

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82723

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15372

研究課題名(和文) 完全a軸配向PZT圧電薄膜の5G高速通信機器搭載に向けた材料設計

研究課題名(英文) PZT thin film with perfectly in-plane polarization orientation for 5G high-speed communication technology

研究代表者

江原 祥隆 (Ehara, Yoshitaka)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・電気情報学群  
・講師

研究者番号：00868755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：(1)完全面内分極配向した膜の作製及びその構造の膜厚依存を実施した。その結果、臨界膜厚が約90nmより強弾性ドメインが生じることが確認できた。(2)強弾性ドメインスイッチング量と結晶構造の関係性を調査するために、様々なZr量を膜に固溶させ薄膜作製を試みた。Zrが増加すると強弾性ドメインが導入される膜厚領域が拡大した。(3)強弾性ドメインスイッチングの限界速度を、放射光X線回折(SPring-8)を用いて調査した。数百nsの電圧印加し観察した結果、高周波領域(数MHz以上)ではZr比が少ない正方構造で応答速度に優位性を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高周波における強弾性ドメインの応答性に関する成果は、非鉛材料にも展開できる可能性がある。実際に非鉛圧電材料でもドメイン回転の寄与がPZTと同様にユニバーサルな振る舞いを示すことも確認できており、アクチュエータデバイスの材料技術を維新する存在となる。これにより電子機器による環境汚染の低減と持続可能な技術として社会的問題解決に貢献ができると期待している。

研究成果の概要(英文)：(1) Preparation of a ferroelectric film with perfectly in-plane polarization orientation and film thickness dependence of its structure were carried out. As a result, it was confirmed that a ferroelastic domain was generated when the critical film thickness was about 90 nm. (2) To investigate the relationship between the ferroelastic domain switching amount and the crystal structure, various Zr amounts were dissolved in the film to form a thin film. As Zr increased, the film thickness region where the ferroelastic domain was introduced expanded. (3) The ferroelastic domain switching speed was investigated using synchrotron radiation X-ray diffraction (SPring-8). As a result of observing a voltage of several hundred nanoseconds, it was confirmed that the square structure with a small Zr ratio has a superior response speed in the high-frequency region (several MHz or more).

研究分野：圧電体薄膜

キーワード：強誘電体 強弾性ドメイン 圧電体 エピタキシャル膜

## 1. 研究開始当初の背景

近年、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [以後 PZT]圧電体薄膜を使用した RF-MEMS スイッチは第 5 世代移動システム(5G)をはじめとした IoT 等の高速通信機器分野で期待されている。圧電性を利用した機械的なスイッチ動作は信頼性の観点から、アンテナやその周辺の RF (無線周波) 回路などの高周波用途への応用に期待が高まっている。

PZT は代表的な強誘電体材料であり、強誘電性と強弾性が共存している。さらに電界誘起歪み(圧電特性)に関しては、図 1 に示すように電圧印加時に Intrinsic 効果と強弾性ドメインスイッチング(または非分極軸配向のスイッチング)による Extrinsic 効果の寄与がある。この非分極軸のスイッチングの電界誘起歪みは Intrinsic の歪みよりも約 7 倍近く大きいことが報告され、アプリケーションへの展開(特に薄膜形状において十分な歪み量が必要の場合)には必要不可欠な効果である。しかし焼結体などの多結晶材料の場合、高速領域 (~1 kHz) 以上で、このスイッチングの寄与が低下することが報告されている。

1) そのため強弾性ドメインによる Extrinsic 効果を高周波でも使用することができれば実用への展開が期待できる。特に薄膜の場合、試料サイズが小さいことから大きな電界を印加することができ、Extrinsic 効果を利用した材料設計が期待できる。しかしながら、PZT 単結晶の作製が困難であることから、基礎物性の実験値の報告が少なく、特に非分極軸/強弾性ドメインのみの電圧応答速度が検討することが不可能であった。

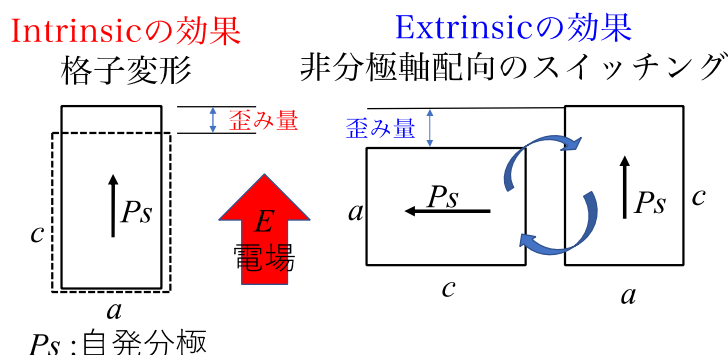


図 1 電界誘起歪みにおける Intrinsic 効果と Extrinsic 効果の寄与について

## 2. 研究の目的

材料作製の難しさから強誘電体材料中の非分極軸/強弾性ドメインの電界応答性の検証が難しかった。そこでエピタキシャル成長に着目し、従来困難であった非分極軸配向膜 PZT 膜の作製方法を確立し、作製した薄膜試料の電界応答性を明らかにする。具体的には格子マッチングを考慮した適切な単結晶基板を用い、非分極軸配向 PZT 膜の開発を実施する。得られた様々な PZT 薄膜を用い、高速電圧印加中 XRD 測定により非分極配向の電界応答性を確認し、Intrinsic 効果と Extrinsic 効果の寄与を定量的に評価することで、今後の材料設計の基盤を確立する。

## 3. 研究方法

### $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ( $x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ )における非分極軸配向膜の制御

$\text{PbTiO}_3$ [PTO]薄膜における非分極軸配向膜の制御ができるか検討した。 $\text{KTaO}_3$ [KTO]単結晶基板上において、PTO 極薄膜では基板の拘束により完全 a 軸配向膜の作製に成功している。今回非分極軸配向の体積分率を制御するために、様々なミスフィット歪み ( $S_m$ )量を検討した。 $S_m$ は成長基板と成長膜の格子定数の差から生まれる歪みであるため、格子定数の異なる種々の単結晶基板上に PTO 薄膜を作製した。得られた膜の非分極軸配向の体積分率は薄膜 XRD 測定にて解析を行った。さらに、実際のデバイスには圧電

特性が高い Zr を固溶させた PZT 膜が使用される。そこで PZT 膜においても  $S_m$  によって非分極軸配向の体積分率を制御できないか検討するため様々な Zr 組成比の PZT 膜を KTO 基板上に作製した。

#### 放射光施設を用いた高速電界下 *In-situ* XRD 測定による構造解析

高速電界下における各ドメインの定量性の観察を行い、ナノ秒単位まで定量的 Intrinsic 及び Extrinsic 効果の寄与を明らかにした。単色性の高い高強度の放射光 X 線を用いて、高速電圧印加下の結晶構造から強誘電体の分極方向を直接観察した。

#### 4. 研究成果

##### 非分極軸配向膜の制御

格子定数の異なる単結晶基板 KTO, DyScO<sub>3</sub> [DSO], GdScO<sub>3</sub> [GSO], SrTiO<sub>3</sub> [STO] 上に PTO 膜 (膜厚 30nm) をエピタキシャル成長させ、引張りから圧縮歪みまでの  $S_m$  を系統的に印加した。各基板上で  $c$  軸方向に分極軸が向いている配向の体積分率 ( $V_c$ ) を XRD の測定結果より算出した (図 2)。KTO 基板上の PTO 膜は大きな引張り歪みにより分極軸が完全に面内に向いた  $a$  軸配向になり、GSO 基板上、DSO 基板上と引張り歪みから圧縮歪みに変わるにつれて、 $c$  ドメイン ( $V_c$ ) が徐々に増加した。大きな圧縮歪が膜に印加された STO 基板上では、 $V_c = 1$  となり  $c$  軸方向へ完全分極軸配向をしていることが確認できた。次に、Zr/Ti 組成比を変えた PZT 膜の  $V_c$  を確認した。この時、PZT 膜は KTO 基板上に成膜した。Zr 組成が増加するに伴い PZT 膜の格子定数が増加するため、膜中に発生する  $S_m$  が引張りから圧縮へと変化することが予想できる。組成比を変えた結果においても、 $V_c$  は成長基板で  $S_m$  を制御した時と同様な傾向を示した。従って、格子ミスマッチの観点から非分極軸配向の体積分率を制御できることが明らかになった。

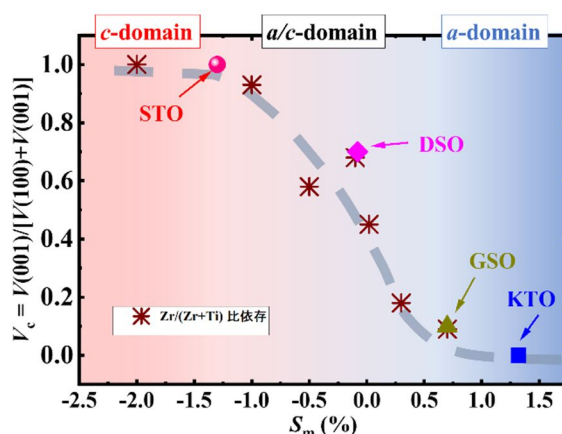


図 2 各単結晶基板上に成長させた PZT 膜の分極軸配向の体積分率 ( $V_c$ ) ミスフィット歪み ( $S_m$ ) vs  $V_c$

##### 圧電体薄膜の高速電界印加中のドメイン構造の観察

非分極軸の回転機構の観察には分極軸配向と非分極時配向膜の混合配向した PZT 薄膜を用いて、放射光 XRD (SPring-8) にて測定した。図 3(a) は、 $2\theta$  スキャンの時間依存性を示しており、800 ns 中に 200 ns の電界を印加している。図 3(b) には図 3(a) の電界印加 ON/OFF 時 (OFF 時の場合は電界印加 ON 前後) の  $2\theta$  スキャンの結果を示している。図 3(b) のように電界を印加している間は分極軸配向のピークと非分極軸配向のピークの強度比が変化している。これは非分極軸ドメインの回転が発生していることを示している。(各ピーク強度は膜中の各々の配向の体積分率に由来する。) また電界印加後は、印加前のピークに重なっていることが確認できており、薄膜では Extrinsic 効果が基板の拘束によって発生していることが確認できた。電界印加中の分極軸配向のピークが低角

側にシフトしていることが確認できており、結晶格子が伸長したことも同時に確認できた。

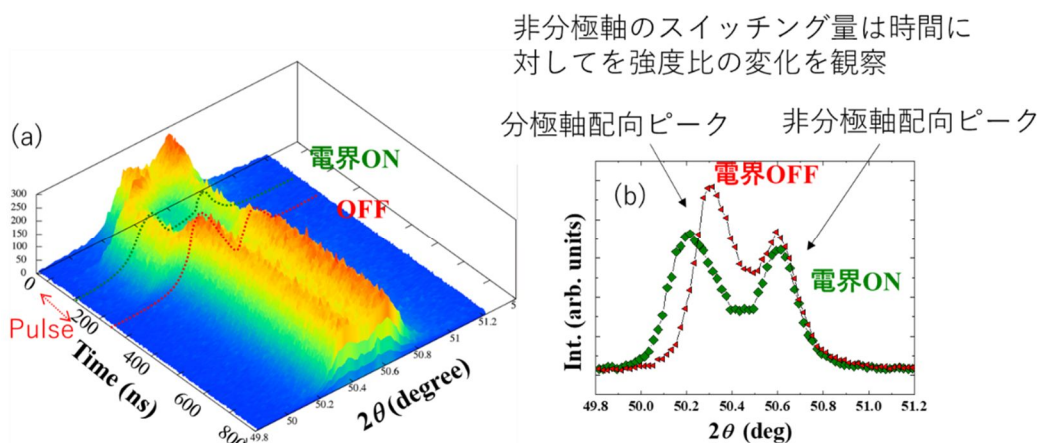


図3 *In-situ* 測定解析方法 (混合配向膜の例)

マクロな歪として比較するために、同一試料の圧電応答顕微鏡測定(PFM)により得られた歪-電界曲線(S-E カーブ)を図4に示した。図4中で電界 *In-situ* XRD 測定による各歪量の結果をプロットした。測定方法や測定周波数などの条件は異なるが、200ns 電界印加中の歪量の合計(Intrinsic+Extrinsic)と PFM (測定周波数：1kHz)と同等な値を示していることが確認できた。従来セラミックスでは kHz オーダ以上ではドメインの回転が追従できず Extrinsic の効果が減少する事が予測されていたが、薄膜形状では約 MHz オーダの場合でもドメインの回転が追従していることが直接確認できた。

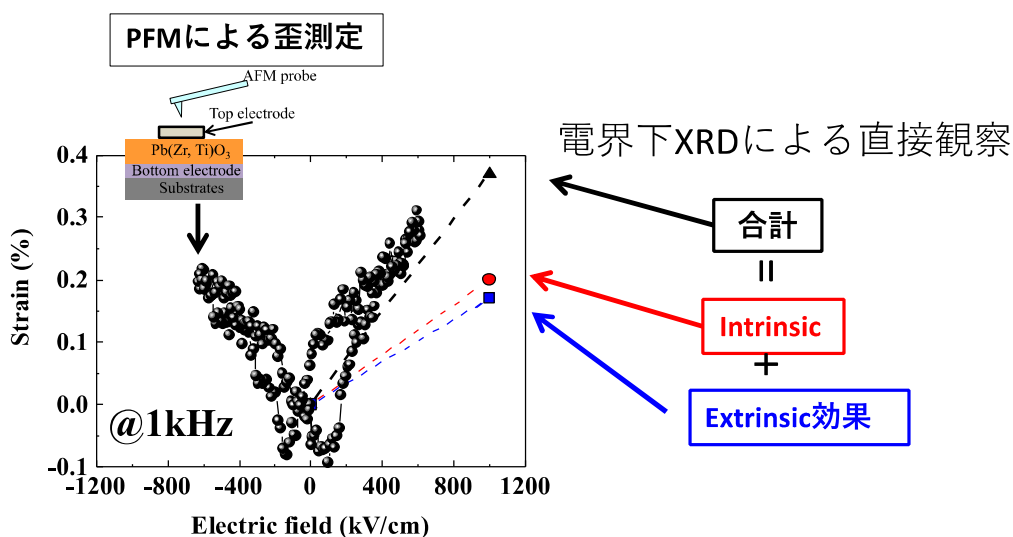


図4 電界下 XRD の測定結果より見積もった各歪量と PFM による PZT 薄膜の電界誘起歪曲線の比較

本結果より、新規材料設計をする上では Extrinsic 効果を積極的に導入する事が圧電性を高めるうえで重要であることが実験的にも確認できた。ただ非分極軸の割合が増えると比誘電率( $\epsilon_r$ )も増加する傾向にあり、応用毎に最適な物性値を得るために分極軸の配向をコントロールすることも不可欠であると言える。今後は非鉛材料にも展開できる

可能性がある。実際に  $\text{BaTiO}_3$  や  $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$  などを用いてドメイン回転の寄与が PZT と同様にユニバーサルな振る舞いを示すことも確認できており、アクチュエータデバイスの材料技術を維新する存在となる。これにより電子機器による環境汚染の低減と持続可能な技術として社会的問題解決に貢献ができると期待している。

<引用文献>

Tsurumi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 36, 5970 (1997).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinnosuke Yasuoka, Ryoichi Mizutani, Reika Ota, Takahisa Shiraishi, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Yoshitaka Ehara, Ken Nishida, Masato Uehara, Hiroshi Yamada, Morito Akiyama, Yasuhiko Imai, Osami Sakata, Hiroshi Funakubo	4. 巻 130
2. 論文標題 Enhancement of crystal anisotropy and ferroelectricity by decreasing thickness in (Al,Sc)N films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 江原 祥隆、清水 荘雄、舟窪 浩	4. 巻 56
2. 論文標題 高速電界印加時のドメイン構造変化を利用した高性能 PZT 薄膜の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 459-462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ehara Yoshitaka, Ichinose Daichi, Koderu Masanori, Shiraishi Takahisa, Shimizu Takao, Yamada Tomoaki, Nishida Ken, Funakubo Hiroshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Influence of cooling rate on ferroelastic domain structure for epitaxial (100)/(001)-oriented Pb(Zr, Ti) <sub>0.3</sub> thin films under tensile strain	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFB07 ~ SFFB07
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac10f7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ehara Yoshitaka, Nakashima Takaaki, Ichinose Daichi, Shimizu Takao, Yamada Tomoaki, Nishida Ken, Funakubo Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Temperature dependence on the domain structure of epitaxial PbTiO <sub>3</sub> films grown on single crystal substrates with different lattice parameters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SPPB01 ~ SPPB01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aba2bf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ichinose Daichi、Shimizu Takao、Sakata Osami、Yamada Tomoaki、Ehara Yoshitaka、Funakubo Hiroshi	4. 巻 129
2. 論文標題 Domain structure transition in compressively strained (100)/(001) epitaxial tetragonal PZT film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 024101 ~ 024101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0031803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 高橋 良、安井 伸太郎、白石貴久、舟窪 浩、澤井 眞也、濱寄 容丞、江原 祥隆、西田 謙
2. 発表標題 エピタキシャル BZT 膜の結晶構造と高周波領域における電気的特性
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江原 祥隆、一ノ瀬 大地、小寺正徳、森川友秀、白石貴久、清水 荘雄、山田 智明、舟窪 浩、西田 謙
2. 発表標題 面内引張り歪みを持つ正方晶 Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の冷却条件によるドメイン構造への影響
3. 学会等名 第38回強誘電体応用会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 良、江原 祥隆、安井 伸太郎、白石貴久、舟窪 浩、西田 謙
2. 発表標題 MgO 単結晶基板上に(100)配向したエピタキシャルBa(Zr <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> )O <sub>3</sub> 薄膜の結晶構造と電気的特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大越 春香、館山 明紀、白石 貴久、江原 祥隆、西田 謙、舟窪 浩
2. 発表標題 分極軸配向正方晶PZTエピタキシャル膜の圧電評価
3. 学会等名 第82回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安岡 慎之介、水谷 涼一、大田 怜佳、白石 貴久、清水 莊雄、安井 伸太郎、江原 祥隆、西田 謙、上原 雅人、山田 浩志、秋山 守人、今井 康彦、坂田 修身、舟窪 浩
2. 発表標題 薄膜化による(AI,Sc)N膜の結晶異方性及び強誘電特性の向上
3. 学会等名 第69回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 江原 祥隆、中島 崇明、一ノ瀬 大地、清水 莊雄、西田 謙、山田 智明、舟窪 浩
2. 発表標題 面内分極配向したPbTiO <sub>3</sub> 薄膜のa <sub>1</sub> /a <sub>2</sub> ドメイン構造の膜厚依
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江原 祥隆、一ノ瀬 大地、中島 崇明、清水 莊雄、山田 智明、舟窪 浩、西田 謙
2. 発表標題 格子定数の異なる単結晶基板上に作成したPbTiO <sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の構造変化
3. 学会等名 第37回強誘電体応用会議
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 森川 友秀, 小寺 正徳, 江原 祥隆, 清水 荘雄, 舟窪 浩
2. 発表標題 歪フリーなPb(Zr0.5Ti0.5)O3薄膜の作製法の検討
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (2020.9)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大越 春香, 森川 友秀, 舘山 明紀, 小寺 正徳, 白石 貴久, 江原 祥隆, 舟窪 浩
2. 発表標題 種々のZr/(Zr+Ti)比を有する分極軸配向正方晶PZTエピタキシャル膜の特性評価
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------