

ゾルーゲル法による強誘電体薄膜の作製

岡 村 敏 彦
渡 辺 正 広
長 田 裕 也
窪 田 吉 孝

Preparation of Ferroelectric Thin Films by the Sol-Gel Method.

Toshihiko OKAMURA
Masahiro WATANABE
Hiroya NAGATA
Yoshitaka KUBOTA

PZT thin films having a perovskite structure were obtained on various substrates fired at 650°C by the sol-gel method. These films showed a ferroelectric hysteresis loop, a remanent polarization of 29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and a coercive field of 70 kV/cm. Their dielectric constant and dielectric loss angle were 800 and 0.03, respectively. Preferred orientation of the PZT thin films were observed for MgO (100) and CaF_2 (111) substrates. The degree of the orientation and grain size could be controlled by choosing the properties of sol solutions.

1. 緒 言

電子デバイス等に利用される機能性薄膜の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法などが従来から知られている。しかしながら、これらの手法ではセラミックのような複雑な系の場合、一般的にその組成制御が難しく、再現性良く薄膜を作製することが困難である。これらを改善するために、現在、従来から知られている薄膜作製プロセスの改良や新しい作製プロセスの開発が望まれている。スパッタリング法においては、最近、個々の元素の成膜速度を個別に制御できるマルチターゲット多元スパッタリング法を用いて、PLZT 膜が出来たとの報告もなされている¹⁾²⁾。

筆者らは、化学的薄膜作製方法の一つであるゾルーゲル法に注目した。ゾルーゲル法による薄膜作製方法を模

式的に示すと、Fig. 1 の通りである。まず、金属アルコキシド混合溶液を加熱し、複合アルコキシド溶液を作製する。次に、この溶液に水を加えて加水分解、縮重合をおこさせ前駆体溶液（塗布液）を作る。この溶液を基板に塗布しポリマーゲル状の膜を得る。さらに、この膜を乾燥、焼成することにより目的の酸化物薄膜を得る。この工程の中で、加水分解、縮重合反応を行う工程すなわち塗布液中の金属有機化合物の構造の設計・制御が、最終的な膜の結晶性、表面状態等の膜質に大きな影響を与える。

ゾルーゲル法は一般に次のような利点があるといわれている。

- 1) 多成分系でも組成制御を再現性良くできる。
- 2) 大面積の膜が得られる。
- 3) 工業的に低コストである。

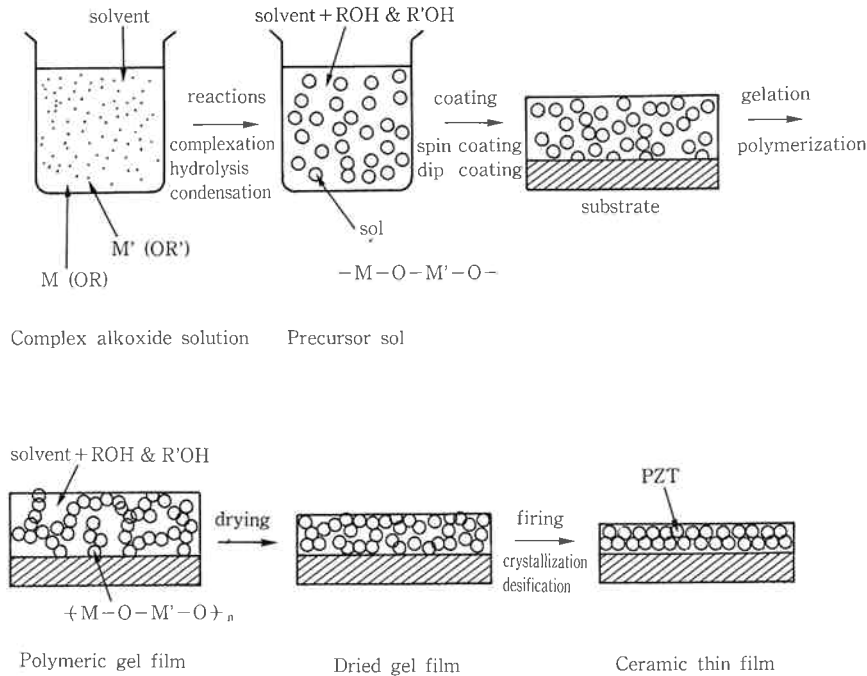


Fig. 1 Sol-gel process for preparation of thin films.

4) 真空系を用いないので工程が簡便である。
 しかしながら、実用化されている例としては TiO_2 , SiO_2 による熱線反射用コーティング膜等で、電子セラミック方面においては、いまだ実用化に至ってない。その原因として、真空蒸着法やスパッタリング法に比べて膜の結晶性が良くなく、クラックやポア等を含みやすいということや、単結晶膜や配向膜を作製することが難しいということが上げられる。

我々は、ゾルーゲル法を用いて、近年、不揮発性メモリ材料として優れた強誘電特性を示す $Pb(Zr, Ti)O_3$ 薄膜 (PZT 薄膜) の作製を行い、溶媒や基板を変えることにより配向制御や粒径制御を行うことが出来たので報告する。

2. 実験方法

(1) コーティング膜の作製

コーティング膜の作製は Fig. 2 に示すようにゾルの調製ゾルの塗布及び乾燥、焼成の3段階からなっている。
 酢酸鉛3水和物を1:5のモル比でメトキシエタノールに70°Cで溶解した後、120°Cになるまで加熱し、脱水を行う。この溶液を90°Cまで冷却した後、 $PbTiO_3:PbZrO_3=47:53$ のモル比になるように所定量のチタンイソプロポキシドとジルコニウムプロポキシドを攪はんしながら加える。この溶液を125°Cまで加熱し続けて反応副生成物を除去する。さらに、この溶液にPZT濃度が0.5 mol/lになるようにメトキシエタノー

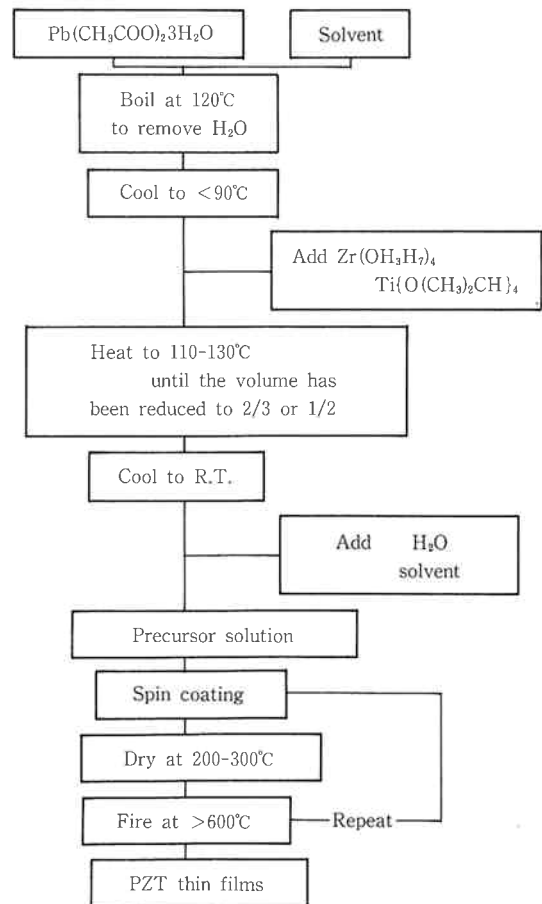


Fig. 2 Flow diagram for the preparation of precursor solution and thin films by sol-gel processing.

ルを加え、その後、PZT ゼル溶液に対して2倍モルの蒸留水を添加し部分加水分解を行い、その溶液を塗布液とする。

溶媒としてメトキシエタノール以外に酢酸を用いた場合についても同様にゼルの調製を行った。

ゼル溶液の塗布にはスピコート法を用いた。種々の基板に前記の塗布液を 5000 rpm・20 sec の条件下で塗布し、ホットプレート上 200~300°C で乾燥した後、650°C で焼成するというプロセスを数回繰り返すことにより膜厚が約 0.85 μm のPZT 薄膜を得た。ここで塗布液はコーティング前に孔径 0.2 μm のフィルターを通した後基板に滴下した。基板としては主に Si ウェハ(111)を使用した。その他に膜を優位配向させるために CaF₂(111), KCl(100), MgO(100)を使用した。また、電気特性測定用の下部電極としては Si ウェハ上に SiO₂, TiO₂ 薄膜を形成し、その上に厚さ 0.1 μm の Pt 薄膜をスパッタリングしたものを使用した。上部電極には蒸着した Au 薄膜を用いた。

〔2〕 ゼル及び膜の特性評価

ゼル作製時に蒸発した溶媒の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。種々の基板に塗布したゲル化膜からセラミック薄膜への反応過程を示差熱分析、熱重量分析 (TG-DTA) や赤外吸収スペクトル (IR) により解析した。作製した膜の生成相の同定はX線回折により、膜の組織観察は走査電子顕微鏡 (SEM) により行った。誘電率の測定はインピーダンスアナライザーにより、D-E ヒステリシス特性はソーヤ・タワー回路により行った。

3. 結果及び考察

〔1〕 PZT 薄膜の物性

Fig. 3 はゼル調製の際、除去した反応副生成物を採取し、それをガスクロマトグラフィーで分析した結果である。これらの反応副生成物はゼル調製プロセスにおいて、チタンイソプロポキシドとジルコニウムプロポキシドを添加した後の加熱の際、採取したものである。この図より 102°C 近傍で ⁱ-PrOH の生成が多く認められる。これは、Budd ら³⁾の報告にもあるようにチタニウムプロポキシドとメトキシエタノールが反応し、Ti(OEtOMe)₄ を生成したときに出来た副生成物と考えられる。ⁿ-PrOH も同様の反応で出来たと考えられる。AcOⁿ-Pr はジルコニウムプロポキシドが Pb(Ac)₂ と直接反応して複合アルコキシドを作ったときに出来たものと考えられる。それに対して AcOⁱ-Pr の生成は認められなかった。これは、チタンイソプロポキシドが、

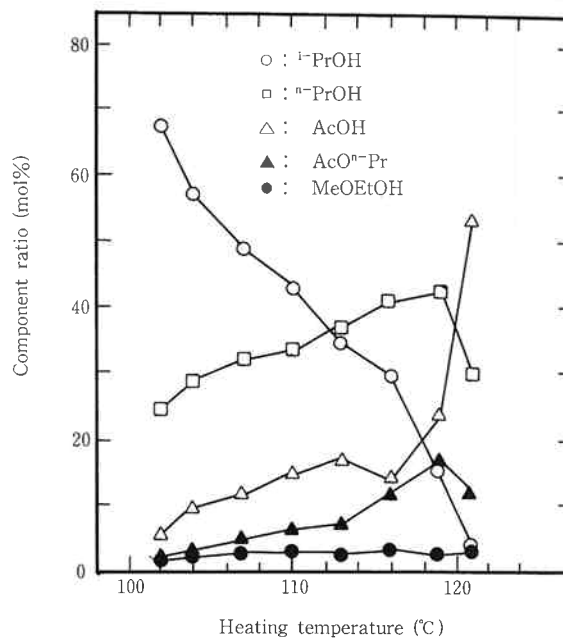


Fig. 3 Component ratio of by-products as a function of heating temperature.

Reaction process

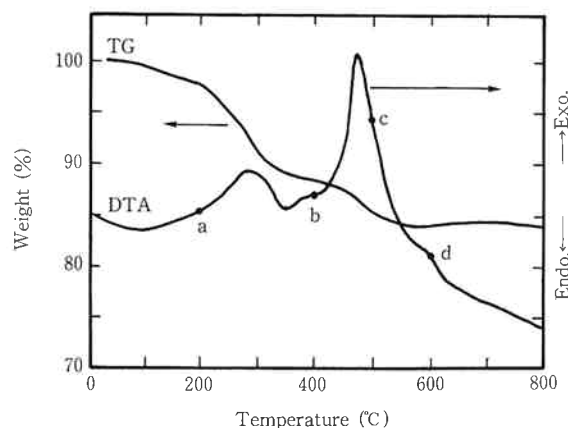
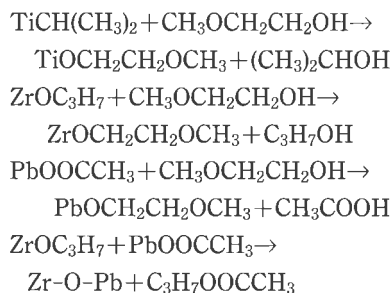


Fig. 4 TG-DTA curves of the PZT sol after dried at 150°C in air.

Pb(Ac)₂ と直接反応して複合アルコキシドを作るよりも、メトキシエタノールとの反応の方を優先的に起こすためだと考えられる。

Fig. 4 に室温 ~800°C の PZT 乾燥ゲルの示差熱分析曲線と熱重量曲線を示す。270°C に有機化合物の分

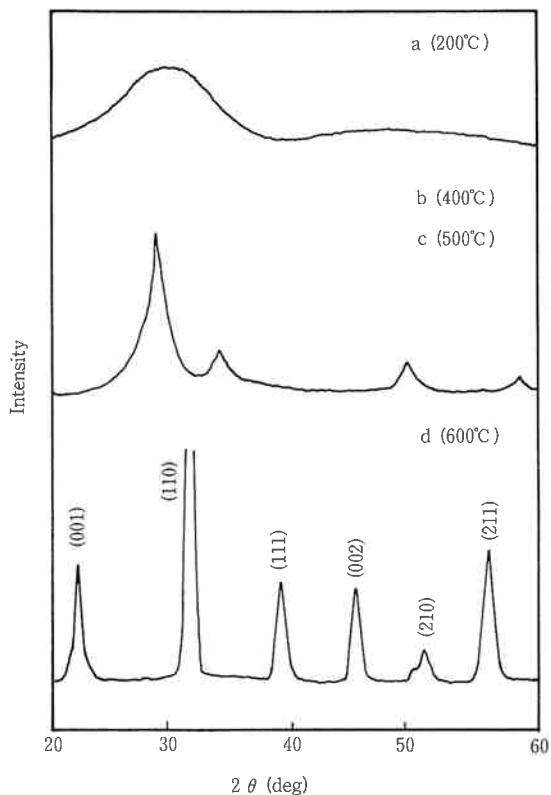


Fig. 5 X-ray diffraction patterns for the dried gels at points a, b, c and d on the DTA curves.

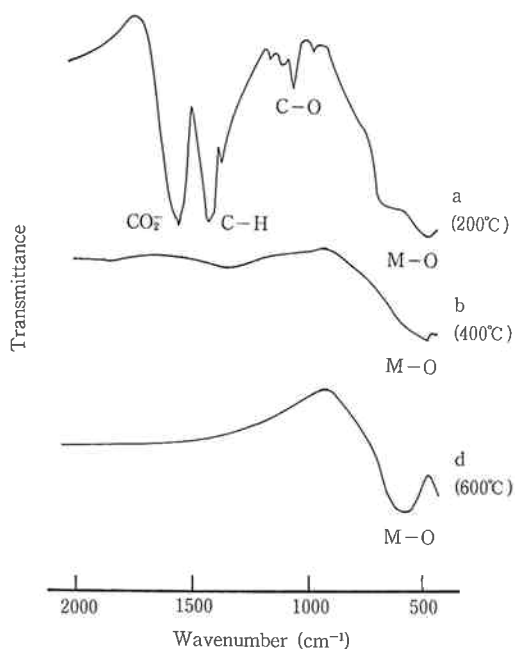


Fig. 6 Infrared absorption spectra for the dried gels at points a, b and d on the DTA curves.

解によるものと考えられる小さな発熱ピークが、450°C 付近には残留有機物の燃焼によるものと考えられる大きな発熱ピークが認められた。熱重量曲線では

200~250°C に比較的シャープな重量減少が認められた。Fig. 5 は Fig. 4 中の a, b, c, d 点の温度まで加熱した PZT 乾燥ゲルの XRD パターンである。a 点 (200°C) においては非晶質, b (400°C), c (500°C) 点においてはパイロクロー構造, d 点 (600°C) においてはペロブスカイト構造の XRD パターンを示している。Fig. 6 に Fig. 4 中の a, b, d 点の温度まで加熱した PZT 乾燥ゲルの赤外吸収スペクトルを示す。a 点においては 1550, 1400 cm⁻¹ 近傍にカルボキシル基に起因すると推定されるピークが認められるが, b, d 点においてはそのピークは消滅し, 金属-酸素の結合によるピークのみが認められる。これらの結果より, 塗布した膜を 600°C 以上の温度で焼成することにより有機物の残存していないペロブスカイト型 PZT 薄膜の得られることが予想される。

Fig. 7 に Pt コートした Si ウエハー基板上に作製した PZT 薄膜の XRD パターンを示す。空气中, 650°C で20分間焼成し, 膜厚が 0.85 μm になるまでスピナー

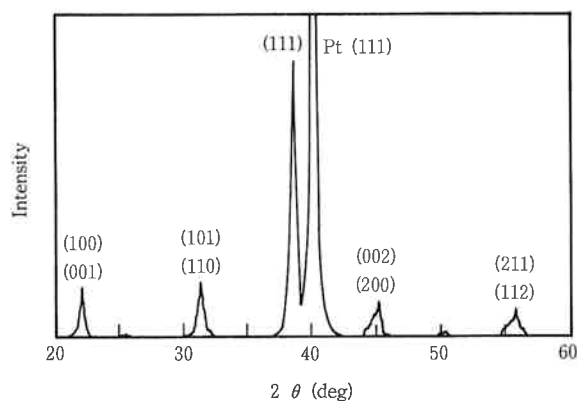


Fig. 7 X-ray diffraction pattern for the PZT thin film on Pt coated silicon wafer.

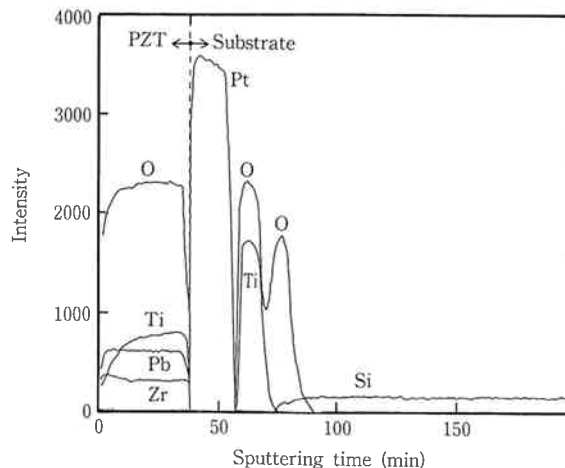


Fig. 8 Depth profiles of the PZT thin film by AES.

Table 1 Electric properties of the PZT thin film and bulk ceramics.

	Film thickness (μm)	Dielectric constant ϵ (1 kHz)	Dielectric loss angle $\tan \delta$ (1 kHz)	Remanent polarization P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Coercive field E_r (KV/cm)
Film	0.85	800	0.03~0.04	29	70
Bulk		800~1300	0.01~0.02	45	20

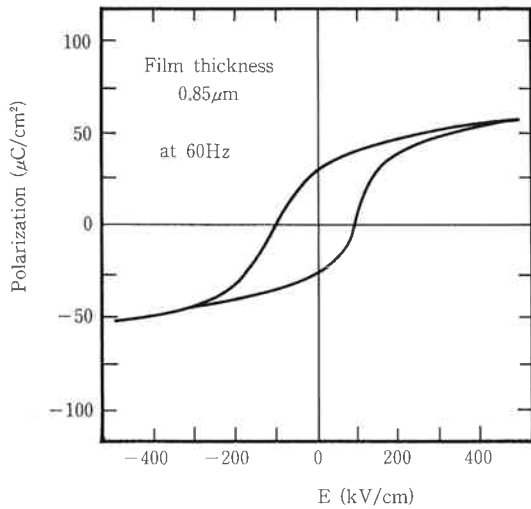


Fig. 9 D-E hysteresis loop of the PZT thin film fired at 650°C.

トを繰り返し行ったものである。この膜の深さ方向の組成分析結果を Fig. 8 に、電気的特性及び D-E ヒステリシス曲線をそれぞれ Table 1, Fig. 9 に示す。多元系の膜ではあるが深さ方向において大きな組成ずれは認められなかった。D-E ヒステリシス曲線より残留分極は $29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は $70 \text{ kV}/\text{cm}$ であった。この値はバルクセラミックスと比較すると残留分極は小さく、抗電界は大きい傾向にある。薄膜の場合、結晶粒径がバルクに比べて小さく、基板による拘束が大きいためこのような傾向を示したと考えられる。また、スパッタリング法で作製した PZT 薄膜においては、Okada ら⁴⁾が残留分極 $20.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 $23.3 \text{ kV}/\text{cm}$ 、浜田ら⁵⁾が

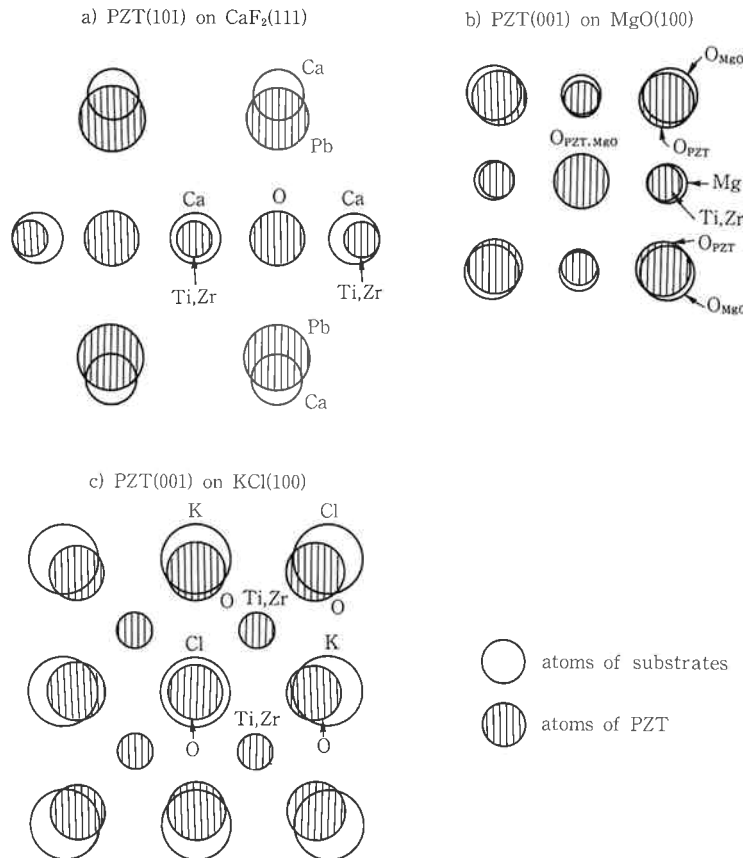


Fig. 10 Projection of atom arrangement:
 a) (101) plane of PZT and (111) plane of CaF_2 substrate
 b) (001) plane of PZT and (100) plane of MgO substrate
 c) (001) plane of PZT and (100) plane of (100) plane of KCl substrate.

残留分極 $15.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 抗電界 $50 \text{ kV}/\text{cm}$ と報告しており, 本研究により得た膜はスパッタリング法で作製したもので, よりバルクに近い値を示していることが判る。

(2) 基板による PZT 薄膜の配向性

膜の配向性が種々の基板によって変化することは, 他の製膜法ではよく知られている。ここではゾルゲル法において他の方法と同様な配向制御ができるか調べるために, PZT の結晶構造に格子整合性のよい基板をいくつか選んで検討してみた。Fig. 10 に PZT と種々の基板とのイオン配置図を示す。KCl(100) においては, PZT(001) の酸素格子に類似の構造がみられる。CaF₂(111) においては PZT(101), MgO(100) においては PZT(001) 面が類似の構造を示し, これらの基板を用いることにより配向膜を作製することが出来ると予測される。Fig. 11 にこれらの基板上に形成した PZT 薄膜の XRD パターンを示す。CaF₂(111) 基板上のものは PZT(101) 面に配向している傾向を示している。これは結晶成長方向に関する Bravais の経験則である最密面

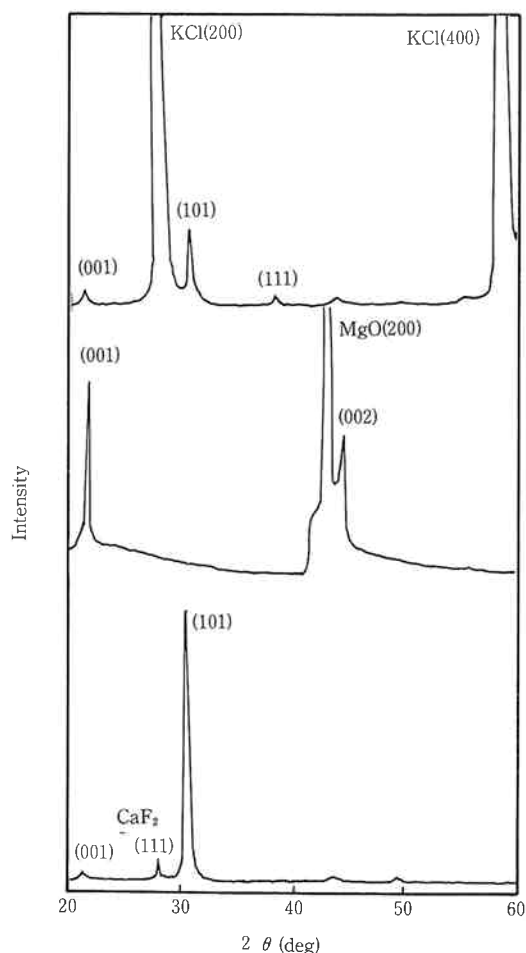


Fig. 11 X-ray diffraction patterns for the PZT thin films on various substrates fired at 650°C .

への配向と基板とのマッチングから PZT (101) 面に配向したと考えられる。MgO(100) 基板上のものは PZT(001) 面に強い回折ピークが観察された。PZT(001) 回折ピークのロックングカーブの半値幅により膜の配向性を調べたところ, 半値幅が 4.5 deg と求められ, あまり配向性の良いものではなかった。KCl(100) 基板上のものには優位な配向は認められなかった。この膜には, PZT 膜と基板との大きな熱膨脹差のために生じたと考えられるクラックが観察された。

(3) ゾル溶液による配向・粒径制御

Table 2 に配向・粒径制御を行うために使用したゾル溶液の調製条件を示す。Aタイプは前記条件と同様である。BタイプはAタイプの溶媒を酢酸に代えてゾル調製したもの, CタイプはAタイプのゾルを 125°C で容積が50%になるまで濃縮したものである。但し, A, Cの

Table 2 Precursor solutions for fabricating various the PZT thin films.

	Solvent	Concentrated volume
A type	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	70%
B type	CH_3COOH	70%
C type	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	50%

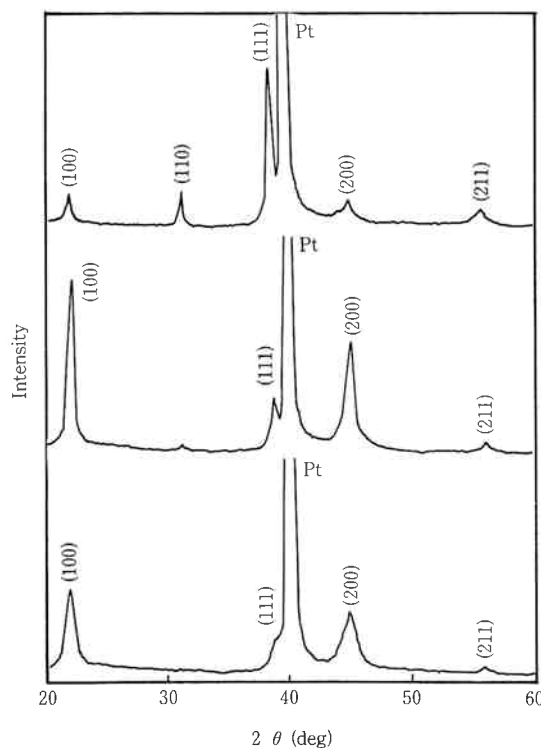
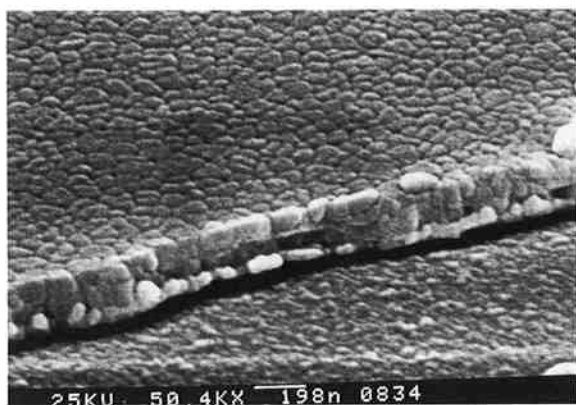


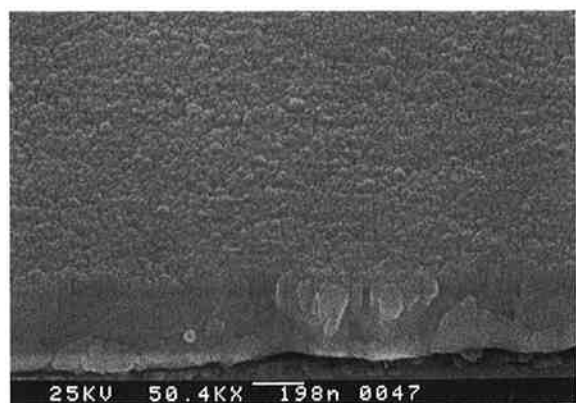
Fig. 12 X-ray diffraction patterns of the PZT thin films fabricated from various precursor solutions.

ゾル溶液の濃度は、後で適量のメトキシエタノールが加えられて 0.5 mol/l に統一されている。これらのゾル溶液から作製した PZT 薄膜の XRD パターンを Fig.

A-type



B-type



C-type

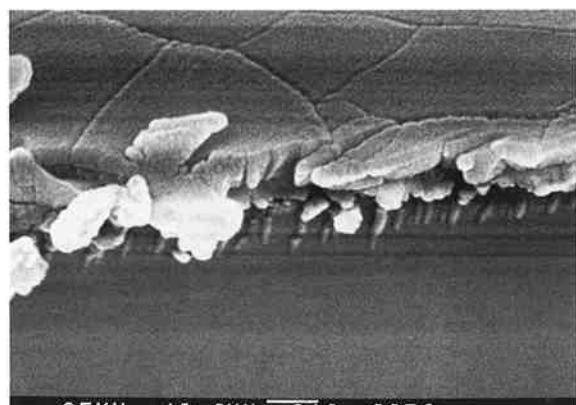


Fig. 13 SEM photographs of the PZT thin films fabricated from various precursor solutions.

12 に示す。Bタイプのゾル溶液から作製した PZT 薄膜は、(100), (200) の強い回折ピークが観察された。Cタイプにおいても (100), (200) のピークが他のピークより比較的強く認められた。しかしながら、CタイプのX線回折ピークはブロードで結晶性はあまり良くないと考えられる。Fig. 13 に A, B, Cタイプのゾルから作製した膜の SEM 像を示す。Bタイプの膜は 0.02~0.05 μm の結晶粒からなっている。Aタイプの膜は 0.1 μm 程度の結晶粒からなっている。Cタイプにおいては 0.6~1 μm の結晶粒からなっており、ゾル溶液を濃縮することによって、かなり大きな結晶粒の膜が得られることが判った。これらの a 軸配向や結晶粒径の大きさの変化についてのメカニズムに関しては、結論を得るに至っていない。

4. ま と め

ゾルーゲル法により PZT 薄膜を作製し、以下のような結果を得た。

- 1) Pt をコートした Si 基板上に、スピコート法により塗布した膜を 650°C で焼成することによりペロブスカイト型 PZT 薄膜を得ることができた。この膜の誘電率、誘電損失は、それぞれ 800, 0.03~0.04 であった。また、残留分極は 29 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界は 70 kV/cm であり、スパッタリング法で作製したものよりバルクセラミックに近い値を示した。
- 2) 種々の基板を用いることにより配向した PZT 薄膜を得ることができた。CaF₂(111) 基板上に PZT(101) 面の配向膜が得られ、MgO(100) 基板上には PZTc 軸配向膜が得られた。
- 3) 溶媒やゾル調製条件を変えることにより PZT 薄膜の配向性を、制御できた。溶媒をメトキシエタノールから酢酸に代えることにより、あるいは、ゾル溶液を濃縮し縮重合反応をさらに起こさせることにより a 軸配向膜を得ることができた。
- 4) 溶媒やゾル調製条件を変えることにより PZT 薄膜の結晶粒径を 0.02~1 μm の範囲に制御することができた。溶媒を酢酸にすることにより 0.02~0.05 μm の結晶粒の膜が得られ、ゾル溶液を濃縮することにより 0.6~1 μm の大きな結晶粒の膜が得られた。

文 献

- 1) H. Adachi et al.; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24 Supplement 24-3, 13 (1985)
- 2) H. Adachi et al.; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 Supplement

- ment 26-2, 15 (1987)
 3) K. D. Budd et al.; *Mat. Res. Soc.*, 72, 317, (1986)
 4) A. Okada; *J. Appl. Phys.*, 48, 2905, (1977)
 5) 浜田弘喜他, “応用物理”, 48, 602, (1979)



著者
 氏名 岡村 敏彦
 Toshihiko OKAMURA
 入社 昭和63年4月1日
 所属 研究本部
 筑波研究所
 研究室



著者
 氏名 渡辺 正広
 Masahiro WATANABE
 入社 昭和62年4月3日
 所属 研究本部
 筑波研究所
 研究室



著者
 氏名 長田 裕也
 Hiroya NAGATA
 入社 昭和61年4月1日
 所属 研究本部
 筑波研究所
 研究室
 副主任研究員



著者
 氏名 窪田 吉孝
 Yoshitaka KUBOTA
 入社 昭和53年4月3日
 所属 研究本部
 筑波研究所
 研究室
 主任研究員