

新方式高感度薄膜圧力センサの開発

「即効型地域コンソーシアム研究開発事業」

素材開発部

UMAT (株) 九州工場

産業技術総合研究所 九州センター

吉村幸雄, 瀧石和人

長山五月

上野直広

1. はじめに

PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) などの強誘電体材料は, 圧力による誘電率の変化が確認されており, 結晶性を制御することで大きな誘電率の変化が得られ, 高い感度を持つ圧力センサが期待できる。そのため, 強誘電体材料のうちPZT及び鉛を含まない材料SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) を選択し, 圧力センサとしての検討を行った。非鉛系にSBTを選んだ理由は, 環境にやさしい材料, 強誘電体である, などである。

また次に, 強誘電体材料を用いたセンサやメモリの電極には, 白金 (Pt), 銀合金, Ni合金などの金属電極材料が用いられているが, 電極との界面で成分拡散による特性劣化が生じる。その改善方法として酸化物電極材の利用が注目されている。

そこで, 上記の強誘電体材料及び酸化物電極材について, スパッタ用ターゲットの製造技術とこれを用いたスパッタ法による薄膜化技術について研究開発した。またその薄膜について, 圧力センサとしての感圧特性の評価及び酸化物電極としての有用性について検討を行った。ターゲットの製造にはUMAT株式会社, 薄膜化技術を鹿児島県工業技術センターで研究開発し, またこの強誘電体薄膜の結晶方位性と感圧特性の評価については産業技術総合研究所九州センターで行った。

2. 実験

2.1. 強誘電体材料 (PZT, SBT)

2.1.1. ターゲットの製造

PZTの出発原料として PbO , ZrO_2 , TiO_2 の高純度 (4N) 酸化物粉末を使用した。混合はエタノールを使用し, ボールミルにて24Hr湿式混合, その後, 仮焼を大気炉で 900°C / 3Hr行った。その結果, 仮焼粉は $\text{PbTiO}_3 + \text{PZT} + \text{PbO}$ の混在した焼結体を得た。PZTの組成としては, 圧電特性が最も高くなるモルフォロピック相境界付近 (MBP) とした。仮焼後, ボールミルにて造粒, 2tの冷間等方加圧 (CIP) で成形した。成形品は焼結炉を使用して 1100°C / 3Hrで焼結を行った。その際の焼結品の相対密度は98%であった。焼結体は仕上げ加工を行い, さらにCu製台座にInでボンディングすることでスパッタ用ターゲットを試作した。

次に, 非鉛系強誘電体材料のピスマス層状ペロブスカイト化合物 (SBT) については, 出発原料として SrCO_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 粉末を使用し, PZTの製造法と同じ工程で混合, 仮焼, 粉碎, 焼結 (1150°C) を行い, 相対密度 = 97%の焼結体を得た。鉛系と同様に Bi_2O_3 も低融点であるため蒸発には十分な工夫が必要であった。焼結体は仕上げ加工後, Cu製台座にボンディングして, ターゲットを試作した。

2.1.1. 薄膜化技術

薄膜作製はスパッタリング装置で行った。基板にはTi, Pt電極を形成した熱酸化膜付シリコン基板を用いた。成膜は, ターゲットと基板間距離を固定し, 基板加熱しない常温成膜法で, RF出力, Arガス圧力を制御した。薄膜の結晶化には, ランプヒータアニール炉を用い, 酸素雰囲気中において昇温速度, 到達温度及び処理時間を制御した。

PZTについては、Pb量を薄膜中に十分に転写することで優れた結晶性が得られることが分かった。このPb量は、成膜出力よりもArガス圧力及び昇温速度と到達温度で大きく制御できることを明らかにした。また結晶方位性に優れた(PZT(111) = 90%)薄膜を得るためには、薄膜中のPb量をPb=1.1mol%付近に調整すればよいことが分かった。この様に結晶性に優れたPZT薄膜について、感圧特性を評価したところ、結晶方位性と誘電率変化の間には相関性が認められた。

次に、SBTについても、PZTと同様な手法により薄膜作製を行った。その結果、成膜しただけのSBT薄膜は、いずれも均質で滑らかな表面を持つ薄膜が得られたが、熱処理条件によっては剥離や変質が起こった。しかし、成膜条件にArガスのみを用い、適切な熱処理を施すことで、結晶性のピークを持つ薄膜を作製した。SBT薄膜は一般的に29°付近に大きく分離した結晶ピークの報告¹⁾があるが、今回の薄膜ではブロードな形状で明瞭に分離していないため、パイロクロア相もしくは十分に結晶していない薄膜ではないかと思われる。

2 - 2 . 酸化物電極材 (SR0 / SrRuO₃)

強誘電体材料の電極として検討されている酸化物電極材に、SR0 (SrRuO₃), LSCO ((LaSr)CoO₃), LNO (LaNiO₃) などがあるが、本研究では、低抵抗率で、対水素還元性に優れるSR0を候補とした。

スパッタ用ターゲットの製造技術において、SR0常圧焼結では約1000 からの酸素分離という現象で相対密度の向上は見込めなかった。そこで抵抗率に影響のない低融点材料を模索²⁾し、PbOを添加剤として入れることで高密度化を図った。

製造方法として、出発原料にSrCO₃及びRuO₂の高純度(4N)粉末を使用し、ジルコニアボールで湿式混合(24Hr)、その粉末は大気炉を使用して1000 で仮焼を行った。その後、添加剤PbO粉末を添加し、乾式混合した。また成形はゴム型に敷詰め2tでCIPを行い、大気焼結することで高密度(相対密度 = 90%以上)、低抵抗率(抵抗率 = 0.54m · cm)の焼結体ターゲットを試作した。

試作した高密度・高純度の酸化物電極材ターゲット(SR0+PbO)を用いて、スパッタリング装置とランプアニール炉により薄膜作製を行った。成膜は、RF成膜出力を固定し、Ar/O₂混合ガス比とガス圧力のみを制御した。その結果、Arガス過剰の混合ガス雰囲気、ガス圧力=1.0Paでスパッタ成膜し、600 , 30minの熱処理を行えば、均質で緻密構造を持ち、バルク体と同等の低い抵抗率を有するSR0薄膜の作製ができた。このことで、SR0薄膜が酸化物電極材としての可能性が期待できる。

3 . まとめ

強誘電体材料のPZT及びSBTについてスパッタ用ターゲットを製造した。PZTの焼結体として相対密度 = 98%の試作が可能となり、これを用いたスパッタ法では結晶方位がPZT(111) = 90%以上の薄膜を得るための成膜技術を確立した。また電気容量変化を測定することで、結晶方位性と感圧特性の間で相関性があることを明らかにした。SBTについても相対密度 = 97%のターゲットが試作でき、薄膜の結晶化条件を確立してきているところである。

酸化物電極材については、難焼結体であるSR0にPbOの添加剤を入れることで相対密度 = 90%以上のターゲットを試作することができた。またこの添加剤入りSR0ターゲットを用いてスパッタ法による薄膜化で、非常に緻密な薄膜を得ることができ、バルク体と同等の低抵抗率薄膜の作製ができた。

参考文献

- 1) T.Hayashi and D.Togawa ,Jpn.J.Appl.Phys.Vol.40(2001)Pt.1,No.9B pp5585
- 2) 津田惟雄 編著, 電機伝導性酸化物, (株)裳華房