

論文の内容の要旨

論文題目 PZT の高アスペクト比構造の低温合成と応用
氏 名 二井 信行

1. 本研究の目的

マイクロサイズの素子に高アスペクト比のガラス・セラミクスを自由に組み込めれば、さらにその可能性が広がる。たとえば、数 10nm の変位を生み出せる厚い圧電素子は、ナノオーダーのアクチュエータとして、MEMS チップに搭載することが期待できる。

液相合成によりつくることのできる物質は、通常のガラス・セラミクスに限らず、ハイブリッド体や多孔質体など多岐にわたり、特に細胞や生体分子を扱うマイクロチップへの応用が期待されている。本研究は、おもに大容量で頑強なキャパシタンスやアクチュエータが、マイクロシステムの自立化に大いに貢献できることを踏まえ、キャパシタンスや動力として使うことができ、さらにセンサとの複合素子としての利用が期待される圧電セラミックスの微細加工、とくに PZT の高アスペクト比のオンウェハの液相合成を行った。

PZT のゾルゲル法自体の研究はすでに広くなされていたが、高アスペクト比でかつ従来の MEMS 技術と適合し、基板上で自由な形状を作る技術はなかった。そこで、本研究では、MEMS 技術によるマイクロモールドやスタンプを形成し、液相から得た半固体層のパターニングを行う方法を開発した。これは、液相合成に対して広範囲に用いることができる。

そして、高アスペクト比の厚いの液相合成プロセスにみられる大きな困難（不適切な熱分解・収縮過程によるクラッキング・ブローティング、そして炭素の残留による過剰ポーラス化や物性の悪化）を解決すべく、低炭素・速乾性でポットライフの長い PZT 前駆体の合成を行うとともに、加工方法と乾燥/加熱条件の最適化を行った

2. 高アスペクト比対応 PZT 前駆体

元来、PZT の前駆体は非常に日持ちが悪いものであった。市販品の保証ポットライフは 2 週間程度、実際は 1 ヶ月程度。未使用未開封でも 3 ヶ月で劣化がみられた。その原因は、金属アルコキシドが液中で加水分解を起こし、液内部で部分的にゲル化してしまっているのが原因である。それ以外に、溶質が液中に溶けきれなくなり結晶として析出することも多い。これらは、薄膜作成時に表面が異常になり、クラックやピンホールの原因になったり、液中の成分の分散がさまたげられるために焼成時に PZT にならず、つまり圧電性など

の重要な物性の悪化につながる。そのため、液の保存中や固化中にこれらの異常反応を極力起こさないようにしなければならない。

特に、高アスペクト比加工に求められる PZT の前駆体溶液に対しては、従来の研究（前駆体は専ら薄膜向けに最適化されている）で重視されている (1) 安定性・保存性, (2) 低クラック性, (3) 低炭素含有率, に加え, (4) 厚膜状態での低温での固化, (5) 一時軟化・再硬化性, (6) 内部までの均一乾燥, が重要になる。本研究では、高アスペクト比加工のうち、スタンピング（固化した前駆体の上にスタンプで型をつける）とモールディング（型に液体の前駆体を流し込む）とのそれぞれに適した前駆体溶液を開発した。

双方とも、保存性が良く、組成の変化に注意すれば 6 ヶ月以上保存可能である。

モールディング用の前駆体は、深部まで硬化し、適度なゲル化をする。また、炭素分が少なく、高品質の PZT を生成することができる。スタンピング用の前駆体は、ポットライフが非常に大きく、溶媒蒸発で 3.0M 以上に粘度調整が可能である。そして、表面張力が大きいという特徴をもつ。また、パターニングに必要な乾燥の所要時間を決定するため、液中の球の移動を測定することで、非接触で前駆体の粘度を測定し、最終的に、乾燥に必要な温度と時間を得た。

3. PZT 前駆体のパターニング

高アスペクト比の PZT 構造を 1 回のコートで得る方法として、まず、高アスペクト比のモールドをあらかじめ基板上に作成し、前駆体を流して固化する方法が考えられる。このとき、前駆体の固化後のモールドの除去を行わないといけない。さらに、モールド上に残った固化前駆体を除去しないと、クラック率が減少しないことが判明した。本研究において、この問題を厚膜フォトレジスト SU-8 またはパラフィンをもールドとして用い、ゲルの無溶媒無研磨剤研磨とドクターブレード法を導入することで解決した。

基板上にモールドをつくることのできない場合、また、基板面方向に凹凸のある形状を作りたい場合は、上からのパターニング、つまりスタンピングにより形状をつくるのが望まれる。そこで、硬化した前駆体が加温と加圧によりチキソトロピー現象ならびに結晶水放出による軟化を生じてパターニングされることを見出し、ホットスタンプによるスタンピングを行った。また、超音波を印加することで、スタンプ圧力を軽減し、離型が容易になることを見出した。

4. PZT 高アスペクト比構造の評価.

基板に固着した、面積 20-200 μm , 高さ 10 μm に達する高アスペクト比の PZT 構造を、

クラック無しで作成することに成功した。

モールドイングで作成した構造の問題点は、まず、上面の端部分が切り立っているところである。これは、前駆体の溶媒蒸発による粘度変化により、表面張力に対して凝集力が増加し、モールドの壁面に沿って固化するために生じた現象であることがわかった。この現象は、パラフィンモールドにより固化させ、パラフィンを低温で融解除去したものを観察することで確認できる。これは、モールドの種類によらず、モールドを使用する限り不可避である。さらに研磨を行うことにより、上部電極を成膜することも十分可能である。

次に、構造の上部にいくにしたがって収縮が増加している。これは、モールドの径が増加するほど顕著である。ただし、この現象は焼結前に生じているため、底部は基板に「焼きついて」固定している。

スタンピングにより作成されたPZTの微小構造は、モールドイングでみられた切り立った部分もないが、構造の裾野に残った薄いPZTの層が問題となる。残っていること自体も問題となりうるが、残った層のクラックが伝搬して、構造の下部裾に達していることがわかる。このため、スタンピングにおいては、スタンプの凸部分が当たった前駆体の薄い層を除去しなければいけないことがわかる。

そして、アクチュエータとしての応用の可能性を知るため、本構造の圧電性の評価を行った。本研究では、微小変位の測定に、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。AFMのカンチレバーをPZT構造に接触させ (コンタクトモード)、電圧を印加することにより生じる変位を測定した。

モールドイングにより作成されたPZT構造 (上面直径 $29.3\ \mu\text{m}$ 、高さ $11\ \mu\text{m}$) の縦変位を測定した結果、 $100\ \text{V}$ 印加時の変位は $100\ \text{nm}$ 以上に達している。つまり、ひずみ量 1.0% 、縦圧電定数 $1000\ \text{pC/N}$ が得られたこととなる。この値は、バルクセラミックスの値の $5\sim 10$ 倍に達し、MOCVDで作成されたPZT薄膜に相当する。これは、高アスペクト比となった前駆体を焼結してPZT構造を作成する利点を示している。

本研究によって製作されたPZT高アスペクト比構造は、(1) 微小構造を精密に鉛直上下に静的移動させるアクチュエータ、(2) 超音波・表面波の発生、(3) 自走型構造、(4) 力を印加するためのマイクロアクチュエータ (インデンタなど) への応用が期待される。