

インクジェット工法によるPZT薄膜の形成

Fabrication of PZT Films by Inkjet Printing

町田 治*

Osamu MACHIDA

竹内 惇**

Atsushi TAKEUCHI

石杜 昌弘*

Masahiro ISHIMORI

秋山 善一**

Yoshikazu AKIYAMA

要 旨

現在、インクジェット技術を用いてナノ銀などを印刷して配線を形成したり、様々な機能性インクを印刷するプリンテッドエレクトロニクス技術が検討されている。また強誘電体膜に関しても、薄い膜（100 nm）で半導体素子（FeRAM）に応用する検討が報告されているが、厚い膜で機械的なアクチュエーターとしての機能を確認した報告はない。今回インクジェット工法とCSD (Chemical Solution Deposition) 法、表面エネルギー制御を組み合わせ、パターンニングされたPZT薄膜のダイレクト形成を行った。この表面処理、インクジェット塗布及び焼成工程を繰り返すことでパターンの寸法精度を確保しつつ2 μm厚のPZT薄膜を形成することに成功した。また、このPZT薄膜をアクチュエーターとするインクジェットヘッドを製作し、インクの吐出を行った。さらに、従来工法のスパッタやスピコートでは一般的に最大膜厚が2～3 μmであるが、本プロセスを用いることで10 μmのピエゾ膜が成膜でき、2 μm膜厚と同等の配向や結晶性を確認できた。

ABSTRACT

Inkjet printing (IJP) has become an important technology for many applications such as nanotechnology and, electronics, due to its ability to direct-write well-defined patterns on various substrates. It avoids the complicated photolithography process, which leads to cost-savings, efficient use of materials, and waste elimination. By controlling the surface energy distribution with a self-assembled monolayer (SAM) coating process, we successfully deposited a patterned 2-μm-thick PZT film by an IJP technique utilizing a sol-gel PZT ink as the precursor. We also confirmed through experiments that the piezoelectric constant of the IJP PZT film was high enough to be used as the actuator of an inkjet head. In addition, while the conventional methods of sputtering and spin coating generally have a maximum film thickness of 2 or 3 microns, by using IJP, we could form a 20-μm-thick PZT film. With the orientation and crystallinity equivalent to 2-μm-thick PZT film.

* イノベーション本部 先端デバイス開発センター

Advanced Device Research & Development Center, Innovation/R&D Division

** イノベーション本部 材料技術開発センター

Material and Advanced Technology Development Center, Innovation/R&D Division

1. 緒言

インクジェットプリンティング技術（以下IJP）は、インクをインクジェットヘッドから吐出させて印刷する技術であるが、近年では環境負荷及び工数削減のために産業用途で様々な機能性インクの吐出で検討されており、液晶ディスプレイパネルや3次元造形モデルの製造工程の一部で実用化されている¹⁻⁴⁾。

強誘電体薄膜において従来はスパッタ法⁵⁾、エアロゾル堆積法⁶⁾及びスピンコーティングを用いた化学溶液堆積（CSD）法⁷⁻⁹⁾によって形成された薄膜をフォトリソグラフィエッチングプロセスでパターンニングされている。しかしながら強誘電体薄膜は難エッチング材料であるため、直接パターンニングが可能なスクリーン印刷法^{10,11)}が用いられている。

一方でIJP法による強誘電体薄膜のパターンニングに関しては、厚さ数百nmのチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）膜の形成に関するいくつかの報告はあるが¹²⁾、MEMSで使用される μm オーダーの厚い膜の形成に関する報告はまだない。

但しIJPによるパターンニング膜の形成では、基板の表面エネルギー制御や均一な膜厚を確保するための焼成プロセスの検討が必要となる。本報告では、IJP法、CSD法及び表面エネルギー技術を組み合わせて、高精度でパターンニングされたPZT膜の形成プロセスについて報告する。また従来方法では一般的には最大膜厚は2～3 μm であるが、本プロセスで最大20 μm のPZT膜の成膜が実現できたので、膜特性や応用技術についても報告する。

2. 実験

2-1 IJP法の概要

IJP法によるPZT膜はPZT前駆体インクを用いたCSD法で成膜した。本技術の特徴としては、有機溶剤等を含むインクの吐出が可能な産業用インクジェットヘッドを有することである。またこのインクジェットヘッドで安定吐出が可能なPZT前駆体溶液の合成技術と自己組織化膜（SAM）を用いた撥水処理技術及び焼成の繰り返しにより厚さ2 μm 以上のPZT膜を成膜した。Fig. 1にIJPによるPZT膜形成のシーケンスを示す。

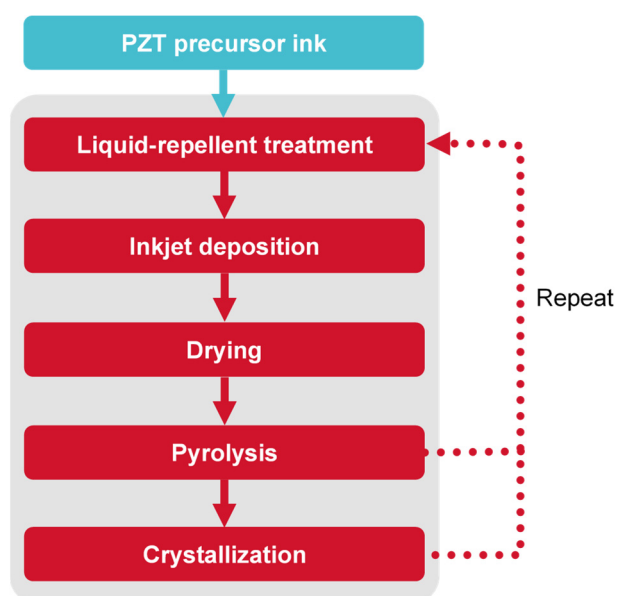


Fig. 1 The process flow of PZT deposition by IJP method.

2-2 基板の表面エネルギー制御とシード層の形成

金属表面上では表面処理なしでは液体は濡れ広がるため精度の高いパターンを形成するためには基板の表面エネルギー制御が必要となる。Fig. 2にIJP塗布時の基板の断面構成図を示す。Si基板上には絶縁層、密着層などが形成されており、最表面にはPt電極が形成されている。Pt電極上のPZT膜が成膜される領域にシード層が形成される。シード層は酸化セラミックスの前駆体溶液をスピコートで塗布、乾燥を行い、フォトリソグラフィエッチング法でパターンを形成する。その後アルカンチオール溶液を基板表面に塗布しアルコール洗浄を実施する。

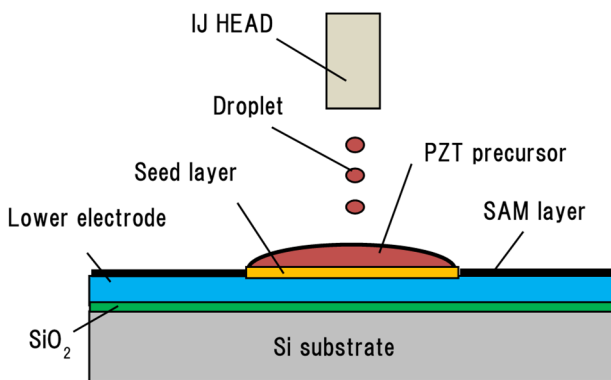


Fig. 2 Cross-section diagram of IJP method.

アルカンチオールは貴金属表面上に自己組織化膜（SAM）を形成するため、基板表面のPt上は撥水性を有し、シード層上は親水性を有する。この状態でPZT前駆体インクを塗布することでFig. 3に示すようにシード層の領域をはみ出して着弾したインクでも少しでもシード層領域に接触しているとシード層内に引き込まれた後にレベリングされて、シード層上のみにPZT膜が形成可能となる。さらにアルカンチオールは熱処理によって消失するが繰り返し塗布の際には簡単な塗布及び洗浄処理により常に接触角コントラストが維持でき、またフォトリソグラフィプロセスでパターン化されているため繰り返

し塗布による厚膜化においても最後までパターン精度を維持可能となる。

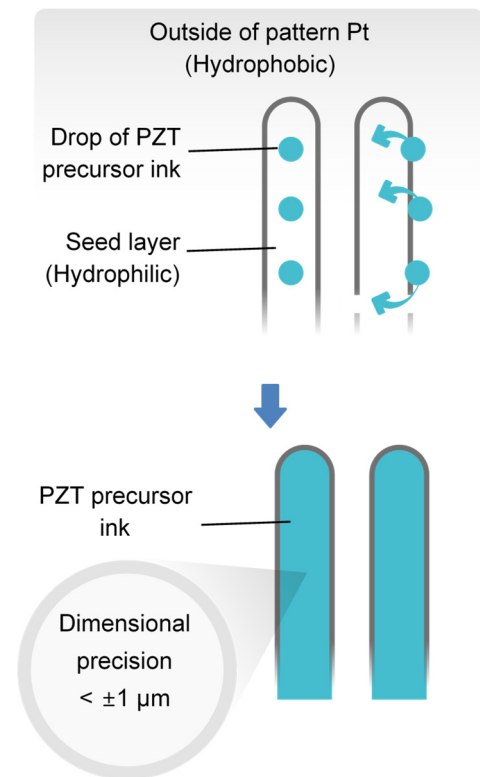


Fig. 3 Image of application dots of IJP method.

2-3 PZT前駆体溶液とインクジェットヘッド

PZT前駆体インクは出発材料として酢酸鉛、チタンイソプロポキシド及びジルコニウムプロポキシドを使用し、主溶媒として2-メトキシエタノールを使用した。スピコーティングでPZT前駆体膜を成膜する場合はこの溶媒でも良いが、インクジェットヘッドからPZT前駆体インクを塗布する場合には2-メトキシエタノールの沸点は125℃と低いとノズルの目詰まりが発生する。そこで、インクジェットヘッドから安定した吐出を実現するために、粘度、表面張力、乾燥速度などのパラメーターを考慮して、沸点が200℃以上の高沸点アルコールを主溶媒に混合して吐出の安定性を確保した。

またPZT前駆体インクの吐出にはリコー製MH2420タイプを使用した。このインクジェット

ヘッドはインク流路がステンレスで形成されており腐食性の高い機能性インクに対して、高い信頼性を有しつつ高吐出周波数で高速の印刷が可能である。Fig. 4にMH2420から2 kHzで吐出するPZT前駆体インクの様子を示す。吐出開始時から3 min経過しても安定した吐出が可能なが分かる。

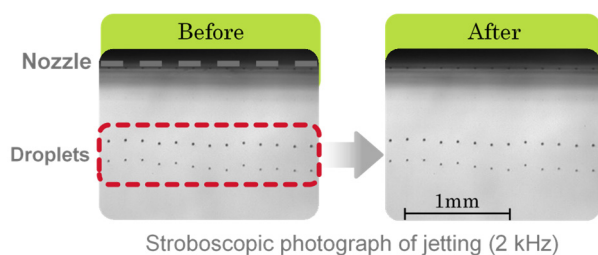


Fig. 4 Photograph of ejection of PZT precursor ink.

3. 結果

3-1 PZT膜の形状と断面

Fig. 1のシーケンスを繰り返すことにより膜厚2 μm のPZT膜を成膜した。前述の撥水处理により、Pt電極上で純水に対して 110° 以上、シード層或いは成膜中のPZT膜上で 10° 以下の高い接触角コントラストが得られた。また1回につき100 nmの膜厚で20回の繰り返し塗布で2 μm のPZT膜が得られた。

Fig. 5に得られたPZT膜の写真を示す。20回の繰り返しIJP塗布後でもパターン精度は最初にフォトリソグラフィーでパターニングされたシード層の精度1 μm 以下が保たれている。またFig. 6に断面SEM画像を示す。IJP法による塗布の場合、シード層が形成された領域（幅70 μm ）のみに塗布され、その状態で溶媒の乾燥と結晶化が行われる。そのため乾燥時に溶媒の表面張力により球状に湾曲した形状になる。なおここでは膜厚は中央の最も厚い場所で定義している。また膜中央部の拡大画像によると、膜中には大きな欠陥やボイドのない良質の膜であることが分かる。

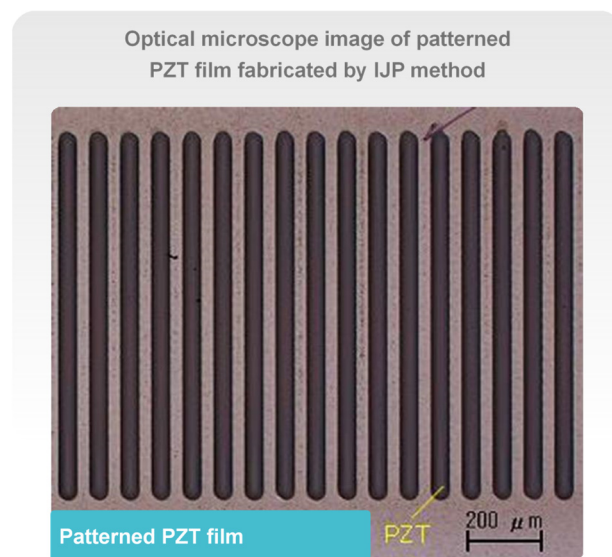


Fig. 5 Optical microscope image of patterned 2- μm -thick PZT film by IJP method.

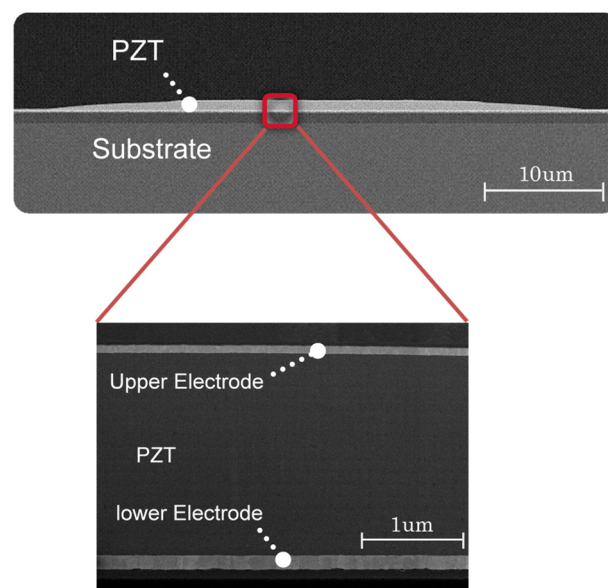


Fig. 6 SEM cross section image of PZT film.

3-2 PZT膜の圧電特性と変位

Fig. 7にIJP法によるPZT膜のP-Eヒステリシスカーブを示す。比較のために点線でスピコーティングにより製作したP-Eヒステリシスカーブを示した。またTable 1に代表的な強誘電体特性を示す。ヒステリシスカーブ及び強誘電体特性ともスピコーティングを用いてCSD法で製作したPZT膜と同等の特性を有することが分かる。

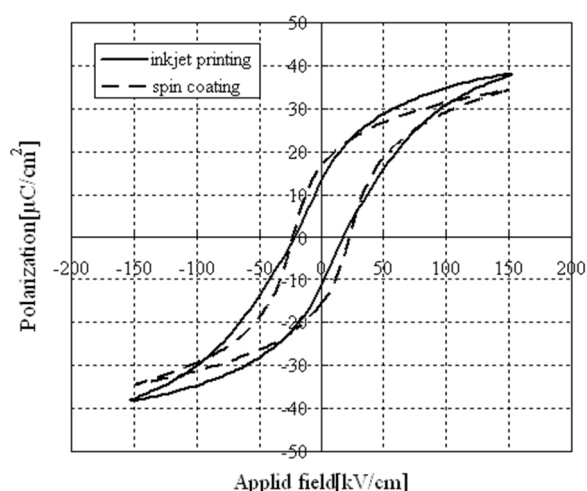


Fig. 7 Typical P-E hysteresis loop of the PZT film measured with 1 kHz triangular voltage sweep.

Table 1 Summary of dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of the PZT films.

比誘電率 (ϵ)	1500
誘電損失 ($\tan \delta$)	0.02
残留分極 (P_r)	15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
抗電界 (E_c)	25 kV/cm

次にPZT膜の変位量を測定した。Fig. 8にレーザードップラー速度計を使用した変位測定システムの概略図を示す。測定用の基板は裏面からエッチングを行いPZT膜形成部はメンブレン構造となっている。

またFig. 9にPZT膜の変位特性を示す。印加電圧を増加することで、変位量が比例して増加しており、アクチュエーターとして十分利用できるものと考えられる。

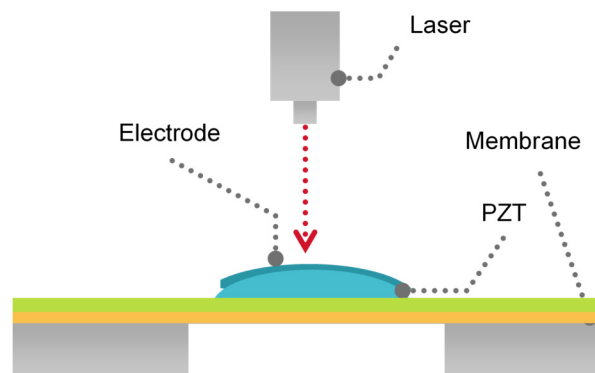


Fig. 8 Displacement measurement by laser doppler.

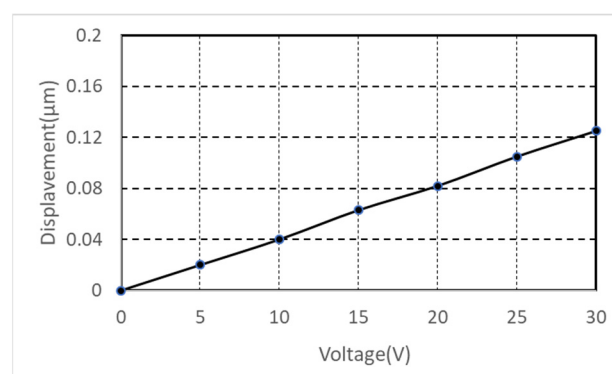


Fig. 9 Displacement characteristics of the PZT film.

3-3 インクジェットヘッドの試作

次にIJP法で製作したPZT膜を用いて、インクジェットヘッドを試作した。Fig. 5に示した86 μm ピッチで形成した短冊状の各PZT膜のFig. 8に示した空間を形成した基板の裏面に、各PZT膜に対応した位置にノズルを形成したノズル板を接合した。

Fig. 10に、IJP法で製作したPZTアクチュエーターを使用したインクジェットヘッドから吐出させた水性インクのスロボ写真を示す。写真上部に等間隔に並ぶノズルから、下方に液滴が吐出される。液滴は飛翔中の速度が速いと写真のようにリガメントと呼ばれる長い尾を有するが、基板に着弾時はほぼ丸いドットとなる。Fig. 10で示す液滴の速度は10 m/sであり、一般的なインクジェットヘッドから吐出される液滴と同等の速度が得られており、IJP法で製

作したPZT膜によるインクの吐出が可能であることが確認できた。

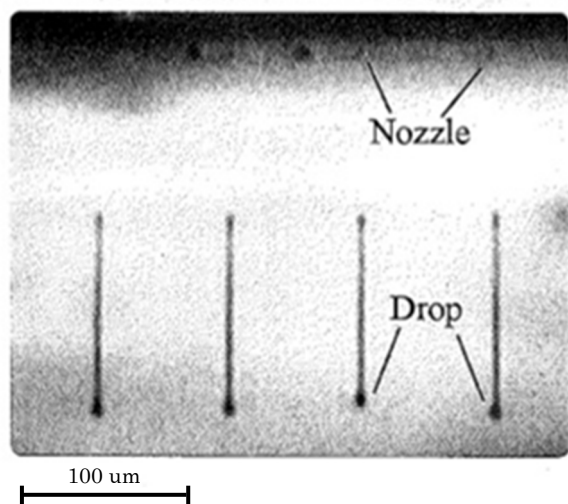


Fig. 10 Photograph of ink ejection from IJ head.

3-4 PZT膜の厚膜化の検討

従来のスパッタ法やスピコーティングによるCSD法で製作するPZT膜はSiウエハ上全面に均一な膜が成膜されるため基板のそりや成膜時間の制約から最大膜厚は2～3 μmと言われている。デバイスの小型化の要求からバルクPZTに代わり、PZT膜を用いたMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスへの置き換えが望まれているが、出力（発生圧力）の高いデバイスが形成できず置き換えが進んでいない。

そこでIJP法も用いた厚膜化の検討を行った。IJP法ではPZT前駆体の塗布がパターンニングされる場所のみのため、基板のそりは生じ難い。また、一般的なスピコーティングによるCSD法によるPZT膜の成膜は焼成時のクラック発生の問題から1回の塗布量は100 nm程度であるが、IJP法の場合は、パターン間に隙間があるため、クラックが発生しにくい可能性がある。

Fig. 11に最大10 μmまで厚膜化したPZT膜のパターンの表面粗さ計による膜厚測定結果を示す。サークル径は100 μm φであり、IJP法の特徴を生か

し、同時に5 μmと10 μmのパターンを隣接して成膜を実施した。また一回の塗布厚さは400 nmであり、従来のスピコーティングによるCSD法の4倍の塗布量とした。表面形状にクラック等の発生は見られない。またパターンの精度も2 μm厚成膜時と同様にシード層パターンの精度が維持されている。

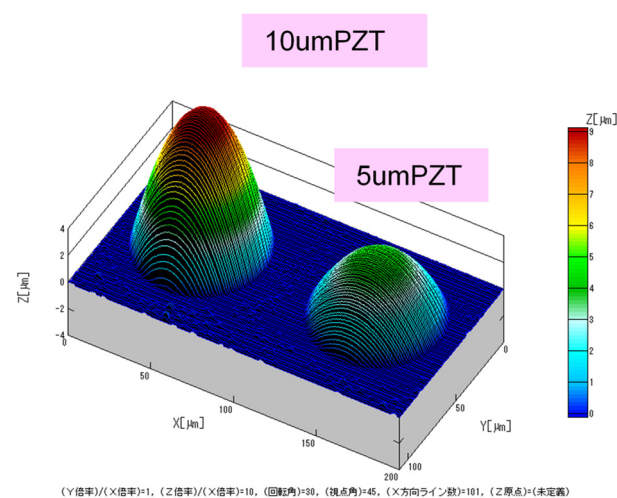


Fig. 11 Surface shape of 10-μm-thick PZT film.

またFig. 12に膜厚10 μmのPZT膜のX線回折ピークを示す。一般に(100)高配向を持つPZT膜は高い圧電定数を示すことが知られているが、CSD法によるPt膜上のPZT膜は(100)配向制御が難しい。本報告では適正なシード層を用いることで(100)高配向を実現している。また10 μm膜厚においても(111), (110)ピークはほとんど見られず(100)高配向のPZT膜が形成されていることが確認できた。

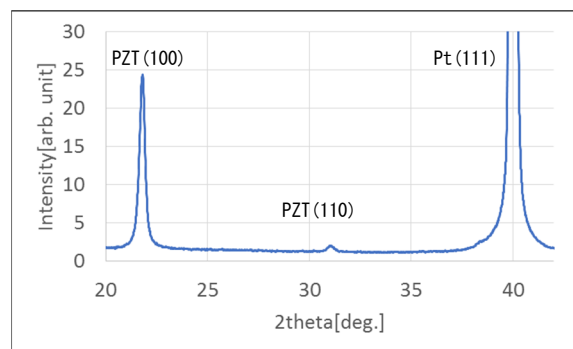


Fig. 12 X-ray diffraction peak of 10-μm-thick PZT film.

3-5 大面積パターン振動子の検討

インクジェット用アクチュエーターの場合には、ノズル密度を高めるためにPZT膜パターンは微細化が求められたが、その他の応用展開を鑑みて大面積パターンの検討を実施した。現在使用しているインクジェット用PZT前駆体インクの粘度は1~2 mPa・sと低いため、サークル形状の場合は直径が500 μm 程度を超えると塗布直後にインクが表面張力により部分的に集まり均一な膜の形成が難しいという問題がある。そこで大面積を有するアクチュエーターを実現するために幅200 μm のリングを並べて、直径2.5 mmの振動子の試作を実施した。

Fig. 13に直径2.5 mmのリング状パターンのPZT膜の拡大写真を示す。

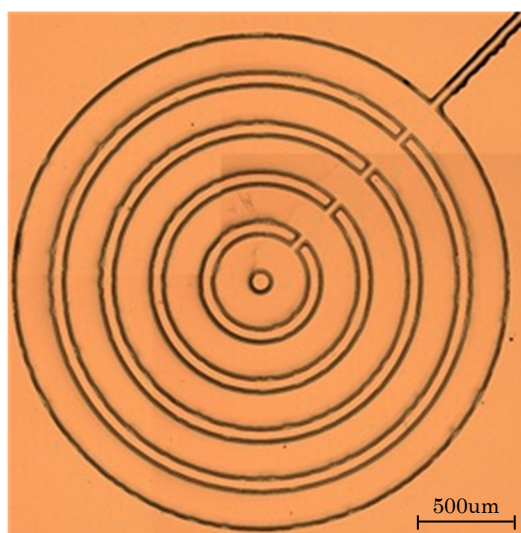


Fig. 13 Ring-shaped PZT pattern with a diameter of 2.5 mm.

またFig. 8と同様に基板の裏面をエッチングして、レーザードップラー装置で変位量を確認したところ解析による直径2.5 mmの均一膜の変位量の約90%の変位量に相当することが分かり、リングパターンにおいてもアクチュエーターとして利用できることが確認できた。

4. 結言

本検討の結果から、基板の表面処理技術、PZT前駆体インクの調整及び産業用IJヘッドを用いて、IJP法により、従来にない10 μm 以上の厚膜且つパターン精度 $\pm 1 \mu\text{m}$ 以下の高精度のPZT膜が実現できた。

圧電素子は超音波デバイスとして医療用や空間で数多く利用されている。特に医療用ではエコー診断用や血管内視鏡などの分野で共振周波数1 MHz~60 MHz程度の範囲で使用されている。

特に血管内視鏡はPZTの縦振動の超音波が利用されており、20 μm 程度の膜厚であれば従来では達成できていない共振周波数80 MHzが実現でき、さらに高精細画像が得られると言われている。

また、MEMS構造の微細且つ小型のアクチュエーターが低コストで実現できると、車載や超音波検査装置などの分野においてもより精度の高いアクチュエーターやセンサーでの利用が見込まれる。

PZT膜は圧電、逆圧電及び焦電の各種特性を有するため、今後、バルクPZTに代わり小型、低コストの各種のMEMSアクチュエーター及びセンサーデバイスへの展開が期待される。

参考文献

- 1) H. Sirringhaus et al.: *Science*, 290, p. 2123 (2000).
- 2) J. Z. Wang et al.: *Nat. Mater.*, 3, p. 171 (2004).
- 3) K. Suzuki et al.: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 24, p. 565 (2011).
- 4) H. Saito, M. Ueda, Y. Matsuba: *Proc. of Int. Symp. on Microelectronics*, p. 189 (2004).
- 5) T. Masuda et al.: *Appl. Surf. Sci.*, 169–170, p. 539 (2001).
- 6) M. Lebedev, J. Akedo, Y. Akiyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, p. 5600 (2000).

- 7) K. D. Budd, S. K. Dey, D. A. Payne: *Br. Ceram. Proc.*, 36, p. 107 (1985).
- 8) N. Ledermann et al.: *Sens. Actuators, A* 105, p. 162 (2003).
- 9) T. Iijima et al.: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3, p. 442 (2006).
- 10) Y. Akiyama et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, p. 5524 (1999).
- 11) Y. Sakai, T. Futakuchi, M. Adachi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, p. 09NA02 (2011).
- 12) T. Miyasako et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, p. 04DD09 (2011).