

溶液から合成する強誘電体薄膜

谷俊彦

Solution-Derived Ferroelectric Thin Films

Toshihiko Tani

1. はじめに

数千年前に人類が土器の使用を始めて以来、ガラスを除く主要なセラミック製品は、原料粉を成形し焼き固める、いわゆる粉体プロセスによって作られてきた。セラミック材料が厳しい信頼性を要求される工業製品へと応用展開される歴史の中で、この工程に起因する構造欠陥や組成の不均一性を低減するため、高純度微粉の使用、成形工程の改善などに努力が払われ、多くの成果があげられてきた。しかしながら、 μm レベルあるいはそれ以下の厚みの素子作製は、微粉末をシート成形する技術の限界を超えており、より流動性・均一性のある原料、すなわち気相あるいは液相を介して基板上に製膜を行う必要がある。構成元素種が比較的少ない、金属、半導体、誘電体で発展したこれらの製膜技術を生かすターゲットとして、この10年間で最も注目されてきた材料の一つが複合酸化物強誘電体である。強誘電体とは残留分極の双安定性を示す物質であり、電界、応力、温度などの外部場による残留分極量の変化によって多様な物理的応答を示す。

強誘電体の持つ、残留分極反転特性、焦電性、圧電性、電気光学効果などバルク材料で良く知られた諸特性を薄膜化により集積デバイスや光学素子に応用しようという提案は既に1970年前後に為されており¹⁾、 BaTiO_3 や $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PLZT)の薄膜が物理蒸着法によって製作されている^{2,3)}。しかしながら、強誘電体薄膜の合成研究が世界的に活発になったのは1980年代後半以降であり、これには、高価な真空装置を必要としない、溶液法

による複合酸化物合成技術の発展が大いに寄与している。また、1960年代に提案されながら実用に至らなかった、分極反転特性を利用する強誘電体不揮発性メモリがインパクトの大きな応用分野として目標に掲げられた事が、研究開発の大きな駆動力となった。

強誘電体薄膜合成プロセスは、物理法としてスパッタリング、レーザーアブレーション、化学法として有機金属化学気相蒸着(MOCVD)、溶液法、その中間に位置する反応性蒸着など、多くの製法が開発されている。いずれも一長一短があり、デバイスの要求特性と許容される工程条件によって決定していく必要がある。Table 1に代表的な製膜法とその特徴を挙げた。このうち、ゾルゲル法に代表される溶液からの合成法は、多元系酸化物を設計通りの組成で、広い面積に均一に被覆する事が得意な方法と言える。一方、必要な厚さの前駆体膜を被覆した後に結晶化処理を行うため、他の方法に比べるとエピタキシャル成長膜が得にくい事が欠点に挙げられる。また、製膜条件だけでなく前駆体溶液の調製段階が重要であるのも注意すべき点であろう。

本稿では、不揮発メモリをはじめ最も多くの応用が考えられている、鉛を含む強誘電性ペロブスカイト化合物を主に物性と応用に触れた後、溶液からの製膜技術について、過去の報告例と最近の技術進歩を紹介する。

2. 強誘電体薄膜の応用

強誘電体の物性を利用した薄膜の応用は広範に検討されており、一部で既に実用化が始まってい

キーワード

強誘電体、薄膜、溶液、ゾルゲル、PZT、PLZT、ジルコン酸鉛、基板

る。現在注目されている強誘電体薄膜の応用例を Table 2 に示す。ほとんどの応用分野で鉛系ペロブスカイト化合物が候補材料となっているのがわかる。ただし、DRAM やデカップリング用の薄膜キャパシタは強誘電相である必要はなく、むしろ電界-分極量が直線性を持つ常誘電相が利用される。

既知の特性を利用するために薄膜化するのは、次の5つの理由による。

(1)素子の厚みを減らすメリット：

スイッチング電圧が数Vに下がる事により半導体のTTL (transistor-transistor logic) レベルで駆動可能となった不揮発メモリ、容量が増大するキャパシタ、ノイズが減

少し赤外線比検出能が改善される焦電センサなど。

(2)集積化技術が利用できるメリット：

大容量化できるメモリ、2次元素子アレイ作製が容易になる焦電センサや圧力センサ。

(3)表面を有効利用するメリット：

表面弾性波 (SAW) デバイス、光導波路。

(4)素子の微小化による用途開拓：

圧力センサ、マイクロアクチュエータ。

(5)エピタキシャル成長による分極軸の配向による機能の向上：

上記の全ての応用。

不揮発メモリは1988年に米国のKrysalis社が

Table 1 Processing methods for multi-component oxide thin films.

Processing methods	Initial investment	Reproducibility of source compositions	Coating area	Purity of films	Epitaxy
Solution methods				○ (residual carbon)	
MOCVD	○		○ /	○ (residual carbon)	○
Sputtering	○	○		○ (oxygen deficiency)	
Laser ablation					

Table 2 Applications of ferroelectric thin films.

Applications	Applied characteristics	Candidate materials	Application stages
Non-volatile memory elements	Polarization reversal	PZT, Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ structure oxides	
Thin film capacitors	High dielectric susceptibility	BST, PLZT	
IR image sensor elements	Pyroelectricity	PT, PST, LT, Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	○
Piezo sensor elements	Piezoelectricity	PZT	—
Microactuators	Converse piezoelectricity	PZT	—
	Electrostriction	PMN, PLZT	—
	Field-induced phase transformation	PZ, PZST	—
SAW devices	(Converse) piezoelectricity	LN, LT	— (: ZnO)
Optical switches	Electro-optics	PZT, PLZT, LN	—
SHG devices	Non-linear optics	LN, LT	—

BST: (Ba, Sr)TiO₃; LT: LiTaO₃; LN: LiNbO₃

試作品開発を発表して以来⁴⁾、世界的に研究開発が活発に続けられている。これは残留分極の方向によって"1"または"0"の情報を記憶するもので、放射線耐性に優れた高速読み・書き可能な不揮発性RAMになり得る。この応用では高い残留分極量 (P_r) と低い抗電界 (E_c) が望ましく、材料は残留分極量の大きなPZT系と抗電界の低い $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系およびBi層状化合物を主に検討が為されている。プロセスの主流はSiベースの基板全面への均一被覆が容易な溶液法であり、PZT系の材料を用いた不揮発性メモリは既に市場に出ている。溶液法による最初のPZT薄膜はFukushimaらが報告しているが、Pt電極上で $P_r = 31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 45 \text{ kV}/\text{cm}$ というバルク材料に近い値が既に得られており⁵⁾、Pt/Si基板上でもこのレベルの特性が得られている。読み出し/書き込みの際に分極反転を行う方式のデバイスの場合、分極保持特性と共に疲労特性が最も問題となっている (Fig. 1)。ゾルゲル法で得たPZT薄膜のPt電極近傍に酸素欠乏領域が確認されており、この層が分極反転疲労特性と関係付けられている⁶⁾。疲労メカニズムとして、空間電荷蓄積による実効電界の低下や分域のピン止めが挙げられている⁷⁾。疲労特性の改善のため、ドーパントの添加⁸⁾、 RuO_2 やYBCOなど電気伝導性

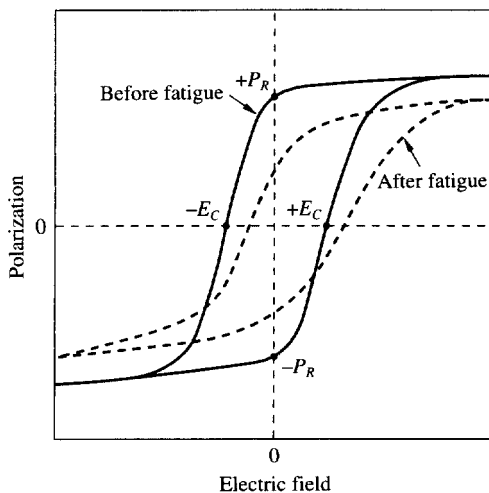


Fig. 1 Typical P-E hysteresis loops for a PZT thin film before and after fatigue.

酸化物の電極としての使用^{9, 10)}が提案されている。最近、Pb, Ti, Zrに対し拡散抑制効果のある IrO_2 を含む電極を用いる事により、 10^{12} 回までの反転繰り返して残留分極量の変化がないゾルゲル製膜PZTが報告されている¹¹⁾。また、耐疲労特性に優れたBi層状構造系 (Y1と称される) の材料が注目を集めている。

焦電型赤外線センサは、セラミックスでポイント型赤外線センサとして用いられている PbTiO_3 (PT) 系材料を、薄膜にして、高感度化かつアレイ化するものである。焦電型赤外線センサは量子型に比べ冷却が不要であり、遠赤外領域でも比較的一様な感度を示す。一次元アレイで実用化されたデバイスは MgO 基板上に $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ (PLT) をスパッタリング製膜したものであるが¹²⁾、溶液法でもPLT, $\text{Pb}(\text{Sc}, \text{Ta})\text{O}_3$ (PST) などの材料系で2次元アレイデバイス開発が進められている¹³⁾。

マイクロアクチュエータ用素子には、 piezo, 電歪, 相変態の3種類の電界誘起歪み機構を利用する材料がある。piezo型であるPZT薄膜の圧電特性は光干渉計を用いて電界に対する変位の応答が測定されており、 $d_{33} = 220 \text{ pC}/\text{N}$ とドーブのないバルクPZT材料並の値が得られている¹⁴⁾。このゾルゲル法によるPZT薄膜をシリコン基板上に集積する事により、マイクロモータが試作されている。ヒステリシスが小さいため、より正確な位置決めが可能な電歪材料であるPMNやPLZT薄膜の電界-変位応答特性も評価されてきており^{15, 16)}、マイクロアクチュエータの応用が具体化すればその実装に向けた検討が始まるであろう。また、巨視的には残留分極を持たない反強誘電体が電界によって強誘電体に相転移する場合、これに伴う体積変化により大きな線形歪みを発現する。この3つ目の機構による歪みはデジタルであり、ポジションとして利用できる可能性がある¹⁷⁾。 PbZrO_3 (PZ) は最初に確認された反強誘電体であり¹⁸⁾、バルクではキュリー点 (230°C) 直下でしか反強誘電→強誘電相転移の観察ができなかったが¹⁹⁾、Wangらは溶液法によるPZ薄膜で、室温でも電界強制相変態が起こる事を初めて示した²⁰⁾。これは絶縁破壊強度が改善されたためであり、バルクで観察できなかった現象が、薄膜化によって観察し得るよう

になった貴重な報告である。光干渉計で測定された{111}配向PZ薄膜の膜厚方向の変位量は、Fig. 2に示すように電界強制相転移に伴って0.7%もの大きさに達している²¹⁾。しかしながら、繰り返しにより強誘電相が安定化する疲労現象も観察されており、応用にはこの問題が解決されねばならないであろう。相転移が誘起される電界強度が低いため、より現実的な材料として、Bサイトの一部をスズに置換し、さらにチタンとニオブを添加した、いわゆるP(N)ZST薄膜が研究されている²²⁾。

ペロブスカイト型以外の強誘電体薄膜では、 LiNbO_3 や LiTaO_3 が盛んに研究されている。これら LiNbO_3 型構造の薄膜は、表面弾性波デバイス、あるいは電気光学効果や非線形光学特性を利用した光導波路デバイス(光スイッチ、SHG素子)としての応用が提案され、サファイアなど単結晶酸化物基板上へのエピタキシャル製膜が行われている²³⁾。 Ti 拡散型単結晶 LiNbO_3 光導波路は既に知られているが、溶液法薄膜でも、ドーパントの前駆体溶液への導入により、屈折率の制御が可能である²⁴⁾。しかしながら、溶液法で得た強誘電体薄膜を光導波路として利用するには、伝搬損失を減らす努力がさらに必要ようである。

溶液法で鉛系ペロブスカイト薄膜を合成する際

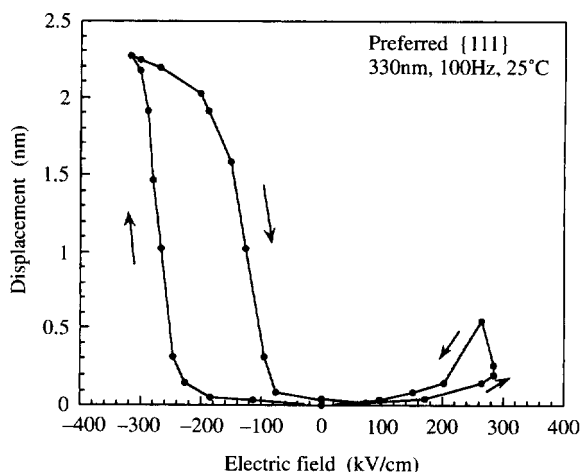


Fig. 2 Longitudinal displacement for a PZ thin film with a preferred {111} orientation as a function of electric field.²¹⁾

に共通する3つのキー・テクノロジーは、

- (1) 低温で単相ペロブスカイト結晶相を得る技術、
- (2) 配向を制御する技術、
- (3) 膜疲労を防止する技術、

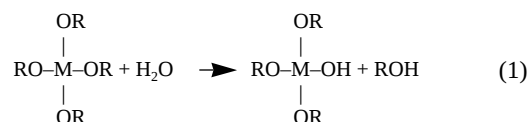
である。いずれも、溶液化学、基板の物理・化学的特性、熱処理時の反応速度論、の三条件が複雑に関わり合っている。ことに前駆体溶液は経時変化しやすく、溶液物性の再現には注意を払わねばならない。

3. 前駆体溶液の化学

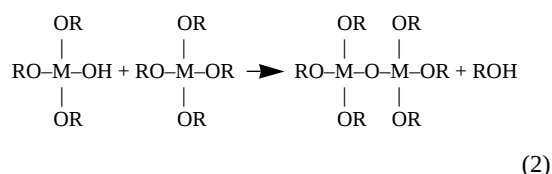
ゾルゲル・プロセスは、溶媒中に原料となる無機あるいは有機金属を溶解し、加水分解と重合によって金属元素と酸素のネットワークを作っていく化学反応過程であり、製膜はゾル状態での基板被覆により行う。前駆体溶液の調整は最も重要な工程であり、安定した溶液物性を確保するためには、溶液中の化学種の構造変化を調べる事が不可欠である。

薄膜作製に用いられる最も一般的な原料は金属アルコキシド、 $\text{M}(\text{OR})_n$ であり(M: 金属元素, R: アルキル基), 溶媒(通常はアルコール)中で次のような反応が進行する。

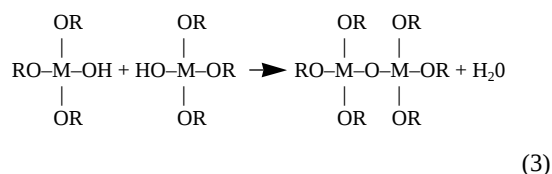
部分加水分解:



脱アルコール重合



脱水重合



これらの反応の連続によって三次元ネットワークが形成され、ゾルはやがて流動性を失ってゲル

化する。Siアルコキシドの加水分解と重縮合反応については良く調べられており、アルコキシル基と溶媒の種類、加水量、pH、温度などの条件が反応を支配する²⁵⁾。しかしながら SiO_2 と異なり、重要な強誘電体材料は複合酸化物であり、重合体中の金属元素の配置が低温での酸化物結晶化過程に大きな影響を与える。例えば、二元系酸化物 $\text{MM}'\text{O}_n$ の場合、理想的な無機高分子鎖と考えられる $-\text{M}-\text{O}-\text{M}'-\text{O}-$ を得るためにダブルアルコキシド $\text{MM}'(\text{OR})_n$ を利用する方法がある。

例えば、1価(Li, Na, K)と5価(Nb, Ta)の金属ダブルアルコキシドが比較的容易に生成する事は知られており²⁶⁾、この組み合わせから、強誘電体として重要な LiNbO_3 、 KNbO_3 などが合成されている。Eichorstらは、 LiOEt と $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ をエチルアルコール中で混合する事により $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$ が生成する事をNMR分析により確認し、また抽出されたダブルアルコキシド結晶の構造をX線回折により決定した²⁷⁾。Fig. 3に示すように、LiとNbが交互に配列する螺旋構造を取る事、およびNbの酸素配位数が LiNbO_3 と同じ6である事が確認されている。二種類の金属元素が交互に並んだこのアルコキシドが溶液中に安定に存在する事が、低温焼成(400-500℃)で単相 LiNbO_3 が得られる要因と考えられている。実際、非化学量論比の溶液(Li/Nb = 1.18)からも、ダブルアルコキシドの抽出処理を経る事により、化学量論比の LiNbO_3 生成が確認されている²⁸⁾。

BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) など、より重要な強誘電体を含む2価・4価金属酸化物の組み合わせでも、化学量論組成のダブルアルコキシドあるいは部分加水分解したオキソアルコキシドを合成・抽出し、強誘電体への前駆体として使用しようとする努力が続けられている^{29, 30)}。しかしながら、もっとも応用範囲の広い鉛の含まれるペロブスカイト型物質に関しては溶液組成が前駆体結晶組成に反映しにくく、溶液中で相分離が起こりやすい。例えば、Fig. 4はChaeらによって $\text{Pb}:\text{Ti} = 1:1$ の溶液から分離されたオキソアセトアルコキシドの結晶構造であるが、 $\text{Pb}:\text{Ti} = 1:2$ へと変化しており、しかもPbとOがコアを形成している³¹⁾。熱処理後のPZT薄膜に相分離が起こるのは、溶液

中での相分離が原因であるとする報告もある³²⁾。

鉛のアルコキシドはアルコールに溶解しにくく、かつ加水分解しやすいので、通常は製膜用原料として酢酸鉛、あるいは他のカルボン酸鉛を使用する。最も一般的には、Gurkovichらによって提案され³³⁾、Buddらによって確立された³⁴⁾、溶媒としてメトキシエタノールを用いる方法が用いられる。この方法では、酢酸鉛を溶解したメトキシエタノールを加熱循環する事によりアセトキシ基とメトキシエトキシ基が置換し、水、酢酸、過剰の溶媒、エステルを蒸発除去し、再び溶媒を加えるという操作の繰り返しによって鉛前駆体溶液を調製する。この際、真空蒸留によって副産物を完全に除去しないと、溶液中で加水分解の制御が困難となり、ペロブスカイト単相薄膜が得られにくい³⁵⁾。Bサイト元素含有前駆体の方はアルコキ

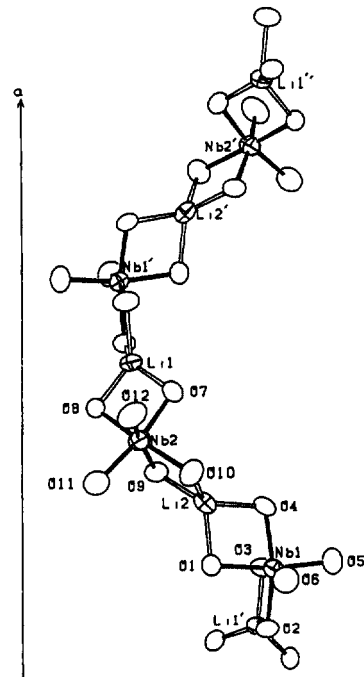


Fig. 3 Crystal structure for the double alkoxide, $\text{LiNb}(\text{OEt})_6$.²⁷⁾

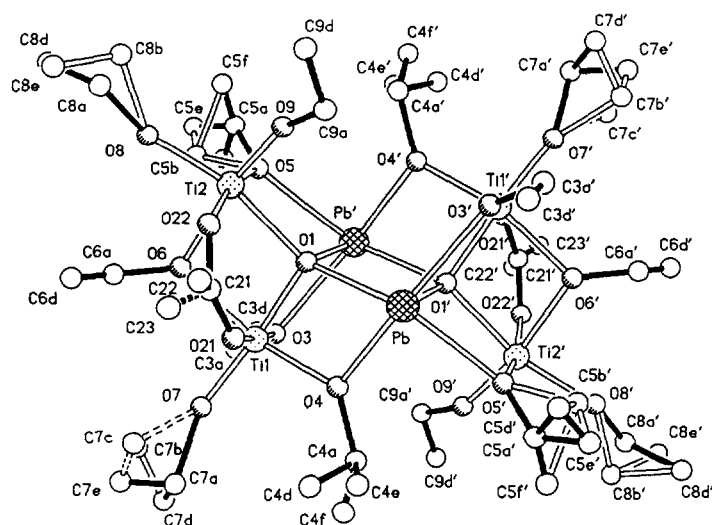


Fig. 4 Crystal structure for the bimetallic oxoacetoalkoxide, $\text{Pb}_2\text{Ti}_4(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_{14}$.³¹⁾

シドをメトキシエタノールに溶解し、加熱循環・蒸留によって容易に配位子の置換が起きる。特に、リラクサ材料であるマグネシウムニオブ酸鉛 (PMN) やスカンジウムタンタル酸鉛 (PST) では、熱処理後に非ペロブスカイト相を生じやすく、Bサイト元素の均一混合はきわめて重要である^{36, 37)}。この後、鉛含有前駆体とBサイト元素含有前駆体の2種類の溶液を均一混合し、前駆体溶液とする。必要に応じて部分加水分解後、基板上に被覆する。Gurkovich-Buddの方法には多くの改良型があるが、その一つのフローチャートをFig. 5に示す。

なお、有機金属を含む溶液で基板を被覆し、部分加水分解せずに乾燥・熱分解する溶液プロセスをMOD法と呼ぶ。しかしながら、MODプロセスでも溶媒との反応によって生じた水や被覆時の雰囲気中水分によって重合反応が進行する場合があります、両者の差は厳密

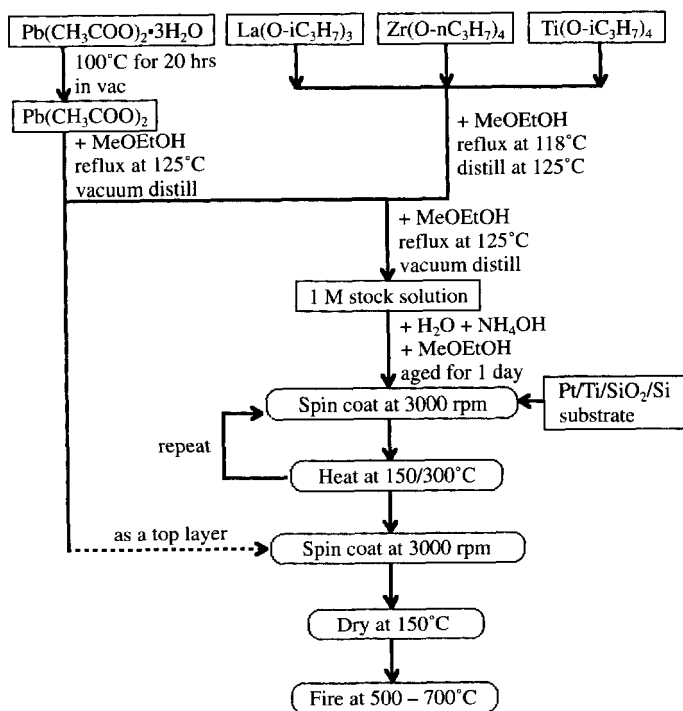


Fig. 5 Processing flow diagram for sol-gel derived PLZT thin films.

でない。MOD法としては、Fukushimaら、Vestらによるアルコールに可溶の鉛化合物を用いる方法^{6, 38)}、Yiらによる酢酸を溶媒として用いる方法³⁹⁾が知られている。

組成・構造が均一な溶液の調製と保存は、溶液法で多元系酸化物を調製するために最も重要であり、熱処理後の強誘電体薄膜の均質性に直接結び付き、特性に大きな影響を与える。

4. 基板の被覆

基板への前駆体溶液の被覆は浸漬（ディップ）法またはスピンコート法で行われる。1回あたりの厚みは熱処理後の酸化物に換算して 10^{-2} から $10^{-1}\mu\text{m}$ のオーダーであり、必要な膜厚を得るためには被覆→乾燥→熱分解を繰り返した後、最終熱処理を行う。被覆のメカニズムについては、Brinkerらに詳しい⁴⁰⁾。

基板の物理的、化学的特性は薄膜の物性に影響を与える。基板表面の化学的性質は、薄膜の結晶性と結晶配向性に影響する。また、熱膨張特性は分極軸の配向に影響する。

電気的特性を利用する集積化デバイスに使われる最も一般的な基板は、表面酸化したSi上にTiとPtを蒸着した、Pt/Ti/SiO₂/Si構造を持つ。SiO₂はSiの拡散を防ぐためであり、TiはPtとSiO₂の接着性を高める。面心立方構造であるPt電極は{111}優先配向面を持つ。この基板をあらかじめ熱処理してTiを表面に拡散しておくか、あるいはPt表面にさらにTiを蒸着しておく、その上に製膜した鉛系ペロブスカイトは{111}Ptと格子整合の良い{111}面が基板と平行に生成しやすい⁴¹⁾。一方、Tiを含まないPt上には、無配向膜または{100}配向膜が生成する傾向がある。前者はエピタキシー、後者の優先配向膜は表面エネルギー最小条件を満たす自己配向（self-texture）の結果と考えられる。Pt（またはPt-Ti）との格子不整合性の大きいPZでは、{111}配向薄膜を得るためには、Tiを含むPt上にさらにTiO₂層をゾルゲル被覆する必要がある。これを利用して作製したPZ配向薄膜のX線回折パターンをFig. 6に、電界強

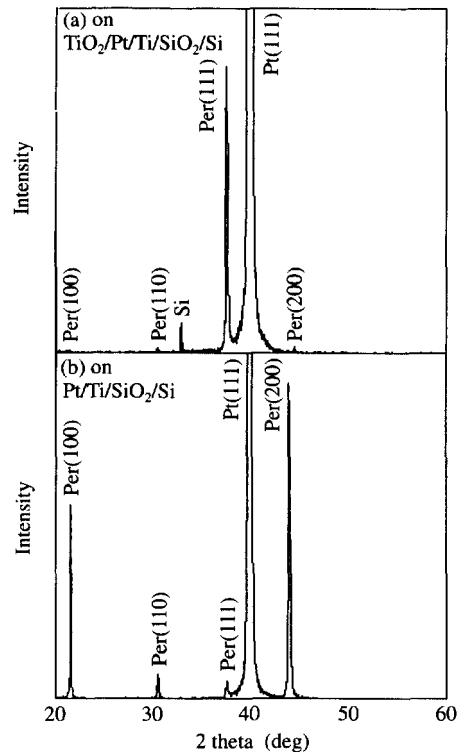


Fig. 6 XRD data for PZ thin films prepared by heat treatment at 700°C for 5 min on (a) TiO₂/Pt/Ti/SiO₂/Si and (b) Pt/Ti/SiO₂/Si substrates.²¹⁾ (Per: Perovskite; pseudocubic indices used)

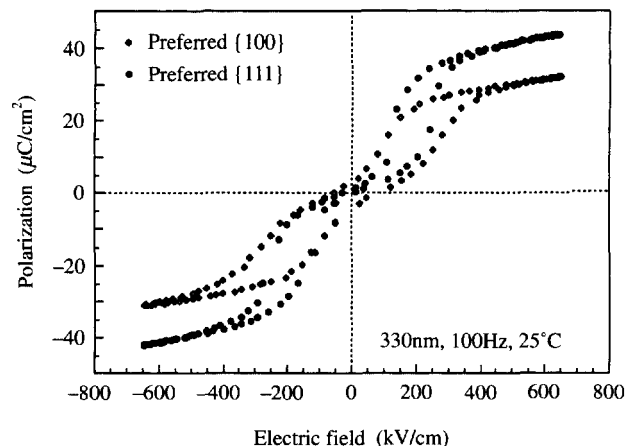


Fig. 7 Ferroelectric hystereses for textured PZ thin films with a preferred {100} or {111} orientation prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates.²¹⁾

制相変態特性をFig. 7に比較した²¹⁾。{111}配向膜（立方晶表示。斜方晶表示の{202}に当たる）は、反強誘電体特有の残留分極のない二重ヒステリシス曲線を示した。{111}配向膜の飽和分極量は約 $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、{100}配向膜（斜方晶表示の{002}）より30%も高い値が得られている。また、PLZT（7.8/70/30）薄膜で{111}と{100}配向膜のヒステリシス特性をFig. 8に比較した⁴²⁾。この組成もPZ同様、電界誘起強誘電体相は菱面体晶であり、{111}配向膜の方が高い残留分極および飽和分極を示している。

電極として単結晶基板上にエピタキシャル製膜したPtを用いると、スパッタリングやCVDによる場合と同様^{43, 44)}、溶液法でも擬単結晶薄膜が得られる事が最近明らかになった⁴⁵⁾。このため、{100}Pt/{100}MgO上に作製した{100}配向PLZT薄膜は、X線 ϕ 走査結果で 90° おきに{110}回折ピークを示す（Fig. 9）。このエピタキシャルPt上に薄いTi層（5nm）を蒸着しておく、その上にゾルゲル製膜したPLZTの配向性がさらに向上する。このTi層をあらかじめ酸化した場合にはこの効果が失われる事から、結晶化熱処理中、基板との界面にPTが生成したためではなく、Pt-Ti合金の生成が界面エネルギーの低減とエピタキシーの改善に寄与したと推定されている。

一方、熱膨張係数の高い基板上に配向膜を得ると、熱処理後キュリー点を通過する際に分極軸が基板と垂直方向に配向しやすく、単なる優先配向膜よりもさらに高い残留分極量が得られる。例えば、Tuttleらは溶液法で得たPt/MgO基板上にc軸配向膜を得ており、この配向膜は $61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という著しく高い残留分極量を示している⁴⁶⁾。この値は同じ基板上に得た無配向の残留分極量（ $41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）より50%も高い値である。

また、塗布乾燥後の薄膜に紫外光または電子線を照射することによりパターンニングを行うプロセスが提案されてい

る^{47, 48)}。これらは、照射部分のみ架橋反応が進んで母溶媒に不溶となる事を利用した技術で、溶液法固有の特長を生かした微細加工技術と言える。

5. 熱処理結晶化

熱処理によって、前駆体薄膜中の有機成分は分

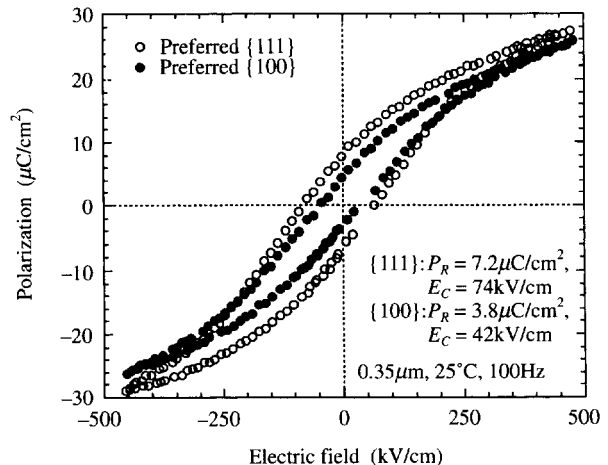


Fig. 8 Ferroelectric hystereses for PLZT 7.8/70/30 thin films with a preferred {111} or {100} orientation, heat treated at 700°C for 5 min.⁴¹⁾

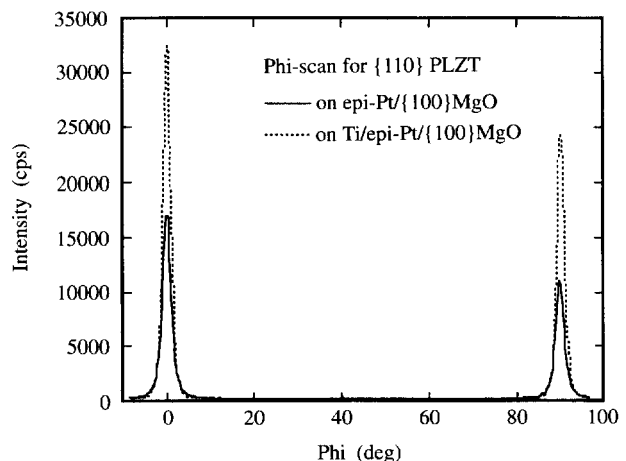


Fig. 9 XRD phi-scan data for the {110} diffraction from PLZT 8/65/35 thin films on epi-Pt/MgO and Ti/epi-Pt/MgO substrates.⁴⁴⁾

解除去され、結晶化が進行する。低温で熱分解を終えるためには、雰囲気は重要であり、酸化雰囲気に加え、水蒸気やオゾンの使用が試みられている。Hiranoらは $O_2 + H_2O$ 雰囲気で熱分解を行う事により、PZT薄膜の結晶性が向上する事を報告している⁴⁹⁾。これは、水蒸気の使用により、炭酸基の分解除去が促進され、重合が進行したためと考えられている。また、低酸素分圧下 ($0.1\% O_2$) でPZT薄膜の熱処理を行うと炭素が残留する事がESRで確認されている⁵⁰⁾。

PZTのペロブスカイト結晶化温度は、Tiリッチ側で低く、Zrリッチ側で高い。また、熱処理中に鉛成分が蒸発または基板との反応によって薄膜から失われやすい。熱処理後のPZT系薄膜表面には、いわゆるパイロクロア型（蛍石型構造の可能性もある）の第二相がしばしば生成する⁵¹⁾。この表面層は低誘電率の非強誘電相であり、素子特性を著しく阻害する。ペロブスカイト粒子がパイロクロア微粒子マトリックスに囲まれている、いわゆるロゼッタ構造の薄膜表面SEM像をFig. 10に示す。Fig. 11のPLZT薄膜断面SEM像と元素分析結果からわかるように、ペロブスカイト粒子は柱状晶であり、微粒子から成る表面層はこれに比べZrが多く、相対的にPbとTiが少なくなっている。

この第二相の生成を抑制するため最も一般的に行われる方法は、失われる鉛成分を補填する事であり、5–10%程度の過剰の鉛成分が通常原料組成に添加される。Taniらは界面部分だけに鉛が過剰に存在すれば補填できると考え、酸化鉛の前駆体溶液をPLZT前駆体の上下に被覆し、熱処理後の組織と電気特性を調べた⁵²⁾。その結果、薄膜上面に酸化鉛前駆体を被覆する事により結晶化が低温で進行し、非ペロブスカイト微粒子が表面に残存しない組織の薄膜が再現性良く得られることが明らかとなった。一方、薄膜下面への酸化鉛被覆処理はまったく効果を示さなかった。これらから、薄膜表面の非ペロブスカイト相は表面からの鉛成分の蒸発が主要原因であり、酸化鉛の被覆処理によって効果的に防止できる事がわかる。PLZT (7.5/70/30) の電界-分極

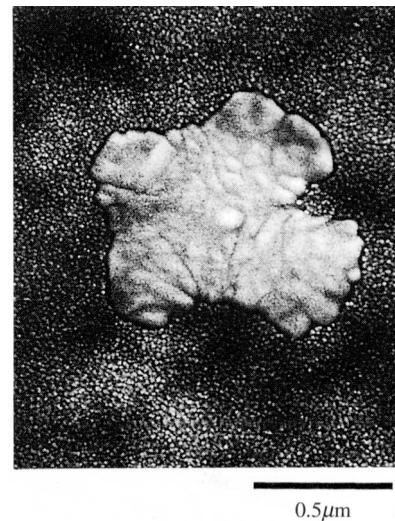


Fig. 10 SEM photomicrograph for a typical "rosette" structure, where a large-sized perovskite grain are surrounded by a matrix of finer-sized "pyrochlore-type" grains.

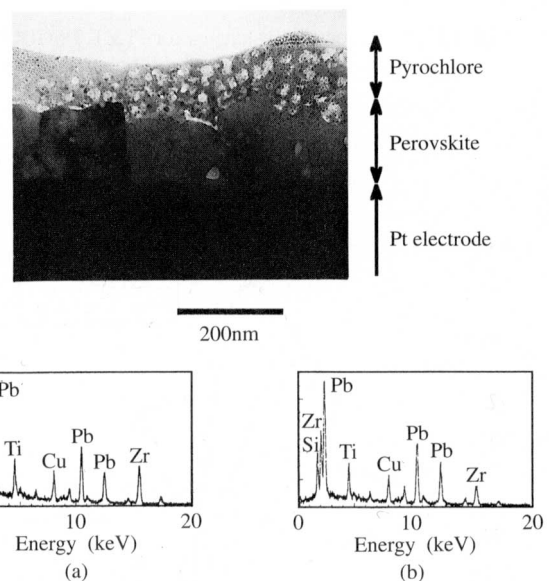


Fig. 11 TEM photomicrograph of the cross section of an uncovered PLZT film, heat-treated at $700^{\circ}C$ for 30 min with EDAX data for (a) the fine-grain "pyrochlore-type" layer and (b) the columnar perovskite grains.

量ヒステリシス特性をFig. 12に、PZT (53/47) の圧電特性をFig. 13に示す⁵³⁾。いずれも、酸化鉛前駆体の表面被覆により単相ペロブスカイトが得られた結果、誘電損失が減少し、残留分極、圧電係数が大幅に改善された。この方法で得られた代表的な薄膜微組織SEM像をFig. 14に示すが、ほ

とんどの結晶粒は柱状で、膜厚方向には単結晶である事がわかる。

ペロブスカイト結晶化温度が低い物質を種層としてあらかじめ基板表面に被覆しておく処理も、その上に被覆した層の結晶化促進に効果がある。被覆層/種層の組み合わせとして、PLZT / PT⁵⁴⁾、PMN / PZTなどが報告されている⁵⁵⁾。また、パイロクロア相安定温度域を短時間で通過し、かつ鉛成分の蒸発を抑え、しかも基板構成物質との相互拡散を最小にするために、急速熱処理法(RTP)が極めて有効であり^{56, 57)}、単相ペロブスカイト薄膜を得る目的で多くの研究者に採用されている。

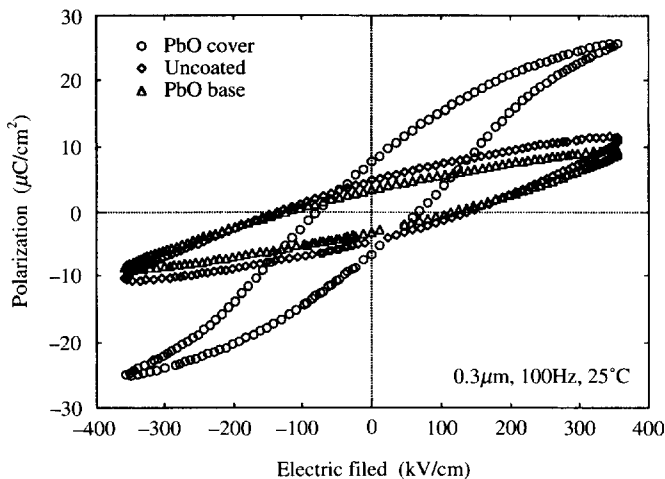


Fig. 12 Ferroelectric hystereses for PLZT 7.5/70/30 thin films heat treated at 700°C for 5 min.⁵¹⁾

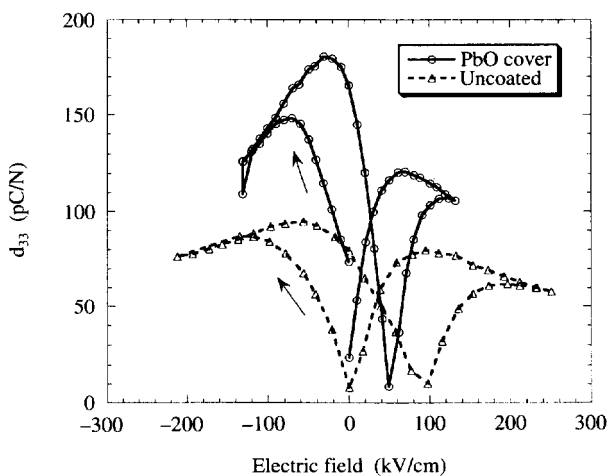


Fig. 13 Piezoelectric coefficient for PZT 53/47 thin films heat treated at 700°C for 1 min.

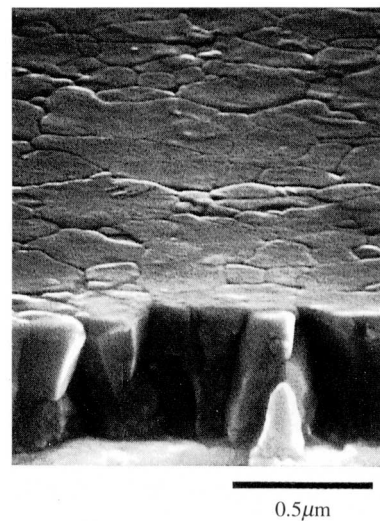


Fig. 14 SEM photomicrograph of a PZ thin film heat treated at 700°C for 5 min.²¹⁾

6. おわりに

繰り返すが、溶液法は組成的構造的に均一な多元系酸化物を広い面積に均一に被覆できる薄膜作製法であり、膜厚方向には単結晶粒子を得る事が可能である。従って、膜厚方向に外部場（電界、光）を加えるメモリやアクチュエータ、あるいは、この方向からの外部場（圧力、輻射）の変化を検出する薄膜デバイスを、大面積基板に低コストで作製する場合、溶液法は最も力を発揮する。一方、膜に平行な方向に光や弾性波を通過させるデバイスでは、気相からの製膜技術が優位を占める。

本解説で述べたように、強誘電体薄膜の結晶性・配向性・微組織、その結果である特性を設計通りに得るためには、溶液と基板の物性、そして熱処理条件の再現が重要である。特に、信頼性の高い強誘電体薄膜デバイスを得るためには安定した溶液物性の確保が不可欠であり、基板の選択、熱処理条件の採択を行う以前の出発点である事を強調したい。強誘電体薄膜の工学的応用では、現在、不揮発メモリ、DRAM、イメージセンサが脚光を浴びているが、今後「フラスコと電気炉で薄膜ができる」溶液法の発達によって、さらなる用途開拓が行われる事を期待する。

謝辞

この解説をまとめるにあたり、豊田中央研究所機能材料研究室の齋藤康善研究員、薄膜表面研究室の坂田二郎主任研究員より貴重な意見をいただきました。

参 考 文 献

- 例えば, Francombe, M. H. : Thin Solid Films, 13(1972), 413
- Shintani, Y. and Tada, O. : J. Appl. Phys., 41(1970), 2376
- Ishida, M., Matsunami, H. and Tanaka, T. : J. Appl. Phys., 48(1977), 951
- Evans, J. T. and Womack, R. : IEEE J. Solid State Circuit, 23(1988), 1171
- Fukushima, J., Kodaira, K. and Matsushita, T. : J. Mater. Sci., 19(1984), 595
- Scott, J. F., Araujo, C. A., Melnick, B. M., McMillan, L. D. and Zuleeg, R. : J. Appl. Phys., 70(1991), 382
- 例えば, Yoo, I. K. and Desu, S. B. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 243(1992), 323
- 例えば, Melnick, B. M., Scott, M. C., Paz de Araujo, C. A., McMillan, L. D. and Mihara, T. : Proceedings of International Symp. on Integrated Ferroelectrics, (1992), 221
- Kwok, C. K., Vijay, D. P., Desu, S. B., Parikh, N. R. and Hill, E. A. : Proceedings of International Symp. on Integrated Ferroelectrics, (1992), 412
- Ramesh, R., Chan, W. K., Wilkens, B., Gilchrist, H., Sands, T., Tarascon, J. M. and Keramidas, V. G. : Appl. Phys. Lett., 61(1992), 1537
- Nakamura, T., Nakao, Y., Kamisawa, A. and Takasu, H. : Appl. Phys. Lett, in press
- Takayama, R., Tomita, Y., Iijima, K. and Ueda, I. : Ferroelectrics, 118(1991), 325
- 例えば, Patel, A., Tossell, D. A., Shorrocks, N. M., Whatmore, R. W. and Watton, R. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 310(1993), 53
- Udayakumar, K. R., Bart, S. F., Flynn, A. M., Chen, J., Tavrow, L. S., Cross, L. E., Brooks, K. G. and Ehrlich, D. J. : Proc. of the 4th IEEE Workshop on Micro Electro Mechanical Systems, (1991), 109
- Chen, J., Zhang, Q. and Cross, L. E. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 310(1993), 47
- Li, J.-F., Viehland, D. D., Tani, T., Lakeman, C. D. E. and Payne, D. A. : J. Appl. Phys., 75(1994), 442
- 例えば, Pan, W., Zhang, Q., Bhalla, A. and Cross, L. E. : J. Am. Ceram. Soc., 72(1989), 571
- Sawaguchi, E., Maniwa, H. and Hoshino, S. : Phys. Rev., 83(1951), 1078
- Shirane, G., Sawaguchi, E., and Takagi, Y. : Phys. Rev., 84(1951), 476
- Wang, F., Li, K. K. and Haertling, G. H. : Opt. Lett., 17(1992), 1122
- Tani, T., Li, J.-F., Viehland, D. D. and Payne, D. A. : J. Appl. Phys., 75(1994), 3017
- Akiyama, Y., Kimura, S. and Fujimura, I. : Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993), 4154
- Hirano S. and Kato, K. : J. Non-crystalline Solids, 100(1988), 538
- Hagberg, D. S., Eichorst, D. J. and Payne, D. A. : Sol-Gel Optics, SPIE Proc., 1328(1990), 466
- 例えば, 作花清夫 : ゼルゲル法の科学, アグネ承風社, (1988)
- Mehrotra, R. C., Agrawal, M. M. and Kapoor, P. N. : J. Chem. Soc. (A), (1968), 2673
- Eichorst, D. J., Payne, D. A., Wilson, S. R. and Howard, K. E. : Inorg. Chem., 29(1990), 1458
- Eichorst, D. J. and Payne, D. A. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 180(1990), 669
- Kirby, K. W. : Mater. Res. Bull., 23(1988), 881
- Papiernik, R., Hubert-Pfalzgraf, L. G. and Chaput, F. : J. Non-Cryst. Solids, 147/148(1992), 36

- 31) Chae, H. K., Payne, D. A., Xu, Z. and Ma, L. : Chem. Mater., submitted
- 32) Tuttle, B. A., Headley, T. J., Bunker, B. C., Schwartz, R. W., Zender, T. J., Hernabdez, C. L., Goodnow, D. C., Tissot, R. J. and Michael, J. : J. Mater. Res., 7(1992), 1876
- 33) Gorkovich, S. R. and Blum, J. B. : Ultrastructure Proc. of Ceram., Glasses and Composites, edited by Hench, L. L. and Ulrich, D. R. (1984), 152, Wiley-Interscience
- 34) Budd, K. D., Dey, S. K. and Payne, D. A. : Brit. Ceram. Soc. Proc., 36(1985), 107
- 35) Lakeman, C. D. E. and Payne, D. A. : J. Am. Ceram. Soc., 75(1992), 3091
- 36) Francis, L. F. and Payne, D. A. : J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 3000
- 37) Liu, D., Ma, L. and Payne, D. A. : J. Electrochem. Soc., 141(1994), in press
- 38) Vest, R. W. and Xu, J. : Ferroelectrics, 93(1989), 21
- 39) Yi, G., Wu, Z. and Sayer, M. : J. Appl. Phys., 64(1988), 2717
- 40) Brinker, C. J., Hurd, A. J., Frye, G. C., Schunk, P. R. and Ashley, C. S. : J. Ceram. Soc. Jpn., 99(1991), 862
- 41) Tani, T., Xu, Z. and Payne, D. A. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 310(1993), 269
- 42) Tani, T. : Ph.D. Thesis, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign, (1994)
- 43) Iijima, K., Tomita, Y., Takayama, R. and Ueda, I. : J. Appl. Phys., 60(1986), 361
- 44) Otsu, M., et al., J. Ceram. Soc. Japan, 102(1994), 128
- 45) Tani, T. and Payne, D. A. : Brit. Ceram. Proc., 52(1994), 88
- 46) Tuttle, B., Voigt, J. A., Goodnow, D. C., Lamppa, D. L., Headley, T. J., Eatough, M. O., Zender, G., Nasby, R. D. and Rodgers, S. M. : J. Am. Ceram. Soc., 76(1993), 1537
- 47) Nakao, Y., Nakamura, T., Hoshiba, K., Sameshima, K., Kamisawa, A., Abe, K., Soyama, N. and Ogi, K. : Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993), 4141
- 48) Kakimi, A., Okamura, S., Yagi, Y., Mori, K. and Tsukamoto, T. : Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994), 5301
- 49) Hirano, S., Yogo, T., Kikuta, K., Araki, Y., Saitoh, M. and Ogasahara, S. : J. Am. Ceram. Soc., 75(1992), 2785
- 50) Warren, W. L., Tuttle, B. A., Schwartz, R. W., Hammetter, W. F., Goodnow, D. C., Evans, Jr., J. T. and Bullington, J. A. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 310(1993), 3
- 51) Tuttle, B. A., Schwartz, R. W., Doughty, D. H. and Voigt, D. H. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 200(1990), 159
- 52) Tani, T. and Payne, D. A. : J. Am. Ceram. Soc., 77(1994), 1242
- 53) Tani, T., Lakeman, C. D. E., Li, J.-F., Xu, Z. and Payne, D. A. : Ceram. Trans., 43(1994), 89.
- 54) Swartz, S. L., Bright, S. J., Melling, P. J. and Shrout, T. R. : Ferroelectrics, 108(1990), 71
- 55) Hirano, S., Yogo, T., Kikuta, K., Kato, K., Sakamoto, W. and Ogasahara, S. : Ceram. Trans., 25(1992), 19
- 56) Francis, L. F., Oh, Y.-J. and Payne, D. A. : J. Mater. Sci., 25(1990), 5007
- 57) Schwartz, R. W., Xu, Z., Payne, D. A., DeTemple, T. A. and Bradley, M. A. : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 200(1990) 167

著 者 紹 介



谷俊彦 Toshihiko Tani

生年：1956年。

所属：機能材料研究室。

分野：機能性無機材料に関する研究。

学会等：日本セラミックス協会，

Materials Research Society，

American Ceramics Society，Sigma

Xi会員。

Ph. D.。