

PbTiO₃スパッタ膜の形成とその応用に関する研究

新谷文比古

1. まえがき

PbTiO₃は、正方晶系ペロブスカイト構造を有する強誘電体で、強誘電体としては、比較的誘電率が小さい($\epsilon_r=200$)ため、VHF用弾性表面波(SAW)デバイスの圧電基板として用いると、結合係数が大きく、整合も取り易いという利点を持つ。本研究はPbTiO₃をスパッタ法により薄膜形成し、非圧電基板と圧電基板との2層構造としての特徴を活かした、SAWデバイスの形成を意図して行ったものである。

2. 重畳磁界平板マグネトロンスパッタ装置

重畳磁界平板マグネトロンスパッタ装置は、図1に示すように、直流マグネロン装置のスパッタ槽外部に、コイルを配置した構造である。このコイルの作る磁界は、永久磁石の作る磁界に重畳され、プラズマの形成される位置や範囲を変化させるため、ターゲットのスパッタされる部分(以下、侵食領域と称す)も、それに応じて変化することになる。

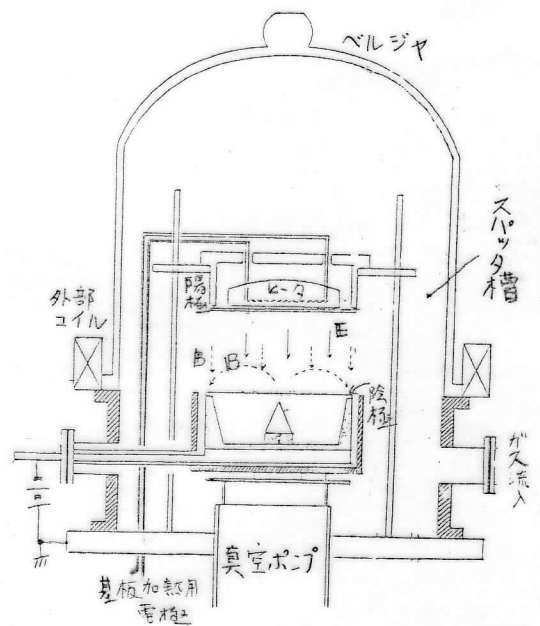


図1 重畳磁界平板マグネトロンスパッタ装置

外部コイルの励磁電流と、侵食領域の対応を図2に示す。励磁電流が多くなると侵食領域がターゲット中心に移ることがわかる。これは磁界の垂直成分の変化と対応して理解できる。この侵食領域の励磁電流依存性を利用すると、同心円状複合ターゲットと組み合わせることで、組成制御に利用できる。しかし、この構造では、励磁電流の大小にかかわらず、常にスパッタされる領域が存在し、組成を0~100%の広範囲に制御することはできない。

図3に放電のI-V特性を示す。励磁電流が少ない時は通常の二極グロー放電、励磁電流が多くなると、マグネロン放電をすることがわかる。このように励磁電流によって放電特性を制御できることは、放電の動作点設定の自由

度を増すという利点を有する。またCuターゲットをAr-O₂ガス中でスパッタすると定電流領域が生じることが観察できるが、表面酸化と関係するものである。

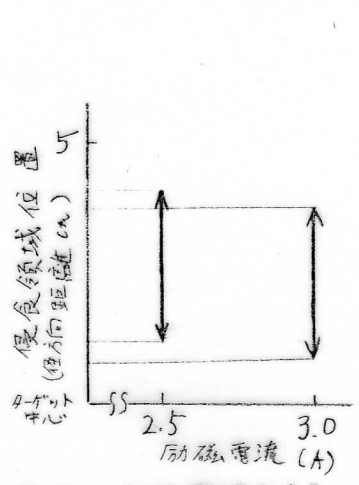


図2 励磁電流による侵食領域の移動

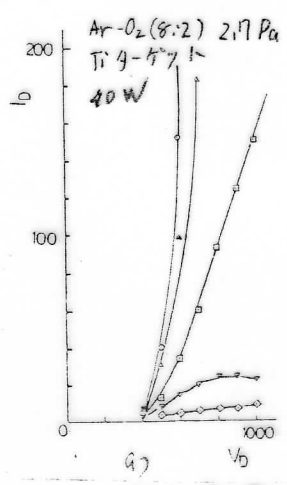
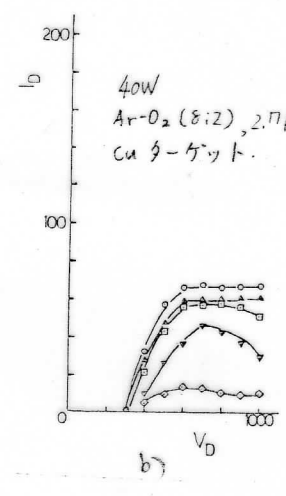


図3 放電特性



3. 制御磁極を有する平板マグネトロンスパッタ装置

図4に制御磁極を有する平板マグネトロンスパッタ装置の構造を示す。陰極下部の磁気回路に制御磁極として動作する電磁石を組み込んだ点に特徴がある。この制御磁極の極性を切り換えることで、0~100%の組成制御が可能となる。

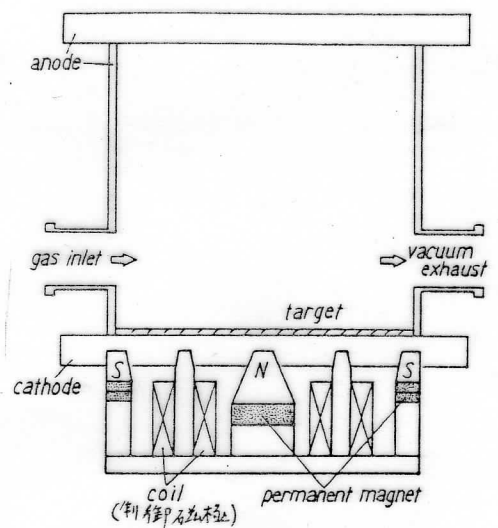


図4 制御磁極を有する平板マグネトロンスパッタ装置

図5に 制御磁極の極性と磁界分布のようす、図6に、アリコート法で観察した侵食領域を示す。図5および6を比較することで、電界と磁界が、直交する部分を中心に 侵食領域が形成されることが観察できる。

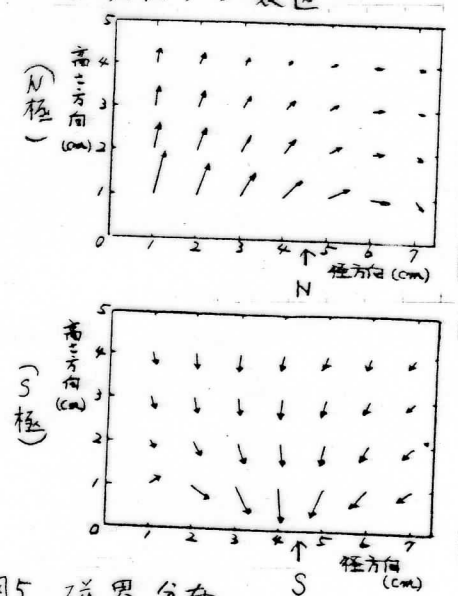


図5 磁界分布

次に 金属Pb円板に その境界が制御磁極の真上になるように 金属Ti円板を同心円状に配置した、複合ターゲットを構成し、実際にスパッタを行った。制御磁極をN極にすると、外側元素であるPbの酸化物膜が形成され、S極にすると外側の構成元素Pbを

1%未満含まれた、Ti酸化物膜が形成されることわかった。

内側構成元素Tiをスパッタしたときに、外側構成元素Pbが微量含まれる点は問題があるが、この点が解消できれば、膜の厚さ方向の組成に周期的秩序を与える高機能な膜形成技術に、応用できる可能性があり、適当な基板温度のもとで、被スパッタ元素の検出モニタや、膜厚モニタの出力を励磁電流に、フィードバックしながら膜形成を行うと、 $PbTiO_3$ 膜のエピタキシャル成長が可能になるのではないかと考えて、検討を進めている。

4. $PbTiO_3$ スパッタ膜の特性。

$PbTiO_3$ のような複酸化物は、高周波スパッタを、行わなくても、金属Pb板と金属Ti板を組み合わせた複合ターゲットを、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り、形成できる。本研究では、組成の再現性のより放射状複合ターゲットを $Ar-O_2$ (8:2) ガス中で、先に述べた重畳磁界平板マグネトロンスパッタ装置を用いてスパッタし、 $PbTiO_3$ スパッタ膜形成を試みた。

化学量論的膜を 2.7 Pa の $Ar-O_2$ ガス中で 40W の投入電力で形成するには、基板温度が、 $200^\circ C$ では、Pbのターゲットにおける面積を1%に、基板温度 $600^\circ C$ で膜形成を行うには、面積を3%とすればよいことがわかった。

また、基板温度が $200^\circ C$ で形成された膜は、アモルファス状であり、基板温度

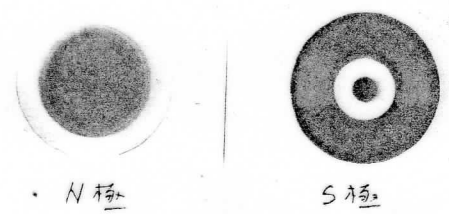


図6 侵食領域

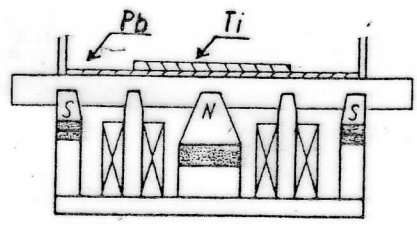


図7 同心円状複合ターゲット

表1 複合ターゲットを用いたスパッタ

極性	N	S
励磁電流 (A) 内/外	1/1	2/3
膜形成速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)	3/0	12
組成比 (Ti/Pb)	0	99以上
投入電力 (W)	40	
スパッタガス	$Ar-O_2$ (9:1), 1.33 Pa	

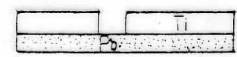
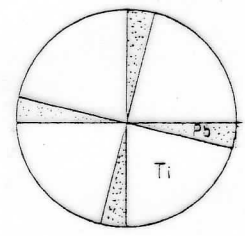


図8 放射状複合ターゲット

が600°Cで形成した膜は、ペロブスカイト構造になることがわかった。低温で形成したアモルファス状膜や、パイロクロア構造の膜も、Pb雰囲気中で600°Cの熱処理を行うことで、ペロブスカイト構造のPbTiO₃膜が形成できることがわかった。さらに化学量論的組成から組成がずれるにしたがい、ペロブスカイト構造とするのに必要な温度が高くなることがわかった。

一方こうして形成された膜は、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、実用上問題があった。これを防ぐには、柱状組織の成長を阻止すればよい。そのためには、基板の表面を研磨し柱状組織形成の核となる表面の凹凸のなり基板を用い、あるいは基板温度を200~600°Cでスパッタを行うことが効果的であることがわかった。現時点では、マコーン(CORNING社)を表面研磨したものを基板として用い、基板温度600°Cでスパッタ膜形成を行っている。

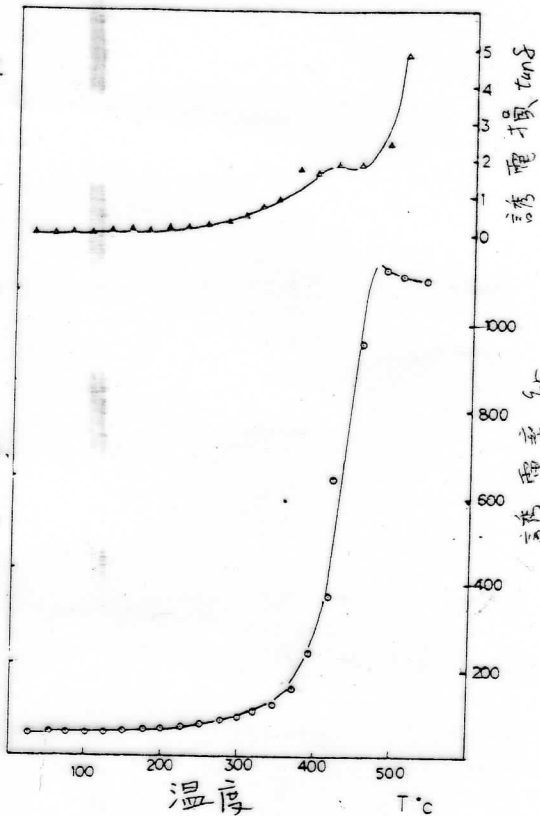


図9 誘電特性

図9に白金基板上に形成したPbTiO₃スパッタ膜の誘電特性を示す。常温における誘電率は75と比較的小さい。またキュリー温度は480°Cと考えられ、相転移が観察できるが、キュリー温度以上で、誘電率の下がり方が小さいのは、格子欠陥による導電性によるものと考えられる。

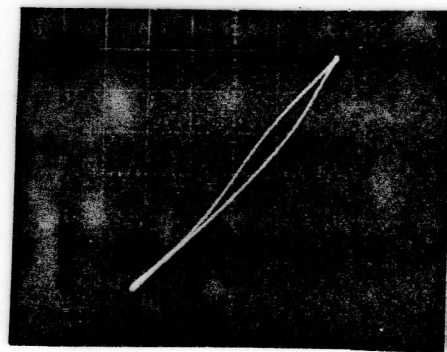


図10 D-Eヒステリシスループ
1.27 AC/cm²/div
22.6kV/mm/div

図10のD-Eヒステリシスカーブには、内部バイアスの存在が示されており、これも格子欠陥の偏在や、表面単位が存在が予想される。

5. 弾性表面波を利用した湿度センサ

表面波の特徴は、そのエネルギーが、伝搬路表面に集中していることである。したがって伝搬路表面の状態での伝搬速度が変化しやすい。

この現象を利用して、PZT系セラミックス上に湿度センサを構成した。これは SAW 遅延線の伝搬路上に吸湿剤としてエポキシ樹脂を塗布すると、エポキシ樹脂が、吸湿することにより、その重さや硬さが増え、伝搬速度の変化を引き起こすことを利用したものである。実際には、2つの SAW 遅延線を並べて形成し、一方の伝搬路にエポキシ樹脂を塗布し、2つの出力の位相差の変化を検出することで、水分吸収に伴う、SAW 伝搬速度の変化を検出するのである。2つの SAW 遅延線を差動動作させるため、原理的には、温度、圧力といった誤差は、少なくなる可能性を有する。すなわち電極は、電極間隔 7 μ m で、同調周波数は、約 7 MHz となる。

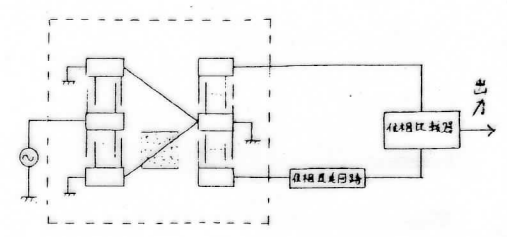


図11. SAW湿度センサの構成

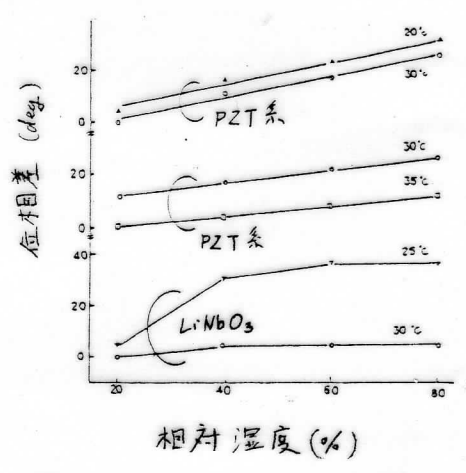


図12 SAW湿度センサの応答

SAW湿度センサの特性も 図12に示すか、温度依存性を示すものの、湿度センサとして動作することがわかる。湿度を上げながら測定する場合と、下げながら測定する場合には、60%以上の高湿側では数%の履歴を示したが、低湿側では、問題ない。

経時変化や、IDTの構成法、エポキシ樹脂の種類や、厚さ、位相検出法等、今後の課題は多い。

本研究は、PbTiO₃スパッタ膜の特性を活かした、SAWデバイスの形成を意図してきたものであるが、PbTiO₃膜の分極処理の困難さ等のため、現時点では、膜上で表面波の励起は確認できていない。今後は、IDT構成法や膜厚の検討と

ともに分極処理法の検討が必要である。

まとめ

本論では、まず、直流平板マグネトロンスパッタ装置に、外部コイル、もしくは、磁気回路中に組み込んだ制御磁極の磁界を付加して動作する、重畳磁界平板マグネトロンスパッタ装置、および、制御磁極を有する平板マグネトロンスパッタ装置について述べた。これらは、励磁電流の大小により侵食領域を制御できるため、膜の厚さ方向の組成を周期的に変えながらスパッタするといった目的に利用できることを述べた。

次に、金属Pbと金属Tiから構成する複合ターゲットを用い、直流反応性同時スパッタすることで、 $PbTiO_3$ 膜が形成されることを述べ、さらに膜の結晶化条件も平滑で、付着力の強い膜形成の条件を述べた。また白金基板上に形成した $PbTiO_3$ スパッタ膜には、格子欠陥が偏在している可能性もあることを示した。

最後に、 $PbTiO_3$ 膜は、分極処理といった技術上の困難さがあるが、PZT系セラミックス上にSAW遅延線を形成し、その伝搬路上にエポキシ樹脂を塗布することで、湿度センサとして動作することを示した。