

プラスチック上への薄膜転写プロセスの開発

的場彰成* 奥谷潤* 筒口善央* 米澤保人* 中田祐次郎** 松岡樹** 川江健** 森本章治**

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は優れた圧電特性を示す材料として知られているが、その作製には高温プロセスが必要である。そのため、樹脂や衣服などの耐熱温度が低い基材の上に作製することができない。これが解決できれば、例えば脈拍などのメディカル情報の測定機能を持たせた衣服の開発に繋がる。そこで本研究では、500°C以上の高温プロセスが必要なPZT膜を耐熱温度が200°C以下のプラスチック上に作製するPZT薄膜の転写プロセスを検討し、PZT膜の剥離に酸化カルシウム(CaO)及び酸化マグネシウム(MgO)の潮解性を利用することで、プラスチック上にPZT膜を形成する方法を確立した。

キーワード: 転写, 潮解性, チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)

Development of Transfer Process of Film onto the Plastic

Akinari MATOBA, Jun OKUTANI, Yoshiteru DOUGUCHI, Yasuto YONEZAWA, Yujiro NAKADA, Tatsuru MATSUOKA,
Takeshi KAWAE and Akiharu MORIMOTO

Although it is known that lead zirconate titanate (PZT) has superior piezoelectric properties, a high temperature fabrication process is required for its fabrication. Therefore, PZT can not be fabricated on the substrate with low heat resistance, such as plastic, and textiles. If this problem is solved, for example, it leads to the development of the clothes with the function measuring medical information, such as a pulse. In this study, we studied the transfer process which PZT film fabricated in more than 500 degree fabricated on the plastic substrate of 200 degree or less heat-resistant temperature. Then, deliquesce of calcium oxide and magnesium oxide are used for the transfer of PZT film. As a result, it is established the process which PZT film fabricates on the plastic substrate.

Keywords : transfer, deliquesce, lead zirconate titanate (PZT)

1. 緒言

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は、優れた圧電特性を持つことから圧電センサとしてよく用いられる。しかし、十分な圧電特性を得るために作製には500°C以上の高温プロセスが必要であり、これまで耐熱温度が200°C以下の樹脂基板や衣服の上に作製することはできなかった。もし耐熱温度の低い基材上に作ることが可能となれば、例えば衣服に人体の心拍数や体温などのメディカル情報を測定する機能を付加することが可能となる等、医療分野を中心に開発が望まれている。

そこで本研究では、潮解性を持つ酸化カルシウム膜(CaO)及びアモルファス酸化マグネシウム(a-MgO)膜をPZT膜と基板との中間層として用いることで、耐熱温度200°C以下のプラスチック基板上に500°C以上の高温

プロセスが必要なPZT膜の形成を可能とする薄膜転写プロセスを検討した。

2. 作製及び測定方法

2.1 PZT膜の作製

パルスレーザー堆積(PLD)法¹⁾にて、Si基板上にPZT/STO/CaO及びPZT/STO/a-MgOを作製した。各層の作製条件を表1に示す。膜厚はCaOを1µm及び20µm, a-MgOは1µm, PZTは1µmとした。チタン酸ストロンチウム(STO)はPZT作製のためのバッファ層である²⁾。CaO及びMgOは潮解性を持つため純水に曝すことによってPZT膜をSi基板から剥離させることが可能となる。形態観察及び結晶構造解析には潮解性の高いCaO、電気特性測定にはPZT薄膜作製時に用いられるa-MgOを用いたサンプルを使用した。

*電子情報部 **金沢大学

表1 PZT/STO/CaO or a-MgOの作製条件

ターゲット	CaO	a-MgO	STO	PZT
堆積温度(°C)	600	600	600	600
レーザエネルギー(mJ)	150	150	150	150
繰り返し周波数(Hz)	5, 20	10	5	5
堆積時間(min)	48, 550	100	10min (CaO) 10shot (a-MgO)	100
堆積雰囲気(Torr)	O ₂ :0.1	O ₂ :0.1	O ₂ :0.1	O ₂ :0.3
徐冷雰囲気(Torr)		O ₂ :10	O ₂ :10	O ₂ :10

2. 2 転写プロセス

プラスチック上へのPZT膜の転写を行ったプロセスは以下のとおりである。模式図を図1に示す。

- ①表1に示した条件によりSi基板の上にPZT膜を作製する。
- ②両面テープ(ニチバン株式会社製 ナイスタック)を用いて、治具(Si)をPZT表面に接着する。
- ③純水に浸漬させ、CaOを潮解させることでSi基板からPZT膜を剥離させる。
- ④スピコートを用いてワニス(宇部興産株式会社製 U-ワニス)を塗布したプラスチック基板(東洋プラスチック精工株式会社製 R1000)上にPZT膜を固定する。その後200°C, 4時間で熱処理することで接着させる。
- ⑤アセトンを用いて両面テープを溶解し、治具をPZT膜から剥離させる。

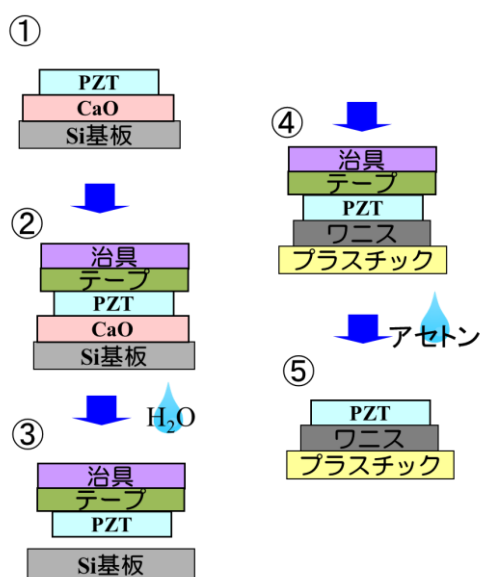


図1 プラスチック上へのPZT膜の転写プロセス

2. 3 測定方法

実用化のためには図1のプロセス③においてPZT膜の剥離時間をできるだけ短くし製造工程にかかる時間の短縮が求められる。また、転写の前後において、PZT膜の特性が変化していないか調査する必要がある。そこで、剥離時間短縮を検討し、形態観察、結晶構造解析、電気特性測定によってPZT膜の変化を調査した。

作製したサンプルの表面及び断面観察には走査型電子顕微鏡(JEOL株式会社製 JSM-7001F), 元素分析にはエネルギー分散型X線分析(JEOL株式会社製 JED-2300F)を用いた。断面試料作製にはイオンミリング(JEOL株式会社製 SM-09010)を用いた。PZT膜の結晶構造の確認には、X線回折(XRD)装置(ブルカーエイエックスエス株式会社製 D8DISCOVER)を用いた。電気特性測定には強誘電体評価システム(株式会社東陽テクニカ製 FCE-3 金沢大学にて実施)を用いた。

3. 測定結果

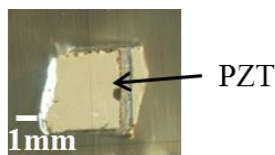
3. 1 Si基板からの剥離時間

治具がない状態でPZT膜を室温で純水に浸漬した場合、PZT膜は短時間で剥がれるが、水中に四散し保持できなかった。そこで当初はワックスなどの接着剤を用いて治具と接着したが、純水の浸透が阻害され、純水漬後のSi基板からの剥離ができなかった。そこで、純水が浸透しやすい両面テープを用いてPZT膜を治具に貼り付けて浸漬させた。そのときに必要とした時間を表2に示す。CaOの厚さが1μmのとき、CaO-PZT間の剥離まで480時間以上かかった。そこで、治具がない状態で0.5時間程度純水に浸漬した後に治具を接着し、再度浸漬させた。さらに薄膜側面から純水が浸透すると考えられるため、CaOの厚さを20μmと厚くすることで浸透を促進し剥離時間の短縮を図った。その結果、剥離にかかる時間を2時間に減少させることができた。

表2 PZT膜の剥離時間

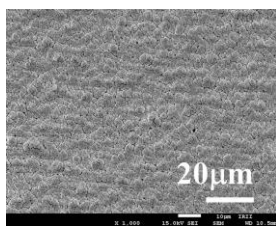
		治具なし	治具あり	
			最初から	途中から※
CaO 厚さ	1μm	24時間	>480時間	-
	20μm	1時間	144時間	2時間

治具なしで純水中に0.5時間浸漬後、治具に接着して再度1.5時間純水中に浸漬

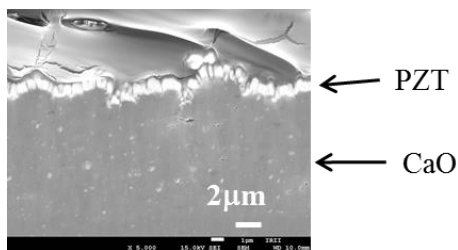


光学写真(全体図)

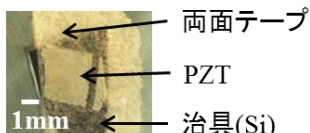
(a) PZT/STO/CaO/Si



電子顕微鏡写真

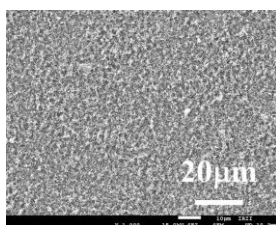


(a) PZT/STO/CaO/Si

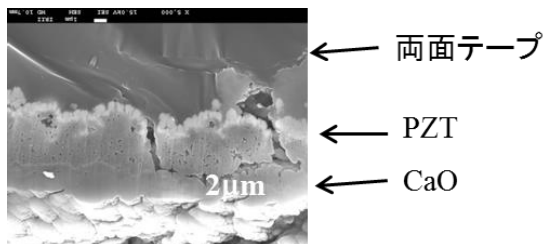


光学写真(全体図)

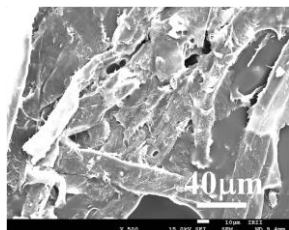
(b) PZT/テープ/治具



電子顕微鏡写真



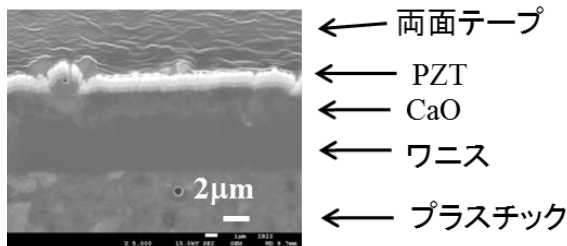
(b) PZT/テープ/治具



電子顕微鏡写真

(c) PZT/ワニス/プラスチック

図2 表面観察の結果



(c) PZT/ワニス/プラスチック

図3 断面観察の結果

3. 2 形態観察と結晶構造解析

図2に各プロセスで作製した試料表面断面の光学、電子顕微鏡(SEM)写真を、図3に断面のSEM写真を示す。図2(a), 3(a)は図1①の表面、図2(b), 3(b)は図1③の剥離面、図2(c), 3(c)は図1⑤の表面の観察結果である。断面観察画像(図3)では、元素分析結果から得られた各層を表記する。

PZT/STO/CaO/Si(図2(a))とPZT/テープ/治具(図2(b))の電子顕微鏡画像より、プロセスによって表面形状が異なっていることが分かる。これはPZT/テープ/治具の断面SEM写真(図3(b))から、PZT膜をSi基板から剥離させた後も剥離面にCaO膜が10μm程度残っているためである。また、PZT/ワニス/プラスチックでは両面テープと思われる繊維形状が見られる(図2(c))。図3(c)に示すとおり、転写後のPZT/ワニス/プラスチックの試料では厚さ1μm程度のPZT膜が残っていることが分かる。

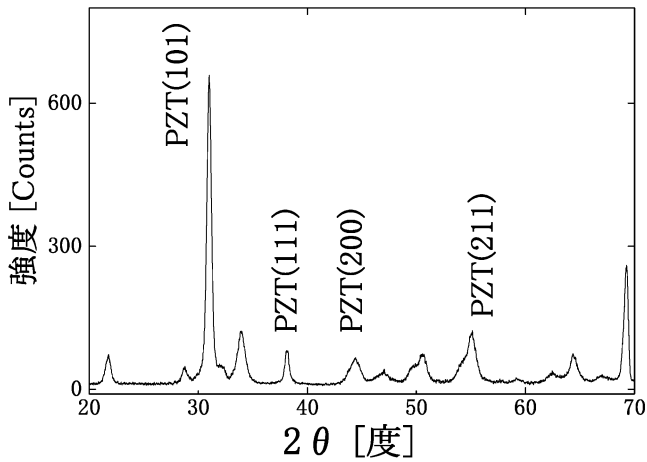
図4に各プロセスのX線回折の結果を示す。各プロセスは図2, 3と同じである。図4(b)における28°付近のピークは両面テープによるものである。

図4(a)より、Si基板上にPZTが結晶化していることが分かる。図4(c)において縦軸のX線強度が減少しているのは、図2(c)及び図3(c)の表面及び断面解析で示したようにサンプル表面に両面テープが残っているためだと考えられる。プラスチックへ転写後もPZT膜の回折パターンに変化は認められなかった。また両面テープは超音波特性に対して影響はないと考えられる。

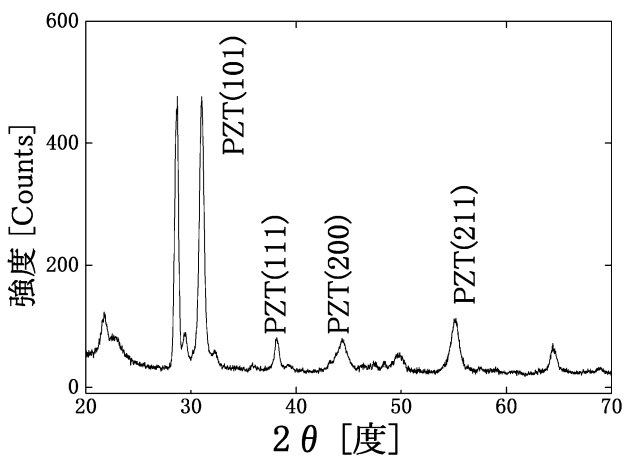
以上の結果より、プラスチック上にPZT膜が形成されていることが確認できた。

3. 3 電気特性

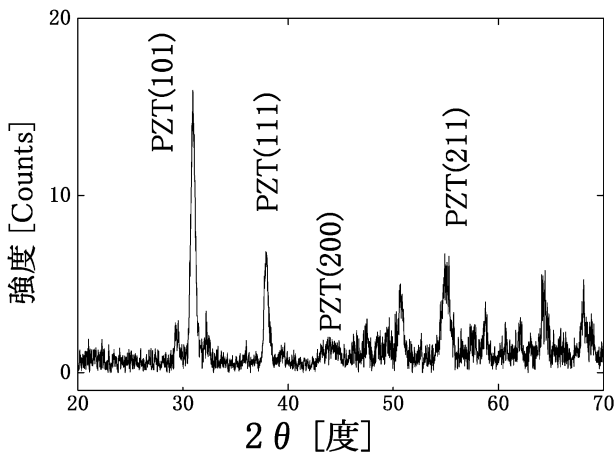
電気特性を測定するにあたって、本研究においてはCaOでは両面テープの残渣の除去などが完全にできなかったため、治具及び両面テープを用いずに転写した



(a) PZT/STO/CaO/Si



(b) PZT/テープ/治具



(c) PZT/ワニス/プラスチック

図4 X線回折の結果

a-MgO上のPZT膜について電気特性を測定した。図5に剥離前後での誘電特性を示す。

図5より最大印加電圧800kV/cmにおける残留分極値

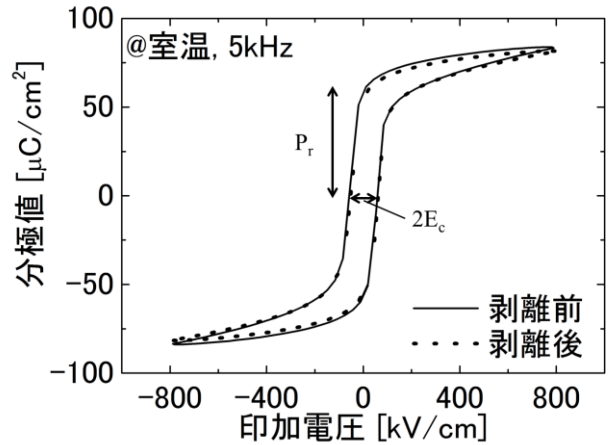


図5 誘電特性

P_r 及び抗電界 $2E_c$ はそれぞれ $60\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $62\text{kV}/\text{cm}$ 程度であった。剥離前後において誘電特性に変化はなく、膜質に変化がないことが分かった。

4. 結 言

潮解性を持つCaO膜を用いることでプラスチック上にPZT膜を転写する方法を検討し、以下の結果を得た。

- (1)CaOの厚さを $20\mu\text{m}$ とし、治具に接着する前に室温で純水に浸漬させることで、剥離時間を2時間に短縮することができた。
- (2)治具との接着に両面テープ、プラスチックとの接着にワニスを用いることで転写が可能となった。
- (3)結晶構造解析から転写後の結晶構造の変化は少ないことが分かった。また、潮解性をもつa-MgOを用いた場合の誘電特性の結果から、電気特性についても劣化はないことを確認した。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、終始適切なお助言、ご助力を頂いた岡山大学 神田氏、金沢工業大学 池永氏、澁谷工業(株) 佐々木氏に感謝します。

参考文献

- 1) 電気学会. レーザーアブレーションとその応用. コロナ社, 1999. 366p.
- 2) S. Takahara, A. Morimoto, T. Kawae, M. Kumeda, S. Yamada, S. Ohtsubo, Y. Yonezawa. Thin Solid Film. 2008, 516, p. 8398.