スラリーを用いた泳動電着法による $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 誘電膜の作製

北村 尚斗^a, 星野 雅彦^a, 阿部 直彦^b, 一柳 彰^b, 井手本 康^{a,*}

^a東京理科大学理工学部 (〒278-8510 野田市山崎2641)

^b三井金属鉱業株式会社 (〒362-0021 上尾市原市1333-2)

Preparation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Dielectric Film by Electrophoretic Deposition Method with Slurry

Naoto KITAMURA,^a Masahiko HOSHINO,^a Naohiko ABE,^b Akira ICHIRYU,^b and Yasushi IDEMOTO^{a,*}

^a Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan)

^b Mitsui Mining & Smelting Co., LTD. (1333-2 Haraichi, Ageo, Saitama 362-0021, Japan)

Received July 25, 2009 ; Accepted September 14, 2009

In recent decades, a $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ film has been developed as a dielectric film for many electronic devices. In this work, we focused on an electrophoretic deposition method as a film-forming process, and prepared $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0 \sim 0.3$) films by the method using dispersed $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ slurries as the bath. As a result, it was found that the film thickness depended on the deposition voltage and time, and homogeneous film with a few μm of thickness could be obtained even with an electrophoretic deposition method by using the slurries. We also studied dielectric properties of the films after sintering. From the results, it was demonstrated that $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ film, which was deposited for 4 sec at 80 V and then heat-treated at 1000°C for 15 min under N_2 flow, had 2.6 μm of a thickness, and exhibited 162 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ of a capacitance density, 476 of a dielectric constant, 3.4% of a dielectric loss and $3.96 \times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ of a leak current.

Key Words : Electrophoretic Deposition, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, Thin Film, Zeta Potential, Dielectric Property

1 緒 論

近年の電子機器の高機能化および小型化に伴い、内蔵素子であるDRAMの記憶部に用いられる誘電膜の高容量化が期待されている。この誘電膜として、ペロブスカイト型構造をもつ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) の薄膜は最も注目を集めており、これまでにスパッタリング法、CVD法、ゾル・ゲル法等の多くの手法で作製されてきた¹⁻⁴⁾。しかし、商用化という観点からすると、より簡便かつ安価な製膜プロセスの開発が期待されている。

このような背景を受けて、当研究室ではこれまでに製膜プロセスとして泳動電着法（以後EPD法と略す）に注目し、BST微粉末を用いた薄膜の作製を試みてきた。さらに、得られたBST薄膜の焼結性を向上させるため、熱処理条件を検討してきた。その結果、粒子径0.3 μm の $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ 微粒子を用いて製膜し、Ar雰囲気下で900°C、30 minで熱処理することで、膜厚2.52 μm 、容量113.9 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ と、EPD法による誘電膜としては良好な誘電特性を得た⁵⁾。しかし、同誘電膜は比較的空隙が目立っていたため、より微細な粒子を用いることで改善を試みたが、凝集により膜質が低下した。

そこで、本報では分散試料として、より微細な粒子径をもつ $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 微粒子 ($x = 0$, 粒子径0.15 μm ; $x = 0.1$, 0.3,

粒子径0.08 μm) をn-ブタノールによりスラリー化した試料に着目し、電着浴中での分散性を高めることで、更なる薄膜化および膜質の向上による高容量化について検討した。

2 実験方法

2.1 ゼータ電位測定

コロイド粒子では、ゼータ電位の絶対値が大きいと静電反発力により分散しやすく、逆にゼータ電位の絶対値が小さいと凝集しやすくなる。そこで本研究では、泳動電着時のBSTスラリーの分散安定性を評価するため、ゼータ電位の測定を行った。測定にはレーザー・ドップラー式電気泳動装置（大塚電子、LEZA-600）を使用し、恒温槽（THOMAS, TRL108H）によって測定温度は一定とした。測定試料は100 mlのアセトン中にBSTスラリーを0.60 g分散し、所定量の I_2 （99.8%, 和光純薬工業製）を添加することで調整し、超音波懸濁器（ブランソン、B1210J-MTH; 28 kHz）によって5 min懸濁した後、石英セルに流した。これにより電気泳動光散乱法に基づいて粒子の移動度を測定することで、ゼータ電位を求めた⁵⁻⁷⁾。

2.2 誘電膜の作製

泳動電着では、アルコキッド法により合成したBST粉末

を用いて調整したBSTスラリーを、アセトン溶媒100 mlに10.0 g・l⁻¹となるように分散し、所定量のI₂を添加した後、超音波懸濁器によって5 min懸濁したものを電着浴とした。電着膜の基材となるカソードにはCuあるいはNi箔を、アノードとして電着面を均一にするために基材よりも大面積のステンレス板(SUS-304)を用い、これらの電極を平行に配置(電極間距離: 15 mm)した。低入力・ズーム直流電源(高砂製作所, EX-375U2)により電圧印加を行い、電着電圧は60~140 V、電着時間は4~14 secの範囲で最適条件を検討し、浴温は室温程度で常に一定となるようにした。なお、単位面積当たりの電着量は、あらかじめ測定しておいた基材重量と電着後の重量の差とカソード基材の電着面積から算出した。

2.3 電着膜の評価

得られた電着膜について、粉末X線回折測定(Philips, X'Pert Pro)により相の同定を行い、最小自乗法により格子定数を算出した。また、作製した電着膜は基板上に微粒子が堆積しただけのグリーンフィルムであるため、桌上型ランプ加熱装置(アルバック理工株式会社, MILA-3000-P-N)を用いて、温度700~1100℃、昇温速度5℃・sec⁻¹、時間30 min、雰囲気としては還元雰囲気(アルゴンあるいは窒素フロー)および空气中で熱処理を行い、誘電膜を作製した。なお、各試料はイオンスパッタリング装置(アルバック機工(株), VPS-020)を用いて金スパッタリングをした後、走査型電子顕微鏡(日立, S-2600N)を用いて表面、断面形態を観察した。得られた誘電膜について、LCRハイテスタ(日置電機株式会社製, 3532-50)により、周波数1 kHzで容量および誘電損失を評価した。

3 結果および考察

3.1 分散試料のキャラクタリゼーション

電着試料として用いたBaTiO₃(粒子径0.15 μm)スラリーは乾燥残量が30.8 wt%, Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃(粒子径0.08 μm)スラリーは乾燥残量が31.7 wt%, Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃(粒子径0.08 μm)スラリーは乾燥残量が31.4 wt%であり、各試料とも分散剤がBST粒子の重量に対して5 wt%に調整されていた。また、1200℃で熱処理を行っても、スラリー合成に用いたBa_{1-x}Sr_xTiO₃粒子に重量減少は見られず、熱的に安定な試料であった。

3.2 ゼータ電位

BST(x=0, 0.1, 0.3)スラリーのアセトン溶媒中における分散安定性を評価するため、ゼータ電位の測定を行った。Fig. 1にI₂添加量とゼータ電位の関係を示す。なお、I₂の添加量は0~1.4 g・l⁻¹の範囲で検討した。その結果、BaTiO₃スラリーでは、I₂を添加することでゼータ電位が安定し、大きな正の電位を示すようになることが明らかとなった。これは、I₂を添加するとアセトンのエノール体との反応によりプロトンが生成し、このプロトンが粒子表面に吸着することによって考えられる^{5,8)}。このことから、同スラリーでは、I₂を添加することで泳動電着に適した分散安定性の高い浴になることが明らかになった。一方、Ba_{1-x}Sr_xTiO₃(x=0.1, 0.3)スラリーでは、I₂無添加でも比較的安定して大きなゼータ電位を示していた。一般に、多量のI₂添加は堆積物への着色(黄色)や堆積物の液垂れ発生なども引き起こすため、次節におけるこれらのスラリーを用いた製膜は、I₂無添加の条件で行った。

Fig. 1 Zeta potentials of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ slurry as a function of I₂ concentration.

○: x = 0, ◇: x = 0.1, □: x = 0.3

3.3 泳動電着条件の検討

ゼータ電位の測定結果から、BaTiO₃スラリーについてI₂を添加したアセトン浴で電着膜の作製を行った。その結果、同スラリーを用いたときは均一な電着膜が作製できなかった。一方Ba_{1-x}Sr_xTiO₃(x=0.1, 0.3)スラリーでは、I₂無添加の条件で電着膜を作製した結果、比較的良好な電着膜を作製することができた。Fig. 2に電着電圧を変化させたときのBST(x=0.3)スラリーを用いた電着膜の表面・断面形態を示す。その結果、これまで我々が検討してきたBST微粉末を用いて作製した電着膜と比較して、著しく膜質が向上したことが明らかとなった⁵⁾。また、その表面形態から電着電圧は100 V程度が最適であることが示唆された。Fig. 3に電着量と電着時間の関係を示す。100 V以上の高電圧での電着において、電着量と電着時間に比例関係が見られた。一方、低電圧の電着では電着量と電着時間に比例関係は見られないものの直線関係は見られた。これらより、電着量は電着時間によって制御することが可能であるが、電着電圧が高い方が電着量の制御が容易であることが示された。また、電着電圧が高くなるにつれて電着量も多くなる傾向が見られたことから、電着電圧によっても電着量を制御できることが明らかとなった。次に、電着量と膜厚の関係をFig. 4に示す。この結果から、電着電圧によらず電着量と膜厚にはほぼ比例関係があることがわかった。また、電着電圧が60 Vのときは電着時間が14 secと長くても膜厚が2.91 μmと比較的薄い膜が得られるが、電着電圧が高くなると製膜速度が速くなり、140 Vでの電着では4 secの電着時間で膜厚が2.53 μmになった。したがって、EPD法による薄膜作製を考えた場合、高電圧の電着では電着時間を短くする必要があると考えられる。

以上より、BST(x=0.1, 0.3)スラリーを用いた泳動電着によって膜厚が数 μmの比較的薄い膜を作製できることが明らかとなり、電着電圧、電着時間を変化させることにより膜厚を制御できることがわかった。

3.4 電着膜の評価

得られたBST電着膜について相を同定するため、X線回

Fig. 2 Surface [(i), (iii), (v), (vii)] and cross-section morphologies [(ii), (iv), (vi), (viii)] of BST ($x = 0.3$) films prepared by electrophoretic depositions with various deposition voltages: (a) 60 V [Thickness: 1.71 μm], (b) 80 V [Thickness: 2.86 μm], (c) 100 V [Thickness: 2.86 μm], (d) 120 V [Thickness: 2.42 μm]. Other conditions of the electrophoretic depositions were as follows. Sample concentration: 10.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, I_2 concentration: 0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Deposition time: 10 sec [(a)~(c)] and 4 sec [(d), (e)], Substrate: Cu.

As a reference, those of deposited BST ($x = 0.3$) films using fine particle are also shown in (e).

折測定を行った。Fig. 5にその結果の一例を示す。Fig. 5より、電着電圧、電着時間が異なる場合でも結晶構造に変化は見られず、全て正方晶のペロブスカイト型構造（空間群：

Fig. 3 Relationship between deposition amount and deposition time in BST ($x = 0.3$) films prepared by electrophoretic depositions with various deposition voltages: $\circ$: 60 V, $\square$: 80 V, $\diamond$: 100 V, $\triangle$: 120 V, ∇ : 140 V. Other conditions of the electrophoretic depositions were as follows. Sample concentration: 10.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, I_2 concentration: 0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Deposition time: 10 ~ 14 sec (60 ~ 100 V) and 4 ~ 8 sec (120 ~ 140 V), Substrate: Cu.

Fig. 4 Relationship between deposition amount and thickness in BST ($x = 0.3$) films prepared by electrophoretic depositions with various deposition voltages: $\circ$: 60 V, $\square$: 80 V, $\diamond$: 100 V, $\triangle$: 120 V, ∇ : 140 V. Other conditions of the electrophoretic depositions were as follows. Sample concentration: 10.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, I_2 concentration: 0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Deposition time: 10 ~ 14 sec (60 ~ 100 V) and 4 ~ 8 sec (120 ~ 140 V), Substrate: Cu.

$P4mm$) に帰属できた。また、Fig. 5に示したX線回折パターンから求めた格子定数を Table 1に示す。これより電着電圧や電着時間に格子定数が依存しないことがわかった。

EPD法で製膜した電着膜はただ粒子が堆積しただけのグリーンフィルムであり、膜密度が低いため、優れた誘電特性

の発現は期待できない。そこで、得られた電着膜に対して、温度、雰囲気（空気中あるいはアルゴンフロー）の条件を変えて熱処理を行った。なお、より高温で熱処理するため、基板としてCuではなく、より融点の高いNiを用いた。熱処理後のBST膜についてX線回折測定を行った結果、熱処理に

よる結晶構造の大きな変化はいずれの条件においても見られなかった。Fig. 6に幾つかの条件で熱処理したBST電着膜の表面・断面形態を示す。その結果、熱処理温度が高くなるにつれて、電着膜が若干緻密になる傾向が見られた。また、還元雰囲気下よりも空气中で熱処理するほうが緻密な膜となり、

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of BST ($x = 0.3$) films prepared by electrophoretic depositions with various deposition conditions: (a) 60 V, 10 sec, (b) 80 V, 10 sec, (c) 100 V, 10 sec, (d) 100 V, 12 sec, (e) 100 V, 14 sec. Other conditions of the electrophoretic depositions were as follows. Sample concentration: $10.0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, I_2 concentration: $0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, Substrate: Cu.

Table 1 Lattice parameters of electrophoretic deposition films with BST ($x = 0.3$) slurry. The deposition conditions were as follows. Sample concentration: $10.0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, I_2 concentration: $0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, Substrate: Cu.

Voltage/V	Time/sec	a/nm	c/nm	c/a
60	10	0.3981(2)	0.3985(3)	1.001
80	10	0.3984(2)	0.3985(1)	1.000
100	10	0.3978(1)	0.3981(3)	1.001
100	12	0.3979(1)	0.3980(1)	1.000
100	14	0.3983(1)	0.3984(1)	1.000

Table 2 Dielectric property of heat-treated dielectric films with BST slurry. The electrophoretic deposition conditions were as follows. Sample concentration: $10.0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, I_2 concentration: $0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, Deposition voltage: 80 V for $x = 0.1$ and 100 V for $x = 0.3$, Deposition time: 4 sec, Substrate: Ni.

Sample	Temp. / $^{\circ}\text{C}$ (Condition)	Capacitance density/ $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$	Dielectric constant/ —	Dielectric loss/ —	Leak current/ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
BST ($x = 0.3$)	700 (Air)	211	405	0.201	8.04×10^{-5}
BST ($x = 0.1$)	700 (Air)	56	240	0.275	1.22×10^{-5}
BST ($x = 0.1$)	1000 (N_2)	162	476	0.034	3.96×10^{-8}

Fig. 6 Surface [(i), (iii), (v)] and cross-section morphologies [(ii), (iv), (vi)] of dielectric films with BST slurry after heat-treatments. The heat-treatment conditions were (a) 700°C in Ar flow, (b) 1100°C under Ar flow and (c) 800°C in air. Other conditions of the electrophoretic depositions were as follows. Sample concentration: $10.0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, I_2 concentration: $0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, Deposition voltage: 100 V, Deposition time: 6 sec, Substrate: Ni.

亀裂の発生も見られず、膜質も著しく向上した。また、基板との密着性についても改善が顕著であった。

3.5 誘電特性

BST ($x = 0.1, 0.3$) スラリーを用いた電着膜について誘電特性を評価した結果を Table 2 に示す。その結果、空気中で電着膜の熱処理を行うよりも還元雰囲気下で熱処理を行った方がリーク電流の低減化が可能であり、BST ($x = 0.1$) スラリーを用いて電着電圧 80 V、電着時間 4 sec で作製した電着膜を 1000 °C (窒素フロー) で 15 min 熱処理後、500 °C (空気フロー) で 1 h リカバリーアニールを行った BST 膜は、膜厚 2.6 μm 、容量 162 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、比誘電率 476 の特性を示した。このような誘電特性は、我々が以前に評価した BST 微粉末を用いた電着膜⁵⁾と比較して容量、比誘電率ともに優れた値である。これは、分散試料に BST スラリーを用いたことで膜質が著しく向上したこと、また、電着基板に Ni 箔を用いたことで高温での熱処理が可能となり、膜がより緻密になったことに起因すると考えられる。

4 結 論

本研究では、製膜方法として泳動電着法に注目し、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST) スラリーを分散させた電着浴を用いて膜厚の薄い誘電膜の作製と誘電特性の評価を行った。その結果、BST ($x = 0.1, 0.3$) スラリーを用いた泳動電着では、電着電圧や電着時間を変えることで膜厚を制御できることが明らかとなった。また、熱処理を行うことで膜密度を改善できるこ

とがわかった。電着条件および熱処理条件の最適化を行った結果、分散試料に BST ($x = 0.1$) スラリーを用い、電着電圧 80 V、電着時間 4 sec の条件で作製した電着膜を、1000 °C、窒素雰囲気下で熱処理することにより、膜厚 2.6 μm 、容量 162 $\text{nF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、比誘電率 476、誘電損失 0.034、リーク電流 $3.96 \times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (10 V 印加) を示す良好な誘電特性をもつ BST 膜が得られることが明らかとなった。このような誘電特性は、既報の泳動電着法による BST 膜よりも優れた値である。

文 献

- 1) J. F. Scott, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **28**, 79 (1998).
- 2) T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato, and M. Nunoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4126 (1993).
- 3) C. Basceri, S. K. Streiffer, A. I. Kingon, and R. Waser, *J. Appl. Phys.*, **82**, 2497 (1997).
- 4) C. B. Parker, J. -P. Maria, and A. I. Kingon, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 340 (2002).
- 5) Y. Idemoto, M. Hoshino, N. Kitamura, N. Abe, and A. Ichiryu, *Hyomen Gijutsu*, in print.
- 6) H. Negishi, N. Koura, Y. Idemoto, and M. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4302 (1996).
- 7) Y. Idemoto, S. Yoshida, K. Ui, and N. Koura, *Electrochemistry*, **74**, 883 (2006).
- 8) N. Koura, T. Tsukamoto, H. Shoji, and T. Hotta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 1643 (1995).