電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッター法で作製された c 軸配向 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 膜の光学特性

渡津 章・増本 博・増田陽一郎*・平井敏雄

東北大学金属材料研究所, 980-77 仙台市青葉区片平 2-1-1

*八戸工科大学工学部電気工学科, 031 青森県八戸市大字妙字大開 88-1

Optical Properties of c -Axis Oriented $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Thin Films Formed by Electron Cyclotron Resonance Plasma Sputtering

Akira WATAZU, Hiroshi MASUMOTO, Yoichiro MASUDA* and Toshio HIRAI

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980-77

*Hachinohe Institute of Technology, Oobiraki 88-1, Myo, Hachinohe-shi 031

Thin films of $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) with (001) orientation were formed on sapphire (0001) substrates by electron cyclotron resonance plasma sputtering using ring shaped targets. The thin films were obtained at a substrate temperature of 773 K using a target of Ba : Na : Nb = 1.2 : 1.2 : 5.0 composition. The surface of BNN thin films was flat. The thickness of BNN thin films was estimated to be 7.2 μm . The absorption edge of BNN films was about 310 nm. The transmittance in the wavelength between 400 and 2500 nm was more than 75%. The refractive index of the film was estimated to be 2.25-2.34 at 1100 to 2500 nm.

[Received December 24, 1996; Accepted May 9, 1997]

Key-words : Electron cyclotron resonance plasma sputtering, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, Thin film, Transmittance, Refractive index

1. 緒 論

タングステンブロンズ構造をもつ強誘電体の一つである $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) は大きい非線形光学係数及び大きいポッケルス係数を有することから、光 IC や圧電素子等への応用に期待されている材料である¹⁾。この BNN は熔融温度からの降温時に 800~850 K 付近における c 軸の熱膨張率の急激な変化から亀裂が入りやすく、光透過率の高い単結晶を熔融法で作製することは困難である²⁾。この BNN を光集積回路に応用する場合には薄膜化する必要があり、応用を考えると c 軸配向膜を作製することが有利である。しかしながら RF スパッター法などで薄膜を作製するときにも亀裂が入りやすく、光透過率の高い薄膜を作製することは非常に困難で、このため薄膜作製法はいまだに確立されていない³⁾。

著者らは、これまでに電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッター装置 (住友金属工業, ES037) を用いてサファイア A 面 (1120) 基板上に亀裂のない約 0.7 μm の BNN 薄膜を作製できたことを報告した⁴⁾。この装置は高電子密度の ECR プラズマを発生できることから膜形成過程の低温化⁵⁾や組成ずれを起こしにくい⁶⁾ことが期待される。ただし、2h ごとに実験を停止し装置を冷却をする必要があり一回の実験で成膜できるのは 1 μm 未満である。しかし、光の多モード伝送への応用などを考えると 1 μm を超える膜厚が必要である。そこで、本研究では数 μm の平滑性の高い c 軸配向 BNN 膜を低温で作製することを目的とした。そして、得られた膜の構造、組織及び光学特性を調べた。

2. 実 験

図 1 に ECR プラズマスパッター装置を示す。マイクロ波 (波長: 2.45 GHz, 800 W) は矩形導波管によりプラズマ室に導入し、同時に ECR 用磁場 (87.5 mT) を印加して ECR プラズマを発生させた。ターゲットは BaCO_3 (和光純薬工業, 純度 99%), Na_2CO_3 (和光純薬工業, JIS primary standard), Nb_2O_5 (和光純薬工業, 純度 99.9%) を湿式混合し、1073 K

で 12h 仮焼した後、再度粉砕混合し、1373 K で 12h 焼結したものを使用した。基板には電気的性質も将来検討できるように一部 Pt 膜を付けたサファイア C 面 (0001) を用い、赤外線ランプで 773 K に加熱した。成膜室をあらかじめ 1×10^{-4} Pa の真空にした後、Ar (2.5×10^{-5} m³/min) 及び O₂ (2.5×10^{-5} m³/min) をプラズマ室に導入し、0.1 Pa の圧力で成膜を行った。ただし、2h ごとに実験を停止し装置を冷却をする必要があるため、実験を 13 回に分けて行い、数ミクロンの厚さの BNN 膜を作製した。また、実験を分けたことによる膜の不連続性をなくすためにそれぞれの成膜の前に 5 min プレスパッターを行い、あらかじめ膜成長中の状態まで活性化させた。膜の厚さ方向の連続性は膜組成及び膜組織により評価した。実験条件をまとめて表 1 に示す。

作製した膜の組成は二次イオン質量分析装置 (secondary ion mass spectrometry (SIMS); Ulvac Phi, MODEL 6600L)

Fig. 1. Schematic diagram of ECR plasma sputtering apparatus.

Table 1. Deposition Conditions.

Microwave power	: 2.45 GHz, 800 W
ECR Magnet	: 87.5 mT
Target composition (Ba:Na:Nb)	: 1.2 : 1.2 : 5.0
Target RF power	: 13.56 MHz, 700 W
Mirror magnet	: 50.0 mT
Sputtering gas	: Ar ($2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$), O ₂ ($2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$)
Gas pressure	: 0.1 Pa
Distance between target and substrate	: 140 mm
Substrate	: Sapphire C plane(0001)
Deposition temperature	: 773 K

及び誘導結合高周波プラズマ分光分析装置 (inductively coupled plasma spectrometry (ICP), 島津製作所, P-5200) を用い, 膜の結晶構造は X 線回折法 (X-ray diffraction XRD; 理学電機製, RAD-C system) で調べた. また, 膜の厚さは表面段差計 (Taylor-Hobson, Talystep) で測定した. 膜表面の組織は走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope (SEM); 明石製作所, ALPHA-30) により観察した. 光透過率は, 分光光度計 (島津製作所, UV-31010PC) により測定し, 屈折率は光透過率の干渉による振動を用いた計算により求めた⁷⁾.

3. 結果と考察

図 2 に BNN 膜の厚さ方向の SIMS 測定の結果を示す. Ba, Na, Nb 及び O はそれぞれ膜の厚さ方向で濃度が均一であり, 実験を 13 回に分けたことによる境界は見られず膜組成に均一性と連続性があることが分かった. なお, 膜表面付近で Ba, Na, Nb 及び O の強度が増加しているが, すべての元素の強度が増加していることから, これは膜を掘り下げるための Ar イオンガンによる表面正電荷チャージを中和させるのに用いた電子銃の影響を受けたためと思われる. また, ICP で求めた BNN 膜の組成比は $\text{Ba} : \text{Na} : \text{Nb} = 2.0 : 1.3 : 5.0$ であった.

作製した BNN 膜の X 線回折パターンを図 3 に示す. このパターンでは BNN の JCPDS カード⁸⁾における (002), (004) に対応するピークのみが現れており, 得られた膜は c 軸配向膜であることが分かった. また, $20 \sim 40^\circ$ にブロードなピークが見られることから, アモルファス相が含まれていることが分かった.

Fig. 2. Depth count of secondary ion mass spectrometry for BNN film.

膜厚は $7.2 \mu\text{m}$ であり, 成膜速度は約 $1.4 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ であった.

図 4 に BNN 膜の表面及び断面を 45° 方向から撮った SEM 写真を示す. BNN 膜の表面は一様に平滑であることが分かった. また, この BNN 膜の断面組織は基板界面から表面まで緻密で一様であり, 実験を 13 回に分けたことによる不連続性は認められなかった.

図 5 に得られた BNN 膜の光透過率を示す. BNN 膜の光透過率は 310 nm から上昇し始め, 400 nm から 2500 nm の範囲で約 75% であった. また, 図 5 に示した得られた膜の光透過率のオシレーションより求めた屈折率を図 6 に示す. 波長 $1100 \sim 2500 \text{ nm}$ での BNN 膜の屈折率は $2.25 \sim 2.34$ であり, 単結晶の値¹⁾とほぼ同じ値を示した.

Fig. 3. XRD pattern of BNN film.

Fig. 4. SEM photograph of BNN film.

Fig. 5. Optical transmittance spectrum of BNN film.

Fig. 6. Refractive index of BNN film.

4. 結 論

ECR プラズマスパッター装置を用いて、サファイア C 面上に基板温度 773 K で c 軸配向した透明 BNN 膜を作製した。

膜厚を数 μm とするために 2h の成膜を計 13 回行った。それぞれの膜間の不連続性を防止するために成膜開始前に 5 min のプレスパッターを行った。膜の深さ方向で組成及び組織は均一であり、成膜を繰り返したことによる不連続性は膜組成にも膜組織にもないことが分かった。また、得られた BNN 膜はク

ラックもなく、表面においても平滑性に優れた膜であることが分かった。

膜厚は $7.2 \mu\text{m}$ であり、成膜速度は約 $1.4 \times 10^{-4} \mu\text{m/s}$ であった。BNN 膜の光透過率は 310 nm から上昇し始め、400 nm ~ 2500 nm の範囲で約 75% であった。波長 1100 ~ 2500 nm での屈折率は 2.25 ~ 2.34 であった。

謝 辞 本研究の BNN 薄膜は東北大学金属材料研究所新素材開発施設の多段階制御化学気相析出装置を用いて作製された。本研究の一部は、文部省科学研究費奨励研究 (No. 04855130)、一般研究 (No. 05403017)、創成的研究 (No. 03NP0501)、財団法人村田学術振興財団助成金及び日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業次世代人工物質・材料の探査的研究 (増田プロ: ISPS-RFTF96P00105) により援助された。

文 献

- 1) J. E. Geusic, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh and L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 269-71 (1967).
- 2) A. A. Ballman, J. R. Carruthers and H. M. O'Brien, Jr., *J. Cryst. Growth*, 6, 184-86, (1970).
- 3) Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 4043-47, (1993).
- 4) 渡津 章, 増本 博, 増田陽一郎, 馬場 明, 後藤 孝, 平井敏雄, 粉体及び粉末冶金, 44, 86-89 (1997).
- 5) T. Ono, C. Takahashi and S. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, L534-36 (1984).
- 6) 松岡茂登, 小野堅一, 応用物理, 57, 1301-13 (1988).
- 7) 吉田貞史, “薄膜”, 培風館 (1990) p. 43.
- 8) Powder Diffraction File, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, No. 40-1463 (1990).