

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 28 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760013

研究課題名（和文）フレキシブル高分子上への機能性酸化物エピタキシャル薄膜作製

研究課題名（英文）Fabrication of epitaxially grown functional oxide thin films on flexible polymer substrate.

研究代表者

西川 博昭 (NISHIKAWA HIROAKI)

近畿大学・生物理工学部・准教授

研究者番号：50309267

研究成果の概要（和文）：本研究では圧電体や強誘電体など機能酸化物のエピタキシャル薄膜を高分子製フレキシブル基板上に形成するための基礎を確立することを目的とする。高分子製フレキシブル基板は耐熱性に乏しく、機能性酸化物をエピタキシャル成長させるために必要な数 100°C 以上の加熱に耐えることができないため、耐熱性に優れる MgO 基板上に良質の薄膜を作製したのち、これを高分子製フレキシブル基板に接着してから MgO 基板を除去するという新しい作製プロセスを提案し、遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜をフレキシブル化するための基礎を確立した。

研究成果の概要（英文）：The purpose of the study is to clarify the fundamental knowledge and the process procedure for the fabrication of epitaxial functional oxides, i.e., piezoelectric, ferroelectric and so on, onto flexible polymer substrates. Generally, flexible polymer cannot resist the temperature of more than hundreds centigrade, due to the poor heatproof. In order to resolve the problem, the novel process for the flexible epitaxial oxide thin films was proposed. First, high quality oxide thin film is epitaxially grown on MgO substrate which is heatproof. Then the sample is glued to flexible polymer substrate. Finally, the MgO substrate is completely dissolved by etching process. In this study, basic procedure of the process was established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：エピタキシャル成長、フレキシブルデバイス

1. 研究開始当初の背景

近年、フレキシブルディスプレイや電子ペーパーをはじめとして、軽量で柔軟な高分子製フレキシブル基板に電子デバイスを作製するフレキシブルデバイスの試みが注目

を集めている。従来のフレキシブルデバイス研究において、電子デバイスを構成する材料としては主に有機半導体やアモルファス酸化物半導体などが用いられてきた。しかしながらこれらの材料は電気伝導性を示すこと

が最重要な役割であり、光応答性を除けばその他の機能性を求められることはほとんどなかった。これに対し本研究では、圧電体や強誘電体、磁性体、超伝導体など、電子デバイス応用に有効な機能性材料が豊富に存在する遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を高分子製フレキシブル基板上に形成し、機能調和酸化物エピタキシャル・フレキシブルデバイス創製の基礎を確立することを目的とする。これにより圧電デバイスや加速度センサなど、従来よりもさらに高機能なデバイスの作製が可能となる。また、有機半導体やアモルファス酸化物半導体のみでは不可能であったフレキシブルメモリなどの新規デバイスの開発も可能となり、新たなフレキシブルエレクトロニクスを開拓する研究が期待される。

2. 研究の目的

前述した目的を達成するためには機能性酸化物を結晶化する必要がある、高分子製フレキシブル基板の耐熱温度をはるかに超える高温が必要となる。そこで本研究では、エピタキシャル成長した機能性酸化物をフレキシブル化できる、新たなフレキシブルデバイスの作製法として、単結晶基板上にエピタキシャル成長させた機能性酸化物薄膜を高分子製フレキシブル基板上に接着したのち、もとの単結晶基板をエッチングによって除去し、機能性酸化物薄膜を高分子製フレキシブル基板上に転写するプロセスによって、機能性酸化物のエピタキシャル薄膜を高分子製フレキシブル基板上に作製することを着想した。本研究の具体的な目的は、この転写法を実現可能な基本的プロセスの確立について研究することである。

3. 研究の方法

転写プロセスの基礎を確立する目的で、機能性酸化物薄膜としては良質のエピタキシャル薄膜を比較的容易に作製することができる誘電体 SrTiO_3 (以下、STO) を選んだ。これを酸でエッチング可能な $\text{MgO}(100)$ 基板上に成膜し、得られた STO 薄膜を高分子製フレキシブル基板上に転写することを行なう。STO 薄膜の作製はパルスレーザー堆積 (以下、PLD) 法を用いて行なった。成膜条件は、基板温度 600°C から 800°C 、 O_2 分圧 1 Pa から 50 Pa で、レーザーフルエンス $1\text{ J}/\text{cm}^2$ から $4\text{ J}/\text{cm}^2$ である。高分子としては、ポリエチレンナフタレート (以下、PEN、厚さ 0.1 mm 、帝人デュポンフィルム) を用いた。これは、耐酸性、耐薬品性に優れていること、フレキシブルデバイス開発の研究、実験に多く用いられていることな

どによる。エピタキシャル STO 薄膜を PEN に転写するために、耐酸性に優れており、またセラミックスへの固着強度が強いという理由で、薄膜などの微細加工を行なう際にレジスト材として用いる化学増幅型レジスト KMPR1035 (以下、SU-8、日本化薬) を接着剤として用いた。まず得られた STO 薄膜表面に 4800 rpm で 30 s スピンコートし、SU-8 の膜厚を $20\text{ }\mu\text{m}$ に調整したのち、真空中で気泡を除去し、ベーク、露光によって、固化した。エピタキシャル STO 薄膜を PEN に接着したのち、単結晶 $\text{MgO}(100)$ 基板を除去するためのエッチングを行なった。エッチングは 80°C に加熱した 10% のリン酸水溶液を用いて行なった。STO および SU-8、PEN はリン酸には不溶であるため、 MgO のみが溶解し、結局 STO 薄膜が高分子に転写されるという仕組みである。

4. 研究成果

$\text{MgO}(100)$ と $\text{STO}(100)$ は格子不整合が約 7.7% と大きく、良質のエピタキシャル STO 薄膜を得るための成膜条件を確立した。その結果、基板温度、レーザーフルエンスを高くすることが良質なエピタキシャル STO 薄膜を得るためのキーであることが分かった。図 1 上段に基板温度 800°C 、 O_2 分圧 50 Pa 、レーザーフルエンス $4\text{ J}/\text{cm}^2$ にて、 $\text{MgO}(100)$ 基板上にエピタキシャル成長した STO 薄膜の X 線回折 (以下、XRD) パターンを示す。STO の膜厚は 800 nm である。得られた試料を SU-8 で PEN に接着し、 80°C に加熱した 10% のリン酸水溶液に浸漬したところ、約 4 時間で 0.5 mm 厚の $\text{MgO}(100)$ 基板が完全に溶解した。PEN には意図した通り STO 薄膜が転写されており、その XRD パターンを確認したところ (図 1 下段)、 MgO の回折ピークはほぼ完全になくなっており、これに対して STO の回折ピークは (100)、(200)、(300) を明確に確認することができる。

エッチングに用いるリン酸は濃度と温度を変化させてエッチングの様子を調べたが、リン酸の濃度が濃すぎても薄すぎてもエッチングレートが下がること、温度が低いとエッチングがほとんど進行せず、 80°C よりも高いと溶媒の水が蒸発しやすく、エッチング液を頻繁に追加しなければならないために液面が乱れる影響により、転写したい STO 薄膜がダメージを受けやすい、ということが分かった。以上のことから、 MgO 基板のエッチングによる STO 薄膜の転写では、エッチングに用いるリン酸の濃度と温度を最適化することがプロセス成功のキーであることが分かった。

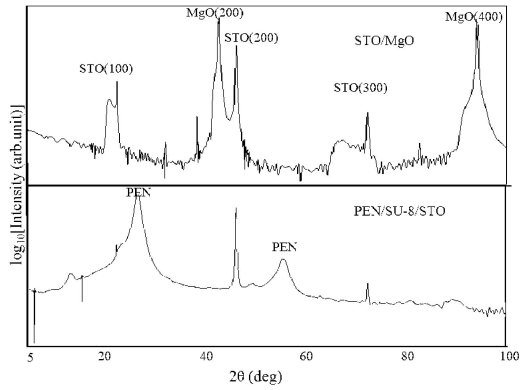


図1 (上段) STO/MgO(100)と(下段) STO/SU-8/PENのXRDパターン

XRDによるエピタキシャルSTO薄膜転写は確認できたが、転写された薄膜を光学顕微鏡で観察すると、大面積の転写には剥離の問題が生じていることが分かった。図2に、膜厚100 nmのSTO薄膜をSU-8でPENに接着して転写した試料の光学顕微鏡写真を示す。なお、薄膜がパターン化されているのは、将来的に電気特性の測定を見越したこと、および大面積の転写が難しいことが分かったために特性測定に必要な実用的面積に絞った実験を行なうこと、の2点が理由で、用いたのは直流四端子とホール測定を兼ねた形状のパターンである。

図2を見ると、おおむねSTO薄膜がきちんと転写されているが、特にパターンが細くなっているところ(赤い矢印で示した位置)でSTO薄膜の剥離が起こっていることが分かる。今後は、mmオーダーでの完全な転写を目指すよりは、メモリデバイスや圧電センサなど、ターゲットとなるデバイスを絞り、その構造を吟味した上でマイクロ、サブマイクロあるいはナノサイズでのフレキシブルデバイスを目指す方が有効であることが示唆される。本研究において基本的なプロセスが確立されたので、今後この研究を進展させていくうえで、この知見を活かしたターゲット設定を行なう予定である。

なお、研究開始当初はPENを用いず、SU-8

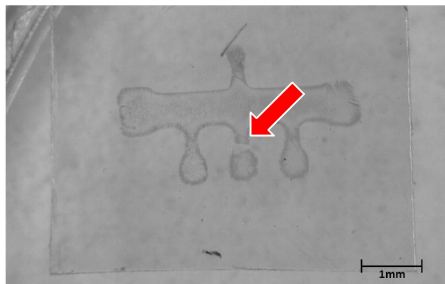


図2 SU-8でPENへ転写したSTO薄膜の光学顕微鏡写真

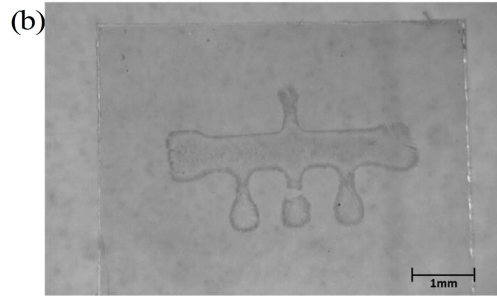
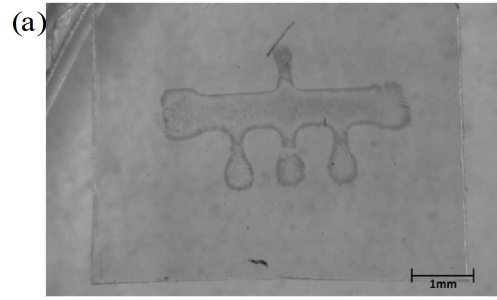


図3 膜厚100 nmのSTO薄膜をSU-8を用いてPENに転写した試料の撓み耐性の実験結果。(a)は撓ませる前の平らな状態での、(b)は直径1 cmの円筒に巻き付けてから平らな状態に戻したのちの、光学顕微鏡観察結果

そのものを高分子製フレキシブル基板として用いていた。このときには、SU-8のセラミックスへの固着強度が優れており、STO薄膜との接着には問題が無かったが、転写されたSTO薄膜はMgO基板をエッチングした直後から既に多数のクラックが生じているという結果であった。原因は現在まで詳細には分かっていないが、20 μm 程度の厚さのSU-8では撓みが大きすぎ、MgO基板のエッチング後、試料をリン酸水溶液から取り出すときの撓みでSTO薄膜がダメージを受けている可能性がある。また、SU-8以外的高分子材料、ポリジメチルシロキサンや塗布固化式ポリイミドなどの使用を試みたが、いずれもSTOなどのセラミックス薄膜への固着力がほとんどなく、本研究の目的には有効ではないことが分かった。ただし、MgO基板上に作製したエピタキシャルSTO薄膜にこれら高分子材料を接着する際、大気中で行なっていること、STO薄膜にダメージを与えないよう、スピンコート前にコータで回転させながら表面にエタノールを噴霧する程度のクリーニングしか実施できておらず、STO薄膜と高分子材料の界面が十分清浄になっていない問題点が懸念される。今後、例えば真空蒸着可能な高分子材料を大気暴露前のSTO薄膜表面に蒸着し、その後溶着などの手法でPENに接着するなどの対策を試みてみたい。

転写したエピタキシャルSTO薄膜がPENの

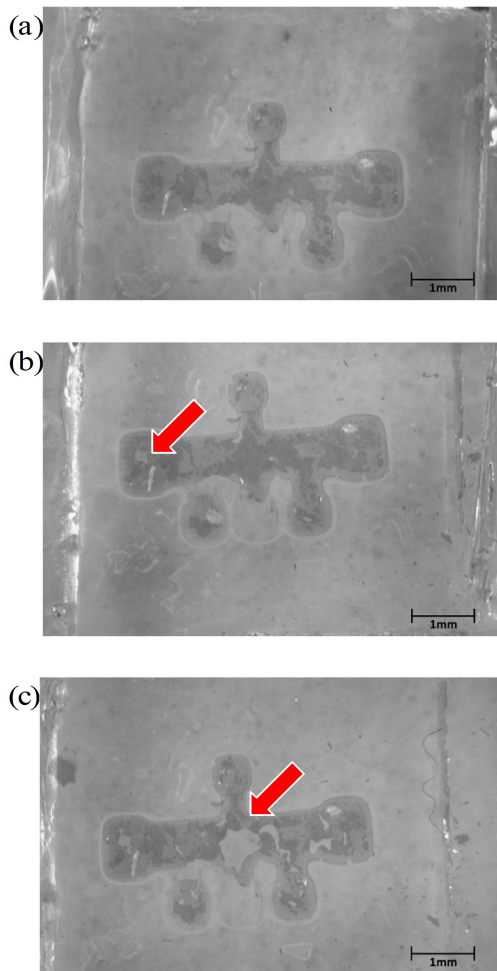


図3 膜厚 800 nm の STO 薄膜を SU-8 を用いて PEN に転写した試料の撓み耐性の実験結果。(a) は撓ませる前の平らな状態での、(b) は直径 2 cm の円筒に巻き付けてから平らな状態に戻したのちの、(c) は直径 1 cm の円筒に巻き付けてから平らな状態に戻したのちの、光学顕微鏡観察結果

可撓性の範囲内で容易に PEN から剥離するようでは、研究を進展させる実用的意義はない。そこで次に、得られた STO/SU-8/PEN 試料を撓ませた際に STO 薄膜にどの程度剥離やクラックが生じるか確認した。撓みを与える手法としてはごく簡単に行なえるよう、直径 9 cm から 1 cm の円筒に試料を密着させて巻き付ける、その後平らな状態に戻して光学顕微鏡で STO 薄膜を観察することを行なった。図 3 に膜厚 100 nm の STO 薄膜を SU-8 で PEN に接着した試料について、撓ませてから平らな状態に戻した光学顕微鏡写真を示す。撓ませる前の写真(a)と直径 1 cm の円筒に巻き付けて撓ませたのちの写真(b)では、STO 薄膜の状態は基本的に変化が無いといえる。しかしながら図 4 に示す通り、膜厚 800 nm の STO 薄膜では、直径 2 cm の円筒の巻き付けたのち

(b)にはわずかに、直径 1 cm の円筒に巻き付けたのち(c)には大きく、それぞれ赤い矢印で示した部分が撓ませる前(a)に比較して剥離しており、転写した STO 薄膜がダメージを受けていることが分かる。このことから、転写したエピタキシャル薄膜の撓み耐性は薄膜の膜厚によって影響を受け、STO 薄膜の場合には 100 nm 以下では曲げ直径 1 cm まで耐えることができ、800 nm では曲げ直径 2 cm には耐えられないことが分かった。用途に応じて必要とされる曲げ直径は異なるが、その曲げ直径に応じてこれに耐えられる膜厚を選ぶ必要があることが分かる。

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)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 森田 祐輔、楠 正暢、本津 茂樹、西川 博昭
エピタキシャル成長したフレキシブル機能性酸化物薄膜の作製
平成 23 年電気関係学会関西支部連合会、2011 年 10 月 30 日、兵庫県立大学 (兵庫県姫路市)
- ② H. Nishikawa, Y. Morita, M. Kusunoki, S. Hontsu
Transfer of epitaxial SrTiO₃ thin film to flexible polymer sheet by decal process
The 18th International Workshop on Oxide Electronics、2011 年 9 月 27 日、ナパバレーマリオットホテルアンドスパ (ナパバレー、アメリカ)
- ③ 森田 祐輔、楠 正暢、本津 茂樹、西川 博昭
エピタキシャル成長した機能性酸化物薄膜を用いたフレキシブルデバイス
第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学 (山形県山形市)
- ④ H. Nishikawa, Y. Morita, M. Kusunoki, S. Hontsu
Epitaxial Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin Film on Flexible Polymer Material and its Piezoelectric Property for Huge Bending Stress
The 17th International Workshop on Oxide Electronics、2010 年 9 月 21 日、淡路夢舞台国際会議場 (兵庫県淡路市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西川 博昭 (NISHIKAWA HIROAKI)
近畿大学・生物理工学部・准教授
研究者番号：50309267

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者
該当なし