
薄膜PiezoのIJP塗布工法技術

The Fabrication of PZT Thin Film by Inkjet Printing

町田 治*

Osamu MACHIDA

下福 光*

Akira SHIMOFUKU

竹内 惇*

Atsushi TAKEUCHI

要 旨

PZT型インクジェットヘッドにおいて、低コスト化と小型化が可能な薄膜PZT型の開発を行っている。インクジェット(IJP)工法、ゾルゲル液を用いたCSD(Chemical Solution Deposition)及び積層下部電極を用いた表面エネルギー制御を組み合わせ、膜厚 $2\mu\text{m}$ の均一なPZT薄膜を形成することにより、材料の利用効率の向上と工程数を低減させ、製造コスト及び環境負荷を大幅に低減する工法を開発した。得られたPZT薄膜の電気特性は、比誘電率1700、誘電損失5%、残留分極 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及び抗電界 $23\text{kV}/\text{cm}$ と従来法によるPZT薄膜と同等の電気特性を達成した。

ABSTRACT

We have a finely patterned PZT film is fabricated by a combination of inkjet printing (IJP) method, chemical solution deposition (CSD) method, and surface energy controlling technology. We used patterned multi-layer lower electrode, which easily enables high surface energy contrast on the lower electrode area and obtained high accuracy patterning in inkjet deposition process. The PZT film, which can be used as an actuator, has $2\mu\text{m}$ thickness after iterating set of surface treatment, inkjet deposition, and baking process. This film has dielectric constant (ϵ_r) of 1700, loss tangent ($\tan \delta$) of 0.05, remanent polarization (P_r) of $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and coercive field (E_c) of $23\text{kV}/\text{cm}$. These results were the same as the PZT film of conventional method.

* GJ開発本部 GC開発センター

GC Development Center, GJ Design & Development Division

1. 背景

インクジェットヘッドの超低コスト化を実現するために従来のスパッタ法等によるPZT膜形成に対し、材料の利用効率の向上と工程数低減により、素子の製造コストを大幅に抑え、環境負荷を抑制できるインクジェット工法(IJP工法)によるPZT薄膜の製作を検討している。

IJP工法は低環境負荷、工数低減などの観点から産業用途への応用が盛んであり、液晶パネルの製造工程や3次元プリンター等の分野で実用化されている^{1) 2)}。今後は、フレキシブルディスプレイ、太陽電池等のプリンテッドエレクトロニクス分野、半導体を直接IJPによりパターンニングする電子素子分野においてその応用が期待されている。さらに塗布面の表面エネルギー制御を施すことで、様々な基板上により繊細なパターンを形成する検討が行われている^{3) 4)}。

一般的にPZT薄膜は、スパッタ法やAD(Aerosol Deposition)法、或いはCSD(Chemical Solution Deposition)法で薄膜を形成し、フォトリソグラフィとエッチングプロセスによってパターンを形成する。しかしPZT薄膜は難エッチング材料であることからダイレクトパターンニング技術が有効である。その一例としてスクリーン印刷やマイクロコンタクト法によるPZT薄膜の形成が研究されているが⁵⁾、更なるパターンの微細化と工程数削減のためにはIJP工法を用いたダイレクトパターンニングが有利である。IJP工法によるPZT薄膜の形成は、数百nmの膜厚の報告例はあるが⁶⁾、アクチュエータとして使用できる数 μm 厚のPZT薄膜の報告はない。

今回IJP工法、CSD(Chemical Solution Deposition)法、及び表面エネルギー制御技術を組み合わせ、PZT薄膜のダイレクトパターンを検討し、これらの処理を繰り返すことで所望の寸法精度を持った $2\mu\text{m}$ 厚のPZT薄膜を形成する技術を開発した。

2. 技術

PZT薄膜は基板に対し、自己組織膜(SAM: Self Assembled Monolayer)による表面エネルギー制御処理、インクジェットによる溶液の塗布、熱処理を繰り返す行い、CSD法で形成した。

ゾルゲル(PZT前駆体)溶液は酢酸鉛、チタンイソプロポキシド及びジルコニウムテトラノルマルプロポキシドを出発原料とし、安定剤として酢酸、更に溶媒として2-メトキシエタノールを加えて合成を行った⁷⁾。この状態のゾルゲル溶液は乾燥性が高く、インクジェットヘッドから安定吐出させるのは難しいため、粘度、表面張力及び沸点等の物性を考慮し複数の溶媒を加えてインクジェットヘッドで安定吐出可能となるようにインク物性の調製を行った。

Fig. 1は塗布に用いた基板であり、シリコン基板上に下部電極となるSrRuO₃(SRO)を成膜し、その上に白金のパターンが形成されている。

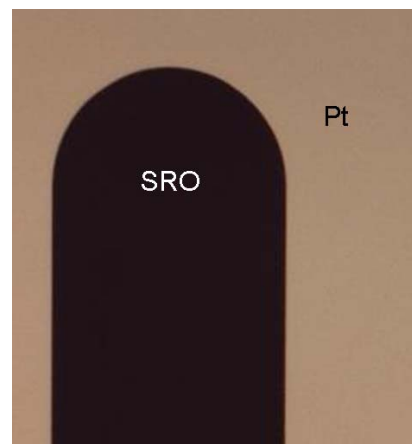


Fig. 1 Microscope image of the substrate which has the patterned lower electrode.

Fig. 2はSAMを用いた表面エネルギー制御について説明する図である。SRO上に部分的に白金パターンを形成した基板にチオール系のSAMをディップ処理で形成すると、親和性の違いから選択的に白金上にSAMを形成させることができる。SAMが形成された基板の表面は表面エネルギーが高く、撥液性が高くなる⁸⁾。

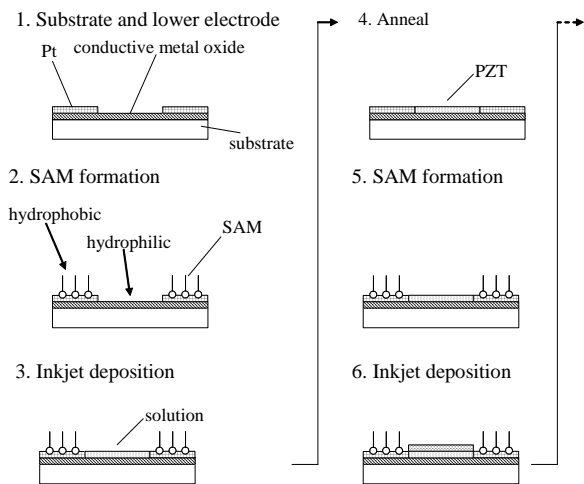


Fig. 2 The process flow of the surface treatment, inkjet deposition, and annealing process.

このようにSAMが形成された基板のSRO上にインクジェットヘッドでゾルゲル溶液を塗布した。インクジェットヘッドにはステンレス製で耐薬品性、耐久性の高いリコープリンティングシステムズ社製のGEN4ヘッドを用いた(Fig. 3)⁹⁾。

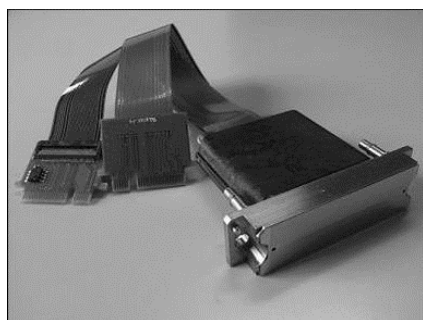


Fig. 3 Photograph of GEN4 inkjet head.

基板の表面エネルギーが予め制御されているため、塗布されたゾルゲル溶液は接触角の大きい白金上に広がることなく、高精度のパターンが形成できた。その後、乾燥処理を行い、熱分解処理後に結晶化処理を行った。この工程を複数回繰り返し、膜厚 $2\mu\text{m}$ のPZT薄膜を得た。なお、結晶化処理後の白金表面には不純物が付着しており、SAMが安定して形成されないため、SAM処理前に酸によるウェットエッチングを施して、白金表面の清浄化を行った。これにより繰り返しの結晶化後でもPt上で高い接触角を確保することができた。

Fig. 4にIJP工法によるPZT薄膜形成のプロセスシーケンスを示す。

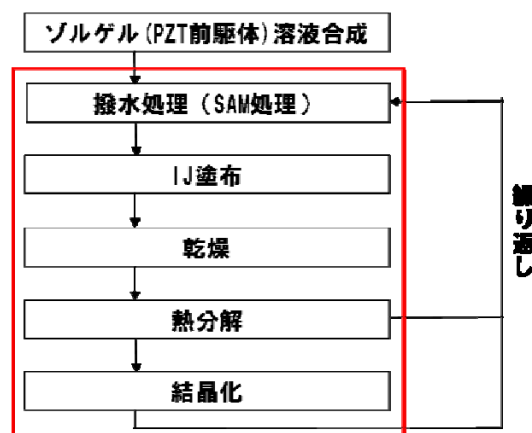


Fig. 4 The process flow of the inkjet printing.

その後、上部電極として白金をスパッタ法で形成し、フォトリソグラフィーによりPZTパターン上に形成した後、強誘電体薄膜評価装置(東洋テクニカ FCE)を用いて1kHzの三角波をPZT薄膜に印加して強誘電特性を評価した。また得られた薄膜の断面構造を、走査型電子顕微鏡(ZEISS ULTRA55)で観察した。更にこのPZT薄膜基板をドライエッチングにより除去し、薄いメンブレン状に加工しレーザードップラー変位形(小野測器LV-1710)を用いて変位測定を実施した。

3. 結果と考察

SAMを形成した基板の白金では、Fig. 5(a)に示すように純水に対し 110° 以上の接触角を示し、一方SRO上ではFig. 5(b)に示すように 20° 以下であり、高い接触角コントラストが得られた。また、2層目以降の結晶化したPZT上への塗布時においても、同等の接触角コントラストが得られた。

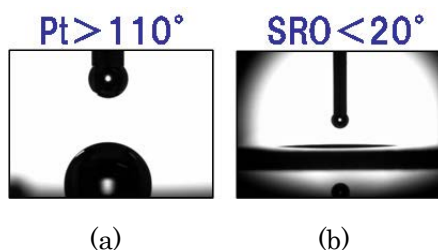


Fig. 5 Contact angle for the pure water.

Fig. 6に複数回の塗布と結晶化を繰り返した後のPZT薄膜パターンの写真を示す。1回の塗布で得られる膜厚は打ち込むドット数を最適化して調整した。パターンは300dpi(86 μm ピッチ)で形成されているが、隣接するパターン同士が結合することなく均一に形成されている。また形成されたPZT薄膜パターンの寸法精度は設計値に対し、 $\pm 1\ \mu\text{m}$ 以内の精度であった。

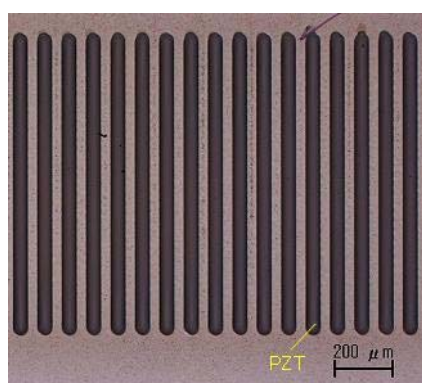


Fig. 6 Microscope image of patterned PZT film fabricated by inkjet printing.

スピンコートによるCSD法の場合は基板全体にゾルゲル溶液を塗布した後にエッチングによりパターンを形成するが、IJP工法でははじめから必要な部分にゾルゲル液を塗布し、パターンが形成された状態で乾燥させる。そのため乾燥後に固形分がパターンのエッジ付近に凝集し、エッジが盛り上がる現象（コーヒーステイン現象）が発生する。コーヒーステイン現象が発生する因子として一般的には溶液の沸点などの物性や乾燥時の溶液の蒸発速度が起因するといわれている¹⁰。

我々はコーヒーステイン現象を防止するためにゾルゲル液の溶媒として、主溶媒の2-メトキシエタノール

に高沸点の複数の溶媒を添加した。また乾燥時の昇温レートの最適化を行った。Fig. 7に乾燥時の昇温レートが異なる場合の結晶化後のPZT薄膜パターンの端部の形状を3次元表面粗さ測定器で測定した結果を示す。昇温レートが早い場合には端部の膜厚が大きくなりコーヒーステイン現象が発生しているが、昇温レートが遅い場合には均一な膜厚が得られている。このように沸点の異なる複数の溶媒を添加し昇温レートを最適化することにより、インクジェットヘッドからの吐出安定性を保ちつつ、コーヒーステイン現象の発生を抑制することができた。

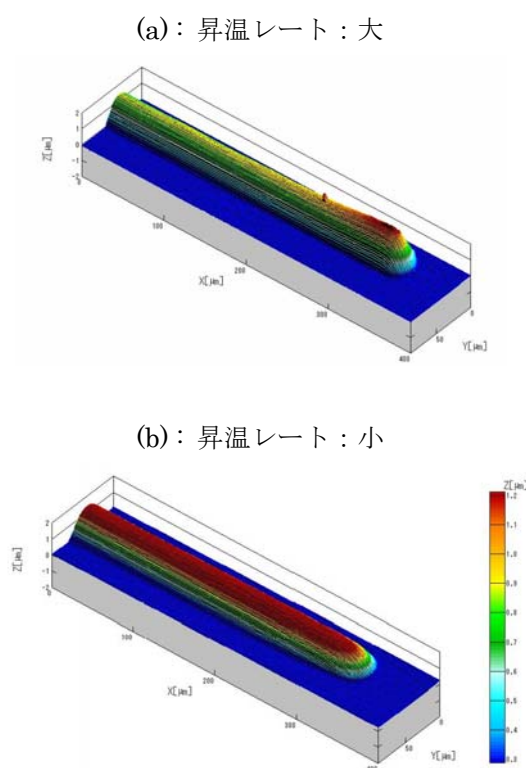


Fig. 7 Measured geometry of PZT film.

IJP工法で得られたPZT薄膜の断面形状をFig. 8に示す。Fig. 8(a)に示ようにPZT薄膜の断面形状は、中央部からエッジ部に向かうほど膜厚が薄くなるシリンダリカル形状になっていることが分かる。またFig. 8(b)に示すようにPZT薄膜はポイド等の欠陥がなく、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の均一な膜が形成されていることを確認した。

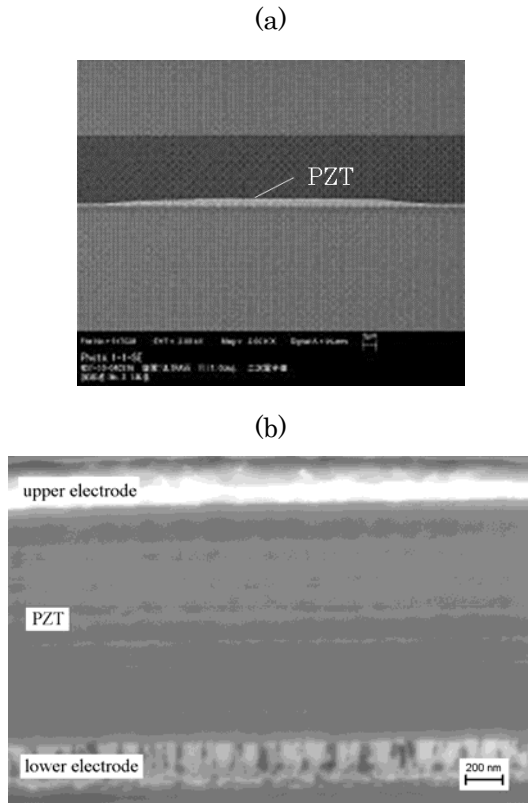


Fig. 8 SEM cross section image of PZT film.

Fig. 9は、IJP工法によって作製されたPZT薄膜のヒステリシス曲線を示したものであり、従来工法のスパインコートによるCSD法で製作したPZT薄膜とほぼ同等の曲線が得られた。

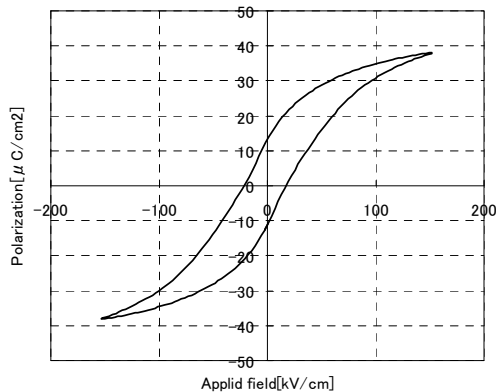


Fig. 9 Typical P-E hysteresis loop of the PZT film measured with 1kHz sweep.

このPZT薄膜基板を裏面よりドライエッチングにより除去し、Fig. 10に示すようにPZT領域とその周辺部の基板を薄いメンブレン構造とし、アクチュエータとしての変位特性を測定した。レーザードップラー変位計で上部電極に一定の電圧を印加したときの、電圧と変位の関係を測定した結果をFig. 11に示す。印加電圧を上げるとほぼ直線的に変位量が増加していることがわかる。

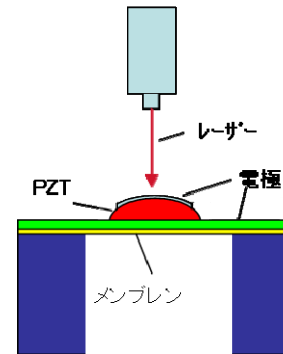


Fig. 10 Schematic view of the membrane structure.

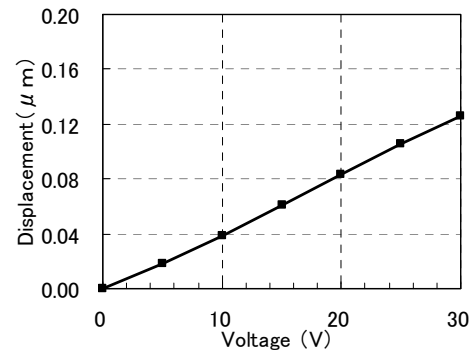


Fig. 11 Membrane displacement property of PZT film fabricated inkjet printing.

本検討結果より、従来工法と比較してIJP工法を用い、PZT薄膜をダイレクトにパターニングすることで少ない工程数で任意の形状のアクチュエータが形成できることを確認した。

また、IJP工法を用いることにより従来法とは異なり、必要な部分にのみPZTを形成するため、6インチウエハ1枚で鉛の使用量が約1/25に削減できることが確認できた。

4. まとめ

IJP工法によるPZT薄膜の形成について検討した結果、以下のことが分かった。下部電極上にパターンニングした白金にチオール系のSAMを形成することで、接触角コントラストの高い基板が得られた。この基板にインクジェットヘッドでゾルゲル溶液を塗布し乾燥、熱分解、及び結晶化の工程を繰り返すことでパターン精度の優れた2 μ mのPZT薄膜が得られた。得られたPZT薄膜は従来工法を用いたスピコートによるCSD法で形成されたPZT薄膜と同等のヒステリシス曲線及び変位特性を示した。

このように、本検討ではIJP工法を用いた簡単なプロセスにおいて高精度にパターンニングされたアクチュエータを実現した。

参考文献

- 1) H. Sirringhaus, et al.: High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits, *Science*, Vol.290, pp.2123-2126 (2000).
- 2) J. Z. Wang, et al.: Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces, *Nat. Mater.*, Vol.3, pp.171-176 (2004).
- 3) K. Suzuki, et al.: Fabrication of All-printed Organic TFT Array on Flexible Substrate, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol.24, pp.565-570 (2011).
- 4) H.Saito, M. Ueda, and Y. Matsuba: Pattern formation by ink-jet printing system using NanoPaste, *Proc. of Int. Symp. on Microelectronics*, pp.189-192 (2004).
- 5) Y. Akiyama, et al.: Development of Lead Zirconate Titanate Family Thick Films on Various Substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.38, pp. 5524-5528 (1999).
- 6) S. P. Bathurst, H. W. Lee, and S. G. Kim: Ink Jet Printing of PZT Thin Films For MEMS Applications, *NIP24 and Digital Fabrication*, pp.897-901 (2008).
- 7) T. Iijima, et al.: Synthesis of 10-um-Thick Lead Zirconate Titanate Films on 2-in. Si Substrate for Piezoelectric Film Devices, *Int. J. Appl. Technol.*, Vol.3, pp.442-447 (2006).
- 8) A. Kumar and, G. M. Whitesides: Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of dtamping with an elastomeric dtamp and an alkanethiol "ink" followed by chemical etching, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.63, pp.2002-2012 (1993).
- 9) 町田 治ほか：インクジェット工法による PZT 薄膜の形成, 第 29 回強誘電体応用会議予講集, pp.97-98 (2012).
- 10) B-J. de Gans and U. S. Schubert: Inkjet Printing of Well-Defined Polymer Dots and Arrays, *Langmuir*, Vol.20, pp.7789-7796 (2004).