

(K, Na)NbO₃鉛フリー圧電薄膜の圧電定数向上に関する研究

柴田, 憲治

<https://hdl.handle.net/2324/1398387>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



(別紙様式2)

氏 名 : 柴田憲治

論文題名 : (K,Na)NbO₃鉛フリー圧電薄膜の圧電定数向上に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

圧力を電圧に変換し、電圧を圧力に変換する圧電効果を持つ圧電材料を薄く形成した圧電薄膜は、現在、デジタルカメラの手ぶれ検知、カーナビ、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や、圧電式インクジェットプリンタのヘッドなどに使用されている。また、今後は、プロジェクター用MEMSミラーや小型振動発電機（エナジーハーベスター）などの新たな用途への展開も期待されている。現在、圧電薄膜にはチタン酸ジルコン酸鉛（Pb(Zr,Ti)O₃、PZT）という材料が使われている。このPZT薄膜は鉛を高濃度に含有するため環境上問題視されつつも、特性的に代替可能な鉛フリー圧電薄膜は全く見出されていない状況であった。そのような中、筆者らは、鉛フリーの圧電材料としてニオブ酸カリウムナトリウム（(K,Na)NbO₃、KNN）に注目して研究を進めており、製品にそのまま適用できる単結晶シリコン（Si）基板上に、世界で初めて圧電定数100pm/V以上という実用レベルの特性を実現した。本論文は、筆者らが進めてきたKNN薄膜の圧電特性向上に関する研究成果を纏めたもので、以下の7章から構成されている。

第1章では、まず圧電材料および圧電薄膜分野の現状を述べ、本研究で鉛フリー圧電薄膜の開発に着手した背景を述べた。その後、鉛フリー圧電薄膜の材料としてKNNを選定し、製膜方法としてスパッタ法を選定した経緯を述べ、最後に、本研究での目標と目標実現の方針を示した。

第2章では、KNN薄膜の配向に注目し、配向と圧電定数の相関を調査した結果について述べている。KNN薄膜の配向率評価に適したXRD広域逆格子空間マップ測定を用いた新規配向率評価方法を提案し、この新規配向率評価方法でKNN薄膜の正確な(001)配向率を算出した。その結果、KNN薄膜は(001)配向率が高くなるに従い圧電定数が向上する傾向があることを見出した。

第3章では、KNN薄膜の組成に注目し、組成制御および組成と圧電定数の相関について調査した結果を述べた。まず、Na/(K+Na)組成の制御を試み、ターゲットのNa/(K+Na)組成を変えるという比較的容易な方法で厳密にKNN薄膜のNa/(K+Na)組成が制御できることが分かった。その後、Na/(K+Na)組成と圧電定数及び比誘電率の相関を調べた結果、Na/(K+Na)組成=0.55付近の時、圧電定数と比誘電率の値が最も高くなることを明らかにした。

第4章では、KNN薄膜の膜応力に注目し、膜応力制御および膜応力と圧電定数の相関について調べた結果について述べた。まず、スパッタKNN薄膜の膜応力が、①スパッタ製膜の最中に大きな圧縮応力が導入される工程と、②製膜後の冷却過程でKNN薄膜とSi基板の熱膨張係数の違いから導入される工程の2つで決まっていることを明確にした。続いて、スパッタKNN製膜において、製膜温

度、(001)配向率、アニール温度、シード層挿入などで膜応力が制御できることを示した。最後に、膜応力と圧電定数の相関を調べた結果、膜が大きな圧縮応力を持つ場合は圧電定数が非常に低くなり、応力フリーに近づくに従って圧電定数が向上するが、逆に膜が引張り応力になると圧電定数に大きな印加電圧依存性が現われることが分かった。つまり、幅広い印加電圧（印加電界）範囲で高い圧電定数を実現するためにはKNN薄膜の膜応力はフリーに近い状態であることが望ましいことを明らかにした。

第5章では、KNN薄膜へのアニール処理の効果に注目し、アニール処理が圧電特性、リーク電流特性、膜の素性（組成、配向性、膜中不純物）に与える影響について調べた結果を述べた。まず、アニール処理前後のKNN薄膜の圧電特性およびリーク電流特性を調べた結果、アニール処理によって、①圧電定数の値が向上し、圧電定数の印加電界依存性が大きくなること、②リーク電流密度が劇的に減少すること、が分かった。また、アニール処理によってKNN薄膜の素性がどのように変化するかを調べた結果から、圧電特性の変化はアニールによる膜応力変化が引き起こしており、リーク電流特性の変化は不純物（H、C濃度）の低減か、結晶粒界の隙間消失の両方またはいずれかが原因である可能性が高いことを示した。

第6章では、これまでに得た知見を元に、高い圧電定数のKNN薄膜を実現すべく、(001)優先配向、 $\text{Na}/(\text{K}+\text{Na})=0.55$ 、応力フリーのKNN薄膜を試作した結果、圧電定数 d_{31} が $96.3\sim138.2\text{pm/V}$ というPZT薄膜とほぼ同等レベルの圧電定数を実現した。また、KNN圧電薄膜の諸特性を測定した結果を述べた。キュリー温度 T_c は約 360°C であり、寿命特性、耐水性にも問題がないことが分かった。また、KNN薄膜のMEMS製品応用の際に必要な2軸弾性係数と熱膨張係数の値を得た。

第7章では、本研究で得られた成果を纏め、今後の展望と現在進行中のウエハサイズの大口径化およびKNN薄膜微細加工技術開発について述べた。