

# Low-Temperature Fabrication and Evaluation of PZT Thin Films by RF Reactive Sputtering Using(ZrTi+PbO)Target

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 張, ☒暁 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/16013">http://hdl.handle.net/2297/16013</a>

氏名	張 崑 曉
生年月日	
本籍	中国
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第170号
学位授与の日付	平成8年3月25日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	(ZrTi + PbO) ターゲットを用いた RF 反応性スパッタ法による PZT 薄膜の低温作製と評価 (Low-Temperature Fabrication and Evaluation of PZT Thin Films by RF Reactive Sputtering Using (ZrTi + PbO) Target)
論文審査委員	(主査) 畑 朋 延 (副査) 久米田 稔, 長谷川 誠 一 森 本 章 治, 佐々木 公 洋

## 学位論文要旨

**Abstract** An rf diode reactive sputter deposition technique was adopted to deposit ferroelectric PZT thin films on fused quartz glass and Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates from a ZrTi (50%/50%) alloy target combined with PbO pellets. Deposition characteristics including the effects of PbO area ratio were discussed. A new deposition mode determined as the quasi-metallic mode was observed. Transition points (critical O<sub>2</sub>/Ar flow rate ratio) as a function of substrate temperature were observed. The crystallinity and the composition of the films prepared in the quasi-metallic mode were investigated as functions of PbO area ratio and substrate temperature. Excess Pb supply enhanced the perovskite phase formation. Perovskite PZT films were obtained at a substrate temperature as low as 450°C. On the other hand, for a (PZT+PbO) target, perovskite PZT films were obtained only at temperature higher than 540°C. Deposition rate of perovskite films from the (ZrTi+PbO) target was 2~3 times higher than that from the (PZT+PbO) target. The electrical characteristics of the films prepared in the quasi-metallic mode were investigated as a function of substrate temperature.

### 1 はじめに

最近 PZT 薄膜は NVRAMs (nonvolatile random access memories) および DRAM (dynamic random access memories) の分野で大変注目を浴びている。半導体上に強誘電体 PZT 薄膜を作製する場合に、半導体プロセスとの適合性から 500°C 以下のプロセス温度が望ましい。しかしながら普通のスパッタ技術ではそのような低い温度で強誘電体 PZT 膜を作製することは困難であった。低温成長プロセスを実現するために、我々は新しいターゲットの構成で RF 反応性スパッタ技術を開発した。

反応性スパッタにおいては二つのモード、つまり金属モードと酸化物モードのあることは、よく知られている。金属モードは低温で薄膜の作製が可能なので、まず強誘電体 PZT 薄膜のこのモードでの堆積を試みた。

ZrTi 合金ターゲットの表面に置いた PbO ペレットの効果を明らかにするために、我々は PbO の面積比を変えて、堆積速度および Pb/(Zr+Ti) 原子比率の酸素流量比依存性を調べた。さらに二つのモードの遷移点の基板温度依存性、融溶石英ガラスと Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に作製した膜質の違いを明らかにし、PZT 薄膜の結晶構造や組成の PbO 面積比および基板温度依存性を調べた。我々が新たに定義した準金属モードで作製した薄膜の電気的な性質や基板温度依存性も調べた。Au-PZT-Pt コンデンサのモデルは金属と P-型半導体のショットキーバリアを back to back に接続した特性に類似していることを述べている。

## 2 実験方法

通常の RF ダイオードスパッタ装置(non-magnetron)で PZT 薄膜を作製した。ターゲットは図 1 に示すように、PbO ペレットと ZrTi(50%/50%) の円板状合金で出来ている。PbO ペレットは直径 13mm、厚さ 2 mm で直径 100mm の ZrTi 円板上に設置する。PbO は Pb より融点が高く、Pb と同等のスパッタ速度なので、PbO を PZT 膜の Pb ソースとして用いた。典型的スパッタ条件を表 1 に示す。ターゲットとして (ZrTi+xPbO) と (PZT+yPbO) の二種類を用いた。PbO の面積比 (含有量)  $x$  と  $y$  が ( $S_{PbO}$  / ターゲット全表面積) で表わされる。 $S_{PbO}$  は PbO ペレットの表面積である。

まずチェンバを排気し、 $1 \times 10^{-6}$  Torr より低い背圧とした。チェンバに導入した Ar ガス流量は 6.9 sccm (std.cm<sup>3</sup>/min) で圧力の 10mTorr はメインバルブを調節して設定した。ターゲットは装置に酸素を導入する前に表面の酸化物を除去するために 30min 間シャッターを閉じたままプレススパッタした。少量の酸素を反応性環境を創るために、チェンバに導入した。基板温度は 200°C~600°C の温度範囲で制御でき、表面に置いたクロメル-アルメル熱電対で測定した。

PZT 膜厚は、表面粗さ計 SURFCOM206B、組成は電子プローブ微小分析法 (EPMA : Electron Probe Microanalysis)、結晶構造は X 線回折法 (XRD : X-ray diffraction) で調べた。電気的な特性は RT66A 標準強誘電体測定装置 (Radiant Technologies, Inc. V2.1) で測定した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 (ZrTi+PbO) 複合ターゲットによる基本特性

ZrTi 合金ターゲットの表面に PbO ペレットを置き、その効果を調べるために、融溶石英ガラス基板を用い、Pb 原子が再蒸発しないように基板温度を 190°C に抑え堆積速度の酸素流量比依存性を PbO 面積を変えて調べたのが図 2 である。PbO 面積比を 14% まで増やすと、二つのモード間の遷移点のガス流量比は減少していることが分かる。これはスパッタされる ZrTi 量が減少し、反応ガスの酸素はスパッタ中に PbO ペレットからも供給されるためと考えられる。

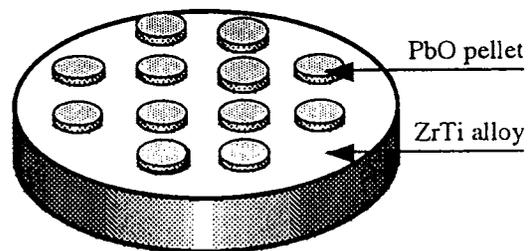


図 1 ターゲットの概略図

表 1 PZT 薄膜のスパッタ条件

合金ターゲット	ZrTi (50%/50%) (純度: 99.99%)
セラミックターゲット	Pb(Zr <sub>0.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> )O <sub>3</sub> (純度: 99.99%)
PbOペレット	リサーチ PbO (純度: 99.999%)
RF 電力	200W
基板温度	190°C~600°C
Arガス圧	10mTorr (6.94sccm)
スパッタガス	Ar+O <sub>2</sub>
基板ターゲット間距離	62mm

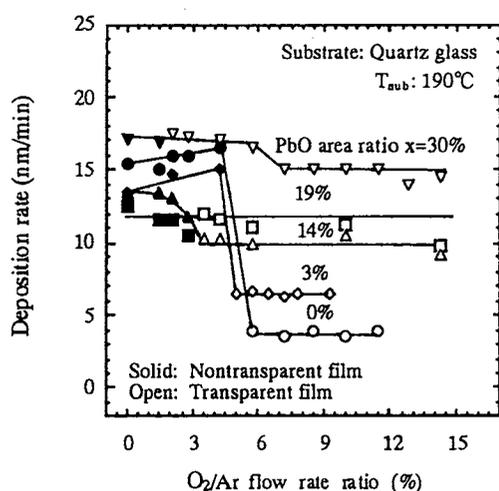


図2 (ZrTi+PbO) 複合ターゲットによる堆積速度のPbO面積比と酸素流量比依存性

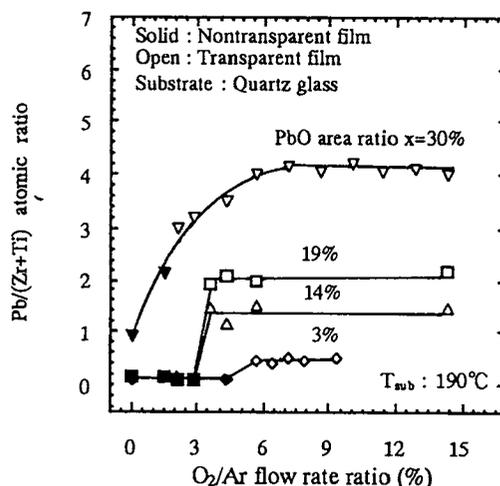


図3 Pb/(Zr+Ti) 原子比率の酸素流量比依存性

PbO の面積比が19%の時、堆積速度は、二つモードでほとんど差がなくなり、遷移点が消滅する。これは金属モードではPbOペレットがZrTi層で覆われ、有効なPbO面積比が減少するが、酸化物モードではこの現象は起らないためと考えられる。

PbO面積比を30%に増加すると、金属モードに対応する領域で、堆積速度が、ZrTi合金ターゲットだけの場合よりも速くなる。これはPbO表面を覆っていたZrTiが徐々に除去されたためと考えられる。

更に詳しく調べるために、薄膜の組成をEPMA法で分析した。その結果を図3に示す。PbOの面積比が19%の時も、図2と異なりはっきりとした遷移点が観察できる。この遷移は、ZrTi合金ターゲットの表面が酸化したのが原因と思われる。しかしながらPbO面積比を30%まで増加すると、遷移点は消失する。それは酸素流量比が増加すると、ZrTi合金ターゲットの表面が、徐々に酸化されるので、PbOペレットを覆うZrTi量が減少し、有効なPbO面積比が増加し、Pb原子比率も増加するからであると考えられる。このため、酸素流量比が増加すると、酸化物モードになる前に、ZrTi合金ターゲットの表面が徐々に酸化される効果が顕著になるモードを、新しく準金属モードと定義する。

準金属モードは金属モードと酸化物モードの間に存在し、酸素の供給源は主にPbOペレットからと考えられる。

### 3.2 薄膜の結晶構造

金属モードでPZT薄膜を作製するために、我々はO<sub>2</sub>/Ar流量比2.1%を選んだ。PbOの面積比を変えて、Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Siおよび融溶石英ガラス基板上に作製した膜の結晶構造を図4に要約する。Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上に作

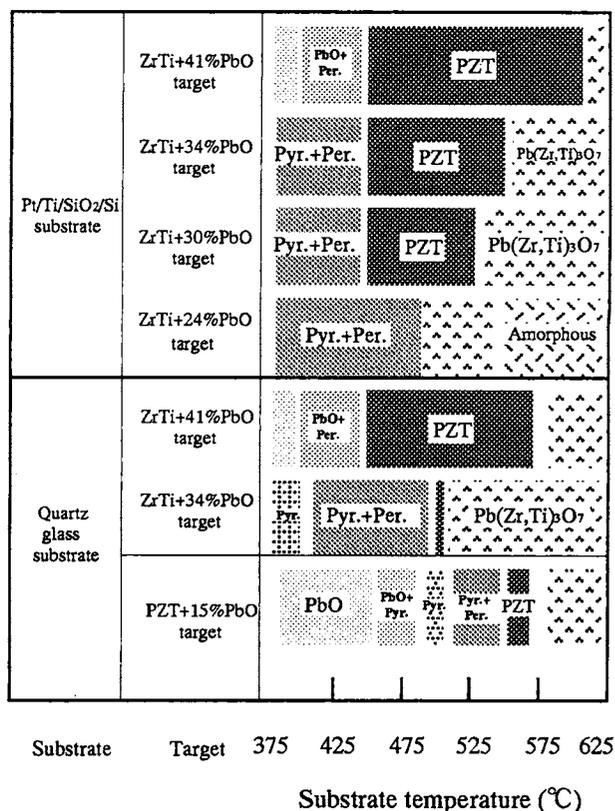


図4 PZT薄膜の結晶構造のPbO面積比および基板温度依存性

製した膜の450°C以下の結晶構造は、(ZrTi+41%PbO) 複合ターゲットの場合には、リサーチ PbO とペロブスカイト PZT 構造の混合、(ZrTi+34%PbO) 複合ターゲットの場合には、pyrochlore とペロブスカイト PZT 構造の混合であることが分かる。基板温度を450°Cにまで上昇すると、膜は純粋なペロブスカイト構造になる。PbO の面積比を増加すると、純粋なペロブスカイト構造の得られる温度範囲はより広くなる。しかし、(ZrTi+24%PbO) 複合ターゲットの場合には、純粋なペロブスカイト構造は Pb 量が不足のため得られない。まとめると、Pb を過剰に供給した場合、ペロブスカイト構造の形成を助長し、また、ターゲット表面の Pb 量が多い場合、ペロブスカイト PZT 膜の得られる基板温度範囲がより広くなる事が分かる。温度が高くなると、Pb の蒸気圧が高いために、Pb の不足した Pb (Zr, Ti)<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 構造になる。(ZrTi+41%PbO) 複合ターゲットの場合には、融溶石英ガラス基板上に450°C~570°Cでペロブスカイト PZT 薄膜が得られる。

(ZrTi+PbO) 複合ターゲットの特徴を把握するために、化学量論の PZT (Pb (Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>) O<sub>3</sub>) セラミックターゲットおよび (PZT+15%PbO) セラミック複合ターゲットを用いて、融溶石英ガラス基板上にPZT薄膜を作製した。酸素流量比は13%、他のスパッタ条件は (ZrTi+PbO) 複合ターゲットの場合と同じである。PZT ターゲットだけの場合には、Pb の再蒸発のためペロブスカイト PZT 膜の得られなかった。(PZT+15%PbO) セラミック複合ターゲットの場合、ペロブスカイト PZT 膜を作製するためには、膜中の Pb の原子比率は1.85より高いが、基板温度が540°Cと570°Cの間で得られることが分かった。そして、(ZrTi+PbO) 複合ターゲットの場合と比較すると、最低温度は約100°C高いことが分かった。

従って、(ZrTi+PbO) 複合ターゲットの場合、ペロブスカイト PZT 膜はより低い温度で、またより広い温度範囲で得られる。これは反応性スパッタのモード、つまり準金属モードか酸化物モードかによって影響されると思われる。

### 3.3 薄膜の組成

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上の PZT 膜の Pb/(Zr+Ti) 原子比率を EPMA で調べた。Pb の原子比率の基板温度依存性を PbO 面積比を変えて調べた結果が図5である。基板温度の増加と共に Pb 原子比率は再蒸発のため減少することが分かる。Pb 原子比率は400°C附近から急激に下落し、450°Cと500°Cの間で平らな領域に入ることが分かる。この平らな領域が純粋なペロブスカイト PZT 構造が得られる範囲と一致することは非常に面白い。これはペロブスカイト PZT 膜を作製するために必要な Pb 量だけが残り、過剰なPb量は成長している膜表面から再蒸発されると考えることができる。換言すれば、この成長機構で、PZT 膜成長プロセスは自己成分制御機能が働いていると言える。(ZrTi+30%PbO)

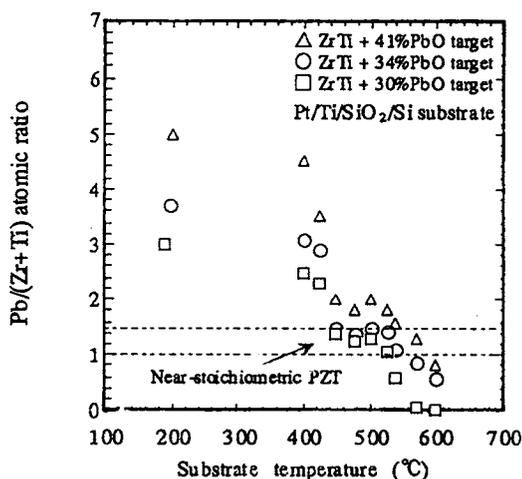


図5 Pb/(Zr+Ti)原子比率の基板温度と PbO 面積比依存性

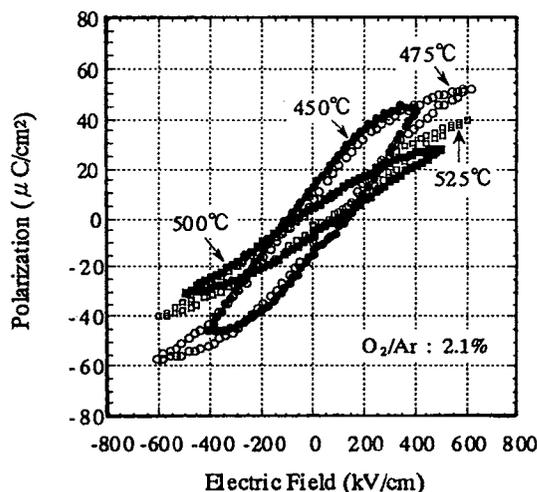


図6 分極の電界および基板温度依存性

複合ターゲットの場合には、Pb 原子比率は450°Cと525°Cの間で1~1.3、(ZrTi+34%PbO)複合ターゲットの場合には、450°Cと540°Cの間で1~1.4、(ZrTi+41%PbO)複合ターゲットの場合には、450°Cと600°Cの間で0.8~1.9である。Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板の場合、化学量論比に近いPZT ( $1 \leq \text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) \leq 1.5$ ) 薄膜はこの温度範囲で得ることができる。また、(ZrTi+PbO)複合ターゲットの場合には(PZT+15%PbO)セラミック複合ターゲットの場合より、ペロブスカイトPZT膜の堆積速度は2~3倍速いことが分かった。

### 3.4 電気的特性

(ZrTi+30%PbO)複合ターゲットによる準金属モードで450°Cから525°Cまでの温度範囲で作製したペロブスカイトPZT膜は強誘電体ヒステリシス特性を示した。膜の強誘電性はRT66A Virtual Groundモードで周波数9Hz、室温で調べた。図6は基板温度450°C、475°C、500°C、525°Cでの薄膜の分極と電界のヒステリシスループを示したものである。ヒステリシスループは基板温度の上昇と共に細くなり、残留分極と抗電界の変化することが分かる。残留分極、抗電圧、抗電界の基板温度依存性を表2に示す。残留分極は基板温度の上昇と共に減少する。それは結晶配向性の変化とPt電極へのPbの拡散が基板温度と共に増加するので、PZT薄膜中にPbが不足したためと考えられる。酸化物モードで作製した薄膜の分極と電界のヒステリシスループも測ったが、高いリーク電流のため、良好な結果は得られなかった。

## 4 まとめ

(ZrTi+PbO)複合ターゲットおよび(PZT+PbO)セラミック複合ターゲットによる通常のRFダイオードスパッタ装置で熔融石英ガラスおよびPt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板上でPZT薄膜を作製した。

PbO面積比が19%までははっきりとした金属モードおよび酸化物モードが観察でき、遷移点はPbO面積比の増加と共に減少した。PbO面積比が30%まで増加すると、ZrTi合金ターゲットの表面が徐々に酸化して、酸素流量比の増加と共に準金属モードから酸化物モードになった。この遷移点は基板温度にほとんど依存しなかった。

(ZrTi+30%PbO)複合ターゲットの場合には、Pb原子比率が450°C~525°Cの間で1~1.3、(ZrTi+34%PbO)複合ターゲットの場合には、450°C~540°Cの間で1~1.4、(ZrTi+41%PbO)複合ターゲットの場合には、450°C~600°Cの広い範囲で0.8~1.9のペロブスカイトPZT薄膜を作製できた。Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板の場合、化学量論比に近いPZT ( $1 \leq \text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) \leq 1.5$ ) 薄膜はこの温度範囲で得ることができた。(PZT+PbO)セラミック複合ターゲットの場合、この低い温度ではペロブスカイトPZT薄膜は得られなかった。低温でペロブスカイトPZT膜を作製するためには、準金属モードでの堆積はきわめて有効であると言えることができる。

(ZrTi+30%PbO)複合ターゲットによる準金属モードで作製したPZT薄膜で測定した残留分極と抗電界は450°Cで13.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と113.6kV/cm、475°Cで9.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と65.3kV/cm、500°Cで7.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と96.2kV/cm、525°Cで3.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と44kV/cmであった。

## 謝辞

強誘電特性の測定にRT66A装置を使用させていただきました電気情報工学科の清水立生教授、森本章治助教授に感謝致します。XRD観察に協力していただきました工業試験場の南川俊治氏および土木建設工学科の鳥居和之助教授に感謝致します。また、EPMA測定でお世話になりました材料開発研究室の岩木信男教授、電気情報工学科の倉田喜博氏に感謝致します。

表2 残留分極、抗電圧、抗電界の基板温度依存性

基板温度 (°C)	残留分極 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	抗電圧 (V)	抗電界 (kV/cm)
450	13.5	2.5	113.6
475	9.3	1.6	65.3
500	7.9	2.5	96.2
525	3.8	1.1	44

## 学位論文の審査結果の要旨

平成8年2月1日に論文審査委員会を開催し、提出された学位論文および口頭発表の結果をふまえて種々の意見の交換を行った。

本論文は電子デバイス用 PZT [Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>] 薄膜の形成法に関する実験的な論文である。PZT 薄膜を Si 基板上に作製し FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) 用強誘電体薄膜材料として用いるため、現在最も活発に研究されている。しかし、半導体プロセスとの整合性から 500°C 以下の低温作製が望まれているが、その堆積方法はまだ無い。

本研究では低温成長プロセスを実現するために ZrTi 合金円盤上に PbO ペレットを置いてターゲットとし、高周波反応性スパッタリングの金属モードで低温・高速作製を試みた。従来は金属ターゲットでもその酸化物をスパッタする方法でしか堆積されず、堆積する速度は遅いものであった。しかし、本方法は高速堆積が可能な金属と酸素ガスを基板上で反応させて酸化物の高速堆積を試みたものである。研究を行ううちに酸素より酸化物固体を金属に混ぜればよいとの結論に達し、以下の成果を得た。

- ①反応性スパッタリングの基礎過程を調べ、酸化物薄膜作製には金属と酸化物複合ターゲットを用いて、低温高速スパッタの可能な準金属モードを発見した。
- ②これを用いて PZT 薄膜の堆積を試み、(PbO/ZrTi) の面積比 41% の場合に 450°C という低温で、かつ 450~540°C の広い範囲でペロブスカイト PZT 薄膜の堆積に成功し、その堆積速度は 12nm/min と高速マグネトロンスパッタの報告と同等の値を得た。
- ③Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に作製した厚さ 220nm の PZT 薄膜の強誘電体ヒステリシス特性を測定し基板温度 450°C で残留分極 13.5μC/cm<sup>2</sup>、抗電界 113.6kV/cm、と良好な値を得た。
- ④上記 PZT 薄膜の直流リーク電流密度の電圧依存性を測定し 300kV/cm まで電流は 10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup> のオーダーで低く抑えることができ、それ以上で急激な電流の増加が観測された。この特性をショットキーバリアモデルで説明可能なことを示した。
- ⑤これらの試料の SIMS の測定から特性が良好なのは低温形成したために、堆積膜の基板への拡散が抑えられるからであることが明らかとなった。
- ⑥この方法は単に PZT にかかわらずあらゆる酸化物薄膜、化合物薄膜の作製に適用出来、今後大きな社会的インパクトを与えることが予想される。

これらより、本論文は博士論文として十分に値すると結論した。