

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04108

研究課題名(和文) 生成核制御水熱合成法による高配向圧電薄膜の作製と評価

研究課題名(英文) Production of crystallographically-aligned piezoelectric thinfilm by nucleation-controlled hydrothermal synthesis and its evaluation

研究代表者

諸貫 信行 (Moronuki, Nobuyuki)

東京都立大学・システムデザイン研究科・教授

研究者番号：90166463

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：原料溶液を密閉容器に入れて加熱する水熱合成法を用い、チタン酸バリウム圧電薄膜の作製技術の確立を進めた。まず、四塩化チタンを主原料とする反応でフッ素ドープ酸化錫基板上を用いて成長核を制御することで垂直に配向した二酸化チタンロッドの集合構造を得た。さらに、水酸化バリウム溶液中で2度目の水熱合成を行ってチタン酸バリウムとした。4時間の反応で構造の高さは2ミクロン程度だった。X線回折法で結晶構造を調べ、チタン酸バリウム(110)面の強いピークを確認した。次いで鉄球を落とすハンマリング試験により圧電特性を評価した。また、リソグラフィによって最小幅10ミクロンの帯状構造を所望の場所に作成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧電材料を用いて環境中の微小振動を電気エネルギーに変換することができ、センサネットワーク等の電源とすることでバッテリーや配線の削減、ひいては炭酸ガス排出の削減が検討されている。チタン酸バリウムは従来の圧電素子(PZT)のように鉛を含まない圧電材料として期待されているものの、その効率を向上するために単結晶で配向した構造は必ずしも得られていなかった。格子定数が近いフッ化ドープ酸化錫を基板に用いた水熱合成により二酸化チタンの垂直配向構造が得られることはわかっていたが、二段階目の水熱合成を行ってチタン酸バリウムに変換する手法はこれまで明らかにされていなかった。

研究成果の概要(英文)：This study aims to develop a process to produce piezoelectric devices that consist of an array of single crystal barium titanate rods vertically oriented on a substrate. The process is divided into two step hydrothermal synthesis. At the first step, array of titanium dioxide rods was produced on a fluorine-doped tin oxide substrate using lattice constant similarity to control the nucleation, and in the second step the titanium dioxide rods were converted into barium titanate rods. It was found that hydrochloric acid concentration at the first step is an important factor because it has strong effect on the spacing between the rods and then the conversion rate to barium titanate. Typical rod height was 2 microns after 4 hours synthesis. X ray diffraction results showed strong peak of (110) crystal plane. Piezoelectric characteristic was examined with a hammering test with steel ball dropping. Patterning of the rod array on the substrate was also examined applying lithography.

研究分野：微細加工と表面機能

キーワード：水熱合成 二酸化チタン チタン酸バリウム 圧電材料 結晶配向 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

IoTの進展に伴い、ナノ/マイクロワット程度の微小電源に対する要求が高まっている。併せて環境中に存在する微小振動等で発電を行うエネルギーハーベストに対する期待が高まり、炭酸ガス排出削減の観点のみならずバッテリーや配線資源の削減の観点からも好ましいと考えられる。これまで数多くの試みが行われ、振動を用いた発電では、誘電分極をもったエレクトレットの適用⁽¹⁾が検討される一方で、汎用的な圧電材料に関する検討も続けられている。

多用されるのは PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) であるが、圧電定数が高いものの有害な鉛を含むため他の材料への代替が求められている。チタン酸バリウム (BaTiO_3) は PZT より古くから実用化された圧電材料である。古典的な焼結法による構造はランダムな方位を向いた構造であるため分極処理が必要なことに加え、薄層化する場合は結晶の微細化に伴ってバルクより表面の影響が強くなり、圧電定数が小さくなりがちとなるため、焼結法から水熱合成法に置き換えられつつある。

水熱合成法とは、温度・圧力を高めた環境での前駆体物質の化学反応による材料合成と結晶成長を行うプロセスである。特徴として結晶性の良い規則構造を得やすく、高配向の構造が得られれば分極処理なしで良好な特性を持った圧電材料が期待できる。また、構造の厚みを抑えられれば透明度を高めることもでき、さらにパターン化して配置することができれば構造の共振を有効に利用することができるものの、(1) 厚み数ミクロンの高配向性をもつ柱状晶圧電構造の作製や、(2) 所望の場所にパターン化した構造作製はできていない。

2. 研究の目的

前述の課題解決を目指し、従来の水熱合成法の生成核を積極的に配置制御することで所望の個所に配向した結晶が整列した構造を製作する技術の確立を目指す。具体的には格子定数が近い結晶基板を用いたり成長核となる微粒子を事前に基板上に固定化することでこのような構造を製作することができ⁽²⁾、この方法を用いて BaTiO_3 構造の製作を試みる。明細化すると、(1) 水熱合成法における配向制御の検討、(2) 水熱合成時に材料をパターン化配置する技術の確立、(2) 圧電定数を高める条件の検討、および、(3) 電極構造を含む設計検討と発電デバイスとしての機能検証を研究目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に概要を示す。四塩化チタンを主とする材料溶液とフッ素ドープ酸化錫 (FTO) 基板を容器 (オートクレーブ) に入れ、密封後にオープンで高温に保つことで TiO_2 (ルチル型) が合成できる。この時、FTO 基板をオートクレーブ内に入れておくと、その格子定数が TiO_2 に近いために垂直配向した TiO_2 ロッド・アレイが得られる (第 1 段階)。これは結晶構造が基板から継承されるエピタキシャル成長の結果と考えられ、結晶成長が進展する際の成長核を特定の格子定数をもつ基板によって制御したことになる。なお、異なる基板を用いた場合は同様のロッドが生成されるものの基板への固定化ができなかった。

この後に一部の Ti イオンと Ba イオンとの置換を水熱合成で行うことで BaTiO_3 の柱状晶構造が得られる⁽³⁾ (第 2 段階)。所望のパターンに沿ってロッド・アレイを配置するためには、フォトリソグラフィによってパターンニングを施すことができる。水熱合成前に先立って部分的にフォトマスクで覆ったパターンを設けることで、水熱合成が行われる場所を限定することができる。

表 1 に実験条件を示す。1 段階目の TiO_2 の水熱合成では塩酸濃度が重要なパラメータとなるため、複数の条件を設定した。2 段階目の水熱合成はチタンの溶解とバリウムへの置換反応を促すため、先行研究を参考に温度を高く設定した。

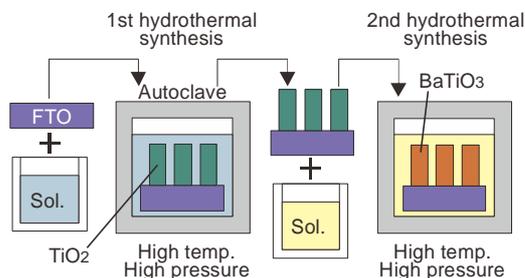


図 1 実験手順

表 1 水熱合成の条件

	Substrate	FTO (12×16 mm)	
	1st	Solution	H ₂ O
HCl			6 - 8 M
TiCl ₄			0.5 ml
	Temp./time	150 / 4h	
2nd	Solution	H ₂ O	20 ml
		Ba(OH) ₂	0.04 M
		Temp./time	225 / 8 h

4. 研究成果

図 2 に典型的な実験結果の電子顕微鏡観察を示す。塩酸濃度を 3 段階設定し、それぞれの条件でできたナノロッドの上方および側方からの観察結果を示している。これらの結果より、塩酸濃度を高めることで個々のロッドの直径を細くすることができ、表面積を大きくすることで 2 段

階目の水熱合成時の反応を促すことができると考えられる。

本研究の初年度の成果では密な TiO_2 ロッドを合成し、これを基にした反応では TiO_2 ロッド上部に残渣のように横たわった BaTiO_3 構造しか合成されなかったのに対し、塩酸濃度を高めることで後述のように BaTiO_3 柱状晶が得られたことから、これが重要な因子であることが明らかになった。しかし、塩酸濃度の上昇とともに、ロッド高さが減少したことから、圧電デバイスとしての性能は低下する可能性も示唆される。

図3にはリソグラフィによってパターン化した結果の写真(左)と電子顕微鏡写真(右)を示す。フォトマスクで覆われていない部分のみで水熱合成が進み、FTO基板の上に $2 \times 7 \text{ mm}$ の矩形パターンが3つ描かれていることが写真からわかる。また、電子顕微鏡写真からは最小のパターンとして幅 $10 \mu\text{m}$ 程の中にロッドが配置されていることがわかる。電極の配置ができず、このパターン自体に意味はないが、振動モード等を考慮して所望の場所にパターンを形成できることが明らかになった。

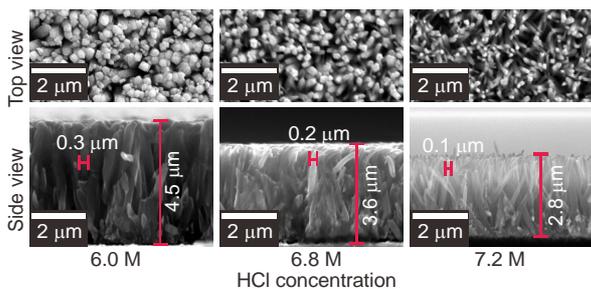


図2 結果の電子顕微鏡観察写真

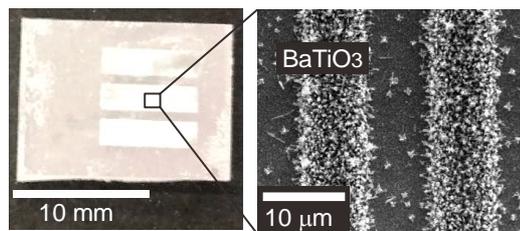


図3 リソグラフィによるパターン化

図4にはX線回折(XRD)により結晶構造を調べた結果を示す。同図の最下部から上方に向かって塩酸濃度を高めた場合の構造変化を示しており、塩酸濃度 6.0 M の場合は BaTiO_3 のピークに加えて TiO_2 のピークも観察され、十分な変換が進まなかったことがわかる。塩酸濃度の上昇に伴って BaTiO_3 のピークが明確になることがわかる。

同図の最上部には別途購入した BaTiO_3 微粒子の回折パターンを示しており、 BaTiO_3 由来の複数の結晶面のピークがみられる。圧電デバイスへの応用という観点からは (110) 面が好ましいとされ、合成したナノロッドが良好な特性を持つことが期待される。また、図からはわかりにくいですが、作製した構造の $\text{BaTiO}_3(110)$ ピークの半値全幅は微粒子の結果よりも小さく、結晶性が良好であることがわかった。さらに、エネルギー分散型X線分析の結果から Ba 元素の比率は塩酸濃度の上昇にほぼ伴って上昇した。これらの結果から判断し、塩酸濃度は 7.2 M が適切と考えられる。

図5には電気的特性および圧電特性を評価するために電極を構成した構造を示す。導電性を有するFTO基板の上に厚さミクロンオーダのナノロッド圧電薄膜(約 10 mm 角)が形成されているため、FTO基板そのものを下部電極とした。上部電極はロッド高さのばらつきを吸収する目的もあり、柔軟な導電テープとした。測定器への接続のための銅の網線を挟み込む、さらに導電テープを上から貼ったものとした。

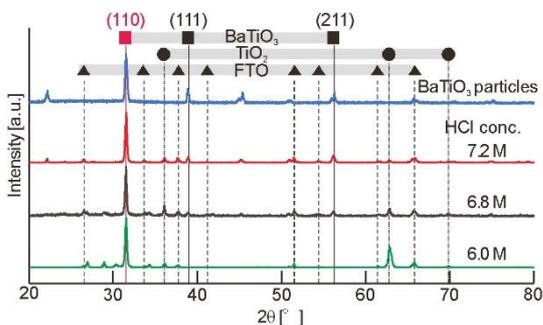


図4 X線回折による構造解析結果

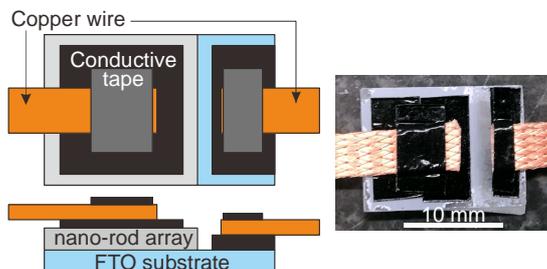


図5 電極の配置法

図6にはLCRメータにより電気的特性を評価した結果を示す。電気容量の測定値から計算で求めた比誘電率は TiO_2 から BaTiO_3 に変化したことで大きく増したものの、チタン酸バリウムのバルク材の文献値は $1300\text{-}15000$ とさらに大きく、まだ改善の余地があるとみられる。また、インピーダンスには TiO_2 も BaTiO_3 も大きな違いは見られなかったが、その値は小さいと考えられる。厚さ $2 \mu\text{m}$ 程の薄膜構造であり測定そのものが難しいことに加え、ロッド構造の中に部分的な導通が起こった可能性も否めない。

図7には鉄球(4 g)を用いたハンマリング試験による圧電特性の評価結果を示す。評価デバイスをセラミックス板で挟むように設置し、その上部から鉄球を落とした際の電圧発生の様子をオシロスコープで測定した。最下部に設置した圧電式ロードセルが検出する信号でトリガー

をかけて単発現象を捉え、また、鉄球に与える位置エネルギーを変えながら圧電特性を調べた。ハンマリング後の測定電圧はやや安定しないところも見られた。これは圧電特性というよりは電気容量成分の影響を強く受けていると考えられる。そこで、ハンマリング現象の最初の衝撃部のみを抽出して評価を行った。

TiO₂とBaTiO₃の結果を比較すると、TiO₂の場合の結果は位置エネルギー(h)によらずほぼ一定の電圧が生じた。圧電効果というよりは電気容量変化に伴う結果と考えられる。一方、BaTiO₃の場合は、TiO₂の場合に比べて高い電圧が発生したことに加え、位置エネルギーの増加に伴ったピーク電圧の増加がみられた。これらの結果より、試作したデバイスの圧電効果が確認できたと考えられる。

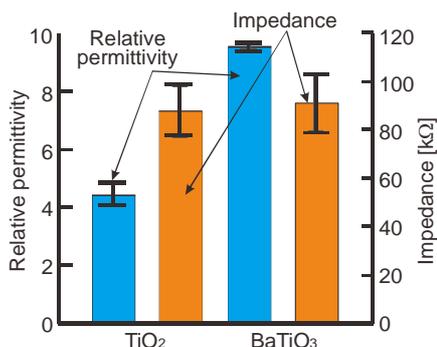


図6 電気的特性の評価結果

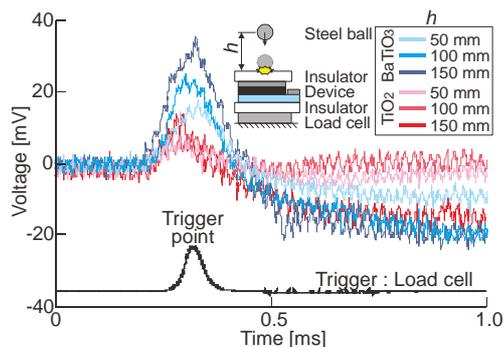


図7 圧電特性の評価結果

文献

- (1) 山田昇, 加藤洋平, 圧電素子による沸騰現象からのエネルギーハーベスティングに関する実験研究, 日本機械学会論文集(B編)79, 804 (2013) 1624-1636.
- (2) N. Moronuki, R. Serizawa, Micro-Structures Produced by Crystal Growth from Located Nuclei and Their Transfer Aiming at Functional Surfaces, J. Manuf. Mater. Process. 2020, 4, 105, (11 pages); doi:10.3390/jmmp4040105.
- (3) A. Koka, Z. Zhou and H. A. Sodano, Vertically aligned BaTiO₃ nanowire arrays for energy harvesting, Energy Environ. Sci., 7 (2014) 288.

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 2件）

1. 著者名 Nobuyuki Moronuki, Renato Serizawa	4. 巻 4
2. 論文標題 Micro-Structures Produced by Crystal Growth from Located Nuclei and Their Transfer Aiming at Functional Surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Manuf. Mater. Process.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/jmmp4040105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Daiki Funakawa and Nobuyuki Moronuki	4. 巻 14
2. 論文標題 Fabrication of SiO ₂ -ZnO Core-Shell Urchin-Like Structure by Hydrothermal Method Using Self-Assembled Particles as Nuclei and Application to UV-Activated Gas Sensors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Int. J. of Automation Technology	6. 最初と最後の頁 184-189
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20965/ijat.2020.p0184	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 芹澤玲人, 諸貴信行
2. 発表標題 二段階水熱合成法による結晶配向BaTiO ₃ ナノロッドアレイの作製とその圧電特性評価
3. 学会等名 精密工学会 春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Renato Serizawa and Nobuyuki Moronuki
2. 発表標題 Transfer method of hydrothermally synthesized TiO ₂ nanorods on FTO substrate
3. 学会等名 International Conference on Precision Engineering（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Nobuyuki Moronuki, Kazuya Hirano
2. 発表標題 Patterned hydrothermal synthesis of TiO ₂ to produce droplet repelling forces
3. 学会等名 European Society for Precision Engineering and Nanotechnology (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Sakagawa and N. Moronuki
2. 発表標題 Hydrothermal synthesis of crystalline-aligned BaTiO ₃ nano-rods aiming at high performance piezoelectric element
3. 学会等名 International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Moronuki
2. 発表標題 Production of micro-/nano-regular structures and their surface functionalities
3. 学会等名 International Symposium on Advances in Abrasive Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 諸貫 信行, 関野 竣介
2. 発表標題 チタニア配向ロッドアレイの水熱合成とその超親水性を利用した油滴除去機能面
3. 学会等名 日本機械学会 年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 諸貴 信行, 船川 大貴
2. 発表標題 水熱合成法による自律的微細構造形成に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 生産加工・工作機械部門講演会
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	金子 新 (Kaneko Arata) (30347273)	東京都立大学・システムデザイン研究科・教授 (22604)	

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
---------	---------