

第4章 PbTiO₃スパッタ膜の特性

4-1 まえがき

PbTiO₃ (チタニ酸鉛) は、正方晶系ペロブスカイト構造を有する強誘電体で、格子定数は $a = 3.891 \text{ \AA}$, $c/a = 1.064$ と、非常に大きな歪みを有し、純粋なものでは、セラミックとして焼結困難であった⁽¹³⁾。しかし、キュリー温度が高く ($T_c \approx 490^\circ\text{C}$)、強誘電体としては比誘電率が比較的小さい ($\epsilon_r \approx 200$) 等の特徴を有し、コンデンサ⁽¹⁴⁾ や 焦電素子⁽¹⁵⁾ として利用されてきた。このような PbTiO₃ の特徴は、VHF帯での弾性表面波励振用の圧電体としても好都合な性質である。そこでそのような用途に適した PbTiO₃ 圧電体膜が得られるかどうか、検討してみることにした。以下、本章では、PbTiO₃ の直流スパッタ法による、薄膜化と、形成された PbTiO₃ スパッタ膜の諸特性について述べる。

4-2 PbTiO₃膜形成法

4-2-1 複合ターゲットを用いた

直流反応性スパッタ法

PbTiO₃ 膜形成法として、セラミックターゲットや、PbO/TiO₂ 混合粉末ターゲット⁽¹⁶⁾ を高周波スパッ

タする方法が報告されている。しかし、高周波スパッタ法には、インピーダンス整合、電波障害、効率等の問題点があり、さらに、セラミックターゲットは高価であるという欠点を有した。

しかし、 $PbTeO_3$ は金属酸化物であるからその構成元素である金属Teおよび金属Pbから複合ターゲットを構成し、酸素雰囲気中でスパッタを行う、直流反応性同時スパッタ法によっても形成できる。本研究では、第2章で述べた重畳磁界平板マグネトロンスパッタ装置を用い、直流スパッタを行なった。ポールピースは侵食領域の広いI型を用い、励磁電流は、 $3.4A$ とした。

複合ターゲットの構成を図4-1に示す。半径 $5cm$ のPb円板上に、中心角 30° でPb円板と同径の扇形Teを12枚乗せた構造である。ターゲットの組成比は、それぞれの面積比を変えて調整できる。

この放射状複合ターゲットの利点は、リング状に形成される侵食領域の幅や位置が変化しても、侵食領域内では、ターゲット組成比が変化しないため、膜組成の再現性がよいことである。また、Pb板を下となるように構成したのは、放熱効果を考慮したためである。

複合ターゲットをスパッタするとき、各元素を分割して配置しないと膜が不均一となる⁽¹⁷⁾。したがって本研究では、ターゲットを4回対称に配置してその是正を行った。計算機シミュレーションの結果からも、4回対象にターゲットを配置することで膜の均一化が可能であることがわかった⁽¹⁸⁾。(付録A2参照)

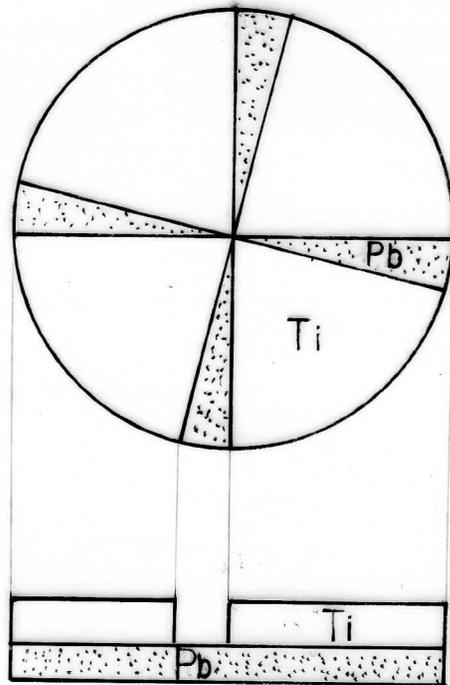


図4-1 PbTiO₃用複合ターゲット構成

4-2-2 基板加熱および熱処理効果

PbTiO₃スパッタ膜は、膜成長時の基板温度が、350°C以下では無定形もしくはパイロクローア構造となり、350~400°Cではパイロクローア構造およびペロブスカイト構造の混合相となり、400~500°Cではペロブスカイト単相構造となることが報告されている⁽¹⁹⁾。また無定形やパイロクローア構造の膜も空气中500~600°Cの熱処理によりペロブスカイト単相構造となる。

本研究では、200~300°Cの低温でスパッタした膜を、Pb雰囲気中で、600°C3時間の熱処理を行い、ペロブスカイト構造とする方法と、600°Cの高温でスパッタを行い、直接ペロブスカイト構造の膜を形成する方法の、2方法を試みた。Pb雰囲気はアルミナ製るつぼに膜とともに、PbOを入れることで実現した。また、低温でスパッタを行う場合にも、スパッタ開始前に基板温度を400~500°Cに加熱し脱ガスを行った後、所定の温度に下げスパッタを開始した。

基板温度は、放電により自然上昇する(40W投入の場合100°C)。また後に4-3-2節で述べるように、200°Cの基板温度でスパッタを行うと、膜表面が平滑になる。

4-2-3 スパッタガス圧および基板

膜の凹凸や、ガス混入を考慮すると、高真空中でのスパッタが望ましいが、スパッタ放電を安定して持続させ、さらに、反応性スパッタを行うことも考慮し、 $2.7 Pa$ でスパッタを行った。

また、基板の熱膨張率や、平滑性が膜の品質に影響する。本研究では、基板として、アルミナ、石英ガラス、マコール（コーニング社）を用い、誘電特性を測定する膜には白金基板を使用した。

4-3 $PbTiO_3$ スパッタ膜の特性

4-3-1 組成および結晶構造

合金ターゲットをスパッタする時、ターゲットの組成と膜の組成が異なる⁽²⁰⁾ことが知られているが、複合ターゲットをスパッタする場合にもターゲット金属の面積比と膜の組成は異なる⁽¹⁸⁾。図4-2に $2.7 Pa$ $Ar-O_2$ ガス中で $40 W$ の電力でスパッタした時の複合ターゲットの Pb/Ti の面積比と膜の組成比の対応を示す。組成は $PbTiO_3$ セラミック (1mol% の Bi_2O_3 を含む) を標準試料とし、X線マイクロア

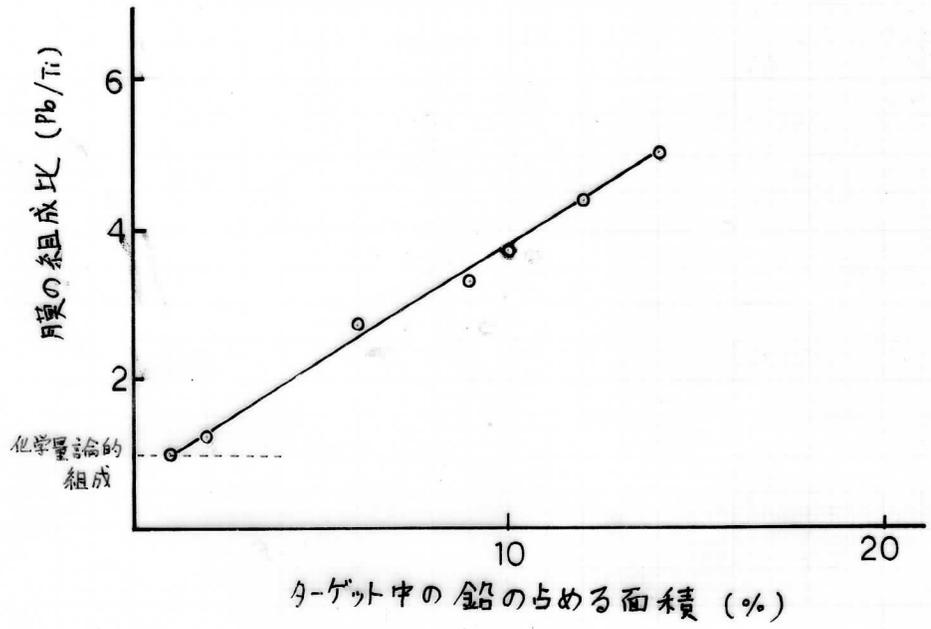


図4-2 ターゲット面積比と 膜の組成

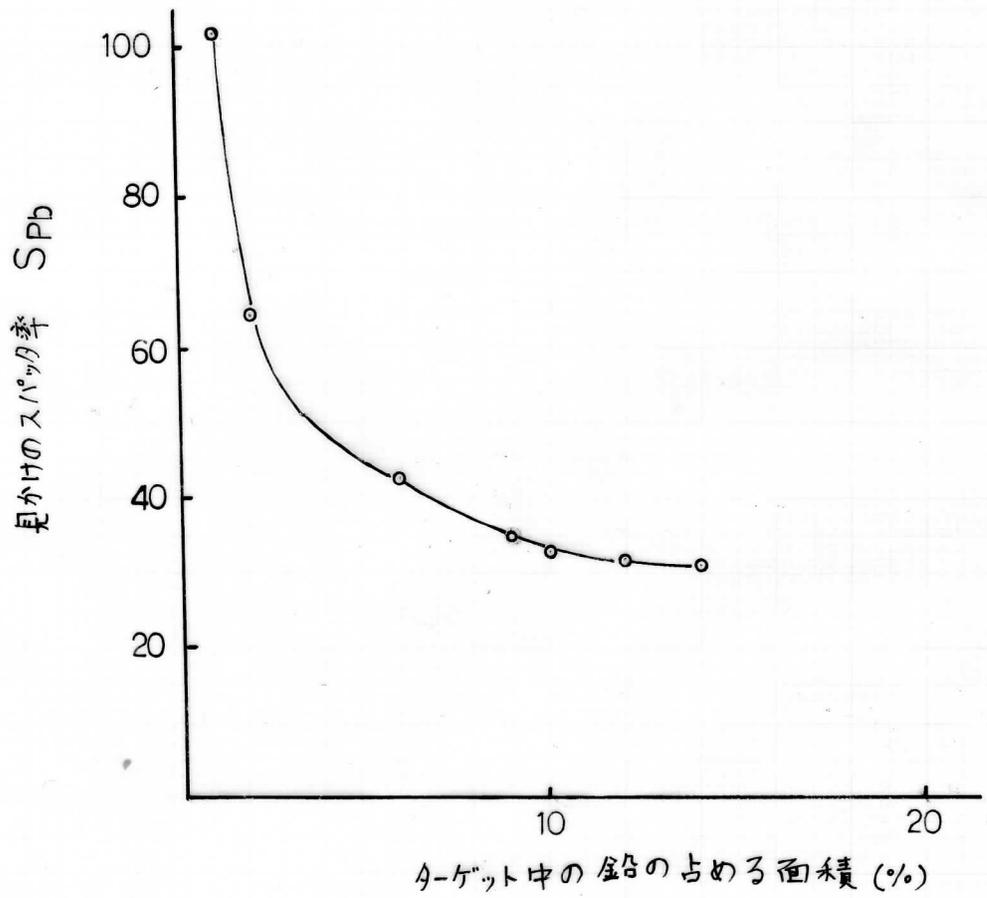


図4-3 見かけのスパッタ率

ナライガーを用いて定量分析し求めた。因より化学量論的 (PbとTiの組成比が1:1) な膜形成には、ターゲット中のPbの占める面積を全体の約1%とする必要があることがわかる。

次にターゲット-基板間の輸送過程と、基板における付着確率も考慮し、入射Arイオン1個が基板に付けるターゲット粒子の個数を見かけのスputタ率と定義する。その測定は困難であるため、特定の元素の見かけのスputタ率で規格化し使用することによると、膜の組成比 X_i (添字 i は元素の種類を示し、以下同様に用いる) は、ターゲットの面積比 α_i と、見かけのスputタ率 α_i' を用いて、次式のように表わせる⁽¹⁸⁾。

$$X_i = \frac{\alpha_i \alpha_i'}{\sum_j \alpha_j \alpha_j'} \quad (4 \cdot 1)$$

したがって見かけのスputタ率 α_i' をあらかじめ調べておけば、PZT, PLZT等の固溶体の組成調整に利用できる。Tiの見かけのスputタ率 α_{Ti}' で規格したPbの見かけのスputタ率 α_{Pb}' を図4-3に示す。そこにはPbの見かけのスputタ率がターゲット面積比の関数となることが示されている。これは、輸送過程において、Pb同士の衝突等の干

渉現象によるためと考えている。

図4-4に形成された膜の熱処理前後のSEM像を示す。図4-5に熱処理による結晶構造の変化を、X線回折線を用いて示す。化学量論的な膜（面積比1%のもの、および、面積比2%で、Pbが35%過剰のもの）と、Pbが2倍以上過剰な膜では、膜の組織にも相違が観察される。すなわちPb過剰の膜は0.05 μ m程度の繊維構造の集合が、柱状組織を形成するが、化学量論的膜には、柱状組織内部の組織は明白ではない。この組成の相違は、X線回折にも現われ、化学量論的膜には熱処理前に目立った回折線は現われないのに対して、Pbが過剰な膜には、その程度に応じて、 23.4° と 28.9° にそれぞれPbO₂およびPbOに対応すると考えられる回折線が現われる。したがって200 $^\circ$ Cの低温でスパッタされた化学量論的膜は、無定形となることがわかった。

次に熱処理による構造の変化を考える。SEM像には熱処理によって、膜成長時に形成される柱状組織にそってクラックが生じることが示されている。また繊維状構造がは、きりしなくなることも観察できる。この膜にクラックが生じるこ