スパッタアシストプラズマ化学気相成長法により作製された PbTiO₃ 薄膜の配向性(II)*

三原 敏行**・望月 昭一**・真壁 遼治**

(受理1994年12月7日, 掲載決定1995年2月4日)

Orientation of PbTiO₃ Thin Films Prepared by Sputter-Assisted Plasma CVD (II)

Toshiyuki MIHARA, Shoichi MOCHIZUKI and Ryoji MAKABE

(Osaka National Research Institute, AIST, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka)

Received December 7, 1994, Accepted February 4, 1995)

1. はじめに

PbTiO₃系ペロブスカイト型酸化物(PZT, PLZTなど)は, 赤外線センサ, 電気光学素子, メモリ材料などへの応用が期待されている強誘電体である。PbTiO₃は正方晶であり, その自発分極はc軸方向である。焦電係数大きいことから, 赤外線センサなどの開発が有望視されている。例えば後からの分極処理が困難な2次元赤外線センサアレイなどへの応用を考えると, as-depositedで配向のそろった膜が必要となる。我々はPbTiO₃の薄膜化をスパッタアシストプラズマCVD法を用いて試みてきた^{1,2)}。配向に関してはMgO(100), Pt(100)/MgO(100), Pt(111)/quartz glass基板上で膜の組成を化学量論に保った時に基板温度に対し配向性がどのように変化するかを調べた結果, 基板温度600°Cで配向性の高い膜が得られたことを報告した³⁾。今回は基板温度を固定し組成を変化させた場合の配向性について報告する。

2. 実験方法

スパッタアシストプラズマCVD法とは同一チャンバ内でスパッタリングとプラズマCVDを同時に行う方

法である。我々は, PbTiO₃薄膜の作製において, PbターゲットをTiCl₄(キャリアガスH₂)とO₂ガス中においてRFスパッタリングし, 同時にTiCl₄をグロー放電分解することによって, 基板上に薄膜を堆積させている。また, Pbターゲットのスパッタリング促進のためArガスを導入している。

今回の実験ではRFパワーは200 Wに固定し, TiCl₄蒸発器の温度を適当に保った上で, TiCl₄ノズルの近くから順に遠くなるように複数の基板を配置し, 同一パッチの実験で連続的に組成が変わった薄膜が得られるようにした。この目的のために従来の複数の噴出口をもつリング状のノズルから水平方向に直線的に吹き出す単一の噴出口のノズルに変換されている(Fig. 1)。成膜後の基板はチャンバー内でArとO₂の雰囲気下5 Paで自然に室温付近まで冷却された。成膜条件をTable 1に示す。

基板としてはMgO(100)単結晶, MgO(100)単結晶上にPt(100)面を成長させたものの2種類を用意した。基板のMgOは大気中で劈開したものをそのまま用いた。Pt(100)はRFスパッタリングにより劈開したMgO(100)上に基板温度500°Cにて形成した。これまでの実験により高配向なPbTiO₃薄膜を得るには600°C程度の基板温度が必要であることがわかったので, 基板温度は600°C固定とした。測定に用いたPbTiO₃薄膜の膜厚はいずれも0.4 μm程度であった。組成分析はX線光

* 平成6年10月27日 第35回真空に関する連合講演会で講演(27Bp-8)

** 大阪工業技術研究所(〒563 池田市緑丘1-8-31)

Table 1 Deposition conditions of PbTiO₃ thin films

Pb target	99.99% 100 mmφ
Target-substrate distance	60 mm
RF power	200 W
Temperature of TiCl ₄ vaporizer	0~15°C
Gas flow rate	O ₂ 25 cm ³ /min H ₂ 30 cm ³ /min Ar 15 cm ³ /min
Reaction pressure	5 Pa
Substrate temperature	600°C
Deposition rate	0.4 μm/h

電子分光 (XPS) により、結晶構造解析は X 線回折 (XRD) によりおこなった。

3. 結晶と検討

Fig. 1 にあるようにサンプルホルダーの各位置 (1, 2, 3, 4) に Pt(100)/MgO(100) 基板と quartz glass 基板を並べて配置し、各位置での薄膜の組成を XPS により調べた。組成分析には Pb_{4f} と Ti_{2p} のピーク面積を利用し、純度99.9%の PbTiO₃ 粉末を標準試料として補正した。また選択スパッタリングが顕著であるので、イオンエッチングは行わなかった。**Fig. 2(a)** のように基板温度600°Cの時、Pt(100)/MgO(100)基板上ではPbの供給過剰な状態でも、過剰なPbを再蒸発させることによって自然と化学量論的組成を取ろうとする傾向があった。Pt(111)/quartz glass基板上でも同様な傾向がみられた。しかし熔融石英ガラス基板、MgO単結晶基板上では顕

Fig. 1 Layout of the substrates and nozzles.

著な傾向は認められなかった。このことがPt上でのPbTiO₃薄膜の成膜を比較的容易にしている原因と考えられる。逆にPbの供給不足な状態ではいずれの基板上においても特に差異は認められず、Pb不足な薄膜となった (**Fig. 2(b)**)。

Fig. 3 に MgO(100)基板上と Pt(100)/MgO(100)基板上で薄膜中の組成を少しずつ変化させたPbTiO₃薄膜のX線回折パターンを示す。化学量論的組成からPb不足側では、(001)、(100)に配向した膜が得られた。Pb過剰側では他のピークも認められた。c軸配向率 α を $\alpha = I(001) / \{I(001) + I(100)\}$ で定義すると、組成比Pb/

Fig. 2 Relationship between the film compositions and the positions. The dotted line indicates the stoichiometric ratio. (a) Pb rich condition (b) Pb poor condition.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of PbTiO₃ films deposited at 600°C on (a) MgO(100) and (b) Pt(100)/MgO(100) substrates.

Fig. 4 (a) Dependence of c-axis orientation on film composition. (b) Dependence of c/a on film composition.

Fig. 5 Rocking curves of (001) and (100) of PbTiO₃ films on MgO(100) substrate.

Fig. 6 Rocking curves of (001) and (100) of PbTiO_3 films on $\text{Pt}(100)/\text{MgO}(100)$ substrate.

Ti と c 軸配向率の関係は Fig. 4(a) の様になり、化学量論的組成の付近で c 軸配向率が高いことがわかった。また化学量論的組成より Pb 不足側から化学量論的組成に近づくに従って c 軸長が長くなり、組成比 Pb/Ti と軸比 c/a の関係は Fig. 4(b) の様になった。

Fig. 5 に $\text{MgO}(100)$ 基板上で強く (001) 配向した PbTiO_3 薄膜 ($\alpha=0.94$, $c/a=1.05$) の (001) ピークと (100) ピークに対するロッギングカーブを示す。(001) に対するロッギングカーブが単一のガウシアン分布を示すのに対し、(100) ピークに対するそれは 3 つのピークに分裂した。これは Y. Gao たちが MOCVD 法で作成した PbTiO_3 薄膜について報告した c 軸配向領域における $\{101\}\{011\}$ を双晶面とする双晶からのものと同じと考えられる⁴⁾。a 軸配向領域にも同様な双晶が存在するならば、(001) ピークのロッギングカーブも分裂するはずであるが、そのような分裂は見つからなかった。この点でも彼らの結果と一致した。ピーク間の角度は 5.05° であり、彼らの報告した 2° よりもかなり大きい。XRD から算出される軸比 c/a から計算される角度が 5.15° であることからよく対応していると思われる。

$\text{Pt}(100)/\text{MgO}(100)$ 基板上の高配向率な膜 ($\alpha=0.96$, $c/a=1.06$) においても同様な双晶が見つかった (Fig.

6)。このときのピーク間の角度は 4.59° であり、計算値が 4.78° であるからこれもよく対応している。

4. ま と め

スパッタアシストプラズマ CVD 法により PbTiO_3 薄膜を作成した。基板温度 600°C においてし Pb 供給過剰な条件でも化学量論的組成を取ろうとする傾向が Pt 基板上に顕著にみられた。c 軸配向率は化学量論的組成付近で高くなることがわかった。同時に c 軸長も長くなった。また $\text{MgO}(100)$, $\text{Pt}(100)/\text{MgO}(100)$ 基板いずれにおいても c 軸に強く配向した薄膜では双晶が観測された。この双晶は c 軸配向領域においてのみ存在し、a 軸配向領域には見つからなかった。

【文 献】

- 1) 望月昭一, 木村三郎, 石田 正, 真壁遼治: 真空 32 (1989) 341.
- 2) T. Mihara, S. Mochizuki, S. Kimura and R. Makabe: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 1872.
- 3) 三原敏行, 望月昭一, 田村繁治, 木村三郎, 真壁遼治: 真空 36 (1993) 249.
- 4) Y. Gao, G. Bai, K. L. Merkle, Y. Shi, H. L. M. Chang and D. J. Lam: J. Mater. Res., 8 (1993) 145.