



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: H 01 L 41/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

632 357

<p>⑳ Gesuchsnummer: 8054/78</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 26.07.1978</p> <p>㉓ Priorität(en): 28.07.1977 JP 52-91109</p> <p>㉔ Patent erteilt: 30.09.1982</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1982</p>	<p>㉗ Inhaber: Murata Manufacturing Co., Ltd., Nagaokakyo-shi/Kyoto-fu (JP)</p> <p>㉘ Erfinder: Toshio Ogawa, Nagaokakyo-shi/Kyoto-fu (JP) Tasuku Mashio, Nagaokakyo-shi/Kyoto-fu (JP) Hiroshi Nishiyama, Mukou-shi/Kyoto-fu (JP)</p> <p>㉙ Vertreter: A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p>
--	--

⑤④ Piezoelektrischer kristalliner Zinkoxydfilm auf einem Substrat.

⑤⑦ Der Zinkoxydfilm befindet sich auf einem Substrat. Seine c-Achse ist senkrecht zu der Substratoberfläche. Der kristalline Zinkoxydfilm enthält als Additivelemente Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist. Durch die Additivelemente wird der piezoelektrische kristalline Film homogen und erhält einen hohen spezifischen Widerstand sowie eine glatte Oberfläche. Aus diesem Grunde können solche Zinkoxydfilme als Energiewandler mit gutem Wirkungsgrad in einem weiten Bereich von niedrigen bis hohen Frequenzen verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Piezoelektrischer kristalliner Zinkoxydfilm auf einem Substrat, wobei die c-Achse des Zinkoxydfilms senkrecht zur Substratoberfläche ist, dadurch gekennzeichnet, dass der kristalline Zinkoxydfilm als Additivelemente Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das auch Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, enthält.

2. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Additivelemente Vanadin, Mangan und ein Element, das auch Chrom, Eisen Kobalt und Nickel gewählt ist, enthält, wobei der Gehalt an jedem einzelnen Additivelement 0,01 bis 20,0 Atom-% beträgt.

3. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eine Element Chrom ist.

4. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eine Element Eisen ist.

5. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eine Element Kobalt ist.

6. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das eine Element Nickel ist.

7. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Additivelemente Vanadin, Mangan und zwei Elemente, die aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt sind, enthält, wobei der Gehalt an Vanadin und an Mangan je 0,01 bis 20,0 Atom-% beträgt und die Summe des Gehaltes an den beiden Elementen 0,01 bis 20,0 Atom-% beträgt.

8. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Additivelemente Vanadin, Mangan und drei Elemente, die aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt sind, enthält, wobei der Gehalt an Vanadin und an Mangan je 0,01 bis 20,0 Atom-% beträgt und die Summe des Gehaltes an den drei Elementen 0,01 bis 20,0 Atom-% beträgt.

9. Piezoelektrischer kristalliner Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Additivelemente Vanadin, Mangan, Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel enthält, wobei der Gehalt an Vanadin und an Mangan je 0,01 bis 20,0 Atom-% beträgt und die Summe des Gehaltes an den anderen Elementen 0,01 bis 20,0 Atom-% beträgt.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf piezoelektrische kristalline Filme, die Zinkoxyd mit hexagonaler Kristallstruktur enthalten.

$$\omega_c = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ZnO}} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ZnO} \rho_0} \quad (\text{rad/s}) \quad \dots (1)$$

worin

σ = die spezifische Leitfähigkeit des kristallinen Films [$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$],

ϵ_0 = die Dielektrizitätskonstante des Vakuums [F/m],

ϵ_{ZnO} = die Dielektrizitätskonstante des kristallinen Films und

ρ_0 = den spezifischen Widerstand des kristallinen Films [$\Omega \cdot \text{m}$] bedeuten.

Aus Gleichung (1) ist ersichtlich, dass die Winkelfrequenz der dielektrischen Nachwirkung ω_c dem spezifischen Widerstand des Filmes umgekehrt proportional ist.

Im allgemeinen gilt, dass der piezoelektrische kristalline Film bei denjenigen Frequenzen piezoelektrische Eigenschaften aufweist, bei denen die folgende Beziehung zwischen der Winkelfrequenz der dielektrischen Nachwirkung (ω_c) und der Winkelfrequenz bei der angewandten Frequenz (ω) existiert: $\omega_c \ll \omega$. Mit anderen Worten: Der piezoelektrische kristalline Film kann nur in einem Frequenzbereich, in dem die Winkelfrequenz ω genügend höher ist als die Winkelfrequenz der di-

Elektrischen Eigenschaften zeigen, grosses Interesse als piezoelektrisches Material für verschiedene Energiewandler («transducers») gefunden. Derartige piezoelektrische kristalline Zinkoxydfilme können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, z. B. durch Vakuumaufdampfen, orientiertes Aufwachsen, Kathodenzerstäubung und Ionenimplantation. Von diesen Verfahren wurden neuerdings die Kathodenzerstäubungsverfahren, insbesondere das Hochfrequenz-Kathodenzerstäubungsverfahren, sehr oft angewandt, da sie den Vorteil haben, dass eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit des orientierten kristallinen Filmes erzielbar ist, so dass es möglich ist, piezoelektrische kristalline Filme industriell durch Massenproduktionen herzustellen.

Bei der Herstellung von piezoelektrischen kristallinen Zinkoxydfilmen auf der Oberfläche eines Substrates mit Hilfe der Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung ist es üblich, keramische Materialien zu verwenden. Selbst wenn man jedoch die Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung unter Verwendung einer solchen Quelle anwendet, kann der erzeugte piezoelektrische kristalline Film nicht als gut bezeichnet werden, weil er eine rohe Oberfläche hat und die c-Achse nicht senkrecht auf der Substratoberfläche steht. Wenn ein piezoelektrischer kristalliner Zinkoxydfilm eine rohe Oberfläche hat, treten verschiedene Nachteile ein. Wenn man z. B. ein Frequenzfilter für akustische Oberflächenwellen («acoustic surface wave filter») mit einem solchen Zinkoxydfilm herstellt, ist es schwierig, auf der Filmoberfläche Interdigital-Energiewandler («interdigital transducers») zu bilden, und das erzeugte Frequenzfilter für akustische Oberflächenwellen neigt zur Trennung («disconnection») der Interdigital-Energiewandler, so dass ein grosser Ausbreitungsverlust der akustischen Oberflächenwellen eintritt. Wenn die c-Achse des Zinkoxydfilmes bezüglich einer auf der Substratoberfläche senkrechten Achse geneigt ist, wird auch der elektromechanische Kopplungsfaktor gesenkt, so dass es schwierig ist, einen Energiewandler mit gutem Wirkungsgrad herzustellen.

Ferner können piezoelektrische kristalline Filme von hochreinem Zinkoxyd nur bei hohen Frequenzen verwendet werden, nicht aber bei niedrigen Frequenzen, da ihr spezifischer Widerstand nicht genügend hoch ist. Daher ist der Frequenzbereich, in dem ein solcher piezoelektrischer kristalliner Film angewandt werden kann, schmal.

Die obigen Tatsachen folgen aus der Theorie über die Winkelfrequenz der dielektrischen Nachwirkung (ω_c), die durch die folgende Gleichung gegeben ist:

elektrischen Nachwirkung (ω_c), als Piezoelektrikum verwendet werden (normalerweise in einem Bereich, worin $\omega > \omega_c \times 100$).

Z. B. kann die Winkelfrequenz der dielektrischen Nachwirkung für einen piezoelektrischen kristallinen Film, der aus hochreinem Zinkoxyd (Reinheit 99,99%) besteht, aus der Gleichung (1) auf folgende Weise berechnet werden:

$$\omega_c = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{ZnO} \rho_0} = 1,33 \times 10^6 \quad (\text{rad/s})$$

wobei

$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ (F/m)}$,

$\epsilon_{ZnO} = 8,5$,

$\rho_0 = 10^6 \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}$.

Da die Winkelfrequenz ω gleich $2\pi f$ ist, findet man, dass die Frequenz der dielektrischen Nachwirkung f_c folgenden Wert hat:

$$f_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{1,33 \times 10^6}{2 \times 3,14} = 2,12 \times 10^5 \text{ (Hz)}$$

Somit können piezoelektrische kristalline Filme aus hochreinem Zinkoxyd bei Frequenzen von mehr als 100 MHz verwendet werden. Mit anderen Worten: Derartige piezoelektrische kristalline Filme sind nur bei sehr hohen Frequenzen anwendbar.

Es wurde nun ein verbesserter piezoelektrischer kristalliner Zinkoxydfilm entwickelt, der nicht die obigen Nachteile hat; dieser Zinkoxydfilm enthält Vanadin oder Mangan. Ein solcher Film hat eine glatte Oberfläche, eine c-Achse, die annähernd senkrecht zu der Substratoberfläche ist, und einen hohen spezifischen Widerstand; es ist aber schwierig, mit einem solchen Film Energiewandler mit den gewünschten Eigenschaften herzustellen, da der Film nicht gleichmässig ist.

Es wurde nun gefunden, dass dieses Problem gelöst werden kann, wenn man in einen Zinkoxydfilm Vanadin und Mangan zusammen mit mindestens einem Element, das auch Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, einverleibt.

Die Einverleibung dieser Additivelemente wird erzielt, indem man ein keramisches Zinkoxydmaterial, das Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, als Quelle des Filmmaterials für die Kathodenzerstäubung verwendet.

Ziel der Erfindung ist es daher, einen verbesserten piezoelektrischen kristallinen Zinkoxydfilm zur Verfügung zu stellen, der die oben erwähnten Nachteile nicht hat und als Energiewandler mit gutem Wirkungsgrad in einem weiten Bereich von niedrigen bis hohen Frequenzen verwendet werden kann.

Die Erfindung bezieht sich somit auf einen piezoelektrischen kristallinen Zinkoxydfilm auf einem Substrat, dessen c-Achse senkrecht zu der Substratoberfläche ist und der dadurch gekennzeichnet ist, dass er Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, enthält.

In den erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Zinkoxydfilmen können die Additivelemente, d. h. Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das auch Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, in beliebiger Form vorliegen, z. B. als Oxyde oder Verbindungen. Zu der Kategorie der Verbindungen dieser Additivelemente gehören unter anderem Sulfide, Sulfate, Phosphate, Phosphide und Selenate der obigen Elemente.

Da der Gehalt an den Additivelementen einen grossen Einfluss auf die elektrischen und physikalischen Eigenschaften der Filme hat, wird er vorzugsweise innerhalb der folgenden Grenzen gehalten: Der Vanadinegehalt kann im Bereich von 0,01 bis 20,0 Atom-%, berechnet als Prozentgehalt an Vanadinatomen, liegen. Wenn nämlich der Vanadinegehalt geringer als 0,01 Atom-% ist, verschlechtert sich die Qualität des Filmes, und wenn der Gehalt grösser als 20,0 Atom-% ist, kann die Richtung der kristallographischen Orientierung des Films nicht gut gesteuert werden, so dass sich die Orientierung des piezoelektrischen kristallinen Filmes verschlechtert. Der Gehalt an Mangan kann im Bereich von 0,01 bis 20,0 Atom-%, berechnet als Prozentsatz an Manganatomen, liegen. Wenn nämlich weniger als 0,01 Atom-% Mangan vorhanden sind, verschlechtert sich die Filmqualität und trägt das Mangan nicht zur Verbesserung des spezifischen Widerstandes des Filmes bei, während eine Manganmenge von mehr als 20,0 Atom-% zu einer Verschlechterung der Orientierung des piezoelektrischen kristallinen Filmes führt. Der Gehalt an dem Element bzw. den Elementen, das bzw. die aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist bzw. sind, kann im Bereich von 0,01 bis 20,0 Atom-%, berechnet als Gesamtsumme der Prozentsätze der Atome der betreffenden Elemente, liegen. Wenn nämlich der Gehalt an diesen Elementen

geringer als 0,01 Atom-% ist, tragen sie nicht zur Verbesserung der Homogenität des Filmes bei, und wenn er grösser als 20,0 Atom-% ist, verschlechtert sich die Orientierung des Filmes.

Das Substrat, auf dem der piezoelektrische kristalline Film gebildet wird, kann ein Material wie beispielsweise Metall, Glas, keramische Materialien, Einkristalle, Harze, Gummi und dergleichen sein.

Die c-Achse der erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filmes ist senkrecht zur Substratoberfläche, so dass es möglich ist, piezoelektrische Energiewandler mit gutem Wirkungsgrad herzustellen. Ferner kann man bei den erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filmen einen hohen spezifischen Widerstand erreichen, so dass sie innerhalb eines weiten Bereiches von niedrigen bis hohen Frequenzen anwendbar sind.

Die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme können nach beliebigen herkömmlichen Verfahren hergestellt werden, wie z. B. chemisches Aufdampfen («chemical vapor deposition»), Aufdampfen, reaktives Verdampfen («reactive evaporation process»), Kathodenzerstäubung, Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung, gemeinsame Kathodenzerstäubung («co-sputtering methods»), Ionenimplantation oder Ionenstrahlabscheidung («ion beam deposition methods»).

Im folgenden wird die Erfindung mit Ausführungsbeispielen erläutert. In der beiliegenden Zeichnung ist

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer bekannten Hochfrequenz-Kathodenzerstäubungsvorrichtung, die für die Herstellung der erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme verwendet werden kann; und

Fig. 2 ein Grundriss eines piezoelektrischen kristallinen Filmes.

In Fig. 1 ist eine Hochfrequenz-Kathodenzerstäubungsvorrichtung mit zwei Elektroden dargestellt, die für die Herstellung der erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme verwendet werden kann. Bezugsziffer 1 bezeichnet eine Glocke, in der ein Paar von Elektroden, d. h. eine ebene Kathode 2 und eine ebene Anode 3, parallel zueinander angeordnet sind. Auf der Kathode 2 ist eine Quelle von Filmmaterial 4 befestigt, die im wesentlichen aus einem keramischen Zinkoxydmaterial, das Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, enthält. Eine Blende 5 («shutter») ist zwischen den Elektroden 2 und 3 angeordnet. Ein Substrat, das z. B. aus Glas, Metall, keramischem Material, einem Einkristall oder einem Harz besteht, ist an der Unterseite der Anode 3 befestigt. Das Substrat 6 wird während der Kathodenzerstäubung auf eine Temperatur von Raumtemperatur bis 500 °C erhitzt. Eine Öffnung 7 und ein Gaseinlass 8 sind in der Glocke 1 vorgesehen.

Die Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung wird folgendermassen ausgeführt: Nachdem die Glocke 1 luftdicht verschlossen worden ist, wird sie durch die Öffnung 7 bis zu einem Vakuum von mehr als 1×10^{-6} Torr evakuiert und dann durch den Gaseinlass 8 mit Argon oder Sauerstoffgas oder einem Gemisch aus Argon und Sauerstoff gefüllt, wodurch der Druck auf 1×10^{-1} bis 1×10^{-4} Torr eingestellt wird. Mit Hilfe der Hochfrequenzstromquelle 9 wird eine Hochfrequenzspannung zwischen der Glocke 1 und der Kathode 2 angelegt. Der Quelle von Filmmaterial 4 wird elektrischer Strom von 2 bis 8 W/cm² zugeführt.

Die Quelle von Filmmaterial, die im wesentlichen aus einem keramischen Zinkoxydmaterial besteht, das Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, enthält, kann folgendermassen hergestellt

werden. Unter Verwendung von Pulvern von ZnO, V₂O₅, MnCO₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, CoO und NiO als Rohmaterialien werden Gemische hergestellt, um keramische Zinkoxydmaterialien herzustellen, die die in Tabelle I angegebene Zusammensetzung haben. Jedes der Gemische wird nass gemahlen, getrocknet und dann 2 Stunden lang bei 600 bis 800 °C kalziniert. Der vorgesinterte Körper wird zerkleinert, mit einem organischen Bindemittel nass gemahlen und dann getrocknet. Das resultierende Pulver wird unter einem Druck von 1000 kg/cm² zu Scheiben mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von 5 mm verformt und dann 2 Stunden lang bei 1200 °C gebrannt, um Quellen von Filmmaterial zu erhalten.

Der spezifische Widerstand und das prozentuale Verhältnis von Schüttdichte d_s zu theoretischer Dichte d_t ($d_s/d_t \times 100$) wird für die so erhaltenen Quellen von Filmmaterial bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Unter Verwendung der so erhaltenen Quellen von Filmmaterial werden mit der oben beschriebenen Hochfrequenz-Kathodenzerstäubungsvorrichtung piezoelektrische kristalline Zinkoxydfilme, die die genannten Additivelemente enthalten, auf Glassubstraten erzeugt. Die Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung wird unter den folgenden Bedingungen ausgeführt: Ein Gasgemisch aus 90 Volumen-% Argon und 10 Volumen-% Sauerstoff wird der Glocke 1 durch den Gaseinlass 8 zugeführt,

wodurch der Druck in der Glocke auf 2×10^{-3} Torr eingestellt wird. Ein Glassubstrat wird auf 350 °C erhitzt und auf dieser Temperatur gehalten. 6 W/cm² eines elektrischen Stromes mit einer Frequenz von 13,56 MHz werden der Quelle 4 zugeführt.

Die Orientierung der c-Achse des so erhaltenen piezoelektrischen kristallinen Filmes wurde mit Hilfe der «locking curve method» durch Röntgenbeugung bestimmt [Ref.: Minakata, Chubachi und Kikuchi «Quantitative Representation of c-axis Orientation of Zinc Oxide Piezoelectric Thin Films», The 20th Lecture of Applied Physics Federation, Band 2 (1973), Seite 84; und Makoto Minakata, The Tohoku University Doctor's Thesis (1974)]. Der Mittelwert (\bar{X}) und die Standardabweichung (σ) des Winkels der c-Achse bezüglich einer zu der Substratoberfläche senkrechten Achse wurden für die betreffenden Proben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben. In Tabelle I sind die Ergebnisse der Messungen des spezifischen Widerstandes, der Qualität und der Haftung der kristallinen Filme angegeben. Die Messung der Haftung an dem Substrat erfolgte nach der Wärmeschock-Testmethode 107C von MIL-STD-202D. Ein Film, der sich von der Oberfläche des Substrates abschälte, wurde als «schlecht» bezeichnet, ein Film, in dem Risse gebildet wurden, wurde als «passabel» bezeichnet, und ein Film, der keine Veränderungen zeigte, wurde als «gut» beurteilt.

Tabelle I

Probe Nr.	Additiv (Atom-%)		Quelle des Filmmaterials Spez. Widerstand (d_s/d_t) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Spez. Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Zinkoxydfilm Orientierung		Spez. Widerstand ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Qualität	Haftung	
	V	Mn			(Cr, Fe, Co, Ni)	$\times 100$ (%)				\bar{X}
1	0,1	-	-	$1,7 \times 10^7$	99,5	1,6	2,6	$5,2 \times 10^6$	glatt	passabel
2	-	2,0	-	$6,3 \times 10^8$	92,0	2,3	2,7	$7,6 \times 10^{10}$	glatt	passabel
3	0,01	0,01	-	$6,6 \times 10^7$	98,0	1,1	2,4	$3,6 \times 10^8$	glatt	passabel
4	0,005	0,1	Co=2,0	$4,5 \times 10^7$	89,0	3,5	2,4	$2,9 \times 10^{10}$	glatt	gut
5	0,1	0,005	Cr=2,0	$2,2 \times 10^7$	99,6	5,2	5,4	$9,1 \times 10^5$	glatt	gut
6	0,01	0,01	Ni=0,005	$8,3 \times 10^7$	98,2	1,9	2,7	$3,1 \times 10^9$	glatt	passabel
7	0,01	0,01	Fe=0,01	$4,4 \times 10^6$	98,0	1,7	3,2	$1,2 \times 10^9$	glatt	gut
8	0,1	1,0	Cr=2,0	$7,2 \times 10^9$	99,7	2,8	2,8	$7,1 \times 10^{11}$	glatt	gut
9	0,1	10,1	Co=2,0 Ni=0,01	$2,0 \times 10^{13}$	99,6	3,1	2,8	$8,2 \times 10^{13}$	glatt	gut
10	0,1	10,0	Cr=1,0 Fe=5,0 Co=1,0 Ni=0,01	$6,1 \times 10^{12}$	99,5	0,9	4,7	$5,9 \times 10^{13}$	glatt	gut
11	5,0	5,0	Cr=0,1 Fe=0,1	$8,3 \times 10^{11}$	98,5	2,4	4,2	$6,7 \times 10^{12}$	glatt	gut
12	10,0	0,1	Cr=0,1 Co=5,0	$9,9 \times 10^8$	98,2	1,4	3,5	$5,3 \times 10^{10}$	glatt	gut
13	10,0	0,1	Fe=5,0 Co=5,0 Ni=10,0	$5,0 \times 10^7$	98,4	3,3	3,6	$2,6 \times 10^{10}$	glatt	gut
14	10,0	10,0	Co=5,0	$3,0 \times 10^{12}$	98,3	4,2	4,5	$3,7 \times 10^{13}$	glatt	gut
15	20,0	20,0	Ni=20,0	$1,5 \times 10^{13}$	97,9	4,4	5,4	$1,4 \times 10^{11}$	glatt	gut
16	20,0	30,0	Fe=1,0	$1,9 \times 10^8$	97,3	-	-	-	-	-
17	0,01	1,0	Cr=30,0 Co=10,0	$3,0 \times 10^9$	98,1	-	-	-	-	-

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, haben die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme eine c-Achse, die ungefähr senkrecht zu der Substratoberfläche ist, woraus folgt, dass die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme, einen grossen elektromechanischen Kopplungsfaktor, d. h. einen guten Wirkungsgrad, haben. Ferner sind die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme glatt und haben eine gute Haftung an dem Substrat sowie einen sehr hohen spezifischen Widerstand. Wie oben erwähnt, ist die Win-

kelfrequenz der dielektrischen Nachwirkung (ω_c) dem spezifischen Widerstand umgekehrt proportional, so dass Filme mit hohem spezifischem Widerstand bei niedrigen Frequenzen verwendet werden können.

Der Frequenzbereich, in dem die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme verwendet werden können, kann durch Bestimmung von ω_c aus der obigen Gleichung (1) erfolgen. Die Werte von ω_c für Proben der erfindungsgemässen Filme liegen im Bereich von 10^{-1} bis 10^3 . Somit ist die unterste

Frequenz, bei der die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme angewandt werden können, nicht geringer als 10 Hz. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme innerhalb eines weiten Bereiches von niedrigen bis hohen Frequenzen angewandt werden können. Somit können die erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme für Niederfrequenz-Energiewandler, wie z. B. eine miniaturdimensionierte Stimmgabel, und elektronische Vorrichtungen, wie z. B. Wellenleiter, verwendet werden.

Um die Homogenität der erfindungsgemässen Filme zu untersuchen, wurde ein piezoelektrischer kristalliner Film unter den oben angegebenen Kathodenzerstäubungsbedingungen auf einem Glassubstrat mit einem Durchmesser von

100 mm gebildet, wobei die einzelnen Quellen von Filmmaterial aus Tabelle I verwendet wurden, worauf der spezifische Widerstand der Filme gemessen wurde. Der spezifische Widerstand der Filme wurde in vier getrennten quadratischen Bereichen gemessen, die in Fig. 2 mit den Symbolen a bis d gekennzeichnet sind; die Bereiche haben eine Fläche von 10 mm×10 mm und liegen nebeneinander in Richtung von der Mitte des Filmes zu dessen Umfang. Die Mitte des Filmes fällt mit der Mitte des quadratischen Bereiches a zusammen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben. Die Mittelwerte (\bar{X}) des spezifischen Widerstandes des Filmes in den betreffenden Messbereichen und der Standardabweichung (σ) desselben in Tabelle II angegeben.

15

Tabelle II

Probe Nr.	Spez. Widerstand des Films ($\Omega \cdot \text{cm}$) \bar{X}	Spezifischer Widerstand im Messbereich				
		a	b	c	d	σ
1	$5,2 \times 10^6$	$3,1 \times 10^5$	$1,5 \times 10^6$	$8,9 \times 10^6$	$1,0 \times 10,7$	4,3
2	$7,6 \times 10^{10}$	$4,4 \times 10^9$	$2,2 \times 10^{10}$	$9,7 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{11}$	6,9
3	$3,6 \times 10^8$	$2,6 \times 10^6$	$8,5 \times 10^7$	$2,7 \times 10^8$	$1,1 \times 10^9$	4,4
4	$2,9 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{10}$	$2,1 \times 10^{10}$	$2,5 \times 10^{10}$	$5,2 \times 10^{10}$	1,4
5	$9,1 \times 10^5$	$6,9 \times 10^5$	$8,8 \times 10^5$	$9,5 \times 10^5$	$11,0 \times 10^5$	1,5
6	$3,1 \times 10^9$	$1,3 \times 10^7$	$5,8 \times 10^8$	$1,7 \times 10^9$	$1,0 \times 10^{10}$	4,0
7	$1,2 \times 10^9$	$1,0 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$	$1,2 \times 10^9$	$1,3 \times 10^9$	0,11
8	$7,1 \times 10^{11}$	$6,8 \times 10^{11}$	$7,0 \times 10^{11}$	$7,2 \times 10^{11}$	$7,4 \times 10^{11}$	0,17
9	$8,2 \times 10^{13}$	$7,8 \times 10^{13}$	$8,1 \times 10^{13}$	$8,2 \times 10^{13}$	$8,5 \times 10^{13}$	0,25
10	$5,9 \times 10^{13}$	$5,4 \times 10^{13}$	$5,7 \times 10^{13}$	$6,0 \times 10^{13}$	$6,3 \times 10^{13}$	0,33
11	$6,7 \times 10^{12}$	$6,0 \times 10^{12}$	$6,3 \times 10^{12}$	$7,1 \times 10^{12}$	$7,2 \times 10^{12}$	0,51
12	$5,3 \times 10^{10}$	$4,8 \times 10^{10}$	$5,2 \times 10^{10}$	$5,5 \times 10^{10}$	$5,5 \times 10^{10}$	0,29
13	$2,6 \times 10^{10}$	$1,9 \times 10^{10}$	$2,4 \times 10^{10}$	$2,9 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{10}$	0,47
14	$3,7 \times 10^{13}$	$3,2 \times 10^{13}$	$3,4 \times 10^{13}$	$3,8 \times 10^{13}$	$4,2 \times 10^{13}$	0,38
15	$1,4 \times 10^{11}$	$0,9 \times 10^{11}$	$1,1 \times 10^{11}$	$1,5 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{11}$	0,42
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-

Wie aus den Ergebnissen in Tabelle II ersichtlich ist, variiert der spezifische Widerstand der einzelnen erfindungsgemässen piezoelektrischen kristallinen Filme kaum von Bereich zu Bereich, woraus ersichtlich ist, dass gemäss der Erfindung industriell piezoelektrische kristalline Filme mit gleichmässigen Eigenschaften erhalten werden können. Es wird angenommen, dass die Verbesserung der Homogenität der piezoelektrischen kristallinen Filme durch die Einverleibung von mindestens einem Übergangselement, das aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, erzielt wird.

In den obigen Beispielen werden die Additivelemente in Form der Oxyde verwendet; es können aber beliebige andere Formen, wie die Metalle selbst oder Legierungen oder Verbindungen davon als Rohmaterialien für die Herstellung der Quellen von Filmmaterial verwendet werden.

Die Verwendung einer Quelle von Filmmaterial, die Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das aus Chrom, Eisen,

Kobalt und Nickel gewählt ist, enthält, hat die folgenden Vorteile: Bei der industriellen Massenherstellung von piezoelektrischen kristallinen Filmen durch Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung ist es erforderlich, die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle so stark wie möglich zu erhöhen. Zu diesem Zweck wird der elektrische Strom, der der Quelle von Filmmaterial pro Flächeneinheit zugeführt wird, erhöht, so dass die Quelle von Filmmaterial eine hohe Schüttdichte haben muss. Diese Voraussetzung ist bei Quellen, die Vanadin, Mangan und mindestens ein Element, das aus Chrom, Eisen, Kobalt und Nickel gewählt ist, enthalten, vollständig erfüllt. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, haben diese Quellen von Filmmaterial eine höhere Schüttdichte als die herkömmlicherweise verwendeten Quellen. Somit ermöglichen die Quellen von Filmmaterial, die die oben genannten Additivelemente enthalten, die Massenproduktion von piezoelektrischen kristallinen Zinkoxydfilmen unter Anwendung hoher elektrischer Ströme.

Fig. 1

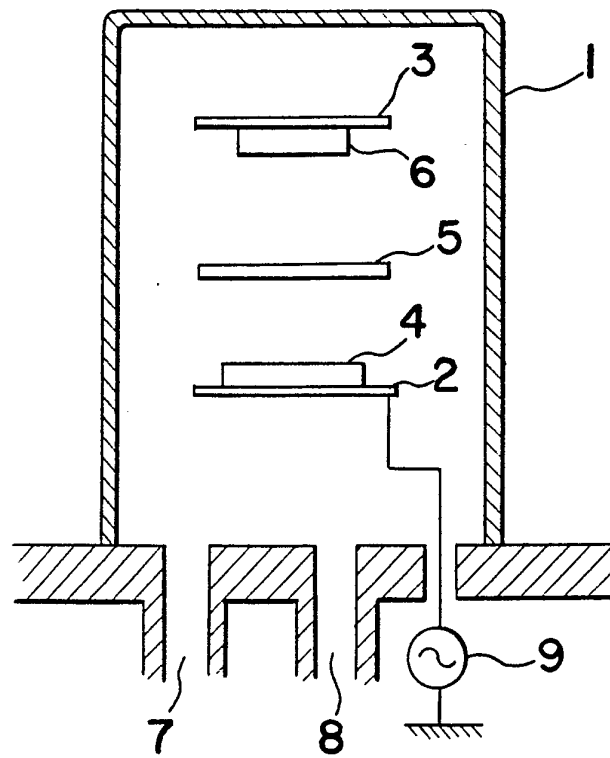


Fig. 2

