圧電性材料の厚膜形成技術と MEMS への応用

— PZT 系材料の積層構造体作製とデバイス形成に関する研究 —

正 員 一木 正聡* 非会員 曹 俊杰*
 非会員 張 麓璐* 正 員 王 占杰**
 正 員 前田龍太郎*

Micro-Fabrication Technology for Piezoelectric Film Formation and its Application to MEMS

Masaaki Ichiki*, Member, Jiunn-Jye Tsaur*, Non-member, Lulu Zhang*, Non-member, Zhang-Jie Wang**, Member, Ryutaro Maeda*, Member

Technological problems for realization of Micro Electro-mechanical System (MEMS) are discussed and an introduction of smart materials (PZT) is encouraged. The film formation and micromachining technology are discussed in integration of PZT thin films into MEMS. Further developments are proposed on PZT micro sensors and actuators with special emphasis laid on exploration of new application fields of MEMS, such as scanning mirror. Internal stress is estimated and analyzed for the improvement of device performance.

キーワード：微細加工技術, MEMS, PZT, アクチュエータ, 光スキャナ, 内部応力

Keywords : micro fabrication technology, micro electro mechanical system(MEMS), lead zirconate titanate(PZT), actuator, optical scanner, internal stress

1. はじめに

微小電気機械システム (MEMS-Micro Electro Mechanical Systems)の開発は半導体加工技術を利用して、センサやアクチュエータを製作することに由来している。しかしながらシリコン加工によるこの技術単独では、ピエゾ抵抗や静電容量を検出するセンサ、又は静電力を利用するアクチュエータのみしか製作することができない。しかしながら、静電効果やピエゾ電気効果等の特性は、正効果と逆効果を同時に用いることが可能であり、センシングおよびアクチュエーションを同一の構造で行うことができ、MEMSの構造の簡略化に大きく貢献する⁽¹⁾(表1)。ここで、静電アクチュエータに関しては、薄膜構造体のために外部へ出力の取り出しが困難である、電極間距離を小さくとらなければ大きな力が得られない、制御が容易でない等の欠

表1 センシングおよびアクチュエーション原理の比較

Table 1. Comparison of sensing and actuation principles.

Sensing	Piezoelectric	Capacitance	Piezoresistive
Power Dissipation	Low	Low	High
Electrical Noise	Low	Low	High
Actuator	Inverse Piezoelectric	Electrostatic	Electro magnetic
Power Dissipation	Low	High	Very High
Force output	High	Low	High
Displacement	Small	Small	Moderate
Process difficulty	Difficult Peel-off Release Etching rate	Easy	Difficult 3D coil

点があるのが現状である。

これに対してピエゾ電気効果や、形状記憶効果を利用したアクチュエータが提案されており、新しい機能性材料をシリコン半導体加工に組み入れることが検討され始めている。これが実現すると、圧電効果やその逆効果、焦電効果

* 産業技術総合研究所 機械システム研究部門
 〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1
 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(AIST)
 1-1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564
 ** 東北大学大学院 工学研究科材料加工プロセス学専攻
 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 02
 Tohoku University
 Aoba-yama 02, Sendai, Miyagi 980-8579

を利用して一つの材料での多数の機能を発揮することが可能となる。このためにこれら機能性材料はスマート材料と呼ばれる。本報告では圧電材料を利用した微小電気機械素子の製作を目的として、その圧電薄膜、特にチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{.52}, \text{Ti}_{.48})\text{O}_3$, PZT と略記) の厚膜を形成し、この成膜材料の MEMS への応用について最近の研究結果とともに報告する。

2. PZT 膜の MEMS への取り込みと厚膜化、微細加工

圧電性のアクチュエータは、電気入力に対する出力の線形性が高い、消費電力が小さい、熱的な影響が小さい、等の数多くの利点を持つ。しかしながら、MEMS においては静電型や熱型にくらべ、圧電アクチュエータの報告は少ない。その理由としては、静電型や熱型が材料も含め、その製法が確立していることに比べて、圧電膜の成膜及び加工法などの製造技術に課題があるためである。

近年においては PZT を中心とする強誘電体薄膜の形成技術は著しく進んでいる。しかし、主に不揮発性メモリとしての利用を前提としているために、厚みは高々 $1\mu\text{m}$ 以下しか必要としない。一方センサ・アクチュエータなど MEMS 素子への応用としては、厚さは $1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ 程度が必要とされており (図 1)、これらの寸法領域は従来の成膜技術では圧電性能の優れた膜形成がきわめて困難である。一方バルクセラミックスは性能が安定しており、これを研磨加工して製造する手法も考えられるが、機械加工による研磨では厚さ数 $10\mu\text{m}$ に限界があると思われ、また基板に接合する手法も接着剤を用いる手法以外は実用化されていない。また接着剤もその厚さの均一性を保つ手法、接着層でのダンピング等の問題を有している。

MEMS 応用を中心とした PZT の厚膜作製手法については、すでにいくつかの解説⁽²⁾がなされている。従来のゾルゲ

ル法については、 $0.1\mu\text{m}$ 以上のコーティングを行うとクラックが生じて厚膜作製は困難であった。Sayer らは、原料溶液中の濃度を制御することにより、この厚みを $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 程度まで上昇させた⁽³⁾。また、Tu らは、独自のゾルゲル法により、 $10\mu\text{m}$ 程度の PZT 膜を作成した⁽⁴⁾。これにより、残留分極値が $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の膜が作られている。また、スクリーン印刷法については、厚膜形成方法としては適しているが、焼成温度が高く微細加工技術とは整合性が悪いことと、焼成密度の向上が課題であった。Beddy らは MEMS プロセスと整合性のよいシリコン基板上に $50\mu\text{m}$ 程度の PZT をスクリーン印刷法により作製し、パターニングやエッチング性を検討した⁽⁵⁾。久保田らは、シリコン基板上に PZT-PZN の 15mm の厚膜を形成し、残留分極 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を得ている⁽⁶⁾。また、90%以上の焼成密度の実現を果たした。この他に、界面重合法⁽⁷⁾による厚膜形成法が開発されており、一度のコーティングで $10\mu\text{m}$ 程度の膜形成が可能となっている。東京大学先端科学研究センターでもゾルゲル法を検討し、PNNZT 材料の検討、AFM⁽⁸⁾カンチレバーの試作を行っている。これは PZT 薄膜を励振用のアクチュエータとして用いるのみでなく、力センサーとしても用いるスマートシステムである。上記以外についてはスパッタリング⁽⁹⁾による手法が検討されているが、膜の生成速度が小さいことに問題がある。エキシマレーザアブレーションについてもまとまった報告は少ない。MOCVD も PZT 成膜に利用されているが、装置がきわめて高価である。スパッタ法や、電子ビーム蒸着法、イオンビーム蒸着法は IC プロセスとの整合性は良いものの、アクチュエータとして利用するための厚膜形成には向いていない。一方、工業的な観点からはゾルゲル法は一回のスピンドコーティングできわめて薄い膜しか形成できず、効率も低い、工業的には自動化することが期待できる。またこの手法は簡便な低コスト技術であり、大口径のウェハへの展開が他の手法と比べて、比較的容易である。また、最近は安定した性能の溶液材料が市販されており、化学溶液を用いた方法は広く普及するものと思われる。水熱合成法⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾も厚い膜を成膜するのに適し

図 1 MEMS 応用に必要な PZT 膜厚さ

Fig. 1. PZT Film thickness in various applications for MEMS.

表 2 各種 PZT 成膜法の得失

Table 2. Comparison of various PZT deposition methods.

	Deposition Rate (Thickness)	Composition Control	Pb Content control	Compatibility With IC process
Laser Ablation Method	Good	Good	Expected to be Good	Good
Sputtering	Low	Bad	Bad	Good
Electron Beam Evaporation	Good?	Bad	?	Good
Ion Beam Deposition	Low	Intermediate	Good	Good
Sol Gel Method	Very low	Intermediate	Intermediate	Intermediate
Hydrothermal Reaction	Good	Intermediate	?	Bad

ており超音波モータへ応用されているが⁽¹²⁾、強アルカリを使用するためにマイクロマシニングとの相性が悪い。また報告されている表面粗さも大きい。また、水熱合成法、界面重合法、微粒子堆積法では、現状では成膜環境が制限されていたり、膜密度の向上に課題があるために今回は比較の対象からは除外した。現在までに検討が行われてきた PZT 材料の各種成膜法の得失について表 2 にまとめた。

さらに、成膜技術以外にも微細加工（マイクロマシニング）及び形状付与（パターンニング）技術が大きな課題となっている。上述のメモリを対象とした加工技術では $1\mu\text{m}$ 以下の膜に対して主にレジストをマスクとしてエッチングを行う。ところが $1\mu\text{m}$ 以上の膜厚のエッチングにおいては通常のレジストを用いると膜厚が不足する。またエッチング総時間が多くなるためにマイクロマスキングによる表面の荒れ、局所的な短絡、エッチングの不均一性等、デバイスの損傷、膜中の内部応力が問題となる。

3. PZT 膜の形成技術と応用技術

上記のような状況のもとで、著者らの研究グループでは、幾つかの厚膜プロセスの基づいたデバイス作製を例えば微粒子堆積法などにより試みてきた⁽¹³⁾。そして、高品質な厚膜形成を目指すためには、結晶の方位の制御が比較的容易な薄膜法をベースとした厚膜作成方法を発展させ⁽¹⁴⁾、この方法によるデバイス形成⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾及びデバイス形成上の内部応力の問題を明らかにしてきた⁽¹⁷⁾。本報では、これらに引き続き新たな研究結果を報告する。具体的には 1) ゼルゲル法による厚膜形成（単独法）、2) 2 層構造体の形成によるデバイス形成、3) スプレー噴霧法による非平面加工法である。

〈3・1〉 ゼルゲル法による厚膜形成 従来は、ゼルゲル法による膜厚はせいぜい $1\mu\text{m}$ 程度であった。ここでは、ゼルゲル単独法による厚膜化を検討した。基板は、Pt/Ti/SiO₂/Si を用い、この上に調合したゼルゲル溶液を塗布し、 600°C で熱処理した。この行程を繰り返し、約 $3\mu\text{m}$ の膜を作成した。図 2 には作成した PZT 膜の断面 SEM 写真を示す。ここでは、沸酸と硝酸の腐食液によって、層状

図 2 ゼルゲル法により生成した PZT の断面 SEM 像
Fig. 2. SEM images of a cross section of the PZT films fabricated sol-gel method.

組織の観察を容易にした。各層は均一で約 150nm の膜厚であった。PZT の性能としては、誘電率は 1,200、残留分極は $12.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。

〈3・2〉 バイモルフ型構造体 デバイス形成上の内部応力の問題は上記⁽¹⁶⁾のように、圧電体層と酸化物層の膜厚の制御により克服することが可能であることを示した。しかし、この方法では、所定の構造を形成する前段階に行う検討の要素が多い。これを低減するための方法として、圧電体層の中間位置に電極を挟みこんだ 2 層構造（バイモルフ構造）を形成した。これにより内部の発生する応力や機械的剛性が互いに打ち消しあうことが可能となる。図 3 にはこの方法により作製したバイモルフ型 PZT 膜の断面 SEM 像を示す。中心部の○印は電極を示している。2 層の PZT は各 700nm であり、全体で約 $1.5\mu\text{m}$ の膜構造体となっている。図 4 には、この膜構造体を用いた 2 次元走査ミラーの作製方法について示している。電極材料の成膜はスパッタリング、PZT はゾルゲル法により作成した。エッチングに関しては、電極は ECR、PZT は沸酸・硝酸のウェットエッチング、シリコンは ICP を用いた。図 5 には走査角度の周波数依存性を示した。駆動電圧は振幅 7.5V の正弦波を用いた。

〈3・3〉 スプレー法 従来の成膜技術は平面上を対象としてきたが、今後の必要とされる膜形成は非平面であることもありうる。このための手法として、レジストを光ファイバ先端面等の非平面上に塗布するためのスプレー噴霧法の技術開発がなされている⁽¹⁷⁾。そこで、このスプレー法を用いてセンサ・アクチュエータ材料の塗布にも適用する試みを行った。図 6 には非平面基板上へ塗布した PZT 膜の断面写真を示す。ほぼ均一な膜厚に塗布が行われていることが確認できる。これはスプレー法による噴霧ミストの軌跡がノズルの性状により円錐状となるために起因しており、段差形状の基板に対しても非常に高い段差被覆性のコーティングが可能である。膜厚に関しては現在約 1mm 程度までした達成されていないが、原料溶液はゾルゲル液を用いているために厚膜形成は十分可能と考えられる。

図 3 バイモルフ PZT 膜の SEM 像
Fig. 3. SEM picture of the cross-section of a bimorph-PZT structure.

(a) Deposit three Pt/Ti layers and two PZT layers

(b) Etch the upper Pt/Ti

(c) Remove the upper PZT

(d) Etch the center Pt/Ti and the bottom PZT

(e) Etch the bottom Pt/Ti and SiO₂

(f) ICP Si backside etching

図 4 2次元微小スキャナの加工プロセス

Fig. 4. The fabrication process of 2D micro scanners.

図 5 2次元微小スキャナの周波数応答

Fig. 5. Frequency response of the 2D micro scanner.

以上の方法により得られた薄膜についての微細加工は反応性イオンエッチングにより行うことができる。反応ガスとしてはフッ化硫黄、アルゴン及び酸素を使用する。レジ

図 6 PZT 膜の断面 SEM 像

Fig. 6. Cross-sectional SEM figure of PZT film.

ストとの選択比が必ずしも高くないために金属マスクを利用することも考えられるが、金属マスクを利用すると加工中に金属粉を発生し、これが加工面の荒れ、及び短絡を誘起する懸念がある。

4. 応用デバイス及び今後の展望

成膜プロセス技術には一長一短があり、すべての用途に同一の手法を用いることはできない。AFM カンチレバーデバイスやマイクロミラーのような用途にはゾルゲル法やレーザー法が有効であり、応用開発が行われている。特にこのデバイスを利用した AFM は従来の光てこ方式のように光学系を必要としないことから、マルチチップのカンチレバーアレイが実現できる。これを利用した次世代高密度情報記録システムの研究開発が進められている。おのおののカンチレバーの独立運動制御、カンチレバー変形自由度拡大のための PZT 多層化技術等の多くの要素技術を開発中である。また本カンチレバーの水中での使用、すなわち生物体の AFM 観察やハンドリングも重要なテーマである。

また、近年は流体制御用の微小化学システムや微小液滴を利用したインクジェット機構の研究開発が盛んになっている。これらの用途に対応したマイクロポンプをバルクの PZT を利用して製作している⁽¹⁹⁾。しかし、ごく最近になっても駆動力や素子性能の面からこのようなデバイスの圧電素子にはバルク体が用いられている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。今後の微小化、高機能化（圧力、流量センサの作り込み）のためには是非とも厚膜トランスデューサの製作が必須である。マイクロポンプ等の流体要素は、医療用の薬剤注入システム、DNA 検査用の PCR チップ等の研究開発にはなくてはならないものであり、この分野への展開も今後の課題と考えられる。

謝 辞

本論文の原稿作成にあたっては産総研機械システム研究部門集積機械研究グループの今井智子さんに大変お世話になりました。この場を借りて謝意を申し上げます。

(平成 15 年 1 月 20 日受付, 平成 15 年 8 月 1 日再受付)

文 献

- (1) F.Harashima, M.Esashi, and H.Fujita (ed.): "Micro intelligent motion system", Nikkann Kogyo Shimbun (1991) (in Japanese)
例えば, 原島文雄・江刺正喜・藤田博之編: マイクロ知能化システム, 日刊工業新聞社 (1991)
- (2) M.Esahi (ed.): "Micromachine", Sangyo-Gijyutsu service center (2002) (in Japanese)
例えば, 江刺正喜 (監修): マイクロマシン, 産業技術サービスセンター (2002)
- (3) G.Yi, Z.Wu, and M.Sayer: "Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by sol gel processing: Electrical, optical, and electro-optic properties", *J.Appl.Phys.*, Vol.64, pp.2717-2724 (1988)
- (4) Y.L.Tu and S.L.Milne: "Processing and characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ films, up to 10 mm thick, produced from a diol sol-gel route", *J.Mater.Res.*, Vol.11, pp.2556-2564 (1996)
- (5) S.P.Beeby, A.Blackburn, and N.M.White: "Processing of PZT piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems", *J.Micromech.Microeng.*, Vol.9, pp.218-229 (1999)
- (6) T.Kubota, K.Yamada, K.Tanaka, and Y.Sakabe: "Preparation of piezoelectric thick film of PZT-PZN on Si-substrate", *Proc. of national conference of IEE-Japan*, Vol.S22, pp.7-10 (2003) (in Japanese)
久保田哲平・山田和弘・田中克彦・坂部行雄: 「Si 基板上 PZT-PZN 圧電体厚膜の作製」, 電気学会全大, Vol.S22, pp.7-10, 2003
- (7) T.Tsurumi, S.Ozawa, G.Abe, N.Ohashi, S.Wada, and M.Yamane: "Preparation of Pb(Zr0.53Ti0.47)O₃ Thick Films by an Interfacial Polymerization Method on Silicon Substrates and Their Electric and Piezoelectric Propertie", *Jap.J.Appl.Phys.*, Vol.39, pp.5604-5608 (2000)
- (8) C.Lee, T.Itoh, R.Maeda, and T.Suga: "Micromachined Piezoelectric Force Sensors Based on Sol-gel Derived PZT and PNNZT Thin Films", *Microsystem Technologies* 96, pp.357-362, Potsdam, Germany, Sep. 17-19 (1996)
- (9) M.Sakata, S.Wakabayashi, H.Totani, M.Ikeda, H.Goto, M.Takeuchi, and T.Yada: "Pb-based ferroelectric Thin Film Actuator for Optical Applications", *Microsystem Technologies* 2, pp.26-31 (1995)
- (10) K.Shimomura, T.Tsurumi, Y.Ohba, and M.Daimon: "Fabrication of lead zirconate titanate thin film by hydrothermal method", *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.30, pp.2174-2177 (1991)
- (11) Z.Wei, H.Xu, K.Yamashita, and M.Okuyama: "Low-temperature Crystallization of Metal Organic Decomposition BaTiO₃ Thin Film by Hydrothermanealing", *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.39, pp.4217-4219 (2000)
- (12) T.Morita, M.Kurosawa, and T.Higuchi: "An ultrasonic motor using bending cylindrical transducer based on PZT thin film", *Proc. IEEE MEMS*, pp.49-54 (1995)
- (13) A.Schroth, R.Maeda, J.Akedo, and M.Ichiki: "Application of gas jet deposition method to piezoelectric thick film miniature actuator", *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.37, pp.5342-5344 (1998)
- (14) Z.J.Wang, I.Karibe, R.Maeda, and H.Kokawa: "Preparation of lead zirconate titanate thin films derived by hybrid processing: sol-gel method and laser ablation", *Journal of American Ceramic Society*, 85(12), pp.3108-3110 (2002)
- (15) J.J.Tsaur, Z.J.Wang, L.Zhang, M.Ichiki, J.W.Wan, and R.Maeda: "Preparation and Application of Lead Zirconate Titanate PZT Thin Films Deposited by Hybrid Process: Sol-Gel Method and Laser Ablation", *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.41, pp.6664-6668 (2002)
- (16) J.Chu, R.Maeda, T.Itoh, and T.Suga: "Tip-Scanning Dynamic Force Microscope Using Piezoelectric Cantilever for Full Wafer Inspection", *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.38, pp.7155-7158 (1999)
- (17) L.Zhang, J.J.Tsaur, and R.Maeda: "Residual Stress Study of SiO₂/Pt/Pb(Zr, Ti)O₃/Pt Multilayer Structure for MEMS Applications", *Jpn.J.Appl.Phys.*, 2003, in print.
- (18) M.Sasaki and K.Hane: "Spray coating of photoresist for three for three dimensional micromachining", *J.IEEE Japan*, Vol.122E, pp.235-243 (2002)

- (19) S.Matsumoto, A.Klein, and R.Maeda: "Development of bi-directional valve-less micropump for liquid", *Proc. of IEEE Micro Electro Mechanical System*, pp.141-146 (1998)
- (20) J.Bruehl and A.M.Grishin: "Chevron-type piezoelectric inkjet actuator", *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferro.*, pp.491-494 (2002)
- (21) S.Yakushiji, I.Kanno, and Kotera: "Bi-directional valve-less micropump using piezoelectric microarray actuators", *Proc. μTAS*, Vol.1, pp.141-144 (2002)

一 木 正 聡

(正員) 1966年9月4日生。1990年早稲田大学理工学部応用物理学科卒, 同大学院理工学研究科, 理工学部助手, 科学技術特別研究員を経て機械技術研究所研究員。主として圧電材料を用いた成膜技術と MEMS 応用の研究に従事。現在, 産総研機械システム研究部門集積機械研究グループ主任研究員。

曹 俊 杰

(非会員) 1973年1月13日生。1997年6月台湾国立交通大学機械工程研究所修士課程修了。主としてマイクロファブリケーション, 圧電材料の製膜技術と関連するマイクロデバイス製造などの研究に従事。現在, 産総研機械システム研究部門集積機械研究グループ。

張 麓 璐

(非会員) 1968年11月27日生。1998年3月大阪大学大学院基礎工学研究科機械工学専攻修士課程修了。主として圧電材料を用いた成膜技術と MEMS 応用などの研究に従事。現在, 産総研機械システム研究部門集積機械研究グループ重点研究支援協力員。

王 占 杰

(正員) 1962年9月5日生。1997年3月東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻修士課程修了。主として材料の微細組織の電子顕微鏡観察と解析, 多結晶シリコンの粒界性格と電気的特性, 圧電薄膜の作製と評価および応用などの研究に従事。現在, 東北大学大学院工学研究科助教授。

前 田 龍 太 郎

(正員) 1952年4月20日生。東京大学大学院修士課程修了。マイクロファブリケーション, ハイアスペクト比加工, 圧電材料の成膜技術などの研究に従事。現在, 産総研機械システム研究部門集積機械研究グループ長。工学博士。