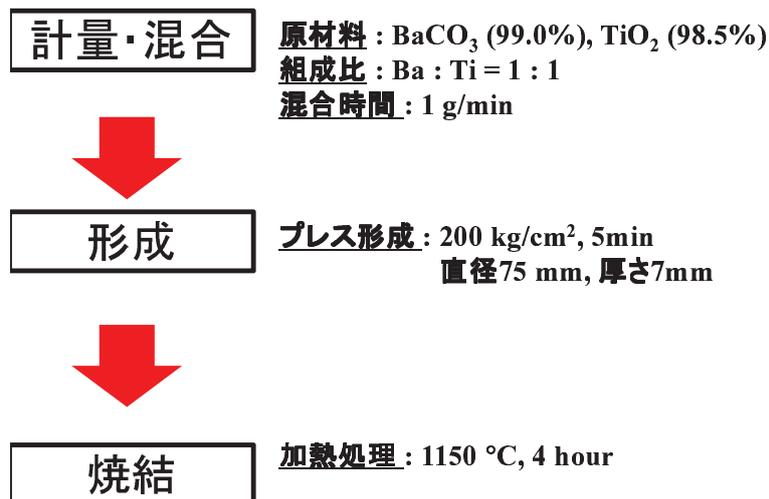


図 4.1 ターゲット作製の工程

原材料には BaCO₃(99.0%), TiO₂(98.5%) の粉末試薬 (和光純薬製) を用いた。組成比 Ba : Ti = 1 : 1 となるようにモル比計算を行い、算出した重量を電子天秤を用いて 1/1000g 単位でそれぞれ計量を行った。その後、加熱処理時の反応を促進するため、混合物の組成が均一になるように乳鉢内で約 1g あたり 1 分間混合を行った。計量、混合を終えた原材料をプレス機を用いてプレス成型を行った。加圧条件は、200 kg / cm² で、5 分間加圧した。その後、急激な圧力の変化によるペレットの変形を防ぐため 5 分間かけて減圧を行った。プレス成型したペレットを電気マuffle 炉を用いて大気中、1150°C で 4 時間焼成を行った。BaTiO₃ ターゲット作製にはターゲットの焼結化のため 1150°C まで昇温する必要があり、その際の急激な温度変化によりペレットの変形または組成ずれを引き起こすため図 4.2 に示される温度推移で焼結を行った。

図 4.3 は、上記の方法により作製された BaTiO₃ 粉末ターゲットの XRD パターンを示している。図に示されるように、本手法により作製された BTO ターゲットは BTO 特有の XRD パターンを示し、RF マグネトロンスパッタ法による BTO 薄膜作製に適したターゲットが得られた。

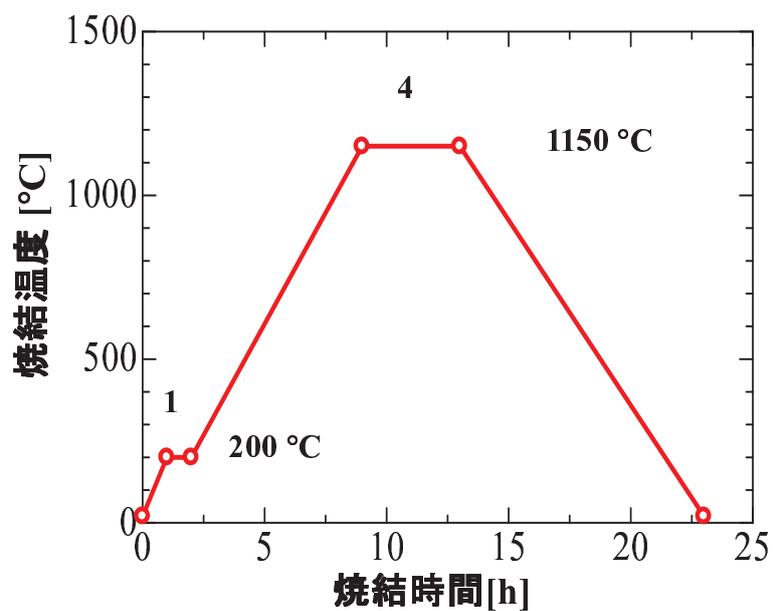


図 4.2 ターゲットの焼結体作製のための温度推移

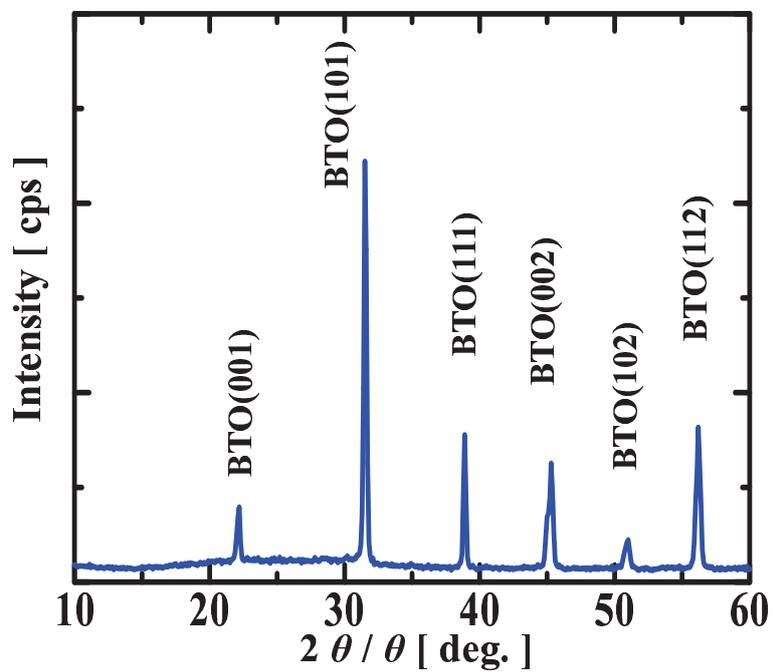


図 4.3 BaTiO₃ 粉末ターゲットの X 線回折パターン

4.2.2 BaTiO₃ 薄膜の作製

BTO 薄膜は基板, Pt(100 nm)/Ti(20 nm)/SiO₂(100 nm) 上に RF マグネトロンスパッタ法により成膜された. 表 4.1 は, 本研究で用いられた BTO 成膜条件を示している. BTO 薄膜は 300 °C 及び 500 °C の基板温度で成膜された. 500 °C は前述したように, 一般的に BTO 薄膜の成膜に用いられている温度で, 300 °C はほとんど報告されていない低い温度である. 本研究では全圧, ガス流量, RF 出力は一定で行われ, それぞれ 1.3 Pa, 20 sccm, 100 W であった. R[O₂] は 0 ~ 20 %, d_{T-S} は 30 ~ 50 mm の範囲で変えて行われた. アルゴン, 酸素の流量制御はニードルバルブ付き流量計にて行い, 全圧の制御はメインチャンバーのゲートバルブで行った. ターゲット-基板間是对向式で, 酸化物焼結体ターゲットのサイズと組成はそれぞれ 3 インチ とモル比 Ba : Ti = 1:1 であった. 成膜した BTO の膜厚は $1 \pm 0.3 \mu\text{m}$ であった.

表 4.1 BaTiO₃ の成膜条件

基板	Pt/Ti/SiO ₂
基板温度[°C]	300, 500
ガス圧 [Pa]	1.3
ガス流量[sccm]	20
スパッタガス	Ar + O ₂
酸素流量比 [%]	0, 10, 20 (= R[O ₂])
RF 出力 [W]	100
ターゲット基板間距離 [mm]	30, 40, 50 (on - axis)
到達圧力 [Pa]	1×10^{-5}

4.3 実験結果と考察

4.3.1 酸素流量比依存性

図 4.4 は, (a)300 °C と (b)500 °C の基板温度で, 種々の酸素流量比で成膜した BTO 薄膜の XRD パターンをそれぞれ示している. ここでは, d_{T-S} を 30 mm に固定した. 図中の酸素流量比は, $R[\text{O}_2] = 100 \times \text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2) (\%)$ によって定義される. (a) に示されるように, 300 °C で作製された全ての BTO 薄膜の XRD パターンでは, BTO(001) および (002) に起因する XRD ピークが観測された. (b) に示されるように, 500 °C で作製された全ての BTO 薄膜の XRD パターンにおいても BTO(001) 及び (002) によ

る XRD ピークが観測された。これらの結果から (001) 優先配向した BTO 薄膜は 300 °C の低い基板温度で Pt/Ti/SiO₂ 基板上に作製されることがわかった。BTO 薄膜が 500 °C の基板温度で成膜できたことは今までの報告とも一致する [42], [102], [104]。また全ての薄膜の XRD パターンにおいて (001) ピークの半値幅は基板温度や酸素流量比には依存せず、 0.50 ± 0.12 ° であった。一般に 30 mm の d_{T-S} は短い [102][104][105]、基板を活性種が多い領域へ入れることで酸化反応の促進が期待される [46][47]。また、スパッタ粒子の衝突回数が減り、基板へ供給される粒子が増すことで、成膜速度が向上することも期待できる。 d_{T-S} を短くすることでリスパッタや再現性の問題などデメリットもあるが、(a) は BTO が (001) 優先配向した薄膜が 300 °C の基板温度で成膜出来たことを示している。

図 4.5 は、種々の酸素流量比 ($R[O_2]$) で作製された BTO 薄膜の (001) ピーク強度比 (α_{001}) を示している。ここで $\alpha_{001} = I(001) / [I(001) + I(101) + I(111)] (%)$ と定義した。また $I(001)$, $I(101)$, $I(111)$ は図 4.4(a) 及び (b) の XRD パターンにおける BTO(001), BTO(101), BTO(111) のピーク強度を表わしている。図に示されるように 300 及び 500 °C の基板温度で作製された BTO 薄膜の α_{001} の値は $R[O_2]$ と共に増加し $R[O_2]$ が 10 % 以上ではほぼ飽和した。300 °C の基板温度で作製された薄膜における α_{001} の $R[O_2]$ に対する振る舞いは 500 °C の場合と同じであった。

4.3.2 ターゲット・基板間距離依存性

図 4.6 は、(a)300 °C 及び (b)500 °C の基板温度で、種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BTO 薄膜の XRD パターンを示している。ここで $R[O_2]$ を 20 % に固定した。(a) 及び (b) に示されるように、いずれの基板においても BTO(001) が観測され、 d_{T-S} の増加に伴いピーク強度が減少していくのがわかる。しかし、各基板間の BTO(001) ピーク強度比較は BTO(101), BTO(111) との相対強度 (α_{001}) として比較されるべきである。

図 4.7 は、300 °C 及び 500 °C の基板温度で、種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BTO 薄膜における (001)XRD ピーク強度比 (α_{001}) を示している。ここで $R[O_2]$ は 20 % に固定した。図に示されるように、300 °C 及び 500 °C の基板温度で作製された BTO 薄膜の α_{001} の値は d_{T-S} の増加とともに減少し、基板温度には影響されなかった。これらのことより、(001) 配向の BTO 薄膜は 30 mm ぐらいの短い d_{T-S} のほうが作られやすいことがわかる。

図 4.8 は、 $R[O_2]$ 20 % d_{T-S} 30mm, 300 °C (黒) 及び 500 °C (赤) の基板温度で作製された BTO 薄膜の (001)XRD ピークのロッキングカーブを示している。図に示されるように、300 °C 及び 500 °C の基板温度で作製された (001)XRD ピークのロッキングカーブの FWHM は、それぞれ 15 ° 及び 9 ° であった。従って、500 °C の基板温度で成膜した BTO の方が (001) 配向が高い。

図 4.9 は、300 °C 及び 500 °C の基板温度で、種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BTO 薄膜の成膜レートを示している。ここで、 $R[O_2]$ を 20 % に固定した。図に示されるように、成膜レートは、 d_{T-S} の増加とともに減少し、 d_{T-S} 40 mm

で飽和した。 d_{T-S} に対する成膜レートは 300 °C 及び 500 °C の基板温度にかかわらず、同様な振る舞いを示した。成膜レートは、主に d_{T-S} と材料の平均自由行程に依存する供給量と、基板温度に依存する材料の蒸発量の差によって決定される。 d_{T-S} に対する成膜レートが基板温度にかかわらず、同様な振る舞いを示したことは、基板上に成膜される材料の供給量に対し、基板から蒸発する材料の減少量は無視できる程度であると推察できる。また、スパッタされた粒子は中性あるいはイオン化した状態で存在していると考えられる。ここで Ba と Ba^{2+} の平均自由行程はそれぞれ 4 mm と 7 mm であり、Ti と Ti^{4+} のそれぞれ 6 mm と 11 mm に比べて短いため、Ba と Ba^{2+} の基板への到達量は、 d_{T-S} が大きくなると不足する傾向にある^[106]。よって、 d_{T-S} が 30 mm に比べ、40 mm においては Ba が不足したと考えられる。また、プラズマ中に活性酸素 O^* 、 O^+ 、 O^{2+} が存在し Cu の酸化を促進していることが報告されている^{[46][47]}。よって、 d_{T-S} が 30 mm と短くなることにより、スパッタされた Ba、Ti の粒子が活性酸素に効率的にさらされ、BTO 薄膜の酸化を促進した可能性もある。

図 4.10 は、基板温度 300 °C 及び 500 °C で、種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BTO 薄膜の、SEM-EDX によって得られた Ba/Ti の組成比を示している。ここで $R[O_2]$ を 20 % に固定した。Ba/Ti 比は、 d_{T-S} が 30mm の時、300 °C で作製された薄膜において 0.92、500 °C で作製された薄膜において 0.85 であり、ともに化学量論比に近い値が得られた。図に示されるように、 d_{T-S} が長くなるにつれ 300 °C、500 °C いずれの基板温度においても Ba/Ti 比は低下した。これは前段落で議論した Ba の平均自由行程が短いため、 d_{T-S} を長くすると散乱の影響を受け、基板に到着する量が減っているためと考えられる。

図 4.11 は、 $R[O_2]$ 20 %、 d_{T-S} 30 mm で (a) 300 °C 及び (b) 500 °C の基板温度で作製された BTO 薄膜の表面 SEM 写真を示している。また、(c) と (d) は (a) と (b) の断面 SEM 写真をそれぞれ示している。(a) と (b) の表面形態はどちらも粒成長していた。しかし、(c) と (d) に示されるように断面 SEM 写真において、BTO 薄膜の柱状成長が、基板温度 500 °C で作製された BTO 薄膜の断面では観測されたが、基板温度 300 °C で作製された BTO 薄膜の断面では観測されなかった。この柱状は結晶が (001) 方向に成長していることと関係していると考えられ、図 4.8 に示されるように、基板温度 500 °C で作製された BTO 薄膜のほうが BTO(001) 配向が高い。

4.3.3 電気特性

図 4.12 は、300 °C 及び 500 °C の基板温度で作製された BTO 薄膜の $J-E$ 特性を示している。ここで $R[O_2]$ 20 %、 d_{T-S} 30 mm に固定した。縦軸は、電流密度の絶対値を示しており、横軸は下部電極をグラウンドとし上部電極に対して印加した電界強度を示している。図に示されるように、基板温度 300 °C で作製された BTO 薄膜の電流密度は 200 kV/cm 及び -200 kV/cm で、それぞれ 9.5×10^{-5} A/cm² 及び 1.7×10^{-5} A/cm² であった。基板温度 500 °C で作製された BTO 薄膜の電流密度は 200 kV/cm 及び -200 kV/cm で、それぞれ 2.5×10^{-7} A/cm² 及び 1.9×10^{-7} A/cm² で

あった. L. Qiao らによって作製された BTO 薄膜の J - E 特性は 200 kV/cm で $1.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ であった (図中点線) [107]. また, Y. Guo らによって作製された BTO 薄膜の電流密度は 200 kV/cm 及び -200 kV/cm でそれぞれ $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 及び $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ と報告されている [110]. 同様に C. H. Wu らは 200 kV/cm での電流密度は $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ と報告されている [108]. 従って 300°C で作製された BTO 薄膜は絶縁的でなく, 500°C で作製された BTO 薄膜の方が絶縁性が高い.

図 4.13 は, 300°C 及び 500°C の基板温度で作製された BTO 薄膜の P - E 特性を示している. ここで $R[\text{O}_2]$ 20% , d_{T-S} 30 mm に固定した. 図に示されるように, P - E ヒステリシスの $2P_r$ (P_r は残留分極) は 300°C の基板温度で作製された BTO 薄膜については $0.56 \mu\text{C/cm}^2$ に対し, 500°C では $6.8 \mu\text{C/cm}^2$ の開いた形状が観測された. 結晶性や表面形態については 300°C 及び 500°C の基板温度で同様であるが, 図 4.11(c) と (d) に示されるように, 断面の構造には違いが見られることから, 500°C の断面 SEM 画像中の白い柱状層が図 4.7 に示されるように (001) 比の向上につながり, P - E 特性におけるヒステリシスを引き起こしていると考えられる.

残留分極 (P_r) と抗電界 (E_c) が図 4.13 より推定され, 300°C の基板温度で作製された BTO 薄膜では P_r が $0.28 \mu\text{C/cm}^2$ で, E_c が 13 kV/cm であった. 500°C で作製された BTO 薄膜では P_r が $3.4 \mu\text{C/cm}^2$ で, E_c が 63.5 kV/cm であった. L. Qiao らは BTO 薄膜の P_r および E_c をそれぞれ, $2.1 \mu\text{C/cm}^2$ 及び 45 kV/cm と [107], T. Nagatomo らはそれぞれ, $3.2 \mu\text{C/cm}^2$ 及び 12 kV/cm [102], J. B. Xu らはそれぞれ, $2.5 \mu\text{C/cm}^2$ 及び 50 kV/cm [36] と報告している. ゆえに, 基板温度 500°C で得られた P_r 及び E_c は妥当と考えられる.

図 4.9 より, 成膜レートは d_{T-S} が 30 mm では 300°C と 500°C で差が見られず, Ba, Ti の供給量はいずれも同程度であるといえる. しかし, 300°C で成膜した BTO の絶縁性が劣っていたことは, 酸素欠損が多く存在することを示す. 酸素欠損はドナーとして機能し絶縁性を劣化させる. 300°C では活性酸素の濃度と基板の熱エネルギーだけでは酸化が進まず酸素欠損を生じたものと考えられる. 基板温度を上げることなく膜質を改善するには, d_{T-S} を短くする, あるいは RF 出力を上げることで活性種の濃度を上げることが解決の可能性として挙げられる. 一方, 基板温度 500°C で作製された BTO 薄膜では, 活性種の濃度と基板の熱エネルギーにより Ba と Ti の供給量に見合った酸化反応が進行したことにより絶縁的な薄膜になると考えられる.

4.4 結言

(001) 配向した BTO 薄膜は RF マグネトロンスパッタ法により基板温度 300°C で d_{T-S} 30 mm で, Pt/Ti/SiO₂ 基板上に成膜された. 薄膜の (001) ピーク配向度 α_{001} は, $R[\text{O}_2]$ と d_{T-S} に依存するが, 300°C から 500°C の基板温度の範囲では基板温度の影響を受けなかった. BTO 薄膜の成膜レートは基板温度に依存せず, d_{T-S} の増加とともに減少した. また Ba/Ti 組成比は d_{T-S} の増加とともに減少した. BTO 薄膜が 300°C の低い基板温度においても得られたのは, d_{T-S} を短くすることで基板が材料の平均自由行程内でプラズマ中の活性酸素へさらされたためと考えられる. し

かし, J - E 特性では 500 °C の基板温度で成膜された BTO 薄膜の抵抗は, 300 °C で成膜された BTO 薄膜より高かった. この原因として 300 °C の基板温度で成膜された BTO 薄膜では基板温度が低いために酸化反応が十分に促進されなかった点がある. これを解決する方法として, さらに d_{T-S} を短くする, あるいは RF 出力を上げることで活性種の濃度を上げることが解決の可能性として挙げられる.

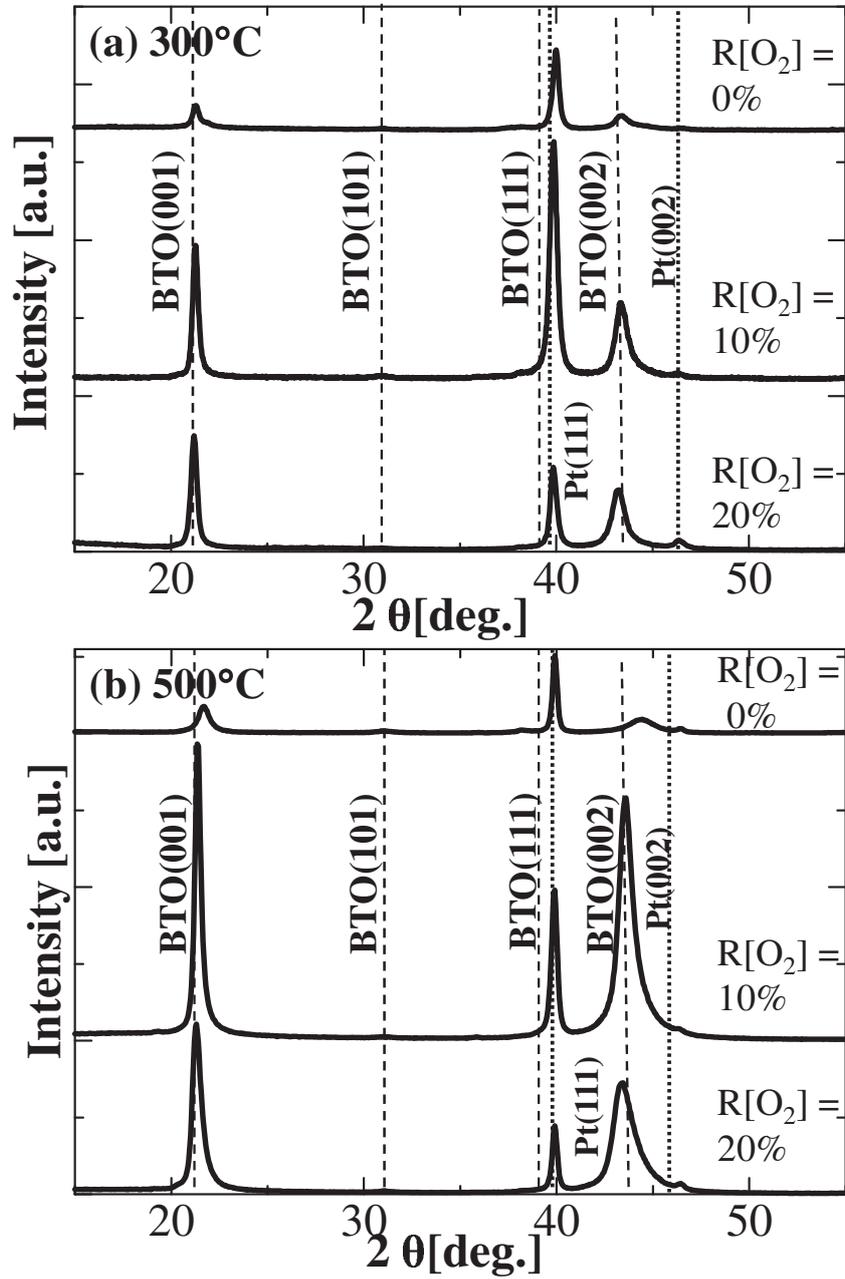


図 4.4 種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BaTiO₃ 薄膜の X 線回折パターン

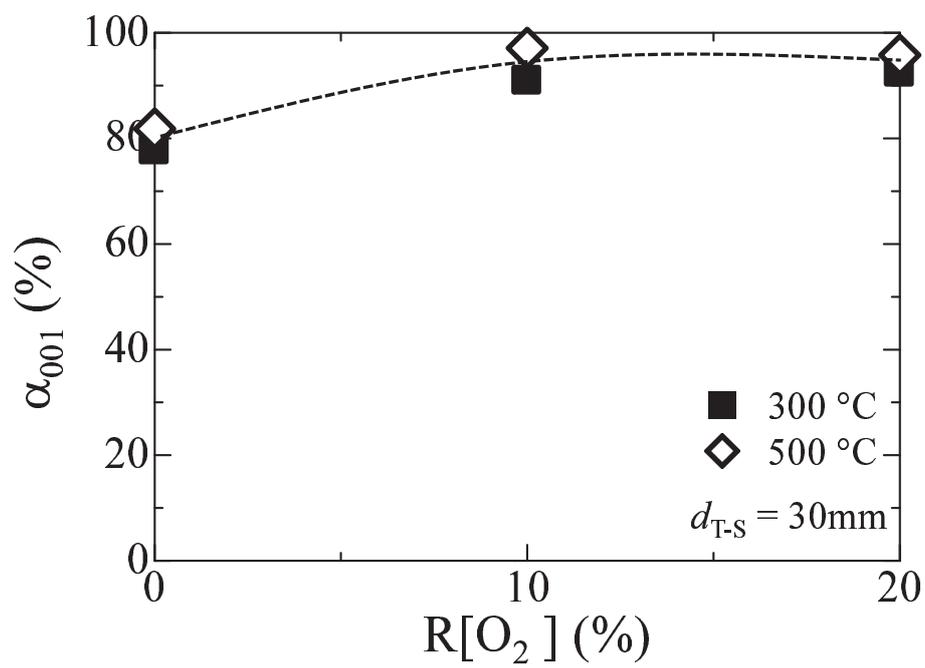


図 4.5 種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BaTiO₃ 薄膜の (001) ピーク強度比 (α₀₀₁)

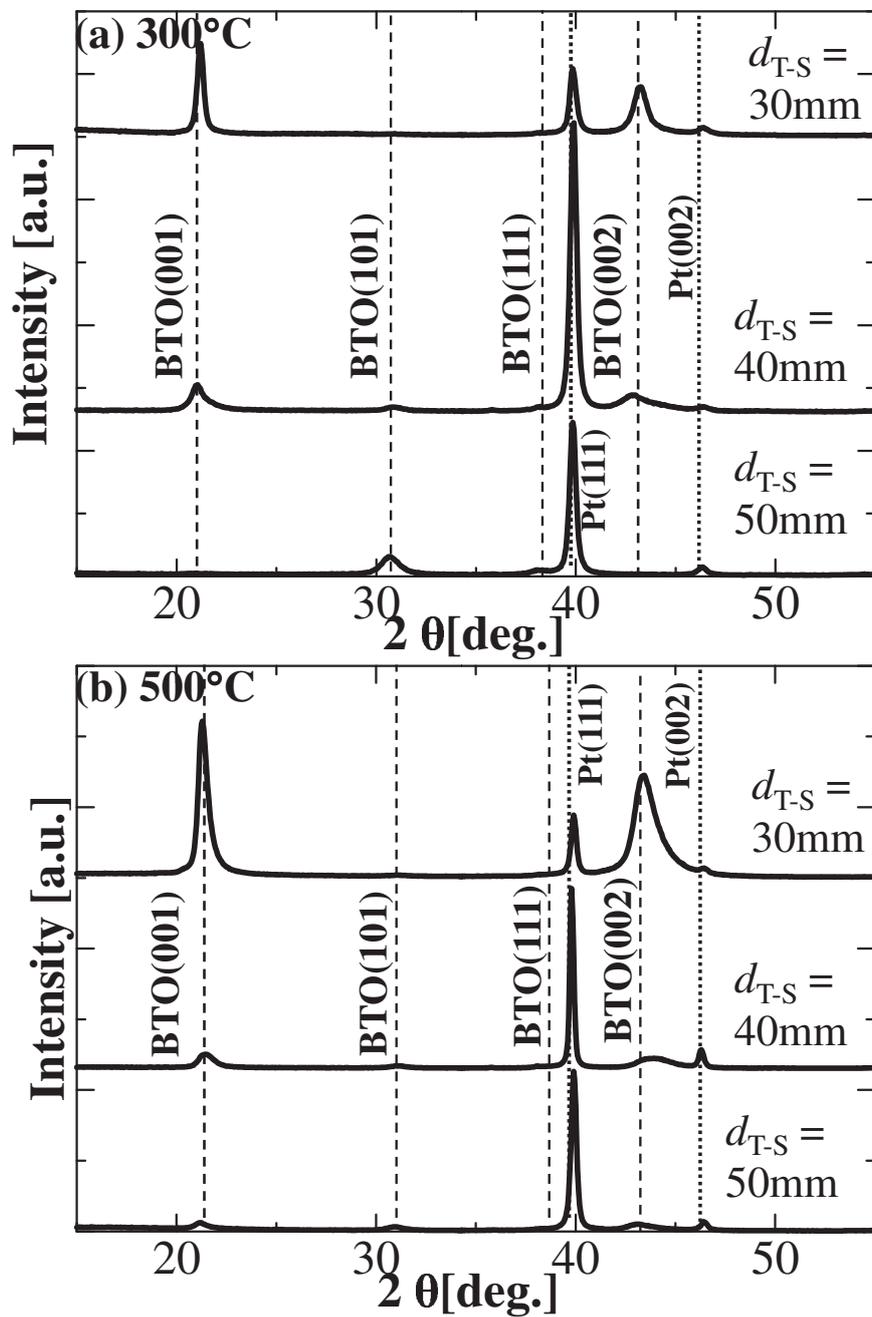


図 4.6 種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BaTiO₃ 薄膜の X 線回折パターン

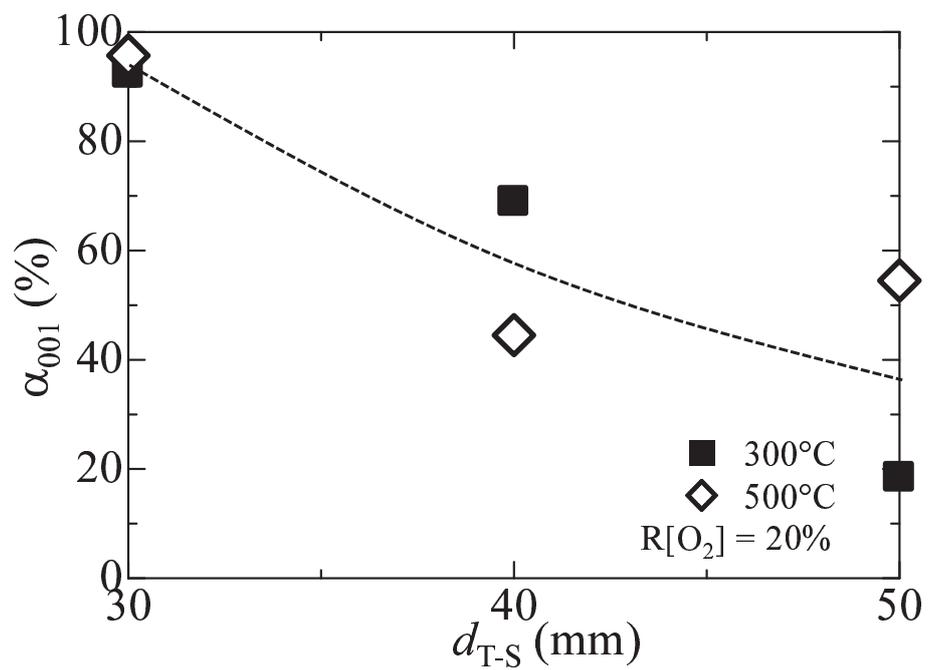


図 4.7 種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BaTiO₃ 薄膜における (001)X 線回折ピーク強度比 (α_{001})

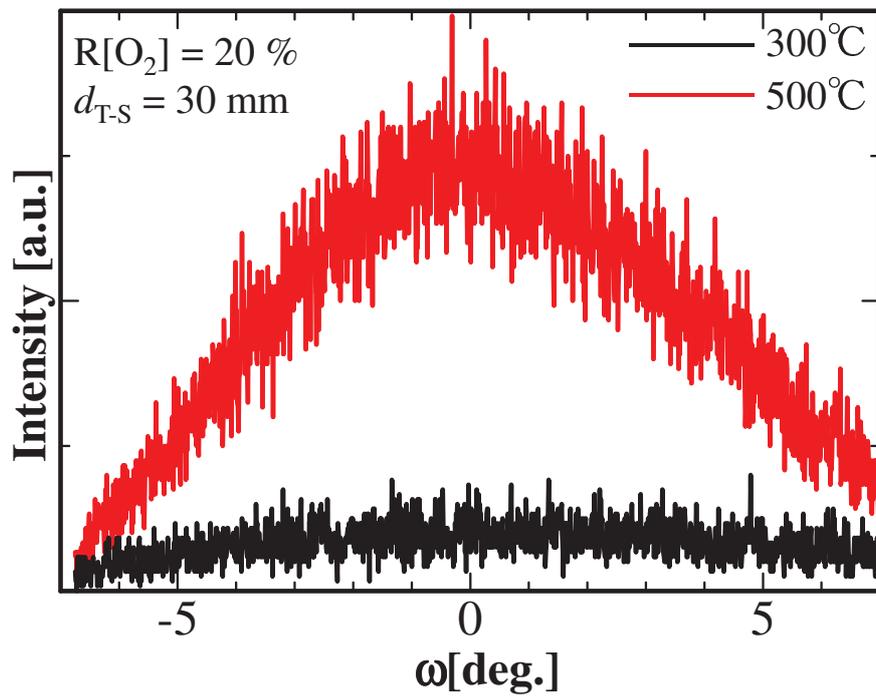


図 4.8 300 °C (黒) 及び 500 °C (赤) の基板温度で作製された BaTiO₃ 薄膜の (001)X 線回折ピークのロッキングカーブ

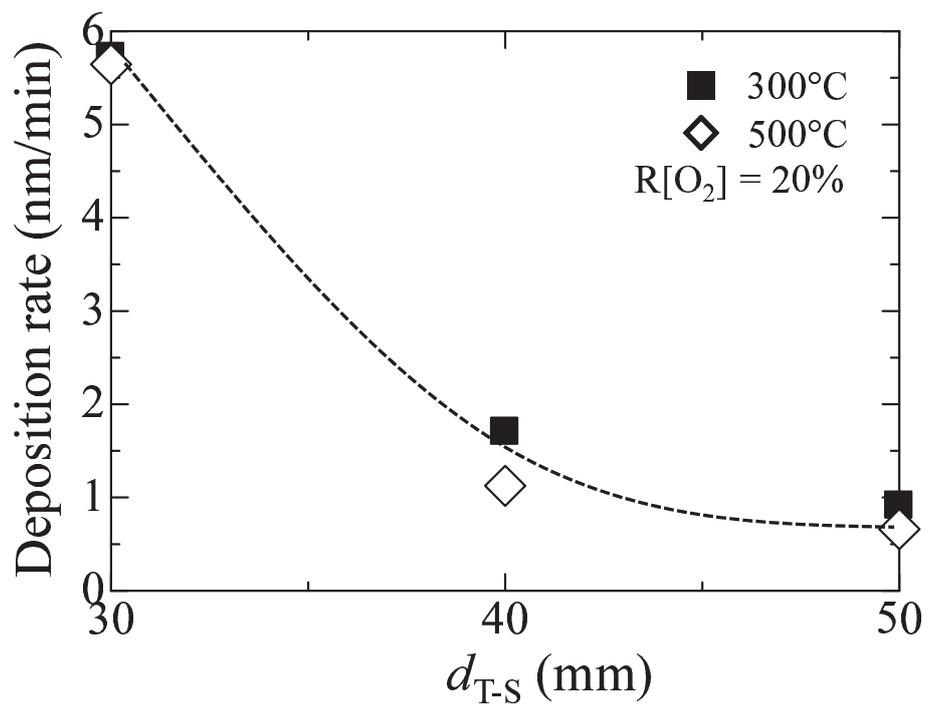


図 4.9 種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BaTiO₃ 薄膜の成膜レート

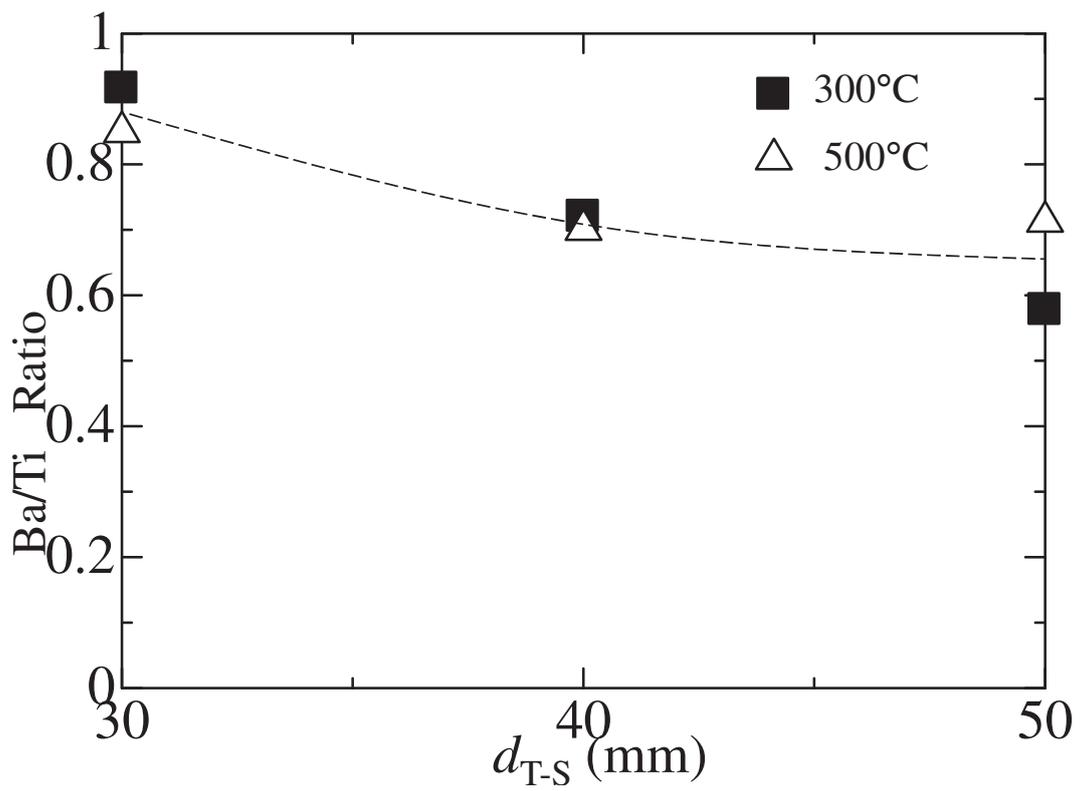


図 4.10 種々のターゲット・基板間距離 (d_{T-S}) で作製された BaTiO₃ 薄膜の Ba/Ti の組成比

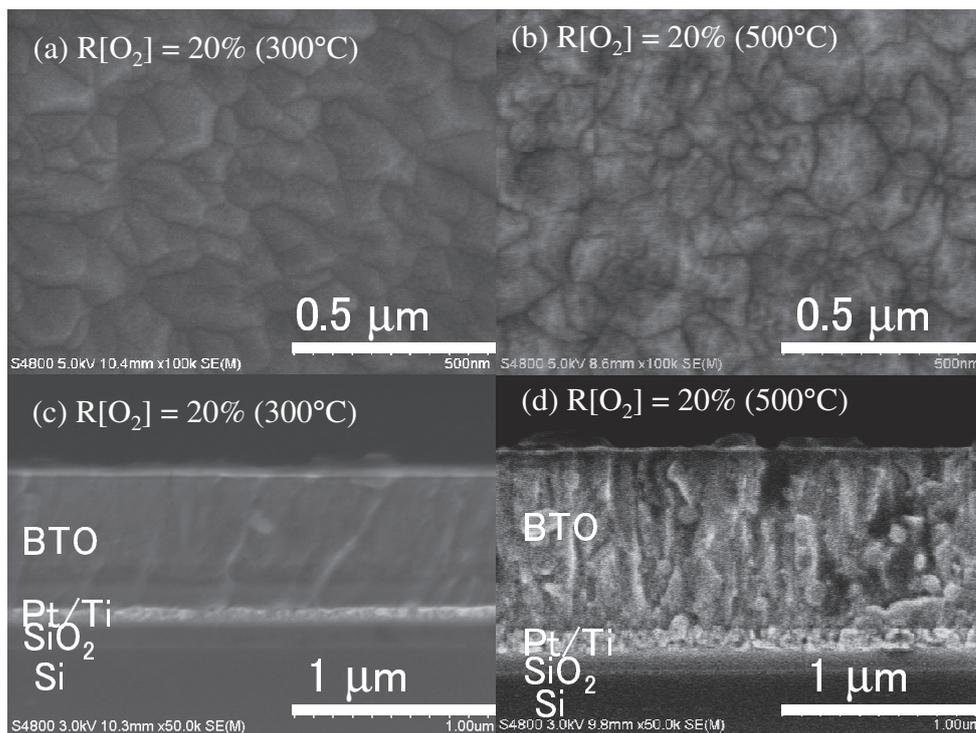


図 4.11 (a) 300°C 及び (b) 500°C の基板温度で作製された BaTiO_3 薄膜の表面 SEM 写真と (c) 300°C 及び (d) 500°C の基板温度で作製された BaTiO_3 薄膜の断面 SEM 写真

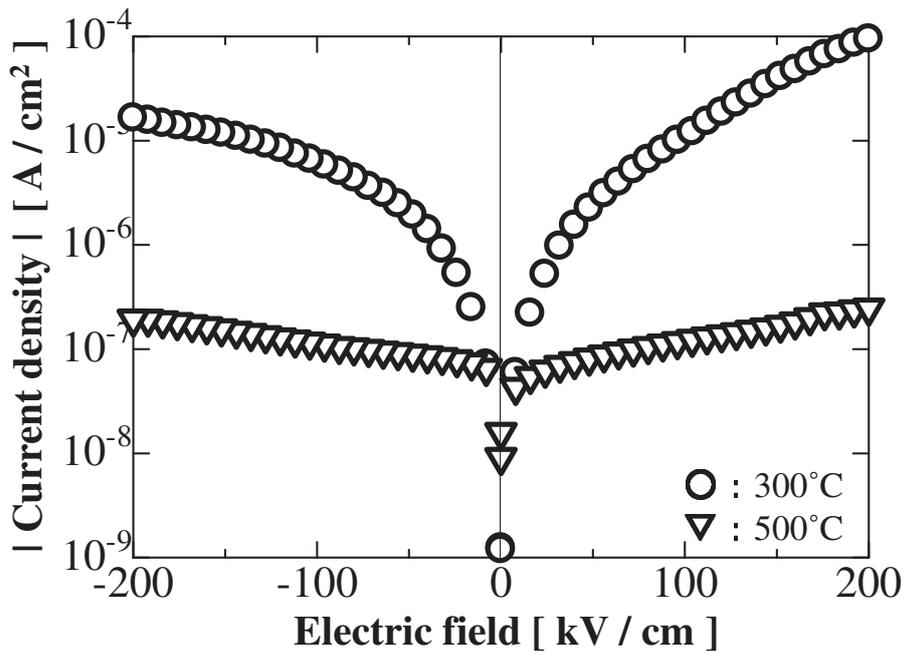


図 4.12 300 °C 及び 500 °C の基板温度で作製された BaTiO₃ 薄膜の電流密度—電界強度 (J - E) 特性

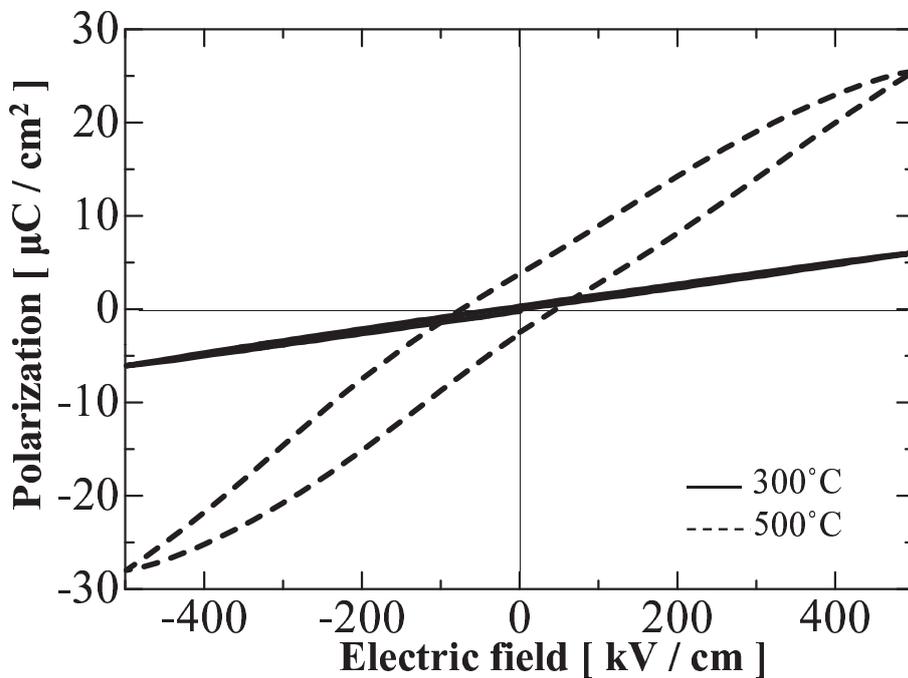


図 4.13 300 °C 及び 500 °C の基板温度で作製された BaTiO₃ 薄膜の分極—電界強度 (P - E) 特性

第5章 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂半自立基板 上のBaTiO₃薄膜

5.1 序言

BaTiO₃(BTO), Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), Bi₄Ti₃O₁₂(BIT), (K,Na)NbO₃(KNN)などの強誘電性あるいは圧電性を有する薄膜はコンデンサ, 強誘電体メモリ, アクチュエータ, 焦電センサ, マイクロフォン, マイクロスキャナー, 加速度センサなどに用いられてきた [7], [11]–[15], [109]–[113]. 特に BTO は透明で圧電定数 d_{33} が 190 pico-m/N 以上で, かつ鉛を含まないことから次世代材料として期待されている. 加えて, BTO 薄膜はゾルゲル法 [36][37][38], パルスレーザー成膜法 [39][40][41], RF マグネトロンスパッタリング法 [107][42][43] などの様々な手法で成膜されてきた. 低温成膜 [44][45], 不純物添加 [105][114][115], 種々の基板への成膜など [51][52][110][116][117][118][119][120], 様々な手法による成膜が行われてきたが, 高品質な BTO 薄膜を得るのは容易ではない. 種々の基板への成膜の例として, Pt 自立基板上へ PZT を成膜し PZT/Pt 構造を作製し, バルク PZT と同等な品質が得られたことが報告された [53]. よって, BTO においても自立基板あるいは半自立基板上に成膜することで分極-電界強度 (P - E) 特性の向上が見込まれる. 特に半自立基板は, Si 基板上に作製する現在の半導体作製プロセスにおいては効果的と考えられる. しかし, 半自立膜上に BTO を成膜させた報告はまだない.

本章では Pt/C/Pt 半自立基板上に BTO を成膜させ, 基板の半自立化が結晶構造, 表面モーフロジー及び P - E 特性に及ぼす影響を調べた.

5.2 実験方法

表 5.1 は, Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板上への BTO 薄膜の成膜条件を示している. 直径 75 mm の BTO 焼結体がターゲットとして用いられた. BTO は基板温度 500 °C において成膜され Ar, O₂ の混合ガスがスパッタガスとして用いられた. 薄膜の配向性と結晶性は XRD パターンにより, 薄膜の表面及び断面構造は電子顕微鏡 (SEM) により調べられた. P - E 特性は強誘電体テスターを用いて調べられ, 電流密度-電界強度 (J - E) 特性は導電性原子間力顕微鏡 (C-AFM) を用いて調べられた.

表 5.1 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板上への BaTiO₃ 薄膜の成膜条件

膜厚 [μm]	1.4 ~ 1.5
基板	Pt/C/Pt/Ti/SiO ₂ , Pt/Ti/SiO ₂
基板温度[°C]	500
ガス圧 [Pa]	1.3
ガス流量[sccm]	20
スパッタガス	Ar + O ₂
酸素流量比[%]	20
RF 出力[W]	100

5.3 実験結果と考察

図 5.1(a) と (b) は, BTO(1.5 μm)/Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ と BTO(1.4 μm)/Pt(200 nm)/C(80 nm) /Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 構造の断面 SEM 写真をそれぞれ示している. (a) に示されるように, Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 基板上に膜厚 1.5 μm の BTO 薄膜が得られた. BTO 薄膜と Pt 薄膜の境界はフラットであった. (b) に示されるように, Pt(200 nm)/C(80 nm)/Pt(120 nm)/Ti/SiO₂ 半自立基板上に膜厚 1.4 μm の BTO 薄膜が得られた. BTO 薄膜と Pt 薄膜の境界は湾曲し, C(80 nm) 薄膜と Pt(120 nm) 薄膜の境界はフラットであった. BTO 薄膜と Pt 薄膜の湾曲した境界は, 基板が 500 °C 酸素雰囲気中でアニールされたことで発生した CO₂ によって引き起こされたと考えられる. その結果として Pt(200 nm) 薄膜は半自立状態になったと考えられる. ここで半自立状態とは連続的でフレキシブルな状態を示す. 加えて C(300 nm) 上の Pt 薄膜の膜厚は BTO 成膜前は 200 nm あったのが BTO 成膜後は 80nm に減っていた. この Pt 薄膜の膜厚の減少について詳細は不明だが, Pt の BTO 薄膜中への拡散が考えられる.

図 5.2 は, (a) BTO/Pt/Ti/SiO₂ 構造の, (b) BTO/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 構造の表面 SEM 写真を示している. (a) と (b) に示されるように, 粒径 100 ~ 300 nm の BTO が観測された. この結果から Pt/C/Pt 半自立基板上の BTO 薄膜の表面形態は Pt 基板上の BTO 薄膜と同じであることがわかる. 従って, BTO 薄膜の表面形態は Pt の状態が自立, 半自立によらないといえる.

図 5.3 は, (a) BTO ターゲット, (b) BTO/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 構造 及び (c) BTO/Pt/Ti/SiO₂ 構造の BTO(001)XRD パターン及びその拡大図をそれぞれ示している. 図に示されるように, BTO/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 構造および BTO/Pt/Ti/SiO₂ 構造からの BTO(001) ピークは BTO ターゲットからのピークより低角度側にシフトした. BTO/Pt 自立構造の BTO(001) ピークは BTO ターゲットからの BTO(001) ピーク

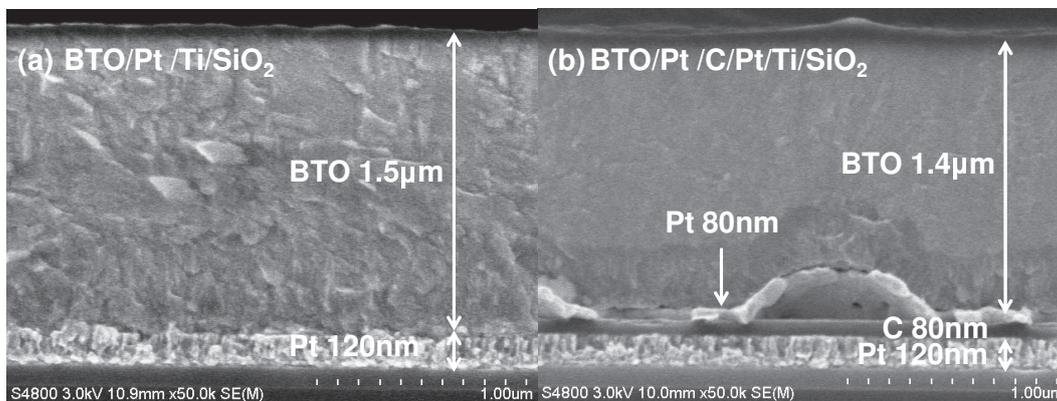


図 5.1 (a)BaTiO₃/Pt/Ti/SiO₂ 及び (b)BaTiO₃/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 構造の断面 SEM 写真

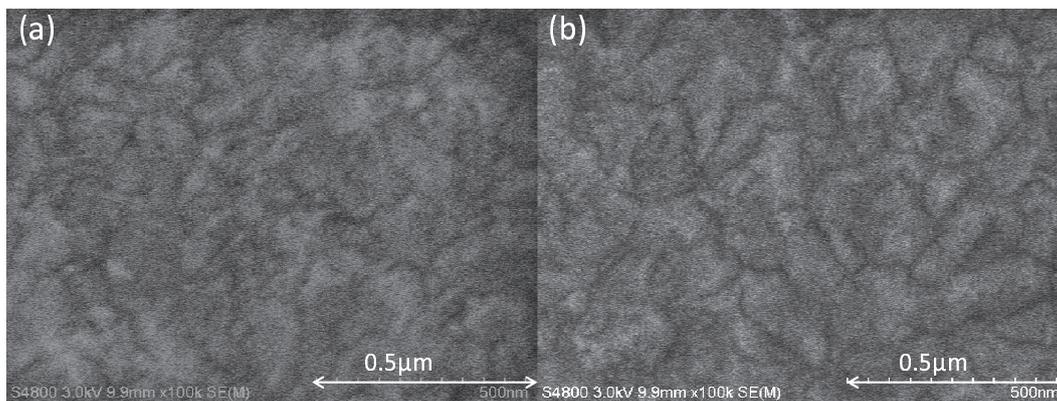


図 5.2 (a)BaTiO₃/Pt/Ti/SiO₂ 及び (b)BaTiO₃/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 構造の表面 SEM 写真

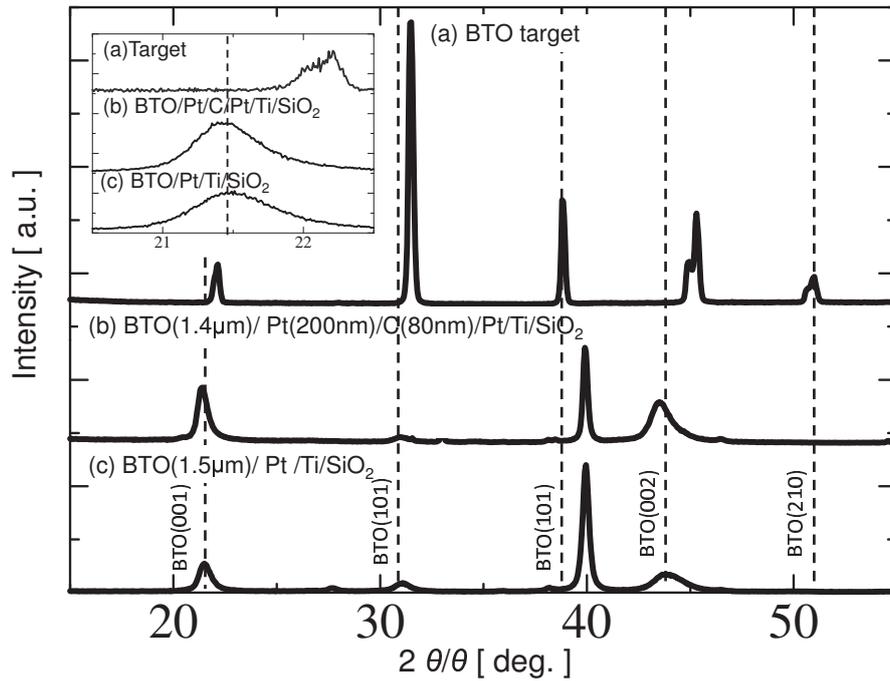


図 5.3 (a) BaTiO₃ ターゲット, (b) BaTiO₃/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 及び (c)BaTiO₃/Pt/Ti/SiO₂ 構造の X 線回折パターンと (001) ピークの拡大図

と同じ位置に出現すると考えられるが, BTO/Pt/C/Pt 半自立構造からの BTO(001) ピークは, BTO/Pt/Ti/SiO₂ 構造からのピークに近い位置に出現した.

図5.4は, Pt/C/Pt 半自立基板および Pt 基板上に作製された BTO 薄膜の P - E 特性を示している. 図に示されるように, Pt/C/Pt 半自立基板を用いた BTO 薄膜の P - E 特性のほうが, Pt 基板上の BTO 薄膜より大きなヒステリシスと分極が得られた. 従って, BTO 薄膜の P - E 特性は Pt/C/Pt 半自立基板を用いることで改善されることが考えられる.

表5.2は, Pt/C/Pt 半自立基板および Pt 基板上の BTO 薄膜の最大分極 (P_{max}), 残留分極 (P_r) および 抗電界 (E_c) を示している. 表に示されるように, Pt/C/Pt 半自立基板を用いた BTO 薄膜の P_{max} , P_r および E_c は, Pt 基板を用いた BTO 薄膜よりも大きな値が得られた.

図5.5は, Pt/C/Pt 半自立基板および Pt 基板上に作製された BTO 薄膜の J - E 特性を示している. 図に示されるように, いずれの基板上の BTO 薄膜も十分な絶縁性を示した.

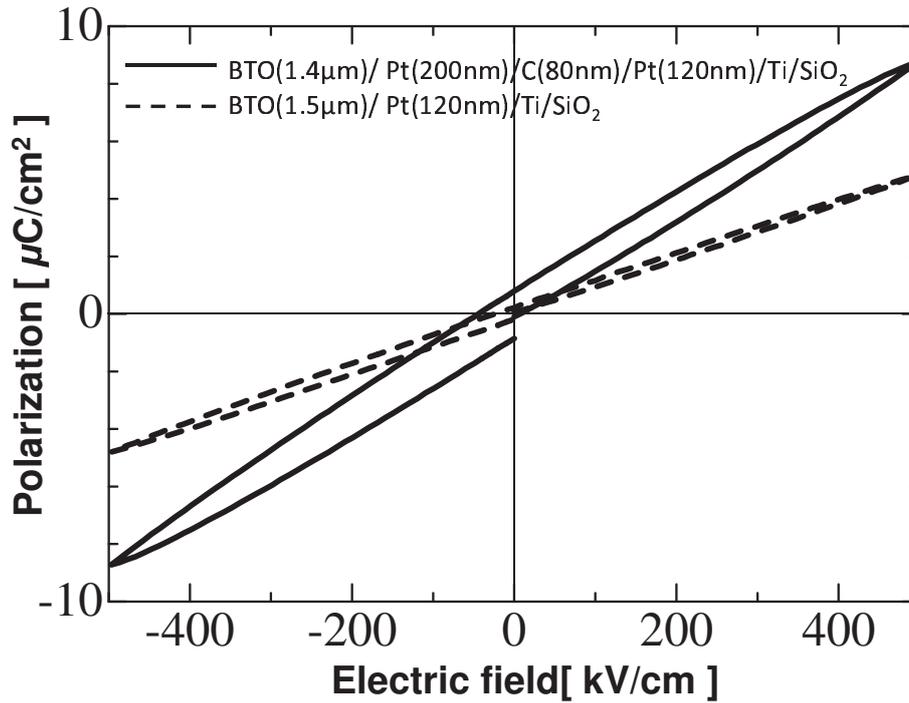


図 5.4 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板, Pt/Ti/SiO₂ 基板上 BaTiO₃ 薄膜の分極—電界強度 (P - E) 特性

表 5.2 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板及び Pt/Ti/SiO₂ 基板上の BaTiO₃ 薄膜の最大分極 (P_{max}), 残留分極 (P_r) 及び 抗電界 (E_c)^[36]

基板	BTO/Pt/C/Pt/Ti/SiO ₂	BTO/Pt/Ti/SiO ₂	参考文献 BTO/LNO/Pt/Ti/SiO ₂
P_{max} ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	8.7 (500 kV/cm)	4.8 (500 kV/cm)	-
P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	0.82	0.2	2.5
E_c (kV/cm)	22	12	50

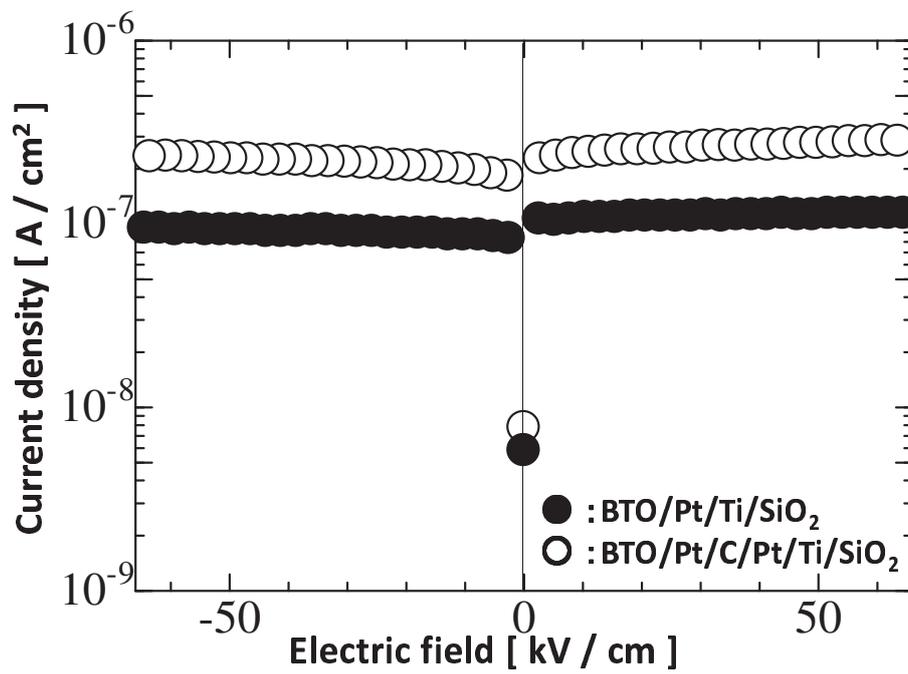


図 5.5 Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ 半自立基板及び Pt/Ti/SiO₂ 基板上的 BaTiO₃ 薄膜の電流密度—電界強度 (J - E) 特性

5.4 結言

BTO 薄膜を RF マグネトロンスパッタリング法により, Pt/C/Pt 半自立基板上に成膜させた. ここで Pt/C/Pt 半自立基板はカーボン薄膜を含む. Pt/C/Pt 半自立基板を 500 °C 酸素雰囲気加熱することでカーボン薄膜上の Pt 薄膜は半自立状態になったと考えられる. カーボン薄膜を含む基板を用いることは, 良好な *P-E* 特性を得るためには効果的であると考えられる.

第6章 Pt 自立基板上のBaTiO₃薄膜

6.1 序言

圧電体薄膜はコンデンサーや不揮発性メモリに止まらず、その優れた圧電性を生かし、アクチュエーターやセンサなどの微小電気機械システム (MEMS) 分野に広く活用され、その応用製品が期待されている [11][12][13][14][15]。しかし、成膜、加工において、エッチングや加熱などの工程を経ることから基板の材質が限られてしまう。この問題を解決するために、例えば Terada らは、ガラス基板上に圧電体を成膜するためにテープで転写する方法を用いた [54]。また、薄膜を自立化 (Freestanding 化) することでも、熱に弱く強誘電体の成膜が困難な基板などに薄膜のみを転写できる可能性がある。代表的な強誘電体材料である Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT) については、先行研究として自立化が報告されている [53]。報告では基板による歪み (クランプ効果) から解放されることで、膜厚に依存せず高い圧電定数 d_{33} が得られたことや、膜厚が厚くなっても亀裂が少ないことなど薄膜の諸特性が示された。詳しい起源については不明であるが、残留分極及び抗電界の増加も報告されている。しかし、PZT/Pt 自立構造作製に必要な Pt 自立基板作製プロセスについて詳細な検討がなされていない。一方、BaTiO₃ (BTO) は PZT に替わる鉛フリー材料のひとつとして広く研究されている。しかし、BTO 薄膜の自立化、及びクランプ効果の抑制が BTO 薄膜の諸特性に与える影響に関する研究はほとんどない。本章では、Pt 自立基板を作製し、その上に BTO を成膜した。さらにクランプ効果の抑制が BTO/Pt 自立構造の結晶性及び、電気特性に及ぼす効果を述べた。また、Pt 自立基板の作製条件がその平坦性に及ぼす影響について述べた。

6.2 実験方法

BTO 薄膜の成膜の最適条件を決定するため BTO 薄膜は Pt 基板上に種々の酸素流量比で作製された。第3章で示した最適条件で作製された Pt 自立基板上に、最適な酸素流量比で BTO 薄膜は作製された。ターゲットとして、モル比 Ba : Ti = 1 : 1 の BTO 焼結体を用い、1.3 Pa の Ar ガス中で、300°C 及び 500°C の基板温度で 3 時間のスパッタを行った。試料を 1 atm の酸素雰囲気中において 700°C で 15 分間アニール処理することによって、BTO/Pt 自立構造を得た。表 6.1 は、Pt 基板及び Pt 自立基板への詳細な BTO の成膜条件を示している。

表 6.1 Pt 基板及び Pt 自立基板への BaTiO₃ の成膜条件

基板	Pt/Ti/SiO ₂ , Pt foil
基板温度[°C]	500
ガス圧 [Pa]	1.3
ガス流量[sccm]	20
スパッタガス	Ar + O ₂
酸素流量比[%]	0, 10, 20(=R[O ₂])
RF 出力[W]	100
ターゲット基板間距離 [mm]	40 (on-axis)
到達圧力 [Pa]	1 × 10 ⁻⁵

6.3 実験結果と考察

6.3.1 Pt 自立基板上 BaTiO₃ 作製条件最適化

図 6.1(a)~(c) は, Pt 基板上に種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BTO 薄膜の XRD パターンをそれぞれ示している. 図に示されるように, 作製された薄膜のいずれからとも BTO(001), (101), (111) などの BTO 起因のピークが観測された. また, BTO(001) ピーク強度比 $\alpha_{001} = 100 \times I(001) / [I(001) + I(101) + I(111)]$ を定義した. ここで, I(001), I(101), I(111) はそれぞれ BTO の (001), (101), (111) 配向ピークの XRD 信号強度を示している.

図 6.2 は, Pt 基板上へ種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BTO 薄膜の (001) 強度比 (α_{001}) と (001) XRD ピークの半値幅を示している. BTO は室温で分極が (001) 方向に生じるため, より大きな分極の BTO 薄膜を得るには (001) 方向に優先配向していることが望ましい. 図より酸素流量比 10 % の時が, 最も α_{001} が高く半値幅も狭いことがわかった.

図 6.3 及び図 6.4 は, 種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BaTiO₃/Pt/Ti/SiO₂ 構造の *P-E* 及び *J-E* 特性の結果をそれぞれ示している. 図に示されるように, 酸素流量比 10 % で作製された試料は, 最大分極は酸素流量比 0 % の試料にはやや劣るものの, 良好な絶縁性を示した. ここで, 残留分極は 0.52 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で抗電界は 18 kV/cm であった. 良好な絶縁性を示した酸素流量比 10 % を Pt 自立基板上への BTO 成膜の最適条件とした.

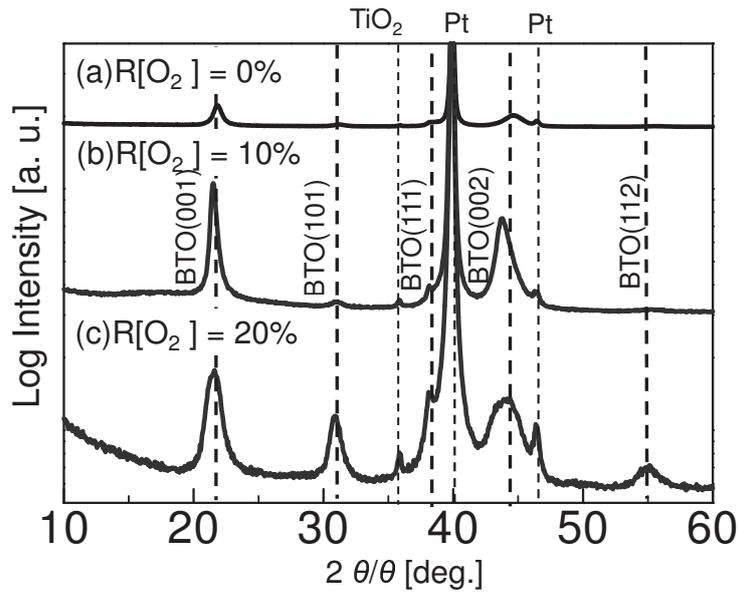


図 6.1 種々の酸素流量比 ($R[O_2]$) で作製された $BaTiO_3$ 薄膜の X 線回折パターン

6.3.2 Pt 自立基板上の $BaTiO_3$ 薄膜

第 3 章で検討した Pt 自立基板作製の最適条件 (C 膜厚 66 nm) に、本章で検討した BTO 成膜の最適条件 (酸素流量比 10%) のもとで Pt 自立基板上への BTO 成膜を行った。図 6.5(a) 及び (b) は、Pt 基板及び Pt 自立基板上へ作製された BTO の XRD パターンを示している。何れの試料からも BTO 由来のピークが検出された。

図 6.6 および図 6.7 は、Pt 基板上及び Pt 自立基板上 BTO 薄膜の $P-E$ 特性及び $J-E$ 特性を示している。図に示されるように、 $P-E$ 特性は、Pt 基板上の試料と比べてヒステリシスが小さく、自立化による分極特性の向上は確認されない (表 6.2)。一方、C 層を 66 nm と従来の 160 nm よりも薄くすることで、絶縁性は 86 kV/cm において $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ から $2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ へ 4 桁以上の改善が確認された。ここで、装置の電流検出下限値は $5 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ である。

6.4 結言

Pt 層剥離のために Pt, SiO_2 基板間に挿入する C 層の膜厚を薄膜化することにより平坦性の高い Pt 自立基板を得た。平坦な Pt 自立基板上に成膜された BTO は従来の BTO/Pt 自立構造に比べて絶縁性が 4 桁以上向上した。

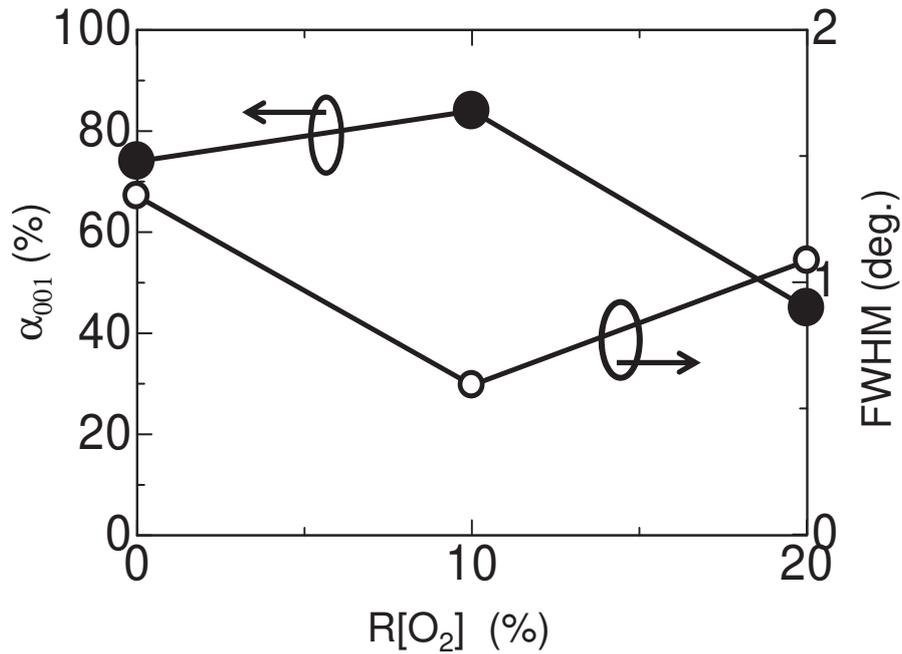


図 6.2 種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BaTiO₃ 薄膜の (001) 強度比 (α_{001}) と (001)X 線回折ピークの半値幅

表 6.2 Pt/Ti/SiO₂ 基板の上に種々の酸素流量比で成膜された BaTiO₃ 薄膜及び最適条件下で作製された BaTiO₃/Pt 自立構造の残留分極及び抗電界^[36]

酸素流量比 [%]	残留分極 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	抗電界 (kV/cm)
0	1.2	29
10	0.52	18
20	0.50	17
10*	0.09	15
Ref.	2.5	50

*自立膜

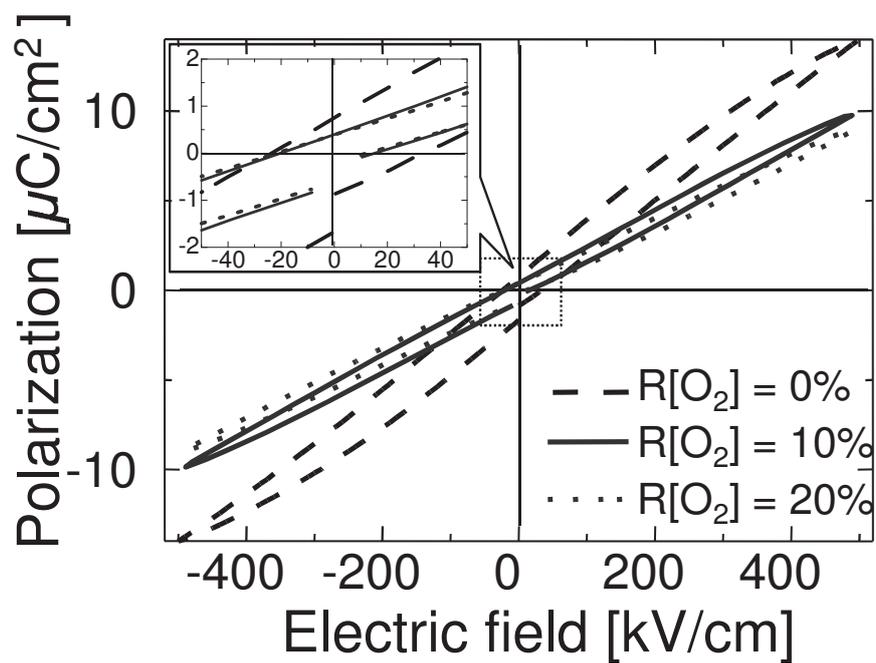


図 6.3 Pt/Ti/SiO₂ 基板の上に種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BaTiO₃ 薄膜の分極—電界強度 (*P-E*) 特性

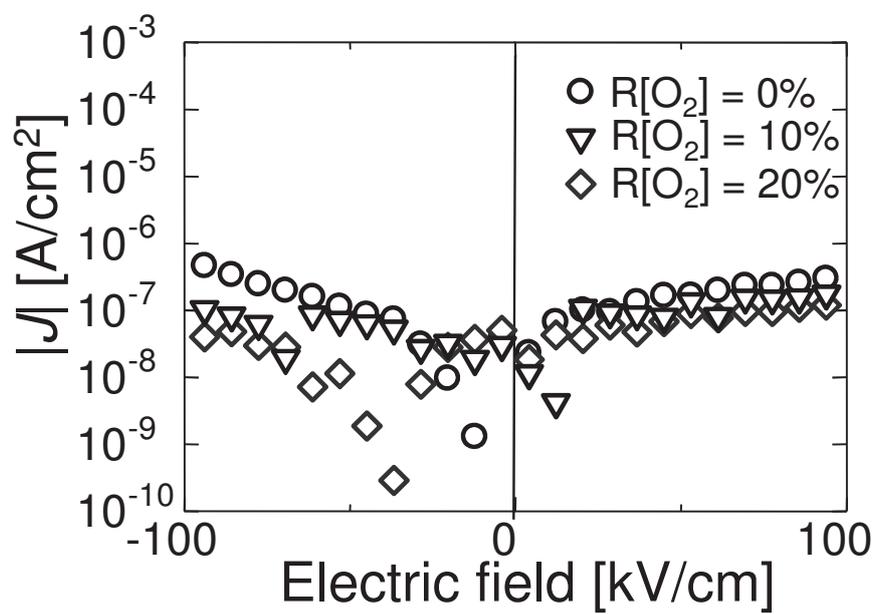


図 6.4 Pt/Ti/SiO₂ 基板上に種々の酸素流量比 (R[O₂]) で作製された BaTiO₃ 薄膜の電流密度—電界強度 (J - E) 特性

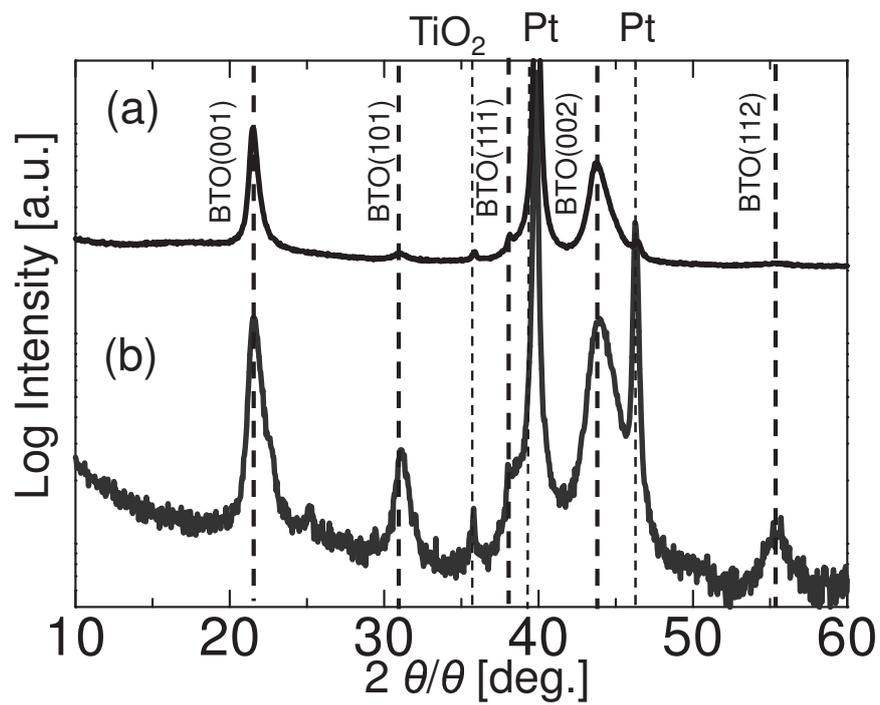


図 6.5 (a)Pt/Ti/SiO₂ 基板上及び (b)Pt 自立基板上へ作製された BaTiO₃ 薄膜の X 線回折パターン

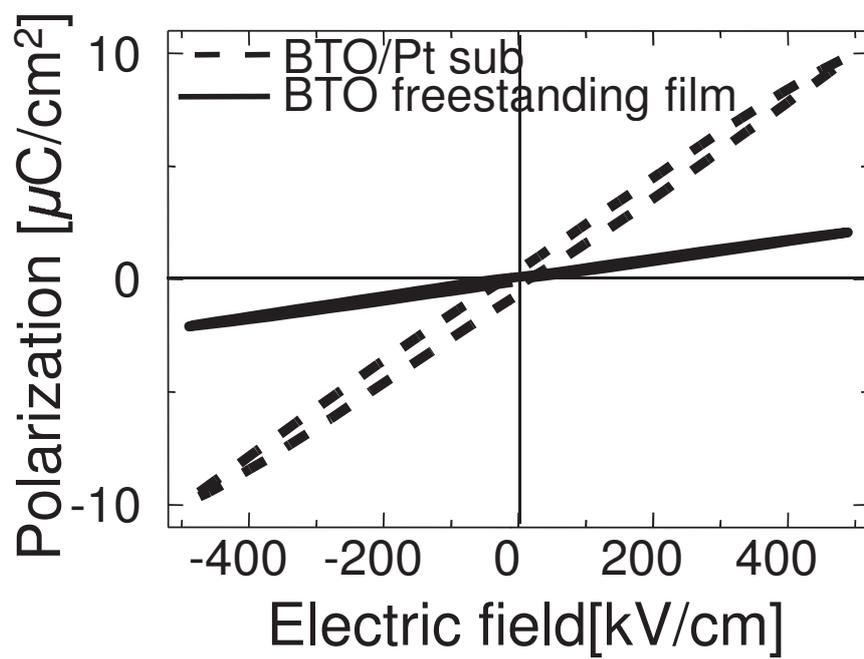


図 6.6 Pt/Ti/SiO₂ 基板上 (点線) 及び Pt 自立基板上 (実線) BaTiO₃ 薄膜の分極—電界強度 (P - E) 特性

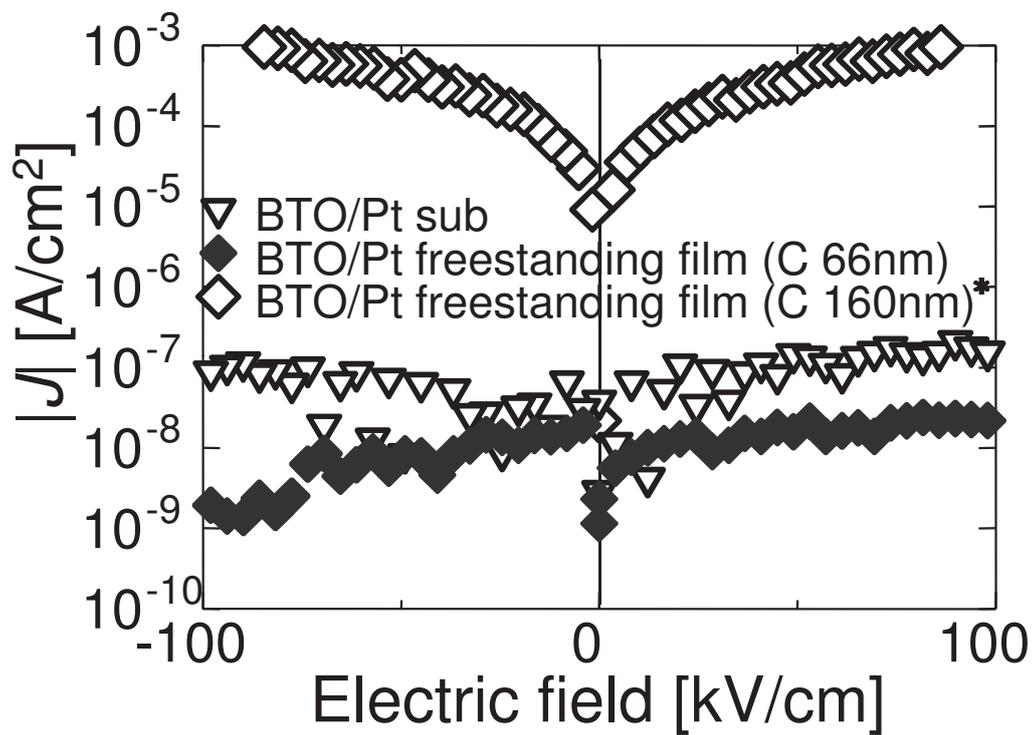


図 6.7 Pt/Ti/SiO₂ 基板上及び Pt 自立基板上 BaTiO₃ 薄膜の電流密度—電界強度 (J - E) 特性 * [121]

第7章 結論

RFマグネトロンスパッタリング法を用いて、種々のPt基板上に高品質なBTO薄膜を作製し、それらの特性評価を行った。その結果から、以下のことが分かった。

(1) 通常より低い基板温度である300 °Cを用いて、(001)優先配向したBTO薄膜を得ることに成功した。いかなるポストアニールなしに、300 °Cという基板温度で、堆積したままで、BTOの結晶構造が得られた例はない。ターゲット・基板間距離を短くすることでスパッタ粒子の散乱を抑え、かつ基板を効率的に活性酸素にさらしたため、低温での成長が可能になったと考えられる。また、得られたBTO薄膜の*J-E*特性は、500 °Cの基板温度で成長させたBTO薄膜のほうが300 °Cの基板温度で成膜したBTO薄膜より絶縁的であった。このことは300 °Cの基板温度で成長したBTO薄膜には酸素欠陥が多く存在することを示している。300 °Cの基板温度では活性酸素の濃度と基板の熱エネルギーだけでは十分に酸化が進まず、酸素欠陥を生じたものと考えられる。基板温度を上げることなく絶縁性を改善するには、ターゲット・基板間距離をより短くする、あるいはRF出力を上げて活性酸素の濃度を上げることで解決が期待できる。

(2) Pt自立基板とPt半自立基板の作製に成功した。Pt自立基板は、Si基板上にカーボン、Ptを成長させ、大気中アニールし、カーボンを蒸発させPtのみを分離させることで得られた。Pt半自立基板は、Pt/Ti/SiO₂基板上にカーボン、Ptの順に堆積すること得られた。Pt半自立基板のみを500 °Cの基板温度、酸素流量比10%で加熱することで、Pt-カーボン間境界がラフになったことが確認された。これは、カーボンが酸素中で加熱されたことにより一部蒸発し、Pt-カーボン間が半自立になったためと考えられる。

(3) RFマグネトロンスパッタリング法により、BTO薄膜をPt基板上及びPt半自立基板上に成長させた。Pt自立基板上及びPt半自立基板上に(001)優先配向したBTO薄膜が成長していることが初めて確認された。特にPt半自立基板については、Pt-カーボン間境界がラフになっていることが確認された。BTO成長時に導入した酸素と基板加熱によりカーボン層が一部蒸発し、Pt-カーボン間が半固定状態となったと考えられる。

(4) Pt半自立基板上のBTO薄膜の*P-E*特性において、Pt基板上のBTO薄膜より大きなヒステリシスが得られた。半固定状態となったため基板からの歪みから解放

されたことが P - E 特性の向上に寄与したと考えられる。これによって、BTO 薄膜において、はじめて基板からの歪みが BTO 薄膜の電気的性質に与える影響を明らかにした。現行の Si 基板を用いた MEMS プロセスでは、基板のある Pt 半自立基板上の BTO のほうが有利であり、今後 PZT に変わる鉛フリー強誘電体デバイスとして実用化が期待される。さらに、半自立構造のカーボン層を完全に除去することで、今までにない方法で中空構造が作製可能であり、新たな MEMS デバイス構造として応用可能である。

本研究における薄膜成長によって得られた知見は広く、他の酸化物薄膜の作製にも利用することができる。また、自立及び半自立の Pt 薄膜の作製法は電極を必要とする場合やフレキシブルな基板が必要な場合など応用範囲が広い。

謝辞

本研究は、鳥取大学大学院工学研究科博士後期課程在学中に、主指導教官の鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻、岸田悟教授のご指導のもとに行われたものである。本研究の機会を与えて頂き、ご指導賜りました岸田悟教授に心から感謝いたします。

本論文をまとめるに当たり、副査として専門的なご助言を頂きました鳥取大学大学院工学研究科情報エレクトロニクス専攻、中井生央教授、大観光徳教授に厚くお礼申し上げます。木下健太郎准教授には本研究を行うに当たり、技術的専門的なご指導だけでなく、一研究者としての姿勢、研究に対するモチベーションをご指導いただき、さらには生活面に至るまで大変お世話になりましたことを心より感謝いたします。

著者の所属する地方独立行政法人鳥取県産業技術センター村江清志理事長、電子・有機素材研究所の小谷章二所長、草野浩幸副所長、高橋智一応用電子科長と福留祐太主任研究員、楠本雄裕研究員を始めとします応用電子科の皆様、現ものづくり大学学長の稲永忍氏（元鳥取県産業技術センター理事長）、現米子工業高等専門学校西本弘之氏（元鳥取県産業技術センター電子・有機素材研究所所長）には本研究を遂行するに当たり格別のご配慮と有益なアドバイスを頂きました。心より感謝申し上げます。

現岡山県立津山工業高等学校の出口恭平氏（元鳥取大学大学院生）、鳥取大学大学院生の三浦寛基氏を始めといたします電子物理工学研究室及び電磁エネルギー応用工学研究室（岸田研究室、木下研究室）の皆様には、本研究に関して多くの有益なアドバイスだけでなく日々の生活にわたりご協力頂きました。心からお礼申し上げます。

最後に、本研究を遂行する間、仕事と学業の両立を献身的に支えてくれた家族に感謝します。

参考文献

- [1] J. Valasek : Phys. Rev. **17** (1921) 475.
- [2] 三洋電機 超音波式リモコン付きカラーテレビ 20-CTR910R :
<http://sts.kahaku.go.jp/sts/detail.php?no=100210021089>.
- [3] 田中恒久, 金岡祐介, 宇野真由美, 村上修一, 山下馨 : 大阪府立産業研究所報告 **26**
(2012) 13.
- [4] Mazda SKYACTIV technology :
<http://www.mazda.co.jp/philosophy/skyactiv/engine/skyactiv-d.html>.
- [5] 京セラニュースリリース 薄型スピーカー :
http://www.kyocera.co.jp/news/2013/0805_ppsp.html.
- [6] EPSON : http://www5.epsondevice.com/ja/sensing_device/gyroportal/about.html.
- [7] B.A. Tuttle, H.N. Al-Shareef, W.L. Warren, M.V. Raymond, T.J. Headley J.A. Voigt, J. Evans and R. Ramesh : Microelectron. Eng., **29** (1995) 223.
- [8] P. F. van Kessel, I. J. Hornbeck, R. Meier and M.R. Douglass : Proc. IEEE, **86**
(1998) 1687.
- [9] Panasonic トピックス : <http://panasonic.co.jp/news/topics/2012/97239.html>.
- [10] キヤノン : http://web.canon.jp/technology/canon_tech/explanation/cp_tech.html.
- [11] J. Lu, T. Ikehara, Y. Zhang, T. Mihara, T. Itoh and R. Maeda: Microelectron. Eng., **86** (2009) 1208.
- [12] R. Herdier, M. Detalle, D. Jenkins, C. Soyer and D. Remiens: Sens. Actuators A, **148** (2008) 122.
- [13] W. S. Lee and S. S. Lee: Sens. Actuators A, **144** (2008) 367.
- [14] T. Kobayashi, J. Tsaur and R. Maeda : Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) 7078.
- [15] K. Tonisch *et al.* : Sens. Actuat. A, **132** (2006) 658.
- [16] T. Hinoki, K. Yazawa, K. Kinoshita, K. Ohmi and S. Kishida : physica status solidi (c), **7** (2010) 1559.

- [17] K. Nomura *et al*: Nature **432** (2004) 488.
- [18] N. Kamehara, Y. Imanaka, M. Hida and K. Kurihara : Joint Fall Meeting of The American Ceramic Society, No. E-10-96F(October 31, 1996).
- [19] 環境省 HP より : <http://www.env.go.jp/index.html>.
- [20] 日本 AEM 学会編 「無鉛圧電セラミックス・デバイス」 (養賢堂 2008 年).
- [21] H. Song and W. Ma : Cera. Int., **37** (2010) 877.
- [22] 楠本 慶二 著 : 「強誘電体・圧電体理解に関する図集」 (2007 年)
- [23] H.Kawai : Jpn. J. Appl. Phys. **8** (1969) 975.
- [24] S. Fujisaki, H. Ishikawa and Y. Fujisaki : Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 162902.
- [25] Finlay D. Morrison, Derek C, *et al.* : J. Am. Ceram. Soc., **81** [7] (1998) 1957-1960.
- [26] Chune Peng, Jing-Feng Li and Wen Gong : Mater. Lett., **59** (2005) 1576-1580.
- [27] S. Wada and T. Tsurumi : Br. Ceram. Trans., **103** (2004) 93.
- [28] E. Wainer and A.N.Salomon: Elec. Rep. **8** (1942)-Titanium alloy Mfg. Co.
- [29] B. M. Vul and L. M. Goldman: C. R. USSR **46** (1945) 139.
- [30] 小川建男 : 物性論研究 **6** (1947) 1.
- [31] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley and Laszlo Tisza : Ind. Eng. Chem., **38** (1946) 1097.
- [32] S. Roberts : Phys. Rev., **71** (1947) 890.
- [33] 村田製作所社史 : <http://www.murata.co.jp/corporate/history/chapter02.html>.
- [34] G. N. Howatt, R. G. Breckenridge and J. M. Brownlow : J. Am. Ceram. Soc., **30** (1947) 237.
- [35] 太陽誘電 製品・技術紹介 :
<http://www.yuden.co.jp/jp/product/tech/column/20120700.html>.
- [36] J. B. Xu, B. Shen and J. W. Zhai: Appl. Surf. Sci., **255** (2009) 5922.
- [37] P. Vitanov, A. Harizanova, T. Ivanova, D. Velkov, Zd. Raytcheva : Vacuum **69** (2002) 371.
- [38] M. A. McComick and E. B. Slamovich : J. Euro. Cera. Soc., **23** (2003) 2143.

- [39] S. B. Mi, C.L. Jia, T. Heeg, O. Trithaveesak, J. Schubert and K. Urban : J. Cryst. Growth, **283**, (2005) 425.
- [40] Y. Yang, J. Yao, J. Li, J. Das and D. Viehland : Thin Solid Films, **518** (2010) 5806.
- [41] M. Minnekaev, K. Bulakh, A. Chouprik, W. Drube, P. Ershov, Yu. Lebedinskii, K. Maksimova and A. Zenkevich : Microelectron. Eng. **109** (2013) 227.
- [42] M.C. Wang, F.Y. Hsiao, C.S. His and N.C. Wu : J. Cryst. Growth, **246** (2002) 78.
- [43] Y.K. Vayunandana Reddy and D. Mergel : Physica B **391** (2007) 212.
- [44] T. L. Rose, E. M. Kelliher, A. N. Scoville and S.E. Stone : J. Appl. Phys., **55** (1983) 3706.
- [45] M. Matsuoka, K. Hoshino and K. Ono : J. Appl. Phys., **76** (1994) 1768.
- [46] K. Harada, S. Kishida, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 3590.
- [47] K. Harada, S. Kishida, *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) 4297.
- [48] W.D. Royer and V. Kmetik : Electron. Lett., **28** (1992) 1828.
- [49] A.L. Kholkin, Ch. Wutchrich, D.V. Taylor, N. Setter: Rev. Sci. Instrum., **67** (1996) 1935.
- [50] L. Qiao and X. Bi : Journal Crystal Growth, **310** (2008) 2780.
- [51] Tomasz M. Stawski, Wouter J.C. Vijselaar, Ole F. Göbel, Sjoerd A. Veldhuis, Brian F. Smith, Dave H.A. Blank, Johan E. ten Elshof : Thin Solid Films **520** (2012) 4394.
- [52] W.C. Shih, Y.S. Liang and M.S. Wu : J. Jpn. Appl. Phys., **47** (2008) 7475.
- [53] J. W. Lee, C.S. Park, J. H. Jo and H.E.Kim: App. Phys. Lett., **91** (2007) 072903.
- [54] K. Terada, T. Suzuki, I. Kanno and H. Kotera: Vacuum, **81** (2007) 571.
- [55] Kwi-Il Park, Sang Yong Le, *et al.* : Electrochemical and Solid-State Letters, **13** (2010) 7.
- [56] G. Shirane and K. Suzuki : J. Phys. Soc. Jpn., **3** (1952) 333.
- [57] E. Sawaguchi: J. Phys. Soc. Jpn., **5** (1953) 615.
- [58] B. Jaffe *et al.* : J. Appl. Phys., **25** (1954) 809.

- [59] 奥山雅則 : 応用物理, **78** (2009) 937.
- [60] T.Mitsui and W. Reddish : Phys. Rev. , **124** (1961) 1354.
- [61] G. Shirane and K. Suzuki : J. Phys. Soc. Jpn. **6** (1951) 274.
- [62] S.M. Neirman : J. Mater. Sci., **23** (1988) 3978.
- [63] B. Aurivillius : Arkiv Kemi, **1** (1949) 463, 499.
- [64] B. Aurivillius : Arkiv Kemi, **2** (1950) 519.
- [65] B. Aurivillius : Arkiv Kemi, **5** (1952) 39.
- [66] G.A. Smolenskii *et al.*: Sov. Phys.-Solid State, **1** (1959) 149.
- [67] E.C. Subbarao : J. Chem. Phys., **34** 695.
- [68] E.C. Subbarao : J. Phys. & Chem. Solids, **23** (1962) 665.
- [69] E.C. Subbarao : J. Amer. Ceram. Soc., **45** (1962) 166.
- [70] T. Tani : R & D Review of Toyota CRDL, **36** (2001) 19.
- [71] Y. Chui, X. Fu and K. Yan : J. Inorg. Organomet Polym. **22** (2012) 82.
- [72] Y. Saito, H.Takao, *et al.* : Lead-free piezoceramics, Nature, **432** (2004) 84.
- [73] Yannan Qian , Rui Wang , Biao Wang , Chao Xu , Lili Xing , Yanling Xu : J. Mol. Struct. **1035** (2013) 101.
- [74] PDT ラボラトリー 高結合 KNbO₃ 結晶 :
<http://www.moon.sannet.ne.jp/naks/kn.html>.
- [75] 塩寄 忠 著 ”強誘電体材料の応用技術”, (2001).
- [76] N. Kamehara, Y. Imanaka, M. Hida and K. Kurihara : Joint Fall Meeting of The American Ceramic Society, No. E-10-96F(October 31, 1996)
- [77] A.I. Ali, C.W. Ahn and Y.S. Kim : Cera. Int., **39** (2013) 6623.
- [78] S. Wada and T. Tsurumi : Br. Ceram. Trans., **103** (2004) 93.
- [79] M.S. Tomar, R.E. Melgarejo and S.P. Singh : Microelectron. J. **36** (2005) 574.
- [80] T. Takenaka and K. Sakata : Ferroelectrics, **94** (1989) 175.
- [81] Y. Li Y. -J. Dai, H. -Q. Wang, T. Sun, W. Xu and Z. -W. Zhang: Mater. Lett. **89** (2012) 70.

- [82] W.J. Maeng, I. Jung, J.Y. Son : J. Cryst. Growth., **349** (2012) 24.
- [83] Y. Guo, K. Kakimoto and H. Ohsato : Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 4121.
- [84] L. Zhang, R. Chu, S. Zhao, G. Li and Q. Yin : Mate. Sci. Eng. B, **116** (2005) 99.
- [85] T. Jardiel, A.C. Caballero, J.F. Fernandez and Marina Villegas : J. Euro. Cera. Soc., **26** (2006) 2823.
- [86] D. Fasquelle, A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, S. Deputier, A Perrin and J.C. Carru : Thin Solid Films, **518** (2010) 3432.
- [87] K. Matsumoto, Y. Hiruma, H. Nagata and T. Takenaka : Cera. Int., **34** (2008) 787.
- [88] X.W. Wen, X.L. Jiang, L.J. Han and Y.T. Tan : Vacuum, **75** (2004) 99.
- [89] V. Bornand, Ph. Papet : Mater. Chem. Phys., **92** (2005) 424.
- [90] Wenfeng Liu and Xiaobing Ren : Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 257602.
- [91] W. Sakamoto, Y. Hamazaki, H. Maiwa, M. Moriya, T. Yogo : Thin Solid Films, **518** (2010) 4256.
- [92] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu and H. Du : Cera. Int., **33** (2007) 1041.
- [93] S. Yang, H. Bao, C. Zhou, Y. Wang, X. Ren, Y. Matsushita, Y. Katsura, M. Tanaka, K. Kobayashi, X. Song and J. Gao : Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 197201.
- [94] 幸塚広光 「プラスチック上にセラミック薄膜を形成」 Kansai University News Letter **27** (2011) 9.
- [95] 草野英二著 「はじめての薄膜作製技術」 (工業調査会 2006年)
- [96] 小林 春洋 著, "スパッタ薄膜", 日刊工業新聞社, (1993).
- [97] 麻蒔 立男 著, "薄膜作製の基礎", (1986).
- [98] H. Daniel Chen *et al.* : J. Am. Ceram. Soc. **79** (1996) 2189.
- [99] A. Kumar and G. M. Whitesides. Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 2002.
- [100] A.Kumar, H.A.Biebuyck *et al.* : Applications in materials science, **10** (1994) 1498.
- [101] S. T. Lee, N. Fujimura and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys., **34** (1995) 5168.
- [102] T. Nagatomo and O.Omoto: Jpn. J. Appl Phys. **26** Suppl.26-2 (1987) 11.

- [103] Q. X. Su, T. A. Rabson, M. Robert, J. X. Z. Xiong and S.C. Moss: Thin solid films, **305** (1997) 227.
- [104] Y. C. Liang and Y.C. Liang : Scripta Materialia **61** (2009) 117.
- [105] J. P. Chu, T. Mahalingam C. F. Liu and S. F. Wang : J. Mater. Sci., **42** (2007) 346.
- [106] C. Kittel : Introduction to Solid State Physics eighth edition (John Wiley and Sons, Inc., New York, 2005) p. 71.
- [107] Liang Qiao, Xiaofang Bi : Journal Crystal Growth, **310** (2008) 2780.
- [108] C. H. Wu, J.P. Chu, S. F. Wang : J. Appl. Phys., **98** (2005) 026109.
- [109] M. H. Francombe : Thin Solid Films, **13** (1972) 413.
- [110] Y. Guo, K. Suzuki, K. Nishizawa, T. Miki and K. Kato : J. Cryst. Growth **284** (2005) 190.
- [111] M. Suzuki, Y. Kobayashi, S. Aoyagi, H. Tajiri and T Nagahara : IEEEJ Trans. SM, **129** (2009) 295.
- [112] S. J. Kim, K. I. I. Hong and D. K. Choi : Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003)1475.
- [113] M.S. Tomar, R.E. Melgarejo and S.P. Singh : Microelectron. J. **36** (2005) 574.
- [114] C. H. Wu, J.P. Chu, S. F. Wang, T. N. Lin, W. Z. Chang and V.S. John : Surf. Coat. Technol., **202** (2008) 5448.
- [115] K. Tanaka, K. Suzuki, D. Fu, K. Nishizawa, T. Miki and K Kato : Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 6525.
- [116] A.R. Meier, F. Niu and B.W. Wessels : J. Cryst. Growth, **294** (2006) 401.
- [117] S. Song, J. Zhai andd X. Yao : Mater. Sci. Eeng. B, **145** (2007) 28.
- [118] N. Shu, A. Kumar, M.R. Alam H.L. Chan and Q. You : Appl. Surf. Sci., **109/110** (1997) 366.
- [119] X.W. Wang, X. Wang, W.J. Gong, Y.Q. Zhang, Y.L. Zhu, Z.J. Wang and Z.D. Zhang : Thin Solid Films, **520** (2012) 2785.
- [120] H. Huang and X. Yao : Cera. Int., **30** (2004) 1535.
- [121] D. Yoshida, K. Kinoshita, K. Deguchi, T. Takahashi, K. Ohmi and S. Kishida : J. Vac. Soc. Jpn. Vol.53, **10** (2010) 371.

研究業績

査読付学術論文 (査読付きプロシーディング含む)

- (1) 吉田 大一郎, 西 崇宏, 岸田 悟
”高周波マグネトロンスパッタリング法における Pb(Zr, Ti)O₃ 膜のターゲット依存性” Journal of the Vacuum Society of Japan, **51**, No.3, p118, 2008.
- (2) 吉田 大一郎, 木下 健太郎, 出口 恭平, 高橋 智一, 大観 光徳, 岸田 悟
”高周波マグネトロンスパッタ法による BaTiO₃/Pt 自立膜の作製と評価” Journal of the Vacuum Society of Japan, **53**, No.5, p371, 2010.
- (3) 吉田 大一郎, 木下 健太郎, 三浦 寛基, 高橋 智一, 岸田 悟
”BaTiO₃/Pt 薄膜の自立化に伴う特性変化” Journal of the Vacuum Society of Japan, **55**, No.8, p399, 2012.
- (4) 吉田 大一郎, 木下 健太郎, 三浦 寛基, 岸田 悟
”RF マグネトロンスパッタ法による BaTiO₃ 薄膜の低温堆積と評価” Journal of the Vacuum Society of Japan, **56**, No.10, p417, 2013.
- (5) Dai-ichiro Yoshida, Kentaro Kinoshita, Hiroki Miura and Satoru Kishida
” Fabrication and Characterization of BaTiO₃/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ Structures” JPS Conference Proceedings, in press.

国際会議・発表

- (1) Dai-ichiro Yoshida, Kentaro Kinoshita and Satoru Kishida :
”Composition Control of PZT Films Grown Using Na-doped Targets” Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia, Matsue, Japan, October 28-31, 2008,
- (2) Dai-ichiro Yoshida, Kentaro Kinoshita, Kyohei Deguchi, Tomokazu Takahashi, Kohtoku Ohmi and Satoru Kishida :
”Electrical and Mechanical Characterization of BaTiO₃/Pt Freestanding Films” 20th Academic Symposium of MRS-Japan, Yokohama, Japan, December 20-22, 2010.
- (3) Dai-ichiro Yoshida, Kentaro Kinoshita and Satoru Kishida :
”Fabrication and Characterization of BaTiO₃/Pt/C/Pt/Ti/SiO₂ Structures” The 12th Asia Pacific Physics Conference, Makuhari, Japan, July 14-19, 2013.

- (4) Dai-ichiro Yoshida, Kentaro Kinoshita and Satoru Kishida :
” Characterization of BaTiO₃ Thin Films on the Pt Substrates Including Carbon Layers” 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto, Japan, September 16-20, 2013.

国内会議・発表

- (1) 吉田 大一郎, 西 崇宏, 岸田 悟
” RF マグネトロンスパッタによる Pb(Zr,Ti)O₃ 膜のターゲット依存性” 第 48 回 真空に関する連合講演会, 14p-13, 2007.
- (2) 出口恭平, 吉田大一郎, 花田明紘, 木下健太郎, 岸田悟
”BaTiO₃ 薄膜の配向性制御” 応用物理学会中国四国支部学術講演会, 2009.
- (3) 吉田 大一郎, 木下 健太郎, 出口 恭平, 高橋 智一, 大観 光徳, 岸田 悟
” RF マグネトロンスパッタによる BTO/Pt 自立膜の作製と評価” 第 50 回 真空に関する連合講演会, 6Ba-2, 2009.
- (4) 吉田 大一郎, 出口 恭平, 高橋 智一, 大観 光徳, 木下 健太郎, 岸田 悟
” フレキシブル BTO 薄膜の作製と評価” 第 70 回 2009 年秋季 応用物理学会学術講演会, 10a-L-3, 2009.
- (5) 三浦寛基, 木下健太郎, 吉田大一郎, 岸田悟
”RF マグネトロンスパッタ法による BaTiO₃ の低温成膜” 第 52 回真空に関する連合講演会, 17P-29, 2011.
- (6) 吉田大一郎, 木下健太郎, 三浦寛基, 高橋智一, 岸田悟
”BaTiO₃ 薄膜の自立化に伴う特性変化” 第 52 回真空に関する連合講演会, 17P-28, 2011.

学位論文の章と研究業績（学術論文）の対応

表 7.1 学位論文の章と研究業績の対応

	関連論文題目	雑誌名
第3章	高周波マグネトロンスパッタ法による BaTiO ₃ /Pt 自立膜の作製と評価	J. Vac. Soc. Jpn. Vol.53, No.5, pp. 371 - 373, 2010.
第4章	RF マグネトロンスパッタリング法による BaTiO ₃ 薄膜の低温堆積と評価	J. Vac. Soc. Jpn. Vol.56, No.10, pp. 417 - 421, 2013.
第5章	Fabrication and Characteristiics of BaTiO ₃ /Pt/C/Pt/Ti/SiO ₂ Structures	JPS Conf. Proc., in press.
第6章	BaTiO ₃ 薄膜の自立化に伴う特性変化	J. Vac. Soc. Jpn. Vol.55, No.8, pp. 399 - 402, 2012.