

## Si 基板上 c 軸配向 PMnN-PZT エピタキシャル急冷薄膜の 面内ひずみの高温 XRD 解析

### High Temperature XRD Analysis of In-Plane Strain for c-Axis Oriented PMnN-PZT Epitaxial Fast-Cooled Thin Film on Si Substrate.

東北大工 °吉田慎哉, 田中秀治

Tohoku Univ., °Shinya Yoshida, Shuji Tanaka

E-mail: s-yoshida@mems.mech.tohoku.ac.jp

圧電微小電気機械システム (MEMS) アクチュエータの高性能化のために、巨大な圧電定数を持つ圧電薄膜の Si 基板上への形成技術が求められている。しかしながら、圧電特性とキュリー温度との間にはトレードオフの関係があり<sup>[1]</sup>、大きな圧電特性を有する圧電材料のキュリー温度は一般的に低い。このトレードオフ関係を打破できれば、圧電 MEMS の性能を飛躍的に向上させられる可能性がある。

圧電薄膜のキュリー温度を上昇させる手法の一つとして、圧電材料よりも若干小さな格子定数を持つ単結晶基板上に、コヒーレントにエピタキシャル成長させて面内方向に圧縮応力を印可する方法が報告されている<sup>[2]</sup>。しかし、この手法は、極めて薄い膜 (例えば膜厚 100nm 以下) にしか適用できない。MEMS アクチュエータ応用では、発生力と絶縁耐性を確保するために、数  $\mu\text{m}$  の膜厚が一般的に必要である。

近年、我々は、スパッタ急冷法で成膜した Si 基板上の c 軸配向 Pb(Mn,Nb)O<sub>3</sub>-Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PMnN-PZT) エピタキシャル薄膜のキュリー温度が、 $\mu\text{m}$  オーダーの膜厚にも関わらず、550~600°Cであることを発見した<sup>[3,4]</sup>。これは、バルクセラミクスと比較して 150~200°C高い。また、比較的大きな圧電特性 ( $e_{31f} = -14 \text{ C/m}^2$ ) を示した。この現象を自在に利用できれば、巨大な圧電特性を持つにも関わらず、低キュリー温度であったために活用されなかった圧電材料の応用可能性を広げられるだろう。そして、圧電 MEMS の性能をより向上できる可能性がある。本研究では、PMnN-PZT エピタキシャル薄膜、およびそのバルクセラミクスの格子定数の温度推移を、X 線回折を用いて調査し、このキュリー温度の上昇現象のメカニズムについて調査した。

まず、2cm 角の(100)Si 基板上に、パフファ層として、イットリア安定化ジルコニア、CeO<sub>2</sub>、La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>、SrRuO<sub>3</sub> 薄膜をエピタキシャル成長させた。その上に、PMnN-PZT エピタキシャル薄膜を約 600°C でスパッタ堆積し、成膜後、直ちに急冷することで c 軸配向を促した。c 軸配向性は約 90%であった。スパッタターゲットの組成は、0.06Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.94Pb(Zr<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>)O<sub>3</sub> とし、さらに 10 mol% PbO を添加した。このエピタキシャル薄膜の c ドメイン、および上記組成のバルクセラミクス粉末 (豊島製作所社製) の格子定数の温度依存性を、ブルカー社の X 線回折装置を用いて評価した。

Fig. 1 に、典型的な格子定数の温度依存性を示す。バルクセラミクスでは、350°C 付近で立方晶に変化した。すなわち、本組成の PMnN-PZT の本質的なキュリー温度は 350°C である。一方、エピタキシャル薄膜では、800°C に達しても正方晶のままであった。Fig. 2 に、エピタキシャル薄膜の面内方向の歪みの温度依存性を示す。室温では、薄膜には引張歪が生じている。これは、Si 基板と PZT の熱膨張係数の差を考慮すると妥当であるといえる。しかし、300°C 付近で引張歪から圧縮歪へと変化し、それより高温側では大きな圧縮歪が生じている。この圧縮歪もまた、Si 基板と PZT の熱膨張係数の差に起因し、

キュリー温度を上昇させている原因であると考えられる。しかしながら、熱応力を考えた場合、結晶格子の歪方向が逆転する温度は、本来ならば成膜温度である 600°C 付近となるべきである。したがって、PMnN-PZT 薄膜は、残留応力が一部緩和された状態で、Si 基板上に拘束されていると考えられる。PMnN-PZT 膜内や、SrRuO<sub>3</sub> 界面において原子レベルの格子欠陥などが生じ、これが熱応力を部分的に緩和していると思われる<sup>[5]</sup>。

本研究にて、Si 基板上に形成した PMnN-PZT エピタキシャル薄膜とバルクセラミクスの格子定数を詳細に調査した結果、一部の応力が緩和されていることが判明した。この応力緩和機構を制御できれば、Si 基板上に、様々な圧電材料のキュリー温度を飛躍的に上昇させることができる可能性があると考えられる。

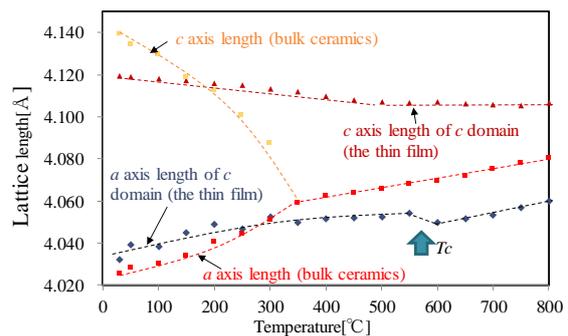


Fig. 1. Temperature variation of the lattice parameters during a heating process from R.T. to 800°C. Thickness of PMnN-PZT epitaxial thin film, 1  $\mu\text{m}$ .

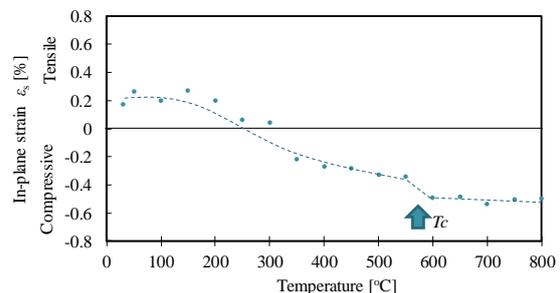


Fig. 2. Temperature variation of the in-plane strain in the c domain of the PMnN-PZT epitaxial thin film.  $\epsilon_s = 100(a - a_0)/a_0$ ,  $a$ ,  $a$  axis length of the c domain.  $a_0$ ,  $a$  axis length of the bulk ceramics.

- [1] Akiyama, M., et al., (2009). *Advanced Materials*, 21(5), 593–596.
- [2] Choi, K. J. et al., (2004). *Science*, 306(5698), 1005–1009.
- [3] Yoshida, S., et al., (2016). *Sensors and Actuators A: Physical*, 239, 201–208.
- [4] Hanzawa, et al., (2015). *The proceedings of Transducers 2015*, pp. 1338–1341.
- [5] Wasa, K. et al., (2015). *Journal of Applied Physics*, 117(12), 124106.