

「結晶配向強誘電体薄膜材料の作製と
焦電・圧電デバイスへの応用に関する研究」

2009年 3月

藤井 覚

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科

目次

第1章 序論	...	1
1 - 1 本研究の背景	...	1
1 - 2 本研究の目的と意義	...	6
1 - 3 本論文の構成	...	7
参考文献	...	9
第2章 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 薄膜の作製と電気および焦電特性	...	11
2 - 1 まえがき	...	11
2 - 2 バッファ層を用いた結晶配向薄膜の作製方法	...	16
2 - 3 結晶構造	...	18
2 - 4 電気および焦電特性	...	24
2 - 5 まとめ	...	28
参考文献	...	29
第3章 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の作製と電気および圧電特性	...	31
3 1 まえがき	...	31
3 2 作製方法	...	34
3 3 結晶構造と組成	...	35
3 - 3 - 1 MgO 単結晶基板上に作製した $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜 の結晶構造と組成	...	35
3 - 3 - 2 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜/バッファ層構成の結晶構造と組成	...	43
3 4 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の電気特性	...	50
3 - 4 - 1 MgO 単結晶基板上に作製した $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜 の電気特性	...	50
3 - 4 - 2 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜/バッファ層構成の電気特性	...	57
3 5 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の圧電特性	...	62
3 - 5 - 1 MgO 単結晶基板上に形成した $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜 の圧電特性	...	62
3 - 5 - 2 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜/バッファ層構成の圧電特性	...	71
3 - 6 まとめ	...	74
参考文献	...	76
第4章 複合ペロブスカイト薄膜(PMN-PZT)の作製と電気および圧電特性	...	79
4 - 1 まえがき	...	79
4 - 2 作製方法	...	84
4 - 3 結晶構造と組成	...	85
4 - 4 PMN-PZT 薄膜の電気および強誘電特性	...	88
4 - 5 PMN-PZT 薄膜の圧電特性	...	97
4 - 6 PMN-PZT 薄膜特性の組成依存性	...	99

4 - 6 - 1	PMN-PZT 薄膜の PMN 組成比依存性	… 99
4 - 6 - 2	PMN-PZT 薄膜の Zr/Ti 比依存性	…104
4 - 7	まとめ	…108
	参考文献	…110
第5章	焦電および圧電マイクロデバイスへの応用	…111
5 - 1	まえがき	…111
5 - 2	PLT 薄膜の焦電薄膜型熱画像センサへの応用	…112
5 - 2 - 1	焦電薄膜材料:PLT の成膜方法	…113
5 - 2 - 2	センサ構造と素子化プロセス	…117
5 - 2 - 3	焦電薄膜型赤外線センサの特性	…120
5 - 2 - 4	焦電薄膜型熱画像センサ	…123
5 - 2 - 5	エアコンへの応用	…125
5 - 3	PZT 薄膜の圧電マイクロ素子への応用	…126
5 - 3 - 1	角速度センサへの応用	…126
5 - 3 - 2	薄膜ピエゾインクジェットラインヘッドへの応用	…130
5 - 4	まとめ	…137
	参考文献	…138
第6章	結論	…139
	謝辞	…142
	本研究に関する発表	…143

本論文で用いた略語

CVD:	Chemical Vapor Deposition (化学気相成長法)
EPMA:	Electron Probe Microanalysis(X 線マイクロアナリシス)
ICP:	Inductively Coupled Plasma (誘導結合プラズマ)
JCPDS:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
J-FET	Junction Field Effect Transistor (接合形電界効果トランジスタ)
MEMS:	Micro Electro Mechanical Systems (微小電気機械システム)
MOCVD:	Metal Organic Chemical Vapor Deposition (有機金属化学気相成長法)
MPB:	Morphotropic Phase Boundary
OES:	Optical Emission Spectroscopy of the Plasma (プラズマ発光分析)
PLT:	$\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$
PMN:	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PZT:	$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$
PVD:	Physical Vapor Deposition (物理気相成長法)
rf:	Radio Frequency
RIE:	Reactive Ion Etching (反応性イオンエッチング)
sccm:	Standard cc per minute
SEM:	Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)
XRD:	X-Ray Diffraction (X 線回折)

第1章 序論

1 - 1 本研究の背景

電子機器の小型化・高性能化が加速度的に進行する中で、半導体デバイスだけではなく、誘電体や磁性体などの酸化物機能性セラミクス材料を用いた電子デバイスのマイクロ化の研究開発が盛んに行われている。信号処理回路との一体化や半導体プロセスによる微細化を活かした微細電気機械システム：MEMS(Micro Electro Mechanical Sysytem)デバイスの実現のために、誘電体や磁性体などの酸化物機能性セラミクス材料などの薄膜化への要望が高まっている。

酸化物機能性セラミクス材料の中で、 PbTiO_3 に代表されるペロブスカイト型 Pb 系強誘電体材料は、その優れた誘電特性、強誘電特性から、DRAM(Dynamic Random Access Memories)のキャパシター絶縁材料¹⁾、強誘電体不揮発メモリ²⁾に、焦電特性から焦電薄膜型赤外線センサ³⁾に、優れた圧電特性から圧電デバイス(超音波センサ⁴⁾、アクチュエータ⁵⁾などのデバイスに幅広く応用されている。強誘電体薄膜材料の作製技術と、半導体プロセスを応用した微細加工技術を融合させることにより、図1 - 1 に示す幅広い MEMS デバイスの応用展開が期待される。

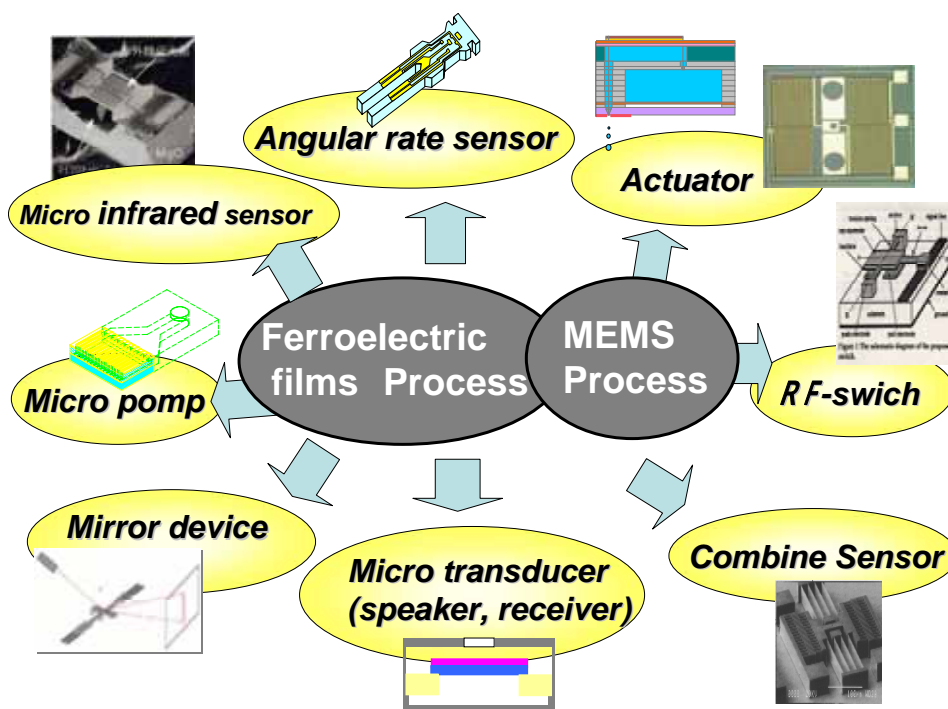


図1 - 1 強誘電体薄膜 MEMS デバイスの応用展開

ペロブスカイト型結晶は一般的に、図1 - 2に示されるような ABO_3 で示される組成を有している。A で示されるサイトには K, Ca, Sr, Ba, Pb などの金属元素で、B で示されるサイトには Ti, Zr, Nb, Ta などの金属で構成されている。Pb 系強誘電体材料では、A サイトに Pb が、B サイトには Zr, Ti などが主成分として入る。また、A, B サイトを構成する元素の部分置換や組成比、あるいは添加物により、焦電特性や、圧電 d 定数、電気機械結合係数などの圧電特性を大きく変化させることが可能である。従って、様々な特性を作り出せる点が、ペロブスカイト型 Pb 系強誘電体の利点である。

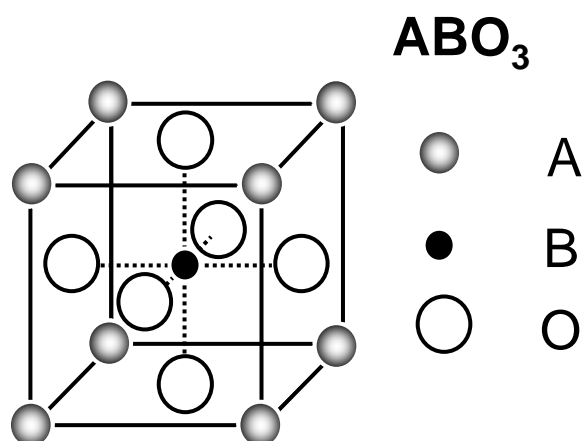


図1 - 2 ペロブスカイト構造

代表的なペロブスカイト型 Pb 系強誘電体である $PbTiO_3$ は、1950 年に Shirane⁶⁾と Smolenski⁷⁾により、490 K にキュリー点を持つ強誘電体であることが初めて報告された。 $PbTiO_3$ は変位型強誘電体に属し、相転移温度(キュリー点) : T_c の前後で結晶構造が異なる構造相転移を示す。相転移温度よりも高温では結晶対称性の高い立方晶で常誘電性であるが、相転移温度よりも低温では正方晶であり結晶対称性が低下した構造に転移する。格子定数は、a軸が 0.3904nm、c軸が 0.4152nm、結晶異方性 : c/a が 1.064 と $BaTiO_3$ よりも大きい。さらに、キュリー点がペロブスカイト型強誘電体中で最高であり、誘電率が小さく、自発分極が著しく大きく約 $75\mu C/cm^2$ といった特長がある。これらの材料の研究開発当初は、粉末や焼結体で使用されてきた。⁸⁾ しかし、1970 年代以降、半導体プロセス技術の進展や、電子デバイスの小型・高機能化への要望が高まるに従って、強誘電体材料の薄膜化技術の研究開発が盛んになった。さらに、強誘電体材料を薄膜化することにより、結晶構造、粒径、配向性や薄膜の形状効果により、焼結体とは異なる特性や、従来の特性を大きく改善したデバイスの実現が期待される。特に、ペロブスカイト型強誘電体材料などでは、結晶方位に対して特性の異方性が大きいために、良好な特性を示す結晶方位の単結晶薄膜あるいは結晶配向多

結晶薄膜として、デバイスに応用展開することが望まれる。例えば、正方晶である PbTiO_3 は、a 軸方向は比誘電率が高く、分極軸である c 軸方向はその焦電および圧電特性が高い。また、チタン酸ジルコン酸鉛： $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ では、[001]配向膜の圧電 d_{33} 定数の方が[111]配向膜よりも高いことが報告されている。⁹⁾ 従って、焦電および圧電デバイスを作製する場合には、c 軸配向薄膜材料が求められる。¹⁰⁾

薄膜の形成方法は一般に、蒸着法やスパッタ法などの物理的方法(PVD)と、化学的方法(CVD)に大別される。スパッタ法は、雰囲気ガスを放電によりプラズマ化させ、それによって生成した、数 eV 以上のエネルギーを持つイオン、中性原子、分子などを、ターゲット固体表面に衝突させることにより、ターゲットを構成する固体表面の原子や分子をはじき出すことにより、基板上に薄膜を堆積させる成膜法である。¹¹⁾ 取り扱いが簡便であり、活性な反応を起こすことから、スパッタ法は、酸化物薄膜の形成に広く用いられている。スパッタ法は他の薄膜形成方法と比較して、

- 1) 電子およびイオンによる原子の励起やイオン化が行われるために、熱平衡温度よりも低温で物質の合成が可能
- 2) 金属、酸化物、窒化物、炭化物などの高融点材料や、合金材料をターゲット材料として使用できる
- 3) 反応ガスを導入することにより、ターゲット材料との反応によってターゲット材料と異なる材料を合成できる

といった特長がある。

本研究で用いた rf-マグネトロンスパッタ法は、ターゲットに高周波(通常 13.56MHz)を印加して、放電によりプラズマを発生させる。この時、ターゲットに磁場を発生させてプラズマ中の電子を閉じ込めて、スパッタリング現象の効率が高まることにより、成膜速度を高めている。さらに、電源に高周波を用いることにより、ターゲットに絶縁物も使用することを可能とし、広範囲の材料に対応が可能である。従って、本研究対象である La 添加 PbTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ などの複合酸化物の作製には最適の方法と考えられる。

配向性薄膜を作製するには、作製する薄膜材料の結晶構造や格子定数の近い単結晶基板あるいは、単結晶基板に形成したバッファ層上にエピタキシャルに成長することが一般的に検討されている。しかし、電子デバイスに応用するためには、ガラスなどの大面積化が可能で安価な基板上に結晶配向膜を作製することが強く望まれる。特に、デバイスの微細化や、信号処理回路との一体化によるデバイスの高機能・高性能を実現するためには、Si 基板上への結晶配向膜の作製技術が不可欠である。

このような強誘電体薄膜材料の作製技術と、半導体プロセスを応用した微細加工技術を融合させることにより、キャパシタ、センサ、アクチュエータなどの幅広い薄膜デバイスの応用展開が期待される。例えば、生活環境の安全・快適をキーワードに、人体

などの常温付近の物体の温度検出や熱画像用赤外線センサが、セキュリティー、カーエレクトロニクス、オートメーションなどの分野で強く求められている。

赤外線センサは一般に、量子型と熱型に分類される。量子効果による光伝導や光起電力効果を用いる量子型センサは、高感度・高応答速度であるが、検知波長が短波長赤外領域のものが多く、システムの冷却が必要で装置も大きくなり、高価である。一方、熱型センサは赤外線を熱エネルギーに変換してその強度を測定するシステムであり、室温動作可能で、長波長帯までほぼフラットな感度を持つ特長がある。熱型センサの中でも、焦電型センサは感度、検出能および応答性などの点で優れている。

焦電型センサは、赤外線を吸収し、熱エネルギーによって生じる素子の温度変化に対して表面に発生する電荷(焦電効果)を利用し、発生する電圧または電流で検出する。焦電材料の焦電特性は一般に焦電係数 γ で示され、 ΔT 変化した場合に単位面積あたりに変化する表面電荷量で表される。

$$\gamma = \frac{\Delta P_s}{\Delta T} \quad (1)$$

赤外線センサ応用のために、焦電材料には次の特性が要求される。

- 1) 高い焦電係数:
- 2) 吸収した熱エネルギーに対して温度変化を大きくするために、体積比熱 C_v が小さいこと。
- 3) 出力電圧検出の場合、一定の表面電荷に対して出力電圧を高くするために、比誘電率 ϵ_r が比較的小さいこと。
- 4) 雑音源である $\tan \delta$ が小さいこと。
- 5) アレイセンサの場合には、熱拡散係数が小さいこと。

焦電材料を赤外線センサとする場合、性能指数 F_v と F_m がよく用いられる。

$$F_v = \frac{1}{C_v \epsilon_r} \quad (2)$$

$$F_m = \frac{1}{C_v \sqrt{\epsilon_r} \tan \delta} \quad (3)$$

F_v は電圧感度 R_v に、 F_m は雑音源を主として $\tan \delta$ 雑音としたときの比検出能 D^* (感度と雑音の比)に対応する性能指数である。(2)および(3)から、赤外線センサに用いる焦電材料には、 γ が大きく、 C_v 、 ϵ_r 、 $\tan \delta$ が小さいことが要求される。さらに膜厚 t が小さいほど、センサ雑音が低減し、 D^* は膜厚 t が小さいほど高くなる。

焦電材料としては、TGS 単結晶、TGS と同型の L-alanine[NH₂CHCH₃COOH]を0.1%ドープした LATGS、PbTiO₃ 焼結体、LiTaO₃ 単結晶、PVDF[(CH₂CF₂)_n]高分子膜などが従来用いられてきた。さらに、薄膜では配向制御された PZT や PLT 薄膜の焦

電特性が報告されている。^{12,13)} 表1 - 1に焦電材料の特性を示す。¹⁴⁾

表1 - 1 焦電材料特性

焦電材料	キュリー温度 Tc [°C]	焦電係数 × 10 ⁻⁸ [C·cm ⁻² ·K ⁻¹]	比誘電率 ε _r	体積比熱:Cv [J·cm ⁻² ·K ⁻¹]
TGS	49	4.0	35	2.5
LATGS	49.5	7.0	35	2.5
PbTiO ₃	490	6.0	200	3.23
LiTaO ₃	660	2.3	54	3.15
PVDF film	120	0.3	11	2.4
(111)PZT film	202	4.5	350	3.2
(001)PLT film	330	6.0	200	3.2

また、加速度や角速度などの力学量を扱う圧電センサは、姿勢制御やカーナビゲーションシステムなどのカーエレクトロニクス用途や、ハードディスクドライブのヘッド保護やデジタルカメラなどの手ブレ防止用などの民生製品分野で強い要望がある。

アクチュエータ応用の一例として、インクジェットヘッドが上げられる。インクジェットプロセスはプリンターのみならず、近年ではフォトリソグラフィープロセスが不要で原料消費量も少ない低コストなパターン技術として、ディスプレイなどの電子デバイス作製プロセスとして注目されている。^{15,16)} その理由は、フォトリソグラフィー工程やエッチング工程が不要であることおよび、原材料のロスが少なく環境問題にも対応できる点が考えられる。インクジェットプリンティングシステムには、バブルジェット方式と圧電方式の有力な2方式が存在する。しかし、さまざまな溶媒のインクに対応可能であり、かつ高粘度インクにも対応可能な点から、圧電方式のヘッドの重要性が高まっている。

ファインパターンの直接描画のためには、インク液滴を少量で制御することが必要である。ピエゾヘッドからの吐出インク量を現在の数ピコリットル(pl: 10⁻¹²l)からフェムトリットル(fl: 10⁻¹⁵l)のオーダーに少量化することにより、その応用範囲が大きく広がる。インク吐出の体積とスピードはインクジェットヘッド用アクチュエータの変位量と発生エネルギーの平方根により決定される。発生エネルギーは、圧電体薄膜の圧電定数とヤング率に比例する。¹⁷⁾ 従って、高い圧電定数とヤング率を持った圧電体薄膜材料の開発が鍵となる。PZT 焼結体の圧電 d₃₁ 定数:100pm/V の2倍大きい圧電 d₃₁ 定数:200pm/V をもつ圧電体薄膜材料を開発できれば、インクのfl吐出への可能性が見出せる。

1 - 2 本研究の目的と意義

以上の背景を基に、本研究ではrf-マグネトロンスパッタ法により Si 基板をはじめ非晶質基板を含む低コスト基板上でも結晶配向強誘電体薄膜を作製する技術を確立しその量産化を実現させるとともに、得られた薄膜の特性を明確にし、その工学的応用、特に焦電薄膜デバイスならびに圧電薄膜デバイスを実用化することが目的である。

前節で述べたように、 PbTiO_3 を代表とするPb系強誘電体材料は室温で正方晶であり、分極方向であるc軸を基板面に対して垂直に配向させることにより、強誘電、焦電、圧電特性を最大限に引き出すことが可能となる。従来、成膜基板には、 MgO などの単結晶基板や、バッファ層を形成した単結晶基板が用いられていた。しかし、これらの基板は大面積化が困難であり、コストの面からもデバイス量産化には適切とは言えない。薄膜デバイスを実用化するためには、低コスト基板上に配向性を制御した薄膜を作製する成膜技術の開発が不可欠である。そこで、本研究では、単結晶基板上で強誘電体薄膜材料が配向するメカニズムを基に、次のアプローチで成膜プロセスの検討を試みた。

- 1) 成膜後の冷却過程で薄膜に作用する熱応力を制御するために、熱膨張係数が大きい基板を積極的に用いる。
- 2) 熱応力による効果に加えて、非晶質基板上に配向性バッファ層を形成して、薄膜の結晶配向性の制御性を高める。

上記のアプローチに続いて、成膜条件を最適化することにより、半導体微細加工プロセスが適用できる Si 基板上に c 軸配向膜を作製する成膜技術の確立を、最終的には目指した。そして、これらの c 軸配向膜を焦電ならびに圧電デバイスへと応用した。

焦電デバイスの開発では、高い焦電特性を実現するために PbTiO_3 に La を添加した PLT 薄膜を選択し、熱画像センサへ応用することを目標とした。熱容量を最小にした独自の素子構造により、高性能な8エレメントの1次元アレイ焦電型センサと、これを機械的に走査することで2次元の熱画像を得るセンサシステムを提案した。これにより、温度分解能、空間分解能、応答性などの性能が向上し、システムの小型、軽量化が図れ、低価格化により応用展開が拡大すると考えられる。本研究では、エアコンの快適空間制御の応用例を挙げて説明する。

圧電デバイスの開発では、その高い圧電特性に注目して $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜を圧電材料に選択した。そして、大量生産に適したrf-マグネトロンスパッタ法により、基板コストが低く大面積化が可能で半導体プロセスが適用可能なSiウエハ上に、分極軸である(001)面配向した正方晶PZT薄膜を作製することを目標とした。これにより、Si音叉型角速度センサをカーナビゲーションや手ブレ防止用途として実用化した。Si製音叉をドライエッチングプロセスにより作製することにより、素子サイズを開発初期比の1/100に小型化するとともに、センサのばらつきを大幅に低減することを目標とした。また、アクチュエータ応用のインクジェットヘッドにおいては、ノズルを600dpiの高密度化にす

るとともに 数 μm の小液滴吐出を実現することを目標とした。

本研究には、非晶質基板上でも強誘電体薄膜の配向性を制御する技術、薄膜作製時から分極が揃う現象(これ以降、自然分極という)、およびこの薄膜の特性を評価する技術とデバイスプロセス技術を含んでいる。

これらの研究技術は、焦電ならびに圧電応用だけではなく、光学的応用や MEMS デバイスとして医療分野をはじめ様々な分野で応用できるものであり、新たなマイクロデバイスの可能性の 1 つの方向性を示したものである。

1 - 3 本論文の構成

本論文の構成は以下に示すとおりである。

第 1 章では、本研究の背景となる強誘電体材料の特質と電子デバイス応用への意義を述べる。本研究対象として、多機能・高特性で応用範囲の広いペロブスカイト構造を有した Pb 系強誘電体を取り上げ、その物性と結晶配向性の意義を説明した。そして、結晶配向した強誘電体薄膜を焦電型赤外線センサや、加速度や角速度といった圧電センサ、ならびにインクジェットヘッドなどの圧電薄膜アクチュエータなどへのデバイスへ応用展開する有用性を述べるとともに、MEMS デバイスへの展開について説明する。

第 2 章では、NaCl 構造型バッファ層と種々の熱膨張係数を持つ基板の効果により、rf-マグネトロンスパッタ法で作製した正方晶系 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT) 薄膜の配向性制御、ならびに電気および焦電特性に関する検討結果について説明する。基板の熱膨張係数の増加に従って PLT 薄膜の c 軸配向率および焦電係数も増加し、高い熱膨張係数を有する低コスト基板においても MgO 単結晶基板と同様に、分極処理無しで自然分極による高い焦電特性を示す有用な焦電薄膜材料であり、薄膜デバイスへの応用が可能であることを明らかにしている。

第 3 章では、優れた圧電特性を示す(001)面配向した $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の rf-マグネトロンスパッタ法による作製と、その電気および圧電特性に関する検討結果を示す。MgO 単結晶基板上に形成したエピタキシャル PZT 薄膜のみで構成された片持ち梁構成試料から、圧電定数 d_{31} 特性ならびに薄膜の機械特性を評価し、同組成の焼結体と同等の優れた特性を確認した。また、MgO バッファ層を導入することにより、各種基板上に(001)面配向 PZT 薄膜の形成を可能にするとともに、基板の熱膨張係数の増加に従って圧電定数 d_{31} が減少することを確認した。さらに、成膜条件を最適化することにより、バッファ層無しでも Si 基板上に(001)面配向した PZT 薄膜を形成可能とし、 -150pm/V という非常に高い圧電定数 d_{31} を持つことを明らかにし、圧電薄膜デバイスへの応用に非常に有効であることを示す。

第 4 章では、アクチュエータ応用に適した圧電 d_{31} 定数が -200pm/V を超える材料として、複合ペロブスカイトである $\text{PMN-PZT}:\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の作製

と、その電気および圧電特性を論じる。スパッタ法による複合ペロブスカイト薄膜の報告例は少なく、その配向性や自然分極の有無および圧電特性には非常に興味もたれる。検討の結果、Si 基板上で c 軸配向した正方晶の PMN-PZT 薄膜を作製可能なことや、分極処理無しで圧電 d_{31} 定数が -220pm/V 以上の高い値であり PZT 薄膜よりも 50% も高い値であること明らかにしている。さらに、基板加熱温度により自然分極の方向が反転することを示す。

第 5 章では、2 章から 4 章での検討結果から得られた(001)面配向強誘電体薄膜を焦電薄膜デバイスおよび圧電デバイスに応用展開しその実用化に成功するとともに、デバイス特性について論じる。焦電薄膜デバイスとして、MgO 単結晶基板上に作製した c 軸配向 PLT 膜を用いて、8 画素の焦電型リニアアレイセンサを作製した。熱容量を最小にするために、PLT 薄膜をポリイミド膜で保持した独特のセンサ構造を採用している。このセンサを機械的に走査することにより、温度分解能 1°C で 2 次元の熱画像情報を得てエアコンの快適空間制御に展開した。また、圧電デバイスとしては、Si 基板上に作製した(001)面配向 PZT 薄膜を用いて、角速度センサおよびインクジェットラインヘッド用アクチュエータを開発・実用化した。角速度センサにおいては、高い d_{31} 定数・ k_{31} 定数と優れたリニアリティの変位特性を有する(001)配向 PZT 薄膜と、Si のドライエッチング工法により高精度に形成した音叉により、カーナビゲーションに要求される $25\text{mV}/(\text{deg}\cdot\text{s}^{-1})$ の感度を実現している。インクジェットラインヘッドは、400 個のノズルと圧力室を備えており、ラインヘッドは 30 個のヘッドを並べることにより、印刷幅 500mm、印刷速度 60m/min を実現し、産業用オンデマンド印刷機に応用した。

第 6 章では、本論文の総括を行い、本研究を通して得られた主要な成果をまとめて示した。

参考文献

- 1) Y.Shintani and O.Tada J.Appl.Phys. **41**(1970)2376.
- 2) 塩崎 忠: 応用物理, **62**(1993)1212.
- 3) R.Takayama, Y.Tomita, K.Iijima and I.Ueda: Ferroelectrics **118**(1991)325.
- 4) Kojima, M.Sunagawa, H.Seto, Y.Matsui, M.Okuyama and Y.Hamakawa: Proc. 2nd Sensor Symp. (1982)214.
- 5) Y. Jing, J. Luo, X.Yi, and X.Gu: Sensors and Actuators A **116**(2004)329.
- 6) G.Shirane, S.Hoshino, and K.Suzuki: Phys. Rev. **80**(1950)1105.
- 7) G.A.Smolenski: Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **70**(1950)405.
- 8) 田中哲郎、岡崎清、一ノ瀬昇: 圧電セラミック材料(学献社、1973)p67
- 9) D.V.Taylor and D.Damjanovic: Appl. Phys. Lett. **76**(2000)1615.
- 10) 高山良一、富田佳宏、藤井覚、岡野祐幸、山本義春、平尾孝、鎌田健、小牧一樹、青木正樹、小倉敏明、出口隆、中山達雄、知野見岳人、向井靖人、赤峰育雄、清水真、後藤佳代子、中基孫、今井隆行: National Technical Report, **39**(1993)122.
- 11) 和佐清孝、早川茂: 薄膜化技術 第2版(共立出版、1992)
- 12) M.Adachi, T.Matsuzaki, T.Yamada, T.Shiosaki, and A.Kawabata: Jpn. J. Appl. Phys. **26**(1987)550.
- 13) R.Takayama, Y.Tomita, K.Iijima, and I.Ueda: J. Appl. Phys. **63**(1988)5868.
- 14) 赤外線技術研究会編: 赤外線工学、(オーム社、1991)p137
- 15) G. G. Rozenberg, E. Bresler, S. P. Speakman, C. Jeynes and J. H.G. Steinke: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 5249.
- 16) S.P. Li, C.J. Newsome, T. Kugler, M. Ishida and S. Inoue: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 172103.
- 17) M. Usui: in *Recent Progress in Ink jet Technologies II*, ed. E. Hanson, (Society for Imaging Science and Technology, 1999)chap, 3, p199-202.

第2章 $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ 薄膜の作製と電気および焦電特性

2-1 まえがき

鉛系ペロブスカイト化合物は、その優れた強誘電特性、圧電性、焦電性のため、不揮発性メモリ¹⁾、圧電体素子²⁾、赤外線センサ³⁻⁴⁾として魅力的な材料である。PbTiO₃は大きな自発分極を持っており、自発分極はc軸方向である。従って、c軸配向 PbTiO₃膜はこれらのデバイス応用に有力な材料である。高度にc軸配向した正方晶構造の PbTiO₃、PbTiO₃のPbの一部をLaで置換したPLT (PLT: Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が rf-マグネトロンスパッタリング法によって MgO 単結晶基板上に形成されることが報告されている。⁵⁻⁷⁾

PLTの結晶系は、 $x < 0.26$ で正方晶、 $x > 0.26$ で立方晶である。La含有量の増加に従って比誘電率 ϵ_r は増加し、キュリー点は低下して、 x がほぼ0.26で室温まで低下することが報告されている。⁸⁾ PLTはキュリー点の低下により、焦電係数 γ の増大が期待される。焦電型センサは、自発分極の温度特性を利用している。素子温度を変化させると、素子内部の自発分極の大きさが変わり、それにもない表面電荷も変化する。しかし、表面電荷は平衡に達するまでに時間を要し、しばらくの間、非平衡状態になる。この表面電荷の非平衡分を、電圧変化として検出する。(図2-1-(a)) 焦電特性は、一般に焦電係数 γ で示され、1 温度が変化した場合には、単位面積あたりに変化する表面電荷量で表される。(図2-1-(b)) 従って、PLTの分極軸であるc軸に配向させることで更なる焦電特性の向上が考えられる。

我々は、人体(温度)や室内の輻射分布を感知する赤外線熱画像センサシステムをエアコンの快適制御用に開発・実用化した。⁹⁾ このセンサシステムに搭載されているリニアアレイセンサでは、高分解能、小型化が要求される。従って、材料面では、高い焦電係数 γ と十分大きい比誘電率 ϵ_r を持つ焦電薄膜材料が求められている。

$X=0.1$ のPLT薄膜(Pb_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.975}O₃)は、330℃前後にキュリー点を持つペロブスカイト構造の強誘電体である。成膜時(基板加熱温度:600℃)には、結晶系は立方晶であり室温では正方晶である。PLTの熱膨張係数は、a軸は正であるが、c軸は負である。従って、PLT成膜後の冷却時に、基板の収縮による応力を緩和するためには、格子定数が増加するc軸が基板面に垂直に配向した方が有利であり、このためPLT薄膜のc軸配向性は基板の熱膨張係数に強く依存すると考えられる。例えば、600℃におけるMgOの熱膨張係数 α は $120 \times 10^{-7}/K$ であり、PbTiO₃の α より大きい値である。この結果、成膜過程後の冷却過程で薄膜の面内に平行な方向に大きな圧縮応力が働くと考えられる。

従来、c軸に配向し自発分極 P_s の向きが揃っており高い焦電特性をもつPLT薄膜は、(100)MgO単結晶基板上にしか得られなかった。しかし、(100)MgO単結晶基板は高価であり、大面積の基板が得られずデバイス化の量産性および低コスト化の点で課

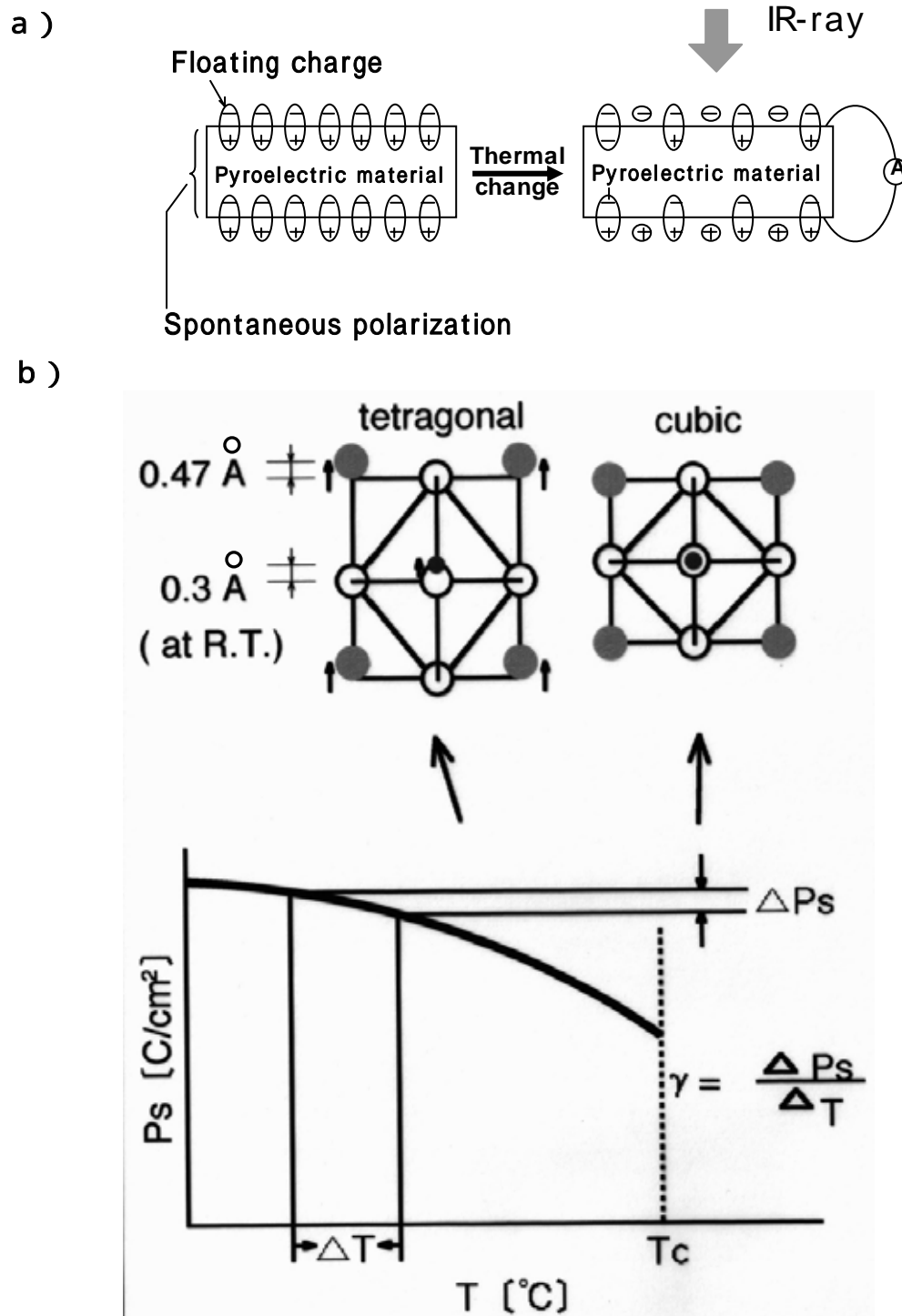


図 2 - 1 (a) 焦電効果の原理
 (b) 強誘電体の焦電効果

題がある。そこで、大面積化が可能であり低コストな基板上に、高い焦電特性を持つPLT薄膜を作製するために、(100)MgO単結晶基板上でc軸に配向したPLT薄膜が形成されるメカニズムについて考える。

(100)MgO単結晶基板上でc軸配向したPLT薄膜が成長する第1の原因としては、成膜後の冷却過程で薄膜に働く熱応力の影響と考えられる。熱応力を制御する方法としては、種々の熱膨張係数を持つ基板を成膜基板として使用することである。基板の熱膨張係数が大きい基板を使用した場合には薄膜に大きな圧縮応力が働くと考えられ、c軸が優先的に配向すると考えられる。一方、基板の熱膨張係数が小さい基板を使用した場合には薄膜に大きな引張り応力が働くと考えられ、a軸が優先配向すると考えられる。¹⁰⁾ (図2-2)

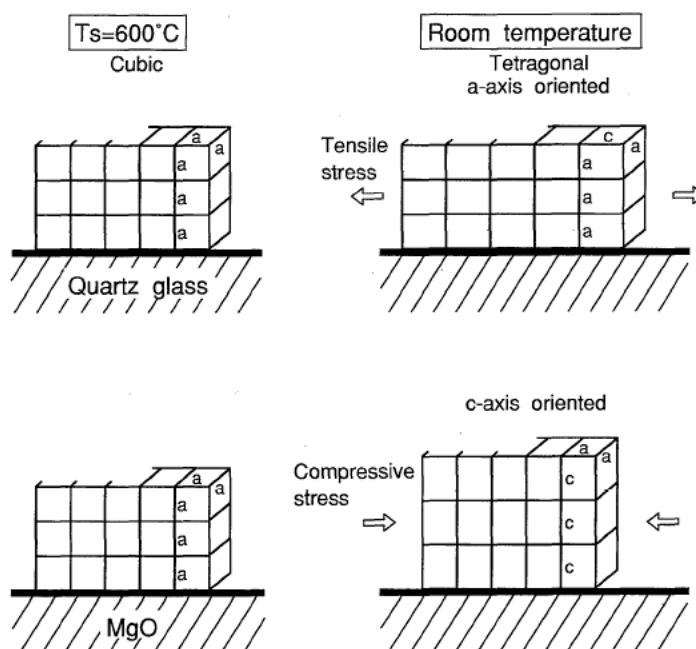


図 2 - 2 キュリー点を通過する冷却過程における基板からの熱応力による薄膜の結晶配向性のメカニズム

c軸に配向したPLT薄膜が(100)MgO単結晶基板上で成長する第2の原因は、PLTとMgOの格子のミスフィットが小さいことが考えられる。(図2-3) MgO単結晶基板の格子定数は0.421nmでPbTiO₃の格子定数(c軸: 0.415nm、a軸: 0.390nm)と比較的近い値であり、成膜温度に近い600における格子のミスマッチは6.1%である。従って、PLTをエピタキシャル成長させるためには、薄膜が成長する表面の材料が、PLTに近い格子定数を持つことが必要と考えられる。例えば、MgOに代表されるNaCl型結晶構造や、スピネル型結晶構造などが上げられる。表2-1にPbTiO₃と各種基板の結晶構造と600におけるミスフィット

を、表 2 - 2 には酸素格子ミスフィットを示す。

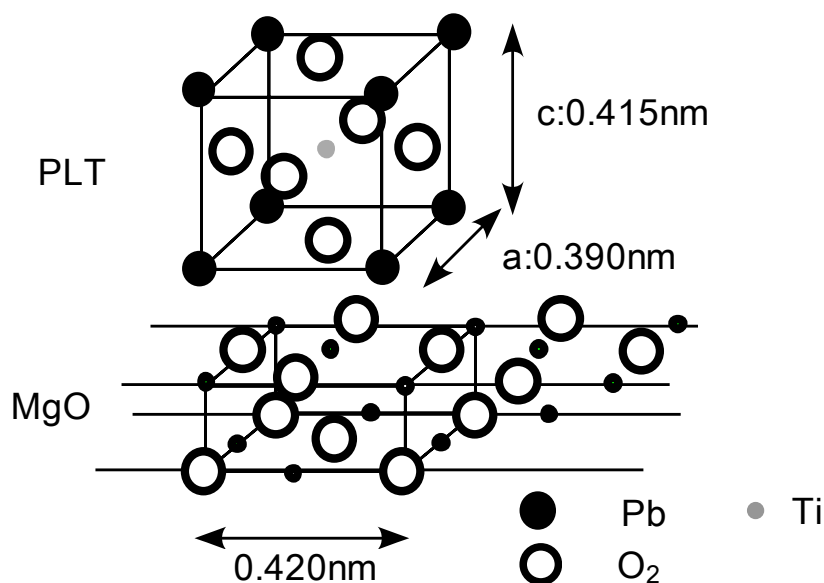


図 2 - 3 PLTとMgOの格子のミスマッチ

表 2 - 1 PbTiO₃と各種基板の結晶構造

結晶	構造	格子定数(nm)	ミスフィット (600)
PbTiO ₃	正方晶 (A ⁰ B ⁰ サイト)	a=0.3904 c=0.4150	-
SrTiO ₃	立方晶 (A ⁰ B ⁰ サイト)	0.3904	2%
MgO	立方晶 (NaCl)	0.4213	5%
α -Al ₂ O ₃	正方晶 (コランダム)	a=0.4758 c=1.299	17%
MgAl ₂ O ₄	立方晶 (スピネル)	0.8059	
Si	立方晶 (ダイヤモンド)	0.5430	26%
Pt	立方晶 (面心立方)	0.3923	2%

図 2 - 4 にペロブスカイト構造とスピネル構造の(100)面の構造を示す。PbTiO₃をスピネル構造上に成長させたときの、結晶格子のマッチング状態を図 2 - 5 に示す。MgAl₂O₄上へのPbTiO₃膜の作製では、500 の成膜過程後の冷却速度を30 /minとした場合にはc軸配向膜が、冷却速度を1 /minとした場合にはa軸配向膜が得られている。¹¹⁾

表 2 - 2 酸素格子ミスフィット

結晶	結晶面	酸素格子間距離	酸素格子ミスフィット
PbTiO ₃	(001)	0.276nm	-
MgO	(001)	0.2979nm	6%
SrTiO ₃	(001)	0.276nm	3%
α -Al ₂ O ₃	(111)	0.287nm	2%
MgAl ₂ O ₄	(001)	0.286nm	3%

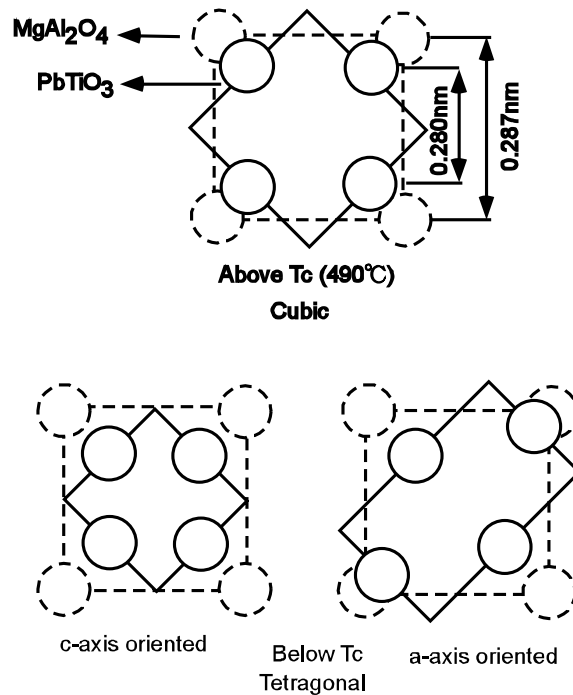
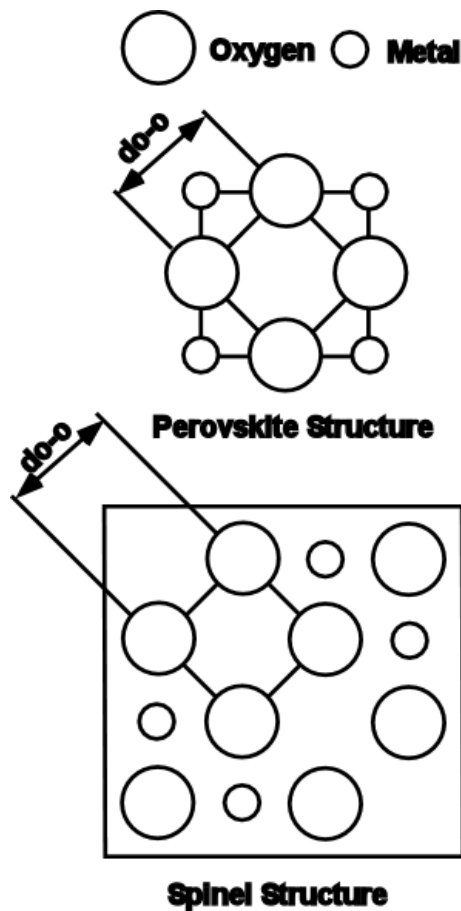


図 2 - 4 ペロブスカイト構造とスピネル構造の(100)面

図 2 - 5 $PbTiO_3$ と $MgAl_2O_4$ の結晶格子のマッチング

本章の目的は、大面積化が可能であり安価な基板上にc軸に配向した焦電特性に優れたPLT膜を形成することであり、特に信号処理デバイスとの一体化が可能なシリコン基板上にc軸配向膜を形成することである。この課題を解決するためのアプローチとして、最初に熱膨張係数が異なる基板上にPLT薄膜を作製し、結晶配向性および電気・焦電特性を評価した。特に熱応力の効果を有効に活用するために、ステンレス基板などの熱膨張係数が高い非晶質も積極的に活用した。続いて、各種成膜基板上にPLTとミスフィットの小さいバッファ層を形成することにより、c軸配向性および焦電特性の向上が図れるかを検討した。本研究では、プラズマ励起化学気相成長法(PE-MOCVD)を用いることにより、基板材料の影響を受けることなく、安定して(100)配向したNaCl構造型酸化物バッファ層の形成が可能である。この結果、各種基板間でバッファ層の効果を比較できる。

2 - 2 バッファ層を用いた結晶配向薄膜の作製方法

成膜基板には、石英、(111)Si、ソーダライムガラス、(100)MgO単結晶基板、結晶化ガラス(#863)、ステンレス(SUS304)の6種の基板を用いた。熱膨張係数はそれぞれ、 $5.6, 35, 87, 135, 142, 174 \times 10^{-7} / \text{K}$ である。(100)方向に優先配向したNaCl結晶構造型酸化物バッファ層として、MgO(格子定数： $a_0=0.4212\text{nm}$)およびNiO(格子定数： $a_0=0.4176\text{nm}$)をrf(13.56MHz)プラズマ励起化学気相成長法(PE-MOCVD)により、各種基板上に形成した。成膜装置を図2 - 6に示す。¹²⁾この方法は、基板の種類に関わらず、(100)配向膜を形成できる特徴がある。PE-MOCVDの原料ソースには、配位子がβ - ジケトンである $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ および $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ を用いた。Niソースの結晶水は加熱温度95℃の早い段階で解離する。バッファ層の成膜時間は20分で膜厚は $0.4 \sim 0.5\mu\text{m}$ である。バッファ層作製のPE-MOCVD成膜条件を表2 - 3に、バッファ層の結晶構造と格子定数を表2 - 4に示す。

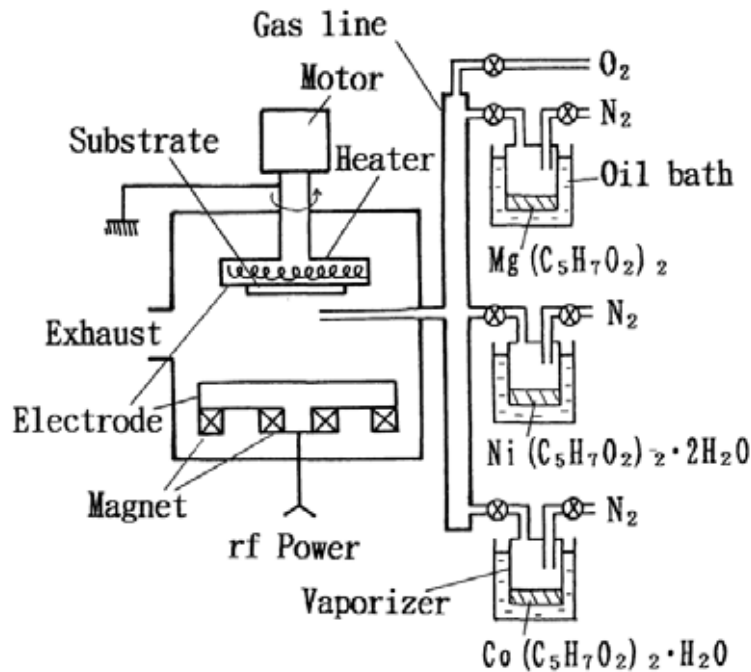


図2 - 6 プラズマ励起化学気相成長・成膜装置

表2 - 3 PE-MOCVD 成膜条件

バッファ層	(100)NiO	(100)MgO	(100)Co ₃ O ₄
原料ソース	Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·2H ₂ O	Mg(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ ·H ₂ O
気化温度()	160	192	120
キャリアガス(N ₂) 流量(cm ³ /min)	5	30	50
O ₂ 流量(cm ³ /min)	50	2	10
基板加熱温度()	400		
真空度(Pa)	7		
rf - パワー (W)	400		

表2 - 4 バッファ層の結晶構造と格子定数

	結晶型	格子定数(nm)
(100)MgO	NaCl 型	0.4212
(100)NiO	NaCl 型	0.4176
(100)Co ₃ O ₄	スピネル型	0.4260

PLT(Pb_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.975}O₃) 薄膜を、rf-マグネトロンスパッタ法によりバッファ層上に形成した。PLTの成膜には、PLTとPbOの混合粉末をターゲットとして用いた。成膜時間は5～10時間であり成膜速度は0.16μm/hである。PLT薄膜のスパッタ成膜条件を表2-5に示す。

PLT薄膜の結晶構造と配向性はCu KαによるX線回折法により分析を行った。また、作製したPLT薄膜の微細構造を、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

表2 - 5 PLT スパッタ成膜条件

ターゲット	(Pb _{0.9} La _{0.1} Ti _{0.975} O ₃) _{0.8} + (PbO) _{0.2}
基板 - ターゲット距離	80 mm
スパッタガス	Ar/O ₂ = 9.0/1.0(sccm)
ガス圧(Pa)	1
rfパワー (W)	90
成膜基板	石英、(111)Si、ソーダライムガラス、結晶化ガラス、ステンレス
成膜速度(μm/h)	0.16

ターゲット: 80mm

2 - 3 結晶構造

熱膨張係数: による配向性制御の効果を検討するために、 の異なる基板上に直接成膜した PLT 薄膜の XRD パターンを図2 - 7示す。基板が石英の場合には、a 軸配向が支配的であった。基板が(111)Si およびソーダライムガラスの場合には、(111)配向が支配的であった。さらにステンレス基板では、(111)ピークの強度が減少し、c 軸配向である(001)ピーク強度が増加した。

次に、ソーダライムガラス基板と、表2 - 4に示した(100)優先配向のバッファ層をソーダライムガラス基板上に形成した積層基板により、バッファ層による配向性制御の効果を検討した。PLT 薄膜の結晶構造と配向性は Cu K α による X 線回折法により分析を行った。ソーダライムガラス基板上に直接 PLT 薄膜を形成した場合、(111)ピークが支配的であった(図2 - 8(a))。これは、(111)面が最密充填面でエネルギー的に安定なためと考えられる。ソーダライムガラス基板に膜厚 500nm の(100)配向バッファ層を形成した場合には、(111)配向を抑制することができ、(00h)および(h00)のc 軸/a 軸混合膜であった(図2 - 8(b)(c))。しかし、Co₃O₄ バッファ層は、NiO、MgO と比較して配向性が悪く、(101)、(111)のピークがやや大きい(図2 - 8(d))。これは、バッファ層の配向性の影響を受けているものと考えられる。また、I(001)/I(100)強度比は、バッファ層の種類に関わらず、あまり変化は見られなかった。従って、NiO や MgO のように高度に(100)配向した酸化物バッファ層は、c 軸または a 軸配向 PLT 薄膜を形成するには有効であることがわかる。600 における PLT と MgO の格子のミスマッチは 5.4%、PLT と NiO のミスマッチは 5.1%である。

また、熱膨張係数: 異なる基板上に形成した(100)MgO バッファ層上に作製した PLT 薄膜の XRD チャートを図2 - 9に示す。チャート結果より、c 軸に優先配向あるいは a 軸に優先配向した PLT 薄膜が基板の種類に関わらず形成されていることがわかる。さらに、ステンレス基板のように基板の熱膨張係数: α が大きい場合には、PLT 薄膜は高度に c 軸配向している。(100)NiO をバッファ層とした場合の結果を図2 - 10に示す。基板の熱膨張係数: の増加に従って、c 軸配向性が増加している、しかし、(100)MgO バッファ層の場合と比較して c 軸配向性は劣っている。これは、(111)NiO ピークが認められるように、(100)NiO バッファ層の配向性に起因していると考えられる。

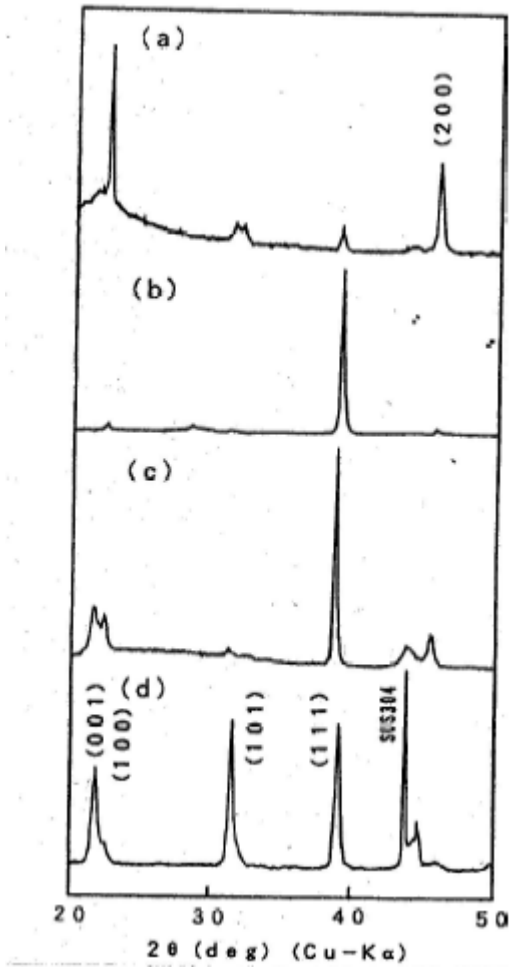


図2 - 7 種々の基板上に直接形成した

PLT 薄膜の XRD チャート

- a) PLT/石英
- b) PLT/(111)Si
- c) PLT/ソーダ石灰ガラス
- d) PLT/ステンレス

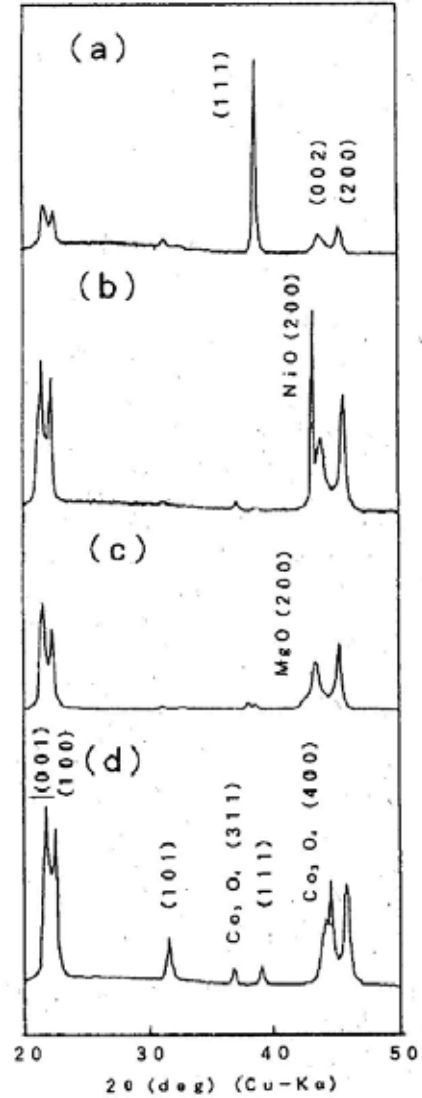


図2 - 8 ソーダ石灰ガラス基板に作製

した PLT 薄膜の XRD チャート

- a) PLT/ソーダ石灰ガラス
- b) PLT/(100)NiO/ソーダ石灰ガラス
- c) PLT/(100)MgO/ソーダ石灰ガラス
- d) PLT/(100)Co₃O₄/ソーダ石灰ガラス

ス

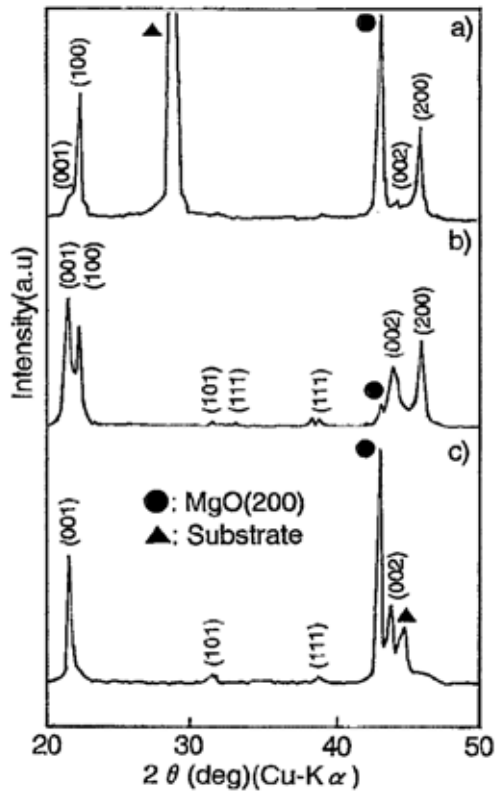


図2 - 9 (100)MgOバッファ層上に形成した PLT 薄膜の XRD パターン

- (a) PLT/(100)MgO/(111)Si
- (b) PLT/(100)MgO/ソーダライムガラス
- (c) PLT/(100)MgO/ステンレスSUS304

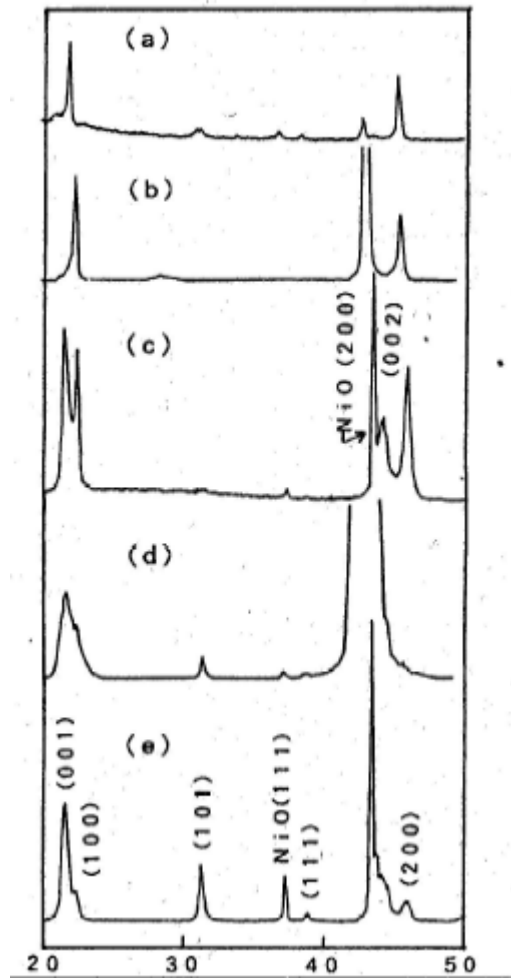


図2 - 10 (100)NiOバッファ層上形成した PLT 薄膜の XRD パターン

- (a) PLT/(100)NiO/石英
- (b) PLT/(100)NiO/(111)Si
- (c) PLT/(100)NiO/ソーダライムガラス
- (d) PLT/(100)NiO/(100)MgO
- (e) PLT/(100)NiO/ステンレスSUS304

これらの配向性は、成膜時にエネルギー的に安定な最密充填面(ペロブスカイト型結晶では(111)面)に配向する効果と、成膜後の冷却過程での基板の収縮による薄膜への応力のバランスで決まるものと考えられる。即ち、(111)Si およびソーダライムガラス基板の場合には、エネルギー的に安定な最密充填面の効果が支配的と考えられる。一方、石英基板の場合には、熱膨張係数が $5 \times 10^{-7}(\text{K})$ と極端に小さいために、冷却過程で薄膜に大きな引張り応力が働くと考えられる。この応力の効果が支配的なために、薄膜は高度に a 軸配向すると考えられる。さらに、ステンレス基板の場合には、熱膨張係数が $174 \times 10^{-7}(\text{K})$ と大きいために、冷却過程で薄膜に圧縮応力が働くと考えられる。このために、(001)ピークの強度が増加すると考えられる。しかし、応力の効果が、最密充填面の効果と比較して、支配的とまでは言えないために全体の配向性はやや劣った傾向にあると考えられる。

図2 - 11に、PLT 薄膜の c 軸配向率: f(%)と基板の α の関係を示す。c 軸配向率: f は(1)式で定義される。ここで、 $I_{(hkl)}$ は(hkl)ピークの XRD 強度を、 $I^*(hkl)$ は PbTiO_3 (6-0452)のJCPDS 標準粉末回折強度データにおける(hkl)ピークの XRD 標準強度を、nは反射次数を表している。

$$f = \frac{\sum [I_{(00n)} / I^*_{(00n)}]}{\sum [I_{(hkl)} / I^*_{(hkl)}]} \quad (1)$$

PbTiO_3 (6-0452)の JCPDS 標準粉末回折強度データを表2 - 6に示す。

表2 - 6 PbTiO_3 (6-0452)の JCPDS 標準粉末回折強度データ

(hkl)	(001)	(100)	(101)	(110)	(111)	(002)	(200)
強度(Is)	25	50	100	55	40	16	30

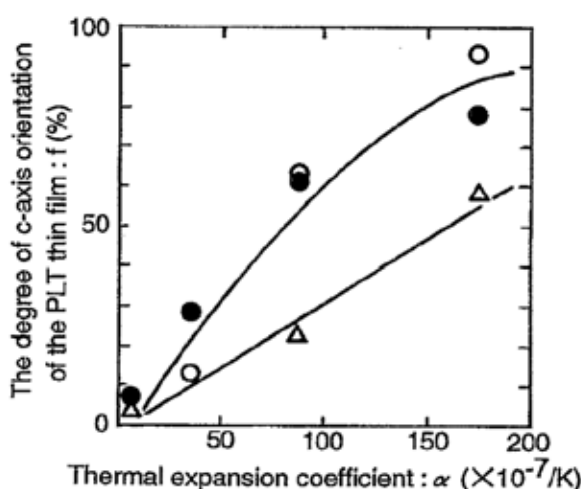


図2 - 11 PLT 薄膜の c 軸配向率: f(%)と基板の熱膨張係数: α の関係
 ○: MgO バッファ層積層構成基板
 ●: NiO バッファ層積層構成基板
 △: バッファ層無し

図2 - 11の結果から、バッファ層上に形成した試料のf(%)は、バッファ層を用いない試料のfよりも高いことがわかる。さらに、バッファ層の有無に関わらず、基板の α の増加とともにc軸配向率:f(%)は増加している。これは、成膜過程後の冷却過程で、基板と薄膜の熱膨張係数の差に基づいて薄膜の表面方向に働く圧縮応力が、基板の α とともに増加するためと考えられる。PLT 薄膜のc軸配向率:f(%)は、(100)MgO バッファ層を形成したステンレス基板では93.5%と非常に高い値であった。なお、MgO 単結晶基板上にエピタキシャル的に成長させた場合のc軸配向率は96.5%であった。

XRDの結果をもとに、(001)および(100)ピークからPLTの格子定数を求めた。格子定数と基板の熱膨張係数: α との関係を図2 - 12に示す。a軸およびc軸ともに、MgO基板上に作製した $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3(x=0.1)$ 薄膜の格子定数の文献値(a軸:0.393nm、c軸:0.408nm)とほぼ同じ大きさであった。

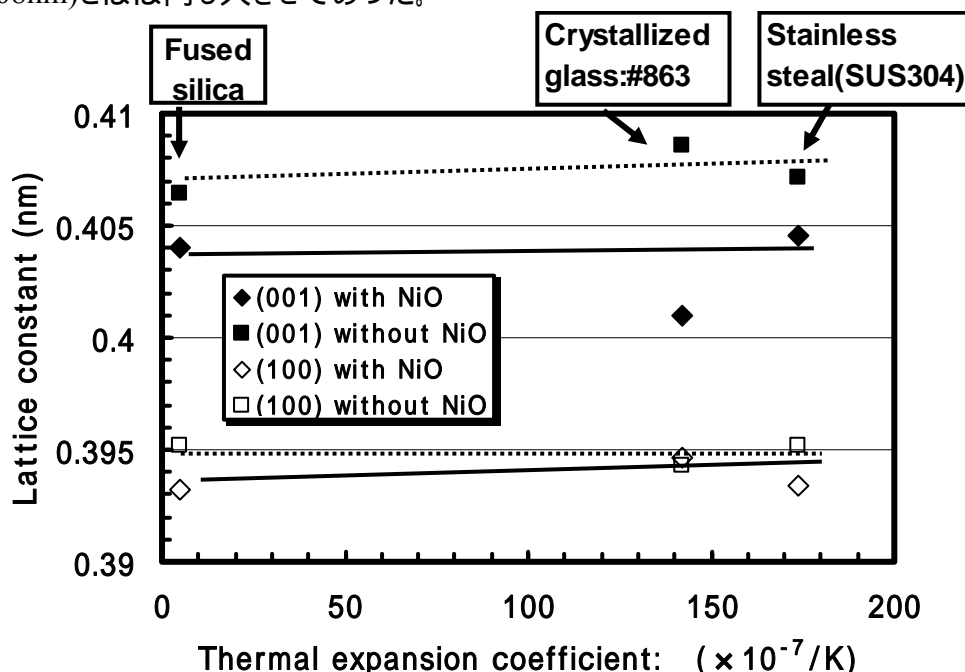


図2 - 12 PLT 格子定数と基板の熱膨張係数の関係

作製したPLT薄膜の微細構造を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。ソーダライムガラス上に直接形成したPLT薄膜の表面および断面観察像を図2 - 13(a)に、MgO バッファ層を形成したソーダライムガラス基板上に形成したPLT薄膜の表面および断面観察像を図2 - 13(b)に示す。いずれのPLT薄膜も基板面に対して垂直な柱状構造である。ソーダライムガラス基板上に直接形成したPLT薄膜の粒径は、200-500nmであった。結晶粒の形状は、多角形である。また、基板面に対して斜めの面が多数観察された。これは、XRD結果から判断して、(100)あるいは(110)面であると考えられる。

ソーダライムガラス上の(100)MgO バッファ層に形成したPLT薄膜の平均粒径は500-700nm前後であり、バッファ層無しの場合よりも大きい。結晶粒の形状は、多角形

ではあるが正形状であり、その内角は比較的 90° に近い。XRD の結果から、表面は(001)面であると考えられる。

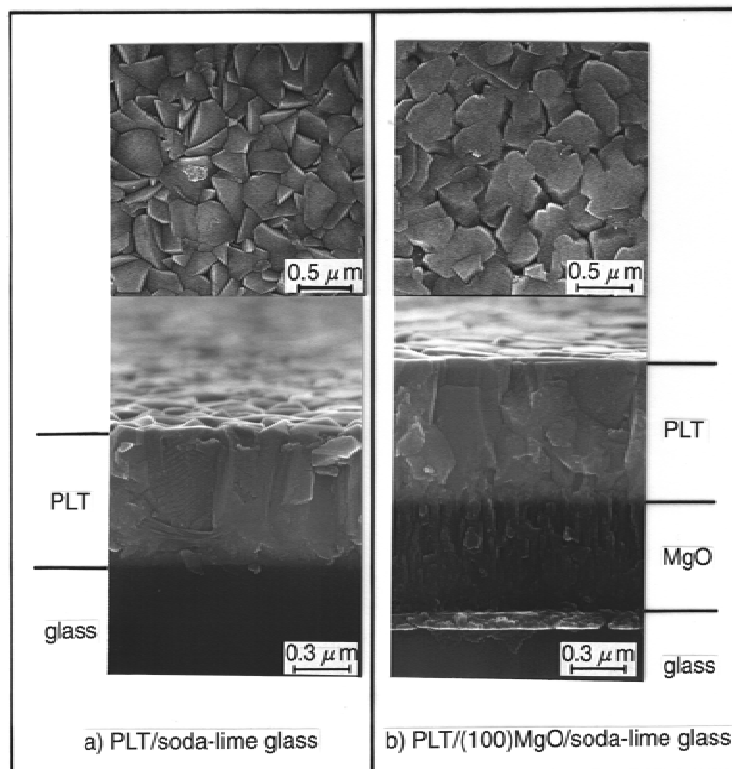


図2 - 13 走査型電子顕微鏡写真

a) PLT/ソーダ石灰ガラス構造試料

b) PLT/(100)MgO/ソーダ石灰ガラス構造試料

(100)MgO バッファ層上に形成した PLT 薄膜の断面写真から、(100) MgO バッファ層と PLT 薄膜はその界面で 1 つの結晶粒として成長していることがわかる。しかし、PLT 薄膜の結晶粒は、横方向にも成長している。PLT 結晶粒は、200-500nm であり、MgO(100)バッファ層の結晶粒、80-120 μm と比較して 3-4 倍程度大きい。従って、1 個の PLT 薄膜の結晶粒は 9-16 個の MgO 結晶粒上に、バッファ層膜結晶配向の影響を受けながら成長していると考えられる。

MgO バッファ層上に形成した PLT 薄膜の表面粗さは 25-35nm であり、ソーダ石灰ガラス基板上に形成した PLT 薄膜の表面粗さ 50-60nm よりも平滑であった。基板材料による PLT 薄膜の表面粗さの依存性は見られなかった。

PLT 薄膜と MgO バッファ層の相互拡散をオージェ分光法で分析した。その結果、Pb,Ti,Mg がそれぞれ 50,75,50nm 拡散していた。ソーダ石灰ガラス基板に含まれる Si は、250nm バッファ層側へ拡散していた。従って、バッファ層は、強誘電体膜への Si

拡散防止のバリア層の機能も果たしている。

2 - 4 電気および焦電特性

PLT 薄膜の電気および焦電特性を評価するために、NiCr/PLT/(100)Pt/(100)NiO バッファ層/基板、または NiCr/PLT/(111)Pt/基板構成の試料を作製した。(100)Pt 電極膜は、イオンビームスパッタ法により、基板加熱温度 415 °C、Ar/O₂ 雰囲気下、膜厚 80nm 形成した。また、上部電極には NiCr 膜を DC-スパッタ法により形成した。上部電極膜面積は 0.00196cm²(500μm)である。なお、PLT 薄膜の結晶性および c 軸配向率: f は、(100)Pt 電極膜上に成膜した場合でも変化は認められなかった。

比誘電率: ϵ_r と、誘電損失: $\tan\delta$ (%) の電気特性は、LCR メータ: HP4263A で $f=1\text{ kHz}$ 、 $V=1\text{ V}$ の条件で測定した。基板の α に従って、NiO バッファ層の有無に関わらず、直線的に PLT 薄膜の比誘電率: ϵ_r は減少した(図2 - 14)。これは、誘電率の低い c 軸の配向率が増加するためと考えられる。しかも、バッファ層を形成しない場合の方が ϵ_r は小さかった。また、Pt/MgO 単結晶基板上に作製したエピタキシャル PLT 膜の ϵ_r : 180-200 と比較して高い値であった。特に、PLT/NiO/石英構成基板上に作製した PLT 薄膜は、 $\epsilon_r=490$ と大きな値であった。誘電損失: $\tan\delta$ の基板 α への依存性は認められず、1-2(%)でほぼ一定値であった。この値は、MgO 単結晶成膜基板の値 ($\tan\delta < 1\%$)よりは幾分高い値であった。

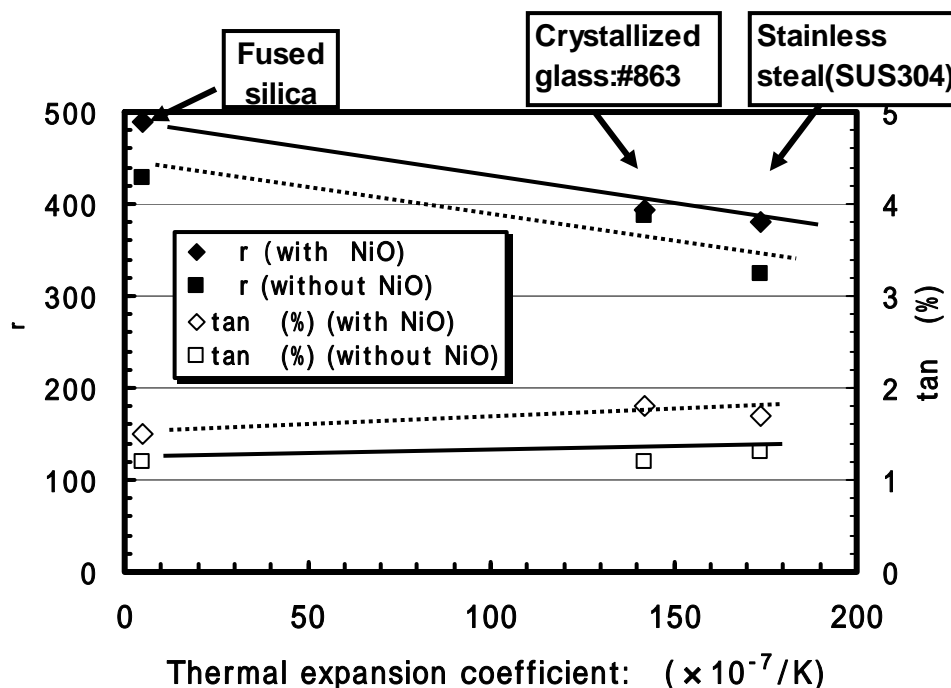


図2 - 14 比誘電率、誘電損失と基板の熱膨張係数: α の関係

強誘電特性として、ソーヤ・タワー回路により P-E ヒステリシスを測定した。測定回路には、試料と直列に 100 nF の静電容量を持つコンデンサを挿入した。入力信号は、 $f=1\text{kHz}$ 、16 周期分の正弦波を 3 回、ファンクションシンセサイザよりデジタルオシロスコープへ入力してヒステリシスループを観察した。

残留分極:Pr は、基板の熱膨張係数: α とともに増加し、抗電界:Ec は基板の α によらず、ほぼ一定であった(図2 - 15)。これらの傾向は、強誘電体薄膜の c 軸配向率とともに Pr は増加し、Ec はほぼ一定という報告と一致している。¹³⁾ (100)Pt/(100)NiO/ステンレス基板上の試料の残留分極:Pr と抗電界:Ec はそれぞれ、 $31\mu\text{C}/\text{cm}^2$ および $85\text{kV}/\text{cm}$ であった。

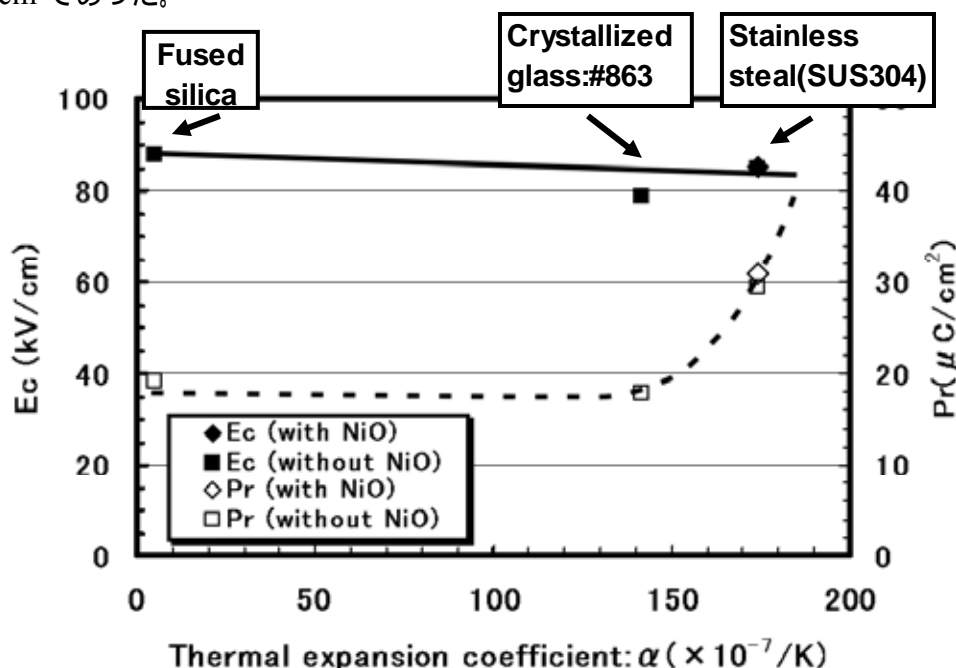


図2 - 15 抗電界:Ec、残留分極:Pr と基板の熱膨張係数: α の関係

焦電特性は、静的測定法により評価した。測定システムを図2 - 16に示す。温度変化(dT/dt)を全測定温度範囲にわたって一定に制御し、焦電流*i*をpAメータ(HP4152)で検出し、焦電係数; γ を(2)式に従って算出した。焦電流*i*は、基板側の下部電極を(-)に、上部電極を(+)として測定を行った。なお、試料はすべて、分極処理を行っていない。測定条件は、温度変化(dT/dt) = 2 (/min)の割合で試料温度を $20 \sim 30$ の範囲で変化させた。

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT} = \frac{\left(\frac{i}{A}\right)}{\left(\frac{dT}{dt}\right)} \quad (2)$$

A:電極面積 0.00196cm^2 ($500 \mu\text{m}$)

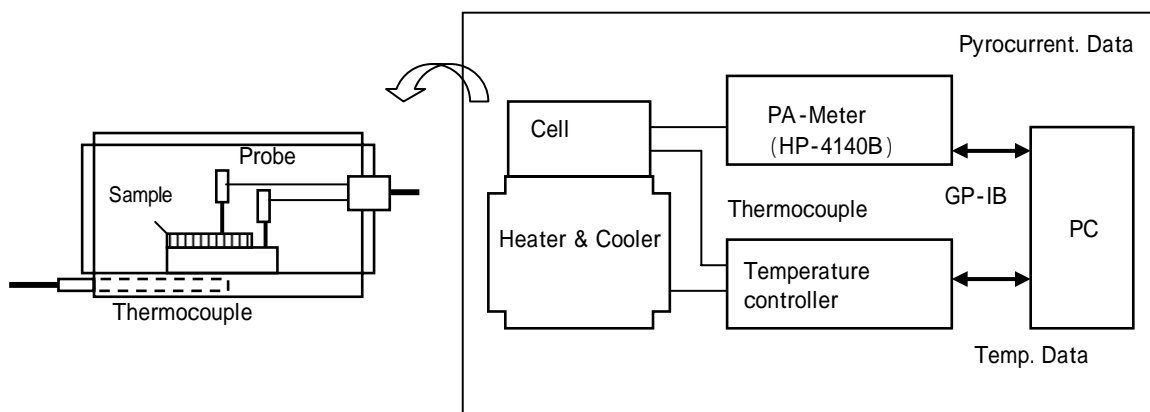


図2 - 16 焦電係数測定システム図

また、PLT の体積比熱を $C_v=3.2(\text{J}/\text{cm}^3\text{K})$ として、性能指数 F_v (電圧感度に相当する性能指数) および、 F_m (雑音源を主として $\tan \delta$ ノイズとした時、感度と雑音の比である比検出能 D^* に対応する性能指数) を算出した。

$$F_v = \frac{1}{C_v \epsilon_r} \quad (3)$$

$$F_m = \frac{1}{C_v \sqrt{r t \tan \delta}} \quad (4)$$

分極処理無しで、すべての成膜後の試料で焦電流を検出した。焦電流は、すべての試料で Pt 下部電極側から NiCr 上部電極側へ流れる方向であった。従って、PLT 薄膜の大部分の自発分極は、分極処理なしで同じ方向に揃っていると考えられる。自発分極は、下部電極から上部電極に向かう方向である。

焦電係数: は、すべての場合において基板の ϵ_r とともに増加した。(図2 - 17) この結果は、PLT 薄膜の c 軸配向率と基板の ϵ_r の関係を反映していると考えられる。高い ϵ_r を持つステンレス基板における焦電係数 β は、バッファ層の有無によらず、 $\beta = 4.2 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ であった。この値は、MgO 基板上に作製した PLT 薄膜の焦電係数: $\beta = 4.4 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ の 95% と非常に優れた値であった。また、分極軸である c 軸の XRD ピーク強度と焦電係数: β の相関性を調べたが、 β の XRD ピーク強度依存性は小さかった。従って、焦電特性は、PLT 薄膜の配向性よりは、基板からの熱応力による効果により支配的に影響されていると推定される。

性能指数: F_v および F_m も基板の熱膨張係数とともに増加した。(図2 - 18) ステンレス基板に形成した PLT 薄膜の F_v および F_m の値は、MgO 基板上に形成したエピタキシャル膜の 50% 程度の値であった。

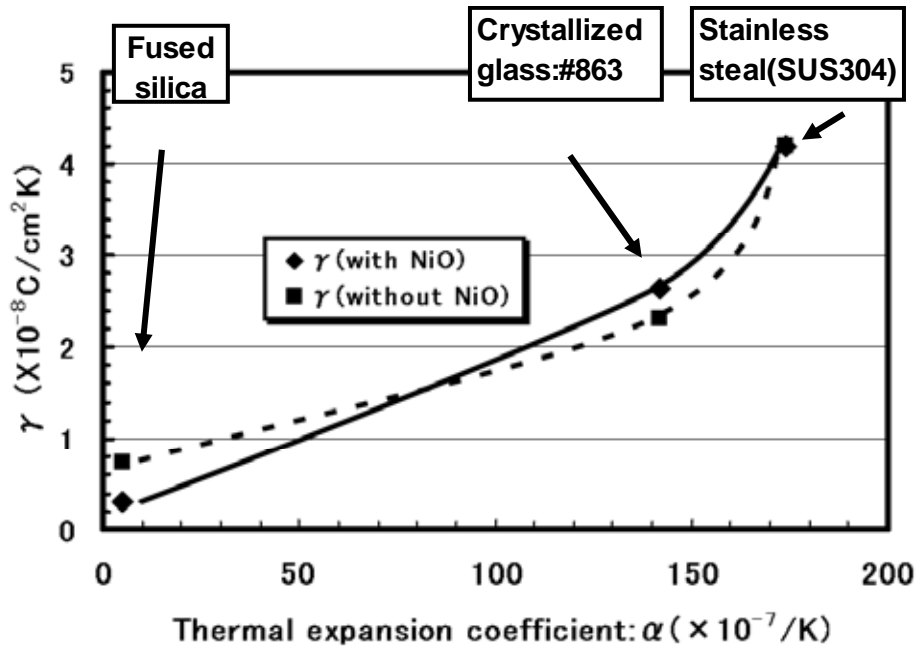


図2 - 17 焦電係数: γ と基板の熱膨張係数: α の関係

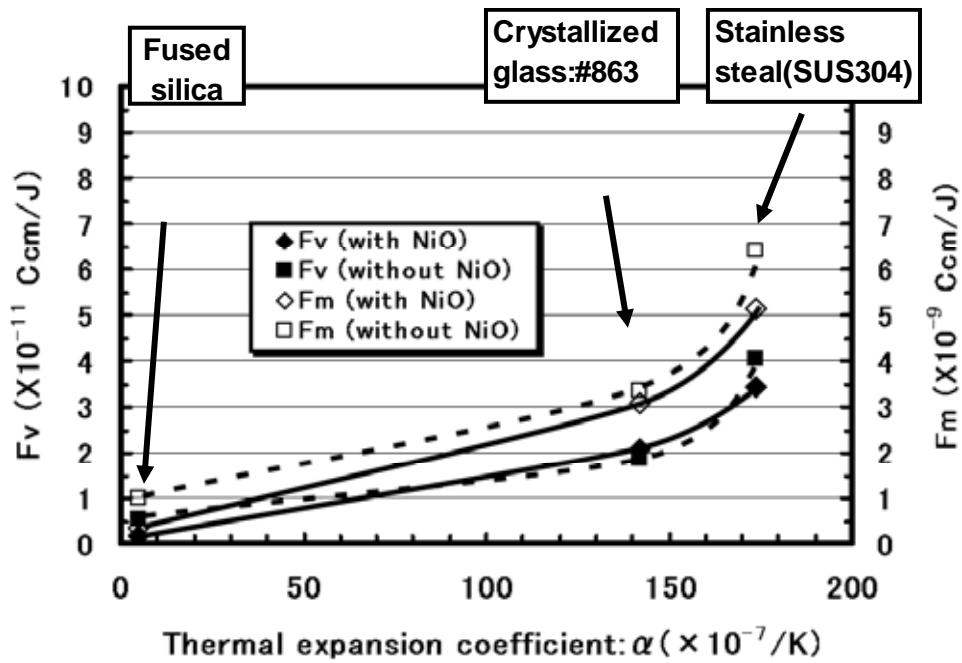


図2 - 18 性能指数: F_v, F_m と基板の熱膨張係数: α の関係

2 - 5 まとめ

本章では、c 軸に配向し自発分極:Ps の向きが揃っており焦電特性の優れた正方晶系 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT) 薄膜を、従来の(100)MgO 単結晶基板に代えて、大面積化が可能な低コスト基板上に作製することが目的である。そのために、成膜後の冷却過程での熱応力を制御する目的で、ステンレス基板のように大きな熱膨張係数を持つ基板をはじめ、種々の熱膨張係数をもつ基板上に PLT 薄膜を形成し、PLT 薄膜の配向性制御、ならびに電気および焦電特性に関する検討を行った。その結果、基板の熱膨張係数の増加に従って、PLT 薄膜の c 軸配向率および焦電係数も増加した。さらに、PLT 薄膜と格子のマッチングに優れた NaCl 構造型バッファ層を導入することにより、c 軸あるいは a 軸配向性が向上した。得られた薄膜の焦電薄膜としての性能指数を評価した結果、ステンレス基板のように高い熱膨張係数を有する低コスト基板においても MgO 単結晶基板と同様に、分極処理無しで自然分極による高い焦電特性を示す有用な焦電薄膜材料が可能であり、薄膜デバイスへの応用が期待できることを明らかにした。

本章で得られた主な結果を下記に列挙するとともに表 2 - 7 にまとめる。

- 1) 種々の基板上に PLT 薄膜を形成した場合、バッファ層の有無に関わらず、基板の熱膨張係数の増加に従って c 軸配向率は増加した。
- 2) ソーダライムガラス基板上に PLT 薄膜を形成すると(111)配向であるが、NaCl 構造型バッファ層を導入することにより、(111)配向が抑制され c 軸/a 軸混合配向膜となった。さらに、ステンレス基板(SUS304)のように熱膨張係数の高い低コスト基板上に MgO バッファ層を形成した場合、PLT 薄膜の c 軸配向率は 93.5%であった。
- 3) PLT 薄膜の比誘電率は、基板の熱膨張係数の増加に従って減少した。これは、誘電率の低い c 軸の配向率が増加するためと考えられる。
- 4) すべての試料で、分極処理なしで、焦電電流を観察した。これは、作製時に既に決まった方向に自然分極されているためと考えられ、その方向は基板から薄膜表面に向かう方向と推定される。焦電係数は基板の熱膨張係数とともに増加した。ステンレス基板では、バッファ層の有無によらず、PLT 薄膜の焦電係数： $=4.2 \times 10^{-8}(\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ であった。この値は、MgO 基板上に作製した PLT 薄膜の焦電係数： $=4.4 \times 10^{-8}(\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ の 95%と非常に優れた値であった。

表2 - 7 基板の熱膨張係数： と PLT 薄膜の特性の関係(まとめ)

基板	石英	ステンレス(SUS304)	MgO単結晶
NiOバッファ層	あり	あり	なし
($\times 10^{-7}/$)	5.6	142	120
c軸配向率(f%)	7(%)	93.5(%)	96.5(%)
比誘電率(ϵ_r)	490	380	190
焦電係数(d_{33}) (C/cm ² K)	0.3×10^{-8}	4.2×10^{-8}	4.4×10^{-8}
Fv (Ccm/J)	0.2×10^{-11}	3.5×10^{-11}	7.8×10^{-11}

参考文献

- 1) J. F. Scott and C. A. Araujo, *Science* **246**(1989)1400.
- 2) K. Ohtani, M. Okuyama, and Y. Hamakawa:
Jpn. J. Appl. Phys. **23**, Suppl.23-1(1984)133.
- 3) M. Okuyama, H. Seto, M. Kojima, Y. Matsui, and Y. Hamakawa:
Jpn. J. Appl. Phys. **22**, Suppl. 22-1(1983) 465.
- 4) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* **63**(1988)5868.
- 5) K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* **60**(1986)361.
- 6) K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda: *J. Appl. Phys.* **60**(1986)2914.
- 7) R. Takayama and Y. Tomita: *J. Appl. Phys.* **65**(1989)1666.
- 8) G. H. Heratling and C. E. Landa: *J. Am. Ceram.* **54**(1971)1.
- 9) S.Fujii, T. Kamada, S. Hayashi, Y. Tomita, R.Takayama, T.Hirao, T.Nakayama,
and T.Deguchi: *Infrared Technology XXI, SPIE Proceedings* **1552**(1995)612.
- 10) T. Ogawa, A. Senda, and T. Kasanami: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(1991)2145.
- 11) S.Matsubara, S.Miura, Y.Miyasaka, and N.Shohata: *J.Appl.Phys.*,**66**(1989)5286.
- 12) E. Fujii, A. Tomozawa, S. Fujii, H. Torii, M. Hattori, and R. Takayama:
Jpn. J.Appl. Phys. **32**(1993)L1448.
- 13) B. A. Tuttle, J. A. Voigt, D. C. Goodnow, D. L. Lammpa, T. J. Headley,
M.O.Eatough, G. Zender, R. D. Nasby, and S. M. Rodgers: *J. Am. Ceram. Soc.*
76(1993)1537.

第3章 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 薄膜の作製と電気および圧電特性

3 - 1 まえがき

チタン酸ジルコン酸鉛： $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) は、 $PbTiO_3$ と $PbZrO_3$ の固溶体で、代表的なペロブスカイト構造の強誘電体であり、優れた圧電特性を示すことが知られている。PZT の結晶構造は Zr/Ti の組成比によって大きく変化し、 Zr 組成の増加に従って結晶異方性 c/a 比が減少して、 $Zr/Ti = 53/47$ の組成比で正方晶系から菱面体晶系へ構造相転移する。図3 - 1および図3 - 2に PZT 系の状態図と格子定数を示す。¹⁻²⁾ このモルフォトロピック相境界 (MPB) 近傍の組成では、結晶構造の不安定性から高い誘電率や優れた圧電特性が知られており、自発分極の向きは $[001]$ から $[111]$ に変化する (図3 - 3)。

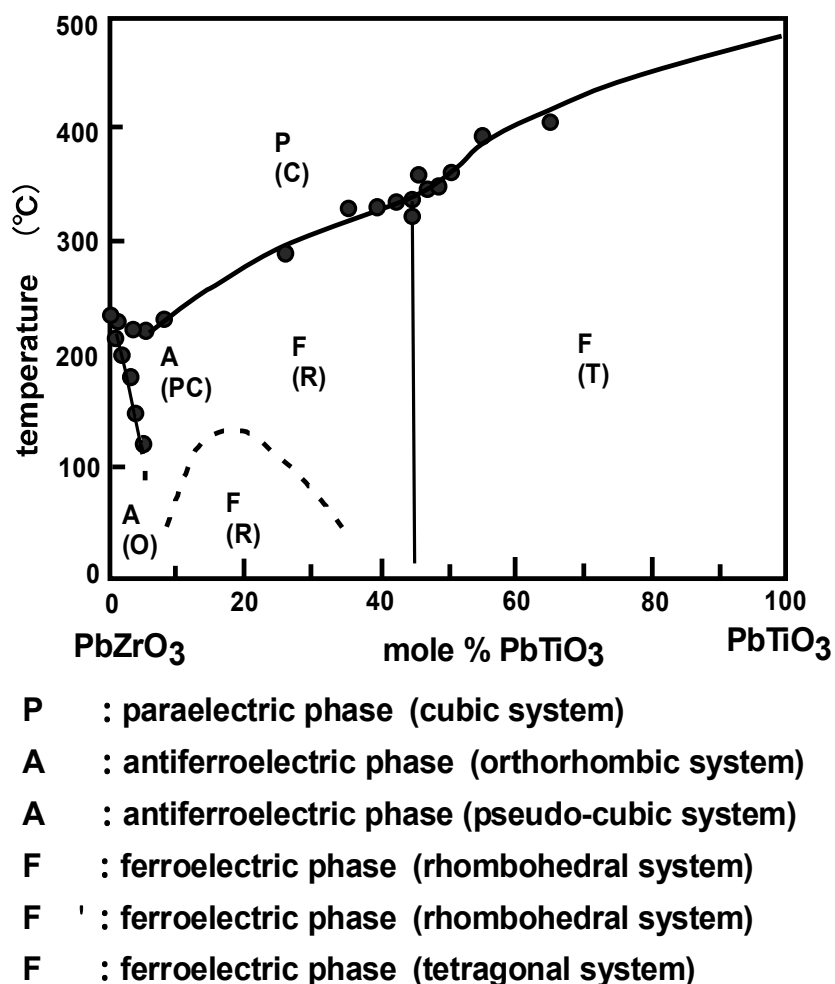


図3 - 1 $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 系の状態図

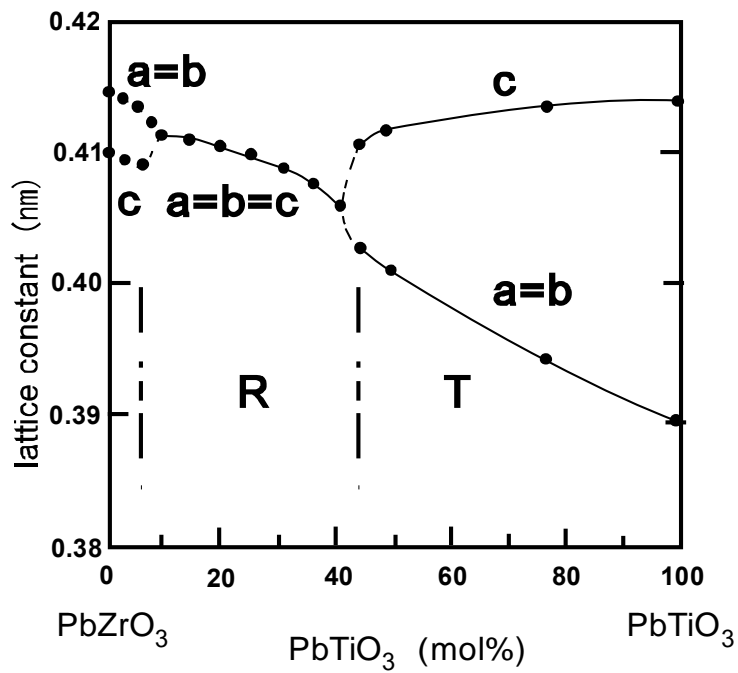


図3 - 2 PbZr_{1-x}Ti_xO₃系の格子定数

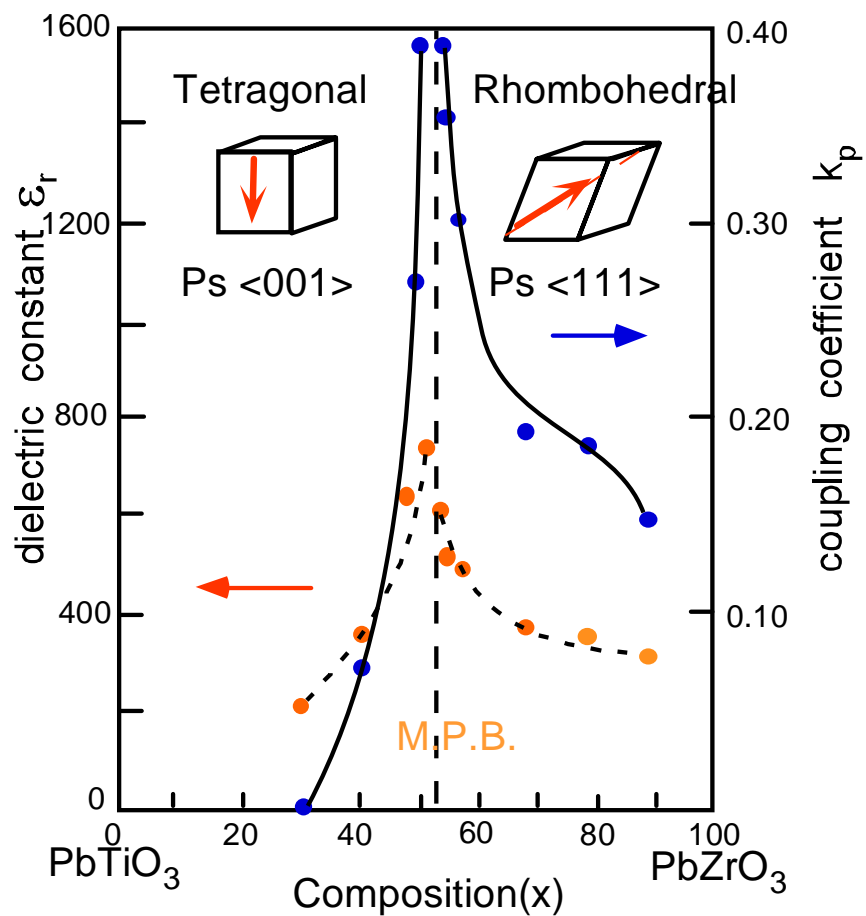


図3 - 3 PZT系セラミックスの誘電率と電気機械結合定数

PZT の優れた誘電、強誘電、焦電および圧電特性を活かして、DRAM(Dynamic Random Access Memories)のキャパシター絶縁材料³⁾、強誘電体不揮発メモリ⁴⁾、焦電薄膜型赤外線センサ⁵⁾、圧電デバイス(超音波センサ⁶⁾、アクチュエータ⁷⁾)などへの応用を目的として、多くの薄膜化の報告がなされている。初期には、高周波スパッタ法による多結晶 PZT 薄膜の作製⁸⁾、電子ビーム蒸着⁹⁾、イオンビーム蒸着¹⁰⁾などが報告されている。続いて、(111)GaP 基板や(100)MgO 基板などへの単結晶薄膜の成長が試みられた¹¹⁻¹²⁾。さらに、DRAM のキャパシタ材料として注目されて、段差被覆性に優れた MOCVD 法¹³⁻¹⁵⁾や、分極反転特性に着目した強誘電体不揮発性メモリ(FeRAM: Ferroelectric Random Access Memory)材料として、ゾルーゲル法¹⁶⁻¹⁷⁾による成膜技術が研究開発されてきた。

PZT 薄膜の成膜では、薄膜成長直後に酸化ジルコニウム(ZrO_2)が成長し良質の PZT の形成を阻害する課題が発生する。そのため、 $PbTiO_3$ 薄膜などをバッファ層として導入することによりこの問題を解決することが報告されている。¹⁸⁻¹⁹⁾しかし、圧電薄膜デバイスの量産化を考えた場合には、バッファ層形成などのプロセスが増えることは望ましくない。

PZT 薄膜をセンサ、アクチュエータや微小電気機械システム:MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)デバイスに応用するためには、PZT 薄膜の圧電性および焦電特性を最大限引き出すことが重要である。そのためには、MPB付近の組成で分極軸方向に配向させた PZT 薄膜、特に正方晶領域ではc軸配向膜を作製する技術が必要である。²⁰⁻²¹⁾圧電薄膜マイクロデバイスを実用化するためには、低コストで半導体プロセスが適用でき、信号処理回路との一体化も可能な Si 基板上で配向膜を作製してその特性を引き出すことが必須である。

しかし、PZT 薄膜の圧電特性および、アクチュエータ応用で必要な弾性特性に関しては、詳細な報告がなされていない。さらに、2章で検討した PLT 薄膜の焦電特性と同様に、熱応力により圧電特性も変化することが予想される。

本章では、以下の四点を明らかにすることを目的とした。第一の目的は、rf-スパッタ法により、 $PbTiO_3$ 初期層なしで直接 Pt/MgO 単結晶基板上へc軸配向膜を作製する成膜条件を確立することである。第二の目的は、PZT 薄膜の圧電特性と弾性特性を明らかにすることである。²²⁾圧電薄膜では、種々の評価方法が報告されているが、基板の影響が含まれている。本研究では、圧電薄膜のみで構成された片持ち梁構造の素子を作製することにより、薄膜のみの圧電および弾性特性を評価することを最初に行った。第三の目的は、様々な熱膨張係数を持つ基板上に PZT 薄膜を形成することにより、熱応力による圧電特性への影響を明らかにすることである。なお、種々の基板上でも PZT 薄膜の配向性を統一するために、2章で得られた知見を基に NaCl 結晶構造型バッファ層を導入する。第四の目的は、圧電薄膜マイクロデバイス実現のために、Si 基板上にバッファ層なしで c 軸配向 PZT 薄膜を形成可能とすることである。

3 - 2 作製方法

6 inch-rf-マグネトロンスパッタ装置(ANELVA社製;L-312-FH)により、PZT 薄膜を形成した。表3 - 1に、成膜の基本条件を示した。ターゲットは、三菱マテリアル(株)製のセラミックターゲットを用いた。組成は、モルフォロピック境界のPZT 組成である $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ を中心に、 $\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3$ 、 $\text{PbZr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ と Zr/Ti 比が異なる3種の組成に PbO を 20mol%過剰に添加したものをを用いた。成膜基板は(100)MgO 単結晶基板(20×20×0.5mm)、および(100)配向 Pt 電極膜(rf - マグネトロンスパッタにより作製; $T_s=600$, Ar=25sccm , 0.95Pa)を形成した MgO 単結晶基板を用いた。

表3 - 1 PZT 成膜条件

装置	ANELVA;L-312S-FH
ターゲット	$(\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3)_{0.8} + (\text{PbO})_{0.2}$ $(\text{PbZr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{O}_3)_{0.8} + (\text{PbO})_{0.2}$ $(\text{PbZr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3)_{0.8} + (\text{PbO})_{0.2}$
カソード径	6inch
基板 - ターゲット距離	100mm
スパッタガス	Ar/O ₂ = 9.0/1.0(sccm)
ガス圧	0.9Pa
rfパワー	450W
成膜基板	(100)MgO , (100)Pt/(100)MgO
堆積速度	1 $\mu\text{m}/\text{h}$ (0.9Pa)
膜厚	2 ~ 3 μm

また、石英、(100)Si、ソーダライムガラス、2種の結晶化ガラス(#860,#863)、およびステンレス(SUS304)も基板に使用した。これらの基板の熱膨張係数: は、それぞれ 5.6、26.6、87、108、142、174($\times 10^{-7}/\text{K}$)である。さらに、PZT 薄膜の配向制御を行うために、2章と同様の方法で NaCl 結晶構造型の MgO 薄膜をバッファ層として上記基板上に作製した。

成膜条件の検討を開始する前に、成膜装置の基板ホルダー表面の温度を、フランジより導入した 0.6mm の熱電対を基板ホルダー上に SUS304 ダミー基板で挟み込むことにより測定した。熱電対は、基板ホルダーの外周および中央部の2カ所に設置した。PZT 薄膜の成膜温度範囲(580 ~ 720)では、ホルダー表面温度は、コントローラ設定温度よりも 80 程度低いことがわかった。

成膜初期の酸化ジルコニウム(ZrO_2)層の成長を抑制する手段として、成膜初期過程を Pb 供給過剰雰囲気条件での成膜を提案し、 PbTiO_3 等のバッファ層の無い構成、即ち電極膜上に直接、良好な c 軸配向 PZT 圧電薄膜を形成する検討を行った。Pb 供

給過剰雰囲気では、Pb供給レートがZrやTiと比較して相対的に高くなる。この結果、表面に吸着したPbとTiの反応によりまずPbTiO₃が形成される。これがペロブスカイト相の成長の核となり、PZTが形成されると考えられる。励起種Pb^{*}(406nm),Ti^{*}(396nm)に注目して、プラズマ発光分析(OES:Optical Emission Spectroscopy of the Plasma)によりPb^{*}/Ti^{*}比の測定を行い、成膜条件の指針とした。²³⁾

なお、プロセスパラメータとして、

- 1) Ar/O₂ガス組成(Ar+O₂=10sccmに固定)
- 2) RF-Power
- 3) ガス圧

の3点を選んだ。OES(プラズマ発光分析)装置としては、大塚電子製IMUC-700GLを用いた。プローブは、ターゲット中央部で、発光スペクトル強度が最も大きくなる位置に固定した。

3 - 3 結晶構造と組成

3 - 3 - 1 MgO単結晶上に作製したPb(Zr,Ti)O₃薄膜の結晶構造と組成

表3 - 1に示した成膜条件により、Pt/MgOおよびMgO単結晶基板上に、PZT薄膜を作製した。成膜基板温度T_sをパラメータとしたXRDチャートを、図3 - 4および3 - 5に示す。MgO単結晶基板上への直接成膜の場合、T_s=600および640において、c軸配向PZT薄膜を得ることができた(図3 - 4)。それ以上の基板温度では、Pbが不足した相が形成されていると推定される。しかし、Pt/MgO基板上への直接成膜の場合には、T_s=600~720の範囲においては、c軸配向PZT薄膜が得られない上に、ペロブスカイト相の結晶も得られず、パイロクロア相のPb₂Ti₂O₆が形成された(図3 - 5)。この結果から、PZT薄膜の形成においては、成膜初期におけるプロセス制御が重要であり、酸化ジルコニウム(ZrO₂)の生成を抑制することが重要と考えられる。

そこで、Pb供給過剰雰囲気での成膜が効果的であると考えた。これは、Pb供給過剰雰囲気では、Pb供給レートがZrやTiと比較して相対的に高くなり、PbTiO₃やPZTのペロブスカイト相の成長核生成が酸化ジルコニウムの析出を上回り、これらがPZT薄膜成長のバッファ層として機能すると推測されるためである。成膜プロセスをプラズマ分光法で分析し、Pb供給過剰雰囲気を実現するための成膜条件の確立を検討した。

真空度を一定とした場合、Ar/O₂比、即ちAr流量が大きくなるに従って、Pb^{*}/Ti^{*}比が増加した。特に、Ar流量が9sccm前後で、Pb^{*}/Ti^{*}比の増加が著しかった(表3 - 2, 図3 - 6(a)(b))。また、成膜温度が高いほど、Pb^{*}/Ti^{*}比は大きくなった。これは、Pbの蒸気圧が高いためと考えられる。

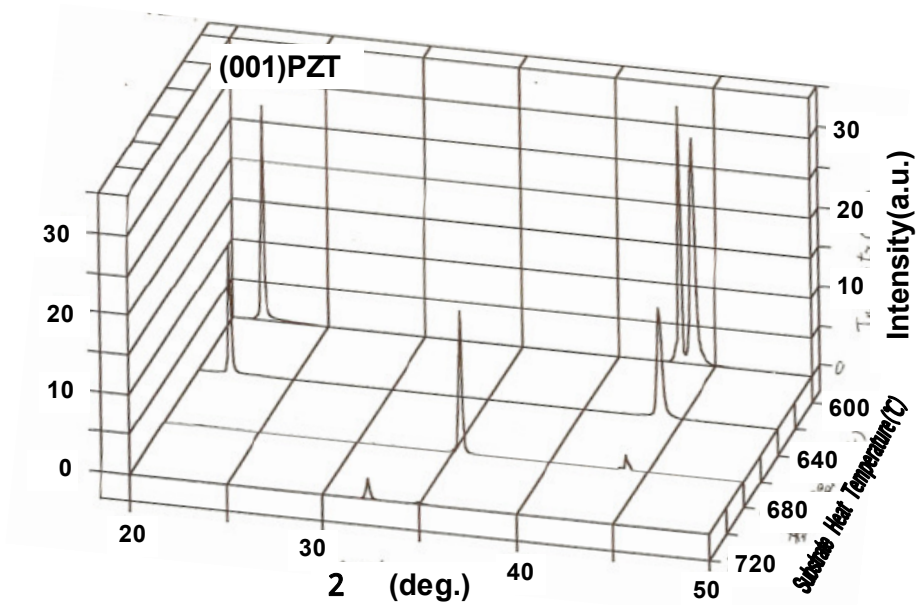


図3 - 4 MgO 基板上に作製した PZT 薄膜の XRDパターン(基板加熱温度依存性)

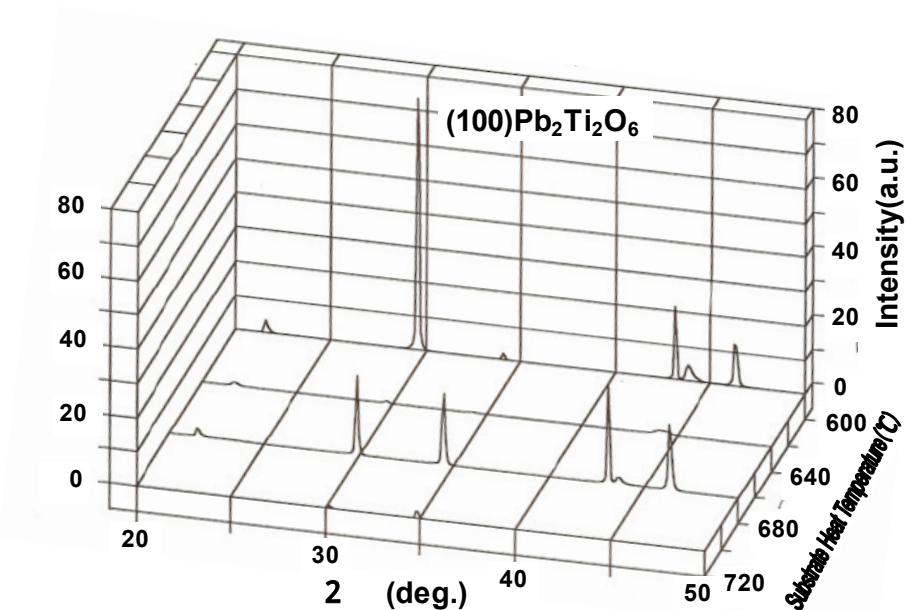


図3 - 5 Pt/MgO 上に作製した PZT 薄膜の XRDパターン(基板加熱温度依存性)

表3 - 2 Pb*/Ti*比の Ar/O₂ 比依存性

0.9Pa	Pb*/Ti* = 6 (Ar/O ₂ =10/0) ~ Pb*/Ti* = 15 (Ar/O ₂ =5/5)
0.3Pa	Pb*/Ti* = 8 (Ar/O ₂ =10/0) ~ Pb*/Ti* = 21 (Ar/O ₂ =5/5)

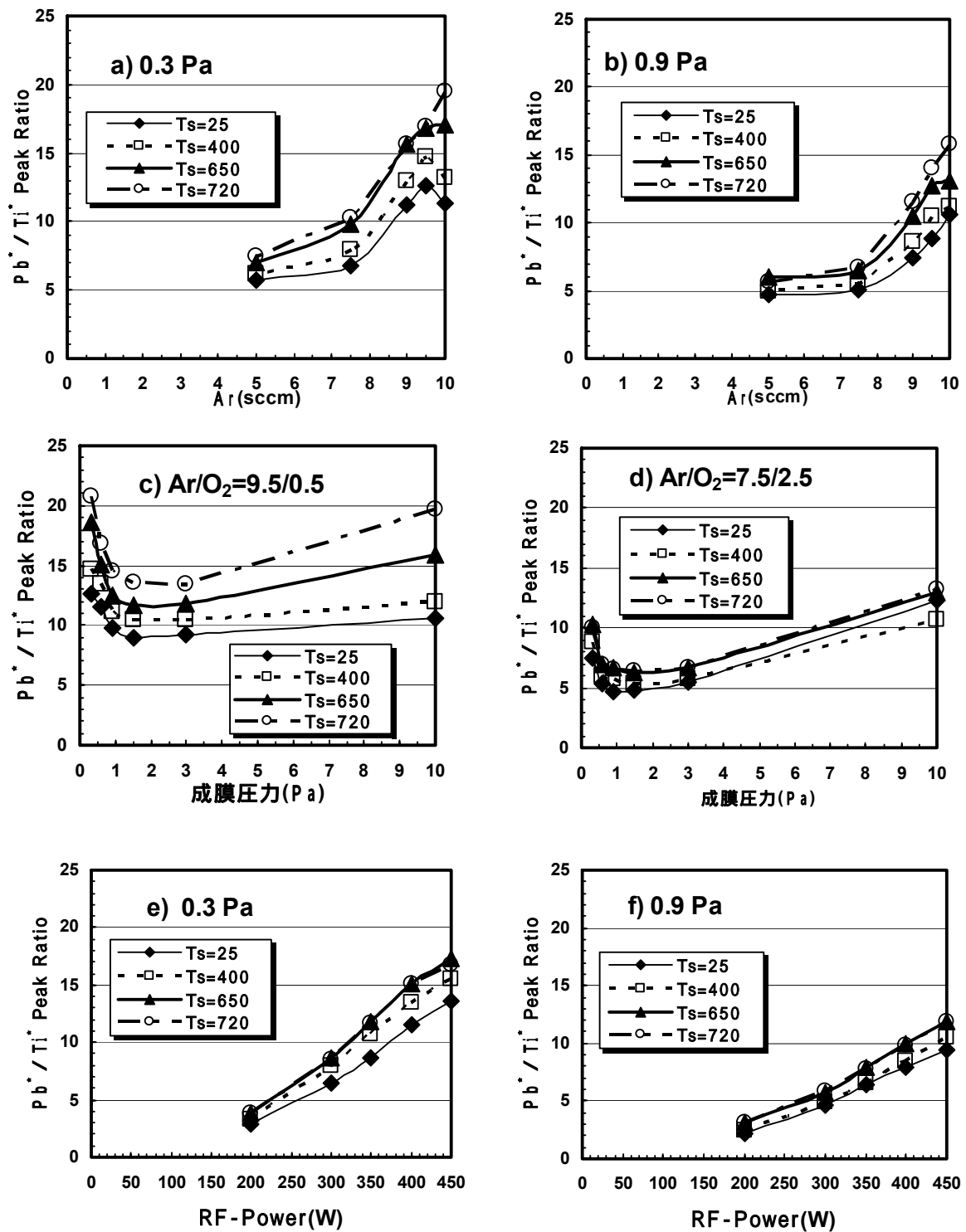


図3 - 6 プラズマ発光分光分析による Pb*/Ti*比の成膜条件依存性

- (a) Ar/O₂ ガス組成依存性(0.3Pa) (b) Ar/O₂ ガス組成依存性(0.9Pa)
 (c) ガス圧依存性(Ar/O₂=9.5/0.5) (d) ガス圧依存性(Ar/O₂=7.5/2.5)
 (e) RF-Power 依存性(0.3Pa) (f) RF-Power 依存性(0.9Pa)

低ガス圧領域(<1.5Pa)までは、ガス圧の低下とともに Pb^*/Ti^* 比は大きく増加した。1.5Pa 付近で Pb^*/Ti^* 比は極小となり、それよりも高ガス圧側では、 Pb^*/Ti^* 比は上昇した(表3 - 3, 図3 - 3(c)(d))。また、成膜温度が高いほど、 Pb^*/Ti^* 比は大きくなった。

表3 - 3 Pb^*/Ti^* 比のガス圧依存性

Ar/O ₂ =9.5/0.5	$Pb^*/Ti^* = 20.7(0.3Pa) \sim Pb^*/Ti^* = 13(1.5Pa)$
Ar/O ₂ =7.5/2.5	$Pb^*/Ti^* = 10.5(0.3Pa) \sim Pb^*/Ti^* = 6.5(1.5Pa)$

Pb^*/Ti^* 比と RF-Power は直線に近い関係にあった(表3 - 4, 図3 - 3(e)(f))。また、成膜温度が高いほど、 Pb^*/Ti^* 比は大きくなった。

表3 - 4 Pb^*/Ti^* 比の RF - Power 依存性

0.9Pa	$Pb^*/Ti^* = 3.5(200W) \sim Pb^*/Ti^* = 14(450W)$
0.3Pa	$Pb^*/Ti^* = 4.5(200W) \sim Pb^*/Ti^* = 19(450W)$

プラズマ発光分析の結果から、Pb 供給過剰雰囲気を実現するためには、a) Ar/O₂比を大きくする、b) ガス圧を低くする、の2点であることが明らかになった。そこで、以下のプロセスで成膜を試みた。

- 1) 成膜初期の5 min 間のみ、O₂ 添加をカットする
- 2) 成膜導入ガスの Ar/O₂ 比を大きくする
(Ar/O₂ = 9/1 → Ar/O₂ = 9.5/0.5)
- 3) ガス圧を低くする(0.9Pa→0.3Pa)

Pb 供給過剰雰囲気が必要なのは成膜初期過程のみと考えて、プレスパッタ過程10min 中の後半5min と成膜開始直後の5min の合計10min 間、O₂ 流量を0(sccm)にして成膜を行った。得られた膜の XRD チャートを図3 - 7, 3 - 8に示す。MgO 基板上に直接成膜した場合は、c 軸配向膜が得られる温度領域が 680 °C まで拡大した(図3 - 7)。さらに、成膜初期過程で酸素をカットする成膜方法により、Pt/MgO 基板上においても c 軸配向したペロブスカイト単相膜が形成可能となった(図3 - 8)。

Ar/O₂ 比のみを、Ar/O₂=9.0/1.0 から、Ar/O₂=9.5/0.5 に変更して成膜を行った。この場合、成膜の初期過程で酸素をカットすることは行わなかった。PZT 薄膜の XRD チャートを図3 - 9に示す。XRD チャートからわかるように、Pt/MgO 基板上に c 軸配向膜を作製することが可能であった。この結果からも、PZT 成膜初期は、Pb 供給過剰雰囲気であることが重要であると考えられる。

ガス圧のみを、基本条件の 0.9Pa から、0.3Pa に変更して成膜を行った。図3 - 10(a)に示したように、c 軸配向 PZT 薄膜を Pt/MgO 基板上に直接作製することができた。ガス圧を下げる事によっても、c 軸配向膜が形成できることを明らかにした。さらに、0.3Pa かつ Ar/O₂=9.5/0.5 の条件で PZT 薄膜を形成した場合には、XRD パターンの c 軸に起因するピークの半値幅が減少しており、結晶性が向上した(図3 - 10(b))。

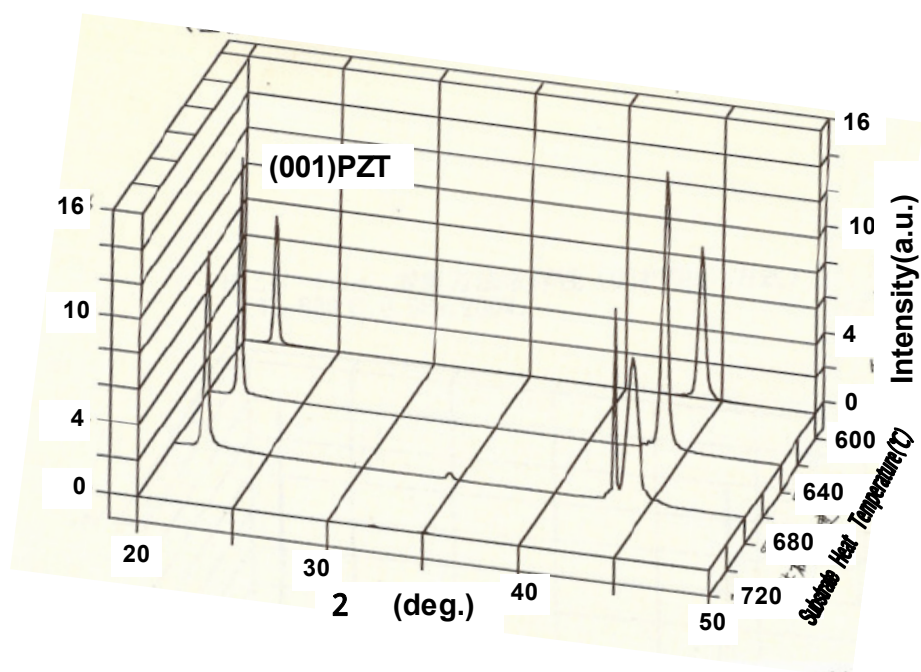


図3 - 7 成膜初期 O₂ カットによる PZT/MgO の XRDパターン(基板加熱温度依存性)

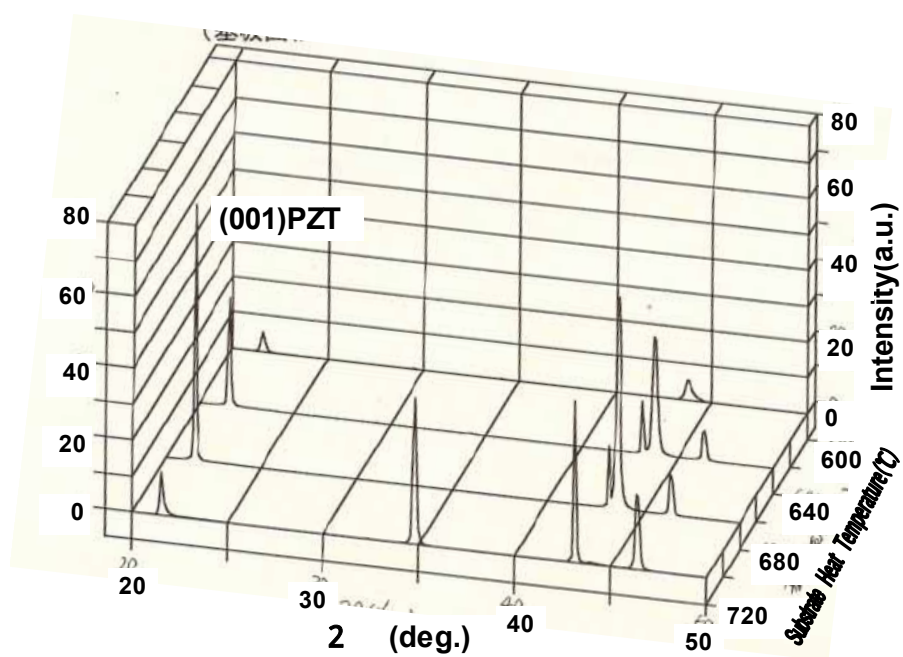


図3 - 8 成膜初期 O₂ カットによる PZT/Pt/MgO の XRDパターン(基板加熱温度依存性)

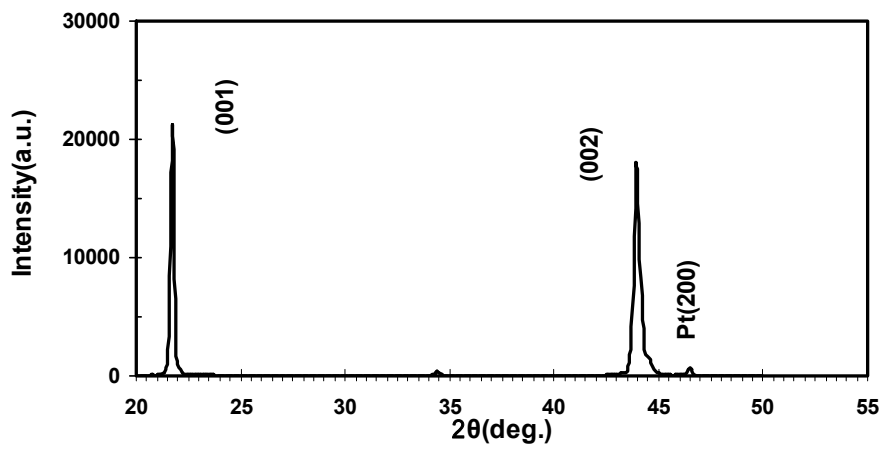


図3 - 9 高 Ar/O₂ 比(=9.5/0.5)条件による PZT 薄膜の XRD パターン (T_s=640 °C、0.9Pa)

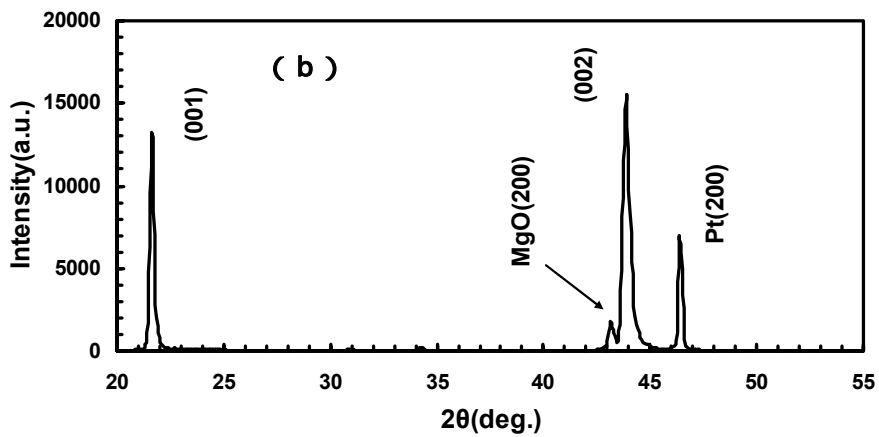
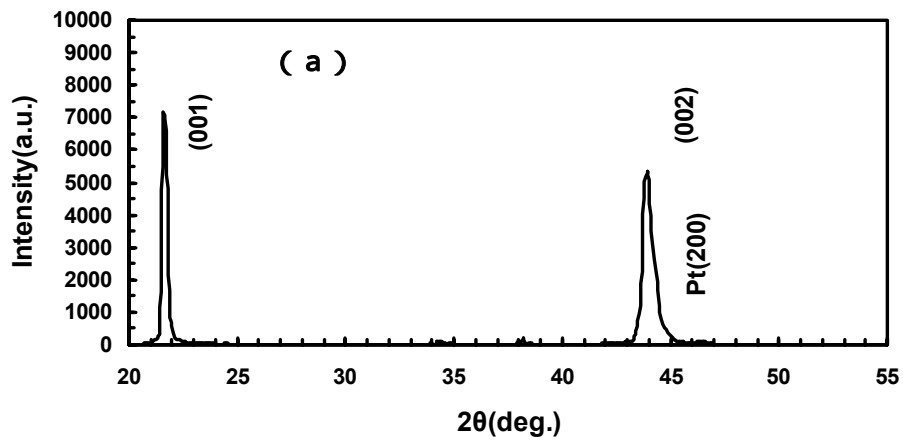
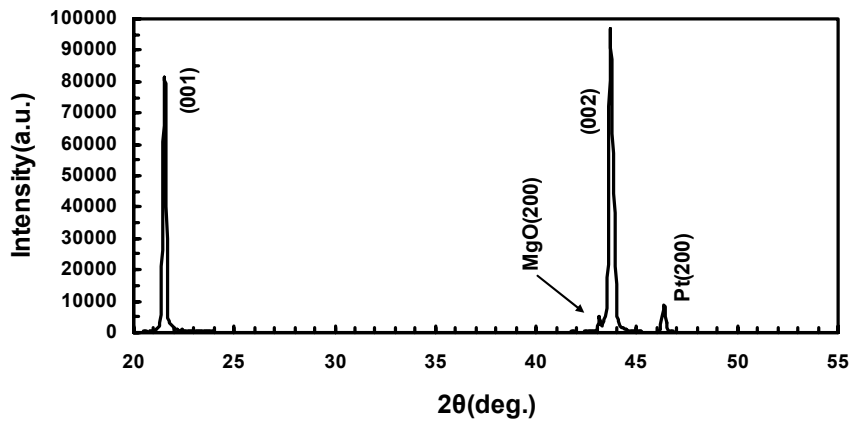


図3 - 10 高真空度成膜条件による PZT 薄膜の XRD パターン (T_s=640 °C、0.9Pa)

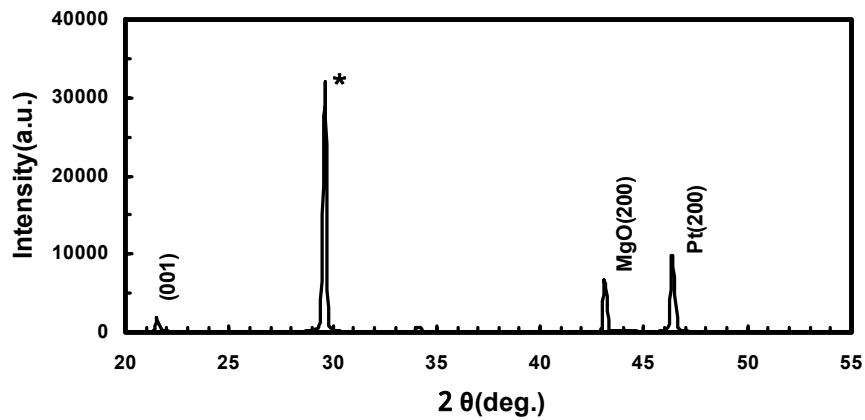
(a) Ar/O₂=9.0/1.0、T_s=640 °C、0.3Pa

(b) Ar/O₂=9.5/0.5、T_s=640 °C、0.3Pa

(a)



(b)



(c)

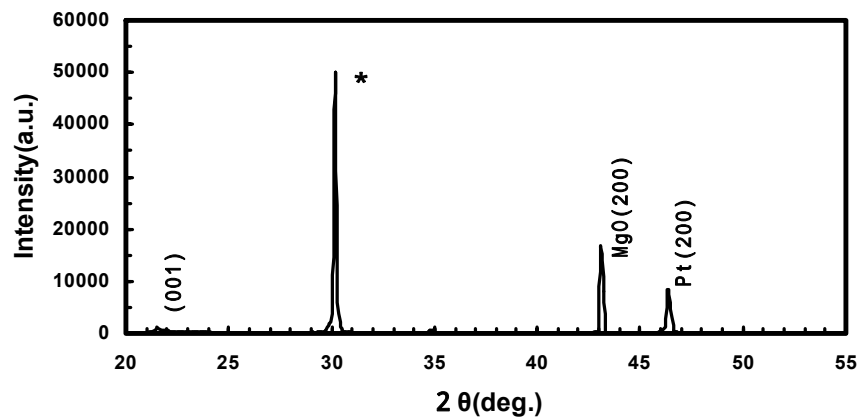


図3 - 11 基板加熱温度による PZT 薄膜の XRD パターン

(a) 680 (b) 580 (c) 720 (* 印ピークは異相: 非ペロブスカイト)

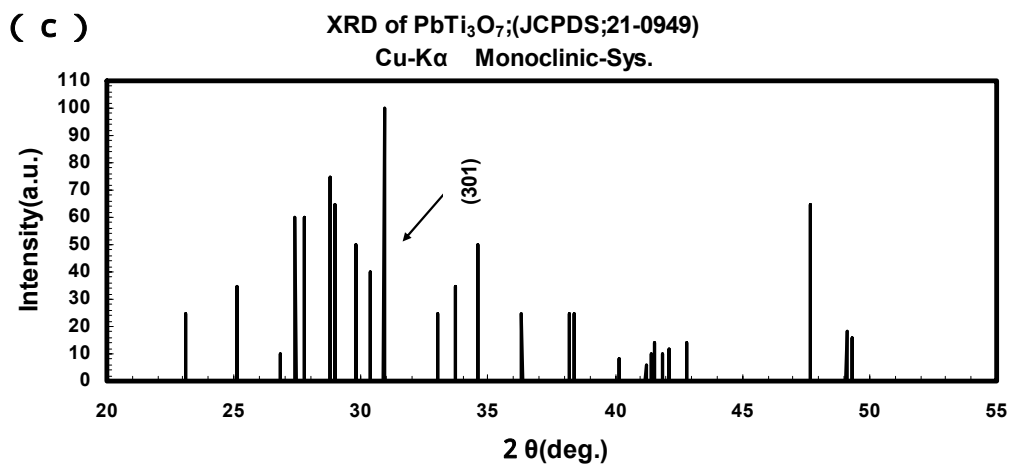
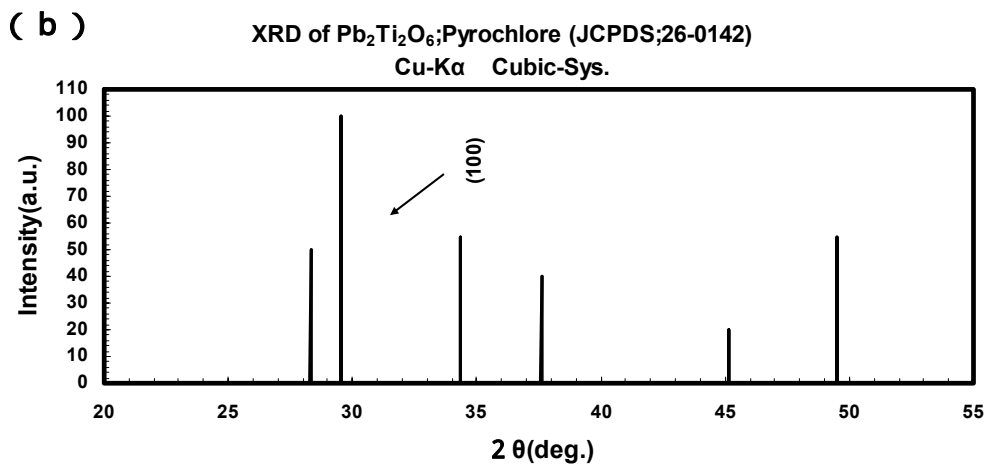
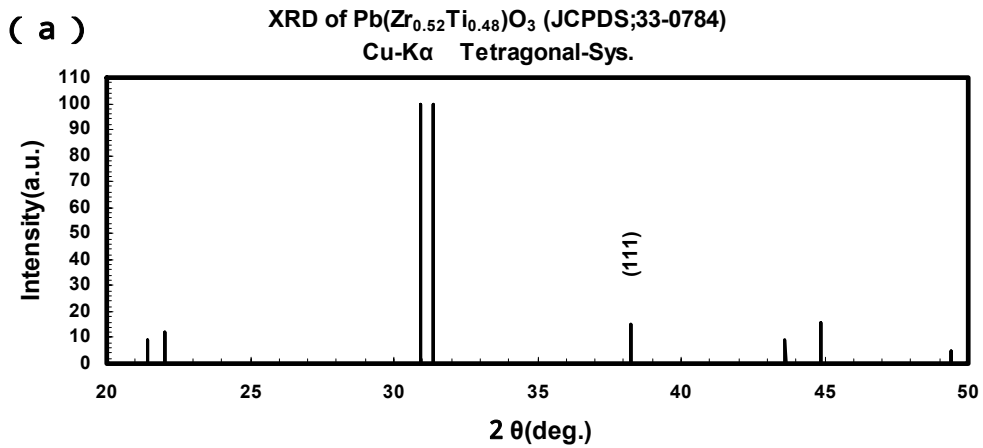


図3 - 12 JCPDS データの XRDパターン

(a) $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (b) $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ (c) PbTi_3O_7

以上の検討結果から、Pt/MgO 基板上に c 軸配向 PZT 薄膜を得るためには、成膜初期過程において、Pb 供給過剰雰囲気にすることが重要であると考えられる。

作製した PZT 薄膜の XRD パターンを図 3 - 11 に示す。ペロブスカイト単相形成温度領域では、c 軸配向 PZT 膜が得られ、他の結晶面ピークは確認できなかった (図 3 - 11 (a))。一方、ペロブスカイト形成領域よりも低温度側では、 $2\theta=29.3\text{deg.}$ にメインピークが観測された (図 3 - 11 (b))。これは、Pb-Ti 系におけるパイロクロア： $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ (Pyrochlore) の (100) に起因するピークであると考えられる。また、ペロブスカイト形成領域よりも高温側では、 $2\theta=30.4\text{deg.}$ にメインピークが観測された (図 3 - 11 (c))。これは、Pb が欠損傾向となり、Pb-Ti 系における PbTi_3O_7 の (301) に起因するピークであると考えられる。図 3 - 12 に、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ 、 PbTi_3O_7 の JCPDS データを示す。

ICP 発光分析による組成分析から、形成した PZT 薄膜の組成は $\text{Pb}/\text{Zr}/\text{Ti}=51.7/23.1/25.2(\text{atm}\%)$ であり、形成した薄膜は、ターゲットと比較して Zr が不足する傾向が見られる。Zr/(Zr+Ti)比が、0.48 であることから、作製した PZT 薄膜は正方晶と考えられる。

(100)MgO 単結晶基板に作製した PZT 薄膜の表面および断面構造を SEM で観察した。SEM 観察像を図 3 - 13 に示す。図 3 - 13 (a) の表面観察像では、粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の結晶粒が観察される。図 3 - 13 (b) の断面観察像から、柱状構造が横方向に十分成長した緻密な構造であり、良好な膜質であることがわかる。

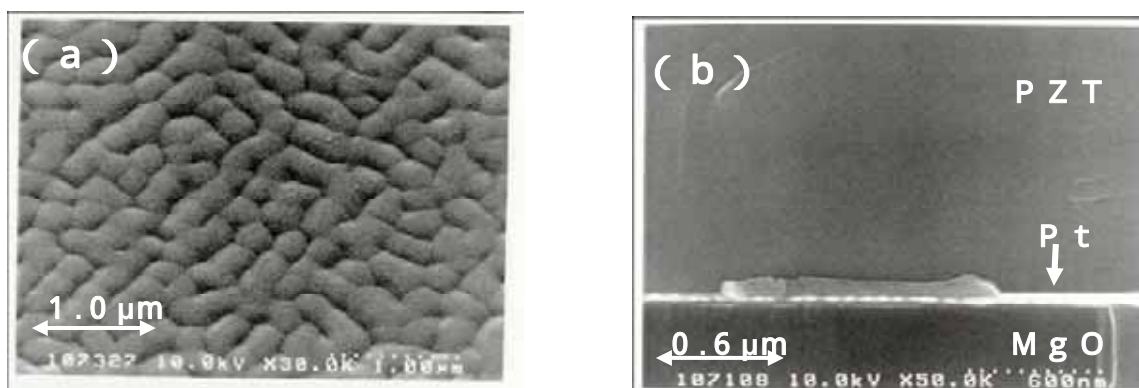


図 3 - 13 PZT/Pt/MgO 試料の SEM 写真 ($\times 30000$ 倍)

(a) 表面写真 (b) 断面写真

3 - 3 - 2 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜 / バッファ層構成の結晶構造と組成

2 章と同様の方法により、Si、ソーダライムガラス、結晶化ガラス基板、ステンレス基板上に MgO バッファ層を形成することにより、PZT 薄膜の結晶配向性を制御した。ソーダライムガラスおよび結晶化ガラス(#860)上に作製した PZT(58/42)薄膜の XRD チャートを図 3 - 14 および 3 - 15 に示す。MgO バッファ層積層基板では、下部電極膜の Pt

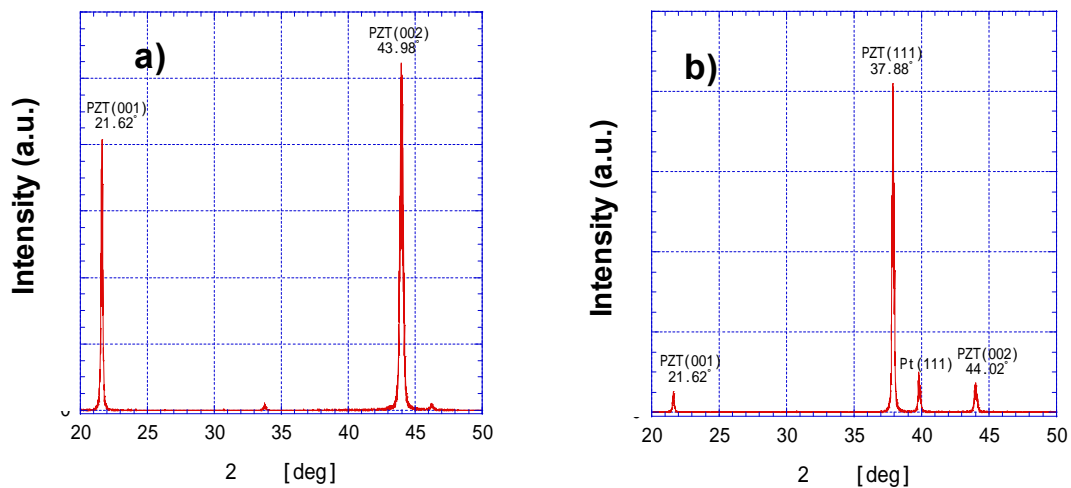


図3 - 14 a) PZT/Pt/MgO/ソーダ石灰ガラス の XRD チャート
 b) PZT/Pt/ソーダ石灰ガラス の XRD チャート

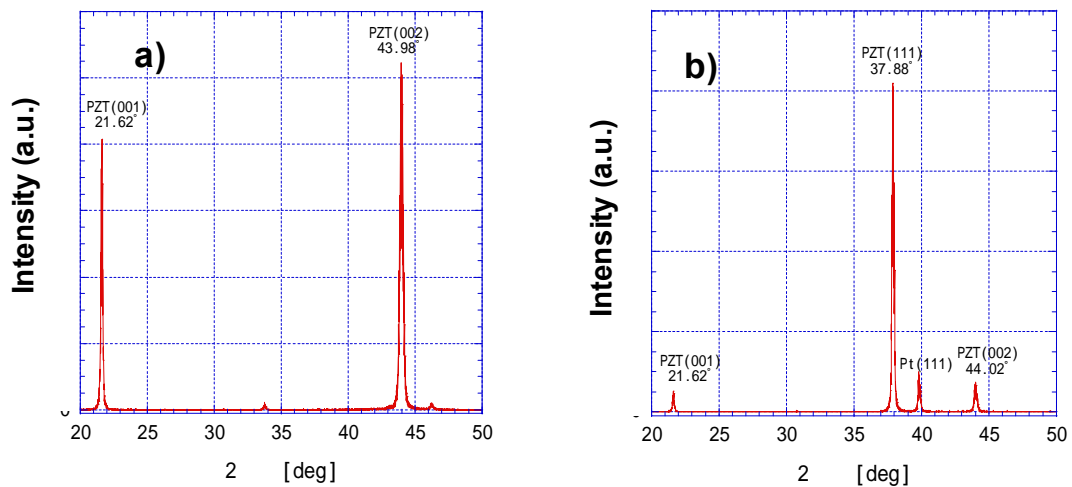


図3 - 15 a) PZT/Pt/MgO/結晶化ガラス(#860) の XRD チャート
 b) PZT/Pt/結晶化ガラス(#860) の XRD チャート

が(100)面に配向している。その上に形成した PZT 薄膜も良好に PZT(001)面が配向している。一方、バッファ層が無い基板の場合には、下部 Pt 電極膜は(111)面に配向した。これは、Pt は面心立方晶であり、最密結晶構造の層面は(111)面に相当することから、下地成膜基板が特に面方位を持たない場合には、(111)面に配向したものと考えられる。この結果、Pt 電極膜上に形成した PZT 薄膜については(111)面が主に配向した結果となった。MgO バッファ層積層構成の PZT 膜の(002)ピーク位置から算出した格子定数と基板の熱膨張係数の関係について図3 - 16に示す。基板の熱膨張係数とともに PZT 薄膜の c 軸長は増加している。これは、熱膨張係数: $60 \times 10^{-7}/K$ を持つ PZT に対して、基板の α が大きい場合には、成膜後の冷却過程で基板面方向に圧縮応力を受けるために、膜厚方向格子の c 軸は伸び、面方向格子の a 軸は縮小するためと考えられる。

一方、PZT 膜の組成により、格子定数も変化し、Zr=58atm%(B サイトを占める Zr 原子数の百分率を表す)の組成では、格子定数は菱面体晶の格子定数に近づいた。Zr=53atm%の組成では、 α の増加とともに、正方晶の c 軸の格子定数: 0.4146nm (Zr=52atm%の焼結体の c 軸格子定数)に近づいた。さらに、Zr=50atm%の組成では、a 軸と c 軸のピーク分離が明確に認められ、正方晶であること判断された。

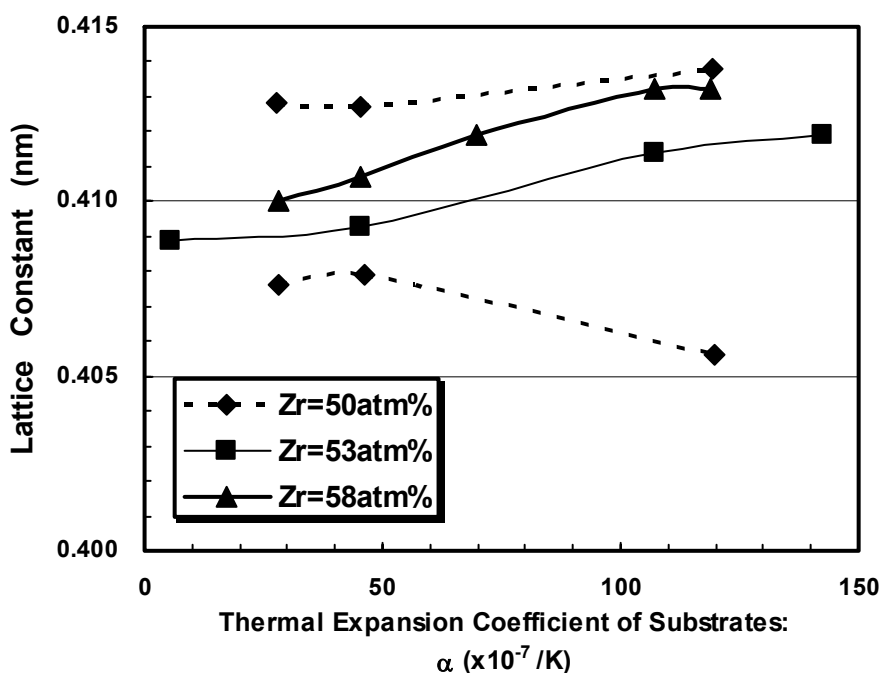


図3 - 16 PZT 薄膜の格子定数と基板の熱膨張係数: α の関係

基板加熱温度 600 °C の条件で、下地基板が Si およびソーダライムガラスである MgO 積層構成基板に、作製した PZT 薄膜の表面および断面の SEM 写真を図3 - 17(a)

- (d)にそれぞれ示す。断面 SEM 写真から、PZT 薄膜は基板面に対して垂直に柱状構造が成長していることがわかる。また、表面 SEM 写真から、膜表面はどちらの場合も平滑であり、基板による膜構造の依存性は見られなかった。

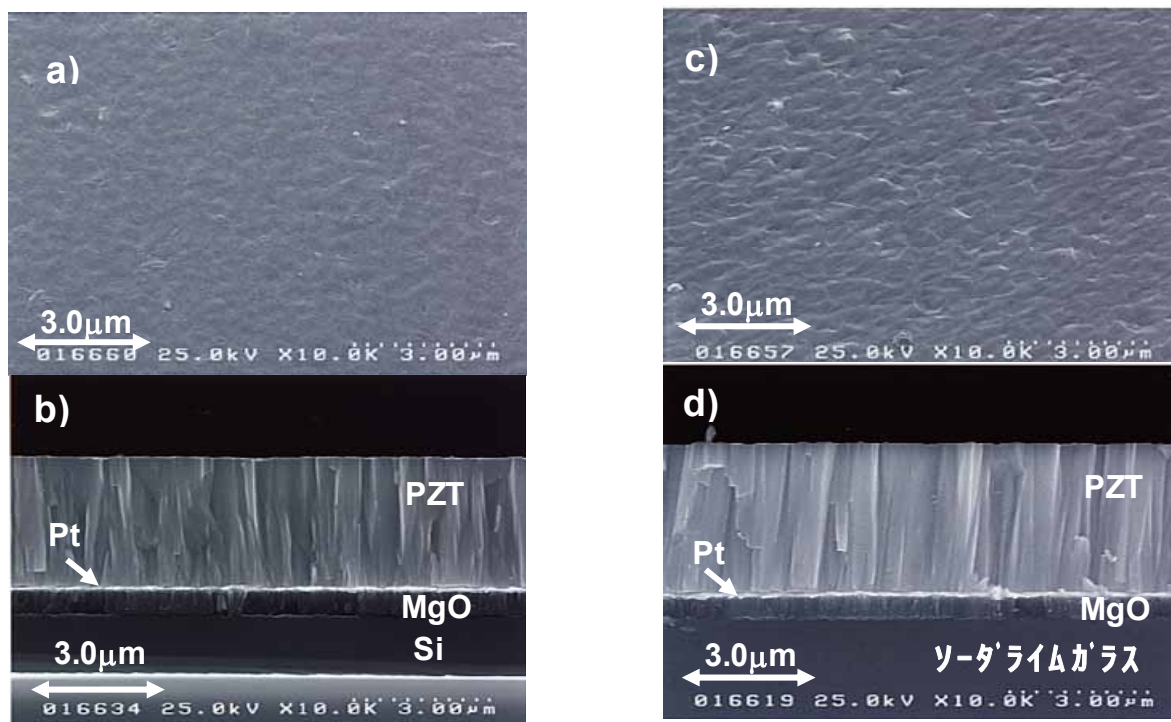


図3 - 17 MgO バッファ層上に作製した PZT 薄膜の SEM 写真

- a) Pt/MgO/Si に作製した PZT 薄膜の表面 SEM 写真
- b) Pt/MgO/Si に作製した PZT 薄膜の断面 SEM 写真
- c) Pt/MgO/ソーダライムガラスに作製した PZT 薄膜の表面 SEM 写真
- d) Pt/MgO/ソーダライムガラスに作製した PZT 薄膜の断面 SEM 写真

組成分析の結果、PZT (58/42) 焼結体ターゲットを用いて作製した PZT 薄膜の Pb/Zr/Ti 比は、53.5/26.3/20.2(atm%)であり、Zr 組成は、焼結体ターゲットよりも減少していた。Zr/(Zr+Ti)比の値が 0.57 であることより、作製した PZT は菱面体晶であると考えられる。

圧電マイクロデバイスの実用化を考えた場合、Si 基板上に圧電特性に優れた c 軸配向 PZT 薄膜を作製することが必須である。しかし、単純に Pt/Si 上に PZT を成膜した場合は(111)面に優先的に配向するが、MgO バッファ層上では(001)面に優先的に配向させることを可能とした。しかし、成膜プロセスが異なる、プラズマ励起 MOCVD 法によりバッファ層を積層する構成では、量産時にコスト面での問題がある。さらに、Siウエハなどの大面積基板上に均一にバッファ層を形成するために、大面積成膜に対応できるプラズマ励起 MOCVD 成膜装置の開発が必要となる。そこで、バッファ層の機

能を兼ね備えた下部電極膜を検討することにより、バッファ層を必要としない手法を検討した。Si 基板上に Pt 電極膜を形成する場合、密着層として Ti 層が Si 基板と Pt 電極膜の間に通常挿入される。この Ti 膜は、Pt 膜表面にまで拡散し、高温の酸素雰囲気下でアニールすることにより TiO_2 が形成されることが報告されている。²⁴⁾ そして、PZT 成膜初期段階では、界面エネルギーの安定性から、PbO は TiO_2 上に吸着し、PbO/ TiO_2 /Pt の順で単原子層が成長していくと考えられる。²⁴⁾ その結果、(100)配向 PbTiO_3 が形成され、この PbTiO_3 を核として(001)配向 PZT が形成されると考えられる。(図3 - 18)

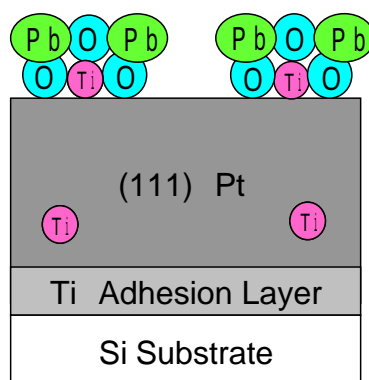


図3 - 18 Si 基板上での PZT 薄膜の(001)面配向の推定メカニズム

そこで、Ti 密着層上に Pt 電極膜形成した基板上に PZT 薄膜を作製した。その結果、予想したように Si 基板上においても、図3 - 19の XRD チャートで示されるような c 軸配向した PZT 薄膜が作製可能となった。Pt 電極上に拡散したと考えられる Ti の状態の分析を行ってはいない。しかし、Pt 電極膜形成後にアニールを行わない場合、作成した PZT 薄膜は無配向であったことから、Pt 電極表面に拡散した Ti は酸化物に変化したと推定される。

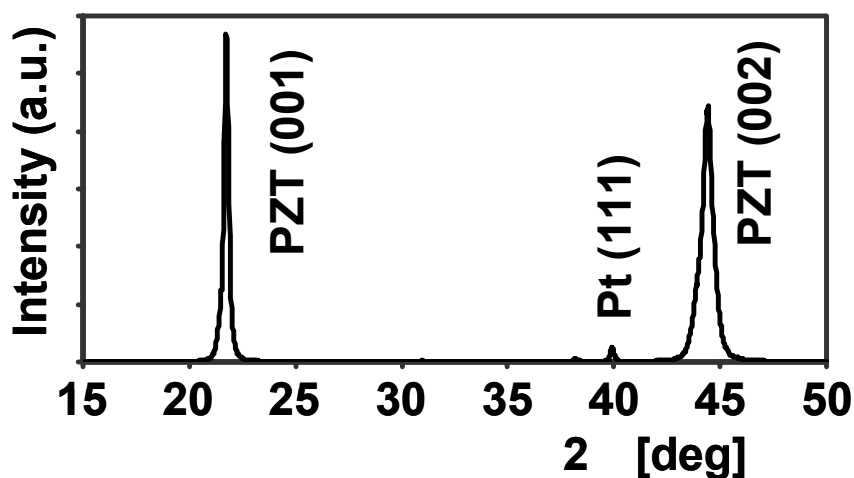


図3 - 19 PZT/Pt/Ti/Si の XRD チャート

また、Si 基板上にスパッタ法で形成した Ti 薄膜が 600 °C 以上で 90s のアニールによりシリサイド化し TiSi_2 が形成されることが報告されていることから、²⁵⁾ PZT 成膜時には Ti と Si 基板間ではシリサイド化が進行していると考えられる。しかし、本研究では、PZT 薄膜の膜厚が十分に大きいこともあり、シリサイドによる PZT 薄膜の電気および圧電特性の劣化は認められなかった。

図3 - 20に Pt/Ti/Si 構成基板上に作製した(001)配向 PZT 薄膜の断面 SEM 写真を示す。PZT 薄膜には柱状構造が見られる。

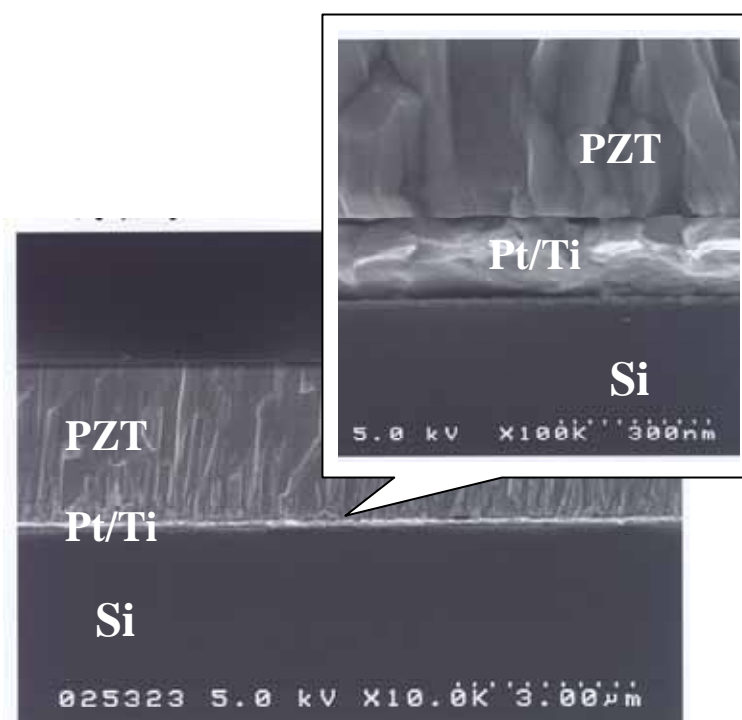


図3 - 20 (001)PZT/Pt/Ti/Si の断面 SEM 写真

図3 - 21に、Pt/Ti/Si 上に形成した各組成の PZT 薄膜の c 軸格子定数と基板加熱温度の関係を示す。膜の Zr/Ti 比に関わらず、c 軸格子定数は基板加熱温度とともに減少する。これは、冷却過程で発生する PZT 薄膜と Si 基板の熱膨張係数の差に起因する引っ張り熱応力が大きくなるためと考えられる。図3 - 22に、作製した PZT 薄膜の $Pb/(Pb+Ti)$ と基板加熱温度の関係を示す。 $Pb/(Pb+Ti)$ 比は、基板加熱温度が 550 ~ 570 °C を越えると低下する。これは、蒸気圧の高い Pb が PZT 薄膜から再蒸発するためと推定される。

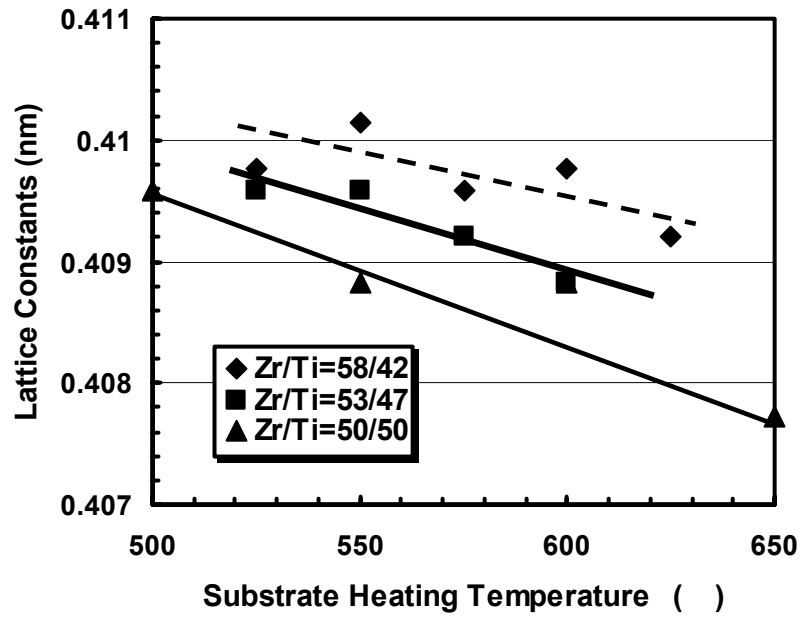


図3 - 21 Pt/Ti/Si 基板上に形成した PZT 薄膜の格子定数と基板加熱温度の関係

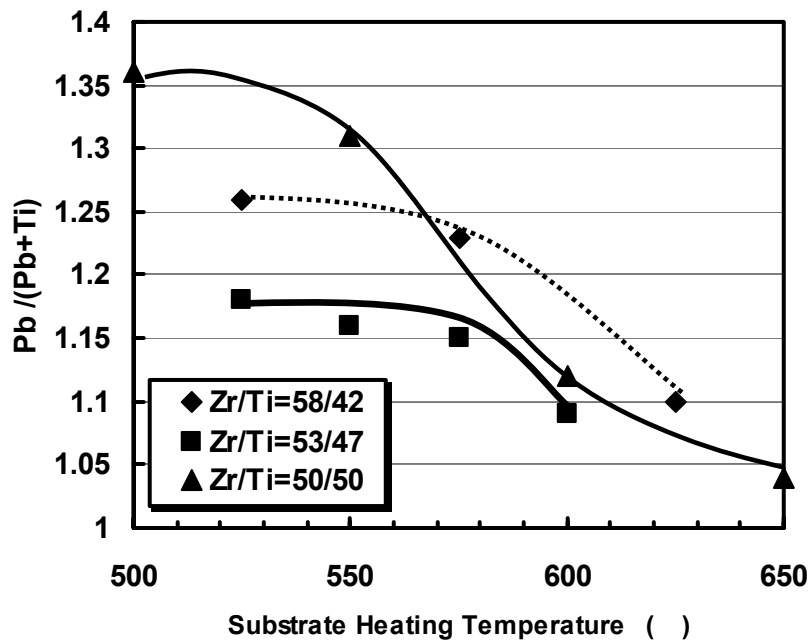


図3 - 22 Pt/Ti/Si 基板上に形成した PZT 薄膜の組成と基板加熱温度の関係

3 - 4 Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の電気特性

評価試料は、PZT/Pt/MgO 構成試料上に、NiCr 上部電極膜を DC-スパッタにより作製した。上部電極膜面積は 0.00196cm²(500μm)である。比誘電率： ϵ_r と、誘電損失： $\tan\delta$ (%)の電気特性は、LCR メーター：HP4263A で $f=1$ kHz、 $V=1V$ の条件で測定した。強誘電特性は、ソーヤ・タワー回路により P-E ヒステリシスを測定した。測定回路には、試料と直列に 100nF の静電容量を持つコンデンサを挿入した。焦電特性は 2 章と同様に、2 /min の温度変化の割合で試料温度を 20 ~ 30 の範囲で変化させ、焦電流を pA メータ(HP4512)で検出し、焦電係数 γ を算出した。

3 - 4 - 1 MgO 単結晶基板上に作製した Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の電気特性

電気特性として比誘電率： ϵ_r と誘電損失： $\tan\delta$ の基板温度依存性を測定した。MgO 単結晶基板上に Pt 電極を下部電極として作製した PZT(53/47)薄膜の測定結果を図 3 - 23 に示す。基板加熱温度 $T_s=620$ では $\epsilon_r=350$ とやや大きい、基板加熱温度範囲： $T_s=640 \sim 700$ においては $\epsilon_r=240$ でほぼ一定の値であった。 $\tan\delta$ はこの基板温度範囲では、1%程度とほぼ一定の値を示し、電気特性の優れた PZT 薄膜を得ることができた。また、今回作製した PZT 薄膜の ϵ_r は、モルフォトロピック相に近い組成を持つバルク体と比較して小さい。 c 軸配向 PZT 膜や単結晶 PZT の c 軸方向の比誘電率： ϵ_r は 200 ~ 300 であることが報告されている。したがって、作製した PZT 膜の比誘電率が低い原因は、膜質が良好でありかつ高度に c 軸配向していることおよび、組成がモルフォトロピック相境界から正方晶領域にずれていることが推定される。

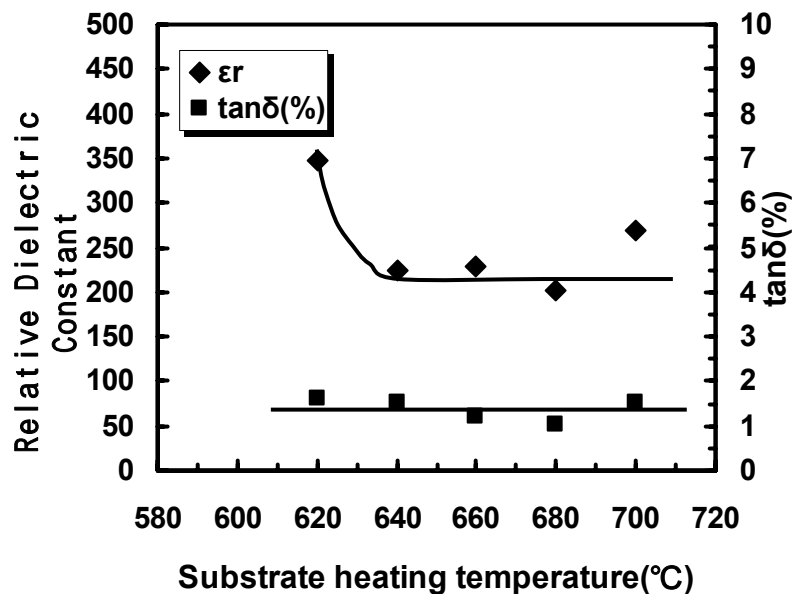


図3 - 23 比誘電率および誘電損失の基板加熱温度依存性

作製した PZT 薄膜の強誘電特性を、P-E ヒステリシスループにより評価した。基板加熱温度範囲 ($T_s=620 \sim 700$) において、残留分極; $Pr = 60 \sim 70(\mu C/cm^2)$ 、抗電界; $Ec=100 \sim 150(kV/cm)$ であり、良好な強誘電特性を示した (図 3 - 24)。図 3 - 25 に $T_s=640$ の条件で作製した PZT 薄膜の P-E ヒステリシスを示す。ヒステリシス曲線形状は良好な矩形であった。しかし、原点に対して非対称であり、 $|Ec+| > |Ec-|$ 、 $|Pr+| > |Pr-|$ の特性を有していた。P-E ヒステリシスの非対称性は、成膜後の冷却過程での自発分極の配列によって誘起される空間電荷が非対称に分布することで内部電界が発生することが一因と考えられる。²⁶⁾

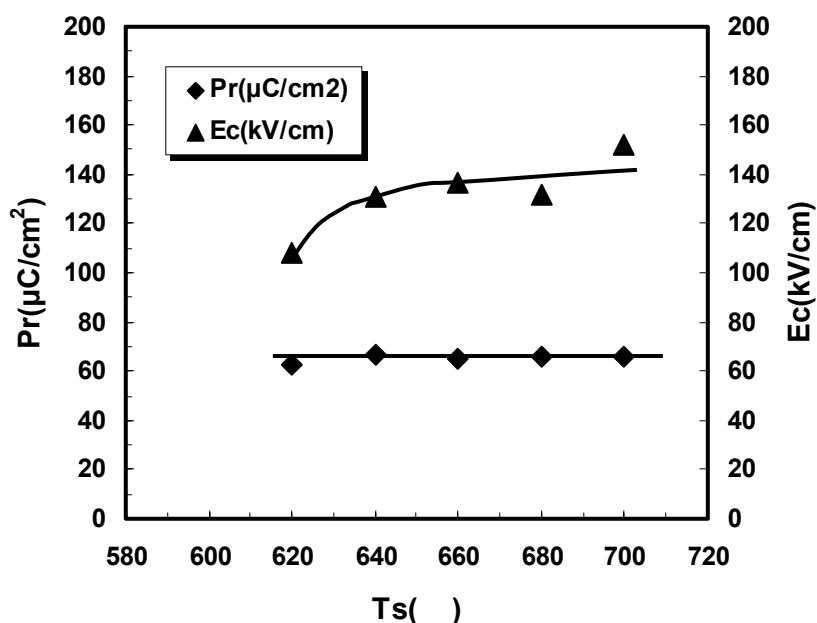


図 3 - 24 PZT(53/47)/Pt/MgO 薄膜の強誘電特性

一方、分極処理無しの状態では焦電電流を測定したところ、すべての試料において焦電電流が観察された。焦電係数 γ は、 $T_s=620 \sim 680$ の範囲では T_s とともに増加し、 $T_s=680$ で最大値: $\gamma = 3.0 \times 10^{-8} (C/kcm^2)$ を示した (図 3 - 26)。焦電電流の方向から、図 3 - 27 に示すように上向き (MgO 基板面から PZT 薄膜表面へ向かう方向) の自発分極が存在していると考えられる。³⁾ しかし、 $T_s=700$ では、 $\gamma = 1.5 \times 10^{-8} (C/kcm^2)$ と値が減少したが、これは T_s の上昇とともに自発分極: P_s が減少しているためと考えられる。

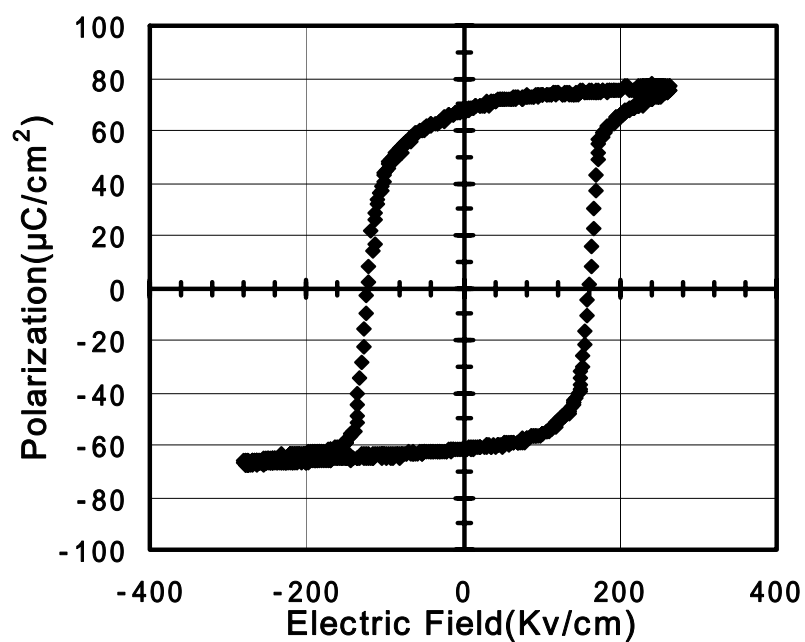


図3 - 25 MgO 単結晶基板に作製した PZT 薄膜の P-E ヒステリシスループ

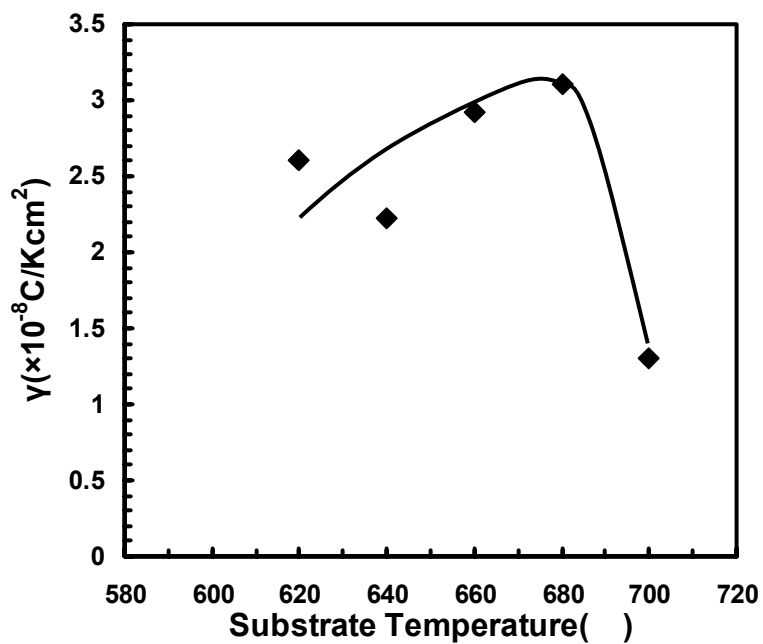


図3 - 26 PZT 薄膜の焦電係数: の基板加熱温度依存性

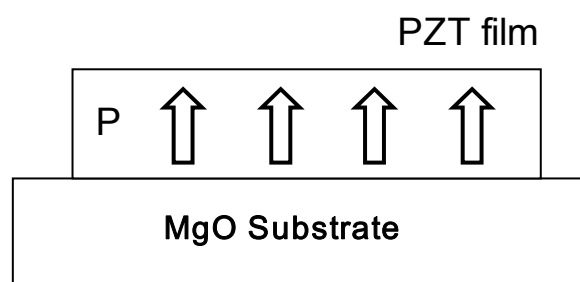


図3 - 27 PZT 薄膜の自然分極状態を表すモデル図

分極処理無しで、自発分極:Ps の方向が揃う現象については、その原因はまだ明らかではないが、自発分極:Ps が基板面に対して垂直方向に向くメカニズムは次のように考えられる。成膜時、PZT は立方晶で常誘電体である。その後の冷却過程でキュリー点よりも温度が低下すると、常誘電体(立方晶)から強誘電体(正方晶)に相変化し、自発分極:Ps が発生する。PZT は変位型強誘電体であり、Pb イオンおよび Ti イオンが変位することにより自発分極が発生する。MgO 基板の上に PZT 薄膜を形成した場合には、PZT 薄膜は圧縮応力を受けるために、Pb イオンおよび Ti イオンは基板面に対して垂直方向に変位する方がエネルギー的に安定と考えられる。従って、自発分極:Ps は基板面に対して、垂直方向に揃うと考えられる。しかし、自発分極:Ps が基板面から薄膜表面の上向きか、薄膜表面から基板面への下向きかはこのメカニズムからは明らかではない。強誘電体薄膜の自発分極:Ps の配向方向に関しては、R.V.Wang らが強誘電体表面の化学環境で制御できることを報告している。²⁷⁾ SrTiO₃ 基板に形成した SrRuO₃ 電極上の厚さ 2 ~ 20nm の PbTiO₃ 膜の自発分極 Ps は、酸素分圧が高い場合は基板面から薄膜表面への上向きに、酸素分圧が低い場合 (10⁻⁶mbar 程度) は基板面から薄膜表面への下向きに制御される。これは、PbTiO₃ 膜表面の電荷が酸素イオンにより中和されて安定化するためと考えられる。本研究では、成膜後の冷却過程においてもスパッタガスを供給しているために、スパッタガス中の酸素が、Pb および Ti イオンの変位に基づく PZT 薄膜の表面の電荷を安定化するために、自発分極:Ps が上向きに配向すると考えられる。また、基板加熱温度の上昇に従って PZT 薄膜の焦電係数が減少することから、上向きの自発分極が減少していると考えられる。これは、基板温度上昇により PZT 薄膜表面で Pb の再蒸発による Pb 欠陥が増加し、酸素による PZT 膜表面の電荷中和の効果が減少するためと推定される。

PZT は、モルフォトロピック相境界 (MPB) 組成付近で圧電定数 (d_{31} 定数) が極大値を持つことが既に報告されている。²⁸⁾ そこで、MPB (Zr/Ti=53/47) 付近の組成の PZT 薄膜を粉末ターゲットにより(100)MgO 単結晶基板上に成膜し、電気および圧電特性と組成の関係を検討した。なお、圧電特性は、共振・反共振法で評価を行った。

ターゲット用粉末は、PbO、ZrO₂、TiO₂ 各粉末を秤量、攪拌、仮焼して作製した。Pbの再蒸発を考慮して、PbOを20mol%添加した。薄膜中のZr/Ti比は、粉末ターゲット中のZr/Ti比よりも減少することが報告されている。今回、飯島らによる粉末ターゲットによるPZT成膜のデータ²⁹⁾、および焼結体ターゲットの結果を考慮し、成膜後の薄膜中のZrはターゲット中のZr組成の90%に減少すると仮定して調製を行った。成膜は、異常放電防止のためにrf-パワーを低下させたこと以外は、焼結体ターゲットと同様の条件で行った。作製したPZT薄膜の結晶構造をXRDで分析すると、(001)に配向したPZT薄膜が得られた。ICPによる組成分析の結果、作製した薄膜のZr組成(Zr/(Zr+Ti))の値は、ターゲット粉末の値よりも5%程度減少した。また膜中の過剰PbO量は、5~7mol%程度であった。

比誘電率: ϵ_r と Zr/Ti 比の関係を図3 - 28に結果を示す。 ϵ_r は Zr/Ti 比とともに増加する傾向が見られた。しかし、PZT 焼結体で報告されているような、MPB付近で極大値となる傾向は認められなかった。Sakashitaらは、無配向のPZT薄膜では焼結体同様にMPB付近で比誘電率は大きく増大するがc軸配向膜であれば比誘電率の組成依存性が見られないことを報告しており、本研究で形成したPZT薄膜も、単結晶に近い高c軸配向膜であることが一因として考えられる。¹⁴⁾ 誘電損失は、1.3から2.0%の範囲でZr量とともに増加した。

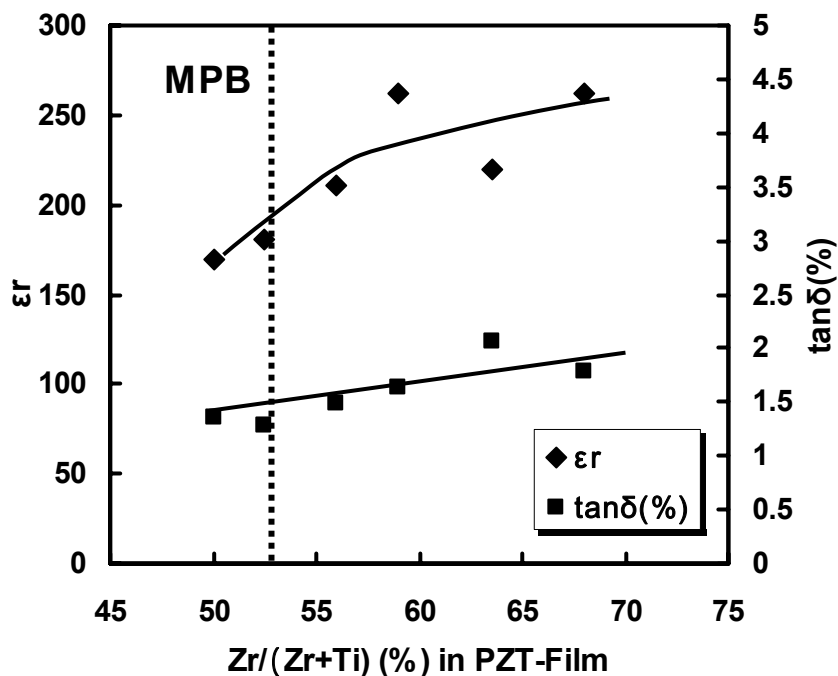


図3 - 28 PZT 薄膜の電気特性と組成の関係

PZT 薄膜の強誘電特性として、 $f=1\text{kHz}$ におけるヒステリシスループを観察した。図3 - 29に、PrとEcの組成依存性の関係を示す。Zr組成の増加に伴って、Pr、Ecともに減少した。飯島らの報告でも、Zr組成の増加とともにEcは減少している。²⁹⁾

PZT 薄膜の電気および強誘電特性は、応力、特に基板に拘束されていることに影響されると考えられる。そこで、成膜基板による拘束の影響を確認するために、MgO 基板をエッチング除去したカンチレバー構造試料を作製し、MgO 成膜基板の除去前後における、電気および強誘電特性の変化を観察した。

薄膜組成が、Zr=68, 63.5atm%の試料に関し測定を行った。MgO 基板をエッチング除去し、梁部分のPZT薄膜の基板拘束をフリーにすることにより、容量は1.6~2倍程度に増加した。また、基板エッチングによる強誘電特性の変化として、図3 - 30にMgO基板エッチング前後のP-Eヒステリシスループの変化を示す。MgO基板エッチング後は、Prは0.5~0.7倍に、Ecは1/2に減少した。薄膜の応力緩和により自然分極の状態が変化したことが推察される。

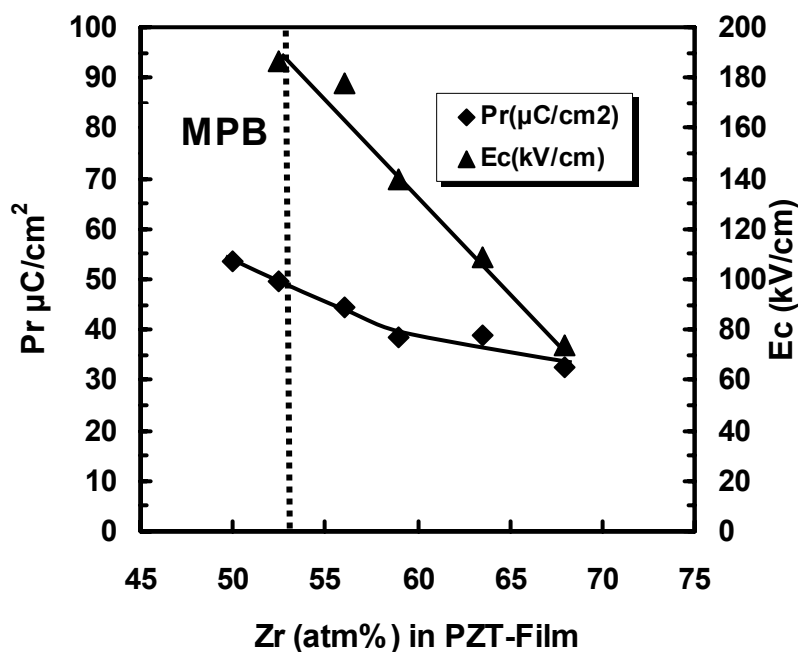


図3 - 29 PZT 薄膜の強誘電特性と組成の関係

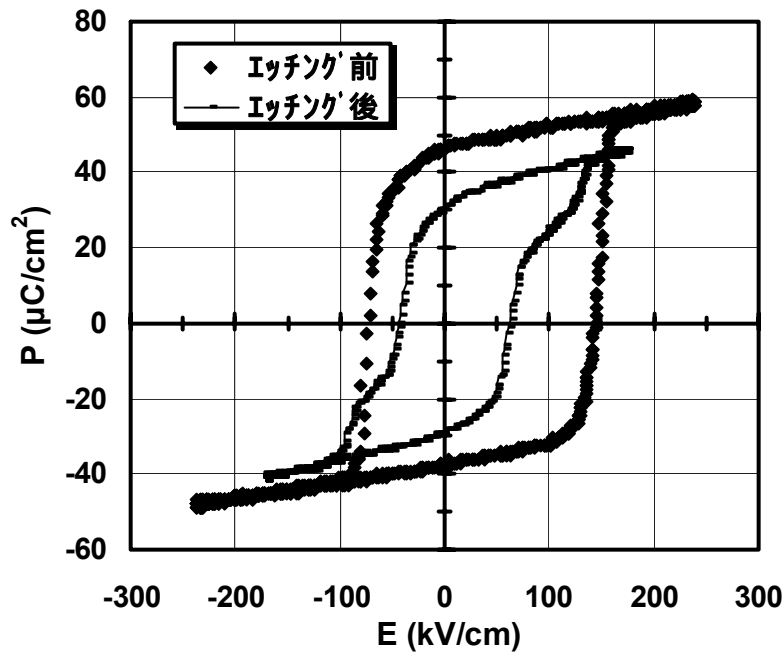


図3 - 30 MgO 基板エッチングによる強誘電特性の変化

圧電体では、拘束を受けている状態(変形を起こさせない状態)での容量: C^{CL} は、自由状態にある容量(自由に変形できる状態): C^F よりも小さい。これは、前者の場合には、後者の場合より結晶の変形による弾性エネルギーの分だけ容量が減少するためである。容量と電気機械結合定数 k_{31} との間には以下の関係式が成立する。³⁰⁾

$$\frac{C^{CL}}{C^F} = 1 - (k_{31})^2 \quad (1)$$

(1)式をもとに k_{31} を計算したが、 $Zr=63.5(\text{atm}\%)$ の試料は 0.65、 $Zr=68(\text{atm}\%)$ の試料は 0.57 と非常に大きな値が見積もられた。しかし、後述するように共振周波数から算出した k_{31} は 0.3 ~ 0.4 程度であり、容量比から電気機械結合係数を算出する方法には問題が残った。この一因として、容量測定部が基板から非拘束な部分(梁部分)と拘束されている部分(梁固定部と配線部)が混在していることが考えられる。誘電損失は MgO 基板のエッチング前後で大きな差は認められなかった。

3 - 4 - 2 Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜 / バッファ層構成の電気特性

低コスト基板上に電気特性に優れた c 軸配向膜を形成することを目的に、第2章の知見に基づき、PZT(58/42)薄膜を電極/(100)面配向 MgO バッファ層あるいは電極膜のみを備えた各種熱膨張係数の基板上に作製した。これにより、成膜後の冷却過程で PZT 薄膜に作用する熱応力を制御して、電気特性の向上を試みた。基板の熱膨張係数 α と ϵ_r の関係を図3 - 31に示す。バッファ層の有無に関わらず、基板の α が PZT 薄膜の熱膨張係数(約 $60 \times 10^{-7}/K$)と比較して大きい場合には、 ϵ_r は低い値を示す。基板の α が PZT 薄膜の熱膨張係数(約 $60 \times 10^{-7}/K$)と比較して小さい場合には、 ϵ_r は大きくなる。即ち、PZT 薄膜に圧縮応力が加わる場合は ϵ_r が小さくなるが、引っ張り応力が働く場合には ϵ_r は本来の高い値を示す。PZT バルク材料では Zr=58atm%の組成では、拘束状態にある c 軸方向の $\epsilon_{33}^T / \epsilon_r$ は 250 程度である。一方、自由状態にある c 軸方向の $\epsilon_{33}^T / \epsilon_r$ は約 450 程度と報告されている。³¹⁾従って、PZT 薄膜が圧縮応力を受けることにより比誘電率が低い値をとる基板拘束状態と一致する。³²⁾

また、図3 - 31より、バッファ層を導入することにより、バッファ層が無い構成よりも比誘電率が増大した。これは、図3 - 14、3 - 15の XRD チャートに見られるように、バッファ層を導入した場合、PZT(58/42)薄膜の配向性が(111)配向から(001)配向に変化する。PZT(58/42)薄膜は菱面体晶であり、比誘電率が低い分極軸は[111]方向である。この結果、バッファ層上に形成される(001)配向 PZT 膜の比誘電率が高いと考えられる。

バッファ層積層構成試料の P-E ヒステリシス特性を測定した。図3 - 32に熱膨張係数の異なる基板上に作製した PZT 薄膜の P-E ヒステリシスを、MgO バッファ層上に作製した PZT 薄膜の P-E ヒステリシスを図3 - 33に示す。ソーダライムガラス基板上に直接形成した PZT 薄膜の残留分極:Pr 抗電界:Ec の値は、それぞれ $40 \mu C/cm^2$ 、 $75 kV/cm$ である。一方、MgO バッファ層/ソーダライムガラス積層構成基板に形成した PZT 薄膜の Pr および Ec は、それぞれ $46 \mu C/cm^2$ 、 $83 kV/cm$ である。バッファ層の有無に関わらず、基板の熱膨張係数の増加とともにヒステリシスループは矩形状に変化している。ヒステリシスループは非対称な形状であり正電界側へシフトしている。ヒステリシスループの正電界側へのシフト量も とともに増加している。これらの現象は、PZT 薄膜が受ける圧縮応力の増加にともなって、自然分極の方向が揃ってくることを示唆している。抗電界:Ec および残留分極:Pr と基板の熱膨張係数 α の関係を図3 - 34、3 - 35に、それぞれ示す。Ec は基板の α とともに増加したが、Pr は基板の α による変化はあまり認められない。バッファ層が無い場合、PZT 薄膜の Pr 値はバッファ層上に形成した PZT 薄膜の Pr 値よりも高くなっている。これは、バッファ層無しの PZT 薄膜は(111)面配向であり、菱面体晶の PZT(58/42)薄膜の分極軸の方向である[111]方向と一致するためと考えられる。

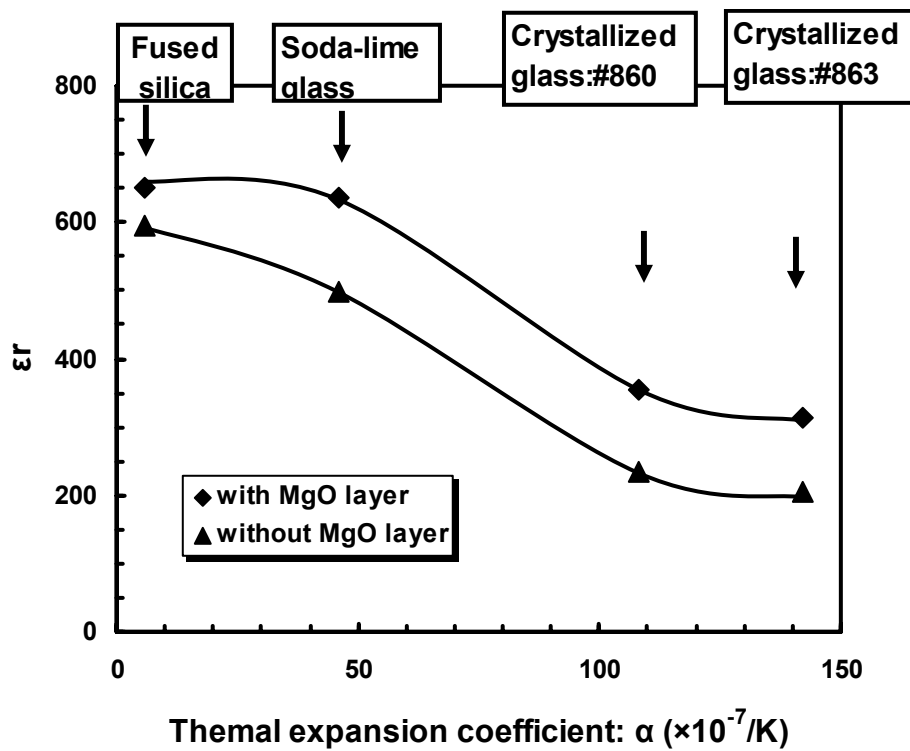


図3 - 31 PZT(58/42)薄膜・比誘電率の基板熱膨張係数依存性

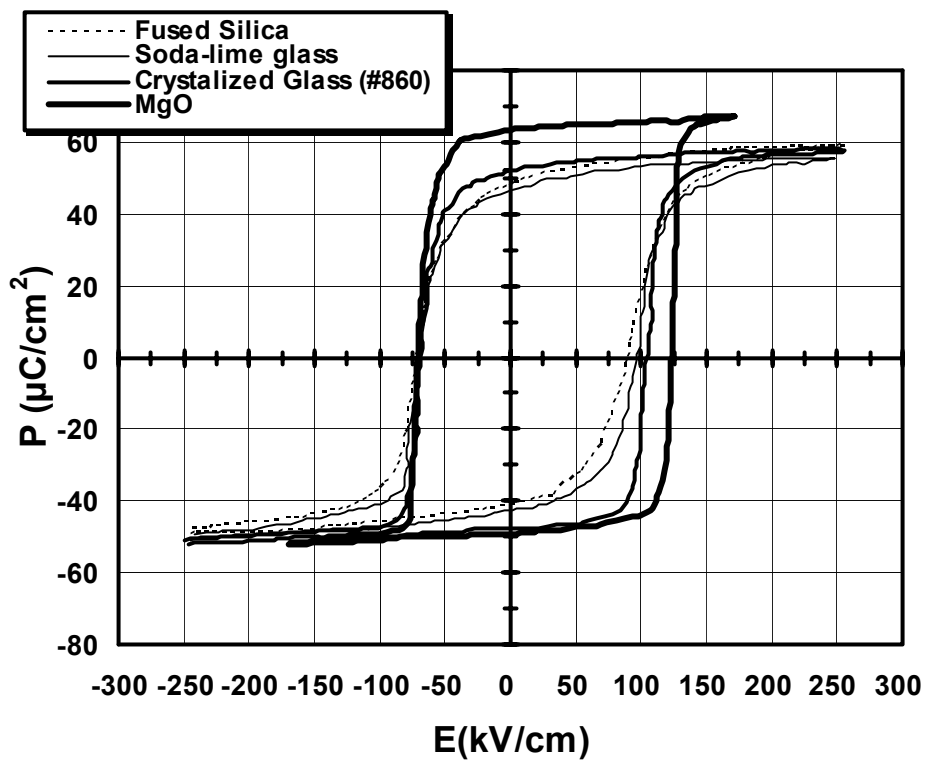


図3 - 32 PZT(58/42)/Pt/Substrates の P-E ヒステリシスループ

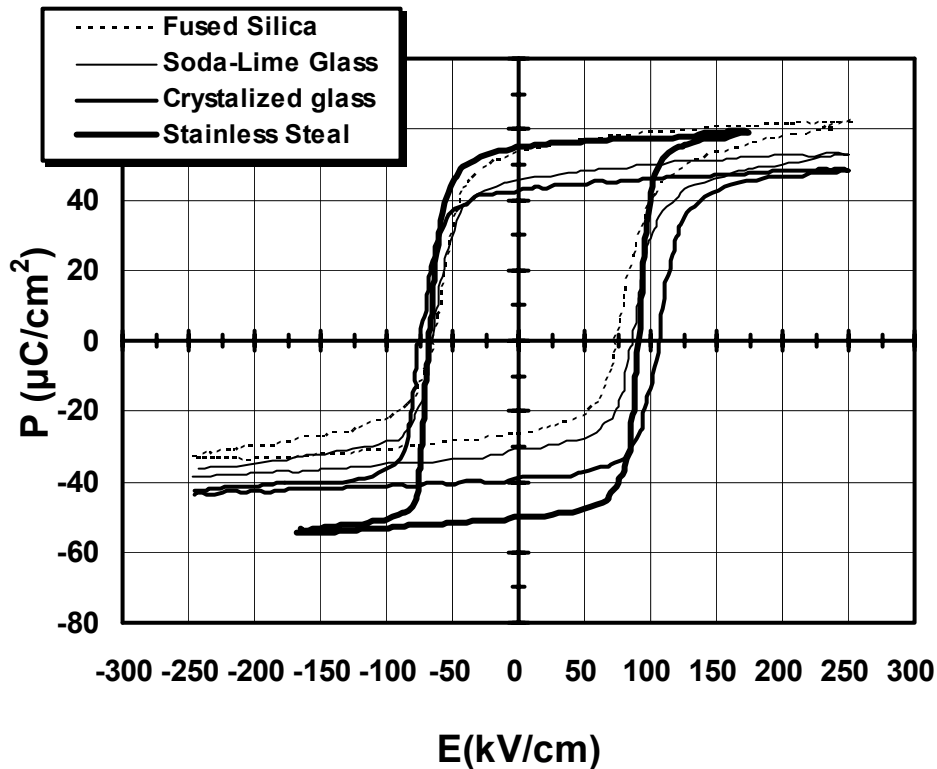


図3 - 33 PZT(58/42)/Pt/MgO/Substrates の P-E ヒステリシスループ

Si 基板上に作製した c 軸配向 PZT 薄膜の比誘電率: ϵ_r と基板加熱温度の関係を図 3 - 36 に示す。Zr=50atm%組成では 550 で ϵ_r は最大値をとり、Zr=53atm%組成では基板温度とともに ϵ_r は減少する。Zr=58atm%組成では基板加熱温度に関わらず ϵ_r はほぼ一定である。すべての組成で、(001)面に配向しているために、PZT バルクで見られるようなモルフォトロピック相境界(MPB)による比誘電率の極大は見られなかった。誘電損失: $\tan \delta$ (%)は、Zr=53atm%では基板加熱温度とともに 2.4%から 1.8%に低下したが、他の組成ではほぼ一定であった。

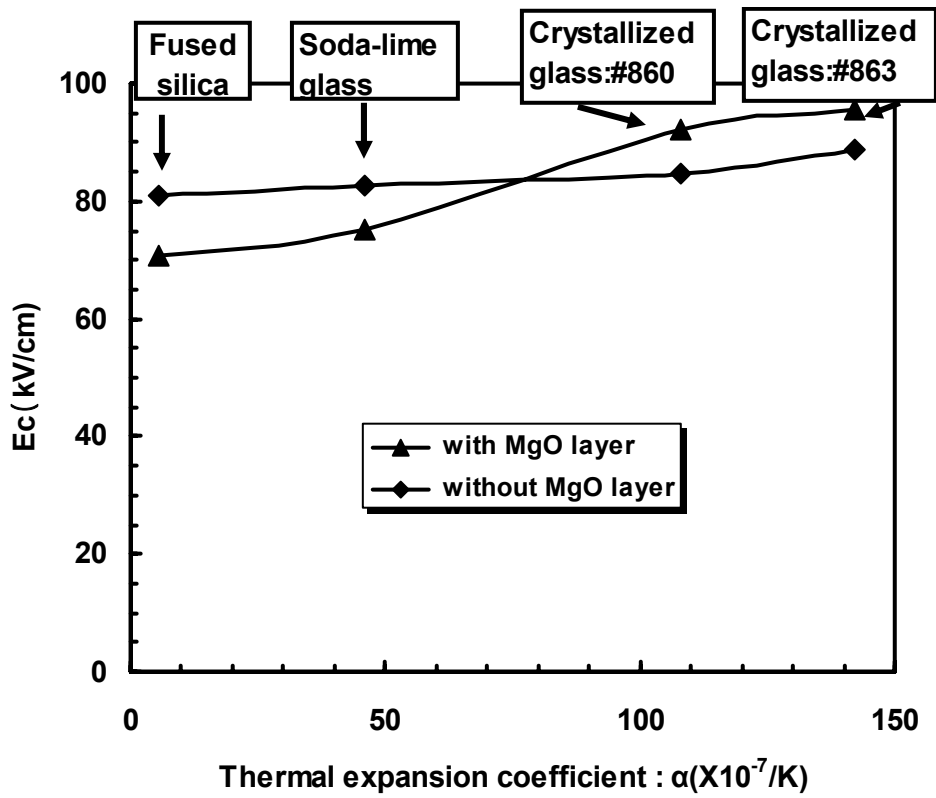


図3 - 34 PZT(58/42)薄膜の抗電界: Ec と基板の熱膨張係数の関係

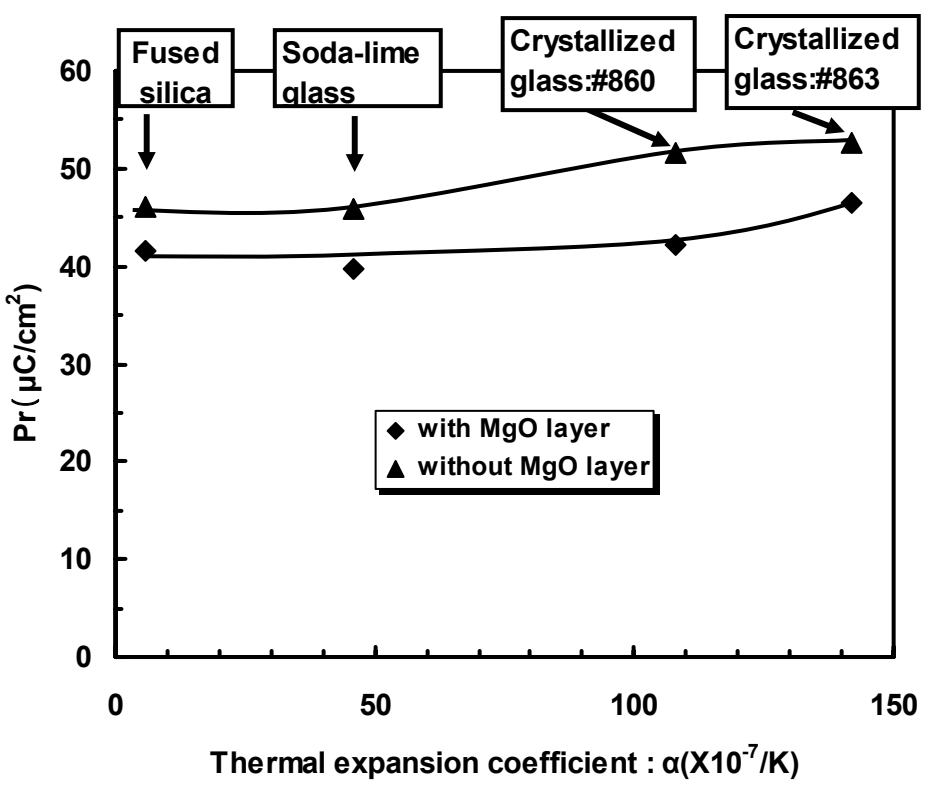


図3 - 35 PZT(58/42)薄膜の残留分極: Pr と基板の熱膨張係数の関係

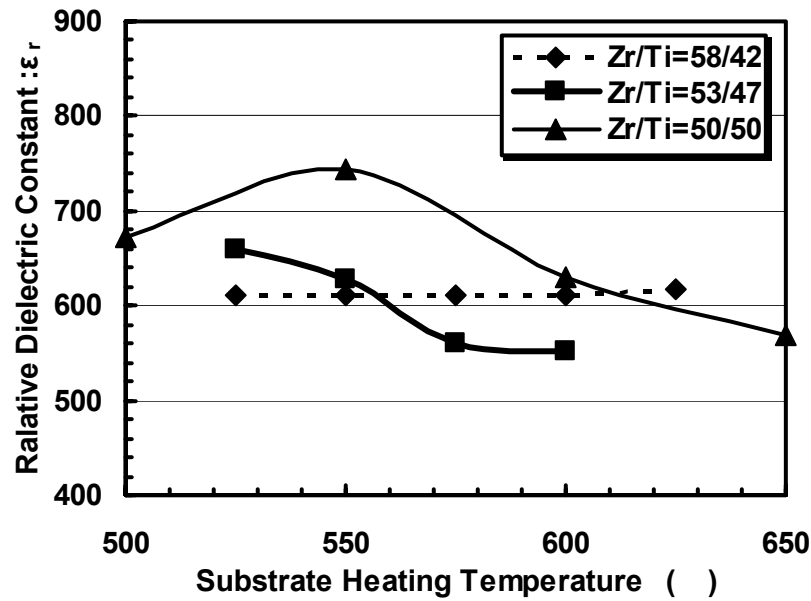


図3 - 36 Si 基板に作製した(001)配向 PZT 薄膜の比誘電率と基板加熱温度の関係

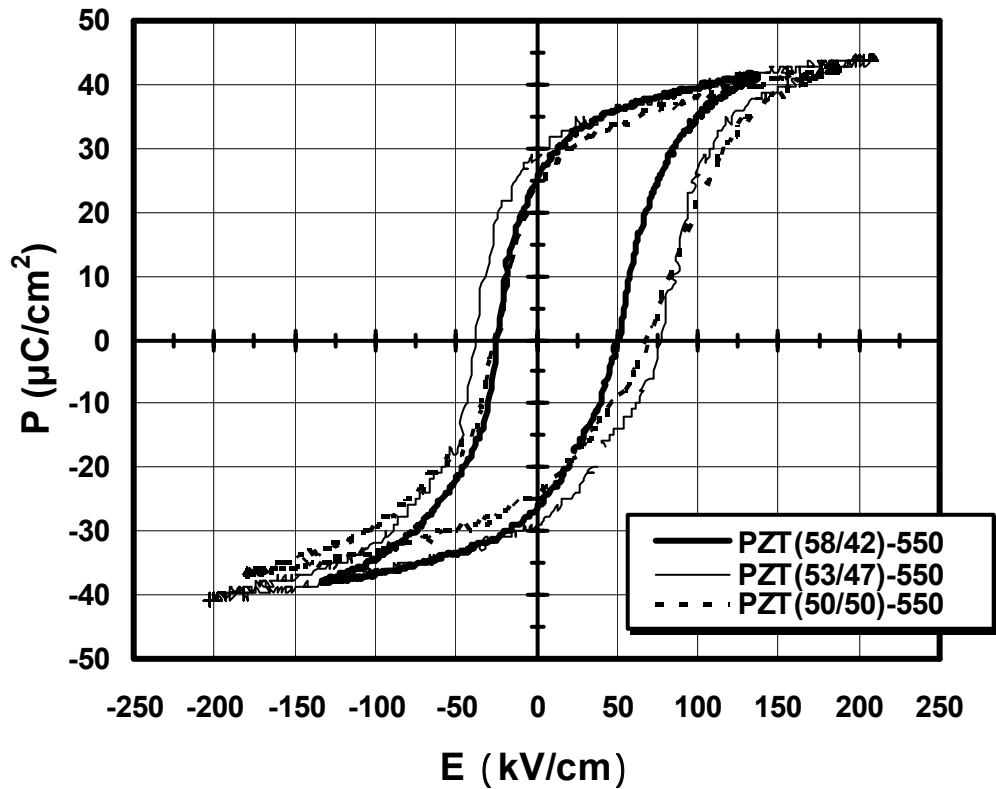


図3 - 37 (001)PZT/Pt/Ti/Si の P-E ヒステリシスループ ($T_s=550$)

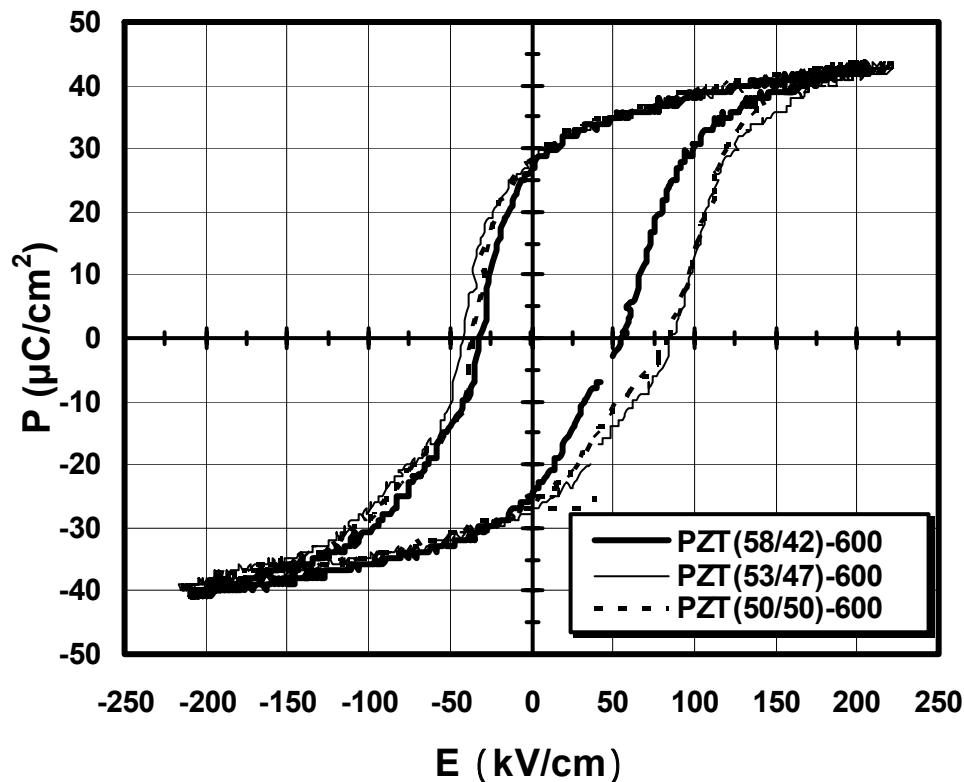


図3 - 38 (001)PZT/Pt/Ti/Si の P-E ヒステリシスループ ($T_s=600$)

図3 - 37, 3 - 38に、基板加熱温度 550 および 600 における各組成の(001)面配向PZT薄膜のP-Eヒステリシスループを示す。基板加熱温度が低いほどヒステリシス形状の対称性が高いことがわかる。抗電界: E_c は菱面体晶領域 PZT 膜で低下している(図3 - 39)。また、 P_r は基板加熱温度に対してもほぼ一定である。 E_c は基板加熱温度とともに増加する傾向が見られる。組成による残留分極値: P_r に有意差は認められない(図3 - 40)。

3 - 5 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 薄膜の圧電特性

3 - 5 - 1 MgO 単結晶基板上に形成した $Pb(Zr,Ti)O_3$ 薄膜の圧電特性

(100) MgO 単結晶基板上に作製した、(001)面配向PZT薄膜の圧電および弾性特性の評価を、図3 - 41(a) ~ (d)に示す PZT 薄膜と上部および下部電極である Pt 薄膜からのみ構成された片持ち梁および両端固定梁を、複数個作製したサンプルにより行った。この梁構造は、PZT 薄膜厚み $3\mu m$ 、幅 $50\mu m$ 、片持ち梁の長さは 100, 200, 300, 400, $500\mu m$ の5種類、両端固定梁の長さは 100, 200, 300, 400, 500, $1000\mu m$ の6種類である。サンプルの作製プロセスを表3 - 5に示した。

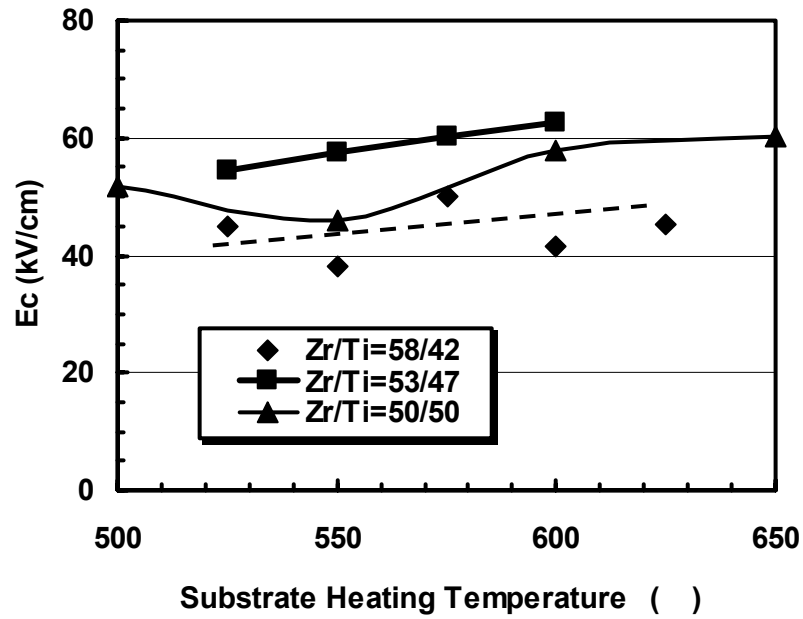


図3 - 39 抗電界:Ecと基板加熱温度の関係

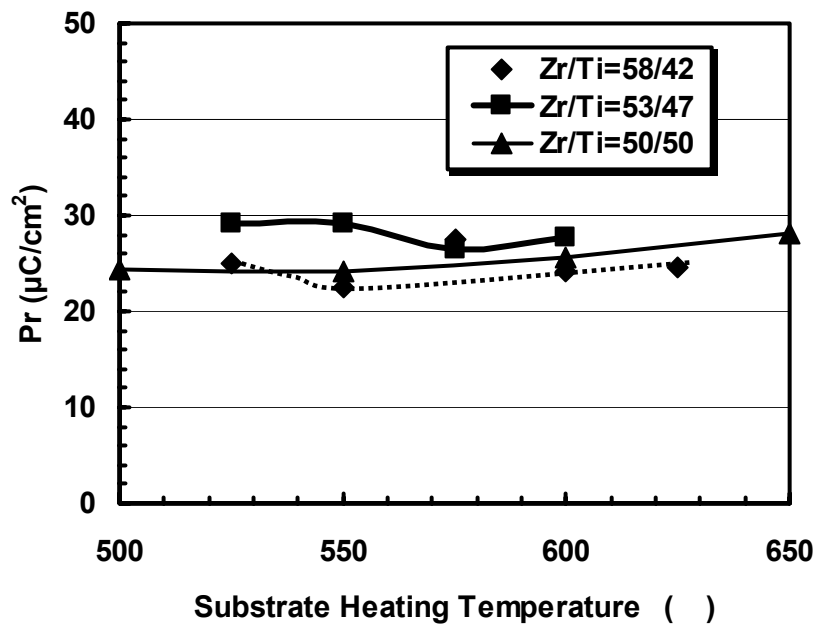


図3 - 40 残留分極:Prと基板加熱温度の関係

表3 - 5 圧電評価サンプル・作製プロセス

No	プロセス内容	プロセス条件
1	Pt 下部電極膜作製	rf-スパッタ Ts=600 , 1Pa, Ar/O ₂ =25/0, depo.1hr, d=150nm
2	Pt 下部電極膜ハターニング	RIE : Ar=10sccm, 0.07Torr, 150W, 20 ~ 25min
3	PZT 薄膜作製	rf-スパッタ Ts=620 ~ 700 , 0.3Pa, Ar/O ₂ =9.5/0.5, depo.3hr, d=3μm
4	Pt 上部電極形成 & ハターニング	工程 1,2 と同条件
5	PZT 薄膜ハターニング	Chemical-Etching: HF/HNO ₃ /H ₂ O
6	MgO 基板エッチング ・梁形成	H ₃ PO ₄ aq.= 10vol%, 80

圧電特性として、圧電定数 d_{31} を評価した。圧電定数 d_{31} の評価は、分極処理を行っていないサンプルの片持ち梁の上下電極に $\pm 10 \sim 40V$ の直流電圧を印加し、梁の長さの変化を、レーザー顕微鏡(レーザーテック;1LM21W)で測定することにより求めた。直流電圧 V を印加した時に長 L の梁が dL だけ変化すると圧電定数 d_{31} は(2)式で表せる。

$$\frac{dL}{L} = d_{31} \left(\frac{V}{t} \right) \quad (2)$$

また、片もち梁の先端変位、および両端固定梁の中央部変位と印加交流電圧($f=1$ Hz、正弦波)の関係を、レーザー変位計(キーエンス;LC-2400)で測定した。なお、サンプルに分極処理を施していない。

図3 - 42に示した $L=400\mu\text{m}$ の片持ち梁の $\pm 10 \sim \pm 40V$ のDC電圧を印加して、梁の先端変位量 dL を測定した。膜厚 $t=3\mu\text{m}$ 、印加電圧 $V=30V$ の時、 $dL=0.3\mu\text{m}$ を観察した。(2)式より、分極処理を施していない PZT 薄膜の圧電定数 d_{31} は、 -100 (pm/V)と計算される。この値は、同組成の PZT バルクの圧電定数、 -93.5 (pm/V)とほぼ同等の値であった。また、圧電センサの特性指標となる圧電定数 $g_{31} (= d_{31}/\epsilon_{33}^T)$ は、PZT 薄膜の比誘電率の値から、 -57×10^{-3} (Vm/N)と計算される。作製した PZT 薄膜が c 軸配向により ϵ_{33}^T の値が非常に低いために、PZT 薄膜の g_{31} 値は、バルクの g_{31} 値、 -14.5 (Vm/N)よりも高かった。

両端固定梁の変位に、振動板は原理的に必要ない。そこで、PZT 薄膜と上下 Pt 電極膜のみの振動板のない構成で、両端固定梁の中央部変位量と印加電圧の関係を測定した。結果を図3 - 43に示す。変位量と印加電圧はほぼ比例し、梁の長さとともに変位量は増大した。梁中央部の変位量は、 $30V$ 印加状態で $5 \sim 10\mu\text{m}$ であった。両端固定梁の方が、片持ち梁よりは変位量のバラツキは小さかった。

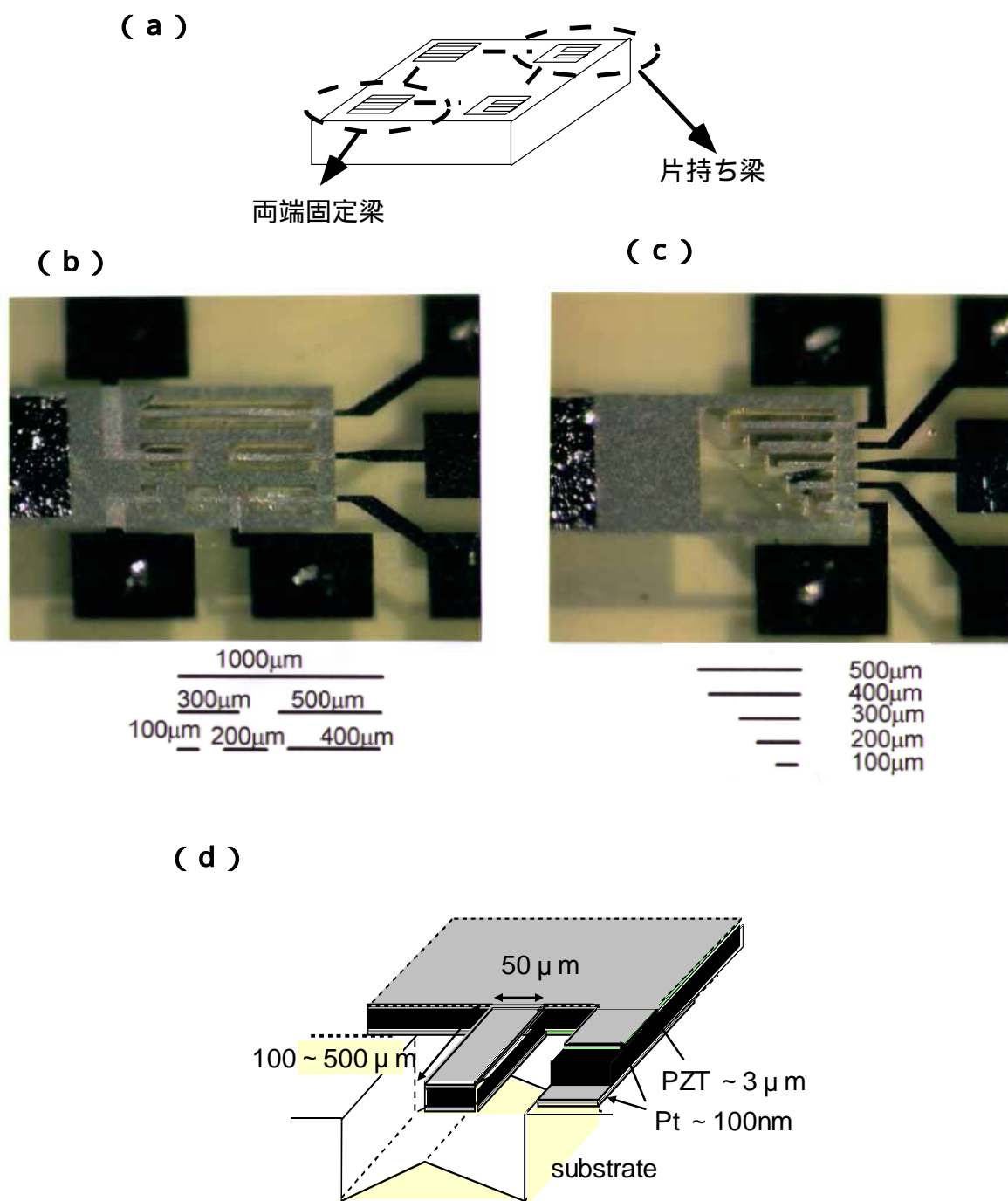


図3 - 41 (a) 圧電特性評価試料(全体構成図)
 (b) 両端固定梁型圧電特性評価試料
 (c) 片持ち梁型圧電特性評価試料
 (d) 片持ち梁型圧電特性評価試料(拡大図)

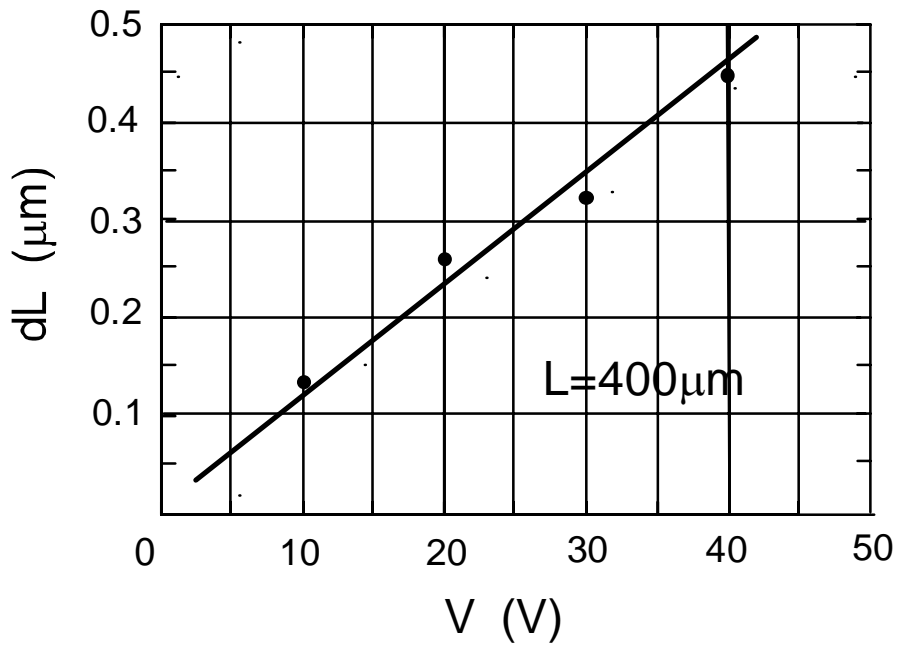


図3 - 42 片持ち梁 先端部の変位特性($L=400\mu\text{m}$)

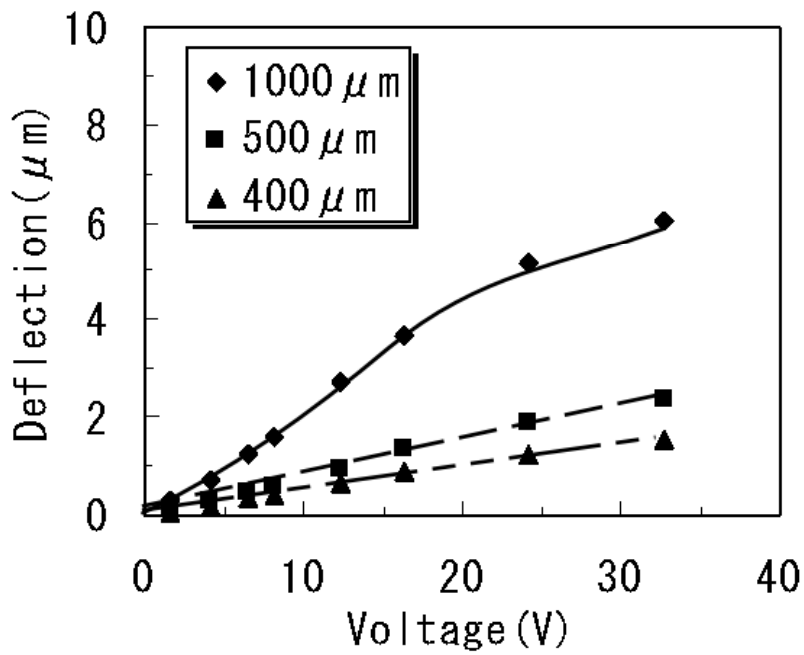


図3 - 43 両持ち梁 中央部の変位特性($f=1\text{Hz}$ 交流印加特性)

弾性特性として、PZT 薄膜の音速 V_s および弾性コンプライアンス s_{11}^E を、片持ち梁の長さ方向における共振特性より算出した。共振基本周波数を f_0 とすると、PZT 薄膜の音速 V_L は梁の長さが L の場合、その波長は $4L$ となるから、

$$V_L = 4Lf_0 \quad (3)$$

となる。また、基本周波数 f_0 は以下の式で表せる。

$$f_0 = \frac{1}{\lambda \sqrt{\rho s_{11}^E}} \quad (4)$$

高次の共振は、(5)式を満たす周波数で観察される。

$$f_n = (2n+1)f_0 \quad (5)$$

PZT 薄膜の圧電性による長さ方向に発生する弾性波の共振特性を観察し、基本周波数 f_0 を測定した。測定は、100Hz～40MHz はインピーダンスアナライザ(HP-4194A)を、100kHz～1.8GHz まではネットワークアナライザ(HP-4396A)を用いた。

長さ 500 μ m の片持ち梁により、梁の長さ方向の共振特性を観察した。周波数 1.64MHz において基本周波数 f_0 の共振が、さらに高次の共振についても、(5)式を満たす周波数、即ち 4.92MHz($n=1$)、および 8.2MHz($n=2$)で観察された。(図3 - 44) (3)式より $V_s=3280$ m/s、(4)式より $s_{11}^E = 12.4 \times 10^{-12}$ m²/N の値を得た。測定値は、バルクセラミックスの値、 $s_{11}^E=10.8 \times 10^{-12}$ m²/N (Zr/Ti=48/52)、 13.8×10^{-12} m²/N (Zr/Ti=52/48)と良く一致しており³¹⁾、機械的特性においても優れていることを確認した。

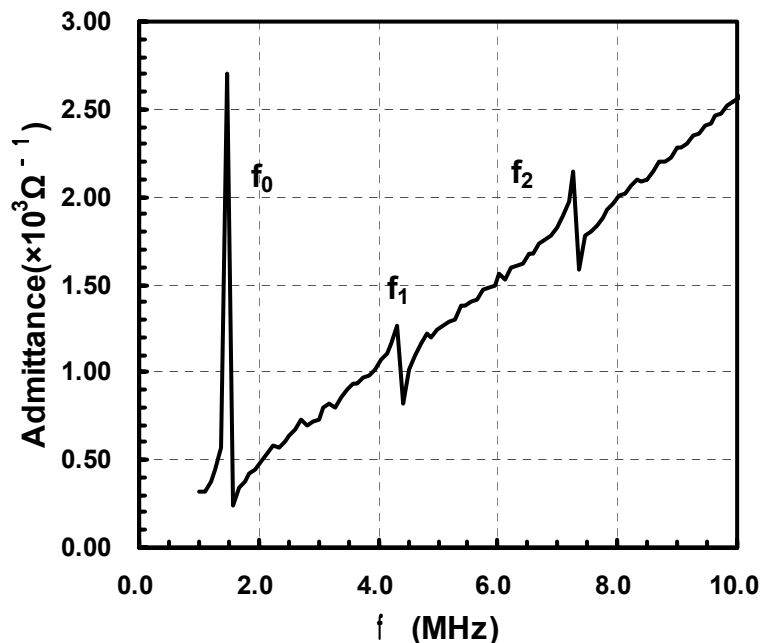


図3 - 44 アドミッタンスの周波数依存性(L=500 μ m カンチレバー)

PZT 薄膜の Zr/Ti 組成と圧電特性の関係を検討した。圧電特性は共振 - 反共振法により算出した。圧電横効果の電気機械結合係数は(6)式のように近似できる。³⁰⁾

$$\frac{1}{(k_{31})^2} = \frac{a}{(f_p - f_s)/f_s} + b \quad (6)$$

f_p …… 電気的および機械的損失が無いとき電気容量が無限大になる周波数(直列共振周波数)

f_s …… 電気的および機械的損失が無いとき電気容量が0になる周波数(並列共振周波数)

a …… 定数:0.404

b …… 定数:0.595

(6)式より、電気機械結合係数を算出した後に、(7)式より d_{31} 定数を求めた。なお、自由誘電率としては、 $f=3.0\text{MHz}$ における誘電率をネットワークアナライザにより測定した。図3 - 45 に示す静電容量の周波数依存性から、 $f=3.0\text{MHz}$ では基本共振による影響が認められないことが確認できる。

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{11}^E} \quad (7)$$

ϵ_{33}^T : 自由誘電率

s_{11}^E : 電圧一定下での弾性コンプライアンス (m^2/N)

(6)および(7)式より求めた PZT 薄膜の組成依存性を図3 - 46 に示す。図3 - 46 より、 $Zr/(Zr+Ti)$ の値が 0.59 付近で圧電特性の極大値が見られ、組成による圧電特性の依存性が見られた。しかし、 c 軸配向 PZT 薄膜の圧電特性の組成依存性は、文献26) で報告されている d_{33} 定数のような明確な極大値は示さなかった。これは、文献26) の PZT 薄膜が Si 基板上の多結晶膜であるのに対して、本試料はほぼ完全に c 軸配向した単結晶膜に近い薄膜であることが一因と考えられる。

圧電特性は、PZT 薄膜の分極状態を反映していると考えられる。そこで、分極状態の状態を表す指標として焦電係数を測定して、PZT 薄膜の組成依存性を評価した。さらに、焦電係数と圧電特性の相関性について検討した。

図3 - 47 に PZT 薄膜の焦電係数: γ ($\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$) と組成の関係を示す。Zr 含有量の低下とともに焦電係数は増加した。特に、 $Zr/(Zr+Ti) < 0.55$ の正方晶領域において γ 値の増加が大きい。これは、Zr 量の減少により、PZT 薄膜の分極軸方向が、(111) から (001) に変化し、作製した薄膜の配向方向と一致することによると考えられる。

圧電定数と焦電係数の関係を図3 - 48 に示す。 d_{31} 定数が 60 ~ 100 (pm/V) の範囲では、 γ は 2.7 ($\text{C}/\text{cm}^2\text{K}$) 以上であった。従って、 d_{31} 定数が良好な試料は、焦電係数の値も良好であると言え、焦電係数が圧電特性を推定する指標の一手法と考えられる。

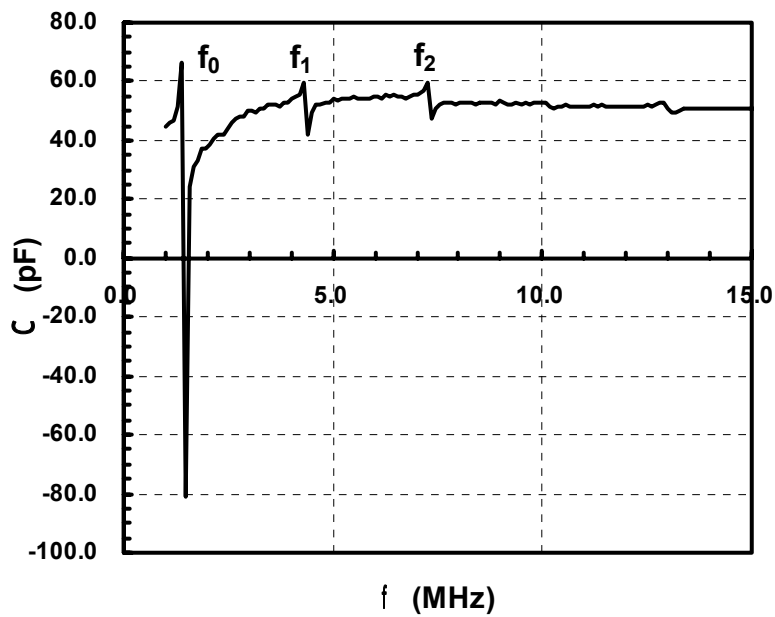


図3 - 45 静電容量の周波数依存性(L=500 μ m カンチレバー)

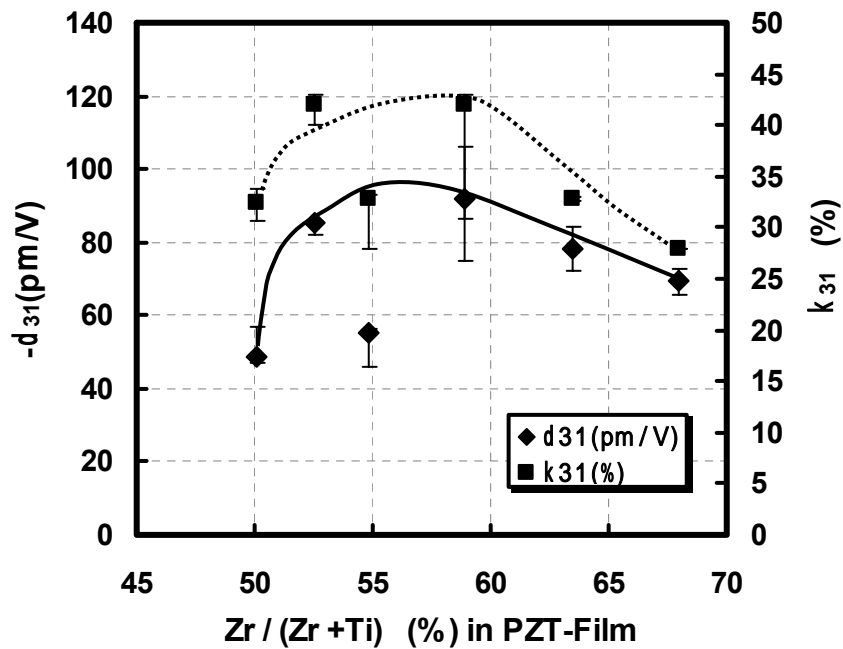


図3 - 46 (共振・反共振による)PZT 薄膜の圧電特性と組成の関係

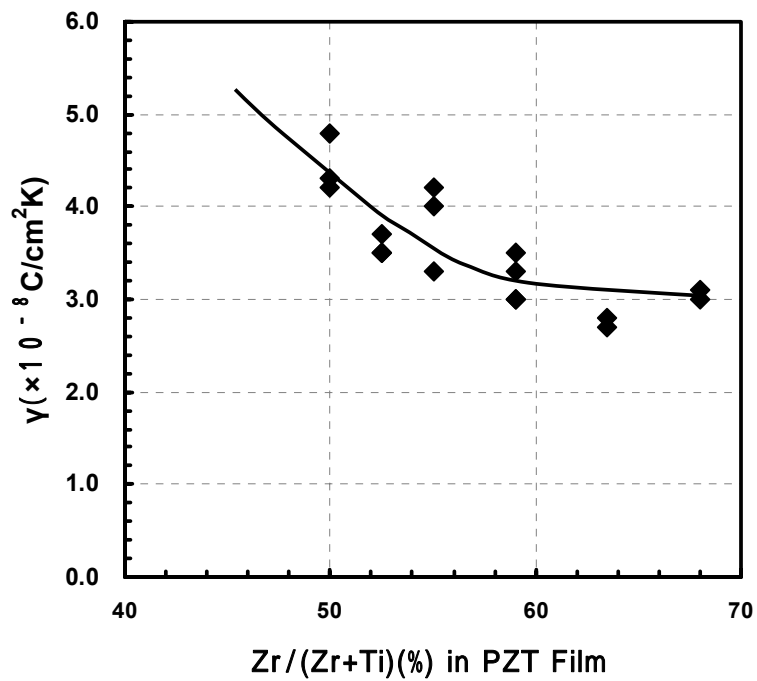


図3 - 47 PZT 薄膜の焦電係数と組成の関係

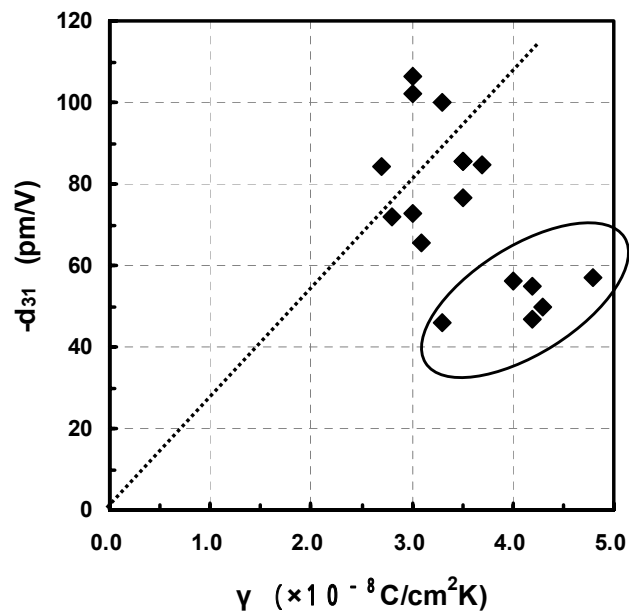


図3 - 48 PZT 薄膜の圧電定数 d_{31} と焦電係数 の関係

しかし、図3 - 48の楕円内部に示される、焦電係数が $4(\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ の良好な試料でも d_{31} 定数が $40 \sim 60(\text{pm}/\text{V})$ とあまり高くないものが存在した。これは、カンチレバー作製プロセスにおいて、カンチレバー支持部に課題が発生したためと推測される。

3 - 5 - 2 Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜 / バッファ層構成の Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の圧電特性

次に(100)MgO バッファ層を用いて各種基板上に作製した PZT 薄膜の圧電特性を調べた。ガラス基板のようにエッチングが困難な基板にも対応するために、Pt 上部電極を形成した PZT 膜サンプルを幅 2 mm 程度に切断して、短冊形状の試料を作製した。この短冊形状試料の一端を固定して、AC ($f=200\text{Hz}$) を印加する。この片持ち梁試料の先端部変位を、レーザードップラー変位計(グラフテック社製)で測定した。(図3 - 49)なお、試料に分極処理を行っていない。圧電 d_{31} 定数は下記の式(8)より算出した。³³⁻³⁴⁾

$$\delta = \frac{-3d_{31}s_1s_2t_1(t_1+t_2)L^2}{s_1^2t_2^4 + 4s_1s_2t_1t_2^3 + 6s_1s_2t_1^2t_2^2 + 4s_1s_2t_2^3t_1 + s_2^2t_1^4} V \quad (8)$$

式(8)において、 δ は片持ち梁試料の先端部変位を、 L は片持ち梁の長さ、 t は各層の膜厚、 s は弾性コンプライアンスである。また、下添え字の1は基板を、下添え字2は PZT 薄膜を表している。^{33,34)} PZT 薄膜の弾性コンプライアンスの値は、3 - 5 - 1で算出した MgO 単結晶基板上に形成した PZT 薄膜の値、 $10.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ を使用する。Si 基板の弾性コンプライアンス s_1 はヤング率の逆数とした。(100)Si のヤング率は 168GPa である。

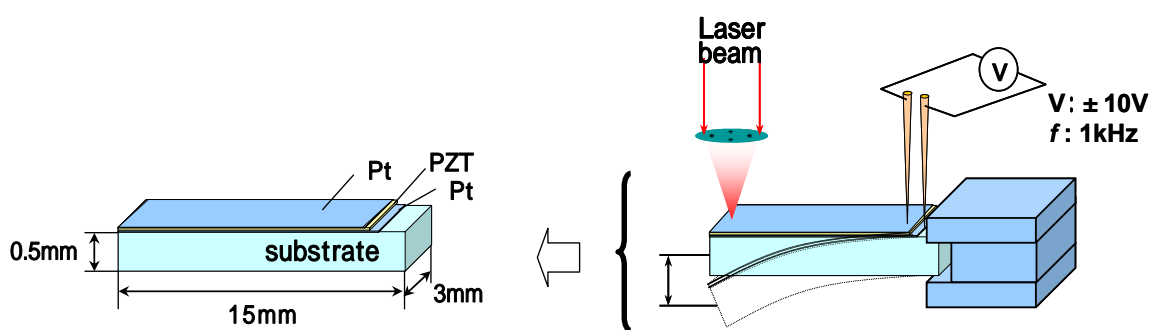


図3 - 49 レーザードップラー振動計による圧電特性評価

図3 - 50に、 $f=200\text{Hz}$ の AC を印加した時、長さ 15mm の片持ち梁・先端変位量と電圧の関係を示す。ソーダ石灰ガラスと MgO バッファ層の積層構成基板に形成した PZT 薄膜の変位量は、印加電圧に比例している。Si 基板に形成した PZT 薄膜で構成

された片持ち梁の先端変位量は、印加電圧に従って徐々に増加することから、分域回転による歪の寄与が大きいと推定される。また、MgO バッファ層を形成したソーダライムガラス積層構成基板上の PZT 薄膜で構成された片持ち梁の先端変位量は、MgO バッファ層が無い構成の約2倍の変位量を観察し、バッファ層による配向制御の効果が確認できる。

図3 - 51に、PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数と基板の熱膨張係数 α との関係を示す。圧電 d_{31} 定数は、基板の α とともに減少している。PZT に圧縮応力が働いている場合には、圧電特性が小さくなる傾向が見られる。特に、 α が小さいSiやソーダライムガラス基板とバッファ層積層構成基板の上に形成した PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数は、(100)MgO 単結晶基板の上に作製した PZT 薄膜の d_{31} 定数よりも 1.5 倍程度高い。また、菱面体晶(001)PZT(58/42)よりも正方晶(001)PZT(53/47)の方が、圧電 d_{31} 定数が高い。これは、[001]方向が正方晶 PZT の分極軸と一致するためと考えられる。従って、Si 基板上に(001)面配向した PZT 薄膜を形成し半導体プロセスを応用することにより、高性能な微細圧電薄膜デバイスの開発が可能と期待される。

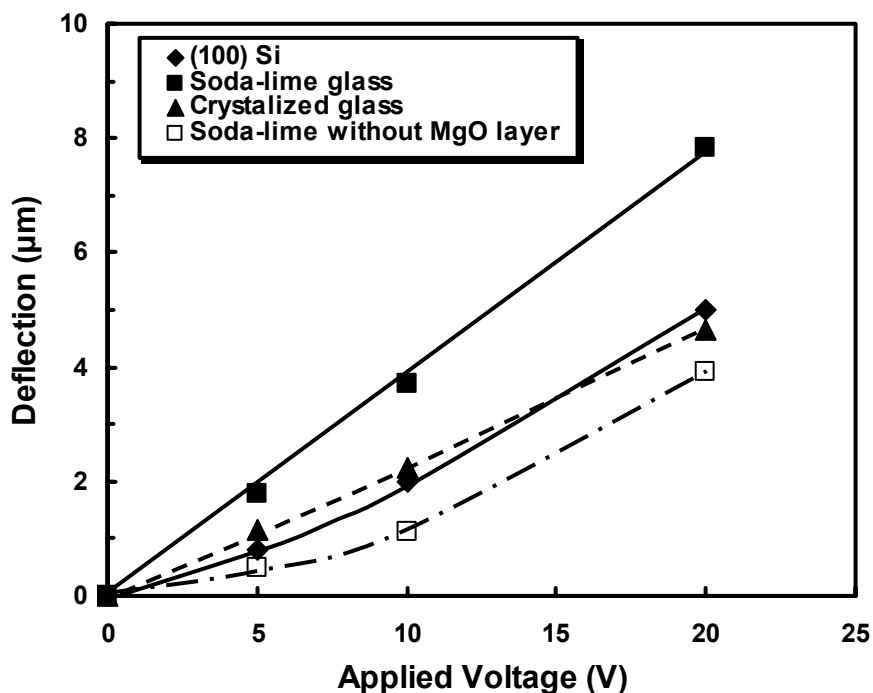


図3 - 50 PZT/バッファ層構成片持ち梁の先端変位量(L=15mm,f=200Hz)

そこで、成膜条件を最適化してバッファ層を不要とすることに成功した、Si 基板上の(001)配向 PZT 薄膜の圧電特性の組成依存性を図3 - 52に示す。正方晶領域の組成である $Zr=50$ および $53atm\%$ の PZT 薄膜は、基板加熱温度が 550 で極大値: $d_{31} = -150pm/V$ をとる。一方、菱面体晶である $Zr=58atm\%$ 組成の PZT 薄膜は、基板加熱温度による影響は少なく、 $500 \sim 650$ の加熱温度範囲で $120pm/V$ でほぼ一定である。

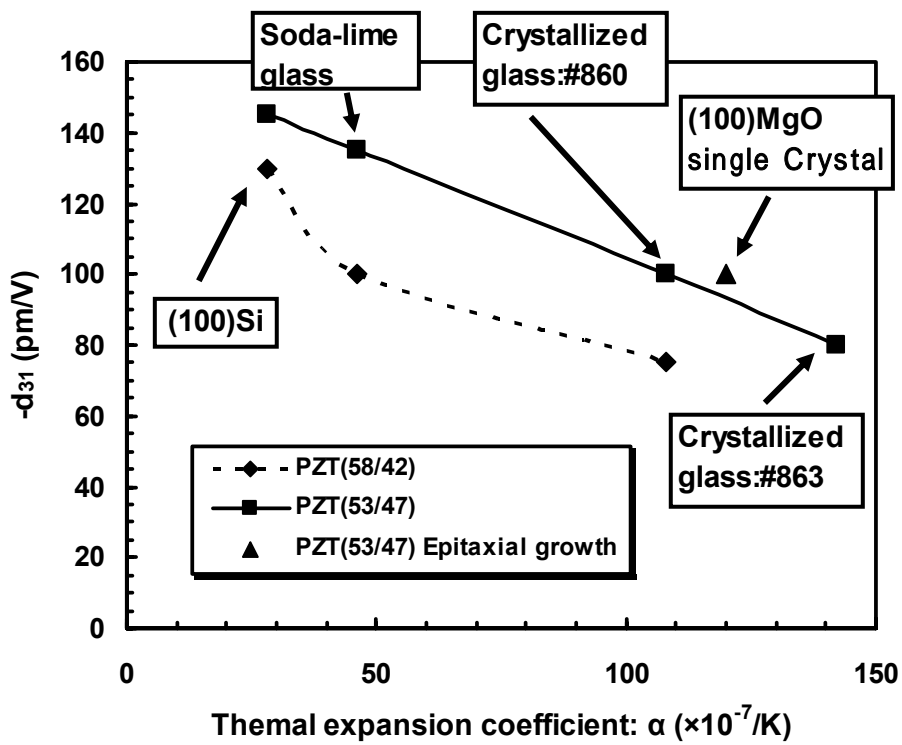


図3 - 51 PZT 薄膜の d_{31} 定数と基板の熱膨張係数の関係

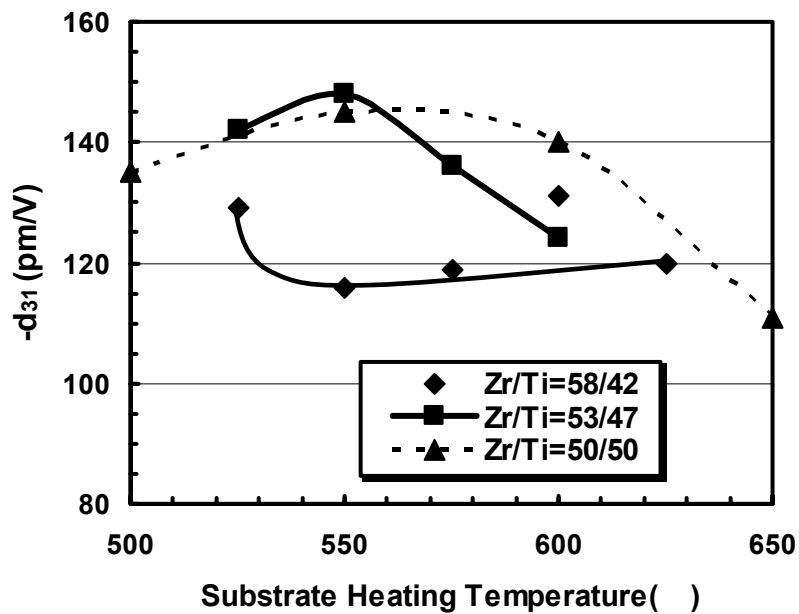


図3 - 52 Pt/Ti/Si に作製した(001)PZT 薄膜の d_{31} 定数と基板加熱温度の関係

3 - 6 まとめ

本章では、優れた圧電特性を示す(001)面配向した $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜のrf-マグネトロンスパッタ法による作製と、その電気および圧電特性を評価した。MgO 単結晶基板上に形成したエピタキシャル PZT 薄膜のみで構成された片持ち梁構成試料から、圧電特性ならびに薄膜の機械特性を評価し、同組成の焼結体と同等の優れた特性を確認した。また、MgO バッファ層を導入することにより、各種基板上に(001)面配向 PZT 薄膜の形成を可能にするとともに、基板の熱膨張係数の増加に従って圧電定数 d_{31} が減少することを確認した。さらに、成膜条件を最適化することにより、バッファ層無しでも Si 基板上に(001)面配向した PZT 薄膜を形成可能とし、 -150pm/V という非常に高い圧電定数 d_{31} を持つことを明らかにし、圧電薄膜デバイスへの応用に非常に有効であることを示した。

本章で得られた主な結果を下記に列記するとともに、表3 - 6と3 - 7にまとめる。

- 1) Pb 供給過剰雰囲気での成膜条件にすることにより、 PbTiO_3 などのバッファ層を用いないで、(100)Pt/(100)MgO 基板上にc軸配向 PZT 薄膜を形成できることを明らかにした。Pb 供給過剰雰囲気は、プラズマ発光分析法を用いて、 Pb^*/Ti^* 比を測定することで判断した。 Pb^*/Ti^* 比は、成膜ガス圧および酸素含有量が低いほど高いことがわかった。
- 2) MgO 単結晶基板上に作製した c 軸配向 PZT (53/47) 薄膜の電気特性は、ペロブスカイト形成領域の基板温度範囲 ($T_s=620 \sim 700$) において、 $\epsilon_r=240$ 、 $\tan\delta=1\%$ であった。P-E ヒステリシスは、残留分極; $P_r=60 \sim 70(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ 、抗電界; $E_c=100 \sim 150(\text{kV}/\text{cm})$ であり、矩形に近い形状であった。しかし、ヒステリシスループは正にシフトし非対称な形状であった。分極処理なしで焦電流を観察し、焦電係数: $\gamma = 2.5 \sim 3.0 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ であった。焦電流の方向から判断して、下部電極から膜表面に自発分極が存在していると考えられる。
- 3) 作製した PZT 薄膜の圧電特性として圧電定数 d_{31} を、PZT 薄膜と上下 Pt 電極膜のみで構成された片持ち梁の上下電極に $\pm 10 \sim 40\text{V}$ の直流電圧を印加し、梁の長さの変化をから求めた。弾性特性は、長さ $500 \mu\text{m}$ の片持ち梁の長さ方向の共振特性から算出した。周波数 1.64MHz において基本周波数 f_0 の共振が、さらに高次の共振についても、 $4.92\text{MHz}(n=1)$ 、および $8.2\text{MHz}(n=2)$ で観察された。 $V_s=3280\text{m/s}$ 、 $s_{11}^E=12.4 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ の値を得て、機械的特性においても優れていることを確認した。
- 4) 共振・反共振法による測定の結果、 $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ の値が 0.59 の時に極大値: $d_{31}=-100 (\text{pm}/\text{V})$ を得た。比誘電率および圧電定数の組成依存性は、焼結体に見られる MPB 近傍での明確な極大は確認できなかった。
- 5) NaCl 構造である(100)面配向 MgO バッファ層を用いることにより、種々の非晶質基板上に(001)面配向した PZT 薄膜を形成することを可能にした。比誘電率は、

MgO バッファ層の有無によらず、基板の熱膨張係数とともに減少した。菱面体晶である PZT(58/42)薄膜の比誘電率は、バッファ層積層構成基板上の方がバッファ層無しの構成よりも大きかった。(100)MgO バッファ層により、PZT の配向方向が分極軸の[111]方向から、[001]方向に変化したためと考えられる。圧電 d_{31} 定数は、基板の熱膨張係数の増加とともに減少した。MgO バッファ層/Si 基板上に作製した PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数は-150pm/V であり、MgO 単結晶基板上に作製した PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数の-120pm/V よりも高い値である。

- 6) 成膜条件を最適化することにより、MgO バッファ層無しで Si 基板上に(001)配向した PZT 薄膜を作製することを可能にした。Pt 電極膜と Si 基板間に作製した Ti 密着層が Pt 表面に拡散し、Ti 酸化物が形成され、成膜の初段階で Pb と反応して $PbTiO_3$ が形成しペロブスカイト成長の核になるためと考えられる。
- 7) Si 基板上に作製した(001)面配向 PZT 薄膜は、分極処理無しで圧電 d_{31} 定数は-150pm/V と優れた圧電特性を示し、センサやアクチュエータなどの圧電薄膜デバイスへの応用に適した材料であることを明らかにした。

表3 - 6 基板の熱膨張係数： と PZT 薄膜の特性の関係(まとめ)

基板	Si	ガラス	結晶化ガラス	MgO単結晶
MgOバッファ層	あり	あり	あり	なし
($\times 10^{-7}/$)	28	46	108	110
圧電定数(d_{31})	-145 (pm/V)	-135 (pm/V)	-100 (pm/V)	-100 (pm/V)
比誘電率(ϵ_r)	650	620	360	240

表3 - 7 PZT 薄膜の特性 (MgO 基板 - Si 基板) (まとめ)

膜構成	(001) PZT	(001) PZT
	(100)Pt	(111)Pt
	(100) MgO substrate	Ti Si substrate
格子定数 (d)	0.414 (nm)	0.409 (nm)
圧電定数 (d_{31})	-100 (pm/V)	-150 (pm/V)
比誘電率 (ϵ_r)	240	650
焦電係数 (γ)	2.8×10^{-8} (C/cm ² K)	1.3×10^{-8} (C/cm ² K)
抗電界 (E_c)	120-160 (kV/cm)	40-84 (kV/cm)
残留分極 (P_r)	60-70 (μ C/cm ²)	28-30 (μ C/cm ²)

参考文献

- 1) E.Sawaguchi: J.Phys.Soc.Japan **8**(1953)615.
- 2) G.Shirane and K.Suzuki : J. Phys. Soc. Japan **7**(1952)333.
- 3) Y.Shintani and O.Tada J.Appl.Phys. **41**(1970)2376.
- 4) 塩崎 忠: 応用物理, **62**(1993)1212.
- 5) R.Takayama, Y.Tomita, K.Iijima and I.Ueda: Ferroelectrics **118**(1991)325.
- 6) Kojima, M.Sunagawa, H.Seto, Y.Matsui, M.Okuyama and Y.Hamakawa: Proc. 2nd Sensor Symp. (1982)214.
- 7) Y. Jing, J. Luo, X.Yi, and X.Gu: Sensors and Actuators A **116**(2004)329.
- 8) M.Okada: J. Appl. Phys. **48**(1977)2905.
- 9) M.Oikawa, and K.Toda: Appl. Phys. Lett. **29**(1976)491.
- 10) R.N.Castellano, and L.ZG.Feinstein: J. Appl. Phys. **50**(1979)4406.
- 11) M.Ishida, S.Tsuji, K.Kimura, h.Matsunami, and T.Tanaka: J. Crystal Growth **45**(1978)393.
- 12) R.Takayama, and Y. Tomita: J. Appl. Phys. **65**(1989)1666.
- 13) M.Okada, K.Tominaga, T.Araki, S.Katayama, and Y.Sakashita: Jpn. J. Appl. Phys. **29**(1990)718.
- 14) Y.Sakashita, T.Ono, H.Segawa, K.Tominaga, and M.Okada: J. Appl. Phys.

- 69**(1991)8352.
- 15) A.Sakurai, X.M.Li, K.Shiratuyu, K.Tanaka, and Y.Sakabe: Jpn. J. Appl. Phys. **39**(2000)5441.
 - 16) J. F. Scott and C. A. Araujo, Science **246**, 1400 (1989).
 - 17) 中村孝:表面科学 **17**(1996)666.
 - 18) H.Doï , T.Atzuki, N.Soyama, G.Sasaki, T.Yonezawa, and K.Ogi: Jpn. J. Appl. Phys. **33**(1994)5159.
 - 19) J.J. Shyu and P.C. Lee: Jpn. J. Appl. Phys. **35**(1996)3954.
 - 20) D. V. Taylor, and D. Damjanovic: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1615.
 - 21) S. Kalpat, X. Du, R. Abothu, H. Goto and K. Uchino: Jpn. J. Appl. Phys. **40**(2001) 713.
 - 22) S.Fujii, I.Kanno, T.Kamada and R.Takayama: Jpn. J. Appl. Phys. **36**(1997)6065
 - 23) K.Komaki, T.Kamada, S.Hayashi, M.Kitagawa R.Takayama, and T.Hirao: Jpn.J.Appl.Phys. **33**,L443-446(1994)
 - 24) P. Muralt, T. Maeder, L. Sagalowicz, S. Hiboux, S. Scalese, D. Naumovic, R. G. Agostino, N. Xanthopoulos, H. J. Mathiue, L. Patthey, and E. L. Bullock: J. Appl. Phys. **83** (1998) 3835.
 - 25) T.Okamoto, K.Tsukamoto, M.Shimizu, and T. Matsukawa: J. Appl.Phys. **57** (1985) 5251.
 - 26) S.Okamura, S.Miyata, Y.Mizutani, T.Nishida, and T.Shiosaki: Jpn.J.Appl.Phys., **38**(1999)5364.
 - 27) R.V.Wang, D.D.Fong, F.Jiang, M.J.Highland, P.H.Fuoss, C.Thompson, A.M.Kolpak, J.A.Eastman, S.K.Streiffer, A.M.Rappe, and G.B.Stepenson: Phys.Rev.Lett. **102**(2009)047601.
 - 28) H.D.Chen, K.R.Udayakumar, C.J.Gaskey,, and L.E.Cross: Appl.Phys.Lett. **67**(1995) 3411.
 - 29) K.Iijima, I.Ueda and K.Kugimiya: Jpn.J.Appl.Phys., **30**(1991) 2149.
 - 30) 丸竹正一、「電氣的測定」5章 - 圧電性」(朝倉書店) (1966)167-182.
 - 31) 田中、岡崎、一ノ瀬、圧電セラミック材料 (1973)56, 学献社
 - 32) D. A. Berlincourt, C. Cmolik and H. Jaffie: Proc. IRE, **48** (1960) 480.
 - 33) J. G. Smits and W-S. Choi: IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **38** (1991) 256.
 - 34) M. Hoffman, T. Leuerer, C. Kruger, U. Bottger, W. Mokwa and R. Waser: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **688** (2002) 145.

第4章 複合バブルスキャット薄膜(PMN-PZT)の作製と電気および圧電特性

4-1 まえがき

圧電体薄膜のアクチュエータへの応用を考えた場合、重要な応用例の1つとしてインクジェットプリンタ用ヘッドが挙げられる。最近、インクジェットプリンティングシステムは、単なる印刷手法のみならず、電子デバイスやディスプレイデバイスにおけるファインパターン形成の有用で低コストの製造プロセスとして注目されている。^{1,2)}その理由は、フォトリソグラフィ工程やエッチング工程が不要であることおよび、原材料のロスが少なく環境問題にも対応できる点が考えられる。インクジェットプリンティングシステムには、バブルジェット方式と圧電方式の有力な2方式が存在する。しかし、さまざまな溶媒のインクに対応可能であり、かつ高粘度インクにも対応可能な点から、圧電方式のヘッドの重要性が高まっている。

ファインパターンの直接描画のためには、インク液滴を少量で制御することが必要である。インク吐出の体積とスピードはインクジェットヘッド用アクチュエータの変位量と発生エネルギーの平方根により決定される。発生エネルギーは、圧電体薄膜の圧電定数とヤング率に比例する。³⁾従って、高い圧電定数とヤング率を持った圧電体薄膜材料の開発が鍵となる。

インクジェット用圧電アクチュエータの変位量に関係する圧電歪み定数 d_{31} は、以下の式で表される。

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T s_{11}^E} \quad (1)$$

k_{31} : 横効果電気機械結合係数(%)

ε_{33}^T : 自由誘電率

s_{11}^E : 電界一定下での弾性コンプライアンス(m^2/N)

k_{31} の値は、通常ある範囲に収まっている。 d_{31} の大きな材料を得るためには、誘電率、弾性コンプライアンスの両者が大きい材料を検討する必要がある。しかし、材料がセラミックスであることを考慮すると弾性コンプライアンスの値には限界がある。従って、誘電率の大きな材料を検討する必要がある。

セラミックコンデンサの分野では、高誘電率材料を得る手段としてキュリー点(T_c)が低く、 T_c での誘電率を固溶させることにより、 T_c を室温近くまで下げて、そこでの高誘電率を積極的に利用することが行われている。

圧電セラミックスの場合には、 T_c を室程度まで下げることはできないが、上記の手法を利用することができる。

ここで、固溶させる成分として、PZTで用いられているPT(PbTiO_3)およびPZ

(PbZrO_3) の他に、複合ペロブスカイトを端成分として利用することは有効である。この中で、アクチュエータ用材料の成分として利用されている材料は、キュリー点および比誘電率の最大値の観点から、PMN: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、PNN: $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、PZN: $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、の3種が代表的である。この中で、PZT に PMN を添加した PMN - PZT の焼結体材料は、PCM 圧電体材料として種々の組成が実用化されている。⁴⁾ 以上より本章では、PMN - PZT 薄膜の作製と圧電特性の評価を行った。

一般に PZT 薄膜のヤング率は、成膜方法によって異なっていることが報告されている。ゾル - ゲル法およびエアロゾル法による PZT 薄膜のヤング率は、65.9GPa および 80GPa である。^{5,6)} しかしスパッタ法による PZT 薄膜のヤング率 92.6GPa であり、この値は PZT バルクセラミックスのヤング率: 72.5GPa よりも高い値を示す。⁷⁾ このことから、成膜にスパッタ法を採用することで、高いヤング率を持つ薄膜の形成が期待できる。

PMN - PZT 材料は、開発当時、Clevite 社の PZT に関する特許の範囲外であるという工業的な意義もあった。PMN - PZT 系の相図を図4 - 1に示す。正方晶 PbTiO_3 と擬立方晶 PMN との二成分系の MPB は前者の成分が 41 mol% のところにある。正方晶の領域は PMN と PbTiO_3 、 PbTiO_3 と PbZrO_3 を結ぶ上に凸ななめらかな曲線の PbTiO_3 寄りである。菱面体晶の境界は明確ではなく点線で示される。3 重点は、 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、PMN がそれぞれ 38、35、27 mol% のところにある。

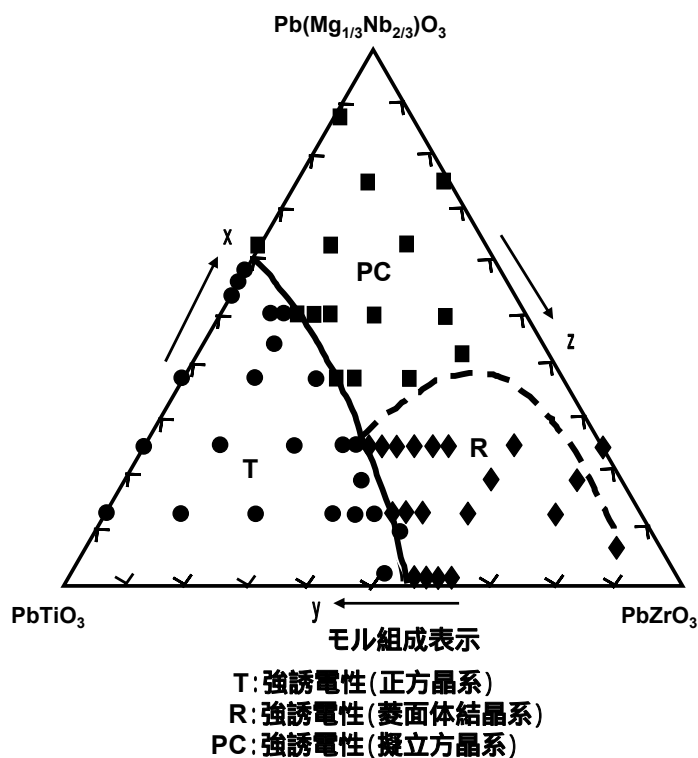


図4 - 1 PMN-PZT の結晶相図

PMN - PZT 焼結体の組成と格子定数の関係を図4 - 2に示す。⁸⁾

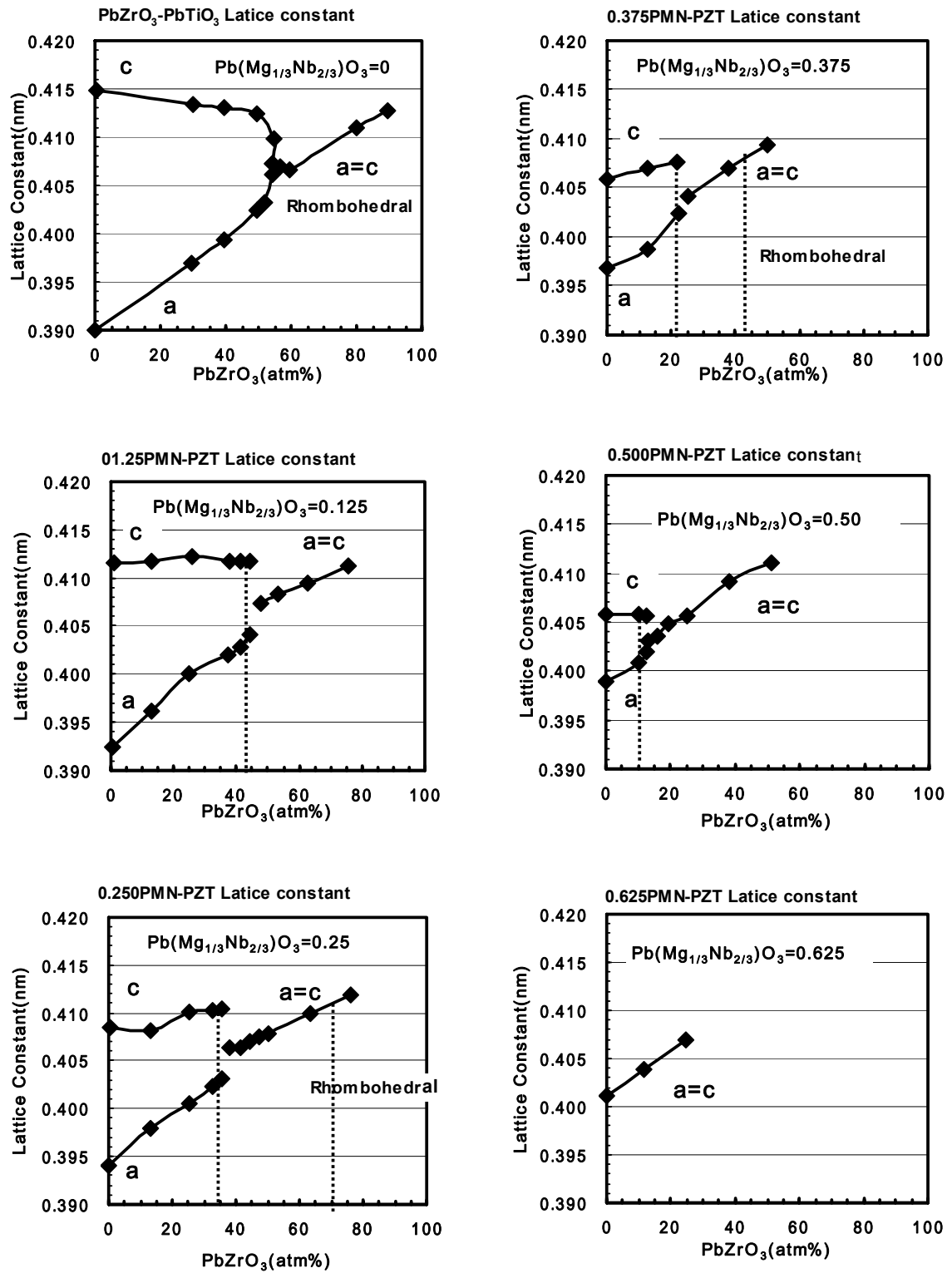


図4 - 2 PMN-PZT 焼結体の組成と格子定数の関係

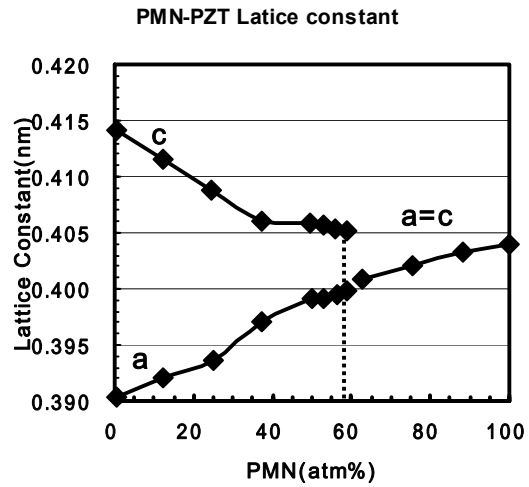
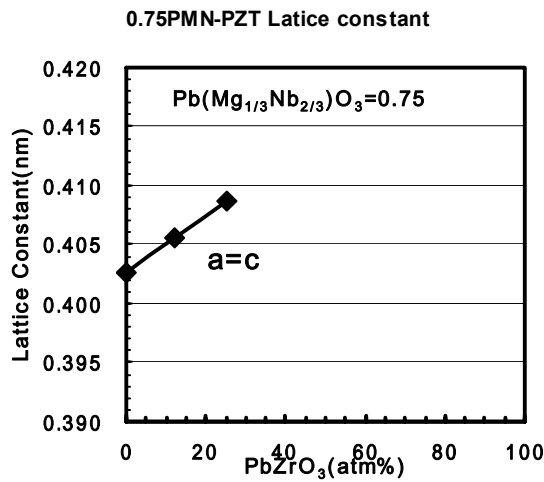


図4 - 2 PMN-PZT 焼結体の組成と格子定数の関係

キュリー温度は、組成によって変化する。PMNとPbTiO₃のキュリー温度はそれぞれ -15 と490 である。PMNとPbTiO₃の2元系の場合には、図4 - 3のようにほぼ成分比率に線形的に変化する。⁸⁾ 0.25PMN - yPbTiO₃ - zPbZrO₃のキュリー温度は、図4 - 4に示すようにPbZrO₃の増加とともに低下する。⁸⁾

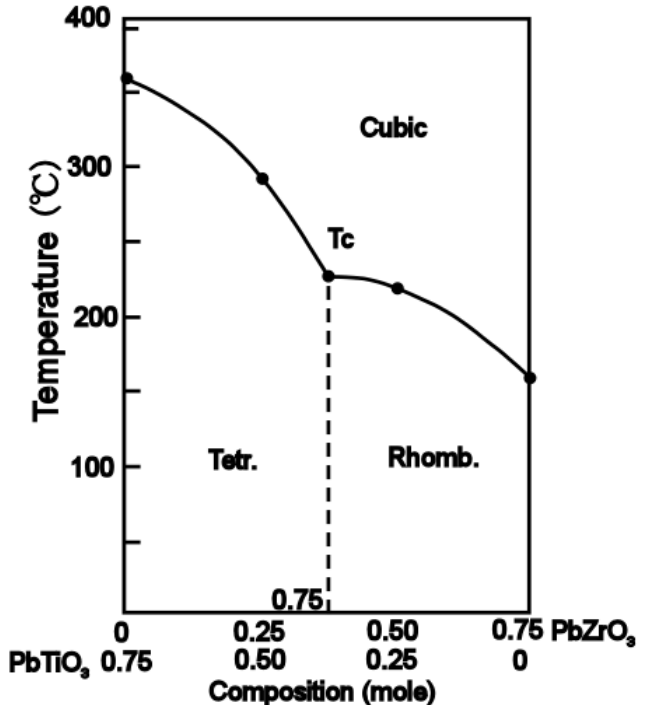
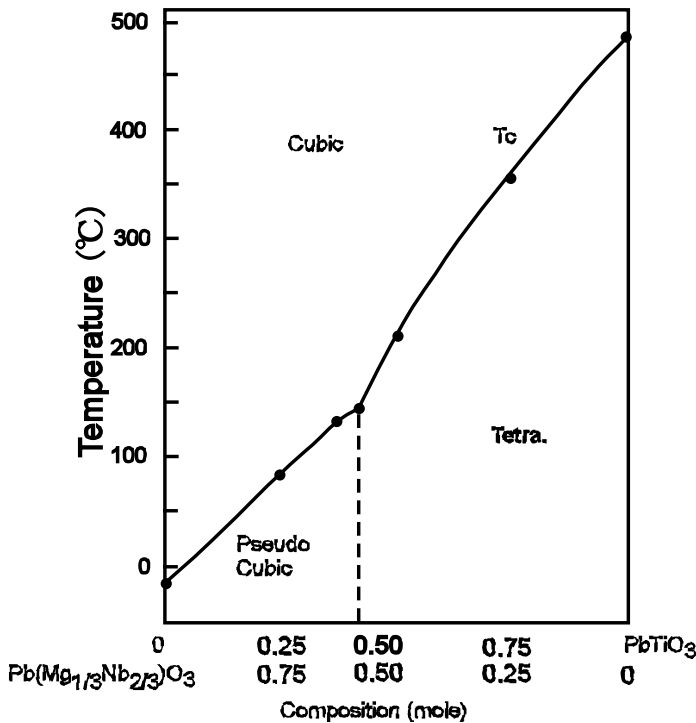


図4 - 3 PMN-PbTiO₃ 2 元系のキュリー点

図4 - 4 0.25PMN-yPbTiO₃-zPbZrO₃

系のキュリー点

誘電率と組成の関係を図4 - 5に示す。⁸⁾ 比誘電率は PMN の含有率に従って増加する。これは PMN の室温における比誘電率が 9000 であることに起因する。

径方向結合係数 k_p と組成の関係を図4 - 6に示す。擬立方晶領域で PMN 含有率が高い組成では、圧電特性は低い。高い k_p は、(PMN,PbZrO₃)が(12,45atm%)、(25,38atm%)、(38,25atm%)の組成領域で認められる。

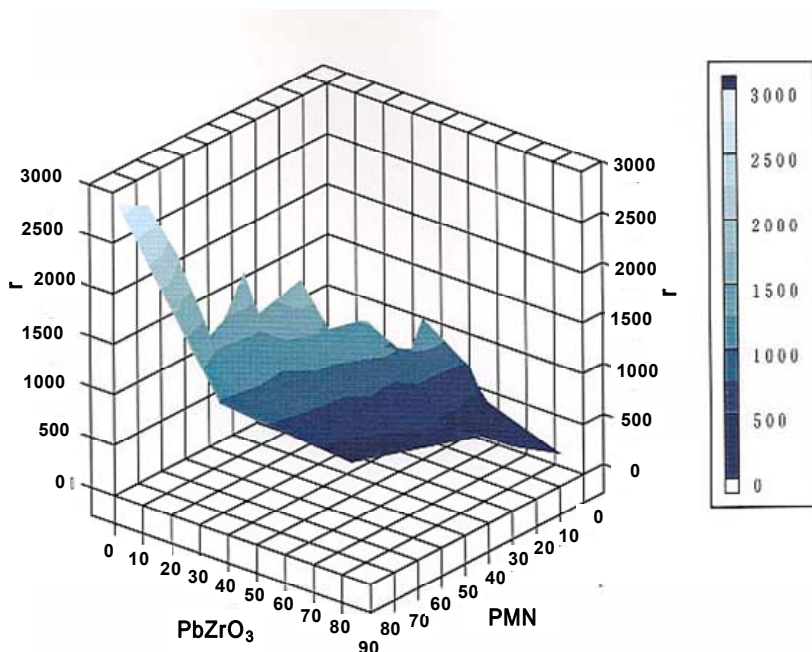


図4 - 5 PMN-PZT の比誘電率と組成の関係

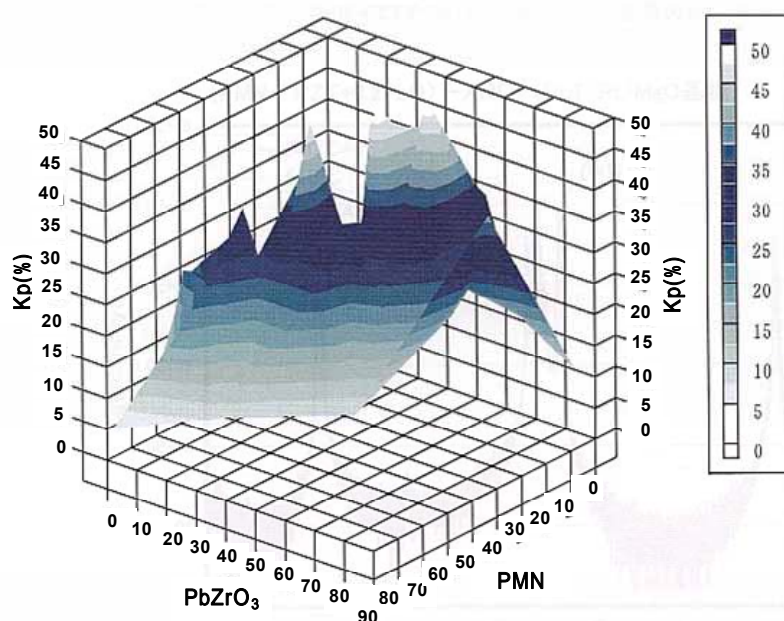


図4 - 6 PMN-PZT の径方向の電気機械結合係数 k_p と組成の関係

本研究では、高い圧電特性と高いヤング率を持つ圧電材料の開発を目的に、(PMN,PbZrO₃)が(12,45atm%)に近い(0.125PMN - 0.875PZT)をrf - マグネトロンスパッタ法により成膜を行い、圧電特性を評価した。

4 - 2 作製方法

成膜基板には、デバイス応用の観点から(100)Si基板を、結晶性による特性の影響を考察するために(100)MgO 単結晶基板を用いた。(100)Si 基板には、密着層であるTi(膜厚:5 ~ 10nm)上に Pt あるいはIr 貴金属電極膜を下部電極として形成した。(100)MgO 単結晶基板には、(100)に配向した Pt 電極を下部電極として形成した。

表4 - 1 下部電極膜の作製条件

電極膜	基板温度	ガス圧 Pa	Ar/O ₂ (sccm)	RF-Power
Pt	620	1.1	25/0	200W
Ir	550	1.0 or 0.15	25/0.2	250W

電極膜の成膜条件を表4 - 1に示す。表4 - 1の条件でIr、Pt 電極膜を形成した場合、膜厚は110 ~ 150nmであった。

高周波マグネトロンスパッタ装置により成膜を行った。ターゲットサイズは4インチである。PZT 薄膜の成膜条件を基に、表4 - 2に示した条件でPMN—PZT 薄膜を作製した。本報告では、基板加熱温度をパラメータとして成膜温度を検討した。ターゲットには、(0.125PMN - 0.875PZT (50/50) + xPbO)の組成を持つ粉末ターゲットを使用した。ターゲットはPMNとPZT 粉末を混合することにより作製した。なお、薄膜のPb不足を補うために、過剰量のPbを粉末ターゲットに添加した。PbO 添加量は、x=0.1を中心に、x=0 ~ 0.3の範囲で検討した。粉末ターゲットは、Cu 製の皿にターゲット粉末 30gを充填し、油圧プレスで押し固めた。印加圧力は60 ~ 70kgf/cm²とした。成膜後の粉末ターゲットは、表面全体が黒色化した。従って、粉末ターゲットは、成膜毎に新しくプレスして作製した。

粉末ターゲットでは、焼結体ターゲットの場合と比較して成膜速度が大きく低下する傾向が見られ1/5程度に低下した。また、プラズマパワーを150W程度まで印加するとターゲットに異常放電現象が見られた。このため、印加プラズマパワーは130Wに設定した。

表4 - 2 PMN - PZT 薄膜の作製条件

パワー密度	1.5 ~ 2.5 W/cm ²
スパッタガス	Ar/O ₂ (=9.5/0.5 ~ 8.0/2.0sccm)
真空度	0.3 ~ 1.5 Pa
基板加熱温度	500 ~ 620
基板表面温度	405 ~ 536
ターゲット組成	0.125 (PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃) + 0.875 (PbZr _{0.50} Ti _{0.50} O ₃) + xPbO (x=0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3)
成膜速度	0.05 ~ 0.10 nm/min
成膜時間	5 ~ 7 hr

4 - 3 結晶構造と組成

作製した PMN - PZT 薄膜の結晶性は XRD (Cu K α ; 40kV, 40mA) により評価した。3章で得た知見を基に、下部電極とTi密着層の成膜条件を最適化することにより、(100)Si 基板の上にほぼ(001)配向した PMN - PZT 薄膜を作製できた。ターゲットへの PbO 添加量による配向性の差異は認められなかった。ペロブスカイト相以外は観察されなかった。(001)配向 PMN - PZT 薄膜は、基板加熱温度が 500 から 620 の範囲で得られた。500 よりも低い基板加熱温度では、パイロクロア相が混入した。PMN - PZT 薄膜が(001)配向するのは、3章で考察した PZT 薄膜の場合と同様に、密着層であるTiが酸化されてシード層として機能しているためと考えられる。⁹⁾

基板加熱温度が 580 の (0.125PMN - 0.875PZT) 複合ペロブスカイト薄膜の XRD チャートを図4 - 7 に示す。試料によっては、非常に弱いピーク強度でa軸のピークが認められた。従って、作製した PMN - PZT は正方晶と推定される。格子定数はc軸が 0.407nm、a軸が 0.395nmであった。

図4 - 8に、基板加熱温度 580 で(100)MgO 単結晶基板の上に形成した PMN - PZT 薄膜の XRD チャートを示す。縦軸は対数表示であるが、PMN - PZT 薄膜のc軸に対応するピーク以外は弱い回折強度においても他の相やピークは見られなかった。このことから、PMN - PZT 薄膜は基板からエピタキシャル関係を保って成長していると推定される。格子定数はc軸が 0.412nmであった。また、一部の試料では、a軸ピーク(測定された格子定数:0.404nm)が認められた。従って、MgO 基板の上の PMN - PZT 薄膜の構造は、正方晶であると判断される。

Si基板上に作製した 0.125PMN - 0.875PZT (50/50) 薄膜の格子定数と基板加熱温度の関係を図4 - 9 に示す。また、表4 - 3に相境界近傍の組成を持つ 0.125PMN - 0.875PZT 焼結体の格子定数をまとめた⁸⁾。

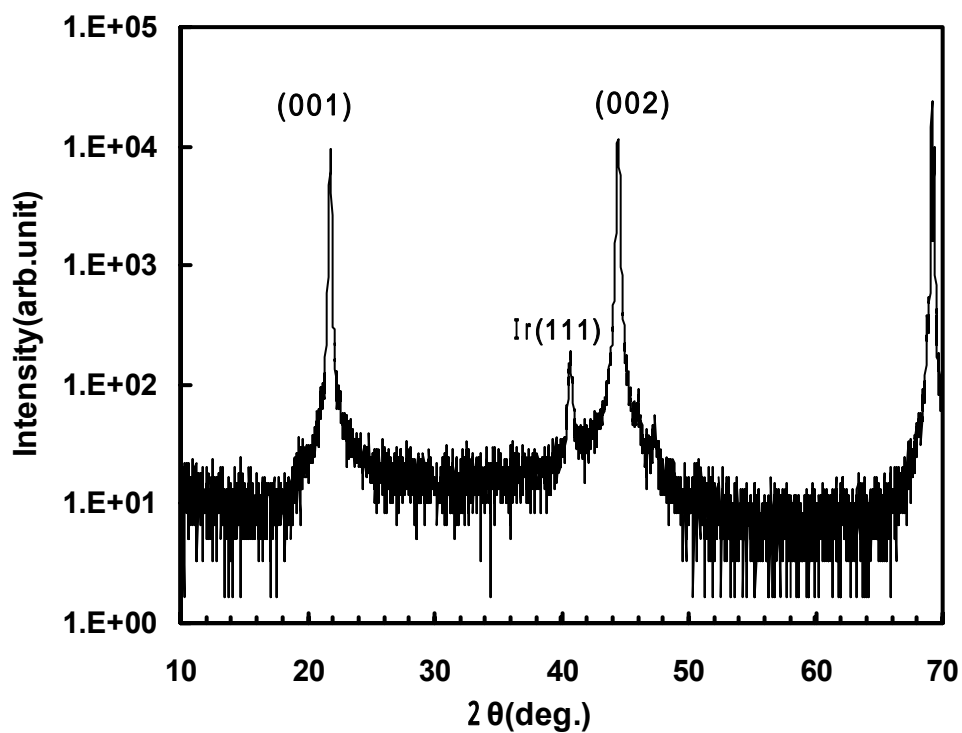


図4 - 7 0.125PMN-0.875PZT(50/50)/Ir/Ti/Si の XRD チャート

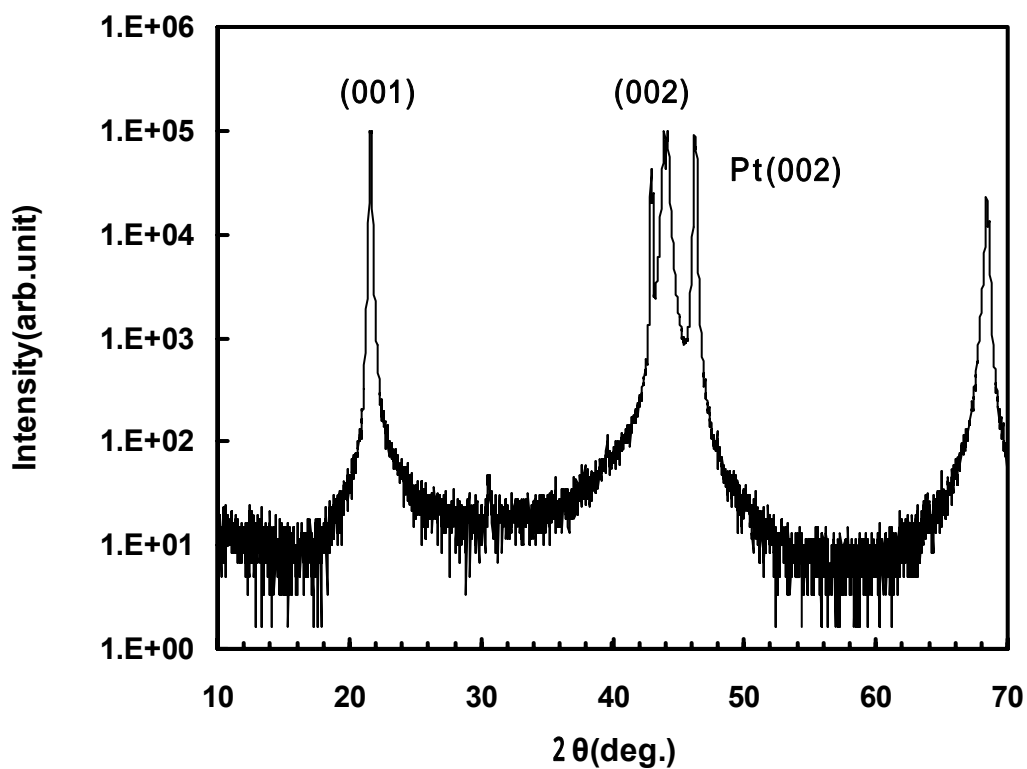


図4 - 8 0.125PMN-0.875PZT(50/50)/Pt/MgO の XRD チャート

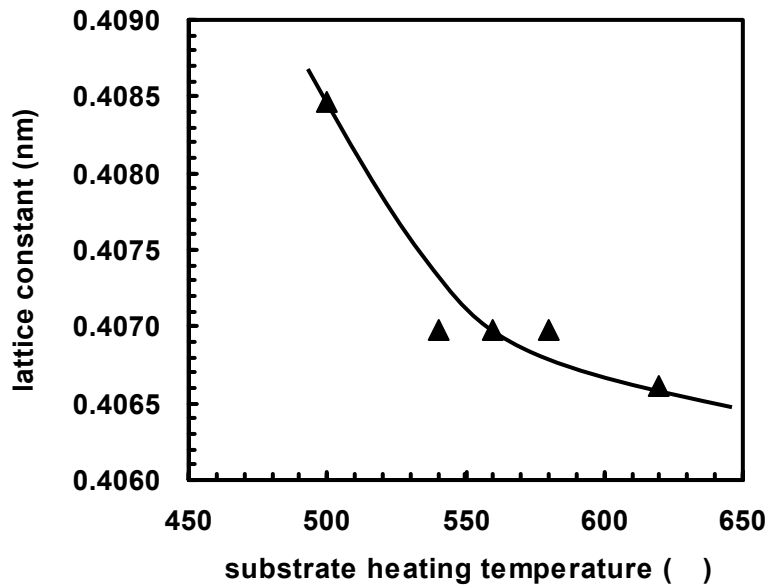


図4 - 9 0.125PMN-0.875PZT(50/50)薄膜の格子定数と基板加熱温度の関係

表4 - 3 相境界近傍の組成を持つ(0.125PMN - 0.875PZT)の格子定数

結晶系	組成	格子定数
正方晶	0.125PMN - 0.875PZT(47/53)	c 軸 0.412nm a 軸 0.405nm
菱面体晶	0.125PMN - 0.875PZT(50/50)	0.408nm

基板加熱温度の上昇とともに格子定数は減少している。これは、基板加熱温度上昇により、Si基板の熱応力による引っ張り応力が増加すること及び、膜中Pbの蒸発が推定される。¹⁰⁾

MgO 基板上的 PMN - PZT 薄膜の格子定数は、バルク正方晶の c 軸格子定数と良く一致していた。一方、Si 基板上的 PMN - PZT 薄膜の格子定数は 0.408 ~ 0.406nm と格子定数の値は減少した。これは、成膜後の冷却過程における Si 基板の熱応力による引っ張り応力が原因と考えられる。

図4 - 10および図4 - 11に、(100)Si 基板の上に作製した PMN - PZT 薄膜の表面および断面構造のSEM写真をそれぞれ示す。PMN - PZT 膜は、基板面に垂直な柱状構造であり、粒径は 100 ~ 500nmであった。

Ir/Ti/Si 基板の上に形成した 0.125PMN - 0.875PZT(50/50) 薄膜の組成を、波長分散 EPMA により分析を行った。組成は、Pb/Zr/Ti/Mg/Nb/O = 22.7/7.4/8.2/0.8/1.6/59.3 (atm%)であった。Pb/(Zr+Ti+Mg+Nb)比の値は 1.26 であり過剰 Pb の存在することおよび、PMN の含有率がターゲットよりも低いことが確認された。Nb/Mg 比の値は2であ

り、PMN 部分はターゲット組成比が保たれていた。Zr/Ti 比は 47/53 である。従って、作製した PMN - PZT 薄膜は、組成的にも正方晶であると考えられる。

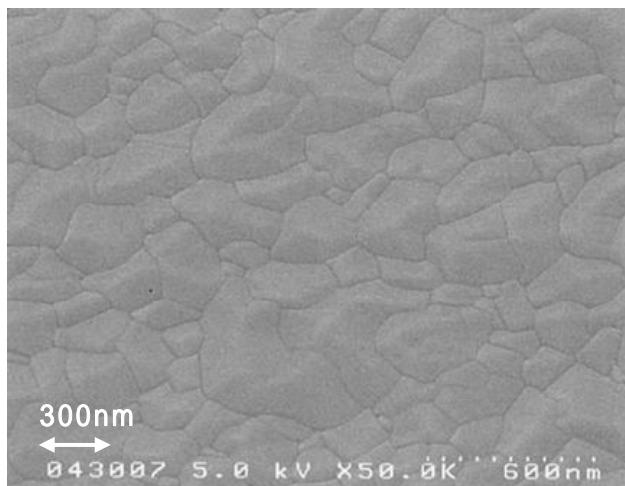


図4 - 10 PMN-PZT/Ir/Ti/Si 表面 SEM 写真

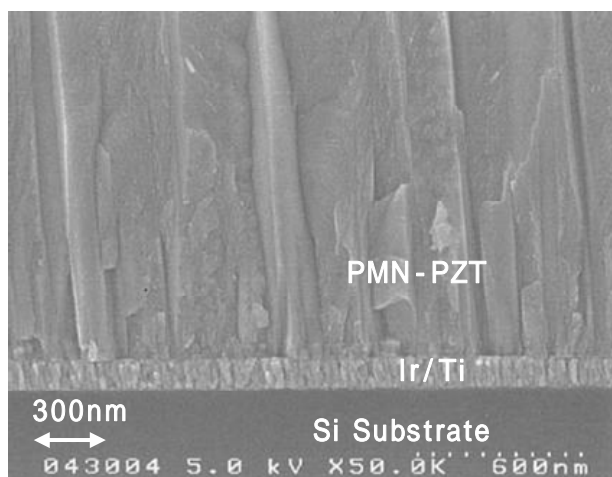


図4 - 11 PMN-PZT/Ir/Ti/Si 断面 SEM 写真

4 - 4 PMN - PZT 薄膜の電気および強誘電体特性

比誘電率と誘電損失を、インピーダンス/ゲインフェイズアナライザ(アジレント社製 - HP4194A)を用いて評価した。測定は、 $f=1\text{kHz}$ 、 $V=1\text{ (V)}$ の条件下で行った。作製した(0.125PMN - 0.875PZT)薄膜の電気特性の基板加熱温度依存性を図4 - 12に示す。(0.125PMN - 0.875PZT) + 0.1PbO ターゲットによる薄膜の比誘電率は、ヒーター設定温度:540 ~ 620 の範囲では1400でほぼ一定であった。誘電損失は、Si 基板上的PMN - PZT 膜は基板加熱温度が620 の3.5%を除き2.7 ~ 3.0%で一定であり、PZTと比較して大きい。一方、MgO 基板上的(0.125PMN - 0.875PZT)膜は、その高いc 軸配向率のために比誘電率は250 ~ 400、誘電損失は2.0%と低い値であった。

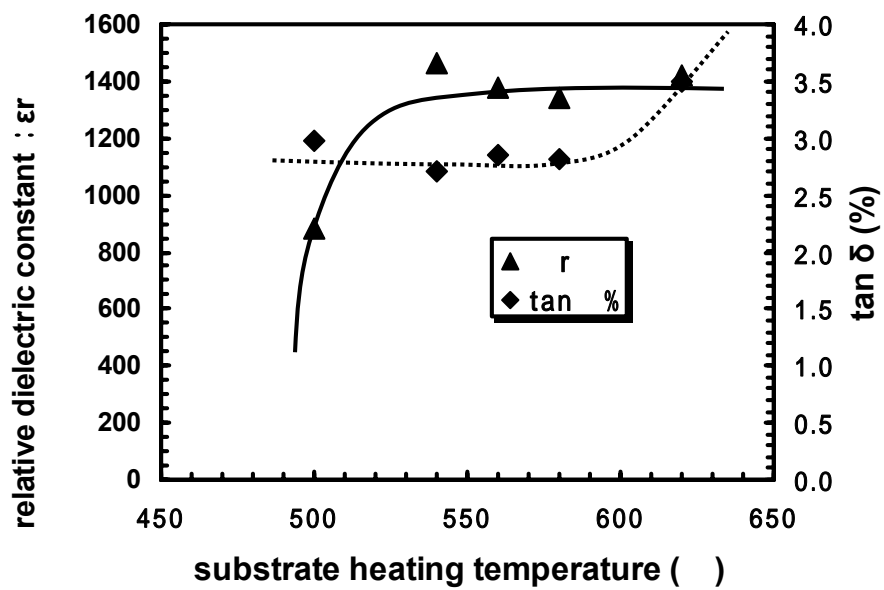


図4 - 12 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の比誘電率、誘電損失と基板加熱温度の関係

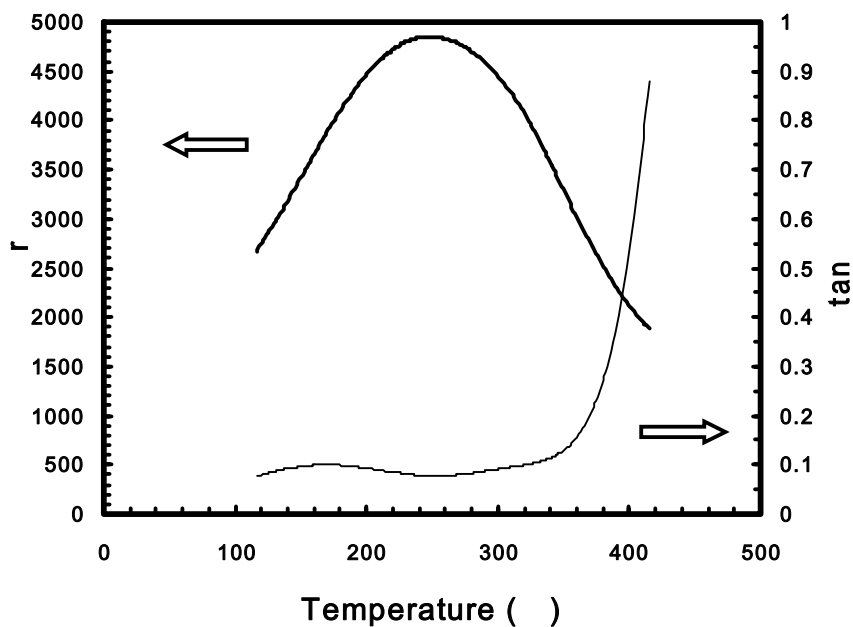


図4 - 13 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の比誘電率、誘電損失の温度特性

比誘電率と誘電損失の温度依存性を図4 - 13に示す。比誘電率の温度依存性では、急峻なピークは認められずなだらかなピークが観察された。キュリー温度は248であり、ゾル - ゲル法で形成したPMN - PZT 薄膜の報告値とほぼ一致する値であった。¹¹⁾ 焼結体PMN - PZTのキュリー温度326と比較して80程度低い値となった。キュリー温度におけるPMN - PZT 薄膜の比誘電率の値は、室温の値の3.5倍にあたる4850であった。しかし焼結体では、キュリー温度における比誘電率の値は、室温の値と桁で異なっている。薄膜と焼結体の誘電率の温度依存性の相違は、電極と薄膜の界面効果、小さな粒径、基板によるクランプ効果などが考えられる。

P-E ヒステリシス特性をソーヤ・タワー回路により周波数1kHzの正弦波で測定した。回路には、試料と直列に100nFの静電容量を持つコンデンサを挿入した。

作製した(0.125PMN-0.875PZT)薄膜の残留分極値:Prは基板加熱温度が500~620の範囲では、 $20(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ の一定値であった。抗電界(E_c)は基板加熱温度が500の時は $40\text{kV}/\text{cm}$ であったが、540~620の範囲では $E_c=27\text{kV}/\text{cm}$ で一定であった(図4 - 14)。

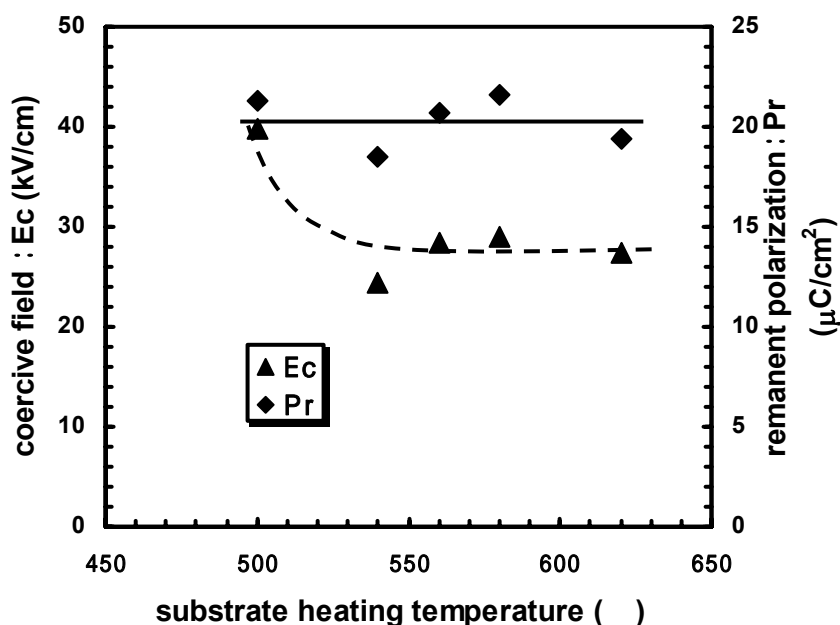


図4 - 14 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の残留分極、抗電界と基板加熱温度の関係

(100)Si 基板上に作製した(0.125PMN-0.875PZT)薄膜の P-E ヒステリシスループを PZT(50/50)の P-E ヒステリシスループとともに図4 - 15に示す。PZT のヒステリシスループと比較すると、抗電界の値は小さいが残留分極の値はほぼ同じであった。ヒステリシスの非対称性は小さい傾向が見られ、PMN - PZT 薄膜では自発分極は小さいと考えられる。また、抗電界の値が PZT よりも減少していることから分域回転が生じやすい

と考えられ、圧電特性における分域回転の寄与が高いと推定される。その結果、PMN - PZT 薄膜の圧電特性は、電圧依存性が大きいことが予想される。

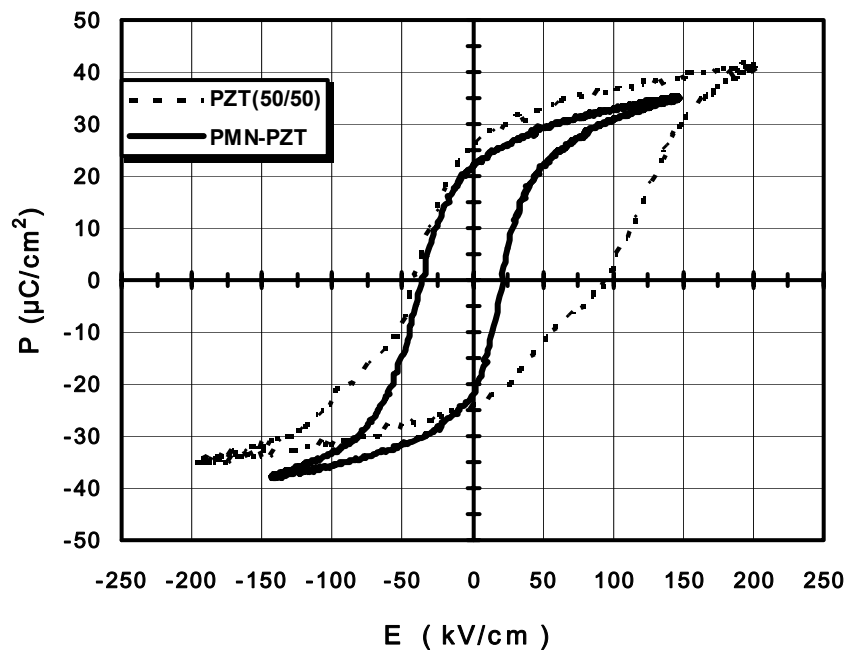


図4 - 15 P-E ヒステリシスループ 0.125PMN-0.875PZT とP Z T(50/50)薄膜の比較

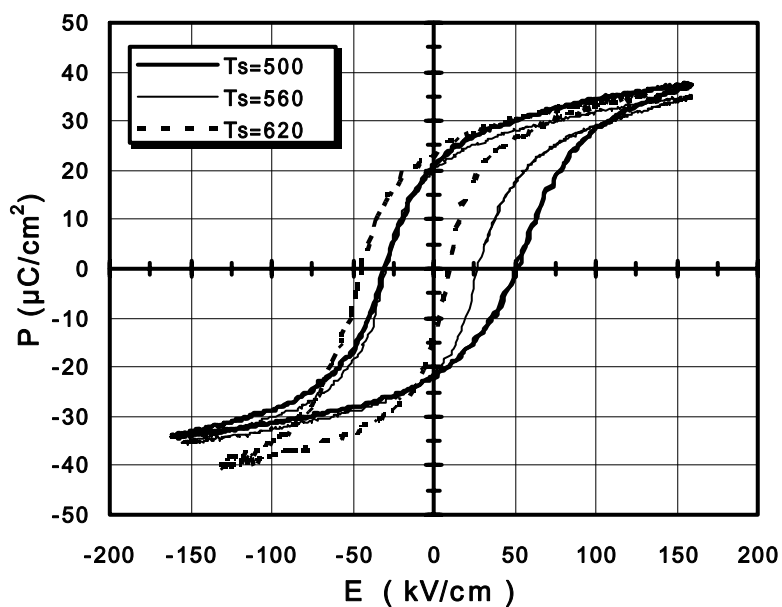


図4 - 16 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の P-E ヒステリシスループの基板加熱温度依存性

強誘電体特性の成膜温度依存性を検討した。図4 - 16に、基板加熱温度が500,560,620 におけるP-Eヒステリシスループを示す。ヒステリシスループは、基板加熱温度の増加とともに正電界側から負電界側へシフトした。基板加熱温度が560 のヒステリシスループはほぼ対称であった。

図4 - 17に基板加熱温度:Tsと抗電界のシフト値: ΔE_c の関係を示す。なお、 ΔE_c は式(2)で表されるように、正側の抗電界(E_{c+})と負側の抗電界 E_{c-} の midpointの座標と定義した。

$$\Delta E_c = (|E_{c+}| - |E_{c-}|) / 2 \quad (2)$$

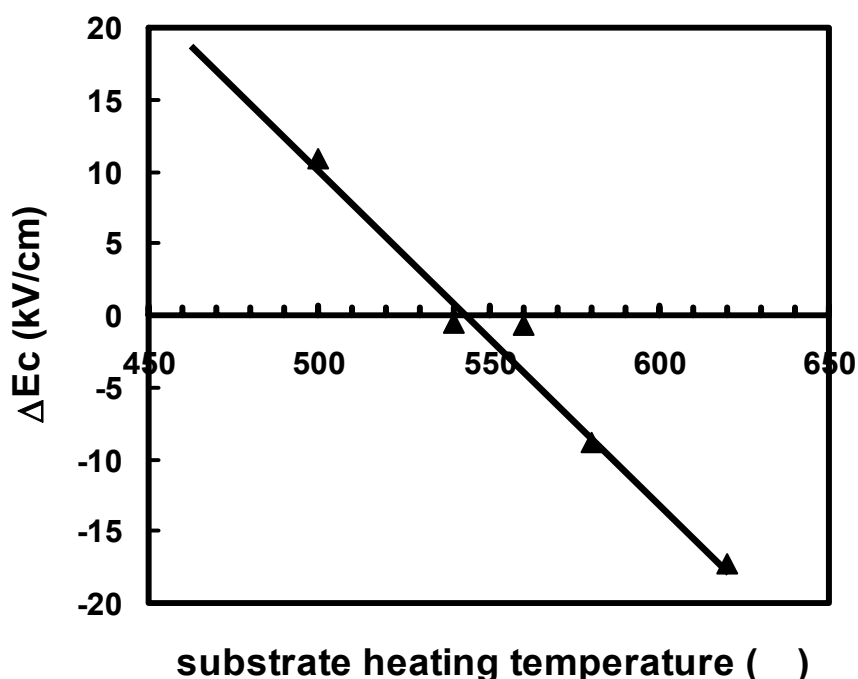


図4 - 17 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の抗電界値シフト: E_c の基板加熱温度依存性

基板加熱温度が500 から620 の範囲で増加するとともに、 ΔE_c は10.9kV/cmから-17.3kV/cmに減少した(図4 - 17)。この結果は、PMN-PZT 薄膜の自発分極の方向が、成膜温度により変化する事を示唆している。PMN - PZT 薄膜試料は、分極処理無しで、焦電流を検出した。基板加熱温度500 で作製した試料の焦電係数は、 $1.25 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ であった。560 で成膜した試料の焦電係数は0に近い値であった($0.04 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$)。さらに、580 で成膜した試料の焦電係数は、 $-1.87 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ であり、焦電流の方向が反転した。焦電係数の符号から考えて、基板加熱温度が500 の場合、自発分極の方向は下部電極から上部電極に向かう方向と判断される

(図4 - 18 - (a))。一方、基板加熱温度が 580 の場合、自発分極の方向は上部電極から下部電極に向かう方向と判断される(図4 - 18 - (c))。基板加熱温度が 560 の場合、上向きと下向きの自発分極がほぼ等しく、全体で自発分極は0に近いと考えられる(図4 - 18 - (b))。このように、焦電係数の方向が基板加熱温度に影響されることは、La-PbTiO₃(PLT)でも確認されている。¹⁰⁾ PLT 作製において、基板加熱温度の増加にともなって、Pb/Ti 比の値が減少していた。従って、Pb 欠陥が、自発分極の反転に影響を与えていることが推察される。

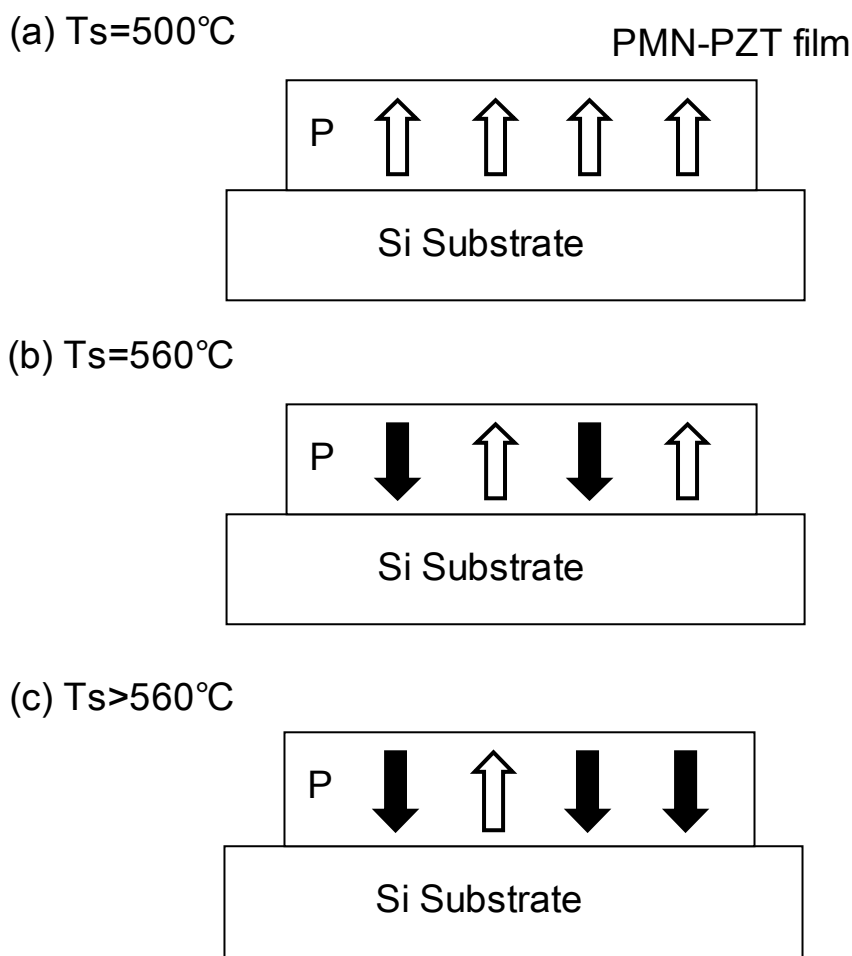


図4 - 18 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の自発分極状態を表すモデル図

分極処理無しで、自発分極 P_s の方向が揃う現象については、第3章の PZT 薄膜の項目でのメカニズムと同じであると考えられる。自発分極 P_s が基板面に対して垂直に揃うのは PZT 薄膜への熱応力が原因と考えられる。また、冷却過程で導入しているスパッタガス中の酸素が、Pb および Ti イオンの変位に基づく PMN-PZT 薄膜の表面の電荷を安定化するために、自発分極 P_s が基板面から薄膜表面への上向きに配向すると考えられる。¹²⁾ さらに、基板加熱温度の上昇に従って PMN-PZT 薄膜の自発分

極:Ps の方向が上向きから下向きへと反転するのは、基板温度上昇により PMN-PZT 薄膜表面で Pb の再蒸発による Pb 欠陥が増加し、酸素による PZT 膜表面の電荷中和の効果が減少するためと推定される。

MgO 基板上に形成した 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の P-E ヒステリシスループを図4 - 19に示す。MgO 基板上に形成した PZT 薄膜と同様に矩形に近い良好なヒステリシスループを観測した。Si 基板上に形成した多結晶膜と比較して、成膜直後の状態で自発分極の方向が揃っていると考えられる。抗電界値は 59.9kV/cm であった。この値は、MgO 単結晶基板上に作製した PZT 薄膜の抗電界(120~160kV/cm)と比較して非常に小さく、PZT 薄膜よりもソフト化していると言える。残留分極の値は $48(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ であり、MgO 基板上の PZT 薄膜の値($60 \sim 70\mu\text{C} / \text{cm}^2$)に比較的近い値であった。⁷⁾

MgO 基板上の PMN - PZT 薄膜のヒステリシスも、(-)電界側にシフトしていた。シフト量 ΔE_c は、-9.1kV/cm であった。MgO 基板上の PMN - PZT 薄膜試料も、分極処理無しで焦電流を検出した。基板加熱温度 620 で作製した試料の焦電係数は、 $-2.70 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ であった。焦電係数の符号から考えて、自発分極の方向は上部電極から下部電極に向かう方向と判断される。この方向は、PZT, PLT をはじめとして従来開発してきた Pb系ペロブスカイト系材料とは反対方向である。

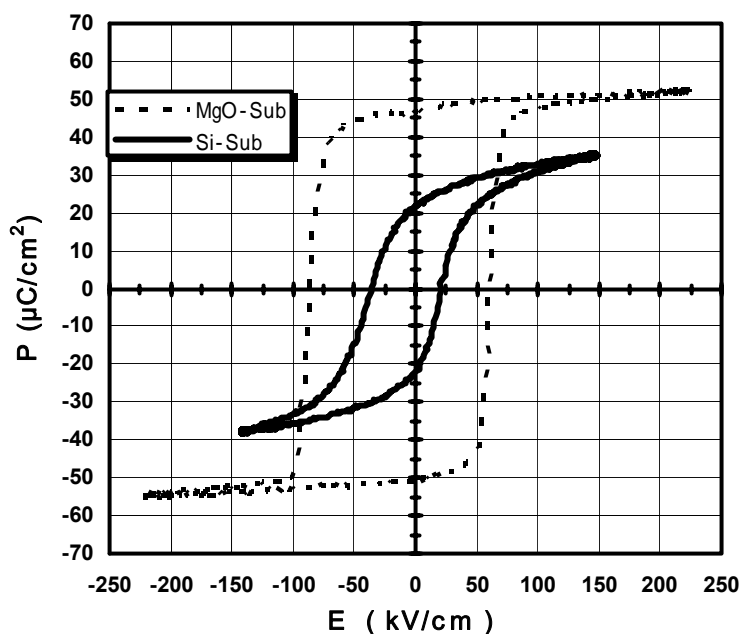


図4 - 19 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の P-E ヒステリシスループの成膜基板依存性

アクチュエータ等の圧電デバイスの信頼性を確認するために、I-V 特性を測定し絶縁破壊電圧を検討した。測定は、半導体パラメーターアナライザ:4155B(Agilent 社製)を用い、0~100Vの範囲で電圧を印加した。

図4 - 20に、0.125PMN-0.875PZT 薄膜の I-V 特性の結果を示す。膜厚が 1.9 μm でダスト対策が不十分なサンプルでは、電圧印加直後からリーク電流密度が $10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$ のオーダーと非常に高く、20~30V のレンジしか測定できなかった(図4 - 20 - (c))。一方、純水による基板洗浄を十分に実施し膜厚を 4 μm としたサンプルでは、リーク電流密度は $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ のオーダーまで低下し75Vの範囲まで測定可能となった(図4 - 20 - (a))。さらに、成膜時の真空度を向上させることにより、リーク電流密度は $10^{-7}\text{A}/\text{cm}^2$ のオーダーに低下し、100V の範囲まで測定可能となった(図4 - 20 - (b))。ただし、耐電圧特性が向上したサンプルでは、 d_{31} 定数が 200 から 170pm/V 程度に低下する傾向が見られた。

以上のように、PMN - PZT 薄膜において高真空度で成膜を行うことにより、耐電圧特性を改善できることを明らかにし、100Vまでの耐電圧特性を実現した。

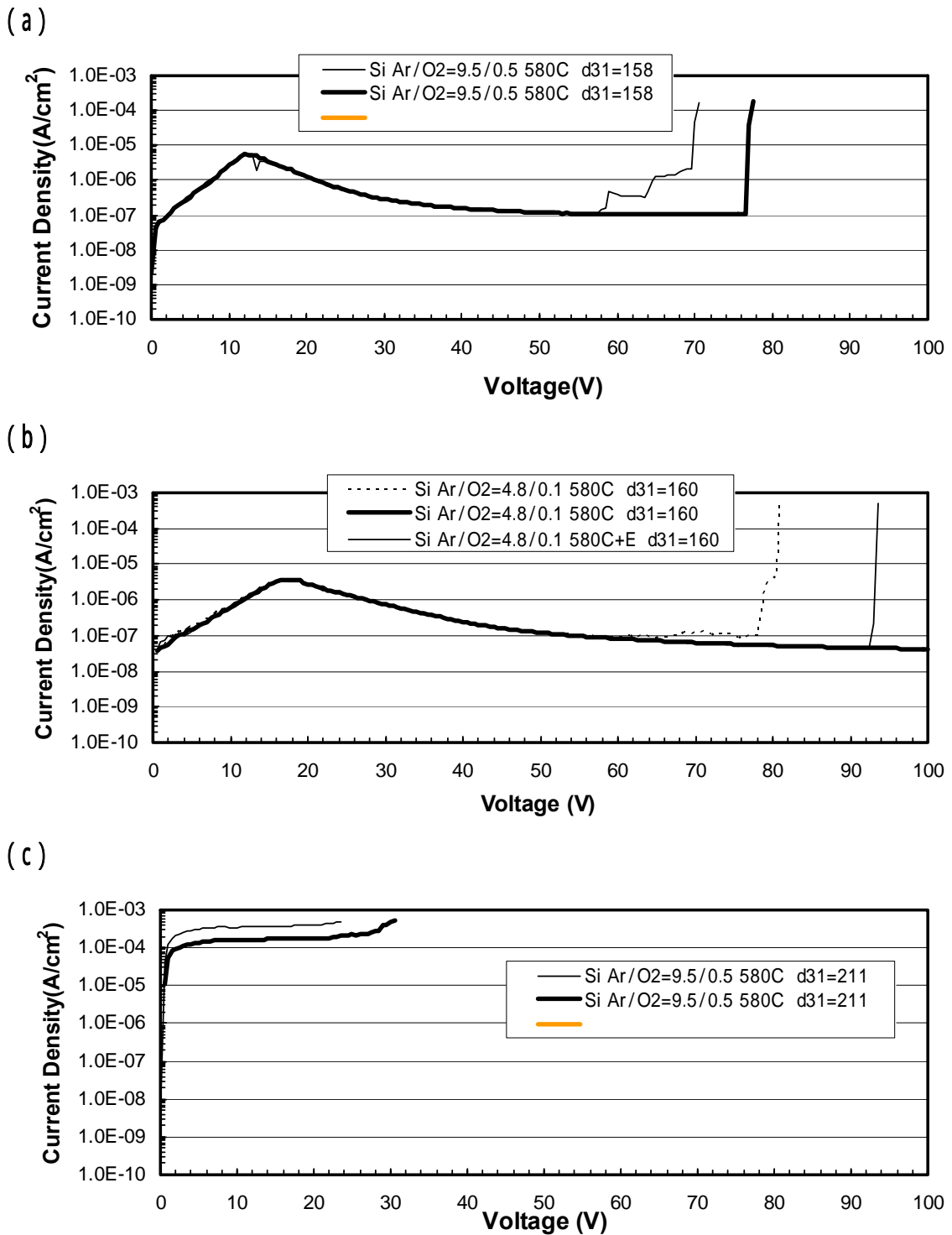


図4 - 20 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の I-V 特性

- (a) リーク対策(洗浄、膜厚)有 Ar/O₂=9.5/0.5sccm 0.4Pa
- (b) リーク対策(洗浄、膜厚)有 Ar/O₂=4.8/0.1sccm 0.23Pa
- (c) リーク対策(洗浄、膜厚)無 Ar/O₂=9.5/0.5sccm 0.4Pa

4 - 5 PMN - PZT 薄膜の圧電特性

Pt 上部電極を形成後、PMN-PZT 膜を形成したサンプルを幅 2mm 程度に切断した。この短冊形状試料の一端を固定して、AC (f = 200 Hz) を印加した。この片持ち梁試料の先端部変位を、レーザードップラー変位計 (グラフテック社製) で測定した。なお、試料に分極処理を行っていない。圧電 d_{31} 定数は下記の式 (3) より算出した。^{13,14)}

$$\delta = \frac{-3d_{31}s_1s_2t_1(t_1+t_2)L^2}{s_1^2t_2^4 + 4s_1s_2t_1t_2^3 + 6s_1s_2t_1^2t_2^2 + 4s_1s_2t_2t_1^3 + s_2^2t_1^4} V \quad (3)$$

式 (3) において、 δ は片持ち梁試料の先端部変位を、 L は片持ち梁の長さ、 t は各層の膜厚、 s は弾性コンプライアンスである。また、下添え字の 1 は基板を、下添え字 2 は PMN - PZT 薄膜を表している。^{13,14)} PZT 薄膜の弾性コンプライアンスの値は、PZT 焼結体の弾性コンプライアンスの値よりも小さいことを既に報告している。^{7,15)} 本研究では、PMN - PZT 薄膜の弾性コンプライアンスの値: $S_{2(\text{PMN-PZT film})}$ を、式 (4) に従って $12.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ (ヤング率: 79.2 GPa) として圧電特性を評価した。

$$S_{2(\text{PMN-PZT film})} = S_{2(\text{PMN-PZT bulk})} * (S_{2(\text{PZT film})} / S_{2(\text{PZT bulk})}) \quad (4)$$

式 (4) において、 $S_{2(\text{PMN-PZT bulk})}$ は PMN - PZT 焼結体の弾性コンプライアンスを、 $S_{2(\text{PZT film})}$ は PZT 薄膜の弾性コンプライアンスを、 $S_{2(\text{PZT bulk})}$ は PZT 焼結体の弾性コンプライアンスを表している。 $S_{2(\text{PMN-PZT bulk})}$ 、 $S_{2(\text{PZT film})}$ and $S_{2(\text{PZT bulk})}$ の値はそれぞれ 16.0×10^{-12} 、 10.8×10^{-12} 、 $13.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ である。Si 基板の弾性コンプライアンス s_1 はヤング率の逆数とした。(100)Si のヤング率は 168 GPa である。

長さ 15mm の片持ち梁に $\pm 2\text{V}$ から $\pm 30\text{V}$ の交流電圧を印加した。膜厚 $3.1 \mu\text{m}$ の PMN - PZT 薄膜に 30V を印加した場合、片持ち梁先端の変位 δ は $11.4 \mu\text{m}$ であった。この結果から、580 の基板加熱温度で作製した PMN - PZT 薄膜の d_{31} 定数は、分極処理無しで $-225 \text{ pm}/\text{V}$ と計算される。図 4 - 21 に、圧電 d_{31} 定数と基板加熱温度の関係を示す。基板加熱温度が 500 から 580 に上昇するとともに、圧電 d_{31} 定数は増加し、基板加熱温度 580 で最大値 $d_{31} = -225 \text{ pm}/\text{V}$ を得た。この値は、PZT (53/47) 薄膜の d_{31} 定数: $-150 \text{ pm}/\text{V}$ の 1.5 倍大きい値であった。¹⁶⁾

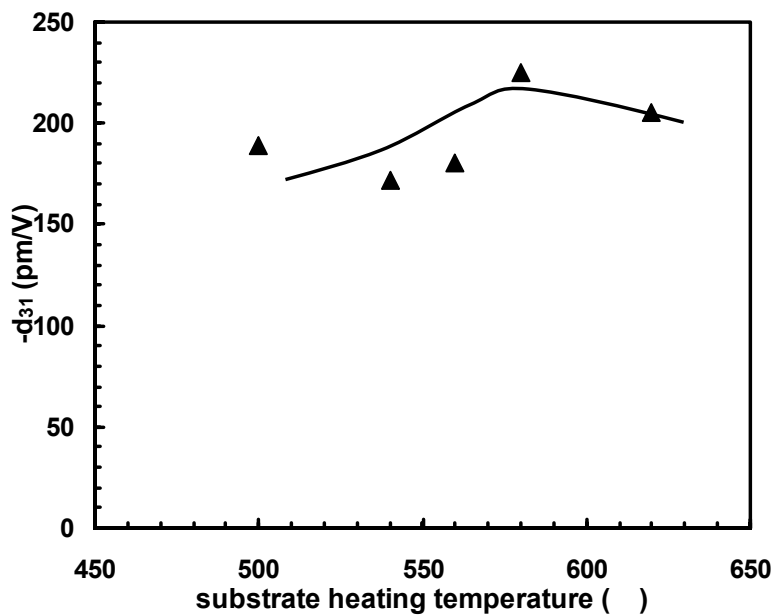


図4 - 21 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数と基板加熱温度の関係

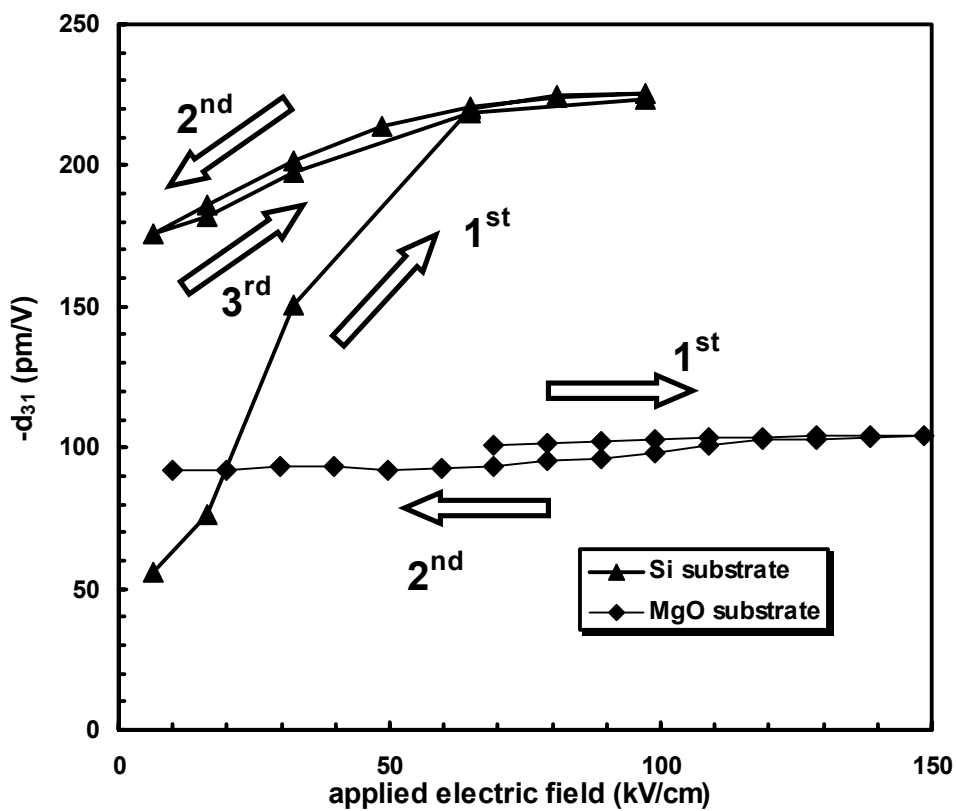


図4 - 22 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数と電界強度の関係

図4 - 22に、 d_{31} 定数と電界強度の関係をまとめた。電圧は図中の矢印の方向に添え字の順序で印加した。MgO 基板上の膜は、電界強度に関係なく、 d_{31} 定数はほぼ -100pm/V で一定であった。MgO 基板上の薄膜は c 軸に配向し、自発分極がほぼ一定の方向に揃っている。従って、圧電効果のみで素子の変位していると考えられる。

一方、Si 基板上に形成した PMN - PZT 薄膜では、 d_{31} 定数の電界強度依存性が強く、電界強度 60kV/cm 前後で d_{31} 定数の値が飽和した。PMN - PZT 薄膜の d_{31} 定数が高いのは、分域回転による歪みの寄与が大きいと推定される。PMN - PZT 薄膜は抗電界の値が PZT 薄膜の 60%程度と低いことが一因と考えられる。

ゾル - ゲル法による PMN - PZT 膜も、 d_{31} 定数の電界強度依存性が見られることが報告されている。¹⁷⁾ しかし、低電界における電界強度依存性が、本検討サンプルと比較して悪く、ゾルゲル膜の結晶性が低いことが影響していると推測される。

PMN - PZT 薄膜の圧電特性の経時変化を調べた。図4 - 23に結果を示す。初めて電圧を印加したときは、低電界で電界強度とともに d_{31} 定数が増加した。しかし、一度 d_{31} 定数が飽和した後は、3日後、13日放置した後も d_{31} 定数の劣化は見られなかった。このことから、複合ペロブスカイト薄膜においても、圧電特性の耐久性が確認できた。

電気機械結合係数 k_{31} を下記の式(5)により算出した。式(5)で ϵ_{33}^T は自由状態での比誘電率を、 s_{11}^E は一定電界下での弾性コンプライアンスを表している。

$$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{\epsilon_{33}^T s_{11}^E}} \quad (5)$$

基板加熱温度 580°C で作製した PMN - PZT 薄膜の k_{31} は 58%と算出される。この値は、Si 基板上に形成した PZT(53/47) 薄膜の k_{31} :58%と同じ値であった。⁷⁾ k_{31} と基板加熱温度の関係を図4 - 24に示す。基板加熱温度 580°C までは k_{31} が 50%から 58%へ増加するが、それ以上の基板加熱温度では減少する傾向が見られ、圧電定数 d_{31} と同様な傾向を示した。

PMN - PZT 薄膜は、 ϵ_r が $1170 \sim 1600$ と高い。このため、 d_{31} 定数は $170 \sim 190(\text{pm/V})$ と良好な値を示した。現在開発中の PZT 薄膜と比較した場合、 ϵ_r が高くヤング率が小さいために、PMN - PZT 薄膜の変換効率は、PZT 薄膜のそれよりも低くなったが、ヤング率と d_{31} 定数の積に比例する発生力は、PZT のそれを上回っており、インクジェットヘッド用のアクチュエータ材料として適していると考えられる。

4 - 6 PMN - PZT 薄膜特性の組成依存性

4 - 6 - 1 PMN - PZT 薄膜の PMN 組成比依存性

PZT と PMN の組成比による特性変化を検討した。なお、ターゲットには 10mol% の過剰 PbO を含む粉末を使用し、基板加熱温度 580°C にて検討を進めた。いずれの組成比のターゲットを使用しても、ほぼ 100%(001)配向した薄膜が得られた。

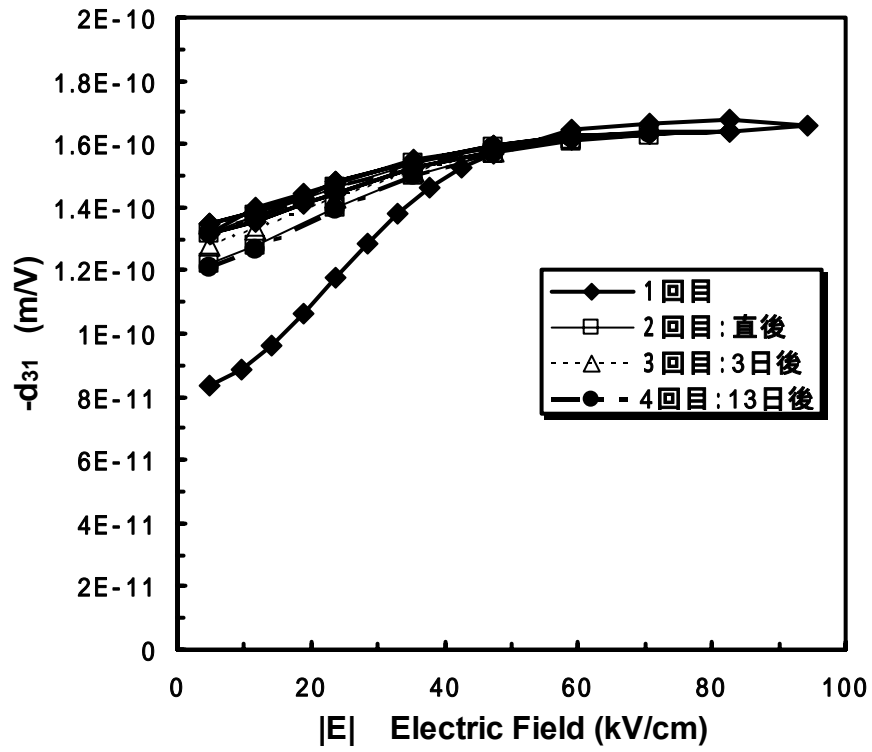


図4 - 23 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数と電圧印加回数との関係

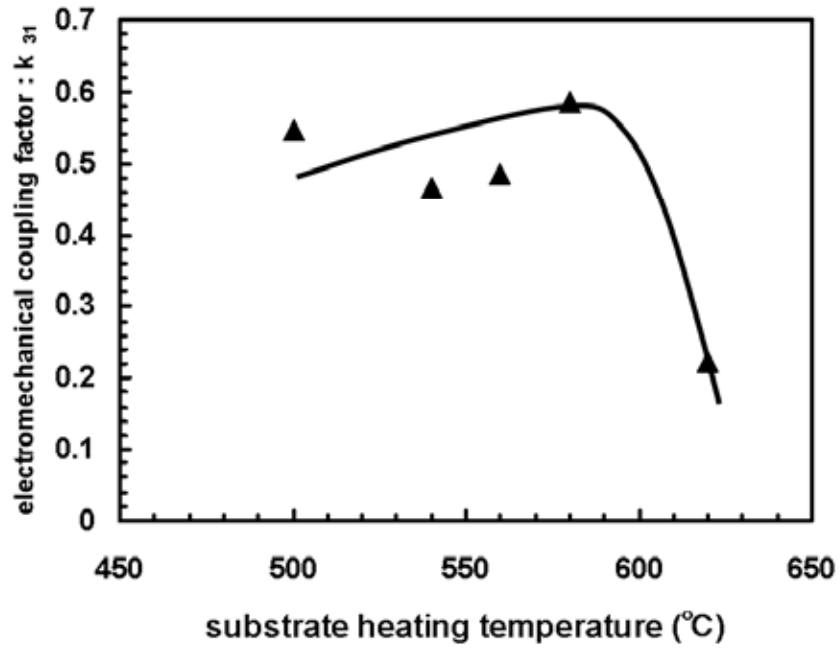


図4 - 24 0.125PMN-0.875PZT 薄膜の電気機械結合係数 k_{31} と基板加熱温度との関係

格子定数は、ターゲット中の PMN 比率とともに減少した。PMN 比率が 0.25 以上では、格子定数は 0.4065nm で一定値になった(図4 - 25)。この値は、菱面体晶構造を持つ焼結体の格子定数值 (0.4075nm) に比較的良く一致しており、菱面体晶構造と推定される。⁹⁾

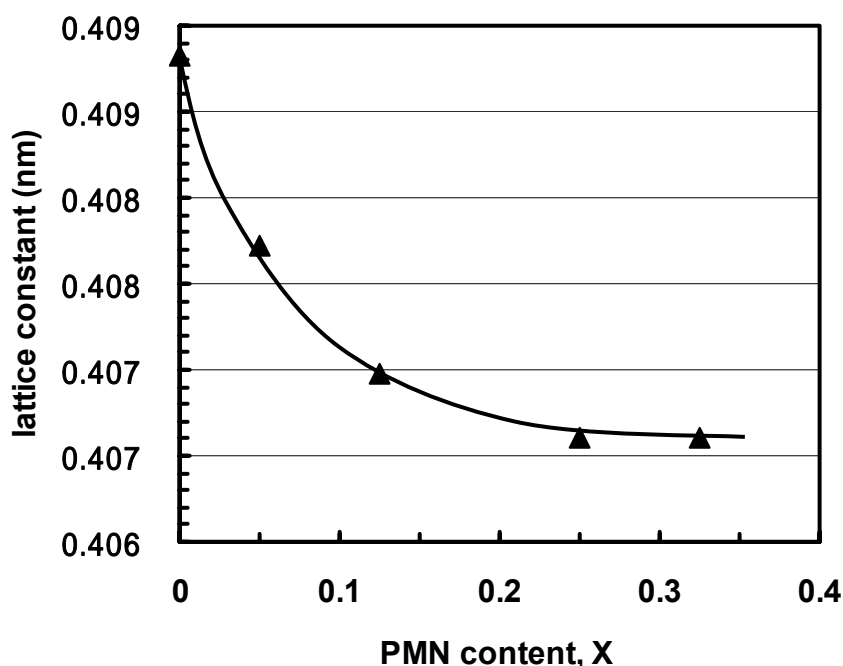


図4 - 25 xPMN-(1-x)PZT 薄膜の格子定数と PMN 含有率: x の関係

比誘電率の値は PMN の添加量とともに直線的に増加し、誘電損失は、PMN 比率が 0.125 までは 3% 以下で良好であった(図4 - 26)。しかし、PMN 比率が高くなるに従って、誘電損失が増加し最終的には 4.5% に達した。PMN が十分に拡散していないことが推定される。

抗電界値は、PMN の添加比率とともに減少した。PMN 比率が 0.32 の場合、抗電界は 1/5 程度までに減少し、非常にソフト化した(図4 - 27)。残留分極値も PMN 比率とともに減少し、PMN 比率が 0.32 では残留分極値が 1/2 程度までに減少した(図4 - 27)。

圧電定数 d_{31} は PMN 比率が 0.125 で極大を示した(図4 - 28)。また、PMN 比率が 0.1 ~ 0.25 の範囲で d_{31} は -210 ~ -220 pm/V と安定していた。電気機械結合係数 k_{31} も同様の傾向を示し、PMN 比率が 0.125 で極大を示した(図4 - 29)。PMN-PZT(50/50)薄膜においても MPB 近傍の組成で圧電特性がピーク値を持つことを確認した。

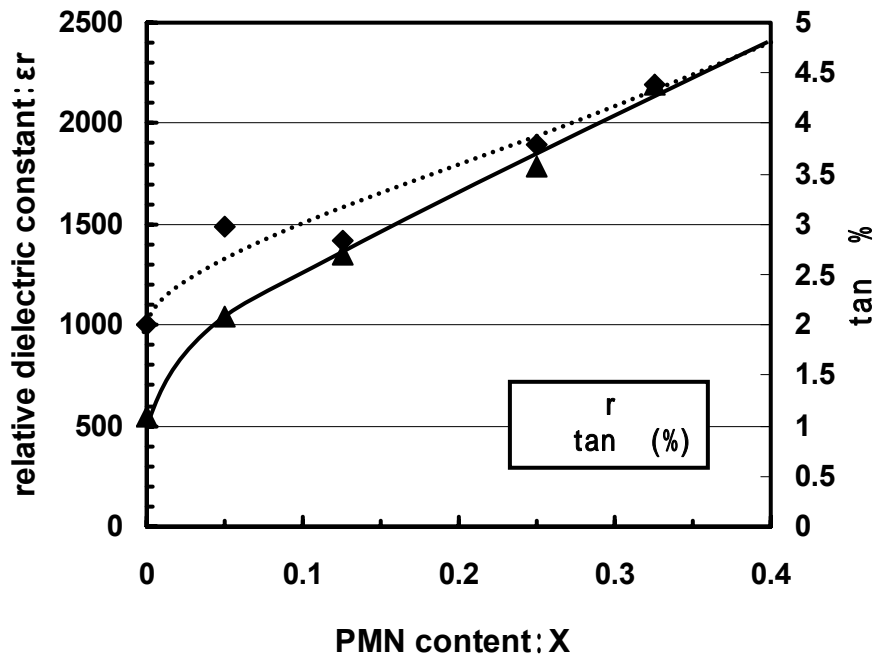


図4 - 26 $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ 薄膜の電気特性と PMN 含有率 : x の関係

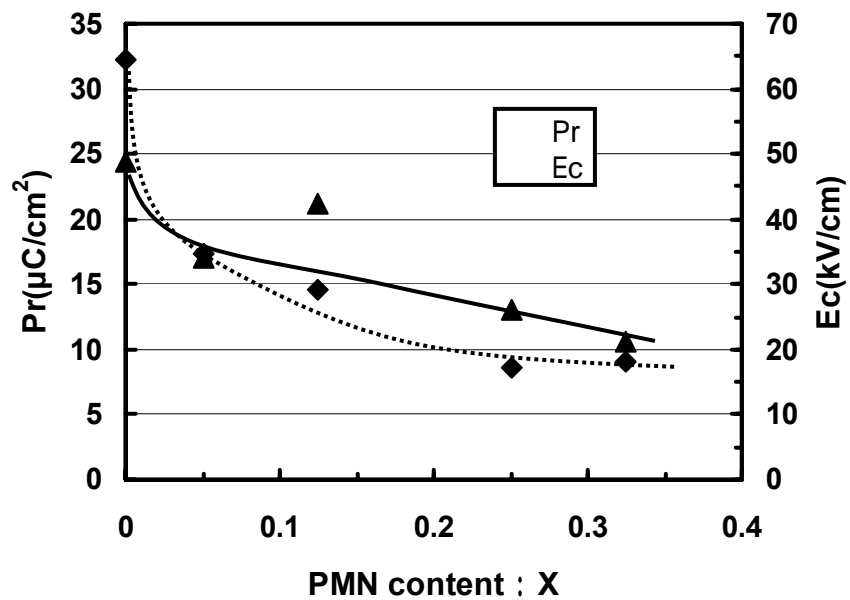


図4 - 27 $x\text{PMN}-(1-x)\text{PZT}$ 薄膜の強誘電特性と PMN 含有率 : x の関係

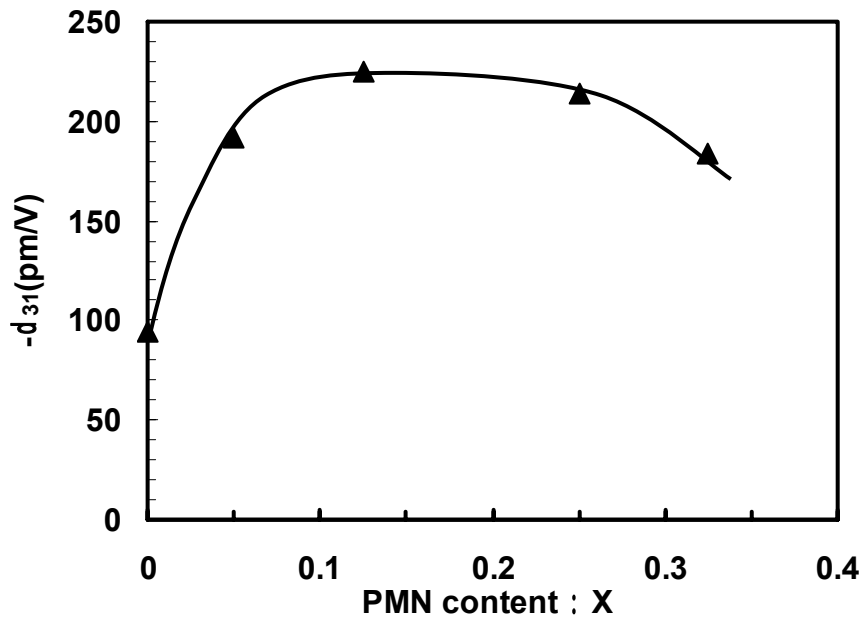


図4 - 28 x PMN-(1- x)PZT 薄膜の圧電 d_{31} と PMN 含有率 : x の関係

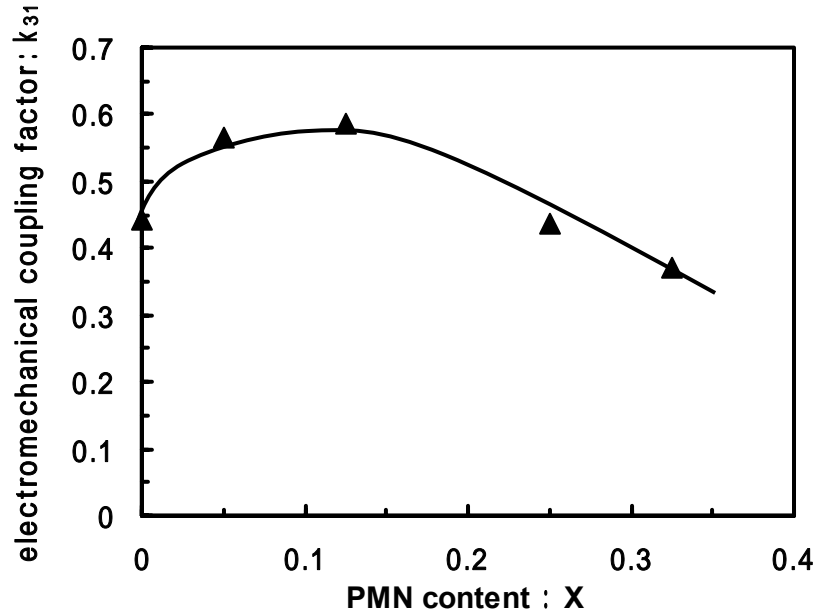


図4 - 29 x PMN-(1- x)PZT 薄膜の電気機械結合係数 k_{31} と PMN 含有率 : x の関係

4 - 6 - 2 PMN - PZT 薄膜の Zr/Ti 比依存性

これまでの結果から、PMN - PZT 薄膜の d_{31} 定数の電圧依存性は PZT 膜のそれよりも大きい傾向となった。これは、抗電界が小さために分域回転が生じやすく、圧電特性における分域回転の寄与が高いことに起因すると考えられる。一方、薄膜の圧電特性は、結晶構造とその配向方向に影響されることが報告されている。¹⁸⁾

これまで検討してきた $\{0.125\text{PMN} - 0.875\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3\}$ 薄膜は、相境界に近い正方晶領域と考えられる。そこで、明らかに菱面体晶構造を持つ PMN - PZT (58/42) 薄膜を形成し、その電気および圧電特性を検討した。PMN - PZT (50/50) の試料の結果と合わせて図示する。過剰 PbO 量は 10mol% に、基板加熱温度は 580 とした。

いずれのターゲット組成においても、ほぼ 100%(001)配向した薄膜が得られた。Zr/Ti=58/42 組成薄膜の格子定数は、ターゲット中の PMN 量とともに直線的に減少した(図4 - 30)。Zr/Ti=50/50 組成の試料と比較して、格子定数は 0.0015nm 程度大きかった。この格子定数の差は、焼結体の文献値と同程度であった。⁸⁾

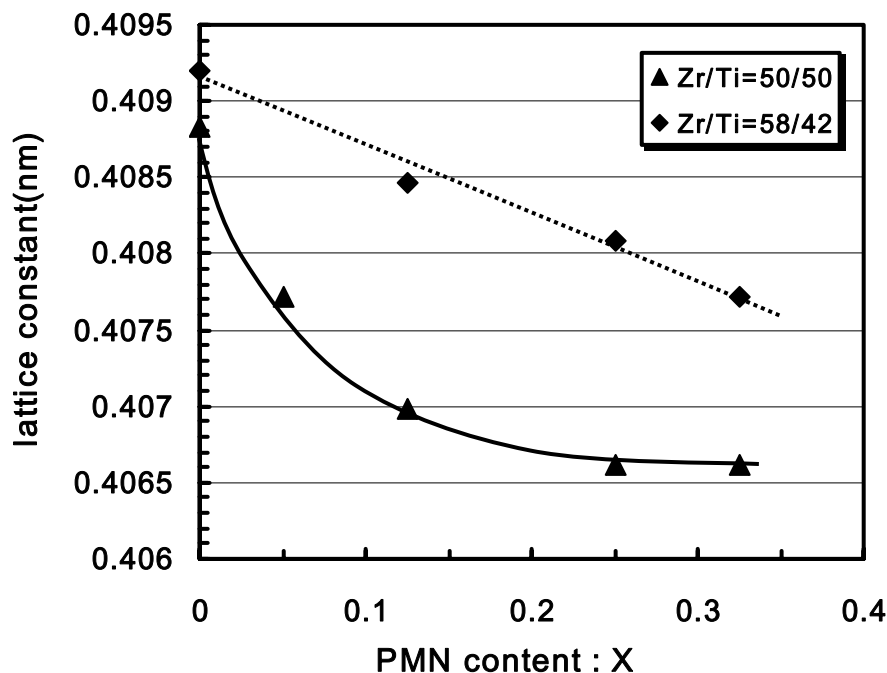


図4 - 30 xPMN-(1-x)PZT(α/β)薄膜の格子定数の Pb/Ti 比依存性

比誘電率の値は、Zr/Ti 比の値によらず同様の傾向を示し、PMN の添加量とともに直線的に増加した(図4—31)。PMN 比率が 0.25 を超えると、比誘電率の値は急増した。誘電損失も、Zr/Ti 比の値によらず同様の傾向を示した。PMN 比率が 0.15 以下の場合には、ほぼ一定であった(図4 - 32)。しかし、PMN 比率が高くなるに従って、誘電損失が増加した。特に、Zr/Ti=58/42 の試料は、全体的に誘電損失の値が高い傾向が

見られた。PMN が十分に分散していないことが推定される。

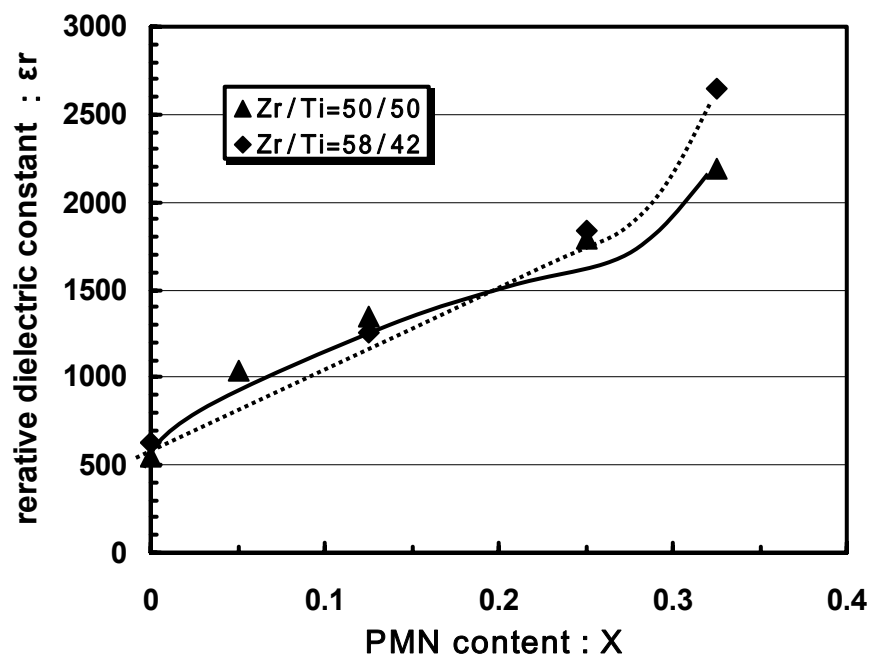


図4 - 31 xPMN-(1-x)PZT(α/β)薄膜 比誘電率の Pb/Ti 比依存

抗電界値は、PMN 比率とともに減少した(図4 - 33)。Zr/Ti=58/42 の試料は、抗電界値が直線的に減少した。残留分極値は、PMN 比率が 0.25 までは $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と一定であった。しかし、PMN 比率が 0.325 まで増加すると、その値は低下し Zr/Ti=50/50 の試料と同程度の値となった(図4 - 34)。

圧電定数 d_{31} は、PMN 比率とともに増加し最終的には $240\text{pm}/\text{V}$ を超えた(図4 - 35)。しかし、誘電損失の値が 6% を超えているために、測定値の信頼性には注意が必要である。電気機械結合係数 k_{31} は、PMN の比率とともに減少した(図4 - 36)。これは、PMN 比率とともに比誘電率が増加することに起因している。

表4 - 4 PZT - PMN 薄膜の d_{31} 定数の電圧依存性

組成	$d_{31}(@-10\text{V})$	$d_{31}(@-30\text{V})$	変化率
0.875PZT(50/50) - 0.125PMN + 0.1PbO	-202pm/V	-225pm/V	0.102
0.875PZT(58/42) - 0.125PMN + 0.1PbO	-170	-183	0.071

$$\text{変化率} = \{d_{31}(@-30\text{V}) - d_{31}(@-10\text{V})\} / d_{31}(@-30\text{V})$$

d_{31} 定数の印加電圧依存性を表4 - 4に示す。印加電圧 10V と 30V における圧電 d_{31} 定数の変化率を比較した。菱面体晶である PZT(58/42) - PMN 試料の方が、正方晶 PZT(50/50)—PMN 試料の d_{31} 定数の電圧依存性が低かった。

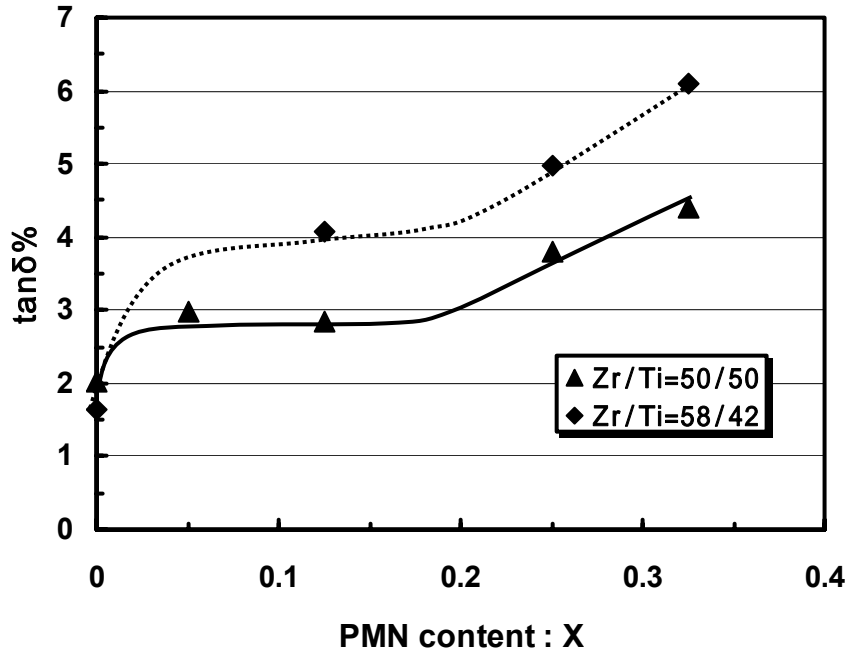


図4 - 32 xPMN-(1-x)PZT(α/β)薄膜 誘電損失率の Pb/Ti 比依存性

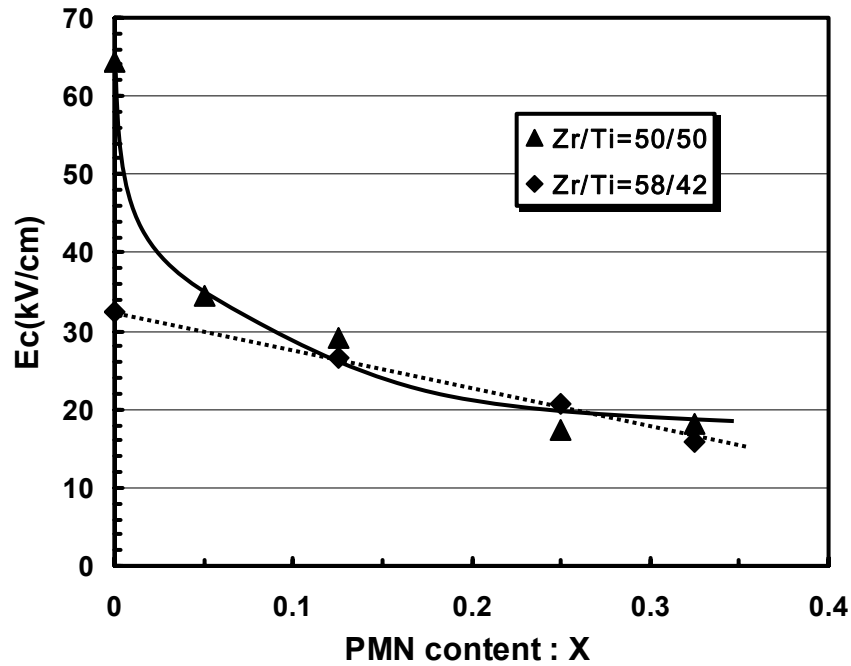


図4 - 33 xPMN-(1-x)PZT(α/β)薄膜 抗電界: E_c の Pb/Ti 比依存性

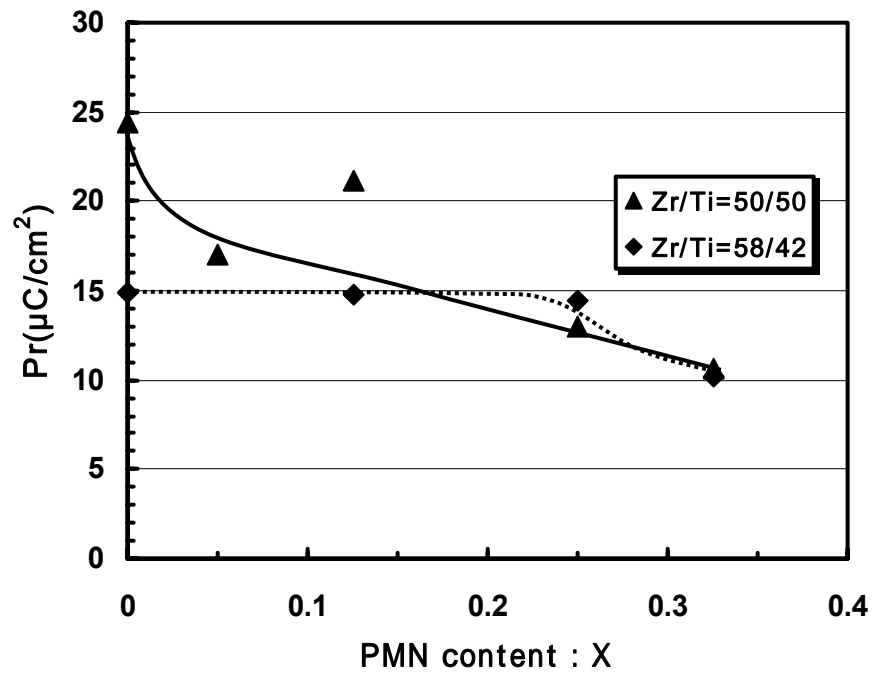


図4 - 34 xPMN(α/β)-(1-x)PZT 薄膜 残留分極:Pr の Pb/Ti 比依存性

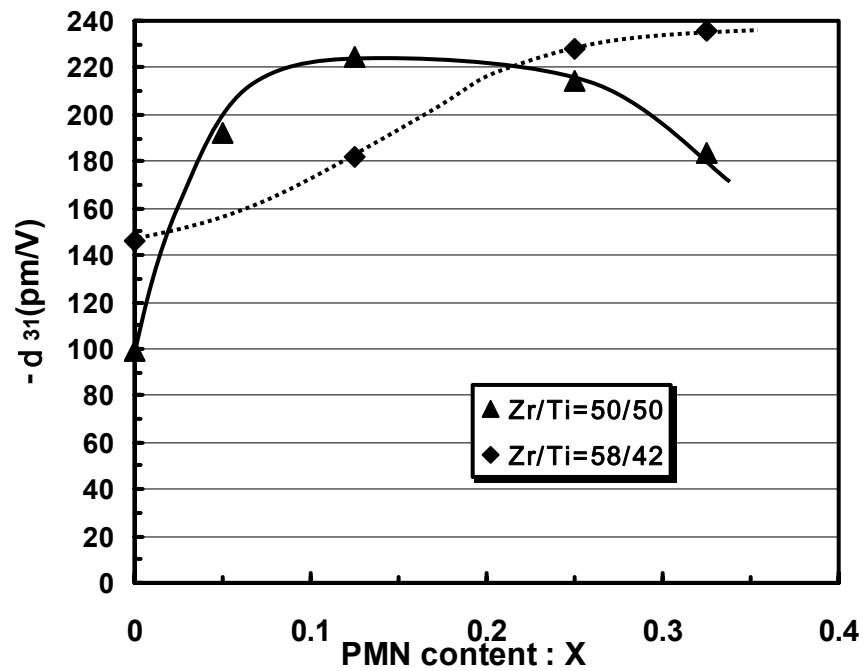


図4 - 35 xPMN(α/β)-(1-x)PZT 薄膜 圧電 d_{31} 定数の Pb/Ti 比依存性

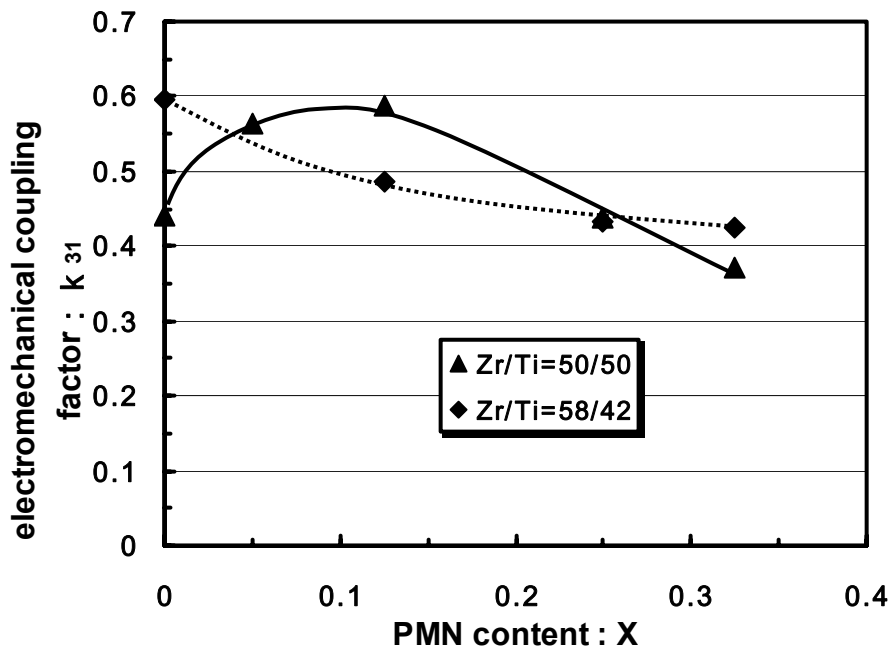


図4 - 36 xPMN-(1-x)PZT(α/β)薄膜 電気機械結合係数: k_{31} の Pb/Ti 比依存性

4 - 7 まとめ

本章では、アクチュエータに適した圧電 d_{31} 定数が 200pm/V を超える材料として、RF - マグネトロンスパッタ法による PMN-PZT 薄膜の作製およびその電気および圧電特性を評価した。その結果、Si 基板上で c 軸配向した正方晶の PMN-PZT 薄膜を作製可能なことを明らかにした。分極処理無しで、圧電 d_{31} 定数が 225pm/V の高い値を得た。これは PZT 薄膜よりも 50% も高い値である。従って、PMN-PZT 薄膜は、アクチュエータに適した圧電材料であることを明らかにした。

本章で得られた主な結果を下記に列記する。

- 1) 粉末ターゲット組成として、下記の組成が最適であることを明らかにした。
 $\{0.125\text{PMN} - 0.875\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3\} + 0.1\text{PbO}$
 上記組成の粉末ターゲットにより、 $d_{31} = -225\text{pm/V}$, $k_{31} = 0.59$ を測定し、目標とする圧電特性を実現した。この電気機械結合係数の値は、Si 基板上に形成した多結晶圧電薄膜としては最高レベルであった。
- 2) PMN 比率の増加とともに、比誘電率は増加した。一方、抗電界値および残留分極値は減少し、ヒステリシス曲線はスリム化した。格子定数も PMN 比率とともに減少した。
- 3) Si 基板上の PMN-PZT 薄膜の比誘電率は、1400 と PZT と比較して非常に高い値であった。また、成膜温度による依存性は見られなかった。
- 4) MgO 基板上に形成した PMN - PZT 薄膜の抗電界は 60kV/cm であり、Si

基板上に形成した PMN - PZT 薄膜の値と同程度であった。また、P-Eヒステリシス曲線のシフト方向から判断して、自発分極の方向は PZT 薄膜と反対で、薄膜表面から基板表面へ向かう下向き方向であった。

- 5) Si 基板上に作製した PMN-PZT 薄膜の d_{31} 定数は、電界依存性は強く分域回転による歪の寄与が大きいと考えられる。一方、MgO 基板上にエピタキシャル成長させた PMN-PZT 薄膜の d_{31} 定数は、電界強度による依存性は認められず一定値であった。
- 6) ダスト(基板洗浄)対策、および成膜真空度を高くすることにより、PMN - PZT において耐圧(I-V 特性)100Vを達成した。
- 7) PMN - PZT 薄膜の P-E ヒステリシスは、基板加熱温度とともに正電界側から負電界側にシフトした。焦電係数の符号から考えて、基板加熱温度が 500 の場合、自発分極の方向は下部電極から上部電極に向かう方向と判断される。一方、基板加熱温度が 580 の場合、自発分極の方向は上部電極から下部電極に向かう方向と判断される。基板加熱温度が 560 の場合、上向きの自発分極と下向きの自発分極がほぼ等しく、全体で自発分極は 0 に近いと考えられる。また、焦電電流の方向は基板加熱温度に影響された。

参考文献

- 1) G. G. Rozenberg, E. Bresler, S. P. Speakman, C. Jeynes and J. H.G. Steinke: Appl.Phys. Lett. **81** (2002) 5249.
- 2) S.P. Li, C.J. Newsome, T. Kugler, M. Ishida and S. Inoue: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 172103.
- 3) M. Usui: in *Recent Progress in Ink jet Technologies II*, ed. E. Hanson, (Society for Imaging Science and Technology, 1999)chap, 3, p199-202.
- 4) H. Ouchi : National Technical Report **22** (1976) 720. (Japanese)
- 5) E. Hong, R. Smith, S. V. Krishnaswamy, C. B. Freidhoff and S. Trolrier-Mckinstry: Thin Solid Films **510** (2006) 213.
- 6) J. Akedo and M. Lebedev: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1710.
- 7) S. Fujii, I. Kanno, T. Kamada and R. Takayama: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 6065.
- 8) H. Ouchi, K. Nagano and S. Hayakawa: J. Am. Ceram. Soc. **48** (1965) 630.
- 9) P. Murali, T. Maeder, L. Sagalowicz, S. Hiboux, S. Scalese, D. Naumovic, R. G. Agostino, N. Xanthopoulos, H. J. Mathiue, L. Patthey, and E. L. Bullock: J. Appl. Phys. **83** (1998) 3835.
- 10) T. Kamada, R. Takayama, A. Tomozawa, S. Fujii, K. Iijima and T. Hirao: Mat. Res Soc. Symp. Proc. **433** (1996) 377.
- 11) K.H.Yoon, B.D.Lee, J.Park, and J.H.Park, J.Appl.Phys., **90**, (2001)1968.
- 12) R.V.Wang, D.D.Fong, F.Jiang, M.J.Highland, P.H.Fuoss, C.Thompson, A.M.Kolpak, J.A.Eastman, S.K.Streiffer, A.M.Rappe, and G.B.Stepenson: Phys.Rev.Lett. **102**(2009)047601.
- 13) J. G. Smits and W-S. Choi: IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **38** (1991) 256.
- 14) M. Hoffman, T. Leuerer, C. Kruger, U. Bottger, W. Mokwa and R. Waser: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **688** (2002) 145.
- 15) I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada and R. Takayama: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1378.
- 16) E. Fujii, R. Takayama , K. Nomura, A. Murata, T. Hirasawa, A. Tomozawa, S. Fujii, T. Kamada and H. Torii: IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. **54** (2007) 2431.
- 17) K.Sumii, H.Qiu, M.Shimada, S.Sakai, and T.Nishiwaki: Jpn.J.Appl.Phys., **38**(1999)886.
- 18) D.V.Taylor and D.Damjanovic: Appl.Phys.Lett., **76**(2000) 1615.

第5章 焦電および圧電マイクロデバイスへの応用

5 - 1 まえがき

電子機器の小型化・高性能化が加速度的に進行する中で、半導体デバイスだけではなく、誘電体や磁性体などの酸化物機能性セラミクス材料を用いた電子デバイスのマイクロ化の研究開発が盛んに行われている。信号処理回路との一体化や半導体プロセスによる微細化を活かした MEMS(Micro Electro Mechanical Sysytems: 微小電気機械システム)デバイスの実現のために、誘電体や磁性体などの酸化物機能性セラミクス材料などの薄膜化への要望が高まっている。

本研究の対象である PLT や PZT は、温度変化に対して電流が発生する焦電性や、機械エネルギーと電気エネルギーを相互に変換できる圧電特性を有していることが知られている。焦電性を利用した赤外線センサは、半導体材料の量子型と比較して感度および応答速度の点では劣るが、冷却不要で室温動作が可能であり、長波長帯までフラットな感度を有し、人体などの検出に適している。一方、圧電性では機械エネルギーを電気エネルギーに変換する圧電効果を利用して、加速度センサ、超音波センサ、カーナビゲーション用の角速度センサなどに応用されている。さらに電気エネルギーを機械エネルギーに変換する圧電逆効果を利用したアクチュエータとして、ハードディスクの磁気ヘッドの位置制御や、インクジェットヘッドのアクチュエータなどの電子機器に応用されている。

本研究では、結晶配向した強誘電体薄膜を種々の成膜基板に作製する技術、特に、Si 基板上に(001)面配向した強誘電体薄膜を作製する技術を確立してきた。第2章では、(100)配向した NaCl 構造バッファ層と基板の熱応力の効果を利用して、焦電性に優れた PLT 薄膜材料の配向性を制御することに成功し、分極処理なしでも優れた焦電特性を示すことを明らかにした。また第3章では、 PbTiO_3 バッファ層なしでも高品質の PZT 薄膜がエピタキシャル成長可能なこと、成膜条件の最適化により Si 基板上にも(001)面配向 PZT 薄膜を作製する技術を確立した。さらに、薄膜の圧電特性を評価するとともに、基板の熱膨張係数と圧電 d_{31} 定数との関係を明らかにした。

本章では、実用化に成功した焦電薄膜デバイスおよび圧電デバイスの作製プロセスとデバイス特性評価結果について説明する。まず、エアコンの快適空間制御用に開発した焦電薄膜型熱画像センサについて、次に圧電センサとして、カーナビゲーション用 Si 音叉型角速度センサを、最後に圧電アクチュエータ応用としてインクジェットヘッドアクチュエータについて記述する。

5 - 2 PLT 薄膜の焦電薄膜型熱画像センサへの応用

近年、安全・快適な生活空間を実現するために、人体をはじめとする熱源の位置や物体形状や温度分布を非接触で検出するために、赤外線センサの必要性が高まっている。本章では、分極処理無しでも高い焦電係数を持ち、分極軸方向である c 軸に配向した La 添加 PbTiO_3 (PLT) 薄膜を用いたリニアアレイセンサと赤外線熱画像システムについて説明する。PLT 薄膜は rf-マグネトロンスパッタ法により MgO 単結晶基板の上に成膜し、リニアアレイセンサは熱容量、熱伝導を小さくした構造を開発した。さらに、このリニアアレイセンサを走査することにより、2 次元の熱画像情報を得る焦電型赤外線画像センサシステムを開発した。(図5 - 1)本センサシステムはルームエアコンに搭載され、人の位置・動き・人数や、床や壁の輻射温度を検出することにより、快適空間の実現を可能とした。¹⁾



図5 - 1 焦電型赤外線画像センサシステムとリニアアレイセンサ素子

5 - 2 - 1 焦電薄膜材料:PLT の成膜方法

高い焦電係数：を持つ PbTiO_3 は、c 軸方向に自発分極 P_s を生じ、c 軸方向の比誘電率が 100 と非常に小さい。従って、c 軸配向したエピタキシャル膜を作製できると、優れた特性の焦電薄膜材料が期待できる。しかし、結晶格子が $a=0.3904\text{nm}$ 、 $c=0.4152\text{nm}$ であり、異方性 c/a 比が 1.064 と比較的高い。このため、 PbTiO_3 薄膜を作製しても、膜の内部応力により剥離する現象が見られた。そこで、Pb の一部を La で置換した $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT) を焦電薄膜材料として作製した。

PLT の結晶系は $x < 0.26$ で正方晶、 $x > 0.26$ で立方晶である。また、La 含有量の増加にともなって、比誘電率は増大し、キュリー点は x がほぼ 0.26 のとき室温まで低下する。従って、PLT ではキュリー点の低下により、焦電係数：の増加が期待され、c 軸配向膜の作製により更なる焦電特性の向上が期待される。

しかし、PLT 薄膜を作製するためには、組成・結晶性を均一に制御することが難しいという課題があった。特に、結晶性が高い c 軸配向 PLT 薄膜を形成するためには、基板温度を 600 程度の高温に加熱する必要があり、Pb の再蒸発による組成ズレが予想される。

そこで、PLT($x=0.1$)薄膜を(100)MgO 単結晶基板上に作製するための rf - マグネトロンスパッタ装置を開発した。成膜装置を図 5 - 2(a)に示す。^{2,3)} この装置では基板温度の均熱性とスルーブットの向上を図るために、2個のターゲット、基板ホルダー、およびターゲット上にスリットを備えている。ターゲットには、組成： $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ の焼結体を用いた。高温加熱による Pb 再蒸発を考慮して、20mol% 過剰量の PbO を添加している。基板ホルダーはランプヒーターにより所定の温度に加熱される。PLT 薄膜は、スパッタ中回転するホルダーにセットされた基板が、ターゲット上のスリットを通過したときのみ成膜される間欠成膜である(図 5 - 2(b))。また成膜時に、プラズマ発光分析により、スパッタ放電中のターゲット元素の発光強度を測定して、rf パワー、ガス流量、真空度などの成膜条件を決定することにより膜組成や結晶性の再現性を図った。⁴⁾ 表 5 - 1 に成膜条件を示す。第 2 章の PLT 薄膜・スパッタ条件と基板加熱温度およびスパッタガス組成は共通であるが、結晶性の観点からガス圧は低く設定した。

表 5 - 1 PLT 薄膜・スパッタ条件

ターゲット	$(\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3)_{0.8} + (\text{PbO})_{0.2}$
基板加熱温度	540 ~ 640
スパッタガス	$\text{Ar}/\text{O}_2=20/1 \sim 5/1$
ガス圧	0.2 ~ 0.4(Pa)
rf パワー密度	2 W/cm^2
成膜速度	4.0 ~ 5.5 nm/min

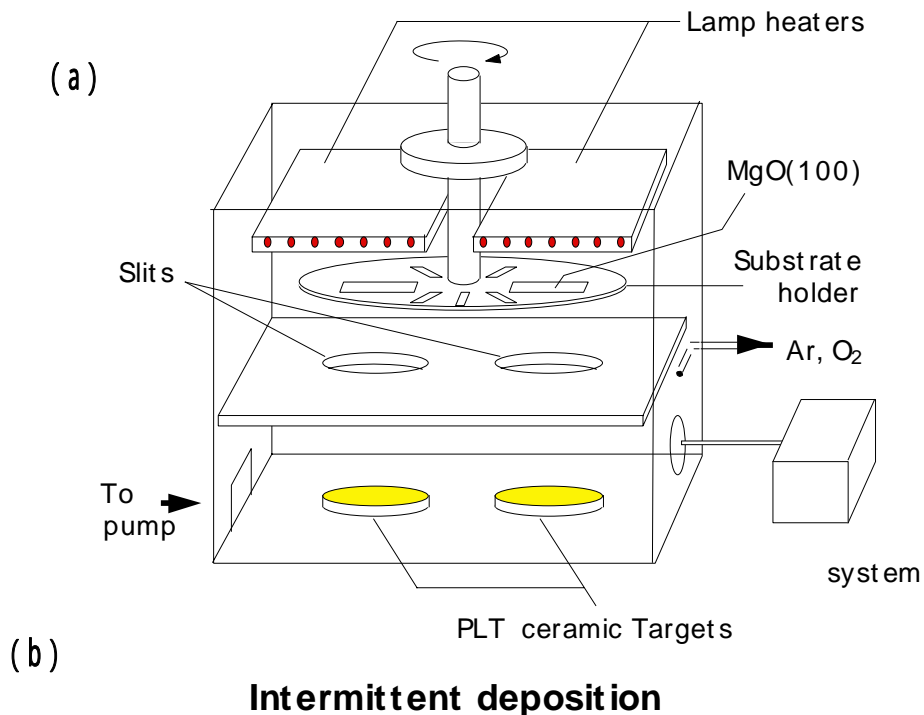


図5 - 2 (a) rf-マグネトロンスパッタ装置 (b) 間欠成膜の成膜ダイアグラム

作製した PLT 薄膜の結晶構造を Cu K α 線を用いた X 線回折で調べた。また、薄膜の組成は、誘導結合プラズマ発光(ICP)および X 線マイクロアナライザで分析した。

基板加熱温度 580 で作製した PLT 薄膜の断面を SEM で観察した。連続成膜および間欠成膜による断面写真をそれぞれ図5 - 3(a)と(b)に示す。間欠成膜法による PLT 薄膜では、水平方向の結晶化も進んでいることが SEM 断面像から判断される。これは、基板に衝突した粒子が、自らもつエネルギーと基板加熱によるエネルギーで表面移動して、横方向への結晶成長が促進され、柱状構造が見られず、高密度の薄膜が形成されていることがわかる。

図5 - 4に間欠成膜プロセスで作成した PLT 膜の XRD チャートを示す。ペロブスカイト構造の(001)および(100)ピークのみしか認められず、しかも(001)ピーク強度が(100)ピーク強度と比較して非常に大きく、ほぼc軸配向膜である。c 軸配向率: を(4)式の

ように定義すると、c 軸配向率は92%であった。なお、I(001)は(001)ピーク強度を、I(100)は(100)ピーク強度を表している。

$$= \frac{I(001)}{[I(100) + I(001)]} \quad (4)$$

I(001)は基板加熱温度とともに増加し、結晶性は向上した。

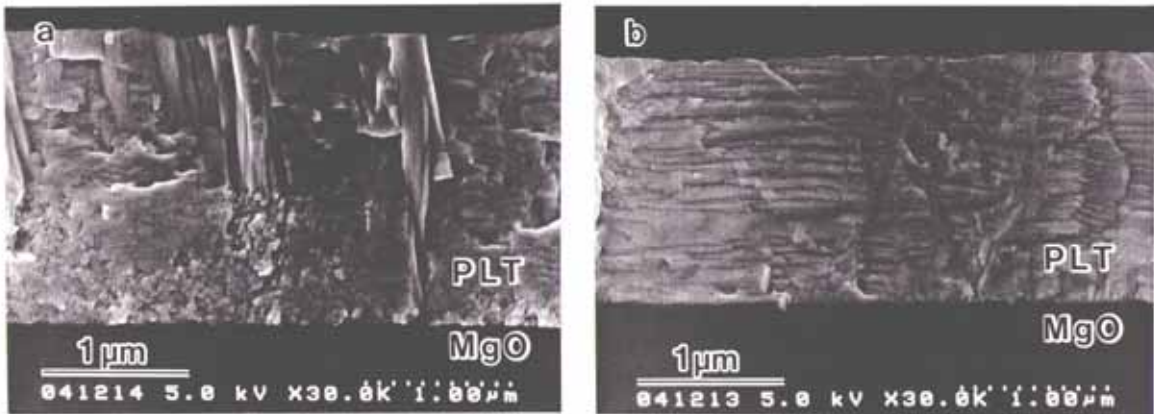


図5 - 3 PLT 薄膜の断面 SEM 写真

(a) 連続成膜プロセス

(b) 間欠成膜プロセス

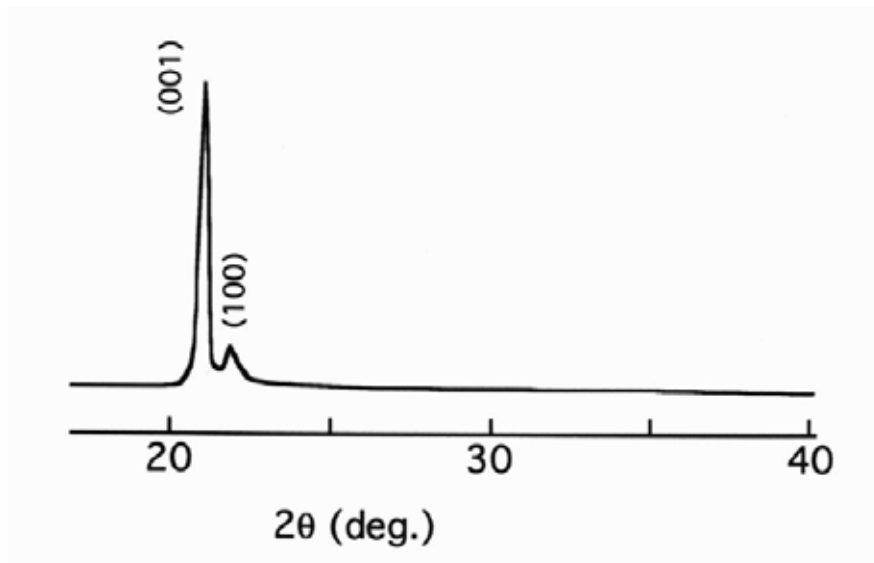


図5 - 4 間欠成膜プロセスで作製したPLT薄膜のXRDチャート

ほぼ完全にc軸配向したPLT薄膜の電気特性を、PLT/(100)Pt/MgO構成の試料により評価した。下部電極膜である膜厚100nmの(100)配向Pt膜は、基板加熱温度600において、Ar/O₂雰囲気中下でrf-マグネトロンスパッタ法により作製した。(100)Pt電極膜上においても、PLT薄膜の結晶性およびc軸配向率に変化は認められなかった。比誘電率:ε_rおよび誘電損失:tanδは、LCRメータにより測定を行った。周

波数 1kHz の正弦波、電界強度 800V/cm の条件で測定を行った。焦電係数: γ は、2章と同様、2 /minの温度変化の割合で試料温度を 20 ~ 30 の範囲で変化させ、焦電流を pA メータ(HP4512)で検出し算出した。すべての試料で、分極処理なしで焦電流を観察した。

焦電流の方向は全試料で、Pt 下部電極から上部 Ni-Cr 電極へ向かう方向であった。従って、分極処理なしの成膜直後の状態で、ほとんどの自然分極の方向が揃っており、「自然分極」の状態と言える。その方向は基板から上部電極へ向かう方向と考えられる。通常、強誘電体の多結晶や単結晶では、高温高電界下で行う分極処理無しでは、焦電流は観測されない。焦電材料薄膜を均一分極処理することは困難であるために、「自然分極」状態は薄膜材料を用いたセンサの作製には非常に重要な現象と考えられる。

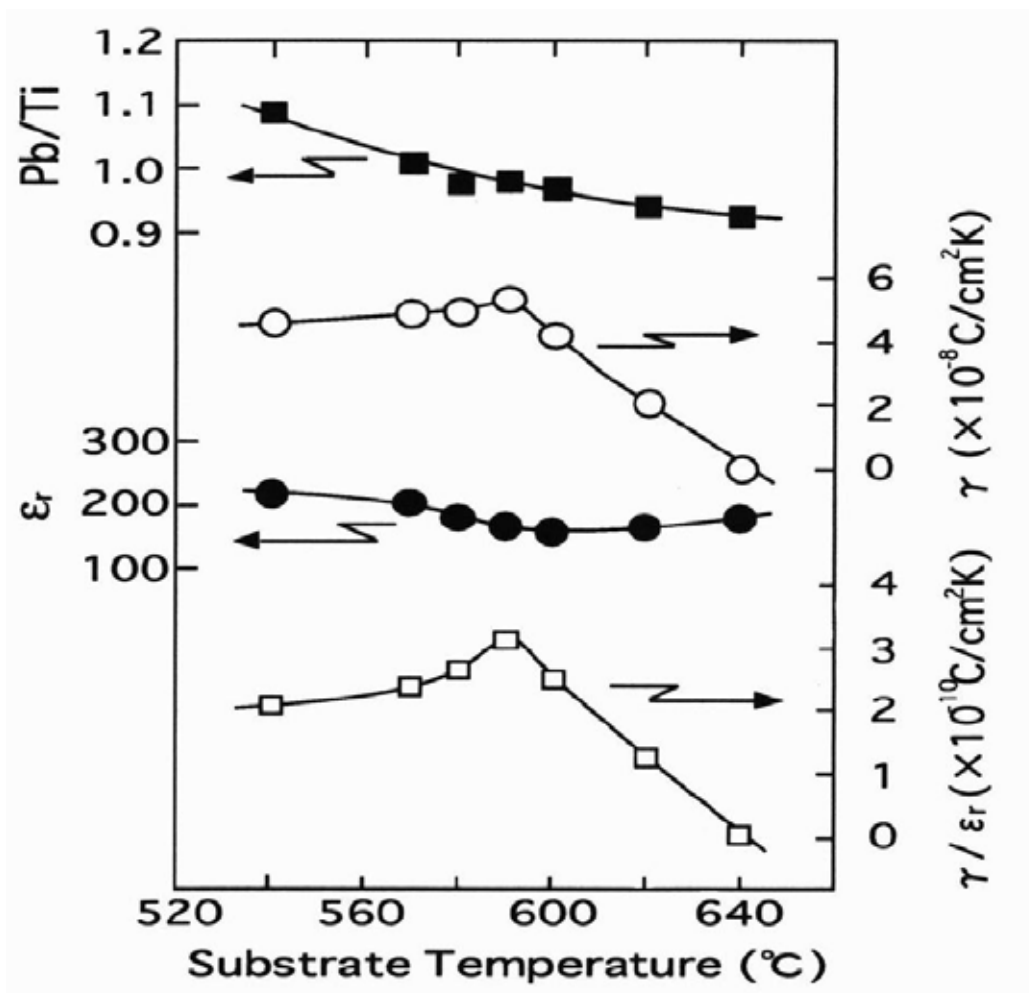


図5 - 5 PLT 薄膜の電気および焦電特性

作製した PLT 薄膜の焦電特性と基板加熱温度: T_s の関係を評価した。図5 - 5に Pb/Ti 比、 ϵ_r 、そして $\tan \delta / \epsilon_r$ と、 T_s の関係をプロットした。膜組成は、ICP および EPMA により分析を行った。 Pb/Ti 比は T_s とともに減少し、基板加熱温度が 590 で化学量論組成となった。 $\tan \delta / \epsilon_r$ と電圧感度に比例する $\tan \delta / \epsilon_r$ は、基板加熱温度が 590 で極大となった。さらに、 $T_s=640$ で、高い結晶性にもかかわらず、 $\tan \delta / \epsilon_r$ はほぼ0となった。この結果から、 $T_s=640$ では、「自然分極」の状態が破壊されたと推定される。 $x=0.1$ 、 $T_s=590$ における PLT 薄膜の焦電および誘電特性を表5 - 2に示す。本 PLT 薄膜の F_v および F_m は、焼結体と比較して 2.5 倍高い値が得られた。

表5 - 2 PLT 薄膜の焦電特性

焦電材料	r	(C/cm^2K)	$\tan(\%)$	$F_v(Ccm/J)$	$F_m(Ccm/J)$
PLT: $x=0.1$ Film	200	5.0×10^{-8}	0.7	0.78×10^{-10}	1.3×10^{-8}
$PbTiO_3$ bulk	190	1.8×10^{-8}	0.7	0.30×10^{-10}	0.49×10^{-8}

5 - 2 - 2 センサ構造と素子化プロセス

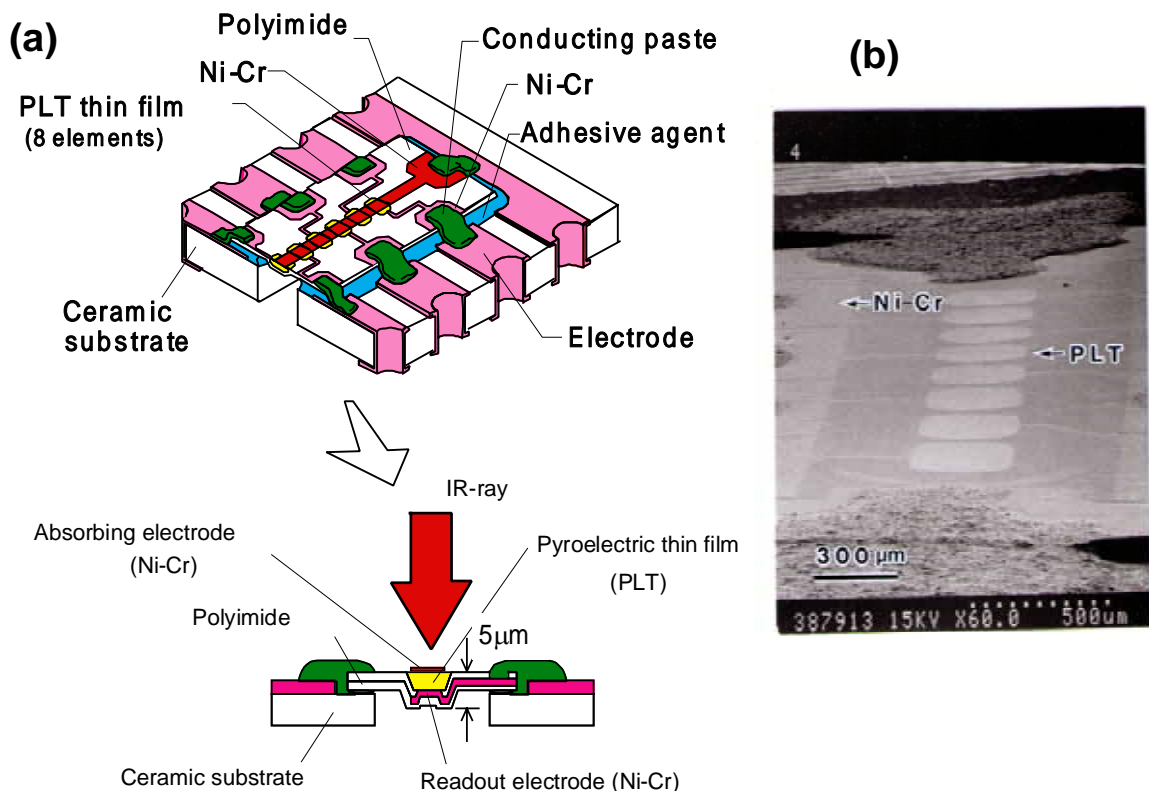


図5 - 6 焦電薄膜型リニアアレイセンサ

(a) リニアアレイセンサ検出部・断面図 (b) PLT 薄膜素子部・SEM 写真

前節で述べた高い F_v および F_m を持つ PLT 薄膜を用いたリニアアレイセンサの素子部を試作した。素子構造としては、図5 - 6(a)に示すようにポリイミド樹脂膜のみで保持された独特の構造を採用した。PLT 素子部分の SEM 像を図5 - 6(b)に示す。熱容量と熱伝導性を小さくした素子構造により、センサの高感度・高速応答性を実現した。

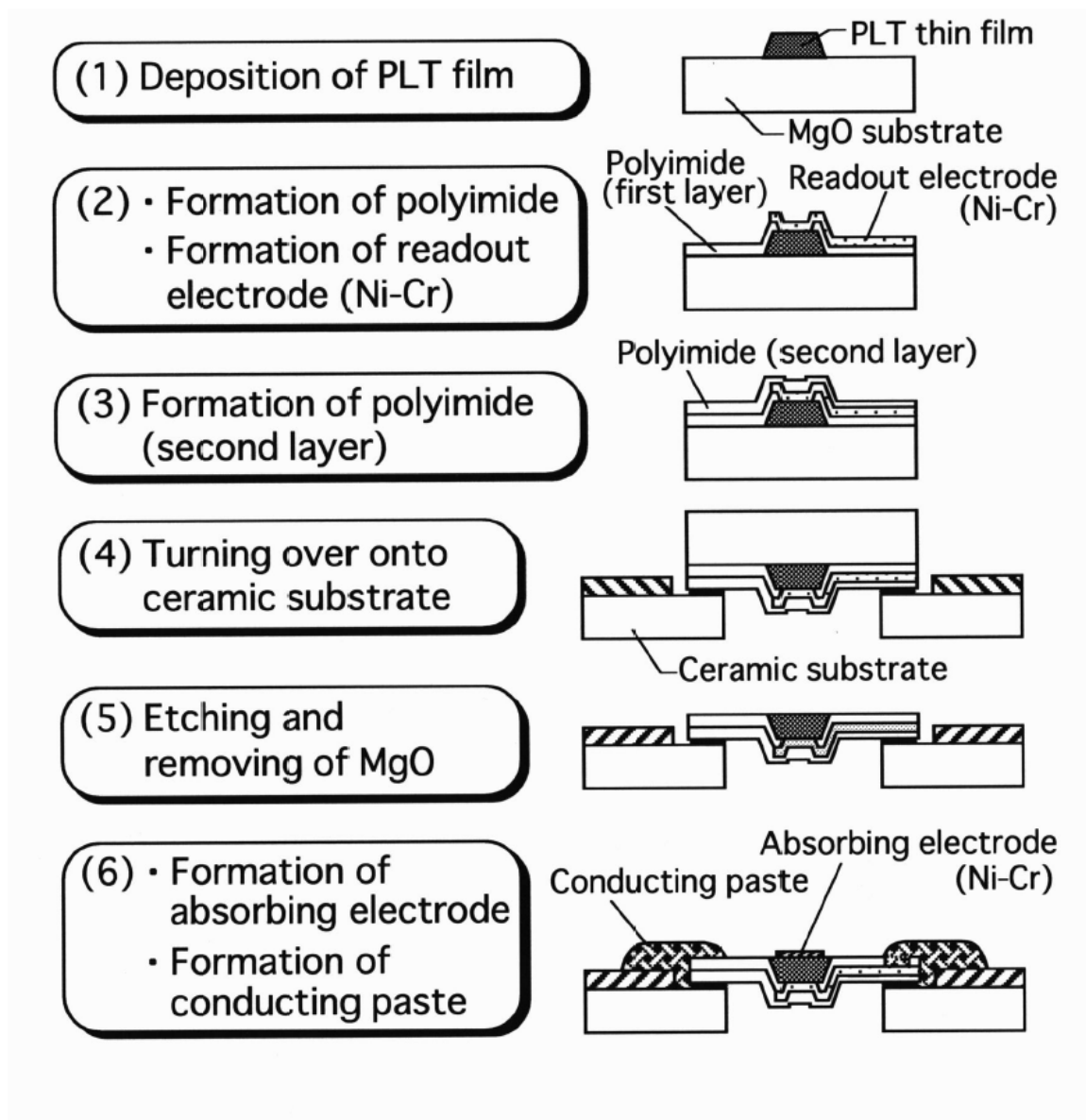


図5 - 7 焦電薄膜型リニアセンサ・素子化プロセス

図5 - 7にリニアアレイセンサ素子の素子化プロセスを示す。メタルマスクによりパターン化した膜厚 $2.5\ \mu\text{m}$ の PLT 薄膜を(100)MgO 単結晶基板上に作製する(図5 - 7 - (1))。次に、コンタクトホールを備えた第 1 ポリイミド層を形成し、PLT 膜上に Ni-Cr 下部電極を rf-スパッタ法で形成する(図5 - 7 - (2))。続いて、第2ポリイミド層を形成後(図5 - 7 - (3))、MgO 基板のポリイミド層が形成された側を、中空のアルミナ製センサ基板に接着する(図5 - 7 - (4))。そして、MgO 基板を熱リン酸水溶液により、完全にエッチング除去した(図5 - 7 - (5))。リン酸水溶液の濃度が 40vol% 以上の場合、MgO 単結晶基板には多数のヒロックが発生するとともに、異方性エッチングが支配的となり、MgO 基板の(111)面が現れる傾向が見られた。従って、この濃度範囲では、MgO 基板を均一に除去することは困難である。しかし、エッチャントの粘度が高いために、サイドエッチングによるダメージは低減された。次に、赤外線吸収電極として膜厚 15nm の Ni-Cr 電極膜を真空蒸着法で形成した(図5 - 7 - (6))。

最後に、このセンサ基板を、インピーダンス変換回路素子である J-FET や高抵抗とともに回路基板に実装し、窓部に赤外線フィルタを設けたパッケージに封止して完成する。センサ素子の断面図を図5 - 8に示す。

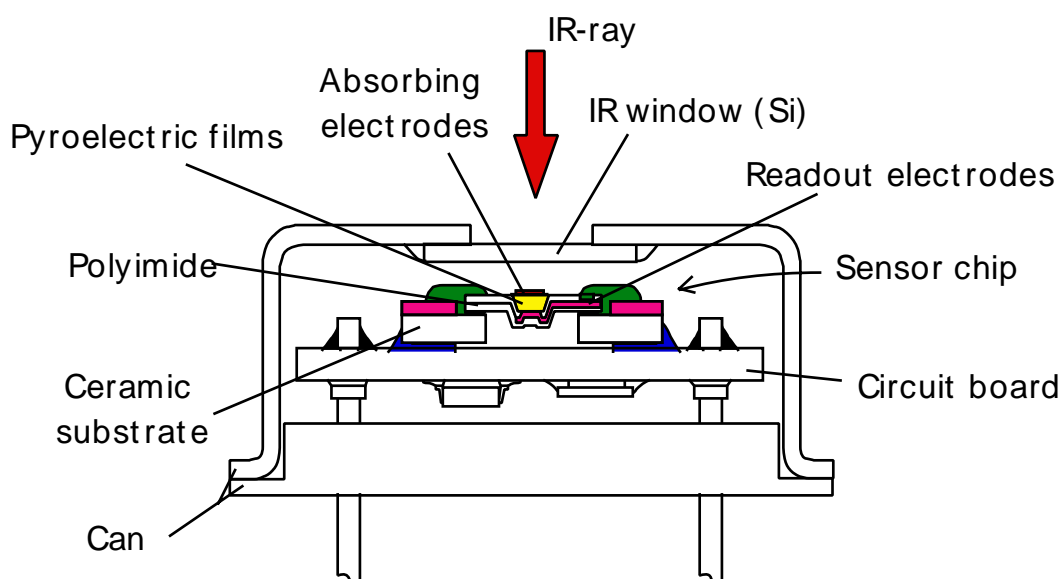


図5 - 8 焦電薄膜型赤外線センサ断面図

この素子化プロセスにおいては、MgO 基板のエッチング除去時に発生する、Ni-Cr 下部電極の切断や、PLT 薄膜を保持するポリイミド膜の亀裂などが課題であった。これは、PLT 薄膜($\alpha = 32 \times 10^{-6}/\text{K}$)と、MgO 単結晶基板($\alpha = 13.5 \times 10^{-6}/\text{K}$)の熱膨張係数の差による熱応力(引っ張り応力)が成膜後の冷却過程で発生し、さらに MgO 基板エッチング除去後に熱応力が緩和される。その結果、PLT 薄膜は収縮し、ポリイミド膜と

Ni-Cr 下部電極膜は強く引っ張られる。そこで、Ni-Cr 下部電極膜を2層のポリイミド層で挟む構成にするとともに、引張り弾性率が小さく、破断伸びが大きいポリイミド樹脂と接着剤を採用することにより Ni-Cr 電極の切断やポリイミド層の亀裂を解決した。

5 - 2 - 3 焦電薄膜型赤外線センサの特性

作製したセンサの特性を黒体炉(500K)からの放射を断続的に照射して測定した。赤外線吸収電極の表面には、センサの窓を通して、強度 $511(\mu\text{W}/\text{cm}^2)$ の赤外線を照射した。吸収電極の面積は $100 \times 210(\mu\text{m}^2)$ である。出力電圧は、J-FET によりインピーダンス変換したのち、ゲイン 69dB の増幅器を通してスペクトラムアナライザとロックインアンプにより測定を行った。負荷抵抗は $10^{11}(\Omega)$ である。吸収電極は接地し、読み出し電極は FET のゲート側へ接続した。赤外線のステップ入力に対する出力応答性を測定することにより、熱時定数を求めた。赤外線のステップ入力は、焦点面シャッターを用いて行った。

図5 - 9に赤外線センサ雑音: V_n と出力電圧: V_s の周波数依存性を示す。出力電圧: V_s は、周波数: f が 10Hz よりも大きい場合には、 $1/f$ に比例する。センサ雑音: V_n は、 $f > 20\text{Hz}$ において $f^{-1/2}$ に比例する。 V_n の2乗は、温度雑音の平方根と $\tan \delta$ 雑音と入力抵抗雑音の和であらわされる。膜厚 $2\mu\text{m}$ における V_n とこれらの雑音を計算した。周波数が $10 \sim 25\text{Hz}$ の領域では温度雑音と $\tan \delta$ 雑音が支配的でありほとんど同じ値であった。周波数が 25Hz よりも高い領域では、 $\tan \delta$ 雑音が支配的であり、 V_n は $f^{-1/2}$ に比例する。従って、膜厚 $2.5\mu\text{m}$ の PLT 薄膜で構成されたりニアアレイセンサでは、入力抵抗雑音が低周波数領域においては支配的であり、 $\tan \delta$ 雑音は $f > 20\text{Hz}$ において支配的となる。図5 - 10に比検出能: D^* の周波数依存性を示す。比検出能: D^* は(5)式であらわされる。

$$D^* = \frac{\sqrt{ARv}}{V_n} = \frac{V_s}{\sqrt{AV_nI}} \quad (5)$$

ここで A, R_v, I はそれぞれ、吸収電極面積、電圧感度、赤外線照射強度をあらわしている。(5)式より、比検出能 D^* は、 V_s/V_n に比例する。従って、 $f > 20\text{Hz}$ においては、 D^* は $f^{-1/2}$ に比例する。一方、 $f < 10\text{Hz}$ では、 V_s が飽和するために、 D^* は減少する。本リニアアレイセンサの 500K 、 $f = 30\text{Hz}$ における $D^*(500, 30, 1)$ は、 $3.5 \times 10^8 (\text{cmHz}^{1/2}/\text{W})$ であり、この値は PbTiO_3 焼結体を用いたセンサの4 ~ 8倍高い値を示した(図5 - 10)。

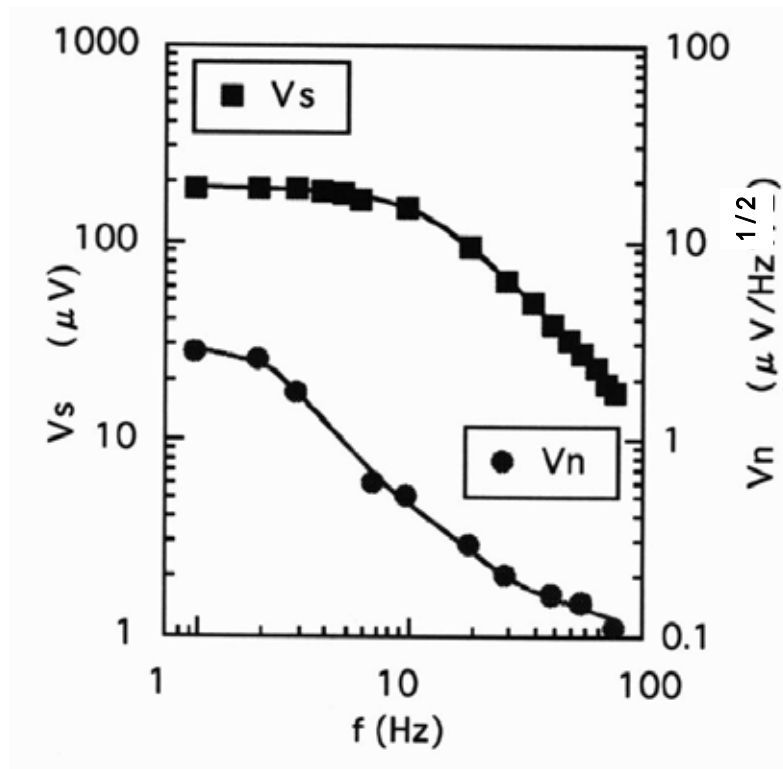


図5 - 9 焦電薄膜型赤外線センサ V_n, V_s の周波数依存性

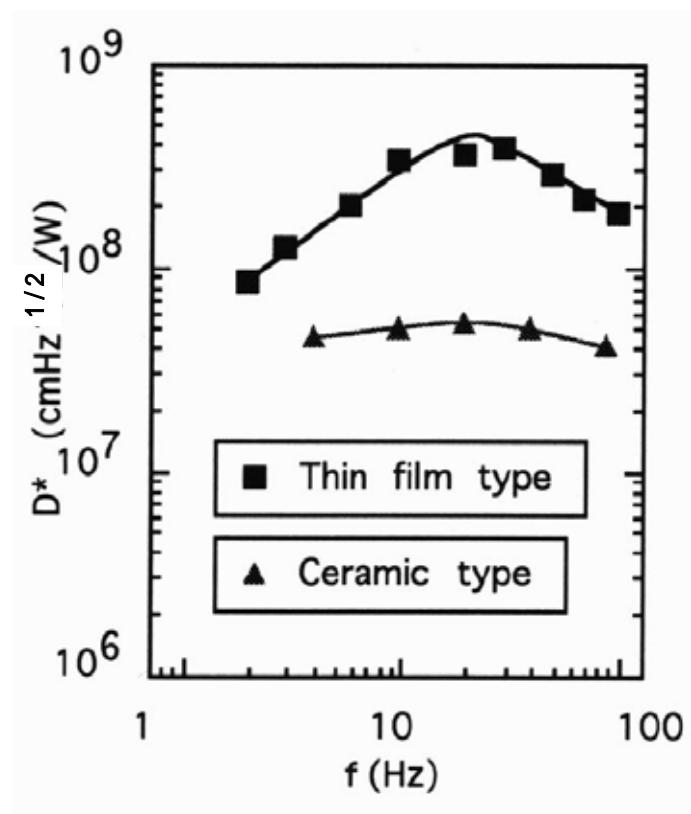


図5 - 10 焦電薄膜型赤外線センサ D^* の周波数依存性

図5 - 11に、赤外線ステップ入力に対する出力応答性を示す。熱時定数 τ は 16(ms)と推定される。本測定では、電気時定数 $\tau_e (=RC)$ τ の関係が成り立つため、立ち上がり時間は τ に依存する。 τ は、 $PbTiO_3$ 焼結体のセラミックセンサの熱時定数 $160ms^5$ と比較して1桁小さい値である。

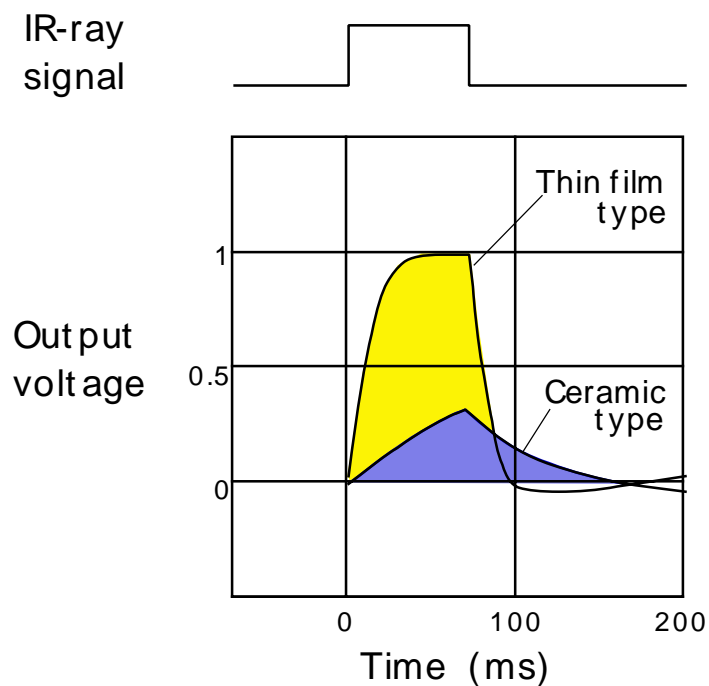


図5 - 11 ステップ入力時の出力特性

5 - 2 - 4 焦電薄膜型熱画像センサ

前節で述べた焦電薄膜型赤外線リニアアレイセンサを用いて熱画像センサシステムを作製し、人体などの熱物体検知および温度測定を行うとともに、エアコンの快適空間制御への応用を実現した。

開発した焦電型赤外線画像センサシステムは、図5 - 12に示すように、焦電薄膜型リニアアレイセンサ、赤外線光学系、走査機構および制御・信号処理系より構成されている。図5 - 13に焦電型赤外線画像センサモジュールの構成を示す。⁶⁾

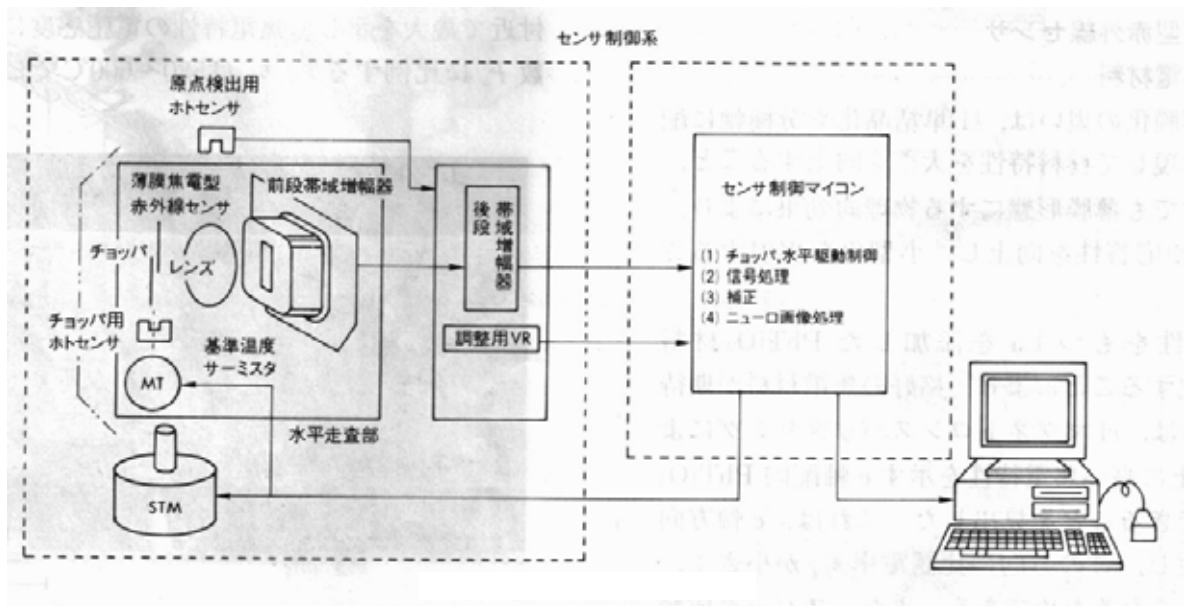


図5 - 12 焦電薄膜型赤外線熱画像センサシステム図

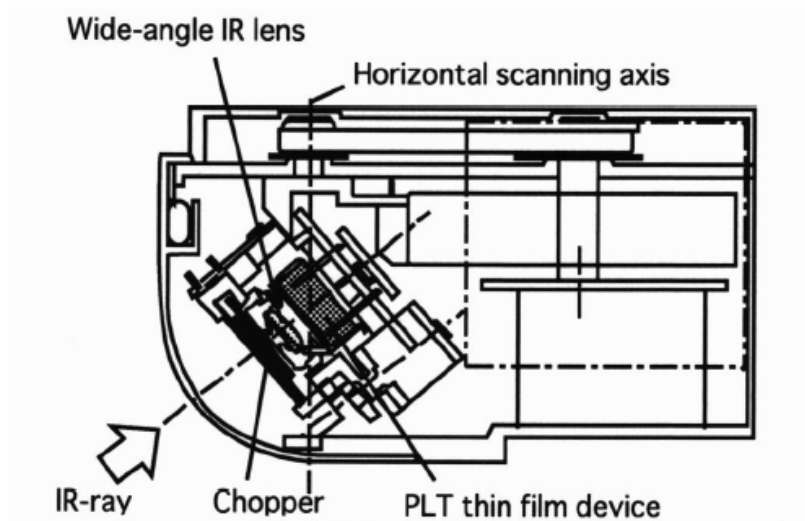


図5 - 13 焦電薄膜型赤外線画像センサモジュール構成

センサ部は、ランタンを添加したチタン酸鉛($\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$:PLT)焦電薄膜を用いた 8 エLEMENT のリニアアレイ素子を赤外線光学系とともに機械的に走査して、2次元の熱画像信号(垂直 8 × 水平 64)画素を検出し、信号処理をニューロ処理などにより、熱画像の高精度化を図っている。

本センサシステムは、エアコンの快適空間制御に使用される。このため、光学系は、システムが設置される室内の高所から赤外線画像情報を検出できるように、広視野(垂直 70 度、水平 150 度)で計測距離範囲(0.5 ~ 7 m)を固定焦点となるように設計されている。また、リニアアレイセンサは、垂線に対して 40 度の角度で配置されている。さらに、対象物の大きさの計測距離依存性を解消するために、図 5 - 14 に示すように、対象物までの距離が遠くなるにしたがって、小さいセンサエレメントに対象物が結像されるように設計されている。

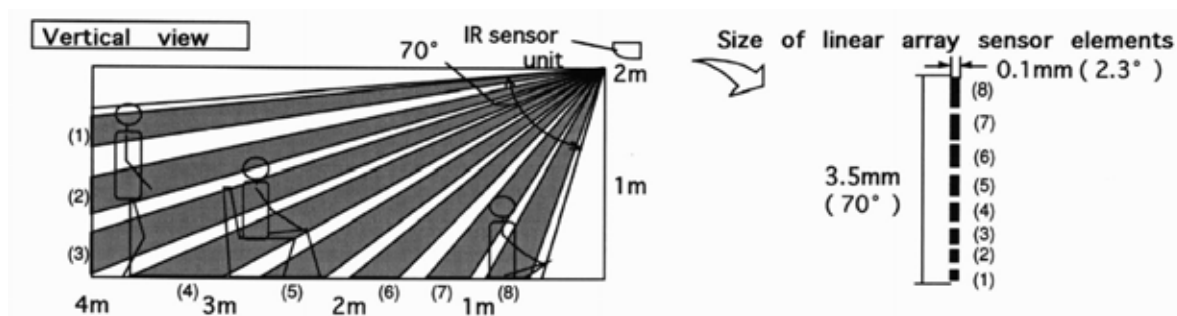


図 5 - 14 リニアアレイ型赤外線センサのエレメントと垂直視野角

本センサシステム用赤外線レンズでは、人体などの常温物体から放射される赤外線、 $10\mu\text{m}$ 帯における透過性が重要になる。透過性、耐環境性、加工性、コストなどの点から Si を赤外線光学系用のレンズとして選択した。しかし、Si は屈折率が 3.42 と大きいために、レンズ両面の反射によって、透過率は 55% 程度に低減してしまう。このため、センサシステムの感度向上のためには、レンズの反射防止膜が不可欠である。 $10\mu\text{m}$ 近傍の透過性、作りやすさ、安定性、毒性などを考慮して ZnS を選択した。

垂直方向に 8 画素並んだリニアアレイ素子と赤外線光学系を、水平方向に機械的に走査して、垂直 8 画素 × 水平 64 画素の温度情報を検出した。走査機構により、全垂直視野角 70 度の範囲を 8 画素の信号が平行に、水平方向 150 度に相当する 64 画素の赤外線信号が 2 秒間ごとに抽出される。

焦電型赤外線センサによる温度計測では、原理的に赤外線を断続することが必要である。本システムでは、シャッター方式のチョッパを赤外線レンズ前方に設け、1 回の水平方向あたりに 64 回のチョッパの開閉を行った。チョッパは 32Hz の周波数で高速駆動したが、開閉デューティが 50:50 になるように制御して、焦電素子出力の安定を図った。

開発した焦電型赤外線画像センサシステムの特性を表 5 - 3 にまとめる。仕様は、エ

エアコンの快適制御の観点より決定した。水平 150 度 × 垂直 70 度の広視野角において、10～40 の温度計測範囲を持ち、温度分解能は 1 、人体位置検出は 50cm を実現した。

表5 - 3 焦電薄膜型赤外線画像センサの特性

形式	8 画素リニアアレイ水平走査方式
計測温度範囲	10～40 (周辺温度 25)
温度分解能	1
視野角	(垂直)70° × (水平)150°
計測画素	(垂直)8 × (水平)64
計測距離	0.5～7m
計測時間	2秒 / 1 画面
人体位置検出制度	50cm
外形寸法	(幅)50 × (高さ)50 × (奥行き) 80mm
重量	約 130g

5 - 2 - 5 エアコンへの応用

本焦電型赤外線画像センサを搭載したエアコンの快適制御方法は、検出部、赤外線画像処理部、エアコン制御部の3つの部分で構成されている。検出部では、焦電型赤外線画像センサにより熱分布(8×64 画素)を赤外線画像データとして検出するとともに、エアコン本体から、吸い込み温度、吹き出し温度、外気温、湿度、風量などを検出する。赤外線画像処理部では、ニューロ画像処理⁶⁾により、人の位置・動き、人数などの人体情報と、エアコンの設置位置、床や壁の位置・温度などの室内情報を算出する。

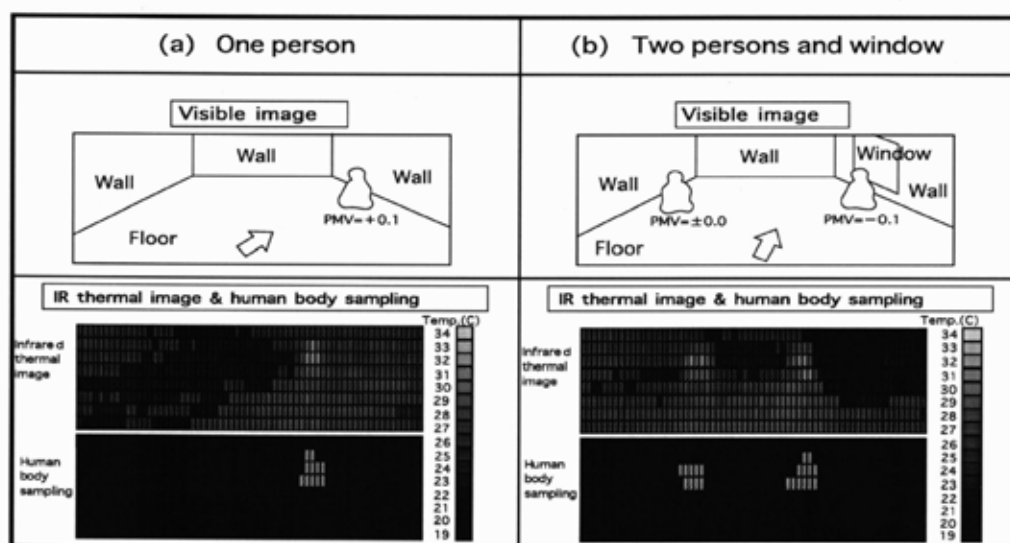


図5 - 15 赤外線熱画像イメージ

以上の本体情報、人体情報および室内情報をもとに、エアコン制御部では、快適度の算出や生活シーンを推測し、エアコン圧縮機の周波数や、風量、風向、吹き出し形状を自動的に制御して、快適空間を実現している。

図5 - 15は、暖房安定時の室内の赤外線画像と人体抽出画像を示している。室内に一人いる場合、エアコンは直ちに人体を認識し壁と床面の温度を測定する(図5 - 15(a))。そして、吹き出し形状を決定し、人体の方向へ風向を決定する。図5 - 15(b)のように、一人は壁際に、もう一人が窓際にいる場合、エアコンは窓からの冷たい輻射熱を検出して温度と風量を制御する。吹き出し形状を広くして、暖気の大部分を、窓からの冷気を感じている人に向けて吹き出す。これにより、エアコンにより部屋に居るすべての人に対して快適な空調制御を可能としている。また、このエアコンでは、突然の人数の増減や部屋に居る人が寝ている状態か座っている状態か判断が可能である。

5 - 3 PZT薄膜の圧電マイクロ素子への応用

圧電薄膜材料は、機械エネルギーを電気エネルギーに変換する圧電正効果を利用した力学量センサや、電気エネルギーを機械エネルギーに変換する圧電逆効果を利用したアクチュエータに応用されている。

加速度や角速度などの力学量を扱う圧電センサでは、姿勢制御やカーナビゲーションシステムなどのカーエレクトロニクス用途や、ハードディスクドライブのヘッド保護やデジタルカメラなどの手ブレ防止用などの民生製品分野で強い要望がある。

アクチュエータ応用例としては、インクジェットヘッド用のアクチュエータに強い要望が寄せられている。インクジェットプロセスはプリンターのみならず、近年ではフォトリソグラフィプロセスが不要で原料消費量も少ない低コストなパターン技術として、ディスプレイなどの電子デバイス作製プロセスとして注目されている。

5 - 3 - 1 角速度センサへの応用

角速度センサは回転体の角速度を検出するセンサであり、角速度を検出することにより姿勢制御、位置制御を可能とすることから、AV,FA 分野や自動車でのニーズが高まっている。

角速度センサとしては、振動ビーム型、振動片型、音叉振動型など様々な種類のセンサが開発されている。特に、音叉振動型は小型軽量化が可能である。音叉型角速度センサは、圧電素子からなる駆動素子と検知素子とを直交接合した振動ユニットを連結して音叉構造とし、この連結ブロック部を一点で支持した構成である。

音叉型センサの動作原理を図5 - 16に示す。駆動素子部にのみ電圧を印加して振動させると、連結ブロックを介して検知素子が振動し音叉構造全体を共振させる。この振動には振動帰還制御方式を採用し、検知素子の振動振幅・位相をモニタして印加電圧を制御し駆動振動周波数を安定にしている。センサが安定な振動状態にあるとき、図5 - 16のセンサ軸方向に角速度が発生すると、検知素子の振動方向と直角方向

にコリオリの力 F_c が生じる。

$$F_c = 2m \times v \times \omega \quad (6)$$

(ω : 回転の角速度、 m : 質点の質量、 v : 質点の速度)

コリオリの力によってたわみを生じた駆動素子側と検知素子側の各々の検知素子からたわみに応じた電圧が出力される。この電圧を計測することで角速度を検出する。

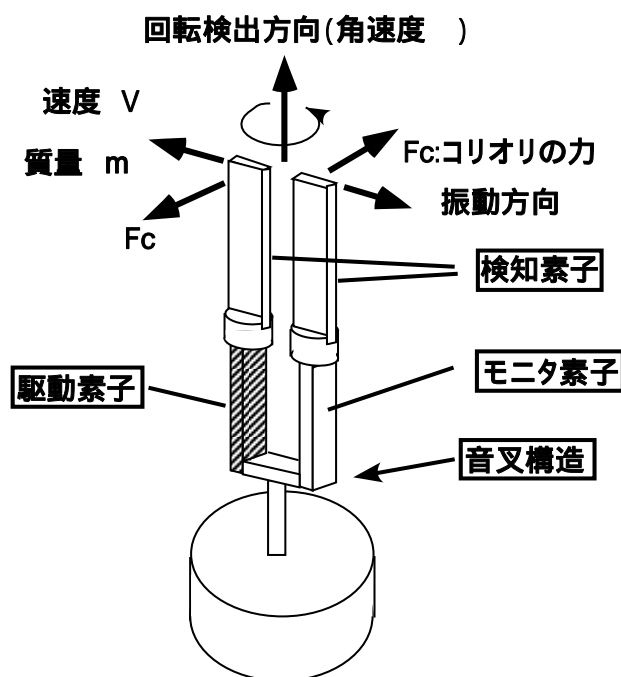


図5 - 16 音叉型角速度センサの原理

この音叉型角速度センサでは、音叉構造の加工精度が悪いと、不要信号が大きくなる。従って、半導体微細加工技術であるドライエッチング技術を用いて、Si ウエハを加工することにより、高精度に加工された小型の音叉構造を、低コストで大量に作製できる。従って、第3章で開発した、Si 基板上への高圧電特性を持つ c 軸配向 PZT 薄膜技術を応用展開することにより、小型・高性能な角速度センサを実現できると考えた。本節では、Si 基板上に形成した c 軸配向 PZT 薄膜を、カーナビゲーション用の振動音叉型角速度センサに応用した開発について説明する。

図5 - 17に開発した角速度センサの構造模式図を、図5 - 18に作製プロセスを示す。最初に(100)Si 基板上に Pt/Ti(下部電極)、(001)配向 PZT 薄膜、上部電極を形成後、ドライエッチングによりこれらの膜をパターンニングする。続いて、ボッシュ法による Si ディープドライエッチングにより、Si 基板を高いアスペクト比の音叉形状に加工した。最後に、Si 音叉と制御用 IC をセラミックパッケージと振動防止ケースに封止した。

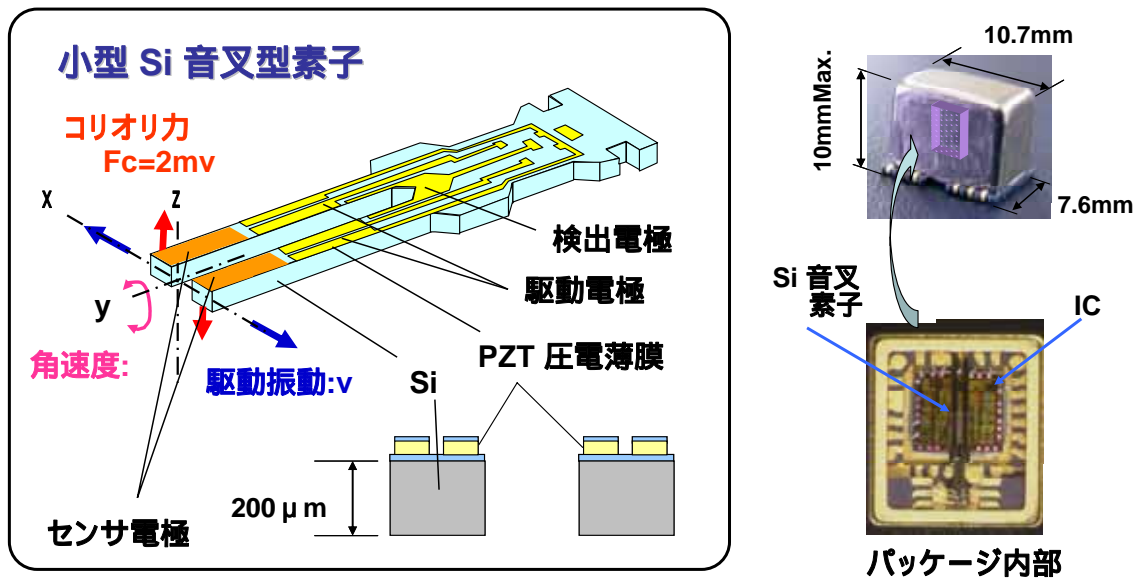


図5 - 17 振動音叉型角速度センサの構造

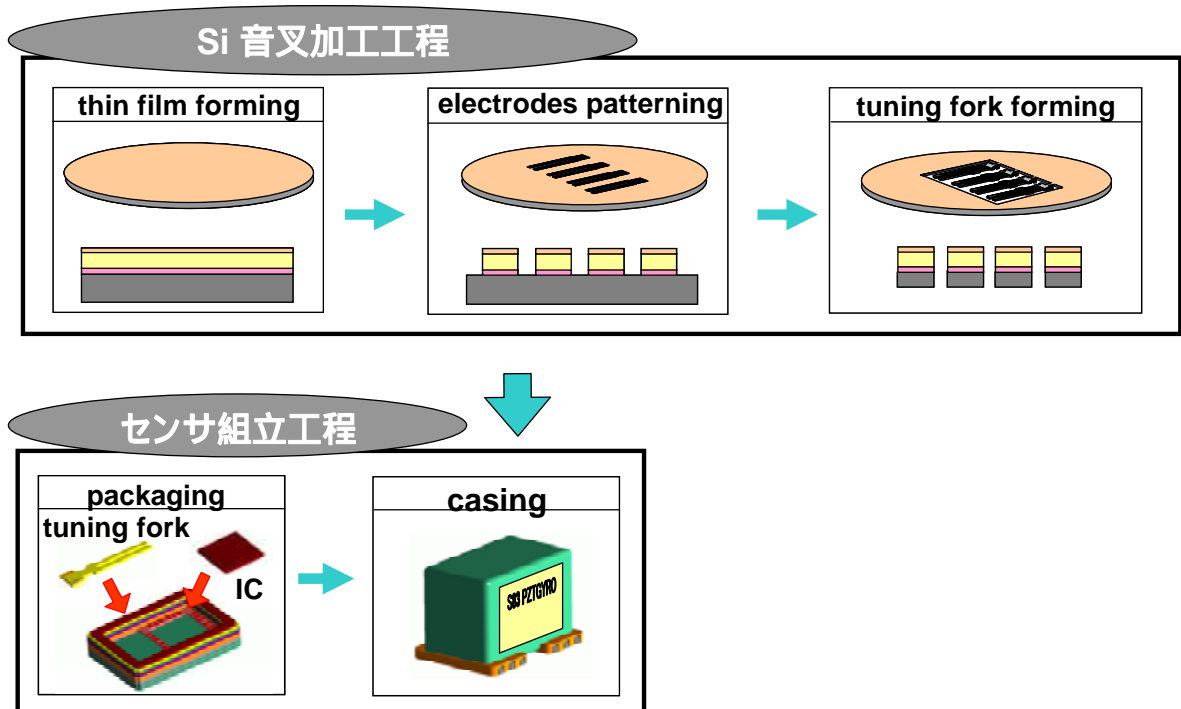


図5 - 18 角速度センサの作製プロセス

電極には、音叉のアームを図5 - 17のx軸方向に速度vで互いに逆位相で振動させる駆動電極と、y軸方向に発生するコリオリ力による音叉アームのたわみで発生する電気信号を検出する電極とが、PZT 薄膜上に同一平面状に形成されている。

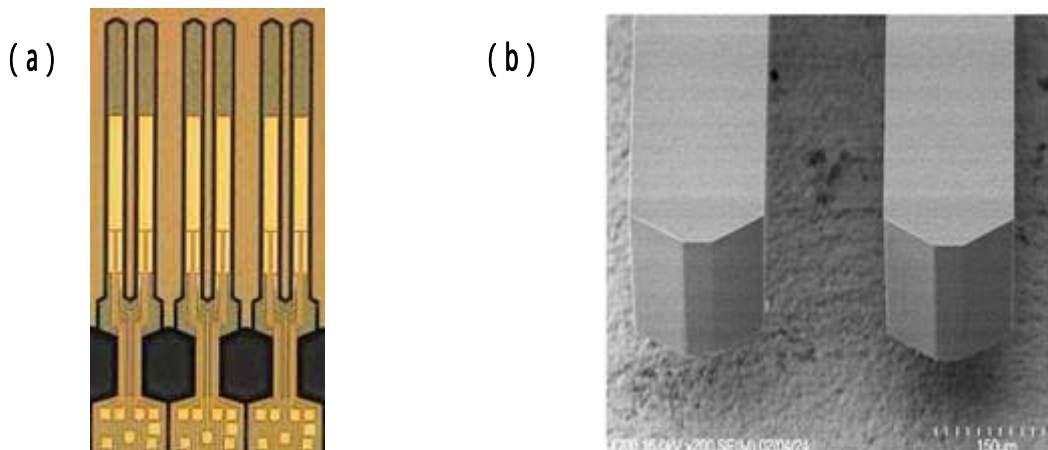


図5 - 19 (a) Si 音叉に加工した音叉型振動ジャイロ素子群 (b) Si 音叉アームの先端部

ディープドライエッチングにより Si 音叉に加工した音叉型振動ジャイロ素子群の写真を図5 - 19 (a) に示す。また、Si の音叉アームの先端部を図5 - 19 (b) に示す。この音叉アームは厚さ 200 μm をほぼ垂直に加工しており、音叉不要信号を非常に小さく抑えることを可能とした。

振動型角速度センサでは、角速度が振動型音叉に加わると、振動方向と直角の方向に働くコリオリ力を検知する。振動型角速度センサにおいて圧電 PZT 薄膜は、音叉を振動させるとともにコリオリ力を検出する2つの機能を果たしている。

開発した角速度センサの特性を表5 - 4 に示す。

表5 - 4 振動型角速度センサ特性

動作温度範囲	-40 ~ 85
動作電圧範囲	5 ± 0.25V
Null 電圧	2.5 ± 0.4
感度	25 mV (°/S)
周波数応答性 (7 kHz)	> -7 dB
出力電圧範囲	0.3 ~ 4.7V
出力ノイズ	< 10 mV _{p-p}

高い d_{31} 定数、 k_{31} 定数と優れたリニアリティの変位特性を有する(001)配向 PZT 薄膜と、Si のドライエッチング工法により高精度に形成した音叉により、カーナビゲーションに要求される 25mV/(deg.s⁻¹) の感度を実現した。

5 - 3 - 2 薄膜ピエゾインクジェットラインヘッドへの応用

近年、インクジェット技術を産業用途に応用する試みが多く報告されている。例えば、電子デバイスやディスプレイデバイスにおけるファインパターン形成に有用で低コストの製造プロセスとして注目されている。^{7,8)}

その理由は、フォトリソグラフィー工程やエッチング工程が不要であることおよび、原材料のロスが少なく環境問題にも対応できる点が考えられる。さらに、さまざまな溶媒のインクに対応可能であり、かつ高粘度インクにも対応可能な点から、圧電方式のインクジェットヘッドの重要性が高まっている。

一方従来からの商業印刷の分野においては、フルカラーのオンデマンド印刷への期待が高まっている。オンデマンド印刷機とは、一枚一枚異なるデータを要求に応じて高速出力する装置であり、DPS(Data Print Service)事業においてクレジット会社の請求書・通信教育用教材などの印刷が行われている。オンデマンド印刷機用のインクジェットヘッドには、フルカラー、高画質、高速印字、高信頼性に加えて低ランニングコストが重要な開発課題となる。

我々は、初めて薄膜ピエゾインクジェットラインヘッドを搭載したオンデマンド用印刷機を開発した。図5 - 20にオンデマンド印刷機を示す。⁹⁾本章では、薄膜ピエゾインクジェットラインヘッドの構造、特性について述べる。



図5 - 20 ラインヘッドを搭載したオンデマンド印刷機

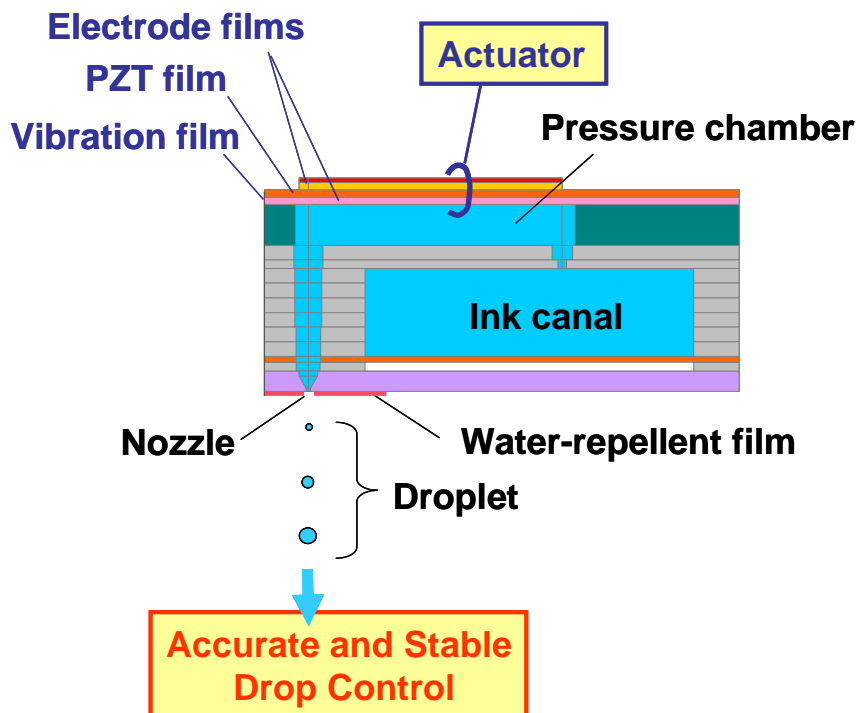


図5 - 21 1ノズル・1圧力室に対応したインクジェットプリンターヘッドの断面模式図

図5 - 21に1ノズル・1圧力室に対応したインクジェットプリンターヘッドの断面模式図を示す。^{10,11)} ヘッドは、<001>配向したPZT薄膜と振動板より構成されたアクチュエータ、圧力室、共通液室、撥水膜¹²⁾を備えたノズル板から構成され、400ノズル、400圧力室をもつアクチュエータアレイである。ヘッドの総厚は約600 μm である。図5 - 22に、400ノズルのアクチュエータアレイを上部電極(Pt電極側)から見た写真を示す。100ノズルが4列に配置されている。インクは、共通液室か共通孔を通して個別の圧力室からノズルまで充填される。圧力室上部に厚さ3 μm のPZT薄膜で構成されたアクチュエータを配置し、PZT薄膜の厚み方向に電圧を印加することでPZT薄膜が水平方向に伸縮し、振動板の効果によりアクチュエータ部が湾曲を繰り返して振動し、圧力室内のインクに圧力を加え、インクがノズルより吐出される。

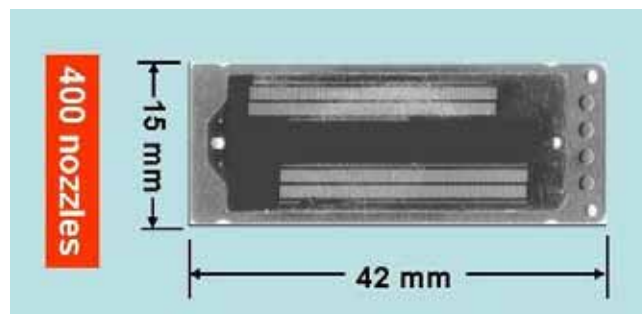


図5 - 22 400ノズルのアクチュエータアレイ

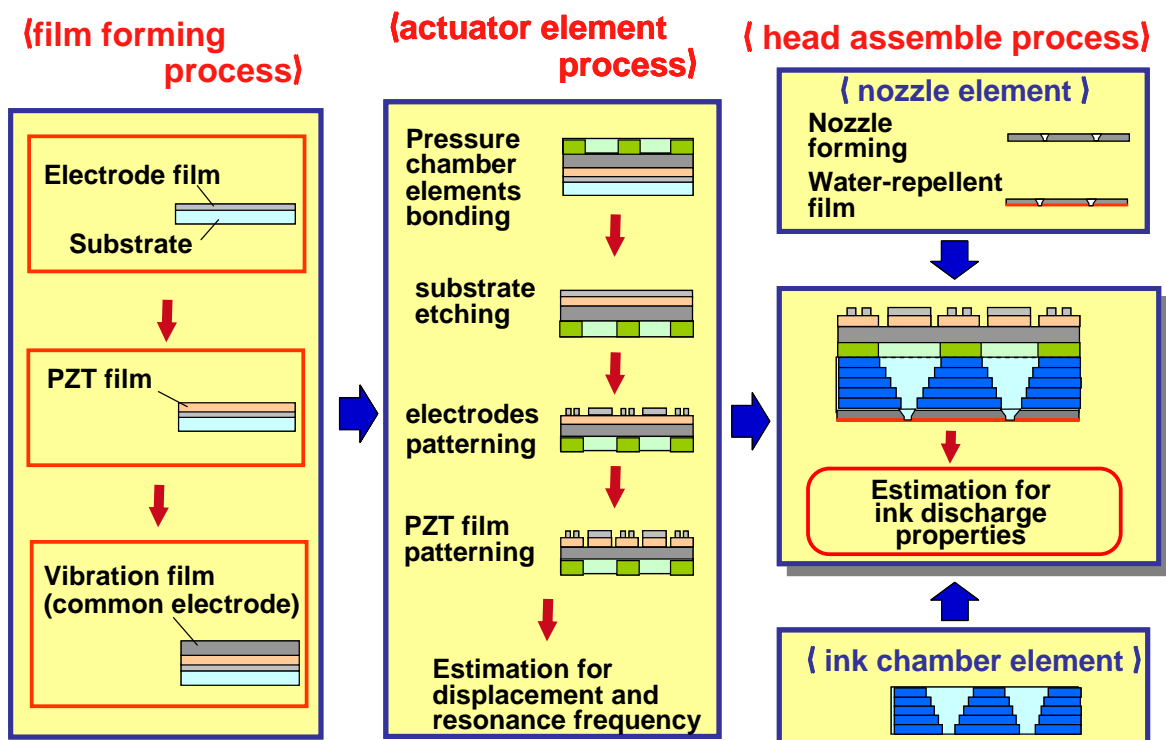


図5 - 23 インクジェットヘッドの作製プロセス

正確で安定したインク吐出を実現するために、アクチュエータ部はスパッタリングによる成膜とドライエッチングによる加工を用いた薄膜プロセスにより作製した。MgO 基板上に作製した<001>配向PZT薄膜を用いたインクジェットヘッドの作製プロセスを図5 - 23に示す。

最初に、MgO基板上に下部電極膜、圧電PZT薄膜、上部電極膜、振動板膜を順次形成する。次に、圧力室をMgO基板の振動板側と接着後、MgO基板をウエットエッチングにより除去する。その後、電極膜およびPZT薄膜をドライエッチングおよびウエットエッチングにより加工する。最後にアクチュエータ部を備えた圧力室を、ノズル板を備えた共通液室に接着する。各構成部材は、耐インク性のある材料が使用されている。

ノズル孔は、インク吐出効率を最大限に引き出すため、流体抵抗の少ない傾斜形状にレーザーを用いて加工されている。ノズル配列を600dpi(=42.3 μm)の狭ピッチで配置するためには、精度を実現する加工手段が限られることや、製造コストが上がるため、図5 - 24に示すように比較的低密度のノズル列を斜めに配置することで印字時の解像度600dpiを実現している。

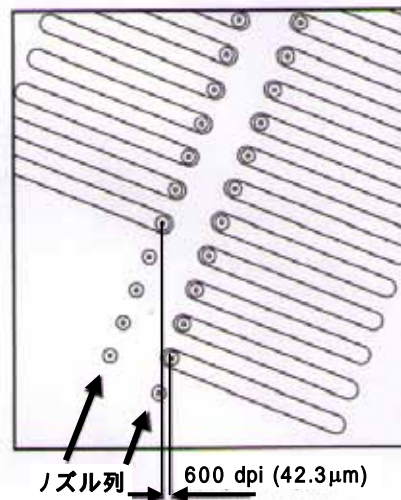


図5 - 24 ノズル配列図

産業用オンデマンド印刷機は、家庭用インクジェットプリンターと比較して非常に高速な印刷速度と印刷幅が要求される。このため、ラインヘッドは1列に30個の単体ヘッドを印刷方向に対して斜めに配置している。図5 - 25にラインヘッドの配置図を図5 - 26に単体ヘッド/ラインヘッド/オンデマンド印刷機の概観を示す。単体ヘッドごとにインク供給系・制御系を持っており、印字速度や吐出液適量はラインヘッドの連結数に依存せずに一定となっている。産業用途使用のため、ヘッドは寿命により交換する必要がある。従って、本ラインヘッドのようにヘッド1個から交換できる点は大きな利点である。

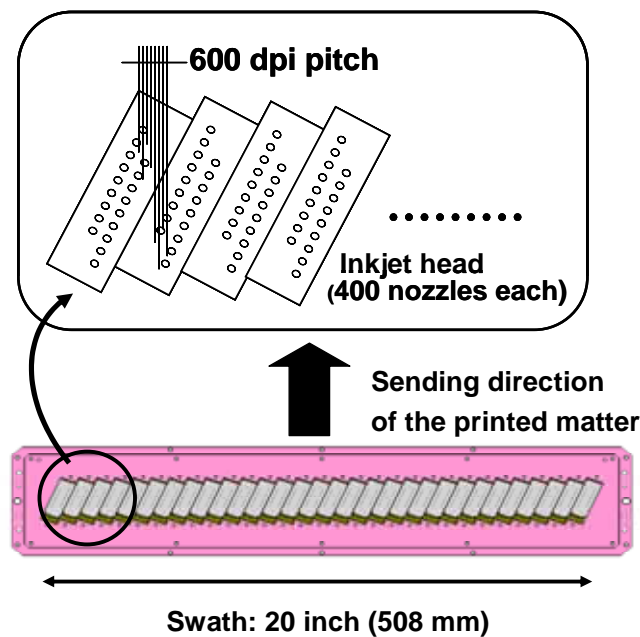


図5 - 25 ラインヘッドの配置図

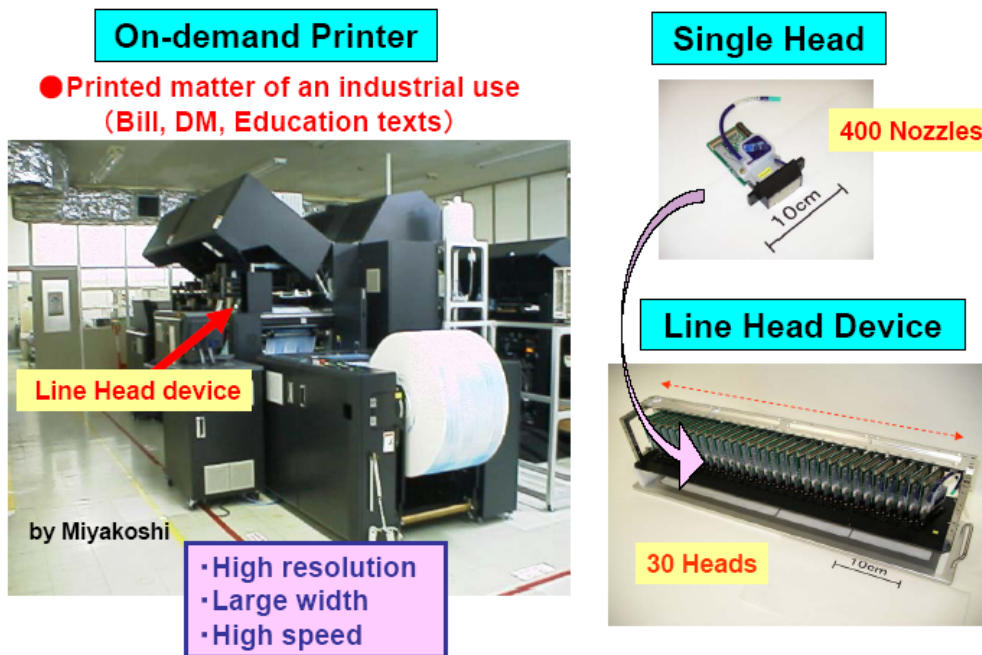


図5 - 26 単体ヘッド/ラインヘッド/オンデマンド印刷機の概観写真

オンデマンド印刷機では、印字を高速で行うために1回のパスで画像を形成している。市販のインクジェットプリンターではマルチパス技術により数回に分けて少しずつ画像を形成する。印刷を複数回に分けて、使用するヘッドやノズル数を変えることで隣り合うヘッドの距離やノズル列の距離のバラツキを分散させて画像の中で目立たなくしている。ラインヘッドでは、1回のパスで画像を形成するため、市販のインクジェットプリンターよりも高い着弾位置精度と吐出安定性が要求される。表5 - 5にラインヘッドの特性をまとめた。

表5 - 5 圧電薄膜型インクジェットラインヘッドの特性

ノズル数	12000(ノズル/ラインヘッド) [400ノズル×30ヘッド]
印刷解像度	600 (dpi)
印刷幅	500 (mm 幅)
印刷速度	60 (m/min)
吐出インク量	0.5 ~ 20 (pl)
インク滴吐出速度	8 ~ 10 (m/sec)
耐久性	> 100 億滴 (ノズル)

圧電薄膜を用いたアクチュエータは、高応答性であるが出力が小さい特徴がある。このため、小インク滴は超高速で、大インク滴は複数の小インク滴を空中で合体させる方法が用いられている。

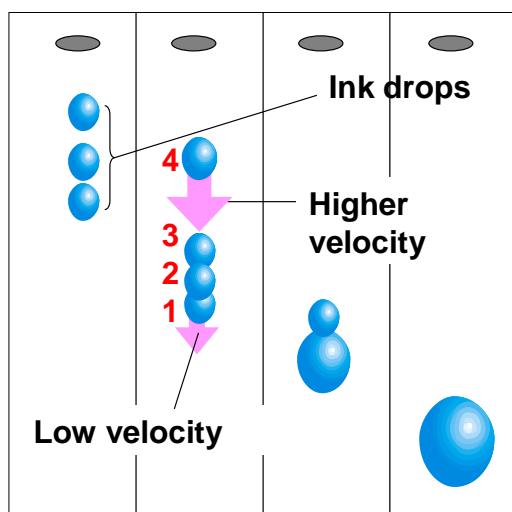


図5 - 27 インク滴の状態

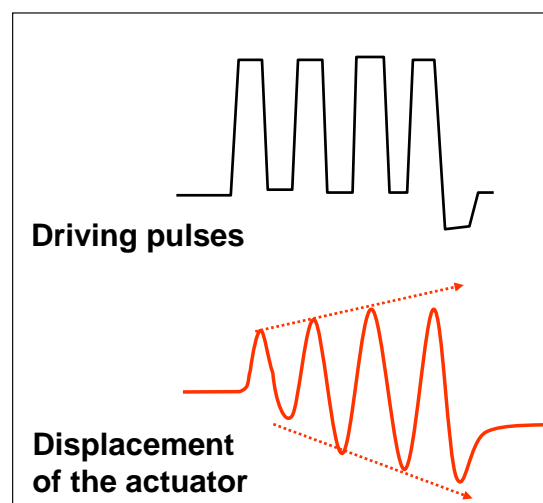


図5 - 28 吐出制御パルス

圧電型インクジェットヘッドでは、インク滴を吐出させる方法としてアクチュエータに印加する電圧と時間を制御している。開発したヘッドは、ヘッドの共振現象に同期させてアクチュエータを高速で制御して、小さなエネルギーで安定したインク滴吐出を実現した。アクチュエータを一旦吐出とは逆の方向に動かすことによりノズル面からインクを引き込み、高いエネルギーで超高速に駆動させることでエネルギー効率の高い吐出を行う。一回の吐出によるインク滴量は約 3 pl である。これは、印刷解像度の 1200dpi に相当する。

オンデマンド印刷機のインク滴量は 15 pl であり、印刷解像度 600dpi に相当する。大インク滴 15pl は、図5 - 27に示すように小インク滴を1ピクセル内に連続的に4回吐出し、吐出直後に合体させることにより実現している。空中でインク滴を合体させるため、吐出の回数が増えるに従ってインク滴の飛翔速度が上昇するように、それぞれのインク滴の吐出波形を制御する必要がある。図5 - 28に示すように、制御パルスの間隔を変えることによりアクチュエータの振動を大きくすることによりインク滴の飛翔速度を大きくしている。以上の制御により吐出させたインク滴の写真を図5 - 29に示す。

Multi-Volume: 1.5 / 3 / 13 (pl)

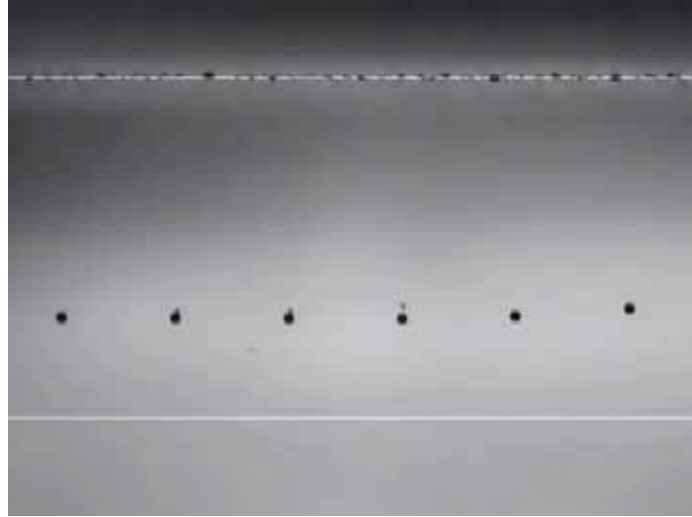


図5 - 29 インク滴の飛翔状態

5 - 4 まとめ

本章では、c 軸配向 PLT 薄膜を用いた赤外線熱画像センサシステムを、c 軸配向 PZT 薄膜を用いた音叉型角速度センサおよび産業用インクジェットラインヘッドを開発し実用化した。これにより、結晶配向強誘電体薄膜が電子デバイス開発に有用であることを明らかにした。

本章で得られた主な結果を下記に列挙する。

- 1) 独自の間欠成膜方式rfマグネトロンスパッタ装置により、水平方向にも結晶化が進んだc軸配向PLT膜の量産を可能とした。
- 2) c軸配向PLT膜を用いて、8画素の焦電型リニアアレイセンサを作製した。熱容量を最小にするために、PLT薄膜を厚さ3 μ mのポリイミド膜で保持した独特のセンサ構造を採用した。
- 3) 8画素のリニアアレイセンサを機械的に走査することで、エアコンの快適空間制御用に、8 \times 64画素の2次元の熱画像センサシステムを実用化開発した。温度分解能1 $^{\circ}$ C、距離分解能は50cmを実現した。
- 4) 高い d_{31} 定数、 k_{31} 定数と優れたリニアリティの変位特性を有する(001)配向PZT薄膜と、Siのドライエッチング工法により高精度に形成した音叉により、カーナビゲーションに要求される25mV/(deg.s $^{-1}$)の感度を実現した。
- 4) c軸配向したPZT薄膜アクチュエータを用いたインクジェットヘッドを開発し、産業用オンデマンド印刷機に応用した。
- 5) 1つのインクジェットヘッドには、400個のノズルと圧力室が設けられている。ラインヘッドは、30個のヘッドを並べることで、印刷幅500mm、印刷速度60m/minを実現した。
- 6) アクチュエータに印加する電圧と時間を制御することにより、吐出させるインク滴量を調整した。例えば、大インク滴15pIは、小インク滴を1ピクセル内に連続的に4回吐出し、吐出直後に合体させることにより実現した。

参考文献

- 1) S.Fujii, T. Kamada, S. Hayashi, Y. Tomita, R.Takayama, T.Hirao, T.Nakayama, and T.Deguchi: Infrared Technology XXI, SPIE Proceedings **1552**(1995)612.
- 2) T.Kamada, R.Takayama, S.Fujii, T.Deguchi, and T.Hirao: Integrated Ferroelectrics **11**(1995)15.
- 3) T.Kamada, K.Komaki, S.Hayashi, M.Kitagawa, R.Takayama, and T.Hirao: Jpn. J. Appl. Phys. **34**(1995)L233
- 4) K.Komaki, T.Kamada, S.Hayashi, M.Kitagawa, R.Takayama, and T.Hirao: Jpn. J. Appl. Phys. **33**(1994)L443
- 5) M.Simhony and A.Shaulov: Appl. Phys. Lett. **21**(1972)375
- 6) 高山良一、富田佳宏、藤井覚、岡野祐幸、山本義春、平尾孝、鎌田健、小牧一樹、青木正樹、小倉敏明、出口隆、中山達雄、知野見岳人、向井靖人、赤峰育雄、清水真、後藤佳代子、中基孫、今井隆行: National Technical Report, **39**(1993)122.
- 7) G. G. Rozenberg, E. Bresler, S. P. Speakman, C. Jeynes and J. H.G. Steinke: Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 5249.
- 8) S.P. Li, C.J. Newsome, T. Kugler, M. Ishida and S. Inoue: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 172103.
- 9) 富田健二、堀尾英明、近縄一成、渡辺修、豊福洋介、松尾幸治、大山正治: National Technical Report **39**(1993)474.
- 10) E. Fujii, R. Takayama, K. Nomura, A. Murata, T. Hirasawa, A. Tomozawa, S. Fujii, T. Kamada, and H. Torii: IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. **54** (2007)2431.
- 11) 高山良一、藤井映志、鎌田健、村田晶子、平澤拓、友澤淳、藤井覚、鳥井秀雄、野村幸治: 電気学会論文誌 E **127**(2007)553.
- 12) T. Nakagawa and T. Hiwatashi: Jpn. J. Appl. Phys. **41**(2002)3896.

第6章 結論

本論文は、スパッタ法による結晶配向強誘電体薄膜の作製技術および焦電・圧電デバイスへの応用に関する研究をまとめたものである。本研究では、MgO 単結晶基板上へのエピタキシャル Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の作製とともに、NaCl 構造バッファ層と熱応力の効果により、種々の熱膨張係数を持つ非晶質基板上に Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ および Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜を(001)面に配向制御することに成功し、焦電および圧電特性と基板の熱膨張係数の関係を明らかにした。さらに、密着層の Ti 層の拡散、酸化を利用することでバッファ層を用いることなく Si 基板上に(001)面配向の Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の作製に成功した。これらの薄膜材料は、セラミクス焼結体材料に必要な分極処理を行わなくても、高い焦電特性ならびに圧電特性を示すことを見出した。この特長を活かして、独自構造の焦電型熱画像センサを開発してエアコンの快適空間制御への応用を実用化した。さらに圧電薄膜デバイスとして、Si 音叉型角速度センサをカーナビゲーションや手ブレ防止用途に、オンデマンド印刷用に 400 ノズルを備えたインクジェットヘッド用ラインヘッドを開発し実用化した。

本研究により得られた結果を要約すると次の通りである。

- 1) NaCl 構造型バッファ層と種々の熱膨張係数を持つ基板の熱応力の効果により、rf-マグネトロンスパッタ法で作製した正方晶系 Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ (PLT) 薄膜の配向性制御を行い、基板の熱膨張係数を増加させて積極的に PLT 薄膜に圧縮応力を加えることで、PLT 薄膜の c 軸配向率を向上させることが可能であることを明らかにした。例えば、ステンレス基板(SUS304)上に MgO バッファ層を形成した場合、PLT 薄膜の c 軸配向率は 93.5%であった。すべての試料で、分極処理なしで、焦電電流を観察した。これは、作製時に既に決まった方向に自然分極されているためと考えられ、その方向は基板から薄膜表面に向かう方向と推定される。焦電係数は基板の熱膨張係数とともに増加した。ステンレス基板では、バッファ層の有無によらず、PLT 薄膜の焦電係数: $=4.2 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ であった。この値は、MgO 基板上に作製した PLT 薄膜の焦電係数: $=4.4 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ の 95%と非常に優れた値であった。以上の結果、高い熱膨張係数を有する低コスト基板においても MgO 単結晶基板と同様に、分極処理無しで自然分極による高い焦電特性を示す有用な焦電薄膜材料であり、薄膜デバイスへの応用が可能であることを明らかにした。
(2章)
- 2) Pb 供給過剰雰囲気での成膜条件にすることにより、PbTiO₃ などのバッファ層を用いずに、(100)Pt/(100)MgO 基板上に直接 c 軸配向 PZT 薄膜を形成できることを明らかにした。MgO 単結晶基板上に作製したエピタキシャル成長させた c 軸配向 PZT(53/47) 薄膜の電気特性は、 $r = 240$ 、 $\tan\delta = 1\%$ であった。分極処理なしで焦電電流を観察し、焦電係数: $\gamma = 2.5 \sim 3.0 \times 10^{-8} (\text{C}/\text{cm}^2\text{K})$ であった。焦電流の方向から

判断して、下部電極から膜表面に自発分極が存在していると考えられる。圧電特性として圧電定数 d_{31} を、PZT 薄膜と上下 Pt 電極膜のみで構成された片持ち梁の上下電極に直流電圧を印加し、梁の長さの変化をから $d_{31} = -100\text{pm/V}$ の値を得た。弾性特性は、 $V_s = 3280\text{m/s}$ 、 $s_{11}^E = 12.4 \times 10^{-12}\text{m}^2/\text{N}$ の値であり、機械的特性においても優れていることを確認した。また、NaCl 構造である(100)面配向 MgO バッファ層を用いることにより、種々の非晶質基板上に(001)面配向した PZT 薄膜を形成することを可能にした。比誘電率は、MgO バッファ層の有無によらず、基板の熱膨張係数とともに減少した。圧電 d_{31} 定数は、基板の熱膨張係数の増加とともに減少した。MgO バッファ層/Si 基板上に作製した PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数は -150pm/V であり、MgO 単結晶基板上に作製した PZT 薄膜の圧電 d_{31} 定数の -100pm/V よりも高い値である。さらに、成膜条件を最適化することにより、バッファ層無しで Si 基板上に(001)配向した PZT 薄膜を作製することを可能にした。この薄膜材料は、分極処理無しで圧電 d_{31} 定数は -150pm/V と優れた圧電特性を示し、センサやアクチュエータなどの圧電薄膜デバイスへの応用に適した材料であることを明らかにした。

(3章)

- 3) アクチュエータに適した圧電 d_{31} 定数が -200pm/V を超える材料の開発を目的に、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ に第3成分を加えた複合ペロブスカイト材料の検討を行った。rf-マグネトロンスパッタ法により、PMN-PZT 薄膜の作製およびその電気および圧電特性を評価した。その結果、Si 基板上で c 軸配向した正方晶の PMN-PZT 薄膜を作製可能なことを明らかにした。分極処理無しで、圧電 d_{31} 定数が -225pm/V の高い値を得た。これは PZT 薄膜よりも 50%も高い値である。従って、PMN-PZT 薄膜は、アクチュエータに適した圧電材料であることを明らかにした。

(4章)

- 4) 独自の間欠成膜方式 rf マグネトロンスパッタ装置により、水平方向にも結晶化が進んだ c 軸配向 PLT 膜の量産を可能とした。この c 軸配向 PLT 膜を用いて、8 画素の焦電型リニアアレイセンサを作製した。熱容量を最小にするために、PLT 薄膜を厚さ $3\mu\text{m}$ のポリイミド膜で保持した独特のセンサ構造を採用した。このセンサを走査することにより、温度分解能 1°C 、空間分解能 $50\mu\text{m}$ で 8×64 画素の2次元熱画像を得られるセンサシステムを作製し、エアコンの快適空間制御システムとして実用化した。

(5章)

- 5) Si 基板上に作製した(001)面配向した PZT 薄膜により、振動音叉型角速度センサを実用化した。高い d_{31} 定数、 k_{31} 定数と優れたリニアリティの変位特性を有する(001)配向 PZT 薄膜と、Si のディーブドライエッチング工法により高精度に加工した音叉を用いることで、カーナビゲーションに要求される $25\text{mV}/(\text{deg}\cdot\text{s}^{-1})$ の感度を実現した。

(5章)

- 6) c軸配向 PZT 薄膜アクチュエータを用いたインクジェットヘッドを開発し、産業用オンデマンド印刷機を実用化した。1つのインクジェットヘッドには、400個のノズルと圧力室が設けられている。ラインヘッドは30個のヘッドを並べることで、印刷幅500mm、印刷速度60m/minを実現した。アクチュエータに印加する電圧と時間を制御して、吐出させるインク滴量を調整した。大インク滴15plは、小インク滴を1ピクセル内に連続的に4回吐出し、吐出直後に合体させることにより実現した。(5章)

以上、本研究の研究成果を列記した。NaCl 構造型バッファ層ならびに強誘電体材料よりも大きな熱膨張係数を持つ基板からの圧縮熱応力の効果により、非晶質基板上でも(001)面配向した $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜を作製可能なことを明らかにした。さらに、Si 基板上でも(001)面配向の $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 薄膜の作製に成功した。これらの強誘電体薄膜材料は優れた焦電ならびに圧電特性を示すことを明らかにし、焦電型熱画像センサ、角速度センサ、インクジェットプリンタヘッドを実用化した。今後は、信号処理回路との一体化を図り、高機能、超小型な MEMS デバイスへの展開が期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたり、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 塩寄忠教授には、終始親切なご指導とご鞭撻を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

また、論文内容の全般にわたり、ご検討ならびにご指導をいただきました奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 内山潔准教授に厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめる機会を与えていただくとともに、絶えざるご指導とご鞭撻を賜りましたパナソニック株式会社 先行デバイス開発センター 竹中信之所長に甚大なる謝意を表します。

また、高知工科大学 ナノデバイス研究所 平尾孝所長、京都大学 工学研究科 神野伊策准教授、パナソニック株式会社 先行デバイス開発センター 主幹技師 高山良一博士、同社 R&D 知的財産権センター 主幹知財技師 鳥井秀雄博士、同社 ナノテクノロジー研究所グループマネージャー 藤井映志博士、同社先行デバイス開発センター 主任技師 鎌田健氏、主任技師 平澤拓博士、主任技師 村田晶子氏、同社セミコンダクター社プロセス開発センター 主任技師 友澤淳氏の各位には、本研究の遂行にあたり終始貴重な御助言、御討論と多大な御協力をいただきました。

焦電薄膜型熱画像センサの開発ではパナソニック株式会社 セミコンダクター社 生産技術センター チームリーダー 富田佳宏氏ならびに同社ホームアプライアンス社 技術本部 主任技師 中山達雄氏に、角速度センサの開発においてはパナソニック株式会社 セミコンダクター社 プロセス開発センター 主幹技師 野村幸治博士に、インクジェットヘッド用アクチュエータの開発ではパナソニックコミュニケーション株式会社 ドキュメントソリューションズカンパニー チームリーダー 渡邊修氏に終始貴重な御助言、御討論と多大な御協力をいただきました。

本研究はこれら多くの方々の御指導と御援助により達成されてものであり、ここに心より感謝の意を表します。

本研究に関する発表

1. 本論文の主たる部分を公表した論文

- 1) **”Preparation of La-Modified PbTiO₃ Thin Films on the Oxide Buffer Layers with NaCl-Type Structure”**
Satoru Fujii, Atsushi Tomozawa, Eiji Fujii, Hideo Torii, Ryoichi Takayama, and Takashi Hirao,
Applied Physics Letter, **65**(1994)1463-1465. (第2章)
- 2) **”Preparation of c-Axis Oriented Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by RF-Magnetron Sputtering and their Dielectric and Piezoelectric Properties”**
Satoru Fujii, Isaku Kanno, Takeshi Kamada, and Ryoichi Takayama
Japanese Journal of Applied Physics, **36**(1997)6065-6068. (第3章)
- 3) **”Preparation of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by RF-Magnetron Sputtering and their Electrical and Piezoelectric Properties”**
Satoru Fujii, Eiji Fujii, Ryoichi Takayama, Atsushi Tomozawa, Takeshi Kamada and Hideo Torii
Japanese Journal of Applied Physics, **48**(2009)015502-1 – 015502-2 (第4章)
- 4) **”Pyroelectric Linear Array Infrared Sensors Made of La-Modified PbTiO₃ Thin films and Their Applications”**
Satoru Fujii, Takeshi Kamada, Shigenori Hayashi, Yoshihiro Tomita, Ryoichi Takayama, Takashi Hirao, Tatsuo Nakayama, and Takashi Deguchi,
Proc. SPIE(International Society for Photo-optical Instrumentation Engineers), Infrared Technology XXI, **2552**(1995)612-621. (第5章)
- 5) **”Preparation of (001)-Oriented Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films and Their Piezoelectric Applications”**
Eiji Fujii, Ryoichi Takayama, Kouji Nomura, Akiko Murata, Taku Hirasawa, Atsushi Tomozawa, Satoru Fujii, Takeshi Kamada and Hideo Torii
IEEE trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control, **54**(2007) 2431-2438. (第5章)

2. その他の論文

- 1) **"NaCl-Type Oxide Films Prepared by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition"**

Eiji Fujii, Atsushi Tomozawa, Satoru Fujii, Hideo Torii, Masumi Hattori, and Ryoichi Takayama

Japanese Journal of Applied Physics, **32**(1993)L1448-1450.

- 2) **"焦電型赤外線画像センサ"**

高山良一、富田佳宏、藤井覚、岡野祐幸、山本義春、平尾孝、鎌田健、小牧一樹、青木正樹、小倉敏明、出口隆、中山達雄、知野見岳人、向井靖人、赤峰育雄、清水真、後藤佳代子、中基孫、今井隆行：

National Technical Report, **39**(1993)122-130.

- 3) **"Crystallographic Orientations of MgO Films Prepared by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition"**

Eiji Fujii, Atsushi Tomozawa, Satoru Fujii, Hideo Torii, Ryoichi Takayama, and Takashi Hirao

Japanese Journal of Applied Physics, **33**(1994)6331-6335.

- 4) **"Preparation of PbTiO₃ thin films by plasma-Enhanced metalorganic chemical vapor deposition"**

Eiji Fujii, Atsushi Tomozawa, Satoru Fujii, Hideo Torii, and Ryoichi Takayama: Applied Physics Letters, **65**(1994)365-367.

- 5) **"Pyroelectric Infrared Sensors Made of La-Modified PbTiO₃ Thin Films and Their Applications"**

Takeshi Kamada, Ryoichi Takayama, Satoru Fujii, and Takashi Hirao Integrated Ferroelectrics, **11**(1995)15-24.

- 6) **"薄膜焦電型赤外線画像センサと新規分野展開"**

出口隆、中山達雄、向井靖人、川辺義和、伊藤聡、後藤佳代子、奥田秀憲、松城秀夫、増田仁史、高山良一、鎌田健、藤井覚、山本義春、佐藤正章、辻村和樹、丹羽克久、山本三千治：

National Technical Report, **41**(1995)83-91.

- 7) **"Pyroelectric Properties of La-Modified PbTiO₃ Thin Films and Their Applications"**

Ryoichi Takayama, Takeshi Kamada, Shigenori Hayashi, Satoru Fujii, Atsushi Tomozawa, Takashi Deguchi, and Takashi Hirao

Ferroelectrics, **195**(1997)311-316.

- 8) **"Piezoelectric properties of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films"**
Isaku Kanno, Satoru Fujii, Takeshi Kamada, Ryoichi Takayama, and Takashi Hirao: Applied Physics Letters, **70**(1997)1378-1380.
- 9) **"Piezoelectric characteristics of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films"**
Isaku Kanno, Satoru Fujii, Takeshi Kamada, and Ryoichi Takayama: Journal of the Korean Physical Society, **32**(1998)S1481-S1484.
- 10) **"<001>配向 PZT 薄膜の作製とマイクロ圧電素子への応用"**
高山良一、藤井映志、鎌田健、村田晶子、平澤拓、藤井覚、鳥井秀雄、野村幸治: 電気学会論文誌 E (IEEJ Trans. SM), 127(2007)553-557.

3. 学会発表

- 1) 「NaCl 構造バッファ層上への PLT 配向膜の作製」
藤井、富田、岡野、鳥井、藤井、高山: 第40回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学、30a-T-9 (1993)
- 2) 「NaCl 構造バッファ層上への PLT 配向膜の作製()」
藤井、藤井、友澤、高山: 第54回応用物理学学会学術講演会、北海道大学、29p-R-7 (1993)P492
- 3) 「RF マグネトロンスパッタ法による Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜の作製と圧電特性」
藤井、神野、鎌田、高山: 第14回強誘電体応用会議、(1997)
- 4) **"Pyroelectric Linear Array Infrared Sensors Made of La-Modified PbTiO₃ Thin films and Their Applications"**
Satoru Fujii, Takeshi Kamada, Shigenori Hayashi, Yoshihiro Tomita, Ryoichi Takayama, Takashi Hirao, Tatsuo Nakayama, and Takashi Deguchi,
SPIE Infrared Technology XXI, San Diego, 1995
- 5) **"Smart Sensor / Actuator Activity in Matsushita / Panasonic"**
Satoru Fujii, Takeshi Kamada, Isaku Kanno, Ryoichi Takayama, and Kenji Iijima: 21ST International Smart Actuator Symposium, State College, 1997