

チタン酸バリウム材料の化学結合状態
分析と電界-変位特性

2014年7月

關 雅志

目次

第1章 序論	1
1.1 研究の現状	1
1.2 研究目的と論文の構成	4
第2章 BaTiO ₃ 単結晶における構成元素の化学結合状態分析	6
2.1 序言	6
2.2 X線光電子分光法と選択スパッタリング	6
2.3 実験方法	12
2.4 実験結果と検討	13
2.5 結言	19
第3章 光干渉方式による強誘電薄膜の変位計測法の開発	21
3.1 序言	21
3.2 実験原理と方法	21
3.3 実験結果と検討	28
3.4 結言	31
第4章 光干渉方式によるBaTiO ₃ 薄膜の変位測定	34
4.1 序言	34
4.2 レーザードップラーの振動計	34
4.2.1 実験方法	34
4.2.2 実験結果と検討	39
4.3 光干渉方式	43
4.3.1 実験方法	43
4.3.2 実験結果と検討	44
4.4 結言	55
第5章 結論	57
謝辞	61

参考文献.....	62
研究業績.....	68

第1章 序論

1.1 研究の現状

強誘電素子は、印加された圧力を電圧に変換し、印加された電圧を圧力に変換する圧電効果を持つことが特徴である。強誘電デバイスは、デジタルカメラの手ぶれ検知、カーナビ、自動車の角速度センサー、カイザー方式のインクジェットプリンタなどの様々な分野で使用されている^[1-4]。アクチュエータやセンサー用の強誘電体としては、優れた圧電特性を有する $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) のペロブスカイト型強誘電体は、今まで広く用いられており、個々の元素からなる酸化物を焼結することで合成されている。PZT は高い圧電特性や使用可能な温度 (約 320 °C) が高いが、鉛を 60~70 重量%程度含有している。近年の環境保護への関心の高まりから 2006 年に EU 諸国による RoHS 指令^[5]を発端として国際的に鉛などの有毒な材料を含む電子・電気機器 (例えば、鉛ハンダや一部セラミクスコンデンサなど) の上市が規制された。PZT は RoHS 規制の対象となるが、代替となる材料が未だ存在しないため規制を免れている (2014 年時点)。生態学的見地及び公害防止の面から鉛を含有しない強誘電体材料の開発が望まれている。

現在、 BaTiO_3 (BTO)、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Bi 層状系)、 KNbO_3 (Nb 系) などの無鉛強誘電材料が研究されている。Bi 層状系や Nb 系は作製コストが高く、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。その上、作製方法や結晶構造が PZT と大きく異なるため実用化するには新たに設備を整えなければならない。一方、BTO は結晶構造が PZT と同じペロブスカイト構造なので、作製コストが安価で分極が容易である。さらに BTO に少量の不純物をドーピングすることで PZT に迫る特性を示したという報告もある^[6-9]。

しかし、PZT と BTO はどちらもセラミクスで実用化されており、強誘電材料の単結晶と薄膜形態での実用化は、近年始まったばかりである。強誘電単結晶は、薄膜やセラミ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・圧電特性を有するため、大型の単結晶作製に関する研究が進められている。強誘電薄膜は、各種の電子部品の小型化及び高性能化によって、高精細かつ高速インクジェットプリンタのヘッド用アクチュエータなどで応用分野が広がってきている^[10-14]。これらの強誘電単結晶や薄膜の評価は、セラミクスで確立された評価方法を用いているが、単結晶と薄膜はセラミクスと形態が異なるため、適応できない場合もある^[15]。

次に、強誘電材料の歴史を箇条書きにする。

- ・ 1880 年に水晶結晶の圧電性発見

ピエール・キュリー、ジャック・キュリー兄弟による水晶結晶の実験によって圧電性が発見された。

- ・ 1921 年にロッシュ塩の圧電性発見

現在に至るまでに多くの強誘電体材料が発見され、さらに強誘電材料への研究・応用が広がっていったが、1940 年以前はロッシュ塩とリン酸二水素カリウム (KDP) 系の 2 種類の強誘電材料しか知られていなかった。

- ・ 1940 年に強誘電体 BTO の圧電性発見

Wainer, Salmon, Ogawa, Wul と Golman によって独立に BTO が発見された。BTO は非常に高い誘電率をもち、その温度依存性や周波数依存性にも特徴があった。それらの特徴を生かして所望の温度特性や高出力特性を得るために組成や添加物を研究し、最初の強誘電トランスデューサーには BTO が使われ、各種応用に開発されてきた。

- ・ 1950 年に強誘電体 PZT の圧電性発見

Jaffe らによって固溶系の研究が開始され、ある組成では顕著な圧電性を示すことが発見された。特に菱面体晶と正方晶の境界であるモルフォトロピック相境界近傍の組成では最大の圧電性が得られることがわかり、その後の強誘電セラミックスの応用にはほとんど PZT が用いられた。近年 PZT 系 3 成分固溶体の開発は、それぞれの応用に合わせて必要な特性を決め、その特性が出せる材料を生産するまでに進歩した。

- ・ 1969 年に高分子材料 (PVDF) の圧電性発見

Kawai らによって発見された PVDF は、製造工程中の延伸によって圧電性を示すようになる。このような強誘電高分子材料はトランスデューサーへ応用が期待されている。

- ・ 1978 年に強誘電複合材料の発見

Newnham らによって発見された強誘電複合材料は、強誘電セラミックスと高分子材料によって構成されているが、混合比率や材料配列などの設計によってさまざまな応用に対応することが可能である。最近の単結晶製造技術の進歩によって大きくて高品質な結晶が成長できるようになり^[16]、大変位アクチュエータや医療用超音波用高周波トランスデューサーへの応用がにわかに脚光を浴びるようになってきた。

このように発見されてきた実用的な強誘電／電歪材料には、一般組成式が ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を持つものが多い (図 1.1)。この構造の物質には結晶対称性の高い高温相 (立方晶常誘電相) から降温するにつれて中心対称性をもたない強誘電相へと相転移するものが多いからである。相転移点 (キュリー温度) が高温にある物質は室温で圧電性を示し、室温近傍あるいは室温以下にあるものは電歪効果を示す。この後者の場合、キュリー点の直上ではポテンシャルの非調和性が大きいために、電歪も異常に大きくなる。この種の物質は、BTO やジルコン酸鉛 ($PbZrO_3$) などの単成分系とともに、それら

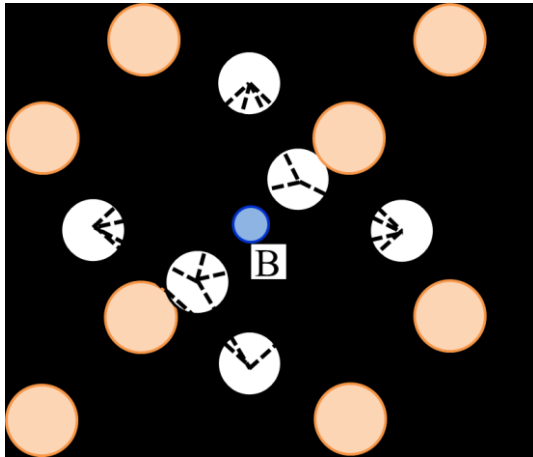


図 1.1 ペロブスカイト型結晶構造 (ABO₃型)

の固溶系 (A (B, B') O₃) などや A²⁺ (B_{3/2}⁺), A²⁺ (B_{1/3}³⁺ B'_{2/3}⁵⁺) などの複合形派生系を形成しやすいため, こうしたフレキシビリティが材料設計では重要である.

図 1.2 に上述の複合ペロブスカイトの B 位置イオンが序列配列をとったときの結晶構造を示す. B と B' が無秩序に配列するときは, 単純型に帰着する.

上記で説明した構造を持つ代表的な強誘電材料の各パラメータを表 1.1 に示す.

表 1.1 代表的な強誘電材料の圧電特性^[17]

化合物	結晶構造	T _c [°C]	k _p	d ₃₃ [pC/N]	備考
PZT	MPB	420	0.53	400	—
BTO	正方晶	135	0.35	191	—
(Bi,Na) TiO ₃	菱面晶	320	0.45	97	分極困難
(Bi,K) TiO ₃	正方晶	380	—	100	焼成困難
KNbO ₃	斜方晶	435	0.20	90	焼成困難
K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃	斜方晶	420	0.45	98	—
Na _{0.88} Li _{0.12} NbO ₃	菱面晶	320	0.42	40	—

強誘電材料の形態には単結晶, 薄膜, セラミクスがあり, 強誘電単結晶は表面に炭酸塩等の汚染層が存在するので, 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^[18]. 強誘電単結晶表面の清浄化や構成元素の化学結合状態分析には, X線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) が有効である. しかし, 単原子 Ar イオンによるエッチングによって選択スパッタリングが発生し, 強誘電単結晶を構成する元素の価数が変わることが報告されている^[19-21]. そのため, 正確な化学結合状態の分析を行うためには, 選択スパッタリングを抑制する方法の開発が必要である.

強誘電薄膜は構造上基板が必要なので, 基板から受ける拘束や熱膨張係数の

違いによって薄膜に亀裂が発生し、それが原因で圧電特性が劣化することが報告されている^{[22][23]}。強誘電薄膜の圧電定数の評価方法は、IRE 標準規格である共振・反共振法^[24]、圧電体への応力を加えた際に正圧電効果により発生する電荷量を用いて評価するダイナミック・ロード法^[25]などが挙げられる。しかし、強誘電薄膜は基板からの影響があるため、同じ強誘電薄膜でも測定サンプルの形状によって電圧に対する変位量が異なる。そのため、強誘電薄膜の変位評価は、レーザーや AFM を用いた逆圧電効果の膜厚変化測定、基板ウェハーに応力を印加し圧電効果により発生する電荷測定、微細加工したマイクロアクチュエータの形状変化・変位特性評価などの方法が一般的に用いられている^[26-33]。実際に製品応用する場合、強誘電薄膜を成膜した強誘電デバイスの変位特性は重要であり、短時間で強誘電デバイスの変位量や面内分布を測定できる方法が必要不可欠である。現状では、実用化された強誘電デバイスの変位量などを計測するシステムはなく、また、BTO 材料の表面・界面特性に関する研究は十分でない。

1.2 研究目的と論文の構成

本研究の目的は、強誘電材料を用いた製品の開発や製造をするためには、強誘電材料の圧電特性を正確に把握しておく必要がある。圧電特性は、電気信号によって結晶内で原子がお互いに微小変位 (0.01 nm 程度) することで起こるため、結晶中の原子位置や隣接する原子との化学結合状態を把握することが非常に重要である。本研究は、強誘電材料である BTO における構成元素の化学結合状態分析と、強誘電デバイス製品の製造ラインで変位特性を評価できる方法を確立することが目的である。前者の分析法では BTO 単結晶を用いて、後者の測定方法では BTO 薄膜を用いた。これによって、研究の現状で述べたように、BTO 材料の構成元素の化学結合状態と、電界-変位特性のデバイス特性との関連を明らかにすることができる。

本論文は、以下の 5 章で構成されている。

第 1 章では、本研究の背景と強誘電材料の圧電特性の現状を記述するとともに、本研究の目的や、本論文の構成についてまとめた。第 2 章では、表面分析と構成元素の化学結合分析の原理・方法を記述するとともに、問題点を明確にし、その原因について考察を行う。改善策として、Ar ガスクラスターイオンビーム(Ar-GCIB) エッチング法を提案する。BTO 単結晶を用いて Ar-GCIB エッチング法が選択スパッタリングを抑制できることを示し、より厳密な化学結合状態を評価した。第 3 章では、変位評価の原理・方法を記述するとともに、白色光干渉法の原理および変位測定方法を記述した。PZT 薄膜を成膜した評価サン

ブルの変位測定することで、白色光干渉法の有効性を示す。第 4 章では、本研究で提案する白色光干渉法による変位測定方法の測定精度を議論するために、レーザードップ振動計 (LDV) の原理および変位測定方法を記述した。変位測定での評価サンプル形状の重要性を記述し、最適な評価サンプル形状の設計方法を提案した。この設計方法を用いて BTO 薄膜を成膜した評価サンプルを作製し、白色光干渉法と LDV 法で変位測定を行い、その測定結果を比較することで白色光干渉法の測定精度について考察を行う。その測定精度は、実用的なものであることを示す。最後に第 5 章では、本研究で得られた成果をまとめるとともに、本研究の意義および社会的な効果について言及する。

第 2 章 BaTiO₃ 単結晶における構成元素の化学結合状態分析

2.1 序言

強誘電材料の表面近傍と厚さにおける構成元素の結合状態を分析するためには、ドライエッチング技術が必要不可欠である。従来の単原子による Ar イオンエッチング (Ar モノマーイオンエッチング) 法は、イオン化した Ar 原子が試料内部の深くまで侵入するので、構成元素をスパッタする量は、原子量に依存する。一般に酸化物において、気体はスパッタされやすく、金属は酸化されにくい (選択スパッタリング)。これによって酸化物などの場合には、構成元素の化学結合状態が変化する。選択スパッタリングを抑制して、遷移金属酸化物や高分子材料の厚さ方向分析や表面クリーニングを可能とする低加速・低照射量によるスパッタ法が早くから提唱されてきた。しかし、この技術はイオン照射時のイオン電流密度が低いため、エッチングレートが著しく低下する。そのため、実際の材料に対して有効なエッチングレートを得ることは困難とされてきた。

実用的なエッチングレートで、選択スパッタリングを抑制する方法として、近年 Ar ガスクラスタライオンビーム (Ar Gas Cluster Ion Beam: Ar-GCIB) エッチング法が提案された^[34]。Ar-GCIB エッチング法は、Ar 原子をクラスター化してからイオン化するので、クラスターイオンがもつ運動エネルギーはクラスターイオンを構成している Ar 原子に均一に分配される。そのため、1 個の Ar 原子が持つ運動エネルギーは、単原子による Ar モノマーイオンエッチング法に比べて Ar-GCIB エッチング法では小さくなるので、結合状態の変化が抑制される^[35]。結合状態の変化は、クラスター構成原子数が多いほど少なくなる。また、クラスターイオンは評価サンプル表面に衝突すると表面付近の原子が水平方向に離脱する割合が多くなり、基板深くまで侵入するイオンが減少することが確認できる。この現象はラテラルスパッタリングと呼ばれ、クラスターイオン衝突の特徴的な現象である^[36-39]。

本研究では、Ar-GCIB エッチング法により BaTiO₃ (BTO) 単結晶表面をエッチングし、Ar-GCIB が BTO 表面に与える影響、例えば表面の不純物除去や構成元素の化学結合状態などを明らかにした。BTO 単結晶は他の強誘電単結晶よりも比較的大型のサイズの単結晶が作製しやすいので、評価に必要なサイズの結晶を入手することができる。

2.2 X 線光電子分光法と選択スパッタリング

プローブ光を試料に入射もしくは接触させ、試料との相互作用の結果として現れる現象を何らかの形態あるいは出力として検出する。ここでは組成 (定量) 分析に有効な例として、プローブ光を電子線とした場合に検出される信号の模式を図 2.1 に示す。ここで、2 次電子は発生深さが 10^{-10} m オーダーであり、反射

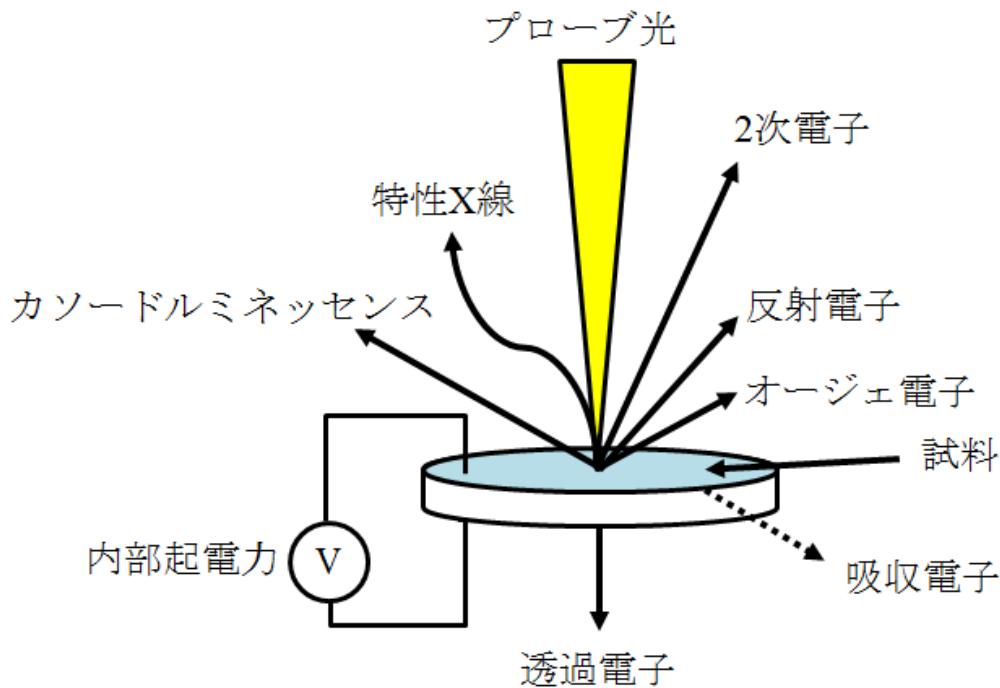


図 2.1 電子線が試料へ入射したときに得られる信号の模式図^[40]

電子とともに走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) の主力信号である。反射電子は専用の検出器により原子番号に応じたコントラストを生じ、大まかな組成像となる。オージェ電子は極表面から放出される遷移電子で、オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) 分析装置の主力信号である。カソードルミネッセンスは発光現象で、発光ピーク位置により物質を同定でき組成が求められる。特性 X 線は構成元素特有の X 線で電子線マイクロアナライザ (Electron Probe MicroAnalyser : EPMA) の主力信号で精度の高い組成分析ができる。また、物質が $1\mu\text{m}$ 以下の単独薄膜では裏側面にも種々の情報が放出される。

X 線をプローブ光とした場合には、元素特有の蛍光 X 線を主力信号とした蛍光 X 線分光法 (X-ray Fluorescence Analysis : XRF) , 極表面の遷移電子を主力信号とした X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) がある。イオンをプローブ光とした 2 次イオン質量分析法 (Secondary Ionization Mass Spectroscopy : SIMS) は 2 次イオンを主力信号としている。SIMS には深さ方向分析が主な用途である Dynamic-SIMS (D-SIMS) と、表面構造分析が主な用途である Static-SIMS (S-MIMS) がある。高速粒子 (MeV プロトン) の He^+ イオンをプローブとしたラザフォード背面散乱法 (Rutherford Backscattering Spectroscopy :

RBS)^[41]はその後方散乱イオンを主力信号としている。RBSと同様に MeV プロトンを用いた分析法の粒子線励起 X 線 (Particle Induced X-ray Emission : PIXE) がある。PIXE は 1970 年に T. B. Johansson などによって紹介されて^{[42][43]}, 元素の特性 X 線が主力信号である。プローブとして電子線, X 線を用いない利点は, イオン化断面積が 3 桁ほど大きいいため, 1 フェムトグラム (fg) 程度の小さな試料も分析可能である。高速荷電粒子は手法によって大気中に取り出すことも可能であり, 試料を真空中に入れることのできない文化財などの分析にも活用される。

上記に挙げた試料組成分析手法の特徴を表 2.1 に示す。

表 2.1 試料組成 (定量) 分析方法の基礎的特性

分析手法	励起種	励起エネルギー [keV]	プローブ径 [μm]	検出線	励起深さ [nm]	分析元素	分析感度	破壊/非破壊
EPMA	電子	1 - 30	< 0.1	X線	1000 - 5000	Be - U	0.001wt%	非破壊
XPS	X線, (真空紫外)	148.6, 1235.4	10 - 2000	電子	1.5 - 4	Li - U	> 0.1 - 1at%	ほとんどが破壊
AES	電子	0.1 - 10	0.01 - 10	電子	0.3 - 5	Li - U	> 0.1 - 1at%	ほとんどが破壊
D-SIM	Ar ⁺ , O ⁺ , Cs ⁺	0.25 - 20	1 - 1000	イオン	> 1	H - U	ppm - ppb	非破壊
S-SIM	各種イオン	0.5 - 4	100 - 1000	分子イオン	原子層	H - U	ppm - ppb	ほとんどが破壊
XRF	X線			X線	数千	Na - U	> ppm	非破壊
RBS	¹ H ⁺ , ⁴ He ₂ ⁺	100 - 5000	< 1000	¹ H ⁺ , He ⁺	> 500	Be - U	質量依存	非破壊
PIXE	H ⁺ , He ₂ ⁺	< 3000	< 1000	X線	数千	Na - U	数ppm	非破壊

本研究は, 試料の構成元素の化学結合状態を確認することが目的であるため, 検出感度も 1at%あれば十分であり, チャージアップしにくい励起種を選択する必要がある。X 線は電子線よりもこれらの特性が優れているので, 分析方法に XPS を選択した。

XPS は光電子分光法の 1 種であり, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも呼ぶ。XPS の原理は, 超高真空中で試料に X 線を照射し, 放出される電子 (光電子) を検出する。放出される光電子は, 対象となる原子の内殻電子に起因するものであり, そのエネルギーは軌道電子ごとに定まることから, エネルギー値を知ることによって定性分析を行うことができる。照射 X 線のエネルギーと光電子のエネルギーから算出される束縛エネルギーは, 次式で表される。

$$E_b = h\nu - E_k - \varphi_{sp} \quad (2.1)$$

ここで、 E_b は束縛電子の結合エネルギー、 $h\nu$ は入射 X 線のエネルギー、 E_k は光電子の運動エネルギー、 φ_{sp} は分光器の仕事関数である。(2.1) 式より、 φ_{sp} が分かれば、既知のエネルギーの X 線を照射し、光電子の運動エネルギーを測定することによって、試料中の束縛電子の結合エネルギーを算出することができる。実際には、 E_b は分析器の仕事関数の影響なども受けるために、文献による較正を行うことが多い。

各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるため、XPS のピーク位置を見ることで容易に元素を同定することができる。また、同一元素、同一軌道の結合エネルギーは注目している原子の置かれている状態、環境によって微妙に変化する。これを化学シフトと呼び、その変化量から価数や化学結合状態の情報を得ることができる。X 線照射で生成する光電子は固体試料の表面だけでなく、試料の内部深くからも生成する。しかし、その大部分は非弾性散乱や弾性散乱によってエネルギーの一部を失ったり、方向を変えたりして試料に吸収される。また、光電子ピークとして認識されるのは発生した時のエネルギーを保ったままで真空中に脱出し、検出された電子のみであり、非弾性散乱によってエネルギーの一部を失った電子は検出されてもバックグラウンドの一部を形成するだけである。XPS の光源としては Al または Mg 極の $K\alpha$ X 線が最も広く用いられ、光電子が物質中を非弾性散乱することなく進む距離（平均自由行程）は試料表面から 1.5~4nm 程度である。そのため、XPS は試料表面の数 nm の元素情報を得ることができる。また、AES などと比較して、XPS は絶縁物の試料の測定も比較的容易に行うことができる。さらに、Ar モノマーイオンエッチング法や C_{60} イオンエッチング法を併用することにより、深さ方向の分析も行うことができる。また、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。

XPS の特徴を以下に挙げる。

- ① 水素、He 以外のすべての元素が検出できる。
- ② 化学結合状態に関する情報を得ることができる。
- ③ 極表面（数 nm 程度）の情報を得ることができる。
- ④ 導体だけでなく、絶縁物も測定可能である。
- ⑤ エッチング装置と併用することで深さ方向分析と試料表面の不純物層除去が可能である。
- ⑥ 角度変化測定によって非破壊で深さ方向情報が得られる。

しかし、エッチングをすると、表面の化学結合状態が変化する酸化物があることが知られている。エッチング後の試料表面の構成元素の化学結合状態を XPS で測定すると、表 2.2 に示されるように、酸化物は 3 種類に分類できる。

エッチングによって還元された XPS スペクトルに新たなピークが現れるものの多くは、触媒、ディスプレイ、センサーなどに用いられる遷移金属の酸化物である。強誘電薄膜の一般的な材料である $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) や BTO にも遷移金属の酸化物が含まれている。そのため、XPS の特徴である化学結合状態を示す光電子スペクトルを得ることができない。特に高分子材料に対してはエッチング後の試料表面組成の変化が大きく、XPS 測定では高分子材料の深さ方向分析が大変困難になっている^[61]。

表 2.2 Ar イオンスパッタした試料表面の構成元素の化学結合状態の変化^[44-60]

Ar イオンエッチング後の変化	酸化物の種類
還元されて新たな成分が現れる	Ag_2O , Au_2O_3 , CdO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , IrO_2 , MnO_2 , MoO_3 , Nb_2O_5 , NbO_2 , RuO_2 , Ta_2O_3 , Ta_2O_5 , U_3O_8 , V_2O_5 , TiO_2 , Ti_2O_3 , NiO , WO_3 , PbO , PbO_2 , CuO , Cu_2O , CrO_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4
光電子ピークの半値幅が広がる	SiO_2 , Al_2O_3 , GeO_2 , Y_2O_3 , Cr_2O_3 , MoO_2 , Bi_2O_3 , SnO_2
ほとんど変化しない	CaO , MgO , BeO , ZnO , CoO , MnO , SnO , ThO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , UO_2

近年、Ar モノマーイオンエッチング法の問題を解決する方法として、Ar-GCIB エッチング法が提案されている^[62]。Ar-GCIB エッチング法とは、Ar 原子が数千個集まってクラスターを形成した状態でイオン化する。図 2.2 に表面分析用の Ar-GCIB 装置の概略図を示す^[63]。装置はクラスターをつくるノズル部、クラスターをイオンにするイオン化部、クラスターイオンを基板に照射する照射部から構成されており、加速部と試料の間には Ar-GCIB のクラスターサイズを選別するためのウィーンフィルターが配置されている。

図 2.3 に Ar モノマーイオンエッチング法および Ar-GCIB エッチング法の試料表面近傍における原子配列状態のイメージを示す^[35]。図 2.3 に示されるように、クラスターイオンが持つ運動エネルギーは、クラスターイオンを構成している Ar 原子に均一に分配されるため、1 個の Ar 原子が持つ運動エネルギーが小さくなる。Ar モノマーイオンエッチング法では実現困難であった低エネルギー大電流イオン照射が可能となり、Ar-GCIB エッチング法は Ar モノマーイオンエッチ

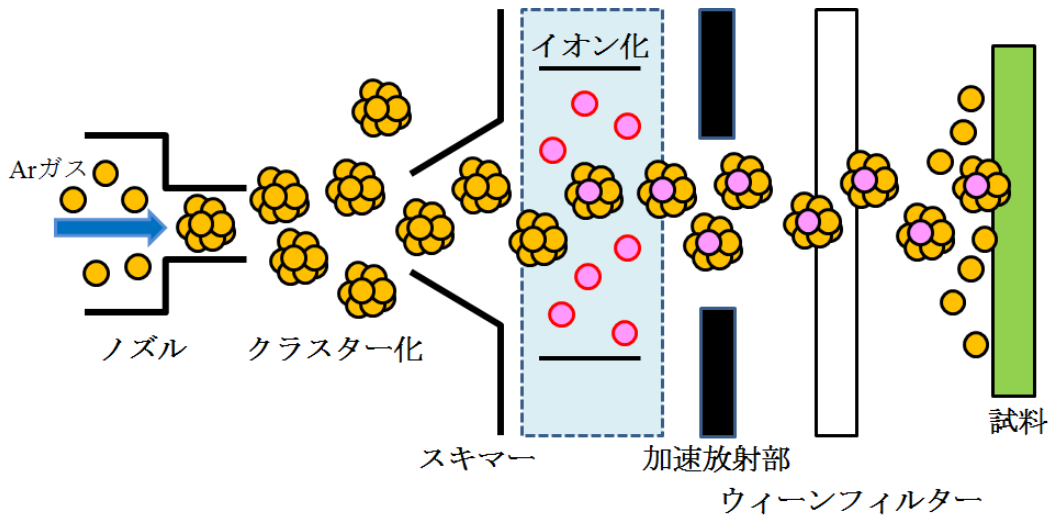


図 2.2 Ar-GCIB 装置の概略図^[63]

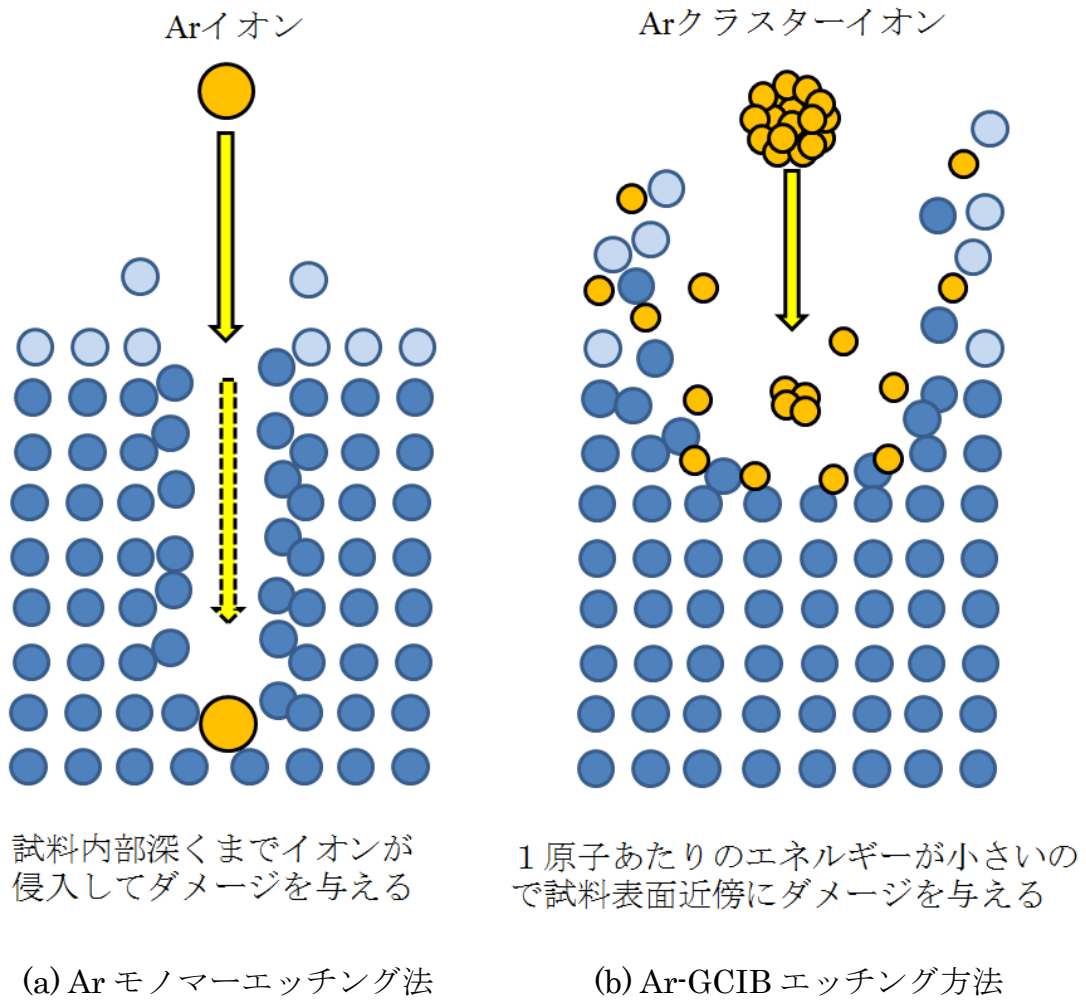


図 2.3 エッチング法の特徴比較^[35]

ング法に比べて Ar イオンが試料内部深くまで侵入しない。そのため、Ar イオンによる試料の化学結合変化が表面近傍のみになるので、試料内部の化学状態変化は抑制できると考えられる。試料表面の化学状態が変化する割合は、クラスター構成原子数が多いほど少なくなる。また、クラスターイオンが衝突した試料表面付近の原子は、水平方向に離脱する割合が多い。この現象はラテラルスパッタリングと呼ばれ、クラスターイオン衝撃の特徴的な現象である^[35-38]。

このように、Ar モノマーイオンエッチング法と Ar-GCIB エッチング法との特徴を比較して、Ar-GCIB エッチング法でしか得られない特徴を以下に示す。

① 試料の構成元素の化学結合状態の変化を抑制

Ar-GCIB エッチング法は、Ar 原子 1 個あたりの運動エネルギーが Ar モノマーイオンエッチング法に比べて極めて小さいことから、Ar イオンが試料内部まで侵入しない。そのため、選択スパッタリングが試料表面近傍でしか起きないので、試料の構成元素の化学結合状態が変化する確率は減少する。

② 表面クリーニング

Ar-GCIB エッチング法は、Ar 原子あたりのエネルギーが極めて小さいことから、有機物に対しては低損傷でスパッタできるが、無機材料はスパッタされにくい。この特徴を利用すれば、試料表面の有機物由来の不純物除去ができる。

③ ラテラルスパッタリング

Ar イオンによる試料構成元素のスパッタリング現象において、Ar⁺イオンによってスパッタされた試料構成原子が全方位に等方的に離脱するが、Ar⁺クラスターイオンの衝突では試料構成原子が試料表面に対して水平方向に離脱する割合が多いことが実験によって確認されている。この現象は、ラテラルスパッタリングと呼ばれ、分子動力学法を用いてクラスター照射シミュレーションによって証明されている^[36]。

④ 高いスパッタレート

選択スパッタリングを抑制できる低加速・低照射量によるスパッタ法と Ar-GCIB エッチング法とのスパッタレートを比較すると、Ar-GCIB エッチング法のスパッタレートが高い。

これらのうち、①から③に示されている特徴は、XPS の試料厚さ方向分析で問題となる試料の化学結合状態が変化する割合を減少することができる。

2.3 実験方法

本研究では、Ar-GCIB エッチング法を適用し、試料表面の化学結合状態が変化する割合を少なくして表面清浄化が可能であるかどうかを XPS 測定により明らかにした。また、比較のため Ar モノマーイオンエッチング法および XPS 測定

も行った。

薄膜やセラミ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・圧電定数を有する高品質な BTO, つまり BTO 単結晶を用いた。評価には cm オーダーの大型な BTO 単結晶^[64]を用いた。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, 表面研磨によって表面粗さが 30nm 以下である。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, 40.0 eV のパスエネルギーにおいて約 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 スペクトルの結合エネルギーを 284.6 eV とし, 帯電に関する結合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 エッチング法を用いた。また, 比較のため Ar モノマーイオンエッチング法も行い, BTO 単結晶表面へのダメージの大きさの差異を調べた。Ar-GCIB エッチング法の条件として, 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 個とした。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法では 70 nA であった。その他, 共通のエッチング条件は次の通りとした。イオンビームの入射角度 (試料面からの角度)は 40 °として, ラスタースキャンは有りでラスターサイズは 1mm \times 1mm, 試料回転は無し, エッチング時間は 0~240 秒であった。

2.4 実験結果と検討

図 2.4 (a) は, as-grown BTO 単結晶の XPS ワイドスペクトルを示している。図に示されるように, BTO 単結晶の構成元素由来の XPS ピークが観測された。例えば, O 1s, Ba 3d, O 1s, Ti 2p, C 1s, Ba 4p, Ba 4d などである。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。

図 2.4 (b) は, 図 2.4 (a) で観測された炭素ピーク付近を詳細に測定した C 1s XPS スペクトルを示している。図 2.4 (b) に示されるように, 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^[18]。そのため, 不純物層である C 1s のピークを適切に除去する必要がある。

2つのエッチング法で BTO 単結晶の表面清浄化を行った。図 2.5 は, BTO 単

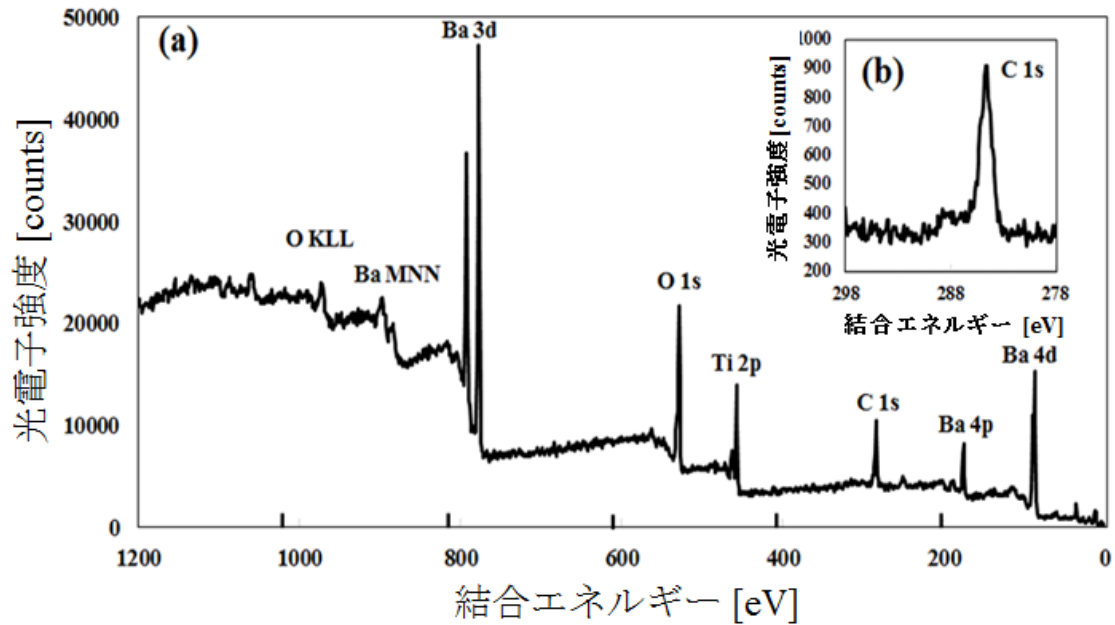


図 2.4 as-grown BTO 単結晶表面の XPS ワイドスペクトル
 ((a) 広帯域, (b) 狭帯域)

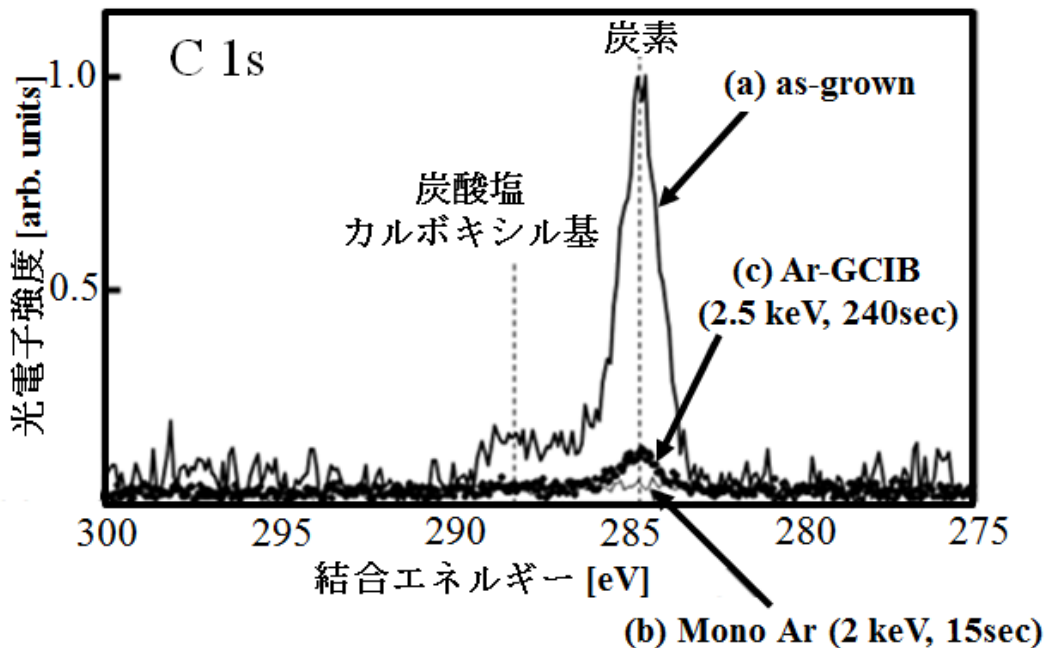


図 2.5 種々のイオンエッチング法で洗浄した BTO 単結晶表面の C1s XPS スペクトル ((a) as-grown, (b) Ar モノマーイオン@2 keV の加速エネルギーで Ar⁺イオンを 240 秒照射した BTO 単結晶の表面, (c) Ar-GCIB@2.5 keV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスターを 240 秒照射した BTO 単結晶の表面)

結晶表面からの C1s XPS スペクトルを示している。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された。図 2.5 (b) に示されるように、Ar モノマーイオンエッチング法では 15 秒のエッチングで 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た。また、図 2.5 (c) に示されるように、Ar-GCIB エッチング法でも 240 秒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した。また、いずれのエッチング法でも 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た。

図 2.6 は、図 2.5 で示された C 1s XPS スペクトルの強度とエッチング時間の関係を示している。図 2.6 (a) と (b) は、それぞれ Ar モノマーイオンエッチング法と Ar-GCIB エッチング法の結果を示している。図に示されるように、Ar-GCIB エッチング法による 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法に比べると緩やかに減少した。しかしながら、エッチングを 240 秒行うことによって、as-grown 時の 1/3 まで C 1s XPS スペクトル強度が低減した。

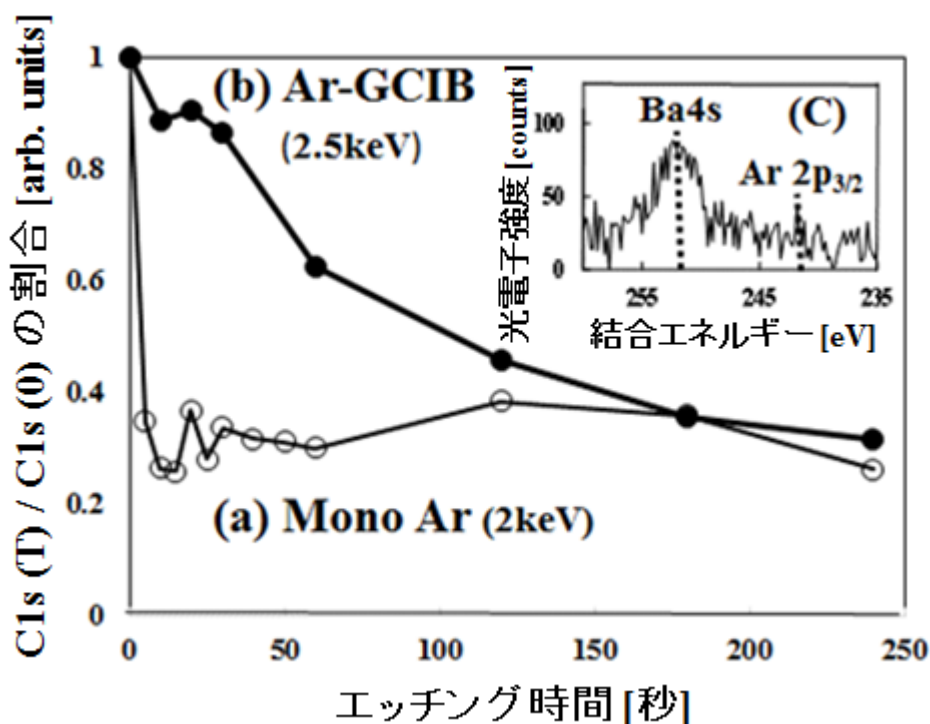


図 2.6 C 1s XPS スペクトル強度のエッチング時間依存性 ((a) Ar モノマーイオン@2 keV の加速エネルギーで Ar⁺イオンを照射した BTO 単結晶の表面, (b) Ar-GCIB@2.5 eV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスターを照射した BTO 単結晶の表面, 2.5 eV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスターを照射した BTO 単結晶表面の Ar 2p のピーク)

以上のことから、エッチング時間に差はあるものの、Ar-GCIB エッチング法でも表面に存在する炭素由来の不純物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 秒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 0 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ことが考えられる。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 ($R_a \leq 30\text{nm}$)、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、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 0 にならないことなどの原因が考えられる。また、Ar-GCIB エッチング法を行った際の 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。図 2.6 (c)は、Ar 2p の束縛エネルギー付近における XPS スペクトルを示している。図 2.6 (c)に示されるように、Ar-GCIB エッチング法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考えられる。

一方で、2つのエッチング法により BTO 単結晶をエッチングすると、Ti 2p_{3/2} 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。

図 2.7 は、BTO 単結晶表面からの Ti 2p_{3/2} XPS スペクトルを示している。図に示されるように、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が観察された。これは BTO のペロブスカイト構造 (図 2.6 (d)) における Ti の化学結合状態を表している。つまり、BaTiO₃ (Ba²⁺, Ti⁴⁺, O²⁻) でなければならない。しかしながら、図 2.6 (b) に示されるように、Ar モノマーイオンエッチング法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している^[20]。また、図 2.7 (c) に示されるように、Ar-GCIB エッチング法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 エッチング法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一致している^{[65][66]}。

図 2.8 は、BTO 単結晶表面からの Ba 3d_{5/2} XPS スペクトルを示している。図に示されるように、Ar モノマーイオンエッチング法を行うと as-grown で 778eV 付近に観測された Ba 3d_{5/2} XPS スペクトルピークが、高束縛エネルギー側に 2 eV 程度ピークシフトした。一方、Ar-GCIB エッチング法においては 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 BTO 結晶構造中におけ

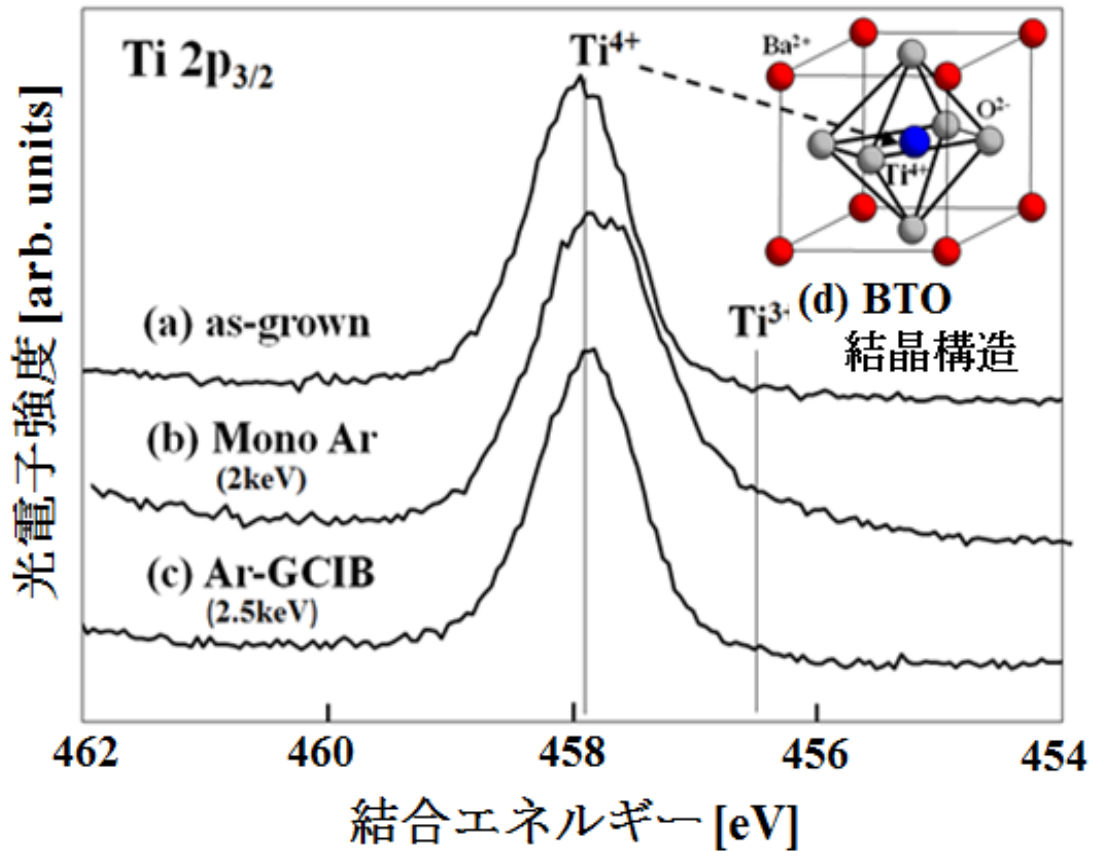


図 2.7 種々のエッチング法で洗浄した BTO 単結晶表面の Ti 2p_{3/2} XPS スペクトル ((a) as-grown, (b) Ar モノマーイオン@2 keV の加速エネルギーで Ar⁺イオンを 15 秒照射した BTO 単結晶の表面, (c) Ar-GCIB@2.5 eV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスタを 240 秒照射した BTO 単結晶の表面, (d) BTO 結晶構造)

る Ba の化学結合状態に相当することがわかっている^{[21][67]}。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ことが原因であると考えられる^{[68][69]}。この Ba の化学結合状態の変化も Ti の還元と同様、誘電特性が低下する原因となる^{[18][70]}。

図 2.9 は、BTO 単結晶表面からの O 1s XPS スペクトルを示している。図 2.9 (a) に示されるように、as-grown 表面からの O 1s XPS スペクトルのメインピーク位置は 529 eV 付近であった。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た。また、Ar モノマーイオンエッチング法を行うと図 2.9 (b) に示されるように、as-grown 表面で 529 eV 付近に観測されたメインピークが高い束縛エネルギー側に 0.6 eV 程度シフトした。このピークシ

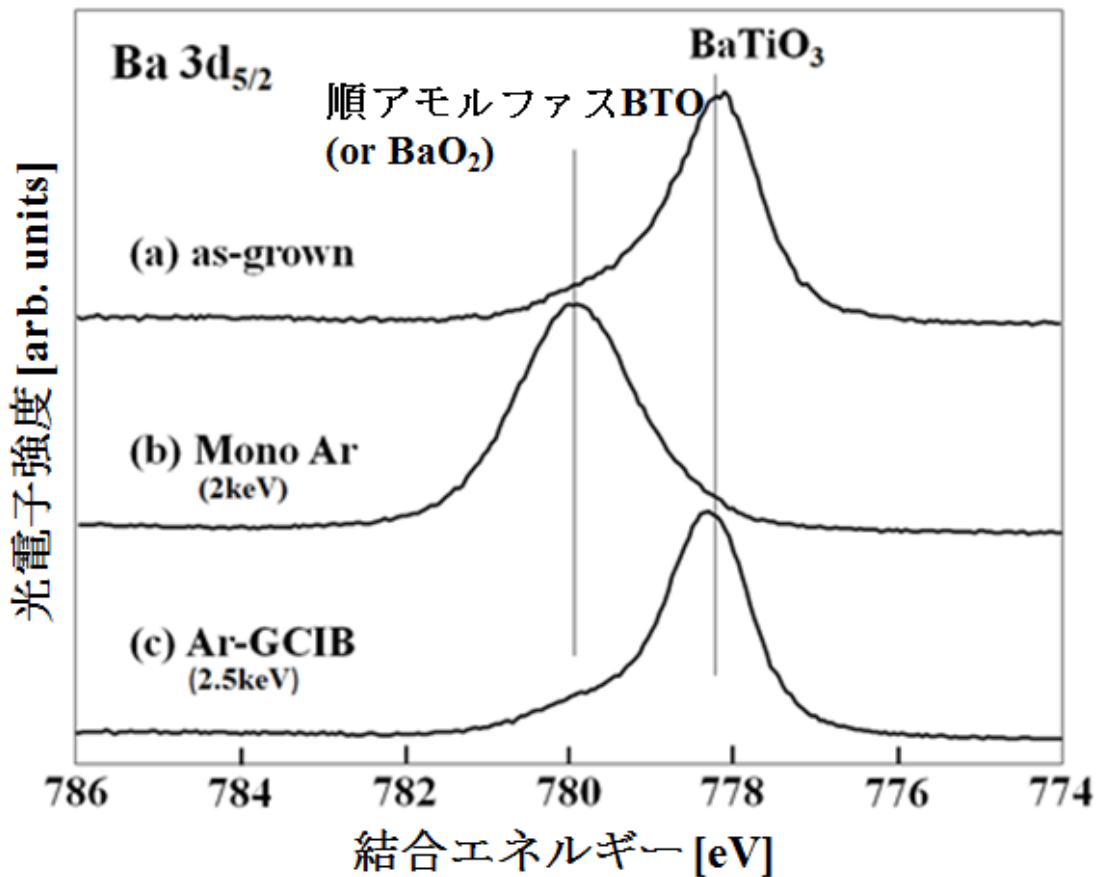


図 2.8 種々のエッチング手法で洗浄化した BTO 単結晶表面の Ba 3d_{5/2} XPS スペクトル ((a) as-grown, (b) Ar モノマーイオン@2 keV の加速エネルギーで Ar⁺イオンを 15 秒照射した BTO 単結晶の表面, (c) Ar-GCIB@2.5 eV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスターを 240 秒照射した BTO 単結晶の表面)

フトはセラミクス状の BTO を Ar モノマーイオン法でエッチングした際でも観測されている^[19]. この O 1s ピークシフト原因は 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るためであると考えられる. 一方, 図 2.9 (c) に示されるように, 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. さらに, 炭酸塩もしくはヒドロキシル基に相当するピークも減少した.

以上の結果から, XPS の深さ方向の組成分析を行う際に Ar-GCIB エッチング法を用いれば, BTO 単結晶における構成元素の化学結合状態をほとんど変化することなく, イオンエッチング処理が可能であることがわかった. これは, 使用した試料が単結晶であり高品質な BTO 材料であることから, よりエッチング法の特徴が明確に見い出されたと考えられる. また, Ar-GCIB エッチング法は

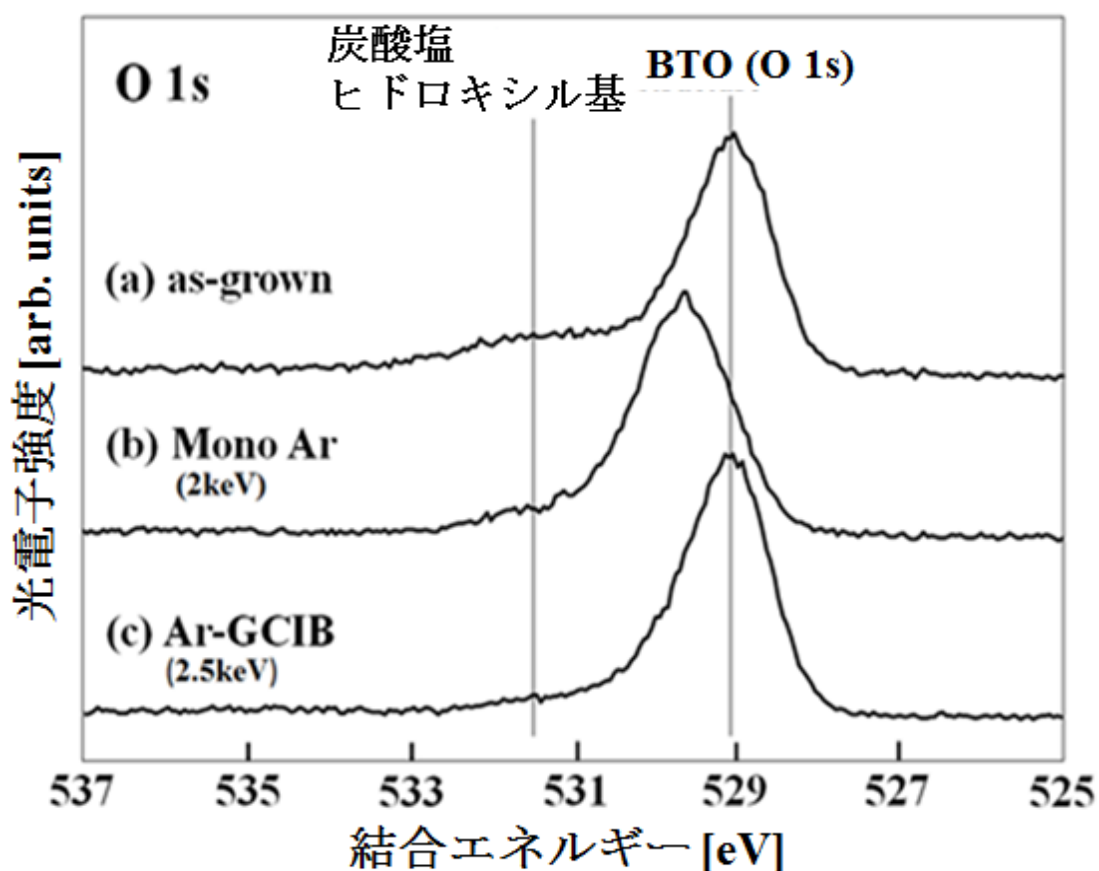


図 2.9 種々のエッチング手法で洗浄化した BTO 単結晶表面の O 1s XPS スペクトル ((a) as-grown, (b) Ar モノマーイオン@2 keV の加速エネルギーで Ar⁺イオンを 15 秒照射した BTO 単結晶の表面, (c) Ar-GCIB@2.5 eV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスターを 240 秒照射した BTO 単結晶の表面)

BTO 単結晶を用いたデバイスにおいて、金属電極等作製する際に表面不純物層を除去するための前処理プロセスとしても有効であると期待される。

2.5 結言

BTO 単結晶における構成元素の化学結合状態を明らかにするために XPS 測定を行った。本章では、BTO 単結晶において 2 つの表面ドライエッチング法を比較して、試料表面の構成元素の化学結合状態分析を行った。

(1) Ar-GCIB エッチング法と Ar モノマーイオンエッチング法による BTO 単結晶の構成元素の化学結合状態の変化を調べた。BTO 単結晶の XPS 結果から、以下のことが明らかになった。BTO 単結晶の構成元素由来の XPS ピーク、284.6 eV 付近に炭素由来の XPS ピーク、288 eV 付近に炭酸塩もしくはカルボキシル基に

相当する肩構造が観測された。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り、デバイス応用においても表面に電極形成を行う際、接触抵抗が増加する原因になる。そのため、不純物層を適切に除去する必要がある。

(2) 不純物層を除去するために、2つのドライエッチング法で BTO 単結晶表面を清浄化した。これらの結果から、2 keV の加速エネルギーで Ar⁺イオンを照射した Ar モノマーイオンエッチング法は、284.6 eV 付近の炭素由来の XPS ピークがエッチング時間と共に減少し、15 秒でほぼ XPS ピークが観察できなくなった。2.5 eV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスターを照射した Ar-GCIB エッチング法でも、284.6 eV 付近の炭素由来の XPS ピークはエッチング時間と共に減少したが、Ar モノマーイオンエッチング法に比べると緩やかであることが分かった。しかし、240 秒照射すれば as-grown 時の 1/3 まで C 1s XPS スペクトルの強度を低減できた。以上のことから、エッチング時間に差はあるものの、Ar-GCIB エッチング法でも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。

(3) 2つのドライエッチングの法により、Ti 2p_{3/2} 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。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するが、Ar モノマーイオンエッチング法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している。しかし、Ar-GCIB エッチング法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 エッチング法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一致している。

(4) Ba 3d_{5/2} XPS スペクトルも Ar-GCIB エッチング法によるエッチングでは as-grown と殆ど差が見られなかった。Ar モノマーイオンエッチング法によるエッチングでは高束縛エネルギー側に 2 eV 程度ピークシフトした。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ことが原因であると考えられる。この Ba の化学結合状態の変化も Ti の還元と同様、誘電特性が低下する原因となる。

以上より、Ar-GCIB エッチング法は、Ar モノマーイオンエッチング法よりも BTO 単結晶の表面結合状態へのエッチングダメージを低減することができる。Ar-GCIB エッチング法を用いることによって、酸化物の深さ方向の化学結合状態の分析が可能となり、この解析結果を圧電特性と関連させることで、圧電定数の劣化メカニズムの解明が期待できる。

第3章 光干渉方式による強誘電薄膜の変位計測法の開発

3.1 序言

近年、電子機器の小型化・省エネルギー化を実現する手段の一つとして強誘電薄膜を用いた強誘電 MEMS デバイスが注目されており、マイクロセンサ・アクチュエータやエネルギーハーベスターなどを中心として盛んに研究が行われている^[71-74]。強誘電薄膜の圧電特性は強誘電材料の特徴の 1 つであり、デバイスの性能を左右する重要な指標であることから、以前より薄膜の圧電定数を正確に評価する技術が強く求められてきた。圧電特性評価の原理としては、大きく正圧電効果を用いる方法と逆圧電効果を用いる方法に分けられ、それぞれについて研究報告がなされている^{[75][76]}。中でも、インクジェットヘッドなどのアクチュエータとして用いられる強誘電薄膜は、電気信号によって変形する逆圧電効果を利用する。しかし、強誘電薄膜は構造上基板が必要であり、基板との密着力や基板の剛性によっては強誘電薄膜の変位量が減少することが報告されている^{[77][78]}。そのため、強誘電薄膜の変位測定方法は、基板形状や材質に依存するため応用分野に適した評価方法が必要である。インクジェットヘッドに用いる強誘電薄膜は、実際のデバイス形状で変位量を測定することが重要である。インクジェットヘッドは、強誘電薄膜の変位量によってインクを吐出できる体積が決まるため、変位量にばらつきがあるとインク滴の吐出量もばらつくため、印刷画質が劣化する問題がある^[79]。そのため、理想的には成膜したすべての強誘電薄膜の変位量を測定したい。これを実現するためには、短時間で強誘電薄膜の変位量を測定できる方法が必要である。

3.2 実験原理と方法

変位特性の評価は重要な技術であり、検出方法には大別して、電気法 (抵抗法, 電磁誘導法, 容量法), 光学法 (光こて, 光グリッド, 光干渉法, 光センサー法) の 2 種類がある^[80]。それらの感度や応答性については表 3.1 にまとめた。2 つの測定方法ともに非接触な手法はあるが、電気法は強誘電デバイスの変位量を電氣的に検出する方法であるので、逆圧電効果の強誘電デバイスの変位測定には使用できない。一方、光学法は、光の光路差から変位量を測定する方法なので逆圧電効果の強誘電デバイスの変位量を測定できる。光学法の中でも光干渉法は光ファイバや光学ベンチを用いて行われる。同一波長の 2 光線間の光路差が半波長の整数倍になる毎に、干渉光強度は強弱を繰り返すので、変位量を使用光波長 (1 μm 程度) のオーダーでデジタル的に計測することもできるが、むしろ波長以下の変位量を nm 程度まで安定に検出する手段として利用されることが多い。干渉光学系の構成には大別して 2 光線方式と多光線方式がある。それぞれの例として、マイケルソン型とファブリーペロー型を図 3.1 (a) と (b) に

示す^{[81][82]}.

表 3.1 変位測定法のまとめ^[80]

原理		感度	応答	
抵抗法	歪みゲージ	金属製	$\Delta l/l = 10^{-6}$	10 MHz
		半導体制	$\Delta l/l = 10^{-6}$	10 MHz
	ポテンションメータ	接触式	$\Delta l/l = 10^{-7}$	100 kHz
		非接触式	$\Delta l/l = 10^{-9}$	1 kHz
電磁誘導法	差動トランス	AC	$\Delta l/l = 10^{-8}$	100 Hz
		DC	$\Delta l/l = 10^{-7}$	100 Hz
	うず電流	$\Delta l/l = 10^{-7}$	50 kHz	
光学法	光こて	$\Delta l/l = 10^{-7}$	1 kHz	
	光ファイバ	$\Delta l/l = 10^{-9}$	100kHz	

光源に白色法を用いた白色干渉計の原理と変位測定方法を記述する。複雑な段差を持つ物体の微細表面を測定する方法として、白色 LED 光源を用いた走査型白色干渉計がある^[83-86]。白色光干渉計とは、白色光を光源として、ミラウ型 (図 3.2 (a)) やマイケルソン型 (図 3.2 (b)) などの対物レンズを利用し、対物レンズを垂直走査して干渉稿の干渉強度が最大になる位置を見つけて、その位置情報から評価サンプルの高さ情報を得る変位測定装置である。この方法は、変位量の測定面積は対物レンズの倍率と開口数、変位量の測定分解能と測定速度は対物レンズの垂直走査装置の性能に依存する。そのため、適切な性能の干渉計を選択すれば、短時間で広範囲の面積の変位量を測定することが可能である。

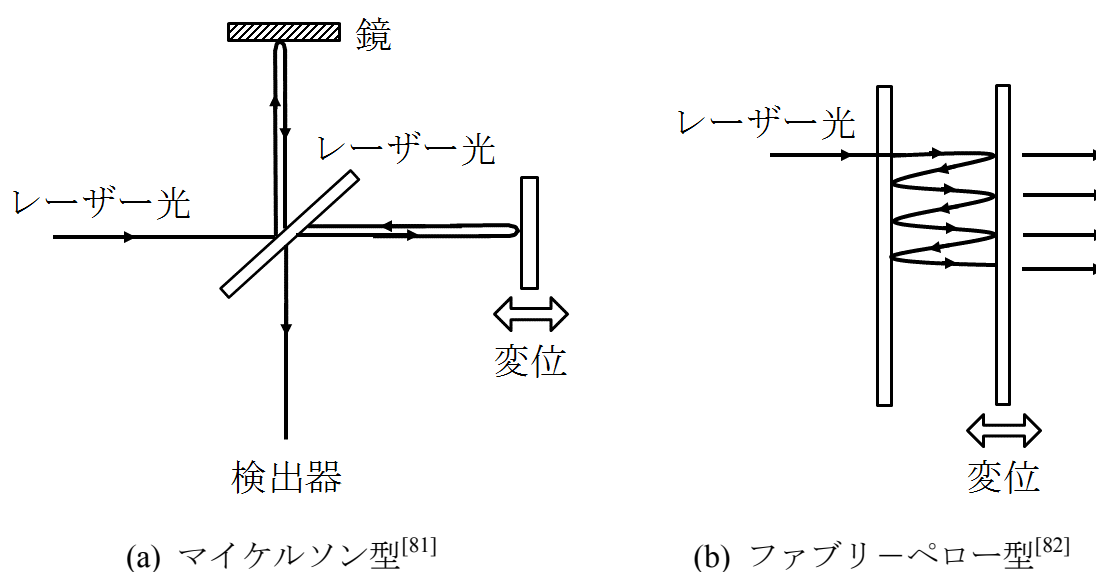
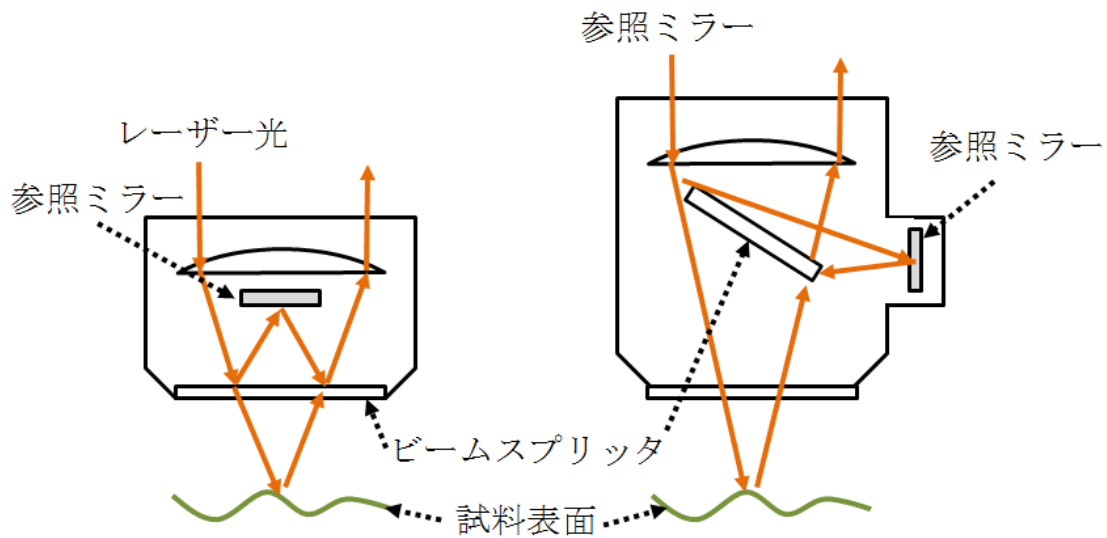


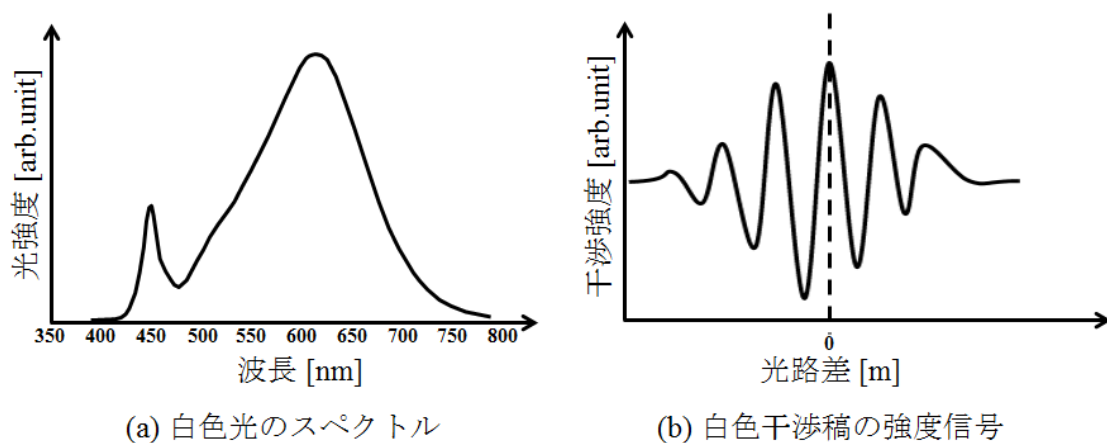
図 3.1 光干渉法の例



(a) ミウラ型(高倍率) (b) マイケルソン型(低倍率)

図 3.2 対物レンズの形式^[87]

図 3.3 は、白色光のスペクトルと干渉計からの強度信号を示している。図 (a) に示されるように、白色光は広範囲に複数の光の波長を持っていると考えることができる。このため、図 (b) に示されるように、複数の単色光の干渉稿を重畳した干渉稿となる。この干渉稿の強度は、光路差ゼロで干渉波形が最も強くなり、光路差が大きくなるにつれて減少する。つまり、干渉稿の強度をフーリエ変換すれば、評価サンプル表面の相対的な高さを得ることができる。



(a) 白色光のスペクトル

(b) 白色干渉稿の強度信号

図 3.3 光源スペクトルと干渉計からの強度信号の関係

図 3.4 は、走査型白色干渉計を基にした構築した白色光干渉法の変位測定システム（白色干渉法）の光学系の概略図を示している。走査型白色干渉計は、BRUKER 社の非接触 3 次元表面形状粗さ計 (In-Motion) ， 広範囲の面積の変位量を測定したので、低倍率のマイケルソン型の対物レンズを使用した。図 3.3 に示されるように、白色 LED 光源からの光は、フィルターによって制限され 400 nm から 700 nm のすべての波長が通過する。この光がビームスプリッタ (BS1) で反射されて対物レンズのある方向へと進み、マイケルソン型対物レンズに到達すると別のビームスプリッタ (BS2) により 2 本のビームに分割される。そのうちの 1 つの光 (参照光) は非常に滑らかな面を持った参照ミラーで反射し、もう 1 つの光 (サンプル光) はサンプル面で反射されて再び対物レンズに戻る。評価サンプルの表面に焦点が合っていると、これらの 2 本の光は再結合されて干渉縞

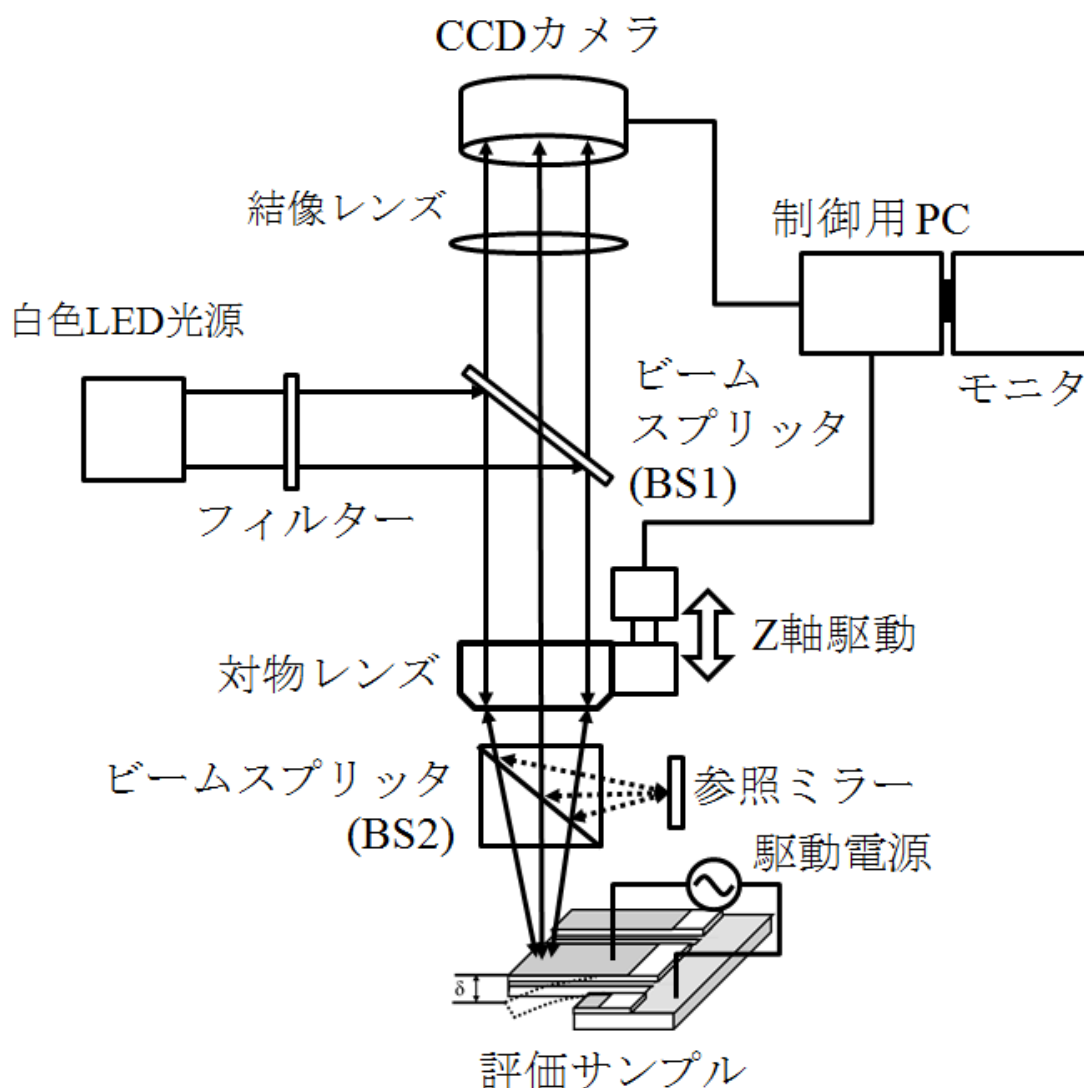


図 3.4 本研究で設計・製作された白色光干渉法の光学系の概略図

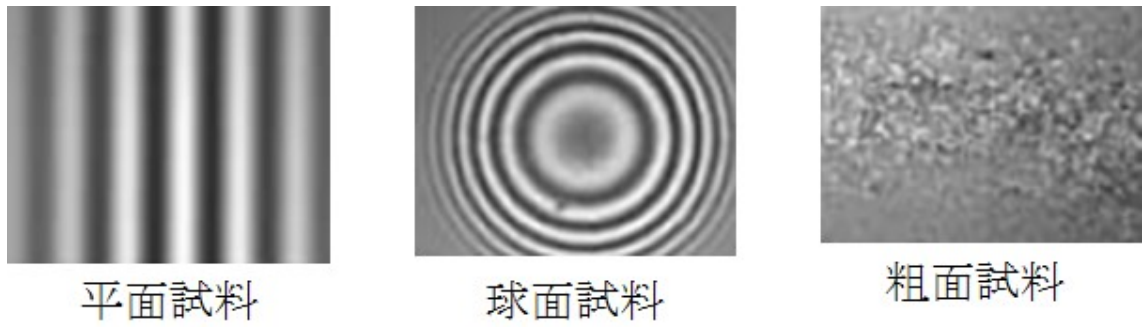


図 3.5 種々の表面形状の干渉縞

を形成する．この干渉縞はサンプルの形状によって異なり，図 3.5 は，種々の評価サンプル形状の表面で観察される干渉縞を示している．

図 3.6 は，対物レンズの垂直走査方法を示している．図に示されるように，対物レンズを垂直方向に走査させて干渉縞のコントラストが最大となる位置を探し，結像レンズを通過して CCD カメラで干渉縞を撮像する．この撮像した干渉縞をコンピュータで干渉波形に変換して，対物レンズの位置情報と関連付けて CCD カメラの 1 ピクセル毎に記録する．このため，光学式干渉法で変位測定

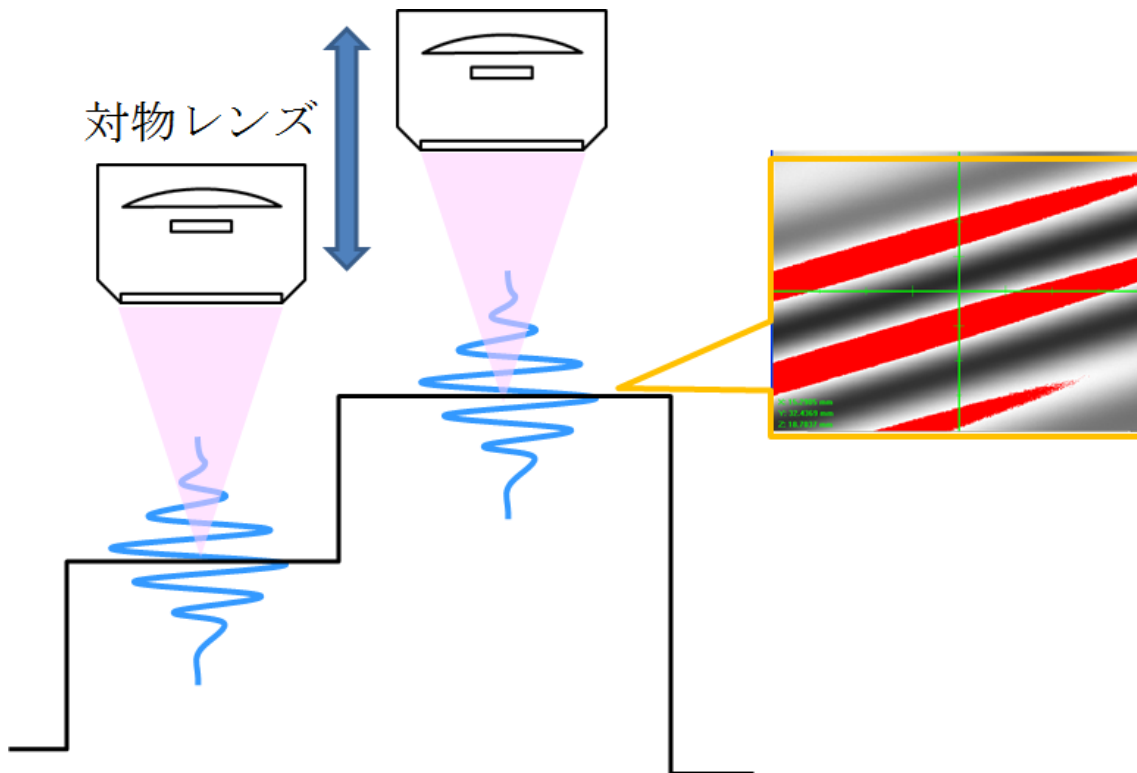


図 3.6 対物レンズ垂直走査方法

を行う場合は、高さの基準となる箇所を設定する必要がある。また、光学式干渉法の測定面積と空間サンプリング間隔は、対物レンズと結像レンズの倍率、CCDカメラの画素サイズに依存する。なお、実験に使用された CCD カメラの画素数は、640 ピクセル × 480 ピクセルである。

表 3.2 は、白色干渉法で設定できる測定面積と空間サンプリング間隔を示している。表 3.2 に示されるように、対物レンズと結像レンズの組み合わせることで、変位測定システムの測定可能な面積は、 0.08 mm^2 から 3.98 mm^2 の範囲となった。変位量の垂直分解能と測定範囲は対物レンズの垂直走査精度、変位量の測定時間は垂直走査速度に依存する。白色干渉法では、対物レンズの垂直走査にクローズドループ制御された差圧型トランスデューサーを使用した。これにより、変位量の垂直分解能は 1 nm、測定のダイナミックレンジは 1 nm から 10 mm、垂直走査速度は $4.8 \mu\text{m}/\text{秒}$ となった。

表 3.2 測定面積と空間サンプリング間隔

対物レンズ		結像レンズ	測定面積 [mm ²]	空間サンプリング間隔 (x 軸×y 軸) [μm]
倍率	開口数			
5 倍	0.13	0.55 倍	3.98	3.60×3.60
5 倍	0.13	1.00 倍	1.21	1.98×1.98
5 倍	0.13	2.00 倍	0.30	0.99×0.99
10 倍	0.17	0.55 倍	0.20	1.80×1.80
10 倍	0.17	1.00 倍	0.30	0.99×0.99
10 倍	0.17	2.00 倍	0.08	0.50×0.50

本研究では、白色光干渉法を用いた強誘電薄膜の変位量を計測するシステムを構築し、実用化された強誘電デバイスの変位量の測定が可能かどうかを変位測定により明らかにした。変位測定用の試料には、RF マグネトロンスパッタ法で成膜された PZT 薄膜を用いた。この PZT 薄膜の配向面は(001)、圧電定数 d_{31} が約 $-150 \text{ pm}/\text{V}$ である。

白色光干渉法によって PZT 薄膜を例にして、変位測定を行う方法を説明する。白色光干渉法で変位測定できる評価サンプルは、表面で白色光を反射できる物に限られる。図 3.7 は評価サンプルの形状を示している。図に示されるように、評価サンプルの上部電極に Pt を使用しているため、白色光を反射できる。

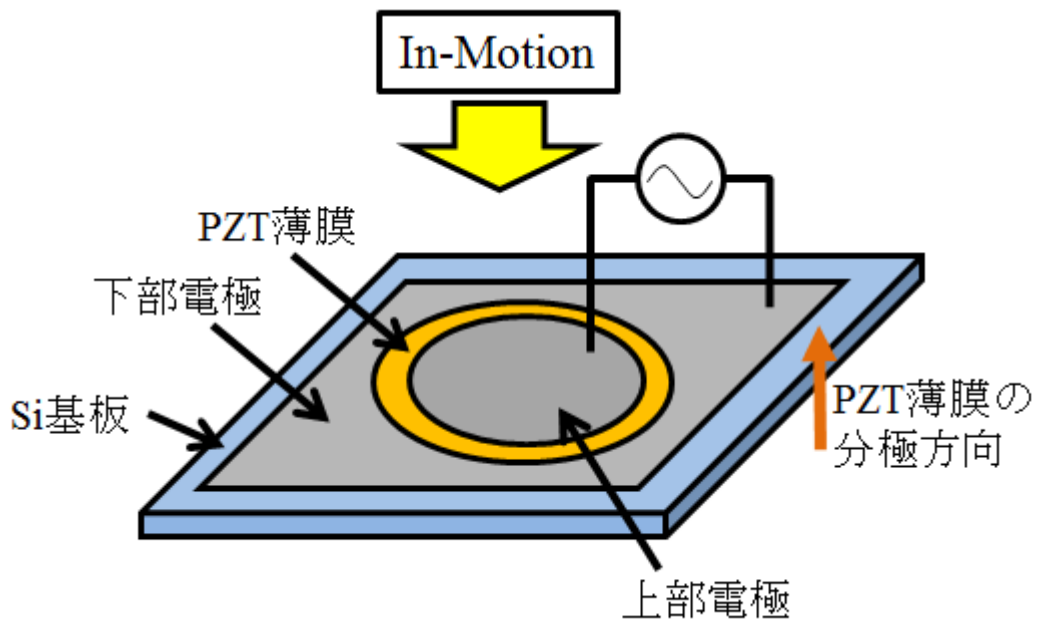


図 3.7 評価サンプル形状

最初に、本システムでは基準となる位置と変位量を測定する位置を設定する。測定位置の変位量は、基準との変位差から算出される。そのため、駆動電圧を印加しても評価サンプルが変形しない箇所を基準とする必要がある。

図 3.8 は、基準と測定位置を示している。図に示されるように、基準を上部電極が成膜されていない箇所、測定位置を上部電極が成膜されている箇所に設定

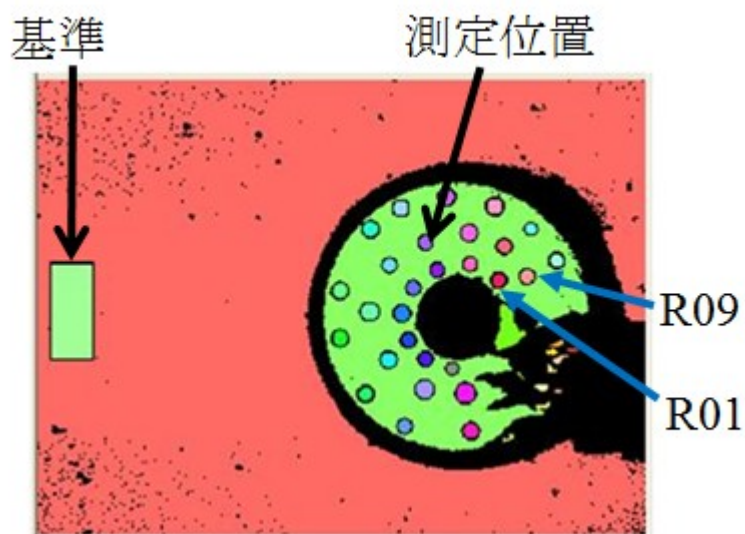


図 3.8 基準位置と測定位置

した。測定位置の設定は 1 箇所だけでなく、複数箇所を設定することも可能である。これによって、PZT 薄膜の変位量の面内変位分布が測定できる。本章では、PZT 薄膜の中心から外周の端部まで反時計回りに 28 個 (R01 から R28) の測定位置を設定した。

次に、評価サンプルを駆動させるために、電極に印加する駆動波形を設定する。図 3.9 は、駆動波形の sin 波を示している。図に示されるように、sin 波は、振幅 7.5 V、周波数 100 Hz、オフセット電圧 7.5 V である。オフセット電圧を設定した理由は、負電圧を印加することで PZT 薄膜の分極が反転するのを防ぐためである。PZT の自発分極は膜厚方向に上向きなので、下部電極を GND に接続した。

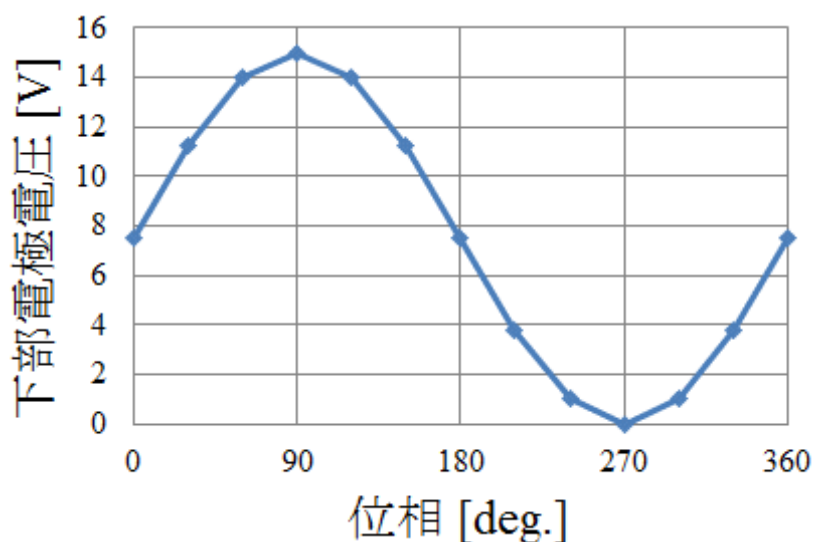
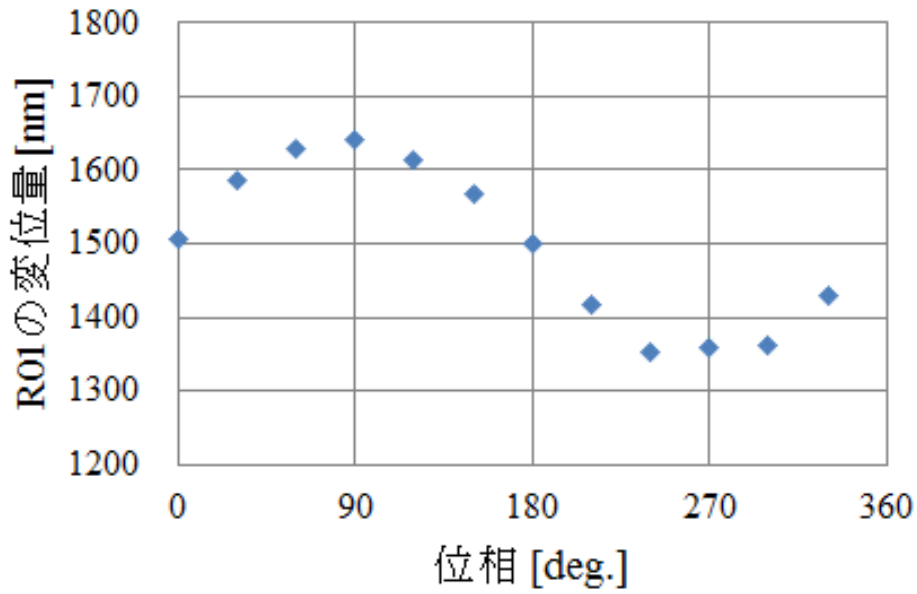


図 3.9 駆動波形 (sin 波, 振幅 7.5 V, オフセット電圧 7.5V 周波数 100 Hz)

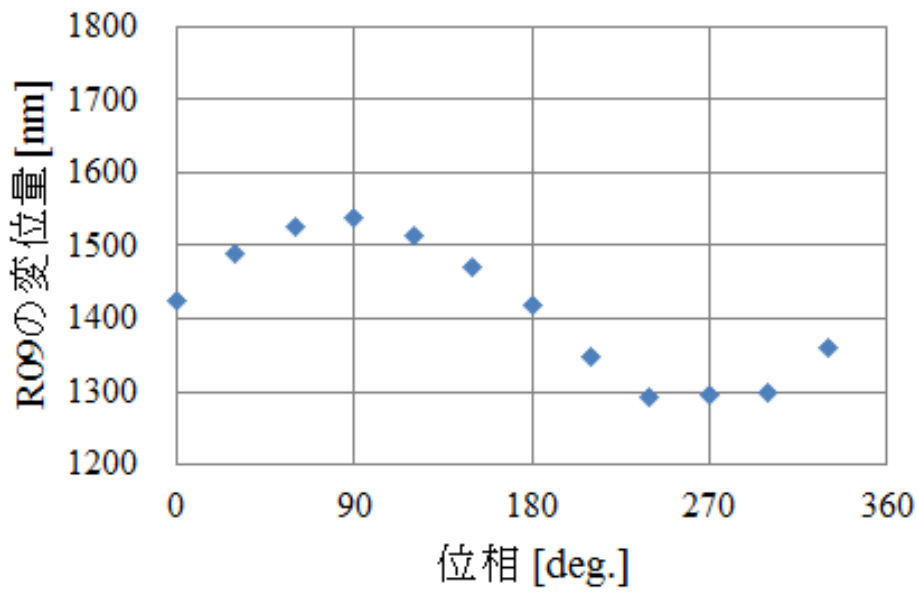
3.3 実験結果と検討

図 3.10 (a) と (b) は、sin 波の位相に対するそれぞれの測定位置 R01 と R09 の変位量を示している。図に示されるように、R01 と R09 ともに sin 波の位相に追従して変形している。図 3.11 は、sin 波の電圧に対するそれぞれの測定位置 R01 と R09 の変位量を示している。図に示されるように、R01, R09 ともに電圧の増加とともに変位量が増加した。さらに、小さいがヒステリシスカーブを確認した。

図 3.12 は設定したすべての測定位置 (R01 から R28) の変位量を示している。すべての測定位置の変位測定時間は 10 秒であった。測定位置は円状上部電極の中心からの距離によって分けることができ、R01 から R08 は円状上部電極の中



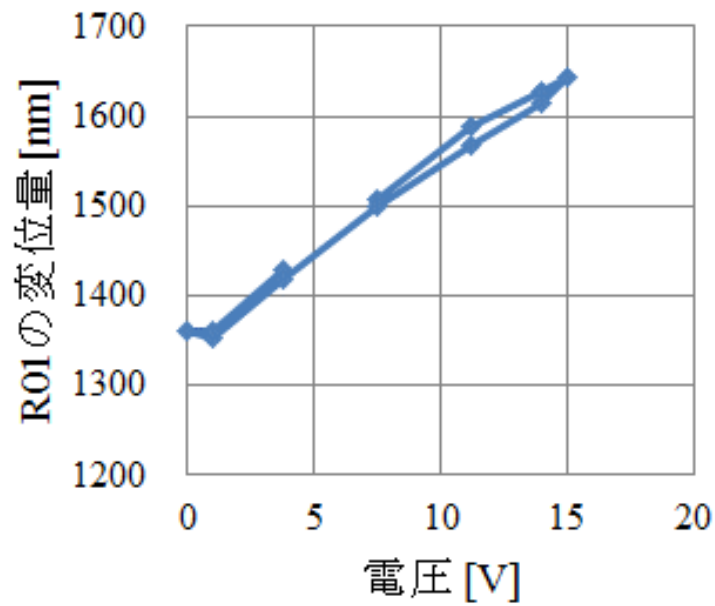
(a) R01



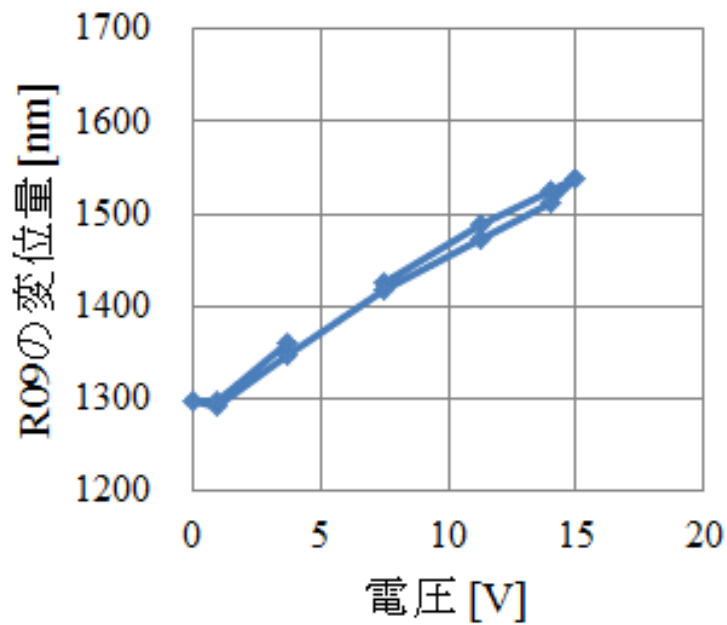
(b) R09

図 3.10 測定位置 (R01 と R09) の位相と変位量特性

心部, R09 から R17 は中心と外周の中間部, R18 から R28 は円状上部電極の端部である. 図に示されるように, 測定した評価サンプルは中心部が最も変位し



(a) R01



(b) R09

図 3.11 測定位置の変位量の電圧依存性

ており、円状上部電極の外周である端部に近づくほど変位量が減少している。評価サンプルの外周端部の変位量が小さくなった理由としては、Si 基板からの

影響であると考えられる。駆動波形を印加することで、PZT 薄膜が膜厚方向に変形しようとしても外周端部は Si 基板に固定されているため、変位量が中心部と比較して小さくなる。そのため、外周端部の変位量は小さいが、PZT 薄膜の変形による応力が集中するので、応力によるクラックが発生することなどが考えられる。そのため、上下電極間が短絡して強誘電薄膜が絶縁破壊する。また、上部電極の中心からの等距離の位置でも変位量に差があることが確認できた。この変位量の差は規則性があり、上部電極と下部電極の距離の差によって変位量が増減している。この原因は、PZT 薄膜に実際に印加されている電界分布によるためだと考えられる。

以上より、変位評価システムは PZT 薄膜の変位量の面内分布を 10 秒の短時間で測定できることを確認した。

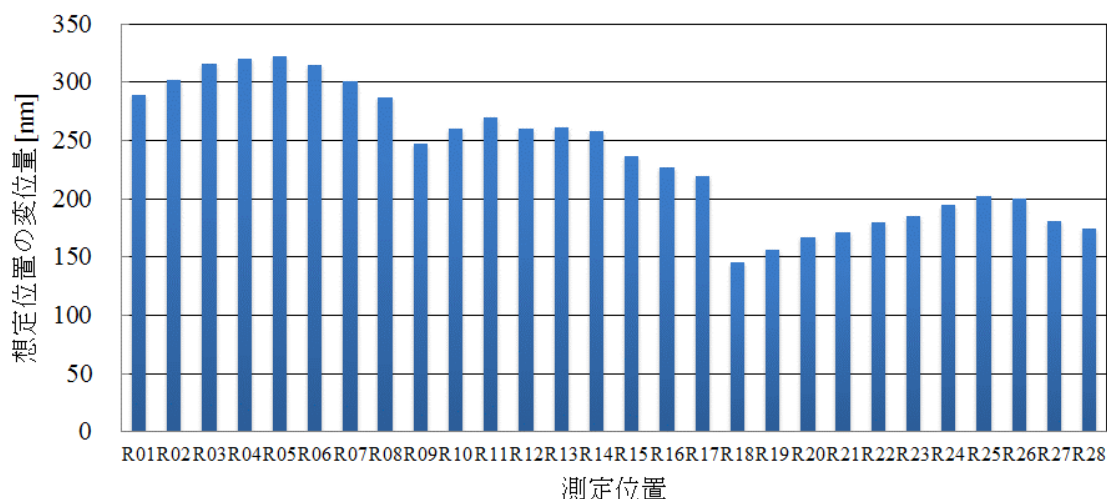


図 3.12 各測定位置の変位量

3.4 結言

設計・製作した白色光干渉法によって、PZT 薄膜の電界－変位特性を測定した。白色光干渉法は、光学式干渉原理を用いた変位評価方法で評価サンプル表面に表れる干渉縞の明暗のコントラストが最大となる位置を膜厚方向に対物レンズを走査して探し、対物レンズの位置を基板表面の位置として記録する。これによって、変形する評価サンプルの変位量を測定することができる。光学式顕微鏡によって干渉縞の明暗のコントラストを確認するので、一度に変位測定できる面積が、対物レンズの倍率と開口数、CCD カメラの画素数に依存する。

また、変位量の膜厚方向の分解能とダイナミックレンジは、対物レンズの垂直走査精度に依存する。アクチュエータ用途の強誘電薄膜は、電界-変位特性がデバイスの性能を左右する重要な指標であることから、短時間で強誘電薄膜の変形を観察できる評価方法の開発が求められていた。

これらの結果から、以下のことが明らかになった。

(1) BRUKER 社の非接触 3 次元表面形状粗さ計 (In-Motion) を基にして、白色光干渉法による変位測定システムを設計・製作した。強誘電薄膜の変位量を短時間に測定するため、白色光干渉法による変位測定システムには、対物レンズの走査用として差圧型トランスデューサー、画素サイズが 640×480 の CCD カメラ、開口数 0.17 の 10 倍の対物レンズ、開口数 0.13 の 5 倍の対物レンズを使用した。結果として、白色光干渉法による変位測定システムの変位量の膜厚方向の分解能は 1 nm 、ダイナミックレンジは 1 nm から 10 mm 、測定面積は 0.08 mm^2 から 3.98 mm^2 となった。

(2) PZT 薄膜を用いて評価サンプルを作製し、駆動波形を印加して変位測定を行った。使用した PZT 薄膜の圧電定数 d_{31} は約 -150 pm/V 、駆動波形は周波数が 100 Hz の \sin 波である。PZT 薄膜の変位量の電界依存性と変位分布を測定するために、PZT 薄膜の中心から外周の端部まで反時計回りに 28 個 (R01 から R28) の測定位置を設定した。 \sin 波の振幅を増加させて各々の測定位置の変位測定を行った結果、測定位置での変位量は電界と共に増減し、小さいがヒステリシスカーブも確認できた。PZT 薄膜の変位分布を確認するために、測定位置は円状上部電極の中心からの距離によって分類した。R01 から R08 は円状上部電極の中心部、R09 から R17 は中心と外周の間中部、R18 から R28 は円状上部電極の端部である。PZT 薄膜は中心部が最も変位しており、円状上部電極の外周である端部に近づくほど変位量が減少している。PZT 薄膜の外周端部の変位量が小さくなった理由としては、Si 基板からの影響であると考えられる。駆動波形を印加することで、PZT 薄膜が膜厚方向に変形しようとしても外周端部は Si 基板に固定されているため、変位量が中心部と比較して小さくなる。そのため、外周端部の変位量は小さいが、PZT 薄膜の変形による応力が集中するので、座屈による破壊やマイクロクラックが発生して上下電極間が短絡して絶縁破壊を起こす可能性が高い。また、上部電極の中心からの等距離の位置でも変位量に差があることが確認できた。この変位量の差は規則性があり、上部電極と下部電極の距離の差によって変位量が増減している。この原因は、PZT 薄膜に実際に印加されている電界分布によるためだと考えられる。

以上より、本研究では、実用化された強誘電デバイスの変位量を計測するシステムを構築した。白色光干渉法を用いた本システムは、最大 3.98 mm^2 の広範囲な面積で PZT 薄膜の変位量を 10 秒で測定することができる。本システムを用

いれば、実用される強誘電デバイスの変位量を短時間で測定できるので、製造工程の性能評価試験への適用が期待される。

第4章 光干渉方式による BaTiO₃ 薄膜の変位測定

4.1 序言

強誘電アクチュエータの応用製品で最も使われているのが商業用・産業用インクジェットヘッドである。インクジェットヘッドは、インクの吐出原理から強誘電材料の電界-変位特性がデバイスの性能を左右する^[79]。これまでは、強誘電材料をセラミクス形態で使用してきたので、強誘電セラミクスの上下に電極を成膜して評価サンプルを作製し、電界-変位特性を測定してきた。この結果は、実際のデバイスの性能と相関があり、評価デバイス形状で評価することが可能であった。しかし、印刷装置の高精細化が進み、インクジェットヘッドはこれまで以上の小型化が必要となった。そのため、強誘電薄膜と半導体製造技術を融合させた MEMS インクジェットヘッドの開発が行われている。強誘電薄膜には、一般的には圧電特性が良好な Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O₃ (PZT) 薄膜が使用されるが、PZT は RoHS 規制対象の Pb を含んでいるので、将来規制対象になる可能性がある。RoHS 対策として無鉛強誘電薄膜の開発も進んでおり、BaTiO₃ (BTO) 薄膜などでは PZT 薄膜に匹敵する圧電特性が確認されている。MEMS インクジェットヘッドは、次世代のインクジェットと言われており、まだ研究開発が始まったばかりである。将来性を考えると、規制の対象となる可能性がある PZT 薄膜よりも BTO 薄膜で開発を行うほうが効率的であると考えられる。

以上より、MEMS インクジェットヘッドの製品化のためには、BTO 薄膜の電界-変位特性を正確に測定する必要がある。本研究では白色干渉法による強誘電薄膜の変位測定システムを提案している。本システムの測定精度を確認するためには、一般的使な強誘電薄膜の評価方法であるレーザードップラー振動計による変位測定法 (LDV 法)^{[88][89]}の測定結果と比較する必要がある。BTO 薄膜を用いて評価サンプルを作製する。強誘電薄膜のアクチュエータ応用では、大きな変位量が得られる圧電横効果を用いる素子構造が主流となっている^[90]。

4.2 レーザードップラーの振動計

4.2.1 実験方法

図 4.1 は、圧電横効果による変位測定する評価サンプルの形状を示している。図に示されるように、素子は Si 基板上に下部電極、強誘電薄膜、上部電極の順に積層した構造 (ユニモルフカンチレバー) となっている。強誘電薄膜の分極方向が膜厚方向に上向きなので、上下電極に駆動波形を印加すれば圧電横効果によって素子が垂直方向に変形する。この変位量から圧電横効果の圧電定数 d_{31} を算出する^[91]。

$$d_{31} \cong -\frac{h_s^2}{3L^2} \frac{s_{11,p}}{s_{11,s}} \frac{\delta}{V} \quad (4.1)$$

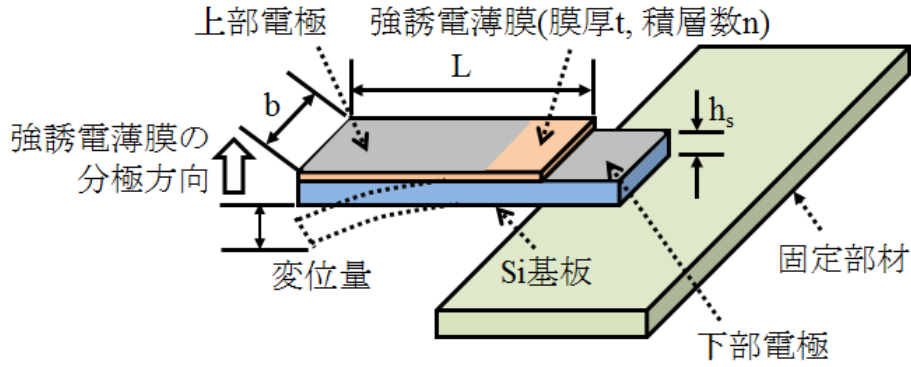


図 4.1 圧電横効果による強誘電薄膜の評価サンプル形状

ただし、 δ は測定サンプルの変位置量[m]、 L は測定サンプルの長さ[m]、 V は印加電圧[V]、 h_s は Si 基板の厚さ[m]、 $s_{11,s}$ は Si 基板の弾性コンプライアンス[Pa⁻¹]、 $s_{11,p}$ は BTO 薄膜の弾性コンプライアンス[Pa⁻¹]である。Si 基板の弾性コンプライアンスには 1/168 GPa⁻¹ を、BTO 薄膜の弾性コンプライアンスには 1/125 GPa⁻¹ を用いた^{[92][93]}。しかし、この評価サンプル形状であれば圧電縦効果によっても垂直方向の変形が生じ、圧電定数 d_{31} のみを算出できない。理論上 2 つの圧電効果による素子の変形を完全に分離して測定することはできない。本研究では、圧電横効果による評価サンプルの変形が支配的になるように、評価サンプルの形状を検討した。

評価サンプルの寸法によって、強誘電薄膜の圧電横効果と圧電縦効果による変位置量は、以下の式から算出される。

(i) 圧電横効果による変位置量

$$x_1 = -d_{31} \times V \times (L/t) \quad (4.2)$$

(ii) 圧電縦効果による変位置量

$$x_3 = d_{33} \times V \times n \quad (4.3)$$

ただし、 d_{31} は強誘電薄膜の圧電横効果の圧電定数[m/V]、 d_{33} は強誘電薄膜の圧電縦効果の圧電定数[m/V]、 V は印加電圧[V]、 n は強誘電薄膜の積層数、 L は強誘電薄膜の長さ[m]、 t は 1 層当たりの強誘電薄膜の厚さ[m]である。変位置量の算出には膜厚 1 μ m の Pb (Zr_{1-x}Ti_x) O₃ (PZT) 薄膜を用いた。圧電定数は d_{31} が -60 pm/V、 d_{33} が 125 pm/V である^[94]。印加電圧を 10 V とした場合の評価サンプルの圧電横

効果と縦効果による変位量を式 (4.2), (4.3) より算出した. 計算結果から, 圧電横効果による変形が支配的になる評価サンプルの形状を設計した.

図 4.2 は, 各圧電効果による変位量の評価サンプルの長さ依存性を示している. 図に示されるように, 評価サンプルの長さに関係なく圧電縦効果の変位量 x_3 は 1.25 nm であった. 本研究で測定する圧電横効果の変位量 x_1 が, 縦効果の変位量 x_3 よりも非常に大きければ, 変位量 x_3 は無視することができる. 本研究では, 変位量 x_3 が変位量 x_1 の 1ppm 以下なら無視できると仮定した. 変位量 x_3 は 1.25 nm なので, 変位量 x_1 が 1.25 mm 以上あれば, 変位量 x_3 を無視しても問題ない. 評価サンプルが圧電横効果によって変形する長さの条件が明確になったので, 他の寸法を決める必要がある. 評価サンプルの共振周波数は形状によって決まり, 印加する駆動波形の周波数と評価サンプルの共振周波数が一致すると共振現象により大きな変位量が得られる. センサーなどでは検出精度を上げるため共振周波数で使用する^[95]. しかし, 強誘電デバイスの場合は, 共振周波数で使用すると耐久性の劣化が加速する^[96]. 特に, インクジェットヘッドの寿命はインク吐出回数で決まっており, インクを 100 億回吐出できないと製品として販売できない. この吐出回数を繰り返し振動回数に換算すると 10^{11} 回以上一定の変位量で振動する必要がある. また, 評価サンプルの寸法には周波数依存性があるため, 評価サンプルを共振周波数で使用する場合は寸法精度が高くなり, 共振周波数から離れて使用する場合は寸法精度が低くなる. そのため,

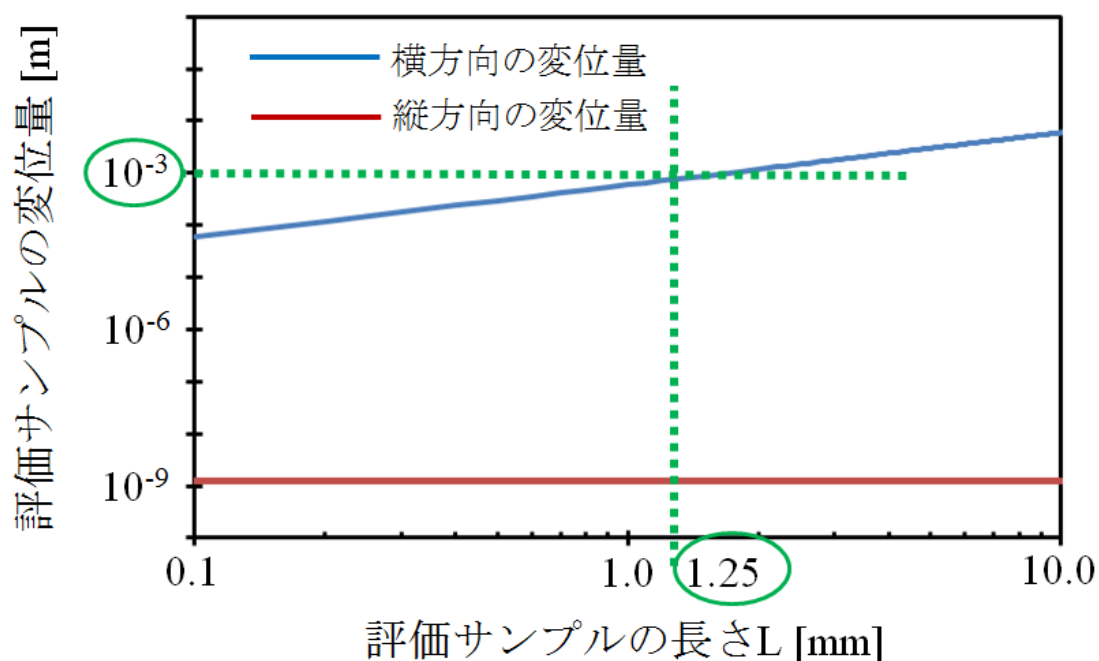


図 4.2 圧電横効果と縦効果による変位量の評価サンプルの長さ依存性

強誘電デバイスを製造する場合、寸法精度によって製造装置の価格が決まり、製造コストに反映する。

以上のことより、評価サンプルの共振周波数を把握することは重要である。評価サンプルの共振周波数は、式 (4.4) から算出される^[97]。

$$f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{\rho A}{E} \times \frac{12}{bh^3}} \quad (4.4)$$

ただし、 k は振動計のモードによって決まる係数、 L は評価サンプルの長さ[m]、 ρ は密度[g/m³]、 A は評価サンプルの断面積[m²]、 E はヤング率[Pa]、 b は評価サンプルの幅[m]、 h は評価サンプルの厚さ[m]である。評価サンプルは Si 基板で作製した片持ち梁 (固定—自由) を1次モードで振動させるので、 k の値は1.875、 ρ は 2.33 g/cm³、 E は 185 GPa である^[98]。インクジェットヘッドで使用される駆動波形の周波数は 10 kHz なので、評価サンプルの共振周波数としては 3 桁離れた 10 MHz か 10 Hz 付近のどちらかにする必要がある。共振周波数に影響を与えるパラメータは、評価サンプルの長さ、厚さ、幅であるが、式 (4.4) に示されるように、長さが最も共振周波数に影響を与える。

図 4.3 は、評価サンプルを厚さ 625 μm と幅 1 mm とした時の共振周波数の長

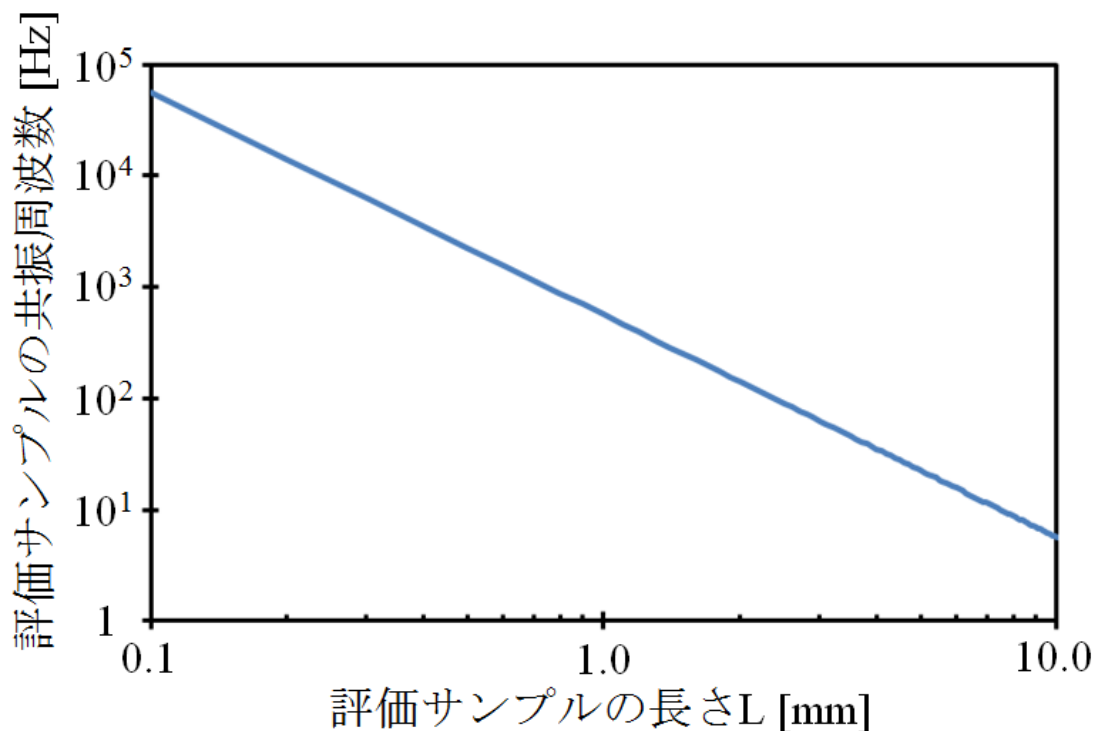


図 4.3 評価サンプルの共振周波数に対する長さ依存性

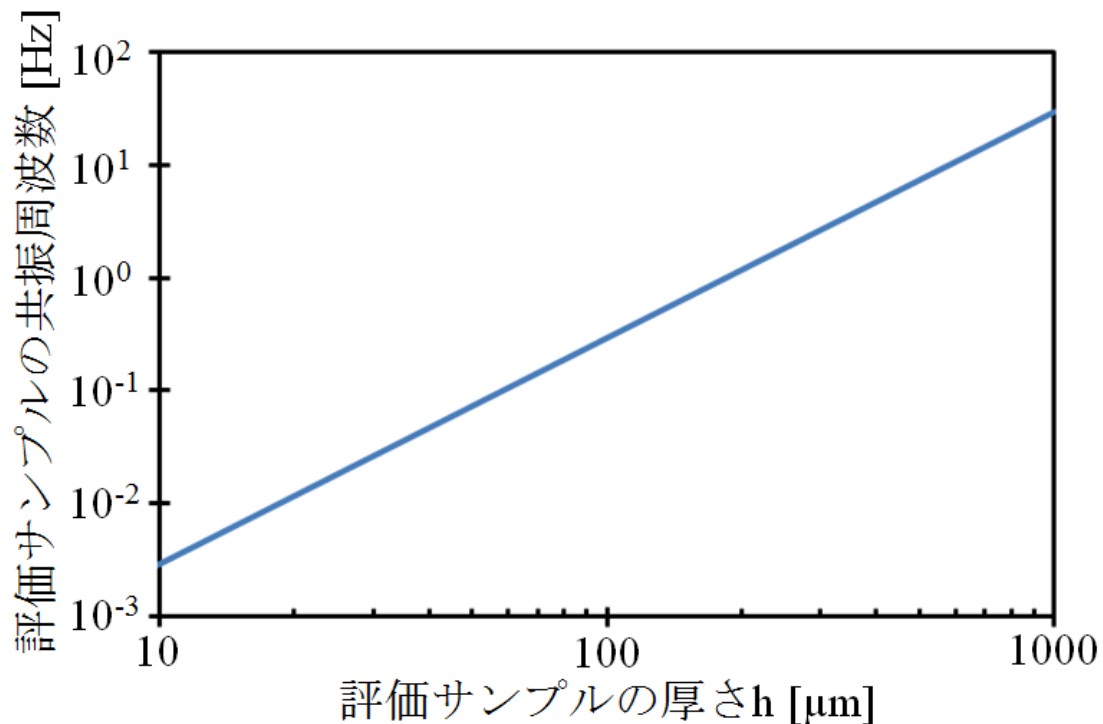


図 4.4 評価サンプルの共振周波数に対する厚さ依存性

さ依存性を示している。図に示されるように、評価サンプルの長さが増加すると共振周波数が減少した。圧電横効果による変形を支配的するためには、長さが 1.25mm 以上必要なので、評価サンプルの共振周波数が 10 Hz 付近となるように長さを決める。算出した結果、評価サンプルの長さは 7 mm となり、共振周波数が 11.5 Hz である。次に、評価サンプルの長さを 7 mm として、厚さと幅の検討を行った。

図 4.4 は、評価サンプルの長さを 7 mm、幅を 1 mm とした時の共振周波数の厚さ依存性を示している。図に示されるように、評価サンプルの厚さが減少すると共振周波数も減少した。Si 基板の厚さが 700 μm 以下ならば、評価サンプルの共振周波数は目標値を満たす。市販されている Si 基板の厚さから、評価サンプルの厚さを 625 μm とした。最後に、評価サンプルの幅を検討した。

図 4.5 は、評価サンプルの長さを 7 mm、厚さを 625 μm とした時の共振周波数の幅依存性を示している。図に示されるように、評価サンプルの幅が増加すると共振周波数も増加した。評価サンプルの幅が 1 mm よりも大きくなると、共振周波数が 10 Hz よりも大きくなる。また、評価サンプルの幅によっては、片持ち梁の作製手法が異なる。最も安易な片持ち梁の作製方法は機械加工であるが、

機械加工の場合は幅が 1mm 以下になると加工中に片持ち梁が壊れる. そのため, 評価サンプルの幅は 1 mm とし, 機械加工によって片持ち梁を作製する.

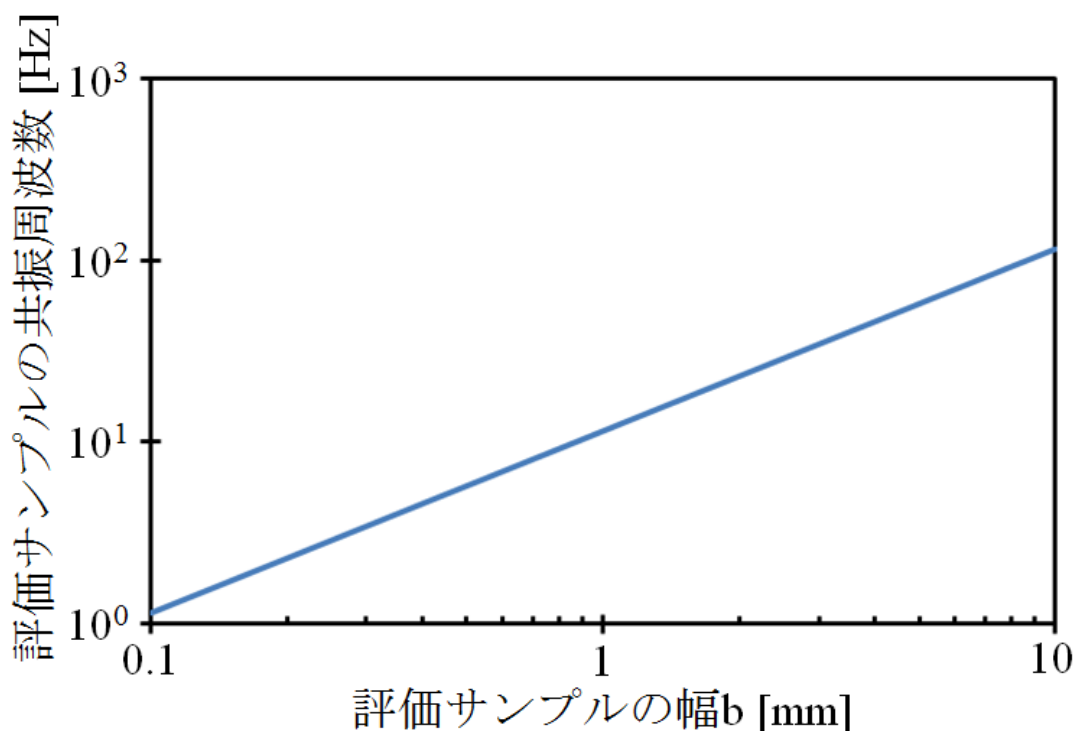


図 4.5 評価サンプルの共振周波数に対する幅依存性

以上の結果より, インクジェットヘッドに適した評価サンプルの寸法が決定された.

4.2.2 実験結果と検討

一般的な強誘電薄膜の変位測定である LDV 法の原理を説明する. LDV 法には高精度な光学トランスデューサーが搭載されており, レーザー光を照射したポイントにおける振動の速度と変位を検出する. この技術はドップラー効果に基づいており, 振動表面から反射したレーザー光には, 振動によって光の周波数に変化が生じる. その変化を検出することで, 正確な光学振動測定が実現可能となる. 振動するオブジェクトから反射した光の波を LDV で測定するとき, 測定した波の周波数シフトは次の式で表される.

$$f_D = 2 \cdot \frac{v}{\lambda} \quad (4.5)$$

ただし, v は振動する測定サンプルの速度, λ は照射された光の波長である. 測定サンプルの速度を知るには, ドップラー周波数のシフトを既知の波長で測定

間隔は、使用している光の波長の 1/2 である。LDV に使用される光源は、He-Ne レーザーなので、波長は 632.8 nm、干渉縞の明暗の間隔は 316.4 nm である。単位時間当たりの光路長の変化は、測定ビームのドップラー周波数として現れる。これは、測定された干渉縞の変調周波数が測定サンプルの速度に正比例することを意味する。干渉縞および周波数シフトは、測定サンプルが干渉計から遠ざかる時も、逆にオブジェクトが干渉計に近づくときも全く同じなので、干渉縞だけでは、どちらの方向に変位しているかを判断できない。これを判断するために、参照ビームの光路上にブラックスセルという音響光学変調器を設置する。ブラックスセルにを通過することで、参照ビームの周波数 (4.74×10^{14} Hz) が 40MHz シフトする。このため、測定サンプルが静止状態のとき、干渉縞に 40 MHz の変調周波数が発生する。測定サンプルが干渉計に近づく時は、この変調周波数が 40 MHz よりも低くなる。逆に遠ざかる時は、40 MHz よりも大きくなる。これにより、評価サンプルの変位量だけでなく、測定サンプルがどの方向に変位しているかを明確に計測できる。

次に、LDV 法による変位測定方法を説明する。一度に変位量を測定できる面積は、LDV の He-Ne レーザー光の波長によって決定される^[99]。このため、レーザー光のスポット径が 20 μm 以下となり、一回あたりの測定できる最大の面積は約 0.01 μm^2 である。図 4.7 は、変位測定に用いる駆動波形を示している。駆動波形は、周波数 10 kHz、サイクル数 20、振幅 1 V、オフセット電圧 0 V の sin 波形である。LDV 法による変位測定では、sin 波の印加によって変形している評価サンプルの変位速度を測定し、測定器内部で速度を電圧に変換して表示する。

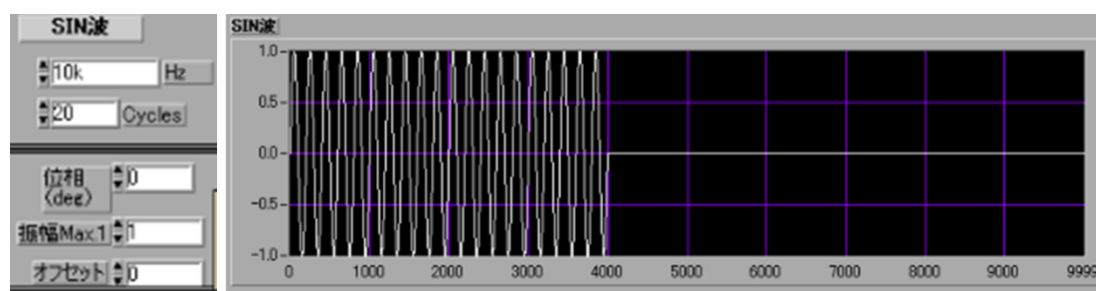


図 4.7 駆動波形 (周波数 10 kHz, 振幅 1 V の sin 波)

図 4.8 は、電圧変換した評価サンプルの変位速度と sin 波の関係を示している。図に示されるように、評価サンプルが sin 波に追従して変形していることを観察した。変位量は、式 (4.7) より算出される。

$$\delta = \delta_0 + (V \times v \times t) \quad (4.7)$$

ただし、 δ は変位量[m], δ_0 は直前の駆動電圧での変位量[m], V は変位速度の電圧表示[V], v は LDV の速度レンジ[(mm/s)/V], t は LDV の時間分解能[s]である。

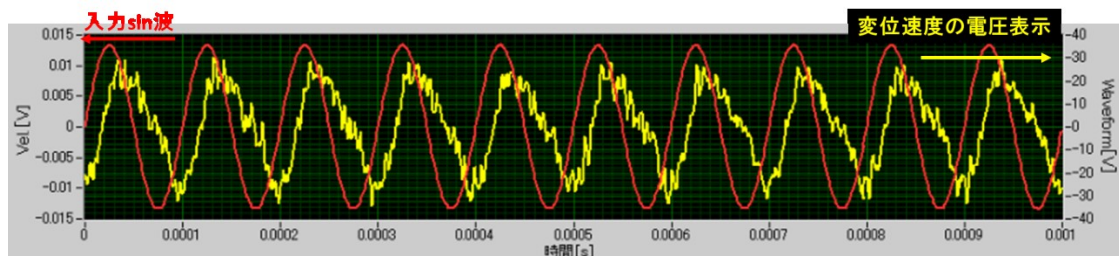


図 4.8 電圧変換した変位速度と sin 波 (周波数 10 kHz) の関係

図 4.9 は、sin 波の電圧と評価サンプルの変位量の関係を示している。変位量は、LDV 法で測定した評価サンプルの変位速度である式(4.8)から算出される。測定に使用した LDV の速度レンジは 5.0×10^{-3} (mm/s)/V, 時間分解能は 1.0×10^{-4} s である。図 4.9 に示されるように、評価サンプルの電圧と変位量のあることを観測した。sin 波の印加直後に変位量が安定しない理由は、測定に使用した BTO 薄膜にポーリング処理を行っていないことによる。そのため、sin 波の印加

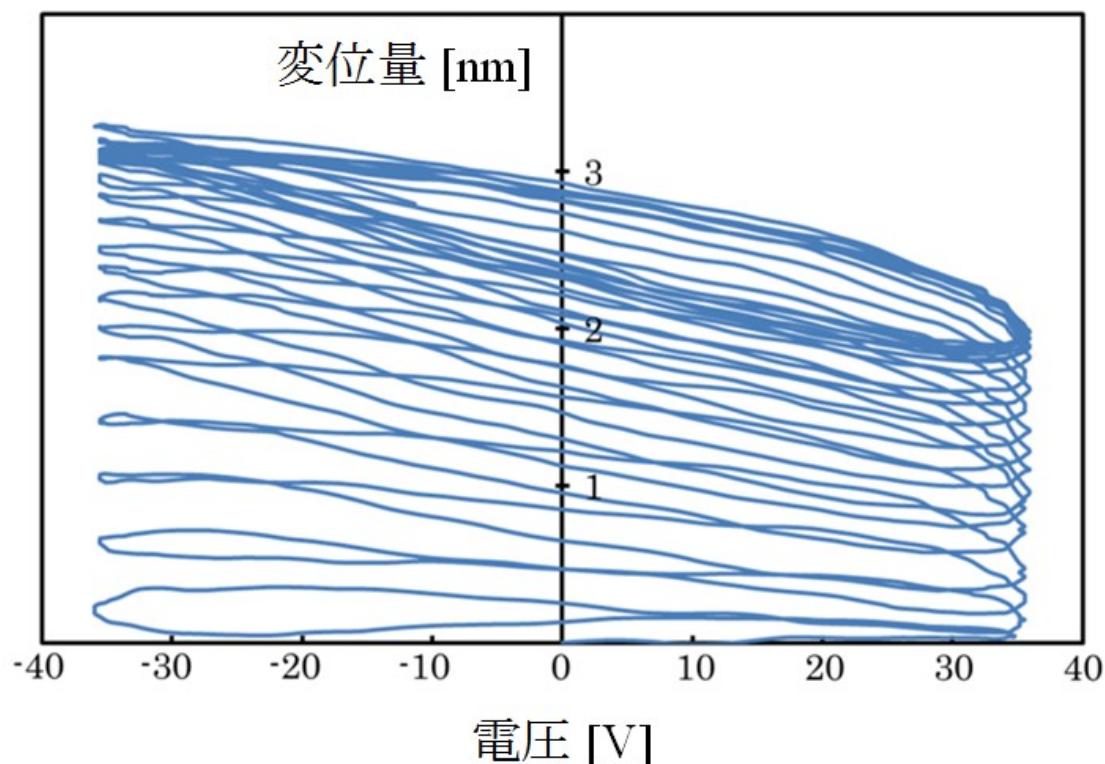


図 4.9 駆動電圧[V]と変位量[nm]の関係

がポーリング処理と同じ効果となり，sin 波を印加中に圧電特性が向上すると考えられる。

4.3 光干渉方式

4.3.1 実験方法

評価サンプルの作製は，ダイシング装置を用いた機械加工によって実行された。図 4.10 は，評価サンプルの作製工程を示している。図に示されるように，評価サンプルの作製は，マスキングを用いた成膜と機械加工によって行う。Si 基板 (20 mm × 20 mm × t 0.625 mm) 上に，接着層として Ti を 20 nm，下部電極として Pt を 100 nm 全面に積層する。Pt 成膜後に Si 基板の両端を 1 mm マスキングして BTO 薄膜を 1 μm 成膜する。BTO 薄膜成膜後に，Si 基板の両端を 2 mm マスキングして上部電極として Pt を 100 nm 成膜する。その後，機械加工によって基板を分割とユニモルフカンチレバー作製を行う。

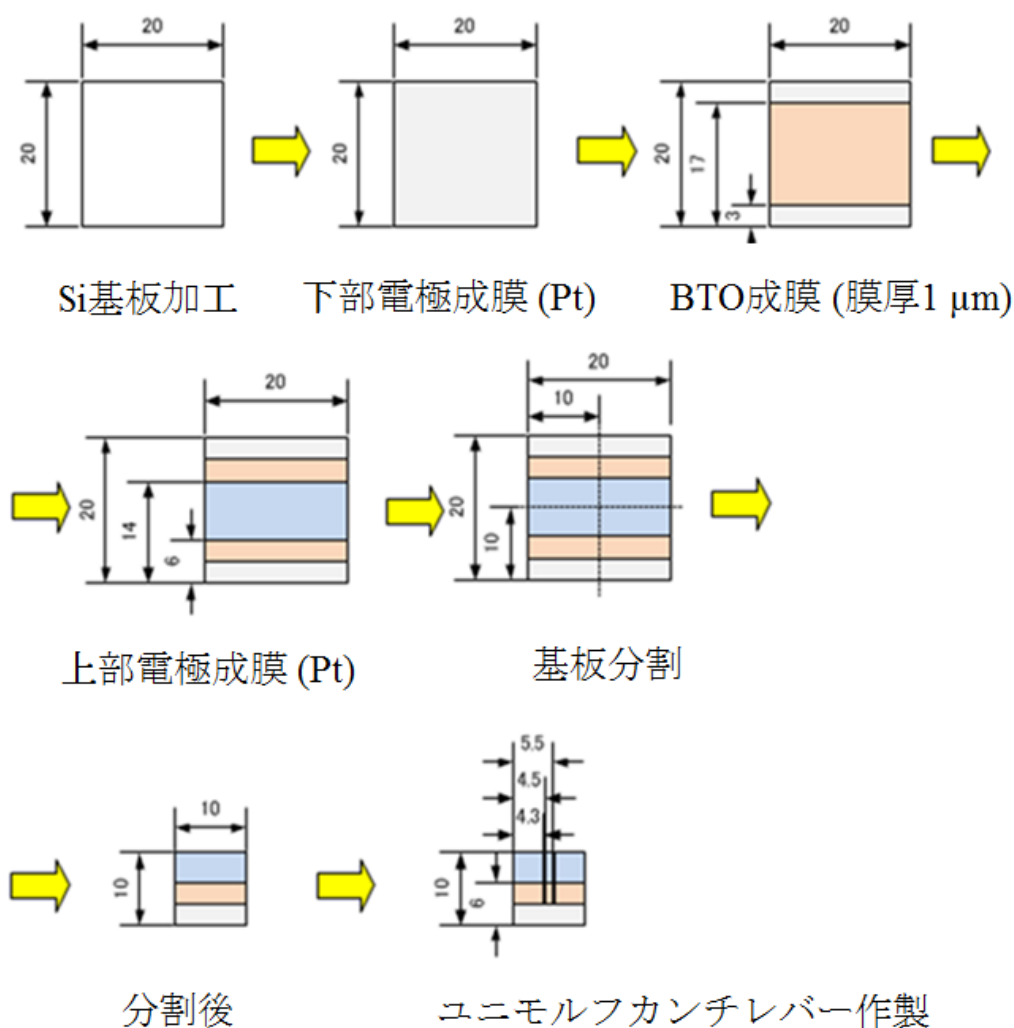


図 4.10 評価サンプルの製作工

図 4.11 は製作した評価サンプルの形状と固定方法を示している。評価サンプルはワックスを用いて固定台に固定した。図に示されるように、上部電極と下部電極に電圧を印加すれば、BTO 薄膜が圧電横効果によって、ユニモルフカンチレバーが垂直方向に変形する。ユニモルフカンチレバー以外の箇所は、上部電極に電圧が印加されないので BTO 薄膜は変形しない。この箇所は、本システムでの変位測定に必要な基準として使用された。駆動電源から上部電極への接続は、BTO 薄膜の変形を妨げないようにするために金線と銀ペーストで行った。

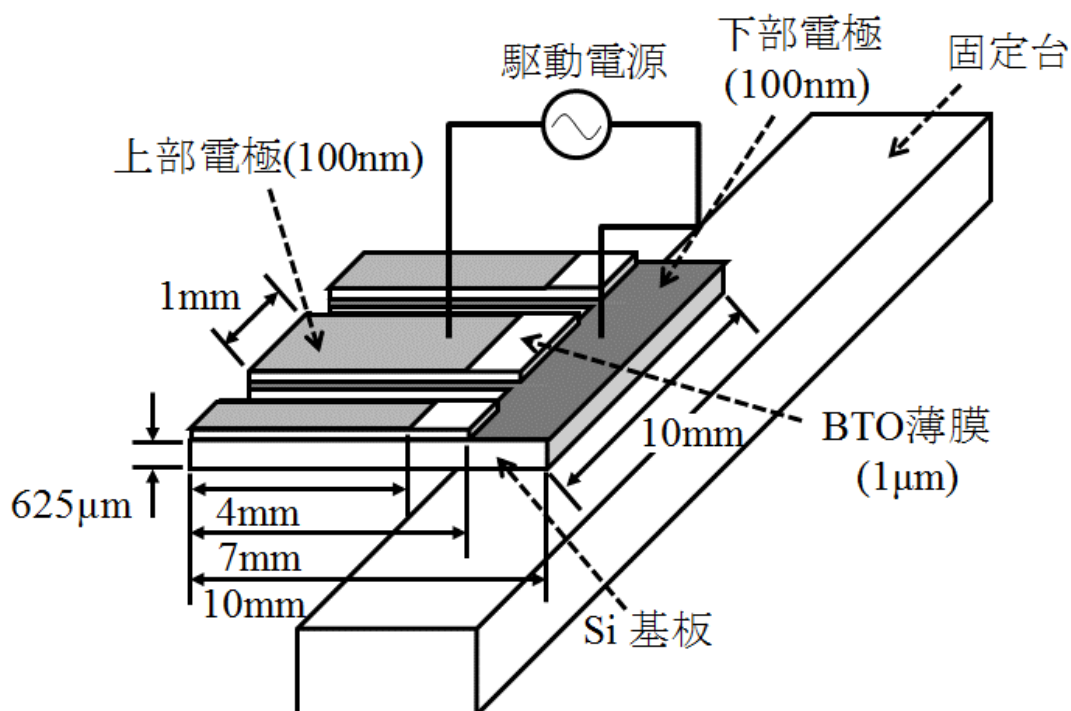


図 4.11 評価サンプルの形状と固定方法

4.3.2 実験結果と検討

BTO 薄膜の変位測定を行う場合、共振周波数と静電容量の測定は重要であり、共振周波数は変位測定の際の駆動波形の周波数選択に必要である。静電容量から強誘電薄膜の比誘電率を算出することが可能で、 $\tan\delta$ は強誘電薄膜の損失に関係ある特性である。比誘電率が高いほどコンデンサとして使用するには有利であり、アクチュエータとして使用する場合は $\tan\delta$ の値が重要である。そのため、インピーダンスアナライザを用いて評価サンプルに 1 V 印加した時の電気

特性を測定した。

図 4.12 は、BTO 薄膜を 300 °C と 500 °C で成膜した評価サンプルのアドミタンスと位相の周波数依存性を示している。図に示されるように、評価サンプルの共振周波数は、300 °C と 500 °C とともに 288 kHz であった。変位測定に使用する駆動波形の周波数は 10 kHz なので、評価サンプルの共振周波数の 288 kHz から十分離れている。

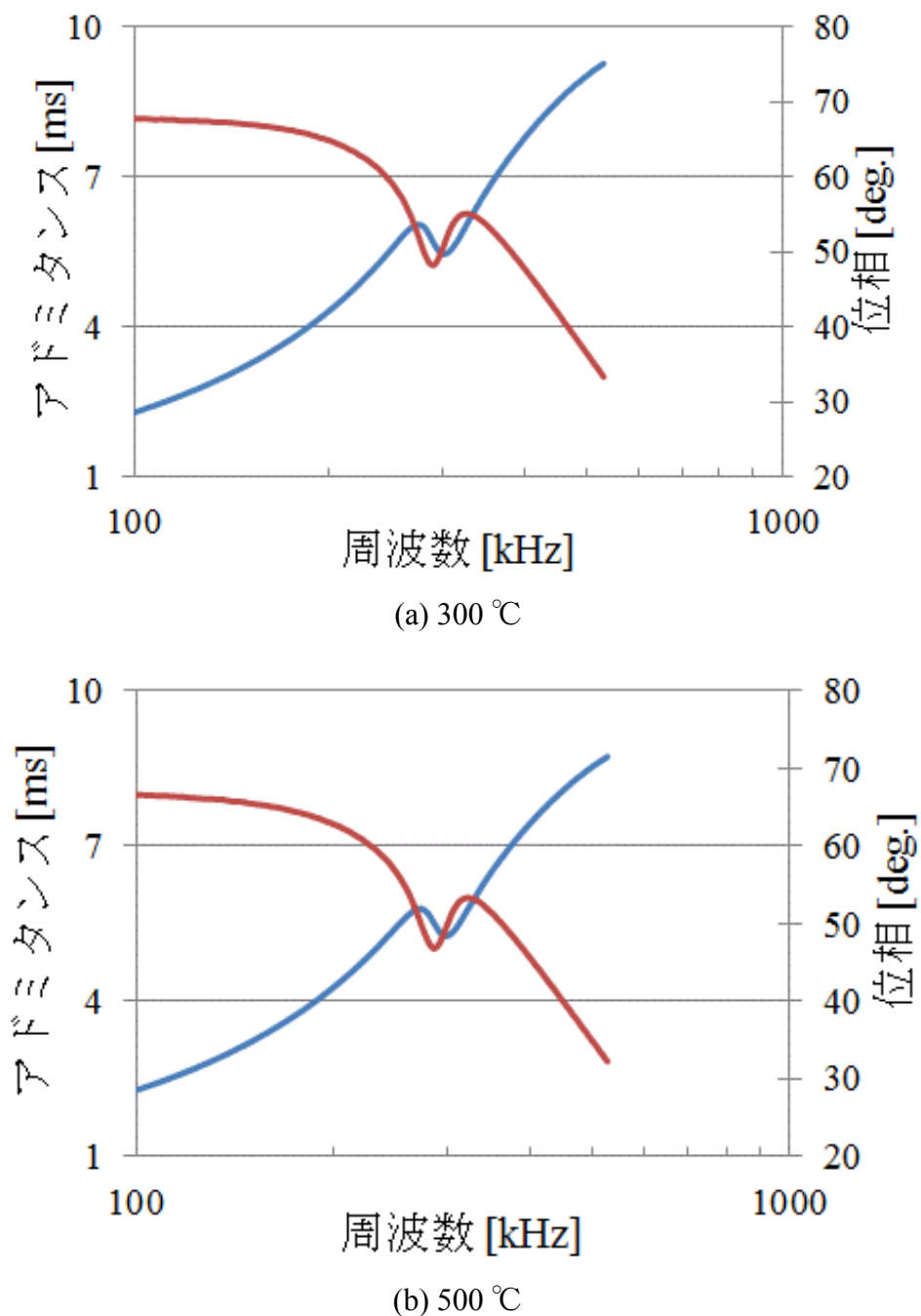
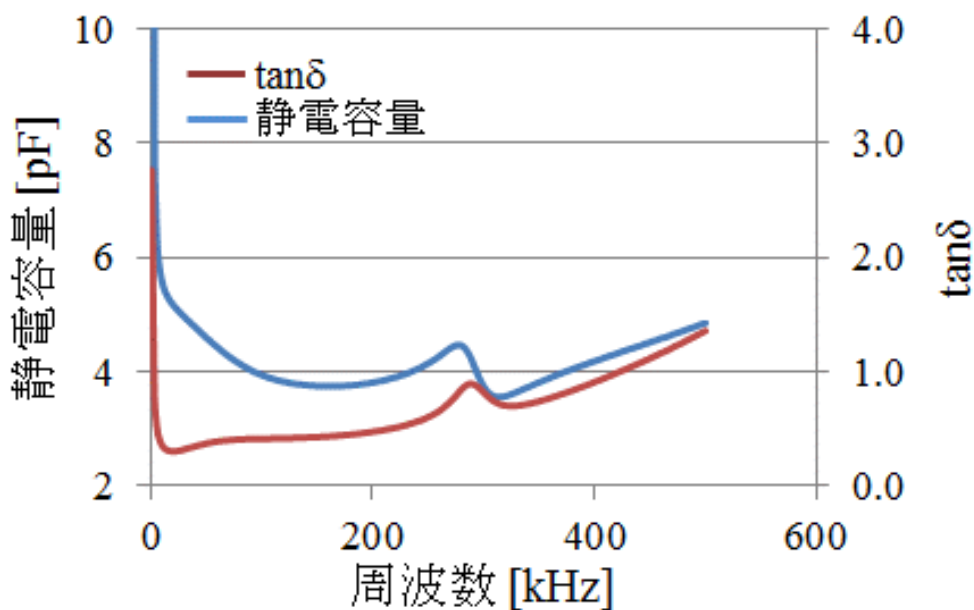
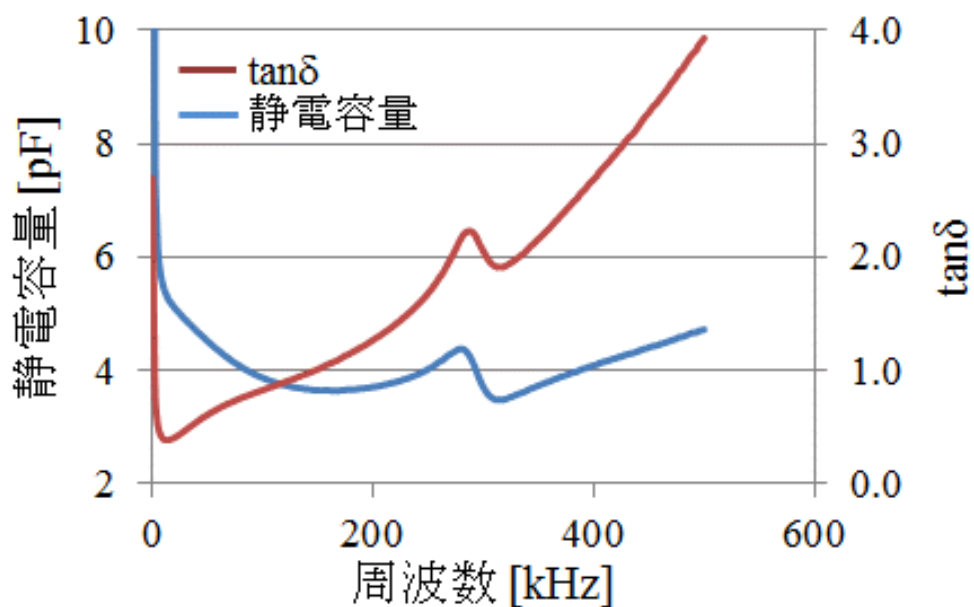


図 4.12 アドミタンスと位相の周波数特性

図 4.13 は、BTO 薄膜を 300 °C と 500 °C で成膜した評価サンプルの静電容量と $\tan\delta$ の周波数特性を示している。図に示されるように、共振周波数の 288 kHz での静電容量は 300 °C で 4.26 nF、500 °C で 4.24 nF であった。静電容量は成膜温度に関係なくほぼ同等であったが、 $\tan\delta$ は 300 °C よりも 500 °C の方が大きかった。



(a) 300 °C



(b) 500 °C

図 4.13 静電容量と $\tan\delta$ の周波数依存性

しかし、 $\tan\delta$ はどちらも 0.1 以上であり、インクジェットヘッドのようなアクチュエータとして使用する場合は、動作時の発熱が大きく、BTO 薄膜の熱劣化が問題になる。BTO 薄膜の比誘電率は、静電容量の測定結果から式 (4.8) を用いて算出される。

$$\epsilon_s = (C_s \times d) / (8.854 \times 10^{-12} \times A) \quad (4.8)$$

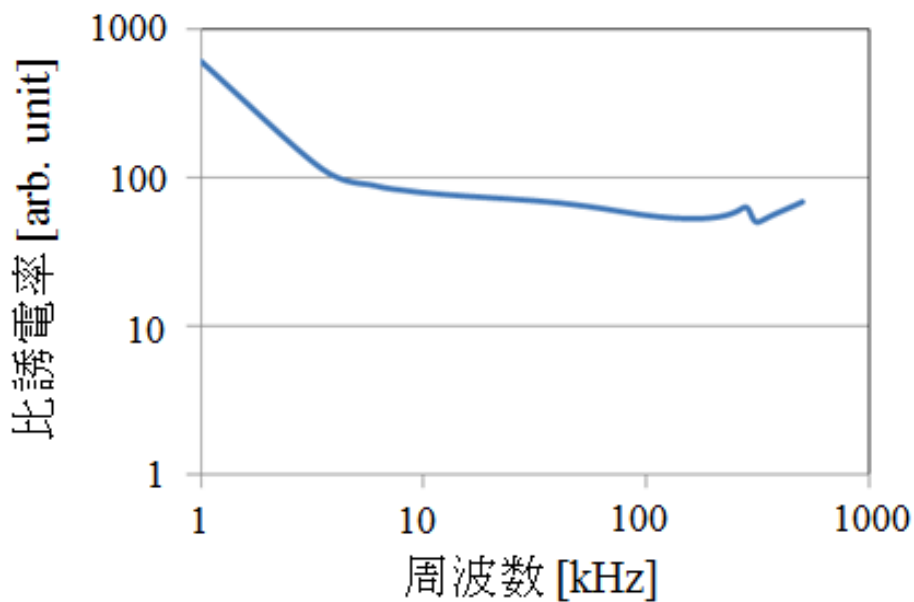
ただし、 C_s は静電容量[F], d は強誘電薄膜の厚み[mm], A は上部電極の面積[mm²]である。

図 4.14 は、比誘電率と周波数の関係を示している。図に示されるように、周波数 1 kHz の比誘電率は 300 °C が 606、500 °C が 561 であった。この値は、H. N. K. Sarma らゾルーゲル法で成膜した BTO 薄膜の比誘電率の値 370 よりも大きい^[100]。

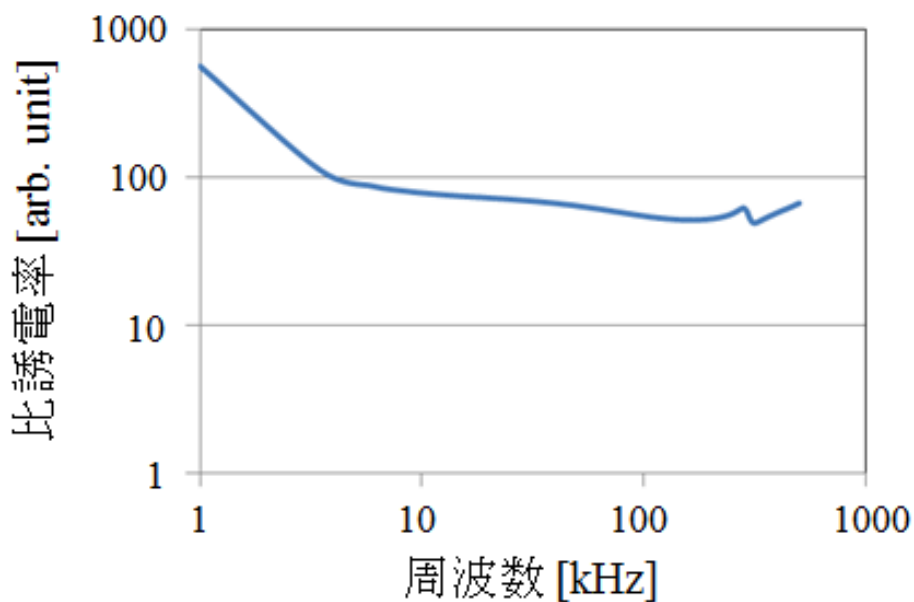
以上の電気特性結果から、変位測定に使用する BTO 薄膜^[101] は比誘電率も $\tan\delta$ も大きく、アクチュエータやセンサーとして使用するよりも、メモリとして使用の方が適すると考えられる。評価サンプルの電気特性が計測できたので、LDV 法で変位測定を行った。

図 4.15 は、300 °C と 500 °C で成膜した BTO 薄膜の電界-変位特性を示している。変位量の測定位置は、ユニモルフカンチレバーの先端部の真ん中で、測定面積は 7.85×10^{-3} mm² である。変位測定に使用した駆動波形は、周波数 10 kHz、振幅 720 kV/cm、オフセット電圧 0 V の sin 波である。図 4.16 (a) に示されるように、300 °C で成膜した BTO 薄膜の変位は、電界に対して直線性を示し、バタフライカーブは確認できなかった。高温で成膜した BTO 薄膜^[102] よりも 300 °C で作製された薄膜は I-V 特性や P-E 特性結果が悪かったので、変位特性の結果も妥当である。そのため、 E_c が低いので電界を印加するとすぐに分極が反転しているので、バタフライカーブが確認できなかった。 E_c が低い原因としては、BTO 薄膜の酸素欠損が考えられ、 J_c が大きいことから説明できる^[103]。一方、500 °C の成膜した BTO 薄膜では、図 4.22 (b) に示されるように、左右非対称なバタフライカーブが観測できた。左右非対称の原因としては、測定サンプルの反りなどが考えられる。BTO 薄膜や上下電極の内部応力の影響で成膜後の測定サンプルが反ると、その変形から圧電効果によって電界が発生する。そのため、電界にバイアスがかかり、測定サンプルに電界を印加しても基板からの影響が強すぎて BTO 変位が妨げられる。これを証明するために、500 °C で成膜した BTO 薄膜の圧電定数 d_{31} の電界依存性を確認した。基板からの影響が少なければ印加電界と変位量は比例の関係であるので、圧電定数 d_{31} は電界に依存せず、ほぼ一定値となるはずである。測定した変位量から式 (4.1) を用いて圧電定数 d_{31} を算出した。

図 4.16 は、300 °C と 500 °C で成膜した BTO 薄膜の圧電定数 d_{31} の電界依存性を示している. 図に示されるように、300 °C で成膜された BTO 薄膜の d_{31} は電界



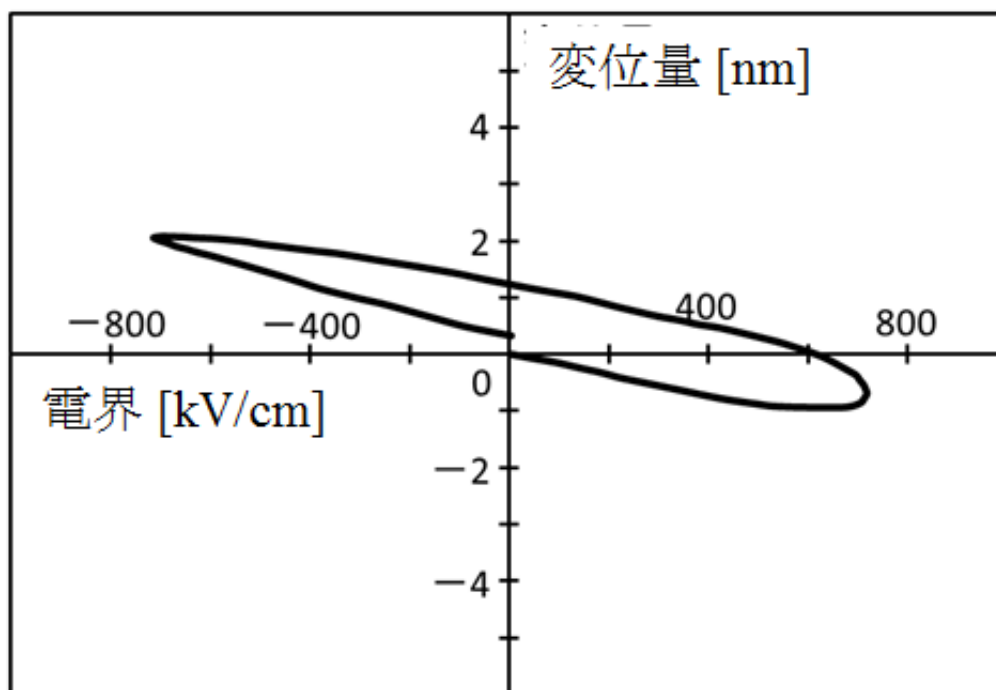
(a) 300 °C



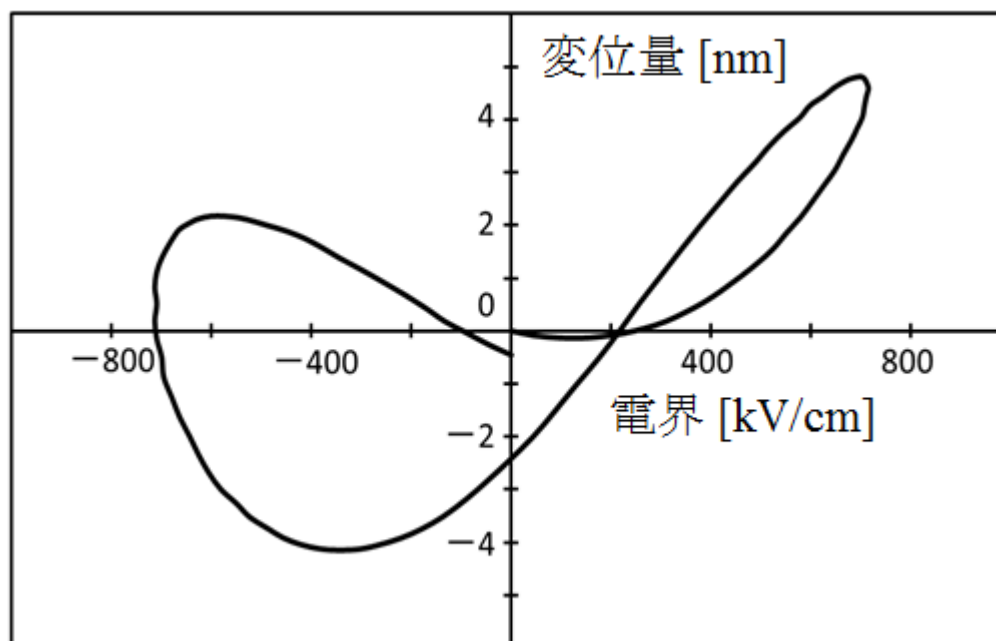
(b) 500 °C

図 4.14 比誘電率の周波数依存性

に対して一定であったが、500 °Cの場合は電場に対して一定でなく増加した。
500 °Cの場合は、基板からの影響が強いため BTO 薄膜の変位が正確に測定



(a) 300 °C



(b)

図 4.15 BTO 薄膜の電界－変位特性 (電界 720 kV/cm, 周波数 10 kHz)

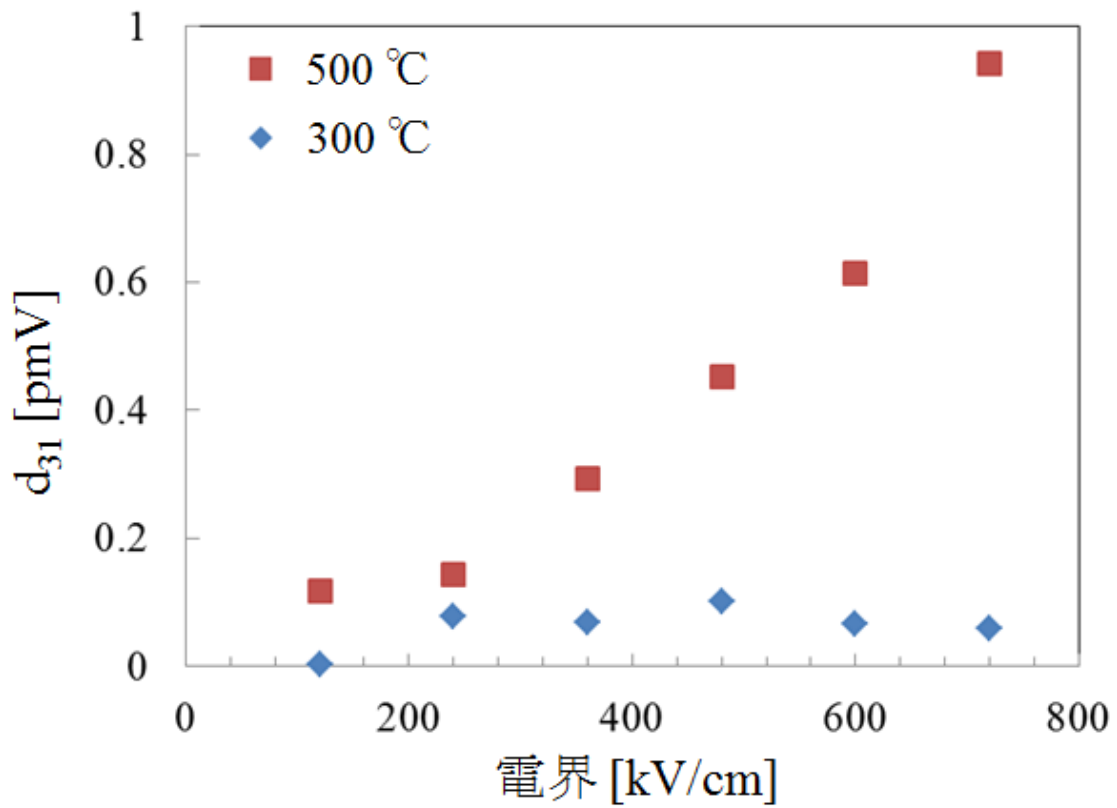


図 4.16 圧電定数 d_{31} の電界依存性

されていない可能性がある。基板からの影響を抑えるために、評価サンプルの Si 基板の厚さを薄くして剛性を低下させた。評価サンプルの Si 基板の厚さを $625 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ に薄くして変位量の測定を行った。

図 4.17 は、厚さ $50 \mu\text{m}$ の Si 基板に $500 \text{ }^\circ\text{C}$ で成膜した BTO 薄膜の変位測定結果を示している。測定時に印加した電界は 360 kV/cm である。図に示されるように、Si 基板を薄くしたことで基板からの影響が抑制でき、変位－電場特性では左右対称なバタフライカーブが観測された。このことから、強誘電薄膜の圧電定数 d_{31} はバルク体と異なり、薄膜の特性以外の影響を受けることが明確となった。このことから、変位量や圧電特性が目標値を満たしていない強誘電薄膜でも評価サンプル形状を工夫すれば、目標値を達成できる。本研究で使用した BTO 薄膜の圧電定数 d_{31} は、評価サンプルの Si 基板の厚さを薄くすることで算出することができ、 2.7 pm/V であった。

以上の結果から、強誘電薄膜の変位測定を正確に行うためには、評価サンプル形状が重要であることがわかった。評価サンプルの形状を最適化した結果、

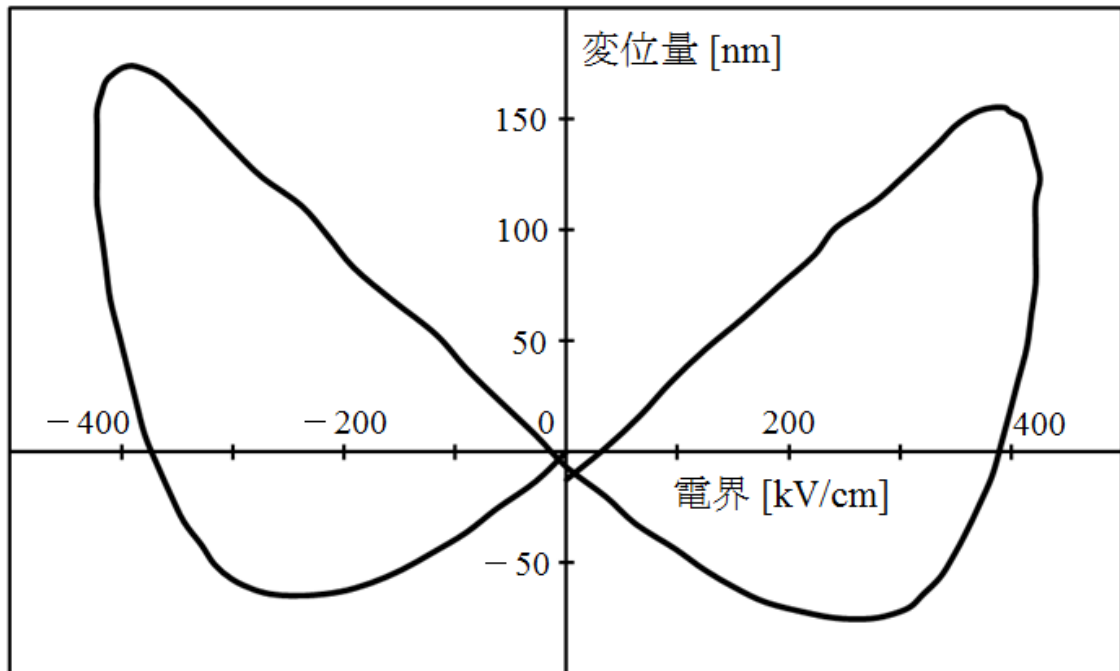


図 4.17 厚さ $50\mu\text{m}$ の Si 基板に 500°C で成膜した BTO 薄膜の変位－電場特性
(電界 360 kV/cm , 周波数 10 kHz)

LDV 法によって BTO 薄膜の変位測定を正確に行うことができた。

次に、同じ形状の評価サンプルで、白色光干渉法による変位測定を行った。BTO 薄膜は 500°C で成膜した物を使用した。白色光干渉法は、変位測定をするために基準と測定位置を設定する必要がある。図 4.18 は、変位を測定する面積内の基準と評価位置を示している。図に示されるように、基準として評価サンプルが変形しない箇所を白い点線、変位量を測定したい箇所を白線が囲っている。評価サンプルの変位分布を測定したいので、測定箇所は 8 箇所とした。白色光干渉法と LDV 法の変位測定結果を比較するために、1 個の測定箇所の面積は LDV 法とほぼ同等とした。測定範囲の面積は 0.307 mm^2 である。1 個の測定面積は $4.68 \times 10^{-3}\text{ mm}^2$ であり、これは LDV のスポット径 ($\Phi 100\mu\text{m}$) とほぼ同等である。測定面積は、白色光干渉法が $4.68 \times 10^{-3}\text{ mm}^2$ 、LDV 法が $7.85 \times 10^{-3}\text{ mm}^2$ である。LDV 法で変位を測定した箇所は、図に示される No. 2 の測定位置である。評価サンプルの変位測定の準備が終わったので、実際に上下電極に駆動波形を印加して変位測定を行う。評価サンプルの変位量を測定するために、LDV 法と同じ駆動電波形 (周波数 10 kHz でオフセット電圧 0 V の \sin 波) を使用した。

図 4.19 は、白色光干渉法による BTO 薄膜の変位測定結果を示している。測定に使用した駆動波形は振幅 5 V 、周波数 10 kHz の \sin 波である。 \sin 波の振幅

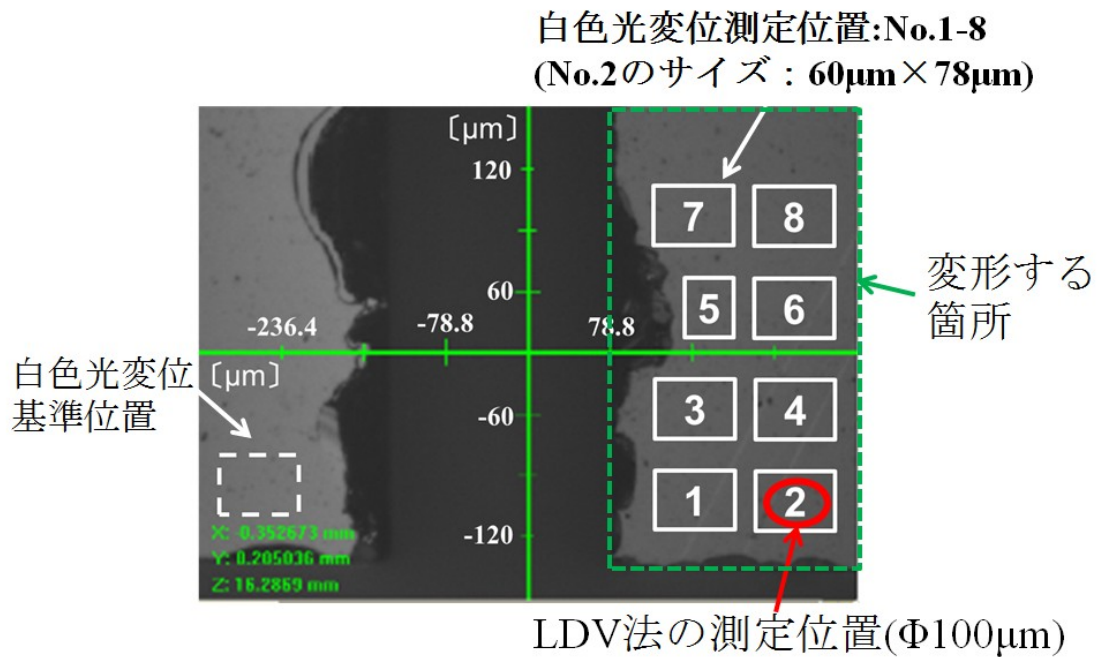


図 4.18 白色光干渉法の基準位置と測定位置

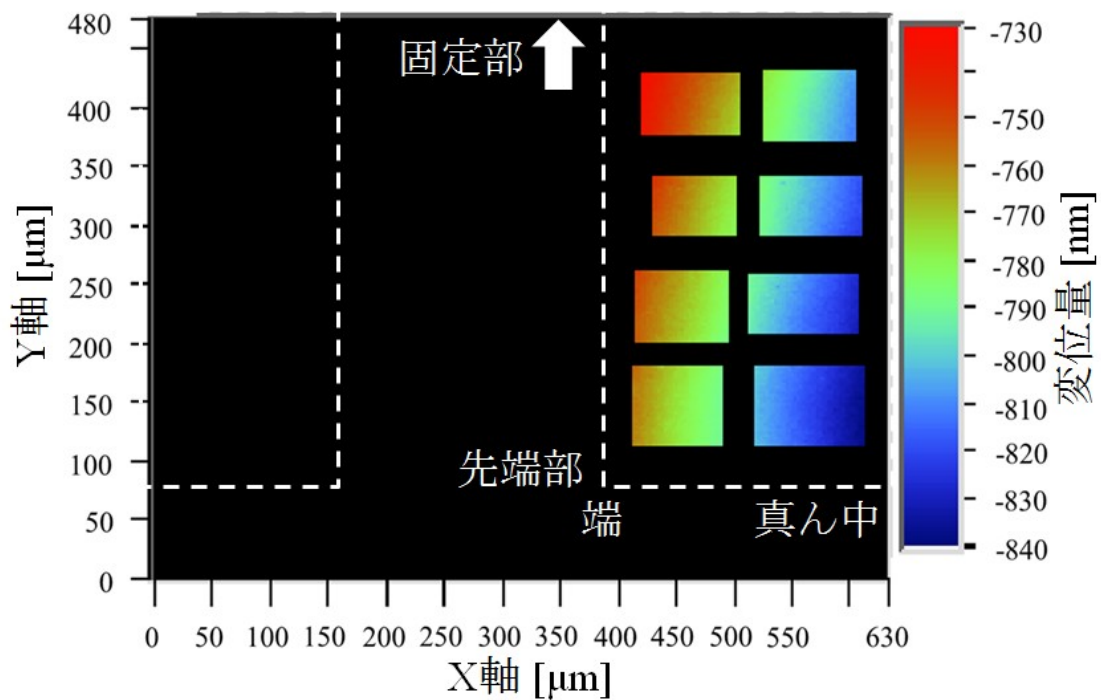


図 4.19 白色光干渉法による BTO 薄膜の変位測定結果 (測定周波数 10 kHz)

を増加させれば、BTO 薄膜の変位量の電界依存性が測定できるので、sin 波の振幅を変化させて変位量の測定を行った。図に示されるように、白色光干渉法によって BTO 薄膜の変位測定をすると、変位量の分布を視覚的に確認できる。BTO 薄膜の変位量は、ユニモルフカンチレバーの端よりも真ん中が大きく、固定部よりも先端部が大きくなる。そのため、BTO 薄膜の変位量が最も大きくなるのは、先端部の真ん中である。この結果は、評価サンプルの形状や固定方法からも妥当である。

次に、駆動波形の sin 波の振幅を増加させて電界に対する BTO 薄膜の変位量を測定した。図 4.20 は、BTO 薄膜に 240 kV/cm を印加した時の変位量を基準とした時の変位量の電界依存性を示している。BTO 薄膜の変位量の測定箇所は 8 箇所なので、電界に対する変位量の関係と変位分布を同時に測定することができる。図に示されるように、BTO 薄膜の変位量は電界に対して単純に増加し、BTO 薄膜の変位分布は電界に対してほぼ一定であった。この結果と LDV 法で測定した結果を比較すれば、白色光干渉法による変位測定の実験性が確認できる。

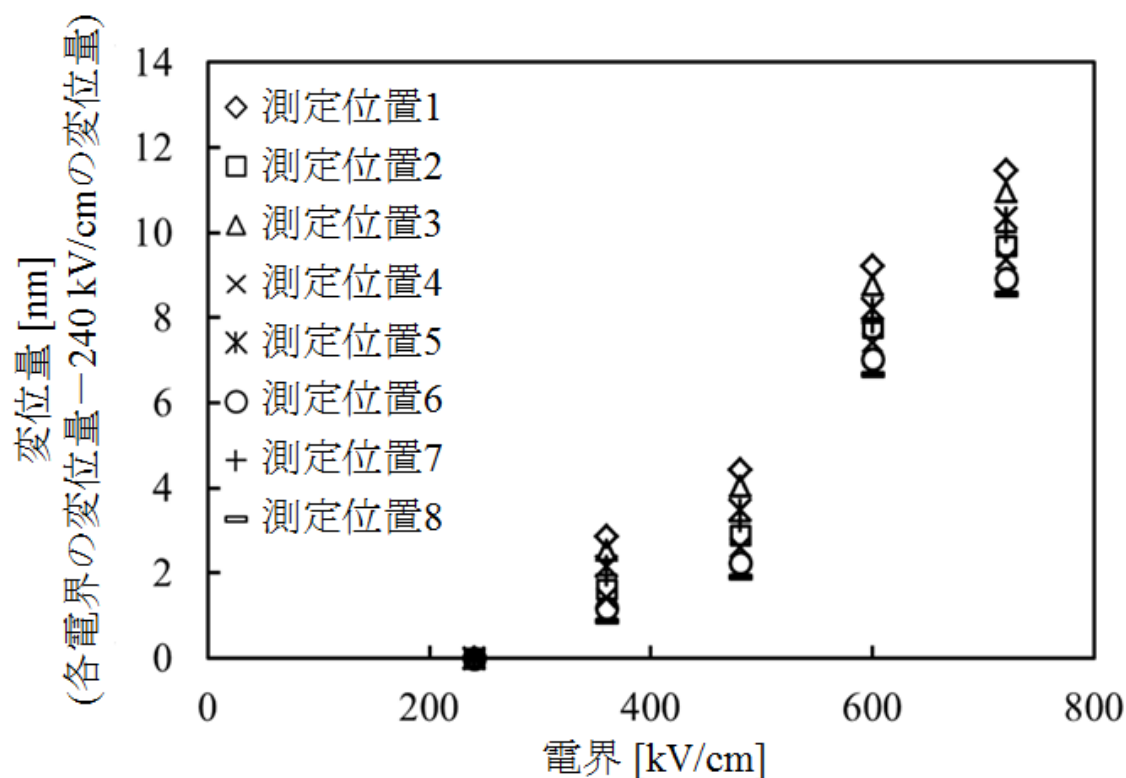


図 4.20 白色干渉光方式で測定した BTO 薄膜の変位量の電界依存性

白色光干渉法による変位測定の信頼性を確認するために、図 4.16 と図 4.20 の測定結果を比較した。変位量としては 500°C で成膜した BTO 薄膜の結果を用いた。また、測定した変位量は変位する面積に比例するので、白色光干渉法と LDV 法の変量の測定結果を各方法の測定面積で割った。図 4.21 は、白色光干渉法と LDV 法による BTO 薄膜の変位測定結果を示している。図に示されるように、電界が 600 kV/cm の時に白色光干渉法と LDV 法で測定結果が異なっているが、他の電界ではほぼ同じ測定結果であった。このことから、白色光干渉法による変位測定の信頼性は LDV 法とほぼ同等であることが示された。

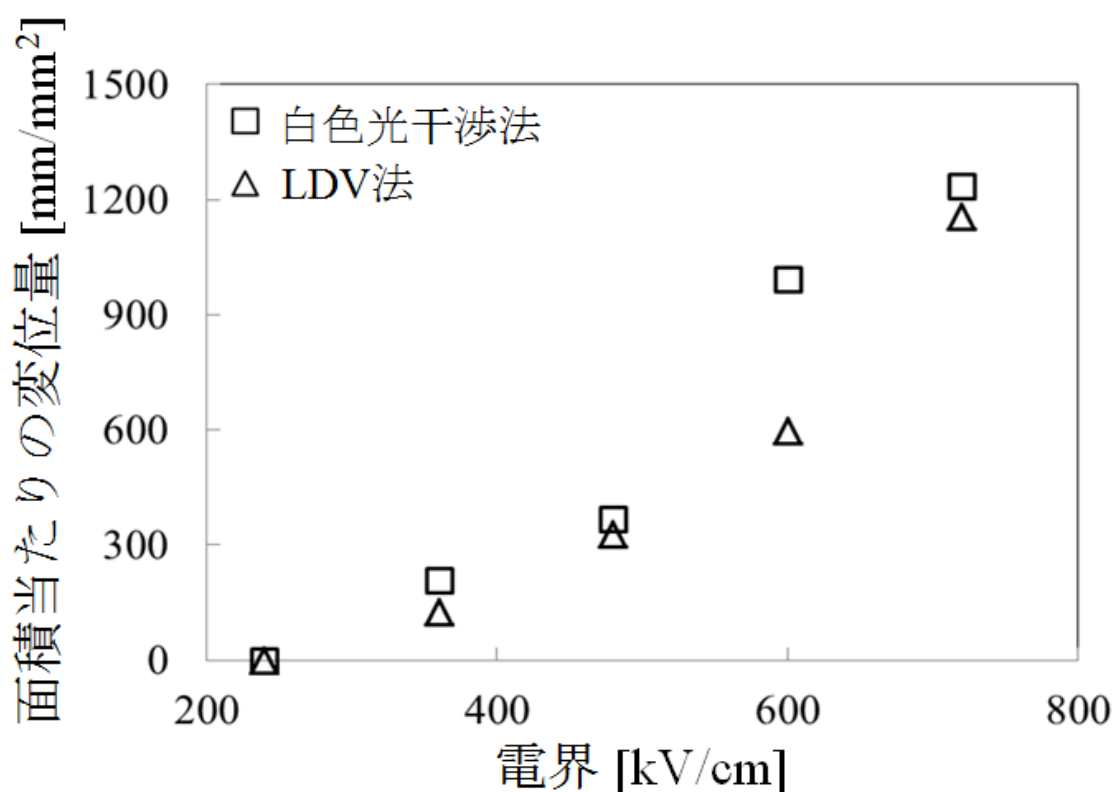


図 4.21 白色光干渉法と LDV 法で測定した BTO 薄膜の変位量の電界依存性

以上の結果から、表 4.3 は、BTO 薄膜の変位測定における白色光干渉法と LDV 法の差異を示している。表 4.3 に示されるように、LDV 法は 0.1 nm の高い垂直分解能であるが、1 回で測定できる面積は狭く、変位量の測定範囲も狭い。白色光干渉法は LDV 法よりも垂直分解能は 1 桁大きい、3.98 mm² の広い面積の変位測定を 10 秒で可能である。また、測定範囲が 1 nm から 10 mm と広範囲に及

ぶので、測定サンプルの初期段階での表面形状の測定や変位量が大きい強誘電薄膜の変位が測定できる。

表 4.1 白色光干渉法と LDV 法との比較

	白色光干渉法	LDV法
変位分解能 [nm]	1	0.1
変位量のダイナミックレンジ	1 nm – 10 mm	0.1 nm – 633 nm
最大測定面積 [mm ²]	3.98	7.85×10^{-3}
変位測定時間 (面積3.98 mm ² , 周波数10 kHz)	10 秒	1000 秒
測定サンプルの表面形状	○	×
変位量	相対値	絶対値

4.4 結言

第 3 章で設計・製作された構築した白色光干渉法を用いた本システムを用いて、BTO 薄膜の電界-変位特性を測定し、これらの結果から以下のことが明らかになった。

(1) 強誘電薄膜の圧電横効果による変形が支配的になるように、評価サンプルの形状を設計した。評価サンプルの形状と各圧電効果による変位量は、強誘電薄膜の圧電定数 d_{31} と d_{33} から計算式によって算出することができる。PZT 薄膜に関する論文に記載されている圧電定数を使用して、各圧電効果による変位量を算出し、評価サンプルの形状を設計した。評価サンプルの寸法で圧電横効果に最も影響を与えるのは、評価サンプルの長さと同幅、基板の厚さであることが明らかになった。

(2) 設計した評価サンプルを用いて LDV 法で強誘電薄膜の変位量を測定した。強誘電薄膜には、RF マグネトロンスパッタ法によって、300°C と 500°C で成膜した BTO 薄膜を用いた。電界-変位測定の結果、500°C で成膜した BTO 薄膜の変位量は、300°C よりも大きいことが明らかになった。300°C で成膜した BTO 薄膜は、成膜温度が低いため圧電定数が他の BTO 薄膜よりも低いことによると考えられる。また、基板の厚さにもよって変位量が増加することが確認できた。評価サンプルの基板である Si の厚さを薄くすると、変位量が大幅に増加した。この結果は、強誘電薄膜が基板からの影響を受け易いことを示しており、強誘電薄膜の変位特性を実際のデバイス形状で行う重要性を明らかにした。

(3) BTO 薄膜の電界－変位測定を本システムと LDV 法で行い，評価結果を比較した．本システムの測定精度を明らかにした．本システムと LDV 法で測定した BTO 薄膜の変位量はほとんど同じであることから，本システムの測定精度は LDV 法とほぼ同じであると考えられる．

以上より，白色光干渉を用いた本システムは，BTO 薄膜の変位測定を LDV 法とほとんど同じ精度を持ちながら，LDV 法よりも広範囲な面積の変位量を短時間で計測することができる．この測定結果から強誘電薄膜の変位分布を確認することも可能である．変位分布と評価サンプルの形状とを関連させることで，強誘電デバイスの変形異常など不良解析への適用が十分に期待できる計測手法であることがわかった．

第5章 結論

強誘電材料の応用分野では、デバイスの小型化が進み、セラミクスから薄膜形態での応用が期待されている。強誘電薄膜は強誘電セラミクスと異なり、本来のバルクとして有する特性が十分に発揮されていないのが現状である。これらの問題を説明し、より高品質な薄膜や高性能なセンサーデバイスを作製することは重要な課題である。

本研究では、実践的に必要な広範囲での電界-変位特性の計測システムを設計・開発しつつ、同時に BaTiO₃ 薄膜や単結晶の表面・界面分析に必要な不可欠なドライエッチング法の効果を実証し、酸化物における厚さ方向の組成および化学結合状態分析を可能とする大きな研究成果を得た。以下に、本論文で得られた成果を各章ごとにまとめる。

第2章では、XPS法を用いて BTO 単結晶の表面結合状態を明らかにした。本章では、BTO 単結晶において2つの表面ドライエッチング法を比較して、試料表面の構成元素の化学結合状態分析を行った。Ar-GCIB エッチング法と Ar モノマーイオンエッチング法による BTO 単結晶の表面結合状態の変化を確認した。BTO 単結晶の XPS 測定結果から、以下のことが明らかになった。BTO 単結晶の構成元素由来の XPS ピーク、284.6 eV 付近に炭素由来の XPS ピーク、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が観測された。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り、デバイス応用においても表面に電極形成を行う際、接触抵抗が増加する原因になる。そのため、不純物層を適切に除去する必要がある。不純物層を除去するために、種々のエッチング法で BTO 単結晶表面を清浄化した結果、2 keV の加速エネルギーで Ar⁺イオンを照射した Ar モノマーイオンエッチング法は、284.6 eV 付近の炭素由来の XPS ピークがエッチング時間と共に減少し、15 秒でほぼ XPS ピークが観察できなくなった。2.5 eV の加速エネルギーでクラスターサイズ 2000 の Ar クラスターを照射した Ar-GCIB エッチング法でも、284.6 eV 付近の炭素由来の XPS ピークはエッチング時間と共に減少したが、Ar モノマーイオンエッチング法に比べると緩やかであることが分かった。しかしながら、240 秒照射すれば as-grown 時の 1/3 まで C 1s の XPS スペクトル強度を低減できた。以上のことから、エッチング時間に差はあるものの、Ar-GCIB エッチング法でも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。種々のエッチングの法により Ti 2p_{3/2} 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。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するが、Ar モノマーイオンエッチング法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している。しかし、Ar-GCIB エッチング法によるエッチングでは、還元による Ti^{3+} の成分は確認されなかった。この Ar-GCIB エッチング法による還元抑制効果は、 TiO_2 酸化物で報告されている還元抑制効果と一致している。Ba $3d_{5/2}$ XPS スペクトルも Ar-GCIB エッチング法によるエッチングでは as-grown と殆ど差が見られなかったが、Ar モノマーイオンエッチング法によるエッチングでは高束縛エネルギー側に 2 eV 程度ピークシフトしている。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 (BaO_2 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ことが原因であると考えられる。この Ba の化学結合状態の変化も Ti の還元と同様、誘電特性が低下する原因となる。以上より、Ar-GCIB エッチング法は、Ar モノマーイオンエッチング法よりも BTO 単結晶の表面結合状態へのエッチングダメージを低減することができる。Ar-GCIB エッチング法を用いることによって、酸化物の深さ方向の化学結合状態の分析が可能となり、この解析結果を圧電特性と関連させることで、圧電定数の劣化メカニズムの解明などにも期待できる。

第 3 章では、白色光干渉法による PZT 薄膜の変位測定法を述べた。白色光干渉法は、光学式干渉原理を用いた変位評価方法で、評価サンプル表面に表れる干渉縞の明暗のコントラストが最大となる位置を、膜厚方向に対物レンズを走査して探す。その時の対物レンズの位置を基板表面の位置として記録することで、変形する評価サンプルの変位量を測定することができる。光学式顕微鏡で干渉縞の明暗のコントラストを確認するので、一度に変位測定できる面積は、対物レンズの倍率と開口数、CCD カメラの画素数に依存する。また、変位量の膜厚方向の分解能とダイナミックレンジは、対物レンズの垂直走査精度に依存する。BRUKER 社の非接触 3 次元表面形状粗さ計 (In-Motion) を基にして、白色光干渉法による変位測定システムを構築した。強誘電薄膜の変位量を短時間で測定するために、白色光干渉法による変位測定システムには、対物レンズの走査用として差圧型トランスデューサー、画素サイズが 640×480 の CCD カメラ、開口数 0.17 の 10 倍の対物レンズ、開口数 0.13 の 5 倍の対物レンズを使用した。このため、白色光干渉法による変位測定システムの変位量の膜厚方向の分解能は 1 nm、ダイナミックレンジは 1 nm から 10 mm、測定面積は 0.08 mm^2 から 3.98 mm^2 となった。PZT 薄膜を用いて評価サンプルを作製し、駆動波形を印加して変位測定を行った。使用した PZT 薄膜の圧電定数 d_{31} は約 -150 pm/V 、駆動波形は周波数が 100Hz の sin 波である。PZT 薄膜の変位量の電界依存性と変位分布を測定するために、PZT 薄膜の中心から外周の端部まで反時計回りに 28 個 (R01 から R28) の測定位置を設定した。sin 波の振幅を増加させて各々の測定位置の変位測定を行った結果、測定位置での変位量は電界と共に増減し、小さ

いがヒステリシスカーブも確認できた。PZT 薄膜の変位分布を確認するために、測定位置は円状上部電極の中心からの距離によって分類した。R01 から R08 は円状上部電極の中心部、R09 から R17 は中心と外周の中間部、R18 から R28 は円状上部電極の端部である。PZT 薄膜は中心部が最も変位しており、円状上部電極の外周である端部に近づくほど変位量が減少している。PZT 薄膜の外周端部の変位量が小さくなった理由としては、Si 基板からの影響であると考えられる。駆動波形を印加することで、PZT 薄膜が膜厚方向に変形しようとしても外周端部は Si 基板に固定されているため、変位量が中心部と比較して小さくなる。そのため、外周端部の変位量は小さいが、PZT 薄膜の変形による応力が集中するので、座屈による破壊やマイクロクラックが発生して上下電極間が短絡して絶縁破壊を起こす可能性が高い。また、上部電極の中心からの等距離の位置でも変位量に差があることが確認できた。この変位量の差は規則性があり、上部電極と下部電極の距離の差によって変位量が増減している。この原因は、PZT 薄膜に実際に印加されている電界分布によるためだと考えられる。以上より、本研究では、実用化された強誘電デバイスの変位量を計測するシステムを構築した。白色光干渉法を用いた本システムは、最大 3.98mm^2 の広範囲な面積で PZT 薄膜の変位量を 10 秒で測定することができる。本システムを用いれば、実用される強誘電デバイスの変位量を短時間で測定できるので、製造工程の性能評価試験への適用が期待される。

第 4 章では、第 3 章で構築した白色光干渉法を用いた本システムを BTO 薄膜に適用した。また、一般的な強誘電薄膜の評価方法である LDV 法の測定結果と比較した。測定結果を比較するために評価サンプルが必要であるが、強誘電薄膜は構造上基板から影響を受けるため、評価サンプルの形状によっては正確な変位量が測定できない。さらに、評価サンプルは、強誘電薄膜の圧電横効果と圧電縦効果の両方の効果によって変形するので、測定結果の変位量に両方の効果が反映される可能性がある。この効果の大きさは、評価サンプルの形状に依存している。強誘電薄膜の圧電横効果による変形が支配的になるように、評価サンプルの形状を設計した。評価サンプルの形状と各圧電効果による変位量は、強誘電薄膜の圧電定数 d_{31} と d_{33} から計算式によって算出することができる。PZT 薄膜に関する論文に記載されている圧電定数を使用して、各圧電効果による変位量を算出し、評価サンプルの形状を設計した。評価サンプルの寸法で圧電横効果に最も影響を与えるのは、評価サンプルの長さや幅、基板の厚さであることがわかった。設計した評価サンプルを用いて LDV 法で強誘電薄膜の変位量を測定した。強誘電薄膜には、RF マグネトロンスパッタ法によって、 300°C と 500°C で成膜した BTO 薄膜を用いた。電界-変位測定の結果、 500°C で成膜した BTO 薄膜の変位量は、 300°C よりも大きいことが明らかになった。 300°C で成膜した

BTO 薄膜は、成膜温度が低いため圧電定数が他の BTO 薄膜よりも低いためだと考えられる。また、基板の厚さにもよって変位量が変わることが確認できた。評価サンプルの基板である Si の厚さを薄くすると、変位量が大幅に増加した。この結果は、強誘電薄膜が基板からの影響を受け易いことを示しており、強誘電薄膜の変位特性を実際のデバイス形状で行う重要性を証明している。BTO 薄膜の電界-変位測定を本システムと LDV 法で行った。評価結果を比較することで、本システムの測定精度を確認することができる。本システムと LDV 法で測定した BTO 薄膜の変位量は、ほとんど同じであった。このため、本システムの測定精度は LDV 法とほぼ同じであると考えられる。

以上のことより、白色光干渉を用いた本システムは、BTO 薄膜の変位測定を LDV 法とほとんど同じ精度で行うことができる。本システムを用いれば、LDV 法よりも広範囲な面積の変位量を短時間で計測することができ、この測定結果から強誘電薄膜の変位分布を確認することも可能である。変位分布と評価サンプルの形状とを関連させることで、強誘電デバイスの変形異常など不良解析への適用が期待できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり終始あたたかいご指導と激励を賜り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の岸田悟・教授に心から感謝の意を表します。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の李相錫・教授並びに木下健太郎・准教授に厚く御礼を申し上げます。

また、講義及び専門的なご指導を賜りました情報エレクトロニクス専攻の先生方に御礼申し上げます。特に、岸田悟教授には講義、研究だけでなく生活面等、公私共に大変お世話になりましたことを心より感謝致します。

東芝テック株式会社在職中に、研究開発に向かう姿勢を厳しくご指導くださるとともに、新しいものを作り上げる喜びを教えてください、また、私が学術研究の道に進むことを許してくださいました、法政大学 田沼千秋・教授に心よりお礼申し上げます。

学内事務関連につきまして、電気電子工学科事務職員の山本淳子様、TEDREC 及び TiFREC 職員の皆様にお世話になりました。御礼申し上げます。

TiFREC プロジェクト研究員の田中章浩氏、米子工業高等専門学校の田中博美・准教授、(株) ジャパンディスプレイの花田明紘氏を含め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、心から御礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. Lu, T. Ikehara, Y. Zhang, T. Mihara, T. Itoh and R. Maeda: *Microelectron. Eng.*, **86** (2009) 1208.
- [2] R. Herdier, M. Detalle, D. Jenkins, C. Soyer and D. Remiens: *Sens. Actuators A*, **148** (2008) 122.
- [3] W. S. Lee and S. S. Lee: *Sens. Actuators A*, **144** (2008) 367.
- [4] J. Evans and R. Womack: *IEEE J. Solid State Circuits*, **23** (1988) 1171.
- [5] 環境省 HP より: <http://www.env.go.jp/index.html> 2015 年 8 月 12 日アクセス.
- [6] T.Mitsui and W. Reddish: *Phys. Rev.*, **124** (1961) 1354.
- [7] G.Shirane and K.Suzuki: *J. Phys. Soc. JaPan*, **6** (1951) 274.
- [8] S. M. Neirman: *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 3978.
- [9] Wen-Ching Shih, Yuan-Sung Liang, Mu-Shiang Wu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 7475-7479.
- [10] H. Kuwajima, H. Uchiyama, Y. Ogawa, H. Kita and K. Matsuoka: *IEEE Trans. Magn*, **38-5** (2002) 2156-2158.
- [11] S. Watanabe and T. Fujii: *Rev. Sci. Instrum*, **78-11** (1996) 3898-3903.
- [12] WA. L. Kholkin, et al.: *Rev. Sci. Instrum*, **67** (1966) 1935.
- [13] 高山良一, 藤井映志, 鎌田健[他], 村田晶子, 平澤拓, 友澤淳, 藤井寛, 鳥井秀雄, 野村幸治: *電気学会論文誌. E, センサ・マイクロマシン準部門誌*, **127** (2007) 553-558.
- [14] D. Hidekazu, A. Tsutomu, S. Nobuyuki, S. Go, Y. Tadashi, O. Katsumi: *Japanese journal of applied physics*, **33** (1994) 5159-5166.
- [15] 鶴見敬章, 高山良一[他]: “マッピングフェンド方式による産学連携研究開発事業”, p4-5 (2001).
- [16] 細野靖晴, 山下洋八: *東芝レビュー*, **59** (2004) No. 10.
- [17] 青柳倫太郎: *技術情報協会セミナー*, 2007.
- [18] J. D. Baniecki, M. Ishii, T. Shioga, K. Kurihara and S. Miyahara: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 162908.
- [19] S. Mukhopadhyay and T. Chen: *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 1502.
- [20] M. Wegmann, L. Watson and A. Hendry: *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 371.
- [21] V. Craciun and R. K. Singh: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 222905.
- [22] W D. Royer and V. Kmetik: *Electron. Letts*, **28** (1992) 1828.
- [23] 木村勲, 西岡浩, 菊地真[他], 鄒紅コウ: *JOURNAL OF THE VACUUM SOCIETY OF JAPAN*, **49** (2006) 174-176.
- [24] R. Bechmann: *Physical Review*, **110** (1958) 1060-1061.
- [25] M. Fukunaga and Y. Uesu: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 6115-6117.

- [26] T. Kobayashi, R. Maeda, and T. Itoh: *Smart Mater. Struct.*, **18** (2009) 065008.
- [27] T. Suzuki, I. Kanno, J. Loverich, H. Kotera, and K. Wasa: *Sens. Actuators A*, **125** (2006) 382-386.
- [28] 鈴木孝明, 神野伊策, 小寺秀俊, 和佐清孝: 第16回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム講演論文集, (2004) 185-188.
- [29] I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, R. Takayama: *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1995) 1481-1483.
- [30] J. F. Shepard Jr., F. Chu, I. Kanno, S. T. McKinstry: *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 6711-6716.
- [31] J. M. Liu, B. Pan, H. L. W. Chan, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, and Z. G. Liu: *Mat. Chem. and Phys.*, **75** (2002) 12-18.
- [32] G. Zavala, J. H. Fendler, and S. T. McKinstry: *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 7480-7491.
- [33] A. L. Kholkin, Ch. Wutchrich, D. V. Taylor, and N. Setter: *Rev. Sci. Instrum.*, **67** (1996) 1935-1941.
- [34] 眞田則明: *J. Surf. Anal.*, **14**, (2008) 204.
- [35] アルバック・ファイ株式会社、株式会社アルバック: 新聞発表 (2008年12月24日).
- [36] 山田公, 松尾次郎, 豊田紀章, 青木学聡, Zinetulla Insepov: *表面科学*, **18** (1997) 743.
- [37] I. Yamada, J. Matsuo, N. Yoyoda, A. Kirkpatrick: *Mater. Sci. Eng.*, **R34** (2001) 231.
- [38] I. Yamada, N. Toyoda: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A23** (2006) 1090.
- [39] 山田公: “クラスターイオンビーム 基礎と応用”, 日刊工業新聞 (2006).
- [40] 草野英二 [他]: “生産現場・開発現場において役立つ薄膜作製技術”, リアライズ理工センター (2006).
- [41] L. C. フェルドマン, J. W. メイヤー (栗林一男, 山本康博訳): “表面と薄膜分析技術の基礎”, 海文堂 (1989).
- [42] T. B. Johansson, R. Akselsson and S. A. E. Johansson: *Nucl. Instr. Meth.*, **137** (1970) p. 141.
- [43] S. A. E. Johansson and T. B. Johansson: *Nucl. Instr. Meth.*, **84** (1976) 473.
- [44] S. Hashimoto, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, T. Suzuki, N. Usuki, N. Gennai, S. Yoshida, M. Koda, H. Sezaki, H. Horie, A. Tanaka and T. Ohtsubo: *Surf. Interface Anal.*, **18** (1992) 799.
- [45] G. Betz and G. K. Wehner: “Sputtering by Particle Bombardment II”, ed. By R. Behrisch (Springer-Verlag, Berlin, 1983) p. 11.

- [46] H. M. Naguib and R. Kelly: *Rad. Eff.*, **25** (1975) 1.
- [47] K. S. Kim, W. E. Battinger, J. W. Amy and N. Winograd: *J. Electron Spectrosc. And Relat. Phenom.*, **5** (1974) 351.
- [48] R. Kelly: *Surf. Sci.*, **100** (1980) 85.
- [49] J. B. Malherbe, S. Hofmann and J. M. Sanz: *Appl. Surf. Sci.* **27** (1986) 355.
- [50] S. Hashimoto and A. Tanaka: *J. Surf. Anal.* **8** (2002) 799.
- [51] U. Bardy, K. Tamura, M. Owari and Y. Nihei: *Appl. Surf. Sci.*, **32** (1988) 352.
- [52] S. Hofmann and J. M. Sanz: *J. Trace Microprobe Techn.*, **1** (1982-83) 213.
- [53] S. Hofmann and M. Sanz: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **314** (1983) 215.
- [54] K. S. Kim and N. Winograd: *Surf. Sci.*, **43** (1974) 625.
- [55] G. Panzner, B. Egart and H. P. Schmidt: *Surf. Sci.*, **59** (1985) 400.
- [56] T. J. Chuang, C. R. Brundle and D. W. Rice: *Surf. Sci.*, **59** (1976) 413.
- [57] R. Holm and S. Storp: *Appl. Phys.*, **12** (1977) 101.
- [58] S. Suzuki, K. Sugiyama and Y. Waseda: *J. Surf. Anal.*, **9** (2002) 455.
- [59] S. Hofmann and J. H. Thomas III: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1** (1983) 43.
- [60] T. Ajioka and S. Ushio: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 1398.
- [61] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore: "Surface Analysis, The Principal Techniques", 2nd ed., (2009) p. 93.
- [62] L. Hudson, R. Kurtz, S. Robey, D. Temple and R. Stockbauer: *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 10832.
- [63] 三井所亜子:こべるにくす, **43A** (2015) 1.
- [64] M. Wegmann, L. Watson and A. Hendry: *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** (2004) 371.
- [65] 橋本哲, 田中彰博: *J. Surf. Anal.*, **8** (2001) 192.
- [66] 橋本哲: *表面科学*, **25** (2004) 198.
- [67] Y. Fujisaki, Y. Shimamoto and Y. Matsui: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 52.
- [68] M. Königstein, A. A. Sokol and C. R. A. Catlow: *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 4594.
- [69] Y. Adachi, S. Kohiki, K. Wagatsuma and M. Oku: *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 2123.
- [70] X. L. Li, B. Chen, H. Y. Jing, H. B. Lu, B. R. Zhao and Z. H. Mai: *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 222905.
- [71] E. Fujii, R. Takayama, K. Nomura, A. Murata, T. Hirasawa, A. Tomozawa, S. Fujii, T. Kamada, and H. Torii: *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **54** (2007) 2431.
- [72] T. Kobayashi, S. Oyama, N. Makimoto, H. Okada, T. Itoh, and R. Maeda: *Sensors and Actuators A*, **198** (2013) 87.
- [73] Z. Cao: *Japanese Journal of Applied Physics*, **50** (2011) 9S2.

- [74] H. Liu, S. Zhang, R. Kathiresan, T. Kobayashi, and C. Lee: *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012) 223905.
- [75] M. Dubois, et al.: *Sens. Actuators A*, **77** (1999) 106-112.
- [76] D. - H. Chun, et al.: *J. Appl. Phys.*, **113** (2013) 044111.
- [77] I. Iijima, S. Ito and H. Matsuda: *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **748** (2003) 361.
- [78] I. Kanno, H. Kotera and K. Wasa: *Sensors and Actuators A*, **107** (2003) 68-74.
- [79] C. Tanuma: *印刷雑誌*, **97-7** (2008) 17-20.
- [80] P. H. Sydenham: *J. Phys. E: Sci. Inst.*, **5** (1972) 721.
- [81] Tanida, Gomi and Nomura: *Abstract 44th Jpn. Appl. Phys. Mtg., Fall*, (1983) pp. 27.
- [82] *Evick Engineering: Photonic Sensor, Production Catalog.*
- [83] 松下宏: *走査型白色干渉法を用いた表面解析技術, 表面技術*, **51-2** (2000) 60-64
- [84] 村上修一, 井上幸二, 鈴木義彦, 高松繁男, 山下馨, 奥山雅則: *電気学会 E 準部門論文誌*, **124** (2004) 143-147.
- [85] J. F. Shepard, et al.: *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 6711.
- [86] A.W. Leissa: *Vibration of Plates, NASA SP* (1969) 160.
- [87] Canon: “走査型白色干渉計 SWLI の測定原理”,
 〈<http://cweb.canon.jp/indtech/zygo/lineup/newview/principle.html>〉 2015 年 8 月 12 日アクセス.
- [88] Yi-Chu Hsu, Chia-Che Wu, Cheng-Chun Lee, G.Z. Cao, I.Y. Shen: *Sensors and Actuators A*, **116** (2004) 369-377.
- [89] J.G.Smits and W.Choi: *IEEE Trans. Ultrason. 5 Ferroelectrics. Freq. Control*, **38** (1991) 256-270.
- [90] I. Kanno, H. Kotera and K. Wasa: *Sensors and Actuators A*, **107** (2003) 68-74.
- [91] T. Mino, S. Kuwajima, T. Suzuki, I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 6960-6963.
- [92] H. Jaffe and D. A. Berlincourt: *Proceedings of IEEE*, **53** (1965) 1372–1386.
- [93] V. M. Fridkin and S. Ducharme: *Phys. Solid State*, **43-7** (2001) 1320-1324.
- [94] P. J. Caber: *Appl. Opt.*, **32-19** (1993) 3438-3441.
- [95] P. de Groot and L. Deck: *Opt. Lett.*, **18-17** (1993) 1462-1464.
- [96] L. Deck and P. de Groot: *Appl. Opt.*, **33** (1994) 7334-7338.
- [97] T. Tsuruta and Y. Ichihara: *Japn. J. Appl. Phys., Suppl.*, **14-1** (1975) 369-372.
- [98] 国立天文台編: “理科年表 平成 27 年”, 丸善出版 (2014)
- [99] K. Kitagawa: *Journal of SICE*, **50** (2011) 2.

- [100] H. Basantakumar Sharma, H. N. K. Sarma, A. Mansingh, *Journal of Materials Science*, **34** (1999) 1385-1390.
- [101] D. Yoshida, K. Kinoshita, H. Miura, S. Kishida: *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **56** (2013) 417.
- [102] Moo-Chin Wanga, Fu-Yuan Hsiaob, et al.: *Journal of Crystal Growth*, **246** (2002) 78-84.
- [103] J. F. Scott, M. Alexe, N. D. Zakharov, A. Pignolet, C. Curran, D. Hesse: *Integrated Ferroelectrics*, **21** (1998) 1-14.
- [104] T. Nishida, R.C. Ibrahim, T. Horiuchi, T. Shiosaki and K. Matsusige: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 6077-6082.
- [105] J. S. Cross, M. Fujiki, M. Tsukada, K. Matsuura and S. Otani: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999) 448.
- [106] M. Ishida et al.: *Appl. Phys. Lett.* **31** (1997) 433.
- [107] B. Jaber, D. Rèmes and B. Thierry: *Journal of Materials Research*, **12** (1997) 997-1007.
- [108] M. Okuyama et al.: *Ferroelectrics*, **108** (1990) 37.
- [109] J. W. Jang, Y. H. Kim, T. S. Hahn, S. S. Cho and S. J. Chung: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** (1996) 699-702.
- [110] B. Matthias and J. Remeika: *Phys. Rev.*, **76** (1949) 1886.
- [111] S. Yasui, H. Funakubo and O. Sakata: *日本結晶学会誌*, **55** (2013) 296-301.
- [112] M. Villegas, A. C. Caballero, T. Jardiel, C. Arago, J. Maudes and I. Caro: *Ferroelectrics*, **393** (2009) 33.
- [113] R. C. Turner, P. A. Fuierer, R. E. Newnham and T. R. Shrout: *A review Appl. Acoustics*, **41** (1994) 299-324.
- [114] T. Shimizu, T. Yokouchi, T. Oikawa, T. Shiraishi, T. Kiguchi, A. Akama, T.J. Konno, A. Gruverman, and H. Funakubo, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015) 112904.
- [115] K. Matsuo, R. J. Xie, Y. Akimune and T. Sugiyama: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110** (2002) 491.
- [116] Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, W. Wu, B. Zhang, L. Wu and J. Zhu: *J. Am. Ceram. Soc.*, **91** (2008) 2772.
- [117] Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata and T. Takenaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** (2005) 5040.
- [118] A. A. Belik, S. Iikubo, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, S. Niitaka, M. Azuma, Y. Shimakawa, M. Takano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi: *Chem. Mater.*, **18** (2006) 798.

- [119] M. R. Suchomel, A. M. Fogg, M. Allix, H. Niu, J. B. Claridge and M. J. Rosseinsky: *Chem. Mater.*, **18** (2006) 4987.
- [120] M. Akiyama et al.: *Adv. Mater.*, **21** (2009) 593-596.
- [121] M. Moreira et al.: *Vacuum*, **86** (2011) 23-26.
- [122] 大賀寿郎: *Fundamentals Review*, **1-4** (2008) 46-61.
- [123] TDK: TSP series, Production Catalog, Japan.
- [124] D. Yoshida, K. Kinoshita, H. Miura, S. Kishida: *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **56** (2013) 417.
- [125] Johna. Thornton: *Thin Soild Film*, **171** (1989) 5-31.
- [126] L. Qiao, X. Bi: *J. Cryst. Growth*, **310** (2008) 2780.
- [127] Moo-Chin Wanga, Fu-Yuan Hsiaob, et al.: *Journal of Crystal Growth*, **246** (2002) 78-84.
- [128] Liang Qiao, Xiaofang Bi: *Journal of Alloys and Compounds*, **477** (2009) 560-564.

研究業績

● 学術論文

- [1] 關 雅志, 田中 博美, 片岡 範行, 岸田 悟: “Ar ガスクラスタ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”, Journal of Surface Analysis 印刷中(2015).
- [2] M. Seki, S. Hori, and S. Kishida: “Piezoelectric constant d_{31} of BaTiO₃ films from displacement - electric field characteristics”, Proceedings of 2014 International Conference on Information Systems and Computing Technology, pp.51-54, 2014.
- [3] Masashi Seki, Akihiro Hanada, Hiroki Miura, Kentaro Kinoshita, Satoru Kishida: “Measure the in-plane distribution of the piezoelectric properties of BaTiO₃ thin films by the 3D Optical Microscope performs three-dimensional surface measurements”, Proceedings of The 12th International Symposium on Sputtering & Plasma processes, pp.349-352, 2013.
- [4] M. Seki, S. Yasuike, T. Tokuda and S. Kishida: “Preparation of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y thick films on MgO by chemical solution deposition”, Physica C, **412-414** (2004) 1358-1361.
- [5] M. Seki, S. Yasuike, T. Tokuda and S. Kishida: “Preparation of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y thick films on MgO by chemical solution deposition”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) 1397-1400.

● 国際会議

- [1] Masashi Seki, Akihiro Hanada, Satoru Kishida: “Measurements of displacement for BaTiO₃ films using the laser Doppler vibrometer”, APPC 12, Chiba, Japan, 14~19 July, 2013.
- [2] Masashi Seki, Akihiro Hanada, Hiroki Miura, Kentaro Kinoshita, Satoru Kishida: “Measure the in-plane distribution of the piezoelectric properties of BaTiO₃ thin films by the 3D Optical Microscope performs three-dimensional surface measurements”, ISSP 2013, Kyoto, Japan, 10~12 July, 2013.
- [3] S. Kishida, M. Seki, T. Yasuda, T. Tokuda and H. Tanaka: “Preparation of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y thick films by a painting method”, CIMTEC 2002, Faenza, Italy, July 14~18, 2002.
- [4] M. Seki, S. Yasuike, T. Tokuda and S. Kishida: “Preparation of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y thick films on MgO by chemical solution deposition”, IUMRS-ICAM 2003, Yokohama, Japan, 8~13 October, 2003.
- [5] M. Seki, S. Yasuike, T. Tokuda and S. Kishida: “Preparation of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y thick films on MgO by chemical solution deposition”, ISS 2003, Tukuba, Japan, 27

～29 October, 2003.

- [6] M. Seki, T. Tokuda and S. Kishida: “Preparation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ thick films by a painting method”, ICMAT 2003, Singapore Convention Center, Singapore, 7～12 December, 2003.
- [7] S. Yasuike, M. Seki, T. Tokuda, S. Kishida: “Preparation of Y123 Thick Films Using Y-, Ba- and Cu-Acetate”, ICMAT 2003, Singapore Convention Center, Singapore, 7～12 December, 2003.

●国内会議

- [1] 關 雅志, 花田 明紘, 三浦 寛基, 木下 健太郎, 岸田 悟: “非接触 3 次元白色光干渉粗さ計による圧電特性の面内分布測定, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会”, 28p-B7-12, 2013.
- [2] 關 雅志, 安田 隆志, 徳田 寿教, 岸田 悟: “マイクロ波デバイス用 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 超伝導厚膜の作製”, 第 50 回応用物理学関連連合講演会”, 2003.
- [3] 徳田 寿教, 岸田 悟, 關 雅志, 安田 隆志, 村上 協司: “化学溶融法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 超伝導厚膜の作製”, 第 51 回応用物理学関連連合講演会”, 2014.
- [4] 徳田 寿教, 關 雅志, 田中 博美, 岸田 悟: “雰囲気制御された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 超伝導セラミックスの線材化”, 第 52 回電気・情報関連学会中国支部連合大会”, 2001.
- [5] 關 雅志, 安田 隆志, 田中 博美, 徳田 寿教, 岸田 悟: “制御された雰囲気下での Bi 系セラミックスとテープの作製, 第 49 回応用物理学関連連合講演会”, 2002.
- [6] 村上 協司, 關 雅志, 徳田 寿教, 安池 重暁, 岸田 悟: “化学溶融法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 線材の作製”, 第 51 回応用物理学関連連合講演会.

●学位論文の章と研究業績 (学術論文, 国際会議) の対応

	題目	雑誌名, 会議名
第2章	Ar ガスクラスタライオンビームによる BaTiO ₃ 単結晶の表面清浄化と XPS 測定	Journal of Surface Analysis, (2015 印刷決定)
第3章	Measure the in-plane distribution of the piezoelectric properties of BaTiO ₃ thin films by the 3D Optical Microscope performs three-dimensional surface measurements	Proceedings of The 12th International Symposium on Sputtering & Plasma processes, pp.349-352, 2013.
第4章	Measurements of displacement for BaTiO ₃ films using the laser Doppler vibrometer	Proceedings of The 12th Asia Pacific Physics Conference, p.124, 2013.
	Piezoelectric constant d_{31} of BaTiO ₃ films from displacement - electric field characteristics	Proceedings of 2014 International Conference on Information Systems and Computing Technology, pp.51-54, 2014.