

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13944

研究課題名(和文) テーラード基板を用いた高性能ピエゾナノワイヤのピンポイント成長手法の開発

研究課題名(英文) Pinpoint Growth Technology for High Quality Piezo-nanowire using Tailored Substrate

研究代表者

山田 智明 (Yamada, Tomoaki)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80509349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：酸化亜鉛のナノワイヤに比べ10倍以上大きな圧電特性(ピエゾ特性)を示すチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)ナノワイヤを、テーラード基板を用いて狙った場所にピンポイントで成長させる手法を開発することを目的とした。

ナノインプリント法で基板上にトレンチ構造及びPZTナノ島構造を有する基板を作製した。その結果、高さ40nm幅80nmのナノ島構造の作製に成功した。また、トレンチ構造を有する基板上にパルスレーザー堆積法でPZTを堆積した結果、トレンチで囲まれたナノ島と同じ形状でPZTがギャップを持って成長した。このことからナノ島の形状と間隔を制御することで、ナノワイヤの形状と直径が制御できる可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop the pinpoint growth process of piezoelectric lead zirconate titanate (PZT) nanowires by using the tailored substrates, having arrayed island structures.

By utilizing a nanoimprint technique, the substrates having arrayed islands, with maximum island height of 40 nm and minimum island width of 80 nm, were successfully fabricated. It was found that PZT grew on the patterned substrate, keeping the same morphology of the substrate surface, by pulsed laser deposition.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：圧電性 ナノワイヤ

1. 研究開始当初の背景

近年、圧電特性(ピエゾ特性)を示す酸化亜鉛等のナノワイヤを基板上に成長させたナノジェネレータと呼ばれる小型発電素子や小型センサの研究・開発が盛んに行われている。これらの材料の結晶構造はウルツ鉱型構造であり、成長速度の結晶方位異方性が大きいことから、様々な手法で容易にナノワイヤを成長させることができる。したがって、デバイス作製に必要な選択成長の研究例も数多く報告されている。

一方、ペロブスカイト型構造のチタン酸ジルコン酸鉛 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3[\text{PZT}]$ は、酸化亜鉛より 10 倍以上大きな圧電特性を示すことから、上記デバイス的大幅な性能向上や新しいデバイスへの展開が期待できる。しかし、その結晶構造(ペロブスカイト型構造)の成長異方性は小さく、ナノワイヤの成長は困難である。

最近我々は、パルスレーザー堆積法(PLD法)により、PZT ナノワイヤの基板上への気相エピタキシャル成長に成功した。本手法では、通常の薄膜成長で用いられる酸素分圧より高い圧力を用いることで、アブレーション粒子の散乱が増加し、様々な角度を持って粒子が基板表面に供給される。これにより、射影効果が促進され、ナノワイヤが成長すると考えられる。これらの知見から、特定の場所で射影効果を促進できれば、ナノワイヤを選択的に狙ったサイズでピンポイント成長させることができる可能性が高いと考えられる。

サイズが制御されたナノワイヤのアレイ構造を基板上に作製することで、圧電特性の最適化が可能になる他、ナノワイヤの配列および場所の制御が可能になれば、実デバイスへの展開が大きく期待できる。

2. 研究の目的

上述の背景から、本研究では、アブレーション粒子の射影効果を特定の場所で促進する表面構造を有する基板(テラード基板)を作製し、これを用いて PZT のピンポイント成長の実現を試みる。

具体的には以下の 2 種類のテラード基板を用いる。

- ・ トレンチ構造を有するテラード基板
- ・ PZT ナノ島構造を有するテラード基板

これらの基板上に上述の PLD 法で PZT を堆積することで、PZT ナノワイヤのピンポイント成長を試みる。

3. 研究の方法

(1) トレンチ構造及び PZT ナノ島構造を有するテラード基板の作製

トレンチ構造を有するテラード基板をナノインプリント法を用いて作製した。始めに、光硬化樹脂を基板上に塗布し、石英モールドを押下した状態で UV 光を照射して、パターンが転写された樹脂を硬化した。その後、

Ar イオンビームでエッチングを行い、パターンを基板に転写した。

一方、PZT ナノ島構造を有するテラード基板は、ソフトリソグラフィーを用いて作製した。始めに、マスターモールドからガス透過性を有する PMDS にパターンを転写し、これをソフトリソグラフィー用モールドとして使用した。次に、PZT の MOD コート剤を基板上に塗布し、PDMS モールドを押下した状態で真空引きを行う事で、PDMS モールドを通してコート剤の溶媒を揮発させた。その後、仮焼、本焼成を経て、PZT を結晶化させた。

(2) PZT ナノワイヤのピンポイント成長
上記の手法で作製したテラード基板上に、PZT を PLD 法で堆積した。

4. 研究成果

(1) トレンチ構造及び PZT ナノ島構造を有するテラード基板の作製

トレンチ構造を有するテラード基板については、ナノインプリント法と Ar イオンビームを用いたエッチング条件の最適化により、最小 100 nm 幅の構造の転写に成功した。しかし、光硬化型樹脂と基板 (SrTiO_3) のエッチングレートには大きな差異があり、光硬化型樹脂が優先的にエッチングされることから、射影効果が期待できるアスペクト比を有する構造を基板上に作製することはできなかった。

一方、PZT ナノ島構造を有するテラード基板については、塗布する MOD 溶液の濃度の最適化、塗布面の選択、溶液の塗布条件の最適化、PDMS モールドの押下圧力の最適化を行い、パターンの転写条件を決定した。特に溶液の濃度を減少することで、残膜(転写したパターンの下部に残留する膜)の厚みを大きく低減できることが明らかになった。また、モールド表面にも溶液を塗布することで、パターンを再現性良く転写できることがわかった。

仮焼の温度は、MOD 溶液の TG-DTA 分析より決定した。MOD 溶液が熱分解する温度まで徐々に昇温することで、クラックが抑制できることがわかった。その後、ペロブスカイト型構造の PZT が得られる本焼成の温度を調べ、緻密に結晶化した PZT のナノ島構造が得られる条件を明らかにした。

その結果、本焼成の前の段階で、高さ 90 nm、最小 80 nm 幅の構造の転写に成功した。その後の本焼成で高さは 40 nm に減少したが、上述のトレンチ構造を有するテラード基板に比べて大きなアスペクト比を実現することができた。

作製した PZT ナノ島構造の特性を、放射光マイクロ XRD と圧電応答顕微鏡を用いて調べた。放射光マイクロ XRD で、各サイズのパターンが転写された領域の XRD パターンを取得したが、MOD 溶液を塗布して作製した(パターンが転写されていない)膜に比べ、

パターンが転写された領域は回折強度が低いことが明らかになった。パターンが転写された領域は、そうでない膜の領域に比べてPZTの体積が少ないことを考慮しても、回折強度の減少は説明できないことがわかった。一方で、ナノ島の圧電応答顕微鏡測定では、明瞭な圧電応答が観測されたことから、今後、PZTの結晶性の向上が必要であるものの、本研究で作製したテーラード基板を、PZTナノワイヤのピンポイント成長に利用できる可能性が示唆された。

また、上記とは別に、あらかじめPLD法で作製したPZT膜から、集束イオンビームを用いて、ナノ島構造を作製する方法も確立した。

(2) PZTナノワイヤのピンポイント成長

PLD法を用いて、テーラード基板上へのPZTの堆積を試みた。代表的な結果として、インプリント法とエッチングによりトレンチ構造が作製された基板(サファイヤ)上に下部電極としてSrRuO₃をPLD法で成膜し、その上にPZTを堆積した結果、トレンチで囲まれたナノ島と同じ形状でPZTがギャップを持って成長することがわかった。このことから、テーラード基板のナノ島の形状とナノ島間の間隔を制御することで、その上に成長するナノワイヤの形状と直径が制御できる可能性が示された。また、エッチングによりギャップを広げることで、ナノワイヤの直径が制御できる可能性が示された。

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)

D. Ito, T. Yamada, M. Yoshino, T. Nagasaki, O. Sakata, J. Kuroishi, T. Namazu, T. Shiraishi, T. Shimizu, and H. Funakubo, "Fabrication of Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods by Focused Ion Beam and Characterization of the Domain Structure", IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Control, 査読有, 63, 1642-1646 (2016).

DOI:10.1109/TUFFC.2016.2569625

T. Yamada, D. Ito, O. Sakata, J. Kuroishi, T. Namazu, Y. Imai, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Domain Structure of Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods and its Size Dependence", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54, 10NA07-1-4 (2015).

DOI: 10.7567/JJAP.54.10NA07

[学会発表](計17件)

T. Yamada, D. Ito, O. Sakata, T. Namazu, T. Sluka, N. Setter, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Impact of Charge Screening on Domain Structure in Pb(Zr, Ti)O₃ Nanorods", 第26回日本MRS年次

大会, 2016年12月20日, 横浜市横浜開港記念会館他(神奈川県・横浜市)

岡本 一輝, 山田 智明, 伊藤 大介, 吉野 正人, 長崎 正雅, "圧電体 Pb(Zr, Ti)O₃ 薄膜のドメイン構造制御を目指したナノインプリント法の開発", 第48回日本原子力学会中部支部研究発表会, 2016年12月15日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)

T. Yamada, D. Ito, T. Sluka, N. Setter, O. Sakata, T. Namazu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Domain Pattern Control in Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods by Charge Screening", The 10th Asian Meeting on Electroceramics-2016, 2016年12月5日, 台北市(台湾)

T. Yamada, D. Ito, O. Sakata, H. Funakubo, T. Namazu, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Manipulation of Domain Structure in Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods by Charge Screening", The 11th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, 2016年8月10日, ソウル市(韓国)

山田 智明, "低次元ナノスケール構造の特異な境界条件を利用した強誘電体の分極制御", 応用物理学会東海支部第2回研究会, 2016年4月21日, 名古屋大学(愛知県・名古屋市)

T. Yamada, D. Ito, O. Sakata, T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. Shimizu, M. Yoshino, H. Funakubo, and T. Nagasaki, "Domain Structure and Piezoelectric Response of Self-assembled Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015年12月19日, ホノルル市(米国)

山田 智明, "マイクロX線を用いた強誘電体ナノロッドのドメイン構造解析", 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業微細構造解析プラットフォーム2015年度第1回ワークショップ, 2015年8月31日, 京都リサーチパーク(京都府・京都市)

T. Yamada, J. Yasumoto, D. Ito, O. Sakata, T. Kiguchi, H. Tanaka, Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Piezoelectric Response in Epitaxial PZT 1D-Nanorods and 2D-Thin Films", 2015 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric, International Symposium on Integrated Functionalities, and Piezoresponse Force Microscopy Workshop, 2015年5月25日, Biopolis(シンガポール)

D. Ito, T. Yamada, O. Sakata, J. Kuroishi, T. Namazu, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Fabrication of Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods by Focused Ion Beam and Characterization of the Domain Structure", 2015 Joint IEEE International Symposium

on Applications of Ferroelectric,
International Symposium on Integrated
Functionalities, and Piezoresponse Force
Microscopy Workshop, 2015年5月25日,
Biopolis (シンガポール)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://enemat.nucl.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 智明 (YAMADA, Tomoaki)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80509349

(2)研究分担者

長崎 正雅 (NAGASAKI, Takanori)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40273289

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし