

課題番号 : F-12-WS-0003
 支援課題名 (日本語) : 強誘電体セラミックス薄膜への電極形成と微細加工
 Program Title (in English) : Electrodes fabrication and micro-machining of ferroelectric thin films
 利用者名 (日本語) : 坂本 渉
 Username (in English) : Wataru Sakamoto
 所属名 (日本語) : 名古屋大学・エコトピア科学研究所
 Affiliation (in English) : EcoTopia Science Institute, Nagoya University

概要 (Summary) : 無鉛圧電体セラミックス薄膜における電界誘起歪み特性をはじめとした様々な電気的特性を解析するために、(K,Na)NbO₃系無鉛強誘電体薄膜への電極膜形成と微細加工およびその後の特性評価に関する検討を行った。具体的な内容としては、様々な面積を有する金属電極膜を薄膜上に成膜し、各種電気的特性への電極面積依存性を解析した。また、ある特定のサイズの薄膜部分を微細加工技術により基板上で独立した状態にして、その場所での電気的特性評価を行い、加工による特性変化についても検討した。ここではさらに、Mn をドーピングした(K,Na)NbO₃ 薄膜について TEM 断面観察を行った。これらに加え、薄膜作製用基板作製のため SiO₂/Si 基板上への TiO_x 層および Pt 層 (下部電極層として使用) の成膜条件に関する検討も行った。

実験 (Experimental) : 化学溶液プロセスにより作製した(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN)系強誘電体薄膜上へ様々な面積を有する上部電極膜を作製した。また、薄膜作製用基板を作製するため、SiO₂/Si 基板上に TiO_x 層および Pt 層 (下部電極) を成膜する実験を行った。ここで、KNN 膜以外の薄膜作製にはスパッタ装置 SPC350 を使用した。上記のように作製した上部電極の周りの薄膜部分の加工および下部電極を含む積層構造基板を SEM(S-4800)により観察する際には、FIB 装置(NB-5000)を用いて加工を行った。さらに、薄膜の断面観察ができるように薄片化した試料については、TEM による観察を行った。

結果と考察 (Results and Discussion) : 薄膜作製に使用する溶液中の前駆体構造解析を行い、均一かつ安定な KNN 系前駆体溶液の調製法を確立した。また、アルカリ金属元素の過剰組成および熱処理プロセスなどの薄膜作製条件の最適化によりペロブスカイト単

相の KNN 薄膜が作製可能となった¹⁻³。さらに、室温域におけるリーク電流特性の改善を目指して KNN 薄膜への Mn のドーピングを行い (Mn ドープ量は 1.0 mol%)、そのドーピング効果について明らかにした^{2,4}。このようにして作製した薄膜を用い、上部電極面積を変化させた薄膜上の各サイトについてレーザードップラー振動計にて電界誘起歪みの評価を行ったところ、Fig. 1 に示すように上部電極面積による電界誘起歪み量に関する依存性が確認された。これには Si 系基板によるクランプ効果が大きく影響を及ぼしていると考えられる。そこで、FIB により上部電極周りの薄膜部分を削り取るように加工した薄膜についても電気的特性評価を行ったところ、今回検討した上部電極面積の範囲においては、大きな特性変化が見られないことがわかった。

一方、薄膜作製用基板の作製に関する検討については、SiO₂/Si 基板上に TiO_x 層および Pt 層 (下部電極) を成膜する際の Pt 層の厚み、基板温度など成膜条件を変化

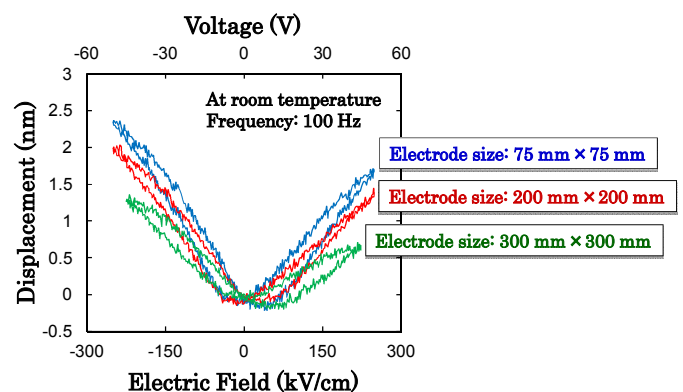


Fig. 1 Electric field-induced displacement curves of 1 mol% Mn-doped KNN thin film crystallized at 650°C on Pt/TiO_x/SiO₂/Si substrate.

させて作製を試み、良質な電極膜作製のためのプロセス要因について明らかにする検討を行った。SEM により積層構造の基板の表面を観察したところ、いずれの条件で作製した Pt 層表面においても突起物のようなものの生成が見られた。これは、Pt 下部電極の下層に成膜した TiO_x 密着層の酸化により体積が膨張し、Pt 層を押し上げ

るように大きく隆起していることが原因として考えられる。今後、この薄膜作製用基板の作製条件、特にTiO_x層およびPt層の作製条件をさらに最適化する必要があることがわかった。

ここではさらに、MnドープKNN薄膜についてTEMにより断面微構造の観察を行った。Fig. 2に示されるTEM像のように作製時の複数回コーティングによる影響と思われる層状の構造が観察されたが、作製した膜は緻密な組織を有する薄膜であることが確認された。

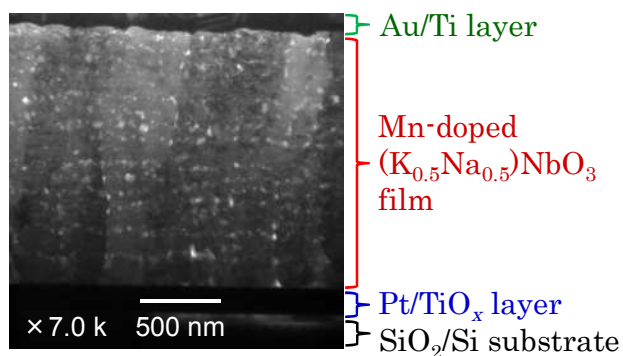


Fig. 2 TEM photograph of 1mol% Mn-doped KNN thin film

その他・特記事項 (Others) :

・今後の課題

今後の課題として、本研究での検討により明らかとなった薄膜作製用基板の問題点について詳しく解析し、その作製法を最適化することが挙げられる。これに加えてKNN系薄膜デバイス作製条件を確立し、薄膜特性を再現性よく発現させることができるデバイス構造の構築に向けて引き続き加工実験を計画する予定である。

・参考文献

- (1) Y. Nakashima, W. Sakamoto, H. Maiwa, T. Shimura and T. Yogo, Lead-Free Piezoelectric (K,Na)NbO₃ Thin Films Derived from Metal Alkoxide Precursors, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L311-L313 (2007).
- (2) N. Kondo, W. Sakamoto, B.-Y. Lee, T. Iijima, J. Kumagai, M. Moriya and T. Yogo, Improvement in Ferroelectric Properties of Chemically Synthesized Lead-Free Piezoelectric (K,Na)(Nb,Ta)O₃ Thin Films by Mn Doping, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 09MA04-1-6 (2010).
- (3) Y. Nakashima, W. Sakamoto and T. Yogo, Processing of Highly Oriented (K,Na)NbO₃

Thin Films Using a Tailored Metal-Alkoxide Precursor Solution, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **31**, 2497-2503 (2011).

- (4) T. Matsuda, W. Sakamoto, B.-Y. Lee, T. Iijima, J. Kumagai, M. Moriya and T. Yogo, Electrical Properties of Lead-Free Ferroelectric Mn-Doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-CaZrO₃ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09LA03-1-6 (2012).

共同研究者等 (Coauthor) : 竹内 輝明 准教授, 由比藤 勇 准教授

論文・学会発表 (Publication/Presentation) :

1. T. Matsuda, B.-Y. Lee, I. Yuitoo, M. Moriya, W. Sakamoto, T. Takeuchi, T. Iijima and T. Yogo, Processing and characterization of Mn-doped (K,Na)NbO₃-AZrO₃ [A: Alkaline-earth element] thin films by chemical solution deposition, The 3rd International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-3), P7-58, November 6, 2012.
2. 松田 巧、守谷 誠、坂本 渉、余語 利信, Bong-Yeon Lee, 飯島 高志, 由井藤 勇、竹内 輝明, 化学溶液法による K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-AZrO₃ [A: アルカリ土類元素] 薄膜の作製と評価, 平成 24 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2012 年 12 月 1 日.

関連特許 (Patent) :

なし