

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22132

研究課題名（和文）赤外自由電子レーザーを光源としたパルスレーザー堆積法の開発

研究課題名（英文）Development of pulsed laser deposition using free electron infrared laser

研究代表者

中嶋 宇史（Nakajima, Takashi）

東京理科大学・理学部第一部応用物理学科・准教授

研究者番号：60516483

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、赤外自由電子レーザー（Free electron laser: FEL）を光源とした新たなパルスレーザー堆積法を確立し、有機物薄膜を高品質に成膜させる技術を創出することを目的に進められた。ターゲットを設置したチャンバー内に赤外自由電子レーザー光を導入し、薄膜を形成する実験を行った。照射波長および照射時間を系統的に変えながら、アブレーション条件下で成膜を行ったところ、平均膜厚100nm以下の有機薄膜を形成することに成功した。FELを用いたパルスレーザー堆積法による成膜が可能であると結論づけるとともに、その成膜のための諸条件を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物や金属薄膜の成膜において、エキシマレーザーやNd:YAGレーザーを光源としたパルスレーザー堆積法が用いられ、結晶性が精緻に制御された高品質膜が得られることが知られている。一方で、同手法を有機物に対して用いた場合、分子構造を破壊することなく成膜することは極めて困難である。そこで本研究では、赤外自由電子レーザーを光源とした新たなパルスレーザー堆積法を確立し、有機物薄膜を高品質に成膜させる技術を創出することを目的とした実験を推進した。その結果として、本手法が有機物の成膜において有効であることを確かめることができた。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to establish a new pulsed laser deposition method using an infrared free-electron laser as a light source and to create a technology for depositing organic thin films. Experiments were conducted to form thin films by introducing an infrared-free electron laser beam into a chamber with an organic target. The thin films were successfully deposited under ablation conditions by systematically changing the irradiation wavelength and irradiation time. It was concluded that the pulsed laser deposition method using infrared FEL is feasible, and the requirements for the deposition were clarified.

研究分野：機能材料・デバイス

キーワード：赤外自由電子レーザー パルスレーザー堆積法 アブレーション 薄膜

1. 研究開始当初の背景

本研究は、無機材料において実績のあるパルスレーザー堆積法を有機材料の分野にも発展させ、新たな材料創出に関する先駆的結果を得ることを目的としている。特に高分子系の有機材料においては塗布法による成膜が主流であり、分解反応を伴う物理蒸着法は多くは用いられていない。一方で、物理蒸着法は成膜速度や基板温度を制御することで、高品質なエピタキシャル膜を実現することが比較的容易であり、その有用性は高い。有機材料は、非晶質と様々な結晶多型からなる複雑な構造を呈することが多いが、いわば単結晶的な構造を実現することで優れた物性や異方的な特徴を明確に発現することができる。しかしながら、従来の物理蒸着法は一般的に高エネルギーであり、分子間の相互作用のみを特異的に断ち切り、再構成することは困難となっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、赤外自由電子レーザー(Free electron laser: FEL)を光源とした新たなパルスレーザー堆積法を確立することで、有機物薄膜を高品質に成膜させる技術を創出することにある。従来、酸化物や金属薄膜の成膜において、エキシマレーザー(波長 193 nm, 248 nm)や Nd:YAG レーザー(266 nm, 355 nm)を光源としたパルスレーザー堆積法が用いられ、結晶性が精緻に制御された高品質膜が得られることが知られている。一方で、同手法を有機物に対して用いた場合、分子構造を破壊することなく成膜することは極めて困難である。FEL は、図 1 に示すように加速された電子ビームを使って発振させるレーザーであり、連続的に波長を変えることが可能であると共に、特定のレーザー媒質を必要としないことから、他のレーザーでは得ることが困難な波長域での照射が可能である。さらにサブピコ秒領域での短パルスを高出力で発振可能であるため、材料の格子振動のエネルギーが熱として散逸するよりも短い時間で特定のエネルギー吸収を実現することができる。即ち、照射対象となる有機材料の分子内および分子間の結合を選択的に分離することが期待されるため、有機材料の構造を照射条件によって任意に制御可能な技術として発展できると考えている。このような成膜手法はこれまでになく、無機材料でデファクトスタンダードになりつつあるパルスレーザー堆積法を有機材料の分野にも発展させ、新たな材料創出に資する技術を確立することが本研究の目的である。

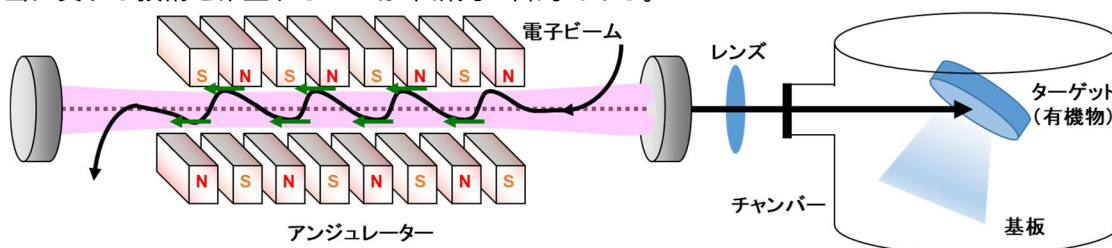


図 1 赤外自由電子レーザーを用いたパルスレーザー堆積法

3. 研究の方法

実験では図 1 に示すようなターゲットを設置したチャンバー内に赤外 FEL 光を導入し、薄膜を形成する必要がある。そこで図 2(a)に示すような、成膜システムを新規に構築した。チャンバーはターボ分子ポンプならびにガス導入機構を備え、真空度およびガス雰囲気任意に調整できる。レーザー照射については、レーザー光の焦点位置をレンズで調整したのち、ZnSe 窓を介

して真空チャンパー内のターゲットに照射した。また、チャンパーを小型化することで、チャンパー全体を2軸電動スライダにより10 μm 間隔で位置制御できるようにした。これは、照射位置を任意に調整できるほかに、ターゲットの照射位置を動かしながら照射することで、ターゲットへの照射エネルギーの蓄積を抑制することを目的としている。赤外 FEL 光については、東京理科大学赤外自由レーザーセンターの FEL-TUS、および京都大学エネルギー理工学研究所の KU-FEL を用いた。Fig.2(b)は赤外 FEL 光の照射前の写真であり、可視光ガイドレーザーによる赤色マーカが見られる。Fig.2(c)は照射中の写真であり、アブレーションによる発光が見られる。Fig.2(d)はターゲットをポリフッ化ビニリデン(PVDF)フィルムとしたときに、薄膜が形成されてリング状の干渉縞が確認できたものになる。Fig.2(d)はアルミ製の基板カバーであり、四角状の窓枠内に設置したシリコン基板上に薄膜を堆積できるようになっている。なお、チャンパー内には基板を複数枚交換できる機構が備わっており、真空状態を破ることなく連続して成膜が可能となっている。このような構成のもと、レーザー光の照射波長を変えながら、代表的な高分子誘電材料である PVDF ならびに、導電材料である単層カーボンナノチューブナノチューブに照射を行い、その成膜の検討を進めた。

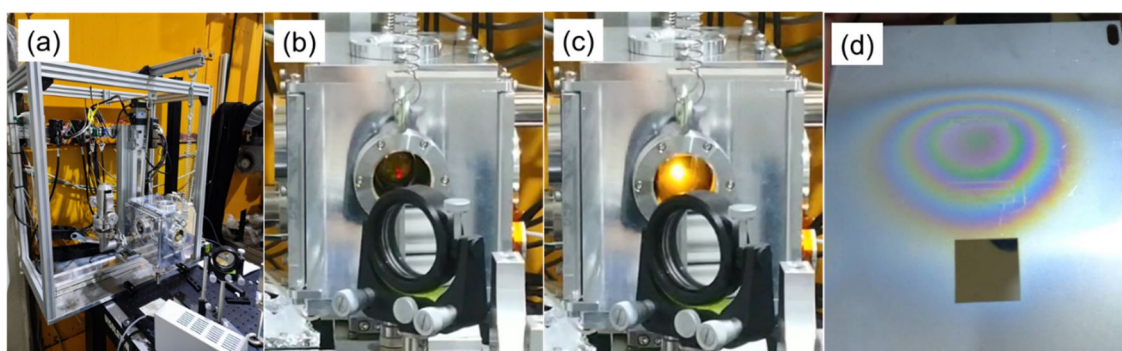


図2 照射装置外観(a)、KU-FEL の照射前(b)と照射後(c)、PVDF 薄膜形成の様子(d)

4. 研究成果

PVDF 薄膜の成膜後の AFM 像を図 3(a)に示す。照射した赤外光の波長はターゲットフィルムに吸収のある 7.2 μm であり、真空度 6.2 mPa で、マクロパルスのエネルギー密度が 21.4 kJ/m² にて 725 秒間照射を行った。なお、マクロパルスの照射周期である 0.5 ~ 0.67 s でステージを約 3 mm 移動し続け、同一個所でのアブレーションが起こらないようにした。AFM 像からは、直径が 100 nm 以下の微細な結晶粒が確認され、最大表面粗さが 4 nm と平滑な薄膜が形成できることが明らかとなった。また、AFM のカンチレバー先端から電圧を印加し、分極処理を行ったところ、圧電応答顕微法によって局所的な圧電性も観測されており、本手法によって圧電薄膜が形成可能であることを確認することができた。

SWCNT 薄膜の成膜に関して、AFM 像を図 3 (b)に示す。照射した赤外光の波長は 10.3 μm であり、真空度 33 mPa で、マクロパルスのエネルギー密度が 20.8 kJ/m² にて 725 秒間照射を行った。こちらも PVDF 同様にレーザーの重複照射を回避するためのステージ操作を行った。成膜後の平均膜厚は、50 nm 程度と比較的高速な成膜レートが得られることが明らかになった。薄膜表面にも SWCNT のバンドル構造が見いだされ、緻密な膜が形成できていると言える。以上のように、赤外自由電子レーザーを用いたパルスレーザー堆積法による成膜が可能であることを見出すとともに、その諸条件を明らかにすることができた。

以上の成果を踏まえ、今後は構造制御に基づく有機薄膜の物性制御と新機能発現を目的とし

た研究を展開させていく予定である。

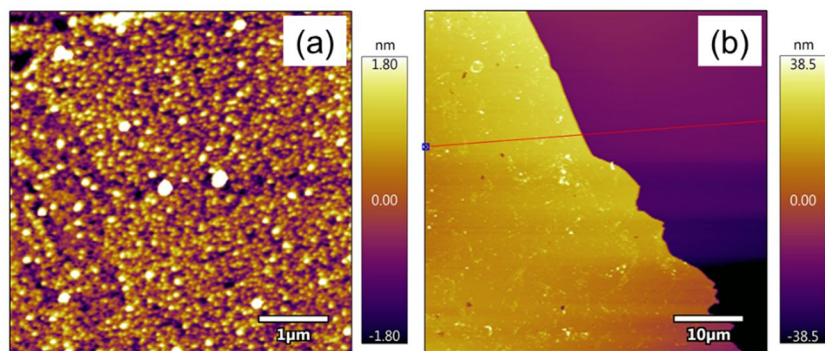


図 3 PVDF 薄膜(a)および SWCNT 薄膜(b)の表面 AFM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sato Tomohiro, Funato Mitsuki, Imai Kiyotaka, Nakajima Takashi	4. 巻 34
2. 論文標題 Self-powered Fault Diagnosis Using Vibration Energy Harvesting and Machine Learning	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 1909 ~ 1909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM3907	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Venkatesan Thulasinath Raman, Wubbenhorst Michael, Ploss Bernd, Qiu Xunlin, Nakajima Takashi, Furukawa Takeo, Gerhard Reimund	4. 巻 27
2. 論文標題 The mystery behind the mid-temperature transition(s) in vinylidene fluoride-based homo-, co- and terpolymers- has the puzzle been solved?	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation	6. 最初と最後の頁 1446 ~ 1464
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TDEI.2020.008865	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamaura Shin-ichi, Nakajima Takashi, Kamata Yuki, Sasaki Toshio, Sekiguchi Tetsushi	4. 巻 514
2. 論文標題 Production of vibration energy harvester with impact-sliding structure using magnetostrictive Fe-Co-V alloy rod	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 167260 ~ 167260
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmmm.2020.167260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kuriyama Nobuaki, Nakajima Takashi, Ichige Ryo, Suzuki Takaaki	4. 巻 32
2. 論文標題 Piezoelectric Polymer Multilayer Coating Method for Vibration Energy Harvester	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors and Materials	6. 最初と最後の頁 2503 ~ 2515
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18494/SAM.2020.2875	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryota Tanida, Atsushi Yamamoto, Noriaki Takahashi, Natsuhiko Sakiyama, Sakuya Kishi, Takayuki Kishimoto, So Hasegawa, Kenjiro Mori, Yoichiro Hashizume, Jing Ma, Takashi Nakajima, Mikio Hasegawa, Takahiro Yamamoto, Takumi Ito, Takayuki Kawahara	4. 巻 -
2. 論文標題 Machine Learning Classification Methods Using Data of 3-Axis Acceleration Sensors Equipped with Wireless Communication Means for Locating Wooden House Structural Damage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEEE 15th of the annual Asia Pacific Conference on Circuits and Systems (APCCAS 2019)	6. 最初と最後の頁 337-340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/APCCAS47518.2019.8953162	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoichiro Hashizume, Masuo Suzuki, Takashi Nakajima, Soichiro Okamura	4. 巻 522
2. 論文標題 Extended quantum distance on thermo-field dynamics and its applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 PHYSICA A-STATISTICAL MECHANICS AND ITS APPLICATIONS	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physa.2019.01.135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Noriaki Takahashi, Natsuhiko Sakiyama, Takuji Yamamoto, Sakuya Kishi, Yoichiro Hashizume, Takashi Nakajima, Takahiro Yamamoto, Mikio Hasegawa, Takumi Ito, Takayuki Kawahara	4. 巻 -
2. 論文標題 An Evaluation of Wooden House Health Monitoring System using PVDF Piezoelectric Sensor with 3-layer Neural Network and Inverted Binary-Data Augmentation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 PROCEEDINGS of IEEE 17 th World Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics (SAMI 2019)	6. 最初と最後の頁 135-140
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/SAMI.2019.8782723	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 9件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Takashi Nakajima
2. 発表標題 Smart mechatronics based on piezoelectric polymer energy harvesting
3. 学会等名 The 17th International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Nakajima
2. 発表標題 Development of low-consumption diagnostic edge device by integrating vibration energy harvesting and machine learning
3. 学会等名 1st International Conference on ENERGY Materials (ICEM2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Nakajima, M. Onuki, J. Fujioka, H. Zen
2. 発表標題 Development of pulsed laser deposition using infrared free electron laser
3. 学会等名 The 12th International Symposium of Advanced Energy Science -Research Activities on Zero-Emission Energy Network- (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋 宇史
2. 発表標題 フレキシブル圧電ポリマーを用いた振動エネルギーハーベスティング～振動発電能とデバイス展開の可能性～
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度 年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋 宇史
2. 発表標題 機能性圧電ポリマーの開発とIoT センサーとしての応用展開
3. 学会等名 第92回武蔵野地区高分子懇話会・圧電ポリマーの微視的理解と応用展開 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋 宇史
2. 発表標題 振動エネルギーハーベスティングと機械学習の融合による低消費診断系エッジデバイスの開発
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中嶋 宇史
2. 発表標題 機械学習と振動エネルギーハーベスティングを活用した診断系エッジデバイスの開発
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takashi Nakajima, Yoichiro Hashizume, Takeo Furukawa, Soichiro Okamura
2. 発表標題 Development of Functional Piezoelectric Polymers Based on Controlling Flexible Structure
3. 学会等名 2019 MRS FALL MEETING & EXHIBIT（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋宇史
2. 発表標題 柔らかい高分子材料による振動発電
3. 学会等名 第9回 CSJ化学フェスタ2019（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋宇史
2. 発表標題 圧電ポリマーを用いた振動エネルギーハーベスタ～コネクテッド社会に貢献する柔軟性圧電材料～
3. 学会等名 CEATEC2019・1S-3414つながるエネルギー：コネクティッド社会を支える振動発電技術（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中嶋宇史
2. 発表標題 フレキシブル圧電ポリマーの振動発電能とデバイス応用
3. 学会等名 第65回プラスチックフィルム研究会講座（高分子学会）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Takahashi, Takashi Nakajima, Yoichiro Hashizume, and Soichiro Okamura
2. 発表標題 Investigation of piezoelectric property and nanodomain structures of vinylidene cyanide / vinyl acetate copolymer films
3. 学会等名 17th International Symposium on Electrets(ISE17)（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 鈴木雄二ほか多数、中嶋宇史	4. 発行年 2021年
2. 出版社 NTS	5. 総ページ数 pp. 72-76
3. 書名 環境発電ハンドブック 第2版 機能性材料・デバイス・標準化：IoT時代で加速する社会実装	

1. 著者名 S. Yamaura et al	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 pp. 99-103
3. 書名 Novel Structured Metallic and Inorganic Materials	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 圧電性ポリアミドフィルムの製造方法	発明者 岡村総一郎、中嶋宇史、橋爪洋一郎、齋藤修平、中塚祐太郎	権利者 学校法人 東京理科大学
産業財産権の種類、番号 特許、2019-064148	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
マレーシア	マラヤ大学	廈門大学マレーシア分校	