

スパッタリング法による高品位 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$

薄膜の作製とその焦電特性の研究

2009年3月

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

長尾 宣明

目次

第 1 章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 本研究の背景	1
1.2.1 赤外線センサーの社会的意義	1
1.2.2 赤外線放射	2
1.2.3 各種赤外線センサーの比較	4
1.3 焦電型赤外線センサーの特徴および課題	6
1.3.1 焦電体材料	6
1.3.2 焦電型赤外線センサーの動作機構	10
1.3.3 高品位薄膜焦電体の指針	11
1.3.4 地球観測衛星搭載に向けた高品位焦電薄膜の研究開発の経緯と要求仕様	12
1.4 本研究の目的と意義	17
1.5 本論分の構成	19
参考文献	21
第 2 章 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜試料の作製方法と評価方法	23
2.1 はじめに	23
2.2 RF マグネトロンスパッタ法による試料作製方法	24
2.2.1 RF マグネトロンスパッタリング法	24
2.2.2 ターゲット作製方法	28
2.2.3 スパッタリング条件	28
2.3 薄膜の評価方法	29
2.4 薄膜の電気特性評価方法	30
2.4.1 誘電率	30
2.4.2 焦電係数	32
2.4.3 自発分極、残留分極	34
参考文献	36
第 3 章 高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の高品位成膜と散漫相転移	37
3.1 はじめに	37
3.2 常誘電－強誘電相転移と散漫相転移	38

3.3	高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の作製	40
3.4	高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の相転移挙動	53
3.4.1	ターゲット組成と誘電率	53
3.4.2	ターゲット組成と常誘電－強誘電相転移から 散漫相転移への変化	55
3.5	高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の焦電特性	61
3.6	まとめ	63
	参考文献	64
第 4 章	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜への Mn 添加による高性能化	66
4.1	はじめに	66
4.2	作製方法	68
4.2.1	ターゲット作製方法	68
4.2.2	スパッタリング条件	68
4.2.3	Mn 添加による格子定数の変化	69
4.3	焦電特性、自発分極	70
4.4	Mn 添加による焦電特性向上の考察	73
4.5	まとめ	85
	参考文献	86
第 5 章	高性能焦電型赤外線センサーへの応用	87
5.1	はじめに	87
5.2	焦電型赤外線センサーの特性と性能評価指数	88
5.3	ポイント型赤外線センサーへの応用	94
5.4	地球観測衛星搭載用アレイ型赤外線センサーへの応用	105
5.5	まとめ	114
	参考文献	115
第 6 章	結論	116
	謝辞	118
	研究業績	119

略号表

ADEOS	Advanced Earth Observing Satellite
AVNIR	Advanced Visible and Near-Infrared Radiometer
CMOS	Complementary Metal-Oxide Semiconductor
CNES	Centre National d'Etudes Spatiales
DPT	Diffused Phase Transition
FA	Factory Automation
HA	Home Automation
ILAS	Improved Limb Atmospheric Spectrometer
IMG	Interferometrics Monitor for Greenhouse Gases
IT	Information Technology
ITS	Intelligent Transport Systems
JAXA	Japan Aerospace Exploration Agency
KTP	KH_2PO_4
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NEP	Noise Equivalent Power
NSCAT	NASA Scatterometer
OCTS	Ocean Color and Temperature Scanner
PLT	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$
PLZT	$\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{1-y/4}\text{O}_3$
POLDER	Polarization and Directionality of the Earth's Reflectances
PVDF	Poly-Vinylidene Difluoride
PZT	$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$
RF	Radio Frequency
RHEED	Reflection High-Energy Electron Diffraction
RIS	Retroreflector In Space
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
TOMS	Total Ozone Mapping Spectrometer
VBA	Visual Basic for Applications
XRD	X-ray diffraction

第 1 章 序論

1.1 はじめに

本章では、はじめに赤外線センサーが置かれている現在の社会的な背景を述べ、本研究が行われるに至った経緯を示す。特に、本研究の基盤となる赤外線センサーおよび鉛系ペロブスカイト型強誘電体薄膜の特徴を概観し、その利点と高感度化に対する課題について論じ本研究の意義と目的を明らかにする。

1.2 本研究の背景

1.2.1 赤外線センサーの社会的意義

近年、材料の高性能化・高機能化の進展にともない、電子デバイスの高性能化・高集積化・大面積化・低コスト化等を目標とした研究開発が急速に進展している。また情報処理(IT)技術の急速な発展にともない情報処理装置に情報を入力する各種のインターフェースやセンサーの必要性がますます高まっている。特に、家電分野、防犯・防災等のセキュリティ分野、ファクトリーオートメーション(FA)、ホームオートメーション(HA)、高度道路交通システム(ITS)等の多くの分野で、人体および物体の温度を非接触かつ高速で検知する、高感度かつ汎用の赤外線センサーが強く求められている。

更に現在では、地球温暖化やエネルギー問題などグローバルな環境問題が全世界的に広がりを見せており、京都議定書批准のための二酸化炭素(CO₂)排出量の抑制は、地球規模のレベルで早急に取り組まなければならない課題である。このため、冷暖房や種々の機器等の高度な温度制御によるエネルギー消費量の削減のみならず、地球規模での環境モニタリングが必要とされており、高感度な赤外線センサーによる温度測定技術に加えて、大気中のCO₂や、メタン(CH₄)等の温暖化ガス並びにオゾン(O₃)、フロンガス、窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)等のモニタリング技術が必要とされている。

赤外線センサーは、その動作原理によって主に量子型と熱型に大別されるが、本研究では熱型赤外線センサー、その中でも特に強誘電体薄膜材料からなる焦電型赤外線センサーに関する新しい取り組みとその成果を論じ、さらに地球環境モニタリング衛星に搭載する赤外線セ

ンサーへの適用について検討を行った。

1.2.2 赤外線放射

赤外線は、波長が $0.7\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の電磁波であり、可視光線のように人間の肉眼で確かめることはできないが、絶対零度 (0K) 以上の温度にある物体は、全てその表面から熱放射エネルギーを放出している。これらの赤外線は可視光線と同じく反射、屈折、回折などの光学的な性質を持っており、遠くの物体から電磁波として空間を伝播してきた赤外線を光学的に集光することによってセンシングを行うことができる。

物体の温度と熱放射エネルギーの波長に対する分布は、Planck の法則⁽¹⁾として次式で表される。

$$W(\lambda) = C_1 \lambda^{-5} \{ \exp(C_2 / \lambda T) - 1 \}^{-1} \quad (\text{W/cm}^2 \mu\text{m}) \quad \dots (1.1)$$

ここで、 $W(\lambda)$ は単位波長当たりの放射エネルギー、 λ は放射赤外線の波長(μm)、 T は黒体の絶対温度(K)、 C_1 は 3.74×10^4 、 C_2 は 1.438×10^4 である。この Planck の法則による黒体からの放射による分光発散度の波長・温度依存性を図 1-1 に示す。

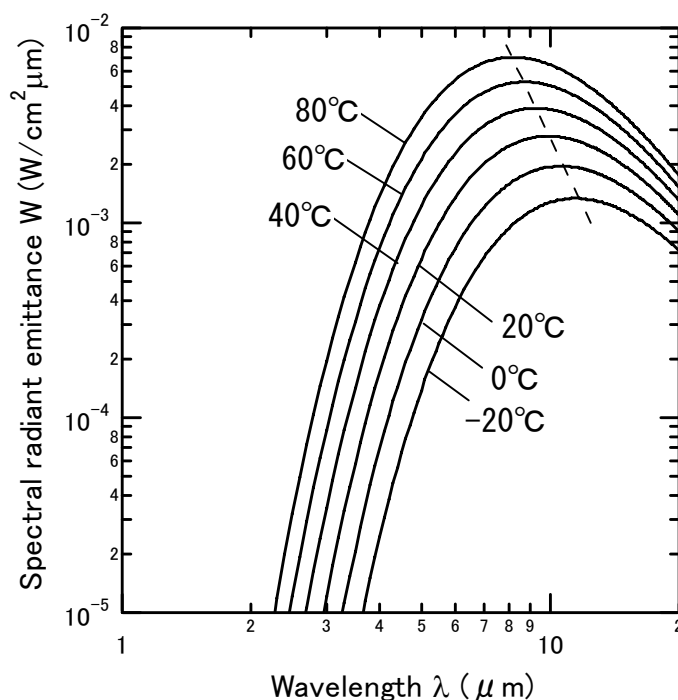


図 1-1 黒体からの放射による分光発散度の波長・温度依存性

また、黒体から放射される全エネルギー W は、第(1.1)式を全波長領域で積分して得られ、これは図 1-1 の曲線の下での面積に相当する。これは、Stefan-Boltzmann の法則⁽²⁾として次式で表される。

$$W = \sigma T^4 \quad (\text{W/cm}^2) \quad \dots (1.2)$$

ここで、 σ は、 5.67×10^{-12} ($\text{W/cm}^2\text{K}^4$) である。この式は、黒体から放射される全エネルギーが絶対温度の 4 乗に比例することを示している。

次に、第(1.1)式で分布のピークを与える波長 λ_{\max} は、Wien の変位則⁽³⁾により、第(1.3)式で与えられる。

$$\lambda_{\max} = C_3/T \quad (\mu\text{m}) \quad \dots (1.3)$$

ここで C_3 は、 $2897(\mu\text{m} \cdot \text{K})$ である。これらの法則により、物体の温度が高くなるにつれてその物体から放射される赤外線波長のピークは短くなっていくことがわかる。

通常、物体は黒体よりも赤外線の吸収・放射が少なく、その放射率は物体の材質や表面状態によって異なる。従って、赤外線センサーを用いて赤外線量を測定する場合、物体の放射率による補正が必要となる。一般に、光が物体に入射すると、その一部は反射(ρ)され、一部は吸収(α)され、残りは透過(τ)する。これらの間では、エネルギー保存則が次式のように成立する。

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad \dots (1.4)$$

また、物体の放射エネルギー $\varepsilon\sigma T^4$ と吸収率 α の比は一定であり、同じ温度の黒体の放射エネルギーに等しいという関係があるため $\varepsilon = \alpha$ の関係が成立する。これらより

$$\varepsilon = 1 - \rho - \tau \quad \dots (1.5)$$

の関係が得られる。物体の厚さが十分厚く入射エネルギーが透過しない、即ち $\tau = 0$ の場合、

$$\varepsilon = 1 - \rho, \quad \rho = 1 - \varepsilon \quad \dots (1.6)$$

の関係が成立し、物体の放射率 ε を求めることができる。

次に、波長に対する大気の赤外線透過スペクトルを図 1-2 に示す。

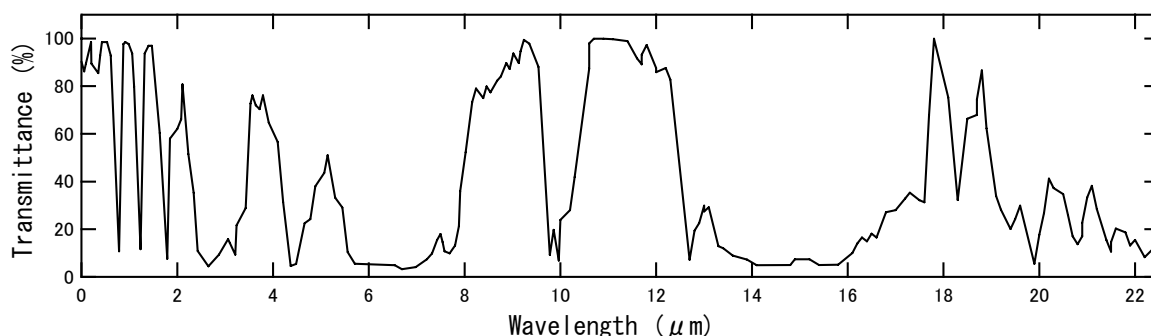


図 1-2 大気の赤外線透過スペクトル

一般に、赤外線は空気中の CO_2 や H_2O 、 O_3 等の吸収によって、図 1-2 のような透過スペクトルを示し、赤外線透過率の高い領域、所謂大気の窓は、 $2\sim 2.5\mu\text{m}$ 、 $3\sim 4.2\mu\text{m}$ 、 $4.5\sim 5\mu\text{m}$ 、 $8\sim 9.8\mu\text{m}$ 、 $10\sim 13\mu\text{m}$ であることがわかる。従って、人体等の 300K 程度の熱源を赤外線センサーで検知するためには、 $10\mu\text{m}$ 前後の赤外線を検知することが重要である。一方、ガスなどを検知するためには、 $3\sim 13\mu\text{m}$ に現れる各分子の赤外線吸収スペクトルに対応した透過率の極小部を検知することが重要であるといえる。

1.2.3 各種赤外線センサーの比較

赤外線センサーにおいて最も重要な装置は、赤外線の受光部（受光素子）である。前述のように、赤外線センサーは、その検出原理の違いによって量子型と熱型とに大別される。表 1-1 に代表的な赤外線センサーの特徴の比較一覧を示す。量子型赤外線センサー^(4,5)には、赤外線領域の電磁波を光子としてとらえた半導体の光電効果による光導電型と光起電力型がある。量子型は、高感度で応答速度が速く、高い温度分解能を有する反面、 InSb や HgCdTe 等のバンドギャップの狭い半導体は素子の冷却を必要とし、 CMOS イメージセンサーはバンドギャップが比較的広いため近赤外～可視域でしか使用できないなど半導体のバンドギャップに起因した感度の波長依存性が大きく、コスト、装置サイズ、メンテナンス等に課題がある。この量子型赤外線センサーにおいては、赤外線検知の理論限界に近いところまで研究開発が進めら

れている^(6,7)。これに対して、熱型赤外線センサー^(8,9)には、焦電型^(10,11)、ボロメーター型⁽¹²⁻²¹⁾、サーモパイル型⁽²²⁻²⁴⁾など様々なタイプのものがあり⁽²⁵⁻²⁸⁾、感度や応答速度などの点で量子型に劣る反面、室温動作が可能であり低価格、小型軽量、低消費電力で且つメンテナンスフリーであるため、実用的な面では量子型より優れている。焦電型は、強誘電体材料の分極率の温度変化を検知するものであり、ボロメーター型は、金属などの電気抵抗の温度変化を検知するものである。また、サーモパイル型は、異なる二つの金属を接続することによって熱電対を形成しこれらの冷接点と温接点との間の熱起電力により赤外線を検知するものである。この様に熱型の赤外線センサーにおいては、受光素子の温度変化が出力信号に影響を及ぼす⁽²⁹⁻³¹⁾。従って、熱型の赤外線センサーの感度と応答速度を向上させるためには、受光素子の熱容量を低減させなければならず、受光素子の薄膜化に関する研究が非常に重要である。また、受光部の基板構造をダイアフラム構造、ブリッジ構造などとして、受光素子から基板への熱の散逸を最小限に抑制するための研究も行われている。また、赤外線を効率良く熱に変換するための赤外線吸収膜の研究⁽³²⁾や、この熱による出力を高くするために材料の温度特性を高くすることも非常に重要な研究課題である。さらに赤外線画像を得るための研究として、近年の半導体集積技術を駆使することにより、素子自体を1次元あるいは更に2次元に配列し、信号処理回路と一体形成させる赤外線イメージング⁽³³⁾の研究も行われている。高性能・高機能な赤外線センサー⁽³⁴⁾の開発には、これら多くの要素技術を確立していくことが必要とされる。

表 1-1 各種赤外線センサーの比較

検知方式		動作原理	感度	コスト	長所	短所
量子型	半導体	光起電力	◎	×	高感度	冷却必要 波長依存性大
		CMOS (光起電力)	◎	×	高感度 冷却不要	近赤外域のみ
熱型	焦電体	分極率	○	○	冷却不要	チョッパ必要
	ボロメーター	抵抗値	△	△	—	発熱
	サーモパイル	熱起電力	×	×	—	素子大

この様な赤外線センサーの比較の中で焦電型赤外線センサーは、他の熱型赤外線センサーに比べて信号出力が高く、雑音出力が低いためS/N比が高く、チョッパーを必要とするが対象物の移動による赤外線変化を検出する用途に優れており低コストで人体検出が可能であるため、現在、自動照明や機器の消費電力削減のための自動スイッチとして広く使用されている。しかしながら、前述したように住環境の快適制御やガスモニタリング等の高度な要望に対して、更に高感度な焦電型赤外線センサーへの要望が高まっている。図 1-3 に焦電型赤外線センサーの応用範囲の拡がりを示す。

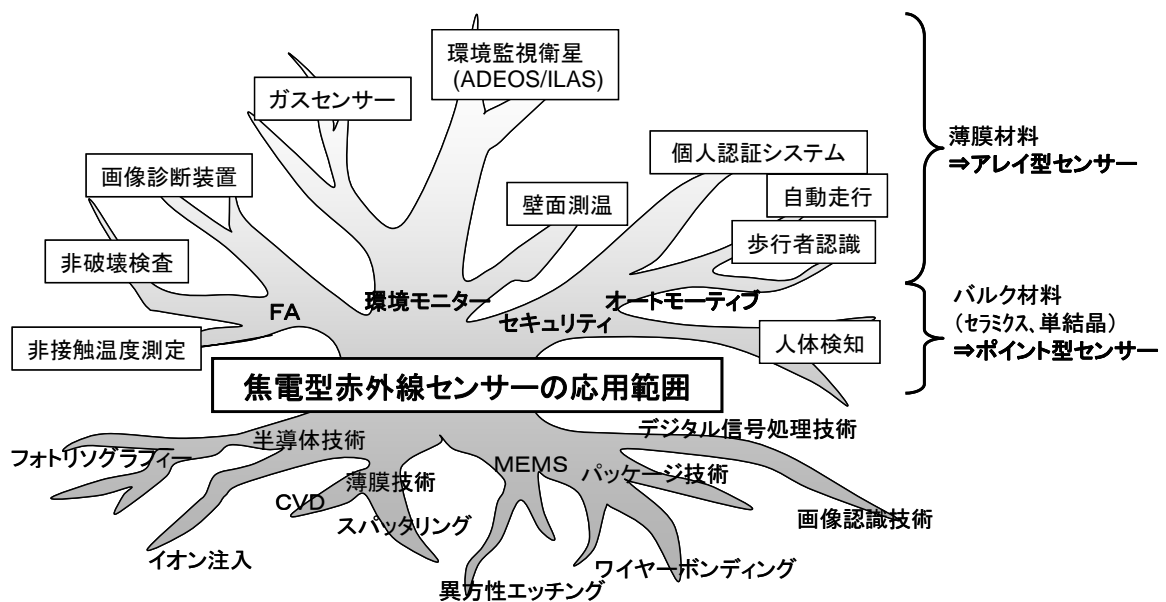


図 1-3 焦電型赤外線センサーを支える要素技術とその応用の将来像

1.3 焦電型赤外線センサーの特徴および課題

1.3.1 焦電体材料

誘電体は最も基本的な常誘電体および圧電体、焦電体、強誘電体の4種類に分類される⁽³⁵⁾。これを結晶学的に結晶の対称性で分類すると32種類の点群になる。32種類に分類された誘電体結晶のうち21種類は点対称中心を持たず、このうち20種類は圧電性を持ち圧電性結晶（圧電体）である⁽³⁵⁾。圧電性結晶のうち10種類は自発分極を持ち焦電性結晶（焦電体）である⁽³⁵⁾。残りの10種類の圧電性結晶は自発分極が無く焦電性を示さない（例えば水晶）⁽³⁵⁾。焦電性結晶の一部は、電界印加により自発分極の向きを反転できるという性質、即ち強

誘電性を有し強誘電体である⁽³⁵⁾。図 1-4 にこれらの分類を示す。

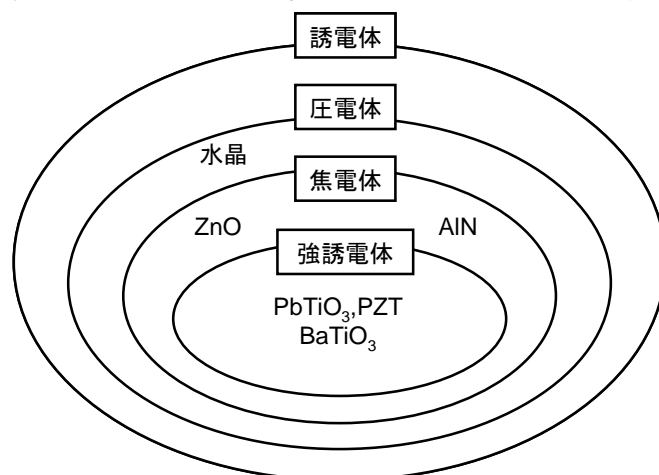


図 1-4 誘電体、圧電体、焦電体、強誘電体の分類

強誘電体は強誘電性を持つとともに、焦電性、圧電性および誘電性も合わせ持っており、通常これらの特性を示す様々な物性定数の値も大きいため、優れた誘電体材料、圧電体材料、焦電体材料として幅広く用いられている。

焦電体材料としてはチタン酸鉛 PbTiO_3 、チタン酸ジルコン酸鉛 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) 等の強誘電体セラミクスやタンタル酸リチウム LiTaO_3 等の単結晶が多く用いられている。複合酸化物である PbTiO_3 、PZT 等のペロブスカイト構造を示す強誘電体は、優れた焦電特性、圧電特性、電気光学特性を備えた材料である。強誘電体材料は、その誘電特性、圧電特性並びに焦電特性を利用した電子デバイスとして、工業的に幅広い分野で応用されている。

強誘電体の歴史は、Valasek によってロッシェル塩の強誘電性が 1921 年に確認されたことに始まる。その後、1935 年にリン酸カリ KH_2PO_4 (KTP)、1942～1944 年頃米国、日本、旧ソビエト連邦においてほぼ同時期にチタン酸バリウム BaTiO_3 の強誘電性が発見された。 BaTiO_3 は、その誘電率の大きさから非常に注目を引き、強誘電体の物性およびその応用に関する研究がにわかに活発になった。その後、 BaTiO_3 と類似の構造を有する強誘電体、即ちペロブスカイト型強誘電体と呼ばれる一連の数多くの新しい強誘電体或いは反強誘電体が次々と登場して今日に至っている。

ペロブスカイトとは、もともと灰チタン石 CaTiO_3 のことを指し、この名前は発見者である Perovsky にちなんで名づけられた。ペロブスカイトと同じ結晶構造をペロブスカイト構造と呼び、 ABO_3 で示される 3

元系から成る複合酸化物である。理想的には、立方晶系の単位格子を持ち、図 1-5 に示すように立方晶の各頂点に金属 A が、体心に金属 B が、そして金属 B を中心として酸素 O は立方晶の各面心に配置している。

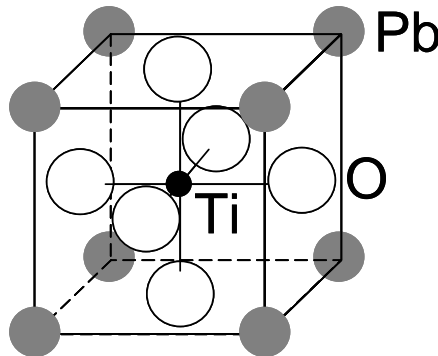


図 1-5 PbTiO₃ ペロブスカイト構造（立方晶）

PbTiO₃、BaTiO₃ 等のペロブスカイト型強誘電体は変位型強誘電体に属し、これらは常誘電相において分極を担うイオンが、ポテンシャルの極小位置にあることで定義されている。この変位型強誘電体の特徴として、相転移温度（キュリー点 T_c ）の前後で結晶構造が異なる構造相転移が起こることが挙げられる。 T_c より高い温度域では、結晶の対象性が高い立方晶で常誘電体であるが、 T_c より低い温度域では、正方晶等のより結晶対象性が低い構造に転移する。このため、 T_c 付近での物性は温度変化に対して敏感であり、誘電率の極大等、様々な物性定数の特異点が観測される。 T_c 以下の温度域では強誘電体としての性質を示し、ある結晶軸方向に自発分極 P_s を有するようになる。

強誘電体の自発分極 P_s は、強誘電体の温度を上昇させて行くと T_c 以上の高温域では P_s が消失し常誘電体となる。このため P_s は、温度依存性を持ち、この温度変化による自発分極の変化量 (ΔP_s) が焦電電流として発生する。図 1-6 に自発分極 P_s の温度依存性と焦電係数 γ を示す。

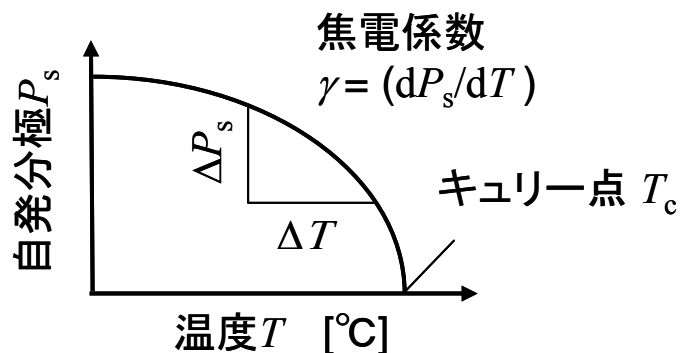


図 1-6 自発分極 P_s の温度依存性

焦電体の焦電効果の大きさを示す焦電係数 γ は、単位体積あたりに単位温度変化が与える分極の変化 ΔP で定義される物性定数である。これは即ち図 1-6 の自発分極 P_s の温度依存性カーブにおける接線の傾きに相当し、

$$\gamma = \Delta P / \Delta T (= \Delta P_s / \Delta T) \quad \dots (1.7)$$

で表される。従って、焦電効果の大きい材料、即ち焦電係数の大きい焦電体材料とはより小さな温度変化 ΔT に対してより大きな自発分極の変化 ΔP_s を示す材料ということができる。

代表的な強誘電体・焦電体材料として知られている PbTiO_3 は、1950年に Shirane らと Smolenskii によって、 490°C に T_c を持つ強誘電体であることが報告された材料で、室温では正方晶、 T_c 以上では立方晶のペロブスカイト構造である⁽³⁶⁾。

室温での格子定数は、 $a=0.3904\text{nm}$ 、 $c=0.4152\text{nm}$ 、 $c/a=1.064$ で、結晶異方性が BaTiO_3 に比べて大きい。

PbTiO_3 は、

- 1) キュリー点 T_c が高い (490°C)
- 2) 自発分極 P_s が非常に大きい (約 $75\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
- 3) 比誘電率 ϵ_r が小さい ($\epsilon_r=190$ (セラミクス))

等の特徴を持っている。このため PbTiO_3 は、室温付近で安定に動作可能であり、後述するように比誘電率が比較的低いとため、赤外線センサーとしての出力が大きく取れるなど優れた特徴を持っている。また、 PbTiO_3 のAサイト或いはBサイトを他の金属元素で置換することによって、キュリー点や比誘電率、電気光学係数などを変化させることが可能であるため、焦電体としてのみならず、誘電体、圧電体、光学変調素子などさまざまな分野に応用されている。

1.3.2 焦電型赤外線センサーの動作機構

1.2.3 節で述べたように焦電型赤外線センサーは、物体から放射される赤外線エネルギーを吸収した際の素子の温度上昇による分極率の温度変化によって発生する表面電荷の変化を検出する熱型のセンサーである。図 1-7 に焦電型赤外線センサーの原理を示す。

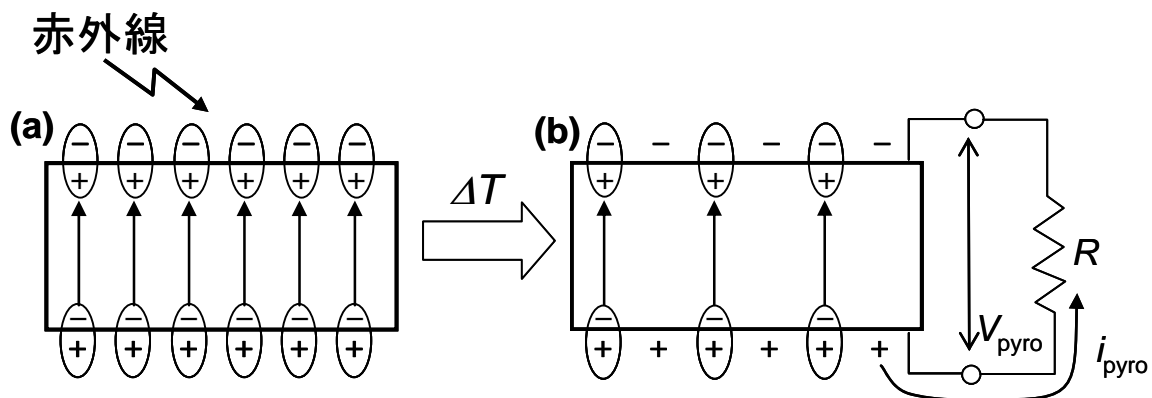


図 1-7 焦電型赤外線センサーの原理

図 1-7 に示すように最も単純な焦電型赤外線センサーの構造は、赤外線の受光部である焦電体が対向する 2 つの電極によって挟まれている。焦電体は自発分極を持っており赤外線が入射する前の初期状態においては、図 1-7(a) に示すように、焦電体の分極は表面電荷によって打ち消されている。次に、受光部に赤外線が入射し焦電体の温度が上昇すると自発分極が温度上昇に対して負の依存性を持つため、焦電体の分極が減少する。これにより焦電体の表面は、図 1-7(b) に示すように、それまで分極を打ち消していた表面電荷が過剰な状態となるため、外部回路に電流が流れる。この焦電体の焦電効果による電流を焦電電流と呼ぶ。実際の焦電型赤外線センサーにおいては、焦電体の電極間に高抵抗の抵抗素子 R を接続し、抵抗素子の両端に表れる電圧 V_{pyro} を、FET あるいはオペアンプ等の入力インピーダンスが高い素子によって測定することで、出力を得ている。

このように焦電型赤外線センサーは、その動作原理が受光部の温度変化を検知するものであるため、静止した物体、もしくは非常に動きが遅い物体を検知する際には、入射する赤外線をチョッパーによって ON/OFF する必要があるが、量子型とは異なり受光素子の冷却が不要のため室温動作が可能で、波長依存性が無いという優れた特徴を有している。

1.3.3 高品位薄膜焦電体の指針

高感度な焦電型赤外線センサーを実現するためには、受光部である焦電体材料の材料特性を向上させることが必要である。また、入射する赤外線による温度の変化量を増加させるためには、受光部の熱容量を減少させることが必要となる。このため高感度な焦電型赤外線センサーを実現するためには、焦電体材料を薄膜化した高品位な焦電体薄膜の研究開発が重要となる。表 1-2 に指針となる項目の一覧を示す。

表 1-2 高品位薄膜焦電体材料の研究開発指針

-
- (1) 温度変化量 ΔT を増加
 - i) 熱容量を減少 体積を減少 → 薄膜化
比熱を低減 → 材料選択
 - ii) 基板への熱の散逸を抑制
→ ダイアフラム、ブリッジ構造
 - iii) 赤外線の吸収係数を上げる → 赤外線吸収膜
 - (2) 焦電係数 γ を増加
 - i) 分極の温度変化を増加 → T_c を減少
 - ii) 分極を増加
 - a) 電極に対して垂直方向に分極軸を配向 → c 軸配向
 - b) 材料の自発分極を増加
 - (3) 比誘電率 ϵ_r を低減
 - (4) 誘電損失 $\tan\delta$ を低減
-

1.3.4 地球観測衛星搭載に向けた高品位焦電薄膜の研究開発の経緯と要求仕様

地球上のあらゆる物質は、太陽光などの電磁波を受けると物質の性質に応じて各波長毎に物質固有の反射をする。また物質は、その性質と温度に応じて各波長毎に特有の割合で電磁波を放射する。これらを利用して物質からの反射ないし放射する電磁波の波長とその強さを測定すると、その物質に直接接触することなく性質や状態を測定することができる。この様に人工衛星や航空機などに搭載した観測器を使い、離れた位置から地球表面を観測する技術はリモートセンシングと呼ばれ、アメリカの地球観測衛星「ランドサット」や日本の気象観測衛星「ひまわり」等、現在では宇宙から地球を観測することの有用性が広く認識されるようになった。

また近年、地球温暖化や省エネ・省資源等、環境問題などに対する技術的課題に取り組むために、地球規模での環境モニタリングが必要とされており、高感度な赤外線センサーによる温度測定技術に加えて、大気中の CO₂ や、CH₄ 等の温暖化ガス並びに O₃、フロンガス、NO_x、SO_x 等のモニタリング技術が必要とされている。この様な状況のなか、わが国においても 1990 年代の初頭に地球温暖化、オゾン層の破壊、熱帯雨林の減少、異常気象の発生等の環境変化に対応した全地球規模の観測データを取得し、国際協力による地球監視に役立てるとともに、次世代地球観測システムに必要なプラットフォーム・バス技術、軌道間データ中継技術等の開発を行うことを目的とした、地球観測プラットフォーム技術衛星「みどり」(ADEOS)⁽³⁷⁻³⁹⁾の開発が行われた。この衛星は、高度約 800km の軌道から陸域、海域及び大気を総合的かつ継続的に観測するために、各種の地球観測用センサーを搭載したプラットフォーム衛星であり、衛星本体が約 4×4×4m³ の大型衛星であり太陽電池パネル(約 3×24m²)と散乱計アンテナを展開すると進行方向に約 11 m、横方向 29m となり、これまで日本が開発した最大級の人工衛星である。この ADEOS には、宇宙航空研究開発機構(JAXA) (旧宇宙開発事業団)が開発を担当する高性能可視近赤外放射計(AVNIR)および海色海温走査放射計(OCTS)およびアメリカ国立航空宇宙局(NASA)散乱計(NSCAT)およびオゾン全量分光計(TOMS)、フランス国立宇宙開発センター(CNES)の地表反射光観測装置(POLDER)、通産省の温室効果気体センサー(IMG)、地上・衛星間レーザ長光路吸収測定用リフレクタ(RIS)、および環境庁の改良型大気周縁赤外分光計(ILAS)の 6 種類のセンサー

が搭載されている。打ち上げ時の重量は約 3500kg であり、軌道上における太陽電池パネルの発生電力は約 4500W 以上であるが、通信データ処理系、電源系および姿勢軌道制御系等のユニットはそれぞれ熱的、電氣的、かつ機械的に独立しており、組立および試験を容易としている。また、多数の観測機器を運用するための自動化・自律化機能、観測データをデータ中継衛星経由で地上に伝送するための軌道間データ通信機能など優れた特徴を有している。

このうち ILAS は極域成層圏のオゾン層を監視・研究するため環境庁から依頼を受けて旧松下技研（株）において開発を行い、この ILAS に搭載する高性能焦電型赤外線センサー用の焦電体薄膜材料の開発を行うために旧松下電器産業株式会社中央研究所（現パナソニック株式会社 先端技術研究所）において研究が開始された。

次に、ILAS で用いられている太陽光を光源として人工衛星によって大気成分をモニタリングする太陽掩蔽法⁽⁴⁰⁾の原理について述べる。

太陽掩蔽法は、図 1-8 に示すように地球の周回軌道をまわる衛星が地球の影から出て太陽光を受ける日の出の際（位置 A）に、地球周縁の大気成分により特定の波長で吸収された太陽光を分光し、そのスペクトル強度を赤外線センサーで検出するもので、大気を通過しない位置 B におけるスペクトル強度と比較することで、より正確な大気成分の分析が可能となる。ILAS は太陽を光源として対流圏上部から成層圏の赤外(850-1610 cm^{-1})及び可視(753-784nm)の 2 つのバンドでの大気の周縁方向の吸収スペクトルを測定し、赤外領域でオゾン(O₃)、硝酸(HNO₃)、二酸化窒素(NO₂)、エアロゾル、水蒸気、フロン、メタン(CH₄)、一酸化二窒素(N₂O)等のオゾンホール現象に関連する大気微量成分を、また可視領域の酸素分子吸収線からエアロゾル等を測定可能である。

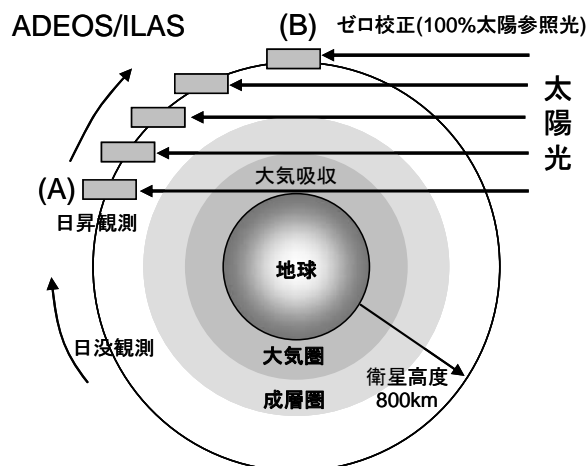


図 1-8 太陽掩蔽法による大気成分のモニタリングの概念図

図 1-9 に地球観測プラットフォーム技術衛星「みどり」の全体図および軌道上での観測イメージ図を、図 1-10 に ILAS の構成図を示す。

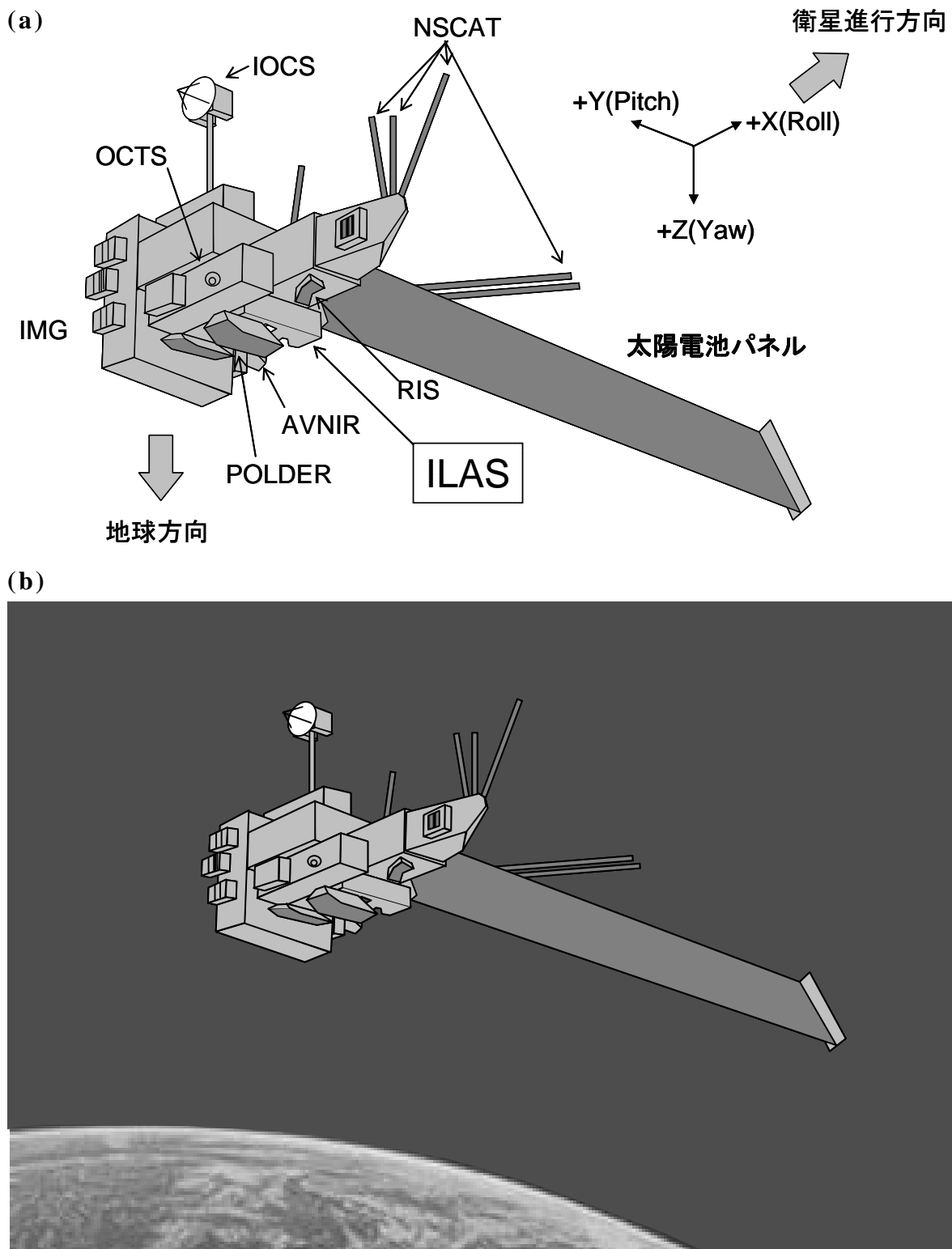


図 1-9 地球観測プラットフォーム技術衛星「みどり」
(a)全体図、(b)軌道上での観測イメージ図

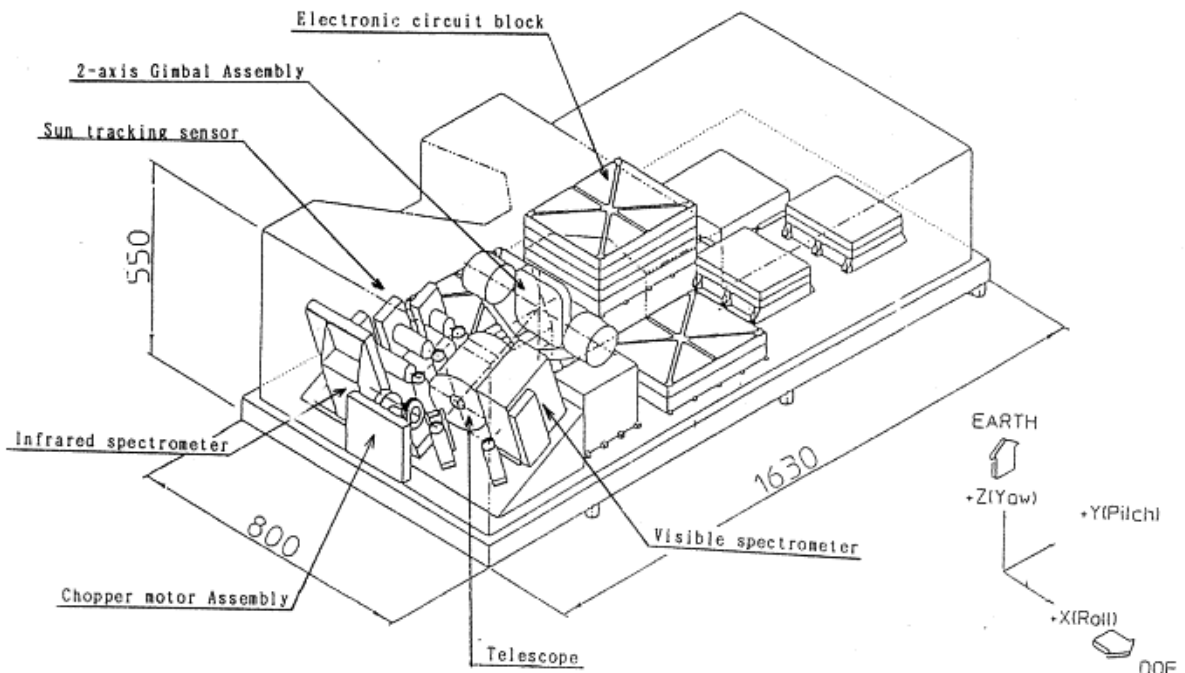


図 1-10 ILAS の全体構成図

また、ILAS は、赤外線および可視光の分光光学系の他に太陽の中心を追尾するための太陽追尾センサー用の光学系も搭載している。図 1-11 に ILAS の全体光学ブロック図を示す。

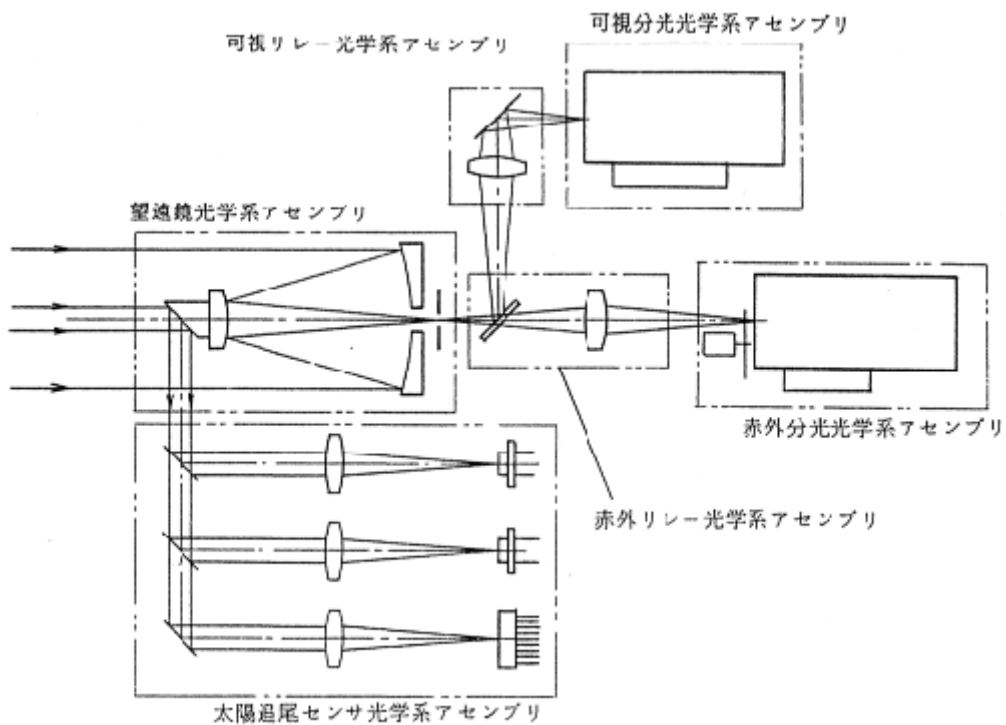


図 1-11 ILAS の全体光学ブロック図

次に、ILAS の赤外線センサー部の設計仕様を表 1-3 に示す。

表 1-3 ILAS 赤外検出器の仕様

分光方式	1次元アレイ検出器を用いた回折格子分光器
素子数	44素子
素子間隔	0.4mm
波長分解能	0.12 μm (平均値)
素子サイズ	0.4mm \times 3.8mm
比検出能	$1.1 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$

赤外線センサー部の感度は、一般の電子回路の S/N 比に相当する出力電圧とノイズ電圧の比である比検出能 D^* で表され、ILAS の赤外線センサー部の D^* は、 $1.1 \times 10^8 (\text{cmHz}^{1/2}/\text{W})$ 以上の高性能な特性が要求された。1.3.3 で述べたように、焦電体素子の膜厚が厚くなるほど素子の温度変化が減少し感度が低下する。このため、従来の BaTiO_3 や PbTiO_3 等のセラミクス材料では、アレイ型で尚且つ高密度・高感度の焦電型赤外線センサーを開発することが非常に困難であることから、PLT 系強誘電体材料を高度に c 軸配向させた薄膜を開発し、焦電係数が PbTiO_3 セラミクスに比べて 1 桁大きく尚且つ比誘電率が従来と同程度に低い、新たな薄膜焦電体材料開発することで地球観測衛星に搭載可能な高性能焦電型赤外線センサー用薄膜材料の研究開発に取り組んだ。

1.4 本研究の目的と意義

本研究は、地球環境観測衛星に搭載可能な高感度赤外線センサーを開発するために、高周波(RF)マグネトロンスパッタリング法による高度に c 軸配向しエピタキシャル成長した $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT)の高品位薄膜作製技術を確立し、この技術によって得られた薄膜の特性を明確にし、その工学的応用、特に焦電体薄膜材料としての応用の可能性を明らかにするとともに、PLT 薄膜の高い焦電特性に注目し、新たな材料組成による高感度赤外線アレイセンサーの提案を行い、その実現可能性について検討を行うことを目的としている。

前節で述べたように、焦電型赤外線センサーは、冷却装置が不要で低コストであり他の熱型赤外線センサーに比べ感度が高く、これを薄膜化することによって高感度化することができる。この焦電型赤外線センサー材料としては、 PbTiO_3 のPbの一部をLaで置換したPLT系材料は、La濃度を増加させることによってキュリー点が低下し、キュリー点以下の温度においては正方晶で、その c 軸方向に自発分極 P_s が発現する。従って、高La組成域において c 軸方向に高度に配向したエピタキシャル薄膜を作製することによって焦電特性の大幅な向上が期待できることに着目した。そこで、RFマグネトロンスパッタリング法で、これまで困難であった高La組成域における高度に c 軸配向したエピタキシャルPLT薄膜^(41,42)を作製し、PLT薄膜の焦電特性と相転移挙動の明確化と、ドーピングによる散漫相転移挙動抑制の可能性を明らかにすることを研究課題とした。これまで強誘電体薄膜における遷移金属の添加は殆ど報告例が無く、PLT薄膜においてはアルカリ土類金属であるMgの添加⁽⁴³⁾が報告されているのみである。また、PLT薄膜における散漫相転移を材料組成によって改善する試みも前例が無く、本章で述べるPLT薄膜へのMn添加は初の試みである。このためPLT薄膜へのMn添加は、単に焦電係数を改善する目的にとどまらず材料物性としても非常に興味深い試みといえる。

また、これらの薄膜作製技術および材料技術を応用し、汎用性の高い高感度ポイント型赤外線センサーおよび地球衛星搭載用高感度赤外線アレイセンサーの提案を行った。前述のように、近年、人体および物体の温度を非接触かつ高速で検知する高感度かつ汎用の赤外線センサーが、家電分野、防犯・防災等のセキュリティ分野、FA、HA、ITS等の分野において、システムの安全性、制御性や快適性の向上、およ

び消費エネルギーの低減による CO₂ 排出量の削減のために切望されている。また更に、地球温暖化や省エネ・省資源等、環境問題などに対する技術的課題に取り組むために、地球規模での環境モニタリングが必要とされており、高感度な赤外線センサーによる温度測定技術に加えて、大気中の CO₂ や、CH₄ 等の温暖化ガス並びに O₃、フロンガス、NO_x、SO_x 等のモニタリング技術が必要とされている。このような要求に正に応える室温動作可能で高感度な赤外線センサーとして、高品位成膜技術と新規な材料組成により、高性能で小型の汎用型ポイント型センサーおよび地球観測衛星に搭載可能なアレイセンサーを提案した。

これにより、赤外線センサーの温度分解能、波長分解能における性能向上、小型軽量化によるシステム一体化の容易さ、低価格に伴う応用分野の拡大など、従来のセンサーでは実現が非常に困難であった多くの面で大幅な進展が期待できるものである。

さらに、これらの蓄積した技術は、焦電的な応用のみならず圧電的応用や光学的応用へ展開できるものであり、今後の強誘電体薄膜の実用化のための一つの方向を示したものである。

1.5 本論文の構成

本論文は、第1章を含めて6つの章から構成されている。以下にその概要を示す。

第1章では、まず一般的な赤外線センサー実用の状況と、焦電体材料および強誘電体材料に関する既往の研究、およびこれらを踏まえた上でPLT薄膜試料の課題についての議論を行い、本論文の目的を示す。

第2章では、RFマグネトロンスパッタ法を用いた薄膜形成方法による成膜条件と作製した薄膜の評価方法および誘電率の温度特性、焦電特性、 P - E ヒステリシスループ測定等の電気的な特性の評価方法について述べる。

第3章では、まず前半で、PLTの分極軸である c 軸に高度に配向した薄膜を得るための成膜条件の検討を行い、Pt(100)/MgO(100)基板上にエピタキシャル成長した c 軸配向膜が得られ、従来の焦電材料に対して数倍の焦電係数を実現することが可能であることを示す。また、従来成膜が非常に難しくこれまで検討されていなかったLa置換量 x が0.15以上の高La組成領域におけるPLT薄膜の高品位成膜について述べる。次に、後半では、得られた薄膜の電気特性および常誘電-強誘電相転移挙動を評価した結果についても述べ、高La組成域におけるPLT薄膜の相転移挙動が、 $x=0.15$ 付近を境に通常の常誘電-強誘電相転移から散漫相転移へ急激に移行し、更なる焦電特性の向上のためには散漫相転移を抑制する必要があることを述べる。

第4章では、更なる高性能化を目指して、 c 軸配向したPLT薄膜の散漫相転移を抑制し添加物による更なる焦電特性の高性能化への取り組みについて述べる。ここでは添加物として、種々の酸化数をとることでLa置換によって生じた電荷のアンバランスを補償し得るMnに着目し、PLT($x=0.15$)に MnO_2 を0~1.7mol%添加しMnドーピングを行い、その結果 MnO_2 を1.0mol%添加したものにおいて焦電係数が最大となり散漫相転移から通常の常誘電-強誘電相転移へ復帰する現象を見出したことについて述べる。この結果から、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($x=0.15$) +1.0mol%MnO₂において従来に比べて焦電係数が一桁大きく尚且つ比誘電率が比較的低い非常に優れた薄膜焦電材料を実現できることを示す。

第5章では、前章でのMnドーピングを行ったPLTの c 軸配向膜の評価結果を受け、ポイント型赤外線センサーおよび地球観測衛星搭載用ア

レイ型センサーへの適用に向けて焦電型赤外線センサーの特性の試算評価を行い、この材料を用いたエピタキシャル薄膜が高性能焦電型赤外線センサー用薄膜材料として非常に優れていることを示す。

第6章では、本論文で得られたこの様な高 La 組成における PLT 薄膜の配向制御と Mn ドープによる相転移挙動の制御に関する知見の総括と今後の課題について提示を行う。

参考文献

- (1) 赤外線技術研究会 編：赤外線工学 (オーム社 1991)
- (2) 片岡照栄、柴田幸男、高橋 清、山崎弘郎 編： センサーハンドブック (培風館 1986)
- (3) 工業調査会 編： センサー活用技術 (1984)
- (4) 木股雅章：電気学会研究会資料 光応用・視覚研究会 LAV-00-09 (2000)
- (5) 上野雅史、石川智広、中木義幸、遠藤加寿代、大田泰昭、曾根孝典、木股雅章：映像情報メディア学会技術報告 **24** (2000) 53.
- (6) L. J. Kozlowski, J. Luo and A. Tomasini: Tech. Dig. IEDM (1999) 867.
- (7) E. Socher, O. Bochobza-Degani and Y. Nemirovsky:
J. Microelectromechanical Syst. **9** (2000) 38.
- (8) 瀬山倫子：表面科学 **50** (1999) 618.
- (9) 奥山雅則：マテリアルインテグレーション **12** (1999) 38.
- (10) R. Kohler, G. Gerlach, P. Padmini, G. Hofmann and R. Bruchhaus: J. Korean Phys. Soc. **32** (1998) S1744.
- (11) S. A. Fadnavis and A. G. Katpatal: Ferroelectrics 211 (1998) 79.
- (12) D. S. Tezcan, S. Eminoglu, O. S. Akar and T. Akin: MEMS'01 (2001) 566.
- (13) 和田英男：電気学会研究会資料 光応用・視覚研究会 LAV-00-10 (2000)
- (14) R. Hornsey, P. Thomas, A. Savchenko and T. Pope: IEEE Trans. Electron Devices **47** (2000) 2294.
- (15) B. E. Cole, R. E. Higashi and R. A. Wood: Tech Dig. IEDM (1998) 459.
- (16) H. K. Lee, J. B. Yoon and E. Yoon: Tech Dig. IEDM (1998) 463
- (17) D. S. Tezcan, F. Kocer and T. Akin: Transducers'99 (1999) 610.
- (18) B. E. Cole, R. E. Higashi and R. A. Wood: Proc. IEEE 86 (1998) 1679.
- (19) J. Verkelis, Z. Bliznikas, K. Breive. V. Dikins and R. Sarmaitis:
Sensors and Actuators **A68** (1996) 675.
- (20) H. K. Lee, J. B. Yoon, E. Yoon, S. B. Ju, Y. J. Yong, W. Lee and S. G. Kim: IEEE Trans. Electron Devices **46** (1999) 1489.
- (21) S. Selky, P. Firorini, K. Baert, L. Hermans and R. Mertens: IEEE Trans. Electron Devices **46** (1999) 675.
- (22) A. Schaufelbuehl, U. Munch, C. Menolfi, O. Brand, O. Paul, Q. Huang and H. Baltes: MEMS'01 (2001) 200.

- (23) A. Schaufelbuehl, N. Schneeberger, U. Munch, O. Paul, H. Baltes, C. Menolfi and Q. Huang: *Transducers'99* (1999) 606.
- (24) M. C. Foote, E. W. Jones and T. Caillat: *IEEE Trans. Electron Devices* **45** (1998) 1896.
- (25) 佐藤真也、南和幸、江刺正喜：電気学会研究会資料 PS-98-4 (1998)
- (26) K. Yamashita, A. Murata and M. Okuyama: *Proc. 9th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators* (1997) 1067.
- (27) T. Perazzo, M. Mao, O. Kwon, A. Majumdar, J.B. Varesi and P. Norton: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 3567.
- (28) 石津谷徹、鈴木純児、赤川圭一、風間常行：映像情報メディア学会技術報告 **24** (2000) 19.
- (29) 五十嵐伊勢美、藍 光郎：Si マイクロマシニング先端技術 (サイエンスフォーラム 1992).
- (30) 黒岩考朗：マイクロメカトロニクス **44** (2000) 15
- (31) H. Baltes, O. Paul and O. Brand: *Proc IEEE* **86** (1986) 1660.
- (32) M. Hirota, F. Satoru and S. Morita: *Trans IEEE Jpn.* **121-E** (2001) 325.
- (33) 増谷光正：日本赤外線学会誌 **9** (1999) 2.
- (34) G. C. Giakos: *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **47** (1998) 1406.
- (35) 中村輝太郎 編：強誘電体と構造相転移 (裳華房 1988)
- (36) G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki: *Phys. Rev.* **80** (1950) 1105.
- (37) 鈴木 睦、横田 達也、笹野 泰弘：電子情報通信学会技術研究報告 **93** (1994) 59.
- (38) K. Maeda, S. Nagano and J. Moriuma: *Proc. IGARSS '93.* **4** (1993) 2001.
- (39) Y. Sasano and N. Sugimoto: *Proc. IGARSS '97.* **4** (1997) 2078.
- (40) T Yokota, M Suzuki and Y Sasano: *Proc. IGARSS '91.* **2** (1991) 939.
- (41) K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 2914.
- (42) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 411.
- (43) M. Kobune, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa: *Materials Science Research International* **1** (1995) 120.

第 2 章 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜試料の作製方法と 評価方法

2.1 はじめに

第 1 章では、 PbTiO_3 の Pb を La で置換した $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT) の La 濃度を増加させ、キュリー点を低下させることで焦電係数 γ を向上させ、焦電型赤外線センサーの高感度化の課題を解決する可能性があることを示した。しかし、本研究の開始時点では、高 La 組成域における PLT 薄膜を c 軸配向させエピタキシャル成長させた報告はなく、1.3 節で述べたように、PLT の分極軸である c 軸方向に高度に配向させたエピタキシャル薄膜が実現されなければ、焦電型赤外線センサーの性能向上を議論することはできない。

通常、酸化物強誘電体の作製方法はセラミックスの焼結方法をそのまま用いて高圧下で焼結を行うか或いはフラックスを用いたりするものであるが、基本的には熱平衡条件下でのプロセスである。これに対して、薄膜の結晶成長は低ガス圧中で原子あるいは分子を活性化させた非熱平衡条件下で行われ、基板上に飛来する粒子のエネルギーの大きさを制御することが可能である。従ってこれらの薄膜形成時の特徴を活かすと、従来のセラミックスでは得られない構造の物質が形成され、形成温度も著しく低下することが期待される。一方、材料の微細構造という観点からすると、セラミックスの焼結体では $0.1\mu\text{m}$ 程度の結晶粒子であるのに対して、薄膜の成長では蒸着粒子の大きさが 0.1nm 程度の原子団或いは分子団からなる超微粒子である点が大きく異なっている。

本章では、まず本研究の第一目標を実現するために本研究で選択した作製方法である RF マグネトロンスパッタリング法について述べ、次に PLT 薄膜の膜特性を評価するために必要な評価方法および評価結果について述べた後に電気的特性評価のための評価系および評価方法について述べる。

2.2 RF マグネトロンスパッタリング法による試料

作製

2.2.1 RF マグネトロンスパッタリング法

酸化物材料の薄膜化方法を考えた場合、これらの物質が高融点の物質や多元の化合物などから構成されていることから、一般に酸化物材料を薄膜化するには抵抗加熱蒸着法や電子ビーム(EB)加熱蒸着法等の熱蒸着プロセスよりもイオンプロセスの方が有効である。

また、イオンプロセスの中でもスパッタリング法は、広範囲の複雑な化合物を薄膜化することが可能であり、材料プロセス的にも興味深い。このため BaTiO₃ や PbTiO₃ 等のような多元系セラミクス材料の薄膜化にも広く用いられている。スパッタリング法は、固体表面に数 eV 以上のエネルギーを持つイオン、中性原子、分子などの粒子を衝突させると、その固体の表面の原子や分子が弾き出される現象（スパッタリング現象）を利用したものである。スパッタリング法はその原理に基づいて以下のような特徴を有している。⁽¹⁻⁴⁾

(1) 高エネルギー粒子の衝突を用いるため、高融点の物質でも薄膜化が可能。

(2) ターゲットである固体の表面を順次蒸発させていくプロセスであるため、蒸気圧の異なる複数の成分からなる多元系材料でも組成のずれが少ない。

(3) 飛来粒子が数 eV～数十 eV の比較的高いエネルギーを有するため基板上での表面運動の活性化が高く、基板温度の低温化が期待でき、基板との付着力も高い。

RF スパッタリング法は、 10^{-1} ～10Pa 程度の真空度において原材料物質から構成されるターゲットとアースに落とされたチャンバー間に高周波電圧を印加してグロー放電を発生させ、その際に生じる弱電離プラズマによりチャンバー内のガスをイオン化し加速してターゲットに衝突させることでターゲット表面の構成元素を叩き出し、所定の基板上に付着・堆積させるというものである。RF スパッタリング法は、印加する電圧が高周波であるため多くの酸化物のように絶縁体であっても、チャージアップの問題が無く良好にスパッタリング可能である。

この改良型である RF マグネトロンスパッタリング法⁽⁵⁾は、1970 年代に開発され、従来のものに比べて成膜速度が速いという優れた特徴を

有している。この RF マグネトロンスパッタリング法は、ターゲット表面近傍に平行磁界を発生させ、この磁界によって電子が磁力線に沿って螺旋運動を行うことで高密度の放電プラズマが発生する領域がターゲット表面に形成されることで、効率的にスパッタリングを行わせるようにしたものである。このため、RF マグネトロンスパッタリング法は、成膜速度が速く、 10^{-1} Pa 程度の比較的 low ガス圧の条件下においても安定に動作が可能等の特徴を持ち、電源として高周波を用いるため、金属から絶縁体、低融点から高融点物質まで非常に幅広い材料を薄膜化可能である。また、成膜時に反応性ガスをチャンバー内に導入することにより、酸化物のみならず窒化物等の化合物薄膜を形成することも可能である。

上記のような、RF マグネトロンスパッタリング法の特徴を踏まえ、PLT のような高融点複合酸化物材料の薄膜形成方法としては、本方法が最適であると考えた。図 2-1 に、本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図を示す。

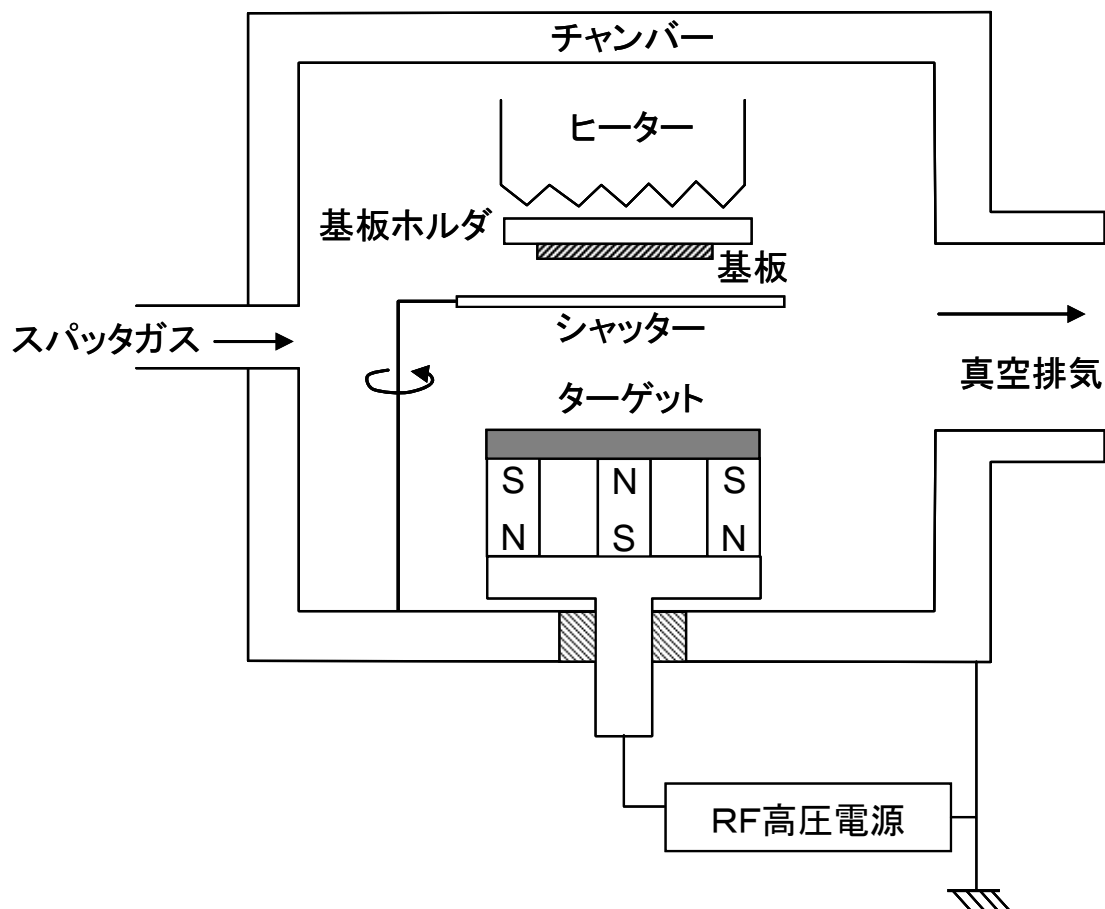


図 2-1 RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図

RF マグネトロンスパッタリング法による酸化物強誘電体の薄膜化は、通常、酸化物強誘電体材料の粉体をプレスし成型した圧粉体或いは焼結体からなるターゲットを直接スパッタリングして得られる。この場合、作製された薄膜の特性は前述の如く、飛来してくる粒子や基板表面に到着した粒子の基板表面での移動度・付着確率などの微視的な諸因子によって決まる。実際にスパッタリング装置で薄膜を作製する場合、これらの微視的な諸因子は、以下のような条件によって変化する。

- (1) 基板材料 (結晶構造、表面状態、清浄度等)
- (2) 基板温度
- (3) ターゲット (組成、構造、表面温度)
- (4) スパッタガス (全圧、組成、分圧比)
- (5) ターゲット投入電力
- (6) 成長速度
- (7) 電極構造 (ターゲット構造、基板位置)

従って、スパッタリング法で良好な特性の薄膜を作製するためには、これらの成膜条件を適切に制御し、最適条件を見出す必要がある。

図 2-2 に、本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリング装置の外観図を示す。本研究では、アネルバ製 RF マグネトロンスパッタリング装置 SH-201 を使用した。基板加熱は、基板ホルダのヒーターをシーす熱電対で温度をモニタリングし PID 制御によるサイリスタ温調器を使用し $550\sim 650\pm 1^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で成膜を行った。

基板は、(100)で壁開し、表面を鏡面研磨した MgO 単結晶 ($12\text{mm}\times 12\text{mm}\times 0.5\text{mm}$)基板を使用した。また、電気特性を測定する試料には、下部電極として MgO(100)基板上に RF マグネトロンスパッタリング法によって(100)に配向した Pt 薄膜($0.2\mu\text{m}$ 厚)を形成したものを使用した。Pt 薄膜を作製する条件は、基板温度 600°C 、スパッタリングガスは、Ar と O_2 の混合ガスで、全圧は 0.5Pa である。上部電極にも Pt 薄膜を使用し、メタルマスクによって直径 $0.2\text{mm}\phi$ の上部電極を形成した。

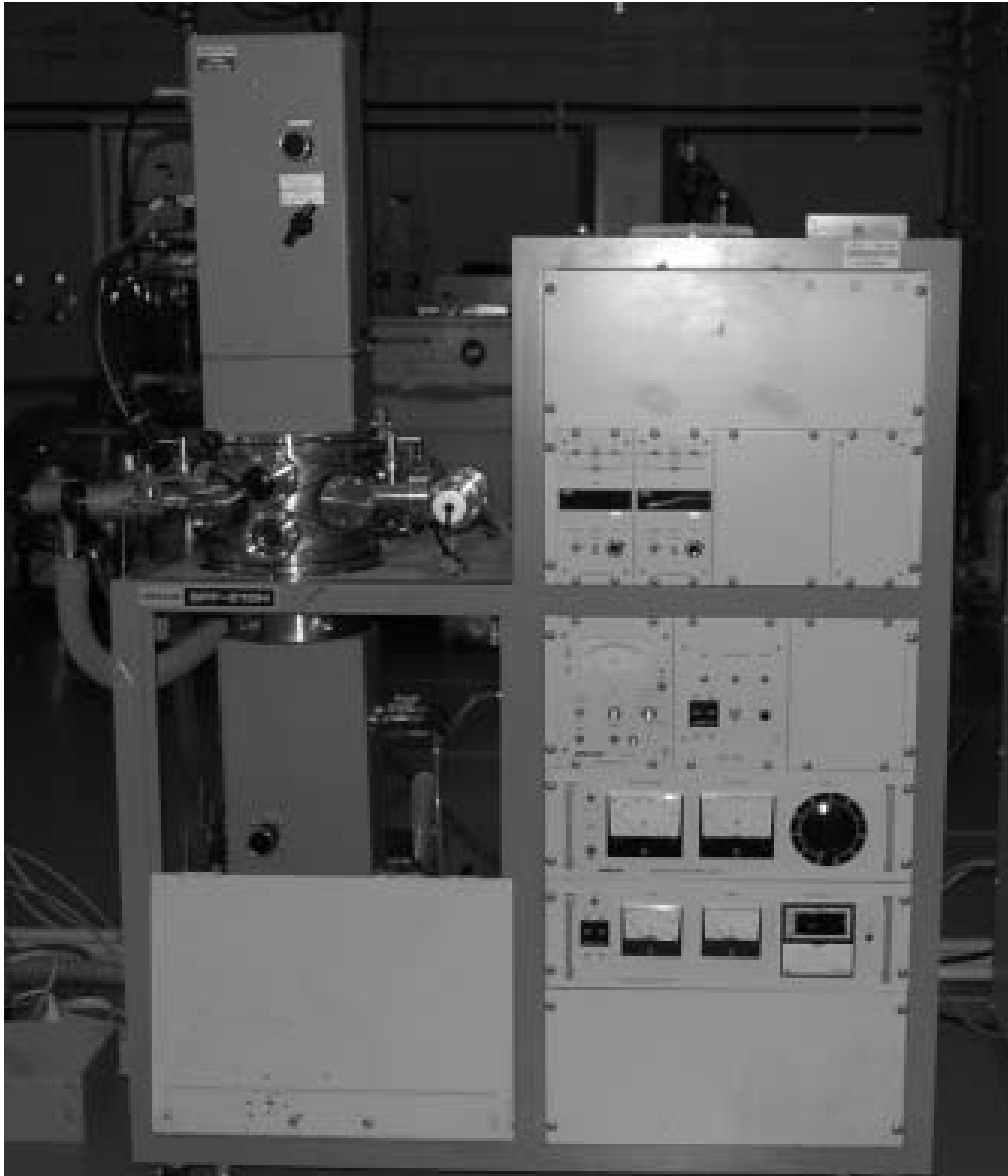


図 2-2 本研究で使用した RF マグネトロンスパッタリング装置の外観図

2.2.2 ターゲット作製方法

鉛系酸化物強誘電体薄膜は、酸化鉛の蒸気圧が高いため薄膜作製時に鉛の欠損を生じやすい。このためターゲットは、PLT 粉末に PbO 粉末を添加した混合物を使用した。組成は、 $(1-y)\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3 + y\text{PbO}$ で表される。種々の La 濃度の薄膜を作製するため、ターゲット原料となる PLT 粉末の作製を行った。PLT 粉末の作製方法は、

1) 所定の組成比に秤量した、PbO、TiO₂、La₂O₃ 粉末を乳鉢で粉碎混合

2) ボールミルを使用し 2 次混合した後、乾燥

3) 乾燥したケイクを乳鉢で再度粉碎混合

4) 坩堝を使用し 1200℃で仮焼

5) 坩堝から取り出し乳鉢で粉碎

である。PLT 粉末の組成は EDX で確認した。その後、PbO 粉末を添加し乳鉢で混合した後、銅皿に入れ表面を均したのちプレスを行った。Mn のドーピングを行う際は、PLT 粉末に、所定の組成比に秤量した MnO₂ 粉末を PbO とともに添加し、乳鉢で混合した後、同様に銅皿に入れプレスしターゲットを作製した。

2.2.3 スパッタリング条件

成膜する際には、基板ホルダからの輻射熱でターゲット表面の吸着水を脱離させる目的で、スパッタリングを開始する前にシャッターを開けた状態で基板温度を 550～650℃まで上昇させ、その後、シャッターを閉じた状態で放電を開始しプレススパッタリングを 15～30min 行い、ターゲットからの脱ガスによるガス圧の変動が安定するのを確認してからシャッターを開け、基板上に PLT 薄膜の成膜を行った。成膜終了時には、シャッターを閉じ放電を停止した後、PLT 薄膜の酸素欠陥を軽減し尚且つ冷却時間を短縮するため Ar および O₂ ガスをそのまま流しながら冷却を行った。作製した試料の取り出し温度は、80℃である。表 2-1 に、主なスパッタリング条件を示す。

表 2-1 スパッタリング条件

基板温度	550～650℃
ガス組成比	$[\text{Ar}]/([\text{Ar}] + [\text{O}_2]) = 0.1 \sim 1.0$
ガス圧	0.5Pa
RF パワー密度	0.7～2.0W/cm ²
成膜レート	4～9nm/min
ターゲット	$(1-y)\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3 + y\text{PbO}$ (y=0.2)

2.3 薄膜の評価方法

作製した薄膜の評価は、主に X 線回折法 (XRD) と走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。また、配向性の良い薄膜については、透過電子顕微鏡 (TEM) および反射高速電子回折法 (RHEED) を用いてエピタキシャル成長を確認した。

RHEED 法とは、電子銃から 10～50keV の高速電子線を 1～100μm に絞って薄膜の膜面に対して 1～3°の低角度で照射することにより膜の表面で回折した電子線を蛍光スクリーンに投影して回折像を観察することで薄膜表面の結晶構造や平滑性を測定する方法である。^(6,7)

図 2-3 に、RHEED 装置の概略図を示す。高速電子線を試料表面すれすれに入射させるため、入射電子線の潜り込みは試料表面から数原子層にとどまり、この表面近傍の数原子層のみが回折に関与するため、表面状態に非常に敏感で、表面近傍の原子の配列の情報を得ることができる。ナノメートルスケールの表面平滑度を持つ良質な薄膜結晶について、結晶の対称性を有する方向へ電子線を照射して RHEED 像を測定すると、回折点が薄膜表面に対して垂直方向に立ったストリークと呼ばれる縦棒状の輝線が何本か対称的に並んだパターンが観測される。これらの輝線の間隔は結晶格子の間隔に逆比例、即ち逆格子の間隔に比例する。また、表面が荒れている場合、表面の凹凸により 3 次元的な回折がおこり、回折像はスポット状になる。これにより薄膜表面のモフォロジーが平滑か凹凸かを判定することができる。

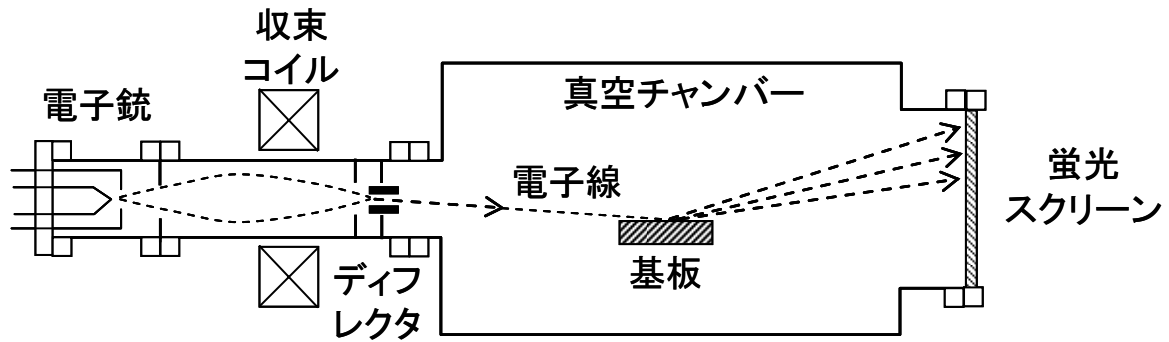


図 2-3 R H E E D 装置の概略図

2.4 薄膜の電気特性評価方法

2.4.1 誘電率

PLT 薄膜は、強誘電体でありその物性は、相転移挙動により大きく変化する。このため、PLT 焦電体薄膜を高性能化するためには薄膜の状態での誘電率の温度特性を評価解析することが重要である。本研究においては、高 La 濃度の組成を持つ薄膜を検討するため、キュリー点が室温付近まで低下することを想定し、試料温度が -140°C から $+550^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定可能な電気測定用チャンバーを新たに設計し、作製を行った。

図 2-4 に電気測定用チャンバーの概略図を示す。Pt(100)/ MgO(100) 基板上に作製した PLT 薄膜上に直径 $0.2\text{mm}\phi$ の上部電極を作製した後、電気測定用チャンバーの基板ホルダに固定し、Au 線を用いて下部電極と上部電極をそれぞれ信号ラインの同軸ケーブルに接続した。基板ホルダには、シース熱電対とシースヒーターを無誘導巻きした加熱用ヒーターを配置し熱伝導性を向上させるためにヒーターと基板ホルダ間にグラファイトシートを挿入した。室温以下に冷却する際には、基板ホルダ上部の円筒部に液体窒素を注入し冷却をおこなった。誘電率の温度特性の測定は主に昇温過程で行い、温度制御には PID 制御によるサイリスタ温調器を使用した。昇温速度は、 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行った。冷却時のチャンバー内部の結露を防止するため、チャンバー内部はローターポンプにより真空引きし、窒素置換を行った。シールドケーブルは、市販のものでは高温時に被覆が融解してしまうため、Cu の単線にビーズ状の碍子をはめた後 Cu の網線を被せ固定したものを作製し、ハ

ーマチックシールの BNC 端子をチャンバー蓋に取り付け接続した。

誘電率の温度特性の測定には、Hewlett-Packard 社製プレジジョン LCR メーター HP-4284A を使用し、パーソナルコンピューター(PC)と GPIB で接続し、自動測定を行った。図 2-4 に誘電率の温度特性測定時の測定系の概略図を示す。自動測定プログラムは、マイクロソフト社製表計算ソフト Excel のマクロ機能を利用し、GPIB 制御用ドライバと Excel 用プラグインを用いて VBA で記述し、実行することで、データを直接 Excel で取り扱うことが可能となり、測定の効率化を行うことが可能となった。測定は各温度ごとに 100Hz から 1MHz までの 9 種類の周波数で行い、各測定周波数における比誘電率は、電極面積および膜厚から算出した幾何学静電容量と測定した静電容量から算出した。

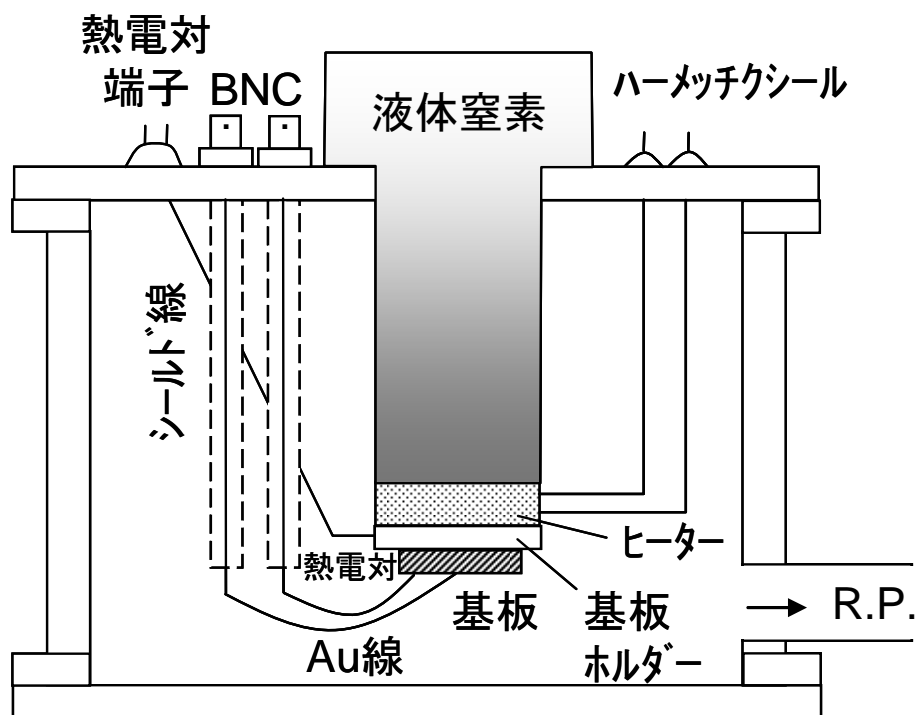


図 2-4 電気特性測定用チャンバーの概略図

2.4.2 焦電係数

PLT 薄膜の焦電特性を評価するために、前述の電気測定用チャンバーを用いて焦電電流の測定を行った。焦電電流は非常に微小であり通常の電流計では測定できないため、Hewlett-Packard 社製ピコアンメーターHP-4140B を用いて測定を行った。測定は $-10^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で昇降温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて行った。図 2-5 に焦電係数および誘電率の温度特性測定時の評価システムの概略図を示す。焦電係数は、測定した焦電電流と昇降温速度から式(2.1)を用いて算出した。

$$\gamma = (dP/dT)(dT/dt) \quad \dots (2.1)$$

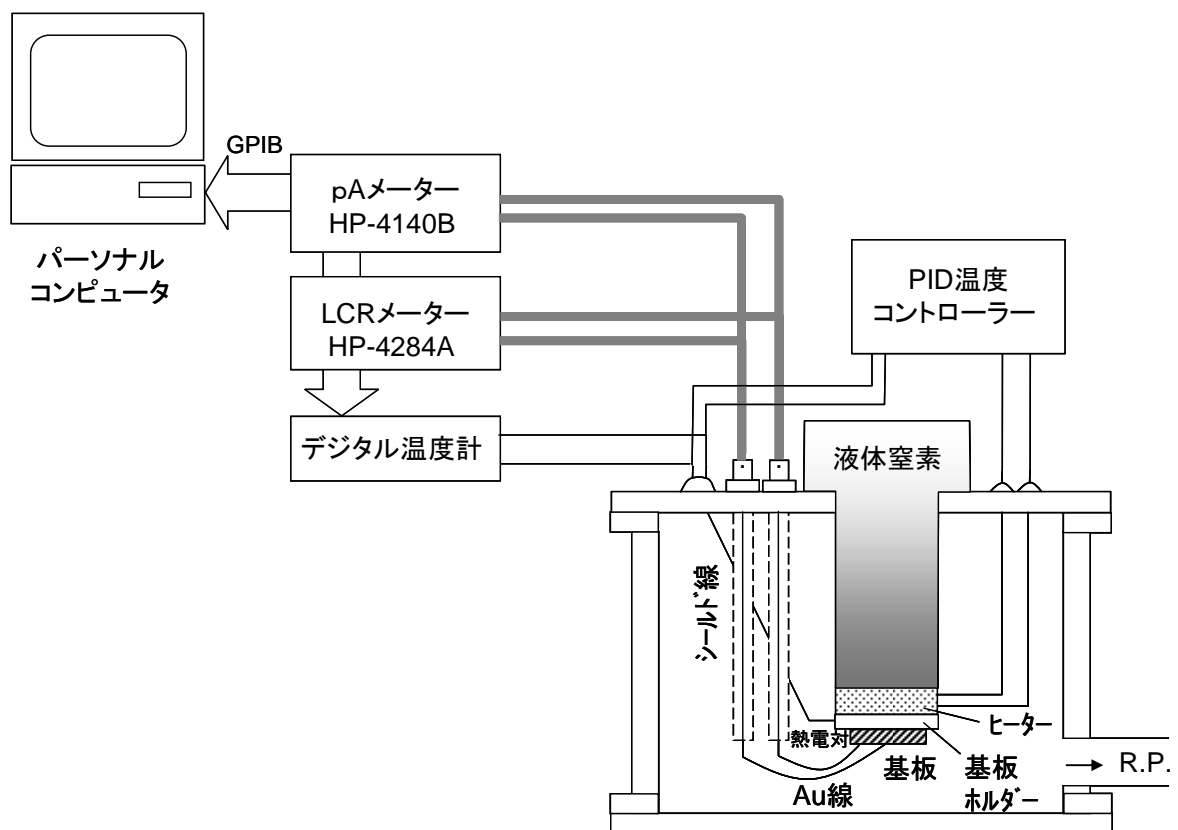


図 2-5 焦電係数および誘電率の温度特性評価システム

本研究においては、 c 軸配向した PLT 薄膜は、As Depo の状態で焦電電流が検出され、通常の強誘電体材料を焦電型赤外線センサーとして使用する際に必要となる分極処理を行っていないにもかかわらず、図 2-6 に示すように分極が一方向に揃う所謂自然分極⁽⁸⁻¹⁰⁾が発生してい

ると考えられる。この c 軸配向膜に特徴的な性質は小型で高分解能な 1 次元或いは 2 次元のアレイセンサーを作製するのに非常に有益である。何故ならば、高温で高電界を印加する分極処理は、薄膜のように非常に薄い材料を破壊することなく均一分極処理することが困難なためである。

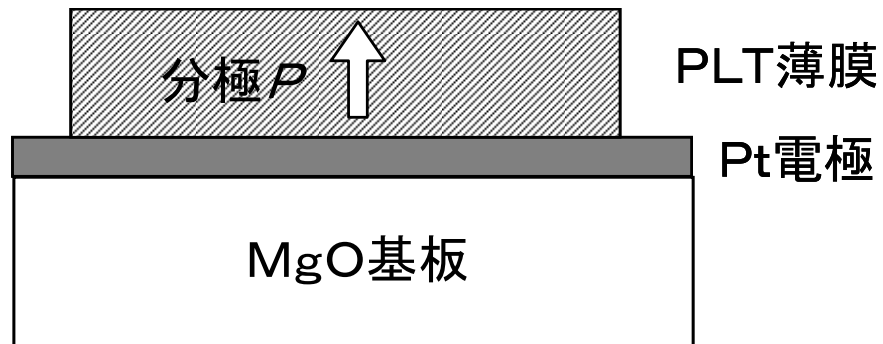


図 2-6 c 軸配向した PLT 薄膜における自然分極の模式図

2.4.3 自発分極、残留分極

1.3 節で述べたように、焦電効果は自発分極の温度変化によるものである。このため、PLT 薄膜の自発分極を測定評価し強誘電体としての特性を明確にすることは、焦電型赤外線センサーの材料特性を向上させる際にも非常に重要であると考えられる。強誘電体の自発分極を測定する際には一般にソーヤ・タワー（Sawyer-Tower）回路法が用いられる。図 2-7 にソーヤ・タワー回路の回路図を示す。

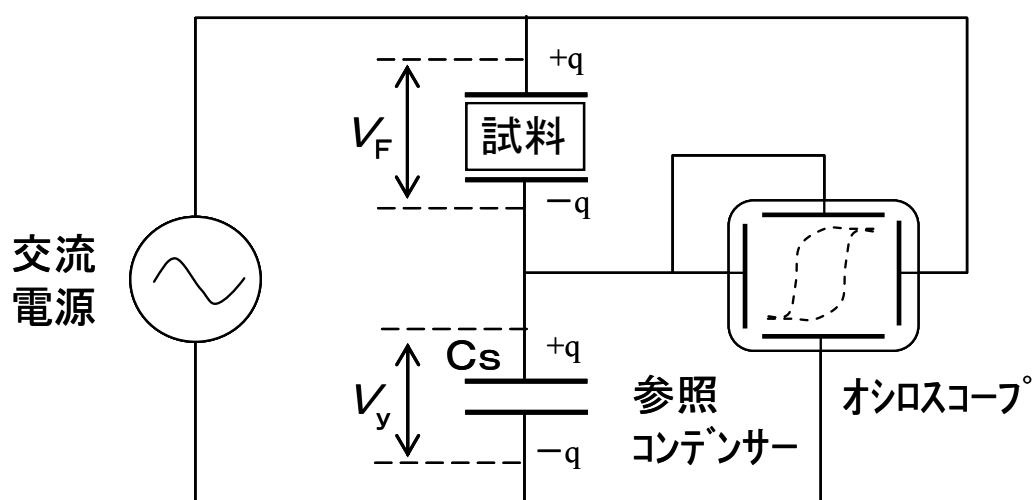


図 2-7 ソーヤ・タワー回路

ソーヤ・タワー回路とは、強誘電体を 2 つの対向する電極で挟み、この電極の一方に直列に参照用コンデンサー C_s を接続し、強誘電体の両端の電圧 V_F をオシロスコープの x 軸方向に、参照用コンデンサー C_s の両端の電圧をオシロスコープの y 軸方向に印加してリサージュ曲線を描かせることで、強誘電体特有のヒステリシス現象を測定するものである。

図 2-8 に本研究で用いた P - E ヒステリシス測定時の測定系の概略図を示す。この測定システムでは一般的な AC 電源のかわりに信号発生装置で正弦波を発生させ、DC アンプで電圧増幅したのち回路に印加することで、任意の周波数と電圧を試料に印加することができるようにした。また、試料および参照コンデンサーの両端の電圧を差動プローブを用いて測定することで、試料をフローティング状態で測定することが可能となった。

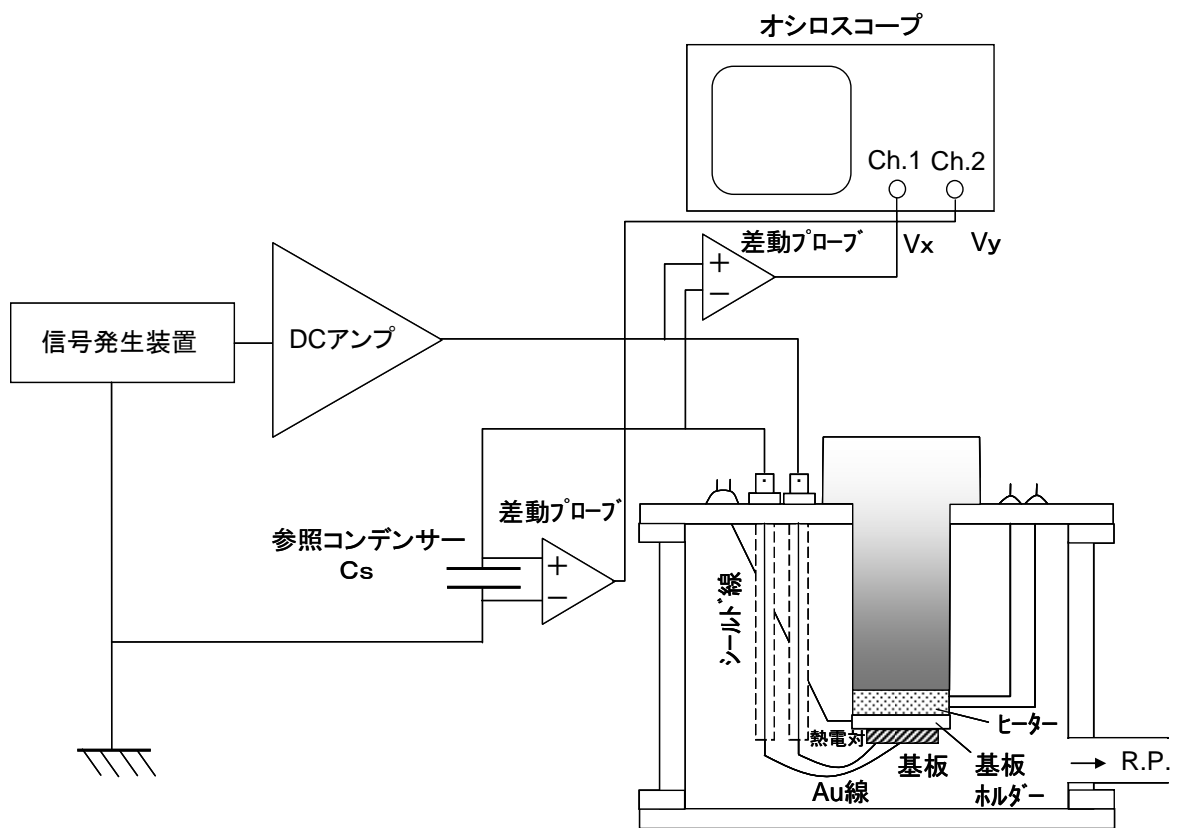


図 2-8 P-E ヒステリシス測定システム

参考文献

- (1) K. L. Chopla: "Thin Film Phenomena" (McGraw-Hill, New York, 1969).
- (2) L. I. Maisell and R. Glang: "Handbook of Thin Film Technology" (McGraw-Hill, New York, 1970).
- (3) 和佐清孝、早川茂: 「薄膜化技術」 (共立出版, 1982).
- (4) 金原粲: 「スパッタリング現象」 (東京大学出版会, 1984)
- (5) 金原粲: 表面技術 **68** (2007) 705.
- (6) N. Masud and J. B. Pendry: J. Phys. C Solid State Phys. (1976) 1833.
- (7) 吉田貞史: 「薄膜」 (培風館, 1984)
- (8) K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda: J. Appl. Phys. **60** (1986) 2914.
- (9) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda: J. Appl. Phys. **61** (1987) 411.
- (10) R. Takayama and Y. Tomita: J. Appl. Phys. **65** (1989) 1666.

第3章 高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の高品位成膜と散漫相転移

3.1 はじめに

本章では、最初に強誘電体材料を焦電体として使用し焦電特性の高性能化を図る際に重要となる強誘電体の相転移について述べ、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ⁽¹⁾のような多元系複合酸化物強誘電体にしばしば見られる散漫相転移⁽²⁾について述べる。

次に、PLT系焦電体薄膜材料の高性能化を目指し、成膜条件を最適化することによってc軸配向したPLT薄膜が作製可能であることを述べる。また、最適条件化で成膜する際の薄膜の成長初期段階に着目し、成長のごく初期の段階では結晶核が多数生成し粒成長が見られるが、膜厚が増加するにつれて横方向への成長が顕著となって表面が平坦なテラス状となり、膜厚が50nmでは粒界が消失しPLT薄膜の表面は完全に平坦な状態となることを示す。さらにTEM、RHEEDによる測定を行い、MgO(100)基板およびPt(100)/MgO(100)基板上に最適条件化で成膜したPLT薄膜はいずれもエピタキシャル成長することを示す。また、従来成膜が難しくほとんど検討されてこなかったLa濃度(x)が0.20以上の高La組成領域におけるPLT薄膜の高品位成膜について述べる。ここでは、第一段階としてLa濃度x=0.15のPLT薄膜を成膜し、次に第二段階としてLa濃度x=0.20~0.30のPLT薄膜を成膜することで、高La組成のPLT薄膜においてもc軸配向させることが可能であることを示す。

後半では、得られたPLT薄膜の電気特性および相転移挙動を評価した結果について述べ、La濃度xが0.15以上に増加すると通常の常誘電-強誘電相転移から散漫相転移に移行し比誘電率が急増するとともに、キュリー点の低下にもかかわらず焦電係数が逆に低下し、その結果、焦電体薄膜材料としてのPLTのLa濃度xは、0.15が最適値であることを述べる。

3.2 常誘電－強誘電相転移と散漫相転移

第1章で述べたように誘電体のうち自発分極を有し、外部電界によって自発分極が反転する性質を持つ誘電体は強誘電体と呼ばれ、強誘電体の温度を上昇させると温度上昇と共に自発分極が減少し、遂には自発分極が消失し通常の誘電体、即ち常誘電体となる。PbTiO₃においては、このとき結晶構造が変化し強誘電相では正方晶、常誘電相では立方晶となり、この相転移は常誘電－強誘電相転移と呼ばれている。

通常、強誘電体において見られる常誘電－強誘電相転移では、常誘電－強誘電相転移温度(=キュリー点 T_c)以上の温度から T_c に向かって温度を低下させるにしたがい比誘電率 ϵ_r は増加し、このときの比誘電率 ϵ_r と温度 T の関係は、下記の Curie-Weiss 則に従う。

$$\epsilon_r = C/(T - T_c) + \epsilon \quad \dots (3.1)$$

ここで、 C : キュリー定数、 T_c : キュリー点、 ϵ : 定数項である。式(3.1)から、 ϵ_r は T_c において発散するが実際の誘電測定においては、有限の値となり、 ϵ_r は非常に大きな値となり ϵ_r の温度特性は T_c 付近において非常に鋭いピークを示す。

これに対し散漫相転移(DPT)とは、BaTiO₃ と BaSnO₃ の固溶体⁽³⁻⁶⁾や、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ のように ABO₃ ペロブスカイト型構造のBサイトイオンが複数の価数の異なるイオンで構成される化合物では、しばしば誘電率の温度変化が緩やかになり常誘電－強誘電相転移が不明瞭になっていく現象が観測され、一般に散漫相転移と呼ばれている。特にPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ のような、Bサイトイオンがランダムに配置した不規則型複合型ペロブスカイト酸化物においては、微視的な領域における組成分布が存在するため相転移温度が分散し、これによって相転移がブロードな状態、即ち散漫な相転移状態となるため散漫相転移と呼ばれている。また、比誘電率の周波数分散が大きくなり、周波数が高くなるにつれて誘電率が減少すると同時に誘電率のピークは高温側に移動する現象が見られるため、緩和型強誘電体(リラクサー)と呼ばれ、大きな誘電率を有するにもかかわらず温度特性が緩やかであるため、リラクサー材料は、セラミクスコンデンサーの誘電体材料⁽⁷⁻⁹⁾や圧電材料⁽¹⁰⁻¹²⁾として広く用いられている。散漫相転移においては、比誘電率 ϵ_r と温度 T の関係は、Curie-Weiss 則ではなく以下の式に従うことが知

られている。

$$(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)^{1/n} = ((T - T_m)/C') \quad \dots (3.2)$$

ここで、 C' ：定数、 T_m ：ピーク温度、 ε_m ：温度 T_m における比誘電率である。 PbTiO_3 や BaTiO_{3n} など通常の常誘電－強誘電相転移では、 $n=1$ 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などのリラクサーにおいては $n=2$ となる⁽¹³⁾。

式(3.2)において $n=1$ の場合、通常の Curie-Weiss 則(式(3.1))となり、 n は相転移の緩やかさを示す指標、即ち Diffuseness と定義されている。

本研究においては、種々の La 濃度における PLT 薄膜の誘電率の温度特性を測定し、ピーク温度以上の温度域における比誘電率と温度から $(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ と $(T - T_m)$ の両対数プロットをとり、その傾きから Diffuseness を求め、通常の常誘電－強誘電相転移から散漫相転移への移行度合いを評価する指標とした。

3.3 高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の作製

PLT 薄膜の配向は、成膜時の基板温度やスパッタリングガスの Ar と O_2 の組成比など成膜条件に強く影響を受ける。成膜条件と薄膜の配向性の関係を明らかにするために c 軸配向率 α および XRD 測定における各ピークの相対強度を用いて評価検討を行った。 c 軸配向率 α および各ピークの相対強度 I_r の定義を以下に示す。

$$\alpha = I(001)/[I(001)+I(100)], \quad \dots(3.3)$$

$$I_r(001) = I(001)/[I(001)+I(100)+ I(101)+I(111)],$$

$$I_r(100) = I(100)/[I(001)+I(100)+ I(101)+I(111)],$$

$$I_r(101) = I(101)/[I(001)+I(100)+ I(101)+I(111)],$$

$$I_r(111) = I(111)/[I(001)+I(100)+ I(101)+I(111)],$$

$$\dots(3.4)$$

ここで、 $I(001)$ 、 $I(100)$ 、 $I(101)$ 、 $I(111)$ は、それぞれペロブスカイトの 001 、 100 、 101 、 111 反射ピークである。

図 3-1 に Pt(100)/ MgO(100)基板上に作製した PLT($x=0.15$)薄膜の成膜時の基板温度に対する各相対ピーク I_r の依存性を示す。スパッタリングガスの組成は、 $[\text{Ar}]/([\text{Ar}]+[\text{O}_2])=0.5$ とした。得られた薄膜は主に (001)配向しており、基板温度が 550°C では、(100)配向の他に(111)配向も僅かに見られた。基板温度を 600°C まで上昇させると、 $\alpha=0.9$ 程度まで向上し、(111)配向は全く見られなかった。さらに基板温度を上昇させ 650°C で成膜すると(100)配向が優位となり α は、 0.5 以下となった。

図 3-2 に基板温度 600°C にて作製した PLT($x=0.15$)薄膜の成膜時のスパッタリングガス組成に対する各相対ピーク I_r の依存性を示す。図 3-2 から明らかなように O_2 リッチなガス組成では、(100)配向が増加し α が減少し僅かながら(111)配向も見られた。Ar 濃度を増加させることにより(100)および(111)が減少し(001)配向が支配的となり、 $[\text{Ar}]/([\text{Ar}]+[\text{O}_2])=0.8\sim 0.9$ 付近において $\alpha \geq 0.95$ と、高度に c 軸配向した PLT 薄膜が得られた。

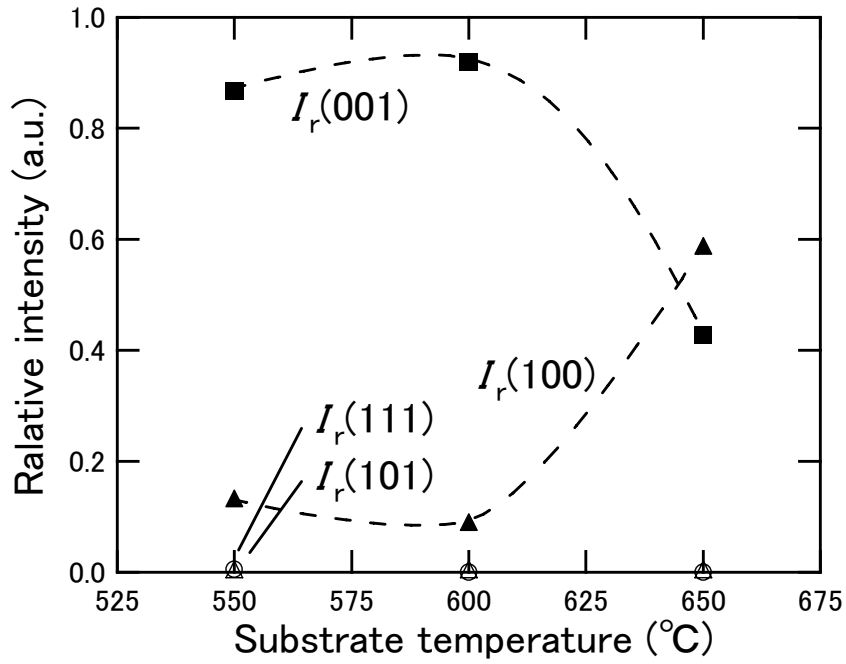


図 3-1 Pt(100)/ MgO(100)基板上に作製した PLT ($x=0.15$)薄膜の成膜時の基板温度に対する各相対ピーク I_r の依存性

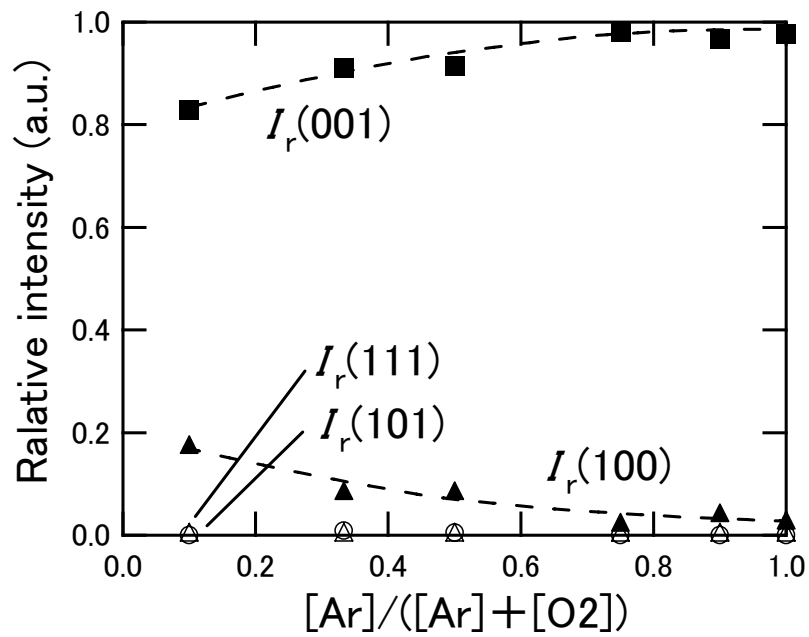


図 3-2 基板温度 600°Cにて作製した PLT($x=0.15$)薄膜の成膜時のスパッタリングガス組成に対する各相対ピーク I_r の依存性

これらの結果から、基板温度およびスパッタリングガス組成比は、600℃、 $[\text{Ar}]/([\text{Ar}] + [\text{O}_2]) = 0.9$ が最適値と判断し、以後全ての成膜において、この基板温度とガス組成比を基準とした。一般にスパッタリング法におけるガス圧は配向性や成膜レートに影響を与えるが、本研究において使用したスパッタリング装置においては、上記の条件下では配向性は殆どガス圧の影響を受けなかった。これは、基板とターゲット表面間の距離が 50mm と比較的近く、ターゲット上のプラズマに基板表面が晒されているため基板の最表面が高温となりターゲットから放たれたスパッタリング粒子の基板表面でのマイグレーションが促進されたためと考えられる。表 3-1 に最適成膜条件を示す。

表 3-1 最適成膜条件

基板温度	600℃
ガス組成比	$[\text{Ar}]/([\text{Ar}] + [\text{O}_2]) = 0.9$
ガス圧	0.5Pa
RF パワー密度	1.3W/cm ²

図 3-3 に、最適条件下で作製した PLT($x=0.15$)薄膜の XRD 回折パターンを示す。この図から明らかなように最適条件下で成膜した PLT 薄膜は、非常に高度に c 軸配向していることが分かる。

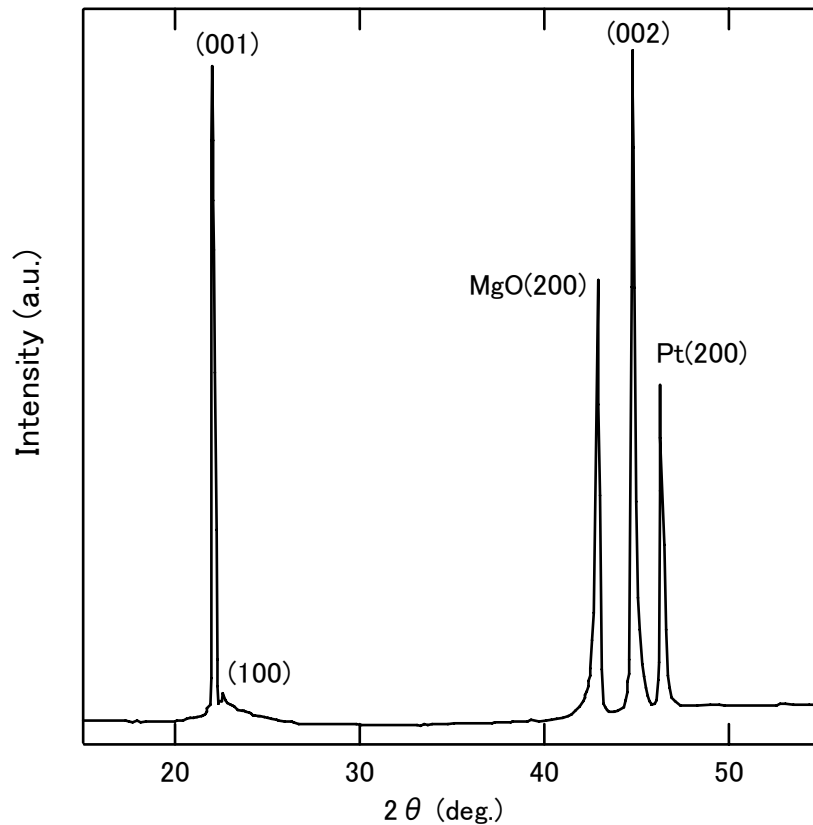


図 3-3 最適条件下で作製した PLT($x=0.15$)薄膜の XRD 回折パターン

次に、最適条件下で作製した PLT 薄膜の成長初期過程を調べるために、成長初期段階における表面 SEM 観察を行った。図 3-4 に、MgO(100) 基板および Pt(100)/MgO(100)基板上に作製した PLT($x=0.15$)薄膜の成長初期段階における表面 SEM 像を示す。各段階における膜厚は成膜レートから換算し、所望の膜厚となる時間でシャッターを閉じることで膜厚の制御を行った。

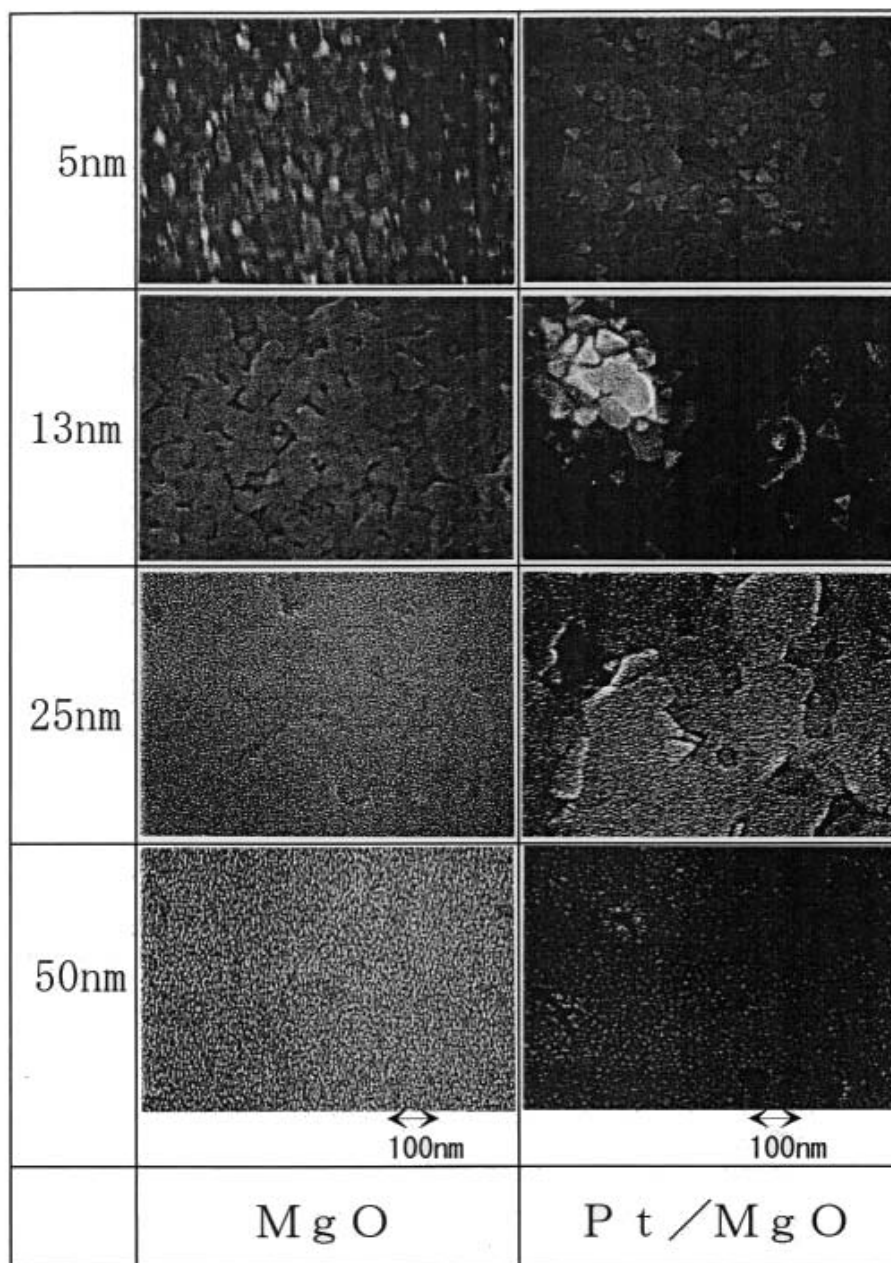


図 3-4 MgO(100)基板および Pt(100)/ MgO(100)基板上に作製した PLT($x=0.15$)薄膜の成長初期段階における表面 SEM 像

成長の初期段階である膜厚 5nm においては、MgO 基板および Pt/MgO 基板ともに 10~数十 nm の PLT 粒子が多数存在し、その後、膜厚 13nm においては、PLT 粒子は 100nm 程度の粒径に成長し MgO 基板上的 PLT 薄膜においては表面の平坦性が増し、テラス状に成長している。さらに膜厚を増加した膜厚 25nm においては、MgO 基板上的 PLT 薄膜表面は、ほぼ平坦となり Pt/MgO 基板上的 PLT 薄膜も横方向に成長しテラス状となり、膜厚 50nm においては、MgO 基板と Pt/MgO 基板の差が無くなり、ともに非常に平坦性の良い PLT 薄膜となることが判明した。図 3-5 に、各成長初期段階における PLT 薄膜成長の様子を模式図を示す。

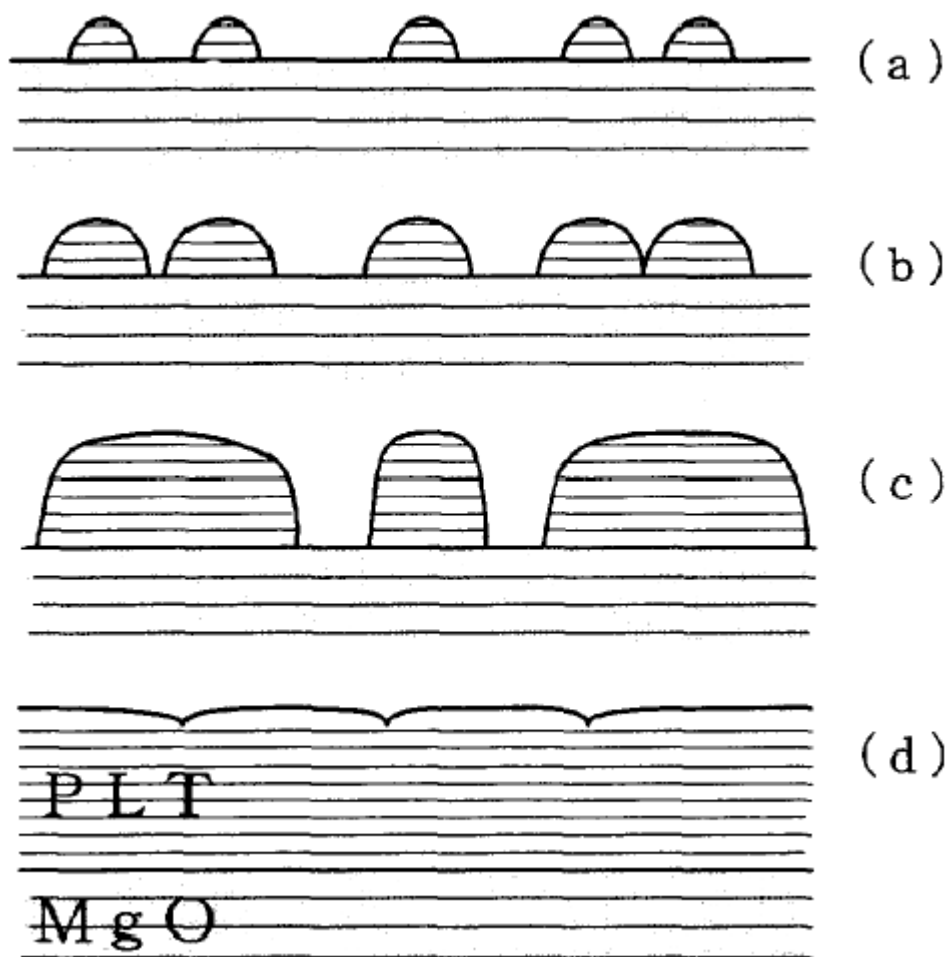
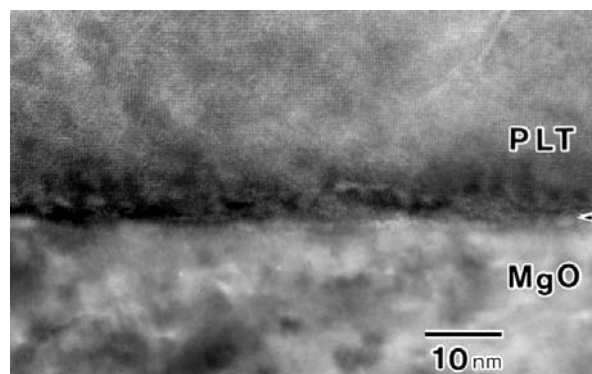


図 3-5 各成長初期段階における PLT 薄膜成長過程の模式図

RF マグネトロンスパッタリング法は、基板に飛来する粒子のエネルギーが数 eV から十数 eV と他の成膜方法に比べて大きく、また基板温度が 600°C と比較的高温である為、表面でのマイグレーションが大きいと考えられる。また、基板からの再蒸発やスパッタリングガスによるバックスキャタリングがあるため、表面の凹凸が平坦化され易く横方向への成長が促進されると考えられる。図 3-4 の成長初期過程の SEM 観察結果から、最適条件下で成膜した PLT 薄膜は、成長初期段階において核となる PLT 微粒子が数 nm 成長した後、表面マイグレーションにより横方向への成長が促進され結晶粒がテラス状に大きく成長し、その後互いに融合して非常に平坦性の良い薄膜が形成されたと考えられる。

次に、基板との界面の状態を調べるため、高分解能 TEM による観察を行った。図 3-6(a)に MgO 基板上に作製した PLT(x=0.15)薄膜の断面 TEM 像を、図 3-6(b)に基板との界面付近のを拡大した高分解能 TEM 像を示す。

(a)



(b)

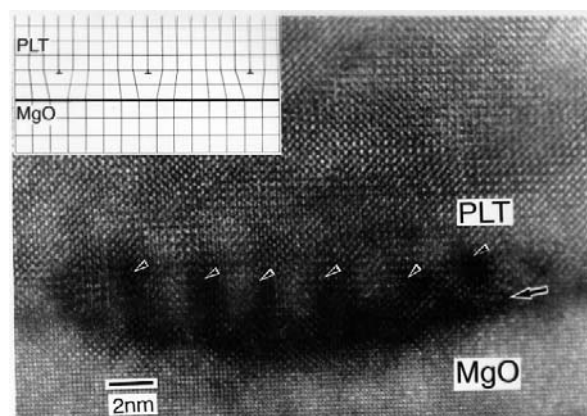


図 3-6 (a)MgO 基板上に作製した PLT(x=0.15)薄膜の断面 TEM 像
(b)基板との界面付近の断面 TEM 拡大像

図 3-6 (a)からこの PLT 薄膜は粒界やクラックが見られず、非常に緻密で均一性が高いことが分かる。図 3-6 (b)において、MgO 基板から [001] 方向に PLT 薄膜内まで原子レベルでつながった原子像が見られ、PLT 薄膜は MgO 基板上にエピタキシャル成長していることが分かる。また更に、PLT 薄膜と基板の界面に周期的な暗コントラスト部が見られ、その周期は約 2.94nm であった。MgO の格子定数 a_{MgO} は、 $a_{\text{MgO}}=0.4213\text{nm}$ であり、XRD から求めた PLT(x=0.15)薄膜の a 軸の格子定数 a_{PLT} は、 $a_{\text{PLT}}=0.3944\text{nm}$ であった。格子定数から算出したミスフィット周期は、

$$\{a_{\text{PLT}}/(a_{\text{MgO}} - a_{\text{PLT}})\} \times a_{\text{PLT}}/2 = 2.9\text{nm}$$

となり、高分解能 TEM 像の基板界面付近において見られた暗コントラスト部の周期とほぼ一致している。格子定数から求めた格子不整合度は約 6% と大きく、これらの結果から格子不整合歪みを緩和するために周期的なミスフィット転位が生じたと考えられる。また、このような大きな格子不整合度にもかかわらず PLT 薄膜が MgO 上にエピタキシャル成長可能な理由は、このミスフィット転位によるものと考えられる。

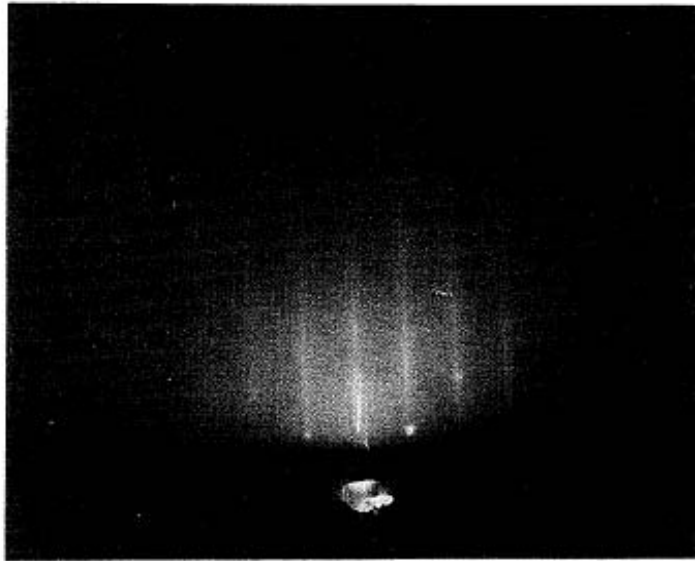
次に、Pt(100)/ MgO(100)基板上に作製した PLT(x=0.15)薄膜の RHEED 像を図 3-7(a)および(b)に示す。基板への電子線の入射方向は、(a) $\langle 100 \rangle_{\text{MgO}}$ 入射、(b) $\langle 110 \rangle_{\text{MgO}}$ 入射である。図 3-7 から明らかなように、明瞭なストリークが観察され、薄膜表面は非常に平滑であることが分かる。この RHEED 像の観察結果から基板の結晶方位と PLT 薄膜の結晶方位の関係は、

$$\begin{aligned} & (001)_{\text{PLT}} // (001)_{\text{MgO}} \\ & \langle 100 \rangle_{\text{PLT}} // \langle 100 \rangle_{\text{MgO}} \end{aligned}$$

であった。

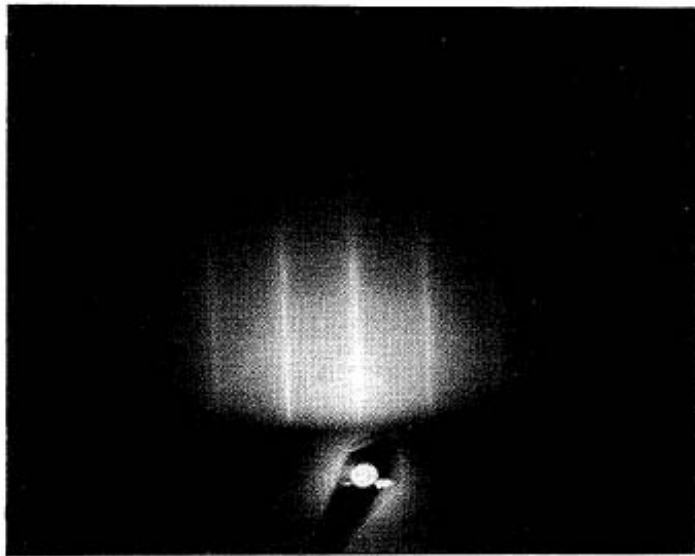
以上の結果から、Pt(100)/ MgO(100)基板上に作製した PLT(x=0.15)薄膜は、MgO(100)基板と同様に Pt(100)/ MgO(100)基板上においてもエピタキシャル成長していることを確認した。

(a)



$\langle 100 \rangle$ MgO

(b)



$\langle 110 \rangle$ MgO

図 3-7 Pt(100)/ MgO(100)基板上に作製した PLT(x=0.15)薄膜の RHEED 像、(a) $\langle 100 \rangle$ MgO 入射、(b) $\langle 110 \rangle$ MgO 入射

次に、PLT 薄膜のキュリー点を下げ焦電係数を向上させるために、La 濃度 x が 0.20 以上の高 La 組成域における PLT 薄膜の c 軸配向に取り組んだ。これまで高 La 組成域の PLT を RF マグネトロンスパッタリング法を用いて薄膜を作製すると、XRD 測定において、(001)のみならず(100)や(110),(111)など多くのピークがあらわれ、多結晶薄膜となり c 軸配向したエピタキシャル薄膜が得られなかった。しかしながらその原因はこれまでほとんど解明されてこなかった。このため高 La 組成の PLT を薄膜化するための最適な成膜条件や、薄膜の物性等も殆ど明らかにされていない。

PbTiO₃ 系強誘電体の薄膜を作製する際に c 軸配向させるためには、基板からの圧縮応力が非常に重要な役割を担うことが知られている⁽¹⁴⁾。薄膜の成膜時の基板温度はキュリー点より高い 600°C 付近であるため、成膜直後の薄膜は立方晶の常誘電相である。基板として使用している MgO は、平均熱膨張係数が $14.8 \times 10^{-6}/K$ と PbTiO₃ の $12.6 \times 10^{-6}/K$ に比べて大きいため、成膜後の冷却過程において PbTiO₃ 薄膜は、基板から圧縮応力を受ける。PbTiO₃ は、強弾性体であるため、冷却過程における常誘電相から強誘電相へ相転移する際にこの圧縮応力を緩和するために正方晶の c 軸が基板に対して垂直方向に伸びることで c 軸配向が支配的になると考えられる。

PLT の La 濃度を増加させていくと a 軸の格子定数が増加するとともに c 軸の格子定数が減少し、tetragonarity(= c/a)が減少する。即ち強誘電体としての性質の低下とともに強弾性体としての性質も低下するため基板からの圧縮応力による c 軸配向の機構が働かず、高 La 組成域においては c 軸配向した PLT 薄膜が得られなかったと考えられる。

この課題を解決するため基板上に第一段階として La 濃度 $x=0.15$ の PLT 薄膜を 10nm 成膜し、この一段階目の PLT 薄膜をバッファー層として、その上に第二段階として La 濃度 $x=0.20 \sim 0.30$ の PLT 薄膜を 1~3 μ m 成膜することで c 軸配向した高 La 組成の PLT 薄膜を作製することを試みた。図 3-8 に二段階成膜を行った高 La 組成 PLT 薄膜の構成図を示す。また、表 3-2 に高 La 組成 PLT 薄膜を二段階成膜よって作製する際の成膜条件を示す。

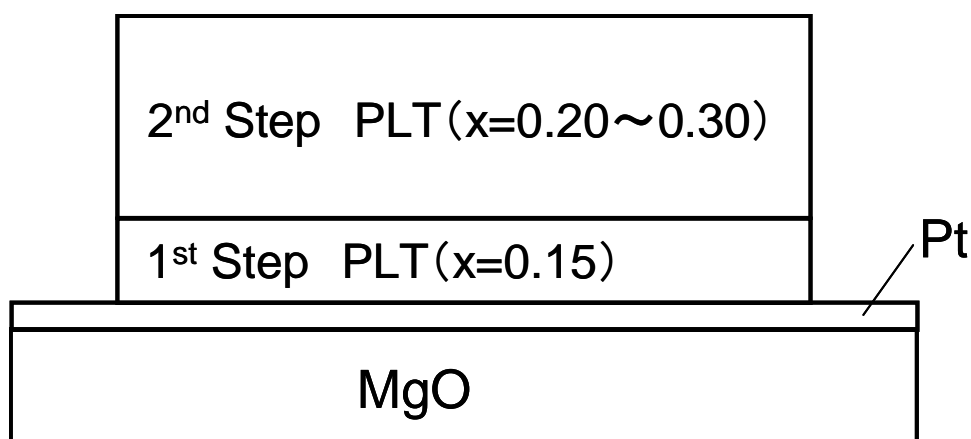


図 3-8 二段階成膜を行った高 La 組成 PLT 薄膜の構成図

表 3-2 高 La 組成 PLT 薄膜の成膜条件

基板温度	600℃
ガス組成比	$[\text{Ar}]/([\text{Ar}] + [\text{O}_2]) = 0.9$
ガス圧	0.5Pa
RF パワー密度	1.3W/cm ²
ターゲット組成	
第一段階目	$(1-y)\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3 + y\text{PbO}$ ($x=0.15, y=0.2$)
第二段階目	$(1-y)\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3 + y\text{PbO}$ ($x=0.15 \sim 0.3, y=0.2$)
膜厚	第一段階目 : 10nm 第二段階目 : 2~3μm

図 3-9 に高 La 組成 PLT 薄膜の XRD 回折パターンを示す。

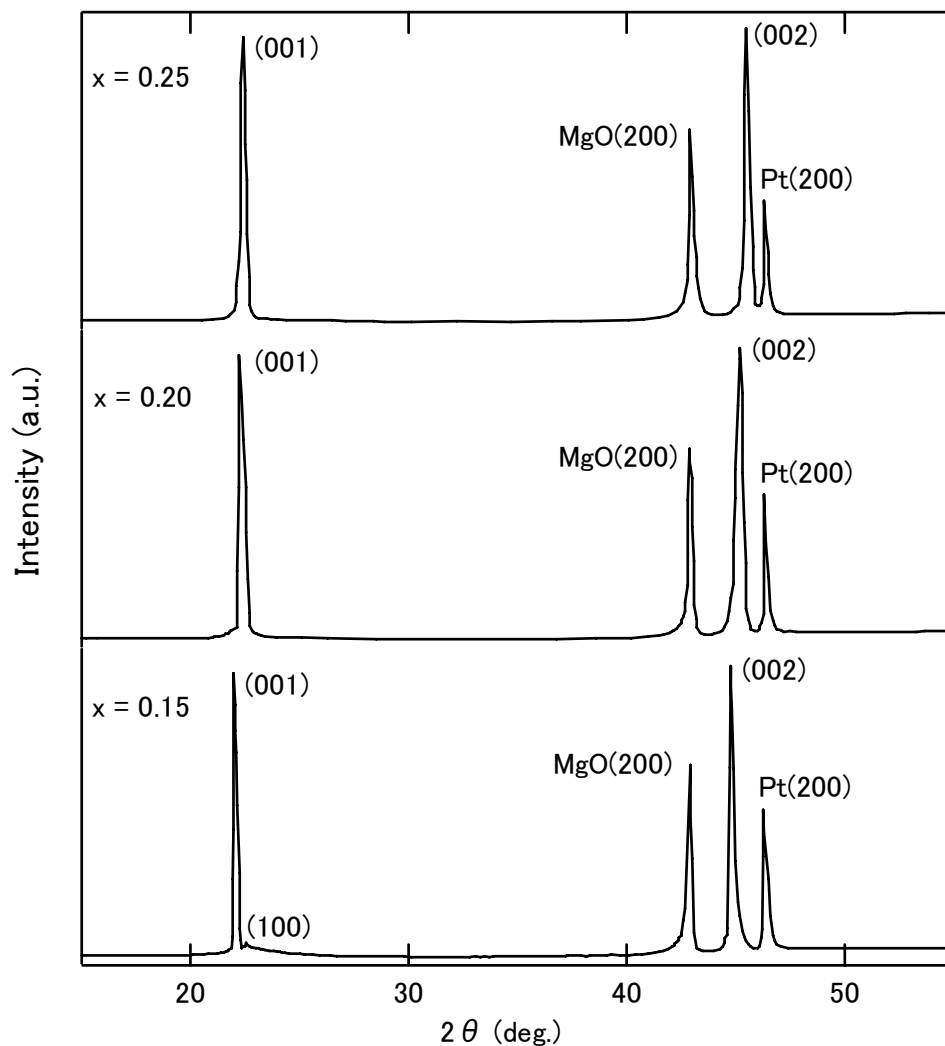


図 3-9 PLT ($x=0.15, 0.20, 0.25$) 薄膜の XRD 回折パターン

図 3-9 において、La 濃度 $x=0.15$ のものは一段階で膜厚を $3\mu\text{m}$ 成膜したものであり、La 濃度 $x=0.20, 0.25$ のものは上記の二段階成膜を行い、一段階の膜厚を 10nm 、二段階の膜厚を $3\mu\text{m}$ 成膜したものである。La 濃度 $x=0.20$ および 0.25 の PLT 薄膜においては、二段階成膜を行ったにもかかわらず、一段階目の La 濃度 $x=0.15$ の PLT 薄膜のピークは見られず、(001) および (002) のピークは高角側にシフトした。また、La 濃度 $x=0.15$ のものにおいてわずかに見られた (100) のピークは全く見られなかった。この結果から La 濃度 $x=0.15$ の PLT 薄膜をバッファ層とし

て使用し二段階成膜を行うことによって、La 濃度が $x=0.20$ 以上の高 La 組成の PLT 薄膜においても c 軸配向させることが可能であることを実証した。図 3-10 に、La 濃度 $x=0\sim 0.30$ における XRD から求めた格子定数の La 濃度依存性を示す。これ以降、特にことわりがない場合は、La 濃度 $x=0\sim 0.15$ までは一段階成膜、La 濃度 $x=0.20\sim 0.30$ は二段階成膜によって作製した PLT 薄膜を示す。

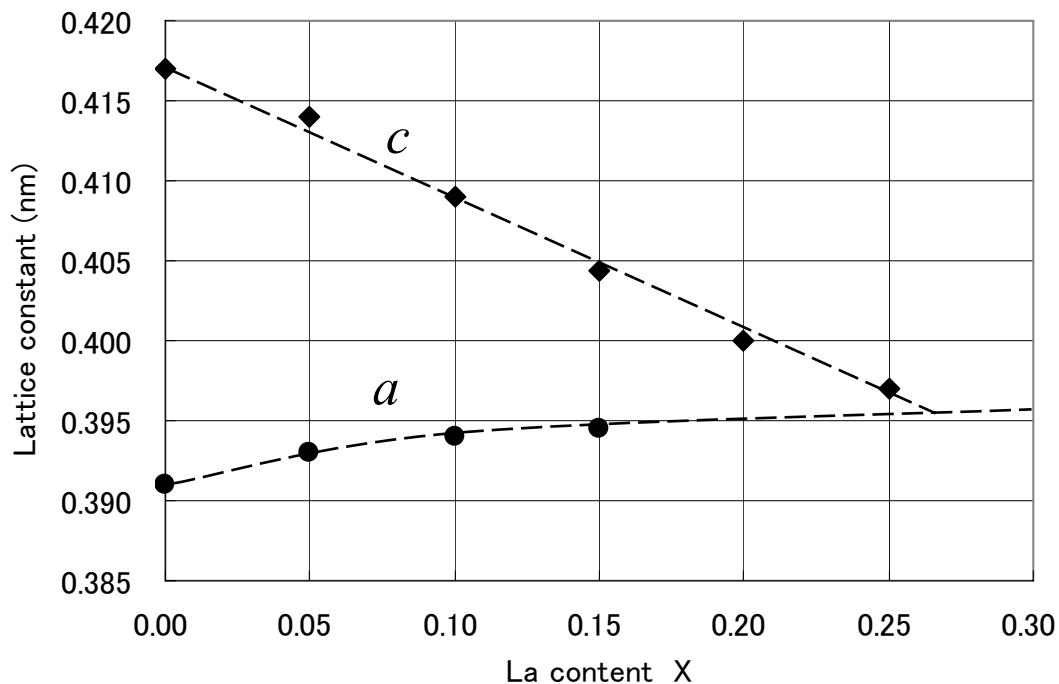


図 3-10 PLT 薄膜の格子定数の La 濃度依存性

図 3-10 から明らかなように、La 濃度が増加するに従って a 軸の格子定数は徐々に増加するのに対して c 軸の格子定数は大きく減少し、La 濃度 $x=0.26$ においては格子定数が a 軸の曲線延長線と交わり、このことから La 濃度 $x=0.26$ 付近において PLT 薄膜は正方晶から立方晶に相転移したと考えられる。

3.4 高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の相転移

挙動

3.4.1 ターゲット組成と誘電率

PLT 薄膜の相転移挙動を調べるために、各 La 組成における誘電率の温度依存性を測定した。測定方法は、2.4 節で述べた測定方法と同じ測定系を使用した。図 3-11 に、La 濃度 $x=0.15$ 、 0.20 、 0.25 、 0.30 における比誘電率 ϵ_r の温度依存性を示す。使用した測定周波数は、全て 1kHz である。

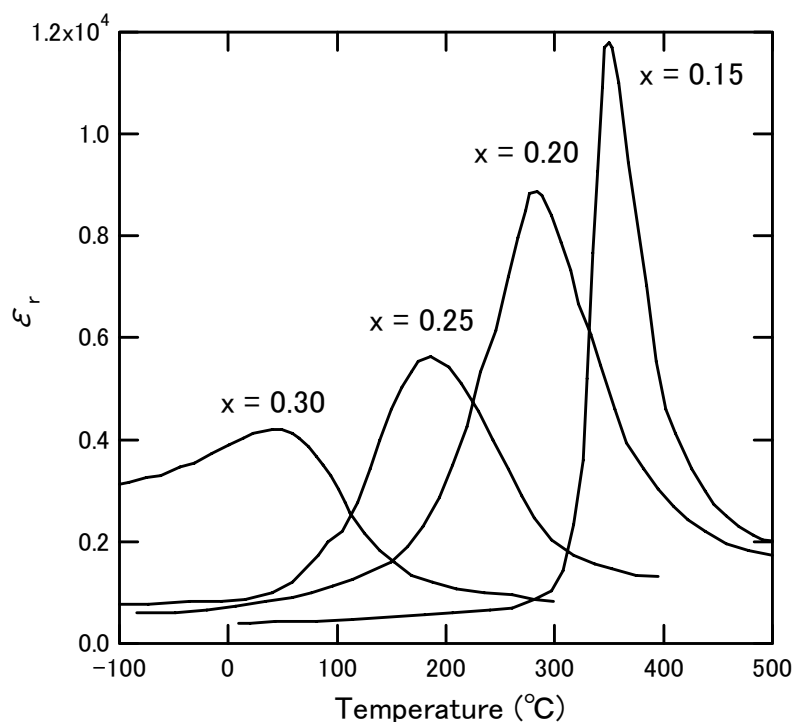


図 3-11 La 濃度 $x=0.15$ 、 0.20 、 0.25 、 0.30 における PLT 薄膜の比誘電率 ϵ_r の温度依存性

図 3-11 から明らかなように、各 La 濃度における誘電率のピーク温度は、La 濃度を増加させるのに伴って減少しており、 $x=0.15$ では 330°C 付近にあった比誘電率のピークが、 $x=0.30$ では室温付近にまで低下した。また比誘電率のピークの形状も、 $x=0.15$ では比較的鋭くシャープなピーク形状が見られたが、La 濃度を増加させるに従ってピーク形状は徐々にブロードになっていく現象が見られた。この高 La 組成域における PLT 薄膜の誘電率のピーク形状の変化は、組成による相転移挙動

の変化を示しており、これについては 3.4.2 で詳細に述べる。

次に、各 La 濃度に対するキュリー点 T_c の変化を、図 3-12 に示す。

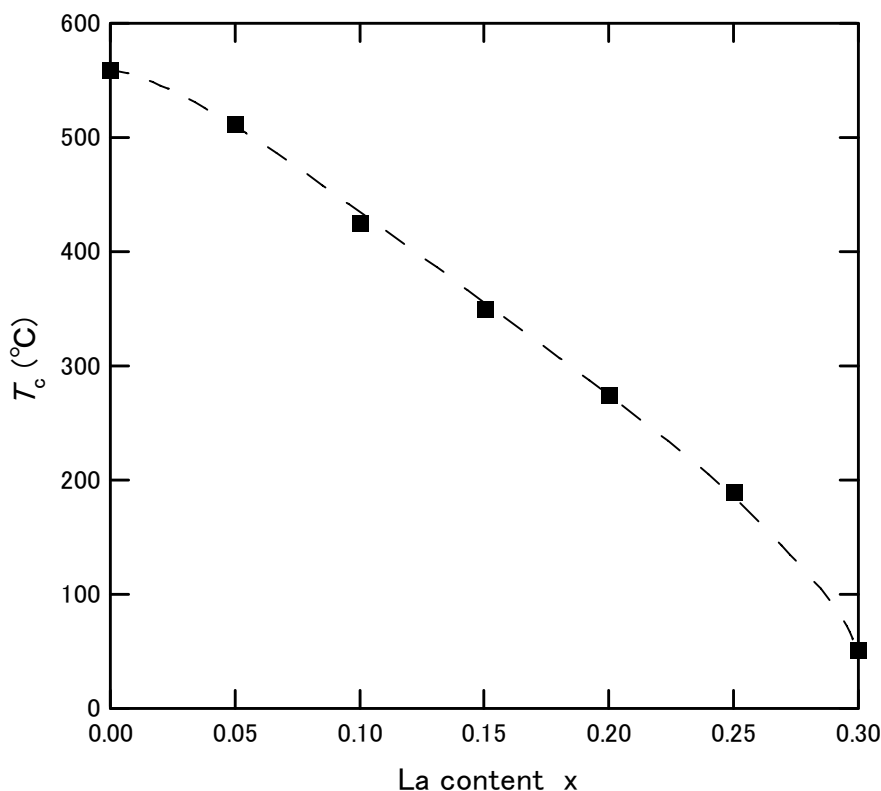


図 3-12 PLT 薄膜におけるキュリー点 T_c の La 濃度依存性

図 3-12 から明らかなように、 T_c は、La 濃度を増加させるのに伴って減少している。しかしながら T_c の La 濃度依存性は、完全な直線ではなくベガード則からわずかではあるが上に凸の弓形の形状をしている。また、PLT セラミクス材料では、 $x=0.26$ において T_c が室温を示すことが報告されているのに対して、本研究の c 軸配向した PLT 薄膜においては、 $x=0.30$ において T_c が室温まで低下した。強誘電体のエピタキシャル成長薄膜においは、基板との格子不整合や基板からの圧縮或いは引っ張り応力による歪みが発生し、通常のセラミクスなどのバルク状態に比べて相転移温度が数十°C から百数十°C 程度変化することが報告されている^(14,15)。本研究においては、基板として PLT より熱膨張係数が大きい MgO 単結晶を使用しているため、基板温度 600°C で作製した PLT 薄膜には圧縮応力が働いていると考えられる。また、2.3 節で述べたように基板界面付近には格子不整合を緩和するために転位が導入されていることから、このベガード則からのずれ、およびバルクの PLT の T_c の値からのずれは、内部応力による T_c の上昇と考えられる。

3.4.2 ターゲット組成と常誘電－強誘電相転移から散漫相転移への変化

PLT 薄膜の各 La 組成における誘電率の温度依存性測定の結果から、Curie-Weiss プロットを行い、相転移のブロード化を定量的に評価することを試みた。3.2 節で述べたように、Curie-Weiss プロットを両対数軸でプロットしたときの傾き即ち、式 (3.2) の指数部 n は、通常の常誘電－強誘電相転移のとき $n=1$ 、リラクサー等の散漫相転移のとき $n=2$ を示すことが知られおり相転移の散漫度合い(Diffuseness)を示す。

図 3-13 に、PLT 薄膜の各 La 濃度における両対数軸でプロットした Curie-Weiss プロットを示す。

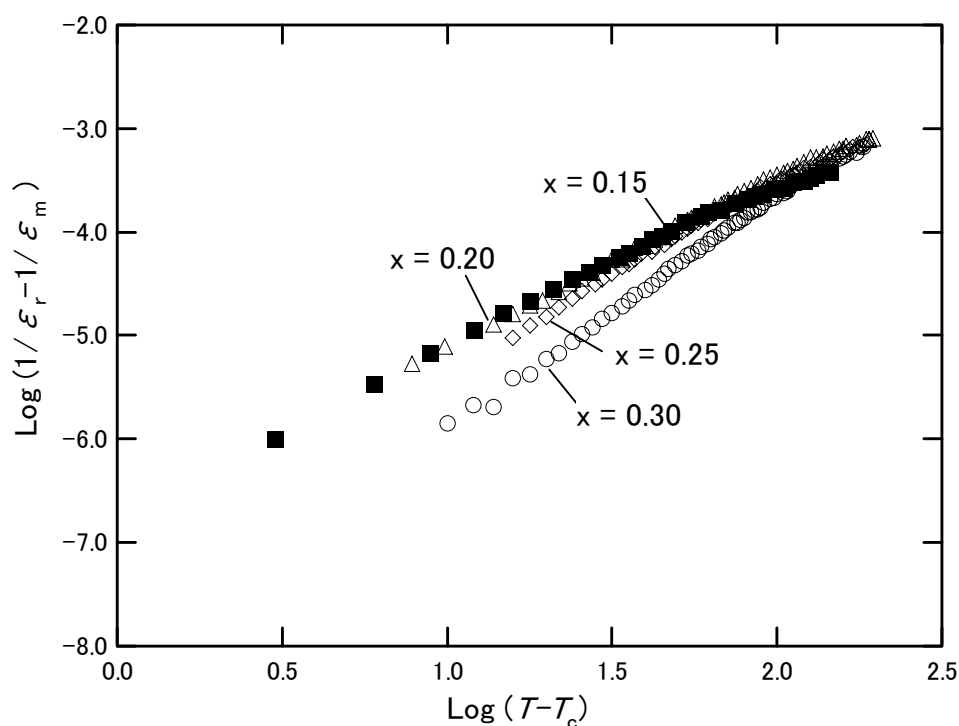


図 3-13 種々の La 濃度における PLT 薄膜の両対数軸での Curie-Weiss プロット

図 3-13 から明らかなように、各 La 濃度における Curie-Weiss プロットの傾き、即ち Diffuseness は、La 濃度が増加するに従って増加していることが分かる。

図 3-14 に、PLT 薄膜における Diffuseness (n) の各 La 濃度依存性を示す。

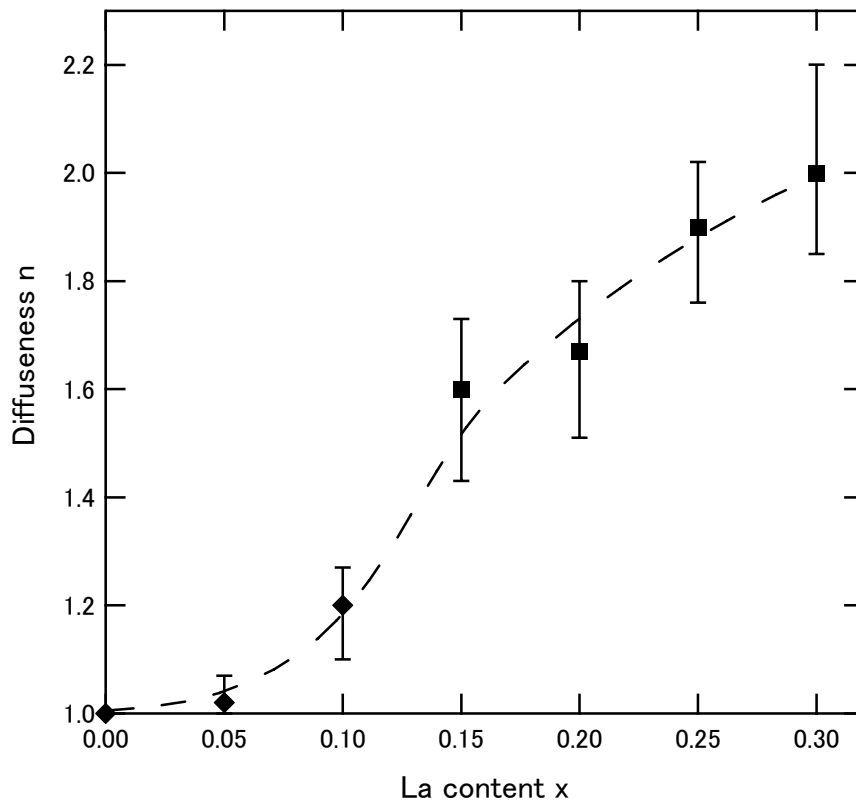


図 3-14 PLT 薄膜における Diffuseness n の各 La 濃度依存性

(◆ : K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R Takayama and I Ueda, Proc. 9th IEEE ISAF, (1994), 53-58.⁽¹⁶⁾)

図 3-14 において、La 濃度が $x=0$ から $x=0.05$ までは、 n は、ほぼ 1 を示し通常の常誘電—強誘電相転移と考えられる。La 濃度を増加させるにしたがい n の値は増加し、 $x=0.10$ では、 $n=1.2$ であった。さらに La 濃度を増加させると、 $x=0.15$ では、 $n=1.6$ に急増し、 $x=0.30$ では、 $n=2.0$ と、完全に散漫相転移状態となった。この結果から、PLT 薄膜における相転移挙動は、La 濃度に強く依存し、 T_c が室温となる $x=0.30$ の組成においては、 c 軸配向したエピタキシャル薄膜であっても、その相転移は、リラクサーと同様の散漫相転移であることが判明した。

このような状態における相転移挙動の解釈として以下の 3 点が考えられる。

- (1) スパッタリング時に生じた酸素などの欠陥
- (2) La 置換により生じた Ti イオンの価数の揺動によるリーク電流

(3) 微視的な組成のゆらぎによる相転移温度の分布と誘電分散

そこで、これらの要因を考察するため、各周波数における La 濃度 $x=0.15$ の PLT 薄膜の誘電率のピーク温度 T_m から Vogel-Fulcher プロットによる解析を行った。粘性体の緩和現象についてある状態から次の状態へ移行する際の挙動を緩和時間と活性化エネルギーにより記述した式は、Vogel-Fulcher の式或いは Vogel-Fulcher 則^(17,18)と呼ばれており、近年 Vogel-Fulcher 則を用いて磁性体のスピングラスにおける緩和現象やリラクサーの誘電分散、誘電緩和現象の解析を行った例が報告されている。⁽¹⁹⁻²¹⁾

Vogel-Fulcher の式を下記に示す。

$$f = f_0 \exp \{ (-E_a / k_B (T_m - T_{VF})) \} \quad \dots (3.5)$$

ここで、 f :測定周波数、 E_a :活性化エネルギー、 T_{VF} :緩和の凍結温度、 k_B :Boltzmann 定数、 T_m :各周波数における比誘電率のピーク温度である。

図 3-15 に、La 濃度 $x=0.15$ における PLT 薄膜の Vogel-Fulcher プロットを示す。また、表 3-3 に、Vogel-Fulcher プロットから求めた活性化エネルギーと、典型的なリラクサーである $0.9 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.1\text{PbTiO}_3$ の Vogel-Fulcher プロットから求めた活性化エネルギー⁽²²⁾および、酸素欠陥のホッピングならびに Ti イオンの酸化還元による価数の変動 ($\text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+}$) 時の活性化エネルギーの比較を示す⁽²³⁾。

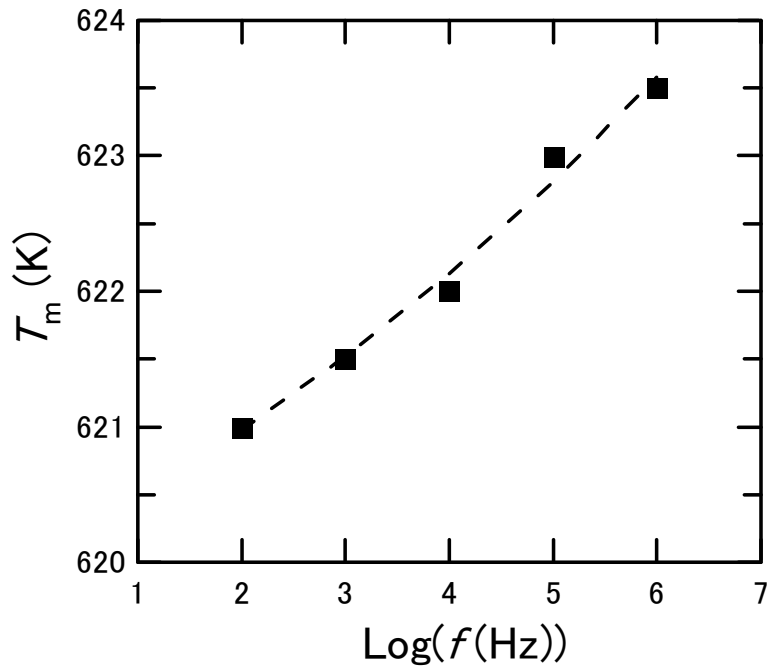


図 3-15 La 濃度 $x=0.15$ における PLT 薄膜の Vogel-Fulcher プロット

表 3-3 活性化エネルギーの比較

PLT ($x = 0.15$) thin films.	17.9 meV
$0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$	40.7 meV
oxygen vacancy hopping	0.96 ~ 1.05 eV
charge fluctuation of Ti ion	1.33 ~ 1.51 eV

図 3-15 において、各周波数における誘電率のピーク温度 T_m と周波数の対数をプロットを四角で、Vogel-Fulcher の式 (3.5) によるフィッティングの結果を破線で示した。測定結果は、Vogel-Fulcher 則に良くのっており、フィッティングの結果から係数を求め活性化エネルギー E_a を算出した。その結果、表 3-3 に示すように、PLT($x=0.15$) 薄膜の活性化エネルギーは、 $E_a=17.9\text{meV}$ と小さく、典型的なリラクサーである $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ ($E_a=40.7\text{meV}$) と同程度の値であるのに対して、酸素欠陥のホッピング ($E_a=0.96\sim 1.05\text{eV}$) や Ti イオンの酸化還元による価数の変動 ($\text{Ti}^{3+}\leftrightarrow\text{Ti}^{4+}$) ($E_a=1.33\sim 1.51\text{eV}$) に対して約 2 桁小さな値となった。このため PLT($x=0.15$) 薄膜における常誘電-強誘電

相転移と散漫相転移の中間的な相転移挙動は、酸素欠陥のホッピングや Ti イオンの価数の変動によるリーク電流による見かけ上の誘電分散では無いと考えられる。

リラクサーにおける散漫相転移挙動は微視的な組成の無秩序な分布⁽²³⁾によるものである。前節で述べたように、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 等の不規則型複合型ペロブスカイト酸化物においては、複数の B サイトイオンがランダムに配置されるため微視的な領域において組成の分布⁽²³⁾が生じ、十 nm から数十 nm のナノドメインが形成されることが報告されている⁽²⁶⁻²⁸⁾。それら個々の領域における相転移温度は、組成により異なった T_c を有するため全体としての相転移温度がなだらかに分散しこれによって相転移がブロードな状態、即ち散漫相転移となる。このためリラクサーにおいては、通常の強誘電体に見られるようなキュリー点以上に昇温した際における結晶構造の相転移や自発分極の消失などが明確には見られない。また、リラクサーのもうひとつの特徴は、誘電率の温度依存性におけるピーク温度 (T_m) が大きな周波数依存性を持つことである。⁽²⁴⁾

本研究における c 軸配向したエピタキシャル PLT(x=0.15) 薄膜は、図 3-15 に示したように、誘電率ピークの周波数依存性が非常に小さく、Diffuseness も $n=1.6$ であるため、完全なリラクサー状態ではない。しかしながら、PLT 系材料において La 濃度が増加すると La が不規則に Pb のサイトを置換するため微視的には組成の分布が生じていると考えられる。この $x \geq 0.15$ の高 La 組成領域において常誘電-強誘電相転移から散漫相転移へ移行する原因については、次の様な理由が考えられる。

PLT においては、組成式 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3)$ が示すように、 Pb^{2+} を La^{3+} で置換し電荷補償のため Ti^{4+} が欠損する。このため表 3-4 に示す様に

La x (mol%)	V_{Ti} (mol%)	$N_{\text{unit cell}}$	Distance(nm)
5	1.3	80.0	32
10	2.5	40.0	16
15	3.8	26.7	11
20	5.0	20.0	8
25	6.3	16.0	6
30	7.5	13.3	5

表 3-4 La 濃度 x、Ti 欠損濃度 V_{Ti} 、1Ti 欠損当たりのユニットセル数および Ti 欠損間の相関長の一覧

$x \geq 0.15$ の組成においては、酸素八面体と B サイトイオンによる双極子の長距離秩序の相関長が、約 10nm 以下となる。溶融した PbTiO_3 を超急冷し作製したアモルファス PbTiO_3 においては、グレインサイズが約 15nm となりソフトモードが消失するため常誘電－強誘電相転移ではなく散漫相転移となることが報告されている⁽²⁵⁾。また、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ や PLZT 等の Relaxor セラミクスにおいても中性子線非弾性散乱の測定結果から、十 nm から数十 nm のナノドメインが形成されソフトモードが消失することが報告されている⁽²⁶⁻²⁸⁾。このため本研究の PLT 薄膜においても $x \geq 0.15$ では、上記のように Ti の欠損によって長距離秩序（双極子の静電力）が短距離秩序（格子力）より弱くなることで局所安定化しナノドメインが形成され、通常の常誘電－強誘電相転移から散漫相転移に移行したと考えられる。

3.5 高 La 組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の焦電特性

図 3-16 に各 La 濃度における PLT 薄膜の焦電係数 γ および比誘電率 ϵ_r の変化を示す。図 3-16 において La 濃度が $x=0$ から $x=0.15$ までは、La 濃度の増加とともに焦電係数 γ が増加した。しかしながら La 濃度をさらに増加させると、 $x=0.20$ から $x=0.30$ の組成領域においては、当初の予測に反して La 濃度の増加とともに焦電係数 γ が低下する現象が見られた。また比誘電率 ϵ_r は、La 濃度のとともに増加し、キュリー点が室温付近まで低下した $x=0.30$ においては、 $\epsilon_r=4650$ まで増加した。

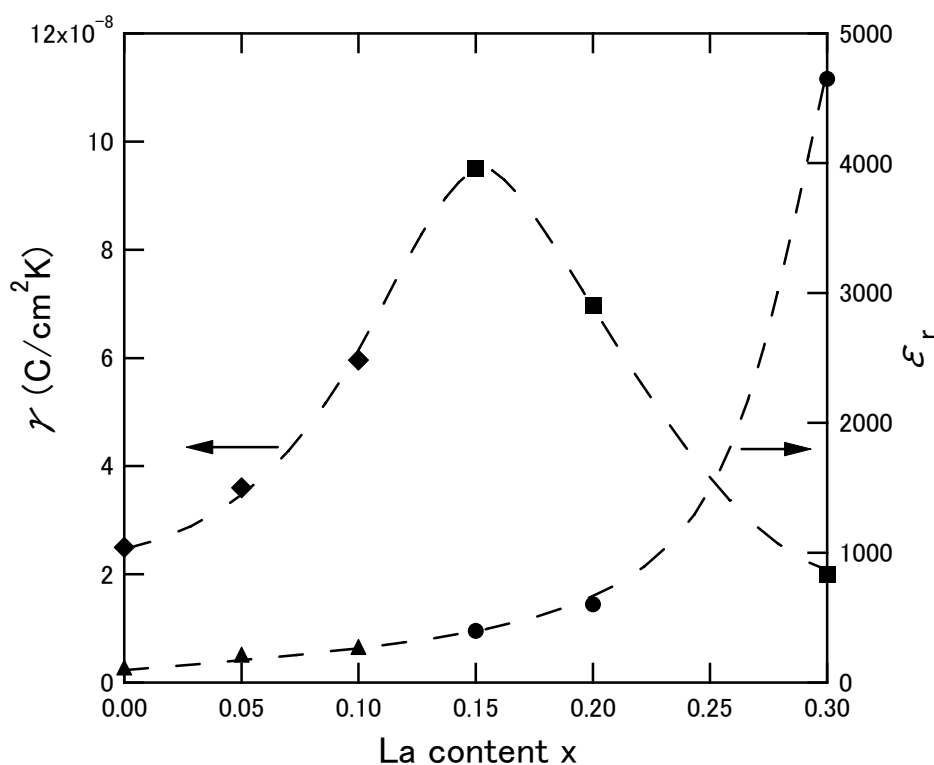


図 3-16 各 La 濃度における PLT 薄膜の焦電係数 γ および比誘電率 ϵ_r (1kHz) の変化 (◆, ▲ : K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R Takayama and I Ueda, Proc. 9th IEEE ISAF, (1994), 53-58. ⁽¹⁶⁾)

この現象の要因として以下のような機構が考えられる。図 3-17 に PLT 薄膜の La 濃度を増加させていったときの焦電係数 γ の変化についての模式図を示す。

(1) $0 \leq x \leq 0.15$

Diffuseness が小さく転移が鋭いため、La 濃度の増加による T_c の低温化に伴って自発分極の温度勾配 ($-dP_s/dT$) が増加 (図 3-17(a) \Rightarrow (b))

(2) $0.15 < x \leq 0.30$

Diffuseness が大きいいため La 濃度の増加による T_c の低温化よりむしろ転移が非常にブロード化した効果により自発分極の温度勾配 ($-dP_s/dT$) が減少 (図 3-17(b) \Rightarrow (c)) ⁽²⁹⁾

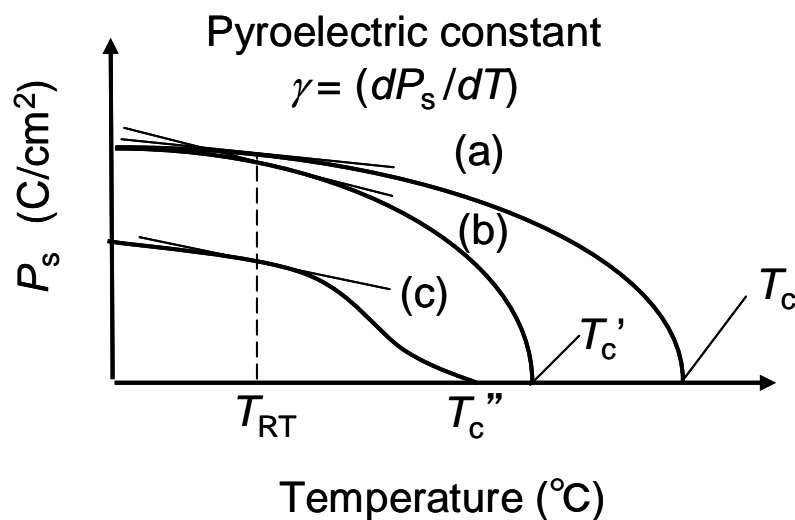


図 3-17 焦電係数 γ の La 濃度依存性の機構

このため、La 濃度が $x=0.15$ において、焦電係数 γ が最大になったと考えられる。

しかしながら、 $x=0.15$ の PLT 薄膜の焦電係数は、 $9.5 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2$ と PbTiO_3 セラミクス約 5 倍であり当初の目標スペックに対してはまだ低く、 PbTiO_3 セラミクスの焦電係数に対して 1 桁向上させるためには、さらに 2 倍程度、焦電係数を向上させなければならない。また、La 濃度を増加させることで比誘電率 ϵ_r も増加しており、赤外線センサーとしての性能評価指数を向上させるためには、焦電係数の増加と併に比誘電率 ϵ_r の増加を抑制しなければならない。

3.6 まとめ

本章では焦電体薄膜材料の高性能化を目指し、これまで成膜が非常に難しく検討されていなかった La 置換量 x が 0.15 以上の高 La 組成領域における PLT 薄膜の高品位成膜について述べた。またあわせて、得られた薄膜の電気特性および常誘電－強誘電相転移挙動を評価した結果についても述べた。

ここでは、従来、 c 軸配向が困難で多結晶薄膜しか得られなかった高 La 組成域の PLT 薄膜に対して二段階成膜を行うことによって、高度に c 軸配向した薄膜が得られることを示し電気特性の評価を行った。作製した種々の La 濃度の薄膜の誘電率の温度特性を、両対数軸による Curie-Weiss プロットを行い解析を行った結果、高 La 組成域における PLT 薄膜の相転移挙動が、 $x=0.15$ 付近を境に通常の常誘電－強誘電相転移から散漫相転移へ急激に移行し、常温での比誘電率が急増すると共に、 $x=0.20$ 以上の組成域においては焦電係数が逆に低下することが判明した。

この散漫相転移の原因について Vogel-Fulcher プロットによる解析を行った。その結果、酸素欠陥や Ti イオンの酸化数の変化によるリークではなく、微視的な領域での組成の揺らぎに起因することを強く示唆した。しかしながら、PLT 薄膜材料における焦電特性は、 $x=0.15$ で最大となり、その焦電係数は $9.5 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2$ と PbTiO_3 セラミクスとの約 5 倍程度にとどまり目標スペックに対しては、まだ低いものであった。ILAS 搭載する赤外線センサーとして、 PbTiO_3 セラミクスに対して焦電係数を 1 桁向上させ尚且つ比誘電率の増加を抑制するためには散漫相転移を抑制する必要があることを示した。

このような、相反する課題を解決するために、ドーピング技術による相転移挙動の制御を試みた結果を次章で詳細に述べる。

参考文献

- (1) G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, S. A. Ktitorov, V. A. Trepakov and N. K. Yushin: *Rus. Phys. J.* **22** (1979) 1064.
- (2) L. E. Cross: *Ferroelectrics* **76** (1987) 241.
- (3) N. Yasuda, H. Ohwa, and S. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 5099.
- (4) N. Baskaran and H. Chang: *J. Mater. Sci. Mater. Elect.* **12** (2001) 527.
- (5) Z. G. Zhou and G. Zhao: *Ferroelectrics*, **101** (1990) 43.
- (6) T. Wang, X. M. Chen and X. H. Zheng: *J. Electroceramics* **11** (2003) 173.
- (7) J.P. Guha and H.U. Anderson: *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 287.
- (8) A. Ochi and S. Saito: *Proc. 38th Electron. Compo. Confer.* (1988) 95.
- (9) K. Uchino: *Ferroelectrics* **151** (1994) 321.
- (10) H. Ouchi, K. Nagano and S. Hayakawa: *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 630.
- (11) S. J. Jang, K. Uchino, S. Nomura and L. E. Cross: *Ferroelectrics* **27** (1980) 31.
- (12) K. Uchino, S. Nomura, A. Amin, Z. P. Chang, L. E. Cross and R. E. Newnham: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) L398.
- (13) M. Kuwabara, S. Takahashi, K. Goda, K. Oshima and K. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 3241.
- (14) G. A. Rossetti, L. E. Cross and K. Kushida: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2524.
- (15) M. A. Hassan, I. Kanno and H. Kotera: *Vacuum* **81** (2006) 461.
- (16) K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R. Takayama and I. Ueda, *Proc. 9th IEEE ISAF*, (1994), 53-58.
- (17) H. Vogel: *Phys. Z.* **22** (1921) 645.
- (18) G. S. Fulcher: *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1925) 339.
- (19) L. Lundgren, P. Svedlindh and O. Beckman: *Phys. Rev.* **B26** (1982) 3990.
- (20) K. B. Lyons and P. A. Fleury: *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 2207.
- (21) A. K. Tagantsev: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1100.
- (22) D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross and M. Wuttig: *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 2916.
- (23) H. Tabata, Y. Hotta, A. Doi and T. Kawai: *J. Surface Science Soc. Jpn.*

- 26** (2005) 200.
- (24) R. Waser, U. Bottger and S. Tiedke: Polar Oxides (WILEY-VCH 2008)
- (25) T. Nakamura, M. Takashige, H. Terauchi, Y. Miura and W. N. Lawless,
Jpn. J. Appl. Phys. **23**, (1984) 1265.
- (26) K. Hirota, S. Wakimoto and D. E. Cox, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, (2006)
111006.
- (27) X. Dai, A. DiGiovanni and D. Viehland, J. Appl. Phys., **74**, (1993)
3399.
- (28) G. A. Samara, J. Appl. Phys., **84**, (1998) 2538.
- (29) D. Viehland, S. J. Lang and, L. E. Cross, J. Appl. Phys., **68**, (1990)
2916.

第4章 高La組成 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜への Mn

添加による高性能化

4.1 はじめに

前章では、高La組成域におけるPLT薄膜の相転移挙動が、 $x=0.15$ 付近を境に通常の常誘電-強誘電相転移から散漫相転移へ急激に移行し比誘電率が急増すると共に、 $x=0.20$ 以上の組成域においては散漫相転移により自発分極の温度変化がブロードになるため焦電係数が低下し $x=0.15$ で最大となることを述べた。このため更なる焦電特性の向上のためには散漫相転移への移行を抑制する必要がある。

本章では、 c 軸配向したPLT薄膜の散漫相転移を抑制するため、添加物による更なる焦電特性の高性能化への取り組みについて述べる。ここでは添加物として、複数の酸化数をとることでLa置換によって生じた電荷のアンバランスを補償し得るMnに着目した。従来、強誘電体の単結晶やセラミクス等のバルク材料においては、誘電損失($\tan\delta$)や電気機械結合定数を改善する目的でMnなどの遷移金属イオンの添加が行われてきた。 BaTiO_3 単結晶中のMnイオンは、おもに酸素欠陥 V_O と対を成し、 Mn-V_O による双極子を形成し電荷を補償することで $\tan\delta$ を減少させ、さらに分極処理によって Mn-V_O 双極子が、強誘電体の分域構造の分極と同一方向に配向し、分域壁の移動を抑制するピンニング効果によって抗電界 E_c が増加する^(1,2)。また、Bサイトを置換したMnは、アクセプターとして働き酸素欠陥によって発生したキャリア($\text{V}_\text{O}' \rightarrow \text{V}_\text{O}'' + e^-$)をトラップしリークを抑制するためPZTセラミクス等においては電気特性を改善するためによく用いられている^(3,4)。セラミクスにおいて結晶粒中に固溶できなかつたMnは粒界などの界面に析出し、界面に多数存在する欠陥を補償することでリークを抑制する。Mnイオンの価数は、これらバルク材料を作製する際の冷却過程における雰囲気によって変化し、酸素分圧を低下させることで、Mnイオンは、 Mn^{4+} から Mn^{3+} へと価数が変化することが報告されている⁽⁵⁻⁸⁾。

一方、強誘電体薄膜における遷移金属の添加例は殆ど無く、PLT薄膜においては、アルカリ土類金属であるMgの添加⁽⁹⁾が報告されているのみである。また、PLT薄膜における散漫相転移を材料組成によって改善する試みも前例が無く、本章で述べるPLT薄膜へのMn添加は初

の試みである。このため PLT 薄膜への Mn 添加は、単に焦電係数を改善する目的にとどまらず材料物性としても非常に興味深い。

本章の前半では、試料の作製方法として、PLT($x=0.15$)のターゲットに MnO_2 を 0~1.7mol% 添加し Mn ドープを試み、得られた薄膜の評価を行った。その結果、 MnO_2 を 1.0mol% 添加したものにおいて焦電係数が最大となり誘電率も低下することを見出し、焦電体材料として非常に優れた特性を有していることを述べる。

後半では、この Mn の添加による焦電特性向上の効果を考察するため、3.4 節で行った両対数軸での Curie-Weiss プロットによる解析を行い、Mn を添加することによって散漫相転移から通常の常誘電-強誘電相転移へ復帰する現象が見出された。また、Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD)理論^(10,11)による熱力学的な考察を行い Mn 添加による内部応力および格子歪と焦電係数の関係についても論じる。

4.2 作製方法

4.2.1 ターゲット作製方法

PLT 薄膜に Mn を添加した効果を検討するため、ターゲットは 2 章と同様の方法を使用し作製した、PLT 粉末に PbO 粉末を添加した混合物に、MnO₂ を添加したものを使用した。組成は、 $(1-y-z) \text{Pb}_{1-x} \text{La}_x \text{Ti}_{1-x/4} \text{O}_3 + y \text{PbO} + z \text{MnO}_2$ で表される。La 濃度は、焦電係数 γ が最も高かった 15mol% ($x=0.15$) のものを使用し Mn の添加効果を検討した。ターゲット粉末の作製方法は、

1) 所定の組成比に秤量した、PbO、TiO₂、La₂CO₃ 粉末を乳鉢で粉碎混合

2) ボールミルを使用し 2 次混合した後、乾燥

3) 乾燥したケイクを乳鉢で再度粉碎混合

4) 坩堝を使用し 1200℃ で仮焼

5) 坩堝から取り出し乳鉢で粉碎

である。PLT 粉末の組成を EDX で確認したのち、PbO 粉末および MnO₂ 粉末を添加し乳鉢で混合した後、銅皿に入れ表面を均したのちプレスを行い、ターゲットを作製した。

4.2.2 スパッタリング条件

表 4-1 に、主なスパッタリング条件を示す。

表 4-1 スパッタリング条件

基板温度	600℃
ガス組成比	$[\text{Ar}]/([\text{Ar}] + [\text{O}_2]) = 0.9$
ガス圧	0.5Pa
RF パワー密度	1.3W/cm ²

4.2.3 Mn 添加による格子定数の変化

図 4-1 に、 MnO_2 添加量が 0mol% から 1.7mol% まで増加させた際の $\text{PLT}(x=0.15)+\text{MnO}_2$ 薄膜の XRD 測定から求めた格子定数の変化を示す。 MnO_2 の添加量を増加させていくと格子定数は、 a 軸が増加し c 軸が減少し正方晶の tetragonality(c/a)が減少する傾向が見られた。 La に比べて Mn の量が少ないためこれら格子定数の変化は小さいが、 MnO_2 添加量を増加させること tetragonality が減少する傾向が見られることから、強誘電相である正方晶から常誘電相である立方晶へ近づいていると考えられる。

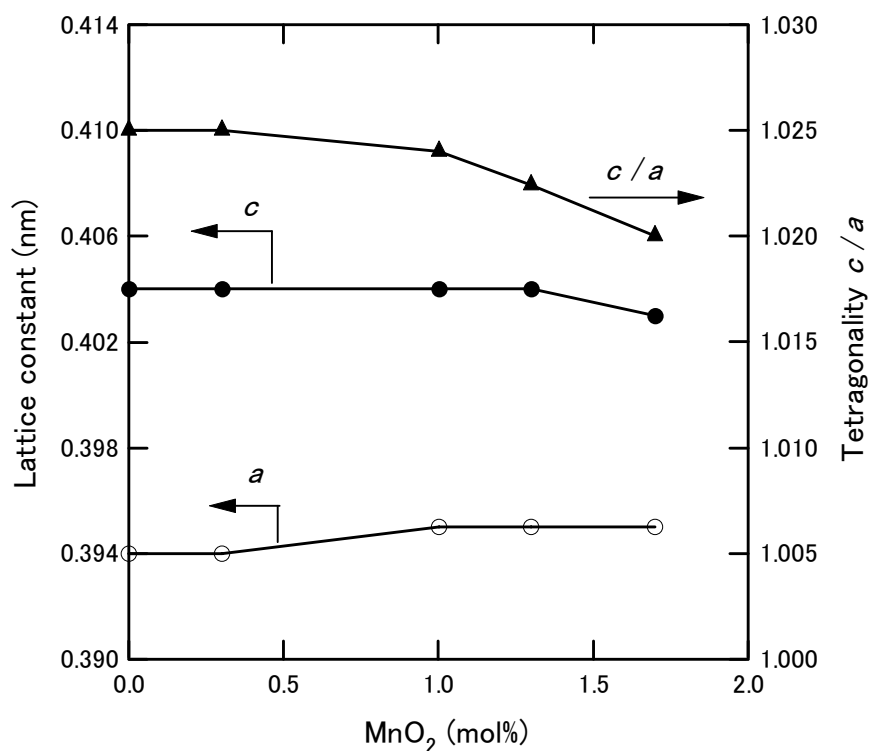


図 4-1 $(1-y)\text{PLT}(x=0.15)+y\text{MnO}_2$ 薄膜の格子定数の MnO_2 添加量依存性

4.3 焦電特性、自発分極

図 4-2 に種々の MnO_2 添加量の $(1-y)\text{PLT}(x=0.15)+y\text{MnO}_2$ 薄膜の焦電係数の変化を示す。図 4-2 において添加量 y が 0 mol% から 1.0 mol% までは、 MnO_2 を添加することによって焦電係数が増加し、0 mol% の $9.5 \times 10^{-8} \text{Ccm}^2/\text{K}$ から 1.0 mol% の $15.8 \times 10^{-8} \text{Ccm}^2/\text{K}$ まで増加したことがわかる。しかしながら、 MnO_2 添加量 1.3 mol% の $\text{PLT}(x=0.15)+\text{MnO}_2$ 薄膜においては、焦電係数は $11.1 \times 10^{-8} \text{Ccm}^2/\text{K}$ と、0 mol% から 1.0 mol% とは逆に焦電係数が減少し、焦電係数は MnO_2 添加量が 1.0 mol% において最大となった。

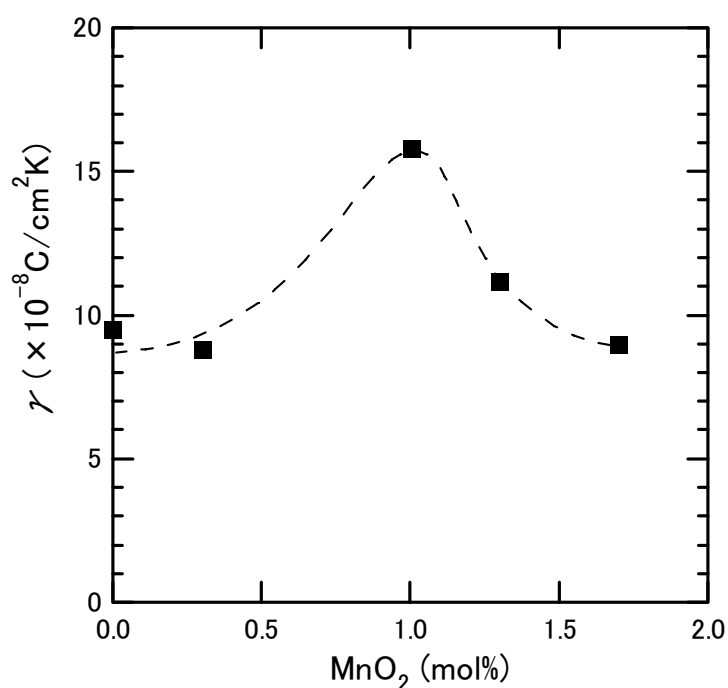


図 4-2 種々の MnO_2 添加量における $(1-y)\text{PLT}(x=0.15)+y\text{MnO}_2$ 薄膜の焦電係数の変化

図 4-3 に、種々の La 濃度における PLT 薄膜および PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜の焦電係数 γ と比誘電率 ϵ_r のプロットを示す。

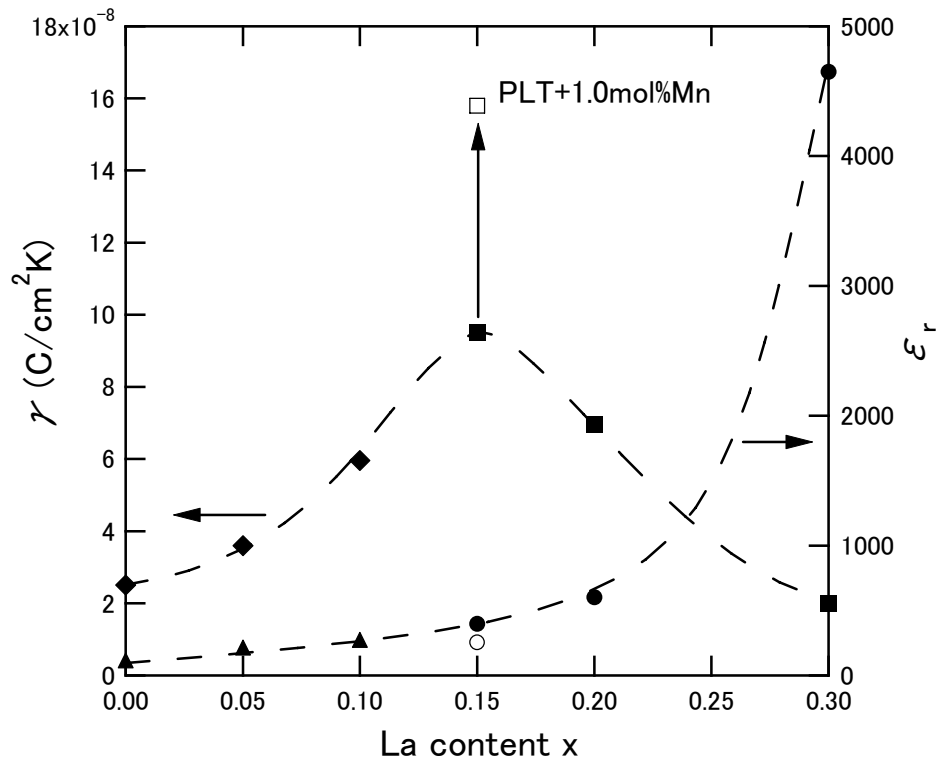


図 4-3 種々の La 濃度における PLT 薄膜および PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜の焦電係数 γ と比誘電率 ϵ_r のプロット (◆, ▲ : K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R Takayama and I Ueda, Proc. 9th IEEE ISAF, (1994), 53-58. ⁽¹⁶⁾)

ここで、■ : PLT 薄膜の焦電係数、● : PLT 薄膜の比誘電率、□ : PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜の焦電係数、○ : PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜の比誘電率である。

この図から明らかなように、PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜の焦電係数は、PLT(x=0.15) 薄膜に比べて大きく増加しており、その値は $\gamma=15.8 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ とバルク(PbTiO₃セラミクス)の約 10 倍の値を示した。また、Mn を添加することで比誘電率も低下し、PLT(x=0.15) 薄膜の $\epsilon_r=330$ から 253 に低下した。

次に、図 4-4 に PLT(x=0.15)薄膜および PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜 *P-E* ヒステリシスループの測定結果を示す。図 4-4 から明らかなように、MnO₂ を添加していない PLT(x=0.15)薄膜の *P-E* ヒステリシスループは、非対称性が強く *P_r* の平均値は、16μC/cm² 程度であった。これに対して Mn を添加した PLT 薄膜は、上下左右ともに対称的でループが大きく開き *P_r* は、45μC/cm² に増加した。

この結果から、Mn の添加によって結晶性が向上するとともに、自発分極および残留分極が増加し、強誘電性が増したと考えられる。

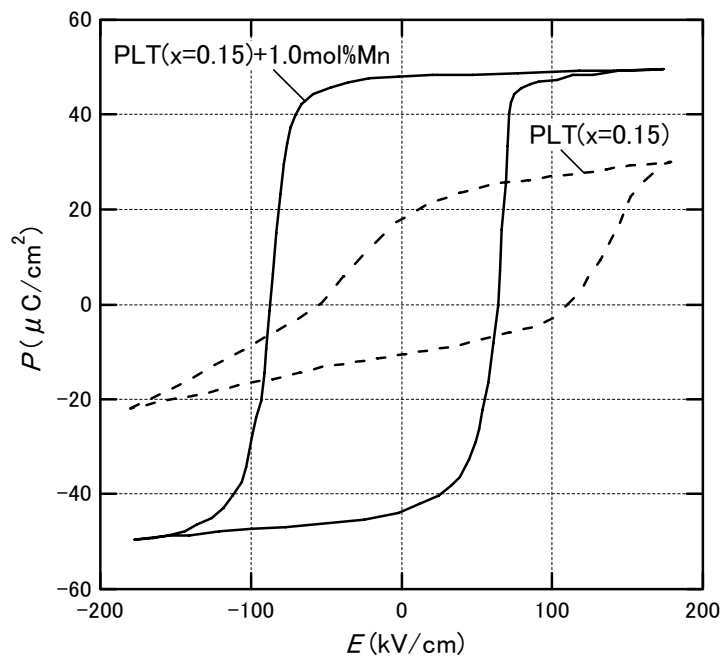


図 4-4 PLT(x=0.15)および PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ の *P-E* ヒステリシスループ

4.4 Mn 添加による焦電特性向上の考察

前節で述べたように、PLT 薄膜に Mn を添加することで焦電係数 γ が増加することが判明した。ここでは、Mn 添加による焦電係数の向上について考察をおこなった。焦電係数を増加させるためには、自発分極の温度依存性を増加させなければならない。このためには図 4-5 に示すように、

- (1) キュリー点 T_c の減少
 - (2) 自発分極の増加
- が大きな要因となる。

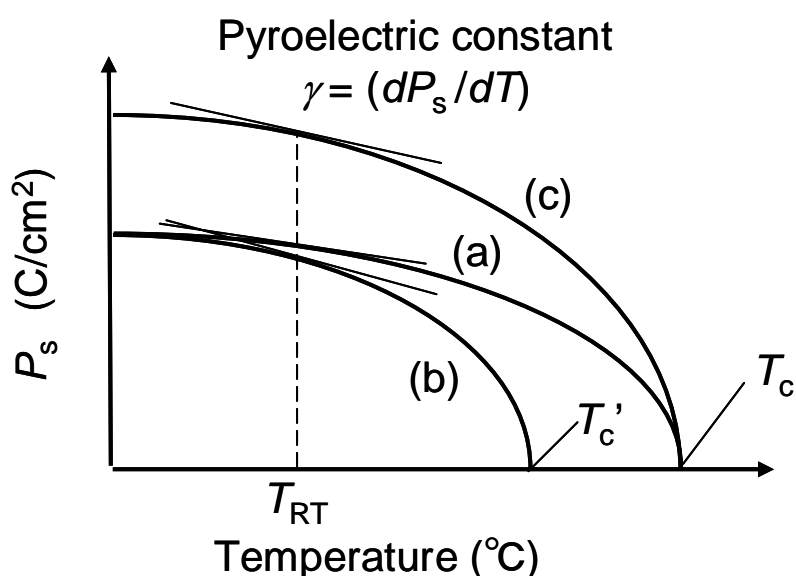


図 4-5 焦電係数増加の要因

図 4-5 に示すように、(a) \Rightarrow (b)においては T_c が減少し P_s の温度に対する変化率が大きな領域が室温に近づくことで焦電係数 γ が増加する。また自発分極 P_s は、室温から T_c に向かって減少する負の傾きを持っており、(a) \Rightarrow (c)においては T_c が同じであっても P_s が増加することで P_s の変化率が増加するため、焦電係数が増加する。3章で述べたように、PLT 薄膜の La 濃度 x が $x=0.10$ までは、Diffuseness が 1 に近く通常の常誘電-強誘電相転移であるため、 T_c が減少することで P_s の温度に対する変化率が増加し焦電係数が増加した。

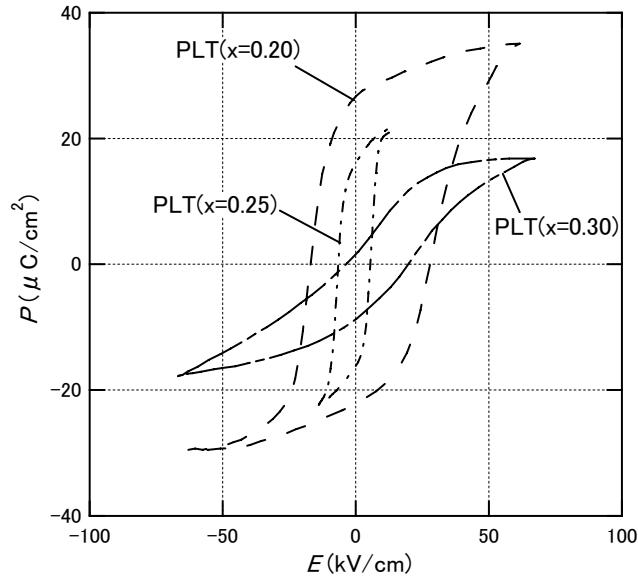


図 4-6 PLT(x=0.15,0.20,0.25,0.30)の P - E ヒステリシスループ

しかしながら、さらに La 濃度を増加させていくと、 T_c が減少するのみならずが急激に増加し通常の常誘電-強誘電相転移から散漫相転移へ移行してしまった。また、図 4-6 に示すように La 濃度 x が 0.20 以上の組成領域においては La 濃度の増加によって P - E ヒステリシスループが小さく閉じ自発分極 P_s が減少してしまい、これら 2 つの要因によって焦電係数が、逆に減少してしまっただと考えられる。

Mn を添加した PLT 薄膜においては T_c は、 350°C から 330°C と変化が小さく上記 (1) の要因だけでは説明できない。また、4.3 節で述べたように PLT(x=0.15) 薄膜に Mn を添加することで P_r は、 $16\mu\text{C}/\text{cm}^2$ から $45\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に増加した。しかしながら自発分極の温度依存性は T_c 付近では急激に減少するのに対して、室温付近では変化が非常に緩やかであるため、単純に焦電係数の増加率が P_r の増加率に比例するとは言いきれず、PLT 薄膜の相転移の急峻さに強く依存すると思われる。

そこで上記 2 つの要因以外に考えられ得る Mn 添加による焦電係数増加の要因として

- (3) Mn 添加による散漫相転移の抑制
- (4) Mn 添加による基板との不整合歪および内部応力の増加
- (5) Mn 添加による格子欠陥および電荷の補償

に着目した。

(3) Mn 添加による散漫相転移の抑制

焦電係数 γ は強誘電体の自発分極の微分であるため、相転移がブロード化すると γ が低下し、逆に相転移がシャープになると γ が増加する。Mn 添加による相転移の Diffuseness を評価するため、両対数軸による Curie-Weiss プロットを図 4-7 に示す。

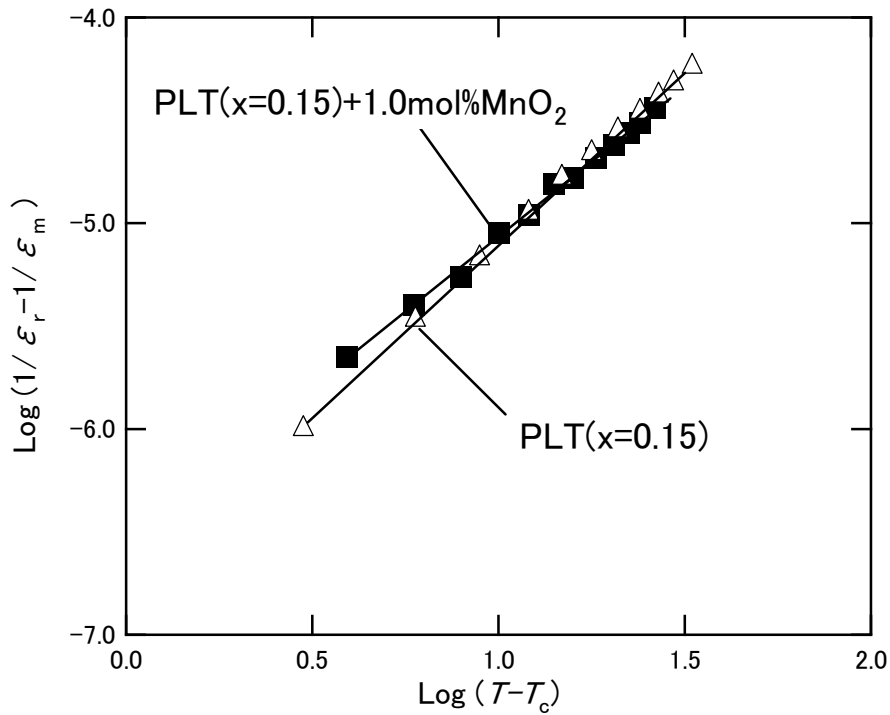


図 4-7 PLT(x=0.15) (△) および PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ (■) の両対数軸による Curie-Weiss プロット

図 4-7 の接線の傾きから Diffuseness を求めたところ $n=1.4$ であった。
 図 4-8 に、種々の La 濃度における PLT 薄膜の Diffuseness および
 PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ の Diffuseness のプロットを示す。

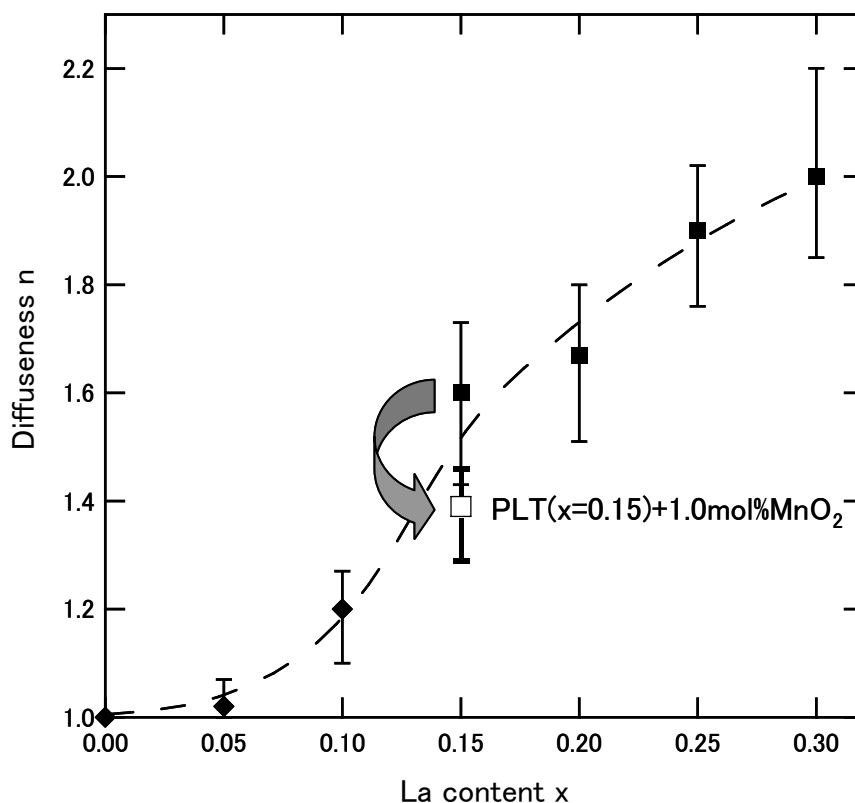


図 4-8 種々の La 濃度における PLT($x=0.15$)薄膜(■)および
 PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂(□)の Diffuseness n のプロット
 (◆ : K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R Takayama and I Ueda, Proc.
 9th IEEE ISAF, (1994), 53-58.⁽¹²⁾)

図 4-8 に示すように、今回新たに PLT($x=0.15$)薄膜に Mn を添加することで Diffuseness が減少し散漫相転移から常誘電－強誘電相転移へ復帰する現象が見出された。これにより、PLT 薄膜の La 濃度を増加することで常誘電－強誘電相転移から散漫相転移へ移行途中であった PLT($x=0.15$)薄膜の相転移が、Mn を添加することで散漫相転移が抑制され、ブロード化した相転移がシャープになったため、自発分極の温度変化もシャープになり焦電係数が増加したと考えられる。また比誘電率についても散漫相転移が抑制されたことで増加が抑制されたと考えられる。

次に、Mn 添加による散漫相転移抑制のメカニズムについて考察する。

(4) Mn 添加による基板との格子歪みの増加

Mn の添加量を増加させていくと格子定数は、 a 軸が増加し c 軸が減少し正方晶の tetragonality(c/a)が減少する傾向が見られた。これは即ち Mn 添加量を増加させることで強誘電相である正方晶から立方晶の常誘電相に近づいていることを示唆しているため、(1) の T_c を若干低下させていることと相関していると考えられる。しかしその一方で、Mn 添加量を増加させることで基板との格子定数の差による歪み、即ち不整合歪 $u_m=(b-a)/b$, b :基板の格子定数、 a : PLT 薄膜の a 軸の格子定数) は、表 4-2 に示すように、Mn 添加量の増加とともに増加する傾向が見られた。近年、 $BaTiO_3$ と $SrTiO_3$ の混晶体である $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ において、 T_c が室温付近となる $x=0.6$ 付近の組成を有する薄膜を種々の単結晶基板上にエピタキシャル成長させ、基板との格子不整合歪が焦電係数に及ぼす影響について報告されている⁽¹³⁻¹⁶⁾。そこで Mn 添加量の増加による格子不整合歪と焦電係数の関係について、ギプスの自由エネルギーを Landau-Ginzburg-Devonshire (LGD)理論に従って熱力学的な考察を行った。

表 4-2 種々の MnO_2 添加量における格子定数と不整合歪

Additive amount of MnO_2 [mol%]	Lattice parameter		
	c [nm]	a [nm]	u_m
0	0.4042	0.3944	0.0053
0.3	0.4042	0.3944	0.0053
1.0	0.4042	0.3949	0.0066
1.3	0.4042	0.3954	0.0078
1.7	0.4032	0.3954	0.0078

はじめに、ギプスの自由エネルギー ΔG を分極 P の級数に展開し式を整理することで自発分極 P_s を温度 T と u_m の関数として導き、次に自発分極の微分値を計算することで焦電係数を求めた。

ギプスの自由エネルギー ΔG を以下に示す。

$$\begin{aligned}
\Delta G = & \alpha_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
& + \alpha_{12}(P_1^2P_2^2 + P_2^2P_3^2 + P_3^2P_2^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
& + \alpha_{112}\{P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_3^2 + P_1^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)\} \\
& + \alpha_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 - s_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2)/2 - s_{12}(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1) \\
& - s_{44}(\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2)/2 - Q_{11}(\sigma_1P_1^2 + \sigma_2P_2^2 + \sigma_3P_3^2) \\
& - Q_{12}\{(\sigma_1(P_2^2 + P_3^2) + \sigma_2(P_3^2 + P_1^2) + \sigma_3(P_1^2 + P_2^2))\} \\
& - Q_{44}(\sigma_4P_2P_3 + \sigma_5P_3P_1 + \sigma_6P_1P_2) \quad \dots(4.1)
\end{aligned}$$

ここで、 P_i : 分極、 σ_i : 応力、 α_i , α_{ij} and α_{ijk} : 誘電ステイッフネス、 s_{ij} 弾性コンプライアンス、 Q_{ij} : 電歪係数である。また、 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ は、通常の応力、 $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$ は、せん断応力である。LGD 理論に従いギプスの自由エネルギー ΔG を分極 P_i 、電界 E_i および不整合歪 u_m を用いて記述すると

$$\begin{aligned}
\Delta G = & \alpha_1^*(P_1^2 + P_2^2) + \alpha_3^*P_3^2 + \alpha_{11}^*(P_1^4 + P_2^4) + \alpha_{33}^*P_3^4 + \alpha_{12}^*P_1^2P_2^2 \\
& + \alpha_{13}^*(P_1^2P_3^2 + P_3^2P_3^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
& + \alpha_{112}\{P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_3^2 + P_1^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)\} \\
& + \alpha_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 + \sigma_a^2/(s_{11} + s_{12}) - (E_1P_1 + E_2P_2 + E_3P_3) \quad \dots(4.2)
\end{aligned}$$

但し、正規化した係数 α_i^* , α_{ij}^* はそれぞれ、

$$\begin{aligned}
\alpha_1^* &= \alpha_1 - u_m(Q_{11} + Q_{12})/(s_{11} + s_{12}), \\
\alpha_3^* &= \alpha_1 - 2u_mQ_{12}/(s_{11} + s_{12}), \\
\alpha_{11}^* &= \alpha_{11} + \{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{11} - 2Q_{11}Q_{12}s_{12}\}/2(s_{11}^2 - s_{12}^2), \\
\alpha_{33}^* &= \alpha_{11} + Q_{12}^2/(s_{11} + s_{12}), \\
\alpha_{12}^* &= \alpha_{12} + \{(Q_{11}^2 + Q_{12}^2)s_{12} - 2Q_{11}Q_{12}s_{11}\}/(s_{11}^2 - s_{12}^2) + Q_{44}^2/2s_{44}, \\
\alpha_{13}^* &= \alpha_{12} + \{Q_{12}(Q_{11} + Q_{12})\}/(s_{11} + s_{12}) \quad \dots(4.3)
\end{aligned}$$

である⁽¹²⁻¹⁵⁾。通常の常誘電－強誘電相転移を示す強誘電体においては、誘電ステイッフネス α_1 は、Curie-Weiss 則、

$$\alpha_1 = (T - T_c) / 2\varepsilon_0 C \quad \dots(4.4)$$

で与えられる。

ここで、 C : キュリー一定数、 ε_0 : 真空の誘電率、 T_c : キュリー温度、である。

本研究における PLT 薄膜は正方晶であり、Pt(100)/ MgO(100)基板上に

エピタキシャル成長した c 軸配向膜である。このため、式(4.2)において $P_1 = P_2 = 0$ 、 $P_3 \neq 0$ であり、外部から印加される電界がない場合、自発分極 P_s は、 $P_s = P_3$ となる⁽¹³⁻¹⁶⁾。 $\partial\Delta G / \partial P_3 = 0$ から自発分極 P_s は式(4.3)を式(4.2)に代入し整理すると、

$$P_s = P_3 = (-\alpha_3^* / 2\alpha_{33}^*)^{1/2} \quad \dots(4.5)$$

で表される。

よって焦電係数 γ は、自発分極の微分であるため式(4.5)から、

$$\gamma = \partial P_s / \partial T = \partial P_3 / \partial T \quad \dots(4.6)$$

で与えられる。

図 4-9 に PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ に対して焦電係数 γ の温度依存性の計算を行った結果を示す。誘電ステップネス α_{11} および電歪係数 Q_{12} は、 $\alpha_{11} = -9.252 (10^7 \text{m}^5/\text{C}^2\text{F})$ 、 $Q_{12} = -2.6 (10^{-2} \text{m}^4/\text{C}^2)$ ^(17,18)を用いた。計算された 25°Cにおける焦電係数 γ_{est} は、 $\gamma_{\text{est}} = 19.2 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ であった。焦電測定による実測値は、 $\gamma = 15.8 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ であり、実験値に比較的近い値が得られた。

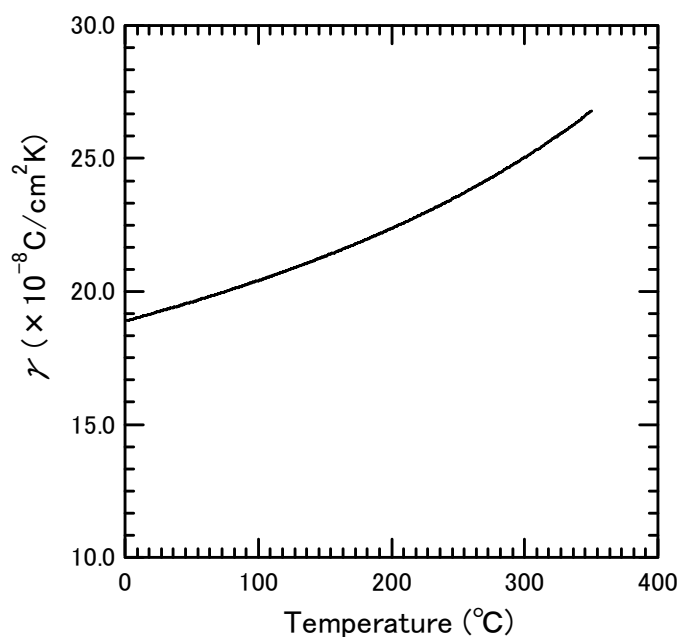


図 4-9 LGD モデルによる PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ の焦電係数 γ の温度依存性

しかしながら、図 4-9 において焦電係数の温度特性は、温度の増加とともに上昇してはいるが、 T_c 付近での増加は比較的緩やかで発散していない。 Mn を添加した PLT 薄膜の Diffuseness は、 Mn を添加していない PLT 薄膜に比べて減少しており、散漫相転移から通常の常誘電-強誘電相転移に近い状態に復帰しているため、焦電係数の温度特性は T_c に近づくと急激に増加し T_c 付近で発散すると考えられる。このため、ギプスの自由エネルギー ΔG を計算する際に不整合歪のみならず Mn 添加による内部応力の増加を考慮し、基板界面に沿った 2 次元応力を仮定すると、 $\sigma_1 \neq 0$ 、 $\sigma_2 \neq 0$ 、 $\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$ また $P_1 = P_2 = 0$ 、 $P_3 \neq 0$ であるため式(4.1)は、

$$\Delta G = \alpha_1 P_3^2 + \alpha_{11} P_3^2 + \alpha_{111} P_3^6 - s_{11}(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)/2 - s_{12}(\sigma_1 \sigma_2) - Q_{12}(\sigma_1 P_2^2 + \sigma_2 P_3^2) \quad \dots(4.7)$$

で表される。

いま、基板と薄膜からなるバイモルフを仮定すると、熱応力 σ_x 、 σ_y は、以下の式で表される^(17,18)。

$$\begin{aligned} \sigma_x = \sigma_y &= \beta_1(C_1 + C_2)\Delta T, \\ C_1 &= 2(E_1 I_1 + E_2 I_2)/t_1(t_1 + t_2)L, \quad C_2 = t_1 E_1/2, \\ I_1 &= t_1^3 L/12, \quad I_2 = t_2^3 L/12, \\ \beta_1 &= (\alpha_{T2} - \alpha_{T1})/[(t_1 + t_2)/2 + \{2(E_1 I_1 + E_2 I_2)/(t_1 + t_2)\} \{1/(E_1 t_1 L) + 1/(E_2 t_2 L)\}] \end{aligned} \quad \dots(4.8)$$

ここで、 α_{T1} ：薄膜の熱膨張係数、 α_{T2} ：MgO 基板の熱膨張係数、 E_1 ：薄膜のヤング率、 E_2 ：MgO 基板のヤング率であり、 t_1 ：薄膜の膜厚、 t_2 ：MgO 基板の膜厚、 I_1 ：薄膜の慣性モーメント、 I_2 ：MgO 基板の慣性モーメント、 L ：試料長さ、 ΔT ：室温との温度差、である。バイモルフの試料端が固定されていると仮定するとさらに、

$$\sigma_x = \sigma_y = -(\alpha_{T2} - \alpha_{T1}) E_1 \Delta T / (1 - \nu_1) \quad \dots(4.9)$$

が生じる。ここで、 ν_1 ：薄膜のポアソン比である。外部応力が無い場合、 σ_1 、 σ_2 は、

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_x + \sigma_x', \quad \dots(4.10)$$

となる。

さらに、リラクサーなど散漫相転移を示す材料においては、Curie-Weiss 則からのずれが大きい⁽¹⁹⁾。このため散漫相転移を考慮するために誘電スチッフネス α_1 として通常の強誘電体におけるCurie-Weiss 則ではなく以下の式を用いた。

$$\alpha_1 = \{(T - T_m) / 2 \epsilon_0 C\}^n \quad \dots(4.11)$$

ここで、 n : Diffuseness、 T_m : 比誘電率のピーク温度である。 $\partial \Delta G / \partial P_3 = 0$ から自発分極 P_s は式(4.7)より、

$$P_s = P_3 = [\{-\alpha_{11} + (\alpha_{11}^2 - 3\alpha_{111}(\alpha_1 - Q_{12}(\sigma_1 + \sigma_2)))^{1/2}\} / 3\alpha_{111}]^{1/2} \quad \dots(4.12)$$

で表される。焦電係数 γ は、自発分極の微分であるため式(4.6)に、式(4.8)から式(4.12)を代入することで、計算することができる。

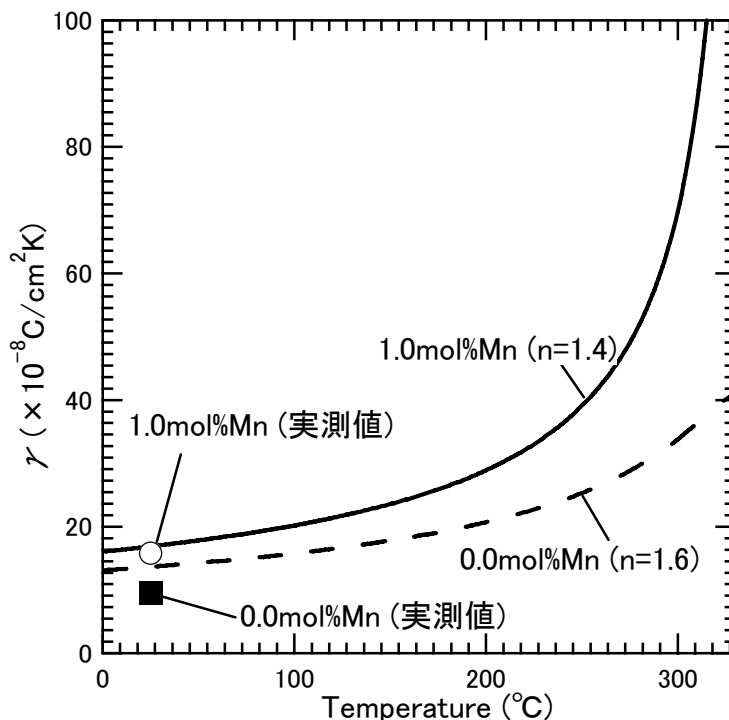


図 4-10 内部応力および Diffuseness を考慮したモデルによる MnO_2 添加の有無による PLT($x=0.15$)薄膜の焦電係数 γ の温度依存性

図 4-10 に PLT(x=0.15)薄膜に対して MnO₂ 添加の有無による焦電係数 γ の温度依存性の計算を行った結果を示す。計算に用いた値は、 $\alpha_{T1} : 1.15 \times 10^{-5}$ 、 $\alpha_{T2} : 1.35 \times 10^{-5}$ 、 $E_1 : 138 \text{ GPa}$ 、 $E_2 : 248 \text{ GPa}$ 、 $t_1 : 3 \mu\text{m}$ 、 $t_2 : 0.5 \text{ mm}$ 、 $L : 6 \text{ mm}$ 、 $\nu_1 : 0.3$ である^(17,18)。白丸 (○) は、室温で測定した 1.0mol%MnO₂ を添加したものの実測値を、黒四角 (■) は、MnO₂ を添加していないものの実測値を示す。

図 4-10 において Mn 添加有りの PLT 薄膜の焦電係数の温度特性は T_c 付近での急激に増加し発散しており、図 4-9 の不整合歪のみを考慮したモデルに比べて、より現実的なモデルであるといえる。また、Mn 添加によって T_c が低下し焦電係数も増加する傾向がみられ、これは Mn 添加量による内部応力の増加を反映したものである。さらに、Mn 添加していない PLT 薄膜は Diffuseness が大きい為、相転移がブロードとなり T_c 付近での自発分極の変化率は小さく、Diffuseness の小さい Mn 添加有りの曲線は相転移がシャープ化するため T_c 付近での自発分極の変化率が大きくなり γ の温度依存性の曲線が発散すると予測されたが、計算結果は予想通り Mn 添加によって γ の温度依存性の曲線の変化率が増加し、 T_c 付近で発散する結果が得られた。計算された 25°C における焦電係数 γ_{est} は、 $\gamma_{\text{est}} = 16.9 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \text{ K}$ であった。焦電測定による実測値は、 $\gamma_{\text{exp}} = 15.8 \times 10^{-8} \text{ C/cm}^2 \text{ K}$ であり、実測値とかなり良い一致が得られた。この結果から、PLT 薄膜の Diffuseness の減少と内部応力の増加が焦電係数の増加の主要因であると考えられる。

(5) Mn 添加による格子欠陥および電荷の補償

PLT の組成は、組成式 PLT で表されるように PbTiO₃ の Pb²⁺イオンを La³⁺イオンで置換することで生じる電荷のアンバランスを Ti⁴⁺が欠損することで補償するため、La 濃度を増加させるに従って ABO₃ ペロブスカイト構造の B サイトイオンが徐々に欠損していく。3.4 節で述べたように、PLT(x=0.15)薄膜の Diffuseness の増加は、酸素欠陥のホッピングや Ti イオンの価数の揺動ではなかったことから、本研究における c 軸配向したエピタキシャル PLT(x=0.15)薄膜は、La 置換による電荷のアンバランスを B サイトの Ti の欠損によって補償していると考えられる。ペロブスカイト型強誘電体においては、酸素八面体の中心付近にある B サイトイオン、即ち BaTiO₃ や PbTiO₃ の Ti イオンが常誘電体相である立方晶から、強誘電体相である正方晶へ相転移する際に、その位置が酸素八面体の中心から c 軸方向に沿って僅かに移動することで双極子

モーメントが生じ自発分極を生じる。この B サイトイオンの移動に起因した自発分極は、外部から印加された電界がある値以上となったときに一齐に反転することで分極が電界に対してヒステリシスを持つという強誘電性を発現する原因となっており、B サイトに起因する双極子モーメントの長距離秩序が強誘電体の物性に深く関わっている。Mn イオンは、イオン半径が $Mn^{3+}:0.066nm$, $Mn^{4+}:0.060nm$ と $Ti^{4+}:0.068nm$ と近く容易に B サイトに入ると考えられる。このため高 La 濃度の組成域において欠損した Ti に変わって Mn が B サイトを埋めることで、ペロブスカイト構造の骨格を成す B サイトイオンを中心とする酸素八面体が安定化したのではないかと考えられる。また、3.4 節で述べたように PLT(x=0.15)薄膜における Diffuseness の増加は、酸素欠陥によるものではなかった。本研究においては、第 2 章で述べたように成膜後の冷却過程においても Ar と O_2 ガスを流し 0.5Pa 程度の低真空雰囲気下で除冷を行っており、酸素欠陥に起因する電流リークや $\tan\delta$ の悪化は見られなかった。しかしながら、非平衡状態で薄膜を形成するスパッタリング法で作製した酸化物薄膜は酸素欠陥を生じやすく、完全に酸素欠陥が無い薄膜を形成することは非常に困難である。このため、本研究において作製した c 軸配向エピタキシャル PLT 薄膜においても、ある程度の酸素欠陥を有していると考えられる。PLT(x=0.15)薄膜に Mn を添加することで比誘電率が減少した原因については、 E_c 以下の電界で交番電界を印加した際、酸素欠陥と Mn イオンからなる Mn- V_O 双極子によるピンニング効果によって電界に対する分極の応答が抑制される⁽¹⁾ため誘電率が減少したと考えられる。

また前節で述べたように、Mn を添加した PLT(x=0.15)薄膜の $P-E$ ヒステリシスループは、Mn を添加していない PLT(x=0.15)薄膜に比べて P_r が 2 倍程度増加しており、上記の欠損した Ti イオンに代わって Mn イオンが B サイトを置換したことによって強誘電性が向上したことを示している。また、Mn を添加することで PLT(x=0.15)薄膜の $P-E$ ヒステリシスループは、上下に大きく対称的に開き、電界が 0 付近における分極の傾きも減少している。同じ組成の強誘電体であってもセラミクスや多結晶薄膜等においては、分極の方向がそれぞれの分域で異なるため、分域構造をもった強誘電の $P-E$ ヒステリシスループは、電界が 0 付近における残留分極 P_r に対して、 E_c 以上の電界を印加したときの分極 P_m が大きくなり、ヒステリシスループは斜めに歪んだ形状となる。一方、分域構造を持たない分極処理を行った単結晶の強誘電体

においては、結晶全体が一つのドメインであり分極の方向が一方向に揃っているため P_r と P_m は、ほぼ等しくなりヒステリシスループは長方形に近づく。従来の強誘電体薄膜の P - E ヒステリシスループはバルクの単結晶に比べて結晶性が低く、斜めに歪んだヒステリシスループとなる傾向が強かった^(20,21)。また、リラクサーにおいては微視的な領域における組成変動のため明確な分域構造を持たず分極の大きさと方向も分布しているため P_m に対して P_r が非常に小さく、 P - E ヒステリシスループは細く閉じ非常に歪んだ S 字曲線に近い形状となる。これに対して本研究における Mn を添加した PLT($x=0.15$) 薄膜の P - E ヒステリシスループは、電界が 0 付近における分極の傾きが減少し上下対象の長方形的に開いていることから、単結晶のようなシングルドメインにかなり近い分域構造を持っていると考えられ、上記の欠損した Ti イオンに代わって Mn イオンが B サイトを置換したことによって PLT 薄膜の長距離秩序が回復し散漫相転移が抑制されたと考えられる。

また一般にセラミクス等において添加物は、結晶粒と結晶粒の間の粒界に偏析することが多く、本研究においても MnO_2 添加量が 1.0mol% の試料においては、膜は透明であったが、 MnO_2 添加量が 1.7mol% の試料においては、薄い黒色に着色したことから、 MnO_2 添加量が 1.0mol% を超えると PLT の結晶内に取り込まれなかった Mn が偏析、あるいは新たな欠陥を形成し、これによって焦電係数が低下したのではないかと考えられる。

これらの考察結果から、Mn を添加した PLT 薄膜における焦電係数の増加と比誘電率の減少の原因は、Mn 添加による散漫相転移の抑制であり、この散漫転移を抑制する要因は、Mn 添加による格子欠陥および電荷の補償によるものと考えられる。

4.5 まとめ

本章では、*c* 軸配向した PLT 薄膜の散漫相転移を抑制し添加物による更なる焦電特性の高性能化への取り組みについて述べた。ここでは添加物として、種々の酸化数をとることで La 置換によって生じた電荷のアンバランスを補償し得る Mn に着目し、PLT (x=0.15) 薄膜を作製する際のターゲットに MnO₂ を 0~1.7mol% 添加し Mn ドープを試みた。

得られた薄膜の評価を行った結果、Mn ドープによる配向性の低下は見られず、MnO₂ を 1.0mol% 添加したものにおいて焦電係数が最大となり誘電率も若干低下することを示した。Mn の添加量の増加に伴って tetragonality は僅かに低下し、MnO₂ を 1.0mol% 添加することによって、散漫相転移から通常の常誘電-強誘電相転移へ復帰する現象が見られることを示した。

この Mn 添加効果の考察を行い、ギプスの自由エネルギーを Landau-Ginzburg-Devonshire の理論に従って格子不整合歪および内部応力を考慮した熱力学的なモデルをたて焦電係数の温度依存性を予測した。その結果 $\gamma_{\text{est}} = 16.9 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ と、室温における実測値 $\gamma_{\text{exp}} = 15.8 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ とかなり良い一致を得た。また MnO₂ 添加量が 1.3 mol% 以上において焦電係数が低下する原因については、添加量が 1.0mol% 超えると薄膜が着色してくることから PLT の結晶内に取り込まれなかった Mn が偏析、あるいは新たな欠陥を形成しこれによって焦電係数が低下したのではないかと考えられる。

表 4-3 に PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜と PbTiO₃ セラミクスおよび PLT(x=0.15)薄膜との焦電特性の比較を示す。

表 4-3 焦電特性の比較

Material	$\gamma (\times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K})$	ϵ_r	$T_c (^\circ\text{C})$
PLT(x=0.15)+Mn thin films	15.8	253	330
PLT(x=0.15) thin films	9.5	330	350
PbTiO ₃ ceramics	1.8	190	490

以上の結果から、PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜において従来の PbTiO₃ セラミクスに比べて焦電係数が一桁大きく非常に優れた焦電体薄膜材料を実現できることが明らかになった。

参考文献

- (1) L. X. Zang and X. Ren: Phys. Rev. **B71** (2005) 174108.
- (2) L. X. Zang and X. Ren: Phys. Rev. **B73** (2006) 94121.
- (3) B. Guiffard, E. Boucher, L. Eyraud, L. Lebrun and D. Guyomar: J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 2487.
- (4) K. Okazaki: Ferroelectrics **41** (1982) 77.
- (5) H. Ihring and D. Henning: Phys. Rev. **B17** (1978) 4593.
- (6) H. J. Hagemann and H. Ihring: Phys. Rev. **B20** (1979) 3871.
- (7) T. R. N. Kutty and P. Murugarai: Mater. Lett. **3** (1985) 195.
- (8) D. K. Lee, H. I. Yoo and K. D. Becker: Solid State Ionics 154-155 (2002) 189.
- (9) M. Kobune, S. Fujii, R. Takayama, A. Tomozawa: Materials Science Research International **1** (1995) 120.
- (10) A. F. Devonshire: Philos. Mag. **40** (1949) 1040.
- (11) A. F. Devonshire: Philos. Mag. **42** (1951) 1065.
- (12) K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R. Takayama and I. Ueda, Proc. 9th IEEE ISAF, (1994), 53-58.
- (13) Z. G. Ben and S. P. Alpay: J. Appl. Phys. **91** (2002) 9288.
- (14) Z. G. Ben and S. P. Alpay: Appl. Phys. Lett. **82** (2003) 3499.
- (15) A. Sharma, Z. G. Ben, S. P. Alpay and J. V. Mantese: J. Appl. Phys. **95** (2004) 3618.
- (16) A. Sharma, Z. G. Ben, S. P. Alpay and J. V. Mantese: Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 4959.
- (17) M. A. Hassan, I. Kanno and H. Kotera: Vacuum **81** (2006) 461.
- (18) I. Kanno, Y. Yokoyama, H. Kotera and K. Wasa: Phys. Rev. **B69** (2004) 64103
- (19) R. Waser, U. Bottger and S. Tiedke: Polar Oxides (WILEY-VCH 2008)
- (20) K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda: J. Appl. Phys. **60** (1986) 2914.
- (21) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda: J. Appl. Phys. **61** (1987) 411.

第5章 高性能焦電型赤外線センサーへの応用

5.1 はじめに

本章では、第4章で述べた $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 高品位薄膜技術を使用した、高感度で高性能焦電型赤外線センサーへの応用について論じる。

第1章で述べたように赤外線を用いたセンシング技術は、非接触で尚且つ高速度で種々の物体の表面温度を測定できるため、気象観測、環境モニタリング、資源探査などリモートセンシングの分野から、医療、工業用温度分布測定、更には人体や物体の位置検出、防犯、防災などのセキュリティ分野に至るまで非常に応用範囲が広い⁽¹⁾。このため赤外線センサーは、赤外線センシング技術の分野の中で中核となる重要なデバイスである。焦電型赤外線センサーは、自発分極の P_s の温度変化を利用したものであり熱型赤外線センサーの中でも感度、応答性など点で優れている。また、室温動作可能で冷却不要という点からも高性能な焦電型赤外線センサーの開発が期待されている。

常温付近の温度物体から放射される赤外線エネルギーは、Wienの変位則⁽²⁾により、ほぼ $10\mu\text{m}$ をピークとする波長分布を示す。 $10\mu\text{m}$ 帯の赤外線をセンシングする場合 InSb 等の半導体を用いた量子型赤外線センサーでは、バンドギャップによって決まる吸収端以上の長波長領域では赤外線を吸収しないため $10\mu\text{m}$ より短波長側のエネルギーしか変換できない。一方、焦電型赤外線センサーは長波長まで平坦な感度特性を持つため、常温付近の物体から放射される $10\mu\text{m}$ 帯の赤外線を検出する用途に対して非常に有利である。

高性能の焦電型赤外線センサーを構成する場合、焦電材料には(1)焦電係数 γ 、(2)体積比熱 C_v 、(3)比誘電率 ϵ_r 、(4)誘電損失 $\tan\delta$ 等の材料特性が重要となる。

本章では、前半において $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜をポイント型赤外線センサーへ応用する際に重要となる、電圧感度、ノイズ電圧、比検出能等の赤外線センサーとしての特性を、 PbTiO_3 セラミクスと比較し論じる。後半では地球観測衛星に搭載する $\text{ILAS}^{(5,6)}$ 用アレイ型赤外線センサーへの応用について述べ、44素子の1次元アレイセンサーに用いる際のセンサー特性を論じ、 ILAS の設計仕様を十分に満たすことができることを述べる。

5.2 焦電型赤外線センサーの特性と性能評価指数

従来、焦電材料としては、 LiTaO_3 ^(3,4)、TGS ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$)⁽⁵⁾などの単結晶、 PbTiO_3 ⁽⁶⁻⁹⁾、PZT⁽¹⁰⁻¹⁴⁾等のセラミクス、PVDFなどの有機フィルム⁽¹⁵⁾が用いられていた。表 1-2 に種々の焦電材料の特性の比較を示す。

表 1-2 種々の焦電材料の特性比較

焦電体材料	比誘電率 ϵ_r	焦電係数 γ [$\times 10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$]	体積比熱 C_v [$\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$]	キュリー点 [$^{\circ}\text{C}$]
TGS 単結晶	38	3.5	2.5	49
PbTiO_3 セラミクス	190	1.8	3.2	490
PZT セラミクス	380	5.0	3.1	220
LiTaO_3 単結晶	54	2.3	2.8	618
PVDF 有機フィルム	11	0.4	2.4	120

従来のポイント型赤外線センサーとして、 LiTaO_3 単結晶、 PbTiO_3 、PZT セラミクスなどを用いたものが既に実用化されている。また、アレイ型赤外線センサーとしては、 LiTaO_3 や TGS 単結晶、 PbTiO_3 や PZT セラミクス、PVDF 有機フィルムを用いたものが報告されているが、これらの単結晶やセラミクスなどのバルク材料を用いたものは、焦電素子の微細化や薄膜化が困難であるため高密度で多素子のアレイセンサーの実用化例は少ない。

1.3.2 で述べたように、焦電型赤外線センサーの実際の出力信号は微小な焦電電流であるため、温度分解能を上げるためには出力を増加させることが重要である。また、単に出力が大きくても雑音成分が多ければ実際の温度分解能が低下してしまうため、センサーの性能としては雑音出力に対する出力信号の比、即ち S/N 比を向上させることも重要である。受光部である焦電体素子の温度変化は、入射する赤外線のエネルギーが一定の条件化では焦電体素子の熱容量に反比例し、外部に取り出せる焦電電流は、焦電体素子を挟む電極間の静電容量に反比例する。これら焦電材料の材料特性と赤外線センサーとしての感度の関係を次に示す。

a) 電圧感度

既に述べたように焦電体において自発分極 P_s の温度変化は焦電係数

γ と呼ばれ、次式で定義される。

$$\gamma = dP_s/dT \quad \dots(5.1)$$

ここで、 γ が大きいほど赤外線による温度変化を電気信号に変換する効率が
高い。しかしながら、一定強度の赤外線を連続して焦電体に照射した
場合焦電体の温度は初期には上昇するが、時間とともにある一定の
温度に飽和する。焦電型赤外線センサーは、焦電体の温度変化が生
じたときにのみ過渡的に信号を出力する微分型のセンサーであるため、
常に出力を得るためには入射する赤外線をチョッパーなどで変調して
断続的とし、交流応答により赤外線を検知するためのチョッピング機
構が必要となる。周波数 $f(=\omega/2\pi)$ でチョッピングした赤外線を焦電体
に照射した場合、温度変化の周波数成分 ΔT は、次式で表される。

$$\Delta T = \eta I_w (G^2 + \omega^2 H^2)^{-1/2} \quad \dots(5.2)$$

ここで、 η ：輻射率、 I_w ：赤外線強度の各周波数成分、 G ：熱放散、 H ：
熱容量である。式(5.2)より感度即ち温度変化を大きくするためには、
輻射率 η を大きくし、熱放散 G 、熱容量 H を小さくすればよい。このた
め焦電体素子の表面上に赤外線吸収膜の形成や、焦電体の膜厚を可能
な限り薄くする即ち薄膜化することは、非常に有効である。また検出
部の基板を中空構造として焦電体を浮かし、吸収した熱の伝導を抑制
することが必要となる。

次に、焦電電圧 V_{pyro} は焦電係数 γ に ΔT 、面積 A および外部回路のイ
ンピーダンスを乗じたもので、次式で表される。

$$\begin{aligned} V_{pyro} &= \omega \gamma A R (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{-1/2} \Delta T \\ &= (\eta \omega \gamma A R I_w) / \{G(1 + \omega^2 \tau_E^2)^{1/2} (1 + \omega^2 \tau_T^2)^{1/2}\} \quad \dots(5.3) \end{aligned}$$

ここで、 R は(素子 + 負荷)の合成抵抗、 $\tau_E (=RC)$ は電氣的時定数(C は素
子 + 負荷の合成容量)、 τ_T は熱時定数($=H/G$)である。

次に、赤外線センサーの電圧感度 R_V は、出力感度と入射赤外線強度
との比で表される。

$$R_V = V_{pyro} / I_w$$

$$= (\eta\omega\gamma AR) / \{G(1+\omega^2\tau_E^2)^{1/2}(1+\omega^2\tau_T^2)^{1/2}\} \quad \dots(5.4)$$

b) 電圧感度性能指数

式(5.4)において、外部回路の入力インピーダンスが十分に大きい場合、 $\omega\tau_E \gg 1$ 、 $\omega\tau_T \gg 1$ であるため次式のように近似することができる。

$$R_V \doteq (\eta\omega\gamma AR) / (G \cdot \omega\tau_E \cdot \omega\tau_T) = (\eta\gamma A) / (\omega HC) \quad \dots(5.5)$$

焦電体の熱容量 H および静電容量 C は、焦電体の膜厚 t 、体積比熱 C_v (= 比熱 $C_s \cdot$ 密度 ρ)、真空の誘電率 ϵ_0 、比誘電率 ϵ_r を用いて次式で表される。

$$H = C_v A t \quad \dots(5.6)$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A / t \quad \dots(5.7)$$

式(5.6)、式(5.7)を式(5.5)に代入し整理すると

$$R_V = \eta\gamma / (\omega C_v \epsilon_0 \epsilon_r A) \quad \dots(5.8)$$

となる。ここで η 、 ω 、 A は、赤外線センサーを構成する際のデバイス構造によって決定される定数であるため、電圧感度と材料特性の関係は、

$$R_V \propto \gamma / (C_v \epsilon_r) \quad \dots(5.9)$$

となる。従って赤外線センサーの感度を向上させるためには、焦電係数が大きく、熱容量が小さく、比誘電率が小さく静電容量が小さく、素子面積が小さいことが望ましい。これにより焦電型赤外線センサーに用いられる電圧感度性能指数（または単に性能指数） F_v は

$$F_v = \gamma / (C_v \epsilon_r) \quad \dots(5.10)$$

で表され、焦電体材料の性能を評価する上で重要な目安となる。

c) ノイズ電圧

焦電型赤外線センサーの雑音成分であるノイズ電圧 V_N には、主として次の3種類がある。

- i) 温度ノイズ
- ii) 誘電損ノイズ
- iii) 入力抵抗ノイズ

i) 温度ノイズ

温度ノイズ (V_{NT}) は、赤外線センサーが授受する熱放射に温度揺らぎがあることによって生じるもので、次式で表される。

$$V_{NT} = R_V(4kT^2G)^{1/2}/\eta \quad \dots(5.11)$$

ここで k は、ボルツマン定数である。

ii) 誘電損ノイズ

焦電型赤外線センサーは、前述のように入射赤外線をチョッパーで変調し交流応答を検出するため、焦電素子を含む検出回路は交流回路となる。誘電損失とは、誘電体に交流電場を印加した際に電気エネルギーの一部が熱となって失われる現象で、誘電損ノイズ (V_{ND}) は、焦電型赤外線センサーの焦電素子の誘電損失 ($\tan\delta$) によって生じるものであり、次式で表される。

$$V_{ND} = (4kT \cdot \tan\delta / \omega C)^{1/2} \quad \dots(5.12)$$

iii) 入力抵抗ノイズ

抵抗体の中で電子は熱運動をしているため、抵抗体両端には絶えず電圧変動が生じている。この電子の不規則性によってナイキストの式 $(4kTR/\Delta f)^{1/2}$ で表されるノイズが発生している (Δf : 測定回路の周波数帯域幅)。入力抵抗ノイズ (V_{NR}) は、素子の等価抵抗によって生じるもので、次式で表される。

$$V_{NR} = \{4kTR/(1+\omega^2\tau_E^2)\}^{1/2} \quad \dots(5.13)$$

今、熱雑音をジョンソン雑音とすると誘電損ノイズと入力抵抗ノイズがジョンソン雑音ということになる。

この他に、外部回路に使用する FET からのノイズとして FET 電流ノイズ $I_n(\text{A}/\text{Hz})$ によるノイズ電圧 $I_n R / (1 + \omega^2 \tau_E^2)^{1/2}$ および FET 電圧ノイズ E_n がある。

これらノイズ電圧のうち、実用的な周波数帯 1Hz から 10kHz では、誘電損ノイズが支配的である。

d) 比検出能

赤外線センサーの特性を一義的に評価することができるものとして比検出能 D^* がある。 D^* は、赤外線センサーの感度とノイズの比であり次のように定義されている。

$$D^* = R_V (A \Delta f)^{1/2} / V_N \quad \dots(5.14)$$

前述のように実用的な周波数帯 1Hz から 10kHz では、誘電損ノイズが最も支配的であり、外部回路の入力インピーダンスが十分に大きい場合、 $\omega \tau_E \gg 1$ 、 $\omega \tau_T \gg 1$ であるため、

$$\begin{aligned} D^* &= R_V (A \Delta f)^{1/2} / V_{ND} \\ &\doteq \eta \gamma / \{ (4kT)^{1/2} C_V (\omega \epsilon_0 \epsilon_r \tan \delta)^{1/2} t^{1/2} \} \end{aligned} \quad \dots(5.15)$$

となる。また、温度ノイズから得られる D^* の限界値 D^*_{TF} は、

$$D^*_{TF} = \{ \eta^2 A / (4kT^2 G) \}^{1/2} \quad \dots(5.16)$$

となる。

e) 比検出能性能指数

式(5.15)において、 η 、 ω 、 T は、赤外線センサーを構成する際の構造によって決定される定数であるため、比検出能と材料特性の関係は、

$$D^* \propto \gamma / C_V (\epsilon_r \tan \delta \cdot t)^{1/2} \quad \dots(5.17)$$

となる。一般の電気回路における S/N 比に相当する比検出能評価指数

F_m は、

$$F_m = \gamma / C_v(\epsilon_r \tan\delta \cdot t)^{1/2} \quad \dots(5.18)$$

で表され、 F_v とともに焦電体材料の性能を評価する指標として非常によく使用されている。

これらの性能評価指数から、高性能の焦電型赤外線センサーを構成する際に焦電材料には次のような特性が要求される。

(1) 温度変化に対する分極の変化、即ち焦電係数 γ が大

(2) 吸収した熱エネルギーに対して温度上昇を増加させるため、体積比熱 C_v が小。

(3) 出力を電圧として取り出す際、表面電荷に対して静電容量が小さい方が出力電圧が増加するため比誘電率 ϵ_r は小さい方が良いが、センサー部の面積が非常に小さくなると信号読み出しの際のノイズが増加することから ϵ_r は、ある程度大きい方がよい。

(4) 誘電損ノイズ成分の原因となる $\tan\delta$ が小。

(5) アレイセンサーにおいては熱のクロストークを抑制するに各素子間の熱拡散係数が小。

また、厚みが薄くなるほどノイズが低減するため、セラミクス等のバルク材料よりも薄膜の方が D^* が高くなる。このため、高性能な焦電型赤外線センサーを開発するためには、焦電体薄膜材料の開発が必須である。

f) 等価ノイズ入力

NEP (Noise Equivalent Power) とも呼ばれ、赤外線センサーのノイズと同じ出力信号を与える入力パワーを示し、上記の D^* とは、

$$D^* = A^{1/2}/NEP \quad \dots(5.19)$$

の関係となり、その物理的な意味は、赤外線センサーが検出可能な最小入力パワーを示す。

5.3 ポイント型赤外線センサーへの応用

焦電体材料を用いたポイント型赤外線センサーは、人体や物体の検知、体温測定などの応用分野において高感度で尚且つ低コストの赤外線センサーとして近年、ますます注目を集めている。ここでは、 $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol\%MnO}_2$ 薄膜をダイアフラム型のポイント型赤外線センサーに用いる際の感度やノイズと膜厚、チョッピング周波数、との関係について述べる。

焦電型赤外線センサーの性能を評価する性能評価指数には、前節で述べたように電圧感度 R_v 、ノイズ電圧 V_N 、比検出能 D^* などがあり、これらの特性は焦電係数 γ 、比誘電率 ϵ_r 、誘電損失 $\tan\delta$ 、体積比熱 C_v 等の焦電体材料の材料特性およびセンサーの形状に依存する。

焦電体薄膜材料を用いてポイント型センサーを構成する際には、熱容量を小さくするために、図 5-1 に示すような円板型の焦電体薄膜の周囲を基板で支持したダイアフラム型のセンサー構造が最も適していると考えられる。このダイアフラム型の構造においては、焦電体が吸収した熱は、主に焦電体薄膜と電極薄膜をとおして伝わる熱拡散によるものと考えられるため、熱コンダクタンスは、次式で表される。

$$G=2\pi kt/\ln(r_2/r_1)+2\pi k_{EL}t_{EL}/\ln(r_2/r_1) \quad \dots(5.20)$$

ここで、 k ：焦電体薄膜の熱伝導率、 t ：焦電体薄膜の膜厚、 k_{EL} ：電極薄膜の熱伝導率、 t_{EL} ：電極薄膜の膜厚、 r_1 ：受光電極の半径、 r_2 ：中心から基板までの半径、である。

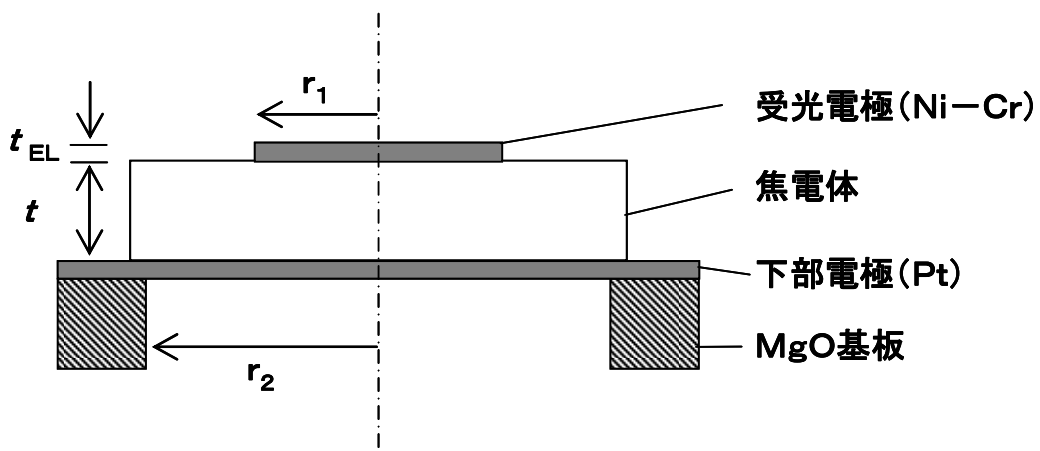


図 5-1 焦電体薄膜を用いたポイント型赤外線センサーの断面構造

熱容量 H は、次式であらわされる

$$H = C_v A t + C_{vEL} A t_{EL} \quad \dots (5.21)$$

ここで、 C_v : 焦電体薄膜の体積比熱、 C_{vEL} : 電極薄膜の体積比熱である。
また、電気時定数 τ_E は、検出回路の入力となる FET の入力容量 (数 pF) が焦電体薄膜の容量に対して十分に小さいため無視すると、

$$\tau_E = RC = R \epsilon_0 \epsilon_r A / t \quad \dots (5.22)$$

式(5.4)に式(5.20)、式(5.21)、式(5.22)を代入することで、電圧感度 R_v と膜厚 t 、チョッピング周波数 f の関係が求まる。図 5-2 および図 5-3 に焦電体として PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜および PbTiO₃ セラミクスを用いた際の種々のチョッピング周波数 f における電圧感度の膜厚依存性を示す。計算に用いたそれぞれの値を表 5-1 に示す。焦電体セラミクスを用いる際には、なるべく膜厚の薄い素子を作製するためにスライス法やグリーンシート法⁽⁷⁾などが検討されているが、スライス法は、切削・研磨などにより焦電体を薄くしていくため、膜厚は 100 μ m 程度が限界である。一方グリーンシート法は、PbTiO₃ 粉末にバインダーを混ぜスリットコーター等を使用してフィルム上に塗布し乾燥・焼結させるため、スライス法に比べ膜厚を低減するが可能であるが、40 ~ 50 μ m 程度が限界である。受光部の形状として PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜および PbTiO₃ セラミクス何れも直径 1mm ϕ の円板状で受光電極は、直径 0.3mm ϕ の Ni-Cr 電極、下部電極は(100)配向した Pt 電極とし基板は(100)で壁開した MgO 単結晶基板とした。

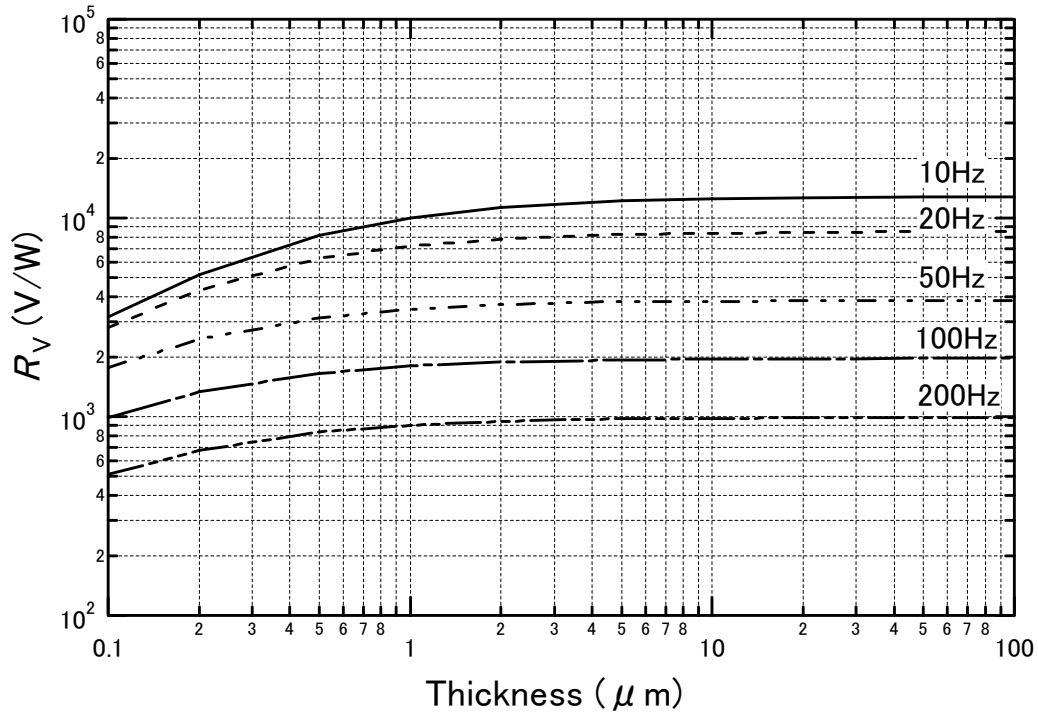


図 5-2 種々のチョッピング周波数 f における電圧感度 R_V の膜厚依存 (PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ 薄膜)

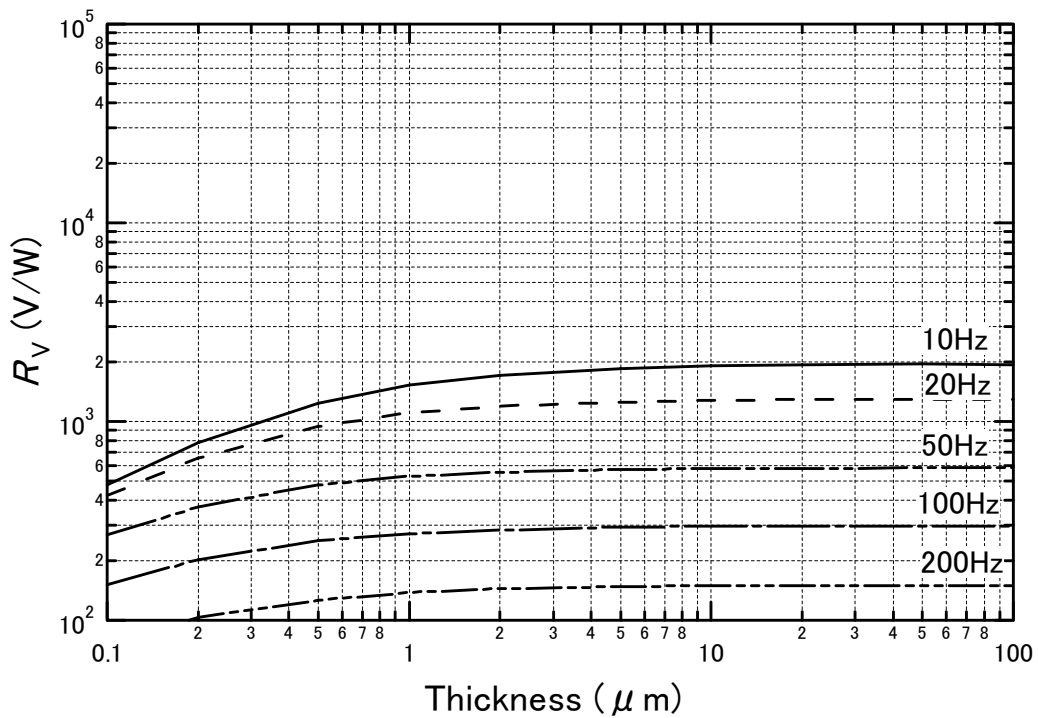


図 5-3 種々のチョッピング周波数 f における電圧感度 R_V の膜厚依存性 (PbTiO₃ セラミクス)

表 5-1 計算に用いた値

$\gamma_{\text{PLT}} = 15.8 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$	$\gamma_{\text{PbTiO}_3} = 1.8 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$
$\epsilon_r_{\text{PLT}} = 253$	$\epsilon_r_{\text{PbTiO}_3} = 190$
$\tan\delta = 0.01$	$\tan\delta = 0.01$
$C_v = 3.2 (\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$	$C_{v\text{EL}} = 2.9 (\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$
$k = 3.2 (\text{W}/\text{mK})$	$k_{\text{EL}} = 13 (\text{W}/\text{mK})$
$R = 1 \times 10^{11} (\Omega)$	$t_{\text{EL}} = 0.1 (\mu\text{m})$
$r_1 = 0.15 (\text{mm})$	$r_2 = 0.5 (\text{mm})$
$\eta = 0.4$	

10Hz 程度の低い周波数において、 R_v は膜厚とともに増加するが、 $t = 10\mu\text{m}$ 以上の膜厚領域において飽和する。周波数が高くなるに従って R_v が飽和する膜厚が薄くなり、100Hz 以上の高い周波数においては、 $t = 1\mu\text{m}$ 以上の領域において R_v は t に依存せず一定となった。また、 PbTiO_3 セラミクスに比べて $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜の R_v は 1 桁大きな値となっており、焦電係数の大きな焦電体材料の方がセンサーの出力が増加することが分かる。

次に、ノイズと膜厚、チョッピング周波数の関係を求めた。前節で述べたように焦電体材料特性、形状に関わるノイズ成分は、主に温度ノイズ、誘電損ノイズ、入力抵抗ノイズであるため、焦電センサーの全ノイズ電圧 V_N は次のように表される。

$$\begin{aligned}
 V_N &= V_{\text{NT}} + V_{\text{ND}} + V_{\text{NR}} \\
 &= (R_v^2 \cdot 4kT^2 G / \eta^2 + 4kT \tan\delta t / (\omega \epsilon_0 \epsilon_r A) \\
 &\quad + 4kTR / \{1 + (\omega \epsilon_0 \epsilon_r A / t)^2\})^{1/2} \dots (5.23)
 \end{aligned}$$

図 5-4 および図 5-5 に式(5.23)から求めた $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜および PbTiO_3 セラミクスを用いた際の種々のチョッピング周波数における全ノイズ電圧 V_N の膜厚依存性を示す。

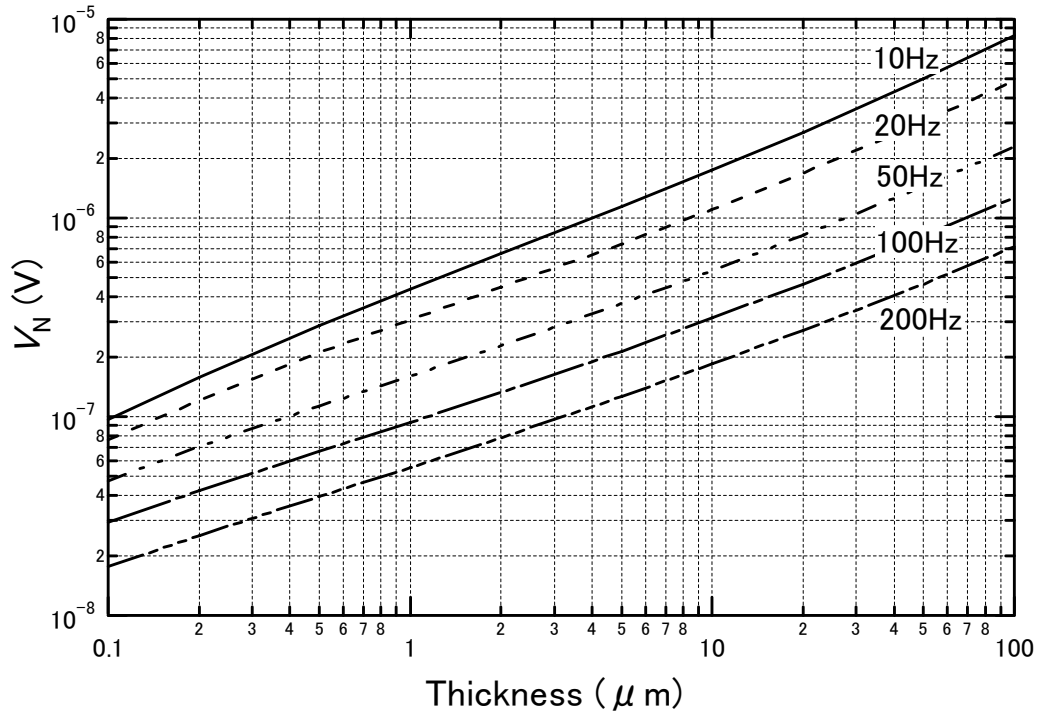


図 5-4 種々のチョッピング周波数 f における全ノイズ電圧 V_N の膜厚依存 (PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ 薄膜)

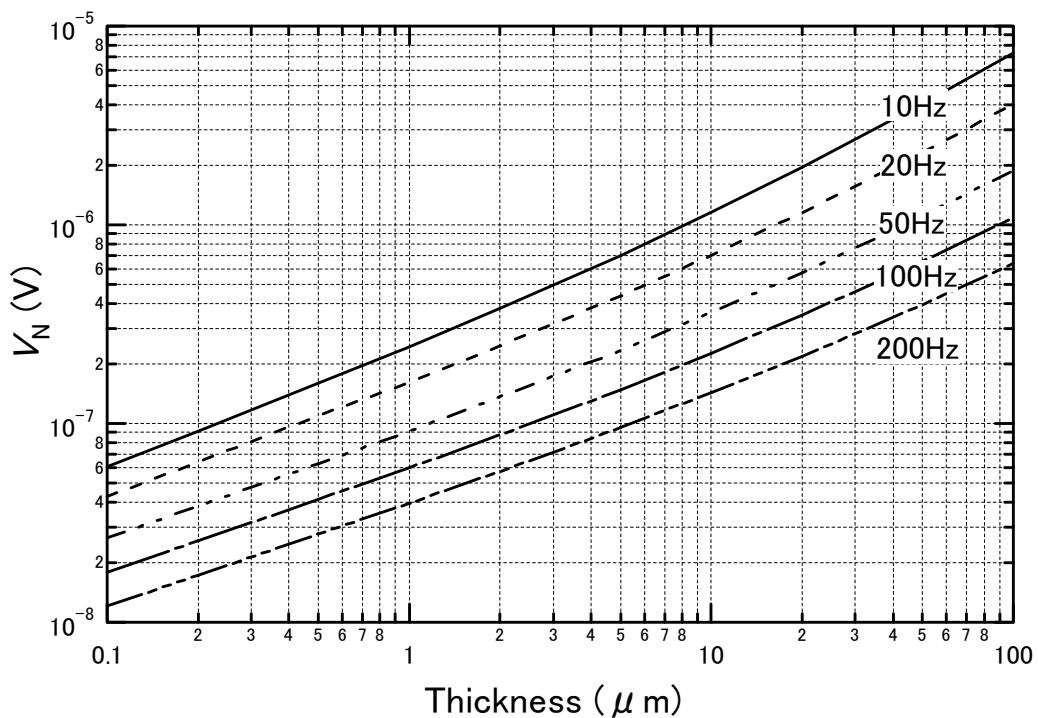


図 5-5 種々のチョッピング周波数 f における全ノイズ電圧 V_N の膜厚依存性 (PbTiO₃ セラミクス)

PbTiO₃ セラミクス、PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜何れにおいても膜厚が厚いほど、また周波数が低いほどノイズ電圧が増加することが分かる。セラミクス等の厚膜材料は、膜厚の限界が 40~50μm 程度であるため、同一周波数では薄膜型の方がノイズが少ないことが分かる。

図 5-6 に PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜(膜厚 2μm)を用いた際の各ノイズ成分の周波数依存性を示す。また、図 5-7 に PbTiO₃ セラミクス(膜厚 50μm)を用いた際の V_N 、 V_{NT} 、 V_{ND} および V_{NR} の周波数依存性を示す。

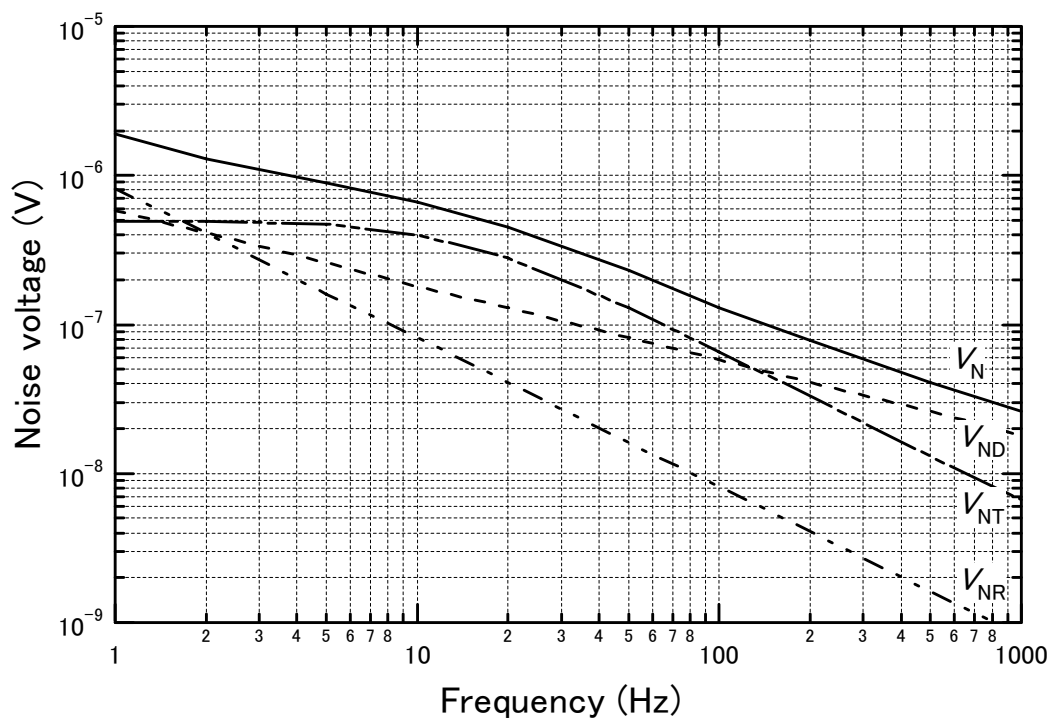


図 5-6 PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜(膜厚 2μm)を用いた際の V_N 、 V_{NT} 、 V_{ND} および V_{NR} の周波数依存性

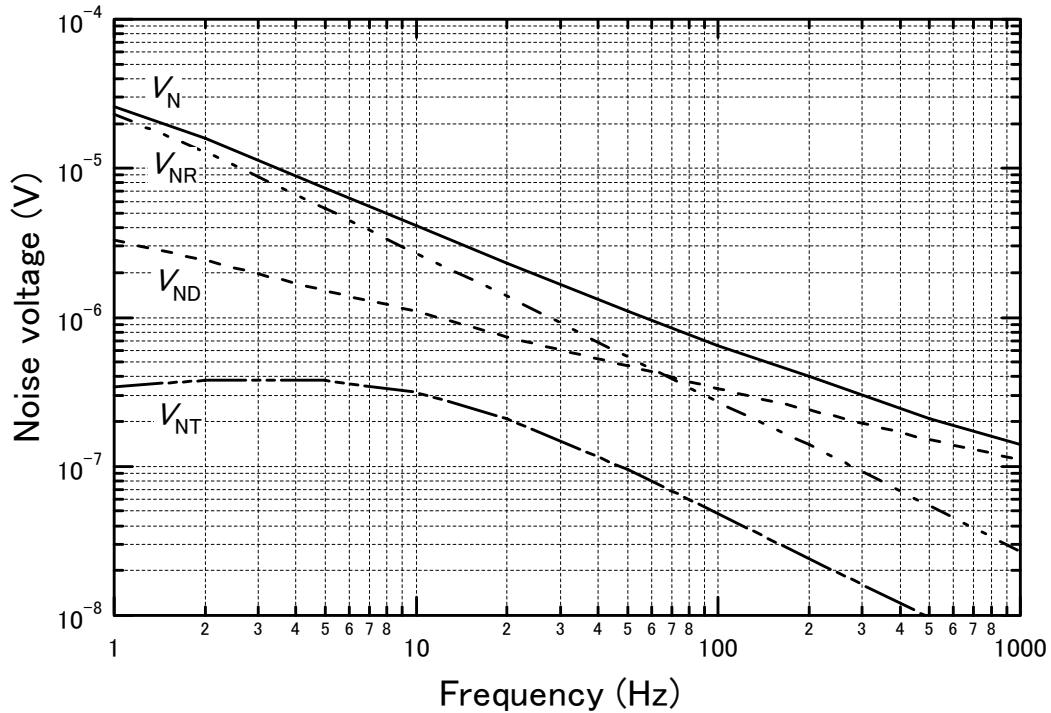


図 5-7 PbTiO₃ セラミクス(膜厚 50μm)を用いた際の V_N 、 V_{NT} 、 V_{ND} および V_{NR} の周波数依存性

一般に焦電型赤外線センサーにおいては、誘電損ノイズ V_{ND} が支配的であると言われている。図 5-7 から明らかなように PbTiO₃ セラミクスにおいては、温度ノイズ V_{NT} よりも入力抵抗ノイズ V_{NR} および誘電損ノイズ V_{ND} の方が大きく、従来の焦電型赤外線センサーと同様の傾向を示している。一方、図 5-6 から明らかなように PLT(x=0.15)+1.0mol% MnO₂ 薄膜用いた焦電型赤外線センサーは、チョッパーとして用いられる数 Hz~数十 Hz の周波数域においては誘電損ノイズ V_{ND} よりむしろ温度ノイズ V_{NT} の方が支配的であることが判明した。これは、本研究における PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜の焦電係数が従来の PbTiO₃ セラミクスに比べて 1 桁大きいいため、温度揺らぎによる表面電荷即ち出力の変動が大きいためと考えられる。

次に赤外線センサーの出力とノイズの比即ち S/N 比に相当する比検出能 D^* を求めた。ここでは増幅器の帯域幅を 1Hz とした。図 5-8 および図 5-9 に PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜および PbTiO₃ セラミクスを用いた際の種々のチョッピング周波数 f における比検出能 D^* の膜厚依存性を示す。

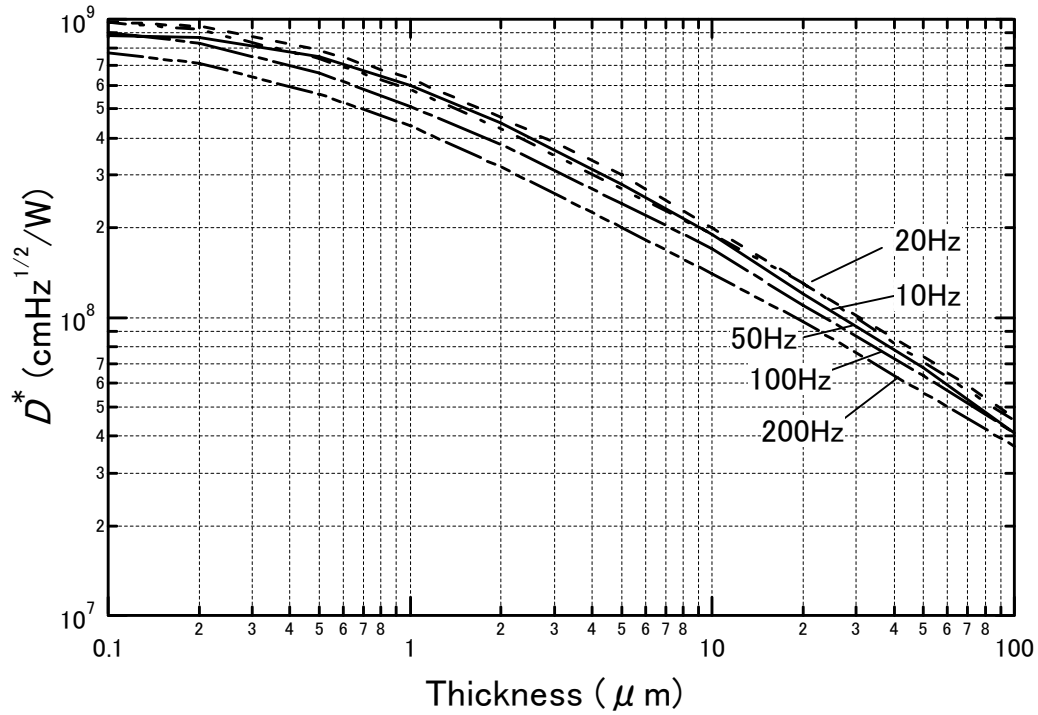


図 5-8 種々のチョッピング周波数 f における比検出能 D^* の膜厚依存 (PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ 薄膜)

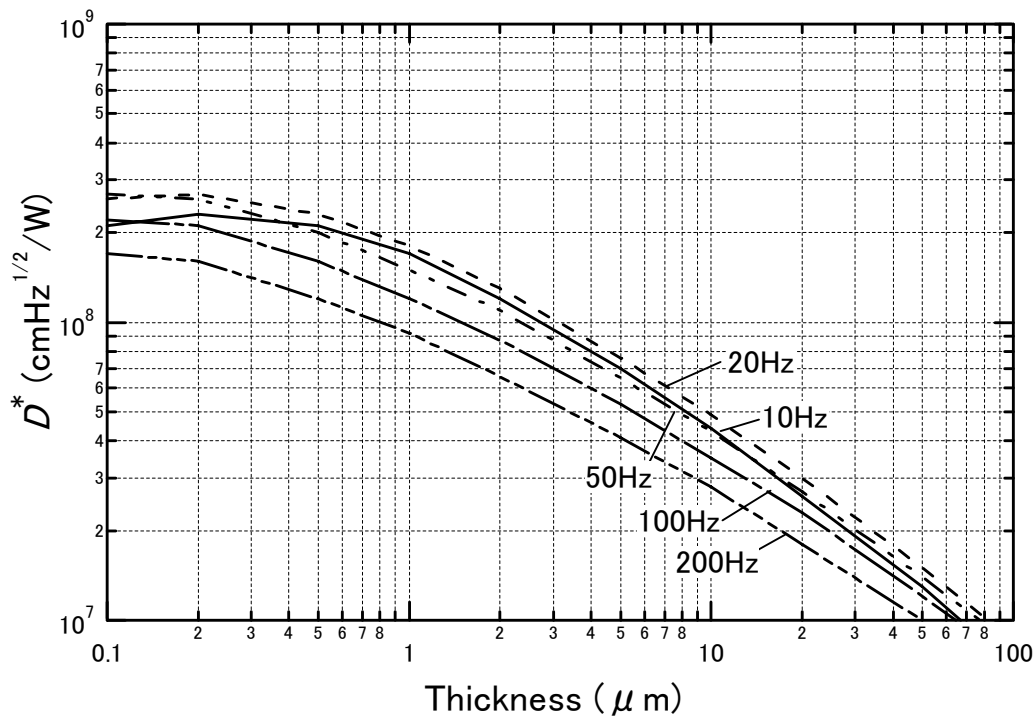


図 5-9 種々のチョッピング周波数 f における比検出能 D^* の膜厚依存性 (PbTiO₃ セラミクス)

PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜、PbTiO₃ セラミクス何れにおいても膜厚が薄いほど比検出能が高く赤外線センサーとしての性能が高くなることを示している。しかしながら、PbTiO₃ セラミクスの膜厚は、40～50μm 程度が限界であるため D^* の値は、 $1\sim 2\times 10^7\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 程度しか得られないのに対して、PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜では、膜厚 2μm のものでは、 $3\sim 5\times 10^8\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ となり、1桁以上性能が向上することがわかる。

図 5-10 および図 5-11 に PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜および PbTiO₃ セラミクスを用いた際の種々の膜厚における比検出能 D^* の周波数依存性を示す。

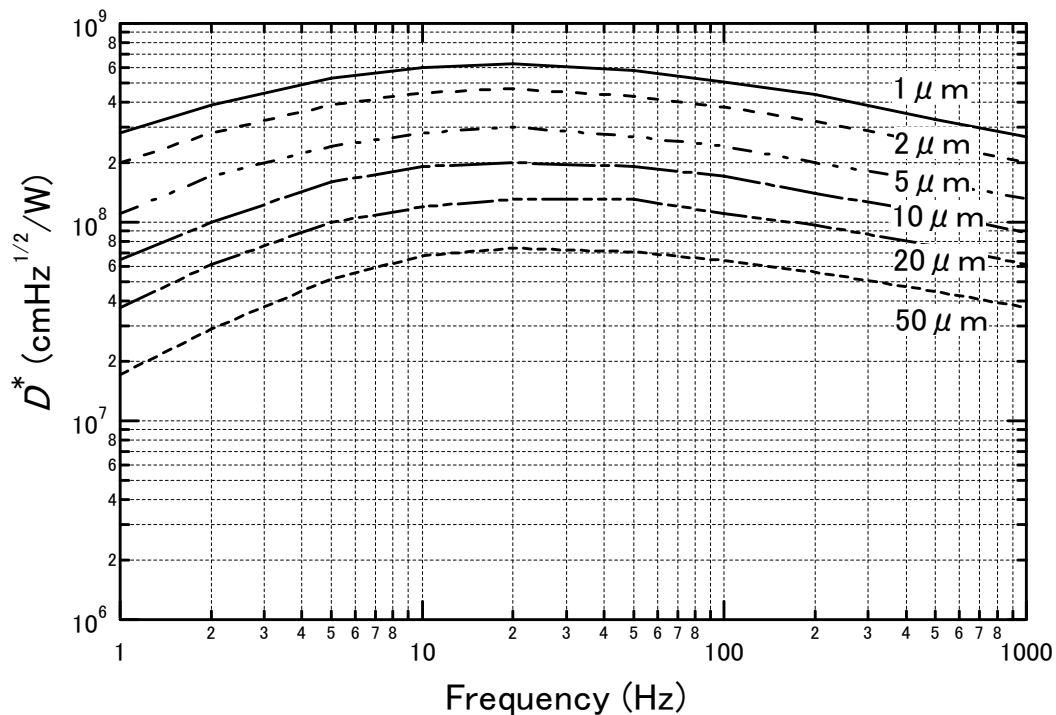


図 5-10 PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜を用いた際の種々の膜厚における比検出能 D^* の周波数依存性

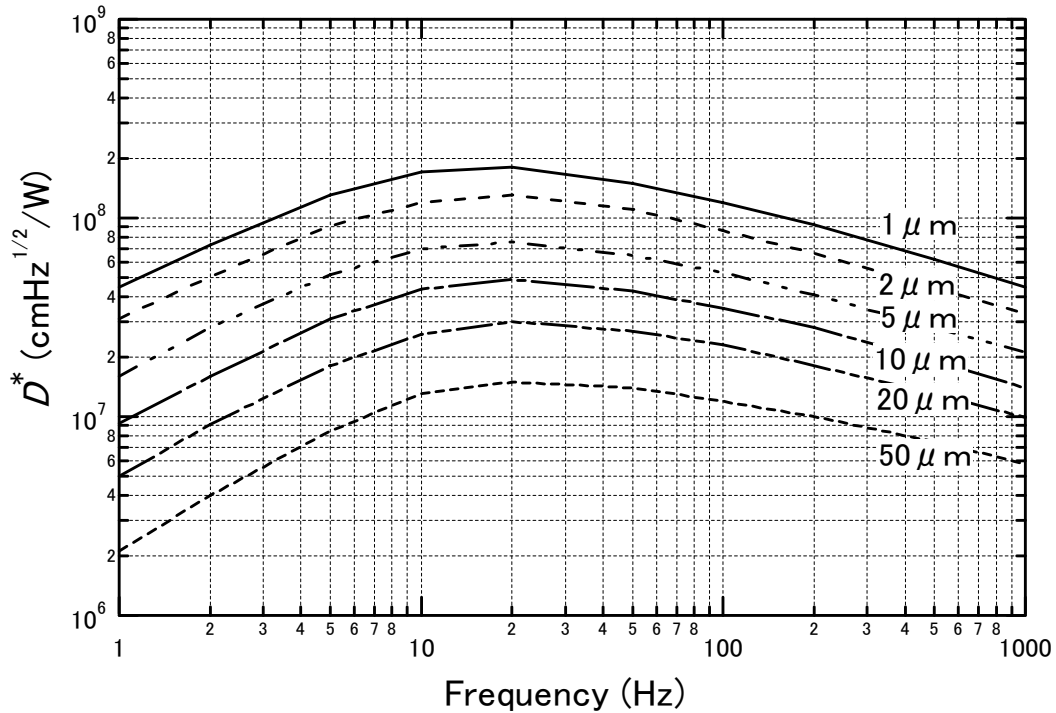


図 5-11 PbTiO₃ セラミクスを用いた際の種々の膜厚における比検出能 D^* の周波数依存性

図 5-11 に示すように PbTiO₃ セラミクスを用いた場合、 D^* は 20Hz 付近にピークを持ち周波数依存性が大きい。このため、PbTiO₃ セラミクスを焦電型赤外線センサーに用いる際には、チョッピング周波数の最適範囲が狭いためセンサーを設計する際には注意を要することがわかる。一方、図 5-10 に示すように PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜を用いた場合、比検出能 D^* の周波数特性は 10Hz から 60Hz 付近においてかなり平坦な特性を示し、チョッパーを設計する際の設計マージンが広く柔軟な設計が可能であることが判明した。

これらの特性から、PbTiO₃ セラミクスに比べ PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜は、焦電型赤外線センサー材料として非常に優れた特性を有していることが明確となった。

図 5-12 に PLT 薄膜焦電体材料を用いて実用化された非接触型体温計の概略図を示す。赤外線センサー部分にはポイント型薄膜焦電センサーが使用されており、従来の接触式体温計では測定時間が 5 分程度、予測式でも 30 秒ほど必要としていたところを、数秒で測定することが可能となった。体温の測定部位としては、接触式体温計で一般に使用されている脇下ではなく耳孔にレンズ部分を挿入することで測定誤差が少なく、従来動きが激しいために正確な測定が困難であった乳幼児

の体温を短時間で正確に測定することが可能となった。

この様に、高性能な薄膜焦電体材料を赤外線センサーに使用することによって、赤外線センサーの応用分野を医療用などにも広げることが可能となった。

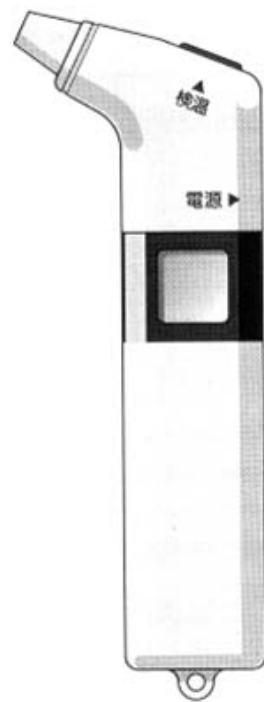


図 5-12 薄膜焦電型赤外線センサーを用いた非接触耳孔型体温計

5.4 地球観測衛星搭載用アレイ型赤外線センサー

への応用

第1章で述べたように、大気中のCO₂や、CH₄等の温暖化ガス並びにO₃、フロンガス等を地球規模でモニタリングするために人口衛星から地球の大気を観測する地球観測プラットフォーム技術衛星「みどり」(ADEOS)⁽¹⁶⁻¹⁸⁾が1996年に打ち上げられた。この地球観測衛星「みどり」には、太陽光を光源として日の出と日没に大気を透過する際の透過スペクトルを観測することで大気中の二酸化炭素や、メタン等ガス成分をモニタリングする改良型大気周縁赤外分光計(ILAS)^(16,17)が搭載されている。

次に、ILASの最も重要なセンサー部分である赤外検出器の設計仕様を表5-2に示す。

表 5-2 赤外検出器の仕様

分光方式	1次元アレイ検出器を用いた回折格子分光器
素子数	44素子
素子間隔	0.4mm
波長分解能	0.12 μ m (平均値)
素子サイズ	0.4mm \times 3.8mm
F値	4.0
チョッピング周波数	15Hz
電圧感度	300V/W
等価ノイズ入力 (NEP)	1.1nW/Hz ^{1/2}

上記仕様から比検出能 D^* を求めると

$$\begin{aligned} D^* &= A^{1/2}/NEP \\ &= 1.1 \times 10^8 \text{ (cmHz}^{1/2}/\text{W)} \end{aligned}$$

となり、高感度な焦電型赤外線センサーの開発が不可欠である。

焦電体薄膜材料を用いて1次元アレイ型センサーを構成する際には、熱容量を小さくするために、図 5-13 に示すような長方形型の焦電体薄膜の長辺側を基板で支持したブリッジ型のセンサー構造が最も適していると考えられる。

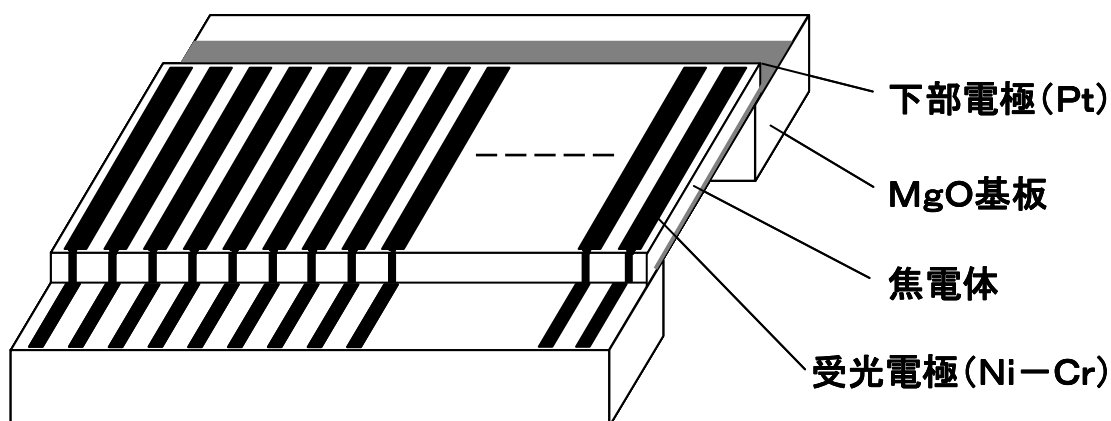


図 5-13 ILAS 用 1 次元アレイ型焦電センサーの概略図

次に、前節と同様に $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜をブリッジ型の 1 次元アレイ赤外線センサーとして用いる際の感度やノイズと膜厚、チョッピング周波数との関係について述べる。

受光部の形状として $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜は、 $17.6\text{mm}\times 3.8\text{mm}$ の長方形の板状で受光電極は、幅 $0.38\times 3.8\text{mm}$ の Ni-Cr 電極、下部電極は(100)配向した Pt 電極とし基板は(100)で壁開した MgO 単結晶基板とした。

図 5-14 に種々のチョッピング周波数 f における電圧感度 R_v の膜厚依存、図 5-15 に種々膜厚における電圧感度 R_v の周波数依存を示す。図 5-14 および図 5-15 から、各周波数ともに $2\mu\text{m}$ 以上の膜厚領域において R_v は、膜厚によらずほぼ一定値に飽和し、主にチョッピング周波数 f によって決定されることが分かる。

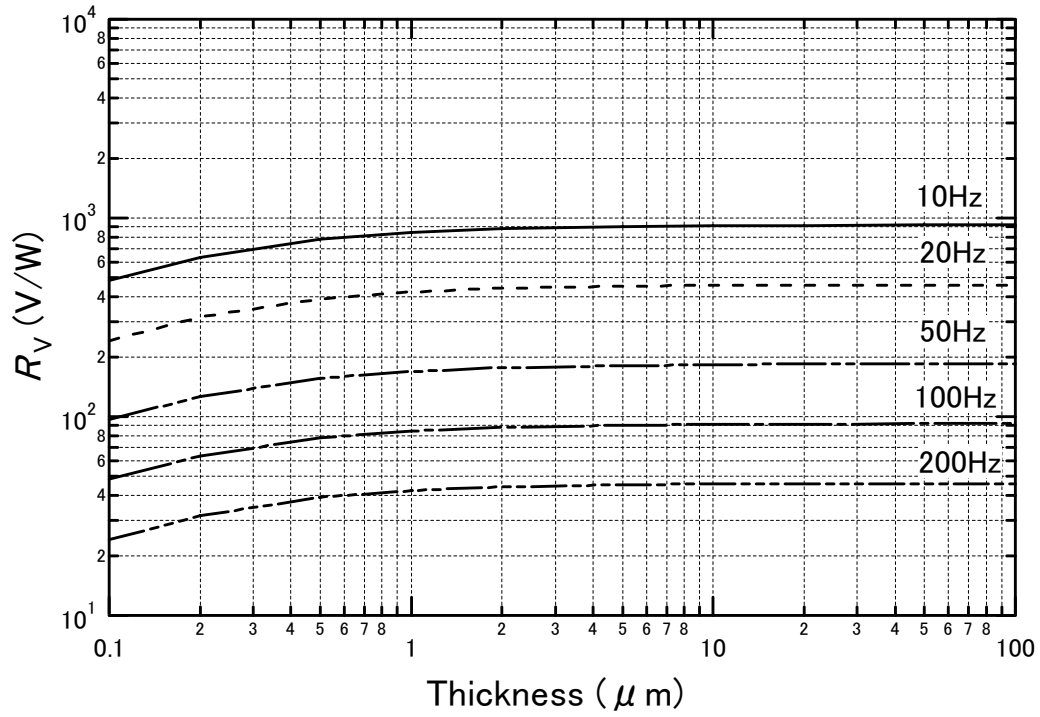


図 5-14 種々のチョッピング周波数 f における電圧感度 R_v の膜厚依存

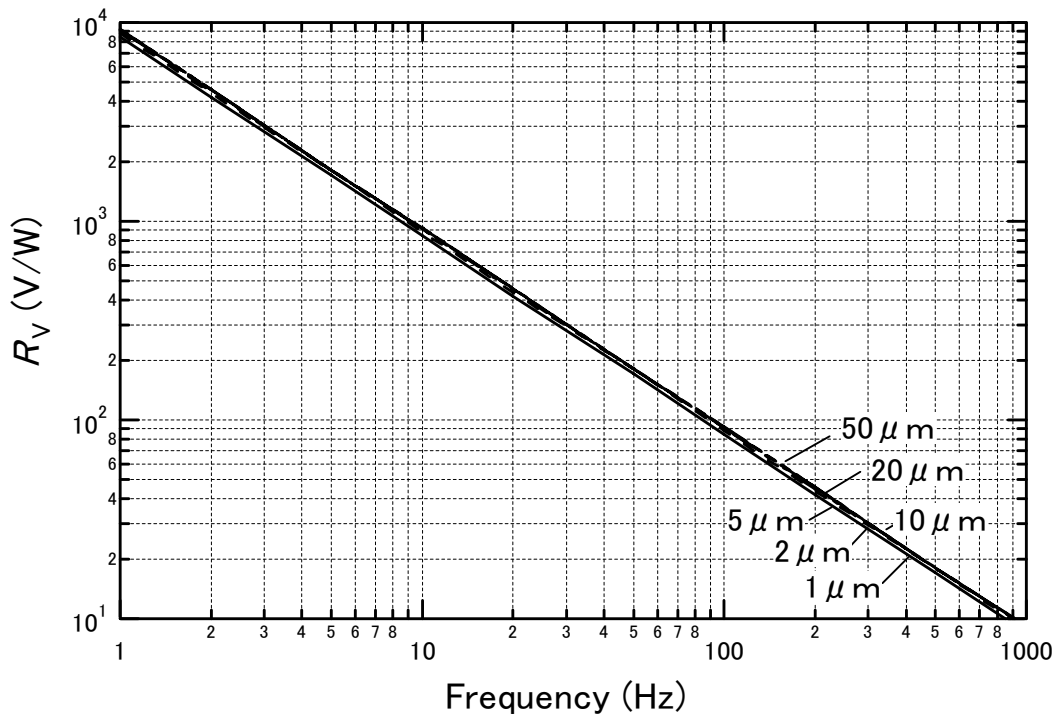


図 5-15 種々膜厚における電圧感度 R_v の周波数依存

図 5-16 に種々の膜厚における全ノイズ電圧 V_N の周波数依存性を示す。

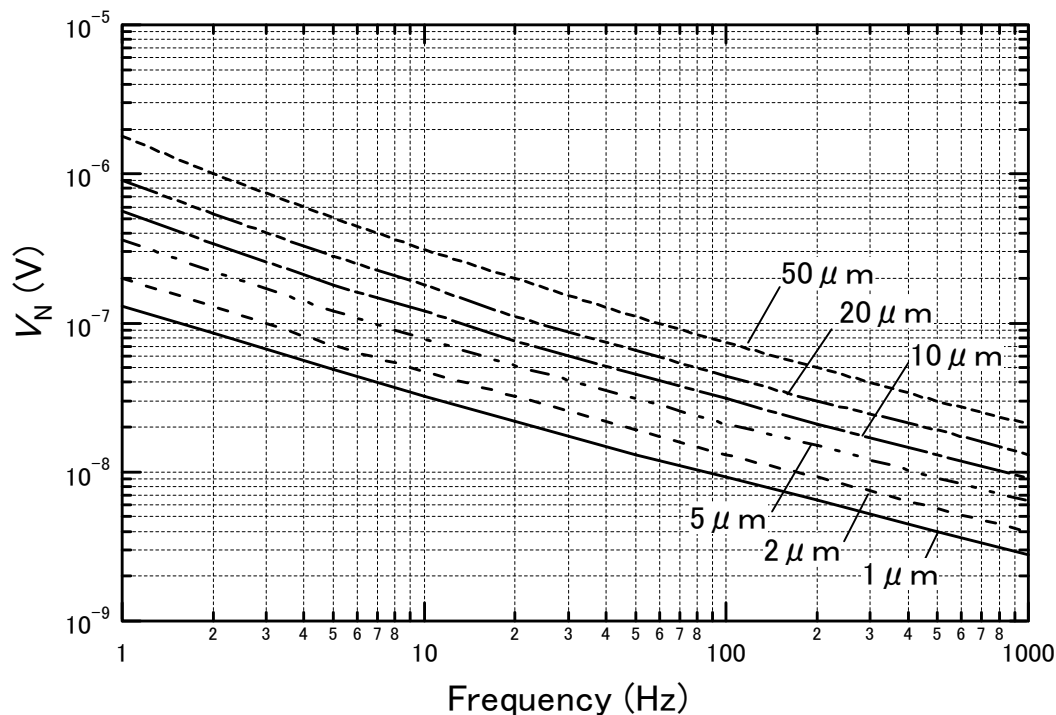


図 5-16 種々の膜厚における全ノイズ電圧 V_N の周波数依存性

図 5-16 から、1次元アレイ型赤外線センサーにおいてもポイント型赤外線センサーと同様の傾向を示し、膜厚の増加、またチョッピング周波数 f の低下とともにノイズが増加することが分かる。

図 5-17 に膜厚 $2\mu\text{m}$ における各ノイズ成分の周波数依存性を示す。図 5-17 において 1次元アレイ型赤外線センサーは、ポイント型赤外線センサー比べ全ノイズ電圧は 1 桁低く、温度ノイズ成分は入力抵抗ノイズ成分と同程度に低く、焦電型センサーとしてのノイズは主に誘電損ノイズ成分によって決まることが分かる。これは、受光部の面積がポイント型センサーに比べて 1 桁大きいためである。

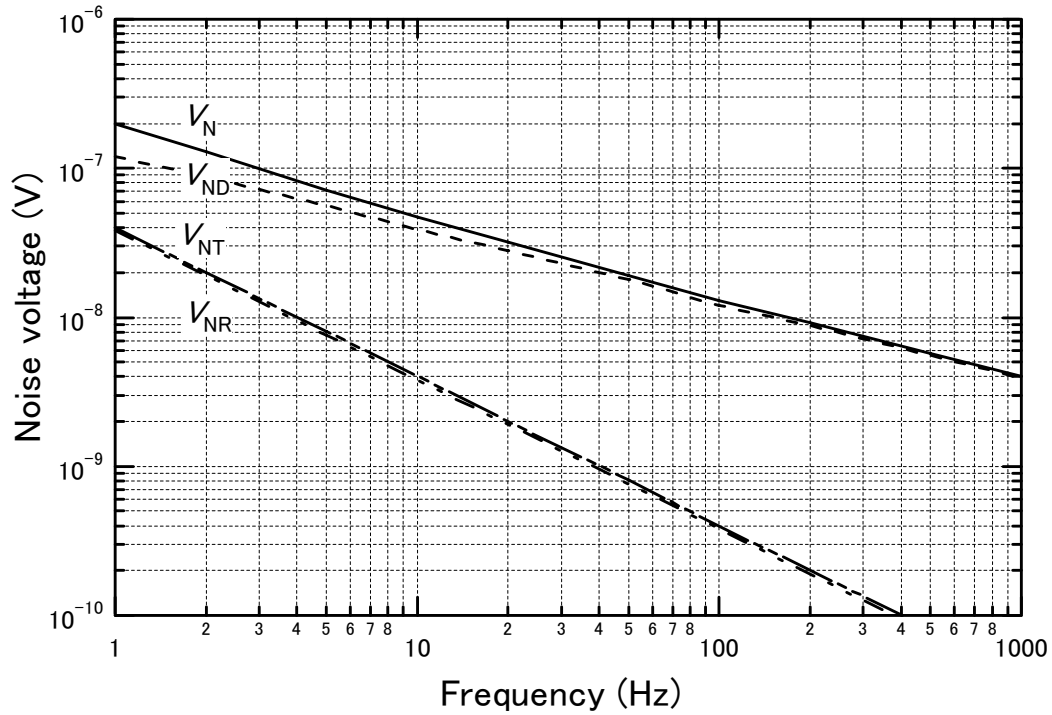


図 5-17 膜厚 $2\mu\text{m}$ における各ノイズ成分の周波数依存

次に、図 5-18 に種々のチョッピング周波数 f における比検出能 D^* の膜厚依存性を、図 5-19 に種々の膜厚における比検出能 D^* の周波数依存性を示す。また比較のため、焦電体材料として PbTiO_3 セラミクスを用いた際の種々のチョッピング周波数 f における比検出能 D^* の膜厚依存性を図 5-20 に、種々の膜厚における比検出能 D^* の周波数依存性を図 5-21 に示す。

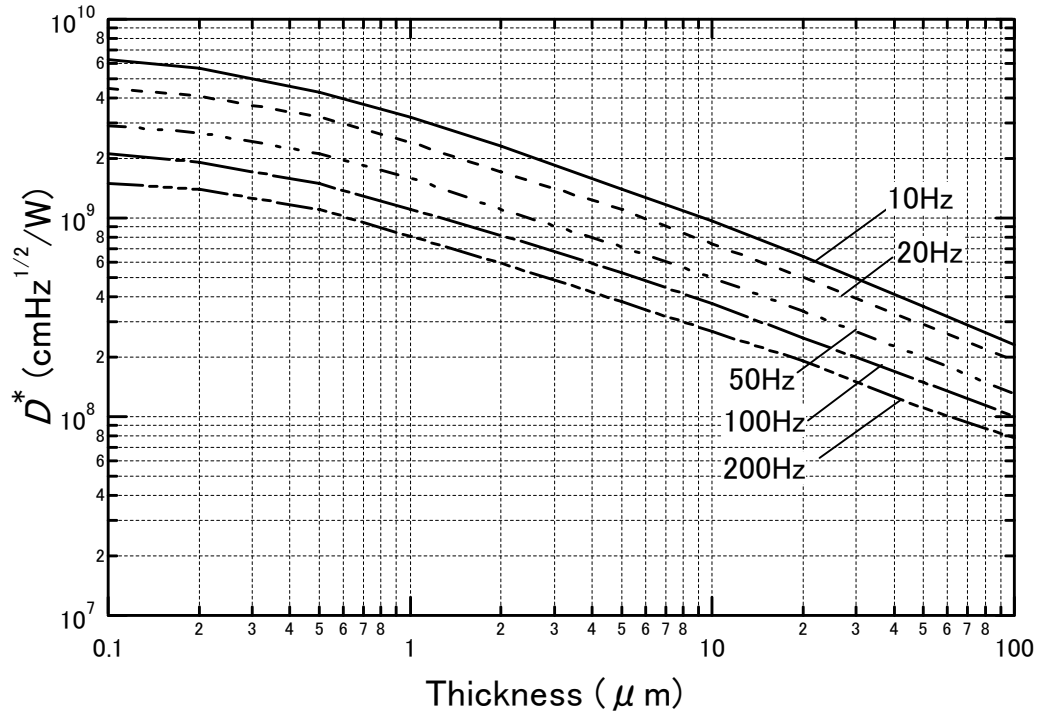


図 5-18 種々のチョッピング周波数 f における比検出能 D^* の膜厚依存性 (PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ 薄膜)

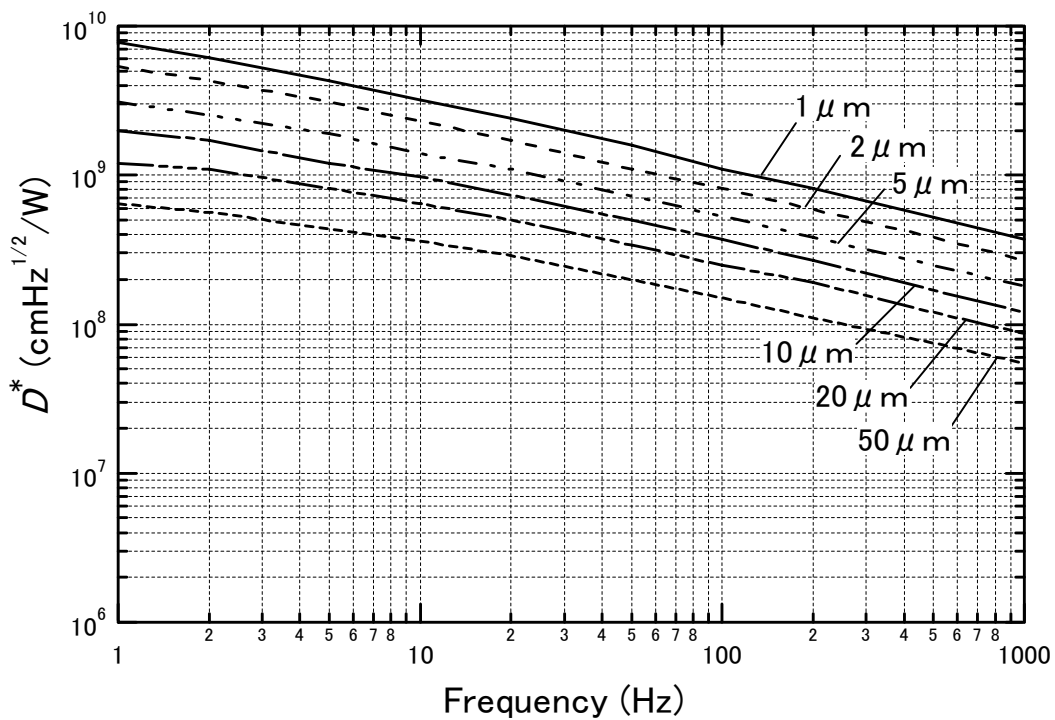


図 5-19 種々の膜厚における比検出能 D^* の周波数依存性 (PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ 薄膜)

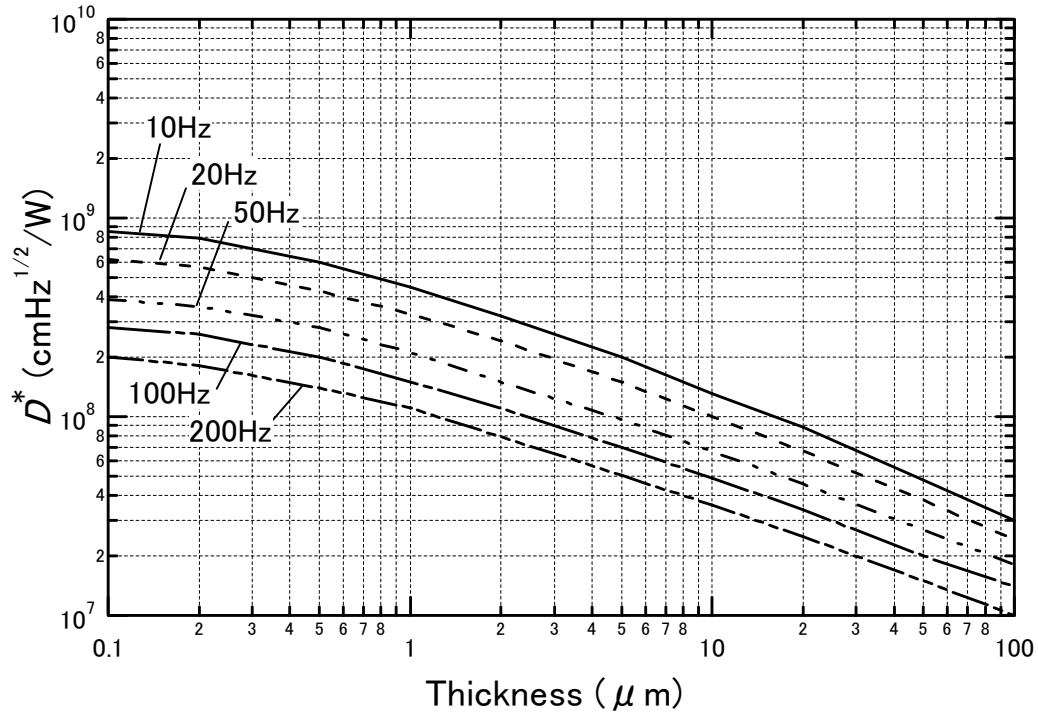


図 5-20 種々のチョッピング周波数 f における比検出能 D^* の膜厚依存性 (PbTiO₃ セラミクス)

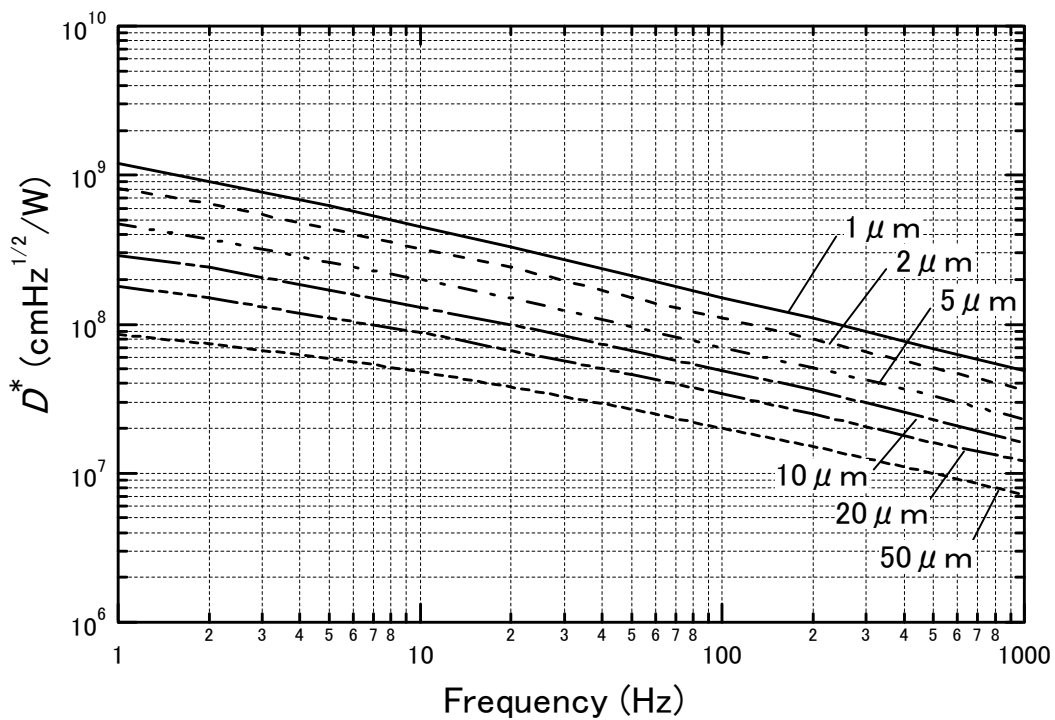


図 5-21 種々の膜厚における比検出能 D^* の周波数依存性 (PbTiO₃ セラミクス)

図 5-18 から 1 次元アレイ型赤外線センサーは、ポイント型赤外線センサー比で検出能 D^* は 1 桁程度高く、高感度化していることが分かる。また図 5-19 から 1 次元アレイ型赤外線センサー比で検出能 D^* は、ポイント型赤外線センサーとは異なり、10Hz から数十 Hz の波数域における検出能 D^* のピークは見られず、周波数の低下とともに D^* が増加する傾向がみられた。これは受光部面積の増加によってピーク位置が低周波数側にシフトしたためであり、この 1 次元アレイ型赤外線センサーにおいては、チョッピング周波数 f を減少させることで D^* を増加させることが可能である。

一方、焦電体材料として PbTiO_3 セラミクスを用いた 1 次元アレイ型赤外線センサーは、図 5-20 および図 5-22 に示すように、同一膜厚、同一周波数で比較しても $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜に比べて D^* が 1 桁低いことが分かる。また、ILAS の赤外線検出器の設計仕様であるチョッピング周波数 15Hz における D^* の値は、セラミクスの限界膜厚である 40~50 μm とすると、

$$D^*_{\text{PbTiO}_3} = 4 \sim 5 \times 10^7 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$$

程度であるのに対して、 $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜を用いた場合は、膜厚が 2~5 μm において

$$D^*_{\text{PLT+Mn}} = 1 \sim 2 \times 10^9 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$$

と、 PbTiO_3 セラミクスに比べて 2 桁程度増加することが判明した。また、このときの電圧感度 R_v は、それぞれ、

$$R_{v\text{PbTiO}_3} = 80 \sim 90 \text{ V/W}$$

$$R_{v\text{PLT+Mn}} = 500 \sim 600 \text{ V/W}$$

であり、ILAS の設計仕様における R_v および NEP から算出した D^* の値は、

$$R_v = 300 \text{ V/W}$$

$$D^* = 1.1 \times 10^8 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$$

である。このため PbTiO_3 セラミクスでは、ILAS の赤外線検出器の設計仕様を満たすことができないのに対して、 $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜を用いることによって、設計仕様を十分に満たすことが可能であることが分かる。

表 5-3 に $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ 薄膜を用いた 1 次元アレイ型赤外線センサーの基本特性を示す。

以上の結果から、 $\text{PLT}(x=0.15)$ に 1.0mol% の MnO_2 を添加した $\text{PLT}(x=0.15)+1.0\text{mol}\%\text{MnO}_2$ の高度に c 軸配向したエピタキシャル薄膜

を用いることによって、地球観測プラットフォーム技術衛星「みどり」に搭載する ILAS 用の高感度 1 次元アレイ型赤外線センサーを実現することが可能であることが明らかとなった。

表 5-3 PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜を用いた
1 次元アレイ型赤外線センサーの基本特性

	PLT+Mn 薄膜	PbTiO ₃ セラミクス
電圧感度(15Hz)(V/W)	600	90
比検出能(cmHz ^{1/2} /W)	2×10 ⁹	5×10 ⁷
素子数(本)	44	44
素子サイズ	0.4mm×3.8mm	0.4mm×3.8mm
膜厚(μm)	2	40

5.5 まとめ

本章では、前章での Mn ドープを行った PLT の *c* 軸配向膜の評価結果を受け、ポイント型赤外線センサーおよび地球観測衛星搭載用 1 次元アレイ型センサーへの適用に向けてセンサーデバイスの特性の試算評価を行い、この材料を用いた *c* 軸配向エピタキシャル薄膜が焦電型赤外線センサー用薄膜材料として非常に優れていることを示した。表 5-4 に ILAS 用 1 次元アレイ型赤外線センサーの設計仕様および PLT(x=0.15)+1.0mol%MnO₂ 薄膜を用いた 1 次元アレイ型赤外線センサーの特性を示す。本研究において得られた Mn 添加エピタキシャル *c* 軸配向 PLT 薄膜を用いることによって、ILAS の 1 次元アレイ型赤外線センサーの設計仕様を十分に満足する高性能焦電体赤外線センサーを実現することができることを示した。

表 5-4 ILAS 用 1 次元アレイ型赤外線センサー

	ILAS 設計仕様	PLT+Mn 薄膜
電圧感度(15Hz)(V/W)	300	600
比検出能(cmHz ^{1/2} /W)	1.1×10 ⁸	2×10 ⁹
素子数(本)	44	44
素子サイズ	0.4mm×3.8mm	0.4mm×3.8mm
膜厚(μm)	—	2

参考文献

- (1) 赤外線技術研究会 編；赤外線工学（オーム社 1991）
- (2) 工業調査会 編；センサー活用技術（1984）
- (3) C. B. Roundy and R. L. Byer: J. Appl. Phys. **44** (1973) 929.
- (4) C. B. Roundy: Appl. Opt. **18** (1979) 943.
- (5) H. Blackburn, H. C. Wright, R. Eddington and R. S. King: Radio Electron Eng. **42** (1972) 369.
- (6) T. Kurosawa, T. Ishigaki, A. Teranishi and K. Nakamura: Proc. 3rd Sensor Symposium (1983) 137.
- (7) K. Hashimoto, T. Tsuruta, K. Nishimura, K. Morinaka, M. Kawaguri and N. Yoshiike: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 3553.
- (8) K. Hashimoto, T. Tsuruta, K. Nishimura, K. Morinaka and N. Yoshiike: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 5964.
- (9) M. Murata and S. Ito: Proc. 2nd Sensor Symposium (1982) 45.
- (10) K. Tanaka, H. Seto, S. Ito, M. Murata and K. Wakino: Proc. 5th Sensor Symposium (1985) 47.
- (11) S. Y. Chen and I. W. Chen: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 4451.
- (12) S. G. Lee, I. G. Park, S. G. Bae and Y. H. Lee: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 6880.
- (13) K. Sumi, H. Kiu, M. Shimada, S. Sakai, S. Yamazaki M. Murai, S. Moriya, Y. Miyata and T. Nishiwaki: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 4843.
- (14) S. Kalpat, X. Du, I.R. Abothu, A. Akiba, H. Goto and K. Uchino: Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 713.
- (15) Y. Wada and R. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **15** (1976) 2041.
- (16) Y. Sasano, N. Sugimoto: Proc. IGARSS '97. **4** (1997) 2078.
- (17) T Yokota, M Suzuki, Y Sasano: Proc. IGARSS '91. **2** (1991) 939.
- (18) 鈴木 睦, 横田 達也, 笹野 泰弘: 電子情報通信学会技術研究報告 **93** (1994) 59.

第 6 章 結論

本章では、本研究で得られた結論を総括して述べる。本論文は、地球環境観測衛星に搭載する高感度赤外線センサーを開発するために、従来のセラミクス材料に対して 1 桁以上感度の高い焦電体赤外線センサー材料の創生を目的として、RF マグネトロンスパッタリング法による $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT)系焦電体材料の高品位薄膜の作製と添加物による相転移挙動の制御および 1 次元アレイセンサーへの応用に関する研究をまとめたものである。本研究では、高度に c 軸配向しエピタキシャル成長した PLT 薄膜の作製に成功し、更にこれまで成膜が困難で検討されていなかった高 La 組成の PLT 薄膜の作製にも成功し、PLT 薄膜の焦電特性を明らかにした。また、最も焦電係数が高かった PLT($x=0.15$)薄膜の焦電係数を更に向上させるために Mn 添加による改善をおこなった。その結果、従来の PbTiO_3 セラミクスに比べて焦電係数を 1 桁向上させることに成功した。この PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ 薄膜をポイント型赤外線センサーおよび 1 次元アレイ型赤外線センサーの焦電体素子として使用することで従来の PbTiO_3 セラミクスに対して 1 桁以上感度を向上させることが可能であることを明確にした。

以下に本研究によって得られた主な結論を述べる。

- (1) RF マグネトロンスパッタリング法による PLT 薄膜の作製を試み、成膜条件を最適化することで c 軸配向率 α が 90%以上の非常に配向性の良い PLT 薄膜を作製することに成功し、RHEED および TEM によって MgO および Pt 基板上にエピタキシャル成長していることを確認した。また従来、 c 軸配向が困難であった高 La 組成域の PLT 薄膜を、基板上にバッファー層として PLT($x=0.15$)薄膜を 10nm 成膜し、その上に La 濃度 $x=0.20\sim 0.30$ の PLT 薄膜を作製する二段階成膜によって c 軸配向した高 La 組成の PLT 薄膜を作製することに成功した。
- (2) 作製した種々の La 濃度の PLT 薄膜の誘電率の温度特性を、両対数軸による Curie-Weiss プロットを行い解析した結果、相転移の緩やかさを示す Diffuseness が $x=0.15$ 付近から急増し、高 La 組成域における PLT 薄膜の相転移挙動が、 $x=0.15$ 付近を境に通常の常誘電-強誘電相転移から散漫相転移へ急激に移行し比誘電率が急増すると共に、 $x=0.20$ 以上の組成域においては焦電係数が逆に低下することを明らかにした。PLT($x=0.15$)薄膜における散漫相転移の原因について

Vogel- Fulcher プロットによる解析を行った結果、活性化エネルギーが 17.9meV と小さく、酸素欠陥や Ti イオンの酸化数の変化によるリークではなく、ミクロスコピックな領域での組成の揺らぎに起因することを明らかにした。PLT 薄膜の焦電係数は La 濃度 $x=0.15$ で最大となり $\gamma=9.5\times 10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2$ であった。

- (3) 焦電係数の更なる向上と比誘電率の低減という、相反する課題を解決するために添加物による散漫相転移の抑制を試み、複数の酸化数をとることで電荷のアンバランスを補償し得る Mn に着目し、PLT($x=0.15$)に MnO_2 を 0~1.7mol%添加し c 軸配向薄膜を作製した。その結果、 MnO_2 添加量が 1.0 mol%において、焦電係数が最も向上し、 $\gamma=15.8\times 10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2$ と従来の PbTiO_3 セラミクスに対して焦電係数を 1 桁向上させることに成功した。作製した PLT($x=0.15$)+1.0mol%MnO₂ 薄膜は、Diffuseness が減少し、P-E ヒステリシスループも大きく対称的に開いて残留分極が増加し、Mn を添加することで散漫相転移が抑制されることを実証した。この様な、Mn 添加による PLT 薄膜の散漫相転移の抑制に関する研究例は、これまで報告されておらず本研究が初めてのことである。
- (4) PLT($x=0.15$)+1.0mol% MnO_2 薄膜をポイント型赤外線センサーおよび 1 次元アレイ型赤外線センサーへ応用する際に重要となる、電圧感度、ノイズ電圧、比検出能等の赤外線センサーとしての特性を試算し PbTiO_3 セラミクスと比較検討を行った。その結果、 $R_v=600\text{V}/\text{W}$ 、 $D^*=2\times 10^9\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$ と従来の PbTiO_3 セラミクスに対して、電圧感度、比検出能ともに 1 桁以上高い優れた特性をもち、地球観測プラットフォーム技術衛星「みどり」(ADEOS)に搭載する改良型大気周縁赤外分光計(ILAS)用の高感度 1 次元アレイ型赤外線センサーの設計仕様($R_v=300\text{V}/\text{W}$ 、 $D^*=1.1\times 10^8\text{cmHz}^{1/2}/\text{W}$)を十分に満たすことを明らかにした。また、この PLT 系薄膜を用いたポイント型赤外線センサーは非接触型体温計として実用化された。

最後に、本研究で得られた高品位成膜技術および高性能薄膜焦電体材料は、今後の電子デバイス開発の発展のみならず、人体センシングや車載用ナイトビジョン、環境モニタリング、リモートセンシング等、人々の暮らしを取り巻く安全で快適な社会の実現ならびに地球環境の保全技術に寄与するものと考えられる。

謝辞

本研究の遂行と論文作成にあたり、懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 塩寄忠教授に衷心よりの感謝の意を表します。

また御親切なる御討論と御教示を賜りました奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 冬木隆教授、大門寛教授、内山潔准教授に心より深く感謝致します。

本研究の場を与えて頂きましたパナソニック株式会社先端技術研究所所長 上田大助博士、パナソニック株式会社先端技術研究所ナノテクノロジー研究所ナノプロセス技術グループマネージャー 藤井映志博士に深甚なる謝意を表します。

本論文の作成にあたり、多大なる御指導と御鞭撻を頂きましたパナソニック株式会社中尾研究所技監 飯島賢二博士に心から感謝致します。

本研究の遂行にあたり、貴重な御助言、御討論と多大な御協力を頂きましたパナソニック株式会社先行デバイス開発センター 高山良一博士、パナソニック株式会社映像デバイス開発センター 竹内孝之氏、パナソニック株式会社セミコンダクター社 富田佳宏氏、故上田一朗博士、京都大学大学院工学研究科 和佐清孝博士、日頃有益な御討論を頂きましたパナソニック株式会社先端技術研究所ナノテクノロジー研究所 足立秀明博士、張替貴聖博士、パナソニック株式会社先行デバイス開発センター 北畠真博士、日頃の業務に関しまして多大な御協力を頂きましたパナソニック株式会社先端技術研究所ナノテクノロジー研究所の各氏の方々に深く感謝致します。

また学位取得にあたり温かい御指導と激励を賜りましたパナソニック株式会社役員 上野山雄博士、パナソニック株式会社 R&D 知的財産権センター 日比野純一氏、パナソニック株式会社映像デバイス開発センターPDP 開発グループマネージャー 高田祐助氏、パナソニック株式会社 AVC ネットワークス社映像・ディスプレイデバイス事業グループ PDP 先行開発グループマネージャー 北川雅俊博士に深く感謝致します。

本研究はこれら多くの方々の御指導と御協力により達成されたものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。

研究業績

1. 学術誌発表論文

- (1) “Preparation and Properties of (Pb,La)TiO₃ Pyroelectric Thin Films by RF-Magnetron Sputtering”, Nobuaki Nagao, Takayuki Takeuchi and Kenji Iijima, Jpn. J. Appl. Phys., **32** (9B), (1993) 4065-4068.
- (2) “Preparation of Pb-Based Ferroelectrics Thin Films by RF-Magnetron Sputtering Method and Their Properties”, Nobuaki Nagao, Takayuki Takeuchi and Kenji Iijima, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **14B**, (1994) 1667-1670.
- (3) “Giant pyroelectric coefficient of Mn-doped PLT thin films epitaxially grown on (001) Pt/MgO.”, Nobuaki Nagao and Kenji Iijima: to be published in Vacuum, (2009).
- (4) “Sputtering of Lead-Based Ferroelectrics”, Kenji Iijima, Nobuaki Nagao, Takayuki Takeuchi, Ichiro Ueda, Yoshihiro Tomita and Ryoichi Takayama, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **310**, (1993) 455-465.
- (5) “Preparation and properties of Lanthanum Modified PbTiO₃ Thin Films by RF-Magnetron Sputtering”, Kenji Iijima, Takayuki Takeuchi, Nobuaki Nagao, Ryoichi Takayama and Ichiro Ueda, Proc. 9th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, (1994) 53-58

2. 学会・研究会発表

- (1) 「RF マグネトロンスパッタリングによる (Pb,La)TiO₃ 焦電体薄膜の作製とその特性」, 長尾宣明, 竹内孝之, 飯島賢二: 第9回強誘電体応用会議 (1993).
- (2) “Sputtering of Lead-Based Ferroelectrics”, Kenji Iijima, Nobuaki Nagao, Takayuki Takeuchi, Ichiro Ueda, Yoshihiro Tomita and Ryoichi Takayama: Material Research Society Symposium (1993)

- (3) “Preparation of Pb-Based Ferroelectrics Thin Films by RF-Magnetron Sputtering Method and Their Properties”, Nobuaki Nagao, Takayuki Takeuchi and Kenji Iijima: The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials (1993)
- (4) “Preparation and properties of Lanthanum Modified PbTiO₃ Thin Films by RF-Magnetron Sputtering”, Kenji Iijima, Takayuki Takeuchi, Nobuaki Nagao, Ryoichi Takayama and Ichiro Ueda: The 9th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (1993).

3. その他発表論文

- (1) “Dielectric Relaxations of Ethylene Ionomers.”, Shinichi Yano, Nobuaki Nagao, Masayuki Hattori, Eisaku Hirasawa and Kenji Tadano, *Macromolecules* **25** (1) (1992) 368-376.
- (2) “Effects of Water Sorption on the Structure and Properties of Ethylene Ionomers.”, Shoichi Kutsumizu, Nobuaki Nagao, Kenji Tadano, Hitoshi Tachino, Eisaku Hirasawa and Shinichi Yano, *Macromolecules* **25** (25) (1992) 6829-6835.
- (3) “Dielectric Relaxation Studies on Water Absorption of Ethylene Ionomers.”, Shinichi Yano, Kenji Tadano and Nobuaki Nagao, Shoichi Kutsumizu, Hitoshi Tachino and Eisaku Hirasawa, *Macromolecules*, **25** (26) (1992) 7168-7171
- (4) “Development of Ag Fence Electrode Structure PDP without ITO”, Nobuaki Nagao, Naoki Kosugi, Toru Ando, Yusuke Takata, Masaki Nishimura, Keisuke Sumida and Shinya Fujiwara, Proc. 9th IDW2002 (2002).
- (5) “Development of Plasma Display Panel using Ag Fence Electrode Structure without ITO.”, Nobuaki Nagao, Toru Ando, Shinya Fujiwara, Hideki Ashida, Daisuke Adachi, Proc. ICCE2003, (2003) 17-19.