

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04121

研究課題名(和文) “基板のクランプ効果による可逆配向スイッチング機構”を用いた巨大圧電体膜の創成

研究課題名(英文) Establishment of piezoelectric films with large piezoelectric response using reversible clamp effect from the substrates

研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90219080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：(100)/(001)配向したPb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>膜をSi、SrTiO<sub>3</sub>およびCaF<sub>2</sub>基板上に作製した。電界印加時には、可逆な格子の伸長と(100)配向から(001)配向へのドメインスイッチングが確認された。格子の伸長はすべての膜でほぼ同様に観察されたのに対し、ドメインスイッチングはSi基板上で最大となった。これが、Si基板上の膜の大きな圧電性の起源であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：(100)/(001)-oriented tetragonal Pb(Zr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> epitaxial films with 2 micro meter in thickness were grown on Si, SrTiO<sub>3</sub> and CaF<sub>2</sub> substrates. Volume fraction of (001) orientation, V<sub>c</sub>, changed by the thermal strain above Curie temperature. V<sub>c</sub> value increased by the pooling process for all films. There two contributions to the piezoelectric response were observed for all films by the XRD observation under applied an electric field. Orientation change from (001) to (100) orientation plays a main role for the piezoelectric response. In addition, films on Si substrates show the maximum orientation change and macroscopic piezoelectric response.

研究分野：工学 酸化物機能材料

キーワード：誘電体膜 圧電MEMS

## 1. 研究開始当初の背景

### (1)本研究に関連する国内・国外の研究動向及び位置づけ

#### 圧電体膜への期待

圧電体膜は、ジャイロセンサーやインクジェットプリンター等で広く実用化されている。中でも物質の変位を用いるアクチュエータ応用では、圧電を用いる方式が小型化しても特性劣化の無い唯一の方式であり、“アクチュエータ小型化の切り札”として大きく期待されている。

#### “基板のクランプ効果”による圧電特性の劣化と新規機構の必要性

圧電体膜では大きな圧電特性の発現を目指して、電界に対しての結晶相の不安定性を利用した“相境界組成”がこれまで検討されてきた。

しかし、膜形状では電界印加時の圧電体膜の変位が基板によって拘束される“基板のクランプ効果”が原因となり、圧電特性がバルク形状時の数分の1に低下することが知られている。

従って、大きな圧電特性の発現には、新規な圧電機構を見出すことが不可欠と考えられていた。

### (2)研究代表者のこれまでの研究成果を踏まえ着想に至った経緯

研究代表者は、現在最も広く使用されている圧電体の  $Pb(Zr, Ti)O_3$  について高品質エピタキシャル  $Pb(Zr, Ti)O_3$  膜の圧電特性の研究を一貫して行ってきた。

#### “相境界組成”に匹敵する圧電特性を有する正方晶膜の発見

(100)と(001)の混合配向したエピタキシャル正方晶の  $Pb$  分極軸の(100)配向の体積分率を増やすことで、“相境界組成”に匹敵する大きな圧電特性が発現することを世界で初めて発見した。

#### “可逆な配向スイッチング”という膜特有の機構が大きな圧電特性の起源であることの発見

大きな圧電特性の起源は、膜中の(100)配向が電界印加により(001)配向にスイッチングし、電界を外したときに“基板のクランプ効果”によって可逆的に元の(100)配向に戻るためであることを発見した。

従って、“基板のクランプ効果”による膜特有の“可逆的な配向スイッチング”が大きな圧電特性発現に寄与していると言える。

上記結果から、従来阻害要因と考えられてきた“基板のクランプ効果”を“配向を可逆化(スイッチバック)させるための推進機構”として積極活用することで、大きな圧電特性発現には不可欠とされる“相境界組成”を用いることなく、特性を発現する圧電体膜が創成できるのではないかと

着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者が見出した“基板のクランプ効果により可逆応答する配向スイッチング機構”を用いて、巨大圧電特性を有する膜を創成することである。

## 3. 研究の方法

種々の組成の薄膜を MOCVD 法および PLD 法を用いて作製した。得られた薄膜は、XRD で結晶構造解析を行うと共に、上部電極作成後に強誘電特性および圧電性の評価を行った。

## 4. 研究成果

(1)クランプ効果を用いた圧電特性の最大化  
膜厚約  $2\mu m$  の(100)/(001)配向した正方結晶  $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$  のエピタキシャル膜を(100)SrRuO<sub>3</sub>//SrTiO<sub>3</sub>/(100)Si、(100)SrRuO<sub>3</sub>/(100)SrTiO<sub>3</sub>、および(100)SrRuO<sub>3</sub>//LaNiO<sub>3</sub>/(100)CaF<sub>2</sub>基板上に作製した。

得られた膜では、 $(001)/\{(001)+(100)\} = 1/c$  の値がキュリー温度以上の熱歪み量に従って直接的に変化できた(図1参照)。

ポーリング後の圧電特性をまとめた。圧電特性は、Si基板、SrTiO<sub>3</sub>基板、CaF<sub>2</sub>基板的順に大きくなった。

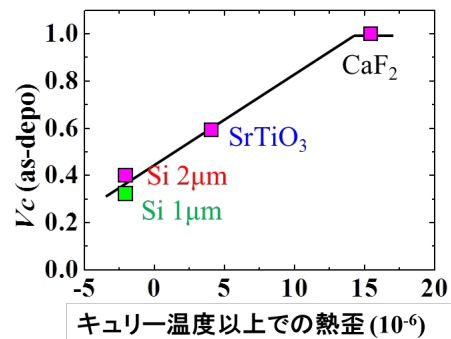


図1 熱歪の値による  $1/c = (001)/\{(001)+(100)\}$  の変化

基板種による大きな圧電特性の差を解明するために、各プロセスでの結晶構造変化を調査した。

図2に分極前後のXRD回折図形の変化を示した。この図から分極前後のXRDの変化は、CaF<sub>2</sub>基板、SrTiO<sub>3</sub>基板、Si基板の順に大きくなっていることが分かる。 $1/c$ の変化率は、Si基板上で19%、SrTiO<sub>3</sub>基板上で8%、CaF<sub>2</sub>基板上ではほぼ0%と見積もられた。

電界印加下のXRD回折図形の回折を行ったところ、電界印加時は大きな変化が確認されたが、電界除荷後は印加前にほぼ戻っており、XRD図形は可逆的な変化をしていることが分かる。電界印加時について見ると、すべての膜で、004の回折が低角側にシフトし、格子が伸長しているのが分かる。さらに004の回

折強度が増加し、400 の回折強度が低下している。このことは、電界印加時に(100)配向ドメインが(001)配向にドメインスイッチングしていることが分かる。

3つの基板上で比較すると、格子の伸長には大きな変化は観察されなかったが、ドメインスイッチング量は、CaF<sub>2</sub>基板、SrTiO<sub>3</sub>基板、Si基板の順で体積が大きくなっていることが分かった。

上記の結果から、製膜時の V<sub>c</sub> を小さくすることで、基板のクランプ効果を用いたドメインスイッチングの効果を大きく使え、結果として大きな圧電性が得られることが明らかになった。

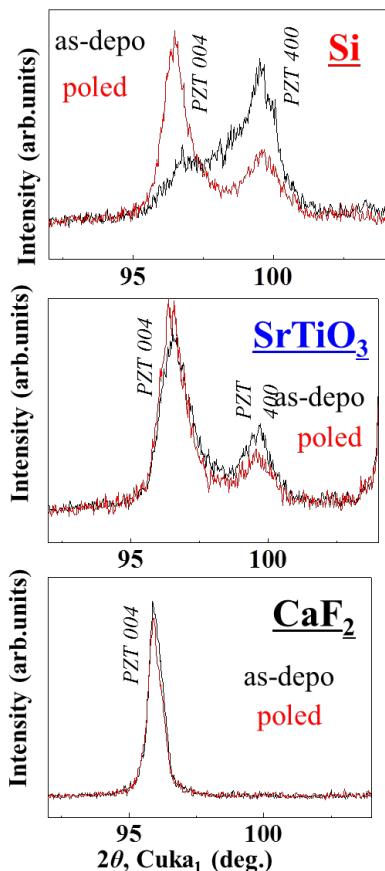


図2 分極処理前後のXRD回折パターンの変化

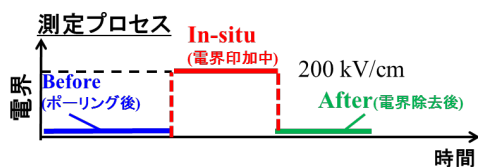


図3 電界印加前後および電界印加時のXRD回折測定のプロセス

(2) Si および SrTiO<sub>3</sub> 基板上に作製した(100)/(001)配向薄膜の圧電性のZr/(Zr+Ti)比依存性

Si および SrTiO<sub>3</sub> 基板上に Zr/(Zr+Ti)比を変化させて{100}配向した(Pb, Zr)TiO<sub>3</sub> エピタキシャル膜を作製し、圧電特性を評価した。その結果、V<sub>c</sub> の体積分率が小さく、正方

晶性が低い Zr/(Zr+Ti)比の高い組成では、大きな圧電性が得られることが明らかになった。

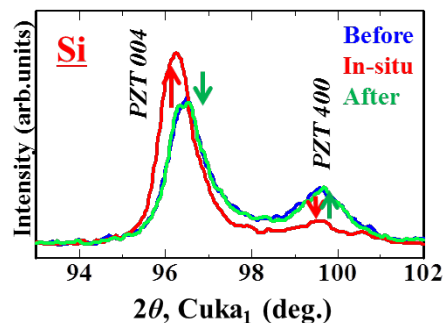


図4 図3のシーケンスで電界印加した場合の前後のXRD回折パターンの変化

(3) 非鉛圧電体

非鉛圧電体として(Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> および(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>膜の作製を行い、正方晶の膜が作製できることを明らかにした。

この成果は、非鉛圧電体膜においても、ドメインスイッチングによる大きな圧電性発現を示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 22 件、以下の主要なものを含む)

D. Ichinose, T. Nakashima, Y. Ehara, T. Oikawa, T. Shimizu, O. Sakata, T. Yamada, and H. Funakubo, Orientation change with substrate type and composition in (100)/(001)-oriented epitaxial tetragonal Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> films, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 125 [6], 2017, 458-462 DOI:10.2109/jcersj2.125.P6-1

S. Nakashima, O. Sakata, H. Funakubo, T. Shimizu, D. Ichinose, K. Takayama, Y. Imai, H. Fujisawa, and M. Shimizu, Electric-field-induced lattice distortion in epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films as determined by in situ time-resolved x-ray diffraction, Applied Physics Letters, 査読有, 111, 2017, 082907-1-5 DOI:10.1063/1.5000495

Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo, In-situ observation of ultrafast 90° domain switching under application of an electric field in (100)/(001)-oriented tetragonal epitaxial Pb(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub> thin films,

Scientific Reports, 査読有, 7, 2017, 9641-1-7  
DOI:10.1038/s41598-017-09389-6

N. Oshima, K. Uchiyama, Y. Ehara, T. Oikawa, D. Ichinose, H. Tanaka, T. Sato, H. Uchida, and H. Funakubo, Fabrication and characterization of {110}-oriented Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrates using PdO//Pd buffer layer, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56, 2017, 10PF09-1-4  
DOI:10.7567/JJAP.56.10PF09

S. Okamoto, P. S. S. R. Krishnan, S. Okamoto, S. Yokoyama, K. Akiyama, and H. Funakubo, In-plane orientation and composition dependences of crystal structure and electrical properties of {100}-oriented Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films grown on (100) Si substrates by metal organic chemical vapor deposition, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 56, 2017, 10PF12-1-5  
DOI:10.7567/JJAP.56.10PF12

T. Nakashima, D. Ichinose, Y. Ehara, T. Shimizu, T. Kobayashi, T. Yamada, and H. Funakubo, Effect of in-plane tensile strain in (100)/(001)-oriented epitaxial PbTiO<sub>3</sub> films on their phase transition temperature and tetragonal distortion, Appl. Phys Lett., 査読有, 110, 2017, 1229021-4  
DOI:10.1063/1.4978649

Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, N. Oshima, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, and H. Funakubo, Large irreversible non-180° domain switching after poling treatment in Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> films, Appl. Phys. Lett., 査読有, 108, 2016, 212901-1-5  
DOI:10.1063/1.4951672

S. Okamoto, S. Okamoto, S. Yokoyama, K. Akiyama, and H. Funakubo, Composition dependences of crystal structure and electrical properties of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films grown on Si and SrTiO<sub>3</sub> substrates, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 55, 2016, 10TA08-1-5  
DOI:10.7567/JJAP.55.10TA08

Y. Nemoto, D. Ichinose, T. Shimizu, H. Uchida, W. Yamaoka, Y. Sato, and H. Funakubo, Growth of epitaxial tetragonal (Bi,K)TiO<sub>3</sub> films and their ferroelectric and piezoelectric properties, Jpn. J. Appl. Phys., 査読

有, 55, 2016, 10TA13  
DOI:10.7567/JJAP.55.10TA13

D. Ichinose, T. Nakashima, Y. Ehara, T. Oikawa, T. Shimizu, O. Sakata, T. Yamada, and H. Funakubo, Orientation control of epitaxial tetragonal Pb(ZrxTi1-x)O<sub>3</sub> thin films grown on (100)KTAO<sub>3</sub> substrates by tuning the Zr/(Zr+Ti) ratio, Appl. Phys. Lett., 査読有, 107, 2015, 022902-1-5  
DOI:10.1063/1.4926963

T. Yamada, J. Yasumoto, D. Ito, O. Sakata, Y. Imai, T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, Negligible Substrate Clamping Effect on Piezoelectric Response in (111)-Epitaxial Tetragonal Pb(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Films, J. Appl. Phys., 査読有, 118, 2015, 072012-1-6  
DOI:10.1063/1.4927810

H. Funakubo, S. Okamoto, S. Yokoyama, S. Okamoto, J. Kimura, and H. Uchida, Orientation and film thickness dependencies of (100)- and (111)-oriented epitaxial Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> films grown by metal organic chemical vapor Deposition, J. Materiomics, 査読有, 1, 2015, 188-195  
DOI:10.1016/j.jmat.2015.07.004

[学会発表](計 42 件、以下の主要なものを含む)

H. Funakubo, D. Ichinose, T. Sato, T. Shimizu, O. Sakata, and T. Yamada, Domain Structure propagation of tensile-strained {100}-oriented epitaxial tetragonal Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> films, PACRIM 12 (12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology) (国際学会), 2017

H. Funakubo, D. Ichinose, T. Sato, T. Shimizu, O. Sakata, and T. Yamada, Domain structure of tensile and compressive strained epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films with {100} orientation, 2016 ISFD-13 Conference (13th International Symposium on Ferroic Domains & Micro-to Nano-scopic Structures) (国際学会), 2016

H. Funakubo, M. Nakajima, H. Nakaki, T. Yamada, A. Wada, T. Oikawa, T. Nakashima, Y. Ehara, N. Oshima, and A. Gruverman, Large Piezoelectricity Driven by Electrically-Induced High-Density Ferroelastic Domains in

Tetragonal Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Films,  
ISAF-ISIF-PFM 2015 (招待講演)(国際  
学会), 2015

ホームページ等

<http://f-lab.iem.titech.ac.jp/f-lab.htm>

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称：圧電薄膜、圧電薄膜素子、圧電アク  
チュエータ、圧電センサ、ヘッドア  
センブリ、ヘッドスタックアセンブ  
リ、ハードディスクドライブ、プリ  
ンタヘッド、及びインクジェットプ  
リンタ装置

発明者：佐藤祐介、佐藤和希子、石田未来、  
舟窪造、長谷川光勇、清水荘雄

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-001161

出願年月日：平成 30 年 1 月 9 日

国内外の別：国内

名称：圧電薄膜、圧電薄膜素子、圧電アク  
チュエータ、圧電センサ、ヘッドア  
センブリ、ヘッドスタックアセンブ  
リ、ハードディスクドライブ、プリ  
ンタヘッド、及びインクジェットプ  
リンタ装置

発明者：佐藤祐介、森下純平、佐藤和希子、  
舟窪造、清水荘雄、根本祐一

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-206190

出願年月日：平成 29 年 10 月 25 日

国内外の別：国内

名称：圧電薄膜、圧電薄膜素子、圧電アク  
チュエータ、圧電センサ、ヘッドア  
センブリ、ヘッドスタックアセンブ  
リ、ハードディスクドライブ、プリ  
ンタヘッド、及びインクジェットプ  
リンタ装置

発明者：政井琢、佐藤祐介、森下純平、舟  
窪造、清水荘雄、根本祐一

権利者：同上

種類：特許

番号：PCT/JP2016/088501

出願年月日：平成 28 年 12 月 22 日

国内外の別：外国

〔その他〕

新聞発表

「圧電体の結晶構造変化 直接観察に成功」

平成 29 年 9 月 5 日 化学工業日報

平成 29 年 9 月 1 日 日刊産業新聞

「圧電体の結晶変化を観察」

平成 29 年 8 月 31 日 鉄鋼新聞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟窪 浩 (FUNAKUBO, Hiroshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90219080

(2) 研究分担者

清水 荘雄 (SHIMIZU, Takao)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：60707587