

Mn ドープ非鉛 (K,Na)NbO₃ 圧電薄膜の In-Situ 結晶構造変化の観察 In-situ Observation of Crystallographic Deformation of Mn-doped (K,Na)NbO₃ Lead-free Piezoelectric Thin Films

譚(タン)ゴオン^a, Sang Hyo Kweon^a, 丸山 和樹^a, 藤田 卓也^a, 蔡 慶政^a, 治京 元気^a,
柴田 憲治^b, 神野 伊策^a

Goon Tan^a, Sang Hyo Kweon^a, Kazuki Maruyama^a, Takuya Fujita^a, Yoshikazu Sai^a, Genki Jikyo^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、現在環境負荷の低い非鉛圧電材料の開発が強く求められている。非鉛圧電材料の中で、(K,Na)NbO₃(KNN)は高い圧電特性、高いキュリー温度を有していることから PZT に変わる非鉛圧電 MEMS の有力な候補として注目を集めている。これまでに KNN 薄膜の電気特性および圧電特性向上のため、様々な元素によるドーピング効果が研究されてきた。本測定では、電気特性を改善させた Mn 添加の KNN 薄膜や Na 量を変調させた KNN 薄膜に対して、電界誘起ひずみを定量的に測定することにより、多結晶およびエピタキシャル KNN 薄膜の微視的な圧電特性を明らかにした。

キーワード： 非鉛圧電薄膜、電圧印加下 XRD 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)NbO₃(KNN)は高い圧電特性を有しており、PZT を代替する非鉛圧電材料の有力な候補として注目を集めている[1, 2]。しかしながら、KNN 薄膜は成膜中の K イオンや Na イオン欠損による特性の劣化が問題となってきた。そこで KNN 薄膜の電気特性および圧電特性向上のために、様々な元素によるドーピング効果が研究されてきた[3, 4]。本研究では、Mn 添加により電気特性を改善させた KNN 薄膜、および軽元素の欠損を防ぐために成膜時に Na を多く添加した KNN 薄膜に対して、電界誘起ひずみを定量的に測定し、KNN 薄膜の結晶レベルでの微視的な圧電特性を明らかにすることで薄膜作製にフィードバックし、KNN 薄膜の圧電特性の向上を目的とした。

実験：

試料： KNN 薄膜の作製については、RF マグネトロンスパッタリング法により KNN (K/Na = 50/50) ターゲットを用いて Pt/Ti 下部電極付き Si 基板上に、約 600°C の基板温度で成膜を行った。Mn 添加に関しては、KNN スパッタ中に MnO ターゲットを同時スパッタすることによって Mn ドープ KNN 薄膜を作製した。また KNN スパッタ中に Na₂CO₃ ターゲットを同時スパッタすることにより Na を多く添加した KNN 薄膜も作製し、成膜後 650°C でポストアニールを行った。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を確認した。多結晶薄膜に加えて、バッファ層を用いてエピタキシャル Pt 付き Si 基板上にエピタキシャル KNN 薄膜も作製している。成膜後、試料に上部電極を堆積し、カンチレバー形状にカットした後、カンチレバー法を用いて圧電定数の評価を行った。カンチレバー試料に対してシンクロトン放射光を用いた XRD 測定を行うために、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。測定する試料の大きさは、幅約 3 mm で縦約 20 mm である。

XRD その場観察： ビームライン BL46XU の多軸回折計を用いた。X 線のエネルギーは 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。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した。回折計で θ 軸を動かすことで試料への入射角を設定している。面内測定については、 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した。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方向での X 線回折測定により結晶構造変化を観察した。

結果および考察：

図 1 (a)に、電圧印加下におけるドーピングしていない多結晶 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低角度側へのピークシフトを確認した。図 1 (b)に、ピーク位置から算出した格子定数変化の電圧依存性を示す。格子定数変化の結果から、印加する電圧の大きさに従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を確かめることができた。また、正電圧（分極方向に対して逆バイアス）をかけた場合、抗電界以上の電圧を印加したときに再び格子定数が大きくなっていることから、分極反転の挙動を観察していることが示唆された。同様の測定を、Mn ドープおよび Na を変調させた多結晶 KNN 薄膜についても行った。得られた格子定数の電圧依存性から、ひずみの電界依存性 (S-E 曲線) を求めた。図 2 により、ひずみの大きさは Na 変調させた KNN 薄膜が一番大きく、Mn ドープ KNN 薄膜が一番小さかった。あらかじめ行った電気測定や圧電特性の測定により、Mn ドープ KNN 薄膜は電気絶縁性が最も優れている一方で圧電特性は小さくなり、Na 変調した KNN 薄膜は通常の KNN 薄膜に比べて圧電特性が向上していることを確かめている。この結果は、図 2 の各ひずみの大きさ関係と一致しており、微視的な結晶構造変形が巨視的な圧電特性にそのまま寄与していることを示している。今後、Mn ドープと Na 変調を最適化することにより電気特性と圧電特性の両方を向上させた KNN 薄膜を作製していくつもりである。

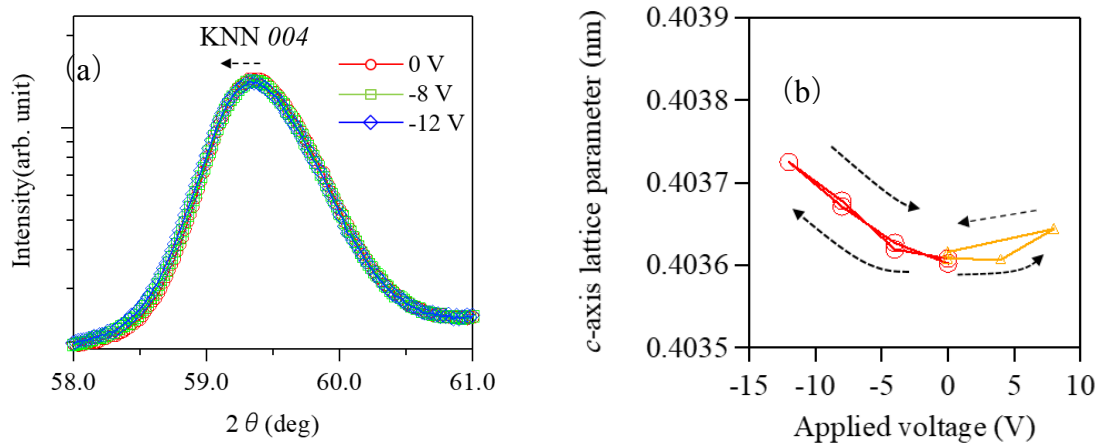


図 1. 各電圧印加下での多結晶 KNN 薄膜の (a) XRD 面外測定、(b) c 軸長の格子定数の電圧依存性。

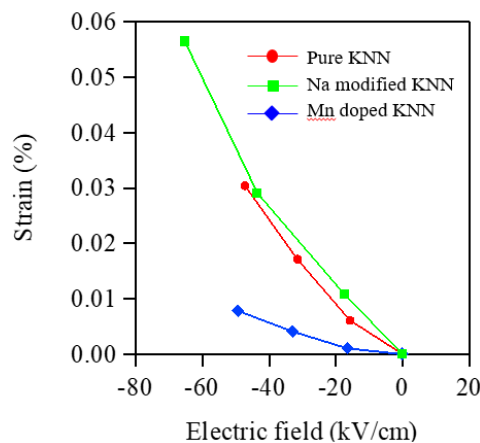


図 2. KNN 薄膜のひずみの電界依存性 (S-E 曲線)

次に、Si 基板上に作製したエピタキシャル KNN 薄膜の結果を示す。図 3(a)の面外測定の結果により、電圧印加に伴う低角度側へのピークシフトが見られた。図 3(b)の格子定数の電圧依存性から、多結晶 KNN 薄膜の結果と同様、電圧印加による可逆的な伸び縮みを観測することができた。続いて、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、放射光 X 線の強度が強く、軽元素を含む KNN 薄膜においても図 4(a)に示すような KNN の僅かなピークシフトを観察することができた。図 4(b)に、図 4(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。面外方向の結晶格子の伸びに対応して、面内方向の結晶格子は電圧の印加に従って縮んでいることが明らかになった。面外と面内のひずみ比を計算すると約 0.4 となっており、おおよそ KNN のポアソン比の文献値 (0.27) [5]に近いことが確かめられた。今回得られた測定結果を解析し、さらに高い結晶配向性や結晶相境界組成を有するエピタキシャル KNN 薄膜を作製することができれば、圧電特性の向上が期待できる。

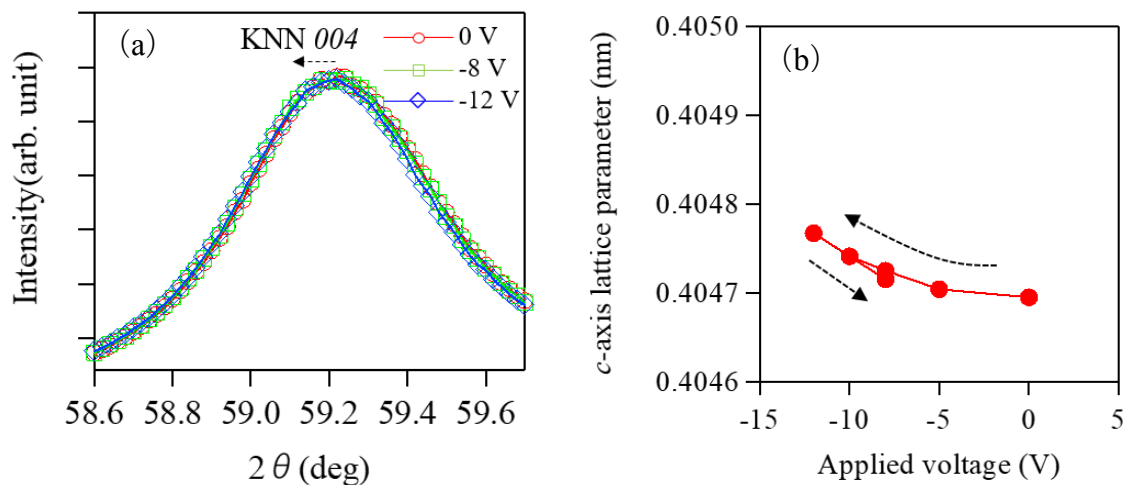


図 3. 各電圧印加下でのエピタキシャル KNN 薄膜の (a) XRD 面外測定、および (b) c 軸長の格子定数の電圧依存性。

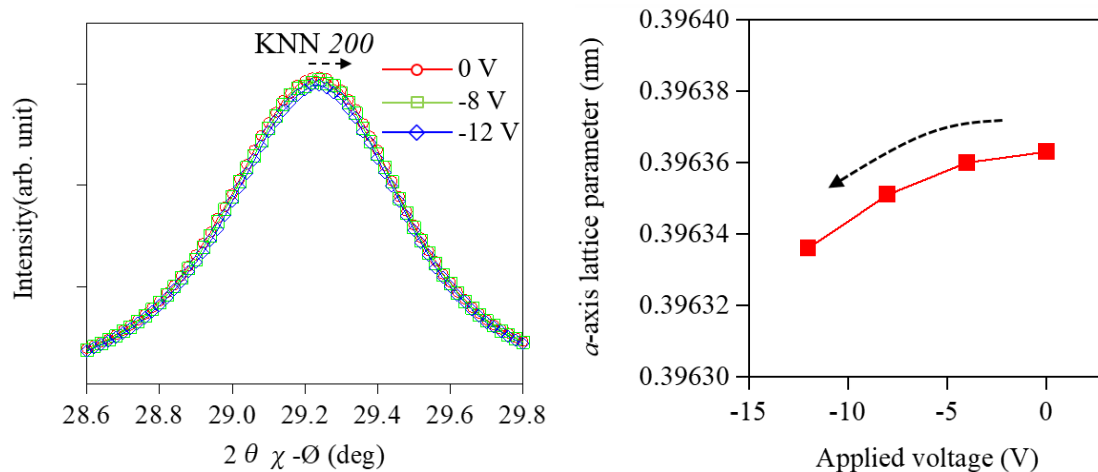


図 4. 各電圧印加下でのエピタキシャル KNN 薄膜の (a) XRD 面内測定、および (b) a 軸長の格子定数の電圧依存性。

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).
- [3] L. Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 034103 (2014).
- [4] F. Lai *et al.*, *J. Appl. Phys.* **106**, 064101 (2009).
- [5] L. Egerton *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 438 (1959).