

スパッタ法によるBaTiO₃ナノ結晶性薄膜の形成

(群大院工) 松本 友香梨, 京免 徹, 花屋 実

【序】 チタン酸バリウム (BaTiO₃) は典型的な酸化物強誘電体であるが、誘電材料としての利用においては、SrTiO₃やCaTiO₃等の固溶により室温域での誘電特性の制御が行われている。一方、BaTiO₃の結晶粒径をnmオーダーに制御した場合には、界面エネルギーの増大によって、キュリー温度 ($T_C = 393$ K) の低下や、相転移のプロード化による誘電率の温度依存性の減少が期待され、誘電特性を自在にコントロールできる可能性がある。そこで本研究では、スパッタ法によりBaTiO₃の薄膜を形成し、スパッタ時の基板温度を制御することによってナノ結晶性薄膜の形成を試みた。そして、形成した結晶性薄膜中の結晶粒径と基板温度との関係を明らかにするとともに、結晶粒径と結晶構造および誘電特性との相関について検討を行った。さらに、アモルファスBaTiO₃薄膜の結晶化についてアニール温度依存性を追跡し、結晶核生成温度について検討を行った。

【実験】 BaTiO₃薄膜試料は、RFプレーナマグネトロンスパッタリング装置を使用し、基板として石英ガラス板およびAl電極を蒸着した石英ガラス板を用い、スパッタ時の基板温度を室温から 973 K の範囲で変化させて作製した。作製した薄膜試料の膜厚は、約 1.0 μm であった。得られた薄膜試料について、X線回折実験 (CuK α 線, θ 2 θ 法) により結晶構造および結晶粒径を解析するとともに、交流誘電率測定 (100 Hz ~ 1 MHz, 200 ~ 300 K) によって誘電特性を検討した。

【結果と考察】 図1に、Al電極を蒸着した石英ガラス上に形成したBaTiO₃薄膜試料の室温X線回折パターンを示す。薄膜形成時の基板温度 T_s が 573 K以下の試料ではハロパターンのみが観測され、薄膜がアモルファス構造をもつことが明らかとなった。また、 $T_s \geq 673$ Kの試料においてはBaTiO₃結晶に基づく回折ピークが観測され、結晶性薄膜の形成が確認された。

図2に結晶性薄膜試料の(100)面の回折ピークを拡大して示す。粉末試料において観測される(100)面と(001)面の回折ピークの分離は見られず、また、(400)面の回折ピークにおいても分離は見られなかった。これより、薄膜試料中の結晶は、室温において立方晶であると考えられる。また、 T_s の上昇とともに回折ピークの先鋭化と高角シフトが観測された。(111)面の回折ピーク幅からScherrerの式を用

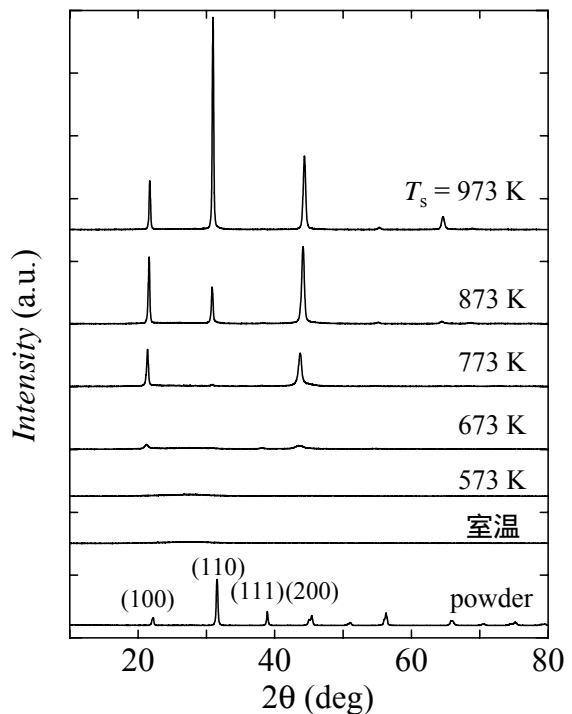


図1 . BaTiO₃薄膜試料の室温X線回折パターン .

いて見積もった結晶粒径 D 、および、(100)面の回折ピーク位置から算出した面間隔 d の T_s 依存性を図3に示す。 T_s の上昇とともに D は10~20 nmの範囲で連続的に増大し、また、 D の増大とともに d は減少することが明らかとなった。石英ガラス板を基板として用いた場合にも同様の結果が得られた。この D の T_s 依存性は、 T_s が高い場合には、基板に到達したスパッタ粒子の面内拡散距離が大きく、結晶化および結晶成長が進行しやすいためとして理解される。

以上の結果より、スパッタ法によるBaTiO₃の薄膜形成において、スパッタ時の基板温度を673 K以上に保つことによって結晶性薄膜が生成すること、また、基板温度を変化することによって結晶粒径を10 nmのオーダーで制御可能であることが明らかとなった。

また、BaTiO₃結晶性薄膜試料の1 kHzにおける誘電率は、測定を行った200~300 Kの温度域で、結晶粒径が大きくなるにしたがって増大し、 $D \sim 15$ nmで最大となり、さらに結晶粒径が大きくなると減少する傾向が見られた。

結晶核生成温度の検討は、アモルファス薄膜試料を673~748 Kで5時間アニールした後、773 Kに昇温してX線回折実験を行い、(110)面による回折ピークの面積強度の時間変化を追跡することにより行った。結果を図4に示す。673, 698 Kでアニールした試料は、アニールを行わずに773 Kに昇温した試料の場合とほぼ一致する時間変化を示した。748 Kアニール試料では、748 Kにおいて結晶化が進行し、773 Kに昇温する以前に回折ピークが観測された。一方、723 Kアニール試料では、723 Kにおける結晶化は観測されず試料はアモルファスのままであったが、773 Kへの昇温直後から結晶化の進行が観測された。これは、723 Kでは結晶化の初期過程である結晶核生成のみが進行する可能性を示し、興味もたれる。

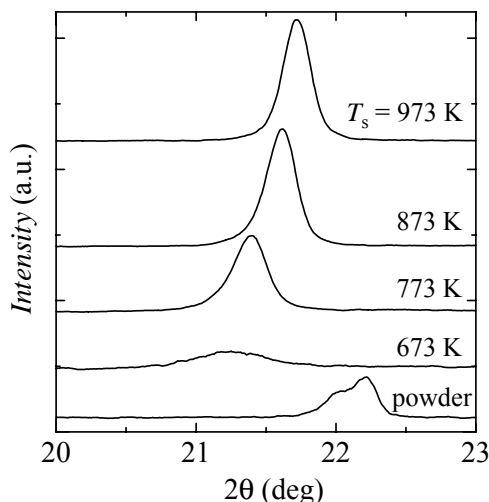


図2 . BaTiO₃結晶性薄膜試料の(100)面の回折ピーク .

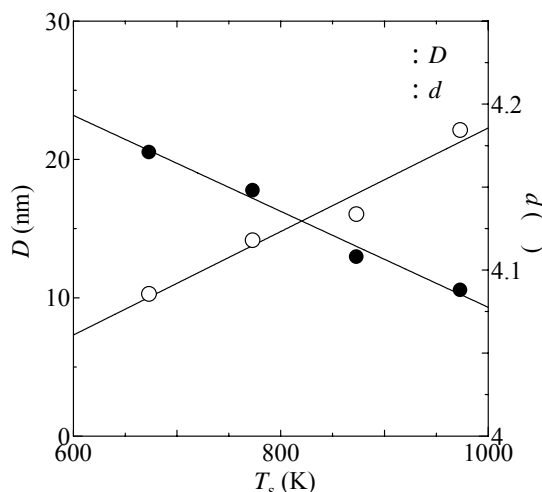


図3 . BaTiO₃結晶性薄膜試料の結晶粒径 D および(100)面の面間隔 d の基板温度 T_s 依存性 .

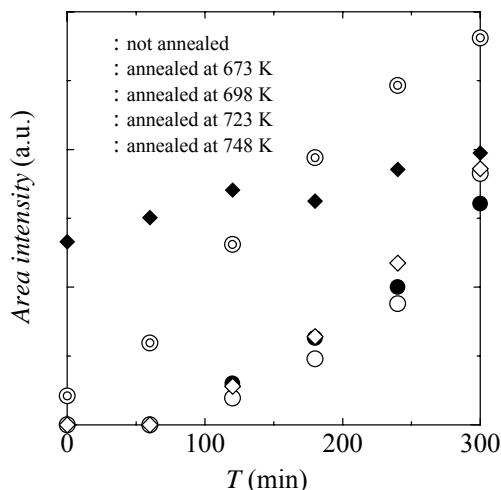


図4 . BaTiO₃結晶の(110)面による回折ピークの面積強度の773 Kにおける時間変化 .