

令和 2 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18943

研究課題名(和文)無機単結晶/高分子ナノネットワーク複合材料の合成とその機械的・電気的特性評価

研究課題名(英文)Fabrication and characterization of inorganic single crystal / polymer nano-network composites

研究代表者

平藤 哲司(Hirato, Tetsuji)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：70208833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：無機単結晶と有機ポリマーネットワークを複合化した材料の開発を目指し、ナノポーラスポリマーの細孔内に目的の無機結晶をエピタキシャル成長させる手法を検討した。溶液成長法を利用し、ポリマーの細孔を通して、目的の無機結晶を基板からエピタキシャル成長させることを見出し、酸化亜鉛と有機ポリマーネットワークの複合体を得ることができた。同様の手法により、多様な複合材料を形成することを目指し、ペロブスカイト型ハロゲン化物の合成を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境中に薄く広く存在する未利用のエネルギーを収集し、電気エネルギーに変換して利用する技術(Energy harvesting)の一つとして、圧電材料を用いた振動発電が、国内外で積極的に研究されている。現在主流の圧電材料は、多結晶セラミックスであるが、セラミックス特有の脆く、壊れやすい欠点がある。本研究で提案した手法により、有機物と複合化した複雑な微細構造を持ちながら、なお、単結晶である圧電体材料を得ることができ、その複合体は、優れた機械的特性と圧電特性を兼ね備えることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the development of composite materials composed of inorganic single crystal and organic polymer network, a fabrication process was investigated where an inorganic crystal is epitaxially grown through nanopores of a polymer layer. By using the solution growth method, we found that the target inorganic crystal was epitaxially grown from the substrate through the polymer pores, and a composite composed of zinc oxide and an organic polymer network was obtained. By the same method, we tried to synthesize perovskite-type halides with the aim of forming various composite materials.

研究分野：材料電気化学

キーワード：複合材料 結晶成長

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

環境中に薄く広く存在する未利用のエネルギーを収集し、電気エネルギーに変換して利用する技術 (Energy harvesting) の一つとして、圧電材料を用いた振動発電が、国内外で積極的に研究されている。現在主流の圧電材料は、多結晶セラミックスであるが、セラミックス特有の脆く、壊れやすい欠点がある。弾性限界が小さく、変位可能範囲が狭いため、大きな電圧を得ることができない。この解決策として、有機物との複合化が検討されてきた。しかし、複合化によって柔軟性は増すものの、これまでに提案されてきた複合圧電材料では、良好な圧電特性は得られていない。この主な原因は、材料が多結晶で構成されていることにありと考えられる。圧電性は結晶の特定方向でのみ発現するため、結晶の方位が不揃いな多結晶は圧電変換効率が悪い。単結晶であれば、多結晶に比べて、格段に優れた圧電特性が得られることが知られている。したがって、有機物と複合化した複雑な微細構造を持ちながら、なお、単結晶である圧電体を実現できれば、優れた機械的特性と優れた圧電特性を兼ね備えた複合材料が得られることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、圧電単結晶と有機ポリマーナノネットワークを複合化した材料の開発を目的とする。この複合材料の作製プロセスを確立することを第一の目的とした。さらに、新しい圧電材料であるペロブスカイト型ハロゲン化物の合成を試みた。

3. 研究の方法

圧電単結晶/有機ポリマーナノネットワーク複合体の形成プロセスとして、ナノポーラス・ポリマーの細孔内に目的の圧電物質をエピタキシャル成長させる方法を考案した。具体的なプロセスは以下の通りである (図 1)。

A. 単結晶 Au 薄膜を、プラスチックシート基板上に転写し、この単結晶 Au 層上に、次工程で成長させる圧電物質のエピタキシャル・シード層を成膜する。

B. 上記基板に、ブロック共重合ポリマーのマイクロ相分離を利用し、孔径 10~50 nm の三次元ナノポーラス・ポリマー層を基板上に形成する。

C. 上記のポーラス・ポリマーの細孔内に、目的の圧電物質を基板 (シード層) からエピタキシャル成長させる。

D. イオンエッチングにより、試料表面を平滑化し、有機ポリマーのナノネットワークを内包する圧電単結晶を得る。圧電特性の解析の際には、さらに最表層に電極を形成する。

上記の最初の工程におけるブロック共重合ポリマーのマイクロ相分離による三次元ナノポーラス層については、その形成法が既に確立されている。このナノスケールの細孔内に、いかに上手く圧電物質をエピタキシャル成長させるかが、本プロセスの成功の鍵を握る。そこで、まず、水溶液からの酸化物半導体エピタキシャル成長法を利用して、ナノポーラス・ポリマーの細孔内に代表的な圧電物質の ZnO をエピタキシャル成長させることを試みた。

同様の方法により、ZnO よりも格段に優れた圧電特性を示すと言われるペロブスカイト型有機マンガン塩化物の合成を試みた。

4. 研究成果

4.1 ZnO-ポリマー複合体の作製

サファイア基板上に ZnO のシード層をスパッタリングにより形成し、その上に、PS-block-P4VP(PDP) を使い、ナノポーラス・ポリマー層を形成した (図 2)。

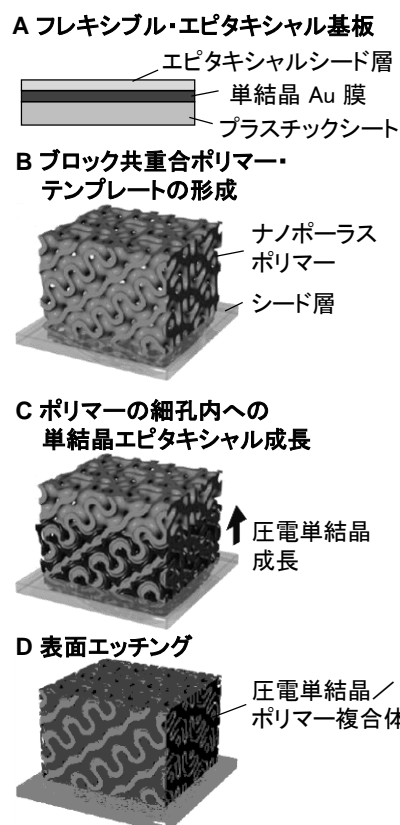


図 1. 作製プロセスの概念図

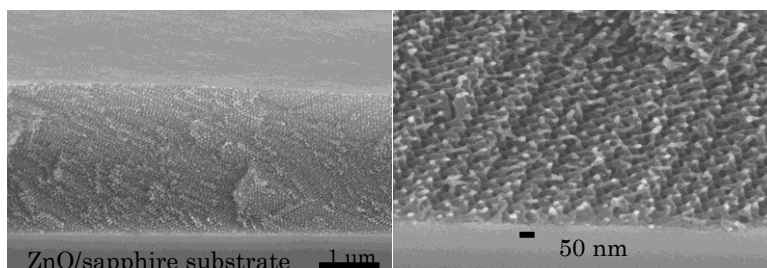


図 2: ZnO/サファイア基板上に形成したナノポーラス・ポリマー層の断面 SEM 像

このナノポーラス・ポリマー層内に ZnO をアンモニア水溶液から成長させた。この際、フローリアクターを用い、ZnO の析出の駆動力を制御した。ZnO 成長後の試料の破断面の SEM 像を図 3 に示す。ポーラスポリマー層の内部の基板側に ZnO が成長していることがわかる。また、ポーラスポリマー層の最表面には ZnO の析出は認められず、ZnO の成長がポリマー層の細孔を通して選択的にシード層上から起こったことが確認できる。また、拡大図においては、基板上のシード層付近に、ZnO とポリマーの複合層が形成されていることが確認できる。XRD 極点図

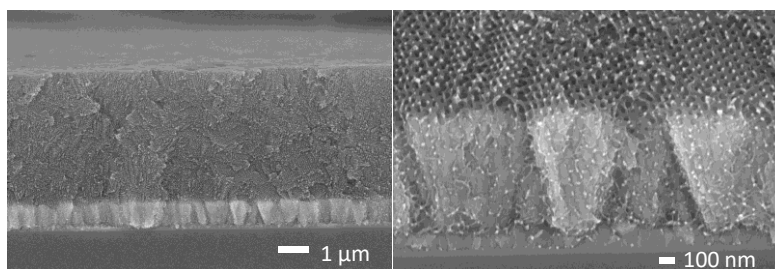


図 3: ナノポーラス・ポリマー層内に成長した ZnO 層の断面 SEM 像

測定により、ポリマー層内に析出した ZnO は基板からエピタキシャル成長したものであることが確認された。したがって、ZnO 単結晶と有機ポリマーナノネットワークを複合化に成功したと言える。

4.2 新規圧電結晶の TMCM-MnCl₃ 作製条件の検討

上記と同様の手法を用いれば、他の圧電結晶でもナノポリマーネットワークとの複合化は可能と考えられる。現在最も使用されている圧電素子材料は、チタン酸ジルコン酸鉛 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)であり、その圧電定数は後述するその他の材料より高い 265 pC/N と報告されている。しかし PZT は有毒元素である鉛を含んでいることが大きな課題であり、鉛フリー化を目指して PZT の代替材料が模索されている。これまで鉛を含まない代替材料として、チタン酸バリウム BaTiO₃などの圧電セラミックス、ポリフッ化ビニリデン PolyVinylidene DiFluoride (PVDF) やジイソプロピルアンモニウム臭化物 Diisopropylamine borane (DIPAB) といった圧電高分子膜、酸化亜鉛 ZnO などが研究されてきた。しかし、これらの圧電定数は小さく、PZT の代替材料としての実用化には至っていない。鉛フリー化を目指して PZT の代替材料が模索される中、2017 年に Yu-Meng You らによってトリメチルクロロメチルアンモニウム塩化マンガン Trimethylchloromethyl ammonium trichloromanganese(II) (以下、TMCM-MnCl₃) が新たな圧電素子材料として報告された。Yu-Meng You らがまとめたデータをもとに、種々の圧電素子材料とその圧電定数 d_{33} をまとめて図 4 に示す。TMCM-MnCl₃ は鉛を含まない点で有力な圧電素子材料であり、圧電定数 185 pC/N はその他の鉛フリー材料と比較すると高い値を有している。しかし、TMCM-MnCl₃ は新規の材料であるがゆえに、作製方法についての詳細な検討がなされていない。そこで、TMCM-MnCl₃ の作製方法について詳細に検討し、TMCM-MnCl₃ の作製に重要な実験条件を精査した。ここでは結果の一部を述べる。

合成したトリメチルクロロメチルアンモニウム塩化物 (TMCM-Cl) と MnCl₂ の混合比を変えた TMCM-MnCl₃ メタノール溶液を用い、ITO 基板上にドロップキャストすることにより、TMCM-MnCl₃ 膜の合成を試みた。得られた試料の XRD パターンを図 5 に示す。X_{TMCM-Cl} = 10-90% の試料から TMCM-MnCl₃ 由来のピークが観測された。しかし、副生成物である MnCl₂ · 2H₂O および不明な相のピークが現れている。単相の TMCM-MnCl₃ 膜を得るためには、作製条件のさらなる精査が必要である。

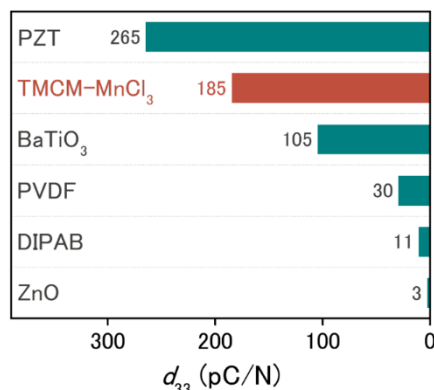


図 4: 種々の圧電素子材料の圧電定数 d_{33}

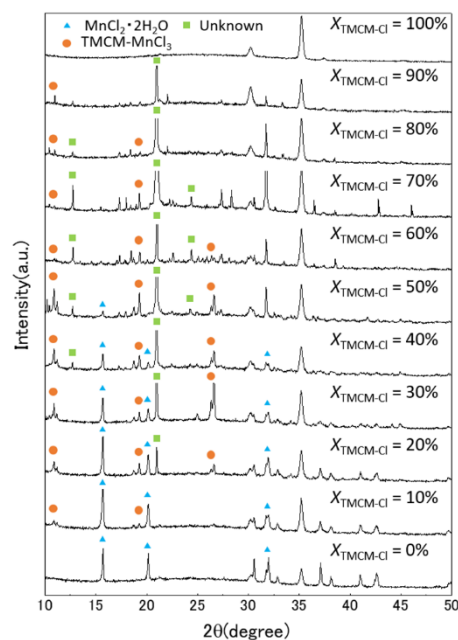


図 5: 種々の濃度の原料溶液を用いて作製を試みた TMCM-MnCl₃ 膜の XRD パターン

4.3 ペロブスカイト型ハロゲン化物結晶の合成

上記のように、TMCM-MnCl₃ は優れた圧電特性を示すことが報告されているものの、その単相結晶を得ることは困難であった。そこで、TMCM-MnCl₃ と同様のペロブスカイト型結晶構造を持つハロゲン化物である CsPbBr₃ について、単結晶育成および単相膜の作製を試み、ペロブスカイト型ハロゲン化物の作製条件に関する知見を得ることとした。CsPbBr₃ は有機イオンを含まないため、TMCM-MnCl₃ に比べて化学的に安定であり、取り扱いが容易と考えられる。

昇温結晶化法により CsPbBr₃ 単結晶およびその Br の一部を Cl に置き換えた CsPbBr_{3-x}Cl_x ($x = 0, 0.5, 1.0$) 単結晶の合成を試みた。溶媒および昇温速度、保持温度を検討することにより、ミリメートルオーダーの大きさの CsPbBr₃, CsPbBr_{2.5}Cl_{0.5}, CsPbBr₂Cl 単結晶を得ることができた。

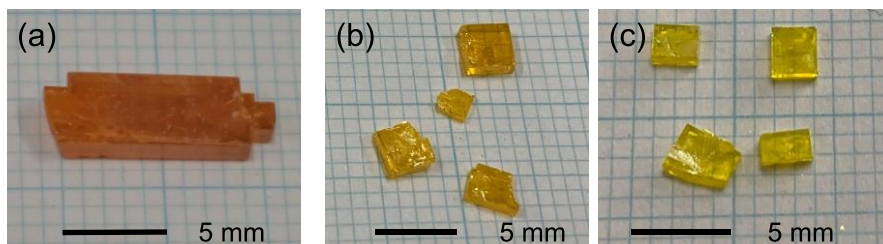


図 6: 昇温結晶化法で作製した (a) CsPbBr₃ (b) CsPbBr_{2.5}Cl_{0.5} (c) CsPbBr₂Cl 結晶の外観

さらに、原料溶液を霧化し、加熱した基板の上に吹き付ける方法（ミストでポジション法）により、CsPbBr₃ をはじめとするペロブスカイト型ハロゲン化物の単相膜を得ることに成功した。

これらのペロブスカイト型ハロゲン化物は、有機溶媒溶液から比較的低温で合成することができるため、上で述べた本研究で提案されたプロセスを用いることで、有機ポリマーナノネットワークとの複合化が可能と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Haruta Yuki, Ikenoue Takumi, Miyake Masao, Hirato Tetsuji	4. 巻 5
2. 論文標題 Fabrication of CsPbBr ₃ Thick Films by Using a Mist Deposition Method for Highly Sensitive X-ray Detection	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 395 ~ 401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1557/adv.2020.8	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 Haruta Yuki, Ikenoue Takumi, Miyake Masao, Hirato Tetsuji	4. 巻 12
2. 論文標題 Fabrication of (101)-oriented CsPbBr ₃ thick films with high carrier mobility using a mist deposition method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 085505 ~ 085505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7567/1882-0786/ab2c96	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9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 市田智士, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 溶液成長法による CsPbBr ₃ 膜成長における基板温度の影響
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会令和元年度合同講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Haruta, Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Fabrication of Cesium Lead Bromide Thick Films with Closely-Packed Columnar Crystals and High Carrier Mobility by Using a Mist Deposition Method
3. 学会等名 2019 Materials Research Symposium Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Haruta, Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 All-inorganic perovskite thick film formed by using mist deposition method and its X-ray detection properties
3. 学会等名 38th Electronic Materials Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Haruta, Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato
2. 発表標題 Successive Formation of Metal Oxide and Cesium Lead Halide Perovskites Thin Films Using a Mist Deposition Method for All-Inorganic Perovskite Solar Cells
3. 学会等名 The 9th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Effect of temperature on the preparation of MoO ₂ thin films by a mist CVD method
2. 発表標題 Effect of temperature on the preparation of MoO ₂ thin films by a mist CVD method
3. 学会等名 38th Electronic Materials Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田優貴, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 ミストデポジション法で作製した CsPbBr ₃ 厚膜とその放射線検出特性
3. 学会等名 第 80 回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 股村雄也, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 ミスド CVD 法による MoO ₂ 薄膜の作製と電気特性の評価
3. 学会等名 第 80 回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 股村雄也, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 ミスド CVD 法による二酸化モリブデンのエピタキシャル成長
3. 学会等名 表面技術協会 第 139 回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田優貴, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司
2. 発表標題 ミスドデポジション法による CsPbBr ₃ 厚膜の作製
3. 学会等名 第 66 回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究 分 担 者	三宅 正男 (Miyake Masao) (60361648)	京都大学・エネルギー科学研究科・准教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	池之上 卓己 (Ikenoue Takumi) (00633538)	京都大学・エネルギー科学研究科・助教 (14301)	