Pb(Zr, Ti)O₃ エピタキシャル膜のガラス基板上への転写と誘電特性評価*寺田研一郎*¹・鈴木 孝明*¹・神野 伊策*¹・小寺 秀俊*¹・和佐 清孝*²Transfer Method of Pb(Zr, Ti)O₃ Epitaxial Thin Films onto Glass Substrates and Evaluation of Their Dielectric PropertiesKenichiro TERADA*¹, Takaaki SUZUKI*¹, Isaku KANNO*¹,
Hidetoshi KOTERA*¹ and Kiyotaka WASA*²¹Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyou-Ku, Kyoto, 606-8501²Yokohama City University, 22-2 Seto, Yokohama, 236-0027

(Received October 29, 2004, Accepted February 12, 2005)

We have successfully transferred epitaxial single crystal PZT (Pb(Zr, Ti)O₃) thin films from MgO substrates onto glass substrates by using micro fabrication process. The internal compressive stress of about 200 MPa in the epitaxial PZT thin films was released after the transference. The relative dielectric constant of the PZT thin films increased from 239.4 to 332.9 after the transference with a small decrease of polarization. The crystallinity and crystal orientation of the PZT thin films on the glass substrates were the same to those of epitaxial virgin PZT thin films on the MgO substrates. The transfer process is useful for a fabrication of PZT thin film MEMS devices on any substrates.

1. 緒 言

近年、PZT (Pb(Zr, Ti)O₃) 薄膜は、マイクロ流体ポンプなど MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイス材料として期待されている^{1,2)}。圧電薄膜の圧電定数は結晶性、配向性により変化するため、結晶性、配向性を制御することが必要となる。このためにはエピタキシャル成長させた単結晶薄膜が有効となる。PZT 単結晶薄膜を作製するには、特定の単結晶基板にヘテロエピタキシャル成長が必要となる。一方、現在の MEMS デバイスは PZT 成膜時に用いた単結晶基板をそのまま利用しており、MEMS デバイスの構造の自由度が上がらない。任意の基板に PZT エピタキシャル薄膜を転写できるとすると、PZT 薄膜を用いた MEMS デバイスは構造の自由度が上がり、材料の選択幅も広がり、今までに無い機能を持つことが期待できる。エピタキシャル基板の剥離は、かつて赤外線センサの試作と関連して、PLT (Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃) 薄膜について試みられたことがある³⁾。しかしながら基板剥離後に異種の基板への転写や PZT エピタキシャル薄膜について誘電率などの特性評価に関して十分な研究がなされていない。PZT 薄膜を用いたデバイス設計の際には、デバイス作製時における応力変化や誘電率変化などによってデバイスの特性がどのように影響を受けるのかを作製に先立って予測することが必要不可欠である。本研究では、MgO 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた PZT 薄膜のガラス基板上への転写と、転写前後の PZT 薄膜の誘電特性変化について実験結果を報告する。

2. PZT 薄膜形成とガラス基板上への転写

PZT 薄膜の成膜から転写までの工程を Fig. 1 に示す。

【薄膜作製】PZT 単結晶薄膜はスパッタ法を用いてヘテロエピタキシャル成長により作製した。薄膜作製の工程を Fig. 1 (a) に示す。ここではまず (100) 単結晶 MgO 基板上に下部電極として (100) Pt 薄膜をエピタキシャル成長により形成し、次にモルフォトロピック相境界 (MPB) 組成範囲内である Zr/Ti = 53/47 に PbO の再蒸発を補償するために PbO を 20% 過剰に添加した PZT 焼結体をターゲットに用いて膜厚 2.5 μm の PZT 薄膜を成膜した。さらに上部電極層として Cr 薄膜を形成した。それぞれの成膜条件を Table 1 に示す。形成した PZT 薄膜は分極方向である c 軸方向に配向したエピタキシャル薄膜である。EPMA (Electron Probe Micro analysis) で PZT 薄膜の組成を分析したところ MPB 組成範囲内の PZT (52/48) であることを確認している。

【転写】転写工程を Fig. 1 (b) に示す。ガラス基板に前述の PZT 薄膜を接合後、新たに応力を発生させないようにヤング率の小さいシリコンゴムを介して接合した。次に MgO 基板をリン酸によるウェットエッチングにより溶解除去した

Fig. 1 (a) Deposition of epitaxial PZT thin films. (b) Transference of PZT thin films from MgO substrates onto glass substrates.

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 京都大学大学院工学研究科機械工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

*² 横浜市立大学 (〒236-0027 横浜市金沢区瀬戸22-2)

Table 1 Conditions of sputtering.

Target	Sub. temp. (°C)	Dep. time (min)	Sp. power (W)	Sp. pressure (Pa)	Sp. gas (sccm)
Pt	600	10	50	1	Ar(10)
PZT	700	150	180	0.4	Ar(9.5)/O ₂ (0.5)
Cr	Room Temperature	10	100	0.1	Ar(1.5)

Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of PZT thin film with and without substrates. (a) $2\theta = 15\text{--}50^\circ$ (b) $2\theta = 90\text{--}105^\circ$

後, Pt 電極を Ar プラズマドライエッチングにより除去した。上部電極として Au を真空蒸着法により成膜した。

3. XRD 測定

転写前後の PZT 薄膜の XRD 測定結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) より (001) PZT の配向が確認され, (100) Pt/(100) MgO 基板上へ PZT 薄膜のエピタキシャル成長が確認できた。転写前の測定は PZT 成膜後, Cr 成膜前に行ったため, 電極層に用いる Cr は転写前の XRD 測定結果には Cr のピークは確認されず, 転写後のみピークが確認でき, Pt もほぼ除去されたことが確認できた。また転写後 XRD 結果も転写前と比べほぼ同等のパターンが確認でき, 転写後も良好な膜質を保持することが確認できた。また転写前と転写後の c 軸方向の格子定数を比較した結果, Fig. 2(b) より転写前が 0.4167 nm に対し, 転写後は 0.4151 nm であり若干小さくなっていた。PZT の熱膨張率が MgO より小さいため PZT 薄膜はスパッタ法による成膜の際, 圧縮応力が加わると考えられる。しかし転写の際に MgO 基板を除去することでその拘束が無くなり, その結果格子定数が小さくなったと考えられる。

Fig. 3 P-E hysteresis loops of PZT thin film with and without substrates.

4. 電気特性

転写前後の PZT 薄膜の比誘電率を電圧 1 V, 周波数 10 kHz で測定した。比誘電率は転写前が 239.4 に対し転写後は 332.9 と大きく増加した。誘電損失は転写前が 0.02 転写後が 0.03 であり転写による誘電損失の大幅な増加は見られなかった。またソーヤタワー回路を用いてヒステリシス特性を周波数 1 kHz で計測した。転写前後のヒステリシス曲線の比較を Fig. 3 に示す。転写後のヒステリシス曲線と転写前を比較すると PZT の結晶は異方性に変化がないことが確認できた。また転写後は転写前に比べヒステリシス曲線は上にシフトし, 分極量は転写前が $103.27 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に対し転写後が $102.81 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と若干小さくなった。これは PZT 薄膜内に存在する圧縮応力が開放したためと考えられる。

5. PZT 薄膜の内部応力

XRD 測定より求めた転写前後の PZT 薄膜の格子定数の変化から PZT 薄膜に加わっていた内部応力を推定する。

応力開放前の格子と応力開放後の格子の体積変化は 0 と仮定すると次式が与えられる。

$$d_z \times d_x^2 = d_z(1 + \varepsilon_z) \times d_x^2(1 + \varepsilon_x)^2 \quad (1)$$

ここに, $d_x(1 + \varepsilon_x)$ は成膜時の PZT 薄膜の a 軸の格子定数, d_x は転写により応力開放された PZT 薄膜の a 軸の格子定数, $d_z(1 + \varepsilon_z)$ は成膜時の PZT 薄膜の c 軸の格子定数, d_z は転写により応力開放された PZT 薄膜の c 軸の格子定数を示す。

したがって, 式(1)より

$$\varepsilon_x = -\varepsilon_z/2 \quad (2)$$

となる。一方, XRD 測定結果より応力開放前後の c 軸の格子定数は

$$d_z(1 + \varepsilon_z) = 0.4167 \text{ nm (応力開放前)} \quad (3)$$

$$d_z = 0.4151 \text{ nm (応力開放後)} \quad (4)$$

となる。式(3), (4)より

$$\varepsilon_z = 0.00385 \quad (5)$$

となる．この式(5)を式(2)式に代入し

$$\varepsilon_x = -0.0019 \quad (6)$$

となる．また，成膜時に PZT 薄膜にかかる応力 σ は式(6)で与えられる．

$$\sigma = \varepsilon \times E \quad (7)$$

ここに E は PZT 薄膜のヤング率を示す． E は片持ち梁の共振実験で求めた PZT 薄膜の値 106 GPa⁴⁾ を用いて，式(6)，(7)から，

$$\sigma = -0.0019 \times 106 \text{ GPa} = -201.4 \text{ MPa}$$

となる．つまり転写により成膜時における PZT 薄膜にかかっていた圧縮応力 201.4 MPa が開放したことになる．

6. 考 察

PZT 薄膜は MgO 基板から圧縮応力を受ける．上部電極 Au，部電極 Cr は共に MgO 基板，PZT 薄膜と比べ膜厚が薄いため PZT 薄膜内の内部応力は MgO 基板と PZT 薄膜の熱膨張率の差より決まり，計算では上部電極と下部電極の効果は無視出来ると考える．

600℃での PZT の熱膨張率 8.0×10^{-6} [°C]，MgO の熱膨張率 12.6×10^{-6} [°C] を用いて計算すると

$$\begin{aligned} \sigma &= [(12.6 - 8.0) \times 10^{-6} \times 600] \times 106 \text{ GPa} \\ &= 292.6 \text{ MPa} \end{aligned}$$

となり PZT 薄膜に加わる応力は約 292.6 MPa であることがわかる．今回 XRD 測定結果による c 軸の格子定数より求めた値 201.4 MPa を比較すると異なる．これはシリコンゴムによる転写では PZT 薄膜の応力を完全に開放されなかったことが原因の 1 つであると考えられる．

今回提案した応力開放より比誘電率は増加し分極量は減少した．このような応力による PZT 薄膜の誘電率と分極量の変化は，PZT 薄膜のたわみからの実測⁵⁾や，弾性ギブスエネ

ルギーの式から熱力学的に解析⁶⁾した例があり，PZT 薄膜に引張応力(圧縮緩和)が与えられると比誘電率が増加し，分極量が減少するとしている．例えば PZT 薄膜のたわみ実験からは 50 MPa の圧縮応力より比誘電率は 2 % 増加，分極量は 3 % 減少すると予測されている．今回の実験結果はこれらの報告と定性的に一致している．

7. 結 言

Pt/MgO 基板上に PZT エピタキシャル薄膜をスパッタ法により作製し，シリコンゴムの接着層を介してガラス基板上に転写した．転写前，面内の圧縮応力により c 軸が伸長していたが，転写後 PZT 薄膜は c 軸方向の格子定数が小さくなり，比誘電率の増加と分極量の減少が見られた．また XRD 測定結果から成膜の PZT 薄膜には 201.4 MPa の圧縮応力が加わっていることがわかった．この場合ガラス基板上に PZT 薄膜を転写しても結晶性と配向性に変化がないことから，転写後の PZT 薄膜も転写前の PZT 薄膜と同程度の圧電特性を示すことが期待される．本研究で提案した PZT 薄膜の転写方法は，PZT 薄膜を用いた MEMS デバイスの作製に应用が可能である．

〔文 献〕

- 1) S. C. Ko and Y. Kim: *Proc. 15th. Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems*, Kyoto, Japan, 2002 (2002) p296.
- 2) S. Matsumoto, A. Klein and R. Maeda: *Proc. 12th. Int. Conf. on Micro Electro Mechanical Systems*, Florida, USA, 1999 (1999) P.397.
- 3) R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda: *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 411.
- 4) 遠藤広宣，神野伊策，小寺秀俊：日本機械学会年次大会講演論文集，8-03-1，(2003) p. 221.
- 5) I. Kanno, Y. Yokoyama, H. Kotera and K. Wasa: *Physics. Rev.*, **B69** (2004) 064103.
- 6) T. Yamamoto and H. Matsuda: *J. Appl. Phys.*, **33** (1994) 5317.