



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112714963 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 201980053808.7

(22) 申请日 2019.07.30

(30) 优先权数据

2018-161453 2018.08.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.02.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/029890 2019.07.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/044919 JA 2020.03.05

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 新川高见 直野崇幸

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 张志楠 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

H01L 41/187 (2006.01)

B81B 3/00 (2006.01)

B81C 1/00 (2006.01)

G23C 14/08 (2006.01)

H01L 41/09 (2006.01)

H01L 41/113 (2006.01)

H01L 41/22 (2013.01)

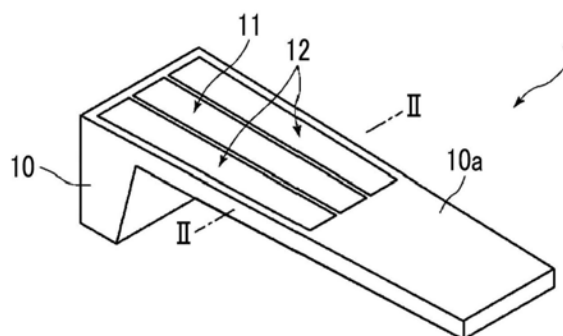
权利要求书2页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

压电器件及压电器件的制造方法

(57) 摘要

一种压电器件(1)及制造方法,在基板(10)上形成由锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物的薄膜构成的压电膜(24),在还原气氛中对压电膜的第1区域(24A)及第2区域(24B)中至少第1区域照射波长230nm以下的电磁波(R)。由此,对第1区域及第2区域中的压电特性设定差异,将第1区域设为压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan \delta$ 比第2区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan \delta$ 小的区域。



1. 一种压电器件,该压电器件是第1压电元件部及第2压电元件部被支撑于一个结构体而成的,所述第1压电元件部具备第1压电膜区域和与该第1压电膜区域接触的第1电极,所述第2压电元件部具备第2压电膜区域和与该第2压电膜区域接触的第2电极,

所述第1压电膜区域和所述第2压电膜区域具有以锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物为主成分的相同的阳离子比,

第1压电膜区域和所述第2压电膜区域具有彼此不同的压电特性,所述第1压电膜区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 小于所述第2压电膜区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 。

2. 根据权利要求1所述的压电器件,其中,

所述第1压电膜区域和所述第2压电膜区域为连续的一张压电膜的不同区域。

3. 根据权利要求2所述的压电器件,其中,

所述结构体具有平坦面,在该平坦面上具有所述连续的一张压电膜。

4. 根据权利要求1所述的压电器件,其中,

所述第1压电膜区域设置于第1压电膜,所述第2压电膜区域设置于与所述第1压电膜隔开而具备的第2压电膜。

5. 根据权利要求1或4所述的压电器件,其中,

所述结构体具有法线方向相同的两个面,在该两个面中的一个面上具备所述第1压电元件部,在另一个面上具备所述第2压电元件部。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的压电器件,该压电器件具备:隔着所述第1压电膜区域而与所述第1电极对置的第3电极及隔着所述第2压电膜区域而与所述第2电极对置的第3电极;或者该压电器件具备共用电极,该共用电极具有隔着所述第1压电膜区域而与所述第1电极对置的第1电极区域及隔着所述第2压电膜区域而与所述第2电极对置的第2电极区域。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的压电器件,该压电器件具备:使所述第1压电元件部作为传感器发挥作用并使所述第2压电元件部作为驱动器发挥作用的电路。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的压电器件,其中,

所述第1压电膜区域及所述第2压电膜区域分别具有铁电电滞特性,且具有两个矫顽电场,所述第1压电膜区域中的正侧矫顽电场及负侧矫顽电场为相同极性。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的压电器件,其中,

所述第1压电膜区域中的压电常数相对于偏置电压的变化率小于所述第2压电膜区域中的压电常数相对于偏置电压的变化率。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的压电器件,其中,

所述锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物由 $\text{Pb}(\text{Zr}_y, \text{Ti}_z, \text{D}_{1-y-z})\text{O}_3$ 表示,

所述D元素为V、Nb、Ta、Sb、Mo及W中的至少一种。

11. 根据权利要求10所述的压电器件,其中,

所述D元素为Nb。

12. 一种压电器件的制造方法,其中,

在基板上形成由锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物的薄膜构成的压电膜,

在还原气氛中对所述压电膜的第1区域及第2区域中至少所述第1区域照射波长230nm

以下的电磁波,由此对所述第1区域及所述第2区域中的压电特性设定差异,将所述第1区域设为压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 小于所述第2区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 的区域。

13. 根据权利要求12所述的压电器件的制造方法,其中,

当对所述第1区域及所述第2区域这两个区域照射所述电磁波时,将对所述第1区域的照射量设为多于对所述第2区域的照射量。

14. 根据权利要求12或13所述的压电器件的制造方法,其中,

将所述电磁波设为190nm以下的波长。

压电器件及压电器件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具备压电薄膜的压电器件及制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,由于形成压电膜的技术的进步,压电薄膜器件受到关注。尤其,与硅(Si)的微细加工技术组合的压电MEMS(Micro Electro Mechanical System:微机电系统)器件引起了关注。例如,微扫描仪由于小型且为低功耗,因此期待从激光投影仪到如光学相干断层仪那样的光诊断用扫描仪等广泛的应用。并且,与静电MEMS型的陀螺仪传感器相比,期待压电陀螺仪传感器为低功耗。

[0003] 具有高压电性能的压电膜的开发正在进行中,例如在日本特开2010-084180号公报(以下,称为专利文献1)中实现了一种压电膜,其通过精确地控制锆钛酸铅的组成,将显示出极化-电场特性的磁滞曲线中的两个矫顽电场均设为正电场侧。并且,在日本专利第4114363号公报(以下,称为专利文献2)中提出有通过层叠不同铅浓度的锆钛酸铅来使两个矫顽电场成为相同极性的方法。在这些文献中记载有如下内容:通过将两个矫顽电场设为相同极性,当以一个极性施加驱动时,作为压电驱动器,可以得到大的位移量,因此优选。

[0004] 并且,作为压电膜的制作方法,在日本特开2002-329844号公报(以下,称为专利文献3)及日本特开2017-045992号公报(以下,称为专利文献4)中提出有如下技术:对未结晶化的锆钛酸铅前体照射紫外线等能量射线来代替温度,从而使其结晶化。

[0005] 然而,作为压电器件,除了如喷墨头那样的作为驱动器单体使用的器件或如加速度传感器那样作为传感器单体使用的器件以外,还有具有驱动器及传感器这两者的功能的器件。例如,在陀螺仪传感器中,压电器件作为驱动器产生振动,并且用传感器电极检测力学变化。并且,在微扫描仪中所使用的MEMS微镜(mirror)器件中,压电器件一边作为驱动器驱动微镜一边用传感器电极检测微镜的角度。并且,在压电变压器或压电滤波器中,压电器件利用驱动器功能将输入电信号改变为机械振动,并利用传感器电极将激发的机械振动再次转换为电信号。

发明内容

[0006] 发明要解决的技术课题

[0007] 如上所述的具有驱动器及传感器这两者的功能的压电MEMS器件例如是在共用的压电膜上具备驱动器用电极和传感器用电极而构成的。

[0008] 然而,在压电膜中,作为驱动器用的高性能和作为传感器用的高性能并不相同。具体而言,作为驱动器,通常期望相对于施加电压的位移量大,即压电常数大。另一方面,作为传感器,优选传感器噪声小,且期望介电损耗 $\tan\delta$ 小。认为在锆钛酸铅等压电材料中,除了得到压电体根据自发极化方向的电压而位移的压电效应(通常的电场诱导压电应变)以外,通过使朝向不同方向的自发极化轴转向电压方向的畴旋转(例如,在四方晶中为 90° 畴旋转)来得到高压电性(在此为大的压电常数)。即,认为通过极化的波动成分的存在,得到更

高的压电性。另一方面,压电极化的波动成为介电损耗 $\tan\delta$,并且成为传感器噪声源,因此为了减小传感器噪声,优选减小极化的波动成分。

[0009] 如此,认为若存在极化的波动成分,则介电损耗变大,作为传感器的性能降低,另一方面,若欲抑制极化的波动成分来提高作为传感器的性能,则畴旋转成分变少,因此压电常数下降。即,压电膜存在若欲提高传感器性能则驱动器性能下降的问题。

[0010] 如专利文献1、2中所记载,例如,通过严格控制压电膜的组成,能够控制压电特性。然而,在微小尺寸的器件中,难以在一个器件中制作具有彼此不同的压电性能的两个以上的压电膜。

[0011] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于提供一种具备具有彼此不同的压电性能的两个以上的压电元件部的容易制造的压电器件及其制造方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 用于解决上述课题的具体方案包括以下方式。

[0014] <1>一种压电器件,其第1压电元件部和第2压电元件部被支撑于一个结构体,上述第1压电元件部具备第1压电膜区域和与该第1压电膜区域接触的第1电极,上述第2压电元件部具备第2压电膜区域和与第2压电膜区域接触的第2电极,

[0015] 第1压电膜区域和上述第2压电膜区域具有以锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物为主成分的相同的阳离子比,

[0016] 第1压电膜区域和上述第2压电膜区域具有彼此不同的压电特性,上述第1压电膜区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 小于上述第2压电膜区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 。

[0017] <2>根据<1>所述的压电器件,其中,第1压电膜区域和上述第2压电膜区域为连续的一张压电膜的不同区域。

[0018] <3>根据<2>所述的压电器件,其中,上述结构体具有平坦面,在该平坦面具有上述连续的一张压电膜。

[0019] <4>根据<1>所述的压电器件,其中,上述第1压电膜区域设置于第1压电膜,上述第2压电膜区域设置于与上述第1压电膜隔开而具备的第2压电膜。

[0020] <5>根据<1>或<4>所述的压电器件,其中,上述结构体具有法线方向相同的两个面,在该两个面中的一个面上具备上述第1压电元件部,在另一个面上具备上述第2压电元件部。

[0021] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的压电器件,其具备隔着上述第1压电膜区域而与上述第1电极对置的第3电极及隔着上述第2压电膜区域而与上述第2电极对置的第4电极,或者具备具有隔着上述第1压电膜区域而与上述第1电极对置的第1电极区域及隔着上述第2压电膜区域而与上述第2电极对置的第2电极区域的共用电极。

[0022] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的压电器件,其具备使上述第1压电元件部作为传感器发挥作用并使上述第2压电元件部作为驱动器发挥作用的电路。

[0023] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的压电器件,其中,上述第1压电膜区域及上述第2压电膜区域分别具有铁电迟滞特性,且具有两个矫顽电场,上述第1压电膜区域中的正侧矫顽电场及负侧矫顽电场为相同极性。

[0024] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的压电器件,其中,上述第1压电膜区域中

的压电常数相对于偏置电压的变化率小于上述第2压电膜区域中的压电常数相对于偏置电压的变化率。

[0025] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的压电器件,其中,上述锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物由 $\text{Pb}(\text{Zr}_y, \text{Ti}_z, \text{D}_{1-y-z})\text{O}_3$ 表示,

[0026] 上述D元素为V、Nb、Ta、Sb、Mo及W中的至少一种。

[0027] <11>根据<10>所述的压电器件,其中,上述D元素为Nb。

[0028] <12>一种压电器件的制造方法,其中,在基板上形成由锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物的薄膜构成的压电膜,

[0029] 在还原气氛中对上述压电膜的第1区域及第2区域中至少上述第1区域照射波长230nm以下的电磁波,由此,对上述第1区域及上述第2区域中的压电特性设定差异,将上述第1区域设为压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 比上述第2区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 小的区域。

[0030] <13>根据<12>所述的压电器件的制造方法,其中,当对上述第1区域及上述第2区域这两个区域照射上述电磁波时,将对上述第1区域的照射量设为多于对上述第2区域的照射量。

[0031] <14>根据<12>或<13>所述的压电器件的制造方法,其中,将上述电磁波设为190nm以下的波长。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,能够提供一种具备具有不同的压电性能的两个以上的压电元件部的能够容易制造的压电器件及其制造方法。

附图说明

[0034] 图1是本发明的第1实施方式的压电器件的立体图。

[0035] 图2是图1的压电器件的II-II剖视图。

[0036] 图3是示出表示第1压电元件部与第2压电元件部的特性的差异的磁滞特性的图。

[0037] 图4是示出具备驱动电路及检测电路的压电器件的概略结构的图。

[0038] 图5是设计变更例1的压电器件的剖视图。

[0039] 图6是设计变更例2的压电器件的剖视图。

[0040] 图7是第2实施方式的压电器件的剖视图。

[0041] 图8是示出压电器件的制造工序的一例的图。

[0042] 图9是对于样品示出极化-电压磁滞的图。

[0043] 图10是对于样品示出压电常数的偏置电压依赖性的图。

[0044] 图11是关于图10将纵轴以偏置电压-0.5V的压电常数进行标准化而示出的图。

具体实施方式

[0045] 在本发明的一实施方式的压电器件中,第1压电元件部和第2压电元件部被支撑于一个结构体,该第1压电元件部具备第1压电膜区域和与第1压电膜区域接触的第1电极,该第2压电元件部具备第2压电膜区域和与第2压电膜区域接触的第2电极。第1压电膜区域和第2压电膜区域具有以锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物为主成分的相同的阳离子比。并且,第

1压电膜区域和第2压电膜区域具有彼此不同的压电特性,第1压电膜区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 小于第2压电膜区域的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 。

[0046] 以下,参考附图对具体的实施方式进行详细说明。

[0047] 图1是作为本发明的实施方式所涉及的压电器件1的悬臂梁的立体图,图2是图1的II-II线端面视图。另外,为了容易视觉辨认,将各层的膜厚或它们的比率适当地改变而进行了描绘,这并不一定反映实际膜厚或比率。在以下附图中同样适用。

[0048] 在本实施方式所涉及的压电器件1中,第1压电元件部11和第2压电元件部12被支撑于一个结构体10。在此,在结构体10的长度方向上彼此平行地具备两个第2压电元件部12、一个第1压电元件部11。第2压电元件部12作为驱动器发挥作用而产生振动。另一方面,第1压电元件部11作为传感器发挥作用而检测振动。作为压电器件(尤其是压电MEMS器件)的尺寸,例如作为长度及宽度,通常为 $100\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 左右,但也可以为比其小的结构或大的结构,不受特别限制。并且,关于厚度,也通常为 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 左右,只要在能够制作的范围内,则不受特别限制。

[0049] 结构体10例如为具有平坦面10a的基板(以下,称为基板10。)。另外,在此平坦面是指不具有阶梯差,并且在对该面形成了薄膜的情况下以膜形成成为连续的一张膜状的程度平坦的面。

[0050] 压电器件1在基板10的平坦面10a上具备作为下部电极的共用电极22,在共用电极22上具备连续形成的连续的一张压电膜24。在压电膜24上设置有第1压电膜区域24a和第2压电膜区域24b。即,第1压电膜区域24a及第2压电膜区域24b为连续的一张压电膜24的彼此不同的区域。而且,在第1压电膜区域24a及第2压电膜区域24b上分别具备作为上部电极的第1电极26a及第2电极26b。

[0051] 即,第1压电元件部11由第1压电膜区域24a、与第1压电膜区域24a接触的作为上部电极的第1电极26a及隔着第1压电膜区域24a而与第1电极26a对置的作为下部电极的共用电极22的第1电极区域22a构成。而且,第2压电元件部12由第2压电膜区域24b、与第2压电膜区域24b接触的作为上部电极的第2电极26b及隔着第2压电膜区域24b而与第2电极26b对置的作为下部电极的共用电极22的第2电极区域22b构成。

[0052] 另外,下部电极及上部电极中的下部及上部并不是指铅垂方向上的上下,而仅将压电膜的基板侧的电极称为下部电极,将隔着压电膜而与下部电极对置的电极称为上部电极。

[0053] 压电膜24形成一张膜,即,第1压电膜区域24a和第2压电膜区域24b为使用相同原料在相同条件下形成的压电膜的一部分。因此,第1压电膜区域24a和第2压电膜区域24b具有以锆钛酸铅系的钙钛矿型氧化物为主成分的相同的阳离子比。在此,关于阳离子比,成膜时的制造误差包含于相同的范围内。关于后述的钙钛矿型结构中的构成A位及B位的各元素,只要将B位元素的摩尔比之和设为1而标准化的各元素的摩尔比(以下,称为“标准化摩尔比”)在第2压电膜区域中的相同元素的标准化摩尔比的 $\pm 3\%$ 以内,则视为相同的范围。

[0054] 另外,由于压电膜24形成一张膜,因此膜厚通常也相同(在此,将以第2压电膜区域的膜厚为基准 $\pm 3\%$ 的范围设为相同。)。然而,膜厚能够在成膜后通过蚀刻适当地进行调整。因此,根据各区域的用途,可以对压电膜区域24a、24b中的一个或两个区域的膜厚进行蚀刻而使第1压电膜区域24a和第2压电膜区域24b成为具有不同的膜厚的结构。

[0055] 第1压电膜区域24a和第2压电膜区域24b具有彼此不同的压电特性。而且,第1压电膜区域24a的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 小于第2压电膜区域24b的压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 。以下,压电常数 d_{31} 的大小为其绝对值的大小。

[0056] 将第1压电膜区域24a及第2压电膜区域24b的各自的极化-电场特性的磁滞曲线的一例示于图3。在图3中,用虚线a示出第1压电膜区域24a的磁滞曲线,用实线b示出第2压电膜区域24b的磁滞曲线。

[0057] 如图3所示,第1压电膜区域24a的两个矫顽电场 E_{c11} 及 E_{c12} 为相同极性,均位于正电场侧。在此,在两个矫顽电场 E_{c11} 及 E_{c12} 中,图中右侧的矫顽电场 E_{c11} 为正侧矫顽电场,图中左侧矫顽电场 E_{c12} 为负侧矫顽电场。因此,在作为传感器使用的电场0的附近,显示出滞后小或无滞后的极化-电场特性。这意味着在电场0的附近,处于无极化的波动的状态,且介电损耗 $\tan\delta$ 小。另一方面,第2压电膜区域24b的两个矫顽电场 E_{c21} 及 E_{c22} 隔着电场0而位于正电场侧及负电场侧。在此,在两个矫顽电场 E_{c21} 及 E_{c22} 中,图中右侧的矫顽电场 E_{c21} 为正侧矫顽电场,图中左侧矫顽电场 E_{c22} 为负侧矫顽电场。但是,第2压电膜区域24b的压电常数 d_{31} 大于第1压电膜区域24a的压电常数 d_{31} 。

[0058] 因此,第1压电元件部11适合于传感器,第2压电元件部12适合于驱动器。在压电器件1中,当将第1压电元件部11用作传感器且将第2压电元件部用作驱动器时,如图4所示,只要第1压电元件部11连接于检测电路51,第2压电元件部12连接于驱动电路52即可。检测电路51及驱动电路52能够适当地使用公知的电路结构。

[0059] 压电常数 d_{31} 能够用按照I.Kanno et.al.Sensor and Actuator A 107 (2003) 68.中所记载的方法测定的值来进行评价。第1压电膜区域的压电常数 d_{31} 和第2压电膜区域的压电常数 d_{31} 若其绝对值存在10%以上的差异,则视为不同。在此,在求出压电常数差时,将第2压电膜区域的压电常数 d_{31} 作为基准。

[0060] 介电损耗($\tan\delta$)能够通过上部电极与下部电极之间的阻抗测定来获取。第1压电膜区域的介电损耗和第2压电膜区域的介电损耗若存在10%以上的差异,则视为特性不同。在此,在求出介电损耗差时,将第2压电膜区域的介电损耗作为基准。

[0061] 另外,第1压电膜区域及第2压电膜区域也可以不是连续的一张压电膜的各区域。如图5所示的设计变更例1的压电器件2那样,第1压电膜区域24a可以设置于第1压电膜124,第2压电膜区域24b可以设置于与第1压电膜124隔开而具备的第2压电膜224。第1压电膜124和第2压电膜224为同时形成的膜,阳离子比相同。第1压电膜124和第2压电膜224例如可以使用在各自的区域具有开口的掩模来形成,也可以在形成一张膜之后,通过蚀刻等进行分割。

[0062] 并且,在上述压电器件1中,将下部电极作为共用电极22,但下部电极也可以为个别电极,当下部电极为个别电极时,也能够将上部电极作为共用电极而构成。即,只要下部电极及上部电极中至少一个电极为个别电极即可,下部电极及上部电极也可以均为个别电极。

[0063] 并且,作为结构体,并不限于表面为平坦面的结构体,也可以为在表面具有阶梯差的结构体,如图6所示的设计变更例2的压电器件3的结构体110那样,可以具有法线方向相同的两个以上的面110a及面110b。在该情况下,能够设为在一个面110a上具备第1压电元件部11,在另一个面110b上具备第2压电元件部12的结构。

[0064] 在图6所示的压电器件3中,第1压电元件部11具备第1压电膜区域24a、作为上部电极的第1电极26a及隔着第1压电膜区域24a而与第1电极26a对置的作为下部电极的第3电极122a。并且,第2压电元件部12具备第2压电膜区域24b、作为上部电极的第2电极26b及隔着第2压电膜区域24b而与第2电极26b对置的作为下部电极的第4电极122b。也可以通过对如结构体110那样具有阶梯差的表面依次形成下部电极、压电膜及上部电极,其结果,下部电极分别在面110a及面110b上作为第3电极122a及第4电极122b的个别电极而以具有阶梯差的形式形成,从而在第1压电元件部11和第2压电元件部12的相对应的电极或压电膜的位置上形成阶梯差。并且,第3电极122a和第4电极122b例如可以使用在各自的区域具有开口的掩模来形成,也可以在形成一张膜之后的工序中通过蚀刻等进行分割。

[0065] 在任何情况下,第1压电元件部11的压电膜及第2压电元件部12的压电膜均为在相同条件下同时形成的膜,而并不是在个别形成之后组合而成的膜。但是,第1压电膜区域24a的压电常数 d_{31} 及介电损耗 $\tan\delta$ 小于第2压电膜区域24b的压电常数 d_{31} 及介电损耗 $\tan\delta$ 。详细内容后述,第1压电元件部11的第1压电膜区域24a在形成压电膜24之后照射波长230nm以下的电磁波而成为压电特性与第2压电元件部12的第2压电膜区域24b的压电特性不同的区域。

[0066] 并且,由于上述压电器件1为悬臂梁,因此具备具有矩形板状的部分的结构体10,但结构体的形状可以根据压电器件的用途适当地确定。例如,如图7所示的第2实施方式的压电器件4那样,可以为在第1压电元件部11及第2压电元件部12的作为下部电极的共用电极22侧具有空洞部212的结构体210。如此,作为压电器件,可以为共用电极22的一部分暴露于结构体210的空洞部212的结构。

[0067] 对压电器件的各构成要件进行说明。

[0068] 结构体的材料并没有限制,可以举出硅、玻璃、不锈钢、钇稳定氧化锆(YSZ)、氧化铝、蓝宝石及碳化硅等的基板。并且,也可以使用SOI(Silicon On Insulator:绝缘体上硅)基板等层叠基板。

[0069] 下部电极和上部电极的厚度并没有特别限制,例如为200nm左右。压电膜的厚度只要是10 μm 以下,则没有特别限制,通常为1 μm 以上,例如为1~5 μm 。下部电极、上部电极及压电膜的成膜方法并不受特别限定,但优选为气相沉积法,尤其优选通过溅射法进行成膜。

[0070] 下部电极的主成分并没有特别限制,可以举出Au、Pt、Ir、IrO₂、RuO₂、LaNiO₃及SrRuO₃等金属或金属氧化物以及它们的组合。

[0071] 上部电极的主成分并没有特别限制,可以举出在下部电极中例示出的材料、Al、Ti、Ta、Cr及Cu等通常用于半导体工艺中的电极材料以及它们的组合。

[0072] 压电膜将锆钛酸铅系(以下,称为PZT系。)的钙钛矿型氧化物作为主成分。另外,在本说明书中,主成分是指构成成分中占据80mol%以上的成分。另外,在压电膜24中,PZT系的钙钛矿型氧化物优选为90mol%以上,更优选为95mol%以上。另外,关于压电膜24的主成分是否为PZT系的钙钛矿型氧化物,能够测定X射线衍射(XRD)分布图来确认。当其他结构例如烧绿石结构的峰值相对于基于PZT系钙钛矿的峰值为5%以下时,可以说PZT系钙钛矿为主成分。另外,在XRD分布图中,优选其他结构的最大峰值为钙钛矿的最大峰值的2%以下,更优选为1%以下。尤其优选观察不到除钙钛矿以外的结构的峰值。

[0073] 作为PZT系的钙钛矿型氧化物,除了由Pb(Zr,Ti)O₃表示的所谓的本征PZT(lead

zirconate titanate:锆钛酸铅)以外,也可以为在能够维持通常由 ABO_3 表示的钙钛矿型结构的范围内在A位和/或B位上掺杂有其他离子的钙钛矿型氧化物。作为PZT系的钙钛矿型氧化物,优选由 $Pb(Zr_y, Ti_z, D_{1-y-z})O_3$, $0 < y < 1, 0 < z < 1$ 表示的钙钛矿型氧化物。在B位上,对于 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} ,优选取代价数大的离子,作为D元素,具体而言,可以举出5价的V、Nb、Ta、Sb或6价的Mo、W等。作为D元素而尤其优选的是Nb。在 $Pb(Zr_y, Ti_z, D_{1-y-z})O_3$ 中,Pb:(Zr+Ti+D):D的摩尔比的标准通常为1:1:3,但也可以在能够取钙钛矿结构的范围内偏离。

[0074] 另外,阳离子比相同具体是指由 $Pb/(Zr+Ti+D)$ 、 $Zr/(Zr+Ti+D)$ 、 $Ti/(Zr+Ti+D)$ 、 $D/(Zr+Ti+D)$ 表示的各元素的标准化摩尔比相同,当将第2压电膜区域中的标准化摩尔比设为1时,只要第1压电膜区域中的标准化摩尔比在 $1 \pm 3\%$ 的范围内,即在0.97~1.03的范围内,则视为相同。

[0075] 在通常的压电膜中,其极化-电场的磁滞特性通常是以0kV/cm为边界,右侧矫顽电场位于正电场,左侧矫顽电场位于负电场,两者的绝对值为接近的值。即,通常的压电膜例如本征PZT等的极化-电场磁滞曲线是以电场0为中心的点对称的图形。在这种通常的压电膜中,向上极化及向下极化以相同的概率发生,因此需要进行被称作极化处理(poling处理)的、对样品施加高电场以使极化沿一方向对齐的操作。

[0076] 另一方面,在B位上添加有价数高于 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 的价数的离子(以下,称为供体离子)的PZT(以下,称为掺杂的PZT)中,当通过调整组成而将下部电极设为接地电极时,能够得到向右方向即正电场侧位移的磁滞曲线或向左方向即负电场侧位移的磁滞曲线。另外,在相同结构的压电元件中,当将上部电极设为接地电极时,磁滞曲线的位移方向相反。已叙述的图3是磁滞曲线向正电场侧位移的例子。在掺杂的PZT膜中,单向极化稳定,因此即使不进行极化处理也可以得到高压电性能。在掺杂的PZT膜中,从下部电极侧朝向上部电极侧的方向的极化变得稳定。认为由于供体离子和点缺陷而生成缺陷极化(defect dipole:缺陷偶极子)。掺杂的PZT膜不需要进行极化处理,因此能够简化制造工艺,无需担心样品因极化处理时的高电场而被破坏,且不需要极化用配线,因此具有能够增加可以由一张晶片制作的元件数量等的优点。

[0077] 但是,在掺杂的PZT膜中,极化也并不是沿一方向完全对齐,而是以一定的比例存在在不稳定的极化(极化的波动成分)。但是,由于该不稳定的极化,掺杂的PZT膜能够得到高压电常数。另一方面,由于该波动成分,介电损耗也上升。在后述的压电器件的制造方法中,对于如本征PZT膜那样的特性对称的通常的膜,也通过将缺陷导入表面附近而使单向极化变稳定,发挥减少介电损耗的效果,对于添加有包含较多波动成分的供体离子的掺杂的PZT膜有明显的效果。尤其对高压电性的Nb掺杂PZT膜可得到更明显的效果。

[0078] 在此,压电膜即使是本征PZT,也无需一定为 $Pb/(Zr+Ti)=1$ 。也可能存在 $Pb/(Zr+Ti)$ 大于1或小于1的情况。已知Pb也能够取4+的价数,有可能存在成为由 $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3 + PbPbO_3$ 这样的化学式标记的,即在Zr、Ti位固溶有 Pb^{4+} 的钙钛矿结构的情况。并且,由于即使取代Nb等供体离子,也维持绝缘性,因此也有可能存在由 $Pb_{1-y/2}(Zr_x, Ti_{1-x})_y D_{1-y}O_3$ 这样的伴随铅缺陷的化学式或 $Pb_{1-y/2}(Zr_x, Ti_{1-x})_y D_{1-y}O_3 + PbPbO_3$ 这样的化学式标记的压电膜。即, $Pb/(Zr+Ti+D)$ 取1附近的值,但无需一定为1。并且,也有可能存在成为Pb和O成对脱落的 $Pb_{1-8}(Zr, Ti)O_{3-8}$ 的情况。并且,也有可能存在价数略有偏离,但供给电子或空穴,实质上没有问题水平的情况。即,本说明书中的PZT系钙钛矿型氧化物并不限于价数完全保持平衡(电

中性条件成立)的钙钛矿型氧化物。

[0079] 接着,对本发明的压电器件的制造方法的一实施方式进行说明。在此,对图1及图2所示的压电器件1的制造工序进行说明。图8是表示压电器件1的制造工序的图。

[0080] 首先,准备构成结构体的基板10,通过溅射法在基板10的表面上形成作为下部电极的共用电极22(S1)。

[0081] 接着,通过溅射法在共用电极22上形成由PZT系钙钛矿型氧化物构成的压电膜24,进而,在压电膜24上形成成为上部电极的电极层26(S2)。

[0082] 然后,通过光刻及蚀刻将电极层26进行图案化而形成包括第1电极26a和第2电极26b的图案化电极层26P(S3)。另外,此时也可以同时形成未图示的电极用配线。

[0083] 然后,将具有有所期望的形状的开口41的由厚度2mm的铝板构成的掩模40设置于图案化电极层26P上,在还原气氛下照射波长230nm以下的电磁波R(S4)。通过向暴露于开口41的第1电极26a照射电磁波R而使其透射第1电极26a并照射到压电膜24的第1区域24A。此时,电磁波R不会照射到压电膜24的与被掩模40覆盖的区域相对应的第2区域24B。电磁波R的波长只要为230nm以下即可,但优选波长为210nm以下,更优选波长为190nm以下。若电磁波的波长为230nm以下,则可以为紫外光、X射线及 γ 射线等中的任一种。电磁波R的下限波长并没有特别限制,例如波长可以为0.05nm。电磁波R可以在第1压电膜区域及第2压电膜区域的阳离子比不会因其照射而变化的范围内适当地选择。掩模40的厚度及材质只要对电磁波R具有屏蔽效果即可,并不限于2mm的铝板。另外,在此经由第1电极26a照射了电磁波R,但也可以在形成电极层26之前向压电膜24的第1区域24A直接照射电磁波R。尤其,当将能量小的紫外光用作电磁波R时,优选在形成电极层26之前,在压电膜上设置掩模40,并向第1区域24A直接照射电磁波R,而不对第2区域24B进行照射。

[0084] 通过上述电磁波R的照射,压电膜24的第1区域24A(以下,称为第1压电膜区域24a)成为具有与未照射电磁波R的第2区域24B(以下,称为第2压电膜区域24b)的压电特性不同的压电特性的区域,能够制造具备具有不同的压电特性的第1压电元件部11和第2压电元件部12的压电器件1(S5)。

[0085] 通过电磁波R的照射,第1压电膜区域24a成为具有比第2压电膜区域24b小的压电常数 d_{31} 及小的介电损耗 $\tan\delta$ 的区域。其原因虽然不明确,但推测通过电磁波R的照射,在压电膜表面上产生氧缺陷,因该氧缺陷,极化的波动成分减少,因此压电特性发生变化。但是,根据本发明人等的研究,通过电磁波R的照射而产生的氧缺陷量为即使获取基于d-SIMS(动态二次离子质谱分析:Dynamic-Secondary Ion Mass Spectrometry)得到的膜厚方向的氧分布图及各阳离子分布图也无法检测的程度。

[0086] 在此,还原气氛是指氮气氛或真空中等还原性比空气中的还原性高的气氛。认为通过在还原气氛中对压电膜照射强能量射线,压电膜的表面附近的氧被剥夺而生成氧缺陷。认为通过使试样温度成为高温并照射电磁波R,并且通过在氩(Ar)与氢的混合气体或氮与氧的混合气体等下照射电磁波,能够以良好的效率生成氧缺陷,从而能够进一步提高改变压电特性的效果。

[0087] 认为在压电膜的表面上,变得缺乏负离子的氧,因此缺乏部分带正电荷,在无缺陷的状态下为波动成分的极化的至少一部分在朝向由于缺乏而产生的正电荷的方向上稳定化,因此极化的波动成分减少。

[0088] 在上述实施方式中,对第1区域照射电磁波R,而不对第2区域照射电磁波,但也可以对两个区域照射电磁波,并通过将对第1区域的照射量设为多于对第2区域的照射量来形成具有不同的压电特性的区域。这里的照射量是照射能量的量,波长越小,则能量的量越大。并且,如果是相同波长的电磁波,则照射时间越长,则能量的量越大。电磁波的照射量越大,则产生更多的氧的缺乏,具有导致波动成分减少的倾向(参考后述的实证实验)。如此,通过控制对压电膜的电磁波的照射量,也能够控制压电特性。

[0089] 仅通过照射波长230nm以下的电磁波,就能够改变压电膜的压电特性,因此能够对在一次成膜工序中形成的压电膜很容易地形成不同的压电特性的压电膜区域。因此,能够容易且低成本地制造上述实施方式的具备第1压电元件及第2压电元件的压电器件。根据本制造方法,在如MEMS器件那样的微小的器件中,能够容易设置具有不同的压电特性的压电膜区域。

[0090] 并且,除了第1压电元件及第2压电元件以外,还可以具有具备压电特性即压电常数及介电损耗与第1压电膜区域及第2压电膜区域的压电常数及介电损耗不同的第3压电膜区域的第3压电元件。根据上述制造方法,能够对压电膜容易生成所期望的数量的具有彼此不同的压电特性的压电膜区域,也能够容易制造具备压电常数及介电损耗不同的3个以上的压电元件的压电器件。

[0091] 在上述中,对使压电器件的第1压电元件及第2压电元件中的一个压电元件作为传感器发挥作用并使另一个压电元件作为驱动器发挥作用的情况进行了说明。然而,作为具备具有不同的压电特性的第1压电元件和第2压电元件的压电器件,也可以将两者用作驱动器,或者将两者用作传感器。

[0092] 例如,可以设为将在小的电压下线性良好的第1压电元件用作用于以高精度驱动的驱动器,将线性降低,但在小的电压下大幅位移的第2压电元件用作用于得到大驱动力的驱动器的压电器件。或者,可以设为将第1压电元件用作检测轻微振动的重视灵敏度的传感器,将第2压电元件用作在振动大的部位检测是多大的振动的传感器的压电器件。

[0093] 以下,对实证了如下内容的结果进行说明:通过对PZT系钙钛矿氧化物的压电膜照射波长230nm以下的电磁波,能够改变压电特性,从而能够实现具备不同的压电特性的区域的压电器件。

[0094] (实证实验1)

[0095] 在涂覆有300nm热氧化膜的厚度为625 μ m的Si基板上溅射沉积Ti (20nm)/Ir (150nm)的层叠电极,将其作为下部电极。在该下部电极基板上,以 $\text{Pb}_{1.3}((\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})_{0.88}, \text{Nb}_{0.12})\text{O}_3$ 为原料靶,在高频功率密度4.4W/cm²、真空度0.5Pa、Ar/O₂混合气氛(O₂体积分率6.5%)、640℃的条件下溅射沉积了锆钛酸铅系压电膜(以下,称为PZT膜。)。预先通过速率检查适当地调整成膜时间,得到了3 μ m的PZT膜。所得到的 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}+\text{Nb})=1.10$, $\text{Nb}/(\text{Zr}+\text{Ti}+\text{Nb})=0.12$ 。进行荧光X射线分析来求出了其组成比。具体而言,将通过ICP-AES(感应耦合等离子体发射光谱:Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)法而组成已知的样品的荧光X射线强度用作校准曲线,通过基于FP(基本参数:Fundamental parameter)法的组成分析来确定。

[0096] 然后,在PZT膜上溅射沉积了上部电极。从在基板上层叠下部电极、PZT膜及上部电极而成的层叠体中切出2mm $\times$ 25mm的长条(矩形)来制作出悬臂梁。在此,制作多个悬臂梁,

然后制作出未进行X射线照射的样品1-1、从上部电极侧以不同的照射时间照射了X射线的样品1-2至1-9。X射线的照射通过在5~10Pa左右的真空下使用Rh(铑)管球从上部电极侧照射设定为60kV及66mA后输出的X射线来进行。另外,将X射线的照射时间分别设定为10分钟(样品1-2)、100分钟(样品1-3)、200分钟(样品1-4)、300分钟(样品1-5)、600分钟(样品1-6)、900分钟(样品1-7)、1200分钟(样品1-8)及1800分钟(样品1-9)。

[0097] 对于各样品1-1至1-9测定了压电常数 d_{31} 。压电常数 d_{31} 按照I. Kanno et.al. Sensor and Actuator A 107 (2003) 68.中所记载的方法进行了测定。另外,压电常数 d_{31} 的测定在规定的偏置电压(偏移电压)加上 $\pm 0.5V$ 即1Vpp(pp=peak to peak)的正弦电压的施加电压下进行。另外,只要没有特别指定,则在压电常数 d_{31} 的测定中将偏置电压设为-5V。以下,将通过偏置电压-5V加上1Vpp的正弦电压的施加电压测定的情况称为“在-5V $\pm 0.5V$ 的施加电压下测定”或简称为“在偏置电压-5V下测定”。并且,将下部电极作为接地电极而进行了以下的测定。

[0098] 通过上部电极与下部电极之间的阻抗测定来获取了介电损耗($\tan\delta$)。测定中使用了Agilent公司的阻抗分析仪4294A。

[0099] 对于样品1-1至1-9,将X射线照射时间、压电常数 d_{31} 的绝对值及介电损耗 $\tan\delta$ 总结示于表1。

[0100] [表1]

	X射线照射时间 [分钟]	压电常数 $ d_{31} $ [pm/V]	介电损耗 $\tan\delta$ [%]
样品 1-1	0	233	2.8
样品 1-2	10	184	1.6
样品 1-3	100	172	1.1
样品 1-4	200	170	0.90
样品 1-5	300	167	0.80
样品 1-6	600	159	0.70
样品 1-7	900	159	0.68
样品 1-8	1200	159	0.66
样品 1-9	1800	154	0.65

[0102] 相对于X射线未照射样品1-1,在进行了X射线照射的样品1-2至1-9中能够减小介电损耗 $\tan\delta$,且压电常数 d_{31} 变小。照射时间越长,即照射能量的量越大,则具有介电损耗及压电常数越小的倾向。

[0103] 将对样品1-1、1-2、1-3、1-5及1-6测定了极化-电压磁滞的结果示于图9。如图9所示,在进行了X射线照射的样品1-2、1-3、1-5及1-6中,两个矫顽电场均成为正电压侧。两个矫顽电场均为正电压侧表示极化的稳定性,对应于0V附近的 $\tan\delta$ 小的情况。认为由于氧缺陷导入到照射X射线的压电膜的上部电极侧的区域而蓄积正电荷,因此矫顽电场偏向正电压侧。在图9的X射线未照射样品1-1中,在偏向正电压侧的磁滞的情况下,从使两个矫顽电场的极性偏向正即设为相同极性的观点考虑,优选如在本实证实验中所进行的那样,从上部电极侧照射电磁波。另外,也能够通过适当地调整铅等的组成来制作使磁滞偏向负电压

侧的膜。在该情况下,从使两个矫顽电场的极性偏向负即设为相同极性的观点考虑,优选从下部电极侧对压电膜照射电磁波。当从下部电极侧照射电磁波时,优选减薄基板,以免产生由基板屏蔽电磁波。

[0104] 并且,将对样品1-1、1-2、1-3、1-5、1-6及1-7调查了压电常数 d_{31} 的偏置电压依赖性的结果示于图10。按照已叙述的方法进行了压电常数 d_{31} 的测定。在图10中,例如偏置电压为-0.5V是指在 $-0.5 \pm 0.5V$ 的施加电压下测定,同样地,偏置电压为-30V是指在 $-30V \pm 0.5V$ 的施加电压下测定。

[0105] 并且,图11是将关于图10的纵轴以偏置电压-0.5V的压电常数 $d_{31}(-0.5)$ 进行标准化而示出的曲线图。

[0106] 如图10、图11所示,在X射线未照射样品1-1中,压电常数本身大,但由偏置电压引起的压电常数的变化也大。另一方面,与X射线未照射样品相比,照射了10分钟以上X射线的样品的压电常数小,但偏置电压的依赖性也小。

[0107] 并且,在X射线照射样品中,偏置电压-0.5V下的压电常数在对样品施加-30V的前后为相同的值,但在样品1-1中,偏置电压-0.5V下的压电常数在对样品施加-30V的前后大不相同。在样品1-1中,与在施加-30V之前在-0.5V的偏置电压下测定出的压电常数 $d_{31}(-0.5)$ 相比,一旦施加-30V之后在-0.5V的偏置电压下测定出的压电常数 $d_{31}(-0.5)$ 为大的值。认为通过施加大的电压,极化的方向成为更对齐的状态,因此施加-30V之后的压电常数 $d_{31}(-0.5)$ 与施加-30V之前的 $d_{31}(-0.5)$ 相比,压电性能略有提高。

[0108] 当要求更精确的驱动时,可以考虑能够进行如下操作:对用作驱动器的压电元件部照射短时间X射线,在不会大幅损害驱动器性能的范围内提高线性特性,且在用作传感器的压电元件部,进行长时间照射而减小 $\tan\delta$ 等。认为X射线未照射样品中的高压电常数是因为在压电膜中存在未朝向自发极化的方向的极化。因此,认为通过X射线照射而使该极化向自发极化的方向对齐,虽然压电常数下降,但可得到减少介电损耗和提高线性的效果。

[0109] (实证实验2)

[0110] 在实证实验2中,在样品制作中将下部电极、PZT膜及上部电极的成膜条件设为与实证实验1相同,但作为电磁波R,代替X射线而使用了紫外光(UV光)。并且,在形成上部电极之前,对PZT膜直接照射UV光,对PZT膜照射UV光之后形成了上部电极。另外,在对PZT膜照射UV时,将2mm厚度的铝板作为掩模而设置UV光照射区域及未照射区域,进而,根据UV照射时间改变了基于铝板的屏蔽区域,由此形成了UV光照射时间不同的4个区域。4个区域的UV光照射时间分别设定为0分钟、10分钟、60分钟及9000分钟。

[0111] 将在185nm及254nm处具有峰值波长的低压汞灯用作光源,在压电膜上以成为 $1.6\mu W/cm^2$ 的能量照射量的方式照射了UV光。每单位时间的能量照射量是恒定的,因此总能量照射量根据UV光照射时间而不同。从如上述那样进行而在基板上层叠下部电极、PZT膜及上部电极而成的层叠体的对PZT膜的UV光照射时间不同的各区域中分别切出 $2mm \times 25mm$ 的长条(矩形),制作出悬臂梁。以如上方式制作出UV照射时间为0分钟的样品2-1、10分钟的样品2-2、60分钟的样品2-3及9000分钟的样品2-4。照射时间为0分钟的样品2-1未照射UV光,是与实证实验1中的样品1-1相同的样品。对于各样品,以与实证实验1相同的方式测定了压电常数及介电损耗。

[0112] 对于样品2-1至2-4,将UV光照射时间、压电常数 d_{31} 及介电损耗 $\tan\delta$ 总结示于表2。

[0113] [表2]

[0114]		UV 光照射时间 [分钟]	压电常数 $ d_{31} $ [pm/V]	介电损耗 $\tan \delta$ [%]
	样品 2-1	0	233	2.8
	样品 2-2	10	154	1.4
	样品 2-3	60	154	1.4
	样品 2-4	9000	120	1.1

[0115] 相对于UV光未照射的样品2-1,在进行了UV光照射的样品2-2至2-4中,能够减小介电损耗 $\tan \delta$,且压电常数 d_{31} 下降。照射时间越长,即照射能量的量越大,则具有介电损耗及压电常数越小的倾向。

[0116] 并且,与实证实验1的情况同样地测定了铁电电滞,其结果,呈现出与进行了X射线照射的情况相同的倾向。即,在照射了UV光的样品2-2~2-4中,两个矫顽电场均成为正,与样品2-1相比,样品2-2~2-4的压电常数的线性得到了提高。即使是UV光,也与X射线的情况同样地得到了改变压电性能的效果。但是,X射线的减小介电损耗的效果较高。

[0117] 在2018年8月30日申请的日本申请特愿2018-161453号的全部公开内容通过参考而被并入本说明书中。

[0118] 本说明书中所记载的所有文献、专利申请及技术标准与具体地且分别地记载通过参考而被并入的各个文献、专利申请及技术标准的情况相同程度地,通过参考而被并入本说明书中。

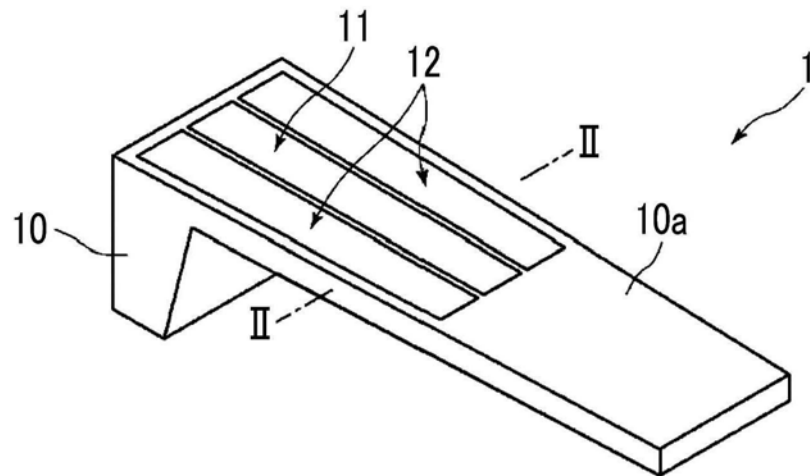


图1

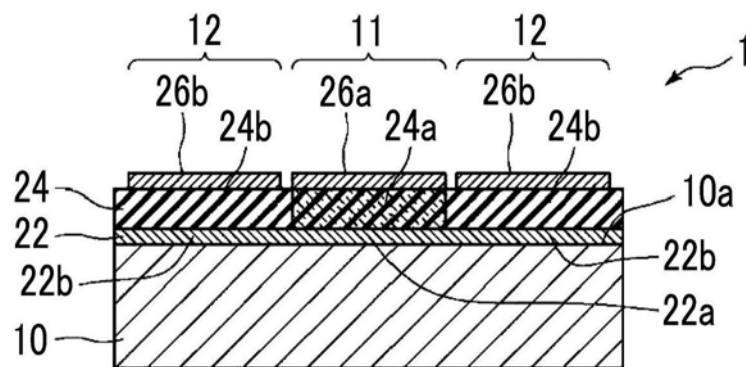


图2

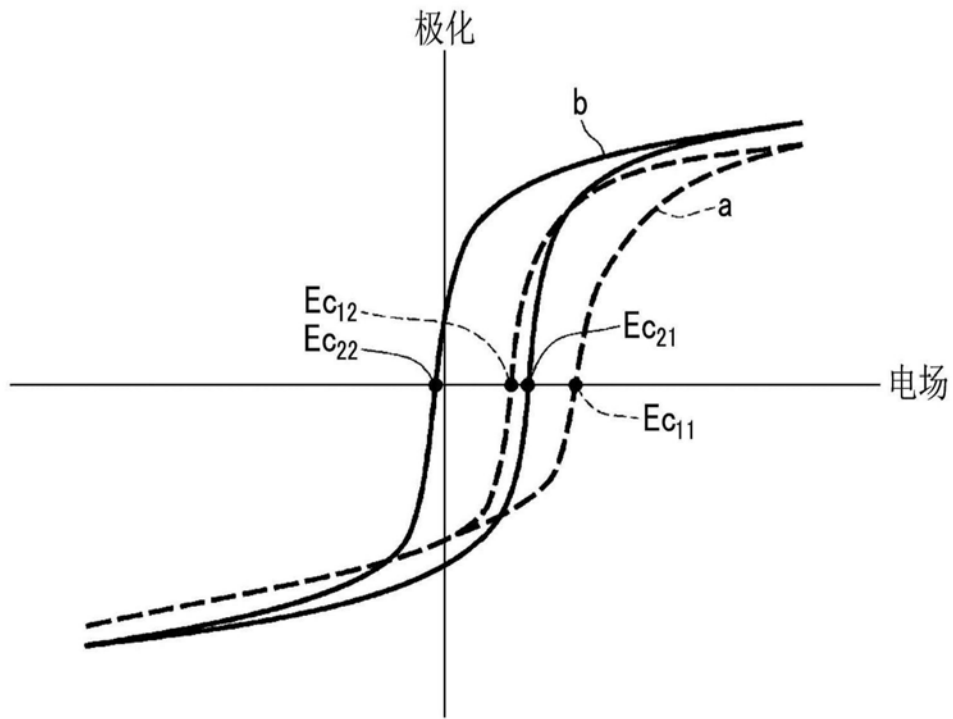


图3

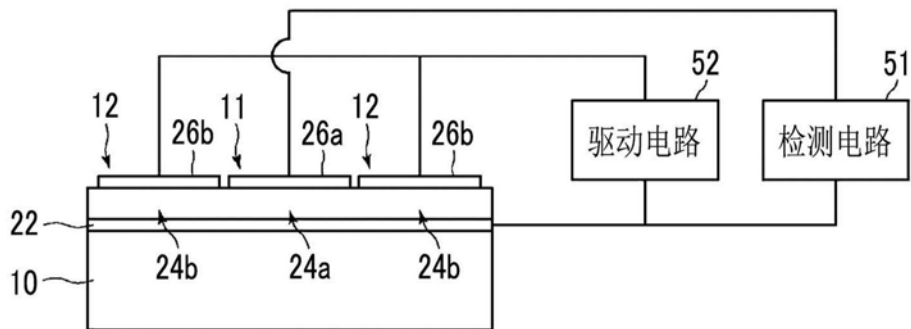


图4

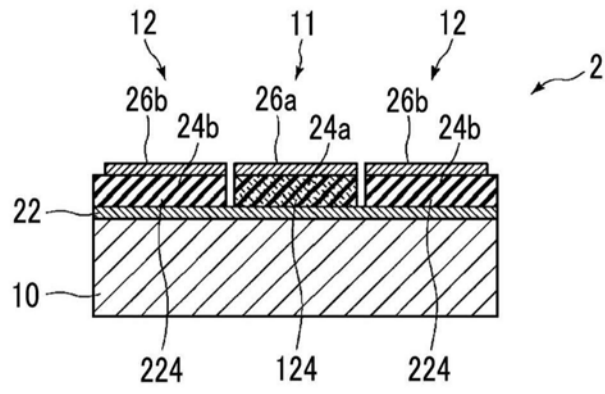


图5

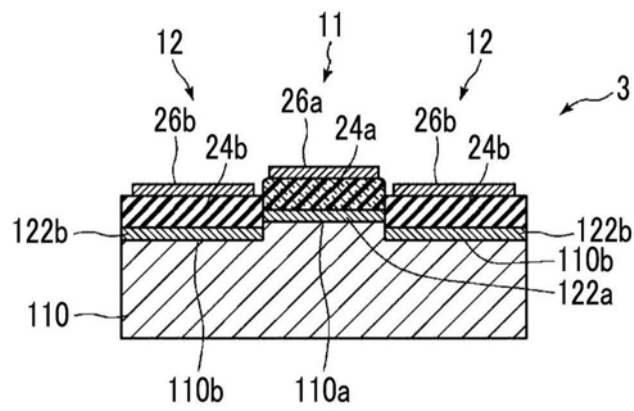


图6

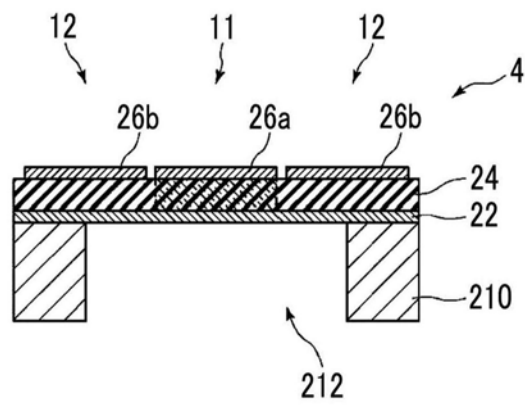


图7

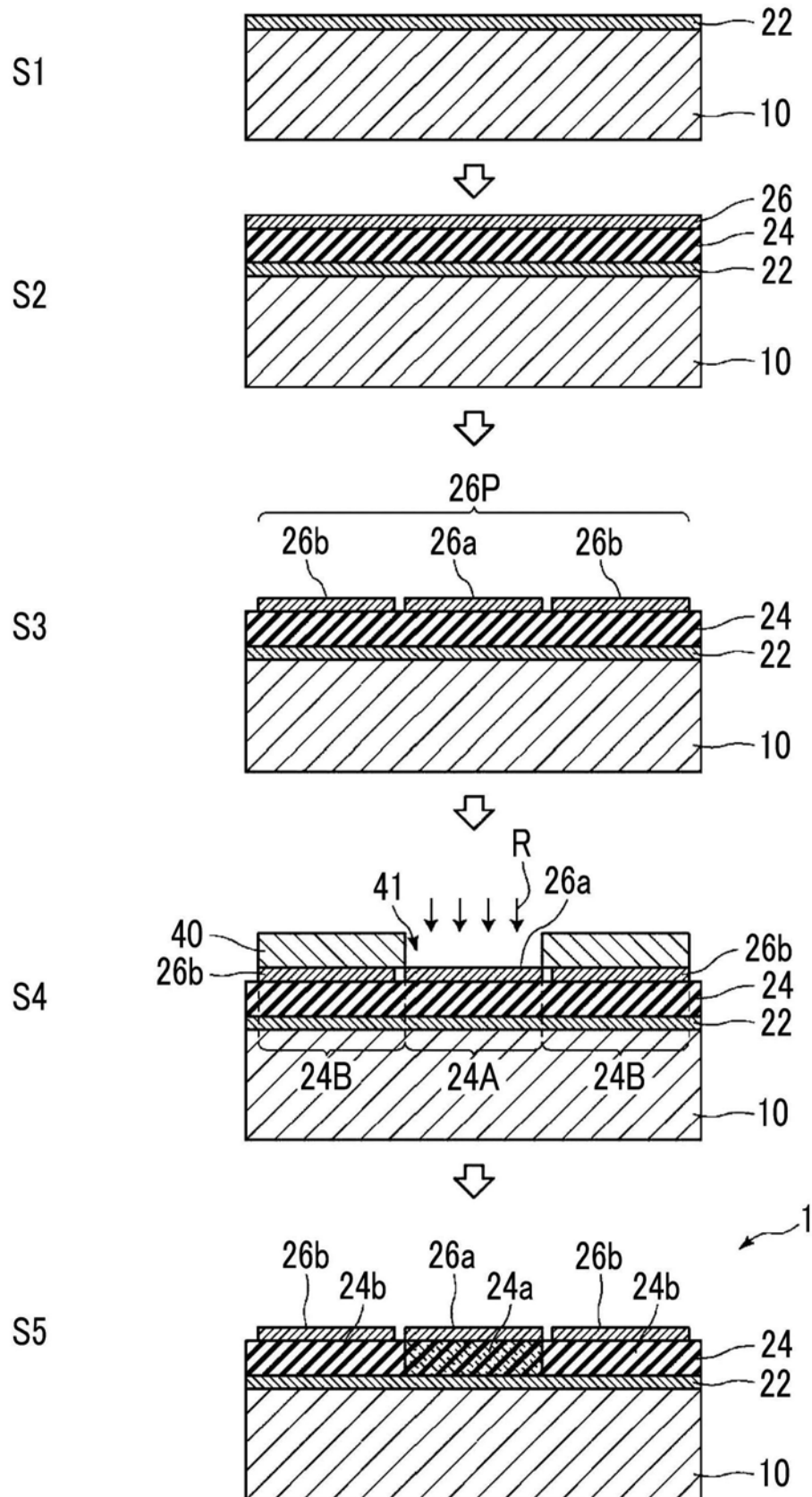


图8

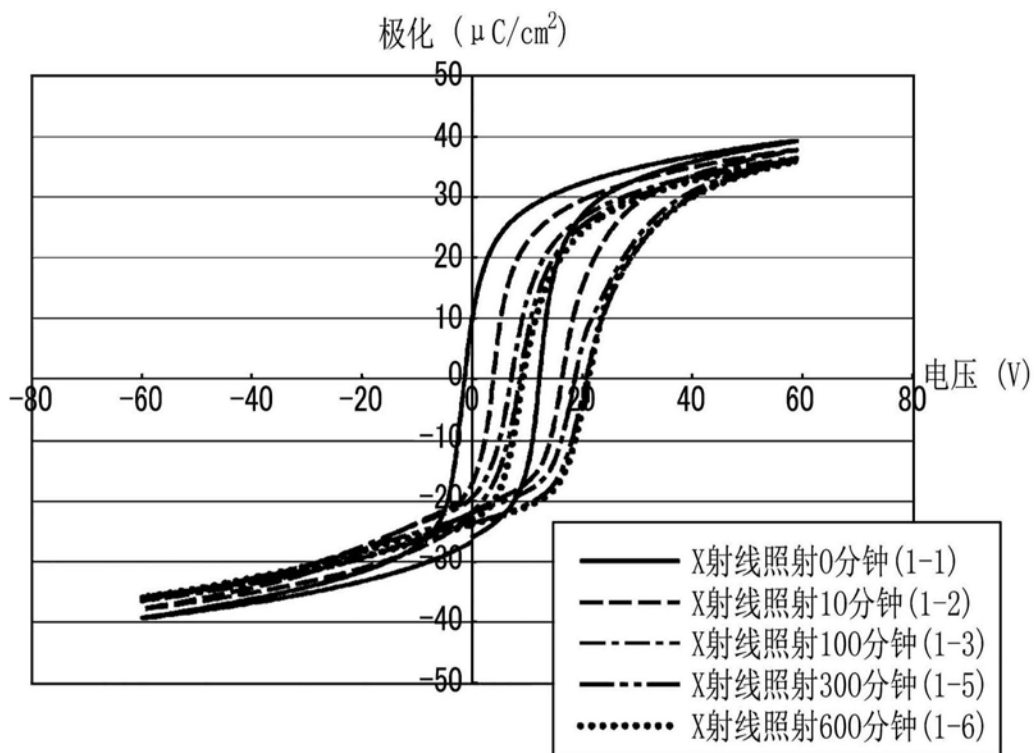


图9

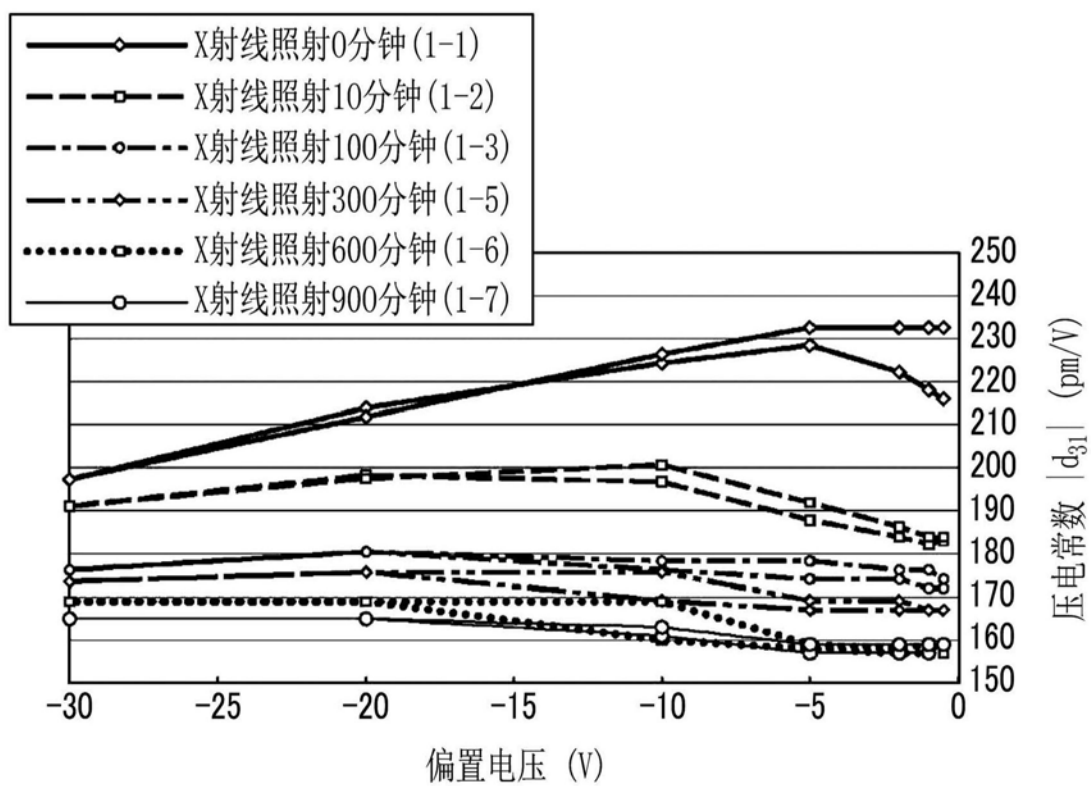


图10

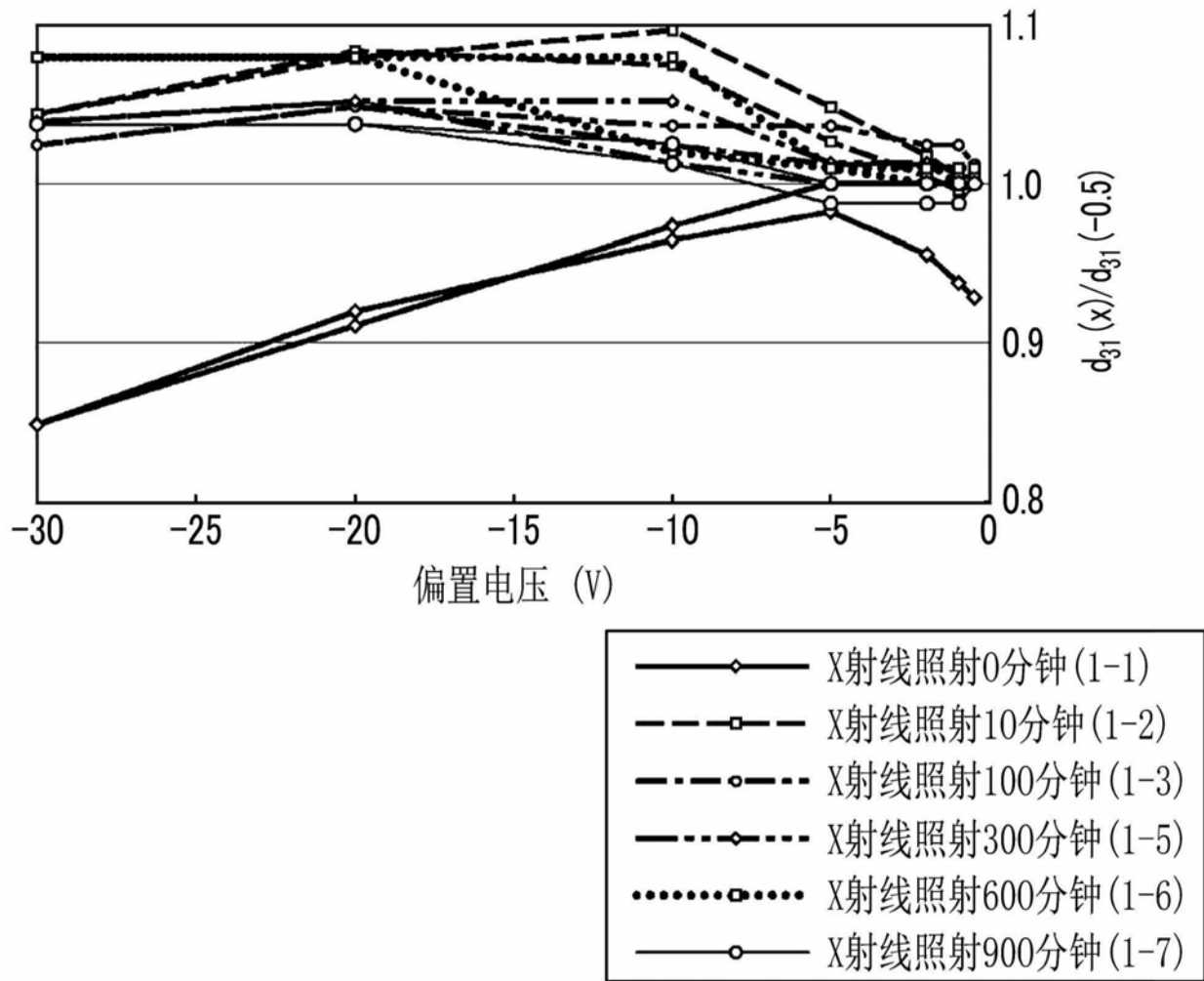


图11