

(千葉大学学位申請論文)

ガラスが関与した強誘電体材料に
関する研究

2006年7月

千葉大学大学院 自然科学研究科

物質高次科学専攻 応用化学講座

砂原一夫

目次

まえがき	1
第1章 序論	4
1. 1 研究の背景	5
1. 1. 1 強誘電体について	5
1. 1. 2 ガラスについて	11
1. 1. 3 ガラスの結晶化について	17
1. 2 本研究の目的	25
1. 3 本論文の構成	26
参考論文	27
第2章 ガラスからの結晶析出によるチタン酸ビスマス粒子 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 板状粒子の合成と薄膜への応用	33
2. 1 はじめに	34
2. 2 緒言	35
2. 3 実験方法	40
2. 4 結果と考察	56
2. 5 結論	76
参考論文	78
第3章 ガラスからの結晶析出によるチタン酸バリウム (BaTiO_3) ナノ粒子 の合成	81
3. 1 はじめに	82
3. 2 緒言	83
3. 3 実験方法	85
3. 4 結果と考察	96

3. 5	結論	113
	参考論文	114
第4章	Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ (BST)ナノ粒子とシリカガラスを用いた低温焼成可能な誘電体薄膜の開発	116
4. 1	はじめに	117
4. 2	緒言	120
4. 3	実験方法	123
4. 4	結果と考察	129
4. 5	結論	139
	参考論文	140
第5章	結論	142
5. 1	本研究の結論	143
5. 2	本研究の応用分野	147
5. 3	本研究で開発した合成法の一般化	148
5. 4	あとがき	149
5. 5	本研究に関連した論文発表	150
5. 6	本研究に関連した口頭発表	151
5. 7	謝辞	152

まえがき

科学技術の発展は新しい機能性材料の開発に支えられてきたと言って過言ではない。特に発展目覚ましいマイクロエレクトロニクス産業で重要な材料は、チタン酸バリウム (BaTiO_3 、以下 BaTiO_3 と表記) やチタン酸ジルコン酸鉛固溶体 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、以下 PZT と表記) などの強誘電体材料である。 BaTiO_3 や PZT は結晶中に分極を示す強誘電体であり、積層コンデンサー、周波数フィルター、圧電着火素子、超音波発振子など、急速に応用が進んでいる。

強誘電体材料の特性はその結晶構造に起因しており、結晶性を有することが電磁氣的機能の発現につながっている。そのため電磁氣的機能の改善には結晶性のコントロールが要求される。現在では、 BaTiO_3 や PZT、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3 、以下 LiNbO_3 と表記)、ビスマス層状構造強誘電体 (Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics、以下 BLSF と表記) に添加剤を加えて他の結晶相を析出させたり、結晶の分極方向を変化させたりすることにより特性を改善する研究が多数行われている。

社会からは更なる改良が要請されており、これからの強誘電体の研究方向を考えると、①低温焼結性、②結晶配向制御、③ナノ粒子原料、④非鉛化が重要である。

①の低温焼結性については、生産に伴うエネルギーコストの削減に貢献するだけでなく、低温焼結により材料コストの低減や省資源に貢献する。たとえば、強誘電体と金属電極が交互に積層されている積層セラミックコンデンサーの用途では高温で安定なパラジウム (Pd) を内部電極に用いているのを、強誘電体層を低温焼結化することにより、融点の低い銀 (Ag) 電極やニッケル (Ni) 電極を使用可能にしようとする研究がなされている。このため高価で資源の枯渇が心配されているパラジウム金属の使用を抑え、安価なニッケル金属に電極材料が置き換えが可能になる。また、半導体チップ上に強誘電体を薄膜形成してオンチップコンデンサーや不揮発性メモリー (Ferroelectric Random Accesses Memory、以下 FRAM と表記) を開発しようとする研究が多数なされている。その場合、半導体チップの熱ダメージを防ぐため出来るだけ低温で薄膜を作製する技術が求められている。このように低温焼結化は省エネルギー、省

資源、コスト低減、高性能デバイスの開発に大きく貢献する。

②の結晶配向制御については、以下に示すような理由により重要である。一般的に焼結後の強誘電体中の自発分極の向きはランダムであるため、焼結体全体では分極を示さない。そのため焼結体中のランダムに向いた分極方向を高電圧をかける事により矯正する分極処理が行われている。そこで自発分極の向きを揃えて焼結することが出来れば、分極処理工程を省略でき、生産性が向上する。そのため分極処理をしなくて済む結晶配向制御技術が求められている。また、ビスマス層状構造強誘電体のように、a、b 軸方向と c 軸方向で自発分極の値が極端に異なる材料がある。その場合、分極の方向を揃えて調製する必要がある。そのため BLSF の板状粒子を作製し TGG (Templated Grain Growth) 法によっては配向性焼結体を得る研究がなされている。このような配向性焼結体を作製する技術は高精度発振子やセンサーへの応用が期待されている。

③のナノ粒子原料については、以下に示すような理由により重要である。携帯電話等の小型電子機器の発展の伴い小型で高容量の積層セラミックコンデンサーへの社会的ニーズが高まっている。そのため定格電圧 16V の積層セラミックコンデンサーの強誘電体層の厚みが 3 μ m まで薄くなってきている。携帯電話用の薄型チップコンデンサーでは強誘電体層の厚みが 1 μ m 以下の積層セラミックコンデンサーが開発されている。1 μ m (1000nm) 以下の強誘電体層の厚みを安定的に実現するため、原料粒子としては粒子径が 100nm 以下の原料粉末の開発が期待されている。さらに原料粉末の粒子径を 100nm 以下にすることによる低温焼結効果も期待されている。

④の非鉛化については、環境負荷の低減を考えて鉛やその他有害な元素を使わない強誘電体材料が求められている。環境問題を考えた場合、自明の理である。

一方、ガラスは古くから人類の発展を支えてきた材料である。その歴史は、古代エジプトの墳墓からガラス製の容器が出土するところまでさかのぼる。それ以来、人類はガラスの持つ光の透過性を利用しようと努力を重ねてきた。

現在では、建築用ガラス、自動車用強化ガラス、防犯用合わせガラス、液晶ディスプレイ用ガラス、光学レンズ、光ファイバー、調光ガラス、偏向ガラス

など、光の透過性に着目した多数の工業製品が開発されている。その他の応用はガラスの持つ低温融着性を利用した封止ガラスなどに限られている。

しかしながら、ガラスは他の材料に見られない特異な性質を有している。それは室温での安定なアモルファス状態や非平衡状態、高粘性状態、溶解性、低温融着性などである。これらガラスのもつ特異な性質を強誘電体材料の製造に応用しようという研究は、これまでにない新しい試みである。

本研究では、ガラスのもつ特異な性質を強誘電体材料の製造に応用することを試みた。具体的には非鉛系の強誘電体材料に関してガラスの持つ特性に着目し、①結晶配向原料の製造、②粒子径 100nm 以下の超微粉末原料の製造、③低温焼結性を追究した。

第1章 序論

1. 1 研究の背景

1. 1. 1 強誘電体について

物質に静電場を加えるとき、電気分極を誘起し、直流に対し電流を阻止するが交流の電流を通す働きをする物質を誘電体と呼ぶ¹⁾。理想的には誘電体は電荷を輸送しない。物質に静電場を加えると、電子分極、イオン分極、双極子分極、空間電荷分極など色々な分極を生じるが、電場により正電荷と負電荷が相対的に生じる。そのため誘電体は電荷を蓄積することができる。これを利用して記憶素子(DRAM: Dynamic Random Access Memory)が開発されている。誘電体において現実には表面付着物や格子欠陥などがキャリアを生じ、電荷のわずかな輸送が起こるため蓄積された電荷は徐々に減少する。そのため、このような記憶素子では、一定時間ごとに再書き込みを繰り返す必要がある。DRAMのD(Dynamic)はこの動作を指している。

結晶は対称性により 32 の結晶群に分類されるが対称中心を持った 11 晶族および第 29 晶族 (Sch 記号で 0) には圧電性がなく、残りの対称中心を持たない 20 晶族のうち導電性がないものが圧電体 (Piezoelectricity) である²⁾。圧電性を示す 20 晶族の内、対称性の低い 10 晶族は初めから分極している。この分極を自発分極 (Spontaneous Polarization ; 以下自発分極と表記) と呼ぶ。自発分極は一般的に温度の関数であり、熱を加えると分極の状態が変化し電流が流れたり、電圧が生じたりする。この現象を焦電性 (Pyroelectricity) と呼ぶ。焦電性結晶の内、外部電場により自発分極の向きを変えることができる性質を強誘電性 (Ferroelectricity) と呼ぶ。従って強誘電体は圧電体でもあり焦電体でもある。誘電体、圧電体、焦電体、強誘電体の関係を Fig. 1.1 に示す。

強誘電体は温度上昇により常誘電相に転移する。この温度をキュリー一点 (Curie point)³⁾ と呼ぶ。誘電率はキュリー一点付近で最大値を示すことが知られている。強誘電体としてよく知られている化合物にチタン酸バリウム (以下 BaTiO_3 と表記) がある。 BaTiO_3 はペロブスカイト型構造を持ち一般式 ABO_3 で示される。 BaTiO_3 の強誘電性はその結晶構造に起因している。 BaTiO_3 は室温 (25°C 付近) で正方晶 ($a_0=3.9947$, $c_0=4.0336$, $c/a=1.0093$)⁴⁾ で、面心位置に O^{2-} が配置し、コーナー位置に Ba^+ が配置し、体心位置に Ti^{4+} が配置した構造をもち、体心

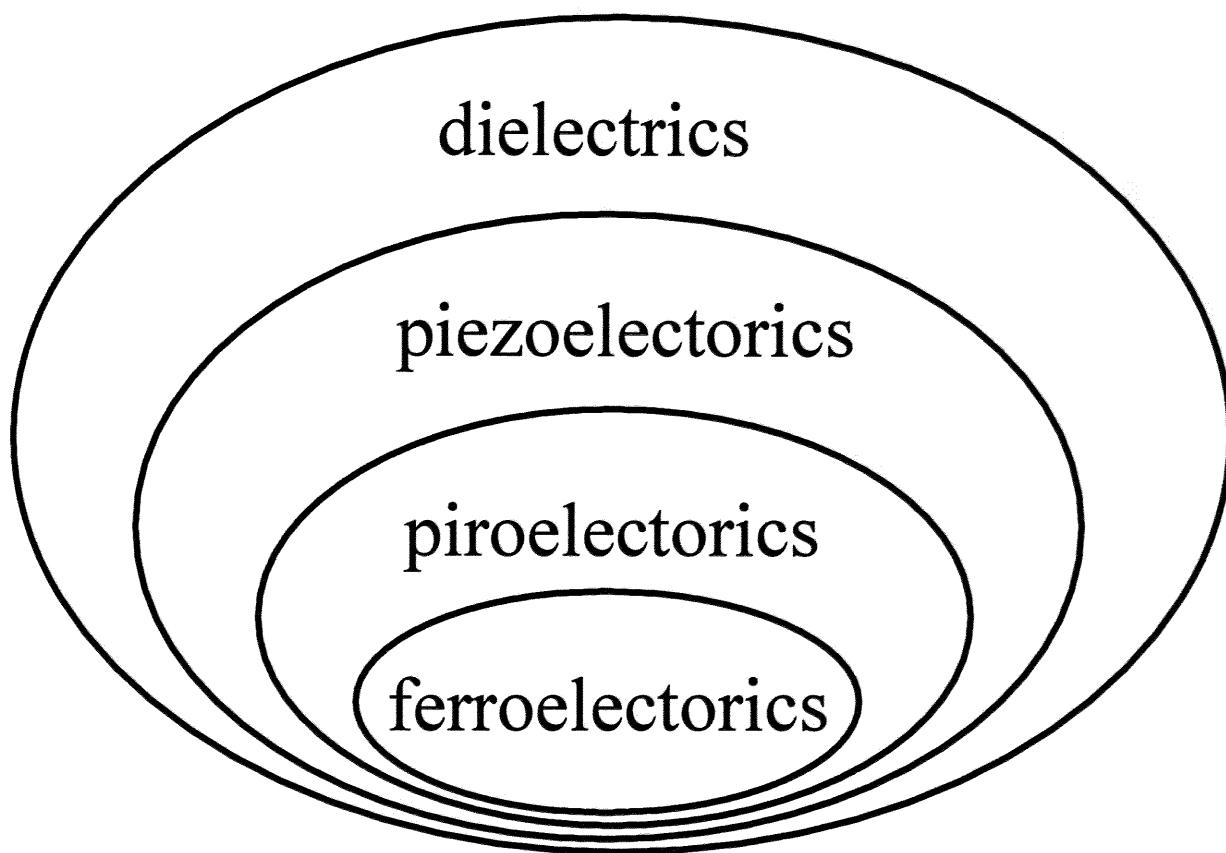


Figure 1.1 Relation among dielectrics, piezoelectrics, piroelectrics and ferroelectrics.

位置の Ti^{4+} が中心からわずかに変位することにより自発分極を生じる。 BaTiO_3 は自発分極に起因して高い誘電率を有するためコンデンサー材料として広く応用されている。 BaTiO_3 のペロブスカイト型構造の模式図を Fig. 1.2 に示す。

強誘電体の性質を記憶素子に応用しようとする研究⁵⁾⁻¹⁶⁾が行われている。これは半導体チップ上に強誘電体薄膜を形成し、強誘電体の分極の向きの違いを 0 と 1 の信号として捉え、情報を記憶する素子である。自発分極の向きは長時間保持することができるため一定時間ごとの再書き込みが不要となる。そのため RF-ID タグや IC カードなどに応用が期待されている。このような強誘電体を利用した記憶素子を FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) と呼ぶ。

強誘電性を示す代表的な化合物には、チタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 、以下 PZT と表記) および、これに第三成分を添加した固溶体系、ニオブ酸アルカリ ($\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$) 系、タンタル酸アルカリ ($\text{KTaO}_3\text{-NaTaO}_3\text{-LiTaO}_3$) 系、三方晶構造を持つアルミン酸ランタン (LaAlO_3) 系、斜方晶構造を持つ鉄酸ガドリニウム (GdFeO_3) 系、ビスマス層状構造を持つチタン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、以下 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と表記) 系およびその誘導体 ($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ 他) などが知られている¹⁷⁾。特に PZT は優れた圧電材料として、圧電スピーカー、圧電着火素子、超音波振動子として広く使われている。しかし PZT は鉛化合物であるため環境負荷物質として使用規制の方向で検討されており、その代替物質の研究が活発化している。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系化合物は次世代圧電体材料¹⁸⁻²²⁾や FRAM 材料⁷⁻¹⁶⁾として活発な研究がされている。その理由は鉛を含有せず、キュリー温度が 675°C と高く、大きな自発分極 ($P_s \approx 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) を持つためである。その研究の方向は結晶配向技術と薄膜形成技術に関してである。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶構造の模式図を Fig. 1.3 に示す²³⁾。

次世代圧電体材料として $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を応用する場合、結晶軸方向による自発分極値の違いを考慮する必要がある。S. E. Cummins ら²⁴⁾は、単結晶の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の自発分極は c 軸方向は $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と低いが、a 軸と b 軸方向は $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と高いと報告している。このように自発分極の値が結晶軸に対して異なっているため、

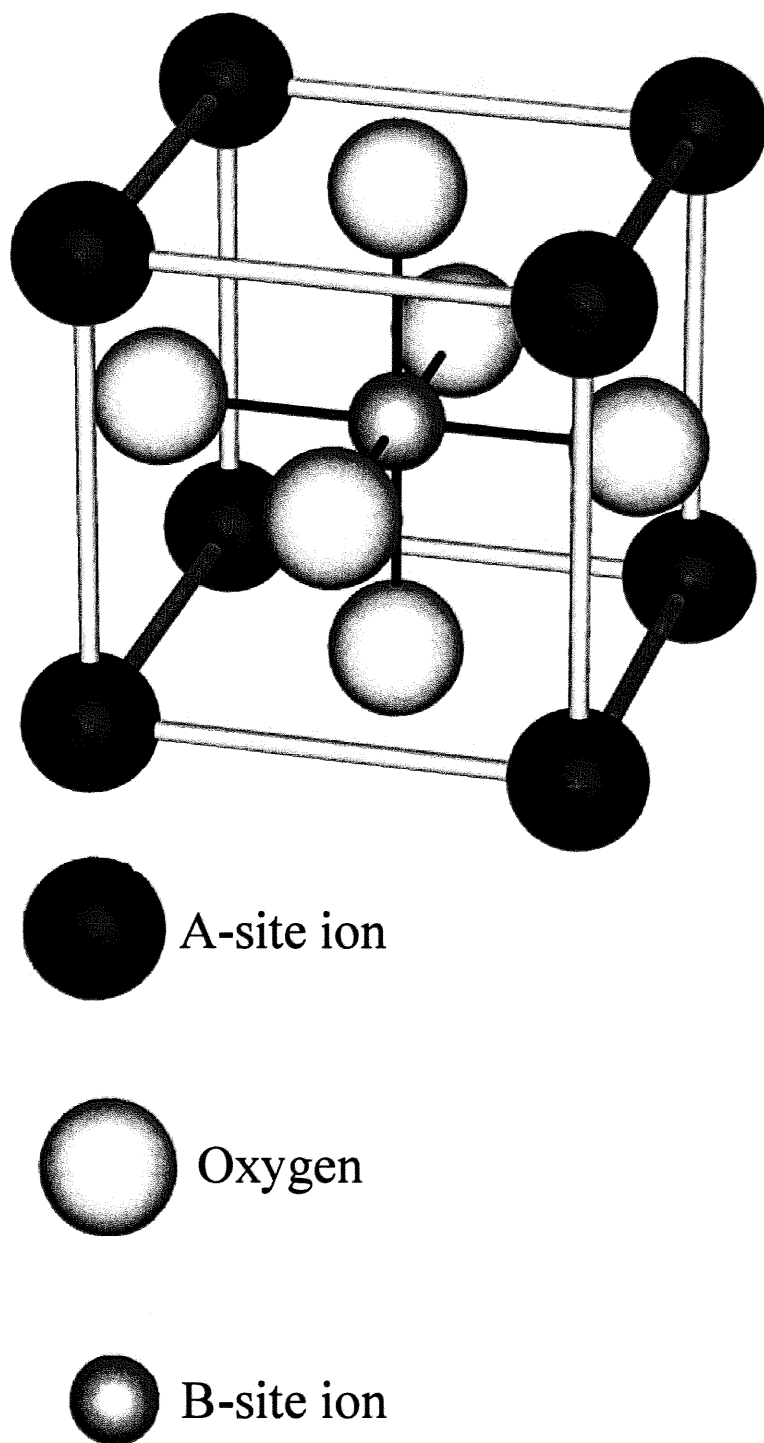


Figure 1.2 Scheme of perovskite structure.

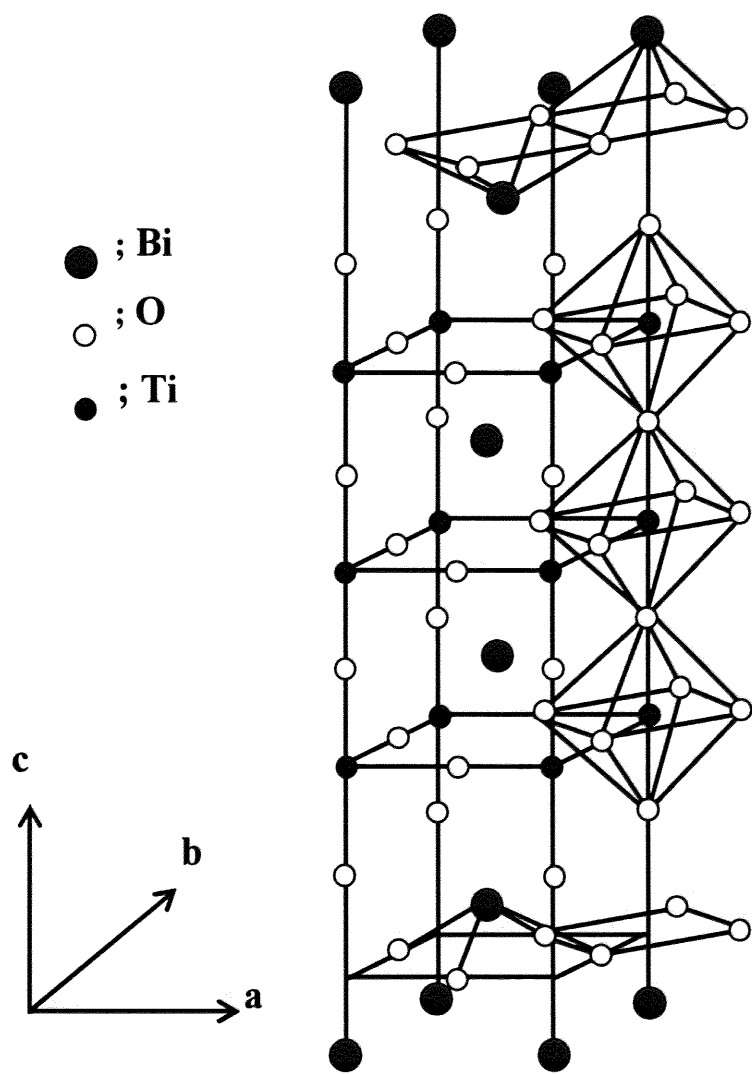


Figure 1.3 Scheme of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ structure.

原料粉をプレスして焼結する通常の合成法では結晶軸の方向がランダムに向いてしまい、a、b軸方向の高い自発分極を生かすことが出来なくなる。そのため、板状で配向しやすい原料を用いてテープキャスト成形し焼成することによって粒界配向セラミックスを作製する Templated Grain Growth (TGG) 法²⁵⁾の研究が行われている^{21, 22)}。

H. Ogawa ら²¹⁾は、原料に板状の配向しやすい粒子を用いてテープキャスト成形し焼成する TGG 法を用いて $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の粒界配向セラミックスを作製した。粒界配向セラミックスの電気機械結合定数 k_{15} が 2 倍に向上したと報告している。

これらの TGG 法では、原料に焼結し易く、かつ配向しやすい形状の粒子を用いることが必要である。そのため、板状や針状の粒子を作製する研究²⁶⁻³¹⁾がなされている。T. Kimura ら³¹⁾は、アルカリ熔融塩中で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末を析出合成する研究を行い、粒子径が数 μm の板状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子を合成したと報告している。しかしアルカリ不純物の混入が心配されている。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は次世代の強誘電体ランダムアクセスメモリー (FRAM) への応用も期待されている。そのため結晶配向した薄膜を作製する多くの研究⁷⁻¹⁶⁾がなされている。その薄膜形成方法は、Sol-Gel 法、MOCVD (Metal Organic chemical Vapor decomposition) 法、レーザーアブレーション法など多岐にわたるが結晶配向薄膜を作るためにバッファ層を形成して、その上にエピタキシャル成長させて結晶配向薄膜を得る研究が多い。M. Nakamura ら⁸⁾は、Si-wafer 上に (111) 面に結晶配向した TiO_2 のバッファ層を形成し、その上に MOCVD 法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を作製したところ、a、b 軸に結晶配向した薄膜が得られたと報告している。さらに P-E (Polarization-Electric field) ヒステリシスを測定し FRAM への応用を示唆している。このような強誘電体薄膜の研究は具体的な商品開発ニーズに基づいたものが多く、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜では RF-IC タグや IC カードへの応用が期待されている。そのほかにも BaTiO_3 薄膜³²⁻⁴³⁾ではオンチップコンデンサーへの応用が期待されている。

他方、近年、高純度で結晶性の高い BaTiO_3 のナノ粒子を作製する研究⁴⁴⁻⁴⁹⁾が精力的に行われている。これは携帯電話など携帯電子機器に使用されている多層セラミックスコンデンサーの小型化が進み、誘電体層の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下⁵⁰⁾

になってきたため、粒径 100nm 以下の原料粉末が必要とされてきたためである。S. Kodama ら⁴⁴⁾は、ガス蒸発法によるナノサイズの BaTiO₃ の粉末合成を報告している。彼らによるとガス蒸発法により 50nm 以下の BaTiO₃ 粒子が合成でき、結晶型は正方晶型であったと報告している。しかし、真空プロセスであるガス蒸発法ではコスト高や大量生産が難しいと言う問題がある。

このように強誘電体の研究は、実際の社会的ニーズに基づいて行われるものが多い。今後も社会の発展と共に進んで行くものと考えられる。

1. 1. 2 ガラスについて

結晶を形作っていない固体状態を非晶体（アモルファス）と呼ぶ。融液を冷却すると、ある温度で結晶になるのが一般的である。しかし融液を急速に冷却すると結晶化せず過冷却液体（Supercooled Liquid）となる場合がある。この融液の冷却に伴う結晶化と過冷却液体をモル容積（1 mol 当りの体積）と温度の関係で説明すると次のようになる。融液を冷却してゆくと融液中の原子分子の運動量が低下するためモル容積は連続的に低下する。冷却が進み結晶化が起こると不連続なモル容積の変化が観測される。一般的には融液中で三次元的に自由運動していた原子分子が規則的に配列した結晶に変化するため急激なモル容積の減少が起こる。この不連続なモル容積の変化を起こす温度を凝固点（融点 T_m ）という。融液が冷却時に凝固点を過ぎても結晶化しない状態を過冷却液体と呼ぶ。過冷却の液体はさらに温度が下がると融液中の原子分子の運動量が低下するため粘度が増大し外力で変形しにくい状態（粘度が 10^{12} から 10^{13} poise 程度⁵¹⁾、すなわち見かけ上の固体となる。過冷却の液体が結晶化せずに見かけ上固体化した状態は、構成する原子分子が規則性を持たない非晶体（アモルファス）となる。非晶体のうちガラス転移点を示すものを一般的にガラスと呼ぶ。Fig. 1.4 に融液のモル容積と温度の関係を示す⁵¹⁾。融液の冷却時に結晶化が起こらないと、ある程度温度が下がるまで、モル容積は液体の熱膨張係数に従い直線的に減少する。ある程度以上温度が下がるとモル容積は結晶の熱膨張係数に従い直線的に減少する。この過冷却液体の直線と低い温度での直線が交わる温度をガラス転移点と呼び T_g (Glass transition temperature) で示される。

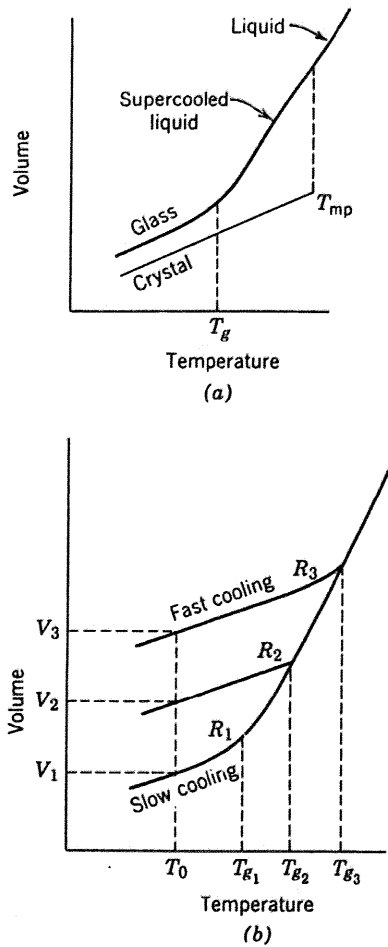


Figure 1.4 Schematic specific volume temperature relations.⁵¹⁾

(a) relations for liquid, glass, and crystal

(b) glasses formed at different cooling rate

$$R_1 < R_2 < R_3$$

金属は結晶化しやすいため非晶体（アモルファス）を得るためには急激な冷却を必要とするが、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）は結晶化しにくく容易にガラスになりやすい物質として知られている。シリカガラス（ SiO_2 ）は酸素と結合した配位四面体（ SiO_4 ）を構成し、配位四面体の頂点の酸素を他のケイ素（ Si^{4+} ）と共有している構造をとる。この配位四面体の頂点の酸素を他の配位四面体と共有する構造は結合角の自由度が 120° から 180° と大きい⁵²⁾。これによりケイ酸塩ガラスは不規則な網目構造を形成し、結晶化しにくくガラスとなりやすい性質を示す。配位四面体の Si-O-Si 結合角の模式図を Fig. 1.5 に示した⁵²⁾。このような配位多面体を形成するイオンを網目形成体（Network Former）と呼び、B, Si, Ge, Al, P, V, As, Sb, Zr が網目形成体となりえる。ケイ素イオン（ Si^{4+} ）のイオン半径に比較して、比較的大きなイオン半径を有する陽イオンは網目構造の中で電気的中性を保つ形で存在し、網目の形成に関与しない酸素イオンを生成させる。そのため網目構造を変化させガラスの物性値（たとえば熱膨張係数、軟化点など）が変化する。このような元素を網目修飾体（Network Modifier）と呼び、La, Sn, In, Pb, Mg, Li, Zn, Ba, Ca, Sr, Na, K などが網目修飾体となりえる。Ti, Zn, Pb, Al, Th, Be, Zr, Cd などは網目形成体とも網目修飾体ともなりえるため中間体（Intermediates）と呼ばれる。ガラスの網目構造と網目修飾体の模式図を Fig. 1.6 に示した⁵³⁾。

ガラスは網目構造の不規則な連続体と考えられX線回折法で調べるとハロー図形が示され鋭い回折ピークは示されない。結晶の場合は構成する原子が周期性のある規則的な配列を持っているため回折図形に規則性を持った鋭いピークが示されるが、ガラスの場合は短距離秩序はあるが鋭いピークを示すほどの長距離の規則性がないため本来の結晶が持つピーク付近にハロー図形を示すと考えられている。B. E. Warren ら⁵⁴⁾はシリカガラスのハローピーク幅からシリカガラスは $7\sim 8\text{\AA}$ の結晶子の不規則な集まりであると報告している。ゲルのような不連続な粒子から成り立っている場合もハロー図形を示すことがある。Fig. 1.7 にクリストバライト、シリカガラスのX線回折図形を示す。

ガラスは熔融温度により粘度調整が容易で成形しやすい。また一般的にはガラスは結晶粒や結晶粒界を持たないため光学散乱を起こしにくく透明となりや

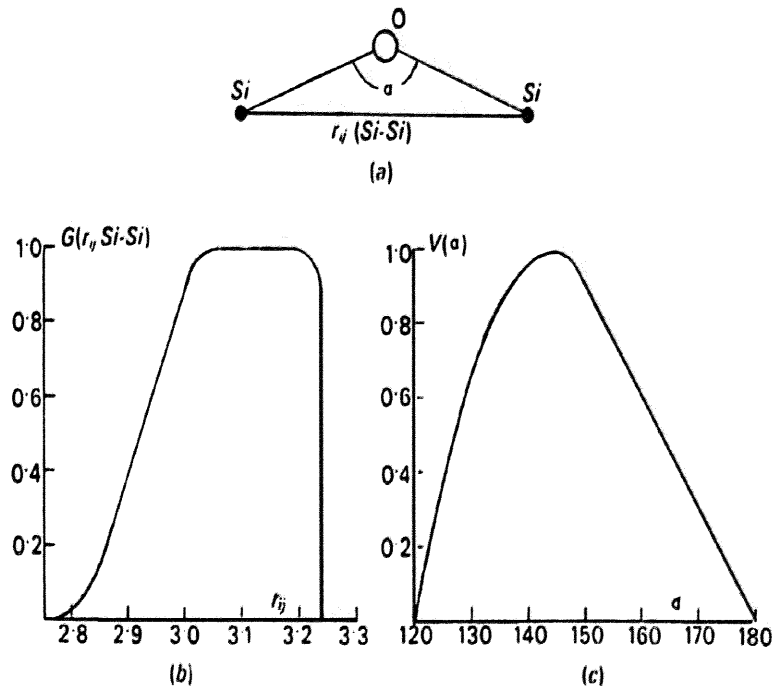


Figure 1.5 The Si-O-Si bond angle α .⁵²⁾

- (a) the relation between α and the Si-Si distance
- (b) the distribution function $G(r_{ij})$ for the Si-Si distance
- (c) the distribution function $V(\alpha)$

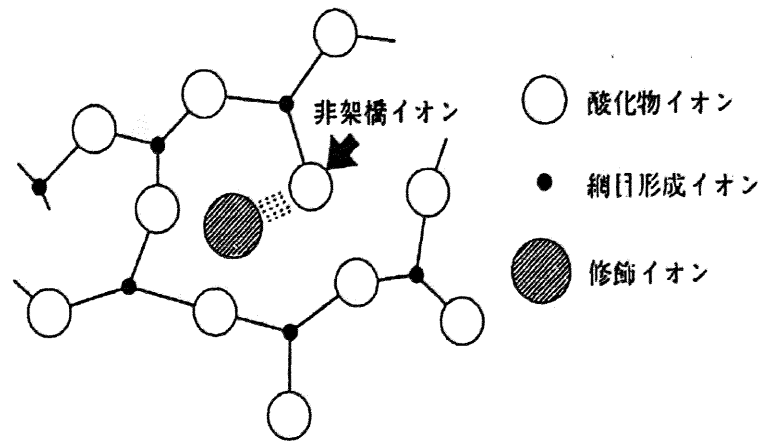


Figure 1.6 Schematic representation of the structure of a glass.⁵³⁾

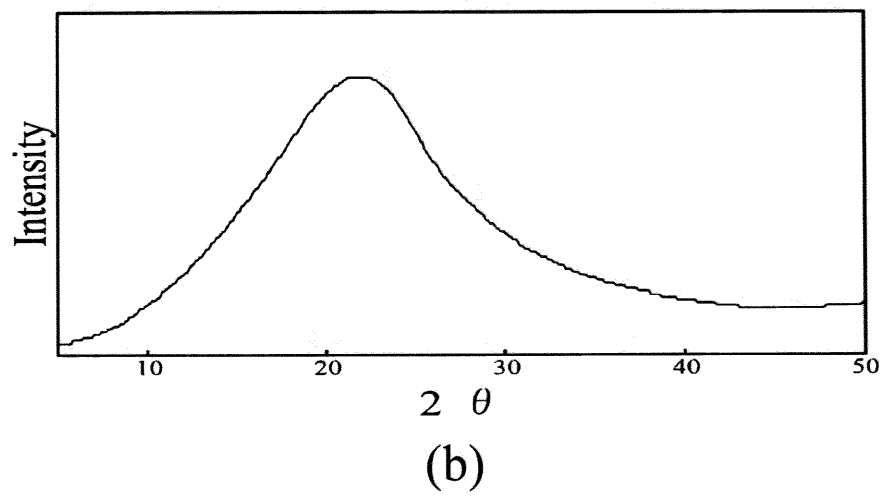
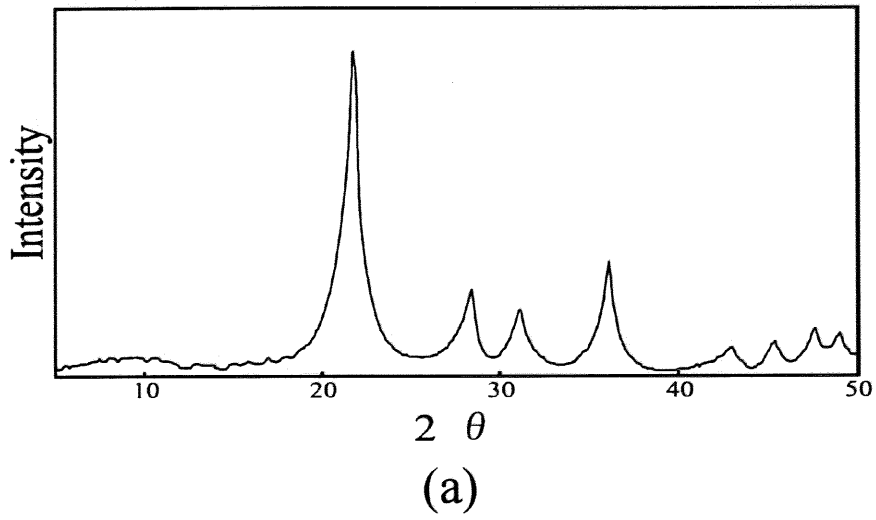


Figure 1.7 X-ray diffraction patterns.

(a) Cristobalite

(b) Silica glass

すい。そのため板ガラスや電球ガラスなどに成形され透明性を生かした材料として広く世の中で用いられている。またガラス材料は適当な組成を選ぶことにより結晶を析出しやすいガラスを作ることができる。適当な組成のガラスでは加熱してゆくとある温度で核生成が起こり、それより高い温度で核成長が起こる。この現象を利用してガラス中に誘電率の高い結晶を析出させてコンデンサーとして応用したり、熱膨張係数の小さな結晶を析出させ熱衝撃に強いガラスを作り調理器具に応用したり、多くの工業製品が生産されている。

1. 1. 3 ガラスの結晶化について

ガラス中で発生した結晶の芽 (embryo、芽) は表面エネルギーを最小とするように球形となると考えられる。ガラスの自由エネルギー G_g と結晶の自由エネルギー G_c の変化を ΔG とする。 ΔG はエンブリオ球体の体積関与部分と表面積関与部分、およびひずみエネルギーに分けて次式で示される⁵⁵⁾。

$$G_c - G_g = \Delta G \quad \text{式 1.1}$$

$$= (\pi r^3 \Delta G_b) \cdot 4/3 + 4\pi r^2 \gamma + (\text{ひずみエネルギー}) \quad \text{式 1.2}$$

r ; エンブリオ球体の半径、 ΔG_b ; ガラス中の原子が結晶相に変化したときの単位体積当りの自由エネルギー変化、 γ ; 均一融液中に単位体積の界面を作るのに必要な仕事、ひずみエネルギー ; 析出時の体積変化によるひずみエネルギー

この自由エネルギー変化 ΔG の曲線をエンブリオ半径 r の関数として示したのが Fig. 1.8 である。

高い温度では ΔG は正の値をとり、エンブリオはゆらぎの中で生成したとしても熱運動の中に消滅することを示している。低い温度では第一項の $(\pi r^3 \Delta G_b) \cdot 4/3$ が負の値をとるため、エンブリオの半径が一定の大きさになると ΔG は低下しはじめ負の値になってゆく、すなわちエンブリオは成長することを示している。この ΔG が極大を示すエンブリオの半径 r^* を臨界半径と呼び、臨界半

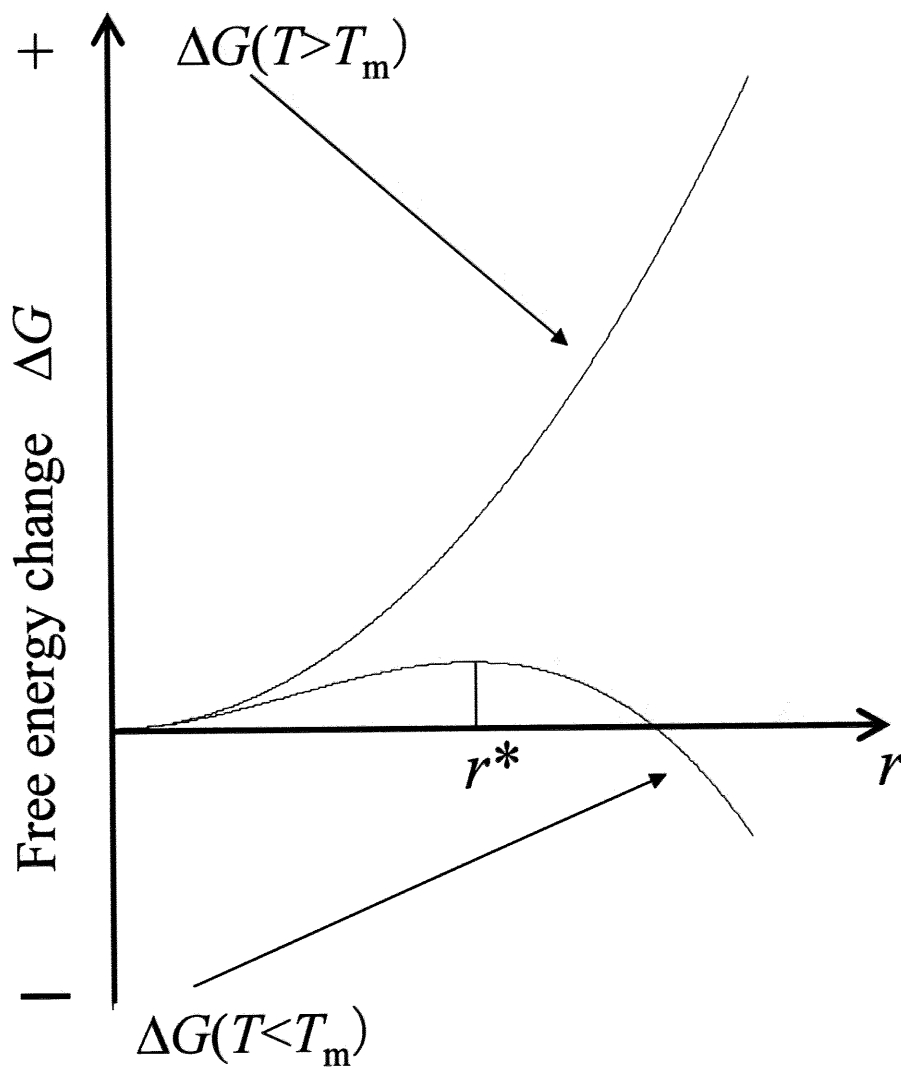


Figure 1.8 The free energy change as a function of nucleus radius.

径の粒子を臨界核と言う。臨界核より大きい粒子を核と呼び、小さいものをエンブリオと言って区別している。エンブリオはゆらぎの中で発生しても消えて、消えても発生することを繰り返すが、核は成長を開始する。

これらの熱力学的解釈はガラスを液体に近似した場合にのみ可能となる。すなわちガラス転移点以上の温度の場合は近似できると考えられる。しかしガラスの場合は粘度が高いためさらに複雑である。ゆらぎの中で発生したエンブリオの単位体積当りの数を N_0 、臨界核の数を N^* とすると N^* は次式で示される⁵⁵⁾。

$$N^* = N_0 \exp(-\Delta G^*/kT) \quad \text{式 1.3}$$

$$= N_0 \exp(-16\pi\gamma^3 T_{mp}^3 / 3(\Delta H)^2 (\Delta T)^2 kT) \quad \text{式 1.4}$$

ΔG^* ; 臨界核形成自由エネルギー、 k ; ボルツマン定数、 T ; 絶対温度、 γ ; 均一融液中に単位体積の界面を作るのに必要な仕事、 T_{mp} ; 融点、 ΔH ; エンタルピー、 ΔT ; 過冷却度

γ 、 T_{mp} 、 ΔH は物質により決まっているため、過冷却度合いが低い場合は核の発生数は少なくなる。すなわち式 1.4 より、 $\Delta T \rightarrow 0$ の場合、 $N^* \rightarrow 0$ になる。逆に過冷却度合いが大きい場合は核の発生数が大きくなる。臨界核が成長を開始するためには、近傍の粒子(例えば原子やエンブリオ)を 1 個取り込んで核になる必要がある。粒子付着速度 v は次式で示される⁵⁵⁾。

$$v = m^* f \exp(-E_p/kT) \quad \text{式 1.4}$$

m^* ; 臨界核に衝突可能な粒子の数、 f ; 単位時間単位体積当りの臨界核に対する粒子の衝突頻度、 E_p ; 拡散の活性化エネルギー

式 1.4 より、粒子付着速度 v (粒子成長速度と比例関係にある) は、温度の低下の伴って低下する。臨界核の数を N^* と粒子付着速度 v を温度の関数として Fig. 1.9 に示す⁵⁵⁾。ガラスの場合は過冷却度 ΔT は大きくなりやすいが、粘度が

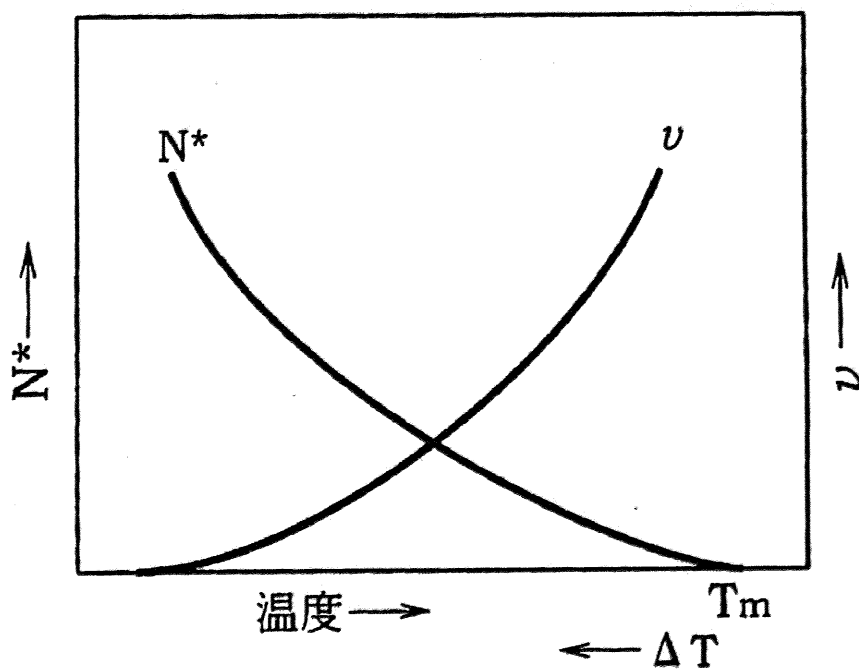


Figure 1.9 Relationships between number of critical nucleus and velocity of absorption of solute and temperature.⁵⁵⁾

大きいので単位時間単位体積当りの臨界核に対する粒子の衝突頻度 f は小さいと考えられる。そのため核の成長速度はゆっくりとしたものになることが予想される。別の視点で見れば、液体の過冷却度 ΔT に比較して、ガラスでは本質的に ΔT は大きく、そのため核の発生数は大きく、核の成長速度も温度を管理することにより、ゆっくりとした人間的時間での管理が可能となると予想される。すなわち、高粘性状態のガラス中では原子や粒子の拡散速度が液相中や気相中より数桁低い、そのため析出粒子の成長速度をコントロールすることが可能になると考えられる。

このように粘度の高いガラス中で起こる核生成を利用してガラス中に有益な結晶を析出させる研究⁵⁶⁻⁶⁰⁾が多数行われている。その一つの研究方向は、磁性をもつ物質に B_2O_3 などを添加し粘度の高いガラスを形成しガラス中に結晶を析出させ磁性ガラスを作製することである。M. Fahmy ら⁵⁶⁾は、 B_2O_3 -BaO- Fe_2O_3 酸化物を溶融して水中急冷することによりガラス化し、ガラスを加熱処理することによりバリウムフェライト ($BaFe_{12}O_{19}$) 結晶を析出させ、磁気特性を有するガラスを作製し、その磁気特性を報告している。F. Kanamaru ら⁵⁷⁾は、 SrO - B_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 系組成物を溶融しステンレス板上で急冷圧延してガラスを作製し、ガラスを加熱処理して析出結晶相の研究を行った。800°Cの加熱処理によってガラス中に約 0.3 μm の単磁区粒子の $SrFe_{12}O_{19}$ 結晶が析出したことを報告している。B. T. Shirk ら⁵⁸⁾は、0.265 B_2O_3 -0.405BaO-0.33 Fe_2O_3 ガラスは加熱処理によりガラス中に $BaFe_{12}O_{19}$ 結晶が析出し、ガラスの磁気ドメインが 0.5 μm であったことを報告している。C. K. Lee ら⁵⁹⁾は、0.412BaO-0.258 B_2O_3 -0.33 Fe_2O_3 ガラスに対する BaO を Na_2O で置換する効果について研究を行った。 Na_2O の置換量によってガラスの均一性は向上して 40 nm の $BaFe_{12}O_{19}$ 結晶が析出し、飽和磁化 21.22 emu/g、保磁力 2.82 kOe が得られたと報告している。H. Laville⁶⁰⁾は、BaO- Fe_2O_3 - Na_2O 系ガラスの結晶化について研究し、結晶化のプロセスは第一 Step で β - $NaFeO_2$ が生成し、第二 Step で $BaFe_{12}O_{19}$ が生成すると報告している。これらの研究はガラス中に磁性体を析出させ磁気ガラスを作製する研究であるが、ガラス中から磁性体を取り出す研究も多数行われている。

2つ目の研究方向は、磁性体組成物に B_2O_3 などを添加してガラス化し、ガラ

ス中に磁性体結晶を析出させた後、マトリックスのガラスを酸により溶出し、磁性体結晶粉末を取り出す研究⁶¹⁻⁶⁵⁾である。これらの研究は垂直磁化記録媒体として期待されている(Ba, Sr)Fe₁₂O₁₉組成について集中的に行われている。Y. Gotoら⁶¹⁾は、SrO-B₂O₃-Fe₂O₃系ガラスの状態図について研究し、磁性体のストロンチウムフェライト(SrFe₁₂O₁₉)が結晶化する組成領域があることを示し、約1cmの大きさのSrFe₁₂O₁₉単結晶を育成した。形状は六角板状であり、不純物は0.02wt%であったと報告している。K. Odaら⁶²⁾は、SrO-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃系組成物を溶融しステンレス板状で急冷してガラスを作製し、ガラスを加熱処理によりのSrFe₁₂O₁₉結晶を析出させた後、HCl溶液でマトリックスガラスを溶出し、SrFe₁₂O₁₉結晶粒子を取り出し評価したところ六角板状の平均0.3μmの粒子が観察され、磁気特性に関し、保磁力H_c=5800 Oeを示したことを報告している。K. Watanabeら⁶³⁾は、20B₂O₃-50BaO-30Fe₂O₃組成のガラスの結晶化挙動を研究し、加熱処理によりBaFe₁₂O₁₉結晶を析出させた後、HCl溶液でマトリックスガラスを溶出し、BaFe₁₂O₁₉結晶粒子を取り出し評価したところ六角板状の平均1μmの粒子が観察され、BaFe₁₂O₁₉結晶析出の活性化エネルギーは353±10 kJ/molであることを報告している。K. Odaら⁶⁴⁾は、46.94B₂O₃-17.14BaO-11.43SiO₂-24.49Fe₂O₃組成(mol%)のガラスを加熱処理によりBaFe₁₂O₁₉を結晶化させた後、HCl溶液でマトリックスガラスを溶出し、BaFe₁₂O₁₉結晶粒子を取り出し評価したところ四角板状の0.2-0.5μmの粒子が観察され、飽和磁化55.3emu/g、保磁力1100 Oeが得られたと報告している。A. Tsuzukiら⁶⁵⁾は、BaO-B₂O₃-Fe₂O₃系ガラスにAl³⁺、Ga³⁺、Cr³⁺、In³⁺を添加し、Al³⁺、Ga³⁺、Cr³⁺、In³⁺を添加したBaFe₁₂O₁₉を結晶化させ、酢酸溶液でマトリックスガラスを溶出し、添加したBaFe₁₂O₁₉粒子を取り出し評価した、Al添加BaFe₁₂O₁₉粒子の保磁力H_cは約2000 Oeが得られたと報告している。S. Kurisuら⁶⁶⁾は、BaO-Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃系ガラスの結晶化挙動について研究し、加熱処理により、まずスピネル相が生成し、その後BaFe₁₂O₁₉が結晶化することを報告している。結晶化したBaFe₁₂O₁₉は酸洗浄によりガラス中から取り出すことができることを報告している。

3つ目の研究方向は、強誘電体組成物にSiO₂やB₂O₃を添加してガラス化し、ガラス中に強誘電体の結晶を析出させ、強誘電性ガラスを作製する研究⁶⁷⁻⁷²⁾で

ある。これはガラスの成形性の良さを生かしてコンデンサーへの応用を目的にした研究である。A. Bhargava ら⁶⁷⁾は、BaO-TiO₂-B₂O₃系ガラスの状態図の研究を行い、ガラス中に BaTiO₃ や Ba₂TiO₄、BaTi(BO₃)₂ など多数の結晶が析出することを報告している。A. Herczog⁶⁸⁾は、BaO-SiO₂-TiO₂-B₂O₃系ガラスの結晶化について研究し、ガラス中に数 μm の大きさのチタン酸バリウム (BaTiO₃) の結晶粒子を析出させることができ、比誘電率 1200 の高誘電率ガラスを作製したことを報告している。S. Kojima ら⁶⁸⁾は、強誘電体のチタン酸ビスマス (Bi₄Ti₃O₁₂) 粉末と Bi₂O₃ 粉末、TiO₂ 粉末を混合し加熱溶解した後、双ロール法で急冷してガラスを作製し、得られたガラスを加熱処理したときの結晶化挙動を調査した。500°C の再加熱で 7.2nm のクラスターが析出したと報告している。M. Takashige ら⁷⁰⁾は、チタン酸ビスマス粉末に過剰量の Bi₂O₃ 粉末と TiO₂ 粉末を混合し加熱溶解した後、双ロール法で急冷してガラスを作製し、ガラスを加熱処理したときの結晶化挙動を調査した。まず 610°C の再加熱で準安定相の Bi₂Ti₂O₇ が生成し、830°C で安定な Bi₄Ti₃O₁₂ が析出すると報告している。K. Gerth ら⁷¹⁾は、Bi₂O₃-TiO₂-B₂O₃系ガラスの状態図について研究し、強誘電体のチタン酸ビスマス (Bi₄Ti₃O₁₂) が結晶化する組成領域があり、数 μm の大きさの板状の Bi₄Ti₃O₁₂ の結晶粒子が析出し、高誘電率ガラスセラミックスとして応用が期待できると報告している。G. S. Murugan ら⁷²⁾は、(100-x)Li₂B₄O₇-xSrBi₂Ta₂O₉系ガラスについて研究し、強誘電体の SrBi₂Ta₂O₉ 結晶粒子が析出したガラスを作製することができ、SrBi₂Ta₂O₉ 結晶化ガラスの強誘電体ヒステリシスループを測定し、抗電界 E_c=1053V/cm、残留分極 Pr=0.483 μC/cm²であったと報告している。

4つ目の研究方向は、強誘電体組成物に B₂O₃ を添加してガラス化し、ガラス中に強誘電体結晶を析出させた後、マトリックスのガラスを酸により溶出し、強誘電体結晶を取り出す研究である。この強誘電体粒子を取り出す研究はわずかしかな行われていない。K. Kusumoto ら⁷³⁾は、BaO-B₂O₃-TiO₂系ガラスを双ロール法で急冷し、ガラスを加熱処理することによりガラス中に BaTiO₃ 粒子を析出させ、酸溶解により 1 から 10 μm の BaTiO₃ 粒子を取り出したことを報告している。

これまで述べてきたようにガラス中で電子機能性を有する物質を結晶化させる研究は磁性体関係と強誘電体関係に限られている。磁性体関係では垂直磁気

記録媒体に関連したバリウムフェライトに関する研究が大部分である。強誘電体関係ではガラス中で強誘電体を結晶析出させた高誘電率ガラスに関する研究が大部分であり、ガラスの持つ高粘性状態を生かして強誘電体粉末を作製する研究はほとんどない。しかしガラスの持つ高粘性状態を生かして、100nm以下の微粒子や板状粒子を作製することは、新たな機能性粒子の作製法を提案することであり、学術的にも、工業的にも意味がある。

1. 2 本研究の目的

強誘電体セラミックスの特性は、一般に、出発原料、成形法、焼結法、分極処理に依存する。これは出発原料や成形法や焼結法に依存して、グレイン粒径、結晶配向、微細構造、密度が変化することを示している。そのため焼結法や成形法による特性の変化に関する研究は多数行われている。また、出発原料の合成法の違いによる特性の変化に関する研究も行われている。半導体分野を中心に低温焼結性の薄膜誘電体の合成法として Sol-Gel 法に関する研究や、ナノ微粒子の合成法として噴霧熱分解法や気相合成法に関する研究が活発化している。

溶液中や気相中で目的の材料を合成する場合は金属の塩や有機金属化合物の分解反応や再結合反応により材料粒子が析出するのに対して、ガラス中の成分が粒子として析出する場合は結晶として安定な形状（表面エネルギーが最小となる形状）で析出する。この現象はガラス中への溶解と析出に近似することもできる。

本研究の目的は、ガラスの持つ特異な性質に着目した材料合成法を検討することである。

第1に、ガラス中に金属酸化物を溶解し、再加熱処理により高温で結晶析出させる。すなわち、高温下で最も安定な形状（表面エネルギーが最小になる形状）に酸化物として直接結晶化させ、配向性セラミックスの製造に応用されている非鉛強誘電体 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) の板状粒子を合成することを探求する。さらに、半導体向け薄膜のシード材への応用を探求する。

第2に、ガラス中に金属酸化物を溶解し、再加熱処理により粒子径 100 nm 以下の超微粒を析出させる。すなわち、高粘性状態のガラス中の原子や粒子の拡散速度が液相中や気相中より数桁低いことを利用して、粒子径 100nm 以下の超微粒の強誘電体粉末 (BaTiO_3 粉末) を合成することを探求する。これらの製造法は積層コンデンサーや薄膜コンデンサーの用途に期待されている

第3に、ガラスの持つ低温融着性を利用し、強誘電体ナノ粒子 ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ナノ粒子) と有機金属ガラスを組み合わせ、低温焼付け可能な薄膜コンデンサーへの応用を探求する。

1. 3 本論文の構成

本論文は5章からなり、各章はそれぞれの節、さらに項に区分される。以下、本論文の構成について、各章にわたりその概要を述べる。

第1章「序論」においては、強誘電体材料とガラスの電子材料への応用、中でも強誘電体材料とガラスの結晶化について従来の研究ならびに現状について概要説明を行い。筆者の行った研究の立場を明らかにすると共に、本論文の意図するところを述べた。

第2章「ガラスからの結晶析出によるチタン酸ビスマス粒子 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 板状粒子の合成と薄膜への応用」では、ガラスの持つ溶解性と高粘性状態を利用し、ガラス中に金属酸化物を溶解し、再加熱処理により高温で結晶析出させる合成法を検討し、チタン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 板状結晶粒子の合成を行った結果を記載した。さらに、半導体向け薄膜のシード材への応用を検討した結果を記載した。

第3章「ガラスからの結晶析出によるチタン酸バリウム (BaTiO_3) ナノ粒子の合成」では、ガラスの持つ溶解性と高粘性状態を利用し、ガラス中に金属酸化物を溶解し、再加熱処理により 100 nm 以下の結晶粒子を析出させる。すなわち、高粘性状態のガラス中の原子やイオンの拡散速度が液相中や気相中より数桁低いことを利用して、100 nm 以下のチタン酸バリウム粒子 (BaTiO_3) の合成を検討した結果を記載した。

第4章「 $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST) ナノ粒子とシリカガラスを用いた低温焼成可能な誘電体薄膜の開発」では、ガラスの持つ融着性を利用し、強誘電体ナノ粒子 (BST ナノ粒子) と有機金属ガラスを組み合わせ、低温焼付け可能な薄膜コンデンサーへの応用を検討し、そのコンデンサーの電気特性を評価した。その結果を記載した。

第5章「結論」では、各章で得られた主要な結果を総括して結論とした。

References

- 1) 岡崎清, “セラミック誘電体工学 増補版.” (株学献社, p2-3 (1978).
- 2) 岡崎清, “セラミック誘電体工学 増補版.” (株学献社, p4-6 (1978).
- 3) 佐々木義典, 服部豪夫, 小松優, 掛川一幸, 岩館泰彦, “基礎化学シリーズ 9 基礎無機化学,” p180, 朝倉書店 (1997).
- 4) R. W. G. Wyckoff, “Crystal Structures Second Edition.” Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, p398 (1964).
- 5) N. Soyama, K. Maki, S. Mori and K. Ogi, “Preparation and Evaluation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films for Low Voltage Operation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5434-5436 (2000).
- 6) Z. Huang, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, “Low Temperature Crystallization of Lead Zirconate Titanate Thin Films by Sol-Gel Method”, *J. Appl. Phys.*, **85**[10], 7355-7361 (1999).
- 7) J. Celinska, V. Joshi, S. Narayan, L. McMillan and C. Paz de Araujo, “Effects of Scaling the Film Thickness on the Ferroelectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Ultra Thin Films,” *J. Appl. Phys.*, **82**, 3937-3939 (2003).
- 8) M. Nakamura, T. Higuchi, Y. Hachisu and T. Tsukamoto, “Preparation and Characterization of a- and b-Axes Oriented Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films Using TiO₂ Anatase Buffer Layer”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1449-1453 (2004).
- 9) X. Du and I. Chen, “Ferroelectric Thin Films of Bismuth-Containing Layered Perovskites,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [12], 3253-3259 (1998).
- 10) M. Toyoda, Y. Hamuji, K. Tomono, and D. Payne, “Ferroelectric Properties and Fatigue Characteristics of Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films by Sol-Gel Processing,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5543-5548 (1994).
- 11) M. Yamaguchi, and T. Nagatomo, “Preparation and Properties of Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films Grown at Low Substrate Temperatures,” *Thin Solid Films*, **348**, 294-298 (1999).
- 12) T. Chiu, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, “Effect of Substrate Size on Crystalline Orientation and Electrical Properties of (Bi,La)₄Ti₃O₁₂ Thin Films,” *J. Ceram. Soc. Jap*, **112** [5], 266-270 (2004).

- 13) H. I. Kim, Y. S. Song, J. Sok, and C. W. Chung, "Effect of La Doping on Structural and Electrical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition," *Thin Solid Films*, **429**, 114-118 (2003).
- 14) X. N. Yang, B. B. Huang, H. B. Wang, S. X. Shang, W. F. Yao, and J. Y. Wei, "Effect of La Doping on Structural and Electrical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Thin films," *J. Cryst. Growth*, **270**, 98-101 (2004).
- 15) T. Kijima, and H. Ishiwara, "Ultra-Thin Ferroelectric Films Modified by Bi_2SiO_5 ," *Ferroelectrics*, **271**, 289-295 (2002).
- 16) W. Wu, K. Fumoto, Y. Oishi, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, "Bismuth Titanate Thin Films on Si with Buffer Layers Prepared by Laser Ablation and Their Electrical Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1560-1563 (1996).
- 17) 吉田真次, "ペロブスカイト関連化合物 第2版 化学総説 No32." (社)日本化学会, p7-13 (2002).
- 18) T. Takenaka, and K. Sakata, "Properties of Grain-Oriented Ceramics and Their Applications to Electric Materials," *Bull. Ceram. Soc. Jap.* **24** [10], 965-974 (1989).
- 19) 竹中正, 坂田好一郎, "二、三のビスマス層状構造強誘電体セラミックスの誘電的および圧電的性質," 電子通信学会論文誌, **J65-C** [7], 514-521 (1982).
- 20) T. Takenaka, K. Shoji, H. Takai, and K. Sakata, "Ferroelectric and Dielectric Properties of Press Forged $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics," *The 19th japan congress on materials research*. March, 230-233 (1976).
- 21) H. Ogawa, M. Kimura, A. Ando, and Y. Sakabe, "Temperature Dependence of Piezoelectric Properties of Grain-Oriented $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** [9B], 5715-5718 (2001).
- 22) J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, and M. Yokoyama, "Fabrication of Textured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by Templated Grain Growth," *IEEE*., 943-946 (1996).
- 23) Y. Noguti and M. Miyayama, "Properties and Defect in Bismuth-Layered Ferroelectric," *Bull. Ceram. Soc. Jap.* **40** [8], 613-617 (2005).
- 24) S. E. Cummins and L. E. Cross, "Electrical and Optical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **39** [5], 2268-2274 (1968).
- 25) T. Takenaka, "Developments and Current Status of Lead-Free Piezoelectric Materials," *Bull. Ceram. Soc. Jap.*, **40** [8], 586-596 (2005).

- 26) P. Pookmanee, P. Boonphayak, and S. Phanichphant, "Chemical Synthesis of Bismuth Titanate Microparticles," *Ceram. Int.*, **30** [7], 1917-1919 (2004).
- 27) T. Thongtem, and S. Thongtem, "Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powder Prepared by the Citrate and Oxalate Coprecipitation Processes," *Ceram. Int.*, **30**, 1463-1470 (2004).
- 28) W. L. Liu, H. R. Xia, H. Han, and X. Q. Wang, "Structural and Dielectrical Properties of Bismuth Titanate Nanoparticles Prepared by Metalorganic Decomposition Method," *J. Cryst. Growth*, **269**, 499-504 (2004).
- 29) H. Xu, K. J. Bowman, and E. Slamovich, "Hydrothermal Synthesis of Bismuth Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [10], 1815-1817 (2003).
- 30) D. Chen, and X. Jiao, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders from Different Precursors," *Mater. Res. Bull.*, **36**, 355-363 (2001).
- 31) T. Kimura, T. Kanazawa, and T. Yamaguchi, "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders in the Presence of Molten Salt Containing LiCl," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [8], 597-600 (1983).
- 32) M. C. GUST, L. A. Momoda, N. D. Evans, and M. L. Mecartney, "Crystallization of Sol-Gel Derived Barium Strontium Titanate Thin Films," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [5], 1087-1092 (2001).
- 33) Y. Hwang, and R. Souda, "Growth and Atomic Structure Analysis of BaTiO_3 Hetero-Eptaxial Layers on the $\text{MgO}(100)$ Surface," *Thin Solid films*, **458**, 26-31 (2004).
- 34) O. A. Harizanov, "Sol-gel BaTiO_3 from a Peptized Solution," *Mater. Lett.*, **34**, 232-236 (1998).
- 35) O. Harizanov, A. Harizanov and T. Ivanova, "Formation and Characterization of Sol-Gel Barium Titanate," *Mat. Sci. Eng.*, **B106**, 191-195 (2004).
- 36) S. Nagata, T. Ueda, A. Noma, H. Koizumi, K. Kanazawa, H. Ishida, T. Ueda, T. Tanaka, D. Ueda, M. Kazumura, G. Kano, and C. Paz de Araujo, "A GaAs MMIC Chip-Set for Mobile Communications Using On-Chip Ferroelectric Capacitors," *ISSCC Dig. Tech. Papers*, 172-173 (1993).
- 37) N. Soyama, G. Sasaki, T. Atsuki, T. Yonezawa and K. Ogi, "Preparation of Dielectric Thin Films from Photosensitive Sol-Gel Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5268-5271 (1994).

- 38) M. Nishitsuji, T. Uda, T. Yokoyama, K. Fujimoto, K. Nishi, M. Shibuya, M. Kitagawa, and A. Tamura, "A New GaAs MMIC Process Technology Using 0.5 μm Gate Asymmetric LDD Structure GaAs BP-MESFETs Combined with High Dielectric Constant Thin Film Capacitors," *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1534-1540 (1995).
- 39) P. Padmini, T. R. Taylor, and M. J. Lefevre, A. S. Nagra, R. A. York, "Realization of High Tenability Thin Films by Rf Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **75** [20], 3186-3188 (1999).
- 40) C. S. Hwang, and Suk Ho Joo, "Variations of the Leakage Current Density and the Dielectric Constant of Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt Capacitors by Annealing under a N₂ Atmosphere," *J. Appl. Phys.*, **85** [4], 2431-2436 (1999).
- 41) G. W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S. K. Streiffer, C. Basceri, and A. I. Kingon, "Leakage Currents in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Thin Film for Ultrahigh-Density Dynamic Random Access Memories," *J. Appl. Phys.*, **82**, 2359-2364 (1997).
- 42) S. Yamamichi, A Yamamichi, Donggun Park, and Tsu-Jae King, "Impact of Time Dependant Dielectric Breakdown and Stress Induced Leakage Current on the Reliability of High Dielectric Constant (Ba, Sr)TiO₃ Thin Film Capacitors for Gbit-Scale DRAMs," *IEEE Trans. Electron device*, **46** [2], 342-347 (1999).
- 43) N. Inoue, T. Nakura and Y. Hayashi, "Low Thermal Budget Process of Sputtered PZT Capacitor Over Multilevel Metallization," *IEEE Trans. Electron device*, **50** [10], 2081-2086 (2003).
- 44) S. kodama, O. Kido, H. Suzuki, Y. Saito, and C. Kaito, "Characterization of Nanoscale BaTiO₃ Ultrafine Particles Prepared Gas Evaporation Method," *J. Cryst. Growth*, **282** 60-65 (2005).
- 45) Bin Xia, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, "Novel Route to Nanoparticle Synthesi by Salt-Asisted Aerosol Decomposition," *Adv. Mater.*, **13** [20], 1979-1982 (2001).
- 46) Y. Itoh, I. W. Lenggoro, S. E. Pratsins, and K. okuyama, "Agglomerate-Free BaTiO₃ Particles Salt-Assisted Spry Pyrolysis," *J. Mater. Res.*, **17** [12], 3222-3229 (2002).
- 47) S. K. Lee, G. J. Choi, U. Y. Hwang, K. K. Koo, and T. J. Park, "Effect of Molar Ratio of KOH to Ti-Isopropoxide on the Formation of BaTiO₃ Powders Hydrothermal Method," *Mater. Lett.*, **57**, 2201-2207 (2003).

- 48) W. Luan, and L. Gao, "Influence of pH Value on Properties of Nanocrystalline BaTiO₃ Powder," *Ceram. Int.*, **27**, 645-648 (2001).
- 49) T. Yan, X. L. Liu, N. R. Wang, and J.F. Chen, "Synthesis of Monodispersed Barium Titanate Nanocrystals Hydrothermal Recrystallization BaTiO₃ Nanospheres," *J. Cryst. Growth*, **281** 669-677 (2005).
- 50) N. Wada, "Development Multilayer Ceramic Capacitors with High Capacitance," *Kinouzairyou*, **25** [5], 10-15 (2005).
- 51) W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics Second Edition," 92-93, New York, John Wiley & Sons (1975).
- 52) R. L. Mozzi and B. E. Warren, "The Structure of Vitreous Silica" *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164-172 (1969).
- 53) 佐々木義典, 服部豪夫, 小松優, 掛川一幸, 岩館泰彦, "基礎化学シリーズ 9 基礎無機化学," p162, 朝倉書店 (1997).
- 54) B. E. Warren, and J. Bischoe, "The Structure of Silica Glass by X-ray Diffraction Studies" *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 49-54 (1938).
- 55) 佐々木義典, 山村博, 山口健太郎, 五十嵐香, 掛川一幸, "基礎化学シリーズ 12 結晶化学入門," 84-89, 朝倉書店 (2002).
- 56) M. Fahmy, M. J. Park, M. Tomozawa and R. K. MacCrone, "Magnetic Properties, Microstructure, and Ultrastructure of Partially Crystallized B₂O₃-BaO-Fe₂O₃ Glass," *Phys. Chem. Glasses*, **13** [2], 21-26 (1972).
- 57) F. Kanamaru, K. Oda, T. yoshio, M. Shimada, and K. Takahashi, "Study on the Precipitation of SrFe₁₂O₁₉ from a Glass," *Funntai and Funnmatuyakinn*, **28** [2], 24-30 (1981).
- 58) B. T. Shirk and W. R. Buessem, "Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** [4], 192-196 (1970).
- 59) C. K Lee, Y. Berta, and R. F. Speyer, "Effect of Na₂O Additions in the Crystallization of Barium Ferrite from a BaO-B₂O₃-Fe₂O₃ Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [1], 183-192 (1996).
- 60) H. Laville, J. C. Bernier, and J. P. Sanchez, "Magnetic Properties of a New BaO · Fe₂O₃ · Na₂O Glass," *Solid State Comm.*, **27** [3], 259-262 (1978).
- 61) Y. Goto and K. Takahashi, "Growth of Strontium Ferrite Crystal from Molten Strontium Brates," *Yougyo-Kyokai-Shi*, **80** [9], 358-364 (1972).

- 62) K. Oda, T. Yoshio, K. O-oka, and F. Kanamaru, "Magnetic Properties of SrFe₁₂O₁₉ Particles Prepared by the Glass-Ceramic Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 1007-1010 (1984).
- 63) K. Watanabe and K. Hoshi, "Crystallisation Kinetics of Fine Barium Hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ Particles in a Glass Matrix," *Phys. Chem. Glasses*, **40** [2], 75-78 (1999).
- 64) K. Oda, T. Yoshio, K. O. Oka, and F. Kanamaru, "Morphology and Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉ Particles Prepared by the Glass-Ceramic Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 876-879 (1985).
- 65) K. Tsuzuki, K. Kani, K. Watari, S. Kawakami, and Y. Torii, "Preparation of Aluminium, Gallium or Indium-Substituted BaFe₁₂O₁₉ Powders by the Glass-Ceramic Method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 893-895 (1992).
- 66) S. Kurisu and O. Kubo, "Barium Ferrite Crystallization Process and Their Effects on Particle Properties in the Glass Crystallization Method," *Proceedings of The Sixth International Conference On Ferrites(ICF6)*, 1398-1401 (1992).
- 67) A. Bhargava, J. E. Shelby and R. L. Snyder, "Crystallization of Glasses in the System BaO-TiO₂-B₂O₃," *J. Non-Cryst. Solids*, **102**, 136-142 (1988).
- 68) A. Herczog, "Microcrystalline BaTiO₃ by Crystallization from Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [3], 107-115 (1964).
- 69) S. Kojima, A. Hushur, F. Jiang, S. Hamazaki, M. Takashige, M. Jang, and S. Shimada, "Crystallization of Amorphous Bismuth Titanate," *J. Non-Cryst. Solids*, **293-295**, 250-254 (2001).
- 70) M. Takashige, S. Hamazaki, Y. Takahashi, F. Shimizu, T. Yamaguchi, M. Jang, and S. Kojima, "Observation of Crystallization Process from Amorphous Bi₄Ti₃O₁₂ Prepared by Rapid Quenching Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** [9B], 5716-5718 (2000).
- 71) K. Gerth and C. Russel, "Crystallization of Bi₄Ti₃O₁₂ from Glasses in the System Bi₂O₃/TiO₂/B₂O₃," *J. Non-Cryst. Solids*, **221**, 10-17 (1997).
- 72) G. S. Murugun, K. B. R. Varma, Y. Takahashi and T. Komatsu, "Nonlinear-Optic and Ferroelectric Behavior of Lithium Borate-Strontium Bismuth Tantalate Glass-Ceramic Composite," *Appl. Phys. Lett.*, **78** [25], 4019-4021 (2001).
- 73) K. Kusumoto, T. Sekiya and Y. Murase, "Preparation of Barium Titanate Particles by Crystallization of Glass," *Mater. Res. Bull.*, **28**, 461-467 (1993).

第2章

ガラスからの結晶析出によるチタン
酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 板状粒子の
合成と薄膜への応用

2. 1 はじめに

現在、圧電材料としてチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 固溶体、以下 PZT と表記) を代表とする鉛系材料が広く用いられている。鉛系圧電体材料は環境負荷物質として規制の方向で検討が続けられている。これに代わる候補の中で、層状構造を持つチタン酸ビスマス (以下 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と表記) 強誘電体は非鉛化合物であり、圧電性の目安である自発分極が大きい¹⁾ため次世代の圧電体材料として注目を浴びている。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の c 軸方向の自発分極は $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と低く、a 軸と b 軸方向は $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と高い¹⁾。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 原料粉をプレスして焼結する通常の合成法では結晶軸の方向はランダムになる。このため、自発分極量は平均化され、a、b 軸方向の高い自発分極を活かすことが出来なくなる。a、b 軸方向の高い自発分極を活かすことを目的として、原料に板状の配向しやすい粒子を用いてテープキャスト成形し焼成し、粒界配向セラミックスを作製する TGG 法が試みられている。このような $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶配向した板状粒子を合成する研究は多数なされている。しかしながら、アルカリ塩を用いての合成研究が多く、電子材料として有害なアルカリ金属の混入が心配されている。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は a、b 軸方向の高い自発分極を有するため、次世代の強誘電体ランダムアクセスメモリー (Ferroelectric Random Access Memory ; 以下 FRAM と表記) への応用が期待され、薄膜を作製する多くの研究がなされている。これらの研究方向は2つの方向がある。一つは、結晶配向性薄膜の作製に関する研究がある。もう一つは、半導体チップへの熱負荷を低減するため、低温で薄膜を作製するための研究である。しかしながら、シードを添加することにより低温で薄膜を作製する研究は少ない。この研究が少ない理由の一つのとして、シード材として有用な結晶性の高い $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶が得られ難いためと考えられる。

本章の 2. 2 節では、従来の研究ならびに現状について概要説明を行い。筆者の行った研究の立場を明らかにすると共に、本章の意図するところを述べた。2. 3 節では、アークプラズマ融体超急冷法での $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粒子の合成方法について詳細に述べた。2. 4 節では、結果と考察を述べた。2. 5 節では、本章の結論をまとめて述べた。

2. 2 緒言

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、キュリー温度 675°C の層状構造を持った典型的なビスマス含有強誘電体化合物 (Bismuth Layer-Structured Ferroelectrics: 以下 BLSF と表記) である。S. E. Cummins¹⁾ らはチタン酸ビスマス単結晶の自発分極について研究し、a 軸方向の自発分極 P_s は $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、c 軸方向の自発分極 P_s は $4.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であると報告した。a 軸方向の高い自発分極を活かすために結晶配向技術を中心とした研究が実用化に向けて行われている。

一方、半導体の高集積化を支える配線材料は主に安価な Al が用いられている。Al 導体は高温では劣化する。Al 導体は Al-Si 化合物を生成し断線不良や絶縁不良の原因となる。そのため LSI 製造のプロセス温度は 450°C 以下の温度が求められている^{2), 3)}。また、平面ディスプレイの製造でも誘電体組成物とガラスとの反応による劣化を防止するため、焼き付け温度の低温化が求められている。これらの社会的ニーズにより、研究の方向として結晶配向技術と強誘電体薄膜の低温焼付け技術があげられる。その一つに薄膜を形成して、次世代の FRAM へ応用する研究⁴⁾⁻¹²⁾がある。D. Xiaofeng ら⁴⁾は、Metalorganic Decomposition 法 (以下 MOD 法と表記) により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を作製した。種々の温度で焼成した場合、 750°C 焼成で c 軸に結晶配向した薄膜が得られたと報告している。M. Toyoda ら⁵⁾は、Sol-Gel 法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を作製し、 700°C 焼成で c 軸に結晶配向した薄膜を得た。残留分極 P_r は $5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 E_c は $6.2 \text{ kV}/\text{cm}$ であったと報告している。M. Yamaguchi ら⁶⁾は、マグネトロンスパッター法により Si-wafer 上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を作製した。Wafer を 500°C に加熱した場合、c 軸に結晶配向した薄膜が得られ、残留分極 P_r は $2.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 E_c は $2.3 \text{ kV}/\text{cm}$ であったと報告している。T. Chiu ら⁷⁾は、MOD 法で Bi 位置に La を固溶した $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を 750°C で作製した。基板サイズを変えて薄膜を作製した場合、基板サイズ 10 mm^2 ではランダム配向であったが、 30 mm^2 では c 軸に結晶配向した薄膜が得られたと報告している。H. I. Kim ら⁸⁾は、MOD 法で Bi 位置に La を固溶した $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を 650°C で作製した。x = 0.75 の時、c 軸に結晶配向した薄膜が得られ、残留分極 P_r は $11.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 E_c は $64 \text{ kV}/\text{cm}$ であったと報告している。

結晶配向した薄膜を安定して得るためにバッファー層や配向層を下地層に形成してチタン酸ビスマスの結晶配向膜を得る研究⁹⁾⁻¹²⁾が行われている。

X. N. Yang ら⁹⁾は、MOD 法で P-type Si 基板の(100)面上に薄膜を 700°C で作製したところ、c 軸に結晶配向した $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の薄膜が得られた、MOS トランジスターへの応用が期待できると報告している。T. Kijima ら¹⁰⁾は、Sol-Gel 法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜作製の際に粒子径 50 nm の Bi_2SiO_5 (以下 BSO と表記) 粒子をシード (Seed : 種) として添加することにより、結晶化温度を 200°C 低下させ、500°C 焼成で c 軸に結晶配向した薄膜を得ることに成功した。残留分極 Pr は $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 E_c は 100 kV/cm であり、この技術は FRAM への応用が期待できると報告している。W. Wu ら¹¹⁾は、Si-wafer 上に c 軸配向した $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のバッファー層を形成し、その上にレーザーアブレーション法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を 500°C で作製したところ、c 軸に結晶配向した薄膜が得られ、リーク電流は 3V で $10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 以下であったことを報告している。M. Nakamura ら¹²⁾は、Si-wafer 上に(111)面に結晶配向した TiO_2 のバッファー層を形成し、その上に Metal Organic Chemical Vapor Decomposition 法(以下 MOCVD 法と表記)により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜を 500°C で作製したところ、a, b 軸に結晶配向した薄膜が得られたと報告している。さらに P-E (Polarization-Electric field) ヒステリシスを測定し FRAM への応用を示唆している。

もう一つの方向は、結晶配向した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 焼結体を作製し、次世代の非鉛圧電性材料として応用する研究¹³⁾⁻¹⁶⁾である。T. Takenaka ら¹³⁾は、試料焼成中に一軸方向に圧力を加えて圧縮変形させる Hot-Forging 法 (以下 HF 法と表記) が結晶構造異方性の大きな酸化セラミックスを粒界配向させるのに有効で、BLSF に HF 法を適用して c 軸配向した結晶粒配向セラミックスが容易に得られると報告している。さらに T. Takenaka ら¹⁴⁾は、HF 法により結晶粒配向したセラミックスを作製し、Bi 位置に La を固溶した $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ では通常焼結した、それに比較して分極処理は容易になり、圧電性は改善され、HF 法で作製したものの残留分極 Pr は $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、通常焼結したものでは $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であったと報告している。また、T. Takenaka ら¹⁵⁾は、HF 法による結晶粒配向した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ セラミックスは単結晶の特性に近い自発分極を示したと報告している。

H. Ogawa ら¹⁶⁾は、原料に板状の配向しやすい粒子を用いてテープキャスト成形し焼成することによって結晶粒配向セラミックスを作製する Templated Grain Growth 法（以下 TGG 法と表記）を用いて $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の結晶粒配向セラミックスを作製した。結晶粒配向セラミックスでは電気機械結合定数 K_{15} が 2 倍に向上したと報告している。J. A. Horn ら¹⁷⁾は、原料混合物を KCl とともに溶解させ、徐冷することにより板状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を析出させ、得られた板状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子を用いて TGG 法で結晶粒配向セラミックスを作製し、密度は単結晶の 96 % であったと報告している。

これらの HF 法や TGG 法では、焼結し易く、かつ配向しやすい形状の粒子を原料を用いることが必要であるため、板状や針状の粒子を作製する研究¹⁸⁾⁻²³⁾が行われている。P. Pookmanee ら¹⁸⁾は、硝酸ビスマス ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) とチタンイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) を用いた共沈法により得られた粉体を 700 °C で焼成することにより $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末を合成した。粒子径は 0.2 から 0.7 μm の粒子が得られたと報告をしている。T. Thongtem ら¹⁹⁾は、硝酸ビスマス

($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) とチタンブトキシド ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) を用いた共沈法で粉体を合成し、焼成温度と結晶相の関係を調べ、500°C から 900°C の焼成では $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ や $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相が析出するが、1000 °C 以上で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単一相が析出し、粒子径 1 μm の粉体得られると報告をしている。W. L. Lie ら²⁰⁾は、MOD 法により得られた Bi と Ti を含む粉体を合成し焼成温度と結晶相の関係を調べた。300 °C から 350 °C で中間相の $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相が析出し、500 °C 以上で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相が析出すると報告している。ソフトに凝集した粒子径 150 nm の粉体得られたと報告をしている。H. Xu ら²¹⁾は、水熱合成法によるチタン酸ビスマスの合成を研究し、粒子径 100 から 200 nm の $\text{Bi}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ の粉末を合成できたと報告している。D. Chen ら²²⁾は、水熱合成法によるチタン酸ビスマスの合成を研究し、出発原料、アルカリ濃度、反応温度を変えることにより、球形および板状の粒子径 100 から 200 nm の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子得られることを報告している。T. Kimura ら²³⁾は、アルカリ溶解塩中で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末を析出合成する研究を行い、粒子径数 μm の板状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子を合成したと報告している。しかしながら、この研究では結晶粒配向セラミックス(焼結体)を作ることが目的であるため、FRAM 用薄膜に

応用が試みられている $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のシード材料として応用可能な粒子径 100 nm 以下の微粒子の作製には成功していない。また、合成にアルカリ金属を用いているため電子材料に有害なアルカリ金属の混入が心配されている。

K. Gerth ら²⁴⁾ は、 Bi_2O_3 - TiO_2 - B_2O_3 系ガラスから板状の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を結晶が析出し、高誘電率ガラスが得られたと報告している。しかしガラス中から $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子を取り出すまでには至っていない。

2. 3 本研究の目的

上で述べたように、T. Kijima ら¹⁰⁾は、Sol-Gel 法により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜作製の際に BSO 粒子をシードとして添加することにより、結晶化温度を 200°C 低下させ、 500°C 焼成で c 軸に結晶配向した薄膜を得ることに成功している。彼らは、シードとして BSO を用いたが、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ をシードとするのが理想である。しかし、前節で述べたように、 100 nm 以下の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の配向粒子は未だ得られていない。

一方、半導体の高集積化を支える配線材料は主に安価な Al が用いられている。Al 導体は高温では劣化する。Al 導体は Al-Si 化合物を生成し断線不良や絶縁不良の原因となる。そのため LSI 製造のプロセス温度は 450°C 以下の温度が求められている^{2),3)}。また、平面ディスプレイの製造でも誘電体組成物とガラスとの反応による劣化を防止するため、焼き付け温度の低温化が求められている。

本研究では、ガラス中に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノ粒子を析出させて取り出すことを目的にした。ガラス組成範囲を広げるために融体超急冷法を用いることにした。ガラスとしては酸処理により結晶粒子を取り出すことが容易である硼素酸化物系ガラスを用いた。具体的には $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス熔融物を融体超急冷することにより $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 成分を含有したガラスを作製し、再加熱により $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ をガラス中に結晶化析出させた後、酢酸溶液でマトリックスガラスを浸出し、板状で 100 nm 以下の粒子サイズの $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子を得ることに成功した。

さらに、得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子を種結晶として用いることにより、 450°C 以下の低温で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜作製を検討した。

2. 3 実験方法

2. 3. 1 試料の調製

TiO₂ (岸田化学, 99.5%), と Bi₂O₃ (和光純薬, 99.9%) と B₂O₃ (Merck, 99.99%) を目的の組成に調合し、バインダーとしてポリビニルアルコール(重合度約 500)の 3wt%水溶液を数滴加えて、メノウ乳鉢で 20 分間、混合粉碎を行った。混合した粉体は棒状成型器で棒状(100 mm × 10 mm × 5 mm)に成形した。この棒状試料を燃焼ボート上に置き電気炉で 700°C 1 時間、大気雰囲気中で焼結を行った。

焼結した棒状試料の一端をアークプラズマ炎中に入れ溶融し、回転する双ローラー間に融液を落とすことにより融体超急冷を行った。電極にはグラファイト電極を用い、グラファイト電極間のアーク放電を利用した。ローラー超急冷には約 250 r. p. m. で回転するアルミニウム製ローラーで挟みこむ「双ロール式超急冷法」を用いた。ローラーの大きさは直径約 80 mm、幅約 70 mm のものを用いた ((有)圧力モーション製、特注品)。ローラー超急冷装置の模式図を Fig. 2.1 に示す。これにより Bi₂O₃-TiO₂-B₂O₃系ガラスが生成した。アークプラズマ溶融-双ローラー超急冷の様子を Fig. 2.2 に示す。まわりが緑色なのは撮影に遮光フィルターを用いているためである。

アーク放電の温度は 2500°C 以上の高温になっていると推定される。Bi₂O₃ の融点は 824°C、TiO₂ の融点は 1840°C、B₂O₃ の融点は 550°C とアーク放電温度よりも低いため、容易に溶融される。さらに Bi₂O₃ 及び TiO₂ は B₂O₃ との間で共融点を持ち、より低温で溶融する。Bi₂O₃ と B₂O₃ の 2 成分状態図²⁵⁾を Fig. 2.3 に、TiO₂ は B₂O₃ との 2 成分状態図²⁶⁾を Fig. 2.4 に、TiO₂ は Bi₂O₃ との 2 成分状態図²⁷⁾を Fig. 2.5 に示す。

本研究ではアーク放電で溶融した融液を 2 つのローラーの中央に落下させることで急冷を行い、Bi₂O₃-TiO₂-B₂O₃系ガラスを作製した。作製フローチャートを Fig. 2.6 に示す。

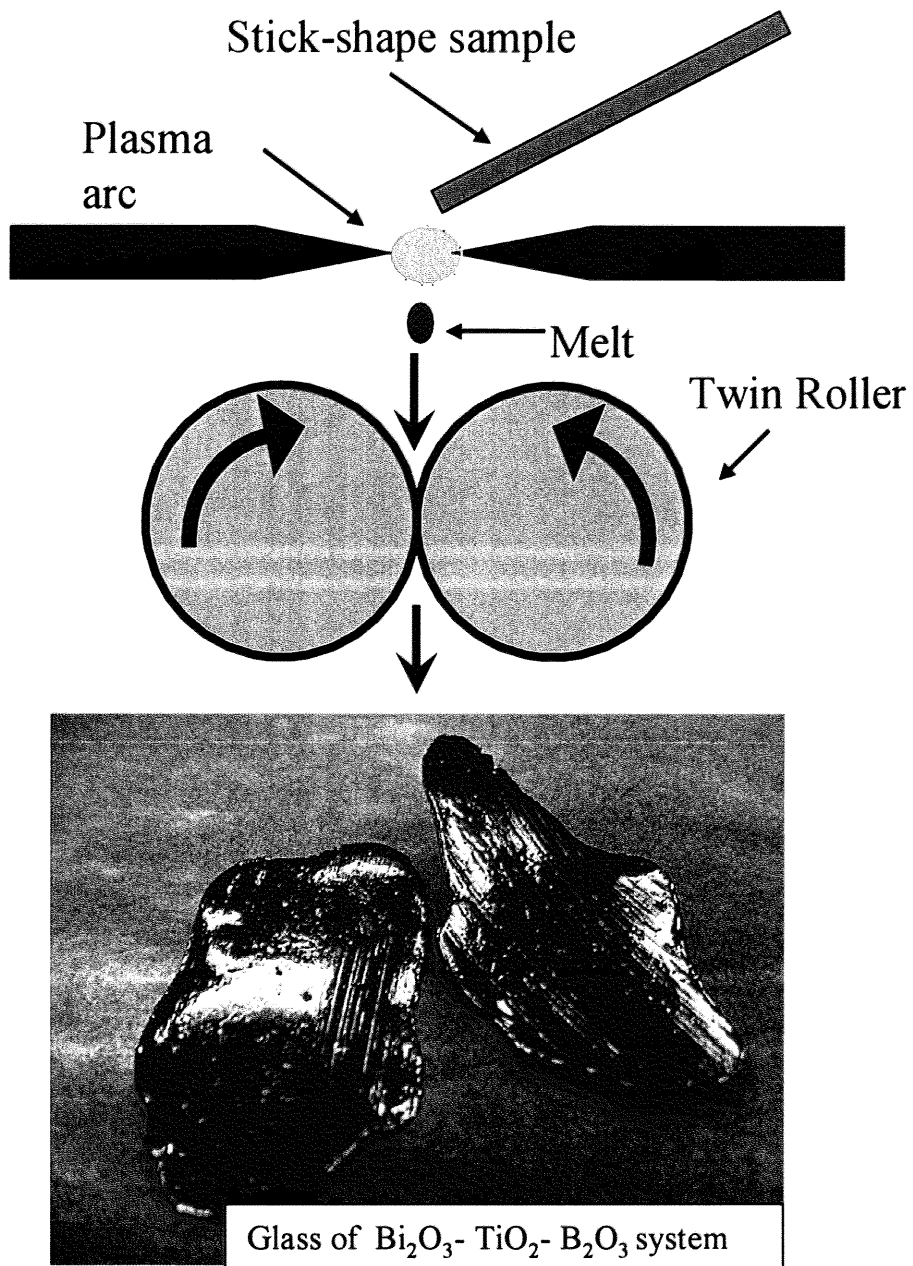


Figure 2.1 Scheme of the rapid quenching.



Figure 2.2 Arc discharge.

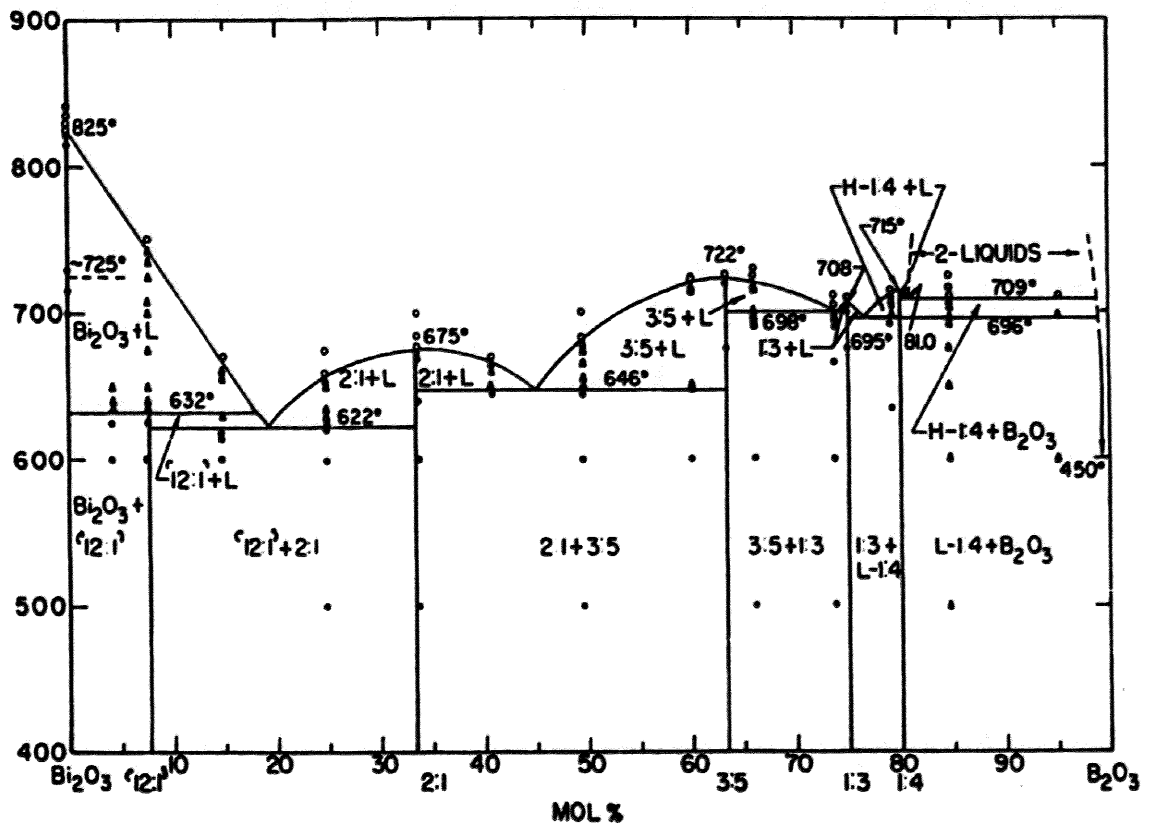


Figure 2.3 Phase diagram of Bi₂O₃ and B₂O₃.²⁵⁾

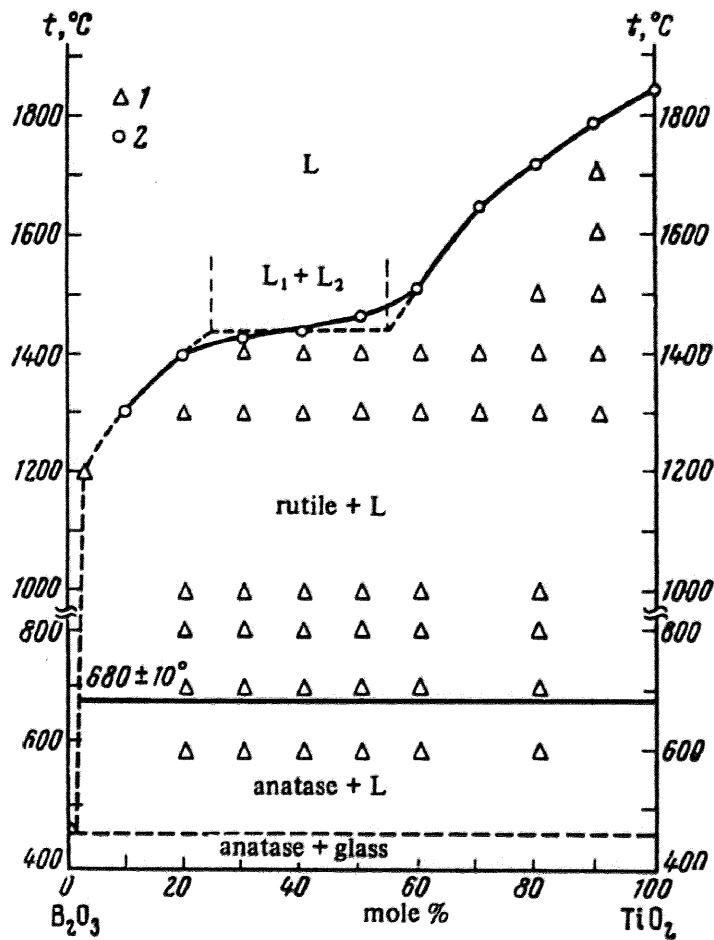


Figure 2.4 Phase diagram of TiO₂ and B₂O₃.²⁶⁾

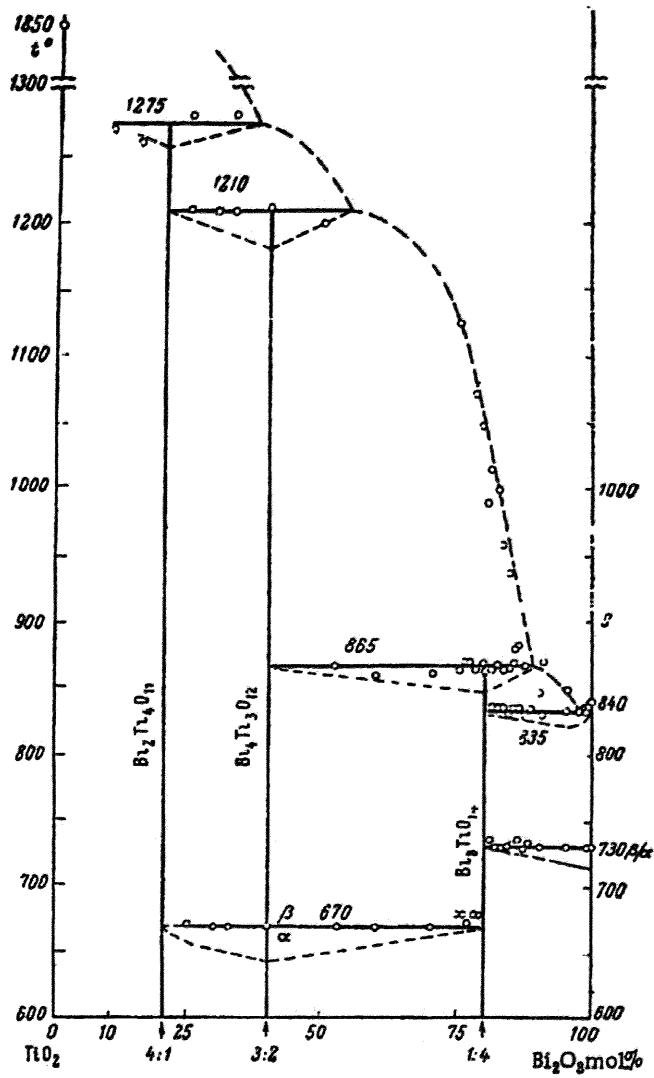


Figure 2.5 Phase diagram of TiO₂ and Bi₂O₃.²⁷⁾

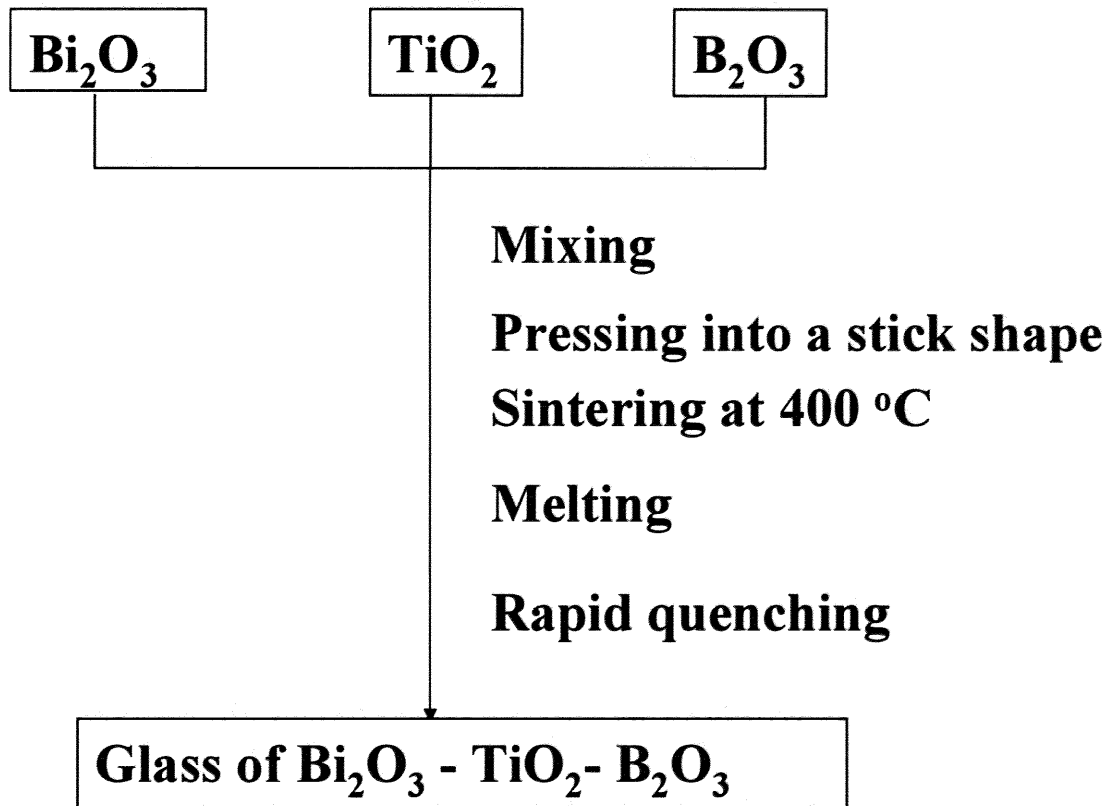


Figure 2.6 Flow chart for the preparation of glass of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ systems.

2. 3. 3 加熱処理による結晶化と酸浸出による結晶粒子の取り出し

この作製した $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスをアルミナ製のつぼに入れて 24 時間、加熱処理することにより結晶化した。加熱処理条件は DSC パターン（後出）を基に決定した。この加熱処理したガラスを粉砕した後、ガラス体の重量に対し 50 倍量の 10wt% 酢酸溶液を加え、 80°C に加温し、8 時間攪拌した。これを遠心分離した。遠心分離条件は 6000 r. p. m. で 5 分間とした。その後純水で洗浄し、 90°C (363 K) で乾燥し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の粒子を得た（以下、“ガラス結晶化法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子” と呼ぶ）。この加熱処理による結晶化と酸浸出のフローチャートを Fig. 2.7 に示す。

2. 3. 4 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の薄膜の作製

ガラス結晶化法による $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子 2.0 g、1-プロパノール (99.5 % 純正化学株) 18 g、アセチルアセトン (99.0 % 純正化学株) 0.49 g、硝酸 (60 % 関東化学株) 0.14 g、分散剤として Disperbyk-142 (BYK-Chemie GmbH) 0.041 g を調合した。この調合物と直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 40 g を内容量が 50 ml のポリプロピレン容器に入れ、300 r. p. m. で 72 時間、ボールミル分散した。この分散液を PTFE メンブレンフィルター（孔径 10 μm ）を用いてろ過し、粗大粒子を除去した。その後、1-プロパノールを加え酸化物固形分濃度を 10 % に調整し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を得た。Fig. 2.8 に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液の作製フローチャートを示す。

200 ml の丸底フラスコに 2-メトキシエタノール (99 % 純正化学株) 44.9 g、硝酸ビスマス 5 水和物 (99.9 % 株高純度化学研究所) 4.9 g を入れ溶解させた。またアセチルアセトン 0.76 g とチタニウムテトラ-n-ブトキシド (97 % 関東化学株) 2.6 g とを混合した。これら両溶液を混合し、 40°C 、2 時間環流を行った。すべての反応は窒素雰囲気下でおこなった。Fig. 2.9 に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の Sol-Gel 液の作製フローチャートを示す。

ガラス基板（旭硝子株製 AN グレード、5 mm × 5mm × 0.7 mm）をスピコーター（MIKASA SPINCOATER 1H-PX2）にセットし、3000 r. p. m. で回転させた。ここに $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を滴下してスピコーティングを行った。

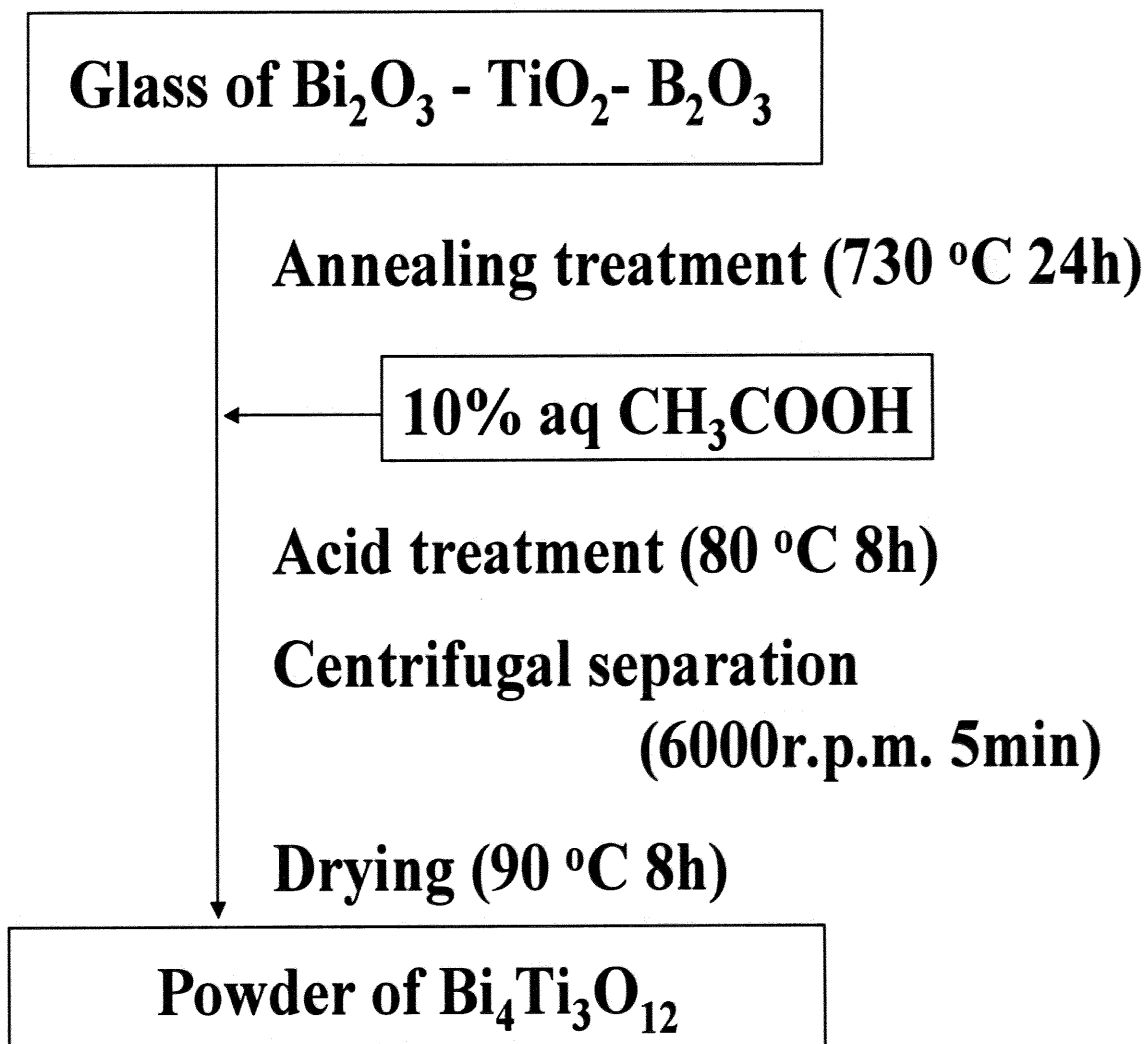


Figure 2.7 Separation procedure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder from glass.

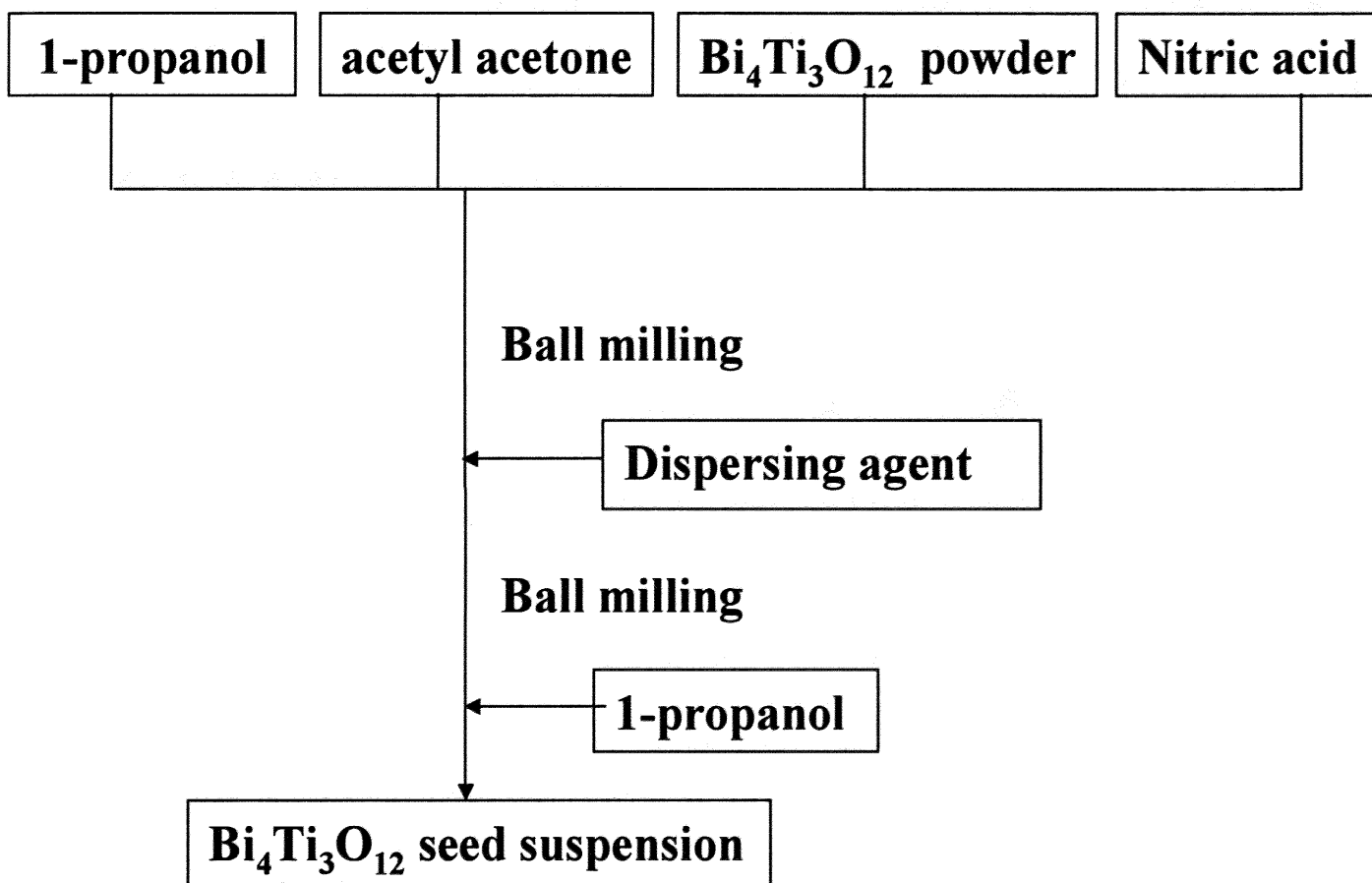


Fig. 2.8 Process for the preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ seed suspension.

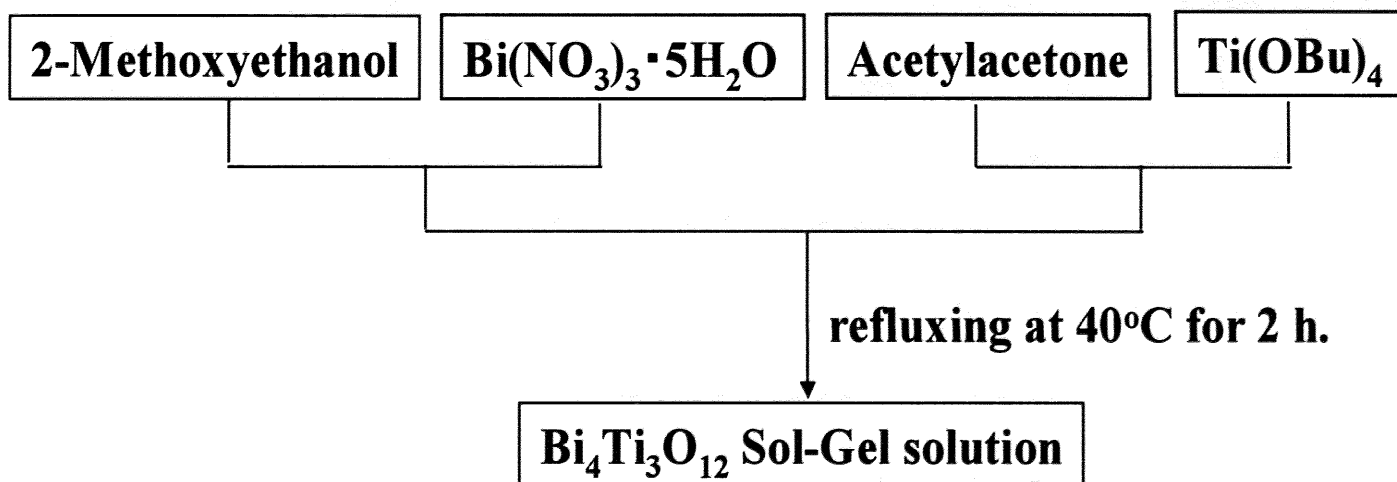


Fig. 2.9 Process for the preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Sol-Gel solution.

滴下終了後 20 秒間、回転を保持した。これを 150°C のホットプレート上で 5 分間、そして 300°C のホットプレート上で 5 分間加熱した。これを再度スピナーにセットし、3000 r. p. m. で回転させ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Sol-Gel 液を滴下してスピナーコーティングを行った。滴下終了後 20 秒間、回転を保持した。これを 150°C のホットプレート上で 5 分間、そして 300°C のホットプレート上で 5 分間加熱した。これら $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液のスピナーコートと $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Sol-Gel 液のスピナーコートの操作を 3 回繰り返した。これを所定の温度 (450°C、550°C、600°C) で O_2 ガス雰囲気下で 5 分間加熱した。種結晶の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の有無による違いを比較するため、上記の工程中、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液のスピナーコーティングを除き同様の操作を行った。Fig. 2. 10 にこの操作のフローチャートを示す。作製した評価サンプルを Table-1 に示した。表中の S は seed を意味し、NS は no seed を意味する

2. 3. 3 キャラクターゼーション

粉末 X 線回折 (XRD)

得られた Bi_2O_3 - TiO_2 - B_2O_3 系の溶融物のガラス形成領域を決定するため粉末 X 線回折 (X-Ray powder Diffraction: 以下 XRD と表記) を行った。さらに酸浸出により得られた粒子の結晶相を決定するため XRD 測定を行った。XRD 装置はマックスサイエンス社製 M18XHF-SRA 型を用いた。装置条件を Table-2 に示す。試料をめのう乳鉢で 5 分間粉碎し、ガラスホルダーを使用して測定を行った。

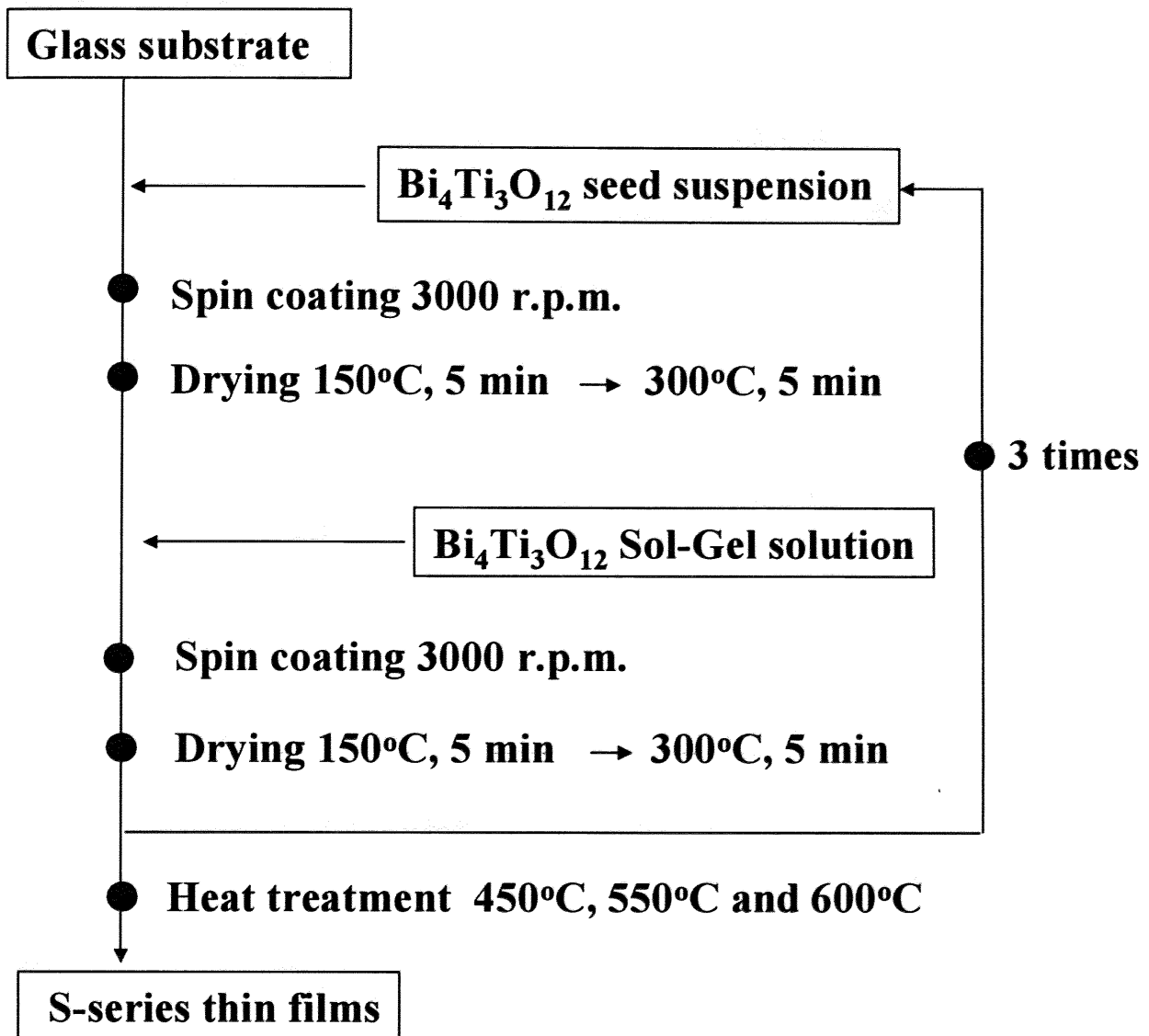


Fig. 2.10 Process for the preparation of S-series thin films.

Table-1 Samples prepared.

Sample No.	Seed	Heating
S-300	w/	300°C
S-450	w/	450°C
S-550	w/	550°C
S-600	w/	600°C
NS-450	w/o	450°C
NS-550	w/o	550°C
NS-600	w/o	600°C

Table-2 XRD 測定条件

X線発生装置	18kW	データ範囲	20.0400~80.0000deg
線源	Cu K α	データ点数	1500
		スキャン軸	2 θ / θ
ゴニオメータ	縦型ゴニオメータ	θ 軸角度	設定なし
モノクロメータ	使用	サンプリング間隔	0.0400deg
補助装置	なし	スキャン速度	4.000deg/min
管電圧	40.0kV	重量%	0.0
管電流	200.0mA	発散スリット	1.00deg
測定方法	連続法	散乱スリット	1.00deg
	通常法	受光スリット	0.30mm

示差走査熱量測定 (DSC)

BaO-TiO₂-B₂O₃ 系のガラスの熱的挙動を把握し、結晶化加熱条件を検討するため示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry : 以下 DSC と表記)を行った。(株)セイコー電子製 DSC6300 にて測定を行った。ホルダーに白金浅皿を使用し、基準物質用ホルダーは空の状態で行った。10°C/min の昇温レートで室温から 1000°C までの加熱にて測定を行うことにより Bi₂O₃-TiO₂-B₂O₃ 系のガラスの熱的挙動を測定した。

電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)

粒子状態を観察するため、得られた微粒子をアルミニウム製試料台の上に両面テープで固定し、電界放射型走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy : 以下 FE-SEM と表記) を用いて観察した。測定装置は JEOL 製 JEM-6300 型を用い、加速電圧 30 kV で行った。

透過型電子顕微鏡 (TEM)

粒子状態を観察するため、微粒子の重量に対して 100 倍量の純水を加え懸濁液を調製し、それを数滴、コロジオンをコートした 200 メッシュの銅グリットに滴下した。その後グリットを室温で 1 時間乾燥して観察用サンプルとした。この観察用サンプルを透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : 以下 TEM と表記) を用いて観察した。測定装置は JEOL 社製の JEM1230 を用い、加速電圧 30 kV で行った。

2. 4 結果と考察

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系融体を超急冷して得られた物質は厚さ約 100 ミクロンのフィルム状であったが、組成により完全な非晶体であるばあいと、一部結晶化しているものがあつた。そこで、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系のガラスの状態図を作製した。Fig. 2. 11 の状態図上に示した破線は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に一致した $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 比の組成である。この破線に沿った組成の XRD パターンを Fig. 2. 12 に示す。

$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 36:54:10$ 組成では $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークと低角側のガラス特有のハローが観察された。 $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$ 組成では低角側のガラス特有のハローのみが観察され、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークは検出されなかつた。

$\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 26.8:40.2:33$ 組成も低角側のガラス特有のハローのみが観察され、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークは検出されなかつた。このことは B_2O_3 が 20 mol%以上の組成では Bi_2O_3 と TiO_2 が B_2O_3 に溶融しガラス相を形成したことを示している。

そこで、 B_2O_3 が 20 mol%の境界付近を詳しく調査した。Fig. 2. 11 にプラズマアーク超急冷で得られた $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系物質の状態図を示す。この状態図は単一のガラスの領域 (glass)、ガラスと酸化ビスマスの混在の領域

(glass+ Bi_2O_3)、そしてガラスとチタン酸ビスマスの混在の領域

(glass+ $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) の 3 つの領域に分けることができる。完全なガラス相は B_2O_3 が 20 mol%以上の領域で観察された。この値は K. Gerth²²⁾ らが得た値より小さい。彼らの報告では完全なガラス相が得られる最小の B_2O_3 比率 ($\text{B}_2\text{O}_3 \times 100 / (\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$) は 25 mol% と報告している。彼らが実験した冷却速度は $500^\circ\text{C} / \text{min.}$ であつた。このガラス化領域の差異は冷却速度 (本実験の冷却速度は $10000^\circ\text{C} / \text{sec.}$ 以上) の差によるものと考えられる。

Fig. 2. 13 に $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$ 組成の DSC パターンを示す。この試料は 566°C と 600°C に 2 つの発熱ピークを示し、ガラスが結晶化することを示唆している。 499°C と 716°C に吸熱ピークも観察された。 499°C のピークはガラス転移点 (T_g) と考えられる。 716°C のピークは析出した結晶の溶融を示している。

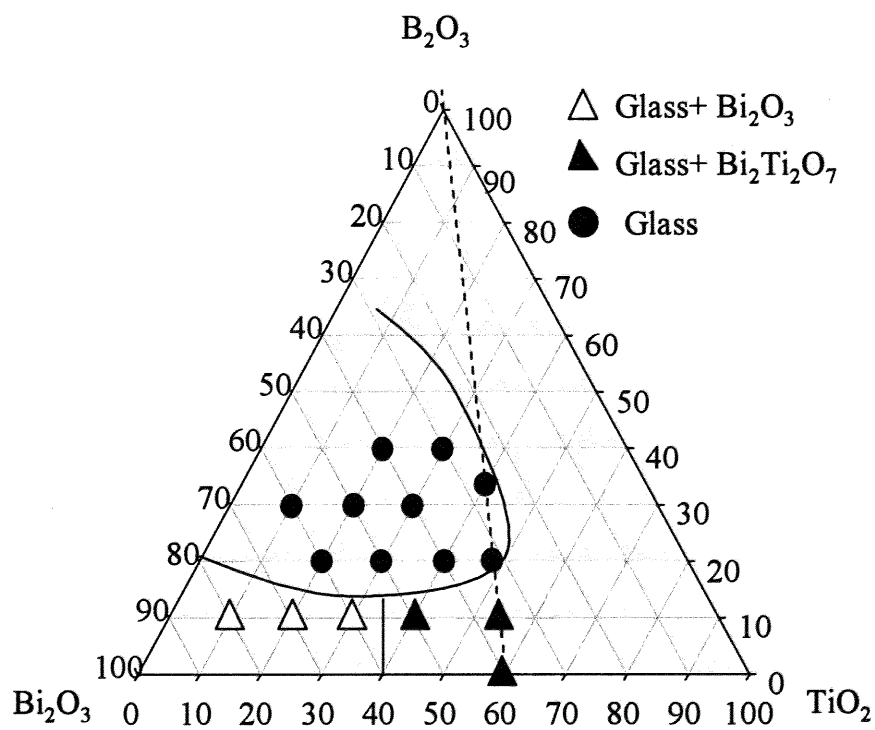


Figure 2.11 Phase relationship in the Bi_2O_3 - TiO_2 - B_2O_3 system in terms of mol%.

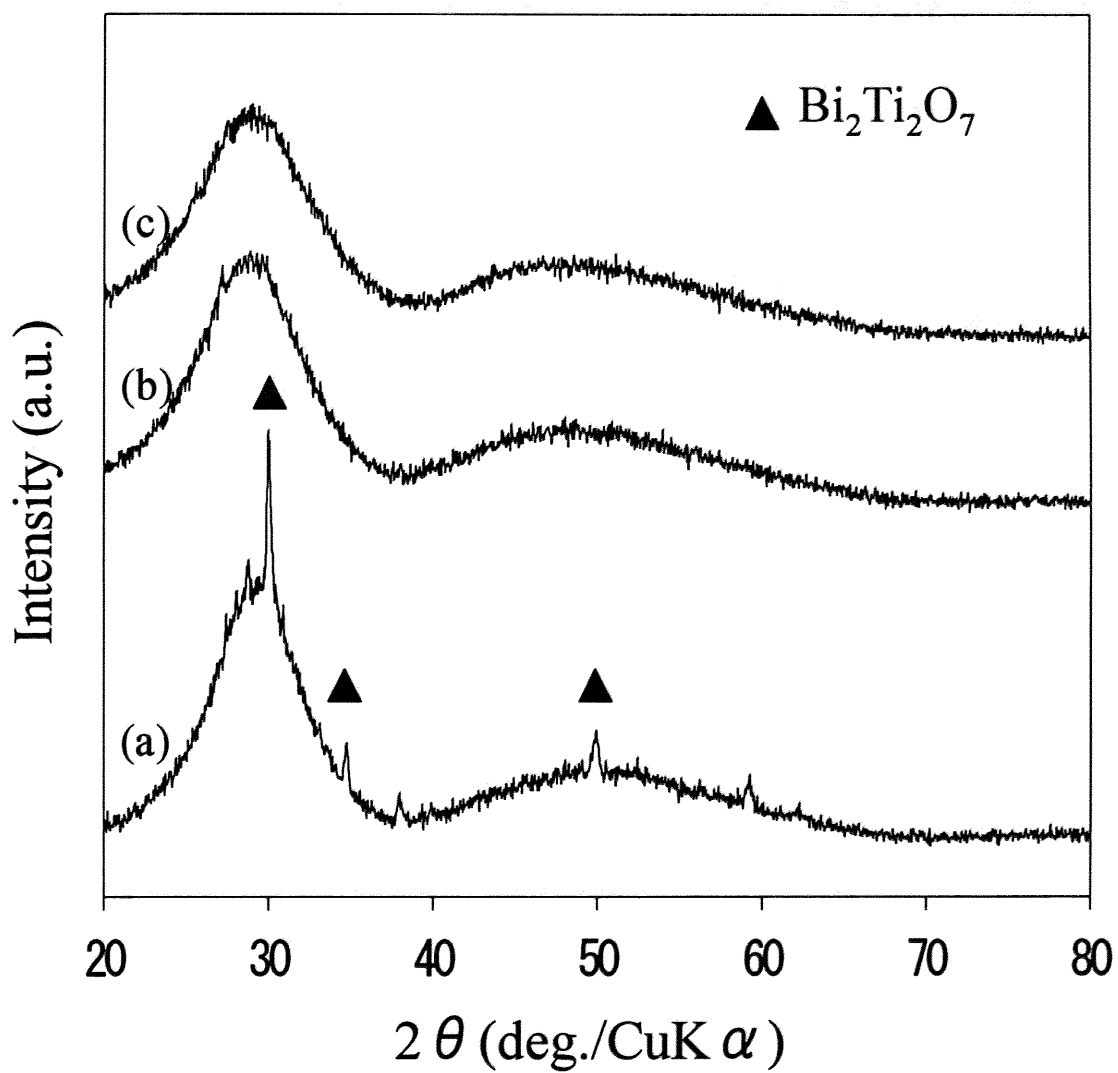


Figure 2.12 XRD patterns for (a) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 36:54:10$,
 (b) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$ and (c) $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$
 $= 26.8:40.2:33$.

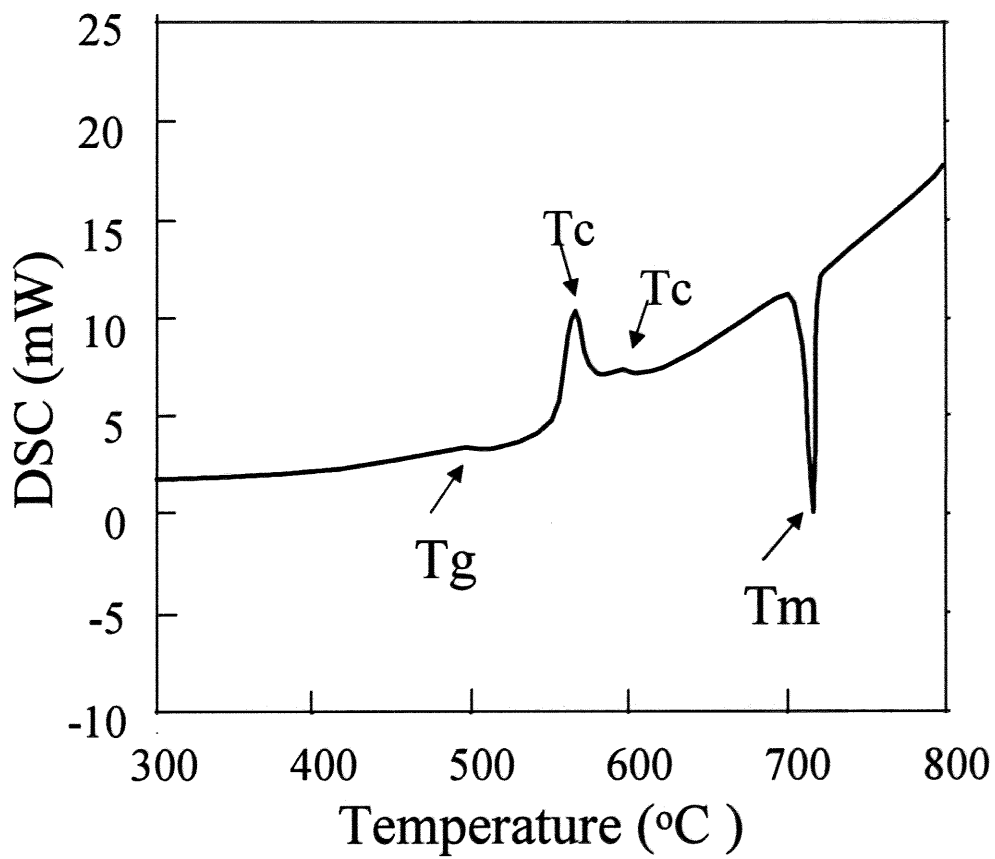


Figure 2.13 DSC curve for a glass having a composition
($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$).

Fig. 2. 14 に $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$ 組成のガラスの 500°C での加熱処理前後の外観写真を示した。加熱処理前のガラスは黒色透明のフレーク状であった。加熱処理後は濁った黄色で透明性を失っていた。このことはガラス中に結晶が析出し光学散乱により白濁したことを示唆している。

Fig. 2. 15 にガラス ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$) を 500°C で 24 時間加熱処理した後の試料の XRD パターンを示した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ のピークが観察される。加熱処理によりガラス中に $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ が析出するため、残留したガラス中の Bi が減少し、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ や $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のような化合物が生成するものと考えられる。そこで、 B_2O_3 と反応して減少する Bi_2O_3 量を補償するために過剰の Bi_2O_3 を加えて実験を行った。

Fig. 2. 16 に過剰量の Bi_2O_3 を加えて作製したガラス ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 50:20:30$ 組成) を 500°C で 24 時間加熱処理を行った後の試料の XRD パターンを示す。この試料では $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ のピークが観察される。過剰の Bi_2O_3 を加えてガラスを作製することにより $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ がガラス中で析出して、ビスマスが不足することがなくなり、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ and $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のような化合物が生成しなくなったと考えられる。

Fig. 2. 17 に 500°C で加熱処理したガラス ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 50:20:30$ 組成) を酸浸出して得られた粉体の XRD パターンを示す。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のみのピークが現れている。このことより酸処理によって $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ が溶解除去され、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単一相が観察されたことがわかる。

Fig. 2. 18 に、得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子の FE-SEM 像を示した。板状の粒子が重なるように凝集している状態が観察される。板状粒子の厚さは約 10 nm で幅は約 100 nm であった。そこで凝集した粒子を分散するため、ボールミルで分散処理を行い、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を作製し、TEM で形態観察を行った。

Fig. 2. 19 に分散処理を行った $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子の TEM 像を示した。不定形の粒子と長方形の粒子が観察された。長方形の粒子は $40\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ から $50\text{ nm} \times 150\text{ nm}$ の大きさであり、結晶格子由来と思われるストライプが観察され、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶粒子と推定される。不定形の粒子はボールミルで分散処理を



1cm

Before heat treatment



1cm

After heat treatment

Figure 2.14 Change in the appearance the flakes.

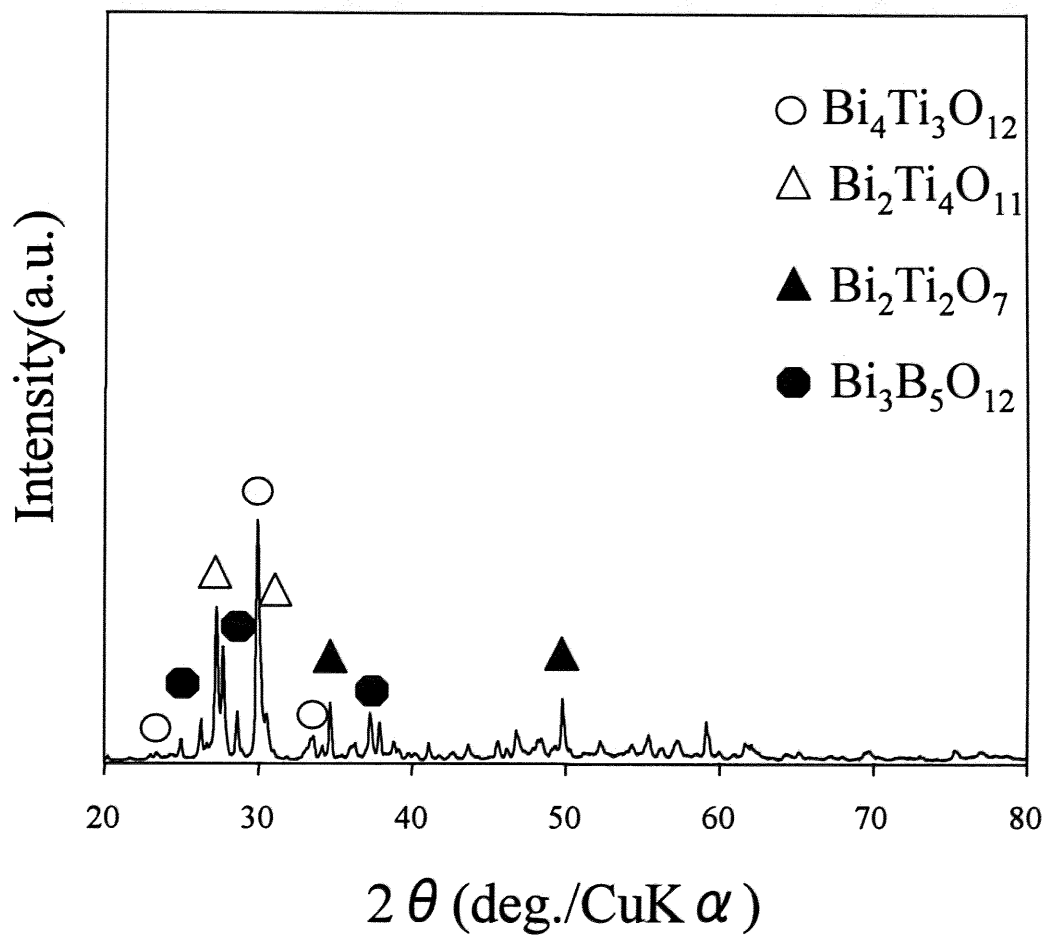


Figure 2.15 XRD pattern for the glass after annealing at 500°C for 24 h.

Glass composition: $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$

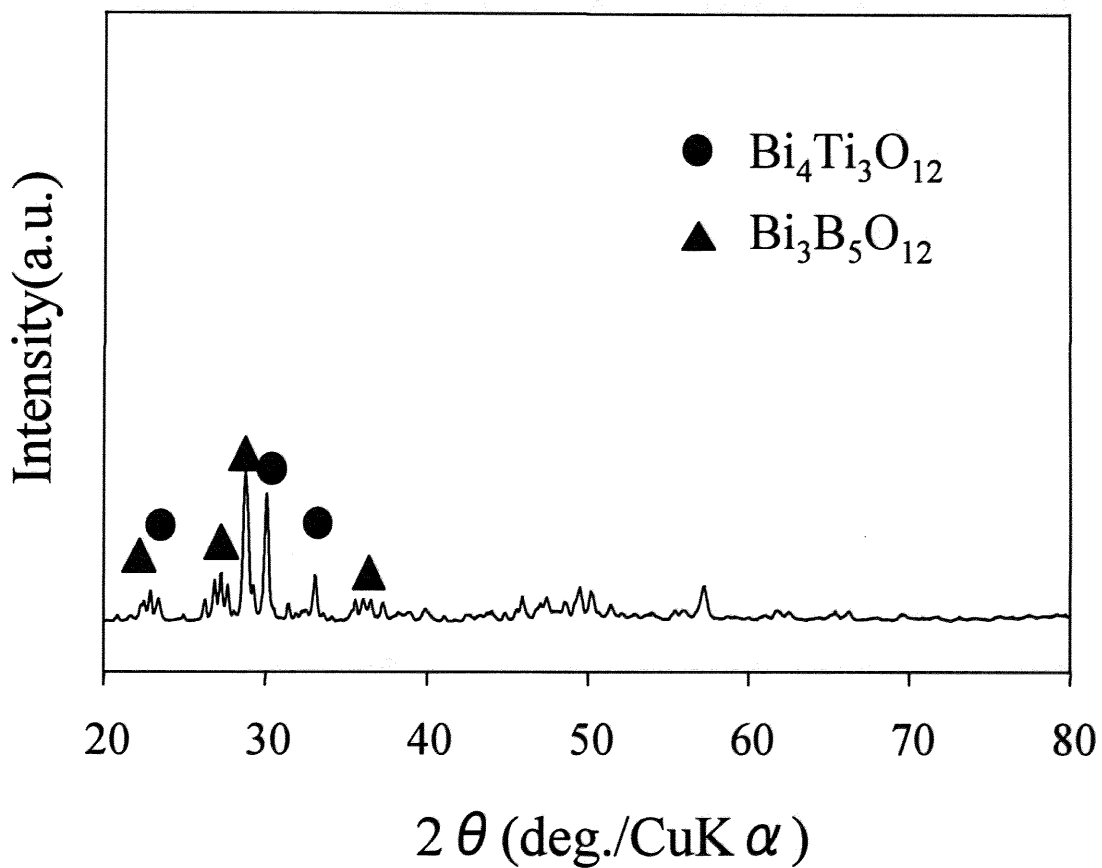


Figure 2.16 XRD pattern for the glass after annealing at 500°C for 24 h.

Glass composition: $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 50:20:30$

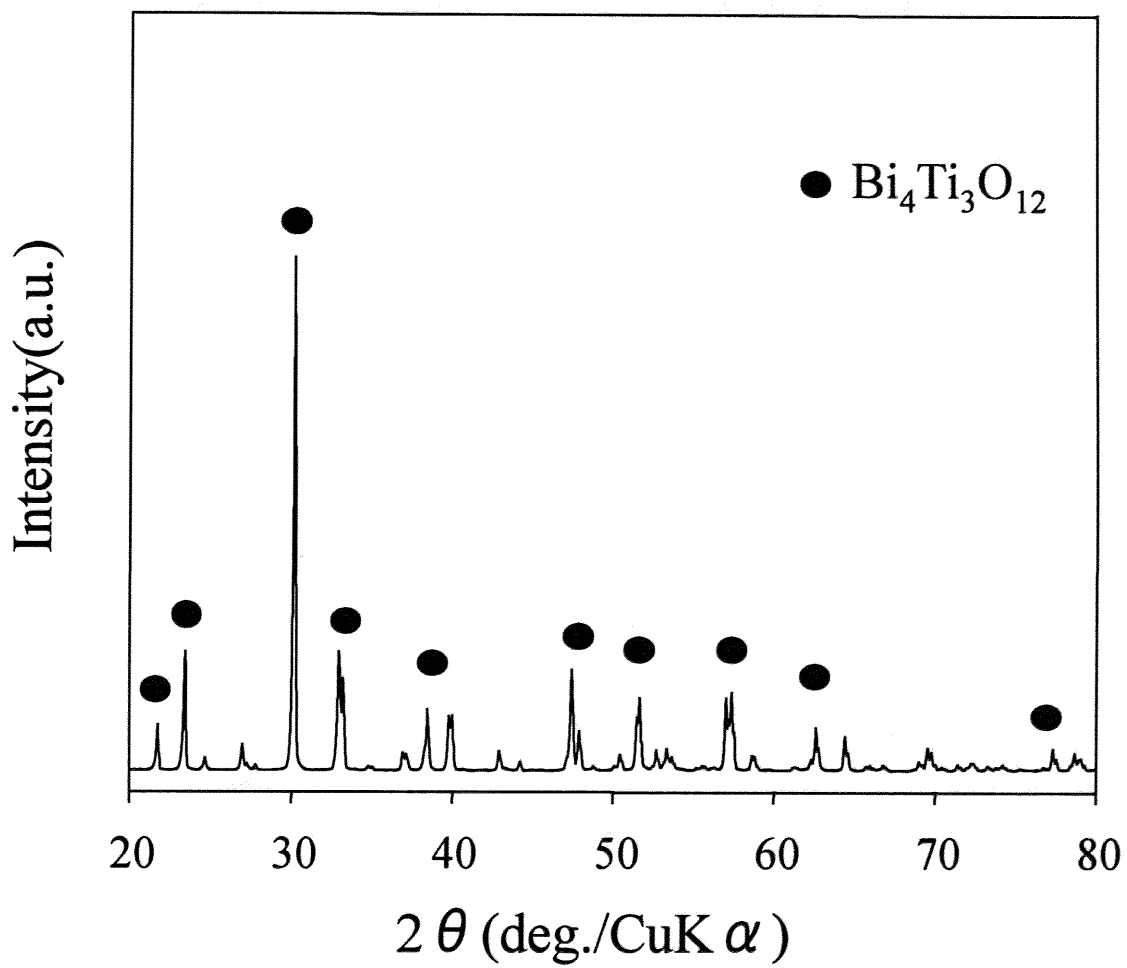
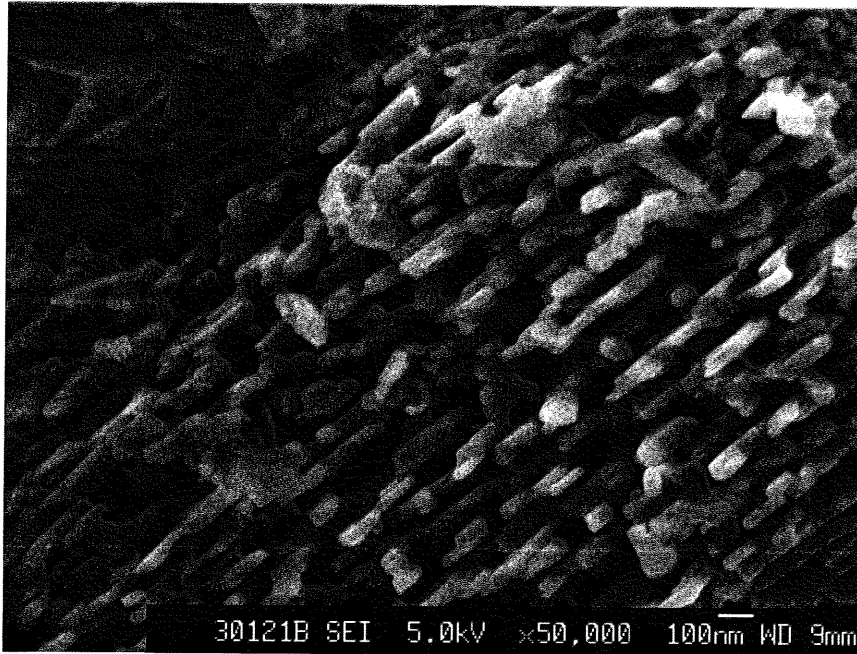


Figure 2.17 XRD pattern for the powder after acid treatment.

Glass composition: $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 50:20:30$

Annealing condition ; 500°C for 24 h.



—
100nm

Figure 2.18 FE-SEM image of the Bi₄Ti₃O₁₂ particles.

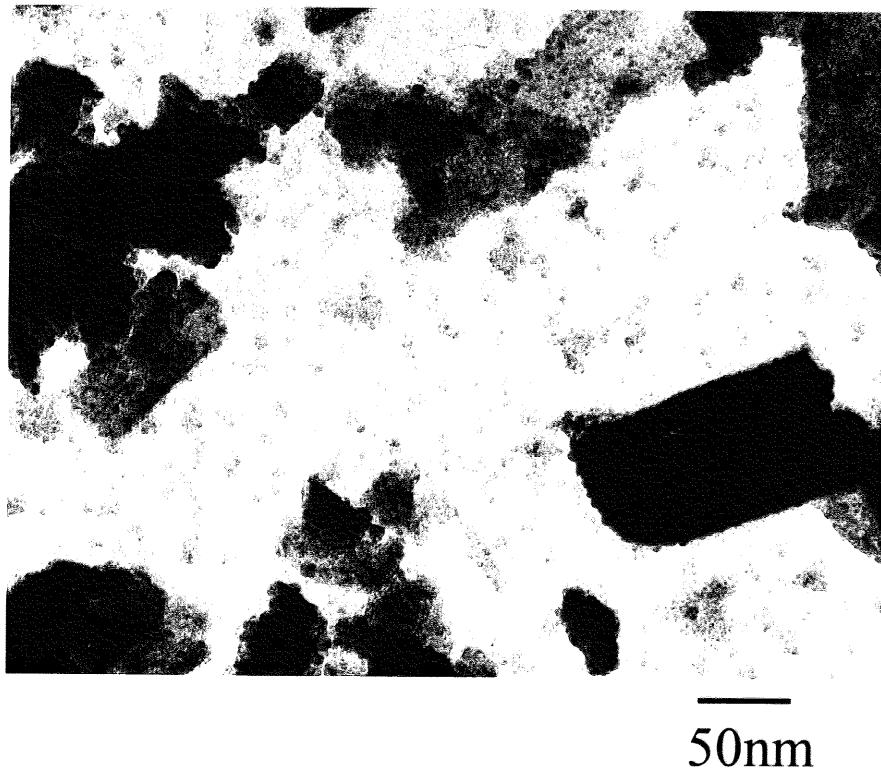


Figure 2.19 TEM image of the Bi₄Ti₃O₁₂ particles.

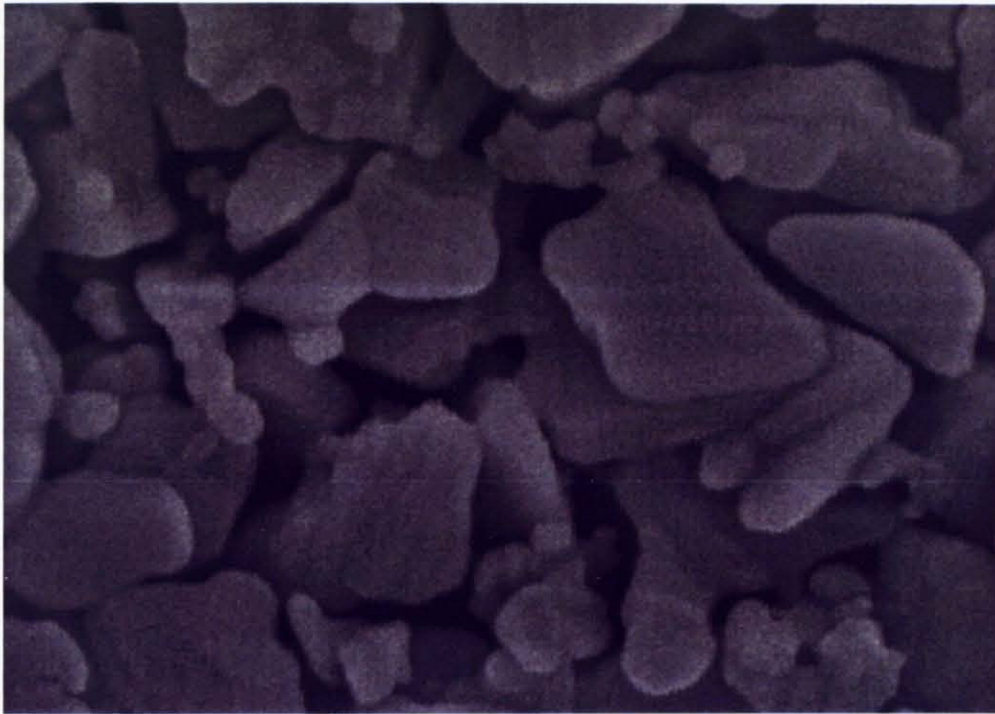
行ったとき破壊された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子と推定される。この $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液をガラス基板上に 1 回スピコートして $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶のコート薄膜を得た。薄膜の表面 FE-SEM 像を Fig. 2. 20 に示した。薄膜の表面は板状の粒子が空隙を持って堆積した状態が観察され、粒子の大きさは一辺が 100 nm 程度の大きさであった。

この薄膜の XRD パターンを Fig. 2. 21 に示す。酸浸出して得られた凝集粒子の XRD パターン (Fig. 2. 17) と比較すると $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の (0 0 4) と (0 0 6)、(0 0 8) 面のピークが強く観察された。このことは (0 0 *l*) 面の配向の度合いが高いことを示唆している。これは $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の板状粒子が (0 0 *l*) 面に配向した結晶粒子であり、スピコート時に板状粒子が遠心方向と直角方向に (0 0 *l*) 面を向けて堆積する確率が高いためと考えられる。低角側のハローは基板ガラスからの回折であると考えられる。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Sol-Gel コート液を交互にスピコートして 300°C で乾燥した評価サンプル (S-300) の XRD パターン、および 300°C 乾燥後に 450°C で加熱した評価サンプル (S-450) の XRD パターンを Fig. 2. 22 に示す。また、比較のためガラス基板上に Sol-Gel 液のみをスピコートして 300°C 乾燥後に 450°C で加熱した評価サンプル (NS-450) の XRD パターンも同時に示す。S-300 の XRD パターンは低角側にハローと $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の (0 0 6) と (1 1 7)、(0 0 14) 面のピークが観察された。S-450 の XRD パターンは $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の多数のピークが観察され、結晶化が進行したことを示している。比較のため作製した Sol-Gel 液のみによる NS-450 の XRD パターンには、低角側にハローのみが観察され、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のピークは観察されなかった。このことは $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶が結晶化を促進したことを示唆している。

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Sol-Gel コート液を交互にスピコートした薄膜を 450°C、550°C、600°C で加熱した評価サンプルの XRD パターンを Fig. 2. 23 に示す。比較のためガラス基板上に $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の Sol-Gel コート液のみをスピコートした薄膜を同温度で加熱した評価サンプルの XRD パターンを Fig. 2. 24 に示す。Fig. 2. 23 より、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を用いた薄膜では、450°C 加熱 (S-450) で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のピークが確認され、550°C (S-550)、600°C

(S-600) と温度上昇に伴って結晶成長が促進しているのが観察された。600°C では、25° 付近を中心としたハローが見られた。これは薄膜とガラス基板が反応したためと考えられる。Fig. 2. 24 に示した比較のために作製した Sol-Gel コート液のみの薄膜では、450°C (NS-450) で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のピークは観察されず、ハローのみが観察された。550°C (NS-550) では、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のピークの他にパイロクロア相の $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークが確認された。600°C (NS-600) でも $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のピークの他にパイロクロア相の $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のピークが確認され、単一相とはならなかった。さらにガラス基板と反応したと見られる 25° 付近を中心としたハローが見られた。これらのことから、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶を用いることにより、100°C 低温での結晶化が可能となることが明らかとなった。さらにパイロクロア相の $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の生成を抑制することがわかった。また、種結晶を用いた S-550 と種結晶を用いない NS-550 の (0 0 *l*) 面のピークを比較すると、S-550 では (0 0 4)、(0 0 6)、(0 0 8) 面のピークが観察されるのに対し、NS-550 では (0 0 4)、(0 0 6) 面のピークは観察されなかった。このことは、種結晶を用いることにより c 軸に結晶配向した割合の大きい薄膜が得られることを示している。種結晶の有無による薄膜の微構造の違いを観察するため、ほぼ同じ結晶化度である S-450 と NS-550 の断面を FE-SEM で観察した。S-450 の断面 FE-SEM 像を Fig. 2. 25 に示す。NS-550 の断面 FE-SEM 像を Fig. 2. 26 に示す。Fig. 2. 25 より種結晶を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の断面には緻密な結晶粒が観察された。Fig. 2. 24 より種結晶を用いなかった $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の断面は約 50 nm の大きさの結晶粒が疎に集合している様子が観察された。XRD の結果 (Fig. 12(b)) より、ここには $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に加えて $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ が混在しているものと考えられる。



—
100nm

Fig. 2. 20 FE-SEM image of the surface of the thin film which was obtained by spin coating of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ seed suspension.

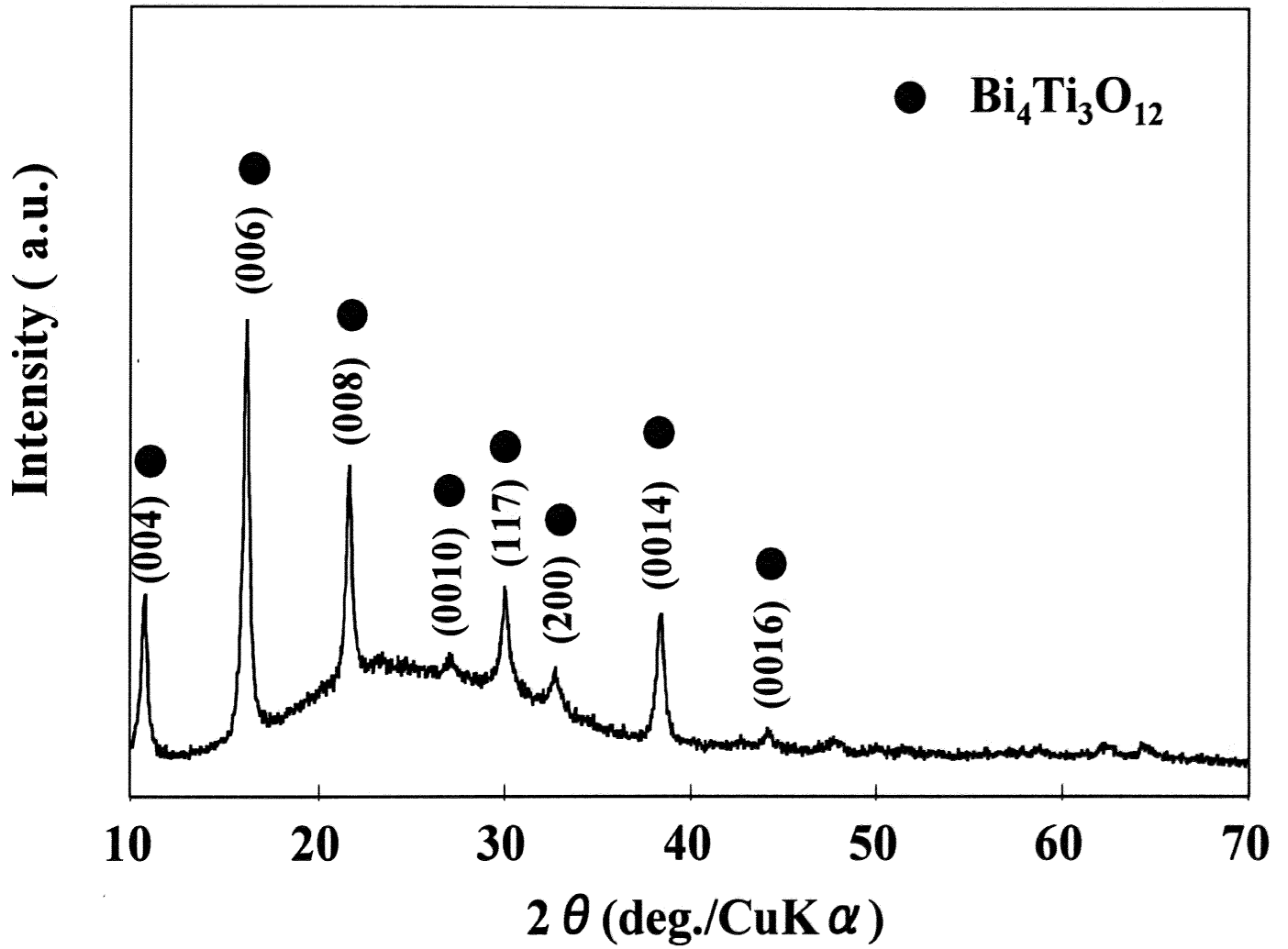


Fig. 2.21 XRD pattern of the thin film which was obtained by spin coating of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ seed suspension.

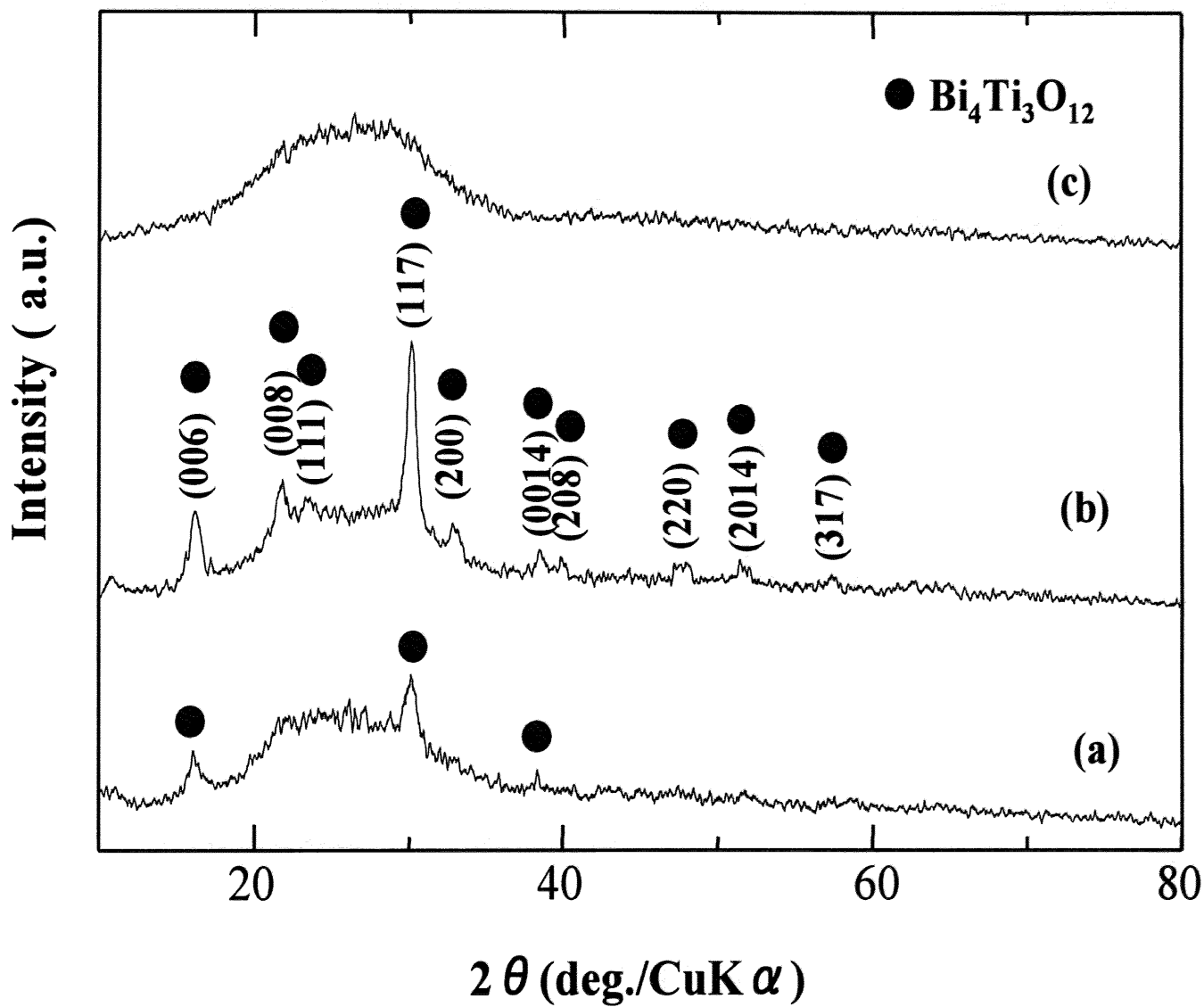


Fig. 2.22 XRD patterns of the Spin Coated Materials.
 (a) S-300 (b) S-450 (c) NS-450

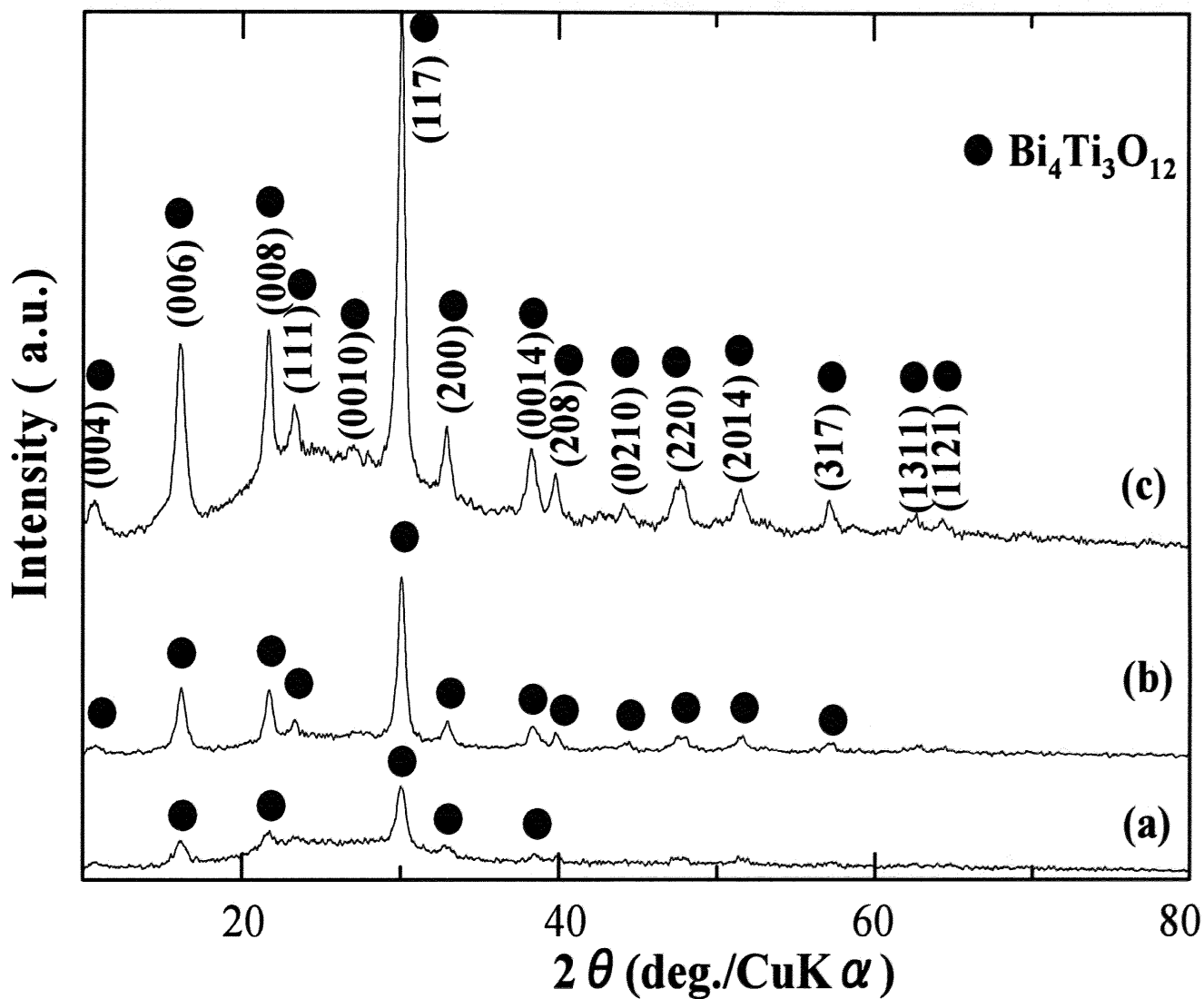


Fig. 2. 23 XRD patterns of the spin coated materials with seed crystal after heating.
 (a) S-450 (b) S-550 (c) S-600

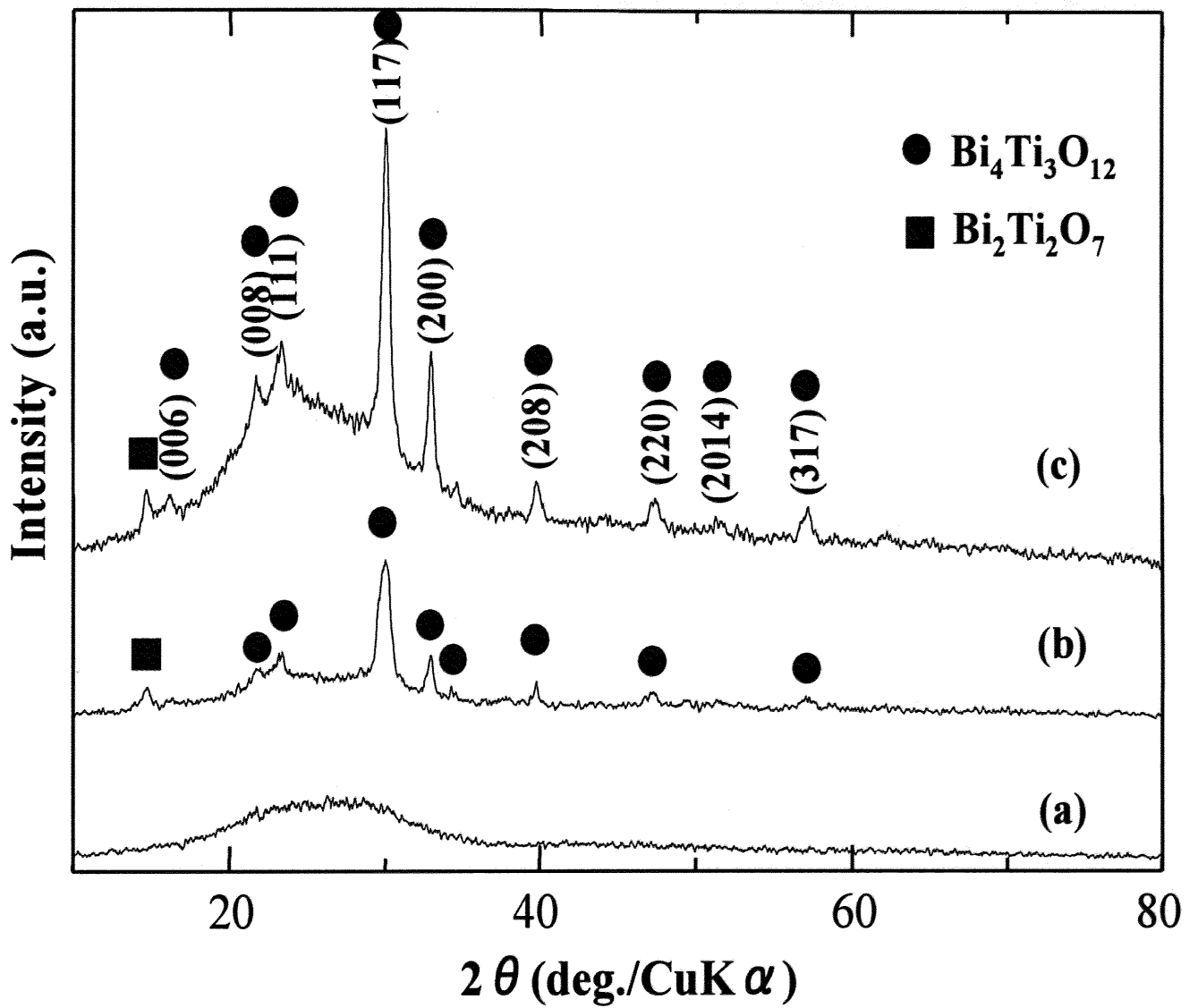


Fig. 2.24 XRD patterns of the spin coated materials without seed crystal after heating.

(a) NS-450 (b) NS-550 (c) NS-600

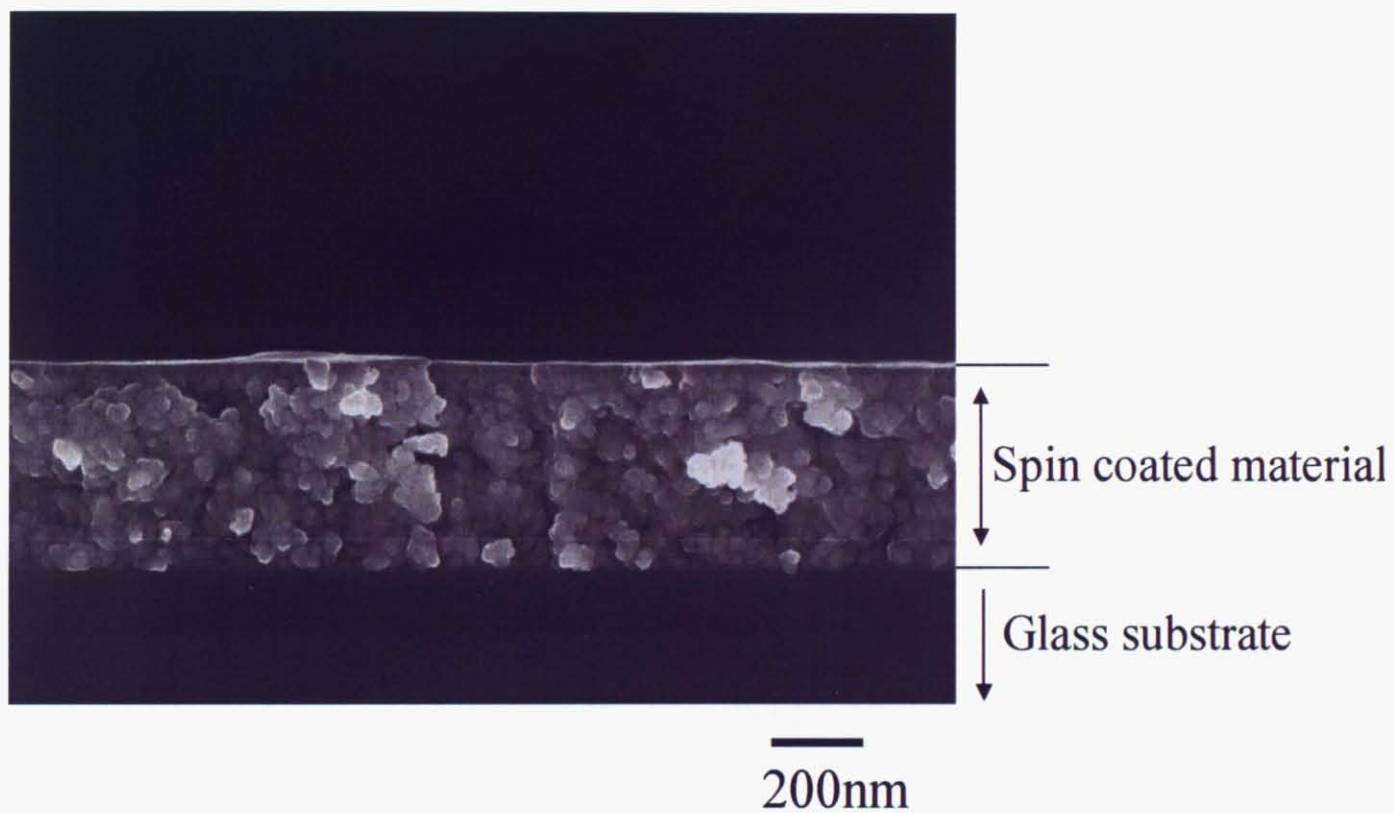


Fig.2.25 FE-SEM image of the cross section of S-450.

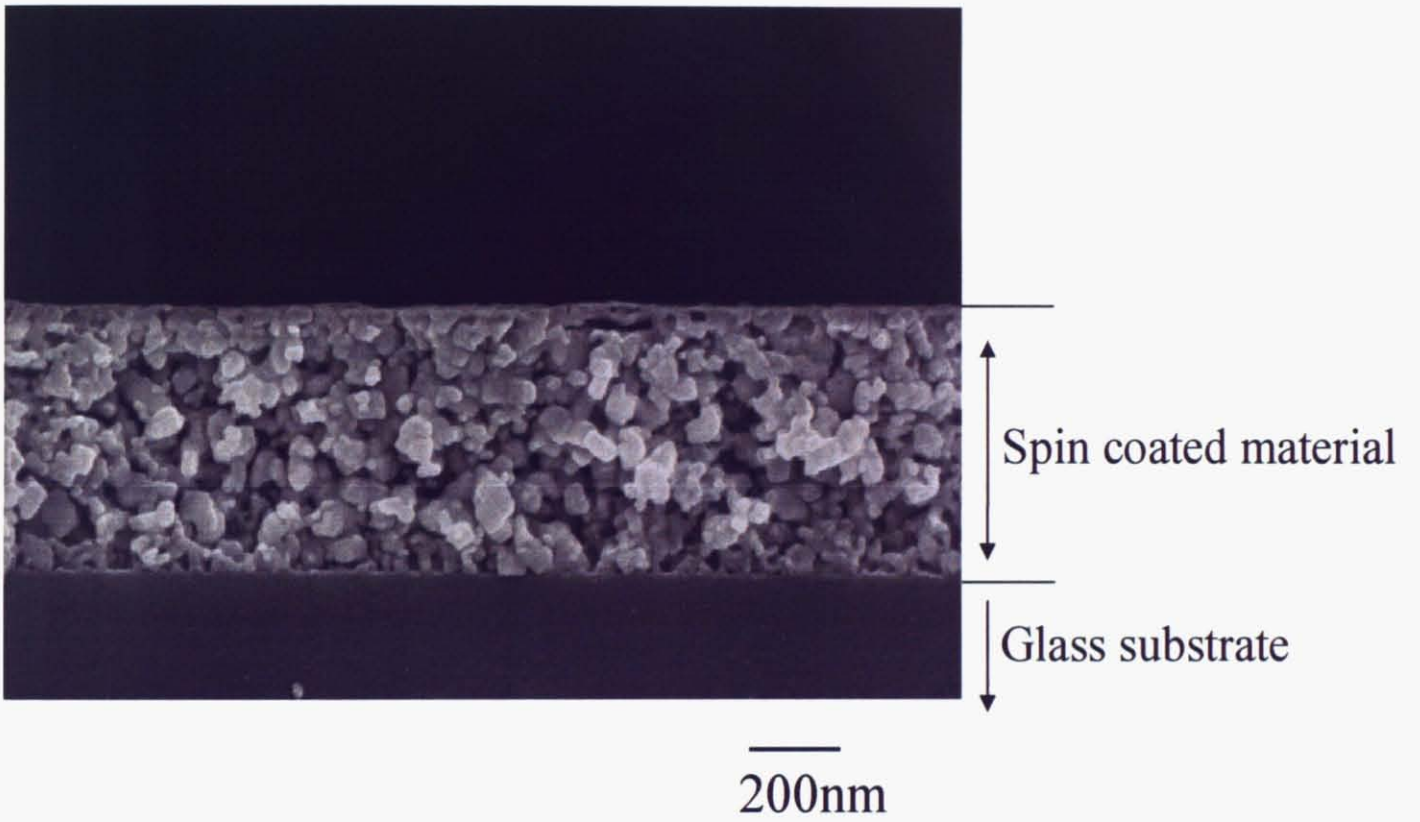


Fig. 2.26 FE-SEM image of the cross section of NS-550.

2. 4 結論

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスをプラズマアーク超急冷法により製造した。プラズマアーク超急冷で得られた $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系物質は状態図上で、glass と glass + Bi_2O_3 、glass + $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の3つの領域に分けることができた。単一のガラス相は B_2O_3 が 20 mol%以上の領域で観察された。この値は K. Gerth²²⁾ らが得た値より小さかった

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に一致した $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ 比の組成に B_2O_3 を 20 mol%加えたガラス ($\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 32:48:20$) では、加熱処理後、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ のピークが観察された。加熱処理によりガラス中に $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ が析出するため、残留したガラス中の Bi が不足し、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ や $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のような化合物が生成するものと解釈された。

過剰の Bi_2O_3 を用いたガラスでは 500°C の加熱処理で $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が生成した。酸処理により $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ を除去し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単一相の粒子を得ることが出来た。

得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子を FE-SEM で観察した結果、板状の粒子が重なるように凝集している状態が観察された。板状粒子の厚さは約 10 nm で幅は約 100 nm であった。凝集した粒子をボールミルで分散処理を行い、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を作製し、TEM で観察した結果、不定形の粒子と長方形の粒子が観察された。長方形の粒子は $40\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ から $50\text{ nm} \times 150\text{ nm}$ の大きさであり、結晶格子由来と思われるストライプが観察され $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶粒子と推定され、不定形の粒子はボールミルで分散処理を行ったため破壊された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子と推定された。

この $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を応用して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の低温結晶化を検討した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液をスピコートして得た薄膜は FE-SEM 観察より一辺が約 100 nm の大きさの粒子が堆積した薄膜であった。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Sol-Gel コート薄膜では、 450°C での加熱で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の生成が確認された。一方、種結晶を用いない場合では、その温度では、結晶化は起こらなかった。 550°C での加熱で結晶化が認められたが、パイロクロア相が混在した。 600°C での加熱では、 25° 付近を中心とした XRD のハローが観察され、ガラス基

板との反応を示唆した。さらに、種結晶を用いた S-550 と種結晶を用いない NS-550 の (0 0 1) 面のピークを比較すると、S-550 では (0 0 4)、(0 0 6)、(0 0 8) 面のピークが観察されるのに対し、NS-550 では (0 0 4)、(0 0 6) 面のピークは観察されなかった。このことは、種結晶を用いることにより c 軸に結晶配向した度合いの大きい薄膜が得られること示唆している。

断面 FE-SEM 観察より、種結晶を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の断面は緻密であり、結晶粒が密に形成されているのが観察された。種結晶を用いなかった $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の断面は約 50 nm の大きさの結晶粒が疎に集合している様子が観察された。すなわち、種結晶を用いた薄膜では種結晶を用いなかったの薄膜と比較して、100°C 低温での結晶化が可能となる。このことは、450°C の低温で薄膜を作製できることを示している。

本研究により得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粒子は低温結晶化シードとして有用であり、c 軸に結晶配向した度合いの大きい薄膜が得られることが明らかになった。FRAM などの半導体向け薄膜への応用が期待できる。

References

- 1) S. E. Cummins and L. E. Cross, "Electrical and Optical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **39** [5], 2268-2274 (1968).
- 2) 石原宏、"強誘電体メモリーの新展開", シーエムシー出版 東京, 1-8 (2004)
- 3) Z. Huang, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, "Low Temperature Crystallization of Lead Zirconate Titanate Thin Films by Sol-Gel Method", *J. Appl. Phys.*, **85**[10], 7355-7361 (1999).
- 4) X. Du and I. Chen, "Ferroelectric Thin Films of Bismuth-Containing Layered Perovskites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [12], 3253-3259 (1998).
- 5) M. Toyoda, Y. Hamuji, K. Tomono, and D. Payne, "Ferroelectric Properties and Fatigue Characteristics of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Sol-Gel Processing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5543-5548 (1994).
- 6) M. Yamaguchi, and T. Nagatomo, "Preparation and Properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Grown at Low Substrate Temperatures," *Thin Solid Films*, **348**, 294-298 (1999).
- 7) T. Chiu, N. Wakiya, K. Shinozaki, and N. Mizutani, "Effect of Substrate Size on Crystalline Orientation and Electrical Properties of $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **112** [5], 266-270 (2004).
- 8) H. I. Kim, Y. S. Song, J. Sok, and C. W. Chung, "Effect of La Doping on Structural and Electrical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition," *Thin Solid Films*, **429**, 114-118 (2003).
- 9) X. N. Yang, B. B. Huang, H. B. Wang, S. X. Shang, W. F. Yao, and J. Y. Wei, "Effect of La Doping on Structural and Electrical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Thin Films," *J. Cryst. Growth*, **270**, 98-101 (2004).
- 10) T. Kijima, and H. Ishiwara, "Ultra-Thin Ferroelectric Films Modified by Bi_2SiO_5 ," *ferroelectrics*, **271**, 289-295 (2002).
- 11) W. Wu, K. Fumoto, Y. Oishi, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, "Bismuth Titanate Thin Films on Si with Buffer Layers Prepared by Laser Ablation and Their Electrical Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 1560-1563 (1996).
- 12) M. Nakanura, T. Higuchi, Y. Hachisu, and T. Tsukamoto, "Preparation and Characterization of a- and b-Axes-Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Using TiO_2 Anatase Buffer Layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** [4A], 1449-1453 (2004).

- 13) T. Takenaka, and K. Sakata, "Properties of Grain-Oriented Ceramics and Their Applications to Electric Materials," *Bull. Ceram. Soc. Jap.*, **24** [10], 965-974 (1989).
- 14) 竹中正, and 坂田好一郎, "ニ、三のビスマス層状構造強誘電体セラミックスの誘電的および圧電的性質," *電子通信学会論文誌*, **J65-C** [7], 514-521 (1982).
- 15) T. Takenaka, K. Shoji, H. Takai, and K. Sakata, "Ferroelectric and Dielectric Properties of Press Forged $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramics," *The 19th Japan Congress on Materials Research*, March, 230-233 (1976).
- 16) H. Ogawa, M. Kimura, A. Ando, and Y. Sakabe, "Temperature Dependence of Piezoelectric Properties of Grain -Oriented $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** [9B], 5715-5718 (2001).
- 17) J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, S. Trolier-McKinstry, and M. Yokoyama, "Fabrication of Textured $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ by Templated Grain Growth," *IEEE.*, 943-946 (1996).
- 18) P. Pookmanee, P. Boonphayak, and S. Phanichphant, "Chemical Synthesis of Bismuth Titanate Microparticles," *Ceram. Int.*, **30** [7], 1917-1919 (2004).
- 19) T. Thongtem, and S. Thongtem, "Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powder Prepared by the Citrate and Oxalate Coprecipitation Processes," *Ceram. Int.*, **30**, 1463-1470 (2004).
- 20) W. L. Liu, H. R. Xia, H. Han, and X. Q. Wang, "Structural and Dielectrical Properties of Bismuth Titanate Nanoparticles Prepared by Metalorganic Decomposition Method," *J. Cryst. Growth*, **269**, 499-504 (2004).
- 21) H. Xu, K. J. Bowman, and E. Slamovich, "Hydrothermal Synthesis of Bismuth Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [10], 1815-1817 (2003).
- 22) D. Chen, and X. Jiao, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders from Different Precursors," *Mater. Res. bull.*, **36**, 355-363 (2001)
- 23) T. Kimura, T. Kanazawa, and T. Yamaguchi, "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Powders in the Presence of Molten Salt Containing LiCl," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** [8], 597-600 (1983).
- 24) K. Gerth, and C. Russel, "Crystallization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ from Glasses in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$," *J. Non-cryst. solids*, **221**, 10-17 (1997).
- 25) E. M. Levin and C. McDaniel, "The System $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [8], 355-360 (1962).

- 26) V. N. Pavlikov, V. A. Yurchenko, and S. G. Tresvyatskii, "The $B_2O_3 - TiO_2$ System," *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl)*, **21** [1], 126-128 (1976).
- 27) E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov, and V. I. Slavov, "The Bismuth Oxide – Taitanium Dioxide System," *Russ. J. Inorg. Materials. (Engl. Transl)*, **1** [2], 213-216 (1965).

第3章

ガラスからの結晶析出によるチタン酸
バリウム (BaTiO_3) ナノ粒子の合成

3. 1 はじめに

チタン酸バリウム（以下 BaTiO₃ と表記）は、強誘電体であり、圧電性を示す化合物として第二次世界大戦中に日、米、旧ソ連で発見された。その比誘電率は室温で 1000 から 2000 と大きな値を示し、120°C のキュリー温度で極大値を示すことが知られている。現在では交互に電極と BaTiO₃ を数 μ m の厚みで積層した多層セラミックスコンデンサーとして応用が進んでいる。

近年、マイクロエレクトロニクス産業の発展に伴い、小型で大容量が得られる多層セラミックスコンデンサーの改良が精力的に行われている。その改良方向の一つは BaTiO₃ に種々の添加剤を加えて誘電特性を改良する方向であり、もう一つは多層セラミックスコンデンサーの BaTiO₃ 層の厚みを薄くしてゆく方向である。誘電体である BaTiO₃ 層の厚みを薄くすることにより、次式に従って容量を増大させようとする試みである。

$$C = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \frac{S}{L} \quad (1)$$

C ; 容量[F]、 S ; 電極面積[m²]、 L ; 誘電体の厚み[m]、 ε ; 比誘電率[F/m]
 ε_0 ; 真空の誘電率

現在では BaTiO₃ 層の厚みが 1 μ m 以下の積層コンデンサー¹⁾も開発されている。そのため、BaTiO₃ 原料粉末として粒径が 100 nm 以下の BaTiO₃ 原料粉末が要求されている。しかしながら、従来の粉砕法による微粉化プロセスではサブミクロンレベルまでの粉砕が限界であり、100 nm 以下のサイズの BaTiO₃ 原料粉末の新たな製造法が必要とされている。

本章の 3. 2 節では、従来の研究ならびに現状について概要説明を行い、筆者の行った研究の立場を明らかにすると共に、本章の意図するところを述べた。3. 3 節では、アークプラズマ融体超急冷法によるナノサイズの BaTiO₃ 粒子の合成方法について詳細に述べた。3. 4 節では、結果と考察を述べた。3. 5 節では、本章の結論をまとめて述べた。

3. 2 緒言

BaTiO₃は、キューリー温度 120°C のペロブスカイト構造 (perovskite structure) を持った代表的な強誘電体材料であり基礎的な研究²⁾⁻⁵⁾が多数行われている。BaTiO₃はコンデンサーや超音波発信子、サーミスターなど工業的な多数の応用が成されている⁶⁾⁻⁸⁾。さらに薄膜化技術の研究により強誘電体ランダムアクセスメモリー (Ferroelectric Random Access Memory ; 以下 FRAM と表記) や半導体向けコンデンサーへの応用も検討されている⁹⁾⁻¹²⁾。

近年、高純度で結晶性の高い BaTiO₃ のナノ粒子を作製する研究が精力的に行われている¹³⁾⁻¹⁹⁾。これは小型で大容量が得られる多層セラミックスコンデンサーの小型化が進み、誘電体層の厚みが 1 μm 以下¹⁾になってきたため、BaTiO₃ のナノ粒子が原料粉末として必要とされてきたためである。

S. Kodama ら¹³⁾は、ガス蒸発法による BaTiO₃ のナノサイズの粉末合成について報告している。彼らによるとガス蒸発法により 50 nm 以下の BaTiO₃ 粒子が合成でき、結晶系は正方晶型であったと報告している。しかし、真空プロセスであるガス蒸発法ではコスト高であり、また大量生産が難しいと言う問題がある。Bin Xia ら¹⁴⁾は、塩溶液を用いたアエロジル熱分解法で Sr を Ba 位置に固溶した (Ba, Sr)TiO₃ を合成し、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い (Ba, Sr)TiO₃ 粒子の形状は立方体で、平均粒径は 77.2 nm であると報告している。Y. Itoh ら¹⁵⁾は、塩溶液を用いた噴霧熱分解法により BaTiO₃ 粒子を合成し、粒径は 20 nm 以下、結晶形は立方晶型の粒子が得られたと報告している。さらに凝集がない BaTiO₃ 粒子が得られると報告している。しかしながら、塩溶液からアルカリ金属が不純物として混入する問題点が指摘されている。

アルコキシドを原料に用いて BaTiO₃ の微粒子を得る研究¹⁶⁾⁻¹⁷⁾が行われている。S. K. Lee ら¹⁶⁾は、酢酸バリウムとチタンイソプロポキシドを原料に用いて KOH で pH 調整を行い水熱合成法により BaTiO₃ 粒子を合成し、粒径は 40 nm の BaTiO₃ 粒子が得られたと報告している。W. Luan ら¹⁷⁾は、BaO(OH) と Ti(OCH₂CH₃)₃ を原料に用いて Sol-Gel 法により BaTiO₃ 粒子を合成し、粒径は 13 nm の BaTiO₃ 粒子が得られたと報告している。しかしながら高価なチタンアルコキシドを用いているため商業的な問題点が指摘されている。

T. Yan ら¹⁸⁾は、比較的安価な塩化バリウムと4塩化チタンを原料に用いて水熱合成法により BaTiO₃ 粒子を合成し、粒径は 30-80 nm、粒子の形状は球形で、単分散状態の分散液で得られたと報告している。今後の応用が期待されているが塩素化合物を用いているため廃水処理や装置の腐食が心配されている。

ガラス中に BaTiO₃ 粒子を結晶化させガラスの成形性の容易さを生かしてコンデンサーへ応用する研究¹⁹⁾⁻²¹⁾が行われている。S. Y. Zhang ら¹⁹⁾は、BaO-B₂O₃-TiO₂系ガラスについて研究し、状態図は 15 の領域に分けられ、さらにこの系では BaTiO₃ の他に Ba₂TiO₄ や Ba₃B₂O₆、BaB₂O₄、Ba₂Ti₂B₂O₉ が析出したと報告している。A. bhargava ら²⁰⁾は、BaO-TiO₂-B₂O₃系ガラス中の相図の研究を行い、多数の BaTiO₃ 関連化合物が析出したことを報告している。しかしガラス中から単独の BaTiO₃ 粒子を合成する研究ではない。A. Herczog²¹⁾は、BaO-TiO₂-SiO₂-Al₂O₃-系ガラス中に BaTiO₃ を結晶析出させた結晶化ガラスについて報告している。

ガラス中から単独の BaTiO₃ 粒子を合成する研究として、K. Kusumoto ら²²⁾は、BaO-B₂O₃-TiO₂系ガラスを双ロール法で急冷して作製し、加熱処理を行うことによりガラス中に BaTiO₃ 粒子を析出させ、酸溶解により 1 から 10 μm の BaTiO₃ 粒子を取り出したことを報告している。しかし 100 nm 以下の BaTiO₃ 粒子を得ることには成功していない。この K. Kusumoto らの研究は本研究と似た手法であるが、本研究では結晶化加熱処理温度を工夫することにより 30 nm の BaTiO₃ 粒子を作製することに成功した。

3. 3 実験方法

3. 3. 1 試料の調整

TiO₂ (キシダ化学, 99.5 %), と BaCO₃ (和光純薬, 99.9 %) と B₂O₃ (Merck, 99.99 %) を目的の組成に調合し、バインダーとしてポリビニルアルコール(重合度約 500)の 3 wt%水溶液を数滴加えて、メノウ乳鉢で 20 分間、混合粉碎を行った。混合した粉体は棒状成型器で棒状(100 mm × 10 mm × 5 mm)に成形した。この棒状試料を燃焼ボート上に置き電気炉で 700°C 1 時間、大気雰囲気中で焼結を行った。

焼結した棒状試料の一端をアークプラズマ炎中に入れ熔融し、回転する双ローラー間に融液を落とすことにより融体超急冷を行った。電極にはグラファイト電極を用い、グラファイト電極間のアーク放電を利用した。ローラー超急冷には約 250 r. p. m. で回転するアルミニウム製ローラーで挟みこむ「双ロール式超急冷法」を用いた。ローラーの大きさは直径約 80 mm、幅約 70 mm のものを用いた ((有)圧力モーション製、特注品)。ローラー超急冷装置の模式図を Fig. 3.1 に示す。これにより Bi₂O₃-TiO₂-B₂O₃系ガラスを作製した。アークプラズマ熔融-双ローラー超急冷の様子を Fig. 3.2 に示す。まわりが緑色なのは撮影に遮光フィルターを用いているためである。アーク放電の温度は 2500°C 以上の高温になっていると推定される。BaCO₃ は 1421°C で CO₂ を放出して分解し BaO となる。BaO の融点は 1920°C、TiO₂ の融点は 1840°C、B₂O₃ の融点は 550°C とアーク放電温度よりも低いため、容易に熔融される。さらに BaO 及び TiO₂ は B₂O₃ との間で共融点を持ちより低温で熔融する。BaO と B₂O₃ の 2 成分状態図²³⁾を Fig. 3.3 に、TiO₂ と B₂O₃ の 2 成分状態図²⁴⁾を Fig. 3.4 に、TiO₂ と BaO の 2 成分状態図²⁾を Fig. 3.5 に示した。本研究ではアーク放電で熔融した融液を 2 つのローラーの中央に落下させることで急冷を行い、BaO-TiO₂-B₂O₃系ガラスを作製した。作製フローチャートを Fig. 3.6 に示す。

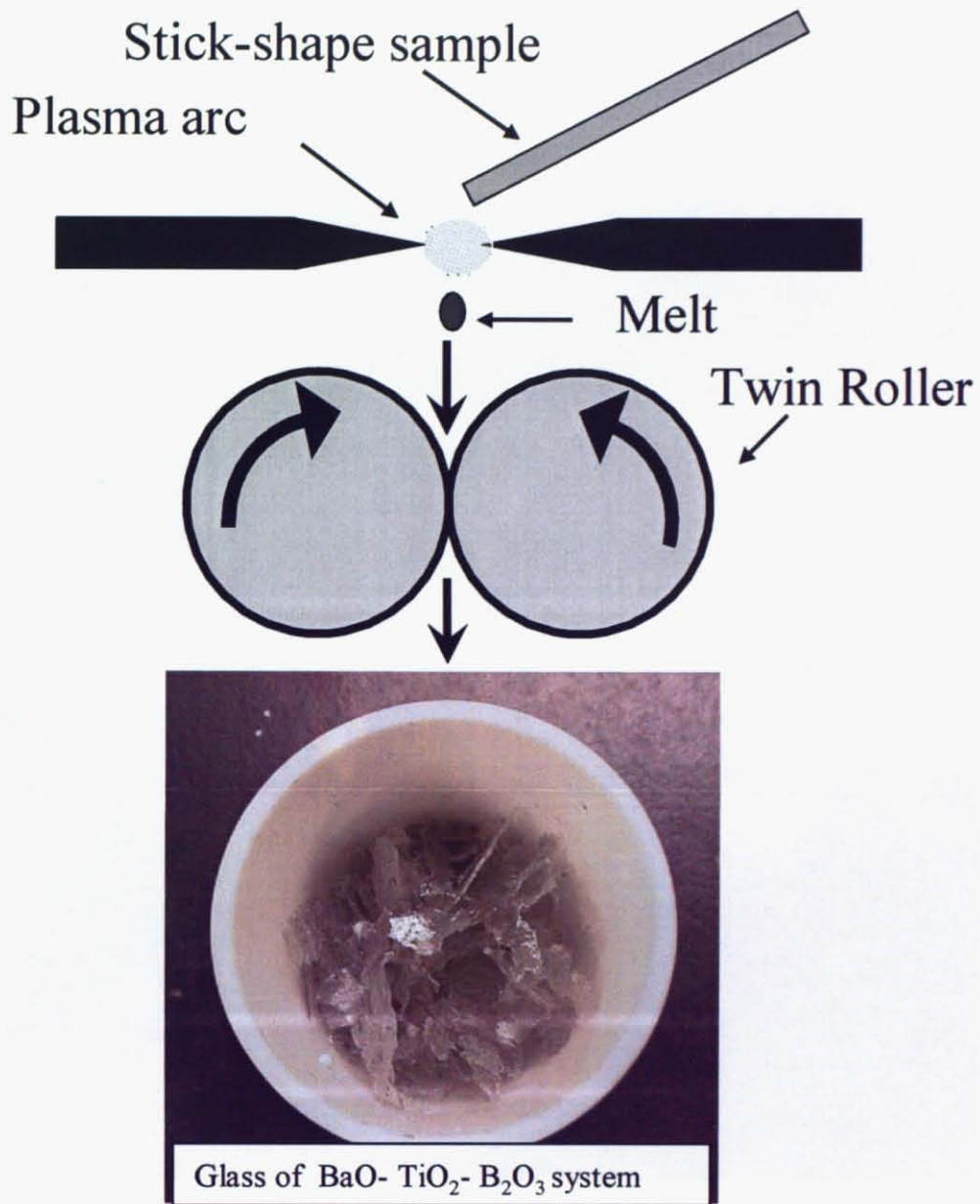


Figure 3.1 The rapid quenching scheme used in the study.

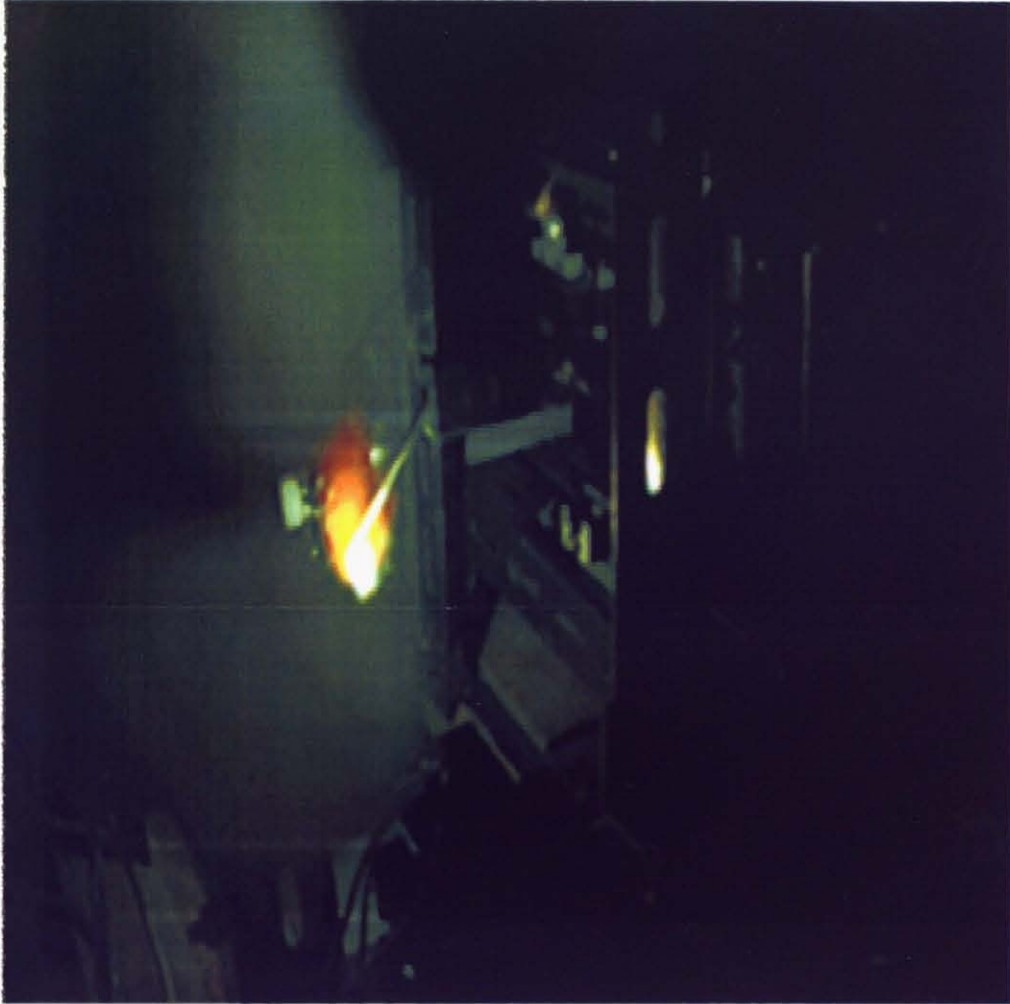


Figure 3.2 Arc discharge.

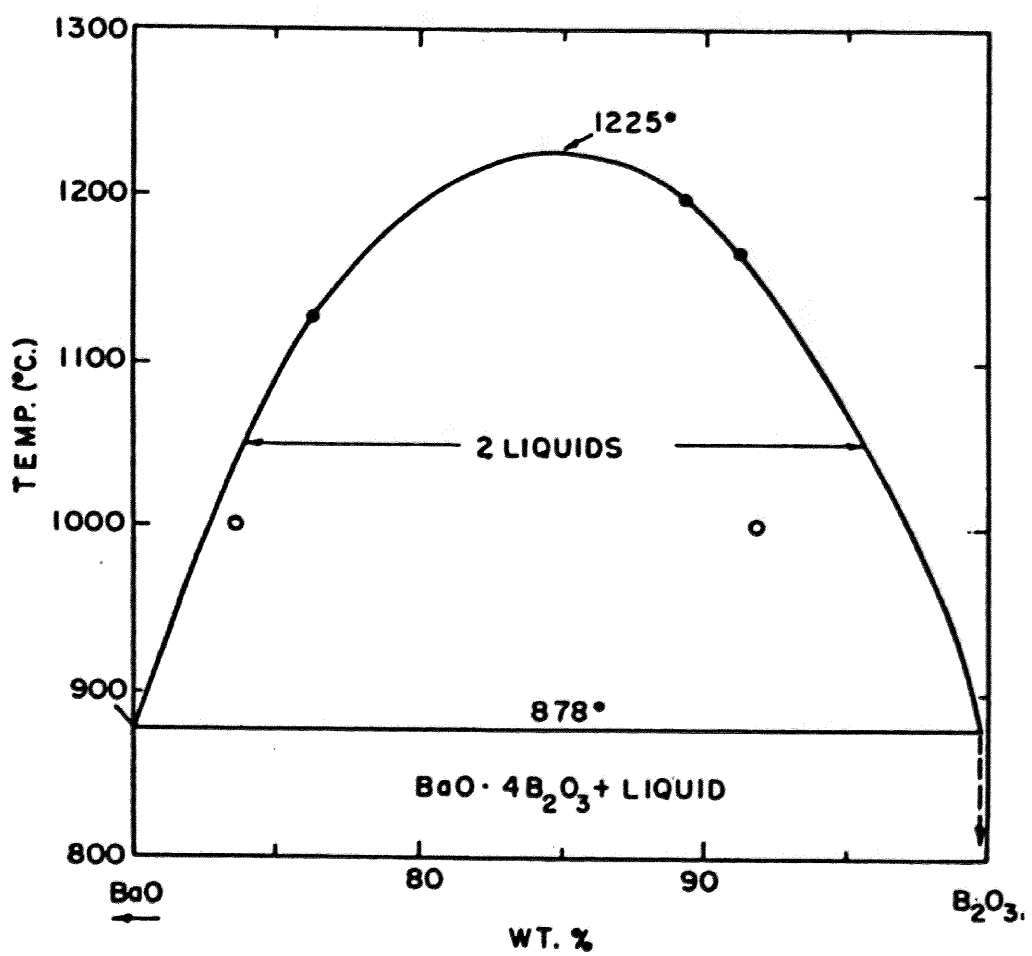


Figure 3.3 Phase diagram of BaO and B₂O₃ system.²³⁾

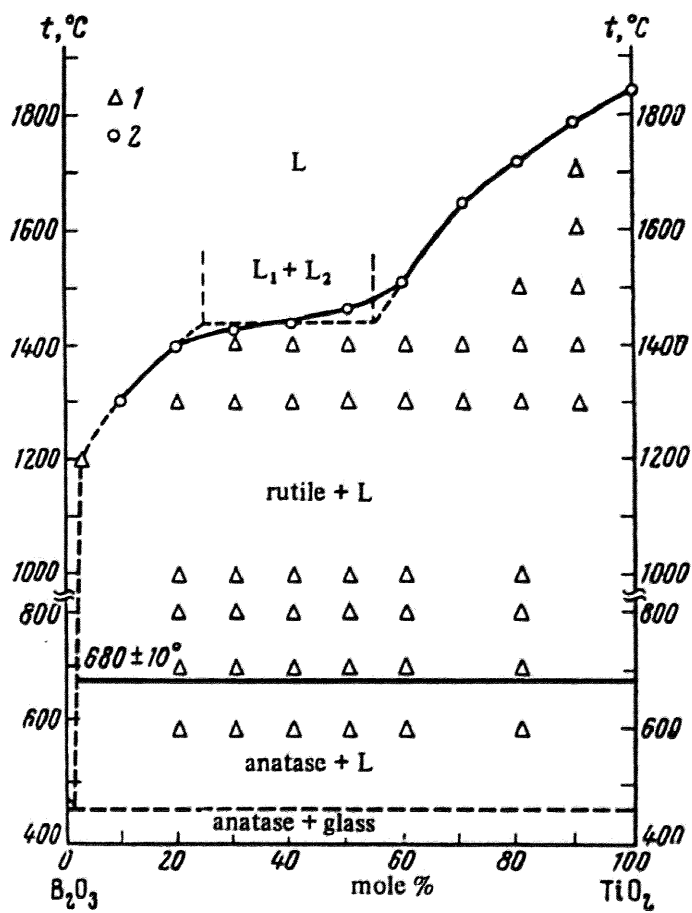


Figure 3.4 Phase diagram of TiO_2 and B_2O_3 system.²⁴⁾

Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂

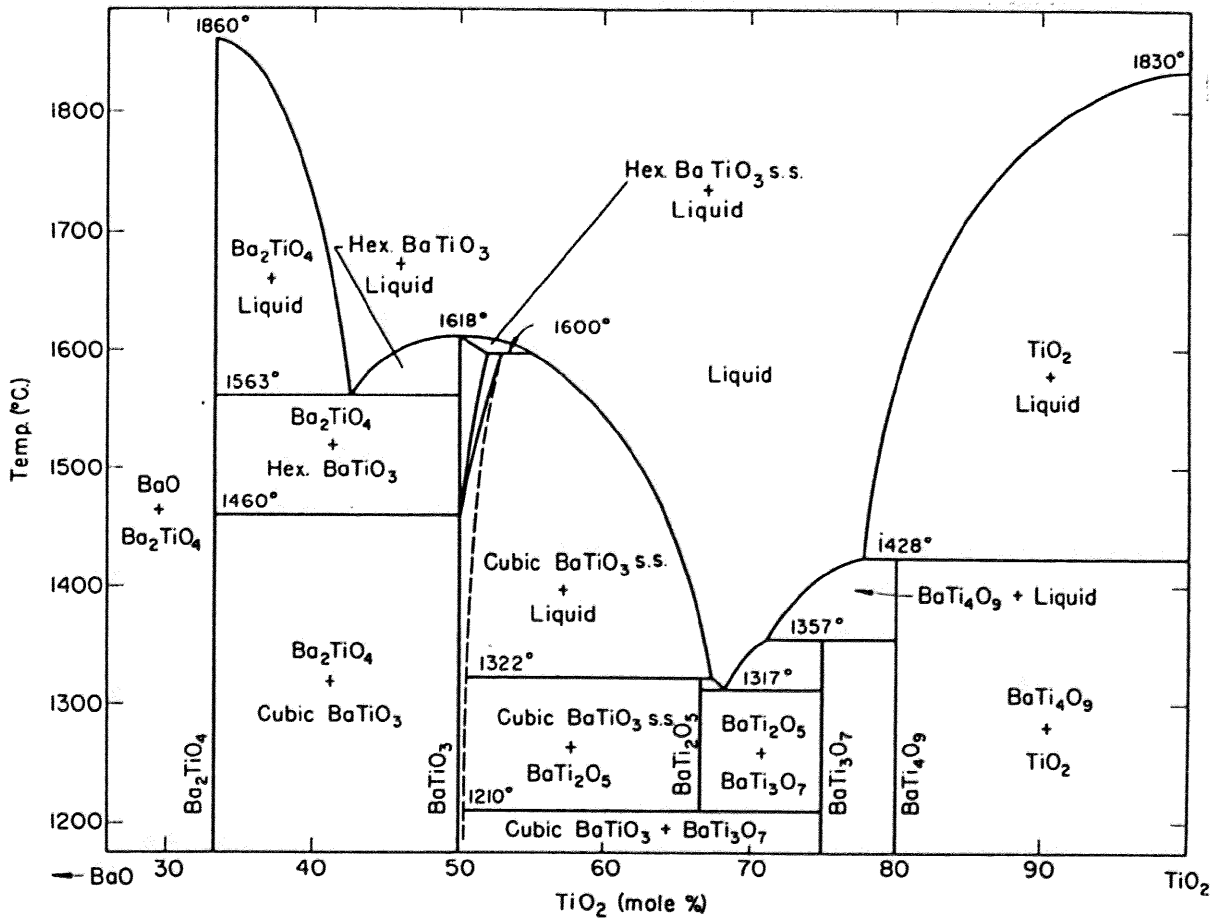


Figure 3.5 Phase diagram of BaO and TiO₂ system.²⁾

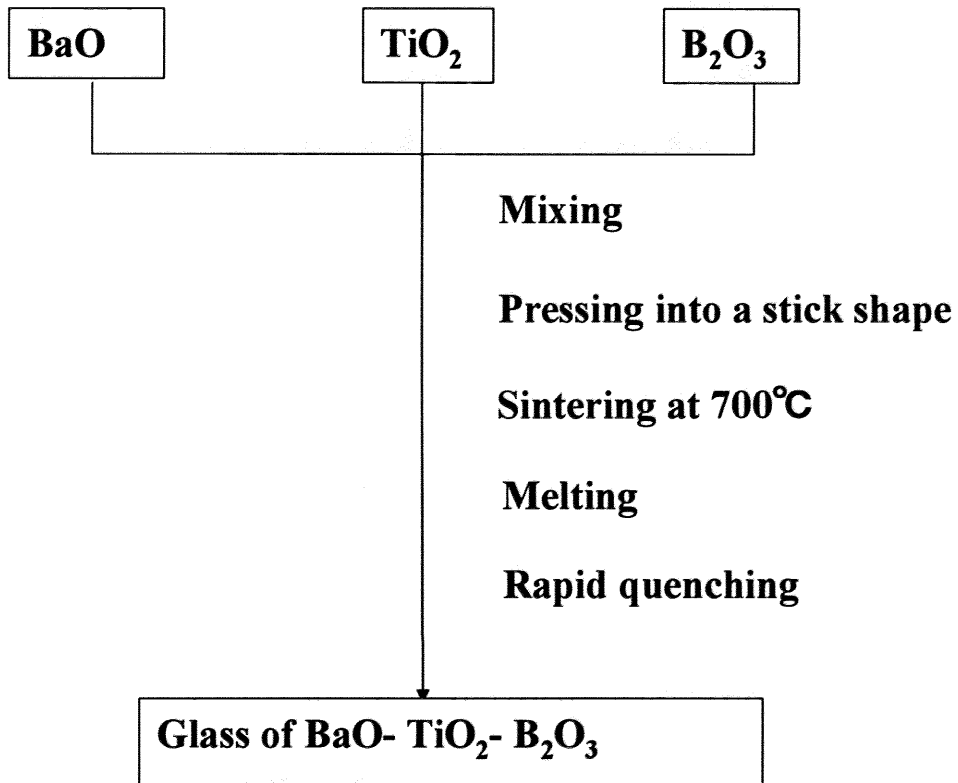


Figure 3.6 Flow chart for the preparation of glass of BaO- TiO₂- B₂O₃ systems.

3. 3. 2 加熱処理による結晶化と酸浸出による結晶粒子の取り出し

この作製した BaO-TiO₂-B₂O₃ 系ガラスをアルミナ製のつぼに入れて 24 時間、加熱処理することにより結晶化した。加熱処理条件は DSC パターン（後出）を基に決定した。この加熱処理したガラスを粉砕した後、ガラス体の重量に対し 50 倍量の 10 wt% 酢酸溶液を加え、80°C に加温し、8 時間攪拌した。これを遠心分離した。遠心分離条件は 6000 r. p. m. で 5 分間とした。その後 90°C (363 K) で乾燥した。BaTiO₃ のナノ粒子を取り出した。この加熱処理による結晶化と酸浸出のフローチャートを Fig. 3.7 に示す。

3. 3. 3 キャラクターゼーション

粉末 X 線回折 (XRD)

得られた BaO-TiO₂-B₂O₃ 系の溶融物のガラス形成領域を決定するためおよび酸浸出により得られた粒子の結晶相を決定するため粉末 X 線回折 (X-Ray powder Diffraction: 以下 XRD と表記) を行った。粉末 X 線回折にはマックスサイエンス社製 M18XHF-SRA 型を用いた。装置条件を Table-1 に示す。試料をめのう乳鉢で 5 分間粉砕し、ガラスホルダーを使用して測定を行った。

Table-1 XRD 測定条件

X線発生装置	18kW	データ範囲	20.0400~80.0000deg
線源	Cu K α	データ点数	1500
		スキャン軸	2 θ / θ
ゴニオメータ	縦型ゴニオメータ	θ 軸角度	設定なし
モノクロメータ	使用	サンプリング間隔	0.0400deg
補助装置	なし	スキャン速度	4.000deg/min
管電圧	40.0kV	重量%	0.0
管電流	200.0mA	発散スリット	1.00deg
測定方法	連続法	散乱スリット	1.00deg
	通常法	受光スリット	0.30mm

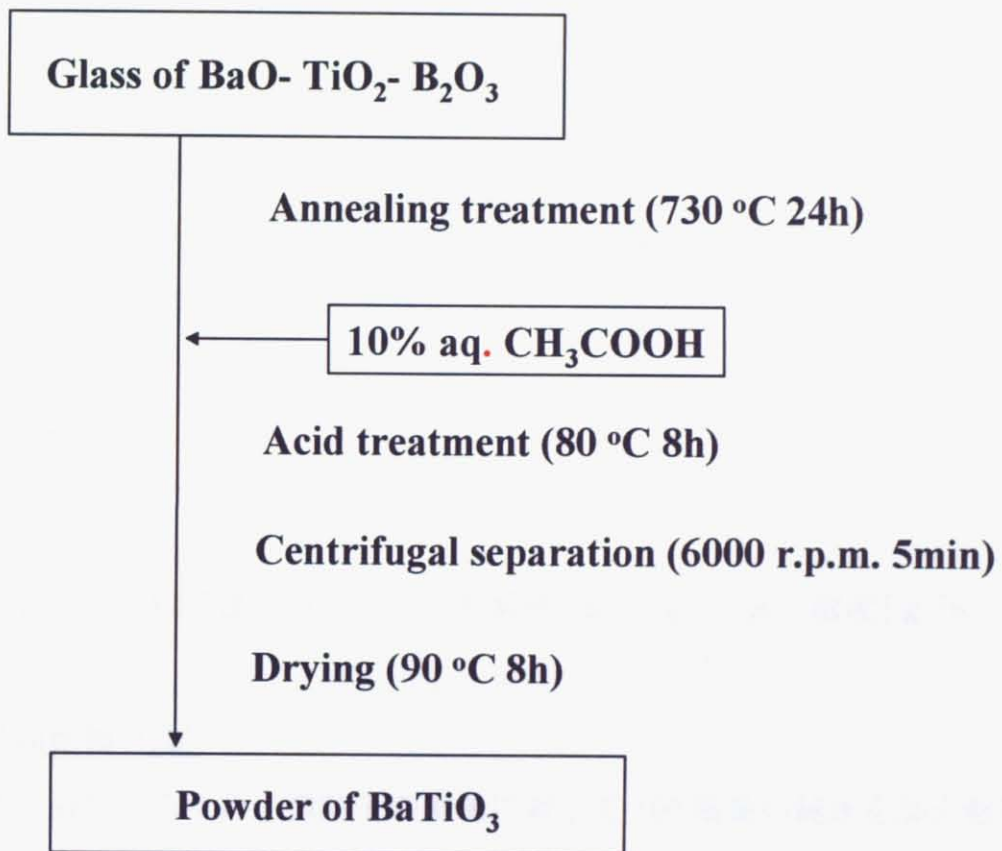


Figure 3.7 Separation procedure of BaTiO₃ powder from glass.

示差走査熱量測定(DSC)

BaO-TiO₂-B₂O₃ 系のガラスの熱的挙動を把握し、結晶化加熱条件を検討するため示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry : 以下 DSC と表記、株式会社セイコー電子製 DSC6300)を行った。ホルダーに白金浅皿を使用し、基準物質用ホルダーは空の状態で行った。10°C/min の昇温速度で室温から 1000°C までの加熱にて測定を行うことにより BaO-TiO₂-B₂O₃ 系のガラスの熱的挙動を測定した。

BET 法による粒子径の測定

QUNTACHROME 社製 AUTOSORB-1 を用い、Outgas 条件を 350°C, 2h. とし、N₂ 吸着多点 BET 法にて比表面積を測定した。測定した比表面積より真球近似で平均粒子径を算出した。算出に用いた式を次に示す。

$$d = \rho \cdot \frac{6}{S} \quad [m] \quad 2)$$

ここで、 d ; 平均粒子径[m]、 S ; 比表面積[m²/g]、 ρ ; 密度[g/m³]

透過型電子顕微鏡(TEM)

粒子状態を観察するため、微粒子の重量に対して 100 倍量の純水を加え懸濁液を作製し、それを数滴、コロジオンをコートした 100 メッシュの銅グリットに滴下した。その後グリットを室温で 1 時間乾燥して観察用サンプルを作製した。この観察用サンプルを透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : 以下 TEM と表記)を用いて観察した。測定装置は JEOL 社製の JEM1230 を用い、加速電圧 30kV で行った。

3. 4. 結果と考察

BaO-TiO₂-B₂O₃ 系のガラスを作製するため B₂O₃ 量がガラス形成にどのように作用するかを調査した。Fig. 3. 8 の状態図上に示した破線は BaTiO₃ 組成に一致した BaO/TiO₂ 比の組成である。この点線に沿った組成の XRD パターンを Fig. 3. 9 に示す。BaO:TiO₂:B₂O₃ = 46. 5:46. 5:7 組成では BaTiO₃ のピークに加え低角側のガラス特有のハローが観察された。BaO:TiO₂:B₂O₃ = 42. 5:42. 5:15 組成では低角側のガラス特有のハローのみが観察され、BaTiO₃ ピークは検出されなかった。BaO:TiO₂:B₂O₃ = 37. 5:37. 5:25 組成も低角側のガラス特有のハローのみが観察され、BaTiO₃ ピークは検出されなかった。このことは B₂O₃ が 15 mol%以上の組成では BaO と TiO₂ が B₂O₃ に溶解しガラス相を形成していることを示している。BaO-TiO₂-B₂O₃ 系融体を超急冷して得られた物質は厚さ約 100 μm のフィルム状であった。

Fig. 3. 8 に融体超急冷で得られた BaO-TiO₂-B₂O₃ 系物質の状態図を示す。この状態図は glass, glass + BaO, glass + BaTiO₃ の 3 つの領域に分けることができる。完全なガラス相は B₂O₃ が 15 mol%の領域で観察された。B₂O₃ 含有量が少ない領域において、glass + BaTiO₃ 相もしくは glass + BaO 相が確認された。この得られた状態図は、K. Kusumoto²²⁾らが測定した結果とほぼ一致した。

Fig. 3. 10 に BaO:TiO₂:B₂O₃ = 42. 5:42. 5:15 組成の DSC パターンを示す。この試料は 690°C 付近に重なった二本の発熱ピークを示し、ガラスが結晶化することを示唆している。590°C 付近に吸熱ピークも観察された。このピークはガラス転移点 (T_g) に対応するものと考えられる。ガラスの結晶が析出すると考えられる約 690°C での加熱処理を行い、外観観察および析出結晶相の観察を行った。

Fig. 3. 11 に BaO:TiO₂:B₂O₃ = 42. 5:42. 5:15 組成のガラスの 690°C での加熱処理前後の外観写真を示す。加熱処理前のガラスは透明で角張ったシート状の外観を示していたが、加熱処理後は白濁し、シート状ガラス同士の融着が進み、嵩が減少しているのが観察された。このことはガラス中に結晶が析出し光学散乱により白濁したことを示唆している。

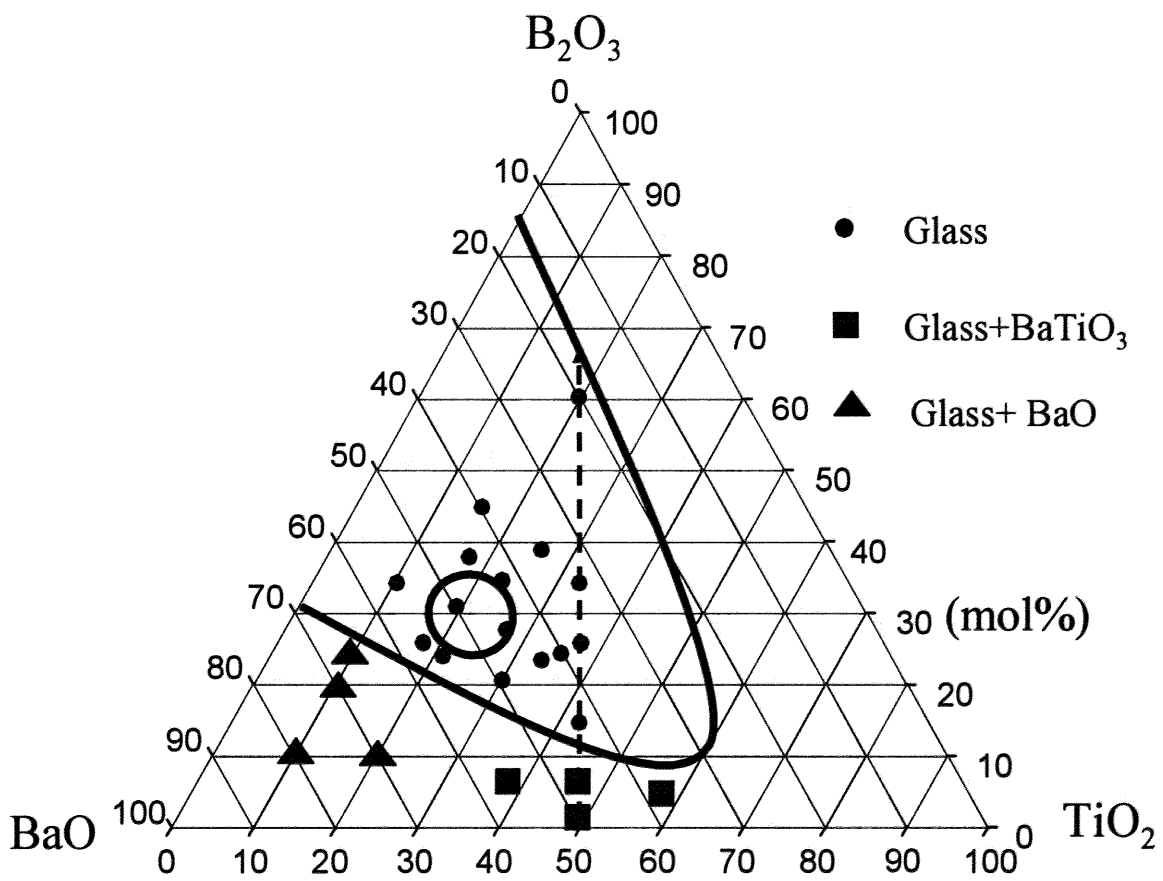


Figure 3.8 Phase relationship in the BaO-TiO₂-B₂O₃ System in terms of mol%.

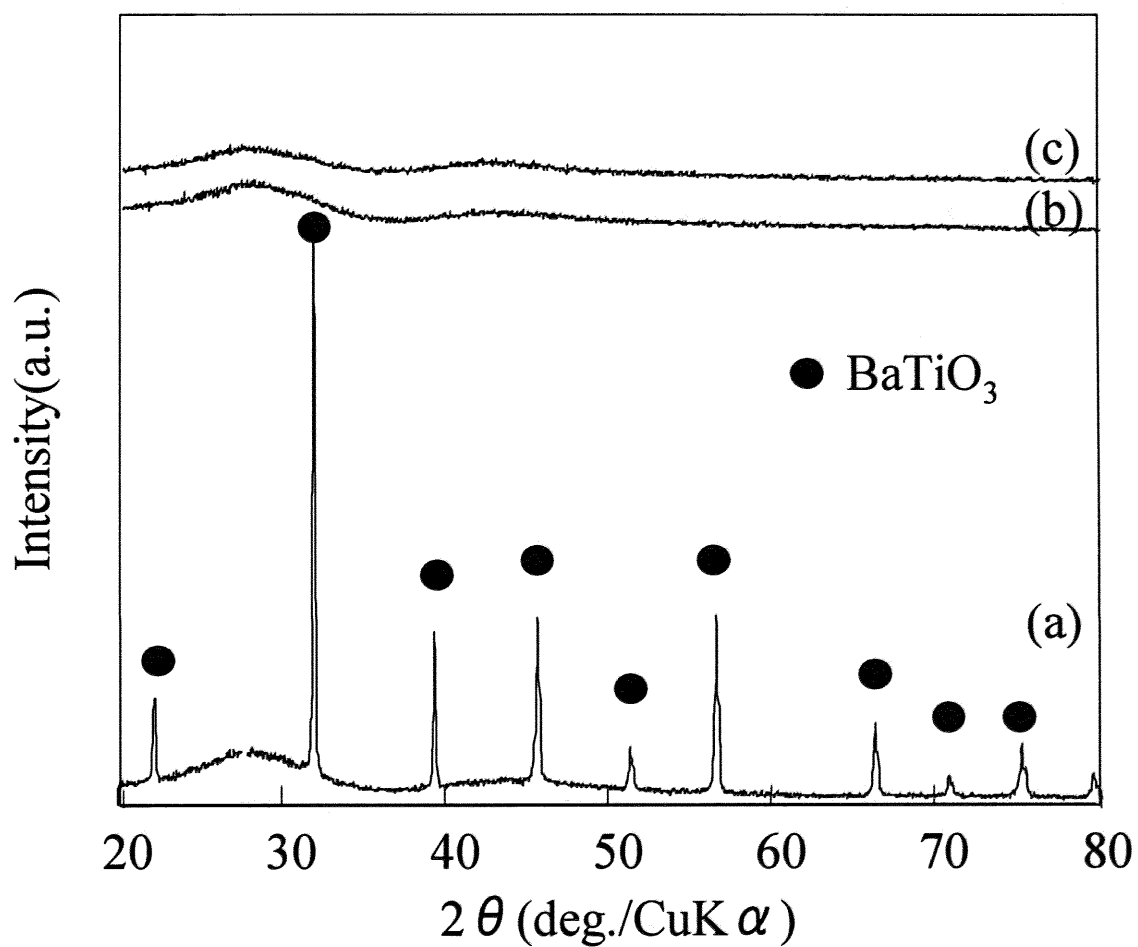


Figure 3.9 XRD patterns of the rapid quenched materials.

(a) BaO:TiO₂:B₂O₃ = 46.5:46.5:7

(b) BaO:TiO₂:B₂O₃ = 42.5:42.5:15

(c) BaO:TiO₂:B₂O₃ = 37.5:37.5:25

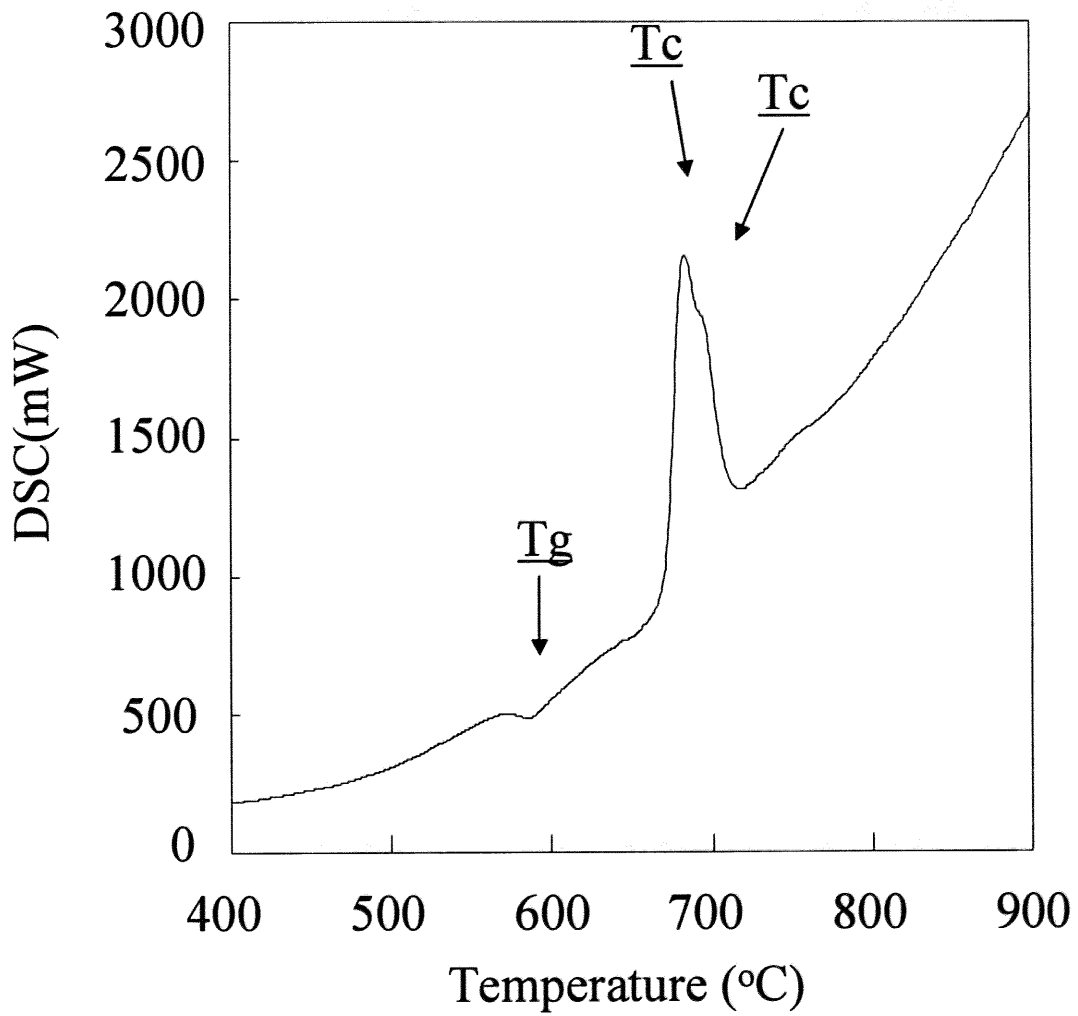
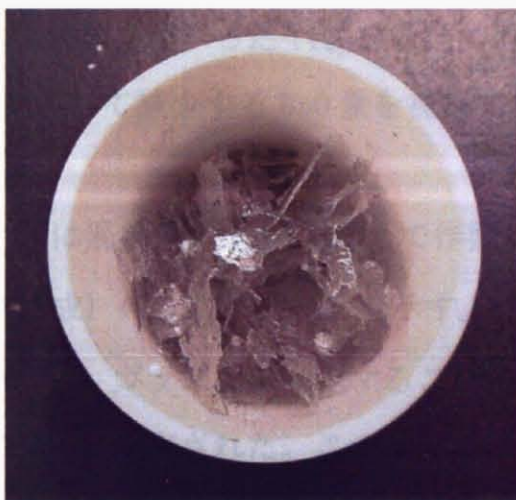


Figure 3.10 DSC curve for a glass having a composition
(BaO:TiO₂:B₂O₃ = 42.5:42.5:15).



1cm

Before heat treatment



1cm

After heat treatment

Figure 3.11 Appearance of the flakes.

Fig. 3. 12 にガラス ($\text{BaO}:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 42.5:42.5:15$ 組成) を 690°C で 24 時間加熱処理を行った後の XRD パターンを示す。加熱処理により BaB_2O_4 、 $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ のピークが観察された。このことはガラス中の BaO が TiO_2 や B_2O_3 と反応し、結晶として析出したことを示している。

Fig 3. 13 に加熱処理したガラス ($\text{BaO}:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 42.5:42.5:15$ 組成) を酸浸出して得られた粉体の XRD パターンを示す。酸浸出により TiO_2 のみのピークが観察された。このことは以下のように解釈される。 690°C の加熱処理では BaO が B_2O_3 や TiO_2 と反応して BaB_2O_4 と $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ を生成する。この反応では、 TiO_2 が過剰となる。そのため酸処理によって BaB_2O_4 と $\text{BaTi}(\text{BO}_3)_2$ が溶解除去された後、反応に関与しなかった TiO_2 が単独で観察されたものと考えられる。

B_2O_3 と反応して減少する BaO 量を補償するために過剰の BaO を加えて実験を行った。

Fig. 3. 14 に過剰量の BaO を加えて作製したガラス ($\text{BaO}:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 50:20:30$ 組成) の DSC パターンを示す。この試料は 610°C と 730°C 付近に発熱ピークを示し、ガラスが結晶化することを示唆している。 500°C 付近にわずかな吸熱ピークも観察された。このピークはガラス転移点 (T_g) と考えられる。 880°C 付近の吸熱ピークはガラスに析出した結晶が溶融することを示唆している。ガラスの結晶化温度の 610°C と 730°C で加熱処理を行い、析出結晶相の観察を行った。Fig. 3. 15 にガラス ($\text{BaO}:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 50:20:30$ 組成) を 610°C で 24 時間加熱処理を行った後の XRD パターンを示す。 610°C での加熱処理により BaB_2O_4 のピークが観察された。このことは DSC パターンの第 1 の発熱ピークの 610°C ではガラス中の BaO が B_2O_3 と反応し、 BaB_2O_4 結晶として析出したことを示している。

Fig. 3. 16 に加熱処理したガラス ($\text{BaO}:\text{TiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 50:20:30$ 組成) を酸浸出して得られた粉体の XRD パターンを示す。酸浸出により TiO_2 のみのピークが観察された。このことより 610°C の加熱処理では BaO が B_2O_3 と反応して BaB_2O_4 が生成すると共に TiO_2 がわずかに結晶析出したことを示唆している。そのため酸

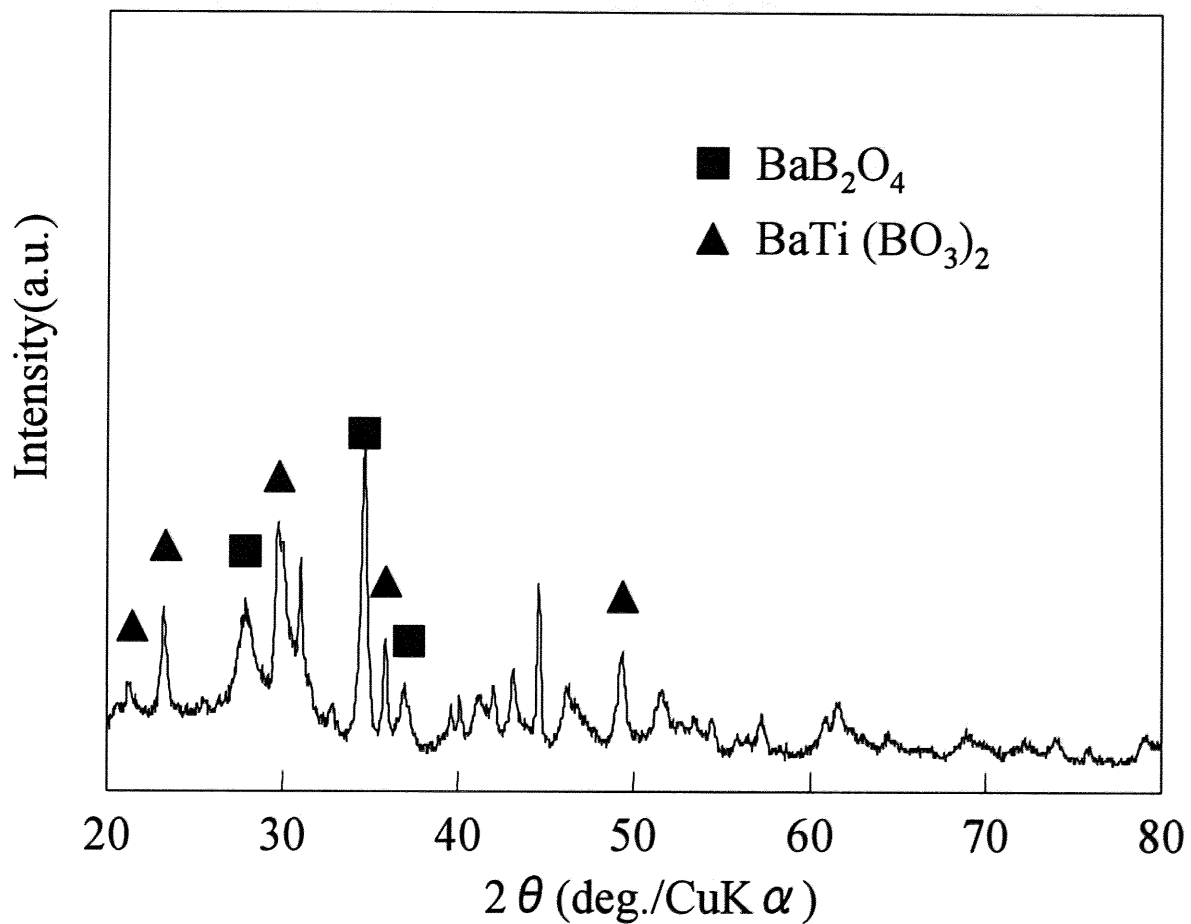


Figure 3.12 XRD pattern for the glass after annealing at 690°C for 24 h.

Glass composition: BaO:TiO₂:B₂O₃ = 42.5:42.5:15

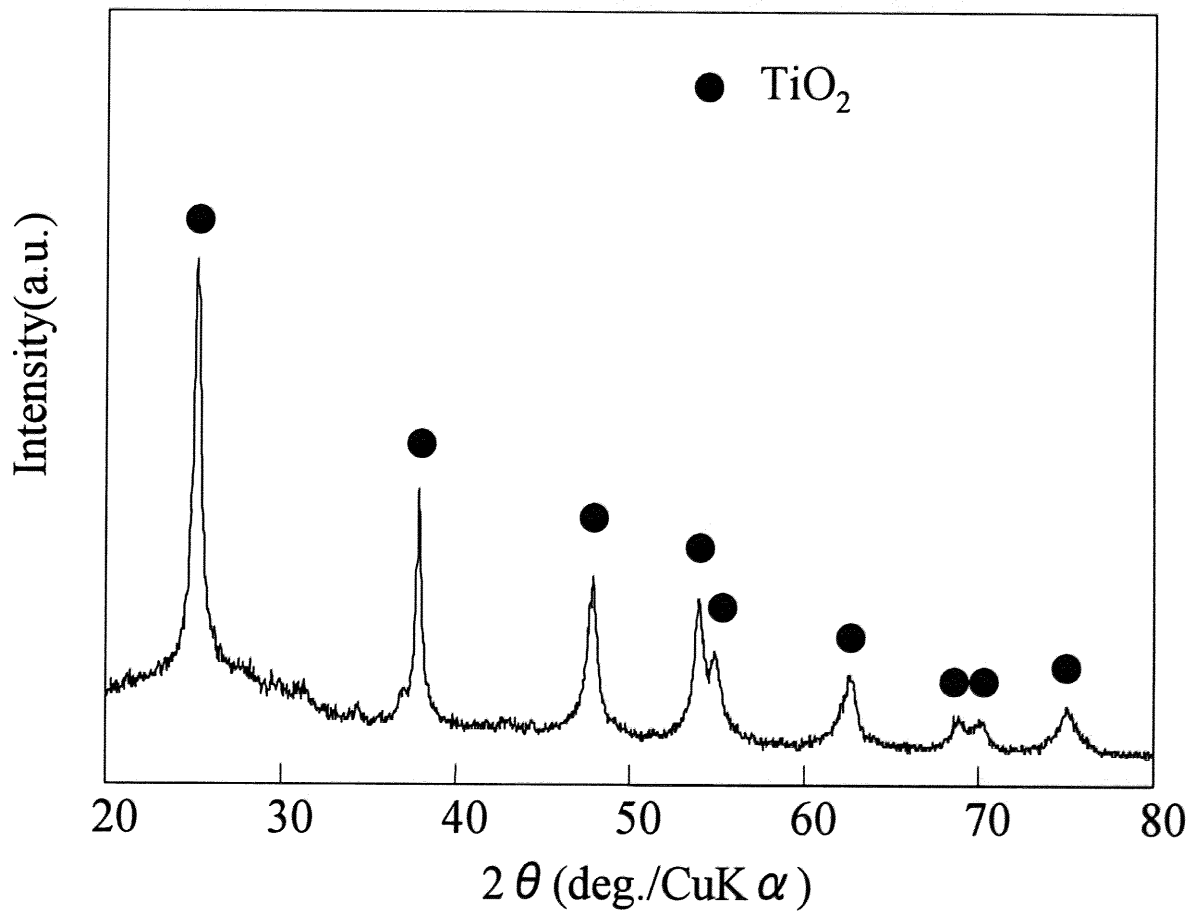


Figure 3.12 XRD pattern for the glass after annealing at 690°C for 24 h.

Glass composition: BaO:TiO₂:B₂O₃ = 42.5:42.5:15

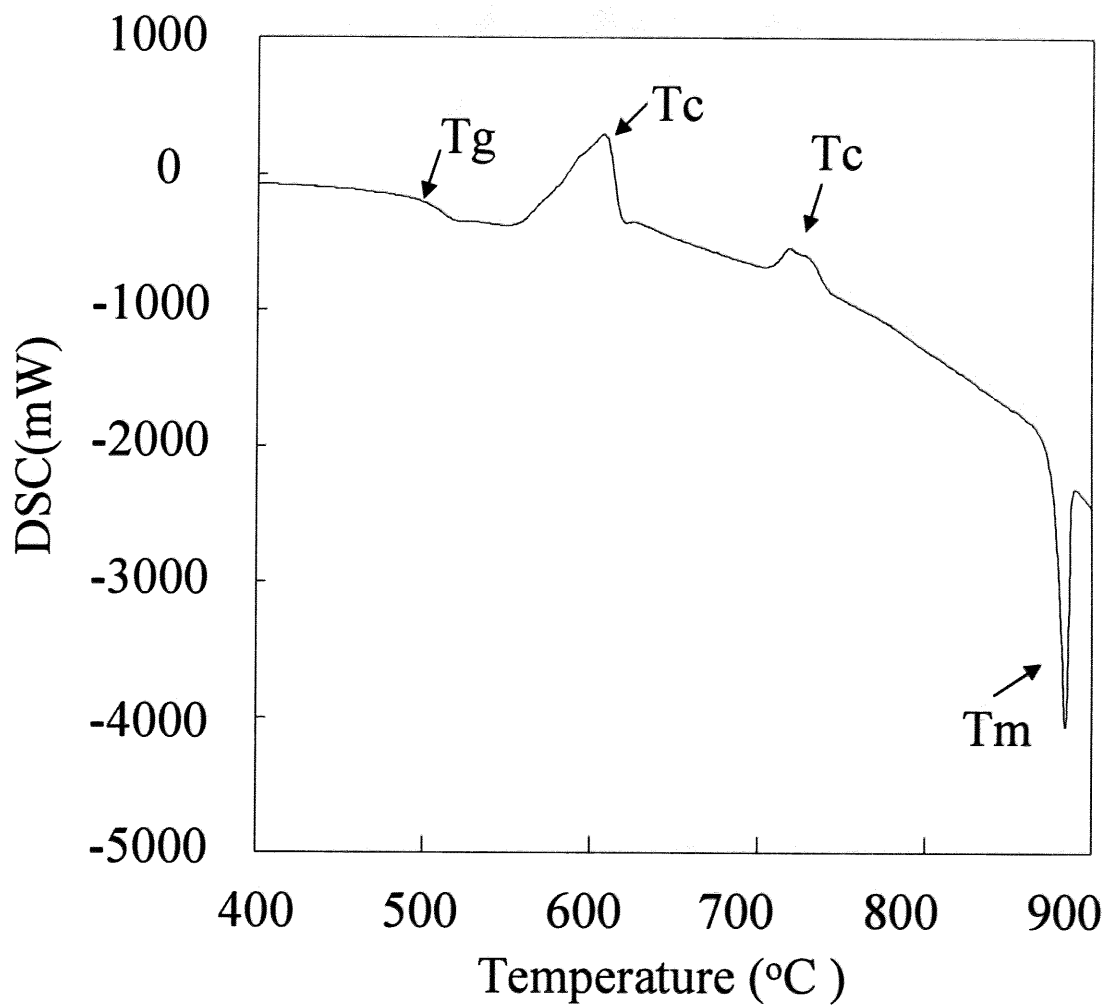


Figure 3.14 DSC curve for a glass having a composition
(BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30).

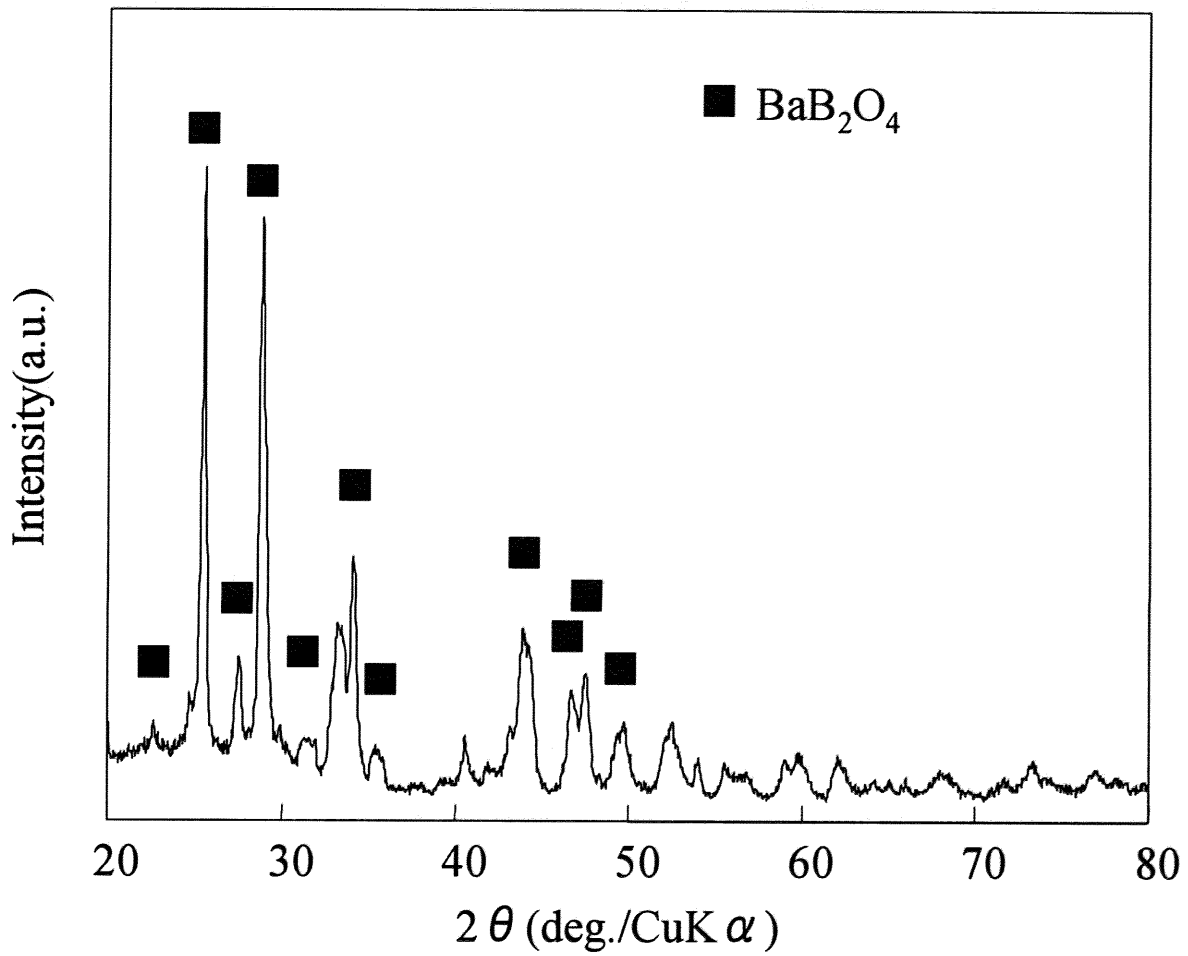


Figure 3.15 XRD pattern for the glass after annealing at 610°C for 24 h.

Glass composition: BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30

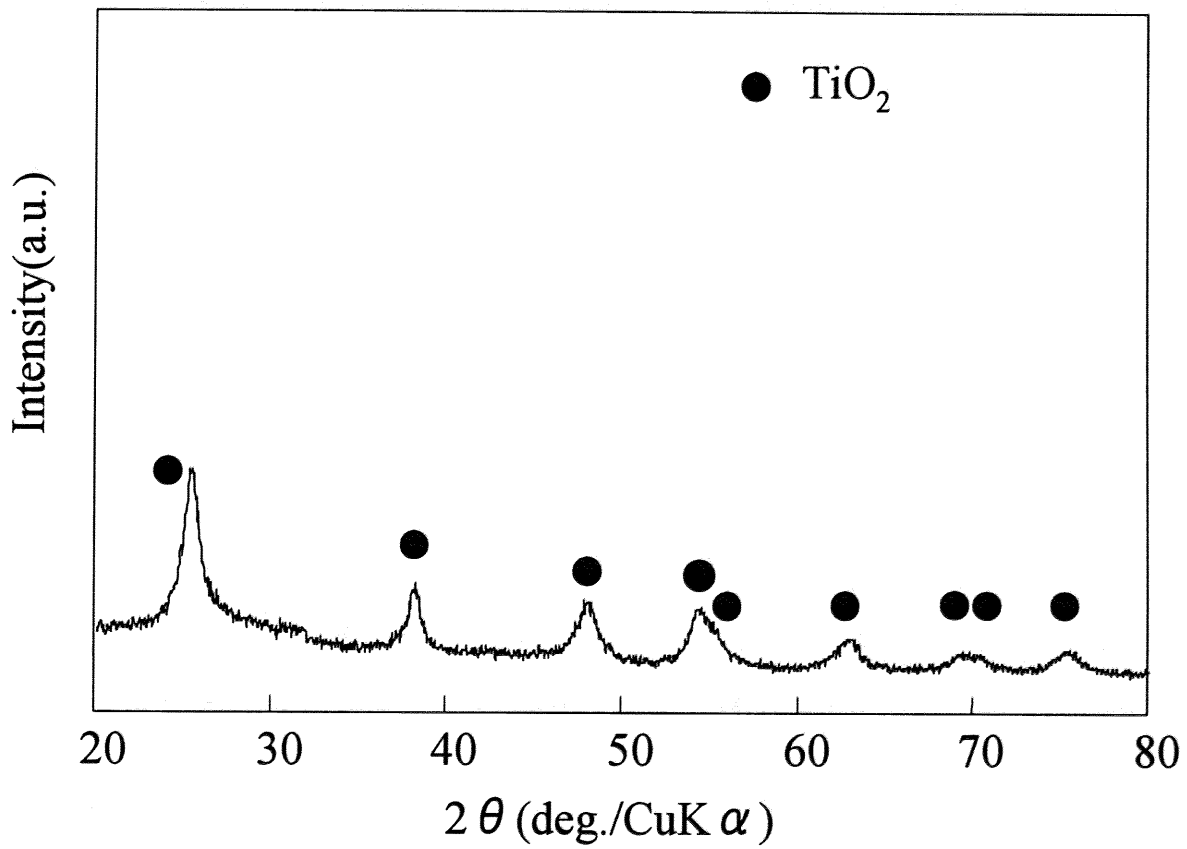


Figure 3.16 XRD pattern for the powder after acid treatment.

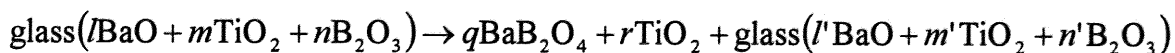
Glass composition: BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30

Annealing condition ; 610°C for 24 h.

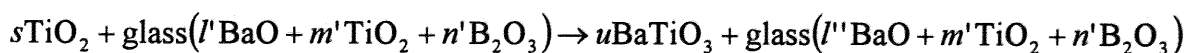
処理によって BaB₂O₄ が溶解除去された後、TiO₂ が単独で観察されたものと考えられる。

次に、DSC パターンの第 2 の発熱ピークの 730°C で 24 時間加熱処理を行った後のガラス (BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30 組成) の XRD パターンを Fig. 3. 17 に示す。730°C での加熱処理により BaB₂O₄ と BaTiO₃ のピークが観察された。過剰量の BaO を含んだガラスでは、まず BaO が B₂O₃ と反応して BaB₂O₄ が生成するが、BaO が完全には消費されないため、次の段階で BaO と TiO₂ が反応して BaTiO₃ が生成するものと考えられる。

Fig. 3. 18 に 730°C で加熱処理したガラス (BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30 組成) を酸浸出して得られた粉体の XRD パターンを示す。BaTiO₃ のみのピークが観察された。このことより酸処理によって BaB₂O₄ が溶解除去され、BaTiO₃ が単独で観察されたものと考えられる。またこのことより、BaO-TiO₂-B₂O₃ 系ガラス中での BaTiO₃ の生成機構は次のように推定される。



610°C 付近で BaB₂O₄ と TiO₂ が生成する。生成した TiO₂ 結晶とガラス中の BaO とが 730°C 付近で反応して BaTiO₃ が生成する。



730°C 付近で生成した BaTiO₃ は結晶核とみなされ、時間や温度条件により成長するものと考えられる。そこで加熱処理温度を変えたときの BaTiO₃ の粒子径を BET 法の測定結果から算定した。粒子を球形と仮定し、BET 法により求められた比表面積より粒子径を算出した。結果を Fig. 3. 19 に示す。加熱処理温度が 750°C のとき粒子径は 30 nm (0.03 μm) を示し、加熱処理温度の増加に従って粒子径が増大した。950°C では粒子径は 850 nm (0.85 μm) を示した。このことより、BaO-TiO₂-B₂O₃ 系ガラスの加熱処理により BaTiO₃ 単一相が得るこ

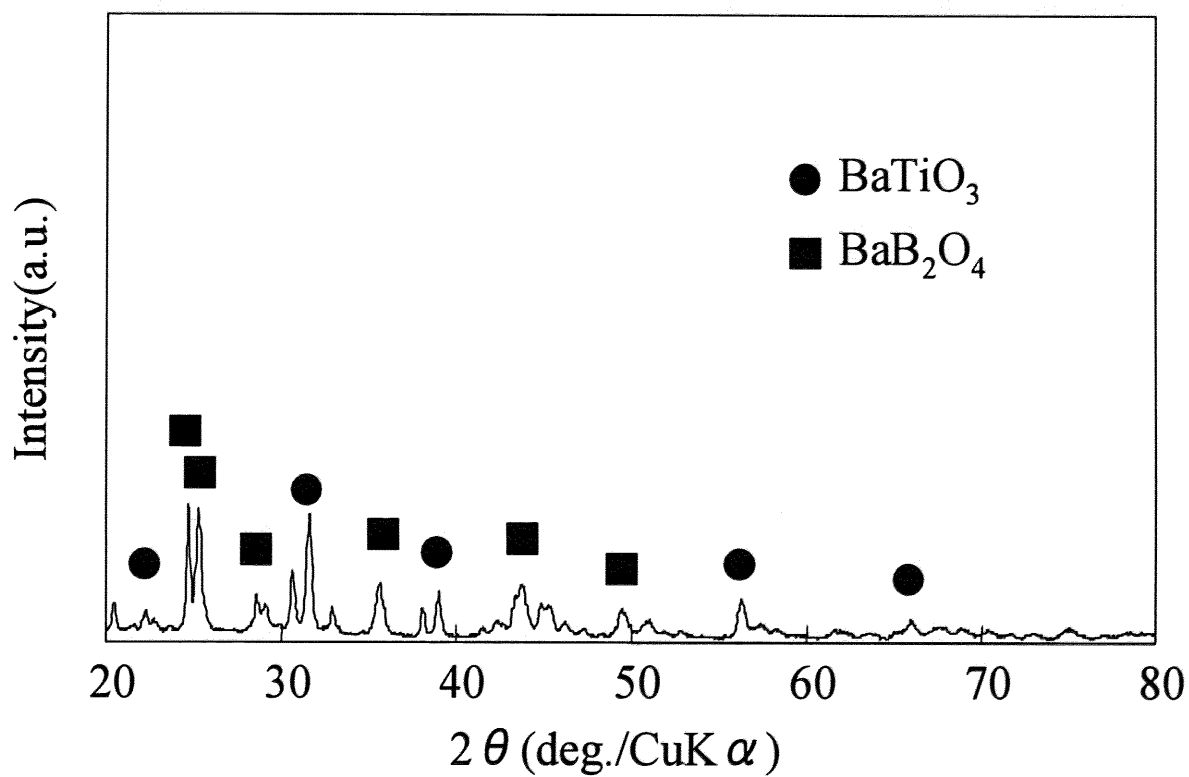


Figure 3.17 XRD pattern for the glass after annealing at 730°C for 24 h.

Glass composition: BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30

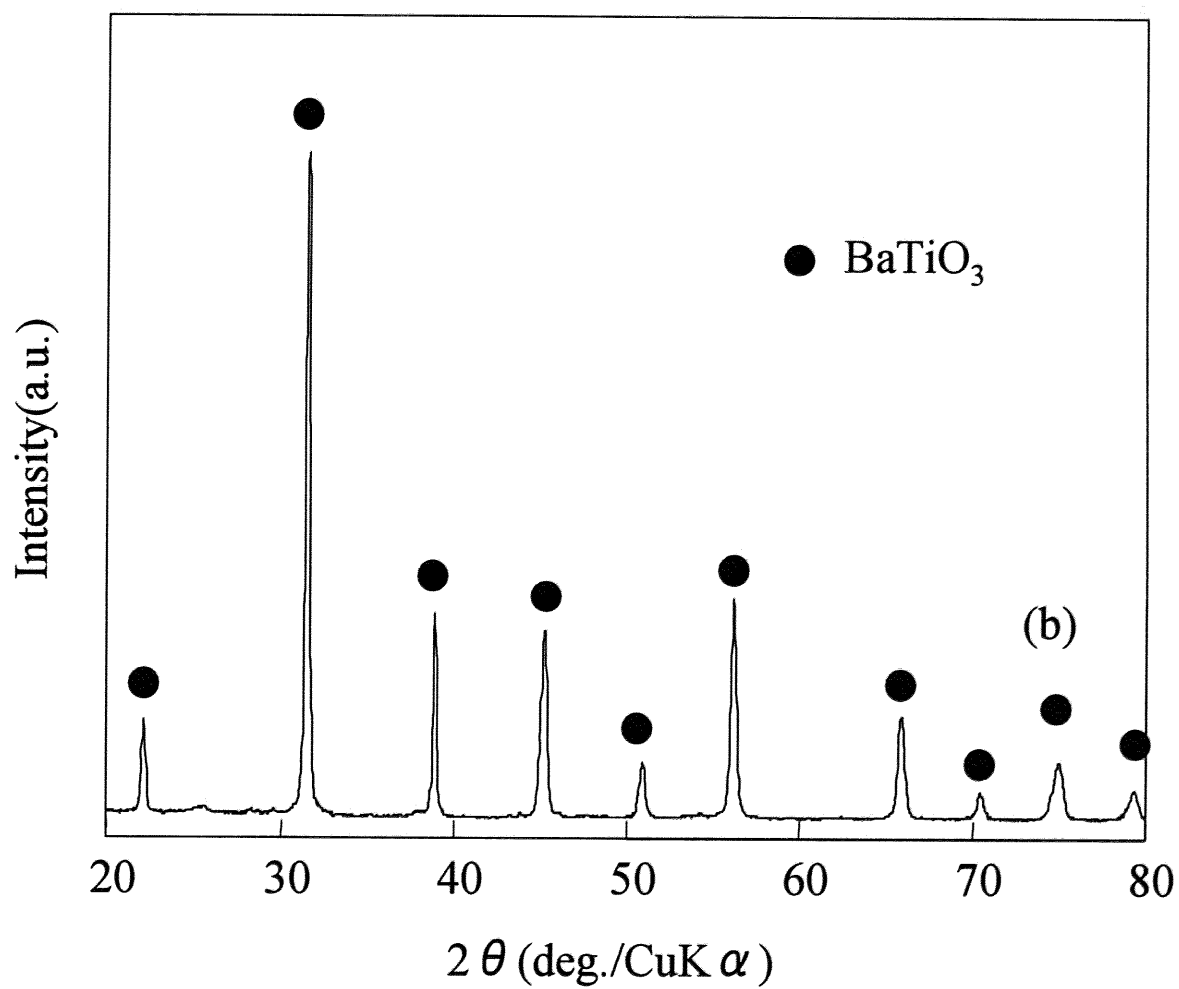


Figure 3.18 XRD pattern for the powder after acid treatment.

Glass composition: BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30

Annealing condition ; 730°C for 24 h.

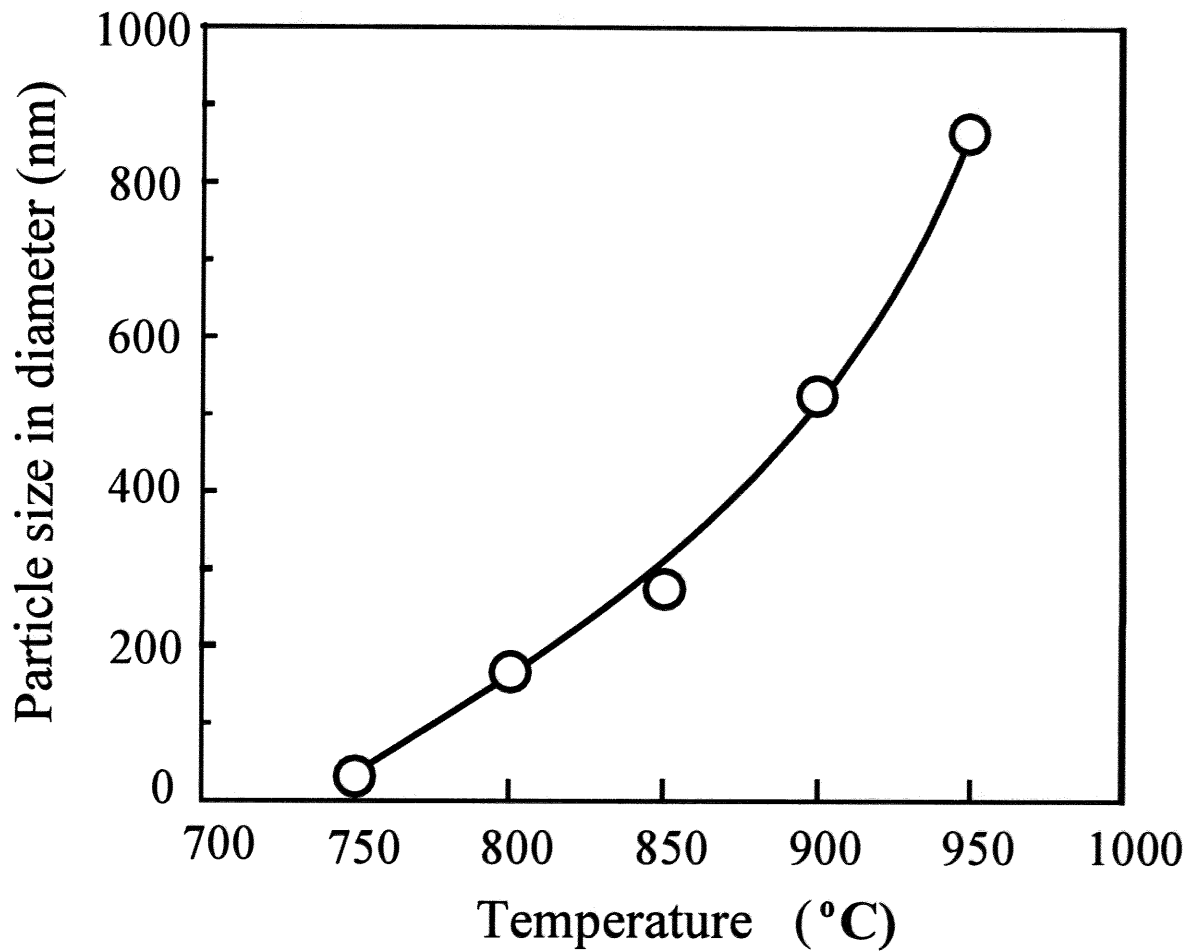


Figure 3.19 Relationship between particle size of BaTiO₃ and heat treatment temperature.

Glass composition: BaO:TiO₂:B₂O₃ = 50:20:30

とが出来、かつ加熱処理温度を変えることにより、粒子径サイズのコントロールが可能であることが明らかとなった。

750°Cで加熱処理を行った BaTiO₃ 粒子の TEM 像を Fig. 3.20 に示す。観察された粒子は、幅約 10 nm、長さ 5-40 nm であった。この得られた BaTiO₃ 粒子は単一相であり、BET 比表面積換算径で 30 nm (0.03 μm) と小さく積層コンデンサー用の原料粉末として有望である。

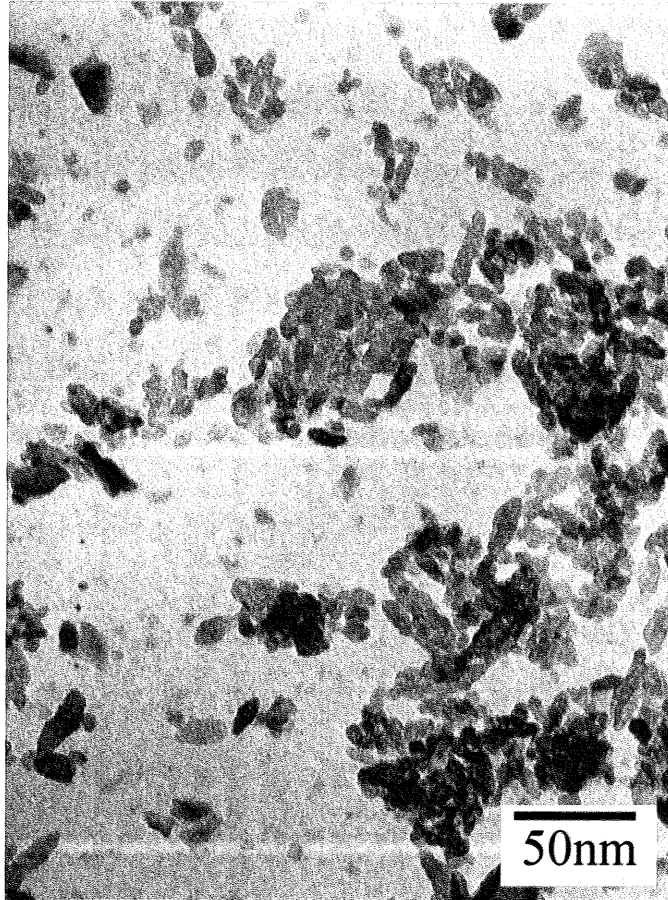
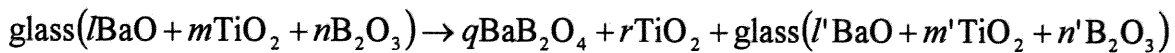


Figure 3.20 TEM image of the BaTiO₃ particles.

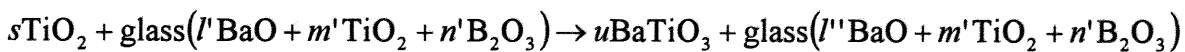
3. 4 結論

BaO-TiO₂-B₂O₃ 系ガラスを超急冷法により作製し、690°C で加熱処理を行った結果 BaB₂O₄ と BaTi (BO₃)₂ のピークが観察され、BaTiO₃ のピークは観察されなかった。酸処理後には TiO₂ のみのピークを観察された。これはガラス中の BaO が B₂O₃ や TiO₂ と反応して BaB₂O₄ と BaTi (BO₃)₂ を生成したため、BaO がガラス系内で不足し BaTiO₃ の生成反応に寄与できなくなったためと考えられる。そのため酸処理によって BaB₂O₄ と BaTi (BO₃)₂ が溶解除去された後、反応に関与しなかった TiO₂ が単独で観察されたものと考えられる。

過剰の BaO を用いたガラスでは 610°C と 730°C に発熱ピークが観察され、610°C の加熱処理では BaB₂O₄ が観察され、酸処理により TiO₂ のみが観察された。730°C の加熱処理では BaB₂O₄ と BaTiO₃ が観察され、酸処理により BaB₂O₄ を除去し、BaTiO₃ 単一相の粒子を得ることが出来た。反応機構は次のように推定される。



610°C 付近で BaB₂O₄ と TiO₂ が生成する。生成した TiO₂ 結晶とガラス中の BaO とが 730°C 付近で反応して BaTiO₃ が生成する。



BaO-TiO₂-B₂O₃ 系ガラスの加熱処理により BaTiO₃ 単一相が得ることが出来、かつ加熱処理温度を変えることにより、粒子径サイズのコントロールが可能であることが明らかとなった。

加熱処理温度が 750°C のとき、BET 比表面積換算径で 30 nm を示した。TEM 観察では、幅約 10 nm、長さ 5-40 nm であった。この得られた BaTiO₃ 粒子は単一相であり、BET 比表面積換算径で 30 nm (0.03 μm) と小さく積層コンデンサー用の原料粉末として有望である。

References

- 1) 和田信之, “大容量積層セラミックコンデンサーの開発,” 機能材料, **25** [5], 10-15, (2005).
- 2) D. E. Rase and R. Roy., “Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **38** [3], 102-113, (1955).
- 3) M. C. B. Lopez, B. Rand, and F. L. Riley., “The Isoelectric Point of BaTiO₃,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 107-118, (2000).
- 4) R. E. Garcia, W. C. Carter, and S. A. Langer., “The Effect of Texture and Micro-Structure on the Macroscopic Properties of Polycrystalline Piezoelectric : Application to Barium Titanate and PZN-PT” *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [3], 750-757, (2005).
- 5) H. Arend and L. Kihlborg., “Phase Composition of Reduced and Reoxidized Barium Titanate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** [2], 63-65, (1969).
- 6) W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics Second Edition,” 964-973, New York, John Wiley & Sons, (1975).
- 7) H. C. Ling and Man F. Yan, “Ceramic Transactions, Ceramics dielectrics: Composition, Processing and Properties,” **8**, 157-163, Columbus, The American Ceramic Society Inc., (2000).
- 8) 佐々木義典, 服部豪夫, 小松優, 掛川一幸, 岩館泰彦, “基礎化学シリーズ9 基礎無機化学,” 180-185, 東京, 朝倉書店, (1997).
- 9) M. C. GUST, L. A. Momoda, N. D. Evans, and M. L. Mecartney., “Crystallization of Sol-Gel Derived Barium Strontium Titanate Thin Films,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [5], 1087-1092, (2001).
- 10) Y. Hwang, and R. Souda., “Growth and Atomic Structure Analysis of BaTiO₃ Hetero-Eptaxial Layers on the MgO(100) Surface,” *Thin Solid films*, **458**, 26-31, (2004).
- 11) O. A. Harizanov., “Sol-Gel BaTiO₃ from a Peptized Solution,” *Mat. Lett.*, **34**, 232-236, (1998).
- 12) O. Harizanov, A. Harizanov and T. Ivanova., “Formation and Characterization of Sol-Gel Barium Titanate,” *Mat. Sci. Eng.*, **B106**, 191-195, (2004).
- 13) S. Kodama, O. Kido, H. Suzuki, Y. Saito, and C. Kaito, “Characterization of Nanoscale BaTiO₃ Ultrafine Particles Prepared Gas Evaporation Method,” *J. Cryst. Growth*, **282** 60-65, (2005).

- 14) Bin Xia, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama., “Novel Route to Nanoparticle Synthesis by Salt-Assisted Aerosol Decomposition,” *Adv. Mater.*, **13** [20], 1979-1982, (2001).
- 15) Y. Itoh, I. W. Lenggoro, S. E. Pratsins, and K. okuyama., “Agglomerate-Free BaTiO₃ Particles Salt-Assisted Spry Pyrolysis,” *J. Mater. Res.*, **17** [12], 3222-3229, (2002).
- 16) S. K. Lee, G. J. Choi, U. Y. Hwang, K. K. Koo, and T. J. Park., “Effect of Molar Ratio of KOH to Ti-Isopropoxide on the Formation of BaTiO₃ Powders Hydrothermal Method,” *Mat. Lett.*, **57**, 2201-2207, (2003).
- 17) W. Luan, and L. Gao., “Influence of pH Value on Properties of Nanocrystalline BaTiO₃ Powder,” *Ceram. Int.*, **27**, 645-648, (2001).
- 18) T. Yan, X. L. Liu, N. R. Wang, and J.F. Chen., “Synthesis of Monodispersed Barium Titanate Nanocrystals Hydrothermal Recrystallization BaTiO₃ Nanospheres,” *J. Cryst. Growth*, **281** 669-677, (2005).
- 19) S. Y. Zhang, X. Wu, X. L. Chen, M. He, Y. G. Cao, Y. T. Song, and D. Q. Ni., “Phase Relations in the BaO-B₂O₃-TiO₂ System and the Crystal Structure of BaTi(BO₃)₂,” *Mat. Res. bull.*, **38**, 783-788, (2003).
- 20) A. Bhargava, J. E. Shelby, and R. L. Snyder., “Crystallization of Glasses in the BaO-TiO₂-B₂O₃,” *J. Non-Cryst. Solids*, **102**, 136-142, (1988).
- 21) A. Herczog., “Microcrystalline BaTiO₃ by Crystallization from Glass,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [3], 107-115, (1964).
- 22) K. Kusumoto, T. Sekiya, and Y. Murase., “Preparation of Barium Titanate Particles by Crystallization of Glass,” *Mat. Res. bull.*, **28**, 461-467, (1993).
- 23) E. M. Levin, and G. W. Cleek., ”Shape of Liquid Immiscibility Volume in the System Barium Oxide – Boric Oxide – Silica” *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** [5], 175-179, (1958).
- 24) V. N. Pavlikov, V. A. Yurchenko, and S. G. Tresvyatskii, “The B₂O₃-TiO₂ System” *Russ. J. Inorg Chem. (Engl. Transl.)*, **21** [1], 126-127, (1976)

第4章

$\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ (BST) ナノ粒子とシリカ
ガラスを用いた低温焼成可能な誘電体
薄膜の開発

4. 1 はじめに

大規模集積回路 (Large-scale Integrated Circuit : 以下 LSI と表記) はシリコン基板にはトランジスタと配線導体が形成されている。トランジスタの小型化と配線導体の細線化により高集積化がはかられている。最近では Fig. 4. 1¹⁾ に示したような配線導体と層間絶縁膜を交互に形成したタングステン (W) プラグ電極を介して垂直方向に配線した Vertical Large-scale Integrated Circuit (以下 VLSI と表記) が開発され、更なる高集積化が進んでいる。これら高集積化を支える配線材料は主に安価なアルミニウム (Al) が用いられている。最近ではより抵抗値の低い銅 (Cu) の採用も始まっている。Al 導体や Cu 導体は高温では熱拡散し劣化する、特に Al 導体は Al-Si 化合物を生成し断線不良や絶縁不良の原因となるため LSI 製造のプロセス温度は 450°C 以下の温度が求められている²⁾⁻³⁾。そのためシリカ絶縁材料には有機シリカ化合物からなる Spin-On-Glass (以下 SOG と表記) コート液や有機金属化学蒸着法 (Metalorganic-chemical Vapor Deposition : 以下 MOCVD と表記) など、低温で分解してシリカ (SiO₂) ガラスを生成する有機シリコン化合物が用いられている。

半導体上に機能性薄膜を形成する方法には 2 種類の典型的なプロセスがある。一つは Sol-Gel コート液や有機金属コート液 (Metalorganic-Decomposition ; 以下 MOD と表記) をスピコート法で薄膜コートして焼き付ける湿式プロセス、もう一つは MOCVD や物理蒸着法 (Physical Vapor Deposition : 以下 PVD と表記)、スパッタ法 (Sputter 法) の様な乾式プロセスである。

近年、LSI の更なる高集積化・高機能化を目指して LSI 上に強誘電体を形成し、コンデンサー⁴⁾⁻¹⁴⁾ やメモリー¹⁵⁾⁻¹⁷⁾ に応用しようとする研究が盛んに行われている。そのため強誘電体を LSI 上に低温で形成するため Sol-Gel 法や MOCVD 法、スパッタ法など低温で薄膜形成が可能な手法を用いた研究が行われている。

強誘電体の電気特性は結晶構造に起因しているため、結晶化させるための加熱温度が高い方が強誘電体の電気特性的には有利である。一方配線材料の熱劣化を考えると低温の方が有利である。このトレードオフの関係を乗り越えるため、低温で結晶化する強誘電体薄膜を開発しようとする多くの研究がなされている。

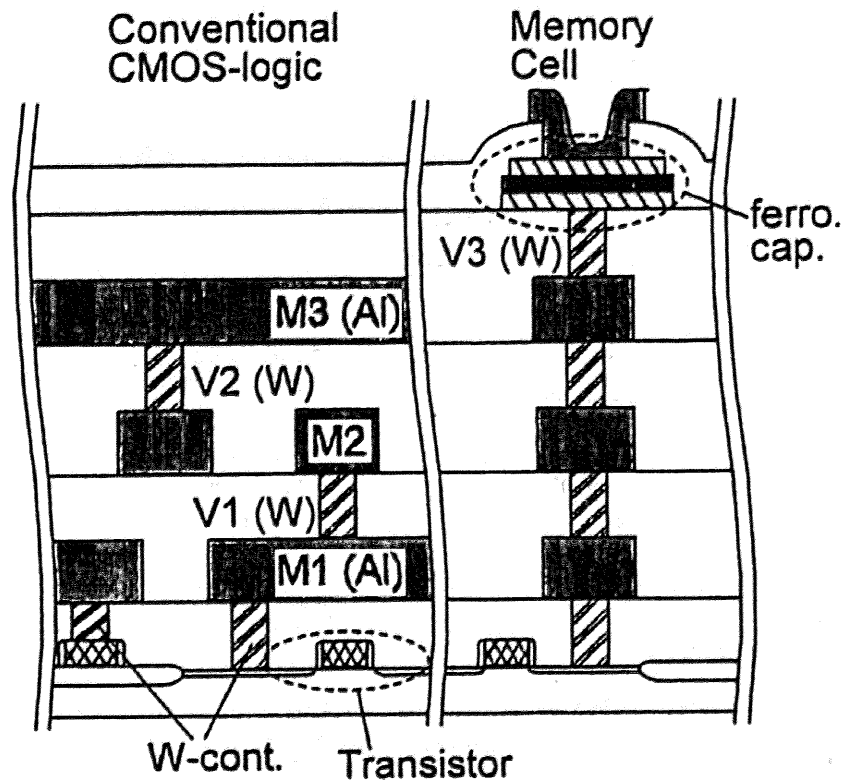


Fig. 4.1 Schematic diagram of logic embedded FeRAM structure with ferroelectric capacitors over multilevel interconnects.¹⁾

V1(W), V2(W), V3(W): Via stacked plug conductor (Tungsten)

M1(AL), M2, M3(AL): Aluminum wiring conductor

本研究では、結晶化している強誘電体のナノ粒子と低温形成可能な有機シリコン化合物の懸濁液の研究を行った。さらに、強誘電体ナノ粒子とシリカガラスとの複合薄膜を低温で形成し Metal-Insulator-Metal (以下 MIM と表記) コンデンサーとしての特性を評価した。

4. 2 緒言

近年、LSIの更なる高集積化・高機能化を目指してLSI上に強誘電体薄膜を形成し、コンデンサー⁴⁾⁻¹⁴⁾やメモリー¹⁵⁾⁻¹⁷⁾に応用しようとする研究が盛んに行われている。そのため強誘電体をLSI上に低温で形成するためSol-Gel法やMOCVD法、スパッタ法など低温で薄膜形成が可能な手法を用いた研究が行われている。これは金属配線材料の熱劣化を考えると低温の方が有利であるためである。特に450°C以下の低温での薄膜形成が求められている²⁾⁻³⁾。

GaAs半導体はHEMT(High Electron Mobility Transistor)¹⁸⁾やHBT(heterojunction Bipolar Transistor)¹⁹⁾のような高速RFデバイスとして広く用いられており、半導体にMIMキャパシターを組み込み高機能化しようとする研究がなされている。S. Nagataら⁴⁾は、GaAs半導基板体にチタン酸バリウムストロンチウム((Ba, Sr)TiO₃)薄膜コンデンサーを形成する研究を行い、従来の窒化珪素(SiN)コンデンサーに比較して40倍の容量を示し、バイパスコンデンサーとして有用だと報告している。N. Soyamaら⁵⁾は、MODコート液を用いて半導体基板上にBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃薄膜を用いたMIMコンデンサーを形成する研究を行った。MODスピコート膜を650°Cで10分間加熱することによりBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃薄膜を形成している。M. Nishitsujiら⁶⁾は、スパッタ法を用いて半導体基板上にチタン酸ストロンチウム(以下SrTiO₃と表記)を形成する研究を行った。SrTiO₃を製膜後、850°Cでアニールすることによって実効誘電率 ϵ_r は100以上、リーク電流は 1×10^{-6} A/cm²以下の強誘電体薄膜を得ることができ、MIMコンデンサーとして携帯電話への応用が期待できると報告している。P. Padminiら⁷⁾は、スパッタ法を用いて半導体基板上にBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃薄膜を形成する研究を行った。半導体基板を550°Cに加熱しながら製膜することによりMIMコンデンサーを形成したと報告している。C. S. Hwangら⁸⁾は、スパッタ法を用いて半導体基板上にBa_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃薄膜を形成する研究を行った。スパッタによる製膜後、雰囲気を変えてアニールをすることによってリーク電流特性は向上し、750°CでN₂-O₂雰囲気アニールすることによりリーク電流は 1×10^{-7} A/cm²以下(3 V印加時)の特性を得たと報告している。G. W. Dietzら⁹⁾は、MOCVD法を用いてBST薄膜を用いたMIMコンデンサーを形成する研究を行い、半導体基板

を 600-700°C に加熱しながら製膜した。リーク電流特性は電極材料に依存して変化することを報告している。C. Yamamichi ら¹⁰⁾は、スパッタ法を用いて半導体基板上に $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 薄膜を 650°C で加熱しながら形成する研究を行った。スパッタ回数と絶縁耐圧やリーク電流特性の関係を調べ BST 薄膜はコンデンサーとして信頼性が高いと報告している。N. Inoue ら¹¹⁾は、スパッタ法を用いて半導体基板上にチタン酸ジルコン酸鉛 ($Pb(Zr, Ti)O_3$: 以下 PZT と表記) 薄膜を形成する研究を行った。半導体基板を 475°C に加熱しながら製膜することができるため、熱負荷が小さく、FRAM 向けコンデンサーとして有用だと報告している。この N. Inoue らの研究は、目標の 450°C に近い温度で強誘電体薄膜が形成できるが鉛化合物であるため環境負荷の面では問題である。これらのコンデンサー向け薄膜の研究では薄膜形成温度の低減および環境負荷物質の低減が重要な課題となっている。

強誘電体材料以外でも MIM コンデンサーの研究¹¹⁾⁻¹⁴⁾は多数行われている。K. Kishiro ら¹¹⁾は、化学蒸着法 (Chemical Vapor Decomposition: 以下 CVD と表記) を用いて半導体上に五酸化タンタル (Ta_2O_5) 薄膜を 750°C で加熱しながら形成する研究を行った。誘電率 ϵ は 50 で、リーク電流は 1 V 印加時には 1×10^{-7} A/cm² 以下で良好であったが、3V 印加時には 1×10^{-2} A/cm² 以下に低下したと報告している。この特性では応用範囲が限定される。H. Shinriki ら¹²⁾は、CVD 法を用いて半導体上に Ta_2O_5 薄膜を 420°C で加熱しながら形成した後、800°C で乾燥酸素ガス雰囲気中でアニールすることによってリーク電流は 1×10^{-7} A/cm² 以下 (3 V 印加時) が得られたと報告している。F. Engelmark ら¹³⁾は、スパッタ法を用いて半導体上に窒化アルミニウム (AlN) 薄膜を室温で形成し、MIM コンデンサーとして特性を評価した。AlN の MIM コンデンサーは室温で作製できる利点があるが、その誘電率は低く、典型的には約 10 である。誘電率 10 の材料で 250 nm の厚みで MIM キャパシターを作製した場合の電気容量を計算すると 354 pF/mm² となる。色々な応用、たとえばバイパスコンデンサーを考えるとその誘電率は低すぎる。Z. Xu ら¹⁴⁾は、酸化ハフニウム (HfO_2) の薄膜を用いた MIM コンデンサーについて研究し、そのバンド構造について報告している。これら

の強誘電体以外の物質をコンデンサーへ応用する研究では誘電率の低さが問題となっている。

強誘電体ランダムアクセスメモリー (Ferroelectric Random Access Memory ; 以下 FRAM と表記) 向けの強誘電体薄膜の研究¹⁵⁾⁻¹⁷⁾も多数行われている。J. Celinska ら¹⁵⁾は、MOD コート液を用いて半導体上にタンタル酸ストロンチウムビスマス (以下 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ と表記) 薄膜を形成し、FRAM 向け強誘電体薄膜の研究を行った。MOD スピンコート膜を 650°C で加熱することにより $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 薄膜を形成し、得られた薄膜のリーク電流は $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 以下で、残留分極 $2Pr$ は約 $10 \mu\text{C/cm}^2$ であったと報告している。M. Nakamura ら¹⁶⁾は、MOCVD 法を用いて半導体上にチタン酸ビスマス (以下 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ と表記) 薄膜を形成し、FRAM 向け強誘電体薄膜の研究を行った。 TiO_2 をバッファ層として形成した基板を 500°C で加熱しながら MOCVD 法で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜を形成している。この薄膜は a, b 軸配向膜で、配向膜の残留分極 $2Pr$ は $44.4 \mu\text{C/cm}^2$ であったと報告している。N. Soyama ら¹⁷⁾は、半導体基板上に Sol-Gel コート液をスピンコートし、 700°C で加熱することにより PZT 薄膜を形成し、FRAM 向け強誘電体薄膜の研究を行った。Sol-Gel コート液に小粒子を添加することにより結晶性が向上したことを報告している。Z. Huang ら³⁾は、半導体基板上に Sol-Gel コート液をスピンコートし、コート膜を 480°C で加熱することにより PZT 薄膜を形成し、FRAM 向け強誘電体薄膜の研究を行った。Sol-Gel コート液を改良することにより 480°C の低温で結晶化させることができたと報告している。Al 配線材料と Si との熱劣化を防ぐためのプロセス要求温度の 450°C に近い温度で結晶化させることができ、有用であると報告している。これらの強誘電体薄膜の研究ではできるだけ低温で結晶化させ、強誘電体の残留分極特性や緻密な膜を形成することによってリーク電流特性を向上させることが重要な課題となっている。

本研究では、強誘電体のナノ結晶粒子と低温形成可能な有機シリコン化合物の懸濁液の研究を行い、低温で誘電体薄膜を形成できる懸濁液を開発した。そしてこの懸濁液を用いて、強誘電体ナノ粒子とシリカガラスとの複合薄膜を低温で形成し、Metal-Insulator-Metal (MIM) コンデンサーとしての特性を評価した。

4. 3 実験方法

4. 3. 1 Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-シリカ懸濁液の作製

Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (以下 BST と表記) ナノ粒子(TPL Co.Ltd.,) 8 g、1-propanol(関東化学(株) 特級) 32 g、acetyl acetone(関東化学(株) 特級) 0.244 g、硝酸(関東化学(株) 特級)6 wt.% 水溶液 0.05 g を調合した。これをボールミル中に入れ、0.5 mm の ZrO₂ ビーズ(240g)を加え 600 r.p.m. で 2 時間混合した。その後分散剤の Disperbyk D-142 (BYK-chemie Co. Ltd.,) 0.5 g を加え、600 r.p.m. で 48 時間、ボールミル混合を行った。ZrO₂ ビーズを取り除いた後、この懸濁液を 1-propanol で 10 wt.% の固形分濃度になるまで希釈した。この希釈した懸濁液を以下 BST 懸濁液と呼ぶ。その後 BST 懸濁液は methyl-siloxane oligomer (CH₃SiO) と超音波分散機を使って 1 時間混合した。BST と CH₃SiO の混合比は重量比で 4 : 1 であった。混合物を 2 時間ボールミルを用いて分散した。この分散した懸濁液を以下 BST-シリカ懸濁液と呼ぶ。Fig. 4.2 に BST-シリカ懸濁液の作製フローチャートを示す。

4. 3. 2 薄膜の作製法

白金電極付きシリコンウェファー (Al/SiO₂/Si stack, Suzuki Shokan Inc.) をスピコーター (MIKASA SPINCOATER 1H-PX2) にセットし、3000 r.p.m. で回転させた。ここに BST-シリカ懸濁液を滴下してスピコーティングを行った。滴下終了後 20 秒間、回転を保持した。このウェファーを Fig. 4.3(a) に示した温度チャートに従って段階的に加熱した。200°C まではホットプレートを用い、その後 450°C まで炉を用いて行った。450°C の加熱は O₂ ガス中で行った。BST-シリカ懸濁液のコーティングから加熱までのプロセスを 2 回繰り返した。これらの操作により BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack を作製した。

その後、スピコーター上で BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack を 3000 r.p.m. で回転させながら stack 上に Methyl-siloxane oligomer を滴下してコーティングを行った。滴下終了後 20 秒間 3000 r.p.m. で回転を保持した。コーティングを行った stack を Fig. 4.3(b) に示した温度チャートに従って段階的に加熱した。200°C まではホットプレートを用い、その後 450°C まで炉を用いて行った。

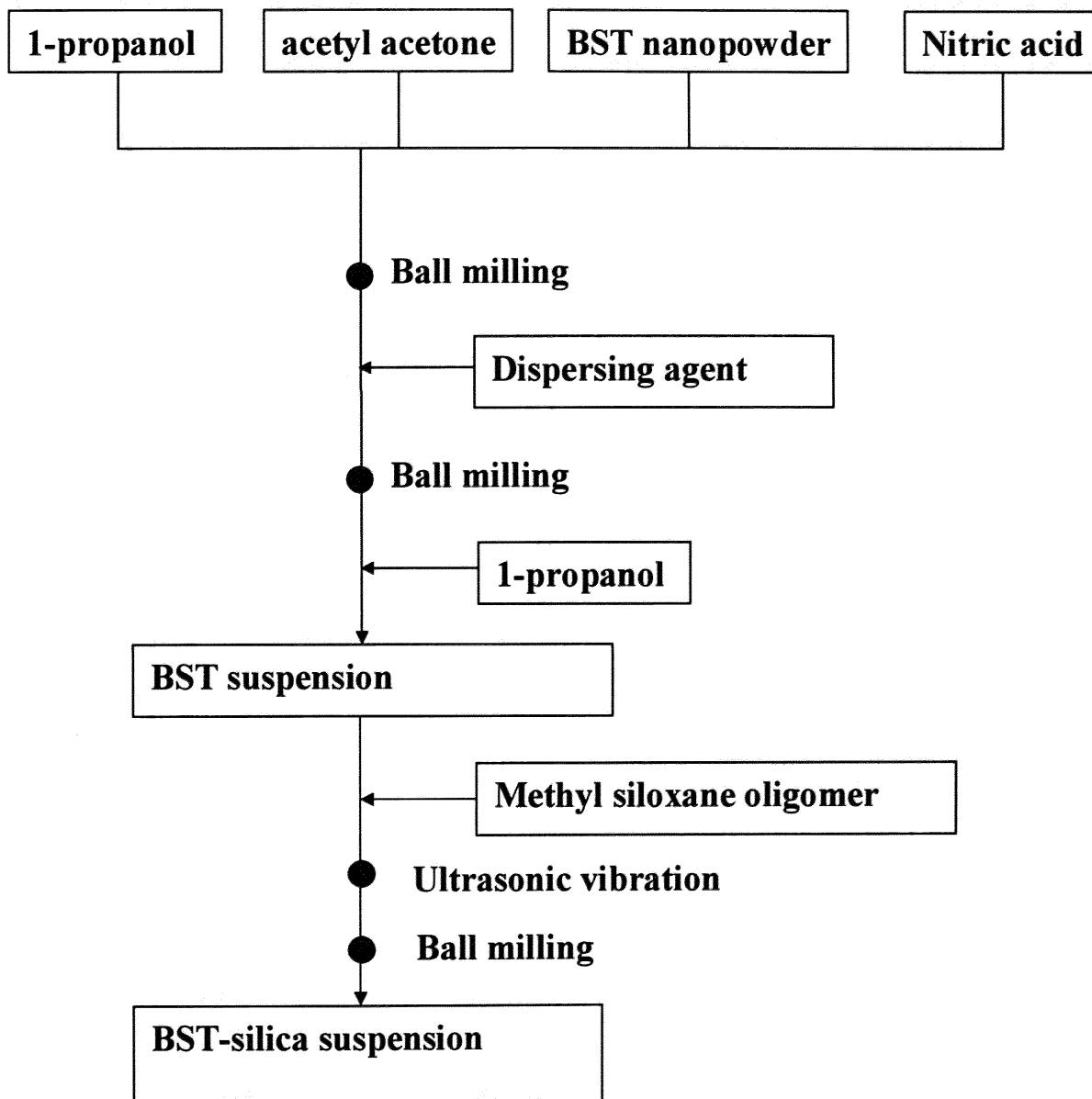


Figure 4.2 Process for the preparation of BST-silica suspension.

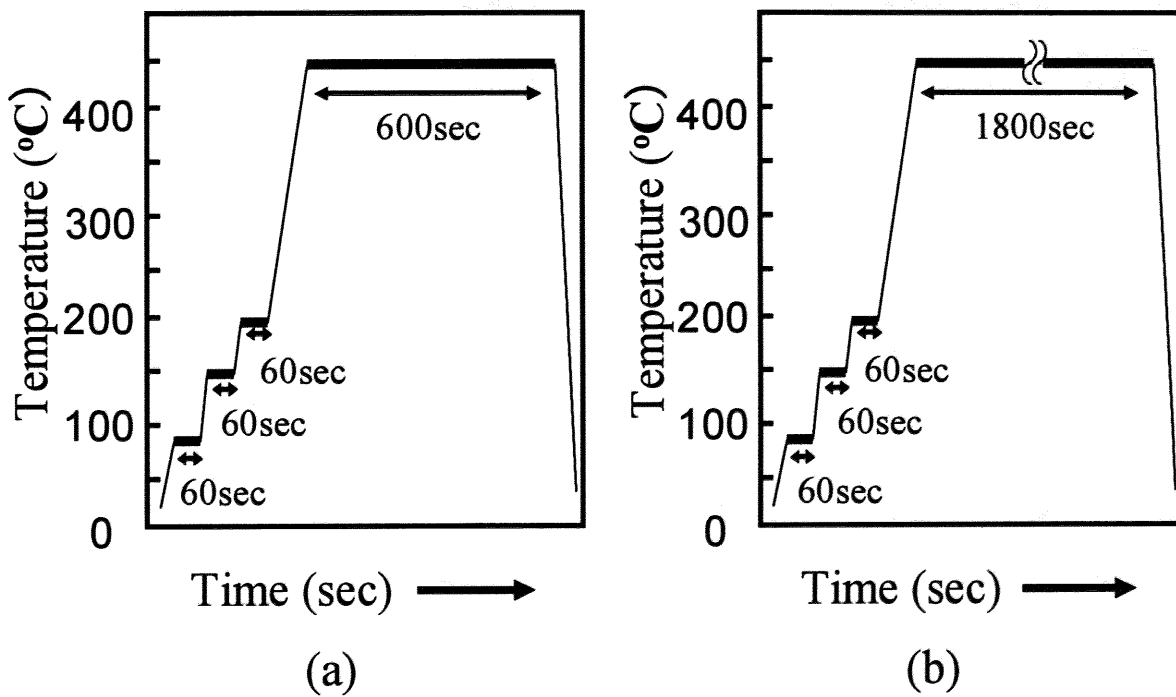


Figure 4.3 Time chart of the heating process for the spin coated films.

(a) BST-silica spin coated film

(b) Ethyl silicate oligomer coated film

450°C の加熱はO₂ガス中で行って SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack を作製した。SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack 上にアルミニウム上部電極を真空蒸着機 (ULVAC KIKO Inc. VPC-260) でコートし、Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack を作製した。

4. 3. 3 キャラクターゼーション

透過型電子顕微鏡 (TEM)

粒子状態を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : 以下 TEM と表記) を用いて観察した。測定のための試料調製は以下のようにした。微粒子の重量に対して 100 倍量の純水を加え懸濁液とした。それを数滴、コロジオンをコートした 200 メッシュの銅グリットに滴下した。その後グリットを室温で 1 時間乾燥して観察用サンプルとした。測定装置は JEOL 社製の JEM1230 を用い、加速電圧 30 kV で行った。

示差走査熱量測定 (DSC)

BST-シリカ懸濁液の熱的挙動を調べるため、示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : 以下 DSC と表記、㈱セイコー電子製 DSC6300) を行った。白金浅皿ホルダーに BST-シリカ懸濁液を乾燥させた固形物を入れ、基準物質用ホルダーは空の状態に測定した。10°C/min の昇温速度で室温から 1000°C までの加熱にて測定した。

粉末 X 線回折 (XRD)

得られた Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の結晶相を決定するため粉末 X 線回折 (X-Ray powder Diffraction : 以下 XRD と表記) 測定を行った。粉末 X 線回折にはマックスサイエンス社製 M18XHF-SRA 型を用いた。装置条件を Table-1 に示す。Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack をガラスホルダーと同じ大きさに切断加工し、そのまま測定を行った。

Table-1 XRD 測定条件

X線発生装置	18kW	データ範囲	20.0400~80.0000deg
線源	Cu K α	データ点数	1500
		スキャン軸	2 θ / θ
ゴニオメータ	縦型ゴニオメータ	θ 軸角度	設定なし
モノクロメータ	使用	サンプリング間隔	0.0400deg
補助装置	なし	スキャン速度	4.000deg/min
管電圧	40.0kV	重量%	0.0
管電流	200.0mA	発散スリット	1.00deg
測定方法	連続法	散乱スリット	1.00deg
	通常法	受光スリット	0.30mm

電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)

Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の断面状態を観察するため、電界放射型走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscopy : 以下 FE-SEM と表記) を用いて観察した。測定装置は JEOL 製 JEM-6300 型を用い、加速電圧 30 kV で行った。

電気特性の測定

Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の周波数に対する電気容量の依存性やバイアス電圧に対するキャパシタンスの依存性は LCR テスター (LCR Hi Tester, 3532-50, HIOKI). を用いて行った。リーク電流密度は DC 電源 (R6145, Advantest) とエレクトロメーター (Source Meter, 6430, Keithley). を用いて測定した。

4. 4 結果と考察

Fig. 4.4 (a) に BST 懸濁液 (BST suspension) の TEM 像を示す。TEM 像より BST 粒子は球形で、粒子径は直径 20-50 nm であることがわかった。Fig. 4.4

(b) に BST-シリカ懸濁液 (BST-silica suspension) の TEM 像を示す。TEM 像より BST 懸濁液に methyl-siloxane oligomer を加えて作製した BST-シリカ懸濁液中の BST 粒子の形状はボールミル分散後でもほとんど変化していないことが分った。また、BST 粒子の周囲にはシリカオリゴマーと推定される薄い皮膜が形成されているのが見える。これは、BST 粒子表面において、硝酸の存在下で methoxy 基の加水分解反応が起き、粒子表面に付着したためと考えられる。

Fig. 4.5 に BST-シリカ懸濁液を乾燥させた固形物の TG-DSC パターンを示す。DSC パターンは 346°C に一つの発熱ピークを示した。TG パターンは 200°C と 450°C 間に大きな重量減少を示した。このことより、346°C の発熱ピークは methyl-siloxane oligomer の熱分解反応に伴うものと考えられる。この発熱ピークは 450 °C 付近で終了しており、450 °C での加熱処理でもシリカガラス化することが期待できる。

Fig. 4.6 に 450°C で加熱処理した後の Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の XRD パターンを示す。Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (BST) のピークとアルミニウムのピークが観察された。アルミニウムのピークは電極のものである。低角側に観察されたハローはガラス化した SiO₂ のものと考えられる。

Fig. 4.7 に Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の FE-SEM 像を示す。200 nm 厚みのアルミニウム下部電極が SiO₂/Silicon stack 上に観察された。BST-シリカ層がその上に緻密に形成されているのが観察された。その厚みは 290 nm であった。BST-シリカ層上のシリカ層もまた緻密に形成されていた。BST-シリカ層の上部は BST ナノ粒子の影響で少しデコボコしているが、その上部に形成されている SiO₂ 層により平坦化されている。そのためアルミニウム電極との密着は良好であり、電極特性の安定化が期待できる。アルミニウム上部電極の厚みは約 200 nm であった。

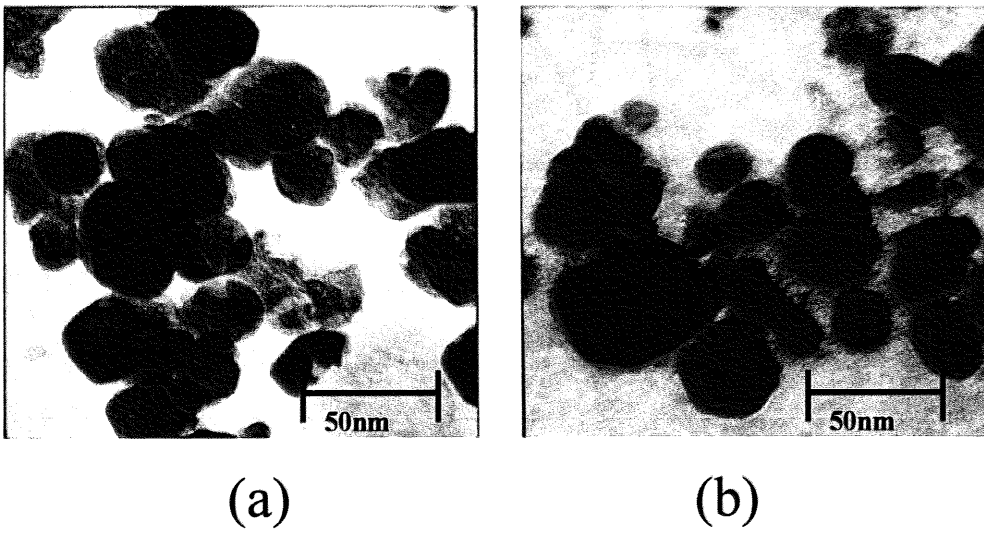


Figure 4.4 TEM micrographs of the dispersions.

(a) BST suspension

(b) BST-silica suspension

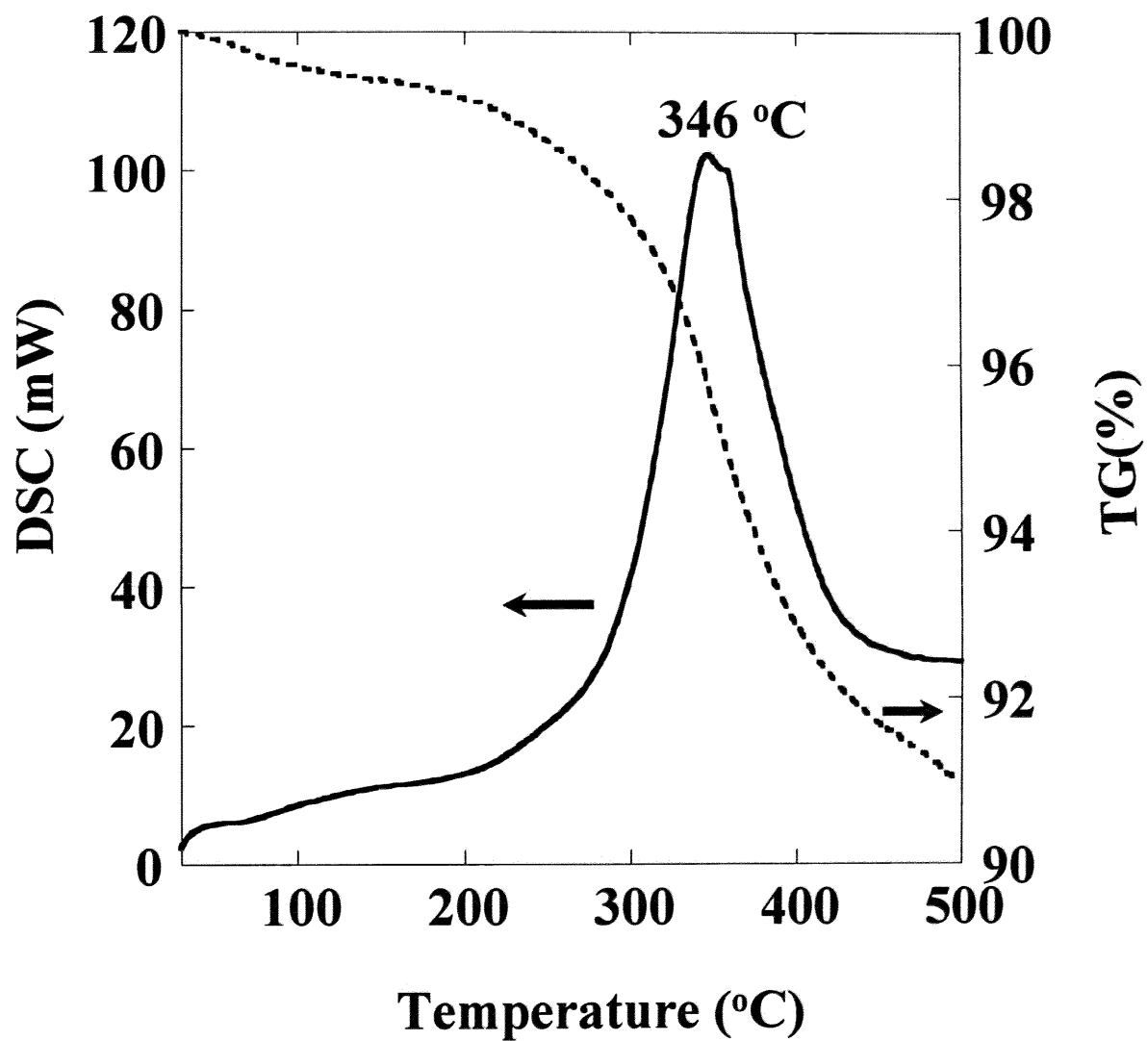


Figure 4.5 TG - DSC patterns for the dried BST-silica suspension material.

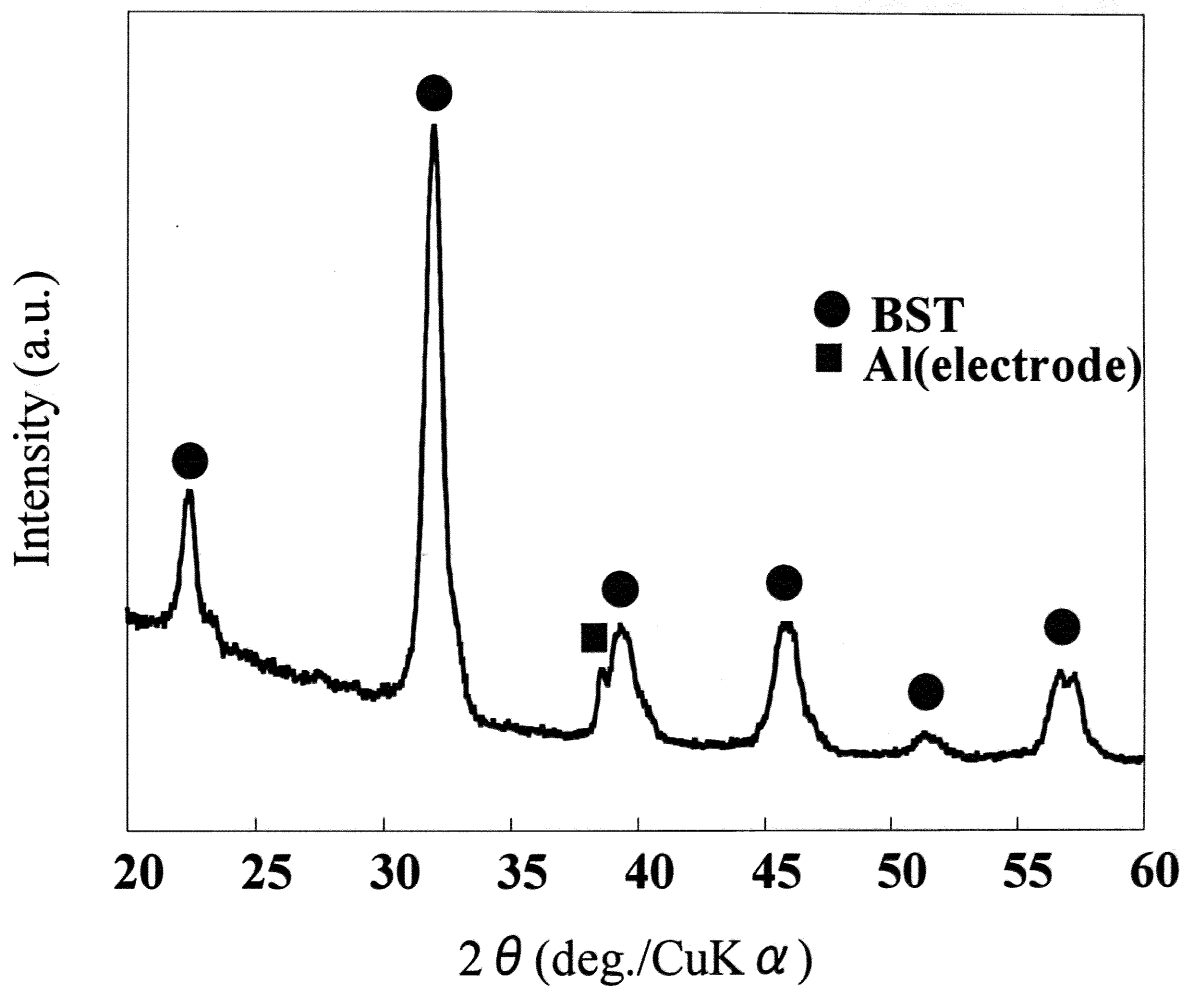


Figure 4.6 XRD pattern for the Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack.

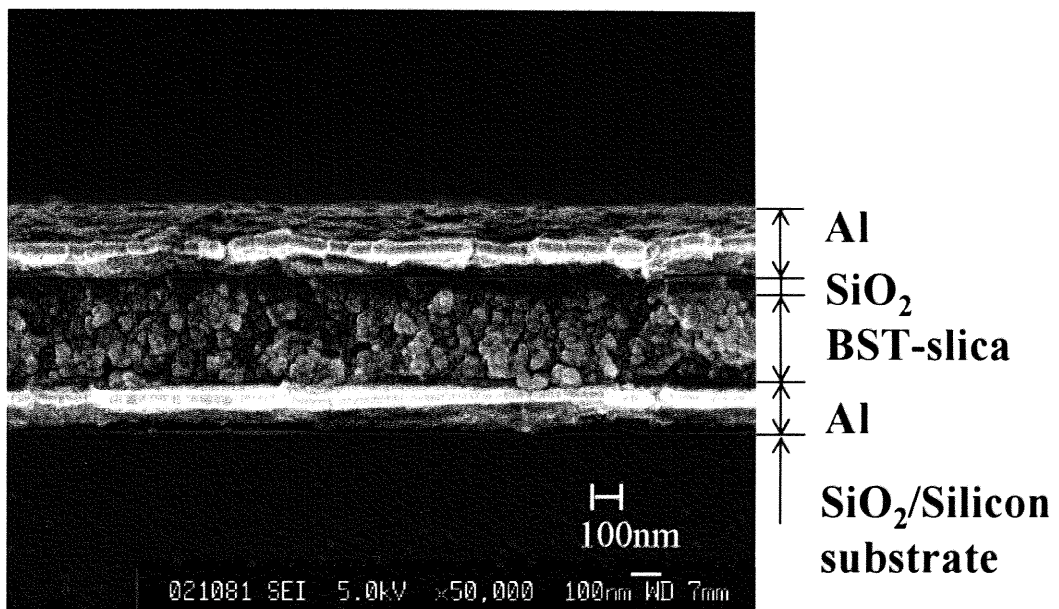


Figure 4.7 FE-SEM image of the cross section of the Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack.

Fig. 4. 8 に Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の静電容量の温度に対する依存性を示す。Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack は約 30°C でなだらかなピークを示し、温度上昇に従って減少した。G. A. Smolenskii ら²⁰⁾によれば BST (Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃) のキュリー温度は約 30°C であり、観察されたピークはそれに一致している。静電容量の変化がブロードになったのは BST 粒子の粒子径が 20-50 nm と小さいことに起因していると考えられる²¹⁾。30°C から 60°C の静電容量の平均温度係数は 0.22 %/°C であった。

Fig. 4. 9 に Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の電圧とリーク電流密度の関係を示す。リーク電流は電圧の増加に従って増大した。このリーク電流の挙動は薄膜誘電体では典型的な現象⁸⁾と考えられる。一般的にはリーク電流値の実用的なレベルは 3 V 印加時で 10⁻⁸ A/mm² 以下であるとされている⁸⁾。この Stack のリーク電流値は 3 V 印加時で 9x10⁻¹⁰ A/mm² であり、実用レベルにあることがわかる。

一般的に誘電体に高い電場を加えた時、電気容量は減少する⁷⁾。薄膜では電場が大きくなるため、薄膜のバイアス電圧に対する電気容量の依存性はとても重要である。Fig. 4. 10 に Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の静電容量とバイアス電圧の関係を示す。測定のための交流電圧の実効値は 1 V とした。バイアス電圧に対する静電容量の依存性は小さく、静電容量のバイアス電圧に対する変化率は 100 ppm/V と非常に小さく、この stack は優れた特性を持っているといえる。

Fig. 4. 11 に周波数に対する静電容量と tan δ の依存性を示す。静電容量と tan δ の周波数依存性は小さかった。1 MHz における静電容量は 1054 pF/mm² で、tan δ は 0.076 を示した。

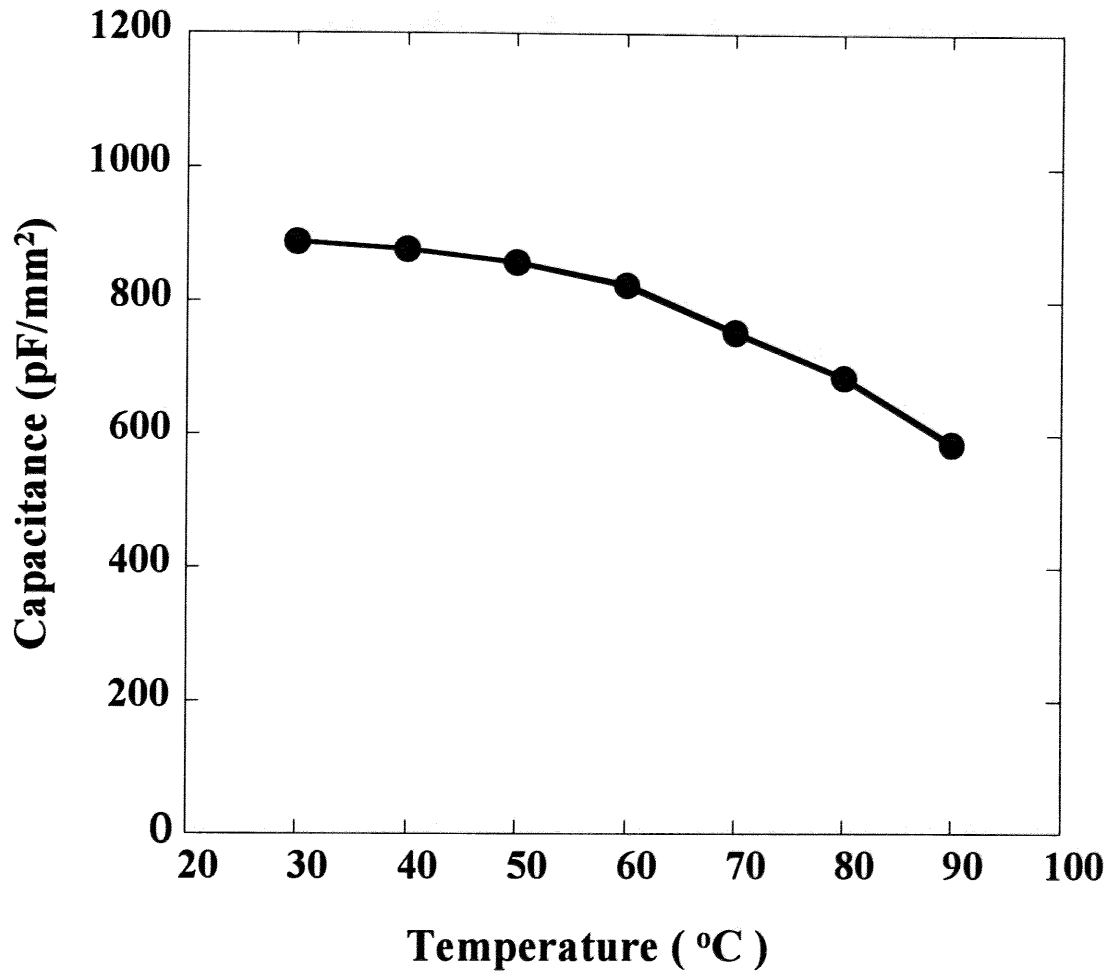


Figure 4.8 Capacitance of the Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack as a function of temperature.

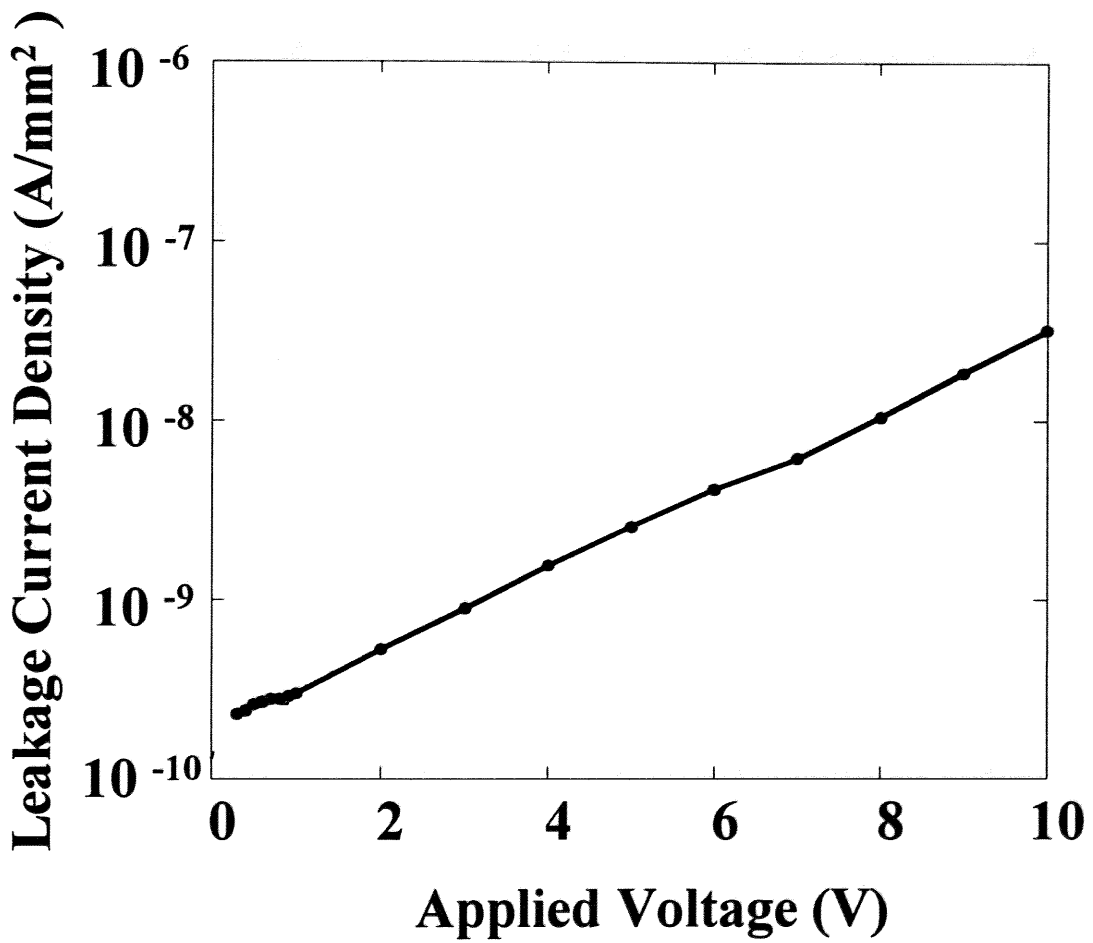


Figure 4.9 Relationship between leakage current density of the Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack and applied voltage.

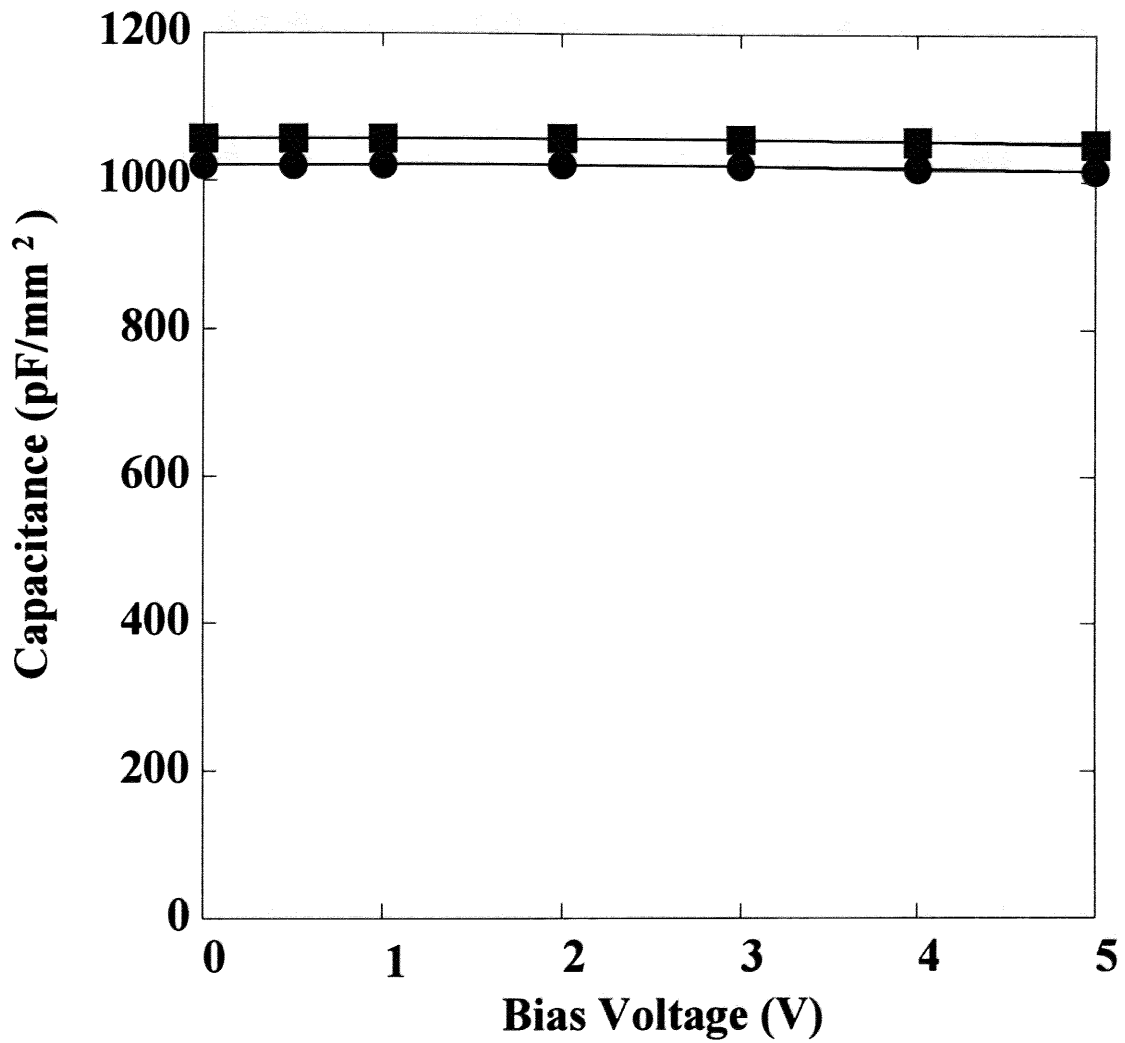


Figure 4.10 Relationship between capacitance of the Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack and bias voltage.

- 500KHz
- 1MHz

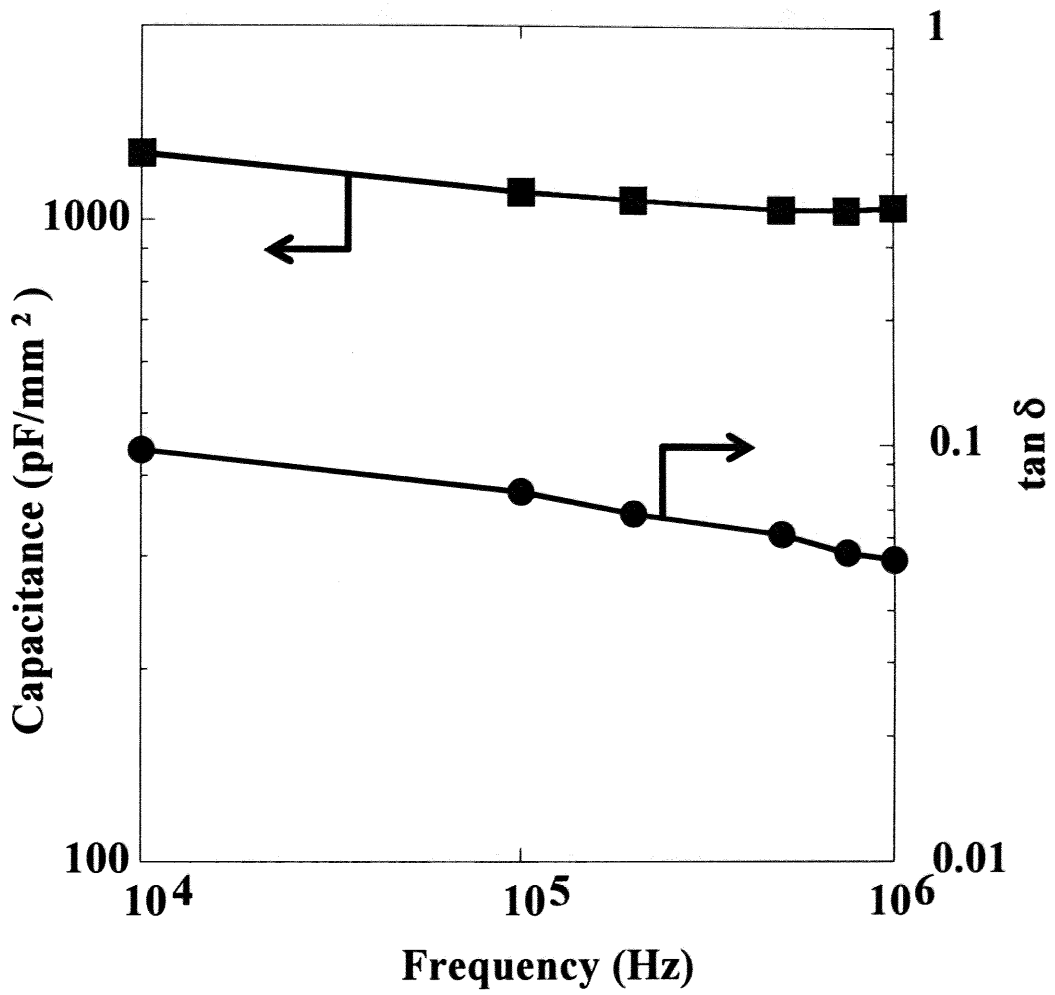


Figure 4.11 Frequency dependence of capacitance and $\tan \delta$ for the Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack.

- Capacitance
- $\tan \delta$

4. 5 結論

粒子径 20-50 nm の強誘電体 BST の粒子と低温形成可能な有機シリコン化合物の懸濁液を検討し、低温で誘電体薄膜を形成できる懸濁液を開発した。そしてこの懸濁液を用いて、BST 粒子とシリカガラスとの複合薄膜を低温で形成し、MIM (Metal-Insulator-Metal) コンデンサーとして Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack を作製し、その特性を評価した。

作製した Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の静電容量の平均温度係数 (30°C から 60°C) は 0.22 %/°C であった。リーク電流密度は 3 V で約 9×10^{-10} A/mm² であった。静電容量のバイアス電圧に対する依存性は非常に低く、静電容量の変化率は 100 ppm/V 以下であった。1MHz における静電容量は 1054 pF/mm²、tan δ は 0.076 であった。この BST-シリカ懸濁液は、スピコート法によりコートでき、かつ加熱温度は 450°C である。このことは半導体製造プロセス負荷が小さいことを示していて、実用化に期待が持たれる。

References

- 1) N. Inoue, T. Nakura and Y. Hayashi, "Low Thermal Budget Process of Sputtered PZT Capacitor Over Multilevel Metallization," *IEEE Trans. Electron device*, **50** [10], 2081-2086 (2003)
- 2) 石原宏、"強誘電体メモリーの新展開", シーエムシー出版 東京, 1-8 (2004)
- 3) Z. Huang, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, "Low Temperature Crystallization of Lead Zirconate Titanate Thin Films by Sol-Gel Method", *J. Appl. Phys.*, **85**[10], 7355-7361 (1999).
- 4) S. Nagata, T. Ueda, A. Noma, H. Koizumi, K. Kanazawa, H. Ishida, T. Ueda, T. Tanaka, D. Ueda, M. Kazumura, G. Kano, and C. Paz de Araujo, "A GaAs MMIC Chip-Set for Mobile Communications Using On-Chip Ferroelectric Capacitors," *ISSCC Dig. Tech. Papers*, 172-173 (1993)
- 5) N. Soyama, G. Sasaki, T. Atsuki, T. Yonezawa and K. Ogi, "Preparation of Dielectric Thin Films from Photosensitive Sol-Gel Solution," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5268-5271 (1994).
- 6) M. Nishitsuji, T. Uda, T. Yokoyama, K. Fujimoto, K. Nishi, M. Shibuya, M. Kitagawa, and A. Tamura, "A New GaAs MMIC Process Technology Using 0.5 μm Gate Asymmetric LDD Structure GaAs BP-MESFETs Combined with High Dielectric Constant Thin Film Capacitors," *Semicond. Sci. Technol.*, **10**, 1534-1540 (1995)
- 7) P. Padmini, T. R. Taylor, and M. J. Lefevre, A. S. Nagra, R. A. York, "Realization of High Tenability Thin Films by Rf Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **75** [20], 3186-3188 (1999).
- 8) C. S. Hwang, and Suk Ho Joo, "Variations of the Leakage Current Density and the Dielectric Constant of Pt/(Ba,Sr)TiO₃/Pt Capacitors by Annealing under a N₂ Atmosphere," *J. Appl. Phys.*, **85** [4], 2431-2436 (1999).
- 9) G. W. Dietz, M. Schumacher, R. Waser, S. K. Streiffer, C. Basceri, and A. I. Kingon, "Leakage Currents in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Thin Film for Ultrahigh-Density Dynamic Random Access Memories," *J. Appl. Phys.*, **82**, 2359-2364 (1997).
- 10) S. Yamamichi, A Yamamichi, Donggun Park, and Tsu-Jae King, "Impact of Time Dependant Dielectric Breakdown and Stress Induced Leakage Current on the Reliability of High Dielectric Constant (Ba, Sr)TiO₃ Thin Film Capacitors for Gbit-Scale DRAMs," *IEEE Trans. Electron device*, **46** [2], 342-347 (1999).

- 11) K. Kishiro, N. Inoue, Shih-Chang Chen, and M. Yoshimaru, "Structure and Electrical Properties of Thin Ta₂O₅ Deposited on Metal Electrodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1336-1339 (1998).
- 12) H. Shinriki, and M. Nakata, "UV-O₃ and Dry-O₂: Two Step Annealed Chemical Vapor Deposited Ta₂O₅ Film for Storage Dielectric of 64Mb DRAMs," *IEEE Trans. Electron device*, **38** [3], 455-462 (1991)
- 13) F. Engelmark, J. Westlinder, G. F. Iriate, I. V. Katardjiev, and J. Olsson, "Electrical Characterization of AlN MIS and MIM Structures," *IEEE Trans. Electron device*, **50** [5], 1214-1219 (2003).
- 14) Z. Xu, M. Houssa, S. Degendt, and M. Heyns, "Polarity Effect on the Temperature Dependence of Leakage Current Through HfO₂/SiO₂ Gate Dielectric Stacks," *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1975-1977 (2002).
- 15) J. Celinska, V. Joshi, S. Narayan, L. McMillan and C. Paz de Araujo, "Effects of Scaling the Film Thickness on the Ferroelectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Ultra Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3937-3939 (2003).
- 16) M. Nakamura, T. Higuchi, Y. Hachisu and T. Tsukamoto, "Preparation and Characterization of a- and b-Axes Oriented Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Films Using TiO₂ Anataze Buffer Layer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 1449-1453 (2004).
- 17) N. Soyama, K. Maki, S. Mori and K. Ogi, "Preparation and Evaluation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films for Low Voltage Operation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5434-5436 (2000).
- 18) F. Ali and A. Gupta: 'HEMTs & HBTs: Devices, Fabrication, and, Circuits', 3-5; 1991, Boston, Artech House, Inc.
- 19) F. Ali and A. Gupta: 'HEMTs & HBTs: Devices, Fabrication, and, Circuits', 5-7; 1991, Boston, Artech House, Inc.
- 20) G. A. Smolenskii and K. I. Rozgachev, "Сerhetoeaektpnyeekne Cbnctba Pactbopob b Cncteme Tntahat Eapnr-Tatahat Ctpohiin," *Zh. Tekhn. Fiz.*, **24**, 1751-1760 (1954).
- 21) A. Yamaji, Y. Enomoto, K. Kinoshita, and T. Murakami, "Preparation, Characterization, and Properties of Dy-Doped Smoll-Grained BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [3-4], 97-101 (1977).

第 5 章

結論

5. 1 本研究の結論

本研究では、ガラスの関与した強誘電体材料を取り上げ、ガラスからの結晶化析出を利用して強誘電体粒子を取り出す新規合成法の研究を行うと共に、強誘電体粒子と有機シリコン化合物（熱分解によりシリカガラスを生成する。）とを複合化して低温焼付け型のコンデンサー材料の研究を行った。その結果、以下の結論を得た。

第2章「ガラスからの結晶化析出によるチタン酸ビスマス ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 板状粒子の合成と薄膜への応用」では、 Bi_2O_3 - TiO_2 - B_2O_3 系ガラスを超急冷法により製造した。 Bi_2O_3 - TiO_2 - B_2O_3 系物質は状態図上で、glass と glass + Bi_2O_3 、glass + $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ の3つの領域に分けることを明らかにした。

単一のガラス相は B_2O_3 が 20 mol%以上の領域で観察された。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に相当する組成より B_2O_3 が 20 mol%余計に含まれるガラス (Bi_2O_3 : TiO_2 : B_2O_3 = 32:48:20) では、加熱処理後、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ と $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ のピークが観察された。加熱処理によりガラス中に $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ が析出するため、残留したガラス中の Bi が減少し、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ より Bi の含量の少ない、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ や $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ のような化合物が生成するものと解釈された。

過剰の Bi_2O_3 を用いたガラス (Bi_2O_3 : TiO_2 : B_2O_3 = 50:20:30 組成) では 500°C の加熱処理で $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ と $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が生成した。酸処理により $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ を除去することができ、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 単一相の粒子を得ることが出来た。得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は板状で、厚さは約 10 nm で幅は約 100 nm であった。そこで凝集した粒子を分散するためボールミルで分散処理を行い、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を作製して TEM で観察した結果、不定形の粒子と長方形の粒子が観察された。長方形の粒子は 40 nm × 100 nm から 50 nm × 150 nm の大きさであり、結晶格子由来と思われるストライプが観察され $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の単結晶粒子と推定され、不定形の粒子はボールミルで分散処理を行ったため破壊された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粒子と推定された。

上述の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液を応用して $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の低温結晶化を検討した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶懸濁液をスピコートして得た薄膜は FE-SEM 観察より一辺が約 100 nm の大きさの粒子が堆積した薄膜であった。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 種結晶を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Sol-Gel コート薄膜では、450°Cでの加熱で $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の生成が確認された。一方、種結晶を用いない場合では、その温度では、結晶化は起こらなかった。550°Cでの加熱で結晶化が認められたが、パイロクロア相が混在した。600°Cでの加熱では、25°付近を中心とした XRD のハローが観察され、ガラス基板との反応を示唆した。さらに、種結晶を用いた S-550 と種結晶を用いない NS-550 の (0 0 *l*) 面のピークを比較すると、S-550 では (0 0 4)、(0 0 6)、(0 0 8) 面のピークが観察されるのに対し、NS-550 では (0 0 4)、(0 0 6) 面のピークは観察されなかった。このことは、種結晶を用いることにより c 軸に結晶配向した度合いの大きい薄膜が得られること示唆した。

断面 FE-SEM 観察より、種結晶を用いた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の断面は緻密であり、結晶粒が密に形成されているのが観察された。種結晶を用いなかった $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜の断面は約 50 nm の大きさの結晶粒が疎に集合している様子が観察された。すなわち、種結晶を用いた薄膜では種結晶を用いなかったの薄膜と比較して、100°C低温での結晶化が可能となる。このことは、450°Cの低温で薄膜を作製できることを示している。

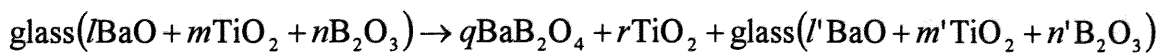
本研究により得られた $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粒子は低温結晶化シードとして有用であり、さらに c 軸に結晶配向した度合いの大きい薄膜が得られることがわかった。

これらの研究により、粒子配向性の強誘電体セラミックスの作製や FRAM 向け種結晶として有用と考えられる $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粒子を作製する方法を確立した。

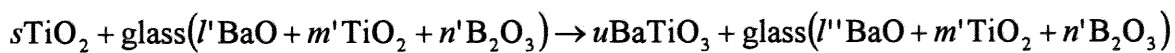
第 3 章「ガラスからの結晶析出によるチタン酸バリウム (BaTiO_3) のナノ粒子の合成」では、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスを超急冷法により作製した。 $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系物質の状態図は glass, glass + BaO, glass + BaTiO_3 の 3 つの領域に分ける

ことを明らかにした。単一なガラス相は B_2O_3 が 15 mol% の領域 ($BaO:TiO_2:B_2O_3 = 42.5:42.5:15$) で観察された。過剰の BaO を用いたガラス ($BaO:TiO_2:B_2O_3 = 50:20:30$ 組成) を $730^\circ C$ で加熱処理し、 BaB_2O_4 と $BaTiO_3$ が析出したガラスを酸処理することにより、ガラスと BaB_2O_4 を除去し、 $BaTiO_3$ 単一相の粒子が得られることを明らかにした。反応機構は次のように推定した。

$610^\circ C$ 付近で次式にしたがい、 BaB_2O_4 と TiO_2 が生成する。



生成した TiO_2 結晶とガラス中の BaO とが $730^\circ C$ 付近で次式のように反応して $BaTiO_3$ が生成する。



$BaO-TiO_2-B_2O_3$ 系ガラスの加熱処理により $BaTiO_3$ 単一相を得ることが出来、かつ加熱処理温度を変えることにより、粒子径サイズのコントロールが可能であることを明らかにした。加熱処理温度が $750^\circ C$ のとき析出する $BaTiO_3$ の粒子径は BET 比表面積換算径で 30 nm であった。これらの研究により、積層コンデンサー用の原料粉末として有望と考えられる $BaTiO_3$ 粒子を作製する方法を確立した。

第 4 章「 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (BST) ナノ粒子とシリカガラスを用いた低温焼成可能な誘電体薄膜の開発」では、粒子径 20-50 nm の強誘電体 BST ($Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$) の粒子と低温形成可能な有機シリコン化合物の懸濁液を検討し、低温で誘電体薄膜を形成できる懸濁液を開発した。そしてこの懸濁液を用いて、BST 粒子とシリカガラスとの複合薄膜を低温で形成し、MIM (Metal-Insulator-Metal) コンデン

サーとして Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack を作製し、その特性を評価した。

作製した Al/SiO₂/BST-SiO₂/Al/SiO₂/Si stack の静電容量の平均温度係数 (30°C から 60°C) は 0.22 %/°C であった。リーク電流密度は 3 V で約 9×10^{-10} A/mm² であった。静電容量のバイアス電圧に対する依存性は非常に低く、静電容量の変化率は 100 ppm/V 以下であった。1 MHz における静電容量は 1054 pF/mm²、tan δ は 0.076 であった。この BST-シリカ懸濁液は、スピコート法によりコートでき、かつ加熱温度は 450°C である。このことは半導体製造プロセス負荷が小さいことを示していて、実用化に期待が持たれる。

5. 2 本研究の応用分野

本研究では、第 2 章において、高粘性状態のガラス中で自由エネルギーが低い形状に結晶が析出する特性を利用し、結晶配向制御に有用な $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粒子の合成法を確立した。この合成法は $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ だけではなく、その誘導体 ($\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ 他) にも有効と考えられ、板状で配向しやすい原料を用いてテープキャスト成形し焼成することによって粒界配向セラミックスを作製する Templated Grain Growth (TGG) 法への適用や、低温焼成可能な薄膜や結晶配向した薄膜を作製するためのシード材としても有効と考えられ、強誘電体ランダムアクセスメモリー (FRAM) への適応も期待される。

第 3 章では、ガラスの持つ高粘性状態や溶解性を利用し、粒子径 30 nm の BaTiO_3 粒子を作製する合成法を確立した。この合成法は、高粘性状態のガラス中では原子や粒子の拡散速度が液相中や気相中より数桁低いことを利用して、析出粒子の成長速度をコントロールし、数十 nm の粒子を合成する方法である。得られた BaTiO_3 粒子は積層コンデンサー用の原料粉末として有望と考えられる。この方法は BaTiO_3 粒子だけではなく、他の材料の数十 nm の粒子を合成する方法としても有用と考えられ、今後の応用が期待できる。

第 4 章では、ガラスの持つ低温熔融性や低温融着性に着目し、粒子径 20-50 nm の強誘電体 BST ($\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$) の粒子と低温形成可能な有機シリコン化合物の懸濁液 (BST-シリカ懸濁液) を検討し、この懸濁液を用いて、BST 粒子とシリカガラスとの複合薄膜を低温で形成し、MIM (Metal-Insulator-Metal) コンデンサーを作製した。この BST-シリカ懸濁液は、スピンコート法によりコートでき、かつ加熱温度は 450°C である。このことは半導体製造プロセス負荷が小さいことを示していて、種々の誘電体材料の薄膜化に有用と考えられ、実用化に期待が持たれる。

5. 3 本研究で開発した合成法の一般化

①結晶配向原料の合成法

この合成法は、高粘性状態のガラス中で自由エネルギーが低い形状に結晶が析出する特性を利用し、結晶配向制御に有用な板状粒子の合成法として有用と考えられる。

②粒子径 100 nm 以下の超微粉末原料の合成法

この合成法は、高粘性状態のガラス中では原子や粒子の拡散速度が液相中や気相中より数桁低いことを利用して、析出粒子の成長速度をコントロールし、数十 nm の粒子を合成する方法として有用と考えられる。

③低温焼結可能な薄膜形成法

この合成法は、強誘電体粒子とシリカガラスとの複合薄膜を低温で形成する方法である。懸濁液は、スピコート法によりコートでき、かつ加熱温度は 450°C である。このことは半導体製造プロセス負荷が小さいことを示していて、薄膜作製の低温プロセスとして有用と考えられる。

5. 4 あとがき

これからの強誘電体の研究方向を考えると、①低温焼結性、②結晶配向制御、③ナノ粒子原料、④非鉛化が重要である。

本研究では、ガラスのもつ特異な性質を強誘電体材料の製造に応用することを試みた。具体的には非鉛系の強誘電体材料に関してガラスの持つ特性に着目し、①結晶配向原料の製造、②粒子径 100 nm 以下の超微粉末原料の製造、③低温焼結性を追究した。これらガラスのもつ特異な性質を強誘電体材料の製造に応用しようという研究は、これまでにない新しい試みである。この研究が社会の発展に寄与するものと信じて、あとがきとする。

5. 5 本研究に関連した論文発表

- 1) K. Sunahara, J. Yano, and K. Kakegawa, "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Particles by Crystallization from Glass," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 623-626 (2006).
- 2) K. Sunahara, K. Miyatani, and K. Kakegawa, "New BST-Silica Suspension Coating Material for Dielectric Thin Films Fabricated at Low Temperatures," *Advances in Applied Ceramics*, **105**[3], 153-157 (2006)
- 3) 砂原一夫、宮谷克明、堀江満、別府義久、小島隆、上川直文、掛川一幸、"種結晶を用いたチタン酸ビスマス薄膜の低温結晶化," *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, (2006) 印刷中

5. 6 本研究に関連した口頭発表

- 1) K. Sunahara, J. Yano, and K. Kakegawa, "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Particles by Crystallization from Glass," International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2004, Eindhoven The Netherlands, October 18-21, 2004.
- 2) K. Sunahara, Y. Beppu, S. Kanegae and K. Kakegawa, "Preparation of BaTiO_3 by Crystallization from Glass," 11th International meeting on Ferroelectricity, Foz do Iguacu Brazil, September 5-9 2005.
- 3) N. Yokota, T. Kojima, N. Uekawa, K. Kakegawa, K. Sunahara and M, Horie "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Film Using Seed Particles at Low Temperature" 1ST International Congress on Ceramics, Toronto Canada, 25-29 June 2006.
- 4) K. Sunahara, Y. Beppu, K. Miyatani and K. Kakegawa, "Preparation of BaTiO_3 Particles Having Various Sizes from Glass," 8th International Symposium on Crystallization in Glasses and liquids, Jackson Hole, Wyoming, USA, 27 September 2006.

(発表受理済み)

5. 7 謝辞

本研究は、千葉大学大学院自然科学研究科、物質高次科学専攻、応用化学講座、掛川研究室において行われました。

研究に当たり、終始ご指導いただいた掛川一幸教授に深い感謝の意を表します。掛川研究室の上川直文助教授や小島隆助手には、有益なご助言をいただき心より感謝いたします。

旭硝子㈱中央研究所の別府義久博士、宮谷克之研究員、堀江満研究員には、有益なご助言をいただき心より感謝いたします。

掛川研究室の同輩の小泉さんからは、日々の研究生活において色々相談にのっていただきました。心より感謝いたします。諸先輩、後輩諸君からも折にふれて暖かい励ましの言葉をかけていただきました。心より感謝いたします。

さらにお忙しい中、審査していただいた小熊先生、岩館先生、島津先生、上川先生に深く感謝いたします。

最後に、これらのすべての皆様に心よりお礼申しあげます。

2006年7月

砂原一夫