

強誘電体薄膜マイクロアレイの作製と バイオセンサーへの応用に関する研究

[1] 組織

代表者：新井 貴司

(沼津工業高等専門学校物質工学科)

対応者：鈴木 久男

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：大野 智也

(北見工業大学マテリアル工学科)

[2] 研究経過

強誘電体薄膜は多機能性を有しており、中でも圧電特性を利用したアクチュエーターやセンサーは近年注目を集めている。また、申請者らは安価で有りながら非常に優れた特性を示す圧電体薄膜を独自のストレスエンジニアリングを適用することで開発に成功している。そしてこれまでに、世界的に見ても最高レベルの圧電体薄膜PZT薄膜についてSi基板上に作製し、圧電特性が残留応力に大きな影響を受けることを明らかにしてきた。本研究ではさらに高い性能のバイオセンサーの開発が可能となるように、緩和型強誘電体薄膜としてバルクセラミックスや単結晶ではPZTを上回る性能を示すPMN-PT薄膜について研究開発を試みた。その結果、PMN-PT薄膜をSi基板上に一軸配向及びエピタキシャル成長させることに成功した。さらに、これらの圧電特性を評価したところ、薄膜の圧電特性がPMN-PT系においても残留応力に著しく依存することを明らかにした。PZT系薄膜については、圧電体薄膜の2次元マイクロアレイを、自己組織化膜(SAM)によるパターンニングで試作した。その結果、有機物との相互作用を有する表面官能基も全て湿式法で作製するオールケミカルプロセスを開発することに成功した。この結果は、PMN-PT系にも適用可能と思われる。

[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、エピタキシャル成長したSi基板上のPMN-PT薄膜に対する引っ張り残留応力の電気特性に対する効果と、酸化物電極兼配向制御層としてのニッケル酸ランタン (LaNiO_3 : 以下 LNO) を Si

基板上成膜してPMN-PT薄膜に圧縮残留応力を印加した場合の電気特性に及ぼす効果が大きく異なることを明らかにした。

具体的には以下の通りである。まず、 $\text{Sin}^2\phi$ 法や透過型電子顕微鏡法により薄膜中に残留する応力を正確に見積もり、組成の異なるPMN-PT薄膜をエピタキシャル成長させた場合とLNO上に一軸配向させた場合の電気特性を詳細に測定し、それぞれの効果を調べた。その結果、これまでの結果から予想された通り、エピタキシャル成長させて引っ張り応力が残留する場合には、圧縮応力が残留した場合に比べて著しく電気特性が悪いことが明らかとなった。また、PMN-PT薄膜の圧電特性に及ぼす残留応力の効果は、引っ張り応力が残留した場合の方が大きな影響があり、モルフォトロピクな相境界の組成(以下、MPB組成)がよりPTリッチな方向に変化することが分かった。さらに、何れの場合にもPT立地側にMPB組成がシフトすることが明らかとなった。

これらの結果は、今まで報告されていない新規な事実であり、緩和型強誘電体の物理にとって重要な事実を示唆している。

次に、他の文献で報告されている異なる基板上に成膜されたPMN-PT薄膜に対する残留応力をその基板構造から推測し、それらの圧電特性の値とともに本研究で得られたPMN:PT=35:65のいわゆるバルクのMPB組成と言われているPMN-PT薄膜圧電特性を残留応力に対してプロットしたところ、この系の薄膜の圧電特性は残留応力の増加とともに単調に増加することも明らかとなった。これまで、PLD法などでエピタキシャル成長させたPMN-PT薄膜が優れた電気特性を示すと言われてきたが、LNO層などを用いて一軸配向させて圧縮応力を残留させたPMN-PT薄膜の電気特性と比較することで、実はSi基板上にバッファ層を挿入してエピタキシャル成長させた場合には強誘電体薄膜中に引っ張り応力が残留するため、電気特性が著しく低下することを世界で初めて実証した。

この関係は、圧電特性だけでなく強誘電特性についてもほぼ同様であることも明らかとなった。そして、PMN-PT薄膜の電気特性を改善させるためには、

高い熱膨張係数を有するストロンチウムコバルト酸ランタン($(\text{LaSr})\text{CoO}_3$; 以下、LSCO)の厚さを厚くするなどの方法で、PMN-PT 薄膜に大きな残留圧縮応力を印加させることが有効であると示唆された。また、本研究ではLSCOの厚さをある程度厚くすることで、同様の方法で作製したSi基板上にLNO薄膜を圧縮応力印加層として導入したチタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$; 以下、PZT)薄膜の圧電特性とほぼ同等の値を示した。そして、この系で得られた最も高い圧電特性は、世界で最も高い圧電特性であると思われた。

この様に、本研究では優れた成膜技術を用いてSi基板上の緩和型強誘電体薄膜を作製することで、学術的な面と産業面の両面において大きな成果が得られた。

(3-2) 波及効果と発展性など

本研究の成果(Si基板上の強誘電体薄膜に対するストレスエンジニアリング)は、他の系にも適用できると考えられたので、非鉛強誘電体薄膜として代表的なチタン酸バリウム(BaTiO_3 ; 以下 BT)薄膜にも適用して、その効果を検証した。その結果、BT系でも同様にストレスエンジニアリングが有効であることが示された。そして、この結果は翌2月に沖縄で開催された国際会議ですでに発表し、学術論文の形式にまとめつつある。

この様に、各種のデバイス作製に応用可能なSi基板上で種々のバッファ層構造を設計し、残留応力の制御による強誘電体薄膜の圧電特性などの電気特性を大幅に改善させる非常に優れた技術を開発できたことから、今後は実際のバイオセンサーなどに応用できるSi基板上のマイクロアレイを作製し、センサー特性を実測することが可能となると期待される。

また、さらに大きな残留圧縮応力を緩和型強誘電体薄膜に印加することで、単結晶に匹敵する圧電特性や誘電特性などの非常に高い電気特性を実現できれば、これまでにないデバイスの作製も可能になると期待される。一方、残留圧縮応力の印加は薄膜のキュリー温度も上昇させられると思われるため、例えば、Si基板上にBT系薄膜を成膜して大きな圧縮応力を残留させることでキュリー温度を上昇させ、BT系の弱点であった低いキュリー温度を克服することで、非鉛高性能圧電体薄膜を実現できる可能性もあることが分かった。

これらのことを総合して考えると、本研究で確立したSi基板上の強誘電体薄膜に対するストレスエンジニアリングは、新規デバイスの作製に対するパワフルなツールとなり得る。このため、今後はこの

手法をさらに発展させて、実用化可能な強誘電体マイクロアレイをSi基板上に形成して行く方向で研究を進めていく予定である。また、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) T. Ohno, H. Yanagida, K. Maekawa, T. Arai, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, S. Satoh and T. Matsuda, "Stress engineering for the design of morphotropic phase boundary in piezoelectric material", *Thin Solid Films* 585(2015) pp.91-94 (IF=1.9)

(2) "Lead free piezoelectric BaTiO_3 thin films from molecular-designed precursor solution", Hisao Suzuki, Munetaka NIIBAYASHI, Takashi ARAI, Tomoya OHNO, Takeshi MATSUDA, Naonori SAKAMOTO, Takahiko KAWAGUCHI, Naoki WAKIYA, The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD 2017) February 17-20, 2017, Okinawa, Japan

