Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜のウェットエッチングにおけるダメージの LaNiO₃ 導電性酸化物薄膜による低減

非会員 小林 健* 非会員 近藤 龍一**
正 員 一木 正聡* 正 員 前田龍太郎*

Reduction of Damage in PZT Thin Films Derived from Wet Etching with LaNiO₃ Conductive Oxide Thin Films

Takeshi Kobayashi*, Non-member, Ryuichi Kondou*, Non-member, Masaaki Ichiki*, Member, Ryutaro Maeda*, Member

We have investigated the degradation of ferroelectric property of Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) thin films derived from wet etching of PZT thin films. We have also investigated the reduction of the degradation with LaNiO₃ (LNO) thin films as a buffer layer between Pt and PZT thin films. The polarization and dielectric constant of the PZT thin films were reduced to about 70% through wet etching. It has found that the degradation can be avoided with LNO thin films.

キーワード：ウェットエッチング，ダメージ，PZT 薄膜，導電性酸化物薄膜

Keywords：wet etching, damage, PZT thin film, conductive oxide thin film

1. 緒 言

Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 薄膜は高い圧電定数を有することから、様々な圧電 MEMS デバイスに用いられている⁽¹⁾。PZT 薄膜はウェットエッチング⁽²⁾、ドライエッチング⁽³⁾、いずれの方法によってもエッチングが可能である。しかしながら、ドライエッチングは環境負荷の大きい塩素系のガスを使用すること、装置のコストがかかるという点に問題がある。一方、ウェットエッチングはパターン精度こそドライエッチングに劣るがエッチレートが高い、電極に用いられる Pt との選択性が高いという点で有利であり、デバイスの要求寸法によってはウェットエッチングの方が適切といえる。

ドライエッチングにおいては、エッチングによるダメージが PZT 薄膜の強誘電特性を低下させるが⁽⁴⁾、電極に導電性酸化物薄膜を用いることで特性低下を低減可能である⁽⁵⁾。本研究ではウェットエッチングによるダメージが PZT 薄膜の強誘電特性に与える影響、および導電性酸化物薄膜によるその低減について検証した。PZT 薄膜のウェットエッチング前後の強誘電特性の変化について、導電性酸化物薄膜

である LaNiO₃ (LNO) 薄膜の有無による違いを調べた。

2. 実験内容

4 インチ Si ウエハを熱酸化し、下部電極として、Pt(175 nm)/Ti(5 nm) 薄膜をスパッタで形成した。さらに、導電性酸化物薄膜として LaNiO₃ (LNO) 薄膜をスパッタで形成した。続いてゾルゲル法によって厚さ 3.2 μm の PZT 薄膜を形成した⁽⁶⁾。最後に上部電極として LNO 薄膜、Pt/Ti 薄膜をスパッタで形成し、Pt/LNO/PZT/LNO/Pt/Ti 多層構造を得た。LNO 薄膜がない多層構造も作製した。以下、LNO 薄膜がある場合のサンプルを PZT-L、ない場合を PZT-P と記す。

多層構造上に直径 1 mm の円形のフォトレジストマスクを形成し、上部 Pt 薄膜を Ar イオンでドライエッチング、上部 LNO 薄膜を希塩酸でウェットエッチングした。その後、フォトレジストを酸素プラズマによるアッシングで除去した。続いて直径 1.04 mm の円形のフォトレジストマスクを形成し、PZT 薄膜を硝酸とフッ酸を混合した水溶液によって 1 分間ウェットエッチングした。続いて下部 LNO 薄膜を希塩酸でウェットエッチングした。フォトレジストマスクをアセトンで除去し、さらにアッシングを行った。なお、LNO 薄膜のエッチングは PZT-L に対してのみ行った。

以上のプロセスにおいて作製した円形のキャパシタについて、上部電極エッチング用フォトレジストマスクのアッシングによる除去後 (Step1)、下部電極エッチング用フォトレジストのアセトンによる除去後 (Step2)、続いて行ったア

* 産業技術総合研究所
〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-2-1 namiki, tsukuba, ibaraki 305-8564
** 太陽誘電 (株)
〒370-3347 群馬県高崎市巾中町 5607-2
Taiyo Yuden Co. Ltd.
5607-2 nakamurotacho, takasaki, gunma 370-3347

ッシング後 (Step3) にそれぞれ強誘電特性を強誘電特性評価システム (FCE-1, 東陽テクニカ), および誘電率をインピーダンスアナライザ (HP4192A) によって測定した。強誘電特性は 50 V, 1 kHz の条件で, 誘電率は 500 mV, 1 kHz の条件で測定した。

3. 結果と考察

図 1(a)に PZT-P, (b)に PZT-L が示した強誘電ヒステリシスカーブを示す。図 2 には各 Step 後に測定した(a)飽和分極 P_m , 残留分極 P_r , (b)誘電率の各エッチングプロセスに伴う変化を示す。STEP1, 2 の後は PZT-P が高い飽和, 残留分極, 低い誘電率を示した。(111)配向 PZT 薄膜は, (100)配向 PZT 薄膜に比べて飽和, 残留分極が高く, 誘電率が低いことを我々は報告した⁽⁶⁾。PZT-L が完全に(100)配向しているのに対して, PZT-P は(111)配向した領域もわずかながら含んでいるために, PZT-P が高い飽和, 残留分極, 低い誘電率を示したと考えられる。PZT-P の飽和分極, 残留分極, 誘電率が Step3 の後に, Step2 以前の 7 割以下に低下していることが明らかになった。一方, PZT-L の場合はそのような特性低下は見られず, 導電性酸化物薄膜が, ウエットエッチングにおけるダメージを低減できることがわかった。

PZT-P に見られた Step3 後の大幅な特性低下は, ウエットエッチング後のアッシングが, PZT 薄膜にダメージを与えたことを示している。このような特性低下は, プロセス中に Pt 薄膜の触媒作用により発生した, 水素イオンによる PZT 薄膜の還元に由来することが報告されている⁽⁷⁾。今回見られた特性低下は, PZT 薄膜のウエットエッチング時に断面に硝酸やフッ酸が残留し, これらがアッシング時に水素を発生, PZT 薄膜内部を拡散して Pt 薄膜と PZT 薄膜の界面に到達した後, Pt 薄膜の触媒作用によって PZT 薄膜を還元

図 1 (a)PZT-P, (b)PZT-L の強誘電ヒステリシスカーブ
Fig. 1. Ferroelectric hysteresis curve measured for (a) PZT-P and (b) PZT-L.

図 2 エッチングに伴う(a)強誘電特性, (b)誘電率の変化
Fig. 2. Variation in (a) ferroelectric property and (b) dielectric constant of PZT thin films with progress of etching.

したものと考えられる。ここで, PZT-L のように, Pt 薄膜と PZT 薄膜間に LNO 薄膜が挿入されていると, 水素イオンが発生したとしても, LNO 薄膜が PZT 薄膜の還元を阻止すると考えられる。これにより, PZT-L においては特性低下が見られなかったと考えられる。

4. 結 言

PZT 薄膜のウエットエッチング後の酸素プラズマアッシング時に強誘電特性が低下することが明らかになった。LNO 薄膜を Pt 薄膜と PZT 薄膜間に導入することで, 特性低下を回避できることを示した。圧電 MEMS デバイスの作製における特性の維持に LNO 薄膜のような導電性酸化物の導入が有効であるといえる。

(平成 19 年 4 月 24 日受付, 平成 19 年 7 月 2 日再受付)

文 献

- (1) P. Muralt : "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators: a review", *J. Micromech. Microeng.* Vol.10, pp.136-146 (2000)
- (2) T. Kobayashi, J. Tsaor, and R. Maeda : "Fabrication of optical microscanner driven by PZT actuators", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, No.9B, pp.7078-82 (2005)
- (3) Y. Kokaze, I. Kimura, M. Endo, M. Ueda, S. Kikuchi, Y. Nishioka, and K. Suu : "Dry etching process for Pb(Zr,Ti)O₃ thin-film Actuators", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.46, No.1, pp.280-282 (2007)
- (4) M. G. Kang, K. T. Kim, and C. I. Kim : "Plasma-induced damage in PZT thin films etched by inductively coupled plasma", *Thin Solid Films*, Vol.435, No.1-2, pp.222-226 (2003)
- (5) D-E. Kim and W-J. Lee : "Effect of LaNiO₃ top electrode on the resistance of Pb(Zr, Ti)O₃", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.41, No.3A, pp.1470-76 (2002)
- (6) T. Kobayashi, M. Ichiki, J. Tsaor, and R. Maeda : "Effect of multi-coating process on the orientation and microstructure of lead zirconate titanate (PZT) thin films derived by chemical solution deposition", *Thin Solid Films*, Vol.489, No.1-2, pp.74-78 (2005)
- (7) Y. Shimamoto, K. Kuschida-Abdelghafar, H. E. Maes, and Y. Fujisaki : "H₂ damage of ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ thin-film capacitors-The role of catalytic adsorptive activity of the top electrode", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.70, No.23, pp.3096-97 (1997)