

強誘電体セラミックスのスパッタリング法による薄膜の形成

素材開発部 ○吉村幸雄, 浜石和人, 中村俊一, 西元研了
袖山研一, 肥後さより, 仮屋園広幸
化学部 神野好孝

1. はじめに

強誘電体セラミックス材料は、強誘電性、圧電性、焦電性、電気光学特性などの性質を兼ね備えている材料である。その中において、強誘電性を示すものには、PZT(チタン酸ジルコン酸鉛)がある。これは、自発分極を持ち、外部からの電界が加わらない限り、そのまま電荷を保持することができる。このことを利用して、メモリー(FeRAM)やセンサーなどへの応用化の研究が活発に行われている。

強誘電体セラミックスの薄膜形成法には多種類あり、スパッタリング法、MOCVD法、ゾル・ゲル法などが用いられている。MOCVD法は有機金属を加熱した基板上で熱分解する。ゾル・ゲル法は、スピコート成膜のため凹凸がある基板への成膜が困難などといったことがある。

そこで、当センターでは成膜速度が速く、再現性や段差被覆性に優れていると言われているスパッタリング法による強誘電体セラミックス(PZT)の薄膜形成を行い、その薄膜の特性を調べたので報告する。

2. スパッタリング法

図1にスパッタリング法の概念図を示す。薄膜の原料となるターゲットには、金属や酸化物(セラミックス)が用いられ、DC(直流)やRF(高周波)電源が印加できるようになっている。また、それと平行に薄膜を形成するための基板(シリコンウエーハ)が取り付けられている。

薄膜形成の方法は、ターゲットと基板(T/S)間に放電を発生させ、チャンバー内に充填した不活性ガス(Ar)をイオン化させターゲットに衝突させる。これにより、ターゲットよりはじき出された原子や分子などの粒子が飛遊し、基板へ堆積することで薄膜形成を行うものである。

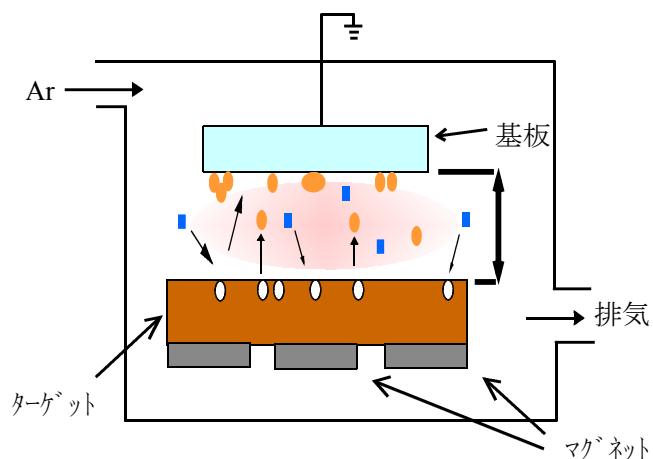


図1 スパッタリング法の概念図

3. 実験

3.1 使用材料・装置

薄膜の形成にはRFマグネトロンスパッタリング装置(SBH-3000: 株式会社ULVAC製)を用いた。薄膜を配向性良く結晶化させるための熱処理には、ハロゲンランプ加熱方式のアニール炉(UEM-120Z: 株式会社ウシオ電機)を用いた。

ターゲット材料にはチタン(Ti)，白金(Pt)，チタン酸ジルコン酸鉛(PZT：(株)UMAT製)を用いた。また、基板には4インチシリコンウェーハ、4インチ熱酸化膜付きシリコンウェーハを使用した。

3. 2 成膜および熱処理方法

スパッタリング装置内に基板を取り付け、 3×10^{-3} Pa 以下まで真空に引き、スパッタガス(Ar)をチャンバー内に充填する。基板-ターゲット (T/S) 間にプラズマを発生させ、基板のエッチング、ターゲットのプレスパッタを行った。その後、成膜出力を Ti, Pt=DC400 ~ 500W, PZT=RF160 ~ 320W, Ar ガス流量を 20 ~ 80sccm に変化させ、常温下において薄膜形成を行った(図2)。強誘電体薄膜を配向性良く結晶化させるために、成膜した薄膜を 20×20 mm 角チップに切断した後、酸素雰囲気中において、600 ~ 750 °C まで昇温し1分間熱処理を行った。

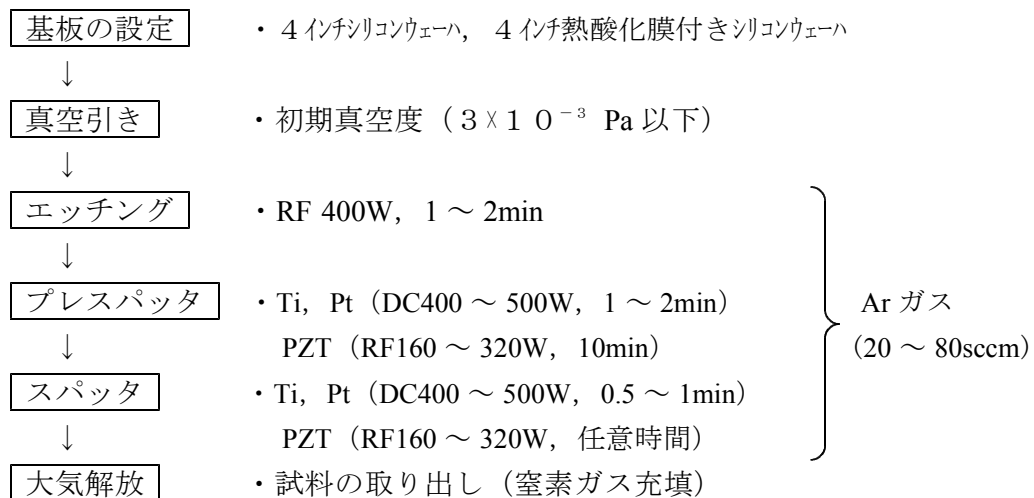


図2. 成膜のフロー図

3. 3 薄膜の評価

成膜速度は走査型電子顕微鏡 (SEM) により薄膜断面の厚さを観察して求めた。薄膜中の鉛(Pb)，チタン(Ti)，ジルコン(Zr)の組成分析は、PZT を酸で溶解させた後 ICP 分析装置で測定した。熱処理後の結晶構造は、X線回折によって解析した。

電気特性はラジアントテクノロジー社の強誘電体テストシステム装置 (RT6000HVS) を用い、ヒステリシス曲線、残留分極値(Pr)、抗電界値(Vc)の測定を行った。

4. 実験結果および考察

4. 1 成膜速度

スパッタリング装置で成膜した薄膜試料について、熱処理前(as-depo)の状態を電子顕微鏡 (SEM)

により断面観察を行った。いずれの薄膜とも均一に成膜しており、成膜条件の違いによる膜質の変化は見られなかった。次に、この薄膜の厚さにより成膜速度を求めた。

成膜速度は、Pt, PZT とも成膜出力の増加にともない大きくなった。成膜速度におよぼす Ar ガス流量の影響は顕著ではなかった (図 3)。

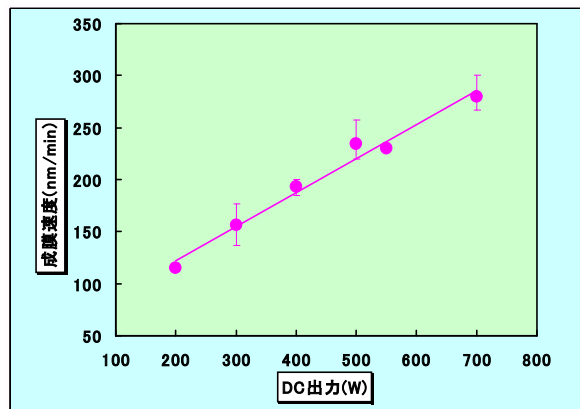


図 3 Pt成膜速度におよぼす成膜出力の影響

4. 2 組成分析

スパッタ装置の成膜出力、時間、Ar ガス流量を変化させ PZT 膜厚を 400nm 程度に調整した薄膜について ICP を用いて組成分析を行った。使用したターゲットの仕込みの Pb 量は 1.2mol であったが、これより高い Pb 量を示すものもあった。Ar ガス流量と PZT 薄膜中の Pb 量についてみると、Pb 量は Ar ガス流量に顕著に影響されることが分かった。

4. 3 結晶構造

Pb 量の異なった PZT 薄膜の熱処理後の外観を観察すると、Pb 量が少ない方に幾分かの変色が見られたが、表面は滑らかであり大きな違いは見られなかった。しかし、これらの X線回折パターンには明瞭にパイロクロアのピークが見られた。PZT 薄膜中の Pb 量が十分な場合は、図 4 の X線回折パターンに示すように明瞭に PZT のペロブスカイト構造が現れ、FeRAM に必要とされる PZT(111)の結晶面の回折強度が大きいものが得られた。

以上のことから、PZT 薄膜中に Pb 量が充分含まれていればペロブスカイト構造が得られることが分かった。しかしながら、PZT(111)の回折強度にバラツキが見られた。

これは、文献等によれば、Pb=1.0 付近のとき PZT(111)の回折強度が最大になることが報告されており、薄膜中の Pb 量が多過ぎたのか、あるいは熱処理時に Pb が抜けて少なくなったことなどが考えられる。

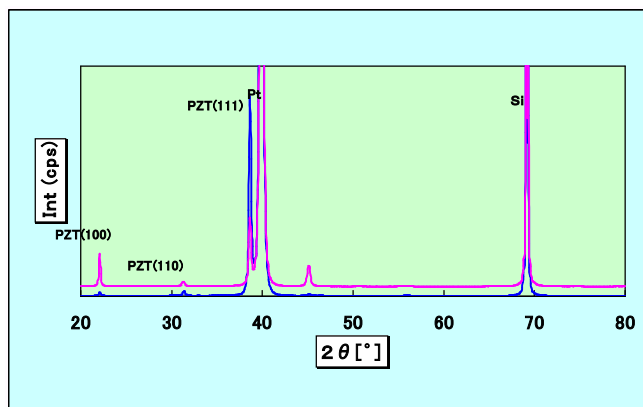


図 4 熱処理後のPZTの回折パターン

4. 4 電気特性

ペロブスカイト構造に結晶化し、PZT(111)に強く配向したPZT薄膜について、ヒステリシス曲線の測定を行った。印加電圧が15V以上で良好なヒステリシス曲線が得られた。残留分極値(Pr)は約 $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界値(Ec)は、3V程度だった(図5)。

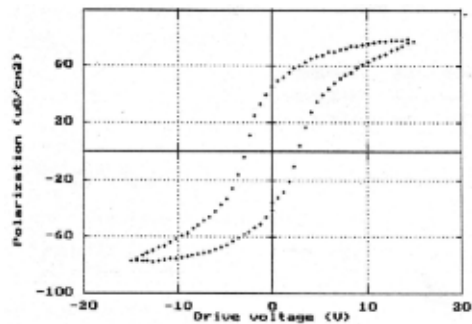


図5 ヒステリシス曲線

5. おわりに

スパッタリング法における白金(Pt)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の成膜速度は、成膜出力の影響が大きいことが分かった。

Pb量が薄膜中に充分に取り込まれることによりペロブスカイト構造を持つ結晶が得られた。このPb量はスパッタ成膜時のガス流量に大きく影響されることが分かった。

PZT(111)結晶面のX線強度を大きくするには、スパッタ成膜条件、熱処理条件によってPb=1.0に調整することが必要であると言える。

良好なヒステリシス曲線は得られ、印加電圧15V以上で、残留分極値(Pr)は約 $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界値(Ec)は3V程度だった