

高性能圧電 MEMS センサのための c 軸配向 PMnN-PZT エピタキシャル薄膜の Si 基板上への形成

Formation of c -axis oriented PMnN-PZT epitaxial thin film on Si substrate for high performance MEMS

吉田慎哉¹, 半澤弘明¹, 和佐清孝², 田中秀治¹ (¹東北大, ²横浜市大)
Shinya Yoshida¹, Hiroaki Hanzawa¹, Kiyotaka Wasa², and Shuji Tanaka¹
(¹Tohoku Univ., ²Yokohama City Univ.)
E-mail : s-yoshida@mems.mech.tohoku.ac.jp

1. まえがき

今日、Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), ZnO, AlN などの圧電薄膜を用いた MEMS(微小電気機械システム)は、様々な用途に利用されている。その中で、産業的に成功をおさめているデバイスの一つとして、PZT 薄膜を用いた圧電振動 MEMS ジャイロが挙げられる。この圧電振動ジャイロは、静電振動 MEMS ジャイロと比較して高性能であることから、ナビゲーション用などの比較的高付加価値用途で成功している。

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

このような特徴を持つ理想的な圧電トラン

スデューサ薄膜の一つとして、モルフォトロピック相境界に近い正方晶組成の c 軸配向 Pb(Mn_{1/3},Nb_{2/3})O₃-Pb(Zr,Ti)O₃(PMnN-PZT) エピタキシャル薄膜が挙げられる。たとえば、MgO 基板上にエピタキシャル成長させた c 軸配向 0.06Pb(Mn_{1/3},Nb_{2/3})O₃-0.94Pb(Zr_{0.48},Ti_{0.52})O₃ 薄膜は、 $e_{31j} = -12$ C/m², 比誘電率 $\epsilon_r = 100$ を示し、 $(e_{31j})^2/\epsilon = 160$ GPa という極めて高い性能指数を達成している[2]。

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

本報では、この急冷法を用いて Si 基板上に形成した c 軸配向 PMnN-PZT 薄膜の結晶性、 c 軸配向度、圧電特性や誘電体特性、およびジャイロセンサのための性能指数を評価した。

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

2cm 角の(100)Si 基板上に、バッファ層として、イットリア安定化ジルコニア(YSZ), CeO₂, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (LSCO), SrRuO₃ (SRO)薄膜をパルスレーザー堆積法でエピタキシャル成長さ

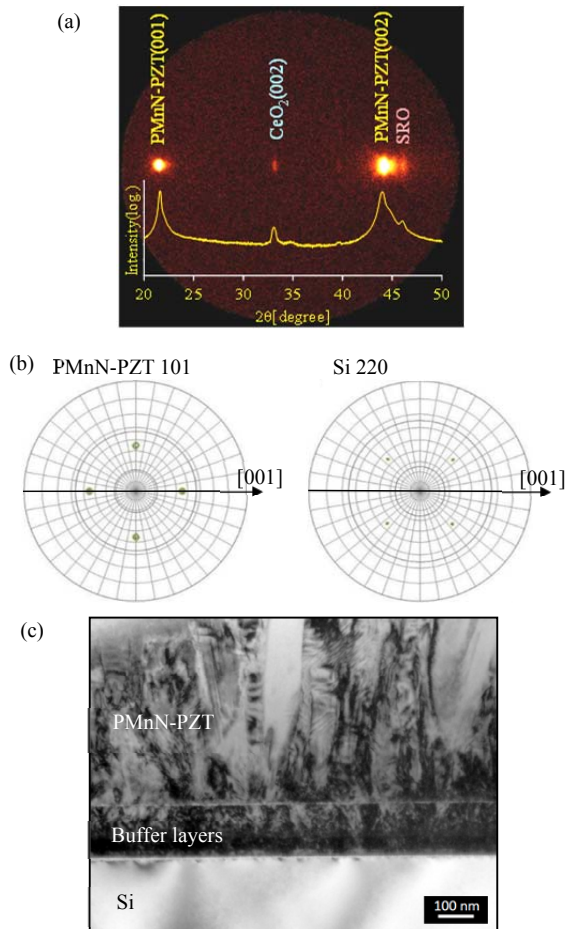


図1 (a) 2次元X線回折像と θ - 2θ 走査パターン (b) PMnN-PZT 薄膜と(100)Si 基板の極点図解析 (c)透過型電子顕微鏡による断面観察像(PMnN-PZT 薄膜の膜厚, 1 μ m)

せた。堆積条件等の詳細は、文献[3]に示されている。次に、PMnN-PZT 薄膜を 0.5 Pa, 約 600°C でスパッタ堆積した。スパッタターゲットの組成は、 $0.06\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.94\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}, \text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ とし、さらに 10 mol% PbO を添加した。スパッタ後、直ちに成膜室を開放し、冷気を供給して強制空冷することで、 c 軸配向を促した。そのときの冷却速度は、600°C から 300°C の間で、約 -180°C/min と見積もられた。

図 1 (a)は、急冷法によって形成した PMnN-PZT エピタキシャル薄膜の X 線回折 (XRD)分析の結果を示す。 $2\theta/\theta$ 測定において、PMnN-PZT の(001)面と(002)面に対する鋭いピークが見られ、2次元 XRD 像では、デバイリングのない明るいスポットが見られた。また、(001)面に対するロッキングカーブの半値幅は約 1.1°であった。極点図(図 1 (b))から、PMnN-PZT 薄膜の結晶格子は、Si 基板のそれ

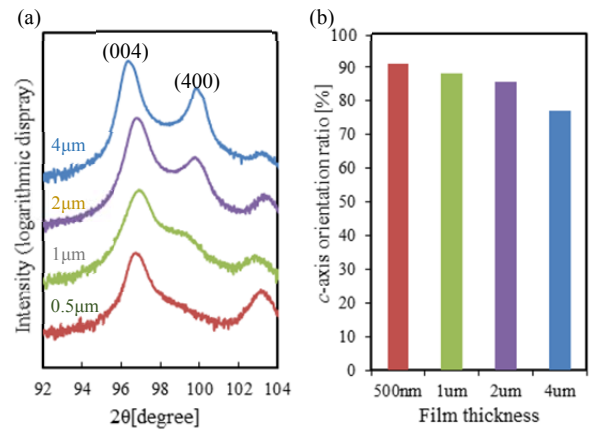


図2(a) X線回折における PMnN-PZT の(400)/(004)ピーク強度の膜厚依存性 (b) c 軸配向比の膜厚依存性

に対して、面内方向に 45° 回転してエピタキシャル成長していることが確認された。さらに、透過型電子顕微鏡による断面観察像には、残留応力による縞状模様は観察されたが、深刻な転位や積層欠陥は観察されなかった(図 1 (c))。したがって、この PMnN-PZT エピタキシャル薄膜は、良好な単結晶性を有していることが証明された。

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

3. c 軸配向 PMnN-PZT エピタキシャル薄膜の誘電体特性の評価

得られた c 軸配向 PMnN-PZT エピタキシャル薄膜の誘電体特性を評価するために、膜厚 100 nm, 直径 500 μ m の Pt 電極を PMnN-PZT 薄膜上に形成した。次に、金属プローバーを用いて、Pt 上部電極と SRO 下地電極間に、1

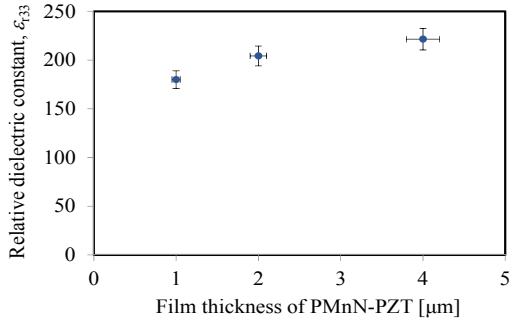


図3 膜厚 1, 2, 4μm の PMnN-PZT 薄膜の比誘電率

kHz の交流電界を印可した。スパッタ後の PMnN-PZT 薄膜に対しては、分極処理は行わなかった。

図3は、1 kV/cm の電界強度で測定した 1, 2, 4 μm の PMnN-PZT 薄膜の比誘電率 ϵ_{33} を示す。その結果、それぞれ 180, 200, 220 と見積もられた。これらの値は、バルクセラミクス PZT や多結晶膜と比較して極めて低い。また、比誘電率は、膜厚の増加とともに若干増加した。 c ドメインよりも a ドメインの誘電率の方が大きいこと[4]、そして、膜厚が増加すると a ドメイン含有量が増加することを考慮すると、この傾向は妥当である。また、誘電正接 $\tan \delta$ は 0.01~0.02 と測定され、大きな膜厚依存性は見られなかった。

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

図4に示す微細加工プロセスを用いて、PMnN-PZT 薄膜の圧電特性、および MEMS への応用可能性を評価するための圧電ユニモルフカンチレバーを作製した。まず、バッファ層を形成させた Si 基板(厚さ 200μm)に PMnN-PZT 薄膜を堆積させ、次に、Pt 上部電極をリフトオフプロセスで形成した。その後、HF, HNO₃, NH₄F, CH₃COOH 混合溶液を用いたウェットエッチングによって、PMnN-PZT 薄膜をパターニングした。次に、バッファ層と Si 基板を、ドライエッチングによりパターニングした。最後に、裏面から反応性深堀エッチングを行うことで、ユニモルフカンチレバーをリリースした。完成後のユニモルフカンチレバーを図5に示す。本研究では、長さ 200~2200 μm, 幅 50~500 μm, 厚

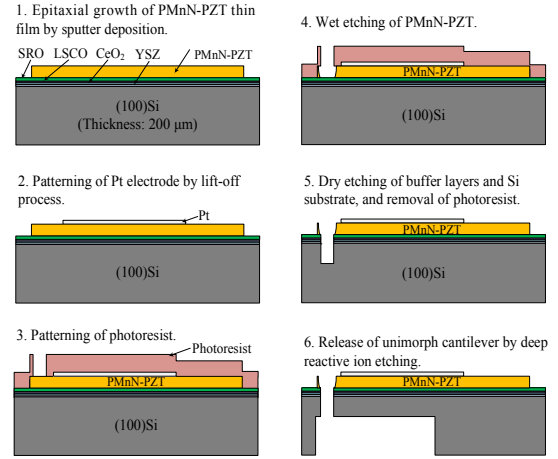


図4 圧電ユニモルフカンチレバーの作製プロセス

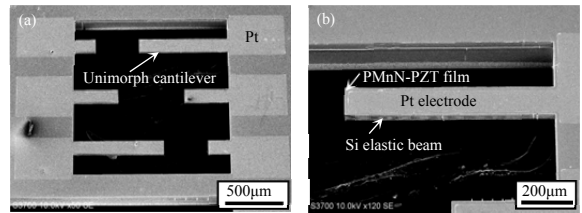


図5(a) ユニモルフカンチレバーの走査型電子顕微鏡像 (b)カンチレバーの拡大図

さ 25~45 μm のカンチレバーを作製した。

5. 圧電特性と圧電振動 MEMS ジャイロのための性能指数の評価

PMnN-PZT 薄膜の圧電特性は、100 Hz 交流駆動電圧を印可し、ユニモルフカンチレバーの変位量をレーザードップラー振動計で測定することで評価した。この実験においても、分極処理は特に施さなかった。圧電定数 $e_{31,f}$ は、下記の式から算出した[5]。

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

ここで、 V , L , δ , h_p , h_s は駆動電圧、カンチレバーの変位量測定点から固定部までの長さ、変位量、PMnN-PZT 薄膜の膜厚、Si 基板の厚さである。 s_s^E と s_p^E は、Si と PMnN-PZT の弾性コンプライアンスである。 $s_{11,s}$ には 5.92 pm²/N を用いた。また、 $s_{11,p}^E$ と $s_{12,p}^E$ には、バルクセラミクス Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ における値である 12.4 pm²/N と -4.06 pm²/N をそれぞれ用いた。ξは、 $s_{11,s}/s_{11,p}^E$ である。Pt 上部電極は PMnN-PZT 薄膜全体を覆っていると仮定し、バッファ層と電極の厚さは無視した。

図6に、圧電定数 $e_{31,f}$ の膜厚依存性を示

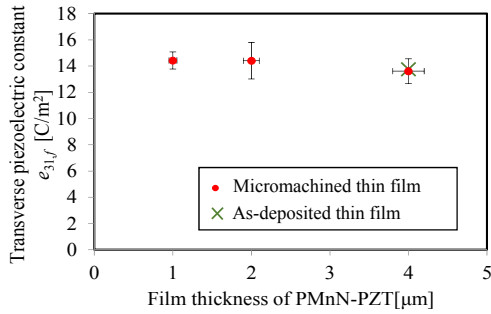


図6 圧電定数 e_{31f} の PMnN-PZT 薄膜の膜厚依存性

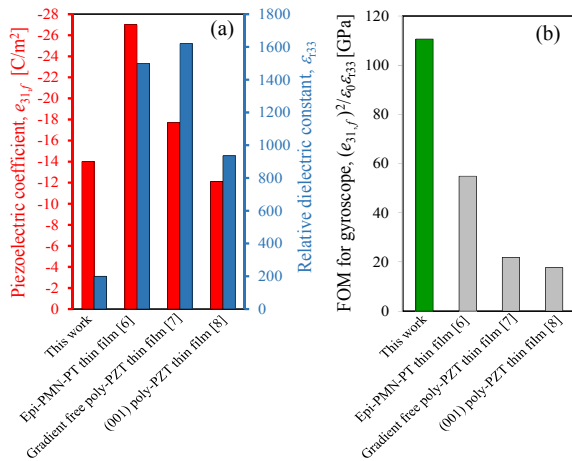


図7 (a) Si 基板上に形成した他の代表的な圧電材料の圧電定数, 比誘電率の比較 (Pb(Mg,Nb)-PbTiO₃, (PMN-PT)) (b) MEMS ジャイロのための性能指数 (FOM)の比較

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

以上の実験から、圧電 MEMS ジャイロの性能指数 $(e_{31f})^2 / \epsilon_0 \epsilon_{r33}$ は、約 110 GPa と算出された。図 7 (a) と (b) に、Si 基板上に形成された他の代表的な圧電薄膜の圧電定数, 比誘電率, および性能指数の比較を示す。図より、この PMnN-PZT 薄膜は、大圧電定数と低誘電率を両立する特徴的な圧電薄膜であること、そして、その性能指数は、一般的な PZT 系材料の多結晶膜をはるかに凌駕することがわかる。したがって、この圧電薄膜を用いることで、既存の性能を大きく上回る圧電振動ジャイロ

を実現できる可能性が示唆された。

4. あとがき

本研究では、急冷法を用いて Si 基板上に形成した c 軸配向 PMnN-PZT 薄膜の結晶性, c 軸配向性, 圧電特性, 誘電体特性, およびジャイロセンサのための性能指数を評価した。X 線回折や透過型電子顕微鏡観察の結果, 得られた PMnN-PZT 薄膜は、高い単結晶性を有していることが証明された。また、圧電定数 e_{31f} と比誘電率 ϵ_{r33} は、それぞれ約 -14 C/m^2 , 約 200 と見積もられた。このように、大圧電定数, 低誘電率を両立する特性によって、圧電 MEMS ジャイロの性能指数, $(e_{31f})^2 / \epsilon_0 \epsilon_{r33}$ は、約 110 GPa という極めて大きな値を示した。これは、従来の一般的な PZT 多結晶薄膜の 5 倍以上となる。この高性能圧電トランスデューサ薄膜を用いることで、既存のデバイスよりも高性能, もしくは同等の性能でより小型の MEMS ジャイロを実現できることが期待される。

参考文献

- [1] Arnaud Parent et al., *The proceeding of 15th IEEE international symposium on the Applications of ferroelectrics, 2006. ISAF '06.*, 2006. 216 – 219
- [2] K. Wasa et. al, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* vol. 59, pp. 6-13, 2012
- [3] S. Yoshida, H. Hanzawa, K. Wasa, M. Esashi, and S. Tanaka, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, vol. 61, pp. 1552, 2014
- [4] X.-h. Du et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 36 pp. 5580, 1997
- [5] I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa, *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 107, pp. 68–74, 2003.
- [6] S. H. Baek et. al., *Science*, vol. 334, pp. 958–61, 2011.
- [7] F. Calame, P. Muralt, *Appl. Phys. Lett.* vol. 90, pp. 062907, 2007
- [8] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt, *J. Electroceram.* vol. 12, pp. 7, 2004

謝辞

本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金(基盤研究(B)25286033)および公益財団法人村田学術振興財団の支援により実施された。