BaTiO₃ 自立薄膜におけるクラック密度の低減と 配向性の成長基板温度依存性*

出口 恭平*¹・木下健太郎*^{1,*2}・吉田大一郎*^{1,*3}
花田 明紘*¹・岸田 悟*^{1,*2}

Reduction in the Density of Cracks and the Substrate Temperature Dependence of Orientation in the Freestanding BaTiO₃ Thin Films

Kyohei DEGUCHI*¹, Kentaro KINOSHITA*^{1,*2}, Dai-ichiro YOSHIDA*^{1,*3},
Akihiro HANADA*¹ and Satoru KISHIDA*^{1,*2}

*¹Department of Electrical and Electric Engineering, Tottori University, 4-101, Koyama-Minami, Tottori 680-8552, Japan

*²Tottori University Electronic Display Research Center, 2-522-2, Koyama-Kita, Tottori, Tottori, 680-0941, Japan

*³Tottori Institute of Industrial Technology, 7-1-1, Wakabadai-Minami, Tottori, Tottori 689-1112, Japan

(Received October 30, 2009, Accepted April 26, 2010)

Freestanding BaTiO₃ (BTO)/Pt films were fabricated and the orientation and crack density of BTO films were investigated as a function of substrate temperature, T_{sub} , during BTO deposition. When T_{sub} is low, the BTO film exhibits preferentially (101)-orientation structure. On the other hand, (001)-orientation becomes dominant when T_{sub} is high. This means that controlling of orientation by changing the T_{sub} is possible. In addition, the density of cracks of the BTO film on the Pt foil was lower than on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate, as a result of the removal of clamping effect of the substrate.

1. はじめに

強誘電材料はその特性から MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) や強誘電体メモリー等に应用されている¹⁻⁵⁾。代表的な強誘電体材料として Pb (Zr, Ti) O₃ (PZT) があるが、PZT は構成元素に有毒な Pb を含んでいる。Pb は近年欧州の特定有害物質制限 (RoHS) をはじめ、国際的に規制の対象とされている。PZT は十分な代替材料が未開発のため、現状では特例として規制の対象外であるが、代替材料の開発が急がれる。そこで、我々は PZT の代替材料として Pb を含まず同じペロブスカイト構造を持つ BaTiO₃ (BTO) に着目した。強誘電体デバイスの作製には、その用途に応じて強誘電体の配向性を制御する必要がある。

一方、強誘電体薄膜は下地基板による拘束(クランプ効果)のため、本来得られるはずの電気特性が低下することや基板と膜間で熱膨張係数の違いによって膜に亀裂が生じやすくなることが知られている^{6,7)}。Lee 等は下地に基板から自立した Pt 箔を用い、その上に PZT を堆積した PZT/Pt 自立膜が、クランプ効果からの解放によって優れた機械結合係数を有することを報告した⁸⁾。更に、PZT/Pt 自立膜では亀裂の減少も確認されている。しかし、BTO 薄膜の自立化に関する報告は未だない。

本研究は BTO/Pt 自立膜における BTO の配向制御と自立膜による膜質の向上を目的とし、BTO をスパッタ成膜する時の基板温度 T_{sub} が BTO の配向性に及ぼす影響とクランプ効果からの解放が膜に及ぼす影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 Pt 箔の作製

Fig. 1 に BTO/Pt 自立膜の作製手順を示す。まず、MgO 基板上に真空蒸着法により C 層を堆積させる。その上に DC スパッタリング法により Pt 層を 500 nm 堆積させる。得られた Pt/C/MgO 基板を 400°C の酸素雰囲気中で 1 h アニール処理することで C 層を酸素と反応させて取り除き、MgO 基板から Pt 箔を剥離することで自立 Pt 箔を得た。

2.2 BTO 薄膜の堆積

Table 1 に BTO 薄膜作製条件を示す。RF マグネトロンスパッタ法により Pt 箔 (500 nm) 及び Pt (100 nm)/Ti (20 nm)/SiO₂ (100 nm)/Si (650 μm) [Pt 基板] 上に BTO を成膜した。モル比が Ba:Ti=1:1 となるように計量混合し、プレス機で直径 75 mm、厚さ 7 mm のペレット状に成形したものを大気中 1150°C で 4 h 焼成した焼結体ターゲットを用いた。スパッタ時のガス圧を 1.3 Pa (10 mTorr), Ar100%, RF 出力を 100 W, 膜厚を 500 nm にそれぞれ固定し、 T_{sub} を 25°C から 500°C の間で変化させて BTO を堆積した。成膜後、1 atm の大気中で 700°C, 15 分間のポストアニール処理を行った。

得られた薄膜の配向性および結晶性を X 線回折で、表面形態を SEM で評価した。

* 平成21年11月5日 第50回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 鳥取大学工学研究科電気電子工学専攻 (〒680-8552 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101)

*² 鳥取大学工学部附属電子ディスプレイセンター (〒680-0941 鳥取県鳥取市湖山町北 2 丁目 522 番地 2 セコム山陰 IT ラボラトリ内 2F)

*³ 鳥取県産業技術センター (〒689-1112 鳥取市若葉台南 7 丁目 1-1)

Fig. 1 Schematic diagram showing the procedure of fabricating the freestanding BTO film.

Table 1 BTO films prepared at experiment condition.

Substrate	Pt foil, Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Substrate temperature	25°C~500°C
Sputtering gas	Ar
Gas pressure	1.3 Pa (10 m Torr)
Film thickness	500 nm
RF power	100 W
Substrate configuration	on-axis
Substrate-target distance	3 cm
Target composition	Ba : Ti = 1 : 1
Annealing condition	O ₂ 1 atm, 700°C, 15 min

3. 結果及び考察

Fig. 2 の実線と点線で表されたデータは、それぞれ自立 Pt 箔と Pt 基板の XRD パターンを示す。何れの膜においても Pt 起因のピークが観測された。更に、Pt(111)のピーク位置が Pt 基板で39.45°、自立 Pt 箔では39.8°とずれていることが分かる。これは、Pt を基板から剥離させることによって基板からのストレスが解放されたことによると考えられる。Fig. 3 に BTO(001)のピーク強度 $I(001)$ と BTO(101)のピーク強度 $I(101)$ の和に対する $I(001)$ の比、 $I(001)/\{I(001)+I(101)\}$ の基板温度依存性を示す。Pt 基板上に堆積させた BTO (三角) と自立 Pt 箔上に堆積させたそれ (丸) は、ともに T_{sub} を上昇させることで BTO(001)配向が支配的となった。

Fig. 4 に Pt 基板及び Pt 箔上に堆積した各基板温度における BTO 薄膜の表面 SEM 像を示す。Pt 基板上の BTO では基板温度が25°C (Fig. 4(a)) から300°C (Fig. 4(b)) に上昇することで亀裂密度の増加が観測された。一方、Pt 箔上の BTO では25°C成長 (Fig. 4(c)), 300°C成長 (Fig. 4(d))

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Pt foil (solid line) and Pt/Ti/SiO₂/Si (dotted line).

Fig. 3 The substrate temperature dependence of $I(001)/\{I(001)+I(101)\}$ of BTO on the Pt foil (triangles) and the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate (circles). Here, $I(001)$ and $I(101)$ mean intensities of (001) and (101) peaks in X-ray diffraction patterns of BTO, respectively.

ともに亀裂は観測されなかった。Si, SiO₂, Ti, Pt, BTO の熱膨張係数はそれぞれ $2.4 \times 10^{-5}/\text{K}$, $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, $8.6 \times 10^{-6}/\text{K}$, $8.8 \times 10^{-6}/\text{K}$, $9.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。故に Si の熱膨張係数は Pt, BTO のそれに比べて大きく、Pt/Ti/SiO₂/Si (650

Fig. 4 SEM images of the surface of BTO films deposited (a) on Pt/Ti/SiO₂ (Pt sub.) at $T_{\text{sub}} = 25^{\circ}\text{C}$, (b) on Pt sub. at $T_{\text{sub}} = 300^{\circ}\text{C}$, (c) on Pt foil at $T_{\text{sub}} = 25^{\circ}\text{C}$, and (d) on Pt foil $T_{\text{sub}} = 300^{\circ}\text{C}$.

μm) 上の BTO に亀裂が導入される主要因となり得る。BTO/Pt 自立膜では Si 基板の影響から解放されたことで亀裂の減少が達成されたと考えられる。

4. 結 論

BTO/Pt 自立薄膜を作製・評価した。Pt 箔上においても通常の Pt 基板上と同様に T_{sub} による BTO 薄膜の配向制御が可能であることが示された。更に、クランプ効果からの解放によって従来の BTO 薄膜と比べて亀裂密度が少ない薄膜が得られた。

〔文 献〕

- 1) T. Kobayashi, J. Tsaur and R. Maeda: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) 7078.
- 2) K. Tonisch, V. Cimalla, Ch. Foerster, H. Romanus, O. Ambacher and D. Dontsov: Sens. Actuat. A, **132** (2006) 658.
- 3) J. Lu, T. Ikehara, Y. Zhang, T. Mihara, T. Itoh and R. Maeda: Microelectron. Eng., **86** (2009) 1208.
- 4) R. Herdier, M. Detalle, D. Jenkins, C. Soyer and D. Remiens: Sens. Actuators A, **148** (2008) 122.
- 5) W. S. Lee and S. S. Lee: Sens. Actuators A, **144** (2008) 367.
- 6) D. Royer and V. Kmetik: Electron. Letts, **28** (1992) 1828.
- 7) A. L. Kholkin, Ch. Wüthrich, D. V. Taylor and N. Setter: Rev. Sci. Instrum., **67** (1966) 1935.
- 8) Jae-Wung Lee, Chee-Sung Park, Ji-Hoon Jo and Hyoun-Ee Kim: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 072903.