

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年1 月31 日 (31.01.2002)

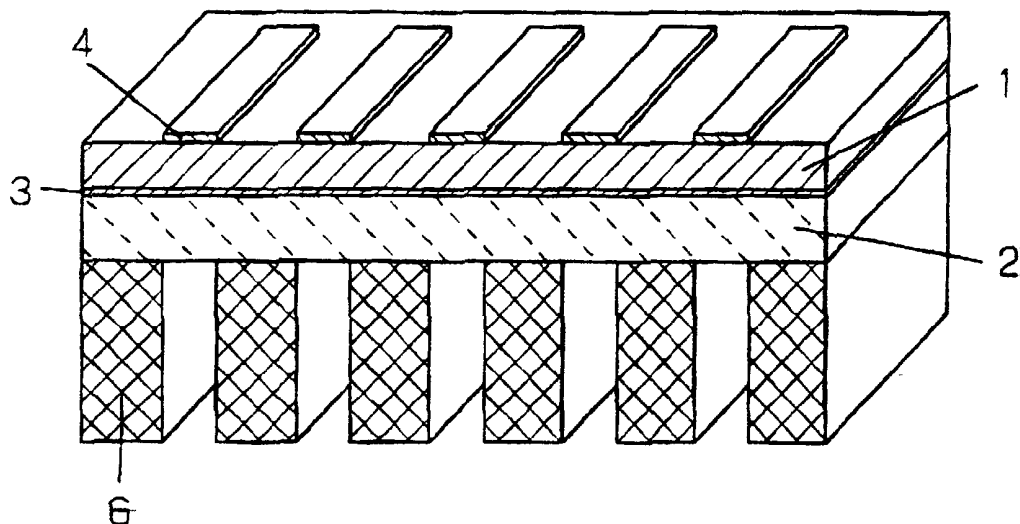
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/09204 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 41/08 手塚山5-7-22 Nara (JP). 原 慎太郎 (HARA, Shintarou) [JP/JP]; 〒811-1302 福岡県福岡市南区井尻3-16 アーベインルネス諸岡5号-303 Fukuoka (JP). 中野 貴徳 (NAKANO, Takanori) [JP/JP]; 〒576-0054 大阪府交野市幾野4丁目10-207 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06318
- (22) 国際出願日: 2001 年7 月23 日 (23.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 松田正道 (MATSUDA, Masamichi); 〒532-0003 大阪府大阪市淀川区宮原5丁目1番3号 新大阪生島ビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-222271 2000 年7 月24 日 (24.07.2000) JP (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神野伊策 (KANNO, Isaku) [JP/JP]; 〒631-0062 奈良県奈良市
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THIN-FILM PIEZOELECTRIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 薄膜圧電素子



(57) Abstract: A piezoelectric thin film enhanced in characteristics and stability by controlling stress imparted when a piezoelectric thin film is formed and providing a piezoelectric thin film of a Perovskite structure. The piezoelectric thin film comprises a lower electrode formed on a substrate, a lead-containing piezoelectric thin film formed on the lower electrode, and an upper electrode formed on the piezoelectric thin film, characterized in that the piezoelectric thin film consists of a piezoelectric of a Perovskite structure mainly containing lead, zirconium and titanium, and has a tetragonal system crystal structure in which the entire composition of the piezoelectric thin film has a composition area having a Zr/(Zr+Ti) ratio of at least 0.53 and an axis c is longer than an axis a.

[続葉有]



(57) 要約:

圧電薄膜の形成時にかかる応力を制御し、ペロブスカイト構造の圧電薄膜を提供することにより、特性が向上しかつ安定した圧電薄膜を提供する。

基板上に下部電極を形成し、前記下部電極上に鉛を含有する圧電薄膜を形成し、前記圧電薄膜の上に更に上部電極を配した薄膜圧電素子において、前記圧電薄膜が、鉛、ジルコニウムおよびチタンを主成分とするペロブスカイト構造の誘電体であり、圧電薄膜全体の組成において、 $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.53以上の組成領域であり、かつc軸がa軸より長い正方晶系の結晶構造を有することを特徴とする薄膜圧電素子。

明 細 書

薄膜圧電素子

技術分野

本発明は、圧電薄膜材料を用いた圧電素子に関するものである。

背景技術

一般に圧電体は、種々の目的に応じて様々な圧電素子に加工され、特に電圧を加えて変形を生じさせるアクチュエータや、逆に素子の変形から電圧を発生するセンサなどの機能性電子部品として、広く利用されている。アクチュエータやセンサの用途に利用されている圧電体として、大きな圧電特性を有する鉛系の誘電体、特にPZTと呼ばれる $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 系のペロブスカイト型強誘電体がこれまで広く用いられており、通常個々の元素からなる酸化物を焼結することにより形成される。

現在、各種電子部品の小型化、高性能化が進むにつれ、圧電素子においても小型化、高性能化が強く求められるようになった。しかしながら、従来からの製法である焼結法を中心とした製造方法により作製した圧電材料は、その厚みを薄くするに連れ、特に厚みが $10\mu\text{m}$ 程度の厚さに近づくと共に、材料を構成する結晶粒の大きさに近づき、その影響が無視できなくなる。そのため、特性のばらつきや劣化が顕著になるといった問題点が発生し、それを回避するために焼結法に変わる薄膜技術等を応用した圧電体の形成法が近年研究されるようになってきた。

これまでに、圧電性を有する薄膜、つまり圧電薄膜の形成法としては、圧電体を構成する物質を蒸発、気化させ基板上に堆積させる気相成長法、一般

に r f スパッタ法やMOCVD法などが検討されている。しかしながらこれらの手法を用いて形成した圧電薄膜においても、バルク材料といわれる焼結形成した圧電体の圧電特性と比較して、結晶粒界および結晶配向性の問題から特性のばらつきが大きく、更に圧電薄膜にかかる応力などの影響により、センサやアクチュエータなどの実用に十分な圧電特性を得るまでには未だ至っていない。

特に、圧電薄膜を用いたマイクロアクチュエータおよびマイクロセンサを実現するために、バイモルフもしくはユニモルフ構造の圧電素子を形成することがその応用の一つとして考えられるが、その際、圧電特性として圧電定数 d_{31} の値が重要である。マイクロ素子として実用化するためには、圧電薄膜として圧電定数 d_{31} がバルク材料なみの -100pC/V 以上の値を有することが求められている。また、量産性を考慮した場合、圧電薄膜をそれ以外の素子作製プロセスと両立可能な基板を使用する必要があり、高い圧電性の実現と合わせた圧電薄膜の材料開発および製造技術の開発が求められている。

しかしながら、圧電体を薄膜化する際、例えばPZTと総称される圧電体を薄膜とする場合では、高温による処理もしくは 500°C 以上の高温に加熱した基板上に薄膜成長を行う必要があり、成膜後の冷却過程で形成した圧電薄膜に大きな内部応力が残留することになる。この残留応力が原因で結晶構造もバルク材料から大きく変質し、しばしば圧電特性の劣化、および特性ばらつきを引き起こす。このような理由から、これまでアクチュエータやセンサとしての設計が困難であり実用化された例はない。

圧電薄膜をマイクロアクチュエータもしくはマイクロセンサとして使用する場合、高い圧電特性を実現し、さらに特性のばらつきも低減させる必要がある。通常、圧電薄膜の特性は、薄膜材料の組成構造、およびその結晶構造に大きく依存し、更に結晶構造は形成する基板や成膜過程に大きく左右される。圧電薄膜を圧電素子として応用する場合、前述した内部応力など薄膜特

有の環境下においても安定に高い圧電特性を引き出すことが必要であり、薄膜作製プロセスおよび薄膜に適した材料開発が求められている。

発明の開示

本発明は上記の課題を解決するもので、圧電薄膜材料の微視的結晶構造を制御し最適化する事によって、薄膜においても高い圧電特性を有する圧電薄膜を実現し、実用に耐えうる薄膜圧電素子を提供することを目的とする。また、圧電薄膜の材料組成を最適化し、組成を変調させた形成方法を用いることにより、バルク材料なみの高い圧電特性を有する圧電薄膜を安定に形成する技術を実現し、マイクロアクチュエータもしくはマイクロセンサとして実用可能な薄膜圧電素子を提供することを目的とする。

本発明にかかる薄膜圧電素子は、基板上に下部電極を形成し、この下部電極上に鉛を含有する圧電薄膜を形成し、更にこの圧電薄膜の上に上部電極を配した薄膜圧電素子において、この圧電薄膜が鉛、ジルコニウムおよびチタンを主成分とするペロブスカイト構造の誘電体であり、かつ圧電薄膜全体の組成のうち、 $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.53以上の組成領域であり、かつc軸がa軸より長い正方晶系の結晶構造を有する圧電薄膜を用いることが好ましい。

さらに、基板上に下部電極を形成し、この下部電極上に鉛を含有する圧電薄膜を形成し、更にこの圧電薄膜の上に上部電極を配した薄膜圧電素子において、この圧電薄膜が鉛、ジルコニウムおよびチタンを主成分とするペロブスカイト構造の誘電体であり、かつ表面部の $Zr/(Zr+Ti)$ 組成比が基板界面部の $Zr/(Zr+Ti)$ 組成比よりも10%以上少ない圧電薄膜で構成されており、更にこの圧電薄膜の表面部の $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.53以上の組成領域で、かつc軸がa軸より長い正方晶系の結晶構造を有する圧電薄膜であればなお良い。

また、圧電薄膜を形成する基板としては、シリコン、鉄、酸化マグネシウ

ム、アルミナ、ジルコニアのうち少なくとも一つを主成分とするものであり、形成した圧電薄膜の結晶構造が、c 軸に優先的な配向を示し、また c 軸と a 軸の比 c/a が 1.01 以上 1.03 以下とすれば良好な圧電特性を有する薄膜圧電薄膜素子の実現できる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施例における薄膜圧電素子の斜視図である。

符号の説明

- 1 圧電薄膜
- 2 振動層
- 3 下部電極
- 4 上部電極
- 6 基板

発明を実施するための最良の形態

本発明の一実施例における圧電素子の構成について、図面を参照しながら説明する。

図 1 に、本発明にかかる薄膜圧電素子の一実施例を示す。圧電薄膜 1 は、 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ($0.47 \leq x \leq 1$) (以後 PZT と呼ぶ) の組成を有し、膜厚が $3 \mu\text{m}$ である。これを酸化マグネシウムの基板 6 上に形成した。次いで、基板 6 をダイヤフラム構造に加工し、圧電薄膜 1 が振動しやすい構成とした。

ここで、圧電薄膜 1 は、形成した薄膜とほぼ同じ組成を有する焼結体ターゲットを真空槽内に設置し、ターゲット上で酸化雰囲気中のガス中でプラズマを発生させて、加熱した基板 6 上に蒸着させるスパッタ法により形成した。

使用した酸化マグネシウムの基板6は、(100)面の単結晶基板であり、基板内に長さ $500\mu\text{m}$ 、幅 $50\mu\text{m}$ の多数の溝を形成した。基板6の一方の表面は、厚み $2\mu\text{m}$ で(100)面に配向したPt下部電極層3で覆ったダイヤフラム構造である。

下部電極層3は、圧電薄膜1の伸縮から上下振動を発生させる振動板の役割も果たすため、通常より厚みを厚くした。基板として酸化マグネシウムの単結晶基板を用いたが、これによってPt下部電極3を容易に配向させることができ、更にその上に形成するPZT圧電薄膜1の配向性も制御することができた。

圧電薄膜1の上部には、各ダイヤフラムに対応する箇所にダイヤフラムと同じ形状の厚み $0.2\mu\text{m}$ のPt上部電極4を形成した。この素子は上下電極間に電圧を印加することによりアクチュエータ動作し、その際上下電極間には1kHzのサイン波を印加し、ダイヤフラム上の圧電薄膜1の上下振動を計測することにより圧電特性の評価を行った。振動量は、振動量が最大となるダイヤフラムの中央で計測した値で規定した。

通常、PZT材料はZrとTiの組成比によって結晶構造が変化し、Zr/Tiがほぼ53/47の組成比で正方晶と菱面体晶との相境界が存在する。この相境界付近の組成において、結晶構造が不安定となることから大きな圧電特性が見られることが知られている。

一方、薄膜材料の場合、スパッタ法やCVD等のプロセスでは焼結プロセスほど組成制御性が良好ではない。更に、基板6から受ける応力の影響で、しばしば実際の結晶構造が焼結体と異なり、圧電薄膜1の圧電特性が大きく変化する。そのため、良好な圧電特性を有する、再現性のよい圧電薄膜材料は、これまで実用化されていなかった。

薄膜材料の内部応力は、スパッタ法の場合、各種スパッタ条件を調整することによって制御できる。通常、バルク材料では、相境界であるZr/Tiは、53/47比よりもジルコニウムの多い組成比において菱面体構造となり、格子歪

み c/a が 1 となる。

本発明では、スパッタガス圧などのプロセスパラメータを最適化することにより、PZT材料からなる圧電薄膜 1 の応力を制御することができ、更に結晶構造も変化させることができた。

すなわち、本発明で形成したPZT薄膜を、4軸X線回折を用いて結晶構造解析したところ、53/47のZr/Ti組成比よりもZr比率が多いPZT圧電薄膜についても、 c 軸が a 軸よりも長い正方晶の結晶構造であることがわかった（表2）。その格子歪み c/a の値は1.005～1.045の範囲であった。

表1において、図1の薄膜圧電素子の振動特性を、圧電薄膜の結晶構造により比較した。Zr/Tiが53/47から80/20までの組成領域において、正方晶の結晶構造とした圧電薄膜1と、通常の菱面体構造とした圧電薄膜1とを用い、薄膜間に1kHzのサイン波を10Vで印加し、圧電アクチュエータとしての圧電振動量を計測した。なお、各組成のPZT圧電薄膜の内部応力を制御することにより、結晶構造を張る区材料と同じ菱面体晶およびバルク材料と異なる正方晶の圧電薄膜を形成した。

表 1

Zr/Ti組成比	正方晶		菱面体晶	
	最大 (nm)	最小 (nm)	最大 (nm)	最小 (nm)
53/47	95	83	95	83
55/45	97	86	87	69
60/40	97	87	83	63
65/35	92	83	85	62
70/30	95	82	80	59
75/25	89	82	78	55

表 1 では、20個の別々の薄膜圧電素子を用いたときの、圧電振動量の最大値および最小値を示す。この最大値および最小値を比較することで、特性のばらつきを評価した。表 1 より、圧電薄膜 1 の Zr/Ti 比が、53/47 よりもジルコニウムの多い組成において、菱面体構造よりも正方晶の結晶構造を有する PZT 圧電薄膜 1 の方が、安定な振動特性を示し、かつ良好な圧電振動を発生することが示された。

PZT 圧電薄膜 1 を形成する基板として、酸化マグネシウムの単結晶基板を用いることで、容易に Pt 下部電極 3 を単結晶とすることができ、更に PZT 圧電薄膜 1 の結晶制御も実現できた。

また、基板としてシリコン、鉄、アルミナおよびジルコニアを用いた場合、Pt 下部電極 3 を形成する条件を最適化させることにより、(100)Pt が存在する Pt 下部電極層 3 を形成することができ、酸化マグネシウム基板と同等の特性を有する圧電薄膜 1 を形成することができた。

圧電薄膜 1 として PZT を用いた場合、圧電薄膜 1 の結晶性ととも Zr と Ti との組成比も圧電特性に大きく影響することが知られている。そこで、結晶性と組成を含めた膜構造と圧電特性との関連について検討を行った。

検討の結果、圧電薄膜 1 の微細結晶構造は、基板との界面付近の PZT 薄膜の組成に大きく影響することが明らかとなった。特に基板界面部の Zr/Ti 比が小さい方が欠陥の少ない良好な圧電薄膜となり、圧電特性の向上およびばらつきの低下に大きな効果があることが認められた。

また、特に圧電薄膜 1 の表面側の Zr/(Zr+Ti) 組成比が基板界面側よりも 10% 以上大きい場合、良好な圧電振動が安定に形成することが示された。これは、圧電薄膜 1 が良好な微細結晶構造を有した状態で成長しやすくなったことに起因すると考えられる。

一方、60/40 の Zr/Ti 組成で作製した正方晶の PZT 圧電薄膜において、c 軸と a 軸の結晶格子の長さを 4 軸 X 線回折装置で測定することにより、圧電薄膜

素子として最適な格子歪み c/a を調べた。表 2 は、正方晶の結晶構造を有する P Z T 圧電薄膜を用いた薄膜圧電素子（図 1）の圧電振動量を示す。振動量は、Z r / T i 比が 6 0 / 4 0 の P Z T 圧電薄膜の結晶歪み（ c/a ）で、 c/a の比率が振動量でどのように変化するかを調べた。

表 2

格子歪み c/a	振動量 (nm)
1.005	72
1.010	89
1.012	97
1.018	98
1.025	95
1.030	88
1.038	69
1.041	64
1.054	62

表 2 において、圧電振動は、圧電薄膜 1 の圧電定数 d_{31} の特性を反映している。表 2 に示されるように、特に、1. 0 1 0 ~ 1. 0 2 0 の範囲内の結晶格子歪み c/a において、良好な圧電振動を発生させることができた。

以上の結果から、P Z T 圧電薄膜をバルクと異なる正方晶の結晶構造として形成することで振動特性のばらつきを低減させることができ、さらに、結晶歪み c/a を 1. 0 1 0 ~ 1. 0 3 0 の範囲とすることにより、実用上有用な圧電薄膜素子を実現することができた。

産業上の利用可能性

本発明の薄膜圧電素子において、圧電薄膜の形成時にかかる応力を制御し、ペロブスカイト構造の圧電薄膜を提供することにより、特性が向上しかつ安定した圧電薄膜を提供できた。

請 求 の 範 囲

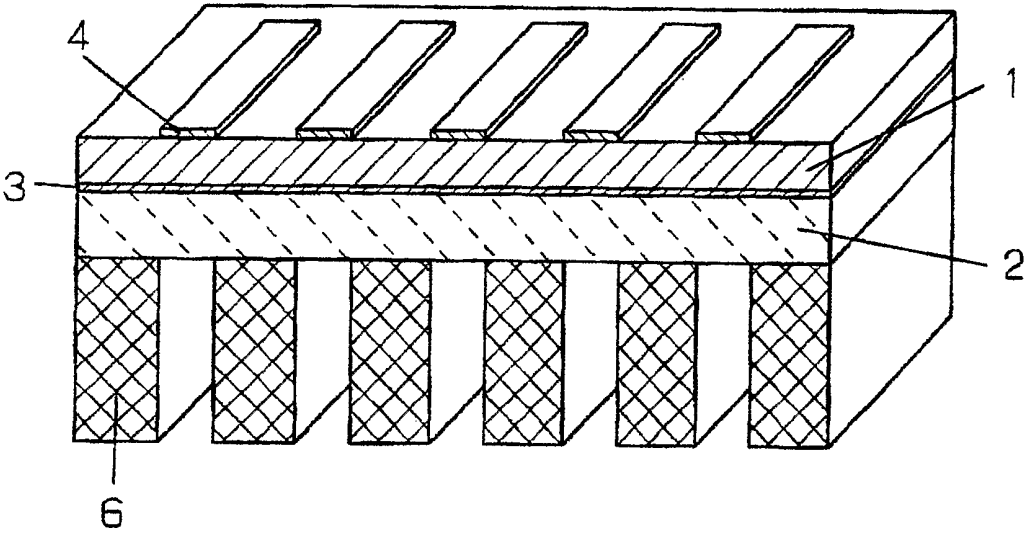
1. 基板上に下部電極を形成し、前記下部電極上に鉛を含有する圧電薄膜を形成し、前記圧電薄膜の上に更に上部電極を配した薄膜圧電素子において、前記圧電薄膜が、鉛、ジルコニウムおよびチタンを主成分とするペロブスカイト構造の誘電体であり、圧電薄膜全体の組成において、 $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.53以上の組成領域であり、かつc軸がa軸よりも長い正方晶系の結晶構造を有することを特徴とする薄膜圧電素子。

2. 基板上に下部電極を形成し、前記下部電極上に鉛を含有する圧電薄膜を形成し、前記圧電薄膜の上に更に上部電極を配した薄膜圧電素子において、前記圧電薄膜が、鉛、ジルコニウムおよびチタンを主成分とするペロブスカイト構造の誘電体であり、圧電薄膜全体の組成において、表面部の $Zr/(Zr+Ti)$ 組成比が基板界面部の $Zr/(Zr+Ti)$ 組成比よりも10%以上少なく、更に表面部の $Zr/(Zr+Ti)$ 比が0.53以上の組成領域で、かつc軸がa軸より長い正方晶系の結晶構造を有する圧電薄膜を用いることを特徴とする薄膜圧電素子。

3. 圧電薄膜を形成する基板が、シリコン、鉄、酸化マグネシウム、アルミナ、ジルコニアのうち少なくとも一つを主成分とし、形成した圧電薄膜の結晶構造がc軸に優先的に配向し、またc軸とa軸の比 c/a が1.01以上1.03以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の薄膜圧電素子。

1 / 1

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L41/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L41/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-172027 A (Toto Ltd.), 21 June, 1994 (21.06.94), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1, 3
Y	JP 10-200369 A (Mitsubishi Materials Corporation), 31 July, 1998 (31.07.98), Full text; Figs. 1 to 2 & DE 19712496 A1	1, 3
A	JP 8-268756 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 15 October, 1996 (15.10.96), Full text (Family: none)	1, 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2001 (05.11.01)Date of mailing of the international search report
13 November, 2001 (13.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L41/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ H01L41/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-172027 A (東陶機器株式会社) 21. 6月. 1994 (21. 06. 94) 全文, 第1-6図 (ファミリーなし)	1, 3
Y	JP 10-200369 A (三菱マテリアル株式会社) 31. 7月. 1998 (31. 07. 98) 全文, 図1-2&DE 19712496 A1	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05. 11. 01

国際調査報告の発送日

13.11.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
松田 成正



4M 9449

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 8-268756 A (株式会社豊田中央研究所) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) 全文 (ファミリーなし)	1, 3