

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360294
 研究課題名（和文） “サイズ効果フリー”誘電体の誘電特性におよぼす残留歪と温度の影響
 研究課題名（英文） Effects of strain and temperature on dielectric properties of “size-effect - free” dielectrics
 研究代表者
 舟窪 浩 (FUNAKUBO HIROSHI)
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授
 研究者番号：90219080

研究成果の概要：

サイズ効果フリー特性を有する $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ について、誘電特性に及ぼす残留歪と温度の影響を調べた。結晶方位の異なる膜を作製して評価したところ、誘電率の温度依存性には結晶方位依存性が存在し、(001)配向が最も小さな温度依存性を示すことが明らかになった。一方基板からの熱歪の異なる基板上に作製した c 軸 1 軸配向膜でも、比誘電率の温度依存性は小さいことが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,800,000	3,840,000	16,640,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
年度			
総計	16,200,000	4,860,000	21,060,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：サイズ効果、誘電体薄膜、残留歪み、温度依存性

1. 研究開始当初の背景

① 研究の学術的背景

①-1 関係する国内外の研究動向およびその位置づけ

“サイズ効果フリー”の高い比誘電率をもつ誘電体の必要性とその研究動向

誘電体はコンデンサの最重要構成要素であり、コンデンサの高容量、高密度化は、デバイスの高機能化や小型化に重要である。

比誘電率が 200 以上と高い単純ペロブスカイト構造酸化物を薄膜化すると、比誘電率が

低下する “サイズ効果” が広く知られており、長年の研究にもかかわらずこれを克服することはできなかった。

“サイズ効果フリー”誘電体の“発見”

申請者は、ビスマス層状誘電体薄膜のナノメータの厚さの酸化ビスマス層でペロブスカイト層をサンドイッチした方向である c 軸方向に着目し、電界を印加すると、

1. 比誘電率は 200 と高いものの、膜厚が低下しても減少しない “サイズ効果フリー特性” を示す。

2. 比誘電率は印加電界や温度に対して安定した比誘電率を示す。
3. 薄膜化しても高い絶縁性が維持できる。という新しい特性が発現することを見出した。これら特性は、従来の単純ペロブスカイト構造酸化物の薄膜では実現できなかったものであり、実用化への大きな期待がもたれた。

①-2 本研究の着想

上記研究は従来の物質には無い以下の大きな特徴を見出した。

1. 膜に残留する歪みは、基板からの拘束が原因で、膜厚増大とともに大きくなるものの、比誘電率は膜厚依存性が無い。
2. 誘電率の温度依存性が非常に少なく、しかも従来ほとんど見出されていない負の値を示す物質群も存在する。

上記2つは、従来の単純ペロブスカイトにはない特徴であり、ビスマス層状誘電体の①-1で得られた“サイズ効果フリー”誘電体の優れた特性の起源を理解する上で非常に重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では以上の背景を受けて、“サイズ効果フリー”誘電体に関して、下記の2つを明らかにすることを研究目的とした。

1. 誘電率の温度依存性が小さい起源を明らかにする。
2. ビスマス層状誘電体の誘電特性が歪に対して影響を受け難い起源を明らかにする。

3. 研究の方法

3-1. 誘電率の温度依存性の結晶方位依存性を明らかにする研究

本研究は“サイズ効果フリー”誘電体に関して、誘電率の温度依存性が小さい起源を明らかにする研究を行った。

膜厚 140nm の $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を製膜温度 700°C で (100)、(110) および (111) 配向した $\text{SrRuO}_3//\text{SrTiO}_3$ 基板上有機金属化学析出法 (MOCVD 法) で作製した。

3-2. 熱歪の効果を明らかにする研究

従来研究していた SrTiO_3 基板より小さな熱膨張率を有する Si 基板の上に、一軸配向 (100) LaNiO_3 および (100) SrRuO_3 // (100) LaNiO_3 をバッファ層として導入した Pt 電極上に、化学溶液法を利用して結晶配向性 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ および $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 薄膜を作製した。基板からの熱歪の違いが誘電特性に及ぼ

す影響を評価した。

薄膜試料は、アルコキシドおよび硝酸塩を出発原料とした 2-メトキシエタノール溶液を各種基板上に塗布したのち乾燥・熱分解・結晶化の処理を施すことにより作製された。 SrRuO_3 バッファ層はスパッタリング法、 LaNiO_3 バッファ層は化学溶液法によってそれぞれ作製された。

3-3. 他の物質との比較検討

ビスマス層状誘電体と比較検討するため、スパッタ法で作製した (Ba, Sr) TiO_3 薄膜と MOCVD 法で作製した Bi-Zn-Nb-O 薄膜も比較検討を行った。

4. 研究成果

4-1. 温度依存性の調査

XRD の解析結果から (001) (1110) (105) 配向した $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ エピタキシャル膜が合成できたことが明らかになった。得られた膜の比誘電率は (1110)、(001)、(105) の順で大きくなり、この順番は大きな差ではないものの、誘電損失でも確認され、誘電特性の結晶方位依存性を確認した。

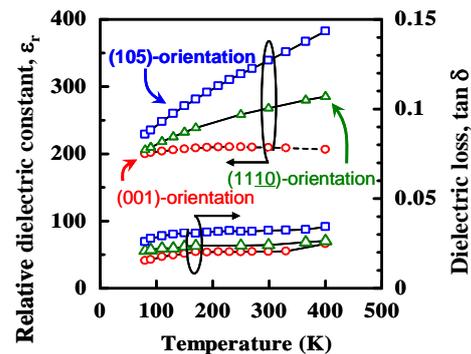


図 1 (1110)、(001)、および(105)配向 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 膜の比誘電率の温度依存性

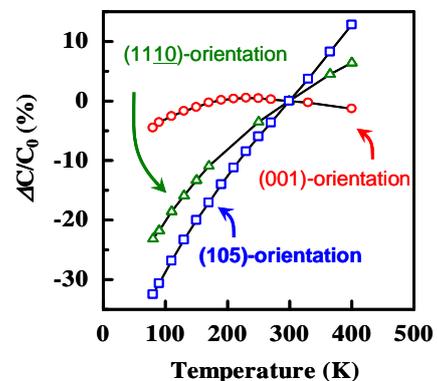


図 2 (1110)、(001)、および(105)配向 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 膜の比誘電率の温度変化の依存性

一方低温では比誘電率の結晶方位による差は小さくなり、温度依存性にも結晶方位依存性があることが明らかになった。このことは誘電率の温度依存性は、物質固有の値ではなく、結晶方位に強く依存することを示している。また (001) 配向薄膜が温度に対して最も小さな変化を示すことが明らかになった。

4-2. 熱歪依存性

Pt電極付き単結晶Si基板上に直接作製したSrBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅薄膜はその結晶配向性がランダムであったが、LaNiO₃およびSrRuO₃/LaNiO₃バッファ層を導入した基板上では、基板面方位に(001)面が選択的配向したSrBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅薄膜の形成が確認された。また、化学溶液法による薄膜形成の際、材料結晶化に対応する熱処理プロセス(約800°C)の頻度を増やすことによってSrBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅の結晶化度を向上させることが可能であり、それに伴った薄膜試料の絶縁特性の改善を実現することができた。

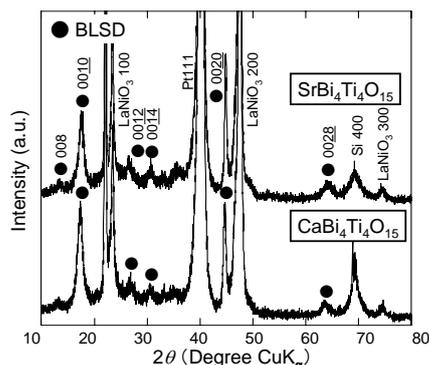


図3 LaNiO₃バッファ層導入Pt/Si基板上に製膜されたSrBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅薄膜(BLSD)のX線回折パターン

これら(001)配向性SrBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅薄膜の室温での比誘電率はそれぞれ約240および250であった。それらの静電容量(C)について測定温度依存性を評価したところ、室温~200°Cの温度領域内で測定値は緩やかに上昇したが、その変化量は5%程度の小さな値であった。また、誘電損失(tanδ)は測定温度領域内で常に3%以下であり、本研究で作製された結晶配向性SrBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅薄膜は现阶段で主要なキャパシタ用材料である(Ba, Sr)TiO₃よりも外部温度による特性変動の影響を受けにくい性質を持つと判断される。

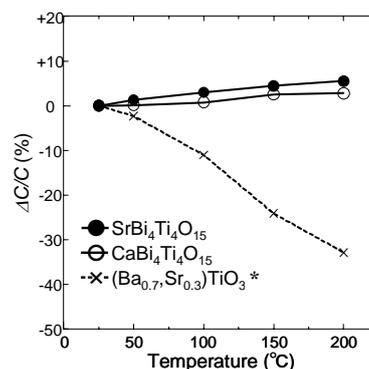


図4 結晶配向性SrBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅薄膜における比誘電率の温度依存性

* C.B.Parker, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 340 (2002).

4-3. 他の物質との比較検討

(Ba, Sr)TiO₃では誘電特性の大きな歪や温度依存性が確認された。一方Bi-Zn-Nb-Oは(Ba, Sr)TiO₃より小さいものの、比誘電率が約140と小さいことが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

① Hiroshi Funakubo, Shingo Okaura, Muneyasu Suzuki, Hiroshi Uchida, and Seiichiro Koda, “Effect of the Annealing Temperature on Dielectric Properties of Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇ Films Prepared by MOCVD”, *Key Eng. Mater.*, 査読有, 388, 2009, 175-178.

② Hiroshi Naganuma, Kayoko Yamada, Hiromi Shima, Kensuke Akiyama, Takashi Iijima, Hiroshi Funakubo, and Soichiro Okamura, “Fabrication of conductive oxide polycrystalline BaPbO₃ films by chemical solution deposition and their electrical resistivity”, *J Electroceram*, 査読有, 22, 2009, 78-81.

③ Hiroshi Funakubo, Shingo Okaura, Muneyasu Suzuki, Hiroshi Uchida, Seiichiro Koda, Rikyu Ikariyama, and Tomoaki Yamada, “Low strain sensitivity of the dielectric property of pyrochlore Bi-Zn-Nb-O films”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 92, 2008, 182901-1-182901-3.

④ S. Kaneko, K. Akiyama, T. Ito, Y. Hirabayashi, S. Ohya, T. Oguni, Y. Sawada, H. Funakubo, and M. Yoshimoto, "Single domain epitaxial growth of yttria-stabilized zirconia on Si(111) substrate", Ceram. Inter., 査読有, 34(4), 2008, 1047-1050.

⑤ Hiroshi Funakubo, "Degradation-free Dielectric Property Using Bismuth Layer-structure Dielectrics Having Natural Superlattice Structure", J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 116(12), 2008, De1249-1254.

⑥ S. Kaneko, H. Funakubo, T. Kadowaki, Y. Hirabayashi, and K. Akiyama, "Cubic-on-cubic growth of a MgO(001) thin film prepared on Si(001) substrate at low ambient pressure by the sputtering method", EPL, 査読有, 81, 2008, 46001-1-5.

⑦ Hiroshi Funakubo, Muneyasu Suzuki, Kenji Takahashi, and Takayuki Watanabe, "Temperature Dependency of Dielectric Properties in Epitaxially Grown SrBi₄Ti₄O₁₅ Films with Different Orientation", Key Engineering Materials, 査読有, 368-372, 2008, 1811-1813.

⑧ 舟窪浩, "ビスマス層状誘電体のナノレイヤー積層方向に見られる新規誘電特性", (社)日本セラミックス協会, 査読無, 42, 2007, 169-174.

[学会発表] (計 4 件)

① 水谷佑樹, 内田寛, 舟窪浩, 幸田清一郎, 「Si 基板上における(001)高配向性(Ca, Sr)Bi₄Ti₄O₁₅ 薄膜の作製」、日本セラミックス協会 2009年度年会、2009年3月16日、東京理科大学野田キャンパス

② 水谷佑樹, 内田寛, 舟窪浩, 幸田清一郎, 「化学溶液法による(001)配向(Ca, Sr)Bi₄Ti₄O₁₅ 薄膜の作製」、2008年度秋季第69回応用物理学会学術講演会、2008年9月2日、中部大学

③ Hiroshi Funakubo, Kenji Takahashi, Muneyasu Suzuki, Takashi Kojima, Takayuki

Watanabe, Kazumi Kato, Yukio Sakashita, Kazushi Sumitani, and Osami Sakata, "Degradation Free Characteristics of c-axis Oriented Bismuth Layer-Structured Dielectrics", International Symposium on Integrated Ferroelectrics (ISIF 2007), May 8-11, 2007, Bordeaux, France.

④ H. Funakubo, "Film thickness dependence of the dielectric thin films in c-axis oriented bismuth layer perovskite materials", The Fifth China International Conference on High-Performance Ceramics (CICC-5), May 10-13, 2007, Vaya Huatian International Hotel, Changsha, China.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO HIROSHI)

東京工業大学・大学院総合理工学研究所・准教授

研究者番号：90219080

(2) 研究分担者

内田 寛 (UCHIDA HIROSHI)

上智大学・理工学部・助教

研究者番号：60327880

(3) 連携研究者

なし