論文内容の要旨

博士論文題目 スパッタリング法による高品位 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の作製とその焦電特性の研究

氏名 長尾 宣明

(論文内容の要旨)

近年、温暖化対策の為に CO_2 削減技術など環境エネルギー問題に対する新たな技術が必要とされており、多くの分野において高感度の赤外線センサーが強く求められている。本論文では、これまで高品位成膜が困難とされていた La 置換量が 0.15 以上の高 La 組成の $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ (PLT) 薄膜に着目し、高 La 組成域における PLT 薄膜の配向制御と添加物による相転移挙動の制御を行うことで、赤外線センサーに必要な、 PbTiO_3 セラミクス材料に対して 1 桁以上優れたセンサー感度を実現する焦電体薄膜材料を開発することを目的とした。

第 1 章では、まず一般的な赤外線センサーの状況と、高性能な焦電体材料を開発する際に必要となる指針についての議論を行い、本論文の目的を示している。

第 2 章では、RF マグネトロンスパッタ法を用いた薄膜形成方法による成膜条件と薄膜の評価方法および誘電率の温度特性、焦電特性、D-E ヒステリシス曲線測定等の電気特性を評価するための評価システムについて述べている。

第 3 章では、まず焦電特性に大きな影響を与える強誘電体の常誘電-強誘電相転移および散漫相転移について述べ、次に高度に c 軸配向した薄膜を得るための成膜条件の検討を行った結果について述べている。特に、La 置換量 x が 0.20 以上の高 La 組成領域における PLT 薄膜の高品位成膜について、2 段階成膜を行うことによって高度に c 軸配向した薄膜が得られることを示し、その電気特性の評価を行っている。また、高 La 組成域における PLT 薄膜の相転移挙動が、 $x=0.15$ 付近を境に通常の常誘電-強誘電相転移から散漫相転移へ急激に移行し、比誘電率が急増すると共に、 $x=0.20$ 以上の組成域においては焦電係数が当初の予想に反して低下することを明らかにしている。その結果、PLT 薄膜材料における焦電係数は、 $x=0.15$ で最大となり、更なる焦電特性の向上の為に散漫相転移を抑制する必要があることを示している。

第 4 章では、PLT 薄膜の散漫相転移を抑制するため、複数の酸化数をとることで電荷のアンバランスを補償し得る Mn に着目し、更なる焦電特性の高性能化へ

の取り組みを行っている。その結果、Mn の添加により散漫相転移から通常の常誘電ー強誘電相転移へ復帰することを見出している。特に、 MnO_2 を 1.0mol% 添加することで最も大きい焦電係数が得られ、目標とする PbTiO_3 セラミクスに比べて 1 桁大きい焦電係数の発現を確認している。

第 5 章では、Mn ドープを行った PLT の c 軸配向膜の結果を受け、ポイント型赤外線センサーおよび地球観測プラットフォーム技術衛星 ILAS に搭載するアレイ型センサーへの応用に向けてデバイスの設計とセンサー特性の試算評価について論じている。その結果、Mn ドープを行った PLT の c 軸配向エピタキシャル薄膜を用いた赤外線センサーは、これらの設計仕様を十分に満足する非常に優れた焦電型赤外線センサーを実現することができることを示した。

第 6 章では、本論文で得られた知見の総括と、今後の課題について提示を行っている。

以上のように、本論文では、高 La 組成の PLT 薄膜の配向制御と添加物による相転移挙動の制御を行うことで、従来の PbTiO_3 セラミクス材料に対して 1 桁以上優れた感度を実現する焦電体薄膜材料を開発しており、現在多くの赤外線センサーを利用したデバイスの開発が進められている中、それらの高性能化を実現できる指針を示すものであり、大変有意義な知見であると言える。

(論文審査結果の要旨)

近年、温暖化対策の為に CO₂ 削減技術など環境エネルギー問題に対する新たな技術が必要とされており、多くの分野において高感度の赤外線センサーが強く求められている。

そこで本論文では、これまで高品位成膜が困難とされていた La 置換量が 0.15 以上の高 La 組成の (Pb, La)TiO₃ (PLT) 薄膜に着目し、高 La 組成域における PLT 薄膜の配向制御と添加物による相転移挙動の制御を行うことで、赤外線センサーに必要な、PbTiO₃ セラミクス材料に対して 1 桁以上優れたセンサー感度を実現する焦電体薄膜材料を開発することを目的としている。

本論文では、高性能な焦電体材料を開発するためには、高度に *c* 軸配向した高 La 組成の PLT 薄膜が必要であることを論じた後、実際に高 La 組成で *c* 軸配向膜を得る成膜プロセスについて述べている。特に、La 置換量 *x* が 0.20 以上の高 La 組成領域において、2 段階成膜を行うことによって初めて高度に *c* 軸配向した薄膜を得ることに成功している。また、高 La 組成域における PLT 薄膜の相転移挙動が、*x*=0.15 付近を境に通常の常誘電-強誘電相転移から散漫相転移へ急激に移行し、比誘電率が急増すると共に焦電係数が低下するため、得られる PLT 薄膜の焦電係数は *x*=0.15 で最大となり、更なる焦電特性の向上の為に散漫相転移を抑制する必要があると結論している。

次に、PLT 薄膜の散漫相転移を抑制するため、PLT 薄膜への Mn 添加を行い、Mn の添加により散漫相転移から通常の常誘電-強誘電相転移へ復帰することを見出している。特に、MnO₂ を 1.0mol% 添加した PLT 薄膜において、目標とする PbTiO₃ セラミクスに比べ 1 桁以上大きい焦電係数を実現している。

次に、Mn ドープを行った PLT の *c* 軸配向膜の結果をもとに、ポイント型赤外線センサーおよび地球観測プラットフォーム技術衛星用アレイ型センサーへの応用に向けたデバイスの設計とセンサー特性の試算評価について論じている。その結果、Mn ドープを行った PLT の *c* 軸配向エピタキシャル薄膜を用いた赤外線センサーは、これらの設計仕様を十分に満足する非常に優れた焦電型赤外線センサーを実現することができることを示している。

以上のように本論文は、高 La 組成の PLT 薄膜の配向制御と添加物による相転移挙動の制御により、従来の PbTiO₃ セラミクス材料に対して 1 桁以上優れた感度を実現する焦電体薄膜材料を実現しており、現在各種の赤外線センサーを応用したデバイスの開発が進められている中、多くの有意義な知見を得ている。よって審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。