

課題番号 : F-14-WS-0006
利用形態 : 技術代行
利用課題名(日本語) : 強誘電体セラミックス薄膜の微細加工および微構造評価
Program Title (English) : Micro-machining and microstructure characterization of ferroelectric thin films
利用者名(日本語) : 坂本 渉
Username (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 (English) : EcoTopia Science Institute, Nagoya University

1. 概要(Summary)

近年、無鉛圧電材料の開発は急務の課題である。種々の無鉛圧電材料の中で、(K,Na)NbO₃ (KNN) は比較的高いキュリー温度と優れた圧電特性を有する強誘電体酸化物として知られている。一方、近年の電子デバイスの小型化・高集積化に伴い、圧電デバイス分野、特にマイクロエレクトロメカニカルシステム分野においては圧電セラミックスの薄膜化が強く求められている。本研究グループでは、金属・有機化合物前駆体溶液を用いる化学プロセスにより、KNN 系化合物の薄膜化について検討を行ってきた¹⁻⁴。この研究の中で、KNN 系薄膜においては、薄膜自体の結晶性を向上させて特性をさらに改善する必要があることがわかった。しかし、結晶化処理温度の高温化は薄膜が基板との複合体であるため限界がある。そこで、(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ 薄膜中に低融点酸化物成分としてのLi₂O-B₂O₃系組成物 (Sastry *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 216-218 (1959).) の添加を検討した。ここでは、低融点酸化物の添加物による結晶粒成長促進剤としての働きを期待し、その添加効果について種々の検討を行った。

2. 実験(Experimental)

出発原料として KOC₂H₅, NaOC₂H₅, Nb(OC₂H₅)₅, Mn(OC₃H₇)₂, LiOC₂H₅, B(OC₂H₅)₃ を選択し、脱水精製した 2-methoxyethanol 溶媒に溶解させて加熱還流することにより、前駆体溶液を調製した。Li₂O-B₂O₃ 系組成としては、その融点 (650°C-700°C) から Li₆B₄O₉ 組成を選択した。また、前駆体溶液の仕込み組成は、1 mol% Mn ドープ(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ に Li₆B₄O₉ を 0.25, 0.5, 1.0 mol% 添加した組成とした。前駆体溶液を Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基板上にスピコートし、酸素雰囲気中で 650°C での加熱処理を行うことにより薄膜

を作製した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

前年度までに、揮発性構成元素である K および Na の過剰組成 (10 mol% に設定) を含む薄膜作製条件の最適化により、アルカリ金属成分の加熱処理時の揮発による不純物相 (A サイトイオン不足 K₄Nb₆O₁₇ 相) の生成を抑制することができ、ペロブスカイト単相の薄膜が作製可能となることを明らかにしている¹⁻⁴。さらに、電気的特性を改善すべく、KNN 系薄膜への Mn のドープを検討したところ、1 mol% の Mn ドープにより KNN 系薄膜のリーク電流特性が大きく改善されることもわかった。しかし、作製した KNN 系薄膜についてレーザードップラー干渉計を用いて電界誘起歪み特性の評価を行ったところ、強誘電体薄膜に特徴的な歪み挙動が観測されたが、得られた特性は鉛系強誘電体薄膜のものと比べると十分ではなく、KNN 系薄膜の結晶性を向上させて特性をさらに改善する必要があることがわかった。

ここでは、Mn ドープ KNN 薄膜中に結晶粒成長促進剤としての働きを期待した低融点酸化物の Li₆B₄O₉ を添加 (KNN に対して 0.25-1.0 mol%) して薄膜を作製した。その結果、Fig. 1 に示されるように従来と同じ結晶化処理温度で、0.5 mol% 以上の低融点成分を添加した薄膜中の結晶粒子では粒成長の促進が確認され、かつ XRD 図形中の回折線の線幅からも結晶性の向上が認められた。作製した薄膜について電気的特性を評価したところ、従来の鉛系圧電材料の薄膜に近い電界誘起歪み特性が得られることがわかった。また、強誘電特性からも残留分極値の向上 (約 1.5 倍) も確認された。ただし、強誘電特性における *PE* ヒステリシスループの非対称性が強く、かつ薄膜の表面凹凸 (粗さ) が大きくなり (Fig. 1 参照)、絶縁抵抗特性も

やや低下したため、作製した薄膜を微細加工し、断面微構造観察を行った (Fig. 2)。はじめに、 $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ を添加していない KNN 薄膜の薄膜断面構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察したところ、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ものの、空隙やクラックなどの発生は見られず、緻密な組織を有する薄膜であることが確認できた (坂本 渉, “強誘電体セラミックス薄膜への電極形成と微細加工”, 平成 24 年度ナノテクノロジープラットフォーム利用報告書参照)。一方、 $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ を添加した Mn ドープ KNN 薄膜においては、Fig. 2 のように結晶粒の成長とともに上部電極付近に異相のような析出物が観察された (XRD 図形にも異相と思われる回折線が観察された)。そのため、ここでの添加物組成と添加量に関するさらなる検討が必要と判断し、現在、実験条件の最適化を進めている。

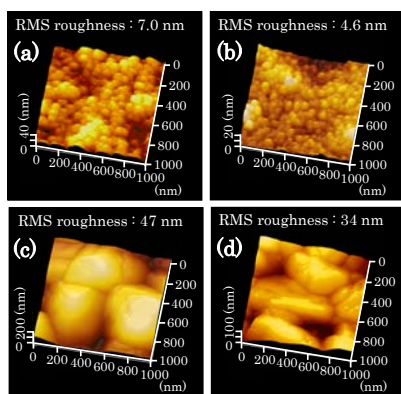


Fig. 1 AFM images of (a) $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, (b) 0.25 mol% $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$, (c) 0.5 mol% $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ and (d) 1.0 mol% $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ added $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ thin films [1 mol% Mn doping, Crystallization temp.: 650°C]

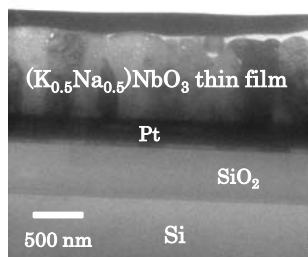


Fig. 2 Cross-sectional TEM image of 0.5 mol% $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ added $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ thin film [1 mol% Mn doping, Crystallization temp.: 650°C]

4. その他・特記事項 (Others)

今後の課題として、本研究で作製した $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ 添加 Mn ドープ KNN 薄膜における異相生成と絶縁特性劣

化メカニズムの解明について、微構造観察を含めたより詳細な検討が必要であることがわかった。これに加えて KNN 系薄膜デバイスへの微細加工方法およびデバイス評価方法についても並行して確立していく。

・参考文献

- (1) Y. Nakashima, W. Sakamoto, H. Maiwa, T. Shimura and T. Yogo, Lead-Free Piezoelectric $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 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 $(\text{K},\text{Na})(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ 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 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 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 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-CaZrO}_3$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09LA03-1-6 (2012).

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

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) M. Iwata, K. Hayashi, W. Sakamoto, T. Iijima, I. Yuitoo, T. Takeuchi, T. Yogo, Preparation and characterization of low melting point oxide-added $(\text{K},\text{Na})(\text{Mn},\text{Nb})\text{O}_3$ thin films, The 5th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-5), 2-13, November 19, 2014.

6. 関連特許 (Patent)

なし。