



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。



(別紙様式3)

論文内容の要旨

氏名 黒川 文弥

専攻 機械工学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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

指導教員 神野 伊策 教授

(注) 2,000字~4,000字でまとめること。

(氏名: 黒川 文弥 NO. 1)

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。

(i) 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。これまでに、圧電バルクセラミックスを用いた検討によって最適組成や結晶配向依存性が多数報告されてきた。しかし近年の研究において、圧電薄膜の最適組成がバルクセラミックとは異なる場合があるという結果が明らかになってきた。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。

本研究では、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。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、新規材料探索に広く用いられてきた。本論文で行ったコンビナトリアルスパッタ成膜では、組成の異なる二つのターゲットを用いて同時にスパッタを行い、基板面内一方向のみに組成傾斜を有する圧電薄膜を作製した。

本論文では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 (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薄膜の組成依存性評価を行った。

(i-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成膜によって、Si 基板上に (001) 配向 PMN-PT 多結晶膜を成膜した。作製された $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 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

(氏名： 黒川 文弥 NO. 2)

った。c軸の格子定数は組成に応じて変化し、 $x=0.35$ 付近において最小値をとった。PMN-PTバルクセラミックスにおいて、MPB組成(Morphotropic phase boundary)付近である $x=0.33$ において、結晶構造の相変化に由来するc軸格子定数の最小化が報告されており、この結果はPMN-PT薄膜においてもバルクセラミックスと同様の組成域にMPBが存在することを示唆している。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($|e_{31f}|=14.1\text{ C/m}^2$)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。PMN-PT薄膜の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。FOMは電気機械結合係数 k_{31} と比例関係にあるため、FOMの値も変換効率の一つとして扱うことが出来る。FOMの値は $x=0.35$ において最大値21 GPaをとり、この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。

(i-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成膜によって、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、誘電特性および圧電特性について組成依存性評価を行った。また、誘電特性については温度依存性を評価し、結晶相図の考察を行った。

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、誘電特性の温度依存性を評価し、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。相変化に由来する誘電率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確認された。一方、相転移温度についてはおよそ 150°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はほぼ同様の組成域に存在し、そのキュリー温度は 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 $|e_{31f}|=0.48\text{ C/m}^2$ は、PZT薄膜における報告値と比べて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($|e_{31f}|=0.48\text{ C/m}^2$)は、非鉛圧電材料である BaTiO_3 単結晶薄膜における報告値と同程度になったため、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。

(氏名： 黒川 文弥 NO. 3)

(ii) スパッタ法を用いた積層薄膜構造の作製

圧電MEMSデバイスの更なる小型化、高性能化を実現に向けて、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。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、電極層と強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、Laを添加したチタン酸鉛(Pb,LaTiO_3 , PLT)の薄膜を用いて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、キャパシタとしての特性を評価した。次に、チタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr,Ti)O_3 , 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。

(ii-1) PLT 薄膜を用いた薄膜積層構造の作製

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。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。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ところ、比誘電率は積層数によらずおよそ550程度となり、この値はこれまでに報告されている比誘電率とほぼ同等であった。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り、積層数を増やすことで積層キャパシタの更なる高容量化が期待できる。

(ii-2) PZT 薄膜を用いた薄膜積層構造の作製

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。PLT積層構造体と同様に、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。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

(氏名： 黒川 文弥 NO. 4)

カイト単相のPZT薄膜が作製できたことが確認された。誘電体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。次に、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、強誘電体薄膜の膜厚増加に伴いカンチレバー構造の剛性が上昇し、さらに中立面が誘電体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($d_{31,eff}=100-120$ pC/N)と比べて飛躍的に上昇した。以上の結果から、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といえる。

氏名	黒川 文弥		
論文題目	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		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	神野 伊策
	副査	教授	磯野 吉正
	副査	教授	向井 敏司
	副査		
印			
要 旨			
<p>本論文はMEMSデバイスへの応用を想定した圧電薄膜の特性向上、更に環境適合性を兼ね備えた非鉛圧電薄膜の開発に関する研究であり、特に組成探索を大幅に効率化させたコンビナトリアルスパッタ成膜法、および実効的な圧電特性の向上が可能な積層圧電薄膜に関する研究により構成されている。</p> <p>それぞれの研究成果は以下の通りである。</p> <p>まず1章で本研究の位置づけ、研究背景および研究目的を明らかにした。</p> <p>2章では、コンビナトリアル成膜法を用いたPMN-PTおよびBZT-BCT圧電薄膜の組成最適化についての研究内容を報告している。これまで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が、薄膜プロセスの制約上、その詳細な依存性についてはこれまで明らかにされていなかった。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。対象とする圧電材料は、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$Pb(Mg_{1/6}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT)、また更に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ている$Ba(Zr,Ti)O_3-(Ba,Ca)TiO_3$ (BZT-BCT)の二つの材料系を対象に、その薄膜化および圧電MEMS応用に最適な組成探索を行った。これらの材料は、その化学式が示す通り非常に複雑な成分組成を有したペロブスカイト構造の酸化物であり、その誘電特性や圧電特性は組成に非常に敏感であり、これまでその薄膜化プロセスの確立、更に精密な組成依存性については明らかにされてこなかった。</p> <p>本研究では、コンビナトリアルスパッタ法を用いてPMN-PT薄膜を作製し、その圧電特性を明らかにした。面内に組成傾斜を有するPMN-PT圧電薄膜の圧電特性と組成との関係を測定した結果、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、誘電特性はPMN-rich組成である$x=0.23$において最大値をとることが明らかとなった。また、圧電定数と比誘電定数から算出される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。非鉛圧電材料であるBZT-BCTも同様の手法で薄膜化し、その誘電特性の温度特性を評価した。その結果、MPB組成がバルクセラミックス($x=0.50$)とほぼ一致する一方でキュリー温度は$100^{\circ}C$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 C/m²であった。室温におけるBZT-BCT薄膜の圧電特性は、一般的なPZT系薄膜と比較して1桁程度低い値であったが、多結晶構造ながらBa系非鉛エピタキシャル薄膜と同等の特性を示すことが確認できた。</p> <p>3章においてスパッタ法を用いた積層薄膜作製技術の研究結果を報告している。</p> <p>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、積層キャパシタや積層圧電アクチュエータとして広く用いられてきた。しかし、圧電薄膜を用いた積層構造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圧電薄膜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。まず初めに、$(Pb,La)TiO_3$薄膜を用いて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、積層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。</p>			

氏名	黒川 文弥
<p>PLT 薄膜と Pt 内部電極からなる積層構造体は、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。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明らかになった。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, 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を明らかになった。</p> <p>PZT 薄膜と SRO 酸化物電極層からなる積層構造体については、積層数による差は見られたもののおよそペロブスカイト単相の薄膜が作製できたことを確認した。また、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。積層構造体の圧電横効果を評価するために、マイクロカンチレバー形状を利用した。有限要素法によってその圧電特性を評価したところ、実効圧電定数 $d_{33,eff}$ は積層数に応じて増加し、25 層 PZT 積層構造体において $d_{31,eff} = -2473 \text{ pm/V}$ にまで達した。この値は、先行研究において報告された値と比べて、飛躍的に向上しており、積層構造体の有用性が明らかになった。</p> <p>4 章では、本研究の成果について総括している。</p> <p>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目指した研究内容であり、今後新しい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を有する MEMS デバイス開発に対する技術を示しており、今後の応用に向けた工学的基礎研究としての価値は非常に高い。提出された論文は工学研究科学学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の黒川文弥は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。</p>	