

氏名	わたづ あきら 渡津 章
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の根拠法規	学位授与規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッタ法によるBa <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub> 膜の作製と諸性質
指導教官	東北大学教授 平井敏雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 平井敏雄 東北大学教授 藤森啓安 東北大学教授 岡田益男

## 論文内容要旨

### 第1章 緒言

光通信の発達や情報量の増大に伴い光材料の高集積化が望まれている。光材料の中で、タンゲステンブロンズ型の結晶構造を有する強誘電体Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> (以後BNNと略す) は、大きな屈折率および非線形光学係数を示すことから、光I・C中の光導波路や波長変換素子への応用が期待されている材料である。しかし、BNNのc軸方向の熱膨張率は800~900 K付近において結晶変態に伴って急激に変化するため、この温度以上で作製したBNN薄膜には双晶が生じ、大きな歪が発生する。また、作製温度に関わらず、多元系物質であるため組成ずれが起こり易いという問題もある。このため、透過率の高いBNN薄膜やエピタキシャルBNN薄膜を作製するのは非常に困難で、薄膜作製法は未だに確立されていない。これまでにRFスパッタ法でBNN薄膜が作製された例があるが、膜に亀裂が入りやすく透過率が低いという問題があった。また歪をさけるためにRFスパッタ法で低温合成を試みても膜の深さ方向に組成ずれが起こることも確認されている。

本研究では、電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance、以後ECRと略す) プラズマスパッタ法により、BNN膜を作製する。ECRプラズマスパッタ法は高電子密度のECRプラズマを発生できることから膜形成過程の低温化や組成ずれを起こしにくいことが期待される。そのため、BNN膜には歪が生じにくく、透過率の高い膜が得られることが予想される。BNN膜を作製するに当たり、先ず本ECRプラズマスパッタ装置におけるターゲット組成と得られた膜組成の対応関係を明らかにする。次にBNN膜を光I・Cに応用する場合、単一モード (1種類のレーザーだけの伝導) および多モード (2種以上のレーザーの伝導) の用途が考えられるため、それぞれ厚さの異なるBNN膜の作製を試みる。さらに、得られた膜について、電気特性として、誘電率、tan δ およびD-Eヒステリシスを測定し、光学特性として透過率、屈折率および第2高調波を測定し、それらの物性値と組成、構造の関係を明らかにすることを目的とした。

### 第2章 実験方法

薄膜の作製にはECRプラズマスパッタ装置を用いた。マイクロ波を矩形導波管によりプラズマ室に導入し、同時にECR用磁場を印加してECRプラズマを発生させた。ターゲットはBaCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を湿式混合し、1073 Kで12 h仮焼した後、再度粉碎混合し、1373 Kで12 h焼結したものをを使用した。Ar (25 sccm) およ

びO<sub>2</sub> (25 sccm) をプラズマ室に導入し、 $1 \times 10^{-3}$  Torrの圧力下で成膜を行った。単一モード用薄膜は2 hの成膜によって作製され、多モード用膜は2 hの成膜を13回行うことにより作製された。

作製した薄膜の組成分析は誘導結合高周波プラズマ分光分析装置、蛍光X線分析装置および二次イオン質量分析装置を用い、膜の結晶構造解析はX線回折装置を用いて行った。また、膜の厚さは表面段差計で測定した。膜表面の微細構造を走査型電子顕微鏡により観察した。誘電率と $\tan \delta$ はLCRメータで測定した。D-Eヒステリシスはソーヤタワー回路(室温、50 Hz)にて測定した。透過率は、分光光度計で測定した。屈折率は透過率のオシレーションより求めた。さらに、Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーを試料表面と45°の角度からあて、試料からの出力光を分光器に入射することにより第2高調波を測定した。

### 第3章 ターゲット組成と膜組成の関係

本章ではターゲット組成と膜組成の関係を明らかにするために、組成比の異なるターゲットを用いて実験し、膜中のNb組成に対するBa組成とNa組成のターゲットおよび基板温度依存性を検討した。ターゲット中のBaまたはNa組成の増加に伴い試料中のBaまたはNaそれぞれの組成は増加する傾向を示した。試料中のNbに対するBaの組成比は基板温度に依存しないが、Na組成比は基板温度の上昇に伴い減少する傾向を示した。Naの減少はNaの蒸気圧(600 Kで $1 \times 10^{-3}$  Torr以上)が高いために生じたものと考えられる。成膜速度は基板温度やターゲット組成には依存せず、約 $1.0 \times 10^{-1}$  nm/sであった。これらの結果により、ターゲットのNa組成と基板温度を制御することによりBNN定比組成の膜が得られることが明らかになった。

### 第4章 BNN膜の作製および結晶構造の評価と組織観察

本章では光伝導における単一モード(1種類のレーザーだけの伝導)用の厚さ $1 \mu\text{m}$ 以下のBNN薄膜と多モード(2種以上のレーザーの伝導)用の厚さ数ミクロンのBNN膜の作製を試み、作製条件と膜の構造、配向性、表面形態との関係を調べた。

#### ☆ 単一モードBNN薄膜の作製および結晶構造の評価と組織観察

298 Kで成膜した試料ではアモルファス状態の薄膜が作製されていることが分った。基板温度が673 K以上で成膜した試料は、結晶化しており、基板温度が923 Kで作製した試料では、全てのX線回折ピークがBNNの指数に対応するBNN単相薄膜が得られた。この膜は、(002)、(004)のX線回折ピーク強度が他のピークに比べて強いことから、(001)配向が顕著な膜であることが分った。本実験でBNN単相薄膜が得られた領域は、基板温度が873 K以上で膜組成がBa:Na=2:1付近であった。

SEMにより得られた薄膜の表面状態を検討した。基板温度298 Kで作製したアモルファス薄膜では結晶粒は認められず、平滑な表面であった。一方、923 Kで作製したBNN単相薄膜では結晶粒が確認され、その結晶粒の直径は $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であった。

これらの結果より、組成および基板温度による単一モード用膜の生成層や表面状態等の変化が明らかとなり、BNN膜生成領域が判明した。

#### ☆ 多モードBNN薄膜の作製および結晶構造の評価と組織観察

得られた膜の膜厚は $7.2$ から $8.4 \mu\text{m}$ で、 $773 \sim 923\text{K}$ の基板温度においてほぼ定比組成であった。SIMSでの分析により、膜厚方向で膜組成が均一であることを確認した。

すべての基板温度においてc軸が優先配向したBNN膜となった。873 Kにおいては他の基板温度で作製した膜ほどc軸配向が顕著ではないが、これは基板温度がBNNのc軸の熱膨張率が大きく変化する温度であることが影響しているのかもしれない。基板温度823および923 Kで作製した膜の主なX線回折ピークは(002)と(004)であった。さらにポールフィギュア法により膜面内の結晶配向性を調べたところ、823 Kで得られた膜では無配向であったのに対し、923 Kで得られた膜では、極点が見られ、基板のサファイアからエピタキシャル成長していることが分かった。

823 Kで作製したBNN膜の表面には結晶粒がまばらに見られたがそれ以外のところでは平滑であった。873 K

で作製したBNN膜では表面全体に結晶粒がみられた。また、その結晶粒は一定の方向を向いておらずランダムに成長しているのが分った。873 Kで作製したBNN膜ではBNNの結晶形を示す四角い結晶が表面全体に見られた。

これらの結果より、基板温度による多モード用BNN膜の結晶構造や組織等の変化が明らかとなり、さらに、エピタキシャルBNN膜が作製できる条件が明らかとなった。

## 第5章 単一モード用BNN薄膜および多モード用BNN膜の電気的性質

本章では光回路と電気回路を融合する場合必要となる電気的性質について検討した。

単一モード用BNN薄膜の誘電率はほぼ10前後であった。BNN単結晶の誘電率(32~227)よりも低い値だが、電子回路でキャパシタとして使われているSiO<sub>2</sub>(4.5)の2倍以上の数値である。tan δは0.1以下の値であった。

多モード用BNN膜の誘電率は、約30~150であった。この値は、単結晶BNNでc軸方向の誘電率(32)に近い値であった。また、1~100 kHzにおけるtan δは、ほぼ0.1以下の値であった。

基板温度823~923 Kで作製されたBNN膜で強誘電性を示すヒステリシスループが得られた。残留分極の値は0.037~0.05 C/m<sup>2</sup>、抗電界は3.57~4.46X10<sup>6</sup> V/mであった。

以上の結果より、得られたBNN膜は、誘電率、tan δおよび強誘電体としての性質が良好であることが確認された。

## 第6章 単一モード用BNN薄膜および多モード用BNN膜の光学的性質

本章では単一モード用BNN薄膜の透過率は300 nmから上昇し始め、700 nm以上で約80%を示した。本実験で得られたBNN薄膜の屈折率は基板のサファイア(1.766)よりも大きい値(627 nmで約2.07)を示した。この値はサファイア基板上で光の全反射が起こり得る値であり、得られた膜が導波路として有用であることが分った。さらに、低波長側ではBNN単結晶のc軸方向の屈折率(約2.30)に近づき、波長430 nm付近ではほぼ同じ屈折率(約2.30)を示した。

基板温度773 Kで作製した多モード用BNN膜が最も高い透過率を示した。873 Kで作製したBNN膜は最も透過率が低かったが、これは、膜表面の組織や膜中に結晶方位の異なるものが混在していることなどが影響しているかもしれない。最も透過率の高い823 Kで作製した膜は400 nm以上で75%を越える値を示した。

基板温度823~923 Kで作製されたBNN膜で第2高調波が得られた。第2高調波の強度が最も強かったのは873 Kで作製された多結晶性の強い膜であった。これは、入射光が膜表面と45°の角度から入射されるため、多結晶性の膜から発せられる第2高調波がBNN最大の非線形光学定数d<sub>33</sub>の影響を最も強く反映することによると思われる。

以上の結果より、本BNN膜が光導波路および第2高調波発生素子として十分有用であることが分った。

## 第7章 総括

本研究では、光材料として応用が期待されているBNN膜をECRプラズマスパッタ装置を用いて作製し、作製条件と得られた膜の組成、結晶構造、配向性、成膜速度、電気的特性および光学的特性を調べた。

1章にて背景を述べ、2章にて実験方法を説明した。3章にてターゲットと膜組成の関係を述べ、ターゲットのNa組成と基板温度を制御することによりBNN定比組成の膜が得られることが明らかにした。4章にて組成および基板温度による単一モード用膜の生成層や表面状態等の変化について述べ、BNN膜生成領域を明らかにした。さらに、基板温度の変化による多モード用BNN膜の結晶構造や組織等の変化について明らかにし、エピタキシャルBNN膜が作製できる条件を明らかにした。5章にて、誘電率、tan δおよび強誘電体としての性質が良好であることが確認された。6章にて光学的性質を測定し、本BNN膜が光導波路および第2高調波発生素子として十分有用であることが分った。

以上の結果より、電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッタ法にて作製された本BNN膜が、エピタキシャル膜の表面状態の改善などの課題はあるが、光集積回路への道を開く第2高調波発生素子および導波路用膜として、十分有用であることが明らかになった。

## 審査結果の要旨

光通信の発達や情報量の増大に伴い光材料の高集積化が望まれている。光材料の中でも、強誘電体  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) は、大きな屈折率と非線形光学係数を示すため、光I・C中の光導波路や波長変換素子への応用が期待されている材料である。現在、RFスパッタ法等では作製困難な組成ずれのない高透過率なBNN膜と、光学的に扱いやすいエピタキシャルBNN膜が必要とされている。本研究では、膜形成過程の低温化や膜組成の安定化が期待される電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマスパッタ法によりBNN膜を作製し、膜の組成、構造、組織、および電気・光学的性質と作製条件の関係を明らかにしたものであり、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景、目的を述べている。

第2章では、本研究で用いたターゲットと試料の合成法、組成や膜構造等の分析法および電氣的性質と光学的性質の測定法について述べている。

第3章では、ターゲット組成と得られた膜組成の関係について検討し、試料中のBaとNbの組成比は基板温度に依存しないが、Na組成は基板温度の上昇に伴い減少する傾向を示すことを確認し、ターゲット組成と作製温度によって膜組成の制御が可能であることを明らかにしている。

第4章では、単一および多モード用BNN薄膜の作製を試み、c軸が優先配向した単一および多モード用BNN膜とエピタキシャルBNN膜の作製に成功している。

第5章では、得られたBNN膜の電氣的特性の測定を行い、本BNN膜の誘電率(10~150)が、従来のキャパシタ  $\text{SiO}_2$  (4.5)の2倍以上であることを確かめている。さらに本BNN膜の残留分極値(0.037~0.05C/m<sup>2</sup>)が従来のBNN膜(0.0239C/m<sup>2</sup>)を上回ることを明らかにしている。

第6章では、得られたBNN膜の光学的特性の測定を行い、単一モード用BNN薄膜の透過率が約80%であり、屈折率(約2.07)が基板(サファイア:1.766)よりも大きいことを示し、さらに多モード用BNN膜の透過率(75%)と第2高調波の発生を調べ、本BNN膜が導波路および波長変換素子として有用なことを明らかにしている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、ECRプラズマスパッタ法を用いることによって高い透過率をもつ単一および多モード用BNN膜さらにエピタキシャルBNN膜の作製に成功し、膜の組成、構造、組織、電氣的性質および光学的性質と作製条件の関係を明らかにした成果をまとめたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。