



# 圧電薄膜のナノ構造制御およびその圧電特性評価に関する研究

黒川, 文弥

---

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2016-03-25

(Date of Publication)

2018-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6638号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006638>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

圧電薄膜のナノ構造制御および  
その圧電特性評価に関する研究

平成 28 年 1 月

神戸大学大学院 工学研究科

黒 川 文 弥



## 摘要

近年、機械の更なる小型化・高性能化への需要に応じて、機能性マイクロデバイス (Micro Electro Mechanical System, MEMS) が注目を集めている。MEMS とは電気回路や機械構造を集積化したシステム及びその創製技術を指し、力覚センサや RF スイッチなどの従来デバイスに加えて、エネルギーハーベスター、環境センシングデバイス、ヘルスマニタリングデバイスなど新規分野においても、その技術の活用が期待されている。特に、機能性材料である圧電材料を用いた MEMS デバイスは、小型化や省エネルギー化の点で優れている一方で、高品質な圧電薄膜を作製することが困難であるため、その開発は遅れているのが現状である。本研究では、圧電 MEMS 開発の促進や実用化を目的として、ナノ構造制御による圧電薄膜材料の特性向上を目指した。本論文では二つのナノ構造制御手法を検討し、その結果について以下に報告する。

圧電材料の特性は、その結晶構造や組成に大きく依存することが広く知られている。そのため、圧電薄膜の特性を最大限利用するためには、組成依存性について詳細かつ精密に評価することが求められている。本論文では、コンビナトリアルスパッタ成膜法を中心とした評価系によって、広範囲の組成に対して圧電薄膜の特性を評価し、その最適組成を探索した。バルクセラミックスの研究において、鉛系リラクサ材料の中でもきわめて高い圧電特性を示すマグネシウム酸ニオブ酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , PMN) とチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) の固溶体からなる PMN-PT と、非鉛系強誘電体材料の中で PZT に匹敵する優れた圧電特性が報告されたチタン酸ジルコン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}, \text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ , BZT) とチタン酸カルシウム酸バリウム ( $(\text{Ba}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ , BCT) の固溶体からなる BZT-BCT の、二つの材料系に対して組依存性評価を行い、その最適組成を同定した。

電極層と誘電体層を交互に重ねることで作製される積層構造は、その積層数に応じて特性が向上することが知られている。強誘電体バルクセラミックスを用いた積層構造はすでに広く普及しており、さまざまな電子製品で利用されている。更なる特性向上の実現に向けて、薄膜作製技術を用いた誘電体層の薄層化が期待されている。しかしながら、従来の薄膜成膜手法では、独立した内部電極を作製するためには、成膜と微細加工プロセスを繰り返しからなる煩雑な作製プロセスを行う必要があることが問題であった。本研究では、スパッタ法のみを用いて内部電極を有する強誘電体積層構造体を作製するプロセスを提案し、そのキャパシタ特性及び圧電特性について評価を行った。本研究が提案する手法を用いて、誘電体層として La を添加したチタン酸鉛 ( $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ , PLT) およびチタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ , PZT) を用いた積層薄膜構造体の作製に成功した。また、本研究において作製した積層薄膜構造は、キャパシタ特性のみならず、実効的な圧電特性の向上にも効果的であることが明らかになった。

## 目次

1 章 緒言 .....	1
1.1 機能性マイクロデバイス .....	1
1.2 圧電材料 .....	2
1.3 圧電薄膜の作製 .....	6
1.4 研究目的 .....	8
1.4.1 圧電薄膜組成最適化に関する検討 .....	8
1.4.2 積層圧電薄膜の作製に関する検討 .....	9
1.4.3 本論文の構成 .....	10
2 章 コンビナトリアルスパッタ法を用いた最適組成探索 .....	11
2.1 緒言 .....	11
2.1.1 バルクセラミックスと薄膜材料 .....	11
2.1.2 コンビナトリアルスパッタ法を用いた薄膜組成最適化 .....	12
2.1.3 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ .....	13
2.1.4 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}, \text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.7}, \text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ .....	14
2.1.5 研究目的 .....	16
2.2 コンビナトリアルスパッタ法を用いた組成依存性評価方法 .....	17
2.2.1 膜厚分布, 組成分布および結晶構造評価手法 .....	17
2.2.2 電気特性評価方法 .....	18
2.2.3 圧電特性評価方法 .....	21
2.3 PMN-PT 薄膜の組成依存性評価結果および考察 .....	27
2.3.1 コンビナトリアルスパッタ法による PMN-PT 組成傾斜薄膜作製 .....	27
2.3.2 結晶構造評価 .....	32
2.3.3 電気特性および圧電特性評価 .....	34
2.3.4 PMN-PT 薄膜の最適組成 .....	39
2.4 BZT-BCT 薄膜の組成依存性評価結果および考察 .....	40
2.4.1 コンビナトリアルスパッタ法による BZT-BCT 組成傾斜薄膜作製 .....	40
2.4.2 結晶構造評価 .....	44
2.4.3 温度特性および結晶相図評価 .....	46
2.4.4 電気特性および圧電特性評価 .....	49
2.5 2 章結言 .....	52
3 章 スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製 .....	54
3.1 緒言 .....	54
3.1.1 積層セラミックコンデンサ .....	54

3.1.2	積層圧電アクチュエータ .....	55
3.1.3	薄膜成長法を用いた積層膜作製 .....	56
3.1.4	研究目的 .....	58
3.2	スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製方法および評価手法 .....	59
3.2.1	PLT および PZT 積層薄膜の作製 .....	59
3.2.2	積層構造評価方法 .....	65
3.2.3	誘電特性評価方法 .....	66
3.2.4	圧電特性評価方法 .....	66
3.2.5	微細加工による積層 PZT マイクロカンチレバーの作製 .....	68
3.3	PLT 薄膜を用いた積層構造の作製 .....	72
3.3.1	積層構造評価 .....	72
3.3.2	電気特性評価 .....	75
3.4	PZT 薄膜を用いた積層構造の作製 .....	78
3.4.1	積層構造および電気特性評価 .....	78
3.4.2	圧電特性評価 .....	83
3.5	3章結言 .....	88
4章	結言 .....	89
Appendix	.....	91
A-1	強誘電体シード層による電圧降下の影響評価 .....	91
A-2	圧電定数算出における近似式の適用範囲 .....	92
参考文献	.....	94
研究業績	.....	112
論文目録	.....	120
謝辞	.....	121

# 1 章 緒言

## 1.1 機能性マイクロデバイス

機械の更なる小型化・高性能化への需要に応じて、機能性マイクロデバイス(Micro Electro Mechanical System, MEMS)が注目を集めている。MEMS とは電気回路や機械構造を集積化したシステム及びその創製技術を指す。従来の半導体微細加工技術に加えて、DRIE (Deep Reactive Ion Etching)による深堀エッチングや、ウエハ接合などの特徴的なプロセスなどにより、シリコンなどの半導体基板上に3次元構造を有するマイクロセンサ及びアクチュエータ等の機能性デバイスを作製する。機械の更なる小型化・集積化の実現によって、省エネルギー化や高機能化が期待できることから、近年 MEMS 開発に関する需要が高まっている<sup>(1)-(3)</sup>。

MEMS センサ及びアクチュエータは、その駆動方式に応じて利点と欠点がある。それぞれの特徴を Table.1-1 にまとめる<sup>(4)</sup>。物理量や化学量を電気信号に変換する MEMS センサは、その検出原理に応じてピエゾ抵抗型<sup>(5)</sup>、静電容量型<sup>(6)</sup>、圧電型<sup>(7)</sup>に分類される。ピエゾ抵抗型は、機械的応力が印加された際に電気導電率が変化するピエゾ抵抗効果を利用して検出する。検出感度が高くデバイス作製は容易であるが、消費電力が大きく環境温度変化に影響を受けやすいという欠点がある。静電容量型は、機械的応力が印加された際の、可動電極と固定電極で形成された平行平板電極の距離変化に応じた静電容量の変化から検出する。低ノイズ・低消費電力での検出が可能である一方、微小な静電容量変化を検出するためには、複雑な回路が必要になる。圧電型では、電気的エネルギーと機械的エネルギーを可逆的に変換できる圧電材料を利用する。圧電型センサは、圧力を加えると材料表面に電荷が生じる正圧電効果を利用して検出する。シンプルなデバイス構造で高速かつ高精度の検出が可能であることが利点として挙げられる一方、MEMS センサに使用するサブミクロン程度の厚みを有する圧電薄膜の成膜や、微細加工が困難であることが課題として挙げられる。

電気信号を物理量に変換する MEMS アクチュエータは、駆動原理に応じて静電型<sup>(8)</sup>、電磁型<sup>(9)</sup>、圧電型<sup>(10), (11)</sup>に分類される。静電型は対向する平行平板電極間の静電力を利用して駆動させる方式である。応答速度が速く、また構造がシンプルであるため小型化が容易である。しかし、低電圧下で大きな出力を得るためには電極間距離を小さくする必要があり、それに伴って変位量が小さくなる。電磁型は、磁場を発生させるコイルと駆動部である磁性体との間に働くローレンツ力を利用して駆動させる方式である。低電圧駆動でありながら大変位を得ることが可能である一方、永久磁石の小型化が困難であるためデバイス構造が大きく複雑になる。圧電型は、圧電材料と電極材のみからなるシンプルな構造で、圧電材料に電場を印加すると材料内部にひずみが発生する逆圧電効

果を利用して駆動させる方式である。応答速度が速く、低電圧・低消費電力での駆動が可能であるが、圧電 MEMS センサと同様に、圧電薄膜の作製および微細加工プロセスが技術的課題として挙げられる。

上記のように、これまで様々な駆動方式の MEMS センサ及び MEMS アクチュエータの研究例が報告されており、それぞれに利点や欠点がある。中でも、圧電駆動の MEMS デバイスは、従来の MEMS デバイスの高機能化に加えて、振動式エネルギーハーベスター<sup>(12)-(14)</sup>、ヘルスマonitoring デバイス<sup>(15)</sup>など新規機能性デバイスの領域への応用が期待されている。しかし、他の駆動方式のデバイスと比較して開発が遅れているのが現状である。現在、圧電 MEMS デバイスの実用化や更なる高機能化を目的として、圧電薄膜の特性向上に関する研究や、その応用デバイスの作製及び評価に関する研究が盛んに行われている<sup>(4), (16)-(18)</sup>。

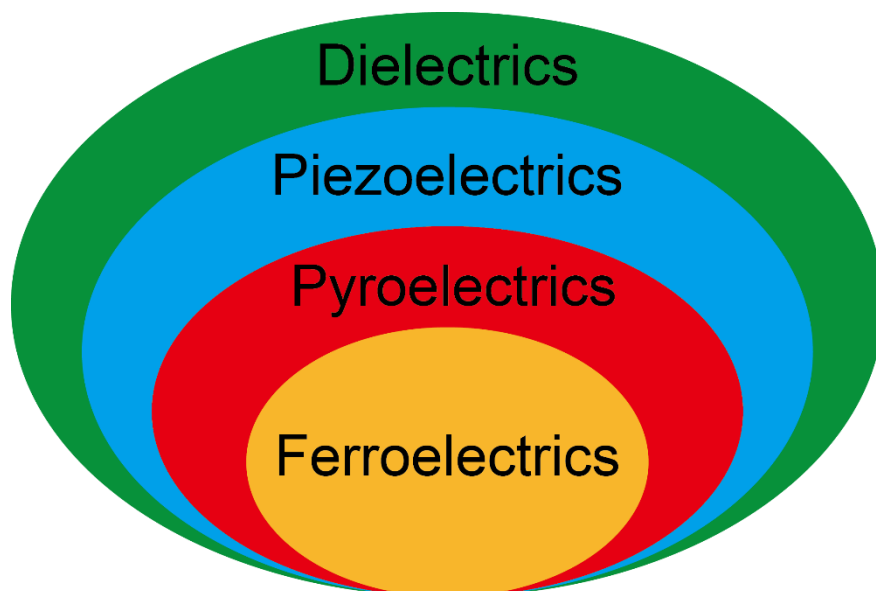
**Table.1-1 Comparison of physical sensing and microactuation approaches<sup>(4)</sup>.**

MEMS センサ	圧電型	静電型	ピエゾ抵抗型
検出感度	○	×	○
消費電力	○	○	×
ノイズ耐性	○	○	×
寸法公差	○	×	○
加工の容易さ	×	○	○
MEMS アクチュエータ	圧電型	静電型	電磁型
発生力	○	×	○
消費電力	○	×	×
寸法公差	○	×	○
変位	×	×	○
加工の容易さ	×	○	×

## 1.2 圧電材料

誘電体はその特性に応じて、常誘電体、圧電体、焦電体、強誘電体に分類され、それらには Fig.1-1 に示すような関係がある。常誘電体は外部電界が印加されたときに、内部に誘電分極が生じる材料のことを指す。圧電体は機械的な応力が印加されたときに、表面電荷を生じ(正圧電効果)、また電気エネルギーの印加によって機械的な応力(逆圧電効果)が生じる材料である。焦電体は圧電体のうち、外部電界印加なしに自発分極を有する材料であり、微小な温度変化に応じて誘電分極が生じ(焦電効果)、この性質は赤外線センサなどに利用されている<sup>(19), (20)</sup>。強誘電体は、焦電体のうち自発分極を外部電界

印加によって反転させることの出来る材料である。強誘電性は不揮発性メモリの一つである FeRAM として応用されている<sup>(21), (22)</sup>。また，強誘電体材料は極めて優れた焦電性および圧電性を有することから，圧電 MEMS の構成材料として広く用いられてきた。



**Fig.1-1 The relationship among the dielectrics, piezoelectrics, pyroelectrics, and ferroelectrics.**

圧電材料開発のこれまでの進歩は，1880 年にキュリー兄弟が，単結晶水晶の正圧電効果を観測したことから始まった<sup>(23), (24)</sup>。水晶に対して圧力を加えた際に，電荷や電圧差が生じることが確認された。「piezo」という言葉はギリシャ語で「pressure」を意味するため，「piezoelectricity」の元来の意味は「pressure-electricity」といえる。そして，1881 年に Lippmann によって，圧電材料が電圧印加に対してひずみや変形を生じるといった逆圧電効果を併せ持つことが幾何学的に証明された。圧電効果を利用した初めの応用例は，超音波ソナーであった。以降，超音波技術の一環として，圧電材料の開発が盛んに行われた。そして現在に至る優れた圧電材料の開発において，最初のブレイクスルーとなった出来事は，1940 年代におけるチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ , BT)の発見である。BT は Fig.1-2 に示すような  $\text{ABO}_3$  型ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料であるが，BT が発見された当初は優れた誘電特性のみに注目が集まった。その後，Gray や Roberts によって BT の圧電効果が観測されたが，その当時に報告された圧電定数は  $d_{33} = 90$  pC/N 程度にとどまった<sup>(25)</sup>。高い圧電特性を有する材料の開発に注目が集まり，現代において最も一般的に利用されている圧電材料であるペロブスカイト構造を有するチタン酸ジルコン酸鉛( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , PZT)が，1951 年に Shirane や Sawaguchi らによって発見された<sup>(26)-(28)</sup>。その後，B. Jaffe らによって PZT の圧電定数  $d_{33} = 300$  pC/N が報告され，

BT を大きく上回る圧電効果を示すことが明らかになった<sup>(29)</sup>. PZT の圧電特性のさらなる向上を目的として, 様々な研究が行われてきた. PZT に代表される鉛系ペロブスカイト強誘電体では, 揮発による鉛欠損が生成し易く, これを電氣的に補償するために酸素空孔を生じる. この酸素空孔はドメイン壁の動きを制限する働きをもつ. そこで, Kulcsar は PZT 焼結時の鉛欠損に由来する電荷の偏りを,  $Y^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ta^{5+}$ 等の元素を添加することによって電氣的に補償し, その誘電率が 1800 程度まで向上することを報告した<sup>(30)</sup>. また, H. Jaffe らは PZT の B サイトに  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ を添加することで酸素空孔の濃度を減少させたソフト系 PZT を開発し, 圧電定数は  $d_{33} = 600$  pC/N まで向上した<sup>(31)</sup>. 現在までに, 様々な添加物材料・プロセス開発により PZT 系圧電材料の更なる特性向上が試みられてきたが, 顕著な圧電特性の上昇は報告されていない.

その後, 1981 年に Kuwata らによって緩和型強誘電体(リラクサ)である亜鉛酸ニオブ酸鉛( $Pb(Zn_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ , PZN)と強誘電体材料であるチタン酸鉛( $PbTiO_3$ , PT)の固溶体からなる(1-x)PZN-xPT 単結晶が  $d_{33} = 1570$  pC/N という, これまでの報告例をはるかに超える巨大圧電特性を有することが発見された<sup>(32)</sup>. また, Shrout らによって PZN と同じくリラクサ系材料であるマグネシウム酸ニオブ酸鉛( $Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O_3$ , PMN)と PT の固溶体からなる(1-x)PMN-xPT 単結晶においても巨大な圧電特性が確認された<sup>(33)-(35)</sup>. リラクサ材料の特徴的な性質として, キュリーワイス則に従わない散漫な誘電率の温度依存性があげられる. リラクサ-チタン酸鉛二成分系材料はリラクサ系圧電材料と呼ばれ, 近年その圧電定数はさらに上昇している<sup>(36), (37)</sup>. R. Zhang らは, 菱面体晶相の 0.67PMN-0.33PT に対し<001>方向に分極処理を行うことで,  $d_{33} = 2820$  pC/N という高い圧電特性を実現した<sup>(35)</sup>. 上記のリラクサ強誘電体材料は優れた圧電特性を示す一方で, キュリー点が低いため( $T_c < 200^\circ C$ ), 応用先のデバイスが限られていた. 近年は, 高いキュリー点と優れた圧電特性を併せ持つ  $Pb(Yb, Nb)O_3$ -PT や  $BiScO_3$ -PT などのリラクサ系圧電材料の開発とともに, 巨大圧電特性の起源について原理について研究が進められている<sup>(38), (39)</sup>. しかしながら, その詳細なメカニズムに関しては未だ完全な理解には至っていないのが現状である. この巨大圧電特性のメカニズムを解明し, 他の材料系に応用することが期待されている.

PZT や PMN-PT 等鉛系圧電材料の優れた圧電特性が報告される一方で, 環境問題の観点から非鉛圧電材料の開発に注目が集まっている<sup>(40)-(45)</sup>. 鉛は環境や人体に対して有害であるため, その使用に対する規制が広がりつつある. 例えば EU 圏内では, 電気・電子機器に含まれる鉛, 水銀, カドミウム等, 有害物質の含有量を制限する RoHS 指令が 2006 年 7 月に施行された. 現在は, PZT 等の鉛系圧電材料に匹敵する特性を示す代替材料が存在しないため規制の対象外となっているが, 非鉛圧電材料の開発に対する関心は日々高まっている. これまでに報告されている代表的な非鉛圧電材料としては, チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ , BT), チタン酸ビスマスナトリウム( $(Bi, Na)TiO_3$ , BNT), ニオブ酸カリウムナトリウム( $(K, Na)NbO_3$ , KNN)などが挙げられる. BT は, 高い電気機械結合

係数を有しているが、キュリー温度が  $T_c = 120^\circ\text{C}$  と非常に低く環境温度の変化に影響を受けやすい<sup>(46)-(48)</sup>. BNT は大きな残留分極( $P_r = 38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )や高いキュリー点( $T_c = 320^\circ\text{C}$ )を有している. しかし, 緻密な焼結体を得るためには  $1200^\circ\text{C}$  以上の高温焼結が必要になるため, Bi の揮発により結晶に欠陥が生じてしまう. また, リーク電流を生じやすく, さらに抗電界が高いためポーリングプロセスが困難である<sup>(49), (50)</sup>. それぞれの材料が有する欠点を補うために, 様々なドーパントを付加した非鉛圧電セラミックスや<sup>(51)</sup>, BNT と同じく Bi 系強誘電体材料であるチタン酸ビスマスカリウム( $(\text{Bi},\text{K})\text{TiO}_3$ , BKT)を含んで, BT-BNT-BKT 3 元系固溶体セラミックスに関する研究例が報告されている<sup>(52), (53)</sup>.

アルカリ系非鉛圧電材料である KNN は強誘電体であるニオブ酸カリウム( $\text{KNbO}_3$ , KN)と反強誘電体であるニオブ酸ナトリウム( $\text{NaNbO}_3$ , NN)との固溶体であり<sup>(54), (55)</sup>, BT 系, BNT 系などの非鉛圧電材料と同等の誘電特性及び電気機械結合係数( $k_p = 0.36 - 0.45$ )を示す一方で, これらより優れた圧電特性 ( $d_{33} = 80 - 160 \text{ pC}/\text{N}$ )及び高いキュリー点( $T_c = 420^\circ\text{C}$ )を有している<sup>(56)-(60)</sup>. さらに, 2004 年に Saito らが KNN に  $\text{LiTaO}_3$  及び  $\text{LiSbO}_3$  を添加することで, 圧電定数  $d_{33} = 416 \text{ pC}/\text{N}$  という PZT に匹敵する値が得られたことを報告したため<sup>(61)</sup>, 非鉛圧電材料の開発がさらに活発化した. そして 2009 年に W. Liu らが, チタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム( $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2},\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-(\text{Ba}_{0.7},\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ , BZT-BCT)が PZT を超える圧電定数( $d_{33} = 620 \text{ pC}/\text{N}$ )を示すことを報告した<sup>(62)</sup>. 現在, 多数の研究者が非鉛圧電セラミックス開発に注力しており, PZT の代替材料としての利用が期待できる材料が報告されつつある. しかし, その研究の大多数はバルクセラミックスを用いた検討にとどまっている. 機能性マイクロデバイスの非鉛化を実現するためには, 上述の材料の薄膜化及びその特性評価に関する研究が強く求められている.

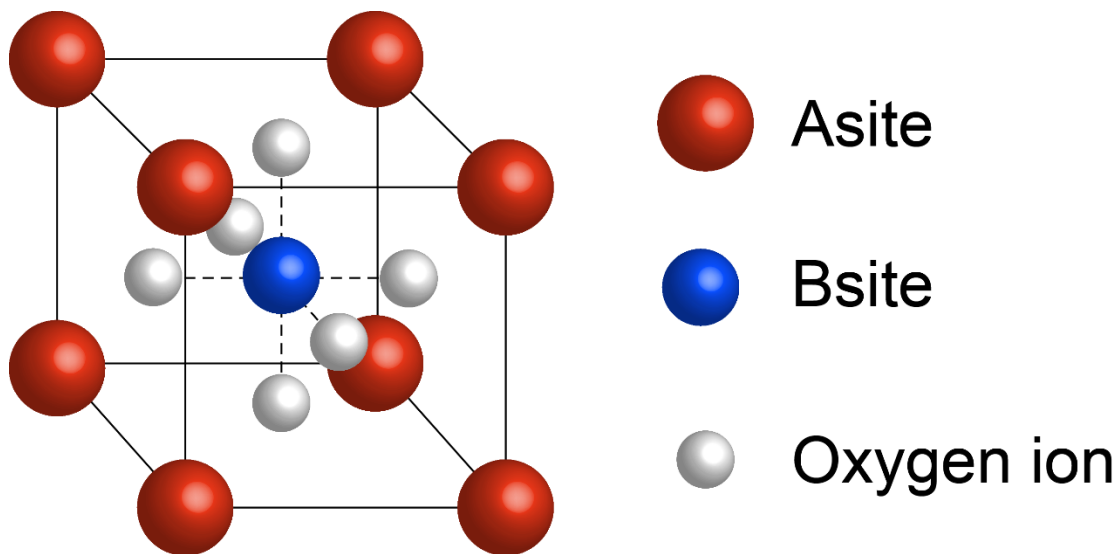


Fig.1-2  $\text{ABO}_3$  perovskite structure.

本節において述べた、代表的な圧電バルクセラミックスの圧電定数  $d_{33}$  とキュリー温度  $T_c$  の報告値について、Fig.1-3 にまとめて示す<sup>(36), (61)-(63)</sup>.

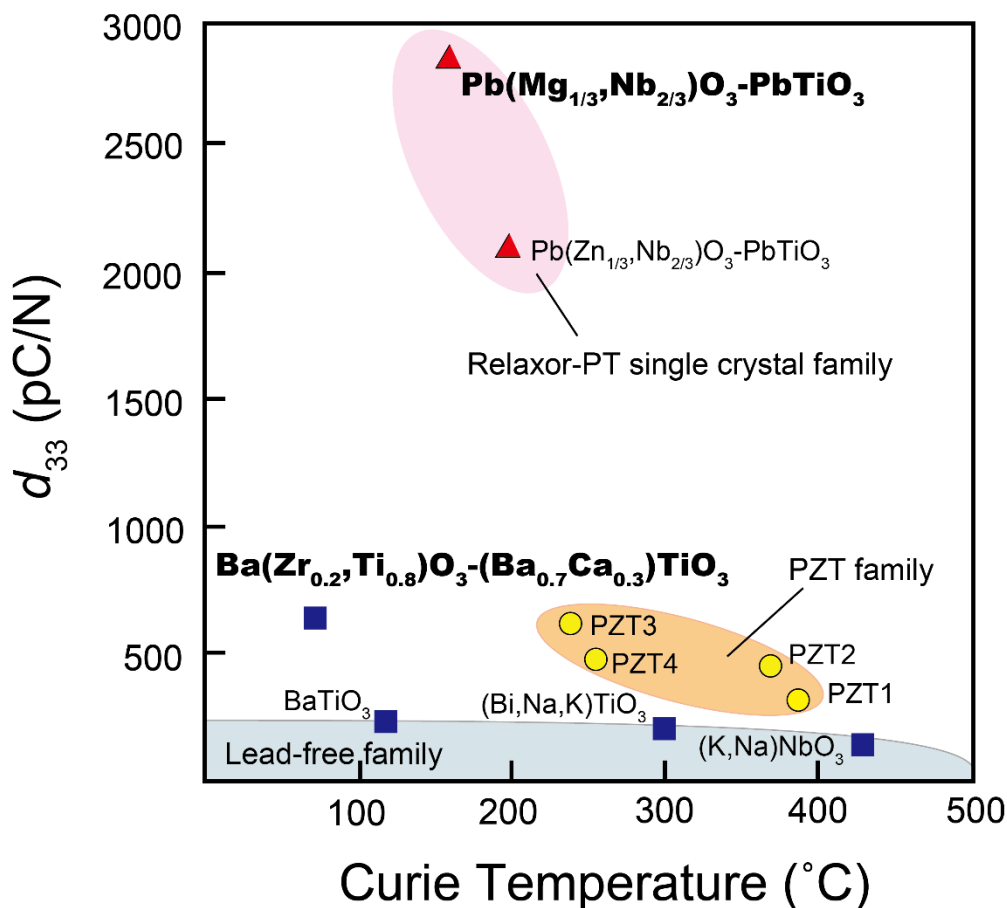


Fig.1-3 Comparison of piezoelectric coefficient  $d_{33}$  and Curie temperatures  $T_c$  for lead-based and lead-free piezoelectric ceramics<sup>(36), (61)-(63)</sup>.

### 1.3 圧電薄膜の作製

代表的な薄膜成長法を用いた研究として、これまでにレーザアブレーション法 (Plused Laser Deposition, PLD)<sup>(64)-(66)</sup>、ゾル・ゲル法<sup>(67)-(69)</sup>、スパッタリング法<sup>(70)-(72)</sup>などの手法によってサブミクロンスケールの PZT 薄膜を成膜した例が報告されている。それぞれの成膜手法の特徴について Table.1-2 にまとめる。レーザアブレーション法は、固体ターゲットに対して高強度、短パルス、短波長のレーザーを照射し、ターゲット表面から剥離したプラズマプルーム(原子、分子、ラジカル等)を対向に配置した基板の上に堆積させることで、成膜する手法である。低真空下での高速成膜が可能で、ターゲット組成の再現性が良いことが利点としてあげられる。しかし、大面積への成膜が困難であるため工業的な応用には適さない手法であると考えられる。ゾル・ゲル法は、ゾル状(sol:

固体微粒子が液体に分散した状態で流動性がある)の金属酸化物前駆体溶液を基板にスピコーティングしてゲル状(gel: 縮重合が進み, 流動性が無い)にし, 乾燥および焼成することで成膜する手法である. 常圧での成膜が可能であり, 安価で簡便な手法である. しかし, 焼成時に亀裂を発生させないためには 0.1  $\mu\text{m}$  程度の膜を数回に分けて成膜する必要があるため, 作製される圧電薄膜は多結晶となり, さらに結晶の配向性制御も困難である. 一方, スパッタリング法は Ar 等の不活性ガスに対して高電圧を印加してプラズマを発生させ, 数百 eV から数千 eV もの高い運動エネルギーを有する Ar イオンがターゲットに衝突することで, ターゲット表面から発生するスパッタ粒子を対向の基板に堆積させ成膜する方法である. スパッタ粒子の形態は大多数が中性の単体原子であり, 比較的わずかであるが複数原子の固まりも観察されている<sup>(73)</sup>. また, スパッタ粒子の平均運動エネルギーは数 eV から 20 eV 程度である. この値は真空蒸着における基板入射蒸着原子が持つ熱運動エネルギーの約 100 倍程度の値である. 基板入射運動エネルギーは, スパッタ膜の形成過程, 結晶構造, 基板に対する配向性に影響を与える. これまでに, 多くの研究者が様々なスパッタ装置の原理を提唱してきた. 中でも, RF マグネトロンスパッタリング法ではターゲット中心部から外周部に広がる磁界によって, ターゲット表面上で電子をサイクロイド運動させることによりプラズマの電離効率が高まり, 成膜速度が向上する. 高真空下で成膜を行うため装置が高価になるが, 大面積に対して成膜が可能で, ターゲット組成の再現性良く薄膜を作製できるため, 工業的に重要な薄膜作製手法として注目されている.

**Table.1-2 Comparison of advantages and disadvantages of thin-film deposition methods.**

成膜手法	PLD 法	ゾル・ゲル法	スパッタ法
利点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 配向制御が容易</li> <li>➤ 組成制御が容易</li> <li>➤ 高速成膜が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 装置が安価</li> <li>➤ 簡便な手法で成膜可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 配向制御が容易</li> <li>➤ 組成制御が容易</li> <li>➤ 大面積への成膜が可能</li> </ul>
欠点	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 大面積への成膜が困難</li> <li>➤ 装置が高価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 厚膜を作製する際にクラックを生じやすい</li> <li>➤ 配向制御が困難</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 装置が高価</li> </ul>

## 1.4 研究目的

本研究では、圧電 MEMS の高性能化を目指して、二種類のナノ構造制御手法について検討を行った。初めに、圧電薄膜の組成や結晶配向を制御し、圧電特性が最大値を示す組成の探索を行った。次に、圧電薄膜層と電極層を交互に成膜した積層構造を作製することで、デバイス構造制御による応用デバイスの特性向上を目指した。以下に、各研究内容の概要について説明する。

### 1.4.1 圧電薄膜組成最適化に関する検討

強誘電体材料の特性は、その組成や結晶構造に大きく依存することが一般に知られている。例えば代表的な強誘電体材料である PZT は、強誘電体であるチタン酸鉛( $\text{PbTiO}_3$ , PT)と反強誘電体であるジルコン酸鉛( $\text{PbZrO}_3$ , PZ)の固溶体であり、その結晶構造はそれぞれ  $\text{ABO}_3$  型のペロブスカイト構造をとる。PT および PZ の結晶構造はそれぞれ室温において正方晶と菱面体晶であり、その混合組成比によって PZT の結晶構造が変化する<sup>(28)</sup>。バルク材 PZT においては Zr/Ti 比が 53/47 となる組成付近に正方晶と菱面体晶の相境界となるモルフォトロピック相境界(Morphotropic phase boundary, MPB)が存在し<sup>(74)</sup>、この組成比において圧電特性および誘電特性が最大化することが知られている<sup>(75)</sup>、<sup>(76)</sup>。Chen<sup>(77)</sup>や Wolf<sup>(78)</sup>らはゾル・ゲル法で成膜した PZT 薄膜の圧電定数が、バルクセラミックスと同様の組成において最大値をとることを報告している。一方、Ledermann らはゾル・ゲル法で成膜した(001)配向および(111)配向 PZT 薄膜について、圧電特性の組成依存性を評価し、圧電特性が最大となる組成が結晶配向によって異なることを報告した<sup>(79)</sup>。特に、(111)配向 PZT 薄膜については、圧電定数が最大化する組成が、バルクセラミックスにおける MPB 組成と比べて Ti-rich 組成側へシフトした。McKinstry らはこれらの研究結果についてまとめ、MPB 組成が薄膜とバルクセラミックスでは異なる可能性があるとし唆した<sup>(17)</sup>。しかしながら、その原因については、未解明の部分が多数残されている。圧電薄膜のさらなる特性の向上のためには、詳細で精密な組成依存性評価が必要である。

本研究では、圧電薄膜の詳細な組成依存性評価を行うための手法を確立し、その評価結果について報告する。初めに、2つの組成の異なるターゲットを用いた同時スパッタ成膜によって、組成傾斜を有する圧電薄膜を作製する。各測定点において、組成と電気的特性および圧電特性を対応させることで、詳細な組成依存性評価を実現した。本研究においては、鉛系と非鉛系の圧電材料のなかでも、特に注目を集めている二つの材料(PMN-PT 及び BZT-BCT)に着目し、その特性評価結果について報告を行う。

## 1.4.2 積層圧電薄膜の作製に関する検討

セラミック材料を多層化することで得られる積層構造体(Multilayer ceramics, MLC)に関する技術は、デバイスの特性向上において非常に重要な技術となっている。その応用先は多岐にわたり、BTを用いた積層セラミックコンデンサ(Multilayer ceramic capacitor, MLCC)や、PZTを用いた積層セラミックアクチュエータ(Multilayer ceramic actuator, MLCA)などが実用化されてきた<sup>(80)-(83)</sup>。MLCCsやMLCAsは誘電体層と独立した内部電極が、交互に積層された多層構造で構成されている。一般に、誘電体層の膜厚低減によって、MLCCsの静電容量増加や、MLCAsの動作電圧低下が実現可能であることが知られている。さらに、誘電体一層あたりの膜厚が低下すると、積層数を増加させることが出来るため、静電容量や発生力などの向上に繋がる。つまり、積層セラミックスの体積効率向上を実現するためには、誘電体の薄層化が非常に重要な技術課題となっている<sup>(84)-(88)</sup>。これまで積層セラミックスは、粉碎したセラミックス材料からグリーンシートを作製し、その後、電極を印刷したグリーンシートを積層して焼結するテープキャスティング法によって作製されてきた<sup>(89)-(91)</sup>。しかし誘電体の膜厚がマイクロスケール以下になると、粒径の低下によって誘電特性が低下することが報告されている<sup>(92)-(95)</sup>。一方、気相薄膜成長法などの薄膜成長法を用いて作製した誘電薄膜は、ナノメートルオーダーにおいても優れた誘電特性を維持することが知られている<sup>(96), (97)</sup>。そのため積層セラミックスの更なる小型化・集積化を実現するためには、薄膜成長法を利用した積層構造体の作製手法の確立が求められている。

本研究では、成膜時に外部・内部電極および誘電体を一括形成する簡易な作製法を提案する。フォトリソグラフィやエッチングによる微細加工を用いず、代表的な気相薄膜成長法であるスパッタリング法のみを用いて、サブミクロンの膜厚の誘電体と内部電極を有する積層薄膜を作製した。誘電体としては、 $\text{PbTiO}_3$ にLaを添加した $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3(\text{PLT})$ 、およびPZTを用いて積層薄膜構造を作製し、その特性を評価する。まず初めに、PLTを用いてスパッタ法のみを用いた積層構造を成膜する手法の確立を行い、その結晶構造および電気特性について評価を行った。PLTはLaの添加によって、PTに比べてキュリ一点が低下し、さらに結晶異方性( $c/a$ 比)が小さくなる。そのため、比較的容易に薄膜の結晶成長が可能であることから、積層膜作製手法を確立するためには適した材料であると考えられる<sup>(98)-(100)</sup>。また、PZT積層構造体に関しては、結晶構造および電気特性に加えて、圧電特性についても評価を行った。PZTは圧電MEMSデバイスの構成材料として一般に広く用いられている材料であり、積層構造を利用したMEMS応用の初期検討を行うために、最も適した材料であると考えられる。

### 1.4.3 本論文の構成

本研究では、圧電 MEMS の高性能化を目指して、二種類の圧電薄膜材料のナノ構造制御手法の検討を行った。本論文の構成を以下に示す。第 1 章では本研究の背景および目的を述べた。第 2 章では、スパッタリング法を用いて組成傾斜を有する強誘電体薄膜を作製する。電気的特性及び圧電特性の組成依存性を評価し、その結果に対して考察を行う。第 3 章では、スパッタリング法のみを用いて誘電体層と電極層からなる積層構造の作製手法を提案する。作製した積層薄膜構造の結晶構造および誘電特性・圧電特性の測定結果および考察について述べる。最後に第 4 章で、本研究により得られた結果、考察についてまとめる。

## 2 章 コンビナトリアルスパッタ法を用いた最適組成探索

### 2.1 緒言

圧電材料を用いた応用デバイスに関する研究が加速するにつれて、高い特性を有する圧電薄膜の実現に関する需要が高まっている。これまでの新規圧電薄膜材料の開発は主にバルクセラミックスで検討された結果を元に進められてきたが、近年の研究において薄膜材料の特性とバルクセラミックスの特性は大きく異なることが明らかになってきた。本研究では、コンビナトリアルスパッタ法を用いて組成傾斜を有する圧電薄膜を製作し、高効率に薄膜材料の組成依存性を評価する。本節では、薄膜材料開発における技術的課題とコンビナトリアル成膜法の有用性について述べた後に、本研究で取り扱った二種類の圧電薄膜材料に関する先行研究について示す。

#### 2.1.1 バルクセラミックスと薄膜材料

これまでの圧電薄膜に関する数多くの研究を通して、圧電薄膜の特性がバルクセラミックスとは大きく異なることが明らかになってきた。その原因の一つとして、薄膜成膜プロセスにおける薄膜内部残留応力の影響が考えられる。内部応力は原因によって、熱応力とそれ以外の真応力に大別される<sup>(101)</sup>。真応力は、基板と薄膜の格子定数ミスマッチや、薄膜の結晶欠陥に由来する。しかし、圧電薄膜の成膜温度は 500°C を超えるため、薄膜内部残留応力は熱応力が支配的となる。例えば Si 基板上に成膜された PZT 薄膜の場合、Si 基板の熱膨張係数が PZT と比較して小さいため PZT 薄膜は Si 基板よりも大きく縮む。そのため、PZT 薄膜は Si 基板から面内方向の引っ張り応力を受け、その大きさは GPa オーダーに達する。この基板応力が薄膜の結晶格子をゆがめ、その結晶構造<sup>(102)</sup>、<sup>(103)</sup>やドメイン構造<sup>(104)</sup>、<sup>(105)</sup>に大きく影響を与えると考えられている。また、基板から受ける応力は薄膜のドメインモーションを制限し、薄膜の圧電特性を低下させることが報告されている<sup>(106)</sup>。Ouyang らは、エピタキシャル PZT 薄膜について基板拘束の影響を理論計算によって評価し、圧電定数  $d_{33}$  がバルク単結晶の半分程度に低下することを報告している<sup>(107)</sup>。またドメインモーションの制限は、グレインサイズ<sup>(67)</sup>や薄膜の膜厚<sup>(108)</sup>、<sup>(109)</sup>にも強く依存することが報告されている。

また、圧電薄膜の特性を最大化するために、結晶配向依存性および組成依存性に関する研究がこれまでに多数報告されてきた。しかしながら、報告者によってその評価結果は異なっている。例えば、結晶配向依存性に関しては、Ouyang らや X. Du が理論計算によって、(001)配向 PZT 単結晶が(111)配向 PZT 単結晶に比べて、大きな圧電定数を有することを明らかにした<sup>(107)</sup>、<sup>(110)</sup>、<sup>(111)</sup>。さらに、Ambika らは Metal Organic Decomposition

(MOD)材料を用いた溶液堆積法によって Si 基板上に配向制御した PZT 薄膜を作製し、(001)配向 PZT 薄膜が(111)配向 PZT 薄膜に比べて大きな圧電特性を有することを実験的に明らかにした<sup>(112)</sup>。しかし、Yokoyama らは Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)法で STO 基板上にエピタキシャル成長させた PZT 薄膜について、結晶配向及び組成依存性を評価し、(111)配向の PZT 薄膜が(001)配向膜を上回る圧電定数  $d_{33}^{\text{eff}}$  を示すことを報告している<sup>(113)</sup>。組成依存性に関しては、Chen<sup>(77)</sup>や Wolf<sup>(78)</sup>らはゾル・ゲル法で成膜した PZT 薄膜の圧電定数が、バルクセラミックスと同様の組成において最大値をとることを報告している。しかし、Ledermann らはゾル・ゲル法で成膜した(111)配向 PZT 薄膜について、圧電定数が最大化する組成がバルクセラミックスにおける MPB 組成と比べて Ti-rich 組成側へシフトすることを報告した。McKinstry らや Setter らはこれらの研究結果についてまとめ、MPB 組成が薄膜とバルクセラミックスでは異なる可能性があることを示唆した<sup>(17),(114)</sup>。しかしながら、その正確な原因については言及されておらず、未解明の課題となっている。

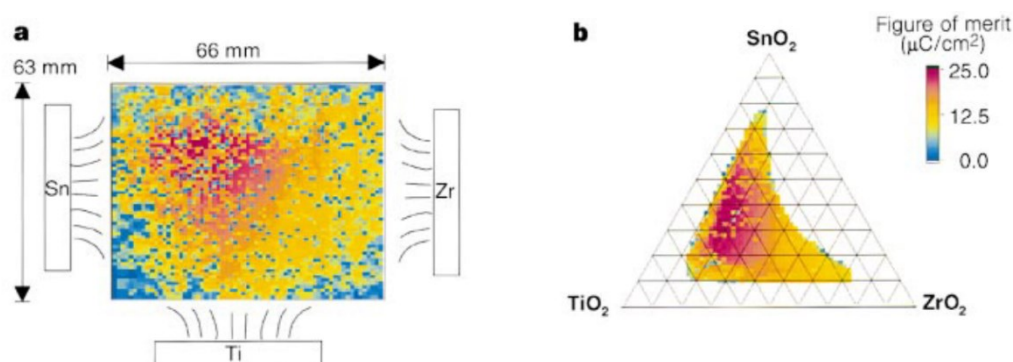
上述のように、圧電薄膜の特性は、内部応力、結晶配向、組成など様々な要因から影響を受け、さらにこれらの要素が複合的に影響しあっている。圧電薄膜のさらなる特性の向上のためには、結晶配向依存性および組成依存性のみを評価する手法の確立が求められている。

## 2.1.2 コンビナトリアルスパッタ法を用いた薄膜組成最適化

一般的な薄膜成長法では、一度の成膜プロセスについて単一の組成を有する薄膜が作製される。そのため、広範囲の組成域について特性を評価するためには、成膜を複数回繰り返す必要がある。しかし、圧電薄膜の成膜プロセスには成膜温度や成長雰囲気など、成膜実験間で同条件に制御することが難しい要素が存在する。これらの要素は薄膜の特性に大きく影響を与えるため、同じ成膜条件下においても薄膜作製の再現性を確保することは容易ではない。特に真空・高温下において成膜が必要であるスパッタ法で作製した圧電薄膜の場合、組成依存性のみを精密かつ詳細に評価することは難しい。

この問題を解決する組成依存性評価手法として、コンビナトリアル成膜法が有効である<sup>(115)-(119)</sup>。コンビナトリアル成膜法は組成の異なる薄膜サンプルを一度に一つの基板の上に集積して作製し、材料探索の効率を飛躍的に高める手法であり、新規材料探索に用いられている。コンビナトリアル成膜法の中に、複数の蒸着源を用いて基板上に組成傾斜膜を成膜する手法 (Continuous Composition Spread, CCS) がある。CCS を基にしたコンビナトリアル成膜によって、誘電体薄膜<sup>(117)</sup>や薄膜アモルファス合金<sup>(120)</sup>などの新規材料探索が行われており、その手法の有用性が示されている。例えば Dover らは Fig.2-1 に示すように、組成の異なる三種の金属ターゲット (Sn, Ti, Zr) を用いて Ar/O<sub>2</sub> 混合雰囲気中で同時スパッタを行い、二次元に組成傾斜を有する酸化物薄膜を作製した。そして、

各測定点において、組成と誘電特性の評価結果を対応させることで、最適組成の探索に成功した。一度の成膜プロセスにおいて、広範囲の組成を有する薄膜が得られるため、高効率かつ詳細な組成依存性評価が可能となる。以上の報告例から、コンビナトリアル成膜法を強誘電体材料に適用することで、その組成依存性を詳細かつ精密に評価可能であると考えられる。



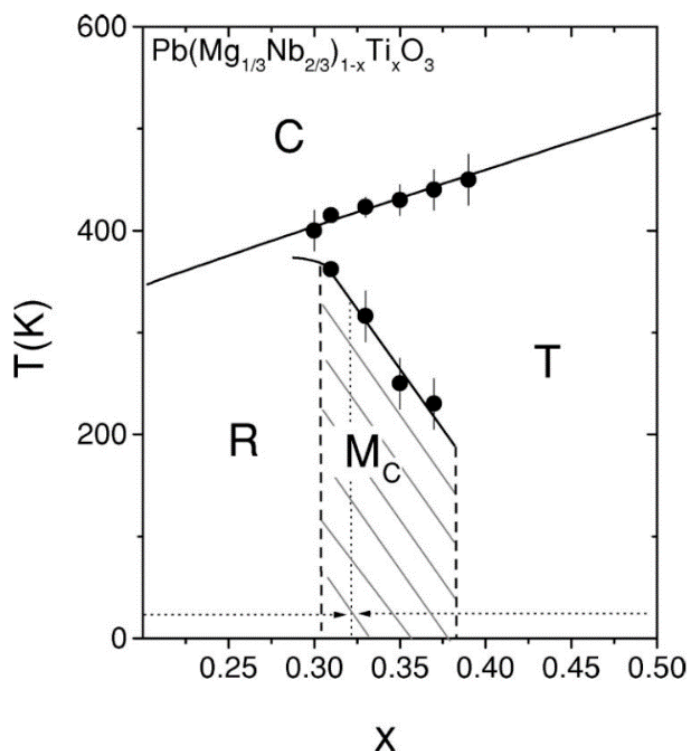
**Fig.2-1 Characteristics of  $Zr_xSn_yTi_zO_{2-\delta}$  dielectric thin films as a function of (a) position and (b) ternary composition diagram<sup>(117)</sup>.**

### 2.1.3 $Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$

近年、 $Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  (PMN-PT)や  $Pb(Zn_{1/3},Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$  (PZN-PT)などのリラクサー-チタン酸鉛二成分系材料のバルク材単結晶において、巨大な圧電特性が確認されており、注目を集めている。リラクサー系圧電材料は PZT を大きく上回る巨大な圧電定数  $d_{33} > 2000$  pC/N と、高い電気機械結合係数  $k_{33} > 0.90$  を有することから、センサやアクチュエータへの応用が期待されている<sup>(37)</sup>。

リラクサー型強誘電体のマグネシウム酸ニオブ酸鉛( $Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O_3$ , PMN)とチタン酸鉛( $PbTiO_3$ , PT)との固溶体である(1-x)PMN-xPT のバルク材単結晶は、室温においては組成比  $x = 0.33$  付近に菱面体晶と正方晶の相境界となる MPB が存在する(Fig.2-2)<sup>(121)</sup>。PMN-PT 単結晶セラミックスが有する巨大圧電特性を薄膜においても再現することができれば、圧電 MEMS のさらなる高性能化や応用分野の拡大が期待できる。このような観点から、PMN-PT 薄膜を用いた研究が盛んに行われている。Baek らはミスカット Si 基板に  $SrTiO_3$  バッファ層を導入することで、PMN-PT 薄膜を Si 基板上にエピタキシャル成長させることに成功し、圧電定数 $|e_{31}| = 27 \pm 3$  C/m<sup>2</sup> という非常に大きな圧電特性が得られたと報告している<sup>(122), (123)</sup>。Baek らの研究においては PMN-PT 薄膜はバルク材 PMN-PT の MPB 組成と同じ  $x = 0.33$  組成を使用している。一方、Yokoyama らは MOCVD 法を用いて  $SrTiO_3$  基板上にエピタキシャル成長させた {001} 単一配向 PMN-PT 薄膜について、 $x = 0.40 - 0.55$  に MPB 組成が存在し、圧電定数がピークを示す組成が Ti rich 側に

シフトしたことを報告している<sup>(124)</sup>. この結果は Si 基板上に成膜した PMN-PT 多結晶薄膜においても、バルク材セラミックスとは異なる組成において圧電特性が最大化する可能性を示唆している.



**Fig.2-2 Phase diagram of (1-x)PMN-xPT bulk ceramics around the MPB<sup>(121)</sup>.**

#### 2.1.4 Ba(Zr<sub>0.2</sub>,Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>,Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>

環境問題や人体への影響についての懸念から、PZT の代替材料となりうる非鉛圧電材料の開発に対する需要が高まっている。2009 年に W. Liu らはチタン酸ジルコン酸バリウム(Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>, BZT)とチタン酸カルシウム酸バリウム((Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>, BCT)の固溶体であるチタン酸ジルコン酸バリウムカルシウム((1-x)Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-x(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>, (1-x)BZT-xBCT)が高い圧電特性を示すことを報告した<sup>(62)</sup>. (1-x)BZT-xBCT は、室温において組成比  $x = 0.50$  付近に菱面体晶と正方晶の相境界となる MPB が存在する(Fig.2-3). また、MPB 組成比付近において比誘電率  $\epsilon_r = 3060$ , キュリー温度  $T_c = 94^\circ\text{C}$  を示し、さらに圧電定数  $d_{33} = 620 \text{ pC/N}$  と PZT に匹敵する圧電特性を有することを報告した. BZT-BCT バルクセラミックスが、これまでに報告されている非鉛圧電材料の中でも傑出した圧電特性を示したことから、非鉛圧電 MEMS デバイスの実用化にむけて多数の研究者が BZT-BCT 薄膜の作製およびその特性評価に関する研究に取り組んできた. Bhardwaj らは PLD 法により BZT 薄膜, BCT 薄膜および BZT-BCT 薄膜を Si 基板上に作

製したところ、BZT-BCT 薄膜の結晶粒が最も大きく、また優れた強誘電性が得られることを報告した<sup>(125)</sup>。また、S. Yang らは Chemical Solution Deposition (CSD)法を用いて Si 基板上にエピタキシャル成長させた BZT-BCT 薄膜の結晶配向依存性を評価し、(001) 配向 BZT-BCT 薄膜が最も優れた誘電特性を示すことを報告した<sup>(126)</sup>。圧電特性に関しては、圧電縦効果  $d_{33}$  を評価した研究が多数存在し、例えば、B. C. Luo らは RF マグネトロンスパッタリング法を用いて結晶配向制御したエピタキシャル BZT-BCT 薄膜が、圧電定数  $d_{33f} = 100.1 \pm 5$  pC/N と PZT 薄膜に匹敵する高い圧電特性を示したことを報告した<sup>(127)</sup>。一方、これまでに報告されている圧電 MEMS デバイスは圧電横効果  $d_{31}$  を用いたものが多数を占めるにも関わらず、BZT-BCT 薄膜の圧電横効果に関する評価結果はこれまでに報告されていない。また、上記の報告例の殆どはバルク BZT-BCT セラミックスの MPB 組成と同じ組成比  $x = 0.50$  の BZT-BCT 薄膜を使用している。一方、Y. Lin らはゾル・ゲル法で Si 基板上に成膜した(110)優先配向 BZT-BCT 薄膜の比誘電率は  $x = 0.55$  となる組成比において最大化し、その値は 462 であったことを報告した<sup>(128)</sup>。しかし、G. Kang らは Y. Lin らと類似した方法で作製した BZT-BCT 薄膜の比誘電率が  $x = 0.45$  において最大化し、その値は 2913 となることを報告した<sup>(129)</sup>。これらの研究結果は、BZT-BCT 薄膜の特性や MPB 組成が、薄膜作製プロセスに大きく依存することを示唆している。そのため、膜厚方向に組成分布が生じやすいゾル・ゲル法においては、成膜ロット間の誤差によって正確な組成依存性評価は困難であると考え<sup>(79), (130)</sup>。つまり BZT-BCT 薄膜の誘電特性及び圧電特性に関する精密で詳細な組成依存性は、未解決の課題として残されている。

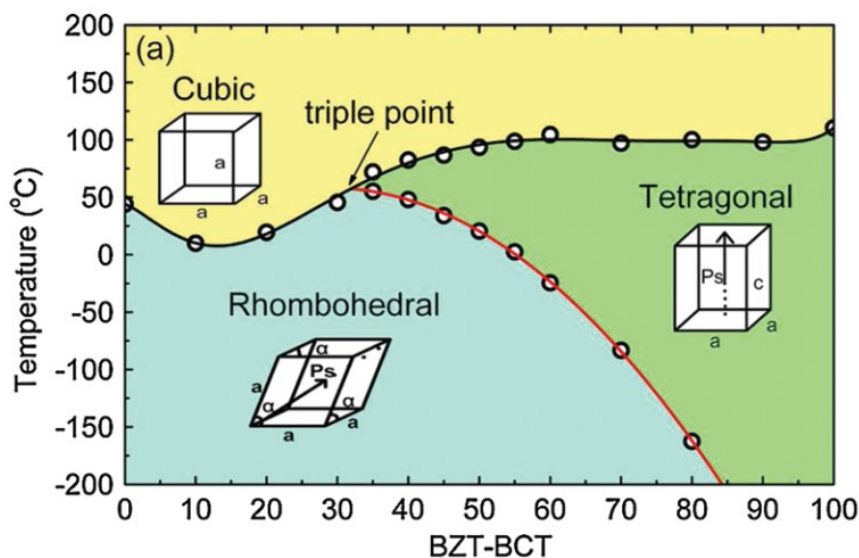


Fig.2-3 Phase diagram of (1-x)BZT-xBCT bulk ceramics<sup>(62)</sup>.

### 2.1.5 研究目的

本研究では、多元スパッタ装置を用いたコンビナトリアル成膜法を強誘電体に適用し、電気特性及び圧電特性の組成依存性評価を行った。スパッタ法は薄膜成長法の中でも、成膜条件に対する再現性がよく、また結晶配向制御された高品質の圧電薄膜を作製できる方法として知られている。まず初めに、圧電薄膜の成膜条件を最適化することで、薄膜組成域や結晶構造を制御する。次に、作製された組成傾斜薄膜に対して、電気特性及び圧電特性を評価し、各測定点と組成を対応させることで組成依存性を評価した。本研究で取り扱う材料としては、極めて高い圧電特性を示すリラクサ系材料の PMN-PT と、非鉛圧電材料の中で PZT に匹敵する圧電特性を有することが報告された BZT-BCT を選択した。

本研究内容の論文構成について述べる。2.1 節においては、研究背景および目的について述べた。2.2 節においては、本研究で用いた多元スパッタ装置による組成傾斜膜の成膜方法と、圧電特性および電気的特性の組成依存性評価手法を示した。2.3 節では配向制御を行った PMN-PT 薄膜の電気的特性および圧電特性を評価した。2.4 節ではランダム配向の BZT-BCT 薄膜について電気的特性および圧電特性の組成依存性を評価した。最後に 2.5 節において、本研究により得られた結果、考察についてまとめる。

## 2.2 コンビナトリアルスパッタ法を用いた組成依存性評価方法

PMN-PT および BZT-BCT の面内組成傾斜膜作製には高周波(Radio Frequency, RF)マグネトロンスパッタリング法を用いた。スパッタ法ではプラズマ化した不活性ガスをターゲットに照射し、ターゲットから弾き飛ばされた粒子を基板に堆積させることにより薄膜を得る。基板表面に到達するスパッタ粒子の数が成膜レートや組成に影響するため、それらはターゲットから基板までの距離や角度に依存して変化する。本研究では組成の異なる二つのターゲットを、基板に対してそれぞれ別方向から同時にスパッタすることで、一方向のみに組成傾斜を有する圧電薄膜（以下、組成傾斜膜と呼ぶ）を成膜する手法を確立した。また、作製した組成傾斜膜について、組成分布、膜厚分布および結晶構造の評価を行う。そして、電気特性および圧電特性の測定結果を組成分布と対応させることで、各特性の組成依存性を評価した。各特性の具体的な評価方法を以下に示す。

### 2.2.1 膜厚分布、組成分布および結晶構造評価手法

薄膜の膜厚分布は、段差計(Dektak 8, Veeco 製)を用いて評価した。本研究ではスパッタ成膜時に基板の一部を、メタルマスクによって覆うことで、成膜後にも基板が露出している領域を確保した。この基板が露出している部分から、薄膜に向けて段差計のプローブを走査させることにより、組成傾斜膜の膜厚を測定し、膜厚分布を評価した。

薄膜の組成分布は、エネルギー分散型 X 線分析装置(Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)を用いて評価した。薄膜表面に走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)を用いて電子線を照射し、放出された特性 X 線のエネルギー分布を分析することで、測定範囲内の薄膜の組成比を評価した。電子線の加速電圧は 15 kV とし、薄膜表面の約 0.1 mm × 0.1 mm の範囲に電子線を照射することで、その測定範囲における各元素の原子組成百分率を測定した。PMN-PT の組成分布評価においては、各元素の原子組成百分率から  $Ti/(Ti+Mg+Nb)$  の値を算出し、これを  $(1-x)PMN-xPT$  の組成比  $x$  として評価した。また、BZT-BCT の組成分布評価においては、原子組成百分率から  $Ca/(Ca+1.5Zr)$  の値を算出し、 $(1-x)BZT-xBCT$  の組成比  $x$  として評価した。

薄膜の結晶構造および配向性は、 $\theta$ - $2\theta$  スキャンによる X 線回折(X-ray diffraction, XRD)により評価した。結晶材料は原子が三次元的に規則正しく配列している。結晶材料に X 線が入射すると、結晶中の各原子面から散乱 X 線が生じる。散乱 X 線がブラッグの条件式

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (2-1)$$

$d$ : 格子定数

$\lambda$ : 入射 X 線の波長 (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )

$\theta$ : 薄膜表面と入射 X 線がなす角度

を満たすと、互いに干渉して強め合い、回折線として観測される。回折線が観測された角度  $\theta$  と X 線の波長  $\lambda$  をブラッグの条件式に代入することで格子面間隔  $d$  を知ることができ、既知のデータと照合することにより結晶構造や配向性の同定を行うことができる。

## 2.2.2 電気特性評価方法

強誘電体薄膜表面に直径 0.3mm のスポット形状上部電極 Pt を成膜し、電極層と強誘電体層のサンドイッチ構造からなるキャパシタ構造を作製した。この薄膜キャパシタを用いて、比誘電率  $\epsilon_r$ 、誘電損失  $\tan \delta$ 、および  $P$ - $E$  ヒステリシスループを測定することにより、電気特性を評価した。

比誘電率と誘電損失の測定には、LCR メータを用いた。薄膜キャパシタの静電容量をスポット状上部電極と下部電極を LCR メータに接続し、各点における静電容量  $C$  と誘電損失  $\tan \delta$  を測定した。測定した静電容量の値を

$$\epsilon_r = \frac{Ch_p}{\epsilon_0 S}, \quad (2-2)$$

$C$ : 静電容量の測定値 (F)

$S$ : 上部電極面積 ( $\text{m}^2$ )

$h_p$ : 誘電体材料の膜厚 (m)

$\epsilon_0$ : 真空の誘電率  $8.85 \times 10^{-12}$  (F/m)

に代入することにより、薄膜の比誘電率  $\epsilon_r$  を求めた。

誘電損失  $\tan \delta$  は誘電体内の分子やイオンの熱振動による抵抗によって生じる薄膜キャパシタ内のエネルギー損失を表す。薄膜キャパシタには寄生抵抗が存在し、等価回路を用いると理想的なキャパシタ  $C$  と内部抵抗  $R$  の並列回路で表される。薄膜キャパシタの合成インピーダンスは

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C}, \quad (2-3)$$

と表される。誘電損失は複素数平面においてインピーダンスの実数部と虚数部がなす角で規定されるため

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega CR}, \quad (2-4)$$

と表される。ここで薄膜キャパシタに印加する交流電圧  $V$  を

$$V = V_0 e^{j\omega t}, \quad (2-5)$$

とすると、薄膜キャパシタの内部抵抗で発生する熱損失  $E_{\text{loss}}$  は

$$E_{loss} = \frac{1}{2} \frac{|V_0^2|}{R} = \frac{1}{2} \omega C V_0^2 \tan \delta, \quad (2-6)$$

となり，エネルギー損失  $E_{loss}$  と誘電損失  $\tan \delta$  は比例関係を持つ。

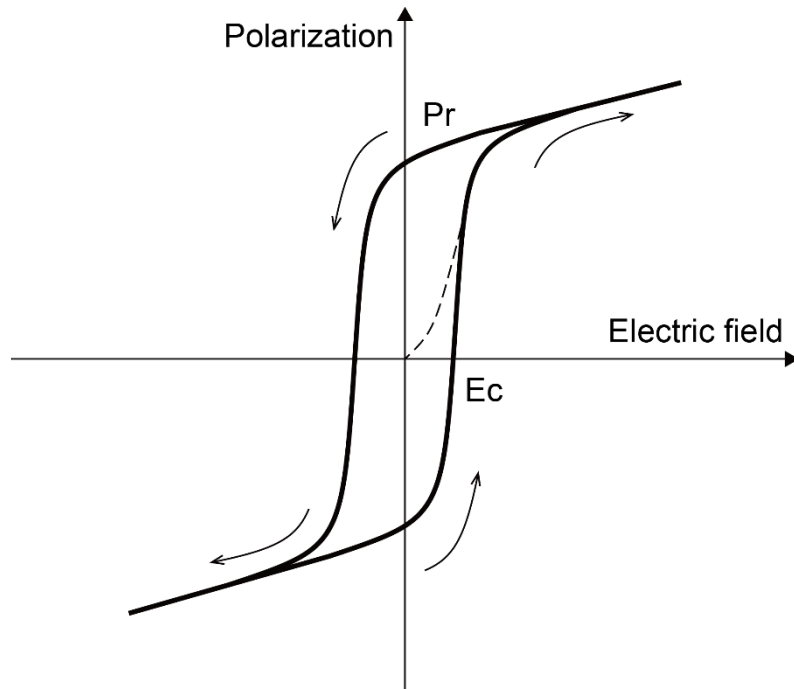
強誘電体材料の最も特徴的な性質が， $P$ - $E$  ヒステリシスループである．強誘電体材料はキュリー温度以下で自発分極を保持しており，またその方向は外部電界の印加によって反転させることが出来る．そのため，外部電界( $E$ )を加えた際に強誘電体が保持する分極( $P$ )は，自発分極の影響を受けヒステリシス曲線を描く．代表的な  $P$ - $E$  ヒステリシスループを Fig.2-4 に示す．縦軸および横軸は，電界  $E$  と分極量  $P$  を表す．ヒステリシス曲線と分極軸との交点は残留分極(Remnant Polarization,  $P_r$ )を，ヒステリシス曲線と電界軸との交点は抗電界(Coercive field,  $E_c$ )を表す．抗電界よりも大きな電界を印加すると，分極は反転する． $P$ - $E$  ヒステリシスループの測定には，Fig.2-5 に示すソーヤ・タワー回路を用いた<sup>(131)</sup>．静電容量  $C$  の薄膜キャパシタと既知の静電容量  $C_{ref}$  の参照キャパシタを直列につなぎ交流電圧  $V$  を印加したとき， $C_{ref} \gg C_p$  となるように  $C_{ref}$  を選択すると，薄膜キャパシタに印加される電界  $E$  は，

$$E = \frac{C_{ref}}{C_{ref} + C_p} \times \frac{V}{h_p} \cong \frac{V}{h_p}, \quad (2-7)$$

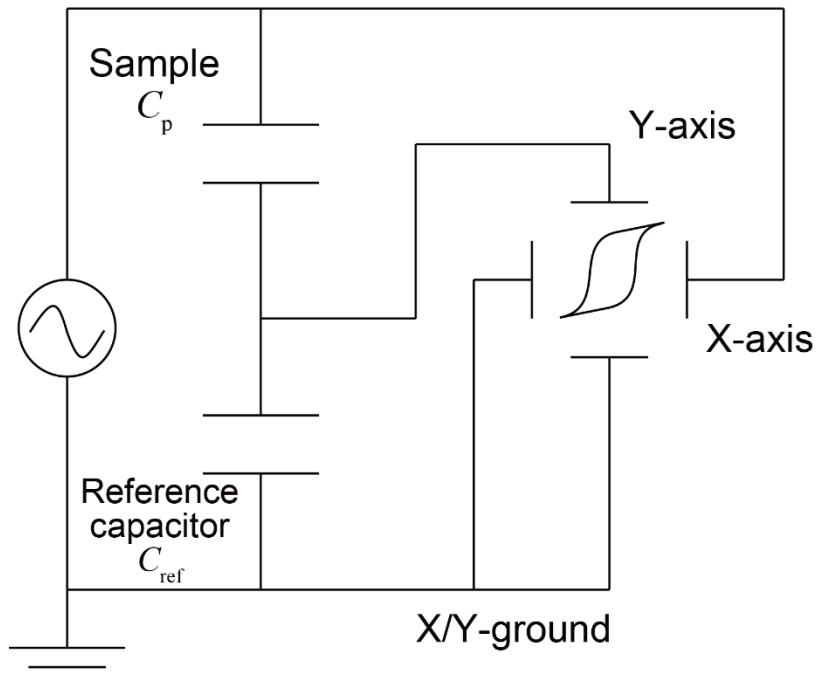
と近似できる．また，薄膜キャパシタに蓄積する電荷  $Q$  と参照キャパシタに蓄積する電荷が等しいことから，薄膜キャパシタの分極量  $P$  は

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{C_{ref} V_{ref}}{S}, \quad (2-8)$$

と表される．ここで， $V_{ref}$  は参照キャパシタに印加される電圧である．よって，印加電圧  $V$  と，参照キャパシタが保持する電位差  $V_{ref}$  を，オシロスコープで測定することによって，薄膜の  $P$ - $E$  ループが得られる．試料が強誘電性を有していれば， $P$ - $E$  ループは Fig.2-4 に示すようなヒステリシス曲線を描く．



**Fig.2-4 *P-E* hysteresis loop of ferroelectric material.**



**Fig.2-5 Sawyer-Tower circuit for the measurement of *P-E* hysteresis loop.**

### 2.2.3 圧電特性評価方法

組成傾斜膜の圧電特性は、逆圧電横効果を利用して評価した。圧電特性の測定方法を模式的に表したものを Fig.2-6 に示す。まず、組成傾斜膜に上部電極 Pt をスパッタ法により成膜した。薄膜の組成傾斜方向に対して垂直の方向に幅 1.5 mm の間隔で基板を切り出した。後述のように、カンチレバーの長手方向には組成傾斜はほぼ存在せず、各々のカンチレバー内の薄膜組成は一様であるとみなせる事を確認した。切り出したサンプルの一端をバイスで固定することで、ユニモルフ型カンチレバー構造とした。圧電薄膜に対して負にバイアスした交流電圧を印加し、先端変位をレーザドップラー振動変位計によって測定した。測定される変位と印加電圧から、圧電定数  $e_{31f}$  を計算することで薄膜の圧電特性を評価した。

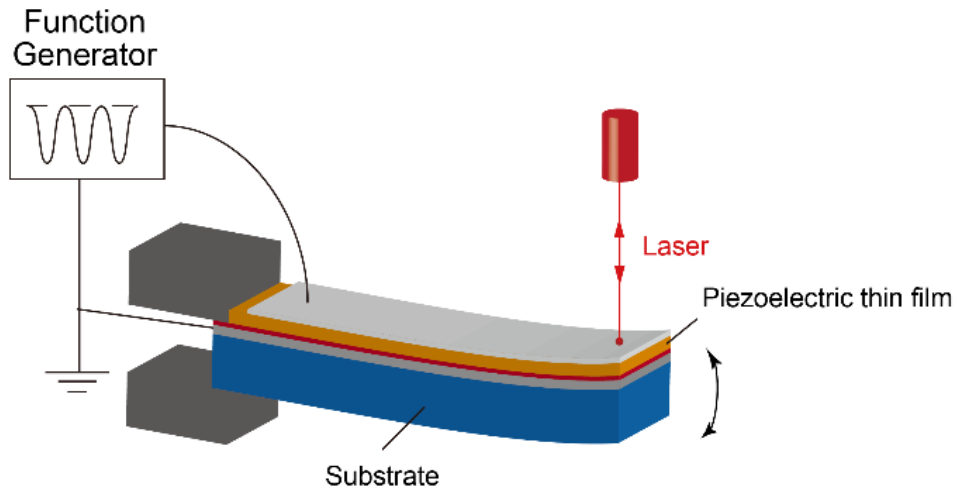


Fig.2-6 Schematic illustration of equipment for piezoelectric measurement.

以下に、圧電定数  $e_{31f}$  の算出に用いる評価式の導出過程を示す。下部電極層およびシード層は基板の厚みおよび圧電薄膜の膜厚と比較して十分に小さく、その影響を無視できるため、作製したカンチレバーを圧電薄膜と基板層からなる二層構造のユニモルフカンチレバーとみなして評価した。圧電体に加える応力  $T$  および電界  $E$  と、その結果生じる電気変位  $D$  およびひずみ  $S$  は、以下の圧電方程式で記述できる。

$$S_{\alpha} = s_{\alpha\beta}^E T_{\beta} + d_{i\alpha} E_i, \quad (2-9)$$

$$D_i = d_{i\alpha} T_{\alpha} + \varepsilon_{ij}^T E_j, \quad (2-10)$$

$$\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6 \text{ and } i, j = 1, 2, 3,$$

ここで、 $s^E$ は電界一定時のコンプライアンス、 $d$ は圧電定数、 $\varepsilon^T$ は応力一定時の比誘電率である。圧電定数には、上述の式で示した $d$ 形式(ひずみ-電荷形式)のほかに、独立変数と従属変数の選び方で、 $e$ 形式(応力-電荷形式)、 $g$ 形式(ひずみ-電界形式)、 $h$ 形式(応力-電界形式)で表すことも出来る。圧電材料は未分極の状態では等方性で圧電性を示さないが、分極処理を施すことで、分極軸は無限次の回転対称軸になり、その軸に垂直な面内では等方性を有する。ABO<sub>3</sub>型ペロブスカイト構造の圧電単結晶材料に対して分極軸を3軸方向に取った場合、結晶等方性を考慮すると、(2-9)および(2-10)式はそれぞれ、

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{11}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11}^E - s_{12}^E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}, \quad (2-11)$$

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix}, \quad (2-12)$$

と簡略化することが出来る<sup>(132)</sup>。

本研究では、膜厚方向のみに電圧を印加した際( $E_1=E_2=0$ )に、逆圧電効果によって生じるカンチレバーの変形量を測定することで圧電特性の評価を行う。そのため、(2-9)式より圧電横効果 $d_{31}$ によって発生するひずみ( $S_1, S_2$ )を求めると、

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3, \quad (2-13)$$

$$S_2 = s_{12}^E T_1 + s_{11}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3, \quad (2-14)$$

と表される。薄膜状態の圧電材料は基板の存在により面内方向の変形は拘束を受ける一方で、面外方向には自由に伸縮できる( $T_1=T_2, T_3=0$ )。よって、(2-13)、(2-14)式は以下のように変形できる。

$$S_1 = S_2 = (s_{11}^E + s_{12}^E) T_1 + d_{31} E_3. \quad (2-15)$$

電界を薄膜の膜厚方向に印加するため外部電界  $E_3$  は,

$$E_3 = \frac{V}{h_p}, \quad (2-16)$$

と表される.  $V$  は印加電圧,  $h_p$  は圧電薄膜の膜厚を表す.

ここで, (2-13), (2-14) 式を足し合わせて,  $d_{31}$  について整理すると

$$\begin{aligned} d_{31} &= \frac{h_p}{2V} \{S_1 + S_2 - (s_{11}^E + s_{12}^E)(T_1 + T_2) - 2s_{13}^E T_3\} \\ &= \frac{h_p}{V} \{S_1 - (s_{11}^E + s_{12}^E)T_1\} \end{aligned}, \quad (2-17)$$

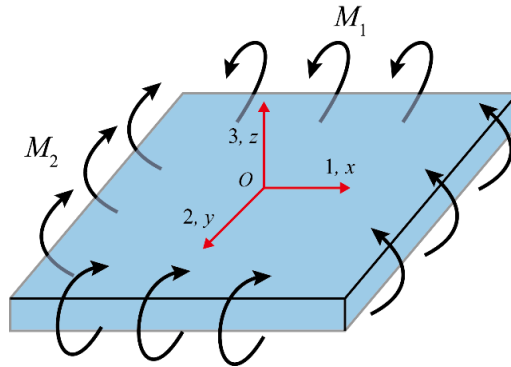
と表される.

有限の幅を有するカンチレバーの変形を考慮するために, Fig.2-7 に示すように圧電材料から  $x$  および  $y$  方向に等方的な曲げ応力が加えられる長方形平板の変形について考察を行う. このようなモデルにおいて,  $x, y$  方向のひずみ  $S_1, S_2$  は,

$$S_1 = S_2 = -\frac{1}{R} \times \left( \frac{h_p}{2} + h_s - e \right), \quad (2-18)$$

と与えられる. ここで  $R, h_s$  は曲率半径および基板の厚みを表す. また,  $e$  はカンチレバー構造の断面構造における中立軸の位置を表す. カンチレバー構造の基板下面を基準面にとり圧電薄膜の膜厚方向を  $z$  軸の正方向にとっているため,  $e$  は以下の式で与えられる.

$$e = \frac{E_p h_p^2 + 2E_p h_p h_s + E_s h_s^2}{2(E_p h_p + E_s h_s)}. \quad (2-19)$$



**Fig.2-7 Schematic view of a rectangular plate model with a uniformly distributed bending moment.**

次に、曲げモーメント  $M_1, M_2$  は曲率半径  $R$  を用いて、

$$M_1 = M_2 = \frac{D}{R}, \quad (2-20)$$

と表される。ここで、 $D$  は中立軸を考慮した場合の平板の曲げ剛性を表しており、

$$D = \frac{E_s}{3(1-\nu_s)} \{(h_s - e)^3 + e^3\} + \frac{E_p}{3(1-\nu_p)} \{(h_p + h_s - e)^3 - (h_s - e)^3\}, \quad (2-21)$$

となる。ここで、 $\nu_s, \nu_p$  は基板および薄膜のポアソン比を表す。

一方、曲げモーメント  $M_1, M_2$  をは応力  $T_1$  を用いて、

$$M_1 = M_2 = h_p T_1 \frac{h_p + h_s}{2}, \quad (2-22)$$

ここで、(2-20)および(2-22)式より、

$$T_1 = \frac{1}{R} \times \frac{2D}{h_p(h_p + h_s)}, \quad (2-23)$$

となる。(2-17)式に(2-18)および(2-23)式を代入すると、

$$d_{31} = -K \frac{1}{RV}, \quad (2-24)$$

$$K = (s_{11}^E + s_{12}^E) \frac{2D}{h_p + h_s} + h_p \left( \frac{h_p}{2} + h_s - e \right), \quad (2-25)$$

と求められる。

Fig.2-8 に示すように長さ  $l$  のカンチレバーが長手方向に曲率半径  $R$  で変形する場合、たわみ基礎式より曲率半径  $R$  は

$$\frac{dz^2}{dx^2} = \frac{1}{R}, \quad (2-26)$$

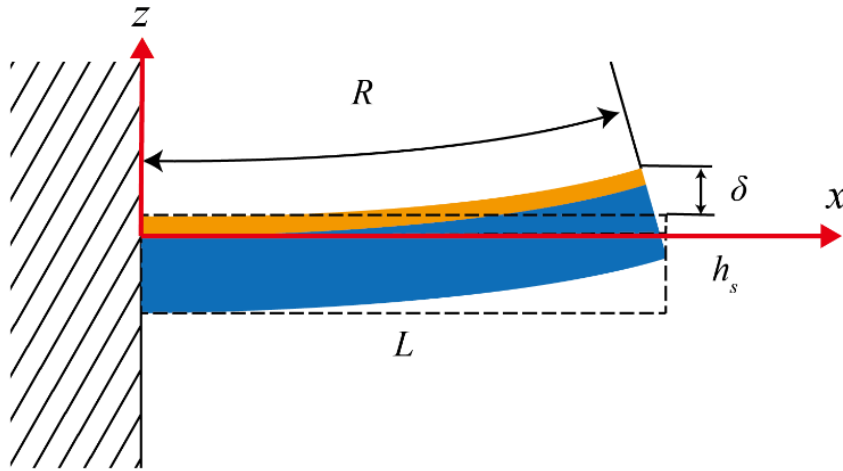
と表される。ここで境界条件として、固定端でのたわみ角  $\theta_z = 0$ 、および変位  $z = 0$  を用いると、

$$z(x) = \frac{1}{R} x^2, \quad (2-27)$$

となり、 $x = L$  における変位  $\delta$  は

$$\delta = \frac{L^2}{2R}, \quad (2-28)$$

と表される.



**Fig.2-8 Cross-sectional view of bending unimorph cantilever.**

(2-28)式を(2-24)式に代入すると,

$$d_{31} = -2K \frac{\delta}{L^2 V}, \quad (2-29)$$

と表される.

ここで, 薄膜の膜厚は基板の厚みよりも十分に小さい( $h_s \gg h_p$ )ため, (2-19), (2-21) および(2-25)式は

$$e = \frac{h_s}{2}, \quad (2-30)$$

$$D = \frac{E_s h_s^3}{12(1-\nu_s)}, \quad (2-31)$$

$$K = \frac{E_s h_s^2 (s_{11}^E + s_{12}^E)}{6(1-\nu_s)}, \quad (2-32)$$

と表される. これらを(2-29)式に代入すると,

$$d_{31} = -\frac{h_s^2 E_s (s_{11}^E + s_{12}^E)}{3(1-\nu_s)} \frac{\delta}{L^2 V}, \quad (2-33)$$

となる. しかし薄膜のコンプライアンスである  $s_{11}^E$  と  $s_{12}^E$  は測定が難しいため, (2-33)式から  $d_{31}$  を算出することは難しい. そこで,  $d_{31}$  を弾性コンプライアンスで除すことで得られる  $e_{31f}$  が, 薄膜の圧電特性を評価する上で有効な指標として広く用いられている<sup>(133)-(138)</sup>.

$$e_{31,f} = e_{31} + \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} e_{33} = \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E}. \quad (2-34)$$

ここで, (2-34)式に(2-33)を代入すると圧電横定数  $e_{31,f}$ は,

$$e_{31,f} = \frac{d_{31}}{(s_{11}^E + s_{12}^E)} = -\frac{h_s^2 E_s}{3(1-\nu_s)} \frac{\delta}{L^2 V}, \quad (2-35)$$

と定義できる.

本章では, 自発分極の向きをそろえるためのポーリング処理は行なっていない. スパッタ法によって作製した圧電薄膜は, ポーリング処理なしに自発分極が一方向に配向することが知られているため<sup>(139), (140)</sup>, ポーリング処理は不必要であると考えた. また,  $P$ - $E$  ヒステリシスループの測定によって, PMN-PT 薄膜および BZT-BCT 薄膜の抗電界はいずれも 50 kV/cm であることが明らかになっており, 今回の測定においては 50 - 150 kV/cm の電界を印加しているため, 測定中に分極方向が揃うと考えられる.

## 2.3 PMN-PT 薄膜の組成依存性評価結果および考察

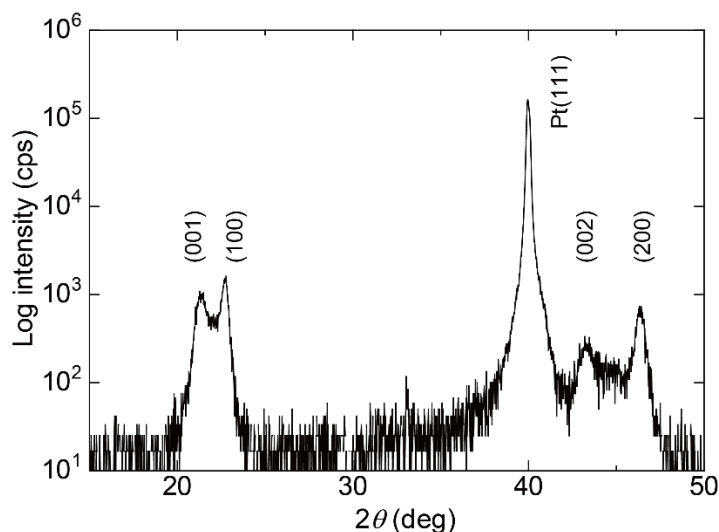
本節においては PMN-PT 薄膜の組成依存性評価結果について述べる。

### 2.3.1 コンビナトリアルスパッタ法による PMN-PT 組成傾斜薄膜作製

初めにスパッタ法を用いて、密着層として Ti を 5 nm, 下部電極層として Pt を 130 nm 成膜した。基板としては大きさが 20 mm × 20 mm で厚さ 625 μm の熱酸化膜付き(100)Si 単結晶基板を用いた。Pt/Ti の成膜温度は 500°C に設定した。次に PMN-PT のペロブスカイト相の結晶化を安定化させるため PT シード層を成膜した。PT シード層は基板設定温度 650°C, Ar/O<sub>2</sub> の混合雰囲気中で 90 nm 成膜した。Ti, Pt および PT の詳細な成膜条件を Table.2-1 に示す。成膜した PT シード層の XRD パターンを Fig.2-9 に示す。21.5°, 23°, 43°, 46° 付近にそれぞれ(001), (100), (002), (200)のピークが見られ, {100}単一配向 PT シード層が作製できたことが確認された。PT シード層は PMN-PT 薄膜の配向制御をするためには十分な厚みである一方, その特性には影響を与えない程度に薄い膜厚とした(Appendix A-1)。

**Table.2-1 Sputtering conditions of Ti, Pt, and PT thin films.**

Target	Ti	Pt	PbTiO <sub>3</sub>
Set temperature (°C)	500	500	650
Sputtering gas (sccm)	Ar: 20	Ar: 20	Ar/O <sub>2</sub> : 19.5/0.5
Film thickness (nm)	5	130	90
RF power (W)	80	150	150

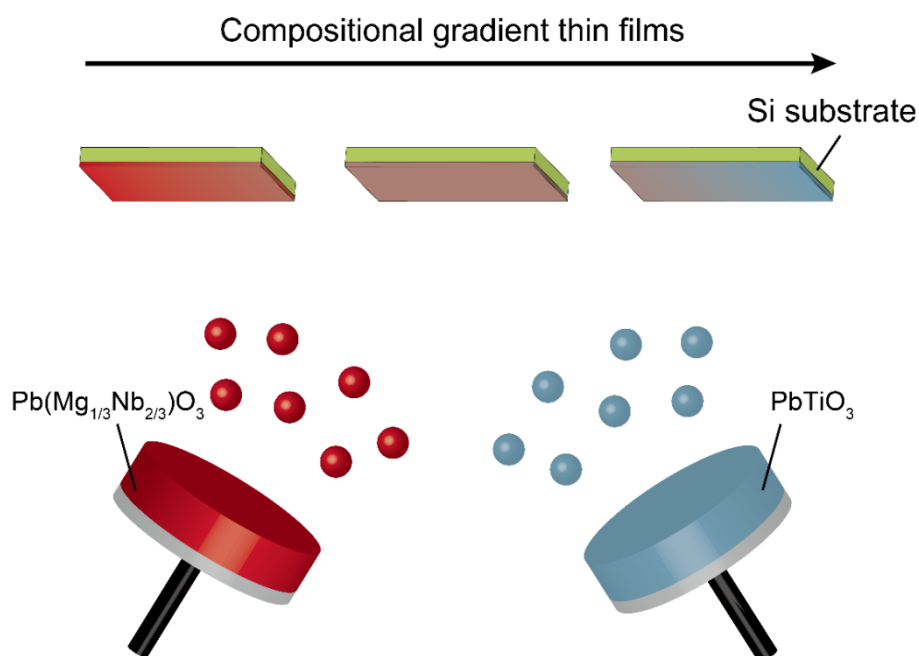


**Fig.2-9 XRD pattern of the PT seed layer deposited on Pt/Ti/Si substrates.**

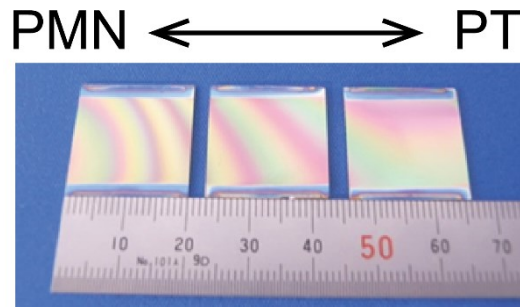
PMN-PT 組成傾斜膜は Fig.2-10 に示すように、組成が異なる二つのターゲットを用いて成膜した。PT/Pt/Ti/Si 基板 3 枚をターゲットに対向して固定し、PMN と PT を同時にスパッタすることで、PMN-PT 組成傾斜膜を成膜した。PMN の RF 出力は 75 W で固定し、組成域を調整するために PT の RF 出力を 0, 75, 120, 150 W と 4 つの条件に対して成膜を行った。基板設定温度は 700°C とし、Ar/O<sub>2</sub> 混合雰囲気中で成膜した。詳細な成膜条件を Table.2-2 に示す。また、作製された PMN-PT 組成傾斜膜の光学写真を Fig.2-11 に示す。組成傾斜膜の表面には、図中の矢印で示す方向に組成や膜厚の違いに起因するまだら模様が見られた。

**Table.2-2 Sputtering conditions of compositional gradient (1-x)PMN-xPT thin films.**

Target	Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub>
Substrate	{100}PbTiO <sub>3</sub> /Pt/Ti/Si
Set temperature (°C)	700
Sputtering gas (sccm)	Ar/O <sub>2</sub> : 19.5/0.5
Film thickness (μm)	1.0 – 1.7
RF power (W)	PMN: 75 PT: 0, 75, 120, 150



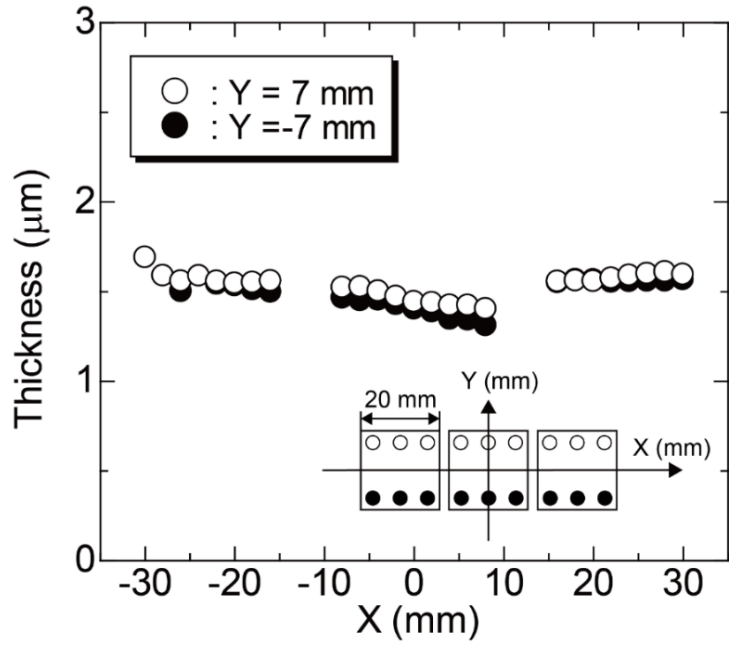
**Fig.2-10 Schematic illustration of deposition process for compositional gradient (1-x)PMN-xPT thin films by combinatorial sputtering.**



**Fig.2-11 Optical image of (1-x)PMN-xPT compositional gradient thin films.**

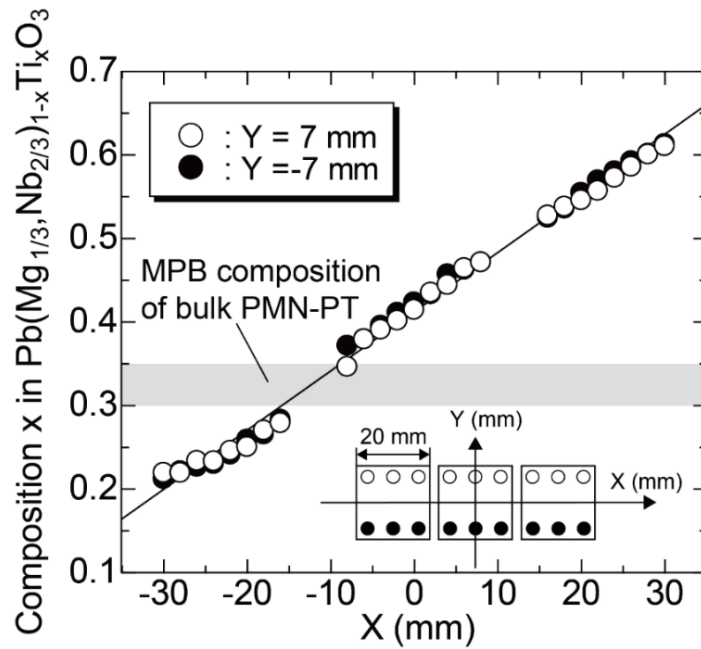
作製された PMN-PT 薄膜が電気特性及び圧電特性の組成依存性を評価するために十分な膜厚および組成域を有しているかどうかを確認するために、膜厚分布及び組成分布を測定した。膜厚は触針式段差系を用い、組成は EDX を用いた組成分析結果から評価した。Fig.2-12 に、PT の RF 出力を 150 W と設定し 2 時間半成膜を行った PMN-PT 組成傾斜膜の膜厚分布を示す。横軸は基板上的 X 座標、縦軸は膜厚である。PMN および PT のターゲットは、Y 軸に対して対称となる位置に設置している。膜厚は 1.45 - 1.65  $\mu\text{m}$  の間になり、3 枚の基板内ではほぼ一定の値となった。また、Fig.2-12 の白丸○および黒丸●で示した値はそれぞれ Y = 7 mm, Y = -7 mm の位置における膜厚を表している。圧電薄膜の諸特性は膜厚に依存することが一般的に知られているが<sup>(97),(103),(109),(141)</sup>、今回作製した薄膜は膜厚の差が最大で 6.5%程度であり、また近傍の測定点における値と比較した場合、その差は 3%以下になる。このため、厚みによる特性への影響は小さく、最適組成の探索には大きな影響を与えないものと考えられる。

組成分布は Fig.2-12 と同じ素子を用いて評価し、その結果を Fig.2-13(a)に示す。横軸は基板上的 X 座標、縦軸は Ti/(Ti+Mg+Nb)の組成比率である。Ti の組成比が X 軸方向に沿って直線的に増加した。○の組成傾斜と●の組成傾斜がほぼ一致していることから、成膜した組成傾斜膜は、Y 軸方向には組成傾斜はほとんどなく、X 軸方向にのみ直線的な Ti/(Ti+Mg+Nb)の組成傾斜を有する PMN-PT 薄膜が成膜できたことが明らかになった。このとき、得られた Ti/(Ti+Mg+Nb)の組成比率の範囲は 0.21 から 0.62 であった。また最小二乗法により X 軸方向の組成傾斜を直線近似したところ、その傾きは、0.71 %/mm であった。したがって圧電特性評価の際に基板を Y 軸方向に幅 1.5 mm で切り出した場合、カンチレバー幅方向の組成差は約 1.1%程度となるため、カンチレバー上の組成分布の影響は小さいと考えられる。次に、Fig.2-13(b), (c)に PT の RF 出力を 120, 75 W とした際の組成分布を示す。PT の出力を下げても成膜を行った際にも、X 軸方向のみに組成傾斜を有する PMN-PT 薄膜が作製できていることが確認できる。以上の実験から、PMN-PT 薄膜の組成領域を  $x = 0 - 0.62$  まで拡張することが出来た。この組成域には PMN-PT バルクセラミックスの MPB 組成である  $x = 0.33$  が含まれているため<sup>(36)</sup>、組成依存性評価に十分な広い組成範囲が得られたといえる。

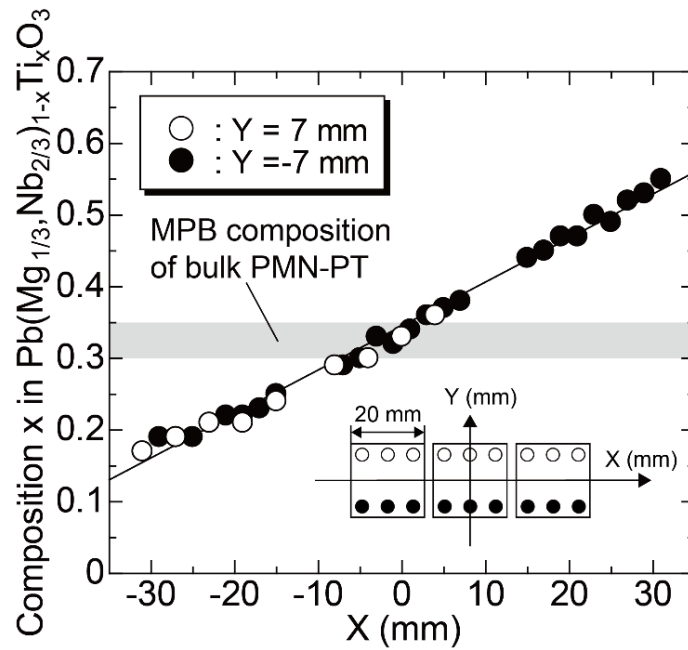


**Fig.2-12** Thickness of (1-x)PMN-xPT thin films deposited with applied RF power of 150 W to PT target as a function of position in substrates. Open and filled circles represent the measurement positions at 7 and -7 mm on the Y-axis, respectively.

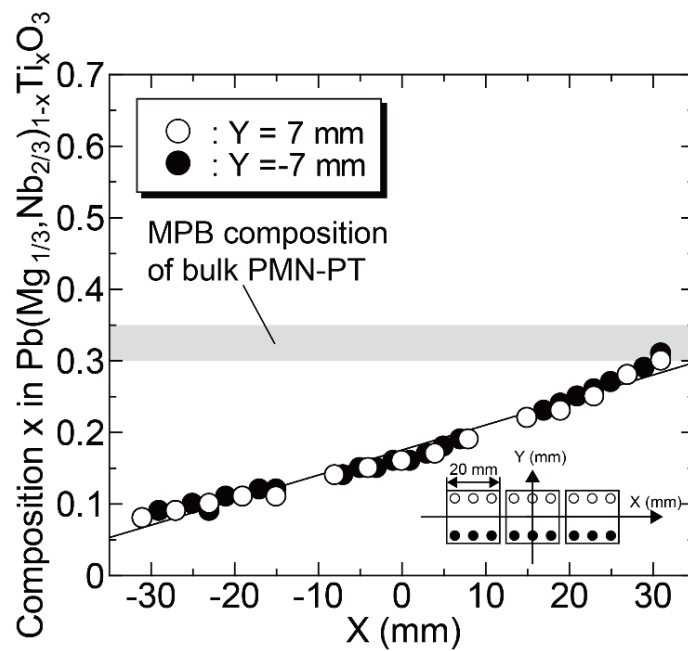
(a)



(b)



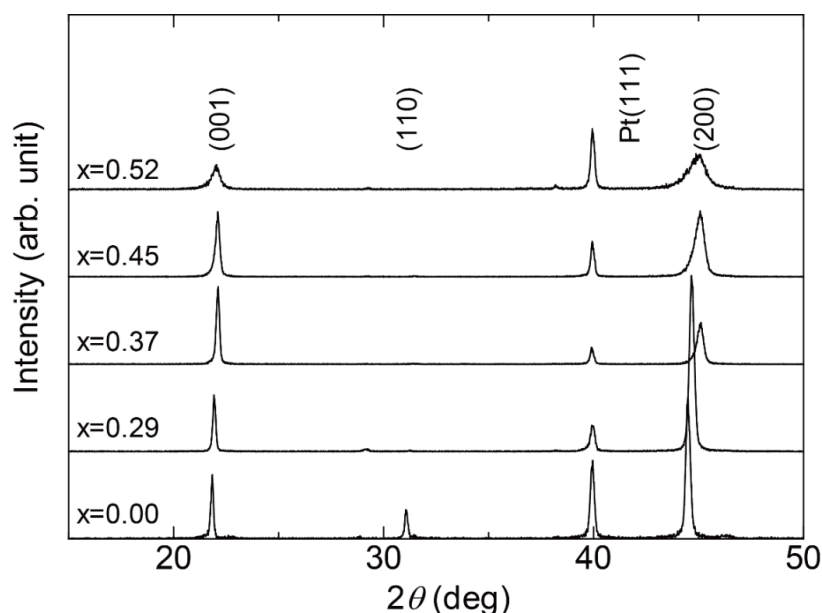
(c)



**Fig.2-13** Composition  $x$  in  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  deposited with applied RF power of (a) 150 W, (b) 120 W, and (c) 75 W to PT target as a function of position in substrates. Open and filled circles represent the measurement positions at 7 and -7 mm on the Y-axis, respectively.

### 2.3.2 結晶構造評価

Fig.2-14にPT/Pt/Ti/Si基板上に成膜した(1-x)PMN-xPT組成傾斜膜( $x = 0, 0.29, 0.37, 0.45, 0.52$ )のXRD回折パターンを示す。組成比によらず、 $22^\circ$ 付近に(001)面のピークが見られ、パイロクロア相に由来する回折ピークは見られなかった。また、 $x = 0$ となる薄膜に関しては、 $33^\circ$ 付近に(110)面のピークが見られたが、その回折強度は(001)面のピーク強度に比べて十分小さいため、(001)配向PMN-PT薄膜の組成依存性評価において大きな影響を及ぼさないと考えられる。以上の結果から、 $x = 0 - 0.62$ となる組成域において同様の回折ピークが得られ、組成に依らず(001)面に優先配向した多結晶PMN-PT薄膜が作製されていることが確認された。

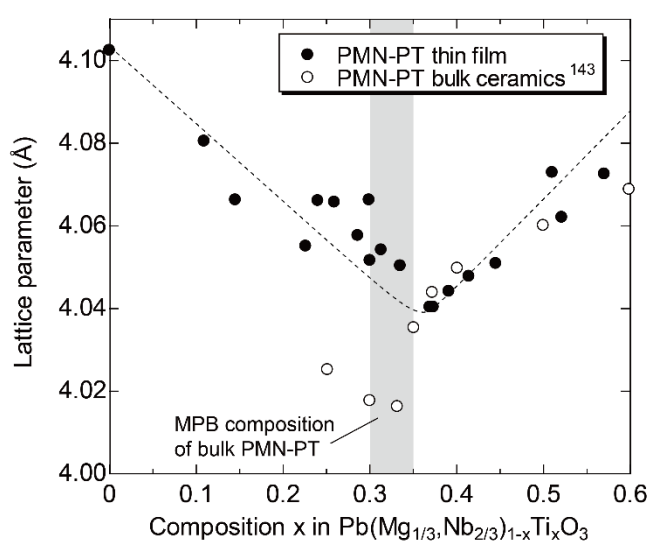


**Fig.2-14 XRD patterns of (1-x)PMN-xPT thin films with various compositions of  $x = 0, 0.29, 0.37, 0.45,$  and  $0.52$ .**

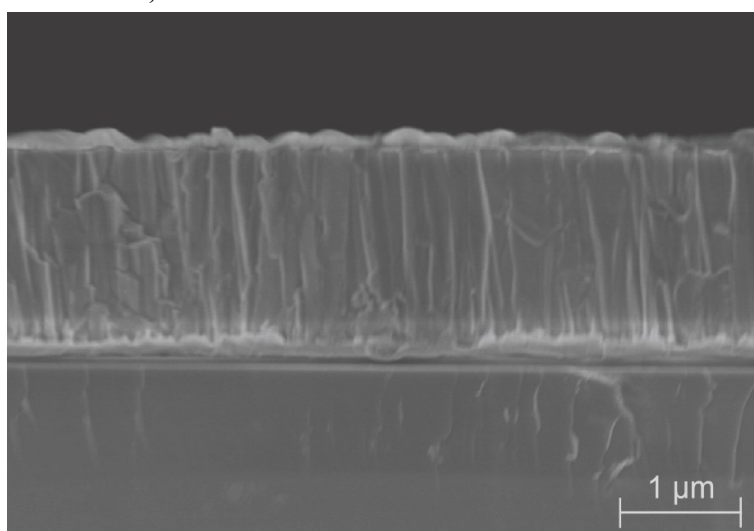
Fig.2-14のXRD回折ピークからTiの組成比が増加するにつれ、(001)面のピークが高角側にシフトする様子が確認された。PMN-PT薄膜の結晶構造を正方晶と仮定し、(002)面に由来するXRD回折ピークから $c$ 軸の格子定数を算出し、その結果と共にバルクセラミックスにおける格子定数の報告値をFig.2-15に示す。格子定数は組成に応じて $4.04 - 4.10 \text{ \AA}$ の間で変化し、 $x = 0.35$ 付近において最小値をとった。また、PMN-PTバルクセラミックスにおいては、MPB組成である $x = 0.33$ 付近で、結晶構造の相変化に由来する格子定数の最小化が報告されており<sup>(142), (143)</sup>、このことからPMN-PT薄膜においては $x = 0.35$ 付近にMPBが存在することが示唆された<sup>(36)</sup>。一方、 $x = 0 - 0.35$ の組成域において、バルクセラミックスにおける報告値と比べて、PMN-PT薄膜の $c$ 軸長さが増加した。こ

れまでに圧電薄膜の格子定数が成膜手法に依存して変化し、バルクセラミックスにおける値と異なることが報告されている<sup>(139),(144),(145)</sup>. 本研究においても、基板から受ける応力や、スパッタ成膜による内部残留応力などによって、PMN-PT 薄膜の格子定数が変化したものと考えられる.

FE-SEM (Field emission SEM)を用いて、MPB 組成近傍の  $x = 0.31$  となる PMN-PT 薄膜の断面構造を観察し、得られた像を Fig.2-16 に示す. 柱状で緻密な断面構造を有していることが確認され、また今回作製した組成域においては、同様の断面構造が観察された.



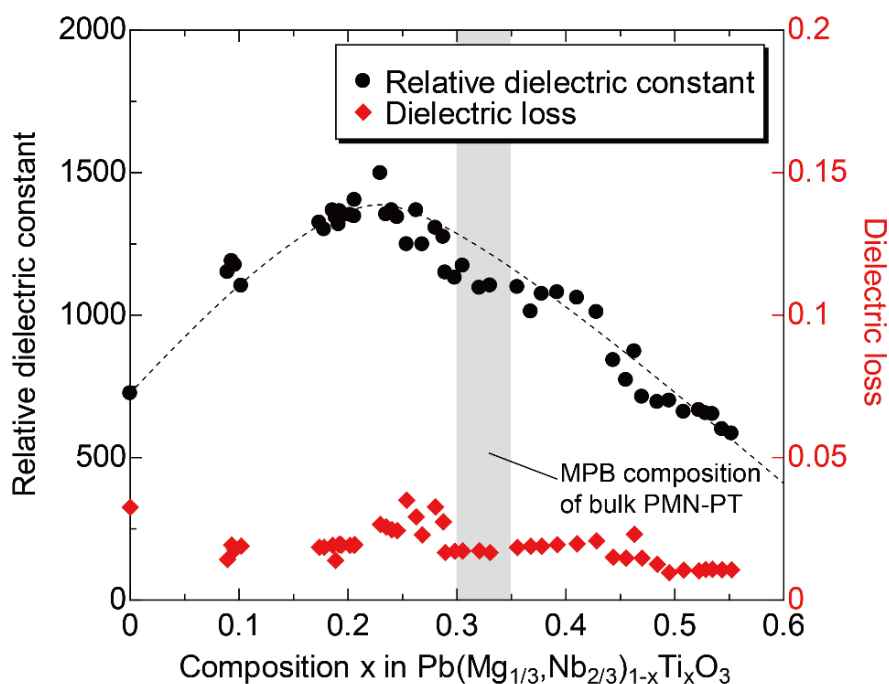
**Fig.2-15 Lattice parameters of  $c$ -axis as a function of composition  $x$  in the  $(1-x)$ PMN- $x$ PT thin films, and those of PMN-PT bulk ceramics<sup>(143)</sup>.**



**Fig.2-16 Cross-sectional SEM image of  $(1-x)$ PMN- $x$ PT thin film of  $x = 0.31$ , which is close to the determined MPB composition.**

### 2.3.3 電気特性および圧電特性評価

直径 0.3 mm のスポット状上部電極を PMN-PT 薄膜に成膜し、薄膜キャパシタ構造を作製した。この薄膜キャパシタに 1 kHz - 100 mV の交流電圧を印加することで室温における比誘電率  $\epsilon_r$ 、誘電損失  $\tan \delta$  を測定した。Fig.2-17 に比誘電率及び誘電損失の組成依存性評価結果を示す。横軸は測定点における薄膜の組成比、縦軸は比誘電率および誘電損失を表している。比誘電率は組成比に応じて 584 - 1489 の間で変化したが、誘電損失はいずれの組成においても 0.03 以下となり、十分に絶縁性を有した薄膜であることが確認された。また、比誘電率は  $x=0.23$  付近で最大値をとり、バルクセラミックスにおける MPB 組成より PMN-rich 組成側へシフトした。この結果については、圧電特性の組成依存性評価結果と合わせて、本節の末尾において考察を行った。

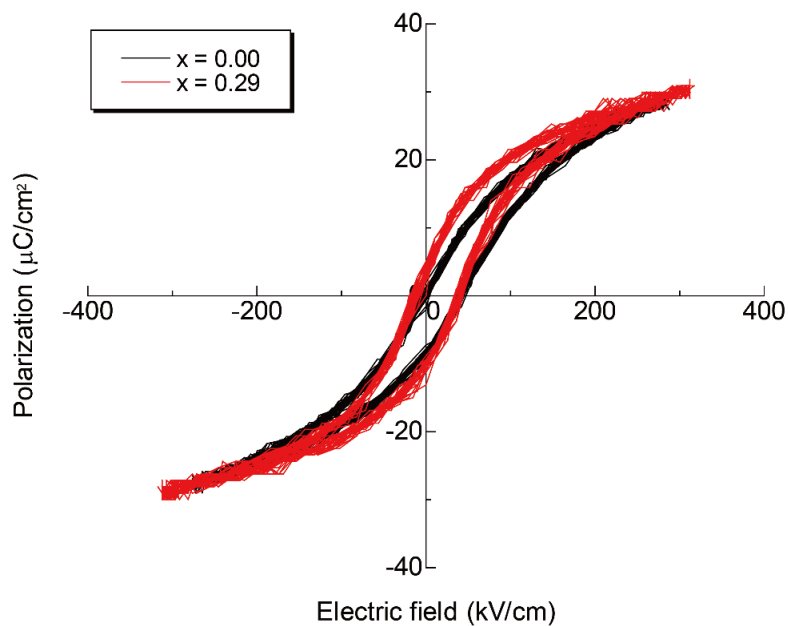


**Fig.2-17 Relative dielectric constants and dielectric losses of (1-x)PMN-xPT thin films as a function of composition x.**

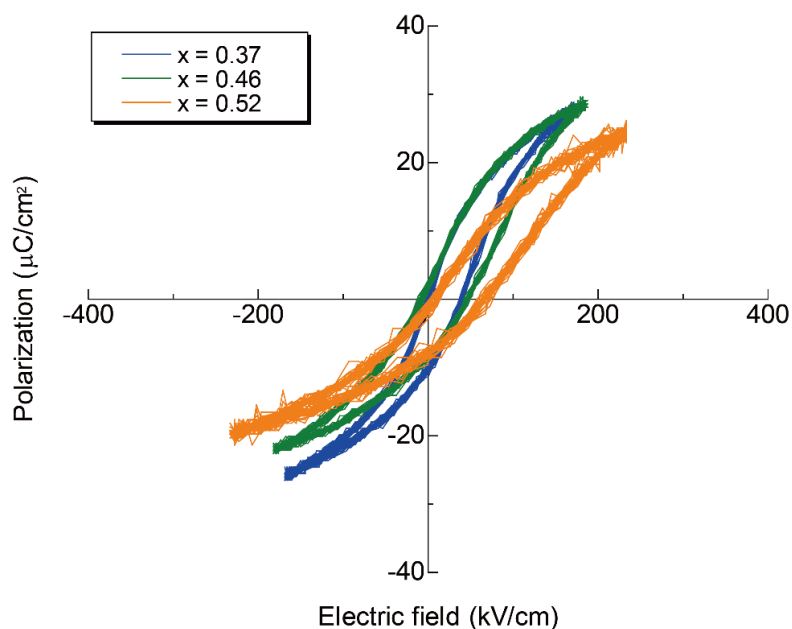
次に、PMN-PT 薄膜を用いて作製した薄膜キャパシタをソーヤ・タワー回路に接続し、1 kHz の交流電圧を印加することで  $P-E$  ヒステリシスループを測定した。Fig.2-18 に PMN-PT 組成傾斜膜を用いて評価した  $P-E$  ヒステリシスループの組成依存性を示す。横軸は印加電界、縦軸は薄膜の分極量を示している。いずれの組成比においても、十分飽和した  $P-E$  ヒステリシスループが観測され、明瞭な強誘電性を有していることが確認さ

れた。また、観測された  $P$ - $E$  ヒステリシスループは電界軸正方向にシフトしている。この結果は、正方向の分極が負方向の分極に比べて安定するということを示唆している<sup>(140)</sup>。スパッタ法によって作製された強誘電体薄膜は外部電界印加なしに自発分極を持つことが知られており、分極安定性の違いが  $P$ - $E$  ヒステリシスループのシフトに影響を与えたものと考えられる<sup>(98), (139)</sup>。

(a)

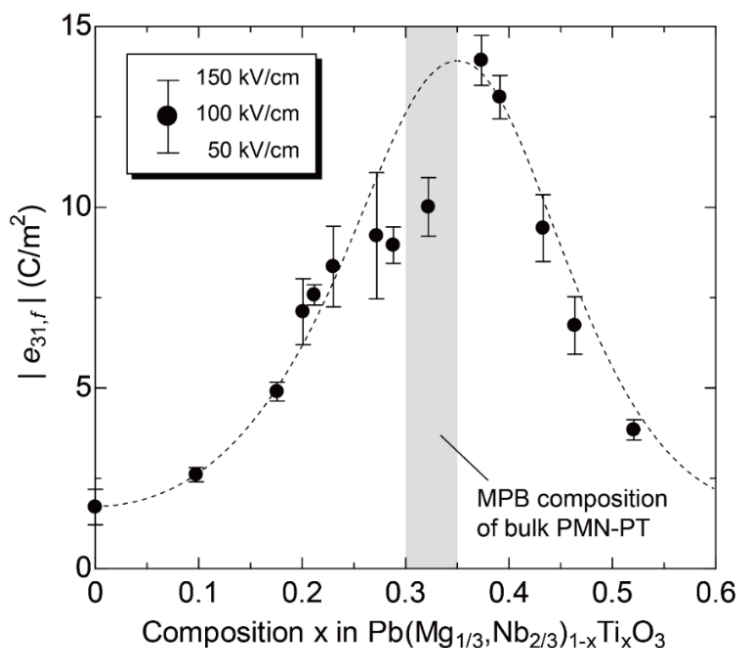


(b)



**Fig.2-18  $P$ - $E$  hysteresis loops of  $(1-x)$ PMN- $x$ PT thin films with the various compositions of (a)  $x = 0$  and  $0.29$ , (b)  $x = 0.37$ ,  $0.46$ , and  $0.52$ .**

PMN-PT 薄膜に上部電極を成膜したのち、基板を組成傾斜と垂直方向に切り出しカンチレバー構造を作製し、圧電特性の組成依存性を評価した。カンチレバー内の組成傾斜は約 1.1%と十分小さいため、均一の組成とみなした。Fig.2-19 に圧電特性 $|e_{31,f}|$ の組成依存性を示す。横軸はカンチレバー上の薄膜の平均の組成比、縦軸は圧電定数 $|e_{31,f}|$ を示している。黒丸は 100 kV/cm の電界を印加した際の $|e_{31,f}|$ を示しており、エラーバーは印加電界として 50 kV/cm から 150 kV/cm の電界を印加した際の最小値及び最大値を示している。圧電定数 $|e_{31,f}|$ は組成比に応じて 1.7 - 14.1 C/m<sup>2</sup>の間で変化し、 $x = 0.35$  で最大値をとった。この組成比は PMN-PT バルクセラミックスにおける MPB 組成とほぼ同様であり、比誘電率の組成依存性とは違った挙動を示す結果となった。Table.2-3 にこれまで報告されている PMN-PT 薄膜の圧電特性についてまとめて示した。本研究で作製した PMN-PT 薄膜は、多結晶としては最も優れた圧電特性を有していることが確認された。



**Fig.2-19 Piezoelectric coefficients  $|e_{31,f}|$  of  $(1-x)$ PMN- $x$ PT thin films as a function of composition  $x$ . The filled circles mean the values at the electric field of 100 kV/cm. The error bars represent the variation in  $|e_{31,f}|$  under the applied electric field from 50 to 150 kV/cm.**

コンビナトリアルスパッタ法を用いて(001)優先配向 PMN-PT 組成傾斜膜を作製し、その電気特性及び圧電特性について評価を行った。一般に、電気特性と圧電特性は MPB 付近において最大化することが知られているが、今回の検討では電気特性のピークが菱面体晶構造となる PMN-rich 組成側にシフトすることが確認された。これまでに PMN-PT

の特性は結晶配向方向に依存することが実験的に示され<sup>(143), (146)</sup>, また PMN-PT 単結晶の比誘電率と圧電定数  $d_{33}$  が最大値をとる結晶配向は異なることが理論計算によって示されている<sup>(35), (147)</sup>. 今回作製した PMN-PT 薄膜は,  $\langle 001 \rangle$  方向に強く配向した結晶構造をしており, このため特性が最大化する組成に違いが生まれたと考えられる. しかし, ピークシフトが発生する原因を正確に解明するためには, より詳細な検討が必要になると考えられる.

**Table.2-3 Comparison of piezoelectric property of (1-x)PMN-xPT thin films with literature results.**

Author (year)	Substrate	Deposition method	Thickness	Composition	Crystal structure	Piezoelectric property
This study	PbTiO <sub>3</sub> /Pt/Ti/Si	Sputtering	1.2 μm	x = 0.35	Polycrystalline (001)-orientation	$e_{31,f} = -14.1 \text{ C/m}^2$
Maria <sup>(148)</sup> (2005)	SrRuO <sub>3</sub> /(001)LaAlO <sub>3</sub>	PLD	1 μm	x = 0.30 + 2% Ba dope	Polycrystalline (001)-orientation	$e_{31,f} = -11 \text{ C/m}^2$ $d_{33} = 300 - 350 \text{ pC/N}$
Park <sup>(149)</sup> (2006)	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Sol-gel	1.5 μm	x = 0.30	Polycrystalline (001)-orientation	$d_{31} = -69 \text{ pC/N}$ $d_{33} = 170 - 183 \text{ pC/N}$
Yokoyama <sup>(150)</sup> (2006)	SrRuO <sub>3</sub> /(100)SrTiO <sub>3</sub>	PLD	2 -3 μm	x = 0.39	Epitaxial (001)-orientation	$e_{31,f} = -11 \text{ C/m}^2$ $d_{33} = 100 - 120 \text{ pC/N}$
Detalle <sup>(151)</sup> (2007)	LaNiO <sub>3</sub> /Pt/SiO <sub>2</sub> /Si	Sputtering	600 nm	x = 0.30	Polycrystalline (001)-orientation	$d_{33} = 65 \text{ pC/N}$
Park <sup>(146)</sup> (2011)	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si	Sol-gel	2.1 μm	x = 0.30	Polycrystalline (001)/(110)/(111)-orientation	$d_{31} = -96 \text{ pC/N}$
Baek <sup>(122)</sup> (2011)	SrRuO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> /Si	Sputtering	1.2 μm	x = 0.33	Epitaxial (001)-orientation	$e_{31,f} = -27 \pm 3 \text{ C/m}^2$

### 2.3.4 PMN-PT 薄膜の最適組成

(001)優先配向 PMN-PT 薄膜の最適組成を決定するために、以下に示す式で規定される性能指数(Figure of merit, FOM)を用いて評価した<sup>(152)</sup>.

$$\text{FOM} = \frac{e_{31,f}^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{s_{11}^E}{\epsilon_0 (s_{11}^E + s_{12}^E)^2} k_{31}^2 \quad (2-36)$$

$k_{31}$  は強誘電体材料の電気機械結合係数を示す<sup>(31)</sup>. 電気機械結合係数  $k_{31}$  は、電気エネルギーから機械エネルギーへの変換効率を示すことから、FOM の値も変換効率の一種として取り扱うことが出来る. また、振動式圧電エネルギーハーベスターの発電量は FOM の値に比例するため、デバイス開発時における材料選択の指標としても用いられている<sup>(153), (154)</sup>. PMN-PT 薄膜の FOM 値を Fig.2-20 に示す. 横軸は組成比, 縦軸は FOM を示しており,  $x = 0.35$  において最大値 21 GPa をとった. この値は PMN-PT 単結晶エピタキシャル薄膜での報告値(50 GPa)に比べて半分程度であるが, 他の材料において報告された値に比べて非常に大きくなった(ZnO = 10.3 GPa, AlN = 11.9 GPa, PZT = 6 - 18 GPa)<sup>(17)</sup>. PMN-PT 多結晶薄膜が示す巨大な FOM 値は, 比誘電率のピーク組成が圧電定数と異なることから生じたものであると考えられる. 以上の実験結果から, (001)配向の 0.65PMN-0.35PT 多結晶薄膜は, 非常に優れた特性を有する材料であるといえる.

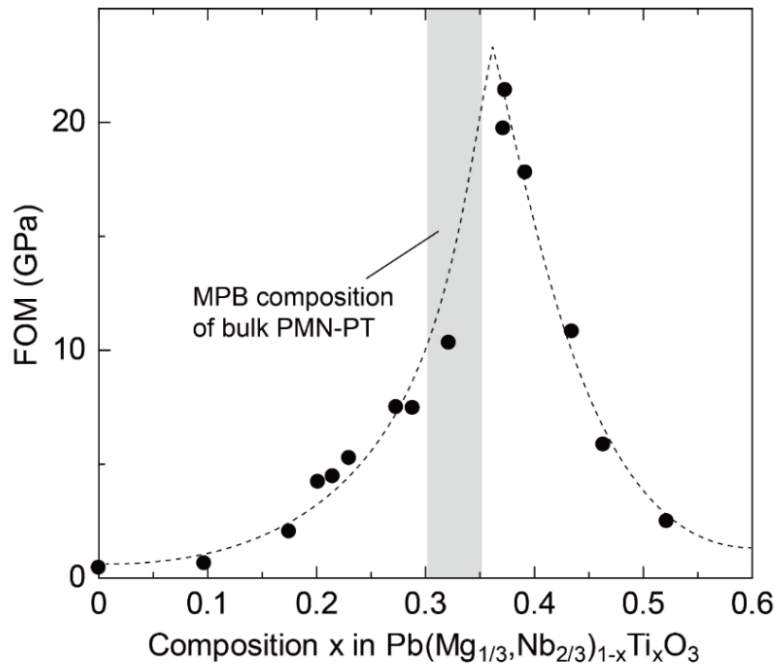


Fig.2-20 FOM of (1-x)PMN-xPT as a function of composition x.

## 2.4 BZT-BCT 薄膜の組成依存性評価結果および考察

本節においては BZT-BCT 多結晶薄膜の組成依存性評価結果について述べる。

### 2.4.1 コンビナトリアルスパッタ法による BZT-BCT 組成傾斜薄膜作製

初めにスパッタ法を用いて、密着層として Ti を 5 nm, 下部電極層として Pt を 145 nm 成膜した。基板としては大きさが 20 mm × 20 mm で厚さ 625 μm の熱酸化膜付き(100)Si 単結晶基板を用いた。Pt/Ti の成膜温度は 600°C に設定した。次に BZT-BCT のペロブスカイト相の結晶化を安定化させるためルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO<sub>3</sub>, SRO)シード層を成膜した。ペロブスカイト構造を有する SRO は酸化物導電体の一種であり、低い抵抗率と高い熱的・化学的安定性を併せ持つ。また、非鉛材料であることから、鉛系圧電薄膜<sup>(155)–(158)</sup>だけでなく非鉛強誘電体薄膜<sup>(159)–(162)</sup>の結晶安定化のためのシード層としても広く用いられている。SRO シード層は基板設定温度 795°C, Ar/O<sub>2</sub> の混合雰囲気中で 190 nm 成膜した。Ti, Pt および SRO の詳細な成膜条件を Table.2-4 に示す。成膜した SRO シード層の XRD パターンを Fig.2-21 に示す。23°, 46° 付近にそれぞれ(001), (002)のピークが見られ、(001)単一配向 SRO シード層が作製できたことが確認された。

Table.2-4 Sputtering conditions of Ti, Pt, and SRO thin films.

Target	Ti	Pt	SrRuO <sub>3</sub>
Set temperature (°C)	600	600	795
Sputtering gas (sccm)	Ar: 19.5	Ar: 19.5	Ar/O <sub>2</sub> : 19.5/0.5
Film thickness (nm)	5	145	50
RF power (W)	150	100	190

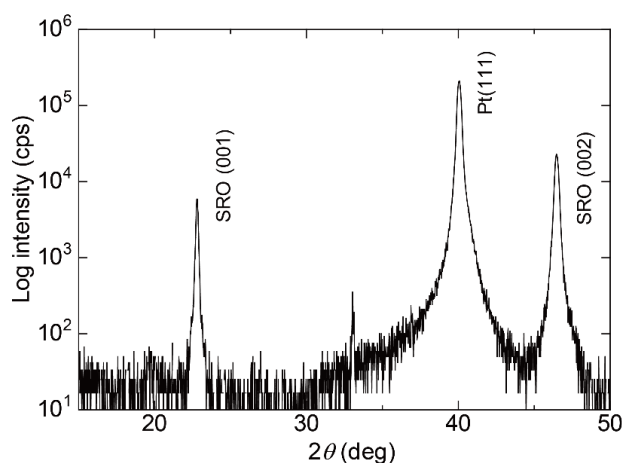
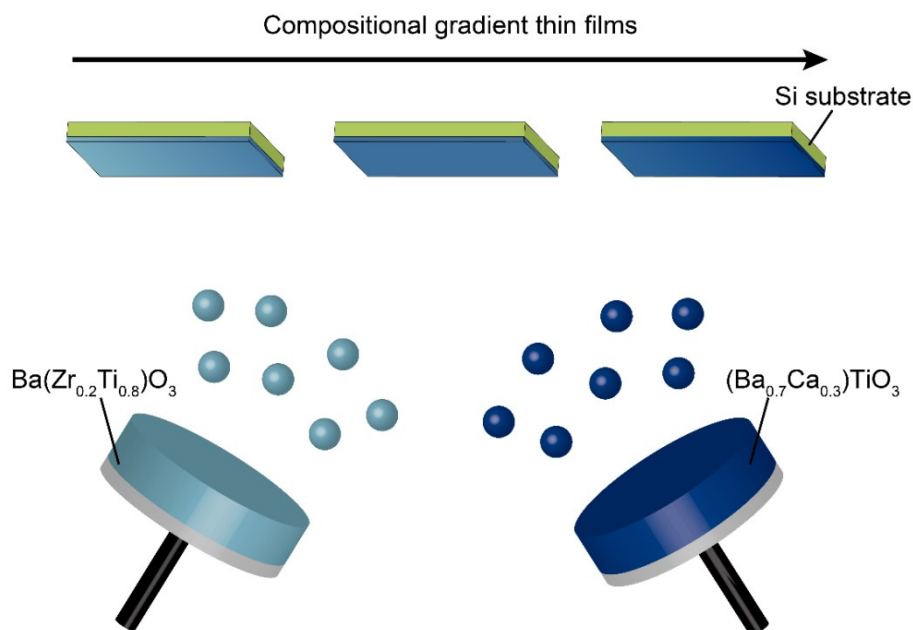


Fig.2-21 XRD pattern of the SRO seed layer deposited on Pt/Ti/Si substrates.

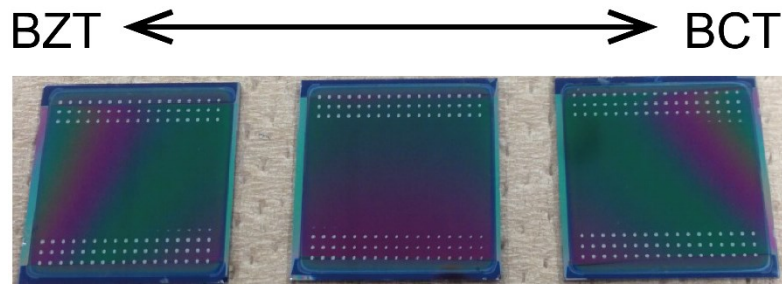
BZT-BCT 組成傾斜膜は Fig.2-22 に示すように、二つの組成が異なるターゲットを用いて成膜した。SRO/Pt/Ti/Si 基板 3 枚をターゲットに対向して固定し、BZT と BCT を同時にスパッタすることで、BZT-BCT 組成傾斜膜を成膜した。BZT と BCT の RF 出力はそれぞれ 120 W, 110 W とし、基板設定温度は 760°C で Ar/O<sub>2</sub> 混合雰囲気中で成膜した。詳細な成膜条件を Table.2-5 に示す。また、作製された BZT-BCT 組成傾斜膜の光学写真を Fig.2-23 に示す。組成傾斜膜の表面には、図中の矢印で示す方向に組成や膜厚の違いに起因する干渉縞が見られた。

**Table.2-5 Sputtering conditions of compositional gradient (1-x)BZT-xBCT thin films.**

Target	Ba(Zr <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.8</sub> )O <sub>3</sub> , (Ba <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> )TiO <sub>3</sub>
Substrate	{100}SrRuO <sub>3</sub> /Pt/Ti/Si
Set temperature (°C)	760
Sputtering gas (sccm)	Ar/O <sub>2</sub> : 19.5/0.5
Film thickness (μm)	0.48 – 0.71
RF power (W)	BZT: 120, BCT: 110



**Fig.2-22 Schematic illustration of deposition process for compositional gradient (1-x)BZT-xBCT thin films by combinatorial sputtering.**



**Fig.2-23 Optical image of (1-x)BZT-xBCT compositional gradient thin films.**

作製された BZT-BCT 薄膜が電気特性及び圧電特性の組成分布を評価するために十分な膜厚および組成域を有しているかを確認するために、膜厚分布及び組成分布を測定した。膜厚は触針式段差計を用い、組成は EDX を用いた組成分析結果から評価した。Fig.2-24 に、Table.2-5 の条件で 4 時間半成膜を行った BZT-BCT 組成傾斜膜の膜厚分布を示す。横軸は基板上的 X 座標、縦軸は膜厚である。BZT および BCT のターゲットは、Y 軸に対して対称となる位置に設置している。膜厚は  $0.48 - 0.71 \mu\text{m}$  の間になり、また 3 枚の基板内ではほぼ一定の値となった。また、Fig.2-24 の白丸○および黒丸●で示した値はそれぞれ  $Y = 7 \text{ mm}$ 、 $Y = -7 \text{ mm}$  の位置における膜厚を表している。圧電薄膜の諸特性は膜厚に依存することが一般的に知られており、今回作製した BZT-BCT 薄膜の膜厚の差は最大で 20%程度存在する。しかし、近い組成比で比較した場合、その差は 3%程度となり、厚みによる影響は小さいと考えられるため、最適組成の探索には大きな影響を与えないものと考えている。

組成分布の評価結果を Fig.2-25 に示す。横軸は基板上的 X 座標、縦軸は  $\text{Ca}/(\text{Ca}+1.5\text{Zr})$  の組成比率である。測定結果から、組成比  $x$  が X 軸方向に沿って直線的に増加していることが確認された。また、○の組成傾斜と●の組成傾斜がほぼ一致していることから、成膜した組成傾斜膜は、Y 軸方向には  $\text{Ca}/(\text{Ca}+1.5\text{Zr})$  の組成傾斜はほとんどなく、X 軸方向にのみ直線的な組成傾斜を有する BZT-BCT 薄膜が成膜できたことがわかる。また、最小二乗法により X 軸方向の組成傾斜を直線近似したところ、その傾きは  $1.1 \text{ \%}/\text{mm}$  であった。したがって圧電特性評価の際に基板を Y 軸方向に幅  $1.5 \text{ mm}$  で切り出した場合、カンチレバー幅方向の組成誤差は約  $1.6\%$ 程度となるため、カンチレバー上の組成分布の影響は小さいと考えられる。また、得られた  $\text{Ca}/(\text{Ca}+1.5\text{Zr})$  の組成比率の範囲は  $0.16$  から  $0.82$  であり、BZT-BCT バルクセラミックスの MPB 組成  $x = 0.50$  を含むため<sup>(62)</sup>、組成依存性評価に十分な広い組成範囲が得られたといえる。

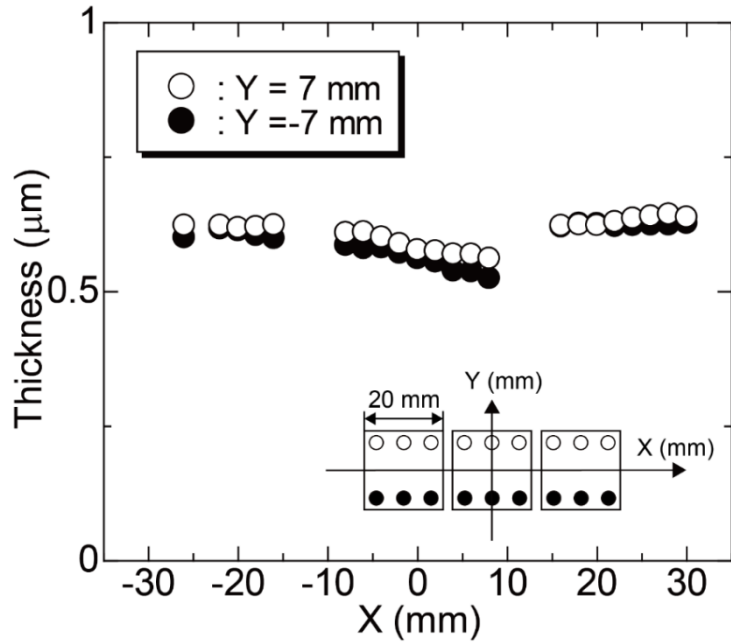


Fig.2-24 Thickness of (1-x)BZT-xBCT thin films as a function of position in substrates. Open and filled circles represent the measurement positions at 7 and -7 mm on the Y-axis, respectively.

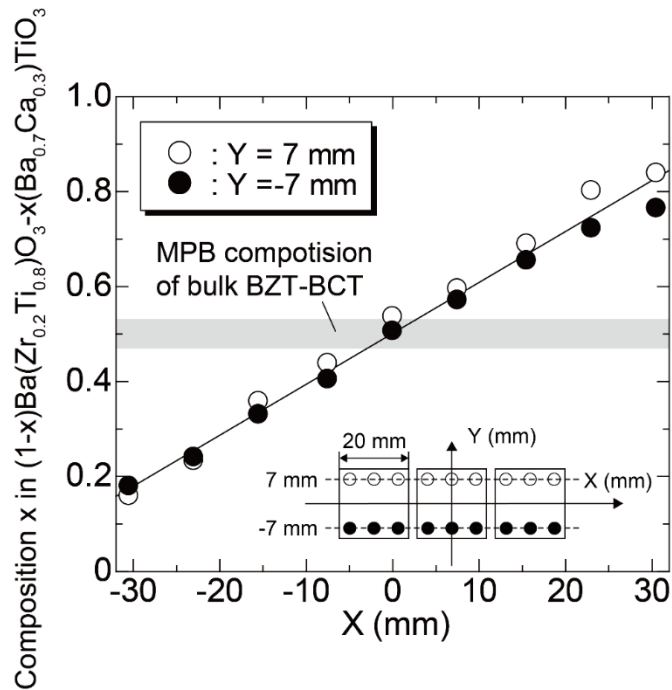
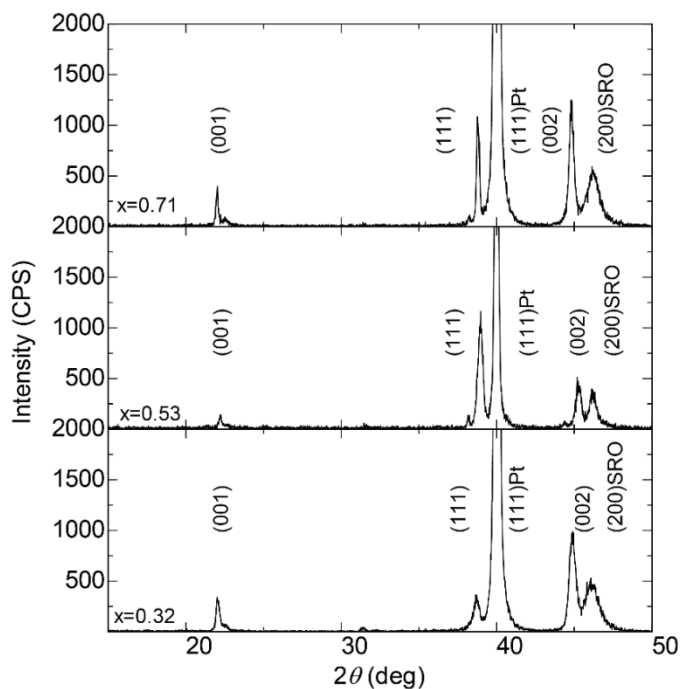


Fig.2-25 Composition x in (1-x)Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3-x</sub>(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> as a function of position in substrates. Open and filled circles represent the measurement positions at 7 and -7 mm on the Y-axis, respectively.

## 2.4.2 結晶構造評価

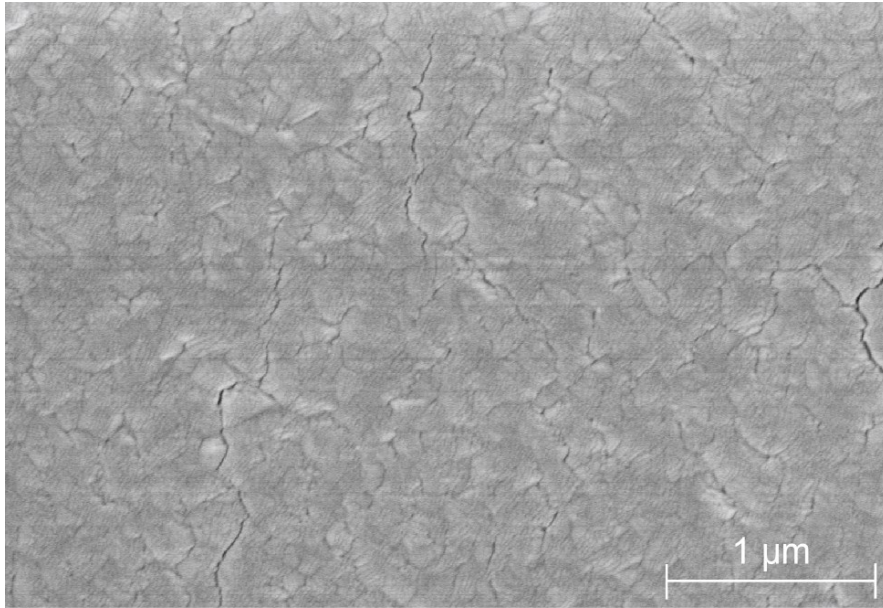
Fig.2-26 に SRO/Pt/Ti/Si 基板上に成膜した BZT-BCT 組成傾斜膜( $x = 0.32, 0.53, 0.71$ )の XRD 回折パターンを示す.  $22^\circ, 39^\circ$  および  $45^\circ$  付近にそれぞれ(001)面, (111)面および(002)面に相当するピークが見られ, パイロクロア相に由来する回折ピークは見られなかった. 他の組成に対しても同様の回折ピークが観測され,  $x = 0.16 - 0.82$  となる組成域において(001)面および(111)面に配向した多結晶 BZT-BCT 薄膜が作製できたことが確認された.

FE-SEM を用いて, MPB 組成近傍の  $x = 0.49$  となる BZT-BCT 薄膜の表面および断面構造を観察し, 得られた像を Fig.2-27 に示す. 表面には小さなクラックが見られるものの, 柱状で密な断面構造を有していることが明らかになった. また, 今回作製した組成域において, 同様の表面および断面構造が観察された.

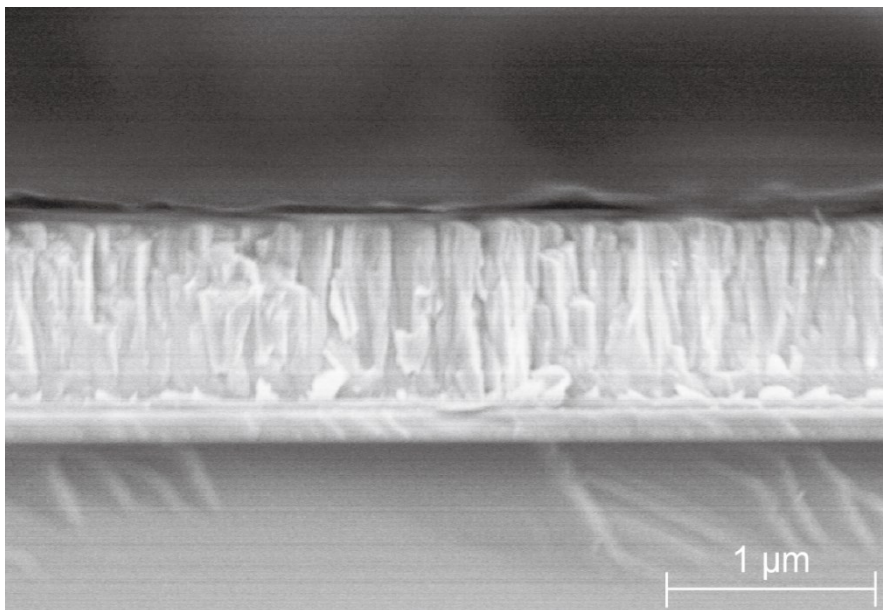


**Fig.2-26 XRD patterns of (1-x)BZT-xBCT thin films with various compositions of  $x = 0.32, 0.53$ , and  $0.71$ .**

**(a)**



**(b)**

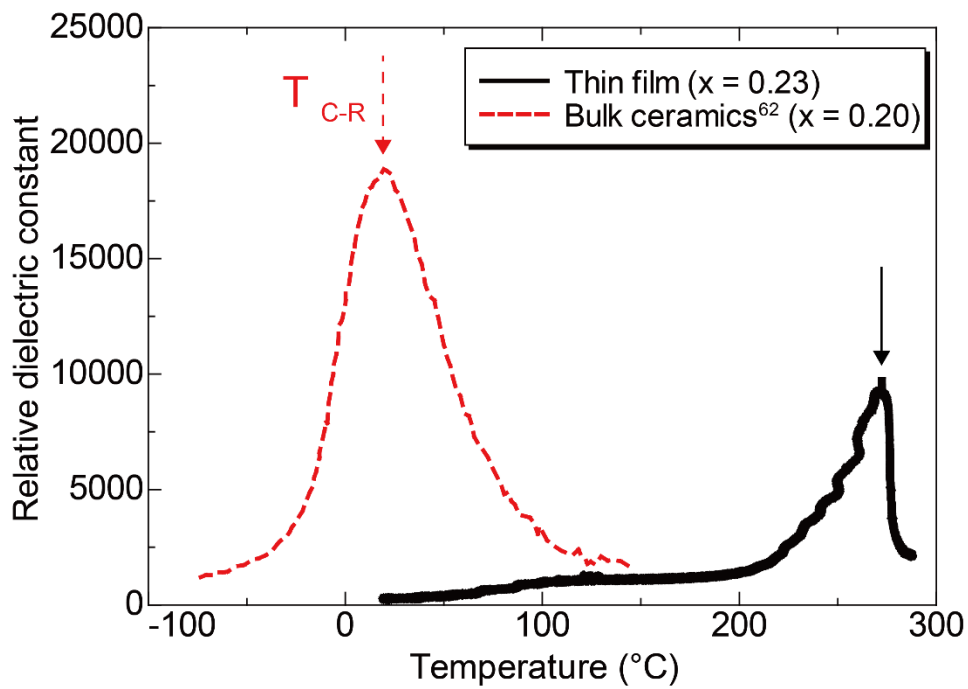


**Fig.2-27 (a) Surface and (b) cross-sectional SEM images of  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  thin film with  $x = 0.49$ , which is close to the MPB composition of bulk ceramics.**

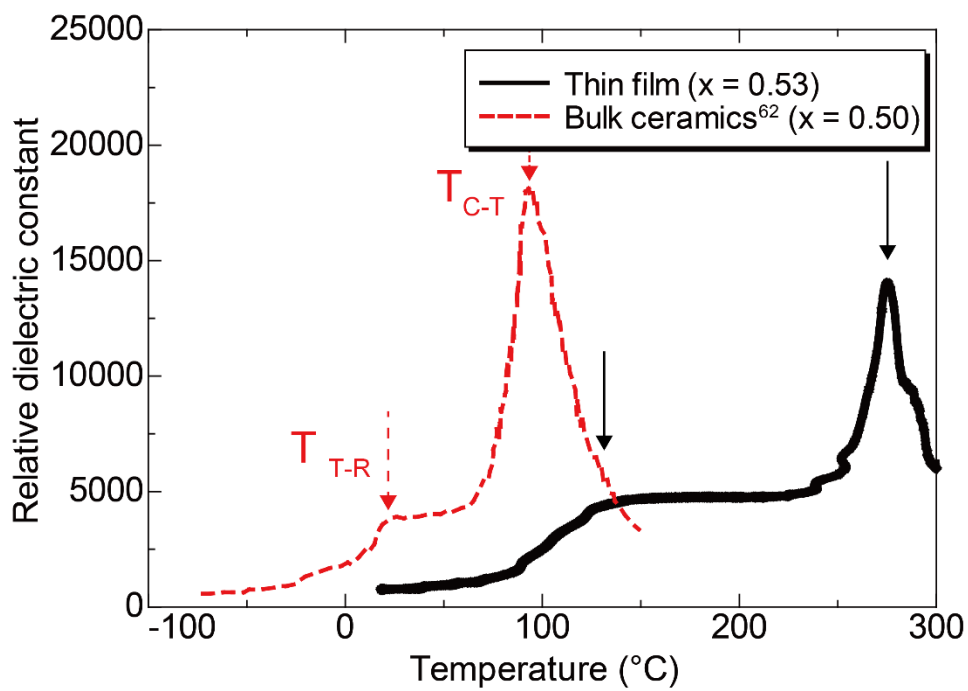
### 2.4.3 温度特性および結晶相図評価

BZT-BCT 薄膜の相変化を観測するために、室温(25°C)から 300°C まで比誘電率を測定し、その温度依存性を評価した。三種類の組成を有する BZT-BCT 薄膜( $x = 0.23, 0.53, 0.80$ )に対して測定を行い、その結果をバルクセラミックス( $x = 0.20, 0.50, 0.90$ )における温度特性の報告値とともに<sup>(62)</sup>、それぞれ Fig.2-28(a)-(c)に示す。0.50BZT-0.50BCT バルクセラミックスでは、20°C において菱面体晶から正方晶 ( $T-R$ )へ、そして 93°C において立方晶から正方晶( $C-T$ )への2度の相変化が観測される。また、0.80BZT-0.20BCT セラミックスおよび 0.10BZT-0.90BCT セラミックスは、それぞれ 19.5°C に菱面体晶から立方晶( $C-R$ )、97.2°C に正方晶から立方晶への相変化が起こる。一方、今回作製した 0.47BZT-0.53BCT 薄膜は、130°C と 275°C において相変化に伴う比誘電率の二つのピークが観測された。また、0.77BZT-0.23BCT 薄膜および 0.20BZT-0.80BCT 薄膜は、それぞれ 272°C と 275°C に相変化に伴うピークが観測された。相変化が起こる温度と組成の関係について、バルクセラミックスにおける報告値とあわせて、Fig.2-29 に示す。相変化に由来する温度依存性のピークを比較すると、薄膜はバルクセラミックスと近傍の組成において、ほぼ同様の相変化を示すことが明らかになった。この結果は、MPB 組成や三重臨界点( $C-R-T$  tricritical phase transition point)が、薄膜とバルクセラミックスでほぼ同様の組成となることを示唆している。一方、相転移温度について比較すると、およそ 150°C 程度上昇していることが明らかになった。この結果は、三重点の温度が 150°C 程度上昇することを示唆している。この原因の一つとして考えられるのは、残留応力による影響である。K. J. Choi らは面内応力が BaTiO<sub>3</sub> 薄膜の強誘電特性に影響を与えることを報告している<sup>(163)</sup>。また、Streiffner らは PbTiO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜のキュリー温度が、膜厚の違いによって生じる残留応力に強く依存することを報告している<sup>(164)</sup>。これらの研究報告は、面内残留応力が BZT-BCT 薄膜のキュリー温度上昇に寄与したことを示唆している。

(a)



(b)



(c)

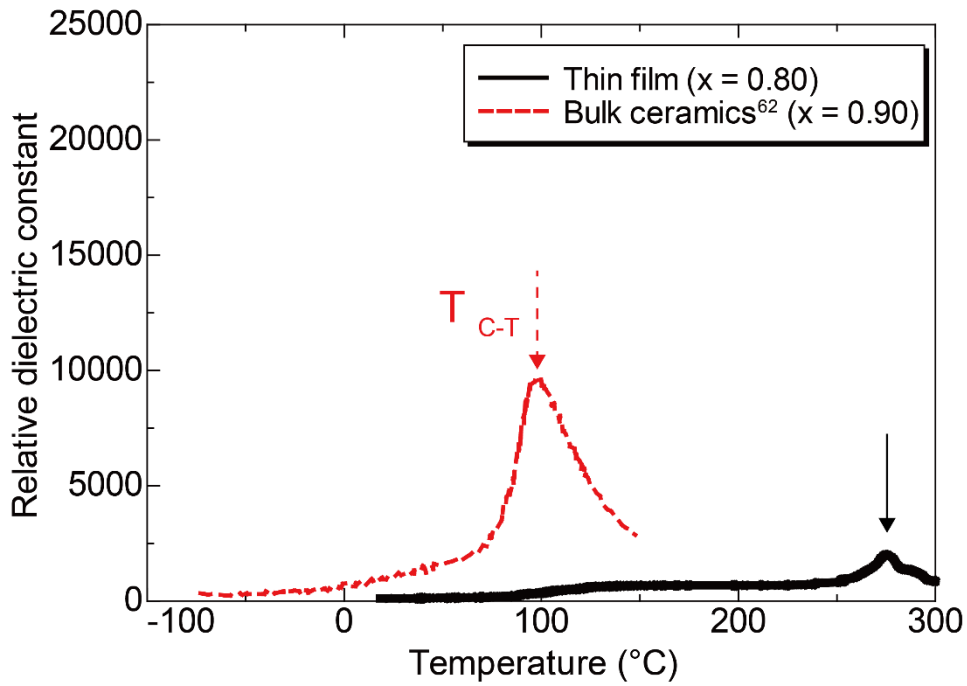


Fig.2-28 Comparison of temperature dependence of the relative dielectric constants in  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  thin films with  $x = 0.23, 0.53,$  and  $0.80,$  and those of bulk ceramics with  $x = 0.20, 0.50,$  and  $0.90$ <sup>(62)</sup>.

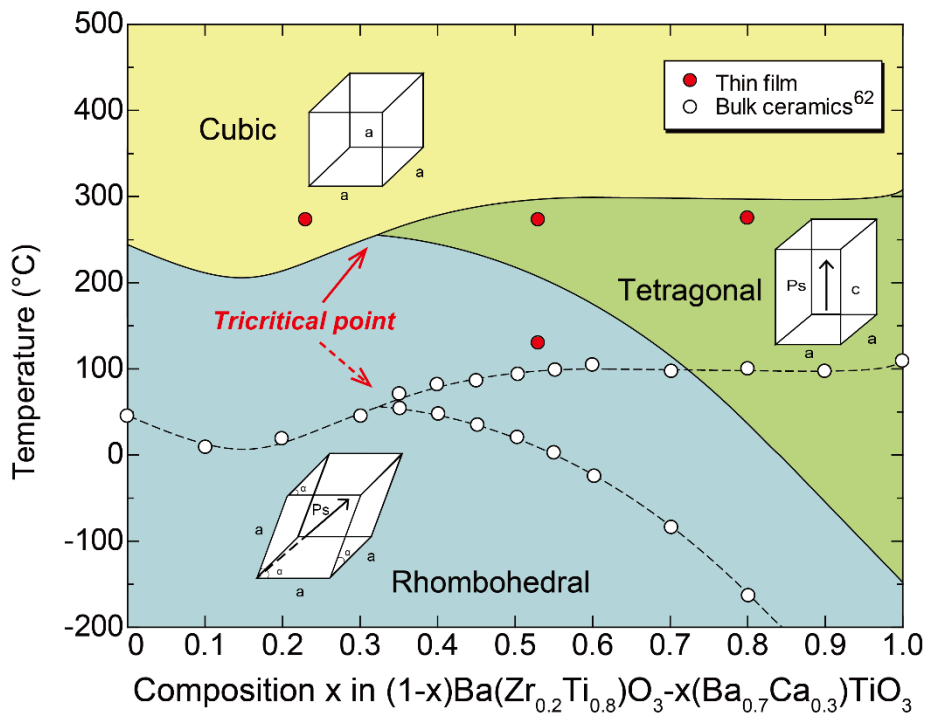


Fig.2-29 Phase transition temperatures of  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  thin films with  $x = 0.23, 0.53,$  and  $0.80,$  and the phase diagram of  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  bulk ceramics<sup>(62)</sup>.

## 2.4.4 電気特性および圧電特性評価

直径 0.3 mm のスポット状上部電極を BZT-BCT 薄膜に成膜し、薄膜キャパシタ構造を作製した。この薄膜キャパシタに 1 kHz - 100 mV の交流電圧を印加することで室温における比誘電率  $\epsilon_r$ 、誘電損失  $\tan \delta$  を測定した。Fig.2-30 に比誘電率及び誘電損失の組成依存性を示す。横軸は測定点における薄膜の組成比、縦軸は比誘電率及び誘電損失を示している。プロットされた比誘電率の値は、組成誤差が 3%以下の測定点において得られた値の平均値を表し、エラーバーはそれらの標準偏差を表している。誘電損失に関しても、同様の計算処理を行った。比誘電率は組成比に応じて 125 - 778 の間で変化し、その値はバルクセラミックスにおける MPB 組成近傍である、 $x = 0.50$  において最大化した。また、誘電損失はいずれの組成においても 0.06 以下となり、十分に絶縁性を有した膜であることが確認された。本研究における検討では、誘電特性の組成依存性はバルクセラミックスとほぼ同様の結果となった。しかし、Sol-gel 法を用いて作製された BZT-BCT 薄膜は、 $x = 0.55$  において最大化することが報告されており<sup>(128)</sup>、本研究で得られた結果とは一致しない。最大値を示す組成は成膜方法やプロセスによって異なることがあるという結果は、PZT 薄膜を用いた検討でも報告されている<sup>(79), (113)</sup>。本研究で作製した組成傾斜膜は、一回の成膜プロセスで試料を作製しているため、より正確な組成依存性評価に成功したと考えている。

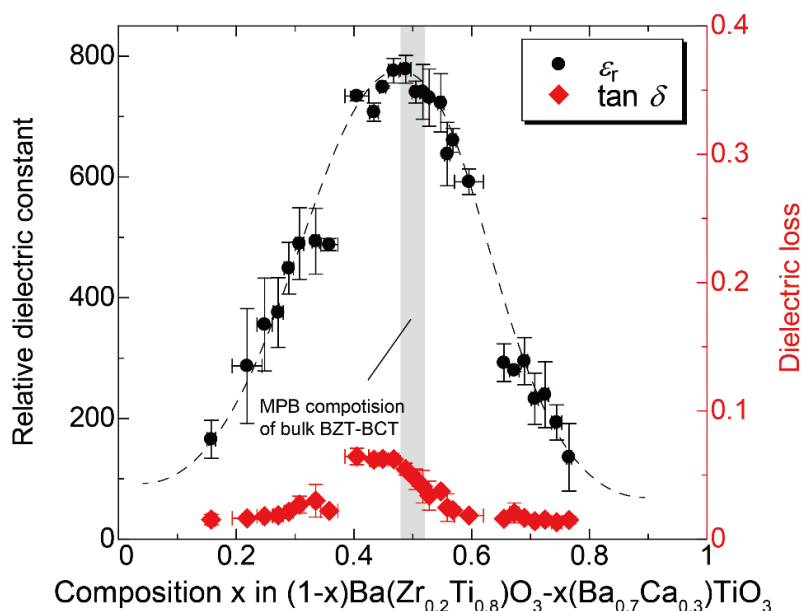
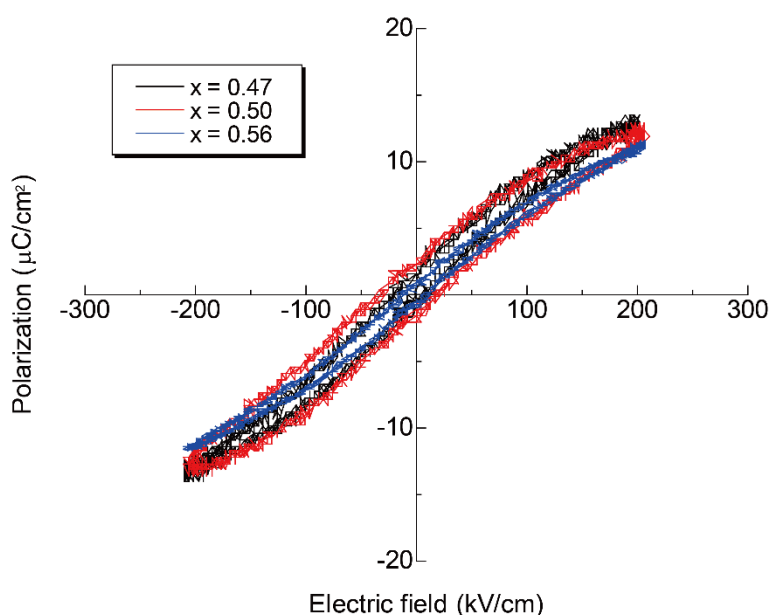


Fig.2-30 Relative dielectric constants and dielectric losses of (1-x)BZT-xBCT thin films as a function of composition x.

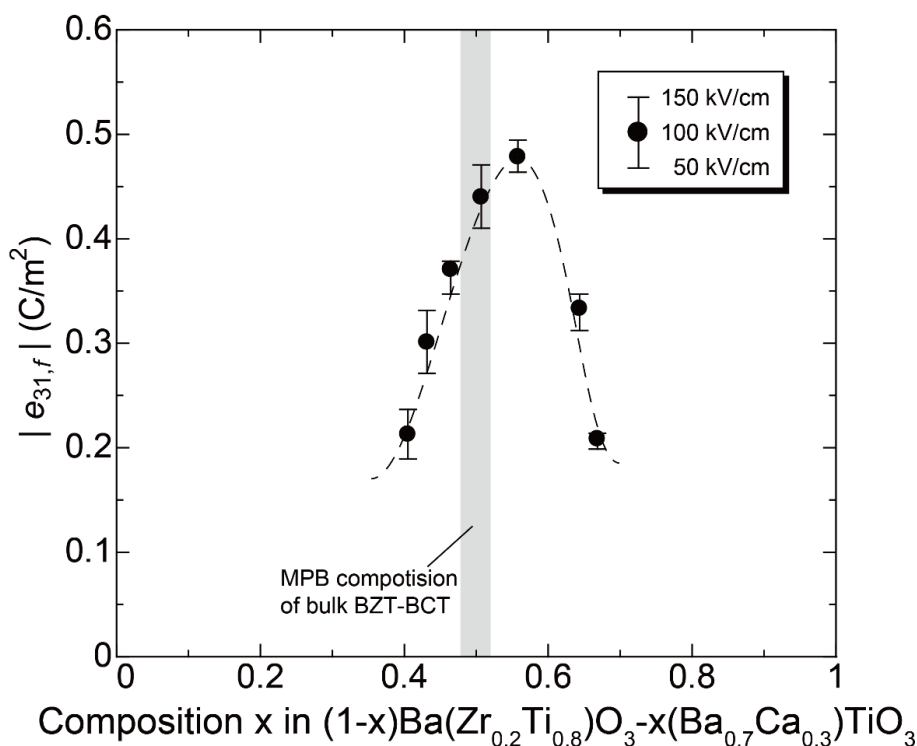
BZT-BCT 薄膜を用いて作製した薄膜キャパシタをソーヤ・タワー回路に接続し, 1 kHz の交流電圧を印加することで  $P$ - $E$  ヒステリシスループを測定した. MPB 近傍の組成を有する三種類の  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  薄膜 ( $x = 0.46, 0.50, 0.56$ ) について評価を行い, その結果を Fig.2-31 に示す. 横軸は印加電界, 縦軸は薄膜の分極量を示している. いずれの組成比においても, 強誘電体材料に特有のヒステリシス曲線が確認された.  $0.50\text{BZT}-0.50\text{BCT}$  において測定された  $P$ - $E$  ループより残留分極  $P_r$  と抗電界  $E_c$  を読み取ると, それぞれ  $1.89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $25.40 \text{ kV}/\text{cm}$  となった. Y. Lin らがゾル・ゲル法によって作製した  $(110)$  優先配向  $0.50\text{BZT}-0.50\text{BCT}$  多結晶薄膜において, 残留分極  $P_r$  と抗電界  $E_c$  がそれぞれ  $2.01 \text{ C}/\text{cm}^2$  と  $41.23 \text{ kV}/\text{cm}$  であったことから<sup>(128)</sup>, 本研究で作製した薄膜において, 先行研究例と同様の強誘電性が得られたことを確認できた.



**Fig.2-31  $P$ - $E$  hysteresis loops of  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  thin films with the various compositions of  $x = 0.47, 0.50$ , and  $0.56$ .**

BZT-BCT 薄膜に上部電極を成膜したのち, 基板を組成傾斜と垂直方向に切り出しカンチレバー構造を作製し, 圧電特性の組成依存性を評価した. カンチレバー内の組成傾斜は約 1.6% と十分小さいため, 均一の組成とみなした. Fig.2-32 に圧電特性  $|e_{31,f}|$  の組成依存性を示す. 横軸はカンチレバー上の薄膜の平均の組成比, 縦軸は圧電定数  $|e_{31,f}|$  を示している. 黒丸は  $100 \text{ kV}/\text{cm}$  の電界を印加した際の  $|e_{31,f}|$  を示しており, エラーバーは印加電界として  $50 \text{ kV}/\text{cm}$  から  $150 \text{ kV}/\text{cm}$  の電界を印加した際の最小値及び最大値を示している. 圧電定数  $|e_{31,f}|$  は組成比に応じて  $0.21 - 0.48 \text{ C}/\text{m}^2$  の間で変化し, BZT-BCT バルクセラミックスの MPB 組成である  $x = 0.50$  付近で最大値をとった. また,  $|e_{31,f}|$  の最大値  $0.48 \text{ C}/\text{m}^2$  は, PZT 薄膜における報告値 ( $|e_{31,f}| = 2 - 10 \text{ C}/\text{m}^2$ ) と比較すると<sup>(165)</sup>, 今回

得られた値は10分の1程度の値になった。PZT等の鉛系圧電材料に匹敵するBZT-BCTバルクセラミックスの優れた圧電特性は、薄膜においては再現できなかった。この原因の一つとして、キュリー温度の上昇が考えられる。2.4.3節における電気特性の温度依存性の評価によって、薄膜のキュリー温度はバルクセラミックスに比べて150°C程度上昇していることが明らかになった。一般に、キュリー温度以下では温度の上昇と共に誘電特性および圧電特性は向上し、キュリー温度以上になると圧電性は消失することが報告されている<sup>(78), (166)</sup>。つまり、本研究で作製したBZT-BCT薄膜においてはキュリー温度の上昇に伴って、室温における圧電特性が低下したと考えられる。しかしながら、BZT-BCT薄膜は温度安定性に優れた材料であるといえ、またその圧電特性の最大値 ( $|e_{31,f}| = 0.48 \text{ C/m}^2$ ) は、非鉛圧電材料であるBaTiO<sub>3</sub>単結晶薄膜における報告値 ( $|e_{31,f}| = 0.40 - 0.67 \text{ C/m}^2$ ) と同程度になったため<sup>(167)</sup>、Ba系非鉛圧電薄膜材料の中では優れた圧電特性を有していることが明らかになった。



**Fig.2-32 Piezoelectric coefficients  $|e_{31,f}|$  of  $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$  thin films as a function of composition  $x$ . The filled circles mean the values at the electric field of 100 kV/cm. The error bars represent the variation in  $|e_{31,f}|$  under the applied electric field from 50 to 150 kV/cm.**

## 2.5 2章結言

本章では、コンビナトリアルスパッタ成膜法を用いて、広範囲の組成に対して圧電薄膜の特性を評価し、最適組成の探索を行った。バルクセラミックスでの研究において、鉛系リラクサ材料の中でもきわめて高い圧電特性を示す PMN-PT と、非鉛系強誘電体材料の中で PZT に匹敵する優れた圧電特性が報告された BZT-BCT の、二つの材料系に対して薄膜の組成依存性評価を行った。

### (1) PMN-PT 薄膜の組成依存性評価

PMN および PT のターゲットを用いたコンビナトリアルスパッタ法によって、Si 基板上に(001)配向 PMN-PT 多結晶膜を成膜した。作製された(1-x)PMN-xPT 組成傾斜膜( $x = 0 - 0.62$ )を用いて、 $c$  軸格子定数、誘電特性、および圧電特性の組成依存性評価を行った。

$c$  軸格子定数はバルクセラミックスでの MPB 組成( $x = 0.35$ )付近で最小値を取った。この結果から薄膜もバルクセラミックスと同様の組成域に MPB が存在することが示唆された。圧電特性は推定された MPB 組成付近( $x = 0.35$ )において最大値 $|e_{31j}| = 14.1 \text{ C/m}^2$ を取る一方、誘電特性は PMN-rich 組成である  $x = 0.23$  において最大値をとった。PMN-PT の特性は結晶配向方向に大きく依存することが知られており、今回作製した薄膜は(001)方向に強く配向しているため、特性が最大化する組成に違いが生まれたと考えられる。最適組成を決定するために、圧電定数と比誘電率から算出される FOM の組成依存性を評価したところ、 $x = 0.35$  において最大値  $21 \text{ GPa}$  をとった。この FOM 値は他の多結晶強誘電体薄膜における報告値と比べて大きな値となった。以上の実験結果から、(001)配向の 0.65PMN-0.35PT 多結晶薄膜は、非常に優れた特性を有する材料であるといえる。

### (2) BZT-BCT 薄膜の組成依存性評価

BZT および BCT のターゲットを用いたコンビナトリアルスパッタ法によって、Si 基板上に(001)/(111)配向 BZT-BCT 多結晶膜を成膜した。作製された(1-x)BZT-xBCT 組成傾斜膜( $x = 0.16 - 0.82$ )を用いて、誘電特性の温度依存性を評価し、誘電特性および圧電特性について組成依存性評価を行った。

三種類の組成を有する BZT-BCT 薄膜( $x = 0.23, 0.53, 0.80$ )に対して誘電特性の測定を行い、その結果をバルクセラミックス( $x = 0.20, 0.50, 0.90$ )における温度特性の報告値と比較を行った。相変化に由来する温度依存性のピークを比較すると、薄膜はバルクセラミックスと近傍の組成において、ほぼ同様の相変化を示した。一方、相転移温度についてはおよそ  $150^\circ\text{C}$  程度上昇していることが明らかになった。これらの結果は、MPB 組

成や三重点が、バルクセラミックスと薄膜でほぼ同様の組成域に存在し、そのキュリー温度が 150°C 程度上昇することを示唆している。

圧電特性および誘電特性は、共にバルクセラミックスの MPB 組成付近( $x = 0.50$ )において最大値を取った。しかし、圧電定数の最大値 $|e_{31j}| = 0.48 \text{ C/m}^2$ は、PZT 薄膜における報告値 ( $|e_{31j}| = 2 - 10 \text{ C/m}^2$ ) と比較すると、今回得られた値は 10 分の 1 程度の値になった。これはキュリー温度の上昇に伴って、室温における圧電特性が低下したからであると考えられる。一方、BZT-BCT 薄膜は温度安定性に優れた材料であるといえ、またその圧電特性の最大値 ( $|e_{31j}| = 0.48 \text{ C/m}^2$ ) は、非鉛圧電材料である BaTiO<sub>3</sub> 単結晶薄膜における報告値 ( $|e_{31j}| = 0.40 - 0.67 \text{ C/m}^2$ ) と同程度になったため<sup>(167)</sup>、Ba 系非鉛圧電薄膜材料の中では優れた圧電特性を有していることが明らかになった。

## 3 章 スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製

### 3.1 緒言

圧電 MEMS デバイスの更なる小型化，高性能化の実現に向けて，積層構造デバイス作製技術の活用が求められている．積層構造は，電極層と誘電体層を交互に重ねることで作製され，積層数に応じてその特性が向上することが知られている．強誘電体バルクセラミックスを用いた積層デバイスはすでに広く普及しており，さまざまな電子製品で利用されている．更なる特性向上の実現に向けて，薄膜作製技術を用いた誘電体層の薄層化が期待されている．しかしながら，従来の薄膜作製手法では，独立した内部電極を作製することが困難であるため，その開発は進んでいないのが現状である．本節では，初めに積層構造の応用例について述べる．その後，薄膜成長法を用いた積層構造作製に関する先行研究及び，その技術的課題について述べる．

#### 3.1.1 積層セラミックコンデンサ

電源配線や信号配線へ適用されるコンデンサの中で，アルミ電解コンデンサおよびタンタル電解コンデンサに次ぐ静電容量を実現できるのが，積層セラミックコンデンサ (Multilayer ceramic capacitors, MLCCs) であった．MLCCs は，異常電圧に強く，また優れた周波数特性を有していることが利点として挙げられる<sup>(168)</sup>．異常電圧とは，一時的に定格電圧よりも大きな電圧が印加される現象のことであり，電子回路の寄生インダクタンス成分に起因するオーバーシュートやグリッチなどのパルス状の電圧などが原因である．また，10 kHz 以上の高周波帯域においても，理想的なコンデンサと同程度の低インピーダンスが実現できるため，周波数特性に優れているといえる．

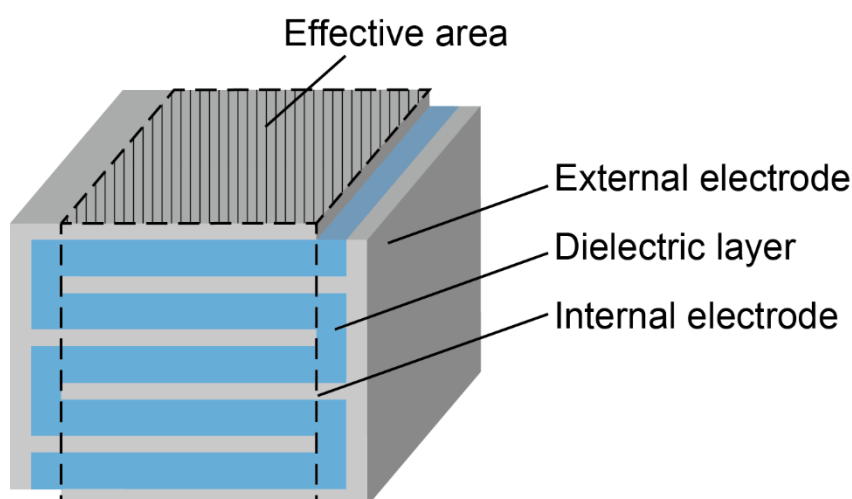
積層セラミックコンデンサは大きく分けて，低誘電率系と高誘電率系の二種類に分けられる．前者は，常誘電体である酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )やジルコン酸カルシウム( $\text{CaZrO}_3$ )を主材料としており，比誘電率は 20 - 300 程度である．比誘電率が温度に対して線形的に変化するため，温度補償用のコンデンサとして用いられている．高誘電率系の MLCCs にはチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ , BT)などの強誘電体を用いられている．温度に対する比誘電率の変化は大きく損失も大きくなるが，100  $\mu\text{F}$  までの大容量が得られるため，カップリング回路やデカップリング回路，平滑回路などで多く使われている．パソコンやデジタル家電，スマートフォンなどの需要増加に応じて，現在は高誘電率系コンデンサの出荷量が温度補償用を圧倒している．これまでの研究で，MLCCs の実現できる静電容量範囲は拡大してきた．すでに，0.4 mm $\times$ 0.2 mm $\times$ 0.2 mm のサイズで，定格電圧 10 V で静電容量が 10 nF の製品が一般に普及している．そして，2014 年に村田製作所が 0.25

mm×0.125 mm×0.125 mm のサイズで定格電圧が 6.3 V，静電容量が 10 nF の製品を発表し，現在市場に広まりつつある。

Fig.3-1 に一般的な積層セラミックコンデンサの断面図を示す。MLCCs は誘電体と電極を交互に積層し，両端が外部電極で接続されている構造をしており，多数のコンデンサが並列に接続された回路となっている。よって静電容量  $C$  は以下の式で与えられる。

$$C = n \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{h} . \quad (3-1)$$

ここで， $n, \varepsilon_0, \varepsilon_r, S, h$  はそれぞれ誘電体層数，真空の誘電率，誘電体の比誘電率，内部電極の交差面積，誘電体一層あたりの厚みである。(3-1)式から明らかなように，誘電体の層数増加および誘電体の膜厚低減によって，静電容量の増加が実現できる。



**Fig.3-1 Schematic illustration of cross-sectional structure of MLCCs.**

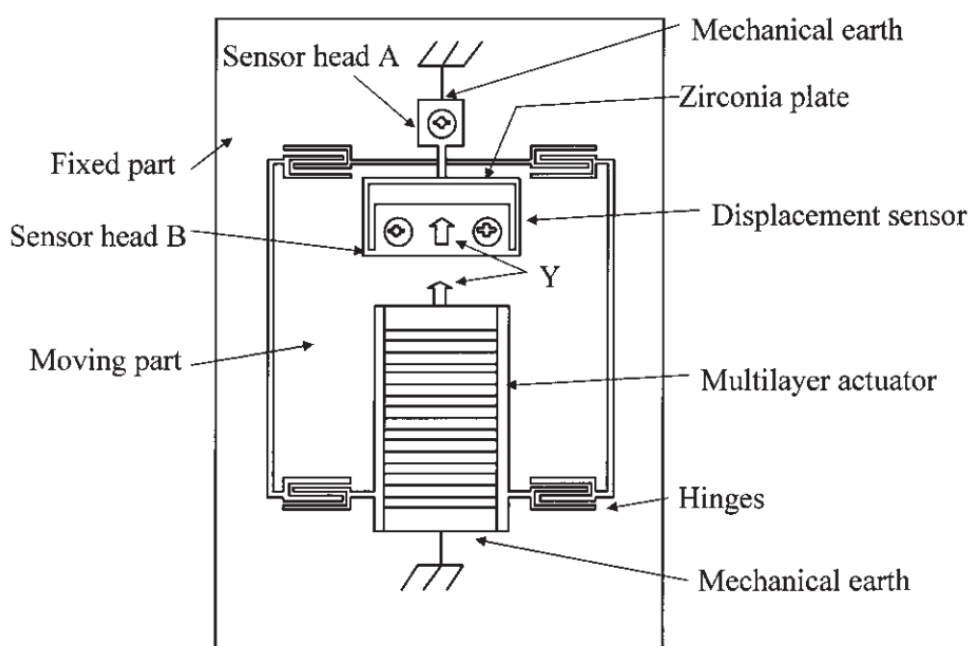
### 3.1.2 積層圧電アクチュエータ

積層圧電アクチュエータ (Multilayer ceramic actuators, MLCAs) は，圧電体と内部電極が交互に積層された構造であり，Fig.3-1 に示す MLCCs と同様の断面構造を有する。現在，広く普及している MLCAs は圧電縦効果を利用して駆動しており，その変位量  $\delta$  は以下の式で表わされる。

$$\delta = n d_{33} V . \quad (3-2)$$

ここで， $n, d_{33}, V$  はそれぞれ圧電体層数，圧電縦定数および印加電圧である。式(3-2)より MLCAs の変位量は，圧電体層の積層数および印加電圧の大きさに比例することが分かる。また，圧電体層の厚みは直接的には依存しないが，厚みの低減によって積層数を増加することが可能になる。つまり MLCCs と同様に，圧電体層の厚み低減および積

層数の増加が、圧電特性の体積効率向上にとって重要な技術課題となる。Furuta らは、Fig.3-2 に示すような積層アクチュエータを作製し、10 nm 程度の分解能を有する精密位置決め装置を報告している<sup>(169)</sup>。また、Harris らは超音波フローセパレータへの応用を目的として、スクリーンプリンティング法を用いて 80  $\mu\text{m}$  の PZT 厚膜を三層まで積層した。そして、その圧電縦定数  $d_{33}$  が層数の増加に伴って増加することを実験的に評価した<sup>(85)</sup>。上述の通り、多くの MLCAs は圧電縦効果( $d_{33}$ )を駆動源として用いているが、圧電横効果( $d_{31}$ )を利用したカンチレバー型アクチュエータ<sup>(170), (171)</sup>や圧電すべり効果( $d_{15}$ )を利用した回転モーター<sup>(172)</sup>も少数ながら報告されている。



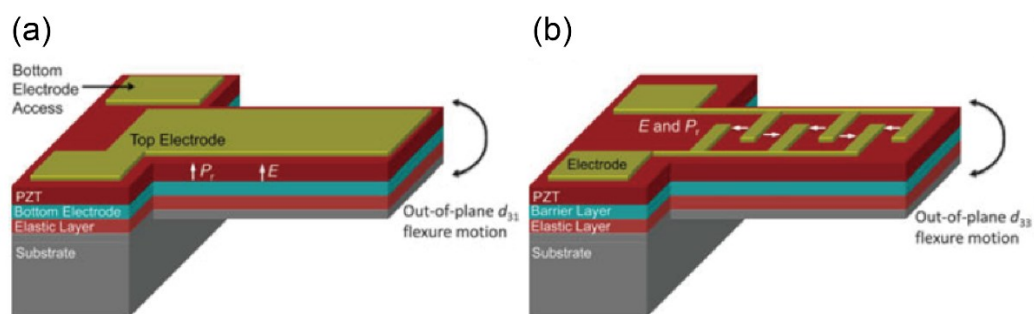
**Fig.3-2 Schematic illustration of structure of positioning stage composed of multilayer piezoelectric actuator.** <sup>(169)</sup>

### 3.1.3 薄膜成長法を用いた積層膜作製

これまで積層セラミックスは、粉碎したセラミックス材料からグリーンシートを作製し、その後、電極を印刷したグリーンシートを積層して焼結するテープキャスト法によって作製されてきた<sup>(89)-(91)</sup>。しかし誘電体の膜厚がマイクロスケール以下になると、粒径の低下によって誘電特性が低下することが報告されている<sup>(92)-(95)</sup>。一方、気相薄膜成長法などの薄膜成長法を用いて作製した誘電薄膜は、ナノメートルオーダー程度の膜厚においても優れた誘電特性を維持することが知られている<sup>(96), (97)</sup>。これまでに、薄膜成長プロセスを用いることで、誘電体層のさらなる薄層化を実現した研究例が報告されている。Grossmann らは CSD 法により、Si 基板上に、300 nm の膜厚を有するチタ

ン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )と内部 Pt 電極を 4 層積層した薄膜を作製している<sup>(173)</sup>. Sakabe らは Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)法により, Pt/MgO 基板上に,  $0.26 \mu\text{m}$  の膜厚を有するチタン酸バリウムストロンチウム( $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ , BST)を 12 層積層した薄膜を作製している<sup>(174)</sup>. また, 単位体積当たりの静電容量は, 1 kHz-100 mV の測定条件において  $33 \mu\text{F}/\text{mm}^3$  となり, 一般的な MLCCs の 10 - 20 倍程度の値となった. また, Balma らは Sol-gel 法により, Si 基板上に,  $1 \mu\text{m}$  の膜厚を有する PZT 薄膜を 5 層積層し, その圧電縦定数  $d_{33}$  が層数に応じて向上することを報告した<sup>(175)</sup>. しかし, これらの報告例において, 内部電極層間を接続させるためにフォトリソグラフィとエッチングによる微細加工を行っており, 工程数が非常に多くまた構造が複雑化する. このため積層数のさらなる増大は困難であり, 簡便な作製プロセスの提案が求められている.

また, 3.1.2 項で記したように, 従来の圧電バルクセラミックスからなる積層アクチュエータは圧電縦効果  $d_{33}$  を駆動源として利用した研究例が多数を占める. 一方, 圧電薄膜を利用したアクチュエータおよびセンサの動作原理について図示したものを Fig.3-3 に示す<sup>(176)</sup>. Fig.3-3(a)に示す形状では圧電横効果( $d_{31}$ )を利用し, Fig.3-3(b)では圧電縦効果( $d_{33}$ )を利用したデバイスとなっている. 薄膜の積層方向と電界印加の方向は同一の方向である必要があるが, 圧電薄膜は膜厚方向に積層されるため, Fig.3-3(b)で示すような圧電縦効果( $d_{33}$ )を用いたデバイスには応用できない. 積層圧電薄膜を用いたデバイスの特性向上を実現するためには, 積層による圧電横効果( $d_{31}$ )への影響を評価する必要がある.



**Fig.3-3 Schematic illustrations of sensing and actuation mode in piezoelectric MEMS: (a) bending by  $d_{31}$  mode, and (b) Out-of-plane bending due to in-plane expansion of  $d_{33}$  mode<sup>(176)</sup>.**

### 3.1.4 研究目的

本研究では、成膜時に外部・内部電極および誘電体を一括形成する簡易な作製法を提案する。フォトリソグラフィやエッチングによる微細加工を用いず、代表的な気相薄膜成長法であるスパッタリング法のみを用いて、サブミクロンの膜厚の誘電体層と内部電極から構成される積層薄膜を作製した。MLCCs および MLCAs への応用を想定し、強誘電体である PLT および PZT を用いた積層薄膜の作製を検討する。

本研究内容の論文構成について述べる。3.1 節においては、研究背景および技術課題について述べた。3.2 節においては、積層構造の作製手法、評価手法および PZT 積層構造体を用いたアクチュエータの作製手法について述べる。3.3 節においては、PLT/Pt 積層薄膜の積層構造、結晶構造および強誘電特性の評価結果について述べる。3.4 節においては、PZT/SRO 積層薄膜の積層構造、結晶構造、強誘電特性に加えて圧電特性の評価を行い、その結果について述べる。最後に 3.5 節において、本研究により得られた結果、考察についてまとめる。

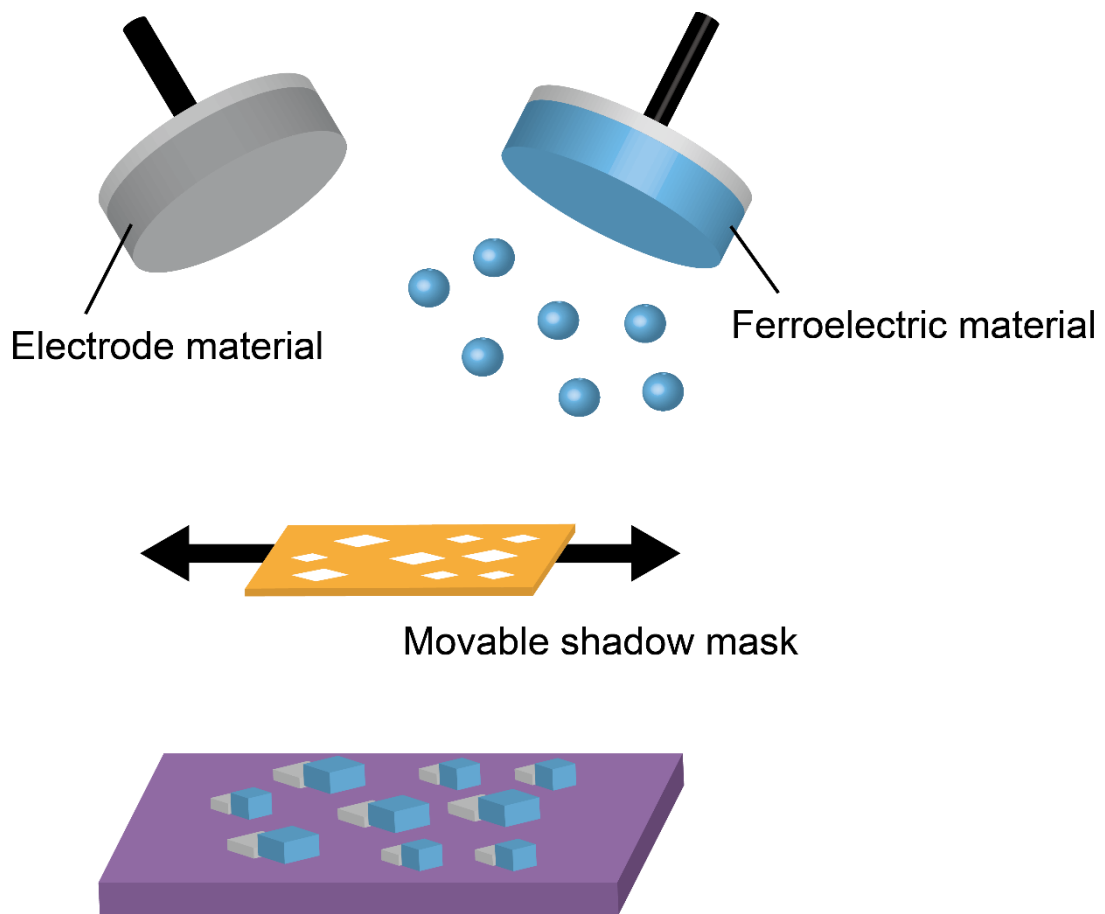
## 3.2 スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製方法および評価手法

本研究では、積層誘電体薄膜および内部電極は RF マグネトロンスパッタリング法のみを用いて成膜した。誘電体層には、強誘電体である PLT および PZT を用いた。まず初めに、PLT 積層薄膜を用いて成膜方法の確立を行い、その積層構造および強誘電特性について評価した。また、PZT 積層薄膜に関しては、積層構造および強誘電特性に加えて、その圧電特性についても評価した。

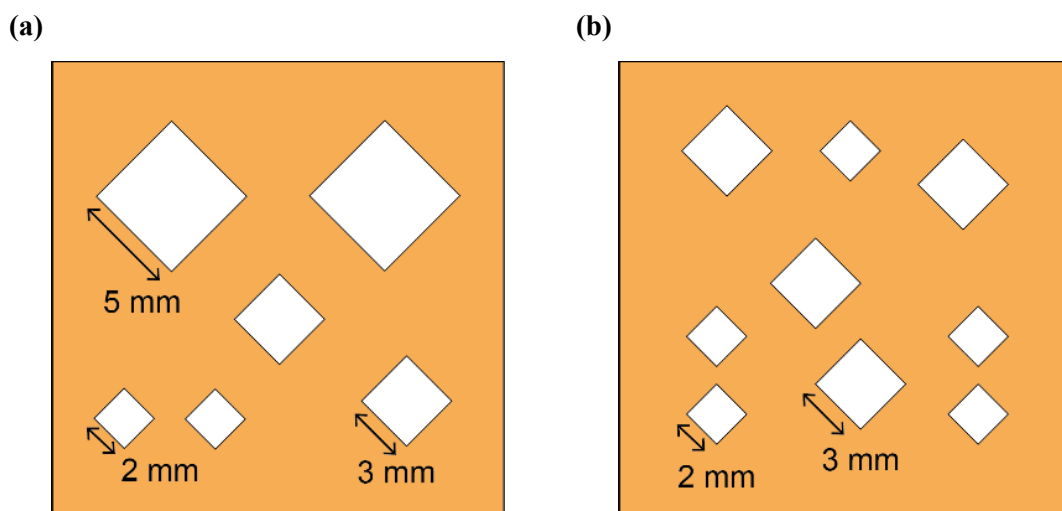
### 3.2.1 PLT および PZT 積層薄膜の作製

#### (1) スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製方法

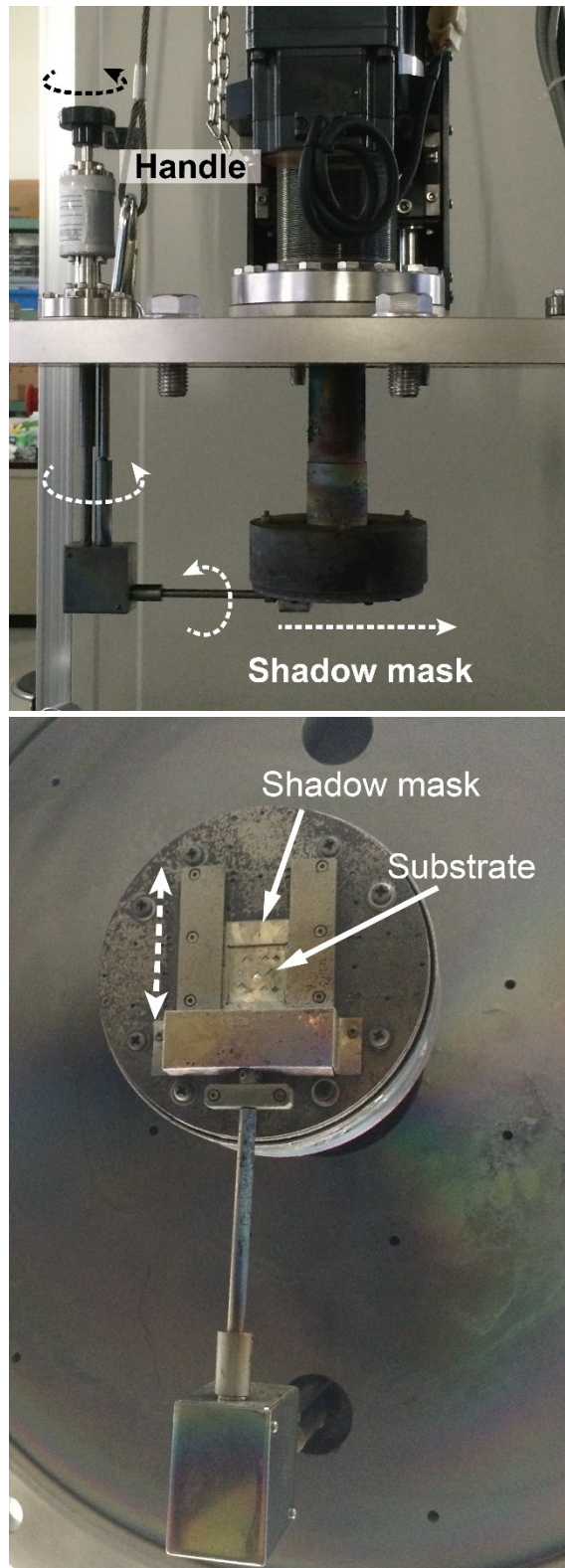
積層薄膜は、Fig.3-4 に示すように可動式のシャドウマスクと RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて作製した。MLCs の断面構造は Fig.3-1 に示すように、誘電体層と内部電極層が交互に成膜されている。そして、内部電極は一層ごとに一对の電極となるように接続されており、下部電極および上部電極として利用できる。このような構造を有する積層薄膜を一括して作製するため、基板上に可動マスクを設置し、誘電体層および内部電極の成膜前後にマスクを移動させて成膜を行った。本研究では、Fig.3-5 に示す二つのシャドウマスクを使用した。シャドウマスク(a)には一辺が 2 mm, 3 mm および 5 mm の正方形型の開口部があり、シャドウマスク(b)には一辺が 2 mm および 3 mm の正方形型の開口部がある。また、いずれのシャドウマスクも、50  $\mu\text{m}$  厚のステンレスシートから作製されている。シャドウマスクは Fig.3-6 に示すマスク微動装置の先端に設置されている。マスク微動装置により、外部のハンドルから高真空チャンバー内部のシャドウマスクを操作することが可能となる。またハンドルの回転方向に応じて、シャドウマスクの前進および後進移動が可能である。



**Fig.3-4 Schematic illustration of sputtering system for deposition of multilayered thin film; The stack of electrodes and ferroelectric thin films were alternately deposited through the movable shadow mask using multi-target sputtering.**

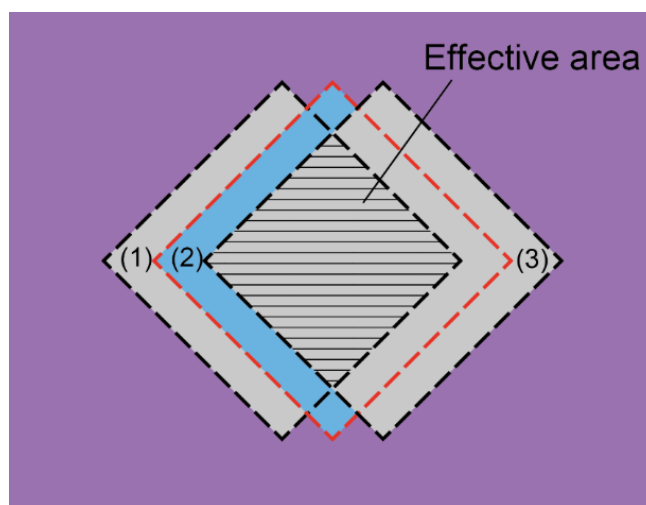


**Fig.3-5 The images of shadow mask: The shadow mask has square openings of (a) 2, 3, and 5 mm, and (b) 2 and 3 mm.**

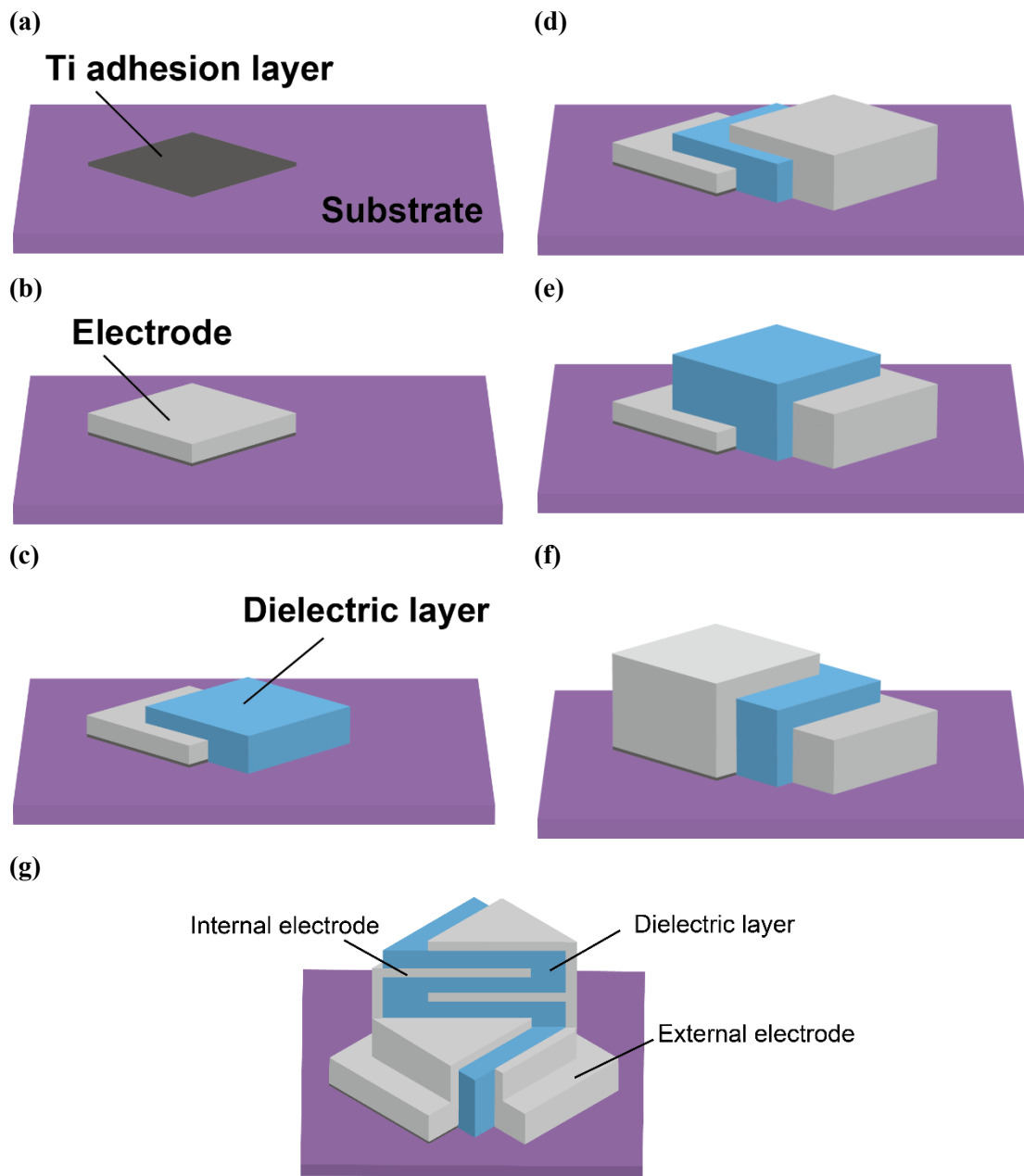


**Fig.3-6 Movable mask equipment: The shadow mask is connected to a handle, which enables to move the shadow mask equipped in the chamber from the outside.**

積層薄膜の上面図を Fig.3-7 に示す. 各成膜プロセス終了後にシャドウマスクを移動させることで, (1)および(3)の領域に電極層を, (2)の領域に誘電体層を成膜する. 電極間の絶縁性確保と, マスク微動装置の精度を考慮し, 各成膜の際のマスクの移動距離は 1 mm とした. 具体的な作製プロセスチャートを Fig. 3-8 に示す. 初めに Fig.3-7 で示した(1)の領域に, 密着層および内部電極を成膜する(Fig.3-8 a, b). 次にマスクを, 正方形型開口部の対角線方向に移動させ, 領域(2)に誘電体層を成膜する(Fig.3-8 c). さらに同方向にマスクを移動させ, 領域(3)に内部電極を成膜する(Fig.3-8 d). ここでマスクを逆方向に同距離移動させることで, Fig.3-8 c で成膜した誘電体直上に, 2層目の誘電体を成膜する(Fig.3-8 e). さらにマスクを移動させ, 電極同士を接続する(Fig.3-8 f). 以上のような作製プロセスを繰り返すことで, フォトリソグラフィおよびエッチングによる微細加工プロセスを用いず, Fig.3-8 g で示すような断面構造を有する積層薄膜構造が作製できる. 作製した MLCs において, Fig.3-7 において斜線で示す(1), (2), (3)の全てが重なった領域が, コンデンサもしくはアクチュエータとして機能し, (1), (3)に成膜した内部電極のうち, (2)に成膜した誘電体と重ならない領域が, 上部および下部電極として機能する.



**Fig.3-7 The top view of multilayered thin film: The internal electrodes are deposited at position (1) and (3), and dielectric layers are deposited at position (2). The shaded region indicates the effective area of MLCs.**



**Fig.3-8** RF magnetron sputtering deposition of MLCs: (a) Ti adhesion layer was deposited through a movable shadow mask. (b) Bottom electrode was deposited on the Ti layer. (c) After sliding the movable mask, the first dielectric layer was deposited. (d) Subsequently, the movable shadow mask was further shifted along a diagonal direction and an electrode layer was deposited, and (f) after the movable mask was shifted back to the position (b), electrode layer was deposited. (g) Cross-sectional illustration on MLCs with internal and external electrodes; The electrodes and dielectric layers were alternately deposited through the movable shadow mask and both sides of the electrodes served as the external electrodes.

## (2) PLT 積層薄膜の作製条件

まず初めに, PLT を用いた積層薄膜の作製条件を以下に示す. 基板としては, 二対の外部電極の絶縁性を確保するため, 厚さ 1  $\mu\text{m}$  の熱酸化膜  $\text{SiO}_2$  が成膜された, 厚さ 525  $\mu\text{m}$  の(100)Si 単結晶基板を用いた. まず初めに, 密着層として Ti(50 nm), 電極層として Pt を Ar 雰囲気下で成膜した. 次に, PLT 誘電体層を Ar/ $\text{O}_2$  の混合雰囲気中で成膜した. PLT ターゲットとしては, La が 10 wt% 添加された  $(\text{Pb}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$  焼結体ターゲットを用いた. 全ての成膜プロセスにおいて, 基板設定温度は 500°C に設定した. Pt 電極層および PLT 誘電体層の膜厚はそれぞれ 70 nm, 500 nm とし, 1, 3 および 5 層の積層薄膜を作製した. そして, 誘電体層の膜厚のさらなる低減および積層数の増大を目的として, Pt 電極層と PLT 誘電体層の膜厚をそれぞれ 35 nm, 60 nm とし, 15 層の積層薄膜を作製した. 詳細な成膜条件を Table.3-1 に示す. また, 各層の作製において成膜条件は常に同一の条件とし, 比較的大きな電極交差面積を得ることができるシャドウマスク(Fig.3-5 (a))を用いた.

**Table.3-1 Sputtering conditions of Ti, Pt, and PLT thin films.**

Target	Ti	Pt	$(\text{Pb}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$
Set temperature (°C)	500	500	500
Sputtering gas (sccm)	Ar: 19.5	Ar: 19.5	Ar/ $\text{O}_2$ : 19.5/0.5
Film thickness (nm)	50	35, 70	60, 500
RF power (W)	150	100	180

## (3) PZT 積層薄膜の作製条件

誘電体層として PZT を用いた積層薄膜の作製条件を以下に示す. 基板としては, 積層構造からマイクロカンチレバーを作製するために, SOI 基板を用いた. Si デバイス層, 熱酸化膜層(Buried oxide, BOX), 支持基板層の厚みはそれぞれ, 35, 1, 325  $\mu\text{m}$  である. まず初めに, 密着層として Ti(3 nm), 電極層として Pt(100 nm)を 500°C の Ar 雰囲気下で成膜した. 次に, 内部電極および PZT の結晶化を安定させるシード層として SRO を 80 nm 成膜した. SRO は導電性を有するため, 内部電極として利用できる. さらに, PZT と同じくペロブスカイト構造を形成し格子定数(3.928 Å)も近いこと, 強誘電体薄膜の結晶化安定や結晶配向制御のためのシード層として広く用いられている<sup>(155)-(158), (177)</sup>. 最後に, 550 nm 厚の PZT 強誘電体薄膜を成膜した. PZT ターゲットとしては, MPB 組成近傍である  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  焼結体ターゲットを用いた. SRO および PZT は 775°C の Ar/ $\text{O}_2$  雰囲気下で成膜した. Ti および Pt は初期層としてのみ成膜し, SRO および PZT をそれぞれ内部電極層, 誘電体層として, 繰り返し成膜することで 1, 3 および 5 層の積層構造

を作製した。詳細な成膜条件を Table.3-2 に示す。また、各層の作製において成膜条件は常に同一の条件とし、MLCs の小型化・高密度化を考慮してシャドウマスク (Fig.3-5 (b))を用いた。

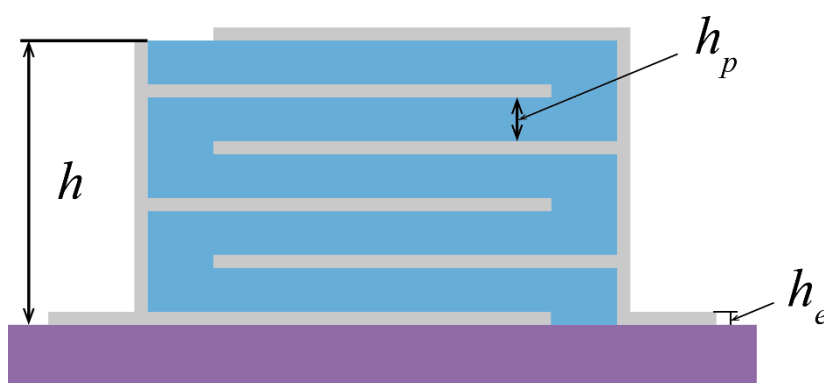
**Table.3-2 Sputtering conditions of Ti, Pt, SRO, and PZT thin films.**

Target	Ti	Pt	SRO	PZT
Set temperature (°C)	500	500	775	775
Sputtering gas (sccm)	Ar: 19.5	Ar: 19.5	Ar/O <sub>2</sub> : 19.5/0.5	Ar/O <sub>2</sub> : 19.5/0.5
Film thickness (nm)	3	100	80	550
RF power (W)	150	100	180	180

### 3.2.2 積層構造評価方法

積層薄膜の構造評価として、膜厚および結晶構造を段差計および XRD を用いて測定した。Fig.3-9 に示すような積層薄膜構造においては、段差系を用いて圧電薄膜一層当たりの膜厚を直接測定することが出来ない。しかし、スパッタ法を用いた成膜において、膜厚は成膜時間に比例するため、成膜条件を同一とした場合には各層の膜厚は一定であると考えることが出来る。ここで測定可能な膜厚は電極一層あたりの膜厚( $h_e$ )と積層構造全体の膜厚( $h$ )である。つまり、圧電薄膜一層当たりの膜厚( $h_p$ )は以下の式から求められる。

$$h_p = \frac{h - h_e}{n} \quad (3-3)$$



**Fig.3-9 Schematic illustration of cross-sectional structure of MLCs composed of five-layered dielectric thin films.**

### 3.2.3 誘電特性評価方法

LCR メータを用いて比誘電率，実効静電容量および誘電損失を評価し，ソーヤ・タワー回路を用いて  $P$ - $E$  ループを測定した．積層構造体はキャパシタが並列に接続された回路となっており，LCR メータによるキャパシタンスの測定値  $C$  から比誘電率( $\epsilon_r$ )および実効静電容量( $C_{eff}$ )を下記の式を用いて算出した．

$$\epsilon_r = \frac{C}{\epsilon_0} \frac{h_p}{nS_{eff}}. \quad (3-4)$$

$$C_{eff} = \frac{C}{S_{eff}} = n \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{h_p}. \quad (3-5)$$

ここで， $S_{eff}$ は Fig.3-7(1)，(2)，(3)の全てが重なる斜線部の領域の面積を表す．

$P$ - $E$  ヒステリシスループの測定には Fig.2-5 に示すソーヤ・タワー回路を用いた．薄膜キャパシタに印加される電界( $E$ )およびキャパシタの分極量( $P_{eff}$ )は，

$$E = \frac{C_{ref}}{C_{ref} + C} \times \frac{V}{h_p}, \quad (3-6)$$

$$P_{eff} = \frac{C_{ref} V_{ref}}{nS_{eff}}, \quad (3-7)$$

と表される．ここで， $C_{ref}$ は参照コンデンサの静電容量(190 nF)を表す．

### 3.2.4 圧電特性評価方法

積層構造体の圧電特性は，マイクロカンチレバーを作製し，逆圧電横効果を利用して評価する．その動作原理について，Fig.3-10 に示す．積層構造体に対して電界を印加すると，圧電体層の各層に対してそれぞれ反対方向に電界が印加される．ポーリング処理によって PZT 層の分極軸は交互に反対方向を向き，各層において圧電横効果によって生じるカンチレバー長手方向の圧縮応力が，カンチレバーの曲げ変形を発生させる．

2 章で行った圧電評価では，圧電薄膜が基板に対して十分薄かったため，近似式(2-35)を用いて圧電定数  $e_{31f}$  を求めた．一方，本章で作製するマイクロカンチレバーは，積層化に伴って圧電膜層の膜厚が増えるため，その影響が無視できなくなる(Appendix A-2)．そのため，本章における圧電特性評価では，近似を導入していない式(2-29)を変形した，

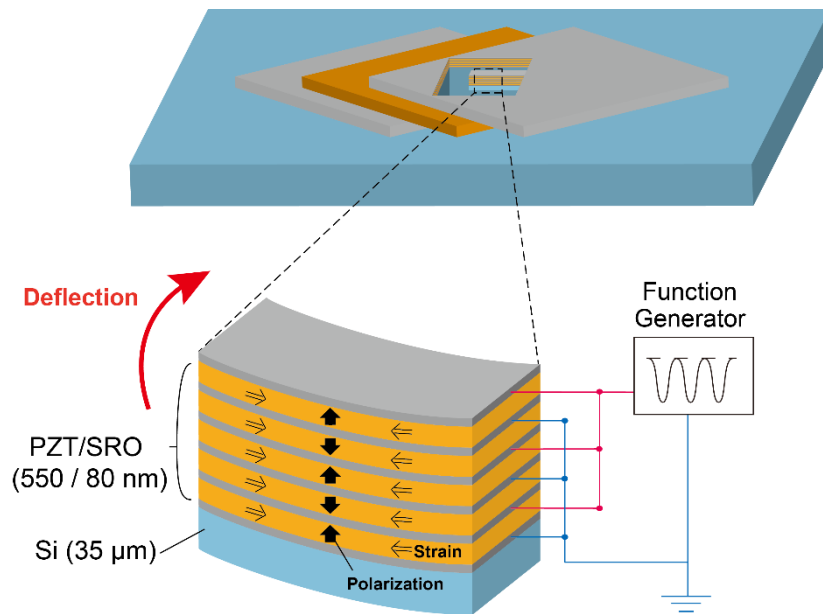
$$d_{31,eff} = - \left\{ (s_{11}^E + s_{12}^E) \frac{4D}{h_p + h_s} + 2h_p \left( \frac{h_p}{2} + h_s - e \right) \right\} \frac{\delta}{L^2 V}, \quad (3-8)$$

を用いて圧電定数  $d_{31,eff}$  を算出した．ここで， $e$  および  $D$  は中立軸の位置および平板の曲げ剛性を表している．それぞれ，

$$e = \frac{E_p h_p^2 + 2E_p h_p h_s + E_s h_s^2}{2(E_p h_p + E_s h_s)}, \quad (3-9)$$

$$D = \frac{E_s}{3(1-\nu_s)} \{(h_s - e)^3 + e^3\} + \frac{E_p}{3(1-\nu_p)} \{(h_p + h_s - e)^3 - (h_s - e)^3\}, \quad (3-10)$$

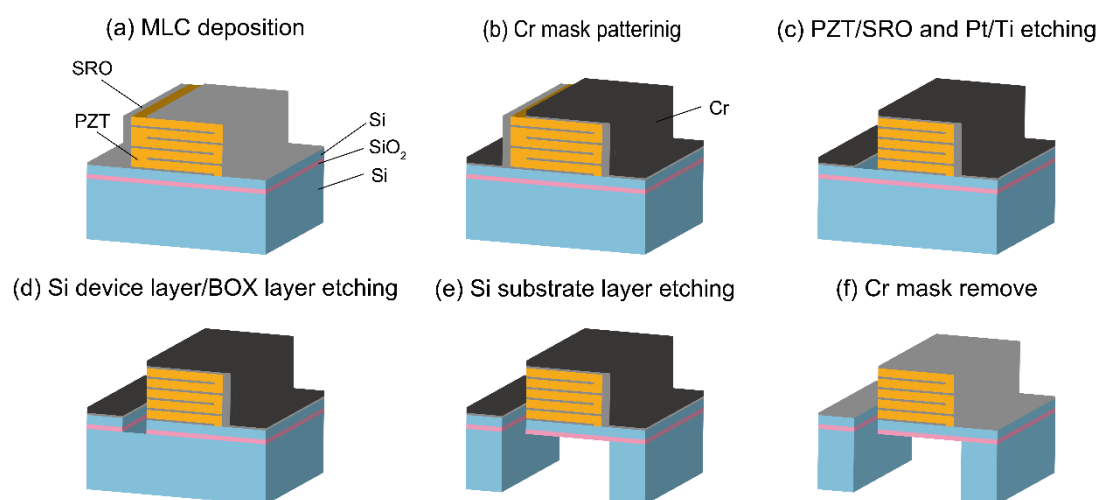
と表されることを，2.2.3 項において導出している．ここで簡単のため，圧電定数の算出に当たっては，マイクロカンチレバーの構造を圧電体一層と支持基板層からなるユニモルフカンチレバー構造であると仮定した．下部電極層およびシード層は，基板および圧電薄膜の膜厚に比べて十分に小さいため，その影響を無視した．また，圧電体の多層構造を，同じ厚みを有する一層の圧電体層とみなした．これらの仮定から本章では，算出される圧電定数を，一般的な圧電定数  $d_{31}$  と区別するために，実効的な圧電定数  $d_{31,eff}$  として表記する．



**Fig.3-10 Schematics of microcantilever composed of multilayered PZT thin films and actuation mechanism: Because the polarization of each layer is alternately aligned in opposite direction by poling treatment, the compressive strain due to the transverse piezoelectric effect is generated along the length by voltage application between the separated electrodes.**

### 3.2.5 微細加工による積層 PZT マイクロカンチレバーの作製

前項では圧電評価を行うために必要な基礎式に関して記述した。積層圧電薄膜の圧電特性を測定するためには、マイクロカンチレバーを作製する必要がある。本節では、SOI 基板上に成膜された PZT/SRO 積層構造の微細加工条件について述べる。微細加工のプロセスフローを Fig.3-11 に示し、その詳細な加工条件を以下で記述する。



**Fig.3-11 Fabrication process of micro-cantilever composed of multilayered PZT thin films: (a) Deposition of MLCs on SOI substrate by RF-magnetron sputtering. (b) Cr metal mask patterning, (c) The stack of PZT/SRO layers are removed with SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma, (d) Si device layers and BOX layers are removed by RIE, (e) Si substrate layer is removed with DRIE, and (f) Cr metal mask is removed by wet etching.**

#### (a) PZT/SRO 積層構造作製

3.2.1 項で記述した手法及び条件で、PZT/SRO 積層構造を SOI 基板上に作製した。

#### (b) Cr パターニング

PZT/SRO ドライエッチングの保護マスクとして、Cr メタルマスクのパターニングを行った。Cr 薄膜の成膜条件を Table.3-3 に示す。基板温度は室温とし、Ar をスパッタガスとして 10 sccm 流入させ圧力 0.6 Pa のもとで 20 分成膜を行った。ターゲットと基板の距離が近いためサンプル中に成膜レート差が生じていたが、最も薄い場所でも 600 nm 程度と PZT/SRO 積層構造の微細加工に十分な膜厚の Cr を成膜した。Cr のパターニングに際しては、まず初めにレジストの密着性を高めるための OAP プライマを Table.3-4 に示す条件で成膜した。次に、Cr ウェットエッチングの保護レジストとして OFPR-800 を Table.3-5 に示す条件で成膜した。OAP プライマは 1st: 500 rpm / 5 sec, 2nd: 3000 rpm

/ 30 sec でスピコートを行った。OFPR-800 は 1st: 500 rpm / 5 sec, 2nd: 3000 rpm / 20 sec でスピコートを行った後に, 110°C に保持したホットプレート上で 90 sec プリベイクを行った。次に, マスクレス露光機(D-light DL-1000GS/KCH, (株)ナノシステムソリューションズ)を用いて 100 mJ/cm<sup>2</sup> の UV 光(405 nm)を照射した後, NMD-3 Developer で 1 min 現像し, 120°C に保持したホットプレート上で 3 min ハードベイクを行った。その後, 基板を硝酸セリウム第 2 アンモニウム, 過塩素酸, 純水の混合液からなる Cr エッチャント(エスクリーン S-24)に浸漬し, Cr のパターニングを行った。

**Table.3-3 Sputtering conditions of Cr thin film as a metal mask.**

Target	Cr
Set temperature (°C)	Room temperature
Sputtering gas (sccm)	Ar: 10
Sputtering pressure (Pa)	0.6
RF power (W)	70
Deposition rate (nm/min)	30 - 40
Deposition time (min)	20

**Table.3-4 Spin coating conditions of OAP primer.**

Primer	OAP
1st spin coating	500 rpm / 5 sec
2nd spin coating	3000 rpm / 30 sec

**Table.3-5 Spin coating and patterning conditions of OFPR-800 (cp 23) primer.**

Resist	OFPR-800 (cp 23)
1st spin coating	500 rpm / 5 sec
2nd spin coating	3000 rpm / 20 sec
Pre bake	110°C / 90 sec
Exposure	100 mJ/cm <sup>2</sup>
Developer	NMD-3 / 1 min
Hard bake	120°C / 3 min

(c) PZT/SRO および Pt/Ti エッチング

PZT/SRO 積層構造を NLD-RIE 装置(高密度プラズマドライエッチング装置 NLD-570, (株)アルバック)を用いたドライエッチングによってパターニングした。PZT/SRO のエッチング条件を Table.3-6 に示す。エッチングガスとして SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> を 2.5/20 sccm 流入さ

せて圧力を 0.5 Pa に調整し，アンテナ出力及びバイアス出力がそれぞれ 800 W，300 W のもとでエッチングを行った．Table.3-6 に示す条件は Pt との選択比が大きいため，電極の初期層および SRO の結晶化を安定させるためのシード層として成膜した Pt を，エッチストップ層として用いることができる．また，Pt/Ti 層は Table.3-7 に示すように，Ar ベースの混合プラズマを用いたドライエッチングによって除去した．

**Table.3-6 Dry etching conditions of PZT/SRO multilayered structure with NLD-RIE.**

Etching gas (sccm)	SF <sub>6</sub> /C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> : 2.5/20
Antenna power (W)	800
Bias power (W)	300
Etching pressure (Pa)	0.5

**Table.3-7 Dry etching conditions of Pt/Ti layer with NLD-RIE.**

Etching gas (sccm)	Ar/O <sub>2</sub> /CHF <sub>3</sub> /C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> : 270/10/10/10
Antenna power (W)	1800
Bias power (W)	300
Etching pressure (Pa)	0.7

(d) Si デバイス層，BOX 層エッチング

Si デバイス層を NLD-RIE 装置用いて除去した．エッチング条件を Table.3-8 に示す．エッチングガスとして SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> を 26/6/5 sccm 流入させて圧力を 2.0 Pa に調整し，アンテナ出力及びバイアス出力がそれぞれ 1800 W，100 W のもとでエッチングを行った．次に，BOX 層を Table.3-9 に示すエッチング条件で除去した．エッチングガスとして C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> を 50 sccm 流入させて圧力を 0.6 Pa に調整し，アンテナ出力及びバイアス出力がそれぞれ 1000 W，400 W のもとでエッチングを行った．いずれの条件においても，Si と SiO<sub>2</sub> の選択比が大きいため，エッチングのエンドポイントは容易に観察することが出来た．

**Table.3-8 Dry etching conditions of Si device layer with NLD-RIE.**

Etching gas (sccm)	SF <sub>6</sub> /C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> : 26/6/5
Antenna power (W)	1800
Bias power (W)	100
Etching pressure (Pa)	2.0

**Table.3-9 Dry etching conditions of BOX layer with NLD-RIE.**

Etching gas (sccm)	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> : 50
Antenna power (W)	1000
Bias power (W)	400
Etching pressure (Pa)	0.6

**(e) Si 支持基板層エッチング**

Si 深掘加工を行う前に、Table.3-3, 3-4, および 3-5 に示す条件で SOI 基板裏面に Cr マスクのパターニングを行った。基板の裏面は SiO<sub>2</sub> 熱酸化膜で被覆されているため、Table.3-9 に示す条件で酸化膜層を除去した。また、基板の表面は PZT/SRO のエッチングを行った際の Cr メタルマスクが一部残存しているが、OFPR-800 を Table.3-5 の条件で成膜して保護した。

DRIE (Deep RIE) 装置を用いて、カンチレバー部直下の Si 基板をドライエッチングにより除去した。なお、ここでは高アスペクト比での微細加工を行うため、Si を除去する SF<sub>6</sub> ガスと、側壁に保護膜を形成する C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> ガスを交互に切り替えてエッチングを行うボッシュプロセスを採用した。Table.3-10 に Si 深掘加工の条件を示す。まず初めに、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> を 500/15 sccm 流入させて、アンテナ出力及びバイアス出力をそれぞれ 2700 W, 5 W として不活性の保護膜を成膜する。また、エッチングプロセスは、異方性エッチングと等方性エッチングの二つを連続して行う。初めに、SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> を 300/15 sccm 流入させて、アンテナ出力及びバイアス出力をそれぞれ 800 W, 140 W として異方性エッチングを行う。次に、SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> を 600/15 sccm 流入させて、アンテナ出力を 2700 W として等方性エッチングを行う。以上、三つのプロセスを連続で 110 回繰り返すことで、Si 基板層の深掘エッチングを行った。

**Table.3-10 Dry etching conditions of Si substrate layer with DRIE.**

Process	Deposition of passivation layer	Anisotropic etching	Isotropic etching
Etching gas	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /O <sub>2</sub> : 500/15 sccm	SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> : 300/15 sccm	SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> : 600/15 sccm
Antenna power	2700 W	800 W	2700 W
Bias power	5 W	140 W	0 W
Etching time	0.5 sec	2 sec	0.5 sec
Repeat count	110 cycles		

**(f) Cr マスク剥離**

最後に、表面及び裏面加工の際に使用した Cr メタルマスクをウェットエッチングによって除去する。以上のプロセスで、PZT/SRO 積層構造を用いたマイクロカンチレバーが作製できる。

### 3.3 PLT 薄膜を用いた積層構造の作製

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、PLT 強誘電体と Pt 内部電極を有する積層薄膜を作製した。PLT 強誘電体を 1, 3 および 5 層作製した積層薄膜の構造観察を行い、結晶構造および電気特性について評価した。また、PLT 誘電体を 15 層作製した積層構造の断面構造を観察した。

#### 3.3.1 積層構造評価

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した 5 層 PLT 積層薄膜の、光学顕微鏡写真を Fig.3-12 に示す。PLT 誘電体層の両端には Pt 電極が露出しており、外部電極として機能できることを確認した。また、斜線部は電極の交差部分を示しており、この領域が薄膜キャパシタの有効面積となる。PLT 積層薄膜は Fig.3-5 のシャドウマスク (a) を用いて成膜しており、有効面積の平均は 0.67, 3.41, 14.63 mm<sup>2</sup>であった。SEM を用いて、5 層 PLT 積層薄膜に対して表面および断面構造の観察を行い、15 層 PLT 積層薄膜に対しては断面構造の観察を行った。観察された SEM 像を Fig.3-13 に示す。Fig.3-13a および b の像において、積層薄膜にはクラックや空孔などが観察されず、緻密な薄膜が作製できていることを確認した。また、内部 Pt 電極層は低抵抗で優良な面内導電性を有しており、電極層間の絶縁が十分に確保できていることを確認できた。一方、Fig.3-13c に示す 15 層 PLT 積層薄膜の断面 SEM 像においては、内部 Pt 電極は不連続な形状をしているように見える。しかし、電気特性を評価した際に、電極間が短絡しており誘電特性の評価が出来なかった。この結果から、Pt 内部電極はメッシュ形状をしており、一部が不連続な形状であるものの、十分な面内導電性を有していたと考えられる。

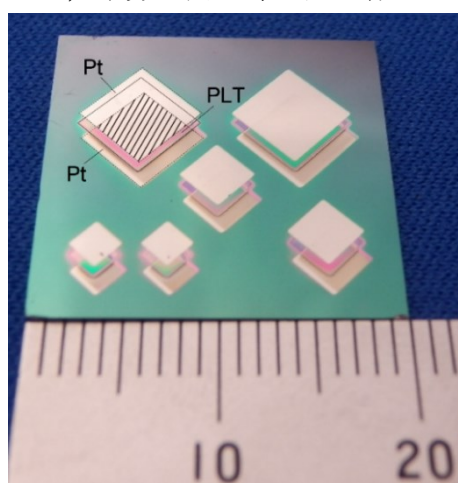
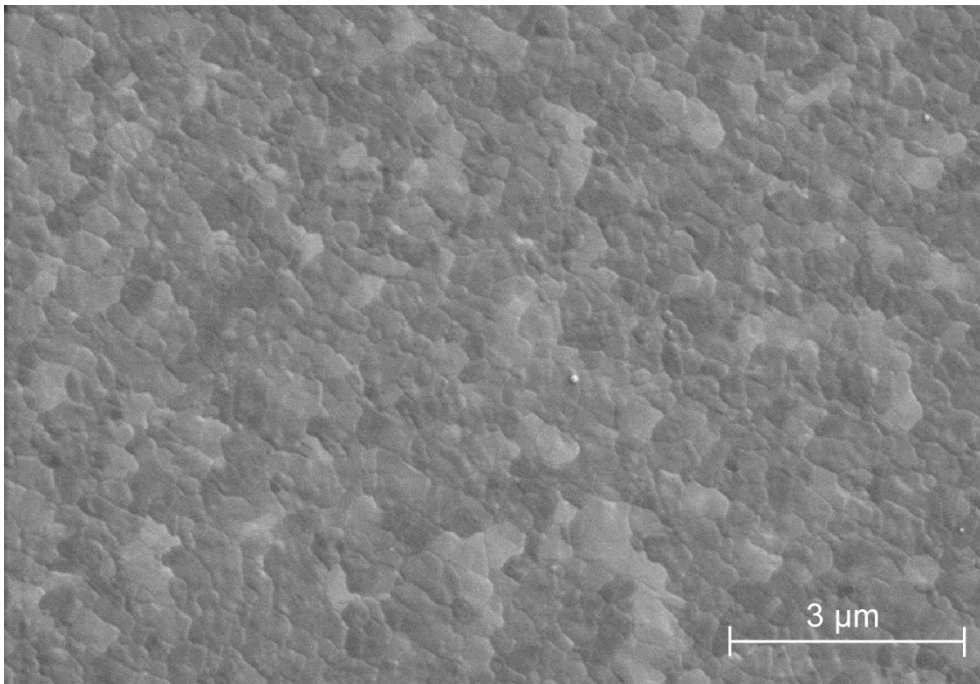
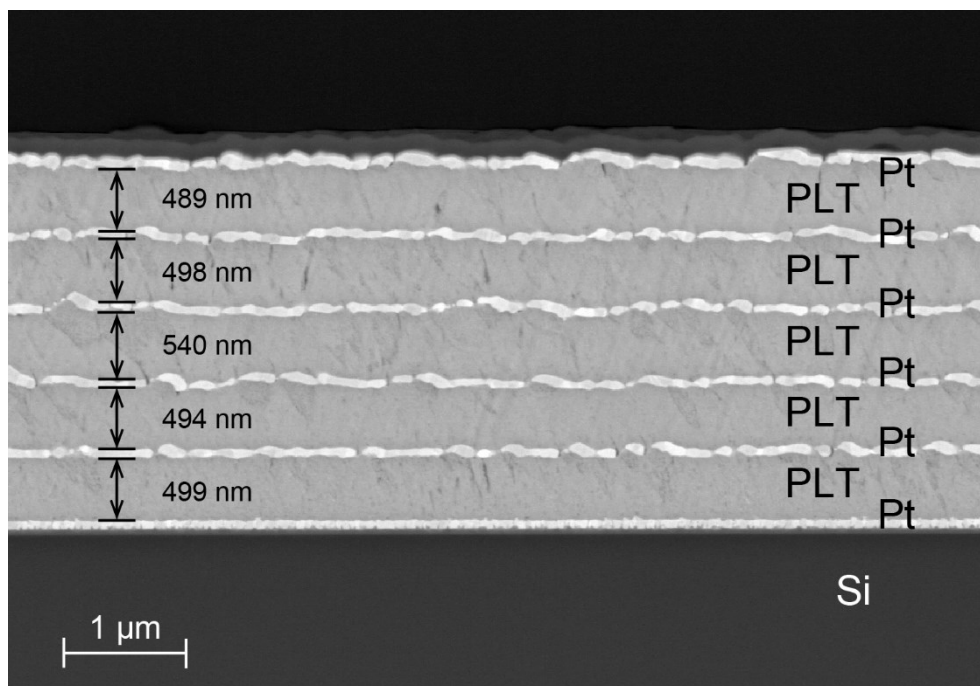


Fig.3-12 Optical image of five-layered MLCs on Si substrate. The *shaded* region represents the effective area of MLCs which is the overlapping area of the pair of electrodes.

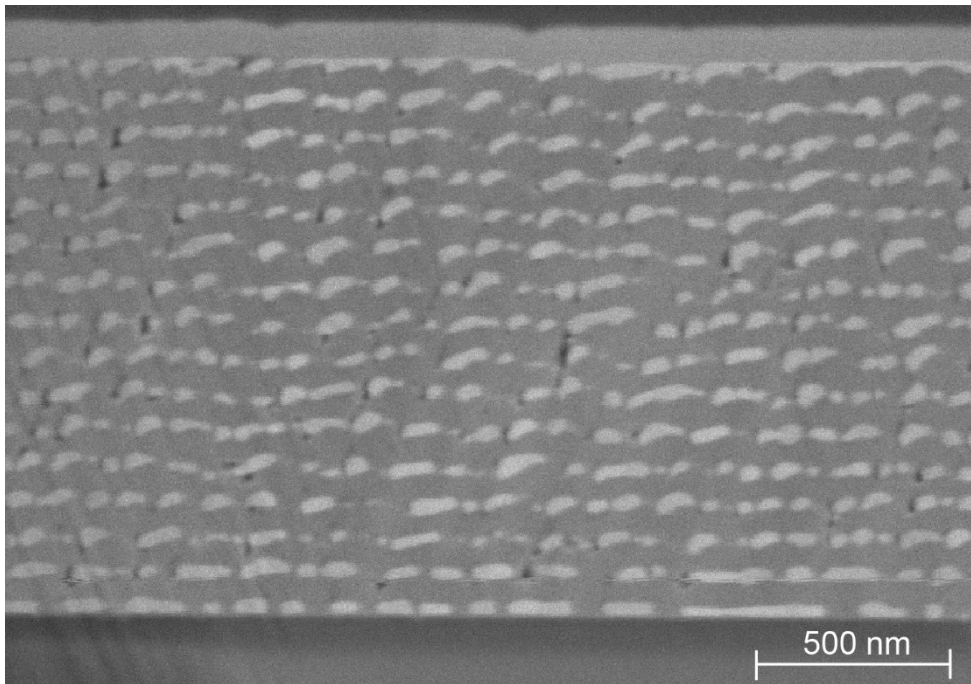
(a)



(b)

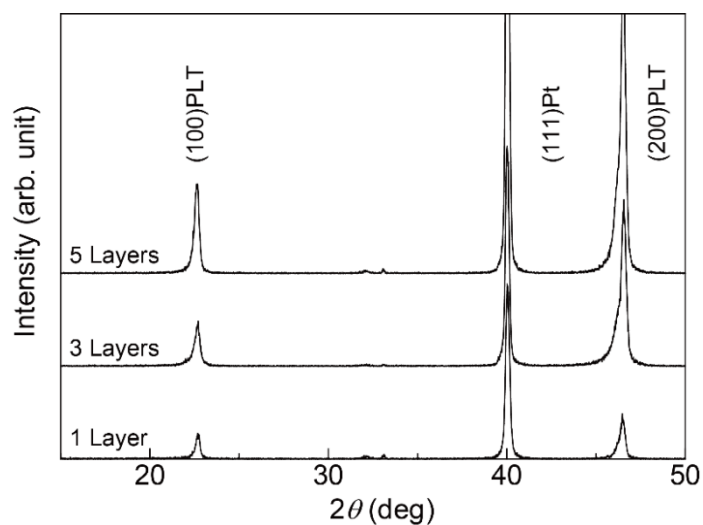


(c)



**Fig.3-13 SEM images of MLCs on the Si substrate: (a) surface morphology and (b) cross-sectional structure of five-layered PLT thin films, and (c) cross section of fifteen-layered PLT thin films.**

XRD を用いて 1, 3 および 5 層の PLT 積層薄膜の結晶構造を測定し, 結果を Fig.3-14 に示す. 積層数によらず, パイロクロア相のない(001)優先配向ペロブスカイト構造の PLT 薄膜が作製できていることが確認された.



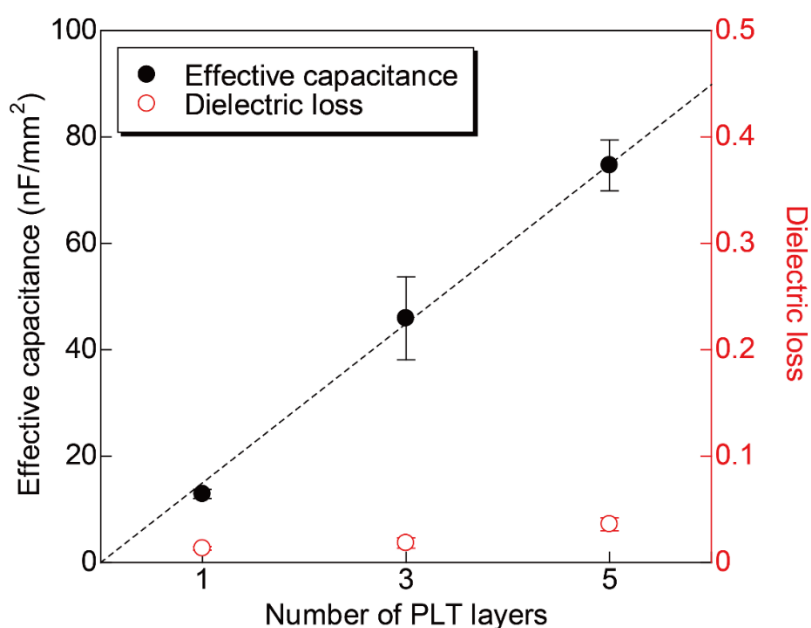
**Fig.3-14 XRD patterns of MLCs composed of one, three, and five PLT layers.**

### 3.3.2 電気特性評価

PLT 積層薄膜の電気特性を評価するために、LCR メータを用いて 1 kHz – 1 V の交流電圧を印加することで比誘電率  $\epsilon_r$ 、実効静電容量  $C_{\text{eff}}$ 、誘電損失  $\tan \delta$  を測定した。それぞれの測定結果を Table.3-11 にまとめる。比誘電率は積層数によらずおよそ 550 程度となり、先行研究において報告された値と同等であった<sup>(98), (178)</sup>。この結果によって、本研究で提案する積層薄膜作製プロセスを用いて、優れた誘電特性を有する PLT 積層薄膜が作製できたことが確認された。実効静電容量及び誘電損失の測定結果を Fig.3-15 に示す。各測定値は複数の測定点における平均値を表しており、エラーバーはその標準偏差を表している。実効静電容量は積層数増加に応じて線形的に増加し、また誘電損失はいずれも 3.6%以下となった。各々の Pt 電極層は 70 nm と非常に薄いにもかかわらず、面内導電性を保持しており、さらに電極間は十分に絶縁性が確保されていることが確認された。

**Table.3-11 Relative dielectric constants, effective capacitances, and dielectric losses of MLCs composed of one, three, and five PLT layers.**

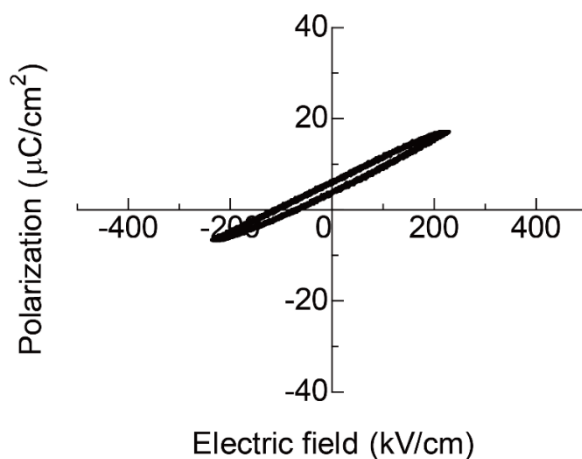
Number of layers	1	3	5
Relative dielectric constant	528	556	554
Effective capacitance (nF/mm <sup>2</sup> )	12.9	45.9	74.7
Dielectric loss	0.013	0.018	0.036



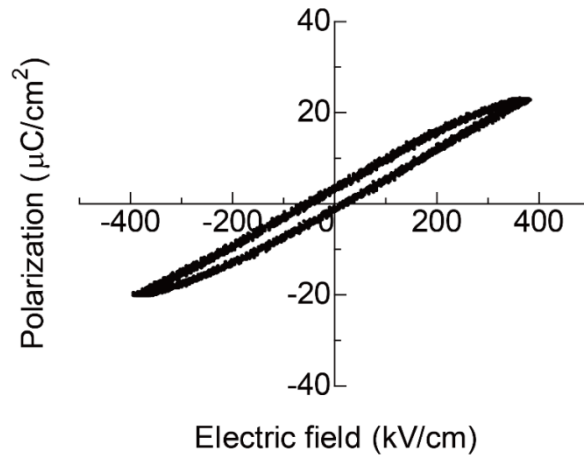
**Fig.3-15 Effective capacitances and dielectric losses of MLCs composed of one, three, and five PLT layers.**

次に、ソーヤ・タワー回路を用いて  $P$ - $E$  ループを測定し、その結果を Fig.3-16 に示す。積層数によらず先行研究で報告されている  $P$ - $E$  ヒステリシスループと同等の測定結果が得られ、積層 PLT 薄膜は明瞭な強誘電性を有することが確認された<sup>(179)</sup>。Fig.3-16(a)に示す 1 層 PLT 積層薄膜においては、分極軸正方向にシフトした。この原因としては、膜厚方向の誘電体薄膜の組成傾斜や下部電極近傍での酸素欠陥、分極反転を阻害する欠陥局所形成などが考えられる<sup>(180)-(185)</sup>。一方、3 および 5 層 PLT 積層薄膜においては、 $P$ - $E$  ヒステリシスループのシフトは観測されなかった。各誘電体の分極方向は、Fig.3-17 に示すように電界印加方向に応じて反転していると考えられる。このため、膜厚方向の不均一な分極状態が相殺され、対称性の高い  $P$ - $E$  ヒステリシスループが得られたと考えられる。

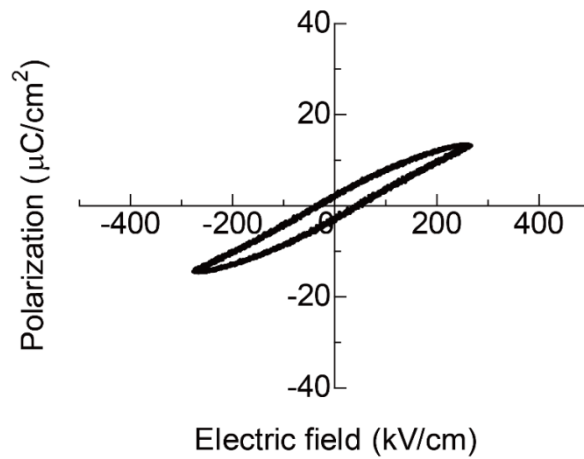
(a)



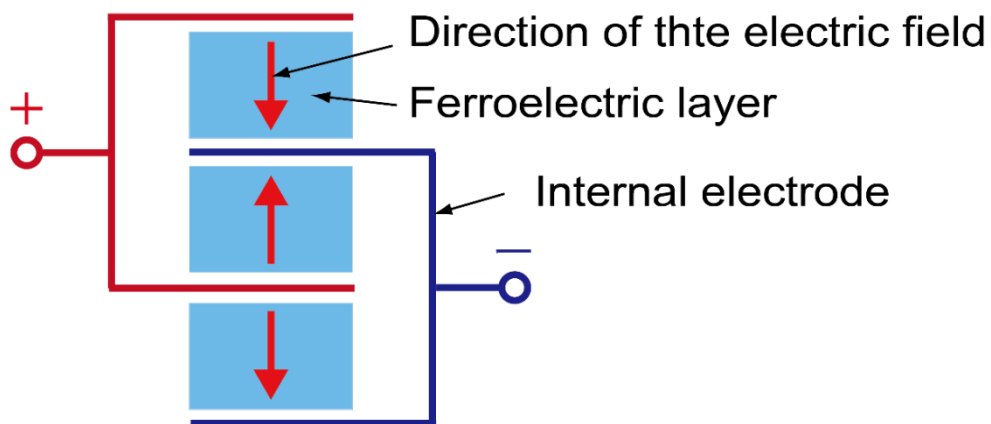
(b)



(c)



**Fig.3-16** P-E hysteresis loops of MLCs for (a) one PLT layer, (b) three PLT layers, and (c) five PLT layers.



**Fig.3-17** Cross-sectional model for the external electric field in the PLT layers: the direction of the external field is alternately reversed in MLCs (three PLT layers model).

### 3.4 PZT 薄膜を用いた積層構造の作製

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、PZT 強誘電体と SRO 内部電極を有する積層薄膜を作製した。PZT 強誘電体を 1, 3 および 5 層作製した積層薄膜の結晶構造及び電気特性について評価した。また、PZT 積層構造を用いてマイクロカンチレバー構造を作製し、その圧電特性を有限要素解析および理論計算によって評価した。

#### 3.4.1 積層構造および電気特性評価

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した 5 層 PZT 積層薄膜の、光学顕微鏡写真を Fig.3-18 に示す。PZT 誘電体層の両端には SRO 電極が露出しており、前節で報告した PLT 積層薄膜と同様に、薄膜キャパシタとして機能していることを確認した。PZT 積層薄膜は Fig.3-5 のシャドウマスク (b) を用いて成膜しており、有効面積の平均は  $0.42, 2.68 \text{ mm}^2$  であった。

XRD を用いて 1, 3 および 5 層の PZT 積層薄膜の結晶構造を測定し、結果を Fig.3-19 に示す。<001>および<111>方向に配向したペロブスカイト構造の PZT に由来するピークが観測され、また積層数の増加に伴い(001)PZT のピークが増大する様子が確認された。また、パイロクロア相に由来するピークも確認されたが、PZT 層の一部は Si 基板上に直接成膜されており、その領域においてペロブスカイト相 PZT 薄膜の結晶成長が困難であったと考えられる。つまり、薄膜キャパシタの有効領域内においては、パイロクロア相形成による影響は無視できる。

SEM を用いて、5 層 PZT 積層薄膜に対して表面および断面構造の観察を行った。観察された SEM 像を Fig.3-20 に示す。Fig.3-20a 及び b の像において、積層薄膜にはクラックや空孔などが観察されず、緻密な薄膜が作製できていることが確認された。また、内部 SRO 電極層は低抵抗で優良な面内導電性を有しており、電極層間の絶縁が十分に確保できていることが確認された。

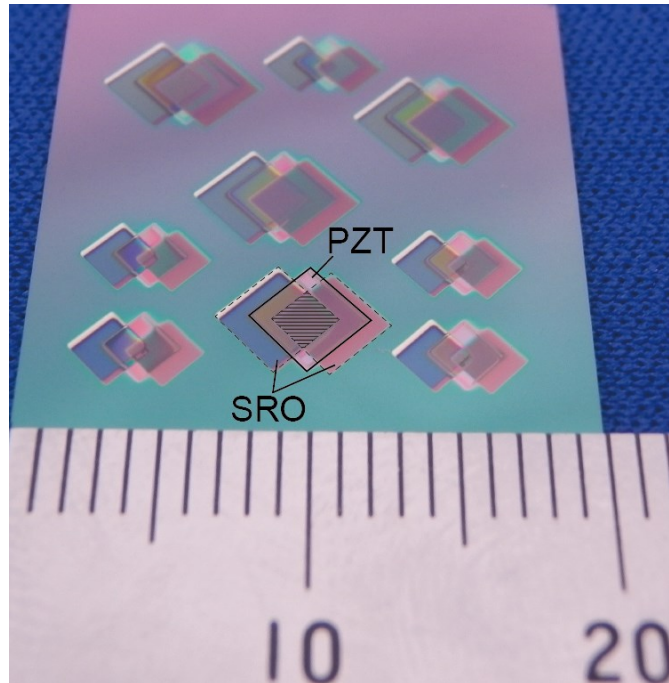


Fig.3-18 Optical image of five-layered MLCs on SOI substrate. The *shaded* region represents the effective area of MLCs which is the overlapping area of the pair of electrodes.

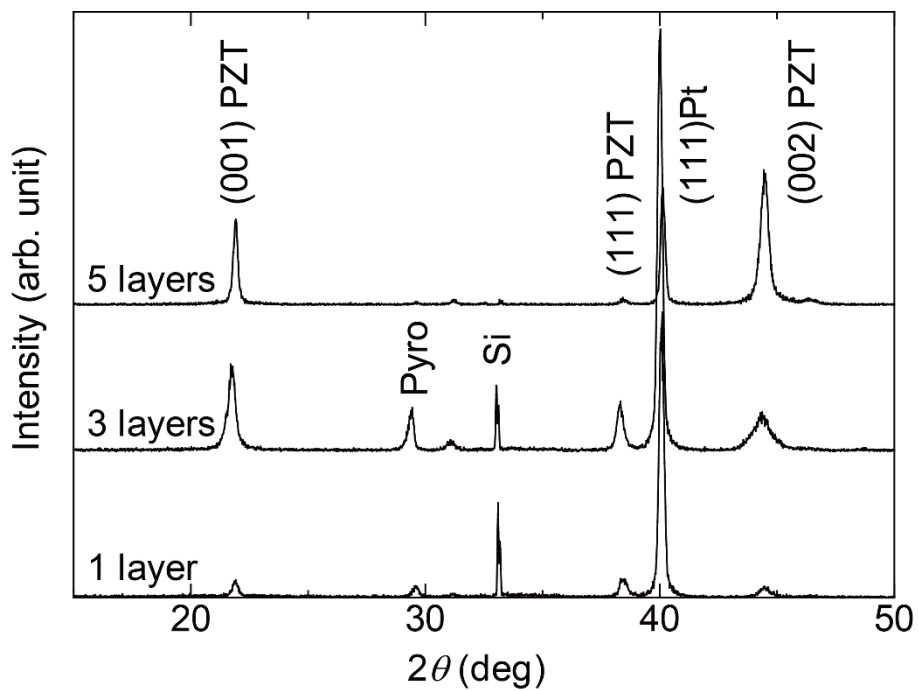
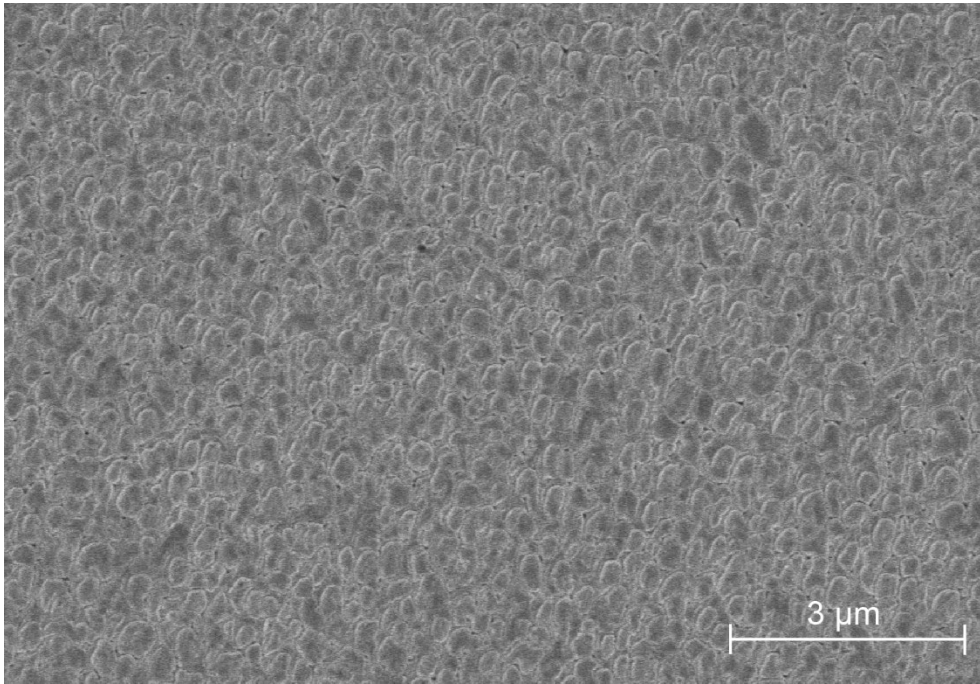
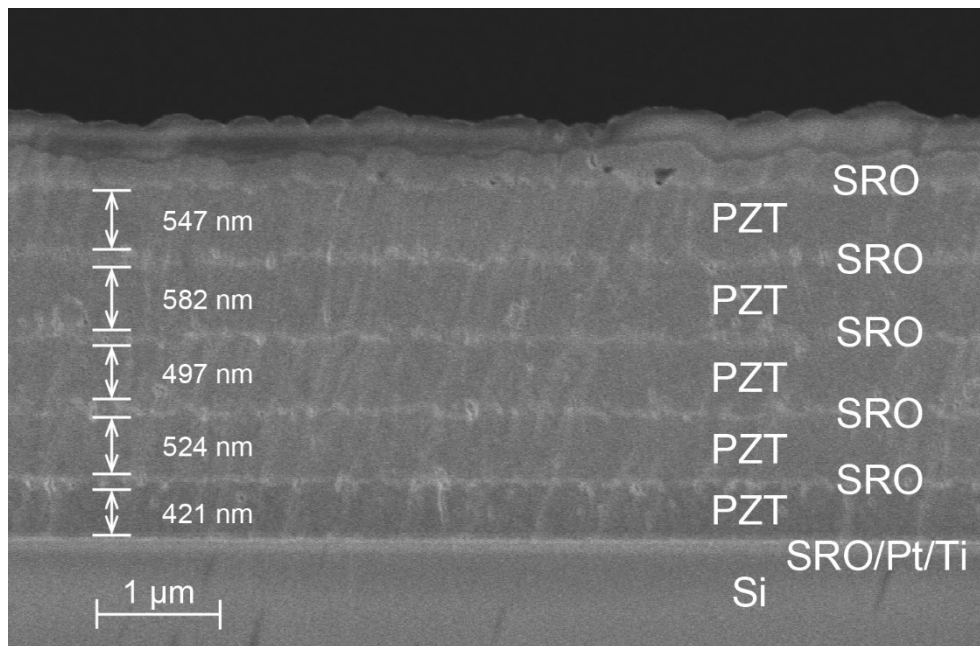


Fig.3-19 XRD patterns of MLCs composed of one, three, and five PZT layers.

(a)



(b)

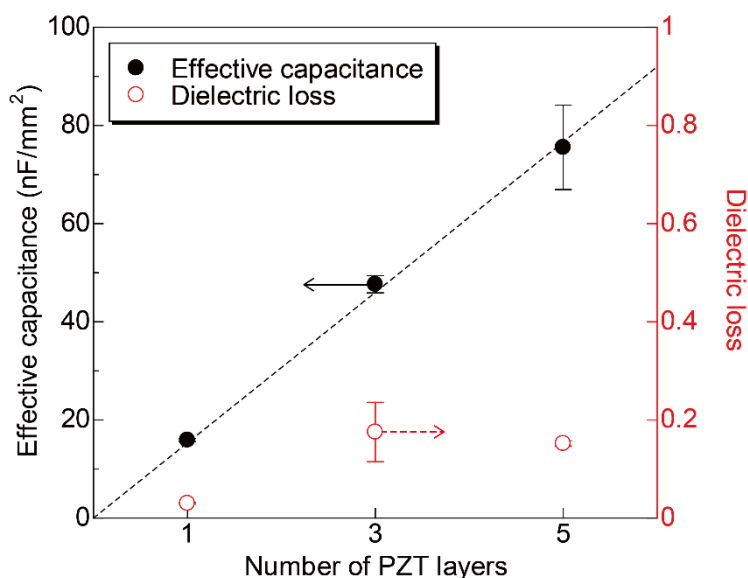


**Fig.3-20 SEM images of MLCs on the SOI substrate: (a) surface morphology and (b) cross-sectional structure of five-layered PZT thin films.**

1, 3 および 5 層の PZT 積層薄膜の電気特性を評価するために、LCR メータを用いて 1 kHz – 100 mV の交流電圧を印加することで比誘電率  $\epsilon_r$ , 実効静電容量  $C_{\text{eff}}$ , 誘電損失  $\tan \delta$  を測定した。それぞれの測定結果を Table.3-12 にまとめる。比誘電率の測定結果は、1 および 3 層 PZT 積層膜ではそれぞれ 1004, 1080 となり、5 層 PZT 積層膜では 1200 となった。積層数による比誘電率の違いは、結晶構造の違いに由来するものであると考えられる。われわれの研究グループでの先行研究において、(001)配向の PZT 薄膜は (111)+(001)混合配向の PZT 薄膜よりも大きな比誘電率を有することを報告しており<sup>(165)</sup>, 本項で報告した結果もこの傾向に一致する。また、実効静電容量及び誘電損失の測定結果を Fig.3-21 に示す。各測定値は複数の測定点における平均値を表しており、エラーバーはその標準偏差を表している。実効静電容量は積層数増加に応じてほぼ線形的に増加した。また、PZT 積層薄膜の誘電損失は最大で 17.5%であり、3.3.2 項で報告した PLT 積層薄膜の誘電損失の最大値 3.6%と比較すると大きな値となった。今後、積層数を更に増大させるためには、SRO 電極層や PZT 誘電体層の成膜条件最適化によって絶縁性の改善が求められる。

**Table.3-12 Relative dielectric constants, effective capacitances, and dielectric losses of MLCs composed of one, three, and five PZT layers.**

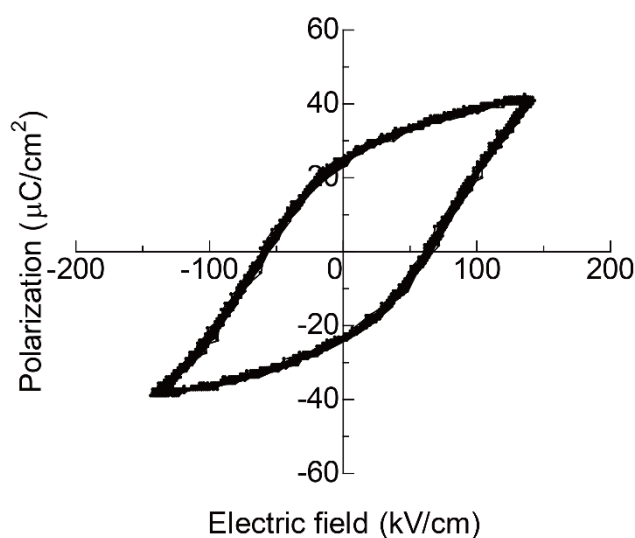
Number of layers	1	3	5
Relative dielectric constant	1004	1080	1200
Effective capacitance (nF/mm <sup>2</sup> )	15.9	46.3	75.5
Dielectric loss	0.030	0.175	0.152



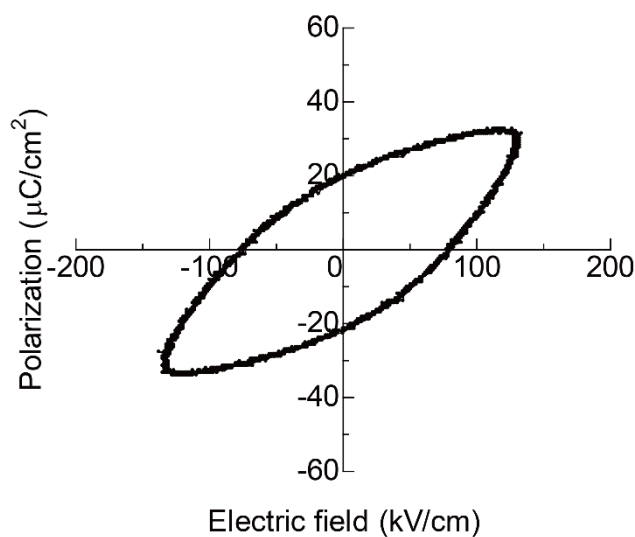
**Fig.3-21 Effective capacitances and dielectric losses of MLCs composed of one, three, and five PZT layers.**

次に、ソーヤ・タワー回路を用いて  $P$ - $E$  ヒステリシスループを測定し、その結果を Fig.3-22 に示す. 先行研究で報告されている SOI 基板上に成膜された PZT 薄膜と同等の  $P$ - $E$  ヒステリシスループが得られ<sup>(186), (187)</sup>, 積層 PZT 薄膜が明瞭な強誘電性を有することを確認した. また, 3.3.2 項で述べたように, 1 層 PLT 積層膜の  $P$ - $E$  ヒステリシスループには分極軸方向のシフトが見られたが, PZT 積層薄膜では積層数によらず対称性の高い  $P$ - $E$  ヒステリシスループが観測された.  $P$ - $E$  ヒステリシスループの形状は, 強誘電体の材料組成に大きく依存するため<sup>(165), (188)</sup>, 組成の違いが対称性の改善につながったと考えられる. また, PZT 積層薄膜では電極層に酸化物である SRO を用いており, 電極近傍の酸素欠陥が抑制されたことも, 対称性改善の一因になっていると考えられる.

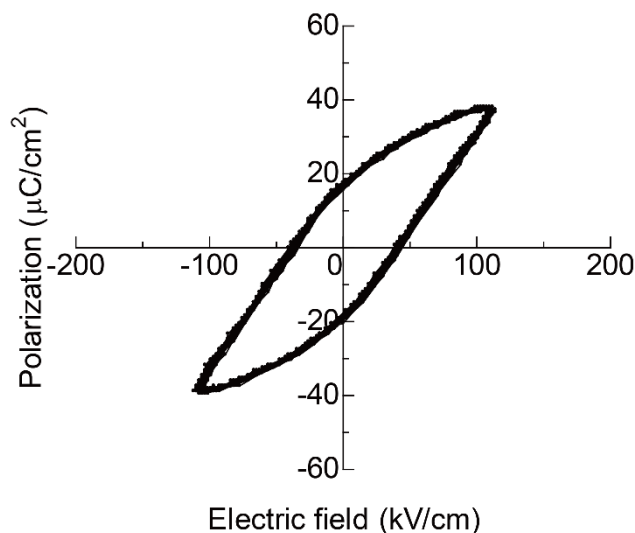
(a)



(b)



(c)



**Fig.3-22** *P-E* hysteresis loops of MLCs for (a) one PZT layer, (b) three PZT layers, and (c) five PZT layers.

### 3.4.2 圧電特性評価

本項においては積層 PZT 薄膜の圧電特性を，理論解析および有限要素解析(Finite Element Method, FEM)によって評価した．本研究では積層薄膜の圧電横効果の評価するため，カンチレバー形状を利用した．マイクロカンチレバーの駆動原理は Fig.3-10 において示した．理論解析には式(3-8) - (3-10)を用い，その導出は 2.2.3 項において示した．FEM による圧電解析は FEMTET<sup>®</sup>(ムラタソフトウェア株式会社)を用いて行った．まず初めに，FEM を用いて 1 - 25 層までの PZT 積層構造に対して，マイクロカンチレバーの先端変位を算出した．解析に用いた，圧電体層および支持基板層の物性値を Table.3-13 にまとめる<sup>(76),(189)</sup>．モデルの形状は，長さ 1 mm，幅 100 μm，断面形状が 35 μm の支持基板層と多層の圧電体薄膜からなるマルチモルフカンチレバー構造とした．圧電層一層当たりの膜厚は 550 nm とし，PZT 層に対して交互に逆方向に 10 V の電界を印加し，カンチレバーの先端変位を評価した．15 層の PZT 積層構造からなる解析モデル図および，解析結果を Fig.3-23 に示す．

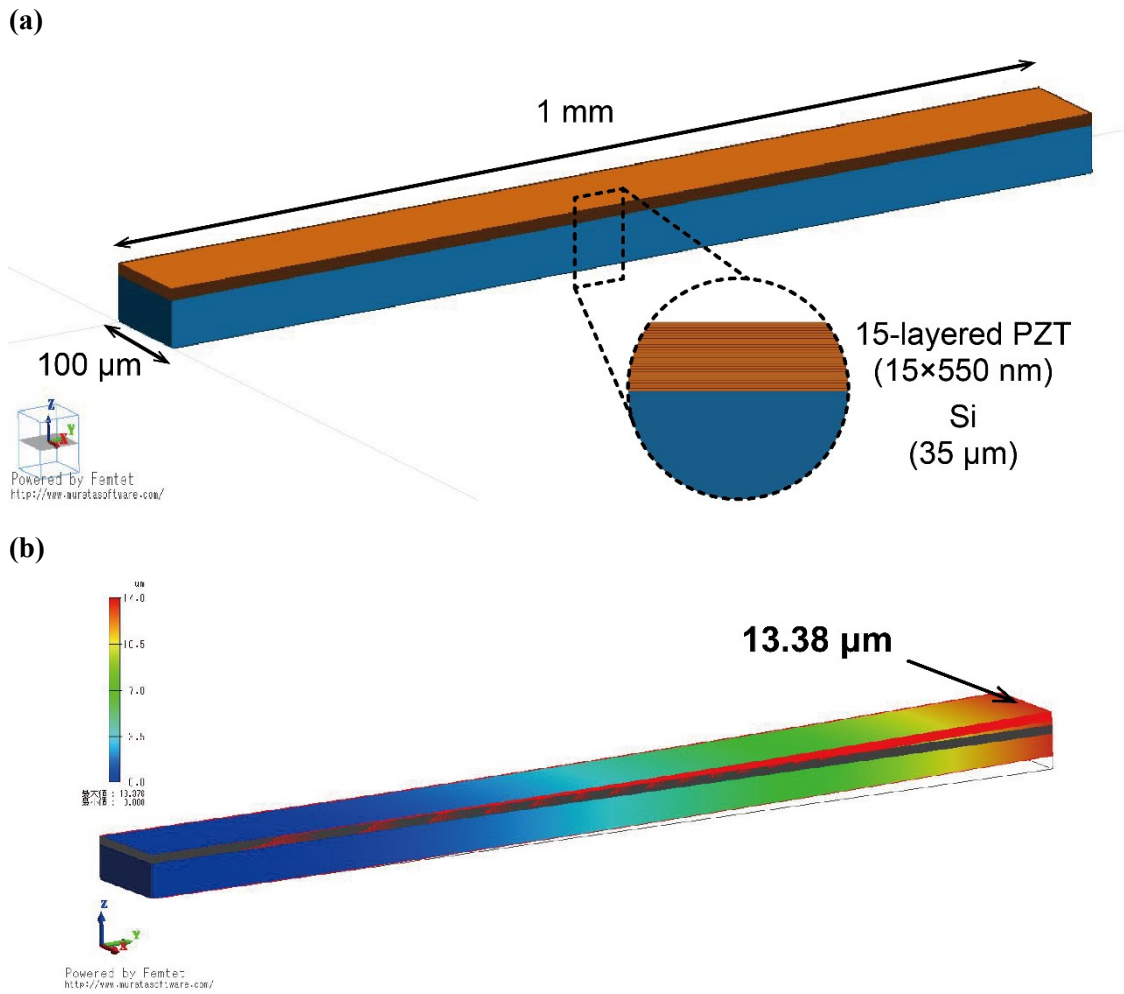
次に理論解を，式(3-8) - (3-10)および Table.3-13 に示す物性を用いて算出した．理論計算においては，1 - 50 層までの PZT 積層構造に対して先端変位の算出を行った．また簡単のため，マイクロカンチレバーの構造は圧電体一層と支持基板層からなるユニモルフカンチレバー構造であると仮定した．圧電体層の厚みは，積層された多層構造の圧電体全体の厚みと同じとし，印加電圧は FEM において一層当たりの圧電体層に印加する電界と同じ値になるように設定した．

FEM および理論計算による、先端変位の計算結果を Fig.3-24 に示す。FEM および理論解析による計算結果は、ほぼ同様の傾向を示した。1 - 25 層までは先端変位は積層数に応じて上昇するが、30 層以降では先端変位はほぼ一定の値をとる。これは、圧電薄膜層の膜厚増加に伴いカンチレバー構造の剛性が上昇し、さらに中立面が圧電層に近づいたため発生する曲げモーメントが減少したことが原因であると考えられる。また計算結果は、最大 20%程度の誤差が生じているが、理論計算においてはカンチレバーの形状を簡略化しており、この仮定に由来する誤差であると考えられる。

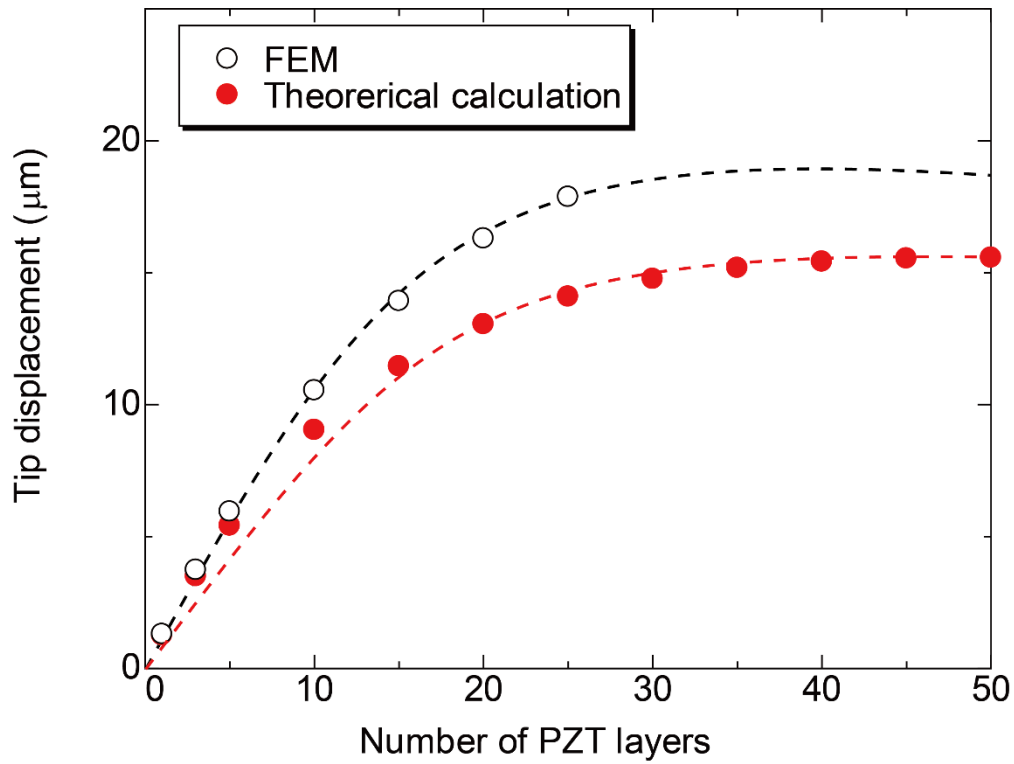
次に、FEM によって求められた先端変位を理論式に代入することで、積層構造の実効的な圧電定数  $d_{31,eff}$  を計算し、その結果を Fig.3-25 に示す。1 - 25 層においては先端変位の増加に伴い、実効的な圧電定数が増加し、その最大値は -2964 pC/N にまで達した。この値は、これまでに報告されている PZT 薄膜の圧電定数 ( $d_{31,eff}=100 - 120$  pC/N) と比べて飛躍的に上昇した<sup>(140), (190)</sup>。以上の結果から、本研究において提案した積層薄膜は、キャパシタ特性のみならず、実効的な圧電特性の向上にも効果的であるといえる。

**Table. 3-13 Material properties described at our previous research.**

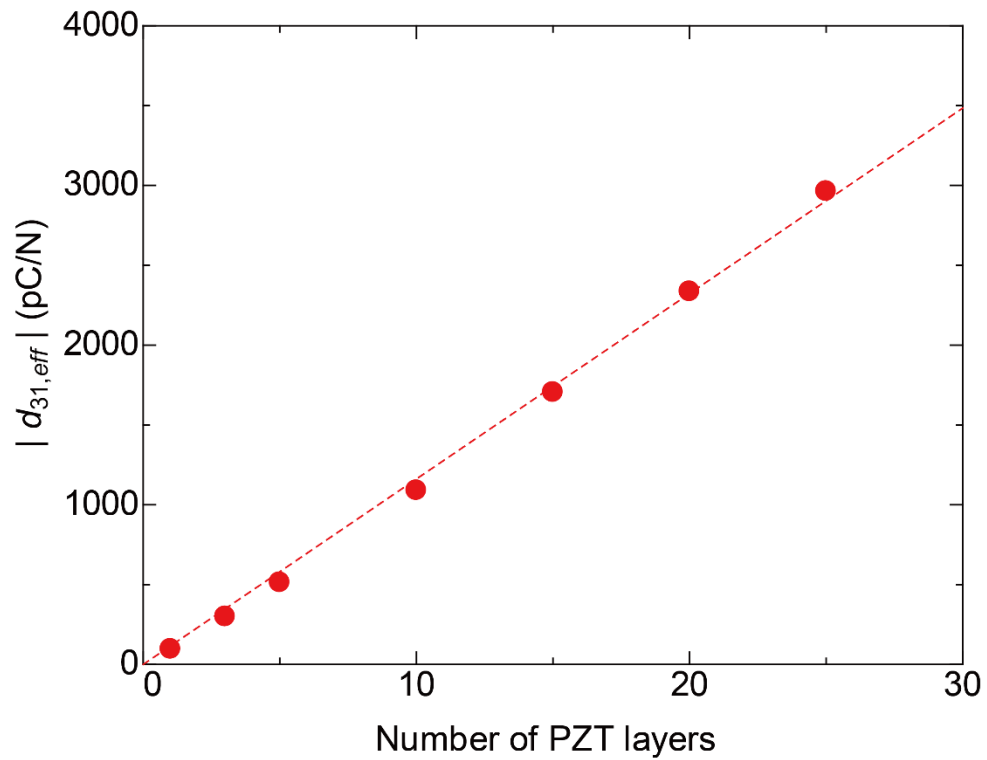
Material		
PZT <sup>(76)</sup>	Density (kg/m <sup>3</sup> )	7590
	Relative dielectric constant	x: 1180, y: 1180, z: 730
	Piezoelectric coefficient (pC/N)	$d_{31}$ : -93.5, $d_{33}$ : 233, $d_{15}$ : 494
	Compliance coefficient (pm <sup>2</sup> /N)	$\begin{bmatrix} 13.8 & -4.07 & -5.8 & 0 & 0 & 0 \\ -4.07 & 13.8 & -5.8 & 0 & 0 & 0 \\ -5.8 & -5.8 & 17.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 48.2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 48.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 35.7 \end{bmatrix}$
Si <sup>(189)</sup>	Density (kg/m <sup>3</sup> )	2331
	Compliance coefficient (pm <sup>2</sup> /N)	$\begin{bmatrix} 7.68 & -2.14 & -2.14 & 0 & 0 & 0 \\ -2.14 & 7.68 & -2.14 & 0 & 0 & 0 \\ -2.14 & -2.14 & 7.68 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 12.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 12.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 12.6 \end{bmatrix}$



**Fig.3-23 (a) Simulation model and (b) simulation results of micro-cantilever composed of 15-layered PZT thin films.**

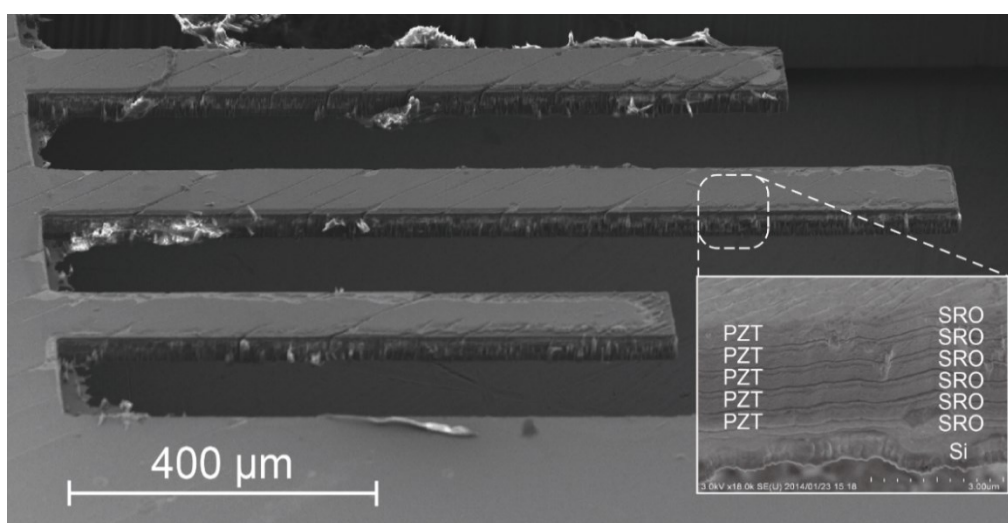


**Fig.3-24** Tip displacement of micro-cantilever calculated with FEM simulation and theoretical calculation.

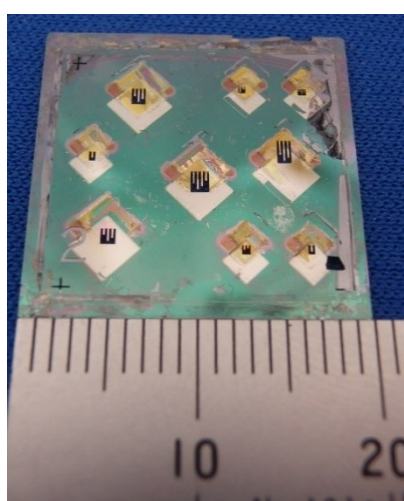


**Fig.3-25** Effective transverse piezoelectric coefficient evaluated by FEM simulation and theoretical formula.

次に、5層 PZT 積層薄膜構造を用いて、マイクロカンチレバーの作製を行った。詳細な微細加工のプロセス及び条件は 3.2.5 項で記述している。DRIE による基板層 Si 除去プロセス後の、マイクロカンチレバー表面および断面 SEM 写真を Fig.3-26 に示す。Cr マスクのクラックやレジストの残渣が少し見られるが、一般的な微細加工プロセスによって PZT 積層薄膜を用いたカンチレバーの作製に成功した。しかし、Cr メタルマスクを除去した際に、PZT/SRO 積層構造に一部剥離がみられた。Cr マスク除去後のサンプル光学写真を Fig.3-27 に示す。今後、Cr マスクの成膜条件や、PZT/SRO 積層構造の微細加工条件を最適化することで、密着性の改善は可能であると考えている。本研究では圧電特性の向上を実験的に評価することは出来なかったが、積層構造作製技術の活用によって圧電 MEMS デバイスの更なる特性向上が可能であると示すことが出来た。



**Fig.3-26 Surface and cross-sectional SEM images of micro-cantilever composed of five-layered PZT thin films after DRIE process.**



**Fig.3-27 Optical image of micro-cantilever composed of PZT/SRO multilayer thin films after removal of Cr metal mask.**

### 3.5 3章結言

本章では、スパッタ法のみを用いて積層薄膜構造体を作製するプロセスを提案し、そのキャパシタ特性及び圧電特性について評価を行った。積層薄膜は、スパッタリング装置に可動式のシャドウマスクを取り付け、電極層と誘電体層の成膜間にシャドウマスクを移動させることで作製した。まず初めに、PLT 積層構造体を作製し、本研究で提案する積層構造作製手法の有用性を確認した後に、薄膜キャパシタとしての特性を評価した。次に、PZT 積層薄膜を作製し、キャパシタ特性に加えて、圧電特性の評価を行った。

#### (1) PLT 積層薄膜構造

誘電体層、内部電極にそれぞれ PLT と Pt を用いて、1, 3, 5 および 15 層の PLT 薄膜からなる積層構造を作製した。SEM による表面および断面構造の観察によって、積層構造体はクラックや空孔がみられず緻密な膜が作製されていることを確認した。結晶構造評価によって、(001)優先配向ペロブスカイト単相の PLT 薄膜が作製できたことが確認された。最後に、1, 3 および 5 層 PLT 積層薄膜に対して電気特性の評価を行った。PLT 積層構造の比誘電率は積層数によらずおよそ 550 程度となり、一般的な薄膜成長法で作製された PLT 薄膜で報告されている値とほぼ同じ値となった。また、実効静電容量は積層数に比例して増加することが確認された。以上の結果から、本研究で提案したスパッタ装置と可動式シャドウマスクを用いた成膜によって、欠陥の無い高品質な薄膜積層構造が作製可能であり、積層誘電体キャパシタの更なる高容量化が期待できる。

#### (2) PZT 積層薄膜構造

誘電体層、内部電極にそれぞれ PZT と SRO を用いて、1, 3 および 5 層の PZT 薄膜からなる積層構造を作製した。SEM による表面および断面構造の観察によって、積層構造体はクラックや空孔がみられず緻密な膜が作製されていることを確認した。結晶構造評価によって、積層構造の有効領域においてペロブスカイト単相の PZT 薄膜が作製できたことが確認された。次に、誘電特性評価を行ったところ、PLT 積層構造体と同じく、実効静電容量が積層数に比例して増加した。最後に、FEM および理論計算によって、積層構造体の圧電特性を評価した。積層数が 1 - 25 層まではマイクロカンチレバーの先端変位は増加し、30 層以降では先端変位はほぼ一定の値をとった。これは、圧電薄膜層の膜厚増加に伴いカンチレバー構造の剛性が上昇し、さらに中立面が圧電層に近づいたため発生する曲げモーメントが減少したことが原因であると考えられる。また、積層構造の実効的な圧電定数  $d_{31,eff}$  を計算したところ、その最大値は -2964 pC/N にまで達した。この値は、これまでに報告されている PZT 薄膜の圧電定数と比べて非常に大きな値となった。以上の結果から、本研究において提案した積層薄膜は、実効的な圧電特性の向上にも効果的であるといえる。

## 4 章 結言

本研究では、圧電 MEMS 開発の促進や実用化を目的として、二つのナノ構造制御手法による圧電薄膜材料の特性向上を目指した。

### (1) コンビナトリアルスパッタ法を用いた最適組成探索

圧電薄膜の特性は結晶構造や組成に大きく依存することが知られている。本研究では、コンビナトリアルスパッタ法を用いて、広範囲の組成に対して圧電薄膜の特性を評価し、その最適組成の探索を行った。本論文ではバルクセラミックスでの研究において、鉛系リラクサ材料の中でもきわめて高い圧電特性を示した PMN-PT と、非鉛系強誘電体材料の中で PZT に匹敵する優れた圧電特性が報告された BZT-BCT の二つの材料系を対象に、組成依存性評価を行った。

(1-x)PMN-xPT 薄膜の圧電特性はバルクセラミックスでの MPB 組成( $x = 0.35$ )付近で最大値を取る一方で、誘電特性は PMN-rich 組成である  $x = 0.23$  において最大値をとった。また、圧電定数と比誘電率から算出される FOM の組成依存性を評価したところ、 $x = 0.35$  において最大値をとり、またその値は他の多結晶強誘電体薄膜と比べて大きな値となっていることが明らかになった。

(1-x)BZT-xBCT 薄膜の誘電特性について温度特性を評価したところ、MPB 組成がバルクセラミックス( $x = 0.50$ )とほぼ同様である一方、キュリー温度は  $150^{\circ}\text{C}$  程度上昇していることが明らかになった。また、誘電特性及び圧電特性は MPB 組成付近で最大値をとり、その値はそれぞれ  $778, 0.48 \text{ C/m}^2$  であった。室温における BZT-BCT 薄膜の圧電特性は、Ba 系非鉛単結晶薄膜と同等の特性を示した。

### (2) スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製

積層構造体は体積効率を向上させるための重要な技術として、広く用いられてきた。しかし、一般的な薄膜成長法を用いて、独立した内部電極を有する積層薄膜構造を作製するためには、作製プロセスが煩雑になり実用化には適さないことが問題であった。本研究では、スパッタ法のみを用いて内部電極を有する圧電体積層薄膜構造体を作製するプロセスを提案し、その積層構造、キャパシタ特性および圧電特性について評価を行った。

誘電体層、内部電極にそれぞれ PLT と Pt を用いて、1, 3, 5 および 15 層の PLT 薄膜からなる積層構造を作製した。SEM 観察によって、積層構造体にはクラックや空孔がみられず緻密な膜が作製されていることを確認した。また、結晶構造評価によって、(001) 優先配向ペロブスカイト単相の PLT 薄膜が作製できたことが確認された。以上の結果から、本研究で提案したスパッタ法と可動式シャドウマスクを用いた成膜によって、欠

陥の無い高品質な積層誘電体薄膜が作製可能であるといえる。1, 3 および 5 層 PLT 積層薄膜に対して電気特性の評価を行った。PLT 積層構造の比誘電率は積層数によらずおよそ 550 となり、一般的な薄膜成長法で作製された PLT 薄膜で報告されている値とほぼ同じ値となった。また、有効静電容量は積層数に対して、ほぼ線形的に増加することが明らかになった。

誘電体層、内部電極にそれぞれ PZT と SRO を用いて、1, 3 および 5 層の PZT 薄膜からなる積層構造を作製した。SEM 観察によって、クラックや空孔がみられず緻密な膜が作製されていることを確認した。また、結晶構造評価によって、積層構造の有効領域においてペロブスカイト単相の PZT 薄膜が作製できたことが確認された。次に、誘電特性評価を行ったところ、PLT 積層構造体と同じく、実効静電容量が積層数に比例して増加した。最後に、FEM および理論計算によって、積層構造体の圧電特性を評価した。積層数が 1 - 25 層まではマイクロカンチレバーの先端変位は増加し、30 層以降では先端変位はほぼ一定の値をとった。これは、圧電薄膜層の膜厚増加に伴いカンチレバー構造の剛性が上昇し、さらに中立面が圧電層に近づいたため発生する曲げモーメントが減少したことが原因であると考えられる。FEM によって求められた先端変位を理論式に代入することで、積層構造の実効的な圧電定数  $d_{31,eff}$  を計算したところ、その最大値は -2964 pC/N にまで達した。この値は、これまでに報告されている PZT 薄膜の圧電定数と比べて非常に大きな値となった。以上の結果から、本研究において提案した積層薄膜は、実効的な圧電特性の向上にも効果的であるといえる。

本研究では、二つの異なる手法を用いて圧電薄膜の特性向上を実現することが出来た。筆者は本研究の最も優れた成果は、提案した二つの手法が今後さまざまな材料系への応用が可能である点であると考えている。これまでの圧電薄膜材料開発は、バルクセラミックスにおける研究を経て、薄膜を用いた研究が始まるといった関係があった。しかし、BZT-BCT 薄膜の組成依存性評価結果から明らかのように、バルクセラミックスで得られた知見は、薄膜にはほとんど適用できない場合がある。一方、本研究で提案したコンビナトリアルスパッタ法を中心とした一連の評価系を適用すれば、様々な添加物や複雑な固溶体に対しても容易に検討が出来るため、全く未知の材料系についても薄膜から材料開発の検討を進めることが出来る。また、スパッタ法のみを用いて積層構造体を作製する手法に関しても、スパッタ成膜条件の最適化を行えば、薄膜材料の特性向上が簡単に実現できる。また、その最適成膜条件は、可動マスクを用いずに成膜する際のスパッタ条件とほぼ同様であることが明らかになっており、積層構造の成膜条件最適化は技術的に大きな課題とはならない。筆者は、本研究で提案した手法を用いて、優れた圧電薄膜材料の開発および、それを用いた高機能または新規機能性 MEMS デバイスの実現できることを期待する。

## Appendix

### A-1 強誘電体シード層による電圧降下の影響評価

シード層は圧電薄膜の結晶化促進や配向制御を目的として成膜される。シード層には SRO のような導電性酸化物だけでなく、PT や PLT といった強誘電体も広く用いられている。このため、圧電薄膜に対して電圧を印加する際に、シード層がキャパシタとして作用し電圧降下が発生することが懸念される。上下電極でサンドイッチされた薄膜キャパシタ構造を、Fig.A-1 に示すような二つのキャパシタを直列に接続した等価回路を用いて、シード層による電圧降下に対する影響を評価する。

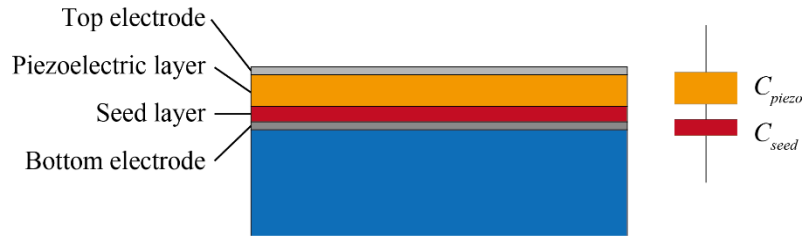


Fig.A-1 Cross-sectional image of thin-film capacitor and its equivalent circuit.

圧電層およびシード層の静電容量  $C_{\text{piezo}}$ ,  $C_{\text{seed}}$  はそれぞれ

$$C_{\text{piezo}} = \epsilon_r^{\text{piezo}} \epsilon_0 \frac{S}{h_{\text{piezo}}}, \quad (\text{A-1})$$

$$C_{\text{seed}} = \epsilon_r^{\text{seed}} \epsilon_0 \frac{S}{h_{\text{seed}}}, \quad (\text{A-2})$$

と表される。ここで、 $\epsilon_r^{\text{piezo}}$  および  $\epsilon_r^{\text{seed}}$  は圧電体およびシード層の比誘電率を表し、 $h_{\text{piezo}}$  および  $h_{\text{seed}}$  は各層の膜厚を示す。また、 $\epsilon_0$  および  $S$  は、それぞれ真空の誘電率、電極面積を表す。

Fig.A-1 に示される薄膜キャパシタ構造に対して電圧  $V$  を印加した際に、圧電薄膜およびシード層に印加される電圧  $V_{\text{piezo}}$ ,  $V_{\text{seed}}$  はそれぞれ

$$V_{\text{piezo}} = \frac{C_{\text{seed}}}{C_{\text{piezo}} + C_{\text{seed}}} V, \quad (\text{A-3})$$

$$V_{\text{seed}} = \frac{C_{\text{piezo}}}{C_{\text{piezo}} + C_{\text{seed}}} V, \quad (\text{A-4})$$

と表される。

シード層と圧電体層の比誘電率はほぼ同じ値( $\epsilon_r^{\text{seed}} \approx \epsilon_r^{\text{piezo}}$ )であると仮定し、(A-1)から(A-4)までを用いて整理すると、

$$\frac{V_{\text{seed}}}{V_{\text{piezo}}} = \frac{h_{\text{seed}}}{h_{\text{piezo}}}, \quad (\text{A-5})$$

となる。ここで、シード層の膜厚が圧電体層に比べて十分小さいとき( $h_{\text{seed}} \ll h_p$ )、シード層および圧電層にかかる電圧の比はほぼ 0 に等しくなる。つまり、シード層の膜厚が十分薄い場合、その影響は無視できる。

## A-2 圧電定数算出における近似式の適用範囲

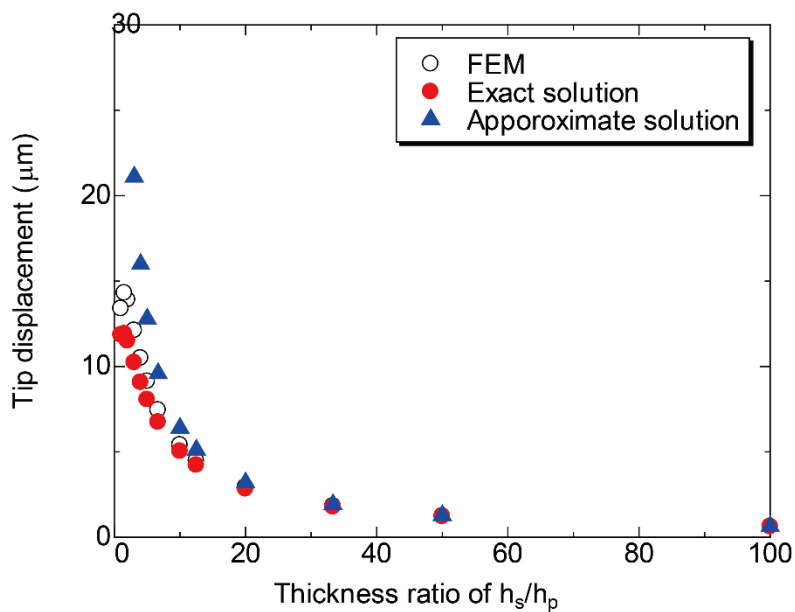
本研究における圧電定数の算出に当たっては、2.2.3 項において導出した(2-29)と(2-35)の二つの式を用いた。(2-35)式においては、圧電薄膜の膜厚が基板に対して十分薄い状況を仮定して近似を導入しているが、その適用範囲は明確に議論されていない。本節において、近似式が適用可能な圧電薄膜と基板の膜厚比の範囲について考察する。

本節では、圧電層と基板層の 2 層構造からなるユニモルフカンチレバーの先端変位を FEM および二つの理論式を用いて算出する。以下、(2-29)式および(2-35)式を用いて算出した解を、それぞれ厳密解、近似解と表記する。カンチレバーは幅 100  $\mu\text{m}$ 、長さ 1 mm とし、基板層である Si の厚みは 50  $\mu\text{m}$  で固定した。圧電層として用いる PZT の厚みを 500 nm - 50  $\mu\text{m}$  の間で変化させ、印加電界は 200 kV/cm で固定した。Si および PZT の物性は Table.3-13 で示したものと同一とした。計算結果を、縦軸をカンチレバー先端変位、横軸に基板と薄膜の膜厚比率( $h_s/h_p$ )として Fig.A-2(a), (b)に示す。

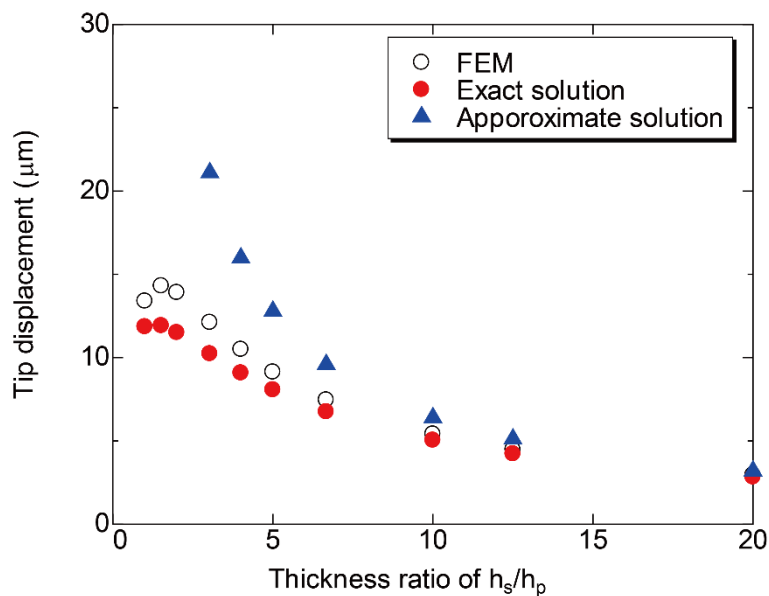
Fig.A-2 から  $h_s/h_p > 20$  においては、FEM、厳密解、近似解の全ての値がほぼ同じ値となることが確認できる。また、 $h_s/h_p < 20$  においては、FEM と厳密解の値はおおよそ一致したが、近似解はこれらよりも大きな値をとった。近似解の算出に用いる(2-35)式には、圧電薄膜の膜厚に関する項が省略されており、圧電層の構造体剛性への影響が考慮されていない。そのため、構造体が実際よりも柔らかく見積もられ、先端変位が大きな値として算出されたと考えられる。一方、厳密解は  $h_s/h_p < 20$  においても FEM とほぼ同じ値となり、その誤差は最大でも 20%以下になった。この結果から、(2-29)式を用いて算出した厳密解は、カンチレバーの形状によらず常に適用可能な式であるといえる。しかし、厳密解や FEM における数値計算においては、圧電薄膜のコンプライアンスを代入する必要がある。本研究では、薄膜のコンプライアンスの測定が困難であるため、他の研究者と同様にバルクセラミックスにおける物性の報告値を用いたが、コンプライアンスの実測値が未知である以上、この値を用いないことが望ましい。一方、近似解ではコンプライアンスを丸め込んだ(2-35)式を用いて  $e_{31f}$  を算出することが可能である。コンプライアンスの値に依存せず、薄膜の圧電特性を評価することが可能であるため、近似式が適用できる範囲においては近似解を算出することが望ましいと考えられる。

以上の考察から、 $h_s/h_p < 20$  においては(2-29)式を用いて厳密解を、 $h_s/h_p > 20$  においては(2-35)式を用いて近似解を算出して圧電定数の評価を行うことが、望ましいと考えられる。

(a)



(b)



**Fig.A-2 Comparison of tip displacement between FEM, exact solution, and approximate solution in the range of (a)  $h_s/h_p = 0 - 100$  and (b)  $h_s/h_p = 0 - 20$ .**

## 参考文献

- (1) J. Bryzek, "Impact of MEMS technology on society", *Sens. Actuators A*, Vol. 56, (1996), pp. 1–9.
- (2) J. W. Judy, "Microelectromechanical systems (MEMS): fabrication, design and applications", *Smart Mat. Struct.*, Vol. 10, (2001), pp. 1115–1134.
- (3) W. H. Ko, "Trends and frontiers of MEMS", *Sens. Actuators A*, Vol. 136, (2007), pp. 62–67.
- (4) D. L. Polla, "Microelectromechanical Systems Based on Ferroelectric thin Films", *Microelectron. Eng.*, Vol. 29, (1995), pp. 51–58.
- (5) T. Gotszalk, P. Grabiec, and I. W. Rangelow, "Piezoresistive sensors for scanning probe microscopy", *Ultramicroscopy*, Vol. 82, (2000), pp. 39–48.
- (6) J. Wibbeler, G. Pfeifer, and M. Hietschold, "Parasitic charging of dielectric surfaces in capacitive microelectromechanical systems (MEMS)", *Sens. Actuators A*, Vol. 71, (1998), pp. 74–80.
- (7) N. Ledermann, P. Muralt, J. Baborowski, M. Forster, and J.-P. Pellaux, "Piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin film cantilever and bridge acoustic sensors for miniaturized photoacoustic gas detectors", *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 14, (2004), pp. 1650–1658.
- (8) J. Y. Park, G. H. Kim, K. W. Chung, and J. U. Bu, "Monolithically integrated micromachined RF MEMS capacitive switches", *Sens. Actuators A*, Vol. 89, (2001), pp. 88–94.
- (9) O. Cugat, S. Basrour, C. Divoux, P. Mounaix, and G. Reyne, "Deformable magnetic mirror for adaptive optics: technological aspects", *Sens. Actuators A*, Vol. 89, (2001), pp. 1–9.
- (10) J. Ogawa, I. Kanno, H. Kotera, K. Wasa, and T. Suzuki, "Development of liquid pumping devices using vibrating microchannel walls", *Sens. Actuators A*, Vol. 152, (2009), pp. 211–218.
- (11) S. Matsushita, I. Kanno, K. Adachi, R. Yokokawa, and H. Kotera, "Metal-based piezoelectric microelectromechanical systems scanner composed of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin film on titanium substrate", *Microsyst. Technol.*, Vol. 18, (2012), pp. 765–771.

- (12) S. P. Beeby, M. J. Tudor, and N. M. White, "Energy harvesting vibration sources for microsystems applications", *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 17, (2006), pp. R175–R195.
- (13) S. Saadon and O. Sidek, "A review of vibration-based MEMS piezoelectric energy harvesters", *Energy Convers. Manag.*, Vol. 52, (2011), pp. 500–504.
- (14) S.-G. Kim, S. Priya, and I. Kanno, "Piezoelectric MEMS for energy harvesting", *MRS Bull.*, Vol. 37, (2012), pp. 1039–1050.
- (15) K. Kanda, T. Saito, Y. Iga, K. Higuchi, and K. Maenaka, "Influence of parasitic capacitance on output voltage for series-connected thin-film piezoelectric devices", *Sensors*, Vol. 12, (2012), pp. 16673–16684.
- (16) J. Baborowski, "Microfabrication of Piezoelectric MEMS", *J. Electroceram.*, Vol. 12, (2004), pp. 33–51.
- (17) S. Trolier-McKinstry and P. Muralt, "Thin Film Piezoelectrics for MEMS", *J. Electroceram.*, Vol. 12, (2004), pp. 7–17.
- (18) P. Muralt, R. G. Polcawich, and S. Trolier-McKinstry, "Piezoelectric Thin Films for Sensors, Actuators, and Energy Harvesting", *MRS Bull.*, Vol. 34, (2009), pp. 658–664.
- (19) M. Kohli, C. Wuethrich, K. Brooks, B. Willing, M. Forster, P. Muralt, N. Setter, and P. Ryser, "Pyroelectric thin-film sensor array", *Sens. Actuators A*, Vol. 60, (1997), pp. 147–153.
- (20) W. Liu, J. Soo Ko, and W. Zhu, "Preparation and properties of multilayer Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>/PbTiO<sub>3</sub> thin films for pyroelectric application", *Thin Solid Films*, Vol. 371, (2000), pp. 254–258.
- (21) Y. Arimoto, H. Ishiwara, "Current Status of Ferroelectric Random-AccessMemory", *MRS Bull.*, Vol. 29, (2004), pp. 823–828.
- (22) M. M. Zhang, Z. Jia, and T. L. Ren, "Effects of electrodes on the properties of sol-gel PZT based capacitors in FeRAM", *Solid-State Electron.*, Vol. 53, (2009), pp. 473–477.
- (23) K. Uchino, "Glory of piezoelectric perovskites", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 16, (2015), pp. 046001.
- (24) G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, (1999), pp. 797–818.

- (25) S. Roberts, "Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate", *Phys. Rev.*, Vol. 71, (1947), pp. 890–895.
- (26) G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi, "Dielectric properties of lead zirconate", *Phys. Rev.*, Vol. 84, (1951), pp. 476–481.
- (27) E. Sawaguchi, G. Shirane, and Y. Takagi, "Phase Transition in Lead Zirconate", *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 6, (1951), pp. 333–339.
- (28) G. Shirane and K. Suzuki, "Crystal structure of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 7, (1952), pp. 333.
- (29) B. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol. 25, (1954), pp. 809.
- (30) F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics Modified with Certain Three-or Five-Valent Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, (1959), pp. 343–349.
- (31) H. Jaffe and D. A. Berlincourt, "Piezoelectric transducer materials", *P. IEEE*, Vol. 53, (1965), pp. 1372–1386.
- (32) J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Dielectric and Piezoelectric Properties of  $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.09\text{PbTiO}_3$  Single Crystals", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 21, (1982), pp. 1298–1302.
- (33) S.-E. Park and T. R. Shrout, "Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators", *Mater. Res. Innov.*, Vol. 1, (1997), pp. 20–25.
- (34) B. Noheda, "Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions", *Curr. Opin. Solid. St. M.*, Vol. 6, (2002), pp. 27–34.
- (35) R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, "Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multidomain  $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.33\text{PbTiO}_3$  single crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, (2001), pp. 3471.
- (36) S.-E. Park and T. R. Shrout, "Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, Vol. 44, (1997), pp. 1140–1147.
- (37) S.-E. Park and T. R. Shrout, "Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals", *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, (1997), pp. 1804.

- (38) S. Zhang and T. R. Shrout, "Relaxor-PT single crystals: Observations and developments", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, Vol. 57, (2010), pp. 2138–2146.
- (39) S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo, and X. Geng, "Advantages and challenges of relaxor-PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric crystals for electroacoustic transducers - A review", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 68, (2015), pp. 1–66.
- (40) T. R. Shrout and S. J. Zhang, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?", *J. Electroceram.*, Vol. 19, (2007), pp. 113–126.
- (41) J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 92, (2009), pp. 1153–1177.
- (42) P. K. Panda, "Review environmental friendly lead-free piezoelectric materials", *J. Mater. Sci.*, Vol. 44, (2009), pp. 5049–5062.
- (43) S. O. Leontsev and R. E. Eitel, "Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Vol. 11, (2010), pp. 044302.
- (44) A. Safari and M. Abazari, "Lead-free piezoelectric ceramics and thin films", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, Vol. 57, (2010), pp. 2165–76.
- (45) M. H. Lee, D. J. Kim, J. S. Park, S. W. Kim, T. K. Song, M.-H. Kim, W.-J. Kim, D. Do, and I.-K. Jeong, "High-Performance Lead-Free Piezoceramics with High Curie Temperatures", *Adv. Mater.*, (2015), pp. 6976–6982.
- (46) W. Merz, "The Electromechanical Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Single-Domain Crystals", *Phys. Rev.*, Vol. 76, (1950), pp. 1221–1225.
- (47) B. Jaffe, R. W. Cook, and H. Jaffe, "*Piezoelectric ceramics*". New York: Academic, (1971).
- (48) H. Takahashi and Y. Numamoto, "Lead-free barium titanate ceramics with large piezoelectric constant fabricated by microwave sintering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 45, (2006), pp. L30–L32.
- (49) T. Oh, "Dielectric Relaxor Properties in the System of (Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 45, (2006), pp. 5138–5143.

- (50) Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, "Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, (2009), pp. 084112.
- (51) C. F. Buhrer, "Some Properties of Bismuth Perovskites", *J. Chem Phys.*, Vol. 36, (1962), pp. 798.
- (52) H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, and T. Takenaka, "Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, (2003), pp. 7401–7403.
- (53) Y. Makiuchi, R. Aoyagi, Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, "(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, (2005), pp. 4350–4353.
- (54) H. Nagata, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma, and T. Takenaka, "Fabrication and Electrical Properties of Potassium Niobate Ferroelectric Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, (2007), pp. 7084–7088.
- (55) L. A. Reznichenko, A. V Turik, E. M. Kuznetsova, and V. P. Sakhnenko, "Piezoelectricity in NaNbO<sub>3</sub> ceramics", *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 13, (2001), pp. 3875–3881.
- (56) L. Egerton and D. M. Dillon, "Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, (1959), pp. 438–442.
- (57) R. E. Jaeger and L. Egerton, "Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 45, (1962), pp. 209–213.
- (58) G. H. Haertling, "Properties of hot-pressed ferroelectric alkali niobate ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 50, (1967), pp. 329–330.
- (59) H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter, "Preparation and characterization of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 26, (2006), pp. 861–866.
- (60) L. Wu, J. L. Zhang, C. L. Wang, and J. C. Li, "Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in (K<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol. 103, (2008), pp. 084116.
- (61) Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, T. Kazumasa, H. Takahiko, N. Toshiatsu, and N. Masaya, "Lead-free piezoceramics", *Nature*, Vol. 432, (2004), pp. 84–87.

- (62) W. Liu and X. Ren, "Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 103, (2009), pp. 257602.
- (63) R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, "Single-domain properties of  $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $0.33\text{PbTiO}_3$  single crystals under electric field bias", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, (2003), pp. 787.
- (64) H. Du, D. W. Johnson, W. Zhu, J. E. Graebner, G. W. Kammlott, S. Jin, J. Rogers, R. Willett, and R. M. Fleming, "Growth and measurements of ferroelectric lead zirconate titanate on diamond by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, (1999), pp. 2220.
- (65) K. Fujito, N. Wakiya, N. Mizutani, and K. Shinozaki, "Stress Control and Ferroelectric Properties of Lead Zirconate Titanate (PZT) Thin Film on Si Substrate with Buffer Layers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 44, (2005), pp. 6900–6904.
- (66) I. Boerasu, M. Pereira, M. J. M. Gomes, and M. I. C. Ferreira, "Structural and Optical Characterization of Nb-Doped PZT 65/35 Thin Films Grown By Sol-Gel and Laser Ablation Techniques", *J. Optoelectron. Adv. M.*, Vol. 2, (2000), pp. 602–609.
- (67) J. Yang, W. S. Kim, and H. Park, "Effect of grain size of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  sol-gel derived thin films on the ferroelectric properties", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 169, (2001), pp. 544–548.
- (68) S. Seifert, D. Sporn, T. Hauke, G. Müller, and H. Beige, "Dielectric and electromechanical properties of sol-gel prepared PZT thin films on metallic substrates", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 24, (2004), pp. 2553–2566.
- (69) S. Xiong, H. Kawada, H. Yamanaka, and T. Matsushima, "Piezoelectric properties of PZT films prepared by the sol–gel method and their application in MEMS", *Thin Solid Films*, Vol. 516, (2008), pp. 5309–5312.
- (70) S. H. Lee, M. K. Ryu, J. P. Kim, S. R. Kim, J. Y. Heo, and M. S. Jang, "Ferroelectric Properties of PZT Thin Films Deposited on ZnO/Si Substrates", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 42, (2003), pp. S1105–S1107.
- (71) T. Suzuki, I. Kanno, J. J. Loverich, H. Kotera, and K. Wasa, "Characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin films deposited on stainless steel substrates by RF-magnetron sputtering for MEMS applications", *Sens. Actuators A*, Vol. 125, (2006), pp. 382–386.

- (72) E. Fujii, R. Takayama, K. Nomura, A. Murata, T. Hirasawa, A. Tomozawa, S. Fujii, T. Kamada, and H. Torii, "Preparation of (001)-oriented  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films and their piezoelectric applications.", *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, Vol. 54, (2007), pp. 2431.
- (73) 応用物理学会, "応用物理ハンドブック", 2nd ed. 応用物理学会, (2002).
- (74) B. Noheda, J. Gonzalo, L. Cross, and R. Guo, "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ", *Phys. Rev. B*, Vol. 61, (2000), pp. 8687–8695.
- (75) R. Guo, L. E. Cross, S.-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, and G. Shirane, "Origin of the high piezoelectric response in  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 84, (2000), pp. 5423–5426.
- (76) D. A. Berlincourt, C. Cmolik, and H. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Polycrystalline Lead Titanate Zirconate Compositions", *Proc. IRE*, Vol. 48, (1960), pp. 220–229.
- (77) H. D. Chen, K. R. Udayakumar, C. J. Gaskey, and L. E. Cross, "Electrical properties' maxima in thin films of the lead zirconate-lead titanate solid solution system", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, (1995), pp. 3411.
- (78) R. Wolf and S. Trolier-McKinstry, "Temperature dependence of the piezoelectric response in lead zirconate titanate films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, (2004), pp. 1397.
- (79) N. Ledermann, P. Muralt, J. Baborowski, S. Gentil, K. Mukati, M. Cantoni, A. Seifert, and N. Setter, "{100}-Textured, piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films for MEMS: integration, deposition and properties", *Sens. Actuators A*, Vol. 105, (2003), pp. 162–170.
- (80) Y. Sakabe, "Multilayer ceramic capacitors", *Curr. Opin. Solid. St. M.*, Vol. 2, (1997), pp. 584–587.
- (81) K. Uchino and S. Takahashi, "Multilayer ceramic actuators", *Curr. Opin. Solid. St. M.*, Vol. 1, (1996), pp. 698–705.
- (82) J. G. Pepin, "Multilayer ceramic capacitor electrodes: powder technology and fired properties", *J. Mater. Sci Mater. Electron.*, Vol. 2, (1991), pp. 34–39.
- (83) D. Hennings, M. Klee, and R. Waser, "Advanced dielectrics: Bulk ceramics and thin films", *Adv. Mater.*, Vol. 3, (1991), pp. 334–340.

- (84) R. L. Goldberg and S. W. Smith, "Multilayer piezoelectric ceramics for two-dimensional array transducers", *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, Vol. 41, (1994), pp. 761–771.
- (85) N. R. Harris, M. Hill, R. Torah, R. Townsend, S. Beeby, N. M. White, and J. Ding, "A multilayer thick-film PZT actuator for MEMs applications", *Sens. Actuators A*, Vol. 132, (2006), pp. 311–316.
- (86) C. A. Randall, "Scientific and Engineering Issues of the State-of-the-Art and Future Multilayer Capacitors.", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 109, (2001), pp. S2–S6.
- (87) H. Kishi, Y. Mizuno, and H. Chazono, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, (2003), pp. 1–15.
- (88) T.-B. Xu, X. Jiang, and J. Su, "A piezoelectric multilayer-stacked hybrid actuation/transduction system", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 98, (2011), pp. 243503.
- (89) R. E. Mistler and E. R. Twiname, "*Tape Casting: Theory and Practice*", 1st edn. Wiley-American Ceramic Society, (2000).
- (90) A. I. Y. Tok, F. Y. C. Boey, and Y. C. Lam, "Non-Newtonian fluid flow model for ceramic tape casting", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 280, (2000), pp. 282–288.
- (91) A. L. Young, G. E. Hilmas, S. C. Zhang, and R. W. Schwartz, "Mechanical vs. electrical failure mechanisms in high voltage, high energy density multilayer ceramic capacitors", *J. Mater. Sci.*, Vol. 42, (2007), pp. 5613–5619.
- (92) G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics", *J. Appl. Phys.*, Vol. 58, (1985), pp. 1619.
- (93) T. Hayashi, N. Oji, and H. Maiwa, "Film Thickness Dependence of Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33, (1994), pp. 5277–5280.
- (94) X. Li and W. Shih, "Size Effects in Barium Titanate Particles and Clusters", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, (1997), pp. 2844–2852.
- (95) C. A. Randall, N. Kim, J. Kucera, W. Cao, and T. R. Shrout, "Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, (2005), pp. 677–688.

- (96) T. K. Kundu and J. Y. Lee, "Thickness Dependence of the Time Dependent Dielectric Breakdown Characteristics of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Film Capacitors for Memory Device Applications", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, (2000), pp. 3488–3491.
- (97) T. Haccart, E. Cattan, and D. Resmiens, "Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of sputtered PZT thin films on Si substrates: influence of films thickness and orientation", *Electron. Optoelectronics*, Vol. 5, (2002), pp. 78–88.
- (98) K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda, "Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, (1986), pp. 2914–2919.
- (99) W. Ren, Y. Liu, J. Qiu, L. Zhang, and X. Yao, "Properties of PLT thin films by thermal decomposition of metallo-organic compounds", *Ferroelectrics*, Vol. 152, (1994), pp. 201–206.
- (100) Y. M. Kang, J. K. Ku, and S. Baik, "Crystallographic characterization of tetragonal (Pb,La)TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films grown by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, (1995), pp. 2601–2606.
- (101) 真下正夫, 吉田政次, "薄膜工学ハンドブック", 1st ed. 株式会社 講談社, (1998).
- (102) S. H. Oh and H. M. Jang, "Enhanced thermodynamic stability of tetragonal-phase field in epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films under a two-dimensional compressive stress", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, (1998), pp. 1457.
- (103) D. M. Kim, C. B. Eom, V. Nagarajan, J. Ouyang, R. Ramesh, V. Vaithyanathan, and D. G. Schlom, "Thickness dependence of structural and piezoelectric properties of epitaxial Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> films on Si and SrTiO<sub>3</sub> substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, (2006), pp. 142904.
- (104) Y. L. Li, S. Y. Hu, Z. K. Liu, and L. Q. Chen, "Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, (2001), pp. 3878–3880.
- (105) S. Hoon Oh and H. W. Jang, "Two-dimensional thermodynamic theory of epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films", *Phys. Rev. B*, Vol. 62, (2000), pp. 14757–14765.
- (106) F. Xu, S. Trolrier-McKinstry, W. Ren, B. Xu, Z. L. Xie, and K. J. Hemker, "Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, (2001), pp. 1336–1348.

- (107) J. Ouyang, R. Ramesh, and A. L. Roytburd, "Theoretical Predictions for the Intrinsic Converse Longitudinal Piezoelectric Constants of Lead Zirconate Titanate Epitaxial Films", *Adv. Eng. Mater.*, Vol. 7, (2005), pp. 229–232.
- (108) R. Kurchania and S. J. Milne, "Characterization of sol-gel  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  films in the thickness range 0.25–10  $\mu\text{m}$ ", *J. Mater. Res.*, Vol. 14, (1999), pp. 1852–1859.
- (109) H. Maiwa and N. Ichinose, "Thickness Dependence of the Electrical and Electromechanical Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, (2003), pp. 4392–4398.
- (110) X. Du, U. Belegundu, and K. Uchino, "Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate: Theoretical Expectation for Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, (1997), pp. 5580–5587.
- (111) X. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, "Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, (1998), pp. 2421.
- (112) D. Ambika, V. Kumar, K. Tomioka, and I. Kanno, "Deposition of PZT thin films with (001), (110), and (111) crystallographic orientations and their transverse piezoelectric characteristics", *Adv. Mat. Lett.*, Vol. 3, (2012), pp. 102–106.
- (113) S. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, H. Matsuda, K. Saito, T. Yamamoto, H. Okino, O. Sakata, and S. Kimura, "Dependence of electrical properties of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thick films on crystal orientation and  $\text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti})$  ratio", *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, (2005), pp. 094106.
- (114) N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, a. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffner, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications", *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, (2006), pp. 051606.
- (115) H. Chang, C. Gao, I. Takeuchi, Y. Yoo, J. Wang, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, R. P. Sharma, M. Downes, and T. Venkatesan, "Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of ferroelectric/dielectric thin-film libraries for microwave applications", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, (1998), pp. 2185–2187.
- (116) H. Chang, I. Takeuchi, and X.-D. Xiang, "A low-loss composition region identified from a thin-film composition spread of  $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, (1999), pp. 1165.

- (117) R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, and R. M. Fleming, "Discovery of a useful thin-film dielectric using a composition-spread approach", *Nature*, Vol. 392, (1998), pp. 162–164.
- (118) I. Takeuchi, R. B. Van Dover, and H. Kounuma, "Combinatorial Synthesis and Evaluation of Functional Inorganic Materials Using Thin-Film Techniques", *MRS Bull.*, (2002), pp. 301–308.
- (119) H. Koinuma and I. Takeuchi, "Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials", *Nat. Mater.*, Vol. 3, (2004), pp. 429–38.
- (120) T. Fukumura, M. Ohtani, M. Kawasaki, Y. Okimoto, T. Kageyama, T. Koida, T. Hasegawa, Y. Tokura, and H. Koinuma, "Rapid construction of a phase diagram of doped Mott insulators with a composition-spread approach", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, (2000), pp. 3426.
- (121) B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, and Z.-G. Ye, "Phase diagram of the ferroelectric relaxor  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ ", *Phys. Rev. B*, Vol. 66, (2002), pp. 054104.
- (122) S. H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, R. H. Blick, and C. B. Eom, "Giant piezoelectricity on Si for hyperactive MEMS", *Science*, Vol. 334, (2011), pp. 958–961.
- (123) S.-H. Baek, M. S. Rzchowski, and V. A. Aksyuk, "Giant piezoelectricity in PMN-PT thin films: Beyond PZT", *MRS Bull.*, Vol. 37, (2012), pp. 1022–1029.
- (124) S. Yokoyama, S. Okamoto, S. Okamoto, H. Funakubo, H. Matsuda, T. Iijima, K. Saito, H. Okino, and T. Yamamoto, "PbTiO<sub>3</sub> content dependence of crystal structure and electrical properties of (100)-/(001)-oriented epitaxial  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  films grown by metalorganic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, (2005), pp. 086112.
- (125) C. Bhardwaj, B. S. S. Daniel, and D. Kaur, "Pulsed laser deposition and characterization of highly tunable  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  thin films grown on  $\text{LaNiO}_3/\text{Si}$  substrate", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 74, (2013), pp. 94–100.

- (126) S. Yang, J. Xu, B. Gao, L. Wang, J. Chen, and X. Chen, "Orientation-dependent phase transition and dielectric properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  thin films", *J. Mater. Sci Mater. Electron.*, Vol. 24, (2012), pp. 658–661.
- (127) B. C. Luo, D. Y. Wang, M. M. Duan, and S. Li, "Orientation-dependent piezoelectric properties in lead-free epitaxial  $0.5\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ - $0.5\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$  thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 103, (2013), pp. 122903.
- (128) Y. Lin, G. Wu, N. Qin, and D. Bao, "Structure, dielectric, ferroelectric, and optical properties of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, Vol. 520, (2012), pp. 2800–2804.
- (129) G. Kang, K. Yao, and J. Wang, " $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  Ferroelectric Thin Films Prepared from Chemical Solutions", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 95, (2011), pp. 986–991.
- (130) F. Calame and P. Muralt, "Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, (2007), pp. 062907.
- (131) C. B. Sawyer and C. H. Tower, "Rochelle Salt as a Dielectric", *Phys. Rev.*, Vol. 35, (1930), pp. 269–273.
- (132) D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics", *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 61, (1998), pp. 1267–1324.
- (133) P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, and T. Maeder, "Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions", *Sens. Actuators A*, Vol. 53, (1996), pp. 398–404.
- (134) I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa, "Measurement of transverse piezoelectric properties of PZT thin films", *Sens. Actuators A*, Vol. 107, (2003), pp. 68–74.
- (135) J. Ouyang, R. Ramesh, and A. L. Roytburd, "Intrinsic effective piezoelectric coefficient  $e_{31,f}$  for ferroelectric thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, (2005), pp. 152901.
- (136) R. Wilke, P. Moses, and P. Jousse, "Wafer mapping of the transverse piezoelectric coefficient,  $e_{31,f}$  using the wafer flexure technique with sputter deposited Pt strain gauges", *Sens. Actuators A*, Vol. 173, (2012), pp. 152–157.
- (137) D.-M. Chun, M. Sato, and I. Kanno, "Precise measurement of the transverse piezoelectric coefficient for thin films on anisotropic substrate", *J. Appl. Phys.*, Vol. 113, (2013), pp. 044111.

- (138) Y. Tsujiura, S. Kawabe, F. Kurokawa, H. Hida, and I. Kanno, "Comparison of effective transverse piezoelectric coefficients  $e_{31,f}$  of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films between direct and converse piezoelectric effects", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, (2015), pp. 10NA04.
- (139) R. Takayama and Y. Tomita, "Preparation of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties", *J. Appl. Phys.*, Vol. 65, (1989), pp. 1666–1670.
- (140) I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, and R. Takayama, "Piezoelectric properties of  $c$ -axis oriented  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, (1997), pp. 1378–1380.
- (141) S. Y. Lee, C. W. Ahn, J. S. Kim, A. Ullah, H. J. Lee, H.-I. Hwang, J. S. Choi, B. H. Park, and I. W. Kim, "Enhanced piezoelectric properties of Ta substituted- $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  films: A candidate for lead-free piezoelectric thin films", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 509, (2011), pp. L194–L198.
- (142) D.-H. Suh, D.-H. Lee, and N.-K. Kim, "Phase developments and dielectric/ferroelectric responses in the PMN–PT system", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 22, (2002), pp. 219–223.
- (143) T. Y. Koo and S.-W. Cheong, "Dielectric and piezoelectric enhancement due to  $90^\circ$  domain rotation in the tetragonal phase of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, (2002), pp. 4205.
- (144) M. Klee, R. Eusemann, R. Waser, W. Brand, and H. van Hal, "Processing and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $x = 0.2\text{-}0.75$ ) films: Comparison of metallo-organic decomposition and sol-gel processes", *J. Appl. Phys.*, Vol. 72, (1992), pp. 1566–1576.
- (145) J. N. Wang, L. D. Wang, W. L. Li, and W. D. Fei, "Dependence of lattice distortion of monoclinic phase on film thickness in  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$  thin films", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 509, (2011), pp. 3347–3352.
- (146) J. H. Park and S. Trolier-McKinstry, "Dependence of dielectric and piezoelectric properties on film thickness for highly  $\{100\}$ -oriented lead magnesium niobate–lead titanate (70/30) thin films", *J. Mater. Res.*, Vol. 16, (2011), pp. 268–275.
- (147) R. Zhang, B. Jiang, and W. Cao, "Orientation dependence of piezoelectric properties of single domain  $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.33\text{PbTiO}_3$  crystals", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, (2003), pp. 3737.

- (148) J.-P. Maria, J. F. Shepard, and Susan Trolier-McKinstry, "Characterization of the Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  Epitaxial Thin Films", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 2, (2005), pp. 51–58.
- (149) J. H. Park, F. Xu, and S. Trolier-McKinstry, "Dielectric and piezoelectric properties of sol–gel derived lead magnesium niobium titanate films with different textures", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, (2001), pp. 568.
- (150) S. Yokoyama, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, K. Saito, H. Okino, T. Yamamoto, K. Nishida, T. Katoda, and J. Sakai, "Crystal structure, electrical properties, and mechanical response of (100)-/(001)-oriented epitaxial  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  films grown on  $(100)_c\text{SrRuO}_3 // (100)\text{SrTiO}_3$  substrates by", *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, (2006), pp. 054110.
- (151) M. Detalle, G. Wang, D. Rémiens, P. Ruterana, P. Roussel, and B. Dkhil, "Comparison of structural and electrical properties of PMN-PT films deposited on Si with different bottom electrodes", *J. Cryst. Growth*, Vol. 305, (2007), pp. 137–143.
- (152) T. Yoshimura, H. Miyabuchi, S. Murakami, A. Ashida, and N. Fujimura, "Characterization of Direct Piezoelectric Properties for Vibration Energy Harvesting", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 18, (2011), pp. 092026.
- (153) R. Elfrink, T. M. Kamel, M. Goedbloed, S. Matova, D. Hohlfeld, Y. van Andel, and R. van Schaijk, "Vibration energy harvesting with aluminum nitride-based piezoelectric devices", *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 19, (2009), pp. 094005.
- (154) Y. Tsujiura, E. Suwa, F. Kurokawa, H. Hida, K. Suenaga, K. Shibata, and I. Kanno, "Lead-Free Piezoelectric MEMS Energy Harvesters of  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  Thin Films on Stainless Steel Cantilevers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 52, (2013), pp. 09KD13.
- (155) T. Nishida, S. Okamura, T. Shiosaki, S. Fujita, and Y. Masuda, "Preparation of La-Modified Lead Titanate Film Capacitors and Influence of  $\text{SrRuO}_3$  Electrodes on the Electrical Properties", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, (1999), pp. 5337–5341.
- (156) J. Sakai, N. Ito, S.-I. Ito, K. Takahashi, and H. Funakubo, "Effect of thermal treatment on oxygen stoichiometry and transport properties of  $\text{SrRuO}_3$  thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, (2006), pp. 242115.

- (157) K. Nishida, T. Yamamoto, M. Osada, O. Sakata, S. Kimura, K. Saito, M. Nishide, T. Katoda, S. Yokoyama, and H. Funakubo, "Orientation controlled deposition of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  films using a micron-size patterned  $\text{SrRuO}_3$  buffer layer", *J. Mater. Sci.*, Vol. 44, (2009), pp. 5339–5344.
- (158) Y. K. Wang, T. Y. Tseng, and P. Lin, "Enhanced ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  thin films on  $\text{SrRuO}_3/\text{Ru}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, (2002), pp. 3790.
- (159) Y. B. Chen, H. P. Sun, M. B. Katz, X. Q. Pan, K. J. Choi, H. W. Jang, and C. B. Eom, "Interface structure and strain relaxation in  $\text{BaTiO}_3$  thin films grown on  $\text{GdScO}_3$  and  $\text{DyScO}_3$  substrates with buried coherent  $\text{SrRuO}_3$  layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, (2007), pp. 252906.
- (160) T. Mino, S. Kuwajima, T. Suzuki, I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa, "Piezoelectric Properties of Epitaxial  $\text{NaNbO}_3$  Thin Films Deposited on (001) $\text{SrRuO}_3/\text{Pt}/\text{MgO}$  Substrates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, (2007), pp. 6960–6963.
- (161) S. Yamazoe, S. Oda, H. Sakurai, H. Adachi, and T. Wada, "Ferroelectric properties of  $\text{NaNbO}_3$ - $\text{BaTiO}_3$  thin films deposited on  $\text{SrRuO}_3/(001)\text{SrTiO}_3$  substrate by pulsed laser deposition", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 117, (2009), pp. 66–71.
- (162) T. Li, G. Wang, K. Li, G. Du, Y. Chen, Z. Zhou, D. Rémiens, and X. Dong, "Electrical properties of lead-free KNN films on SRO/STO by RF magnetron sputtering", *Ceram. Int.*, Vol. 40, (2014), pp. 1195–1198.
- (163) K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom, "Enhancement of Ferroelectricity in Strained  $\text{BaTiO}_3$  Thin Films", *Science*, Vol. 306, (2004), pp. 1005–1009.
- (164) S. Streiffner, J. Eastman, D. Fong, C. Thompson, A. Munkholm, M. Ramana Murty, O. Auciello, G. Bai, and G. Stephenson, "Observation of Nanoscale  $180^\circ$  Stripe Domains in Ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 89, (2002), pp. 067601.
- (165) K. Tomioka, F. Kurokawa, R. Yokokawa, H. Kotera, K. Adachi, and I. Kanno, "Composition Dependence of Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Films Prepared by Combinatorial Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, (2012), pp. 09LA12.

- (166) M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, "Temperature dependence of the direct piezoelectric effect in relaxor-ferroelectric single crystals: Intrinsic and extrinsic contributions", *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, (2006), pp. 084103.
- (167) H. Imai, I. Kanno, R. Yokokawa, K. Wasa, and H. Kotera, "Orientation Dependence of Transverse Piezoelectric Properties of Epitaxial BaTiO<sub>3</sub> Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 49, (2010), pp. 09MA09.
- (168) C. Pithan, D. Hennings, and R. Waser, "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Powders for MLCC", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 2, (2005), pp. 1–14.
- (169) A. Furuta, M. Munekata, and T. Higuchi, "Precise Positioning Stage Driven by Multilayer Piezo Actuator using Strain Gauge", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, (2002), pp. 6283–6286.
- (170) Z. Wang, W. Zhu, and X. Yao, "d<sub>31</sub> Type inplane bending multilayer piezoelectric microactuators—a design concept and its applications", *Sens. Actuators A*, Vol. 101, (2002), pp. 262–268.
- (171) Y. Jing, J. Luo, X. Yi, and X. Gu, "Design and evaluation of PZT thin-film micro-actuator for hard disk drives", *Sens. Actuators A*, Vol. 116, (2004), pp. 329–335.
- (172) T. Morita and R. Yoshida, "A smooth impact rotation motor using a multi-layered torsional piezoelectric actuator", *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, Vol. 46, (1999), pp. 1439–1445.
- (173) M. Grossmann, R. Slowak, S. Hoffmann, H. John, and R. Waser, "A novel integrated thin film capacitor realized by a multilayer ceramic–electrode sandwich structure", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, (1999), pp. 1413–1415.
- (174) Y. Sakabe, Y. Takeshima, and K. Tanaka, "Multilayer Ceramic Capacitors with Thin (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Layers by MOCVD", *J. Electroceram.*, Vol. 3, (1999), pp. 115–121.
- (175) D. Balma, A. Mazzalai, N. Chidambaram, C. S. Sandu, A. Neels, A. Dommann, P. Hess, D. Binz, and P. Muralt, "High Piezoelectric Longitudinal Coefficients in Sol-gel PZT Thin Film Multilayers", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 97, (2014), pp. 2069–2075.
- (176) C.-B. Eom and S. Trolier-McKinstry, "Thin-film piezoelectric MEMS", *MRS Bull.*, Vol. 37, (2012), pp. 1007–1017.

- (177) D. Walker, P. A. Thomas, and S. P. Collins, "A comprehensive investigation of the structural properties of ferroelectric  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  thin films grown by PLD", *Phys. Status Solidi A*, Vol. 206, (2009), pp. 1799–1803.
- (178) S. Bhaskar, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, "Diffuse phase transition and relaxor behavior in  $(\text{PbLa})\text{TiO}_3$  thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, (2002), pp. 3997–3999.
- (179) Z. Dong, M. Shen, and W. Cao, "Fatigue-free La-modified  $\text{PbTiO}_3$  thin films prepared by pulsed-laser deposition on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, (2003), pp. 1449.
- (180) J. Lee and R. Ramesh, "Imprint of  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin films with various crystalline qualities", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, (1996), pp. 484–486.
- (181) K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano, and T. Kawakubo, "Asymmetric Ferroelectricity and Anomalous Current Conduction in Heteroepitaxial  $\text{BaTiO}_3$  Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, (1997), pp. 5846–5853.
- (182) K. Abe, N. Yanase, T. Yasumoto, and T. Kawakubo, "Voltage shift phenomena in a heteroepitaxial  $\text{BaTiO}_3$  thin film capacitor", *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, (2002), pp. 323–330.
- (183) Z.-G. Ban, S. Alpay, and J. Mantese, "Fundamentals of graded ferroic materials and devices", *Phys. Rev. B*, Vol. 67, (2003), pp. 184104.
- (184) Z. Ye, M. H. Tang, Y. C. Zhou, X. J. Zheng, C. P. Cheng, Z. S. Hu, and H. P. Hu, "Modeling of imprint in hysteresis loop of ferroelectric thin films with top and bottom interface layers", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 90, (2007), pp. 042902.
- (185) F. Chen, X. Tan, Z. Huang, X. Xuan, and W. Wu, "Effect of electrode configurations on the process-induced imprint behavior of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  capacitors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 96, (2010), pp. 262902.
- (186) T. Matsushima, S. Xiong, H. Kawada, H. Yamanaka, and P. Muralt, "A highly sensitive  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  thin film ultrasonic micro-sensor with a grooved diaphragm.", *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, Vol. 54, (2007), pp. 2439–45.
- (187) T. Fujii, Y. Hishinuma, T. Mita, and T. Arakawa, "Preparation of Nb doped PZT film by RF sputtering", *Solid State Commun.*, Vol. 149, (2009), pp. 1799–1802.
- (188) T. Oikawa, "Composition and orientation dependence of electrical properties of epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin films grown using metalorganic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 95, (2004), pp. 3111.

- (189) W. A. Brantley, "Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 44, (1973), pp. 534–535.
- (190) T. Kobayashi, Y. Suzuki, N. Makimoto, H. Funakubo, and R. Maeda, "Influence of pulse poling on the piezoelectric property of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films", *AIP Adv.*, Vol. 4, (2014), pp. 117116.

## 研究業績

### 1. 投稿論文

- 1) Fumimasa Horikiri, Kenji Shibata, Kazufumi Suenaga, Kazutoshi Watanabe, Akira Nomoto, Tomoyoshi Mishima, **Fumiya Kurokawa**, and Isaku Kanno, “Dry etching of lead-free (K,Na)NbO<sub>3</sub> piezoelectric thin films by Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> plasma”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, 076202, 2012. DOI: 10.1143/JJAP.51.076202
- 2) Kohei Tomioka, **Fumiya Kurokawa**, Ryuji Yokokawa, Hidetoshi Kotera, Kazuhiko Adachi, and Isaku Kanno, “Composition Dependence of Piezoelectric Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films Prepared by Combinatorial Sputtering”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, 09LA12, 2012. DOI: 10.1143/JJAP.51.09LA12
- 3) **Fumiya Kurokawa**, Ryuji Yokokawa, Hidetoshi Kotera, Fumimasa Horikiri, Kenji Shibata, Tomoyoshi Mishima, Masashi Sato, and Isaku Kanno, “Microfabrication of lead-free (K,Na)NbO<sub>3</sub> piezoelectric thin films by dry etching”, *Micro & Nano Letters*, vol. 7, Issue 12, pp. 1223-1225, 2012. DOI: 10.1049/mnl.2012.0570
- 4) **Fumiya Kurokawa**, Ryuji Yokokawa, Hidetoshi Kotera, Fumimasa Horikiri, Kenji Shibata, Masashi Sato, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Microfabrication of lead-free (K,Na)NbO<sub>3</sub> piezoelectric thin films by dry etching”, *17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII)*, pp. 1051-1054, 2013. DOI:10.1109/Transducers.2013.6626951
- 5) Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, Kazufumi Suenaga, and Isaku Kanno, “Lead-Free Piezoelectric MEMS Energy Harvesters of (K,Na)NbO<sub>3</sub> Thin Films on Stainless Steel Cantilevers”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, 09KD13, 2013. DOI: 10.7567/JJAP.52.09KD13
- 6) Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Modeling of meta-based piezoelectric MEMS energy harvesters”, 24th 2013 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS2013), pp. 1-4, 2013. DOI: 10.1109/MHS.2013.6710467
- 7) **Fumiya Kurokawa**, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-PbTiO<sub>3</sub> piezoelectric thin films by combinatorial sputtering”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, 09PA06, 2014. DOI: 10.7567/JJAP.53.09PA06

- 8) Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Reliability of vibration energy harvesters of metal-based PZT thin films”, *Journal of Physics Conference Series*, Vol. 557, (2014), 012096.  
DOI: 10.1088/1742-6596/557/1/012096
- 9) Eisaku Suwa, Yuichi Tsujiura, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Airflow energy harvesters of metal-based PZT thin films by self-excited vibration”, *Journal of Physics Conference Series*, Vol. 557, (2014), 012029.  
DOI: 10.1088/1742-6596/557/1/012029
- 10) S. Laxmi Priya, V. Kumar, **Fumiya Kurokawa**, and Isaku Kanno, “Transverse piezoelectric properties of {100}-Oriented PLZT[x/65/35] thin films”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 151, p.308-311, 2015.  
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.071
- 11) **Fumiya Kurokawa**, Yuji Imamiya, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Multilayer La-modified PbTiO<sub>3</sub> capacitors via RF magnetron sputtering”, *Journal of Material Science*, vol. 50, p.3631-3637, 2015. DOI: 10.1007/s10853-015-8925-0
- 12) **Fumiya Kurokawa**, Akira Mori, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> piezoelectric thin films prepared by combinatorial sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 588, pp. 34-38, 2015. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.04.050
- 13) **Fumiya Kurokawa**, Yuhei Oochi, Atsurou Sadanda, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “UV-LIGHT DRIVEN PIEZOELECTRIC THIN-FILM ACTUATORS”, *18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)*, pp. 973-976, 2015.  
DOI: 10.1109/TRANSDUCERS.2015.7181087
- 14) Yuichi Tsujiura, Saneyuki Kawabe, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Comparison of effective transverse piezoelectric coefficients  $e_{31,f}$  of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films between direct and converse piezoelectric effects”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 54, 10NA04, 2015. DOI: 10.7567/JJAP.54.10NA04
- 15) Eisaku Suwa, Yuichi Tsujiura, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of High-efficiency Piezoelectric Energy Harvesters of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films by Laser Lift-off”, *Energy Harvesting and Systems*, vol. 3, pp. 61-67, 2016. DOI: 10.1515/ehs-2014-0046
- 16) **Fumiya Kurokawa**, Masaya Kishimoto, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of piezoelectric multilayer thin-film actuator”, *Microsystem Technologies*. DOI: 10.1007/s00542-016-2860-0 (Published online)

## 2. 解説論文

- 1) 堀切文正, 柴田憲治, 末永和史, 渡辺和俊, 野本明, 野口将希, 三島友義, 黒川文弥, 神野伊策  
スパッタリング法によるKNN非鉛強誘電体薄膜の作製とその加工技術  
セラミックス, Vol.47, No. 10, pp.764-767, 2012

## 3. 国際学会発表

### (口頭発表)

- 1) ○Fumiya Kurokawa, Isaku Kanno, Ryuji Yokokawa, Hidetoshi Kotera, Fumimasa Horikiri, Kenji Shibata, and Tomoyoshi Mishima, “Microfabrication of lead-free (K,Na)NbO<sub>3</sub> piezoelectric thin films by dry etching”, IEEE The 6th Asia-Pacific Conference on Transducers and Micro/Nano Technologies (APCOT 2012), ac12000146, Nanjing, China, July 8-11<sup>th</sup> 2012.
- 2) ○Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Modeling of Metal-based Piezoelectric MEMS Energy Harvesters”, MHS2013, MP 2-1, Nagoya, Japan, November 10-13<sup>th</sup> 2013
- 3) ○Yuichi Tsujiura, Saneyuki Kawabe, Fumiya Kurokawa, Hirotaka, Hida, and Isaku Kanno, “Comparison of transverse piezoelectric coefficient  $e_{31,f}$  between direct and inverse piezoelectric effects”, 2015 JOINT ISAF-ISIF-PFM CONFERENCE, A-0091, Singapore, May 24-27<sup>th</sup>, 2015
- 4) ○Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Reliability of vibration energy harvesters of PZT thin films on stainless steel cantilevers,” 2015 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2015), MoB2-3, Kobe International Conference Center, Kobe, June 14-17<sup>th</sup> 2015.
- 5) ○Hirotaka Hida, Yuki Morita, Fumiya Kurokawa, Yuichi Tsujiura, and Isaku Kanno, “Development of simple microrobot using piezoelectric thin film actuator on metal substrate,” 2015 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2015), TuB1-2, Kobe International Conference Center, Kobe, June 14-17<sup>th</sup> 2015.
- 6) ○Fumiya Kurokawa, Yuhei Oochi, Atsurou Sadanda, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “UV-LIGHT DRIVEN PIEZOELECTRIC THIN-FILMS ACTUATORS”, IEEE The 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2015), Th3D.001, Anchorage, USA, June 21-25<sup>th</sup> 2015.

- 7) ○Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Self-excited vibration energy harvesters of PZT thin films on stainless-steel cantilevers by airflow,” 10<sup>th</sup> Energy Harvesting Workshop, 19, Blacksburg Virginia, USA, September 13-16<sup>th</sup>, 2015

(ポスター発表)

- 1) ○**Fumiya Kurokawa**, Isaku Kanno, Ryuji Yokokawa, Hidetoshi Kotera, Fumimasa Horikiri, Kenji Shibata, and Tomoyoshi Mishima, “Microfabrication of lead-free KNN piezoelectric thin films by dry etching”, International Workshop on Micro/Nano-Engineering, FB-05, Kyoto Japan, December 17-18<sup>th</sup> 2012.
- 2) ○**Fumiya Kurokawa**, Ryuji Yokokawa, Hidetoshi Kotera, Fumimasa Horikiri, Kenji Shibata, Masashi Sato, and Isaku Kanno, “Microfabrication of lead-free (K,Na)NbO<sub>3</sub> piezoelectric thin films by dry etching”, IEEE The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2013), T3P.034, Barcelona, Spain, June 16-20<sup>th</sup> 2013.
- 3) ○**Fumiya Kurokawa**, Kohei Tomioka, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of PMN-PT thin films prepared by combinatorial sputtering” , IEEE 2013 Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, ISAF-SPC-5, Prague, Czech Republic, July 21-25<sup>th</sup> 2013.
- 4) ○**Fumiya Kurokawa**, Masaya Kishimoto, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of multi-layered PZT piezoelectric thin film”, The 10<sup>th</sup> Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), P-045, International Conference Center Hiroshima, August 17-20<sup>th</sup> 2014.
- 5) ○Yuichi Tsujiura, Saneyuki Kawabe, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Measurement of transverse piezoelectric coefficient  $e_{31,f}$  of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin film with stripe electrodes”, The 10<sup>th</sup> Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10), P-037, International Conference Center Hiroshima, August 17-20<sup>th</sup> 2014.
- 6) ○**Fumiya Kurokawa**, Akira Mori, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  piezoelectric thin films prepared by combinatorial sputtering”, 4th International Workshop on Piezoelectric MEMS (Piezo MEMS 2014), P-045, Integrated Research Center of Kobe University, October 28-29<sup>th</sup> 2014.

- 7) ○Yuichi. Tsujiura, Eisaku Suwa, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Power generation reliability of PZT thin films on stainless-steel cantilevers”, 4th International Workshop on Piezoelectric MEMS (Piezo MEMS 2014), P-009, Integrated Research Center of Kobe University, October 28-29<sup>th</sup> 2014.
- 8) ○Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Reliability of vibration energy harvesters of metal-based PZT thin films”, PowerMEMS 2014, TP.18, Awaji Island, Japan, November 18-21<sup>st</sup>, 2014
- 9) ○Eisaku Suwa, Yuichi Tsujiura, **Fumiya Kurokawa**, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Airflow energy harvesters of metal-based PZT thin films by self-excited vibration”, PowerMEMS 2014, WP.12, Awaji Island, Japan, November 18-21<sup>st</sup>, 2014
- 10) ○**Fumiya Kurokawa**, Masaya Kishimoto, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of piezoelectric multilayer thin-film actuators”, 2015 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2015), MoP-19, Kobe International Conference Center, Kobe, June 14-17<sup>th</sup> 2015.

#### 4. 国内学会発表

##### (口頭発表)

- 1) ○**黒川 文弥**, 神野 伊策, 横川 隆司, 小寺 秀俊, 堀切 文正, 柴田 憲治, 三島 友義, “非鉛圧電薄膜(K,Na)NbO<sub>3</sub>を用いた MEMS デバイス評価及び評価”, 第 73 回応用物理学会学術講演会秋季大会, 13p-C10-17, 愛媛大学・松山大学, 2012 年 9 月 11-14 日.
- 2) ○**黒川 文弥**, 神野 伊策, 横川 隆司, 小寺 秀俊, 堀切 文正, 柴田 憲治, 三島 友義, “非鉛圧電薄膜(K,Na)NbO<sub>3</sub>を用いた MEMS デバイス評価及び評価”, IIP2013 情報・知能・精密機器部門(IIP 部門)講演会, E-1-4, 東洋大学, 2012 年 3 月 21-22 日.
- 3) ○岸本 真哉, **黒川 文弥**, 神野 伊策, “シリコン基板上に作製した PZT 薄膜積層アクチュエータ”, 第 60 回応用物理学会春期学術講演会, 28p-D3-5, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27-30 日.
- 4) ○森 亮, **黒川 文弥**, 神野 伊策, “コンビナトリアル成膜による BZT-BCT 薄膜の組成依存性評価”, 第 60 回応用物理学会春期学術講演会, 28a-D3-7, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27-30 日.
- 5) ○**黒川 文弥**, 富岡 宏平, 肥田 博隆, 神野 伊策, “コンビナトリアル成膜法による PMN-PT 薄膜の組成依存性評価”, 日本機械学会 2013 年度年次大会, J212011, 岡山大学, 2013 年 9 月 8-11 日.

- 6) ○辻浦 裕一, 諏訪 英作, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “金属カンチレバー上に成膜した圧電薄膜振動発電素子の発電特性解析”, 2013 年度精密工学会秋季大会, J07, 関西大学, 2013 年 9 月 12-14 日.
- 7) ○諏訪 英作, 辻浦 裕一, 黒川 文弥, 神野 伊策, “レーザーリフトオフ法によるエピタキシャル PZT 薄膜の転写および圧電振動発電素子の作製”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-D1-4, 同志社大学, 2013 年 9 月 16-20 日.
- 8) ○岸本 真哉, 辻浦 裕一, 黒川 文弥, 神野 伊策, “スパッタ法で作製した PZT 薄膜積層アクチュエータ”, 第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 6AM2-A-8, 仙台国際センター, 2013 年 11 月 5-7 日.
- 9) ○岡本 一真, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, 水畑 穰, “スパッタ法を用いた  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  薄膜の作製とその評価”, 第 61 回応用物理学会春期学術講演会, 19a-D10-2, 青山学院大学, 2014 年 3 月 17-20 日.
- 10) ○西尾 正悟, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “コンビナトリアル成膜による PLT 薄膜の組成依存性評価”, 第 61 回応用物理学会春期学術講演会, 19a-D10-2, 青山学院大学, 2014 年 3 月 17-20 日.
- 11) ○黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “コンビナトリアルスパッタ法による PMN-PT 圧電薄膜の組成依存性評価”, 第 31 回強誘電体応用会議, 29-T-10, コーペン京都, 2014 年 5 月 28-31 日.
- 12) ○黒川 文弥, 森 亮, 辻浦 裕一, 肥田 博隆, 神野 伊策, “コンビナトリアルスパッタ法による BZT-BCT 圧電薄膜の組成依存性評価”, 第 75 回応用物理学会学術講演会秋季大会, 18a-A9-2, 北海道大学, 2014 年 9 月 17-20 日.
- 13) ○辻浦 裕一, 黒川 文弥, 諏訪英作, 肥田 博隆, 神野 伊策, “金属基板上 PZT 薄膜を用いた振動発電素子の信頼性評価に関する研究”, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 22am2-E3, くにびきメッセ, 2014 年 10 月 20-22 日.
- 14) ○諏訪 英作, 辻浦 裕一, 黒川 文弥, 肥田博隆, 神野 伊策, “金属基板上 PZT 薄膜を用いた自励振動発電素子の評価”, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 22am2-E1, くにびきメッセ, 2014 年 10 月 20-22 日.
- 15) ○河邊 真之, 辻浦 裕一, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “正・逆圧電効果による PZT 薄膜の圧電定数  $e_{31f}$  の評価”, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 20pm1-E2, くにびきメッセ, 2014 年 10 月 20-22 日.

- 16) ○森田 勇樹, 辻浦 裕一, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “金属基板上圧電薄膜アクチュエータを用いたミリメータスケールロボットの作製”, 第6回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 20pm1-E3, くにびきメッセ, 2014年10月20-22日
- 17) ○神野 伊策, 辻浦 裕一, 黒川 文弥, 肥田 博隆, “PZT 圧電薄膜および圧電 MEMS デバイスの信頼性評価”, 第6回マイクロ・ナノ工学シンポジウム 20pm-F3, くにびきメッセ, 2014年10月20-22日
- 18) ○肥田 博隆, 八神 瞬, 諏訪 英作, 黒川 文弥, 辻浦 裕一, 神野 伊策, “ウェットエッチングによる圧電薄膜の PDMS 基板上への転写技術”, 第6回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 21am2-A8, くにびきメッセ, 2014年10月20-22日
- 19) ○黒川 文弥, 岸本 真哉, 辻浦 裕一, 肥田 博隆, 神野 伊策, “積層圧電薄膜を用いた高効率 MEMS アクチュエータの開発”, 第53回セラミックス基礎科学討論会, 1C22, 京都テルサ 2015年1月8-9日.
- 20) 岡本 一真, ○黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, 水畑 穰, “スパッタ法を用いた  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  薄膜の作製とその評価”, 第53回セラミックス基礎科学討論会, 2G07, 京都テルサ 2015年1月8-9日.
- 21) ○黒川 文弥, 大地 優平, 佐段田 温郎, 辻浦 裕一, 肥田 博隆, 神野 伊策, “UV-LED 光駆動の圧電薄膜アクチュエータの作製”, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A21-10, 東海大学, 2015年3月11-14日.
- 22) ○辻浦 裕一, 諏訪 英作, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “自励振動を利用した圧電薄膜気流振動発電素子”, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A21-2, 東海大学, 2015年3月11-14日.
- 23) ○西尾 正悟, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “ $\text{Pb}(\text{Hf},\text{Ti})\text{O}_3$  薄膜の作製と組成依存性評価”, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A21-5, 東海大学, 2015年3月11-14日.
- 24) ○辻浦 裕一, 河邊 真之, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “正・逆圧電効果による PZT 薄膜の圧電定数  $e_{31f}$  の測定”, 第32回強誘電体応用会議, 22-T-14, コープイン京都, 2015年5月20-23日.
- 25) ○西尾 正悟, 黒川 文弥, 辻浦 裕一, 肥田 博隆, 神野 伊策, “ $\text{Pb}(\text{Hf},\text{Ti})\text{O}_3$  薄膜の作製と組成依存性評価”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-2L-6, 名古屋国際会議場, 2015年9月13-16日.
- 26) ○佐段田 温朗, 大地 優平, 黒川 文弥, 辻浦 裕一, 肥田 博隆, 神野 伊策, “ステンレス基板上 PZT 薄膜の光誘起ひずみ効果”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-2L-9, 名古屋国際会議場, 2015年9月13-16日.

- 27) ○岩崎 拓実, 辻浦 裕一, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “圧電薄膜アクチュエータを用いたインセクトスケール圧電ロボットの作製と評価”, 第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 30pm1-E-4, 新潟朱鷺メッセ, 2015年10月28-30日.

#### (ポスター発表)

- 1) ○黒川 文弥, 神野 伊策, 横川 隆司, 小寺 秀俊, 堀切 文正, 柴田 憲治, 三島 友義, “KNN 非鉛圧電薄膜の微細加工”, 第3回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, P-14, タワーホール船堀, 2011年9月26-27日.
- 2) ○黒川 文弥, 大地 優平, 佐段田 温郎, 辻浦 裕一, 肥田 博隆, 神野 伊策, “UV-LED 光駆動圧電薄膜アクチュエータの作製”, 平成26年度第3回応用物理学会関西支部講演会, P-20, 奈良先端科学技術大学院大学, 2015年2月27日.
- 3) ○辻浦 裕一, 諏訪 英作, 黒川 文弥, 肥田 博隆, 神野 伊策, “自励振動を利用した圧電薄膜気流発電素子”, 平成26年度第3回応用物理学会関西支部講演会, P-19, 奈良先端科学技術大学院大学, 2015年2月27日.
- 4) ○黒川 文弥, 大地 優平, 佐段田 温朗, 辻浦 裕一, 肥田 博隆, 神野 伊策, “UV 光駆動圧電薄膜アクチュエータの作製”, 第34回電子材料シンポジウム, Fr1-8, ラフォーレ琵琶湖, 2015年7月15-17日.

#### 5. 海外研修

- 1) JSPS 組織的な若手研究者海外派遣プログラム 平成24年度秋季派遣  
受入研究者: Associate Professor Mu Chiao  
派遣先: Dept. Mechanical Engineering, Faculty of Applied Science, The University of British Columbia, Canada  
派遣内容: ”Fabrication of piezoelectric micro-ultrasonic sonodynamic transducer for therapy”  
派遣期間: Oct 8<sup>th</sup> – Nov 16<sup>th</sup> 2012
- 2) 2013年度 NNIN/NIMS Graduate Exchange program  
受入研究者: Professor Susan Trolier-McKinstry  
派遣先: Dept. Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University, USA  
派遣内容: ”Thermodynamic control of lead content in the piezoelectric thin film”  
派遣期間: June 6<sup>th</sup> – Aug 18<sup>th</sup> 2013,

## 論文目録

2章および3章は、それぞれ以下の二つの論文から構成される。

### 2章 コンビナトリアルスパッタ法を用いた最適組成探索

1. 研究業績 投稿論文7): **Fumiya Kurokawa**, Yuichi Tsujiura, Hiroataka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-PbTiO}_3$  piezoelectric thin films by combinatorial sputtering”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 53, 09PA06, 2014. DOI: 10.7567/JJAP.53.09PA06
2. 研究業績 投稿論文13): **Fumiya Kurokawa**, Akira Mori, Yuichi Tsujiura, Hiroataka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  piezoelectric thin films prepared by combinatorial sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 588, pp. 34-38, 2015. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.04.050

### 3章 スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製

1. 研究業績 投稿論文12): **Fumiya Kurokawa**, Yuji Imamiya, Hiroataka Hida, and Isaku Kanno, “Multilayer La-modified  $\text{PbTiO}_3$  capacitors via RF magnetron sputtering”, *Journal of Material Science*, vol. 50, p.3631-3637, 2015. DOI: 10.1007/s10853-015-8925-0 (2015)
2. 研究業績 投稿論文16): **Fumiya Kurokawa**, Masaya Kishimoto, Yuichi Tsujiura, Hiroataka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of piezoelectric multilayer thin-film actuator”, *Microsystem Technologies*. DOI: 10.1007/s00542-016-2860-0 (Published online)

## 謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり、多くのご支援とご指導を賜りました。特に、指導教員である神戸大学機械工学専攻機械ダイナミクス研究室の神野伊策教授には、京都大学工学研究在籍時から終始懇切丁寧なご指導及びご鞭撻をいただきました。優しく、また厳しくもあつたご指導を通して、私自身の至らなさを実感することが出来たことは、今後の更なる成長の糧になるものであります。ここに深く感謝の意を表します。また、肥田博隆助教には、専門外である私の研究において、ご指導、ご助言とともに、実験に多大な協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。また、本論文の副査である神戸大学機械工学専攻向井敏司教授ならびに神戸大学機械工学専攻磯野吉正教授には、本論文をご精読頂き、審査委員として多くのご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

京都大学工学研究科マイクロエンジニアリング専攻ナノメトリックス工学研究室の小寺秀俊教授ならびに、横川隆司准教授、新宅博文助教および同輩である藤本和也君には、京都大学修士課程修了後も多大なご指導をいただきました。ここに感謝の意を示します。

本研究室のスタッフ、卒業生、大学院修士課程、及び4回生の学生の皆様には多くの叱咤激励、助言をいただきました。特に秘書である竹中京子さんには、事務的な手続きだけでなく、長い研究生活を支えていただきました。同輩である辻浦裕一君とは、日々切磋琢磨しながら、研究の完成度を高めるべく深い議論を交わせたことに感謝しています。また、2012年度京都大学修士課程修了の富岡宏平君や2013年度神戸大学修士課程修了の森亮君、ならびに修士2年生西尾正悟君、修士1年生寺元卓也君には、2章の研究を遂行するに当たって、実験補助ならびに活発な議論をしていただきました。また、2011年度京都大学修士課程修了今宮悠司さん、2013年度神戸大学修士課程修了の岸本真哉君、ならびに学部4回生の山本稜祐君には、3章の研究を遂行するに当たって、実験補助ならびに活発な議論をしていただきました。ここに感謝の意を表します。

最後に、私が博士課程を修了するまでの28年間、自分の考える道を進めるように、温かく見守り支え続けてくれた家族には深く感謝の意を表し、謝辞と致します。



神戸大学博士論文

「圧電薄膜のナノ構造制御およびその圧電特性評価に関する研究」全 121 頁

提出日 2016 年 1 月 22 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、  
掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当 ページ上に掲載されます。

©黒川 文弥

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。