

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：52201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04479

研究課題名(和文)鉛フリー強誘電体を用いた先進医療用マイクロスケール形状記憶材料の新規創出

研究課題名(英文) Novel Microscale Shape Memory Materials for Advanced Medical Applications Using Lead-Free Ferroelectrics

研究代表者

今泉 文伸 (Imaizumi, Fuminobu)

小山工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：10361205

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体や圧電材料を用いたデバイス、センサは現在様々な分野で使用されているが、主材料として使われているPb(Zr,Ti)O₃には鉛が含まれており、代替えの材料が求められている。本研究では鉛が含まれていない圧電材料であるBiFeO₃ (BF0)薄膜を、RFスパッタリング法を用いて成膜し基礎的な物性について調べた。また、基板にはBF0と格子定数のミスマッチングが少ないDyScO₃ (DSO)を用いた。またBF0に電圧を印加した際の変形量についても調べた。本研究で開発したBF0は、強誘電体や圧電体の各種デバイスの材料として利用できる可能性があることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で作製したBiFeO₃薄膜は強誘電体材料であり、これまで強誘電体は鉛を含む材料が多かったがBiFeO₃は鉛を含まないため、環境にやさしい材料である。本研究では、薄膜のBiFeO₃薄膜を形成することに成功し、強誘電性、圧電性について調べることができた。特に薄膜としての強誘電性や、電圧印加時の変形量についても調べることができた。将来の強誘電体デバイス、圧電デバイスとして非常に有効な材料であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：With the increasing use of Internet of Things in various domains, which has led to an increase in the number of sensors being installed, it is indispensable to develop environment friendly sensor modules. Correspondingly, we investigated the formation of BiFeO₃ films as a lead-free ferroelectric material on DyScO₃ substrate. Experiments were performed to analyze the film formation process via the sputtering method, followed by heat treatment. Consequently, a BiFeO₃ film was formed with a single (110) orientation, and two types of bonds (FeO and Fe₂O₃) were observed. Additionally, no issues related to adhesion or peeling were found. Thus, the developed BiFeO₃ film can be potentially used as a ferroelectric material in various devices.

Keywords Piezoelectric material, BiFeO₃ thin film

研究分野：電気電子材料

キーワード：強誘電体 スパッタリング

1. 研究開始当初の背景

様々な技術が発達し、また多くの新しい産業が生まれている現在においても、今後の生活における交通・農業・電力などのあらゆる分野において、社会基盤として IoT (Internet of Things) の利用は非常に重要である。膨大な量のセンサで計測された幅広いデータを解析することで新たなサービスを生み出す、いわゆるビックデータの活用がますます期待されるため、設置されるセンサ数の増加も見込まれる。よって、これまで以上に環境に配慮したセンサモジュールの開発が今後必要不可欠である。本研究では、IoT 時代における環境にやさしいセンサモジュールの開発を行うことを目的とする。特に圧電材料や強誘電体材料の多くが、様々なセンサとして今後も利用されることは間違いないと考える。

2. 研究の目的

これまで多く利用されてきた鉛を含む $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 等の強誘電体材料に代わる新しい材料として BiFeO_3 (以下では BFO と表記する) が注目されている。鉛は人体や環境への影響の問題から、様々な分野で利用の規制が始まっているため、鉛を使用しない強誘電体材料の開発が急務である。本研究では、この BFO に着目し、その成膜技術を確立しさらに物性について調べ、将来的なセンサモジュールの開発の指針とすることを目的とする。強誘電体材料は、MEMS 分野で広く使用されており、特に将来性が期待されている材料である。特に加速度センサでは、現在多く使用されている静電容量型加速度センサに比べて、強誘電体材料を使用した圧電式加速度センサは未使用時の待機電力を低くすることが可能であり、さらにシステムとして小型化できるメリットがある。鉛を含まない環境にやさしい BFO を使用したセンサモジュールへ応用し、さらに様々なアプリケーションへの応用が期待できる新しい材料である。また近年では強誘電体材料のドメイン障壁の生じる電位差を利用し発電を行う太陽電池デバイスへの実現の可能性が指摘されており、BFO の太陽電池分野への応用も期待されている。本研究では、これまでの強誘電体材料で使用されてきたチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ や $\text{Pb}(\text{Mn,Nb})\text{O}_3$ 等に代わり、鉛を含まない材料という利点を持ち、環境にやさしい材料の BFO 薄膜の材料開発を行う。

次に、BFO の材料開発の概要について述べる。BFO はこれまで主に、ゾルゲル法、パルスレーザーデポジション (PLD) 法、CVD 法で主に成膜されているが、本研究では RF スパッタリングでの成膜を採用した。RF スパッタリングでは、低いイオン照射エネルギーを用いることで、比較的簡単に高品質な薄膜を得ることができる。しかし、スパッタリングを用いた BFO 成膜による研究例は少ない。これは、成膜後の薄膜中に酸素欠損に起因する欠陥が多く存在し、成膜後の熱処理を行っても欠陥を完全に消滅することができていないためである。そのため、現在は酸素欠損を少なくするためのプロセスの研究が多く行われている。また、強誘電体材料やメモリに BFO をデバイスとして応用する場合は、下地基板との密着性についても十分検討が必要である。膜剥がれにより、十分な強誘電体材料としての電気特性が得ることが難しいとの問題も有り、この問題を解決するために下地材料の選定が重要である。一般的に強誘電体材料の下地基板には、Pt や STO 基板が主に使われている。本研究では、新しい下地材料として DyScO_3 (以下では DSO と表記する) 基板を採用した。DSO の格子定数が 0.394nm であり、BFO の格子定数とミスマッチが小さいので、配向性の良い BFO の薄膜が得られるのではないかと考え、DSO 基板を選定した。また DSO 基板は透明で、不純物を導入することで導電性を示す可能性も有り、下地電極としても使用できるという利点もある。

3. 研究の方法

センサモジュールへの応用を目標として、DSO 基板上に強誘電体材料である BFO を成膜し、様々な物性について調べた。

(110)DSO 基板 (両面研磨、 1cm 角、厚さ 0.5mm) を準備し、有機洗浄後に RF スパッタリング装置を用いて BFO を成膜した。スパッタリングプロセスの温度は室温であり、圧力は 4.0Pa 、ガス流量は、 $\text{Ar}=40\text{sccm}$ 、 $\text{O}_2=20\text{sccm}$ であり、プラズマ励起には、 13.56MHz の高周波電源を用いた。ターゲットへの入射電力は、 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ である。成膜後の膜厚は電子顕微鏡で観察し、 102nm であった。その後、 10% 酸素雰囲気中で 400°C から 700°C の熱処理をそれぞれ 30 分行った。分析方法として、配向性、組成分析の確認をそれぞれ、XRD、XPS を用いて調べた。

Target	BiFeO_3
Substrate	DyScO_3
Temperature (C)	R.T.
Pressure (Pa)	4.0
Ar/O ₂ flow rate (sccm)	40 / 20 sccm
RF power (W)	20

Table I Condition of BFO thin film deposition by RF sputtering

4. 研究の成果

(1)成膜直後から、その後の工程の 700 度の熱処理後まで、DSO 基板と BFO の間の膜剥がれは、全く観測されなかった。BFO と DSO の界面状態は良好であり、密着性に問題はないことが分かった。

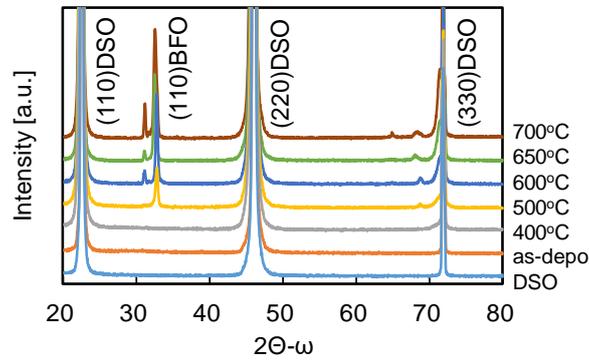
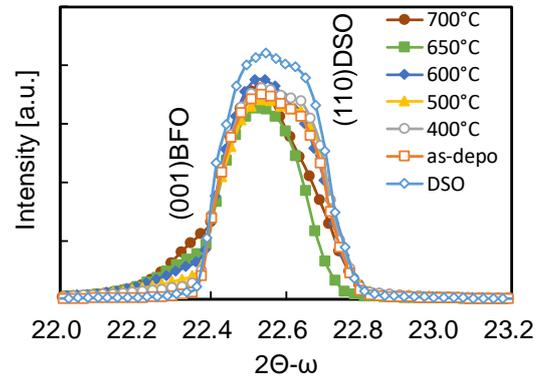
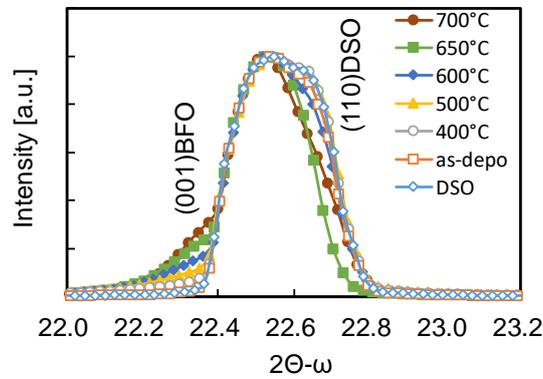


Fig.1 XRD patterns of BFO/DSO for various post-annealing temperatures.

次の Fig.1(a)に XRD の測定結果を示す。参考までに DSO 基板についても $2\theta-\omega$ 測定を行った。DSO 基板では、(110), (220), (330)のピークが検出され、BFO を成膜し 550°C以上の熱処理後に、(110)BFO のピークが検出されている。400 度の熱処理では BFO に起因するピークは観測されなかった。また、熱処理温度が上昇するにつれて、BFO/DSO のピーク比は大きくなっていくことが分かった。



(a)



(b)

Fig.2 (a) The (110) DSO peaks (b) the peaks of normalized (110) DSO for various post-annealing temperatures.

より詳細に分析するために、各温度で熱処理を行ったサンプルについて、 Θ の範囲を 22 度から 23.2 度の範囲で詳細に測定した結果を、Fig.2(a)に示す。BFO を DSO 上に成膜したサンプルは、22.5 度付近に二つのピークが出現していることがわかる。二つのピークは、(110)DSO と、(001)BFO のピークであると考えられる。(001)BFO のピークは成膜直後では検出されておらず、500°C以上の熱処理によって、徐々にピークが大きくなり(001)BFO の配向性が出現したと考えられる。Fig.2(b)は(110)DSO のピーク強度の最大値で規格化したグラフである。熱処理温度の上昇により、(001)BFO/(110)DSO のピーク比が大きくなっていることがわかる。

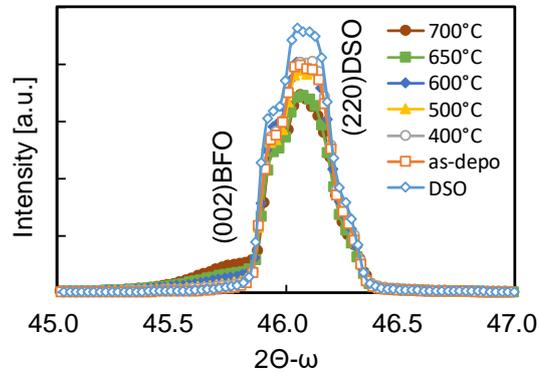


Fig.3 The (220) DSO peaks for various post-annealing temperatures.

次に 46 度付近の(220)DSO ピークについても詳細を測定した。Fig.3 に、(002)BFO と(220)DSO のピークを示す。先の結果と同様に、熱処理温度の上昇により(002)BFO/(220)DSO のピーク比が大きくなっていることがわかる。

Fig.4 は、600 度の熱処理後の BFO/DSO サンプルについて、XPS での測定結果である。Bi、Fe、O に起因するピークが出現している。BFO はスパッタリング法で成膜すると、酸素欠損が起りやすい傾向があり、化学量論的な $\text{Bi:Fe:O}=1:1:3$ ではない組成比をもつ薄膜が形成されることが多い。これは、薄膜の強誘電性の低下につながる事が知られている。

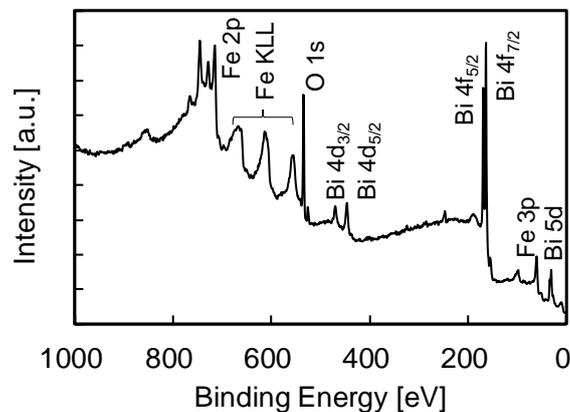


Fig.5 XPS wide scan of BFO/DSO at 600°C.

確認のため XPS の結果から O1s ピークを Fe と Bi に起因するピークに分離した。Fig.5 に O1s のピークを波形分離した結果を示す。Bi₂O₃ のピークは、FeO と Fe₂O₃ のピークに比べれば十分に低いことがわかる。Bi₂O₃ のピークが存在すると、化学量論的な組成比が形成されていない。

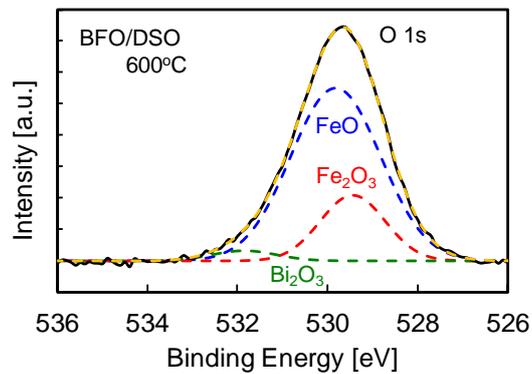


Fig.6 XPS measurement of spectra O1s.

今後はより詳細な分析が必要ではあるが、 Bi_2O_3 のピークが本研究の薄膜では十分小さいため、DSO上のBFO薄膜では化学量論的な組成比が実現できていると予測することができる。この結果から、BFOの薄膜中には、 FeO と Fe_2O_3 の2種類の存在が確認された。ピーク比は、 $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3=2:1$ であり、 FeO に関連する結合が多く含まれていることがわかる。XPSの FeO ピークは、BFOをデバイスとして利用したときのリーク電流の原因の一つと考えられており、可能な限り FeO のピークは小さくし、 Fe_2O_3 のピークは大きくすることが望ましい。今後はさらに FeO の割合を減少させることができるプロセス技術の開発が必要である。

次にBFOの片持ち梁を作製し、電圧を印加することによりBFOの逆圧電効果についても調べた。電圧を印加したときと、電圧を印加しなかったときのBFOの変形の違いも確認することができた。今後は変形の物理的、電氣的挙動についてより詳細に調べる必要がある。

鉛を含まない強誘電体であるBFO薄膜を、格子定数のミスマッチの少ないDSO基板上にスパッタリングを用いて成膜した。密着性には全く問題はないことを確認した。次にXRDの測定結果から、成膜後に600度の熱処理を行うことにより、BFOは(110)配向していることを確認した。また、XPSの測定から、O1sのピークを波形分離することにより、 Bi_2O_3 に起因するピークの存在は少ないことが分かった。また FeO と Fe_2O_3 の2種類の結合が確認された。今後の強誘電体材料や圧電体材料として、BFOは、強誘電体デバイスや圧電センサに利用されることが期待できる。下地基板にDSOを利用できることがわかり、様々な分野でBFOが利用できると考える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 仲田陸人, 今泉文伸
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜を用いた電子デバイスの研究
3. 学会等名 第26回高専シンポジウムオンライン
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 今泉文伸
2. 発表標題 スパッタリングにより形成されたDyScO ₃ 基板上のBiFeO ₃ 薄膜の表面解析
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日本機械学会第11回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
2. 発表標題 DyScO ₃ 基板上に形成された BiFeO ₃ 薄膜の組成分析
3. 学会等名 今泉文伸, 仲田陸人
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今泉文伸, 仲田陸人
2. 発表標題 強誘電体薄膜BiFeO ₃ の格子整合とX線構造分析
3. 学会等名 電子情報通信学会技術研究報告 シリコン材料・デバイス
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 久田和輝, 今泉文伸
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜形成と MEMSへの応用
3. 学会等名 日本機械学会関東支部栃木ブロック研究交流会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今泉文伸、仲田陸人
2. 発表標題 新しい圧電材料BiFeO ₃ の薄膜形成技術と基板依存性
3. 学会等名 電子情報通信学会技術研究報告 シリコン材料・デバイス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉文伸、仲田陸人
2. 発表標題 BiFeO ₃ 薄膜を用いた新しい圧電センサに関する研究
3. 学会等名 日本機械学会関東支部栃木ブロック研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉文伸、仲田陸人
2. 発表標題 高周波スパッタリングにより形成されたBiFeO ₃ 薄膜への熱処理効果
3. 学会等名 日本機械学会第10回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今泉文伸、仲田陸人
2. 発表標題 DySc03基板上へのスパッタリングによる強誘電体薄膜の形成
3. 学会等名 第37回強誘電体会議
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	熊谷 勇喜 (Kumagai Yuki) (40824496)	豊田工業高等専門学校・電気・電子システム工学科・准教授 (53901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------