

氏 名	増 本 博 ^{ひろし}
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 2 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 63 年 3 月 東北大学大学院工学研究科材料物性学 専攻前期課程修了
学 位 論 文 題 目	気相法によるチタン酸ビスマス薄膜の作製と結晶 配向に関する研究
論 文 審 査 委 員	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 杉本 克久 東北大学教授 岡田 益男

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

近年、強誘電体材料は、新しい材料作製プロセスの開発とともに高集積化の波に乗り、電子デバイスへの応用が試みられている。

本論文で研究の対象としている強誘電体のチタン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: 以降 BIT) は、c 軸方向の分極軸が低電界によって反転可能であることや、この際に結晶の屈折率が変化する電気光学効果も持ち合わせていることから、光スイッチ、誘電体メモリなどへのデバイス応用に期待されている物質である。デバイスへの実用化の為には、この物質が特性の異方性を持つことから、特定の結晶の方位を配向制御した薄膜を作製する必要がある。

セラミックス薄膜の作製技術は、物理的成膜 (PVD) 法と化学的成膜 (CVD) 法に大別できる。これまでの PVD 法は、成膜速度が比較的遅く、装置の規模が大きいなどの欠点を持つ反面、比較的平滑性がよく結晶性の高い薄膜の成長が可能であるなどの特長を持つ。一方、CVD 法は、成膜温度が比較的高いことや、薄膜作製に適する原料が得られない場合があるなどの課題を持つが、組成のコントロールが比較的容易であり、成膜速度が速いなどの特長を持つ。このように、強誘電体薄膜の作製法は、未だに十分な技術として確立していない。

そこで、本研究では、物理的成膜法として、最近開発された新しい技術であるためにこれまで BIT 薄膜を含む誘電体薄膜の作製には用いられていなかった、高活性なプラズマの発生により低温

で結晶性のよい薄膜を高速で生成することが可能な電子サイクロトロン共鳴（ECR）プラズマスパッタ法を採用した。また、化学的成膜法として、Bi および Ti 原料の組成制御性に優れた組み合わせが見出されなかったために系統的な研究がなされていなかった、有機金属化合物化学気相析出（MO-CVD）法を採用した。そして両法によって BIT 薄膜の作製を試み、作製条件と作製した薄膜の組成、構造、組織、結晶配向性との関係を調べ、気相法による BIT 薄膜の作製法を確立し、さらに作製した BIT 薄膜の基礎物性として誘電特性および光学特性を調べることを目的とした。

第 2 章 チタン酸ビスマスに関する従来の研究と予備的考察

本章では、BIT に関する従来の研究と BIT 薄膜の配向に関する予備的考察を述べる。

ビスマス層状化合物の一つである BIT は、常温では擬斜方晶系の強誘電相で、キュリー点 T_c (948K) 以上で正方晶系の常誘電相へ転移する。BIT は、自発分極 P_s が a 軸方向と c 軸方向とで異なり、とくに c 軸の成分 P_{sc} (約 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) が、低電界によって反転可能である。さらに、この際に結晶の屈折率が変化する電気光学効果が生じる。従って薄膜デバイスへの応用として、BIT 薄膜を誘電体メモリーとして考えた場合には BIT の c 軸が基板と垂直に配向し、導波路型光スイッチとして考えた場合には c 軸が基板に平行に配向する必要がある。配向制御のためには、基板に対して特定の結晶学的方位関係を持って膜が生成するエピタキシャル成長やある特定の結晶面が結晶成長の際に優先的に成長する優先成長が利用できる。本研究では、配向制御された BIT 薄膜を得るための基板として、結晶構造の整合性や熱膨張係数を考慮にいれ、サファイアとマグネシア単結晶を採用した。

第 3 章 電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッタ法による BIT 薄膜の作製と結晶配向性

本章では、ECR プラズマスパッタ法によりサファイヤ ($A(11\bar{2}0)$, $R(1\bar{1}02)$, $C(0001)$ 面) 基板上に BIT 薄膜を作製することを試み、作製条件と膜の構造、結晶配向性、成膜速度、表面形態との関係を調べ、BIT 薄膜作製の最適条件を確立し、さらに、作製した BIT 薄膜と基板との格子整合性について考察することを目的とした。

基板温度、 μ 波出力、RF 出力を変化させることによって BIT 薄膜の結晶性、配向度、成膜速度、表面組織を制御できることが明らかになった。結晶性および配向度の向上には、基板温度、 μ 波出力の増加が有効で、RF 出力の増加は逆に配向度の低下を招く。成膜速度は、基板温度、 μ 波出力、RF 出力いずれの増加によっても上昇し、最大成膜速度は $200 \text{ \AA}/\text{min}$ に達した。この値は通常の RF スパッタ法による値の約 4 倍であった。

これらの結果より、組成ずれを起こさず、配向度の優れた、平滑な BIT 薄膜を高速で得る ECR-BIT 作製条件は、サファイヤ R 面上では、基板温度 913K、 μ 波出力 500W、RF 出力 500W であることがわかった。

極点図形観察の結果から、 $T_{\text{sub}}=913\text{K}$ で作製した BIT 薄膜は基板と以下の関係を持つエピタキシャル成長をしていた。

Sapphire A ($\bar{1}1\bar{2}0$) //BIT (001), Sapphire $\langle 0001 \rangle$ //BIT $\langle 100 \rangle$,
Sapphire R ($\bar{1}102$) //BIT (001), Sapphire $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ //BIT $\langle 100 \rangle$,
Sapphire C (0001) //BIT (104), Sapphire $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ //BIT $\langle 010 \rangle$.

これらの関係は、 Al_2O_3 と BIT の結晶構造中における酸素原子間距離の類似性によって説明された。

第 4 章 有機金属化合物原料を用いた化学気相析出法による BIT 薄膜の作製と結晶配向性

本章では、Bi と Ti の CVD 原料として、これまでに報告例のない新たに合成された有機金属化合物 (MO) である tri-ortho-tolyl-bismuth [Bi (o-Tol) $_3$] と di-isopropoxy-bis- (dipivaloyl methanato) -titanium [Ti (i-C $_3$ H $_7$ O) $_2$ (DPM) $_2$] に着目し、これらについて原料としての評価を行った。次に、MO-CVD 法によって各基板上に BIT 薄膜を作製することを試み、作製条件と膜の構造、結晶配向性、成膜速度、表面形態との関係を調べ、BIT 薄膜作製の最適条件を確立し、さらに、作製した BIT 薄膜と基板との格子整合性について考察することを目的とした。

まず、CVD 原料となる Bi (o-Tol) $_3$ および Ti (i-C $_3$ H $_7$ O) $_2$ (DPM) $_2$ の気化特性の検討を行った結果、両原料とも、CVD 原料としての必須条件である時間安定性と、原料加熱温度による気化量の制御性に優れていることがわかった。これらの原料を用いて BIT 薄膜を作製した結果、従来の原料を用いた際に生じた難組成制御性が解消され、原料気化温度の制御により定比組成の BIT 薄膜を得ることが可能であることを示した。

MgO (100) およびサファイヤ (A ($\bar{1}1\bar{2}0$), R ($\bar{1}102$), C (0001) 面) 基板上に種々の組成の BIT 薄膜を合成し、結晶相を調べた結果、Ti 過剰組成ではいずれの基板温度でも Bi $_2$ Ti $_2$ O $_7$ 相が、Bi 過剰組成では、 $T_{\text{sub}} < 923\text{K}$ では β -Bi $_2$ O $_3$ 相が、 $T_{\text{sub}} > 1023\text{K}$ では Bi $_{12}$ TiO $_{20}$ 相が、第 2 相として生成していることがわかった。BIT の理論組成である Bi : Ti = 4 : 3 の膜では、いずれの基板および基板温度でも BIT 単相であった。

膜の X 線回折と極点図形観察から基板温度および基板の違いによる配向性の変化が明らかになった。 $T_{\text{sub}} = 853\text{K}$ で MgO およびサファイヤ R, C 面に作製した BIT 薄膜では以下のようなエピタキシャル成長が認められた。

MgO (100)//BIT (110), MgO $\langle 001 \rangle$ //BIT $\langle 001 \rangle$,
Sapphire A ($\bar{1}1\bar{2}0$) //BIT (001), 無配向
Sapphire R ($\bar{1}102$) //BIT (001), Sapphire $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ //BIT $\langle 100 \rangle$,
Sapphire C (0001) //BIT (104), Sapphire $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ //BIT $\langle 010 \rangle$.

一方、高温 ($T_{\text{sub}} = 1023, 1123\text{K}$) では、いずれの基板においても BIT (001) が配向する優先成長が認められた。さらに基板面内には、BIT 結晶と基板とが最もミスマッチの少ない方向にエピタキシャル成長をしていることがわかった。

第5章 チタン酸ビスマス薄膜の光学および誘電特性の評価

本章では、BIT 薄膜の基礎物性として、平滑性の高い膜が作製できる ECR プラズマスパッタ法で作製した膜に関して光学特性（屈折率および透過率）を、厚膜が作製できる CVD 法で作製した膜に関して誘電特性（残留分極および抗電界）を調べた。

ECR プラズマスパッタ法によってサファイヤ R 面上に作製した BIT 薄膜の透過率は、サファイヤ A および C 面上に作製した膜やゾルーゲル法で作製された膜に比べて低波長側まで透過性に優れていた。屈折率は、サファイヤ R 面上に作製された膜では約 2.4、サファイヤ A および C 面上に作製された膜では約 2.3 (1000~2000nm) であった。

誘電特性は Ir 電極を CVD 法によりコーティングしたサファイヤ R (1102) 面上に CVD 法により作製した BIT 薄膜について調べた。RF スパッタ法で作製された膜では膜厚が 4 μm 以下では強誘電性を示さないのに対して、CVD 法により作製された膜では 1.7 μm の膜厚でも強誘電性を示した。853K で作製した as-deposited BIT 薄膜の結晶性を向上させるために 1073K で 10.8ks の熱処理を行った膜の D-E ヒステリシスループから求めた残留分極 Pr および抗電界 Ec は、いずれも熱処理によってそれぞれ 0.22 から 2.27 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に、20 から 44kV/cm に向上した。

第6章 総 括

本研究では、新しい強誘電体薄膜の作製プロセスの基礎的研究として、物理的成膜法の電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタ法および化学的成膜法の化学気相析出 (MO-CVD) 法を用いて、チタン酸ビスマス薄膜の作製を試み、作製条件と作製した膜の構造、結晶配向性、成膜速度および表面形態を調べた。さらに作製した BIT 薄膜の基礎物性として誘電特性および光学特性を調べた。

ECR プラズマスパッタ法では、配向度の優れた BIT エピタキシャル薄膜の作製が可能であることがわかった。成膜速度は 200 $\text{\AA}/\text{min}$ で、RF スパッタ法に比べて約 4 倍であった。

MO-CVD 法では、Bi (o-Tol)₃ および Ti (i-C₃H₇O)₂ (DPM)₂ を用いて BIT 薄膜が作製できることを見出した。基板種類や基板温度の変化に伴う膜の配向機構 (エピタキシャルまたは優先配向) の変化を利用することにより、BIT 薄膜の結晶配向性の制御が可能であることが明らかになった。

ECR プラズマスパッタ法により作製された BIT 薄膜の屈折率は単結晶に匹敵する値を示した。また MO-CVD 法により作製された BIT 薄膜の誘電特性は、RF スパッタ法で作製された膜に比べて膜厚が薄くても強誘電性を示した。残留分極 Pr および抗電界 Ec は、いずれも膜の結晶性を向上させるために行った熱処理によって向上した。

本研究の結果、強誘電体である BIT 薄膜の作製法として、ECR プラズマスパッタ法と Bi (o-Tol)₃ および Ti (i-C₃H₇O)₂ (DPM)₂ を用いた MO-CVD 法が、低温化および配向制御の点で有効な方法であることが明らかとなった。また本研究により、BIT の光学および誘電薄膜として応用への道が開かれ、今後の強誘電体薄膜の新しい薄膜作製法としての基礎が確立された。

審査結果の要旨

特性に異方性を持つ強誘電体を電子デバイスに応用するためには、結晶の特定の方位を配向制御した薄膜を作製する必要がある。本論文では、強誘電体であり、低電界によって分極反転が可能で、電気光学効果も持つことから、光スイッチ、誘電体メモリなどへのデバイス応用に期待されているチタン酸ビスマスの $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) に着目し、物理的成膜法として、高活性プラズマにより低温で高結晶性の薄膜を作製することが可能な電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタ法、および化学的成膜法として、組成制御性に優れている有機金属化合物化学気相析出 (MOCVD) 法の 2 方法によって BIT 薄膜の作製を試み、その結晶配向制御を行い、さらに誘電特性および光学特性を調べた結果についてまとめたもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論で、本研究の目的および論文の構成を述べている。

第 2 章では、チタン酸ビスマスに関する従来の研究と予備的考察を述べている。

第 3 章では、ECR プラズマスパッタ法によりサファイヤ基板上に BIT 薄膜の合成を試み、配向度の極めて優れた BIT エピタキシャル膜をキュリー点以下の低温下で、従来用いられている RF プラズマ法の約 4 倍の成膜速度で作製している。またエピタキシャル成長の機構を、サファイヤと BIT の結晶構造中における酸素原子距離の類似性によって解明している。

第 4 章では、 $\text{Bi}(\text{o-Tol})_3$ と $\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{DPM})_2$ が、気化量の時間安定性と温度制御性に優れていることを見出し、これらの原料を用いて BIT 薄膜の作製を試み、基板種類や基板温度の変化にともなう膜の配向機構 (エピタキシャルまたは優先配向) の変化を詳細に調べ、BIT 薄膜の結晶配向性の制御に成功している。

第 5 章では、BIT 薄膜の基礎物性として、光学特性と誘電特性を調べている。BIT 薄膜の透過率は、ゾルゲル法で作製された膜に比べて低波長側まで透過性に優れ、屈折率は単結晶にほぼ匹敵する値を示し、誘電特性は、RF スパッタ法で作製された膜に比べて膜厚が薄くても強誘電性を示した。これらは BIT 薄膜の実用化にとっと貴重な知見である。

第 6 章は総括である。

以上要するに本論文は、強誘電体である BIT 薄膜の作製法として、ECR プラズマスパッタ法と $\text{Bi}(\text{o-Tol})_3$ および $\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O})_2(\text{DPM})_2$ を用いた MOCVD 法が、低温化および配向制御の点で極めて有効な方法であることを明らかにするとともに、BIT の光学および強誘電薄膜としての応用への道を開いたもので、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。