

平成 21 年 4 月 8 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19560736  
 研究課題名 (和文) 等方高圧アニール法によるビスマス系ペロブスカイト化合物薄膜の創製  
 研究課題名 (英文) Preparation of perovskite bismuth-based compound thin films by hot isostatic pressing  
 研究代表者  
 小舟 正文 (KOBUNE MASAFUMI)  
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：90240960

研究成果の概要：常温スパッタ法により (001) 配向  $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  [BLNT] 結晶核上に非晶質 BLNT 膜を作製し、等方高圧アニール (HIP) 法により至適に調整された酸素分圧下で結晶化を行い、結晶核と同方向の配向性とペロブスカイト構造をもつ BLNT 薄膜の作製に成功した。作製した膜の諸特性 (構造及び電気特性) 評価を行い、すぐれた強誘電体であることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：高圧アニール

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 等方高圧アニール (HIP) を応用した強誘電体薄膜の研究は、申請者らの報告を除くとこれまで 1.0 MPa 未満の比較的低い HIP 圧力範囲においてわずかに二三の研究報告があるだけで 1.0 MPa を超える広範な HIP 圧力範囲で検討した研究例はまったくない。

(2) これまで当該高圧アニール法を応用した無鉛系アモルファスから結晶化する際、特定方向に配向した結晶核による配向制御を検討した研究例は見当たらない。

(3) 本提案のビスマス系薄膜材料は、PZT に

代わる重要な電子部品材料であり、類似の環境低負荷型無鉛材料の開発研究の例はほとんどない。

## 2. 研究の目的

(1) 等方高圧アニールを応用して特定方向に配向した結晶核に誘起されてアモルファスから結晶化するランタンで A サイト置換したビスマス系ペロブスカイト化合物薄膜を創製する。

(2) 放射光を利用した結晶構造解析により、Bi の固溶サイト及び原子価状態を解明する。

### 3. 研究の方法

(1) 粉末ターゲットを用いる高温スパッタ法により Pt(100)/MgO(100) 基板上に膜厚が 10 nm の  $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  [BLNT] 結晶核を作製する。

(2) セラミックターゲットを用いる常温スパッタ法により、BLNT/Pt(100)/MgO(100) 基板上に膜厚が約 290 nm の非晶質膜を作製する。

(3) 試料を HIP 装置に装填し、BLNT 強誘電体薄膜を創製するための至適な HIP 条件 [総酸素分圧 ( $\text{Ar}/\text{O}_2$  混合比) と HIP 印加圧力の積で表される]、保持温度、保持時間等の検討を行う。本研究では HIP 圧力を任意に変化させて  $\text{Ar}/\text{O}_2$  混合比を 80/20 に固定して行った。

(4) 作製した膜の強誘電特性 [分極-電界 ( $P$ - $E$ ) 特性、リーク電流密度-電界 ( $J$ - $E$ ) 特性] 及び誘電特性は、それぞれ強誘電体薄膜テストシステム (RT66A) 及びプレジジョン LCR メータ (HP4284A) を用いて測定する。

(5) 大型放射光 SPring-8 でカップ型多軸回折計を用いて Bi-L3 吸収端 (13.426 keV) 近傍のエネルギーで X 線異常分散実験 (XAD) を行う。ライトル検出器を用いて同試料の X 線吸収端構造 (XANES) スペクトルを測定して Bi の原子価状態に関する知見を得る。

### 4. 研究成果

(1) 図 1 は総酸素分圧が 0.3 MPa、500–900°C、30 min の条件で HIP 処理した BLNT 試料の XRD パターンを示す。

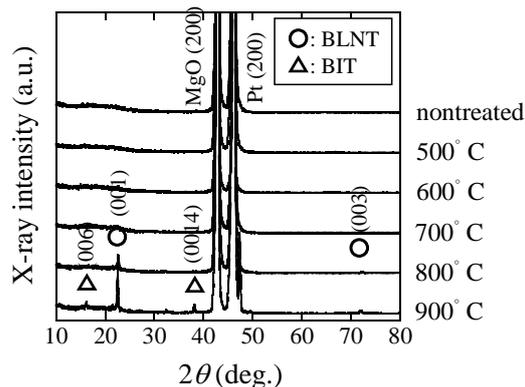


図 1 HIP 処理温度と結晶相の関係

$c$  軸配向のペロブスカイト相は 800°C 及び 900°C で観察されるが、900°C ではそれ以外に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の再蒸発に起因した層状構造化合物 ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ; BIT) の生成が認められた。以上の結果に基づき、800°C を至適な HIP 保持温度と判断した。

(2) 保持温度及び時間をそれぞれ 800°C、1 h に固定して 0.1–2.0 MPa の範囲で HIP 印加圧力を変化させて結晶化を検討した。

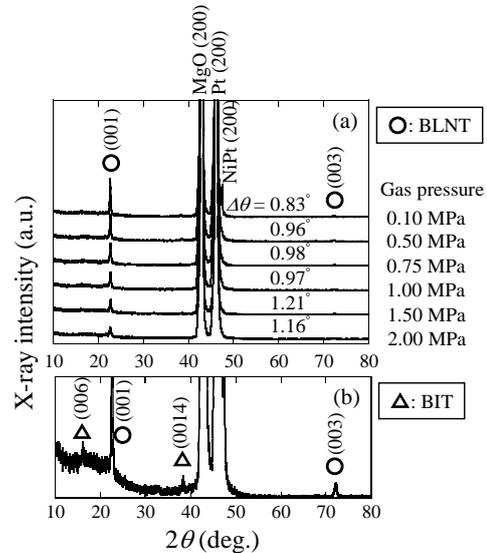


図 2 (a) HIP 圧力と結晶相の関係及び (b) 0.1 MPa で HIP 処理試料の縦軸拡大図

図 2(a) より作製した試料はすべて  $c$  軸配向性を示し、結晶性は HIP 印加圧力の増加に伴い 0.83° から 1.16° までほぼ直線的に低下する傾向を示した。一方、図 2(b) より低圧力の 0.1 MPa (総酸素分圧; 0.02 MPa) では最高の結晶性を示すが、一部還元反応により NiPt 合金相と BIT 相が生成し、厳密にはペロブスカイト単相構造は得られなかった。以上の結果に基づき、高結晶性のペロブスカイト単相を得るための圧力条件は、0.5–1.0 MPa (総酸素分圧; 0.1–0.2 MPa) が至適であると判断した。

(3) 図 3 は 3 種類の HIP 印加圧力で処理した BLNT 膜の表面モルフォロジーを示す。

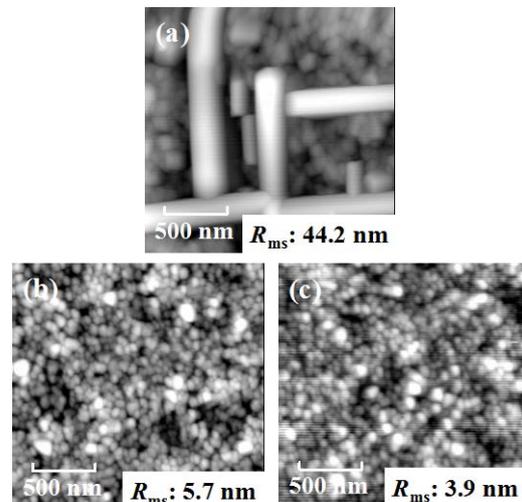


図 3 AFM 像 [(a) 0.1 MPa、(b) 1.0 MPa 及び (c) 2.0 MPa]

平均自乗表面粗さ ( $R_{ms}$ ) は HIP 圧力の増加に伴い減少する傾向を示した。特に 0.1 MPa の試料は大きな  $R_{ms}$  (= 44.2 nm) を示した。これは図に示されるように、無数の BIT と思われる棒状、板状あるいは針状粒子の析出によると考えられる。

(4) 図 4 は室温、1 MHz で測定した BLNT 膜の比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) 及び誘電損失 ( $\tan\delta$ ) を示す。HIP 圧力が 1.0 MPa (総酸素分圧; 0.2 MPa) のとき  $\epsilon_r = 90$  及び  $\tan\delta = 1.5\%$  が得られた。この  $\epsilon_r$  値は高温スパッタ法により作製した同組成の BLNT 膜のそれ (= 83-110) とほぼ一致した。0.3-0.4 MPa の範囲では、さらに低い  $\epsilon_r$  (= 60-70) となり、この結果は小さい粒径 (ドメインサイズ) に起因する。

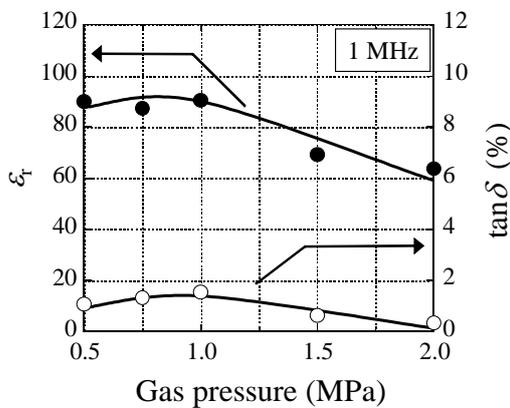


図 4  $\epsilon_r$  及び  $\tan\delta$  の HIP 印加圧力依存性

(5) 図 5 は 800°C、1 h で HIP 圧力を変化させて結晶化した BLNT 膜のリーク電流密度の印加電界依存性を示す。図より HIP 圧力の増加に伴い高電気絶縁性を示すことがわかる。

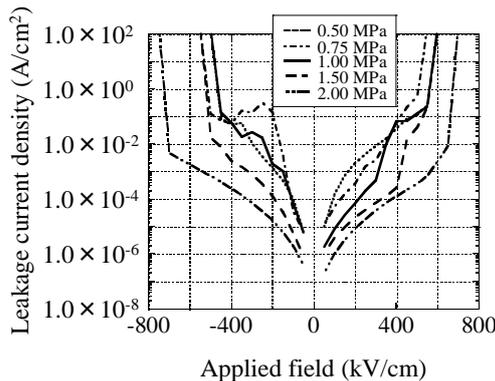


図 5 0.5-2.0 MPa の圧力範囲で HIP 処理した BLNT 試料の  $J$ - $E$  特性

(6) 図 6 は室温での抵抗率 (a) と分極—印加電界 ( $P$ - $E$ ) 特性 (b) を示す。図 6(a) より室温での抵抗率は、HIP 圧力増加に伴いわずかに  $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  から  $6.6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  まで上昇した。これは総酸素分圧の増加により結晶化時に酸化が促進されたことによると考えられる。

図 6(b) よりすべての  $P$ - $E$  ヒステリシスループは飽和分極特性を示すには至らなかったけれども、1.0 MPa (総酸素分圧; 0.2 MPa) で HIP 処理した膜において  $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の残留分極 ( $P_r$ ) 及び  $150 \text{ kV}/\text{cm}$  の抗電界 ( $E_c$ ) をもつ最良のヒステリシスループ形状を得た。

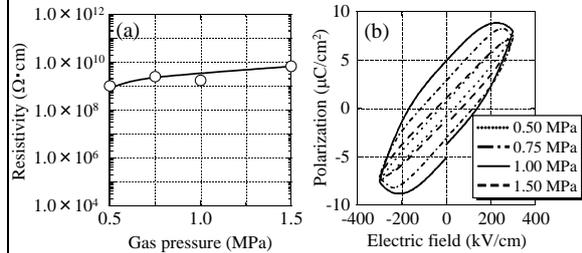


図 6 (a) 抵抗率及び (b)  $P$ - $E$  特性

(7) 放射光を利用し、カップ型多軸回折計を用いて Bi-L3 吸収端 (13.426 keV) 近傍のエネルギーで X 線異常分散実験 (XAD) を行った結果、Bi はペロブスカイト構造の A サイトに固溶していることを実証した。また、ライトル検出器を用いて同試料の X 線吸収端構造 (XANES) スペクトルを測定した結果、被検試料の Bi-L3 吸収端位置は  $\text{Bi}^{5+}$  よりも  $\text{Bi}^{3+}$  位置にはほぼ一致することに基づき、原子価状態は +3 価と判定された。

## 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 3 件)

- ① M. Kobune, H. Tada, H. Oshima, D. Horii, A. Tamura, Y. Daiko, A. Mineshige and T. Yazawa, "Structural characteristics and ferroelectric properties of bismuth-based compound thin films crystallized by hot isostatic pressing", Key Engineering Materials, 2009, 査読有, accepted
- ② H. Tada, M. Kobune, K. Fukushima, H. Oshima, D. Horii, A. Tamura, Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa, H. Fujisawa, M. Shimizu, H. Yamaguchi and K. Honda, "Fabrication and characterization of perovskite  $(\text{Bi}, \text{Sm})(\text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films by rf magnetron sputtering", J. Korean Phys. Soc., 2009, 査読有, accepted
- ③ H. Oshima, M. Kobune, H. Tada, K. Fukushima, D. Horii, A. Tamura, Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa, H. Yamaguchi and K. Honda, "Formation

mechanism in perovskite structure of  $(\text{Bi}, \text{Ln})(\text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films fabricated by rf magnetron sputtering”, J. Korean Phys. Soc., 2009, 査読有, accepted

[学会発表] (計4件)

- ① 小舟正文、多田英人、大島尚士、堀井大輔、大幸裕介、嶺重温、矢澤哲夫、スパッタ法により作製した  $(\text{Bi}, \text{Ln})(\text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_3$  薄膜のペロブスカイト構造形成メカニズム、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム講演予稿集、p.188、(2008年9月17-19日、北九州国際会議場)
- ② H. Tada, M. Kobune, K. Fukushima, H. Oshima, D. Horii, A. Mineshige and T. Yazawa, Fabrication and characterization of perovskite  $(\text{Bi}, \text{Sm})(\text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films by rf magnetron sputtering, Abstract book of the 7<sup>th</sup> Korea-Japan conference on ferroelectricity, p.43, (Aug. 6-9, 2008, Jeju, Korea)
- ③ H. Oshima, M. Kobune, K. Fukushima, H. Tada, D. Horii, A. Mineshige and T. Yazawa, Formation mechanism in perovskite structure of  $(\text{Bi}, \text{Ln})(\text{Ni}, \text{Ti})\text{O}_3$  thin films fabricated by rf magnetron sputtering, Abstract book of the 7<sup>th</sup> Korea-Japan conference on ferroelectricity, p.46, (Aug. 6-9, 2008, Jeju, Korea)
- ④ H. Tada, M. Kobune, K. Fukushima, H. Oshima, D. Horii, A. Mineshige, T. Yazawa, Structural characteristics and ferroelectric properties of bismuth-based compound thin films crystallized by hot isostatic pressing, Abstract book of the 6<sup>th</sup> asian meeting on electroceramics, p.161, (Oct. 22-24, 2008, Tsukuba, Japan)

[その他]

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc5/info.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小舟 正文 (KOBUNE MASAFUMI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：90240960

### (2) 連携研究者

藤澤 浩訓 (FUJISAWA HIRONORI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30285340