キーワード

強誘電体薄膜, センサ, アクチュエータ

正員 奥山 雅 則

大阪大学 基礎工学部電気工学科

1. まえがき

高機能、高性能のセンサ・アクチュエータを作製するには、検知すべき物理量や化学量を電気信号や光信号等に変換する物理・化学現象を顕著に示す材料を選び、これを最適な形状に加工することが重要なポイントとなる。材料については、問題とする検知対象に対して大きい信号が得られるような優れた検知感度を有するだけでなく、環境に対する安定性、加工の容易性、他の素子材料との適合性、低価格等様々な要求を満たすように選択しなければならない。このようなセンサ材料としては金属、半導体結晶、超伝導体合金、磁性体、誘電体セラミクス、さらに有機物等の多くの機能性材料が重要である。このような多くの機能性材料のなかでも、強誘電体は物質自身内に自発分極を有し、これが外部からの刺激に敏感に反応することから、優れたセンサ材料としての種々の興味ある性質を有する。例えば刺激が電場、温度、圧力、光の時、それぞれ分極履歴現象、焦電効果、圧電効果、電気光学効果を示す。このような性質が顕著な強誘電体は、外部の刺激を電流や電圧等の電気量に変換するセンサ・アクチュエータ材料として注目されている。

ここで、センサ・アクチュエータ材料として強誘電体を利用されるには次のような基本的条件を備えなくてはならない。まず、常温で強誘電性を示すこと、つまりキュリー温度が室温よりかなり高い必要がある。また、大気中、時によっては液体中で化学的に安定でなくてはならず、特に潮解性は避けねばならない。これらの観点から、センサ・アクチュエータに関与する重要な現象に対する代表的な強誘電体材料を挙げると次のようになる。自発分極については PbTiO_3 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 等が大きく、圧電効果でPZT、PLZT、 PbTiO_3 等が優れ、焦電効果では PbTiO_3 、 LiTaO_3 、PLZT等、また電気光学効果ではPLZT、PLT、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 等が優れている。ここでPZTは強誘電体 PbTiO_3 と反強誘電体 PbZrO_3 の固溶体、PLZTはPZTのPbの一部をLaで置換した固溶体、PLTは PbTiO_3 のPbの一部をLaで置換したものあり、成分を変えることにより物性を制御でき

る興味ある物質である。これらの議論からPb含有の強誘電体は種々の優れた性質を示しているといえる。また、P(VDF-TrFE)膜も低温で成長できる高分子の強誘電体として有効である。これらを用いて焦電形赤外線センサ、超音波探触子、魚群探知器、光シャッタアレイ等の応用が既になされている。これらの物質は広い分野における応用への大きい潜在的ポテンシャルティーを持ちながら、単結晶やセラミック等のバルクの形では実用性、コスト、性能の点で不十分である。しかし、これらの問題点は強誘電体を薄膜化することにより克服することができる。薄膜化により、低動作電圧化、大面積化、Si信号処理集積回路との直接結合、マイクロマシニングにより加工された任意の形状構造上への形成、小型化、高機能化等が実現でき、上記の優れた現象を活かした種々の高機能センサ・アクチュエータの開発が可能となる。

こういった観点から、我々はPLZT、PLT、 PbTiO_3 、P(VDF-TrFE)の薄膜作製を行ない、種々のセンサ・アクチュエータに応用してきた。また、最近では、強誘電体薄膜のメモリ素子への研究開発が非常に盛んになり、強誘電体薄膜分野の発展が著しく、センサ・アクチュエータでの進展も急速である。こういった背景を踏まえ、本稿では、これらの強誘電体薄膜作製の概略そして強誘電体薄膜を用いたセンサ・アクチュエータへの応用例について紹介する。

2. 強誘電体薄膜の作製

PZT、PLZT、 PbTiO_3 等の酸化物強誘電体を構成する元素のPb、La、Ti、Zr等やこれらの酸化物は蒸気圧が非常に低く、またお互いに大きく異なるため、薄膜化は簡単でなくこれまで多くの方法が試みられてきた。その中で比較的良好な薄膜が得られた方法を紹介する。作製法は、熱やイオン衝撃等を用いて蒸発を促進する物理的方法と、化合物で蒸気圧を上げたり化学反応を促進する化学的方法に大きく2つに分類できる。物理的方法は、ソースの熱蒸発法と高エネルギーイオンで弾き飛ばすスパッタリング法に再び分けられる。熱蒸発としてはまず抵抗加熱、電子ビーム照射加熱、レーザアブレーションがある。また、蒸発し塊状にした原子集団をイオン化し加速して堆積するクラスターイオンビーム法、基板にイオンや光を照射する光イオンアシ

Ferroelectric Thin Films and Sensors.

By Masanori Okuyama, Member (Osaka University)

図1 強誘電体薄膜の諸現象とその応用デバイス

スト法がある。スパッタリングは直流、高周波、ECR、マグネトロン、イオンビームの各方法に分けられる。化学的方法は、蒸気圧の高い化合物を反応させる気相成長(CVD)と液体中での反応させる液相成長に再び分けられる。気相成長では熱CVD、また気相中に高周波電力を加えるプラズマCVDや光励起で化学反応を活性化する光CVDがある。最近では、Pb, Ti, Zr等の有機金属化合物が多く作られるようになり、有機金属CVD(MOCVD)が盛んに行なわれている。液相成長には、まず有機金属化合物混合液を基板上にコートして熱処理しゾル-ゲル反応により製膜するゾル-ゲル法がある。水溶液を高圧下で比較的低い温度で反応させる水熱合成、さらに電着法等も行なわれている。また、液体ソースを酸素雰囲気中に霧状に吹き出し反応させる液体ソース堆積も注目されている。

3. センサ・アクチュエータへの応用

強誘電体薄膜ができると前述のような顕著な現象をうまく利用して多くの電子デバイスへの応用が期待される。図1はそれらの現象を応用して作製された強誘電体薄膜機能

性デバイスを示している。誘電分極の履歴現象を用いた不揮発性メモリ、大きい誘電率を活用した低電圧駆動薄膜エレクトロルミネッセンス素子や超高集積化DRAM、焦電性を利用した赤外線センサ、圧電性を利用した超音波センサ、電気光学効果を利用した光集積回路が代表的なものである。本節ではこれらの中でセンサやアクチュエータへの応用について述べる。

3.1 赤外線センサ

3.1.1 ポイントセンサ

熱伝導性、熱容量を小さくし感度を上げるため、薄いマイカ板や検知部のSiを取り除いた基板(図2)上にPbTiO₃薄膜を成長した赤外線センサが作られた。¹⁾また、PbTiO₃にCaを加えたPb_xCa_{1-x}TiO₃薄膜も作製され、優れた赤外光応答が確認された。²⁾さらに、MgO単結晶上にc軸配向のPt膜をつけさらにPbTiO₃やPLT薄膜をc軸配向して成長し、MgO単結晶基板をエッチングで除いた高感度の赤外線センサが作られた。³⁾図3にその構造を示す。焦電係数が $5.3 \times 10^{-8} \text{C/cm}^2\text{K}$ 、性能指数 FM_V が $0.83 \times 10^{-10} \text{C/cmJ}$ を得ている。

FETのゲート上にPbTiO₃薄膜を成長させた赤外線検出

図2 Si基板を除去したPbTiO₃薄膜赤外線センサ

図3 MgO基板を除去したPLT薄膜赤外線センサ

図4 PLT薄膜2次元アレイセンサ

FETが試作されており、信号処理等が容易になるSiモノリシックセンサとして注目される。この素子はIR-OPFETと呼ばれ、その構造を図1(D)に示す。¹⁾ 電圧感度は20Hzで390V/W、検出能は $3.5 \times 10^5 \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ と小さいが、これはSiへの熱伝導ロス、寄生容量、Si-SiO₂のダメージ等に起因している。

3.1.2 センサのアレイ化

赤外線イメージングを行なうのに便利なセンサとして、リニアアレイセンサと2次元アレイセンサを紹介する。

リニアアレイセンサ

16個のアレイ電極上にPbTiO₃薄膜をスパッタリングで成長することによりアレイセンサが作られた。⁴⁾ アレイはSi基板を異方性エッチングにより作製したブリッジ構造とカンチレバー構造である。カンチレバーのセンサは非常に分解能が良い。また、Siウエハ上の16個のMOSFETスイッチアレイのドレインとPbTiO₃上の電極を結んだハイブリッドアレイセンサが作られ、撮像が行なわれた。MgO単結晶上にPLT膜をc軸配向して成長させて64と128画素のリニアアレイが作製された。また、各画素間を取り除いて分解能を良くしたタイプの64画素アレイセンサも作られた。⁵⁾ これらの素子は非常に優れた赤外検知性能を示し、例えば100Hzで $R_v = 4000 \text{ V/W}$ 、 $D^* = 5 \times 10^8 \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$ であった。

2次元アレイセンサ

MgO結晶上のc軸配向PLT膜を作製し、MgO基板を除去した構造の32x32画素の2次元アレイセンサが作られた。図4に示すように32画素を持つリニアアレイセンサが32個並べられている。1列のリニアアレイの中で上部電極と下部電極が交互に配線され、1列の画素がすべて直列に結線されている。それぞれの列の1端の電極は接地され、もう1端から読み出す。1画素の横幅に相当する光学スリットを走査すると32個の出力から順に赤外像の信号出力が出てくる。これを用いて手などの赤外画像が得られている。

3.1.3 空間フィルタセンサ

特有の形状を有する電極を形成することにより、図5のような赤外線空間フィルタ素子が試作されたP(VDF-TrFE)焦電体膜の上部白金膜を共通電極とし、下部電極として

図5 速度検出空間フィルタ赤外線センサ

A, Bの2出力のある櫛形状電極を形成している。対象物が動いたとき、赤外像はこの空間フィルタセンサ上を走査される。A, Bからの出力は変化成分がのっており、赤外光応答をフーリエ変換して得られた周波数スペクトルはあるピークを持った形となる。そのピーク周波数が移動速度に比例することから、速度検出センサとして利用できる。

3.2 超音波センサ

シリコンモノリシック超音波センサの素子構造を図1(C)に示す。⁶⁾ 長さ数十～数百 μm 、幅数十 μm 、厚さ数千ÅのSiまたはSiO₂のカンチレバーをSiウエハ上に異方性エッチングにより形成する。このカンチレバー上にPt, PbTiO₃, Al膜を順次成膜する。この上から超音波を照射すると複合膜からなる微小カンチレバーは振動する。その振動はカンチレバーの構造から決まるいくつかの機械的な共振周波数で非常に大きい。この振動によりPbTiO₃膜内部にストレスが発生し、その圧電効果によりAl-Pt電極間に電圧が生じ超音波を検出できることになる。

超音波を照射した時の圧電出力がロックインアンプにより検出された。幅250 μm 、長さ650 μm のSiカンチレバーの素子の基本共振周波数は6.5kHzで、35kHz、95kHzの高次モードの感度も確認された。幅0.5mm、長さ1.5mmのSiカンチレバーの固定端付近に電極を設けた素子で-80dBのものが得られている。超音波センサの指向性は、アレイにより、向上しているのが確認された。

3.3 マイクロモータ

圧電体セラミックスを用いた超音波モータはすでに実用化されているが、これを強誘電体薄膜をSiマイクロマシンングを組み合わせて実現する試みがなされている。図6はその構造と動作原理を示したものである。⁷⁾ SiNメンブレインの上にPZT薄膜を成長し、その上にリング状に電極を形成し、その電極に電圧を印加してできる歪みを回転させ、travelling waveを発生させる。この上に凸レンズ等の微小物体をのせると、travelling waveにより回転することになる。強誘電体薄膜に蓄積されるエネルギーが静電モータのエアギャップに蓄積されるエネルギーに比べ、誘電率分だけ大きく、PZTセラミックスを使った場合その比は3桁以上になり、大きな出力が期待できる。ソルゲル法により

図6 強誘電体薄膜を用いたSi上マイクロモータ

PZT膜を成長し、内径1.2mm、外径2mmの上部電極を形成しstatorとした。90kHz、peak-to-peak 4 Vの電圧を印加し、この上に直径1.5mmの凸レンズを置くと100-300r/mで回転するのが確認された。5Vの動作では normalized torque は $1.6 \times 10^{-15} \text{ Nm/V}^2$ となり、100V 動作の静電モータの $1.4 \times 10^{-12} \text{ Nm/V}^2$ より3桁大きくなり、実用的に優れている。

3. 4 光駆動マイクロカンチレバー

自律走行型のマイクロマシンを実現するには、無線で制御・エネルギー供給されるアクチュエータが望ましい。そこで、照射光を太陽電池で電力に変換することにより無線で駆動されるカンチレバーおよびダイアフラム型のミニチュアサイズのアクチュエータが作製された。⁸⁾ 測定に用いた素子の構造を図7に示す。カンチレバーは、厚さ3μmのPVDFフィルム（両面Al蒸着）に厚さ45μmの弾性体を接着したモノモルフ構造で、3x3mm²の正方形である。また比較のために、直径3mmのダイアフラムも作製された。太陽電池は、抵抗100Ωcmのn型Si基板の表面に熱拡散により高濃度のBをドーピングして作製された。これらをPt膜コートガラス基板上に設置し、Pt電極とカンチレバー上部電極とを結線した。照射光源としては、強度43.2mW/cm²、出力1mWのHe-Neレーザを用い、これを機械式チョップでチョップし、素子に照射した。カンチレバーでは400Hz付近に、またダイアフラムで10kHz付近に共振によるピークが見られ、外部からの電圧印加時の共振ピークと一致している。

4. おわりに

センサ材料のひとつとして強誘電体、特にPb系ペロブスカイト酸化物を取り上げ、その薄膜を用いたセンサについて述べた。まず、その特徴、薄膜化そしてセンサとしての基礎特性について紹介し、さらに、これらの薄膜を用いた赤外線センサと超音波センサ、マイクロモータや光駆動カンチレバーについて言及した。これらの開発は良質の酸化物強誘電体薄膜が種々の基板上に成膜できるという技術的進歩によって可能となった。今後これらの薄膜が複雑な信号処理機能を持ったシリコンデバイスにモノリシックに成膜可能となれば、室温動作高分解能赤外線イメージセンサや超音波3次元物体認識イメージセンサ、光制御駆動機構

図7 光駆動マイクロカンチレバー

を始めとしてもっと高機能化されたセンサ・アクチュエータの実現が可能になる。そのためにはやはり基板にダメージを与えないような低温プロセスでの良質な強誘電体薄膜の作製という最初の問題にもどることになる。これらの問題を克服して優れたセンサ・アクチュエータを作製し、その広い応用を実現することが望まれる。

(平成7年12月11日受付)

文 献

- (1) M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano and Y. Hamakawa, *Ferroelectrics*, **33**(1981) 235.
- (2) E. Yamaka, H. Kimura, H. Kanaya and H. Ohkuma, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**(1988) 2921.
- (3) R. Takayama, Y. Tomita and A. Abe, *Ferroelectrics* **95** (1989) 195.
- (4) M. Okuyama, K. Ohtani, T. Ueda and Y. Hamakawa, *Int. J. IR and mm Waves* **6**(1982) 71.
- (5) R. Takayama, Y. Tomita, J. Asayama, K. Nomura and H. Ogawa, *Sensors and Actuators*, **A21-A23**(1990) 508.
- (6) M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Sensors and Materials* **1** (1988) 134.
- (7) A. M. Flynn L. S. TAVROW, S. F. Bart, R. A. Brooks, D. J. Ehrlich, K. R. Udayakumar and L. E. Cross, *J. Micromechanical Systems* **1**(1992)44.
- (8) K. Yamashita, A. Murata, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Tech. Digest of the 13th Sensor Symposium*, 1995, p. 13.

奥山 雅則 (正員) 1973年大阪大学基礎工学研究科博士課程修了、工学博士。同年、日本学術振興会奨励研究員。1974年、大阪大学基礎工学部電気工学科助手。1986年より同助教授を経て、現在同基礎工学部教授。強誘電体薄膜とその電子デバイスへの応用、SiO₂膜の光CVDによる低温成長と物性評価、Si表面評価に関する研究に従事。応用物理学会、物理学会、IEEE等の会員。