

京都大学	博士 (工 学)	氏名	細倉 匡
論文題目	Preparation and structure control of dielectric thin films by chemical solution deposition (化学溶液堆積法による誘電体薄膜の形成と構造制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は化学溶液堆積法(CSD法)による複合酸化物薄膜の作製方法と、その光学的特性評価や誘電特性評価を行った成果をまとめたもので以下の5章と結論からなっている。</p> <p>第1章は序論としてチタン酸バリウム(BT)やチタン酸ストロンチウムバリウム(BST)の結晶構造や誘電特性について記述している。また、CSD法による複合酸化物薄膜作製に関する解説とそれを用いた光学特性や誘電特性制御の意義が示されている。本論文の目的として、電子線リソグラフィ法とBTゾル粒子の電気泳動法を組み合わせることで形成する誘電体薄膜で有用な新規フォトニッククリスタルを形成すること、CSD法によって形成するBT薄膜やBST薄膜の結晶配向や微細構造を制御することでBT薄膜やBST薄膜の電気特性を変調すること、およびCSD法によって(100)3軸配向のBT膜とST膜で構成された超格子薄膜を形成し、材料特性を向上させることを明記している。</p> <p>第2章は電子線リソグラフィ法によって形成したモールド中にゾルゲル法で作製したBTゾル粒子を電気泳動法によって堆積させたマイクロ構造体薄膜について説明している。</p> <p>BTゾル粒子はチタンアルコキシドとバリウムアルコキシドを-20°Cで部分加水分解を行うことで作製している。Pt/Si基板上に電子線ビームレジストをスピコートによって塗布して膜を形成し、塗膜上に直径250nmで格子間隔が500nmになるような電子線描画を行うことでモールドを形成している。作製したゾル溶液にジメチルアミノエタノール(DMAE)を添加して粒子に極性を付与することで電気泳動による堆積が容易に行えることを見出している。この溶液にモールドを形成したPt/Si基板を浸漬して電気泳動を行うことで高さ750nm、直径250nmで格子間隔が500nmのBT構造体の形成が行えるようになっている。BTマイクロ構造体薄膜の光学測定から、フォトニックバンドギャップによる反射スペクトルを確認している。測定したフォトニックバンドギャップは平面波展開法によって計算した値と良い一致を見せていることから、フォトニッククリスタルの形成が行えていることを明確にしている。また、BTマイクロ構造体の格子間隔を変化させることでフォトニックバンドギャップの変調にも成功している。これらの結果から、誘電体薄膜の新規フォトニッククリスタル形成方法として電子線リソグラフィ法とBTゾル粒子の電気泳動法による組み合わせが有用であることを見出している。</p> <p>第3章ではスピコートによってBST薄膜を形成する方法について議論している。酢酸バリウムとチタンイソプロポキシドを酢酸と2メトキシエタノールに溶解することで溶液を作製している。この溶液をスピコート法によってPt(111)/Si基板上に塗布して酸素雰囲気中で熱処理することでBST薄膜を形成している。熱処理温度として500°C以上で結晶化して膜形成が行われて熱処理温度の上昇とともに粒成長すること、粒成長に伴って比誘電率が大きくなることを見出している。さらに800°C以上で熱</p>			

京都大学	博士 (工 学)	氏名	細倉 匡
<p>処理することで (111) 1 軸配向成長が起きて、大きな比誘電率と高いチューナビリティが得られることを見出している。これら熱処理温度や昇温速度による膜配向性や微細構造への影響も明らかにしている。さらに TG-DTA 測定に基づいて熱力学的な計算を行い、分解と結晶化における活性化エネルギーの算出から分解や結晶化の成膜プロセスを明確に説明している。</p> <p>第 4 章では CSD 法による (100)3 軸配向の BT と BST 薄膜の形成方法とその特性について説明している。酢酸バリウムおよび酢酸ストロンチウムとチタンイソプロポキシドを酢酸と 2 メトキシエタノールに溶解することで溶液を作製している。この溶液をスピコート法によって Pt(111)/MgO(100) 基板と Pt(100)/MgO(100) 基板と MgO(100) 基板に塗布して酸素雰囲気中 800°C で熱処理することで BT 薄膜と BST 薄膜を形成している。XRD および極点図によって Pt(111)/MgO(100) 基板には 1 軸に配向した BST (111) 膜の形成が行え、Pt(100)/MgO(100) 基板には 3 軸に配向した BST(100) 膜の形成ができたことを確認している。Si 基板上に形成した BST 薄膜よりも MgO 基板上に形成した BST 薄膜の方が同じ微細構造であっても比誘電率が 3 倍程度大きくなり、これは基板の線膨張係数の違いによる膜の残留応力に起因することを明らかにしている。</p> <p>BT 薄膜は MgO(100) 基板上には 3 軸配向しないが、BaZrO₃ の格子定数が MgO と BaTiO₃ の間であることを利用して BaZrO₃ を下部層に用いることで (100) に 3 軸配向した BaTiO₃/BaZrO₃ 薄膜を MgO(100) 基板上に形成できることを示している。また TEM 観察を行ってから、BaTiO₃/BaZrO₃ 薄膜界面の格子ミスマッチは欠陥が 9nm で等間隔に導入されることによって整合して配向することを確かめている。</p> <p>基板の配向性や熱処理温度の制御をおこなって結晶構造やグレインを変化させることで、CSD 法による BST 薄膜を用いた新規誘電体材料への応用が期待できることを示している。</p> <p>第 5 章では各層厚 7nm の (100)3 軸配向の BT 膜と ST 膜で構成された超格子薄膜を CSD 法による形成について説明している。酢酸バリウムおよび酢酸ストロンチウムとチタンイソプロポキシドを酢酸と 2 メトキシエタノールに溶液濃度を 0.07M になるようにして溶解することで溶液を作製している。BT 溶液と ST 溶液を Pt(100)/MgO(100) 基板に塗布して酸素雰囲気中 800°C で熱処理する操作を繰り返すことで配向した BT 膜と ST 膜が交互積層して構成された超格子薄膜を形成している。μ-XRD による測定から超格子に起因するスペクトルを確認しており BT 膜と ST 膜で構成された超格子薄膜の形成を明示している。HAADF-STEM 像と ABF-STEM 像からバリウムとストロンチウムは相互拡散のないことや酸素欠陥の導入によって格子のミスマッチを緩和していることを明らかにしている。HAADF-STEM 像から [100] のバーガスベクトルの格子欠陥が導入されていることを確認している。さらに、形成した超格子膜は最下層から 20 層まで cube on cube のエピタキシャル成長していることも明確にしている。誘電特性評価から、作製した超格子薄膜は常誘電体的なふるまいを示していることを確認している。これは、欠陥の導入によって応力緩和されることにより巨大物性が発現しなかったことによると結論している。</p> <p>最後に、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

氏名	細倉 匡
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文はCSD法を用いて微細構造やマイクロ構造を制御した誘電体薄膜を作製することで、光学的特性や電気的特性を向上させる意義のある研究であり、得られた主な成果は次のとおりである。

- 1、電子線リソグラフィ法とBTゾル粒子の電気泳動法を組み合わせることでBTマイクロ構造体薄膜を形成することで新規フォトニッククリスタルが形成できる。
- 2、CSD法による誘電体薄膜形成において、熱処理温度や昇温速度による膜の配向性や微細構造への効果を調べることと熱力学的な計算を行えば、分解や結晶化の成膜プロセスを明確に示せることを明らかにしている。
- 3、CSD法によって3軸配向したBST薄膜の形成を可能にし、さらに基板の配向性や熱処理温度の制御をおこなって結晶構造やグレインの変化させることで、CSD法による新規誘電体材料への応用を明らかにしている。
- 4、超格子薄膜をCSD法によって作製することを新規に可能にするとともに、格子のミスマッチは格子欠陥の導入で緩和していることを明らかにしている。

本論文の内容は誘電体薄膜の配向制御や構造制御により新規光機能材料や新規キャパシター材料を作製するにあたって、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年1月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果合格と認めた。