

# 塑性加工によるマイクロ材料の Electro-Mechanical 特性の改変

京都大学 工学研究科 機械工学専攻  
教授 小寺秀俊  
(平成11年度研究開発助成 AF-1999012)

キーワード：薄膜，圧電特性，MEMS

## 1. 研究の目的と背景

MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の構造及び部品は CVD やスパッタ，リソグラフィなどの薄膜プロセスを用いて作製される。MEMS の構造を設計する場合，薄膜の電気的特性や機械的特性を把握する必要がある。薄膜の特性に関する研究は多くなされており，その特性は成膜方法や材料の組成に依存することが報告されている<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。薄膜の特性が設計した部品において必要とする特性に合わない場合には，通常，材料の成分を変えたり，成膜の条件を変えたりすることが行われる。作製プロセスにより必要な特性を持つ薄膜を作製することができなければ，MEMS の構造及び部品の設計を変更しなくてはならない。もし，成膜した後に何らかの方法により薄膜の機械的特性及び電気的特性を改変することが可能になれば，薄膜を利用した MEMS の構造及び部品の設計の自由度を向上することができる。

そこで，本研究では成膜後の薄膜に機械的な変形やひずみを与えることにより機械的特性及び電気的特性を改変する方法を提案する。本論文では，強誘電体材料である  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (以下 PZT) 薄膜の誘電特性及び圧電特性を，薄膜に機械的な変形を与えることで改変できるかを検討した。

MEMS のセンサーやアクチュエータ<sup>5), 6), 7), 8)</sup>に利用されている PZT 薄膜はゾルゲル法や CVD，スパッタリングなどにより成膜されており，その圧電特性を高くする為の成膜方法や成膜条件の検討が行われている<sup>9), 10), 11), 12)</sup>。バルクの PZT 材料の圧電特性はひずみにより変化することがよく知られており，Dubois らは PZT 薄膜に引張ひずみを与えると圧電定数  $e_{31}$  の絶対値が大きくなり，圧縮ひずみを与えると圧電定数  $e_{31}$  の絶対値が小さくなると報告している<sup>13)</sup>。しかし，Dubois らの実験は与えたひずみが  $8.0 \times 10^{-4}$  と小さく，PZT 薄膜もバルクの PZT 同様にひずみを与えると圧電特性が変化することを示したのみである。PZT 薄膜の圧電特性を機械的な変形によるひずみを与えて改変するためには，基板が塑性変形をするオーダーのひずみを与える必要があり，大きなひずみを与えた場合の圧電特性の変化を明らかにする必要がある。

そこで本研究では，まず，Zr と Ti の比が 57 : 43 の PZT 薄膜の圧電特性が，成膜後に外部からひずみを与えることで，どのように変化するかについて明らかにする。また，

熱膨張係数の異なる基板上に成膜した PZT 薄膜は，結晶性が同じで残留ひずみが異なる。これらの PZT 薄膜に圧縮又は引張りのひずみを与えて，内部ひずみが同じになるように調節した場合の比誘電率を比較し，ひずみが PZT 薄膜の特性に与える影響について考察した。

さらに，薄膜の引張り試験装置を考案した。

## 2. PZT 薄膜に与えたひずみと誘電率の関係

カンチレバーやダイアフラムなどの駆動や変形の検出に用いられる圧電性薄膜においては，圧電定数  $d_{31}$  がその特性に関係する。この圧電定数  $d_{31}$  と膜厚方向の誘電率  $\epsilon_{33}^T$

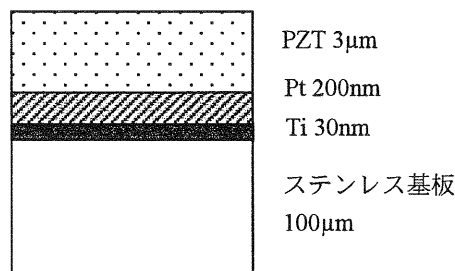


図 1 試料の模式図

Fig.1 Cross section of specimen

の間には次式の関係がある。

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{s_{11}^E \epsilon_{33}^T} \cdots (1)$$

ここで  $k_{31}$  は電気機械結合係数であり， $s_{11}^E$  は弾性コンプライアンスである。

電気機械結合係数及び弾性コンプライアンスが，電極に加えた電圧による変形中に変化しないと仮定すると，式(1)に示すように，PZT 薄膜の圧電定数  $d_{31}$  は膜厚方向の誘電率  $\epsilon_{33}^T$  の平方根に比例する。すなわち，圧電定数を測定する代わりに，比誘電率を測定することで，PZT 薄膜の圧電特性を評価することができる。

本論文では，厚さ 100 $\mu\text{m}$  のステンレス基板 (SUS304) 上に下部電極として，厚さ 30nm の Ti 及び 200nm の Pt を基板温度 650 $^{\circ}\text{C}$ ，高周波出力 0.2kw でスパッタリングにより成膜した (図 1 参照)。ターゲットとして Zr と Ti の成分比が 53 : 47 の  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  に PbO を過剰に加えた焼結体を用い，高周波出力 0.5kw，基板温度 650 $^{\circ}\text{C}$  でスパッタリ

ングを行い、厚さ 3 $\mu\text{m}$  の PZT 薄膜を下部電極の上に成膜した (図 1, 表 1 参照). 成膜後の PZT 薄膜における Zr:Ti 比を EPMA により測定した結果, 53:47 であり, ターゲット材料と同じ Zr:Ti 比であった. また, 図 2 に SUS304 上に成膜した PZT 薄膜の断面の SEM 写真を示す. PZT 薄膜は数百 nm のグレインが, 厚さ方向に結晶成長した柱状構造をしている.

表 1 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 薄膜の成膜条件

Parameter	Conditions
Substrate	Pt/Ti/SUS304, Pt/Ti/SUS430 [Pb(Zr <sub>0.53</sub> Ti <sub>0.47</sub> )O <sub>3</sub> ] <sub>0.8</sub> + [PbO]
Target	0.2
Substrate temperature	650 °C
Gas composition	Ar(9sccm)+O <sub>2</sub> (1.0sccm)
Gas pressure	4.0x10 <sup>-1</sup> Pa
RF Power	500 W
Deposition rate	17~20 nm/min

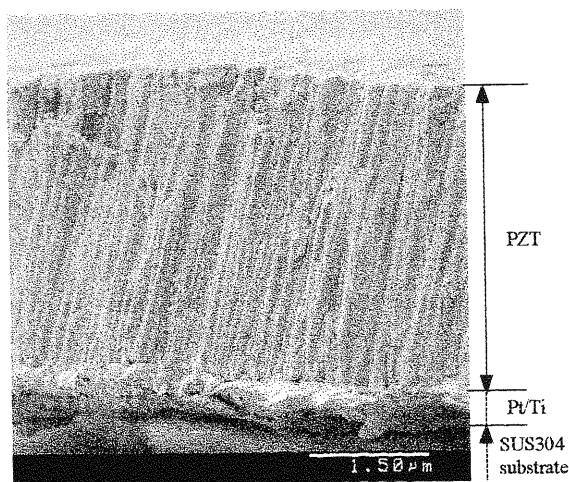


図 2 SUS304 基板上の PZT 薄膜の SEM 像

PZT 薄膜の面内方向及び厚み方向の熱膨張係数はその結晶構造から異なると考えられるが, 測定することは困難であるため, 本論文では薄膜を作製した多結晶 PZT の熱膨張係数 (8.0x10<sup>-6</sup>[1/°C])<sup>14)</sup>を用い, 以下のように薄膜内部に生じる残留ひずみを求めた. 基板に用いた SUS304 の熱膨張係数は 18.7x10<sup>-6</sup>[1/°C]であり, 650°C で成膜した PZT 薄膜を室温 (25°C) まで冷却した場合, PZT 薄膜には約 6.7x10<sup>-3</sup> の大きさの圧縮残留ひずみが生じていると考えられる. 上部電極を成膜し, 図 3 に示すようにステンレス基板の片方を固定し, 他方の自由端に強制変位を加えることで PZT 薄膜に圧縮又は引張のひずみを与えた. ステンレス基板の厚さは 100 $\mu\text{m}$  であり PZT 薄膜の厚さに比べて十分に厚いこと及び曲げによる曲率が小さいことから, PZT 薄膜の厚さ方向におけるひずみの分布は小さいと仮定できる. PZT 薄膜に生じるひずみは次式により求めることができる<sup>15)</sup>.

$$\varepsilon_{PZT} = \frac{3t_s}{2l^3} \cdot y \cdot x \cdots (2)$$

ここで,  $t_s$  はステンレス基板の厚さ,  $l$  は固定端

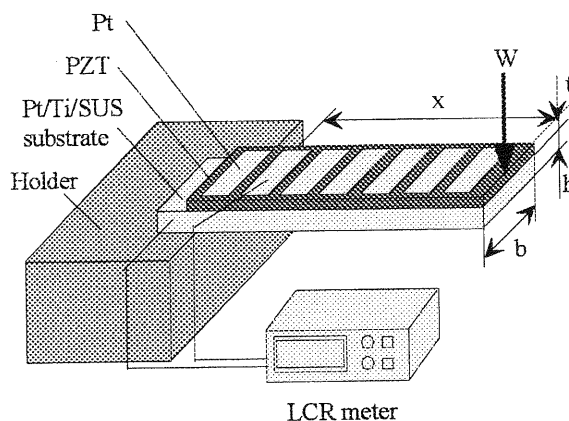


図 3 ひずみと電気特性の評価装置の概略図

から強制変位を加えた点までの距離,  $x$  は強制変位を加えるステンレス基板の先端から誘電率を測定する位置までの距離,  $y$  はステンレス基板先端に加えた強制変位である.

PZT 薄膜にひずみを与えた場合の誘電率の変化を図 4 に示す. 縦軸は PZT 薄膜の比誘電率, 横軸は PZT 薄膜のひずみである. PZT 薄膜に与えた圧縮又は引張ひずみの大きさは最大 3x10<sup>-3</sup> であり, ステンレス基板の降伏領域近傍までひずみを与えた. PZT 薄膜とステンレス基板の熱膨張係数の差により PZT 薄膜に生じている圧縮残留ひずみの大きさは 6.7x10<sup>-3</sup> であるので, PZT 薄膜のひずみは -9.7x10<sup>-3</sup> から -3.7x10<sup>-3</sup> まで変化しており, 常に圧縮ひずみ状態にある. 図 4 からわかるように PZT 薄膜の圧縮ひずみを大きくすると, PZT 薄膜の比誘電率は小さくなり, PZT 薄膜の圧縮ひずみを小さくすると, PZT 薄膜の比誘電率は大きくなる. ステンレス基板の降伏領域近傍のひずみが大きい領域においても, ひずみに対応して比誘電率が変化している. すなわち, 基板に変形を加えると PZT 薄膜の圧電特

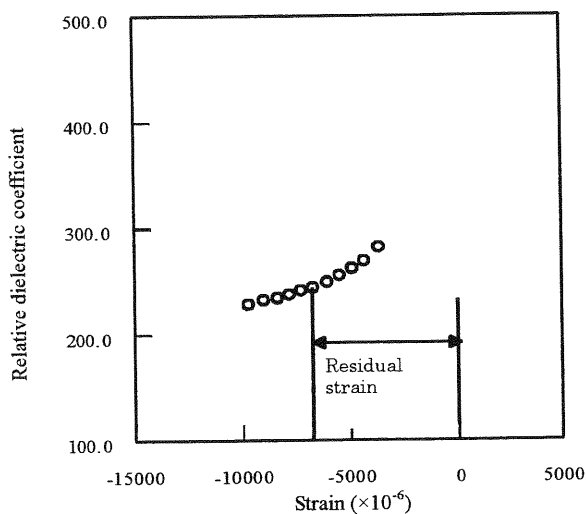


図 4 SUS304 上に成膜した PZT 薄膜のひずみと比誘電率の関係

性を変えることができると考えられる。

### 3. 熱膨張係数の異なる基板上に成膜した PZT 薄膜の誘電特性及び圧電特性

膜厚方向の誘電率の平方根と圧電定数  $d_{31}$  は式(1)の関係にあることから、PZT 薄膜の圧縮ひずみが小さくなるほど PZT 薄膜の圧電特性は高くなる。すなわち、SUS304 よりも熱膨張係数が小さい基板を用いることにより、SUS304 基板上に成膜した PZT 薄膜よりも高い圧電特性を示す PZT 薄膜を得ることができると考えられる。そこで、SUS304 よりも熱膨張係数が小さい SUS430 を基板として用い表 1 の条件で PZT 薄膜を成膜した。

SUS430 の熱膨張係数は  $11.9 \times 10^{-6} [1/^\circ\text{C}]$  であり、その上に PZT 薄膜を  $650^\circ\text{C}$  の基板温度で成膜し、室温まで冷却すると PZT 薄膜と SUS430 の熱膨張係数の差から、PZT 薄膜には  $2.4 \times 10^{-3}$  の大きさの圧縮残留ひずみが生じる。

SUS430 基板上に成膜した PZT 薄膜の断面の SEM 写真を図 5 に示す。SUS430 基板上の PZT 薄膜は図 2 に示す SUS304 上の PZT 薄膜の構造と同様に、数百 nm のグレインが厚さ方向に結晶成長した柱状構造をしている。異なる基板上に成膜した PZT 薄膜の特性に与える機械的なひずみの影響を明らかにするためには、用いた 2 種類のステンレス基板上に成膜した PZT 薄膜の結晶性が同一である必要がある。そこで、PZT 薄膜の結晶構造を調べた結果を図 6 に示す。SUS304 と SUS430 上の PZT 薄膜の XRD パターンにおいて、圧電特性を示す PZT のペロブスカイト構造の (001) 面、(101) 面、(111) 面、(200) 面を示す  $2\theta = 21^\circ$ 、 $2\theta = 31^\circ$ 、 $2\theta = 38^\circ$ 、 $2\theta = 44^\circ$  のピークと下部電極として用いた Pt のピーク  $2\theta = 39.73^\circ$  が観察される。また、それぞれのステンレス基板上の PZT 薄膜の XRD パターンにおいて、(001) 面を示す  $2\theta = 21^\circ$  のピークが最大となっていることから、SUS304 と SUS430 上に成膜した PZT 薄膜は、ともに (001) 面に優勢配向したペロブスカイト構造である。以上のことから、SUS304 上に成膜した PZT 薄膜と SUS430 上に成膜した PZT 薄膜とは同じ結晶性を持ち、PZT 薄膜と基板の熱膨張係数の差による残留ひずみのみが異なる薄膜であるということが出来る。

PZT 薄膜に機械的なひずみを与えない場合、SUS304 上に成膜した PZT 薄膜の比誘電率は 244 であり (図 4 参照)、SUS430 上に成膜した PZT 薄膜では 384 である (後に示す図 7 参照)。このように SUS430 上の PZT 薄膜の比誘電率は SUS304 上に成膜した場合に比べ、約 1.6 倍になっている。また、これらのステンレス基板上に成膜した薄膜の圧電定数  $d_{31}$  を引張試験装置により測定した。その結果、SUS430 上に成膜した PZT 薄膜の圧電定数  $d_{31}$  は  $-54.8 \times 10^{-12} [\text{C/N}]$  であり、SUS304 上の薄膜の圧電定数  $d_{31}$  は  $-40.4 \times 10^{-12} [\text{C/N}]$  であった。このように SUS430 上に成膜した PZT 薄膜の方が圧電定数  $d_{31}$  の絶対値が大きく、高い圧電特性を示していた。熱膨張係数の違いによって生じる残留ひずみが PZT 薄膜の圧電特性に与える影響は、与えた機

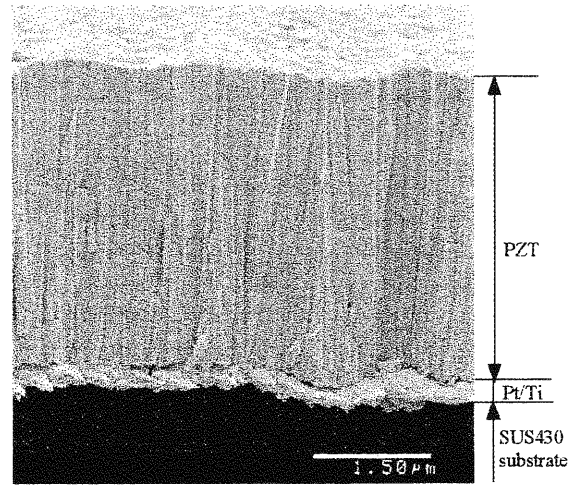


図 5 SUS430 基板上の PZT 薄膜の SEM 像

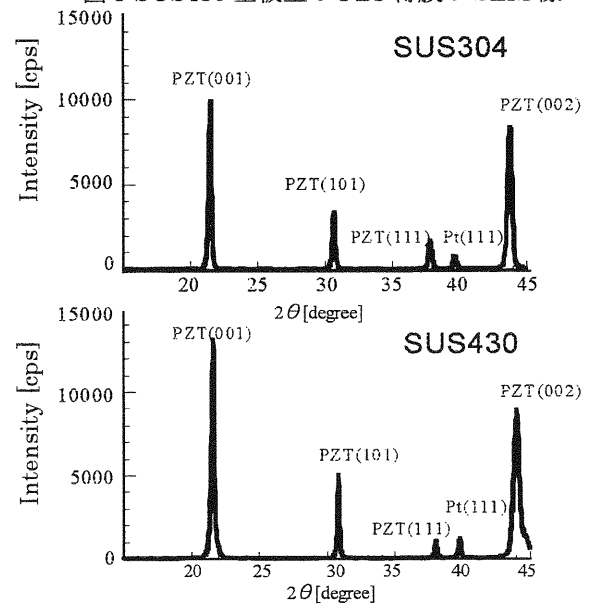


図 6 ステンレス基板上の PZT 薄膜の XRD パターン

械的なひずみが PZT 薄膜の圧電特性に与える影響と同じであった。

次に、外部から機械的なひずみを与え同じひずみの状態にすることにより、比誘電率を同じにすることができるかを確認、PZT 薄膜の特性を改変する方法について検討した。すなわち、PZT 薄膜内部のひずみを変えることにより、比誘電率を所望の値に改変することが可能であれば、2 種類の基板のひずみを機械的な変形により調整し、同じ比誘電率にすることができるはずである。

SUS304 上の PZT 薄膜の場合と同様に、図 3 に示す評価装置により、SUS430 上の PZT 薄膜の比誘電率とひずみの関係を測定した結果を図 7 に示す。SUS304 上の PZT 薄膜の場合と同様に圧縮ひずみが小さくなるほど比誘電率が大きくなっている。2 種類のステンレス基板上に成膜した PZT 薄膜の性質が同じであり、PZT 薄膜の比誘電率がひずみのみに依存して変化すると仮定すると、ひずみの大きさを同じにした場合、比誘電率は同じ大きさになるはずである。図 8 は基板にひずみを与えて SUS304 上と SUS430 上に成膜した PZT 薄膜の圧縮ひずみの大きさを  $3.5 \times 10^{-3}$ 、

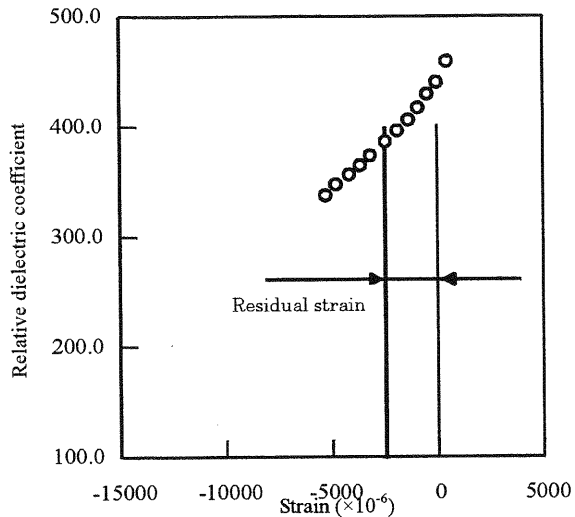


図7 SUS430上に成膜したPZT薄膜のひずみと比誘電率の関係

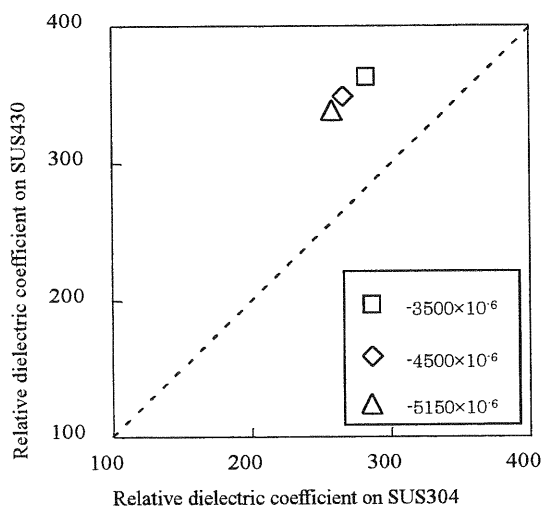


図8 SUS430上のPZT薄膜の比誘電率とSUS304上の比誘電率対応

$4.5 \times 10^{-3}$ ,  $5.15 \times 10^{-3}$  になるようにした場合の比誘電率を比較した結果である。縦軸はSUS430上に成膜したPZT薄膜の比誘電率であり、横軸はSUS304上に成膜したPZT薄膜の比誘電率である。図中の破線は、両者の比誘電率が等しくなる場合を示す。図8に示すように本研究で作製したPZT薄膜においては、同じひずみの大きさの状態における比誘電率は近い値を示しており、その差は約20%である。本研究ではSUS304上のPZT薄膜とSUS430上のPZT薄膜に機械的なひずみを与えることによりPZT薄膜の結晶格子が同じ状態になると考えている。上記の差の原因としては、片持ち梁に強制変位を加えた際の試験片におけるひずみの分布や薄膜の密度、面内での結晶の方位などが考えられる。本研究ではこれら影響について検討をしておらず今後検討を要すが、本研究の結果から、ひずみを与えることによって、PZT薄膜の誘電率及び圧電特性を改変することができたと考えられる。

#### 4. 薄膜の引っ張り試験装置の考案

図3に示した曲げ試験の場合には、母材の厚さに比べて薄膜の厚みが十分小さい場合には、曲げ変形を加えた場合に

おいても、薄膜には一様な引張りまたは圧縮ひずみを加えることができると考えることができる。薄膜の弾性特性や圧電特性をより正確に測定するためには、引っ張り試験を行うことが必要である。

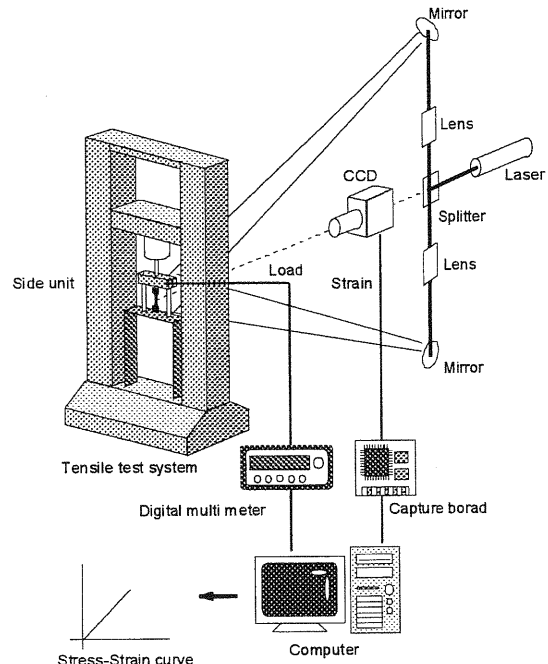


図9 薄膜の機械的測定装置の概略

図9は、レーザースペックルを用いてひずみを非接触で測定するひずみ計を組み込んだ、薄膜の機械的特性測定装置である。薄膜のみを直接引っ張り試験すると、剛性が低く、わずかな外力で破損してしまう。そこで、薄膜の破損を防止する為に、引っ張り試験片形状にエッチングした厚さが $10\mu\text{m}$ のステンレス基板上に薄膜を成膜し、ステンレス基板ごと引っ張り試験することにより、薄膜の弾性定数を測定する。

まず、厚さ $10\mu\text{m}$ のステンレス基板(SUS304)をエッチングして、平行部の長さが $10\text{mm}$ 、幅が $1\text{mm}$ で、チャック部分の幅が $5\text{mm}$ の引っ張り試験片を作製した。試験片が引っ張り試験時に応力集中によって部分的に変形しないように、平行部とチャック部を接続する肩部は $R=10\text{mm}$ の円弧とした。ステンレス基板の弾性定数 $E_{sub}$ を測定し、その後、ステンレス基板の片面に測定対象となる薄膜を成膜した後、再び、引っ張り試験装置に取り付け、弾性定数 $E_{total}$ を測定する。ステンレス基板の厚さを $t_{sub}$ 、薄膜の厚さを $t_{film}$ とすると、薄膜の弾性定数 $E_{film}$ は式(2)の複合則により求めることができる。

$$E_{film} = \frac{E_{total}(t_{sub} + t_{film}) - E_{sub}t_{sub}}{t_{film}} \quad (2)$$

複合則を用いて薄膜の弾性定数を求める場合、ステンレス基板を同時に測定するので、基板の厚さと薄膜の厚さの割合によって測定の感度が影響を受ける。その為、薄膜の内部構造の影響による弾性定数の変化を測定する為には、できるだけ薄いステンレス基板を用い、見かけの弾性定数 $E_{total}$ を高精度で測定する必要がある。薄膜の弾性定数 $E_{film}$ の変化率と引っ張り試験片の見かけの弾性定数 $E_{total}$ の変化率は式(2)より、次式となる。

$$\frac{\partial E_{film}}{\partial E_{total}} = \frac{t_{sub} + t_{film}}{t_{film}} \quad (3)$$

図 10 は、考案した引っ張り試験機を用いて測定した SUS304 上に成膜した PZT 薄膜の荷重ひずみの関係である。まず、基板となる SUS304 のみの応力ひずみの関係を測定し、その後、PZT 薄膜を成膜し、成膜後の応力ひずみの関係を測定することで、(2)式から薄膜の弾性定数を算出した結果、PZT 薄膜の弾性定数は 85.2GPa であった。バルク(焼結体)の圧縮試験による断定定数は 72GPa であり、薄膜の弾性定の方が高い値となっている。これは、焼結体の密度が薄膜よりも小さいためと考えられる。

## 5. 結言

SUS304 上に成膜した PZT 薄膜にひずみを与えた場合の比誘電率の変化を測定することにより、PZT 薄膜に与えた機械的なひずみが比誘電率に与える影響を明らかにした。また、熱膨張係数の異なる SUS430 上に成膜した PZT 薄膜の圧電定数と SUS304 上に成膜した PZT 薄膜の圧電定数を測定し、残留ひずみと機械的な変形により与えたひずみの影響が同じであることを示した。そして、2 種類のステンレス基板のひずみが同じになるような機械的なひずみを与え、その時の比誘電率を比較することにより、機械的なひずみによる PZT 薄膜の特性改変について検討を行い、改変が可能であることを示した。

また、薄膜の弾性定数を引っ張り試験により測定するための測定装置を考案した。考案した装置を用いれば、薄膜の圧電特性も引っ張りひずみ下で測定することが可能である。

## 文献

- (1) Kurt E. Petersen and C.R. Guarnieri: "Young's modulus measurements of thin films using micromechanics", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 11, November, 6761-6766(1979)
- (2) O. Tabata, K. Kawahata, S. Sugiyama and I. Igarashi: "Mechanical Property Measurements of Thin Films Using Load-Deflection of Composite Rectangular Membranes", Sensors and Actuators, Vol. 20, 135-141 (1989)
- (3) W. C. Oliver and G. M. Pharr: "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", J. Mater. Res., Vol. 7, No.6, June 1564-1583(1992)
- (4) T.P. Weihs, S. Hong, J.C. Bravman and W.D.Nix: "Mechanical deflection of cantilever microbeams: A new technique for testing the mechanical properties of thin films, J. Mater. Res., Vol. 3, No.5, Sep/Oct 931-942(1988)
- (5) Christian Burrer, Jaime Esteve and Emilio Lora-Tamayo: "Resonant Silicon Accelerometers in Bulk Micromachining Technology -An Approach", J. of Microelectromechanical systems Vol.5, No. 2, June, 122-130(1996)

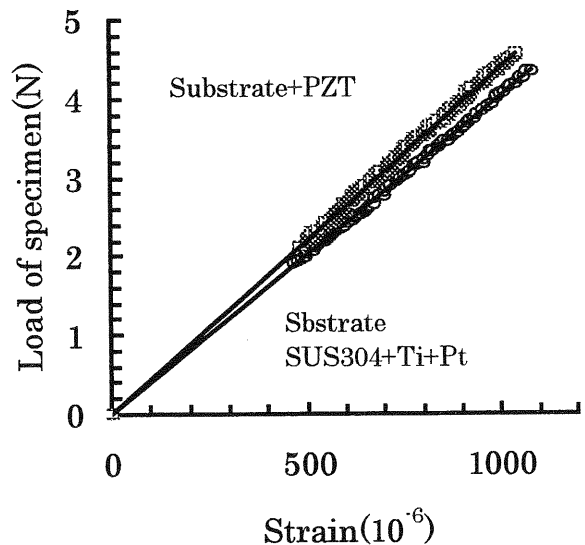


図 10 PZT 薄膜の引っ張り試験時の荷重変化

- (6) T. Fujii, Shunji Watanabe, Masatoshi Suzuki and Takamitsu Fujiu: "Application of lead zirconate titanate thin film displacement sensors for the atomic force microscope", J. Vac. Sci. Technol. B Vol. 13, No. 3, May/June 1119-1122(1995)
- (7) Chengkuo Lee, Toshihiro Itoh and Tadatomo Suga: "Self-excited piezoelectric PZT microcantilevers for dynamic SFM-with inherent sensing and actuating capabilities", Sensors and Actuators A72, 179-188 (1999)
- (8) P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, A. Kholkin, K. Brooks, N. Setter and R. Luthier: "Fabrication and characterization of PZT thin-film vibrators for micrometers", Sensors and Actuators A 48 157-165 (1995)
- (9) Toshiyuki Tuchiya, Toshihiro Itoh, Gen Sasaki and Tadatomo Suga: "Preparation and Properties of Piezoelectric Lead Zirconate Titanate Thin Films for Microsensors and Microactuators by Sol-Gel Processing", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 104, No. 3, 159-163 (1996)
- (10) D. A. Barrow T. E. Petroff, R. P. Tandon and M. Sayer: "Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol gel based process", J. Appl. Phys. Vol. 81, No. 2, 876-881
- (11) Shunji Watanabe, Takamitsu Fujiu and Akira Tanaka: "Lanthanum-modified lead titanate thin film formed by low-temperature chemical vapor deposition and subsequent annealing", Appl. Phys. Lett., Vol. 62, No. 25, 21 June, 3377-3379 (1993)
- (12) I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada and R. Takayama: "Piezoelectric properties of c-axis oriented Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films", Applied Physics Letters, Vol. 70, No. 17, March 1997
- (13) Marc-Alexandre Dubois and Paul Muralt: "Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient  $e_{21,f}$  of AlN and Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films", Sensors and Actuators, Vol. 77, 106-112 (1999)
- (14) 岡崎 清著, "セラミック誘電体工学", 学献社, 425
- (15) S. Timoshenko 著北畠顯正, 片山健次郎共訳: "材料力学上巻", コロナ社, 1950