



圧電体により格子制御された
ジルコニア薄膜酸素センサの開発

(研究課題番号 13650729)

平成13～14年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))
研究成果報告書

平成15年3月

研究代表者

増本 博

(東北大学金属材料研究所助教授)

はしがき

本報告書は科学研究補助金（基盤研究（C）：課題番号 13650729、研究課題「圧電体により格子制御されたジルコニア薄膜酸素センサの開発」）により行った研究の成果をまとめたものである。

目次

はしがき	1
研究組織	2
研究経費	2
研究発表	3
論文発表	3
口頭発表	4
研究成果	7
研究論文	69

研究組織

研究代表者： 増本 博（東北大学・金属材料研究所・助教授）

研究分担者： 後藤 孝（東北大学・金属材料研究所・教授）

明石 孝也（東北大学・金属材料研究所・助手）

木村 禎一（東北大学・金属材料研究所・助手）

研究経費

平成13年度 2,000千円

平成14年度 1,400千円

合計 3,400千円

研究発表

<論文発表>

1. Preparation of barium titanate films by metal-organic chemical vapor deposition and its thermodynamic analysis, T. Tohma, H. Masumoto, T. Hirai and T. Goto, Mater. Trans., 42 (2001) 702-706.
2. Phase relationship in a BaO-Bi₂O₃-TiO₂ system and electrical properties of BaTiO₃ with addition of Bi₄Ti₃O₁₂, T. Akashi, K. Morita, T. Hirai, H. Yamane and T. Goto, Mater. Trans., 42 (2001) 1823-1826.
3. Dielectric properties of Ba-Ti-O thin films prepared by MOCVD, H. Masumoto, T. Tohma, T. Goto, T. Smirnova, Y. Masuda and T. Hirai, Proc. 2000 12th IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics (ISAF 2000), II (2001) 841-844.
4. Preparation of lead titanate and PZT ultra-thin film using Langmuir-Blodgett film as precursor, H. Sugai, T. Iijima and H. Masumoto, Proc. 2000 12th IEEE Int. Symp. Applications of Ferroelectrics (ISAF 2000), II (2001) 917-920.
5. Rapid synthesis of yttria-partially-stabilized zirconia films by metal-organic chemical vapor deposition, R. Tu, T. Kimura and T. Goto, Mater. Trans., 43 (2002) 2354-2356.
6. Microstructure and dielectric properties of barium titanate film Prepared by MOCVD, T. Tohma, H. Masumoto and T. Goto, Mater. Trans., 43 (2002) 2880-2884.
7. Preparation of BaTiO₃-BaZrO₃ films by metal-organic chemical vapor deposition, T. Tohma, H. Masumoto and T. Goto, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 6643-6646.
8. Preparation of Ag-alloy top-electrode for ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ films under various atmospheres, H. Masumoto, A. Kojima, T. Iijima and T. Goto, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 6882-6885.

< 口頭発表 (国際会議を含む) >

1. Preparation and properties of dielectric thin films by vapor deposition, H. Masumoto, 2001 Korea-Japan Joint Symposium for Electric Materials (Sung Kyun Kwan Univ., Seoul, Korea : 2001.6.7)
2. MO-CVD 法により作製されたイットリア安定化ジルコニア膜の構造とイオン伝導性, 増本 博、木暮 亮介、後藤 孝, 第 4 5 回日本学術会議材料研究連合講演会 (日本学術会議・六本木 : 2001.9.18)
3. MO-CVD 法による BaTiO₃/YSZ 膜の合成, 増本 博、木村 禎一、當間 哲朗、後藤 孝, 金属学会 2001 年秋期 (第 129 回) 大会 (九州産業大学・福岡 : 2001.9.23) 556
4. CSD 法により作製された PZT 薄膜の強誘電特性に及ぼす電極の影響, 小島厚彦・増本 博・後藤 孝・飯島 高志, 平成 13 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (米沢 : 2001.11.8)
5. RF マグネトロンスパッタ法により作製した PZT 薄膜の組成と構造, 丸山毅・増本 博・後藤 孝, 平成 13 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (米沢 : 2001.11.8) 23
6. ゼル-ゲル法により作製した PZT 薄膜の強誘電性に及ぼす熱処理の影響, 小島厚彦・増本 博・後藤 孝・飯島 高志, 第 40 回セラミックス基礎科学討論会 (大阪大学 : 2002.1.22)
7. RF マグネトロンスパッタ法により作製した PZT 薄膜の構造と表面形態, 丸山毅・増本 博・後藤 孝, 第 40 回セラミックス基礎科学討論会 (大阪大学 : 2002.1.22)
8. Effect of microstructure on electrical properties of barium titanate films prepared by MOCVD, T. Tohma, H. Masumoto, T. Hirai and T. Goto, Inter. Symp. on New Wave of Ceram. for the 21th Ceentury (Osaka U., Japan : 2002.1.22)
9. RF マグネトロンスパッタ法により作製した PZT 薄膜の結晶配向に及ぼす熱処理条件の影響, 増本 博・丸山 毅・後藤 孝, 日本セラミックス協会 2002 年年会 (関西大学 : 2002.3.24)
10. MOCVD 法による BaTiO₃-BaZrO₃ 膜の合成, 當間 哲朗、増本 博・後藤 孝,

日本セラミックス協会 2002 年年会 (関西大学 : 2002.3.24)

11. Preparation of Ag alloy top electrodes for ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}) \text{O}_3$ film, Hiroshi Masumoto, Atsushi Kojima, Takashi Iijima and Takashi Goto, International Joint Conference on the Applications of Ferroelectrics 2002 (nara : 2002.5.28)
12. Preparation of BaTiO_3 - BaZrO_3 films by metal-organic chemical vapor deposition, T. Tohma, H. Masumoto and T. Goto, International Joint Conference on the Applications of Ferroelectrics 2002 (nara : 2002.5.28)
13. MOCVD 法により合成した BaTiO_3 - BaZrO_3 膜の構造と誘電的性質, 當間 哲朗、増本 博、後藤 孝, 日本セラミックス協会第 14 回秋季シンポジウム (秋田大学手形キャンパス (秋田) : 2002.9.23)

第1章 緒論

ジルコニア (ZrO_2) は耐食性、耐熱性、低熱伝導率など優れた特性を持つ材料である (図 1)。ジルコニアにイットリア (Y_2O_3) を固溶させたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) は、熱的・化学的安定性に優れ、固溶原子により形成される酸素欠陥によって酸素イオン伝導性を持つことが知られている。そのため酸素センサや高温燃料電池用の固体電解質など、酸素伝導デバイスとしての応用が期待されている。しかし、YSZ は低温での反応速度が極めて遅いため、常温付近において十分な酸素イオン伝導性を示さない。センサとして使用するためには、熱源やヒーターなどによって 350°C 以上の高温にする必要があることから、作動温度の低温化が望まれている。低温で YSZ のセンサ感度を向

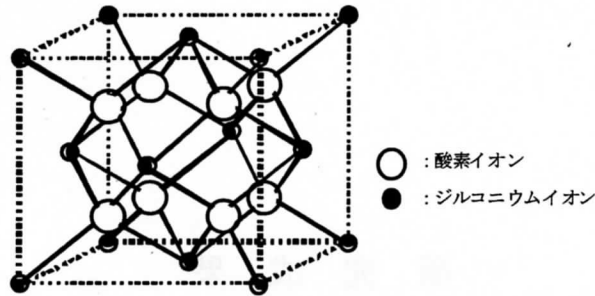


図1 ZrO_2 の結晶構造 (立方晶蛍石型)

上させる方法として、用いる電極材料の検討、センサ動作原理の改良、YSZ の電気伝導度の向上などが研究されている。このうち、YSZ の電気伝導度の向上には固溶元素の添加による効果が報告されているが、YSZ の格子定数を任意に大きく歪ませることによって電気伝導を向上させた研究例はほとんどない。格子を歪ませる方法として、薄膜化することで基板と膜との熱膨張差を利用する静的な方法が考えられるが、筆者らは、動的な方法として、圧電体により圧縮または引張応力を YSZ 薄膜に印可し格子定数を変化させることによって、電気伝導性の向上が可能ではないかと考えた。

一方、YSZ をセンサとして用いる場合、電解質層内部の電気抵抗を低減させる必要がある、そのためには薄膜化が有利である。薄膜化の方法の1つである MO-CVD (有機金属錯体-化学気相析出) 法は、組成・組織制御にすぐれ、高純度で配向性を有した薄膜の作製が可能である。

本報告書では、まずはじめに、MOCVD 法により YSZ の合成を試み、その電気的特性を調べた結果を報告する。ついで、圧電体材料であるチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 薄膜を作製し強誘電体特性を調べた結果について報告する。最後に、圧電体-YSZ 薄膜で構成される複合機能素子を作製し、圧電体により印可された振動が YSZ 薄膜の電気的特性におよぼす影響について報告する。

第2章 MO-CVD法によるYSZ薄膜の合成と電気的特性

2-1 緒言

酸素センサーや燃料電池に用いられるセラミックス固体電解質には、酸素イオン伝導性、機械的強度、熱的・化学的安定性などが求められる。ジルコニア(ZrO_2)に低原子価酸化物を固溶させた安定化ジルコニア固体電解質はこれらの特性を具備しており、資源的にも豊富で安価なことから、酸素センサー、燃料電池用として用いられ、その研究も多数にのぼる^[1-5]。特に、イットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)は相安定性、電気伝導性に優れた電気伝導度に関する研究も多い。

ZrO_2 および安定化ジルコニアに関するこれらの研究では、そのほとんどが固相焼結法によりバルク材を作製し、その電気的性質を評価したものである。しかし、固体電解質として用いる場合、その形態はセル形状に応じて変えざるを得ず、固体電解質と電極との密着性も問題となる。また、セル自体の内部抵抗低減のためには電解質層を薄くする必要がある。MOSキャパシタへの応用を考えても、 ZrO_2 系材料の薄膜化と、そのための薄膜作製法の確立は重要である。

本研究で用いたCVD法は制御パラメータが多いため組成および組織制御性に高い自由度を有している。さらに、CVD法は半導体の薄膜合成プロセスに用いられているように、生産性や段差被覆性に優れている方法である。

CVD法では、用いる原料物質の物性が膜質に与える影響は大きい^[6]。 ZrO_2 やYSZ薄膜合成におけるCVD原料は、大別して、 $ZrCl_4$ や YCl_3 などのハロゲン化物原料と、 $Zr(acac)_4$ 、 $Zr(thd)_4$ 、 $Zr(dpm)_4$ などの金属有機物原料とがある。金属有機物原料のなかでもジピバロイルメタン(dipivaloylmethane : dpm)に代表される β -ジケトン錯体は、比較的取り扱いが容易で、蒸気圧が高く、安定した原料供給が可能である。また、膜合成のための化学反応はハロゲン化物原料を用いた場合よりも低温で起こるという利点がある。このような金属有機物原料を用いたCVD法を、特に金属有機物CVD(Metal Organic CVD : MOCVD)法という。多元系酸化物薄膜の組成制御には各原料の蒸気圧をほぼ一定にすることが重要であり、原料の純度の違いが成膜後の特性に影響を及ぼすことも報告されている^[7]。従って、YSZ系薄膜の合成には、Zr、Yなどの各原料の選択が重要となる。 β -ジケトン錯体のなかでも、dpmを配位子とする金属錯体は高純度のものが得られており、本研究ではdpm金属錯体を用いたMOCVD法による膜の合成を試みた。

CVD法による薄膜合成に関して、Tauberら^[8]、Shappirら^[9]、およびHwangら^[10]は純粋な ZrO_2 薄膜をキャパシタに用いたMOS素子を作製し、電気的特性の測定を行っている。またGarciaら^[11]やWangら^[12]はCVDによるYSZ薄膜の電気伝導度を測定している。しかし、現在のまでにdpm金属錯体原料を用いて合成したYSZ膜の電気的性質についての報告はなく、薄膜の作製条件と電気的性質の関係についても十分に調べられていない。

そこで、本章では金属有機物である $Zr(dpm)_4$ および $Y(dpm)_3$ を原料としたMOCVD法によりYSZ膜作製し、電気伝導度や誘電率などの電気的性質と作製条件の関係について調べた。

2-2 実験方法

2-2-1 装置の構成

Fig. 2-2-1 に YSZ 膜合成に用いた CVD 装置の概略図を示す。CVD 装置はガス供給系、原料加熱炉、基板加熱反応炉、排気系から構成されている。供給系から反応炉まではステンレス製のガス導入管で連結されている。ガス導入管内の原料の凝集を避けるため、ガス導入管にはリボンヒーターを巻きつけた。反応炉は内径 27 mm の石英製の、横型のホットウォール式である。排気系はロータリーポンプおよびオイルミストトラップから構成されている。

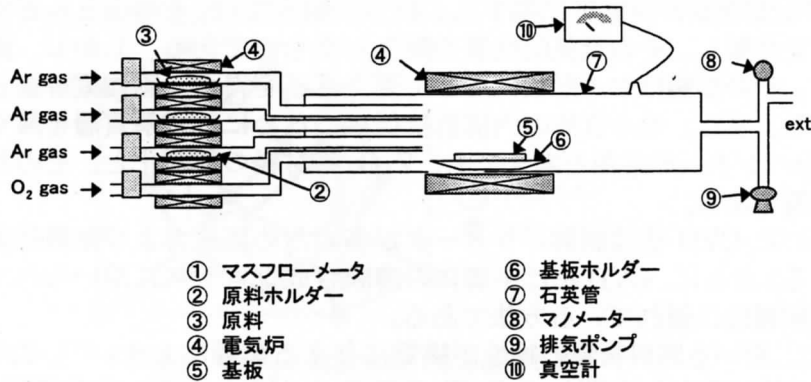


Fig. 2-2-1 CVD 装置概略図

2-2-2 原料および基板の設置

YSZ 膜を構成するジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)の原料は、それぞれ $Zr(dpm)_4$ (フルヤ金属株)、 $Y(dpm)_3$ (フルヤ金属株) を用いた。これらの原料を原料ポットに適量秤量し、原料炉内の所定の位置に設置した。合成条件の選定用には石英基板を用い、電気的測定用には Pt/MgO 基板を用いた。基板をアルミナ製ポット上に固定し、反応炉内の均熱位置に設置した。

2-2-3 YSZ 膜の合成

装置内の全圧を膜の合成時の全圧と同じ 2 kPa とし、CVD を始める直前まで炉内を Ar 雰囲気とした。Fig. 2-2-2 に反応炉、ガス導入管および原料炉の加熱・昇温過程の模式図を示す。反応炉、ガス導入管、原料炉の順に加熱・昇温し、原料炉が目的の原料加熱温度

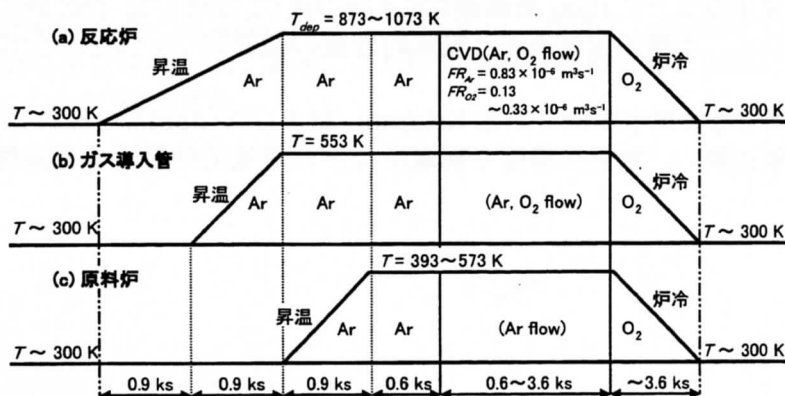


Fig. 2-2-2 (a)反応炉、(b)ガス導入管、(c)原料炉の加熱・昇温過程模式図

に達してから、一定温度で 0.6 ks 保持した。その後、Ar キャリアガスおよび O₂ ガスを供給して CVD を開始した。ガス導入管の温度は 553 K とした。各炉の温度はアルメルクロメル熱電対を用いて測定した。

揮発・蒸発した各原料を Ar キャリアガスにより輸送し、反応炉の直前で O₂ ガスと混合して膜を合成した。Ar ガス、O₂ ガスの流量はマスフローメータ (エステック株、PAC-6E) により調節した。炉内全圧 P_{tot} をロータリーポンプの排気量を調節することにより一定の 2 kPa とし、マノメータおよびピラニゲージにより P_{tot} を確認した。

成膜後は Ar ガスの供給を停止し数分間 O₂ ガスのみを流しつづけ、炉内を O₂ 雰囲気に変えて炉冷した。炉冷中の炉内全圧は 2 kPa とした。それぞれの炉を室温付近に冷却した後、炉内を大気圧 (0.1 MPa) に戻し、基板ホルダおよび原料ボートを取り出した。成膜後は反応管内をエタノールで十分清掃した。原料の重量変化は電子天秤を用いて測定し、

この減少分を原料供給量とした。CVD 合成条件を Table 2-2-1 にまとめて示す。

Table 2-2-1 CVD 合成条件

Zr(dpm) ₄ 温度 (T_{Zr})	: 463~513 K
Y(dpm) ₃ 温度 (T_Y)	: 393~443 K
基板温度 (T_{dep})	: 873~1073 K
O ₂ 流量 (FR_{O_2})	: $0.07\sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
Ar 流量 (FR_{Ar})	: $0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (Zr(dpm) ₄ , Y(dpm) ₃) $0.41 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (Sr(dpm) ₂)
合成時間 (t_{dep})	: 0.6~3.6 ks
全圧 (P_{tot})	: 2 kPa
基板	: 石英ガラス、Pt/MgO

2-2-4 膜の構造および組織の評価

<相の同定>

X線ディフラクトメータ (理学電機株、RAD-C System) を用い θ - 2θ 法により X線回折強度を測定し、X線回折図形を得た。X線には CuK α 線を用いた。生成相の同定は得られた X線回折図形と JCPDS カードを参照して行った。

<膜厚の測定>

石英ガラス片で基板を一部マスクした位置を基準面として、触針式段差計 (Taylor Hobson株、Talystep) を用いて膜厚を測定した。本研究では、ガスの流れ方向に対して基板が平行であるために、ガスの流れ方向に対して膜厚分布があり、電気的測定をおこなう点と膜厚測定点とでは膜厚がわずかに異なる場合がある。

<組織観察>

観察組織表面に真空蒸着装置 (Eiko Engineering、IB.2) を用いて金蒸着を施した。金蒸着は全圧 13.3 Pa で行った。蒸着時間は 180 s とした。組織観察は走査型電子顕微鏡 (日立、S-3100H) を用いて行った。電子ビーム加速電圧は 10 kV とし、観察倍率は 2.5~10 k

倍とした。

2-2-5 電気的性質の評価

<電極作製>

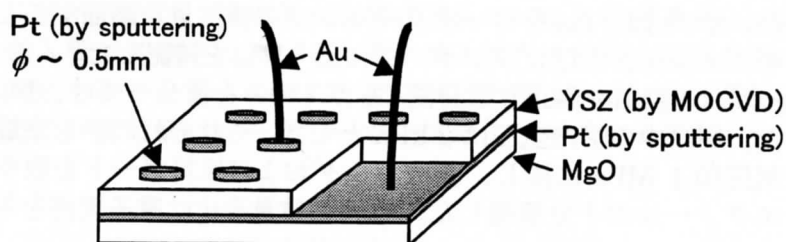


Fig. 2-2-3 電気的測定用試料の模式図

電気的測定用試料の模式図を Fig. 2-2-3 に示す。下部電極および上部電極をスパッタ装置（日電アネルバ、SPF-210HS）を用いて作製した。電極材料には Pt を用いた。Pt 下部電極基板材料には(100)に配向した単結晶マグネシア(MgO)基板を用いた。MgO 基板を蒸留水で希薄したリン酸で超音波洗浄した後、アセトンで洗浄した。Table 2-2-2 に Pt のスパッタ条件をまとめて示す。上部電極を作製するために CVD-YSZ 上に直径 0.5 mm の孔のあいたステンレス製のマスキング板を敷き Pt スパッタを行った。なお、上部電極のスパッタは室温で行った。Pt 電極上に Au ペースト（フルヤ金属、5886）を塗布し、Au リード線を取り付け 973 K で 10 分間焼成した。

Table 2-2-2 スパッタ条件

基板温度	: 1073 K (MgO 基板) 室温 (YSZ/Pt/MgO 基板)
スパッタ電圧	: 530 V
スパッタ電流	: 0.1 A
スパッタ時間	: 510 s
全圧	: 0.5 Pa
基板	: MgO, YSZ/Pt/MgO

<電気伝導度 σ 、誘電率 ϵ' および $\tan\delta$ の測定>

YSZ 膜の電気伝導度 σ 、誘電率 ϵ' および $\tan\delta$ は交流二端子法により、インピーダンスアナライザ（Solartron 1260、Solartron 1294）を用いて測定した。交流電圧振幅は 0.1 V、測定周波数範囲は 10^{-2} ~ 10^7 Hz とした。測定温度範囲は 93~973 K とした。室温以上の測定には ± 2 K の温度範囲で制御した無誘導水平電気炉を用いた。室温以下の測定には冷却器（アルバックークライオ株、R10、C10）を用いた。

2-3 YSZ膜の作製と電気的性質

YSZ膜合成におけるMOCVD条件の最適化を行い、交流インピーダンス法を用いてYSZ膜の電気的性質を調べた。

2-3-1 YSZ膜の合成

本節では、 $Zr(dpm)_4$ および $Y(dpm)_3$ が安定に供給されていることを確認し、CVD条件を変化させて膜を合成することにより、CVD合成条件と膜の配向性、および Y_2O_3 固溶量との関係を調べた。これらの膜はすべて石英基板上に合成した。

< $Zr(dpm)_4$ および $Y(dpm)_3$ 原料の供給>

CVD法で組成や組織が均一な膜を得るには、原料が安定して供給されることが重要となる。 $Zr(dpm)_4$ および $Y(dpm)_3$ の蒸発量と膜厚 t の時間変化をFig. 2-3-1に示す。

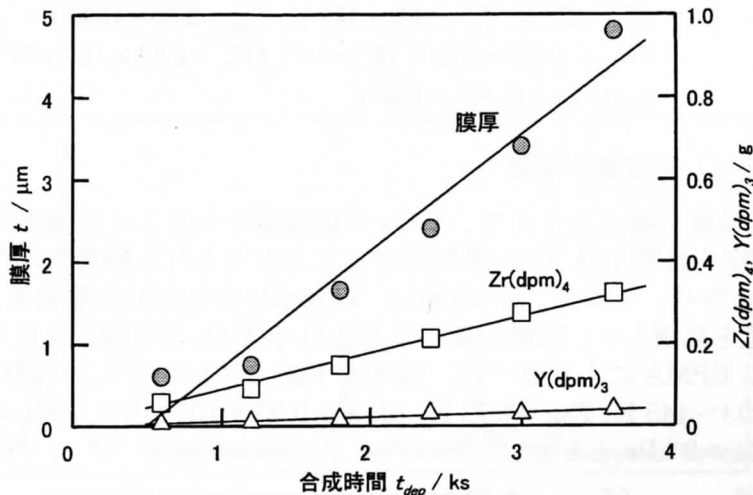


Fig. 2-3-1 $Zr(dpm)_4$ および $Y(dpm)_3$ の蒸発量、および膜厚 t の時間変化

$$T_{Zr} = 503 \text{ K}, T_Y = 403 \text{ K}, T_{dep} = 973 \text{ K}, FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, t_{dep} = 0.6 \sim 3.6 \text{ ks}, P_{tot} = 2 \text{ kPa}$$

CVD条件は、 $T_{Zr} = 503 \text{ K}$ 、 $T_Y = 403 \text{ K}$ 、 $T_{dep} = 973 \text{ K}$ 、 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $t_{dep} = 0.6 \sim 3.6 \text{ ks}$ 、 $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$ とした。 $Zr(dpm)_4$ 、 $Y(dpm)_3$ の蒸発量は時間に比例して増加した。膜厚の時間変化も直線的に増加していることから、成膜が原料の供給量に対応していることがわかる。

原料加熱温度の逆数と、原料蒸発量の関係をFig. 2-3-2に示す。CVD条件は $T_{Zr} = 503 \text{ K}$ 、 $T_Y = 393 \sim 443 \text{ K}$ 、 $T_{dep} = 873 \sim 1073 \text{ K}$ 、 $FR_{O_2} = 0.07 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $t_{dep} = 1.8 \text{ ks}$ 、 $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$ とした。 $Y(dpm)_3$ の蒸発量と原料加熱温度の逆数には、ほぼ直線関係が認められた。また、 $Zr(dpm)_4$ はこれらのCVD条件や $Y(dpm)_3$ の蒸気圧にはほとんど影響を受けず、安定して供給されていることが確認された。

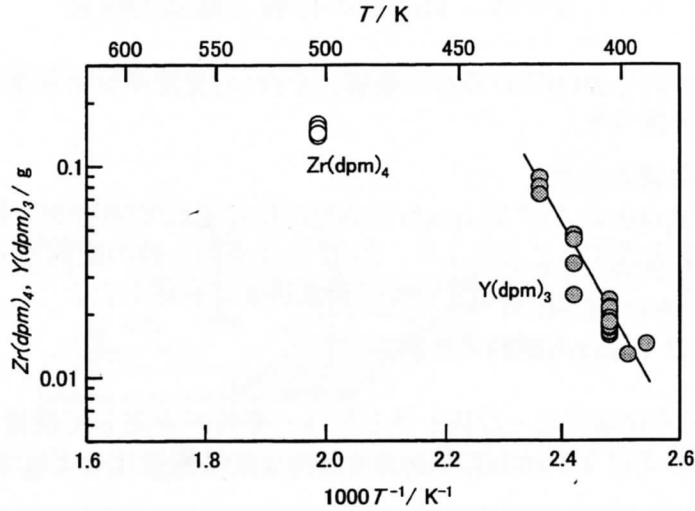


Fig. 2-3-2 原料加熱温度と蒸発量の関係

$T_{Zr} = 503 \text{ K}$, $T_Y = 393 \sim 443 \text{ K}$, $T_{dep} = 873 \sim 1073 \text{ K}$
 $FR_{O_2} = 0.07 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
 $t_{dep} = 1.8 \text{ ks}$, $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$

<原料供給量と Y_2O_3 固容量の関係>

YSZ の電気的性質を調べるうえで、 Y_2O_3 の固容量を知ることは重要である。これは、YSZ の電気伝導度や誘電率が Y_2O_3 添加によってもたらされる酸素欠陥の濃度に強く影響されるためである^[13,14]。そこで、 $Zr(dpm)_4$ 、 $Y(dpm)_3$ の各原料の蒸発量と式(2-10)の反応式から Y_2O_3 の量を見積もり、実際の膜中に含まれる Y_2O_3 含有量と比較した。実際の膜中の Y_2O_3 含有量は EPMA により調べた。結果を Fig. 2-3-3 に示す。CVD 条件は $T_{Zr} = 463 \sim 513 \text{ K}$ 、 $T_Y = 393 \sim 443 \text{ K}$ 、 $T_{dep} = 973 \text{ K}$ 、 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $t_{dep} = 1.8 \text{ ks}$ 、 $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$ とした。

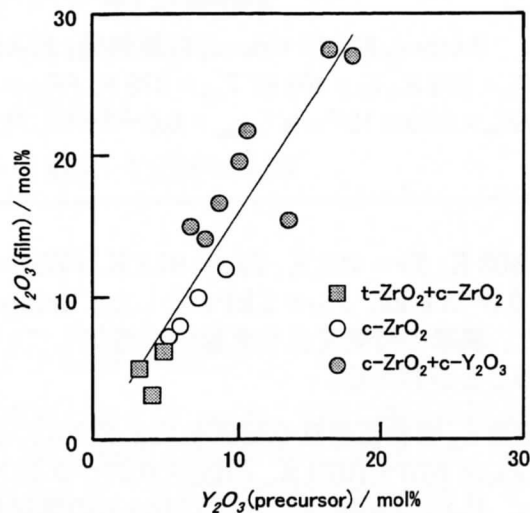


Fig. 2-3-3 原料蒸発量と生成膜中の Y_2O_3 含有量の関係

$T_{Zr} = 463 \sim 513 \text{ K}$, $T_Y = 393 \sim 443 \text{ K}$, $T_{dep} = 973 \text{ K}$
 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
 $t_{dep} = 1.8 \text{ ks}$, $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$

各原料の蒸発量から見積もられる Y_2O_3 含有量と、実際の膜中の Y_2O_3 含有量は、直線関係を示した。直線の傾きはおよそ 1.6 で、実際の膜中に含まれる Y_2O_3 含有量は蒸発量から見積もられる含有量よりも多いことがわかった。このことから、基板付近まで輸送された各原料のうち、 $Zr(dpm)_4$ よりも $Y(dpm)_3$ のほうが境界層へ拡散しやすいか、または基板へ吸着しやすいということが示唆される。Fig. 2-3-3 で用いた試料の生成相を XRD により確認したところ、実際の膜中の Y_2O_3 含有量が 6 mol% 以下で $t\text{-ZrO}_2$ と $c\text{-ZrO}_2$ の二相膜、6~12 mol% で $c\text{-ZrO}_2$ の単相膜、12 mol% 以上で $c\text{-ZrO}_2$ と Y_2O_3 の二相膜であった。

ところで、焼結体 ZrO_2 では、一般的に室温付近では $m\text{-ZrO}_2$ となるが、固相反応法や CVD 法において作製した ZrO_2 においても、サブミクロン以下の粒子からなる ZrO_2 は室温付近で $t\text{-ZrO}_2$ となる場合があることが知られている。そこで、 $Zr(dpm)_{2-3}$ のみを用いて ZrO_2 を合成し、XRD により生成相を確認した。Fig. 2-3-4 に $T_{Zr} = 513\text{ K}$ 、 $T_{dep} = 973\text{ K}$ 、 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$ の条件で合成した ZrO_2 膜の XRD 図を示す。生成相は $m\text{-ZrO}_2$ と $t\text{-ZrO}_2$ の二相で、主相は $t\text{-ZrO}_2$ であった。このことから本研究の MOCVD 法により合成した ZrO_2 膜および $t\text{-ZrO}_2$ 相が現れた部分安定化 ZrO_2 膜の粒子も微細な組織からなることが示唆される。

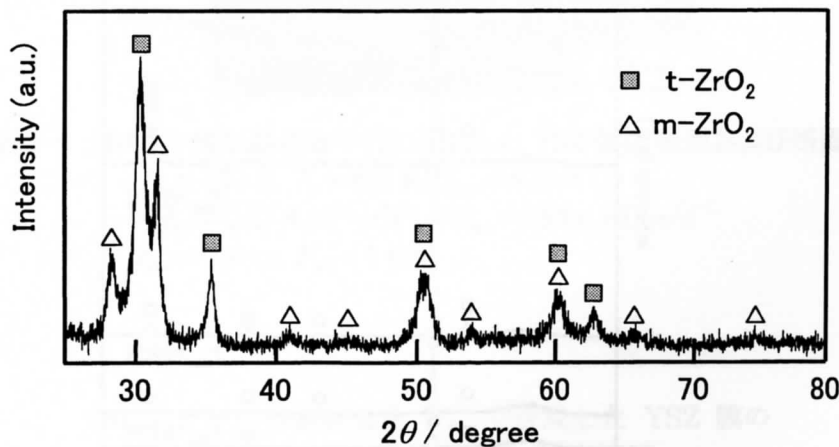


Fig. 2-3-4 ZrO_2 膜の XRD 図

$$T_{Zr} = 513\text{ K}, T_{dep} = 973\text{ K}, FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$$

$$FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{s}^{-1}, t_{dep} = 1.8\text{ ks}, P_{tot} = 2\text{ kPa}$$

ZrO_2 への Y_2O_3 の固溶量は 15 mol% 程度であるが^[15]、本研究では 12 mol% 程度までの固溶が確認された。生成相として認められた $c\text{-ZrO}_2$ は (200) 配向膜であった。YSZ の電気伝導度 σ は Y_2O_3 固溶量 8 mol% 付近でもっとも高い値を示すことから^[13]、これ以降、本研究の YSZ 膜においても、 Y_2O_3 固溶量がおおよそ 8 mol% で、 $c\text{-ZrO}_2$ の単相膜となるように T_{Zr} 、 T_Y を調節した。

<YSZ 膜合成における CVD 条件の影響>

CVD における膜合成では T_{dep} や P_{tot} などの CVD 条件が重要である。そこで YSZ 膜の合成における CVD 条件の影響を調べた。 P_{tot} および FR_{Ar} は山崎らの研究結果を参考とし、本研究では、 T_{dep} と FR_{O_2} について詳しく調べた。

・基板温度 T_{dep}

T_{dep} の影響を調べる際に、他の CVD 条件は $T_{Zr} = 503\text{ K}$ 、 $T_Y = 403\text{ K}$ 、 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$ 、 $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6}\text{ m}^3\text{s}^{-1}$ 、 $t_{dep} = 1.8\text{ ks}$ 、 $P_{tot} = 2\text{ kPa}$ に固定した。 $T_{dep} = 873 \sim$

1073 K で合成した膜は透明または白色半透明であったが、 $T_{dep} = 1073$ K で合成した膜の表面には粉状の堆積物が認められた。Fig. 2-3-5 に $T_{dep} = 873 \sim 1073$ K で合成した YSZ 膜の XRD 図を示す。 $T_{dep} = 873 \sim 1023$ K で合成した膜は(200)配向膜であった。とくに $T_{dep} = 973 \sim 1023$ K で合成した膜のピークは強く、シャープであることから、結晶性のよい膜が得られているといえる。 $T_{dep} = 1073$ K ではピーク強度は急激に弱くなり、膜の配向性も JCPDS カードとほぼ同じ強度比の、やや(111)配向したランダムなものとなった。 $T_{dep} = 973$ K の条件で合成した[100]方向が基板と平行に配向した YSZ 膜の表面および断面組織写真を Fig. 2-3-6 に示す。表面組織写真から、本研究で得られた YSZ 膜が均質で緻密な組織からなることがわかった。また、断面組織写真から、本研究の YSZ 膜は均一な柱状組織からなることがわかった。

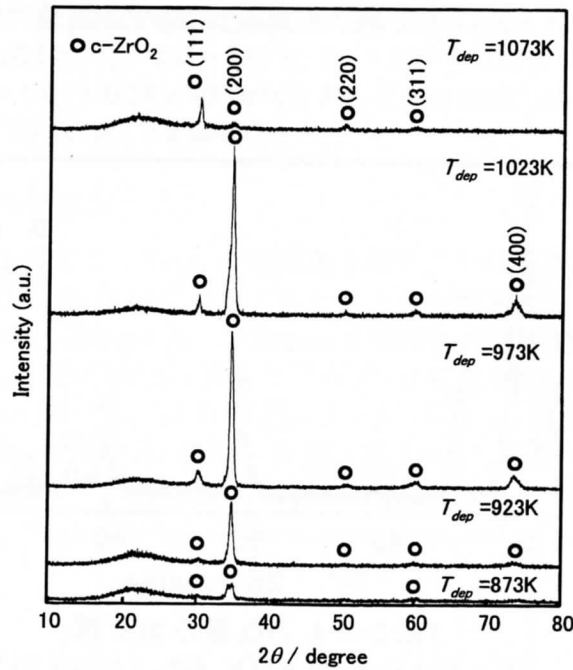


Fig. 2-3-5 $T_{dep} = 873 \sim 1073$ K で合成した YSZ 膜の XRD 図

$$T_{Zr} = 503 \text{ K}, T_Y = 403 \text{ K}, FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, t_{dep} = 1.8 \text{ ks}, P_{tot} = 2 \text{ kPa}$$

電気伝導度 σ の高い YSZ 膜を得るためには、 T_{dep} と Y_2O_3 固容量の関係を調べる必要がある。そこで、各 T_{dep} で合成した膜の Y_2O_3 固容量を EPMA により調べた。また、MOCVD-YSZ 膜の膜厚の制御するためには、CVD の反応速度 a を調べる必要がある。そこで、 T_{dep} と膜厚 t の関係を調べた。Table 2-3-1 に T_{dep} 、 Y_2O_3 含有量、膜厚 t 、および反応速度 a をまとめて示す。

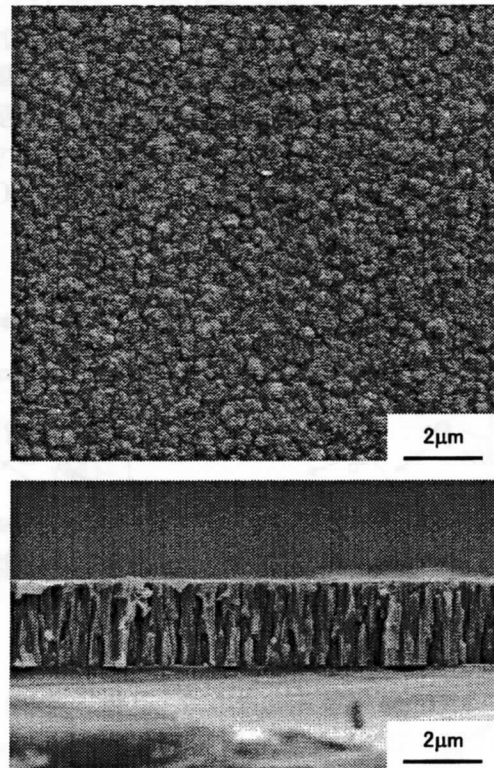


Fig. 2-3-6 [100]方向が基板と平行に配向した YSZ 膜の表面および断面組織写真

$$T_{Zr} = 503 \text{ K}, T_Y = 403 \text{ K}, T_{dep} = 973 \text{ K}$$

$$FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{dep} = 1.8 \text{ ks}, P_{tot} = 2 \text{ kPa}$$

Table 2-3-1 各基板温度 T_{dep} で合成した YSZ 膜の
 Y_2O_3 含有量、膜厚 t 、反応速度 a

T_{dep} / K	Y_2O_3 含有量 / mol%	$t / \mu\text{m}$	$a / 10^{10} \text{ms}^{-1}$
873	10.86	0.3	1.67
923	7.06	0.6	3.33
948	6.75	1.1	6.11
973	6.43, 5.55, 5.5	1.6	8.89
1023	5.26	1.7	9.44

$$T_{Zr} = 503 \text{ K}, T_Y = 403 \text{ K}, FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, t_{dep} = 1.8 \text{ ks}, P_{tot} = 2 \text{ kPa}$$

Y_2O_3 の含有量は T_{dep} によって異なる値を示した。これは、 $Zr(dpm)_4$ と $Y(dpm)_3$ において、反応の活性化エネルギーが異なるためと考えられる。本研究では T_{dep} 上昇に応じて Y_2O_3 含有量が低下する傾向があったので、 $Y(dpm)_3$ の活性化エネルギーよりも、 $Zr(dpm)_4$

の活性化エネルギーのほうが高いことが示唆される。

$T_{dep} = 873 \sim 1023 \text{ K}$ の範囲では、 T_{dep} 増加に伴い膜厚 t は増加する傾向にあった。なお、 $T_{dep} = 1073 \text{ K}$ で合成した YSZ 膜は粉状生成物であったため膜厚の測定はできなかった。 T_{dep} の違いによる膜生成のメカニズムを Fig. 2-3-7 に概略的に示す。 $T_{dep} = 873 \text{ K}$ では、基板付近の境界層中に拡散する原料ガスは十分にあるが、反応する原料ガスが少なく、原料ガスの大半は未反応のまま排気系に流れてしまう。従って、CVD での析出速度 k_{CVD} が低下するものと思われる。

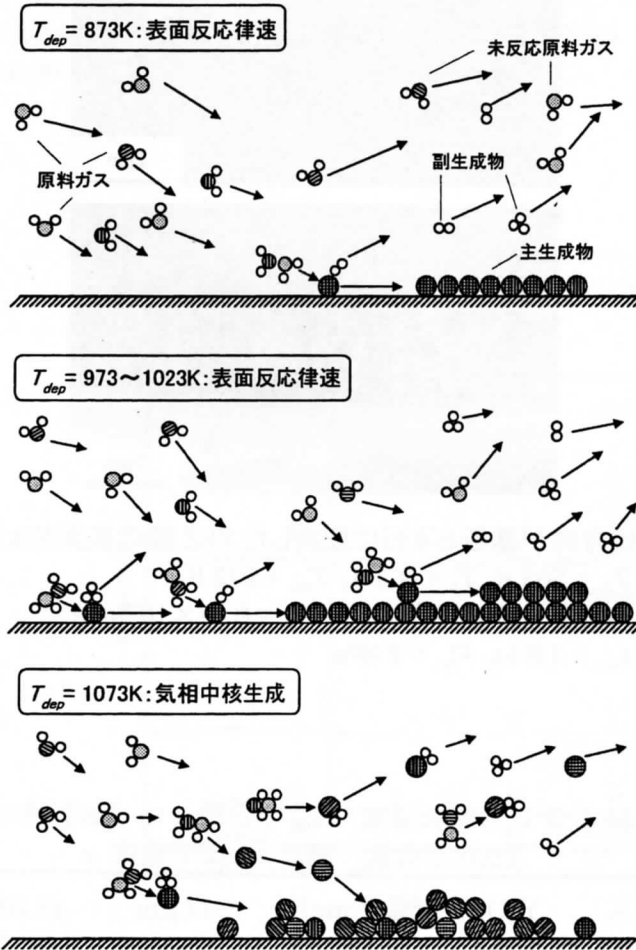


Fig. 2-3-7 基板温度 T_{dep} による膜生成のメカニズム

$T_{dep} = 973 \sim 1023 \text{ K}$ では、基板付近に拡散した十分な量の原料ガスが効率よく反応し、 k_{CVD} は大きくなる。このように基板表面の化学反応が成膜の律速となるとき、膜の主生成物は基板上を泳動した後に膜を形成するため、膜質の優れたものが得られる。 $T_{dep} = 1073 \text{ K}$ 以上では反応熱が高すぎるために、気相中で原料ガスが分解・反応し、反応した化合物の一部が基板上に堆積する。そして、反応物の一部は排気系へ流れる。このように気相中での核生成律速により生成した膜は、基板表面である面にしたがって成長・生成した膜とは異なって、ランダムな配向になる。

$T_{dep} = 873 \sim 1023 \text{ K}$ の範囲で CVD 反応の活性化エネルギーを求めた。Fig. 2-3-8 に各 T_{dep} における反応定数 a のアレニウスプロットを示す。直線関係が得られたことから、本研究の成膜が基板表面付近での熱活性化過程であることがわかる。直線の傾きから得られた活性化エネルギーが 93 kJmol^{-1} であったことから、何らかの化学反応律速であることが

示唆される。なお、MOCVD 法による YSZ 膜合成の活性化エネルギーは研究者によって 48~127 kJmol⁻¹ と報告されている^[16-19]。

以上の結果から本研究における Zr(dpm)₄ および Y(dpm)₃ 原料を用いた YSZ 膜の合成は膜の生成が表面反応律速となる $T_{dep} = 973$ K で行うこととした。

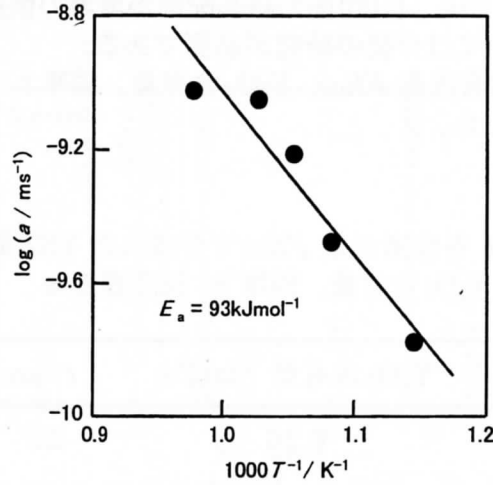


Fig. 2-3-8 基板温度 T_{dep} による反応定数 a のアレニウスプロット

$$T_{Zr} = 503 \text{ K}, T_Y = 403 \text{ K}, FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, t_{dep} = 1.8 \text{ ks}, P_{tot} = 2 \text{ kPa}$$

・酸素流量 FR_{O_2}

Zr(dpm)₄ と Y(dpm)₃ をそれぞれ原料として ZrO₂ および Y₂O₃ を合成した場合、酸素の供給量が極端に多すぎても少なすぎても、白色または白色半透明の膜は合成されない。このことから、本研究では FR_{O_2} を $0.07 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の間で変化させ、膜の諸性質を調べた。この他の CVD 条件は $T_{Zr} = 503$ K、 $T_Y = 403$ K、 $T_{dep} = 973$ K、 $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $t_{dep} = 1.8$ ks、 $P_{tot} = 2$ kPa に固定した。

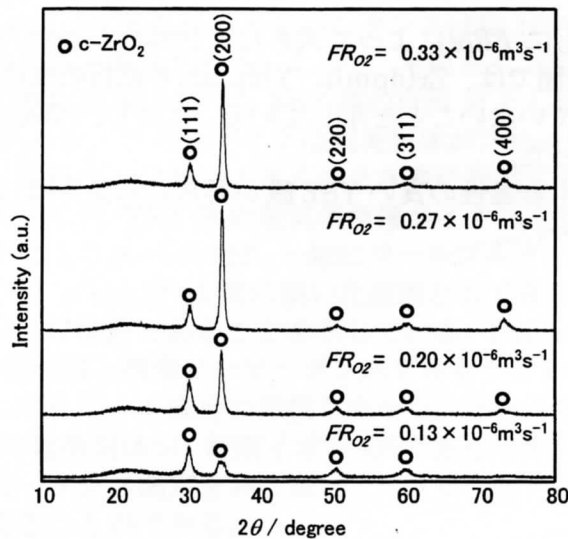


Fig. 2-3-9 酸素流量 $FR_{O_2} = 0.13 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ で合成した YSZ 膜の XRD 図

$$T_{Zr} = 503 \text{ K}, T_Y = 403 \text{ K}, T_{dep} = 973 \text{ K}$$

$$FR_{O_2} = 0.13 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}, FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{dep} = 1.8 \text{ ks}, P_{tot} = 2 \text{ kPa}$$

$FR_{O_2} = 0.07 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ で合成したとき、基板上には黒色の粉状生成物が認められた。Fig. 2-3-9に $FR_{O_2} = 0.13 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ で合成したYSZ膜のXRD図を示す。いずれの条件で合成しても、膜は白色半透明で、YSZの単相膜が得られた。 $\{100\}$ 面のピーク強度は FR_{O_2} が増加するに従って大きくなり、 $FR_{O_2} = 0.27 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ で最大を示す。一方、 $\{100\}$ 面以外のピークは FR_{O_2} に依存することなく、いずれの条件においても同程度の強度であった。このことから、 $\{100\}$ 面の結晶配向が酸素の供給量により変化することがわかった。この理由については今後の研究が必要である。

T_{dep} の結果と同様に、酸素流量 FR_{O_2} 、 Y_2O_3 含有量、膜厚 t 、および反応速度 a を調べ、Table 2-3-2にまとめて示した。

Table 2-3-2 各酸素流量 FR_{O_2} で合成したYSZ膜の
 Y_2O_3 含有量、膜厚 t 、反応速度 a

$FR_{O_2} / 10^{-6}\text{m}^3\text{s}^{-1}$	Y_2O_3 含有量 / mol%	$t / \mu\text{m}$	$a / 10^{-10}\text{ms}^{-1}$
0.13	6.26	2.2	12.22
0.17	5.82	2.0	11.11
0.20	6.79	1.7	9.44
0.27	6.43	1.65	9.17
0.30	7.14	1.8	10.00
0.33	6.08	1.0	5.56

$T_{Zr} = 503 \text{ K}$, $T_Y = 403 \text{ K}$, $T_{dep} = 973 \text{ K}$

$FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $t_{dep} = 1.8 \text{ ks}$, $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$

Y_2O_3 含有量、膜厚 t ともに FR_{O_2} によって大きな変化はなかった。このことは、 $FR_{O_2} = 0.13 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ の範囲では、 Zr(dpm)_4 、 Y(dpm)_3 各原料の反応速度 a が、 FR_{O_2} によってそれほど影響を受けていないことを示している。ただし、 FR_{O_2} の影響は結晶配向性に影響を及ぼすことがわかった。

以上の結果から、最も結晶性の良いYSZ膜が得られる条件は $FR_{O_2} = 0.27 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ であることがわかった。

2-3-2 MOCVD-YSZ 膜の電気的性質

本節では最も結晶性の良い YSZ 膜が得られた $T_{dep} = 973 \text{ K}$ 、 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ の条件で Pt/MgO 基板に YSZ 膜を合成し、交流インピーダンス法によって電気的性質を調べた。Fig. 2-3-10 に電気的測定で用いた YSZ 膜の XRD 図を示す。Pt/MgO 基板に合成した YSZ 膜は、石英基板上に合成したときと同じように、(200) に配向した結晶性の良い膜である。

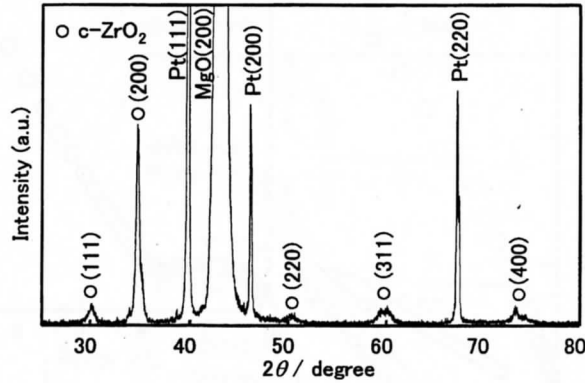


Fig. 2-3-10 電気的測定用 YSZ 膜の XRD 図

$T_{Zr} = 503 \text{ K}$, $T_Y = 403 \text{ K}$, $T_{dep} = 973 \text{ K}$, $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $t_d = 1.8 \text{ ks}$, $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$

<等価回路>

本節では、複素インピーダンスプロットから、本研究で合成した YSZ 膜の等価回路を決定した。584 K で得られた複素インピーダンスプロットを Fig. 2-3-11 に示す。プロットの低周波側にはスパイク、高周波側には半円が認められた。半円の $\omega RC = 1$ の関係を用いて計算されるキャパシタンスの値から、その半円がバルク、粒界、電極界面の分極などの中で、どの成分を表しているかを調べることができる^[20]。

Fig. 2-3-11 に示した半円から得られるキャパシタンスは約 10^{-11} F であることから、半円がバルク成分を表していると考えられる。よって、半円をインピーダンスの実部 Z' に外挿した交点の値を、その測定温度における YSZ 膜の抵抗 R とした。スパイク部分のキャパシタンスは 10^{-7} F であった。このスパイクは電荷担体がブロッキング電極である Pt 電極によりブロックされ、試料内の分極が大きくなる状態に起因するものと考えられる。このことから、本研究で合成した YSZ 膜の電気伝導種がイオンであることが示唆される。このイオンブロッキングによるスパイクは、一般にワールブルグインピーダンス Z_w とよばれ、 Z_w はコールコールプロット上で 45 度に傾いた直線として表される。45 度の傾きの直線は、電荷担体の移動が拡散律速であることを示している。Fig. 2-3-11 で得られた結果は Fig. 2-3-12 に示した等価回路と複素インピーダンスプロットをあてはめることができる。図中の R_b と C_b はそれぞれバルク成分の抵抗とキャパシタンスを表している。なお、本研究で合成した YSZ 膜の電荷担体が、酸素イオン O^{2-} であるか否かは、 O^{2-} に対して可逆な電極を用いて交流インピーダンス測定をおこない、ブロッキング電極を用いた場合と比較することによって確かめることができる。

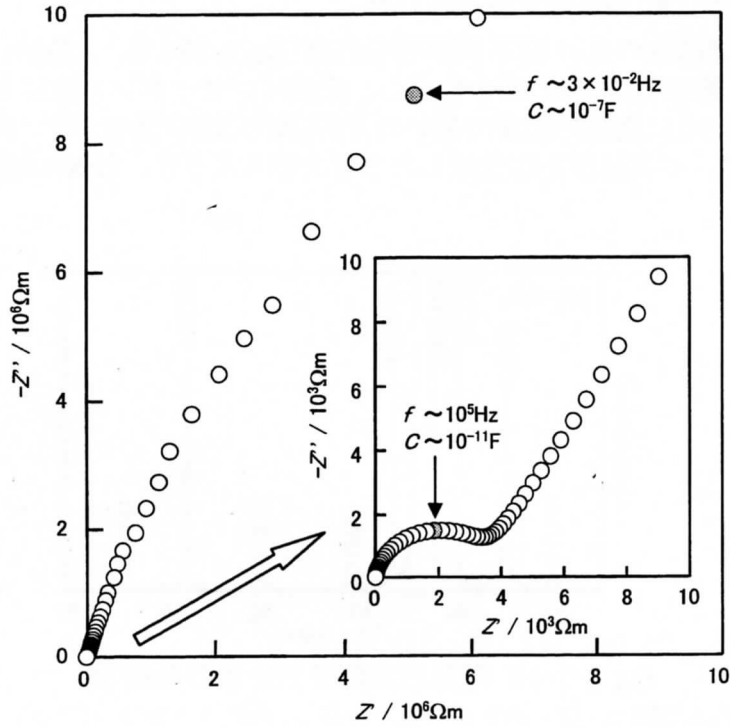


Fig. 2-3-11 測定温度 $T = 584 \text{ K}$ で得られた Pt/YSZ/Pt/MgO の複素インピーダンスプロット
周波数 $f = 10^{-2} \sim 10^7 \text{ Hz}$

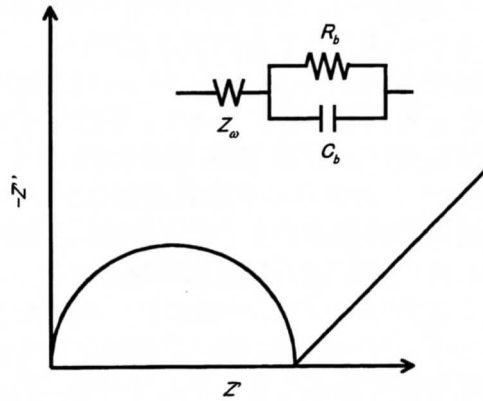


Fig. 2-3-12 ブロッキング電極を用いたイオン伝導体の等価回路と複素インピーダンスプロット

<電気伝導度 σ >

Fig. 2-3-13 に本研究で得られた YSZ 膜の σ のアレニウスプロットを示す。第2章で紹介した各種 YSZ の報告値をあわせて示す^[21-26]。本研究で得られた YSZ 膜の σ の活性化エネルギー E_a は0.99eVで、他の薄膜合成法により得られた YSZ とほぼ同程度の値であった。また、単結晶の σ の報告値と近い値が得られていることから、本研究における YSZ 膜が、単結晶と同等の優れた性質を有する膜であることが推測される。

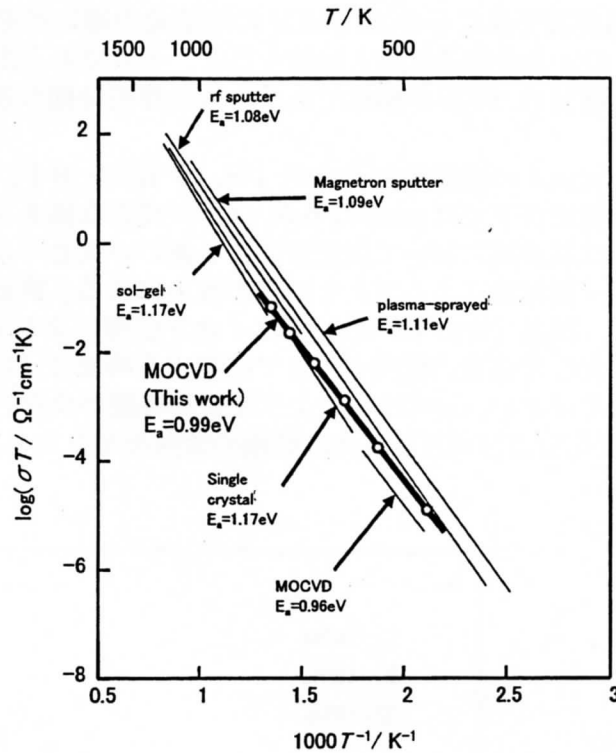


Fig. 2-3-13 各種合成法により作製した YSZ、および本研究において得られた YSZ 膜の電気伝導度アレニウスプロット^[21-26]

<誘電率 ϵ' および $\tan\delta$ >

本節では YSZ 膜における誘電率 ϵ' および $\tan\delta$ を交流インピーダンス法により求めた。Fig. 2-3-14(a) に誘電率 ϵ' の温度変化($f=10^3, 10^4, 10^5$ Hz)と単結晶試料(9.6 mol% Y_2O_3)の温度変化($f=10^3$ Hz)^[27]を示す。 ϵ' は温度の上昇とともに増加する傾向が見られた。室温付近で ϵ' のプロットにばらつきがみられるのは、高温と低温で、用いた炉が異なるためである。

安定化ジルコニアのように多量の格子欠陥を含む物質の周波数 10^6 Hz 以下での ϵ' は、不純物イオン Y_{Zr}^{\cdot} と酸素欠陥 V_O^{\cdot} の形成する双極子により発生する配向分極による効果と、酸素イオン O^{2-} の移動 (直流のイオン伝導) による空間電荷分極の効果の影響を強く受ける。低温域における温度上昇ともなう ϵ' のわずかな増加は、これらの分極効果が大きくなるためと考えられる。高温域ではイオン伝導の寄与が大きくなり、界面分極を生じることによって見かけ上 ϵ' が急激に増加する。本研究ではブロッキング電極を使用したために、電極界面での O^{2-} による分極効果はかなり大きいものと思われる。一方、周波数の影響については、低温域ではいずれの周波数においても ϵ' は 25 から 26 の同程度の値を示してい

るのに対し、高温での ϵ' は 10^3 , 10^4 , 10^5 Hz の各周波数でかなり異なる。これは 10^3 Hz における界面分極の効果が特に大きいために生じるものと考えられる。

以上の結果をまとめると、高温で低周波になるほどイオン伝導の効果が大きくなり界面分極が生じ、見かけ上 ϵ' が増大する。一方、低温の高周波になるほどイオン伝導とそれによる界面分極の効果は小さくなり、見かけ上 ϵ' の増加が現れず本来の ϵ' を示す。

ϵ' の温度特性は単結晶試料と同じ傾向が見られたことから、本研究で得られた YSZ 膜はバルクの YSZ に近い性質を有した膜であるといえる。単結晶試料と比較して、室温以下の温度で ϵ' の値が若干異なるのは、 Y_2O_3 の固溶量の違いが原因であると考えられる。また、 $f = 10^3$ Hz の ϵ' を単結晶試料と比較すると、その立ち上がりが低温側にシフトしている。これは、本研究の YSZ が膜状であるために界面分極の効果が低温で現れたためと考えられる。

Fig. 2-3-14(b) に $\tan \delta$ の温度変化 ($f = 10^3, 10^4, 10^5$ Hz) を示す。その傾向は ϵ' の温度変化と同様であった。室温以下では $\tan \delta$ は 0.01 以下の良好な値を示したが、室温付近から急激に増加した。特に高温域において周波数による違いが大きくなった。

これは ϵ' の温度・周波数による変化と同様の理由による。誘電分極は低温では双極子による効果が大きく、高温（特に 10^3 Hz）ではイオン伝導による効果が大きい。また、双極子が電界の方向に対して完全に配向するまでに要する時間は、 O^{2-} が完全に界面に分極する時間に比べてかなり小さい。 $\tan \delta$ はこのような緩和時間が少ないほど小さくなる。よって、 $\tan \delta$ と ϵ' の温度変化および周波数変化は同様の傾向を示したものと考えられる。

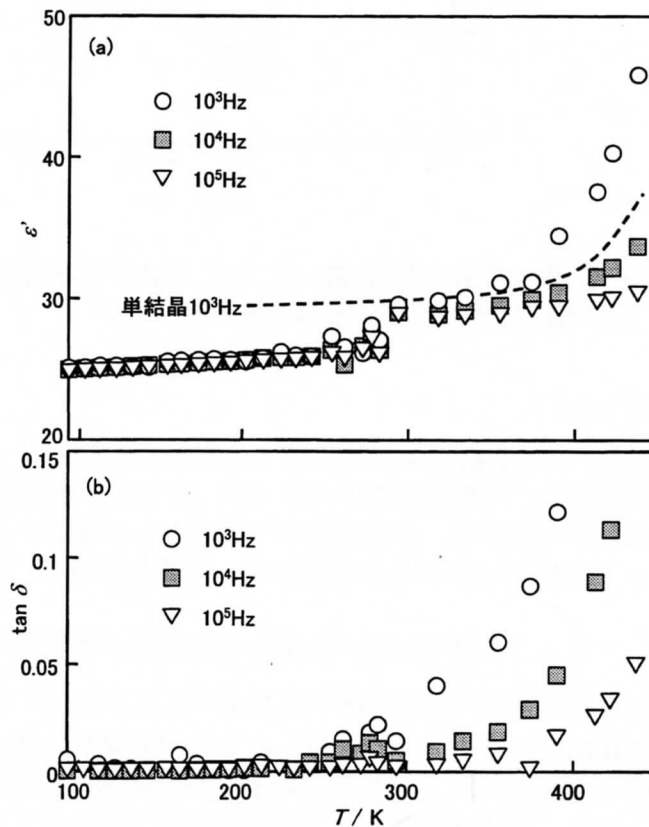


Fig. 2-3-14 周波数 $f = 10^3, 10^4, 10^5$ Hz で測定した YSZ 膜の
 (a) 誘電率、(b) $\tan \delta$ の温度分散
 周波数 $f = 10^3, 10^4, 10^5$ Hz, 測定温度 $T = 93 \sim 450$ K

Fig. 2-3-15 に本研究で得られた YSZ 膜と、各種 ZrO_2 系材料における ϵ' の周波数分散を示す。本研究で得られた YSZ 膜における ϵ' は周波数分散がやや大きい、単結晶 YSZ で報告されている値とほぼ同等の値であった。また、300 K, 10^5 Hz での ϵ' 、 $\tan\delta$ はそれぞれ 24、0.025 であった。

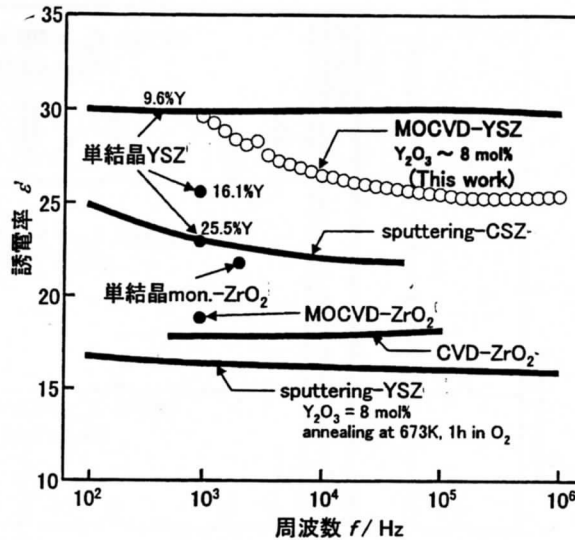


Fig. 2-3-15 各種ジルコニア系材料、および本研究において得られた YSZ 膜における誘電率の周波数分散^[8, 9, 27-29]

2-3-3 種々の CVD 条件で合成した YSZ 膜の電気的特性

本節では種々の CVD 条件で Pt/MgO 基板上に合成した YSZ 膜に対して交流インピーダンス測定をおこない、CVD 条件と YSZ 膜の電気的性質の関係について調べた。Table 2-3-3 に本節で用いた電気的測定用 YSZ 膜の CVD 条件をまとめて示す。

Table 2-3-3 電気的測定に用いた YSZ 膜

試料 No.	T_{dep} / K	$FR_{O_2} / 10^{-6} m^3 s^{-1}$
1	973	0.13
2	973	0.20
3	973	0.27
4	973	0.33
5	998	0.27

$$T_{Zr} = 503 K, T_Y = 403 K, FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} m^3 s^{-1}$$

$$t_{dep} = 1.8 ks, P_{tot} = 2 ks$$

試料 1 から試料 4 は異なる FR_{O_2} で合成した YSZ 膜である。試料 5 は、 $T_{dep} = 998 K$ で合成した YSZ 膜である。試料 1 から試料 5 の YSZ 膜の XRD 図を Fig. 2-3-16 に示す。いずれの試料も $c-ZrO_2$ の単相膜であり、配向性に関しては石英基板上に合成した場合とほぼ同じ傾向であった。試料 1 はランダム配向で結晶性が悪く、試料 2 から 5 は顕著な (200) 配向が認められた。試料 4 では特に結晶性のよい膜である。また $Y(dpm)_3$ の蒸発量から見

積もられる Y_2O_3 固溶量は、すべての測定用試料において、およそ 7~8 mol%であった。以上、試料1から5について交流インピーダンス法により電気伝導度 σ 、誘電率 ϵ' 、および $\tan\delta$ を求めた。

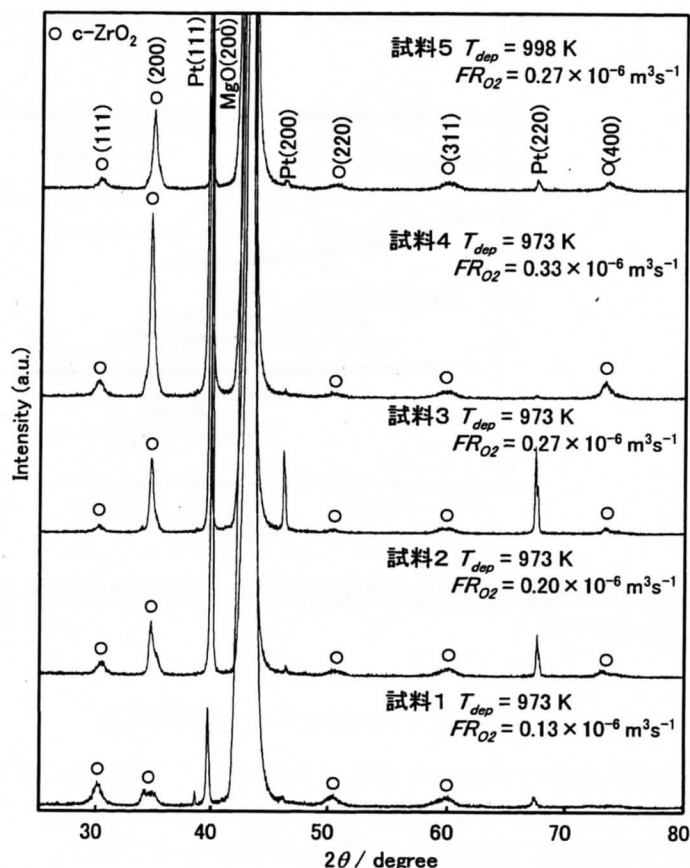


Fig. 2-3-16 種々の CVD 条件で合成した試料1から試料5の YSZ/Pt/MgO の XRD 図

$T_{Zr} = 503 \text{ K}$, $T_Y = 403 \text{ K}$, $T_{dep} = 973, 998 \text{ K}$
 $FR_{O_2} = 0.13 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
 $t_{dep} = 1.8 \text{ ks}$, $P_{tot} = 2 \text{ kPa}$

<等価回路と複素インピーダンスプロット>

・等価回路

試料1から試料5で得られた複素インピーダンスプロットを Fig. 2-3-17(a)から(e)に示す。いずれの試料においても高周波側に半円が認められ、低周波側にスパイクが確認された。試料1から試料5はいずれも $c\text{-ZrO}_2$ の単相膜であることから、これらの YSZ 膜における等価回路は Fig. 2-3-12 に示した RC 並列回路とワールブルグインピーダンス Z_w の直列回路で表すことができる。

・複素インピーダンスプロット

Fig. 2-3-17 に示した複素インピーダンスプロットの形はその材料の結晶性と配向性を顕著に反映している。ここでは、それらの形から推察される各試料の結晶性について述べる。

Fig. 2-3-17(a)に示した試料1の半円はつぶれた形となっていた。一方、Fig. 2-3-17(b)

から(e)に示した試料2から試料6で得られた半円は、ほぼ完全な半円であった。セラミックスにおける交流インピーダンス測定では、等価回路を抵抗 R とキャパシタンス C の並列回路として表すことができる場合が多い。その等価回路が1つの RC 並列回路からなる場合、インピーダンスプロットは完全な半円となる (第2章 Fig. 2-7(a))。これはその材料がすべて同じ緩和時間 $\tau (=RC)$ をもつ双極子から構成されているという理想的な状態である。しかし、実際が多結晶材料における半円は多少つぶれた形となる。つぶれた半円は緩和時間 τ が微妙に異なる1つ1つの双極子が描く完全な半円の和となって複素平面上に現れていると考えることができる。 FR_{O_2} の少ない試料1のYSZ膜はXRDからランダムな配向であり、結晶が一方向に配向していないと思われる。このため、双極子の緩和時間の分散が大きいために、半円のおぼれかたが顕著な形となって現れたものと考えられる。

Fig. 2-3-17(c)と(d)を比較すると、(c)の試料3のプロットではスパイクと半円の境界が明瞭であるが、(d)の試料4のプロットではその境界が不明瞭である。Armstrongらは複素インピーダンスプロットのこのような形状の違いは、ブロッキング電極と電解質の界面容量 C_{ele} の値が異なるためであると報告している^[30]。よって、試料3と試料4では、Pt電極とYSZ膜の界面状態が異なり、そのために半円とスパイクの境界が違う形になるものと考えられる。

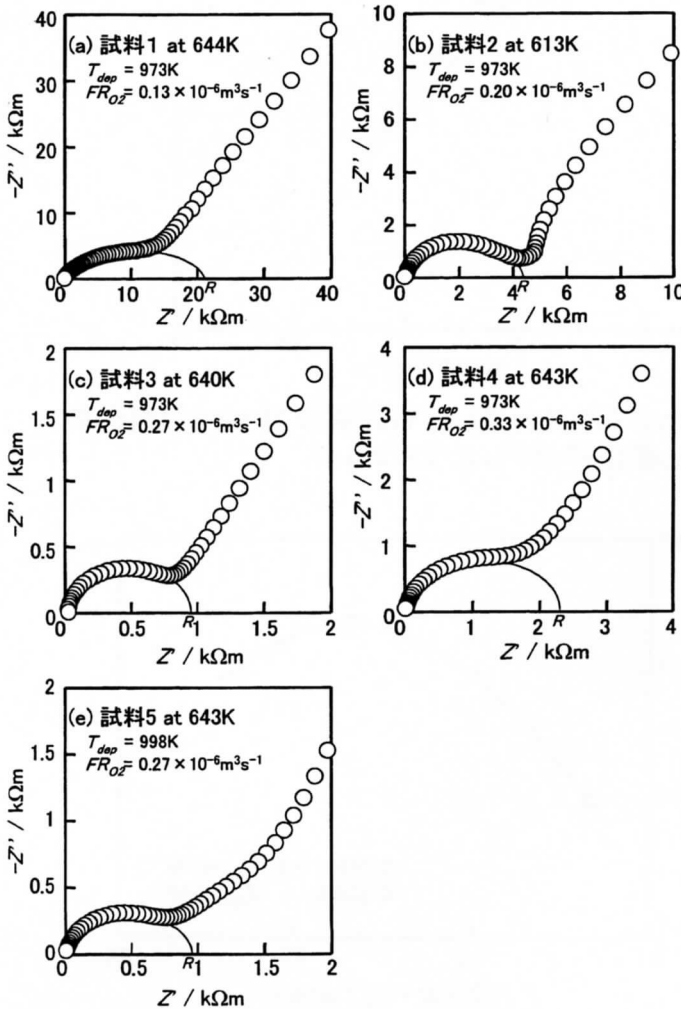


Fig. 2-3-17 電氣的測定に用いたYSZ膜(試料1から試料5)の複素インピーダンスプロット

<電気伝導度 σ >

試料1から試料5について、各温度で測定した電気伝導度 σ のアレニウスプロットを Fig. 2-3-18 に示した。図中の表には各試料の活性化エネルギー E_a を示した。少ない FR_{O_2} で合成した試料1の σ は大きく低下した。これは試料1のYSZ膜の結晶性が悪く無配向膜であったことが可能性として考えられる。また、試料2から5では E_a は0.89から0.99 eVであったのに対し、試料1の E_a は1.26 eVと高い値となった。この原因については今後の研究が必要である。

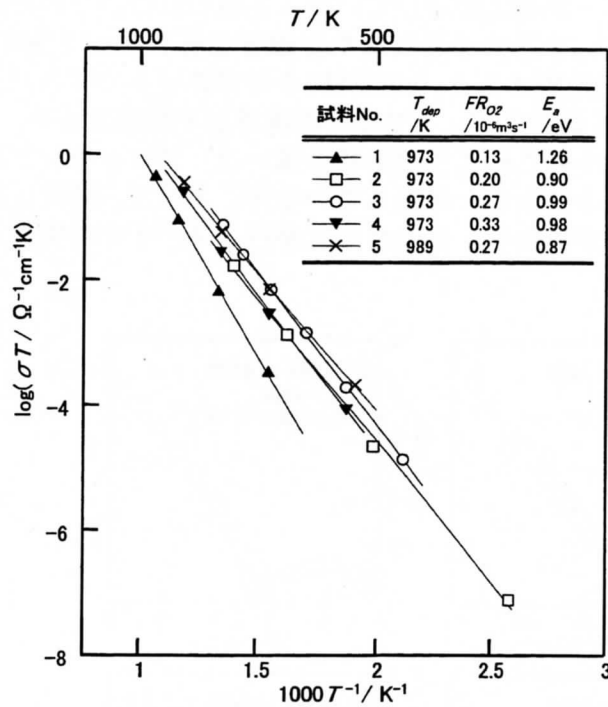


Fig. 2-3-18 各 CVD 条件で合成した YSZ 膜(試料1から試料5)の電気伝導度 σT のアレニウスプロット

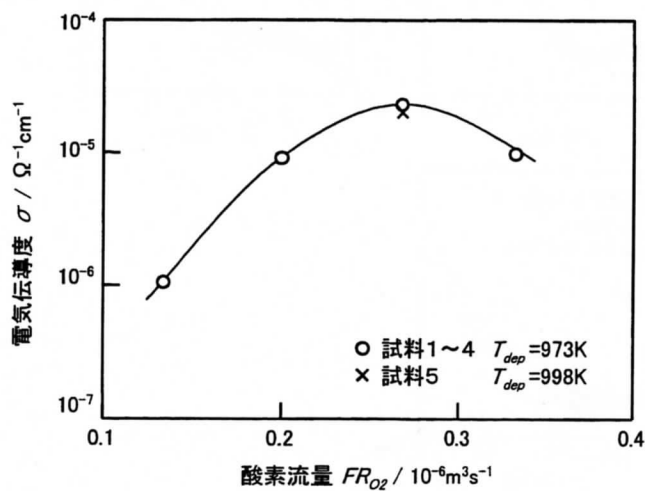


Fig. 2-3-19 種々の CVD 条件で合成した YSZ 膜の 667 K における電気伝導度 σ

Fig. 2-3-19 に CVD 合成時の FR_{O_2} と、測定温度 667K における電気伝導度 σ の関係を

示す (試料 1 ~ 4)。 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ で合成した膜については、 $T_{dep} = 998 \text{ K}$ で合成した YSZ 膜 (試料 5) の結果も示す。 σ は FR_{O_2} の増加とともに増大し、 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ で極大を示した。従って、良好な電気伝導度を得るには、(200)配向した YSZ 膜を合成すること、および FR_{O_2} が最適な条件で成膜を行うことが必要である。

試料 3 と試料 5 の 667 K における σ はほとんど同じ値を示した。これらの試料は合成時の T_{dep} に 25 K の違いがある。CVD による膜合成では一般的に T_{dep} の違いが結晶粒径に影響する。Hwang らは膜の微細構造が電気的性質に影響することを報告している^[10]。しかし、本研究の CVD における T_{dep} の差は、 σ の値に影響を与える程度ではなかった。MOCVD-YSZ 膜の σ における微細構造の影響を調べるには、 25 K よりも大きい T_{dep} の差で膜の合成をおこない σ を測定することが必要である。

< 誘電率 ϵ' および $\tan\delta$ >

Fig. 2-3-20 に試料 1 から試料 5 の 413 K における ϵ' の周波数分散を示す。図中の表には各試料の 10^5 Hz における ϵ' と $\tan\delta$ の値を示した。

いずれの試料においても低周波側で ϵ' が増加している。これはイオン伝導による空間電荷分極によって見かけ上 ϵ' が増加したためと考えられる。試料 1 から試料 4 における 10^5 Hz での ϵ' は $20 \sim 25$ 、 $\tan\delta$ は $0.017 \sim 0.095$ となり、一定の傾向は得られなかった。これは各試料において Y_2O_3 の固溶量が異なること、あるいは膜厚の測定誤差があることなどが原因であると考えられる。

一方、試料 5 の 10^5 Hz での ϵ' は 36 、 $\tan\delta$ は 0.044 であった。これは試料 5 では、イオン伝導による寄与が大きいことを示唆するものである。

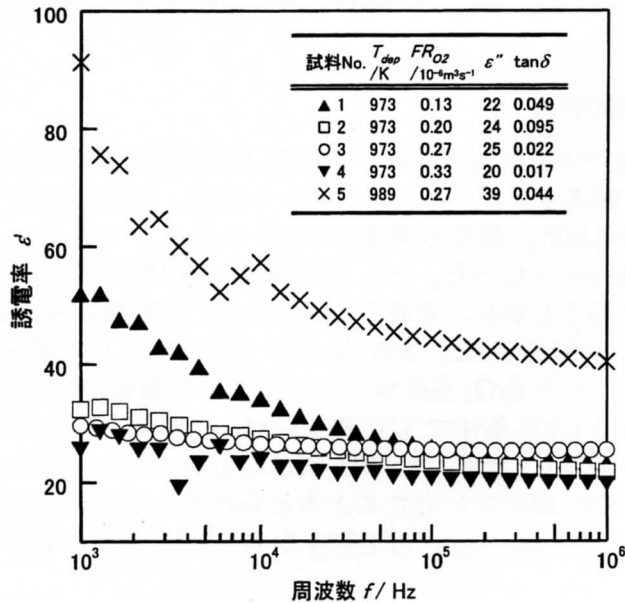


Fig. 2-3-20 413 K における試料 1 から試料 5 の誘電率周波数分散

Zr(dpm)₄、および Y(dpm)₃ を原料として MOCVD 法により石英基板上に YSZ 膜を合成した。原料供給量と Y₂O₃ 固容量の関係を調べた。CVD 条件の中で基板温度 T_{dep} と酸素流量 FR_{O_2} を変化させて YSZ 膜を合成し、それらの CVD 条件が膜の配向性、Y₂O₃ 固容量、膜厚 t に与える影響を調べた。そのほかの CVD 条件は $T_{Zr} = 503$ K、 $T_Y = 403$ K、 $FR_{Ar} = 0.83 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $t_{dep} = 1.8$ ks、 $P_{tot} = 2$ kPa とした。また、YSZ 膜を Pt/MgO 基板上に合成し、膜のイオン伝導性、誘電性などの電気的特性を交流インピーダンス法により調べた。さらに、いくつかの異なる CVD 条件で YSZ 膜を作製し、CVD 条件と電気的特性の関係を調べた。以下に得られた結果をまとめる。

1. YSZ 膜の合成

Zr(dpm)₄ 供給量を一定とし、Y(dpm)₃ 供給量を変化させて YSZ 膜を合成し、XRD と EPMA により膜の生成相と Y 含有量を調べた結果、本研究の MOCVD 法では Y₂O₃ が 6 から 12 mol% 固溶した c-ZrO₂ 単相膜を合成することができた。

$T_{dep} = 873 \sim 1023$ K、 $FR_{O_2} = 0.13 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ で合成したとき、透明または白色半透明の膜が得られた。特に $T_{dep} = 973 \sim 1023$ K、 $FR_{O_2} = 0.27 \sim 0.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の条件では (200) 配向の緻密で均質な柱状組織からなる YSZ 膜を合成することができた。 T_{dep} の増加に応じて Y₂O₃ 固容量は 10.86 mol% から 5.26 mol% へと減少し、膜厚 t は 0.3 μm から 1.7 μm と増加した。 $T_{dep} = 873 \sim 1023$ K の範囲における CVD 反応の活性化エネルギーは 93 kJmol⁻¹ であった。

2. YSZ 膜の電気的性質

(200) 配向の緻密で均質な柱状組織からなる YSZ 膜の電気的性質を交流インピーダンス法により調べた。複素インピーダンスプロットには、低周波側にスパイクが認められ、イオン伝導性が示唆された。電気伝導度 σ のアレニウスプロットから、電気伝導の活性化エネルギー E_a は 0.99 eV となった。 σ と E_a は過去に報告されている単結晶の YSZ における値^[23]と同程度であることから、本研究で得られた YSZ 膜が単結晶と同等の優れた性質を有する膜であることがわかった。300 K、10⁵ Hz で測定した誘電率 ϵ' 、 $\tan \delta$ はそれぞれ 24、0.025 であり、 ϵ' は ZrO₂ 系材料における過去の報告値^[27, 28]とほぼ同じ値を示した。

いくつかの異なる CVD 条件で YSZ 膜を作製し、電気的測定を行った結果、 $T_{dep} = 973$ K、 $FR_{O_2} = 0.27 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ で合成した YSZ 膜が最も高い σ を示した。これは、この合成した YSZ 膜の結晶性が特に優れていたためと考えられる。また、413 K、10⁵ Hz で測定した ϵ' および $\tan \delta$ は 20 から 25、 $\tan \delta$ は 0.017 から 0.095 の広い範囲の値を示した。

参考文献

1. J. Hladik (ed.) : Physics of Electrolytes, Vol. 1 and 2. Academic Press (1972)
2. E. C. Subbarao (ed.) : Solid Electrolytes and Their Applications. Plenum Press (1980)
3. D. J. M. Burkhard, R. K. Slotwinski, B. C. H. Steele, E. P. Butler : J. Mater. Sci. Lett., **3** (1984), 245.
4. J. T. Brown : IEEE Trans. Energy Conversion, **3** (1988), 193.
5. A. Asada, H. Yamamoto, M. Nakazawa, H. Osanai : Sensors Actuators B1, (1990), 312.
6. S. Sone, H. Yabuta, Y. Kato, T. Iizuka, S. Yamamichi, H. Yamaguchi, P. Y. Lesaichere, S. Nishimoto and M. Yoshida : Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996), 5089-5093
7. H. Fujisawa, M. Yoshida, M. Shimizu and H. Niu : Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998), 5132-5136
8. R. N. Tauber, A. C. Dumbri and R. E. Caffrey : J. Electrochem. Soc., (1971), 747-754
9. J. Shappir, A. Anis and I. Pinsky : IEEE Trans. Electron Devices, ED-33 (1986), 442-449
10. C. S. Hwang and H. J. Kim : J. Mater. Res., **8** (1993), 1361-1367
11. G. Garcia, A. Figueras, J. Casado, J. Llibre, M. Mokchah, G. Petot-Ervas and J. Calderer : Thin Solid Films, **317** (1998), 241-244
12. H. B. Wang, C. R. Xia, G. Y. Meng and D. K. Peng : Mater. Lett., **44** (2000), 23-28
13. A. Kvist : Physics of Electrolytes, Vol. 1, pp. 319-346.
14. F. E. G. Henn, R. M. Buchanan, N. Jiang and D. A. Stevenson : Appl. Phys. A, **60** (1995), 515-519
15. C. Pascual and P. Duran : J. Am. Ceram. Soc., **66** (1983), 23-27
16. G. Garcia, J. Casado, J. Llibre and A. Figueras : J. Cry. Grow., **156** (1995), 426-432
17. K. W. Chour, J. Chen and R. Xu : Thin Solid Films, **304** (1997), 106-112
18. T. Matsuzaki, N. Okuda, K. Shinozaki, N. Mizutani and H. Funakubo : Jap. J. Appl. Phys., **37** (1998), 6229-6232
19. C. Dubourdieu, S. B. Kang, Y. Q. Li, G. Kulesha and B. Gallois : Thin Solid Films, **339** (1999), 165-173
20. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West : Adv. Mater., **2** (1990), 132-138
21. E. S. Thiele, L. S. Wang, T. O. Mason and S. A. Barnett : J. Vac. Sci. Technol. A, **9**(1991), 3054-3060
22. C. Sakurai, T. Fukui and M. Okuyama : J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993), 1061-1064
23. M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau and J. L. Carpentier : Solid State Ionics, **80** (1995), 27-35
24. G. Garcia, A. Figueras, J. Casado, J. Llibre, M. Mokchah, G. Petot-Ervas and J. Calderer : Thin Solid Films, **317** (1998), 241-244
25. K. Nakagawa, H. Yohioka, C. Kuroda, and M. Ishida : Solid State Ionics, **35** (1989), 249
26. N. Savvides and B. Window : J. Vac. Sci. Technol., **4** (1986), 504
27. F. E. G. Henn, R. M. Buchanan, N. Jiang and D. A. Stevenson : Appl. Phys. A, **60** (1995), 515-519
28. M. Croset, J. P. Schnell, G. Velasco and J. Siejka : J. Appl. Phys., **48** (1977), 775-780
29. Y. Miyahara : J. Appl. Phys., **71** (1991), 2309-2314
30. R. D. Armstrong, T. Dickinson and P. M. Willis : J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **53** (1974), 389.

第3章 RF スパッタ法による PZT 薄膜の作製と誘電特性

3-1 緒言

PZT は優れた強誘電性、焦電性、圧電性を示す酸化物強誘電体である⁽¹⁾。PbTiO₃ と PbZrO₃ の固溶体であり、Zr:Ti 比 53:47 付近に相境界(MPB)が存在し、この付近の組成では特に高い圧電定数や誘電率を示す⁽²⁾。組成や添加物により誘電率、電気機械結合定数、機械品質係数などの値が変化することから、圧電体として最適な材料である。また、20~40 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の大きな残留分極を持つことから強誘電体としても非常に有望な材料である⁽³⁾。

この PZT を薄膜化することにより、小型化が要求される電子デバイスへの応用が期待されることから、本研究では PVD 法の一つである RF マグネトロンスパッタ法を用いて PZT 薄膜の作製を行った。

PZT 薄膜の配向性と電気的特性の間には深い関係があり、配向面と印加する電界の向きによって異なる電気特性を示すことが報告されている⁽⁴⁾。そのため、薄膜の配向を制御するためにさまざまな方法が考案されている。

配向制御法の中でも多数の報告がなされているものの一つに、成膜時の基板温度を制御するという方法がある⁽⁵⁾。基板温度を変化させることで、PbTiO₃ が基板界面に核生成することにより配向性が異なる PZT 薄膜が得られている。この方法の問題点は、Pb は揮発しやすいことから、基板加熱を行なうと Pb が蒸発することによって組成ずれが発生しやすくなることである。

Pb の蒸発を防ぐためには、室温で成膜して高速で結晶化熱処理を行なう方法がある^(6,7)。さらに、熱処理条件により配向性を制御できれば、組成と配向性の両方を容易に制御することが可能になると考えられる。

熱処理条件として考えられる要素は、熱処理温度、時間、昇温速度、そして熱処理雰囲気である。熱処理温度、時間⁽⁸⁾、昇温速度⁽⁹⁾については報告があるが、熱処理雰囲気による配向性の変化についてはゾルーゲル法により作製した薄膜についての報告が一報あるだけである⁽¹⁰⁾。

本研究では RF マグネトロンスパッタ法により PZT 薄膜を作製し、熱処理時の酸素分圧による構造、表面形態、配向性の変化について調べた。

3-2 実験方法

本章では本研究で用いたターゲット焼成体および薄膜の作製方法と、作製した試料の評価方法について述べる。

3-2-1 ターゲットの作製

ターゲット作製のフローチャートを図 3-2-1 に示す。原料粉末として PbO (99% : 高純度化学研究所)、TiO₂ (99.9% : 高純度化学研究所)、ZrO₂ (99.9% : 高純度化学研究所) を用いた。これらの原料粉末は秤量前にビーカーに入れ、393 K で 24 h 乾燥させた。乾燥させた原料粉末を所定のモル比に秤量し、メノウ乳鉢中で少量のエタノールとともに湿式混合した。

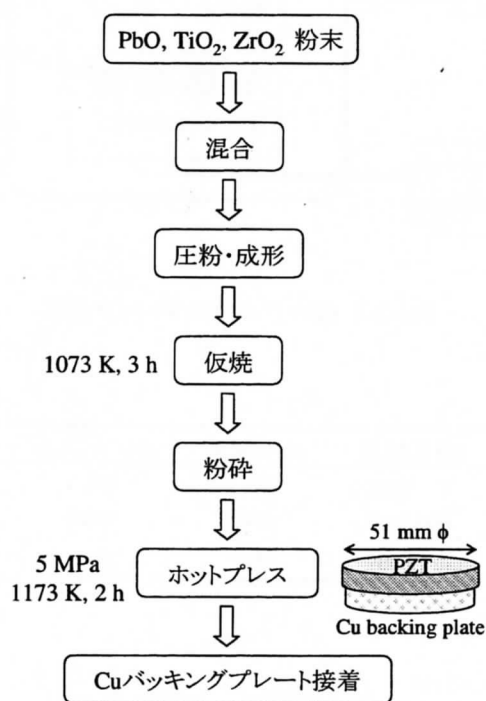


図3-2-1 ターゲットの製作

混合した粉末は金属製のダイスに入れ、ハンドプレスで 4 MPa の圧力を加えて直径 20 mm、厚さ~10 mm のペレットを複数作製した。

ペレットを MgO るつぼに入れ、1073 K、3 h の仮焼を行った。仮焼したペレットをメノウ乳鉢中で粉砕し、カーボンシートを敷いたカーボン製のダイスに充填した。粉末を充填したダイスをホットプレス (ネムス (株) 製 : NP-15SE) にセットし、5 MPa の圧力下において 1173 K、3 h で本焼成を行い、直径 51 mm の焼結体を作製した。

この焼結体表面を研削盤で研削した後、直径 50 mm、厚さ 6 mm の銅製の円柱をバックキングプレートとして高温ハンダ (融点 : 588 K) で接着し、ターゲットを作製した。

3-2-2 薄膜の作製

RF マグネトロンスパッタ装置（株）ユニバーサルシステムズ製：MS-320）を用いて PZT 薄膜を作製した。装置の構成を図 3-2-2 に、成膜時の条件を表 3-2-1 に示す。また、

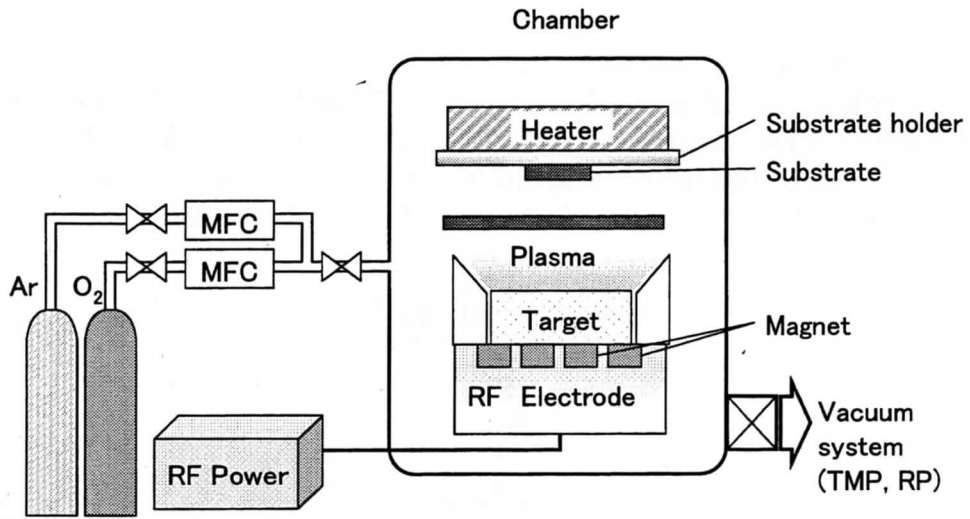


図3-2-2 RFマグネトロンスパッタ装置

磁石配置	成膜速度	エロージョン
Max	速い	深い
Balance	中間	中間
Low	遅い	浅い

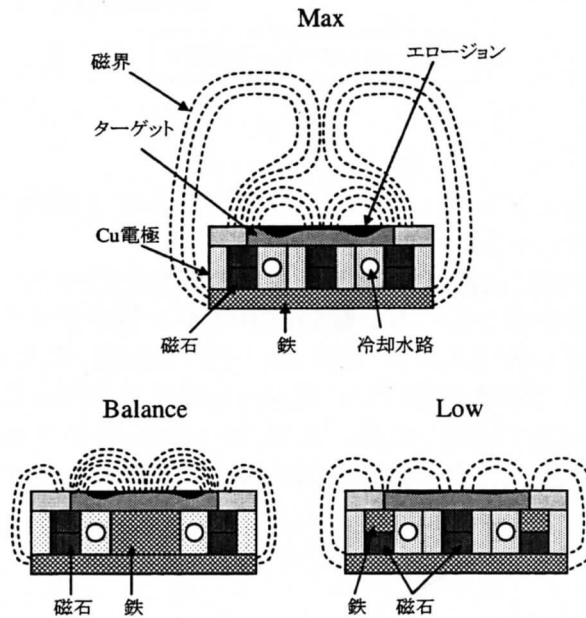


図3-2-3 マグネットの配置と磁界

マグネットの配置について図 3-2-3 に示す。スパッタ前の予備排気圧力は 2.0×10^{-3} Pa 以下とした。Ar と O₂ をスパッタガスとして使用し、マスフローコントローラを使用して全流量を 20 sccm に調整し、それぞれのガスの流量を変化させた。成膜時間は膜厚が 600 nm となるように制御した。

3-2-3 試料の熱処理

試料の結晶化のため赤外線イメージ炉（アルバック理工（株）：MILA-3000）を使用して熱処理を行った。熱処理装置の概略図を図 3-2-4 に示す。昇温時間、降温時間をそれぞれ 1 min とし、保持時間、熱処理温度を 1~30 min、723~1223 K の範囲で変化させた。また、熱処理時の雰囲気を変化させるため、炉内に N₂ および O₂ ガスを導入した。ガス流量はマスフローコントローラにより制御し、全圧を 100 kPa として酸素分圧 P_{O_2} を 0 から 100 kPa まで変化させた。

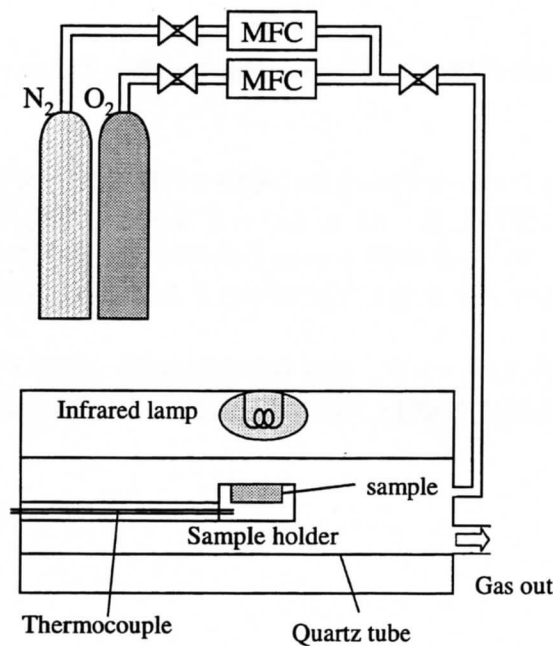


図3-2-4 雰囲気制御赤外線ゴールドイメージ炉

3-2-4 試料の評価

<生成相の同定>

試料をアルミ製の枠と粘土で支持し、X線回折測定を行った。粉末X線回折法（XRD）により生成相の同定を行った。XRDパターンはディフラクトメーター（理学電機（株）製：RAD-C）を用いて $2\theta-\theta$ 法でX線回折強度を測定して得た。X線には CuK α ($\lambda = 0.154$ nm) を用いた。測定条件は管電圧：30 kV、管電流：15 mA、 2θ 測定範囲 $20 \sim 100^\circ$ 、走査速度： $10^\circ / \text{min}$ 、測定幅： 0.02° とし、スリット幅は DS： 0.5° 、RS：0.15 mm、SS： 0.5° とした。

<組織観察>

光学顕微鏡（オリンパス製：BX60）および走査型電子顕微鏡（日立製：S-3100H）を用いて組織観察を行った。走査型電子顕微鏡での観察では、試料に真空蒸着装置（Eiko

Engineering 製 : IB.2) を用いて金蒸着を施した。

<組成分析>

組成分析には電子プローブマイクロ分析法 (EPMA) (日本電子製 : JXA-8621)、蛍光 X 線分光分析法 (XRF) (Kevex : model 920) を用いた。

蛍光 X 線分析用の標準試料として SiO₂ 基板の上に RF 出力 100 W、成膜圧力 1.3 Pa、酸素分圧 0.065 Pa の成膜条件で 720 min 成膜した PZT 膜を作製し、ICP 発光分析法により組成分析を行なった。試料の膜厚は 7200 nm であり、分析が可能な重量であった。分析の結果、Pb 54.05 mol%、Zr 24.48 mol%、Ti 21.47 mol%という結果が得られた。この試料を標準試料として使用し、蛍光 X 線分析を行なった。

<膜の配向度>

熱処理雰囲気を変化させた試料の配向性は、Lotgerring の式を用いて求められる配向度により評価を行った。

<膜厚の測定>

薄膜試料の膜厚は、触針式段差法 (Taylor-Hobson 製 : Talystep) を用いて測定した。

<電気特性の測定>

電気特性の測定を行うため、試料の上部に電極を作製した。電極の作製には DC スパッタ装置 (アネルバ製) を使用した。Ar をスパッタガスとして使用し、成膜圧力 0.5 Pa、スパッタ電力 0.6 kW、スパッタ時間 4 min の条件で Pt ターゲットのスパッタを行なった。試料の上に金属製のマスクを通して成膜することにより、直径約 0.5 mm の Pt 電極を作製した。

試料の $P-E$ ヒステリシスループを、強誘電体評価装置 (東陽テクニカ製 : FCE-1) を用いて測定した。測定周波数は 100Hz、波形は三角波、印加電圧は 10V とした。

3-3 PZT 薄膜の作製

3-3-1 スパッタ条件の検討

スパッタの条件を最適化するためにさまざまなスパッタ条件を変化させたときの成膜速度の変化について検討した結果を報告する。また、スパッタ中は基板温度が上昇する。基板温度の上昇により成膜中に蒸発する Pb の量が増加することが報告されており⁽¹¹⁾、基板温度の経時変化および到達温度を知ることは重要である。そこで、スパッタ時間による基板温度の変化について調べた結果を報告する。

<各スパッタ条件による成膜速度の変化>

スパッタを行なう際に重要な条件は、ターゲットに印加する RF 出力、成膜圧力、スパッタガスの組成、成膜時間、マグネットの配置などである。それぞれの条件が成膜速度に与える影響を調べた。

図 3-3-1 に RF 出力による成膜速度の変化を示す。成膜速度は RF 出力に比例して増加した。このことから、RF 出力を変化させることにより成膜速度を制御することが可能であると思われる。

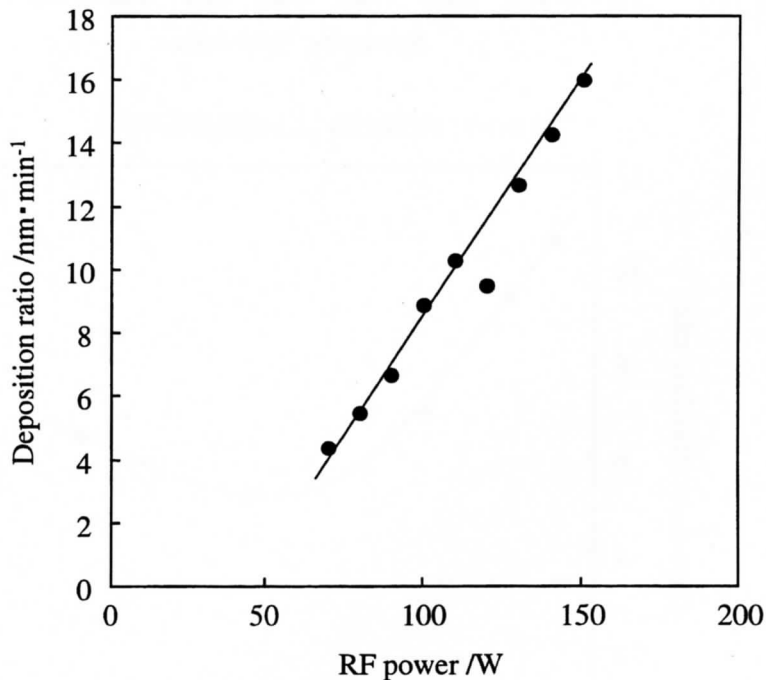


図 3-3-1 RF出力による成膜速度の変化

図 3-3-2 に成膜時間による成膜速度の変化を示す。成膜時間が 30 min 以下の場合には成膜速度が低下しているが、60 min 以上ではほとんど変化しなかった。このことから、安定した成膜速度を得るためには成膜時間を 60 min 以上にすることが望ましいと考えられる。

図 3-3-3 に成膜圧力による成膜速度の変化を示す。成膜圧力 2.6 Pa のときに成膜速度は最低となった。また、成膜圧力の減少とともに成膜速度が増加した。

図 3-3-4 に成膜圧力を 1.3 Pa とし、Ar と O₂ のガス流量比により酸素分圧を変化させたときの成膜速度の変化を示す。酸素分圧 0 Pa のときに成膜速度は最大となり、酸素分圧の微小な増加により成膜速度が著しく減少した。高酸素分圧側では酸素分圧の増加とともに緩やかに成膜速度が減少した。

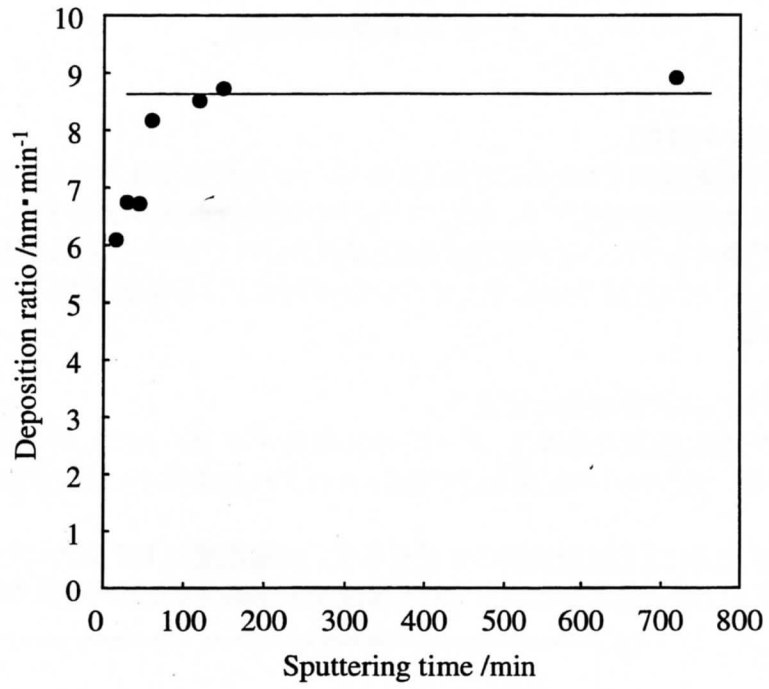


図 3-3-2 成膜時間による成膜速度の変化

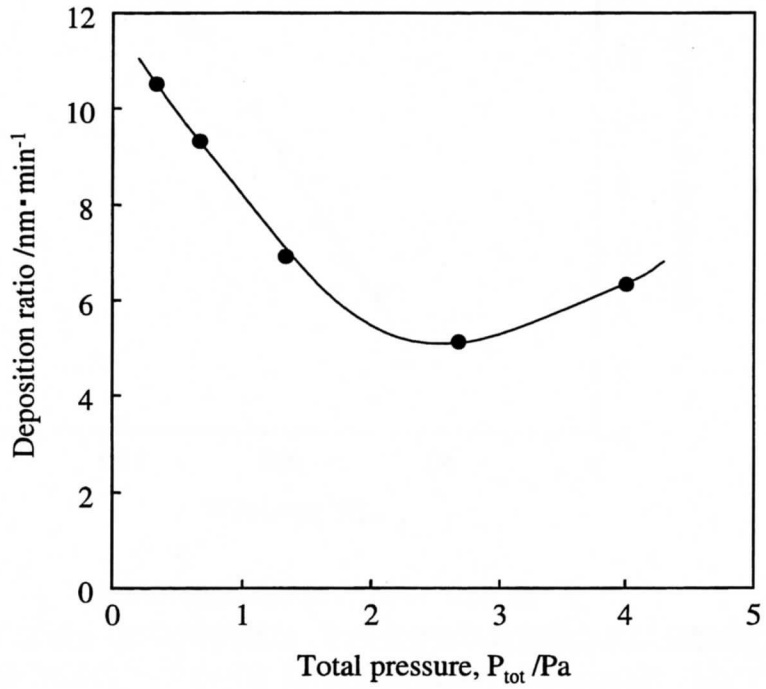


図 3-3-3 成膜圧力による成膜速度の変化

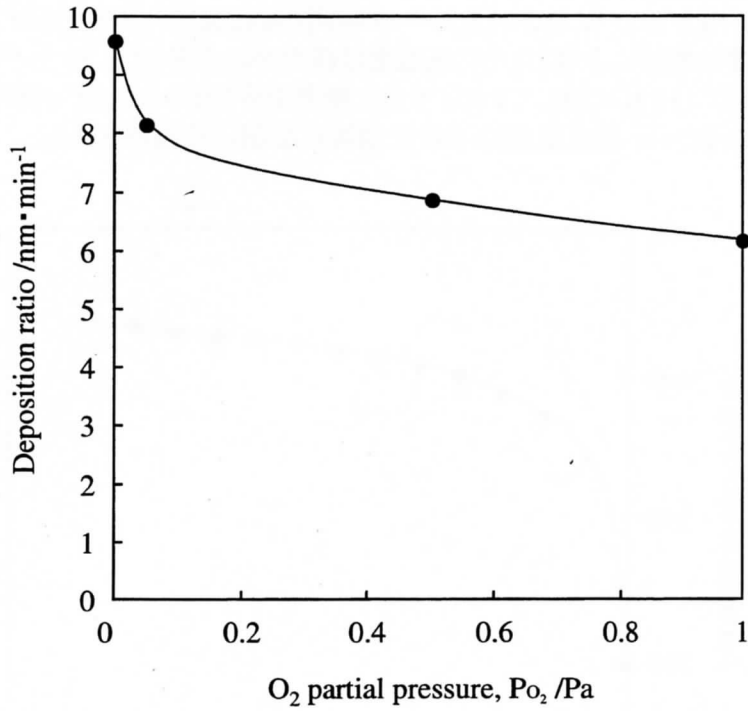


図 3-3-4 Ar/O₂流量比による酸素分圧による成膜速度の変化

図 3-3-5 にマグネットの配置による成膜速度の変化を示す。RF 出力による成膜速度の傾きが変化し、100 W のときにそれぞれのマグネット配置の間で 1 nm/min 程度の差が認められた。

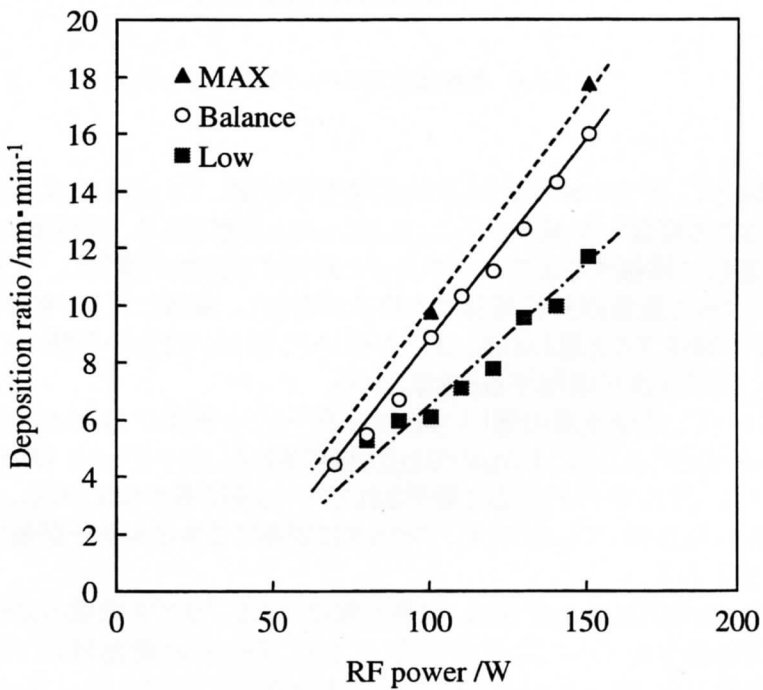


図 3-3-5 成膜速度のマグネット配置による変化

<スパッタによる基板温度の変化>

図 3-3-6 に RF 出力 100 W におけるスパッタ時間と基板温度の変化を示す。スパッタ時間 30 min まで基板温度は急激に上昇し、その後温度は緩やかに上昇した。スパッタ時間 120 min において、基板温度は 416 K に達していた。十分な膜厚を得るために、スパッタ時間は最低でも 30 min 前後必要であるため、基板温度は 400 K 前後になるものと推察される。

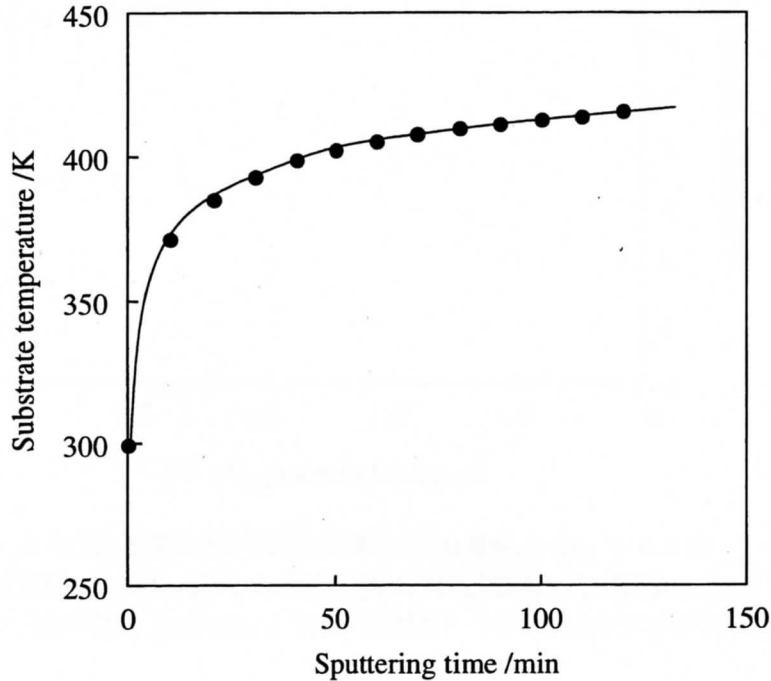


図 3-3-6 基板温度のスパッタ時間による変化

<考察>

図 3-3-3 において、圧力の減少とともに成膜速度が増加している原因は、スパッタ粒子が気体分子により散乱される度合いが減少することによるものと推察される。成膜室内の圧力が高いと、スパッタ粒子が基板に堆積するまでに気体分子と衝突する回数が増加し、散乱されやすくなる。散乱されることによって基板以外に堆積する粒子が増加し、基板にたどり着ける粒子が減少することより成膜速度が減少すると思われる。圧力が低いと、散乱の度合いが減少して基板にたどり着く粒子が増加し、成膜速度が増加すると推察される。

図 3-3-4 において、成膜速度の著しい減少は、ターゲット表面で O イオンとの反応が発生し、スパッタリングが阻害されることによるものと推察される。ターゲットと O イオンとの反応が発生すると、イオンのエネルギーが反応に費やされてスパッタに寄与しなくなる。さらに、反応により Ar イオンの入射が阻害されてしまうため、スパッタに寄与するエネルギーが著しく減少し、成膜速度が減少すると思われる。

図 3-3-5 における成膜速度の変化は、磁界の強度によるプラズマ密度の変化によるものと推察される。中心と周辺部分のすべてに磁石を配しており、ターゲット表面付近に強力な磁界が発生している Max 配置では、ターゲットと入射イオンとの衝突により発生した γ 電子が磁界により拘束され、基板付近でスパッタガスのイオン化に寄与する。その結果、基板付近のプラズマ密度が高くなり、スパッタ確率が増加し、成膜速度が増加していたと考えられる。Balance 配置は中心部分が鉄プレートとなっているためターゲット付近の磁界が Max 配置と比較して弱い。そのため、プラズマ密度とプラズマの拘束力が減少し、成膜速度が減少したと考えられる。Low 配置は周辺部分

が一部鉄プレートとなっているためにさらに磁界が弱くなっているため、成膜速度が最低となったと考えられる。

基板温度の上昇は、 γ 電子が基板に入射することによるものと考えられている。マグネットを使用しないスパッタ法では、基板温度が 500~600K に達すると報告されている⁽¹²⁾。本実験において基板温度が 400K 前後と低い値を示したのは、磁界により γ 電子がトラップされ、基板に入射する電子が減少したために基板温度の上昇が抑制されたものと推察される。

3-3-2 PZT 薄膜の熱処理温度による変化

Pt/TiON_x/SiO₂/Si 基板および基板上に RF 出力 100 W、成膜圧力 1.3 Pa、酸素分圧 0.065 Pa の条件で 60 min 成膜した直後の PZT 薄膜の X 線回折図形を図 3-3-7 に示す。PZT 結晶面からの反射は認められず、29°、49° 付近にブロードなピークが観察された。このピークは PZT に帰属するものではないことから、PZT はアモルファスであると推察される。このピークは PbO であると報告されている^(13,14)。

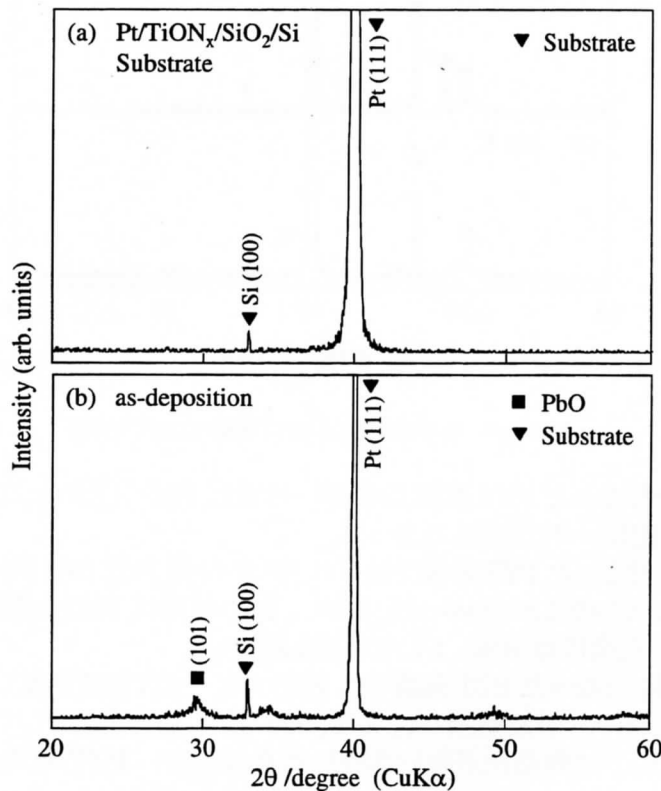


図 3-3-7 Pt/TiNO_x/SiO₂/Si 基板およびPZT成膜直後の X線回折図形

そこで、PZT を結晶化させるために赤外線イメージ炉を使用して高速熱処理(RTA)を行った。結晶化のために、PZT の結晶化温度を知ることは重要である。本節では熱処理温度による PZT 薄膜の構造、組成の変化について調べた結果を報告する。

<出現相の同定>

Pt/TiON_x/SiO₂/Si 基板上に RF 出力 100 W、成膜圧力 1.3 Pa、酸素分圧 0.065 Pa で 60 min 成膜した PZT 薄膜を 823~1223 K において大気中で 3 min 熱処理したときの X 線回折

図形を図 3-3-8 に示す。

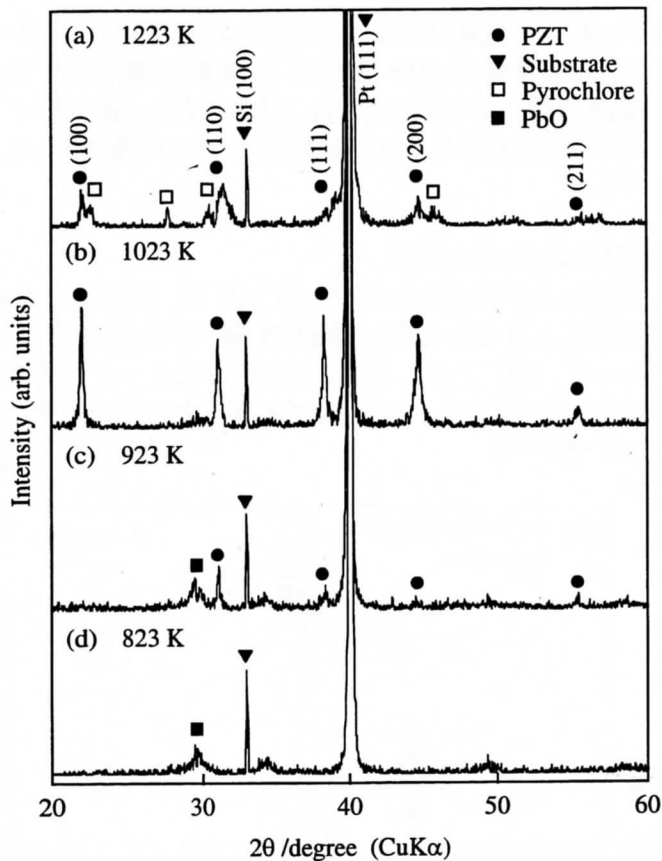


図 3-3-8 熱処理温度によるPZT薄膜のX線回折図形

823 K で熱処理を行なった PZT 薄膜では 29° 付近に PbO と思われるブロードなピークが観察され、PZT の結晶化ピークは出現しなかった。

923 K で熱処理を行なった PZT 薄膜ではペロブスカイト型 PZT の(110)、(111)面反射が確認され、結晶化が始まっていることがわかった。しかし、29° 付近に PbO と思われるピークが観察されたことから、PbO が完全には分解していないと推察される。

1023 K で熱処理を行なった PZT 薄膜では PbO のピークはほぼ消滅し、PZT ペロブスカイト相の結晶面からの反射のみが観察された。また、923 K の場合と比較して反射強度が増加していた。よって、1023 K では結晶化が進んでおり、結晶性の良い PZT 薄膜が得られたものと推察される。

1223 K で熱処理を行なった PZT 薄膜ではペロブスカイト型 PZT の結晶面反射強度が減少し、第二相の生成が観察された。この第二相はパイロクロア相($\text{Pb}_2(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_{7-x}$)であると思われる。

<組成分析>

熱処理を行なうことにより、Pb が蒸発して組成がずれる可能性がある。そこで、蛍光 X 線分析法により PZT 薄膜の組成分析を行なった。

4.3.1 の試料の組成を蛍光 X 線分析により測定した結果を図 3-3-9 に示す。

1123 K までは Pb 組成量に大きな変化が見られなかったが、1223 K で Pb 組成量が大きく減少していることが観察された。Zr、Ti の組成量については Pb 量の変動による影響を避けるため、Zr/(Zr+Ti)の値により割合を評価したところ、0.46 程度で温度により大きく変動しないことから、Zr:Ti は温度に依らずほぼ一定であったといえる。しかし、Zr 比は仕込み組成で 0.54 であるため、

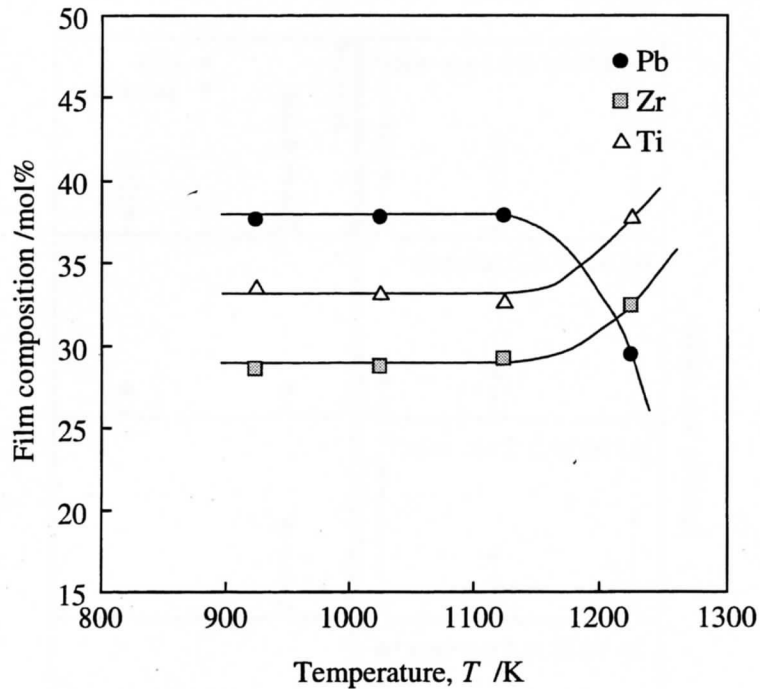


図 3-3-9 XRFにより測定したPZT薄膜の組成の変化

Zr が減少している。

3-3-3 PZT 薄膜の成膜速度による変化

本節ではRF出力およびマグネットの配置による成膜速度の変化がPZT薄膜の結晶性に及ぼす影響について調べ、最適化条件を決定した。

<RF出力による結晶性の変化>

RF出力を70から150 Wまで変化させ、成膜圧力1.3 Pa、酸素分圧0.065 Paで成膜したPZT薄膜を1023 K、大気中で3 min 熱処理した試料のX線回折図形を図3-3-10に示す。RF出力が70, 80 WのときにPZTペロブスカイト相の結晶面からの強い反射が観察されたが、90 W以上ではPZT結晶面からの反射強度が減少した。その後RF出力の増加とともにPZT結晶面の反射強度が増加する傾向が見られた。この中でPZT結晶面からの反射が最も大きくなったのはRF出力が80 Wのときであった。また、このとき反射強度が最強となる面が変化し、90 W以上では(100)の反射強度が最強となるのに対し、80 W以下では(111)面での反射が最強であった。

<マグネットの配置による結晶性の変化>

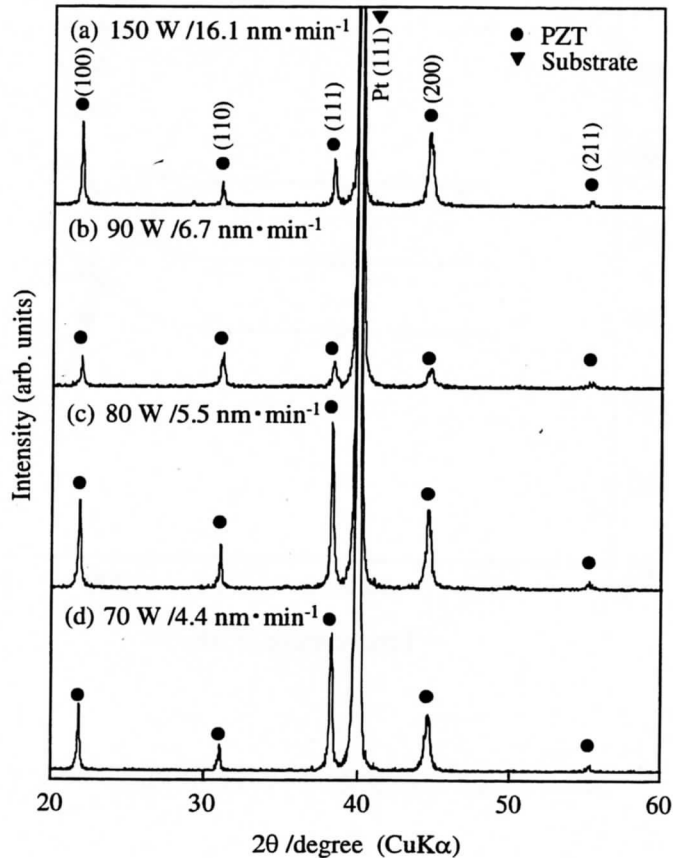


図 3-3-10 1023 Kで熱処理したPZT薄膜のRF出力によるX線回折図形の変化

プラズマの分布が変化することで、同じ成膜速度であっても膜質が変化すると推察される。そこで、RF 出力により成膜速度を調整し、同じ成膜速度の場合にマグネットの配置によって PZT 薄膜の結晶性がどのように変化するかを調べた。それぞれのマグネット配置について、成膜速度を 5 nm/min として作製した PZT 薄膜を 1023 K、大気中で 3 min 熱処理した試料の X 線回折図形を図 3-3-11 に示す。マグネットの配置によって PZT 結晶面からの反射強度に違いが観察された。

PZT のピーク強度は Balance 配置の場合に最大となり、(100)、(111)面からの強い反射が確認された。一方、Max、Low の配置における PZT 結晶面からの反射が最大となったのは(110)面であった。このことから、マグネットの配置が熱処理後の薄膜の配向性に影響を与えると推察される。

<考察>

RF 出力 90 W から 80 W の間で結晶配向性や反射強度の大きさ、表面形態が変化することが確認された。膜中の Pb 量は RF 出力によって変化し、RF 出力が増加する

磁石の配置を変化させることによる配向性、結晶性の変化については、成膜速度をそろえているため膜中の Pb 量の効果ではないと考えられる。また、Low、Max 配置のどちらも優先配向方向が(110)面であることから、Balance 配置のみが異なる配向性を示している。この原因については明らかではないが、PZT の応用上最も重要な配向面は(001)と(111)であることから、Balance 配置が PZT 薄膜作製に最も適していると考えられる。

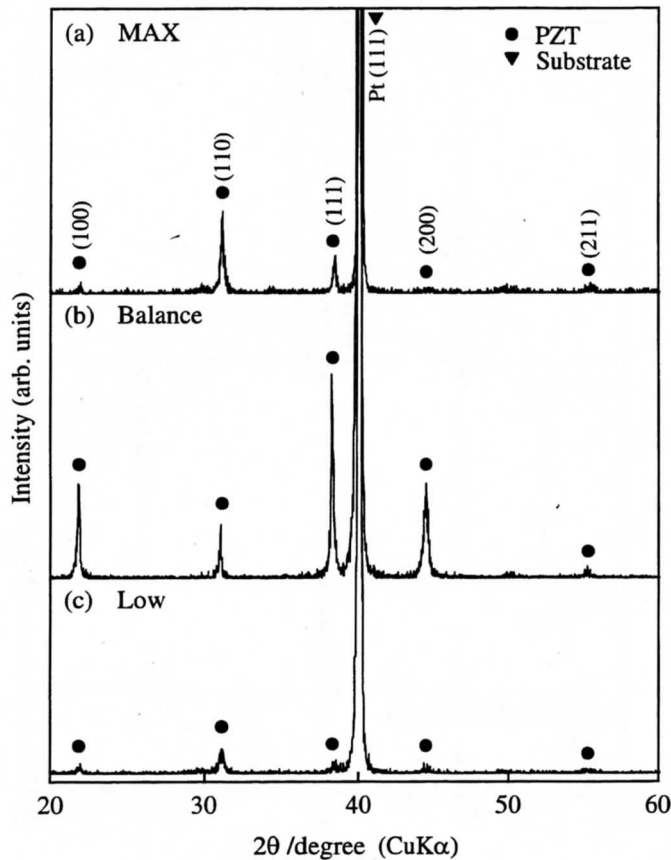


図 3-3-11 1023 Kで熱処理したPZT薄膜のマグネットの配置によるX線回折図形の変化

3-3-4 PZT 薄膜の基板種類による変化

PZT 薄膜では、成膜に使用する基板を変える事により配向性が変化することが報告されている(15-17)。本節では、Pt/MgO、サファイア基板を使用して PZT 薄膜を作製し、構造や表面形態の変化を調べた。

<出現相の同定>

Pt/MgO、サファイア A 面(SpA)、C 面(SpC)、R 面(SpR)基板上に PZT 薄膜を作製し、1023K で熱処理を行なった結果を図 3-3-12、図 3-3-13 に示す。なお、反射強度の比較のために Pt/TiON_x/SiO₂/Si 基板上に作製した PZT 薄膜の結果も同時に示した。サファイア基板上に作製した PZT 薄膜は、A 面、C 面、R 面のすべての基板について(110)面からの強い反射が観察された。Pt/TiON_x/SiO₂/Si 基板上に作製した PZT 薄膜と比較すると、サファイア C 面上に作製した PZT 薄膜のピーク強度は 20 倍以上に達していた。サファイア A 面、R 面については他に PZT 結晶面からの反射は確認されず、(110)面に配向していると推察される。C 面については(111)面からの反射も観察された。

Pt/MgO 基板上に作製した PZT 薄膜は、(111)面からの反射強度が大きくなっていた。また、(100)、(110)面からの反射が Pt/TiON_x/SiO₂/Si 基板上に作製した PZT 薄膜と同程度の強度で観察された。Pt(100)/MgO(100)基板上に PZT を成膜して(100)面配向膜を得たという報告があるが(17,18)、今回使用した基板は Pt が(111)面に配向していたため、その影響により PZT(111)面の反射強度が大きくなったものと推察される。

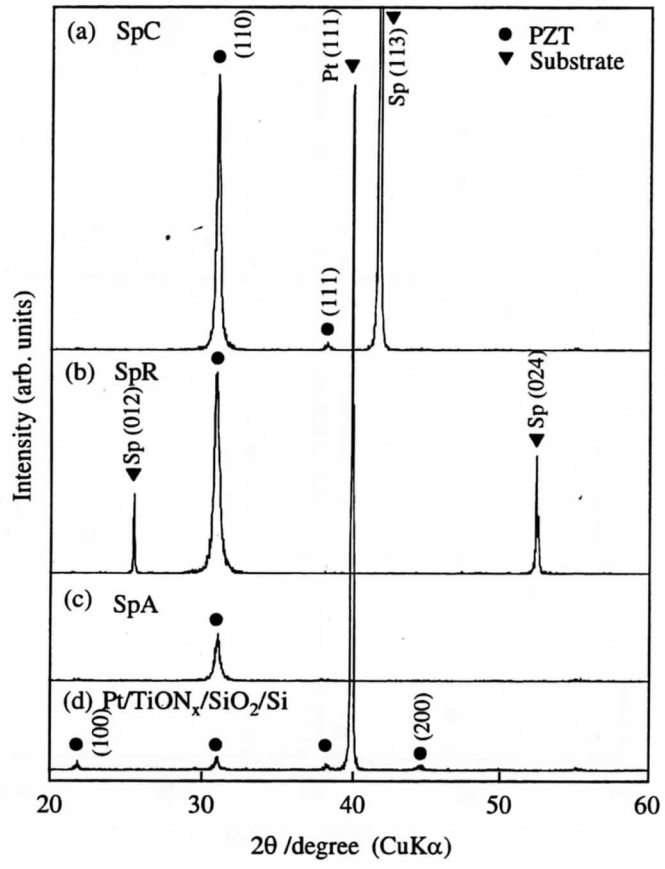


図 3-3-12 Sp基板上に作製したPZT薄膜のX線回折図形

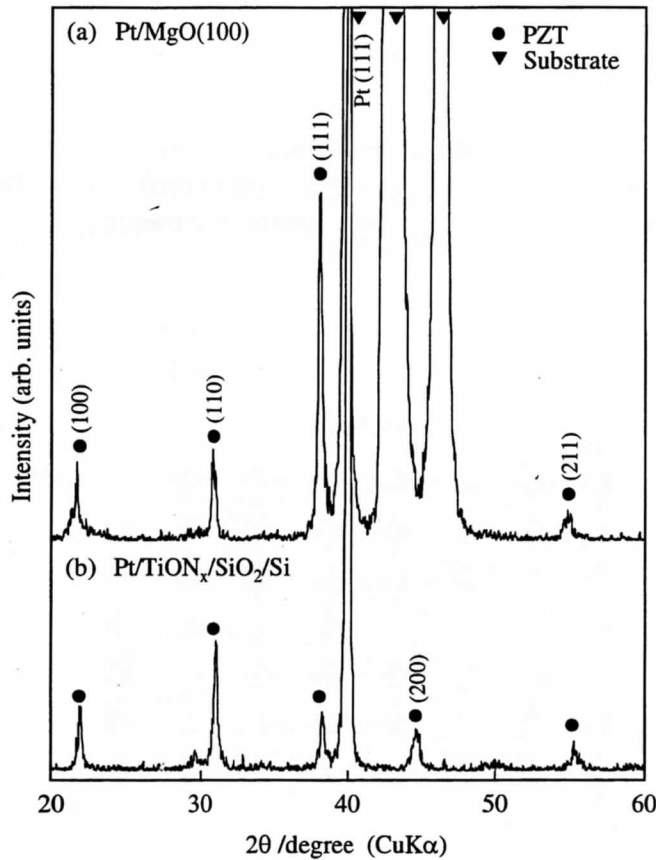


図 3-3-13 MgO基板上に作製したPZT薄膜のX線回折図形

< 薄膜の結晶配向性の評価 >

サファイア基板上に作製した PZT 薄膜は(110)面に配向していることが示唆された。また、Pt/MgO 基板上に作製した PZT 薄膜は(111)面からの反射強度が大きいことが観察された。そこで、Lotgerring の式により導出される配向度 F を用いてこれらの試料の配向性を評価した。Pt/MgO、サファイア A 面、C 面、R 面基板上に作製した PZT 薄膜の配向度 F を表 3-3-1 に示す。サファイア基板上に成膜した試料の(110)面の配向度は A 面が 0.855、C 面が 0.958、R 面

表 3-3-1 基板の種類による配向度の変化

基板	配向度		
	(100)	(110)	(111)
Sapphire C	-0.076	0.958	-0.040
Sapphire A	-0.031	0.855	-0.011
Sapphire R	-0.084	0.978	-0.046
Pt/MgO	0.095	-0.251	0.638
Pt/TiON _x /SiO ₂ /Si	0.371	0.077	0.145

が 0.978 であり、強く(110)面に配向していることがわかった。一方、Pt/MgO 基板上に作製した

PZT 薄膜については(111)面の配向度が 0.638 であり、やや(111)面に配向する傾向が見られた。

<考察>

サファイア基板の上に作製した PZT 薄膜はすべて強い(110)配向を示した。このことは文献でも報告されており、配向の原因は図 3-3-14 に示すように PZT(110)の 7×8 個の Pb 格子がサファイアの 6×3 個の Al 格子との整合性が良いため、PZT(110)が成長しやすいからであると考えられている。

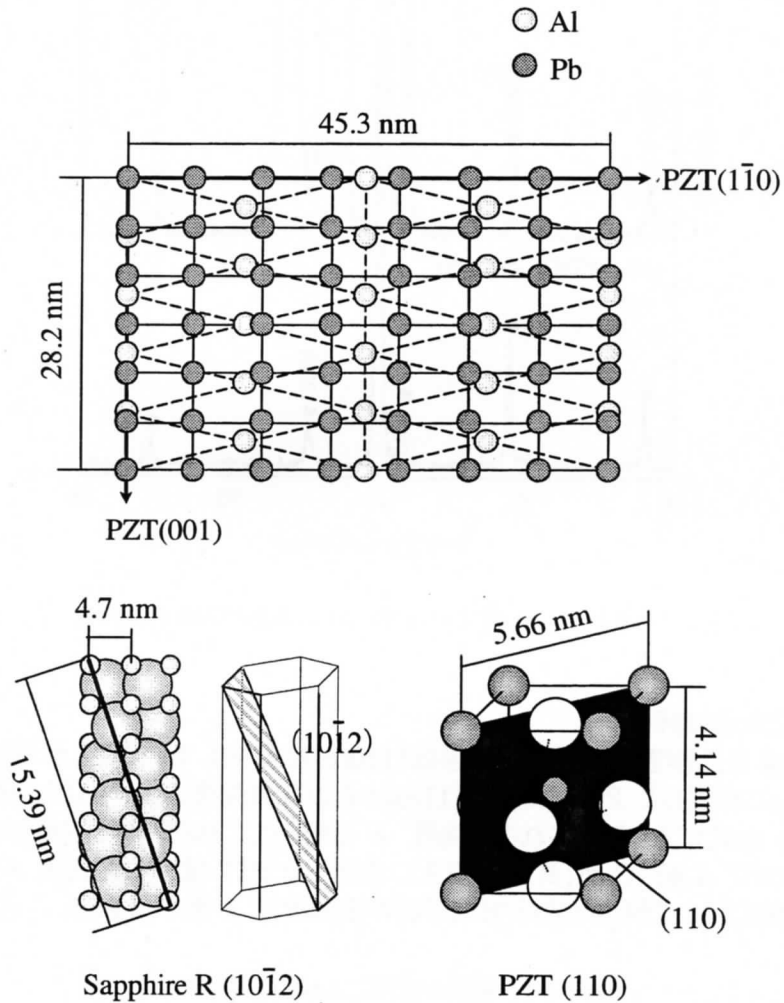


図3-3-14 Sapphire R面上のPZT(110)の生成機構

しかし、MgO/Pt に関しては PZT(100)の配向膜が得られるという報告がほとんどであり、今回の結果のように PZT(111)に配向する傾向を示した報告はほとんどない。この原因としては、今回使用した基板の Pt が(111)に配向していたことが挙げられる。

PZT(100)配向膜が得られるという報告において、使用されている基板は MgO(100)/Pt(100)基板であり、Pt が(100)に配向しているため、PZT がその影響を受けることで(100)配向膜が得られると考えられる。今回の実験で使用した基板の Pt は(111)に配向していたため、PZT が Pt(111)の影響を受けて(111)に配向する傾向を示したものと推察される。

3-3-5 PZT 薄膜の熱処理雰囲気による変化

PZT 薄膜の熱処理では、Pb が揮発しやすいことから熱処理雰囲気も結晶性に影響を与えると推察される。本節では、熱処理雰囲気が PZT 薄膜の構造、表面形態に与える影響を調べた。

< 薄膜の結晶相の変化 >

熱処理炉内に O₂ および N₂ ガスを、マスフローコントローラにより流量比を変えて流すことにより熱処理時の酸素分圧を制御した。全ガス流量を 1000 sccm とし、O₂ の割合を 0% から 100% まで 20% ずつ変化させ、大気開放系であることから全圧を 101 kPa とし酸素分圧を計算した。Pt/TiON_x/SiO₂/Si 基板上に RF 出力 80 W、成膜圧力 1.3 Pa、酸素分圧 0.065 Pa で 90 min 成膜した PZT 薄膜を 1023 K で熱処理した試料における、熱処理時の酸素分圧による X 線回折図形の変化を図 3-3-15 に示す。酸素分圧の増加とともに PZT(111)面の反射強度が増加し、PZT(100)面の反射強度が減少した。PZT(110)面の反射強度については、酸素分圧による変化は見られなかった。また、(100)面反射強度が低酸素分圧で著しく減少し、(111)面反射強度は低酸素分圧において急激に増加し、60~80 kPa 程度で飽和するような傾向が見られた。

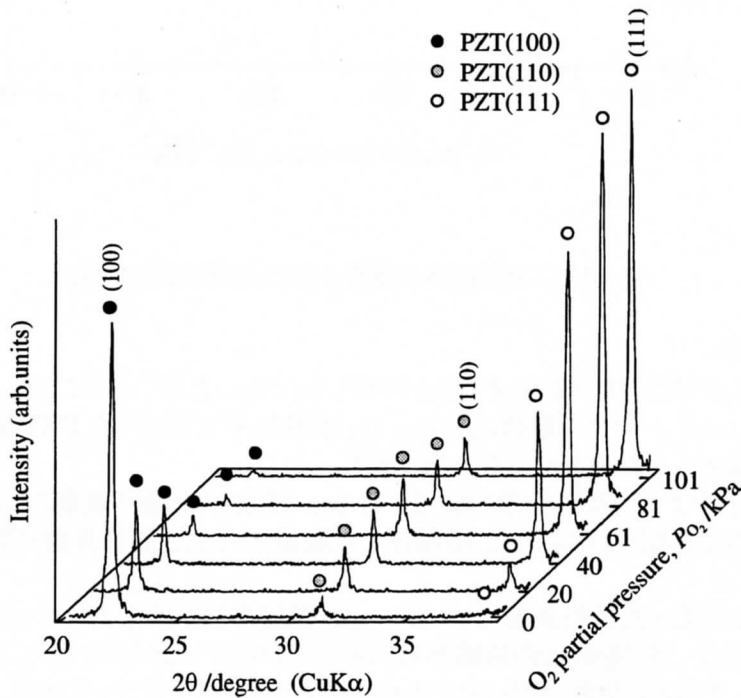


図 3-3-15 熱処理時の酸素分圧によるX線回折図形の変化

< 薄膜の結晶配向性の評価 >

熱処理雰囲気の酸素分圧による PZT 薄膜の配向性を、Lotgerring の式により導出される配向度 F を用いて評価した。PZT(100)、(110)、(111)面についての配向度 F を、熱処理時における酸素分圧に対してプロットした結果を図 3-3-16 に示す。酸素分圧により(100)、(111)面の配向度が連続的に変化していることが明らかになった。また、

(110)面の配向度は酸素分圧によりほとんど変動しておらず、常に負の値をとっていた。このことは、(110)面以外に配向していることを示している。

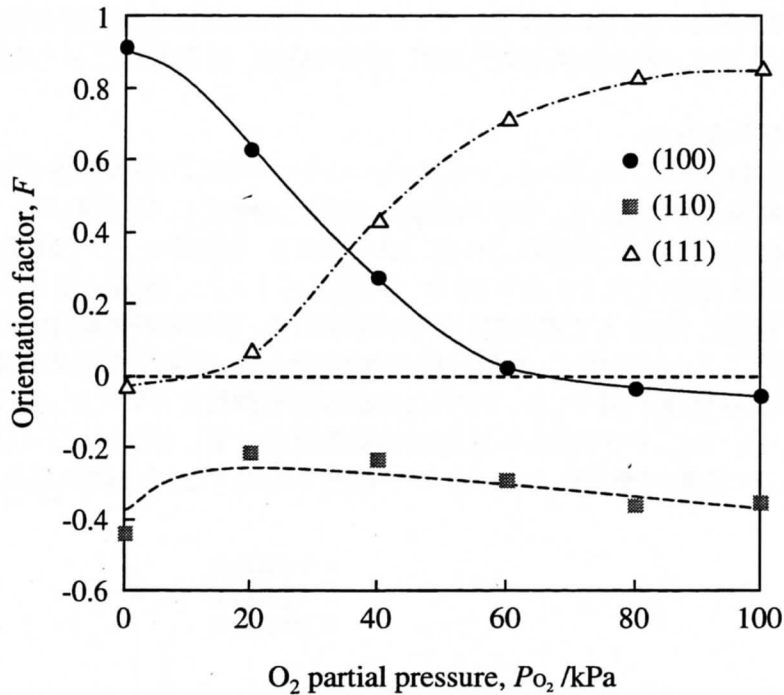


図 3-3-16 熱処理時の酸素分圧による配向度の変化

<光学顕微鏡観察>

熱処理雰囲気により配向性が変化することが明らかになったが、そのことにより表面形態が変化している可能性がある。そこで、熱処理を N₂、O₂ 雰囲気中で行なった PZT 薄膜の表面組織を光学顕微鏡により観察した結果を図 3-3-17 に示す。

N₂ 中で熱処理を行なった試料表面には、1~2 μm 程度の組織が観察された。これは、ロゼッタが微細化したものであると推察される。微細化した組織の中に、三日月型クラックが存在していた。

O₂ 中で熱処理を行なった試料表面には、20 μm 程度の粗大化したロゼッタが観察された。ロゼッタの形状は円形で、周りを針状の組織が取り囲んでいるような形状を呈していた。粗大化したロゼッタがつながって、巨大なネットワークを形成していた。また、ロゼッタ表面、母相表面の両方に三日月型クラックが発生しているのが確認された。

<組成分析>

熱処理雰囲気により配向性が変化することから、組成についても変化する可能性がある。そこで、1023 K において N₂、O₂ のそれぞれの雰囲気中で熱処理した PZT 薄膜を蛍光 X 線分析法により分析し、相対的な組成の変化を調べた。N₂ 雰囲気中で熱処理した PZT 薄膜の組成は、Pb 40.2 mol%、Zr 27.2 mol%、Ti 32.6 mol% であり、O₂ 雰囲気中で熱処理した PZT 薄膜の組成は、Pb 38.3 mol%、Zr 27.0 mol%、Ti 34.7 mol% であった。大気中で熱処理した PZT 薄膜の組成は Pb 39.7 mol%、Zr 27.9 mol%、Ti 32.4 mol% であり、O₂ 雰囲気中で熱処理した試料の Pb 組成が減少していた。しかし、その差は微量であることから、特性に大きな影響を与えるものではないと考えられる。

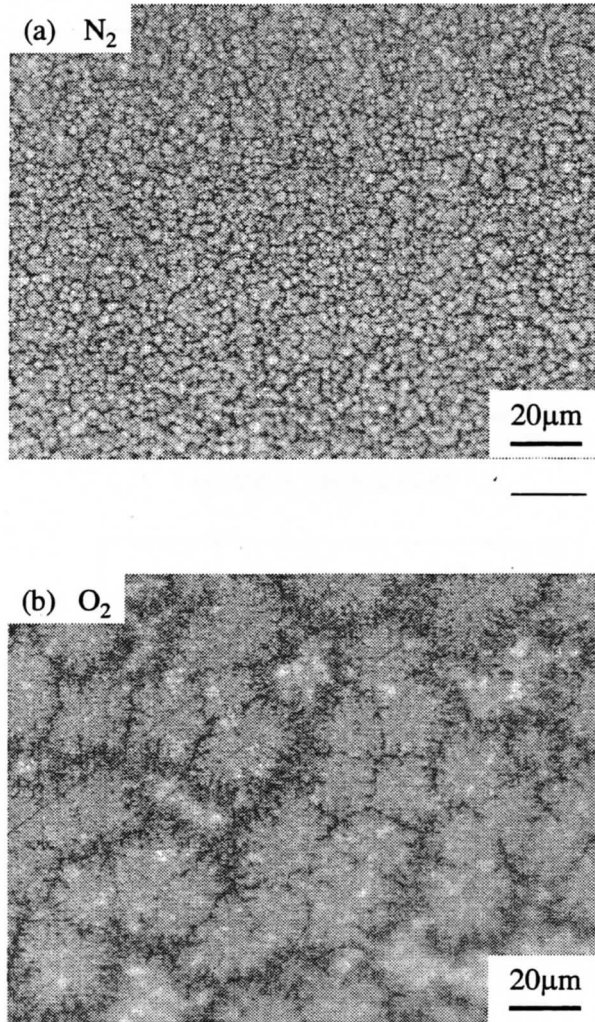


図 3-3-17 熱処理雰囲気によるPZT薄膜の表面組織の変化

<P-E ヒステリシスループの測定>

作製した試料の電気的特性を評価するために、P-E ヒステリシスループの測定を行なった。N₂、O₂、大気雰囲気中において 1023K で熱処理した試料の P-E ヒステリシスループを図 3-3-18 に示す。N₂ 中で熱処理を行なった試料の P-E ヒステリシスループは

150 kV/cm 程度の電界により十分に飽和し、典型的な強誘電体のヒステリシスを示した。残留分極値は 25.2 μC/cm²、抗電界は 41.5 kV/cm であった。

O₂ 中で熱処理を行なった試料の P-E ヒステリシスループは形状が少し丸みをおびていた。残留分極値は 27.6 μC/cm²、抗電界は 50.0 kV/cm であった。

測定に使用した装置は、電界をパルス状に印加したときの電流値を読み取り、電荷量に換算することによってヒステリシスを測定している。試料の絶縁性が十分でないと、電界を印加したときに電流が流れてしまう。これをリーク電流というが、リーク電流が存在すると測定される電流値が増加し、それを電荷量に換算するために、測定されるヒステリシスループは全体的に膨らんだような形状を示す。O₂ 中で熱処理を行なった試料のヒステリシスループが丸みを帯びていたのは、試料の絶縁性が十分ではなかったためにリーク電流が流れてしまったためであると推察される。全体的に膨らんだ形状を示すため、残留分極値、抗電界の値はともに増加していると推察される。

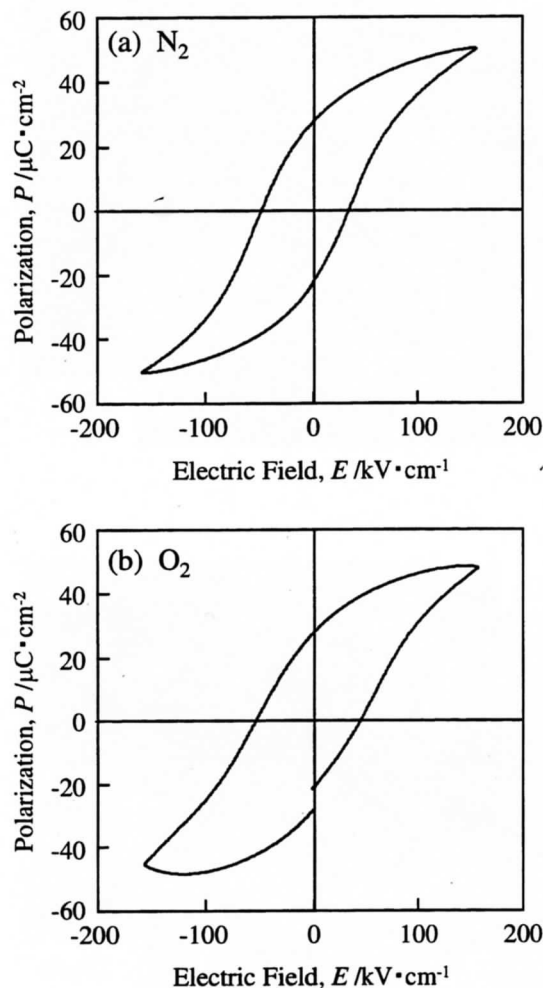


図 3-3-18 熱処理雰囲気によるPZT薄膜のP-Eヒステリシスの変化

RF マグネトロンスパッタにより作製した PZT 薄膜の残留分極の値は $10\sim 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $20\sim 200 \text{ kV}/\text{cm}$ 程度であることが報告されており^(4,5,9,19)、今回得られた試料は抗電界が小さく、残留分極は大きな値を示した。

<考察>

熱処理時の酸素分圧により、配向性が(100)、(111)面の間で変化した。室温で成膜したアモルファス薄膜の配向性が、結晶化熱処理時の雰囲気により変化するという報告はほとんどなく、配向性が変化した原因は興味深い。そこで、本節では熱処理時の雰囲気によりPZT薄膜の配向性が変化した原因について考える。

PZT の配向性を変化させるために行なわれている手法は大きく次の 3 つに分類される。

- ① 結晶成長および結晶化プロセス中における条件制御
- ② アモルファス薄膜の成膜中および成膜中の熱処理条件の制御
- ③ 求める薄膜の配向方向に合わせた高配向性の基板や単結晶基板の使用

ここで、本実験において変化させた条件は熱処理条件のみであり、基板に処理を加えたり、成膜中に熱処理を行なったりしなかったことから、本実験は①に分類される。そこで、①に分類される配向制御法について、その原因を検討する。

一つ目は、PbO バッファ層による配向性の変化である。ゾルゲル法により PZT 薄膜を作製

する場合、有機物を分解するための熱処理過程があるが、そのときの熱処理温度により配向性が変化することが報告されている^(20,21)。これは、熱分解過程において PbO(001)シード層が基板界面に生成するためであると考えられている⁽²²⁾。その模式図を図 3-3-19 に示す。正方晶 PbO の単位格子の大きさはc軸が 0.502nm であり、Pt を(111)面から見たときの見かけ上の単位格子の大きさである 0.481nm と近いために(100)面が配向面として結晶化しやすい。PbO(100)上においては PZT(100)の核生成エネルギーが低下し、そのため PZT(100)面が成長しやすくなると推察される。

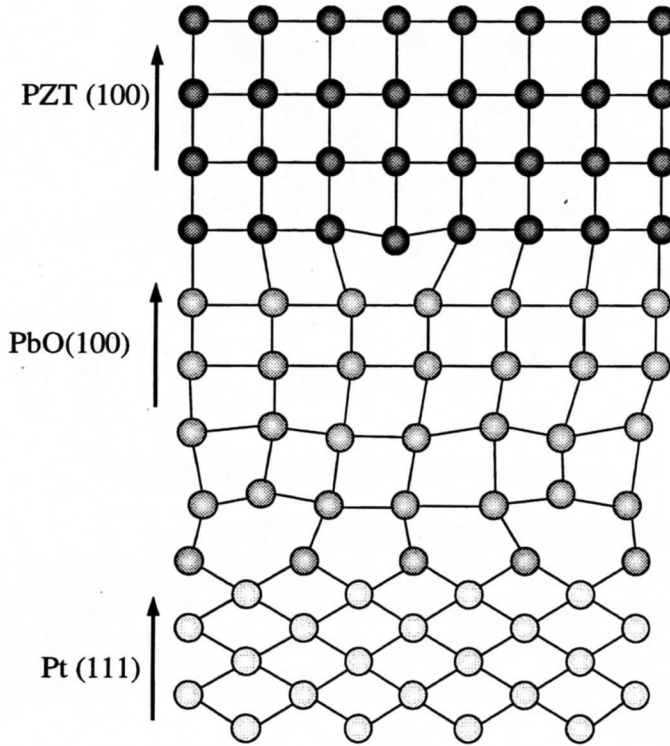


図 3-3-19 PbO(100)バッファ層によるPZT(100)配向膜の生成

熱処理によりPbOシード層が形成される原因としては、Pbが過剰であること、またはTiの組成量が多いことであると考えられている⁽⁹⁾。このような場合には、Pbが膜中を拡散して凝集し、Pt(111)面上に(100)配向して結晶化することによって、PbO(100)シード層を形成する。

PbOのシード層が形成されない場合、PZTはPt(111)面に影響されて(111)面に優先配向すると推察される。

二つ目は、膜中の応力による配向性の変化である。結晶化熱処理の際に、薄膜中に引っ張り応力がはたらくと(111)に、圧縮応力がはたらくと(100)に配向することが Qin らによって報告されている⁽²³⁾。

Pt(111)基板とPZT(111)面の格子定数の違いを図 3-3-20 に示す。この図から、PZT(111)面における見かけの格子定数が Pt(111)のものよりも小さいということが判る。このことから、引っ張り応力が薄膜にはたらくと、薄膜の格子定数が伸びるために Pt(111)の格子定数に近い値となり、(111)配向膜が得られやすいと推察される。一方、圧縮応力がはたらいた場合はミスフィットが大きくなるため、(111)面への成長が阻害され、他の面に成長しようとする。その際、圧縮応力により格子定数が縮められることによってPZT(100)とPt(111)の間の整合性が良くなり、(100)面に配向すると推察される。

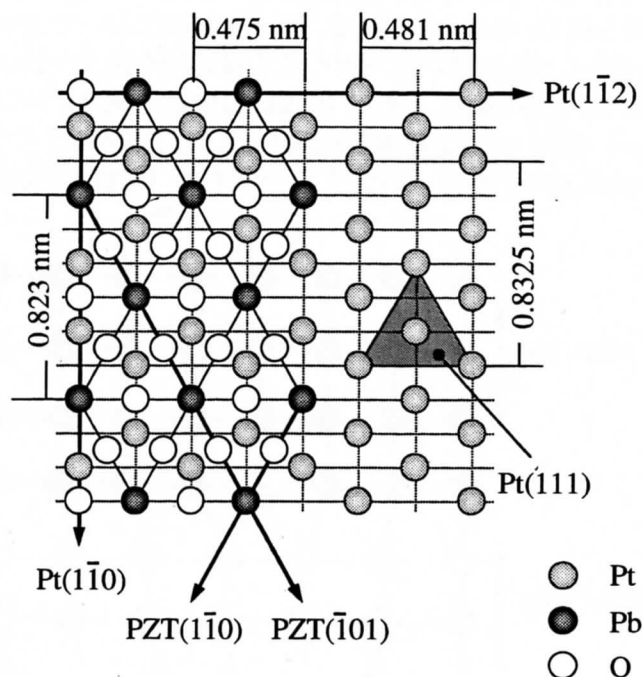


図 3-3-20 Pt (111)上のPZT(111)生成機構

三つ目は、PZTの菱面体晶、正方晶間における相変態である。

PZTはZrとTiの組成比を変化させることによって菱面体晶と正方晶の間で相変態するが、組成比によって優先配向方向が異なることが報告されている⁽²⁴⁾。特に、膜中の組成を容易に変化させることのできるゾルーゲル法^(25,26)、MOCVD法^(27,28)などでは配向性の制御のために組成による制御が試みられている。これらの報告では、菱面体晶では(111)、正方晶では(100)に配向した薄膜を得ることに成功している。

相変態の原因についてであるが、相境界(MPB)付近では組成のわずかなずれにより菱面体晶と正方晶の間で相変態が起こる。そのため、もとの組成がMPBに近い場合には比較的容易に相変態が起きる。

以上が熱処理条件によって変化する可能性のある、配向性薄膜の配向原因である。そこで、本実験で作製した薄膜がどの機構によって配向したかを検討する。

PbO(100)シード層による配向変化については、基板界面にPbOが凝集する必要がある。しかし、本実験においてはEPMAによりPbが不足していたことが示唆されていることから、PbOが基板界面に凝集するとは考えにくい。今回、配向性の変化がこの機構によるものであるかどうかははっきりしていない。調べるための方法としてAESなどによる深さ方向の組成分析を利用する方法などが考えられるが、AESによる分析を行なった結果膜厚が大きすぎるなどの理由からうまく測定ができなかった。基板界面付近にPbの凝集層が観察されれば、PbOシード層が生成した可能性が示唆される。

膜中にはたらく応力による配向変化については、応力の発生原因として挙げられるのは基板と薄膜間における熱膨張係数の差による熱応力である。ここで、もう一つ応力の発生原因となる可能性をもつ要因がある。それは、母相の結晶粒の発生である。

図3-3-17から、N₂中で熱処理した試料には母相の結晶粒と推察される組織が生成していた。このことから、薄膜が結晶の析出により縮んだ可能性が示唆される。母相が縮むことにより膜中には圧縮応力がはたらく、(111)面の成長が阻害されたと推察される。

組成の変化による相変態については、本実験で作製した薄膜は相境界(MPB)付近の組成であることがEPMAの結果より示唆されている。このことは、わずかな組成のずれによって菱面体晶

と正方晶の間で相変態が起こる可能性があるということである。しかし、組成ずれにより再現性良く配向性が変化するためには、熱処理雰囲気により Zr, Ti のいずれかが揮発する、あるいは安定相を生成して反応に寄与しなくなる必要があるが、Zr や Ti が熱処理雰囲気により蒸発することは考えにくく、また X 線回折の結果から第二相の生成は確認されていない。さらに、相変態により配向性が変化する場合、相変態点を境界にして配向が著しく変化することが予測されることから、連続的に配向性が変化した今回の結果とは一致しない。

以上のことから、本実験において熱処理雰囲気により配向性が変化した原因は、薄膜中にはたらく熱応力によるものであると推察される。

参考文献

1. 山口喬, 柳田薄明, 一ノ瀬昇, 塩寄忠 : エレクトロセラミックス, 技報堂出版 (1984), 66-105
2. N. Setter and R. Waser : *Acta Mater.* **48** (2000), 151-178.
3. 塩寄忠, 阿部浩之, 山惠三 : 強誘電体薄膜集積化技術, サイエンスフォーラム (1992), 175-193.
4. R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin and H. Murray : *Mater. Res. Bull.*, **35** (2000), 1381-1390.
5. J. Hong, H. W. Song and H. C. Lee : *J. Appl. Phys.*, **90** (2001), 1962-1967.
6. R. Singh : *J. Appl. Phys.*, **63** (1988), R59-114.
7. C. V. R. Vasant Kumar, R. Pascual, M. Sayer : *J. Appl. Phys.*, **71** (1992), 864-874.
8. C. C. Chang, P. C. Lu : *J. Mater. Proc. Technol.*, **95** (1999), 128-132.
9. S. Kalpat and K. Uchino : *J. Appl. Phys.*, **90** (2001), 2703-2710.
10. L. A. Bursill and Keith G. Brooks : *J. Appl. Phys.*, **75** (1994), 4501-4509.
11. K. Hirata, N. Hosokawa, T. Hase, T. Sakuma and Y. Miyasaka : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 3021-3025.
12. 権田俊一, 多賀康訓, 塚田俊久, 平尾孝 : 薄膜作製応用ハンドブック, エヌ・ティー・エス (1995), 300-486.
13. E. Defay, M. Leberre, B. Semmache, M. Troccaz and D. Barbier : *Mater. Sci. Eng.*, **B55** (1998), 123-129.
14. T. Sakoda, K. Aoki and Y. Fukuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), 5162-5165.
15. W. Braun, B. S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai and B. J. Wilkens : *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 467-469.
16. S. S. Kim : *J. Mater. Res.*, **15** (2000), 2881-2886.
17. S. Fujii, I. Kanno, T. Kamada and R. Takayama : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 6065-6068.
18. K. S. Lee, Y. M. Kang and S. Baik : *J. Mater. Res.*, **14** (1999), 132-141.
19. R. Takayama and Y. Tomita : *J. Appl. Phys.*, **65** (1989), 1666-1670.
20. C. J. Kim, D. S. Yoon, J. S. Lee, C. G. Choi and K. No : *J. Mater. Res.*, **12** (1997), 1043-1047.
21. M. Klee, R. Eusemann, R. Waser and W. Brand : *J. Appl. Phys.*, **72** (1992), 1566-1576.
22. S. Y. Chen : *Mater. Chem. Phys.*, **45** (1996), 159-165.
23. H. X. Qin, J. S. Zhu, Z. Q. Jin and Y. Wang : *Thin Solid Films*, **379** (2000), 72-75.
24. K. Sreenivas, M. Sayer, Paul Garrett : *Thin Solid Films*, **172** (1989), 251-267.
25. S. Y. Chen and C. L. Sun : *J. Appl. Phys.*, **90** (2001), 2970-2974.
26. N. Floquet, J. Hector and P. Gaucher : *J. Appl. Phys.*, **84** (1998), 3815-3826.
27. I. S. Chen, J. F. Roeder, D. J. Kim : *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19** (2001), 1833-1840
28. C. M. Foster, G-R Bai, R Csencsits : *J. Appl. Phys.*, **81** (1997), 2349-2357.

第4章 圧電-YSZ 薄膜複合機能素子の作製と特性

4-1 緒言

ジルコニアにイットリア (Y_2O_3) を固溶させたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) は、熱的・化学的安定性に優れ、固溶原子により形成される酸素欠陥によって酸素イオン伝導性を持つことが知られている。そのため酸素センサや高温燃料電池用の固体電解質など、酸素伝導デバイスとしての応用が期待されている。しかし、YSZ は低温での反応速度が極めて遅いため、常温付近において十分な酸素イオン伝導性を示さない。センサとして使用するためには、熱源やヒーターなどによって 350°C 以上の高温⁽¹⁾⁽²⁾ にする必要のあることから、作動温度の低温化が望まれている。低温で YSZ のセンサ感度を向上させる方法として、用いる電極材料の検討⁽³⁾⁽⁴⁾、センサ動作原理の改良⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、YSZ の電気伝導度の向上などが研究されている。このうち、YSZ の電気伝導度の向上には固溶元素の添加による効果⁽⁸⁾ が報告されているが、YSZ の格子定数を任意に大きく歪ませることによって電気伝導を向上させた研究例はほとんどない。格子を歪ませる方法として、薄膜化することで基板と膜との熱膨張差を利用する静的な方法が考えられるが、筆者らは、動的な方法として、圧電体により圧縮または引張応力を YSZ 薄膜に印可し格子定数を変化させることによっても、電気伝導性の向上が可能ではないかと考えた。

本章では、第2章で MOCVD 法により得られた YSZ 薄膜と輪郭広がり振動モード積層圧電体を用いて、圧電体-YSZ 薄膜で構成される複合機能素子を作製し、圧電体により印可された振動が YSZ 薄膜の電気的特性におよぼす影響について調べた結果を報告する。

4-2 実験方法

図 4-2-1 にその構造を示す。用いた圧電体は、6 枚の PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) 系圧電セラミックスを積層させた、寸法 17×17×4 (mm) の積層圧電体である。この積層圧電体と YSZ 薄膜とをエポキシ樹脂を用いて張り合わせた。用いた圧電体は、輪郭

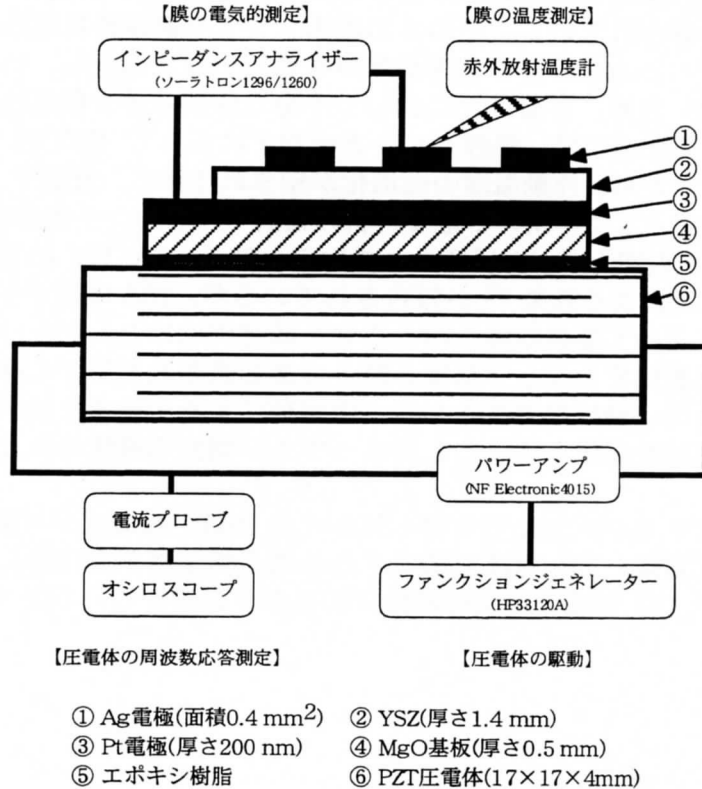


図4-2-1 圧電/YSZ複合機能膜の構造

広がり振動モード積層圧電体 (図 4-2-2(a)) であり、電圧を印可することにより YSZ との接着面と水平に同心円状に振動する。この圧電体が最大振幅強度を発生する共振周波数は、図 4-2-2(b) に示すとおり約 115kHz であり、この振動周波数を用いて YSZ 薄膜のインピーダンスの圧電体印可電圧依存性を測定した。また、YSZ 薄膜のインピーダンスの圧電体振動周波数依存性の測定は、共振周波数である 115kHz のほかに、振動をほとんど起こさない周波数 (図 4-2-2(b)) である 80 および 127kHz においても行った。圧電体の駆動にはパワーアンプを用い、圧電体振動周波数の制御はファンクションジェネレーターを用いて行った。時間とともに共振周波数はわずかに変動するため、圧電体の周波数応答を電流プローブとオシロスコープによりモニタリングした。YSZ 薄膜の電気的測定は、インピーダンスアナライザーを用いて、測定印可電圧 0.5V、測定周波数 10-2~107 Hz の条件で行った。素子の加熱には抵抗線ホットプレートを用いた。素子の温度測定には赤外放射温度計を用いた。表 4-2-1 に測定条件を示す。

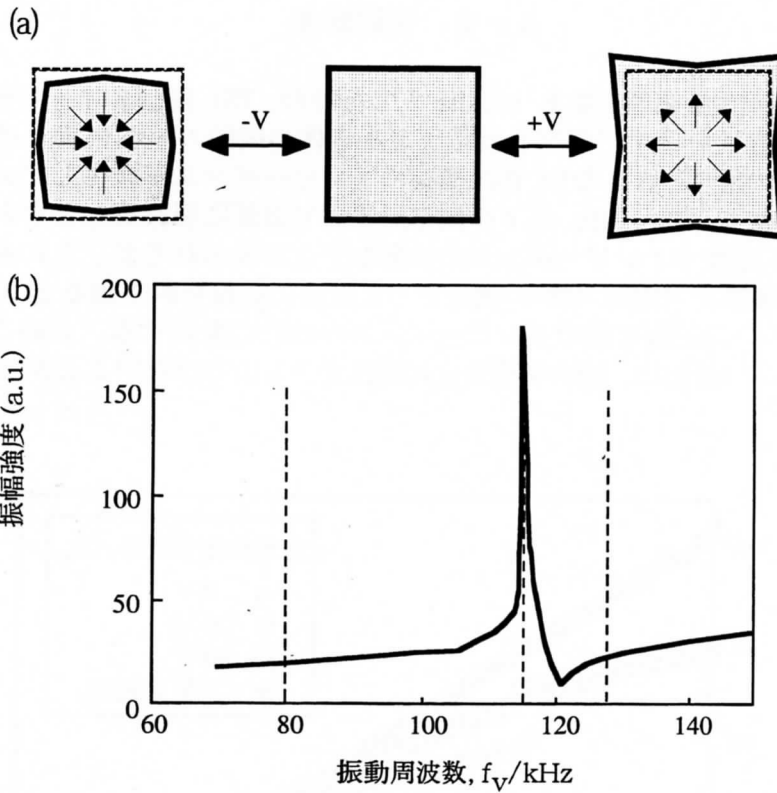


図4-2-2 使用した積層圧電体の(a)振動モード
(輪郭広がり)の模式図と(b)振動周波数応答特性

表4-2-1 測定条件

— PZT圧電体 —

印可電圧 : 0~50 V
 振動周波数 : 0~130 kHz
 (共振周波数 : 115kHz)
 振動時間 : 0~120 min

— YSZ —

印可電圧 : 0.5V
 測定周波数 : $10^{-2} \sim 10^7$ Hz
 測定雰囲気 : 大気中
 測定温度 : 室温~65°C

4-3 実験結果

図 4-3-1 に圧電体振動周波数を 115kHz とした時の、YSZ 薄膜のインピーダンスの圧電体印可電圧依存性を示す。印可した電圧と圧電体の振動の振幅強度とは比例関係にある。振幅強度の増加にともない YSZ 薄膜のインピーダンスが減少していることがわかる。この現象はとくに 103Hz 以下の測定周波数で顕著に現れることがわかった。測定周波数が 1Hz 近傍でインピーダンスの急激な変化がみられるが、この原因は現在調査中である。圧電体印可電圧 40V の測定をした直後に振動を取り去ると (図 4-3-1 電圧 0V (2回目))、電圧印可前のインピーダンスの挙動に復元する。このことから、このインピーダンスの変化は、膜の構造変化に起因するものではないことがわかる。

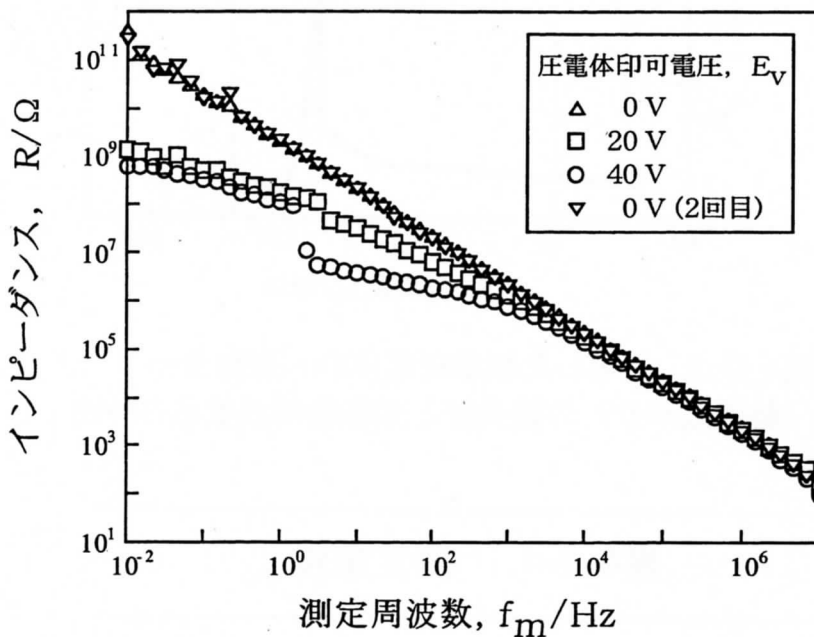


図4-3-1 種々の電圧を圧電体に印可したときのYSZ膜のインピーダンスの周波数依存性
(圧電体の振動周波数=115 kHz)

図 4-3-2 に圧電体印可電圧を 40V とした時の、YSZ 薄膜のインピーダンスの圧電体振動周波数依存性を示す。80kHz および 127kHz の圧電体振動周波数で測定した結果は、無振動 (0kHz) の測定結果と一致した。80kHz および 127kHz の圧電体振動周波数では、用いた圧電体の共振周波数 (115kHz) からはずれているため、YSZ はほとんど振動していない。よって、115kHz においてインピーダンスが減少した原因は、振動周波数に依存するのではなく、振動の振幅強度に起因するといえる。

圧電体は電圧の印加による振動によって温度が上昇する。したがって、YSZ 薄膜の温度は圧電体の温度上昇にともない上昇する。図 4-3-3 に共振周波数 (115kHz) における圧電体への印加電圧と YSZ 膜の温度との関係を示す。本研究で用いた圧電体においても、印加電圧の上昇にともない圧電体の温度が上昇したため、印加電圧が 40V の時には、YSZ 膜の温度は約 90℃まで上昇した。この温度上昇が YSZ 膜の特性を変化さ

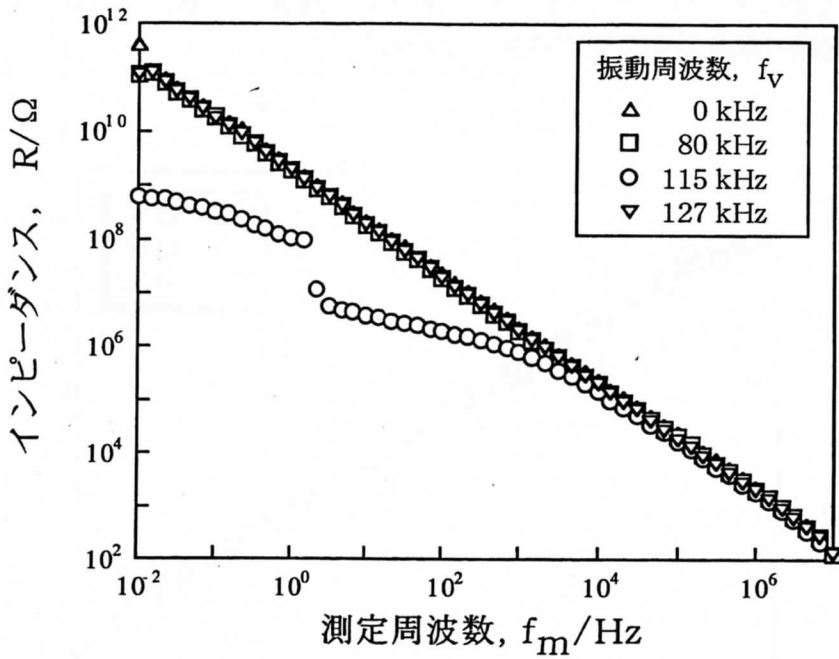


図4-3-2 種々の周波数を圧電体に印可したときのYSZ膜のインピーダンスの周波数依存性
(圧電体への印可電圧=40 V)

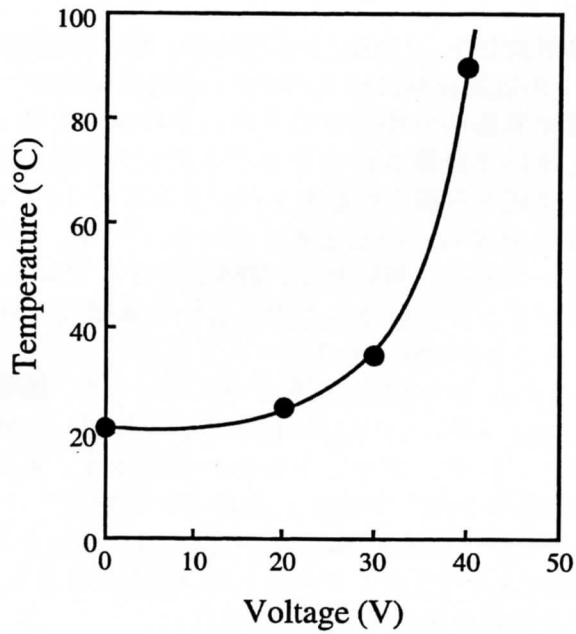


図4-3-3 圧電体印可電圧と温度の関係

せる可能性があるため、圧電体へ電圧を印加せずに（無振動）、YSZ 膜の温度特性を評価した（図 4-3-4）。YSZ 薄膜の温度が変化しても YSZ 薄膜のインピーダンスには大きな変化はみられなかった。よって、インピーダンスが減少した原因は、圧電体の温度変化による YSZ 薄膜の温度変化ものではないといえる。

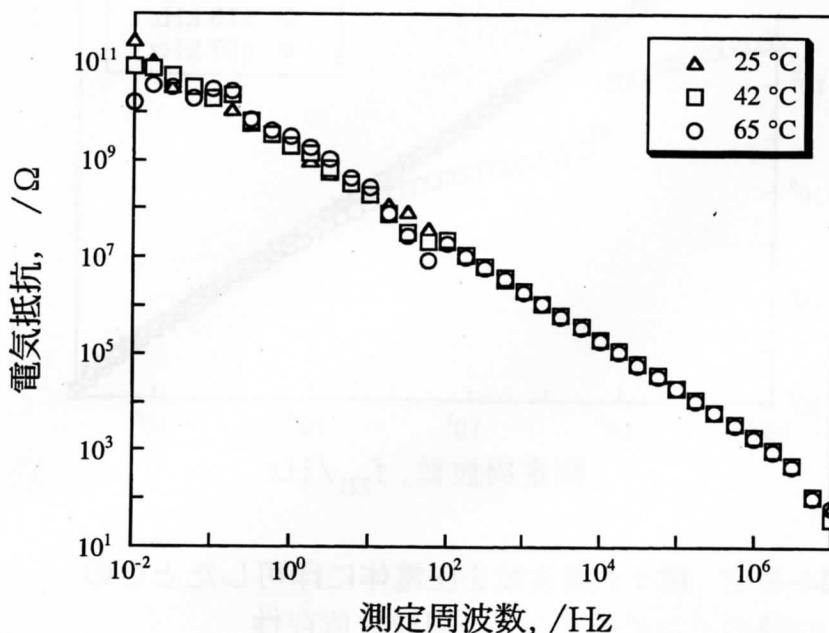


図4-3-4 種々の温度で測定したYSZ膜のインピーダンスの周波数依存性（圧電体の振動なし）

図 4-3-5 に圧電体振動周波数を 115kHz とした時の、YSZ 薄膜の複素インピーダンスプロットを示す。プロットの低周波側にはスパイク、高周波側には半円が認められた。半円がバルク、粒界、電極界面の分極などのうち、どの成分を表しているかは、半円の $\omega RC = 1$ という関係を用いて計算されるキャパシタンスの値から調べることができる⁽⁹⁾。図 4-3-5 に示した半円から得られるキャパシタンスは 10^{-10} F オーダーであることから、半円がバルク成分を表していると考えられる。一方、スパイク部分のキャパシタンスは 10^{-7} F オーダーである。用いた Pt 電極はイオンブロッキング電極であるため、イオンが電極によりブロックされる。このことから本研究で合成した YSZ 薄膜の電気伝導種がイオンであることが示唆される。

図 4-3-6 に本研究で得られた YSZ 薄膜に振動を与えないとき、振動を与えたとき（圧電体振動周波数 115kHz, 電圧 40V）、および他の方法で作製した無振動での YSZ 薄膜⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁵⁾の電気伝導率 σ のアレニウスプロットをあわせて示す。本実験で得られた圧電体により振動した YSZ 薄膜の 90°C (363K) における σ は約 $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ であった。この値は、本研究で得られたおよび他の方法により得られた振動を与えないときの YSZ 薄膜より約 100°C 以上低温において、約 1 ケタ以上高い導電率を示しており、振動が YSZ 薄膜の導電率を向上させる効果があることが示唆された。

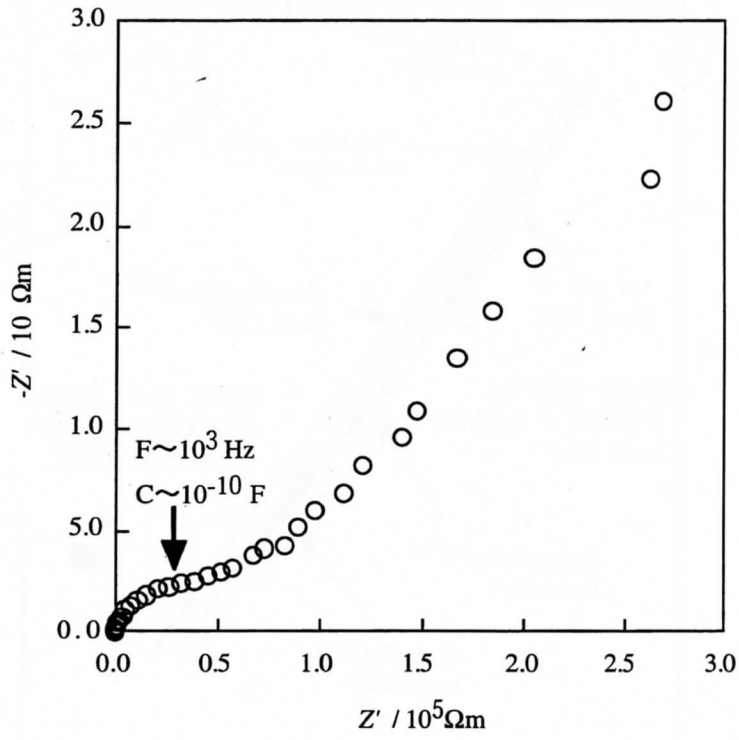


図4-3-5 YSZ膜の複素インピーダンスプロット (測定周波数 $f_m = 10^{-2} \sim 10^7 \text{ Hz}$)

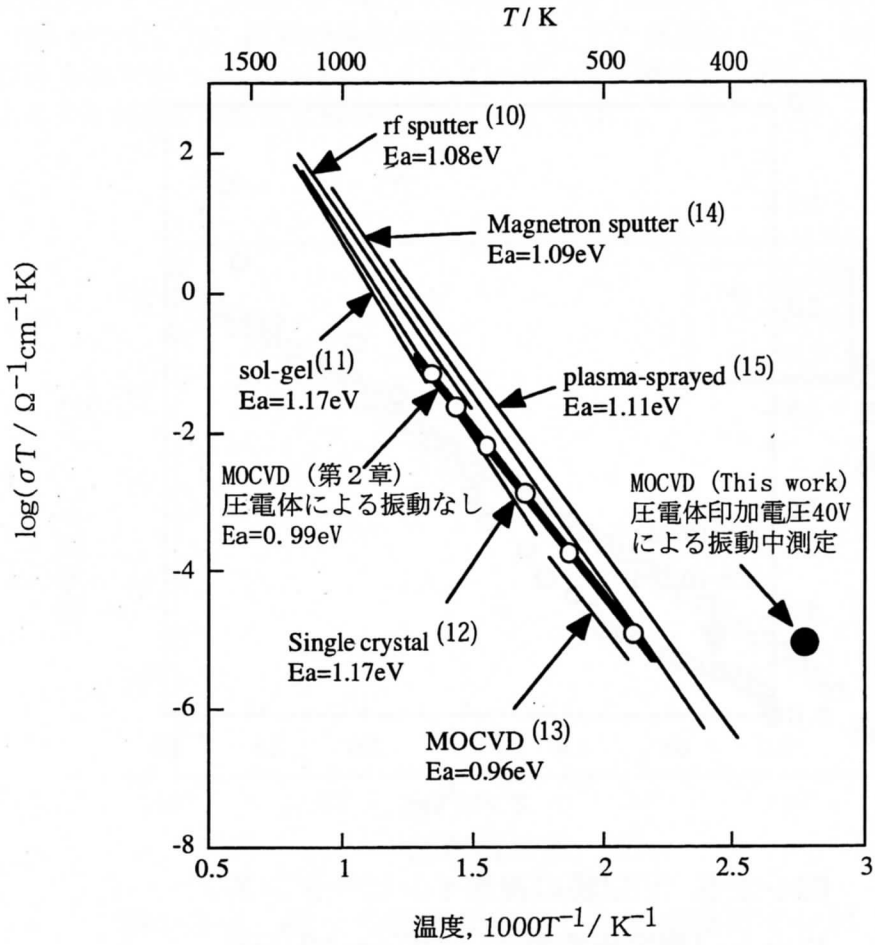


図4-3-6 各種合成法により作製したYSZ および本研究で得られたYSZ膜の電気伝導度アレニウスプロット

YSZ のイオン伝導機構は、図 4-3-7 に示すように、YSZ 結晶中の酸素イオンがホッピング伝導によって移動することによる。このホッピング伝導は、温度が高いほど顕著になる。本実験において用いた圧電体は、圧電体駆動電圧が 40V のとき約 500nm 変位することが変位計で観測された (図 4-3-8)。計算の結果、YSZ 薄膜には約 0.003% のひずみ振動が印可されていることになる。このひずみ振動が YSZ の温度を上昇させたのと同様の効果をもたらし、酸素イオンのホッピング伝導を促進させたのかもしれない。

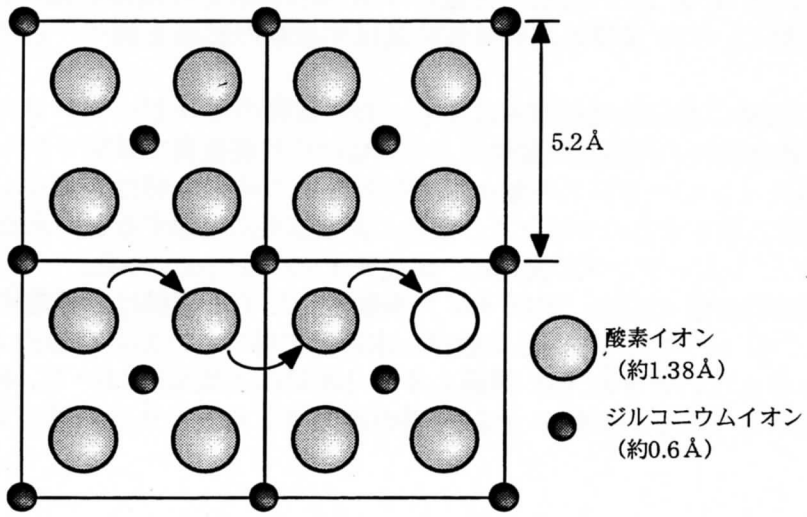


図4-3-7 ジルコニウムイオンのイオン伝導

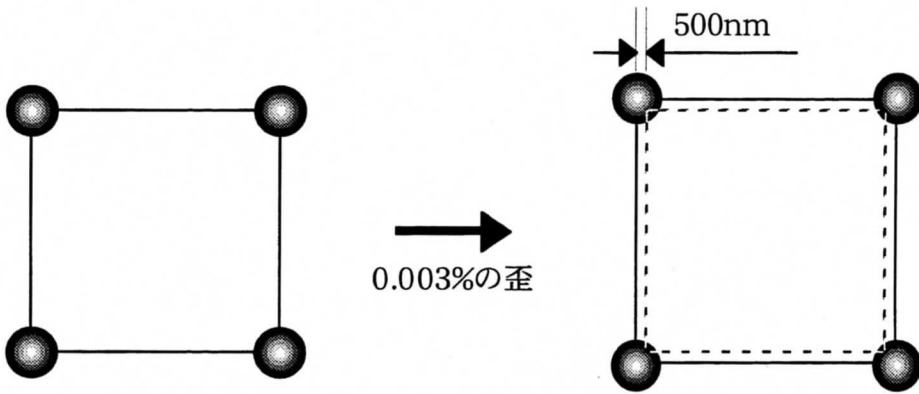


図4-3-8 圧電体の変位

4-4 小括

第2章で得られた Y を 8mol%含む立方晶の YSZ 単相薄膜と圧電体を組み合わせた複合機能素子を作製し、YSZ 薄膜の電気特性に及ぼす振動の影響を調べ、以下のことが明かとなった。

(1) 圧電体の振動の振幅強度の増加により、YSZ 薄膜のインピーダンスの減少が認められた。この電気特性の圧電体の振動による影響は低周波数側で顕著であった。

(2) YSZ 薄膜のインピーダンスの減少は共振周波数の時のみ特性が変化した。したがって振動周波数に依存するのではなく、振動の振幅強度に起因するといえる。

(3) YSZ 薄膜のインピーダンスの変化に、温度変化依存性はなかった。

(4) 圧電体振動周波数 115kHz、電圧 40V で振動させた YSZ 薄膜は、導電率が 90°Cにおいて約 $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ であった。この値は、本研究で得られたおよび他の方法により得られた振動を与えないときの YSZ 薄膜より約 100°C以上低温において、約 1 ケタ以上高い導電率を示しており、振動が YSZ 薄膜の導電率を向上させる効果があることが示唆された。

参考文献

1. K. S. Goto, *Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices*, Elsevier, Amsterdam (1988).
2. M. Nakazawa, A. Asada and H. Osanai, *IEEE Denshi Tokyo*, 23 (1984), 155.
3. T. Inoue, N. Seki, K. Eguchi and H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990), 2523.
4. S. J. S. Badwal, *J. Electroanal. Chem.*, 146 (1983), 425.
5. L. Heyne, *Measurement of Oxygen*, Eds. H. Degn, I. Baslev, North Holland, Pub. Co. (1976), p. 65.
6. A. Asada, Y. Isono, M. Nakasawa, *Proc. 4th Sensor Symposium, The Institute of Electrical Engineers of Japan* (1984), 285.
7. K. Saji, H. Takahashi, H. Kondo, T. Takeuchi, I. Igarashi, *Proc. 4th Sensor Symposium, The Institute of Electrical Engineers of Japan* (1984), 147.
8. H. Yamamura, N. Utsunomiya, T. Mori and T. Atake : *Solid State Ionics*, 107 (1998), 185.
9. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West : *Adv. Mater.*, 2 (1990), 132.
10. E. S. Thiele, L. S. Wang, T. O. Mason and S. A. Barnett : *J. Vac. Sci. Technol. A*, 9(1991), 3054.
11. C. Sakurai, T. Fukui and M. Okuyama : *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), 1061.
12. M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau and J. L. Carpentier : *Solid State Ionics*, 80 (1995), 27.
13. G. Garcia, A. Figueras, J. Casado, J. Llibre, M. Mokchah, G. Petot-Ervas and J. Calderer : *Thin Solid Films*, 317 (1998), 241.
14. K. Nakagawa, H. Yohioka, C. Kuroda, and M. Ishida : *Solid State Ionics*, 35 (1989), 249.
15. N. Savvides and B. Window : *J. Vac. Sci. Technol.*, 4 (1986), 504.

第5章 総括

本研究では、酸素イオンセンサとして応用が期待されている、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の低温動作化をめざし、圧電体による振動を利用した、導電率の向上を図った。

まずはじめに、MOCVD 法により YSZ 薄膜の合成を試み、得られた YSZ 薄膜がイオン伝導体薄膜であることを明らかにした。ついで、圧電体材料であるチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 薄膜をスパッタ法によって作製し、得られた薄膜の、実験条件と構造、組織および強誘電体特性を明らかにした。最後に、圧電体-YSZ 薄膜で構成される複合機能素子を作製し、圧電体により印可された振動が YSZ 薄膜の電気的特性におよぼす影響について報告し、他の方法により得られた YSZ より約 100°C 以上低温ににおいて、約 1 ケタ以上導電率を向上させることに成功した。

ホームエレクトロニクスや空調システムの IT 化、厳しくなる環境問題を解決するために、酸素イオンセンサの需要と常温での特性向上への要求は、今後ますます大きくなるものと思われる。

著者らが提案した安定化ジルコニア薄膜と圧電体材料との複合化した協調設計が、YSZ のイオン伝導特性向上に対する新しい手法として有効であり、さらなる研究の進展が期待される。

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。