

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-257501

(P2006-257501A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 24/04 (2006.01)	C 2 3 C 24/04	4 K O 4 4
C 2 3 C 28/04 (2006.01)	C 2 3 C 28/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-77170 (P2005-77170)	(71) 出願人	000005120
(22) 出願日	平成17年3月17日 (2005.3.17)		日立電線株式会社
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
		(74) 代理人	100090136
			弁理士 油井 透
		(72) 発明者	柴田 憲治
			東京都千代田区大手町一丁目6番1号 日立電線株式会社内
		Fターム(参考)	4K044 AA06 BA08 BA12 BB02 BB03 BB04 BB11 BC14 CA13 CA14 CA23 CA41

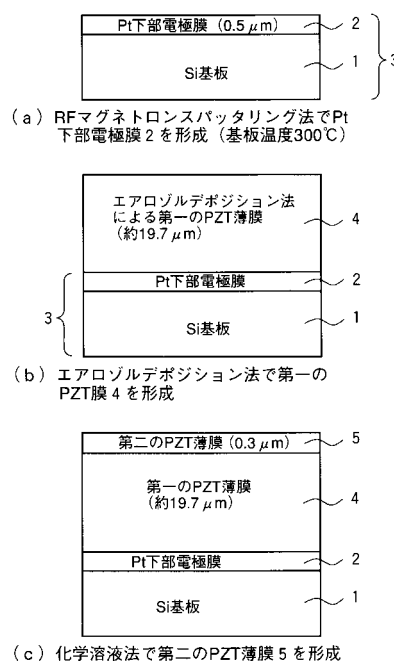
(54) 【発明の名称】 誘電体薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エアロゾルデポジション法で形成した誘電体薄膜の表面を切削や研磨をすることなしに、平滑な表面を得ることのできる誘電体薄膜の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成した後、その第一の誘電体薄膜上に、化学溶液法で第二の誘電体薄膜を形成するか、又はCVD法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、水熱合成法のいずれかの方法、又はドクターブレード法で第二の誘電体薄膜を形成する。あるいは、基材上に、エアロゾルデポジション法で誘電体薄膜を形成した後、その誘電体薄膜の表面をウェットエッチングして、平滑度を向上させた表面を現出させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成する工程と、
その第一の誘電体薄膜上に、化学溶液法で第二の誘電体薄膜を形成する工程を有することを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 2】

基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成する工程と、
その第一の誘電体薄膜上に、CVD法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、水熱合成法のいずれかの方法で第二の誘電体薄膜を形成する工程を有することを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。

10

【請求項 3】

基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成する工程と、
その第一の誘電体薄膜上にドクターブレード法で第二の誘電体薄膜を形成する工程を有することを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 4】

基材上に、エアロゾルデポジション法で誘電体薄膜を形成する工程と、
その誘電体薄膜の表面をウエットエッチングすることによって、平滑度を向上させた表面を現出させる工程を有することを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の誘電体薄膜の製造方法において、
最終的な誘電体薄膜の表面の中心平均粗さ R_a が 50 nm 以下であることを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。

20

【請求項 6】

請求項 1～4 のいずれかに記載の誘電体薄膜の製造方法において、
エアロゾルデポジション法で形成する誘電体薄膜が、ペロブスカイト構造を有する誘電体薄膜であることを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 記載の誘電体薄膜の製造方法において、
上記ペロブスカイト構造を有する誘電体薄膜が、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{A} \cdot \text{ANbO}_3$ ($\text{A} = \text{アルカリ金属のカリウム、ナトリウム、リチウム、またはそれらの組み合わせ}$) のうちのいずれかからなることを特徴とする誘電体薄膜の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体薄膜の製造方法に関するものであり、数 μm 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚で高い膜密度が要求されるセラミックス膜の形成方法として広範囲の分野において有効である。具体的には、インクジェットプリンタヘッド、ハードディスクドライブヘッドのポジショナー、様々な MEMS スイッチ用のアクチュエータの駆動部分に用いる圧電薄膜や電気光学素子用薄膜、表面コーティング膜等を形成する方法として適用できるものである。

40

【背景技術】

【0002】

薄膜形成技術として、CVD法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、化学溶液法（ゾルゲル法を含む）、等があるが、これらの成膜方法は、原子または分子状態からの成長過程を経るため、成膜レートをあまり高くすることができないため、数 μm 以上の膜を得るのは実用上困難である。また、原料の価格や装置の価格が高いという問題もある。

【0003】

一方、近年、セラミックスの微粒子をガス攪拌などによりエアロゾル化し、微小なノズルを通して加速し、これを基板上に噴射、衝突させることで膜を形成するエアロゾルデポジ

50

ション法が研究されている。例えば、特開 2 0 0 2 - 2 3 5 1 8 1 号公報（特許文献 1）、特開 2 0 0 2 - 3 0 9 3 8 4 号公報（特許文献 2）、特開 2 0 0 3 - 1 8 3 8 4 8 号公報（特許文献 3）等である。この成膜方法では、微粒子の運動エネルギーの一部が基板に衝突することにより熱エネルギーに変換され、微粒子間あるいは基板 - 微粒子間を焼結させている。エアロゾルデポジション法は、成膜速度が非常に速く（他の成膜方法の 1 0 0 倍以上）、原料価格も安価で、しかも、密度の高い膜が容易に得られることから、他の成膜方法と比べて非常に魅力的な成膜方法であると言われている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 2 3 5 1 8 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 3 0 9 3 8 4 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 1 8 3 8 4 8 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

しかしながら、現状、エアロゾルデポジション法で形成した誘電体薄膜の表面は、微視的には平滑ではない。そこで、平滑な表面が要求される場合は、膜形成後に表面の切削あるいは研磨を行う必要がある。平面研削を行う場合は研削機の機械的制約のため、研削前に堆積する誘電体薄膜の膜厚は最低 5 0 μ m 以上存在する必要がある。また、繊細な機能性を期待する誘電体薄膜（例えば圧電薄膜や焦電薄膜、等）の場合、研削時のダメージで特性に悪影響を与えることもある。

【0 0 0 5】

20

そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、エアロゾルデポジション法で形成した誘電体薄膜の表面を切削あるいは研磨などの処理をすることなしに、平滑な表面を得ることのできる誘電体薄膜の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 6】

上記目的を達成するため、本発明は、次のように構成したものである。

【0 0 0 7】

請求項 1 の発明に係る誘電体薄膜の製造方法は、基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成する工程と、その第一の誘電体薄膜上に、化学溶液法で第二の誘電体薄膜を形成する工程を有することを特徴とする。

30

【0 0 0 8】

請求項 2 の発明に係る誘電体薄膜の製造方法は、基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成する工程と、その第一の誘電体薄膜上に、CVD 法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、水熱合成法のいずれかの方法で第二の誘電体薄膜を形成する工程を有することを特徴とする。

【0 0 0 9】

請求項 3 の発明に係る誘電体薄膜の製造方法は、基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成する工程と、その第一の誘電体薄膜上にドクターブレード法で第二の誘電体薄膜を形成する工程を有することを特徴とする。

【0 0 1 0】

40

請求項 4 の発明に係る誘電体薄膜の製造方法は、基材上に、エアロゾルデポジション法で誘電体薄膜を形成する工程と、その誘電体薄膜の表面をウエットエッチングすることによって、平滑度を向上させた表面を現出させる工程を有することを特徴とする。

【0 0 1 1】

請求項 5 の発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体薄膜の製造方法において、最終的な誘電体薄膜の表面の中心平均粗さ R_a が 5 0 nm 以下であることを特徴とする。

【0 0 1 2】

請求項 6 の発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の誘電体薄膜の製造方法において、エアロゾルデポジション法で形成する誘電体薄膜が、ペロブスカイト構造を有する誘電体薄膜であることを特徴とする。

50

【 0 0 1 3 】

請求項 7 の発明は、請求項 6 記載の誘電体薄膜の製造方法において、上記ペロブスカイト構造を有する誘電体薄膜が、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、 $A \cdot ANbO_3$ (A = アルカリ金属のカリウム、ナトリウム、リチウム、またはそれらの組み合わせ) のうちのいずれかからなることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

< 発明の要点 >

本発明では、エアロゾルデポジション法で誘電体薄膜を形成した後に、その上に化学溶液法 (ゾルゲル法) で誘電体薄膜を形成する。これにより、エアロゾルデポジション法で形成した誘電体薄膜の表面を切削あるいは研磨などの処理をすることなしに、平滑な表面を得ることができる。

【 0 0 1 5 】

これによって、所望の膜厚よりも無駄に厚い膜を形成する必要がなくなるため、製造コストや製造時間を削減することができ、更に、研削時のダメージがなくなるため、薄膜を素子の一部として用いる場合は信頼性が大幅に向上する。

【 0 0 1 6 】

エアロゾルデポジション法での成膜の後の成膜は、化学溶液法に限定されるものではなく、CVD法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、水熱合成法等、様々な方法が適用できる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、エアロゾルデポジション法で形成した誘電体薄膜の表面を切削あるいは研磨などの処理をすることなしに、平滑な表面の誘電体薄膜を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

従って、本発明によって、エアロゾルデポジション法の弱点と言われていた表面平滑性が悪いという問題を、容易かつダメージフリーな方法で改善できるようになる。これによって、エアロゾルデポジション成膜の応用範囲が大幅に広がる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、本発明を図示の実施の形態に基づいて説明する。

【 0 0 2 0 】

本発明には 4 つの実施形態がある。

【 0 0 2 1 】

第一の実施形態は、基材 (例えば図 1 (a) の基板 1) 上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜 (例えば図 1 (b) の第一の PZT 薄膜 4) を形成した後、その第一の誘電体薄膜上に、化学溶液法で第二の誘電体薄膜 (例えば図 1 (c) の第二の PZT 薄膜 5) を形成するものである。ここで、化学溶液法で形成する第二の誘電体薄膜は、必ずしも第一の誘電体と同じ組成の誘電体薄膜である必要はなく、第一の誘電体と異なる組成の誘電体薄膜であってもよい。

【 0 0 2 2 】

第二の実施形態は、基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成した後、その第一の誘電体薄膜上に、CVD法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、水熱合成法のいずれかの方法で第二の誘電体薄膜を形成するものである。ここで、CVD法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、水熱合成法のいずれかの方法で形成する第二の誘電体薄膜は、第一の誘電体と同じ組成の誘電体薄膜または第一の誘電体と異なる組成の誘電体薄膜のいずれであってもよい。

【 0 0 2 3 】

第三の実施形態は、基材上に、エアロゾルデポジション法で第一の誘電体薄膜を形成した後、その第一の誘電体薄膜上にドクターブレード法で第二の誘電体薄膜を形成するもの

10

20

30

40

50

である。ここで、ドクターブレード法で形成する第二の誘電体薄膜は、第一の誘電体と同じ組成の誘電体薄膜または第一の誘電体と異なる組成の誘電体薄膜のいずれであってもよい。

【0024】

上述の三つの実施形態において、第一誘電体薄膜と第二誘電体薄膜を合わせた全体の厚さは、 $50\mu\text{m}$ 未満、例えば $20\mu\text{m}$ でよい。ちなみに従来の研削による場合は $50\mu\text{m}$ 以上の厚さが必要である。

【0025】

第四の実施形態は、基材（例えば図8の基板1）上に、エアロゾルデポジション法で誘電体薄膜（例えば図8のPZT薄膜（ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 膜）62）を形成した後、その誘電体薄膜の表面をウェットエッチングすることによって、平滑度を向上させた表面を持つ誘電体薄膜（例えば図8のPZT薄膜（ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 膜）60）を現出させるものである。 10

【0026】

この第四の実施形態においても、エッチング後の誘電体薄膜の厚さは、 $50\mu\text{m}$ 未満、例えば $20\mu\text{m}$ でよく、従来の研削による場合のように $50\mu\text{m}$ 以上の厚さを確保する必要がない。

【実施例1】

【0027】

第一の実施例として、誘電体薄膜としてのPZT圧電膜（ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 圧電薄膜）（膜厚 $20\mu\text{m}$ ）の製造例について記載する。 20

【0028】

図1(a)に示すように、基板1にはSi(100)基板（ $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ の大きさに切り出した物、厚さ 1.0mm ）を用いて、まず、その基板上にPt下部電極膜2（膜厚 $0.5\mu\text{m}$ ）をRFマグネトロンスパッタリング法によって成膜した。Pt下部電極膜2の成膜条件は、基板温度 300°C 、放電パワー 200W 、導入ガスAr、圧力約 2.666Pa （ 0.02Torr ）で行った。

【0029】

その後、図1(b)に示すように、前記のPt下部電極膜2上にエアロゾルデポジション法で、第一の誘電体薄膜として、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 圧電薄膜（第一のPZT薄膜ともいう）4を $19.7\mu\text{m}$ の膜厚に形成した。 30

【0030】

このエアロゾルデポジション法による $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 圧電薄膜の形成方法の詳細を以下に記載する。

【0031】

図2にエアロゾルデポジション成膜装置の構成の概略を示す。

【0032】

このエアロゾルデポジション成膜装置においては、ヘリウム（He）のガスポンプ11が、配管12aにより減圧弁21、マスフロコントローラ22、開閉弁23を介してエアロゾル発生器であるエアロゾル室（AD室）13に連結され、さらに開閉弁24、配管12bを通じて、成膜チャンバー14内に配置されたノズル15に連結される。ノズル15の先方には、ヒータ20を内蔵する基板ホルダー16により基板3がノズル15に対向して 10mm の間隔をあけて配置される。基板ホルダー16はXYステージ17に取り付けられており、基板3がXY方向に移動できる構成となっている。成膜チャンバー14には粉体フィルタ18を通して排気ポンプ19が接続されている。 40

【0033】

原料微粒子には、粒径が $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ の良好な圧電特性を有するペロブスカイト構造の $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ 微粒子を用いた。原料微粒子は 200g をエアロゾル室13にチャージし、搬送用ガスとしてはHeガスを用いた。エアロゾル室13でエアロゾル化した原料を、搬送用のHeガスに乗せて、成膜チャンバー14に搬送し、開口面積（ 50

0.3 mm × 5 mm) のノズル 15 を通すことで高速に加速し、基板 3 に吹き付けることで前記の第一の P Z T 薄膜 4 を成膜した。基板 3 はノズルに対して X Y ステージ 17 で連続的に走査することで、基板全面に均一に成膜した。He 搬送ガスの流量は 1 ~ 5 L / min、成膜チャンパー内の圧力は約 133.32 Pa ~ 2666.4 Pa (1 ~ 20 Torr) の範囲で行った。

【0034】

更に、図 1 (c) に示すように、上記 Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (19.7 μm) から成る第一の P Z T 薄膜 4 上に、化学溶液法で、第二の誘電体薄膜として、Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (第二の P Z T 薄膜ともいう) 5 を 0.3 μm の膜厚に形成し、積層した。

10

【0035】

この化学溶液法での成膜条件の詳細を以下に記載する。

【0036】

Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜原料溶液としては以下に示す成分及び含有量のものを用いた。

【0037】

- ・ PbO として 11.5 wt %
- ・ ZrO₂ として 5.2 wt %
- ・ TiO₂ として 4.8 wt %
- ・ 1 - プロパノール 34.5 wt %
- ・ プロピレングリコール 44.0 wt %

20

原料溶液を 0.1 ml 滴下し、スピンコーター (500 rpm × 3 秒、9000 rpm × 15 秒) で均一に塗布した後、乾燥のために空气中で 400、5 分間加熱した。この薄膜を、結晶化のために空气中で 700、1 分間焼成して、膜厚 15 nm の Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜を得た。この塗布・乾燥・焼成のサイクルを 20 回繰り返すことで、膜厚 0.3 μm の Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜から成る第二の P Z T 薄膜 5 を得た。

【0038】

以上のような工程で、図 3 に示す第一の P Z T 薄膜 4 と第二の P Z T 薄膜 5 を合わせた合計膜厚 20 μm の Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (全 P Z T 薄膜ともいう) 6 を得た。なお、図 3 は作製した試料の断面構造を示す。

30

【0039】

< 比較例 >

次に、従来技術による比較例として、図 4 に示す断面構造物を作成した。すなわち、Pt 下部電極膜 2 上にエアロゾルデポジション法で Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜から成る P Z T 薄膜 7 を 50 μm 形成した後に、表面を研削することで、P Z T 薄膜 7 の厚さを 20 μm にした試料 (比較例) も作製した。図 4 に、P Z T 薄膜 7 のうち研削で削除した薄膜部分を P Z T 薄膜 7 a として、研削後に残った薄膜部分を P Z T 薄膜 7 b として示す。

【0040】

< 評価 >

上記実施例 1 (図 3) と比較例 (図 4) について、両者の表面平滑度を測定した結果、従来技術 (比較例) で作製した Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 7 b) の表面では、表面の中心平均粗さ Ra が 40 nm であるのに対して、本発明 (実施例 1) を用いて作製した Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (第二の P Z T 薄膜 5) の表面は、表面の中心平均粗さ Ra が 30 nm であった。すなわち、本発明によれば、研削により表面を平坦化した試料と同レベルの平滑度が得られることが分かった。

40

【0041】

得られた P Z T 薄膜の特性評価を目的として、更に、上記第一の P Z T 薄膜 4 と第二の P Z T 薄膜 5 を合わせた厚さ 20 μm の Pb (Zr_{0.53}Ti_{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (全 P Z

50

T 薄膜 6) 上に、膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の Pt 上部電極膜 8 を RF マグネトロンスパッタリング法で形成し、これにより上下の電極に Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜 (全 PZT 薄膜 6) が挟まれた圧電素子構造を作製した。作製した構造を図 5 に示す。

【0042】

比較例 (図 4) についても、同様に PZT 薄膜 7b (研削後に残った薄膜部分) 上に Pt 上部電極膜 8 (図示せず) を形成し、これにより上下の電極に Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜 (PZT 薄膜 7b) が挟まれた圧電素子構造を作製した。

【0043】

次に、これらの圧電素子から、長さ 20 mm 幅 5 mm の短冊形状を切り出し、図 6 の如く、長手方向の一端をクランプ 9 で固定することで簡易的なユニモルフカンチレバー (カンチレバー型小型アクチュエータ) 10 を形成した。 10

【0044】

この状態で上下の電極 2、8 を通じて両電極間の Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜 (全 PZT 薄膜 6 又は PZT 薄膜 7b) に電圧を印加すると、その Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜が伸縮することでカンチレバー全体が屈曲動作し、レバー先端が変位する。その変位量を、図 6 に示す如く、CCD カメラ 30 で観察しながら、干渉計 31、干渉計ユニット 32、復調ユニット 33、オシロスコープ 34 を含むレーザードップラ変位計で測定し、この測定した変位量から Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜 (全 PZT 薄膜 6 又は PZT 薄膜 7b) の圧電定数 d_{31} を算出した。圧電定数 d_{31} の評価方法の概略を図 6 の上系統に示す。 20

【0045】

上記実施例 1 (図 3) 及び比較例 (図 4) から作製した圧電素子について、その圧電定数 d_{31} および圧電動作の信頼性 (寿命劣化) の測定結果を以下に示す。

【0046】

本発明 (実施例 1) を用いて作製した Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜 (全 PZT 薄膜 6) の圧電定数 d_{31} は -110 pm/V であり、従来技術 (比較例) で作製した Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜 (PZT 薄膜 7b) の圧電定数 d_{31} は -100 pm/V であった。すなわち本実施例 1 の Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜の圧電定数 d_{31} の方が、従来技術に較べて高い値を示した。 30

【0047】

次に、信頼性 (寿命劣化) を評価するため、ユニモルフカンチレバー 10 に、ファンクションジェネレータとアンプ回路から成る信号発生器 35 から、周波数 10 kHz 、 $\pm 20 \text{ V}$ の電圧を連続的に印加させることで、連続的に長時間圧電動作させて信頼性を確認した。圧電動作信頼性の測定結果を図 7 に示す。

【0048】

図 7 から、従来技術 (比較例) で作製したカンチレバー 10 は、振幅回数が 5000 万回付近から変位量が低下し、約 7000 万回で全く動作しなくなったのに対して、本発明 (実施例 1) を用いて作製したカンチレバー 10 は、振幅回数が 1 億回でも全く変位量が低下していないことが分かる。

【実施例 2】

【0049】

次に、第二の実施例として、誘電体薄膜としての Pb ($\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}$) O_3 圧電薄膜 (膜厚 $20 \mu\text{m}$) を他の方法で形成した例について記載する。

【0050】

図 8 に示すように、基板 1 には Si (100) 基板 ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の大きさに切り出した物、厚さ 1.0 mm) を用いて、まず、その基板 1 上に Pt 下部電極膜 2 (膜厚 $0.5 \mu\text{m}$) を RF マグネトロンスパッタリング法によって成膜した。Pt 下部電極膜 2 の成膜条件は、基板温度 300 、放電パワー 200 W 、導入ガス Ar、圧力約 2.666 Pa (0.02 Torr) で行った。

【0051】

10

20

30

40

50

その後、上記の P t 下部電極膜 2 の付いた基板 3 上に、エアロゾルデポジション法で P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (擬制層付き P Z T 薄膜ともいう) 6 2 を 2 0 . 5 μ m の厚さに形成した。

【 0 0 5 2 】

このエアロゾルデポジション法により P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (擬制層付き P Z T 薄膜 6 2) を形成する方法の詳細を以下に記載する。

【 0 0 5 3 】

図 2 のエアロゾルデポジション成膜装置において、原料微粒子には、粒径が 0 . 1 ~ 2 μ m の良好な圧電特性を有するペロブスカイト構造の P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 微粒子を用いた。原料微粒子は 2 0 0 g をエアロゾル室 1 3 にチャージし、搬送用ガスとしては H e ガスを用いた。エアロゾル室 1 3 でエアロゾル化した原料を、搬送用の H e ガスに乗せて、成膜チャンバー 1 4 に搬送し、開口面積 (0 . 3 m m × 5 m m) のノズル 1 5 を通すことで高速に加速し、前記基板 3 に吹き付けた。基板 3 はノズル 1 5 に対して X Y ステージ 1 7 で連続的に走査することで、基板全面に均一に成膜した。H e 搬送ガスの流量は 1 ~ 5 L / m i n 、成膜チャンバー内の圧力は約 1 3 3 . 3 2 P a ~ 2 6 6 6 . 4 P a (1 ~ 2 0 T o r r) の範囲で行った。

【 0 0 5 4 】

次に、上記膜厚 2 0 . 5 μ m の P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (擬制層付き P Z T 薄膜 6 2) の表面を、厚さ 0 . 5 μ m だけ、フッ硝酸系のエッチング液でウエットエッチングした。

【 0 0 5 5 】

エッチャントとしては、フッ酸 : 硝酸 : 水 = 1 : 1 : 1 0 0 の配合の液を用いた。またエッチングは、室温、攪拌無し状態で 3 0 秒間行った。これにより、上記膜厚 2 0 . 5 μ m の P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (擬制層付き P Z T 薄膜 6 2) の表面を、厚さ 0 . 5 μ m だけウエットエッチングして除去した。図 8 中に、擬制層付き P Z T 薄膜 6 2 からエッチングで除去した薄膜部分を P Z T 薄膜 6 1 として、またエッチングで残った薄膜部分を P Z T 薄膜 6 0 として示す。

【 0 0 5 6 】

以上のような工程で、膜厚 2 0 μ m の P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 6 0) を得た。作製した試料 (実施例 2) の断面構造を図 8 に示す。

【 0 0 5 7 】

また、従来技術との比較のために、図 4 の如く、P t 下部電極膜 2 上にエアロゾルデポジション法で P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 7) を 5 0 μ m 形成した後に、表面を研削することで、P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 7 b) の厚さを 2 0 μ m にした試料 (比較例) も作製した。作製した試料 (比較例) の断面構造を図 4 に示す。

【 0 0 5 8 】

実施例 2 (図 8) と比較例 (図 4) について、両者の表面平滑度を測定した結果、従来技術 (比較例) で作製した P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 7 b) の表面では、表面の中心平均粗さ R a が 4 0 n m であるのに対して、本発明 (実施例 2) を用いて作製した P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 6 0) の表面は、表面の中心平均粗さ R a が 2 0 n m であり、本発明により、表面を研削した試料と同レベルの平滑度が得られることが分かった。

【 0 0 5 9 】

更に、図 5 に示すように、上記厚さ 2 0 μ m の P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 6 0) 上に、膜厚 0 . 5 μ m の P t 上部電極膜 8 を R F マグネトロンスパッタリング法で形成することで、上下の電極 2、8 に P b (Z r _{0.53} T i _{0.47}) O₃ 圧電薄膜 (P Z T 薄膜 6 0) が挟まれた圧電素子構造を作製した。同様に、図 4 の比較例についても、その P Z T 薄膜 7 b 上に P t 上部電極膜 8 を形成して、図 5 と同様の圧電素子構造を作製した。

10

20

30

40

50

【0060】

次に、これらの圧電素子から、長さ20mm幅5mmの短冊形状を切り出し、図6に示すように、長手方向の一端をクランプ9で固定することで、簡易的なユニモルフカンチレバー10を形成した。この状態で上下の電極を通して、両電極間のPb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃圧電薄膜(PZT薄膜60又は7b)に電圧を印加すると、Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃圧電薄膜(PZT薄膜60又は7b)が伸縮することでカンチレバー全体が屈曲動作し、レバー先端が変位する。その変位量をレーザードップラ変位計(図6参照)で測定し、変位量からPb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃圧電薄膜の圧電定数d₃₁を算出した。圧電定数d₃₁評価方法の概略図を図6に示す。

【0061】

実施例2(図8)と比較例(図4)について、その圧電定数d₃₁および圧電動作の信頼性(寿命劣化)の測定結果を以下に示す。

【0062】

本発明(実施例2)を用いて作製したPb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃圧電薄膜(PZT薄膜60)の圧電定数d₃₁は-110pm/Vで、従来技術(比較例)で作製したPb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃圧電薄膜(PZT薄膜7b)の圧電定数d₃₁は-100pm/Vであった。

【0063】

また、これらのユニモルフカンチレバー10に周波数10kHz、±20Vの電圧を連続的に印加させることで、連続的に長時間圧電動作させて信頼性を確認した。圧電動作信頼性の測定結果を図9に示す。従来技術(比較例)で作製したカンチレバー10は、振幅回数が5000万回付近から変位量が低下し、約7000万回で全く動作しなくなったのに対して、本発明(実施例2)を用いて作製したカンチレバー10は、振幅回数1億回でも全く変位量が低下していないことが分かる。

【0064】

<他の実施例、変形例>

上記実施例では、基材たる基板の全面に誘電体薄膜を形成した例について記載したが、本発明は、基材の一部のみに誘電体薄膜が形成された構造への適用も可能である。

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】本発明の実施例1に係る誘電体薄膜の製造方法を示した図である。

【図2】本発明の実施例で用いたエアロゾルデポジション成膜装置の構成を示した概略図である。

【図3】本発明の実施例1で作製した誘電体薄膜の複合構造体を示した図である。

【図4】比較例として作製した誘電体薄膜の複合構造体を示した図である。

【図5】本発明の実施例1の複合構造体から作製した圧電素子の構造を示した図である。

【図6】圧電定数d₃₁及び信頼性の評価方法を示した概略図である。

【図7】本発明の実施例1で得られた圧電薄膜を動作させた際の信頼性の評価結果を、従来技術による圧電薄膜の場合と比較して示した図である。

【図8】本発明の実施例2で作製した誘電体薄膜の複合構造体を示した図である。

【図9】本発明の実施例2で得られた圧電薄膜を動作させた際の信頼性の評価結果を、従来技術による圧電薄膜の場合と比較して示した図である。

【符号の説明】

【0066】

- 1 基板
- 2 下部電極膜
- 2a 下部電極膜
- 4 第一のPZT薄膜(第一の誘電体薄膜)
- 3 基板
- 5 第二のPZT薄膜(第二の誘電体薄膜)

10

20

30

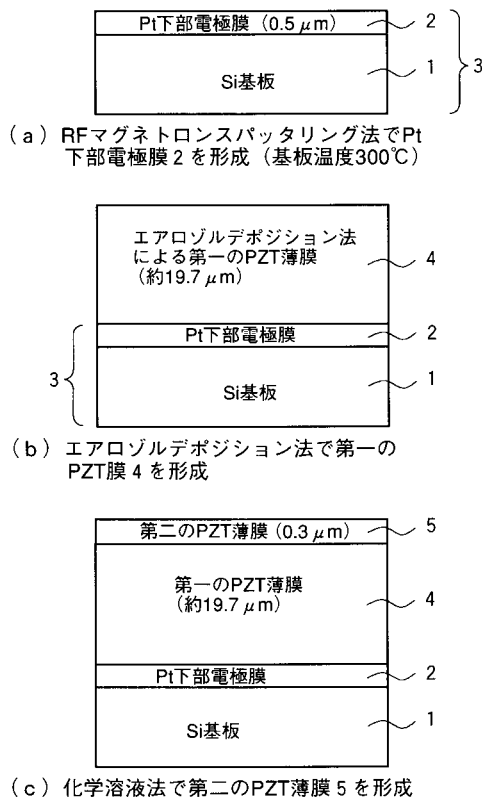
40

50

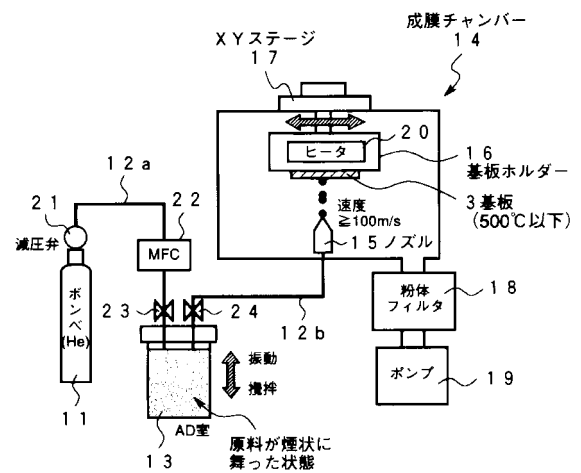
- 6 全 P Z T 薄膜
- 7、7 a、7 b P Z T 薄膜
- 8 上部電極膜
- 13 エアロゾル室
- 14 成膜チャンバー
- 15 ノズル
- 16 基板ホルダー
- 17 X Y ステージ
- 19 排気ポンプ
- 20 ヒーター
- 60、61 P Z T 薄膜
- 62 擬制層付き P Z T 薄膜

10

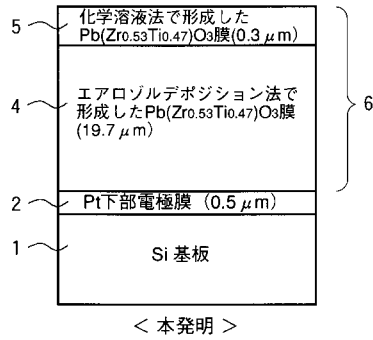
【図 1】



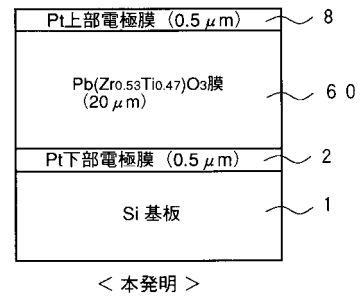
【図 2】



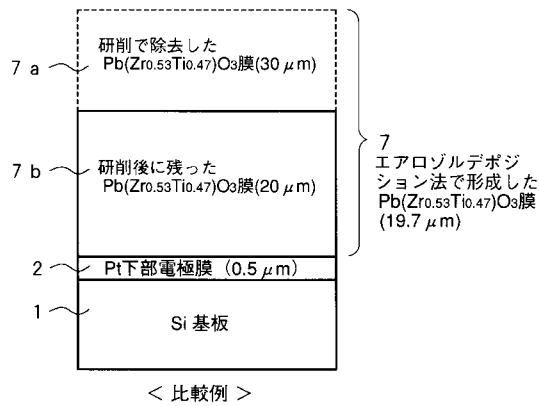
【図 3】



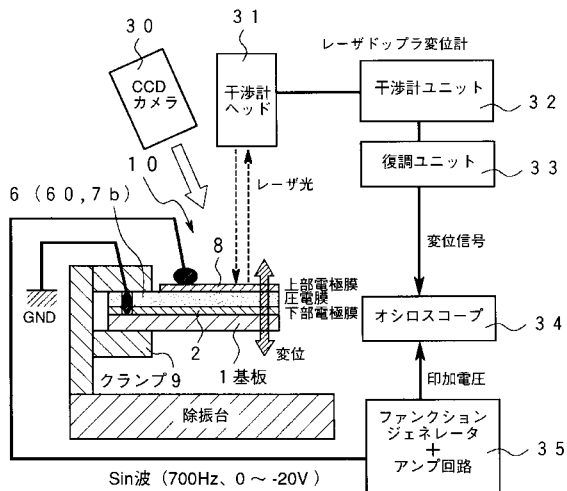
【図 5】



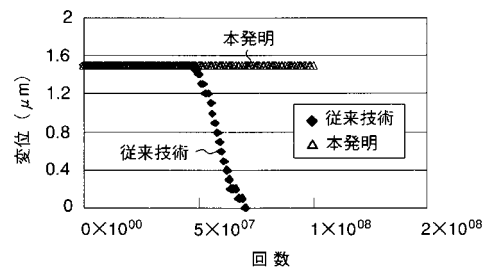
【図 4】



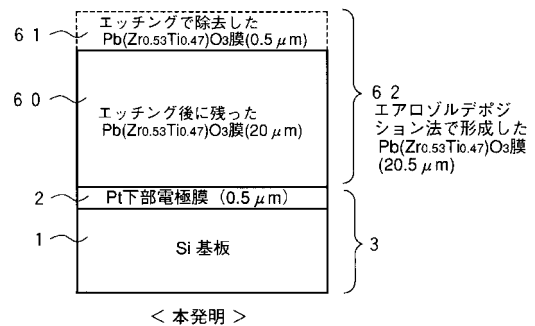
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【図 9】

