

強誘電体 BaTiO₃/Pt 自立薄膜の製作と評価

Fabrication and Characterization of BaTiO₃/Pt Ferroelectric Freestanding Films

吉田大一郎・木下健太郎*・三浦寛基*・岸田悟*

Dai-ichiro Yoshida, Kentaro Kinoshita, Hiroki Miura and Satoru Kishida

電子・有機素材研究所 応用電子科、*鳥取大学大学院工学研究科

強誘電体材料はセンサ部品等に用いられるが、人体に有害な鉛を含むため、鉛を含まない強誘電体材料が望まれている。また、高温で成膜する必要があるため、使用する基板材料は高温に耐えるものに限定されるが、薄膜を自立化することで、熱に弱い基板に薄膜を貼り付けることが可能となる。本研究では、鉛を含まない BaTiO₃(BTO)薄膜の自立化を行うプロセス技術を確立するために、カーボン薄膜及び BTO 薄膜の堆積条件の検討を行った。それらの結果、Pt/C/SiO₂ 構造におけるカーボン膜の厚みを薄くすることで Pt 箔の表面形態が改善される事がわかった。自立膜の電気特性は、絶縁性が従来より 4 桁以上向上していることを示した。

The ferroelectric materials used in sensors, etc., include lead, which is harmful to the human body. Consequently, ferroelectric materials which do not include lead are in demand. The materials used in these devices are limited to those which resist high temperatures, because high temperature processing is necessary to fabricate the devices. We investigated the optimum conditions for fabrication of Pt foil and BaTiO₃(BTO) film in order to establish a processing technology for BTO/Pt freestanding film which does not include lead. As a result, it was confirmed that Pt foil quality is improved by thinning the carbon layer of the Pt/C/SiO₂ structure. The electrical insulation of the BTO/Pt film was improved by more than an order of four using the Pt foil.

1. はじめに

近年の高度情報化社会を牽引する携帯電話やタブレット PC 等のモバイル製品は、小型化及び多機能化が進んでおり、それらを実現するためには小型の加速度センサや CMOS などの電子デバイスの開発が不可欠である。特に、強誘電体は Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM : 強誘電体ランダムアクセスメモリ) だけに止まらず、その圧電特性と Micro Electro Mechanical Systems (MEMS : マイクロマシン 技術) を用い、デジタルカメラの手ぶれ防止センサやインクジェットプリンタのヘッドなどに応用されている。このように製品の小型化、多機能化が進む中、強誘電体のより微細化したデバイスへの応用のニーズが高まっているため、強誘電体の研究は積極的に進められている¹⁾⁻³⁾。

強誘電体にはチタン酸ジルコン酸鉛 Pb(Zr, Ti)O₃

(以下 PZT と表記する) やチタン酸バリウム BaTiO₃ (以下 BTO と表記する) などがある。PZT は代表的な圧電体で、大きな圧電性からアクチュエータやセンサ等の圧電素子に多く用いられている。しかし、構成元素に人体に有害な鉛を含んでいるため、近年の環境意識の高まりの中で、鉛を含まない強誘電体が切望されるようになってきた^{4,5)}。

そこで、BTO や Bi₄Ti₃O₁₂(BIT)^{6,7)}、KNbO₃ (KNO)⁸⁾ などの鉛フリー強誘電体が注目され、これらを用いたデバイスの研究も積極的に行われている。その中でも BTO は、PZT と同一の結晶構造であること、作製コストが安価であること、分極も容易であることかつ、圧電定数が 1.90×10^{-10} m/V と他の圧電体より比較的高いことから、PZT の代替材料として期待されている。

また、強誘電体は成膜する際に結晶化のため、一

般に 500 °C 以上の高温成膜が必要であり^{9,10)}、成膜に用いる基板も高温に耐えうるものに限定されているのが現状である。

Terada らは、ガラス基板上に PZT を成膜するために、シリコンゴムを用いて、基板から PZT をガラス上へ転写した¹¹⁾。この方法を用いればガラス基板に限らず熱に弱い基板への貼り付けが可能となり、基板を高温にさらす必要がない。また、膜を自立化することでも、熱に弱い基板に膜のみを貼付できる¹²⁾。しかし、BTO 薄膜の自立化に関する研究は少なく、自立化のプロセスも確定していない¹³⁾。

本研究では、BTO/Pt 薄膜の自立化のための最適作製条件を明らかにするために、Pt 箔の平坦性向上のための作製条件を見直し、平坦性が BTO/Pt 自立膜の結晶性及び電気特性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

カーボンと Pt の堆積には真空蒸着装置 (日本電子製 JEE-400) と DC (直流) スパッタリング装置 (日本電子製 JFC-1600) をそれぞれ用いた。

BTO 薄膜は rf (radio frequency) マグネトロンスパッタリング装置を用いて堆積した。rf マグネトロンスパッタリング装置は BTO のような絶縁物も堆積できるという長所を有している。

2.2 Pt 箔の製作

図 1 に Pt 箔製作の手順を (a) ~ (d) で示す。(a) では、SiO₂ 基板上に室温で、真空蒸着法によってカーボンを 70~300 nm 堆積する。(b) では、DC スパッタリング法により室温で Pt を 500 nm 堆積する。(c) では、酸素雰囲気(1 気圧)中において 400 °C で 1 時間アニール処理することでカーボン膜を酸化除去する。以上の工程で、(d) の Pt 箔が SiO₂ 基板から分離した状態となる。

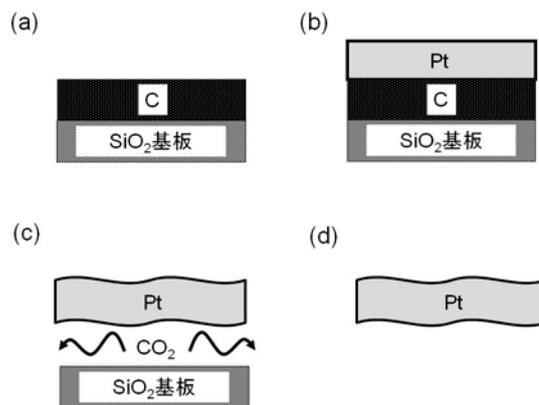


図 1 Pt 箔製作手順

2.3 BTO の成膜

Pt/Ti/SiO₂ 及び Pt 箔上に rf マグネトロンスパッタリング法によって BTO を成膜した。BTO のスパッタリング条件を表 1 に示す。ターゲットとして、モル比 Ba:Ti = 1:1 の BTO 焼結体を用い、基板温度 500 °C において 450 nm の BTO を成膜した。アルゴンと酸素の混合雰囲気中で、酸素分圧は 0%、10% 及び 20% の 3 段階に変化させ、この 3 条件の中での BTO 成膜の最適条件を探った。

膜の表面粗さ R_a の計測は原子間力顕微鏡 (AFM) により評価した。膜の配向性は X 線回折装置 (XRD) により、電流密度 - 電場 (J-E) 特性は強誘電体テスターにより評価した。

表 1 スパッタリング条件

基板	Pt(100 nm)/Ti(20 nm)/SiO ₂ (100 nm)
ガス圧	10 mTorr
スパッタガス	Ar + O ₂
rf 出力	100 W
酸素分圧	0, 10, 20 %
基板温度	500 °C
ターゲット基板間距離	4 cm

3. 結果及び考察

3.1 Pt/C 構造の評価

3.1.1 カーボン表面の評価

図2にカーボンロッドの消費量に対するカーボン薄膜の厚さを示す。図に示されるように、カーボンロッド消費量が増加するにつれて、カーボン膜厚は線形に増加し、カーボンロッド消費量 24 mm あたりからカーボン膜厚の増加率は低下した。この低下は、堆積時に基板が加熱され、基板からカーボンの蒸発が増えることによると考えられる。

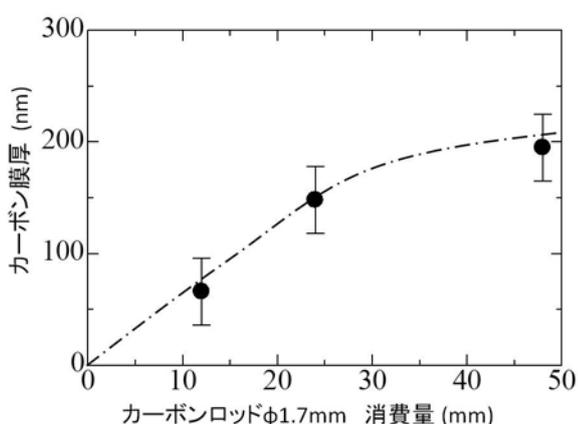


図2 カーボン堆積条件と膜厚

表2はカーボン膜厚が 70 nm 及び 315 nm におけるカーボン表面の表面粗さ R_a をそれぞれ示す。測定領域の大きさはうねりの大きさを表し、表面粗さ R_a の大きさが小さいほど平坦であることを示す。同表に示すとおり、カーボン膜厚が薄くなると、1 μm 角領域、100 μm 角領域ともに表面粗さ R_a の値は小さくなった。

表2 カーボンの表面粗さ R_a

		カーボン膜厚	
		70 nm	315 nm
測定領域	1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$	0.7 nm	2.6 nm
	100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$	7 nm	25.4 nm

3.1.2 Pt 表面の評価

表3は、図2の条件のもとで堆積されたカーボン上にPtを500 nm堆積させたPt膜表面1 μm 角領域、及び100 μm 角領域でのアニール前の表面粗さ R_a を

それぞれ示す。同表に示されるように、1 μm 角領域、100 μm 角領域ともにカーボン膜厚が最小の時に、表面粗さ R_a は最も低い値 66 nm を示した。66 nm より薄いカーボン膜を用いてPt箔を製作したが、再現性が悪くPt箔を得られなかった。これはカーボンが薄いため酸素が十分に回り込まず、カーボンを十分に除去できなかったためと考えられる。

また表2の結果より、カーボン膜上にPtを成膜する場合、カーボン膜の表面粗さがPt薄膜の平坦性に影響を及ぼすことから、基板としてのカーボン膜の膜厚は薄いほうが望ましい。よって、平坦なPt箔を得るための最適な条件は、カーボン膜厚 66 nm である。

表3 各カーボン膜厚でのPtの表面粗さ R_a

		カーボン膜厚		
		66 nm	148 nm	195 nm
測定領域	1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$	1.1 nm	1.2 nm	1.7 nm
	100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$	11.5 nm	65.6 nm	34.6 nm

3.2 BTO膜の評価

図3は、酸素分圧を変化させて成膜したBTO/Pt/Ti/SiO₂薄膜のXRDパターンを示している。縦軸はX線の回折強度を、横軸はX線の入射角を表す。ピークの出現位置から結晶構造がわかり、ピークの半値幅は結晶性を示す。同図に示されるように、全てのBTO薄膜からBTO(001)、(101)、(111)等のBTO起因のピークが観測された。

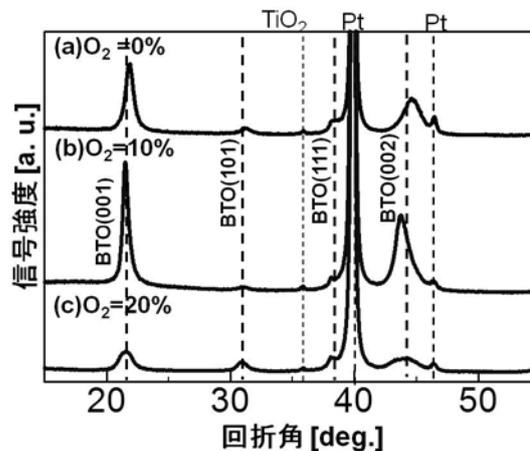


図3 酸素分圧を変化させて成膜したBTO/Pt/Ti/SiO₂薄膜のXRDパターン

BTO は、室温で分極が (001) 方向に生じるため、より大きな分極の BTO 薄膜を得るには、(001)方向に優先配向していることが望ましい。そこで、BTO (001)、(101)、(111)ピークの XRD 信号強度のうちの (001)信号の配向度、 $R(001) = I(001) / \{I(001) + I(101) + I(111)\}$ を定義した。ここで、 $I(001)$ 、 $I(101)$ 、 $I(111)$ はそれぞれ BTO の(001)、(101)、(111)ピークの XRD 信号強度を示す。表 4 に $R(001)$ 及び、BTO(001)半値幅の酸素分圧依存性を示す。酸素分圧 10 %の時が、最も(001)配向度が高かった。また、3 段階の酸素分圧のうち 10%の時が半値幅も最も狭く、結晶性が高いことがわかった。これらの結果より、今回酸素分圧 10%を Pt 箔上への BTO 成膜の最適条件とした。

表 4 各酸素分圧における (001) 配向度と BTO (001) の半値幅

	酸素分圧		
	0%	10%	20%
R(001)配向度	0.74	0.84	0.45
半値幅	1.342°	0.592°	1.086°

3.3 BTO/Pt 自立膜の評価

表 5 に示すように、前述の 3.1 における Pt 箔製作の最適条件に、前述 3.2 における BTO 膜成膜の最適条件(3.2)のもとで BTO/Pt 自立膜の製作を行った。

表 5 BTO/Pt 自立膜製作最適条件

基板	SiO ₂
カーボン膜厚	66 nm
酸素分圧	10 %

図 4 に(a)Pt/Ti/SiO₂ 基板及び(b)Pt 箔へ成膜した BTO の XRD パターンをそれぞれ示す。何れの試料からも BTO 由来のピークが観測され、(001)優先配向していることが確認された。

図 5 に酸素分圧 10%で製作した BTO/Pt 自立膜の $J-E$ 特性を示す。カーボン膜を 66 nm と従来の 160 nm よりも薄くすることで、絶縁性は 86 kV/cm において 1×10^{-3} A/cm² から 2×10^{-8} A/cm² へ 4 桁以上の改

善が確認された。これは、平坦性を高めることで、膜の厚い箇所と薄い箇所が存在していたのが均一になったため、電流のリーク箇所が減り絶縁性の向上につながったものと考えられる。

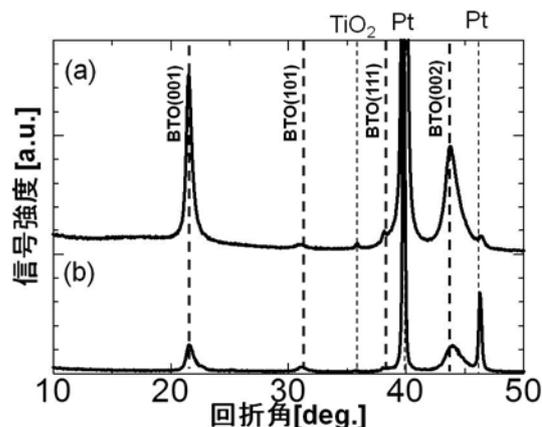


図 4 (a)BTO/Pt/Ti/SiO₂及び(b)BTO/Pt 自立膜の XRD パターン

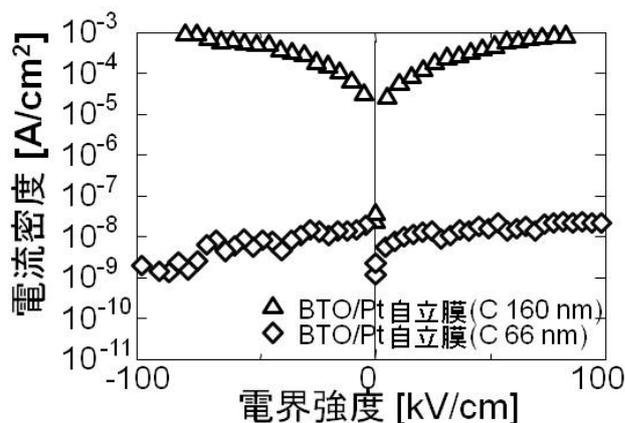


図 5 BTO/Pt 自立膜の $J-E$ 特性

4. まとめ

平坦性の高い Pt 箔を得るために、カーボンの厚みを薄くすることで Pt 箔の品質が向上することを確認した。Pt/Ti/SiO₂ 基板上に酸素分圧を変えて BTO を成膜することで、最適酸素分圧を検討し、酸素分圧 10%が最適であることがわかった。Pt 箔製作最適条件のもとで製作した Pt 箔上に、BTO 成膜最適条件のもとで BTO を成膜した。その結果、製作した BTO/Pt 自立膜は、Pt/Ti/SiO₂ 基板上に製作した BTO

と同様の結晶性を維持しつつ、絶縁性の向上が可能であることを確認した。

参考文献

- 1) J. Lu, T. Ikehara, Y. Zhang, T. Mihara, T. Itoh and R. Maeda; *Microelectron. Eng.*, 86, p.1208 -1211(2009).
- 2) R. Herdier, M. Detalle, D. Jenkins, C. Soyer and D. Remiens; *Sens. Actuators A*, 148, p.122 -128(2008).
- 3) W. S. Lee and S. S. Lee; *Sens. Actuators A*, 144, p.367-373 (2008).
- 4) Y. Xu, J. F. Li, J. Ma, Z. Y. Shen, C. W. Nan; *Ceramics International*, 38S, p. S425 -S429(2012).
- 5) I. Kanno, T. Ichida, K. Adachi, H. Kotera, K. Shibata; *Sens. Actuators A*, 179, p. 132 -136(2012).
- 6) A. Z. Simoes, B. D. Stojanovic, M. A. Ramirez, A. A. Cavalheiro, E. Longo, J. A. Varela; *Ceramics International*, 34, p. 257 -261(2008).
- 7) H. Chen, B. Shen, J. Xu, J. Zhai; *J. Alloys Compd.*, 551, p. 92 -97(2013).
- 8) Y. Li, Y. J. Dai, H. Q. Wang, T. Sun, W. Xu, X. W. Zhang; *Mater. Lett.*, 89, p.70-73 (2012).
- 9) T. L. Rose, E. M. Kelliher, A. N. Scoville and S. E. Stone; *J. Appl. Phys.*, 55, p. 3706 -3714(1983).
- 10) J. P. Chu, T. Mahalingam, C. F. Liu, S.F. Wang; *J. Mater. Sci.*, 42, p.346-351 (2007).
- 11) K. Terada, T. Suzuki, I. Kanno and H. Kotera; *Vacuum*, 81 p. 571-578 (2007).
- 12) J. W. Lee, C. S. Park, J. H. Jo and H. E. Kim; *App. Phys. Lett.*, 91, 072903(2007).
- 13) D. Yoshida, K. Kinoshita, K. Deguchi, T. Takahashi, K. Ohmi and S. Kishida; *J. Vac. Soc. Jpn.*, 53, p. 371 -373(2010).