低湿度環境下における非鉛強誘電体膜の作成

Deposition of lead-free ferroelectric film in the low humidity environment

芝浦工大工[1]，芝浦工大 RCGI[2]，八戸工大工[3]，○(M1)平出惇[1]，山口正樹[1, 2]，増田陽一郎[3]

Shibaura Inst. of Tech.[1], Hachinohe Inst. of Tech.[3], ○(M1)J. Hirade[1], M. Yamaguchi[1] and Y. Masuda[2]

E-mail: yamag@sic.shibaura-it.ac.jp

1. はじめに

非鉛強誘電体材料は，MEMS 素子やエネルギーハーベスタとしての圧電応用が期待されている. 我々は強誘電体の微細加工によるエネルギーハーベスタの形成などを念頭において, プロトンビームを用いた新たな露光・加工技術の提案をしている. プロトン面照射による結晶性の改質では, 結晶化膜へプロトンビームを照射することにより結晶性が劣化することを既に報告している. [1)]

しかし, プロトンビーム照射量の最適化を検討するにあたり, 結晶化膜の再現が課題となっている. 要因として, 材料に用いている有機金属分解溶液に大気中の微量な水蒸気が溶け込んでいることが考えられる.

溶液を攪拌する際に多くの空気と接触することが予想されることから, 本研究では混合溶液の攪拌を低湿度環境下で行い, 成膜後の膜質を大気中で成膜したものと比較し, 溶液攪拌の際に周辺環境が与える影響について調査した.

2. 実験方法

本研究では, 非鉛かつ元素添加による特性改善が広く報告されているチタン酸ビスマスを選択した. Bi, Ti 原料には市販の有機金属分解溶液を用い，化学量論的組成に対して Bi が 12.5%過剰となるように混合して塗布溶液とした.

低湿度環境の作成は大気中の水蒸気を取り除くために，空気を窒素で置換した. 置換後の容積絶対湿度が 0.2 g m^{-3} 以下となった際に, 溶液の攪拌を行った.

膜質の比較のため, 低湿度環境下で攪拌した溶液と大気中で攪拌した溶液の 2 種類を用意した.

それぞれ作成した塗布溶液をディップコート法により Si(100)基板上に直接成膜し，繰り返し塗布を行うために塗布した基板を大気中にて 250℃で 5 分間乾燥させ，これを所定の回数だけ繰り返した. その後，大気中において 500℃で 10 分間の仮焼成，酸素中において 750℃で 15 分の結晶化処理を施した.

結晶性の測定はX線回折法を用いた.

3. 結果および考察

図にはX線回折法によって測定した回折強度が示されている. 縦軸はX線回折強度であり，横軸は回折角度 2θ(deg)である. そして，回折強度の(00ℓ) (ℓは整数)はチタン酸ビスマスの c 軸配向による回折ピークを表し，(117)はチタン酸ビスマスの a 軸成分を含むランダムな配向による回折ピークを表している. 本実験で用いた Si(100)基板の格子間隔は a=5.431Å であり，[2)] チタン酸ビスマスの a 軸, b 軸の方向の格子定数がそれぞれ a＝5.411Å，b＝5.448Å であるため，格子整合性からも c 軸に配向した膜が結晶化されていることがわかる.

図から, 大気中で攪拌した溶液を用いて成膜した結晶化膜と比較して、低湿度環境下で攪拌した溶液を用いて成膜した結晶化膜は c 軸方向の強度が高いことがわかる. このことから大気中の水蒸気が膜の結晶化に悪影響を与えることがわかる.

より安定した条件で成膜した結晶化膜を用いることで, プロトンビーム照射量の最適化を検討することが可能になると考えられる.

謝辞

本研究の一部は，文部科学省学術フロンティアの助成ならびに文部科学省大学発グリーンイノベーション創出事業グリーン・ネットワーク・オブ・エクセレンス事業先進環境材料分野の助成により行われました.

参考文献

1) 平出他，第 78 回応物秋季講演会，[7a-PA6-8] (2017).
2) R. W. G. WYCKOFF. Crystal structures. 2nd Edition, Vol. 1. New York, London, Sydney" Interscience Publishers, 1963.

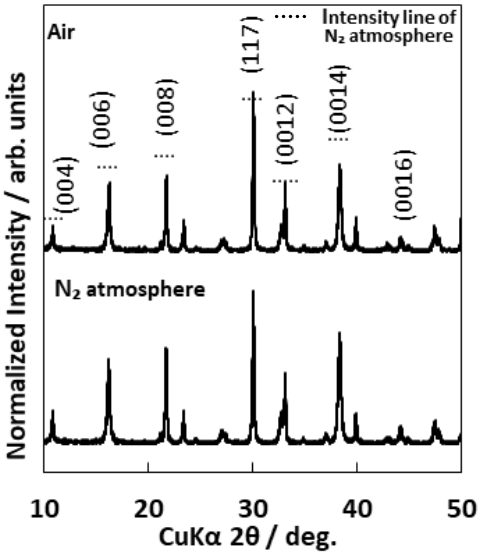

Fig. XRD patterns of BIT film in the air and N_2 atmosphere.