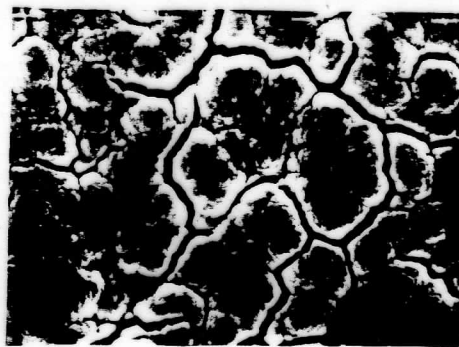


表面

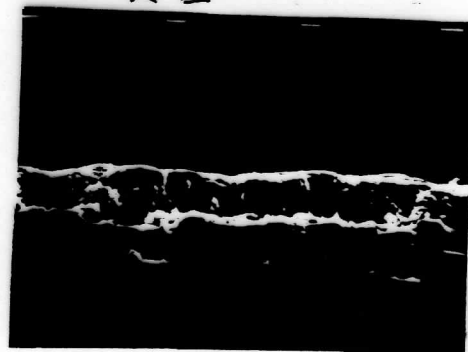


表面



断面

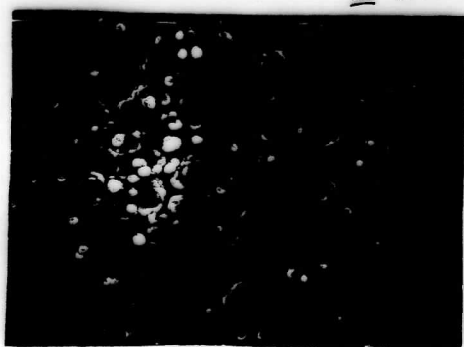
熱処理前



断面

熱処理後 (600°C)

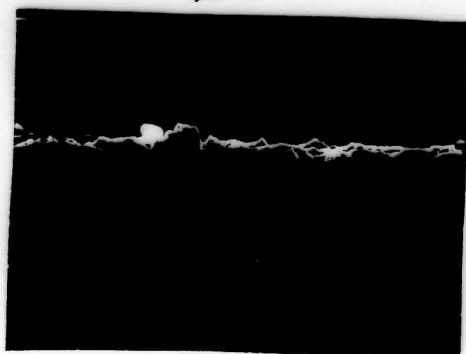
a) 化学量論的膜 (Pbの面積は 1%)



表面



表面



断面

熱処理前



断面

熱処理後 (600°C)

b) 35% Pbが過剰な膜 (Pbの面積は 2%)

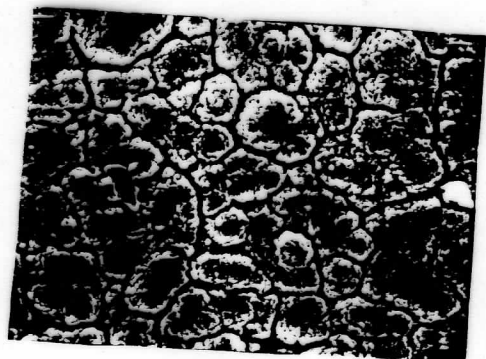
図4-4 組成・熱処理の影響①  
スパッタ膜への影響

2.7 Pa Ar-O<sub>2</sub> (6:2)  
投入電力 40W

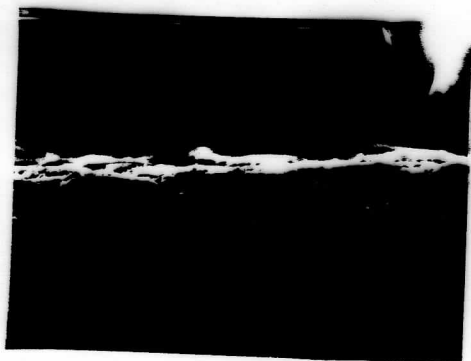
10 μm



表面



表面



断面  
熱処理前



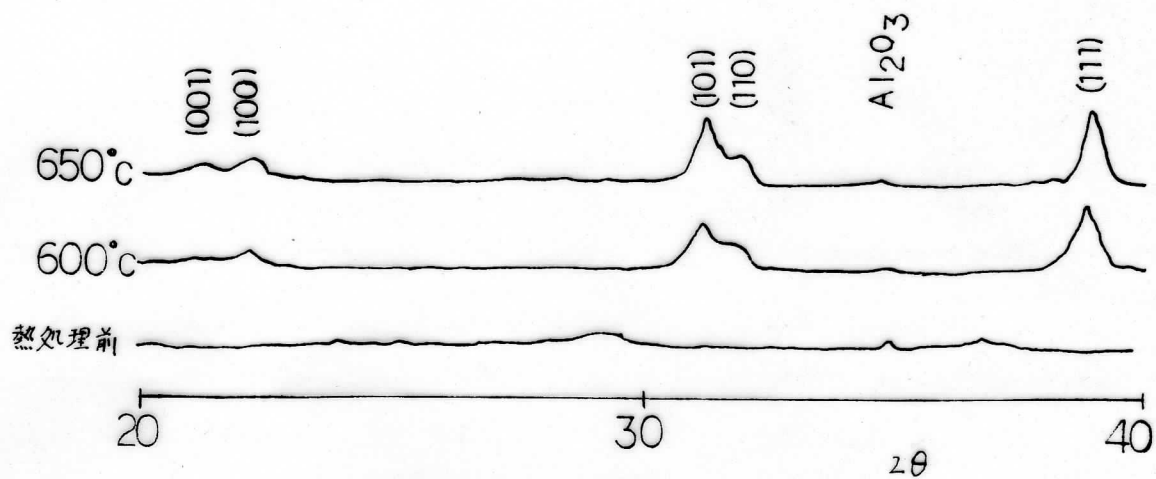
断面  
熱処理後  
(600°C)

C) 170% Pb が過剰な膜 (Pbの面積が6%)

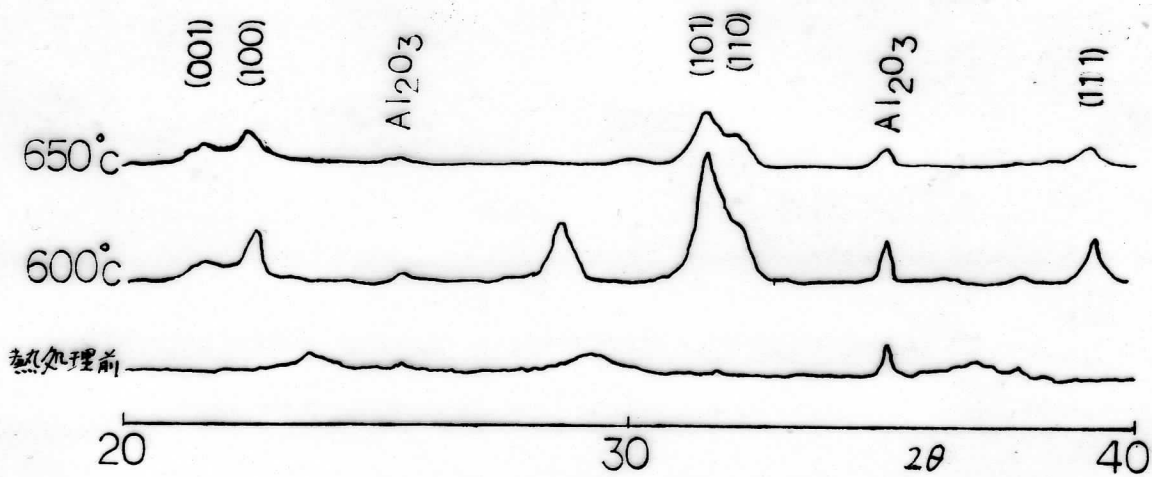
図4-4 組成・熱処理の  
スパッタ膜への影響 ②

2.7 Pa Ar-O<sub>2</sub> (8:2)  
投入電力 40W

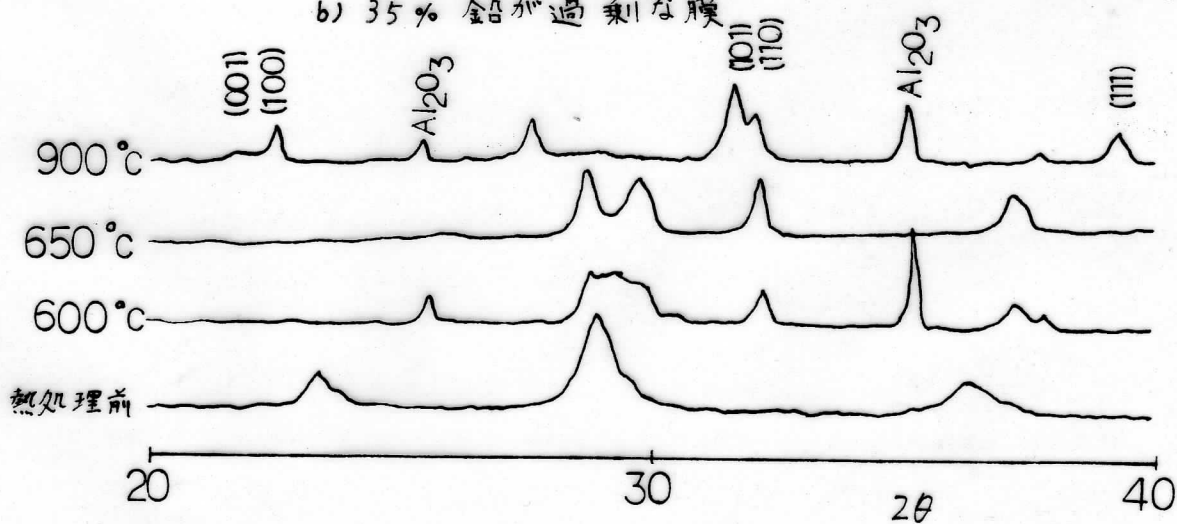
10 μm



a) 化学量論的膜



b) 35% 鉛が過剰な膜



c) 170% 鉛が過剰な膜

図4-5 熱処理によるスパッタ膜の構造の変化

とは X線回折を行うと基板のアルミナによる回折線が現われることと対応している。また結晶構造は、化学量論的な膜は  $600^{\circ}\text{C}$  3時間の熱処理により多結晶のペロブスカイト構造が得られる。

しかし Pb が 35% 過剰な膜は、 $650^{\circ}\text{C}$  3時間の熱処理を必要とし、Pb が著しく (170%) 過剰な膜は、 $900^{\circ}\text{C}$  の熱処理によっても、ペロブスカイト単相構造にはならない。したがって化学量論的な膜は、Pb 雰囲気中、 $600^{\circ}\text{C}$  3時間の熱処理を行うと、多結晶のペロブスカイト構造となるが組成がずれるにたがひ、ペロブスカイト構造にするのに必要な熱処理温度は高くなるといえる。

図 4-6 に膜断面を観察した SEM 像の膜厚から求めた、膜の形成速度を示す。Pb の見かけのスputタ率が大きいので膜形成速度は、Pb 面積に依存する。化学量論的膜の形成速度は、 $8.3 \text{ \AA}/\text{min}$  である。

以上の観察結果は、 $2.7 \text{ Pa}$  における  $40 \text{ W}$  投入した低温でのスputタのものであり、これらは、基板温度や、スputタガス圧力の影響を受ける。基板温度を高温 ( $600^{\circ}\text{C}$ ) でスputタする時、化学量論的組成の膜を得られるターゲット面積は、Pb の面積が約 3% となる。

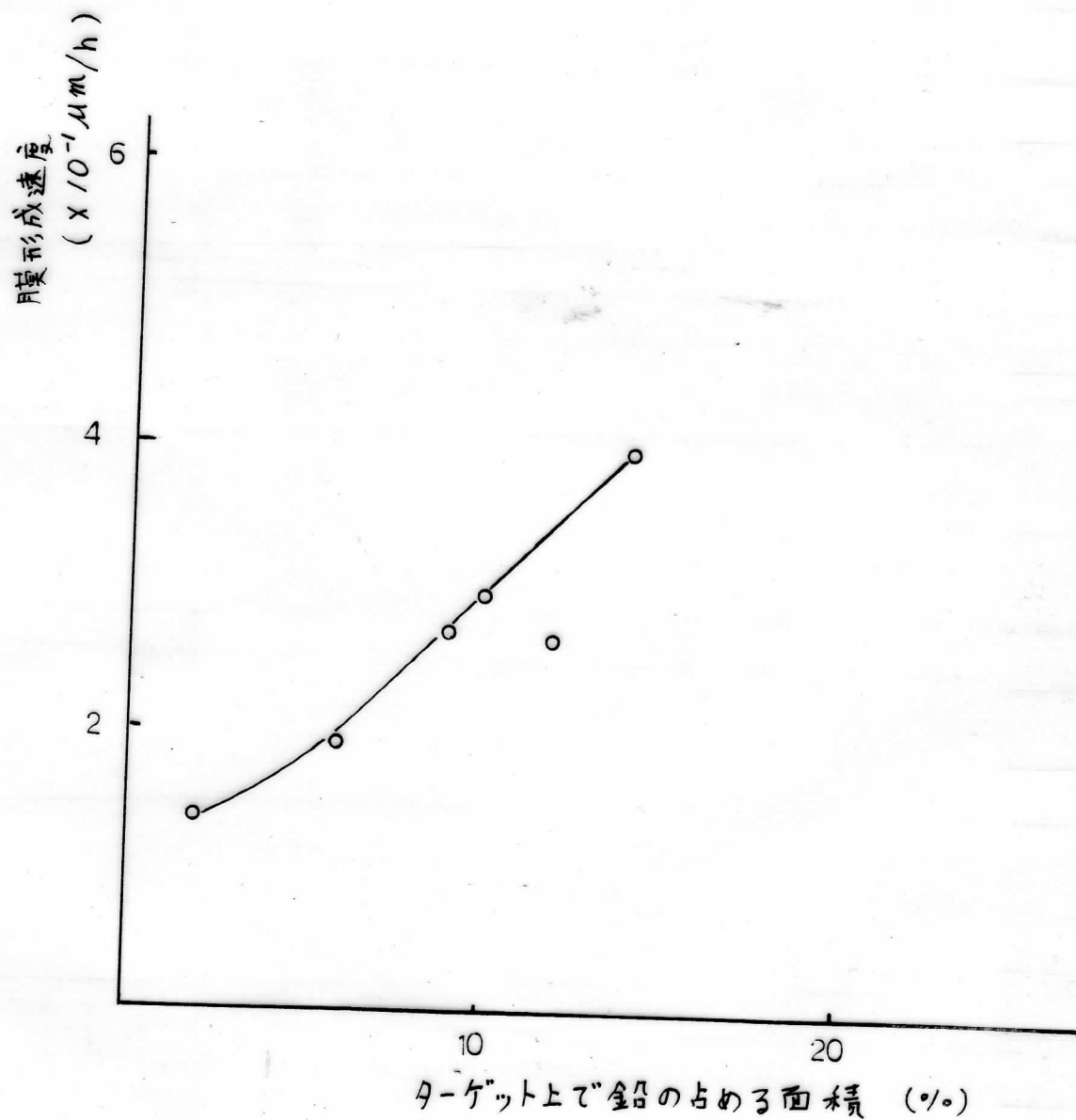


図4-6 膜形成速度

#### 4-3-2 膜表面の粗さ

前節で化学量論的な膜の形成条件と、熱処理による無定形からペロブスカイト構造への変化の過程を述べた。しかしSEM像に示すように膜成長過程で柱状組織が形成され、熱処理によってこの組織にそったクラックが生じる。膜の応用を考えると、このクラックや、表面の凹凸は不都合であるので、本節では平滑な膜を得る条件を検討する。

図4-4の断面に注目すると柱状組織は基板の凹凸に対応し成長することかわかる。柱状組織の成長過程はCraig<sup>(21)</sup>によると被スパッタ粒子が基板凹凸による影の部分に到達できない(シャドウイング)ため、膜成長の速い部分と遅い部分が生じ、成長が速い部分部分は被スパッタ粒子の到達確率が増しさらに成長速度の差が拡大してゆくためといわれている。したがって基板の凹凸をなくすことが最も効果的な対策となる。さらに基板温度が低いと、基板に到達した粒子は急速にエネルギーを失い、膜内部に歪みを残したまま固定されるためクラック発生の原因となる。したがって膜形成時の基板加熱は内部応力を減少し

割れにくい膜形成に役だつ。またガス圧が低い程被スパッタ粒子の基板への入射角度が小さくなるため凹凸の影響が少なくなるが、本研究では、圧力の効果は試みていない。

図4-7(a)に基板加熱(200°C)により形成された膜、図4-7(b)に表面研磨アルミナ基板を用い基板加熱と併用し形成した膜のSEM像を示す。また図4-7(c)に研磨アルミナのSEM像を示す。基板加熱によって熱処理の時のクラックが生じにくくなることがわかる。さらに研磨アルミナを基板として用い、基板加熱と併用すると柱状組織の成長は観察されず、熱処理によるクラック発生もない。アルミナは硬度がかなり高いため、ダイヤモンド研磨システム(マルト-製)を使用したか、図4-7(c)に示すように完全な鏡面とならなかつた。図4-7(b)の膜のむらは、この基板のむらに対応していると考えられる。

図4-7(d)は研磨アルミナを基板とし、基板温度200°Cで40時間スパッタした膜のSEM像で、図4-8に示すように、セラミックと比較してもその色のない結晶構造をしている。その格子定数は、 $a=3.916 \text{ \AA}$ ,  $c/a=1.065$ とセラミックに比べそれぞれ