

センサ用薄膜の作製技術とその応用

素材開発部 吉村幸雄, 濱石和人*

The Deposition Technic of Thin Film for Sensor and It's Application

Yukio YOSHIMURA, Kazuto HAMAISHI

メモリやセンサに利用できる強誘電体材料とこの材料の特性改善が期待される酸化物電極材料をスパッタリング法による薄膜化を行い, 強誘電体薄膜では圧力センサ特性を測定した。強誘電体材料の薄膜化では鉛成分と熱処理条件を制御することで結晶性に優れた薄膜を作製できた。また, この薄膜の電気容量の変化を検出することで圧力センサ特性を示すことができた。酸化物電極材料では, 混合ガス比や圧力及び熱処理条件を調整することで, 低い抵抗値を持つ薄膜を得た。

Keyword : 薄膜, スパッタ法, 強誘電体, 酸化物電極, 圧力センサ

1. 緒言

強誘電体材料は自発分極を有しており, 材料内の電荷の向きを反転し, 保持できる特徴を持っている¹⁾。この性質を用いて, メモリや各種センサ等の電子デバイスへの実用化がいくつかなされている。しかしながら, この材料が焼結体(バルク)からなるため, 小型化, 軽量化, 高集積化及び高機能化では十分に特性を発現できない状況である。そのため, この材料を薄膜化にすることで, これらを克服しようとする試みが盛んに行われている。

この材料の性質のひとつである圧電特性は, 外力により変形させると電圧を生じたり, また電圧をかけると材料が変形するため, 圧力センサや駆動素子としての利用が注目されている。特に, 圧力センサでは薄膜化による高感度, 高応答性が期待されている。

圧力センサの検出方式で, 強誘電体材料では動的変化, 圧力センサとして主流なダイヤフラム式や半導体方式では静的変化である。しかし近年, 高誘電体薄膜材料において誘電率の変化を検出に応用した新方式の圧力センサが報告されている²⁾。

このことから, 高誘電率を持つ強誘電体材料を用いて, 薄膜化を形成し, 結晶方位を揃えれば顕著な誘電率の変化が得られ, 高い感度を持つ静的変化を検出できる圧力センサが期待できる。

次に, 強誘電体材料の電極として, 白金(Pt), 銀合金, ニッケル合金等の金属電極材料が用いられているが, 電極と強誘電体材料の界面で, 相互の成分拡散による特性劣化が生じることが問題となっている。その改善方法として, SRO (SrRuO₃) やLSCO (LaSrCoO₃), LNO (LaNiO₃) 等の酸化物系電極材料を利用することが注目されている³⁾。

そこで本研究では, センサ用材料として強誘電体材料のPZT (Pb(Zr, Ti)O₃: チタン酸ジルコン酸鉛)と電極材料用の酸化物電極材料には SRO (SrRuO₃)を取り上げて, スパッタリング法による薄膜化技術と圧力センサ特性の評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1. 強誘電体材料(PZT系)の薄膜形成

薄膜形成にはRFマグネトロンスパッタリング装置(ULVAC九州(株)製, SBH-3000)で行い, 薄膜原料は6インチのPZTターゲット(UMAT(株)九州工場), 薄膜を形成する下地基板には熱酸化膜付きシリコン(20×20mm)を用いた。

まず基板を装置内に取り付け, チャンバー内を真空排気した後, Ti, Ptの下部電極をDC出力にて膜厚がそれぞれ20 nm, 200nm程度となるように成膜した。その後, PZTを成膜することによりPZT/Pt/Ti/SiO₂/Siの積層構造を得た。PZTの成膜条件は, 出力RF=160~360W, 時間30~120min, 成膜(Ar)ガス圧力を任意に調整して行った。

薄膜の結晶化にはランプヒータアニール炉(ウシオ電機(株)製, UEM-120Z)を用いた。熱処理は, 酸素雰囲気中において, 昇温速度10~30 /sec, 到達温度650~750 で調整して行った。

2.2. 酸化物電極材料(SRO)の薄膜形成

薄膜作製には上記と同様のスパッタリング装置とランプヒータアニール炉及びシリコン基板を使用し, 薄膜原料には6インチSROターゲット(UMAT(株)九州工場)を用いた。

薄膜形成は, 基板を装置内に取り付け, チャンバー内を真空排気した後, 熱酸化膜付きシリコン基板上に直接成膜を行った。成膜条件は, 出力と時間を一定(RF=160W, 60min)とし, 成膜ガスのAr/O₂ガス混合比及び圧力を調整すること

* 副所長

で薄膜を作製した。

薄膜の結晶化にはランプヒータアニール炉を用い、酸素雰囲気中で、昇温速度10 /sec、到達温度500~600 及び保持時間30~60minを調整して行った。

2.3. 薄膜の測定法

PZT, SRO薄膜について、それぞれ組織観察及び膜厚測定はフィールドエミッション走査電子顕微鏡(FE-SEM/日本電子(株)製, JSM-6330F)で行い、成膜速度は観察した薄膜の断面厚さより算出して求めた。また、PZT薄膜については、酸溶解した後、高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP/日本ジャーレルアッシュ(株)製, ICAP-575)で鉛成分について分析を行った。

熱処理後の結晶構造及び方位性については、自動X線回折装置(XRD/理学電機(株)製, RAD-B)で測定を行い、同定と解析をした。

圧力センサ特性は、積層構造に作製したPZT薄膜に圧力を徐々に加えていき、そのときの電気容量をインピーダンスアナライザ(LCRメーター/HIOKI製, 3522 LCR HiTESTER)で順次測定した。

3. 結果及び考察

3.1. 強誘電体材料(PZT系)

3.1.1. 電子顕微鏡観察

スパッタ成膜後(as-depo)のPZT薄膜について、FE-SEMによる断面観察を行い膜厚を求め、これから成膜速度を算出した。図1にPZT薄膜の成膜速度に及ぼす成膜出力の影響を示す。成膜速度は数nm/minから数十nm/minの範囲で変化し、成膜出力との間に相関性が認められた。また、出力の増加とともに単調に大きくなり、Arガス圧力が高い方で大きくなった。

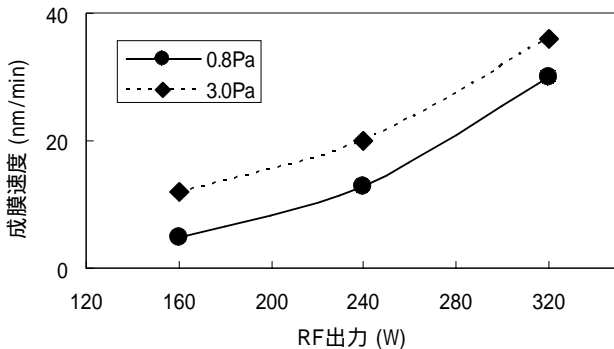


図1. 成膜速度に及ぼす成膜出力の影響

次にこの結果をもとにPZT薄膜の膜厚が1 μm程度になるように調整してスパッタ成膜を行った。その後、剥離や変質のない最適条件で熱処理を行い、FE-SEMの破断面観察を行った。図2に熱処理後のPZT薄膜の断面観察写真を示す。均一に基板の上にTi/Pt電極 PZT薄膜が積層構造に形成され、

薄膜表面も平滑であることが認められた。また、PZT薄膜は膜厚方向に単一の1 μm程度の結晶体が生成され、緻密な構造を有していることが観察された。

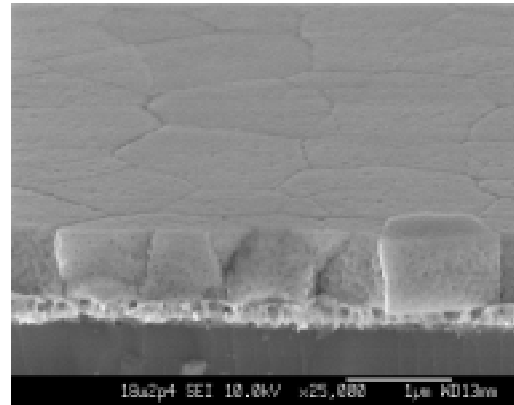


図2. 熱処理後のPZT薄膜の断面観察

3.1.2. 組成分析

スパッタ成膜後(as-depo)のPZT薄膜を酸で溶解した後、ICP装置により鉛(Pb)成分の定量分析を行った。図3にPb量に及ぼす成膜出力の影響を示す。PZT薄膜中のPb量はRF出力の増加とともに大きくなること示された。また、低出力域と高出力域では顕著な増加は見られず、RF=220W辺りから急激に増加することが示された。しかし、高出力でPb量が飽和した領域でもターゲットの仕込量に比べると化学量論組成よりも不足していた。

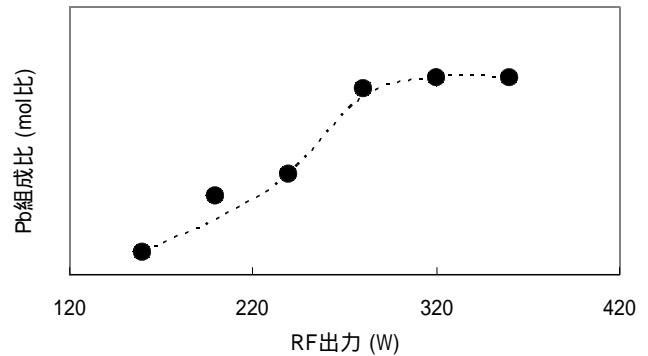


図3. Pb量に及ぼす成膜出力の影響

次に Arガス圧力を調整してスパッタ成膜したPZT薄膜の as-depo時におけるPb量について図4に示す。この図から示されるようにPb量はArガス圧力で変化し、ガス圧力が高くなるにつれ、ターゲットの仕込量付近まで薄膜中に十分に取り込めることが分かった。また、出力の違いにおいては前述と同様にRF出力が高いほど大きな値となった。次にRF出力が高い場合には仕込量付近での変化となったが、RF出力が低い場合には大きく変化し、Arガス圧力による顕著な相関性が認められた。このことから、PZT薄膜中のPb量は低出力域において、Arガス圧力を調整すれば、精度良く制御できることが分かった。

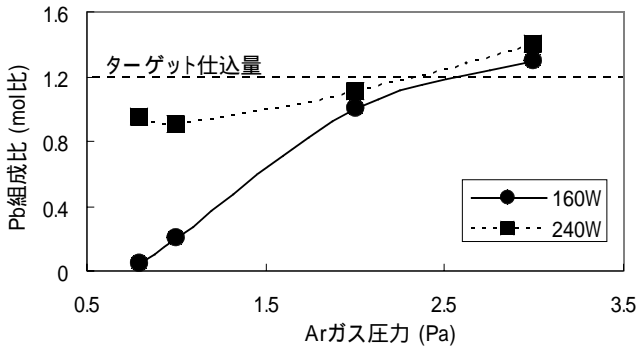


図4 . Pb量に及ぼすArガス圧力の影響

3.1.3. 結晶構造及び方位性

スパッタ後のas-depo状態ではPZT薄膜がアモルファスであるため熱処理を行い、その条件にともなう結晶化の解析を行った。熱処理温度は、PZT薄膜が十分に結晶化した750 ,60sec保持で行った。図5に昇温速度を変化させた場合の回折パターンを示す。750 の処理温度において昇温速度の違いによらず、いずれも明確な結晶パターンが示され、十分に結晶化していることが認められた。結晶相としては多結晶体となった。昇温速度が低速(10 /sec)での熱処理では、29°付近にパイロクロア相である回折ピークが検出された。この結晶相は強誘電体材料の本来の特性を十分に発現しない。

また、高速昇温速度で熱処理を行った場合には先ほどのパイロクロア相が消失し、明瞭なペロブスカイト構造結晶体となっていることが確認できた。このことから、明瞭なペロブスカイト構造を持つ結晶体を得るには高速昇温速度の熱処理が必要であることが分かった。

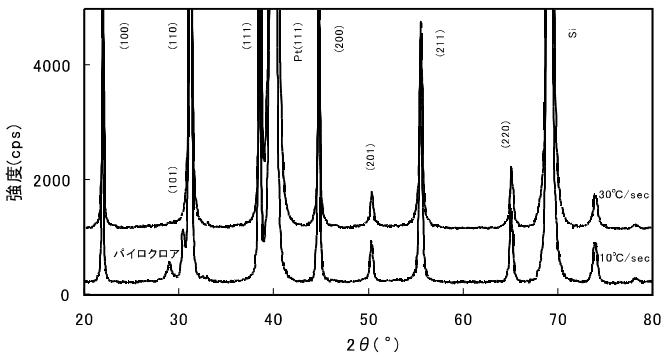


図5 . PZT薄膜結晶に及ぼす昇温速度の影響

次にPZT薄膜中のPb量と結晶パターンの関係により 結晶方位性に優れた薄膜の作製条件を調べた。薄膜中のPb量は前述のとおりArガス圧力で制御し、結晶方位性については(1)式から回折パターンから得られる各結晶ピークに対するPZT(111)ピーク強度の割合で求めた。

$$PZT(111) = (111)強度 / (回折ピーク強度の総和) \dots (1)$$

ここで、回折ピーク強度の総和は、{ (100)+(110)+(111)

+ (200)+(201)+(211)+(220) } とする。

これにより、PZT(111)強度に及ぼすPb量の影響を整理したものを図6に示す。PZT(111)の結晶方位性はPb量の増加とともに極大点を持つ上型凸の結果が得られた。このことから、最大に優先配向したPZT(111)の結晶方位性結晶を得るにはPb量をPb=1.1mol比付近に調整すればよいことが分かった。また、PZT薄膜を優先配向させたときの回折パターンを図7に示す。



図6 . PZT(111)強度に及ぼすPb量の影響

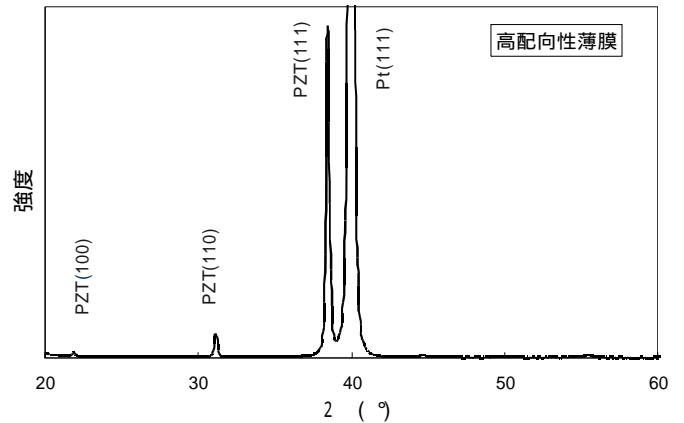


図7 . 優先配向させたPZT薄膜

3.1.4. 圧力センサ特性

前述のように結晶化したPZT薄膜について圧力を印加し、下部電極と上部電極間に交流電圧を加えて電気容量を測定した。図8に印加交流電圧の周波数を1kHzにして圧力を印加したときの電気容量の変化を示す。PZT薄膜の結晶方位性が異なるといずれの場合も圧力が増加するにしたがって電気容量が増加した。特に、優先配向した薄膜において最も大きな値を示した。

次にこの結果が線形性を示すと仮定し、電気容量の傾きを規格化した(2)式を用いて感度係数を算出し、グラフ化したものを図9に示す。

$$D_i = D_c / C(p) \dots (2)$$

$$[C(p) = C_0 + D_c P]$$

ここで、C(p)は電気容量、C₀は初期の電気容量、D_cは感度係数、Pは圧力、D_iは正規感度係数とする。

この図より結晶配向性と感度係数の間には相関性が認められ、特に結晶性に優れたPZT薄膜については、感度係数が最も大きくなり、感度特性が高いことが分かった。

このことから PZT薄膜は電気容量を測定することにより圧力を検出でき、特に高配向性結晶でそれが大きいことが示され、圧力センサ特性として評価することができることが分かった。

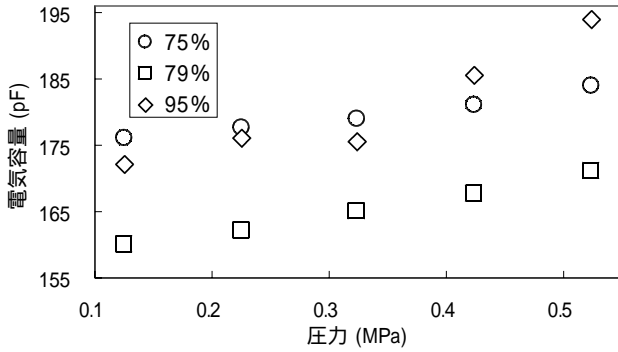


図 8 . 電気容量の変化に及ぼす圧力の影響

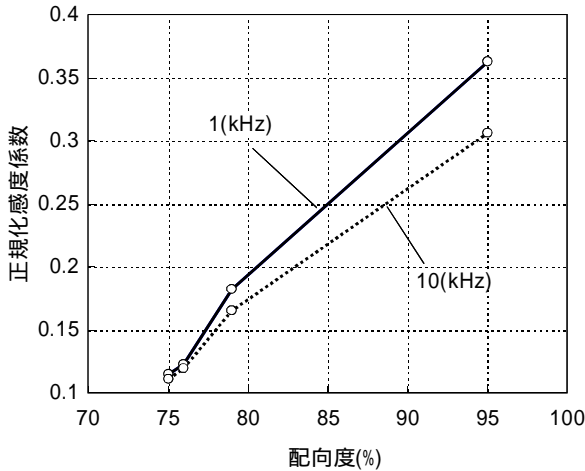


図 9 . 圧力センサの感圧特性

3.2. 酸化物電極材 (SRO)

3.2.1. 電子顕微鏡観察

スパッタ法で成膜し、熱処理を行ったSRO薄膜をFE-SEMにより断面観察写真を行った。図10に代表例として混合ガス比 Ar:O₂=4:1, 圧力 = 1Paの条件で成膜したSRO薄膜の断面観察写真を示す。

SRO薄膜は、いずれの成膜条件においてもクラックや剥離が認められず均一に成膜していた。また、混合ガス圧力と膜厚の間には相関性があり、ガス圧力の増加にしたがって膜厚は薄くなり、O₂ 過剰の場合でさらに薄い膜厚となった(図11)。薄膜構造においては、Ar過剰の混合ガス比で成膜した薄膜では100nm程度の粒状結晶が空隙を形成した構造が観察され、ガス圧力が高くなるとともに緻密になっていた。また、O₂ 過剰ガスでの薄膜では結晶粒が観察されない滑らかな表面を持つ薄膜となった。

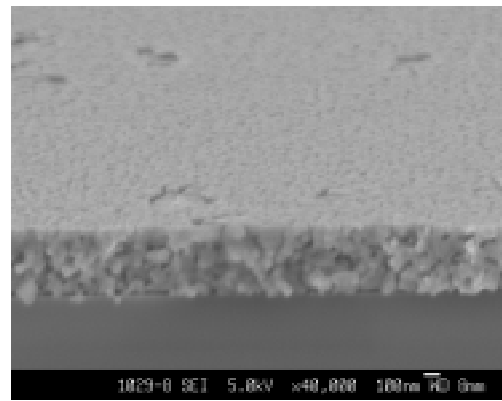


図10 . SRO薄膜の断面観察写真

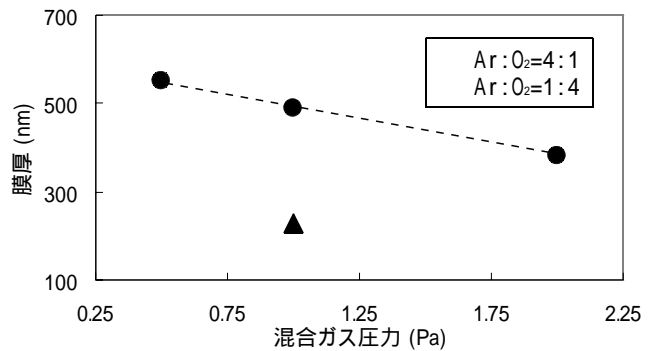


図11 . 膜厚に及ぼす混合ガス圧力の影響

3.2.2. 結晶構造

図12に熱処理温度を変化させてSRO薄膜を結晶化したときの回折パターンを示す。昇温速度が速い場合には剥離や変質が生じたので適切な昇温速度とした。熱処理温度が500までの場合は、結晶のピークが認められずアモルファス状態であった。そこで、徐々に熱処理温度を高くすると結晶のピークが現れ始め、600 の熱処理ではブロードな箇所が見られず、ほぼ結晶化することが分かった。この後、処理時間を長くしたが回折パターンに変化は見られなかった。結晶の構造としては多結晶体であった。

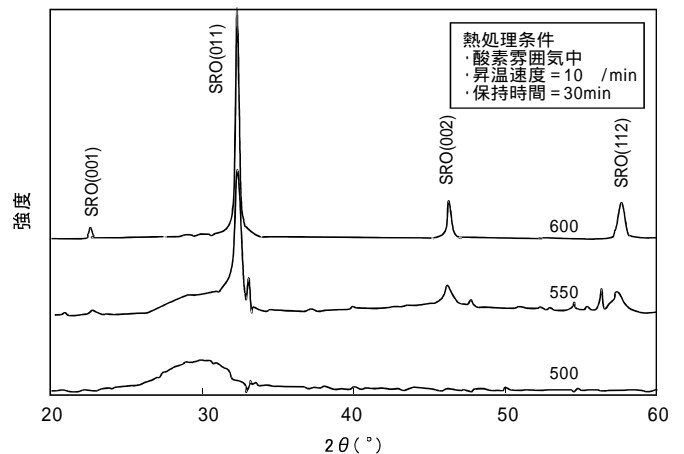


図12 . 結晶化に及ぼす熱処理温度の影響

3.2.3. 抵抗率測定

スパッタ成膜, 熱処理によって作製したSRO薄膜は, 四探針法により電圧を測定し, (3)式によって抵抗率を求めた。

表1に計算結果を示す。Arガス過剰で成膜した方で低い抵抗率となり, O₂過剰の場合では一桁大きい値となった。また, 1.0Paのガス圧力で成膜したSRO薄膜で最も低い抵抗率となり, バルク体と同等の値であった。

$$R = (\rho \times V \times t) / (\ln 2 \times I) \quad \dots (3)$$

ここで, ρ は抵抗率, V は測定電圧, t は膜厚, I は定電流である。

表1. SRO薄膜の抵抗率

混合ガス比	ガス圧力(Pa)	抵抗率(μ · m)
Ar:O ₂ =4:1	0.5	9.4
	1.0	6.5
	2.0	7.3
Ar:O ₂ =1:4	1.0	84.3

4. 結 言

スパッタリング法による強誘電体材料PZT系と酸化物電極材料SROの薄膜化技術及び圧力センサ特性について, 以下のことが分かった。

強誘電体材料

- ・ 薄膜中のPb量は, 成膜出力よりもArガス圧力で精度良く制御できることが分かった。
- ・ Pb量を薄膜中に充分に取り込み, 高速昇温速度の熱処理を施すことで良好なペロブスカイト構造結晶を得ることができた。
- ・ 結晶方位性に優れたPZT薄膜にするには, 薄膜中のPb量を1.1mol付近に調整すればよいことが分かった。

センサ特性

- ・ PZT薄膜に圧力を掛けることで電気容量が検出でき, 圧力の増加とともに電気容量も大きくなった。
- ・ 結晶方位性と感度係数の間では相関性があり, 優先配向した結晶ほど感度が高いことが分かった。

酸化物電極材料

- ・ 600 °Cの熱処理温度でほぼ結晶化することが分かった。
- ・ Arガス比率が高い場合に, 均一な結晶粒を持つ薄膜構造となり, ガス圧力が高いほど緻密膜となった。
- ・ ガス圧力が1.0Pa(Ar:O₂=4:1)のときに最も低い抵抗率となり, バルク体と同程度の値を持つSRO薄膜を得ることができた。

以上のことから, PZT強誘電体薄膜では結晶方位性に優れた薄膜を作製するための成膜技術が確立でき, 電気容量測定による圧力センサ特性の評価ができた。このことより, 静的変化用の圧力センサとしての利用の可能性が見出せた。

また, SRO薄膜についてはバルク体と同等の低い抵抗率を持つ薄膜を作製できたことから電極として期待される。

謝 辞

研究を進めるに当たり, ターゲット材料の提供及び有益な助言を賜りましたUMAT株式会社九州工場の長山五月氏, 薄膜の圧力センサ特性の測定を行って頂きました産業技術総合研究所九州センターの上野直広氏, 秋山守人氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) (株)ティ・アイ・シー, "注目の誘電体セラミックス材料"
- 2) M.Akiyama, T.Harada, C.N.Xu, K.Nonaka, T.Watanabe: Thin Solid Films 350, 85-90 (1999).
- 3) 津田惟雄 編著, "電機伝導性酸化物", (株)裳華房

