MOCVD 法による PZT 薄膜の作製および電気的特性*

坂下 幸雄¹ 瀬川 秀夫¹
富永 浩二² 岡田 勝²

Preparation and Electrical Properties of MOCVD-deposited PZT Thin Films

by Yukio SAKASHITA¹, Hideo SEGAWA¹, Kouji TOMINAGA² and Masaru OKADA²

1. Materials Development Research Lab., Nippon Mining Co. LTD., Toda-shi, Saitama 335
2. Department of Engineering, Chubu University

Strongly c-axis oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films were successfully grown on (100)Pt/(100)MgO substrate using the metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) method. The electrical properties of PZT thin films with thickness of 2 μm are almost the same values of PZT single crystal. But they sharply change below film thickness of 0.5 μm : dielectric constant and remanent polarization decrease, and coercive field increases. These phenomena are explained by the model that low dielectric constant layer exist in series with normal PZT layer. The origins of this layer is considered to be the intrinsic stress produced by the coalescence of crystal grains.

KEY WORDS: PZT, Thin Film, MOCVD

1. 緒 言

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (以下 PZT) セラミックスは、強誘電性・圧電性・焦電性を示す優れた材料として知られている。近年、それらの特徴を活かした強誘電体メモリー素子、赤外線および超音波センサーアレイ素子、表面弾性波素子等を開発目標とした PZT 薄膜に関する研究が内外で活発になされている^{1)~5)}。

PZT 薄膜を前記デバイスに応用するには、その電気的特性を正確に制御する必要がある。PZT 薄膜の電気的特性は、その粒径、膜厚、組成、c 軸配向率、応力、電極との界面状態等多くのパラメータの影響を受けるため、電気的特性の制御には各パラメータと電気的特性との関係を独立に把握しなければならない。しかし、多くの報告においては、それらのパラメータが混在化したまま電気的特性との関係を求めている。

我々は、高エネルギー粒子の存在しないマイルドなプロセスである MOCVD 法を用いて、Pt/MgO 基板上に単結晶に近い特性を示す PZT 薄膜を作製することにより、組成および膜厚と電気的特性の関係に関するいくつかの知見を得たのでこれを報告する^{6)~8)}。

2. 実験方法

厚さ 0.4 mm、大きさ約 15 mm 角の (100) MgO 単結晶およびその上全面に下部電極として (100) 配向した Pt (膜厚約 0.1 μm) をスパッタリング法で形成したものを基板とし、その上に MOCVD 法で PZT 薄膜を作製した。図 1 に MOCVD 装置の概略図を示す。原料には $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_4$ ($\text{Zr}(\text{DPM})_4$), $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ を用い、それぞれステンレス製容器に封入し恒温槽内で設定温度に保持した。原料蒸気はそれぞれ Ar ガスでキャリアし、 O_2 と混合してベルジャー型反応器に導入した。基板は、反応器中の電熱で加熱されたステンレス製サセプター上に配置した。原料混合ガスはノズルより加熱された基板上に達し、熱分解および酸

図 1 MOCVD 装置の概略図

* 1992 年 5 月 29 日受付 8 月 3 日受理

1. 日本鉱業(株)新材料研究所

2. 中部大学工学部

キーワード: PZT, チタン酸ジルコン酸鉛, MOCVD, 強誘電体, 薄膜, 赤外線センサー

表1 実験条件

Pb(C ₂ H ₅) ₄ source temperature	-10 °C
Zr(DPM) ₄ source temperature	180 °C
Ti(i-OC ₃ H ₇) ₄ source temperature	25 °C
Total gas flow rate	400 ml/min
O ₂ gas flow rate	200 ml/min
Total gas pressure	660 Pa
Substrate temperature	600, 650 °C
Composition x (Zr/(Zr + Ti))	0 ~ 0.8
Deposition time	10 ~ 200 min
Film thickness	0.1 ~ 2.2 μm
Growth rate	approx. 10 nm/min

化反応によりPZTが析出する。表1に実験条件を示す。全ガス流量は400 ml/min, その内酸素ガス流量を200 ml/minとし, 全圧は660 Paとした。組成は, マスフローコントローラ(MFC)で設定された各原料のキャリアガス流量により制御した。基板温度は, 600℃および650℃で行った。上記実験条件における成膜速度は約10 nm/minであるので, 実験時間を変えることにより膜厚の異なる試料を作製した。また, 実験後のPZTのキューリー点付近(400 ~ 600℃)での基板の冷却速度は10℃/minとした。

生成膜の評価は以下のように行った。PZT薄膜の表面状態および破断面状態は走査型電子顕微鏡(以下SEM)で, 膜厚はSEMおよび触針式膜厚測定機で測定した。組成はエネルギー分散型X線分析装置(以下EDX)で分析し, その結果をPZTの一般式Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃のxを用いて表記した。結晶性・配向性等はX線回折装置(以下XRD)で評価した。

PZT薄膜の電気的特性は, 上部電極として直径2 mmのAuまたはPt膜を形成して測定した。比誘電率ε_rは, Hewlett Packard社製インピーダンスアナライザHP4192Aを用い室温, 1 kHz, 0.1 V_{rms}(実効値)で測定した容量Cより求めた。P-E(分極-電界)ヒステリシス曲線はソーヤ・タワー回路を用いて60 Hzで測定し, その結果より残留分極と抗電界を求めた。

図2 組成と表面形状の関係

3. 実験結果および考察

3.1 組成をパラメータとした検討

本節では, 膜厚を約2 μmに固定し, 組成をパラメータとした場合の実験結果を示す⁶⁾⁷⁾。

a. 微細構造 図2に基板温度600℃でのPZT薄膜の組成と表面形状の関係を示す。膜は規則正しく配列した大きさ約1 μmの結晶粒より構成されており, xが大きくなるに従い, ち密化することがわかる。基板温度650℃で作製した薄膜も同様の傾向を示すが, 600℃で作製したものより全体的にち密で粒径も約2 μmと大きくなる。

図3に室温でのX線回折パターンを示す。PZTの(h00)あるいは(00l)(h, l=1, 2)以外には基板によるピークしか存在せず, また(h00)に比べ(00l)からの回折強度が大きいのでc軸配向性が高いといえる。また, xが大きくなるに従いPZT(100)と(001)のピークが近づくことがわかる。

図4に組成と格子定数の関係を示す。格子定数はX線回折パターンの(002)および(200)のピーク位置より求めた。バルクセラミ

図3 XRDスペクトル

図4 組成と格子定数の関係 (○: 基板温度600℃, □: 650℃, セラミックス by G. Shirane⁹⁾)

図5 PZT薄膜 ($x=0.48$) の断面TEM像およびTEDパターン⁹⁾と同様に x が大きくなるに従い、 c 軸はほとんど変化していないのに対し、 a 軸は延びて c 軸の格子定数に近づき $x=0.52$ で $a=c$ となり、正方晶から菱面体晶へ結晶構造が変化していることがわかる。本実験結果は、 x がある程度大きい場合でも ZrO_2 がPZT結晶内に固溶していることを示している。

図5にMgO基板上に作製したPZT薄膜 ($x=0.48$) の基板との界面近傍の透過電子顕微鏡 (以下TEM) 像と同部分を直径3000Åの視野で撮影した電子線回折 (以下TED) パターンを示す。TEM像より、PZT薄膜はMgO基板表面の影響を受けて結晶成長していることがわかる。その格子像より求めた a 軸の格子定数は約4.0Åであり、バルクセラミックスの値とほぼ一致した。また、基板との界面近傍の厚さ約20Åの層には刃状転位が観察される。これは、MgO基板およびPZT薄膜の格子定数がそれぞれ4.21Åおよび約4.0Åと異なるためである。電子線回折パターンより、PZT薄膜からの回折パターンはMgO基板からの回折パターンとよく一致しており、そのエピタキシャル関係は(001)PZT $\parallel$ (001)MgO, [010]PZT $\parallel$ [010]MgOであることがわかった。回折パターンより求めた格子定数は約4Åであり、前記値と一致する。

b. 電気的特性 図6にPZT薄膜 ($x=0.42$) の c 軸配向率と比誘電率 ϵ_r の関係を示す。 c 軸配向率 f は、Lotgerlingが提唱した方法¹⁰⁾を用い、以下のように定義した。

図6 c 軸配向率と比誘電率の関係

図7 組成と比誘電率の関係

(■: PZT薄膜の ϵ_a , □: PZT薄膜の ϵ_c
—: PZT単結晶の ϵ_{11} , ...: ϵ_{33} by M. J. Haun)

$$f = (P - P_0) / (1 - P_0)$$

$$P = I(001) / (I(001) + I(100) + I(101) + I(110) + I(111))$$

ここで、 P_0 は全く配向していない試料の P 値であり、この場合は $PbTiO_3$ のJCPDSデータより求めた。 $I(hkl)$ はX線回折パターンの (hkl) 面による回折強度である。これより c 軸配向率が增加するとともに比誘電率が低下することがわかる。このことは、PZT単結晶の比誘電率が a 軸方向よりも c 軸方向で小さいことから類推される¹¹⁾¹²⁾。

c 軸配向膜の比誘電率を a 軸方向と c 軸方向の2通りについて分極処理なしで測定し比較した。 a 軸方向の比誘電率は、MgO基板上に直接作製したPZT薄膜の表面に電極長さ700μm、電極幅10μmのすだれ状Al電極を形成し、室温、1kHz、1V_{rms}で測定した容量より求めた。 c 軸方向の比誘電率は、下部電極として(100)配向したPt上に作製したPZT薄膜の表面に上部電極として2mmφのAuまたはPt膜を形成し、室温、1kHz、0.1V_{rms}で測定した容量より求めた。

図7に c 軸配向膜およびPZT単結晶¹¹⁾の組成と比誘電率 ϵ の関係を示す。 c 軸配向膜は本法による実験値、PZT単結晶は計算値である。 c 軸配向膜の ϵ_a は x が大きくなるに従い大きくなるというバルク単結晶と同様の傾向を示し、その値もほぼ一致した。また、 ϵ_c は x とは関係なく200~350であり、 $0.2 < x < 0.4$ ではバルク単結晶より大きく、 $0.4 < x < 0.6$ では小さめの値を示した。 $0.2 < x < 0.4$ においては、PZT薄膜の c 軸配向率が $f=0.8 \sim 0.9$ と低いため、 ϵ_a の影響で大きめに測定されたものと考えられる。このことは、分極処理後の ϵ_c が150程度になることにより確認している。

PZTの相境界領域近傍組成 ($x \approx 0.5$) の単結晶の比誘電率は、Tsuzukiら¹²⁾によって測定されている。本法のデータは、彼らの実験データのfree ϵ (束縛のない状態) よりも clamped ϵ (束縛のある状態) の傾向に近い。これより、薄膜の場合、何らかのclamp効果により、 ϵ_c が小さくなっていると考えられる。

誘電正接 $\tan \delta$ は、 $x=0 \sim 0.2$ では膜が密でないため $\tan \delta$

図8 P-Eヒステリシス曲線 (a: $x=0.33$, b: $x=0.50$)

図9 組成と残留分極および抗電界の関係
(○: 残留分極, □: 抗電界)

0.08と大きい, $x=0.2\sim0.52$ では $\tan \delta=0.02\sim0.06$ であった。

図8にc軸配向膜のP-Eヒステリシス曲線の一例を示す。正方晶領域のPZTの分極方向がc軸方向であるので, 生成膜は自発分極, 残留分極の大きな典型的な強誘電性を示している。ちなみに, ランダム配向膜も強誘電性を示し, 抗電界は同程度だが, 残留分極はc軸配向膜の1/3~1/6であった。バルクセラミックスにおいても, 粒子配向度が高くなるにつれて残留分極が大きくなることが報告されている¹³⁾。

図9にc軸配向膜の組成と残留分極および抗電界の関係を示す。残留分極, 抗電界とも x が大きくなるにともない小さくなるという単結晶と同様の傾向を示した。また, 単結晶と比較して残留分極は若干小さく, 抗電界は若干大きいものの, デバイス応用には問題のない値といえる。ところで, 一般的にスパッタリング法で作製したPZT薄膜の残留分極は本法で作製した膜よりも小さいようである。これは, スパッタリング法で作製した場合, スパッタリングダメージ等により膜中に損傷や欠陥が導入され, 結晶性が損なわれたり, 歪が導入されたためと考えられる。この点において, 強誘電体薄膜を作製するプロセスとして, MOCVD法はスパッタリング法よりも優れているものと思われる。この点については現在さらに検討を続けている。

図10に組成と焦電係数の関係を示す。分極処理前の室温での焦電係数は, ランダム配向膜では $0.01\sim1\times10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ であるのに対し, c軸配向膜では $2\sim3\times10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ であり, c軸配向させることにより特性が向上していることがわかる。これらの値は分極処理したバルクやスパッタリング法で作製した薄膜と比較して

図10 組成と焦電係数の関係
(○: c軸配向膜, □: ランダム配向膜)

も遜色はない。また, 焦電材料の性能を表すパラメータの一つに電圧感度に比例するものとして, 焦電係数を比誘電率で割った γ/ϵ_r がある。本法で作製した薄膜は, 比誘電率が組成によってはバルクやスパッタリング法で作製した薄膜の数分の一と小さいので, γ/ϵ_r は数倍大きくなり, 焦電材料としても有望といえる。ただし, 分極処理した場合, 比誘電率が下がること, 焦電係数が $6\sim10\times10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ と増えることから, 現在得られている薄膜の分極軸方向は完全に揃っているわけではないと考えられる。従って, as-grownで分極軸方向をさらに揃えることができれば, 前記性能指数がより一層向上することが期待される。

3・2 膜厚をパラメータとした検討

本節では, 組成を $0.45 < x < 0.52$ の範囲に固定し, 膜厚をパラメータとした場合の実験結果を示す⁸⁾。

a. 微細構造 図11にPZT薄膜の膜厚と表面形状の関係を示す。膜厚 $0.1\mu\text{m}$ では薄膜は微細な結晶粒より構成されており, 膜が厚くなるにともない粒径が大きくなり, ち密化していく様子が観察された。これをグラフにプロットしたものが, 図12である。膜厚 $0.5\mu\text{m}$ までは急激に粒径が大きくなり, さらに厚くなるにしたがい粒径は徐々に大きくなる。しかし, 膜厚が $2\mu\text{m}$ 以上になると粒径がはっきりしなくなってくる。

図13に膜厚約 $1\mu\text{m}$ のPZT薄膜の破断面形状を示す。膜はち密であり, 表面は比較的平滑であることがわかる。一般的なCVD薄膜に見られる柱状構造はあまり発達していない。また, MgO基板とPt電極, Pt電極とPZT薄膜のそれぞれの界面ともクリアである。ちなみにPtと基板との隙間はSEMサンプル作製の破断

図11 膜厚と表面形状の関係

図12 膜厚と粒径の関係

図13 PZT薄膜の破断面形状(膜厚0.1μm, 組成 $x=0.44$)

時に生じたものである。

また、XRDによりすべての薄膜においてc軸配向率 f がほぼ1であることを確認している。

b. 組成 EDXにより、PZT薄膜の面内の組成がほぼ均一であることを確認した。また、オージェ電子分光(AES)および2次イオン質量分析(SIMS)により、PZT薄膜の膜厚方向の組成もほぼ均一であることを、PZT薄膜とPt電極の界面が急峻であることがわかった。

c. 応力と歪 薄膜形成時に結晶内に導入される欠陥により生じる内部応力 σ_i を見積もるため、XRDスペクトルの積分幅よりHall¹⁴⁾が提唱した方法で不均一歪を求めた。すなわち、結晶子の大きさ κ と不均一歪 η の両方による積分幅の広がりがある場合、積分幅 β は、

$$\beta = \lambda / (\kappa \cos \theta) + 2\eta \tan \theta$$

と表せる。これを変形して、

$$\beta \cos \theta / \lambda = 2\eta \sin \theta / \lambda + 1 / \kappa$$

となる。よって、2本以上の回折線のプロファイルを測定して、 $\beta \cos \theta / \lambda$ をy軸に、 $2 \sin \theta / \lambda$ をx軸にプロットして得られた直線の傾きが不均一歪 η となる。本報告では、PZT薄膜の(001)、(002)および(003)面による回折線のプロファイルを用いた。図14に膜厚と不均一歪の関係を示す。膜厚0.16μm付近に極大を示すことがわかった。この歪の極大値は、応力に換算すると約 $1.6 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ である。すなわち、PZT薄膜の基板近傍部には、かなり大きな応力がかかっていることがわかった。この応力は、主として結晶粒の合体成長時に粒界に発生した歪によるものと考えられる。

d. 電気的特性 図15に比誘電率の膜厚依存性を示す。○は実験値であり、膜厚0.5~2μmでは、比誘電率は250~320と膜厚によらずほぼ一定であった。しかし、膜厚0.2μm以下では、比誘

図14 膜厚と不均一歪の関係

図15 膜厚と比誘電率の関係

(○: 実験値, -...等: 計算値)

図16 膜厚と抗電界の関係(○: 実験値, -...等: 計算値)

図17 膜厚と残留分極の関係

電率は急激に減少した。このことは、誘電率 ϵ_2 、厚さ d_2 の低誘電率層がPZT層(誘電率 ϵ_1 、厚さ d_1)と何らかの理由により直列に形成されているモデルにより説明できる。 ϵ_2 および d_2 に

図15中に示す値を入れると、連続線のようになり実験値とよく一致する。

P-Eヒステリシス曲線も膜厚に大きく依存する。図16に抗電界の膜厚依存性を示す。○は実験値であり、膜厚0.5~2 μm では、抗電界は40~55 kV/cmと膜厚によらずほぼ一定であった。しかし、膜厚0.2 μm 以下では、抗電界は急激に増加した。この現象も低誘電率層の存在により説明できる。比誘電率の場合と同様に、誘電率 ϵ_2 、厚さ d_2 の低誘電率層が直列に形成されているとすると、連続線のようになり実験値とよく一致する。図17に残留分極の膜厚依存性を示す。残留分極は、膜厚の減少とともに、ばらつきは大きいものの、ゆるやかに減少することがわかる。

4. 結 言

以上述べてきたように、本法によるPZT薄膜の電気的特性は、膜厚0.5~2 μm においてはバルク単結晶に近い傾向を示すが、膜厚0.2 μm 以下では特異な現象を示す。この原因は種々考えられるが、薄膜形成過程に生じた歪による低誘電率層の存在が有力ではないかと考えている。本研究により、強誘電体薄膜の電気的特性は、その組成やc軸配向率とともに、薄膜形成初期過程の核発生・成長に伴う歪の影響も大きく受けることがわかった。今後は、

成膜条件と核発生・成長のメカニズムの関係、その微細構造と電気的特性の関係を把握することが重要と思われる。

参 考 文 献

- 1) Okuyama, M. and Hamakawa, Y.: *Ferroelectrics* **63**, 243, (1985)
- 2) Srivastava, R. and Mansingh, A.: *Ferroelectrics* **108**, 1627, (1990)
- 3) Beale, P.D. and Duiker, H.M.: *Ferroelectrics* **116**, 111, (1991)
- 4) Takayama, R., Tomita, Y., Iijima, K. and Ueda, I.: *Ferroelectrics* **118**, 325, (1991)
- 5) Iijima, K., Ueda, I. and Kugimiya, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2149, (1991)
- 6) Sakashita, Y., Ono, T., Segawa, H., Tominaga, K. and Okada, M.: *J. Appl. Phys.* **69**, 8352, (1991)
- 7) Sakashita, Y., Ono, T., Segawa, H., Tominaga, K. and Okada, M.: to be published in *Ferroelectrics*
- 8) Sakashita, Y., Segawa, H., Tominaga, K. and Okada, M.: to be published in *J. Appl. Phys.*
- 9) Shirane, G. and Suzuki, K.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **3**, 333, (1952)
- 10) Lotgerling, F.K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 113, (1959)
- 11) Haun, M.J., Furman, E., Jang, S.J. and Cross, L.E.: *Ferroelectrics* **99**, 63, (1989)
- 12) Tsuzuki, K., Sakata, K. and Wada, M.: *Ferroelectrics* **8**, 501, (1974)
- 13) Igarashi, H. et al.: *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **57**, 815, (1978)
- 14) Hall, W.H.: *J. Inst. Met.* **75**, 1,127, (1950)