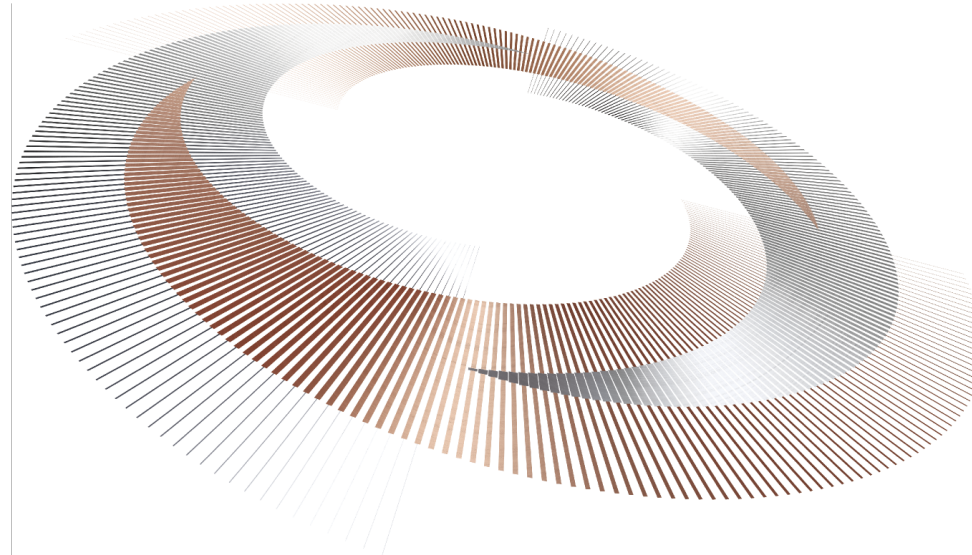


JAIST産学官共創フォーラム・令和6年度第三回定期講演会
ゾルゲル法による機能性薄膜開発とデバイスへの応用



三菱マテリアル株式会社
イノベーションセンター
PMO-C1
土井 利浩



人と社会と地球のために、循環をデザインし、持続可能な社会を実現する

限りある資源を大切に使うために、使用済みの製品を資源として再生させる。

そこに新たな価値を付加し、再び社会に送り出す。

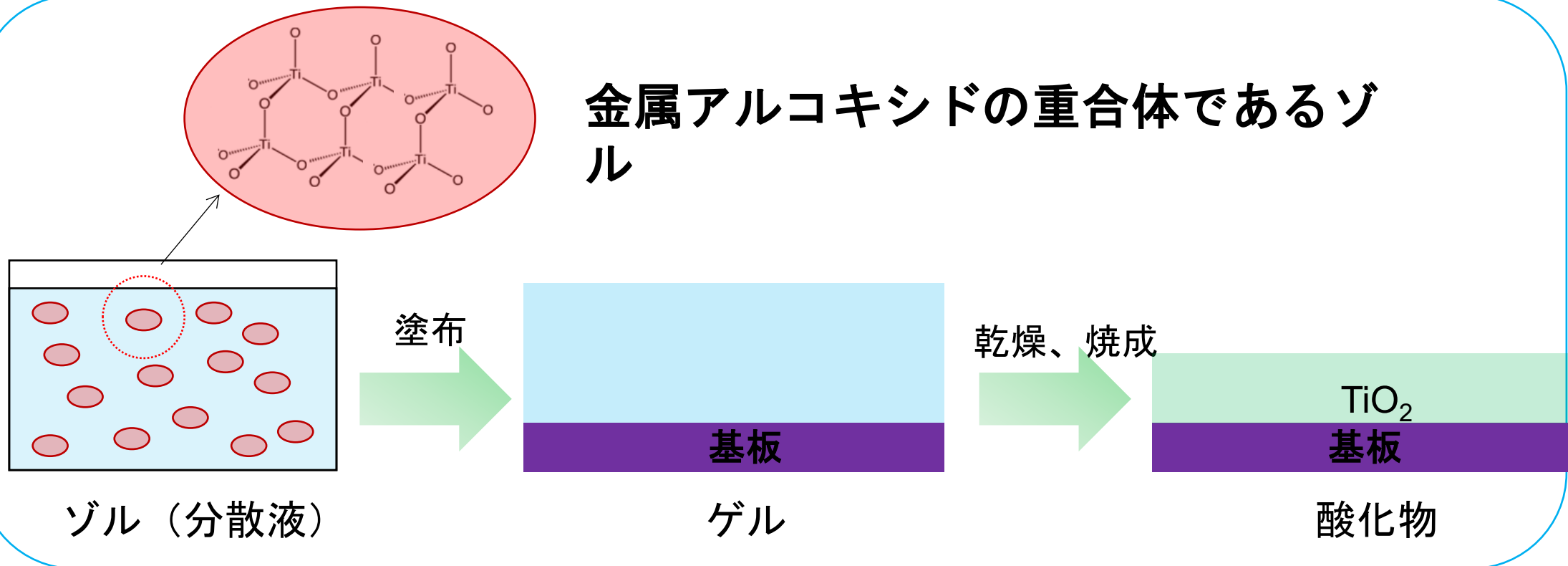
その循環のプラットフォームを構築し、自らプレイヤーとして価値を創出する。

そして未来に向けて、持続可能な社会の実現に力強く貢献し、循環の輪を広げていく。

発表内容

- ①ゾルゲル法による酸化膜形成技術紹介
- ②チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）薄膜の開発事例
- ③機械学習との組み合わせによるコンビナトリアルケミストリー
- ④バイオセンサへの応用

ゾルゲル法とは



- 低温で結晶性金属酸化物を合成することが可能
- 組成制御が容易
- 複雑組成も可能

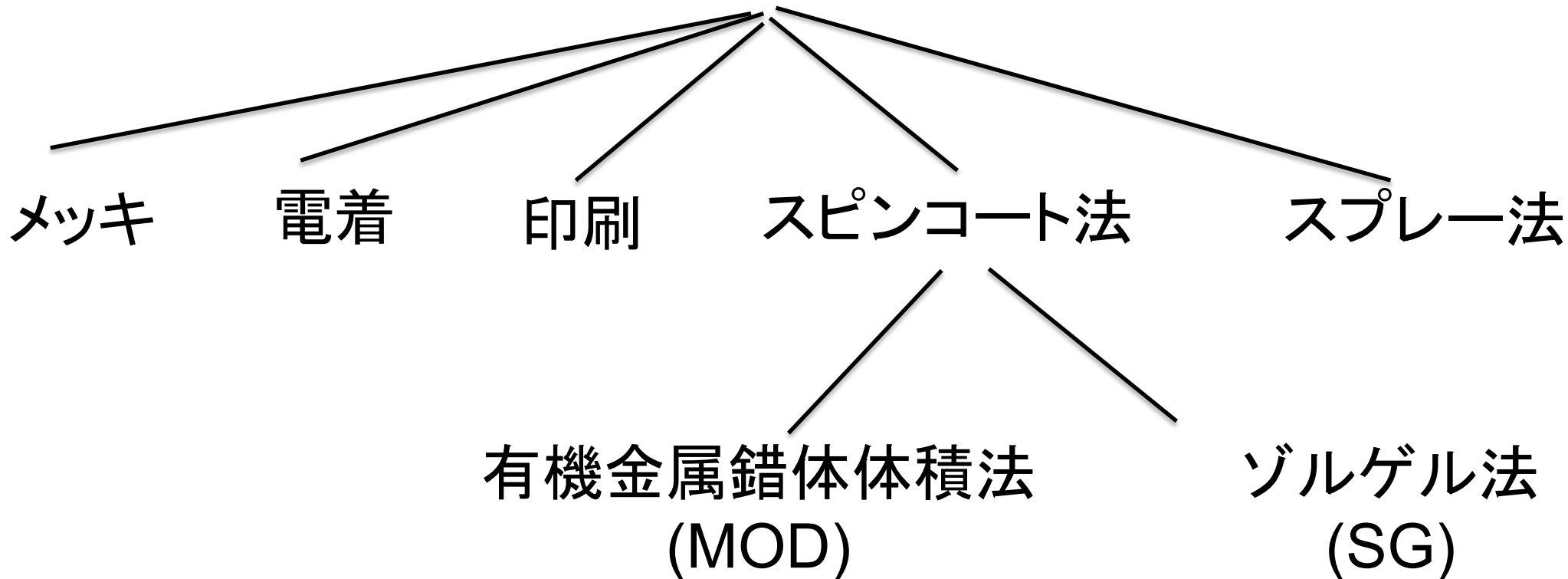
成膜技術

湿式成膜と乾式成膜の比較

項目	湿式成膜	乾式成膜
コスト	低い	高い
成膜均一性	やや低い	高い
膜質（密度・純度）	低め	高い
基板温度	低温プロセスが可能	高温プロセスが多い
対応材料	有機・無機・金属	主に無機・金属
適用範囲	大面積・複雑形状	精密デバイス・微細加工

湿式成膜法の分類

湿式成膜法

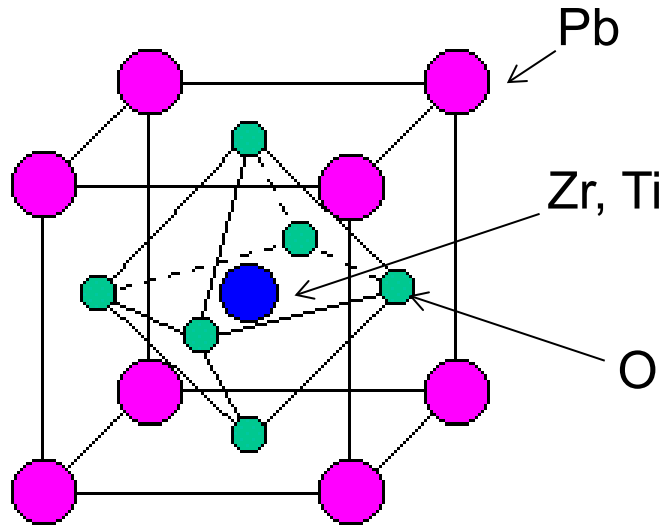


化学溶液体積法(CSD法)には原料に有機金属錯体を用いるMOD法とアルコキシドを用いるゾルゲル法の2種類が存在する。実用的には区別されないことも多い。

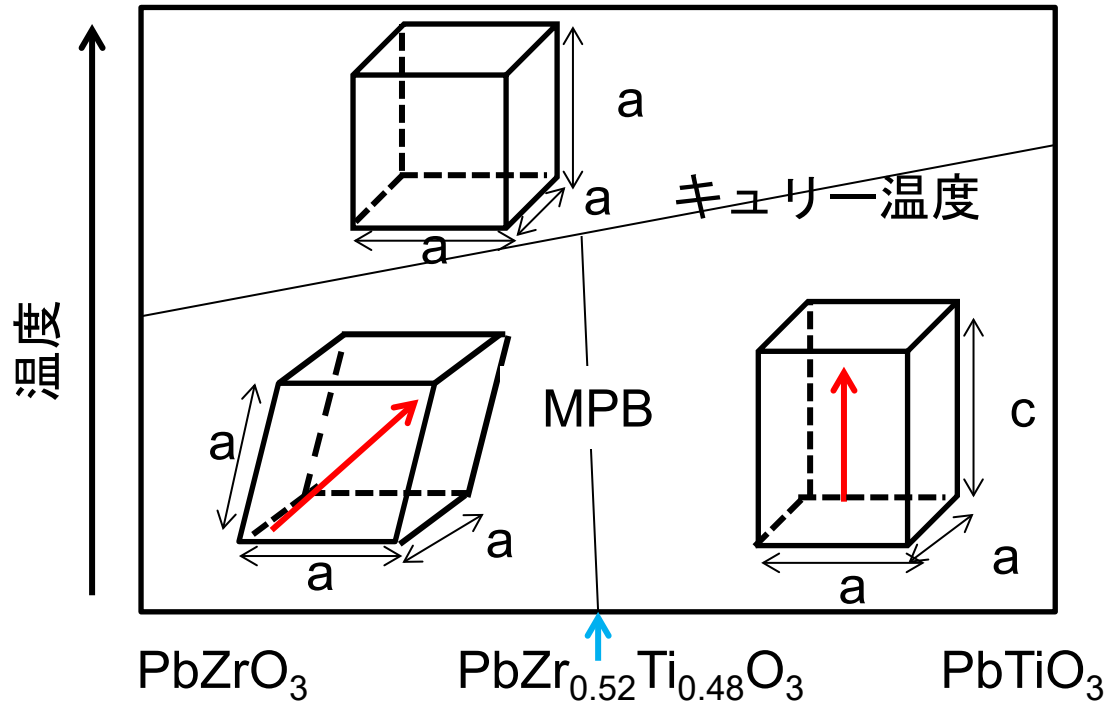
発表内容

- ①ゾルゲル法による酸化膜形成技術紹介
- ②チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）薄膜の開発事例
- ③機械学習との組み合わせによるコンビナトリアルケミストリー
- ④バイオセンサへの応用

Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(PZT)とは？



ペロブスカイト構造



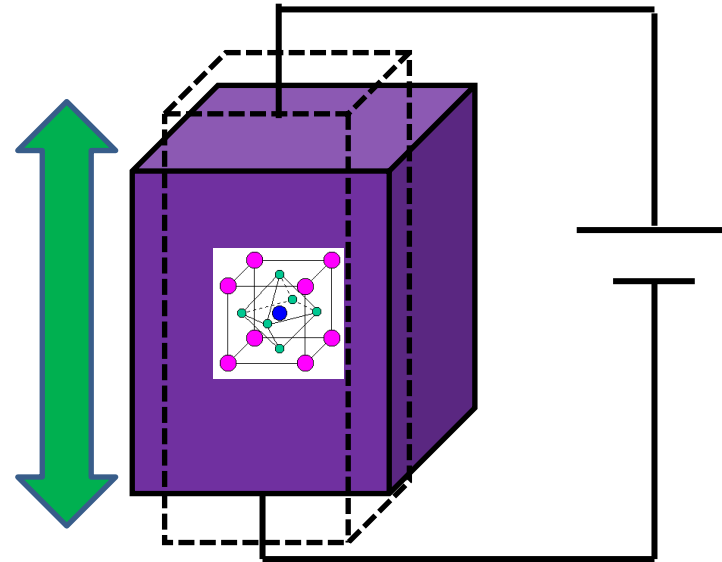
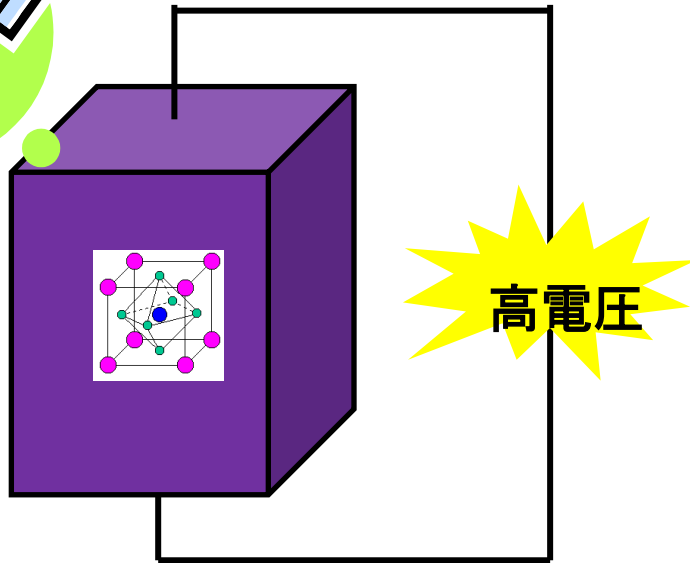
- Bサイト原子 (Ti, Zr) が結晶中心からずれることにより強誘電性を有する
- 高いキュリー温度 (~350度) を有するため実用上扱いやすい
- Morphotropic phase boundary(MPB)付近で極めて高い圧電定数、誘電率、電気機械結合定数を示す

圧電現象

電気エネルギー



機械エネルギー



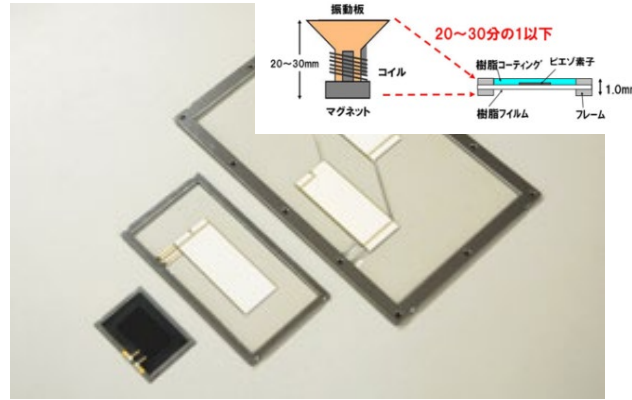
圧電現象の応用

インクジェットプリンター



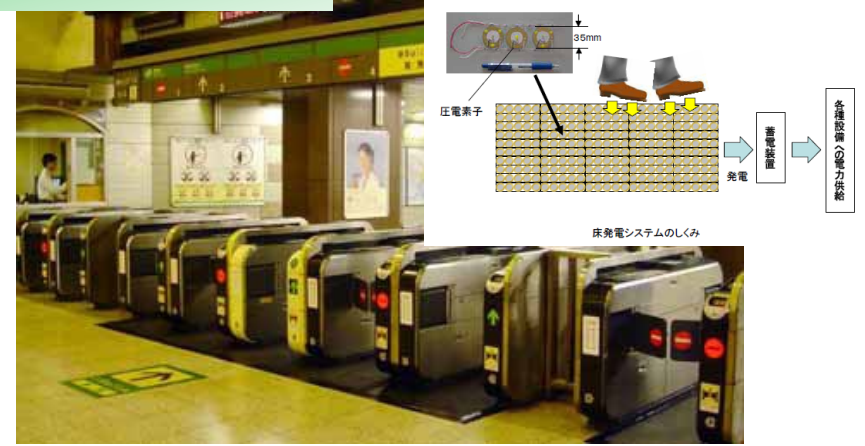
セイコーエプソン社HP

スピーカー



京セラ社HP

床発電



JR東社HP

逆圧電効果 (電気エネルギー→機械エネルギー)
(**アクチュエータ応用**)

正圧電効果 (機械エネルギー→電気エネルギー)
(**環境発電応用**)

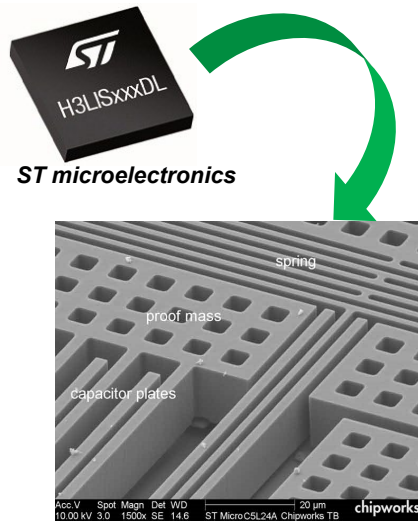
PZTを中心としたバルク圧電セラミクスがさまざまなデバイスに応用されている！！

MEMS

Microelectromechanical systems(MEMS)...主に半導体技術を利用して作製され、センサ、アクチュエータ、電子回路などを集積させたデバイス。



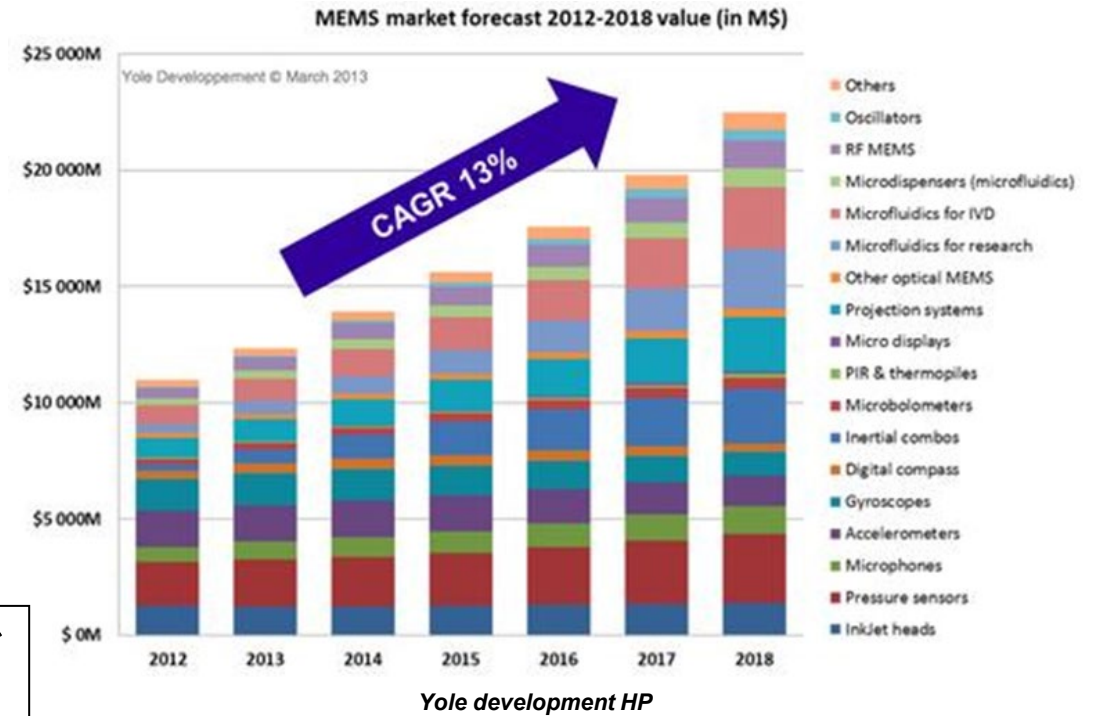
Apple Inc.



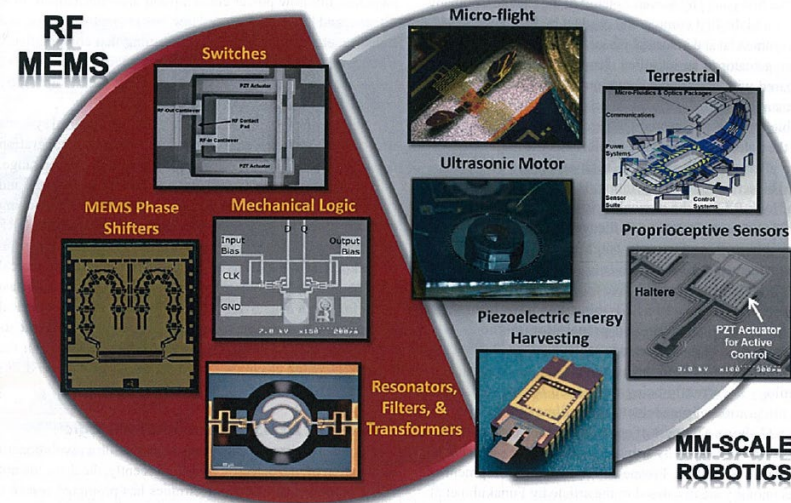
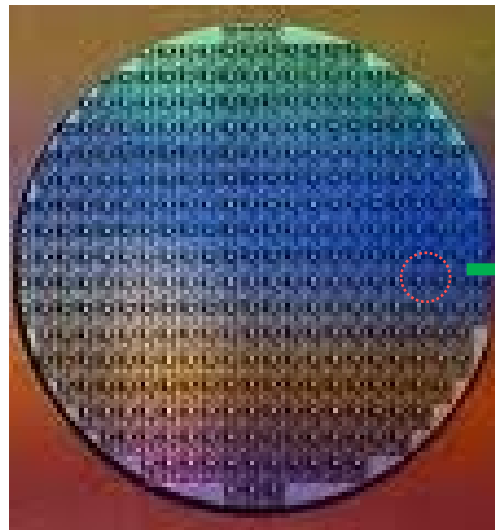
ST microelectronics

MEMS Industry Group

Smartphoneには加速度センサ、ジャイロセンサ、大気圧センサ、電子コンパス、マイクなどのMEMSが使用されている

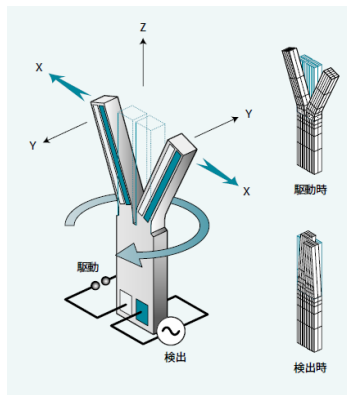


MEMS+圧電薄膜



Chang-Beom Eom et. al. Material research Soc. 37(2012)1007.

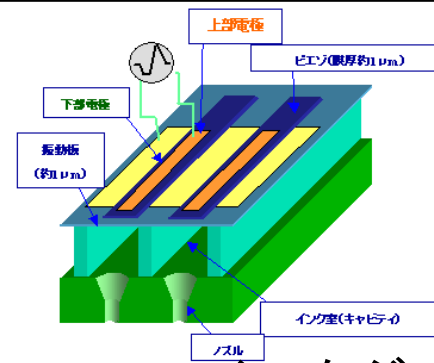
MEMS技術 (Si加工) と **薄膜材料技術** の組み合わせによる圧電MEMS開発により、素子の小型化、高機能化が盛んに研究されている。これらのデバイスの特性は**圧電膜特性**と**デバイス構造**で決まる。



コリオリの力を圧電効果により検出

加速度センサー

参照：パナソニック株式会社HP



振動版をピエゾ素子が押すことによりインクを吐出

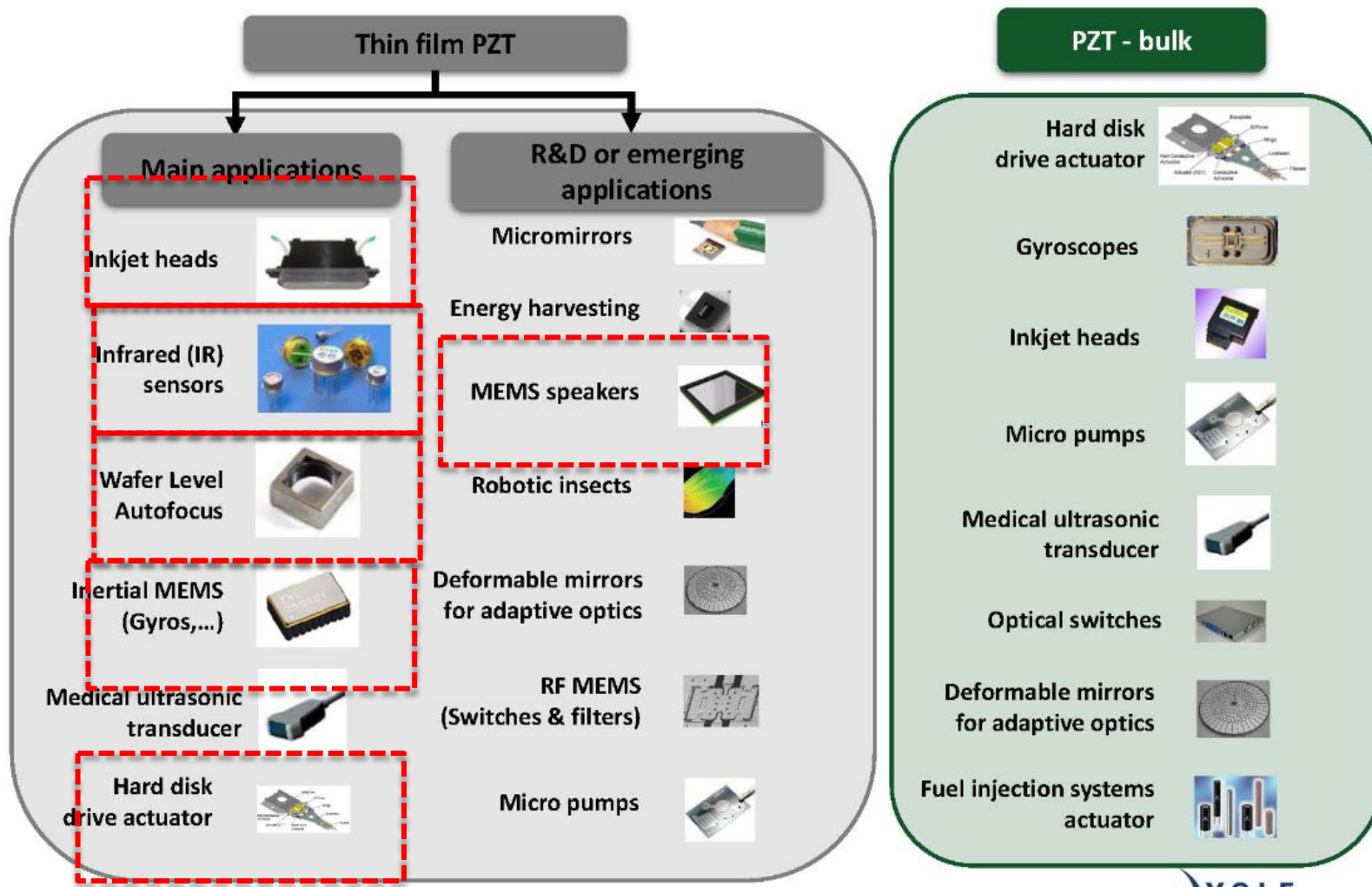
インクジェットヘッド

参照：セイコーエプソン株式会社HP

最新の圧電MEMS動向

Thin Film PZT MEMS applications

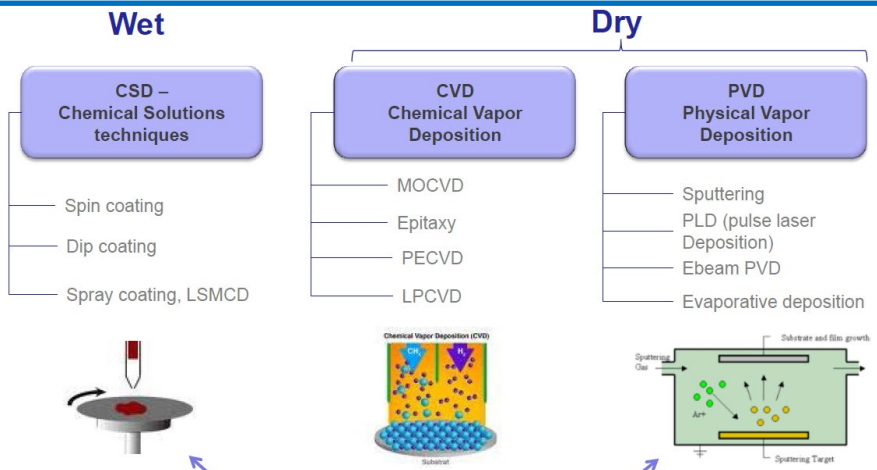
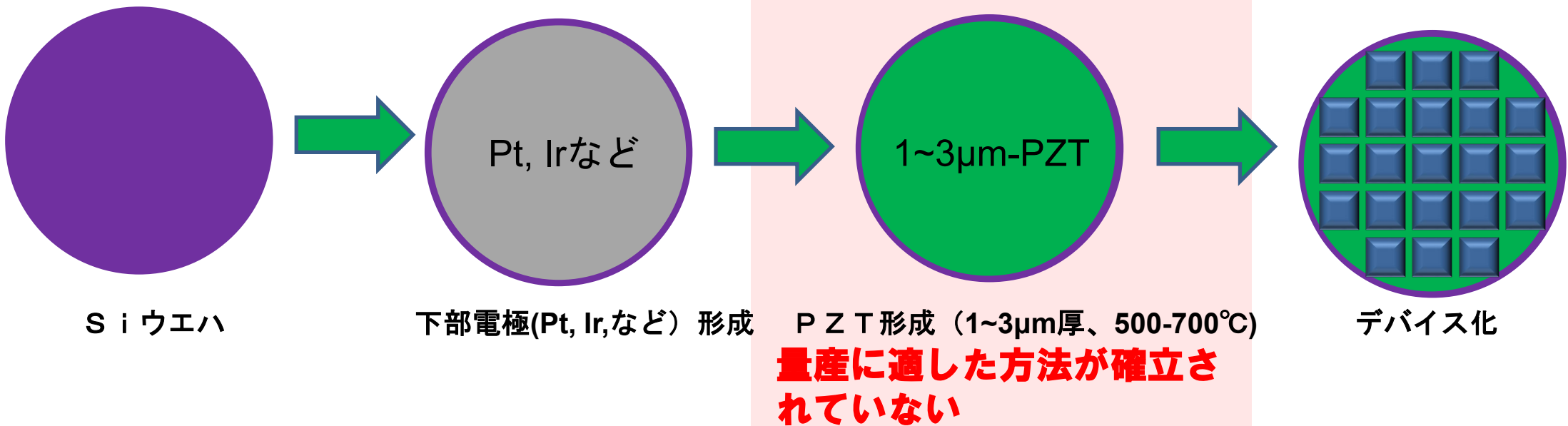
(Source: Thin Film PZT for Semiconductor Application Trends & Technology Update, Yole Développement, Dec. 2013 – Nov. 2014 update)



© Nov. 2014



PZT成膜における課題



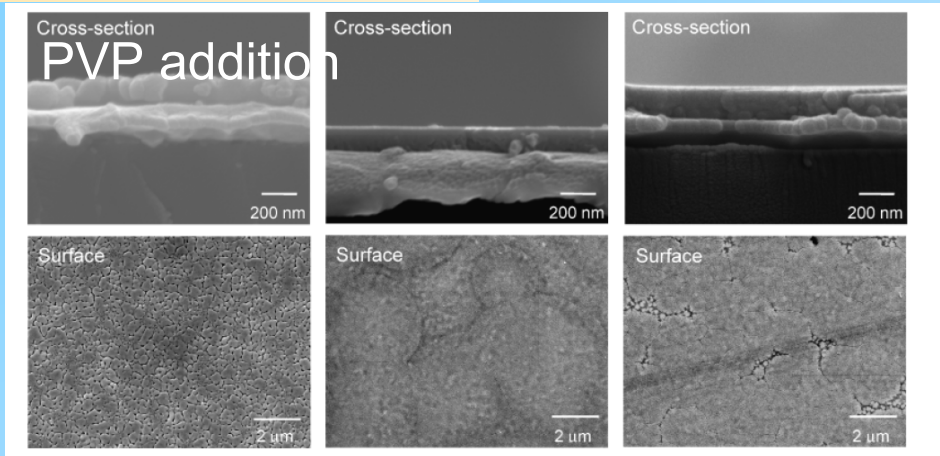
The two most common techniques for ferro electric thin films
Yole development PZT report 2012

	成膜速度	膜厚均一性	組成制御	電気特性
CSD法	△	○	○	○
スパッタリング法	○	△	△	○

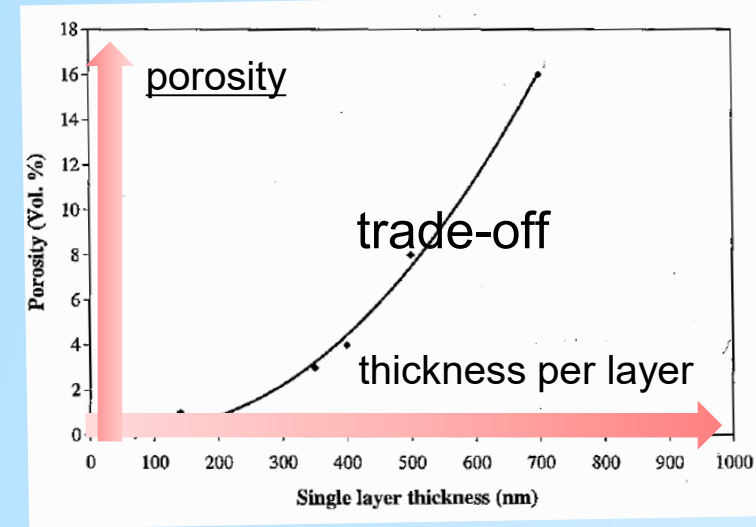
CSD法では膜厚均一性、組成制御、電気特性は良好であるが、**成膜速度が劣る**という課題がある

PZTの厚塗り技術

reported work



A. Yamano et. al. J. Am. Ceram. soc. 90(2007) 3882-3889

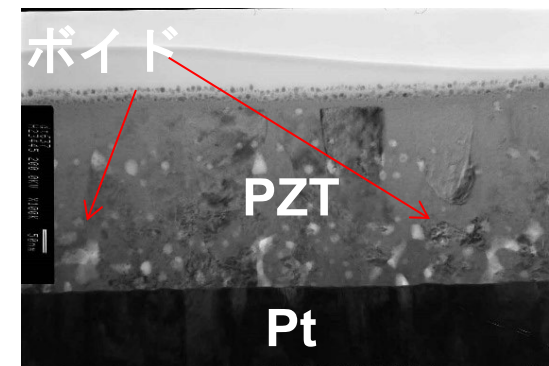
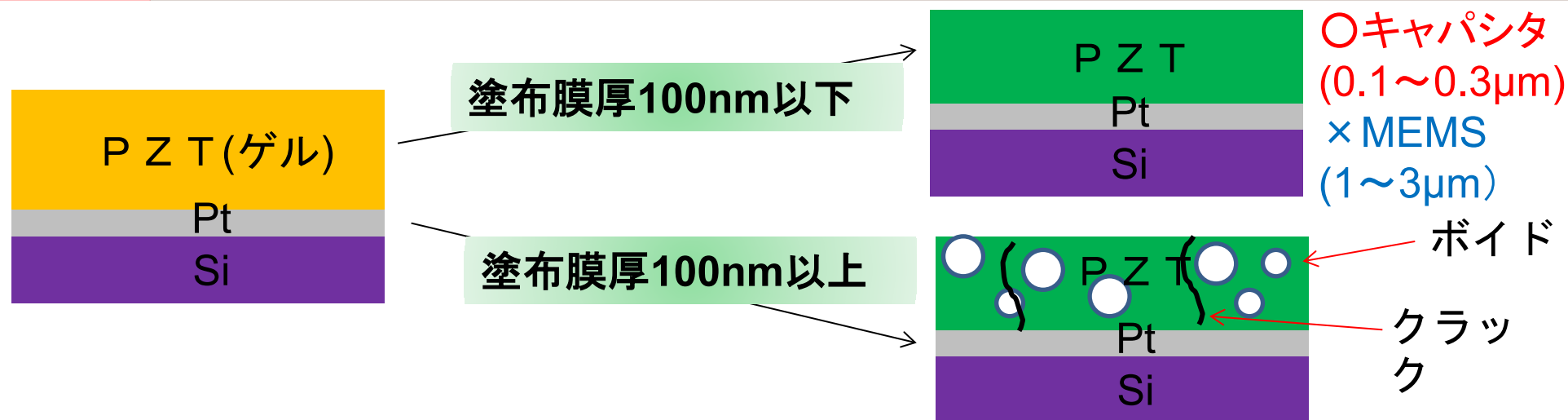


Q. Zang et. al. thin solid film 488 (2005) 258-264

approach	thickness per layer	reference
diol route	400nm	Y. L. tu et.a al. J. Mate. Res. 11(1996), 2556
PVP route	2 μm	H. Kozuka et. al. J. Am. Ceram. Soc.85(2002), 2696
composit	2 μm	R. A. Dorey et. al. J. Eur. Cerum. Soc. 24(2004), 1091
spray deposition	600nm	M. D. Losego et. al. Mat. Res. Soc.Symp. Proc. 784(2004), 553

ポリマー添加、コンポジット、スプレーデポジションなど厚塗り技術が検討されてきたが十分な特性を満たす技術は開発されていない

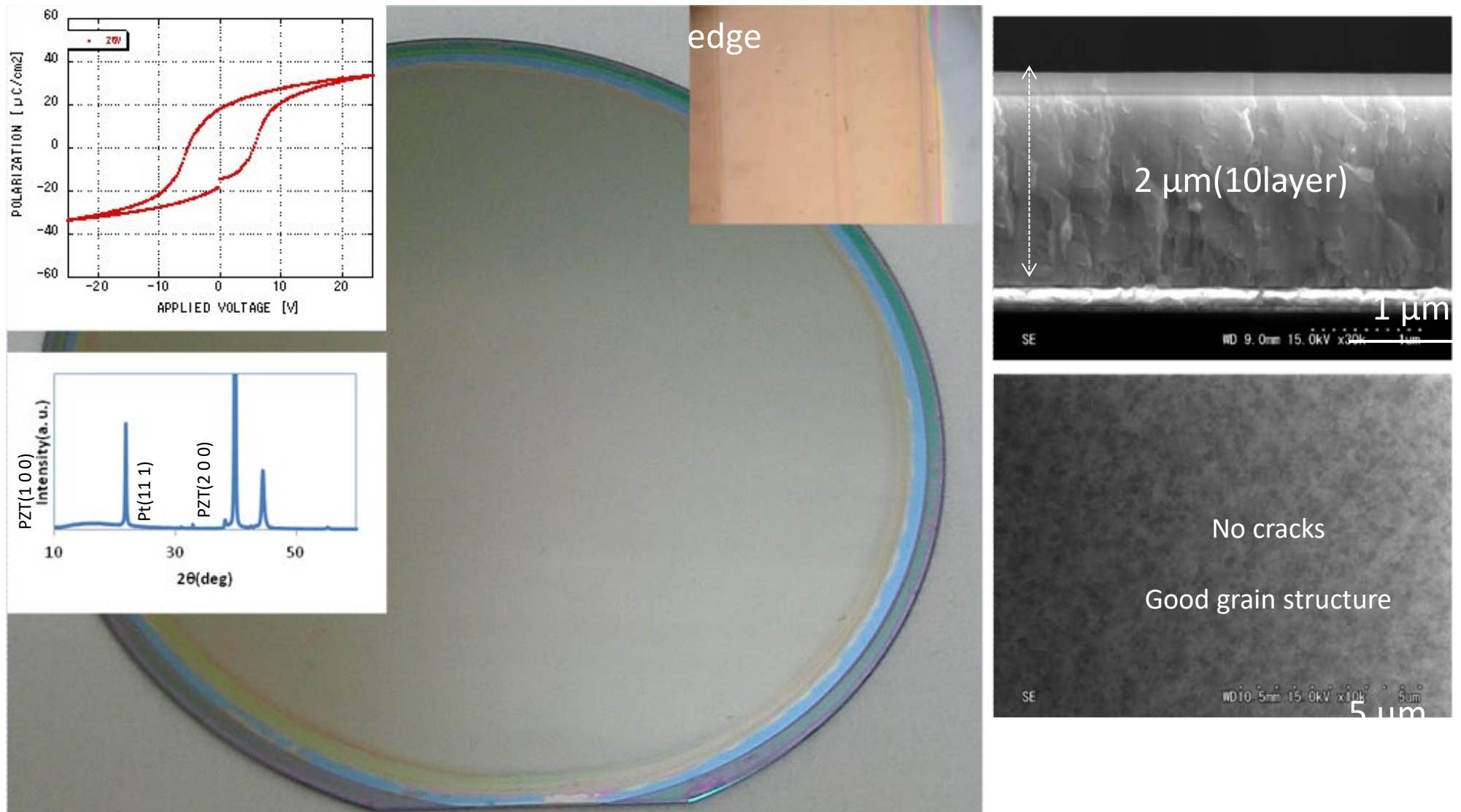
厚塗り技術のコンセプト



目的

ゲル→結晶化の反応を解析し、**限界塗布膜厚を引き上げる**ことにより生産性が高く、高特性なPZT膜が得られる成膜材料、プロセスの構築を目的とした

4インチ基板への2 μm -PZT成膜

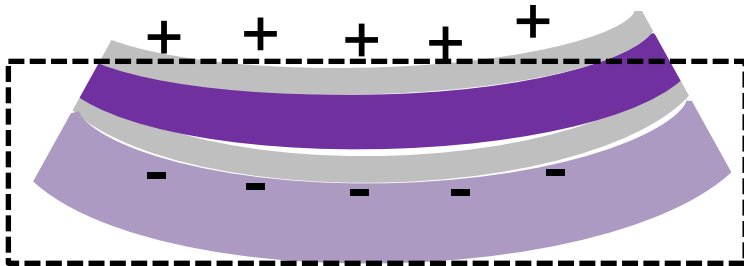


200nm/layerコーティング、400nm/焼成により2 μm -PZTの成膜に成功した

薄膜における圧電評価法①

正圧電

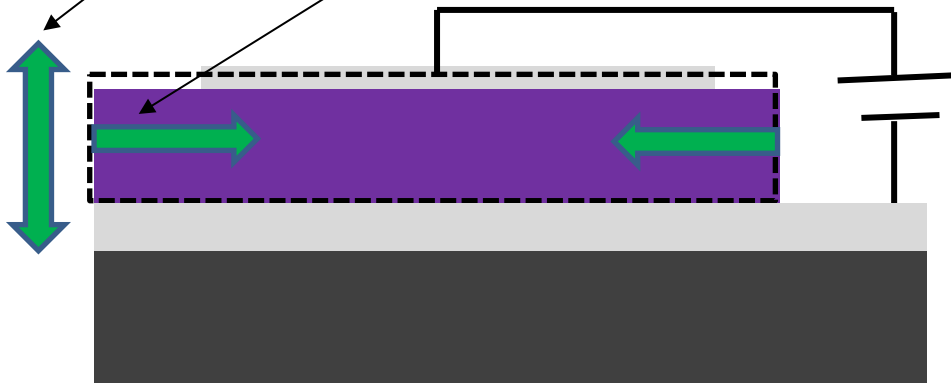
$$e_{31} \text{ (C/m}^2\text{)}$$



逆圧電

$$d_{33} \text{ (pm/V)}$$

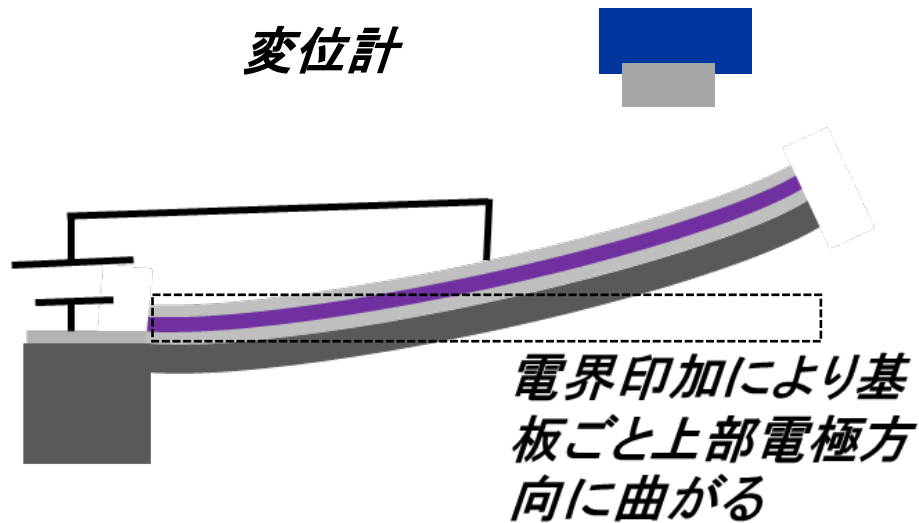
$$d_{31} \text{ (pm/V)}$$



薄膜試料では試料が基板に拘束されているため電界印加による膜の変位を直接測定することは難しい

薄膜における圧電評価法～逆圧電②

d_{31} 評価

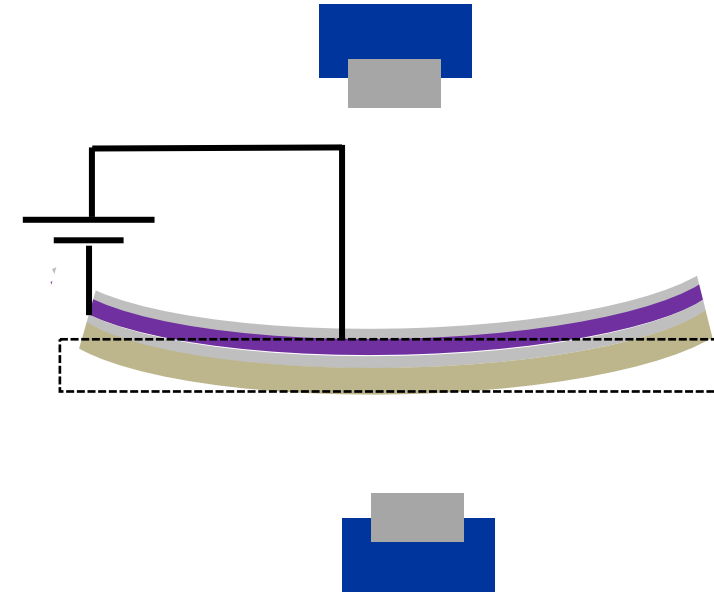


ソフトウェアを用いた計算により変位から圧電定数 d_{31} を算出

d_{33} 評価



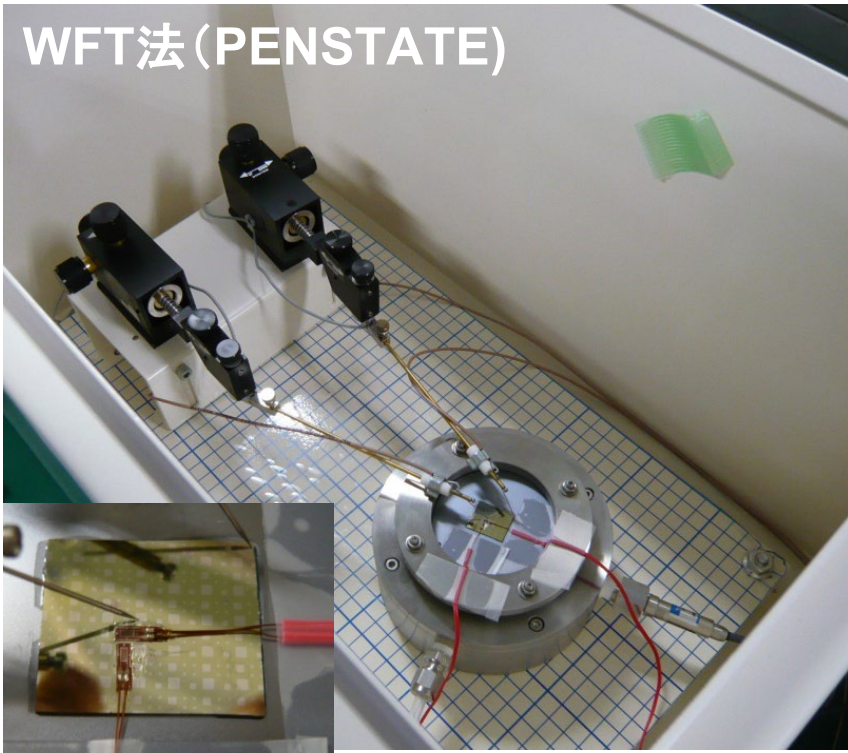
Double Beam Laser Interferometer
(aix ACCT社)



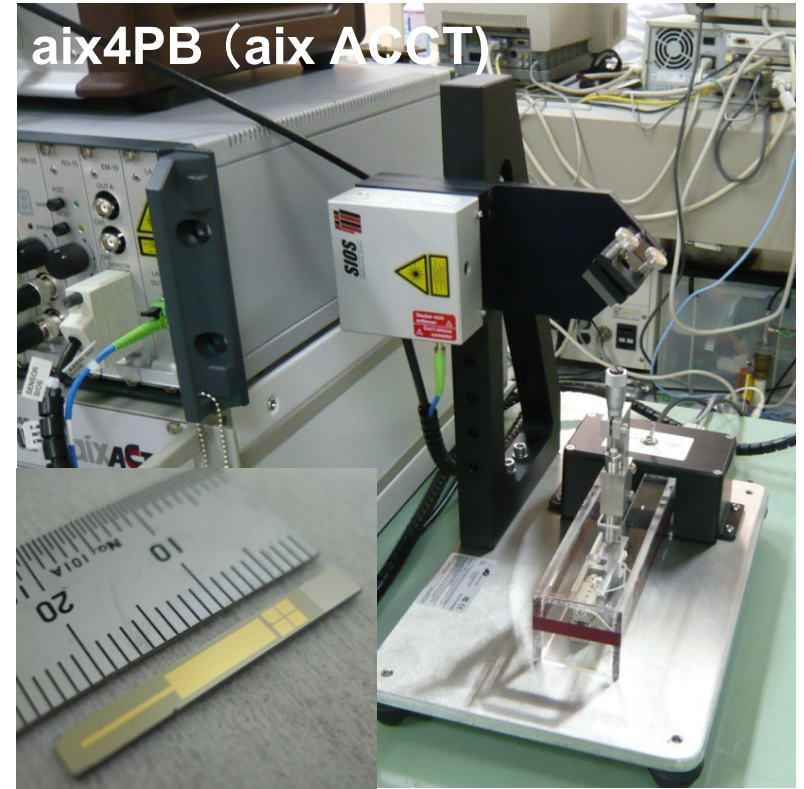
基板の両面から基板の変位を測定することにより基板自体の反りをキャンセルし、直接圧電定数 d_{33} を測定

薄膜における圧電評価法～正圧電③

WFT法 (PENSTATE)



aix4PB (aix ACCT)



$$e_{31,f} = Q / (\text{電極面積} \times V_{\text{out(応力)}})$$

$$Q = C_{\text{チャージアンプ}} \times V_{\text{out(電荷)}}$$

$$e_{31,f} = \frac{Q}{A} \frac{(l_1/2)^2 + u_{3,cant}^2}{h u_{3,cant} (1 - \nu_{Si})}$$

ν_{Si} Si基板のポアソン比

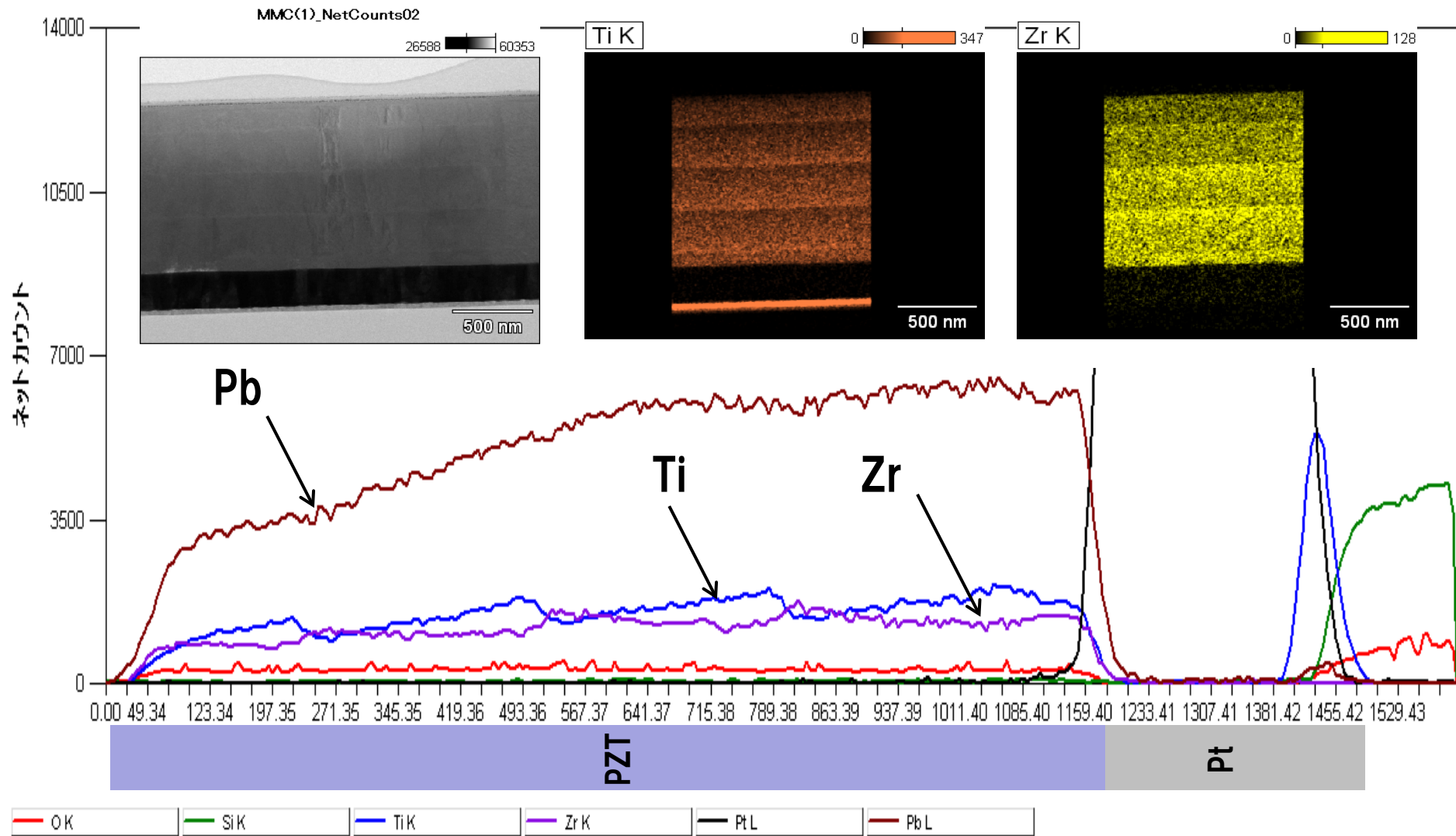
$$u_{3,cant} \ll l_1$$

$u_{3,cant}$ 試験片中央部の歪み量

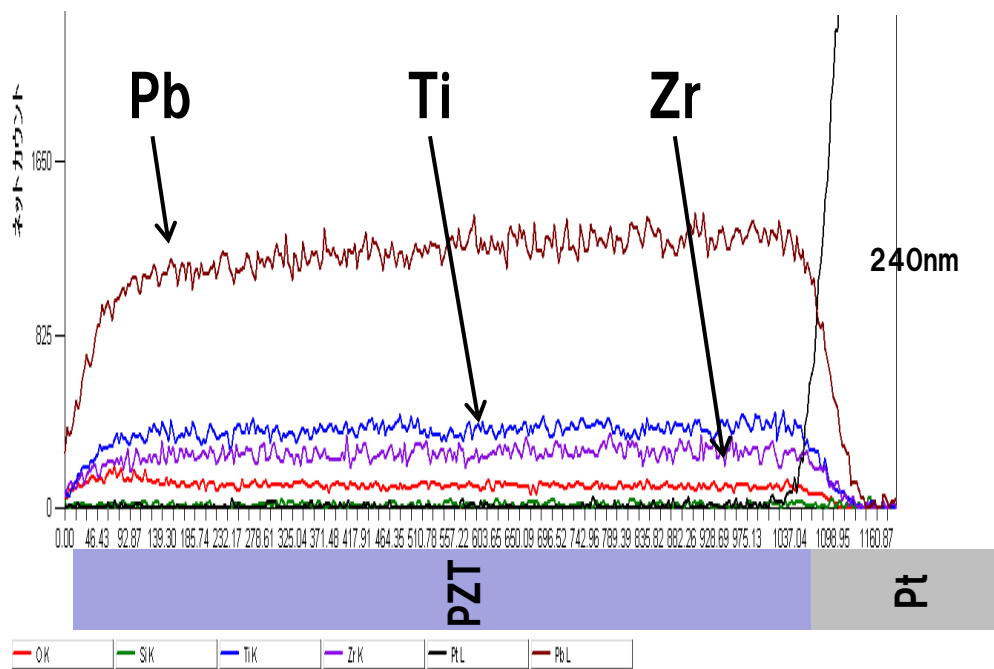
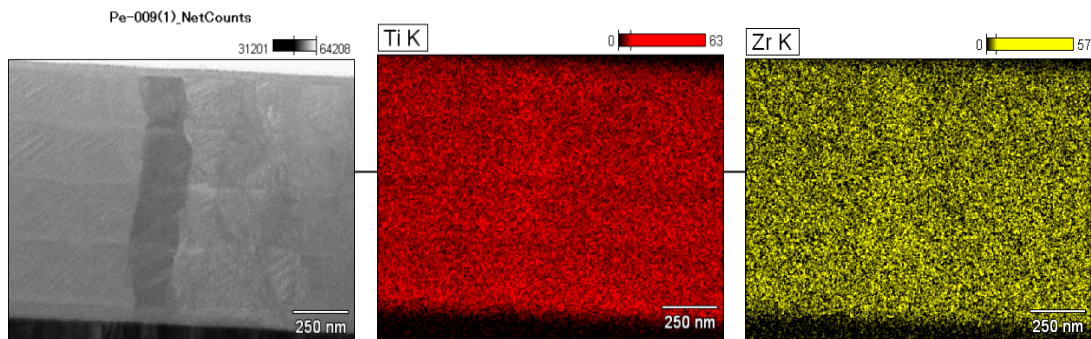
$$e_{31,f} \simeq \frac{Q l_1^2}{4 A h u_{3,cant} (1 - \nu_{Si})}$$

ゾルゲルPZTにおける膜内のZr/Ti組成傾斜

MMC(1)Extract



組成傾斜低減による圧電特性の向上



Gradient (100)	Gradient-free (100)
$-e31 = 9.8$	$-e31 = 12.3$
Breakdown >1.0 MV/cm	Breakdown 0.5 MV/cm

高品質化プロセス開発

Standard

25wt% PZT-N(110/52/48)



Spin coating



300°C for 3 min(HP) 4 times



700°C for 1 min(RTA)



800 nm thick PZT

TC process

25wt% PZT-N(110/52/48)



Spin coating



300°C for 3 min(HP) 4 times



550-600°C for 1 min(RTA)



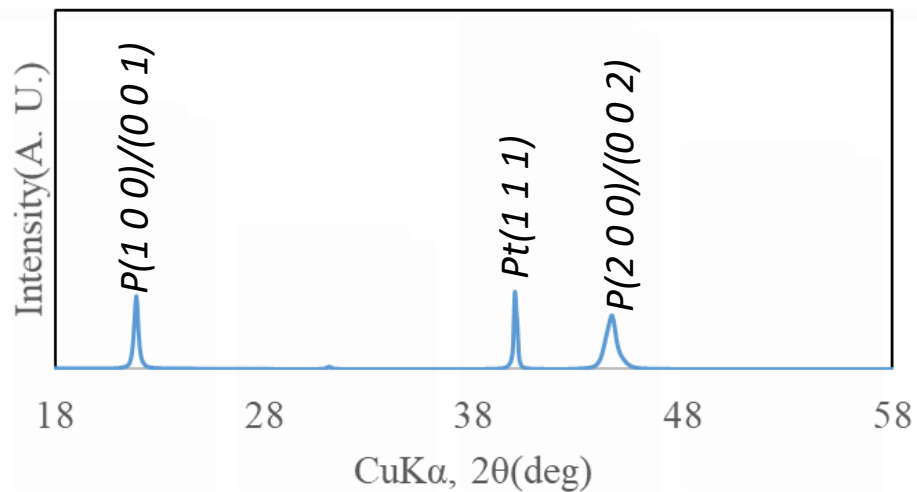
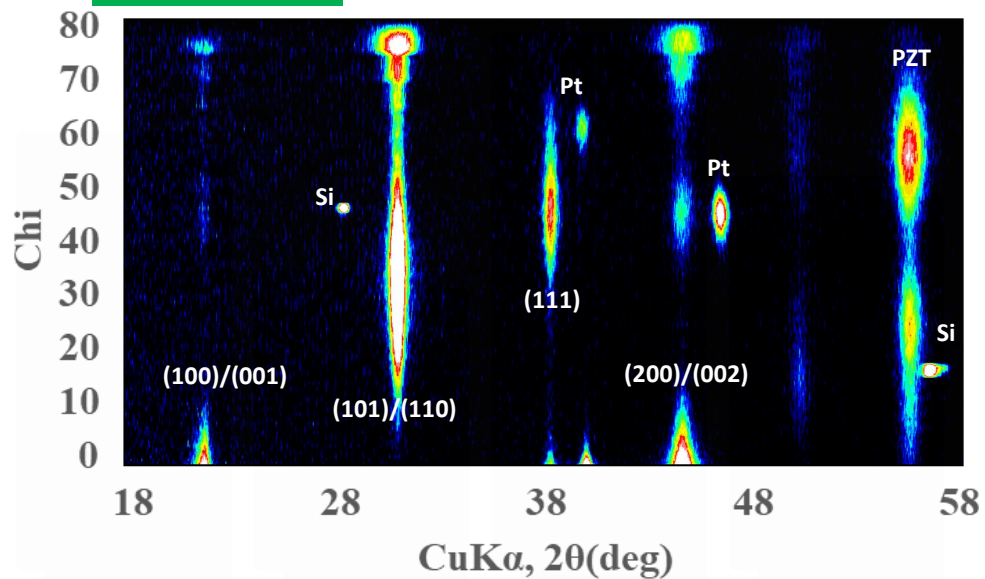
700°C for 1 min(RTA)



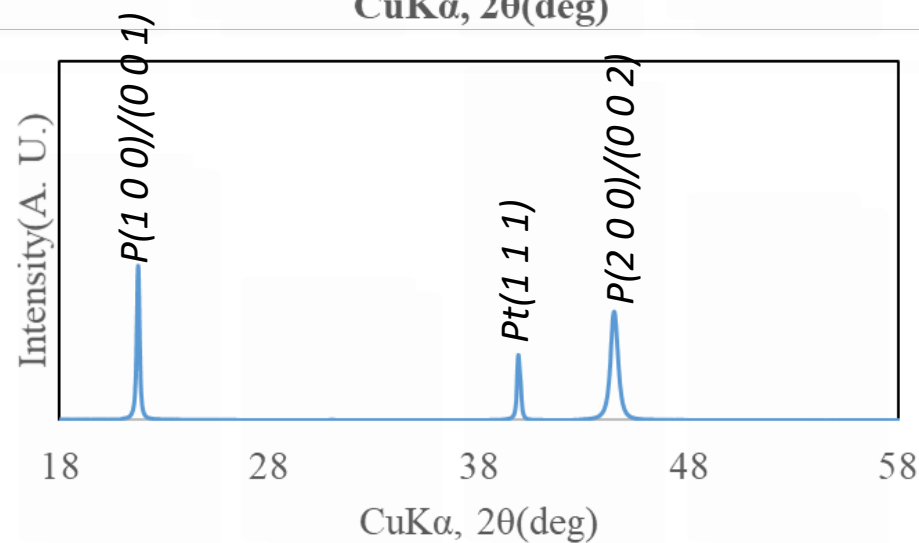
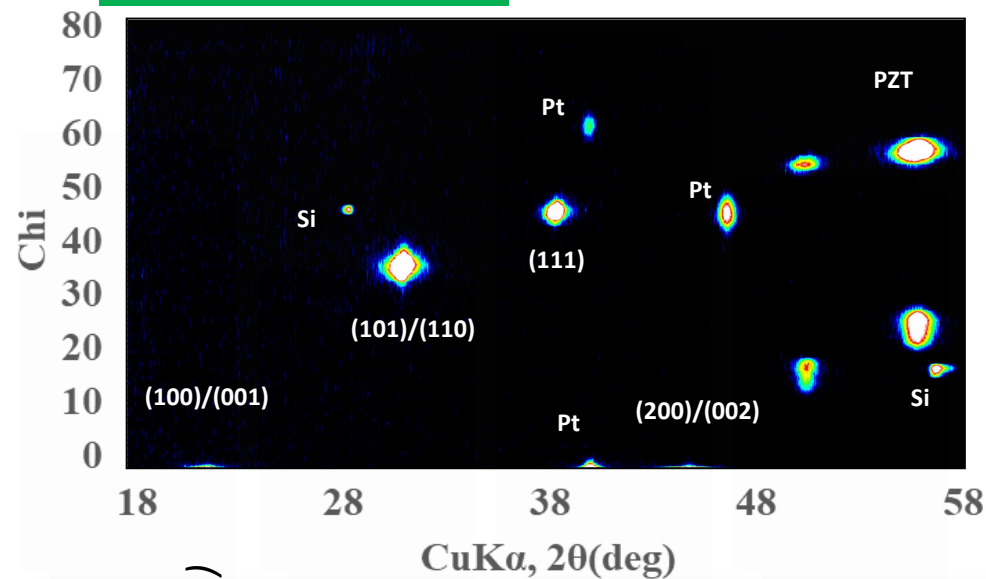
800 nm thick PZT

2次元XRD評価結果

Standard



TC process



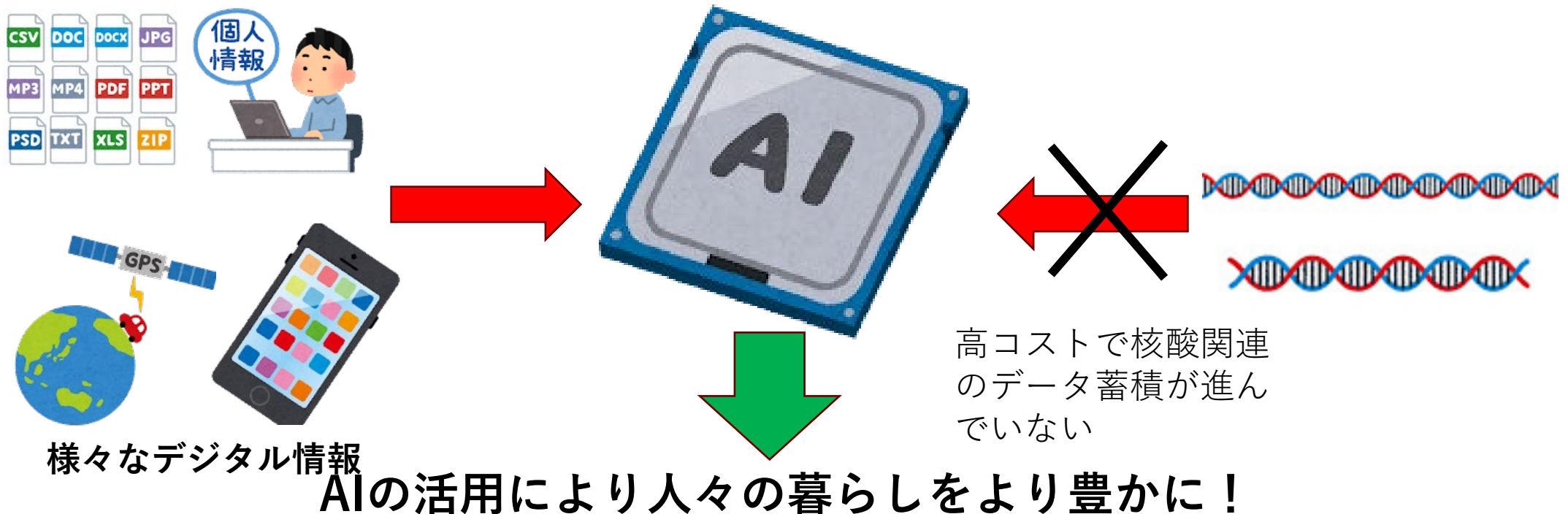
発表内容

- ①ゾルゲル法による酸化膜形成技術紹介
- ②チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）薄膜の開発事例
- ③機械学習との組み合わせによるコンビナトリアルケミストリー
- ④バイオセンサへの応用

目指したいゴール／ビジョン

この事業テーマに取り組むことによって、遺伝子検査のすそ野を広げ、日々の暮らしをより便利にし、健康増進にも寄与したい。

最終的には、**AI時代に求められる大量化学情報取得プラットフォーム**を目指す。



化学物質モニタリングの成功例



間質液中の糖濃度と血中糖濃度に相関があることに着目し、これまでは毎回採血が必要だった血糖値測定が2週間連続で可能になった

フリースタイルリブレ
<https://www.myfreestyle.jp/>



ダイエット

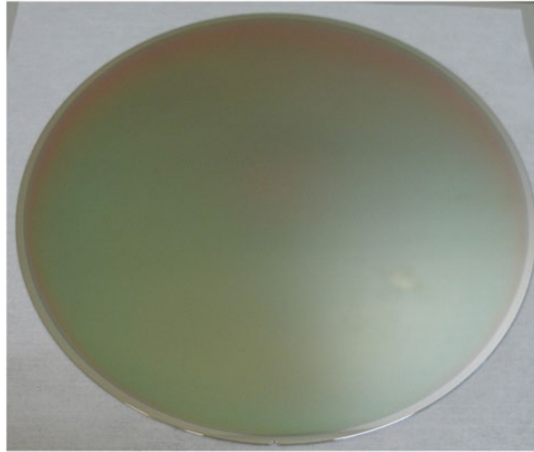


プロアスリート

本来は糖尿病患者向けに開発されたデバイスであったが、ダイエット中の健常者やプロアスリートのメンタルコントロールなどに活用されるようになった。

→化学情報が簡便に得られると新たなビジネスの起点となりえる。

アイデア



機能性薄膜

PZT事業にて世界で初めて量産成功



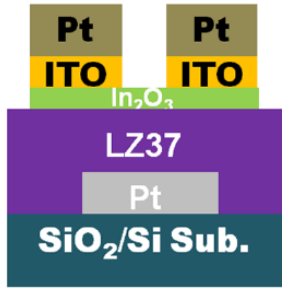
核酸

コアコンピタンスである機能性薄膜と核酸技術を組み合わせることにより高感度なポータブルセンサの開発を目指した

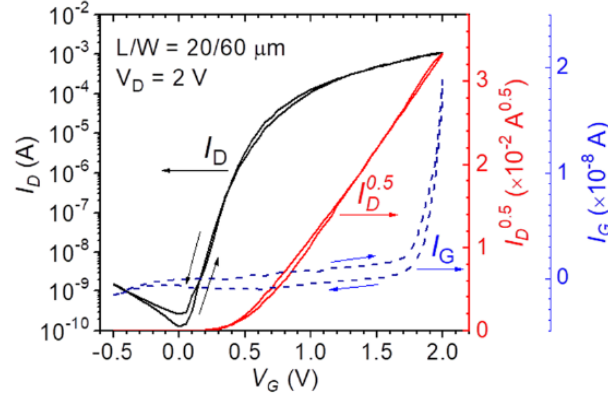
Unique sol-gel film for Biosensor

Solid-Electrolyte Thin-Film Transistor

(a)



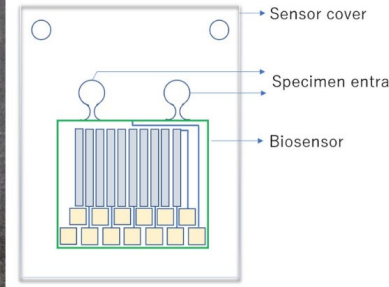
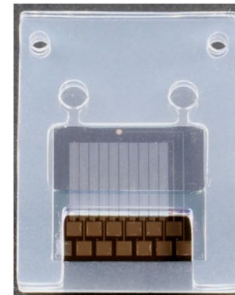
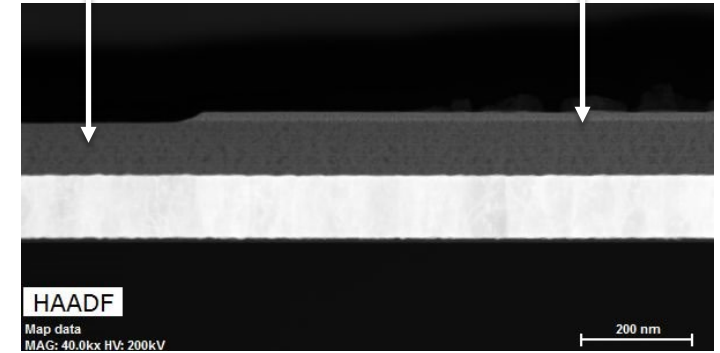
(b)



J. Appl. Phys. 127, 064504 (2020)

Sol-gel $\text{La}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}-\text{C}-\text{H}$ film

In_2O_3 film



Schematic diagram
Newly developed biosensor

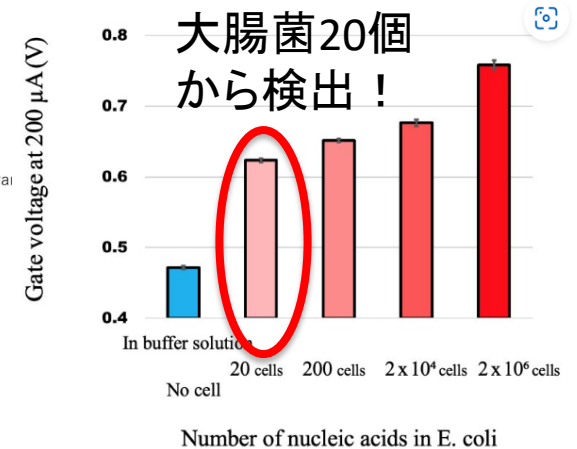


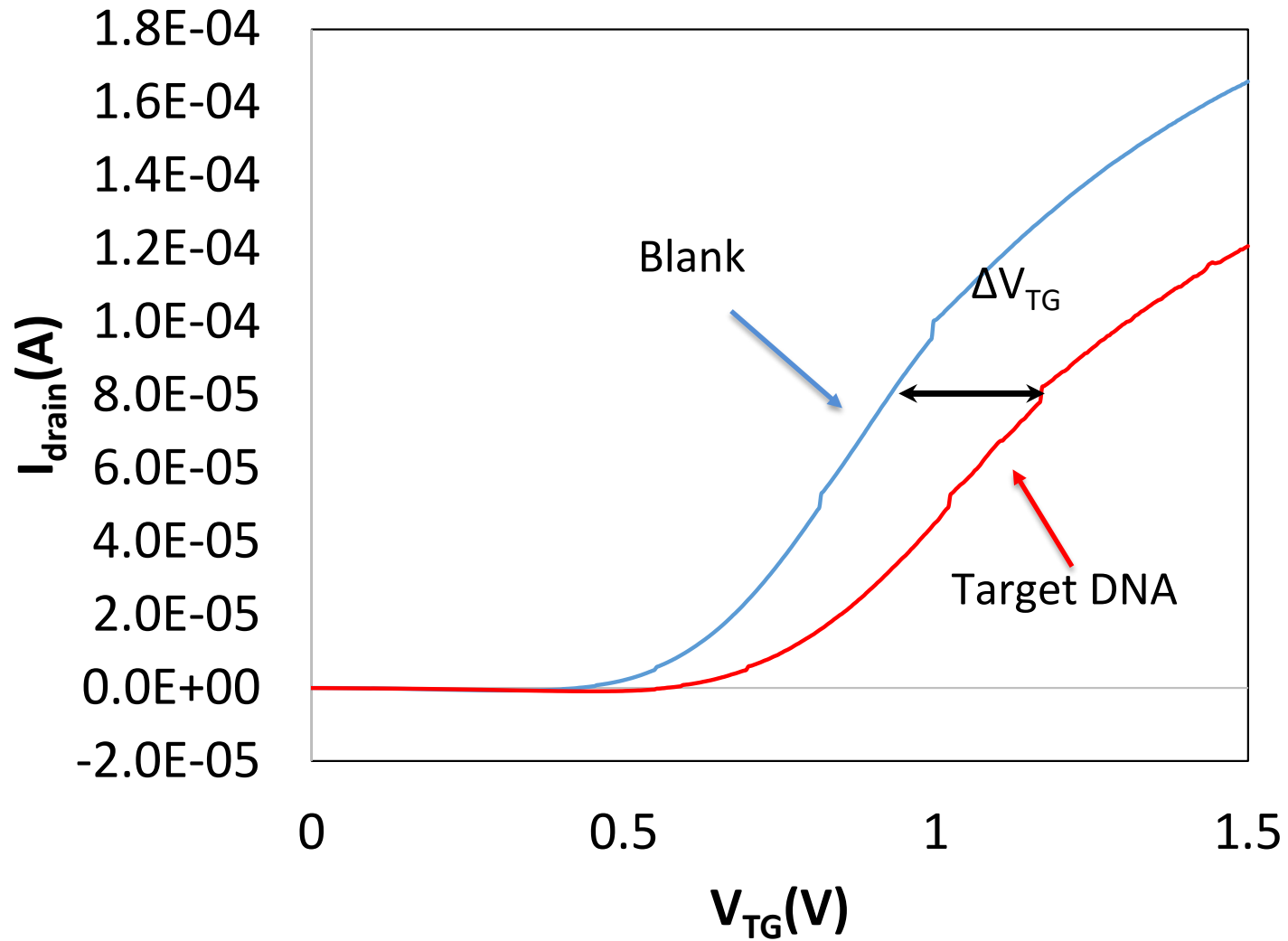
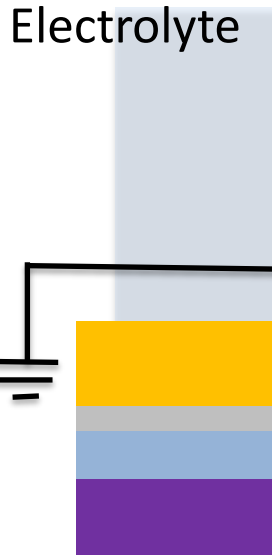
Figure 2: E. coli detection results

High sensitivity DNA/RNA sensor

Prof. Y. Takamura

Asst. Prof. D. Hirose

原理



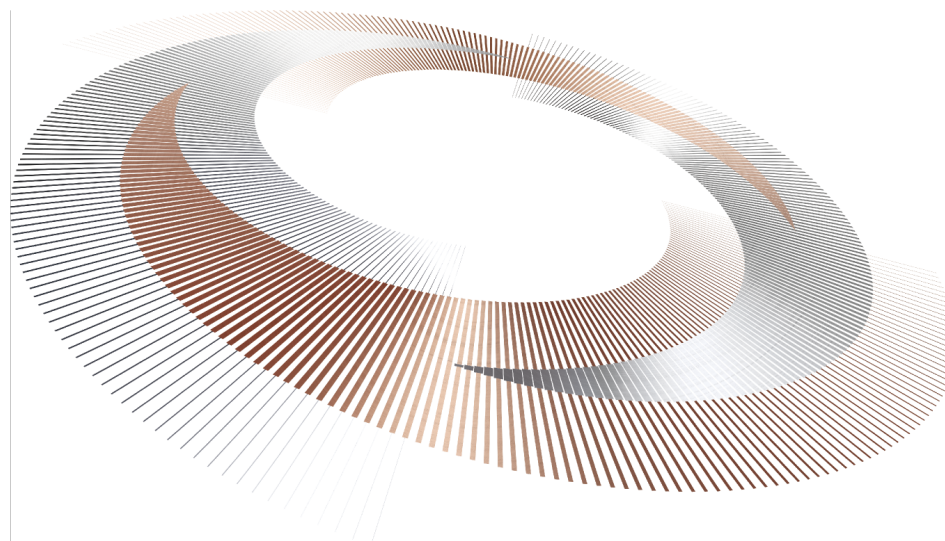
DNA
(ary sequence)

ense DNA

re length
m in 1mM PBS, 1nm
man blood)

まとめ

- JAISTで発見されたNew-TFTを用いて極めて感度の高いDNAセンサの開発に成功した。
- 試料中の20個の大腸菌を検出した。
- 歯周病菌の見える化サービスを開発し、一定の行動変容を起こすことに成功した。



人と社会と地球のために、循環をデザインし、持続可能な社会を実現する

