

圧電薄膜の開発と圧電 MEMS デバイスの実用化

パナソニック株式会社 先端技術研究所 藤井映志

パナソニック株式会社 セミコンダクター社 野村 幸治

パナソニックシステムネットワークス株式会社 渡邊 修

1. 緒言

強誘電体は、高い誘電率、優れた圧電性・焦電性・強誘電性や電気光学特性をもつ興味深い材料であり、多岐にわたる電子デバイスに応用されている。これらの強誘電体を利用したデバイスも、高周波化・高効率化・低電圧化・小型化・集積化等の要求が高まっており、強誘電体の薄膜化が強く要望されている。

電気信号と機械信号とを相互に変換する圧電性を有する材料は、MEMSプロセス技術の発展により、マイクロセンサやマイクロアクチュエータのキー材料のひとつとして注目されている。なかでも、チタン酸ジルコン酸鉛(PbZrTiO_3 :PZT)は、ペロブスカイト構造の強誘電体で、モルフोटロピック相転移境界近傍では、圧電特性が著しく高められるので、その薄膜化の研究開発が盛んに行われている^{1)~3)}。

われわれはRFマグネトロンスパッタリング法を用いて幅広い応用が期待できるペロブスカイト型構造の強誘電体薄膜に関する研究開発を行ってきた^{4)~6)}。分極軸となる<001>方向に配向させて、高い焦電特性や圧電特性を示すチタン酸鉛系薄膜、PZT薄膜をMgO単結晶基板上に作製することができた^{4)~10)}。同時に、従来の強誘電体材料にはみられない、作製時から分極方向が揃う現象を見出した。さらに、MEMS技術と融合したマイクロ圧電素子への応用を目指し、Si基板上に高い圧電特性を示す薄膜材料の作製を試みた。その結果、RFマグネトロンスパッタリング法によりSi基板上に<001>配向PZT薄膜を作製することができるようになった¹¹⁾。また、Si基板上に作製したPZT薄膜においても、分極処理をしなくとも高い圧電特性が得られた。

本稿では、本薄膜の作製と特性、ならびに、本薄膜を用いたインクジェット薄膜ヘッドの作製とそれらの特性について述べる。

2. <001>配向 PZT 薄膜の作製と特性

2.1 作製方法

PZT薄膜は、RFマグネトロンスパッタリング法により作製した。ターゲットには、モルフोटロピック相境界近傍の組成に20mol%過剰のPbOを混合した焼結体 $[0.8(\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3)+0.2\text{PbO}]$ を用いた。基板温度は500~650°C、成膜速度は10~50nm/min.、膜厚は2~4μmである。

基板には、Si(100)と、比較のため(100)でへき開したMgO単結晶の2種類を用いた。基板上には、下部電極としてPtなどの貴金属薄膜をスパッタリング法で形成した。膜厚は50~200nmである。

2.2 結晶性・配向性

作製したPZT薄膜の結晶構造・配向性はX線回折で評価、薄膜のマイクロ構造はSEMで観察

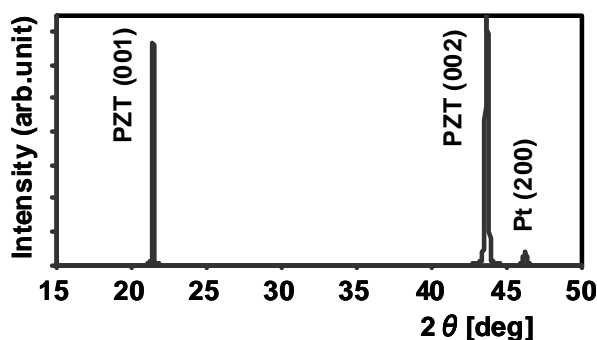
した。また、薄膜の組成は、ICP質量分析とX線マイクロアナライザーにより評価した。PZT薄膜のZr/Ti比は、ターゲット組成とほぼ一致した。

ペロブスカイト構造の薄膜は、基板温度 550~650°Cで安定して得られた。これらの基板温度の範囲では、基板温度とともにPb/(Zr+Ti)比が低下し、基板温度 650°Cで化学量論的組成 1 に近づいた。

MgO単結晶基板には、ペロブスカイト構造のPZT薄膜が540°C以上でエピタキシャル成長した。図1(a)に、基板温度 600°Cで(100)Pt/MgO基板上に作製したPZT薄膜のX線回折パターンを示す。格子定数が0.414nmで、正方晶のc軸<001>に配向している。

Si基板には、下部電極材料やスパッタ条件の最適化、および下部電極とPZT薄膜の界面にペロブスカイト構造を有する配向制御層を導入することにより、<001>配向のPZT薄膜が得られた。図2(b)は、(100)Si基板上に作製したPZT薄膜のX線回折パターンである。(001)面の強いピークが観測され、<001>に配向していることがわかる。

(a)MgO基板上



(b)Si基板上

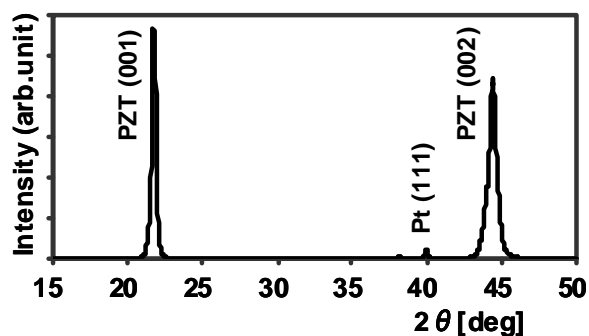


図1 (a)MgO基板上、および(b)Si基板用に作製したPZT薄膜のX線回折パターン

2.3 圧電測定方法

3種類の構造を持つ試料A,B,Cを作製し圧電特性を測定した。試料AとBは、カンチレバー構造の試料である。試料Aは、基板上に下部電極、PZT薄膜、上部電極を形成し、電極はArイオンエッチングで、PZTはHFとHNO₃によるウェットエッチングでパターン化した。その後、基板をエッチングで除去した。上部および下部電極の膜厚は100nmと同じ膜厚にし、カンチレバーの幅は50μm、長さは100~500μmである(図2参照)。

試料Bは試料Aの上部電極上に、非圧電層として感光性のポリイミド膜を2μm形成した構造である⁹⁾。試料Cは、基板をエッチングしないでそのままにして、基板の幅を3mm、長さ14mmの短冊に加工して、これを片端で固定した。

試料Aの試料では、電圧を印加して横方向の伸び縮みをレーザー顕微鏡で測定した。そして、次式より圧電定数d₃₁を求めた。

$$d_{31} = \frac{dl}{l} \frac{t}{V} \quad (1)$$

ここで、 t は PZT の膜厚、 V は印加電圧、 l 、 dl はカンチレバーの長さ、伸びである。

また、試料 B, C では、正弦波電圧を印加して、その撓み振動の変位量 δ をレーザードップラー振動計で測定した。そして、次式より圧電定数 d_{31} を求めた。

$$\delta = \frac{3d_{31}s_1s_2t_1(t_1+t_2)l^2V}{s_1^2t_2^4 + 4s_1s_2t_1t_2^3 + 6s_1s_2t_1^2t_2^2 + 4s_1s_2t_1^3t_2 + s_2^2t_1^4} \quad (2)$$

ここで、 t_1 、 t_2 は PZT、Si またはポリイミドの膜厚、 s_1 、 s_2 は PZT、Si またはポリイミド膜の弾性コンプライアンスである。

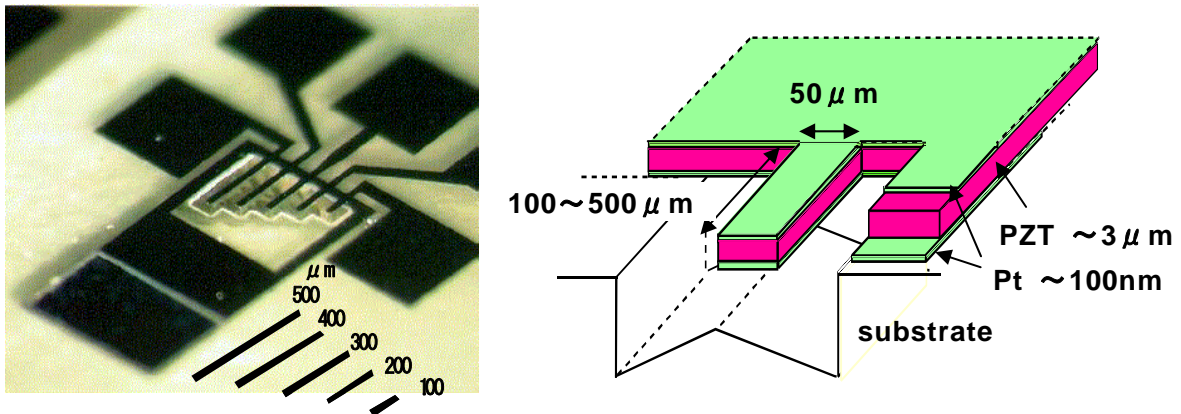


図 2 PZT 薄膜の圧電測定に用いたカンチレバー構造の試料 A

2.4 圧電特性

MgO 基板上に作製した<001>配向 PZT 薄膜で 3 種類の構造を有する試料 A, B, C を評価した結果、同じスパッタリング作製条件で作製した PZT 薄膜では、試料 A, B, C とも d_{31} の値は、 $-100 \times 10^{-12} \text{m/V}$ と、ほぼ同じ値が得られた。ただし、すべての試料は、分極処理を行っていない。また、PZT 薄膜の弾性コンプライアンスの値を、カンチレバーのアドミッタンスの共振周波数から $s_1 = 10.8 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$ とした。

Si 基板上に作製した PZT 薄膜では、試料 C で撓み振動の変位量を測定し、圧電特性を評価した。圧電定数 d_{31} の値は $-150 \times 10^{-12} \text{m/V}$ が得られた。ただし、Si 基板上 PZT の試料も、すべて分極処理を行っていない。

図 3 に、Si 基板上に作製した PZT 薄膜の圧電定数 d_{31} 、比誘電率 ϵ_r とスパッタ作製時の基板温度との関係を示した。基板温度が 570°C 以上で高い圧電定数が得られ、それ以上の温度では、温度とともに圧電定数は低下している。ペロブスカイト構造の PZT が作製できる基板温度では、基板温度とともに $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 比が低下していることから、少し Pb リッチな組成で圧電定数 d_{31} がピークを示した。

図 4 に、カンチレバー構造で測定した変位特性を示す。電圧に対して良好なリニアリティを示している。

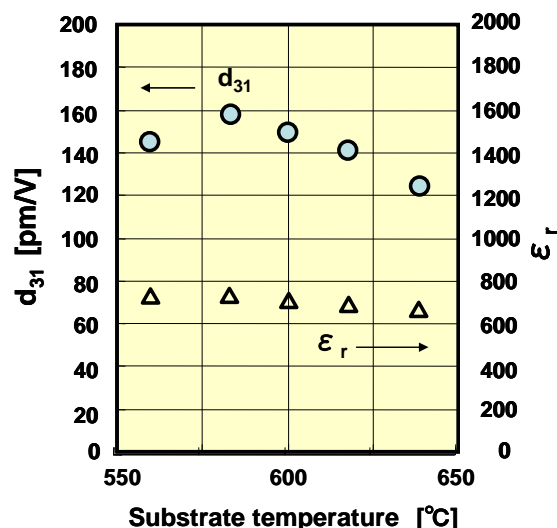


図 3 Si 基板上に作製した PZT 薄膜の圧電定数 d_{31} , 比誘電率 ϵ_r と基板温度の関係

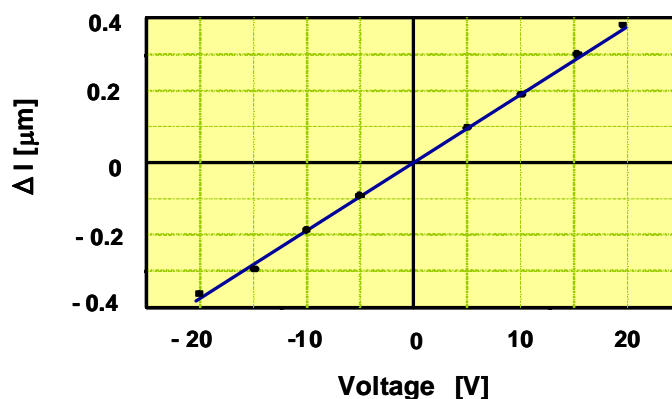


図 4 Si 基板上に作製した PZT 薄膜の変位特性

比誘電率 ϵ_r の測定値(LCR メーター, at 1kHz)は, MgO 基板上 PZT 薄膜が 240 と小さく, Si 基板上の PZT 薄膜は, 700 の値が得られた。これらの ϵ_r の値は, PZT 薄膜の<001>配向性と内部応力に強く依存していると考えられる。MgO 基板上の PZT 薄膜には, スパッタ中の成長過程で生じる圧縮応力となる真性応力に, PZT より基板の方が大きな熱膨張係数であるために生じる圧縮応力となる熱応力が加わり, 膜中には大きな圧縮応力が存在する。つまり, 非常に大きな圧縮応力により膜面方向では拘束された状態になっている。また, Si 基板上の PZT 薄膜は, 圧縮応力である真性応力と引張り応力となる熱応力で, 最終的に引張り応力が残存していると思われる。なお, $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ の組成では, 応力: T が一定のとき, 誘電率 $\epsilon_{33}^T = 580$, $\epsilon_{11}^T = 1080$, また, x 軸方向に伸縮を許さないように拘束したときの誘電率 $\epsilon_{33}^S = 300$ の値が示されている¹²⁾。

電気機械結合係数 $k_{31}^2 = d_{31}^2 / (\epsilon_{33}^T s_{11}^E)$ を計算した。MgO 基板上で 0.39, Si 基板上で 0.30 と大きな値が得られた。MgO 基板と Si 基板に作製した<001>配向 PZT 薄膜の誘電・圧電特性をまとめて表 1 に示す。

表 1 MgO 基板上, および Si 基板上に作製した PZT 薄膜の誘電・圧電特性

	圧電定数 d_{31} [10^{-12} m/V]	比誘電率 ϵ_r	電気機械結合係数 K_{31}^2
PZT薄膜/MgO基板	100	240	0.39
PZT薄膜/Si基板	150	700	0.30

電気機械結合係数: k_{31}^2 は, 次式より計算した。 $k_{31}^2 = d_{31}^2 / (\epsilon_{33}^T s_{11}^E)$

3. インクジェット薄膜ヘッドへの応用

3.1 インクジェット薄膜ヘッドの構造

PZT 薄膜と振動膜からなるアクチュエータ部, 圧力室, インク共通液室, ノズルから構成され, 400 ノズル, 400 圧力室をもつアクチュエータアレイを作製した。

図 5 に, <001>配向 PZT 薄膜を用いたインクジェット薄膜ヘッドの 1 ノズル・1 圧力室に対応した断面模式図を示す。基板上に, 下地電極膜, <001>配向 PZT 薄膜, 金属振動膜を成膜後, 膜のパターンニングを行い, 下地電極膜, PZT 膜をエッチング除去し, 各圧力室上に配置できるように形成する。アクチュエータ部の変位と共振周波数を測定後, インク室・流路をもつエレメントと撥水膜をコーティングしたノズルを形成したエレメントをボンディングして作製した¹³⁾。

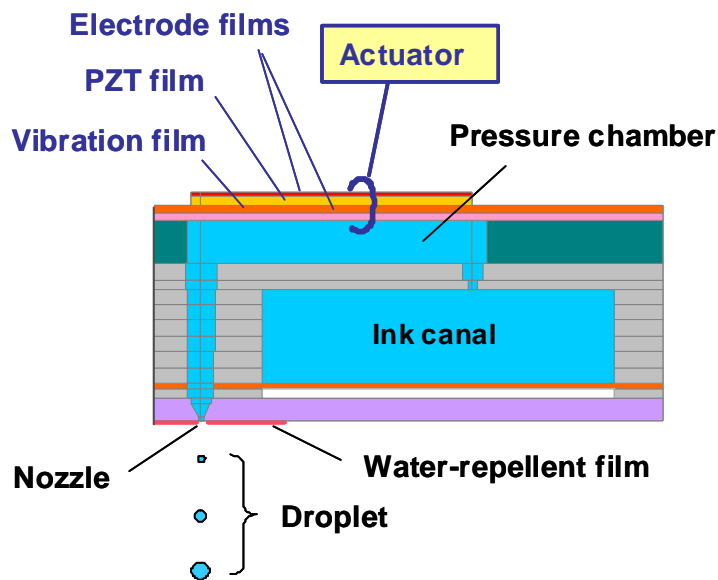


図 5 PZT 薄膜を用いたインクジェット薄膜ヘッドの断面模式図

図 6 に, 400 ノズルのアクチュエータアレイを上部(薄膜アクチュエータ側)から見た写真を示す。100 ノズルが 4 列に配置され, 白く光っているところが各薄膜アクチュエータの電極である。

インクは, 共通液室から供給孔を通じて個別の圧力室・ノズルまで充填される。圧力室上部に形成されたアクチュエータ部のたわみ振動により, 圧力室内のインクに圧力を加え, ノズルよりイン

クが吐出される。

3 μm の PZT 薄膜によるアクチュエータ部により、小型化・高速化・低電圧化が可能となり、微量吐出・マルチパス多値吐出制御・安定吐出・高寿命化($> 10^{10}$ drops)を実現した。

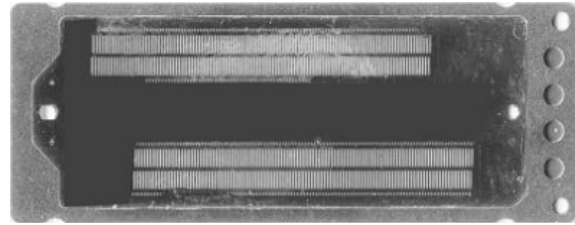


図 6 400 ノズル, 400 圧力室をもつインクジェット薄膜ヘッドの上部から見た写真

3.2 オンデマンド印刷機用ラインヘッド

PZT 薄膜を用いたインクジェット薄膜ヘッドを, オンデマンド印刷機へ応用した。オンデマンド印刷機とは, 一枚一枚, 異なるデータを要求に応じて高速印刷する装置であり, フルカラー高画質・高速印字・高信頼性に加えて低ランニングコストが要求される。これらの要求を満たすため, われわれは, インクジェット薄膜ヘッドを印刷方向に対して斜めに複数個並べて配置した構造のラインヘッドを開発した。

ラインヘッドの構造を図 7 に示す。開発したラインヘッドは, 400 ノズルを有するインクジェット薄膜ヘッドを印刷方向に対して斜めに 30 個並べて配置した構造であるため, 高ノズル数(12000 ノズル)で高解像度(600dpi)を実現している。

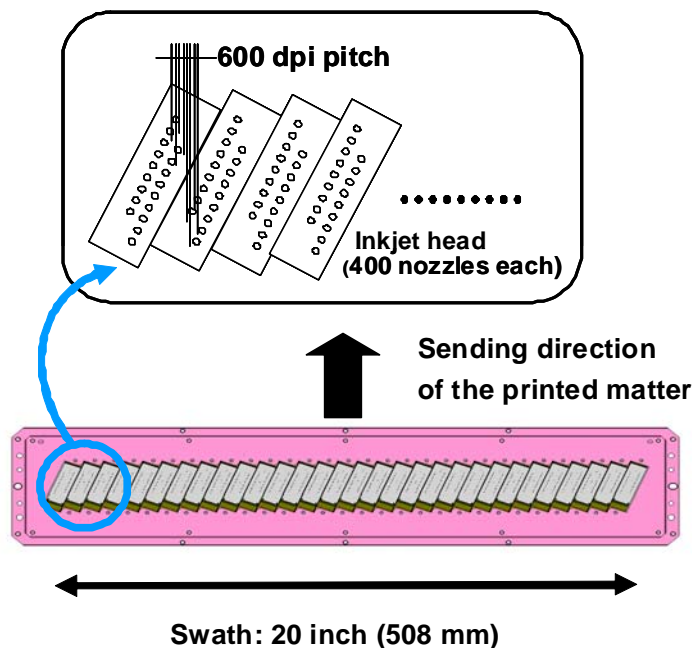


図 7 400 ノズルのインクジェット薄膜ヘッドを 30 個配列したインクジェットラインヘッド

また、このラインヘッドは、それぞれのインクジェット薄膜ヘッドの高い着弾性能と安定吐出により、市販の民生用インクジェットプリンターでは困難なラインヘッドを固定した1回のパスでの印刷が可能である。その結果 60m/sec の高速印刷も実現している。ラインヘッドの性能を表 2 にまとめて示す。

開発したラインヘッドは業務用オンデマンド印刷機に搭載され、現在国内外で、建材表面へのデザイン印刷、クレジット会社の請求書、個人向け通信教育用教材、年金定期便、新聞印刷などに用いられている。

表 2 インクジェット薄膜ヘッドを用いたラインヘッドの特性

ノズル数	12000[ノズル/ラインヘッド] (400ノズル×30ヘッド)
解像度	600, 1200 [dpi]
印刷幅	500 [mm幅]
印刷速度	60 [mm/min]
吐出量	0.5~20 [pl]
吐出速度	58~10 [m/sec]
寿命	$>2 \times 10^{10}$ [ノズル]

4. 結言

RF マグネトロンスパッタリング法による PZT 薄膜の作製と、そのインクジェット薄膜ヘッドへの応用に関する研究開発を行った。

下部電極材料とスパッタリング条件の最適化、および配向制御層の導入により、Si 基板上に <001>配向 PZT 薄膜を作製することができた。圧電評価の結果、本 PZT 薄膜は、分極処理をしなくとも、PZT セラミックより大きな圧電定数 d_{31} (=150)が得られ、比誘電率 ϵ_r (=700)、高い電気機械結合係数 k_{31} を示し、変位特性も良好なりニアリティを有した。

本 PZT 薄膜化技術を利用して、インクジェット薄膜ヘッドを作製し、高画質・高速印字・高信頼性のオンデマンド印刷機用ラインヘッドを実現した。

また、本 PZT 薄膜は、小型の Si 音叉型角速度センサ¹¹⁾へも応用され、カーナビ用ジャイロ素子やデジタルスチルカメラの手振れ補正に用いられている。

なお、分極方向が揃う現象については、オージェ電子分光法の分析結果により、薄膜の厚み方向の組成が均一であったので、内部応力とひずみによるものと考えられる。しかし、MgO 基板上の圧縮応力、Si 基板上の引張り応力にかかわらず、PZT 薄膜の分極方向が揃うので、今後、この機構を解明したい。同時に、本技術により、振動発電デバイス¹⁴⁾など他の用途のマイクロ圧電素子への展開を期待したい。

参考文献

- 1) T.Maeder, et al.:Pb(ZrTi)O₃ thin films on zirconium membranes for micromechanical applications. Appl. Phys. Lett. Vol.68, p.776 (1996)
- 2) S.Watanabe, et al.: Effect of poling on piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films formed by sputtering. Appl. Phys. Lett. Vol.66, p.1481 (1995)
- 3) C.Lee, et al.: Micromachined piezoelectric force sensors based on PZT thin films. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Cont. Vol..43, p.553(1996)
- 4) K.Iijima, et al.: Preparation of c-axis oriented PbTiO₃ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. J. Appl. Phys. Vol.60, p.361 (1986)
- 5) K.Iijima, et al.: Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films. J. Appl. Phys. Vol.60, p.2914 (1986)
- 6) R.Takayama, et al.: Preparation of epitaxial Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferro-electric properties. J. Appl. Phys. Vol.65, p.1666 (1989)
- 7) 高山良一:強誘電体薄膜を用いた焦電型赤外線センサー.応用物理, Vol.64, No.12 p.1221 (1995)
- 8) I.Kanno, et al.: Piezoelectric properties of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. Appl. Phys. Lett. Vol.70, No.11, p.1378 (1997)
- 9) I.Kanno, et al.: Piezoelectric characteristics of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films. J. Korean Physical Society, Vol.32, p.S1481 (1998)
- 10) S.Fujii, et al.: Preparation of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by RF-magnetron sputtering and their dielectric and piezoelectric properties. Jpn. J. Appl. Phys., Vol.36, p.6065 (1997)
- 11)E.Fujii et al.: Preoaration of (001)-oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films and their piezoelectric applications. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Cont. Vol.54, p.2431(2007)
- 12) 電子材料工業会:圧電セラミックスとその応用(電波新聞社), p.92 (1974)
- 13) K.Tomita, et al.: Preparation of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by RF-magnetron sputtering and their dielectric and piezoelectric properties”, Matsuhita. Technical Journal, Vol.51, p.75 (2005)
- 14) T.Harigai, et al.: Vibration energy harvesting using highly (001)-oriented Pb(Zr,T)O₃ thin film. J. Appl. Phys. Vol.107, p.096101 (2010)