機能性材料の作製とその特性評価

~~ 実験実習: 「強誘電体薄膜の作製と素子特性の評価」 ~~

2. 実験編

平成 17 年 4月 18 日 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 演算・記憶素子科学講座

本編の目的

- 1. 機能性(強誘電体)材料の作製を体験する
- 2. 薄膜などの作製装置や試料の取り扱い方法を知る
 - 3. 各種の評価・測定装置の取り扱い方法を知る

2.1 はじめに

強誘電体材料は圧電性、焦電性など様々な機能を有しているので、いろんな素子に応用されています。最近は、誘電体材料を**薄膜化**して他の材料と一体化することで、集積回路(LSI とかマイクロ波モノリシック IC、光集積回路)への利用が期待されています。本実験では代表的な強誘電体材料である**チタン酸ジルコン酸鉛 PbZr_xTi_{1-x}O₃ (PZT)** の薄膜を作製して各種特性を評価します。

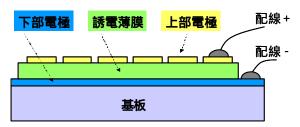


図 2.1 作製する薄膜キャパシタの模式図

今回作製する素子は図 2.1 のような 4 層構造です。PZT 膜を電極膜(Pt)ではさんだサンドイッチ構造(薄膜キャパシタ)があり、それらが基板材料(Si)の上に形成された簡単なものです。実際の素子は構造が複雑で、高度な設計・作製加工プロセスが必要ですが、図 2.1 のような「プロトタイプのがあってそれぞれ特徴があるのですが、研究室の装置・実験スケジュールや」構造でも材料特性の評価や素子動作は確認できます。

膜の作製(堆積)方法には多く方法がありますが、今回はスパッタ法を使います。すでに下部 Pt 電極を堆積した Si 基板からスタートして、スパッタ装置で PZT 膜(膜厚 200nm)、上部 Pt 電極(100nm)の 2 層を順次作製していきます。作製した膜は組成、結晶構造、素子(電気的)特性を測定します。

2.2 強誘電体薄膜の作製

スパッタ法の概要ですが、スパッタ装置は図.2.2 のようにスパッタ原料(**ターゲット**と言います。図 2.3)と**基板**(薄膜をつける土台)とそれを包みこむ真空容器(**チャンバ**)からなっています。(1)真空ポンプでチャンバを一度真空にしてから、(2)高純度のガス(Ar+O₂)を充満させ、(3)原料ターゲットに高周波高電圧をかけると放電(プラズマ)が起きます。放電で原料が蒸発して基板に付着します。これで薄膜が作製できます。身近な例では、蛍光灯は古くなると端が黒くなりますが、あれは蛍光灯の中の放電で電極がスパッタ蒸発してガラスに付着するためです。

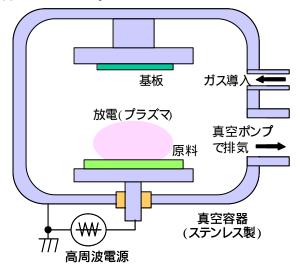




図.2.2 スパッタ製膜法の概要

図 2.3 スパッタターゲット(ZnO)

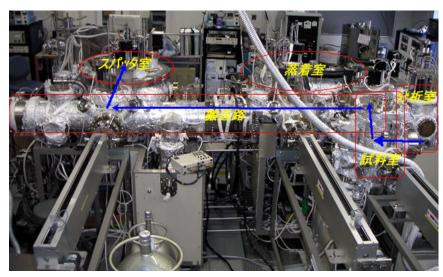


図 2.4 複合型スパッタ製膜装置 (青ラインは試料の搬送経路)

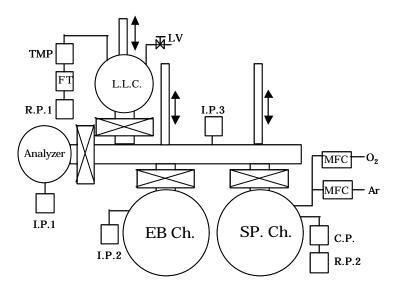


図 2.5 複合型スパッタ製膜装置(構成図)

実際の装置はもっと複雑な構造になっています。今回は図 2.4 のような大型の装置を使って PZT 膜を作製します。この装置では高品質の多層構造の膜を効率良く作製するために目的 別に複数の真空チャンバを設けてそれぞれは真空通路(搬送路)で接続されています。全体構成は図 2.5 のようになっており、試料を各チャンバ間で移動(搬送)させて順にプロセスを加えます。今回はスパッタ製膜だけですので、図 2.4 の青ラインのように試料室に入れた試料をスパッタ室に搬送するだけです。



(a) 試料ホルダー



(b) 試料室



(c) スパッタ室

図 2.6 試料の取り付けと搬送

- (1) 試料ホルダーに基板材料(Pt/SiO₂/Si)を取り付ける。(図 2.6 a)
- (2) 試料ホルダーを試料室に入れて真空に引く。(図 2.6 b) 5 分ほどしたら、十分な真空度になるので、ゲートバルブを開けて搬送路に移動する。
- (3) さらに試料(ホルダー)をスパッタ室に移動し(図 2.6 c)、スパッタ室ゲートバルブを閉鎖。
- (4) 加熱温度、スパッタガス、ガス圧力、高周波電力を調整してプラズマを発生させる(図

2.7)。条件は表 2.1 の製膜条件を用いる。このスパッタ装置には 3 つのターゲットがあり、電力調整で膜の組成(Pb, Zr, Ti)がコントロールできるようになっているので、チャンバ内には 3 つのプラズマが発生する。(図 2.8) このまま 30 分ほど試料とターゲットの慣らし運転をする。(プリスパッタ)

- (5) シャッターを開けてスパッタ製膜を始める。時間は1時間。
- (6) スパッタが終わったら、プラズマ、ガス供給を止めて30分ほど冷却。
- (7) 試料を試料室に移動させて。試料を取り出す。

表 2.1 製膜条件

RF power	Pb(Zr _{0.5} Ti _{0.5})O ₃ 500W
	PbO 50W
	TiO ₂ 200W
Substrate temperature	350
Sputtering gas gas	Ar:O ₂ =4.5:1
Gas pressure	1.5Pa
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Deposition time	60min
Thickness	170nm

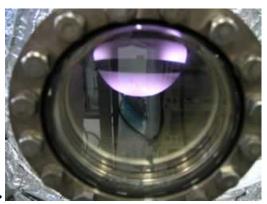


図 2.7 プラズマ(3 つあります)

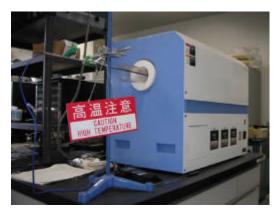






図 2.9 セラミックボートに載せた試料

以上で膜が形成されますが、PZT 膜の結晶化には通常 600 度程度の高温が必要です。ですので、さらに炉で試料に熱処理(結晶化アニール)を加えます。炉は図 2.8 のような管状炉を使い、試料はセラミックボートにのせて炉の中に投入します。(図 2.9) 600 1 時間の焼成です。

2.3 薄膜の組成分析

PZT 薄膜は組成により特性が大幅に変化するので、所定の組成で得られたか調べる必要があります。組成の測定法には様々な方法があり、詳しく書籍などで調べて欲しいのですが、ここでは蛍光 X 線分析(X-ray Fluorescence Spectroscopy: XRF)を使います。簡単に測定原理を説明します。原子に X 線を照射すると電子の軌道遷移により蛍光 X 線が発生します。(図 2.10) この X 線は原子固有の波長(図 2.11)を持っていますので、波長の計測により原子の種類が、X 線強度から原子の存在量がわかります。

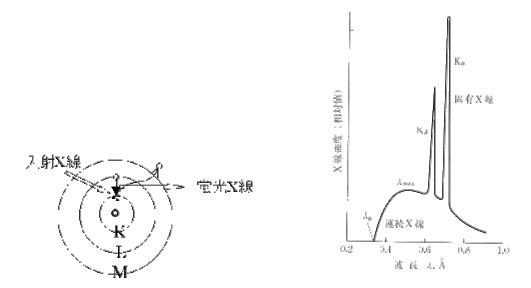


図 2.10 原子から発生する蛍光 X 線 図 2.11 原子から発生する固有 X 線(X 線管球) http://pfwww.kek.jp/iida/xrf.htm より

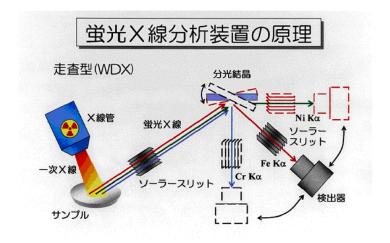


図 2.12 蛍光 X 線分析装置の原理 日東分析センタ HPより

装置の実際の構成は図 2.12 のようになっていて、X 線管からの X 線を試料に照射、分光結晶によるブラッグ回折(後述)を利用して所定の波長を取り出して計測します。



図 2.13 XRF 分析装置

今回は図 2.13 の装置を使って測定します。X 線測定系は金属ダイキャスト容器の中に完全に収納、密封されており、外からはまったく様子が伺えません。試料投入から、結果の計算まで全自動です。

15 分ほどで定性分析ができます。Zr~KA, Pb~LA, Ti~KA のピークが得られるはずです。 $0.5~\mu$ m 以下の薄膜の場合、吸収・2 次放出効果は少ないのでピーク強度は元素の存在量に比例するとしても誤差は少ないので、ピーク強度から組成(定量分析)がわかります。定規/電卓などでバックグラウンドを差し引いたピーク強度を読んでください。組成がわかっている 薄膜 標準 試料 ($Pb_0:Zr_0:Ti_0=1.05:0.52:0.48$) を測定したところ、強度比(kcps)は ($I_{OPb}:I_{OZr}:I_{OTi}=0.423:0.235:0.111$)でした。たとえば、測定した強度(kcps)は($I_{Pb}:I_{Zr}:I_{Ti}=1.596:0.587:0.511$)とすると

 $Pb=Pb_0 \times I_{Pb}/I_{Pb0}=1.05 \times 1.596 / 0.423 = 3.962$

 $Zr=Zr_0 \times I_{Zr}/I_{Zr0}=0.52 \times 0.587 / 0.235 = 1.299$

 $Ti=Ti_0 \times I_{Ti}/I_{Ti0}=0.48 \times 0.511 / 0.111 = 2.210$

Pb/(Zr+TI)=1.13 Zr/(Zr+Ti)=0.37 Ti/(Zr+Ti)=1 - 0.37 = 0.63

となります。この場合 Zr:Ti 比は 37:63、若干 Pb リッチの結果になりました。もっとも、上記の標準試料はかなり薄く、ピーク強度が小さいので誤差はあると思います。余裕があったら、自分の試料で計算を試みてください。

 $Pb=Pb_0 \times I_{Pb}/I_{Pb0}=1.05 \times / 0.423 =$

 $Zr=Zr_0 \times I_{Zr}/I_{Zr_0}=0.52 \times / 0.235 =$

 $Ti=Ti_0 \times I_{Ti}/I_{Ti0}=0.48 \times / 0.111 =$

Pb/(Zr+TI) = Zr/(Zr+Ti) = Ti/(Zr+Ti) =

2.4 薄膜の結晶構造解析

薄膜の Pb, Zr, Ti 組成は Pb, Zrx, Ti_{1-x}, Oy となっていても所望の結晶構造(ペロブスカイト構造)になるとは限りません。そのため、膜の結晶構造を調べる必要があります。結晶構造を推定するために X 線回折(X-ray Diffraction)が広く用いられています。

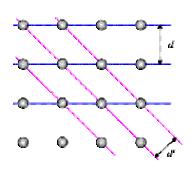


図 2.14 結晶内の原子配列

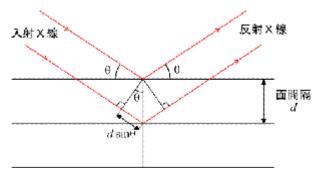


図 2.15 X 線のブラッグ回折

日東分析センタ HPより



図 2.16 XRD 装置

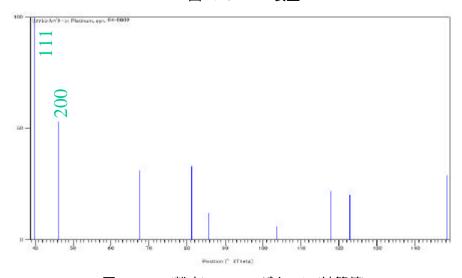


図 2.17 Pt(粉末)の XRD パターン(計算値)

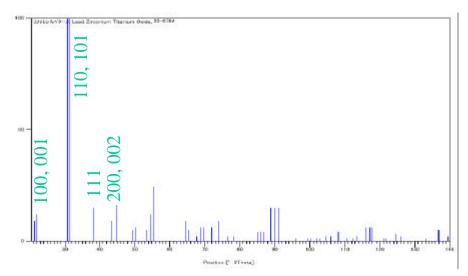


図 2.18 PZT(粉末)の XRD パターン(計算値)

これは、結晶など周期性を持った配列の原子群に X 線が入射、散乱される場合(図 2.14)、ある角度条件を満たすと干渉効果で強い反射が見られる現象、ブラッグ回折、を利用します。図 2.15 でブラッグ回折が起こる条件は $2d\sin = n$ です。(d は面間隔、 は入射角、は X 線の波長、n=1,2,...) n=1 とすると、ここで、 は X 線管の特性 X 線(0.15406nm),で既知、 を測ることで、結晶内原子の間隔 d が測定できるわけです。この d の値から、膜の結晶構造を推定できます。

実際の判定は、結晶材料の X 線回折パターンは ICDD(旧 JCPDS)データベースに登録されているのでそれと対照することで行います。XRD 測定も自動化が進んでおり、きわめて、安全、手軽に測定できます。(図 2.16) 測定結果を ICDD データ(図 2.17, 2.18)と比較して膜の結晶構造を確かめてください。

2.5 薄膜の素子(電気的)特性の評価





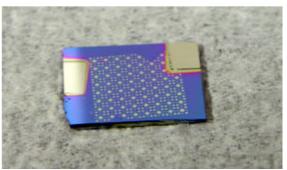


図 2.20 出来上がった試料

以上で、PZT膜が作製できた(はず)のでその上に上部 Pt 電極膜を形成します。これもス

パッタ装置で行います。(図 2.19)上部 Pt 膜は全面につけると下部電極とショートして使えません。上部 Pt 膜は適当な形状に加工(パターニング)しなければなりません。パターニング法にも様々な方法がありますが、ここでは簡便なメタルマスク法を使います。これは、膜をつけたい部分に窓穴が開いた金型(フィルム)を試料にかぶせてスパッタを行う方法です。以上で、試料が完成しました。(図 2.20) また、測定の前にあらかじめ電極サイズ(直径 0.1mm 程度)を顕微鏡で測定しておきます。





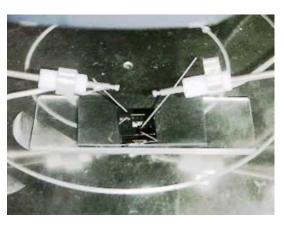


図 2.22 プローバー針を試料に接触

電気的特性は測定装置(図 2.21 左)で測定できます。昔は各種の電子計測器を組み合わせて測定したのですが、現在ではこれも一体化、自動化されています。電極は小さいので装置との電気的な接続にはプローバー(図 2.21 右)を使います。接続後(図 2.22)、記録特性(強誘電ヒステリシスカーブ)を測定してください。

2.6 おわりに

以上、駆け足でしたが、当研究室で行っている酸化物の薄膜作製と評価についてひととおりの紹介をしたつもりです。興味を持っていただけましたらうれしいです。実際には、さらに多様な作製・加工・評価法を行っております。また、誘電体薄膜は FeRAM 応用に限らず、光やマイクロ波応用など別のテーマも進行中です。質問などありましたら遠慮なく研究室にお越しください。今回は、準備期間が短かったため、行き届かないところがあったかもしれません、ご容赦いただけますと幸いです。

Ver0.0 2005/04/16 T. Nishida

実験のタイムテーブル



