BaTiO₃ 真空蒸着膜*

飯 島 義 雄**

(昭和58年9月26日 受理)

Vacuum Deposited BaTiO₃ Films

Yoshio IJIMA

(Isogo Technical High School, Mori Isogoku Yokohama)

(Received September 26, 1983)

It is reported here the relationship between the structural and electrical properties of the vacuum deposited BaTiO₃ films and the degree of vacuum. The X-ray diffraction patterns indicated that the structure of the film deposited at 1×10^{-3} to 1×10^{-4} Torr and at 1×10^{-5} to 1×10^{-6} Torr were hexagonal and tetragonal phase, respectively. The samples were annealed and the dielectric constants were measured. These values were 100 to 300 and 1200 to 1300 for the hexagonal and tetragonal phase films, respectively.

1. はじめに

1950年代の真空技術が一般に普及した頃より, BaTiO₃ 真空蒸着膜の出現が強く期待され始めた。これは BaTiO₃ の比誘電率が 10,000 にも及ぶため、小型大容量のコンデンサが得られる可能性があり、かつ、その特性から強誘電体メモリ、誘電体増幅器、メカニカルフィルター等の素子として有望視されたためである。この試みは C. Feldman¹⁾ により実行され比誘電率230の膜を得、その後もよりよい特性を求めて多くの研究者により報告²⁻²¹⁾ が続けられている。しかし最初の報告から30余年を経た現在においても未だ膜の特性と製作条件のすべてが定説化される段階に至っていない。これは BaTiO₃ が複合酸化物であり、かつ蒸発に高温 (2000℃以上) を要するので蒸着条件の差によって特性に大きな相違が現われるためと考えられている。

BaTiO₃ 結晶は灰チタン型構造をもち Fig. 1 の相図で明らかのように立方晶⇌六方晶の転移が1460℃の温度で可逆的に起きることが知られている。また BaTiO₃ 多結晶 (BaTiO₃ 磁器) は微量な単結晶が無秩序に配列した

状態なのでその性質は単結晶の各軸方向の特性の平均的な値が現われる。

比誘電率が大きく損失率の小さい BaTiO₃ 蒸着膜を得るためには、蒸着膜が多結晶化した正方晶の粒子で構成されている必要がある。このとき BaTiO₃ 磁器と同様の正方晶を示す回折図形が得られる筈である。膜の結晶化には 400~500℃の基板温度が必要^{5,6)} ことが知られている。しかし筆者の行った実験¹⁷⁾ では基板温度 800℃未満のとき回折図形に現われる回折線は微弱または配向的であり、これに1200℃以上の熱処理を加えて始めて多結晶体と同様な回折図形が得られる。1200℃以上の熱処理を加えると膜にはピンホールが急増し蒸着電極と基板の短絡する機会が多くなる。ピンホールのない明確な回折図形を伴う多方位結晶の BaTiO₃ 正方晶膜の製作は基板温度を1000℃にしたときのみ得られる。すなわち基板温度1000℃で蒸着し多結晶体と同様の回折線を備えた膜に、ピンホールの発生はないが結晶の酸化が促進される1000~1100℃の熱処理を加える方法である。このとき比誘電率1200~1300、損失率数%で経年変化の少ない強固な膜になる。

基板温度を1000℃にしても時折比誘電率の低い膜が現われた。種々検討の結果、この現象は装置の改造または分解掃除を行った直後の、真空度の不安定なときと関係

* 昭和57年4月2日 第29回応用物理学関係連合会及び
昭和58年5月25日 第4回強誘電体会議において講演

** 神奈川県立磯子工業高等学校 (横浜市磯子区森)

Fig. 1 Phase equilibrium diagram of the BaO-TiO₂ system (Rose and Roy¹⁸⁾)

が深いように思われた。これらの関係を明らかにする目的で蒸着時の真空度を意図的に変化させ蒸着した膜の結晶構造をX線ディフラクトメータ法により測定した。回折図形から、膜には真空度が悪くなると六方晶結晶が多く発生し、真空度により結晶系が顕著に変化することが明らかになった。この結果より前述の比誘電率の低い膜が現われる現象はこの六方晶が原因と推定された。本報告はこの真空度と膜の結晶構造の関係について記述したもので、実験は基板温度を1000℃にし 1×10^{-3} 、 1×10^{-4} 、 1×10^{-5} および 1×10^{-6} Torr の真空度で行った。なお熱処理によって生じたピンホールに対しても検討を加えた。

2. 膜の製作条件

BaTiO₃ 膜を製作した真空蒸着装置は Fig. 2 のように直径25 cm のステンレス鋼ベルジャー内に蒸発源、基板保持台、基板加熱装置、粉末容器、および樋を装置したもので油拡散ポンプで排気している。蒸発時に槽内は高温になり脱ガスが増加するのでこれを防止するためベルジャー、電極等は水冷してある。BaTiO₃ 粉末は底部に小穴のある容器から樋を経てヒータ上に散布されるようになっている。粉末の量は容器に固定されている連結棒に外部から振動を加え加減する。蒸発用ヒータは幅7 mm 厚さ0.15 mm 発熱部約50 mm のタングステンボートを使用した。これに流す電流は110~120 A である。蒸着方法は繰り返し蒸着法¹⁷⁾を用いた。

基板は0.15 mm 厚、7×10 mm² 大のロール仕上げの白金板を熱処理した後使用した。基板温度は基板加熱装

Fig. 2 Evaporation apparatus

置のヒータを自動温度調節器と連動させ1000℃に保った。検出素子はCA線を用い先端を白金基板に固定した。粉末はX線回折により正方晶のBaTiO₃であることを確認したもので、分光分析結果によれば微量のAl, Ca, Mg, Si, Srを含んでいる。膜厚は膜の比重を5.5として秤量法で求めたが約3.7 μm である。真空度を一定に保つ方法は 1×10^{-5} Torr と 1×10^{-6} Torr のときは主バルブの開閉により調整した。 1×10^{-3} Torr と 1×10^{-4} Torr の場合は主バルブだけでは微細な調整は不可能で、油拡散ポンプの電力を 1×10^{-3} Torr の場合は30%、 1×10^{-4}

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of evaporated BaTiO₃ films

Torr の場合は 20% 低下させ拡散油の蒸発量を減少させる方法も併用する必要があった。主バルブの調整は真空計と連動させたとき最も円滑に調整できた。

3. 実験結果

3.1 X 線回折図形

真空槽内より取り出した試料の回折図形を X 線ディフракトメータを用い室温で Cu K α 線によって調べた。測定条件は次のようである。

ターゲット: Cu フィルタ: Ni
電 圧: 35 kV 電 流: 15 mA
走査速度: 2°/min 観測角: 20~70° (2 θ)

Fig. 3 a~d は 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} および 1×10^{-6} Torr で作製した各試料の回折図形である。図形の面指数の下に示した T, H および P は BaTiO $_3$ 正方晶と六方晶および白金を示している。各図形には 39.7°, 46.2°, と六方晶 67.5° (2 θ) に白金基板の (111) (200) (220) 面の反射が現われている。Fig. 3 の各回折図形に現われた真空度の差による顕著な差は 31° (2 θ) 付近にピーク位置を持つ回折線である。 1×10^{-3} Torr (Fig. 3a) のものは 31.2° (2 θ) の回折線が強く、31.6° (2 θ) の回折線は弱い。この強度関係は真空度の良くなるに従って逆転し 1×10^{-6} Torr (Fig. 3d) のものは 31.2° (2 θ) の回折線は認められず 31.6° (2 θ) の回折線のみが現われている。

31.2° (2 θ) の回折線が強いとき 26.2°, 36.8°, 38.6°, 44.8° および 49.2° (2 θ) の回折線が付随して表われる。また 31.6° (2 θ) の回折線が強いとき 22.2°, 38.9°, 45.4°, 56.2, 66° (2 θ) の回折線が付随する。

これらの回折線は BaTiO $_3$ 結晶の正方晶と六方晶より期待される反射と一致した。Fig. 4 は ASTM カードに記録されている BaTiO $_3$ 結晶の正方晶と六方晶、白金お

よび BaWO $_4$ の回折線位置、面指数、強度比を図にしたものである。前述の 31.2° とこれに付随する各回折線は Fig. 4 に示した BaTiO $_3$ 六方晶の (10 $\cdot$ 3) 26.2°, (11 $\cdot$ 0) (10 $\cdot$ 4) 31.2°, (10 $\cdot$ 5) (20 $\cdot$ 1) 36.8°, (00 $\cdot$ 6) (20 $\cdot$ 2) 38.6°, (20 $\cdot$ 4) 44.8°, (10 $\cdot$ 7) (20 $\cdot$ 5) 49.2° に正確に一致した。また 31.6° とこれに付随する各回折線は BaTiO $_3$ 正方晶の (100) 22.2°, (110) (101) 31.6°, (111) 38.9°, (200) 45.4°, (211) 56.2°, (220) 66.0° に一致した。

BaTiO $_3$ 粉末がヒータ上において溶融の後蒸発するとき Ti 成分と Ba 成分に分離することが想像される。そのため基板上の構成物質の同定は難しいが上述の結果より 1×10^{-3} Torr の真空中で製作した膜は BaTiO $_3$ 六方晶が多い状態で、 1×10^{-6} Torr で製作した膜は BaTiO $_3$ 正方晶によって構成されていると判断することができる。1100°C の熱処理を加えて比誘電率を測定した。正方晶の回折線のみが認められる膜の比誘電率は 1200~1300 程度であった。六方晶の回折線が強い膜の比誘電率は 100~300 程度であった。Fig. 3 によれば六方晶の発生を示す回折線は真空度の悪化と共に強度を増しているが 1×10^{-4} Torr のときすでに正方晶を示す回折線強度とほぼ等しくなっている。しかし 1×10^{-5} Torr のときは六方晶の回折線は見当たらない。これらの結果から六方晶の混入を避けるためには蒸着時の真空度は少なくとも 1×10^{-5} Torr 程度に保つことが必要である。

3.2 ピンホール

熱処理を加えた膜の一部に光学顕微鏡により直径 50~100 μ m 程度のピンホールが発見された。もしこの現象が膜の特性によって必然的に生じていたものであれば BaTiO $_3$ 膜をコンデンサとして使用するとき致命的な欠点となる。その原因を調べるため剝離部分を X 線マイクロアナライザー (加速電圧 20 kV ビーム径 1 μ m) の吸収

Fig. 4 Diffraction line location and Miller index (h, k, l) and strength ratio (I/I $_1$)

Fig. 5 Electron probe X-ray micro-analysis on impurities in pin hole

電子線 および 特性X線[Ba(L_α)Ti(K_α)Si(K_α)W(M_αO)(K_α)Al(K_α)Pt(K_α)] によって調べた。

Fig. 5 (a)～(h) はその結果で、吸収電子線像(図a)によれば剝離は円形で中心部分に点を伴って生じている。中心部分からは特性X線像により Ba (図b) Ti(図c) Si (図d) Al (図g) が認められているが Ba, Ti, Si の各像で針状の映像部分の形状が似ていることからこの物質は Ba, Ti, Si より成る化合物である。Si と Al の混入経路であるが BaTiO₃ 粉末に含まれている Si と Al は分光分析結果ではごく微量なので、BaTiO₃ 粉末が関係しているとは思われない。しかし当実験室の塵埃からは高濃度の Si, Al が検出されており、かつ膜に意識的に塵埃を付着させるとピンホールが増えることから、この塵埃がピンホールの原因と思われた。

剝離部分の周辺からは Ba(図b) Ti(図c) W(図e) が

認められているが Ba と Ti および Ba と W の各像で同一位置に同一形状のものがあ、また試料の回折図形には **Fig. 6** のように BaWO₄(図中のWは BaWO₄を示す)よりの反射が現われているのでこれらの物質は BaTiO₃ および BaWO₄ と思われた。BaTiO₃ 結晶は吸収電子線像および Ba と Ti のX線像によれば一辺が数 μm の直線で構成されている結晶が多いのでこの部分の BaTiO₃ は単結晶化している模様である。これはこの部分が他の部分より熱処理過程において高温になったことを示している。上述のように中心部の物質と塵埃の成分が共通していること、および塵埃を付着させるとピンホールが増えることから、剝離は熱処理の過程において膜に付着していた塵埃が燃え高温化したため、中心点に Ti, Ba, Siの化合物と Al を残して蒸発し、その周辺の BaTiO₃ が単結晶になったためと推定された。

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of evaporated BaTiO₃ film (Heat treatment temperature, 1200°C)

4. 結 論

Fig. 1 に示されている BaTiO₃ の立方晶・六方晶の転移が、還元雰囲気中では 1460°C より低くなる²³⁾ことが報告されており、BaTiO₃ 真空蒸着膜に六方晶が現われることは予測された。BaTiO₃ 蒸着膜中の六方晶について報告された例^{1,8,13)}はある。しかし検出の方法、量の程度を具体的に示した記録はなく BaTiO₃ 蒸着膜の六方晶に関しての情報は極めて少ない。しかし今回の実験により低真空における膜の製作は六方晶の割合が多くなることが判った。これは正方晶膜を作るとき貴重な参考になる。また六方晶が他の条件は全く等しいのに低真空時のみに大量に発生することはその発生機構の解明に手がかりを与えるものである。タングステンヒータより混入している膜中のタングステン不純物は低真空ほど多いのでこのタングステンが六方晶を発生させる原因になっていることが想像できる。しかしこれらの関係を示す具体的な機構は判らなかった。また低真空で蒸着しても六方晶が認められない試料も時折現われたがその理由も判らなかった。

六方晶を抑制するには蒸着中は槽内を常に高真空に維持する必要がある。BaTiO₃ 粉末は大気中の湿度、吸着ガスを含んでおりこれが蒸発時に放出されるので槽内の真空度は瞬間的に悪くなる。この放出ガスは蒸着速度を速くするとより増える。これらを考慮すれば正方晶の BaTiO₃ 真空蒸着膜を得るためには高真空で、排気速度の速い装置を使用し脱ガスした粉末を遅い蒸着速度で蒸着を行い製作すればよい。タングステンヒータを使用した BaTiO₃ 真空蒸着膜の製作は到達真空度が 1×10^{-5} Torr 程度で行われている場合が多い。このような場合吸湿した BaTiO₃ 粉末を使えば蒸着中の真空度は 10^{-4} 台になり六方晶の発生する危険がある。

基板温度 1000°C、熱処理温度 1100°C の試料中に時折比誘電率が低いものが現われることを述べた。高真空度に

することを常に心がけた結果、この例外は現われなくなった。また熱処理時に塵埃の付着に注意した結果、熱処理後における膜面の異状は発見されていない。

BaTiO₃ 真空蒸着膜の実験報告において、電気特性を詳細に求めた結果が報告されている例は少ない。これは膜に多発するピンホールが原因と思われる。しかし膜に発生するピンホールは熱処理温度を選定し塵埃に注意を拂えば防止できる。このような理由から今回の六方晶の発生のような電気特性を低下させる要因を突き止め、これを排除して行けば、優れた特性をもった膜になる。

終わりに臨み、本実験に対しご指導ご鞭撻下さった防衛大学の岡崎清教授に厚く御礼申し上げる。また六方晶の資料を戴いた大阪大学の高森文一教授に深く感謝する。

〔文 献〕

- 1) Charles Feldman: Rev. Sci. Instrum., **26**, (1955) 463.
- 2) Von Oskar Roder: Z. Angew. Phys., **12**, (1960) 323.
- 3) John P. Green: Cambridge ESL-TM-105 (1961).
- 4) 上田, 村山: 応用物理 **31** (1962) 654.
- 5) 関根, 豊田: 真空 **5** (1962) 310.
- 6) Egon K. Muller, et al.: Electrochem. Technol., **1**, (1963) 158.
- 7) Egon K. Muller, et al.: Electrochem. Soc., **110**, (1963) 969.
- 8) 村上, 上田他: 応用物理 **33** (1964) 456.
- 9) A. E. Feuersanger et al.: J. E. F. J. Electrochem. Soc., **111**, (1964) 1387.
- 10) 緑川, 石橋, 中村: 応用物理 **35** (1966) 497.
- 11) V. R. Brown: Vacuum Symposium Abstracts **8**, (1966) 139.
- 12) Helmut Schwarz, et al.: J. Vac. Sci. technol. **6**, (1968) 373.
- 13) S. Masson and S. Minn: J. J. Phys. Soc., **28**, (1970) 417.
- 14) J. C. Burfoot and J. R. Slack: J. J. Phys.

- Soc., **28**, (1970) 421.
- 15) Y. Iijima: J. J. Appl. Phys., **9**, (1970) 852.
 - 16) 飯島：材料 **20** (1971) 517.
 - 17) 飯島：電気学会論文誌A, **49** (1974) 97.
 - 18) Tomashpolski Yu Ya, et al.: Ferroelectrics, **7**, (1974) 253, 257. **22** (1978) 785.
 - 19) Tomashpolski Yu Ya, et al.: Kristallografiya, **21** (1976) 1229 **23** (1978) 439 **23** (1978) 1017.
 - 20) Margolin A M, et al.: Zh Tekh Fiz, **48** (1978) 1990.
 - 21) Sevostianov M A, et al.: Kristallografiya, **24** 197 (1979).
 - 22) D. E. Rose and R. Roy: J. Am. Cer. Soc., **38**, (1955) 102.
 - 23) R. M. Glaister and H. F. Kay: Proc. Phys. Soc., **76** (1960) 763.