

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月24日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560328

研究課題名（和文） 分極制御による薄膜材料の多元的圧電特性評価技術の開発

研究課題名（英文） Polarization control and development of new measurement method of piezoelectric properties for thin-film materials

研究代表者

神野伊策（KANNO ISAKU）

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70346039

研究成果の概要（和文）： 強誘電体薄膜材料の分極状態を制御することで薄膜材料の圧電特性を高精度に計測する技術を開発し、分極が圧電特性に与える影響を明らかにする。特に薄膜材料の圧電すべり特性はこれまで報告例がほとんどなく、本研究では特に圧電すべり特性を解明することで、薄膜材料の圧電効果をさらに向上させるための知見を得る。またこれらの結果を基に新しい薄膜圧電材料の創出および特性向上を目的としている。

研究成果の概要（英文）： In this study, we controlled the polarization direction of piezoelectric thin films and revealed the detailed piezoelectric characteristics of the thin film materials. Especially, we focused on the shear piezoelectricity of the thin films and developed the measurement system for it. The final goal of this study is to synthesis new piezoelectric thin films on the basis of the the whole piezoelectric properties of the thin films.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード： 圧電，薄膜，圧電すべり効果，圧電横効果，PZT，MEMS

1. 研究開始当初の背景

現在、圧電薄膜を用いたマイクロセンサ、マイクロアクチュエータの研究が進められている。薄膜材料の場合、通常下部電極が基板表面に構成されるため基板に対して垂直方向の分極を利用した圧電横効果が用いられる。

一方、PZTセラミックスをはじめとするバルク圧電材料の圧電すべり効果は、圧電モードの中で最も大きいことが知られおり、体積

効率の高い機能性素子が求められる圧電MEMSへの応用が期待される。また、リラクサ系圧電バルク材料に見られる巨大圧電特性の発現に、圧電すべり効果が重要な役割を担っている可能性が示唆されており、特に薄膜材料の圧電すべり特性を評価し、制御することで、圧電特性の更なる向上が期待できる。

しかしながら、これまで薄膜材料においては圧電すべり効果の詳細な特性は明らかに

なっていない。これは薄膜材料における圧電測定技術が未確立であることが原因であり、特に圧電すべり特性については詳細が未だ明らかではない。一方、MEMS デバイスにおいては圧電横効果の機能を用いた素子が主流であるが、圧電横効果に於いても評価技術が確立されたとは言えず、新しい測定法の開発が望まれている。

薄膜材料の圧電すべり効果の特性を明らかにすることで、新たな MEMS デバイスの創生が期待できる。また圧電横効果との関連を解明することにより圧電 MEMS デバイスの更なる応用展開が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、薄膜材料の圧電すべり効果を定量的に測定する手法を開発し、PZT 薄膜をはじめとする圧電薄膜材料の圧電すべり効果の詳細を明らかにする。特に、圧電特性に大きく影響を及ぼす薄膜の配向性との関係をエピタキシャル PZT 薄膜を用いて検討を行う。これにより薄膜材料における圧電すべり効果の詳細な特性を明らかにし、薄膜材料における巨大圧電特性発現の可能性を探索する。

3. 研究の方法

PZT の成膜は RF スパッタ法を用いて行った。

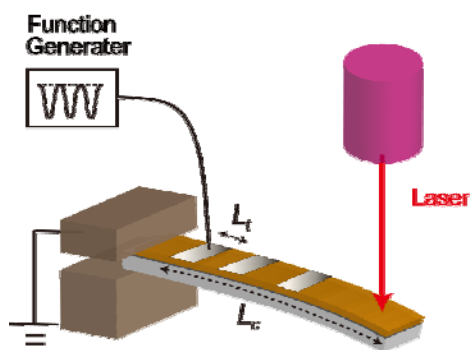


図 1 圧電横効果の測定方法

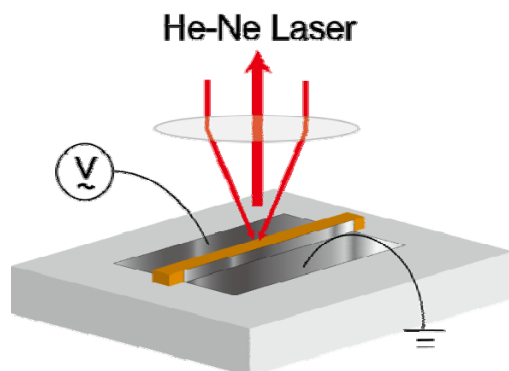


図 2 圧電すべり効果の測定方法

ターゲットには、MPB 近傍でかつ Pb の再蒸発を考慮に入れ PbO を添加した

$[Pb(Zr_{0.53}, Ti_{0.47})O_3]_{0.8} + [PbO]_{0.2}$ 焼結体ターゲットを用いた。焼結体ターゲットは、複数回の使用でも安定した膜組成が得られ、その再現性も高いという利点をもつ。本研究では、薄膜特性の配向依存性を評価するため、異なる配向の単結晶基板上に薄膜をエピタキシャル成長させた。基板には、(001), (110), (111)配向の MgO もしくは SrTiO₃ (STO) 単結晶 (厚さ 300 μm) を用いた。

本研究では PZT 薄膜の圧電横効果と圧電すべり効果の評価を行った。圧電横効果は幅 \sim 2 mm、長さ \sim 15 mm の矩形梁構造を作製し、上部電極として梁の長手方向に約 1 mm の長さを有する Pt 電極をストライプ状に成膜した。上部電極をストライプ状に形成することで、一つの素子から多くの測定点を得ることができ、信頼性の高い測定が可能となる。この梁の端を固定することで、図 1 に示すような長手方向に高アスペクト比を有するカンチレバーとした。カンチレバーの上部・下部電極間に、共振周波数 \sim 1 kHz より十分低い 200 Hz で負にバイアスをかけた正弦電圧を印加し、圧電効果による振動を誘起し、カンチレバーの先端変位量をレーザドップラー振動計により測定した。測定により得られた印加電圧と先端変位量の関係から圧電定数を算出し、圧電性の評価を行った。

次に圧電すべり効果を生じたせん断ひずみ量を定量的に測定する素子を作製した。せん断ひずみ量の測定は薄膜のアスペクト比に依存しないため、加工が容易な低アスペクト比での測定が可能である。図 2 に薄膜材料の圧電すべり効果測定素子の模式図を示す。薄膜材料のせん断ひずみを発生させるためには、薄膜の面内方向に電界を印加することが必要となる。そのため微細加工により薄膜側面に対向電極を形成し、これにより薄膜の面内方向への電界印加を可能にした。この素子に対し、共振周波数よりも十分低い 100 kHz の交流電圧を印加し、せん断変形による面内方向の振動を誘起した。この際の面内変位量をレーザドップラー振動計を用いて定量的に測定した。

4. 研究成果

(1) 初めに各基板上に形成した PZT 薄膜の結晶構造評価を行った。図 3 に (001)MgO, (110)STO, (111)STO 基板上に形成した PZT 薄膜の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図より、各 PZT 薄膜は基板の面方位に従った配向を示している。更に 4 軸 XRD による ϕ スキャン測定および逆格子測定によりエピタキシャル成長を確認した。圧電横効果の測定はこれら基板上にあらかじめ Pt 下部電極を形成した基板を用いるが、同じくエピタキシャル PZT

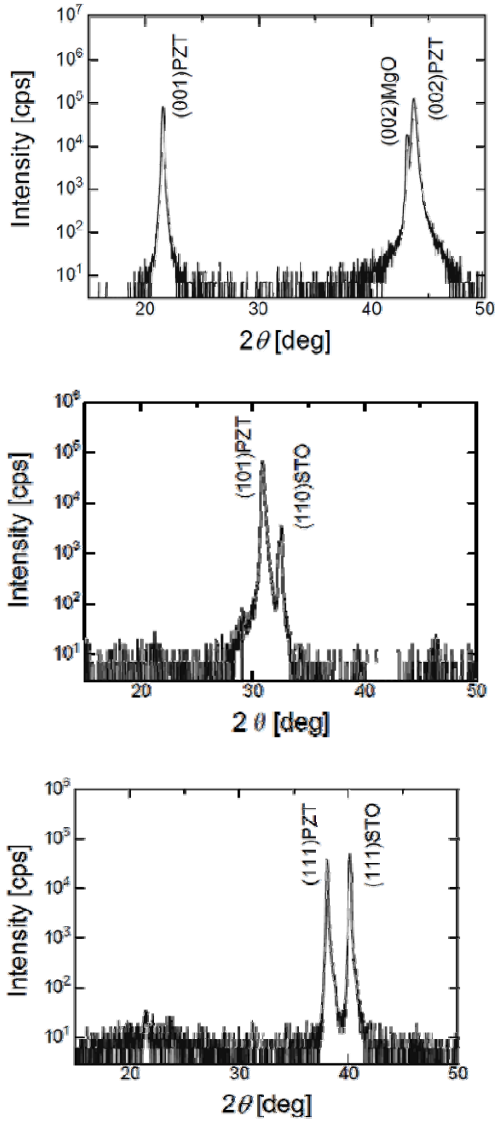


図3 (001)MgO, (110)STO, (111)STO 基板上に形成した PZT 薄膜の XRD パターン

薄膜を得ることができた。

次に各配向の PZT 薄膜の強誘電性を P-E ヒステリシス観察により評価し、その結果を図4に示す。図より、各エピタキシャル PZT 薄膜は良好な強誘電性を示した。特に(001)PZT 薄膜は角形正の良いヒステリシス曲線を示しており、分極軸方向がc軸に向いていることが示唆される結果である。

(2) 次に各エピタキシャル PZT 薄膜の圧電横効果の評価を行った。図1に示すストライプ状の電極を形成したユニモルフカンチレバーに電圧を印加し、梁の先端変位と圧電定数の関係は以下の式で示される。

$$e_{31}^* = d_{31} E_f = -\frac{E_s h_s^2}{3V(2L_f L_c - L_f^2)} \delta \quad (1)$$

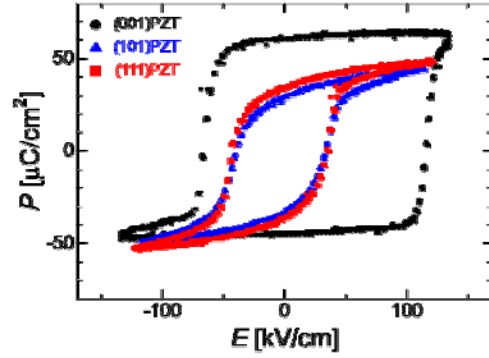


図4 (001), (110), (111)PZT に形成した PZT 薄膜の P-E ヒステリシス曲線

表1 カンチレバー素子の構成

Crystal orientation	longitudinal direction	L_f [mm]	L_c [mm]	h_s [μm]	E_s [GPa]
(001)	[100]	1.05	8.8	500	248
(101)	[001]	1.05	12.8	325	303
	[110]	1.05	10.3	325	294
(111)	[110]	1.04	12.8	325	294

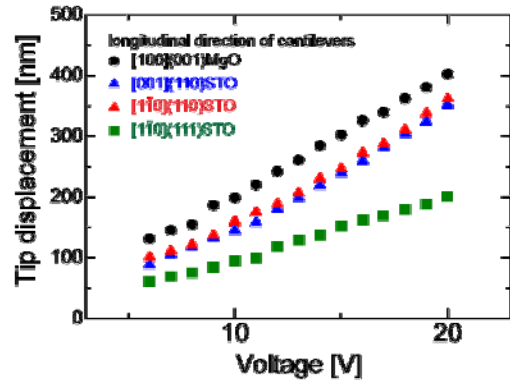


図5 エピタキシャル PZT 薄膜ユニモルフカンチレバー素子の先端変位量電圧依存性

ここで、圧電薄膜と基板のヤング率を E_f, E_s 、厚みを h_f, h_s 、また上部電極の長さを L_t 、測定電極から変位測定箇所までの長さを L_c 、印加電圧と先端変位は V および δ である。各基板上に形成したエピタキシャル PZT 薄膜を用いて作製したユニモルフカンチレバーの形状を表1、また先端変位量と電圧との関係を図5に示す。ここで、(101)配向膜についてはカンチレバーの長さ方向に対する結晶の面内方向が[001]と[110]の2種類存在するため、それぞれの方位について測定を行った。

測定の結果、各圧電薄膜の圧電横効果により、印加電圧と共に先端変位量が増加していることがわかる。次に(1)式を用いて各配向膜の圧電横効果 e_{31}^* を表2に示す。計算の結果、(001)PZT では $|e_{31}^*| = 6.4 \text{ C/m}^2$ 、(101)PZT では $|e_{31}^*| = 5.4 \text{ C/m}^2$ 、 $|e_{32}^*| = 8.1 \text{ C/m}^2$ 、(111)PZT では $|e_{31}^*| = 4.0 \text{ C/m}^2$ となった。

表 2 各 PZT 薄膜の圧電定数(圧電横効果)

Crystal orientation	$ e_{31}^* $ [C/m ²]	$ e_{32}^* $ [C/m ²]
(001)		6.4
(101)	5.4	8.1
(111)		4.0
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ bulk		6.8

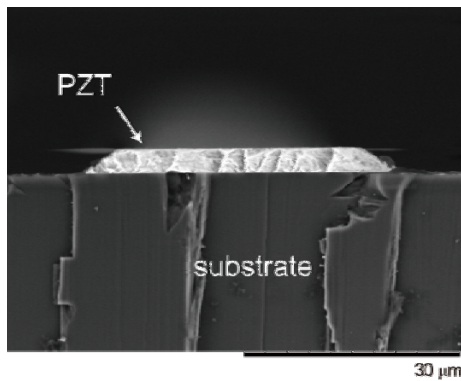
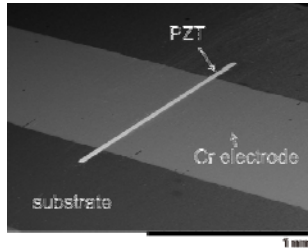


図 6 圧電すべり測定に用いた PZT 薄膜素子の SEM 写真

PZT 薄膜の配向により圧電定数は大きく変化しており、長手方向が $[1\bar{1}0](101)STO$ の $(101)PZT$ カンチレバーにおいて最大の圧電定数が得られた (8.1 C/m^2)。また $(101)PZT$ の結果から、面内の異方性が圧電特性に及ぼす影響が大きいと言える。 $(001)PZT$, $(111)PZT$ では、測定に伴う電圧印加により PZT 薄膜の分極処理が行われ、シングルドメインが形成されたと考えられる。よって、得られた圧電定数は intrinsic な圧電定数であり、MPB 近傍の PZT 薄膜は、正方晶で $|^{int}e_{31}^*|=6.4 \text{ C/m}^2$ 、菱面体晶で $|^{int}e_{31}^*|=4.0 \text{ C/m}^2$ であることが明らかとなった。

(2)次に、圧電すべり効果についての評価を行った。図 2 に示した評価用サンプルは以下のプロセスを用いて準備した。

- ① $(001)MgO$ および (001) , (110) , $(111)STO$ 基板上に PZT 薄膜のスパッタ成膜
- ② レジストのパターニング
- ③ PZT 薄膜のウェットエッチング
- ④ Cr 電極の成膜
- ⑤ 研磨による側面電極の形成

作製した素子の SEM 写真を図 6 に示す。観察の結果、作製した素子の両側に分離された Cr

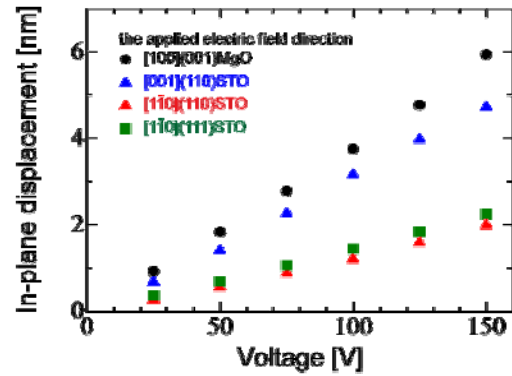


図 7 PZT 薄膜素子の面内変位量の電圧依存性

表 3 各 PZT 薄膜の圧電定数(圧電すべり効果)

Crystal orientation	d_{24} [pm/V]	d_{15} [pm/V]
(001)		440
(101)	110	305
(111)		160
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ bulk		494

側面電極が形成されていることが確認できた。一方、PZT 薄膜の側面形状はサイドエッチングの影響で台形形状をしていることが確認できたが、FEM 計算の結果電界分布はほぼ素子の幅方向に均一に分布しており、特に素子中央部では均一な平行電場であることを確認した。

測定により得られた面内変位量と電圧の関係から、圧電すべり定数は以下の式により求められる

$$S_5 = d_{15}E_1$$

レーザードップラー振動計で測定した面内変位量と電圧との関係を図 7 に示す。図より面内変位量は印加電圧に比例して増加しており、圧電横効果による明瞭な振動が確認できた。 k の変位量から式 (2) を用いて各エピタキシャル薄膜の圧電横効果 d_{15} を計算し、その結果を表 3 に示す。測定の結果、 (001) 配向エピタキシャル PZT 薄膜はバルクとほぼ等しい大きな圧電すべり効果を有していることがわかった。薄膜材料の圧電すべり効果はこれまで測定例がほとんど無く、その特性が不明であったが、本研究で PZT エピタキシャル薄膜の圧電すべり特性がセラミックス材料と同等の値を有することが明らかとなった。高い圧電特性は、低電圧駆動マイクロアクチュエータ、もしくは高効率センサーの応用へとつながり、新しい機能性素子の創出に向けた取り組みが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① D. Ambika, V. Kumar, H. Imai, I. Kanno, “Sol-gel deposition and piezoelectric properties of {110}-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films”, Appl. Phys. Lett, Vol. 96, 2010, 031909
- ② K. Akama, I. Kanno, R. Yokokawa, K. Wasa, H. Kotera, “Orientation Dependence of Shear Mode Piezoelectric Properties of Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 2010, 09MA07
- ③ H. Imai, I. Kanno, R. Yokokawa, K. Wasa, H. Kotera, “Orientation Dependence of Transverse Piezoelectric Properties of Epitaxial BaTiO_3 Films”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 2010, 09MA09
- ④ I. Kanno, K. Akama, K. Wasa, H. Kotera, “Evaluation of Intrinsic Shear Piezoelectric Coefficient d_{15} of c-Axis Oriented $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Films”, Appl. Phys. Express, Vol. 2, 2009, 091402

[学会発表] (計6件)

- ① 神野伊策, 「圧電薄膜を用いた MEMS デバイス開発」第 18 回 『エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術』2012
- ② 今井英之, 神野伊策, 和佐清孝, 小寺秀俊, 「 BaTiO_3 膜の配向制御および圧電特性評価」応用物理学会秋期講演会(富山大学)2009
- ③ 赤間健司, 神野伊策, 和佐清孝, 小寺秀俊, 「エピタキシャル PZT 薄膜における圧電すべり効果の配向依存性」応用物理学会春期講演会(東海大学)2010
- ④ 今井英之, 神野伊策, 和佐清孝, 小寺秀俊, 「配向制御した BaTiO_3 膜の結晶構造および圧電特性評価」応用物理学会春期講演会(東海大学)2010
- ⑤ 赤間健司, 神野伊策, 和佐清孝, 小寺秀俊, 「エピタキシャル PZT 薄膜における圧電すべり効果の配向依存性」第 27 回 強誘電体応用会議(京都)2010
- ⑥ 赤間健司, 神野伊策, 和佐清孝, 小寺秀俊, 「エピタキシャル PZT 薄膜における圧電すべり効果の定量的評価」応用物理学会秋期講演会(富山大学)2009

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神野伊策 (KANNO ISAKU)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70346039