マイクロ・アクチュエータのためのゾルーゲル法による PZT 積層膜の作製と評価

非会員 王 占杰, 正員 前田龍太郎, 非会員 菊地 薫

(通商産業省工業技術院機械技術研究所)

Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived PZT Thin Films for Micro Actuators

Zhan-jie Wang, Nonmember, Ryutaro Maeda, Member, Kikuchi kaoru, Nonmember

(Mechanical Engineering Laboratory, AIST, MITI.)

The $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) of thickness of $3\mu\text{m}$ was fabricated using Sol-Gel spinning-coating onto $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ substrates. The preferred orientation of the PZT films was observed using X-ray diffraction analysis(XRD) and the microstructure was investigated using scanning electron microscopy(SEM). The preferred orientations in the direction of the (100) plane were obtained using the treatment for pyrolysis at 573K and for crystallization at 823K. The present PZT films showed dielectric constants about 1200. Ferroelectricity of these films was established with the values of the remnant polarization of $12.5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and the coercive field of $29.0\text{kV}/\text{cm}$.

キーワード：ジルコン酸チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$), 薄膜, ゾルーゲル法, 配向性, 圧電特性

1. まえがき

圧電材料は、それ自体がセンサにもアクチュエータにもなるため、構造の簡略化が期待でき、MEMS (Micro Electro-Mechanical System)としての有望な要素材料として注目されている。その中で、ジルコン酸チタン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, PZTと略記) セラミックスは、高い圧電特性を示す材料として、現在、MEMSに適用するために薄膜の作製・評価から微細加工法まで盛んに研究されている⁽¹⁻⁵⁾。

PZT 薄膜を作製するには、様々な方法が用いられ、物理的には、スパッタリング⁽⁶⁾、レーザアブレーション⁽⁷⁾など、化学的にはMOCVD法⁽⁸⁾、ゾルーゲル法⁽⁹⁾などがある。その中で、ゾルーゲル法は大面積の膜が得られる、低温合成が可能である、組成のコントロールが簡易で、作製工程が簡便である等の利点を有し、期待される手法である⁽¹⁾。ゾルーゲル法によるPZT薄膜 ($1\mu\text{m}$ 以下)の成膜技術はフラッシュメモリを中心として、完成されたものとなってきたが⁽¹⁰⁾、この材料はマイクロ・アクチュエータへの応用としては、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 以上の厚みが要求される。例えば、2次元マイクロ・スキャナーの場合には、2軸の周りの回転運動を起こすために、四つのPZTのアクチュエータビームをそれぞれ独立に駆動する必要がある。この構造で最大の変位を得るために、 $1.5\mu\text{m}$ 以上の厚さのPZT膜が望ましい⁽¹¹⁾。また、原子間力顕微鏡 (AFM) のカンチレバーの場合には、同様な厚さのPZT膜が要求される^(12, 13)。

そのために、本研究では、ゾルーゲル法を利用して、 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の基板に $3\mu\text{m}$ 以上のPZT薄膜の作製を行った。作製したPZT膜の結晶構造と配向性はX線回折法により調べた。SEMを利用して、膜の表面および断面形態、微細組織を観察し、膜厚および結晶粒径を求めた。また、比誘電率およびヒステリシス・ループの測定により、薄膜の電気的特性を評価した。これらの結果に基づいて、PZT膜の圧電特性と結晶構造、化学組成および微細組織との関連を議論した。

2. 実験方法

(100)方位のn型のシリコン基板に熱酸化法で $1.8\mu\text{m}$ の厚さの SiO_2 を作製した後、下部電極として、スパッタリング法で50nm厚さのTiと100nmの厚さのPtを蒸着した。

PZT 先駆体溶液の出発原料として、酢酸鉛 ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$: 5.855 g), チタンイソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$: 2.004 g) およびジルコンイソプロポキシド ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$: 3.719 g) を使用し、溶媒として、プロパノール ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) を用いた。チタンとジルコニウムの成分を $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ の組成に従い添加したが、PbおよびPbOの蒸気圧が高いので、その後の焼成中にPbが揮発することを考慮して、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 組成より20%余りのPbを添加した。各組成の溶液を混合、攪拌し、37.5 mlの0.4モル濃度の先駆体溶液を合成した。

スピンコーティング法を用いて $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ の基板上に

先駆体溶液を塗布した。示差熱分析 (DTA) と熱重量測定 (TG) によると、一般的に PZT のゲルは加熱過程に水の蒸発、溶媒等の有機物の分解および結晶化の三つの過程がある⁽³⁾。これに対応して、図 1 に示すように、熱応力を避けるために、同一の炉で連続に三段階で加熱した。この一連の工程を 23 回繰り返して $3\ \mu\text{m}$ 以上の厚さの薄膜を作製

図 1 PZT 膜の熱処理プロセス

Figure 1. Flow diagram for the heat treatment of the PZT films

した。

薄膜の結晶構造および配向性は X 線回折法 (Rigaku RINT2000) により調べた。また、走査電子顕微鏡 (JSM-6400F) により膜の表面および断面形態、組織を観察し、膜厚および結晶粒径を求めた。組織を観察するために試料を腐食液 ($\text{HF}:\text{HNO}_3=1:1$) でエッチングした。EDS (EDAX, DX-4) を用いて膜の化学組成を調べた。電気的特性については、ラジアント社 RT6000 シリーズテストシステムを利用して、ヒステリシス・ループを測定した。また、YHP モデル 4194A インピーダンス・アナライザにより 1kHz で比誘電率 (ϵ_r) および誘電損失 ($\tan \delta$) を調べた。

3. 実験結果と討論

<3.1> 結晶構造 作製した PZT 膜についての X 線回折結果を図 2 に示す。膜は結晶構造が完全にペロブスカイト相からなっていて、膜の法線方向に沿って、(100) の配向性を持つ。一般的に膜の配向性は基板の結晶格子とのマッチングに起因すると考えられる⁽¹⁴⁾。しかし、同じ Pt(111)/Ti 基板で、U.Selvaraj⁽¹⁾ の結果では、薄膜の配向性はないが、C. J. Kim ら⁽⁴⁾ の結果では熱分解の温度により異なる配向が得られる。すなわち、 623 K 以上の場合では (100) 方位の配向で、 603 K の場合では (111) 方位、 583 K 以下の場合では配向性はない。また、Yimin Liu ら⁽¹⁵⁾ の結果によれば、 573 K , 2 min と 673 K , 30 min および $873 \sim 973\text{ K}$ 三段階で熱処理を行うと、膜は (111) 方位の配向になるが、 673 K , 30 min の熱処理を除いて、二段階で熱処理を行うと、膜

図 2 PZT 膜と PZT 粉末の X 回折結果

Figure 2. XRD patterns of the PZT film and PZT powder.

図 3 PZT 膜の表面 (a) と断面形態 (b)

Figure 3. Scanning electron micrographs of the surface (a) and the cross-sectional morphology of the PZT films.

図4 PZT膜の表面組織 (a) と研磨後の組織 (b)
Figure 4. Scanning electron micrographs of the surface microstructure of the PZT films.

は(100)方位の配向になる。本研究の結果は573 K, 30minの熱分解処理により(100)配向が得られており、Yimin Liuらの結果に近い。一般的に結晶の配向性は結晶の核生成と成長に支配されるので、PZT薄膜の配向性は基板の材料だけではなく、膜の化学組成、加熱のプロセスに関連していると考えられる。

<3.2> 微細組織 図3(a)に膜の表面形態を示す。表面はクラックがなく、緻密で、非常に平滑な表面を示す。図3(b)は膜の破断面形態で、均一の厚さがあり、表面が平らで、柱状の組織を示す。もし、PZT膜の層間の密着が弱ければ、段階状の断面になるはずである。柱状の断面組織は、PZT各層のそれぞれの間およびPZTと下部電極Pt/Tiの間に接着が非常に強いことを示唆する。腐食液(HF:HNO₃=1:1)で化学腐食した表面組織を図4(a)に示す。結晶粒はコロニーを形成しており、コロニーの寸法は1 μm程度である。エメリーパーで表面を軽く研磨し、化学腐食した表面組織を図4(b)に示す。部分的に第一層目が存在して、結晶粒が

図5 PZT膜の断面組織
Figure 5. Scanning electron micrographs of the cross-sectional microstructure of the PZT films.

立体的に観察された。結晶粒のサイズは30nm程度である。

腐食液(HF:HNO₃=1:1)で化学腐食した膜の断面組織を図5に示す。層状組織が明瞭に観察され、毎層の厚さは均一で、0.14 μm程度である。毎層の低部は平らであるが、上部は凸凹である。これは、加熱過程に有機物の分解と共に、膜が収縮したことを示唆する。宮沢ら^(16,17)のTEM観察の結果によれば、PZT積層膜の層間には30nm程度の気孔が点在する。今回の結果では、腐食時に、気孔の部分が優先的にエッチングされて、層状組織が明瞭に観察されたことが原因の一つと考えられる。さらに拡大して観察すると(図5(b))結晶粒の寸法は30nm程度で、表面の観察結果と合わせて考えると、結晶粒は30nmの直径の球状のものであることが分った。

<3.3> 化学組成 SEM-EDSにより膜の化学組成を分析した結果で、Zr/Ti = 55 / 45, Pb/(Zr+Ti) = 54 / 46であった。この結果から、Zr/Tiは目標値(53/47)に対して、ほぼ一致しており、Pbの含有量は目標としたPb/(Zr+Ti)=50/50

と比べて過剰となっている。

過剰Pbのある場合では、加熱過程にペロブスカイト相が生成しやすい^(3,15)。本研究の結果でも、前述したように600℃, 30minのアニールで膜は完全にペロブスカイト相になっている。また、Pbの過剰量は0～10%変化されると、誘電

図6 PZT膜のヒステリシスループ

Figure 6. The polarization vs electric field characteristic of the PZT film.

率は350～1000まで変化する報告がある⁽¹⁸⁾。したがって、適当なPbの過剰量はPZTの誘電率に対する良い影響があると考えられる。後述するように、本研究で作製した1.2 μmの厚さの膜は1200の比誘電率を示すので、いまのPbの過剰量は膜の誘電率に対して、悪影響はないと考えられる。しかし、PZT膜の結晶性と電気的特性に対するPbの最適の過剰量については、今後系統的な研究が必要である。

<3.4> 電気的特性 前述プロセスでPt/Ti上に作製したPZT膜上に上部電極としてCrおよびAuを蒸着し、誘電率、誘電損失と分極(P)-電界(E)ヒステリシスループを測定した。

図6に作製した1.2 μm膜のヒステリシス・ループを示す。この膜は飽分極(Ps) 32.2 μC/cm²、残留分極(Pr) 12.5 μC/cm²と抗電界(Ec) 29.0 kV/cmの誘電特性を持つ。

比誘電率を測定したところ、1.2 μmの厚さのPZT膜は比誘電率(ϵ_r) 1200、誘電損失($\tan \delta$) 0.02～0.04の電気的特性を示す。一般的に、ゾルーゲル法で得られる膜はバルクセラミックスと比較して、残留分極は小さく、抗電界は大きい傾向にある(表1)。本研究で作製した膜は他の研究結果と比べると、残留分極と誘電率が殆ど同じだが、抗電界が著しく小さい。抗電界は材料内部のストレスに依存するので、本研究で作製した膜は内部ストレスが少ないことを示す。バルク材料と比べると、膜の残留分極がまだ小さい。これは、薄膜の結晶粒の寸法がバルクに比べて小さいことに起因すると考えられる。これは薄膜材料の共通の特徴である^(19, 20)。また、積層膜の層間には気孔が点在するため、圧電特性に対する悪影響があると思われる。

40/60 PZTの場合では(100)配向性が強くなると共に、残留分極が大きくなって、比誘電率が小さくなるが⁽²¹⁾。53/47 PZTの場合では(111)と(100)方位の電気的特性に著しい差はない⁽¹⁸⁾。本研究の結果の、(100)方位の55/45 PZTは高い比誘電率を示すことは、膜の電気的特性は膜の配向性だけではなくて、膜の組成の微妙な差にも影響されると考えられる。

4. むすび

以上、MEMSへの応用を目的として、ゾルーゲル法を用いて、PZTの厚膜を作製し、評価した結果は次のとおりである。

(1) ゾルーゲル法より、均一な厚さがあり、表面が平滑である現在までは困難であった1 μm厚さ以上の積層膜を作製することができた。

(2) 393 K, 10minと573 K, 30minおよび873 K, 30minの三段階で連続的な加熱により、膜の結晶構造は完全にペロブスカイト相からなり、膜の法線方向にそって(100)の配向性がある。微細組織の観察で、結晶粒の寸法は30nm程度である。

表1 PZT膜およびバルクセラミックスの電気的特性と圧電特性

Table 1. Comparison of dielectric and ferroelectric properties of PZT films and bulk ceramic

Methods	Thicknesses (μm)	Zr/Ti	Dielectric constant	Loss Value	Saturation Polarization (μC/cm²)	Remant Polarization (μC/cm²)	Coercive Field (kV/cm)	References
Sol-Gel	1.2	55/45	1200	0.03	32.2	12.5	29.0	This work
Sol-Gel	0.4	52/48	1200	0.04	31	13	36	(1)
Sol-Gel	0.65	52/48	1200	0.04	29	13	33	(1)
Sol-Gel	0.45	52/48			29.8	14.7	43.0	(2)
Bulk PZT Ceramics			1300	0.02		45	20	

(3) 膜は比誘電率 (ϵ_r) 1200, 誘電損失 ($\tan \delta$) 0.02 ~ 0.04, 飽和分極 (P_s) $32.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 残留分極 (P_r) $12.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と抗電界 (E_c) $29.0 \text{kV}/\text{cm}$ の電気的特性を示す。

これらの結果から, 作製した PZT 薄膜はマイクロアクチュエータに応用できると考えられる。現在, この厚膜の圧電定数 (d_{31}) の測定とこれらの膜作製技術に基づいたマイクロミラーなどの試作を行っている。

謝辞

この研究の一部は科学技術振興事業団の重点研究支援協力員事業により行われた。

(平成 10 年 8 月 25 日受付, 平成 10 年 11 月 4 日再受付)

文献

- (1) U. Selvaraj, K. Brooks, A. V. Prasadaraio, S. Komarneni, R. Roy and L. E. Cross: "Sol-Gel Fabrication of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Thin Films Using Lead Acetylacetonate as the Lead Source", J. Am. Ceram. Soc., **76**, pp. 1441-1444(1993)
- (2) C. J. Kim, D. S. Yoon, J. S. Lee, C. G. Choi and K. No: "Effects of Substrate and Bottom Electrodes on the Phase Formation of Lead Zirconate Titanate Thin Films Prepared by the Sol-Gel Method", Jan. J. Appl. Phys. **33**, pp. 2675-2678,(1994)
- (3) S. Y. Chen, I. W. Chen: "Texture Development, Microstructure Evolution, and Crystallization of Chemically Derived PZT Thin Films", J. Am. Ceram. Soc., **81**, pp.97-105, (1998)
- (4) C. J. Kim, W. J. Lee, K. No: "Control of Preferred Orientation in Sol-Gel Lead- Zirconate-Titanate film on Pt/Ti/glass substrate", Thin Solid Films **312**,pp.130-134,(1998)
- (5) R. Maeda, Z. J. Wang, J. Chu, J. Akedo, M. Ichiki and S. Yonekubo, Deposition and patterning technique for realization of PZT thick film micro actuator, submitted to JJAP, Microprocesses and Nanotechnology '98,1998.7.13-16.
- (6) O. Auciello, A. R. Krauss and K. D. Gifford: " Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties ", pp. 393-422, Edited by J. F. Scott and G. W. Taylor,1996
- (7) O. Auciello, R. Dat and R. Ramesh: " Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties ", pp. 525-562, Edited by J. F. Scott and G. W. Taylor,1996
- (8) M. Okada, K. Tominaga, T. Araki, S. Katayama, and Y. Sakashita: "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of c-Axis Oriented PZT Thin Films", Jan. J. Appl. Phys. **29**, 718-722,(1990)
- (9) G. G. Yi, M. Sayer: " Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films", Ceramic Bulletin, **70**, pp. 1173-1179, (1991)
- (10) M. Sakata, S. Wakabayashi, H. Totani, M. Ikeda, H. Goto, M. Takeuchi and T. Yada, "Pb-based Ferroelectric Thin Film Actuator for Optical Applications" Micro System Technologies **2**, pp. 26-31, (1995)
- (11) A. Schroth, R. Maeda, J. Akedo and M. Ichiki: Application of Gas Jet Deposition method to Piezoelectric thick film miniature actuator, Jan. J. Appl. Phys., **37**, pp.5342-5344, (1998)
- (12) C. Lee, T. Itoh, R. Maeda, and T. Suga: Characterization of Micromachined, Piezoelectric PZT Force Sensors for Dynamic SFM, Rev. Sci. Instru. **68**, pp2091-2099,(1997)
- (13) C. Lee, T. Itoh, R. Maeda, T. Ohashi, and T. Suga: Development of Piezoelectric Self-excitation and Self-detection Mechanism of PZT Micro cantilevers for Dynamic SFM in liquid, JVST B, **4**, pp. 1559-1563,(1997)
- (14) H. Yamashita, T. Yoko and S. Sakka: "Preparation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Films with Preferential Orientation by Sol-Gel Method", J. Am. Ceram. Soc., **74**, pp.1668-1674, (1991)
- (15) Y. Liu and P. Phule: " Sequence of Phase Formation in Chemically Derived Ferroelectric Lead Zirconate Titanate $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ Thin Films" , J. Am. Ceram. Soc., **80**,pp. 2410-2412(1997)
- (16) K. Miyazawa, R. Maeda, K. Ito: " Structure and Expected Piezoelectric Properties of Sol-Gel Derived Multilayer PZT Films" ,Solid State Ionics,**108**,pp. 85-90, (1998).
- (17) K. Miyazawa, K. Ito, J. Mayer and M. Ruehle, Structure of Duplex Multilayer $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ Films Prepared by Sol-Gel Processing, J. Am. Ceram. Soc., **81**,2333-2341(1998)
- (18) I. M. Reaney, K. Brooks, R. Klissurska, C. Pawlaczyk and N. Setter: " Use of Transmission Electron Microscopy for the Characterization of Rapid Thermally Annealed, Solution-Gel, Lead Zirconate Titanate Films", J. Am. Ceram. Soc. **77**, pp. 1209-1216 (1994)
- (19) K. Iilima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda: Preparation of C-axis oriented PbTiO_3 thin films and their crystallographic, dielectric and pyroelectric properties, J. Appl. Phys. **60**, pp.361-367, (1986)
- (20) D. Roy, S. B. Krupanidhi and J. P. Dougherty: " Excimer Laser Ablated Lead Zirconate Titanate Thin Films", J. Appl. Phys., **69**,pp. 7930-7932,(1991)
- (21) A. Tuttle, J. A. Voigt, T. J. Garino, D. C. Goodnow, R.W. Schwartz, D. L. Lamppa, T. J. Headley and M. O. Eatough: " Chemically Prepared Thin Films: The Effect of Orientation and Stress", Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectr.,pp.344-48(1992)

王 占杰 (非会員) 1962年9月5日生まれ。1997年3月

東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻博士課程修了。主として金属材料の微細構造と集合組織, 多結晶シリコンの粒界と電気的性質、圧電材料の製膜技術と評価などの研究に従事。現在, 生産システム部界面制御研究室重点研究協力員。

前田 龍太郎 (正員) 1952年4月20日生まれ。1980年3月東京大学大学院工学系研究課修士課程修了。同年4月通商産業省工業技術院機械技術研究所入所。主としてマイクロファブ리케이션、ハイアスペクト比加工、圧電材料の製膜技術などの研究に従事。現在、生産システム部界面制御研究室長。

菊地 薫 (非会員) 1949年7月14日生まれ、1967年3月東京都立王子工業高等学校電子科卒業、同年4月工業技術院機械技術研究所入所、主としてエキシマレーザによるレーザCVD、レーザ微細加工、レーザアブレーションによる機能性薄膜生成の研究に従事。現在、生産システム部界面制御研究室主任研究官。