

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02622

研究課題名(和文)ハイブリッドヘテロ界面を用いた圧電体薄膜の高機能化

研究課題名(英文)Piezoelectric materials using hybrid hetero-interfaces

研究代表者

高橋 竜太 (TAKAHASHI, Ryota)

日本大学・工学部・准教授

研究者番号：80546573

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：無機物と有機物のそれぞれの長所が組み合わせられたハイブリッド界面を作り出し、高い出力を有する柔らかい圧電体を実現させる。圧電体は曲がると電気を発する、または電気を加えると曲がる性質を有しており、日常生活で使用される幅広い電気製品に使用されている機能材料である。このようなフレキシビリティのある材料を単結晶性のセラミック薄膜と有機ポリマー樹脂で積層することによって作り出し、圧電体デバイスを作り出すことを目的とする。圧電性を使ったセンサー応用に限らず、機械的な振動から電気を作り出す振動発電デバイスに応用し、来たる IoT社会を担う微小エネルギーを作り出すデバイスとしての機能を発現させる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物単結晶薄膜を基板から剥離するプロセスとして、水に溶解するBaOの犠牲層を用いたプロセスを新しく提案した。本プロセスを利用し、強誘電体であるBaTiO₃の単結晶薄膜をSrTiO₃(001)基板から剥離し、高分子材料であるPDMSを接着層として使うことで、フレキシブルなPET基板上に転写することを可能にした。強誘電体は圧電性の性質を有しており、歪みを加えることで電圧を発生するだけでなく、電圧印加によって結晶が歪む材料である。日常生活で使用される電気製品の様々なセンサー材料としてだけでなく、振動エネルギーを電気のエネルギーに変換する振動発電デバイスまで様々な応用が期待される結果と言える。

研究成果の概要(英文)：A soft piezoelectric hetero-structured film to combine the inorganic and organic materials was prepared for the high piezoelectric responses. In general, a piezoelectric material generates the electricity, when the crystal is bent. Piezoelectric materials are useful in a wide range of electrical devices and sensors. The purpose of this study is to produce a piezoelectric device by laminating such a flexible material with a single crystalline ceramic film and an organic polymer resin. The hybrid hetero-structured device is not limited to sensor applications using piezoelectricity, but is applied to a vibrational energy harvester test device that could operate an average electrical power output over 1μW. The unique fabrication process is applicable to various flexible structures and materials in vibrational energy harvesting or dynamic strain-sensing applications.

研究分野：薄膜デバイス

キーワード：酸化物エレクトロニクス ヘテロ構造 圧電体 振動発電

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セラミックスのほとんどは硬く、割れる性質を持っている。もし、柔らかいセラミックスが実現すれば、どんなに世界が広がるだろうかということを考えながら、これまで薄膜研究に打ち込んできた。例えば、様々な優れた性能を持つセラミック薄膜が柔らかくなれば、有機材料や金属に限定されるフレキシブルデバイスにもセラミック特有の機能を付加することができる。さらに、申請者が実施してきた強誘電体薄膜の研究においても、圧電体の共振周波数を下げることにつながり、100Hz 以下の低い周波数に対応した圧電体が発現する。しかしセラミックスは硬い、脆い性質が付き物であり、セラミックスだけでは太刀打ちすることができないのが明白である。

2. 研究の目的

本研究では、無機物と有機物のそれぞれの長所が組み合わさったハイブリッド界面を作り出し、高い出力を有する柔らかい圧電体を実現させる。圧電体は曲がると電気を発する、または電気を加えると曲がる性質を有しており、日常生活で使用される幅広い電気製品に使用されている機能材料である。このようなフレキシビリティのある材料を単結晶性のセラミック薄膜と有機ポリマー樹脂で積層することによって、圧電体デバイスを作り出すことを目的とする。圧電性を使ったセンサー応用に限らず、機械的な振動から電気を作り出す振動発電デバイスに応用し、来たる IoT 社会を担う微小エネルギーを作り出すデバイスとしての機能を発現させる。

3. 研究の方法

パルスレーザー堆積法を用いて BaTiO₃ 薄膜の単結晶薄膜を作製した。基板には BHF 処理した SrTiO₃(001) 基板を用いた。この基板結晶をパルスレーザー堆積装置中において、 1×10^{-5} Torr の酸素雰囲気中、1000 の温度で 30 分間アニールし、表面の平坦化を行った。その後、400 の基板温度で、水に溶解する犠牲層となる BaO 薄膜を堆積した。SrTiO₃ のバッファー層を堆積したのち、BaTiO₃ 薄膜をパルスレーザー堆積した。SrTiO₃ のバッファー層は BaO の犠牲層と BaTiO₃ 薄膜の反応を防ぐものである。また、本研究では、SrTiO₃ と BaTiO₃ の薄膜を堆積する際、ヘリウムガスを混入したプロセスを新しく取り入れた。ヘリウムは軽元素であり、薄膜の堆積レートを下げることなく、パルスレーザーによって発生するプラズマの運動エネルギーを低減する役割を担っている。

このように酸化物ヘテロ構造をパルスレーザー堆積法で作製したのち、薄膜表面には PDMS の高分子薄膜をスピコートで堆積した。ヘキサンの混ぜ、堆積する薄膜の厚さを 10 μm になるように調節した。さらに、この上に ITO 電極が塗布されたプラスチックの PET 基板を載せ、ホットプレートで 100 に加熱し、接着を行った。このヘテロ構造を犠牲層となる BaO が溶解する水の中に一晩保つと、SrTiO₃ 基板から BaTiO₃ 薄膜が剥がれ、透明電極である ITO が塗布してある PET 基板上に転写される。転写後、BaTiO₃ 薄膜の上に PDMS を 5 μm 堆積し、ITO 電極が塗布された PET 基板で挟み込んだキャパシター構造を作製し、振動発電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) ヘリウムガスを用いた Nd : YAG レーザーを用いたパルスレーザー堆積法プロセス

犠牲層に用いた BaO 薄膜は大気中の水と反応しやすいため、剥離プロセス中に不安定でアニールする際、薄膜がダメージを受けることが原因で、メンブレンプロセスの再現性を低くすることがわかってきた。BaO 犠牲層のダメージを抑制すべく、SrTiO₃ バッファー層の結晶性を向上させる手法の開発に取り組んだ。特に本研究で用いた薄膜合成手法では Nd:YAG レーザーを用いており、一般的に利用されるエキシマレーザーに比べ、エネルギー密度が高く、薄膜表面をリスパッタしてしまう。実際、SrTiO₃ 薄膜を一般的な酸素雰囲気中における作製条件で堆積すると欠陥が多い薄膜になり、格子定数がバルクの値に比べ長くなることが明らかになった。このような欠陥生成が発生すると、図 1(a)のように欠陥を介して空気中の水が混入し、犠牲層と反応し、薄膜構造全体が膨らむことでダメージを受けてしまう。

このような Nd : YAG レーザー特有の問題を解決すべく、本研究ではヘリウムガスを混入したガス雰囲気下で薄膜堆積する合成手法を試みた。酸素分圧はこれまでと同一とするのに対し、ヘリウムガスを混入させ、全圧を 0.6 Torr とした。ヘリウム原子は水素の次に軽い元素であり、バッファーガスと使用しても堆積レートなどへの影響も少ない。さらに、アブレーションされたプラズマがヘリウム原子と衝突することにより運動エネルギーが大きく下がり、リスパッタを抑制する役割を担う。このようなヘリウムガスを用いた SrTiO₃ バッファー層の成長により、図 1(b)のように水の混入を防ぐことができることが明らかになった。図 1(c)には図 1(a, b)のヘテロ構造を堆積後、BaO 薄膜の XRD 回折強度が真空装置から取り出した時間によってどのように変化するかを調べた結果を記している。欠陥が多い薄膜では、大気に出してすぐに水と反応し、XRD の回折強度が大きく減少している。一方で、ヘリウムガスを用いて堆積したヘテロ構造では、空

気中に保存してもほとんど回折強度が変化せず、サンプルの劣化が防げていることを意味している。

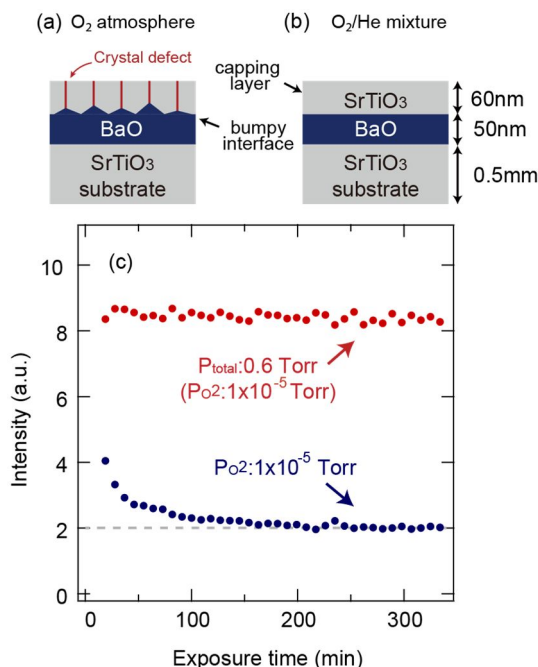


図 1 (a) 酸素分圧のみで作製した欠陥が多いヘテロ構造 (b) ヘリウムガス雰囲気中で作製したヘテロ構造 (c) BaO 薄膜の劣化試験の結果。ヘテロ構造を堆積した後、BaO 薄膜の XRD 回折強度が時間依存性を記している。

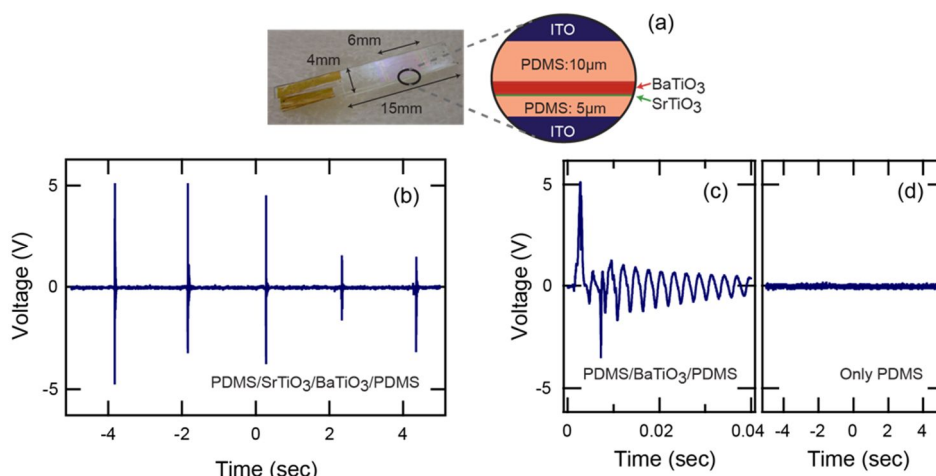


図 2(a) 振動発電測定に用いたメンブレン単結晶デバイスの写真と構造 (b) 圧電特性 (c) 振動発電特性 (d) BaTiO₃ の自立膜を含まないメンブレンデバイスの振動発電特性。

(2) BaO 犠牲層を用いた BaTiO₃ 単結晶薄膜の自立膜プロセスの開発

ヘリウムガスのプロセスを用いて図 2(a)に示すようなデバイスを作製した。BaTiO₃ の単結晶薄膜を PDMS で挟み込んだ構造とし、セラミックス層の割れを防ぐことができる。カンチレバー形状を持つサンプルを固定し、ピンセットでデバイスが歪んだ時に ITO 電極間に発生する電圧を、10⁶ のインピーダンスを有するオシロスコープで計測した。図 2(b)に示すように、ピンセットは約 2 秒おきに接触し、接触したタイミングで、圧電性に由来する数ボルト程度のピエゾ電圧が発生していることがわかる。

このように作製したメンブレンデバイスを振動発電デバイスとしての機能を調べるために、0.6g の重りを装着し、90m/s² の加速度、5Hz の機械的振動を加えた際に発生する電圧をオシロスコープで測定した。その結果を図 2(c)に示す。1.5V の電圧が周期的に発生していることがわかる。10⁶ のインピーダンスで測定したため、2.3µW の電力が発電していることがわかり、この発電量は Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜のデバイスで観測される電力量と類似した結果と言える。単結晶薄膜を剥離することのメリットは高分子 PDMS や PET などのフレキシブル材料とヘテロ構造を作れる点にあり、割れやすいセラミックスだけでは困難な機械的なデバイスも実現可能にするプロセス技術であると言える。また、一部の報告では PDMS が圧電性を有し、PDMS が歪むと電圧を発

し、その圧電性は $d_{33}=350\text{pC/N}$ と知られている。言い換えれば、図 2(c)の電圧信号が PDMS からの圧電性によるものではないかとも考えられる。しかしながら、報告されている論文では、PDMS 薄膜が 10kV を越す電圧でポーリングされ、薄膜内に局所的にダイポールが発生し、圧電性の起源になっていると説明されており、ポーリングしていない我々のデバイスではその影響は少ないと予想される。実際、このような影響がないことを調べるために、PDMS 薄膜だけを ITO/PET デバイスに挟み込んだフレキシブルデバイスを図 2(c)の試料と同じ条件で作製し、圧電性について調べた結果を図 2(d)に示す。ピンセットがデバイスに接触しても、電圧は発生することはなかった。つまり、図 2(c)で観察された電圧は BaTiO_3 自立膜の圧電性によるものであり、自立膜を作ることで歪みによって電圧が発生することが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8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 Konno Rio, Maruyama Shingo, Kosaka Takumu, Katoh Ryuzi, Takahashi Ryota, Kumigashira Hiroshi, Ichikuni Nobuyuki, Onishi Hiroshi, Matsumoto Yuji	4. 巻 33
2. 論文標題 Artificially Designed Compositionally Graded Sr-Doped NaTaO ₃ Single-Crystalline Thin Films and the Dynamics of Their Photoexcited Electron/Hole Pairs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 226 ~ 233
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03487	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 Takahashi Ryota, Yamamoto Takahisa, Lippmaa Mikk	4. 巻 21
2. 論文標題 He Buffer Gas for Moderating the Kinetic Energy of Pulsed Laser Deposition Plumes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 5017 ~ 5026
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.1c00456	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 高橋 竜太, リップマー ミック	4. 巻 56
2. 論文標題 単結晶薄膜の自立化プロセスの開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 451-454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Takahashi Ryota, Kawashima Kazuhiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Combinatorial High-throughput Exploration of Functional Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materia Japan	6. 最初と最後の頁 620 ~ 627
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.60.620	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 M. Lippmaa, S. Kawasaki, R. Takahashi, and T. Yamamoto	4. 巻 46
2. 論文標題 Nanopillar composite electrodes for solar-driven water splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MRS Bulletin	6. 最初と最後の頁 142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43577-021-00030-6	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 M. Lippmaa, S. Kawasaki, R. Takahashi, and T. Yamamoto	4. 巻 59
2. 論文標題 Noble metal clustering and nanopillar formation in an oxide matrix	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 10501
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab57e2	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 R. Takahashi, and M. Lippmaa	4. 巻 12
2. 論文標題 Sacrificial water-soluble BaO layer for fabricating free-standing piezoelectric membranes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interface	6. 最初と最後の頁 25042
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c05830	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 J. N. Lee, X. Hou, R. Takahashi and M. Lippmaa	4. 巻 116
2. 論文標題 Tuning the Carrier Density in SrTiO ₃ /LaTiO ₃ /SrTiO ₃ Quantum Wells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 171601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0006612	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 高橋竜太、リップマーミック	4. 巻 48
2. 論文標題 水溶性誘電体犠牲層による薄膜分離技術	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックデータブック	6. 最初と最後の頁 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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11件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 太宰卓朗, 鯉沼秀臣, 高橋竜太
2. 発表標題 赤外線レーザーMBE法を用いたCsPbBr ₃ 薄膜の成膜条件依存性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋竜太
2. 発表標題 強誘電体デバイスにおける薄膜プロセスの化学
3. 学会等名 東北大学理学部化学科、第38回無機・分析化学コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木静華, 太宰卓朗, 山本幸生, 鯉沼秀臣, 高橋竜太
2. 発表標題 ベイズ最適化を用いたEu ³⁺ :Y ₂ O ₃ 蛍光体における濃度消光の解析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 太宰卓朗、羽田 肇、鯉沼秀臣、高橋竜太
2. 発表標題 Infrared laser molecular beam epitaxy of CsPbBr ₃ thin films
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋竜太
2. 発表標題 無機-有機ハイブリッドヘテロ界面を用いた振動発電
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 塚原 悠斗 太宰 卓朗 ボロウィアック アレックス 鯉沼 秀臣 高橋 竜太
2. 発表標題 MgをドーブしたZnO薄膜の 電子親和力
3. 学会等名 2022年応用物理学会春季 講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木静華 太宰卓朗 高橋竜太
2. 発表標題 Eu:Y ₂ O ₃ 蛍光体薄膜のPLD成長におけるHeガスの効果
3. 学会等名 2022年応用物理学会春季 講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚原 悠斗, 伊東 海人, リップマー ミック, 高橋 竜太
2. 発表標題 鉄酸化物薄膜のPLD合成とその構造のRHEED解析
3. 学会等名 令和2年度第63回 日本大学工学部学術研究報告会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塚原 悠斗, 伊東 海人, リップマー ミック, 高橋 竜太
2. 発表標題 鉄酸化物薄膜のPLD合成とその表面観察
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 太宰 卓朗, 羽田 肇, 鯉沼 秀臣, 高橋 竜太
2. 発表標題 赤外線レーザー加熱蒸着法によるCsPbBr ₃ 薄膜の作製
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 竜太
2. 発表標題 コンビナトリアルレーザー-MBEを用いたレーザー材料開発
3. 学会等名 固体レーザーの高速探索と機能開発に向けたレーザー材料研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020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
--	---------------------------	-----------------------	----

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