様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　７ 年　 ６ 月 １６ 日現在

機関番号：３４４１９
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2022～2024
課題番号：２２Ｋ０４６９２

研究課題名（和文）高効率環境発電素子の実現に向けた配向制御アパタイト結晶のエレクトレット化

研究課題名（英文）Development of Electrets from Orientation-Controlled Apatite Crystals for Achieving High-Efficiency Energy Harvesters

研究代表者
楠　正暢（Kusunoki, Masanobu）

近畿大学・生物理工学部・教授

研究者番号：２０２８２２３８

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,900,000円

研究成果の概要（和文）：高性能エレクトレット開発を目指し、配向制御ハイドロキシアパタイト(HA)を用いた2つの電荷固定法を検討した。第一に、c軸配向HA薄膜への電子直接注入法により、負極性で長期安定なエレクトレットの作製に成功した。表面電位測定の結果、従来法を凌駕する電荷密度を持つ可能性が示された。第二に、HA結晶のOH-基配向制御による新規原理を試みたが、表面電位は0Vだった。この結果は、OH-基の配向・固定化の不完全さ、または試料の構造上分極が外部電界として検出困難である可能性を示唆していた。後者の検証には、今後、微視的評価法の導入が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究は、環境発電応用を目指す高性能エレクトレット開発のため、配向制御ハイドロキシアパタイト(HA)に新しい電荷固定法を試みた。学術的には、HAへの電子直接注入により従来性能を凌駕しうる安定エレクトレットを実現し、HA材料科学に新展開をもたらした。さらにOH-基配向制御という独創的原理を提案・検証し、次世代材料設計に指針をもたらした。社会的には、本成果が高効率発電素子に繋がり、IoTセンサー等の電源自立化を促進する。この研究がさらに発展すれば、充電不要デバイスが普及し、スマート社会構築に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to develop high-performance electrets by investigating two charge fixation methods using orientation-controlled hydroxyapatite (HA). The first method, direct electron injection into c-axis oriented HA thin films, successfully produced electrets exhibiting negative polarity and long-term stability. This suggested the potential to achieve charge densities exceeding those of conventional methods. The second method attempted to establish a novel electret principle by controlling the orientation of OH- groups within HA crystals; however, the resulting surface potential was 0 V. This outcome implies either incomplete orientation and fixation of the OH- groups or the presence of internal polarization that was not detected as an external electric field. Verification of this latter possibility necessitates the future introduction of microscopic evaluation techniques.

研究分野：デバイスプロセス工学

キーワード：エレクトレット　ハイドロキシアパタイト　配向制御　環境発電　電子注入　OH-基配向　薄膜

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

エレクトレットは電荷を人工的に固定した材料であり、スピーカやフィルタ等に応用されている。環境振動を電力変換する発電素子、特に超小型電源としての利用が期待され、自然界の振動で安定発電が可能である。これを用いれば、ワイヤレスセンサーや医療用マイクロボット等の低電力機器をバッテリーフリー化できるため、充電不要なデバイスとして、IoT 社会の電源問題を解決しうる技術となる。これまで各種材料でエレクトレット発電素子が試作されたが[1]、実用化には電荷密度と保持特性の向上が必須である。理論発電量は電荷密度の 2 乗に比例するため[2]、高密度かつ安定な電荷固定技術が鍵となる。従来法は絶縁材料への不純物導入等で電荷をトラップするが、電荷密度向上にはクーロン反発による飽和や絶縁特性劣化の問題があった。これに対し我々は、すでに開発済みのハイドロキシアパタイト（HA）一軸配向膜の結晶構造[3]を用いれば、新たな原理により高性能化の可能性があると考え本研究を計画するに至った。具体的には、HA 結晶内の OH^- の極性を秩序化することにより、HA 膜表面に高密度の電荷を誘導しようとするものである。また、これとは別に電子を直接注入・固定化する手法で作製した場合に、当材料の高結晶性が電荷の保持力を高める可能性にも興味があった。これらはいずれも、従来のイオン分極による HA エレクトレット[4]とは原理が異なるものである。そこで本研究では一軸配向 HA 結晶を用いたエレクトレットの高性能化についての検討を行った。

２．研究の目的

一軸配向 HA 結晶のエレクトレット応用の可能性を検討するため、本研究では以下の目的を設定した。

- HA に対する電子直接注入法の検証
  他の材料では用いられているものの HA に対しては報告例の少ない電子直接注入法を、高品質な c 軸配向 HA 薄膜に適用し、エレクトレット形成の可能性を検証する。本研究で用いる c 軸配向 HA 薄膜は極めて高い結晶性を有しており、これにより材料の電気絶縁性が向上し、電荷トラップ効果が高まることで、従来 HA 材料では達成できなかった高密度な電荷固定が実現できるか否かを実験的に明らかにし、その電荷保持特性を評価する。
- HA の結晶構造を利用した OH^- 基の配向の秩序化による電荷固定法の検証
  HA の c 軸方向に配列する OH^- ベクトルを、外部電界印加によって一方向に揃え、その配向状態を固定化することで巨大な分極を誘起し、超高密度電荷を持つエレクトレットの実現可能性を実験的に検証する。この方法は、HA の結晶構造そのものを利用するものであり、材料内部の単位格子全てが分極に寄与し、かつ同符号電荷の反発による飽和が原理的に起こりにくいという、HA エレクトレットにおける新しい原理の提案である。

３．研究の方法

(1) c 軸配向ハイドロキシアパタイト（HA）薄膜の作製

本研究で作製したエレクトレットの母材となる c 軸配向 HA 薄膜は、RF マグネトロンスパッタリング法を用いてアモルファス SiO_2 基板上に成膜した。直接 HA を成膜すると多結晶またはアモルファス状態となるため、テンプレート層として c 軸配向に自己配向することが可能なフッ化アパタイト（FA）バッファー層（膜厚 50 nm）をまず SiO_2 基板上に成膜した。FA 成膜条件は、RF パワー80 W、Ar ガス圧 5 Pa、Ar ガス流量 5 sccm、基板温度 740 ℃とした。続いて、この FA バッファー層上に HA メイン層（膜厚 500 nm）を成膜した。HA 成膜条件は、RF パワー80 W、Ar および水蒸気含有 O_2 の混合ガス圧 2 Pa（各ガス流量 5 sccm）、基板温度 765 ℃とした。

作製した HA 薄膜の結晶構造および配向性は X 線回折（XRD）測定により評価した。結果、HA 結晶の(002)面および(004)面に由来するピークのみが顕著に観測され、c 軸方向に強く配向した結晶性の良好な薄膜が得られたことを確認した(図 1)。

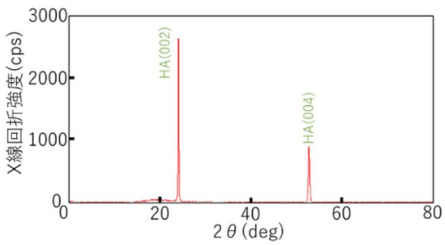


図 1. c 軸配向 HA 高結晶薄膜の X 線回折パターン

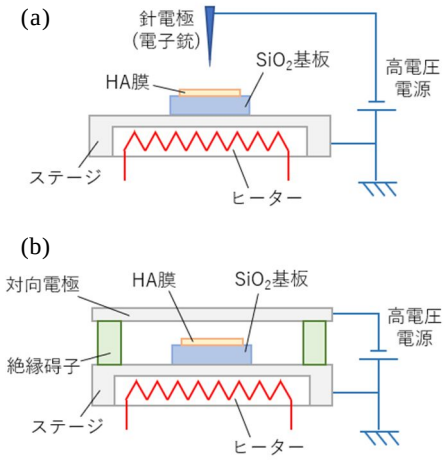


図 2. 電荷固定装置の模式図（a)電子注入アタッチメントと(b)電界印可用アタッチメント

(2) 電荷固定装置の作製

電荷固定処理は、真空チャンバー内で試料の加熱と電圧印加を同時に行うことが可能な装置を作製し実施した。ターボ分子ポンプにより 10^{-4} Pa オーダーの真空排気が可能であり、電気的にアースされた試料ステージには抵抗加熱式ヒーターが内蔵されている。本装置は、以下 2 種類のアタッチメント交換により、異なる電荷固定法に対応できる。

電子注入用アタッチメント（方法 1 用）： ステージ上方に配置された針電極とアースされたステージとの間に高電圧を印加し、針電極先端から放電を発生させ、試料表面に電子を照射する。

電界印加用アタッチメント（方法 2 用）： ステージと平行に、非接触で試料に対向する平板電極を設置し、この電極間に電圧を印加することで、試料面に垂直な電界を印加する。

(3) 方法 1：c 軸配向 HA 結晶への電子注入によるエレクトレット作製

c 軸配向 HA 薄膜に対し、電子注入用アタッチメントを用いて電荷固定を試みた。アースされたステージ上に試料を設置し、真空チャンバー内を 10^{-4} Pa まで排気した。試料を 600 ℃に加熱後、針電極に-15 kV の電圧を印加し、放電電流 30 μA で 180 分間電子を照射した。照射終了後、60 分かけて試料を室温まで冷却した。

(4) 方法 2：OH^-ベクトル方向制御の原理と c 軸配向 HA 薄膜の役割

本研究で検証を目指すもう一つの新規原理のエレクトレット作製法は、c 軸配向 HA 結晶の特異な構造を利用するものである。HA は六方晶系の結晶構造（図 3(a)）を持ち、その c 軸に沿って OH^-イオンが直線的に連なった OH^-チャネル構造を有する。各 OH^-イオンは c 軸方向に電気双極子モーメントを持つが、通常の HA 材料ではこれらのベクトルの向きは上下ランダム（図 3(b)）であり、巨視的な分極は現れない。

本研究の鍵となるのは、(1)で作製した c 軸方向に強く配向した HA 薄膜である。この c 軸配向により、OH^-ベクトルを外部電界によって効率的に一方向へ秩序化（図 4(a)）させることができれば、巨大な自発分極を誘起するための理想的な構造を提供する。多結晶体やランダム配向の材料（図 4(b)）では、このような巨視的かつ効率的なベクトルの配向は極めて困難であり、c 軸配向制御こそが本アプローチの実現可能性を高める本質的な要素である。

この c 軸配向 HA 薄膜に対し、膜厚方向に強い外部電界を印加すると、OH^-ベクトルは電界方向に回転・配向しようとする。適切な高温条件下でこの電界を印加することにより、OH^-基の熱運動エネルギーを利用して配向を促進する。その後、電界を印加したまま室温まで冷却することにより、秩序化された OH^-ベクトルの配向状態を「凍結」し、安定な残留分極として固定化することを目指す。この方法が成功すれば、材料中のほぼ全ての単位格子が分極に寄与するため、原理的に極めて高い表面電荷密度を持つエレクトレットが実現できる。また、分極電荷は材料の c 軸方向端面にのみ現れ、内部では隣接するベクトル同士で電荷が相殺されるため、従来法で見られる同符号電荷の反発による飽和効果を抑制できると期待される。この一連のプロセスが、本研究で提案・検証する HA における新規原理エレクトレットの核心である。

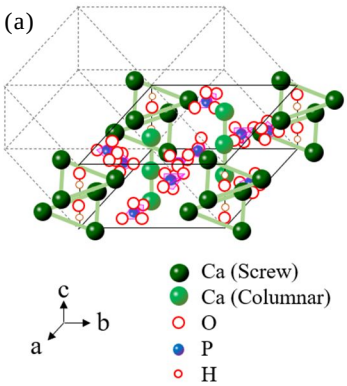
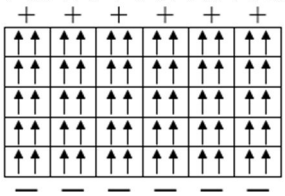
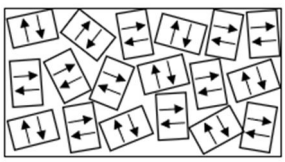


図 3. (a) HA の六方晶構造と



(a) c 軸配向 HA を用いた OH ベクトルの秩序化



(b) 多結晶 HA の OH ベクトル

図 4. c 軸配向 HA と多結晶 HA の違いと OH ベクトルを用いた分極のイメージ

(5) 方法 2：c 軸配向 HA 結晶内の OH^-基配向制御によるエレクトレット作製実験

実験には、(2)で説明した電界印加用アタッチメントを備えた電荷固定装置を用いた。試料（HA 膜厚 500 nm / 基板厚 1 mm）をアースされたステージ（下部電極）に設置し、HA 膜表面から 1 mm のギャップを設けて上部平行平板電極を配置した。この上部電極に高電圧を印加し、HA 薄膜に c 軸方向の電界を印加した。

印加電圧は 20 kV とした。この値は、予備実験において 20 kV を超える電圧では電極間に放電とみられる漏れ電流が観測されたため、純粋な電界による分極効果を得る目的で、放電が生じない最大電圧として設定した。このとき、HA 膜にか

かる電界強度は約 10 kV/mm と見積もられる。

分極処理は、200, 300, 400, 500 °Cの 4 種類の温度で行った。各温度条件において、まず所定の温度まで昇温し、その後 20 kV の電圧を 180 分間印加した。電圧印加を継続したまま、60 分かけて室温まで冷却した。冷却後、電圧印加を停止し、試料を装置から取り出した。

(6) エレクトレット特性評価：表面電位測定

作製した試料における電荷の固定状態およびその程度を評価するため、表面電位測定を行った。測定には表面電位計を用いた。アース電極を兼ねる十分な大きさの平坦なアルミニウム板をステージとして設置し、このステージ上に電荷固定処理を施した HA 膜試料（直径 9mm）を配置した。その後、試料表面の直上 1 mmの距離で表面電位計を非接触で設置し、試料表面の電位を測定した。

本研究で用いた試料は直径 9 mm と比較的小さいため、表面電位計の標準設定のままでは正確な測定値を得ることが困難であった。そのため、あらかじめ既知の電位を持つ基準試料を用いたキャリブレーションを行い、測定値の信頼性を確保した。測定時には、アースバンドを取り付けたステンレス製ピンセットを用いて試料を取り扱い、ステージ上の所定の位置に慎重に配置した。経時変化を測定する際には、各測定の都度、試料を一度ステージから取り外し、再度設置して測定を行った。各測定間の試料保管は、大気中にてアース接続されたステンレス製の板の上で行った。

４．研究成果

(1) 方法１（電子注入法）による HA エレクトレットの特性

① 実験結果

c 軸配向 HA 薄膜に電子注入処理（600 °C環境下）を施し、エレクトレットの作製を試みた。処理後、HA 試料表面には負極性の表面電位が観測された。この観測された電荷固定が HA 膜への安定的な注入・トラップによるものであることを確認するため、以下の対照実験も実施した。

まず、電子注入処理を行う前の c 軸配向 HA 薄膜の表面電位を測定したところ、0 V であり、初期状態で帯電していないことを確認した。

次に、(ⅰ) c 軸配向 HA 薄膜に対し、室温環境下で同様の電子注入処理を行った場合、および (ⅱ) HA/FA 膜を成膜していない SiO_2 基板のみに対し、600 °C環境下で同様の電子注入処理を行った場合についても、表面電位を測定した。その結果、(ⅰ)の室温で電子注入を行った HA 試料、および(ⅱ)の基板のみに電子注入を行った試料のいずれにおいても、電子注入直後には一時的に負の表面電位が観測されたものの、これらの表面電位は数時間後には減衰し 0 V となった。

これに対し、本実験である 600 °Cの高温環境下で電子注入処理を施した c 軸配向 HA 薄膜では、前述の通り負極性の表面電位が観測され、さらに長期間にわたり電荷が保持された。これらの対照実験の結果から、室温での処理や基板のみへの処理では電荷の長期的な安定保持は起こらず、600 °Cの高温下で c 軸配向 HA 薄膜に電子注入することによって初めて、HA 膜内部に電子が安定的にトラップされ、固定電荷として蓄積されることが明らかとなった。

作製したエレクトレット（600 °Cで電子注入した c 軸配向 HA 薄膜）の電荷保持特性を評価するため、大気中室温環境下で表面電位の経時変化を追跡した（図 5）。表面電位の絶対値は時間経過と共に徐々に減少する傾向が見られたものの、数日後からは減衰が緩やかになり、3 ヶ月後においても初期値の約 55%を保持し、一定の値に収束するような挙動を示した。この結果は、電子注入によって c 軸配向 HA 薄膜に固定された電荷が長期間にわたり保持され、HA がエレクトレットとして機能することを示している。

図 5. 電子注入 HA エレクトレットの表面電位の経時変化

② 考察

本研究で試みた HA への電子直接注入は、HA エレクトレット研究においては新しいアプローチである。作製した c 軸配向 HA 薄膜の高い結晶性は、電気絶縁性に優れ、電荷を効果的にトラップし保持する能力の向上に寄与すると期待された。観測された負の表面電位とその長期安定性は、この期待を支持するものであり、注入された電子が HA 結晶内の格子欠陥、結晶粒界、あるいは表面・界面準位などに安定にトラップされた結果と考えられる。600 °Cという高温での電子照射は、これらのトラップサイトへの電子の捕獲効率や、より安定な深い準位への再配置を促進した可能性がある。

HA エレクトレットに関する従来の報告では、主にプロトン伝導などを利用したイオン分極と

その凍結によるものが多く、例えば厚さ 1 ㎜程度の多結晶 HA 緻密体において数 V～2 kV 程度の表面電位が得られたとの報告[5]がある。本研究で得られた c 軸配向 HA 薄膜（膜厚 500 ㎚）の表面電位の絶対値は、これら厚いバルク試料の最大値と比較すると見かけ上は小さい。しかし、エレクトレットの性能を評価する上で重要な電荷密度の観点から見ると、本研究の HA 薄膜内の電荷密度は従来のミリメートルオーダーの厚さを持つ多結晶のそれに比較し、同等以上の高い値を示していると推定される。これは、HA に対する電子直接注入というアプローチと、c 軸配向高品質薄膜の組み合わせによる成果であり、HA エレクトレットの高性能化に新たな道筋を示すものである。

(2) 方法 2（OH^-基配向制御法）による HA エレクトレット作製の試み

① 実験結果

各処理温度（200，300，400，500 ℃）において 10 kV/㎜の電界印加処理を施した c 軸配向 HA 薄膜の表面電位を測定した結果、いずれの処理条件で作製した試料においても、表面電位は 0 V（測定装置の検出限界以下）であった。

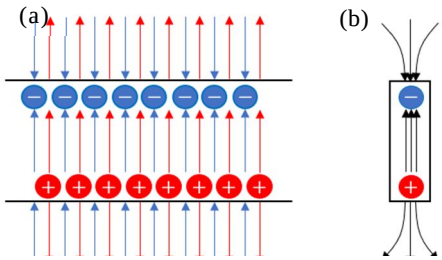


図 6．(a) 分極した薄膜内部の電荷分布と外部電界 (b)アスペクト比の小さい試料の電界分布

② 考察

表面電位 0 V という結果は、期待された OH^-基の巨視的配向による顕著な表面電荷発現と異なった。これには二つの可能性が考えられる。第一に、実験条件下で OH^-基が有効に配向・固定化されなかった可能性。第二に、より可能性が高いのは、HA 薄膜内部では OH^-基がある程度配向し分極が生じたものの、薄膜の形状特性（厚さ 500 ㎚に対し直径 9 ㎜の薄く広い形状）により、平行平板コンデンサーのように内部の強い電界が表面と裏面の逆符号電荷で相殺され、外部への漏れ電界が極小となり、非接触型表面電位計では検知できなかった可能性である（図 6(a)）。この解釈が妥当なら、内部的な分極状態の評価に別手法が必要となる。

この内部的な分極が外部電界として観測されにくい仮説の検証には、試料のアスペクト比制御が考えられる。例えば、HA 膜厚を増加させ微細加工で柱状・ドット構造を作製し、断面を「縦長」にすれば（図 6(b)）、個々の構造体の電気双極子性が顕著になり、外部へ電界が放出されやすくなる可能性がある。しかし、このアプローチでは微細加工による試料面積減少で総電荷量が大幅低下し、現状の表面電位計では検出困難となる可能性が高い。したがって、アスペクト比を制御した微小領域の評価には、ケルビンプローブフォース顕微鏡や静電力顕微鏡等の高感度・高空間分解能な電位測定手法が必要であり、これらを用いれば局所的な表面電位分布や分極ドメイン構造を直接観察でき、OH^-基配向制御の成否をより明確に判断できると期待される。

(3) まとめ

本研究では、ハイドロキシアパタイト（HA）を用いた高性能エレクトレットの開発を目指し、HA に対して新規性の高い 2 種類の方法で電荷固定を試みた。HA に対しては未開拓であった電子直接注入法を、高品質な c 軸配向 HA 薄膜に適用した結果、負極性の安定な表面電位を持つエレクトレットの作製に成功した。このエレクトレットは数ヶ月にわたり電荷を保持し、膜厚 500 ㎚という薄膜でありながら、電荷密度に換算すると従来のプロトン伝導を利用した厚い多結晶 HA エレクトレットを凌駕する可能性が示唆された。これは、HA エレクトレット研究における新たな高性能化アプローチとして有望である。また、HA の結晶構造（c 軸方向の OH^-チャネル）を利用した、原理的に新しいエレクトレット作製法を試みた。10 kV/㎜の電界を様々な温度で印加したが、作製された試料の表面電位はいずれも 0 V であった。この結果は、OH^-基が有効に配向・固定化されなかった可能性、あるいは内部では分極が生じたものの、薄膜形状と電荷分布の特性から外部電界として観測されなかった可能性を示唆している。後者の解釈に基づけば、薄膜内部の分極状態を評価するための新たな測定手法の導入が必要となる。

参考文献

1) M. Li, A. Luo, W. Luo, F. Wang, J. *Microelectromech. Syst.*, 31, 726 (2022).
2) J. Boland, Y. Chao, Y. Suzuki, Y.C. Tai, *Proc. IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst.* ,538 (2003).
3) M. Kusunoki, Y. Sakoishi, T. Makino, T. Tsunemine, N. Fujita, Y. Okada, D. Okai, H. Togo, T. Hayami, *Appl. Surf. Sci.* 484, 433 (2019).
4) A. Nagaia, K. Yamashita, M. Imamurab, H. Azuma, *Life Sci.*, 82, 1162 (2008).
5) 山下仁大, *日本歯科理工学会誌*, 41, 227 (2022) .

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1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 Yudai Okuno, Shunpei Terakawa, Akira Ujitsugu, Masahiro Ikeda, Kazunori Hayashi, Tsutomu Tanaka, Genshiro Sawa, Takeshi Kohama, Masanobu Kusunoki	４．巻 239
２．論文標題 Selective Growth of c- and a-Axis-Oriented Hydroxyapatite Thin Films by Sputtering	５．発行年 2025年
３．雑誌名 Vacuum	６．最初と最後の頁 114409:1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.vacuum.2025.114409	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4件（うち招待講演　0件／うち国際学会　0件）

１．発表者名 奥野雄大，村本太一，寺川俊平，西垣勉，楠正暢
２．発表標題 c 軸配向ハイドロキシアパタイト高結晶膜のヤング率の評価
３．学会等名 令和5年電気関係学会関西連合大会
４．発表年 2023年

１．発表者名 村本太一、橋本聖、山田孟史、楠正暢
２．発表標題 Ti基板上へのc軸配向アパタイト結晶膜の作製
３．学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
４．発表年 2022年

１．発表者名 橋本聖、村本太一、室田大輔、楠正暢
２．発表標題 スパッタリング法におけるフッ化アパタイトの結晶成長メカニズムの検討
３．学会等名 第61回日本生体医工学会
４．発表年 2022年

１．発表者名 村本太一、奥野雄大、橋本聖、西垣勉、楠正暢
２．発表標題 c軸配向アパタイト結晶の圧電性の評価
３．学会等名 令和4年電気関係学会関西連合大会
４．発表年 2022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	杉本　俊之 (Sugimoto Toshiyuki) (10282237)	山形大学・大学院理工学研究科・准教授 (11501)	

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