Y₂O₃添加 ZrO₂ スパッタ膜の作製と評価

正員 小 沼 義 治 (信州大)
 准員 外 村 武 彦 (信州大)
 非会員 山 川 博 (信州大)
 非会員 中 尾 真 人 (信州大)
 正員 上 村 喜 一 (信州大)

1. 結 言

ジルコニア (ZrO₂) セラミックスは Si₃N₄ セラミックスなどと共に機械的強度に優れ、かつ耐食性が高く、室温における電気的絶縁性が高いなどの特性をもっている。一般に、純粋なジルコニアセラミックスは、焼結中、高温から低温域にかけマルテンサイト変態といわれる可逆的な相転移を起こすため、体積変化を生じ自己破壊する。そこで、ジルコニアセラミックスにおいては安定化剤としてイットリア (Y₂O₃)、カルシア (CaO)、マグネシア (MgO) などを添加させることにより体積変化を防ぎ、セラミックス材料として耐熱的安定性、耐衝撃性を向上させることが可能であり^{(1)~(3)}、現在、研究開発が行われている。

一方、イットリアを添加したジルコニア薄膜は、セラミックスの特性を生かした保護膜や絶縁膜、薄膜コンデンサ、超電導薄膜のパuffa層への利用⁽⁴⁾、高温下におけるジルコニアセラミックスのイオン導電性を利用した電界効果形トランジスタ素子⁽⁵⁾、リチウムと組合せた薄膜燃料電池への応用⁽⁶⁾が報告されている。しかしながら、これまでにジルコニア薄膜の作製に際して安定化剤の添加が、膜の諸特性に与える影響については詳細な報告がなされていない。そこで本研究では、高周波マグネトロンスパッタ法により安

定化剤としてイットリアを添加したジルコニア薄膜の作製を試みると共に、イットリアを添加した薄膜の結晶構造、ビッカース硬度、光透過率などの諸特性を調べた。

2. Y₂O₃ 添加 ZrO₂ 膜の作製

酸化物の薄膜化が容易な点や、所望の組成比の薄膜が得やすいなどの理由で、本実験では高周波マグネトロンスパッタ法により薄膜を作製した。用いた装置の概略を図1に示した。この装置は、下部電極 (直径 60 mmφ) にターゲットを設置し、高周波電力 60 W (13.56 MHz) を印加している。特別に高温までの昇温を行えるように設計された基板加熱用ヒータは、ターゲット直上約 5 cm の位置に設置されている。ターゲットには、ジルコニア粉末 (99.99%) および所定の比率のイットリア粉末 (99.99%) を混合し加圧成形後、空气中 1,100°C で 3 時間焼結したものを用い

図1 高周波マグネトロンスパッタ装置
 Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

Preparation and Characterization of Sputtered ZrO₂ Films Doped with Y₂O₃. By Yoshiharu Onuma, Member, Takehiko Tomura, Associate, Hiroshi Yamakawa, Non-member, Masato Nakao, Non-member & Kiichi Kamimura, Member (Faculty of Engineering, Shinshu University).

小沼義治：正員，信州大学工学部電気工学科
 外村武彦：准員，信州大学工学部電気工学科
 山川 博：非会員，信州大学工学部電気工学科
 中尾真人：非会員，信州大学工学部電気工学科
 上村喜一：正員，信州大学工学部電気工学科

表 1 ZrO_2 薄膜の作製条件
(Y_2O_3 : 0~12 mol%)

Table 1. Preparation conditions for ZrO_2 thin films (Y_2O_3 : 0~12 mol%).

反応室内圧力	約 0.6 Pa
高周波電力 (13.56 MHz)	約 60 W
電極間距離	5 cm
基板温度	650°C
作製時間	180 min, 60 min
使用基板	n-Si(100), 石英
使用ターゲット (Y_2O_3 添加量)	0.3, 6.9, 12 mol % (ZrO_2 : 1 mol に対し)

た。粉末の混合比は、ジルコニアに対しイットリアがそれぞれ 3, 6, 9 および 12 mol% となっている。作製した焼結体はいずれも乳白色を呈し、その表面には巨視的に明確な凹凸は観察されなかった。

ジルコニア薄膜の作製条件を表 1 に示した。低基板温度において作製したジルコニア薄膜は非晶質状態を示す傾向にあったので、結晶化を起こすに十分と思われる基板温度 650°C に設定し実験を行った。イットリア添加の制御は、さきに述べた焼結体ターゲットへの添加量により変化させた。一般に、基板と作製する膜の格子定数が一致している場合、良好な結晶性をもつ薄膜が得られる。立方晶ジルコニアの格子定数 5.139 Å と Si(100) 基板の格子定数が 5.12 Å がほぼ一致しているので、本実験においては、n-Si(100) 基板を用い、ジルコニア薄膜の結晶性および電気的特性の評価を行っている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

膜厚は表面粗さ計 (TALYSTEP) により測定した。イットリア添加が 3 mol%、たい積時間 180 分で約 470 nm の膜厚が得られ、この値から計算されるたい積速度は 2.6 nm/min であった。一方、イットリア添加が 9 mol% であるターゲットを用いたとき得られるたい積速度は 2.0 nm/min になり、イットリア添加量の増加に起因するたい積速度の減少が認められた。

3. 実験結果および評価

〈3・1〉 ZrO_2 薄膜の結晶性 作製した薄膜について、イットリアの添加量と結晶性の関係を調べた。

Si(100) 基板上に作製した膜の X 線回折ダイアグラムを図 2 に示した。2 θ =69°(400) などに見られる Si 基板からのピークは省略している。同図からわかるように、イットリア無添加の試料では 2 θ =28.2° 付近の単斜晶をもつジルコニアのピークが観察されており、単斜晶が膜中に存在していることが認められた。

図 2 Si 基板上に作製したジルコニア薄膜の X 線回折ダイアグラム

Fig. 2. X-ray diffraction diagrams for zirconia films on silicon substrates.

イットリアを添加した試料は 2 θ =28.2° のピークが存在しないことから、単斜晶は存在せず正方晶および立方晶の結晶構造のみ構成されていると考えられる。イットリア添加が 3 mol% である試料からの回折ピークはすべて正方晶ジルコニアのものと一致しており、この試料は正方晶をもつ多結晶構造であることがわかった。イットリア添加が 6 mol% および 9 mol% である試料については、結晶構造の正確な同定は困難であるが、イットリア添加が 12 mol% である試料のもつ結晶構造が立方晶であることを考えると、正方晶と立方晶の混在したものであると考えられる。

電子素子やセンサに应用する場合、Si 基板上の熱酸化 SiO_2 上に薄膜を作製することが要求される。そこで、石英基板 (SiO_2) 上にジルコニア薄膜を作製した。その X 線回折ダイアグラムを図 3 に示した。Si 基板を用いた場合と異なり、石英基板上の試料は、2 θ =34° および 73° 付近に存在する立方晶からの回折ピークが観察されなかった。観察されたその他の回折ピークは、Si 基板上に作製した試料と同様の結果が得られた⁽⁷⁾。

〈3・2〉 マイクロビッカースによる評価 一般的にバルク状のジルコニアセラミックスは、イットリアの添加により硬度が低下し、じん性が増すことが知られている。ジルコニア薄膜の機械的特性に関するイットリアの効果調べるために、マイクロビッカース硬度計を用いて機械的な強度を評価した⁽⁹⁾。マイクロビッカース硬度計のダイヤモンド圧子に 50 gf の荷重を

図 3 石英基板上に作製したジルコニア薄膜の X 線回折ダイヤグラム
Fig. 3. X-ray diffraction diagrams for zirconia films on quartz substrates.

加え、形成された圧こんを観察した。試料として、石英基板上に作製した薄膜（膜厚 4,000 Å）を用いた。なお、じん性の評価法は、セラミックスに加えたダイヤモンド圧子圧こんの四角に発生するクラックの長さから、材料の破壊じん性値を求める微小圧子圧入破壊法を用いた⁽¹⁰⁾。しかし、この方法はバルク材の場合のみ利用でき、薄膜の場合、定量的に破壊じん性値を求めることは難しい。そこで本実験では、定性的にじん性の度合を評価した。

まず、薄膜のビッカース硬度を試料に付けた圧こんの対角線の長さから概算した。その結果、試料によって変化が見られるものの、最大で $H_v=1,450$ の値が得られた。

次に、典型的な圧こんの SEM 写真を図 4 に示した。同図において、(a)図は 3 mol% のイットリアを添加した試料、(b)図は 9 mol% のイットリアを添加した試料、(c)図は石英基板のみの圧こんである。また写真では詳細が判別しにくいので、(a)～(c)図の圧こんの状態を模式図として示した。

石英基板のみの場合、破断したくぼみの形状が大きく、加圧したダイヤモンド圧子による基板表面の細かい破壊も発生している。しかし、イットリアを添加したジルコニア薄膜においては細かい破壊は発生せず、くぼみ周辺が滑らかである。また、イットリア添加が 3 mol% の試料と 9 mol% である試料の圧こんの大き

図 4 マイクロビッカース硬度測定におけるジルコニア薄膜の圧こん写真
Fig. 4. SEM photograph of zirconia films after microhardness measurement.

さを比較すると、イットリア添加量の多い試料がわずかながら小さくなっている。

以上から、イットリア添加量の増加によりじん性の変化があることが認められた。この変化は、ジルコニアセラミックスにイットリアを添加したバルク状の場合、外部からの衝撃により立方晶や正方晶から単斜晶への相転移に伴い結晶格子の体積増加が起こることにより、その衝撃を吸収し、じん性が増加するとされている⁽⁴⁾。本実験で作成された薄膜についても同様な現象が生じているものと考えられる。

〈3・3〉 ZrO_2 薄膜の光透過率 材料の基本的な電気的、光学的特性は、禁制帯幅によって決定される。そこで、石英基板上に作製したジルコニア薄膜から透過率を測定し、その結果から光学的禁制帯幅 (E_g) を算出した。透過率の測定に用いた測定装置は、光源である重水素ランプ、モノクロメータ、ホトダイオード、エレクトロメータ (KETHLEY 617 Programmable Electrometer) から構成されており、試料を透過した光をホトダイオードで検出した (図 5)。測定波長は、200～700 nm の範囲において 15 nm 間隔で変えた。透過率の計算はランバードの法則を用い校正を行っている⁽¹¹⁾。測定した透過率-波長特性を図 6 に示した。以上の方法により、イットリアの添加量に対する透過率、吸収端の変化を調べた結果、ともに添

図 5 光透過率の測定方法

Fig. 5. Experimental setup for photo transmission spectrum measurement.

Y_2O_3 : 6 mol%, 膜厚: 約 $0.2 \mu\text{m}$
図 6 石英基板上に作製したジルコニア
薄膜の透過率

Fig. 6. Transmission spectrum for zirconia films on quartz substrate.

加量によるその差異はほとんど認められなかった。可視光領域での透過率は 70% 以上あり、吸収端は波長 250 nm 付近の紫外域に観察された。イットリアの添加量が 6 mol% である試料に対する光子エネルギー $h\nu$ と吸収係数 $\sqrt{\alpha}$ の関係を図 7 に示した。同図から、光学的禁制帯幅を概算すると約 4.6 eV となる。更に、ほかの膜についても同様な測定を行っているが、前述のようにイットリアの添加による顕著な相違は見られなかった。本実験からジルコニア薄膜の単斜晶、正方晶、立方晶における結晶構造でその禁制帯幅がほぼ一定であることが考えられる。

〈3・4〉 ZrO_2 薄膜の電気的特性 FET 形酸素センサへの応用などを考慮した場合、Si 基板上の ZrO_2 薄膜の電気的特性について知ることが重要である。そこで本実験では、イットリアを添加したジルコニア薄膜を用いて MOS (Al- ZrO_2 -Si 構造) 素子を作成し、その電流-電圧特性を測定した。n 形 Si 基板表面上に膜厚約 1,500 Å のジルコニア薄膜を作製し、Si 基板裏面へはオーミック電極の形成のため Au-Sb を真空蒸着し、 ZrO_2 薄膜作製温度より低い 400°C で熱処理を

Y_2O_3 : 6 mol%, 膜厚: 約 $0.2 \mu\text{m}$

図 7 石英基板上に作製したジルコニア薄膜の光吸収特性

Fig. 7. Absorption spectrum for zirconia films on quartz substrate.

Y_2O_3 : $\blacktriangle$ 12 mol%, $\bullet$ 9 mol%, $\square$ 6 mol%,
 $\triangle$ 3 mol%, $\circ$ 0 mol%

図 8 Si 基板上に作製したジルコニア薄膜を用いた MOS 素子の電流-電圧特性

Fig. 8. Current-voltage characteristics of metal-zirconia-silicon diode.

行った。次いで、面積 0.4 mm^2 の Al 電極を膜表面に蒸着した。

図 8 にジルコニア薄膜上の Al 電極に正電位を印加し膜中を流れる電流を測定して得た電流-電圧特性を示した。膜中を流れる電流はイットリアの添加により増加した。この現象は、一般にイットリアを添加したジルコニアセラミックスにおいて、ジルコニウムとイットリウムとの置換による酸素空位の増加のため、イオン導電性が増すものとして知られている⁽¹²⁾。薄膜の場合も同様な現象によるものと考えているが、電導機構解明のため、更に詳細な実験が必要である。

4. 結 言

イットリアを添加したジルコニア焼結体をターゲットとして、高周波マグネトロンスパッタ法により作製

した ZrO_2 (Y_2O_3 : 0~12 mol%) 薄膜の X 線回折による結晶構造、ビッカース硬度、光透過率、電気的特性を測定し、イットリア添加効果を調べた。本研究において得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) イットリアを添加したジルコニア薄膜の結晶性は、本実験で設定した基板温度 650°C で多結晶膜となっている。

(2) 薄膜の結晶構造は、イットリア添加量の増加により単斜晶から立方晶へと変化した。この相変化は、バルクであるターゲットの X 線回折ダイヤグラムとほぼ一致する。

(3) マイクロビッカース硬度計により測定した薄膜の硬度は、約 $H_v=1,450$ となった。また、圧こんの形状観察から、安定化剤であるイットリアの添加効果による膜のじん性の向上が認められた。

(4) 光学的禁制帯幅は約 4.6 eV であり、イットリアの添加量に対する依存性は認められなかった。

(5) 電流-電圧特性から、イットリアの添加量の増加により導電性が増すことが確認された。

以上の結果から、ターゲットに含まれる安定化剤であるイットリア量を制御することで、バルクに近い硬度・強じん性、抵抗率をもつジルコニア薄膜が高周波マグネトロンスパッタ法により作製できることがわかった。

しかしながら、電子素子への応用を考えた場合、今

後更にイットリアの添加量が膜の抵抗率、誘電率などに与える影響を検討考察する必要があると思われる。

本研究の一部は昭和 63 年度文部省科学研究費の補助を受けた。
(昭和 63 年 12 月 16 日受付)

文 献

- (1) 浜野 編：ファインセラミックスハンドブック，p. 46 (昭 59) 朝倉書店
- (2) 小野・山本・角田・本村：「ジルコニアセラミックスの溶融塩中における耐食性」，三菱重工技報，25，230 (昭 63)
- (3) D. W. Liu, C. H. Perry & R. P. Ingel: "Infrared spectra in nonstoichiometric yttria stabilized zirconia mixed crystals at elevated temperatures", *J. Appl. Phys.*, 64, 1413 (1988)
- (4) Y. Onuma, K. Kamimura, K. Kunugi, M. Kubota, T. Tomura & M. Nakao: "Y-Ba-Cu-O thin films deposited on alumina substrates coated with YSZ", Abstracts of JSPA-MRS International Conference on Electronic Materials, p. 70 (1988)
- (5) Y. Miyahara, K. Tsukada & H. Miyagi: "Field-effect transistor using a solid electrolyte as a new oxygen sensor", *J. Appl. Phys.*, 63, 2431 (1988)
- (6) 足立・柴山・南 共編：「先端分野における材料技術」，化学増刊，104，94 (昭 59) 化学同人
- (7) H. Fukumoto, T. Imura & Y. Osaka: "Heteroepitaxial Growth of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) on Silicon", *Japan. J. Appl. Phys.*, 27, 1404 (1988)
- (8) Y. Kakiyama & S. Enomoto: IEEE Electron-Device, ED 86-63 (1986)
- (9) 吉沢 編：硬さ試験法とその応用，p. 30 (昭 42) 裳華房
- (10) 中東・瀬戸口・桐村・緒方・上条：「プラズマ CVD 法による高靱性セラミックス薄膜の作成」，日新電機技報，33，36 (昭 63)
- (11) 斉藤・白崎 編著：ニューセラミックスの時代，p. 72 (昭 61) 工業調査会
- (12) 斉藤：ジルコニアセラミックス，p. 109 (昭 58) 内田老鶴閣新社