

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-105295

(P2005-105295A)

(43) 公開日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 14/58	C 2 3 C 14/58 A	4 K O 2 9
C 2 3 C 14/08	C 2 3 C 14/08 K	5 F O 5 8
H O 1 L 21/316	H O 1 L 21/316 Y	5 F O 8 3
H O 1 L 27/105	H O 1 L 27/10 4 4 4 C	5 G 3 O 3
H O 1 L 41/18	H O 1 L 41/22 A	
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-336420 (P2003-336420)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成15年9月26日 (2003. 9. 26)		独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
		(72) 発明者	菱田 俊一 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	羽田 肇 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	大橋 直樹 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	坂口 勲 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立 行政法人物質・材料研究機構内
			最終頁に続く

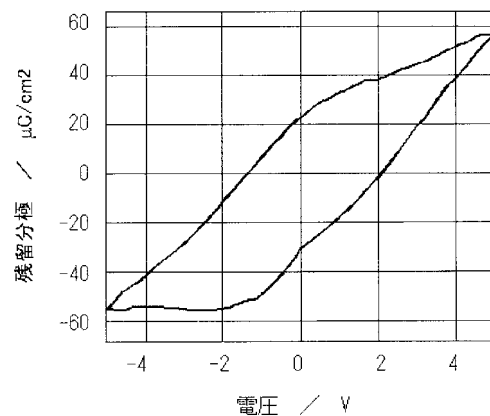
(54) 【発明の名称】 N B T 強誘電体薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一般式 $(\text{Na}_{1/2}, \text{Bi}_{1/2}) \text{TiO}_3$; NBT は各種酸化物強誘電体、圧電体材料中でも高い残留分極値 ($38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) を示し、キュリー温度 320°C とあいまって、高密度メモリ素子として有望な材料と考えられている。しかし、NBT 酸化物は薄膜の形状では、高い残留分極を実現できなかった。

【解決手段】 電極が形成された基板上に、 $0.4 < \text{Bi}/\text{Ti} < 0.8$ 、 $0.2 < \text{Na}/\text{Ti} < 0.8$ である組成比を持つ金属又は酸化物からなる材料をターゲットとし、スパッタリングにより形成された薄膜を、ビスマス分圧が 100Pa 以下で、かつ酸素分圧が 1 kPa 以上であるビスマスを含む酸化雰囲気中で加熱処理することを特徴とする NBT 強誘電体薄膜の製造方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極が形成された基板上に、 $0.4 < \text{Bi}/\text{Ti} < 0.8$ 、 $0.2 < \text{Na}/\text{Ti} < 0.8$ である組成比を持つ金属又は酸化物からなる材料をターゲットとし、スパッタリングにより形成された薄膜を、ビスマス分圧が100Pa以下で、かつ酸素分圧が1 kPa以上であるビスマスを含む酸化雰囲気中で加熱処理することを特徴とするNBT強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 2】

スパッタリング時に基板加熱をしない、又は加熱による基板温度が700℃以下である請求項1のNBT強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 3】

ビスマスを含む酸化雰囲気中で加熱温度が200℃以上、800℃以下である請求項1のNBT強誘電体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物強誘電体薄膜の製造方法に関し、より詳細には、メモリ素子、圧電素子、光デバイス等に好適に使用することのできる、鉛を含まない酸化物強誘電体・圧電体薄膜及び薄膜素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化物強誘電体、圧電体薄膜素子としては、Pb、Zr、Ti、及びOからなる（通称PZT、 PbZrO_3 - PbTiO_3 ）酸化物薄膜素子が多く利用されてきた。しかし、環境問題への関心が高まる中、廃棄物中の鉛化合物の環境への漏洩・蓄積が問題視され、各種誘電体・圧電体・光デバイス素子として利用されてきた鉛系酸化物強誘電体・圧電体素子の利用制限・使用禁止が実施されつつある。

【0003】

鉛系酸化物強誘電体・圧電体材料の代替材料として、各種の酸化物材料が開発されつつある。その中でもNa、Bi、Ti、及びOからなる酸化物（一般式 $(\text{Na}_{1/2}, \text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 、以下NBT）は各種酸化物強誘電体、圧電体材料中でも高い残留分極値（ $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を示し、キュリー温度320℃とあいまって、高密度メモリ素子として有望な材料と考えられている。しかし、従来技術ではバルクでの強誘電性は発現できた（例えば、非特許文献1）ものの、薄膜での残留分極は $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下であり、高い残留分極は実現されていない（例えば、非特許文献2）。

【非特許文献1】J.Europ.Ceram.Soc.,21(2001)1299

【非特許文献1】日本セラミックス協会、「第15回秋季シンポジウム講演要旨集」、p.260、2002

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

以上のようにNBT酸化物は薄膜の形状では、高い残留分極を実現できなかった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、NBT酸化物強誘電体薄膜の製造について、鋭意研究を重ねた結果、従来のNBT酸化物強誘電体薄膜の製造方法では、薄膜作成中あるいは加熱処理中にBi成分が蒸散し、所望のBi組成比を制御できないためにリーク電流が大きくなり高い残留分極を発現できなかったことを見出し、また、Bi成分の蒸散がビスマスを含む酸化雰囲気中での加熱処理により抑制できることを見出した。これらの知見に基づき本発明を完成した。

【0006】

すなわち、本発明は、電極が形成された基板上に、スパッタリングにより形成された薄膜を、ビスマスを含む酸化雰囲気中で加熱処理することで、薄膜のBiの組成制御をターゲット

10

20

30

40

50

ット組成だけでなく加熱処理によっても行うことを特徴とする、NBT強誘電体薄膜の製造方法にある。

【発明の効果】

【0007】

本発明は、薄膜でのリーク電流の増加・残留分極の低下の原因が、薄膜中のBi成分の減量によることを明らかにし、その結果に従って、Bi成分の組成制御・安定化をもたらすことにより高い残留分極 ($20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上)を有するNa、Bi、Ti、及びOからなる酸化物強誘電体薄膜の製造方法を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の製造方法において使用することのできる基板は、スパッタ時の製膜温度及び加熱処理の温度に耐えうる材料であれば良く、シリコン、ゲルマニウム、GaAs等の半導体、白金、タンタル等の金属、アルミナ、マグネシア、ガラス等の絶縁体が挙げられる。デバイス応用の面から、通常シリコンが用いられる。

【0009】

基板上に形成される電極は、スパッタ時の製膜温度及び加熱処理の温度に耐え得る導電性材料であれば良く、例えば、白金、イリジウム、ルテニウム等が挙げられる。電極は、例えば、スパッタ法、真空蒸着法、電子線ビーム蒸着法等の種々の方法により形成することができる。また、電極と基板の間にはひずみ緩和・反応抑制等のために中間層を形成しても良い。

【0010】

スパッタリングターゲットは、Na、Bi、及びTiからなる金属又は酸化物のターゲットとする。また単一ターゲットあるいはマルチターゲットであってもよいが、全体の組成は $0.4 < \text{Bi}/\text{Ti} < 0.8$ 、 $0.2 < \text{Na}/\text{Ti} < 0.8$ に調整する。Bi/Ti比が0.4以下ではリーク電流が大きくなり、後述する加熱処理を施しても強誘電体材料としての応用は困難である。Bi/Ti比が0.8以上では酸化ビスマスの単独相が出現し、後述する加熱処理を施しても残留分極を $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上にすることはできない。Na/Ti比の調整により、薄膜の配向性を制御できることは既に報告している（非特許文献1）が、本発明でもこの手段を採用する。Na/Ti比がこの規定範囲以外ではNBT強誘電相を作成できない。

【0011】

上記電極付基板及びターゲットを備えた通常のスputタリング装置により薄膜を作成する。スパッタガスには通常アルゴンを用いるがこれに限定するものではない。特に金属をターゲットとしてを用いた場合は酸素を混合したガスを用いることが望ましい。

【0012】

スパッタリング時に基板加熱は必要ない。後述の加熱処理時間の短縮のために基板加熱を行っても良いが、その時の基板温度は 700°C 以下とする。 700°C を超えるとスパッタリング時のBiの蒸散が激しく、ターゲット組成の制御及び加熱処理によってもリーク電流を抑制することができない。

【0013】

作成された薄膜はビスマスを含む酸化雰囲気中で、 200°C 以上、 800°C 以下の温度で加熱処理をする。 800°C を超える温度では薄膜の部分熔融が起き、薄膜の形状を保つことができない。 200°C 未満では強誘電相の結晶成長が起こらず、強誘電特性を示さない。この加熱処理により、ビスマス成分の蒸散を防ぎ、かつ強誘電相が結晶成長することにより、強誘電特性を示すことになる。

【0014】

ビスマスを含む酸化雰囲気は、ビスマス分圧が 100Pa 以下で、かつ酸素分圧が 1kPa 以上であることが必要である。ビスマス分圧が 100Pa を超えると薄膜表面に酸化ビスマス層が付着し、残留分極が低下する。酸素分圧が 1kPa 未満では薄膜の十分な酸化が実現できず、リーク電流が大きくなる。ビスマス分圧は 0.0001Pa 以下では薄膜からのビスマスの蒸散の方が大きく、それを補うことができない。酸素分圧は高い方が望ましいが、 1MPa 以上

10

20

30

40

50

は法令上の制約により実用的には困難である。

【0015】

ビスマスを含む酸化雰囲気は、加熱により十分なビスマス蒸気圧を発生する物質（例えば、金属Bi、塩化ビスマス等）を蒸発装置に設置し、その蒸気を上述の酸素を含む気体で輸送し、薄膜を設置した加熱炉に供給する事によって実現できる。また、簡便には酸化ビスマス粉末により薄膜を囲い、これを上述の酸素を含む気体が流通する加熱炉内に設置することによっても実現できる。このときビスマス分圧と加熱温度を個別に制御することはできない。

【実施例1】

【0016】

ターゲットとしてBi:Na:Ti=1.1:1.0:2.0の組成比をもつ、空气中1000℃焼成により作成した多結晶酸化物の単一ターゲットを用い、シリコン単結晶基板上に中間層としてMgO層を介して白金電極を形成した基板を用い、RFマグネトロンスパッタリング法によりNBT薄膜を形成した。スパッタガスには1Paのアルゴンを用い、基板温度は400℃とした。

【0017】

得られた薄膜を酸化ビスマスで囲い(ビスマス分圧は0.1Pa)、乾燥空气中で600℃で1時間、加熱処理することによりNBT強誘電体を作成した。白金電極を下部電極とし、上部電極として金電極を真空蒸着により作成した試料のヒステリシス特性を図1に示す。残留分極 $22\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を達成した。

(比較例1)

ターゲットとしてBi:Na:Ti=1.1:1.0:2.0の組成比をもつ、空气中1000℃焼成により作成した多結晶酸化物の単一ターゲットを用い、シリコン単結晶基板上に中間層としてMgO層を介して白金電極を形成した基板を用い、RFマグネトロンスパッタリング法によりNBT薄膜を形成した。スパッタガスには1Paのアルゴンを用い、基板温度は400℃とした。得られた薄膜を乾燥空气中で600℃で1時間、加熱処理し、上部電極として金電極を真空蒸着により作成した試料のヒステリシス特性を図2に示す。このビスマス蒸気中での加熱処理をしなかった薄膜はリーク電流が大きすぎ、残留分極値を評価できなかった。

【産業上の利用可能性】

【0018】

本発明の製造方法で得られるNBT強誘電体薄膜は、高い残留分極値($20\mu\text{C}/\text{cm}^2$)と、キュリー温度320℃とあいまって、従来の鉛系酸化物強誘電体不揮発性メモリの代替材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例1で製造したNBT強誘電体薄膜のD-Eヒステリシス曲線を示すグラフである。

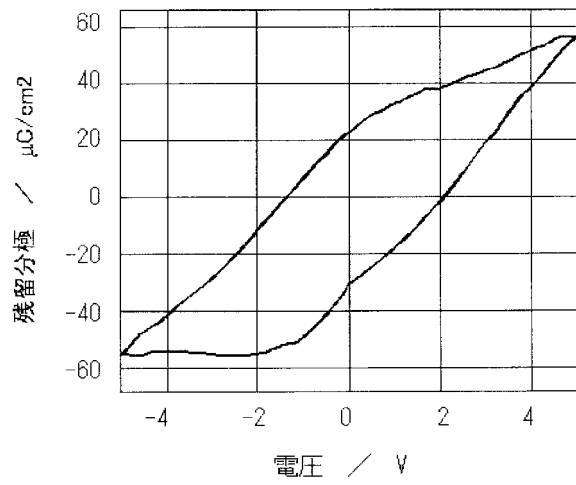
【図2】比較例1で製造したNBT薄膜のD-Eヒステリシス曲線を示すグラフである。

10

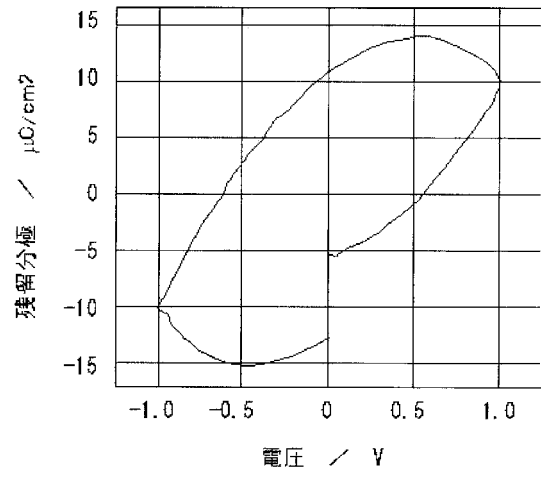
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 41/24	H O 1 L 41/18	1 O 1 Z
// H O 1 B 3/00	H O 1 B 3/00	F
H O 1 B 3/12	H O 1 B 3/12	3 O 4

(72)発明者 齋藤 紀子

茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4K029 AA06 AA24 BA50 BD00 CA05 EA03 EA08 GA01
5F058 BA11 BC03 BF12 BH03 BJ04
5F083 FR01 GA06 HA06 HA10 JA12 JA38 PR12 PR22 PR33
5G303 AA05 AB06 BA03 CA01 CB05 CB20 CB35 DA01