topics

環境調和型鉛フリー圧電薄膜

柴田 憲治 Shibata Kenji
末永 和史 Suenaga Kazufumi
渡辺 和俊 Watanabe Kazutoshi
堀切 文正 Horikiri Fumimasa

近年，高精細インクジェットプリンタヘッドや角速度センサーなどへの圧電薄膜の応用が拡大している。現在は，主に高濃度の鉛を含む材料が用いられているが，環境負荷低減の観点から，特性の優れた鉛フリー圧電薄膜の実現が望まれている。日立電線株式会社は，スパッタリング法による緻密な（001）配向の（K，Na）NbO_3圧電薄膜形成技術を確立し，4インチサイズのシリコン基板上に圧電定数d_{31}が100 pm/Vという実用レベルの高性能鉛フリー圧電薄膜を形成する技術の開発に成功した。

1. 高性能鉛フリー圧電薄膜の開発

圧電薄膜は，圧力を電圧に，また，電圧を圧力に変換する圧電効果を持つ素材を薄く製膜したものである。この圧電薄膜は，デジタルカメラの手ぶれ検知やカーナビゲーションシステム，自動車のロール検知などに用いられている角速度センサー，圧電式インクジェットプリンタヘッドなどに使用されている。また，プロジェクタ用MEMS（Micro Electro Mechanical System）ミラーや小型振動発電機（エナジーハーベスタ）などの新たな用途への展開も期待されている。

現在，圧電薄膜には$Pb(Zr,Ti)O_3$（チタン酸ジルコン酸鉛）（以下，PZTと記す。）が使われている。鉛を高濃度に含有するPZT薄膜は，環境上問題視されつつも，その圧電特性が極めて優れているため，代替可能な鉛フリー圧電薄膜は見いだされていない状況であった。日立電線は，鉛フリーの圧電薄膜材料として，$(K,Na)NbO_3$（ニオブ酸カリウムナトリウム）（以下，KNNと記す。）を選定した。KNNは，貴金属を含まず，生体適合性にも優れた材料である。このKNN材料は，バルクセラミックスにおいて高いキュリー温度と優れた圧電特性を有することが確認されていたが[1]，薄膜では，その優れた圧電特性が実現されていなかった。これは，KNNの構成元素であるK，Naが高い揮発性を持つことから，薄膜プロセスでの厳密な組成制御が困難であり，さらに高密度で緻密な膜形成も難しいためであった。

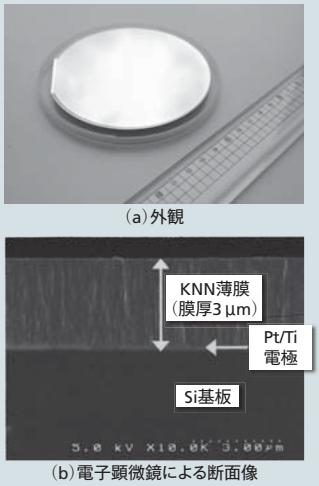
このような中，日立電線は，量産性に優れた製膜方法であるスパッタリング法により，製品にそのまま適用できる単結晶シリコン（Si）基板上に良質なKNN薄膜を製膜する技術を確立した。また，これを用いて，圧電定数d_{31}が100 pm/V以上という実用レベルの高性能鉛フリー圧電薄膜の開発に成功した[2]。

2. スパッタリング法によるKNN薄膜の製膜

4インチサイズのシリコン基板上に下部電極としてPt/Ti（白金／チタン）を製膜した後に，日立電線独自仕様のRF（Radio-frequency）マグネトロンスパッタリング装置を用いて膜厚3 μmのKNN薄膜を製膜した［**図1**（a）参照］。膜の断面走査電子顕微鏡像を**図1**（b）に示す。

2.1 （001）配向KNN薄膜の実現

KNN系の圧電材料は，バルク焼結体において結晶を（001）方向に配向させることでPZTに匹敵する高い圧電



（a）外観
（b）電子顕微鏡による断面像

図1｜4インチサイズのシリコン基板上に形成したKNN（ニオブ酸カリウムナトリウム）薄膜の外観と断面走査電子顕微鏡像

定数を示すことが報告されている。しかし，薄膜の分野では，(111) 配向Pt下部電極上に全く面方位が異なる (001) 配向KNN薄膜を形成することが極めて困難であり，これまで実現されていなかった。

日立電線は，KNN薄膜のスパッタリング製膜条件を最適化し，(111) Pt/Ti/Si基板上に高い (001) 配向性を有するKNN薄膜を形成することに成功した。Si基板上に形成したKNN薄膜のX線回折図形を**図2**に示す。(001) 配向に起因するKNN001，KNN002，KNN003のピークのみが観察されていることが分かる。

2.2　緻密なKNN薄膜の実現

KNN系の材料は，高密度の緻密な薄膜を形成するのが極めて難しいとされている。その主な原因は，KNN薄膜とSi基板の熱膨張係数の違いにより，通常の製膜法では製膜後冷却した際に引張応力が発生して粒界に空洞ができることである。そこで，製膜条件によって膜応力を制御できるスパッタリング法の特徴を生かし，KNN製膜時に圧縮応力を加えることで冷却時の引張応力の発生を防止して緻密化を実現した。**図1** (b) に示すように，結晶粒界に空洞がない緻密なKNN薄膜を形成できる。

3. スパッタリングKNN薄膜の圧電定数のレベル

開発した鉛フリー圧電薄膜とPZT薄膜の圧電定数d_{31}の値を**図3**に示す。

圧電定数d_{31}とは，薄膜に電圧を印加した際に圧電薄膜がどれだけ変形するかを表す定数であり，圧電薄膜を実際のデバイスに適用する際に最も重要な指標である。日立電線のスパッタリングKNN薄膜は，d_{31}=138 pm/Vと，鉛フリー薄膜で唯一既存のPZT薄膜を上回る値を実現している。

現在，スパッタリングKNN薄膜は，マイクロカンチレバー素子を試作しての圧電動作や，振動発電素子による発電特性評価などの実用化検討が進んでいる。また，加工された素子においても，ウェーハ状態での報告値に近い圧電特性が得られることも確認され始めている。

4. 今後の展開

日立電線は，量産性に優れた製膜方法であるスパッタリング法を用いて，実用レベルの圧電特性を有する高性能鉛フリーKNN圧電薄膜の開発に成功した。現在は，安定量産技術や薄膜微細加工 (エッチング) 技術の開発を進めており，ほぼ技術確立の見通しを得ている。圧電薄膜の鉛フリー化により，環境に調和した圧電薄膜分野の発展に寄与していく。

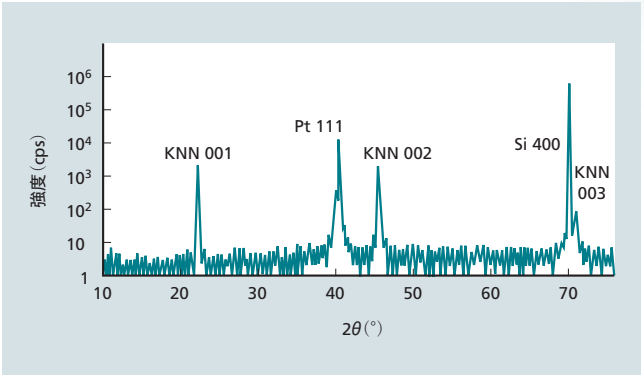


図2 | Si基板上に形成したKNN薄膜のX線回折図形

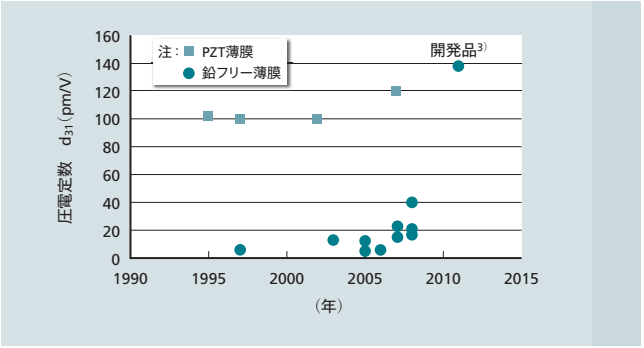


図3 | PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) および鉛フリー薄膜の圧電特性[2)]

参考文献

1) Y. Saito, et al. : Lead-free piezoceramics, Nature, 432, 84 (2004.10)
2) 柴田，外：鉛フリー圧電薄膜の開発，日立電線，30，1-29〜1-34 (2011.1)
3) K. Shibata, et al. : Improvement of Piezoelectric Properties of (K,Na) NbO_3 Films Deposited by Sputtering, Japanese Journal of Applied Physics, 50, 041503 (2011)

執筆者紹介

柴田 憲治
1995年日立電線株式会社入社，技術研究所 次世代機能部品・材料研究部 所属
現在，鉛フリー圧電薄膜の開発に従事
応用物理学会会員，日本セラミックス協会会員

末永 和史
1991年日立製作所入社，日立電線株式会社 技術研究所 次世代機能部品・材料研究部 所属
現在，鉛フリー圧電薄膜の開発に従事
博士 (理学)
応用物理学会会員，日本物理学会会員

渡辺 和俊
1998年日立電線株式会社入社，技術研究所 次世代機能部品・材料研究部 所属
現在，鉛フリー圧電薄膜の開発に従事
応用物理学会会員

堀切 文正
2009年日立電線株式会社入社，技術研究所 次世代機能部品・材料研究部 所属
現在，鉛フリー圧電薄膜の開発に従事
博士 (工学)
応用物理学会会員