

強誘電体 P Z T 高配向性薄膜の作製

キーワード：チタン酸ジルコン酸鉛、薄膜、スパッタリング、強誘電体

概要

強誘電体は分極を持たせることができ、また反転させることもできるという、半導体や金属材料などとは異なった特徴を有している点で、最近、強誘電体メモリーや、赤外線センサ、超音波センサ、圧電アクチュエータ等の応用分野で注目を浴びている材料です。特にチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) は比誘電率、残留分極*、圧電係数、機械結合係数が大きく、また高いキュリー温度** (328) なので、強誘電体材料の中で最も種々の応用に利用されている材料です。

近年、電子デバイスの小型化の流れの中で、強誘電体材料の薄膜化技術も積極的に研究開発されています。ゾルゲル法、CVD法、スパッタ法、レーザアブレーション法など種々の方法が試みられていますが、それぞれ特徴があり、PZT薄膜の利用目的によって使い分けがなされることになると考えられますが、バルク材料に比べると薄膜では十分な特性が未だ得られていません。

当研究所では大阪府先導的研究プロジェクト「スーパアイメージセンサ研究開発」の中で薄膜超音波センサ用の薄膜材料としてPZT薄膜を取り上げました。この目的のためには自発分極が大きく圧電常数の高い薄膜が必要です。このためには結晶軸が基板に垂直に揃っていることが望ましく、また、できるだけ膜厚の厚い膜が必要ですので、高速成膜が必要となります。

対向ターゲットスパッタ成膜法

これらを満足する成膜法として対向ターゲットスパッタ法(FTS)を採用しました。この成膜法では2つの同じターゲットを対向して配置し、対向するターゲットを貫通してターゲット間に磁力線を通す構造としています。2つのターゲットに同じ電圧(直流あるいは高周波)を印加するとターゲット間にプラズマが発生しま

す。基板はターゲット間のプラズマから少し離れた位置にセットされているので、成膜中に基板が高エネルギー粒子により、衝撃を受けることは少ないこととなります。高エネルギー粒子によるダメージが少ないことから、高配向性ZnOやCoCr薄膜を作製したという報告があります。また高速成膜が可能でSiO₂膜で100nm/minという高速成膜を達成したという報告もあります。しかしながらこのFTSによるPZT薄膜作製は行われていませんでした。

PZT 薄膜の作製と熱処理効果

PZT 薄膜の標準的な成膜条件は表1の通りです。

表1 P Z T 成膜条件

装置	反応性対向ターゲットスパッタ装置
ターゲット	$\text{Pb}_{1.2}\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{3+d}$ (99.99%)
基板温度	200℃~550℃
全圧力 (Ar+O ₂)	0.8Pa
酸素割合 : (Ar:O ₂)	=1:4
高周波電力	700W
基板	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
膜厚	400nm (120min)

直流スパッタ法により作製すると高速成膜が達成できますが、ターゲット作製が困難であるため、酸化物ターゲットを使用して、高周波スパッタ法により成膜しました。ターゲット組成は $\text{Pb}_{1.2}\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_{3+d}$ です。Pbは成膜中に抜けるため少し多めにしています。

Pt/Ti/SiO₂/Si 基板のPtは(111)配向しています。一般にPZTには2種類(パイロクロア構造(常誘電相)とペロブスカイト構造(強誘電相))の結晶構造が存在しますが、どの結晶相の薄膜が得られるかは、成膜パラメータ(作製条件: 基板温度、高周波電力、全ガス圧、酸素分

圧など)によって異なります。したがって成膜パラメータを変化させて最適条件を見つけますが、4元化合物薄膜の結晶構造と配向制御を、成膜のみ(As depo)で行うことは難しいものです。そこでより早く目的の膜(強誘電結晶相で配向性の高い膜)を得るために熱処理を行いました。成膜条件の調整(表1)と空气中で熱処理を加えることにより比較的容易にペロブスカイト単相で(111)配向のPZT薄膜が得られました。表2に熱処理条件を示します。

表2 PZT熱処理条件

装置:	管状炉
雰囲気:	空气中
熱処理温度:	450℃~650℃ (600℃~650℃最適)
温度上昇速度:	1~10000℃/min (40~100℃/min最適)

基板温度によるPZT薄膜のX線回折パターンの変化の様子を図1に示します。熱処理温度は600です。図から分かるとおり成膜温度が高いと熱処理により結晶再配列が進まなくてパイロクロア相も残り、また配向性は良くありません。基板温度280~435程度で成膜した膜でペロブスカイト単相となり、配向性が良くなります。

図2に熱処理条件によるPZT薄膜のX線回折

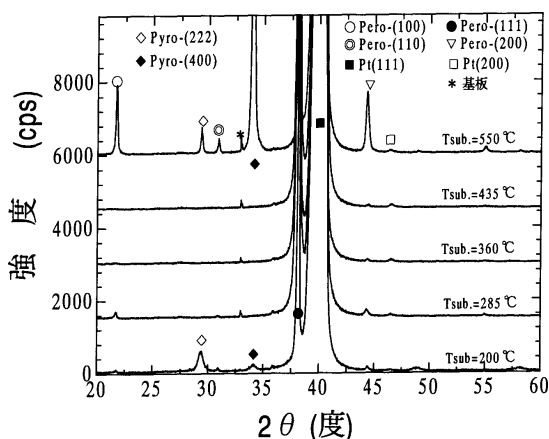


図1 種々の基板温度で成膜した熱処理PZT薄膜のX線回折パターン (熱処理温度600)

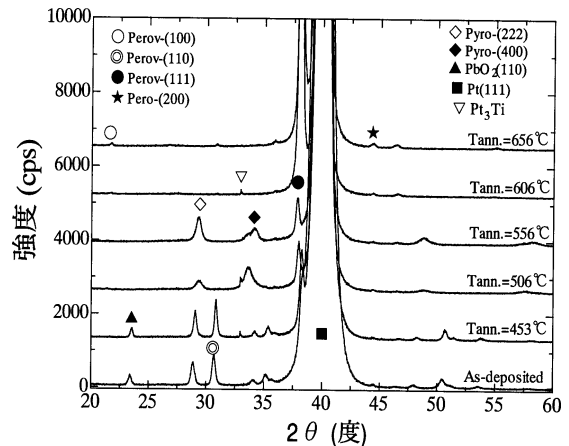


図2 PZT薄膜X線回折パターンの基板熱処理温度による変化(成膜温度360)

パターンの変化の様子を示します。600程度の熱処理で(111)配向がほとんど100%の膜が得られました。この膜のP-E特性(分極ヒステリシスカーブ)を図3に示します。残留分極45 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、飽和分極79 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られました。この値はPZT薄膜として報告されている値の最高値です。

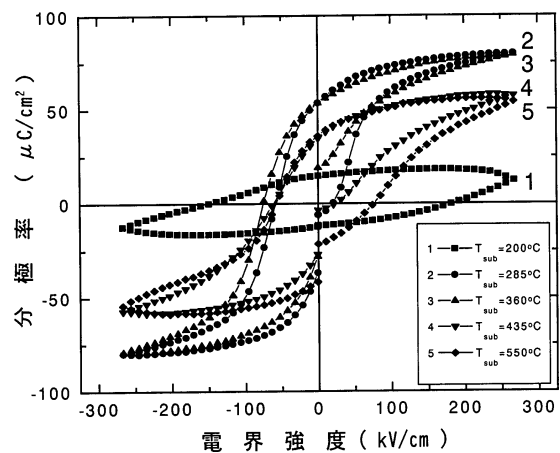


図3 分極ヒステリシスカーブ

このように高品質PZT薄膜を作製することができたので、今後、超音波センサ作製や圧電アクチュエータなどPZT薄膜を利用した応用展開を図って行きたいと考えてます。

* 残留分極: 電圧を外部から印加した後、電圧を除いても電気的極性(+、-)が残る現象。

** キュリー温度: この温度以上では強誘電性を示さない温度。この温度で結晶構造が変化する。