

塗布熱分解法によるチタン酸ジルコン酸鉛の高配向性薄膜の作製 ー酸化物セラミックス薄膜作製に関する研究ー

末永知子*・永田正典*・上田峰朗**

*材料開発部、**(株)九州ノゲデン

Process of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ High Orientation Thin Films by Spin-Coating Pyrolysis
Tomoko SUENAGA*, Masanori NAGATA* and Mineo UEDA**

塗布熱分解法は安価で安定な材料と、大型装置を用いなくて作製する方法として多くの酸化物薄膜が作られている。しかし、ゾル・ゲル法とは異なり熱分解過程を経るため、結晶を一定方向に揃えた配向膜を作ることは困難とされてきた。そこで、我々は誘電率が最も大きく、半導体の MOS 構造等に使われる強誘電体であるチタン酸ジルコン酸鉛(以下 PZT と略)の結晶を一定方向にそろえた高配向性薄膜を作製した。基板は $\text{MgO}(100)$ と $\text{SrTiO}_3(100)$ を用いた。 $\text{MgO}(100)$ 基板を用いた場合、仮焼成温度を室温から 500°C まで変化させた結果、 200°C 以上では PZT(100)/PZT(110)の強度比が多結晶基板を用いた場合の 0.2 に対し 2 以上となり、特に 100°C ではばらつきは見られたが、最大 4.7 となった。また、仮焼成温度を 100°C で本焼成温度を 550°C から 800°C まで変化させた場合 650°C 以外の膜は PZT(110)が優先し、 650°C のみ PZT(100)が優先となった。さらに、 $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板を用いた場合、仮焼成温度 $300\sim 500^\circ\text{C}$ では温度には依存せず、本焼成温度 650°C で C 軸に配向した膜が得られた。この配向した膜はゾル・ゲル法で作製した膜と遜色のない配向性を示した。

1. はじめに

酸化物薄膜の作製方法として気相法と溶液法がある。気相法は CVD やスパッタリング法、MOCVD のように装置が高価である。これに対して、溶液法は大型装置が要らないため安価である。

しかし、溶液法であるゾル・ゲル法は膜作製における環境(湿度・温度等)に大きく影響され、コントロールが非常に困難である。更に原料が高価である。そこで、本研究では環境に影響されない、安価な膜作製方法として、塗布熱分解法による強誘電体膜作製を行った。塗布熱分解法はゾル・ゲル法と異なり熱分解過程を経るため、結晶化が急激におこり、結晶を一定方向に並べる、いわゆる配向膜を作ることは困難といわれていた。

しかし、誘電特性等の物性向上させるためには、結晶方向がランダムでは特性が期待できない。そこで、我々は焼成条件を変えることで、高配向の膜を作製できることが明らかとなったのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

使用した原材料は 2-エチルヘキサン酸鉛、2-エチルヘキサン酸化ジルコニウム、チタニテトラプロポキシドを用い、溶媒はプロピルアルコール又はブチルアルコールを用いた。濃度は $0.03\sim$

0.1 モルとした。また、基板は $\text{MgO}(100)$ と $\text{SrTiO}_3(100)$ を使用した。

得られた溶液はスピコーターで低速 500rpm 、で 5 秒、高速 3000rpm で 30 秒間回転させた。室温で塗布した。

2.2 焼成実験

スピコーターで塗布後直ちに仮焼成を電気炉で行った。仮焼成温度は室温から 500°C まで変化させた。本焼成は環状炉で行い、焼成温度は $600\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成中空気を 100ml/min 流した。図 1 に実験のフローを示す。

図 1

2.3 評価

得られた薄膜の結晶構造及び配向性は X 線回折装置(理学製 RINT-2000)で調べ、膜観察は走査型電子顕微鏡(日立製 S-4000)で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 MgO(100)基板を用いた場合

3.1.1 焼成温度と PZT(100)/PZT(110)強度比

図 2 に MgO(100)を用いた薄膜の仮焼成温度と X 線回折パターンを示す。本焼成は 650℃である。低温では PZT(110)が優先的に生成したが、200℃以上では PZT(100)が優先となっている。

図 2

配向性を比べるため、PZT(100)/PZT(110)の強度比と仮焼成温度との関係を図 3 に示す。仮焼成温度 150℃までの低温では、多結晶基板を用いた場合と同様 PZT(100)/PZT(110)の強度比は約 0.2 であるが、200℃以上になると強度比は 1 以上となり、1.7~2.5 変化した。しかし、100℃の仮焼成では強度比が最も高く、4.7 となっている。100℃の仮焼成実験では強度比に 2.0~4.7 と広いばらつきが見られた。

図 3

そこで、仮焼成温度 100℃を固定し、本焼成温度を 550 から 800℃まで変化させた結果を図 4 に示す。本焼成温度が 650℃以外では PZT(110)が優先的に生成しているのに対し、650℃では PZT(100)が優先となっている。この原因についてはまだ把握できていない。

一方 50℃、150℃の仮焼成温度で実験した場合は強度比の再現性が確認された。したがって、100℃の仮焼成温度では他の仮焼成温度と異なる現象が起こっていると考えられる。用いた溶媒プロピルアルコールの沸点が 97℃であるため、マトリックス成分の影響であることが考えられる。

図 4

3.1.2 焼成温度と配向性

得られた PZT 薄膜の PZT(100)の配向性を調べるためロックングカーブを測定した。図 5 に示す。150℃ではピークがブロードとなっているが、仮焼成温度が低い 100℃が 150℃よりピークが明確となっている。200~400℃まではピークに大きな相違は見られない。

図 5

仮焼成温度と半価幅、 2θ 値を表 1 に示す。
150℃では半価幅が 15.8° と大きく、配向していないが、100℃、200℃、300℃、400℃では半価幅が 2° 以下であり、特に 200℃以上では 2θ 値もほぼ変わらず高配向性のある薄膜が作製できた。

表 1

3.2 SrTiO₃(100) 基板を用いた場合

3.2.1 仮焼成温度と結晶構造

仮焼成温度を 300～500℃で仮焼成し、本焼成 650℃で得た薄膜の X 線回折パターンを図 6 に示す。
MgO(100) 基板を用いた場合と比べ、完全に C 軸に配向した薄膜が作製できた。

さらに、C 軸配向の薄膜は仮焼成温度 300～500℃の間では温度に関係なく全温度域で配向した。

MgO(100) では完全に配向する薄膜は得られなかったが SrTiO₃(100) では完全に配向する膜が得られた。これは SrTiO₃(100) の結晶格子が PZT(100) の結晶格子に近い為であると考えられる。したがって、ゾル・ゲル溶液での PZT 薄膜での C 軸配向膜は一般的におこなわれているが、塗布熱分解法においても、結晶格子を選択すれば、完全配向膜を作製できることが明らかとなった。

図 6

得られた SrTiO₃(100) 基板の PZT 薄膜の配向性を比較するため、ゾル・ゲル溶液を用いて得られた PZT 配向薄膜との比較を図 7 に示す。仮焼成温

度 350℃、本焼成温度 650℃でゾル・ゲル法も同様な条件で行った。PZT(100) のロッキングカーブの比較を図 8 に示す。

ゾル・ゲル法と比べロッキングカーブの形状が左右対称とはなっていないが、半価幅は 1.28° に対し 1.33° 。 2θ 値は 21.58 に対し 21.60 とほとんど同じであった。

図 7

図 8

図 9 に仮焼成温度 350℃、本焼成温度 650℃で作製した薄膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。

図 9

4. まとめ

安価で、大気下で安定な原材料を用い、大型装置を必要としない塗布熱分解法によって強誘電体薄膜 PZT を単結晶基板 $\text{MgO}(100)$ と $\text{SrTiO}_3(100)$ を用いて作製した。その結果次のようなことがわかった。

MgO(100) 基板を用いた場合

- (1) 焼成温度 200°C 以上では PZT(100) が優先配向し、多結晶基板での PZT(100)/PZT(110) の強度比が 0.2 に対し、2 以上となった。
- (2) 特に仮焼成温度 100°C で PZT(100)/PZT(110) 強度比は最大となり、ばらつきが見られたが、2.5~4.7 となった。これは溶媒の沸点が関係しているのではないかと考えられた。また、仮焼成温度を 100°C とし、本焼成温度を変化させた場合、 650°C 以外では PZT(110) が優先となった。
- (3) 100°C 、 200°C 以上の薄膜の配向性を示す PZT(100) のロッキングカーブは 5.2~7.2 であり、配向性を示した。

SrTiO₃(100) 基板を用いた場合

- (1) 仮焼成温度 300°C 、本焼成温度 650°C では C 軸配向を示し、ゾル・ゲル法で作製した薄膜と遜色ない配向性を示した。更に PZT(100) のロッキングカーブで半価幅 1.28 に対し 1.33 で、また、 2θ はほとんど同様な値を示した。
- (2) $\text{MgO}(100)$ 基板より $\text{SrTiO}_3(100)$ 基板がより高い配向性を示したのは、PZT(100) の結晶格子が $\text{SrTiO}_3(100)$ がより近い値を示すためと考えられる。