

氏 名	石 田 誠 いし だ まこと
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 604 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 電 子 工 学 専 攻
学位論文題目	PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O <sub>3</sub> ] 薄膜の製法とその電氣的、 光學的性質に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 田中哲郎 教授 川端 昭 教授 佐々木昭夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高周波スパッタリング法を用いて製作した PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>] 薄膜に関するもので、その製法、得られた膜の評価、電氣的性質、光學的性質、電気光學的性質およびその光導波路への応用などについて行った研究結果を述べたもので、8章より成る。

第1章では、PLZT セラミックスの研究の歴史とその諸性質や特長などについて述べ、また強誘電体薄膜の研究の歴史と現状について概説し、本研究の目的と内容を明らかにしている。

第2章では、高周波スパッタリング法による PLZT 薄膜の製作において問題となる基板材料、基板温度、ターゲットの組成などの諸条件について述べてある。石英基板の場合には、基板温度が550℃以上ならば PLZT 膜が得られるが、500℃以下ではパイロクロア型の膜しか得られず、基板温度が最も重要なパラメータであり、そのほか基板の種類、成長速度、過剰の PbO 添加量なども重要なパラメータであることを示している。

第3章では、サファイヤや SrTiO<sub>3</sub> 単結晶基板を用いると、PLZT 単結晶薄膜の成長が可能であることを示している。基板の種類や基板温度の違いによる結晶規則性の良否を、X線回折や電子線回折を用いて評価しているが、基板温度が約700℃で PLZT (111)//サファイヤ (0001), PLZT (100)//SrTiO<sub>3</sub>(100) のエピタキシャル膜が得られ、750℃では菊池バンドが明瞭に見られる PLZT 単結晶膜を得ている。そのほかサファイヤ (01 $\bar{1}$ 2), GaAs(100), GaP(111), Si(111), Si(100) などの基板上的 PLZT 膜についても、同様の方法で評価し考察を行っている。またオージェ電子分光分析により、得られた膜の組成の定量と膜厚方向の組成分布を調べ、薄膜の組成がターゲットのそれとほぼ同じであり、膜厚方向の組成分布も、表面層 (200Å 以内) を除き、ほぼ均一であることを示している。

第4章では、PLZT 薄膜の電氣的性質すなわち  $\epsilon$ ,  $\tan \delta$  などの温度依存性、膜厚依存性を調べ、また D-E ヒステリシス特性を求めている。その結果、これらの膜が強誘電性をもっており、ターゲットの組成を変化させることにより、キュリー点を移動させたり、膜の電氣的特性を変化させ得ることを確かめて

いる。なお薄膜の性質をバルク特性と比較すると、誘電率は小さく抗電界が大きい、これは表面層の存在を仮定することにより一応説明できることを示している。

第5章では、PLZT 薄膜の光学的諸性質すなわち屈折率、透過率、分散特性、吸収係数等について述べ、材料としての評価を行っている。膜の屈折率は m-lines 測定と透過反射特性を用いて正確に決定でき、Sellmeier の分散式でよく説明できることを示している。またサファイヤ基板上の PLZT 単結晶膜を用いて分散パラメータや吸収係数を決定し、分散パラメータの値は  $\text{SrTiO}_3$  や  $\text{BaTiO}_3$  のそれに近いことを明らかにしている。なおこれらの光学的性質に影響を与える因子についても考察を行っている。

第6章では、PLZT 薄膜の電気光学効果の測定法について述べ、この方法を用いることにより、得られた膜がかなりよい電気光学効果を示すことを確認し、この薄膜を用いた反射型の光変調器が将来有望であることを述べている。

第7章では、PLZT 薄膜の一応用として、光導波特性を調べた結果について述べている。サファイヤ基板上の PLZT 単結晶膜に光を導波し、減衰特性を測定して光導波路用材料として応用の可能性があることを示している。

第8章では、本研究で得られた成果をまとめてある。

### 論文審査の結果の要旨

PLZT [(Pb, La) (Zr, Ti)O<sub>3</sub>] は透光性強誘電体セラミクスとして、光エレクトロニクスの分野で注目される材料の一つであるが、従来は通常窯業的手法（ホットプレス法）により製作されているので、薄板に研磨加工するのが厄介なだけでなく、単結晶薄板をつくることは不可能であった。本論文は高周波スパッタリング法を用いて PLZT 薄膜を製作するための諸条件を明らかにするとともに、この方法によれば単結晶薄膜の成長も可能であることを示し、得られた PLZT 薄膜の電氣的、光学的ならびに電気光学的諸特性を明らかにして応用への途を開いたもので、得られた主な成果はつぎのとおりである。

(1) 高周波スパッタリング法により PLZT 薄膜を製作し得ることをはじめて明らかにし、再現性よく薄膜を製作するための諸条件（基板温度、基板の種類、過剰 PbO 添加量、雰囲気ガスの組成など）を明らかにして、製作方法を確立した。なお石英ガラスのようなアモルファス基板では、(110) の配向性を示し、基板温度の上昇とともに配向性が強くなることを示した。

(2) 基板にサファイヤや  $\text{SrTiO}_3$  単結晶を用いると、適当な基板温度で PLZT 単結晶のヘテロエピタキシャル成長が可能なることをはじめて見出し、基板の材料とその面の方位ならびに基板温度の選択により、PLZT 単結晶膜の面方位も制御しうることを明らかにした。

(3) PLZT エピタキシャル膜の結晶性と基板温度との関係を、X線回折、SEM、反射電子線回折などによって調べ、基板温度が高いほど結晶規則性が良くなり、750℃で菊池バンドが見られる単結晶が成長することを明らかにした。なお単結晶膜の組成をオージェ電子分光法で分析し、ターゲット組成に近い組成の膜が、厚み方向にほぼ均一に成長していることを確認した。

(4) PLZT 薄膜の誘電的性質すなわち  $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ , D-E ヒステリシスなどを測定し、強誘電性の薄膜が成長していることを確かめた。薄膜の誘電率や抗電界はバルクのそれとかなり異なるが、それは表面層の存

在が薄膜の場合にはとくに強く影響を及ぼすためと説明している。

(5) PLZT 薄膜の光学的性質すなわち屈折率，分散特性，吸収係数などについて測定を行い，薄膜製作条件との関連性を明らかにした。m-lines の測定により求めた屈折率が，基板温度 700℃以上では，2.50～2.52 の値をとり，温度上昇とともに大きくなること，6328 Å の屈折率を基準にとり，屈折率の分散特性から導いた分散パラメータの値が，SrTiO<sub>3</sub> や BaTiO<sub>3</sub> 単結晶の値に近い値をとることなどを明らかにした。

(6) 薄膜の電気光学効果の測定法を確立し，PLZT 薄膜の電気光学効果を用いた光変調器が有望であることを実証し，またこの材料の光導波路用材料としての有用性を示唆した。

以上，要するに本論文はスパッタリング法を用いてはじめて PLZT の多結晶および単結晶薄膜を製作する方法を確立し，その光エレクトロニクス材料への応用の途を開拓したもので，学術上実際上貢献するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。