

(5) サブテーマ3：チタン酸バリウム薄膜の開発

福岡県工業技術センター 機械電子研究所、化学繊維研究所

① 研究概要

携帯電話をはじめとする情報産業分野の光・電子デバイスには、高速化、高容量化、小型化が要求され、それを実現するための高機能デバイスの研究開発が広く精力的に進められている。チタン酸バリウム (BaTiO_3 ; 以降 BTO) やチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) に代表される強誘電体材料は、コンデンサやメモリ材料を始めとしてエレクトロニクス分野で広く利用されているが、それらのデバイスのさらなる小型・高性能化のためには素子の薄膜化が不可欠であり、高機能・高品質な強誘電体特性を持つ薄膜の製造技術の確立が鍵となる。薄膜の製造法としては、スパッタリングや有機金属化合物を用いた化学気相蒸着 (MOCVD) 等の気相法やゾルーゲル法に代表される液相法が多用されている。PZT の場合、気相法でも液相法でも良好な強誘電体特性 (明確なヒステシス曲線及びキュリ一点でのシャープな誘電率ピーク) を持つ結晶性薄膜が比較的容易に得られるが、BTO の場合、強誘電体特性を示す薄膜の合成が数例 (気相法¹⁾、ゾルーゲル法²⁻⁵⁾ 報告されてはいるが、実用レベルの作製法は確立されていない。

本研究では、高機能・高品質な強誘電体特性を持つ薄膜を、より低温で製造する技術の確立を目的として、高濃度ゾルーゲル法^{6,7)}を用いた BTO 結晶性ゲル合成方法、および得られた BTO 結晶粒子を直接成膜する方法を基盤とした BTO 強誘電体薄膜の低温合成法について研究を行った。その結果、高濃度ゾルーゲル法によって得られた BTO 結晶粒子は、サイズが数 nm で十分に高い結晶性を持つこと、合成条件により結晶化度を制御できることが明らかになった。また、この結晶粒子を溶媒中に分散させた BTO 結晶粒子分散液を用いて BTO 薄膜の作製が可能であること、作製された BTO 薄膜は、直径 30~100nm の粒子から成る亀裂の無い良好な膜質を有し、比較的良好な誘電特性を示すことが確認された。

② フェーズ I の取り組み (H9 年 1 1 月~H 1 2 年 3 月)

②-1 目的及び目標

BTO 薄膜の合成法としては、組成制御、形状付与性、さらにはコストの観点から、気相法よりも液相法に期待が寄せられ、ゾルーゲル法や塗布熱分解法による合成研究が活発に行われている。一般に液相法では、Ba、Ti 元素を含む前駆体溶液を基板上に塗布・成膜し、得られる非晶質膜を 700℃以上の温度で焼成して結晶膜に転化する方法が行われる。近年、桑原らは、高濃度ゾルーゲル法により、ナノ結晶粒子から成る透明 BTO モノリシックゲルが室温で得られること、このゲルを低温焼成することにより高密度な BTO セラミックスが得られることを報告している^{6,7)}。我々はこの高濃度ゾルーゲル法を薄膜作製に応用し、BTO 結晶粒子を直接成膜することによって高機能・高品質な強誘電体特性を持つ BTO 薄

膜をより低温で製造する技術の確立を目的に、BTO 結晶性ゲルの合成および BTO ナノ結晶分散液の調製について検討を行った。

②-2 研究方法及び結果

金属アルコキシドを用いたゾルーゲル法では、反応制御の容易さから通常 0.1mol/L 以下の低濃度の前駆体溶液（アルコールを溶媒とした Ba:Ti=1:1 のアルコキシド溶液）が用いられるが、高濃度ゾルーゲル法では 1.0mol/L の高濃度前駆体溶液を用いて BTO セラミックスを合成する。具体的には、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ と $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ の 1:1 組成のアルコキシドをメタノール (CH_3OH) / 2-メトキシエタノール ($\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$) の混合溶媒（体積比；6:4）に溶解すると、室温で 1.2mol/L に達する高濃度のアルコキシド溶液が得られ、その前駆体溶液を 0℃ で加水分解し、30～50℃ で 3～5 日間エージングを行うことによりナノ結晶粒子から成る透明 BTO モノリシックゲルが室温で得られる^{6,7)}。

本研究では、まず 1.0mol/L 前駆体溶液を用い、上述の方法によりナノ結晶粒子から成る透明 BTO モノリシックゲルを作製、その透明ゲルを超音波により破碎し、2-メトキシエタノール中に分散させて薄膜作製の BTO ナノ結晶分散液を調製した（図 5-1）。

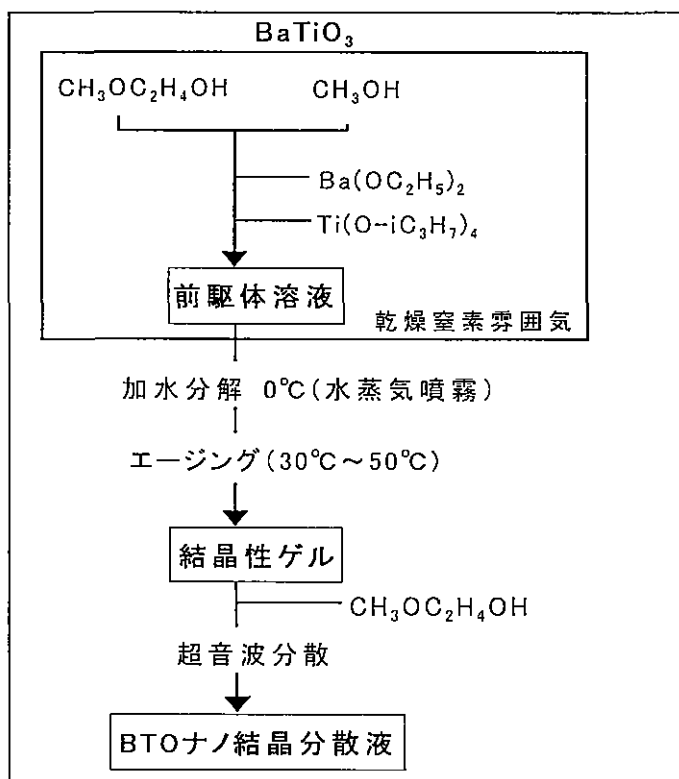


図 5-1 BTO ナノ結晶分散液の調製フロー

分散液の調製に用いる BTO ゲルの結晶性は示差熱重量同時分析(DTA-TG)と X 線回折(XRD)により評価し、中間相を形成しないゲル試料から得た BTO 結晶粒子を用いて薄膜を作製した。

コーティング用分散液の調製に用いた BTO ゲルについて、ゲル化直後と十分にエージングした後のゲルの XRD パターンを図 5 - 2 示す。この図から、ゲル化直後では非晶質であるが、エージング処理時間と共に結晶化が進むことがわかる。

ゲル化直後とエージング処理後（さらに窒素中 90℃で乾燥）のゲル試料の DTA-TG 測定結果を図 5 - 3 に示す。どちらのゲルにも 300℃付近で残留有機化合物の燃焼によると思われる発熱ピークが認められるが、ゲル化直後の試料にはさらに 700℃付近に吸熱ピークも認められる。また、700℃付近の吸熱ピークは、その TG 曲線から重量減少を伴うものであることがわかる。この付近の温度での重量減少は、残留有機化合物の存在により熱処理過程で生成するオキシ炭酸塩 ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3\text{CO}_2$) 相が熱分解し、BTO 結晶が生成することに起因すると報告されている⁸⁾。このことから、ゲル化直後のゲル試料中には熱処理過程で炭酸塩等の中間相を形成する残留有機化合物が存在するが、十分にエージングを行って得られるゲル試料には中間相を形成するほどの残留有機化合物は存在せず、存在しても 400℃程度の熱処理で除去されることがわかった。

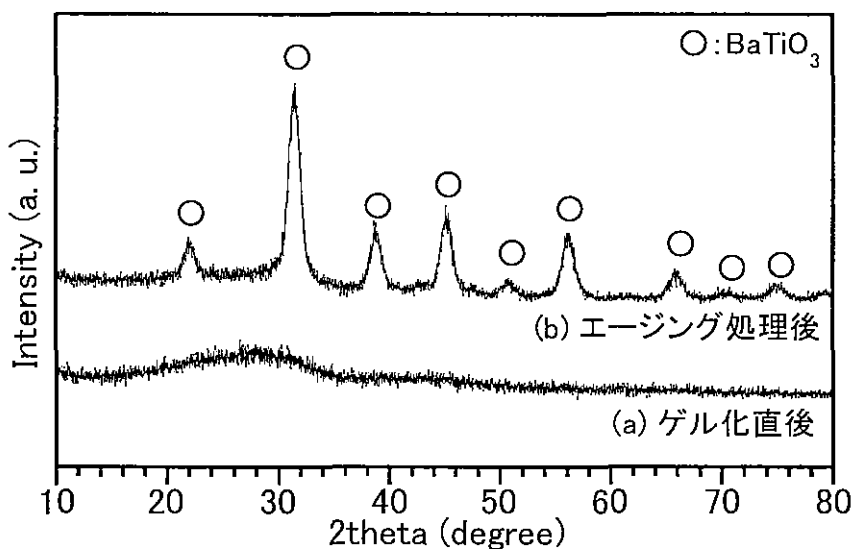


図 5 - 2 BTO ゲルの XRD パターン

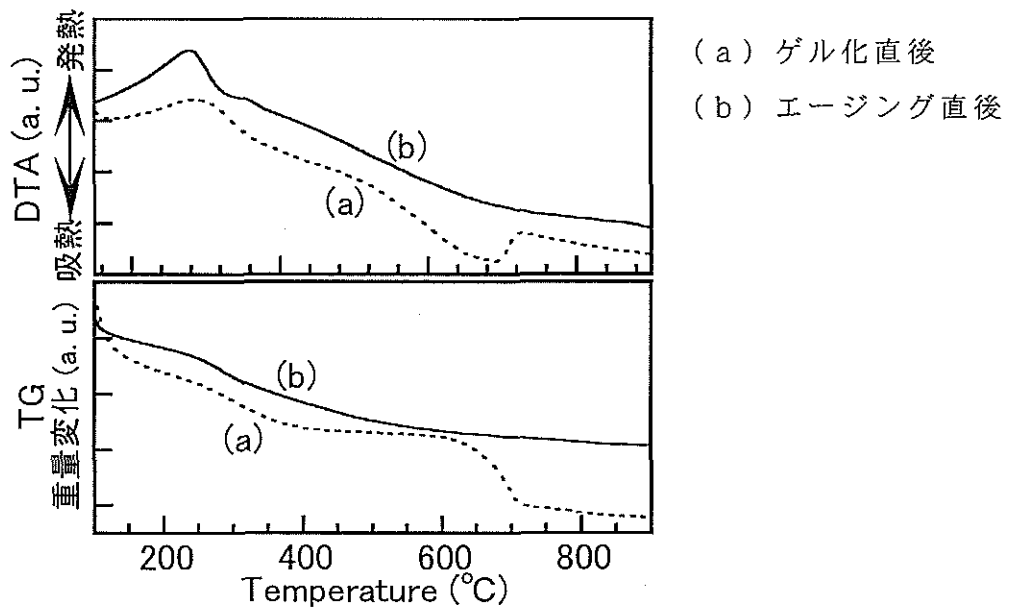


図 5 - 3 BTO ゲルの DTA-TG 曲線

十分にエージング処理を行った BTO ゲルを用いて、薄膜作製用に 2-メトキシエタノール中に分散させた BTO 結晶粒子の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図 5 - 4 に示す。TEM 写真から、BTO 粒子は粒径 10nm 程度の単結晶で、2-メトキシエタノール中での分散性も高いことがわかる。また、結晶性ゲル分散液の粒度分布測定結果(図 5 - 5)は、分散粒子の粒径が 8~20nm であることを示しており、分散溶液中には大きな凝集粒子は存在していないことが確認された。

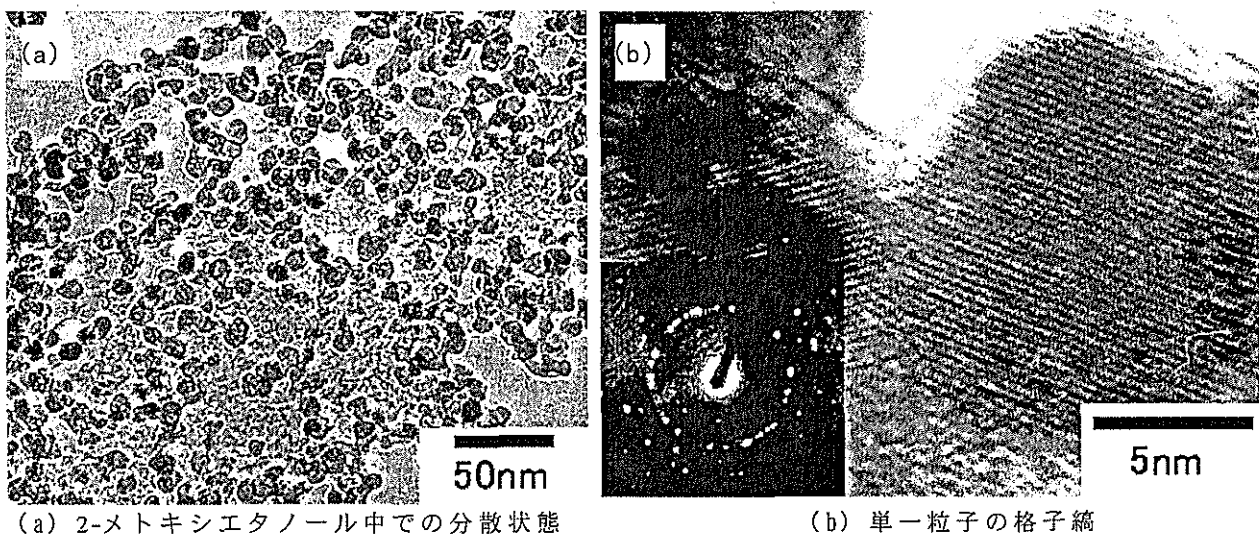


図 5 - 4 BTO 結晶粒子の TEM 像

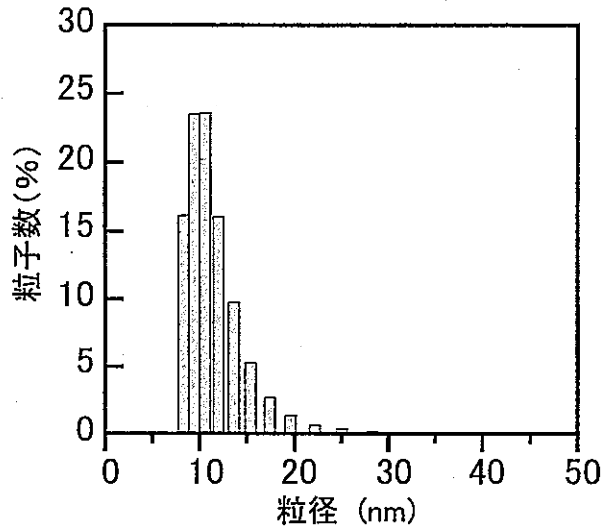


図 5 - 5 結晶性ゲル分散溶液の粒度分布

②-3 考察

以上の結果から、高濃度ゾルーゲル法によって得られるゲル化直後の BTO ゲル試料はまだ十分に結晶化していないことが明らかになった。結晶化が不十分なゲルを薄膜作製のコーティング溶液に使用すると、700℃以下の熱処理では炭酸塩等の中間相が形成され、膜の電気的特性に悪影響を及ぼすことが予想される。本研究の目的であるより低温での薄膜形成によって高機能・高品質な強誘電体特性を持つ BTO 薄膜を得るためには、ゲル化後に十分なエージング処理を行い、BTO ゲルの結晶化を進めておくことが重要である。

高い結晶性を有する BTO ゲルを 2-メトキシエタノールに溶解させると、8~20nm の BTO ナノ結晶粒子が分散した溶液が得られることが確認されており、これをコーティング溶液として用いることによって 400℃程度の熱処理で残存有機物の影響のない薄膜作製が可能になると期待できる。

③ フェーズⅡの取り組み (H12年4月~H14年11月)

③-1 目的及び目標

フェーズⅠでの研究結果から、高濃度ゾルーゲル法によって得られた BTO 結晶粒子は、サイズが数 nm で十分に高い結晶性を持つこと、合成条件により結晶化度を制御できることが明らかになった。そこで、この BTO 結晶粒子を利用して BTO 強誘電体薄膜を低温で合成することを目的に、薄膜作製方法について研究を行った。また、作製した膜の誘電特性の評価方法について検討を行うとともに、より高機能な誘電体薄膜の開発を目的に、Ba の一部を Sr で置換したチタン酸バリウムストロンチウム ((Ba,Sr)TiO₃; 以降 BSTO) 結晶性ゲルの合成方法についても検討を進めた。

③-2 研究方法及び結果

金属アルコキシド溶液を用いた薄膜形成では、通常、水を添加しないアルコキシド溶液あるいは少量の水を添加して部分加水分解を行った前駆体溶液をスピンドコーティングあるいはディップコーティング法により基板の上に成膜を行う。これらの方法で形成された膜は有機化合物を含む非晶質であり、焼成過程でオキシ炭酸塩を生成することが多いため、BTOの結晶性膜を得るには少なくとも700℃以上での焼成が必要となる。強誘電性を示すBTO薄膜の作製に、800~900℃での焼成が行われることも珍しくない。このような中間相を形成するゲル薄膜の高温焼成は、中間相の生成による緻密化の阻害、炭素成分の残留あるいは基板との界面での反応による異相の形成等を引き起し、良質な特性を持つ薄膜の形成を困難にしている可能性がある。

そこで、熱処理過程で中間相を形成しないBTOナノ結晶を用い、その粒子分散液をスピンドコート法により基板の上に塗布し、直接BTO薄膜を形成する方法を試みた。図5-6に従来法とナノ結晶粒子を用いる薄膜形成フローの比較、ならびに後者の特長を模式的に示す。

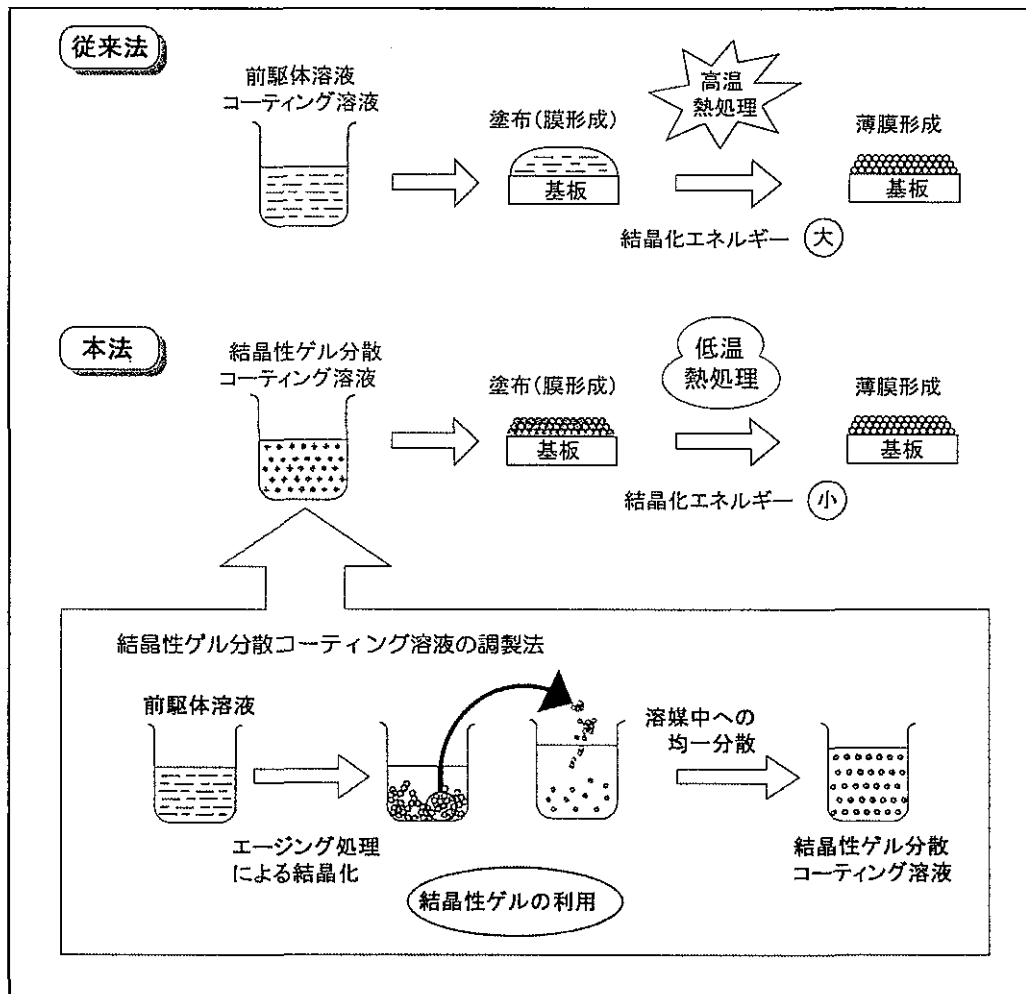
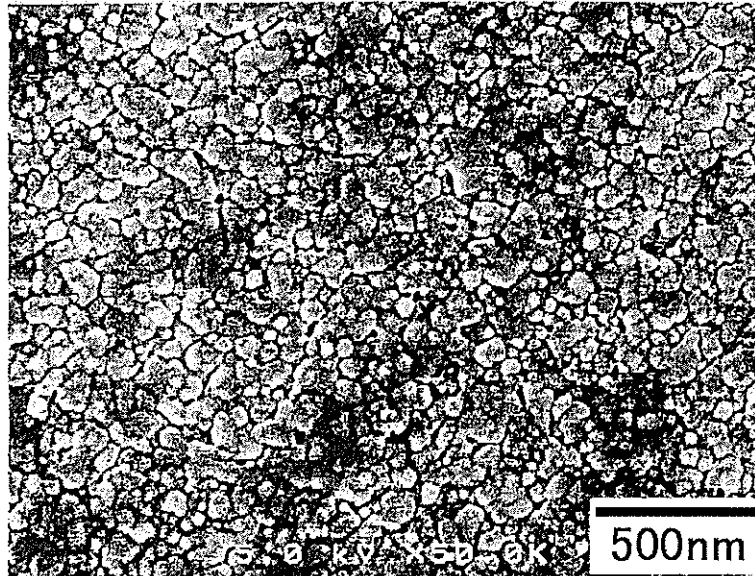


図5-6 本法と従来法の薄膜形成フローの比較

作製した BTO 系薄膜の典型的な表面写真を図 5 - 7 に示す。750℃ の焼成によって得た BTO 薄膜は、直径 30~100nm 程度の粒子から成る亀裂の無い良好な粒子組織（膜厚と粒径の関係から、膜厚方向に 10 個以下の粒子しか存在しない）を持つものであることがわかる。



(750℃, 1 時間焼成品)

図 5 - 7 BTO 薄膜の表面 SEM 像

次に、作製した薄膜表面に直径 1mm 程度の Al 上部電極をつけ、インピーダンスアナライザ (YHP4192A) を用いて 10~1MHz の周波数範囲で誘電率及び誘電損失の測定を行った。誘電特性測定系の概略を図 5 - 8 に示す。

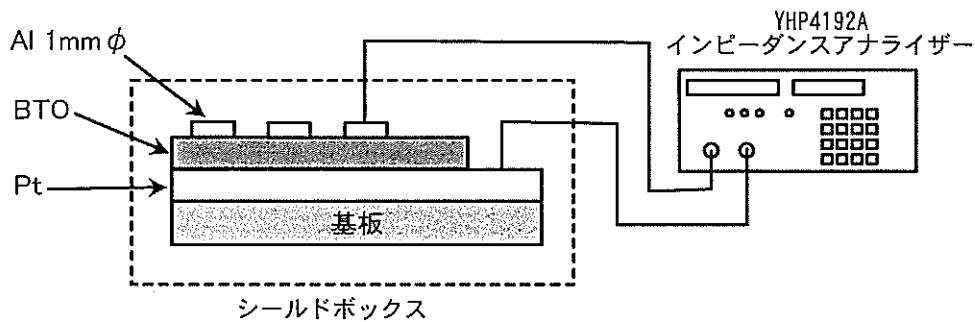


図 5 - 8 誘電特性測定系概略図

焼成温度を変化させて作製した BTO 薄膜の誘電率及び誘電損失の測定結果を図 5 - 9 に示す。450℃ で焼成した薄膜は誘電損失が高く、また誘電率も低いため誘電特性は評価できるレベルにないが、750℃ で焼成した薄膜は 1kHz 以上で 130~140 の誘電率と 2~5% の誘電損失を示しており、十分に評価に値する結果が得られた。

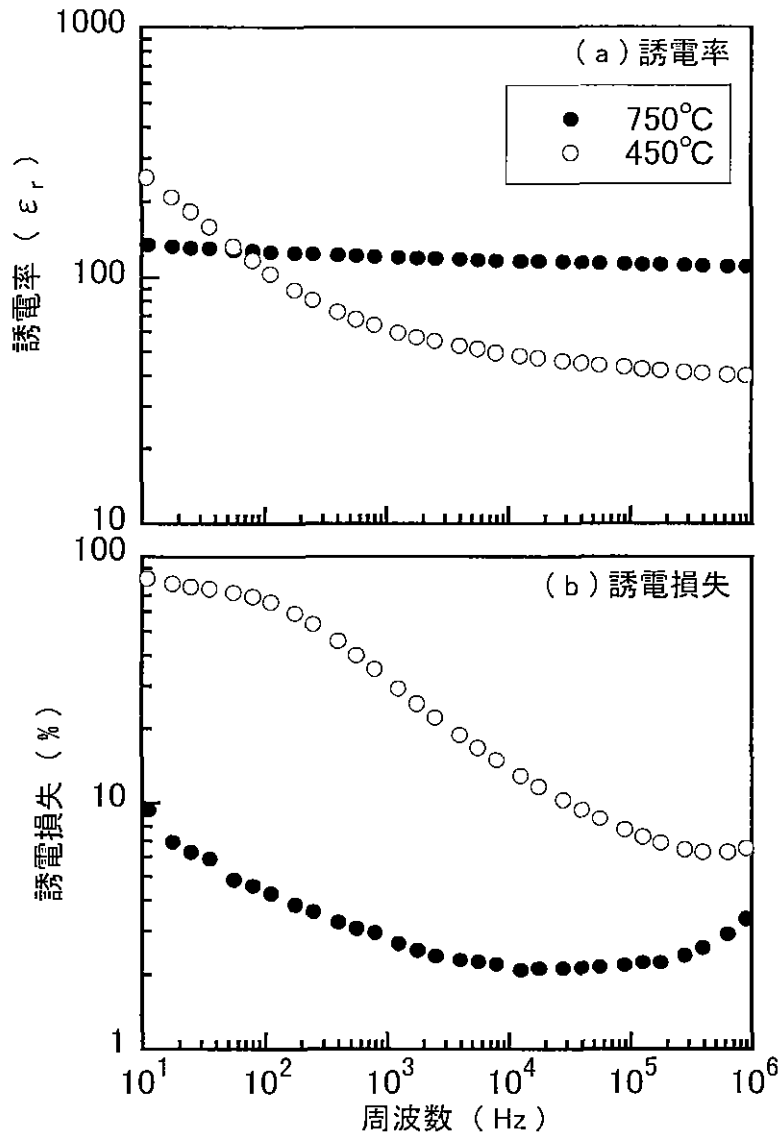


図 5 - 9 BTO 薄膜の誘電特性の周波数依存性

組成による誘電特性制御を目的に、BTO の Ba の一部を Sr で置換した BSTO ゲルを BTO と同様の方法で合成、窒素雰囲気下 90°C で熱処理して得られた乾燥ゲルの XRD 測定結果を図 5 - 10 に示す。

全ての XRD パターンはペロブスカイト相単相から成り、前駆体調製時の複合アルコキシド内での Sr や Ba の局在化は認められない。また、Sr 濃度が増加すると 2θ が 30° 付近の非晶質ゲル骨格に由来するブロードなピークの強度が増加する一方で、半値幅が小さくなる傾向がある。このことから、Sr 濃度が増加すると、若干粒径が大きくなること、また、結晶化速度が遅くなることが推測される。これらの結果は、高濃度ゾルーゲル法により Sr 濃度を任意に変化させた BSTO 結晶粒子が得られることを示しており、組成により薄膜の誘電特性を制御できることがわかった。

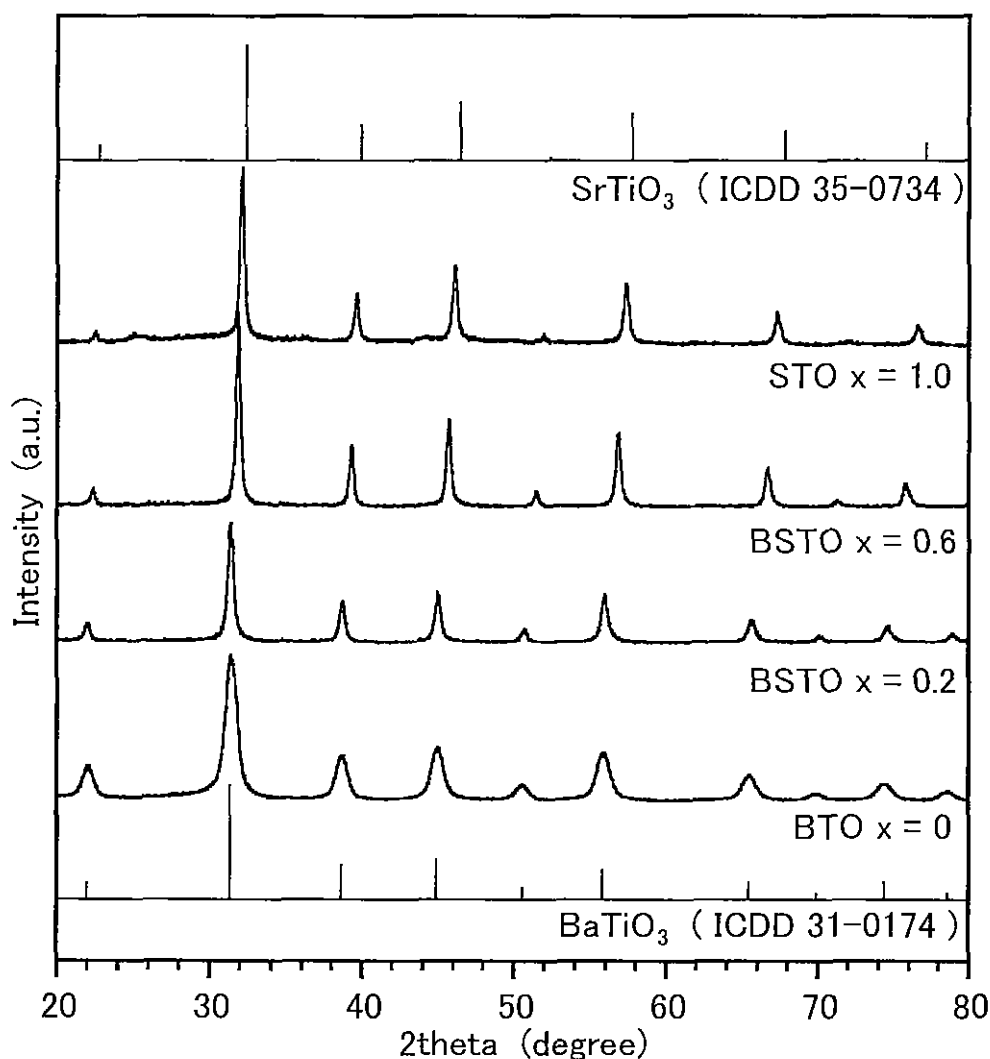


図 5 - 1 0 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 結晶性ゲルの XRD パターン

③ - 3 考察

今回作製した薄膜の誘電率は 1MHz までほとんど分散を示しておらず、膜の均質性が極めて良好であることが示唆された。450℃で焼成した薄膜の大きな誘電損失や 750℃で焼成した薄膜の低い誘電率は、膜の密度が低いことに起因し、今回用いた焼成条件では結晶粒子の粒成長と緻密化が不十分だったことが考えられる。このことから、高密度の BTO 薄膜を作製するためには、ナノ結晶粒子の間に少量の非晶質相を存在させることも有効と推測される。図 5 - 2 に示したように、この高濃度ゾルーゲル法では結晶化度を広い範囲で変えたゲル粒子の作製が可能であること、また、図 5 - 1 0 に示したように Sr 濃度を任意に変化させた BSTO 結晶粒子の作製が可能であることから、ゲル粒子の選択や焼成条件、組成条件等の改善により誘電特性の向上は十分に期待できることがわかった。

③ - 4 成果の達成度

本研究では、高濃度ゾルーゲル法を用いることにより、粒径 10nm 程度の BTO 単結晶粒

子が得られること、条件調整により結晶粒子の結晶化度を制御できることを明らかにした。

また、この結晶粒子を直接基板上に成膜する方法を開発し、より低温でBTO系誘電体薄膜を作製する技術が確立できた。

③-5 今後の課題

これまでの研究から、高濃度ゾルーゲル法を利用すれば、低温熱処理により均質なチタン酸バリウム薄膜を作製できることが明らかになった。しかし、これらの技術を実用化、工業化するためには、膜の高密度化ならびに成膜工程の効率化が求められる。そこで、高密度化を促進する非晶質相の存在量ならびに最適焼成条件、粒子分散性に優れたコーティング液の調製方法を検討する必要がある。

また、一回のコーティングにより得られる膜厚を増加させるため、結晶粒子の分散性が維持された高濃度のコーティング溶液の調製方法、コーティング溶液の粘度増加についても検討が必要である。さらに、BTO系薄膜の応用範囲を拡大するために、結晶性ゲルの粒径をサブミクロンからナノオーダーの範囲で制御する方法の検討を行う。

③-6 フェーズIIIへの取り組み

高濃度ゾルーゲル法を用いて作製したBTO系薄膜は、低温熱処理により機能発現が可能なたため、高機能化のための高密度化ならびに組成制御に関する研究を進め、積層コンデンサ、基板内蔵コンデンサや半導体メモリへの応用をめざす。

また、今回作製したBTO薄膜は、測定周波数範囲において比較的安定した誘電特性を示していることから、次世代の通信周波数帯やレーダー波として注目されているミリ波の導波路、フィルタ、共振器、アンテナへの応用も期待でき、将来的にはこれらが複合化された小型で安価なミリ波用集積回路の開発を目標とする。

文 献

- 1) K. Iijima et al., *Appl. Phys. Lett.*, 56, 527-29 (1990).
- 2) M.N. Kamalasanan et al., *Appl. Phys. Lett.*, 59, 3547-49 (1991).
- 3) M. Kuwabara et al., *Appl. Phys. Lett.*, 62, 3372-74 (1993).
- 4) T. Hayashi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 5277-80 (1994).
- 5) P.C. Joshi and S.B. Desu, *Thin Solid Films*, 300, 289-94 (1997).
- 6) H. Shimooka et al., *J. Sol-Gel Sci. and Technology*, 13, 873-76 (1998).
- 7) H. Matsuda et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3010-12 (1998).
- 8) H. Shimooka and S. Kohiki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 703-708 (1998).