

## 2次元最密充填構造球殻状薄膜を用いた バイオセンサーに関する研究

### [1] 組織

代表者：山田 智明

(名古屋大学大学院工学研究科)

対応者：脇谷 尚樹

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

生田 博志

(名古屋大学工学研究科・結晶材料工学専攻)

宇治原 徹

(名古屋大学・未来材料・システム研究所)

### [2] 研究経過

本共同研究の目的は、2次元に最密充填させた単分散の高分子球(ポリスチレンやメタクリル酸メチル)をテンプレートに用いたボトムアップ法で2次元最密充填構造を持つ球殻状の強誘電体薄膜を作製し、個々の球殻を用いたバイオセンサーの作製をすることである。本年度はこの方法で2次元最密充填構造の球殻状のPZT薄膜の作製を行うとともに、作製方法及今後の展望等について『プロセス研究会』および引き続き行われた懇親会で議論をした。『プロセス研究会』平成28年10月22日～23日にかけて開催されたが、22日の13:00より17:00まで静岡大学浜松キャンパスで第1部が開催され、その後場所を浜名湖グリーンプラザホテルに移して第2部が開催された。

### [3] 成果

#### (3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

まず第1に、2次元に最密充填させた高分子(ポリスチレン)単分散微粒子の形成方法を確立し、第2に、その上に気相法であるPLD法を用いて薄膜の成膜を行い、アニールを行なうことで半球が最密充填した2次元周期構造を有する球殻状の多結晶セラミックス薄膜を作製する方法を確立するとともに、その生成メカニズムを解明した。さらに、PLDにおいて基板を垂直に設置することで周期構造が各々の半球が孤立するような構造に変化させることが出来るとわかった。そして、水平位置との薄膜形成プロセスの違いを考察し、その生成メカニズムも解明

した。

具体的には以下の通りである。まず、セラミックスにTiO<sub>2</sub>を用いて2次元周期構造を有する薄膜の作製を行った。SEMやEDS、XRDの結果、中空の半球が周期的に並ぶ構造を有するTiO<sub>2</sub>薄膜が得られたことが分かった。またPLD法での成膜時、基板を垂直に導入することで周期構造が変化することが分かり、それぞれの生成メカニズムも解明した。さらにPLD法においてのターゲットを変更することで様々な材料に本構造が応用できることが判明した。また、二種類のセラミックターゲットを用いてPLD法において水平位置と垂直位置の基板の設置方法を組み合わせることで高機能な積層薄膜の作製プロセスの検証を行った。SEMやEDSの結果より周期構造を構成している半球上の一部にのみ、各々が孤立した薄膜を作製できることが分かった。またPLD法において垂直に基板を設置している時の角度を調整することで、半球上への成膜面積を制御することができるとわかった。

これらの予備実験により確立したプロセスを用いてPZT/LNO/Si薄膜の半球上に各々孤立したLNO上部電極の作製を行った。ここで、PZTは強誘電体のチタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>)であり、LNOは酸化物電極材料のニッケル酸ランタン(LaNiO<sub>3</sub>)である。液相法やPLD法の成膜条件を組み合わせることにより、LNO/PZT/LNO/Si薄膜の理想とする積層構造を作製することに成功した。SEM、TEM、EDS、XRDから得られた薄膜は良質であることもわかったが、強誘電測定を行ったところヒステリシスをきれいに描くことはできなかった。これはLNOの成膜条件を上部電極と下部電極で変えたことが原因であると考えられる。それぞれ性質が異なる電極が形成されPN接合のような構造になってしまい、整流性のため交流での電気測定が上手くできなかったが非線形を有していたため強誘電性が測定できる兆しがある。

実際に正確な強誘電性測定を行うことができなかったが、ボトムアップ法を用いた本構造のような作製プロセスは報告例がなく、新しい技術や材料を創成する可能性を秘めているため期待は大きい。

今後は、上部または下部電極の成膜条件を検討し

PN 接合とならないような構造の作製が求められる。実際に作製し強誘電性を測定できた場合、同条件で作製した平滑な薄膜と比較を行うことで、強誘電体薄膜を本構造に適応するとどのような現象が起きるか検証する必要がある。また本構造は基板フリーな自立膜であることから、磁性を合わせもつLSMO 薄膜などを LNO 下部電極上に導入すれば外部磁場によって薄膜を歪ませることが容易であると示唆される。その歪みによって強誘電性の変化(マルチフェロイクス)を測定することができればフォトニック結晶や磁界電界制御型光スイッチ、エレクトロルミネッセンス材料など新規デバイスの開発や応用の幅が広がることから、学術的な面と産業面の両面において大きいものになると考えられる。

### (3-2) 波及効果と発展性など

本研究成果は学術論文の形式にまとめられ、3月28日に海外の学術論文誌に投稿しており、現在審査中である。本研究はフォトリソグラフィなどの大型の機器を用いることなく、簡便に2次元周期構造を作製することができることから、今後の発展が大いに期待される。また、この方法で作製される2次元周期構造を有する球殻状薄膜は基板とは薄膜の球殻の周辺部でしか接触していない「半自立膜」である。薄膜は一般的に基板に強く拘束されているために強いひずみが残留している。特に基板としてシリコンを用いた場合には、シリコンの熱膨張係数はたいへいの酸化物のそれよりも小さい。このため、シリコン基板上に成膜した酸化物薄膜には強い引っ張りの残留ひずみが存在することになる。ペロブスカイト構造を有する代表的な強誘電体薄膜の分極軸はc軸方向にある。このため、強誘電体薄膜に強い引っ張りひずみが存在すると分極軸は基板の面内方向に寝てしまう。すなわち、基板の面外方向では強誘電性が大きく低下してしまう。このため、シリコン基板上に作製した強誘電体薄膜の強誘電性は低下してしまう。これに対して、半自立膜では基板からの拘束が弱いので、何らかの方法で強誘電体薄膜に圧縮のひずみを与えることができれば強誘電性は高めることが可能となる。このことを調べるために今後は強誘電体薄膜と強磁性体薄膜の積層構造の半自立膜とすることで、外部から磁場を印加することで強磁性体薄膜に磁歪を生じさせ、そこで生じた歪みを強誘電体薄膜に伝搬させることで強誘電体薄膜に圧縮のひずみを生じさせて高い強誘電性を得ることができると期待される。このため、今後はこの方向で研究を進めていく予定である。この研究テーマで外部資金の獲得も目指していく予定である。

### [4] 成果資料

(1) “As-grown enhancement of spinodal decomposition in spinel cobalt ferrite thin films by Dynamic Aurora pulsed laser deposition”, Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Wataru Kumasaka, Harinarayan Das, Kazuo Shinozaki, Naonori Sakamoto, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya, *J. Magn. Mater.*, 432(2017)391-395 (IF=2.357)

(2) “Magnetic-Field-Induced Spontaneous Superlattice Formation via Spinodal Decomposition in Epitaxial Strontium Titanate Thin Films”, Naoki Wakiya, Naonori Sakamoto, Shota Koda, Wataru Kumasaka, Debnath Nipa, Takahiko Kawaguchi, Takanori Kiguchi, Kazuo Shinozaki and Hisao Suzuki, *NPG Asia Materials*, 8 (2016) e279/1-9.

## 出張報告

氏名：山田 智明

所属：名古屋大学

期間：平成28年10月22日～23日

用務先：静岡大学

用務内容：プロセス研究会の参加

主たる対応者：脇谷 尚樹