エキシマレーザアブレーション法による Pb-Zr-Ti-O 強誘電体薄膜の作製

正員 黒木 啓 光 (熊本大)
正員 山形 幸 彦 (熊本大)
正員 池上 知 顯 (熊本大)
正員 蛭原 健 治 (熊本大)

Preparation of Ferroelectric Pb-Zr-Ti-O Thin Films by KrF Excimer Laser Ablation Technique

Hiromitsu Kurogi, Member, Yukihiro Yamagata, Member, Tomoaki Ikegami, Member, Kenji Ebihara, Member
(Kumamoto University)

Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) ferroelectric thin films were prepared using the excimer laser ablation technique. Optical emission of the PZT plasma plume was studied to understand the quantitative relation between the PZT film quality and the ablation plume plasma state. We identified the spectral lines originated in Pb, Pb⁺, Zr, Zr⁺, Ti, Ti⁺, O, O⁺, PbO, ZrO and TiO. These spectral intensities and dynamics have remarkable dependence on ambient O₂ pressure. The X-ray diffraction patterns showed that the PZT films prepared on MgO(100) substrate at 600°C and with a laser fluence of 2J/cm² have a perovskite - pyrochlore mixed structure. The condition of 13Pa oxygen pressure provided high quality perovskite films. The ferroelectric properties of the Au/PZT/Pt/MgO structure were studied. The PZT perovskite structure (00*l*) was obtained on Pt(200)/MgO(100) substrate at 650°C. Polarization-electric field curve for a PZT films with 200nm thickness showed a remanent polarization of 20 μC/cm² and a dielectric constant of 500.

キーワード：レーザアブレーション法，PZT，強誘電体，プラズマブルーム，分光スペクトル，ペロブスカイト

1. まえがき

強誘電体は、高誘電性、圧電性、焦電性といった特性を有し、表面波デバイス⁽¹⁾、パイロ検電器⁽²⁾など様々な分野で応用されている。特に近年では、情報素子の高集積化、高速化、高耐久化などの要求から、強誘電体の薄膜化を利用した不揮発性、高集積メモリなどの高機能性素子が注目され、応用研究が盛んに行われている。Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT)は、PbZrO₃と PbTiO₃とからなるペロブスカイト構造の強誘電体であり、Zr/Ti 比や温度変化にともない結晶構造が三方晶系、正方晶系、立方晶系と変化し、高い比誘電率(～10³)、残留分極性(～数十 μC/cm²)を示す。また高いキュリー温度を有することも特長の一つであり、現在最も注目されている材料の一つである。

PZT 薄膜の作製法には、CVD(Chemical Vapor Deposition)法⁽³⁾、ゾルゲル法⁽⁴⁾、レーザアブレーション法⁽⁵⁾⁽⁶⁾などが用いられている。これまでに、比誘電率 1000 以上、残留分極 20～50 μC/cm²の特性を持つ PZT 薄膜の作製が報告されている。しかしながら、結晶性の不揃いや結晶粒界の存在、

また PZT-電極界面での相互拡散等に起因するリーク電流、疲労による強誘電性の劣化等が問題として残されており、PZT 薄膜の実用化のためには、薄膜構成元素の組成制御および大幅な結晶性の改善を行う必要がある。特に Pb の堆積基板からの再揮発⁽¹⁾や酸素欠損は PZT 特性に影響する重要な問題であり、これらを抑制することが必要である。

レーザアブレーション法は他の方法に比べ(i)堆積速度が速い、(ii)ターゲット材料と薄膜との組成ずれが少ない、(iii)高圧力中での薄膜作製が可能である、(iv)低温基板上へ結晶性の優れた薄膜の作製ができる等の特長を有することから、PZT 薄膜の作製時の Pb の再揮発、酸素欠損を抑制することができ、最も高品位の薄膜を作製できる方法として期待されている。

レーザアブレーション法のプロセスについては、Amoruso らが分光学的手法を用いて、XeCl エキシマレーザを用いた、真空中と 20Pa の酸素中における PZT のアブレーションのターゲット表面からの各観測点におけるイオン、PbO、ZrO、TiO 等の酸化物の時間的振る舞いについて詳細な報告⁽⁵⁾を行っている。また Okada⁽⁷⁾らは YBCO 薄膜作成に

に関して、放射粒子の挙動を LIF で観測し、酸素ガス圧のアブレーションプラズマへの影響と析出薄膜との関連性について述べている。しかしながら、アブレーションプロセス自体はまだよく解明されておらず、プラズマブルームと PZT 薄膜との関連性の報告は少ない。またこれにより作製された PZT 薄膜も実用化に供する特性は得られていないのが現状である。

筆者らは、高品位な薄膜を作製するためのレーザアブレーションプロセス条件を明らかにするために、分光学的方法を用いて酸素雰囲気中における薄膜作製時のプラズマブルームの挙動を調べた。薄膜作製時に用いる雰囲気ガスの条件を種々変化させた場合のプラズマブルーム中における各分解種からの発光強度の時間特性を観測し、レーザ蒸発、気相中反応などの現象を調べた。PZT 薄膜を MgO 基板上に作製し、X 線回折によりペロブスカイト、パイロクロアなどの結晶成長状況を調べ、プラズマブルーム中における各元素の励起状態との関連性を検討した。また EPMA により、酸素ガス圧の変化にともなう薄膜中の各元素の組成比の変化を調べた。さらに、薄膜の強誘電性を確認するために Au/PZT/Pt/MgO 構造のキャパシタを作製し、Sawyer-Tower 回路を用いた分極-電界(P-E)特性およびリーク電流といった電気的特性の測定を行い、残留分極、比誘電率などを求めた。

2. 実験方法

図 1 に実験に用いた KrF エキシマレーザアブレーション装置を示す。薄膜作製には、ステンレス製チャンバ(φ 300mm)を用い、ターボ分子ポンプにより基底圧力 6.7×10^{-3} Pa まで排気した後、マスフローコントローラを用いて酸素ガスを導入した。

図 1 レーザアブレーション装置

Fig. 1. A schematic of the KrF excimer laser deposition system.

レーザアブレーションには KrF エキシマレーザ(Lambda Physik 製 LPX305icc, $\lambda = 248\text{nm}$, パルス幅 25ns, 最大出力 850mJ)を使用した。レーザは、真空容器中のホルダーに取り付けられたターゲット表面に対し 45° 傾いた方向から照射した。その時のプラズマブルームの発光を、ターゲット表面から垂直に成長するブルームに対して垂直に集光レンズを設置して分光器(Nikon P-250)に導き、高速光電子増幅管(浜松ホトニクス R955)により増幅した後、デジタルオシロスコープ(HEWLETT PACKARD 製 54504A)を介して 16 回の平均値をパーソナルコンピュータ(NEC PC-9801)にデータとして取り込んだ。この時の波長分解能は $\pm 0.015\text{nm}$ である。レーザ繰り返し周波数は、分光時 1 Hz、薄膜堆積時 5 Hz で行った。薄膜を堆積させる基板(MgO)は、ターゲットから 40mm 離れた位置にターゲット表面と平行に固定し、IR ランプを用いて $600 \sim 680^\circ\text{C}$ に加熱した。また、ターゲットは、レーザ照射の際に穿孔を生じ、作製する薄膜の特性に悪影響を及ぼすため、ステッピングモータにより 12 rpm で回転させ劣化を少なくした。

ターゲットには焼結法で作製した $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ を用いた。薄膜は MgO(100)基板上に堆積させた。レーザは $1.5 \times 5 \text{ mm}^2$ の面積にエネルギー密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$ で照射した。容器内酸素圧力を基底圧力($6.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$)から 13, 27, 53Pa (100, 200, 400mTorr) と変化させ、ターゲット表面からの距離 $d=0, 5, 10, 15\text{mm}$ の各点においてプラズマブルームの観測を行った。レーザアブレーション法による PZT 薄膜堆積条件を表 1 に示す。

表 1 レーザアブレーション法による PZT 薄膜の堆積条件

Table 1. Deposition conditions of PZT thin films for a KrF excimer laser deposition system.

Target	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$
KrF excimer laser	248nm
Energy density	$2\text{J}/\text{cm}^2$
Repetition rate	5Hz
Ambient gas	O_2
Total pressure	13~53Pa (100~400mTorr) (base: $6.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$)
Substrate	MgO(100)
Substrate temperature	$600 \sim 680^\circ\text{C}$
Target-substrate distance	40mm
Deposition time	30min

作製した薄膜の評価には、EPMA および X 線回折装置を用い、薄膜の組成・結晶成長状況を調べた。また薄膜の電気的特性を計測するため下部電極 Pt と上部電極 Au を用いた Au/PZT/Pt/MgO 構造のキャパシタを作製し、リーク電流および Sawyer-Tower 回路(測定周波数: 1kHz)を用いた分極-電界(P-E)特性の測定を行った。

図2 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ プルムの発光スペクトル
Fig. 2. Emission spectra of PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ plume.

表2 PZT プルムの発光から同定した波長
(エネルギー密度: 2 J/cm²)

Table 2. The identified spectral lines of the PZT plasma plume produced by KrF excimer laser.
(laser energy fluence: 2 J/cm²)

Species	Identified wavelength (nm)					
Pb	405.78	722.91				
Pb ⁺	515.58	634.50				
Ti	400.60	400.90	401.54	403.05	405.81	406.03
	415.10	415.96	418.87	430.11	430.59	442.71
	445.53	445.74	453.56	461.73	464.52	471.02
	488.51	496.86	498.17	499.11	500.72	501.42
	501.62	502.56	503.65	506.47	512.04	517.37
	521.04	521.97	522.50	551.45	609.12	612.62
	625.81	626.11	629.81	630.38	631.22	631.80
	635.92	638.14	641.91	649.77	654.63	701.09
	728.17	730.71	736.66			
Ti ⁺	430.19	435.08	439.58	480.54		
Zr	401.23	404.36	406.15	409.05	415.26	424.17
	424.26	468.78	468.84	507.83	511.52	566.45
	568.09	612.19	612.74	614.32	632.13	640.70
	643.90	644.57	645.76	647.02	649.31	
Zr ⁺	404.87	405.03	414.92	631.35		
O	496.88	632.47				
O ⁺	406.99	408.51	485.68			
TiO	634.49	648.91				
[PbO]	638.24					
[ZrO]	715.29					

3. 実験結果および検討

〈3.1〉 分光特性 図2に観測された PZT プルムの分光スペクトル (400~500nm) の代表例を示す。これらの分光結果を基に、PZT 構成元素の Pb, Pb⁺, Zr, Zr⁺, Ti, Ti⁺, O, O⁺,

図3 原子線、酸化物の発光の時間波形
Fig. 3 The temporal spectral intensity evolution.

PbO, ZrO, TiO の波長を同定した。その結果を表2に示す。Ti⁺, TiO については強い発光が観測されたが他の構成元素については比較的弱い発光しか確認されなかった。Ti の電離電圧 (6.82eV) に比べて Zr, Pb の電離電圧 (Zr: 6.84eV, Pb: 7.42eV) が高いことが一つの理由と思われる。

同定した波長の中から、Pb(405.78nm), Pb⁺(515.58nm), Zr(468.78nm), Zr⁺(414.92nm), Ti(453.56nm), Ti⁺(430.19nm), TiO(648.91nm), PbO(638.24nm), ZrO(715.29nm)の比較的強い9つのスペクトルを選出し、酸素雰囲気ガス圧および分光観測点を変えた場合のスペクトル強度の時間特性を調べた。分光スペクトルの代表的な時間変化(Ti: $\lambda=453.56\text{nm}$, TiO: $\lambda=648.91\text{nm}$ の場合)を図3に示す。このプラズマプルムはレーザエネルギー密度 2J/cm² で生成し、チャンバ内圧力を $6.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 13, 27, 53Pa と変化させており、観測位置は $d=10\text{mm}$ である。図3より、酸素雰囲気中で Ti 原子, TiO 酸化物の発光強度が大きく異なることに気付く。また酸素圧を 13Pa 以上に増加するに従って、発光強度のピーク値およびピークの生ずる時刻が変化している様子も観測される。

ターゲットよりアブレートされ、放出された原子、イオンはチャンバ内に導入された酸素ガスと衝突、励起等の反応を起こす。基底圧力下と酸素雰囲気中における発光強度の違いは、ターゲットより放出された Ti 原子, TiO 酸化物が酸素分子と衝突し、励起されることにより発光強度を増しているものと思われる。Sakeek ら⁽⁸⁾も YBa₂Cu₃O₇ 薄膜作製時の Ba 元素と YO 酸化物の観測で同様のことを示している。また彼らは、酸素導入による高速プラズマの封じ込めとクーリングにより衝突が起こりやすくなることも示している。O₂ 圧力の 13~53Pa に見られる発光強度ピークの時間遅れは、圧力の増加に伴いアブレート原子など酸素ガスと

の衝突が盛んになり、励起種の飛翔速度が減少しているためである。また発光強度のピーク値が酸素ガス圧の増加に伴い最大値を示した後減少しているが、これは衝突に伴う励起エネルギーの遷移による励起発光種の減少および原子、イオンについては式(1)~(3)のような酸化物形成により原子、イオンの励起種が減少しているものと思われる。

図3(a)と(b)を比較すると、Tiのピーク値の最大値が13Paで現れているのに対しTiOは27Paで最大となっている。これは、Ti原子、イオンと酸素の結合によりTiOが新しく形成され、酸素ガス圧の増加によるTi原子、イオンからのTiO励起種の形成量の増加分がターゲット表面からの放出分に加わったためだと思われる。また雰囲気ガスである酸素を100%アルゴンに置換し、ターゲットから直接放出されるTiO、PbO、ZrO酸化物の発光強度の振る舞いを調べた。その結果アルゴンガス中では、ガス圧増加に伴う酸化物の発光強度の減少が酸素ガス中よりも著しいことが確認された。このことから、酸素ガス圧中においては、式(1)~(3)に示す酸素との気相反応による酸化物の形成が行われていることが確認された。

図4は、Ti I (453.56nm)の $d=0, 5, 10, 15\text{mm}$ の各点におけるスペクトルの時間波形である。酸素圧力は13Paである。スペクトル強度のピークを示す時刻が観測位置によってずれていることがわかる。観測点と発光強度ピークの時間遅れの関係から求めた、各観測点における飛翔速度を図5に示す。図中には同時にTiO(648.91nm)の結果も示している。飛翔速度は、酸素圧力の増加によって減少し、またターゲット表面から遠ざかるに従って減少していることがわかる。 $d=5\text{mm}$ で $4 \sim 6 \times 10^3\text{m/s}$ 、 $d=15\text{mm}$ で $1 \sim 2 \times 10^3\text{m/s}$ であった。

各原子について飛翔速度を比較してみると、他の質量分析計等による実験⁽⁵⁾で観測されている原子種による大きな

図4 様々な観測位置におけるTi原子線のスペクトルの時間波形

Fig. 4 Time-resolved special intensity of Ti I for various distances from target surface.

図5 Ti原子およびTiO酸化物の平均飛翔速度の酸素圧力依存性

Fig. 5 The dependence of the average velocity for Ti atom and TiO oxide on the distance from the target surface.

違いは観測されなかったが、酸化物についてはTiOと同様に、 $d=5\text{mm}$ で $3.5 \times 10^3\text{m/s}$ 、 $d=15\text{mm}$ で $0.9 \times 10^3\text{m/s}$ と比較的遅い速度であることが観測された。原子種による違いが観測されないのは、レーザエネルギー密度が 2J/cm^2 とレーザアブレーション法の中では比較的低く、また発光強度の観測点がターゲット表面から $0 \sim 15\text{mm}$ と近いと思われる。アブレーションの爆発モデル^{(9), (10)}中の熱的蒸発に起因する速い速度成分が観測されており、質量や電荷による影響が現れていないと思われる。また実験結果から得られた観測距離と時間の関係は、*shock model*や*drag model*⁽¹¹⁾で示される初期段階の曲線にほぼ一致した。

<3.2> 薄膜特性 ここでは、MgO基板上に作製したPZT薄膜の組成および結晶性を検討する。薄膜は、基板温度 600°C 、ターゲット-基板間距離 40mm で作製した。レーザエネルギー密度は 2J/cm^2 とした。膜の堆積速度と、レーザエネルギー密度はほぼ比例し、レーザエネルギー密度を増加することにより、膜の堆積速度は増加する。また、レーザエネルギー密度をある程度以上に保つことにより、膜の組成をターゲットの組成に近づけることができる。しかし、レーザエネルギー密度の増加による過度な堆積速度の増加は膜の結晶性に悪影響を与え、またターゲットからの微粒子の放出も問題となる。これらを考慮すると、今回の実験ではレーザエネルギー密度 2J/cm^2 が最適条件であった。薄膜堆積中のチャンバ内酸素圧力を基底圧力($6.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$)、13, 27, 53Paとし薄膜を作製した(表1)。

図6はEPMAにより観測したPZT薄膜のPb, Zr, Tiの組成比と雰囲気ガス圧の依存性を示したものである。図に見られるように酸素圧を13Pa以上とした場合は、ターゲットの組成比とほぼ等しくなっているが、酸素を導入していない基底圧力中における堆積膜にPbの欠損が見られる。PZT薄膜の作製においてはPbおよび酸素の欠損が薄膜の特性を劣化することが分かっている。特に堆積膜からのPbの

図6 PZT 薄膜組成比の酸素圧依存性
(基板温度 600°C, $d=40\text{mm}$)

Fig. 6 Stoichiometric composition of PZT thin films deposited at various oxygen pressures.
(substrate temperature 600°C, $d=40\text{mm}$)

再揮発⁽¹²⁾は膜特性を支配する重要な問題である。EPMA による測定結果は薄膜堆積中に酸素を導入することにより Pb の欠損が抑制されることを示している。酸素ガスの導入が Pb の揮発抑制に有効なことは、Amoruso ら⁽⁵⁾によっても報告されている。酸素の導入により Pb が低蒸気圧の PbO となることにより揮発が抑制されていると思われる。

Pb の欠損は堆積中の揮発とアニール中の揮発が考えられる。Wu ら⁽¹³⁾は、堆積中の揮発は温度の上昇とともに増し、Pb 欠損の原因となることを示している。堆積中とアニール中との酸素の導入による Pb の揮発に与える影響を調べるために、堆積を基底圧力にて行いアニール中に酸素を導入したものと、堆積中に酸素を導入しアニールを基底圧力中で行ったものとを比較した。その結果、後者は Pb の欠損が少なかったのに対して、前者は酸素を導入した場合と比較して Pb が 90% 以上欠損していることが明らかになった。

次に圧力を変化して作製した PZT 薄膜の X 線回折結果を図 7 に示す。この結果から、酸素ガス圧を 13Pa とした時に最も PZT(001)配向した構造を示す信号が確認された。基底圧力中で作製された膜は、EPMA の結果で示した様に、Pb が極度に不足しているためペロブスカイト構造への結晶化が困難になっている。酸素ガス圧を 27Pa へ増加すると PZT(111)が成長し PZT(001)と混在している。さらに 53Pa へ増加するとペロブスカイトのピークが消失している様子が伺える。

この結果を、我々は <3.1>で観測した各元素の励起状態と関連付け検討した。図 4 から、基板位置の $d=40\text{mm}$ においては発光励起種はそのほとんどが基底状態に戻るが、一部は励起状態のまま基板に到達すると思われる。酸素ガス圧 13Pa の場合は、図 3、図 5 に見られるように発光強度も大きく、飛翔速度も 27Pa 以上の酸素圧中に比べて速い。そのために基板に到達する励起種の数も多く、結晶性に影響す

図7 PZT 薄膜の X 線回折パターン
の酸素圧力依存性
(基板温度 600°C, $d=40\text{mm}$)

Fig. 7 The X-ray diffraction spectra of the PZT films prepared on the MgO at various O_2 pressures.
(substrate temperature 600°C, $d=40\text{mm}$)

ると思われる。Okada ら⁽⁷⁾が述べたように、ブルームの進展距離は酸素ガス圧およびレーザエネルギー密度と密接に関係している。進展距離と基板の位置関係により、基板に入射する粒子の密度、エネルギー等が変化し、析出薄膜の特性が大きく影響される。彼らの報告によれば、レーザエネルギー密度 $0.9\text{J}/\text{cm}^2$ 、ターゲットー基板間距離 35mm において、ブルームは 13Pa では基板位置を越え、また 100Pa では基板直前で進展が止まり、33Pa で最も優れた超伝導特性を示す YBCO 薄膜を得ている。このようにターゲットー基板間距離、レーザエネルギー密度、酸素ガス圧と析出薄膜の特性は密接に関連しており、一つの条件を変化させることにより他の条件にも影響を及ぼす。今回の我々の実験条件では 13Pa, 27Pa はアブレートされた粒子が十分なエネルギーを保ったまま基板に到達している圧力である。特に 13Pa では、ブルームの分光計測で得られたように励起粒子が最も多く基板に到達し、その結果として最も結晶性の良い PZT 薄膜が得られたと思われる。

酸素ガス圧と膜質の関係においては、酸素ガス圧の変化による堆積速度の変化の影響も考えなければならない。我々の測定では、酸素圧を 13Pa から酸素圧 27Pa へ増加させた場合の堆積速度の変化による膜厚変化分は、結晶性の劣化による膜厚増加分を加えて数%から十数%であった。この結果により酸素圧の変化による堆積速度の変化が結晶性に与える影響もあると思われる。

EPMA および X 線回折の結果から MgO 上で PZT(00 λ)膜を堆積する最適酸素ガス圧は 13Pa 付近と思われる。

<3.3> 薄膜の電気的特性 PZT 薄膜の電気的特性を調べるために、Pt を下部電極とした PZT/Pt/MgO 構造の薄膜を作製した。PZT を Pt 上に堆積する場合は MgO に直接堆積する場合と比較して、Pt の結晶性が PZT の結晶性に影響を及ぼす。Pt(200)電極はレーザアブレーション法を用いて、レーザエネルギー密度 4J/cm²、基底圧力(6.7×10⁻³Pa)、基板温度 600℃で得ることができた。Shimizu ら⁽¹⁴⁾は Pt 下部電極を(111)配向に制御することにより、PZT(111)を作製している。我々は、(00 λ)配向の YBCO や LSCO 薄膜と PZT 薄膜とのヘテロ構造膜の作製を目的とし、YBCO と格子定数の近い Pt(200)電極上に、(00 λ)配向 PZT 膜の作製を試みた。

PZT/Pt/MgO 薄膜の配向性を調べるために、PZT 堆積温度を変化させて X 線回折測定を行った。MgO 基板上に作製した PZT 薄膜の X 線回折結果を基に、レーザエネルギー密度は 2J/cm²、酸素ガス圧は 13Pa で行った。図 8 には PZT/Pt/MgO 薄膜の X 線回折パターンの基板温度依存性を示す。図 8 に示すように、基板温度が 615→630→650℃と上昇するにつれて、パイロクロア相および PZT(111)が減少し、PZT(001)、(002)のピークが増加していることがわかる。さらに 680℃では、ZrO₂(111)のピークが現れている。

図 8 PZT/Pt/MgO 薄膜の X 線回折パターンの基板温度依存性
(酸素圧力 13Pa, $d=40\text{mm}$)

Fig. 8 The X-ray diffraction spectra of PZT films prepared on the Pt/MgO at various substrate temperatures. (O_2 : 13Pa, $d=40\text{mm}$)

図 9 PZT/Pt/MgO 薄膜表面の SEM 像 (膜厚: 200nm)
Fig.9 SEM image of PZT/Pt/MgO thin film.
(PZT film thickness : 200nm)

図 9 に、PZT 膜をレーザ繰り返し周波数 5Hz、堆積時間は 30 分、基板温度 650℃、酸素ガス圧 13Pa 中で作製した PZT/Pt/MgO 薄膜の表面 SEM 像を示す。図から PZT(001)を示すと思われる結晶粒が観察できる。他のパイロクロア相を示す膜については表面が粗く、また ZrO₂ 相を示す膜は表面が平らな様子が観察された。

次に、630℃と 650℃で作製した膜について P-E 特性とリーク電流を測定した。上部電極に Au 電極 ($\phi 200\ \mu\text{m}$) を真空蒸着法により作製し Au/PZT/Pt/MgO キャパシタ構造とした。PZT の膜厚は約 200nm である。図 10 (a)に 630℃、図 10 (b)に 650℃で作製した膜の分極-電界 (P-E) 特性を示す。

図 10 Au/PZT/Pt/MgO 薄膜の P-E ヒステリシスループ (a)基板温度 630℃ (b)650℃
(PZT 膜厚: 200nm, 測定周波数: 1kHz)

Fig. 10 P-E hysteresis loops of the Au/PZT/Pt/MgO films, (a)substrate temperature: 630℃ (b)650℃
(PZT thin film thickness : 200nm, 1kHz)

図 11 Au/PZT/Pt/MgO 薄膜の電界-電流特性
(膜厚: 200nm, 直流バイアス: 1~15V)

Fig. 11 Current-electric field characteristics of
Au/PZT/Pt/MgO films.
(thickness: 200nm, DC-bias: 1~15V)

P-E 測定は Sawyer-Tower 回路により測定周波数 1kHz で行った。図 10 (a), (b)においてヒステリシスが確認される。630°Cで作製した膜は、ヒステリシス、残留分極等が小さく、膜の強誘電特性が良くないことがわかる。図 8 の X 線回折結果においてパイロクロア相が発達していることから判断できる。図 10(b)においては残留分極 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、比誘電率約 500、抗電界約 400kV/cm の特性が得られた。

図 11 にはこの 2 種類の膜の電流-電界(I-E)特性を示す。630°Cで作製した PZT のリーク電流が電界の増加に対しても、変化しないのに対し、650°Cで作製した膜には電界の増加に伴うリーク電流の増加が観測された。630°Cにおいては、膜の結晶性が悪く、誘電率の低い絶縁膜ができていると思われる。650°Cにおいては、P-E 特性からも確認できるように、強誘電性を示す結晶性の良い膜ができているため、結晶粒界から電流がリークしているものと思われる。

今回作製した薄膜の膜質をこれまでに報告されているアブレーション法による結果^{(6),(12)}と比較するとペロブスカイト構造を表す X 線回折ピークはほぼ同様の結果が得られている。電気的特性に関しては残留分極、誘電率は Kidoh⁽⁶⁾らの示した残留分極 $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、比誘電率 100~800 と比較しても $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、500 と良好な値を示したが、抗電界が 400kV/cm と大きな値になった。これは薄膜の結晶性がまだ完全でないことによるものと思われる。下部電極作製時の基板温度を制御し PZT との格子定数の整合を取ることや、酸化物下部電極の採用、バッファ層の挿入などによる疲労特性の改善、相互拡散の防止などにより改善できるという指針が得られている。現在、YBCO、LSCO 等の酸化物電極の採用による PZT 薄膜の膜質改善に着手している。

4. むすび

レーザアブレーション法による $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ 強誘電体薄膜の作製および薄膜作製時のプラズマの分光学的観測を行

い、作製条件が薄膜に与える影響を調べた。その結果、以下のことがわかった。

(1) アブレーション時のプラズマブルーム中の発光を観測し、 $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ の構成元素である Pb, Zr, Ti, O それぞれの原子、イオンおよび PbO, ZrO, TiO などの酸化物を同定した。またそれらの発光強度と酸素ガス圧との依存性や飛翔速度を明らかにした。

(2) 酸素ガス圧が MgO 基板上における PZT 薄膜の結晶性に与える影響を調べた。その結果、レーザエネルギー密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 、基板温度 600°Cにおいて、ガス圧 13Pa の時に、PZT(001)配向の結晶性が得られた。

(3) Au/PZT/Pt/MgO キャパシタ構造の P-E 特性を調べた。その結果、レーザエネルギー密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 、酸素ガス圧 13Pa、基板温度 650°C、膜厚 200nm において、比誘電率 500、残留分極 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 400kV/cm の強誘電性が得られた。

(4) 650°Cで作製した PZT 薄膜の直流 I-E 特性と 630°Cで作製した膜の特性とを比較した結果、630°Cの膜は電界の増加によるリーク電流の増加が見られなかったのに対し、電界の増加に伴うリーク電流の増加が見られた。これは 650°Cで PZT 薄膜が(001)配向に結晶化していることによる粒界からのリーク電流と思われる。

(3), (4)の結果から、下部電極 Pt 上における PZT 薄膜の c 軸配向最適基板温度は 650°Cであることが分かった。

今回の実験により、アブレーションによる PZT プラズマブルーム中の励起種の発光強度、飛翔速度と、雰囲気ガス圧力との関係が明らかになった。また発光強度が最大となる酸素圧力中において、結晶性の良い薄膜が得られたことから、アブレートされた元素の励起エネルギーと薄膜の結晶性との関連性を検討した。レーザアブレーション法においては、堆積面積の大幅増加が今後の課題である。今回行ったようなプラズマブルームの観測により、ブルーム中での各元素の状態と堆積した薄膜の膜質との関連性が明らかになればターゲット-基板間距離、レーザエネルギー密度、雰囲気ガス圧力などの作製条件の最適化を行う上で、有効な手段となりうる。

本研究は九州電力(株)熊本支店との共同研究として行われ、研究に対して御支援いただいた井上暢忠氏に感謝の意を表す。本研究を行うにあたり実験に御協力いただいた大学院生篠原賢治君に謝意を表す。

(平成 8 年 11 月 21 日受付, 平成 9 年 2 月 20 日再受付)

文 献

- [1] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda: "Preparation of c-axis oriented PbTiO_3 thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties", J. Appl. Phys., **60**, 361~367 (1986)
- [2] K. Kushida and H. Takeuchi: "Piezoelectricity of c-axis oriented PbTiO_3 thin films", Appl. Phys. Lett., **50**, 1800~1801 (1987)
- [3] H. Miki and Y. Ohji: "Uniform ultra-thin $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ films formed by metal-organic chemical vapor deposition and their electrical

- characteristics", Jpn. J. Appl. Phys., **33**, No.9B, 5143~5146 (1994)
- [4] E. Tokumitsu, R. Nakamura, K. Itani and H. Ishiwara: "Film quality dependence of adaptive-learning processes in neurodevices using ferroelectric $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) films", Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 1061~1065 (1995)
- [5] S. Amoruso, V. Berardi, A. Dente, N. Spinelli, M. Armenante, R. Velotta, F. Fuso, M. Allegrini and E. Arimondo: "Laser ablation of $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ target: Characterization and evolution of charged species", J. Appl. Phys., **78**, No.1, 494~504 (1995)
- [6] H. Kidoh, T. Ogawa, H. Yashima, A. Morimoto and T. Shimizu: "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films on Si substrate by laser ablation", Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 2965~2967(1992)
- [7] 岡田龍雄, 前田三男「レーザーアブレーション法における放出粒子挙動のレーザー分光計測」, 応用物理学会, 第62巻, 第12号, 1221~1224 (1993)
- [8] H. F. Sakeek, T. Morrow, W. G. Graham and D. G. Walmsley: "Emission studies of the plume produced during $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ film production by laser ablation", J. Appl. Phys., **33**, 1138~1144 (1994)
- [9] 森本章治・清水立生「レーザーアブレーションによる光磁気記録用ビスマス置換希土類-鉄ガーネット薄膜の作製」, 応用物理学会, 第64巻, 第3号, 220~225 (1995)
- [10] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam and J. B. Wachtman: "Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high T_c superconducting films", Appl. Phys. Lett., **52**, No.14, 1193 ~ 1195(1988)
- [11] Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler: "Pulsed laser deposition of thin films", JOHN WILEY & SONGS, INC., 148(1994)
- [12] S. Otsubo, T. Maeda, T. Minamikawa, Y. Yonezawa, A. Morimoto and T. Shimizu: "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ films by laser ablation", Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L133~L136 (1990)
- [13] N. J. Wu, A. Ignatiev, A. Mesari, H. Lin, K. Xie and H. Shih: "Heterostructures of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ on MgO substrate prepared by pulsed laser ablation", J. Appl. Phys., **32**, No.11A, 5019 ~ 5023 (1993)
- [14] M. Shimizu, M. Sugiyama, H. Fujisawa and T. Shiosaki: "Control of orientation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films using PbTiO_3 buffer layer", Jpn. J. Appl. Phys., **33**, No.9B, 5167~5171 (1994)
- [15] K. Ebihara, H. Kurogi, Y. Yamagata, T. Ikegami and B. Y. Tong: "Optical emission study of the laser plasma plume produced during Y-B-C-O superconducting and Pb-Zr-Ti-O ferroelectric film preparation", Proceedings of 12th International Symposium on Plasma Chemistry, Minneapolis, Vol. 4. 2083~2088 (1995)
- [16] H. Kurogi, Y. Yamagata, K. Ebihara, T. Ikegami and B. Y. Tong: "Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films by KrF excimer laser ablation", Proceedings of Symposium on Plasma Science for Materials, **8**, 57~61 (1995)

黒木 啓光

(正員) 1967年6月4日生。92年3月熊本大学大学院電気情報工学研究科修士課程修了。同年4月九州電力(株)入社。主として、配電設備の保守および運用業務に従事。95年4月熊本大学大学院自然科学研究科博士課程に入学、現在に至る。強誘電体薄膜作製プロセスの開発、強誘電体の応用などに関する研究に従事。応用物理学会会員。

山形 幸彦

(正員) 1962年10月2日生。91年3月九州大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。同年4月熊本大学工学部電気情報工学科助手, 95年5月同大学助教授, 現在に至る。工学博士。この間、プラズマレーザによる薄膜作製プロセスの開発、レーザ応用プラズマ計測、高温超電導体の応用などに関する研究に従事。93年電気学会論文発表賞B受賞。応用物理学会会員。

池上 知顯

(正員) 1955年9月1日生。80年3月九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月同大学工学部電気工学科助手, 88年4月熊本大学工学部電気情報工学科助手, 90年2月同助教授, 現在に至る。レーザ誘導放電、酸化物高温超電導体作製プロセスの開発、高温超電導体の応用などに関する研究に従事。工学博士。応用物理学会, プラズマ・核融合学会会員。

蛭原 健治

(正員) 1941年10月27日生。67年3月九州大学大学院修士課程修了。同年大阪市立理学部助手。69年山口大学工学部講師。75年4月熊本大学工学部助教授, 84年2月同教授, 現在に至る。高温超電導薄膜作製プロセスの開発と超電導の応用, プラズマプロセス工学。工学博士。電子情報通信学会, 応用物理学会, 静電気学会, 日本物理学会, MRS学会会員。