

非鉛(K,Na) NbO_3 圧電薄膜の In-Situ 結晶構造変化の観察 In-situ Observation of Crystallographic Deformation of (K,Na) NbO_3 Lead-free Piezoelectric Thin Films

譚(タン)ゴオン^a, 丸山 和樹^a, 西岡 慎太郎^a, 金光 勇弥^a, 逢坂 広己^a,
柴田 憲治^b, 神野 伊策^a
Goon Tan^a, Kazuki Maruyama^a, Shintaro Nishioka^a, Yuya Kanamitsu^a, Hiroki Osaka^a,
Kenji Shibata^b, Isaku Kanno^a

^a神戸大学, ^b(株)サイオクス
^aKobe Univ., ^bSCIOCS Co. Ltd.

インクジェットプリンターヘッドや MEMS ジャイロセンサに使われている代表的な PZT 圧電薄膜は、有毒な鉛が含有されており、PZT に代わる非鉛圧電材料の開発およびその実用化が強く求められている。非鉛圧電材料の(K,Na) NbO_3 (KNN)は高い圧電特性を有しており、PZT を代替する非鉛圧電 MEMS の最も有力な候補として注目を集めている。本測定では、これまでに PZT 薄膜の X 線回折法(XRD)その場観察で蓄積してきた測定技術を KNN 薄膜に適用し、電界誘起ひずみを定量的に測定することができた。これより、KNN のミクロな結晶レベルでの圧電特性を明らかにし、薄膜の作製にフィードバックすることで圧電特性向上の指針を得ることができた。

キーワード： 非鉛圧電薄膜、電圧印加その場観察、XRD 面外・面内測定

背景と研究目的：

圧電薄膜材料は、センサーやアクチュエータとして実用化されており、IoT の進展において MEMS デバイスの産業応用の拡大が期待されている。代表的な圧電材料である PZT 圧電薄膜は、有毒な鉛が含有されており、PZT に代わる非鉛圧電材料の開発およびその実用化が強く求められてきた。非鉛圧電材料の中で(K,Na) NbO_3 (KNN)は高い圧電特性を有しており、PZT を代替する非鉛圧電 MEMS の最も有力な候補として注目を集めている[1, 2]。PZT 薄膜を超える圧電特性を実現することで各種圧電デバイスが無害化することが可能となる。本研究では、これまでの PZT 薄膜の XRD その場観察で蓄積してきた測定技術を KNN 薄膜に適用し、放射光を用いた XRD により電圧印加下での詳細な結晶構造評価を実施した。KNN 薄膜の電界誘起ひずみを定量的に調査し、薄膜成長技術へフィードバックすることで圧電特性向上の指針を得ることを目的としている。

実験：

試料： 本研究は株式会社サイオクスとの共同で実施した。株式会社サイオクスで作製した Si 基板上の多結晶 KNN ($K/Na = 45/55$) 薄膜試料の電極部分に銀ペーストで Au ワイヤを接着し、外部から電圧を印加できる状態にした。事前の XRD 測定により、KNN 薄膜は面外方向で(001)に優先配向した多結晶薄膜であることがわかった。測定する試料の大きさは、幅約 3 mm で縦約 20 mm である。

実験条件： ビームライン BL46XU の多軸回折計を用いた。X 線エネルギーは 12.4 keV(波長：0.1 nm)とし、X 線強度はアッテネータで調整した。測定する試料については、カンチレバー状の形状をしており、カンチレバー法であらかじめ圧電定数 $|e_{31,d}|$ の測定を行っている。試料が電圧印加で動かないように両面テープでしっかりとステージに固定した。試料のアライメントは試料ステージ Zs, Rxs, Rys 軸を用いて試料の傾きと高さを調整する。回折計で θ 軸を動かすことで試料への入射角を設定する。面内方向の測定においては、 χ 軸を動かし試料を立てた状態で ϕ 軸を回転させることで面内の回折を測定する。外部電源より、KNN 圧電薄膜の上下電極に所定の DC 電圧を印加し、各電圧印加時の面外および面内での X 線回折測定により結晶構造変化を観察する。

結果および考察：

図 1(a)に、電圧印加下における Si 基板上の多結晶 KNN 薄膜の XRD 面外測定結果を示す。KNN 004 ピークにおいて、電圧印加したときのピークシフトが明瞭に確認できた。一方で、電圧印加時の Pt 400 ピークはシフトしていないことを確かめており、測定した KNN のピークシフトは圧電薄膜の圧電効果によるものであることが確かめられた。図 1(b)に、格子定数変化の電場依存性と P - E ヒステリシスループを重ねた図を載せる。格子定数変化の結果から、印加する電圧の大きさによって面外方向の結晶格子が可逆的に伸び縮みしていることが確かめることができた。また、逆バイアス(正電圧)にかけた場合、 P - E ヒステリシスループに示す抗電界よりも大きな電界をかけたときに、再び格子定数が大きくなっていることがわかる。これは、抗電界以上に電場をかけたことにより、分極反転していることを示している。図 1(c)に、電圧印加時の KNN004 ピークにおけるロッキングカーブ測定を示す。電圧印加により、ピーク強度が大きくなっていることがわかった。また、図 1(d)にロッキングカーブ半価幅の電界依存性を示す。電界を大きくすると半価幅が小さくなり、戻すと再び半価幅が大きくなることがわかった。この結果から、電圧を印加すると結晶格子が伸び縮みをするだけでなく、結晶配向性も向上するということが明らかになった。

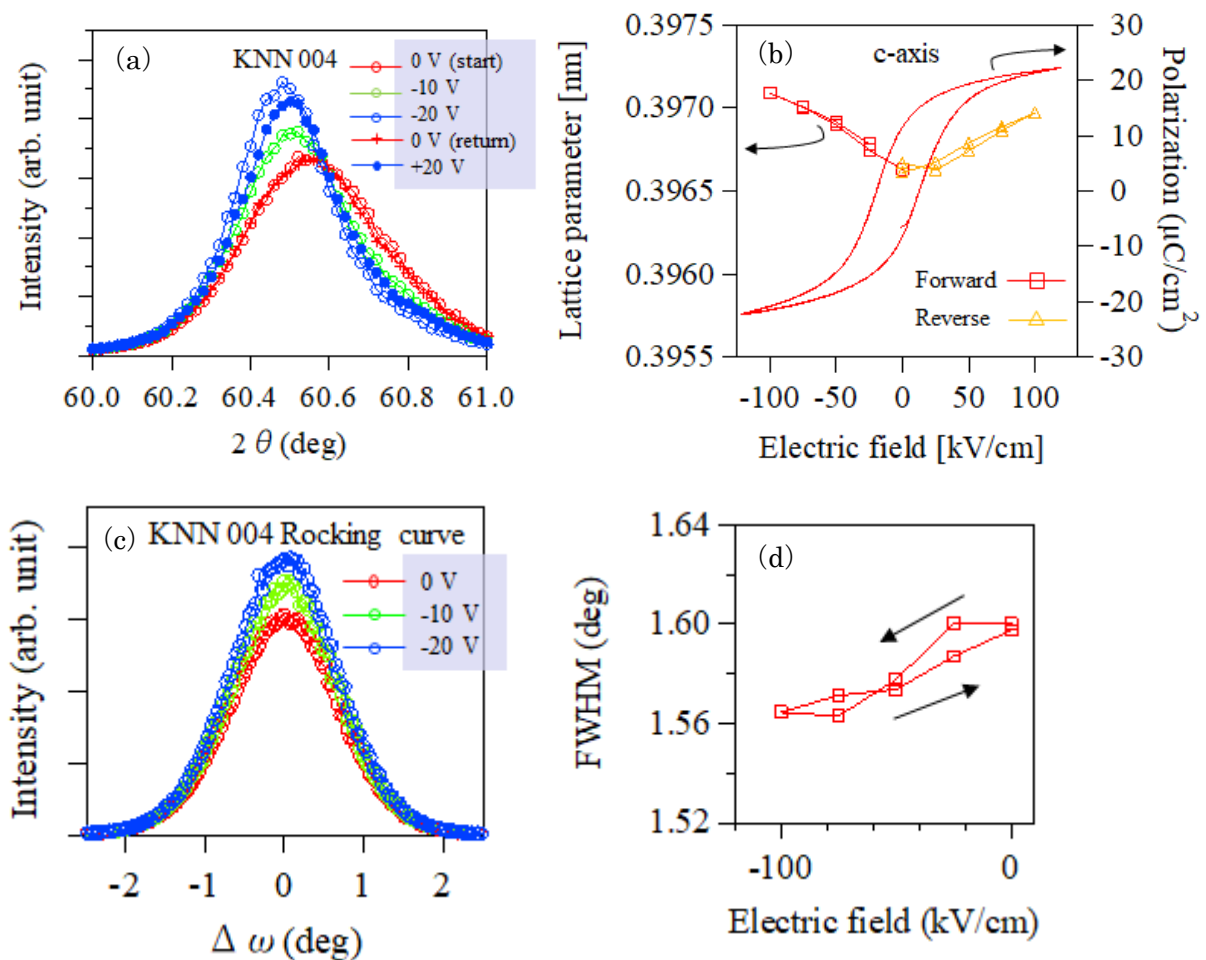


図 1 各電圧印加下における KNN の(a)XRD 面外測定、(b)c 軸長の格子定数と P - E ヒステリシスループの重ね図、(c)ロッキングカーブ、および(d)ロッキングカーブ半価幅の電界依存性。

次に、面内測定の結果を示す。面内測定は通常ピーク強度が小さく、ピークシフトも小さいことから測定は非常に困難だが、本測定で用いたビームライン BL46XU では、X 線の強度が強く、多結晶の薄膜においても図 2(a)に示すように、明瞭に面内のピーク形状を観察することができた。非対称なピーク形状は、 29.5° 付近にある小さな Pt ピークの重なりによるものである。図 2(b)に、図 2(a)の KNN 200 ピーク位置から見積もった面内 a 軸長の格子定数変化を示す。順バイアスの電圧印加で面内方向で縮んでいることが確かめられた。この a 軸長の格子定数変化から、格子ひずみの電界依存性を求めたグラフを図 2(c)に示す。このグラフの傾きから、圧電定数 $|d_{31,f}|$ を見積もったところ 35 pm/V となった。この値は、前回の XRD その場観察で同様の手法で見積もった MgO 基板上的エピタキシャル PZT 薄膜の圧電定数 $|d_{31,f}|$ の 28 pm/V に匹敵するほど大きいことがわかった。本測定で、KNN 薄膜がマイクロな結晶レベルにおいて PZT 薄膜に匹敵するほどの圧電特性を有していることが明らかになり、今後ドーピング等でリーク特性を改善し、結晶構造を制御することで、PZT を越える圧電特性の実現が期待できる。

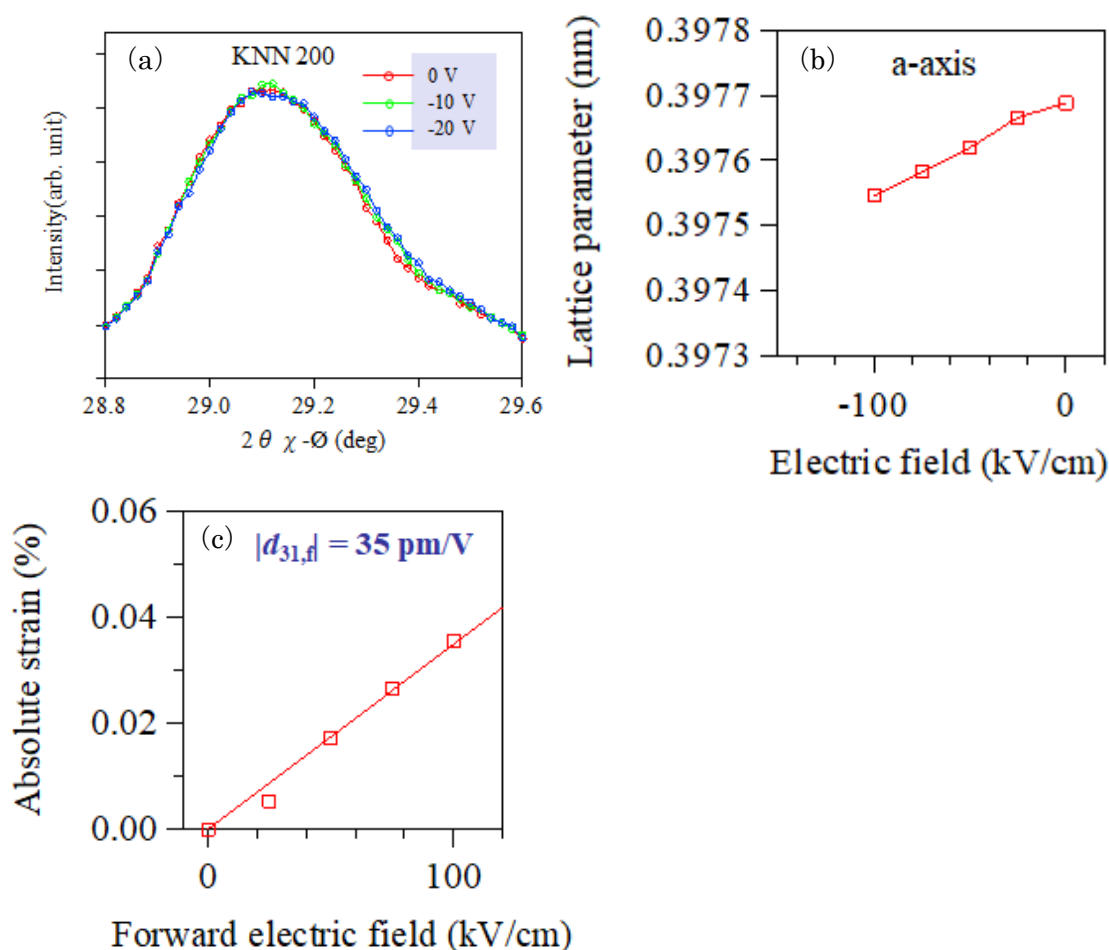


図 2 (a)各電圧印加下における KNN の XRD 面内測定、(b)電界に対する a 軸長の格子定数変化、および(c)面内格子ひずみの順バイアス電界依存性。

参考文献：

- [1] K. Shibata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8909(2008).
- [2] K. Suenaga *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 09MA05(2010).