

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7575472号  
(P7575472)

(45)発行日 令和6年10月29日(2024.10.29)

(24)登録日 令和6年10月21日(2024.10.21)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 N 30/853 (2023.01)

H 1 0 N 30/853

H 1 0 N 30/87 (2023.01)

H 1 0 N 30/87

請求項の数 8 (全15頁)

(21)出願番号	特願2022-553466(P2022-553466)	(73)特許権者	306037311
(86)(22)出願日	令和3年6月11日(2021.6.11)		富士フイルム株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/022403		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87)国際公開番号	WO2022/070524	(74)代理人	110001519
(87)国際公開日	令和4年4月7日(2022.4.7)		弁理士法人太陽国際特許事務所
審査請求日	令和5年3月23日(2023.3.23)	(72)発明者	小林 宏之
(31)優先権主張番号	特願2020-166409(P2020-166409)		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
(32)優先日	令和2年9月30日(2020.9.30)		富士フイルム株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	梅田 賢一
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		審査官	加藤 俊哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧電積層体及び圧電素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、下部電極層、圧電膜、をこの順に備えた圧電積層体であって、  
前記下部電極層のうちの前記圧電膜に接する領域が金属層から構成されており、前記金属層の(111)面が、前記基板の表面に対し、1°以上傾きを有しており、  
前記圧電膜が、Pbを含有するペロブスカイト型酸化物を含み、  
前記下部電極層が、前記金属層からなる第1層と、前記第1層に隣接し、かつ前記基板側に備えられた、第2層とを備え、  
前記第2層が、Ti及びWの少なくとも一方を主成分とし、かつ、酸素もしくは窒素を5at%超50at%未満含む、圧電積層体。

【請求項2】

基板上に、下部電極層、圧電膜、をこの順に備えた圧電積層体であって、  
前記下部電極層のうちの前記圧電膜に接する領域が金属層から構成されており、前記金属層の(111)面が、前記基板の表面に対し、1°以上傾きを有しており、  
前記圧電膜が、Pbを含有するペロブスカイト型酸化物を含み、  
前記圧電膜についてのX線回折パターンにおいて、下記式で表される、前記圧電膜中のパイロクロア相のペロブスカイト相に対する強度比率が2%以下である、圧電積層体。  
$$\frac{py(222)}{\{pr(100)+pr(110)+pr(111)\}} \times 100 \%$$
  
py(222)はパイロクロア相の(222)面のピーク強度  
pr(100)はペロブスカイト相の(100)面のピーク強度

$p_r(110)$ はペロブスカイト相の $(110)$ 面のピーク強度  
 $p_r(111)$ はペロブスカイト相の $(111)$ 面のピーク強度  
である。

【請求項 3】

前記下部電極層が、前記金属層からなる第 1 層と、前記第 1 層に隣接し、かつ前記基板側に備えられた、第 2 層とを備え、

前記第 2 層が、Ti 及び W の少なくとも一方を主成分とし、かつ、酸素もしくは窒素を 5 at % 超 50 at % 未満含む、請求項 2 に記載の圧電積層体。

【請求項 4】

前記金属層を構成する金属が、Ir、Pt、Au、Mo、Ta 及び Al のうちの少なくとも 1 つである、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の圧電積層体。

10

【請求項 5】

前記圧電膜が、多数の柱状結晶からなる柱状結晶膜構造を有する、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の圧電積層体。

【請求項 6】

前記柱状結晶の $(100)$ 又は $(001)$ 面が、前記基板の表面に対して $1^\circ$ 以上の傾きを有する、請求項 5 に記載の圧電積層体。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の圧電積層体と、

前記圧電積層体の前記圧電膜上に備えられた上部電極層とを備えた、圧電素子。

20

【請求項 8】

前記上部電極層が、Ir、Pt、Au、Ti、Mo、Ta、Ru 及び Al のうちの少なくとも 1 つを含む金属もしくは金属酸化物を含む、請求項 7 に記載の圧電素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、圧電積層体及び圧電素子

【背景技術】

【0002】

優れた圧電性及び強誘電性を有する材料として、チタン酸ジルコン酸鉛 ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、以下において PZT という。) が知られている。PZT はその強誘電性を生かし、不揮発性メモリである FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) メモリに使用されている。さらには近年、MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) 技術との融合により、PZT 膜を備えた MEMS 圧電素子が実用化されつつある。PZT 膜は、基板上に下部電極、圧電膜、上部電極とを備えた圧電素子における圧電膜として適用される。この圧電素子は、インクジェットヘッド(アクチュエータ)、マイクロミラーデバイス、角速度センサ、ジャイロセンサ、及び振動発電デバイスなど様々なデバイスへと展開されている。

30

【0003】

上記の PZT に代表される鉛含有するペロブスカイト型酸化物を含む圧電膜では、下部電極層上に圧電膜を成膜する際に、下部電極層との界面に不純物層であるパイロクロア相が生成されやすい。パイロクロア相は常誘電体であるため、パイロクロア相が形成されると圧電膜としての誘電率及び圧電特性の悪化が生じる。圧電膜を圧電デバイスとして使用する場合、圧電膜の圧電特性が高いほどデバイス性能が良好であり、圧電特性の低下はデバイス性能の低下につながるため、圧電特性は高いことが望ましい。そのため、パイロクロア相を抑制して圧電特性を向上させる方法が検討されている。

40

【0004】

例えば、特開平 11-233733 号公報には、パイロクロア相の成長を抑制するシード層を圧電膜と下部電極層との間に備えることが提案されている。

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、特開平11-233733号公報のように、シード層を形成するのは圧電素子形成のためのプロセスが増え、製造コストが上昇するというデメリットがある。また、シード層が絶縁性の材料である場合、あるいは、シード層の膜厚が厚い場合には上下電極層間に印加する電界のうち、圧電膜に印加される正味の電界が低下するために、圧電素子としての圧電特性が低下するというデメリットもある。

## 【0006】

本開示の技術は上記事情に鑑みてなされたものであり、低コストに圧電特性の高い圧電積層体及び圧電素子を提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上記の課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

## &lt; 1 &gt;

基板上に、下部電極層、圧電膜、をこの順に備えた圧電積層体であって、

下部電極層のうちの圧電膜に接する領域が、金属層から構成されており、金属層の(111)面が、基板の表面に対し、1°以上傾きを有しており、

圧電膜が、Pbを含有するペロブスカイト型酸化を含む圧電積層体。

## &lt; 2 &gt;

金属層を構成する金属は、Ir、Pt、Au、Mo、Ta及びAlのうちの少なくとも1つである、< 1 >に記載の圧電積層体。

20

## &lt; 3 &gt;

下部電極層が、金属層からなる第1層と、第1層に隣接し、かつ基板側に備えられた、第2層とを備え、

第2層が、Ti及びWの少なくとも一方を主成分とし、かつ、酸素もしくは窒素を5at%超50at%未満含む、< 1 >又は< 2 >に記載の圧電積層体。

## &lt; 4 &gt;

圧電膜についてのX線回折パターンにおいて、下記式で表される、圧電膜中のパイロクロア相のペロブスカイト相に対する強度比率が2%以下である、< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の圧電積層体。

30

$$p_{y(222)} / \{ p_{r(100)} + p_{r(110)} + p_{r(111)} \} \times 100 \quad \%$$

$p_{y(222)}$ はパイロクロア相の(222)面のピーク強度

$p_{r(100)}$ はペロブスカイト相の(100)面のピーク強度

$p_{r(110)}$ はペロブスカイト相の(110)面のピーク強度

$p_{r(111)}$ はペロブスカイト相の(111)面のピーク強度

である。

## &lt; 5 &gt;

圧電膜が、多数の柱状結晶をからなる柱状結晶膜構造を有する、< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の圧電積層体。

## &lt; 6 &gt;

40

柱状結晶の(100)面又は(001)面が、基板の表面に対して1°以上の傾きを有する、< 5 >に記載の圧電積層体。

## &lt; 7 &gt;

< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の圧電積層体と、

圧電積層体の圧電膜上に備えられた上部電極層とを備えた、圧電素子。

## &lt; 8 &gt;

上部電極層が、Ir、Pt、Au、Ti、Mo、Ta、Ru及びAlのうちの少なくとも1つを含む金属もしくは金属酸化物を含む、< 7 >に記載の圧電素子。

## 【発明の効果】

## 【0008】

50

本開示の圧電積層体及び圧電素子は、高い圧電特性を有し、低コストに製造可能である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】一実施形態の圧電素子の層構成を示す断面図である。

【図2】下部電極層の第1層を構成する金属についての説明図である。

【図3】本実施形態における下部電極層の第1層の配向状態の説明図である。

【図4】圧電膜の拡大模式図である。

【図5】下部電極層の第2層中の酸素含有量を示すSIMSデータである。

【図6】Ir(111)面の傾きを示すロックングカーブ測定データである。

【図7】比較例1の圧電膜の結晶性を示すXRDチャートである。

10

【図8】実施例1の圧電膜の結晶性を示すXRDチャートである。

【図9】実施例3の圧電膜の結晶性を示すXRDチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の図面においては、視認容易のため、各層の層厚及びそれらの比率は、適宜変更して描いており、必ずしも実際の層厚及び比率を反映したものではない。

【0011】

「一実施形態の圧電素子」

図1は、一実施形態の圧電積層体5を備えた圧電素子1の層構成を示す断面模式図である。図1に示すように、圧電素子1は、圧電積層体5と上部電極層18とを備える。圧電積層体5は、基板11と、基板11上に積層された、下部電極層12、圧電膜15を備える。すなわち、圧電素子1は、圧電積層体5の圧電膜15上に上部電極層18が形成された構成である。ここで、「下部」及び「上部」は鉛直方向における上下を意味するものではなく、圧電膜15を挟んで基板11側に配置される電極を下部電極層12、圧電膜15に関して基板11と反対の側に配置される電極を上部電極層18と称しているに過ぎない。

20

【0012】

基板11は、特に制限なく、シリコン、ガラス、ステンレス鋼、イットリウム安定化ジルコニア、アルミナ、サファイヤ、シリコンカーバイド等の基板が挙げられる。基板11としては、シリコン基板の表面にSiO<sub>2</sub>酸化膜が形成された積層基板を用いてもよい。

30

【0013】

圧電膜15は、Pbを含有するペロブスカイト型酸化物を含む。圧電膜15は、基本的にはPb含有ペロブスカイト型酸化物からなる。但し、圧電膜15はPb含有ペロブスカイト型酸化物の他に不可避不純物を含んでもよい。ペロブスカイト型酸化物は、一般にABO<sub>3</sub>で表される。なお、A:B:Oは、1:1:3が標準であるが、ペロブスカイト構造をとりえる範囲で基準値からずれていてもよい。PbはAサイト元素であり、Aサイトの主成分として含まれていることが好ましい。なお、本明細書において「主成分」とは50mol%以上を占める成分であることを意味する。すなわち、「PbをAサイトの主成分として含有する」とは、Aサイト元素中、50mol%以上の成分がPbであることを意味する。Pbを含有するペロブスカイト型酸化物におけるPb以外のAサイト中の他の元素及びBサイトの元素は特に限定されない。

40

【0014】

圧電膜15を構成するPbを含有するペロブスカイト型酸化物としては、例えば、下記一般式(1)で示されるペロブスカイト型酸化物が好ましい。

$(Pb_{a1} \quad a2)(Zr_{b1}Ti_{b2} \quad b3)O_c$  (1)

式中、Pb及びはAサイト元素であり、はPb以外の少なくとも1種の元素である。

Zr、Ti及びはBサイト元素である。a1 0.5、b1>0、b2>0、b3 0

、であり、(a1+a2):(b1+b2+b3):c=1:1:3が標準であるが、ペロブスカイト構造を取り得る範囲内で標準値からずれてもよい。

【0015】

50

Pbを含有するペロブスカイト型酸化物において、Pb以外のAサイト元素としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、カドミウム(Cd)、及びビスマス(Bi)などが挙げられる。はこれらのうちの1つもしくは2以上の組み合わせである。

#### 【0016】

また、Ti、Zr以外のBサイト元素としては、スカンジウム(Sc)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)、コバルト(Co)、イリジウム(Ir)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、スズ(Sn)、アンチモン(Sb)及びランタニド元素などが挙げられる。はこれらのうちの1つもしくは2以上の組み合わせである。

#### 【0017】

圧電膜15の膜厚は特に制限なく、通常200nm以上であり、例えば0.2μm~5μmである。圧電膜15の膜厚は1μm以上であることが好ましい。

#### 【0018】

下部電極層12は、圧電膜15に電圧を加えるための電極である。下部電極層12は、少なくとも圧電膜15に接する領域が、金属層から構成されており、金属層の(111)面が、基板11の表面に対し、1°以上傾きを有している。金属層は、ガラス基板上にスパッタ成膜により成膜された場合に(111)面がガラス基板の表面に平行な配向膜となる金属、すなわち、(111)面に優先配向する金属を含む。本例において、下部電極層12は、圧電膜15に接する第1層21と、第1層21に隣接し、かつ基板11側に配された第2層22とを備える。そして、圧電膜15に接する領域である第1層21が、ガラス基板上にスパッタ成膜により成膜された場合に(111)面が優先配向する金属を含む金属層からなる。なお、本明細書において「金属層」は表面が自然酸化されて形成される酸化物領域(酸化膜)を表面に備えていてもよい。この第1層21で金属層の(111)面が、基板11の表面11a(以下において、基板面11aとする。)に対し、1°以上傾きを有している。上記(111)面は、基板面11aに対し、1°以上15°以下の傾きを有していることが好ましく、1°以上8°以下の傾きを有していることが、より好ましい。

#### 【0019】

図2は、上記の第1層21を形成する金属からなる層をガラス基板20上にスパッタ成膜した場合の配向を模式的に示す図である。図2中の粒子21bは金属元素を示す。ここで用いられる金属は、ガラス基板20上にスパッタ成膜により成膜された場合にガラス基板20の表面20aに平行な成長面が(111)面となるように配向する。すなわち、(111)面が基板20の表面20aに平行となるように配向する。しかし、本例では、図3に示すように、第1層21は、その(111)面が基板面11aに対し、1°以上の傾きを有する。

#### 【0020】

なお、第1層21における(111)面の傾きは、X線回折によるロックングカーブ測定により測定される値で定義する。具体的には、(111)面の傾きは、ロックングカーブ測定データにおいて、(111)回折ピークのスプリット幅により算出される(実施例参照)。

#### 【0021】

圧電膜15が形成される下部電極層12の表面に、(111)面が優先配向している場合、Pbを含有するペロブスカイト型酸化物を含む圧電膜15の形成時に、パイロクロア相が形成されやすい。しかし、本実施形態の下部電極層12は、図3に示すように、下部電極層12の第1層21を構成する金属層の(111)面は基板面11aに平行な成膜面に対して1°以上の傾きを有している。そのため、パイロクロア相の生成を抑制し、下部電極層12の表面が(111)面である場合と比較して、パイロクロア相が低減された

10

20

30

40

50

圧電膜 15 を形成することができる。圧電膜 15 におけるパイロクロア相の生成が抑制されれば、圧電膜 15 中のペロブスカイト相の割合が増加するため、圧電特性の高い圧電積層体 5 及び圧電素子 1 とすることができる。また、パイロクロア相の抑制のためのシード層を下部電極層上に備える場合と比較して、シード層形成プロセスが不要であるため、コストの上昇を抑え、低コストで圧電積層体 5 及び圧電素子 1 を得ることができる。

【0022】

また、圧電膜 15 と下部電極層 12 との界面に生じるパイロクロア相を抑制することで、密着性を向上し、電氣的不良を抑制して長期耐久性を向上する効果が期待できる。

【0023】

なお、第 1 層 21 における (111) 面の基板面 11a に対する傾き  $\theta$  は大きいほどパイロクロア相の成長の抑制効果が高く好ましい、一方、傾きを  $15^\circ$  以下とすることにより、別の配向面が優先となるのを抑制することができ好ましい。

【0024】

下部電極層 12 において、上記第 1 層 21 を構成する金属としては、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、金 (Au)、モリブデン (Mo)、タンタル (Ta) 及びアルミニウム (Al) のうちの少なくとも 1 つであることが好ましい。Ir あるいは Pt がより好ましく、Ir が特に好ましい。

【0025】

下部電極層 12 の第 2 層 22 は、Ti 及び W の少なくとも一方を主成分とし、かつ、酸素もしくは窒素を 5 at% 超 50 at% 未満含む。なお、第 2 層 22 が、酸素及び窒素の両者を含む場合には、両者の含有量の合計が 5 at% 超 50 % 未満であればよい。第 1 層 21 を構成する金属は、既述の通り、スパッタ成膜によって成膜した場合、通常であれば (111) 面が基板面 11a と平行になる金属であるが、第 1 層 21 の下層に上述の第 2 層を備えることにより、(111) 面が基板面 11a に対して傾きを有するように配向させることができる。

【0026】

下部電極層 12 のうち圧電膜 15 と隣接する領域について、(111) 面が成膜面から傾きを有する金属膜を形成する方法については、上記第 2 層 22 を備える方法に限定されない。

【0027】

第 2 層は、Ti もしくは TiW であることが好ましい。TiW である場合には、Ti : W が 10 wt% : 90 wt% の比率が特に好ましい。

【0028】

第 2 層 22 への酸素及び窒素等の不純物の添加量はスパッタ成膜時の条件によって制御することができる。スパッタ成膜は真空チャンバ内で行われるが、真空チャンバ内には多少の酸素等がバックグラウンドとして残留している。スパッタ時の基板とターゲットの距離、成膜レートを調整することなどによってバックグラウンドから膜中に取り込まれる不純物量を調整することが可能である。基板とターゲットの距離を長くする、あるいは成膜レートを遅くすることで酸素やアルゴンといったスパッタを用いるガス種を膜中に取り込むことができる。また、成膜時にフローさせるスパッタガス中に酸素あるいは窒素ガスを導入することで、より多くの酸素あるいは窒素を膜中に取り込ませることができる。第 2 層 22 中において酸素及び窒素の含有量が多いほど、第 2 層 22 の結晶性が低下する。第 2 層 22 の結晶性を低下させることにより、第 2 層 22 上に成膜される第 1 層 21 である金属層の (111) 面を基板面 11a に対して傾きを有するものとなる。第 2 層 22 中の酸素もしくは窒素の含有量が 5 at% 超であれば、金属層の (111) 面の傾きを十分大きくすることができる。第 2 層 22 中の酸素もしくは窒素の含有量が 50 % 未満であれば、基板 11 との良好な密着性を維持することができる。

【0029】

第 1 層 21 及び第 2 層 22 を含む下部電極層 12 の合計の厚みは、下部電極層 12 としてデバイスに必要な導電性が担保されていれば特に制限ない。例えば、50 nm ~ 300

10

20

30

40

50

nm程度としてもよく、100nm～300nmとしてもよい。本実施形態において、下部電極層12は2層構造としたが、少なくとも圧電膜15と接する領域を構成する金属層が配向膜であり、その(111)面が基板面11aから傾きを有していれば、下部電極層12は単層であってもよいし、3層以上の積層構造であってもよい。

#### 【0030】

上部電極層18は、上記下部電極層12と対をなし、圧電膜15に電圧を加えるための電極である。上部電極層18の主成分としては特に制限なく、下部電極層12で例示した材料の他、クロム(Cr)等の一般的に半導体プロセスで用いられている電極材料、及びこれらの組合せが挙げられる。上部電極層18は、Ir、Pt、Au、Ti、Mo、Ta、Ru及びAlのうちの少なくとも1つを含む金属もしくは金属酸化物を含むことが好ましい。

10

#### 【0031】

上部電極層18の厚みは特に制限なく、50nm～300nm程度であることが好ましく、100nm～300nmがより好ましい。

#### 【0032】

上述の通り、本実施形態の圧電積層体5及び圧電素子1においては、下部電極層12のうちの圧電膜15に接する領域(本例では第1層21)が、ガラス基板上にスパッタ成膜により成膜された場合に(111)面がガラス基板の表面に平行な配向膜となる金属を含む金属層から構成されており、金属層の(111)面が、基板の表面に対し、1°以上傾きを有している。これによって、圧電膜15と下部電極層12との間にパイロクロア相が生成されるのを抑制することができる。

20

#### 【0033】

図4は、圧電膜15と下部電極層12との界面および圧電膜15を模式的に示す図である。図4に示すように、圧電膜15と下部電極層12との界面には、断面において三角形に成長するパイロクロア相16が形成されるが、その他の領域はペロブスカイト型酸化物によって構成されている。基板面11aに平行な(111)面を有する金属層上に圧電膜15を形成した場合、数百nmの厚みのパイロクロア相が形成される。しかし、本実施形態の圧電積層体及び圧電素子においては、パイロクロア相16の厚みを概ね100nm以下とすることができる(後記実施例参照)。

#### 【0034】

圧電膜15についてのX線回折測定によって得られるX線回折パターンにおいて、下記式で表される、圧電膜中のパイロクロア相のペロブスカイト相に対する強度比率が2%以下であることが好ましい。

$$p_{y(222)} / \{ p_{r(100)} + p_{r(110)} + p_{r(111)} \} \times 100 \quad \%$$

ここで、

$p_{y(222)}$ はパイロクロア相の(222)面のピーク強度

$p_{r(100)}$ はペロブスカイト相の(100)面のピーク強度

$p_{r(110)}$ はペロブスカイト相の(110)面のピーク強度

$p_{r(111)}$ はペロブスカイト相の(111)面のピーク強度

である。

40

#### 【0035】

圧電膜中のパイロクロア相のペロブスカイト相に対する強度比率が2%以下であれば、ペロブスカイト相による圧電性を阻害せず、十分に高い圧電特性を得ることができる。

#### 【0036】

なお、圧電膜15は、図4に示すように、多数の柱状結晶体17を含む柱状構造膜であることが好ましい。多数の柱状結晶体17は基板面11aに対して非平行に延び、結晶方位の揃った1軸配向膜であることが好ましい。配向構造とすることで、より大きな圧電性を得ることができる。柱状構造体膜である圧電膜15は、例えば、特開2008-270704号公報に記載の方法により得られる。

#### 【0037】

50

また、図 4 に示す例では、柱状結晶の長手方向が基板の法線に対して  $1^\circ$  以上の傾きを有している。これは、圧電膜 15 が、その配向面が基板の表面に対して  $1^\circ$  以上の傾きを有していることを意味する。なお、ここで、配向面は  $(100)$  面又は  $(001)$  面である。本例においては、ペロブスカイト構造における a 軸と c 軸の格子定数がほぼ同等であり、XRD (X-ray diffraction) による分析ではいずれの面が配向面となっているか区別できないためである。なお、以下において、ペロブスカイト相  $(100)$  との記載は配向面である  $(100)$  面又は  $(001)$  面を意味する。下部電極層 12 の圧電膜 15 に隣接する領域 (すなわち第 1 層 21) を構成する金属層の  $(111)$  面が  $1^\circ$  以上傾いていることで、その上層に形成される圧電膜 15 が金属層の配向性の影響を受けて、略同様の傾きを示す傾向にある。

10

#### 【0038】

上記実施形態の圧電素子 1 は、超音波デバイス、ミラーデバイス、センサー及びメモリなどに適用可能である。

#### 【実施例】

#### 【0039】

以下、本開示の実施例及び比較例について説明する。

#### 【0040】

(実施例 1 ~ 13 及び比較例 1 の作製)

基板として、25 mm 角の熱酸化膜付きシリコン基板を用いた。

#### 【0041】

20

< 下部電極層 >

上記基板上に下部電極層の第 2 層として 20 nm 厚の Ti 層もしくは TiW 層を RF (Radio frequency) スパッタにて成膜した。スパッタ条件は以下の通りとした。

- 第 2 層スパッタ条件 -

ターゲット - 基板間距離 L (表 1 参照、各例によって異なる。)

ターゲット投入電力 P (表 1 参照、各例によって異なる。)

Ar ガス圧 0.5 Pa

基板温度 350

比較例 1 は表 1 に記載のターゲット - 基板間距離及び投入電力とした。実施例 1 から 11 は、バックグラウンドからの酸素混入量を増加させるために、ターゲット - 基板間距離を広げる、もしくは投入電力を小さくして成膜レートを遅くした。なお、実施例 12 については Ar に対して 1% 酸素を混合したガスをスパッタガスとした。また、実施例 13 については Ar に対して 1% 窒素を混合したガスをスパッタガスとした。実施例 1 から 11 及び比較例 1 については、チャンバ内のバックグラウンドに含まれている酸素を膜中に混入させた。

30

#### 【0042】

次に、第 2 層上に、連続して第 1 層として 150 nm 厚の Ir 層を成膜した。スパッタ条件は以下の通りとした。

- 第 1 層スパッタ条件 -

ターゲット - 基板間距離 100 mm

ターゲット投入電力 600 W

Ar ガス圧 0.1 Pa

基板温度 350

#### 【0043】

< 圧電膜 >

RF スパッタリング装置内に上記下部電極層付きの基板を載置し、B サイトへの Nb ドープ量を 12 at% とした Nb ドープ PZT 膜を成膜した。この際のスパッタ条件は、以下の通りとした。

- 圧電膜スパッタ条件 -

ターゲット - 基板間距離 60 mm

40

50



ターゲット投入電力 5 0 0 W

真空度 0 . 3 P a

A r / O<sub>2</sub> 混合雰囲気 ( O<sub>2</sub> 体積分率 2 . 0 % )

基板温度設定 7 0 0

【 0 0 4 4 】

< 上部電極層 >

R F スパッタリング装置に、上記のようにして N b ドープ P Z T 膜が形成された基板を載置し T i 2 0 n m、A u 1 0 0 n m の 2 層構造の上部電極層を形成した。この際のスパッタ条件は、以下の通りとした。

- 上部電極層スパッタ条件 -

ターゲット - 基板間距離 1 0 0 m m、

ターゲット投入電力 6 0 0 W

A r ガス圧 0 . 5 P a

基板温度 R T ( 室温 )

【 0 0 4 5 】

( 評価 )

各実施例及び比較例について以下の通り評価した。

【 0 0 4 6 】

< 下部電極層の第 1 層中の酸素もしくは窒素量 >

上記実施例 1 から 1 3 および比較例 1 の作製方法において、基板上に各スパッタ条件で下部電極層の第 1 層を成膜したサンプルをそれぞれ作製し、A r<sup>+</sup> イオンを照射して第 1 層表面側から切削しながら膜中の元素の含有量を測定する S I M S ( Secondary Ion Mass Spectrometry) 分析を行った。

【 0 0 4 7 】

図 5 は、実施例 3 についての S I M S データを示す。

横軸スパッタ時間は膜厚方向の位置に対応し、横軸 0 の位置が第 1 層 ( ここでは T i 層 ) の表面である。

S I M S データから、第 1 層中に含まれる全元素中の酸素元素の割合を算出した。なお、実施例 1 2 の場合は、第 1 層中に含まれる全元素中の窒素元素の割合を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

< 下部電極層の第 1 層の ( 1 1 1 ) 面の基板面からの傾き >

実施例及び比較例について、上部電極層を形成する前のサンプルを用いて、R I G A K U 製、R I N T - U L T I M A I I I を用いて X R D にて第 1 層の結晶性の評価を実施した。具体的には、ロックンガープ測定により I r ( 1 1 1 ) 面のピークの、( 1 1 1 ) 面が傾斜していない場合の I r ピーク位置からのずれによって、( 1 1 1 ) 面に傾きを求めた。図 6 は実施例 3 についてのロックンガープ測定データである。図中に示す基準位置は、( 1 1 1 ) 面が基板の表面に平行な場合に生じる ( 1 1 1 ) 面のピーク位置である。図 6 に示す例では、第 1 のピーク P 1 と第 2 のピーク P 2 を有し、そのスプリット幅は 1 0 ° であった。第 1 のピーク P 1 と第 2 のピーク P 2 のスプリット幅の中心が基準位置であり、本例においては、第 1 層の ( 1 1 1 ) 面が基板に平行な状態に対して 5 ° 傾いていることを意味する。

【 0 0 4 9 】

< パイロクロア相厚み評価 >

実施例及び比較例について、T E M ( Transmission Electron Microscope) 像を撮影し、T E M 像からパイロクロア相の厚みを決定した。圧電膜において、パイロクロア相とペロブスカイト相とで T E M 像中におけるコントラストが異なるため、パイロクロア相の領域を特定し、厚みを算出することができる。なお、圧電膜のパイロクロア相以外の部分にはペロブスカイト型酸化物の柱状結晶体が形成されている様子が観察された。パイロクロア相の厚みは、パイロクロア相が下部電極層の表面に均一に形成されるわけではない為

10

20

30

40

50

、平均膜厚として計算した。

#### 【 0 0 5 0 】

具体的には、画像処理ソフトのコントラスト調整機能を利用して、所定のしきい値で原画像を2値化し、画像処理ソフトのエッジ抽出機能を用いてパイロクロア相を抽出する。この場合のしきい値は、できるだけノイズを除去するとともに明らかにパイロクロア相と判別できるものだけが抽出されるようにする。2値化画像においてパイロクロア型酸化物層の輪郭が不鮮明な場合、2値化画像を見ながら経験的に輪郭線を引き、その内部を塗りつぶす。抽出したパイロクロア相の面積を画像処理ソフトのピクセル数から算出しTEM像の視野幅で除して平均層厚とする。画像処理ソフトとしては、ここでは、Photoshop（登録商標）を利用した。

10

上記のようにして求めたパイロクロア相の厚みを表1に示す。

#### 【 0 0 5 1 】

<パイロクロア相由来のピーク強度評価>

RIGAKU製、RINT-ULTIMAILIを用いてXRDにてPZT結晶性評価を実施した。各例について得られたXRDチャートから、異相であるパイロクロア相（222）の強度を求めた。XRDチャートにおいてパイロクロア相の（222）が検出される領域は、29°近傍であり、得られたXRD回折の強度（counts）からバックグラウンド由来のノイズを除去したものをパイロクロア相（222）由来のピーク強度とした。

また、XRDチャートから、

$$p_y(222) / \{ p_r(100) + p_r(110) + p_r(111) \} \times 100 \quad \%$$

20

を算出した。

#### 【 0 0 5 2 】

各面からの強度はそれぞれ以下のようにして求めた。

2 が25°～28°でのcounts数の平均値をバックグラウンド由来のノイズNとした

。  $p_y(222)$  の強度は、2 が28°～30°の範囲の最大counts数からNを除した値とした。

$p_r(100)$  の強度は、2 が21°～23°の範囲の最大counts数からNを除した値とした。

$p_r(110)$  の強度は、2 が30°～32°の範囲の最大counts数からNを除した値とした。

30

$p_r(111)$  の強度は、2 が37.5°～39.5°の範囲の最大counts数からNを除した値とした。

#### 【 0 0 5 3 】

パイロクロア相由来のピーク強度評価のためのXRD測定の例として、図7に比較例1、図8に実施例1、図9に実施例3についてのXRDチャートを示す。図7～9において、ペロブスカイト相（100）のピーク値は同等である。一方、パイロクロア相（222）には差がみられる。図7に示すように、比較例1では、29°近傍に明らかなパイロクロア相（222）のピークがある。図8に示す実施例1では、比較例1の場合に比べるとパイロクロア相（222）ピーク値が低下しており、図9に示す実施例3では、パイロクロア相（222）ピークが観察されない。実施例3を含め、表1中においてパイロクロア相（222）のピーク強度が40以下のものは、XRDチャートにおいてほとんどピークは観測されず、バックグラウンドと同等であった。

40

#### 【 0 0 5 4 】

なお、実施例3のように、XRDチャートではほとんどパイロクロア相のピークが観察されない場合であっても、TEM像では下部電極層と圧電膜との間にわずかながらパイロクロア相は観察されているため、パイロクロア相の厚みが算出されている。

#### 【 0 0 5 5 】

<圧電特性評価>

各実施例及び比較例の圧電特性の評価として、圧電定数  $d_{31}$  を測定した。

50

圧電定数  $d_{31}$  の測定は、上記のように作製された圧電素子を  $2\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$  の短冊状に切断してカンチレバーを作製し、I. Kanno et. al. Sensor and Actuator A 107(2003)68. に記載の方法に従い、 $-10\text{ V} \pm 10\text{ V}$  の正弦波の印加電圧で行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

	下部電極層					圧電膜			圧電特性
	第2層				第1層	パイロクロア相			
	材料	ターゲット- 基板間 距離 L [mm]	成膜時の スパッタ投 入電力 P [W]	酸素量 又は 窒素量 [at%]	(111)面 の傾きα [°]	厚み [nm]	(222) ピーク強度 [counts]	ピーク 強度比 [%]	
実施例1	Ti	100	500	10	2	100	130	1.73	196
実施例2	Ti	100	400	20	3	40	30	0.40	212
実施例3	Ti	100	300	30	5	35	22	0.29	218
実施例4	Ti	100	200	40	6	20	13	0.17	228
実施例5	Ti	100	100	50	8	15	0	0.00	236
実施例6	TiW	100	400	20	3	30	21	0.28	216
実施例7	TiW	100	300	30	5	20	9	0.12	222
実施例8	TiW	100	200	40	7	15	0	0.00	231
実施例9	Ti	120	600	15	3	80	90	1.20	201
実施例10	Ti	150	600	25	5	40	35	0.47	208
実施例11	Ti	200	600	40	8	20	9	0.12	216
実施例12	Ti	100	600	20+N	4	30	17	0.23	209
実施例13	Ti	100	600	25+O	6	35	28	0.37	215
比較例1	Ti	100	600	5	0	200	420	5.60	180

【 0 0 5 7 】

表 1 において、実施例 1 から 11、13 及び比較例 1 についての第 2 層の酸素量又は窒素量の欄に示されている数値は酸素量であり、実施例 12 については窒素量である。また、実施例 12 の + N はスパッタガス中に窒素ガスを添加したことを意味し、同様に実施例 13 の + O は、スパッタガス中に酸素ガスを添加したことを意味する。

【 0 0 5 8 】

下部電極層のうちの圧電膜に接する第 1 層である Ir 層の (111) 面が基板の表面に対して  $1^\circ$  以上傾いている実施例 1 から 13 は、いずれも比較例 1 と比べてパイロクロア相を抑制することができ、かつ、大きな圧電定数  $d_{31}$  が得られた。第 2 層中の酸素量又は窒素量が大きいほど、第 1 層の (111) 面の傾きが大きくなる傾向にある。また、(111) 面の傾きが  $3^\circ$  以上でパイロクロア相の抑制効果が高く、 $6^\circ \sim 8^\circ$  で特に高い抑制効果が得られた。また、パイロクロア相が少ないほど、大きな圧電定数が得られる傾向にあった。

【 0 0 5 9 】

パイロクロア相の成長を妨げるように下部電極層の圧電膜を積層する面の結晶性を制御することで圧電膜の圧電性を向上することができた。下部電極層の圧電膜に隣接する領域には、本実施例で採用した Ir など、高融点金属である貴金属類を用いることが多い。この貴金属類はスパッタ成膜されると自然と (111) 優先配向して成長する特徴を有する。下部電極層の表面に (111) 面が形成されていると、パイロクロア層が成長しやすい。本実施例においてによって、下部電極層の表面を (111) 面からずらすことでパイロクロア相を抑制することができること明らかになった。本手法によれば、結晶性制御のためにシード層などの追加の層を入れる必要は無く、また結晶性を制御するだけなので膜構成の変更を必要としないためコストの上昇を抑えることができる。

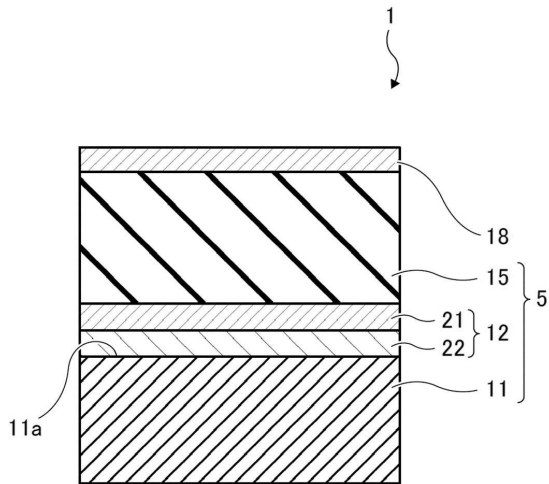
【 0 0 6 0 】

2 0 2 0 年 9 月 3 0 日に出願された日本国特許出願 2 0 2 0 - 1 6 6 4 0 9 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

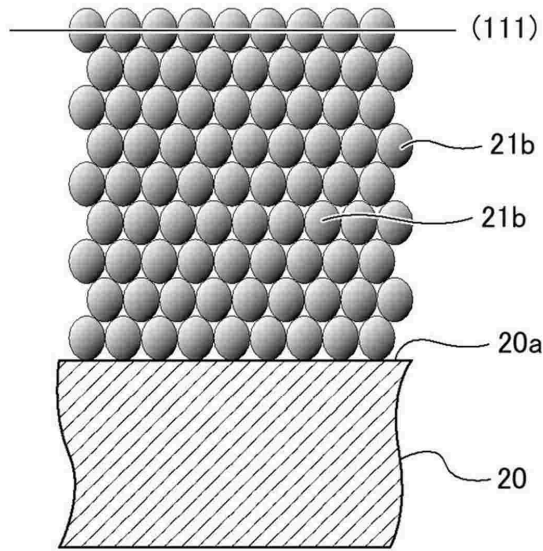
本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

【 図 面 】

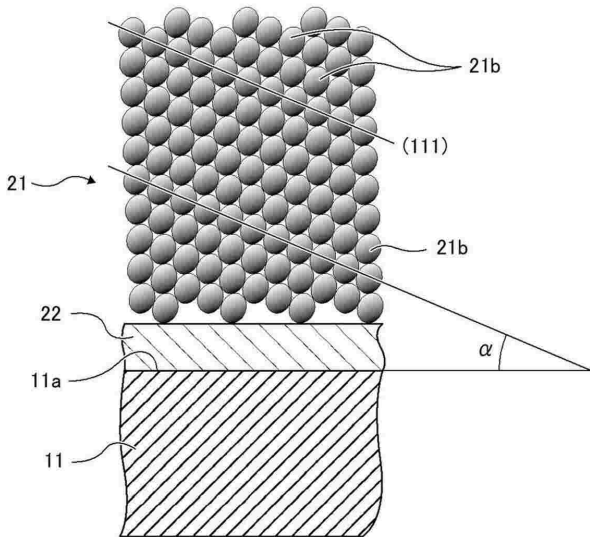
【 図 1 】



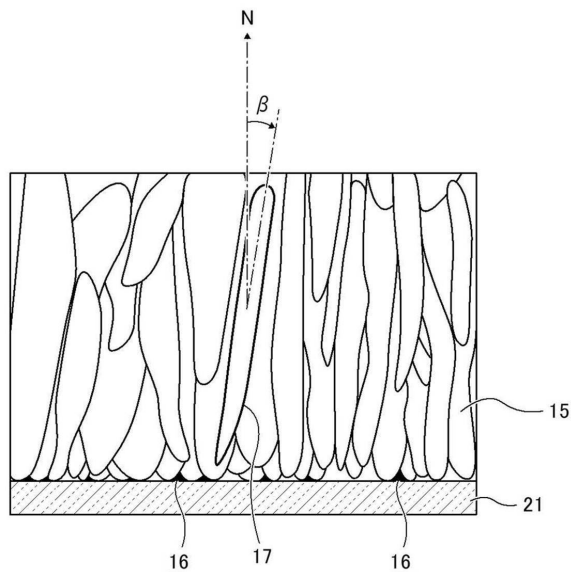
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



10

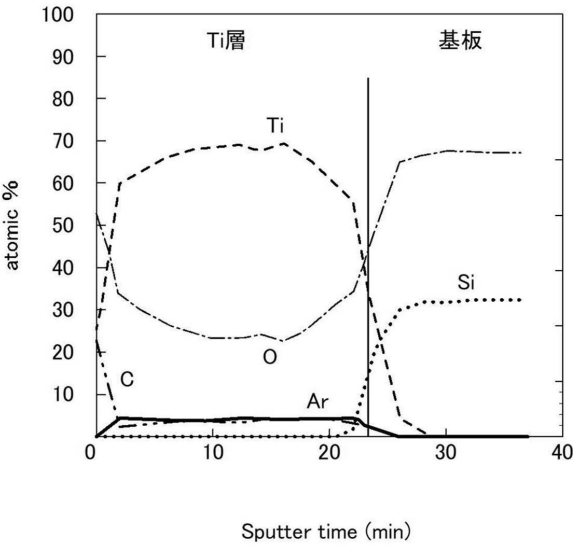
20

30

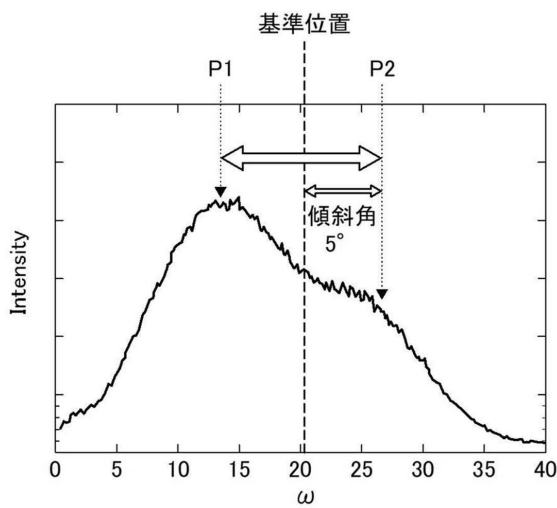
40

50

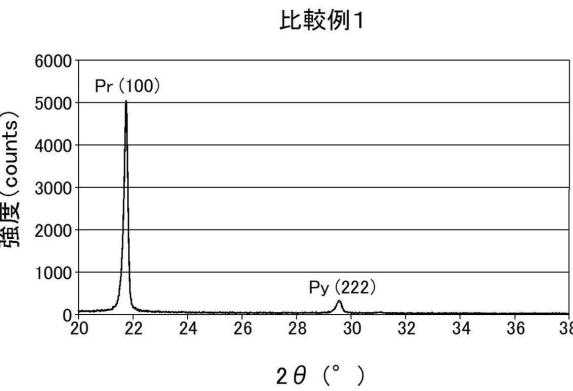
【 図 5 】



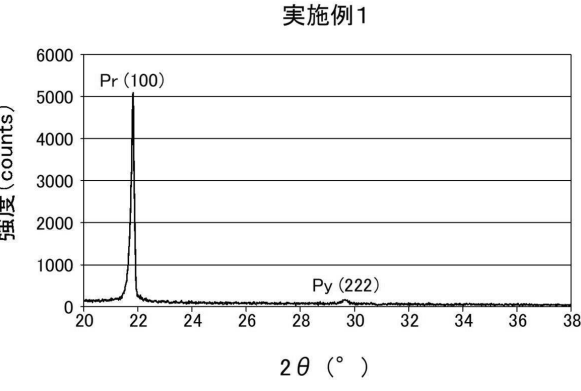
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



10

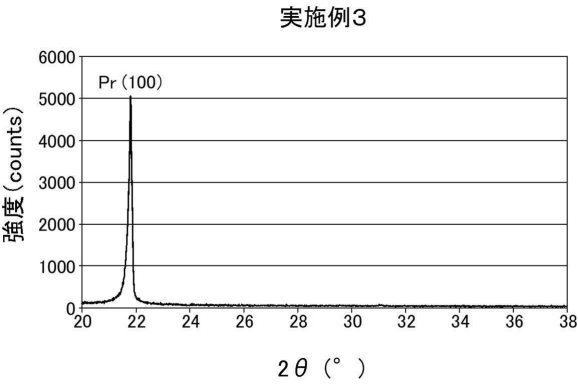
20

30

40

50

【図 9】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 1 0 0 8 1 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 2 7 0 7 0 4 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 8 0 9 3 ( W O , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- H 1 0 N 3 0 / 8 5 3  
H 1 0 N 3 0 / 8 7