

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420736

研究課題名(和文) 溶液中の定在波環境場を利用したセラミックス薄膜ダイレクトパターニング法の確立

研究課題名(英文) Direct patterning of ceramics thin films from the precursor solutions by electro-chemical deposition method under the pulsed electric field

研究代表者

佐伯 淳 (SAIKI, Atsushi)

富山大学・大学院理工学研究部(工学)・教授

研究者番号：90377234

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：イットリア安定化ジルコニア(YSZ)やセリアは、高温におけるイオン伝導性と室温付近における強度や絶縁性により用途が多い。これらの成膜法としてより環境負荷が小さい手法が求められている。本研究では、従来の電気化学堆積法と違い、成膜電圧の印加方向に対して別方向からパルス電圧を印加して成膜を行った。この方法によりパルス印可によって生じた定在波を利用して基板上にマスク等を用いず周期的な線状の堆積することが可能となった。その線状膜の間隔とパルス電圧周波数の関係性を調査し、パルス電圧印加時における成膜メカニズムを解明することで電気化学堆積法における成膜形態の制御のおよびパターニング技術の向上を目指した。

研究成果の概要(英文)：Thin films of YSZ and Ceria were used as buffer layer in electro devices because of their chemical stability and insulation property. In this study, by applying the pulsed electric fields during the electrochemical deposition, the morphology control method was investigated. The thin films were deposited from the precursor solution on the glass substrate by applying the electric field. In addition, another pulsed electric field was applied to the perpendicular direction to the film deposition direction. In the limited condition, the pinstripe patterns of ceramic films according to the frequency of the applied pulsed electrical field were observed. Ions movements were restricted by the standing waves due to the applied pulsed electric field and therefore deposition area were limited. The cyclical correlation between the applied pulsed electrical field and the distances of pinstripes was also observed. These methods were thought to be applied to new patterning techniques.

研究分野：無機材料科学、薄膜製造

キーワード：イットリア安定化ジルコニア セリア 酸化チタン 電気化学堆積法 パルス電場印可 水溶液 析出
形態 パターニング

1. 研究開始当初の背景

(1)ジルコニアやセリアに関する研究の国内外における動向

蛍石構造を持つジルコニアやセリアは、室温付近における絶縁性や熱的、機械的、化学的安定性から、そして同時に高温におけるイオン伝導性や酸素貯蔵能力により多くの分野における用途がある。さらにその薄膜に関しては光学的または耐熱・耐食に対するコーティング、電子デバイスにおけるバッファ層、酸素センサー、燃料電池におけるイオン伝導体など多くの発展的な応用にも期待されている。特にセリア薄膜では紫外線領域における吸収作用を併せ持つために、チタニアの代替材料としての光触媒作用に対する用途に関して注目を受けてきた。

(2)従来の膜作製法とその材料研究の問題点と申請者が新しい着想を得た経緯

薄膜形成においては高温で行われることが多いが、相転移の問題、熱歪みの発生など素子に与える影響は大きく成膜後の後処理も、重要な課題となっている。このことから従来の方法にはとらわれず、今までとは異なる手法で、微細な膜構造を一気に、しかも低エネルギー消費のもとで形成することが求められていた。

2. 研究の目的

本研究ではジルコニアやセリアを溶液からパルス電圧印可の元で析出させることにより、マスク等を用いずにパターン形成を行い、さらにそれらをマトリックスとして用い、ナノ微粒子であるチタニア粒子を選択的に特異的な構造に分散配置した薄膜を作製し、新たな光学および触媒的機能を発現させようとするを当初の目的とした。

3. 研究の方法

初段階として室温に於いて水溶液から前駆体膜を形成し、その後の比較低温領域での熱処理により結晶性の向上を図る手法で、総合的には環境に優しい条件の下での膜形成を目指すものであり、単独の膜については今までの研究により成果を上げている。構造制御のための成膜手法としては電場アシスト

による水溶液からの析出を利用するが、安定サイトへの析出を容易にし、成膜速度の向上と低温成膜での結晶性の改善、さらにはその応用として、周期的な組織構造を形成させるために基板直上で、成膜のための印可電圧および環境電圧を周期的に変化させてイオンを定在波状態もしくは揺さぶりをかけた状態で成膜を行うことである。環境電圧の周期的な変化も同時に組み合わせた研究例は他になく、しかも複合膜についてであり独創的な手法である。

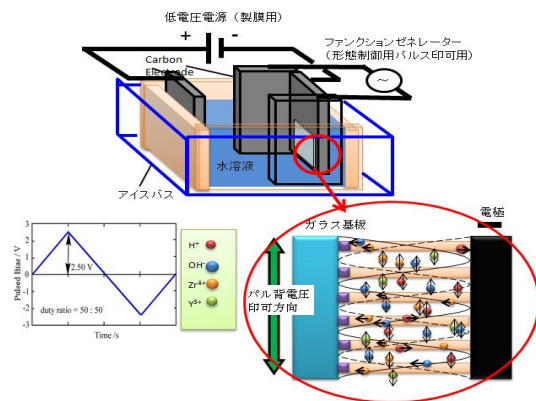


図1 装置と定在波発生によるイオン挙動制御の模式図

4. 研究成果

成膜電圧のみを印可して作製した試料では、基板上に膜が広範囲にわたって均一に堆積するのに対して、成膜電圧と成膜電圧印可方向とは別方向からパルス電圧を同時に印可して試料を作製した場合、特定のパルス周波数で図2示すように線状の膜が成膜していることが確認された。特に0~10 Hzの範囲で変化が大きく100Hz以上の印可では膜の生成がほとんど観察されなくなった。

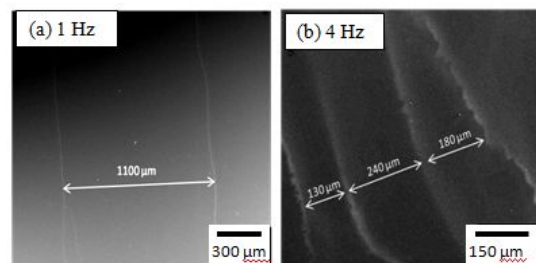


図2 パルス電圧を同時に印可して製膜した場合に観察される縞状膜の例

EPMA を用いて元素分析を行った結果、

YSZ 膜の場合、縞状膜の間には Zr はほとんど検出されず、SEM 像で確認できる線状膜の成膜箇所と一致するように Zr が検出された。また Y も同時に検出され目的組成の YSZ 膜が生成していることが確認できた。

成膜電圧とパルス電圧を同時に印加して成膜した時の反応槽内のイオンの動きを調べるために、成膜中の電流値を測定した。成膜電圧とパルス電圧を同時に印加した時の電流変化より、パルス電圧印加によりパルス電圧印加方向に対してイオンは往復運動し、成膜電圧の影響を受けて一部分のイオンが周期的に成膜反応を起こすため、時間に対して電流値が周期的に上下すると考えられる。また、1-12 Hz のパルス周波数の各電流波形には規則性があり、パターン A, B の二種類に分けられる。図 3(a)の電流変化はパターン A で、時間に対して振幅と周期が変化する電流波形である。図 3(b)はパターン B で、電流が上下する時の値が一定で、時間が経過しても電流が上下する値や電流の正負が変化する周期は一定である。

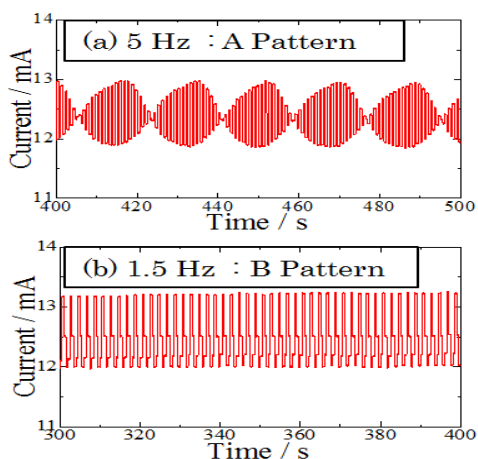


図 3 製膜中の電流変化の例

これらのパターンは時間に対する周期的な変動だけでなく、電流値の周期的な変動によって各パルス周波数での特徴的な電流変化が現れると考えられる。また、図 4 に示すように各パルス周波数に対する線状膜の平均間隔と電流波形の平均周期において、周期

的な変動が観察された、特に周波数 5 Hz~5.5 Hz で値に大きく変化があり、この周波数帯でパルス電圧によるイオンの移動が大きく変化していると考えられた。

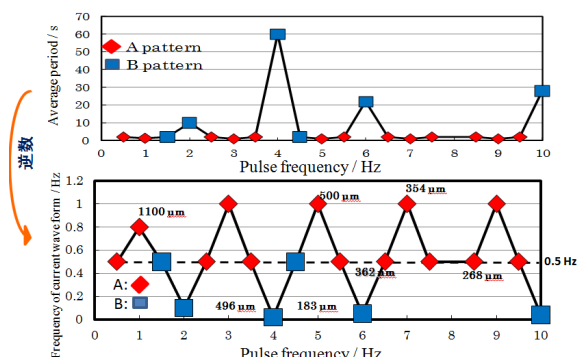


図 4 印可パルス周波数と電流変化振動の平均周波数の関係

さらに定在派を利用していることから、その波数自体も図 5 に示すように周期的に変動していることがわかった。パルス電圧の周期を 0~12 Hz まで変化した時の膜間隔の平均値をプロットしたものである。1 Hz 2~6 Hz, 7~11 Hz, 12 Hz の 4 つの群に分けてそれぞれ原点を通る近似線を考えた。近似線上では周波数が大きくなると膜の間隔も大きくなり比例関係であると考えられるが、ある周波数で成膜間隔が小さくなり比例定数の異なる比例関係を示す。またそれぞれの比例定数を考えると、 $y=0.0099x$ を基準とすると比例定数が 1/7 倍、3 倍、5 倍となっていた。固有振動数は基本振動、2 倍振動、3 倍振動と振動モードが複数ある。周波数を上げていくとより高い倍数振動になるのではないかと考えた。

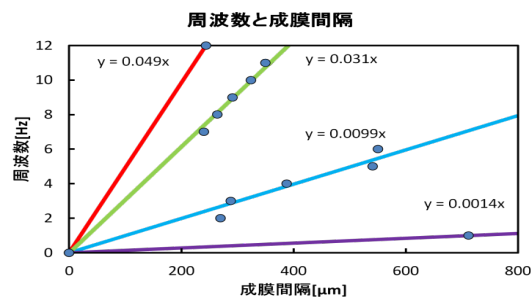


図 2 成膜間隔と周波数の関係

線状膜の成膜メカニズムは、まずパルス電圧を印加すると、特定の周波数で入射波と反射波の重ね合わせで定在波が発生する。定在波の節の位置ではイオンが静止するので、成膜電圧により陰極に設置した基板表面に OH^- が移動し、基板表面付近の Zr^{4+} と Y^{3+} はそれぞれ OH^- と反応して、水酸化ジルコニウム $\text{Zr}(\text{OH})_4$ と水酸化イットリウム $\text{Y}(\text{OH})_3$ が生成され、基板に堆積する。定在波の腹の位置ではパルス電圧方向に対してイオンが振動しているので反応が阻害され、成膜されないと考えられる。このようにパルス電圧により定在波が発生することで、節の位置では基板に成膜し、腹の位置で成膜されないので線状膜が形成されると考えられる。

このように本研究ではその線状膜の間隔とパルス電圧を印加しながら成膜した際に形成される縞状膜と印加周波数の関係性を調査し、成膜メカニズムを解明することで電気化学堆積法における成膜形態の制御のおよびパターンニング技術の向上を目指した。本研究では十分に到達できなかったが本手法を2次元的に応用することで基板上にマスク等を用いることなくパターン膜を形成することが出来、しかも時間変化で描画パターンを変えることで、3次元的な構造膜も形成できる技術であり、今後の応用発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

T.Fujita, T.Hashizume, A.Saiki, Fabrication of YSZ Thin Film by Electrochemical Deposition Method and the Effect of the Pulsed Electrical Fields for Morphology Control(査読有), Archives of Metallurgy and Materials, Vol160, 2015, pp945-948
DOI:10-1515/amm-2015-0235,

S.Kitahara, T. Hashizume, A.Saiki,

Preparation of the brookite-type titanium oxide nanocrystal by hydrothermal synthesis, (査読有), Ceramic Transactions, Vol.246, 2014, pp.119-124

K.Kurokawa, T. Hashizume, A.Saiki, Fabrication of CeO_2/Al multilayer thin films and the thermal behavior, Ceramic Transactions, (査読有), Vol.246, 2014, pp.33-41

A.Saiki, C.Kawai, T.Hashizume, K.Terayama, Surface morphology of CeO_2 thin films grown on glass substrate from aqueous solution and their optical property (査読有), J.Australian Ceram,Soci. Vol48, 2012, pp211-213

A.Saiki, C.Kawai, T.Hashizume, K.Terayama, Growth Condition of CeO_2 Thin Films Grown on Glass Substrate from Aqueous Solution and Their Optical Property, (査読有), Materials Science and Engineering, Vol.18, 2011, pp32011-32014
DOI:10.1088/1757-899X/18/3/032011

[学会発表](計 32 件)

A.Saiki, T.Hashizume, Dependence of the pulsed electric field on the distance between pinstripes of Y-PSZ thin films fabricated by the electrochemical deposition method, ICPMAT12 (コシツエ、スロバキア), 2017.8.

A.Saiki, T.Fujita, T.Hashizume, Relation between the applied pulse and current fluctuation cycle and morphology of YSZ thin films fabricated by the electrochemical deposition, Method, PacRim12 (ハワイ、アメリカ), 2017.5.

佐伯淳, パルス印加型電気化学定積法により水溶液から作成した YSZ 薄膜組織の周期性, 第 19 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会 (福井 AOSSA) 2016.9.

A.Saiki, T.Fujita, T.Hashizume, Relation between current fluctuation cycle and interval distance of pinstripe on YSZ thin films fabricated by the pulsed electrochemical deposition method, ICPMAT2016, (ウルムチ、中国) 2016.7.

Y.Hara, T.Hashizume, A.Saiki, Optical Properties of a Rare Earth Element Doped CeO₂ Thin Films Deposited by Mist Deposition method, ICPMAT2016, (ウルムチ、中国) 2016.7.

藤田忠士、橋爪隆、佐伯淳, パルス電圧印加 ECD 法により作製した線状 YSZ 膜とその周波数の関係, 日本金属学会北陸信越支部平成 27 年度連合講演会(富山大学), 2015.12.

A.Saiki, T.Fujita, T.Hashizume, Unique morphology of YSZ thin films deposited from a aqueous solution under the pulsed electrical fields, PacRim11, (チェジュ島、韓国) 2015.9

A.Saiki, Y.Yamashita, T.Hashizume, M-CeO₂ thin films fabricated by mist deposition from aqueous solution and their optical property, PacRim11, (チェジュ島、韓国) 2015.9

A.Saiki, T.Hashizume, K.Arisawa, Direct patterning of YSZ films from a precursor solution by electro-chemical deposition method, ICPMAT2015, (チェンマイ、タイ) 2015.11

T.Fujita, T.Hashizume, A.Saiki, The relationship between frequency of the pulsed voltage and spacing of linear films by electrochemical deposition method, ICPMAT2015, (チェンマイ、タイ) 2015.11

藤田忠士、橋爪隆、佐伯淳, パルス電圧印可 ECD 法による YSZ 膜の作成, 日本セラミックス協会 2015 年年会(岡山大学) 2015.3

A.Saiki, Unique Morphology of YSZ Thin Films Deposited from a Precursor Solution under the Pulsed Electrical Fields, 2014 Japan-Thailand Joint Seminar on Metallurgy and Materials (チェンマイ大学、タイ) 2014.12.

藤井啓太郎、橋爪隆、佐伯淳, ブルッカイト型酸化チタンの膜化および光学的評価, 日本金属学会北陸信越支部平成 26 年度連合講演会(新潟大学) 2014.12.

A.Saiki, T.Hashizume, Fabrication of CeO₂-TiO₂ Compositated Thin Films on Glass Substrate from Aqueous Solution by Electro-Chemical Deposition Method and Their Optical Property, ICPMAT2013

(クラコフ、ポーランド) 2014.9

T.Fujita, T.Hashizume, A.Saiki, Fabrication of YSZ Thin Film by Electrochemical Deposition Method and the Effect of the Pulsed Electrical Fields for Morphology Control, ICPMAT2013

(クラコフ、ポーランド) 2014.9

佐伯淳、藤田忠士、橋爪隆, パルス電圧印可型電気化学堆積法によるセラミックス薄膜の成膜, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム(鹿児島大学) 2014.9.

有澤恒太、橋爪隆、佐伯淳, 前駆体溶液中でプローブ移動により作製した YSZ 薄膜のパターニング, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム(鹿児島大学) 2014.9

山下勇人、橋爪隆、佐伯淳, 噴霧堆積法により作製した希土類ドーパ CeO₂ 薄膜の光学特性, 第 18 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会(富山大学), 2014.9

佐伯淳, 水溶液中でのパルス電場アシストによるセラミックス薄膜の作製, 2014 年度電気化学会北陸支部春季大会(富山) 2014.5.

深見舞、橋爪隆、佐伯淳, 水溶液を用いた CeO₂-ZrO₂ 混合膜の作製, 日本金属学会北陸信越支部平成 25 年度連合講演会(信州大学), 2013.12.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www3.u-toyama.ac.jp/mater13/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐伯 淳 (SAIKI, Atsushi)

富山大学・理工学研究部・教授

研究者番号: 90377234

(4) 研究協力者

橋爪 隆 (HSSHI ZUME, Takashi)