

静岡大学 博士論文

レーザアニール法による  
CSD法チタン酸ジルコン酸鉛薄膜の  
低温結晶化

2010年1月

大学院 自然科学系教育部

光・ナノ物質機能 専攻

宮崎孝晴

# レーザーアニール法による

## CSD法チタン酸ジルコン酸鉛薄膜の低温結晶化

### 目 次

#### 第 1 章 序 論

---

1. 1	PZT 薄膜について	1
1. 1. 1	PZT セラミックスについて	1
1. 1. 2	PZT 薄膜について	2
1. 2	CSD 法の概要	3
1. 3	レーザー加工の概要	4
1. 3. 1	レーザー加工の特徴	4
1. 3. 2	レーザーアニール	8
1. 4	PZT 薄膜の低温結晶化プロセスと課題	10
1. 4. 1	気相法での PZT 薄膜の低温結晶化	11
1. 4. 2	CSD 法での PZT 薄膜の低温結晶化	12
1. 4. 3	レーザーアニールによる PZT 薄膜の低温結晶化	13
	I) PZT 薄膜のレーザーに対する光学特性	13
	II) 実験的な取り組み	15
	III) 熱拡散モデルによる数値解析の取り組み	17
1. 4. 4	PZT 薄膜の低温結晶化における課題	23
1. 5	本研究の目的	23
1. 6	文献	25

#### 第 2 章 CSD 法 PZT 薄膜の結晶化に及ぼす LNO シード層の影響

---

2. 1	はじめに	27
2. 1. 1	本章の目的	27
2. 2	実験方法	27
2. 2. 1	基板	27
2. 2. 2	LNO 薄膜の調製方法	28
	I) LNO 前駆体溶液の調製方法	28

II) LNO 薄膜の作製方法	29
2. 2. 3 PZT 薄膜の調製方法	29
I) PZT 前駆体溶液の調製方法	29
II) PZT 薄膜の作製方法	30
2. 2. 4 評価方法	32
2. 3 結果と考察	33
2. 3. 1 前駆体溶液の光学特性	33
2. 3. 2 Si 基板上での前駆体薄膜の結晶相の変化	33
2. 3. 3 LNO シード層上での PZT 前駆体薄膜のレーザアニール	35
2. 3. 4 PZT/LNO 積層膜での微構造の変化	39
2. 3. 5 PZT/LNO 積層膜での誘電特性	43
2. 4 本章のまとめ	44
2. 5 文献	45

### 第 3 章 CSD 法 PZT 薄膜の結晶化に及ぼす

#### レーザ照射エネルギー密度(LEF)の影響

3. 1 はじめに	46
3. 1. 1 本章の目的	46
3. 2 実験方法	46
3. 2. 1 基板	46
3. 2. 2 LNO 薄膜の調製方法	46
I) LNO 前駆体溶液の調製方法	46
II) LNO 薄膜の作製方法	47
3. 2. 3 PZT 薄膜の調製方法	48
I) PZT 前駆体溶液の調製方法	48
II) PZT 薄膜の作製方法	50
3. 2. 4 評価方法	51
3. 3 結果と考察	52
3. 3. 1 RTA のみの場合の結晶相の変化	52
3. 3. 2 レーザ照射エネルギー密度(LEF)による結晶相の変化	53
3. 3. 3 基板温度による結晶相の変化 (LEF ; 80mJ/cm <sup>2</sup> 一定)	57
3. 3. 4 基板温度による微構造の変化 (LEF ; 80mJ/cm <sup>2</sup> 一定)	59
3. 3. 5 誘電特性	68
3. 4 本章のまとめ	69
3. 5 文献	70

### 第 4 章 レーザアニール法による CSD 法 PZT 薄膜の

#### 低温結晶化のためのプロセスパラメータ制御

4. 1 はじめに	71
-----------	----

4. 1. 1	本章の目的	71
4. 2	実験方法	72
4. 2. 1	LNO 薄膜の調製方法	72
4. 2. 2	PZT 薄膜の調製方法	72
	I) PZT 前駆体溶液の調製方法	72
	II) PZT 薄膜の作製方法	72
4. 2. 3	評価方法	73
4. 3	結果と考察	74
4. 3. 1	1st レーザアニール条件による残留有機物及び表面微構造の変化	74
4. 3. 2	PZT 膜厚による微構造及び結晶相の変化	75
4. 3. 3	LNO 膜厚による微構造及び結晶相の変化	81
4. 3. 4	誘電特性	83
4. 4	本章のまとめ	85
4. 5	文献	86

## 第5章 結論と今後の展開

---

5. 1	本研究で得られた結論	87
5. 2	レーザアニール法の問題点と今後の展開	89
5. 3	文献	90
	発表論文	91
	謝辞	92
	正誤表	

# 第 1 章 序論

## 1. 1 PZT 薄膜について

### 1. 1. 1 PZT セラミックスについて

チタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 、以下 PZT と略す) セラミックスは、ペロブスカイト構造 (図 1-1) を有するセラミックスであり、優れた強誘電性特性、圧電特性、焦電特性を示し、これらの特性を利用して、以下のように様々な応用が既に実用化されている。即ち、強誘電性：コンデンサ、圧電性：ブザー、スピーカ、焦電性：赤外線センサである。

PZT は、強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  と反強誘電体  $\text{PbZrO}_3$  との固溶体であり、図 1-2 に示すように、この固溶体は温度による相転移の他に、Zr/Ti 比 $\sim$ 54/46 の付近で組成変化による相転移を伴う。この境界域は組成的相境界 (morphotropic phase boundary ; MPB) と呼ばれており、この MPB を境に、 $\text{PbTiO}_3$  側では正方晶系、 $\text{PbZrO}_3$  側では菱面体晶系に転移する。殆どの組成範囲で強誘電体であり、キュリー点は  $\text{PbTiO}_3$  の  $490^\circ\text{C}$  から  $\text{PbZrO}_3$  の  $230^\circ\text{C}$  に向かって Zr/Ti 比が大きくなるにつれて低下する。この MPB 付近の組成領域においては、温度による 2 つの強誘電相間の相境界 (polymorphic phase boundary) におけるのと同様に、結晶構造が不安定になり、電氣的、機械的に柔らかくなり、かつ、電気機械結合係数が大きくなる。この相境界は温度によらず組成がほぼ一定であるので、温度を変化させても安定にこれらの性質が得られる。従って、温度による相転移の場合とは異なり、相転移

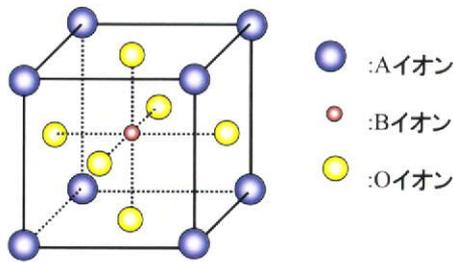


図 1-1 ペロブスカイト構造

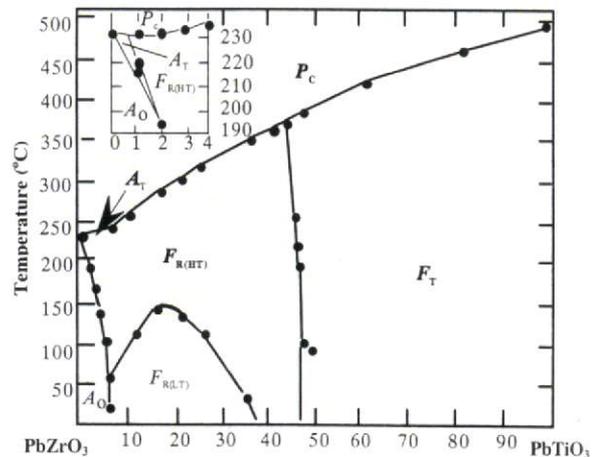


図 1-2  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  系  
固溶体の相図<sup>1)</sup>

に伴う利点を利用しつつ、かつ、安定な温度特性を得ることが出来る。図 1-3 に組成変化による比誘電率と電気機械結合係数の変化の例を示す。この相転移は組成の変化によってもたらされているものであるから、特性が相境界近傍の Ti/Zr 比に大きく依存することになるので、特性の再現性と均一性を得るためには、組成制御を十分に行う必要がある。

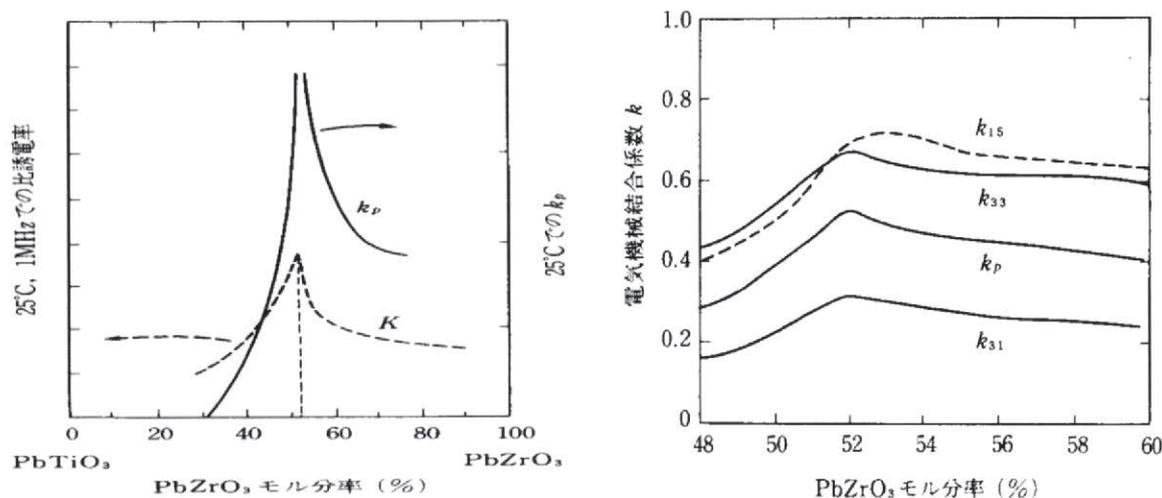


図 1-3  $\text{PbTiO}_3$  と  $\text{PbZrO}_3$  系固溶体における組成と比誘電率及び電気機械結合係数との関係の例<sup>2)</sup>

### 1. 1. 2 PZT 薄膜について<sup>3-5)</sup>

強誘電体材料の多くが大きな誘電率を示すことは古くから知られており、セラミックスの形態では単体コンデンサに広く実用化されている。強誘電体薄膜の形成と、それを集積回路のコンデンサ（キャパシタ）あるいは不揮発性メモリ、FeRAM に応用しようという試みも既に 1950 年代頃から行われているが実用化には至っておらず、1970 年代後半からは、強誘電体薄膜の研究は電気光学効果、焦電効果、圧電効果などの応用を意識したものが主であった。しかし、1987 年にアメリカのラムトロンおよびクリサリスといったベンチャー企業によって DRAM 類似構造の強誘電体不揮発メモリ開発の発表が行われたことが一つの契機となって、FeRAM への応用を目的とした強誘電体系高誘電率薄膜の研究が盛んになった<sup>3)</sup>。

強誘電体薄膜の研究対象として、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  などのペロブスカイト化合物、あるいは  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  などの薄膜形成が検討されてきた。これまで誘電体材料としては多くの組成が発見されているが、作成の容易さの観点から、上記のような単純

な材料組成を基本として検討されることが多いようである。

なかでも PZT 薄膜は、メモリ応用はもちろん圧電特性を利用した MEMS (micro electro mechanical systems) デバイスとして、センサやアクチュエータ、および、電気光学デバイスなど電子応用への期待から最も広く研究されてきた材料である。現在、FeRAM に使われている PZT 薄膜の作製には MOCVD (有機金属化学気相成長; metal-organic chemical vapor deposition) 法、CSD (化学溶液成長; chemical solution deposition) 法、スパッタリング法など種々の成膜法が検討されているが、実用的な膜物性を実現するためには、いずれの方法を用いても 600°C 程度の高温処理を必要としている。しかし、信号処理を行う LSI には通常アルミ金属配線が使われており、その融点 450°C を超えるため、強誘電体薄膜を LSI のフロントプロセスで作製した後に金属配線を行わねばならず、汚染を考慮したプロセスラインを必要としている。そこで、400°C 以下で強誘電体薄膜ができれば、成膜をエンドプロセスにもってこれ、製造上非常に有利になると考えられる<sup>6)</sup>。

### 1. 2 CSD 法の概要<sup>7)</sup>

CSD 法とは、以下のようなゾルーゲル法を用いてコーティングを行う手法である。CSD 法では、通常ディップコーティングが利用される。本手法によるコーティング膜の特徴を表 1-1 に示す。

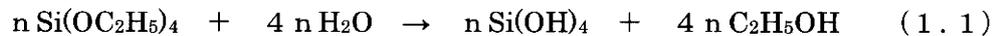
さて、ゾルーゲル法による無機材料合成の歴史は 1946 年に遡る。この年にケイ酸エステルの加水分解反応を利用してゲルを作る研究が行われた<sup>8)</sup>。コーティング膜の研究はドイツのショットガラス社で行われ、1960 年代に金属アルコキシドから SiO<sub>2</sub> 膜や TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜を板ガラス上に作る研究が行われた<sup>9)</sup>。また、1970 年前後には、Dislich によりガラスを作る研究<sup>10)</sup> と Mazdidasni らによる焼結多結晶体を作る研究<sup>11)</sup> がなされた。Dislich は、金属アルコキシドの加水分解・重縮合を利用して粉末ゲル粒子をつくり、この粉末を原料としてホットプレスにより 620°C という低温で透明なパイレックスガラスを作り、Mazdidasni らは金属アルコキシドの加水分解・重合によって作った粉末を原料として粉末

表 1-1 CSD 法によるコーティング膜の特徴

項目	特徴
膜厚	1 回のコーティング操作で、0.1~0.3 μm あるいはそれ以下
操作	簡単 (浸漬-引き上げ-加熱)
膜質	薄膜であれば、均質で基板に固く附着
応用	広い面積の基板にも均質なコーティングが可能 光学、電気、化学 (触媒) の機能を付与

成形体を焼成することにより、従来の炭酸塩や酸化物の混合原料粉末を使用する場合よりも約 300°C 低い温度で、BaTiO<sub>3</sub> や透明な PLZT (PbO·La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ZrO<sub>2</sub>·TiO<sub>2</sub>) 焼結多結晶体を十分緻密に焼結できることを示した。

ゾルーゲル法の代表的なプロセスは、最初に、目的とする酸化物に対応する金属アルコキシドを選び、アルコールを添加して混合溶液を作る。金属アルコキシドが固体の場合は溶媒のアルコール類を選んで溶液とする。次に、アルコキシドのアルコール溶液に加水分解に必要な水、触媒としての酸（またはアンモニア）をアルコール溶液として添加して出発溶液を調製する。酸には沈殿の生成や液相分離を防止して均質溶液を与える働き（解膠作用）もある。アセチルアセトンやホルムアミドのような添加物を加えてアルコキシドを安定化させる場合もある。アルコキシド—水—酸—アルコールの出発溶液を室温～80°C、還流下で攪拌してアルコキシドの加水分解と重縮合を行わせると、ゾルを生成し、反応が進むと全体が固まったゲルとなる。例えば、テトラエトキシシランの加水分解反応は、次式で表わされる。



生成した Si(OH)<sub>4</sub> は反応性に富み、次式のように重合して、SiO<sub>2</sub> 固体となる。



加水分解および重合反応は温度が高いほど速く進行し、また、生成物のアルコールが除去されると進行し易い。また、加水分解速度が大きくて水や酸を加えると不均質に反応が進む場合には、空気中の水分を利用することもある。

ゾルーゲル法は以下の特徴を持っている。即ち、(1) ガラス及び緻密に焼結した多結晶セラミックスが低温で生成すること、(2) 高度の均質性が容易に達成できること、(3) 通常の方法によって作製できない新しい組成のガラス及びセラミックスの調製が可能であること、(4) 微細で均一な粒子からなる多結晶セラミックスが合成できること、(5) スパッタリングや化学気相法（CVD 法：chemical vapor deposition）に比べて生産効率が高いことなどである。

### 1. 3 レーザ加工の概要 <sup>12-15)</sup>

#### 1. 3. 1 レーザ加工の特徴

レーザー(Laser)とは、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation の頭文字を取ったもので、和訳すると「誘導放射による光の増幅」という意味である。レーザー光は、原子などが放射した光を、2枚の平面鏡の間を 2,000～3,000 回往復して、誘導放射によって強められて出てくる指向性の鋭い、位相の揃った同一波長の光である。この光をレ

レンズなどで集めることによって、非常にエネルギー密度の高い光源となる。レーザーは、レーザー媒質によって一般的には表1-2のように分類されている。レーザー光の波長または周波数は、自由電子レーザーを除いては、レーザー媒質を構成する原子や分子のエネルギー準位間の遷移によって定まるものなので、それぞれの場合に定まった値を持っている。次に、レーザー加工に用いられているレーザーについて、レーザー発振機によって発生されている波長、レーザー媒質及び標準出力、及び加工例を表1-3にまとめた。発生するレーザー光線には、CW（連続発振）、パルス発振およびQ-SW発振の3つの形態がある。

また、レーザー照射パワー密度と照射時間（レーザーのパルス幅）によるレーザー加工の分類を図1-4に示した。

表1-2 レーザの種類<sup>12)</sup>

種類(媒質)	例
気体レーザー	中性原子レーザー：He-Neレーザー イオンレーザー：Ar <sup>+</sup> 、Kr <sup>+</sup> レーザー 分子レーザー：CO <sub>2</sub> レーザー
固体レーザー	結晶固体レーザー：ルビーレーザー、アレクサンドライトレーザー Nd：YAGレーザー、Nd：GGGレーザー 非結晶固体レーザー：Nd：ガラスレーザー
液体レーザー	有機液体レーザー、色素レーザー
半導体レーザー	GaAsレーザー

表1-3 代表的加工用レーザーの種類<sup>12)</sup>

レーザー名 (媒質)	波長 (μm)	発振型式	標準出力 (W)	加工例
CO <sub>2</sub>	10.6	CW	~2*10 <sup>4</sup>	熱処理、溶接
		パルス		切断、穴あけ
Ar <sup>+</sup>	0.488	CW	20	半導体加工
Nd:YAG	1.06	CW	2,300	溶接、熱処理
		Q-SW	150	溶接、穴あけ
エキシマ ArF	0.193	パルス	80	光化学反応
エキシマ KrF	0.249	パルス	150	マーキング

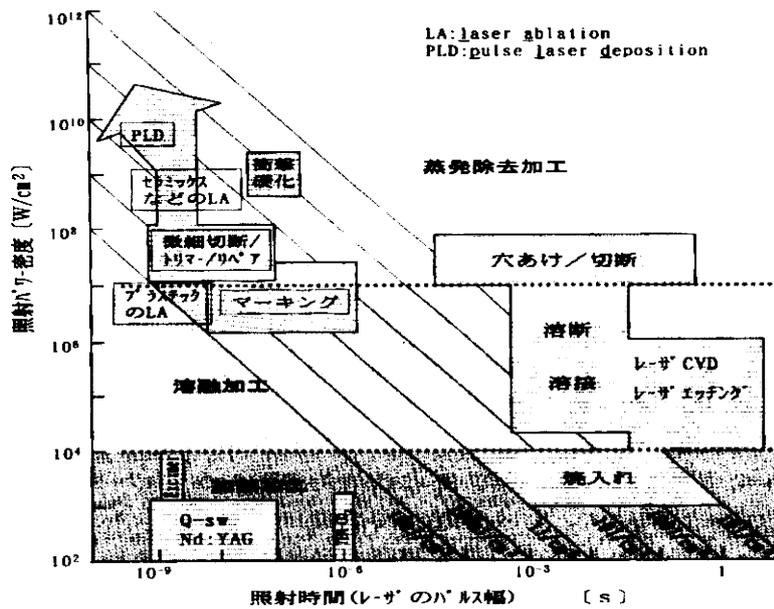


図 1-4 レーザパルス幅と照射パワー密度によるレーザー加工の分類<sup>13)</sup>

一方、レーザーを利用した加工プロセスは、レーザー光のどの特徴を利用しているかといった観点からみると、大凡次のように分類される<sup>14)</sup>。即ち、

- (A) レーザ光が、集光系を用いることにより、高エネルギー密度の微小スポットになることを用いたレーザー熱加工（高温プロセス）
- (B) レーザ光の優れた単色性を利用する分離精製加工
- (C) 紫外レーザー光の大きな光量子エネルギーを利用した有機化合物の光解離を利用した光化学加工（低温プロセス）
- (D) レーザ光の高制御性と超短パルス発生能力を利用したマイクロレーザー加工
- (E) 以上の特徴を相互に利用するものと、他の化学反応等とを組み合わせる複合加工

に分類される。

更に、(A)に分類されるものの内、以下のものがほぼ実用化されている。即ち、

- i) 除去加工（穴あけ、切断、トリミング、マーキング、ダイミックバランシング等）
- ii) 溶接
- iii) 表面改質加工（表面硬化、表面合金化、クラッド化、アニール、ドーブ等）
- iv) アルミの表面等へのセラミックス等の材料の溶射及び蒸着による耐摩耗性増加
- v) 高速回転材へのレーザー照射溶融飛散法による金属微粒子の製造

vi) セラミックスの単結晶育成

(B)に属するものとしては、

vii) セラミックス素材の合成

viii)  $U^{235}$  や  $Si^{30}$  の濃縮等に利用されている分離精製法

(C)に属するものとしては、

ix) 有機金属化合物のパルスの供給およびレーザ光のパルス照射法による分解制御による単原子厚の薄膜製造など

(E)に属するものとしては、

x) メッキ液のジェット噴流と同一方向にレーザ光を照射して行う複合メッキ法

xi) KOH 溶液中に  $Al_2O_3$  や Si 等を浸漬しレーザ光を照射して穴あけなどを行う複合化工法

等に分けられる。

一般的に、(A) 高温プロセスは波長の長い  $CO_2$  レーザ等の振動励起によって、一方 (C) 低温プロセスはエキシマレーザ等の短い波長の光の電子励起によって行われる。

さて、エキシマレーザ(eximer laser)は、レーザの歴史の中でも、まだ比較的新しく、国内に本格的に導入されたのは 1982 年頃からとされている。初期の頃は、主に化学や分光学の分野で使用されていたが、1982 年頃から急速に半導体分野での導入が開始された。エキシマ(eximer)とは、励起状態の分子(原子)と基底状態の分子(原子)とが結合して作る分子のことで、励起状態で形成された分子が基底状態に落ちて解離するときに発光することを利用したのがエキシマレーザである。レーザ媒質には、希ガス-ハロゲンガスを混合したものが用いられている。代表的なものは、ArF(波長、193nm)、KrCl(同、222nm)、KrF(同、248nm)、XeCl(同、308nm)、 $N_2$ (同、337nm)である。

エキシマレーザの特徴は以下の通りである。即ち、

- ① エネルギーの変換効率が、他のレーザに比べて高い。一般的には約 1% であるが、場合によっては 2~3% 程度もある。これはイオンレーザなどに比べて約 1 桁以上高い。
- ② 紫外域に発振線が集中している。
- ③ 繰り返しが比較的速い(約 100~500Hz)
- ④ パルス幅が狭く(10~30ns)、ピーク出力が大きく(~1GW)、平均出力も大きい(~100W)
- ⑤ スーパーラジエンス的な発振で、スペクトル幅が広い。単一発振線での線幅は、他のレーザに比べて非常に広く、通常約 0.3nm 程度あり、低出力時には 3nm もある場合がある。従って、コヒーレンス長は極端に短く殆ど干渉は起きない。
- ⑥ 出力ビーム形状が大きい(約 6x23mm~20x32mm)

である。

### 1. 3. 2 レーザアニール

近年、液晶ディスプレイの大型化／高性能化の進む中で、エキシマレーザ照射による、poly-Si TFT(薄膜トランジスタ、Thin Film Transistor)のアニール技術が開発された<sup>13,15)</sup>。レーザアニールは、液晶パネル製造プロセスにおいて、成膜法の一つとして導入され、レーザ照射による溶融／再結晶プロセスを利用し、poly-Si 薄膜の再結晶化による膜質向上、または、a-Si:H (水素化アモルファスシリコン、amorphous silicon) の多結晶化などが行われている。

液晶ディスプレイは、単純マトリクス方式とアクティブマトリクス方式に大別される。高価ではあるが高解像度化／高画質化の可能なアクティブマトリクス方式が主流になると考えられる。アクティブマトリクス方式の液晶パネルでは、ドライブ回路として TFT が用いられる。TFT には、a-Si:H/TFT と poly-Si/TFT の二つのタイプがあり、現在は、プロセス温度が低く、安価なガラスを使って大画面化の可能な a-Si:H/TFT が主流である。しかし、高解像度／高画質の液晶パネルを低コストで実現するためには、高い移動度を示す poly-Si/TFT を、マトリクス基板上に低温で一括形成する製造プロセスの開発が必要となる。従来は 1000°C 以上の高温でアニールする高温プロセスであったため、高価な溶融石英基板の使用が必須であったが、レーザアニールは、低温(600°C 以下)で高速駆動可能な poly-Si/TFT を作るための有効な手段の一つと考えられている。即ち、エキシマレーザアニールでは、300°C 以下の低温でもアニールが可能であるため、安価なガラスを使用でき、TFT の低コスト化が図れるという利点も有する。

次に、レーザと固体の相互作用を考える。レーザについては波長、照射パワー密度、パルス幅が重要パラメータである。レーザの照射パワー密度 ( $W/cm^2$ ) とパルス幅(sec)の積が照射エネルギー密度  $E$  ( $J/cm^2$ )、即ち、レーザフルエンス (fluence) である。これが、ある値  $E_0$  より小さい場合には、電子励起と温度上昇が原因となって起こる表面からの原子・分子放出が見られる。また、電子-格子相互作用の大きい物質では、固体中で原子の移動が起こる。しかし、レーザフルエンスが  $E_0$  より大きい場合には、温度上昇のため、先ず固体の過渡的な溶融が起こる。このため、相図上では大気圧下の非常に高温でしか溶融しない固体でも、パルスレーザ照射によって簡単に過渡的に溶融できることが知られている。例えば、上でも述べたようなアモルファスシリコンへのパルスレーザ照射で起こる現象については、エネルギー密度  $E$  の違いによって、以下のように推定されている<sup>16)</sup>。即ち、

#### ① 低エネルギー密度領域 ( $E < 0.1 J/cm^2$ ) の場合

レーザ照射で伝導帯と価電子帯に生成された高密度電子・正孔プラズマがその濃度と運動エネルギーに依存した緩和時間で吸収エネルギーの一部を格子系に伝達し、以下の正のフィードバックによって、急激な温度上昇 ( $\sim 10^{11} K/sec$ ) が起こる。即ち、励起された電子、正孔については格子振動の時間程度の速さ ( $10^{-13} sec$  程度) で緩和して、その余分な運動エネルギーを格子振動 (熱エネルギー) として格子系に放出し、電子・正孔 1 対当たりエネルギーバンドギャップ ( $E_g$ ) のエネルギーが電子系に保持される。しかし、光吸収

係数 ( $\alpha$ )、電子・正孔対の拡散係数、熱拡散係数、エネルギーギャップなどは全て温度に強く依存するため、励起された電子、正孔から吐き出された熱エネルギーによる温度上昇とともに大きく変化する。わずかな温度上昇で  $\alpha$  は大きくなり、従って吸収長 (深さ) は短くなる。また、一般に  $E_G$  は温度上昇とともに小さくなるために、電子・正孔対の拡散が抑えられ、拡散係数なども温度上昇とともに小さくなる。従って、より表面に近い領域がレーザパルス時間内に熱せられることになるという正のフィードバックが作用する。しかし、温度上昇時にも過渡的な溶融には達せずに、レーザ照射後には固体内への熱伝導によって、急激な冷却 ( $\sim 10^9$  K/sec) が見られる。

### ② 中間エネルギー密度領域 ( $E=0.1\sim 2$ J/cm<sup>2</sup>) の場合

$E < 0.6$  J/cm<sup>2</sup> では、適当な条件下において、表面に過冷却状態の溶融層が生成され、この薄い溶融層が爆発的にアモルファス Si の内部に進行し、微結晶化する現象 (explosive crystallization) が見出されている。この進行速度は 10~20 m/sec と大きい。

$E > 0.6$  J/cm<sup>2</sup> では、過渡的な溶融層が先ず表面にでき、レーザ照射中に成長する。固体/液体界面の移動速度は  $E$  に依存するが、およそ 5~10 m/sec である。照射後には、冷却に伴い、結晶 Si 側からの単結晶化が 2~3 m/sec の速度で起こる。これが、アモルファス Si のレーザアニールである。

### ③ 高エネルギー密度領域 ( $E > 2$ J/cm<sup>2</sup>) の場合

固体の表面から平均して数層以上の原子が、爆発的に剥ぎ取られて放出される現象をレーザアブレーションと呼ぶが、Si の場合、可視光のナノ秒のパルスレーザでは約 2 J/cm<sup>2</sup> である。過渡的な溶融層ができ、その温度が高くなると激しく蒸発が起こる。溶融層の表面温度が沸点まで達し、気化のためのエンタルピーをレーザから吸収し、一挙に表面層が気化すると考えられる。多数の原子が気体状態になると、レーザと高密度原子との相互作用が起こる。レーザパワー密度が大きい場合には、過渡的な溶融層から放出された光電子がレーザ光電場で加速されて運動エネルギーを得 (逆制動放射)、その高エネルギー電子と原子との衝突により原子がイオン化される。このような過程を経て放出原子の一部はイオン化し、低温プラズマが生成されると考えられる。

一方、上記のようなレーザアニール技術をセラミック材料へ適用しようという試みも行われている。例えば、レーザを用いた非熱平衡プロセス技術 (超急加熱、急冷法を利用した技術、あるいは、過渡的な結晶構造、組成、相状態等を考慮した方法) が注目されている。これにより、通常の熱平衡プロセスでは実現不可能な新規材料の創製が期待されるからである。レーザを用いて、例えば、PSZ-HfO<sub>2</sub>系セラミックス、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>系セラミックスの合成や、酸化物超誘電体である YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-YBC の表面再結晶化が検討されている<sup>14)</sup>。前者においては、状態図にない新化合物や単結晶が発見され、後者では、配向性を持ち、表面の結晶は緻密化し、結晶粒界に存在していた大空孔が除去できるといったことが報告された。

#### 1. 4 PZT 薄膜の低温結晶化プロセスと課題

1. 1. 2でも述べたが、PZT 薄膜の形成には様々な方法が用いられてきた。スパッタ法<sup>17)</sup>、CVD法(化学的気相成長法; Chemical vapor deposition)及びPLD法<sup>18)</sup>(Pulsed laser deposition)に代表される気相法、CSD法に代表される液相法である。しかしながら、何れの成膜法においても、実用に耐えうる材料特性を有するPZT膜を得るためには、高価な単結晶基板を用いて、600°C程度以上に基板加熱を行ってエピタキシャル成長を生じさせる必要があり、更にプロセスによっては、数 $\mu\text{m}$ の膜厚を得るのに数時間かける必要がある。一方、スクリーン印刷法やグリーンシート法は1回の工程で10 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚を形成できるが、焼結による粒成長や内在するポアのために、50 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜化やデバイス化した際の高電圧印加が不可能であり、薄膜作製には不向きである。

このように高温かつ長時間のプロセスによって成膜を行った場合には、①PbOの揮発及び拡散による化学量論組成からのずれや、②電極との反応層の形成などにより、特性劣化の原因ともなる。このために、PZT薄膜の実用化はセンサなど一部に限定されている。

従って、低温プロセスで結晶性が確保でき、高速かつ大面積での成膜方法の実用化が求められている。このような低温プロセスが実現できれば、従来、シリコンプロセスとは別に作成されていたFeRAMがシリコンプロセスのみで形成可能となり、シリコンチップ(半導体)への集積化(埋込)にも対応可能となる。更に、プロセス温度を400°C以下にできれば、高価な単結晶Si基板を安価なガラス基板やポリイミド基板への変更も可能となり、例えば、スマートカード、大面積ディスプレイ、スマートセンサ、フレキシブルなアクチュエータ及びスピーカなどの新規アプリケーションへの適応も可能となる<sup>19)</sup>。

また、眞岩は、各成膜プロセスでの温度と生成相の関係をまとめており(図1-5)、ペロブスカイト単相の薄膜を得るための条件を以下のように整理している<sup>19)</sup>。即ち、

- ①ペロブスカイト相生成には、正確な化学量論組成の制御が必要である。低い基板温度でペロブスカイト単相にするためには、より精密な組成制御が必要となる。
- ③ 500°C以上ではペロブスカイト相に取り込まれないPbOは容易に蒸発、拡散する。
- ④ ペロブスカイト相核生成の活性化エネルギーは、ペロブスカイト結晶成長の活性化エネルギーの4倍程度である<sup>20)</sup>。即ち、一旦ペロブスカイト相に核生成してしまえば、その後の結晶成長は核生成よりも小さなエネルギーでも進行することを示している。

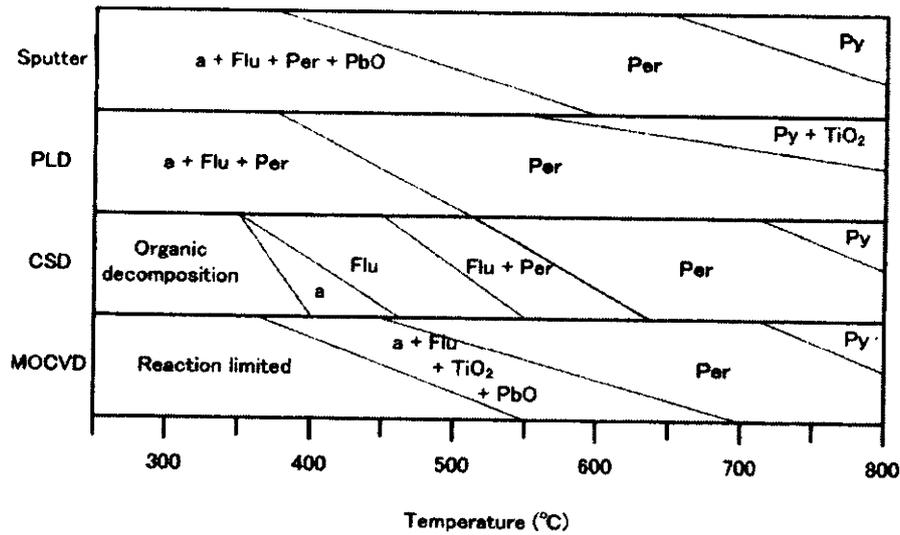


図 1-5 成膜温度と生成相の関係<sup>19)</sup>

a : アモルファス、Flu : フルライト相、Py : パイロクロア相、Per : ペロブスカイト相

#### 1. 4. 1 気相法での PZT 薄膜の低温結晶化

スパッタ法には、セラミックターゲットをそのまま薄膜化できる、得られる薄膜の結晶学的性質などが極めて高い、装置も入手し易く扱いも容易などの利点があるため、PZT 薄膜についての研究から量産まで広く用いられている。PZT 系薄膜をスパッタリングにより作成する場合、上述したように 600°C 程度以上の高い基板温度が必要であり、高温の基板表面からの PbO の再蒸発を補償するために、スパッタリングターゲットに 20mol% 程度の過剰の PbO を添加しておくのが一般的である<sup>19)</sup>。PZT 膜は基板温度により、低温側から順にアモルファス相→パイロクロア相→ペロブスカイト相となる。ペロブスカイト相の薄膜を得るためには、550~600°C の基板温度が必要となる。Zr-rich 側の PZT 薄膜を合成する場合には、更に高温が必要であるとされている。また、スパッタ法による PZT 膜の結晶化は、①室温付近で成膜した後、熱処理によって PZT 薄膜を結晶化させる低温成膜法と、②500~600°C 程度に加熱した基板の上に PZT 薄膜をそのまま成膜・結晶化させる高温成膜法に大別される。低温成膜法は、薄膜が高温にさらされる時間が短いので、上述のような PbO の蒸発を抑制できるというメリットの他に下部電極と PZT 界面付近の加熱時間を短く取れるので、良好な界面を有する薄膜が出来るというメリットがある。

表 1-4 に、これまでの気相法による低温結晶化の取り組みをまとめた。Inoue らによって、酸素をドープした Ir 電極とスパッタ法により、475°C でペロブスカイト相が得られることが報告されている<sup>21)</sup>。また、Zhang らによって、LNO/Si(100)基板、200°C 基板加熱下のスパッタ法で成膜後、高酸素雰囲気下でアニールを行う手法 (HOPP 法) によって、400°C で PZT の配向膜が得られたことが報告されている<sup>22)</sup> が、詳細は不明である。一方、MOCVD 法 (有機金属 CVD 法、metal-organic chemical vapor deposition) は CVD 法の

表 1-4 気相法による低温結晶化に関する研究

成膜法	シード/基板	温度	研究者 引用
スパッタ	Ir(O <sub>2</sub> -dope)/Si	475°C	Inoue, et.al. <sup>21)</sup>
スパッタ	LNO/Si	400°C	Zhang, et.al. <sup>22)</sup>
パルス MOCVD	PbTiO <sub>3</sub> /Si	< 400°C	Aratani, et.al. <sup>23)</sup>
MOCVD+PLD	SrTiO <sub>3</sub> /Si	290°C	Moon, et.al. <sup>24)</sup>

一種であるが、Aratani らによって、間欠的に原料を供給するパルス MOCVD 法と PbTiO<sub>3</sub> シード層との組み合わせによって 400°C 以下で結晶化膜の得られることが報告されている<sup>23)</sup>。また、Moon らは、Si 基板上へ、予め PLD 法で SrTiO<sub>3</sub> シード層を形成し、その上に MOCVD 法により PZT 層を成膜することによって、290°C で多結晶膜が得られたことを報告している<sup>24)</sup>。

以上のように、気相法を用いて、単結晶基板や高結晶性のペロブスカイト相のシード層と組み合わせることによって、300°C 前後で PZT の結晶膜を得ることは可能であるが、量産性において課題が残る。

#### 1. 4. 2 CSD 法での PZT 薄膜の低温結晶化

PZT 薄膜を CSD 法で作成する場合、出発原料として、酢酸鉛三水和物、チタニウムイソプロポキシド、ジルコニウムプロポキシドなどが用いられ、前駆体溶液を作成する際には、Pb 量を Zr、Ti 量よりも過剰 ( $Pb/(Ti+Zr) > 1$ ) にすることで、結晶化熱処理過程での Pb の蒸発による Pb 欠損を補償することが行われている。CSD 法を用いた PZT 薄膜は、熱処理により、前駆体膜 → アモルファス膜 → ペロブスカイト結晶膜 のような結晶化過程を経る。条件によっては、500°C 以下の温度でパイロクロア相が出現する場合もあり<sup>25)</sup>、パイロクロア相の発生を抑制するために、30°C/sec 以上の昇温速度で加熱 (RTA 処理: Rapid Thermal Annealing) する必要がある。Chen らは、PZT 薄膜作製プロセスにおける有機物分解温度と熱分解時間に対する結晶配向性との関係について報告している<sup>26)</sup>。また、飯島らは、MPB 組成の薄膜について、有機物の熱分解温度が 450°C の場合に (100) 面優先配向膜を、同 520°C の場合には (111) 面優先配向膜を作製できることを報告している<sup>27)</sup>。

他方、初期核層 (シード層) の形成による低温成膜が検討されている。表 1-5 にこれまでの CSD 法による低温結晶化の取り組みをまとめた。例えば、鈴木らは、CSD 法による PbTiO<sub>3</sub> 層をシード層として用いることによって、450~500°C でペロブスカイト相の配向膜が得られることを報告している<sup>28, 29)</sup>。Wang らは、Si 単結晶基板の上に、ペロブスカイト構造の LSCO: (La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)CoO<sub>3</sub> 電極層をスパッタ法で形成し、更にその上に SrTiO<sub>3</sub> シード層を分子線エピタキシ法によって形成することによって、450°C で、配向結晶膜が得られることを報告している<sup>30)</sup>。また、Nashimoto らは、ペロブスカイト構造を持つ SrTiO<sub>3</sub>

表 1-5 CSD 法による低温結晶化に関する研究

成膜法	シード/基板	温度	研究者 引用
CSD	PbTiO <sub>3</sub> /Si	450~500°C	Suzuki, et.al. <sup>28, 29)</sup>
スパッタ+分子線エ ピタキシ+ CSD	SrTiO <sub>3</sub> /LSCO /Si	450°C	Wang, et.al. <sup>30)</sup>
CSD	STO 単結晶基板	425°C	Nashimoto, et.al. <sup>31)</sup>

の単結晶基板を用いて、425°Cで配向結晶膜が得られることを報告している<sup>31)</sup>。

以上のように、CSD法を用いて、過剰なPbOと単結晶基板やペロブスカイト構造のシード層とを組み合わせることによって、425~500°Cでペロブスカイト相の膜を得られることが報告されているが、気相法と比較して、結晶化温度は高くなっている。

#### 1. 4. 3 レーザアニールによるPZT薄膜の低温結晶化

次に、量産への対応が容易であり、気相法と比べて、コスト的にもメリットがあるCSD法とレーザーアニールとの組み合わせに着目した。薄膜の結晶化プロセスにレーザーアニールを適用することにより、以下のことが期待される。即ち、

- 1) 局所加熱により加熱部位の選択性が高く、基板ダメージの低減が可能であること
- 2) 光・熱反応 (photo-thermal process、以下 熱過程) により、局部的に1000°C以上への昇温を行い、酸化物の結晶化が可能であること
- 3) 光・化学反応 (photo-chemical process、以下 光過程) により、化学結合の切断が可能であること

などにより、薄膜の低温結晶化が期待される。レーザーによる光過程および熱過程を考える場合には、①被照射物質の照射中の光学特性、熱物性、②レーザービーム特性 (集光特性、波長、パルス幅、周波数、連続発振)、③光と物質との相互作用ダイナミクス、④被照射物質の相転移・変態などの理解が重要とされている<sup>16)</sup>。

#### I) PZT薄膜のレーザーに対する光学特性

酸化物などの誘電体では、吸収のバンドギャップ  $E_G$  よりも光子のエネルギー  $h\nu$  が小さいと光学的に透明となる。従って、吸収を生ずる条件は  $h\nu \geq E_G$  である。しかし、フォトンエネルギーが小さくてもレーザー光強度を非常に大きくすると、 $n h\nu \geq E_G$  の条件で吸収が生ずる。例えば、 $n=2$  の過程を2光子過程、 $n=3$  の過程は3光子過程と呼ばれる。さて、KrFエキシマレーザー(248nm)の場合、パルス幅は約20ns、フォトンエネルギーは5.0eVである。PZT及びその前駆体のバンドギャップは明らかではないが、絶縁体であることから数eV程度と推定される。一方、PZT前駆体ゲル膜の光学的な吸収端は380nm<sup>32)</sup> あるいは350nm<sup>33)</sup> と報告されている。また、RFスパッタで作製したアモルファスPZT膜の吸収端は345nm

であり (図1-6)<sup>34)</sup>、結晶化 PZT 膜の吸収端も 350nm 前後と報告されている (図1-7)<sup>35)</sup>。

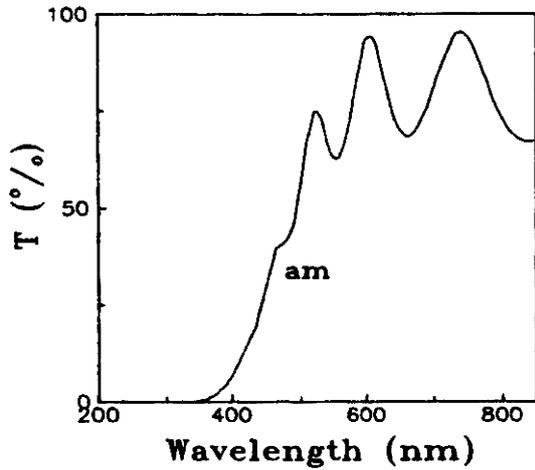


図1-6 RFスパッタ法で作製されたアモルファス PZT 膜の光学特性<sup>34)</sup>

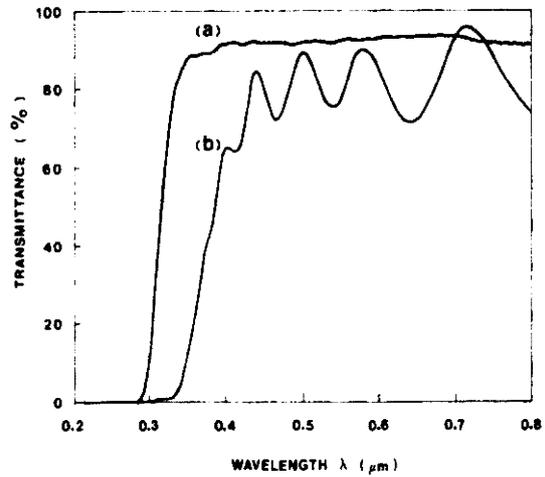


図1-7 CSD法で作成された結晶化 PZT 膜の光学特性<sup>35)</sup>  
(a) 100nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜コート/ホウケイ酸ガラス  
(b) (a)の上に PZT 膜をコート

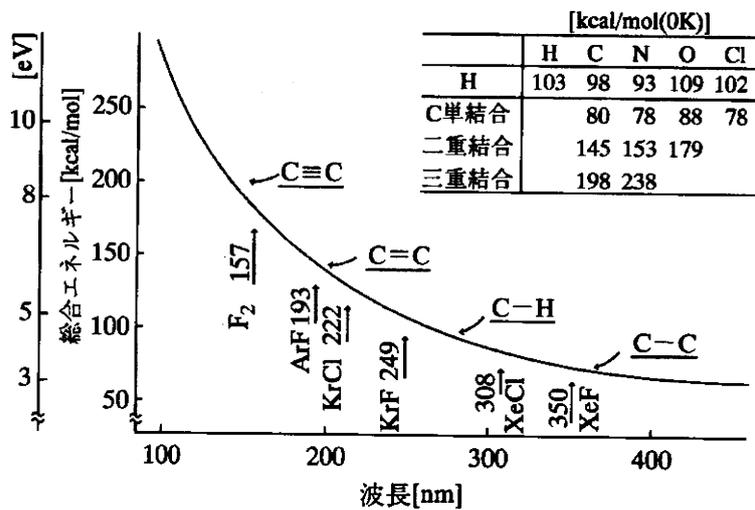


図1-8 化学結合エネルギーとレーザー波長との関係<sup>14)</sup>

従って、波長 248nm の KrF エキシマレーザ光は PZT 前駆体膜のごく表面で吸収されることが予想され、侵入深さ（レーザフルエンスが表面の  $1/e$  になる深さ）は 20nm 程度と報告されている<sup>36)</sup>。従って、膜厚が 50nm 程度以上あれば、レーザエネルギーは膜内で殆ど吸収され、反応に寄与することが期待される。また、ゲル前駆体膜に含まれる有機物の単結合エネルギーは、80~100kcal/mol 程度<sup>14)</sup>（図 1-8）であり、KrF エキシマレーザの光子エネルギー 114kcal/mol よりも小さいので、レーザ光の照射により有機物の分解が起こると推定される。

## II) 実験的な取り組み

小谷らは、MOCVD 法により、Si 基板上に 500°C の基板加熱下で、PZT アモルファス膜を成膜し、連続波固体レーザ(532nm)の照射によって、基板加熱なしでペロブスカイト相を得ている<sup>37)</sup>。また、Lu らは、ガラス基板上に、基板加熱なし、RF スパッタにより PZT のアモルファス膜を成膜し、Ar<sup>+</sup>イオンレーザ（波長 488nm）あるいは KrF エキシマレーザの照射によって、基板加熱なしでペロブスカイト相を得た<sup>38, 39)</sup>。この時の結晶化のためのエネルギーは、KrF エキシマレーザ;  $2.3 \times 10^7 \text{ W/m}^2$  に対して Ar<sup>+</sup>イオンレーザ;  $3.3 \times 10^8 \text{ W/m}^2$  と KrF エキシマレーザの方が約 1/10 程度であり、アモルファス膜の各波長に対する吸収特性の差（吸収端が 345nm）に起因すると考察している<sup>39)</sup>。以上のように、気相法により成膜したアモルファス膜へ Ar<sup>+</sup>イオンレーザあるいは KrF エキシマレーザの照射によって、基板加熱なしで、ペロブスカイト結晶膜の得られることが報告されているが、その結晶化メカニズムは不明であり、その微構造や電気特性についても報告されていない。

一方、土屋らによって、MOD（metal organic deposition）法によって PZT 前駆体膜を成膜し、エキシマレーザを照射する塗布光照射法（coating photolysis process）による PZT 薄膜の低温結晶化が検討されている<sup>40-42)</sup>。SrTiO<sub>3</sub>(STO)あるいは LaAlO<sub>3</sub>(LAO)の単結晶基板上に PZT 前駆体膜を成膜し、室温下、ArF エキシマレーザ(波長 193nm)照射により、配向ペロブスカイト結晶膜が得られた<sup>41)</sup>。STO 基板上で結晶性が最も良くなったが、基板と薄膜の格子ミスマッチだけでなく、基板の光学特性（図 1-9）にも依存していることから、結晶化過程は熱過程が支配的であるとしている。上記プロセスにおいては、低フルエンスの  $20 \text{ mJ/cm}^2$  のレーザ照射により予め前駆体膜中の有機物の分解を行い、次に  $80 \sim 90 \text{ mJ/cm}^2$  のレーザ照射により結晶化させる 2 段階のレーザ照射が行われている（図 1-10）<sup>42)</sup>。

以上から、STO 単結晶基板上に MOD 法により成膜し、エキシマレーザ照射によって基板加熱なしでもペロブスカイト結晶膜が得られるているが、熱過程の詳細は不明であり、基板として STO 単結晶基板を用いるなど量産向きではない。

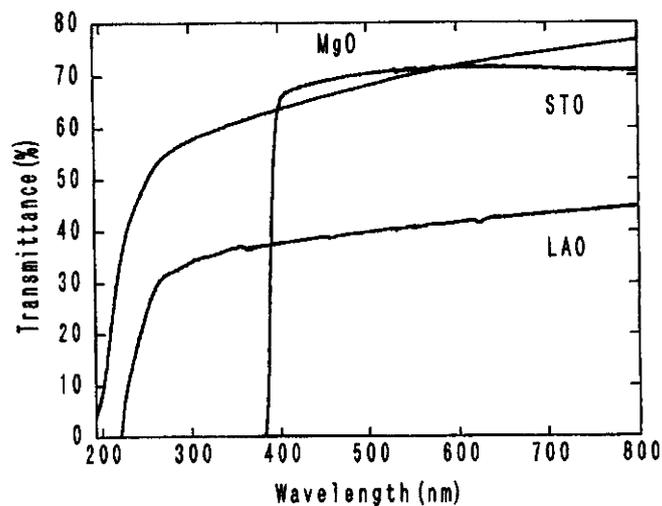
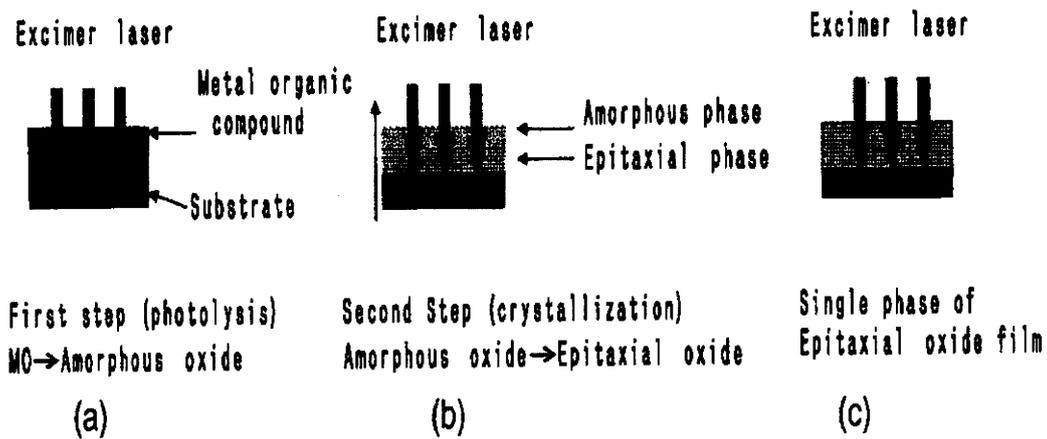


図1-9 LAO、STO、MgOの光学特性<sup>41)</sup>



1-10 塗布光照射プロセスにおける結晶化過程概念図<sup>42)</sup>

### III) 熱拡散モデルによる数値解析の取り組み

次に、レーザアニールにおける熱過程に関する数値解析の取り組みを紹介する。レーザ光が固体に吸収された際の固体中の熱拡散過程は次式で表わされる、

$$\rho C(\partial T/\partial t) = \partial/\partial x(\lambda \partial T/\partial x) + \partial/\partial y(\lambda \partial T/\partial y) + \partial/\partial z(\lambda \partial T/\partial z) + q_L(x,y,z,t) \quad (1.3)$$

ここで、 $\rho$  : 密度、 $\lambda$  : 熱伝導率、 $C$  : 比熱、 $q_L(x,y,z,t)$  : レーザ加熱レート、 $T(x,y,z,t)$  : 温度分布 である。レーザ光は  $z$  方向から入射し、物質の物性定数は温度によらず一定で、物質は一様であると仮定すると、式 (1.3) は式 (1.4) のように簡略化される。

$$\nabla^2 T - 1/\kappa (\partial T/\partial t) = -q_L(x,y,z,t)/\lambda \quad (1.4)$$

ここで、 $\kappa \equiv \lambda/(\rho C)$  は熱拡散率である。

レーザ光は、 $z$  方向 (膜厚) の吸収でのみ減衰すると仮定すると、 $q_L$  は次式で表わされる。

$$q_L(x,y,z,t) = AI_L(x,y,z,t) * \exp(-z/\delta_{op})/\delta_{op} \quad (1.5)$$

ここで、 $A$  : レーザ光の吸収率、 $I_L$  : レーザフルエンス、 $\delta_{op}$  : 侵入深さである。 $q_L = 0$  として、加熱後の冷却過程は次式で与えられる。

$$\nabla^2 T = 1/\kappa (\partial T/\partial t) \quad (1.6)$$

例えば、初期温度を  $T_0$  として、式 (1.6) を 1次元で解くと、

$$T(z,t) = T_0 t^{-1/2} \exp(-z^2/(4\kappa t)) \quad (1.7)$$

が得られる。

Baldus らによって、上記のモデルと有限要素法を用いて、BST 薄膜へのレーザ照射時の温度分布などについての数値解析が行われている<sup>43, 46)</sup>。図 1-11 に各レーザフルエンスに対する深さ方向の温度分布の計算例を示した。また、図 1-12 に各レーザフルエンスに対する表面温度の時間変化を、図 1-13 に各膜厚に対する表面及び BST/Pt 界面温度の時間変化をそれぞれ示した。計算に用いられた BST の物性値などを表 1-6 に示した。

図 1-11 から、レーザ照射直後には BST 膜内に急峻な温度勾配が生じていることが分かる。レーザ光の侵入深さが膜厚に比べて十分小さいことと、BST 膜(1.1W/mK)の熱伝導率が Pt(71W/mK)、SiO<sub>2</sub>(12.5W/mK)、Si(138W/mK) に比べてかなり小さいためと推定される。図 1-12 から、レーザフルエンスが 100mJ/cm<sup>2</sup> 以上の場合には、表面温度が融点(約 1400℃)を超えていることが分かる。また、図 1-13 から、膜厚が厚くなるにつれて、表面温度は高くなり、BST/Pt 界面温度は低下していること、パルス照射後は急冷されていることが分かる。

表 1-6 BST セラミックスの主な物性<sup>44)</sup>

比重 : $\rho$	4,800~5,800kg/m <sup>3</sup>	熱伝導率 : $\lambda$	1.1W/mK
比熱 : C	3.2J/cm <sup>3</sup> ·K (PTO)	侵入深さ : $\delta_{op}$	25nm
吸収率 : A	70%	活性化エネルギー : $E_a$	540kJ/mol
定数 : $\nu_0$	88*10 <sup>23</sup> s <sup>-1</sup>		
定数 : n	1		

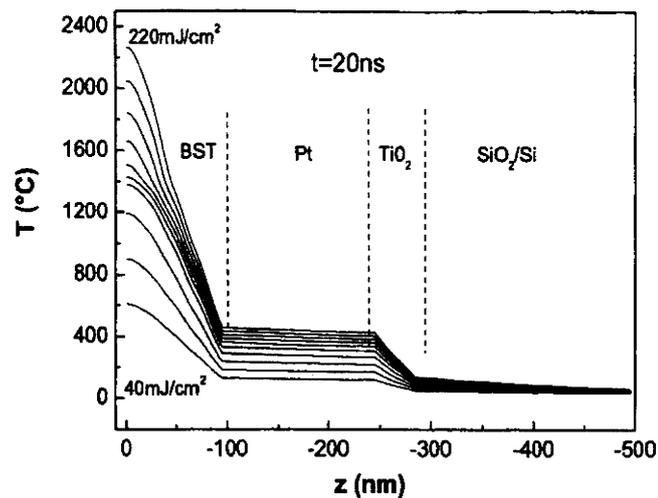


図 1-11 BST/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si の深さ方向の温度分布<sup>44)</sup>  
 BST 厚 : 100nm、レーザーフルエンス = 40~220mJ/cm<sup>2</sup>、20ns 照射後

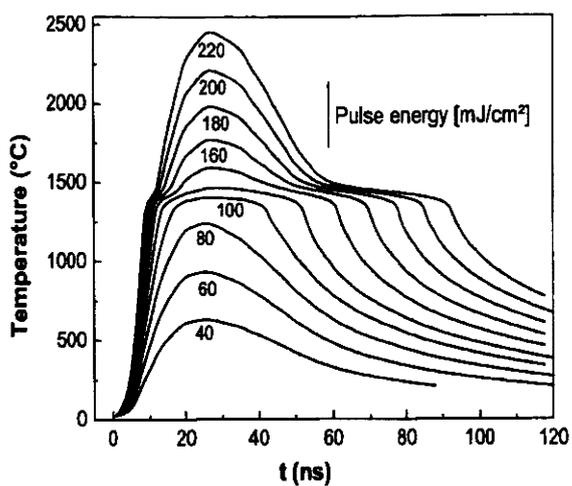


図 1-12 BST 薄膜表面温度の経時変化<sup>44)</sup>  
 レーザーフルエンス = 40~220mJ/cm<sup>2</sup> シングルパルス

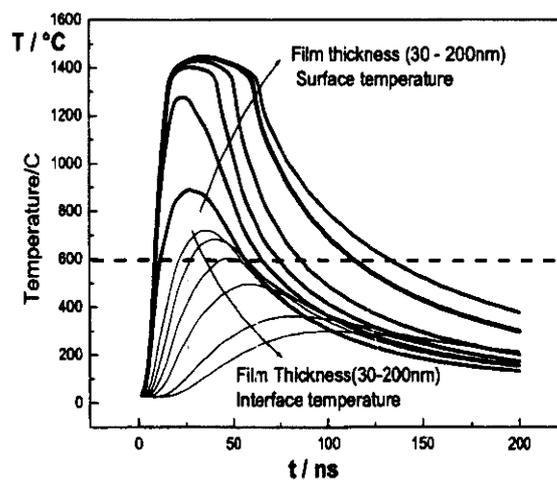


図 1-13 BST 薄膜の表面及び  
 BST/PT 界面温度の経時変化<sup>44)</sup>  
 BST 厚 : 30~200nm、シングルパルス、  
 レーザーフルエンス : 100mJ/cm<sup>2</sup>

また、物質の拡散律速で均一粒成長を仮定出来る場合に、材料を等温で保持したときに生じる固相変態の速度は、以下の Johnson-Mehl-Avrami(JMA)の速度式 (1. 8) で表わされる。

$$X(t) = 1 - \exp\{-(kt)^n\} \quad (1. 8)$$

$$k = \nu_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1. 9)$$

ここで、 $X(t)$  : 結晶化の (ための相変化の) 割合、 $E_a$  : 相変化の活性化エネルギー、 $n, \nu_0$  : 定数 である。変化率の模式図を図 1-14 に示した。初期の核生成時には、変化率がゼロになる時期 (潜伏期) が存在する。

Baldus らは、上記の温度分布とこの JMA の速度式を組み合わせ、結晶化割合を計算している。計算例として、図 1-15 に各レーザフルエンスに対する結晶化割合の分布を示した。レーザフルエンスが大きくなるほど、結晶化割合のピーク位置が表面から BST/Pt 界面方向に移動しているのが分かる。モデル化においては、熔融域では液相が生成し、冷却固化時に結晶化するため、レーザパルス毎に熔融・固化が繰り返され、結晶化は 1 パルス分しか進まないとし、レーザフルエンスが大きくなるほど熔融深さが深くなるためである。実際に、BST 薄膜表面に、熔融によるアモルファス層が観察されたと報告している<sup>44)</sup>。

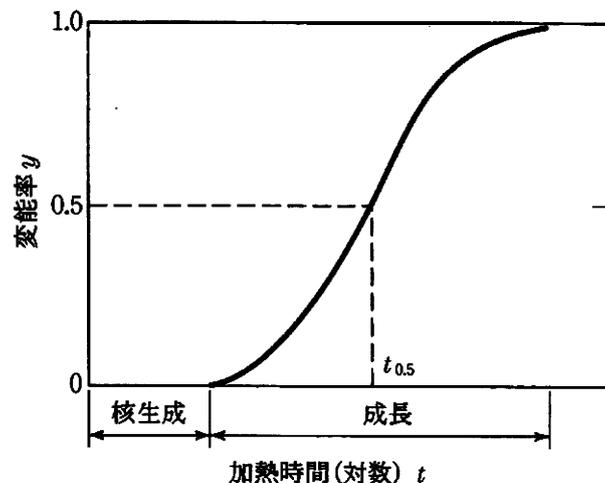


図 1-14 固相変態変化率の経時変化の模式図

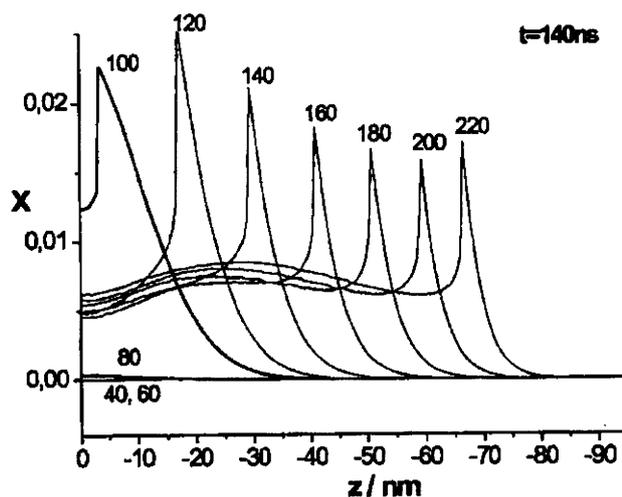


図 1-15 BST 膜での結晶化割合分布の計算結果<sup>44)</sup>

$t = 140\text{ns}$

レーザーフラエンス =  $40 \sim 220\text{mJ/cm}^2$

一方、Donohue らによって、同様なモデルを用いて、PZT 薄膜についての数値解析が行われている<sup>36),47)</sup>。数値解析に用いられた物性値を表 1-7 に、解析例を図 1-16~19 に示した。基板温度は  $300^\circ\text{C}$  である。図 1-16、17 から、BST 膜の場合と同様に、PZT 膜中に急峻な温度勾配が形成され、レーザーパルス幅  $25\text{ns}$  の場合には、表面温度が PZT の融点 ( $1300 \sim 1570^\circ\text{C}$ 、図 1-20) を超えていることが分かる。パルス幅を  $374\text{ns}$  に伸ばすことによって、表面の最高温度も  $1000^\circ\text{C}$  近く低下している (図 1-18、19)。また、Donohue らは、実験的に Si 基板上に CSD 法で  $500\text{nm}$  の PZT 薄膜を形成し、 $400^\circ\text{C}$  でプレアニールを行ってから、 $300^\circ\text{C}$  の基板加熱下、KrF エキシマレーザー照射時の結晶変化及び膜構造を調べている<sup>36)</sup>。パルス幅を  $374\text{ns}$  に拡大することによって、熔融によると推定される表面のアモルファス相の厚みが  $80\text{nm}$  まで薄くなり、ペロブスカイト相が  $280\text{nm}$  まで厚くなったものの、パイロクロア相 ( $80 \sim 110\text{nm}$ ) が残っていた。

以上から、 $300^\circ\text{C}$  の基板加熱下でのレーザーアニールによって、ペロブスカイト相が得られたものの、プレアニールは  $400^\circ\text{C}$  以上の比較的高温で行っており、パイロクロア相が残存していた。また、微構造の詳細や電気特性については不明である。

表 1-7 PZT セラミックスの主な物性<sup>47)</sup>

比重: $\rho$	$8,100\text{kg/m}^3$	熱伝導率: $\lambda$	$1.5\text{W/mK}$
比熱: $C$	$364\text{J/kg}\cdot\text{K}$	侵入深さ: $\delta_{\text{op}}$	$20\text{nm}$

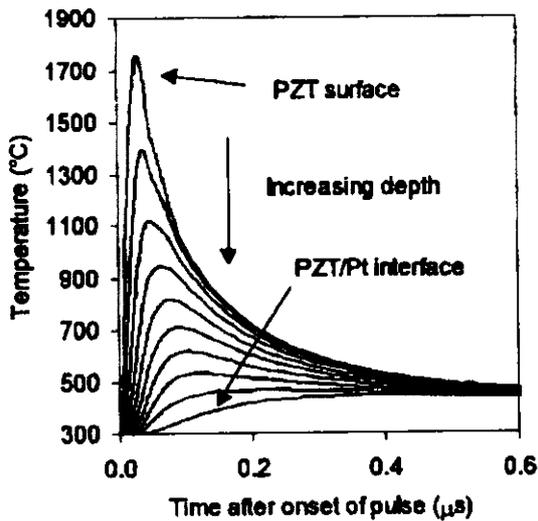


図1-16 PZT膜中の温度分布<sup>36)</sup>  
 PZT膜厚: 500nm  
 レザフルエンス: 100mJ/cm<sup>2</sup>  
 パルス幅: 25ns

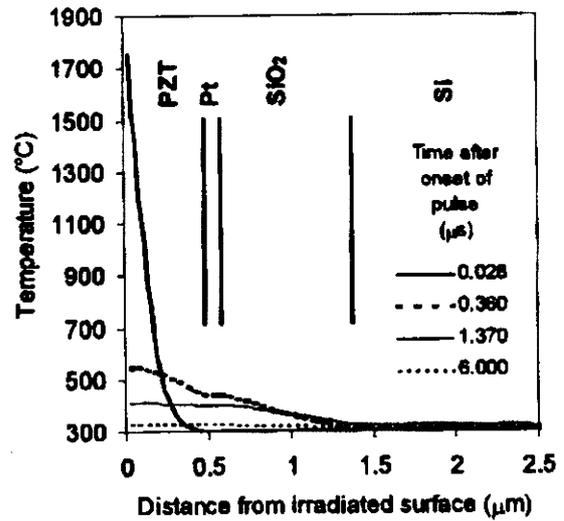


図1-17 PZT/Pt/SiO<sub>2</sub>/Siの温度分布<sup>36)</sup>  
 PZT膜厚: 500nm  
 レザフルエンス: 100mJ/cm<sup>2</sup>  
 パルス幅: 25ns

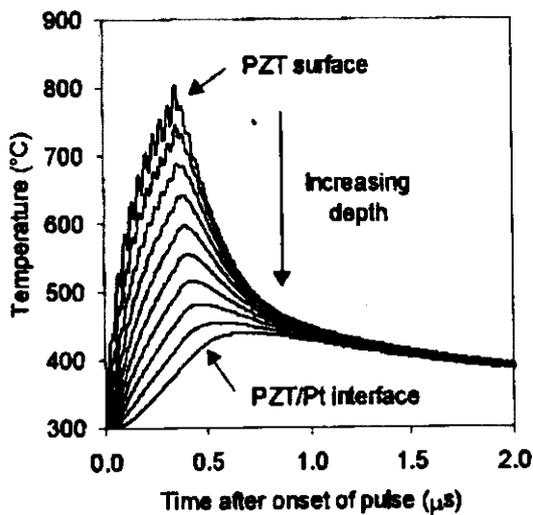


図1-18 PZT膜中の温度分布<sup>36)</sup>  
 PZT膜厚: 500nm  
 レザフルエンス: 100mJ/cm<sup>2</sup>  
 パルス幅: 374ns

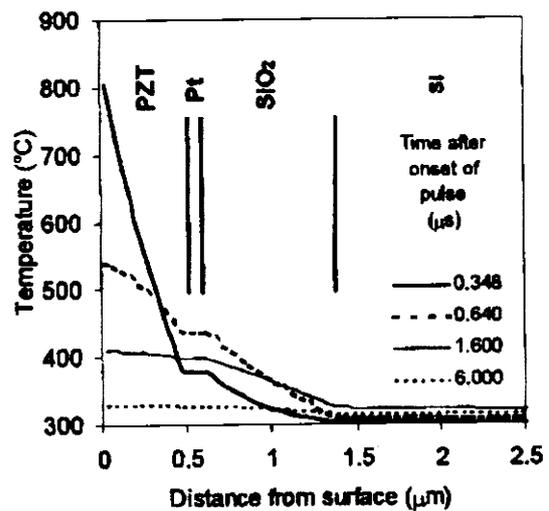


図1-19 PZT/Pt/SiO<sub>2</sub>/Siの温度分布<sup>36)</sup>  
 PZT膜厚: 500nm  
 レザフルエンス: 100mJ/cm<sup>2</sup>  
 パルス幅: 374ns

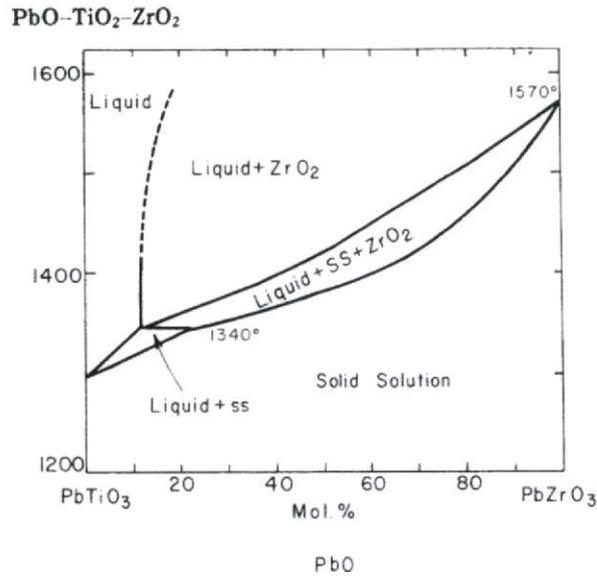


図1-20 PbO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系状態図<sup>48)</sup>

#### 1. 4. 4 PZT 薄膜の低温結晶化における課題

1. 4. 1~3 から、これまでの取り組みにおいて、気相法、CSD 法あるいは MOD 法とペロブスカイト相のシード層を組み合わせることによって、500°C 以下の比較的低温のプロセスで PZT 薄膜の結晶化が可能であることが報告されている。即ち、土屋らにより、エキシマレーザを用いて、基板加熱なしでも結晶化が可能であることが報告されている<sup>40-42)</sup>が、基板として STO 単結晶基板を用いるなど量産向きではないし、結晶化過程における熱過程の詳細は不明である。また、Donohue らによって、Si 基板上で、KrF エキシマレーザ照射によって、300°C の基板加熱下において結晶化できたが、プレアニールを 400°C で行っており、パイロクロア相が残っていた<sup>36)</sup>。

以上のように、実用的な Si 基板を用いて、プレアニールを含めて PZT 薄膜プロセス全体を 300°C 以下の低温下で行い、ペロブスカイト単相が得られたと言う報告はない。

#### 1. 5 本研究の目的

本研究においては、CSD 法によって原子レベルで均一な PZT 前駆体膜を作成し、レーザーアニールによる PZT 薄膜の結晶化過程における熱過程に関わる種々の因子を明らかにすることによって、プレアニールを含めて PZT 薄膜プロセス全てを 300°C 以下の低温下で行うことを可能とし、これまで報告例のない Si 基板上でのペロブスカイト相単相の低温結晶化の実現を目指す。

レーザーアニールには、フォトンエネルギーが大きくかつ PZT 前駆体薄膜中でのレーザー光の侵入深さの小さい KrF エキシマレーザを採用した。また、シード層として、同じペロブ

スカイト構造を有する  $\text{LaNiO}_3$  (以下 LNO) を用いることによって、核生成時の活性化エネルギーの低下、即ち、結晶化温度の更なる低温化を期待した。LNO は、下部電極として電気特性の制御も期待した。

本研究における取り組みスキームを表 1-8 及び図 1-21 に示した。

表 1-8 本研究での低温結晶化取り組みスキーム

項目	目的と関与する反応	想定される因子
LNO 層のシード層としての効果の確認 (2 章)	核生成・結晶成長 : 熱過程	シード層の結晶性 格子マッチング
レーザー照射によるプレアニール条件の適正化 (4 章)	残留有機物の除去 : 熱過程 光過程	基板温度(300°C以下) レーザーフルエンス (LEF) 照射パルス数(時間) PZT 膜中の残留有機物量
プロセスパラメータの適正化 (3、4 章)	核生成・結晶成長 : 熱過程	基板温度(300°C以下) レーザーフルエンス(LEF) 照射パルス数(時間) 熱容量; PZT 膜厚 熱伝導性; LNO 膜厚

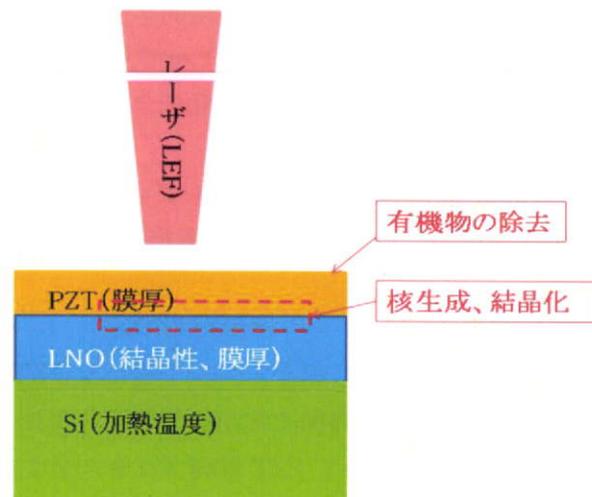


図 1-21 本研究における低温結晶化スキーム

## 1. 6 文献

- 1) E. Sawaguchi : J. Phys. Soc. Jpn. , 5, 615 (1952)
- 2) 山口喬、柳田博明 ほか：エレクトロセラミックス、技報堂、第4章 (1984)
- 3) 塩崎忠：強誘電体薄膜集積化技術、サイエンスフォーラム、73-85 (1992)
- 4) 塩寄忠 他：強誘電体薄膜メモリ、サイエンスフォーラム、第1章 (1995)
- 5) 宗宮重行 ほか：セラミックスの機能と応用、技報堂、第2章 (2002)
- 6) 奥山雅則：セラミックス、42、146 (2007)
- 7) 作花済夫：ゾルーゲル法の科学、アグネ社、4-13 (1988)
- 8) H. Dislich : J. Non-Crystal. Solids, 73, 599-612 (1985)
- 9) H. Schroder : Physics of Thin Films, 5, 87-141 (1969)
- 10) H. Dislich : Chem. Int. Ed. Engl., 10, 363-370 (1971)
- 11) K. Mazdiyasni, R. Dolloff, J. Smith : J. Amer. Ceram. Soc., 52, 523-526 (1969)
- 12) 大竹祐吉：レーザの使い方と留意点、オプトロニクス(1986)
- 13) 川澄博通：レーザ加工技術、シーエムシー、100-117 (1989)
- 14) 永井治彦：レーザプロセス技術、オプトロニクス、203-205 (2000)
- 15) ジョイテック企画委員会編：レーザ加工ハンドブック、テック出版、116-117 (1991)
- 16) 電気学会レーザアブレーションとその産業応用調査専門委員会：レーザアブレーションとその応用、コロナ社、第2章 (1999)
- 17) I. Kim, H. Kim : Jpn. J. Appl. Phys., 40, 2357 (2001)
- 18) Z. Wang, R. Maeda, M. Ichikawa, H. Kokawa : Jpn. J. Appl. Phys., 40, 5523 (2001)
- 19) 中村僖良 監修：圧電材料の高性能化と先端応用技術、サイエンス&テクノロジー、第2章 (2007)
- 20) C. Kwok, S. Desu : J. Mater. Res., 9, 1728 (1994)
- 21) N. Inoue, T. Nakura, Y. Hayashi : IEEE Trans. On Electron Devices, 50, 2081 (2003)
- 22) X. Zhang, X. Meng, J. Sun, T. Lin, J. Ma, J. Chu, J. Dho : 強誘電体応用会議予稿集、117 (2008)
- 23) M. Aratani, T. Ozeki, H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys., Part2 40、L343 (2001)
- 24) J. Moon, S. Tazawa, K. Shinozaki, N. Wakiya, N. Mizutani : Appl. Phys. Lett., 89, 202907 (2006)
- 25) C. Peng, S. Desu : J. Am. Ceram. Soc., 77, 1486 (1994)
- 26) J. Chen, K. Udayakumar, K. Brooks, L. Cross : J. Appl. Phys., 71, 4456 (1992)
- 27) T. Iilima, H. Matuda, Y. Hayashi, J. Onagawa : Transactions of Mat. Res. Soc. Japan, 27, 243 (2002)

- 28) H. Suzuki, S. Kaneko, K. Murakami, T. Hayahsi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, 5803 (1997)
- 29) H. Suzuki, T. Koizumi, Y. Kondo, S. Kaneko : *J. Euro. Ceram. Soc.*, 19, 1397 (1999)
- 30) Y. Wang, C. Ganpule, B. Liu, H. Li, K. Mori, B. Hill, M. Wuttig, R. Ramesh, J. Finder, Z. Yu, R. Droopad, K. Eisenbeiser : *Appl. Phys. Lett.*, 80, 97 (2002)
- 31) K. Nashimoto, D. Fork, G. Anderson : *Appl. Phys. Lett.*, 66, 822 (1995)
- 32) N. Asakuma, T. Fukui, M. Aizawa, M. Toki : *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 19, 333 (2000)
- 33) Y. Zhu, J. Zhu, Y. Song, S. Desu : *Appl. Phys. Lett.*, 73, 1958 (1998)
- 34) X. Lu, J. Zhu, W. Hu, Z. Liu, Y. Wang : *Appl. Phys. Lett.*, 66, 2481 (1995)
- 35) G. Yi, Z. Wu, M. Sayer : *J. Appl. Phys.*, 64, 2717 (1988)
- 36) P. Donohue, M. Todd, Z. Huang : *Integrated Ferroelectrics*, 51, 39 (2003)
- 37) 小谷光司、多胡紀一郎、黒木伸一郎、伊藤隆司 : 信学技報 IEICE Technical Report SDM 120 (2006-7)
- 38) X. Lu, J. Zhu, F. Huang, C. Lin, Y. Wang : *Appl. Phys. Lett.*, 65, 2015 (1994)
- 39) X. Lu, J. Zhu, W. Hu, Z. Liu, Y. Wang : *Appl. Phys. Lett.*, 66, 2481 (1995)
- 40) Y. Miyamoto, T. Tsuchiya, I. Yamaguchi, T. Manabe, H. Niino, A. Yabe, T. Kumagai, T. Tsuchiya, S. Mizuta : *Appl. Surf. Sci.*, 197-198, 398 (2002)
- 41) T. Tsuchiya, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, S. Mizuta : *Mater. Sci. in Semicond. Process.*, 5, 207 (2003)
- 42) T. Tsuchiya, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, S. Mizuta : *Mater. Sci. and Engin.* B 109, 131 (2004)
- 43) O. Baludus, W. Krasser, S. Hoffmann, R. Waser, E. Kreutz : *Integr. Ferroelectrics*, 30, 129 (2000)
- 44) S. Halder, U. Boettger, T. Schneller, R. Waser, O. Baldus, P. Jacobs, M. Wehner : *Mater. Sci. and Engin.*, B 133, 235 (2006)
- 45) O. Baldus, R. Waser : *J. Euro. Ceram. Soc.*, 24, 3013 (2004)
- 46) O. Baldus, R. Waser : *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process.*, 80, 1553 (2005)
- 47) S. Lai, H. Lue, K. Hsieh, S. Lung, R. Liu, T. Wu, P. Donohue, P. Rumsby : *Appl. Phys.*, 96, 2779 (2004)
- 48) S. Fushimi, T. Ikeda : *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 132 (1967)

## 第2章 CSD法PZT薄膜の結晶化に及ぼすLNOシード層の影響

### 2.1 はじめに

#### 2.1.1 本章の目的

本章では、CSD法PZT前駆体薄膜のレーザアニールを行い、シード層としてのLNO結晶薄膜の効果を調査した。その光学特性と核形成のためのエネルギー制御、及び、電気特性制御のための配向制御を目的として、LNOシード層の影響を検討した。

まず、格子整合性については、PZT ( $a=4.036\text{ \AA}$ ,  $c=4.146\text{ \AA}$ ) に対して、STO ( $a=3.905\text{ \AA}$ ) > LNO ( $a=3.84\text{ \AA}$ ) > LSCO ( $a=3.81\text{ \AA}$ ) であるから、LNOはSTOほどではないが、格子整合性に優れていることが分かる。

また、図2-1に示すようにCSD法LNOシード層は、ナノサイズの気孔を含んでおり<sup>1)</sup>、熱伝導率は多結晶（緻密性の）LNOよりも低くなっていると思われ、PZT薄膜の結晶化過程に及ぼす熱過程への効果も期待される。

なお、PZT前駆体薄膜のブレアニールは、残留有機物が十分除去可能な $350^\circ\text{C}$ で行った。

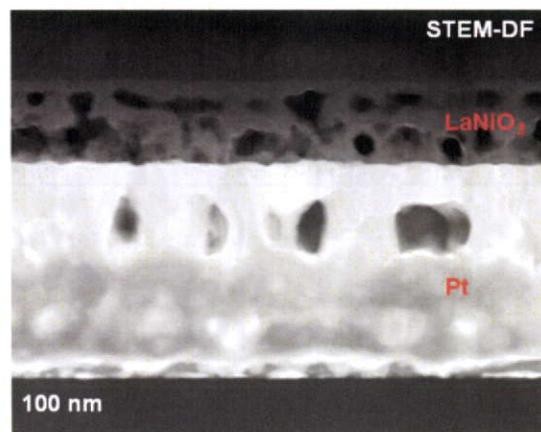


図2-1 LNO断面STEM像<sup>1)</sup>

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 基板

本研究で使用した基板は4インチのSi(100)基板である。まず、基板を $1.5\text{cm}^2$ に劈開したのちに、エタノール中でSi基板を10分間超音波洗浄した。その後、 $150^\circ\text{C}$ で10分間乾燥させ、さらに基板表面に残っている有機物を除去するために10分間のオゾン洗浄(UV照射)を行なった。

## 2. 2. 2 LNO 薄膜の調製方法

### 1) LNO 前駆体溶液の調製方法

LNO 前駆体溶液調製のために使用した試薬を表 2-1 に示す。2-メトキシエタノールはわずかに水分を含んでいるため、あらかじめモレキュラーシーブ(細孔径 0.3nm)を用いて水分を除去したものを使用した。

図 2-2 に LNO 前駆体溶液の調製方法のフローチャートを示す。

まず、硝酸ランタン六水和物を脱水するため 150°C で 3 時間熱処理をした。酢酸ニッケル四水和物は 200°C で 3 時間熱処理をした。硝酸ランタンは室温で 2-メトキシエタノールに溶かし、攪拌を 3 時間行った。酢酸ニッケルは 2-メトキシエタノールと 2-アミノエタノール溶媒を用いて、110°C で 30 分間還流を行った。得られた溶液同士を混ぜて、室温で 3 時間攪拌して 0.3M の LNO 前駆体溶液とした。

表 2-1 LNO 前駆体溶液の調製に用いた試薬

試薬名	化学式	純度 (wt%)	購入先
硝酸ランタン六水和物	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99	関東化学
酢酸ニッケル四水和物	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98.0	関東化学
2-メトキシエタノール	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99.0	関東化学
2-アミノエタノール	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99.0	関東化学

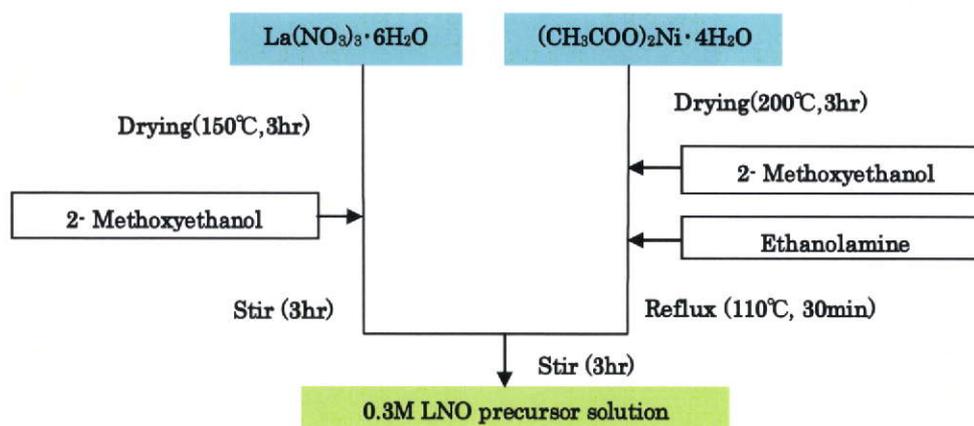


Fig. 2-2 Flow chart for preparation of LNO precursor solution

## II) LNO 薄膜の作製方法

洗浄処理した Si 基板上に下部電極及びシード層として LNO 薄膜を成膜した。成膜のフローチャートを図 2-3 に示す。

基板洗浄処理後、I) で調製した 0.3M の LNO 前駆体溶液を Si 基板上にスピンドーティング (3,500rpm、30s) により塗布し、150°C で 10 分間乾燥させることで膜中の溶媒を蒸発させた。次に、膜中に残存している有機物の除去および基板と膜との密着性を向上させるため、500°C で 10 分間予備熱処理 (pre-annealing) を行った。その後、①酸素雰囲気下で RTA 処理 (700°C、5min)、あるいは、②大気中でレーザー照射 (500°C) を行い結晶化させた。RTA 処理の昇温速度は 200°C/min であった。1 層当たり 50nm 厚相当であり、スピンドーティング～RTA (あるいはレーザー照射) のプロセスを 5 回行うことで 250nm の膜厚とした。溶液組成は La : Ni = 50 : 50 とした。レーザー照射条件については、下記の 2. 2. 3 と共通である。

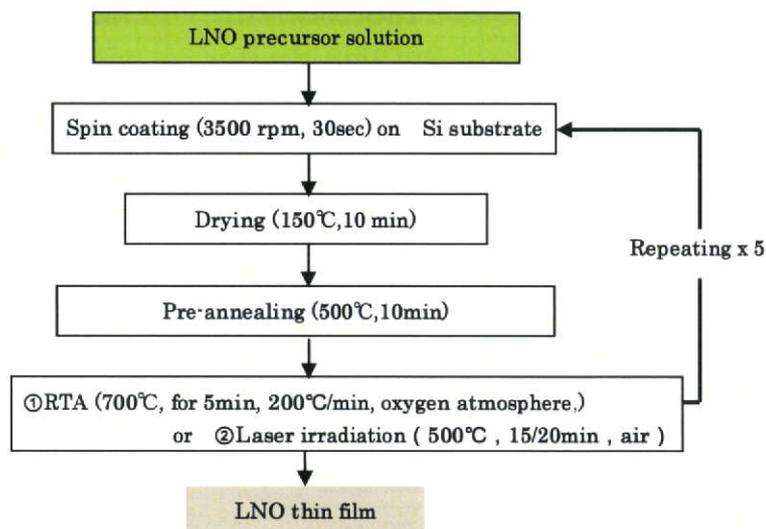


Fig. 2-3 Flow chart for LNO thin film process by CSD

## 2. 2. 3 PZT 薄膜の調製法

### I) PZT 前駆体溶液の調製方法

PZT 前駆体溶液の調製には、表 2-2 に示してある試薬を使用した。エタノールについては酸化カルシウムとの反応により、予め脱水した無水エタノールを使用した。

図2-4にPZT前駆体溶液の調製方法のフローチャートを示す。まず、酢酸鉛三水和物をセパラブルフラスコに採り、その水和水を除去するため150°Cで2時間以上加熱した。次に、グローブボックス中で酢酸鉛に無水エタノールを所定量加え、外に取り出した後、アンモニアガス(70ml/min)をバブリングさせながら50°C、4時間還流させることで鉛前駆体溶液を調製した。また、グローブボックス中で別のセパラブルフラスコにジルコニウムプロポキシド、チタニウムテトラプロポキシドおよび無水エタノールを所定量採り、4時間還流し、ジルコニウム・チタン混合アルコキシド前駆体溶液を調製した。還流後、鉛前駆体溶液およびジルコニウム・チタン前駆体溶液をそれぞれ溶液が熱い状態で混合し、アンモニアガスをバブリング(100ml/min)しながら、再び78°Cで3時間還流した。最後に溶液

表2-2 PZT前駆体溶液の調製に用いた試薬

試薬名	化学式	純度 (wt%)	購入先
酢酸鉛(II)三水和物	$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5	ナカライテスク
チタニウムテトライソプロポキシド	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97	関東化学
ジルコニウム(IV)ノルマルプロポキシド 1-プロパノール溶液	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	70	キシダ化学
エタノール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	99	日本アルコール
2,4-ペンタジオン(アセチルアセトン)	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	99.5	関東化学

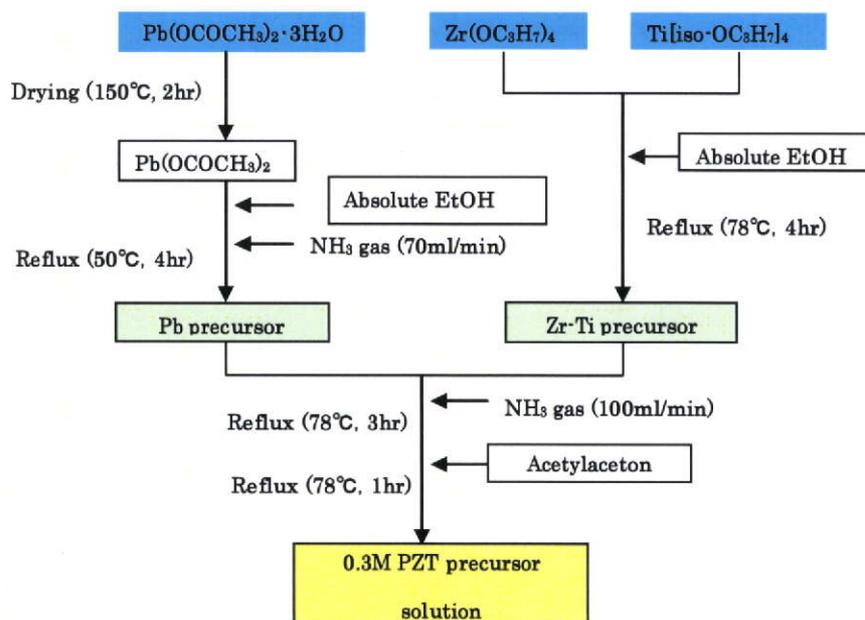


Fig. 2-4 Flow chart for preparation of PZT precursor solution

の安定化のため、アセチルアセトン金属陽イオンの総量に対して 0.5mol 当量加え、さらに 1 時間還流した。また、溶液組成は  $\text{Pb} : \text{Zr} : \text{Ti} = 120 : 30 : 70$  とした。なお、この組成の前駆体溶液・膜を、PZT(30:70)と略記する。本実験では、金属陽イオンの総濃度で 0.3M の前駆体溶液を調製した。

## II) PZT 薄膜の作製方法

PZT 薄膜の調製方法のフローチャートを図 2-5 に示す。

洗浄処理した Si 基板あるいは予め結晶化した LNO 薄膜をコーティングした Si 基板 (2.2 参照) 上に PZT 前駆体溶液を数滴滴下し、スピニング (2500rpm, 30s) を行った。110°C で 10 分の乾燥を行い、有機物除去のため電気炉中で 350 °C、10 分間の熱処理 (pre-annealing) を行うことで PZT 前駆体薄膜を調製した。更に、前駆体薄膜を大気中で 300~500°C に保持されたホットプレート上で熱処理 (RTA)、あるいは、レーザ照射を行った。1 層当たり 70nm 厚相当であり、スピニング~熱処理 (pre-annealing) を繰り返すことで、所定の膜厚とした。

ホットプレート及びレーザ装置の模式図を図 2-6 に示した。KrF エキシマレーザの照射条件は 7 Hz / 190 mJ に設定した。パルス幅は 20ns、照射スポット形状は 3.2cm x 1.2cm の矩形であった。照射時間は、15 あるいは 20min とした。それぞれ、6,300 パルスあるいは 8,400 パルスに相当する。基板表面に照射されるエネルギー密度 ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) は LEF (laser energy fluence) とも呼ばれるが、今回の場合、 $\text{LEF} : 190\text{mJ}/(3.2\text{cm} \times 1.2\text{cm}) = 49 (\text{mJ}/\text{cm}^2)$  相当であった。

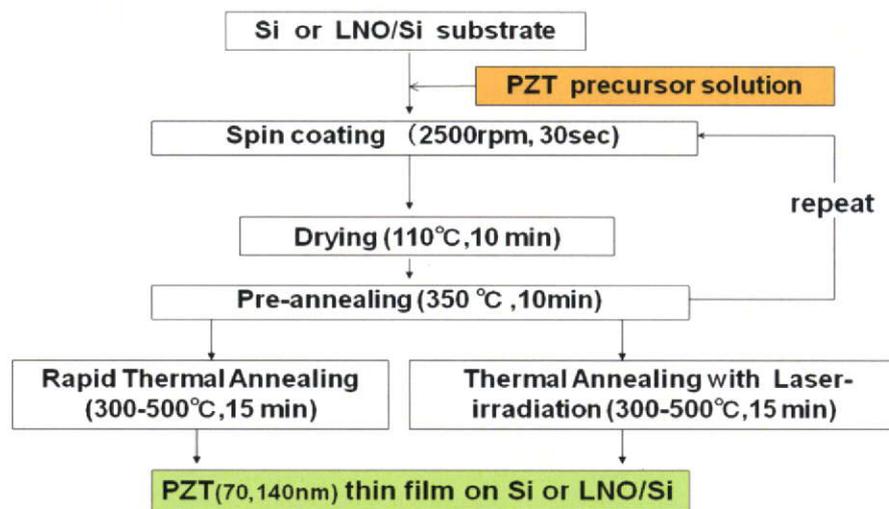


Fig. 2-5 Flow chart for PZT thin film process by CSD

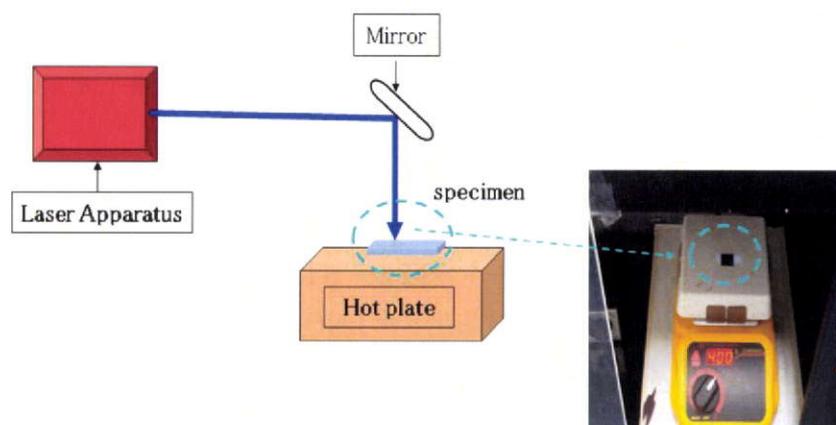


Fig. 2 – 6 Schematic illustration of a laser annealing apparatus

## 2. 2. 4 評価方法

### ①結晶相の同定

薄膜の結晶相をX線回折装置(以下 XRD とする)により同定した。

測定装置：RINT2200(理学電気株式会社)

測定条件：X線源：CuK $\alpha$  印加電圧：40kV

電流：20mA 走査速度：4deg(2 $\theta$ )/min

ステップ角度：0.02deg

### ②表面構造の観察

表面粗さを AFM によって測定した。

### ③断面構造の観察

STEM (日立) によって断面構造の観察を行い、EDX (Energy dispersion X-ray fluorescence spectroscopy) によって元素分布を測定した。

### ⑤ 誘電特性

積層膜に Pt スパッタを行い上部電極とし、LCR メーター (HP4194A、日本 HP) を用いて、PZT 薄膜の複素誘電率の測定を行なった。

測定条件：周波数：10kHz~1MHz

印加電圧：AC 0V~ $\pm$ 20V

温度：室温

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 前駆体溶液の光学特性

紫外可視分光光度計 (UV-3150、SHIMAZU)を用いて、PZT(30:70)及び LNO の各前駆体溶液の吸収スペクトルを測定した。図 2-7 に示すように、両溶液共、248 nm の波長に対して透過率はほぼ 0% であった。この結果は、1. 4. 3 でも引用したように、PZT 前駆体ゲル膜の光学的な吸収端が 380nm<sup>2)</sup> あるいは 350nm<sup>3)</sup> と報告されていることとほぼ一致した。従って、レーザ光が PZT、LNO 前駆体膜によって十分吸収されることが推定された。また、レーザ光の PZT 前駆体膜での侵入深さは 20nm 程度と報告されている<sup>4)</sup>ことから、PZT/LNO の積層膜にレーザ光を照射した場合には、レーザ光は厚さ 70nm の PZT 前駆体膜中で殆ど吸収されてしまうことが予想される。

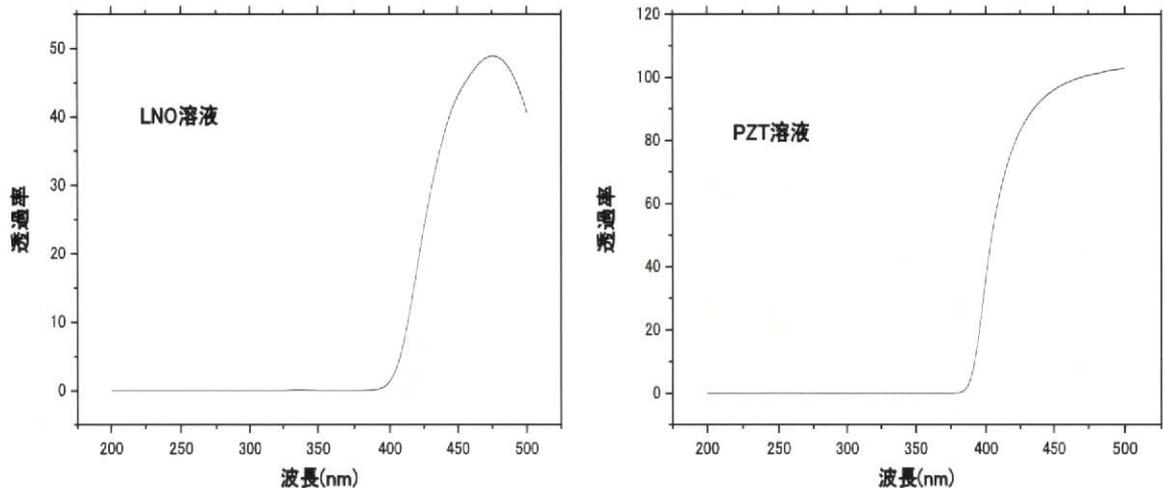
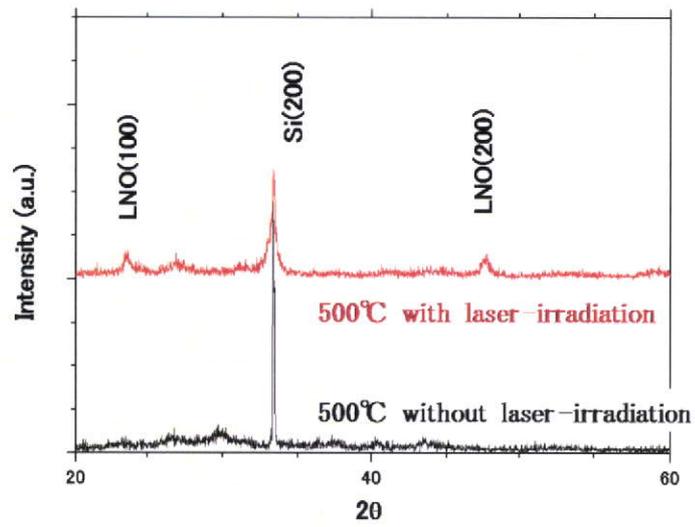


図 2-7 前駆体溶液の UV-VIS 透過スペクトル

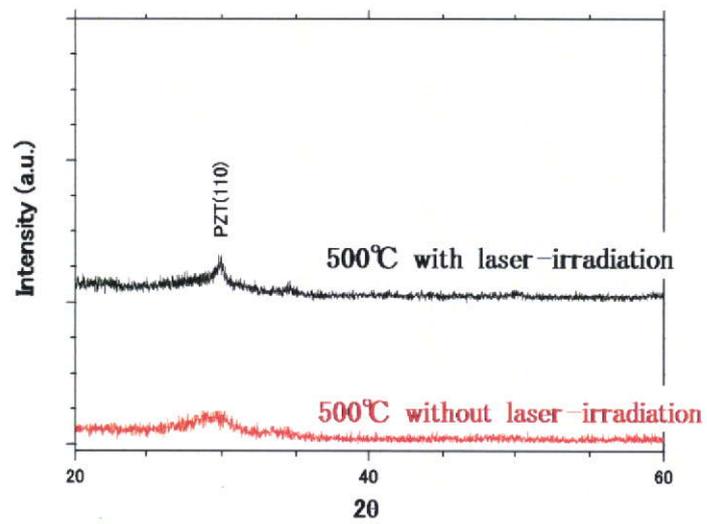
### 2. 3. 2 Si 基板上での前駆体薄膜の結晶相の変化

CSD 法により、Si 基板上に LNO 薄膜及び PZT(30:70) 前駆体膜を成膜した。膜厚は、それぞれ 5 層、計 250 nm と 2 層、計 140nm である。基板加熱 500°C の条件下でアニール (RTA, air) 15 分間の場合の XRD パターンを図 2-8 に示した。

図 2-8 (A) から、LNO 膜については、レーザ照射なしでは、回折ピークは観察されなかったが、レーザ照射ありの場合に LNO の (100) 及び (200) の回折ピークが確認された。但し、レーザ照射時間 15 分と 20 分とでは、ピーク強度に有意な差はなかった。また、ピーク強度は小さく、かつ、ブロードであることから、微結晶であることが推定された。



(A) LNO(250nm)



(B) PZT(140nm)

Fig. 2 – 8 XRD patterns for thin film on a Si substrate annealed at 500°C for 15 min.

一方、図2-8(B)から、PZT膜については、レーザ照射なしでは、明確な回折ピークは観察されなかったが、レーザ照射を行った場合には、ペロブスカイト相の(110)回折ピークが観察された。但し、ピーク強度は小さく、ブロードであることから、LNO膜の場合と同様に微結晶であることが推定された。また、パイロクロアなどの異相は観察されないことから、本研究で用いた前駆体は重合度が高く組成が均質であることが予想される。

以上から、Si基板上では、500°Cの基板加熱下のレーザアニール(LEF: 49mJ/cm<sup>2</sup>、6,300パルス)によりLNO膜及びPZT膜の結晶化が確認された。また、Si基板上での結晶化過程は、熱過程が支配的であることが推定された。結晶化プロセスについては、2.3.3で考察する。

### 2.3.3 LNOシード層上でのPZT前駆体薄膜のレーザアニール

次に、予めSi基板上にRTA(700°C、5min、O<sub>2</sub>)を用いたCSD法によりLNO結晶膜(5層、250nm)を成膜し、その上にPZT(30:70)前駆体薄膜を形成し(1層、70nm)、300~500°Cの基板加熱下で15分間のアニールを行った。基板温度300~400°CについてのXRDパターンを図2-9に示した。

図2-9から、何れのサンプルでも、LNO(100)、(200)の回折ピークが明瞭に確認され、配向結晶化していることが確認できる。レーザ照射なしの場合、400°C以下では、PZTの回折ピークは観察されないが、レーザ照射を行った場合には、300°CからPZTペロブスカイト相(100)、(200)の回折ピークが観察された。次に、結晶膜の配向性が強いので、XRD測定時の誤差を補正するために、PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比を算出し、図2-10に示した。

図2-10から、500°Cにおいては、レーザ照射の有無にかかわらず、PZTペロブスカイト相の回折ピークが観察された。即ち、本研究で用いた前駆体は重合度が高く組成が均質であるために500°C以上で結晶化できると思われた。レーザ照射を行った場合、PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比は300~400°Cではほぼ一定であり、500°Cで急激に大きくなっていることが分かる。一方、レーザ照射なしの場合、400°C以下では、PZTの回折ピークは観察されないことから、レーザ照射により結晶化温度を200°C低温化できることが明らかとなった。これらの結果を、2.3.2の結果と併せて表2-3にまとめた。

表2-3の①と②の結果から、基板加熱温度500°Cは共通で、15分間では熱平衡に十分達していると推定されるので、PZT薄膜の結晶化状態の差は、LNO結晶膜によって、核生成のための活性化エネルギーが低下したことが主因と推定される。この結果は、CSD法PZT前駆体膜を用いて、SrTiO<sub>3</sub>などのペロブスカイト構造のシード層との組み合わせによって、400~500°Cで配向膜が得られるという報告<sup>5-8)</sup>と一致している。

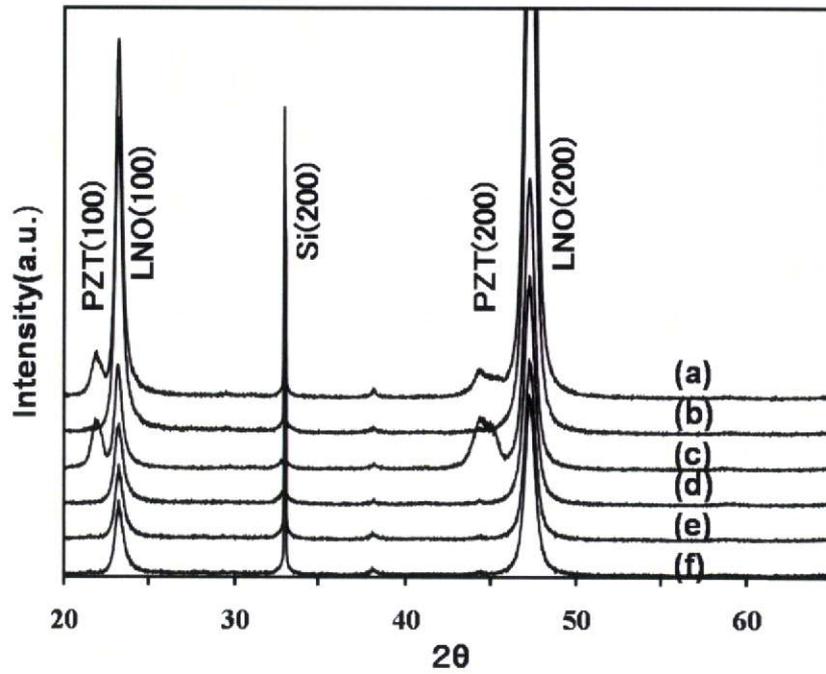


Fig. 2 – 9 XRD patterns for the PZT thin films on a LNO/Si substrate, annealing at temperatures from 300 to 400°C for 15 min.  
 (a) at 400°C with laser irradiation (b) at 400°C without laser irradiation  
 (c) at 350°C with laser irradiation (d) at 350°C without laser irradiation  
 (e) at 300°C with laser irradiation (f) at 300°C without laser irradiation

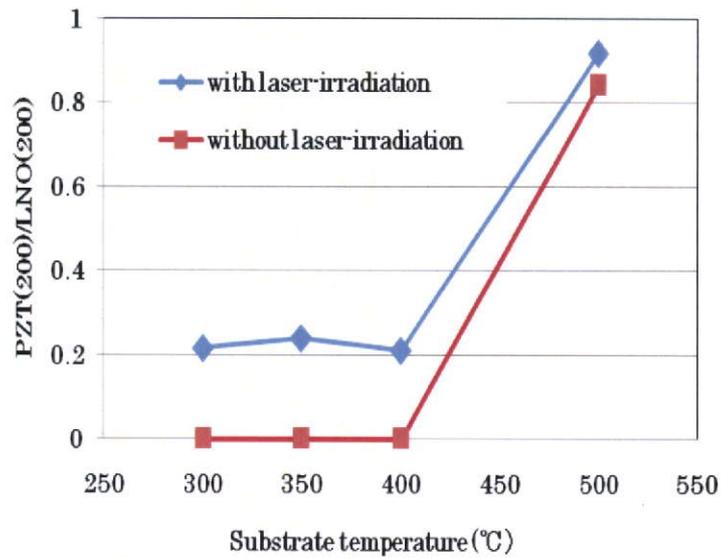


Fig. 2 – 10 PZT(200)/LNO(200) peak intensity ratio for the PZT thin films on a LNO/Si substrate, annealing at temperatures from 300 to 500°C for 15 min.

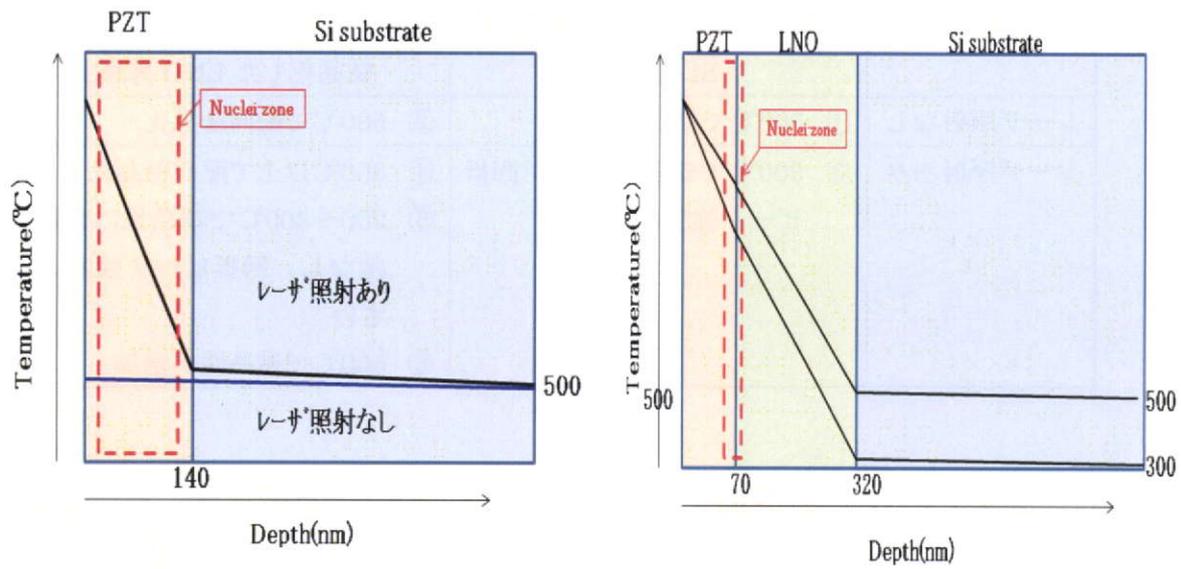
表 2-3 Si 基板及び LNO 結晶膜上でのアニール後の PZT 薄膜の結晶化状態まとめ

	Si 基板上	結晶化した LNO 薄膜上
レーザー照射なし	① 500°Cで結晶化せず	② 500°Cで配向結晶化
レーザー照射あり	③ 500°Cで結晶化したがる折 ピーク強度は小さい	④ 300°C以上で配向結晶化 ⑤ 300~400°Cで結晶性に有意な 差なし、回折ピーク強度は小 さい ⑥ 500°Cで結晶性が増加

また、表 2-3 の①と③の結果から、Si 基板上では、基板加熱温度 500°C、レーザーアニールによって、前駆体薄膜中で核生成が起きたものの回折ピーク強度は小さいことから、結晶化はわずかと推定される。シード層がない場合に核生成・結晶化が十分進むために必要な温度は 500°Cを超える温度、例えば、600°C以上であると推定される。また、PZT 膜が (LNO 膜よりも) 熱伝導率の高い Si 基板 (熱伝導率: 160W/mK) に直接接しているために、PZT 膜中の温度勾配も大きくなるものと推定される。これらの効果によって、レーザーアニールによっても、核生成・結晶化温度に達している時間 (即ち、エネルギー量  $\propto$  温度  $\times$  時間) が不十分なため、結晶化が進まないものと推定される。この時の膜厚方向の温度分布、及び、PZT 膜の表面・下面温度の経時変化を、模式的にそれぞれ図 2-11(A)、及び、図 2-12(A)に示した。

表 2-3 の⑤と⑥の結果から、基板加熱温度 300~400°Cまで、LNO 結晶膜上で、レーザー照射によってわずかに結晶化が観察されたが、結晶性に有意な差はなかった。このことから、基板加熱温度 400°C以下、レーザー照射 (LEF; 49mJ/cm<sup>2</sup>, 6,300 パルス) では核生成・結晶化が起こっている PZT/LNO 界面近傍の温度が核生成・結晶化に必要な 500°C以上に達している時間 (即ち、エネルギー量) はごく短い (少ない) と推定される。この時の膜厚方向の温度分布、及び、PZT 膜の表面・下面温度の経時変化を、模式的にそれぞれ図 2-11(B)、及び、図 2-12(B)に示した。

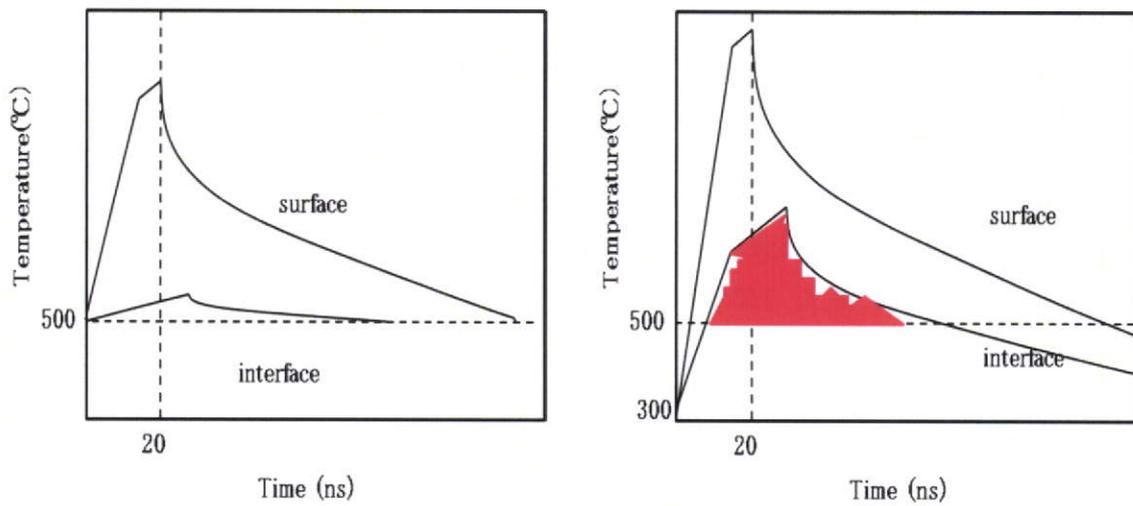
これらの結果から、300°C以下の低温下で結晶性をさらに改善するためには、レーザー照射条件の適正化により、PZT/LNO の界面近傍の温度が 500°C以上になる時間を更に長くすることを行い、前駆体膜に与えるトータルのエネルギー (即ち、図 2-12(B)で塗りつぶした面積) を大きくすることが必要と推定された。



(A) PZT on Si-substrate  
500°C

(B) PZT on LNO/Si-substrate  
レーザー照射直後、500/300°C

図 2-11 膜厚方向温度分布のイメージ



(A) PZT on Si-substrat  
500°C

(B) PZT on LNO/Si-substrate  
300°C

図 2-12 レーザアニール時の PZT 膜の表面及び界面（下面）  
の温度経時変化のイメージ

#### 2. 3. 4 PZT/LNO 積層膜での微構造の変化

2. 3. 3で作製した PZT/LNO 積層膜のレーザアニール後の AFM 像を図 2-13 に示した。

図 2-13 より、基板温度が 300°C から 400°C へと高くなるに伴い、表面の平滑性が改善されていることがわかる。2. 3. 3 での X 線回折ピーク強度では有意な差はなかったが、基板温度の上昇と共に、表面構造が緻密になっているようである。理由は明らかではないが、基板温度の上昇に伴い、X 線回折では検出不能の程度ではあるが、部分的に結晶成長が起こっている、あるいは、よりマクロな範囲で構造変化が起こっている可能性が考えられる (3. 3. 4 の考察を参照)。

また、基板加熱温度 350°C でレーザアニールを行った積層膜断面の STEM 像を図 2-14 に、PZT/LNO 界面近傍の EDX による分析点を図 2-15 に、分析データを表 2-4、図 2-16 に示した。

図 2-14 の STEM 像では、LNO 粒子が明瞭に観察され、LNO 層の上部に粒径 20~50nm のペロブスカイト結晶が観察される。PZT 膜の表面近くには、厚さ 20~30nm のアモルファス層が観察される。また、詳細に観察すると、PZT/LNO 界面付近に厚さ 20nm 程度の境界層 (拡散相) と推定される層が認められた。

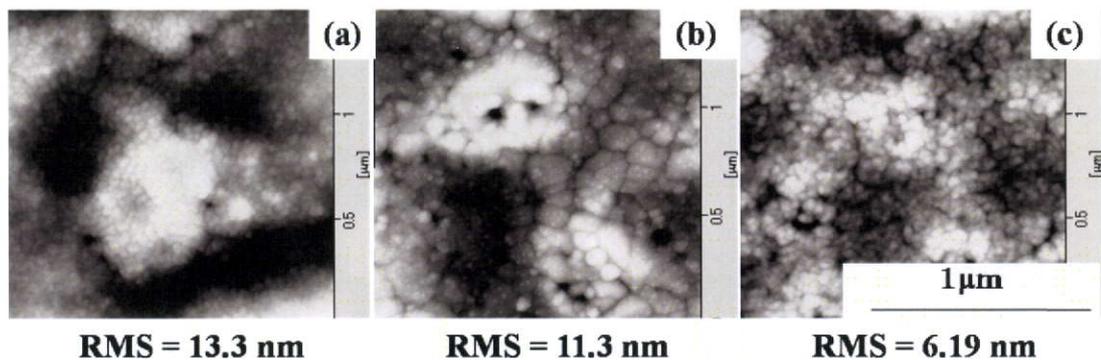
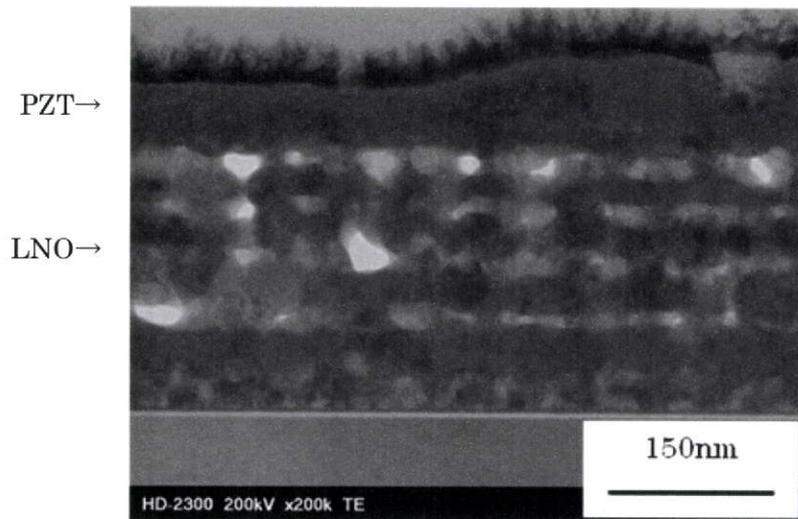
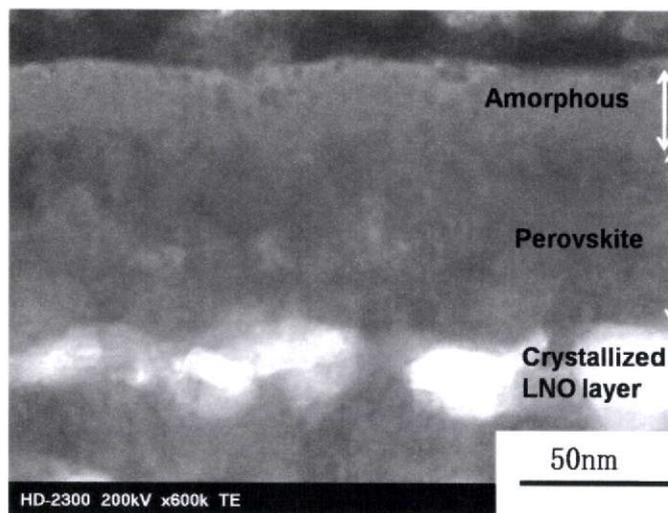


Fig. 2-13 AFM image of the PZT/LNO thin film capacitors, annealed with laser-irradiation at (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C



(A)



(B)

Fig. 2 – 14 TEM image of a transverse section through the PZT/LNO interface of the film, annealed at 350°C with laser-irradiation

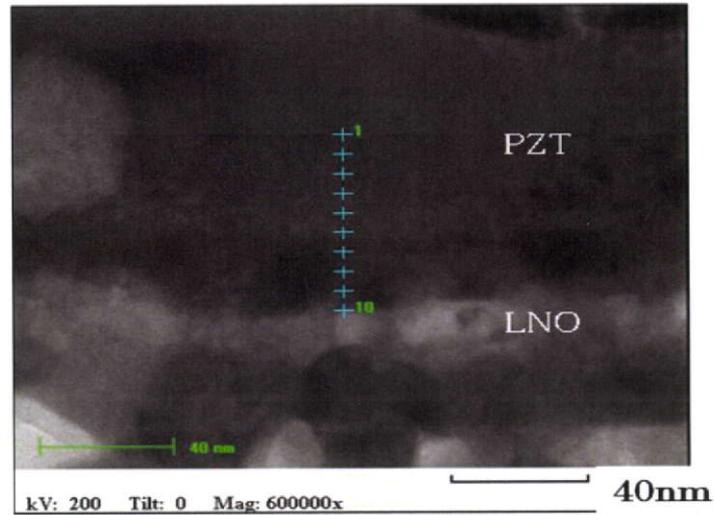


図 2-15 PZT/LNO 界面での EDX 分析点  
350°C、レーザーアニール、PZT(70nm)/LNO(250nm)

表 2-4 PZT/LNO 界面での EDX 分析結果 (atm%) PZT(30:70)

分析点	Ti (K)	Pb (L)	Zr (K)	Zr/Ti 比	Pb/(Ti+Zr) 比	La (L)	Ni (K)	La/Ni 比
1	4.9	84.3	10.8	2.2	5.4	-	-	-
2	5.2	81.5	13.3	2.6	4.4	-	-	-
3	5.9	80.0	14.1	2.4	4.0	-	-	-
4	5.1	82.1	12.8	2.5	4.6	-	-	-
5	5.4	79.0	15.6	2.9	3.8	-	-	-
6	4.5	70.0	21.0	4.7	2.7	3.5	1.0	3.5
7	4.5	40.8	7.3	1.6	3.5	39.9	7.5	5.3
8	-	-	-	-	-	77.4	22.6	3.4
9	-	5.6	-	-	-	69.6	24.8	2.8
10	-	14.7	2.9	-	5.1	60.9	21.5	2.8

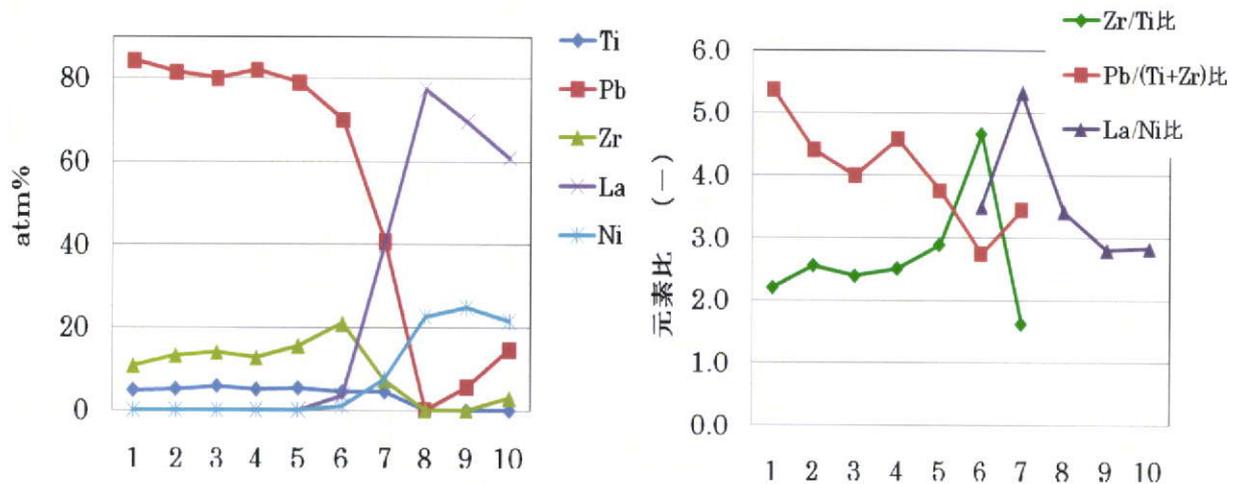


図2-16 PZT/LNO界面でのEDX分析結果  
350°C、レーザーアニール PZT(30:70)

表2-4、図2-16から、図2-15の点1~5の部分からはPZTの構成元素しか検出されていないことが分かる。各元素に対するEDXの検出感度を考慮すると、組成比などの定量性までは議論できないものの、点1~5の部分がPZT層に対応していると推定される。

同様に、点8~10からは、Pb（及び一部Zr）を除いて、LNOの構成元素しか検出されていないことから、この部分はLNO層に対応していると推定される。一方、点6、7からは、PZTとLNOの両方の構成元素が検出されていることから、拡散反応層が形成されていると推定される。この拡散層が、上記図2-14での境界層に対応していると推定される。また、点6から1へとPZT層内の膜厚方向でPbの元素比が単調に増加していることが分かる。この拡散反応層の起源については不明であるが、LNO層は、CSDプロセスにおいて、側鎖に大きな有機基を残留させてそれを急激に燃焼除去するとき配向すると考えられ、このためにLNO層中にはナノポアが残留することが知られている<sup>1)</sup>。このナノポア中に鉛などが拡散した可能性も推定される。

以上から、PZT層は、少なくとも以下のような3層構造になっていると推定される。即ち、表面側 / アモルファス層(20~30nm) / ペロブスカイト層(50nm) / 境界層(拡散反応層: 20nm) / LNO層側 である。

PZTの配向性は多くの因子に影響されることが報告されている。例えば、熱処理方法<sup>9~11)</sup>、PbOの含有量、成膜方法<sup>12)</sup>などであり、PtコートSi基板の場合は、結晶核がPZT/Ptの界面に存在するPt結晶あるいは(Pt<sub>x</sub>Pb, PbO)遷移相から発生するとされている<sup>9), 13)</sup>。ペロブスカイト相の(100)配向化については、シード層の結晶方位と結晶成長速度の方位依存

性に主に支配される<sup>14)</sup>。従って、(100)配向した LNO 層は核形成サイトとして機能することが期待され、ペロブスカイト層の(100)配向をもたらすものと推定される。

また、Donohue らによって、PZT 前駆体薄膜にレーザを照射した場合には、熔融によって表面にアモルファス層が形成されることが報告されている<sup>4)</sup>が、本実験で観察された表面のアモルファス層も熔融あるいはアブレーションによって発生したものと推定される。従って、アモルファス層を減らすためには、過剰なレーザエネルギーを減らす必要があると推定される。

### 2. 3. 5 PZT/LNO 積層膜での誘電特性

基板温度 350°C でアニールを行った PZT/LNO の積層膜の複素誘電率の周波数依存性 (10kHz~1MHz) を図 2-17 に示した。

図 2-17 から、レーザを照射しない場合には、10kHz での  $\epsilon'$  は 50 程度であり、誘電損失は 400% ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$  は 4) 以上あり、絶縁性が悪い。一方、レーザを照射した場合には、10kHz での  $\epsilon'$  は 700 程度あるが、誘電損失は 50% ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$  は 0.5) 程度あり、やはり絶縁性が悪い。低い絶縁抵抗の理由は明らかではないが、2. 3. 3 でも述べたように、PZT 薄膜内部にペロブスカイト層以外のアモルファス層や拡散層などが形成されていること、あるいは、図 2-13 の AFM 像では確認されないが、より広い範囲でクラックやポアなどの欠陥構造が存在している可能性がある。即ち、膜の微構造に関係していると思われる。このことは次の 3 章で考察する。

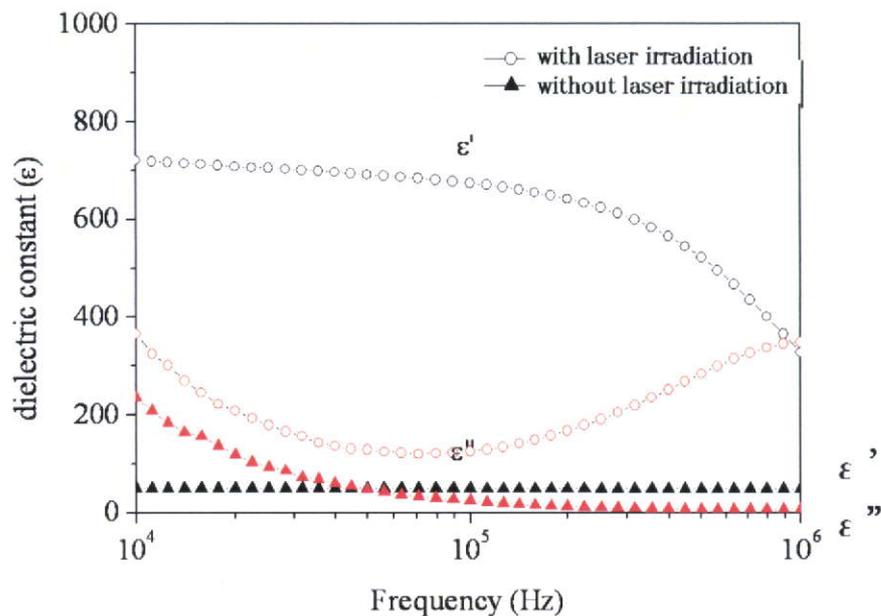


Fig. 2-17 Dielectric constants of the PZT/LNO thin film capacitors annealed at 350°C.

(a) with laser irradiation, (b) without laser irradiation

## 2. 4 本章のまとめ

CSD 法 PZT(70:30)前駆体薄膜のレーザアニールを行い、シード層としての LNO 結晶薄膜の効果を調査した。なお、PZT 前駆体薄膜のプレアニールは、残留有機物が十分除去可能な 350°Cで行った。

- ・ Si 基板上では、500°Cでのレーザアニール (LEF ; 49mJ/cm<sup>2</sup>、6,300 パルス) により PZT の結晶化促進が確認されたが、結晶配向は認められなかった。
- ・ LNO 結晶膜をシード層として用いた Si 基板上で、レーザ照射なしの場合、400°C以下では、PZT の回折ピークは観察されないが、500°Cにおいて、ペロブスカイト相の(100)、(200)の回折ピークが観察された。
- ・ LNO 結晶膜をシード層として用いた Si 基板上で、レーザ照射を行った場合には、300°Cから PZT ペロブスカイト相の(100)、(200)ピークが観察され、結晶化温度が 200°C低温化することが分かった。また、回折ピーク強度は 300~400°Cではほぼ一定であり、500°Cで急激に大きくなることが分かった。
- ・ TEM 観察によって、350°Cでレーザアニールを行った場合には、粒径 20~50nm のペロブスカイト結晶が観察された。また、PZT 層は、少なくとも以下のような 3 層構造になっていると推定される。即ち、アモルファス層(20~30nm)/ペロブスカイト層(50nm)/境界層 (拡散反応層 : 20nm) である。
- ・ 基板温度 350°Cでレーザアニールを行った PZT/LNO 積層膜の比誘電率は約 700 と比較的高い値を示したが、誘電損失 ( $\tan\delta$ ) は 50%と大きいことから、絶縁性が悪いと思われた。

以上から、ペロブスカイト型 LNO 酸化物電極薄膜がシード層として作用し、核生成温度が低下することが確認されたが、300°C以下の低温下で結晶性をさらに改善するためには、PZT/LNO の界面近傍の温度が 500°C以上になるように、レーザアニール条件を最適化する必要があると推定された。

第 3 章では、レーザ照射エネルギー密度 (laser energy fluence; LEF) の適正化により PZT/LNO の界面近傍の温度の上昇を行い、結晶化促進を試みた。

2. 5 文献

- 1) H. Miyazaki, T. Goto, Y. Miwa, T. Ohno, H. Suzuki, T. Ota, M. Takahashi : J. Euro. Ceram. Soc., 24, 1005 (2004)
- 2) N. Asakuma, T. Fukui, M. Aizawa, M. Toki : J. Sol-Gel Sci. and Tech., 19, 333 (2000)
- 3) Y. Zhu, J. Zhu, Y. Song, S. Desu : Appl. Phys. Lett., 73, 1958 (1998)
- 4) P. Donohue, M. Todd, Z. Huang : Integrated Ferroelectrics, 51, 39 (2003)
- 5) H. Suzuki, S. Kaneko, K. Murakami, T. Hayahsi : Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5803 (1997)
- 6) H. Suzuki, T. Koizumi, Y. Kondo, S. Kaneko : J. Euro. Ceram. Soc., 19, 1397 (1999)
- 7) Y. Wang, C. Ganpule, B. Liu, H. Li, K. Mori, B. Hill, M. Wuttig, R. Ramesh, J. Finder, Z. Yu, R. Droopad, K. Eisenbeiser : Appl. Phys. Lett., 80, 97 (2002)
- 8) K. Nashimoto, D. Fork, G. Anderson : Appl. Phys. Lett., 66, 822 (1995)
- 9) K. Brooks, I. Reaney, R. Kissurska, Y. Huang, L. Bursill, N. Setter : J. Mater. Res., 9, 2540 (1994)
- 10) C. Hsueh, M. Mecartney : J. Mater. Res., 6, 2208 (1991)
- 11) C. Law, K. Tong, J. Li, K. Li : Thin. Solid. Films, 335, 220 (1998)
- 12) Z. Wang, H. Kokawa, R. Maeda : J. Crystal Growth, 262, 359 (2004)
- 13) I. Reaney, K. Brooks, R. Kissurska, C. Pawlaczyk, N. Setter : J. Am. Ceram. Soc., 77, 1209 (1994)
- 14) Y. Liu, P. Phule : J. Am. Ceram. Soc., 79, 495 (1996)

### 第3章 CSD法 PZT 薄膜の結晶化に及ぼすレーザ照射エネルギー密度 (LEF) の影響

#### 3. 1 はじめに

##### 3. 1. 1 本章の目的

本章では、レーザ照射エネルギー密度 (LEF) の適正化により、

- 1) PZT 下面温度の制御により、結晶化エネルギー (温度\*時間) の制御 (図3-1)
- 2) 表面アブレーション及び溶融の抑制によるアモルファス層厚の制御

(図3-2)

を目指した。なお、本実験では、前駆体組成を MPB 組成に近い Zr/Ti=53/47 に変更した。

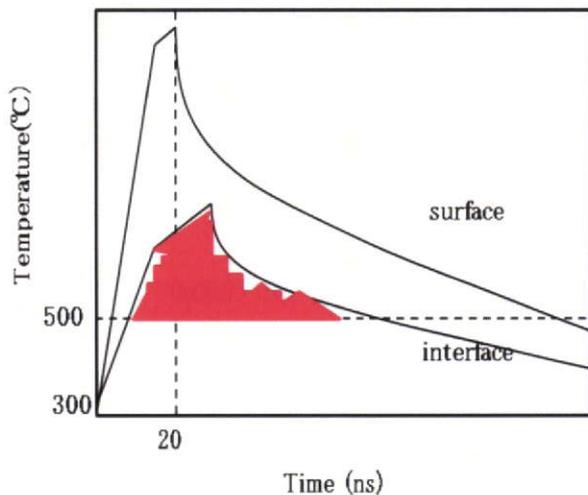


図3-1 レーザアニール時の PZT 膜の表面及び界面 (下面) の温度経時変化の模式図

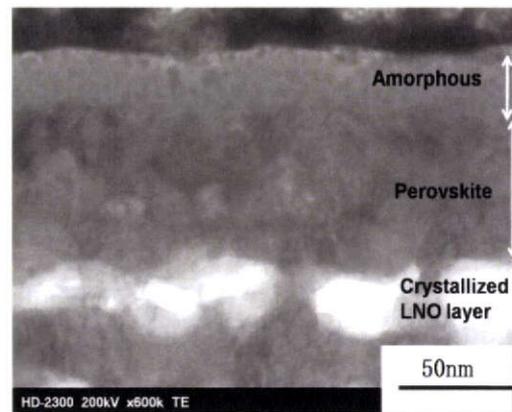


図3-2 レーザアニール後の膜断面の STEM 像 350°C

#### 3. 2 実験方法

##### 3. 2. 1 基板

本研究で使用した基板は4インチの Si(100)基板であり、2章 (2. 2. 1) と共通である。

##### 3. 2. 2 LNO 薄膜の調製方法

###### 1) LNO 前駆体溶液の調製方法

LNO 前駆体溶液調製のために使用した試薬は表3-1に示す通りであり、2章と共通である。

図3-3に LNO 前駆体溶液の調製方法のフローチャートを示す（主な手順は2章とほぼ共通である）。

まず、硝酸ランタン六水和物と酢酸ニッケル四水和物を所定量量りとした後、脱水するために 150°C で 1 時間乾燥させた。酢酸ニッケル四水和物を 200°C でさらに 1 時間熱処理を行った。硝酸ランタンは室温で 2-メトキシエタノールに溶かし、攪拌を 3 時間行なった。酢酸ニッケルは冷ました後、2-メトキシエタノールと 2-アミノエタノール溶媒を所定量加え、110°C で 30 分間還流を行った。得られた溶液同士を混合し、室温で 2 時間攪拌して 0.3M LNO 前駆体溶液とした。

表 3-1 LNO 前駆体溶液の調製に用いた試薬

試薬名	化学式	純度 (wt%)	購入先
硝酸ランタン六水和物	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99	関東化学
酢酸ニッケル四水和物	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98.0	関東化学
2-メトキシエタノール	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99.0	関東化学
2-アミノエタノール	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99.0	関東化学

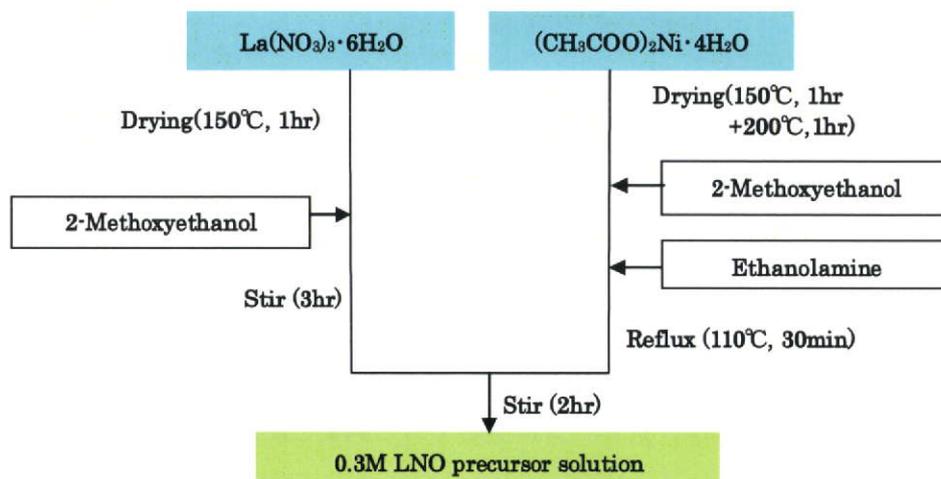


Fig. 3-3 Flow chart for preparation of LNO precursor solution.

## II) LNO 薄膜の作製方法

洗浄処理した Si 基板上に下部電極及びシード層として LNO 薄膜を成膜した。成膜のフローチャートを図3-4に示す（主な手順は2章とほぼ共通である）。

基板洗浄処理後、I) で調製した 0.3M LNO 前駆体溶液を Si 基板上にスピコーティ

ング法 (3,500rpm、30s) により塗布し、150°Cで10分間乾燥させることで溶媒を蒸発させた。次に膜中に残存している有機物の除去および基板と膜との密着性を向上させるために、350°Cで10分間予備熱処理 (pre-annealing) を行った。その後、酸素雰囲気下で RTA 処理 (700°C、5min 保持) を行い結晶化させた。RTA 処理の昇温速度は 200°C/min である。このスピナーコート～RTA 処理のプロセスを4回繰り返すことで所定の膜厚(200nm)とした。

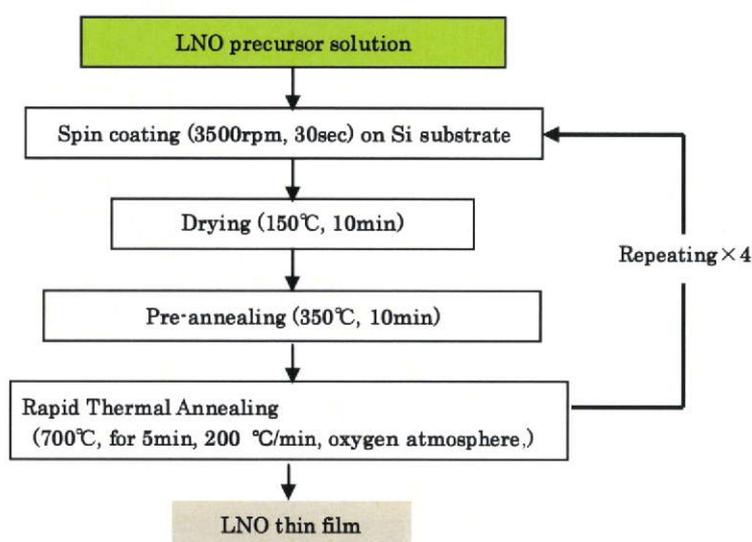


Fig. 3 - 4 Flow chart for LNO thin film process by CSD

### 3. 2. 3 PZT 薄膜の調製方法

#### I) PZT 前駆体溶液の調製方法

PZT 前駆体溶液の調製には、表 3 - 2 に示してある試薬を使用した (2 章と共通)。

表 3 - 2 PZT 前駆体溶液の調製に用いた試薬

試薬名	化学式	純度 (wt%)	購入先
酢酸鉛(II)三水和物	$Pb(OCOCH_3)_2 \cdot 3H_2O$	99.5	ナカライテスク
チタニウムテトライソプロポキシド	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97	関東化学
ジルコニウム(IV)ノルマルプロポキシド 1-プロパノール溶液	$Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$	70	キシダ化学
エタノール	$CH_3CH_2OH$	99	日本アルコール
2,4-ペンタジオン(アセチルアセトン)	$CH_3COCH_2COCH_3$	99.5	関東化学

図3-5にPZT前駆体溶液の調製方法のフローチャートを示す(手順は2章とほぼ共通である)。

まず、酢酸鉛三水和物をセパラブルフラスコに採り、その水和水を除去するため150°Cで2時間加熱した。次に、加熱後の酢酸鉛に無水エタノールを40ml加え、アンモニアガス(140ml/min)をバブリングさせながら、50°Cで2時間還流させることで鉛前駆体溶液を調製した。また、グローブボックス内で別のセパラブルフラスコにジルコニウムプロポキシド、チタニウムテトライソプロポキシドの所定量、および無水エタノールを60ml採り、取り出した後78°Cで2時間還流し、ジルコニウム・チタン混合アルコキシド前駆体溶液を調製した。還流後、鉛前駆体溶液およびジルコニウム・チタン前駆体溶液をそれぞれ溶液が熱い状態で混合し、アンモニアガス(100ml/min)をバブリングさせながら、さらに78°Cで2時間還流させた。最後に安定化剤としてアセチルアセトンを経金属陽イオンの総量に対して0.5mol当量加え、さらに1時間還流した。また、溶液組成はPb:Zr:Ti=120:53:47とした。この組成の前駆体溶液・膜を、PZT(53:47)と略記する。本実験では、全金属陽イオンの濃度で0.3Mの前駆体溶液を調製した。

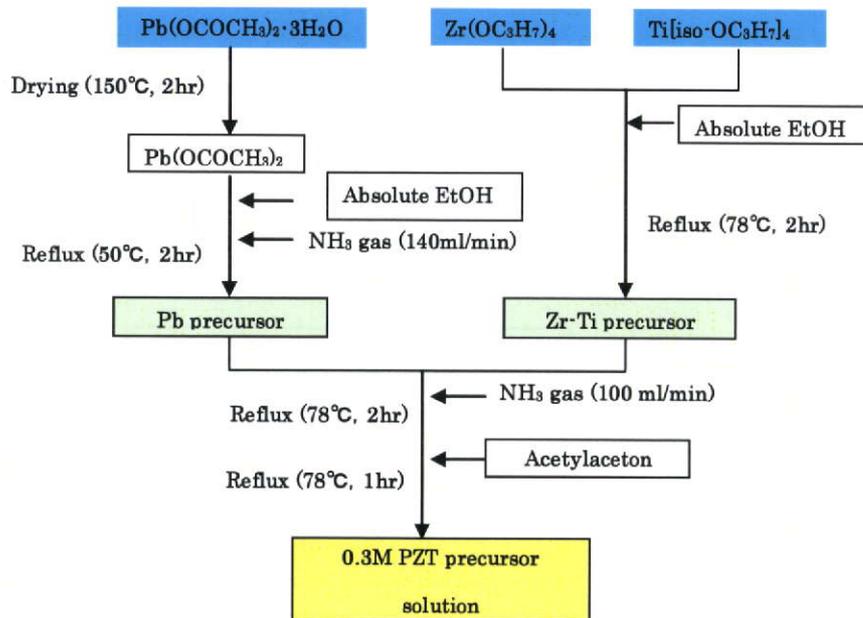


Fig. 3-5 Flow chart for preparation of PZT precursor solution.

## II) PZT 薄膜の作製方法

PZT 薄膜の調製方法のフローチャートを図 3-6 に示す (主な手順は 2 章と共通である)。

予め結晶化した LNO 薄膜 (3. 2. 2 参照) 上に PZT 前駆体溶液を数滴滴下し、スピ  
ンコーティング法(2500rpm、30s)により塗布した。150°C で 10 分間乾燥し、所定温度 (室  
温~400°C) に保持した電気炉にて 10 分間の予備熱処理 (pre-annealing) を行ない、前駆  
体薄膜中の有機物の除去を行った。その後、ホットプレート上で所定温度 (室温~400°C)  
に加熱しながら、レーザアニールを 15 分間行なった。なお、pre-annealing とレーザアニ  
ール時の温度は同一とした。狙い膜厚は 70nm である。

レーザ装置の概略図を図 3-7 に示す。レーザ照射条件は 190 mJ/7 Hz、パルス幅は  
20ns、レーザ照射時間 15min (6,300 パルス相当)とした (装置、照射条件は 2 章と共通で  
ある)。集光レンズの位置を変化させることによって、基板表面での照射エネルギー密度  
(LEF) の変更を行った。LEF と集光レンズ高さとの関係を表 3-3 に示す。また、レー  
ザ装置とレンズとの間に、0.75cm×0.75cm の正方形のマスクを挟み、照射面積を調整した。  
例えば、80mJ/cm<sup>2</sup> の場合、0.5cm×0.5cm であった。比較のために、150°C で乾燥した前駆  
体薄膜を 400~500°C に保持した電気炉中に保持 (30min、45min) し結晶化状態を調査し  
た。

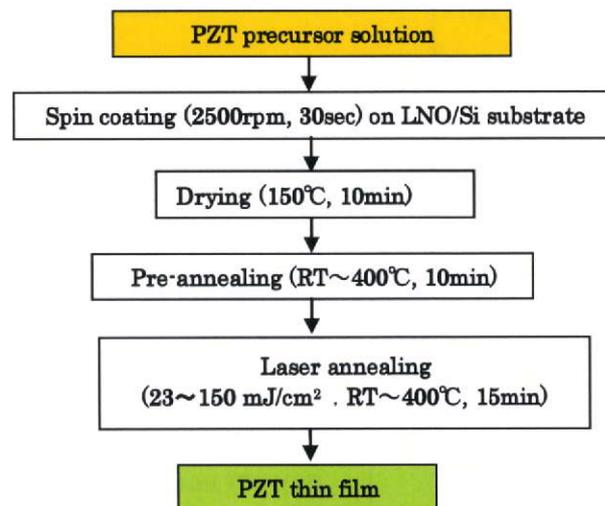


Fig. 3-6 Flow chart for PZT thin film process by CSD with laser annealing

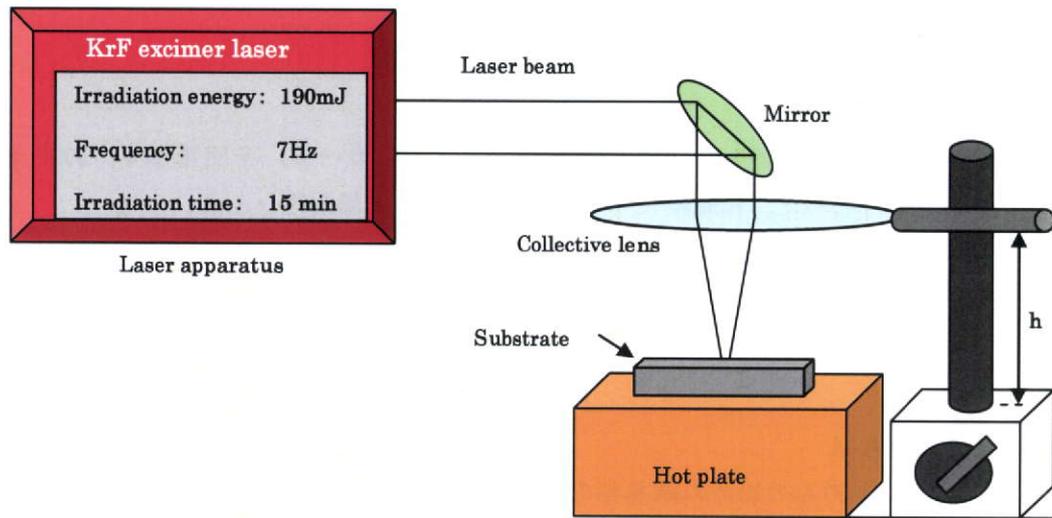


Fig. 3 - 7 Schematic illustration of the laser annealing apparatus.

Table 3 - 3 Relationship between the distance; h and LEF

Distance ; h [mm]	LEF [ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ]
132	150
125	120
113	110
95	80
50	50
Without lenz	23

### 3. 2. 4 評価方法

#### ①結晶相の同定

薄膜の結晶相を XRD (RINT2200 : 理学電気株式会社)により調べた。

測定条件 : X線源 :  $\text{CuK}\alpha$  印加電圧 : 40kV

電流 : 20mA 走査速度 :  $4\text{deg}(2\theta)/\text{min}$

ステップ角度 : 0.02deg

#### ②構造観察

電界放射型走査電子顕微鏡(Field Emission SEM ; FE-SEM、JSM-6320F、日本電子)及び走査型透過電子顕微鏡 (STEM ; 日立) により、PZT 薄膜の表面及び断面の微構造を

観察した。EDXにより元素分析も行った。

### ③誘電特性

LCRメーター（HP4194A、日本ヒューレット・パカード）を使用して、PZT薄膜の誘電率の測定を行なった。積層膜にPtスパッタを行い上部電極とした。

測定条件：周波数：100Hz～1MHz

印加電圧：AC 0V～±20V

温度：室温

## 3. 3 結果と考察

### 3. 3. 1 RTAのみの場合の結晶相の変化

PZT(53:47)前駆体薄膜について、RTA(400～500°C、30、45分)によるPZT薄膜のXRDパターンを図3-8に、PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比を図3-9に示した。

450°C以上でPZTペロブスカイト相(100)、(200)の回折ピークが観察され、基板温度が高くなるほど回折ピーク強度は大きくなった(図3-8)。比較のために、図3-9に2.3.3のPZT(30:70)前駆体薄膜についての回折ピーク強度比も示した。PZT(30:70)と比較すると、アニール時間は15分と30分とで異なるものの、共に、400°Cでは回折ピークは

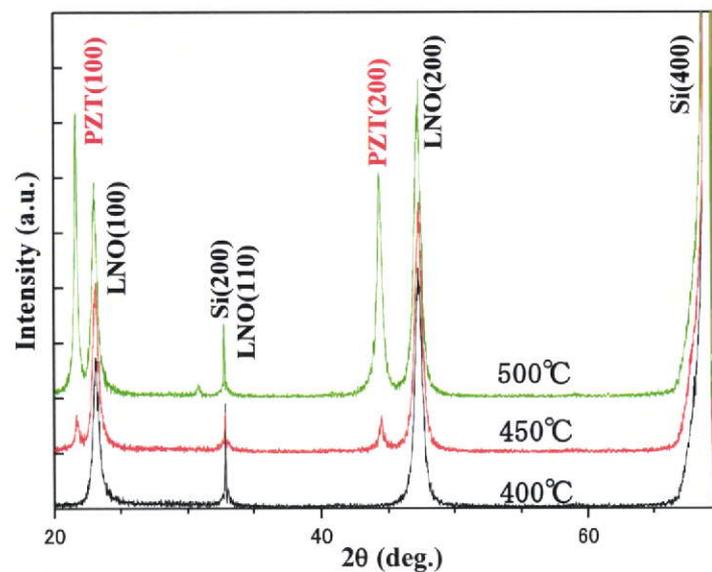


Fig. 3-8 XRD patterns for PZT/LNO thin film with RTA, at 400～500°C for 30 min. PZT(53:47)

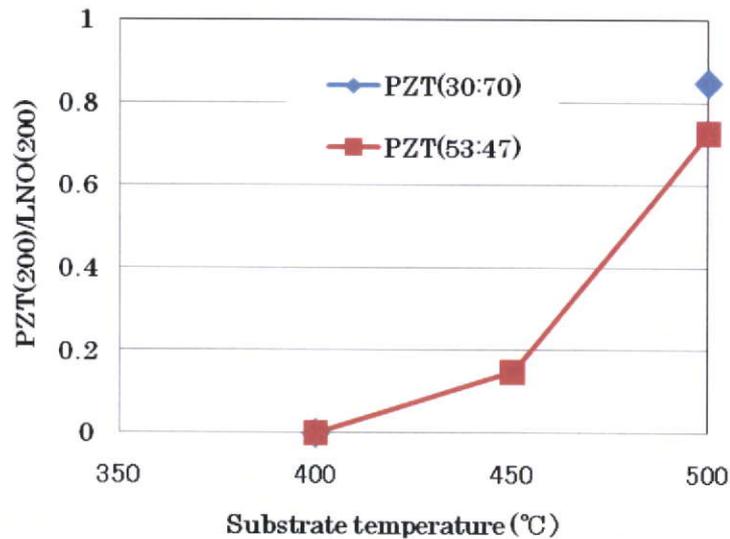


Fig. 3 – 9 PZT(200)/LNO(200) peak intensity ratio for the PZT thin films on a LNO/Si substrate, annealing at temperatures from 400 to 500°C for 30 min.

認められず、500°Cでは PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比は共に 0.8 程度と、結晶化の進んでいることが確認された。

以上から、PZT(53:47)前駆体薄膜については、450°C以上で、RTA (30分) のみによって結晶化することが確認できた。一方、400°C以下では、RTA(45分)でも、結晶化していないことが確認された。

### 3. 3. 2 レーザ照射エネルギー密度(LEF)による結晶相の変化

基板加熱温度 300°C、350°Cおよび 400°Cで、LEF を変化させたときの PZT 薄膜の結晶化状態を調査した。基板加熱温度 400°Cあるいは 300°Cで、LEF を変化させたときの XRD パターンを図 3 – 10、11 にそれぞれ示した。また、PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比を表 3 – 4 と図 3 – 12 に示した。

図 3 – 10 から、基板加熱温度 400°Cにおいては、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>以上でペロブスカイト相(200)の回折ピークが観察され、80mJ/cm<sup>2</sup>ではペロブスカイト相(200)の回折ピーク強度が大きくなると共に、(100)の回折ピークも観察された。100mJ/cm<sup>2</sup>以上でもペロブスカイト相(100)、(200)の回折ピークは観察されるものの、LEF の増加に伴い回折ピークはブロード化し、強度はむしろ減少した。そして、LEF ; 150 mJ/cm<sup>2</sup>ではペロブスカイト相の回折ピークは殆ど消失した。これは、薄膜表面においてアブレーションが起きているためと推定される。また、LEF ; 120 mJ/cm<sup>2</sup>において 2θ=45°付近に peak splitting が観察された。

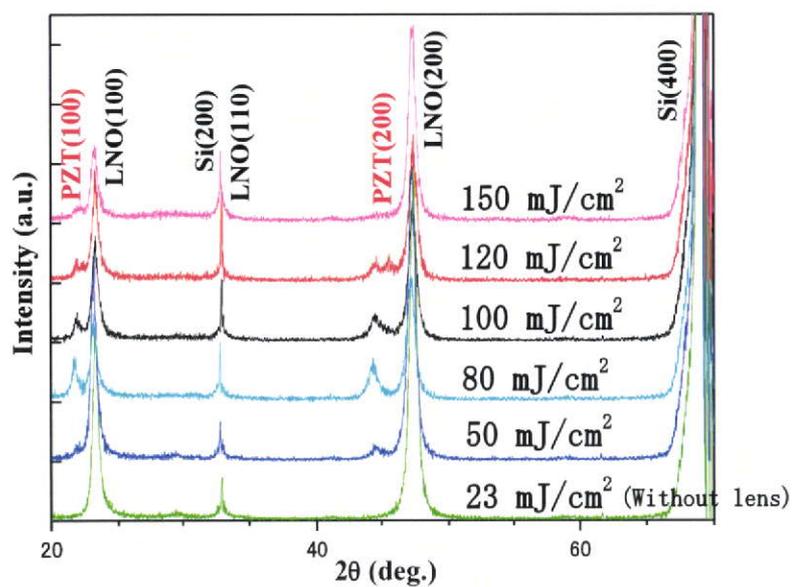


Fig. 3 – 10 XRD patterns for PZT thin films on a LNO/Si substrate at 400°C, with LEF of 23-150 mJ/cm<sup>2</sup>

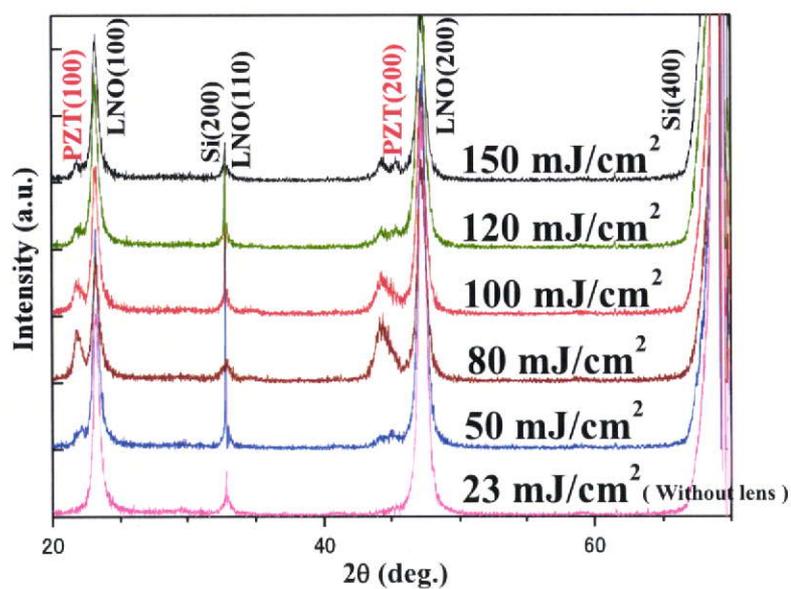


Fig. 3 – 11 XRD patterns for PZT thin films on a LNO/Si substrate at 300°C, with LEF of 23 - 150 mJ/cm<sup>2</sup>

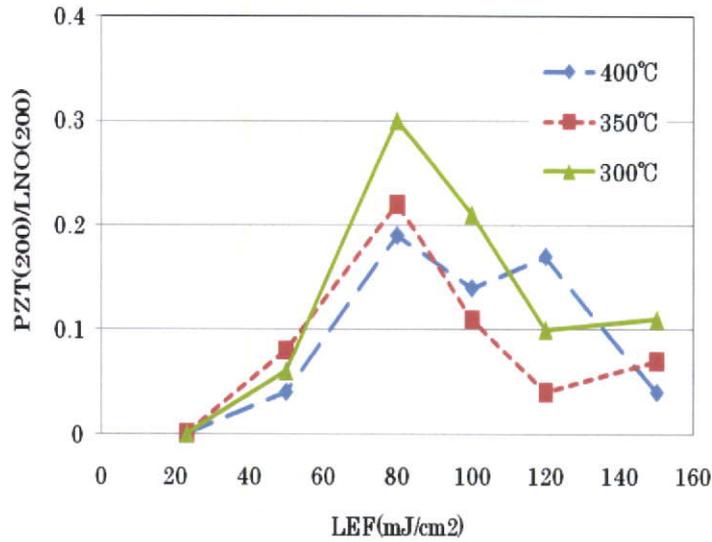


Fig. 3 - 12 PZT(200)/LNO(200) peak intensity ratio

Table 3 - 4 Ratio of PZT(200)/LNO(200) peak intensity

	23mJ/cm <sup>2</sup>	50mJ/cm <sup>2</sup>	80mJ/cm <sup>2</sup>	100mJ/cm <sup>2</sup>	120mJ/cm <sup>2</sup>	150mJ/cm <sup>2</sup>
400°C	0	0.04	0.19	0.14	0.17	0.04
350°C	0	0.08	0.22	0.06	0.04	0.07
300°C	0	0.06	0.30	0.21	0.10	0.11

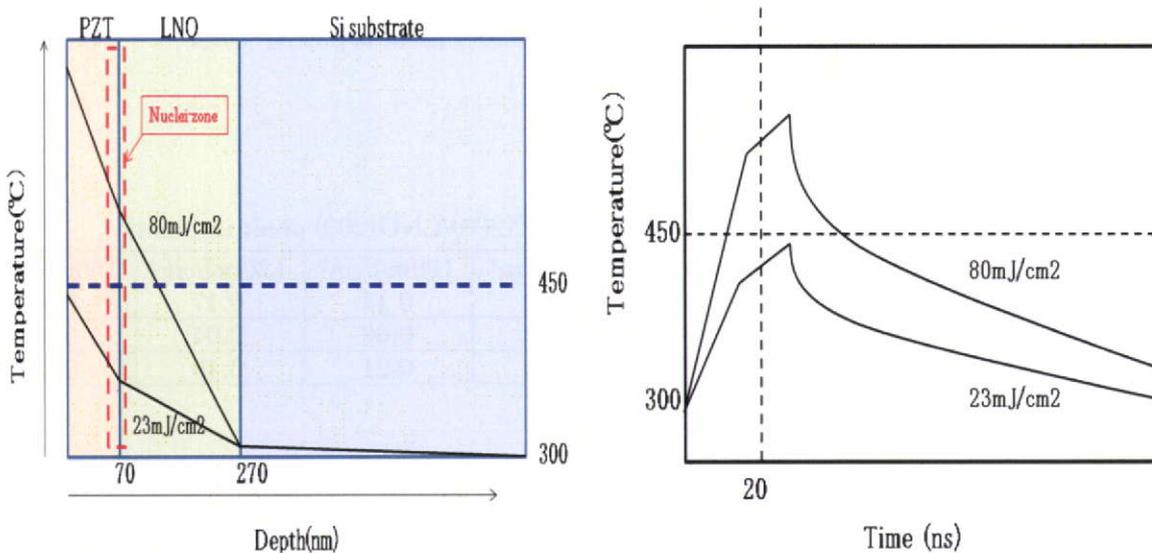
Zr/Ti 比=53/47 の MPB 組成付近の PZT 結晶系は、正方晶と菱面体晶が混ざり合った不安定な結晶相のため、ブロードなピークを示すことが知られている<sup>1)</sup>。2θ=45°付近の peak splitting は正方晶の特徴であるが、この peak splitting は、Zr 含有量が減少するほど、大きくなることが報告されている<sup>2)</sup>ことから、レーザー照射によって、Zr が優先的に飛散あるいは拡散している可能性が考えられる。この結晶相の変化については、3. 3. 4 で考察する。

また、基板加熱温度 300°C の場合も、PZT の回折ピークの変化は、400°C の場合とほぼ同様であった (図 3 - 11)。表 3 - 4、図 3 - 12 から、何れの基板温度でも、PZT(200)/LNO(200) の回折ピーク強度比は、LEF ; 23mJ/cm<sup>2</sup> ではゼロであるが、LEF の増加に伴い増加し、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> で極大となった。しかし、100mJ/cm<sup>2</sup> 以上では、LEF の増加に伴い回折ピーク強度比はほぼ単調に減少した。

以上から、PZT の結晶化に対して、LEF には最適値が存在し、その値は 80mJ/cm<sup>2</sup> と確認された。これ以上の LEF では、膜表面でのアブレーションなどが起こり、PZT 薄膜にダ

メージが与えられているものと推定される。Baldusらによって、LEF ;  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上では、BST 膜においてアブレーションの発生することが報告されている<sup>3-6)</sup>が、今回の傾向とも一致している。

上記で得られた結果を基に、推定される膜内の温度分布等を、図3-13に模式的に示した。図3-13に示すように、LEF が大きくなるほど、レーザー照射時の PZT 薄膜の表面温度及び PZT 下面温度は高くなると推定される。3.3.1から膜の温度が  $450^\circ\text{C}$  以上になると、結晶化の起こることが確認されたので、核生成の起点となる PZT 下面近傍の温度が、核生成に必要な  $450^\circ\text{C}$  (以上)に達している時間が長くなり、前駆体膜に与えるトータルエネルギー ( $\propto$  温度  $\times$  時間) を大きくすることができたと推定される。



(A) 照射直後膜厚方向

(B) PZT 下面温度の経時変化

図3-13 レーザアニール時の温度分布のイメージ  
 $300^\circ\text{C}$ 、LEF ;  $23\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$

### 3. 3. 3 基板温度による結晶相の変化 (LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> 一定)

LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>一定として、基板温度を室温から 300℃まで変化させたときの XRD パターンを図 3-14 に示した。また、PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比を図 3-15 に示した。

図 3-14 から、基板温度が室温 (基板加熱なし) においても、強度は小さいものの、ペロブスカイト相(100)、(200)の回折ピークが観察され、全ての基板温度で、ペロブスカイト相(100)、(200) の回折ピークが観察された。2θ=45°付近でのピークがブロードになっているが、正方晶と菱面体晶の混晶相に対応していると推定される。また、図 3-15 から、PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比は、室温から 200℃付近まで基板温度の上昇に伴い単調に増加した。

上記で得られた結果を基に、推定される膜内の温度分布を図 3-16 に模式的に示した。

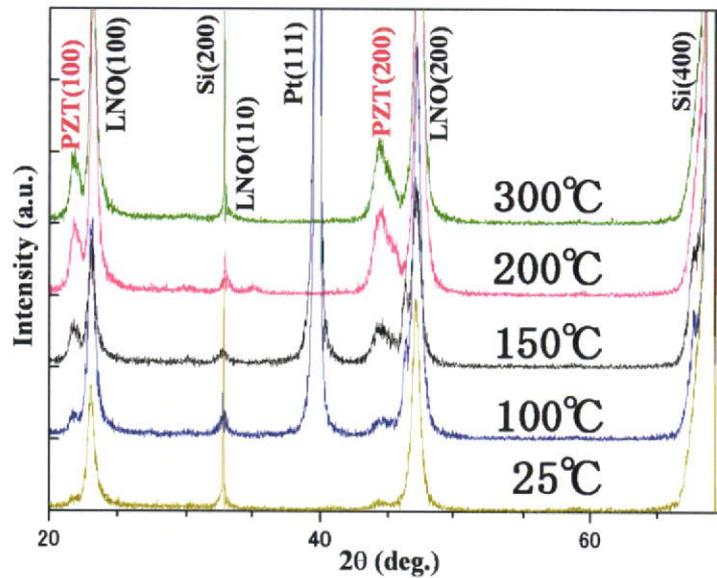


Fig. 3-14 XRD patterns for PZT thin films on a LNO/Si substrate at temperature ranging from room temperature to 300℃, with LEF of 80 mJ/cm<sup>2</sup>

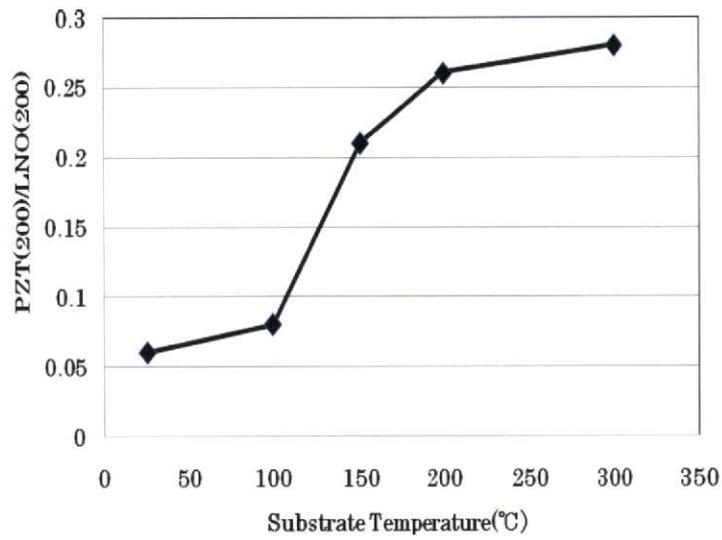
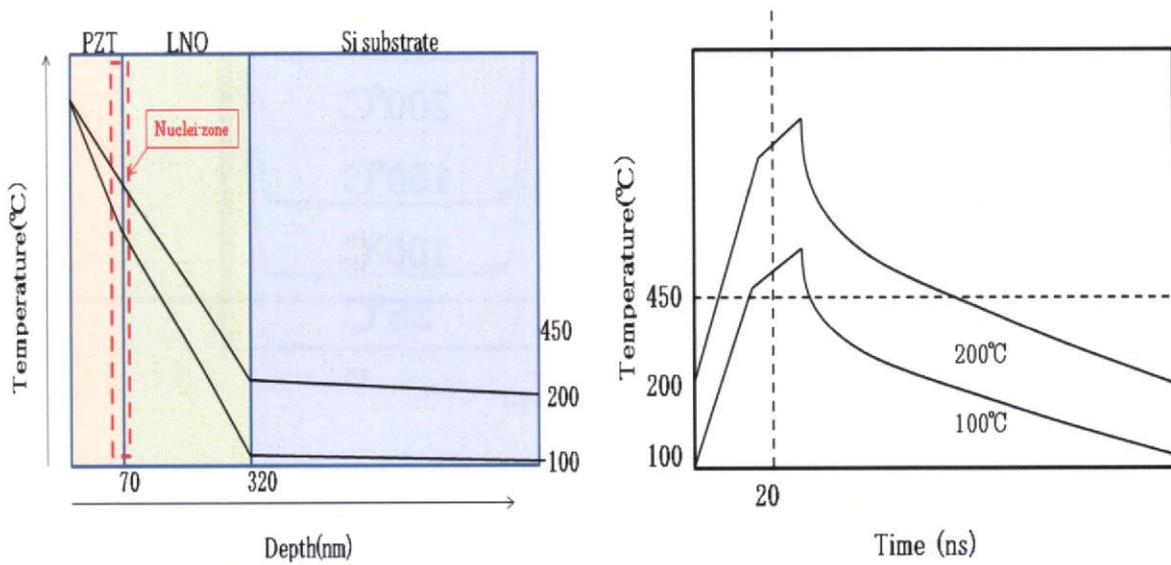


Fig. 3 - 15 PZT(200)/LNO(200) peak intensity ratio with LEF of 80 mJ/cm<sup>2</sup>



(A) 照射直後膜厚方向

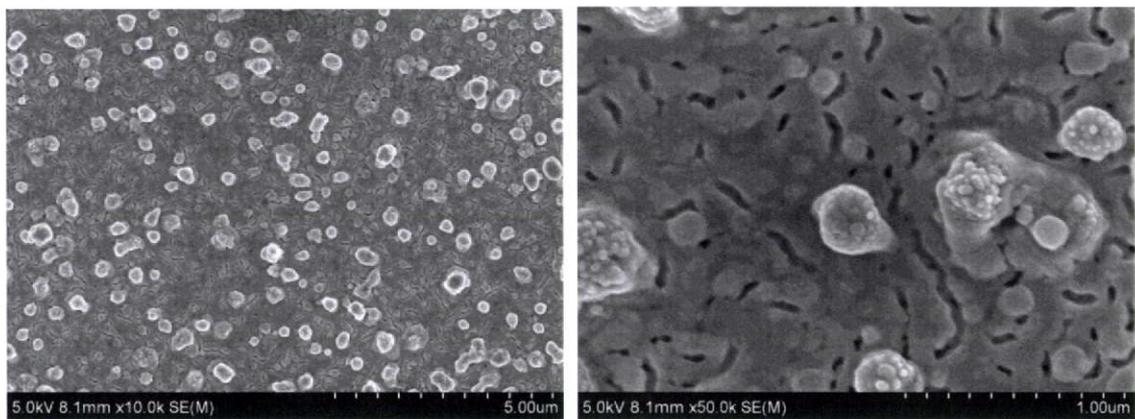
(B) PZT 下面温度の経時変化

図 3 - 16 レーザアニール時の温度分布のイメージ  
基板温度 ; 200°C、100°C

図3-16に示すように、基板温度が100°Cの場合でも、PZT膜の下面温度はレーザ照射直後に450°C以上に達しているが、その時間はごく短時間であると推定される。基板温度が200°Cの場合には、PZT膜の下面温度が450°C以上に達している時間がより長くなり、トータルのエネルギーを大きくできたと推定される。

### 3. 3. 4 基板温度による微構造の変化 (LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> 一定)

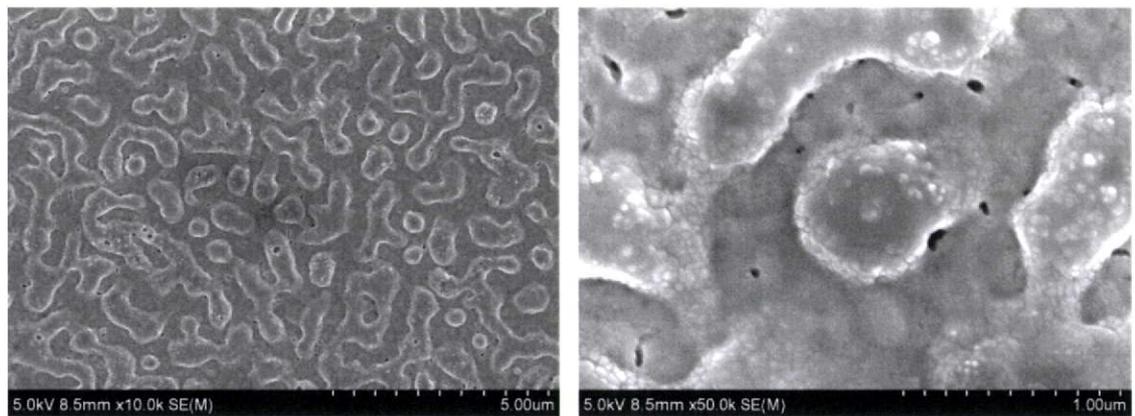
LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>一定で、基板温度が室温、150°C及び300°Cの場合のPZT/LNO積層膜の表面についてのFE-SEM像を図3-17~19に示した。



(a)

(b)

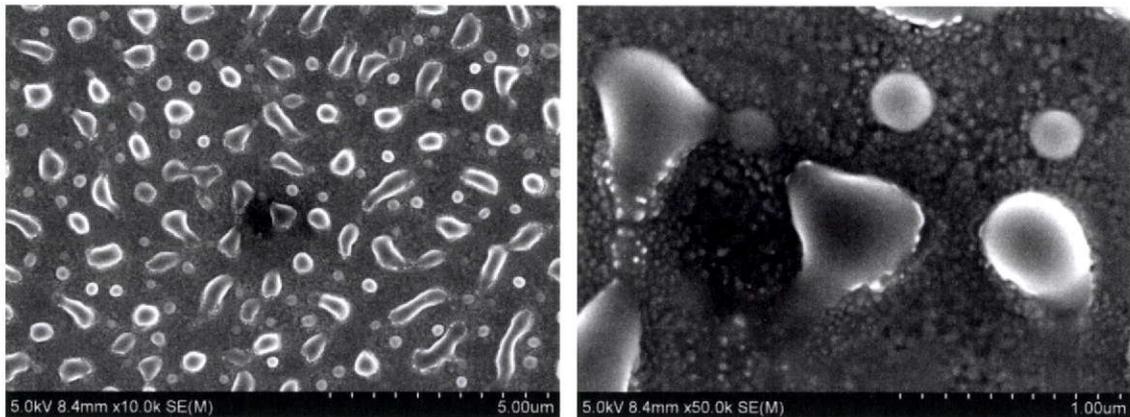
Fig. 3 - 17 SEM image of laser-treated PZT thin films at room temperature, with LEF of 80 mJ/cm<sup>2</sup>



(a)

(b)

Fig. 3 - 18 SEM image of laser-treated PZT thin films at 150°C, with LEF of 80 mJ/cm<sup>2</sup>



(a)

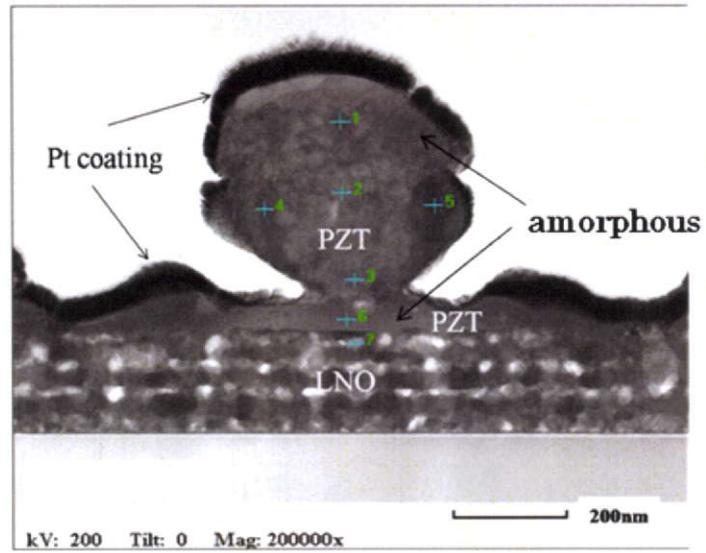
(b)

Fig. 3-19 SEM image of laser-treated PZT thin films at 300°C,  
with LEF of 80 mJ/cm<sup>2</sup>

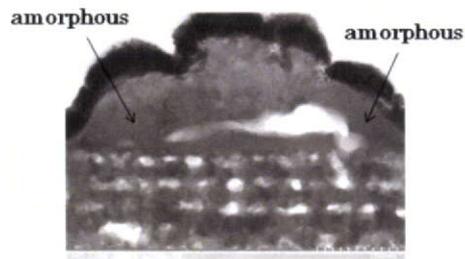
図3-17から、基板温度が室温の場合には、表面には粒径100~500nm程度の無数の粒子とクラックが観察された。また、粒子の表面には、更に粒径数10nm程度の微粒子が観察されたことから、粒径100~500nmの粒子は粒径数10nmの微粒子が凝集(凝結)したものであり、粒径数10nmの微粒子は結晶子であると推定される。図3-18から、基板温度150°Cでは、上記の粒子は合体して粒径0.5~1μm程度に成長すると共に、結晶子と粒子との粒界が不明瞭になっている。また、表面のクラックもほぼ消失している。図3-19から、基板温度300°Cでは、粒子は表面が平滑な液滴状になると共に、粒子表面の結晶子はほぼ消失した。基板温度の上昇に伴い、物質拡散が促進され、粒成長が起こっているものと推定される。

次に、室温アニール時の断面のSTEM像を図3-20に、図3-20(a)についてのEDXによる元素分析結果を表3-5、図3-21、22に示した。

図3-20から、室温では、幅500nm、高さ400nm程度のキノコ状の突起構造が形成され、LNO膜上の所々でPZT膜が欠落していることがわかる。また、PZT/LNO界面が明瞭に観察され、突起構造の中には、粒径20~30nm程度の微結晶が観察されたが、突起の表面及びLNO層の上(分析点6)には、最大厚み40nm程度のアモルファス層が形成されていることが分かった。このアモルファス層は、2、3、4で観察された表面アモルファス層と同様に、突起構造表面へレーザ光が照射されたことにより、形成されたものと推定される。



(a)



(b)

Fig. 3 – 20 TEM image of a cross-sectional part of a transverse section through the PZT/LNO interface of the films at room temperature, with LEF of 80 mJ/cm<sup>2</sup>

表 3 – 5 EDX 分析結果 (atm%)

PZT(53:47)

室温、LEF ; 80 mJ/cm<sup>2</sup>

分析点	Ti (K)	Pb (L)	Zr (K)	Zr/Ti 比	Pb/(Ti+Zr) 比	La (L)	Ni (K)	La/Ni 比
1	22.4	51.9	25.7	1.1	1.1	—	—	—
2	25	35.8	39.2	1.6	0.6	—	—	—
3	18.2	45.9	35.9	2.0	0.8	—	—	—
4	8.6	78.9	12.5	1.5	3.7	—	—	—
5	4.6	80.7	14.7	3.2	4.2	—	—	—
6	11.1	69.3	19.6	1.8	2.3	—	—	—
7	1.2	1.5	2.9	2.4	0.4	58.2	36.2	1.6

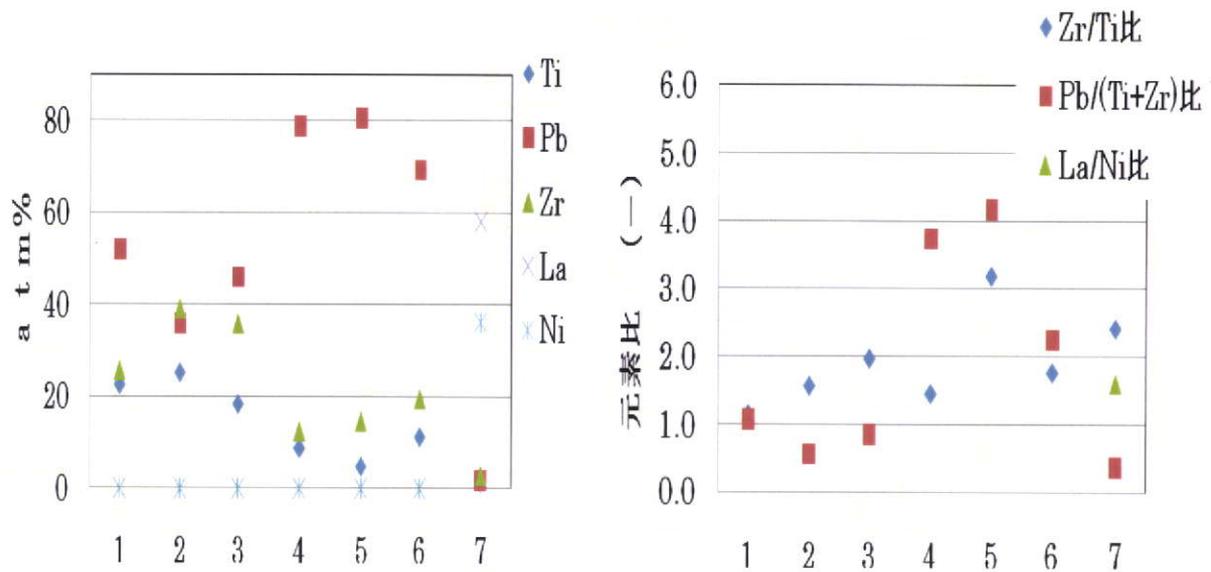


図3-21 PZT膜内及びPZT/LNO界面でのEDX分析結果 PZT(53:47)  
 室温、LEF ; 80 mJ/cm<sup>2</sup>  
 1 ~ 5 ; キコ状突起内部、6 ; LNO直上のアモルファス層、7 ; LNO

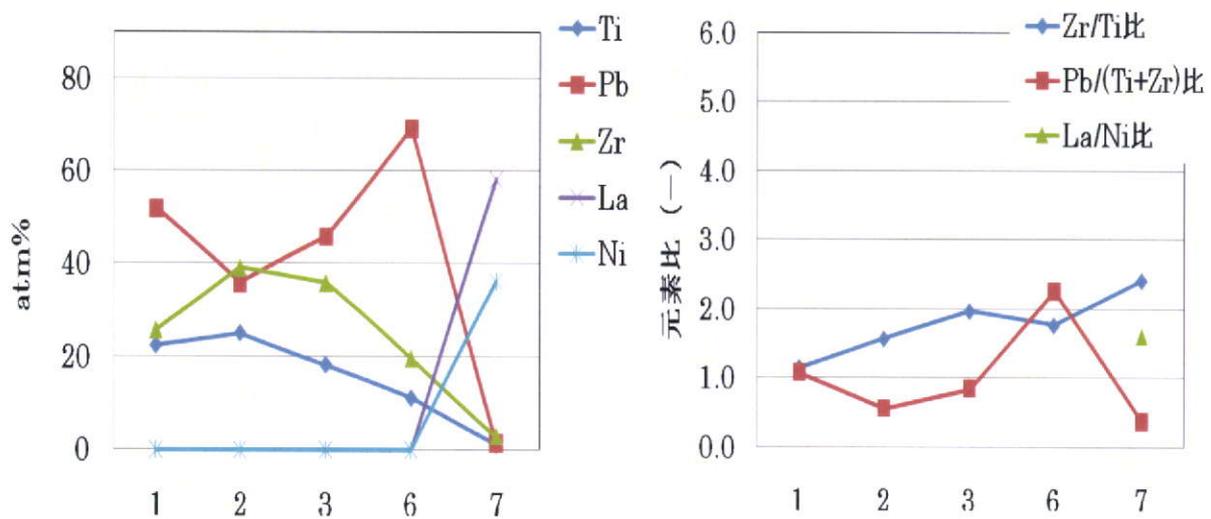


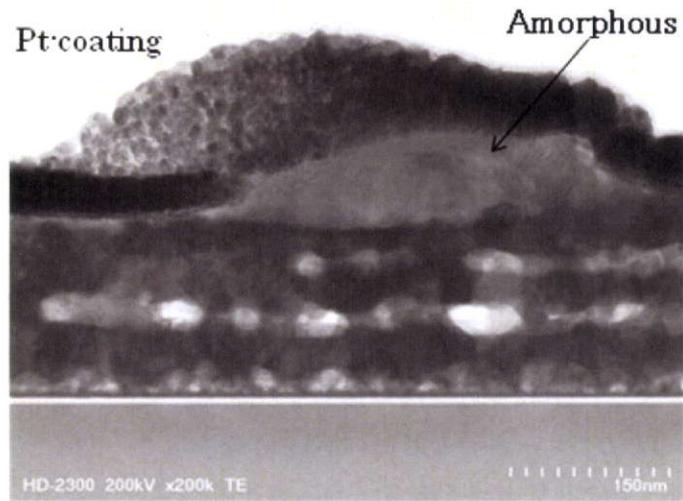
図3-22 PZT膜内及びPZT/LNO界面でのEDX分析結果 (膜厚方向)  
 室温、LEF ; 80 mJ/cm<sup>2</sup> PZT(53:47)

図3-21、22のEXDによる分析データから、PZT膜中（分析点1～6）では、LNOの構成元素は検出されていないが、LNO膜中の点7からPZT成分が検出されている。これは、上記のTEM像の解析結果でも記述したが、アブレーションによって薄くなったPZT膜の部分（分析点6周辺）にレーザ光が当たり、熱によってPZT成分の拡散が起こったか、あるいは、2、3、4でも述べたようにLNO膜内のナノポア部に拡散したものと推定される。また、分析点によって、 $Pb/(Ti+Zr)$ 比が0.6～4.2と大きくばらついている。レーザ照射によって、 $PbO$ の蒸発や拡散が起こったことが推定される。但し、 $PbO$ については、TEM観察用サンプル加工時の影響も考えられる。図3-22の膜厚方向の分布図から、表面からLNO膜へと向かって、 $Zr/Ti$ 比はほぼ単調増加の傾向を示した。

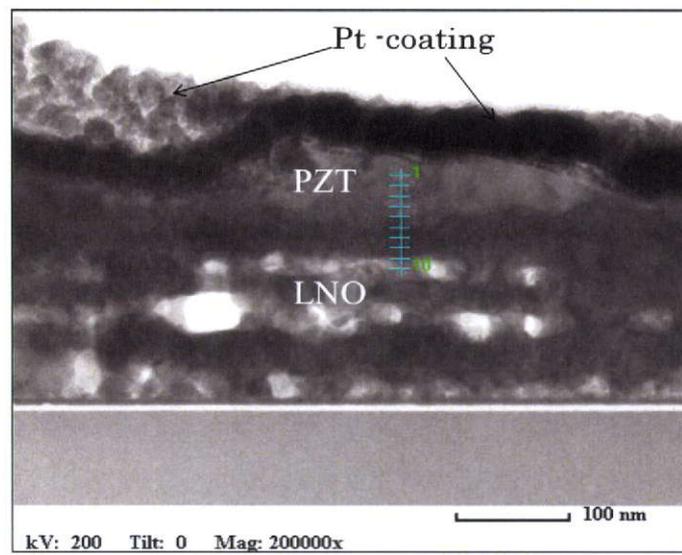
同様に、 $300^{\circ}C$ でのアニール時の断面のSTEM像を図3-23に、図3-23右図についてのEDXによる元素分析データを表3-6、図3-24に示した。

図3-23から、 $300^{\circ}C$ では、幅400nm、高さ100nm程度の突起構造が形成され、室温の場合ほどではないが、PZT膜厚は不均一になっている。膜の内部には、所々で粒径30～60nm程度の結晶が観察されるが、表面には厚さ20～30nm程度のアモルファス層が観察された。

また、表3-6、図3-24から、全ての分析点でPZTとLNOの両方の構成元素が検出された。レーザ照射によって相互拡散の起こっていることが確認された。また、分析点7から1に向かって、即ち、PZT膜の表面方向へ向かって、 $Pb/(Ti+Zr)$ 比が1.3から0.1へとほぼ単調に減少していることが分かる。同様に、 $Zr/Ti$ 比については、PZT膜の表面方向へ向かって、ほぼ単調に増加していることが分かる。室温でのPZT膜の突起構造中央部の分析点2（図3-22）での $Zr/Ti$ 比；1.6と比較すると、点1～4でははるかに大きな $Zr/Ti$ 比となっていることから、 $300^{\circ}C$ において、広範囲で元素拡散の起こっていることが確認された。各元素の拡散のし易さは、 $Zr > Pb > Ti$ の順番である。PZT膜とLNO膜との間で、厚み方向全体で相互拡散が起こっていることから、パルス照射直後にはPZT膜全体がほぼ熔融状態になっていることが推定された。



(A)



(B)

Fig 3 – 23 TEM image of a cross-sectional part of a transverse section through the PZT/LNO interface of the films at 300°C, with LEF of 80 mJ/cm<sup>2</sup>

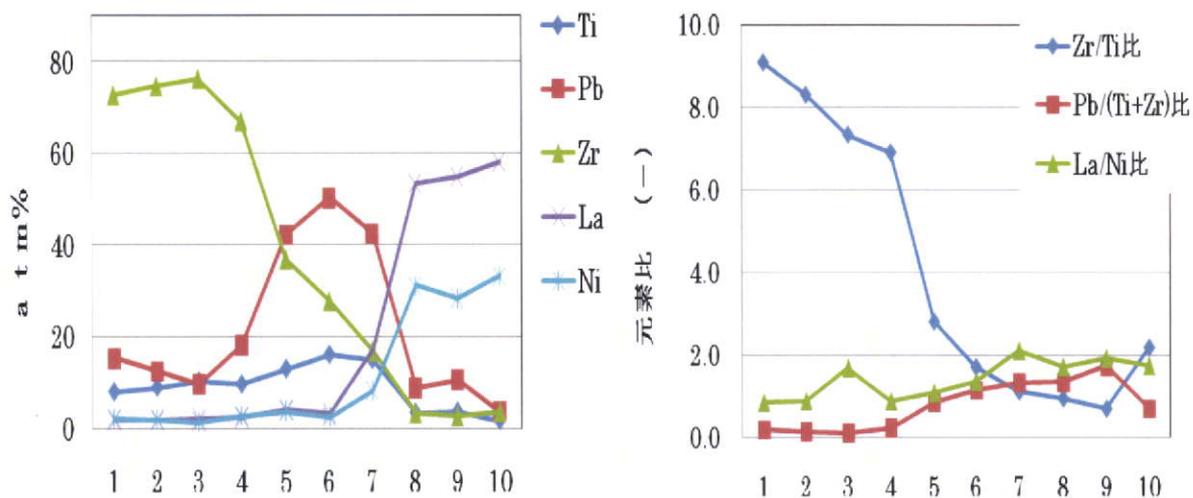


図3-24 PZT膜内及びPZT/LNO界面でのEDX分析結果  
300°C、LEF ; 80 mJ/cm<sup>2</sup> PZT(53:47)

表3-6 EDX分析結果 (atm%) PZT(53:47)  
at 300°C, LEF ; 80 mJ/cm<sup>2</sup>

分析点	Ti (K)	Pb (L)	Zr (K)	Zr/Ti 比	Pb/(Ti+Zr) 比	La (L)	Ni (K)	La/Ni 比
1	8.0	15.4	72.7	9.1	0.2	1.8	2.1	0.9
2	9.0	12.5	74.7	8.3	0.1	1.8	2.0	0.9
3	10.4	9.8	76.3	7.3	0.1	2.2	1.3	1.7
4	9.7	18.2	67.0	6.9	0.2	2.4	2.7	0.9
5	13.1	42.3	36.8	2.8	0.8	4.1	3.7	1.1
6	16.2	50.4	27.7	1.7	1.1	3.3	2.4	1.4
7	15.1	42.6	16.8	1.1	1.3	17.3	8.2	2.1
8	3.4	8.9	3.2	0.9	1.3	53.4	31.1	1.7
9	3.6	10.6	2.5	0.7	1.7	54.9	28.4	1.9
10	1.6	3.6	3.5	2.2	0.7	58.1	33.2	1.8

Baldus 等により、pre-anneal 温度が 350°C 以下の場合には、CSD 法前駆体膜中に有機物が残留するために、レーザ照射時に、有機物の急激な脱離（即ち、アブレーション）により液滴状の組織やクラックの発生することが報告されている<sup>3-6)</sup>。今回の実験においては、300°C 以下でのレーザアニール時には、pre-anneal も同じ温度で行っているために、前駆体膜中の残留有機物の除去が不十分となり、レーザ照射時に有機物のアブレーションが起こったものと推定される。図 3-25 にアブレーション時の状態を模式的に示した。アブレーションによって突起構造などが形成され、その突起構造にレーザが照射されると、突起構造の表面に熔融層（アモルファス層）が形成されたものと推定される。

従って、突起構造やクラックなどを防止し、均一な結晶化膜を得るためには pre-anneal 条件の適正化により、前駆体膜中の有機物を減らす必要があると考える。

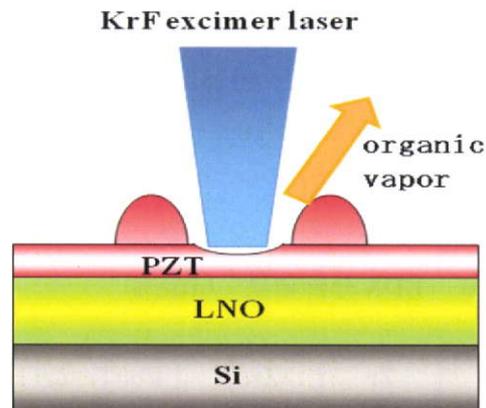


図 3-25 レーザ照射時のアブレーションのイメージ

以上から、基板温度が 300°C 以下、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> でレーザアニールを行った場合には、PZT の膜厚が不均一になっていることが分かった。特に室温では、幅 500nm、高さ 400nm 程度のキノコ状の突起構造が形成され、LNO 膜上の所々で PZT 膜が欠落していることが確認された。突起構造の中には、φ 20~30nm 程度の微結晶が観察されたが、突起の表面及び LNO 膜の直上には、最大厚み 40nm 程度のアモルファス層の形成されていることが分かった。また、LNO 膜の一部から PZT 成分が検出されたが、PZT 膜中からは、LNO 成分は検出されなかった。上記突起構造は、pre-anneal 時の温度が低いために、前駆体膜中の残留有機物量が多くなり、レーザアニール時の有機物のアブレーションにより、形成されていると推定された。一方、基板温度 300°C では、膜内部には、φ 30~60nm 程度の結晶が観察され、表面には厚さ 20nm 程度のアモルファス層が観察された。また、PZT 膜と LNO 膜との間で、厚み方向全体で相互拡散が起こっており、PZT 膜の表面方向に向かって

Zr の濃縮及び Pb の減少が起こっていることが確認された。レーザ照射直後には、PZT 膜の多くの部分が熔融状態となっていると推定された。熔融あるいはアブレーションにより、表面には Zr-rich のアモルファス層が形成され、PZT 膜下面側には Ti-rich の正方晶相が形成されていると推定される。この時の膜厚方向の温度分布を模式的に図 3-26 に示した。

また、パルス照射毎の膜内温度の経時変化の模式図を図 3-27 に示した。

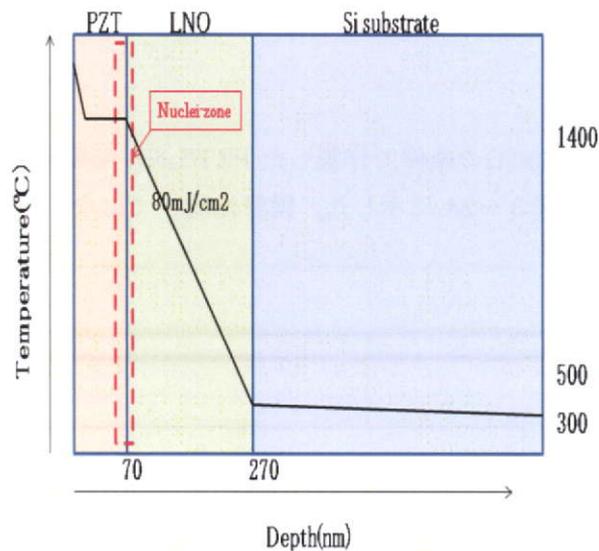


図 3-26 LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> 温度分布イメージ、パルス照射直後

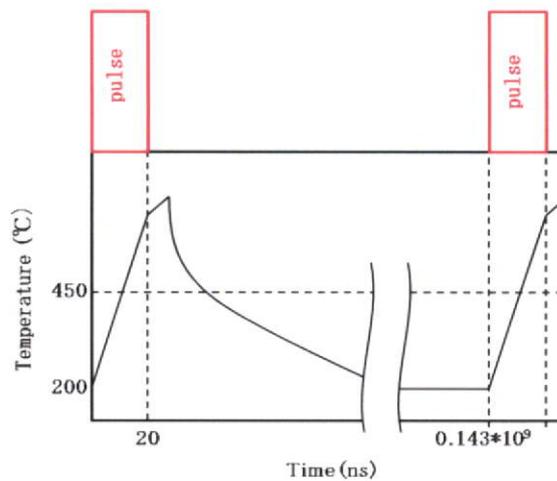


図 3-27 パルス照射毎の膜内温度の経時変化イメージ

1パルスが照射される20nsecの間に、PZT膜表面近傍から熱が供給され、膜内の温度は急激に上昇する。パルス照射直後から熱伝導によって冷却が起こる。エキシマレーザの発振周波数は7Hzなので、0.143sec（即ち、 $0.143 \times 10^9$ nsec）間隔で照射されることになる。この間隔は20nsecに比べて十分長いので、その間に膜内の温度はほぼ基板温度近傍まで冷却されると推定される。従って、パルス照射毎に、PZT膜内においては、急加熱と急冷が繰り返されることになる。特に熔融部分では、パルス照射毎に熔融と固化が繰り返されるので、例えば、複数回のパルスが照射されても、結晶化は1パルス分しか進まないと推定される<sup>6)</sup>。

### 3. 3. 5 誘電特性

LEF ;  $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $300^\circ\text{C}$ の条件で作製したPZT/LNO積層膜の複素誘電率の周波数依存性（1k~100kHz）を図3-28に示した。膜厚は均一ではないので、想定膜厚(70nm)を用いて算出した。

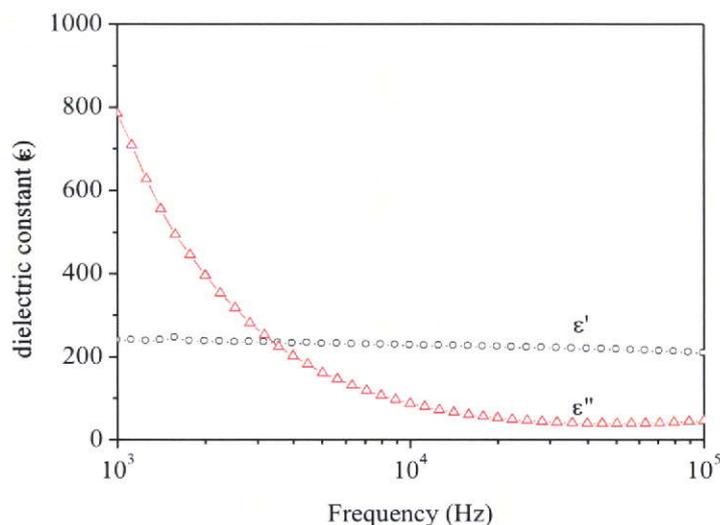


Fig. 3-28 Dielectric constants of the PZT/LNO thin film capacitors annealed at  $300^\circ\text{C}$ , LEF ;  $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ , PZT(70nm)

図3-28から、1kHzでの $\epsilon'$ は250程度あるが、誘電損失 ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ) は320%あり、絶縁性が悪い。3. 3. 4でも記述したように、クラックなどの欠陥構造が存在しており、絶縁性が悪くなったと推定される。

### 3. 4 本章のまとめ

LNO 結晶膜をコートした Si 基板上に CSD 法 PZT(53:47)前駆体薄膜を形成し、レーザーアニール時の LEF による PZT 前駆体薄膜の結晶化への影響を調査した。

- ・ PZT 前駆体薄膜は、450°C以上の RTA (30 分) のみによって結晶化することが確認できた。一方、400°C以下では、RTA(45 分)でも、結晶化しないことが確認された。
- ・ PZT の結晶化に対して、LEF には最適値が存在し、その値は 80mJ/cm<sup>2</sup>と確認された。これ以上の LEF では、表面でのアブレーションなどが起こり、PZT 薄膜にダメージが与えられているものと推定された。
- ・ LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> 一定として、基板温度 200°C付近においてペロブスカイト相の回折ピークは最大となった。また、強度は小さいものの、基板加熱なしでも、回折ピークが確認された。
- ・ LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>、室温では、幅 500nm、高さ 400nm 程度のキノコ状の突起構造が形成され、LNO 膜上の所々で PZT 膜の欠落していることが確認された。φ 20~30nm 程度の微結晶が観察されたが、突起の表面及び LNO 膜の直上には、最大厚み 40nm 程度のアモルファス層が観察された。また、LNO 膜の一部から PZT 成分が検出されたが、PZT 膜中からは、LNO 成分は検出されなかった。
- ・ 上記突起構造は、pre-anneal 時の温度が低いために、前駆体膜中の残留有機物量が多くなり、レーザーアニール時に有機物の急激な脱離 (アブレーション) により、形成されていると推定された。
- ・ LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>、300°Cでは、幅 400nm、高さ 100nm 程度の突起構造が形成され、室温の場合ほどではないが、PZT 膜厚は不均一になっていた。φ 30~60nm 程度の結晶が観察され、表面には厚さ 20nm 程度のアモルファス層が観察された。また、PZT 膜と LNO 膜との間で、厚み方向全体で相互拡散が起こっており、PZT 膜の表面方向に向かって、Zr の濃縮及び Pb の減少の起こっていることが確認された。このことから、レーザー照射時には、PZT 膜全体が溶融していることが推定された。
- ・ LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>、基板温度 300°Cでレーザーアニールを行った PZT/LNO 積層膜の比誘電率は約 250 であったが、誘電損失が大きいことから、絶縁性は悪かった。

以上から、LEF の適正化により、室温でも PZT の結晶化の起こることが確認されたが、結晶性を改善するためには、突起構造やクラックなどを防止することが重要と考えられる。突起構造やクラックなどを防止するためには、レーザーアニール時の前駆体膜中の有機物を減らす必要があると考える。

第 4 章では、pre-anneal として低 LEF でのレーザー照射を行い、前駆体膜中の有機物を減らすと共に、LEF の適正化によりアモルファス層の低減を検討した。

### 3. 5 文献

- 1) 山口喬、柳田博明 ほか：エレクトロセラミックス、技報堂、第4章（1984）
- 2) G. Yi, Z. Wu, M. Sayer : J. Appl. Phys., 64, 2717 (1988)
- 3) O. Baludus, W. Krasser, S. Hoffmann, R. Waser, E. Kreutz : Integr. Ferroelectrics, 30, 129 (2000)
- 4) S. Halder, U. Boettger, T. Schneller, R. Waser, O. Baldus, P. Jacobs, M. Wehner : Mater. Sci. and Engin., B133, 235 (2006)
- 5) O. Baldus, R. Waser : J. Euro. Ceram. Soc., 24, 3013(2004)
- 6) O. Baldus, R. Waser : Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process., 80, 1553 (2005)

## 第4章 レーザアニール法によるCSD法PZT薄膜の低温結晶化のためのプロセスパラメータ制御

### 4.1 はじめに

#### 4.1.1 本章の目的

本章では、プレアニールとして、低LEFのレーザ照射を行い、光過程により前駆体膜中の有機物を減らすことを検討した。また、LEF、PZT膜厚及びLNO膜厚などのプロセスパラメータの適正化により、さらなる低温結晶化を検討した。

KrFエキシマレーザの光子エネルギーは、114kcal/molであり、炭素原子の単結合エネルギー（80kcal/mol程度、図4-1）より大きいことから、有機物の分解が可能であると推定される。

また、PZT膜厚の制御によって、熱容量の制御を行い、PZT膜厚方向の温度分布の制御により溶解深さの制御を試みた（図4-2）。LNO膜厚の制御によって、熱伝導性の制御を行い、PZT膜厚方向の温度分布の制御を試みた。更に、PZT膜厚、LNO膜厚及びLEFの最適な組み合わせを検討した。

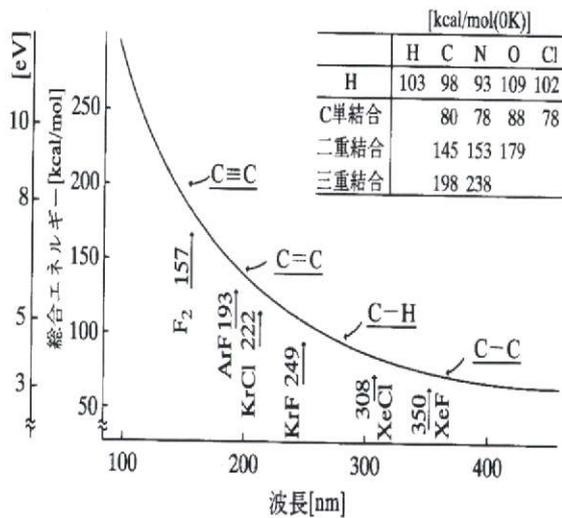


図4-1 化学結合エネルギーとレーザ波長との関係<sup>1)</sup>

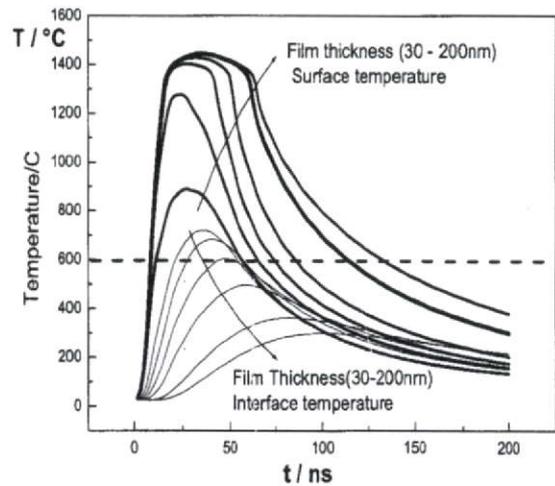


図4-2 膜厚による表面/下面温度の経時変化の例<sup>2)</sup>

#### 4. 2 実験方法

##### 4. 2. 1 LNO 薄膜の調製方法

基板、LNO 薄膜の調製方法は、3. 2. 1 及び 3. 2. 2 と共通である。スピンドコーティング～RTA 処理のプロセスを 4、8、12 回繰り返すことで所定の膜厚(200、400、600nm)とした。

##### 4. 2. 2 PZT 薄膜の調製方法

###### I) PZT 前駆体溶液の調製方法

前駆体溶液の調製方法は、3. 2. 3 と共通である。溶液組成は  $\text{Pb} : \text{Zr} : \text{Ti} = 120 : 53 : 47$  で、全金属陽イオンの濃度で 0.4M の前駆体溶液を調製した。

###### II) PZT 薄膜の調製方法

PZT 薄膜の調製方法のフローチャートを図 4-3 に示す。

予め結晶化した LNO 薄膜 (3. 2. 2 参照) 上に PZT 前駆体溶液を数滴滴下し、スピンドコーティング法(2500rpm、30s)により塗布した。150°C で 10 分間乾燥し、1 層当たりの狙い膜厚は 100nm である。

ホットプレート上で所定温度 (200°C) に加熱しながら、所定の LEF (20 あるいは 30mJ/cm<sup>2</sup>) で 1 回目のレーザアニールを 10 分間行ない、前駆体薄膜中の有機物の除去を行った。以上のプロセスを 1～4 回繰り返すことによって、所定の膜厚 (100～400nm) を得た。その後、ホットプレート上で所定温度 (200°C) に加熱しながら、所定の LEF (40～80mJ/cm<sup>2</sup>) で 2 回目のレーザアニールを 15 分間行なった。その他のレーザ照射条件は 3. 2. 3 と共通である。

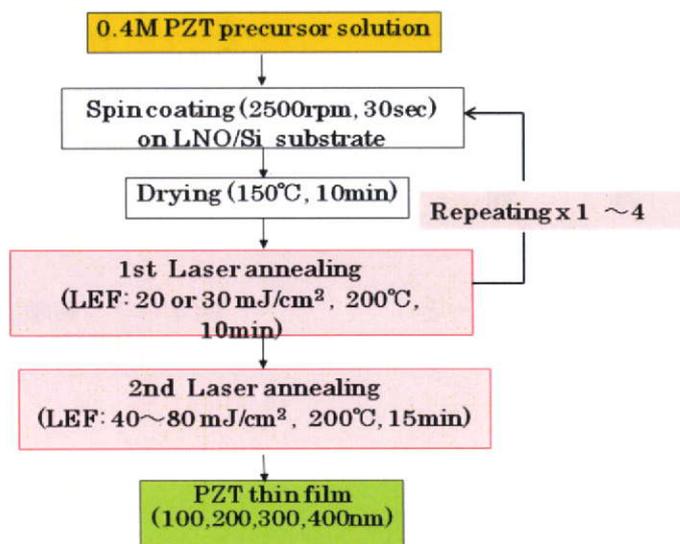


Fig. 4 - 3 Flow chart for PZT thin film process by CSD with laser annealing

なお、本章の実験では照射面内でのエネルギー密度分布の均一化と照射面積の拡大 (1.5cm x 1.0cm) のために、自動ステージを用いた (図4-4)。平均滞留時間から、15分間での平均照射パルス数は 1,800 相当と計算された。

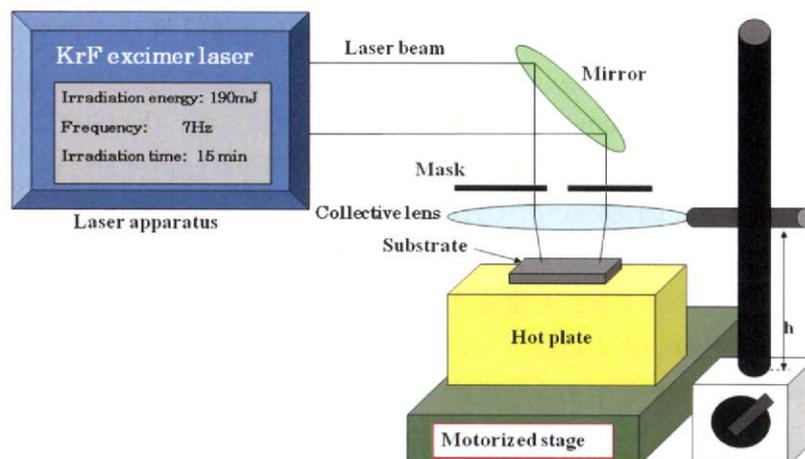


Fig. 4-4 Schematic illustration of the laser annealing apparatus

#### 4. 2. 3 評価方法

##### ①結晶相の同定

薄膜の結晶相を XRD (RINT2200: 理学電気株式会社)により調べた。

測定条件: X線源: CuK $\alpha$  印加電圧: 40kV

電流: 20mA 走査速度: 4deg(2 $\theta$ )/min

ステップ角度: 0.02deg

##### ②微構造観察

電界放射型走査電子顕微鏡(Field Emission SEM; FE-SEM、JSM-6320F、日本電子)により、PZT 薄膜の表面の微構造を観察した。

##### ③誘電特性

LCR メーター (HP4194A、日本ヒューレット・パカード) を使用して、PZT 薄膜の誘電率の測定を行なった。積層膜に Pt スパッタを行い上部電極とした。

測定条件: 周波数: 100Hz~1MHz

印加電圧: AC 0V~ $\pm$ 20V

温度: 室温

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 1st レーザアニール条件による残留有機物及び表面微構造の変化

図4-5に1stアニールを行ったPZT薄膜のFT-IRスペクトルを示す。比較のために、150°C、10minの乾燥を行った場合のスペクトルを(A)に、電気炉中420°C、10minのプレアニールをおこなった場合のスペクトルを(E)に、水銀ランプ(UV-QOL25SYアイグラフィックス、主波長185nm&254nm)でUV光を10min、30min照射した場合のスペクトルを(B)、(C)にそれぞれ示した。

(A)乾燥後では、1500cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークが観察され、(E)420°C、10minのプレアニール後には、これらのピークはほぼなくなっている。1500cm<sup>-1</sup>付近には、-COO<sup>-</sup>: 1400cm<sup>-1</sup>、1550cm<sup>-1</sup>、-CH<sub>2</sub>-: 1470cm<sup>-1</sup>、-CH<sub>3</sub>: 1380cm<sup>-1</sup>の吸収ピークがあることが報告されている<sup>3,4)</sup>。このことから、(D)LEF; 30mJ/cm<sup>2</sup>、10minのレーザアニールによって、前駆体膜中の有機物はほぼ除去できたと推定される。これに対して、(B)、(C)水銀ランプの照射では、上記のピークは幾分小さくはなっているものの、明確に観察されることから、トータルの照射エネルギーが不十分であると推定される。なお、LEF; 20mJ/cm<sup>2</sup>、10minのレーザアニール後のIRスペクトルもLEF; 30mJ/cm<sup>2</sup>の場合とほぼ同様であり、有機物の除去が来していると推定された。

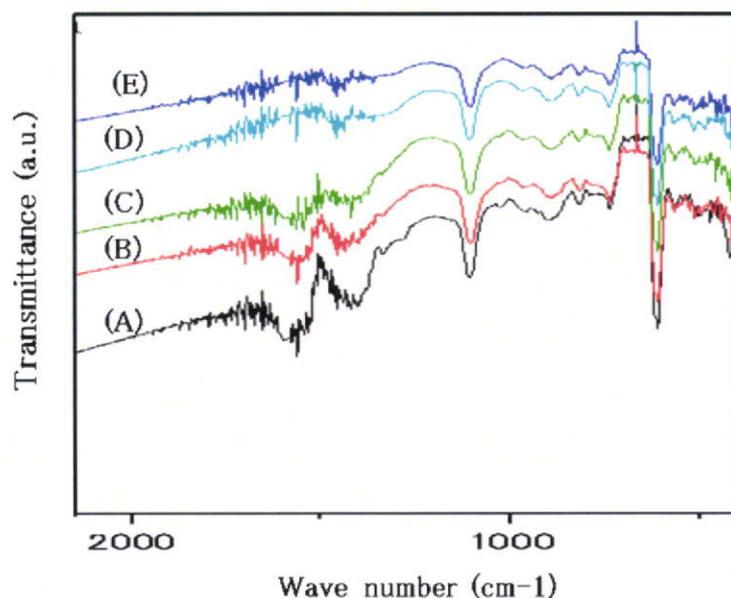
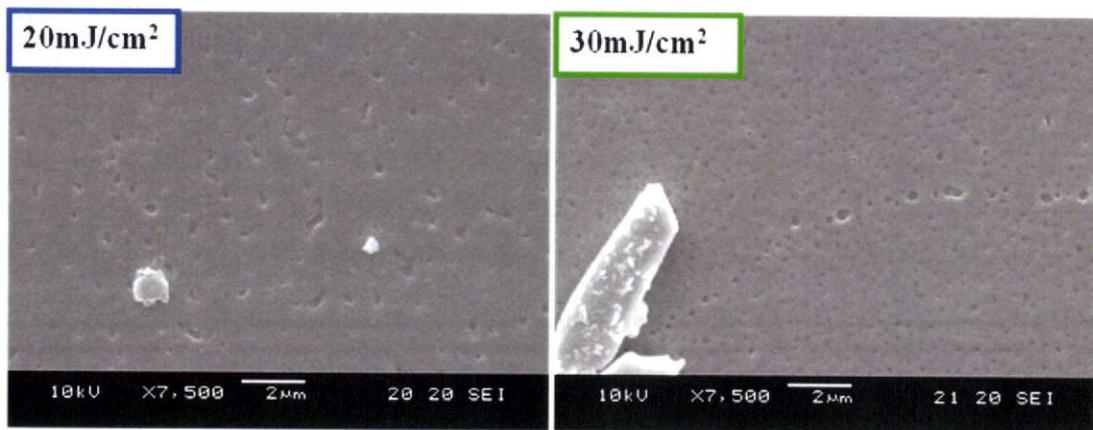


図4-5 PZT薄膜のFTIR透過スペクトル

- (A)乾燥 150°C、10min、(B)水銀ランプ照射 10min、(C)水銀ランプ照射 30min  
(D)レーザアニール LEF; 30mJ/cm<sup>2</sup>、200°C、10min  
(E)プレアニール 420°C、10min

次に、図4-6に1st レーザアニールを行ったPZT薄膜の表面SEM像を示す。低LEFであれば、レーザ照射によっても、有機物のアブレーションは起こっていないことが確認された。

以上から、 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ あるいは $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ の低LEFのレーザ照射により、 $200^\circ\text{C}$ で前駆体膜厚中の有機物の除去が可能であり、かつ、アブレーションも抑制できることが確認された。



(A)

(B)

図4-6 1st レーザアニール後のPZT薄膜の表面SEM像  $200^\circ\text{C}$

#### 4. 3. 2 PZT膜厚による微構造及び結晶相の変化

LEF;  $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ で1st レーザアニールを行った後に、結晶化のために、LEF;  $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ あるいは $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ での2nd レーザアニールを行った。PZT膜厚毎のPZT膜表面のSEM像を、図4-7~10にそれぞれ示した。

LEF;  $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ でレーザ照射した場合には、膜厚100nmでは明らかにポアが観察される(図4-7A)。膜厚の増加に伴い表面のポアは次第に小さくなったが、最大の400nm厚でも表面に微小なポアが残存している(図4-8D)。一方、LEF;  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ の場合、膜厚100nmではやはりポアが観察される(図4-9A)が、膜厚200nm以上では、ほぼ表面のポアは観察されない(図4-9、10)。

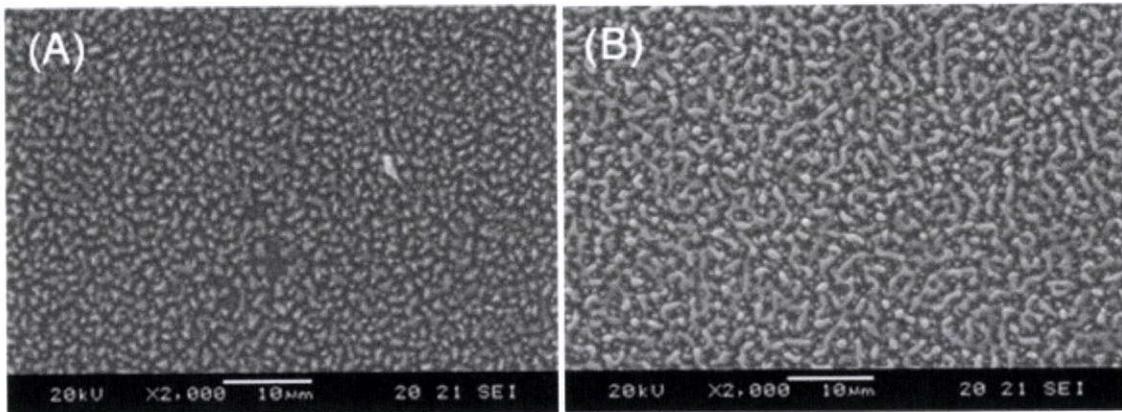


図4-7 2ndアニール後の膜厚毎のPZT薄膜の表面SEM像  
LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>、200°C、LNO(200nm)  
(A) PZT(100nm)、(B) PZT(200nm)

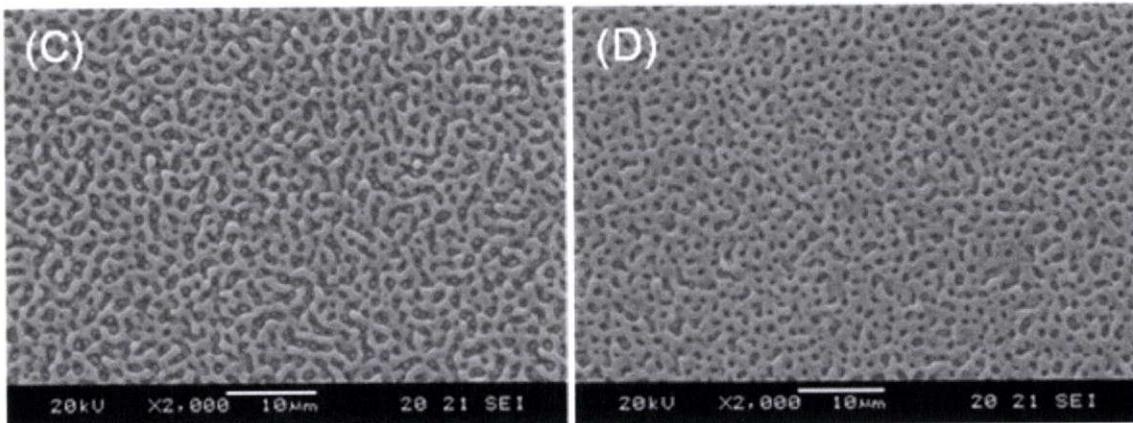


図4-8 2ndアニール後の膜厚毎のPZT薄膜の表面SEM像  
LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>、200°C、LNO(200nm)  
(C) PZT(300nm)、(D) PZT(400nm)

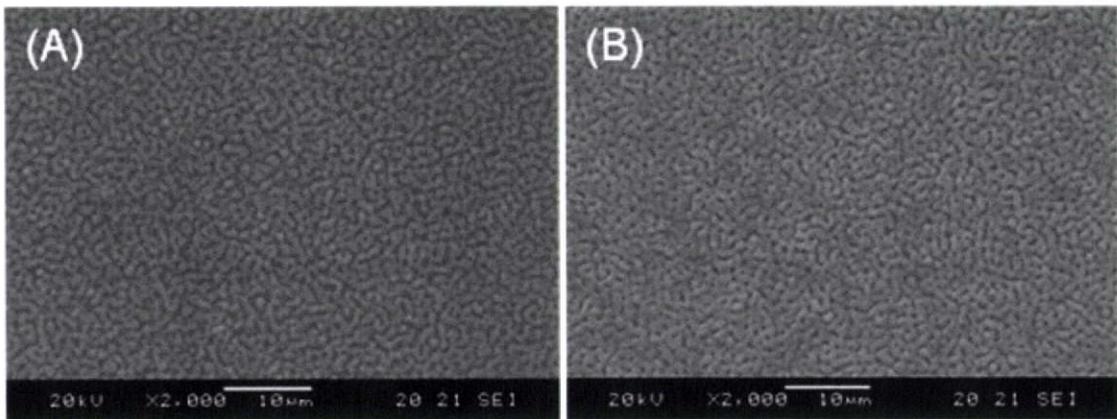


図4-9 2ndアニール後の膜厚毎のPZT薄膜の表面SEM像  
LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>、200°C、LNO(200nm)  
(A) PZT(100nm)、(B) PZT(200nm)

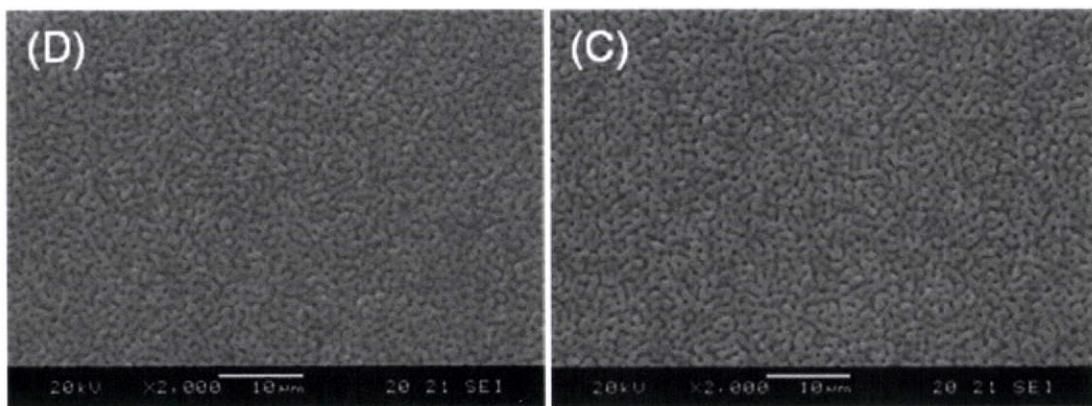
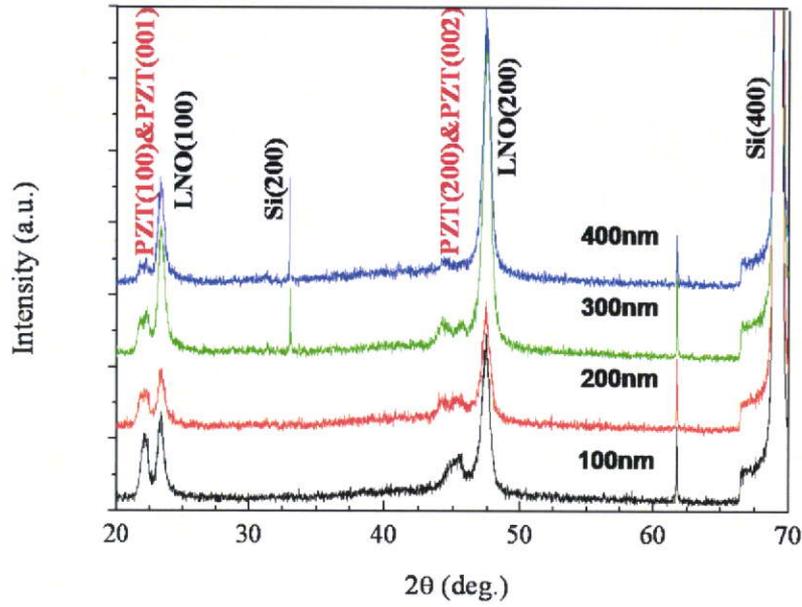
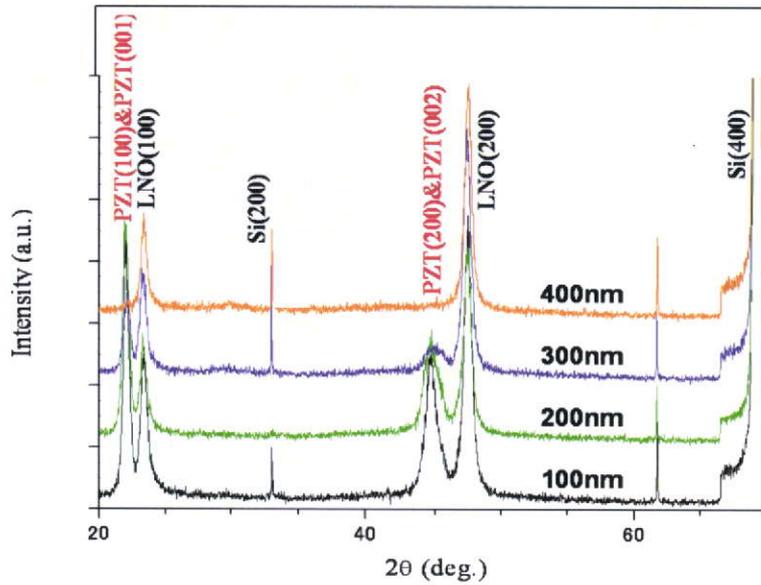


図4-10 2ndアニール後の膜厚毎のPZT薄膜の表面SEM像  
LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>、200°C、LNO(200nm)  
(C) PZT(300nm)、(D) PZT(400nm)

次に、このときの XRD パターンを図 4-11 に示した。また、PZT(200)/LNO(200)の回折ピーク強度比を図 4-12 に示した。



(A) LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>



(B) LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>

図 4-11 PZT 膜厚による XRD パターンの変化  
PZT(100~400nm)/LNO(200nm)、200°C

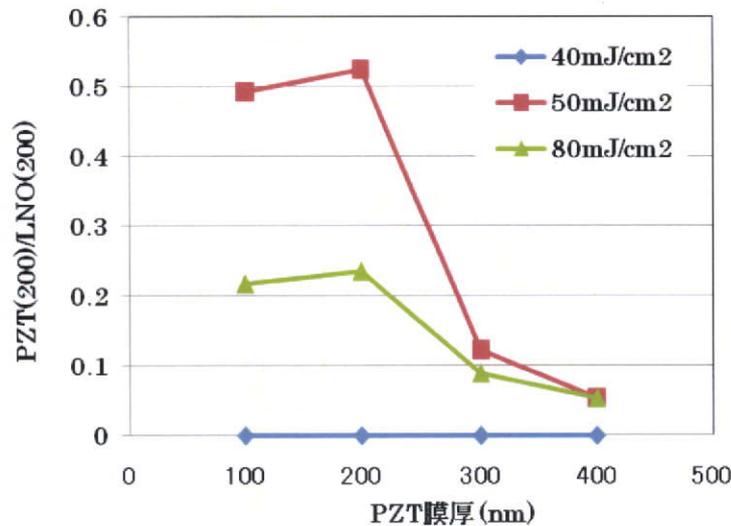
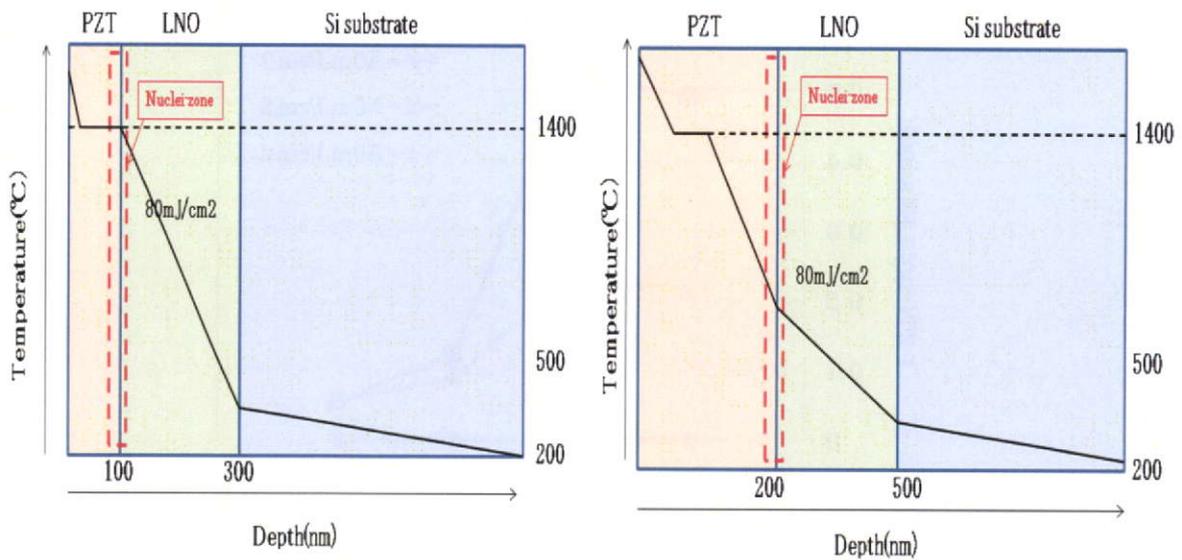


図4-12 PZT膜厚によるPZT(200)/LNO(200)回折ピーク比の変化  
LEF ; 40~80mJ/cm<sup>2</sup>、200°C、LNO(200nm)

LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>の場合、PZT膜厚100nmでは顕著ではないが、同200、300nmでは、 $2\theta=45^\circ$ 付近に peak splitting が観察される (図4-11(A))。PZT膜厚の増加に伴い、断熱性が高くなり、表面温度の上昇により表面溶融層の厚みが大きくなり、組成バラツキが大きくなったものと推定される。 $2\theta=45^\circ$ 付近の peak splitting は正方晶の特徴であり、Zr含有量が減少するほど、大きくなることが報告されている<sup>5)</sup>。3.3.4でも述べたが、PZT膜が溶融した場合には、膜厚方向で、Zr/Ti比の大きなばらつきが観察されたことと対応していると推定される。即ち、表面にはZr-richのアモルファス層が形成され、PZT下面側にはTi-richの正方晶相が形成されていると推定される。一方、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>の場合に、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>の場合のような peak splitting は観察されなかった (図4-11(B))。また、図4-12から、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>よりもLEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>の場合の方が、回折ピーク強度は大きく、また、LEFによらず、回折ピーク強度は、膜厚200nm付近で極大を示し、300nm以上では膜厚の増加に伴い単調に減少していることが分かる。なお、LEF ; 40mJ/cm<sup>2</sup>では、PZT膜厚によらず、回折ピークは観察されなかった。

Baldusらによって、BST膜についてのレーザアニール時の温度分布などについて、数値解析が行われている。それによれば、膜厚が大きくなるのに伴い、表面温度は上昇し、下面温度は低下することが報告されている<sup>2)</sup>。この数値解析の結果を参考に、図4-12の結果については、以下のように考える。即ち、図4-13、14に示すように、PZT膜厚の増加に伴い、表面温度は高くなるのに対して、PZT下面(LNO界面)温度は低下していると



(A) PZT(100nm)

(B) PZT(300nm)

図 4-13 PZT 膜厚による温度分布の変化イメージ 照射直後  
200°C、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>、LNO(200nm)

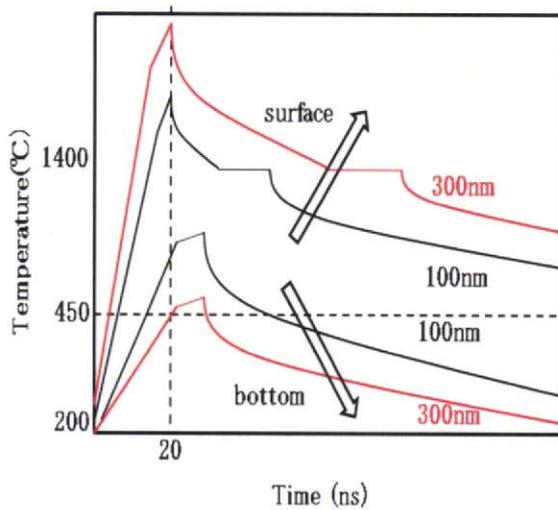


図 4-14 PZT 膜厚による膜温度の経時変化  
イメージ  
200°C、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>、LNO(200nm)

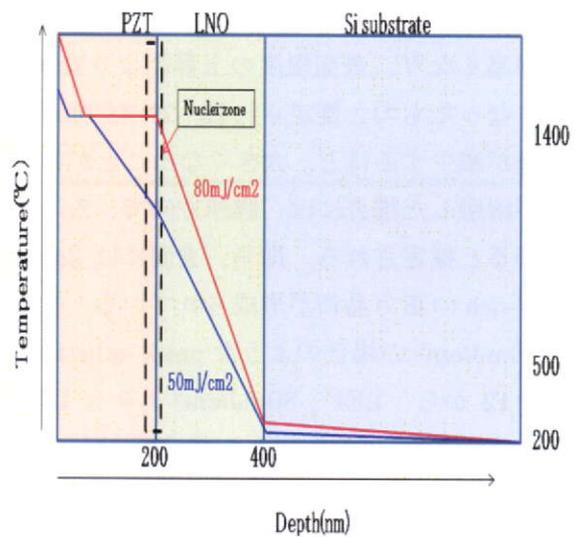


図 4-15 LEF による温度分布の変化  
イメージ 照射直後  
PZT(200nm) /LNO(200nm)、200°C

推定される。この時、3. 3. 4で述べたように、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup>で、膜厚 100nm 以下では、PZT 膜厚全体がほぼ熔融状態になり、冷却固化過程で核生成・結晶化が起こると推定される。しかし、パルス照射毎に熔融・固化を繰り返すために、15 分間のレーザ照射によっても結晶化は 1 パルス分しか進まないことになる。PZT 膜厚が 200nm になると、表面の熔融層は厚くなるが、下面温度が低下するために、膜全体の熔融には至らず(図 4-13)、膜は緻密になると推定される。更に膜厚が 300nm 以上に厚くなり、核生成点である PZT 下面近傍の温度が 450°C 以上になる時間が短くなると、配向結晶化も進まなくなると推定される(図 4-14)。

一方、図 4-15 に示すように、80mJ/cm<sup>2</sup> から 50mJ/cm<sup>2</sup> へ LEF を低下させることによって、表面温度は低下し、熔融やアブレーションによる組成バラツキも少なくなり、アモルファス層厚が薄くなるので、結晶相の比率が増加し、回折ピークも大きくなったものと推定される。

#### 4. 3. 3 LNO 膜厚による微構造及び結晶相の変化

PZT 膜厚 : 300nm 一定として、LEF ; 30mJ/cm<sup>2</sup> で 1st レーザアニールを行った後に、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup> での 2nd レーザアニールを行った。LNO 膜厚を 200、400 及び 600nm と変更した場合の XRD パターン及び PZT 薄膜の表面 SEM 像を、図 4-16、17 にそれぞれ示した。

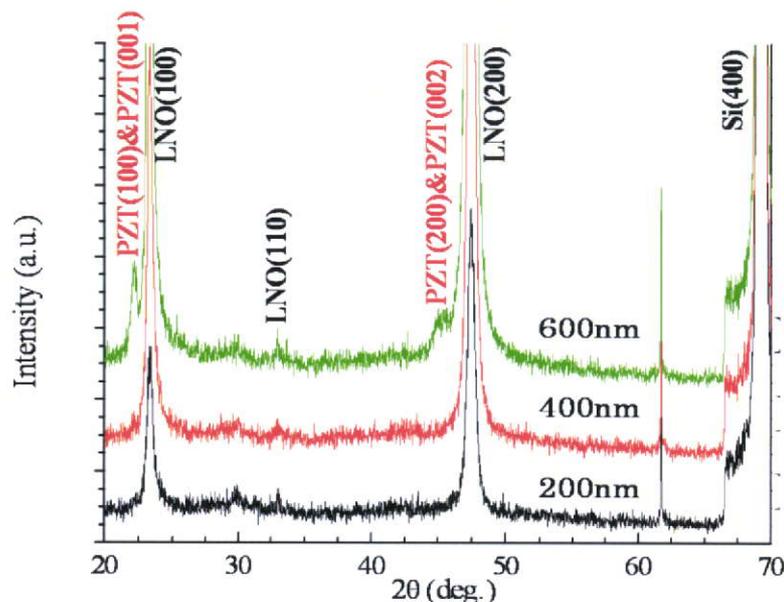


図 4-16 LNO 膜厚による XRD パターンの変化  
PZT(300nm) / LNO(200~600nm)、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>、200°C

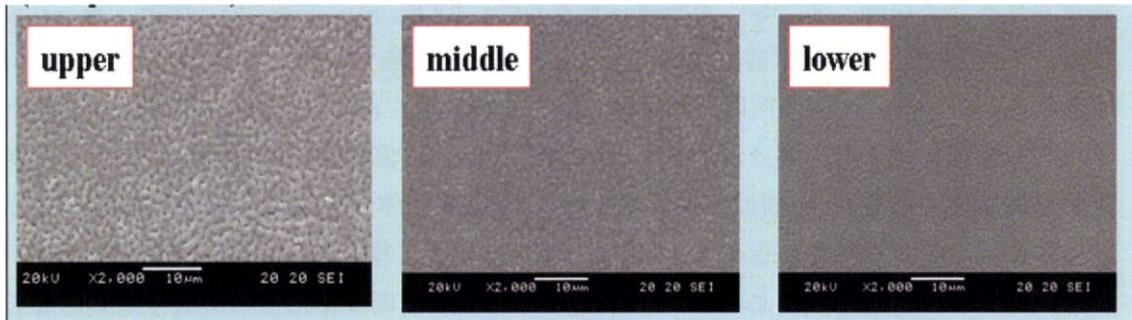
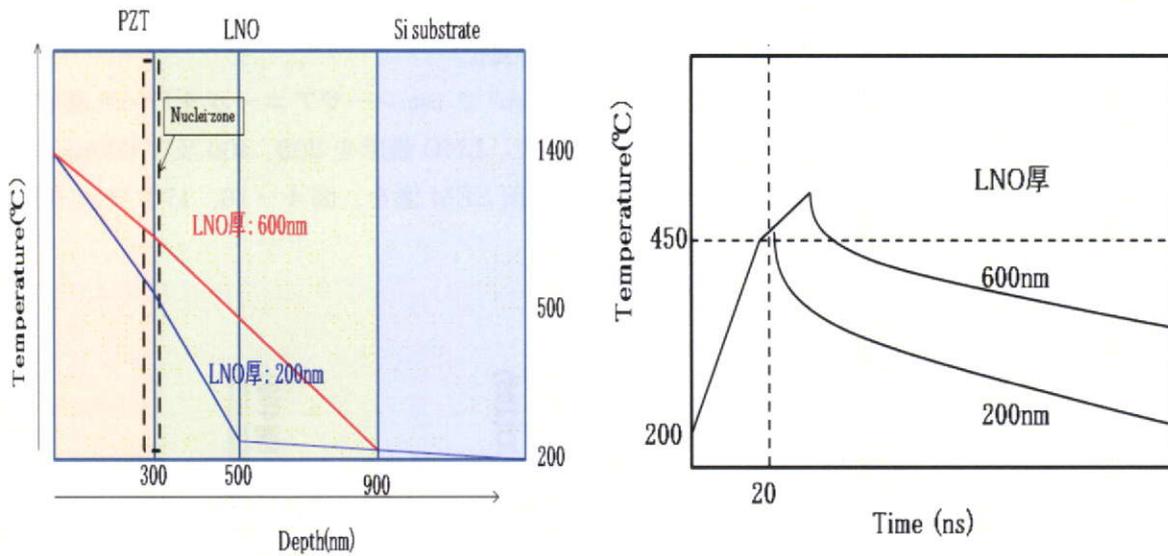


図4-17 レーザアニール後のPZT表面のSEM像(面内分布)  
PZT(300nm)/LNO(600nm)、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>、200°C



(A) 膜内温度分布

(B) PZT膜下面温度の経時変化

図4-18 LNO膜厚による膜内温度の変化イメージ  
PZT(300nm)、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>、200°C

図4-16から、LNO膜厚：200、400nmでは、PZTの回折ピークは観察されないが、LNO膜厚：600nmでは、ペロブスカイト相(100)、(200)の回折ピークが観察された。また、図4-17から、レーザアニールによっても、アブレーションなどは観察されず、緻密な膜構造が得られていることが分かる。なお、図4-17には、レーザ照射エリア内の微構造のばらつきを示した。レーザスポット内でエネルギー密度に分布があるために、微構造にも

ばらつきがあるものと推定される。

LNO 膜厚による膜内温度分布の変化のイメージを図 4-18 に示した。LNO 膜厚の増加によって、断熱性が高まり、PZT 膜の下面温度が上昇し、PZT の結晶化に対して与えられるエネルギーが大きくなったものと推定される。

#### 4. 3. 4 誘電特性

PZT(200nm)/LNO(200nm)に対して、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>で 2nd レーザアニールを行った場合の誘電率の周波数依存性及び P-E ヒステリシスカーブを図 4-19、20 にそれぞれ示した。図 4-19 から、10kHz での比誘電率は、53 であり、tan  $\delta$  は 0.07 であった。比誘電率がやや小さい値となったが、低誘電率のアモルファス層が未だ残留している可能性がある。tan  $\delta$  は低いことから、絶縁性は高かった。また、図 4-20 の左図では明瞭なヒステリシスは観察されないものの、拡大図 (同右図) では、AC 電界強度の増加に伴い、少しずつヒステリシスが大きくなっていることが観察された。このことから、PZT 膜内には低誘電率のアモルファス層が存在し、電界が結晶相にかかっていないことが推定される。各層の比誘電率は不明であるが、例えば、各相の比誘電率をアモルファス層 : 50 (PbO ガラス並み)、ペロプスカイト層 : 1,000<sup>6,7)</sup>と仮定するなら、PZT 膜の比誘電率 : 53 から、アモルファス層厚 : 70nm、ペロプスカイト層厚 : 30nm と計算された (図 4-21)。

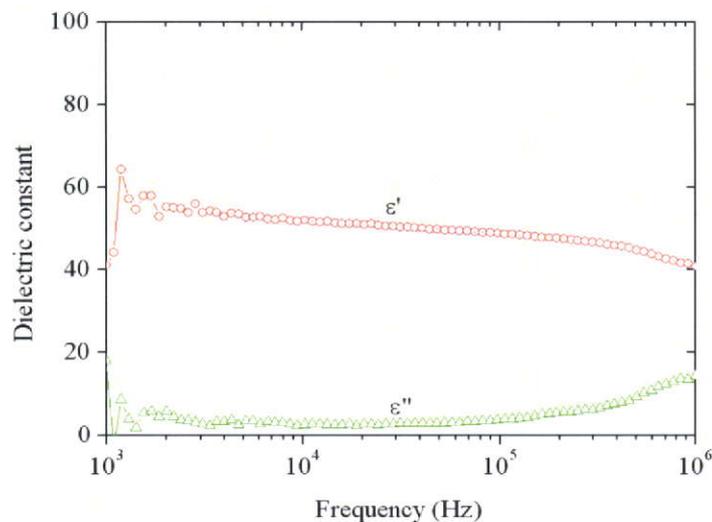
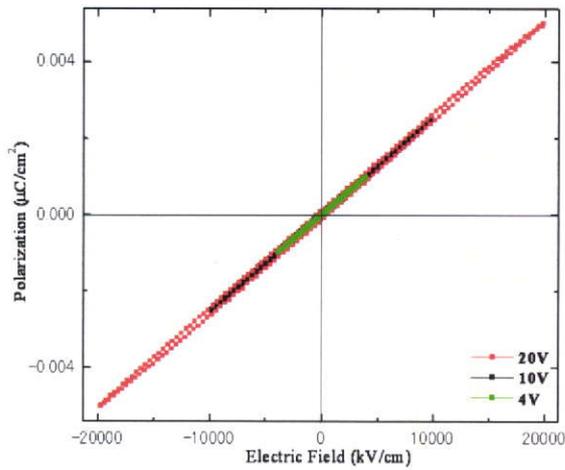
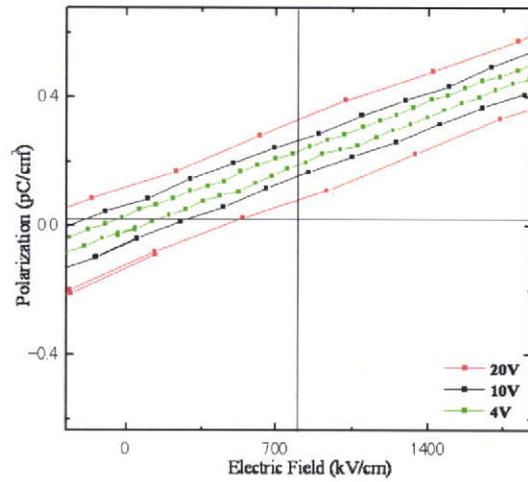


Fig. 4-19 Dielectric constants of the PZT/LNO thin film capacitors  
PZT(200nm)/LNO(200nm)、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>、200°C



(A)



(B)

Fig. 4 – 20 P-E hysteresis loops of PZT thin films  
PZT(200nm)/LNO(200nm)、200°C、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup>

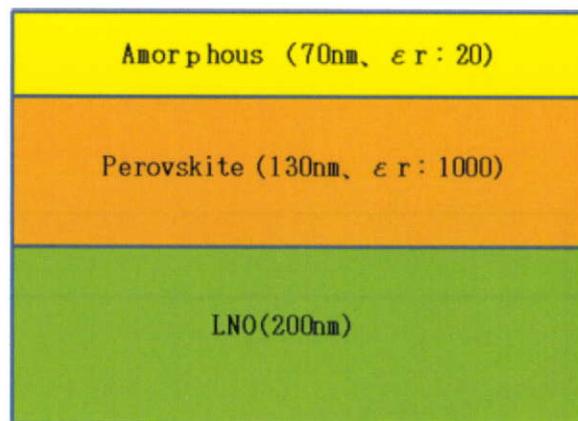


図 4 – 21 PZT 膜構造のイメージ  
PZT(200nm)/LNO(200nm)、200°C、LEF:50mJ/cm<sup>2</sup>

図 4 – 21 は比誘電率を仮定しての模式図であるが、TEM などによって PZT 膜の内部構造を観察することによって、確認できると考える。以上から、200°Cでのレーザアニールによって、強誘電性の特徴である P-E ヒステリシスカーブは得られたものの、ヒステリシスは小さく、比誘電率は 50 程度と低いことから、低誘電率のアモルファス層が残留してい

ることが推定された。このような低誘電率のアモルファス層は、過剰なエネルギーによる溶融あるいはアブレーションが原因と推定されるので、LEFを下げると共に、LNO膜厚を増やすことによって断熱性を更に高め、PZT膜内の温度分布を改善する必要があると考える。膜内温度分布の改善イメージを図4-22に示した。

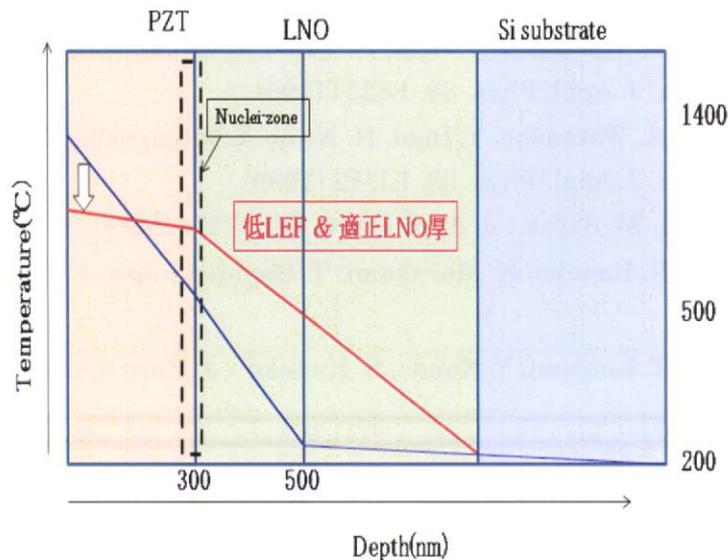


図4-22 低LEF及びLNO膜厚の適正化による温度分布の適正化イメージ

#### 4.4 本章のまとめ

プレアニールとして、低LEFのレーザ照射を行い、光過程により前駆体膜中の有機物を減らすことを検討した。また、LEF、PZT膜厚及びLNO膜厚などのプロセスパラメータの適正化により300°C以下の低温結晶化を検討した。

- ・200°C、LEF；30mJ/cm<sup>2</sup>あるいは20mJ/cm<sup>2</sup>、10minのレーザアニールによって、前駆体膜中の有機物を除去でき、アブレーションも発生しないことが確認できた。
- ・PZT膜厚200nmで、200°C、LEF；50mJ/cm<sup>2</sup>、15minのレーザアニールにより、緻密な膜構造でペロブスカイト単相の回折ピークを得ることが出来た。
- ・上記PZT膜のtan δは0.07と低く絶縁性は高かったものの、比誘電率は50程度と低く、低誘電率のアモルファス層の残留が推定された。

以上から、300°C以下の低温下で、結晶化を更に進めるためには、LEFやLNO膜厚などのプロセスパラメータの更なる適正化によって、PZT膜内の温度をより均一にし、溶融によるアモルファス層の形成を抑制する必要があると推定された。

#### 4. 5 文献

- 1) 永井治彦： レーザプロセス技術、オプトロニクス、203-205 (2000)
- 2) S. Halder, U. Boettger, T. Schneller, R. Waser, O. Baldus, P. Jacobs, M. Wehner :  
Mater. Sci. and Engin., B133, 235 (2006)
- 3) T. Tuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, S.  
Mizuta : Jpn. J. Appl. Phys. 38, L823 (1999)
- 4) T. Tuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, S.  
Mizuta : Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1112 (1999)
- 5) G. Yi, Z. Wu, M. Sayer : J. Appl. Phys., 64, 2717 (1988)
- 6) H. Suzuki, S. Kaneko, K. Murakami, T. Hayahsi : Jpn. J. Appl. Phys., 36, 5803  
(1997)
- 7) H. Suzuki, T. Koizumi, Y. Kondo, S. Kaneko : J. Euro. Ceram. Soc., 19, 1397 (1999)

## 第5章 結論と今後の展開

### 5.1 本研究で得られた結論

本研究においては、CSD法によって原子レベルで均一なPZT前駆体膜を作成し、レーザーアニールによるPZT薄膜の結晶化過程における光・熱過程に関わる種々の因子を明らかにすることによって、プレアニールを含めてPZT薄膜プロセス全てを300°C以下の低温下で行うことを可能とし、これまで報告例のないシリコン基板上でのペロブスカイト相単相の低温結晶化の実現を目指した。

なお、レーザーアニールには、フォトンエネルギーが大きくかつPZT前駆体薄膜中でのレーザー光の侵入深さの小さいKrFエキシマレーザを採用した。また、シード層として、同じペロブスカイト構造を有するLNOを用いることによって、核生成時の活性化エネルギーの低下、即ち、結晶化温度の更なる低温化を期待した。LNOには、下部電極として電気特性の制御も期待した。

以下に、各章で得られた結論をまとめた。

#### I) 2章「CSD法PZT薄膜の結晶化に及ぼすLNOシード層の影響」の結論

CSD法PZT前駆体薄膜のレーザーアニール(LEF; 49mJ/cm<sup>2</sup>)を行い、シード層としてのLNO結晶薄膜の効果を調査した。CSD法LNOシード層は、ナノサイズの気孔を含んでおり、熱伝導率は多結晶(緻密性の)LNOよりも低くなっていると思われ、PZT薄膜の結晶化過程に及ぼす熱過程への寄与も期待された。なお、PZT前駆体薄膜のプレアニールは、残留有機物の除去が十分可能な350°Cで行った。

- ・LNO結晶膜をシード層として成膜したSi基板上でレーザー照射を行った場合には、基板温度300°C以上でPZTペロブスカイト相(100)、(200)の回折ピークが観察され、結晶化温度が200°C低下することが確認された。
- ・TEM観察によって、基板温度350°Cでレーザーアニールを行った場合には、PZT層は、以下のような3層構造になっていることが確認された。即ち、アモルファス層(20~30nm)/ペロブスカイト層(50nm)/境界層(20nm)である。

以上から、PZT薄膜のペロブスカイト相への結晶化は、KrFエキシマレーザ照射及びLNO結晶膜をシード層として使用することによって、促進されることを明らかにした。

#### II) 3章「CSD法PZT薄膜の結晶化に及ぼすレーザー照射エネルギー密度(LEF)の影響」の結論

PZT前駆体薄膜のレーザーアニールを行い、LEFによる結晶化への影響を調査した。LEFの適正化を行い、PZT膜の下面温度の制御により結晶化エネルギーの制御、および、膜表面付近でのアブレーション及び熔融の抑制によるアモルファス層厚みの制御を目指した。

- ・ペロブスカイト相の回折ピークは、基板温度によらず、LEFの変化に対してLEF;

80mJ/cm<sup>2</sup>付近で極大となった。これ以上の LEF では、表面でのアブレーションなどが起こり、PZT 薄膜にダメージを与えられているものと推定された。

- ・ LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> 一定として、基板温度の変化に対して 200°C 付近でペロブスカイト相の回折ピークは最大となった。また、強度は小さいものの、基板加熱なしでも、回折ピークが確認された。
- ・ しかしながら、基板温度 300°C 以下、LEF ; 80mJ/cm<sup>2</sup> でレーザアニールを行った場合には、不均一な膜厚であった。特に、基板加熱なしでアニールを行った場合には、pre-anneal 時の温度が低いために、有機物の急激な脱離（アブレーション）によるキノコ状の突起構造が形成された。

以上から、LEF の適正化により PZT 膜の下面温度の制御を行い、基板加熱なしでも、PZT の結晶化が可能であることを明らかにした。

### III) 4 章「レーザアニール法による CSD 法 PZT 薄膜の低温結晶化のためのプロセスパラメータ制御」の結論

pre-anneal として、低 LEF のレーザ照射を行い、光過程により前駆体膜中の有機物を減らすことを検討した。また、LEF、PZT 膜厚及び LNO 膜厚などのプロセスパラメータの適正化により、更なる低温結晶化を検討した。PZT 膜厚の適正化を行い、熱容量の制御により PZT 膜厚方向の温度分布及び熔融深さの制御を、LNO 膜厚の適正化を行い、熱伝導性の制御により PZT 膜厚方向の温度分布の制御をそれぞれ試みた。

- ・ 基板温度 200°C、LEF ; 30mJ/cm<sup>2</sup> あるいは 20mJ/cm<sup>2</sup> のレーザアニールによって、前駆体膜中の有機物を除去でき、アブレーションも発生しないことが確認できた。
- ・ PZT 膜厚 200nm に対して、基板温度 200°C、LEF ; 50mJ/cm<sup>2</sup> のレーザアニールを行うことにより、緻密な膜構造でペロブスカイト単相の膜が得られた。

以上から、実用性の高い Si 基板上に、予め LNO 結晶膜を成膜することにより、PZT の薄膜プロセス全てを 200°C で行い、緻密な膜構造で、ペロブスカイト単相の結晶化に成功した。本研究で明らかにした低温結晶化のスキーム及びポイントを表 5-1、図 5-1、2 に示す。

表 5-1 本研究における低温結晶化のスキーム

プロセス	目的と関与する反応	条件
LNO の成膜	・シード層の形成による結晶化促進	・CSD 法+RTA 法
プレアニール	・光過程による有機物の除去	・200°C、LEF；20~30mJ/cm <sup>2</sup> でのレーザアニール
アニール	・熱過程による核生成・結晶化 ・パルス照射毎の溶融あるいはアブレーションに起因するアモルファス層形成抑制 (図 5-2)	・200°C、LEF；50mJ/cm <sup>2</sup> 以下のレーザアニール  ・PZT 膜厚、LNO 膜厚の適正化

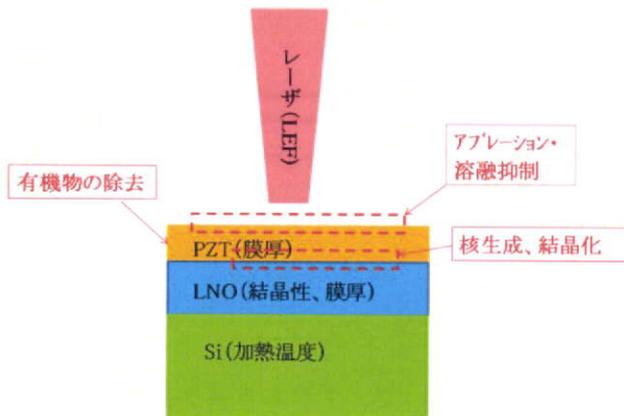


図 5-1 低温結晶化スキーム

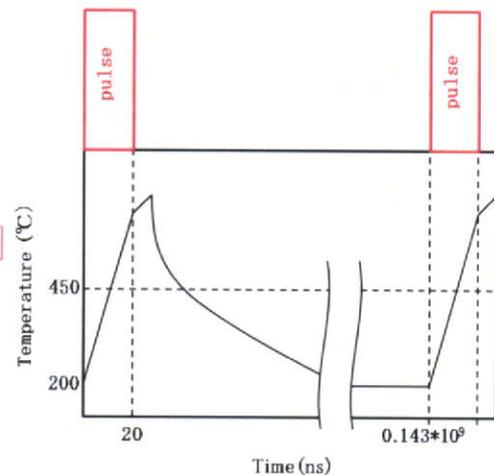


図 5-2 レーザパルス毎の膜内温度の経時変化イメージ

## 5. 2 レーザアニール法の問題点と今後の展開

5. 1でも記述したように、Si 基板上に、予め LNO 結晶膜を成膜することにより、PZT の薄膜プロセス全てを 200°Cで行い、緻密な膜構造で、ペロブスカイト単相の結晶化に成功した。しかしながら、比誘電率が 50 程度と低いことから、低誘電率のアモルファス層の残留していることが推定された。従って、比誘電率を改善するためには、さらなるプロセスパラメータの最適化が必要と考える。具体的には、レーザ照射の過剰なエネルギーに起因する溶融層及びアモルファス層の形成を抑制することが必要である。そのためには、

- 1) 更なる LNO 膜厚の適正化を行い、低 LEF でのレーザアニールとの組み合わせにより、PZT 膜厚方向の温度分布をより均一にする (図 5-3)

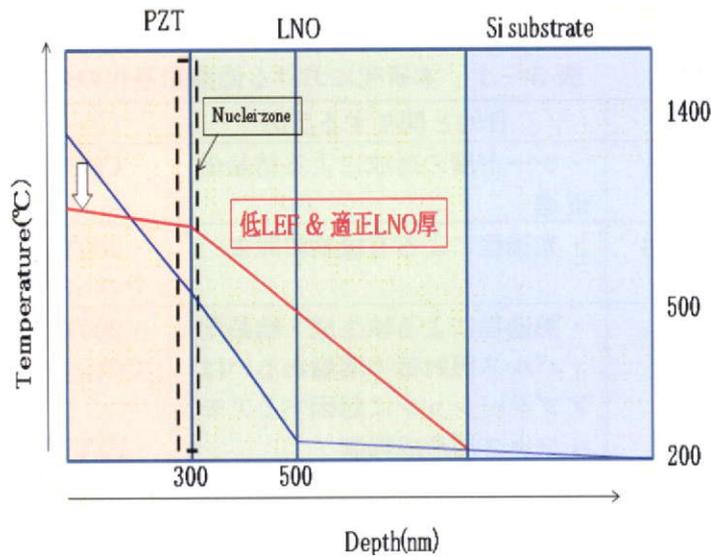


図5-3 PZT膜厚方向の温度分布の均一化イメージ

2) 照射面内でのエネルギー密度分布を均一にする。即ち、KrFエキシマレーザは、照射スポット内でエネルギー密度のばらつきがあることが知られている(図4-17)が、このような分布についても均一化することが必要と考える。2)については、レーザ装置に制約される部分が多いので、レーザ装置(種)の再選択が必要である可能性もある。

さて、本研究で取り組んだ低温結晶化プロセスを用いて、プラスチック基板上でのPZT膜の結晶化を実現するためには、シード層であるLNO層を含めて低温下で成膜する必要がある。LNO結晶膜の形成については、RFスパッタ法により、300°C以下で可能であることが報告されている<sup>1)</sup>。また、代表的な耐熱性プラスチックの耐熱温度は、PEN: 180°C、PPS: 200°C、PI: 350°C以上であることから、例えばPIやPPSを基板に用いることが可能と考える。以上から、以下のプロセスの組み合わせとプロセス条件の最適化により、プラスチック基板上でのPZT結晶膜の形成も可能と考える。即ち、

- ・ 例えば、PI、PPS基板上に、300°C以下でRFスパッタ法によるLNO結晶膜の形成
- ・ CSD法による前駆体PZT膜の形成
- ・ 200°C以下でレーザアニール

である。上記によって、プラスチック基板上での結晶化PZT膜の成膜が可能となれば、スマートカード、スマートセンサ、フレキシブルディスプレイ及びフレキシブルスピーカなどの新規アプリケーションへの適応も期待される。

### 5.3 文献

- 1) N. Wakiya, T. Azuma, K. Shinozaki, M. Mizutani : Thin Solid Films, **410**, 114 (2002)

## 発表論文

- 1) Takaharu Miyazaki, Setsu Sou, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki ;  
“Low-Temperature Crystallization of CSD-derived PZT Thin Film with Laser  
Assisted Annealing” : J. Ceram. Soc. Japan, 117; 950-953 (2009)

第2章

- 2) Takaharu Miyazaki, Takayuki Imai, Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto,  
Desheng Fu, Hisao Suzuki ; “Low-Temperature Crystallization of CSD- derived PZT Thin  
Film with Laser Annealing” : Mater. Sci. and Engi. B ( in press )

第3章

## 謝 辞

本論文をまとめるにあたり、ご指導ならびにご鞭撻を賜りました静岡大学・大学院 脇谷尚樹教授に深く感謝致します。本論文をご審査下さり、多くの有益なご助言を頂きました静岡大学・大学院 田坂 茂教授、原 和彦教授、久保野敦史准教授に深く感謝の意を表します。

また、本研究を遂行するにあたり、在学中の3年間に亘り終始ご指導とご援助を頂きました静岡大学・大学院 鈴木久男教授に心からの謝意を表し、御礼申し上げます。また、研究を進めるにあたり、多大なご協力を頂きました静岡大学・工学部 卒業生の曹 雪さん、同・大学院修士課程在学中の今井隆之さんには深く感謝致します。さらに、静岡大学 鈴木・脇谷研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

社会人博士課程への進学に際して、快諾と共にご推薦を頂きました(株)村田製作所 執行役員・コンポーネント事業本部副本部長 浜地幸生氏には心から感謝致します。また、在学中に折にふれて様々なアドバイスを頂きました(株)福井村田製作所・第1コンデンサ技術部部长 大森長門氏には深く感謝致します。また、(株)村田製作所 野洲事業所の同僚諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に、年齢50を間近にしての博士課程への進学に対して、理解を示すと共に応援してくれた妻の尚実(なつみ)に心から感謝致します。

2010年 1月

宮崎孝晴