III. ECR スパッタ法を用いた PZT 薄膜の形成と評価

キーワード

PZT 薄膜, ECR スパッタ, ペロブスカイト, 圧電特性, 圧電定数

正員 大和田 邦 樹

非会員 田 中 克 彦

非会員 久 保 竜 一

(株)村田製作所

1. はじめに

PZT (チタン酸ジルコン酸鉛)、PTO (チタン酸鉛)、STO (チタン酸ストロンチウム) 等の強誘電体、高誘電体特性に注目し、薄膜化してセンサ・アクチュエータ、DRAM 等各種デバイスに応用しようとする研究が盛んに行われている。デバイス応用の場合は、膜単体の特性だけでなく成膜温度、基板への影響等を考慮する必要がある。

現在、PZT の薄膜化技術として、sol-gel 法、CVD 法、レーザー・アブレーション法、RF スパッタ法等の成膜技術が研究されているが、成膜中、もしくは成膜後に 400~600℃ の高温を必要とするため、Si 基板を使用する Si マイクロマシニングや DRAM の場合基板に悪影響を与える。

一方、高いイオン化率やプラズマ密度により成膜温度の低温化、および高品質膜の作製が期待できる ECR (電子サイクロトロン共鳴) スパッタ法が注目され、強誘電体薄膜、高誘電体薄膜形成の研究が進められている。

本解説では、ECR スパッタによる誘電体薄膜研究の現状を紹介するとともに、具体例として筆者等のグループで進めている PZT 薄膜形成の研究状況を報告する。

2. ECR スパッタ法による誘電体薄膜形成の現状

ECR スパッタ法¹⁾は電子サイクロトロン共鳴 (ECR) を利用したマイクロ波プラズマを用いているため、低ガス圧 ($10^{-3} \sim 10^{-1}$ Pa) での放電、低エネルギー領域 (数 eV ~ 数十 eV) でのイオンエネルギー制御、高いイオン化率等の特長を持つ。また、高いイオン化率のスパッタと膜表面への高活性プラズマ照射を組み合わせることにより膜形成過程の低温化が期待される。

Belsick 等²⁾は基板表面へのエネルギー照射の低い点に注目し DRAM のゲート絶縁膜用に STO 形成を試み、Si 界面トラップへの影響を調べている。Matsuoka 等³⁾は低温形成と組成制御の容易さに着目して、BTO の ECR スパッタを行い、350℃~650℃ の温度範囲で単結晶 BTO を実現し、比誘電率 470~880 を得ている。Itsumi 等⁴⁾は STO 膜について、ECR スパッタ後の O₂ アニールによるリーク電流低

減効果を調べている。

一方筆者等のグループ⁵⁾は PZT の圧電性に着目し、ECR スパッタを用いた PZT 薄膜の形成を行った。表面マイクロマシニングへの応用を目指し、Si 基板上の低温膜形成をねらった。その結果、以下に示すように 530℃ で、バルク材料に近い圧電定数の PZT 薄膜を実現することができた。

3. ECR スパッタ法による PZT 薄膜の形成

PZT 薄膜形成の具体例として、筆者等のグループで進めている研究を紹介する。

3.1 PZT 薄膜形成の課題

PZT のように Pb を含んだ膜の成膜では、Pb の再蒸発による膜中の Pb 欠損が問題となる。この欠損量は成膜温度と共に変化し、各成膜温度において最適な補償量が存在すると考えられる。本研究では、この補償量を最適化し低温でペロブスカイト単相膜を得ようとした。

薄膜単体の圧電定数を直接測定することは困難なため、片持ち梁の歪みの開放により発生する過渡的な振動を利用して ZnO 薄膜の圧電特性を評価した Deschanvres らの方法⁶⁾を参考にし、より正確な測定を行うために、基板上に形成した圧電薄膜に周期的に歪みを与え、発生する電荷量から圧電定数を求める実験を行った。

3.2 成膜方法

ECR スパッタ装置の概略を図 1 に示す。装置は成膜基板が設置される成膜室と、ECR 発生用のコイルや円筒形状

図 1 ECR スパッタ装置

Fabrication Technologies of Inorganic Functional Thin Films for Sensors and Actuators.

III. Deposition and Evaluation of PZT Thin Film Using ECR Sputtering.

By Kuniki Ohwada, Member, Katsuhiko Tanaka, Non-member & Ryuichi Kubo, Non-member (Murata Mfg. Co., Ltd.).

ターゲットが設置されたプラズマ室に分けられる。基板加熱は、基板ステージをシースヒーターで加熱することにより行った。スパッターターゲットには PZT 焼結体、および Pb のメタルターゲットを用い、各々 RF および DC 電圧を印加する。それぞれの入力パワーを独立に制御することで、Pb 補償量の調節が可能である。

基板には Si ウエハ (100) を使い、この上に PZT の下地電極として RF スパッタ法により Pt/Ti 膜を形成した。実験では、成膜温度を 530 °C から 590 °C の間で設定し、各成膜温度においてペロブスカイト単相膜が得られた時の Pb ターゲットへの入力パワーと PZT ターゲットへの入力パワーの比を求めた。

3.3 薄膜の圧電定数の測定

圧電定数測定装置図を図 2 に示す。表面酸化した Si ウエハ（厚さ 380 μm ）上に下部電極（Pt: 0.3 μm / Ti: 0.1 μm ）を成膜し、メタルマスクを用いて PZT 薄膜と上部電極（Pt: 0.3 μm ）をパターン成膜した後に、Si ウエハを矩形に切り出して試料とした。加振機上に設置した支持台に、測定試料の一方の端部を固定し、片持ち梁とした。この片持ち梁の長手方向の結晶方位は [110] である。加振機により、一定周期で正弦波状の加速度を梁に与えると、梁に曲げが生じ、梁上に固定されている PZT 薄膜に、長手方向の歪みが発生する。この歪みにより薄膜の上下電極に発生した電荷をチャージアンプで増幅し、オシロスコープに出力する。

片持ち梁のモデルを図 3 に示す。片持ち梁が曲がることにより、圧電膜の上下電極に発生する電荷 Q は次の式で表される⁷⁾。

$$Q = - \int_1^L d_{31} F(x) / t_p dx \quad (1)$$

ここで d_{31} は圧電定数、 t_p は PZT 薄膜の厚さ、 $F_p(x)$ は PZT 膜の断面に垂直な方向に働く慣性力である。

$$F_p(x) = -M(x) (v_p - Y) W_p t_p / I \quad (2)$$

ここで、 y_p は PZT の表面から PZT 膜の中心部までの距離、 Y は PZT の表面から梁の中立面までの距離、 W は PZT 薄膜の幅、 $M(x)$ は梁の曲げモーメント、そして I は断面二次モーメントである。 $M(x)$ 、 I および Y は以下のように定義される。

$$M(x) = \int_0^x x G \sum_i \rho_i t_i W_i dx \quad (3)$$

$$I = \sum_i E_i \int (y - Y) 2dA_i / E_p \quad (4)$$

$$Y = \sum_i E_i \int y_i dA_i / \sum_i E_i A_i \quad (5)$$

ここで G は加振機により与えられた加速度、 ρ_i は密度、 t_i は膜厚、 W_i は幅、 E_i はヤング率、 y_i は PZT 表面から各膜

(a) 圧電定数測定試料

(b) 測定システム

図2 圧電定数測定系

図3 片持ち梁断面モデル

の中心部までの距離、添字 i は片持ち梁の上面から数えて i 番目の膜を表す。 E_0 は PZT 薄膜のヤング率である。

片持ち梁の構成を考えた場合、Si 基板を除く各膜厚は $1\text{ }\mu\text{m}$ に満たず、Si 基板の厚さ ($380\text{ }\mu\text{m}$) に比べ十分薄いため、梁の変形は Si の材料定数によって決まると考えてよい。よって、式 (1) は式 (2)、(3)、(4) を代入した上で、Si の値を示す添字 s を用いて以下のように表される。

$$Q = -d_{31} E_p G_p W_p (L^3 - l^3) / E_s t_s \quad (6)$$

ここで、 L と l はそれぞれ片持ち梁端面から上部電極終端まで、および上部電極先端までの距離である (図 2 参照)。
 $e_{31} = d_{31}E_0$ より

$$e_{31} = d_{31} E_p = \frac{QE_s t_s}{G \rho_s W_p (L^3 - l^3)} \quad (7)$$

式(7)に、検出した電荷 Q と与えた加速度 G 、および片持ち梁の寸法を代入し圧電定数 e_{31} を算出する。

3.4 実験結果および考察

図 4 に、560 °C において PZT、Pb 両ターゲットへの入力パワーの比を変化させたときの、PZT 薄膜の結晶構造の変化を示す。この図より、基板に入射する Pb の量を最適化することにより、PZT のペロブスカイト相が得られることがわかる。同様に、各成膜温度において Pb の補償量

の最適化、すなわち、Pb ターゲットと PZT ターゲットへの入力パワーの比の最適化を行い、ペロブスカイト単相膜が得られる条件を見いだした。図 5 にペロブスカイト単相膜が得られた時の Pb ターゲットと PZT ターゲットへの入力パワーの比を示す。成膜温度の低下に伴い、Pb ターゲットへの入力パワーを相対的に減少させなければならないことが分かる。このことから、成膜温度の低温化に伴い、PZT 薄膜中の Pb の欠損量が減少していると考えられる。

図 6、図 7 には、成膜温度 530 °C において得られたペロブスカイト単相膜の XRD チャートと表面・断面 SEM 写真を示す。この SEM 写真から、ひび割れやピンホール等が無い緻密な膜が得られていることが分かる。

組成については、各成膜温度で得られたペロブスカイト単相膜の Pb の組成比が理論組成比 (Pb / Zr + Ti = 1) に比べ 1.4 ~ 1.7 倍とかなり大きくなるという結果が得られた。そこで、成膜温度 550 °C において、各ターゲットへの入力パワー比の調節等により、Pb の組成比の適正化実験を行った。その結果、表 1 において(a)、(b)、(c)と組成比が理論値に近づくに従い、図 8 に示すようにペロブスカイト相が消滅していく事が確認できた。PZT では、A サイトの Pb の原子半径が大きく、B サイトの Ti・Zr が動きやすい状態

となっている。Pb が抜けている状態では格子間隔が小さくなっていると考えられ、ストイキオメトリーをとっただけでは添加した Pb が A サイトに入りきらないと考えられる。これが、Pb リッチにならないといけない理由である。

550 °C で成膜した PZT 膜 (膜厚 : 0.41 μm) で残留分極 $P_r = 33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という値が得られた。成膜条件を表 2 に示す。530 °C で成膜した膜についても同様であった。

530 °C で得られた PZT 膜 (膜厚 : 0.57 μm) の圧電定数を測定した結果、分極処理無しで $e_{31} = d_{31} \cdot E_p = 1.9 \text{ C/m}^2$ という値が得られた。この値は PZT セラミックの値 (PZT-4: 5.2 C/m^2)⁸⁾ と比較し得る値であり、ZnO 薄膜の文献値

図6 成膜温度 530 °C で作製した PZT 薄膜の XRD パターン

図4 ターゲットへの入力パワー比と XRD パターン
(単位面積当たりのターゲット入力パワー比:
Pb/PZT = a: 0.27, b: 0.26, c: 0.22)

図5 成膜温度と入力パワー比

図7 成膜温度 530 °C で作製した PZT 薄膜の SEM 写真 :
(a) 表面、(b) 断面

表1 PZT 薄膜の組成

組成	Zr + Ti = 1 としたときの原子数量比		
	Pb	Zr	Ti
(a)	1.42	0.54	0.46
(b)	1.30	0.51	0.49
(c)	1.06	0.52	0.48

図8 鉛組成比とXRDパターン

表2 成膜条件

成膜温度 (°C)	550
ガス Ar (SCCM)	5
O ₂ (SCCM)	25
圧力 (Pa)	0.095
マイクロ波	300
RF パワー: PZT (W)	500
DC パワー: Pb (W)	50

($0.51 \pm 0.04 \text{ C/m}^2$)⁹⁾ に比べて十分に大きい。

4. まとめ

ECR スパッタによる誘電体薄膜研究の現状を紹介するとともに、具体例として筆者等のグループで進めている PZT 薄膜形成の研究状況を報告した。

筆者等の研究では、ECR スパッタ法により PZT 薄膜の成膜実験を行ない、Pb の補償量を最適化する事により、530 °Cにおいてペロブスカイト単相膜が得られた。

片持ち梁上の PZT 薄膜に歪みを与え、発生する電荷量から圧電定数を求める測定実験を行なった。その結果、530 °Cで成膜した PZT 薄膜 (厚さ: $0.57 \mu\text{m}$) で $e_{31} = 1.9 \text{ C/m}^2$ という値が得られた。これにより、PZT 薄膜は高い圧電性を示し、表面マイクロマシニングに用いる圧電薄膜材料として有望であることが示された。

5. 謝辞

本研究は、通商産業省工業技術院の産業科学技術研究開発制度に基づく「マイクロマシニング技術の研究開発」の一環として、NEDOから委託を受けた(財)マイクロマシニングセンターの再委託業務として、村田製作所が実施したものである。関係各位に感謝する。(平成9年7月11日受付)

参考文献

- 1) C. Takahashi et al., "An electron cyclotron resonance plasma deposition technique employing magnetron mode sputtering," J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 6, No. 4, pp. 2348-2352, 1988.
- 2) J. R. Belsick and S. B. Krupanidhi, "Electron-cyclotron-resonance plasma-assisted radio-frequency-sputtered

strontium titanate thin films," J. Appl. Phys., Vol. 74, No. 11, pp. 6851-6858, 1993.

3) M. Matsuoka et al., "Low-temperature epitaxial growth of BaTiO₃ films by radio-frequency-mode electron cyclotron resonance sputtering," J. Appl. Phys., Vol. 76, No. 3, pp. 1768-1775, 1994.

4) M. Itsumi et al., "Electron-cyclotron-resonance sputtered SrTiO₃ Thin films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35, No. 9B, pp.4963-4966, 1996.

5) M. Toyama et al., "Characterization of piezoelectric properties of PZT thin films deposited on Si by ECR sputtering," Sens. and Actuat., Vol. A45, pp.125-129, 1994.

6) J. L. Deschanvres et al., "Characterization of piezoelectric properties of zinc oxide thin films deposited on silicon for sensor applications," Sens. and Actuat. Vol. A33, pp.43-45, 1992.

7) M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Si-monolithic miniature ultrasonic sensor using PbTiO₃ thin film prepared on Si or SiO₂ cantilever," Sen. Mater., Vol. 1, pp.13-24, 1988.

8) D. A. Berlincourt et al., "Physical Acoustics, Vol. 1," Academic Press, pp.198-219, 1964.

9) G. Carlotti and G. Socino, "Elastic constants of sputtered ZnO films," IEEE Ultrasonics Symposium, pp.295-299, 1987.

大和田邦樹 (正員) 1944 年 10 月 13 日生まれ。1967 年東北

大学理学部物理学科卒業。同年電電公社入社。電気通信研究所にて薄膜、CMOS、GaAs デバイスの研究に従事。1990 年(株)村田製作所入社後、マイクロマシニングの研究開発を進める。現在技術開発本部第三開発グループ開発一部部長。工学博士。IEEE、電子情報通信学会会員。本会E部門編修委員、センサ材料プロセス技術委員、センサ用無機材料プロセス技術調査専門委員。

田中克彦 (非会員) 1945 年 3 月 2 日生まれ。1967 年金沢大

学工学部電気工学科卒業。同年(株)村田製作所入社。1977 年 3 月大阪大学大学院基礎工学科研究科物理系電気専攻博士課程修了。工学博士。同年 4 月より(株)村田製作所にて、強誘電体セラミック材料、薄膜材料、マイクロマシニングプロセス、センサ応用等の研究開発に従事。現在、技術開発本部第三開発グループ開発二部(薄膜開発)次長。

久保竜一 (非会員) 1968 年 1 月 27 日生まれ。1993 年愛媛

大学大学院機械工学専攻修士課程修了。同年(株)村田製作所に入社し、技術開発本部第三開発グループ開発一部所属。現在、大阪府立産業技術総合研究所スーパー・アイ・イメージセンサ・プロジェクトにおいて、赤外線イメージセンサの研究に従事。