

Title	次世代高密度バイオチップのためのPZTアクチュエータ アレイの開発
Author(s)	志村, 礼司郎
Citation	
Issue Date	2018-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/15329">http://hdl.handle.net/10119/15329</a>
Rights	
Description	Supervisor:高村 禪, マテリアルサイエンス研究科, 博士

博士学位論文

次世代高密度バイオチップのための  
PZT アクチュエータアレイの開発

志村 礼司郎

主指導教員 高村 禅

北陸先端科学技術大学院大学  
マテリアルサイエンス研究科

平成 30 年 3 月

# 目次

第 1 章 緒言	4
1.1 微小流体デバイスを用いた 1 細胞解析とその課題	4
1.2 1 細胞解析のためのマイクロポンプアレイの開発と その活用方法。開発の課題	6
1.3 マイクロポンプによる細胞の内包物の抽出	9
1.4 アクティブマトリックスストラジスタ	9
1.5 本論文の構成	12
第 2 章 溶液法による PZT 膜の低温プロセスの開発	14
2.1 チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)膜の低温作製	14
2.2 強誘電体測定原理	16
2.3 低温焼成 PZT 膜の作製工程	17
2.4 低温焼成された PZT 膜の評価	19

2.5	UV/O <sub>3</sub> 加熱処理を用いた PZT 膜作製の最適化	.....	25
2.6	UV/O <sub>3</sub> 加熱処理による低温化のメカニズムの考察	.....	34
2.7	PZT 膜のファティーク特性の改善	.....	35
2.8	PZT 前駆体溶液の鉛含有率の最適化検討	.....	36
2.9	PZT 厚膜の電気特性および結晶性	.....	42
2.10	2 章結論	.....	45
<b>第 3 章 低温焼成 PZT 膜によるアクチュエータの作製とその評価</b>			<b>..... 47</b>
3.1	アクチュエータの作製行程	.....	47
3.2	レーザードップラ振動計の原理	.....	50
3.3	アクチュエータの空洞の作製	.....	52
3.4	アクチュエータの構造および動作評価	.....	57
3.5	アクチュエータの印加圧力依存性評価	.....	61
3.6	3 章結論	.....	64

第4章 PZT アクチュエータアレイの作製	65
4.1 ボッシュ法	65
4.2 アクチュエータアレイのデザインおよび作製行程	68
4.3 ボッシュ法による深堀エッチングの最適化	70
4.4 アクチュエータアレイの評価	76
4.5 4章結論	82
第5章 総括	84
参考文献	85
研究業績	91
謝辞	96

# 第 1 章 緒言

## 1.1 微小流体デバイスを用いた 1 細胞解析とその課題

近年、医療やライフサイエンスの分野では遺伝子治療や再生医療など、様々な先進的なアプローチが研究・提案されている。特に、生体組織の最小単位である 1 細胞を対象とした研究が盛んに行われており、細胞単位での遺伝子解析<sup>[1]</sup>や特定の 1 細胞の蛋白質解析<sup>[2]</sup>といった細胞の内包物や代謝物を 1 分子単位で詳細に解析するものから、細胞単位での腫瘍解析など特定の細胞群を 1 細胞単位で解析するもの<sup>[3]</sup>、特定の細胞を標識することによる生体組織内の 1 細胞単位でのマッピングなど多岐にわたっている。このような 1 細胞解析の発達により、細胞間の複雑なネットワークを介して発生する生命現象の解析がある程度できるようになってきた<sup>[4,5]</sup>。これらは遺伝子や蛋白質、代謝物や組織中の細胞の不均一性の分析において、従来の細胞集団での分析よりも明確に分析可能である<sup>[6]</sup>ため、ガンの薬剤耐性への対処や早期治療などこれまで困難であった医療法が実現できる可能性や<sup>[7]</sup>、より精密なオーダーメイド医療の向上・発展<sup>[8]</sup>の可能性があり、研究の発展が大きく期待されている。また、微量な物質を分取・検出する技術に長けた、微小流体デバイスや MEMS を用いた 1 細胞解析の研究が活発に行われている<sup>[5]</sup> (Fig. 1.1)。例えば微小流体デバイスは、液滴を作製しその中で特定の mRNA や 1 細胞を培養する微小流路や、1 細胞を流路の流れによりトラップする微小流路など、細胞の分離や培養などに用いられるなどその扱いは多岐に渡る<sup>[8]</sup>。Table 1 に主な微小流体デバイスの応用例を示す。

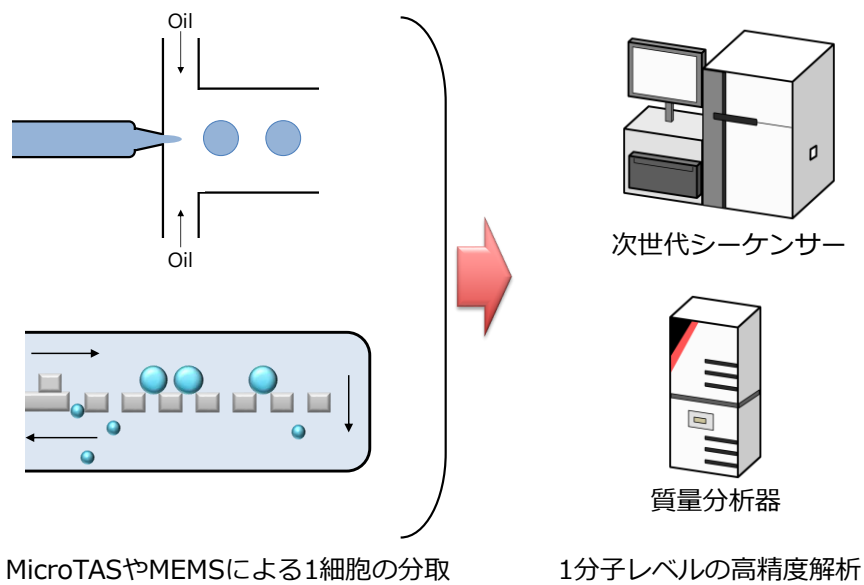


Fig. 1.1 微小流体デバイスデバイスや MEMS を用いた 1 細胞解析の例

Table 1 各種微小流体デバイスの主な応用例<sup>[8]</sup>

手法	用途	長所	短所
液滴作製	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 一細胞分離</li> <li>● 液滴内で細胞培養</li> </ul>	特定の 1 細胞のハイスループット選抜	各液滴内に 1 細胞のみを入れるのが困難
流体力学的 トラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 一細胞分離</li> <li>● デバイス内で細胞培養</li> </ul>	一つの装置内に複数の機能	作製プロセスが複雑
磁力トラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 特定の細胞をトラップ</li> </ul>	ラベルされた細胞を効率的にトラップ	磁気ラベルのための抗体やプライマーが必要
音響トラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 細胞操作</li> </ul>	細胞の配置がしやすい	細胞に悪影響がある可能性
誘電泳動 トラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 細胞操作・分離</li> </ul>	選択した細胞の分離が簡便	長時間の操作で熱が発生
光学トラップ	<ul style="list-style-type: none"> <li>● 細胞操作</li> <li>● 細胞力学等にも応用</li> </ul>	多くの分野の研究に応用可能	システムが高価

このように 1 細胞解析に対する微小流体デバイスおよび MEMS の効果的な活用法がこれまで報告されてきたが、微小流体デバイスや MEMS を用いた研究において研究対象の 1 細胞が生物内のどの位置に存在していたか厳密に知ることは困難であった。

しかし、研究対象の 1 細胞が生体組織内のどの位置に存在するかを厳密に知りつつ、その mRNA や代謝物を組織内の細胞から直接入手し分析することは、複数の細胞のネットワークを介して発現する生命現象を解析するのに大いに役立つものであると考えられる。そこで本研究ではマイクロマシンの技術を用いて生体組織中の各細胞の位置情報と共にその中の 1 細胞に内包される mRNA や蛋白質を分析することを可能にする装置の開発を目指している。

## 1.2 1 細胞解析のためのマイクロポンプアレイの開発とその活用方法。

開発の課題。

本研究の目指す装置はマイクロポンプに 1 細胞を接触させ、ポンプの陰圧により細胞膜を破壊して mRNA や蛋白質を抽出するものである。マイクロポンプによって抽出された mRNA または蛋白質はマイクロ流路を通じて装置のサンプル排出口まで運搬され、必要に応じてカプセル化など処理した後に装置から取り出される。そして取り出されたサンプルは次世代シーケンサーや質量分析機器により分析される (Fig. 1.2)。この抽出用マイクロポンプは基板上に大量に並べられアレイ状になっているため、起動させるマイクロポンプを変更するだけで基板に接触させた生体組織表面の様々な位置の 1 細胞をターゲットに抽出できる。この各マイクロポンプの起動はアクティブマトリックストランジスタによって制御されており、分析者がどのマイクロポンプを起動・停止させるか自由に選択が可能となっている。よって分析する側は生体組織のどの部分から抽出作業が行われるかを正確に知ることが可能となり、抽出する細胞を変更し複数の 1 細胞を分析することで、分析している細



胞の位置関係を正確にとらえることもできる。

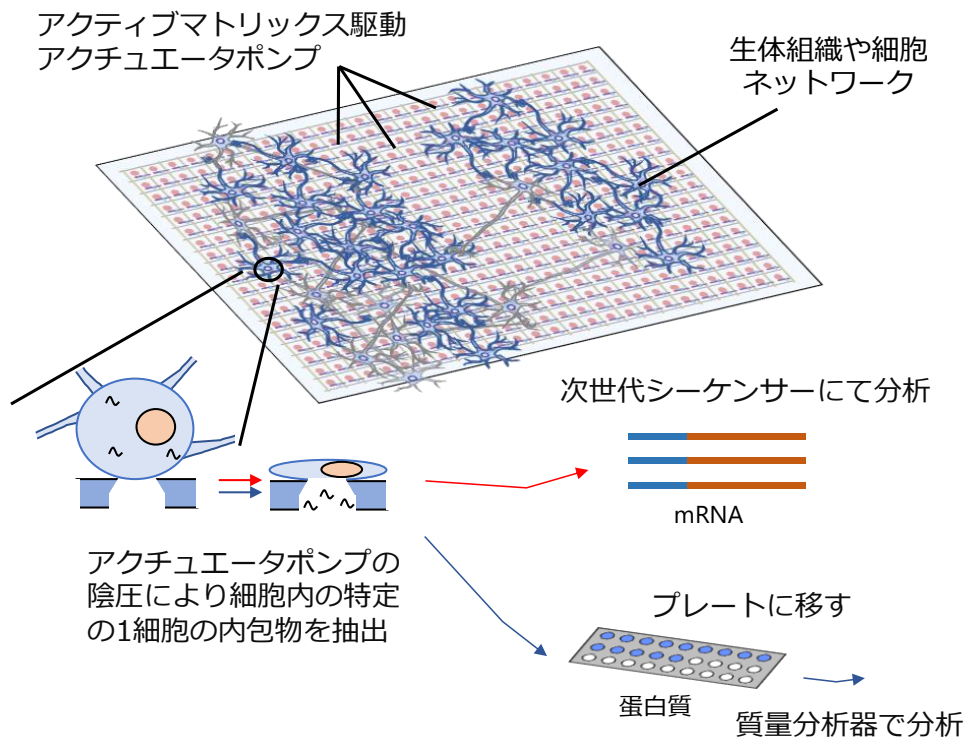


Fig. 1.2 1細胞解析のための次世代高密度バイオチップの構想

このようなデバイスは基板上にマイクロポンプ、マイクロ流路からなる抽出機構を大量に設置し個別に動作させるものであるため、マイクロポンプの動力源である圧電アクチュエータや制御素子であるトランジスタを高密度かつ大面積に設置することが必要となる。もし、従来のシリコントランジスタや焼結体の圧電素子を用いた場合は、デバイスの設計や製作およびアセンブリに非常に費用がかかり、およそ現実的ではない。実際、そのようなデバイスはこれまでも発表も研究もされていなかった。

一方で本研究室が所属する大学では、特殊な機能性インクをパターンシ、

熱処理するだけで、トランジスタや配線材、絶縁材を作製し、アクティブマトリクスアレイやディスプレイを作製する溶液プロセスの研究<sup>[9, 10]</sup>が行われていた。これらはほぼ酸化物の材料のみで構成されており、また同様に液体の熱処理で構成可能な材料には、代表的な圧電材料であるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)も含まれていた。そこで同様の溶液プロセスを用いてPZTを他のトランジスタと作製・集積化できるなら、従来のシリコントランジスタや焼結体のPZTを用いて集積させるよりも安く大面積に作製できると考えられる。

本研究が目指す次世代高密度バイオチップの構成は、抽出口および抽出物を送液する流路を備えたポンプ用マイクロ流路、ポンプの動力源であるPZTアクチュエータアレイ、そのアクチュエータを制御する制御素子を搭載したアクティブマトリクストランジスタアレイの3層に大別される(Fig. 1.3)。

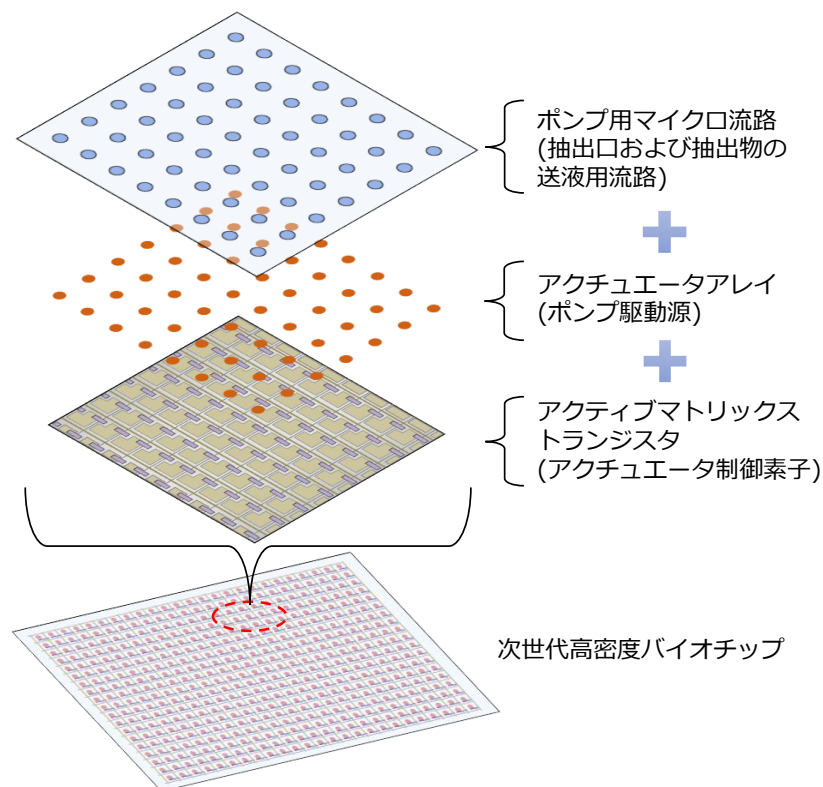


Fig. 1.3 次世代高密度バイオチップの構造

このうち、アクティブマトリックストランジスタおよびポンプ用マイクロ流路はバイオセンサーやディスプレイ用途で培ってきた技術を応用することで作製が可能である。しかし、PZT アクチュエータアレイの作製および、アクティブマトリックストランジスタとの集積という課題を解決する必要がある。

そこで本研究では溶液プロセスを用い、トランジスタと集積が容易な低温で焼結させた PZT アクチュエータアレイの作製を目的とする。

### 1.3 マイクロポンプによる細胞の内包物の抽出の検証

次世代高密度バイオチップの細胞に接触する箇所である抽出口は、直径  $2\mu\text{m}$  程度の大きさで  $250\mu\text{m}$  の間隔でアレイ状に並ぶように設計した。この間隔はマイクロポンプを制御するアクティブマトリックストランジスタの間隔に合わせて設定されている。細胞の内包物を抽出するにはマイクロポンプによる吸引で細胞が抽出口に密着した後、ポンプを連続稼働させマイクロ流路内の圧力を減圧し、細胞壁を破壊する必要がある。実際に細胞壁を陰圧で破壊できるか、また、mRNA を抽出した際にその回収率はどの程度か、そして回収率を上昇させるにはどうするかなどは、本研究室の共同研究先がシリンジポンプ式の簡単な抽出装置を作製し、本研究と並行して研究を行っている。そして、実際に  $15\text{Pa}$  の陰圧を印加した際に細胞壁が破壊され、mRNA が抽出されたことが確認できている。また、細胞壁が強固であり破壊しにくい場合は、ポンプにより細胞を抽出口に密着させたのち、マイクロ流路に細胞壁を溶かす溶液を流して細胞壁を脆くする試みもなされ、細胞壁の破壊および内包物の抽出が確認されている。

### 1.4 アクティブマトリックストランジスタ

液晶ディスプレイは単純マトリックス（パッシブマトリックス）<sup>[11]</sup>とアク

ティブマトリックス<sup>[12]</sup>の2種類の駆動方式に大別される。単純マトリックス駆動方式では直線的な電極(または配線)をX軸およびY軸方向に並べて直交させ、その交点に素子(ディスプレイの場合は画素)を配置する構造をとる(Fig. 1.4)。そして、A地点の素子(5Vで起動)を起動させる場合、 $X_1$ に2.5V、 $Y_1$ に-2.5V印加する。この構造は比較的単純というメリットがあるが、ディスプレイに使用している素子によっては電圧を印加しているライン上の目的の素子以外の素子の誤作動(2.5Vで起動)が起きる、X軸とY軸両方に電圧を印加している関係上一つのセルごとの細かな電圧の調整が困難である、一度に点灯できるのは基本的に1ラインであるため素子の数が増えるとその分一つの素子に電圧をかける時間が短くなり画面が暗くなる、といった欠点が存在する。これら欠点のうち、画面の暗さに関しては同じ位置の画素が何度も発光することにより光量を稼げるため、単純マトリックス構造のディスプレイは静止画を映し出すものに用いられることが多い。

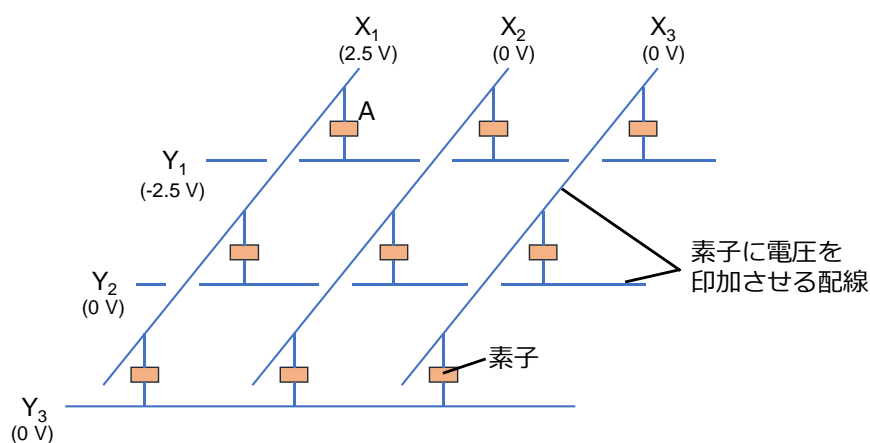


Fig. 1.4 単純マトリックスの構造

一方で、アクティブマトリックスでは単純マトリックスで示した構造にトランジスタと、そのトランジスタを操作するゲート電極を加えた構造をとる(Fig. 1.5)。この構造では素子に電圧を印加する配線(X)とゲート電極(G)の配線が同じ基板に設置され、トランジスタおよび素子を挟んで反対側に素子の

印加電圧にかかわる配線(Y)(対向電極)が存在する。単純マトリックスの場合と異なり、ゲート電極の配線(G)上には素子は存在せずトランジスタの ON、OFF の為に用いられており (Fig. 1.5 では 2 V で ON)電圧を印加した配線 G 上のトランジスタにかかわる素子にのみ、電圧を印加することができる。例えば Fig. 1.5 で示した構造では、A 地点の素子を起動させるとすると、素子を起動させる電圧(5 V)は  $X_1$  上の配線に印加される。この時、ゲート電極の配線  $G_1$  にトランジスタを ON にする電圧 2 V を印加すると、 $G_1$  上のすべてのトランジスタが ON になる。そしてトランジスタが ON になりかつ電圧が印加されている B 地点の素子のみが起動する。この時、単純マトリックスの場合と異なり  $X_1$  上の A 以外の素子はトランジスタが ON になっていないため、素子に電圧が印加されることはなく誤作動を防止できる。また、ゲート電極用の配線(G)は素子の電圧印加に関わる配線(X, Y)から独立しているため、ゲート電極の配線(G)から素子への電圧印加は起こらず、誤作動が発生しない。そして、単純マトリックスと異なり対向電極( $Y_1$ )には電圧を印加する必要がないため、 $X_1$  に自由に電圧を印加でき、細かな調整が可能となる。こうした利点により、アクティブマトリックス構造は画素数の多いものや動画を映し出すようなディスプレイに用いられる。本研究の次世代高密度バイオチップもマイクロポンプを高密度かつ大面積に作製するため、アクティブマトリックス構造が適していると思われる。

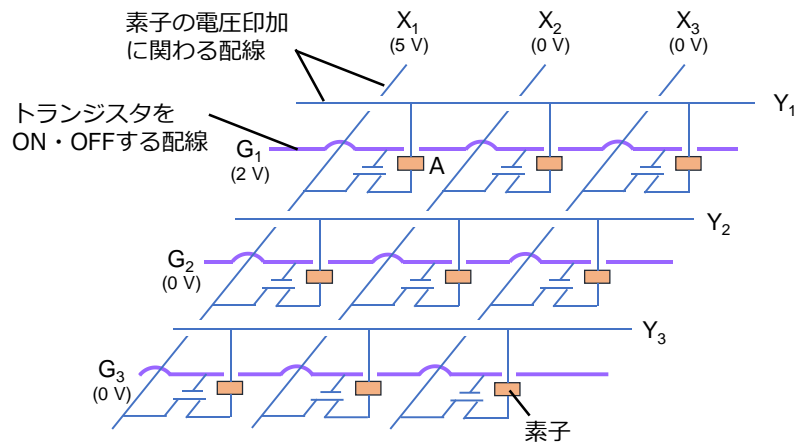


Fig. 1.5 アクティブマトリックスの構造

## 1.5 本論文の構成

本論文では、本章の緒言を初めとし、以下2章では、紫外線(UV)およびオゾン(O<sub>3</sub>)を照射しつつ、加熱処理をするプロセスを取り入れることで、溶液プロセスでのチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)膜を低温で焼成できる新規手法について説明する。従来法である高温焼成で作製されたPZT膜や、UV/O<sub>3</sub>加熱処理を用いなかった場合の低温作製されたPZT膜との比較および、圧電素子への利用のため膜厚を増やした場合の特性の劣化の有無について論じる。第3章では、UV/O<sub>3</sub>加熱処理を用いて低温作製されたPZT膜をアクチュエータ構造に取り入れ、試作型アクチュエータを作製したことについて説明する。このアクチュエータの構造および動作確認、印加電圧や周波数が変化した場合の変位について論じる。また、空圧を印加することでアクチュエータの変位が変化するかを確認し、本研究の新規プロセスにより作製されたPZT膜の駆動力について評価を行った。第4章では本研究が3章のアクチュエータのデザインを元に作製された、トランジスタと集積可能なアクチュエータアレイの作製プロセスを記載する。アクチュエータの空洞の大きさに対する

変位の変化や電気特性、アレイではない単独のアクチュエータと比較してどのような特性の変化や課題が生じたかを説明する。最後に総括として本研究の結論をまとめ、今後の展開・展望について記載する。

## 第 2 章 溶液法による PZT 膜の低温

### プロセスの開発

#### 2.1 チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)

PZT 膜は優秀な圧電性<sup>[13]</sup>をもち、タンタル酸ストロンチウムビスマスやチタン酸ビスマスランタンなど<sup>[14, 15]</sup>代表的な圧電素子の中でも低温で作製できる<sup>[16]</sup>ため、強誘電体メモリーや圧電アクチュエータなど様々な応用研究がなされてきた。一般的に、PZT 膜の作製にはスパッタ法や有機金属気相成長など<sup>[17, 18, 19]</sup>真空装置が用いられている。しかし、これらの手法は装置が高価であり、材料利用効率が低く、製造物の大きさが拡大するにしたがって装置コストも増加するなどの問題点がある。一方でスピコートやインクジェットプリンティング、ナノインプリント法など溶液を用いる手法は、PZT 膜の作製において低コストかつハイスループットな基板上への直接描画を大面積に行うことができる。

通常、商業利用できる品質の PZT 膜を化学溶液堆積法にて作製するには高温焼成(600 °C 以上)が必要になる<sup>[20]</sup>。その際、溶液中に含まれる有機物の熱分解工程(300-400 °C)で PZT のパイロクロア相が形成される。一旦安定なパイロクロア相が出現すると、強誘電体であるペロブスカイト相との間に存在するエネルギー障壁を乗り越えてペロブスカイト相に転換させるために高温焼成が求められる<sup>[21, 22, 23]</sup>。この高温焼成は薄膜トランジスタなどの制御素子の耐熱限界を超えるため、PZT 膜と制御素子の集積を困難にしている。

溶液法による PZT 膜の低温作製は長年行われてきた。Wang<sup>[24]</sup>や Bhasker



[25]らはマイクロ波により基板を直接加熱することで 450–480 °C の焼成温度で 420–1000 nm 程度の膜厚の PZT 膜の作製に成功したと報告している。この PZT 膜は従来法による PZT 膜と同程度の誘電特性を有していた。しかしながらこの手法では PZT 膜の結晶の配向性を制御することができなかった。Li らは前駆体溶液にモノエタノールアミンを添加することで 400–450 °C で PZT 薄膜を作製する新たな手法を開発した [26, 27]。この手法では結晶面が(111)の高い配向性をもち、良好な電気特性をもつ PZT 膜が得られた。しかし膜厚が 210 nm 以下であり、圧電素子として利用するには不向きであった。Dutta らはボールミリング法で作製したサブミクロン径の PZT 粒子およびエチレングリコールを前駆体溶液に添加することで、焼成温度 300 °C で 5 μm の膜厚の PZT 膜を作製した [28]。しかし、PZT 結晶の配向性コントロールが悪く、電気特性も悪く、かつ作製時間が長いという欠点が残っていた。よってシンプルな作製行程で配向性が操作可能な、厚い PZT 膜の低温作製が求められている。

一方で紫外線(UV)を照射しつつサンプルを加熱する処理は、InGaZnO<sub>4</sub> [29, 30]や Pb<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.24</sub>TiO<sub>3</sub> [31]、BiFeO<sub>3</sub> [32]のような酸化薄膜の作製行程に加えることでサンプルの特性が向上することが知られている。例えば Umeda らは溶液法による薄膜トランジスタ(TFT)用の InGaZnO<sub>4</sub>膜の作製行程に、UV およびオゾン(O<sub>3</sub>)をサンプルに照射しつつ加熱する処理(UV/O<sub>3</sub>加熱処理)を導入し、その膜を用いて TFT を作製したところ、TFT の移動度が UV/O<sub>3</sub>加熱処理を加えていない場合の膜を用いた TFT と比較して大幅に向上したと報告した。その原理は、UV により膜中の不必要な有機物が分解され、ゲル内の縮合反応が容易に進行するようになることで膜の質が向上したからと説明されている。[29]このように UV/O<sub>3</sub>加熱処理は有機化合物の分解および有機ゲルネットワークの濃縮を容易にするため、同様に溶液法により作製される他の酸化膜の特性の向上も期待できる。そこで当初、本研究の PZT 膜の作製にもこの UV/O<sub>3</sub>加熱処理を導入して結晶性の向上を図っていた。そして測定実験をし

たところ、最終焼成(600 °C)に至る前のポストアニール(450 °C)の時点で既にペロブスカイト相の結晶が膜中に存在していることを発見した。

そこで本研究では UV/O<sub>3</sub> 加熱処理を PZT 膜の作製に取り入れ低温(450 °C)で作製することを試みた。

尚、2 章に記載された内容の一部は本研究の研究成果として *Sensor and Actuators A: Physical* の論文として出版されている。[44]

## 2.2 強誘電体測定原理

電界に対する対象の誘電率を測定するヒステリシス測定は Fig. 2.1 に示されるソーヤ・タワー回路により測定する<sup>[33]</sup>。その原理を以下に記載する。

サンプルキャパシタンス  $C_x$  に電圧  $V_s$  が印加されるために、標準キャパシタンス  $C_s$  は  $C_x$  と比較して十分大きい。そのため、全体の電圧はサンプルに印加されている電圧とみなしてよく、目的の誘電体に印加されている電圧がオシロスコープの横軸に表示されるとみなされる。また、 $C_x$  と  $C_s$  は直列に繋がっているため、両方に同じ量の電荷が蓄えられる。 $C_s$  の容量は常に一定であるため、 $C_s$  の電荷量は電圧に正確に比例する。そこで  $C_s$  の電圧をオシロスコープの縦軸に表示することでサンプルの電荷量を反映することができる。

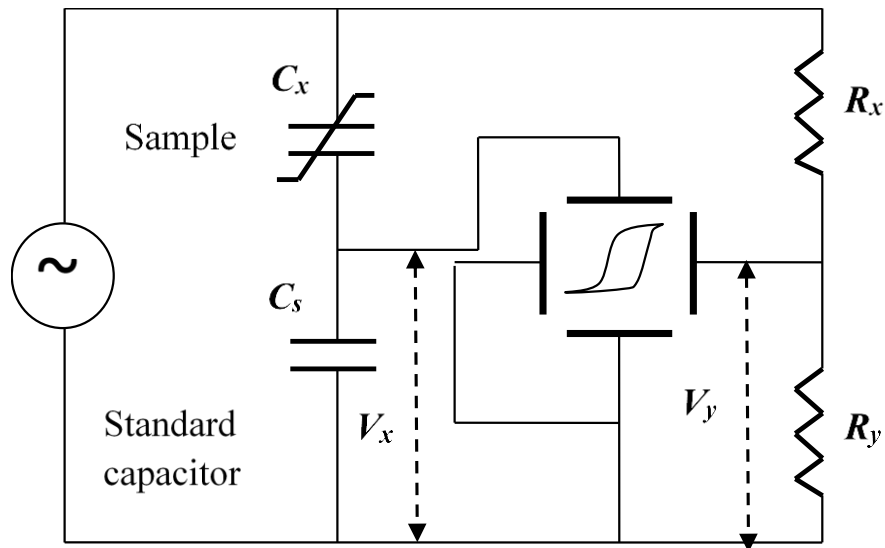


Fig. 2.1 ソーヤ・タワー回路 [33]

### 2.3 低温焼成 PZT 膜の作製工程

本研究の PZT 薄膜の作製法を Fig. 2.2 に示す。まず、Pt (200 nm)/TiO<sub>2</sub> (20 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si 基板(田中貴金属株式会社)に 25wt%PZT 薄膜形成剤(N)(Pb/Zr/Ti = 120/40/60)(株式会社三菱マテリアル)を 5000 rpm で 60 秒間スピコートした。その後ホットプレートにより 80 °C で 3 分間、250 °C で 10 分間ベークした。そしてサンプルに 200 °C で 10 分間、低圧水銀灯(UV-300H-E, SAMCO)を用いた UV/O<sub>3</sub>加熱処理を行った。このときの低圧水銀灯の電力は 235 W にし O<sub>3</sub>の流量は 5.1 sccm に設定した。また、UV の波長は 185 および 254 nm であった。UV/O<sub>3</sub>加熱処理後、高速加熱装置(RTA)にて空気雰囲気中で 450 °C で 1 時間焼成した。作製された PZT 膜の膜厚は 1 層で約 150 nm であった。

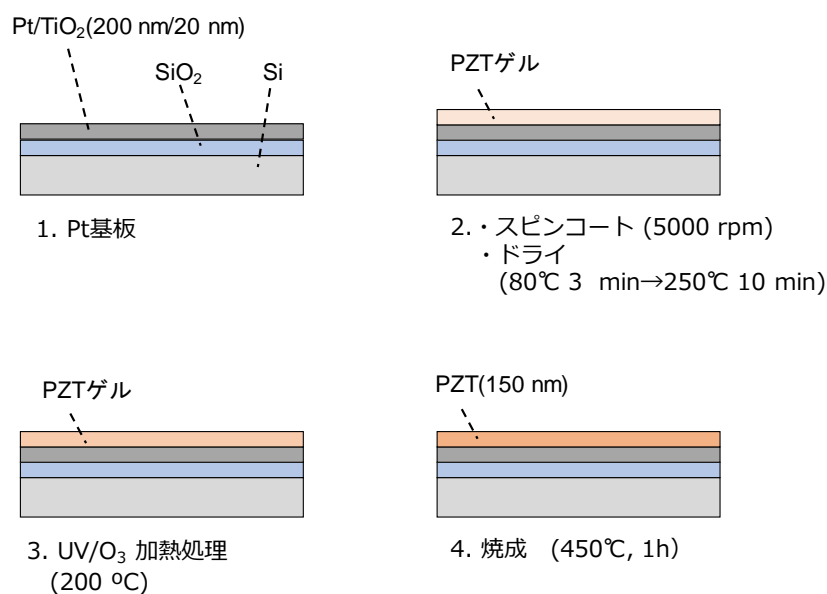


Fig. 2.2 PZT 膜作製工程

白金(Pt)など金属電極上に堆積したPZT膜のファティーク特性は一般に悪いことが知られている<sup>[34]</sup>。対照的に、金属酸化物上に堆積したPZT膜のファティーク特性は金属上の物と比較して良好である。そこで、本研究では酸化ルテニウム(RuO<sub>2</sub>)電極を用いて低温焼成PZT膜のファティーク特性の改善を行った。

RuO<sub>2</sub>前駆体溶液およびRuO<sub>2</sub>電極は次の手順で作製された。Ruthenium(3)-nitrosylacetate (Alfa Aesar)をモノエタノールアミン(関東化学株式会社)と共にプロピオン酸(関東化学株式会社)に入れ、110 °Cのホットプレート上で攪拌子により30分間1000 rpmで混合した。そしてPt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si基板上に2000 rpmで30秒間スピコートした。その後ホットプレートにより250 °Cで5分間、400 °Cで10分間加熱した。RuO<sub>2</sub>電極の膜厚は約30 nmであった。また、RuO<sub>2</sub>層上に作製されたPZT膜は(100)が優先配向の多結晶を示した。本研究では基本的にPt電極を用いてPZT膜を作製しており、ファティーク特性検討の際にのみRuO<sub>2</sub>電極を用いた。

## 2.4 低温焼成された PZT 膜の評価

PZT 膜の乾燥温度(250 °C)は、PZT 前駆体溶液を熱重量測定・示唆熱分析装置(TG/DTA-6200, 株式会社日立ハイテクサイエンス)にて分析した結果を元に決定した。PZT 膜の表面を原子間力顕微鏡(NanoNavi/S-image probe station, エスアイアイナノテクノロジー株式会社)を用いて観察を行った。また、結晶性を X 線回折装置(X'Pert PRO, PANalytical)及び高分解能透過型電子顕微鏡(H-9000NAR, 日立製作所)を用いて分析を行った。ヒステリシスループおよびリーク電流など電気特性は、強誘電体特性評価装置(Model FCE-1, 株式会社東陽テクニカ)および 4115C 半導体パラメータアナライザー(アジレント・テクノロジー株式会社)を用いて分析した。

Fig. 2.3 に 25wt%PZT 薄膜形成剤(N)(120/40/60)の熱重量測定(TG)-示唆熱分析(DTA)結果<sup>[35]</sup>を示す。TG の結果により 0-150 °C の範囲で激しい重量変化が発生し 150-250 °C の範囲では重量変化はほぼ変化がないことが判明した。また、その後 250-430 °C の範囲で緩やかに減少し 430 °C 以降は 600 °C まで一定であることが判明した。最終的に 600 °C まで加熱した際に残留した物質の重量は、初めの溶液の 30 wt%程度であり、25wt%の PZT 薄膜形成剤の分析として妥当な結果であると思われる。DTA の結果では 0-150 °C の範囲で大きな吸熱反応のピークが 2 つ見られ、250-430 °C の間では 2 つの発熱ピークが観察された。吸熱反応のピークは重量変化が激しい区間に存在することと合わせて考察すると、溶媒蒸発によるものであると考えられる。本研究の PZT 薄膜形成剤には溶媒として主成分にエタノール、その他 1-ブタノール、1-オクタノール、プロピレングリコールが含まれている。このうちエタノールの沸点は 78 °C、1-ブタノールの沸点が 118 °C であるため吸熱反応のピークのうち低温側がエタノール、高温側が 1-ブタノールで

あると思われる。1-オクタノールおよびプロピレングリコールは沸点が 200 °C 付近であり、大きな吸熱反応のピークは確認されていないため 200 °C 以降、緩やかに蒸発したのではないかと考えられる。また、発熱反応の 2 つのピークはピークと共に膜の重量が減少していることから残留有機物の燃焼が原因であると思われる。200 °C 以上の温度で大きな重量変化見られなかったことから溶液の有機溶媒の大部分が蒸発していると判断し、200-290 °C の範囲で膜にクラックの発生しない乾燥温度の最適化を行った。その結果 250 °C でクラックが発生しなかったことから乾燥温度を 250 °C に決定した<sup>[35]</sup>。

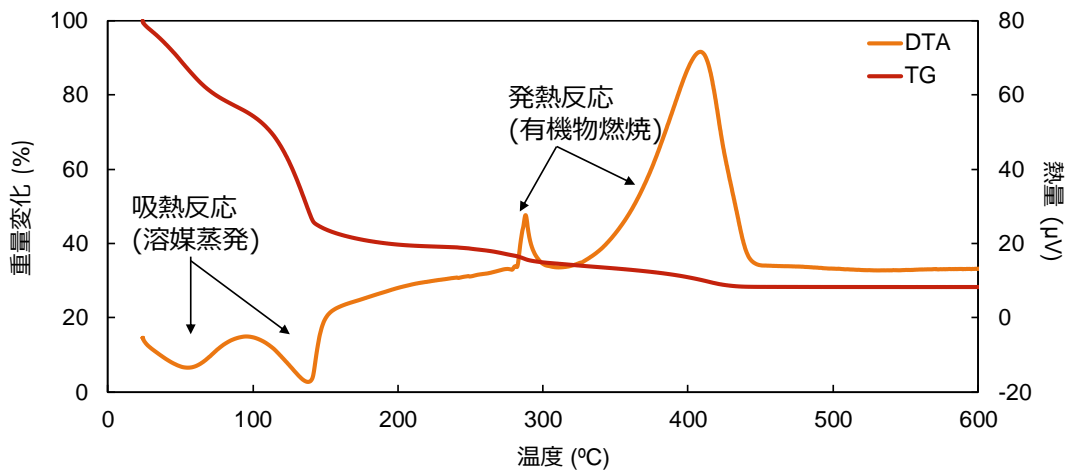


Fig. 2.3 PZT 薄膜形成剤の TG-DTA 結果<sup>[35]</sup>

次に UV/O<sub>3</sub> 加熱処理を用いて作製された 150 nm 膜厚の PZT 膜および、UV/O<sub>3</sub> 加熱処理を用いずに作製された PZT 膜の X 線回折装置(XRD)による分析結果<sup>[35]</sup>を Fig. 2.4 に示す。UV/O<sub>3</sub> 加熱処理を用いて作製された PZT 膜では(111)配向の高いペロブスカイト相由来のピークが検出され、パイロクロア相由来のピークは存在しないことが確認された。一方で、UV/O<sub>3</sub> 加熱処理を用いない場合では結晶性が悪く、パイロクロア相のピークが検出された。Fig. 2.5 に透過型電子顕微鏡(TEM)による UV/O<sub>3</sub> 加熱処理を用いて低温焼成された PZT 膜の観察画像を示す。明瞭な PZT の格子像と粒子が観察された。

この高い結晶性は XRD の結果と一致している。

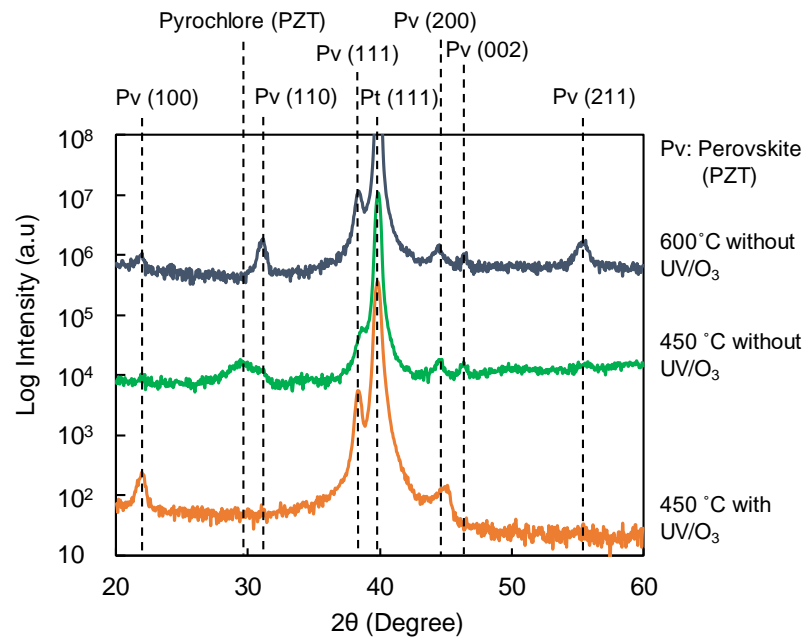
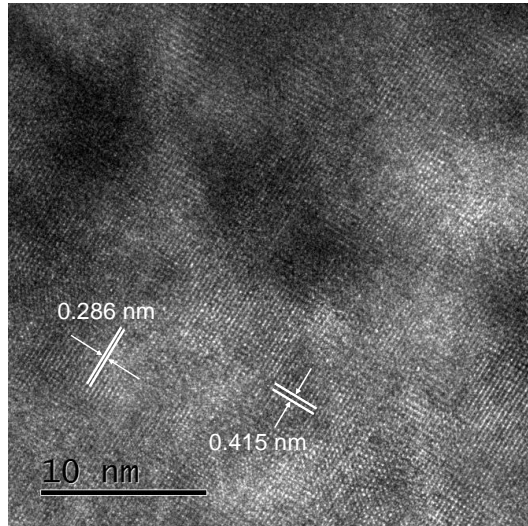


Fig. 2.4 PZT 膜の X 線回折法結果

(a)



(b)

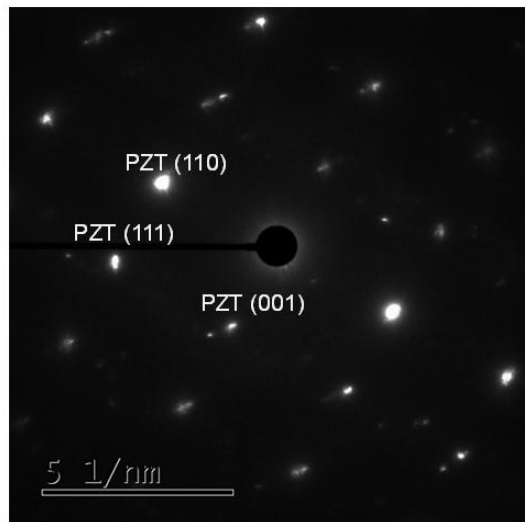


Fig. 2.5 UV/O<sub>3</sub>加熱処理－低温焼成 PZT 膜の(a)高分解能透過型電子顕微鏡(TEM)画像および (b) 制限視野回折画像

UV/O<sub>3</sub>加熱処理を経て低温焼成された PZT 膜および UV/O<sub>3</sub>加熱処理を行



わなく低温焼成した PZT 膜、従来通り UV/O<sub>3</sub>加熱処理を行わなく 600 °C で焼成された PZT 膜のヒステリシス曲線<sup>[35]</sup>を Fig. 2.6 に示す。UV/O<sub>3</sub>加熱処理により低温焼成された PZT 膜は矩形に近い良好な曲線を得られた。一方で UV/O<sub>3</sub>加熱処理を行わず低温焼成された PZT 膜は直線ほぼ直線の形であり、誘電特性がないことを示した。UV/O<sub>3</sub>加熱処理—低温焼成 PZT 膜の残留分極( $P_r$ )と抗電界( $E_c$ )はそれぞれ 23.6  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  と 109.6 kV/cm であり、従来法で作製された PZT 膜に匹敵する特性であることが判明した。

また、UV/O<sub>3</sub>加熱処理—低温焼成 PZT 膜のリーク電流<sup>[35]</sup>は従来法の PZT 膜と比較して低いことが判明した(Fig. 2.6(b))これは従来法と比較して焼成温度が低いため下部電極からのチタンの拡散が軽減されたからであると考えられる。以上の結果により、UV/O<sub>3</sub>加熱処理の導入により 450 °C で作製された PZT 膜の特性が改善することが明らかになった。

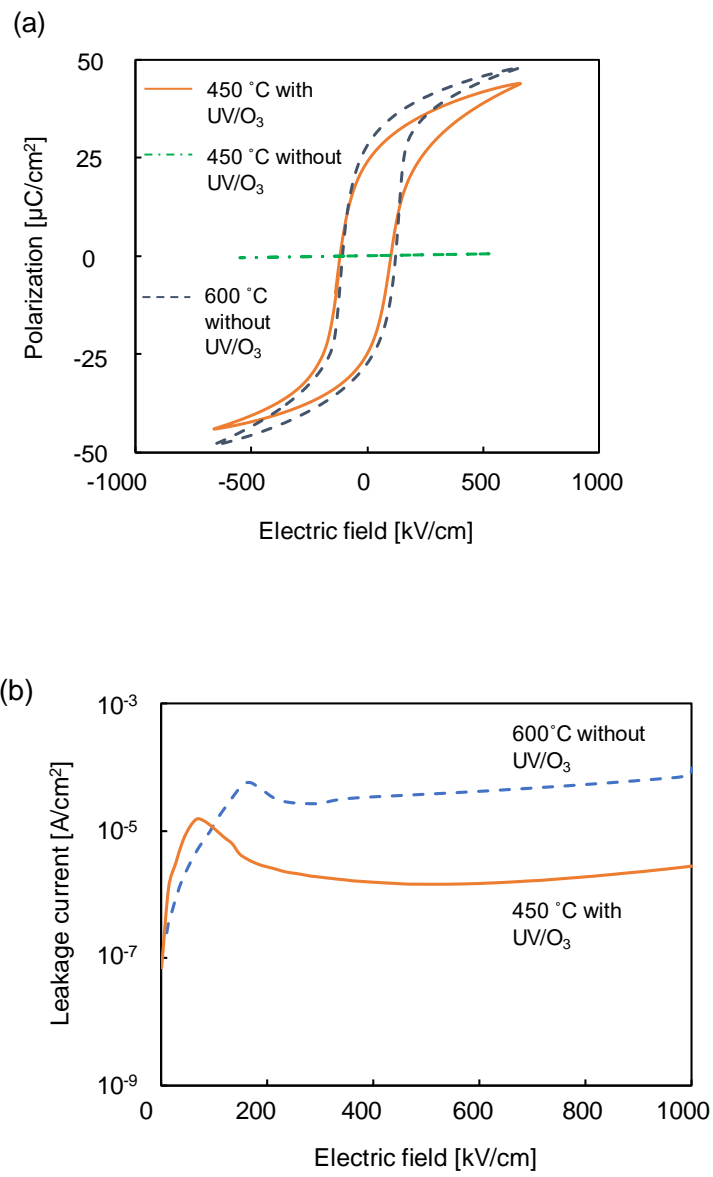


Fig. 2.6 各条件のPZT膜の(a)ヒステリシス曲線および(b)リーク電流特性の比較

## 2.5 UV/O<sub>3</sub>加熱処理を用いた PZT 膜作製の最適化

UV/O<sub>3</sub>加熱処理の最適化をするため、サンプルステージの加熱温度を 150–250 °C の範囲で変化させた。Fig. 2.7 に異なるサンプルステージ温度で作製された PZT 膜の XRD 結果を示す。150 °C で作製された PZT 膜では (111) 配向のピークとパイロクロア相のピークの両方が出現した。200 °C では、ペロブスカイト相のピークのみが検出され、(111) 配向が最もピーク強度が高かった。225 °C 以上ではパイロクロア相のピークが観察され、ペロブスカイト相に結晶化されていないことが示された。これらの結果から 200 °C が最適化された UV/O<sub>3</sub>加熱処理の加熱温度と決定した。今後の実験結果は UV/O<sub>3</sub>加熱処理の加熱温度は 200 °C に設定して作製したものを示している。

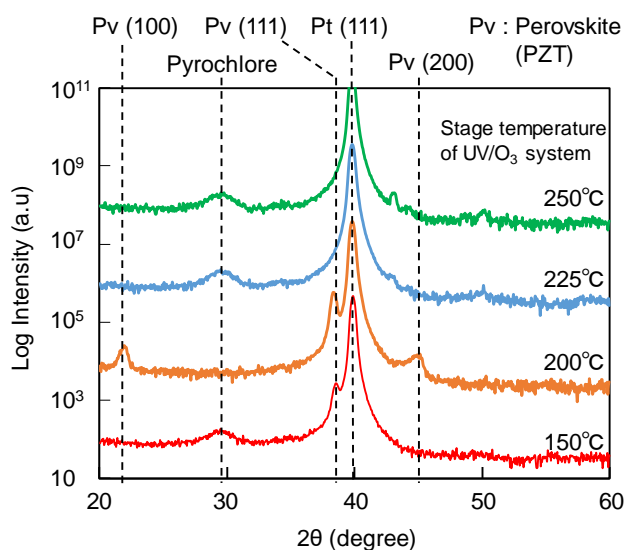


Fig. 2.7 異なる UV/O<sub>3</sub>加熱処理温度の PZT 膜の XRD 結果

次に、最終焼成時の昇温速度と PZT 膜の結晶性について評価を行った。RTA 装置を用いて昇温速度を 0.33 °C/s から 1 °C/s まで変化させ、XRD にて結晶性を分析した。異なる昇温速度により作製された PZT 膜の XRD 結果

を Fig. 2.8 に示す。また、XRD 結果を元にパイロクロア相のピーク強度と (111) 配向のピーク強度の割合を示したものを Table 1 に示す。昇温速度が 1 °C/s 以上であるときパイロクロア相が形成せずに (111) 配向のペロブスカイト相が形成された。対照的に昇温速度が 0.5 °C/s 以下である場合、膜中のパイロクロア相の割合が増加し、(111) 配向のペロブスカイト相の割合が減少した。これらの結果から膜中にペロブスカイト相のみ存在する良好な PZT 膜を作製するには、最終焼成時の昇温速度は 1 °C/s 以上が必要であると判明した。過去の PZT 膜の低温作製の研究にも本研究の結果と同様に昇温速度が速い場合に良好な特性の PZT 膜が作製された事例が報告されている<sup>[26]</sup>。よって以降はホットプレートにより作製された PZT 膜のデータを示す。

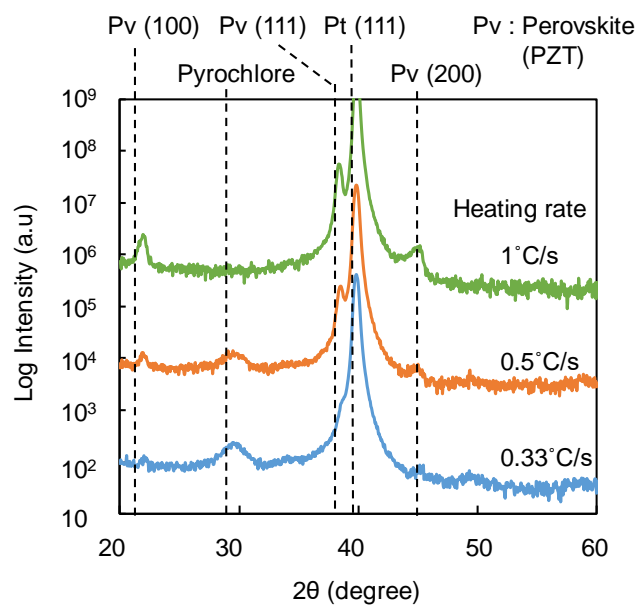


Fig. 2.8 最終焼成時の異なる昇温速度による PZT 膜の XRD 結果

Table 1 各昇温速度に対する XRD のピーク強度

Heating rate (°C/s)	Perovskite (111) (cps)	Pyrochlore (cps)
1	5588	0
0.5	2445	96
0.33	1342	192

次に UV 加熱処理中でサンプルに照射するガスを N<sub>2</sub>にした場合および、ガスを照射せず UV のみを照射した場合の PZT 膜を作製し、UV 処理中の雰囲気の効果調べた。O<sub>3</sub> 雰囲気、N<sub>2</sub> 雰囲気、雰囲気コントロールをせず UV 照射のみの 3 種類の場合で作製された PZT 膜および、リファレンスとして UV 処理をせず 600 °C で焼成し作製した PZT 膜の XRD 結果を Fig. 2.9 に、また各膜の表面の AFM 画像を Fig. 2.10 に示す。

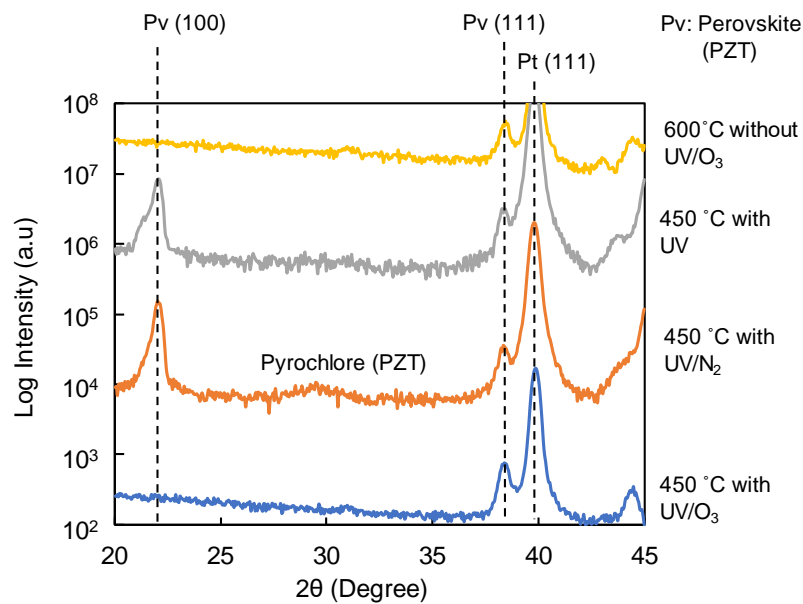


Fig. 2.9 各雰囲気別 UV 処理による PZT 膜の XRD 結果

O<sub>3</sub>雰囲気および従来法により作製された PZT 膜では高い(111)配向の結晶性を確認した。一方で、N<sub>2</sub>雰囲気および UV 照射のみの処理により作製された PZT 膜では(111)配向以外のピークが存在し、ランダム配向であると判明した。また、N<sub>2</sub>雰囲気ではわずかながらパイロクロア相も出現していた。よって結晶性のコントロールという点では O<sub>3</sub> 雰囲気の処理が最適であると思われる。

次に各膜に印加電圧を 2 V から 10 V までスイープさせながら測定したヒステリシス測定の結果について Fig. 2.10 に示す。尚、ヒステリシスのデータが一部欠けているが、それは測定機器の不具合が原因である。

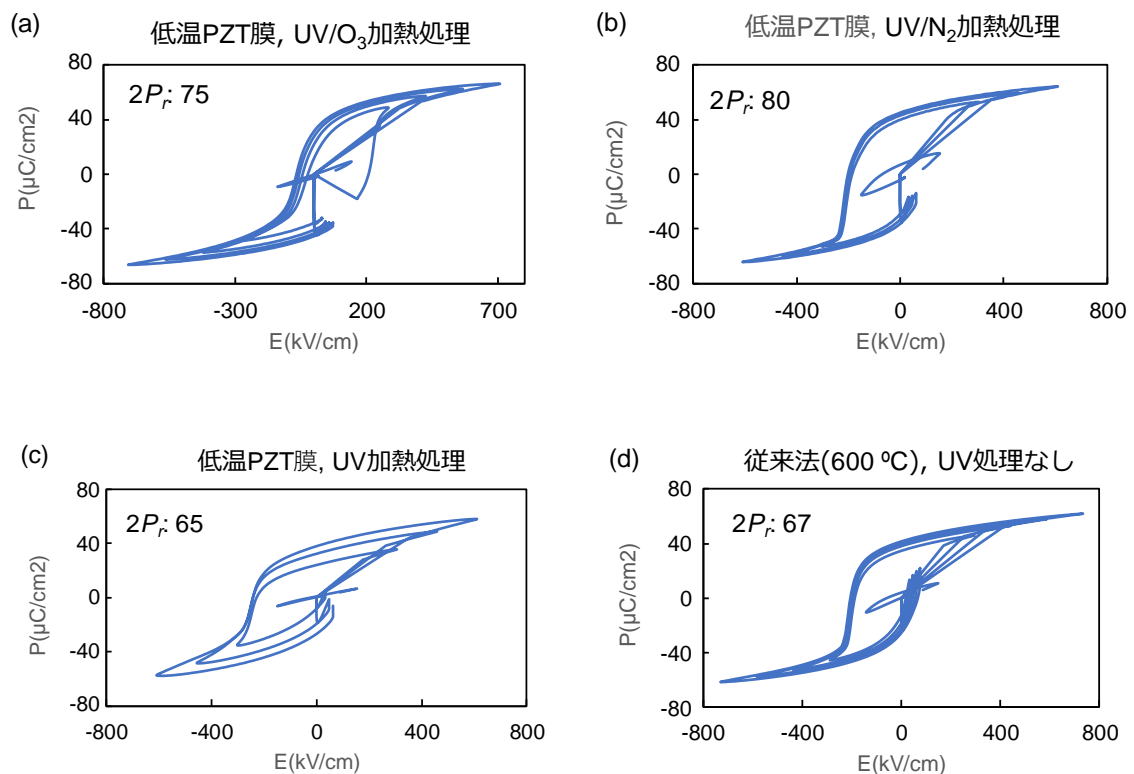
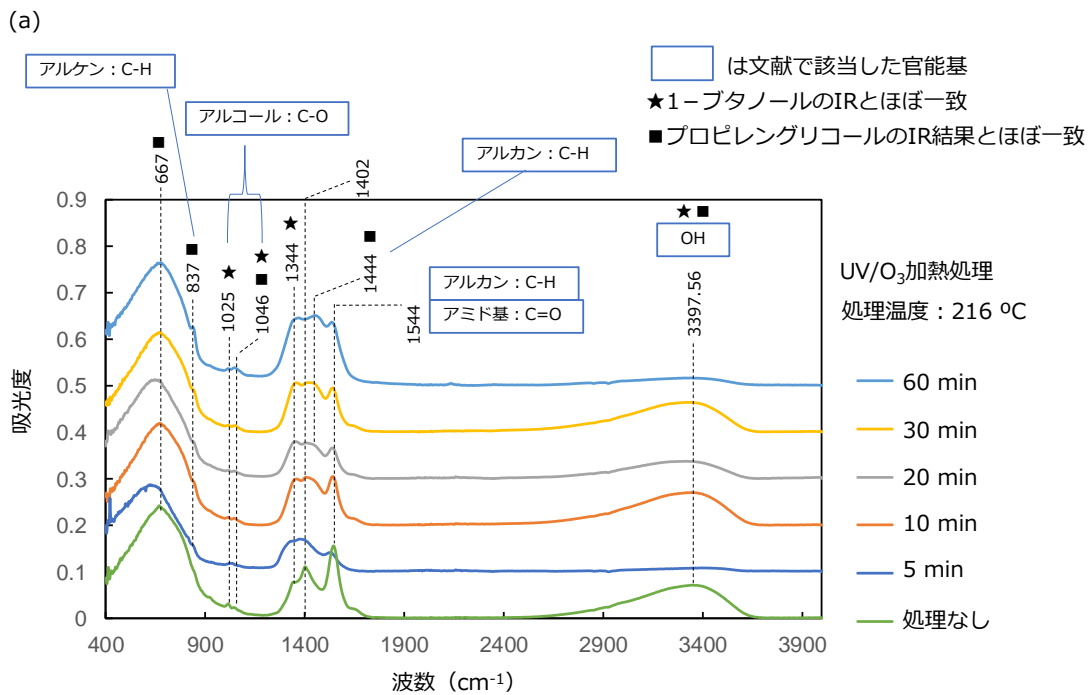


Fig. 2.10 各雰囲気で UV 処理し作製された PZT 膜の誘電特性 (a)O<sub>3</sub>雰囲気、(b)N<sub>2</sub>雰囲気、(c)UV 照射のみ、(d)従来法 (UV 処理なし, 600 °C)

UV 処理された PZT 膜の残留分極 ( $2 P_r$ ) はそれぞれ  $O_3$  雰囲気では  $75 \mu C/cm^2$ 、 $N_2$  雰囲気では  $80 \mu C/cm^2$ 、ガス照射をしない場合  $65 \mu C/cm^2$ 、従来法では  $67 \mu C/cm^2$  であり、どの雰囲気であっても従来法の PZT 膜に匹敵する、または上回る誘電特性を得ていることが判明した。

また、各雰囲気での UV 加熱処理により PZT ゲル中に発生した、有機物の分解物について FT-IR により解析を試みた。UV 処理時間を 5–60 分間まで変化させ、UV/ $O_3$  加熱または UV/ $N_2$  加熱、UV 照射加熱をした直後の PZT ゲル膜の FT-IR 結果を Fig. 2.11 に示す。



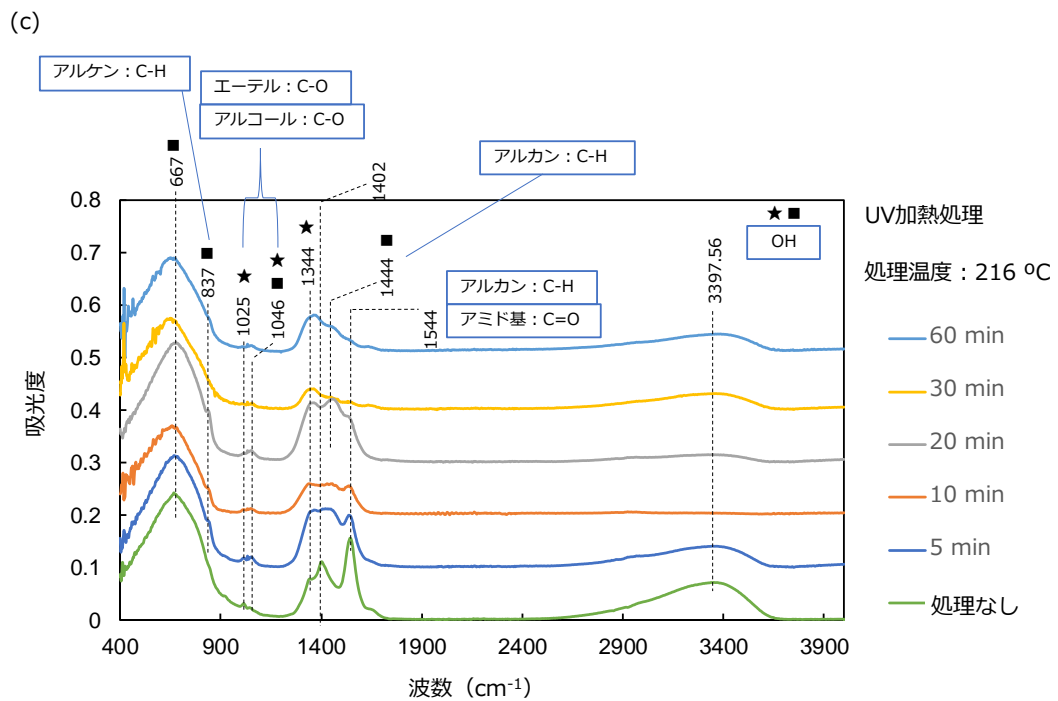
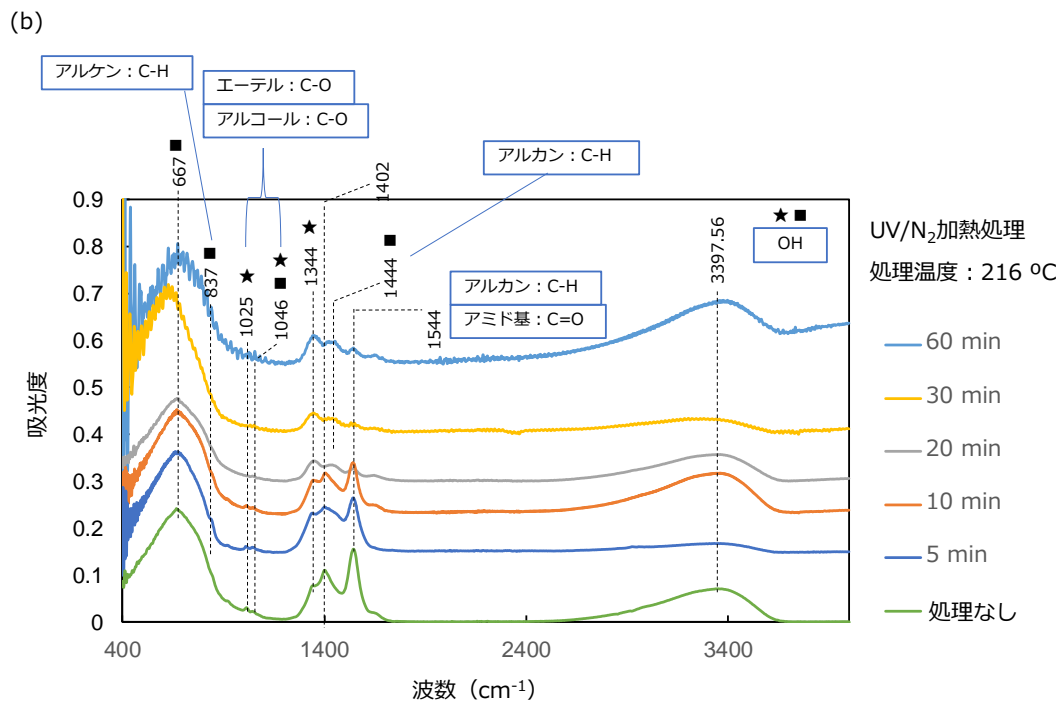


Fig. 2.11 UV 加熱処理された PZT ゲル膜の時間別 FT-IR 結果

(a) O<sub>3</sub> 雰囲気、(b) N<sub>2</sub> 雰囲気、(c) UV 照射のみ

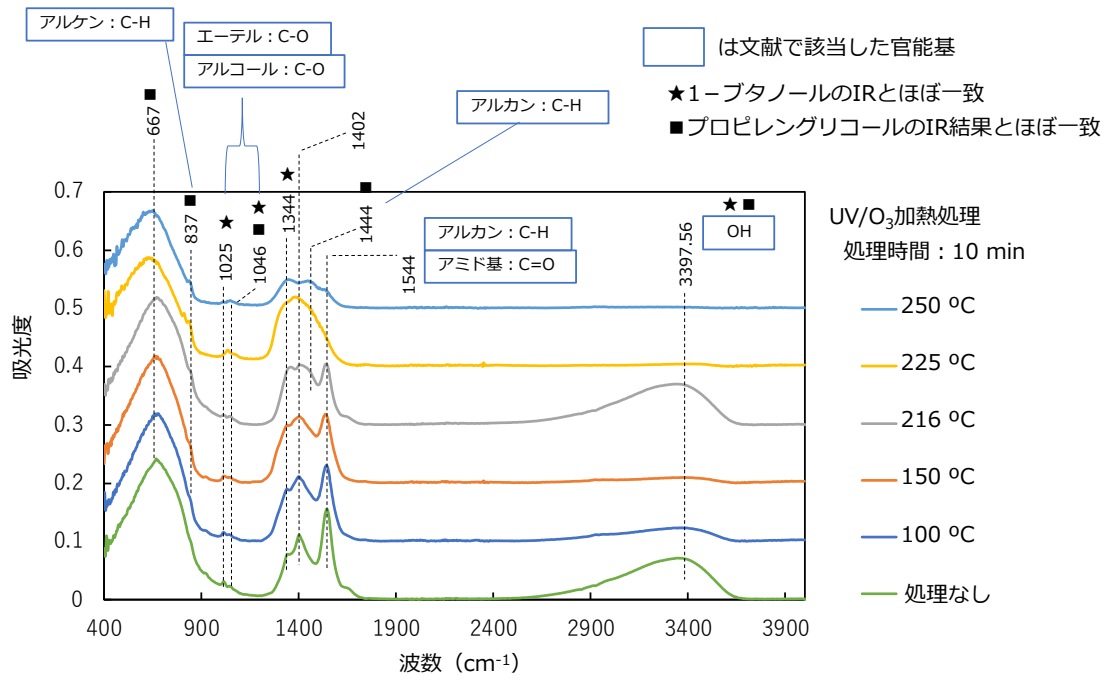


Fig. 2.11 中のグラフで文献に示された波数の範囲にピークが存在していた場合、その文献に記載されて官能基を示した。また、1-ブタノールおよびプロピレングリコールの IR スペクトルに一致するピークにもそれぞれ星と四角の印でラベルした。

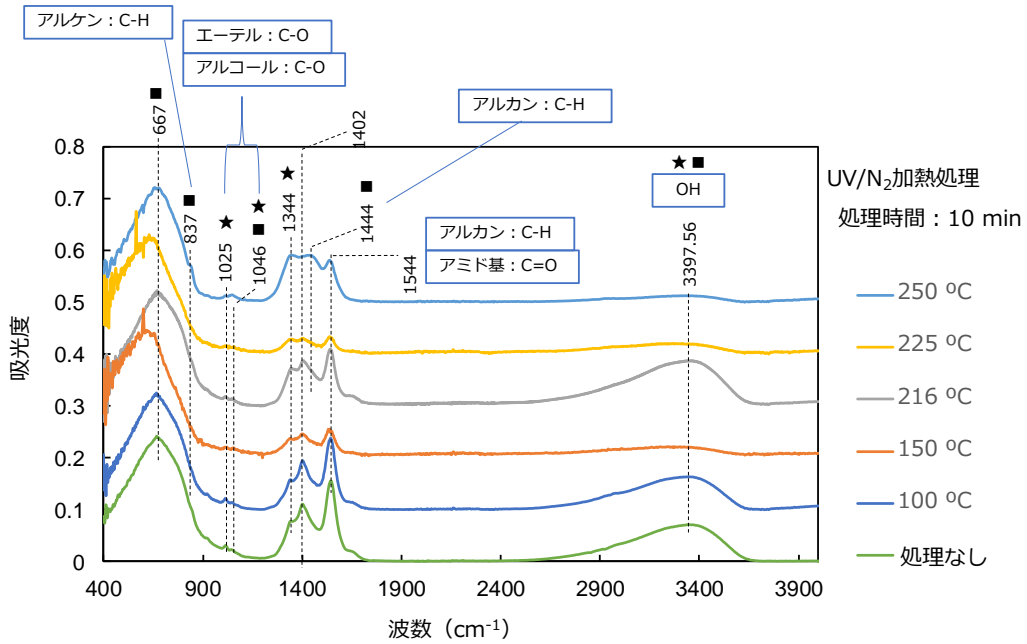
それぞれの処理で作製された PZT ゲル膜のスペクトルは 1-ブタノールおよびプロピレングリコールに一致するピークが存在していた。これは 1-ブタノールおよびプロピレングリコールやその分解物がゲル膜中に存在している可能性を示す。しかし、1-オクタノールと一致するピークは存在していなかった。よって 1-オクタノールそのものは PZT ゲル膜中に存在していないと思われる。1402 および 1544  $\text{cm}^{-1}$  のピークは溶媒の主成分の IR スペクトルと一致しないため、分解物由来であると考えられる。そして UV 処理時間を長くすると 1544  $\text{cm}^{-1}$  のピーク強度の割合が 1344 および 1402  $\text{cm}^{-1}$  のピークと比較して低くなっていることが判明した。これは UV 処理により 1544  $\text{cm}^{-1}$  のピークに該当する C-H 結合が UV 処理により分解されていることを示唆する。

次に処理温度を 100–250 °C まで変化させ、UV/O<sub>3</sub>、UV/N<sub>2</sub>、UV 加熱処理した PZT ゲル膜の FT-IR 結果を Fig. 2.12 に示す。

(a)



(b)



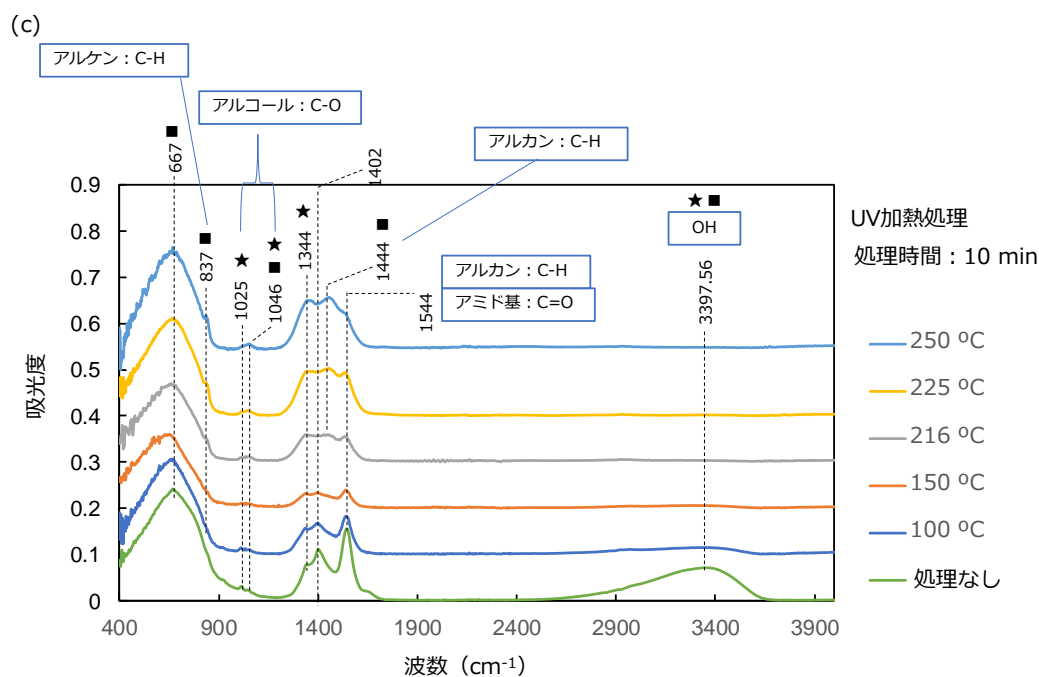


Fig. 2.12 UV 加熱処理された PZT ゲル膜の温度別 FT-IR 結果

(a) O<sub>3</sub> 雰囲気、(b) N<sub>2</sub> 雰囲気、(c) UV 照射のみ

各雰囲気において温度を増加させるとプロセス時間を増加させた場合と同様の傾向を示した。すなわち UV 処理前ではピーク強度が大きかった 1544 cm<sup>-1</sup> のピークが、加熱温度が増加すると共に 1402 および 1344 cm<sup>-1</sup> のピークと比較してピーク強度の割合が小さくなっていることが判明した。これは 1344 cm<sup>-1</sup> が相対的にピーク強度が強くなっているとも言えるため、1344 cm<sup>-1</sup> のピークも有機物の分解物由来のピークであり、UV 処理により分解物が増加したとも考えられる。

## 2.6 UV/O<sub>3</sub>加熱処理による低温化のメカニズムの考察

PZT ゲル内の有機物は一般に 150–400 °C の加熱により熱分解し、その間 300–400 °C の加熱範囲でパイロクロア相が形成される<sup>[23]</sup>。一旦安定なパイロクロア相が形成されると、ペロブスカイト相に転移させるために高温焼成が必要となる。これが従来の化学溶液堆積法による PZT 膜の作製に必要なとされる温度が 600 °C 以上とされる理由である。

本研究では下記の式(1)により UV/O<sub>3</sub>加熱処理に用いられる UV 光のエネルギー密度( $E$ )を算出した。

$$E=h\nu \quad (1)$$

式中の  $h$  はプランク定数、 $\nu$  は UV 光の波長を示す。波長 185 nm および 254 nm の UV のエネルギー密度はそれぞれ 647 kJ/mol および 472 kJ/mol となった。これらのエネルギーは UV/O<sub>3</sub>加熱処理中の PZT ゲル内の C-H 結合(413 kJ/mol)や C-O 結合(352 kJ/mol)、C-C 結合(348 kJ/mol)など炭素や水素を介した結合を切断するのに十分なエネルギー量である<sup>[29]</sup>。このことから UV/O<sub>3</sub>加熱処理時に UV により分解した有機物がゲル内の Pb<sup>2+</sup>イオンを Pb<sup>0</sup>へと還元するのを補助する還元因子となり、その結果 Pb<sup>2+</sup>イオンの不足によりパイロクロア相の形成を抑制したと考えられる<sup>[26]</sup>。加えて、O<sub>3</sub>の存在やサンプルへの加熱もまた有機物の分解や膜外への放出を促進し、PZT 膜内の金属の濃縮や膜の圧縮を起こしている。このようにパイロクロアを発生させないためには適切な量の還元因子が PZT ゲル内に必要である<sup>[26, 27]</sup>。Fig. 2.7 の XRD 結果は UV/O<sub>3</sub>加熱処理の温度が 225 °C 以上である場合、Pb<sup>2+</sup>イオンを Pb<sup>0</sup>へと還元する還元因子が過剰に膜外に放出されてしまったことを示している。この状態では Pb<sup>2+</sup>イオンが膜内に残留しパイロクロア相の形成がされてしまう。逆に、温度が 150 °C 以下では過剰量の還元因子が不純物とし

て PZT ゲル内に残留し、パイロクロア相の形成がされてしまう。対照的に、加熱温度が 200 °C の場合は PZT ゲル内のほとんど全ての  $\text{Pb}^{2+}$  イオンが  $\text{Pb}^0$  へと還元されており、パイロクロア相の形成を妨げている。その結果、パイロクロア相への形成をせずに 450 °C でペロブスカイト相の PZT の形成が成功できたと考えられる。

## 2.7 PZT 膜のファティーグ特性の改善

ファティーグ特性分析のための電圧印加による分極の繰り返し測定を行った。測定は印加電圧  $\pm 8$  V、周波数 100 kHz の矩形波に設定し室温で行った。Fig. 2.9 に Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基板および RuO<sub>2</sub>/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に低温作製された PZT 膜のスイッチング回数に対する正規化された残留分極を示す。PZT/Pt サンプルの残留分極( $P_r$ )はスイッチングが 10<sup>6</sup> 回以降になると急激に減少した。一方で PZT/RuO<sub>2</sub> サンプルでは  $P_r$  の減少は緩やかであった。PZT/RuO<sub>2</sub> サンプルの緩やかな劣化は酸化物電極を用いた際のセルフリカバリー効果の結果である。これは、酸化物電極からの酸素の供給され、PZT/RuO<sub>2</sub> 界面にそれまで蓄積されていた酸素欠陥が減少した結果発生する効果である [36,37]。この結果は導電性のある酸化物電極を用いることは、低温作製された PZT 膜のファティーグ特性を改善する事を示している。

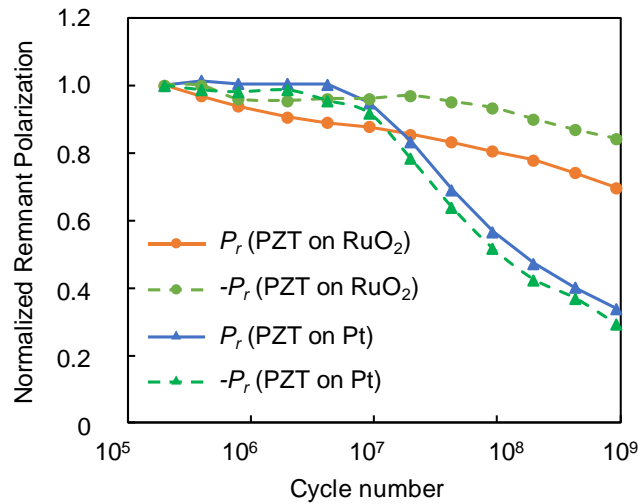


Fig. 2.9 異なる基板上での PZT 膜のファティーグ特性

## 2.8 PZT 前駆体溶液の鉛含有率の最適化検討

一般に PZT 膜を溶液プロセスで作製する場合、その前駆体溶液に含まれる鉛は PZT の結晶化に必要な割合よりも過剰に含まれている。これは焼成中に酸化鉛 (PbO) が蒸発して膜外に出てしまうため、あらかじめ前駆体溶液に過剰に鉛の濃度を上げ、蒸発分を補うためである。本研究でこれまで検討していた PZT 前駆体溶液も通常の PZT 膜の作製に使用されるものであるため、600–700 °C で焼成されることを想定して鉛含有率は本来の PZT の結晶化に必要な鉛の組成の割合より 20 % 多く含まれている。しかし、本研究では 450 °C で焼成されるため通常よりも焼成中に揮発する鉛の量が少ない可能性がある。そしてもし鉛の揮発量が少ない場合、その鉛成分は膜中で不純物として残留することになり、リーク電流の増加など電気特性を悪化させる原因になる可能性がある。そこで本研究の PZT 前駆体溶液の鉛含有率を変化させて PZT 膜を作製し、電気特性を分析することで、本研究で開発した低温プロセスに対する前駆体溶液中の鉛含有率の最適化を検討した。

まず、鉛含有率が 120、110、105 の 25wt% PZT 薄膜形成剤(N) (三菱マテリアル)を用意し、混合することで鉛含有率を 107 および 115 の鉛含有率の PZT 前駆体溶液を作製した。そして 105–120 までの鉛含有率の前駆体溶液を用いて低温プロセスによる PZT 膜の作製を行った。その後 XRD、原子間力顕微鏡(AFM)、SEM によって結晶性の分析と膜の構造の観察をした。また、ヒステリシス測定やリーク電流測定など電気特性の分析も行った。

Fig. 2.10 に各前駆体溶液により作製された PZT 膜の XRD 結果を示す。

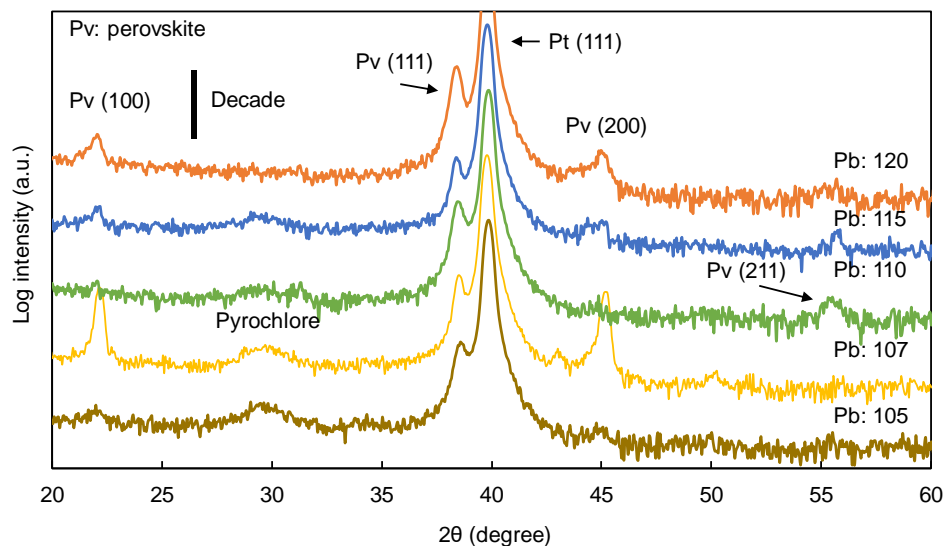


Fig. 2.10 105–120 の範囲での鉛含有率の前駆体溶液を用いた PZT 膜の XRD 結果

全ての鉛含有率で(111)配向のペロブスカイト相由来のピークが出現した。また、105–107 の範囲でパイロクロア相のピークが出現したことが判明した。よって、この結果により少なくとも鉛含有率は 110 以上必要であると思われる。次に鉛含有率 105 および 120 の PZT 膜と鉛含有率 120 の溶液を用い、UV/O<sub>3</sub>加熱処理を行わず 350 °C で加熱しパイロクロア相を出現させた PZT 膜の AFM 画像を Fig. 2.11 に示す。

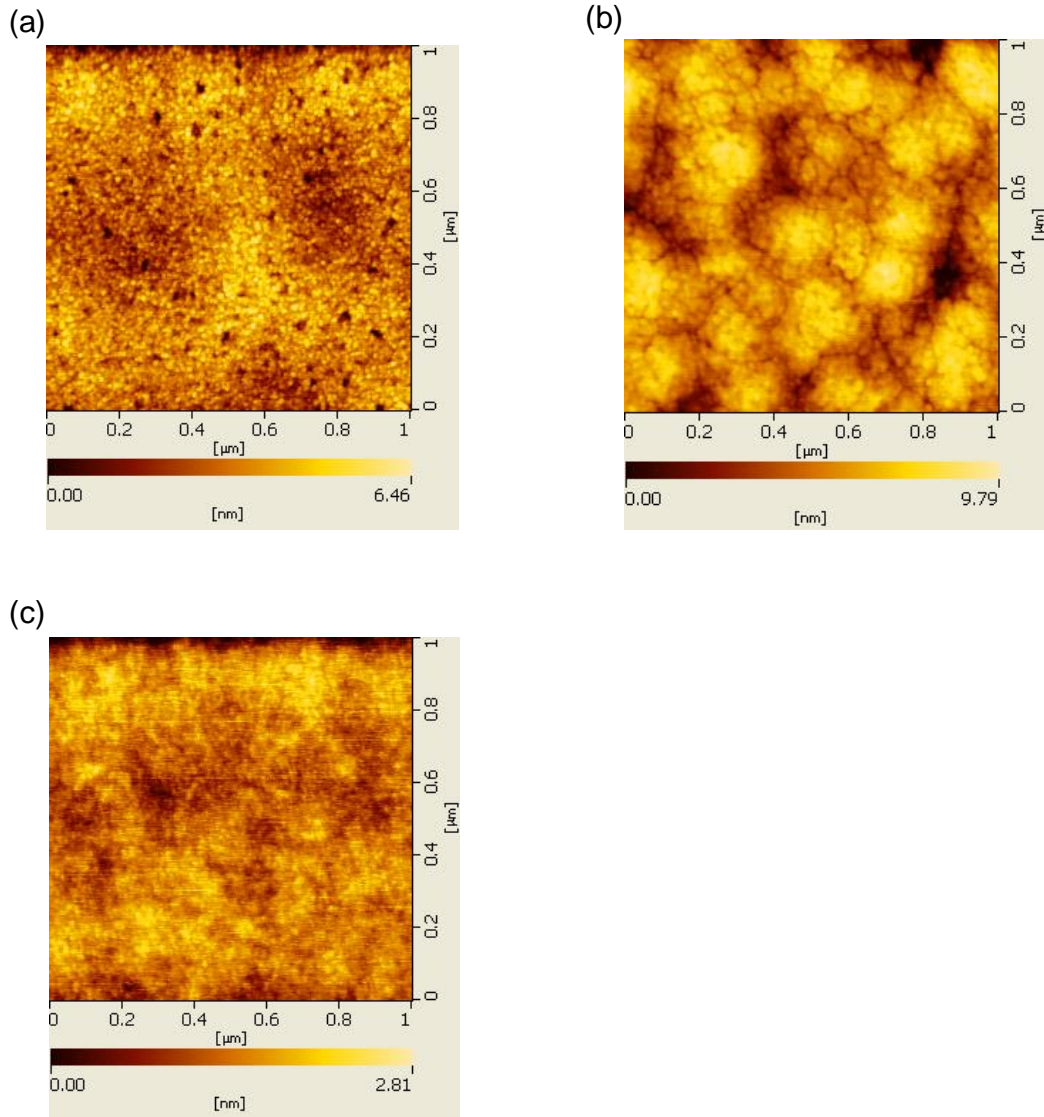


Fig. 2.11 PZT 膜の AFM 画像 (a)鉛含有率 105 の溶液からの PZT 膜、(b)鉛含有率 120 の溶液からの PZT 膜、(c)UV/O<sub>3</sub>加熱処理を行わず 350 °C で加熱した PZT 膜

これらの結果から、鉛含有率 105 の溶液からの PZT 膜は小さな PZT の粒子しか存在しなく、パイロクロア相に似た表面構造であることが判明した (Fig. 2.11 (a),(c))。また、鉛含有率 120 の溶液を用いた PZT 膜は比較的大き



な粒子に成長しており、高温で焼成された PZT 膜と似た構造であることが確認された (Fig. 2.11 (b))。これらの結果は XRD からの分析結果と一致すると思われる。

次に鉛含有率 105 および 110 の溶液からの PZT 膜の断面 SEM 画像を Fig. 2.12 に示す。

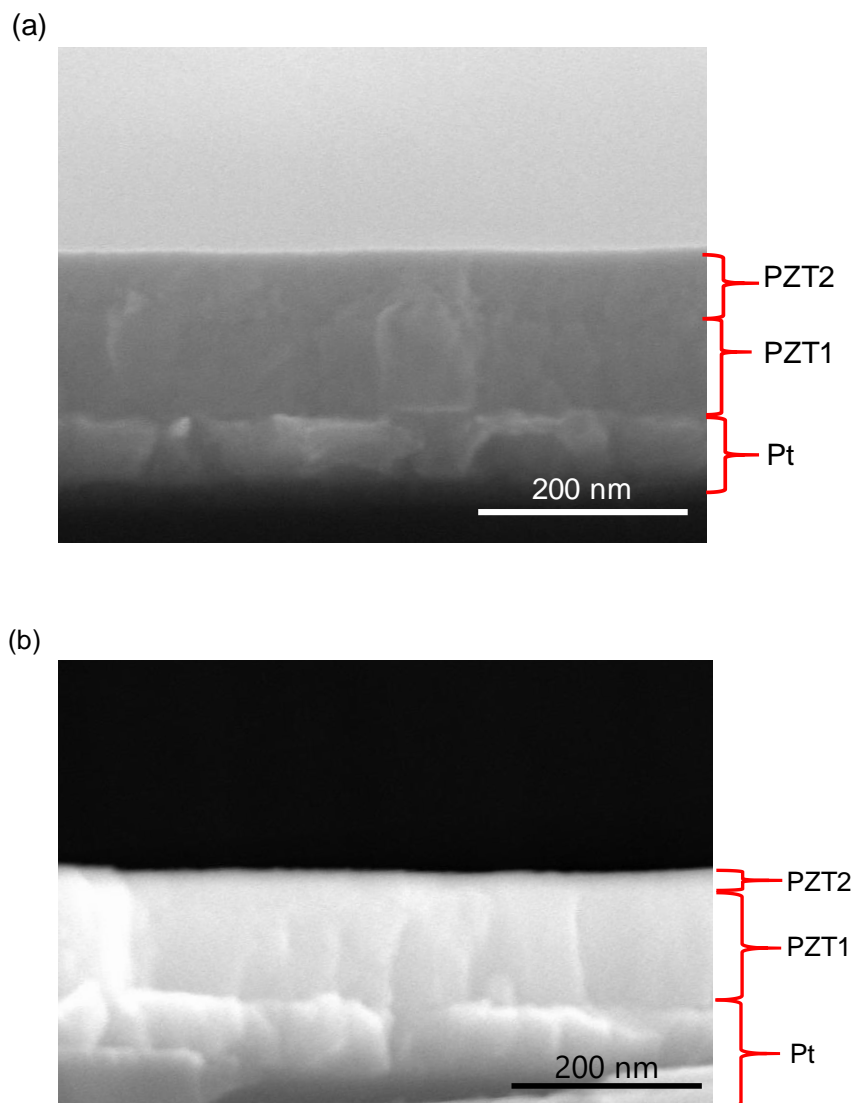


Fig. 2.12 異なる鉛含有率の PZT 溶液により作製された PZT 膜の断面 SEM 画像  
(a)鉛含有率 105 の溶液使用、(b) 鉛含有率 110 の溶液使用

断面 SEM 画像から膜が 2 層構造になっていることが判明した。また、鉛含有率が 110 の PZT 溶液から作製された PZT 膜は、105 の溶液からのものと比較して PZT 2 と示した上部の層が薄くなっていることが判明した。PZT 1 と示した部分は柱状構造になっていることからペロブスカイト構造であると思われる。それに対して PZT 2 の方はランダム構造に近く、パイロクロア相ではないかと思われる。このような 2 層構造は従来法による PZT 膜作製においても報告されており、その場合もペロブスカイト相の上部にパイロクロア相が存在していた。<sup>[38]</sup> 鉛含有率 105 の溶液の PZT 膜より 110 の溶液からの PZT 膜の方がパイロクロア相と思われる層が薄いことから、PZT が結晶化する際に基板側から表面に向かって PZT のペロブスカイト構造が成長していき、鉛不足により上層ではペロブスカイト構造を構成できず、パイロクロア相になったのではないかと考えられる。また、この結果は Fig. 2.11 の結果と一致する。尚、鉛含有率 120 の前駆体溶液を用いた PZT 膜の断面 SEM 画像については第 3 章で紹介する (Fig. 3.8 (c))。

リーク電流測定およびヒステリシス測定を Fig. 2.13 および Fig. 2.14 に示す。鉛含有率が 105 のものが最もリーク電流が低く、その次に 120 のものが低いことが判明した。それ以外のものは比較的高いリーク電流であった。

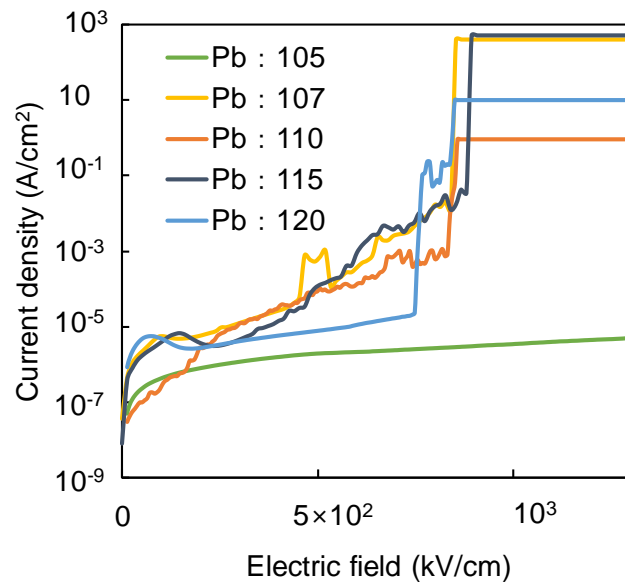


Fig. 2.13 各鉛含有率の前駆体溶液を用いた PZT 膜のリーク電流

また、ヒステリシス測定においては 105 以外の鉛含有率のものはヒステリシスを示した (Fig. 2.14)。そして、鉛含有率が増加すると抗電界の値が減少する傾向がみられた。鉛含有率が 115 以上では抗電界はほぼ一定の値であった ( $23\text{-}25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。そして鉛含有率が 120 の前駆体溶液を用いた PZT 膜のヒステリシス特性が最も矩形に近く、良好な特性であった。

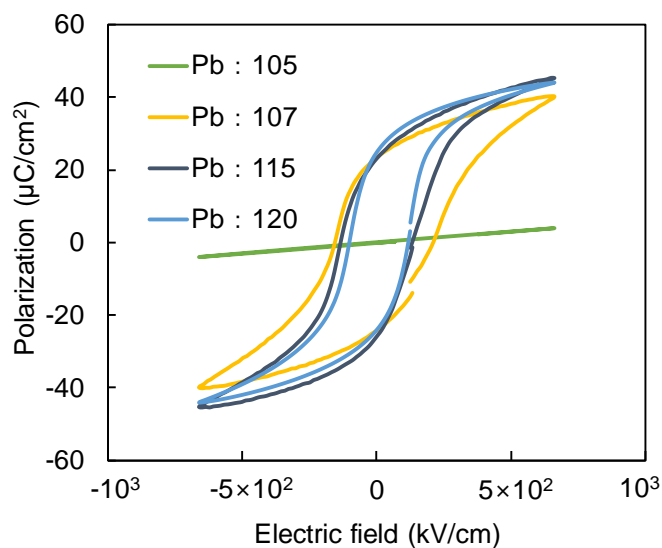


Fig. 2.14 各鉛含有率の PZT 前駆体溶液から作製された PZT 膜のヒステリシス特性

以上の結果から、本研究の低温プロセスに最適な前駆体溶液の鉛含有率は 120 であると判明した。よってその後も 25wt%PZT 薄膜形成剤(120/40/60)(N) を用いて実験を行った。

## 2.9 PZT 厚膜の電気特性および結晶性

本研究の PZT 膜は 1 層約 150 nm であり、そのままではアクチュエータ用の圧電素子として用いるには膜厚が薄く圧電効果が弱い。そこでアクチュエータに用いる為に複数の層を重ねて厚くする検討をした。今回、低温作製-PZT 膜を 4 層重ねた膜厚約 600 nm の PZT 厚膜を作製した(Fig. 2.15)。Fig. 2.16 (a)に Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に作製された低温作製-PZT 厚膜の分極-電界ヒステリシス曲線を示す。残留分極及び抗電界はそれぞれ約 24.6 μC/cm<sup>2</sup> および 70.9 kV/cm となった。リーク電流は 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> 以下となり、

PZT 膜が 1 層の場合より改善されていた (Fig. 2.16 (b)) 。

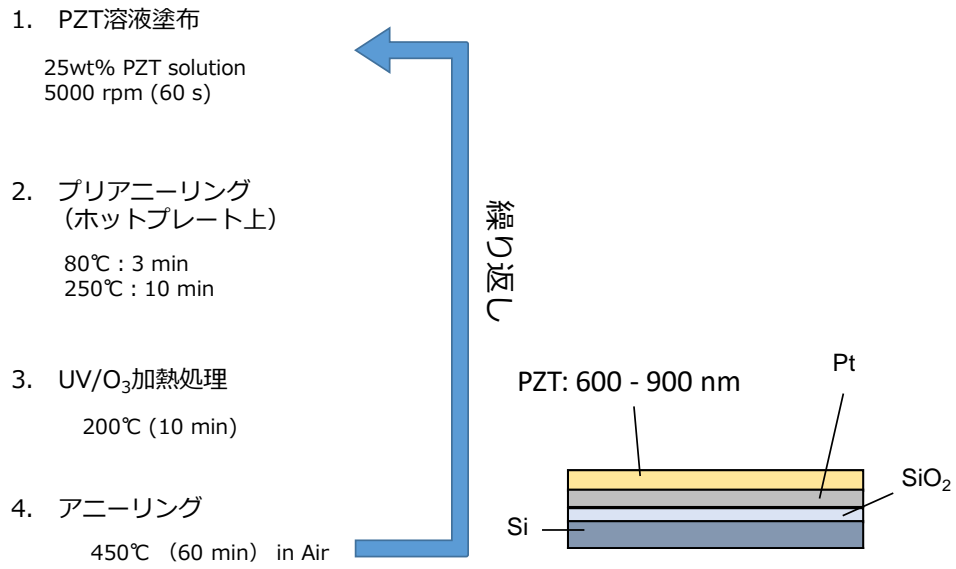


Fig. 2.15 PZT 厚膜の作製行程

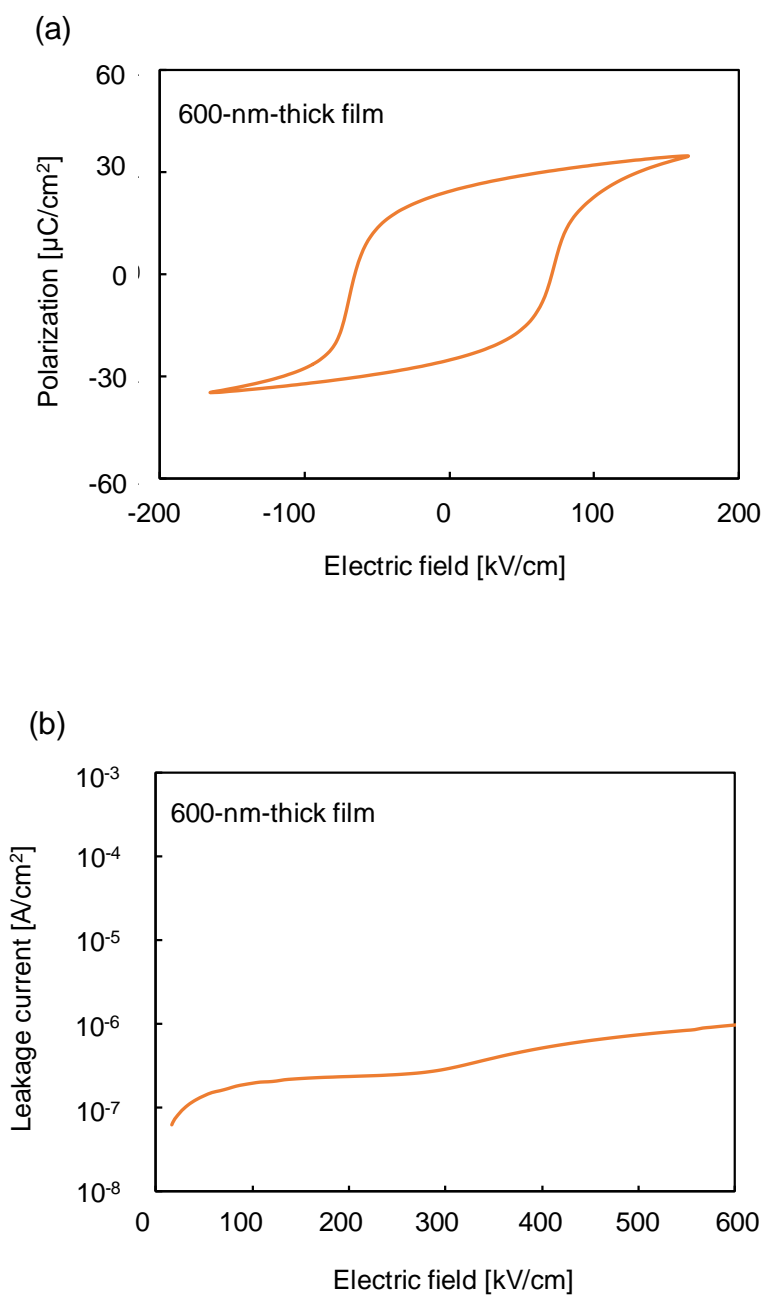


Fig. 2.16 UV/O<sub>3</sub>加熱処理－低温焼成 PZT 膜の(a)ヒステリシス曲線と  
(b)リーク電流特性

膜厚 600 nm の PZT 膜において良好な電気特性が得られたことから、特性

を保ちつつさらに膜厚を増やすことができる可能性が考えられた。そこで、1  $\mu\text{m}$  程度まで膜厚を増加した場合の PZT 膜の結晶性について評価を行った。Fig. 2.17 に 150、600、750 および 900 nm 膜厚の PZT 膜の XRD の結果を示す。150 nm は PZT 膜 1 層の厚さであり、リファレンスとして載せている。膜厚を 1  $\mu\text{m}$  程度まで増やした場合においてもパイロクロア相は検出されず、(111)配向が最も高いピーク強度を示した。

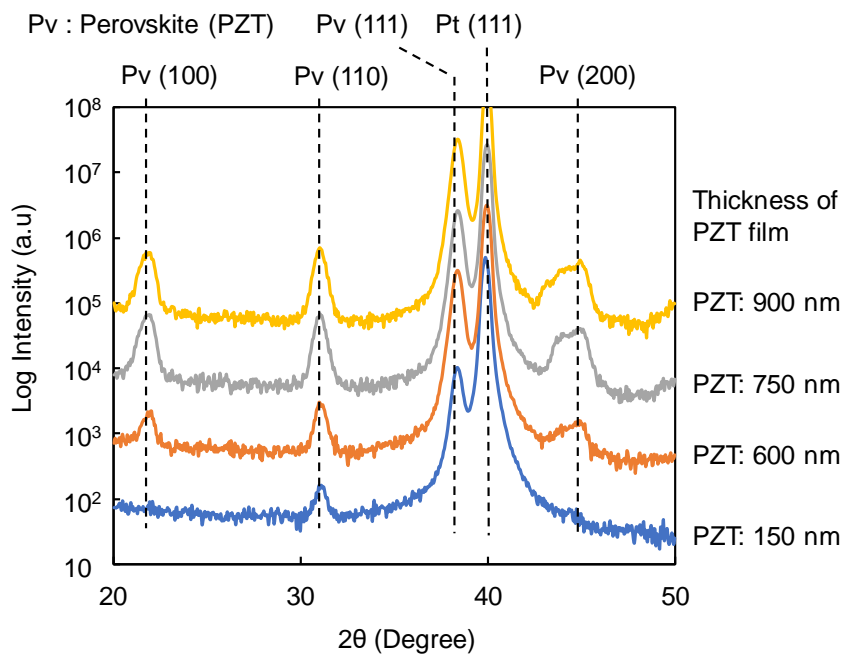


Fig. 2.17 PZT 厚膜における XRD 結果

以上の結果は複数の層を重ねることでアクチュエータ応用に適した膜厚の PZT 膜の作製ができる可能性を示す。

## 2.10 2 章結論

本研究では UV/O<sub>3</sub> 加熱処理を用いることで従来法よりも低く、トランジスタの耐熱限界を下回る、450 °C の焼成温度で高性能な PZT 膜を作製するこ

とに成功した。この PZT 膜の残留分極( $P_r$ )と抗電界( $E_c$ )はそれぞれ  $23.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  と  $109.6 \text{ kV}/\text{cm}$  であり、従来法により作製された PZT 膜に匹敵する特性であった。UV 加熱処理中の雰囲気を変えて  $\text{N}_2$  に変更した場合や UV 照射のみの場合、 $\text{O}_3$  雰囲気と比較して配向性のコントロールができず、 $\text{O}_3$  雰囲気の有効性が示された。また各雰囲気における UV 加熱処理の後の PZT ゲル膜を FT-IR にて分析をしたところ、UV 加熱処理により有機物の分解が起こっていることが示された。また、 $\text{RuO}_2$  電極を用いることでファティーグ特性が改善されることを確認した。そして、ペロブスカイト相の生成量と鉛含有量との関係が判明し、圧電素子として PZT の膜厚を増加させる場合に、溶液の鉛含有量の調整が必要であることが示唆された。今回の条件では鉛含有率は 120 が最適であることが判明した。また、圧電性を向上させるため PZT 膜を 4 層重ねて  $600 \text{ nm}$  程度の膜厚の PZT 膜を作製したが、電気特性の劣化は無く、特性が保たれたまま膜厚を増やすことに成功した。そしてさらに  $1 \mu\text{m}$  近く膜厚を増加させてもパイロクロア相の出現は観察されなかった。そのため、本手法は用途に合わせて自由に PZT 膜の膜厚を変化させることが可能であることが示唆された。また、UV/ $\text{O}_3$  加熱処理を用いた低温化のメカニズムは、UV による有機物の分解によって発生する還元因子(H)が  $\text{Pb}^{2+}$  イオンを還元させ、パイロクロア相の形成を阻害することにより、アモルファス状態からペロブスカイト相を直接成長させて低温化を達成するものであると考えられる。

以上の結果によりトランジスタに集積可能でかつ圧電素子として利用可能な低温で作製できる PZT 膜が開発されたと結論付けた。



# 第 3 章 低温焼成 PZT 膜によるアクチュエータの作製とその評価

2 章で記載した PZT 膜は優秀な電気特性を示し、従来法による PZT 膜と同等の圧電素子としてアクチュエータに応用できる可能性を示唆させた。そこで低温焼成による PZT 膜を開発した後、本研究の PZT 膜を用いて比較的大きいダイヤフラム型アクチュエータの試作を行った。第 3 章では低温焼成 PZT 膜を用いた試作型アクチュエータの動作を評価し、低温焼成 PZT 膜がアクチュエータに利用可能であるかの検討を記載する。

## 3.1 アクチュエータの作製行程

Pt (100 nm)/Ti (10 nm)膜を SiO<sub>2</sub> (1 μm)/Si (300 μm)/SiO<sub>2</sub> (1 μm)基板 (KST ワールド株式会社) にスパッタ法にて堆積させた<sup>[39]</sup>。2 章では市販されている Pt 基板 (Pt (200 nm)/TiO<sub>2</sub>(20 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si) を用いて PZT 膜を作製していたが、SiO<sub>2</sub>や Si の膜厚が本研究のアクチュエータに適していないため、スパッタ法を用いてアクチュエータ用の基板を作製した。また、Pt および TiO<sub>2</sub>層の膜厚に関しては PZT 膜の質に影響はないため市販のものより膜厚を薄くし、アクチュエータの動作の妨げとならないようにしている。次に、約 500 nm の膜厚の PZT 膜を白金基板上に UV/O<sub>3</sub>加熱処理を用いて低温焼成で作製した。その後、Pt 電極をスパッタとフォトリソグラフィーを用いてパターンさせた。フォトリソグラフィーにはポジティブ型のフォトレジスト (OFPR-800, 東京応化工業株式会社) を用い、剥離には剥離液 104 (東京応化工業株式会社) を用いてリフトオフプロセスを行った。最後に、基板の裏

側に OFPR-800 を用いてフォトリソグラフィにてパターンし、 $\text{SiO}_2$ 層をバフアードフッ酸 ( $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}=10:1$ ) にて 13 分エッチングした後、 $\text{Si}$ 層を 5%水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH, 東京化成工業株式会社) を用いて  $90^\circ\text{C}$  で 18 時間ウエットエッチングをすることで、アクチュエータの空洞を作製した(Fig. 3.1)。

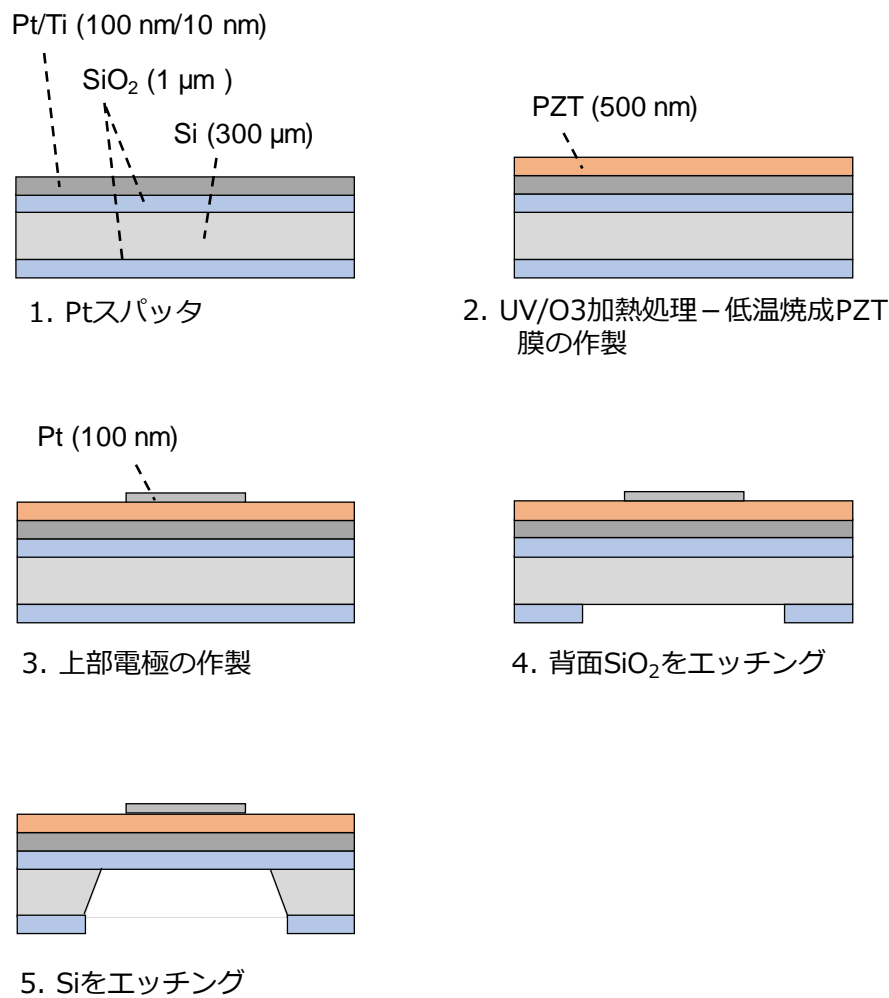
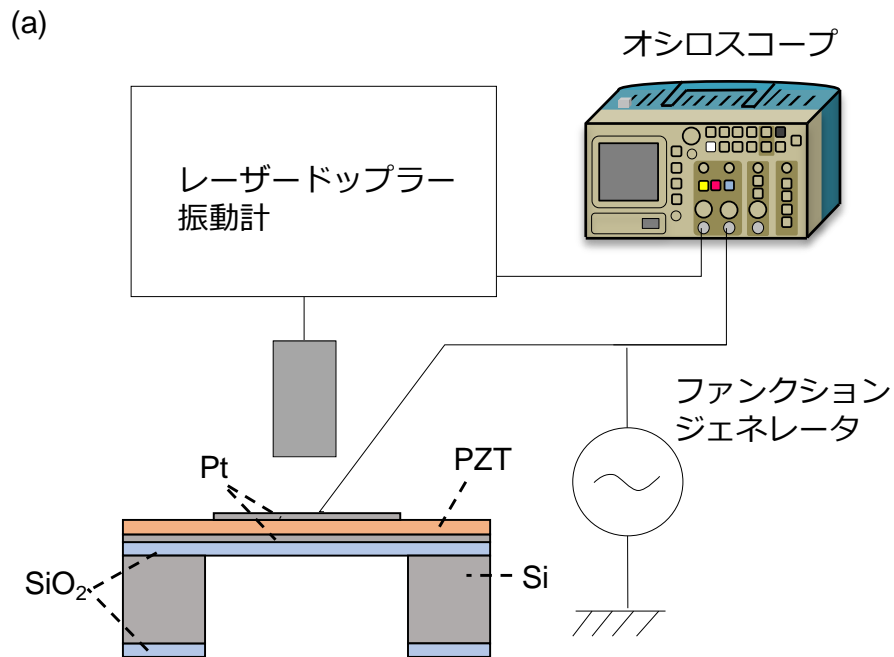


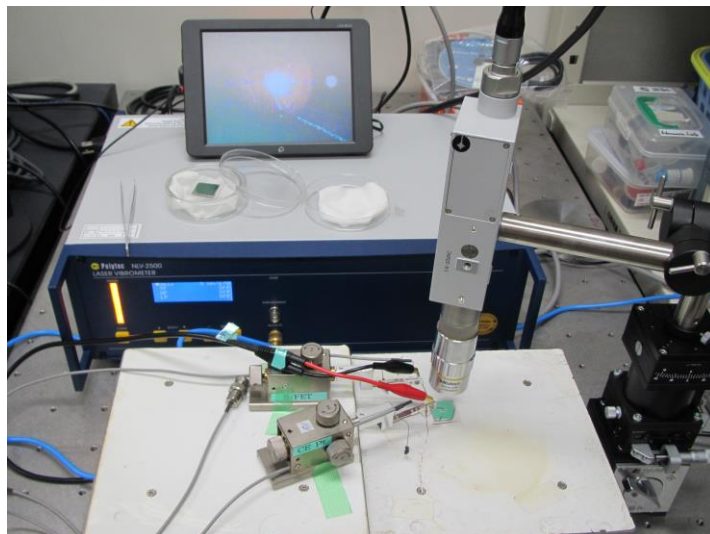
Fig. 3.1 PZT アクチュエータの作製行程

PZT アクチュエータの構造は走査型電子顕微鏡 (S-4100, 日立製作所) を用いて観察した。また、アクチュエータの動作時の変位は NLV-2500 コンパ

クトレーザードップラー振動計（Polytec）を用いて動作速度を測定し(Fig. 3.2)、速度を積分することで変位を求めた。



(b)



(c)

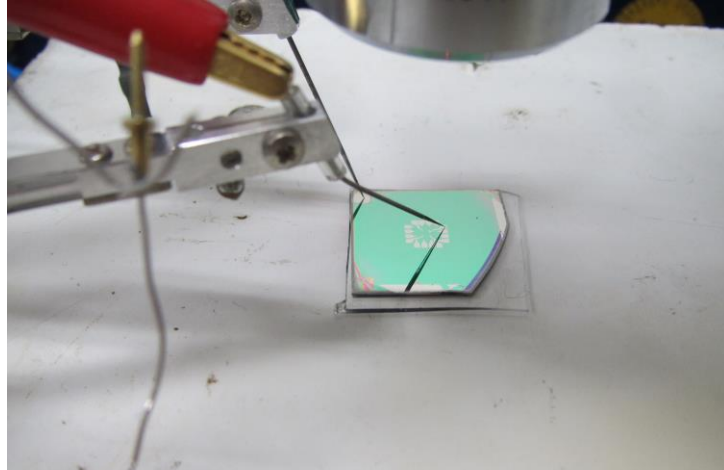


Fig. 3.2 アクチュエータ動作速度測定のための(a)セットアップの模式図、  
(b)実際の実験風景、(c)アクチュエータチップ付近の拡大図

### 3.2 レーザードップラ振動計の原理

本研究ではアクチュエータの動作速度をレーザードップラ振動計(LDV)にて測定する。その原理としくみは以下のようにになっている<sup>[40]</sup>。

振動するサンプルから反射したレーザーの波長を LDV で測定するとき、測定した波の周波数シフトはドップラ効果により以下の式で示される。

$$f_D = 2 \times \frac{v}{\lambda} \quad (2)$$

式(2)中の  $v$  は振動する測定対象の速度、 $\lambda$  は照射されたレーザーの波長となる。この式によりアクチュエータの動作速度( $v$ )を測定するためには周波数シフト( $f_D$ )を測定する必要があるため、LDV ではレーザー干渉計を用いて  $f_D$  を測定する。LDV からサンプルに向かって 2 本の可干渉性のレーザーが重ね合わせて照射された場合、その光の強度をそれぞれ  $I_1$  および  $I_2$  とすると、

レーザー全体の強度( $I_{\text{tot}}$ )は次の式(3)によって計算できる。

$$I_{\text{tot}} = I_1 + I_2 + 2 \sqrt{I_1 I_2} \cos[2\pi(r_1 - r_2)/\lambda] \quad (3)$$

この式(3)の  $r_1$  および  $r_2$  は各レーザーの光路長である。式(3)により  $I_{\text{tot}}$  は各レーザーの光路長の差( $r_1 - r_2$ )により変化する。もし各レーザーの強度が同一であり ( $I_1 = I_2$ ) 光路長の差がレーザー波長( $\lambda$ )の整数倍であるとき、 $I_{\text{tot}}$  は単一のレーザーの4倍になる。また、両レーザーの光路の差が  $\lambda$  の半分であるとき、 $I_{\text{tot}}$  はゼロとなる。Fig. 3.3 に LDV の内部構造を示す。

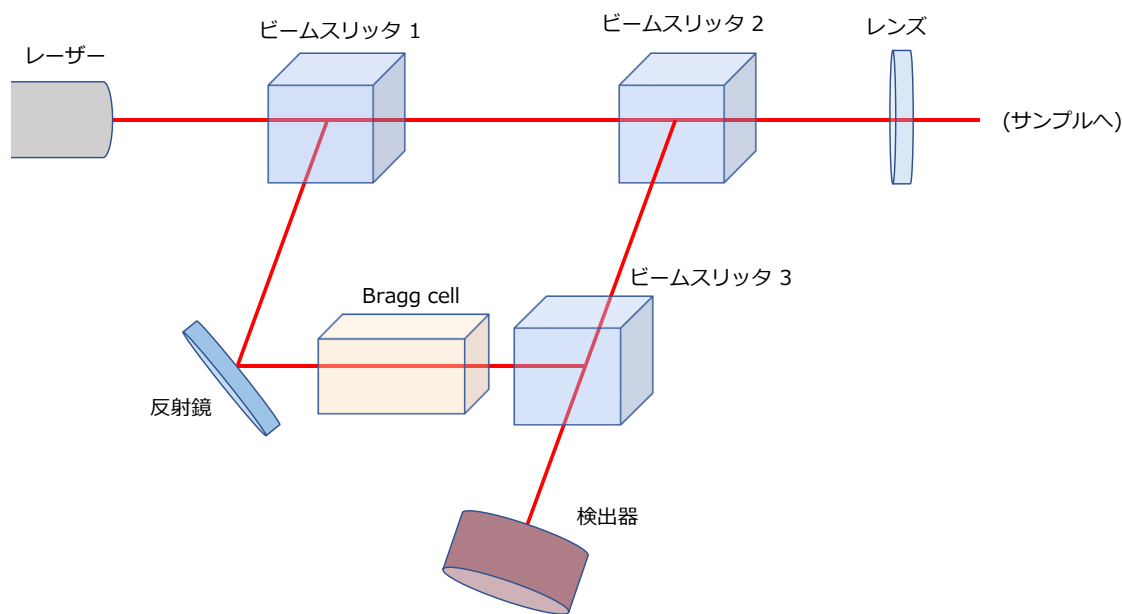


Fig. 3.3 LDV の内部構造

レーザー口から照射されたヘリウムネオンレーザービームは、ビームスリット 1 (B1) により、参照用レーザーと測定用レーザーの 2 本に分光される。その後測定用レーザーはビームスリット 2 (B2) を透過し、測定対象へ照射され、サンプルから反射される。この反射した測定用レーザーは B2 により入射光

とは別のビームスリット 3 (B3) 方向に偏光され、B3 により参照用レーザーと結合する。結合されたレーザーは検出器で検出される。参照用レーザーの光路長は、時間に対して(干渉計の微細な熱効果を除き)一定であるため( $r_2 =$  定数)、測定対象の運動により変化する測定用レーザーの光路長( $r_1 = r(t)$ )によってのみ検出器で検出されるレーザービームの強度( $I_{tot}$ )が変化し、干渉縞が発生する。干渉縞の明暗による 1 組の縞が現れるためには式(3)により各レーザーの光路長の差( $r_1 - r_2$ )がレーザー光の波長( $\lambda$ )の 2 分の 1 の量になるだけ変化する必要がある。本研究の LDV ではそのセットアップの関係上、測定対象がレーザー光の波長( $\lambda$ )の 2 分の 1 の距離(ネオンレーザーでは 316 nm)を移動した場合、干渉縞が現れる仕様になっている。単位時間当たりの干渉縞の増減は、ドップラ周波数として現れる。そしてこのドップラ周波数は測定対象の速度の変化によりシフトするので、そのシフト量( $f_D$ )を求め、式(2)に代入することより測定対象の速度  $v$  の値を知ることができる。

### 3.3 アクチュエータの空洞の作製

アクチュエータの空洞を作製するにあたって使用されている TMAH は異方性エッチングを行うものであるが、サイドエッチングがないわけではない。そのためエッチング液中にアクチュエータのチップを漬けると、Si 基板の縁からのサイドエッチングにより PZT 膜と Si 基板が剥離してしまう現象があった。そこでポリジメチルシロキサン(PDMS)製の厚さ 1 mm 程度の膜を作製し、エッチング以外の部分をパッキングすることで TMAH が基板の縁をエッチングすることを防ぐことを試みた(Fig. 3.4)。その際の PDMS 板の作製を以下に記載する。まず、SILPOT 184 (東レ・ダウコーニング株式会社)に、SILPOT 184 CAT (東レ・ダウコーニング株式会社)を重量比で 10%程度添加し、混合した溶液を Si ウエハ上のシリコンゴムの囲みに流し込んだ。その後、プラスチック製フィルムである OHP シートで蓋をし、75 °C で 1 時間

30分加熱した(Fig. 3.5)。

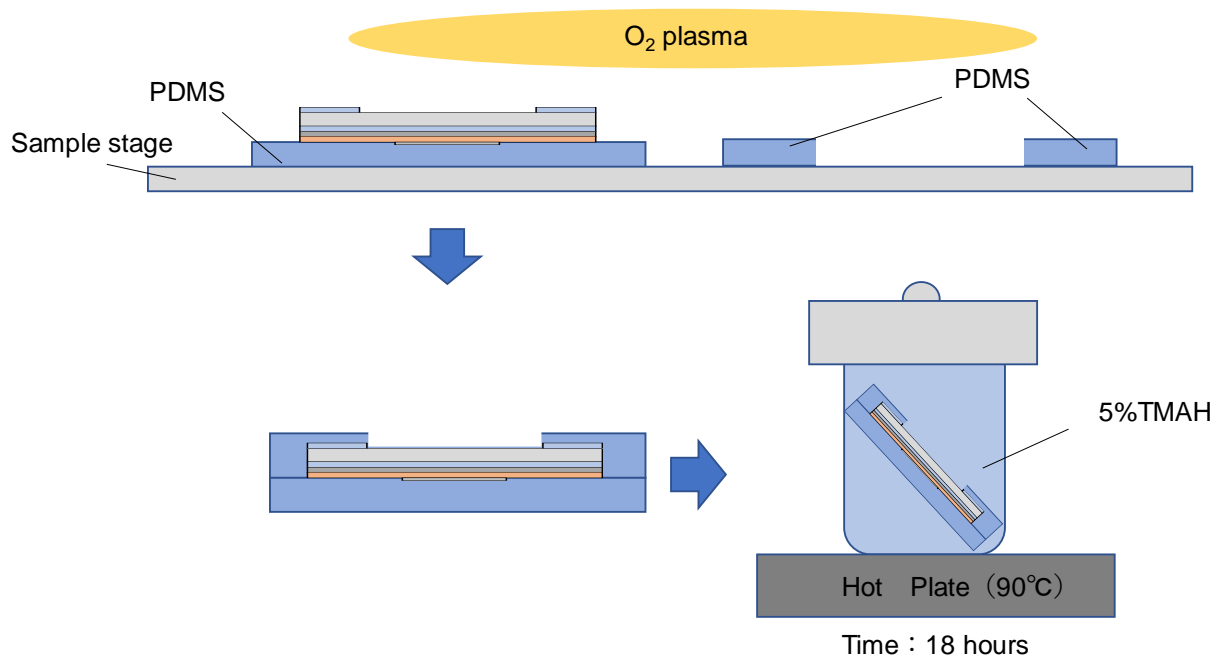


Fig. 3.4 PDMSによる基板保護とウェットエッチング

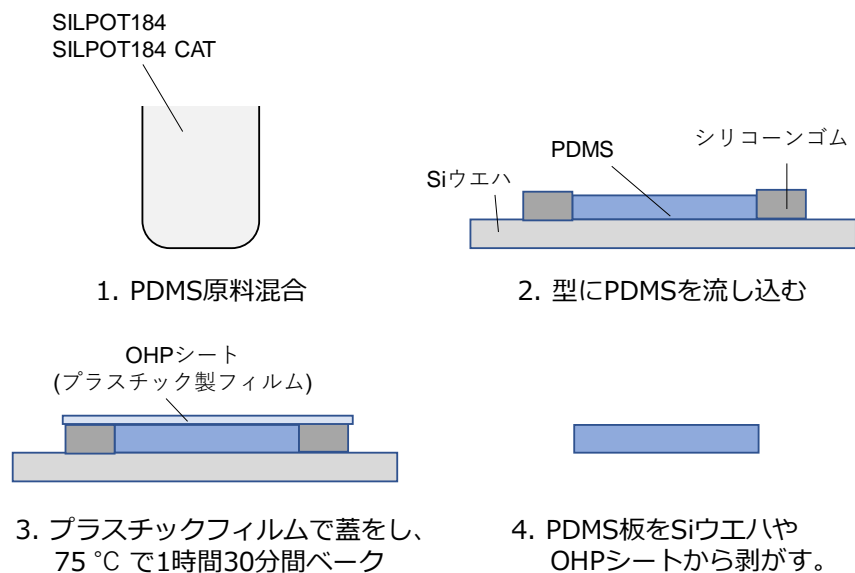


Fig. 3.5 PDMS板の作製行程

PDMS パッキングにより、ウエットエッチング中に一部 PDMS がチップから剥離してしまう場合があるものの、サイドエッチングの影響による PZT 膜と基板の剥離現象は防ぐことができた。PDMS 板がチップから剥離する現象は、TMAH による PDMS の劣化や長時間熱を加えられていることにより PDMS 内の未反応のモノマーが反応して内部構造が変化したことが考えられる。PZT 膜の基板からの剥離が防げているため、この剥離問題は解決したと結論付けた。

しかし、ウエットエッチングを進めていくにあたり、基板のエッチング速度がすべての面において一定ではないことが明らかになった。Fig. 3.6 にウエットエッチング後の基板背面の基板中央および基板の縁に近い部分の画像を示す。

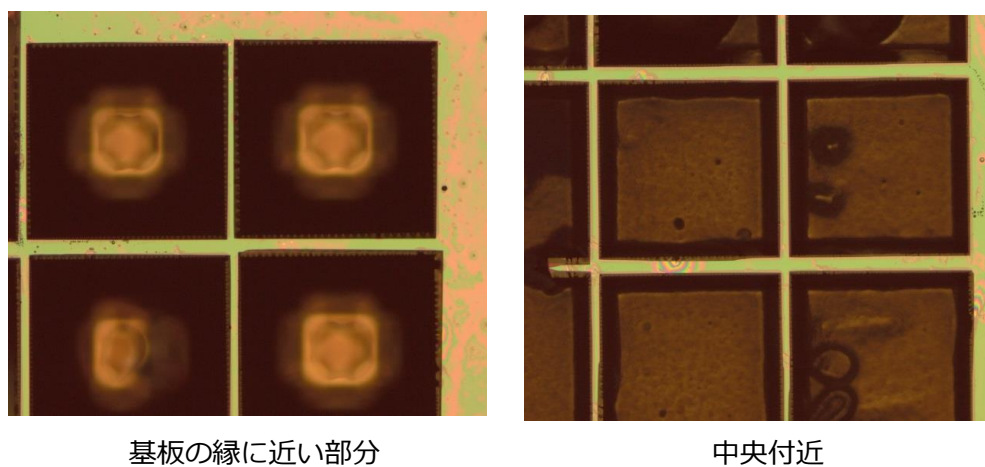


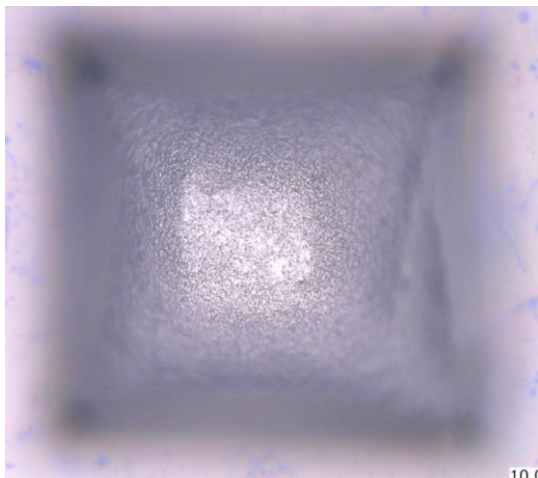
Fig. 3.6 ウエットエッチング後の基板

基板中央付近では明らかにウエットエッチングが進行しておらず、基板の縁の方はエッチングストッパーの  $\text{SiO}_2$  がパターン中央に見えるほど進行していた。これは蓋つきビーカー内の TMAH の濃度や熱が均一ではないことが原

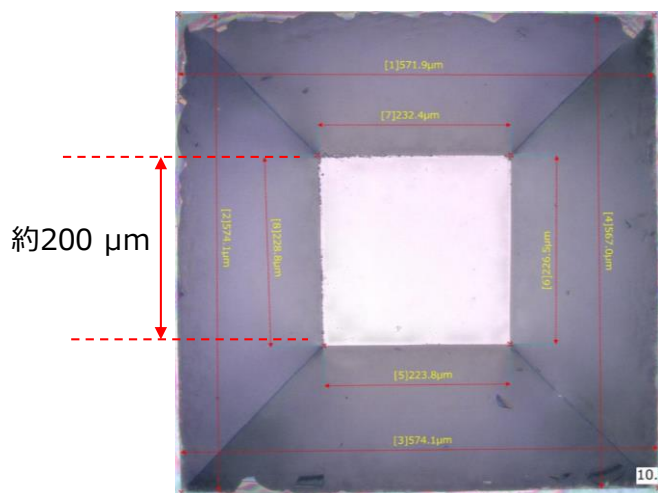


因であると考えられる。そこでウエットエッチングの際にスターラーを用いたが、依然として同じ基板内でエッチングが進行する箇所としない箇所が存在した。エッチングが途中で止まっている場合と最後まで進行している場合の顕微鏡画像を Fig. 3.7 に示す。

(a)



(b)



(c)

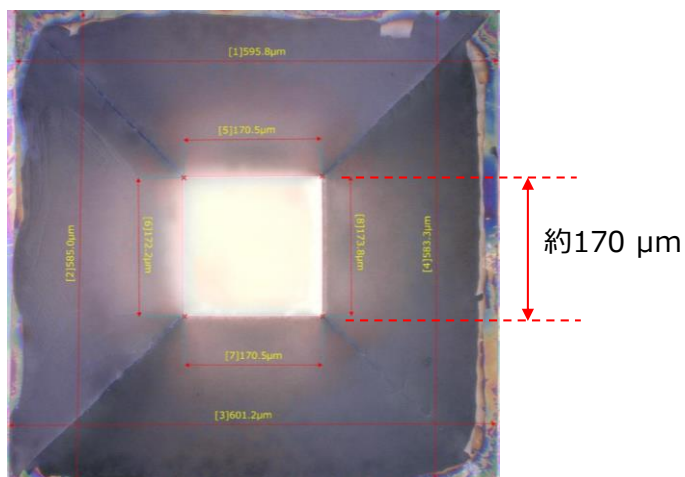


Fig. 3.7 Si エッチングの(a)エッチング途中、(b)エッチングが止まった場合、  
(c)最後まで進行した場合の顕微鏡画像

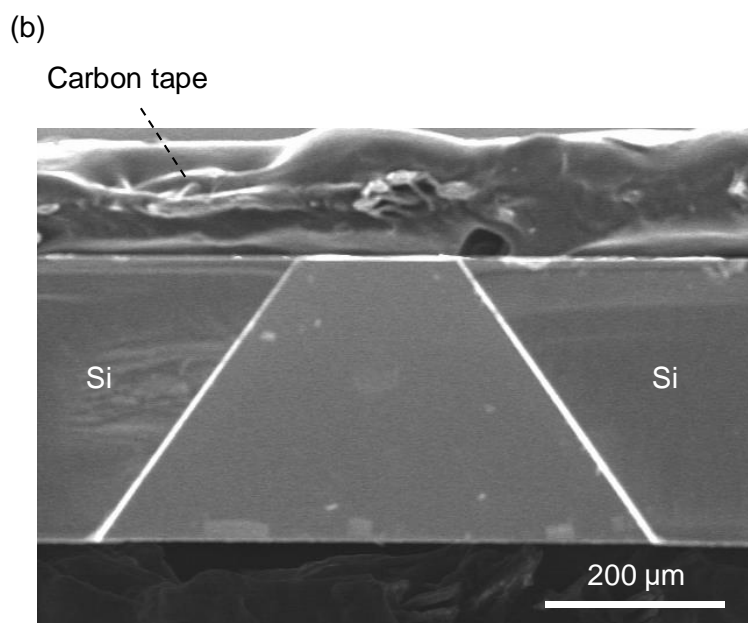
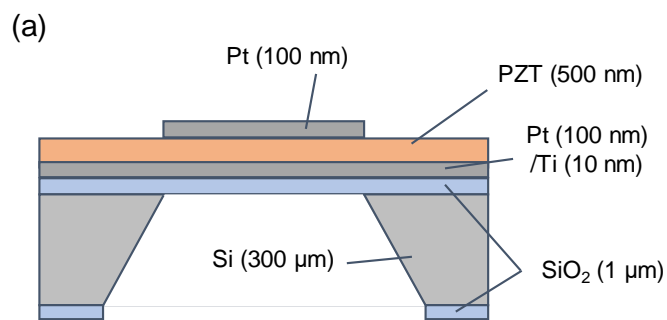
このようにエッチングされている途中で TMAH から取り出し、観察をすると Fig. 3.7 (a)のような表面が滑らかではなくエッチングが進行している途中であることが分かる。しかし、エッチングが止まってしまった箇所(Fig. 3.7(b))では表面が滑らかであり、エッチングストッパーまで到達した場合(Fig. 3.7(c))と同じように見える。ただし、底面のパターンが大きさがエッチングが途中で止まった場合、本来の大きさよりも  $50 \mu\text{m}$  も大きく、深さもレーザー顕微鏡で測定すると  $50 \mu\text{m}$  程度浅いことが判明した。このエッチングが途中で止まってしまう理由については、エッチング液の劣化や気泡の発生により空洞全体が塞がれてしまうこと、表面の撥水化が考えられる。

このようにエッチングが均一に行えていない箇所があるが、一つの基板にアクチュエータは複数作製するため、アクチュエータとして利用可能な箇所も存在する。よって利用可能なアクチュエータを用い、評価を行うことにした。

### 3.4 アクチュエータの構造および動作評価

低温焼成された PZT 厚膜を用いてダイヤフラム型のアクチュエータが作製された。作製されたアクチュエータの SEM 画像を Fig. 3.8 に示す。ダイヤフラム型のアクチュエータが作製されていることを確認した。電圧を印加した際のアクチュエータの動作速度を印加電圧と共に Fig. 3.9 に示す。この時の印加電圧は  $10 V_{pp}$  であり、周波数は最も動作速度が速い 120 kHz に設定した。また、波形はサイン波に設定した。この結果により印加電圧に対してアクチュエータの速度変化が対応しており、アクチュエータが印加電圧にตอบสนองして動作していることが確認された。電源の周波数をに対応するアクチュエータの変位の変化量を Fig. 3.10 に示す。変位は 50 kHz 付近で極大を示し、その後減少することが判明した。これはアクチュエータの固有振動数が 50 kHz 付近に存在し、共振により変位が増加しているものと思われる。その後、変位が減少しているが、固有振動数から遠ざかっていることと、印加電圧の変化に対して PZT の応答速度が追いつかず完全にアクチュエータが変形する前に逆の電圧がかかってしまうため、変位の値が小さくなるのだと考えられる。次に、アクチュエータの変位量を評価するため、シミュレーションソフトである Comsol Multiphysics 5.2a (Comsol Inc.)を用いてアクチュエータの変位を見積もった。シミュレーションには PZT の種類において代表的な PZT-5H の特性を用いた<sup>[41]</sup>。Pt 上部電極、PZT-5H、Pt 下部電極、SiO<sub>2</sub>および Si の膜厚はそれぞれ 100 nm、500 nm、1  $\mu$ m、300  $\mu$ m とした。また、アクチュエータの空洞のサイズは 170 $\times$ 170  $\mu$ m に設定し、シミュレーションの構造は実際作製されたアクチュエータの構造とほぼ同じにした。アクチュエータを動作させる前に印加電圧 10 V、振動数 10 Hz で矩形波の交流電流を用い分極処理を PZT 膜に行った。Fig. 3.11 に各印加電圧に対するアクチュエータの変位の実験値およびシミュレーションの値を示す。変位測定時も最

終的なアクチュエータが直流電流による ON・OFF により操作されることを考慮して周波数はなるべく少ない 10 Hz とした。その結果、実験値においてもアクチュエータの変位は印加電圧に対し比例関係にあることが確認され、シミュレーション結果の傾向と一致していた。変位の最大値は印加電圧が 10 V の際の約 130 nm であった。これらの結果は UV/O<sub>3</sub>加熱処理-低温焼成 PZT 膜がアクチュエータに応用できることを示すものである。また、本研究の PZT の圧電係数である  $d_{31}$  はシミュレーションに使用した値  $-270 \times 10^{-12}$  m/V と同等であることが示唆された。



(c)

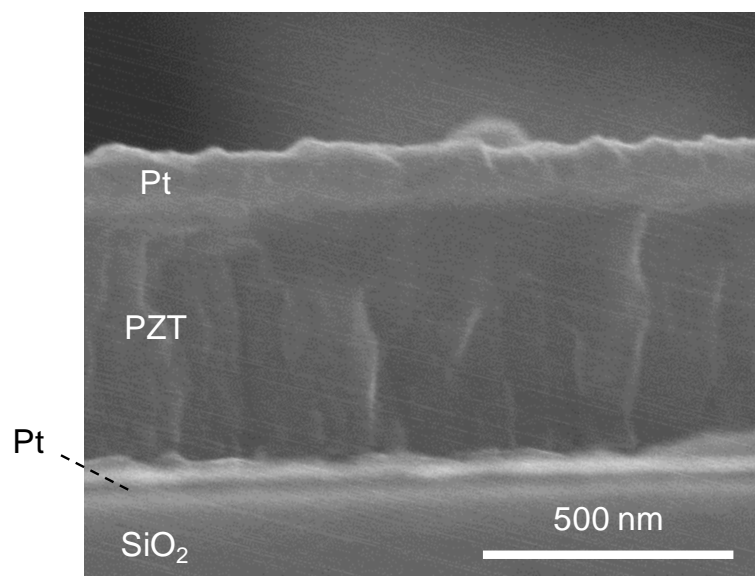


Fig. 3.8 PZT アクチュエータの(a)構造の模式図および、断面 SEM 画像の  
(b)全体像、(c)PZT 膜の箇所の拡大画像

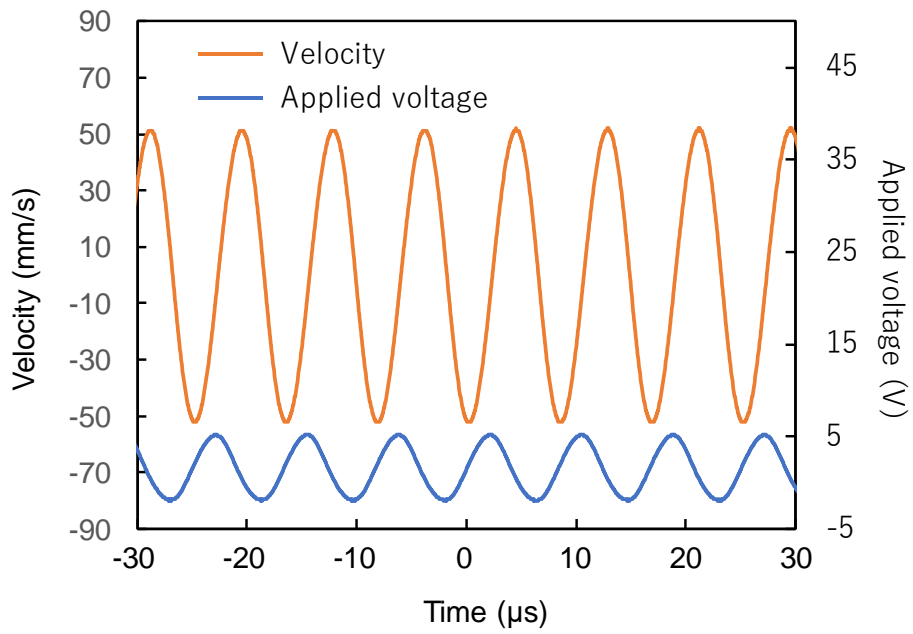


Fig. 3.9 アクチュエータの動作速度および印加電圧

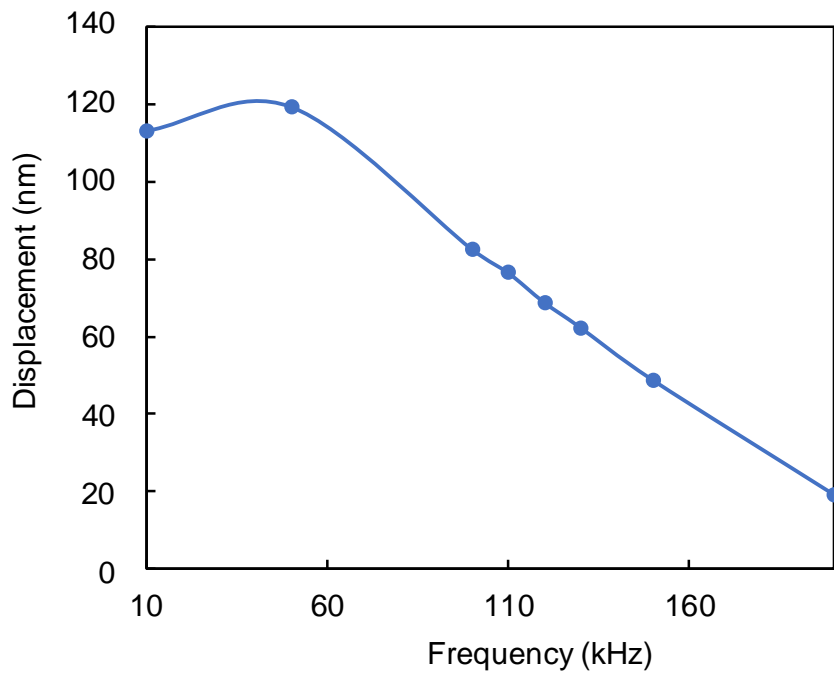


Fig. 3.10 PZT アクチュエータの変位 - 周波数依存性

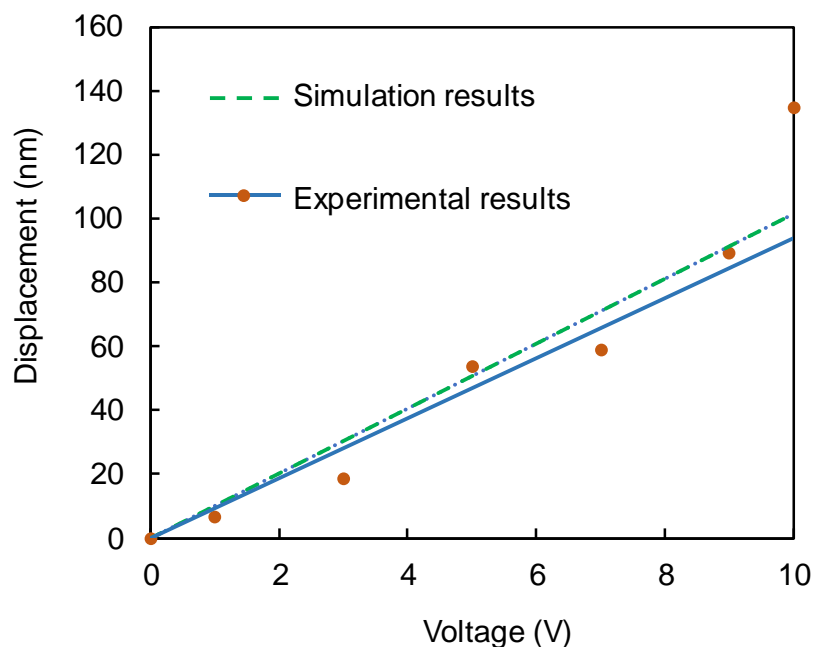


Fig. 3.11 PZT アクチュエータの印加電圧に対する変位

### 3.5 アクチュエータの印加圧力依存性評価

UV/O<sub>3</sub>加熱処理－低温焼成 PZT 膜の圧電性により発生する力を評価するため、アクチュエータの空洞側から陰圧を印加し(Fig. 3.12)、アクチュエータを動作させて変位の減少を確認した。そして変位の減少率が通常の変位の大きさの 1 割以下の場合、アクチュエータは印加圧力に十分対抗して駆動しているとみなし、その圧力を発生できる力があると判断することとした。一般的なインクジェットプリンタに使用されている PZT アクチュエータの発生できる圧力  $P$  は式(4)により計算が可能である。

$$P = V \cdot d_{31} \frac{t}{W^2} \quad (4)$$

式(4)のうち、 $V$ は印加電圧、 $d_{31}$ は PZT 膜の圧電係数、 $W$ はアクチュエータ

の幅、 $t$ はPZT膜の膜厚を示す。インクジェットヘッドに組み込まれているPZTアクチュエータでは印加電圧35V、アクチュエータの幅が55 $\mu\text{m}$ 、PZT膜の膜厚が1 $\mu\text{m}$ であり、その際のインクを押し出す圧力は4052hPaである。対して本研究のアクチュエータはアクチュエータの幅が約150 $\mu\text{m}$ 、PZT膜の膜厚が450nmである。よって、この式(4)とインクジェットヘッドのアクチュエータおよび本研究のアクチュエータの各パラメータから計算すると、UV/O<sub>3</sub>加熱処理-低温焼成PZT膜が市販されているPZTと同等の圧電特性をもっている場合、印加電圧35Vで245.1hPaを生み出すことが可能である。Fig. 3.13に印加電圧10Vで稼働するアクチュエータの印加圧力に対する変位の値を示す。印加圧力が0hPaの時変位は97.1nm、300hPaでは86.5nmであった。そして印加圧力が増加するに従い、徐々に変位が減少していることが確認された。本研究の測定は実験の都合上、印加圧力200hPa付近から始め、300hPaまで測定した後に200hPaから徐々に減圧した条件で測定し最後に印加圧力がない状態で測定をしている。そのため、ファティーグなどPZTなどアクチュエータの劣化による変位の減少であるとは考えにくい。そして、印加圧力が245.1hPaの際の変位は88.1nmであり、圧力を印加しない時からの減少率はおおよそ1割であった。よってUV/O<sub>3</sub>加熱処理-低温焼成PZT膜を用いたアクチュエータは十分な駆動力を有し、本研究の目指すマイクロポンプへの応用が可能であることが示唆された。



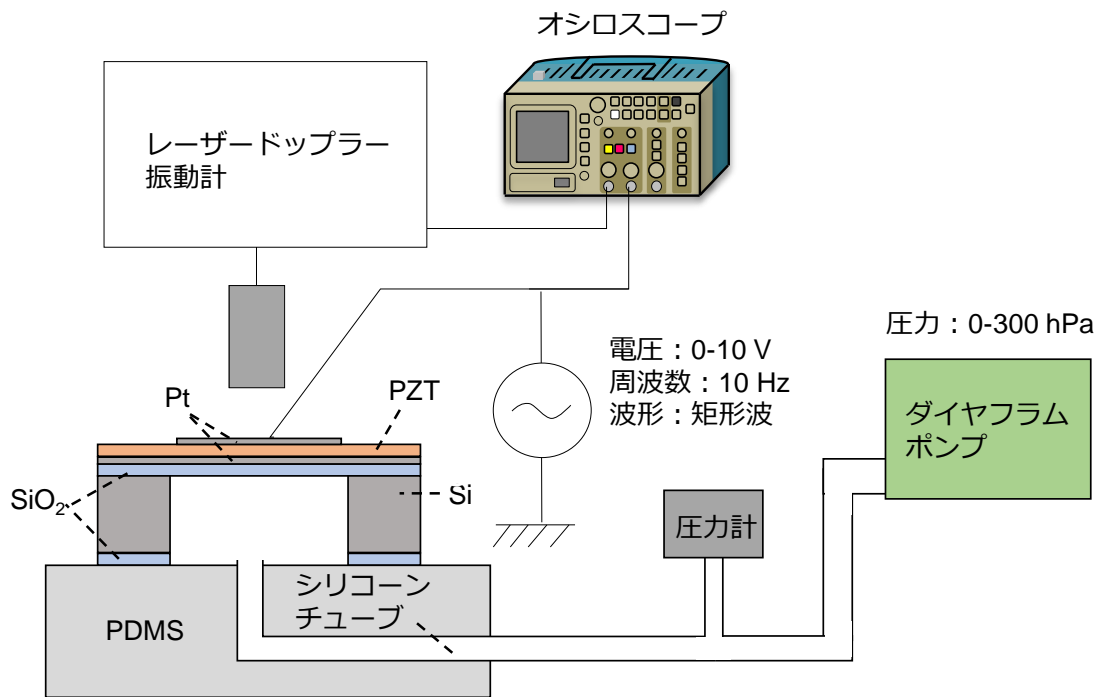


Fig. 3.12 アクチュエータの印加圧力-変位依存性測定の設定アップ

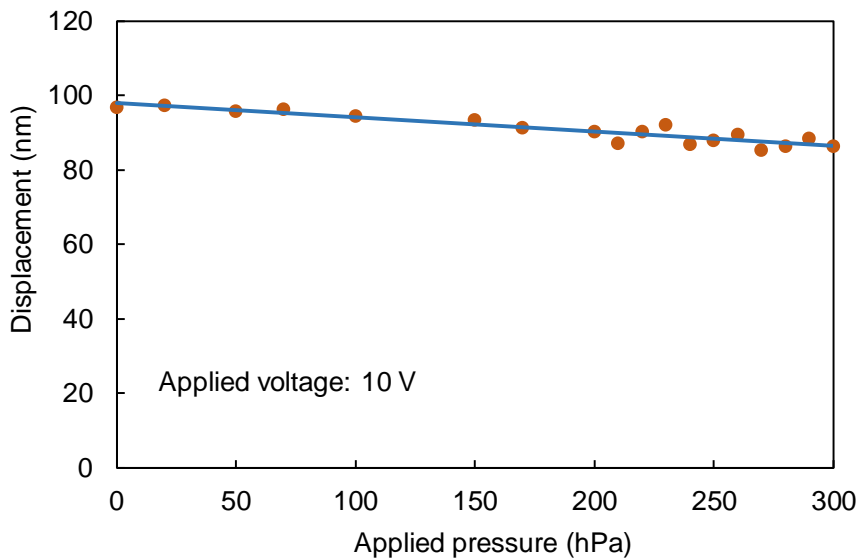


Fig. 3.13 PZT アクチュエータの印加圧力に対する変位

### 3.6 3 章結論

本研究で開発された PZT 膜を用いたアクチュエータの作製を作製し、評価を行った。アクチュエータ空洞の作製のため、TMAH を用いたウェットエッチングを行った。その際、サイドエッチングによる PZT 膜と Si 層の剥離を防ぐため PDMS 板を用いてパッキングをした。その結果サイドエッチングによる PZT 膜の剥離は起こらなくなった。しかし、Si 層のエッチングの進行速度がことなり、かつ途中でエッチングが止まってしまう箇所が現れることがあった。この現象については、エッチング途中の空洞内に気泡が発生して塞いでしまうなどが考えられる。また、アクチュエータを分析することでアクチュエータの特性評価を行った。アクチュエータの断面 SEM 画像により、アクチュエータの構造がデザイン通りに作製できていることが確認された。そして、アクチュエータを駆動させたところ印加電圧に比例して変位が変化しシミュレーションと傾向が一致することが確認された。そしてシミュレーションに使用された値から、本研究の PZT 膜の  $d_{31}$  はおよそ  $-270 \times 10^{-12}$  m/V であることが示唆された。最後に、PZT アクチュエータの印加圧力に対する変位を測定した。その結果、本研究の PZT アクチュエータは十分な駆動力を有し、十分マイクロポンプとして利用可能であることが示唆された。以上の結果により本研究の PZT アクチュエータ作製行程は PZT を劣化させず、また、PZT 膜は圧電素子として十分に利用できる特性をもつため、本研究が目指す高密度バイオチップに利用可能であると結論付けた。

## 第4章 PZT アクチュエータアレイの作製

本研究が目指す最終的な装置は、直径約  $50 \mu\text{m}$  のアクチュエータが高密度かつ大面積にアレイ状で存在しているものである。よって目標達成には、前章で検討した試作型のアクチュエータのデザインを元に、アクティブマトリックストランジスタに集積することを目的としたアクチュエータアレイを作製する必要がある。要求される課題には、アクティブマトリックスにダメージを与えないプロセスのみで作製する必要があること、高密度なアクチュエータ空洞を作製可能なプロセスを用いること、材料の密着性や熱膨張係数等、材料の整合性が良いこと。歩留まりを考慮してなるべくプロセス数を簡略化することが挙げられる。

第3章に記載したアクチュエータはPZTの劣化がなく、材料の整合性もよいことが判明しているため、第3章のアクチュエータの作製行程をもとにアクチュエータアレイの作製を検討する。ただし低温焼成PZT膜の圧電性を調べるための試作型であったため、本研究が求める最終的な構造よりサイズが大きい。また個々のアクチュエータをそれぞれ独立して制御する仕様であり、アレイにした場合のような多数のアクチュエータを効率的に作製・操作するデザインではない。例えば、3章でフォトリソグラフィーに用いていたマスクはプラスチックフィルム製のため容易に伸縮し、数十  $\mu\text{m}$  程度のスケールのパターンを精密かつ大面積に作製するには適していない。また、Si層のエッチングにはTMAH水溶液を用いたウェットエッチングを行っていたが、エッチング角度が45度であるため高アスペクト比のエッチングを実現することが難しく、この手法ではアクチュエータを高密度に作製することは困難である。これらの問題を解決するために、より伸縮しにくい石英ガラス製のフォトマスクを用い、高アスペクト比のエッチングが可能なドライエッチング

の一種であるボッシュ法を利用する。また、小型化した際の最適な各層の膜厚や種類の変更、ボッシュ法など変更された手法に基づいてエッチングストッパーなどの変更や新たな追加をすることも検討する。

これらの問題の解決により、本研究の PZT アクチュエータアレイに必要な作製行程および、低温焼成 PZT アクチュエータを小型化した際の変位など特性の変化の有無、各アクチュエータの上部電極を繋いだ場合の弊害など、これまで得られなかったアレイを作製・操作した際の特有の知見が得られると思われる。

そこで本章では前章の試作型アクチュエータのデザインを元に、小型化および高密度化したアクチュエータアレイの作製の検討を記載する。

#### 4.1 ボッシュ法

ボッシュ法あるいは DRIE (Deep Reactive Ion Etching)法はドライエッチングの種類の一つであり、ドイツの Bosch 社によって提案されたシリコン(Si)に対して通常のエッチングよりアスペクト比の高い深堀を達成させるエッチング手法である。その原理は以下のように導入ガスを切り替えてエッチングと保護膜堆積を繰り返すことで深堀りを達成する<sup>[42]</sup> (Fig. 4.1)。まず、エッチングガスである  $\text{SF}_6$  を導入してプラズマ化させ、F ラジカルおよび F イオンを用いてごく短時間 Si をエッチングする。次に導入ガスを切り替えて  $\text{C}_4\text{F}_8$  のプラズマを発生させる。するとプラズマ内で解離により生成したフロロカーボン系重合膜( $\text{C}_x\text{F}_y$ )がエッチング面を含めた基板表面全体に形成される。その後、導入ガスを Ar に切り替えてイオン衝撃によりトレンチ底面上の  $\text{C}_x\text{F}_y$  保護膜をエッチングして除去する。この Ar を用いた保護膜除去は  $\text{SF}_6$  を用いて同様の操作を行う場合もある。その際、F 系のエッチングは自発エッチング反応が強く等方性エッチングになるが、Ar と同様にイオン衝撃によりトレンチ底面の保護膜が先に除去されトレンチ側壁面には保護膜が残っているた

め、横方向のエッチングはされにくい。その後再度  $\text{SF}_6$  を導入させ Si をエッチングし、このプロセスを繰り返す。

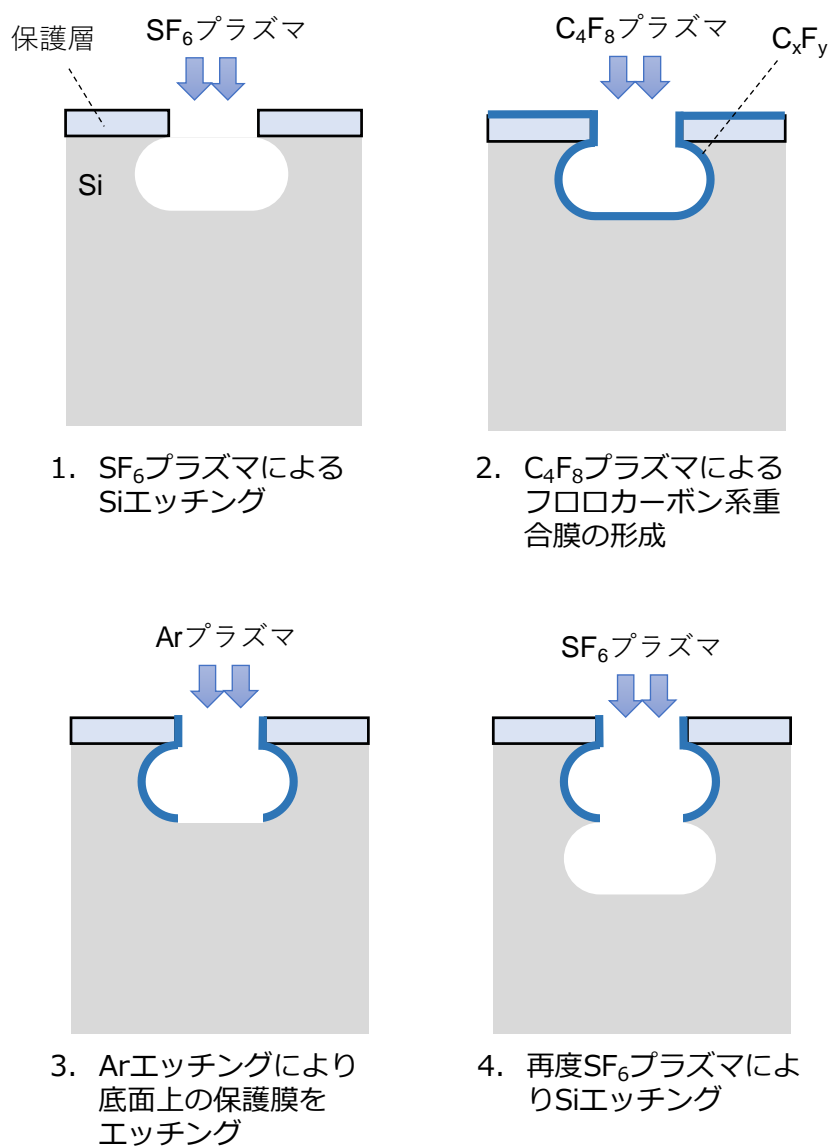


Fig. 4.1 ボッシュ法の原理

この手法は高アスペクト比の Si のエッチングを達成できるため、エッチングに必要なアクチュエータの横方向の空間を極力小さくできる。よってアク

チュエータの高密度作製が達成できると考えられる。

#### 4.2 アクチュエータアレイのデザインおよび作製行程

基板構造、Pt 下部電極の作製、UV/O<sub>3</sub> 加熱処理－低温焼成 PZT 膜の作製は 3 章と同じ手法および試薬を用いた。PZT 膜の膜厚は 450、600、750 nm の 3 種類に変化させてそれぞれ作製した。その後、基板背面にクロム(Cr)を 600 nm スパッタ法にて堆積させた。そして Cr 膜上にフォトリソグラフィを用いてパターンを行った。フォトレジストには OFPR-800 を用いた。パターン後特殊混酸クロムエッチング液(関東化学株式会社)およびバッファードフッ酸を用いて Cr および SiO<sub>2</sub> をエッチングして Si 面を露出させた。そして、PZT 膜表面に Pt 上部電極をスパッタ法とフォトリソグラフィを用いて 100 nm 堆積させた。フォトレジストには OFPR-800 を用い、剥離には剥離液 104 を用いてリフトオフプロセスを行った。最後にボッシュ法にて基板背面の Si 層をエッチングした。誘導結合型プラズマを用いて 450 W の電力に設定し、バイアス電圧を 40 W にし、導入ガスを SF<sub>6</sub>、Ar、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> の三種類用いた。そして Fig. 4.1 のプロセス 1-4 までを 1 ループとして、プロセスループを 2700-3000 回行うことでアクチュエータの空洞を作製した (Fig. 4.2)。

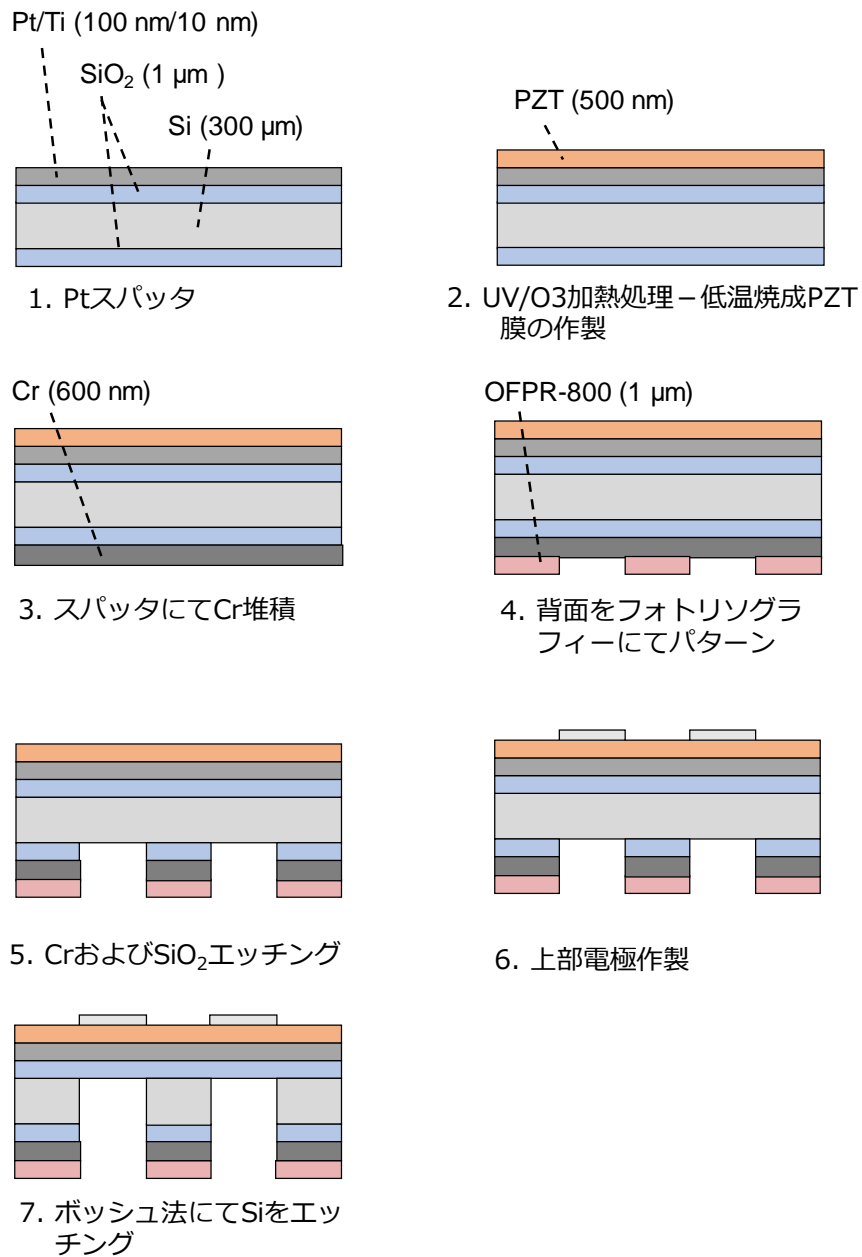


Fig. 4.2 アクチュエータアレイ作製行程

アクチュエータアレイは各アクチュエータの間隔が  $250 \mu\text{m}$  で  $24 \times 24$  個 (計 576 個) アレイ状に作製され、空洞の大きさは  $25 - 200 \mu\text{m}$  の範囲で変化させた設計をした。また、過去の文献からアクチュエータの電極の直径は空

洞の直径の60%の長さであるとき最も変位量が大きくなると報告されていた<sup>[43]</sup>ため、そのようにデザインした。

#### 4.3 ボッシュ法による深堀エッチングの最適化

アクチュエータの構造を評価するため SEM により断面像を観察した。900 ループを 4 回繰り返して、計 3600 ループエッチングを行った際のアクチュエータの断面 SEM 像を Fig. 4.3 に示す。このように 3600 ループで行った際にはアクチュエータの空洞の一部でサイドエッチングが生じていることが判明した。これはエッチングが進行し、穴が深くなったため、保護膜形成用のガスである  $C_4F_8$  が穴の底まで届いておらず、保護膜の形成がうまくできなかったのではないかと考えられる。あるいはエッチングが完了した後もエッチング工程が繰り返され、保護膜にダメージが入ってしまい、一部エッチングが進行してしまったとも考えられる。そこで、ボッシュ法の最適化を検討することにした。今回、プロセスループ数を調整することでエッチングの進行を観察するとともに、サイドエッチングが小さい直線構造が形成できるか検討することにした。そこでプロセスループを 900 ループごとに区切ってどの程度エッチングが進行したか断面 SEM で基板の観察を行った。尚、各エッチング後に機器のチャンバー内を掃除するためのエッチングプログラムをダミー基板を用いて行っている。900 ループごとの基板の断面 SEM 画像を 2700 ループまで Fig. 4.4 に、その後 300 ループずつの断面 SEM 画像を Fig. 4.5 に示す。



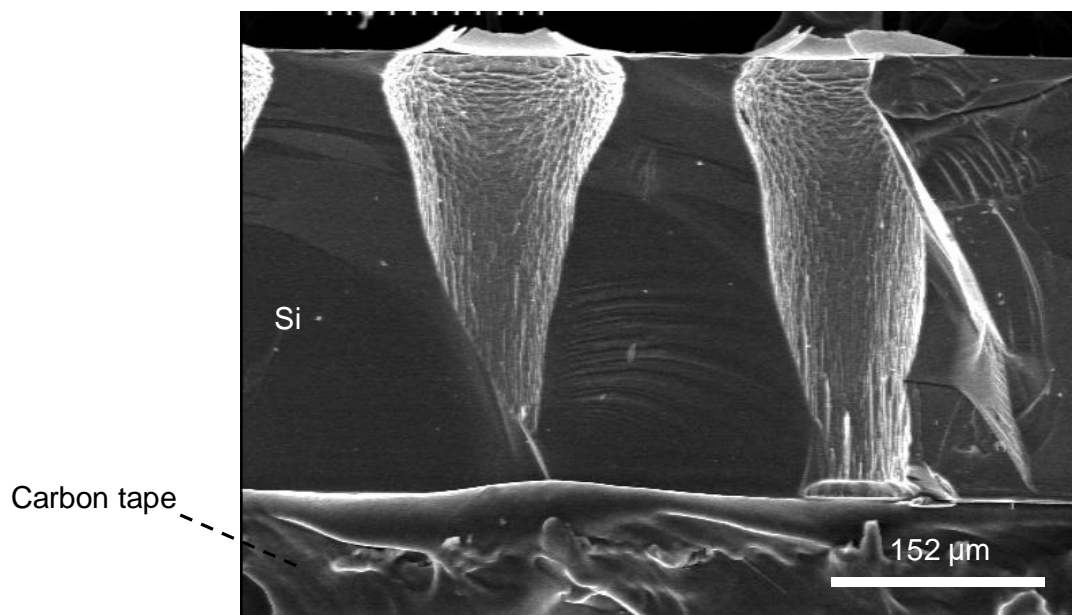
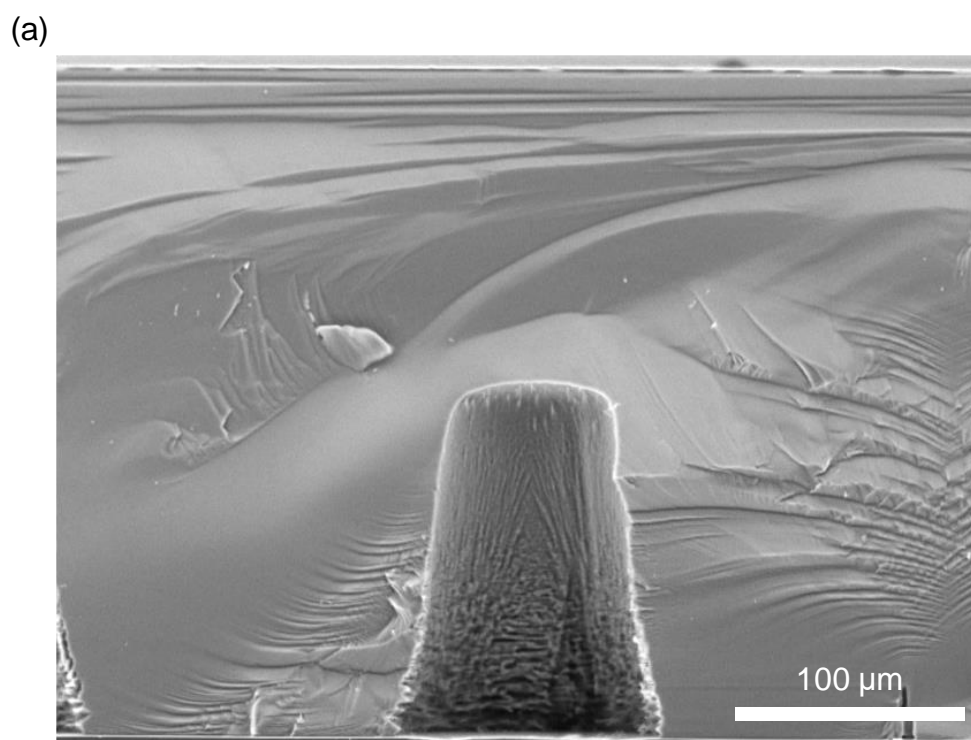
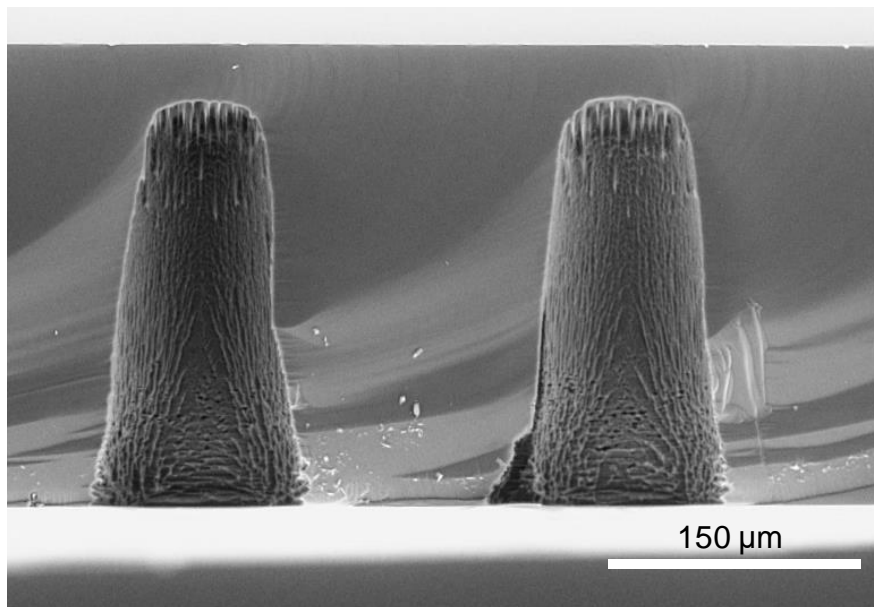


Fig. 4.3 3600 ループ後のアクチュエータの空洞



(b)



(c)

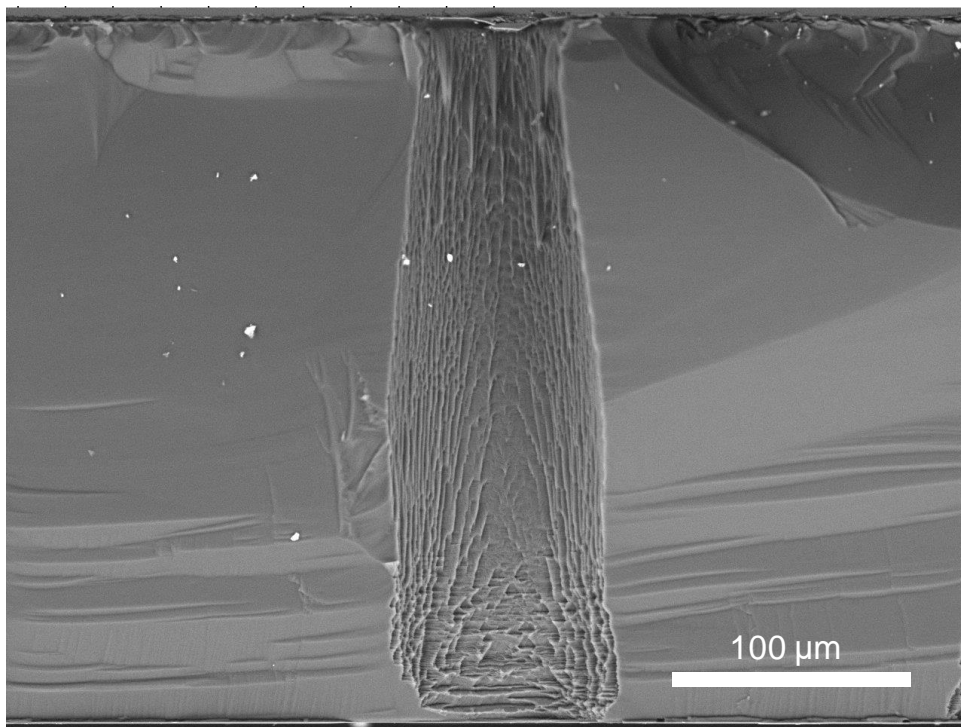
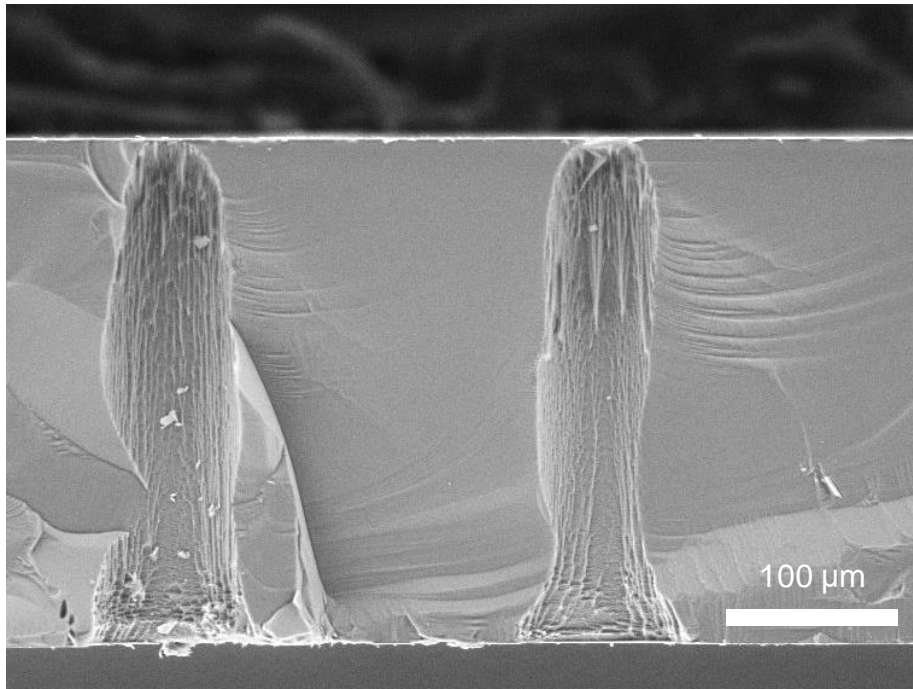
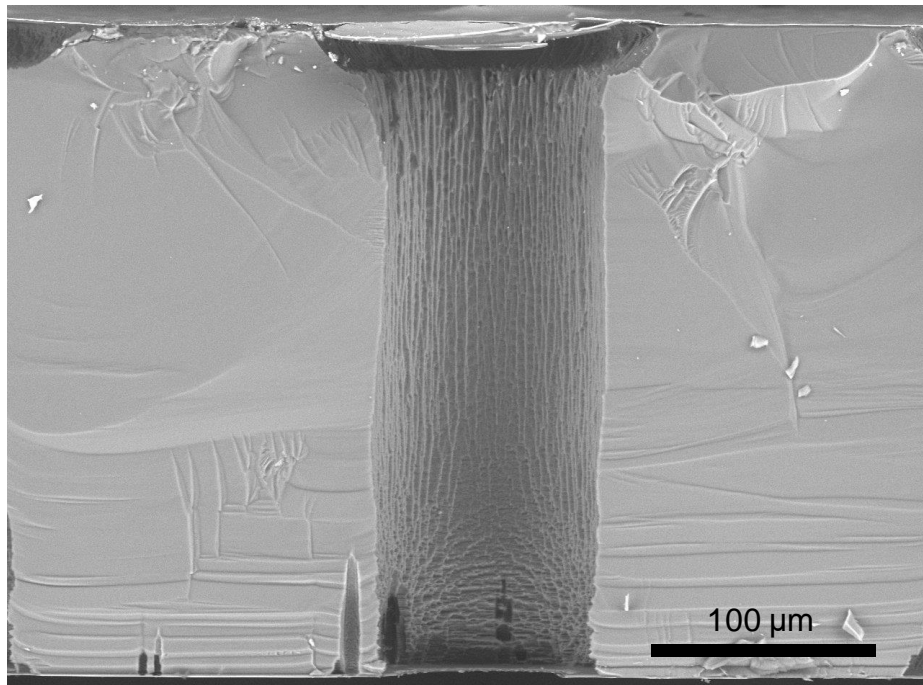


Fig. 4.4 ボッシュ法 (a) 900 ループ後、(b) 1800 ループ後、(c) 2700 ループ後の基板の断面 SEM 画像

(a)



(b)



(c)

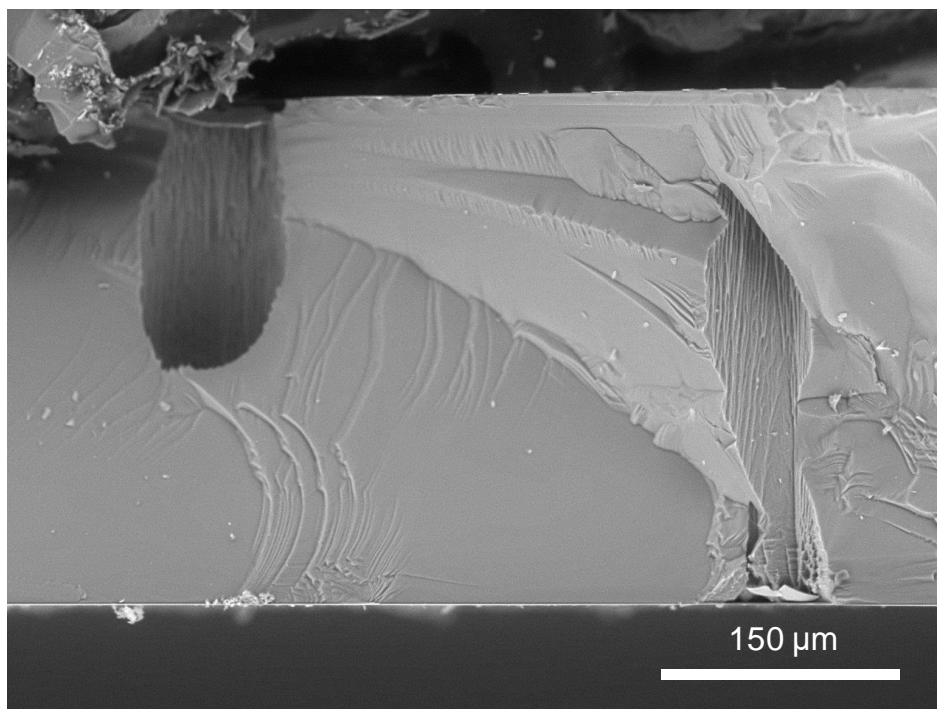


Fig. 4.5 ボッシュ法 (a) 3000 ループ後、(b) 3300 ループ後、(c)3600 ループ後の基板の断面 SEM 画像

Fig. 4.4 より 900 ループで基板の約 50%、1800 ループで約 90%までエッチングが達成していることが判明した。そして 2700 ループでエッチングストッパーである  $\text{SiO}_2$  面まで到達していることが判明した。その際、Fig. 4.3 のようなサイドエッチングは観察されなかった。そして Fig. 4.5 (a)より、ループ数が 3000 でもサイドエッチングは確認されず、その後 300 回ずつ増やしてエッチングしたが、Fig. 4.3 のような大規模なサイドエッチングは観察されなかった。これは 2700 ループ後、300 ループごとに分けてエッチングしているため、900 ループまで続けてプロセスを進行させているのと比較してエッチングの際に発生する熱や、空洞内に残留するエッチングガス等の影響を受け

ていないためであると思われる。また、Fig. 4.5(b)のエッチングストッパー付近を拡大した図を Fig. 4.6 に示す。

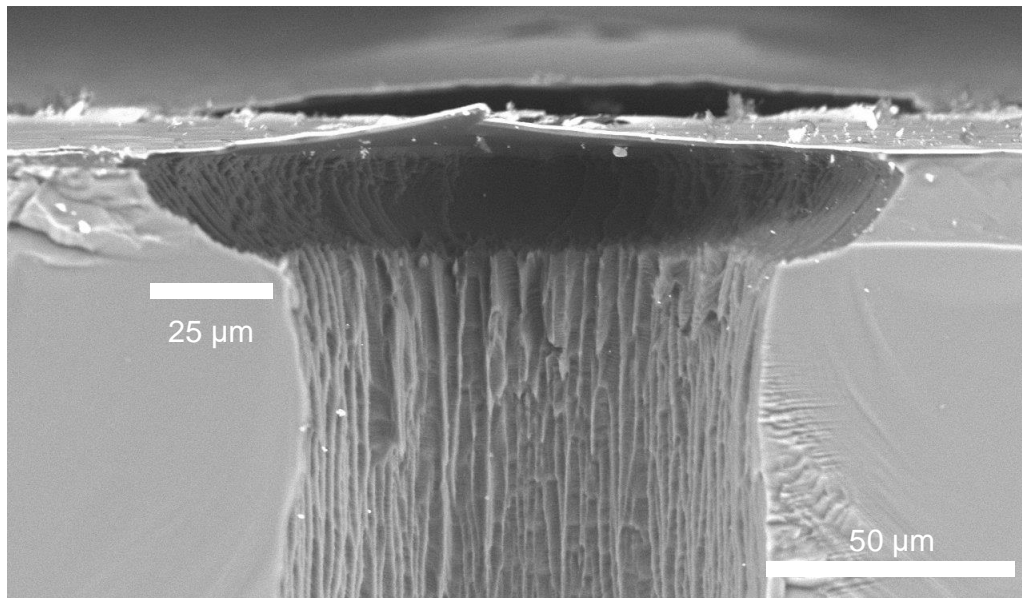


Fig. 4.6 ボッシュ法 3300 ループ後の基板の断面 SEM 画像

3300 ループ後では約  $25 \mu\text{m}$  のサイドエッチングが観察された。これは、保護膜形成用の  $\text{C}_4\text{F}_8$  ガスがこの付近まであまり届かず、エッチングプロセスによる保護膜のダメージが他よりも早かったためであると考えられる。また、エッチングプロセス時に、エッチングストッパー層に当たったエッチングガスが左右に分かれ、側面の保護膜および Si を強くアタックしたのではないかと考えられる。

以上の結果から、ボッシュ法の最適なループ数は 2700–3000 ループであると結論付けた。今後の記述はすべて 2700 から 3000 ループのエッチングで作製されたアクチュエータアレイのデータを載せる。

#### 4.4 アクチュエータアレイの評価

PZT アクチュエータアレイの上部電極の光学顕微鏡画像を Fig. 4.7 に示す。アクチュエータの丸形の各上部電極は直線状に接続され、各上部電極の距離はデザイン通りに  $250 \mu\text{m}$  ごとにパターンされたことが確認された。

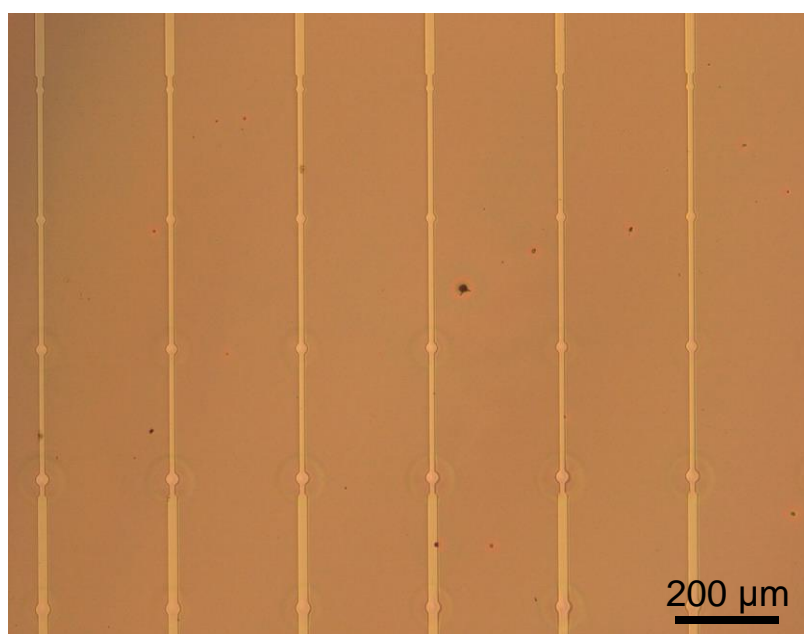


Fig. 4.7 上部電極の光学顕微鏡画像

次に PZT の膜厚が  $600 \text{ nm}$ 、アクチュエータアレイ状のサイズが直径  $50 \mu\text{m}$  のアクチュエータの印加電圧に対する変位を Fig. 4.8 に示す。測定に使用した器具は第 3 章と同様のものであり、印加電圧は  $0-20 \text{ V}_{\text{pp}}$  の範囲で変化させた。また、周波数は  $10 \text{ Hz}$  に設定した。また、アクチュエータアレイと統一基板上にアクチュエータアレイと異なり上部電極を他の上部電極と接続していない、単独のアクチュエータ (TEG アクチュエータ) の変位 - 印加電圧依存性も同じグラフに示す。

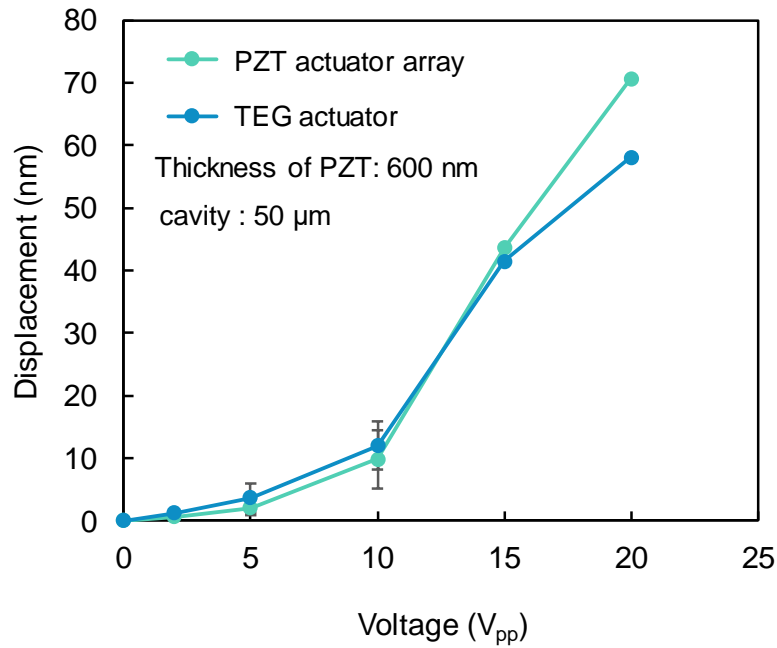


Fig. 4.8 PZT アクチュエータアレイの変位 - 印加電圧依存性

Fig. 4.8 によりアクチュエータアレイ中のアクチュエータの変位量は TEG アクチュエータとほぼ同等であることが確認された。よって、本研究の手法ではアクチュエータをアレイ状かつ大量に作製しても PZT の劣化はないことが判明した。また、Fig. 4.9 に各 PZT の膜厚のアクチュエータアレイと TEG アクチュエータのリーク電流測定の結果を示す。TEG アクチュエータと比較してアクチュエータアレイはリーク電流の値が同等であり、前述の変位 - 印加電圧依存性の結果と一致していることが判明した。

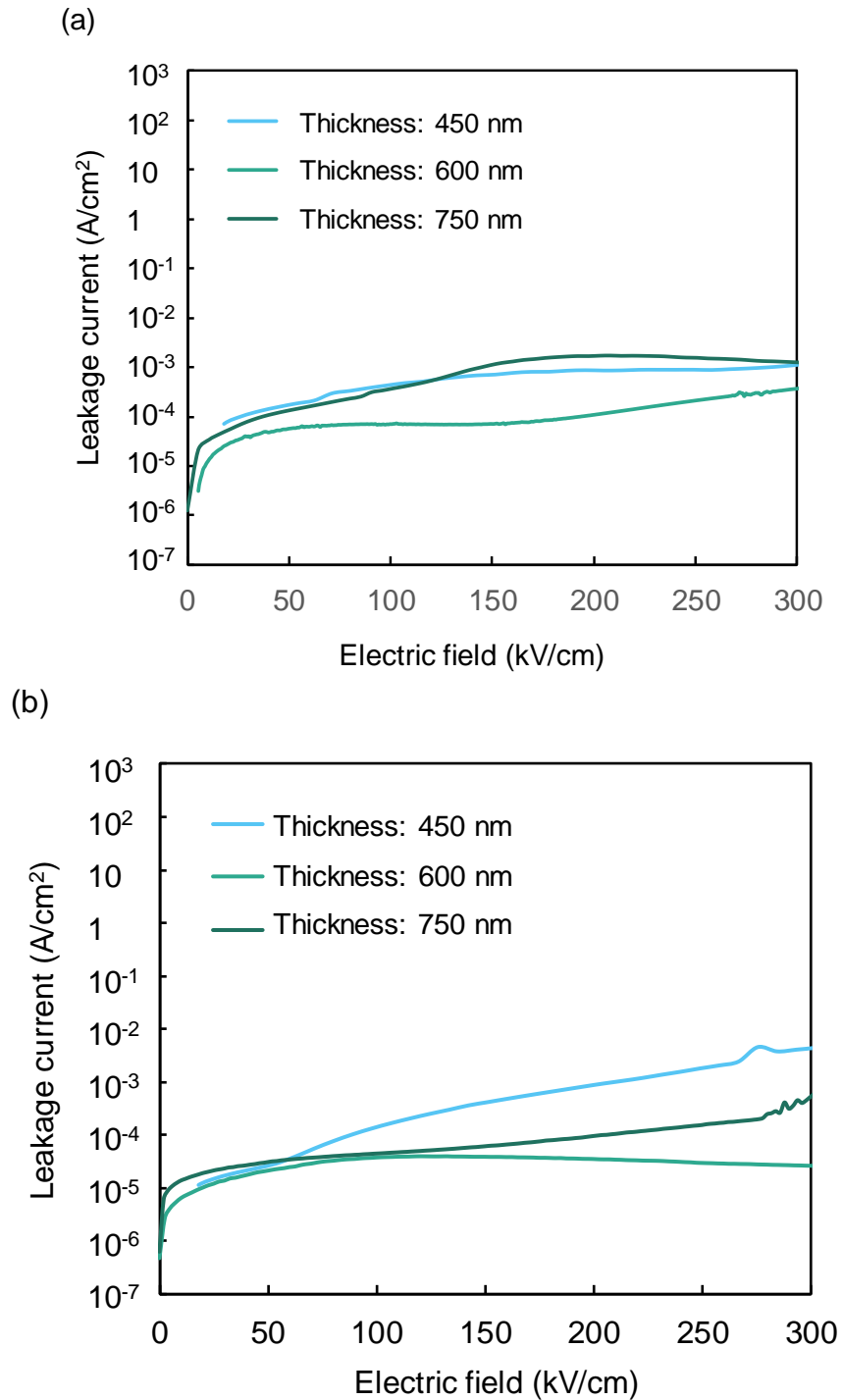


Fig. 4.9 PZT 膜厚別リーク測定結果 (a)PZT アクチュエータアレイ、  
(b)TEG アクチュエータ



次に膜厚が 600 nm、空洞の直径が 50  $\mu\text{m}$  の PZT アクチュエータアレイの周波数に対する変位の変化を Fig. 4.10 に示す。

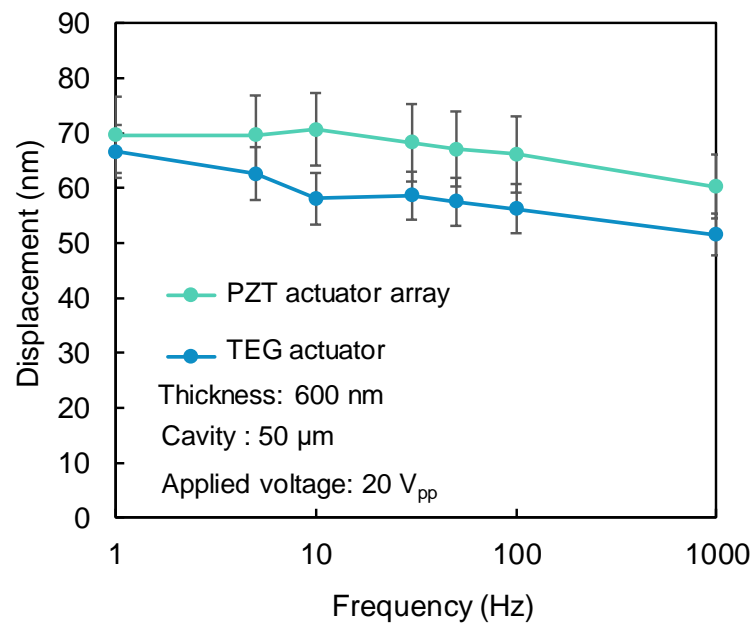


Fig. 4.10 PZT アクチュエータアレイの変位 - 周波数依存性

この結果により周波数を増加させると変位は徐々に減少することが判明した。特に 3 章で論じた固有振動数など特定の周波数に変位が大きく影響を受けることは確認されなかった。これは 3 章ではサイン波の印加電圧を用いていたのに対し、本章ではより直流に近い矩形波を用いていたからであると考えられる。この結果によりアクチュエータアレイの ON/OFF の速度が速いと変位が小さくなることが判明した。このことはアクチュエータのポンプ利用において重要な知見であると思われる。ポンプの動作を早くすることでポンプの送液量や圧力を増加できるが、あまり早くしすぎるとアクチュエータの変位量が減少してしまい、結果ポンプの送液量が期待していた値より減少したり通常の送液量より逆に少なくなってしまう可能性がある。もし ON/OFF

を早くかつ送液量を増加させたい場合は直流ではなく交流のサイン波を用い、固有振動数により変位を大きくするなど工夫することが必要であると予想される。

次に、PZT の空洞の直径を変化した際の PZT アクチュエータアレイの変位の増加量を、PZT の膜厚ごとに Fig. 4.11 に示す。印加電圧は  $20 V_{pp}$ 、周波数は 10 Hz に設定した。

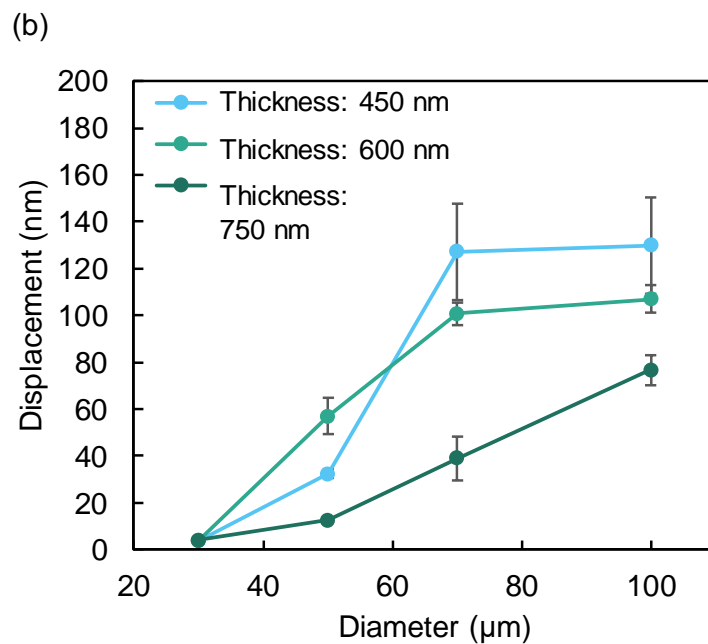
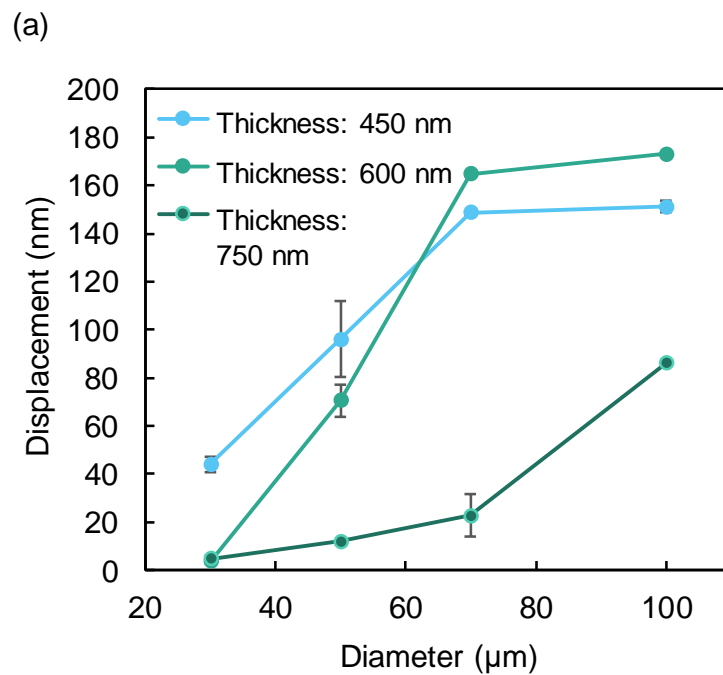


Fig. 4.11 PZT 膜厚別アクチュエータ空洞の大きさに対する変位の変化  
 (a) アレイの PZT アクチュエータ、(b) TEG アクチュエータ

この結果によりアクチュエータアレイでは空洞の直径が増加すると変位が増加するが、PZTの膜厚が450および600 nmのアクチュエータでは空洞の直径が70  $\mu\text{m}$  以上で変位がほとんど増加しないことが判明した。一方、膜厚が700 nmのアクチュエータはその傾向は見られなかった。これは膜厚に対し空洞の直径が大きくなりすぎているためであると考えられる。一方で空洞の直径が30  $\mu\text{m}$  では変位はほぼ見られなかった。その理由として空洞が小さすぎて上部電極と空洞とのアライメントが困難であるなどプロセス上の限界に近いことが挙げられる。このことから本プロセスでのアクチュエータは50-70  $\mu\text{m}$  の範囲で設計するのが適切であると考えられる。

また、一般にこのようなダイヤフラム型アクチュエータのPZTの膜厚を変化させた場合、アクチュエータの駆動力は増加するが変位は減少することが知られている。本研究でもPZT膜の膜厚が450-600 nmの場合、アクチュエータの変位が大きく、理論通り750 nmでは減少した。よって本プロセスではPZT膜の膜厚は空洞の大きさに合わせて450-600 nmに設定することで高い変位が得られる事が判明した。

#### 4.5 4章結論

第3章で検討したアクチュエータのデザインを元に、アクティブマトリックストランジスタと集積が可能な新規アクチュエータアレイの作製を行い、その特性を評価した。その結果、本章のプロセスによりPZTの劣化なくアクチュエータの小型化・高密度化を達成した。光学顕微鏡画像および断面SEM画像からデザイン通りの構造が作製されていることを確認した。また、アクチュエータアレイの変位 - 印加電圧依存性および変位 - 周波数依存性を調べたところ、アクチュエータアレイはTEGアクチュエータと同等の変位を示し、周波数を増加させた場合では変位は減少することが判明した。アクチュエータの空洞の直径を変化させて変位を測定した。その結果、空洞の大きさ

は 50–70  $\mu\text{m}$  の範囲で設定することが適切であると判明した。また、PZT の膜厚を増加させた場合、450–600 nm の膜厚で最も大きな変位が観測された。よって本プロセスにおいて PZT の膜厚は 450–600 nm の間が適切であると判明した。

以上のことから、低温焼成された PZT 膜を用い、アクティブマトリックストランジスタとの集積が可能なアクチュエータアレイのデザインおよびプロセスが開発された。

## 第 5 章 総括

本研究は生体組織表面の 1 細胞を選択し、細胞の位置情報を保持しながら mRNA や蛋白質などを抽出し分析する装置の作製をめざし、その構成要素である、アクティブマトリックストランジスタと一体化できる新規プロセスで PZT アクチュエータアレイの作製を試みた。その過程において、UV/O<sub>3</sub> 加熱処理をプロセスに取り入れることで、従来よりも低温(450 °C)で従来法である高温プロセス(600 °C)に匹敵する電気特性を有する PZT 膜を作製できる新規手法を開発した。この手法では焼成温度がトランジスタの耐熱温度を下回るため、PZT 膜とトランジスタの集積を容易にする。そこで、この低温焼成 PZT 膜を用いてアクチュエータを作製し変位など特性を評価したところ、この低温焼成 PZT 膜は本研究のアクチュエータに十分に応用可能であることが示された。最後に、試作したアクチュエータのデザインを元にアクチュエータアレイの作製を行った。アクチュエータアレイを作製するにあたり、アクチュエータの小型化を行いつつ高密度かつ大面積に作製するため、アクチュエータの構造をやプロセスを再検討し、適切と思われる手法をプロセスに加えたところ、目的の構造を作製することに成功した。特性の評価をしたところ、アクチュエータの空洞の大きさや印加電圧、周波数に対する変位の変化について知見を得られた。以上の結果から、アクティブマトリックストランジスタと一体化が可能なアクチュエータアレイのデザインおよびプロセスの開発に成功した。将来、この研究結果を元に次世代高密度バイオチップの作製がなされ、これまで解明されなかった生体機構が解明され、それが多くの人の福利に役立つようになることを期待する。

## 参考文献

- [1] J. Otte, W. Wruck and J. Adjaye, New insights into human primordial germ cells and early embryonic development from single-cell analysis, *FEBS Letters* 591 (2017) 2226-2240.
- [2] B. Fan, X. Li, D. Chen, H. Peng, J. Wang and J. Chen, Development of Microfluidic Systems Enabling High-Throughput Single-Cell Protein Characterization, *Sensors* 16 (2016) 232
- [3] M. Tellez-Gabriel, B. Ory, F. Lamoureux, M. F. Heymann and D. Heymann, Tumour Heterogeneity: The Key Advantages of Single-Cell Analysis, *Int. J. Mol. Sci.*, 17 (2016) 2142.
- [4] K. Klepárník, František Foret, Recent advances in the development of single cell analysis-A review, *Anal. Chim. Acta*, 800 (2013) 12–21.
- [5] S. J. Lo and D. J. Yao, Get to Understand More from Single-Cells: Current Studies of Microfluidic-based Techniques for Single-Cell Analysis, *Int. J. Mol. Sci.*, 16, 8 (2015) 16763–16777.
- [6] N. Wen, Z. Zhao, B. Fan, D. Chen, D. Men, J. Wang and J. Chen, Development of Droplet Microfluidics Enabling High-Throughput Single-Cell Analysis, *Molecules*, 21 (2016) 881
- [7] A. Saadatpour, S. Lai, G. Guo, Single-Cell Analysis in Cancer Genomics, *Trends. Genet.*, 31, 10 (2015) 576–586.
- [8] O. Caen, H. Lu, P. Nizard and V. Taly, Microfluidics as a Strategic Player to Decipher Single-Cell Omics ?, *Trends in Biotechnology*, August 2017, 35, 8, 713.

- [9] Y. Murakami, J. Li, D. Hirose, S. Kohara and T. Shimoda, Solution processing of highly conductive ruthenium and ruthenium oxide thin films from ruthenium-amine complexes, *J. Mater. Chem. C*, 3 (2015) 4490-4499.
- [10] Y. Murakami, J. Li, T. Shimoda, Highly conductive ruthenium oxide thin films by a low-temperature solution process and green laser annealing, *Materials Letters*, 152 (2015) 121-124.
- [11] P. A. Ersman, J. Kawahara, M. Berggren, Printed passive matrix addressed electrochromic displays, *Organic Electronics*, 14 (2013) 3371-3378.
- [12] J. A. Seibert, Flat-panel detectors: how much better are they?, *Pediatr Radiol*, 36 (2006) 173-181.
- [13] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. Taganstev, D. V. Taylor, T. Yamada, S. Streiffner, Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 051606.
- [14] C. A-Paz De Araujo, J. D. Cuchiari, L. D. Mcmillan, M. C. Scott, J. F. Scott, Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes, *Nature* 374 (1995) 627–629.
- [15] B.H Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, W. Jo, Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories, *Nature* 401 (1999) 682–684.
- [16] H. Ishiwara, M. Okuyama, Y. Arimoto, *Ferroelectric Random Access Memories Fundamentals and Applications*, 93 Topics in Applied Physics, Springer.



- [17] C. P. Yeh, M. Lisker, V. Vezin, B. Seitzinger, P. K. Baumann, B. Garke, J. Bläsing, A. Krost, E. P. Burte, Fabrication of ferroelectric PZT thin films by liquid delivery MOCVD using novel Zr and Ti precursors, *Integrated Ferroelectrics* 104 (2008) 16–24.
- [18] Y. Sakashita, T. Ono, H. Segawa, K. Tominaga, M. Okada, Preparation and electrical properties of MOCVD-deposited PZT thin films, *J. Appl Phys.* 69 (1991) 8352–8357.
- [19] R. Sano, J. Inoue, K. Kanda, T. Fujita, K. Maenaka, Fabrication of multilayer  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  thin film by sputtering deposition for MEMS actuator applications, *Jpn. J. Appl Phys.* 54 (2015) 10ND03.
- [20] A. J. Bell, *Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1307–1317.
- [21] R. W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, Chemical solution deposition of electronic oxide films, *C. R. Chimie* 7 (2004) 433–461.
- [22] V. S. Tiwari, A. Kumar, V. K. Wadhawan, D. Pandey, Kinetics of formation of the pyrochlore and perovskite phases in sol-gel derived lead zirconate titanate powder, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 2170–2173.
- [23] L. A. Bursill, Keith G. Brooks, Crystallization of sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films in argon and oxygen atmospheres, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 4501.
- [24] Z. J. Wang, H. Kokawa, H. Takizawa, M. Ichiki, R. Maeda, low-temperature growth of high-quality lead zirconate titanate thin films by 28 GHz microwave irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 212903.
- [25] A. Bhaskar, T. H. Chang, H. Y. Chang, S. Y. Cheng, Low-temperature

- crystallization of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films using 2.45 GHz microwaves, *Thin Solid Films* 515 (2007) 2891–2896.
- [26] J. Li, H. Kameda, B. N. Q. Trinh, T. Miyasako, P. T. Tue, E. Tokumitsu, T. Mitani, T. Shimoda, A low-temperature crystallization path for device-quality ferroelectric films, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 102905.
- [27] H. Kameda, J. Li, D. H. Chi, A. Sugiyama, K. Higashimine, T. Uruga, H. Tanida, K. Kato, T. Kaneda, T. Miyasako, E. Tokumitsu, T. Mitani, T. Shimoda, Crystallization of lead zirconate titanate without passing through pyrochlore by new solution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1667–1680.
- [28] S. Dutta, A. A. Jeyaseelan, S. Sruthi, Low-temperature processing of PZT thick film by seeding and high-energy ball milling and studies on electrical properties, *J. Electron. Mater.* 42 (2013) 3524–3528.
- [29] K. Umeda, T. Miyasako, A. Sugiyama, A. Tanaka, M. Suzuki, E. Tokumitsu, T. Shimoda, Impact of UV/O<sub>3</sub> treatment on solution processed amorphous InGaZnO<sub>4</sub> thin-film transistors, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 184509.
- [30] Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim, S. Park, M. H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G. R. Yi, Y. Y. Noh, S. K. Park, Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films, *Nature* 489 (2012) 128–132.
- [31] M. L. Calzada, I. Bretos, R. Jiménez, H. Guillon, L. Pardo, Low-temperature processing of ferroelectric thin films compatible with silicon integrated circuit technology, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1620–1624.
- [32] C. D. Dobbelaere, M. L. Calzada, R. Jiménez, J. Ricote, I. Bretos, J.

- Mullens, A. Hardy, M. K. V. Bael, Aqueous solutions for low-temperature photoannealing of functional oxide films: reaching the 400 ° C Si-technology integration barrier, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 12922–12925.
- [33] C. B. Sawyer and C. H. Tower, Rochelle Salt as a Dielectric, *Phys. Rev.* 35 (1930) 269.
- [34] O. Auciello, C. M. Foster, R. Ramesh, Processing technologies for ferroelectric thin films and heterostructures, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 28 (1998) 501–503.
- [35] Y. Tagashira, private communication.
- [36] M. C. Rodríguez-Aranda, F. Calderón-Piñar, R. Mayén-Mondragón, J. M. Yáñez-Limón, Synthesis and optical characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  thin films on indium tin oxide/quartz substrates by a simplified sol-gel route, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 26 (2015) 3486–3492.
- [37] M. Angadi, O. Auciello, A. R. Krauss, H. W. Gundel, The role of electrode material and polarization fatigue on electron emission from ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  cathodes, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2659–2661.
- [38] H. J. Han, Y. N. Chen and Z.J. Wang, Effect of heating rates on the crystallization process of (111)-oriented lead zirconate titanate thin films prepared by the sol-gel method, *Ceramics International* 41 10 (2015) 15208
- [39] P. T. Tue, T. Miyasako, B. N. Q. Trinh, J. Li, E. Tokumitsu, T. Shimoda, Optimization of Pt and PZT films for ferroelectric-gate thin film transistors, *Ferroelectrics* 405 (2010) 281–291

- [40] <http://www.polytec.com/jp/ソリューション/振動の非接触計/レーザードットプラ振動計の原理と仕組み/>
- [41] E. Heinonen, J. Juuti, S. Leppävuori, Characterization and modelling of 3D piezoelectric ceramic structures with ATILA software, *J. Eur. Cer. Soc.* 25 (2005) 2467–2470.
- [42] 表面技術協会, 表面技術 = Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 59, 2 (2008) 98–103.
- [43] M. D. Nguyen, H. Nazeer, M. Dekkers, D. H. A. Blank and G. Rijnders, Optimized electrode coverage of membrane actuators based on epitaxial PZT thin films, *Smart Mater. Struct.*, 22 (2013) 085013
- [44] R. Shimura, P. T. Tue, Y. Tagashira, T. Shimoda, Y. Takamura, Solution-based process with thermal UV treatment for fabrication of piezoelectric PZT films for an actuator array at temperatures under 450 °C, *Sensor and Actuator A*, **267** (2017) 287-292

# 研究業績

## (1) 学術雑誌等に発表した論文、著書：

1. Effect of ultraviolet/ozone treatment on the structural and electrical properties of solution-processed piezoelectric thick-film lead-zirconium-titanate (PZT), Phan Trong Tue, Reiji Shimura, Kazuhiro Fukada, Keisuke Satou, Jinwang Li, Tatsuya Shimoda, and Yuzuru Takamura, International Journal of Nanotechnology, 2017.
2. Solution-based process with thermal UV treatment for fabrication of piezoelectric PZT films for an actuator array at temperatures under 450 °C, Reiji Shimura, Phan Trong Tue, Yuki Tagashira, Tatsuya Shimoda, Yuzuru Takamura, Sensor and Actuator A, **267** (2017) 287-292.

## (2) 学術雑誌等又は商業誌における解説、総説：

1. 熱分解 GC/MS および MALDI-MS とサイズ排除クロマトグラフィー分取システムを用いた高分子材料の組成・構造解析, 大谷 肇, 志村 礼司郎, 工藤 恭彦, 山崎 雄三, 中川 勝弘, 宮川 治彦, SHIMADZU Excellence in Science Technical Report, C146-0366, 株式会社 島津製作所 分析計測事業部, 初版発行 2016 年 12 月.

## (3) 国際会議における発表

(口頭発表, 査読あり)

1. Optimizing lead content in a low temperature solution processed PZT film, R. Shimura, P. T. Tue, T. Shimoda, and Y. Takamura, The 2017 Joint IEEE ISAF-IWATMD-PFM Conference, Session V, Processing Optimization, Room: 2456, Georgia Institute of Technology's campus, May, 2017.

2. Analyzing pressure dependence of a low-temperature solution-processed PZT actuator, R. Shimura, P. T. Tue, T. Shimoda, and Y. Takamura, The 2017 Joint IEEE ISAF-IWATMD-PFM Conference, Session IX, Processing and Characterization, Room: 2456, Georgia Institute of Technology's campus, May, 2017.
3. Evaluation on Operation of a Lead-Zirconium-Titanate (PZT) Actuator Array for Highly Integrated Biochip Application, Tue Trong Phan, R. Shimura, T. Shimoda, and Y. Takamura, The 2017 Joint IEEE ISAF-IWATMD-PFM Conference, Session I, Array-based Devices and MEMS, Room: 2456, Georgia Institute of Technology's campus, May, 2017.

(口頭発表, 査読なし)

1. Low-temperature solution-processed thin-film lead zirconium titanate actuator for active-matrix actuator array, R. Shimura, P. Trong Tue, Y. Tagashira, Y. Ukita, T. Shimoda, M. Biyani and Y. Takamura, International conference on Advanced Materials for Energy Environment and Health (ICAM-2016), OP-2, Roorkee, Uttarakhand, India, 4-7, March, 2016.
2. Effect of ultraviolet/ozone treatment on the structural and electrical properties of solution-processed piezoelectric thick-film lead-zirconium-titanate (PZT), Phan Trong Tue, Reiji Shimura, Kazuhiro Fukada, Keisuke Satou, Jinwang Li, Tatsuya Shimoda, and Yuzuru Takamura, The 5th International Workshop on Nanotechnology and Applications (IWNA), NMD-094-O, Vung Tau, Vietnam, November, 2015.

(ポスター発表, 査読なし)

1. Fabrication of Nanopore and PZT Actuator Aiming for Exosome Analysis, R. Shimura, Phan T. Trong and Y. Takamura, JAIST Japan-India symposium on materials science 2015, 34, Japan Advanced Institute of

Science and Technology, March, 2015.

2. Solution-Processed Thin-Film Lead Zirconium Titanate Actuator for Highly Integrated Biochip, R. Shimura, P. Trong Tue, Y. Tagashira, Y. Ukita, T. Shimoda and Y. Takamura, ISMM 2015, PM-18, Kyoto, June, 2015.
3. Development of thin-film lead zirconium titanate actuator using solution process for highly integrated biochip, R. Shimura, P. Trong Tue, Y. Tagashira, Y. Ukita, T. Shimoda and Y. Takamura, Pacificchem 2015, 1102, Honolulu, December, 2015.
4. Fabrication of low-temperature solution-processed thin-film lead zirconium titanate actuator for highly integrated biochip, R. Shimura, P. Trong Tue, Y. Tagashira, Y. Ukita, T. Shimoda and Y. Takamura, APCOT 2016, T-44, Kanazawa, June, 2016.
5. Development of a molecular analysis chip for single cells on 2D-plane with positional information, Y. Takamura, H. Uno, Z-H. Wang, S. Ishigaki, R. Shimura, P. T. Tue, C. Miyuki, T. Shimoda, Y. Ukita, T. Urisu, and K. Kawahara, International Conference on Single Cell Research 2016, P2-49, Tokyo, November, 2016.

(4) 国内学会・シンポジウム等における発表

(口頭発表, 査読なし)

1. クロマトグラフ分別-熱分解 GC/MS 及び MALDI-MS による塗料配合原料の精密組成分析, 大谷 肇,志村 礼司郎, 日本分析化学会第 62 年会, K3010, 近畿大学東大阪キャンパス, 2013 年 9 月.
2. UV/O<sub>3</sub> 加熱処理による溶液プロセス Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 膜の低温作製, 田頭裕己, ファンチョントウエ, 志村 礼司郎, 佐藤 啓介, 深田 和宏, 李 金望, 下田 達也, 高村 禪, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-2L-

13, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月.

3. 低温形成 PZT 薄膜における前駆体溶液中の鉛含有率の最適化, 志村 礼司郎, Phan Trong Tue, 下田 達也, 高村 禅, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-304-1, パシフィコ横浜, 2017 年 3 月.

(ポスター発表, 査読なし)

1. サイズ排除クロマトグラフ自動分収-熱分解 GC/MS 及び MALDI-MS による塗料配合原料の精密組成分析, 大谷 肇, 志村 礼司郎, 第 18 回高分子分析討論会, I-01, 明治大学駿河台キャンパス, 2013 年 9 月.
2. 低温焼成チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 膜を用いた溶液プロセスによるアクチュエータの作製, 志村 礼司郎, P. Trong Tue, 田頭 裕己, 浮田 芳昭, 佐藤 啓介, 深田 和宏, 下田 達也, 高村 禅, 化学とマイクロ・ナノシステム学会 第 32 回研究会, 3P18, 北九州国際会議場, 2015 年 11 月.
3. アクティブマトリックスアクチュエータアレイ作製の為の溶液プロセスによる低温焼成チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) アクチュエータの作製, Phan Trong Tue, 志村 礼司郎, 田頭 裕己, 浮田 芳昭, 佐藤 啓介, 深田 和宏, 下田 達也, 高村 禅, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 20p-P12-29, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2016 年 3 月.
4. ゼル-ゲル法による低温焼成チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) アクチュエータの特性評価, 志村 礼司郎, Phan Trong Tue, 浮田 芳昭, 下田 達也, 高村 禅, 化学とマイクロ・ナノシステム学会 第 34 回研究会, 2P15, 千葉県幕張メッセ, 2016 年 9 月.
5. 高密度透明バルブ・ポンプアレイ石英貫通孔の作製, 南 礼孝, Phan Trong Tue, 志村 礼司郎, 高村 禅, 化学とマイクロ・ナノシステム学会 第 34 回研究会, 2P17, 千葉県幕張メッセ, 2016 年 9 月.
6. 溶液プロセスによる PZT アクチュエータアレイの作製, 志村 礼司郎,



Phan Trong Tue, 下田 達也, 高村 禪, 化学とマイクロ・ナノシステム学会 第 35 回研究会, 1P16, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 2017 年 5 月.

(5) 特許

1. 発明の名称：PZT 強誘電体膜の形成方法, 公告番号：WO2017038676 A1 (三菱マテリアル株式会社との共同申請), 国内および PCT 出願済み, 発明者: 田頭 祐己, 志村 礼司郎, 高村 禪, 金望 李, 下田 達也, 渡辺 敏昭, 曾山 信幸

内容：クラックを発生させずに、結晶性が高く、誘電特性および圧電特性が良好なチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 強誘電体膜を低温にて作製する新規手法。PZT 溶液 (Pb/Zr/Ti = 120/40/60, 25 wt%) (三菱マテリアル社製) を Pt 付き基板上に塗布し、250 °C で乾燥させる。その後 200 °C のサンプルプレート上で O<sub>3</sub> と共に紫外線 (UV) を 10 分間照射する。最後に高速熱処理装置 (RTA) を用いて 1 °C/s 以上の昇温速度で 450 °C まで昇温させ、1 時間焼成することで PZT を結晶化させる。この手法により、300 °C 程度で安定なパイロクロア相を形成させることなく、400 °C 以上で安定なペロブスカイト構造の結晶をアモルファス状態から直接形成することができるため、結晶性の高い PZT 膜を低温で作製することができる。

(6) その他

(受賞)

R. Shimura, Award of Honour, International Conference on Advanced Materials for Energy, Environment and Health (ICAM-2016), Department of Chemistry Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee-247667, India.

## 謝辞

本研究は、北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 高村(禪)研究室にて 2013 年から 2018 年までの間に実施した研究に関して、その実験方法や結果、考察をまとめたものとなります。また、JST-CREST の予算を用い、北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス系下田研究室および株式会社三菱マテリアルの協力のもと実験が行われました。

本研究を実施するにあたり、終始ご指導していただき、また至らない点などございましたが、忍耐強く寛容にご指導して下さった高村禪教授に心から感謝申し上げます。

また、本研究を遂行していくにあたり、クリーンルームなどの実験室および機材を利用させていただき、かつ実験結果へのご助言など丁寧にご指導を賜りました下田達也教授に心より御礼申し上げます。

本研究を進めていく上で、そして、成果を考察しまとめていく上で、有益なご討論、ご指導を賜りました Phan Trong Tue 助教に心から感謝申し上げます。

下田研究室およびグリーンデバイス研究センター、エクセレントコアの方々には機材の使用法や、より良い実験結果を得るための適切なアドバイスなどを様々な場面で戴きました。また、日頃から明るく親切に接していただき、様々な活動に誘っていただきました。これらは私の学生生活での癒しや社会人および研究者としての模範となり、また、研究への意欲を向上させるものでした。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

高村研究室のメンバーには実験室や装置の使用法などを教えていただき、また、装置購入や修理のサポートなどをしていただき、心から感謝申し上げます。また、いろいろな国ごとの文化の違いや考え方の違いなどを学ばせていただき、非常に良い経験になりました。本当にありがとうございました。

これからもご指導、ご鞭撻いただけますよう、よろしくお願い申し上げます。