論 文

活性化反応蒸着法による PbTiO_3 薄膜の作製

岡村 敏彦・小田 喜一*・高田 潤*・尾坂 明義*

三浦 嘉也*・寺嶋 孝仁**・坂東 尚周***

東ソー(株)新材料研究所第一研究室, 252 綾瀬市早川 2743-1

* 岡山大学工学部精密応用化学科, 700 岡山市津島中 3-1-1

** 生産開発科学研究所, 606 京都市左京区下鴨森本町 15

*** 京都大学化学研究所, 611 宇治市五ヶ庄

Preparation of PbTiO_3 Films by Activated Reactive Evaporation (ARE)

Toshihiko OKAMURA, Kiichi ODA*, Jun TAKADA*, Akiyoshi OSAKA*, Yoshinari MIURA*,

Takahito TERASHIMA** and Yoshichika BANDO***

TOSOH Corporation, 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi 252

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University,

3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700

** Research Institute for Production Development, 15, Shimogamo Morimoto-cho, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606

*** Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji-shi 611

PbTiO_3 thin films were prepared by activated reactive evaporation (ARE) through controlling evaporation rates of Pb and Ti, O_2 pressure, and substrate temperature. The Pb/Ti ratio of these films depended on the evaporation rate of Ti. When the substrate temperature and O_2 pressure were held at 600°C and 1.6×10^{-4} Torr respectively, the optimum evaporation rates of Ti and Pb for a nearly stoichiometric PbTiO_3 film were 0.2 and 1.2-1.8 Å/s, respectively. PbTiO_3 films deposited on a c-plane of sapphire showed preferred orientation of (111) plane, and those on (100) plane of MgO showed strong c-axis orientation. AES depth profile measurements and SEM observations indicated that these films were uniform in composition and dense.

[Received March 14, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words : Thin film, PbTiO_3 , Activated reactive evaporation, c-axis orientation

1. 緒 言

PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 等の Pb を含むペロブスカイト型酸化物は、圧電性、焦電性、電気光学特性を兼ね備えた興味深い材料であり、これらの特性を利用した種々のデバイスが実用化されている^{1)~6)}。その中で PbTiO_3 は誘電率が小さく、キュリー温度が 490°C と高く、更に結晶構造の異方性が大きいなどの特徴を持ち、それらのセラミックスはポイントセンサーとして実用化されている。

近年薄膜化技術の進歩に伴い、デバイスの性能向上のため PbTiO_3 薄膜の研究も盛んになってきた。飯島らは R.F. マグネトロンスパッタ法を用いて c 軸に配向した PbTiO_3 薄膜を作製することにより、分極処理をしなくても自発分極が一方方向にそろい、分極軸となる c 軸方向において 100 程度の比誘電率が得られたと報告している⁷⁾。このような c 軸配向した PbTiO_3 薄膜は高感度の焦電材料として期待される。また、最近電気光学効果を利用した光変調器、導波路型光スイッチ、光メモリーな

どが光 IC 分野で注目をあびてきており、光散乱の少ない単結晶薄膜の要求が高まってきている。この場合、緻密かつ均質な膜の作製が必須となる。このような薄膜を作製するには基板上への蒸発粒子の供給を精密に制御する必要がある。スパッタ法による PbTiO_3 などの多元系酸化物薄膜の作製においては、組成を化学量論的に制御するのは難しいうえ、スパッタダメージによって、膜に損傷が生じる可能性もある。

活性化反応蒸着法は、基板温度、蒸発速度、酸素圧を独立に制御できるという特徴を持っており、良質な多元系酸化物薄膜を得るのに適した方法である。この方法により、寺嶋らは良質な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超伝導薄膜を作製している^{8), 9)}。本研究では、蒸発源毎に独立した水晶振動子膜厚計によって、組成を制御できるという特徴を持つ活性化反応蒸着装置を用いて、 $\text{MgO}(100)$ 基板及びサファイア c 面基板上に PbTiO_3 薄膜の作製を試み、得られた薄膜の組成を蛍光 X 線分析により定量的に決定し、膜中の組成が化学量論比となるような蒸発条件につ

いて検討をした。また、生成膜の結晶性の検討、組織観察及び膜の深さ方向の組成分析等のキャラクタリゼーションを試みた。

2. 実験方法

2.1 実験装置及び作製条件

図1に本実験で用いた活性化反応蒸着装置（日本電子製，JST-EB 1000 型）の概略図を示す。蒸発源には Ti 金属（99.9%），Pb 金属（99.9%）を用いた。Ti 金属の加熱には電子ビーム（日本電子製，JEBG-203 UB 型）を，Pb 金属の加熱には抵抗加熱（ヒーター：タングステン，るつぼ：アルミナ）を用いた。また，各々の蒸発速度は別々の水晶振動子膜厚計によって独立に制御した。蒸発した金属原子と基板付近に導入した酸素ガスを反応させて単結晶基板上に配向膜を形成させた。薄膜の結晶性と反応性をよくするために，R.F. によって真空槽内に酸素プラズマを発生させた。本報ではスパッタ法などで基板温度 $550^\circ\sim 650^\circ\text{C}$ において c 軸配向膜を得たという報告⁵⁾⁻⁷⁾を参考にして，基板温度を 600°C に選んだ。酸素圧 1.6×10^{-4} Torr，R.F. 出力 150W の条件下で Ti と Pb の蒸発速度を変化させて蒸着した。ここで，蒸発速度は水晶振動子膜厚計に表示された速度であり，振動子表面での蒸着重量を反映している。基板と膜厚計の膜厚分布の違いは Cu 金属によりあらかじめ補正をした。基板には光学研磨したサファイア c 面及び $\text{MgO}(100)$ 面を用いた。蒸着後，酸素ガス供給を止めて，真空槽内において基板を室温まで冷却した。

2.2 膜の特性評価

生成相の同定は X 線回折（理学電機製 RAD-IA 型，RINT-1000 型，Cu $K\alpha$ ）により行った。また，薄膜中

の金属元素の組成は蛍光 X 線分析装置（理学電機製，3134 型）により決定した。本研究では TiO_2 と PbO の種々の組成比の混合粉末を標準試料に用いて定量分析を行った。粉末と薄膜では X 線の吸収が異なると予測されるが，X 線回折より同定した生成相と蛍光 X 線分析より求めた原子比を比較するとほぼ一致した。膜の深さ方向の組成変化はオージェ電子分光装置（日本電子製，JAMP-30 型）を，膜厚は表面粗さ計（東京精密製，Surfcom 1500 A 型）により測定した。また，走査電子顕微鏡（SEM；明石製作所製，DS-130 型）を用いて組織観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 PbTiO_3 薄膜の作製条件の検討

PbTiO_3 薄膜を作製するに当たって，膜の Pb と Ti の組成が化学量論比に合うように蒸発速度を調整する必要がある。Pb の蒸発速度を Ti の蒸発速度の約 2.8 倍（ PbO/TiO_2 の重量比）にして蒸着すれば，膜中の Ti と Pb の原子比はほぼ 1:1 になる。しかし，実際には蒸気圧の高い Pb が基板から再蒸発することを考慮にいれて蒸着しなければならない。この Pb の再蒸発は基板温度や酸素圧によって変化するので，種々の基板温度及び酸素圧で Ti と Pb の蒸着速度比を求めなければならない。本研究では前述したように基板温度 600°C ，酸素圧 1.6×10^{-4} Torr の条件下で，サファイア基板上に蒸着する場合の最適蒸発速度比について検討した。試みとして，Pb の蒸発速度を $3\text{ \AA}/\text{s}$ に保ち Ti の蒸発速度を変化させて，生成膜の Ti と Pb の原子比が 1:1 となるための Ti の蒸発速度について検討した。得られた結果を図2に示す。図中の縦軸は蛍光 X 線分析によって求めた膜中の Pb のモル分率である。Pb の蒸発速度が $3\text{ \AA}/\text{s}$ のとき， $0.4\text{ \AA}/\text{s}$ 以上の Ti の蒸発速度では TiO_2 が優先的に生成し，Pb の付着は X 線回折及び蛍光 X 線組成分析では認められなかった。Ti の蒸発速度を減少させると急激に多量の Pb が付着し始め，Ti の蒸発速度 $0.3\text{ \AA}/\text{s}$ において Pb のモル分率は約 0.4 であり，生成

Fig. 1. Schematic diagram of activated reactive evaporation system.

(a) Substrate heater, (b) Substrate, (c) Oxygen leak valve, (d) Shutter, (e) Crystal monitor, (f) R.F. power supply, (g) R.F. coil, (h) Vacuum gauge, (i) Alumina crucible heated by tungsten wire, (j) Electron beam gun

Fig. 2. Relation between $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{Ti})$ ratio and Ti evaporation rate. Pb evaporation rate was kept at $3.0\text{ \AA}/\text{s}$ (Substrate temperature: 600°C , O_2 gas pressure: 1.6×10^{-4} Torr).

Fig. 3. Relation between Pb/(Pb+Ti) ratio and Pb evaporation rate. Ti evaporation rate was kept at 0.2 Å/s (Substrate temperature : 600°C, O₂ gas pressure : 1.6×10^{-4} Torr).

相は PbTiO₃ であった。0.2 Å/s においては約 0.8 であり、生成相は PbO であった。このように Ti の蒸発速度が組成に微妙に影響を与えるので、Ti の蒸発速度を更に細かく変化させるのは難しい。そこで Ti の蒸発速度を 0.2 Å/s に保ち、Pb の蒸発速度を変化させて膜中の Ti と Pb の原子比が 1 : 1 となるための Pb の蒸発速度について検討した。それらの結果を図 3 に示す。Ti の蒸発速度が 0.2 Å/s のとき、Pb の蒸発速度を減少させると膜中の Pb 含有量が減少し、生成相も PbO から PbTiO₃、更に TiO₂ へと変化した。Pb の蒸発速度が 1.2~1.8 Å/s の範囲内で Pb のモル分率は約 0.55 と一定となり、生成相も PbTiO₃ の単相で、膜中の Ti と Pb の比がほぼ 1 : 1 になることがわかった。ここで蒸発速度が 1.2~1.8 Å/s と幅を持つのは過剰に飛んで来た Pb が、ある程度までは基板から再蒸発するためと考えられる。この範囲の両端の蒸発速度、すなわち、Pb の蒸発速度 1.2 Å/s と 1.8 Å/s において得られた膜を X 線回折結果より比較するとほぼ一致し、違いが見られなかった。また、Pb のモル分率の一定値、すなわち膜中の Ti と Pb の原子比がほぼ 1 : 1 になると予測される蒸発速度において Pb のモル分率は 0.55 と若干 Pb の方が多い。これは標準試料に粉末を用いたために誤差が生じたものと考えられる。以上の結果より Ti の蒸発速度 0.2 Å/s に対して Pb の蒸発速度を 1.2~1.8 Å/s にすることによって Ti と Pb の比が約 1 : 1 の膜の得られることが分かった。以上のことをふまえて、後述する膜は基板温度 600°C、酸素圧 1.6×10^{-4} Torr、Ti と Pb の蒸発速度をそれぞれ 0.2 Å/s、1.2 Å/s にし、厚さ 0.1~0.7 μm に蒸着した膜について検討を加えた。

3.2 配向性及び組織観察

サファイア c 面基板上に 0.5 μm 蒸着された膜の深さ方向の組成分析を行った。図 4 にそのオーギュエプロフィールを示す。膜中では Pb, Ti, O が均一に分布しており膜の深さ方向では組成の変化は少ないと考えられる。

Fig. 4. Auger depth profile of a PbTiO₃ film (Substrate temperature : 600°C, O₂ gas pressure : 1.6×10^{-4} Torr, thickness : 0.5 μm).

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a) PbTiO₃ powder, (b) film prepared on c-plane of sapphire and (c) film prepared on (100)MgO.

図 5 に (a) PbTiO₃ 粉末、(b) サファイア c 面基板上に作製した薄膜及び (c) MgO(100) 基板上に作製した薄膜の X 線回折パターンを示す。(c) の MgO 基板上の膜はサファイア c 面基板で求めた最適蒸発速度 Ti = 0.2 Å/s、Pb = 1.2 Å/s を適応させて作製した。基板による組成ずれは考えられるが蛍光 X 線組成分析の結果からは認められなかった。(a) は典型的な多結晶 PbTiO₃ のパターンを示している。(b) では PbTiO₃(111) の強い回折ピークと弱いピーク (101), (222) が観察される。(c) では PbTiO₃ の強い回折ピーク (001) と弱いピーク

Fig. 6. Rocking curves of (a) (001) peak of PbTiO_3 prepared on (100) MgO substrate and (b) (111) peak of film prepared on c -plane sapphire substrate.

Fig. 7. Reflection electron diffraction patterns of PbTiO_3 film prepared on c -plane sapphire.

ク (100), (003) が観察される。図 5 の (b), (c) より観察された強いピーク (111) 及び (001) についてはロッキングカーブによって結晶性を評価した。それらの結果を図 6 に示す。ロッキングカーブの半値幅は PbTiO_3 (001) で約 1.7 deg., (111) 面で約 1 deg. を示した。一方、基板の MgO 単結晶及びサファイア単結晶のロッキングカーブの幅は 1 deg. 及び 0.6 deg. であることを考えればこれらの膜の半値幅の値は十分小さいと考えられ、結晶性は良いと推測される。また、図 7 に (b) の試料についての高速反射電子線回折 (Reflection electron diffraction, RHEED) パターンを示す。図 5 (b) の X 線回折結果及びロッキングカーブの半値幅が約 1 deg. と小さいこと、RHEED パターンでスポットパターンを示していることにより PbTiO_3 (111) 面がサファイア c 面基板上にエピタキシャル成長していると判断される。また、 MgO (100) 基板上に蒸着した膜については、図 5 (c) の X 線回折結果より (001) の回折ピークが (100) のそれと比べ著しく強いこと、ロッキングカーブの半値幅が約 1.7 deg. と小さいことより c 軸に強く配向した膜であるといえる。 c 軸の配向率 α を X 線の回折強度を用い、式 $\alpha = I(001) / \{I(100) + I(001)\}$ (ここで $I(001)$, $I(100)$ は (001) と (100) の X 線回折強度) に従って計算すると約 0.88 であった。スパッタ法で作

Fig. 8. Scanning electron micrographs of (a) the surface of PbTiO_3 film prepared on (100) MgO substrate and (b) the surface of the film prepared on c -plane sapphire substrate.

製した c 軸配向膜⁷⁾では 0.8~0.9 の値が得られており本研究で得られた値と比較するとほぼ同等の値を示した。

図 8 (a) は MgO (100) 基板上に作製した薄膜の表面の SEM 写真である。薄膜の表面は一辺がほぼ $0.1 \mu\text{m}$ の正方形をした結晶粒からなっており、この正方形の結晶粒の方位は MgO 基板の方位と一致していると考えられる。平滑性は比較的良好で密度も高いと観察される。図 8 (b) はサファイア c 面基板上に作製した膜の表面の SEM 写真である。薄膜の表面には一辺がほぼ $0.1 \mu\text{m}$ の三角形をした結晶粒と長柱状の結晶粒が観察される。配向性の良い試料のものほどこの三角形の結晶粒が多いことより、三角形をした結晶粒は正方晶 PbTiO_3 の (111) 面に対応していると予測される。表面の平滑性は若干悪いが、破面を SEM 観察すると柱状構造はみられず高密度であった。

4. 総 括

活性化反応蒸着法により PbTiO_3 薄膜を作製した。基板温度 600°C において膜中の Ti と Pb の原子比がほぼ 1:1 となる最適蒸発速度について検討した。それらの条件下で作製した膜について得られた結果をつぎに要約する。

(1) Ti の蒸発速度が $0.4 \text{ \AA/s}$ 以上では Pb が付着しない。Ti の蒸発速度 $0.2 \text{ \AA/s}$ に対して Pb の蒸発速度を $1.2 \sim 1.8 \text{ \AA/s}$ にすることによって膜中の組成がほぼ 1:1 になることが分かった。

(2) 蒸発速度を精密に制御することによって膜の深さ方向において組成ずれの少ない膜を得ることができた。

(3) MgO (100) 基板上に強く c 軸に配向した PbTiO_3 薄膜を作製することができた。この膜の表面は一边がほぼ $0.1 \mu\text{m}$ の正方形をした結晶粒から成り立っており、平滑性もよく高密度のものであった。配向率はほぼ 0.88 であった。

(4) サファイア c 面基板上に $\text{PbTiO}_3(111)$ のエピタキシャル膜を作製させた。ロッキングカーブの半値幅が 1 deg. 程度の結晶性の良いものが得られた。

本報では作製条件及び作製された膜の結晶性等を中心に記述したが、今後電気的特性など種々の物性測定を

行っていく予定である。

謝 辞 本研究は、文部省科学研究費一般研究 (A) (No. 62430016) の援助によって行われた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 田中克彦, セラミックス, 19, 290-95 (1984).
- 2) 和佐清孝, セラミックス, 21, 119-25 (1986).
- 3) K. Wasa, O. Yamazaki, H. Adachi, T. Kawaguchi and K. Setsune, *J. Lightwave. Tech.*, LT-2, 710-14 (1984).
- 4) T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune, O. Yamazaki and K. Wasa, *Appl. Opt.*, 23, 2187-91 (1984).
- 5) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda, *J. Appl. Phys.*, 63, 5868-72 (1988).
- 6) K. Kushida and H. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.*, 50, 1800-01 (1987).
- 7) K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda, *J. Appl. Phys.*, 60, 361-67 (1986).
- 8) T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L 91-93 (1988).
- 9) T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto and K. Hirata, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 2232-34 (1988).