

**Si 基板上エピタキシャル PZT および KNN 圧電薄膜の  
In-Situ 結晶構造変化の観察  
In-Situ Observation of Crystallographic Deformation of PZT and KNN  
Epitaxial Piezoelectric Thin Films grown on Si**

譚(タン)ゴオン<sup>a</sup>, Sang Hyo Kweon<sup>a</sup>, 藤田 卓也<sup>a</sup>, 蔡 慶政<sup>a</sup>, 治京 元気<sup>a</sup>,  
柴田 憲治<sup>b</sup>, 神野 伊策<sup>a</sup>  
Goon Tan<sup>a</sup>, Sang Hyo Kweon<sup>a</sup>, Takuya Fujita<sup>a</sup>, Yoshikazu Sai<sup>a</sup>, Genki Jikyo<sup>a</sup>,  
Kenji Shibata<sup>b</sup>, Isaku Kanno<sup>a</sup>

<sup>a</sup>神戸大学, <sup>b</sup>(株)サイオクス  
<sup>a</sup>Kobe Univ., <sup>b</sup>SCIOCS Co. Ltd.

インクジェットプリンターヘッドや MEMS ジャイロセンサに使われている代表的な PZT 圧電薄膜は、有毒な鉛が含有されており、現在環境負荷の低い非鉛圧電材料の開発および実用化が強く求められている。非鉛圧電材料の中で、(K,Na)NbO<sub>3</sub>(KNN)は高い圧電特性、高いキュリー温度を有していることから PZT を代替する有力な候補として注目を集めている。我々の研究室では、MEMS プロセスへの適合性の高い Si 基板上に PZT および KNN 圧電薄膜をエピタキシャル成長させる技術に取り組んできた。今回、Si 基板上のエピタキシャル PZT および KNN 圧電薄膜に対して、電圧を印加したときの電界誘起ひずみを定量的に放射光 X 線回折を用いて測定することにより、エピタキシャル圧電薄膜の微視的な圧電特性を明らかにする。それにより、圧電特性向上の指針を得ることを目的としている。

**キーワード：** エピタキシャル圧電薄膜、XRD 面外・面内測定、電圧印加下 XRD その場観察

**背景と研究目的：**

IoT の進展において MEMS デバイスの産業応用が拡大している。圧電薄膜材料は、センサーやアクチュエータとしてだけでなくエナジーハーベスティングとしても期待されている機能性材料である。代表的な圧電材料である Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 圧電薄膜は、有毒な鉛が含有されており、PZT に代わる非鉛圧電材料の開発およびその実用化が強く求められてきた。非鉛圧電材料の中で(K,Na)NbO<sub>3</sub> (KNN)は高い圧電特性を有しており、PZT を代替する非鉛圧電材料の有力な候補として注目を集めている[1, 2]。今後、圧電薄膜の圧電特性を向上させるためには、圧電効果の起源である電圧印加時の微視的な結晶構造変化を明らかにしなければならない。これまで、放射光を用いた圧電薄膜の結晶構造変化の測定としては、CaF<sub>2</sub> や SrTiO<sub>3</sub> 等の単結晶基板上に成長させたエピタキシャル PZT 薄膜の研究例[3, 4]が挙げられるが、MEMS プロセス加工への適合性が高いとはいえない。我々はバッファ層付きの Si 基板上にエピタキシャルの PZT および KNN 薄膜を成長させる技術を開発してきた。MEMS プロセスの標準である Si 基板上のエピタキシャル圧電薄膜の圧電性解明は、実用的な観点で大きなインパクトが期待できる。本研究は、Si 基板上のエピタキシャル圧電薄膜の微視的な圧電特性を明らかにすることで、薄膜作製にフィードバックし圧電薄膜の圧電特性向上を目的とした。

**実験：**

**試料準備：** エピタキシャル PZT および KNN 薄膜の作製については、RF マグネトロンスパッタリング法により ZrO<sub>2</sub> バッファ層および下部電極 Pt 付き Si 基板上に、600–660°C の基板温度で成膜を行った。事前に研究室の XRD 装置の逆格子マップ測定により、得られた PZT や KNN 薄膜は Si 基板上にエピタキシャル成長していることを確認している。成膜後、試料に上部電極を堆積し、カンチレバー形状にカットし、カンチレバー法[5]を用いて圧電定数の評価を行った。圧電特性評価を行ったカンチレバー試料に対して、電圧印加中の XRD 測定を行うために、薄膜試料の電極部分に銀ペーストで Au ワイヤを接着し、外部から電圧を印加できる状態にした。測定する試料の大きさは、幅約 3 mm で縦約 20 mm である。

シンクロトロン放射工 XRD を用いた結晶構造変化のその場観察： ビームライン BL46XU の多軸回折計を用いた。X 線のエネルギーは 12.4 keV(波長：0.1 nm)とし、X 線強度はアッテネータで調整した。試料が電圧印加で動かないように両面テープでしっかりとステージに固定した。試料のアライメントは試料ステージ Zs, Rxs, Rys 軸を用いて試料の傾きと高さを調整した。回折計で  $\theta$  軸を動かすことで試料への入射角を設定している。面内測定については、 $\chi$  軸を動かし試料を立てた状態で  $\phi$  軸を回転させることで面内の回折を測定した。外部電源より、PZT および KNN 圧電薄膜の電極に所定の DC 電圧を印加し、各電圧印加時の面外および面内方向での X 線回折測定により結晶構造変化を観察した。

## 結果および考察：

### 1. 組成比の異なるエピタキシャル PZT 薄膜の結果

図 1 (a) と (b) に、異なる電圧印加下におけるエピタキシャル PZT (組成比: Zr/Ti=30/70) 薄膜の XRD 面外測定結果を示す。PZT の  $c$ -ドメインと  $a$ -ドメインに対応する PZT 001 と PZT 100 ピークが観察された。電圧を印加したときにピーク強度比が変化しており、負の電圧を印加したときは PZT 001 ピーク強度が大きくなり、PZT 100 ピーク強度が小さくなっていった (図 1(a))。一方で、正の電圧を印加したときは反対に PZT 001 ピーク強度が小さくなり、PZT 100 ピーク強度が大きくなっていった (図 1(b))。この結果は、分極域であるドメインが負電圧で  $a$ -ドメインから  $c$ -ドメインへと回転し、正電圧では  $c$ -ドメインから  $a$ -ドメインへと回転していることを示唆している。図 1 (c) に、2 つのピーク強度比から算出した PZT の  $c$ -ドメイン変化量の電圧依存性を示す。印加する電圧の大きさに従って、 $c$ -ドメインの割合が可逆的に変化していることが確認できた。

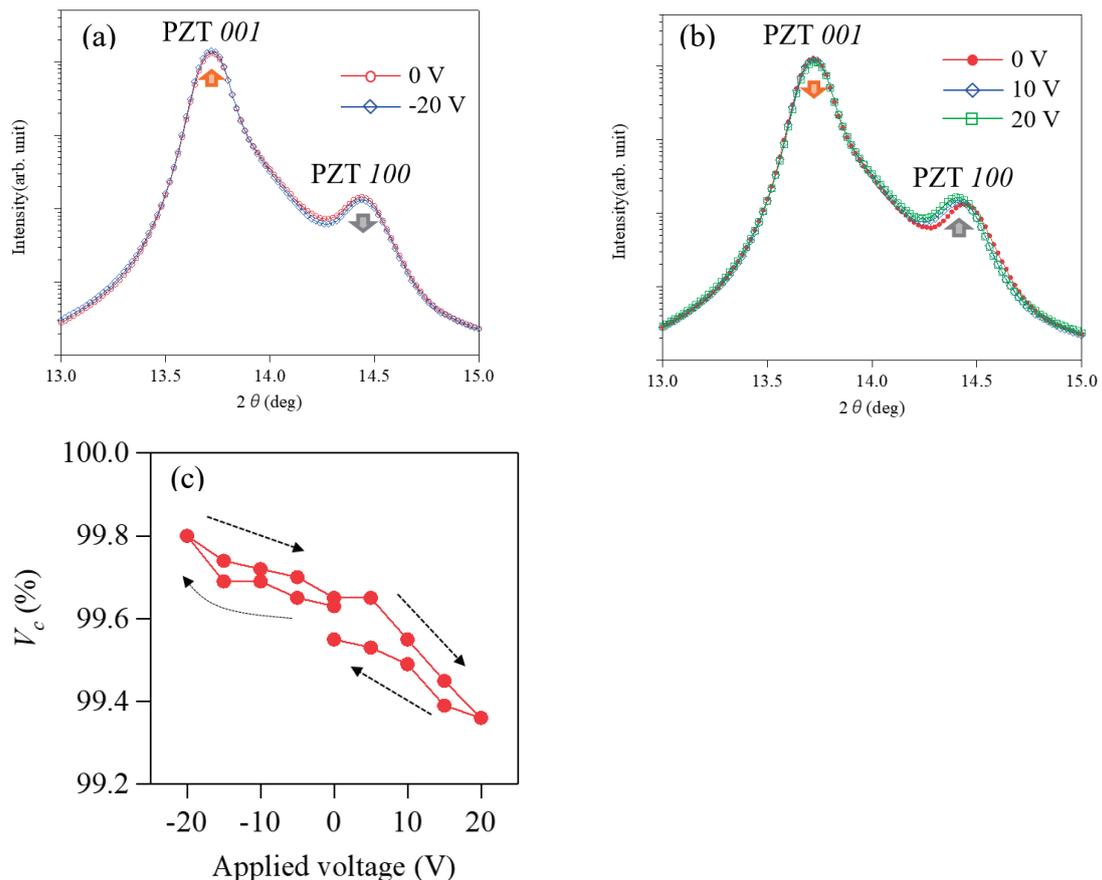


図 1 Si 基板上のエピタキシャル PZT 薄膜 (組成比: Zr/Ti=30/70) の XRD 面外測定結果 : (a) 負電圧印加時、(b) 正電圧印加時、(c) ピーク強度比から見積もった  $c$ -ドメイン変化量の電圧依

次に、組成比の異なるエピタキシャル PZT (Zr/Ti=53/47) 薄膜についても同様に、*c*-ドメインと *a*-ドメインに対応する PZT 004 および PZT 400 ピークを観察した。また、電圧印加に伴ってピーク強度比の変化が明確に確認された。ピーク強度比を見積もったところ、電圧を印加していない初期状態で Zr/Ti=30/70 の PZT 薄膜よりも *a*-ドメインの割合が多く、また図 2 (b) のように、電圧の大きさや向きに従って *c*-ドメインの割合が変化していることがわかる。このドメイン回転の変化量は、組成比 Zr/Ti=53/47 の方が Zr/Ti=30/70 に比べて約 20 倍ほど大きいことが明らかになった。図 3 に、カンチレバー法で評価した圧電定数 ( $e_{31f}$ ) の電界依存性を示す。組成比が Zr/Ti=30/70 の PZT 薄膜より、組成比が Zr/Ti=53/47 の PZT 薄膜の方が約 2.6 倍大きい。この圧電定数の大きさの違いは、本測定で明らかになったドメイン回転の変化量の違いに起因していることが示唆された。本研究により、微視的なドメイン回転が巨視的な圧電特性に大きく効いていることが判明した。

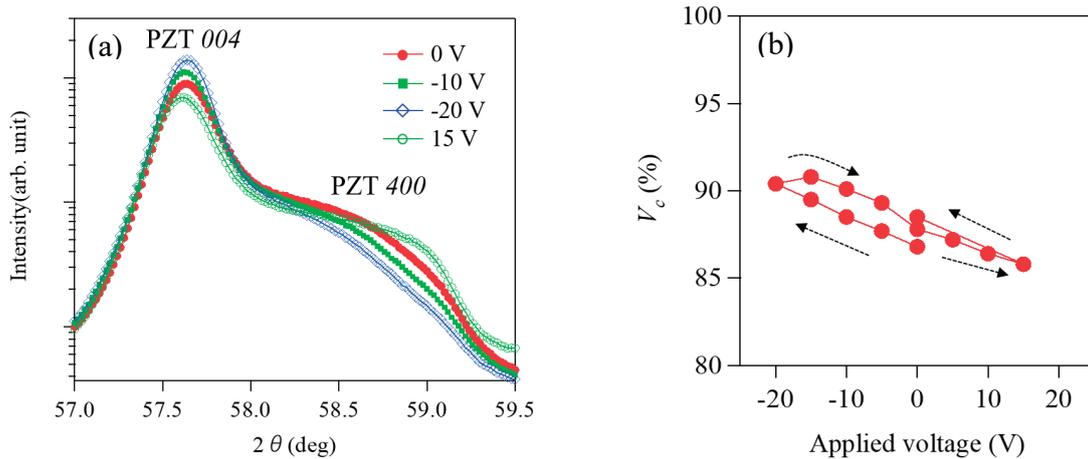


図 2 Si 基板上的のエピタキシャル PZT 薄膜 (組成比: Zr/Ti=53/47) の XRD 面外測定結果 : (a) 異なる電圧印加時、(b) ピーク強度比から見積もった *c*-ドメイン変化の電圧依存性.

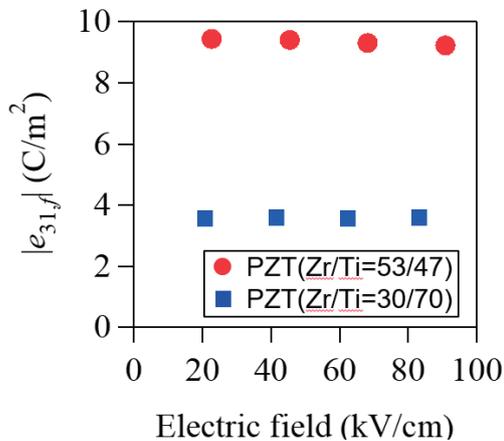


図 3 Si 基板上的の異なる組成比のエピタキシャル PZT 薄膜の圧電定数 ( $e_{31f}$ ) の電界依存性.

## 2. エピタキシャル KNN 薄膜の結果

図 4(a)に、Si 基板上的のエピタキシャル KNN 薄膜の広範囲面外 XRD パターンを示す。KNN 004 に加えて、シード層である NN 004 や電極の Pt 400 ピークが確認できる。図 4(b)で、電圧印加時の KNN 004 ピークに注目すると、印加する負電圧の大きさに従って低角度側ピークシフトしていることがわかる。一方で、正電圧を印加したときは高角度側にシフトしていることを確認した。図 5 に、KNN 格子定数の電圧依存性を示す。正電圧を印加した場合 8 V で再び格子定数が伸びている。これは、分極反転が起きていることを示唆している。本測定により、エピタキシャル KNN 薄膜の圧電効果における格子ひずみを精度良く観察することができた。一方で、PZT 薄膜で見られたドメイン回転といった現象は見られなかった。今後、PZT 薄膜と同様なドメイン構造をもつエピタキシャル KNN 薄膜を作製することができれば、非鉛圧電薄膜の圧電特性の向上を期待することができる。

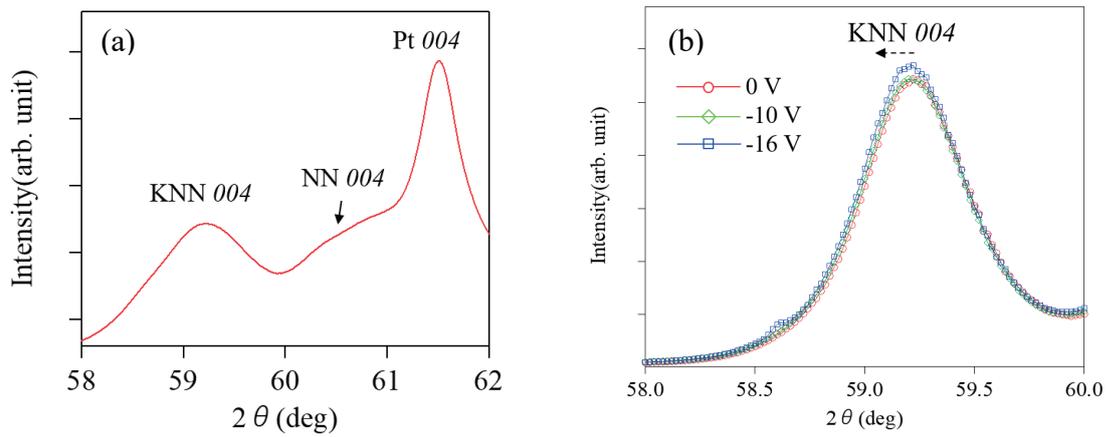


図4 Si 基板上的のエピタキシャル KNN 薄膜： (a)広範囲測定 of XRD パターン、(b)異なる電圧印加時の XRD パターン.

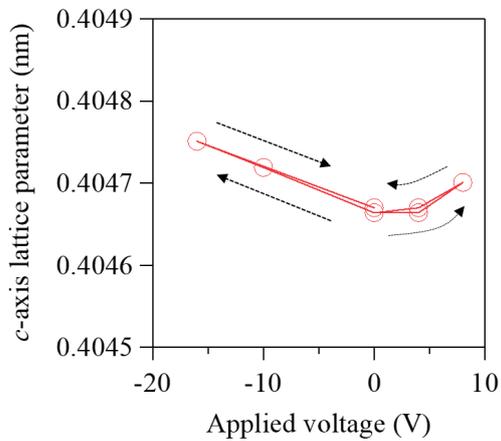


図5 電圧印加時の XRD ピーク位置から見積もった電圧に対する格子定数の変化.

参考文献：

- [1] K. Shibata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8909 (2008).
- [2] K. Suenaga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 09MA05 (2010).
- [3] T. Yamada *et al.*, *J. Appl. Phys.* **118**, 072012 (2015).
- [4] T. Sato *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 0902B8 (2018).
- [5] Y. Tsujiura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 10NA04 (2015).