

Chemical Solution Deposition 法による $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 薄膜の 結晶配向制御

Crystal Orientation Control Technique for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ Thin Films Derived by Chemical Solution Deposition

野田 俊成
Toshinari Noda

小牧 一樹
Kazuki Komaki

川崎 哲生
Tetsuo Kawasaki

要 旨

優れた圧電特性、強誘電特性を有する $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT) 薄膜は、アクチュエータ、各種センサ、そして不揮発性メモリーなどへ応用されている。PZT 薄膜は、その配向方向により物理定数が異なることが知られており、特に正方晶系においては、分極軸に平行な c 軸配向制御を実現することで高い圧電性・強誘電性を示す。そこで、 c 軸配向膜を得るためにさまざまなプロセスによる研究がなされている。しかし、真空設備が不要で大面積成膜が容易という特徴がある CSD (Chemical Solution Deposition) 法においては、 c 軸選択配向が実現されている例は極めて少ない。そこで、筆者らは新たに圧縮応力誘起とシード層による結晶配向制御技術を開発した。熱膨張係数の大きいステンレス基板を採用し、シード層として LaNiO_3 薄膜を作製し、その上に形成した PZT 薄膜へ積極的な圧縮応力印加を行うことで、89% という高い c 軸配向度と、残留分極 $P_r = 31.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という優れた強誘電体特性を有する PZT 薄膜を作製することができた。

Abstract

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT) thin films have been used for nonvolatile memory, actuators and various sensors because of their excellent piezoelectric and ferroelectric properties. The electrical properties of PZT thin films are significantly affected by the film orientation. In particular, (001) oriented PZT thin films with tetragonal symmetry exhibit higher electrical properties. However, domain control of PZT thin films is especially difficult for the case of Chemical Solution Deposition (CSD). Therefore, we attempted to control the domain structure in CSD-derived PZT thin films by applying residual stress using stainless steel substrates with higher thermal expansion coefficients and using a LaNiO_3 (LNO) seeding layer. The resulting PZT thin film showed a higher degree of (001) orientation of 89%, and higher remanent polarization (P_r) of $31.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. These results indicate that the electrical properties of PZT thin films are improved by applied compressive stress with LNO seeding layer.

1. はじめに

優れた誘電性・強誘電性・圧電性を有する $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT) 薄膜は、不揮発性メモリー、アクチュエータ¹⁾、そして角速度センサ²⁾を始めとする各種センサなどへ応用されており、今後も MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 分野のさまざまなデバイスへの応用が期待されている^{3), 4)}。薄膜の形成方法としては、スパッタリング法⁵⁾、パルスレーザーデポジション法⁶⁾、CSD (Chemical Solution Deposition) 法⁷⁾などが用いられている。とくに、CSD 法は精密な組成制御が可能、大面積均一成膜が容易、そして真空装置などの高価な設備が不要なため低コストである、という大きな特長がある。

PZT は、ペロブスカイト型構造を有する PbZrO_3 と PbTiO_3 の固溶体であり、 $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47$ (mol 比) 付近で正方晶系と菱面体晶系の相境界 (MPB: Morphotropic Phase Boundary) が存在する。この MPB 組成付近では、比誘電率、分極値、圧電定数などの物理定数が極大となる。また、PZT 薄膜は、その配向方向により物理定数が異なる。特に正方晶系の PZT 薄膜においては、分極軸に平行な c 軸配向 ((001) 配向) 制御を実現することで高い圧電定数

を示すとともに、圧電定数のリニアリティ (印加電界に対する変位量の比例性) も良好な特性を示す。そこで、 c 軸配向膜を得るためのさまざまな研究がなされている。

しかしながら、CSD 法による PZT 薄膜は c 軸配向制御の実現例が極めて少ない。通常、半導体プロセスとの整合性を考慮して、Pt(111) 下部電極を成膜した Si 基板が用いられるが、Pt(111) 薄膜上に成膜した PZT 薄膜は、格子マッチングにより (111) 方向に配向しやす⁸⁾。そこで、筆者らは PZT 薄膜の c 軸配向制御実現のために、 LaNiO_3 (LNO) が PZT の c 面との格子マッチングが良好な $a=3.84$ の格子定数を有する、擬立方晶構造のペロブスカイト型導電性酸化物であることに着目し、CSD 法による LNO(100) シード層の開発を行ってきた⁹⁾。その結果、下地に依存せず (100) 方向に自己配向する LNO 薄膜を作製する技術を開発し、アモルファスの SiO_2 薄膜上でも 90% という高い配向度を実現することができた。この LNO シード層を Pt(111) 下部電極上に形成し、その上に PZT 薄膜の作製を行ったところ、PZT(001)/(100) 選択配向膜を作製することができた。しかし、この PZT 薄膜は a 軸配向と c 軸配向のドメインが混在しており、 c 軸選択配向制御はできていない。これは、正方晶構造のバルク PZT が $a=b=4.036$ 、

$c=4.146$ の格子定数を有し、 a 軸長と c 軸長の差が小さいためと考えられる。シード層材料としては、ほかに PbO⁸⁾、PbTiO₃¹⁰⁾、La_{1-x}Sr_xCoO₃¹¹⁾ 薄膜などの報告例があるが、同様の結果であることから、 c 軸配向膜実現のためには、格子マッチングに加えて、さらに別のエネルギーの印加が必要であると考えられる。

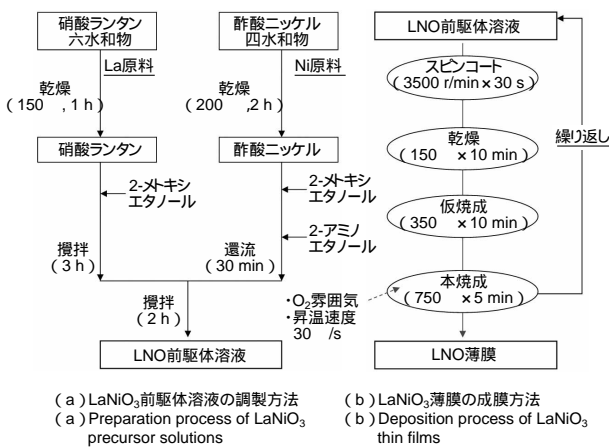
本報では、 c 軸配向制御の実現のために、新たに熱膨張係数の大きいSUS304基板を採用し、その上にLNOシード層を形成した。この基板の上にPZT薄膜を作製すると、熱応力により膜に圧縮応力が印加されることを利用し、格子マッチングと応力誘起の組み合わせが結晶配向に与える影響について検討を行った。作製したPZT薄膜については、結晶性・誘電性・強誘電性の評価を行い、その結果から本手法の有効性を明らかにした。

2. LNO薄膜, PZT薄膜の成膜・評価方法

ここでは、CSD法によるLNO薄膜およびPZT薄膜の成膜方法と、作製した薄膜の評価方法について述べる。

2.1 LNO薄膜の成膜方法

CSD法によるLNO薄膜の作製方法を、第1図に示す。LNO前駆体溶液の原料には硝酸ランタン六水和物、酢酸ニッケル四水和物を用い、溶媒としては2-メトキシエタノールを用いた。成膜にはスピコート法を用い、LNO前駆体溶液を基板に3500 r/min × 30 s の条件で塗布した。その後、150 × 10 minの乾燥、350 × 10 minの仮焼成と、750 × 5 minのRTA (Rapid Thermal Annealing) 処理を酸素雰囲気中で行った。昇温速度は30 /sとした。

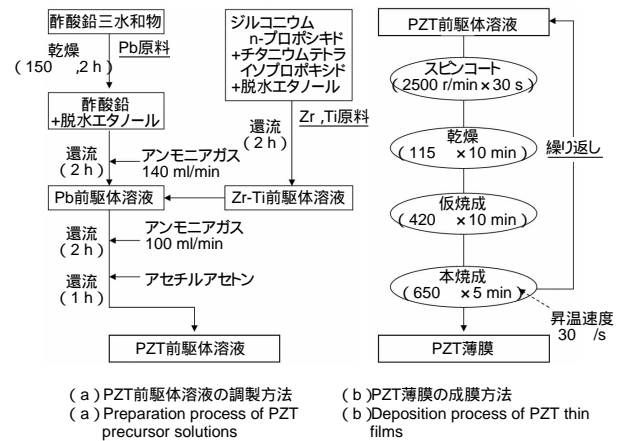


第1図 LaNiO₃前駆体溶液の調製およびLaNiO₃薄膜の成膜プロセスフロー

Fig. 1 Flow diagram of LaNiO₃ precursor solution making procedure and LaNiO₃ thin film deposition procedure

2.2 PZT薄膜の成膜方法

CSD法によるPZT薄膜の作製方法を、第2図に示す。PZT前駆体溶液の原料には、酢酸鉛(II)三水和物、ジルコニウム*n*-プロポキシド、チタニウム*i*-プロポキシドを用い、溶媒として無水エタノールを用いた。仕込み組成は、モル比でPb/Zr/Ti=120/53/47とした。アニール時にPbが蒸発し欠損することを考慮し、Pbは定比より20%過剰とした。成膜にはスピコート法を用い、PZT前駆体溶液を基板に2500 r/min × 30 sの条件で塗布した。その後、115 × 10 minの乾燥、420 × 10 minの仮焼成と、650 × 5 minのRTA処理を行った。昇温速度は30 /sとした。



第2図 PZT前駆体溶液の調製およびPZT薄膜の成膜プロセスフロー
Fig. 2 Flow diagram of PZT precursor solution making procedure and PZT thin film deposition procedure

2.3 PZT薄膜の評価方法

作製したPZT薄膜の評価には、以下の装置を用いた。

X線回折測定...リガク製粉末X線回折装置

RINT2500VL

誘電体特性評価...ヒューレット・パカード製LCRメータ HP4284A

強誘電体特性評価...Radiant Technology製強誘電体テスタ Precision LC100

3. 圧縮応力誘起PZT薄膜の結晶性と誘電的特性

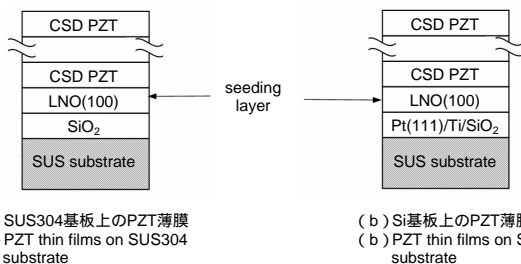
ここでは、圧縮応力誘起による結晶配向制御を行ったPZT薄膜(圧縮応力誘起PZT薄膜)の試料構成と、その評価結果について説明し、結晶配向制御のメカニズムについて考察する。

3.1 圧縮応力誘起PZT薄膜の試料構成

圧縮応力誘起PZT薄膜には、新たにステンレス(SUS304)基板を採用した。SUS304の熱膨張係数は $173 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、PZTセラミックバルク(Zr/Ti=53/47)の熱膨張係数 $79 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ より大きいことから、熱応力によりPZT薄膜に圧縮応力が印加されると考えられる。これは、アニール後の冷却過程にてSUS304基板の方がPZT薄膜より大きく縮むためである。

しかし、これまでSUS基板上にPZT(001)/(100)配向膜が実現されている例は報告されていない。これはSUS基板が単結晶材料でないため配向制御が困難であることと、SUS中の元素の拡散が起こりやすいためと考えられる。そこで、SUS304の拡散バリア層としてSiO₂膜をCSD法により形成し、その上にLNOシード層の形成を行った。SiO₂前駆体溶液は、高純度化学(株)製のSi-05Sを用いた。また、LNOシード層の上にPZT薄膜の作製を行った。

比較のため、従来のLNO/Pt/SiO₂/Si基板上に作製したPZT薄膜を用いた。これらのPZT薄膜の試料構成を、第3図に示す。以下、SUS基板上の圧縮応力誘起PZT薄膜をPZT_{SUS-sub}、Si基板上のPZT薄膜をPZT_{Si-sub}と表記する。

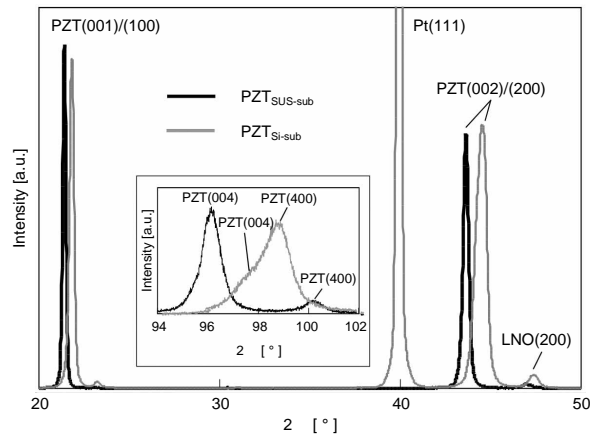


第3図 PZT_{SUS-sub}およびPZT_{Si-sub}薄膜素子の積層構造
Fig. 3 Stacking structure for PZT_{SUS-sub} and PZT_{Si-sub} thin films

3.2 圧縮応力誘起PZT薄膜の結晶配向性

PZT薄膜のX線回折パターンの測定結果を、第4図に示す。これより、SUS304基板を用いた場合でも、PZT(001)/(100)選択配向膜が実現できていることがわかる。これは、SiO₂バリア層でSUSの元素拡散が抑えられ、さらにLNOシード層がSiO₂バリア層上でも(100)方向に優先配向したためと考えられる。LNOシード層の(100)配向度は90%という高い値が得られていた。

また、第4図に示したPZT(001)/(100)ピーク位置を比較すると、PZT_{SUS-sub}薄膜の方が低角側にシフトしていることがわかる。これは、PZT薄膜に印加された圧縮応力により、*c*軸長が長くなったためと考えられる。第4図には、PZT(004)/(400)ピークのX線回折測定結果も示している。これより、PZT_{SUS-sub}薄膜は、(004)面と(400)面のピーク



第4図 PZT_{SUS-sub}およびPZT_{Si-sub}薄膜のX線回折パターン
Fig. 4 XRD patterns for PZT_{SUS-sub} and PZT_{Si-sub} thin films

が分離しており、(004)面のピーク強度が大きい、すなわち*c*軸配向度が非常に高いことがわかる。この結果から、結晶格子の*c/a*比が大きくなり、かつ*c*軸配向ドメインの割合が非常に高いPZT薄膜が得られているといえる。ピーク強度比から*c*軸配向度を計算したところ、89%という非常に高い値が得られていた。

一方、PZT_{Si-sub}薄膜は(004)面と(400)面のピークがほぼ重なっており、右肩上がりの形状となっている。このことから、広角側にピークが存在する(400)面の配向度が大きいと考えられる。

3.3 圧縮応力誘起PZT薄膜の誘電体特性

次に、誘電体特性の評価を行った。結果を、第1表に示す。PZT_{Si-sub}薄膜の比誘電率 $\epsilon_r=1400$ に対して、PZT_{SUS-sub}薄膜は、 $\epsilon_r=245$ という非常に低い値が得られていた。これは、PZT_{SUS-sub}薄膜が良好な*c*軸配向性を示しているためと考えられる。PZTは、配向方向により比誘電率の値が変化し、*c*軸配向膜の比誘電率は*a*軸配向膜に比べて小さいことが知られている¹²⁾。

$\tan \delta$ については、PZT_{Si-sub}薄膜の方が小さい。詳細は明らかではないが、要因の1つとしては、PZT_{SUS-sub}薄膜の下部電極として用いているLNO薄膜の抵抗率が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、Pt薄膜と比較して大きいためと考えられる。

第1表 PZT_{SUS-sub}およびPZT_{Si-sub}薄膜の比誘電率 ϵ_r と $\tan \delta$

Table 1 Relative dielectric constant at 1 kHz for PZT_{SUS-sub} and PZT_{Si-sub} thin films

	比誘電率 ϵ_r	$\tan \delta$
PZT _{SUS-sub}	245	0.059
PZT _{Si-sub}	1400	0.030

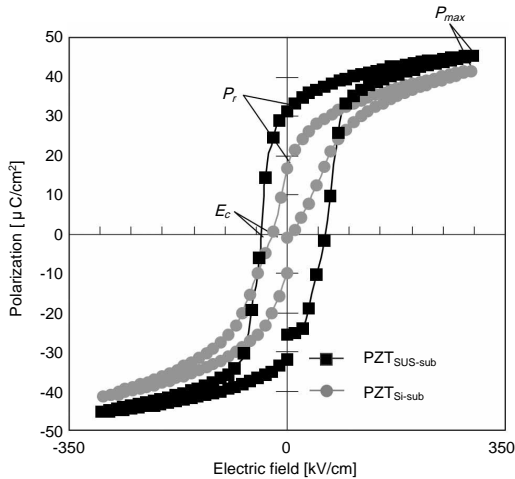
3.4 圧縮応力誘起PZT薄膜の強誘電体特性

作製したPZT薄膜のP-Eヒステリシスループを、第5図に示す。これよりPZT_{SUS-sub}薄膜のヒステリシスカーブは、長方形に近い形状が得られていることがわかる。一方、PZT_{Si-sub}薄膜については、右肩上がりの平行四辺形状となっている。

また、第5図より求めた分極値 P_r 、 P_{max} および抗電界 E_c の値を、第2表に示す。PZT_{SUS-sub}薄膜については、 P_r 、 P_{max} 、 E_c 共に非常に高い値が得られており、良好な電気特性を示していることがわかる。一方、PZT_{Si-sub}薄膜については、 P_{max} はPZT_{SUS-sub}薄膜に近い値が得られているが、 P_r が半分程度と低い。

PZTは、配向方向によりP-Eヒステリシスの形状が変化する。c軸配向膜は、分極の際に180°方向のドメイン反転のみが生じると考えられる。したがって、抗電界付近では分極方向が急激に変化し、ヒステリシスの傾きはほぼ90°となると考えられる。また、圧電特性に着目すると、印加電界に対して変位量が比例するという特徴をもつ。

対して、a軸方向に配向したドメインが多いPZT薄膜については、低電界領域ではc軸配向ドメインが寄与する180°方向のドメイン反転しか伴わないが、高電界領域ではa軸配向ドメインが寄与する90°方向のドメイン回転



第5図 PZT_{SUS-sub} および PZT_{Si-sub} thin films 薄膜のP-Eヒステリシスループ

Fig. 5 P-E hysteresis loops for PZT_{SUS-sub} and PZT_{Si-sub} thin films

第2表 PZT_{SUS-sub} および PZT_{Si-sub} 薄膜の分極値 P_r 、 P_{max} および抗電界 E_c

Table 2 P_r , P_{max} and E_c for PZT_{SUS-sub} and PZT_{Si-sub} thin films

	$+P_r$ [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	$+P_{max}$ [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	$-E_c$ [kV/cm]
PZT _{SUS-sub}	31.4	45.3	-38.8
PZT _{Si-sub}	16.8	41.5	-23.0

が生じると考えられる。90°ドメイン回転は、結晶構造が変化し、単位格子の短軸(a軸)と長軸(c軸)が入れ替わる。90°ドメイン回転が起こると、電界印加方向の分極に寄与するドメインが増えるために分極値は大きくなる。しかし、ある程度大きな電界を印加しないと90°ドメイン回転は引き起こされないと考えられる。したがって、抗電界付近での分極方向の変化は比較的緩やかになり、ヒステリシスが右肩上がりに傾く。すなわち、 $P_{max} > P_r$ となると考えられる。一方、圧電変位に着目すると、90°ドメイン回転によりc軸とa軸の長さの差の分、より大きく変位する。このことから、変位量が印加電界に比例せず、圧電定数のリニアリティは大きく低下してしまう。

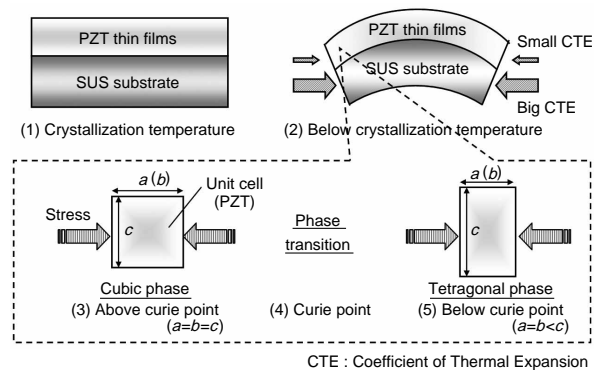
以上より、これらの電気特性の評価結果からも、PZT_{Si-sub}薄膜はa軸配向ドメインの多い膜となっているのに対して、PZT_{SUS-sub}薄膜はc軸配向が実現できていると考えられる。

3.5 結晶配向制御のメカニズムの考察

3.2~3.4節で得られた結果を基に考察した、圧縮応力誘起のc軸配向メカニズムを、第6図を用いて説明する。

PZT薄膜は、結晶化温度に昇温する過程においてゲル膜が収縮することから、引っ張り応力が印加される。しかし、結晶化温度において元素の再配列が起こり、応力は開放される(状態(1))。その後、冷却過程で熱膨張係数の大きいSUS基板の方がより大きく縮むため、PZT薄膜には圧縮応力が印加される(状態(2))。この冷却過程での単位格子の挙動を(3)~(5)に示す。PZTは、キュリー温度(≈ 350)以上では立方晶構造であるが、それ以下の温度では正方晶もしくは菱面体晶構造に相転移を起こす。

この中で、特に正方晶構造に相転移するPZTの単位格子に着目する。この単位格子は立方晶構造の状態でも圧縮



第6図 応力誘起ドメイン制御のメカニズムの考察

Fig. 6 Consideration of stress-induced domain control mechanism

応力を受けており、降温するにしたがって応力は大きくなる。したがって、キュリー点近傍でも圧縮応力を受け続けている。この応力が相転移過程においても大きな影響を及ぼし、基板に平行な面が収縮し、垂直方向に延びる、すなわち c 軸方向に配向すると考えられる。

以上の結果から、SUS基板上に結晶配向性の良好なLNOシード層を作製し、その上にCSD法によりPZT薄膜を形成することで、熱応力による圧縮応力がPZT薄膜に印加され、応力誘起による結晶配向制御を実現することができたと考えられる。

4. まとめ

これまで、CSD法によるPZT薄膜の c 軸配向制御のために、シード層との格子マッチングが検討されてきたが、配向膜を得ることは非常に困難であった。そこで、筆者らは、新たに応力誘起による結晶配向制御技術を導入した。PZTよりも熱膨張係数の大きいSUS基板を採用し、その上にLNO(100) 配向膜を作製することで、格子マッチングと圧縮応力誘起の組み合わせによる c 軸配向PZT薄膜の作製に成功した。

PZT薄膜素子のデバイス応用を検討した場合、これまで用いられてきたSi基板は高価であり、脆性材料であることから、大面積、大振幅のアクチュエータデバイス用途には不向きであった。今回、筆者らが用いたSUS基板は、非常に安価であり、破壊靱性が大きいことから、これらの課題を解決するのに有望な材料である。さらに、Si基板では不可能であった機械加工が容易な材料であるため、設備費用が高価なドライエッチングなどの微細加工プロセスが不要になる可能性がある。これらの特徴から、SUS基板を用いた応力誘起結晶配向技術は、PZT薄膜の c 軸配向制御の実現に留まらず、MEMS応用への新たな展開が期待できる技術である。

本研究の一部は、静岡大学 鈴木・脇谷研究室との共同研究の下、実施されたものです。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 小牧一樹 他：スパッター法を用いた強誘電体薄膜とそれを用いた圧電デバイスの作製 機能材料 28, No.12, p.12 (2008).
- 2) Panasonic 電子デバイス・産業用機械 (光部品・センサ・表示) 「角速度センサ」
http://industrial.panasonic.com/www-ctrl/ctrlg/qARC0000_JP.html
(参照2009.6.5).

- 3) J. F. Scott, et al. : Ferroelectric memories. Science 246, p.1400 (1989).
- 4) M. Tani, et al. : A two-axis piezoelectric tilting micromirror with a newly developed PZT-meandering actuator. MEMS 2007. IEEE 20th International Conference, p.699 (2007).
- 5) I. Kanno, et al. : Piezoelectric properties of c -axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. Appl. Phys. Lett. 70, p.1378 (1997).
- 6) K. Fujito, et al. : Stress control and ferroelectric properties of Lead Zirconate Titanate (PZT) thin film on Si substrate with buffer layers. Jpn. J. Appl. Phys. 44, p.6900 (2005).
- 7) H. Suzuki, et al. : Orientation control and electrical properties of PZT/LNO capacitor through chemical solution deposition. J. Euro. Ceram. Soc. 26, p.1953 (2006).
- 8) S. Y. Chen, et al. : Temperature-time-texture transition of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ thin films: I, Role of Pb-rich intermediate phases. Am. Ceram. Soc. 77, p.2332 (1994).
- 9) 野田俊成 他：圧電素子及びその製造方法 公開特許公報特開2008-251916.
- 10) K. Iijima, et al. : Preparation of c -axis oriented PbTiO₃ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. J. Appl. Phys. 60, p.361 (1986).
- 11) S. M. Yoon, et al. : Preparation of PbZr_xTi_{1-x}O₃/La_{1-x}Sr_xCoO₃ heterostructures using the sol-gel method and their electrical properties. Appl. Surf. Sci. 117-118, p.447 (1997).
- 12) X. Du, et al. : Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary. Appl. Phys. Lett. 72, p.2421 (1998).

著者紹介



野田俊成 Toshinari Noda
パナソニック エレクトロニックデバイス (株)
開発技術センター
Corporate Components Development Center,
Panasonic Electronic Devices Co., Ltd.



小牧一樹 Kazuki Komaki
パナソニック エレクトロニックデバイス (株)
開発技術センター
Corporate Components Development Center,
Panasonic Electronic Devices Co., Ltd.



川崎哲生 Tetsuo Kawasaki
パナソニック エレクトロニックデバイス (株)
開発技術センター
Corporate Components Development Center,
Panasonic Electronic Devices Co., Ltd.