Si₃N₄ 多結晶基板上への c 軸配向性 LiNbO₃ 薄膜の作製と圧電性

臼井一郎・玉井富士夫・砥綿康裕・山田 正

佐賀県工業技術センター, 849 佐賀市鍋島町八戸溝 114

Preparation and Piezoelectricity of c-Axis Oriented LiNbO₃ Thin Films on Polycrystalline Si₃N₄ Substrates

Ichiro USUI, Fujio TAMAI, Yasuhiro TOWATA and Tadashi YAMADA

Industrial Technology Center of Saga, 114, Yaemizo, Nabeshima-machi, Saga-shi, Saga 849

C-axis orientation of LiNbO₃ thin films prepared on polycrystalline Si₃N₄ substrates by RF magnetron sputtering was optimized by analysis of the variance. The LiNbO₃ thin film was completely oriented in the c-axis direction. Using an interdigital transducer fabricated on the film, a resonance was observed at a frequency of 800 MHz, which showed that the film exhibited piezoelectric properties. It was proved that a c-axis-oriented LiNbO₃ thin film can be used to detect mechanical impact.

[Received May 23, 1996; Accepted October 8, 1996]

Key-words : LiNbO₃, Thin films, Polycrystalline substrates, Sputtering, Analysis of variance, Orientation, SAW, IDT

1. 緒 言

構造用セラミックスは脆いという欠点のため、その利用領域に大きな制約を受けている。このため、最近では、靱性の向上ばかりでなく、応力検知等の新たな機能付与が検討され、構造用セラミックスの信頼性の改善を図る試みが行われ始めた。しかし、応力検知等の新たな機能付与の試みの研究では、構造用セラミックス表面上に配向性 AlN 薄膜の形成に関する報告^{1)~3)}があるのみである。

そこで本研究では、高い圧電性とキュリー温度を有すると期待できる LiNbO₃ 薄膜を Si₃N₄ 多結晶基板の上に RF マグネトロンスパッタリング法により、実験計画法を用いて作製し、LiNbO₃ 薄膜の配向膜の形成条件の最適化を行った。更に作製した LiNbO₃ 薄膜の圧電性の確認を、共振周波数の存在や鋼球落下による衝撃応答性により行った。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製と構造解析

LiNbO₃ 薄膜は RF マグネトロンスパッタリング装置（日本真空技術製、SH-250H）で作製した。スパッタリング容器内には純度99.9%の Ar ガスと O₂ ガスを導入し、成膜温度は基板直上の熱電対により測定した。成膜用基板は寸法20×20×2 mm、表面あらさ R_{max} 0.56 μm の平板上の Si₃N₄ セラミックス（大光炉材製）を用いた。ターゲットは純度99.9%、直径80 mm、厚さ5 mm の LiNbO₃ 粉末焼結材（フルウチ化学製）を用いた。表1にスパッター条件の要因と水準を示す。これらの条件を L18 の直交表⁴⁾に割り付けし、薄膜の c 軸配向性に及ぼす各要因の影響を調べた。薄膜の構造解析、配向性は X 線回折装置（XRD; 日本電子製、JDX-3530）、断面組織の観察及び膜厚測定は走査型電子顕微鏡（SEM; 日立製作所製、S-4500）で行った。

2.2 圧電特性の評価

圧電特性の評価については、バルク材では日本電子材料工業会標準規格 EMAS-6001 等の規格がある。しかし、薄膜については膜厚が非常に薄いため、基板の影響や高周波数領域での電気的外乱の影響等の問題点があり、その評価法はまだ確立されていない。そこで、本研究では基板の影響を比較的受けにくく、共振周波数を制御でき、下部電極を必要としない表面弾性

波に着目し、くし型電極 2 端子法⁵⁾による評価を行った。図1に圧電特性測定装置の概要と電極構造を示す。電極材質は Al、電極指幅及び電極指間隙幅は 7.5 μm、電極対数は 30 対である。

Table 1. Sputtering Conditions for Preparation of LiNbO₃ Thin Films

Target		Lithium Niobate (purity : 99.9%)		
Target size		Diameter : 80mm		
Factor		1	2	3
A	Sputter-etching time (min)	10	non	
B	Substrate temperature (K)	573	773	973
C	O ₂ concentration (%)	10	50	90
D	Total pressure (Pa)	0.27	0.67	1.07
E	Flow rate (cm ³ /min)	5	7.5	10
F	RF power (W)	100	200	300
G	Sputtering time (min)	20	60	180

Target Lithium Niobate (purity : 99.9%)
Target size Diameter : 80mm

Fig. 1. Schematic drawings of evaluative apparatus of piezoelectric properties and electrode.

Fig. 2. Schematic drawing of mechanical impact detection test system.

膜厚及び配向性と圧電性との関係、くし型電極間距離の影響を調べ、圧電定数 k^2 の算出を次式⁶⁾によって行った。

$$k^2 = G_a / 8f_0 C_T N \quad (1)$$

ここで、 G_a は共振周波数における放射コンダクタンス、 f_0 は共振周波数、 C_T は N 対の IDT の電気容量、 N は IDT の電極対数である。圧電定数 k^2 を算出するための電気定数の測定はインピーダンスアナライザ（Hewlett-Packard 製、4191A）で行った。

2.3 衝撃力負荷試験

成膜した LiNbO₃ 薄膜が応力検知能力を有するか否かを調べるため、成膜した基板上に直径14 mm の鋼球を落下させ、その衝撃力による薄膜の電圧発生状況を調べた⁷⁾。図2に衝撃力負荷試験の概略図を示す。衝撃力の大きさは鋼球の質量と落下高さから算出した。

3. 結果と考察

図3に一般的に得られている無配向の LiNbO₃ 薄膜/Si₃N₄ 基板の X 線回折結果の例を示す。図中の白丸が LiNbO₃ 薄膜、黒丸が Si₃N₄ 基板のピークである。ここで、薄膜の配向性を示す係数は次の考え方で決定した。図3において、◎印の回折角度 $2\theta = \text{約 } 39^\circ$ のピークが、LiNbO₃ 薄膜の *c* 軸配向を示す (006) の回折ピークであり、その積分強度が LiNbO₃ 薄膜の回折ピーク全体の積分強度に占める割合を配向性を示す係数 (0~1 の範囲の値) とした。表1の要因と水準を L18 直交表に割り付けし、成膜後の X 線回折結果から得られた18個の配向

Table 2. Result of the Analysis of Variances

Factor	S	f	V
Sputter-etching time	0.0255	1	0.0255
Substrate temperature	0.7893	2	0.3947
O ₂ concentration	0.0711	2	0.0356
Total pressure	0.0466	2	0.0233
Flow rate	0.0099	2	0.0050
RF power	0.0757	2	0.0379
Sputtering time	0.0542	2	0.0271
error	0.2266	4	0.0567

Table 3. The Average of Levels

Factor		1	2	3
A	Sputter-etching time	10 min	non	
		0.2262	0.1510	
B	Substrate temperature	573 K	773 K	973 K
		0.0158	0.0667	0.4833
C	O ₂ concentration	10 %	50 %	90 %
		0.2703	0.1171	0.1784
D	Total pressure	0.27 Pa	0.67 Pa	1.07 Pa
		0.2379	0.2094	0.1188
E	Flow rate	5 cm ³ /min	7.5 cm ³ /min	10 cm ³ /min
		0.1967	0.1567	0.2125
F	RF power	100 W	200 W	300 W
		0.1299	0.1570	0.2790
G	Sputtering time	20 min	60 min	180 min
		0.1942	0.2529	0.1188

性を示す係数を統計的に処理した分散分析結果を表2に示す。表2の分散 V の大きさから判断して、基板温度がもっとも配向性に影響していることが分かる。表3に各水準値の平均値を示す。表3から、各水準値の平均値が最も大きい値を示すことから判断して、実験範囲内で最も配向性に優れた膜が得られる条件は逆スパッター：10 min、基板温度：973 K、酸素分量：10%、全ガス圧：0.27 Pa、ガス流量：10 cm³/min、RF パワー：300 W、成膜時間：60 min である。図4にこれらの条件で成膜した LiNbO₃ 薄膜の X 線回折結果を示す。図から LiNbO₃ 薄膜のピークは (006) と (0012) 以外はほとんど観察されず、ほぼ完全な *c* 軸配向性を有する薄膜が得られることが分かる。図5に得られた *c* 軸配向性を有する LiNbO₃ 薄膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。図から LiNbO₃ 薄膜は多数の柱が緻密に並

Fig. 3. XRD pattern of non-oriented LiNbO₃ thin film deposited on Si₃N₄ substrate.

Fig. 4. XRD pattern of *c*-axis oriented LiNbO₃ thin film deposited on Si₃N₄ substrate.

Fig. 5. SEM photograph of the thin film.

Fig. 6. Changes of impedance and phase as a function of frequency on LiNbO₃ thin film. Fig. 7. Voltage signal produced by LiNbO₃ thin film on mechanical impact (7.3×10^{-3} J).

んでいることが分かる。

図6にRFマグネトロンスパッタリング法で合成した最も良好な c 軸配向性のLiNbO₃薄膜の圧電特性測定結果を示す。位相が負から正に変わる0近傍の周波数約500 MHzにおいてインピーダンスが極小を、位相が正から負に変わる0近傍の周波数約800 MHzにおいてインピーダンスが極大を示し、この薄膜の圧電特性の存在が分かる。一方、配向が乱れている薄膜ではこれらの関係は認められなかった。ここで、図4から求められる共振周波数における各種パラメータを用いて電気機械結合係数 k^2 を前述の(1)式を用い算出すると0.031となる。この値はバルク単結晶の約6割であった。また、図6の測定に用いたくし型電極の電極指幅及び電極指間隙幅 $7.5 \mu\text{m}$ から、

Fig. 8. Maximum voltage occurred as a function of mechanical impact.

一般のLiNbO₃単結晶板では表面弾性波の1波長は $30 \mu\text{m}$ と考えられ、表面弾性波の伝搬速度 3450 m/s を用いると共振周波数は 115 MHz と計算される。図6から得られた共振周波数 800 MHz は計算値の約7倍である。この相違は単結晶板と比較すると、薄膜には多数の結晶粒界が存在すること、基板の影響を受けること及び薄膜が $1 \mu\text{m}$ 前後と薄い等の理由から、表面弾性波の波長並びに伝搬速度が異なるために生じたと考えられる。

図7に鋼球の落下距離 53 mm の場合における衝撃力を受けてからの時間と薄膜に発生する電圧の関係を示す。この薄膜は c 軸にはほぼ完全配向した膜厚 $0.6 \mu\text{m}$ のLiNbO₃薄膜である。図7から配向性に優れた薄膜が衝撃力を受けると、 80 mV 程度の電圧が発生し、LiNbO₃薄膜が衝撃力に対し検知能力を有することが分かる。また、図8に与えた衝撃力と薄膜に発生する最大電圧の関係を示す。図から落下距離が大きくなると、つまり受ける衝撃力が大きくなると薄膜に発生する電圧も大きくなり、動的応力センサーとしての働きも確認できる。

4. 結 言

RFマグネトロンスパッター法により、多結晶体のSi₃N₄上へのLiNbO₃配向膜の形成を行い、くし型電極2端子法による薄膜の圧電特性の評価及び衝撃力負荷試験による応力検知能力の評価を行い、次のような結論を得た。

(1) 分散分析を用いた実験計画法により、多結晶体のSi₃N₄表面へのLiNbO₃配向膜の形成条件は逆スパッター：10 min、基板温度：973 K、酸素分量：10%、全ガス圧：0.27 Pa、ガス流量： $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、RFパワー：300 W、成膜時間：60 minであった。この条件により c 軸完全配向のLiNbO₃薄膜が得られた。

(2) くし型電極2端子法による、 c 軸完全配向のLiNbO₃薄膜の圧電特性測定においては、位相が負から正に変わる0近傍においてインピーダンスが極小を、位相が正から負に変わる0近傍においてインピーダンスが極大を示し、この薄膜の圧電性の存在が認められた。

(3) c 軸に配向したLiNbO₃薄膜への衝撃力負荷試験において、鋼球の落下距離と発生する最大電圧はほぼ正比例の関係にあり、応力検知能力が確認された。

謝 辞 本研究の全般にわたり，御指導，御意見を頂いた九州工業技術研究所の渡辺忠彦部長，秋山守人研究員に謝意を表します。また，佐賀大学の信太克規教授並びに福岡大学の友影 肇教授には，電気的特性の評価測定法，くし型電極の作製等につき御指導，御協力頂き感謝致します。

なお，この研究は中小企業庁技術開発研究費補助金事業広域共同研究によるものです。

文 献

- 1) M. Akiyama, K. Nonaka, K. Shobu and T. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1093-96 (1995).
- 2) M. Akiyama, H. R. Kokabi, K. Nonaka, K. Shobu and T. Watanabe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3304-08 (1995).
- 3) 秋山守人，原田智洋，渡辺忠彦，工業材料，Vol. 44, No. 2 114-17 (1996).
- 4) 矢野 宏，“品質工学入門”，日本規格協会 (1995) pp. 61-70.
- 5) 臼井一郎，玉井富士夫，砥綿康裕，山田 正，第33回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集 (1995) pp. 120-21.
- 6) 児島俊弘，ニューセラミックス，No. 7, 61-69 (1993).
- 7) M. Akiyama, K. Nonaka, K. Shobu and T. Watanabe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 974-76 (1995).