

# 博士学位論文審査要旨

2011年2月16日

## 論文題目：

Study on the large area fabrication of in-plane oriented (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films and application of that films to liquid sensor  
( (11-20) 配向 ZnO 圧電膜の大面积成膜および液相系センサへの応用に関する研究)

学位申請者：川 本 貴 之

## 審査委員：

主 査： 生命医科学研究科 教授 渡 辺 好 章  
副 査： 工学研究科 教授 松 川 真 美  
副 査： 工学研究科 准教授 大 谷 直 毅

## 要 旨：

音響共振子を利用した液相系センサは、高感度デバイスの実現が期待できることから、生体内の微小な抗原検出等の計測手法への応用へ向けて様々な技術的蓄積が行われてきている。特に横波モード共振子は、横波の特長である液体へのエネルギー漏洩が非常に小さいという利点を有するため、その産業応用が期待されている。横波モード共振子の成功例の一つとして水晶を用いた QCM (quartz crystal microbalance) 素子が挙げられる。この素子では特定の振動モードの周波数で駆動するように素子が機械加工され、その感度は水晶振動子を薄膜化することで向上する。しかしながら機械加工であるため、その薄膜化には限界があり、結果として感度に制約が生じるという欠点があった。一方、近年の移動体通信端末の普及に伴い MEMS (microelectromechanical system) 技術を駆使した FBAR (film bulk acoustic resonator) フィルタが普及してきた。この薄膜技術を用いることで、これまでの QCM と比較してより高感度な横波モードの FBAR センサが期待できることから、その基盤技術の確立が期待されている。著者が本論文中で取り上げている (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜は、横波モードの FBAR を実現する数少ない薄膜素材の一つであり、RF マグネトロンスパッタ法やイオンビーム蒸着により作製することができる。しかしながら、産業応用の観点からは RF マグネトロンスパッタ法は大面积成膜には適しているが、従来の円形エロージョンを有したスパッタ装置では十分な配向性は基板上の限られた領域にのみしか実現できず、さらにその圧電軸が放射状に配向するという問題点があった。また、イオンビーム法では圧電軸は制御できるものの量産性に課題があることが指摘されていた。さらに、これらの素子を液相系センサとして用いる場合の有用性の確認も望まれていた。

本論文で著者は、イオンビーム法では基板面内で圧電軸がイオンの照射方向に沿って配向することに着目し、RF マグネトロンスパッタ法における放射状の配向は、陰極上の円形エロージョンを反映したものと考え、直線エロージョンを有したスパッタ陰極を用いてスパッタ中のエネルギー粒子の照射方向を制御することによって、基板内の広範囲で圧電軸が同一方向に配向した (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜の作製手法を提案している。さらに提案作成手法で得られた (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜を用いて横波モード FBAR を用いて液相系における粘度センサシステムを試作し、その有用性に

ついて検討している。

論文は8章で構成されており、前半部は本論文の基礎理論の紹介として構成されており、第1章では本論文の目的、第2章では圧電材料の基礎理論、第3章ではFBARの基本構造とその特徴、第4章では作製された圧電薄膜の微結晶配向の評価法についてそれぞれ述べられている。

後半部は得られた成果について詳述している。第5章では、著者が提案する、直線エロージョンを有したスパッタ陰極を用いてスパッタ中のエネルギー粒子の照射方向を制御することによって、圧電軸が同一方向に配向した(11 $\bar{2}$ 0)配向ZnO圧電膜が作製できることを実証している。さらにこの手法を用いると、従来手法では実現が難しかった基板上の広範な領域での良好な配向性を実現できることも確認している。第6章では、液相系FBARセンサの応用の一つとして粘度センサを提案している。著者はMasonの等価回路モデルを拡張して、「粘性流体 / 上部電極 / (11 $\bar{2}$ 0)配向ZnO膜 / 下地電極 / 基板(補強層)」構造における等価回路モデルを提案し、そのシミュレーション結果を用いて各粘性におけるFBARセンサの共振周波数を算出し、センサ感度となるその周波数シフトが従来方式に比べて十分大きいことを確認している。また、第7章では、実際に作成された薄膜を装着したFBARセンサ(粘度センサ)を試作し、高感度化の可能性について実験的に検証している。ここでは、センサ部表面における液体の量や安定性を考慮し、液体の塗布方法としてフロー方式を採用し、提案されたFBARシステムを用いて各濃度における共振周波数を測定し、従来のQCMと比較して十分大きな周波数シフトを確認し提案素子が液相系のセンサとして優れていることを見出している。最後に第8章では本研究の成果を総括し、直線エロージョンを用いることで結晶軸方向、成膜面積ともに大幅に改善できること、ならびに、(11 $\bar{2}$ 0)配向ZnO膜が粘度センサとして利用出来ることをシミュレーションおよびセンサ作製通じて示している。さらに、著者はこのセンサは、微小質量センサとして生体に限らず幅広い利用も示唆しその将来の発展性にも言及している。

上述したように、本研究で得られた成果は、従来難しいとされていた面内配向の横波励振子の大量生産手法に有用な知見を与えると共に、液相系の高感度センサ技術の進展にきわめて有為な指針を与えると期待でき、また学術的価値も高く評価できる。よって、本論文は博士(工学)(同志社大学)の学位論文として十分に価値あるものと認める。

## 総合試験結果の要旨

2011年2月16日

論文題目：Study on the large area fabrication of in-plane oriented (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films and application of that films to liquid sensor  
( (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 圧電膜の大面積成膜および液相系センサへの応用に関する研究)

学位申請者：川 本 貴 之

審査委員：

|      |             |         |
|------|-------------|---------|
| 主 査： | 生命医科学研究科 教授 | 渡 辺 好 章 |
| 副 査： | 工学研究科 教授    | 松 川 真 美 |
| 副 査： | 工学研究科 准教授   | 大 谷 直 毅 |

要 旨：

本論文提出者は、2008年4月に本学大学院生命医科学研究科生命医科学専攻に入学し、それぞれの各年度において優れた研究成果を挙げている。また、本研究科修了に必要な所定の単位を修得するとともに、英語の語学試験にも合格しその能力についても十分な能力があると認定されている。

本論文の主要部分は、Jpn. J. Appl. Phys. 誌に掲載され、既に十分な評価を受けている。2011年1月29日午前9時半から約1時間15分にわたり提出論文に関する学術講演会（博士論文公聴会）が開かれ、種々の質疑応答が行われたが、提出者の説明によりいずれも十分な理解が得られた。

さらに公聴会終了後、論文に関係した諸問題について、審査委員による口頭試験を実施した結果、提出者の十分な学力を確認することができた。

よって、総合試験の結果は合格であると判定した。

# 博士學位論文要旨

論文題目：Study on the large area fabrication of in-plane oriented (11 $\bar{2}$ 0) ZnO films and application of that films to liquid sensor  
(11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 圧電膜の大面積成膜および液相系センサへの応用に関する研究)

氏名：川本 貴之

## 要旨：

過去数十年間に渡り、液体環境中における計測手段の一つである電気音響共振素子に関する研究や開発がなされてきた。特に横波モード共振子は液体へのエネルギー漏洩が非常に小さいため、液体環境中においても利用できることが知られている。横波モード共振子の成功例の一つとして水晶を用いた QCM (quartz crystal microbalance) が挙げられる。この QCM で用いられる水晶振動子は特定の振動モード、周波数で駆動するように機械加工され、その感度は水晶振動子を薄膜化することで大きくなる。しかしながら機械加工であるため薄膜化に限界があり、結果として感度に制約が生じる。一方で近年、移動体通信端末の普及に伴い MEMS (microelectromechanical system) 技術を駆使した FBAR (film bulk acoustic resonator) フィルタが普及している。この薄膜技術を用いることで、これまでの QCM と比較してより高感度な横波モードの FBAR センサが期待でき、多くの研究がなされている。

(11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜も横波モードの FBAR を実現する数少ない薄膜材料の一つである。

(11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜は RF マグネトロンスパッタ法やイオンビーム蒸着により作製することができ、成膜中におけるエネルギー粒子の基板への照射が膜形成に起因しているという報告がなされている。上記二つの成膜手法の中で、RF マグネトロンスパッタ法は大面積成膜に適していると考えられるが、これまで我々が用いていた円形エロージョンを有したスパッタ装置では基板上の微小な領域でしか十分に配向せず、また圧電軸がウェハ面内で放射状に配向するという問題点があった。イオンビーム蒸着による実験では基板面内で圧電軸がイオンの照射方向に沿って配向することがわかっており、RF マグネトロンスパッタ法における放射状配向は、陰極上の円形エロージョンを反映したものと考えられる。

本論文では直線エロージョンを有したスパッタ陰極を用いてスパッタ中のエネルギー粒子の照射方向を制御することによって、基板内の広範囲で圧電軸が同一方向に配向した (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜の作製を試みた。さらに (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜の横波モード FBAR を用いた粘度センサシステムを試作し、その有用性について検討した。

以下に本論文の構成について述べる。

第一章では、本論文の目的を述べている。また QCM を中心とした従来の横波モード共振子の経緯および (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 膜を用いた横波モード FBAR の液相センサへの展望について記載している。さらに (11 $\bar{2}$ 0) 配向膜の作製における現状の課題とその解決策についても記載した。

第二章では、圧電現象や、電気機械結合係数、ZnO 結晶の諸特性など、圧電材料について議論する上で必要となる基礎理論について記載した。また、本論文で扱う ZnO 膜の作製方法であるスパッタ法についても説明している。

第三章では、FBAR の基本構造とその特徴について記載している。また横波モード FBAR についてはその強みについても述べている。

第四章では、本提案手法によって作製された圧電薄膜の微結晶配向の評価法について

述べている。本論文では結晶配向評価法として、X線回折法、ロッキングカーブ測定、極点X線回折を行ったが、本章ではこれらの手法について詳しく紹介している。

第五章では、(11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜作製における現状の成膜課題とその解決に向けた提案内容について記載している。本文ではこの提案内容について検証し、その有効性を示している。

これまで円形エロージョンを有した RF マグネトロンスパッタ装置では ZnO の圧電軸がウェハ面内で放射状に配向するという問題点があった。ZnO 膜はイオンビーム蒸着やイオンアシストスパッタでも成膜可能であり、これらの成膜手法の場合、圧電軸がイオンの照射方向に沿って配向することがわかっている。これらの結果より、RF マグネトロンスパッタ法における放射状配向は、陰極上の円形エロージョン（高密度プラズマ）を反映したものと考え、本論文ではこの課題に対して直線エロージョンを提案し、課題解決を試みた。つまり、直線エロージョンを有したスパッタ陰極を用いてスパッタ中のエネルギー粒子の照射方向を制御することによって、圧電軸が同一方向に配向した (11 $\bar{2}$ 0) 配向 ZnO 圧電膜の作製を試みた。さらに本提案内容によって、これまで基板上の微小な領域でしか十分に配向しない、という課題についても改善した。本文では、円形エロージョンおよび矩形エロージョンを有したスパッタ装置を用いて ZnO 膜を成膜し、それぞれの膜質を比較することで矩形エロージョンの有効性を述べている。

第六章では、(11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜を用いた FBAR センサのアプリの一つとして粘度センサを提案した。シミュレーションによって FBAR 型粘度センサの理論感度を算出し、その高感度化の可能性について述べた。シミュレーションには Mason の等価回路モデルを利用し、「粘性流体 / 上部電極 / (11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜 / 下地電極 / 基板（補強層）」構造における等価回路モデルを作製し、FBAR センサの周波数特性を計算した。このモデルを用いて各粘性における FBAR センサの共振周波数を算出し、その周波数シフトが従来方式に比べて大きいことを確認することができた。

第七章では、(11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜を使用した FBAR センサ（粘度センサ）を試作し、第六章で述べた高感度化の可能性について検証した。ZnO 膜は従来通り RF マグネトロンスパッタを用いて成膜した。FBAR チップ作製においてはフォトリソグラフィによって各層のパターニングを行った。ただし、一般的な架橋構造を有した FBAR では、粘性流体送液時の圧力にメンブレン部分が耐えることができない。そこで今回は SOI 基板を用いてデバイス層を補強層として残し、「上部電極 / (11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜 / 下地電極 / 補強層」構造とすることで改善した。また今回、センサ部表面における液体の量や安定性を考慮し、液体の塗布方法として滴下方式ではなくフロー方式を採用した。本 FBAR システムを用いて各濃度における共振周波数を測定し、従来の QCM と比較して十分大きな周波数シフトを確認することができた。

最後に第八章では本研究の総括を記載している。

本論文では(11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜の基板面内での結晶軸方向の改善および成膜面積の拡大について検討した。その結果、直線エロージョンを用いることで結晶軸方向、成膜面積ともに大幅に改善できることを示した。本論文では ZnO 膜について論じているが、その他の一方向性異方体のスパッタ成膜においても本方式が利用可能ではないかと考えられる。また(11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜が粘度センサとして利用出来る可能性があることをシミュレーションおよびセンサ作製通じて示した。本論文では粘度センサに限って議論したが、(11 $\bar{2}$ 0)配向 ZnO 膜を用いた FBAR は微小質量センサなど他の用途としても利用できる可能性があり、今後の発展を期待したい。