

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286033

研究課題名(和文) Si基板上への理想配向PZT系単結晶薄膜の形成とそのMEMSへの適用可能性の実証

研究課題名(英文) Deposition of Ideally-oriented PZT Monocrystalline Thin Film on Si Substrate and Feasibility Study of Its Application to MEMS

研究代表者

田中 秀治 (Tanaka, Shuji)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00312611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：Si基板上に理想的な配向を示すPZT系単結晶薄膜をエピタキシャル成長させる技術を開発した。PZTの成膜法はスパッタ法であり、急冷法を用いて、従来はSi基板上では不可能であった理想的な配向制御(正方晶のc軸配向制御)を実現した。その結果、高い圧電定数、低い誘電率、それらから導かれる極めて大きな性能指数、バルク材料のそれより大幅に高いキュリー点など、これまでに実現されていない応用上極めて優れた特性を確認した。低抵抗の金属バッファ層のスパッタ成膜にも成功した。さらに、得られたPZT系単結晶薄膜の実用性を実証するため、MEMS構造を作製し、プロセスダメージが生じないことも確認した。

研究成果の概要(英文)：In this study, PZT family monocrystalline thin films with the ideal orientation were epitaxially grown on a Si substrate. The deposition method is sputtering, and by a fast cooling method, the ideal polarization, i.e. c-axis polarization of tetragonal crystal, has been first realized on a Si substrate. As a result, we obtained excellent characteristics for applications such as high piezoelectric constant, low dielectric constant, very large figure of merit derived from them and Curie point significantly higher than that of the bulk. A metal buffer layer with low resistivity was also successfully deposited. In addition, MEMS structures were fabricated using the deposited PZT family monocrystalline thin films to confirm that they were free from process damages.

研究分野：MEMS

キーワード：PZT エピタキシャル成長 単結晶圧電薄膜 急冷法 誘電率 MEMS

1. 研究開始当初の背景

今日、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 ZnO 、 AlN などの圧電薄膜を用いたMEMS(微小電気機械システム)は、様々な用途に利用されている。その中で、産業的に成功をおさめているデバイスの一つとして、PZT薄膜を用いた圧電振動MEMSジャイロが挙げられる。この圧電振動ジャイロは、静電振動MEMSジャイロと比較して高性能であることから、ナビゲーション用などの比較的高付加価値用途で成功している。

振動ジャイロでは、錘をある方向に振動させ(ドライブモード)、コリオリ力によって発生したドライブモードに直交する振動(センスモード)を測定することで角速度を知る。コリオリ力は振動速度に比例するので、高性能のアクチュエータで錘を動かすことが高性能化に直結する。したがって、ドライブモードでは大きな振幅が重要であり、加振力は圧電薄膜の圧電定数(たとえば $e_{31,f}$)に比例する。一方、センスモードでは、振動をできるだけ高分解能で読み出すことが重要である。電荷読み出し方式での検出信号の分解能は、圧電定数に比例し、誘電率()に反比例する[1]。したがって、振動ジャイロを高性能化するためには、「圧電定数が大きく、かつ誘電率の低い圧電薄膜」が必要であり、デバイス全体の性能指数は、 $(e_{31,f})^2/\epsilon$ と定義できる。既存のPZT薄膜を用いた圧電振動ジャイロは、大圧電定数と低誘電率の両立という点で、改良の余地が大きい。

このような特徴を持つ理想的な圧電トランスデューサ薄膜の一つとして、モルフォロピック相境界に近い正方晶組成のc軸配向 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PMnN-PZT)エピタキシャル薄膜が挙げられる。たとえば、 MgO 基板上にエピタキシャル成長させたc軸配向 $0.06\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.94\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48},\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ 薄膜は、 $e_{31,f} = -12 \text{ C/m}^2$ 、比誘電率 $\epsilon_r = 100$ を示し、 $(e_{31,f})^2/\epsilon_r = 160 \text{ GPa}$ という極めて高い性能指数を達成している[2]。

このような高性能トランスデューサ薄膜をMEMSへ応用するためには、Si基板上に形成されることが望ましい。しかし、Si基板上で正方晶PZT系薄膜をc軸配向させることは通常困難である。これはSiとPZTとの熱膨張率の大小によるとされており、PZTの熱膨張率がSiのそれより大きいため、600程度の成膜温度から300程度のキュリー点をまたいで降温する際、どうしてもa軸に優先配向する。そこで、近年、我々は、基板を成膜温度から急激に冷却することで、c軸に優先配向させるという手法を見出した[3]。

2. 研究の目的

本研究では、この急冷法を用いてSi基板上に形成したc軸配向PMnN-PZT薄膜の物性(結晶性、c軸配向度、圧電特性、誘電体特性、温度特性など)、およびMEMSセンサのための性能指数を評価した。圧電特性の評価に

あたっては、MEMS構造を製作し、それによって当該薄膜にMEMS加工を実施でき、深刻なダメージが及ばないことも確認した。これをもって、Si基板上に形成したc軸配向PMnN-PZT薄膜のMEMSへの適用可能性を実証した。

3. 研究の方法

(1) 急冷法によるSi基板上へのc軸配向PMnN-PZT薄膜のエピタキシャル成長

2 cm角の(100)Si基板上に、バッファ層として、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、 CeO_2 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)、 SrRuO_3 (SRO)薄膜をパルスレーザー堆積法でエピタキシャル成長させた。堆積条件等の詳細は、文献[3]に示されている。次に、PMnN-PZT薄膜を0.5 Pa、約600でスパッタ堆積した。スパッタターゲットの組成は、 $0.06\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3},\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.94\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{O},\text{Ti}_{0.5}\text{O})\text{O}_3$ とし、さらに10 mol% PbOを添加した。スパッタ後、直ちに成膜室を開放し、冷気を供給して強制空冷することで、c軸配向を促した。そのときの冷却速度は、600から300の間で、約 -180 /min と見積もられた。得られた薄膜をX線回折(XRD)分析で評価した。

(2) c軸配向PMnN-PZTエピタキシャル薄膜の誘電体特性の評価

得られたc軸配向PMnN-PZTエピタキシャル薄膜の誘電体特性を評価するために、膜厚100 nm、直径500 μm のPt電極をPMnN-PZT薄膜上に形成した。次に、金属プローブを用いて、Pt上部電極とSRO下地電極間に、1 kHzの交流電界を印可した。スパッタ後のPMnN-PZT薄膜に対しては、分極処理は行わなかった。

(3) PMnN-PZTエピタキシャル薄膜を用いた圧電ユニモルフカンチレバーの作製

図1に示す微細加工プロセスを用いて、PMnN-PZT薄膜の圧電特性、およびMEMSへの応用可能性を評価するための圧電ユニモルフカンチレバーを作製した。まず、バッファ層を形成させたSi基板(厚さ200 μm)にPMnN-PZT薄膜を堆積させ、次に、Pt上部電極をリフトオフプロセスで形成した。その後、 HF 、 HNO_3 、 NH_4F 、 CH_3COOH 混合溶液を用いたウェットエッチングによって、PMnN-PZT薄膜をパターニングした。次に、バッファ層とSi基板を、ドライエッチングによりパターニングした。最後に、裏面から反応性深掘エッチングを行うことで、ユニモルフカンチレバーをリリースした。

(4) 圧電特性と圧電振動MEMSジャイロのための性能指数の評価

PMnN-PZT薄膜の圧電特性は、100 Hz交流駆動電圧を印可し、ユニモルフカンチレバーの変位量をレーザードップラー振動計で測定することで評価した。この実験においても、

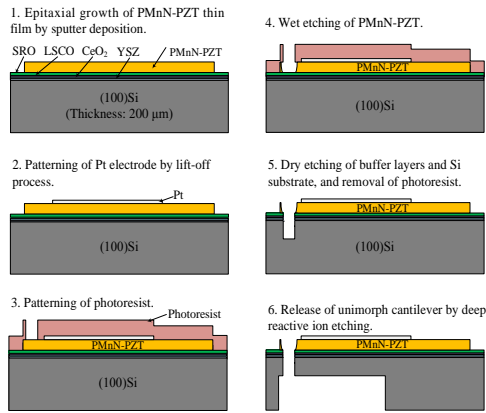


図1 圧電ユニモルフカンチレバーの作製プロセス

分極処理は特に施さなかった。圧電定数 $e_{31, f}$ は、下記の式から算出した[5]。

$$e_{31, f} = -\frac{s_{11, p}^E}{s_{11, p}^E + s_{12, p}^E} \frac{\xi^2 (h_p^4/h_s^2) + 4\xi h_p^3/h_s + 6\xi h_p^2 + 4\xi h_p h_s + h_s^2}{3s_{11, s}(1 + h_p/h_s)L^2V} \delta$$

ここで、 V, L, h_p, h_s は駆動電圧、カンチレバーの変位量測定点から固定部までの長さ、変位量、PMnN-PZT 薄膜の膜厚、Si 基板の厚さである。 s_s と s_p^E は、Si と PMnN-PZT の弾性コンプライアンスである。 $s_{11, s}$ には $5.92 \text{ pm}^2/\text{N}$ を用いた。また、 $s_{11, p}^E$ と $s_{12, p}^E$ には、バルクセラミクス $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ における値である $12.4 \text{ pm}^2/\text{N}$ と $-4.06 \text{ pm}^2/\text{N}$ をそれぞれ用いた。 ξ は、 $s_{11, s}/s_{11, p}^E$ である。Pt 上部電極は PMnN-PZT 薄膜全体を覆っていると仮定し、バッファ層と電極の厚さは無視した。

(5) c 軸配向 PMnN-PZT エピタキシャル薄膜の高温特性

上記 PMnN-PZT 単結晶薄膜の誘電率、誘電正接、強誘電体特性、および圧電定数の高温特性を評価した。PMnN-PZT とバッファ層は、PMnN-PZT/SrRuO₃/LaSrCoO₃/CeO₂/YSZ/(100)Si の積層構造を有し、(100)Si 基板上にヘテロエピタキシャル成長させた。次に、誘電率、誘電正接、および強誘電体特性の評価のために、直径 500 μm の Pt 上部電極を形成し、SrRuO₃ を下部電極としたキャパシタ構造を構成した。一方、圧電定数は、圧電ユニモルフカンチレバーをダイシングによって作製し、その印可電圧 - 先端変位の関係をレーザー Doppler 振動計で取得することで算出した。試料はヒーターを用いて加熱し、その温度は K 型熱電対を試料に接触させて測定した。

4. 研究成果

(1) 急冷法による Si 基板上への c 軸配向 PMnN-PZT 薄膜のエピタキシャル成長

図 2 (a) は、急冷法によって形成した PMnN-PZT エピタキシャル薄膜の XRD 分析の結果を示す。2θ 測定において、PMnN-PZT の (001) 面と (002) 面に対する鋭いピークが見られ、2次元 XRD 像では、デバイリングのない明るいスポットが見られた。また、(001)

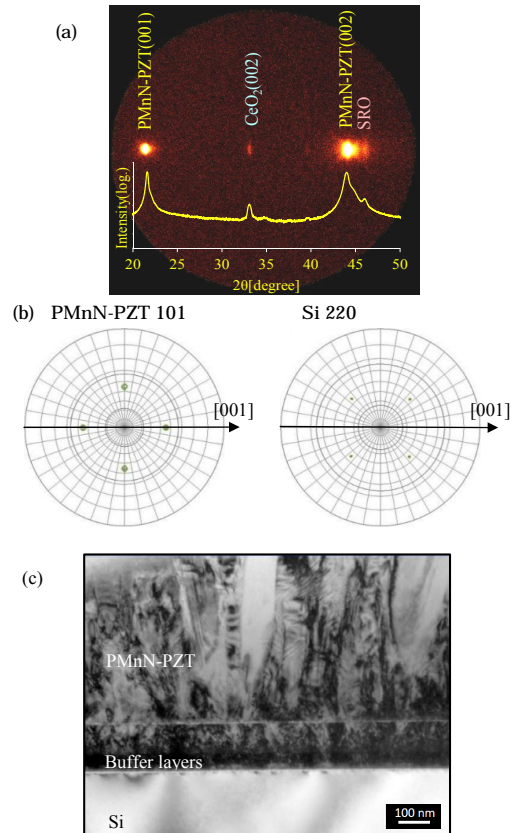


図2 (a) 2次元 X 線回折像と ω 走査パターン (b) PMnN-PZT 薄膜と(100)Si 基板の極点図解析 (c) 透過型電子顕微鏡による断面観察像 (PMnN-PZT 薄膜の膜厚、1 μm)

面に対するロッキングカーブの半値幅は約 1.1° であった。極点図(図 2 (b))から、PMnN-PZT 薄膜の結晶格子は、Si 基板のそれに対して、面内方向に 45° 回転してエピタキシャル成長していることが確認された。さらに、透過型電子顕微鏡による断面観察像には、残留応力による縞状模様は観察されたが、深刻な転位や積層欠陥は観察されなかった(図 2 (c))。したがって、この PMnN-PZT エピタキシャル薄膜は、良好な単結晶性を有していることが証明された。

図 3 (a) は、XRD パターンの膜厚による違いを示す。膜厚が増加すると、(400)面のピーク強度が増加、すなわち、a ドメインが増加することがわかる。図 3 (b) に、膜厚 0.5, 1, 2, 4 μm の c 軸配向比を示す。c 軸配向比は、(004)面のピーク強度を、(004)面と(400)面のピーク強度の和によって除したもので定義した。(400)面ピークが不鮮明の場合は、 $2\theta = 100^\circ$ における強度を、(400)面ピーク強度として採用した。その結果、c 軸配向比は、膜厚 0.5 μm で 90%以上、膜厚 4 μm でも約 75%となった。したがって、MEMS で一般的に用いられる膜厚において、c 軸に優先配向した PMnN-PZT エピタキシャル薄膜を Si 基板上に形成することに成功した。

(2) 急冷法による Si 基板上への c 軸配向 PMnN-PZT 薄膜のエピタキシャル成長

図4は、1 kV/cmの電界強度で測定した1, 2, 4 μmのPMnN-PZT薄膜の比誘電率 ϵ_{33} を示す。その結果、それぞれ180, 200, 220と見積もられた。これらの値は、バルクセラミクスPZTや多結晶膜と比較して極めて低い。また、比誘電率は、膜厚の増加とともに若干増加した。cドメインよりもaドメインの誘電率の方が大きいこと[4]、そして、膜厚が増加するとaドメイン含有量が増加することを考慮すると、この傾向は妥当である。また、誘電正接 $\tan \delta$ は0.01~0.02と測定され、大きな膜厚依存性は見られなかった。

(3) PMnN-PZT エピタキシャル薄膜を用いた圧電ユニモルフカンチレバーの作製

完成後のユニモルフカンチレバーを図5に示す。長さ200~2200 μm, 幅50~500 μm, 厚さ25~45 μmのカンチレバーが良好に作製されている。

(4) 圧電特性と圧電振動 MEMS ジャイロのための性能指数の評価

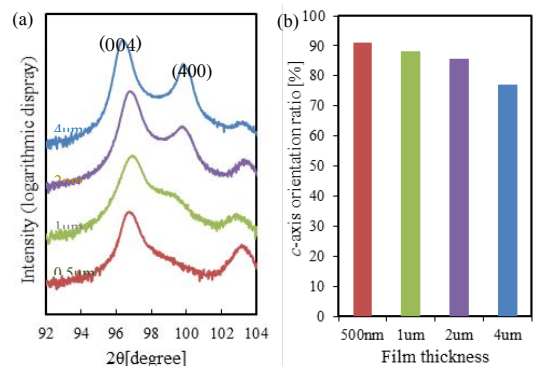


図3 (a) X線回折におけるPMnN-PZTの(400)/(004)ピーク強度の膜厚依存性 (b) c軸配向比の膜厚依存性

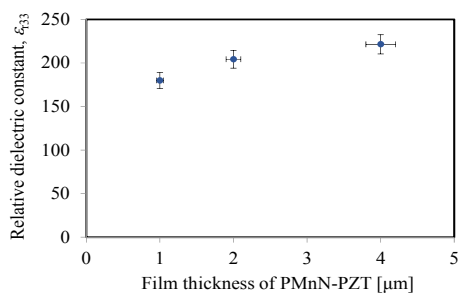


図4 膜厚1, 2, 4 μmのPMnN-PZT薄膜の比誘電率

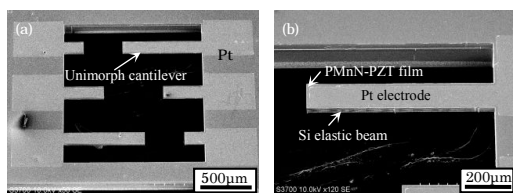


図5 (a) ユニモルフカンチレバーの走査型電子顕微鏡像 (b)カンチレバーの拡大図

図6に、圧電定数 $e_{31,f}$ の膜厚依存性を示す。微細加工された薄膜の $e_{31,f}$ は、 -14 C/m^2 という比較的大きな値であった。そして、大きな膜厚依存性は確認されなかった。また、微細加工を施していないPMnN-PZT薄膜の圧電特性も、基板を短冊状に切断して作製したカンチレバーを用いて評価したが[5]、その値も、ほぼ同程度であった。したがって、本研究の微細加工プロセスによるPMnN-PZT薄膜の劣化は確認されなかった。

以上の実験から、ジャイロ等の圧電MEMSセンサの性能指数 $(e_{31,f})^2 / \epsilon_{33}$ は、約110 GPaと算出された。図7(a)と(b)に、Si基板上に形成された他の代表的な圧電薄膜の圧電定数、比誘電率、および性能指数の比較を示す。図より、このPMnN-PZT薄膜は、大圧電定数と低誘電率を両立する特徴的な圧電薄膜であること、そして、その性能指数は、一般的なPZT系材料の多結晶膜をはるかに凌駕することがわかる[9]。したがって、この圧電薄膜を用いることで、既存の性能を大きく上回る圧電MEMSセンサを実現できる可能性が示唆された。

(5) c軸配向PMnN-PZTエピタキシャル薄膜の高温特性

図8に誘電率と誘電正接の温度特性、図9に強誘電体特性を示す。誘電率および誘電正接は、温度上昇にともなって増加し、450~500

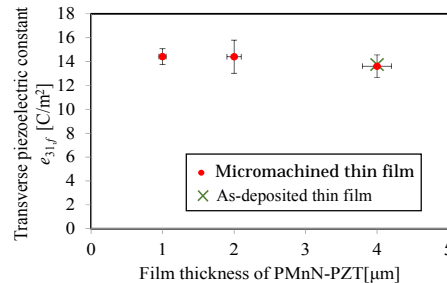


図6 圧電定数 $e_{31,f}$ のPMnN-PZT薄膜の膜厚依存性

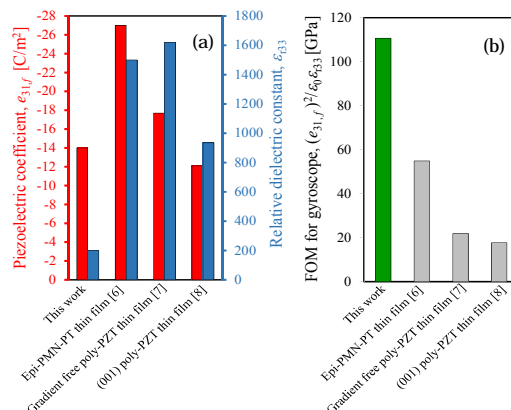


図7 (a) Si基板上に形成された他の代表的な圧電材料の圧電定数、比誘電率の比較 (Pb(Mg, Nb)-PbTiO₃, (PMN-PT)) (b) MEMS ジャイロのための性能指数 (FOM)の比較

において極大値を示した。したがって、キュリー点はこの温度近辺に存在すると考えられる。また、図 10 より、抗電界は温度上昇に伴い徐々に減少していった。一方、残留分極値は、少なくとも 300 までは変化が見られず、450 以降から有意な減少が見られた。ゆえに、脱分極温度は 300~450 程度に存在すると考えられる。これらキュリー点および脱分極温度は、バルクセラミクス PZT と比較して高い。また、図 10 に示すように、室温で約 -13.5 C/m^2 であった圧電定数 $e_{31,f}$ は、温度上昇とともに徐々に上昇していき、250 においても、比較的大きな圧電性が維持されていることがわかった。

以上から、急冷法によって Si 基板上に形成した c 軸配向 PMnN-PZT 薄膜は、バルクセラミクス PZT と比較して、高いキュリー点および脱分極温度を有していることが示された。そして、250 という高温下においても、圧電性が保持されることが実証された[10]。ゆえに、この PMnN-PZT 急冷膜を圧電トランスデューサ薄膜として用いることで、はんだリフ時などにおいて高温に加熱しても劣化しない、もしくは高温環境でも動作可能な、大きな圧電性を有する圧電 MEMS デバイスが実現できる。

(6) まとめ

本研究では、急冷法を用いて Si 基板上に形成した c 軸配向 PMnN-PZT 薄膜の結晶性、c 軸配向性、圧電特性、誘電体特性、およびジャイロセンサのための性能指数を評価した。X 線回折や透過型電子顕微鏡観察の結果、得られた PMnN-PZT 薄膜は、高い単結晶性を有していることが証明された。また、圧電定数 $e_{31,f}$ と比誘電率 r_{33} は、それぞれ約 -14 C/m^2 、約 200 と見積もられた。このように、大圧電定数、低誘電率を両立する特性によって、圧電 MEMS ジャイロの性能指数、 $(e_{31,f})^2 / r_{33}$ は、約 110 GPa という極めて大きな値を示した。これは、従来の一般的な PZT 多結晶薄膜の 5 倍以上となる。さらに、高温性能を測定し、この薄膜がバルクセラミクス PZT と比較して、高いキュリー点および脱分極温度を有していることを確認した。

この高性能圧電トランスデューサ薄膜を用いることで、既存のデバイスよりも高性能、もしくは同等の性能でより小型の MEMS センサを実現できることが期待される。

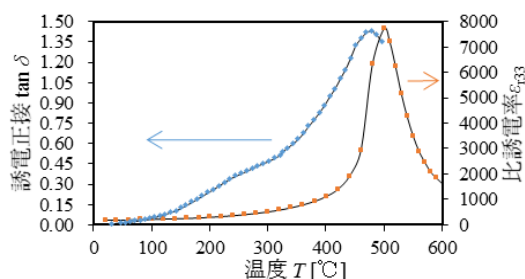


図 8 誘電正接および誘電率の温度依存 (PMnN-PZT 膜厚: $2 \mu\text{m}$)

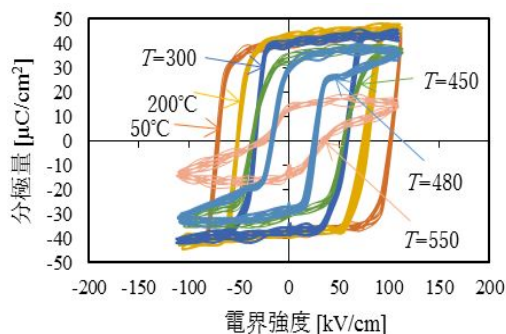


図 9 強誘電体特性の温度依存性 (PMnN-PZT 膜厚: $4 \mu\text{m}$)

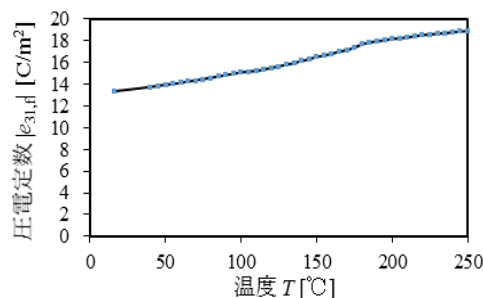


図 10 圧電定数 $e_{31,f}$ の温度依存性 (PMnN-PZT 膜厚: $4 \mu\text{m}$)

<引用文献>

- [1] Arnaud Parent *et al.*, Proc. 15th IEEE international symposium on the Applications of ferroelectrics, ISAF '06., 216-219
- [2] K. Wasa *et al.*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr., vol. 59, 6-13, 2012
- [3] S. Yoshida, H. Hanzawa, K. Wasa, M. Esashi, and S. Tanaka, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr., vol. 61, 1552-1558, 2014
- [4] X.-h. Du *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 36, 5580, 1997
- [5] I. Kanno, H. Kotera, K. Wasa, Sens. Actuators A, vol. 107, 68-74, 2003
- [6] S. H. Baek *et al.*, Science, vol. 334, 958-61, 2011
- [7] F. Calame, P. Muralt, Appl. Phys. Lett. vol. 90, 062907, 2007
- [8] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt, J. Electroceram. vol. 12, 7, 2004
- [9] S. Yoshida, H. Hanzawa, K. Wasa, S. Tanaka, Fabrication and characterization of large figure-of-merit epitaxial PMnN-PZT/Si transducer for piezoelectric MEMS sensors, Sens. Actuators A, 239, 201-208, 2016
- [10] H. Hanzawa, S. Yoshida, K. Wasa, S. Tanaka, Large Figure-of-Merit Epitaxial $\text{Pb}(\text{Mn}, \text{Nb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{Si}$ Transducer For Piezoelectric Mems Sensors, Proc. 18th International Conference on Solid-State Sensors,

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Shinya Yoshida, Hiroaki Hanzawa, Kiyotaka Wasa, Shuji Tanaka, Fabrication and characterization of large figure-of-merit epitaxial PMN-PZT/Si transducer for piezoelectric MEMS sensors, Sens. Actuators A, 239, 201-208, 2016 (査読有)

吉田慎哉, 森山雅昭, PZT 薄膜と PZT MEMS, 金属, 85, 701-707, 2015 (査読無)

Shinya Yoshida, Hiroaki Hanzawa, Kiyotaka Wasa, Masayoshi Esashi, Shuji Tanaka, Highly c-Axis Oriented Monocrystalline Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films on Si Wafer Prepared by Fast Cooling Immediately after Sputter Deposition, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr., 61, 1552-1558, 2014 (査読有)

〔学会発表〕(計13件)

Hiroaki Hanzawa, Shinya Yoshida, Kiyotaka Wasa, Shuji Tanaka, Large Figure-of-Merit Epitaxial Pb(Mn,Nb)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃/Si Transducer For Piezoelectric MEMS Sensors, 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, Transducers 2015, 2015年6月21日~25日, Anchorage, Alaska, USA

Hiroaki Hanzawa, Shinya Yoshida, Kiyotaka Wasa, Shuji Tanaka, Highly c-Axis Oriented Monocrystalline Pb(Zr, Ti)O₃ based Thin Film on Si Wafer by Sputter Deposition with Fast Cooling Process, 2014 IEEE International Ultrasonics Symposium, 2014年9月3~6日, Chicago, Illinois, USA

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

<http://www.mems.mech.tohoku.ac.jp/documents/internet.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 秀治 (TANAKA, Shuji)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00312611

(2)研究分担者

吉田 慎哉 (YOSHIDA, Shinya)

東北大学・大学院工学研究科・特任准教授

研究者番号: 30509601

(3)連携研究者