

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630278

研究課題名(和文)ミリサイズ高分子球の最密充填構造をテンプレートに用いた焦電センサアレイの作製

研究課題名(英文)Fabrication of pyroelectric sensor array using two dimensional close-packed shell structure made from millimeter-sized polymer spheres

研究代表者

脇谷 尚樹(Wakiya, Naoki)

静岡大学・電子工学研究所・教授

研究者番号：40251623

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：直径が数 mmの半球の球殻構造のセラミックスは、(1)高分子球をテンプレートに用いる方法、(2)スリップキャスト法の種類の方法で作製を試みた。(1)では直径が数mmの高分子球を2次元に最密充填させたテンプレート上にセラミックス薄膜を堆積後、これをアニールした際に球殻構造の維持ができなかった。これに対して、(2)では目的とする半球の球殻構造のセラミックス(チタン酸ジルコン酸鉛)の作製に成功した。作製した半球の球殻状セラミックスは熱源を近づけた際に明瞭な焦電特性を示すことが示された。また、これらの半球の球殻状セラミックスを複数個並べたアレイ構造も作製した。

研究成果の概要(英文)：Ceramics with hemispherical shell structure and several millimeter in diameter was fabricated using following two methods; (1) a method using a template made of 2 D close-packed polymer spheres (2) a slip casting method. By method (1), unfortunately, it was difficult to maintain hemispherical shell structure after annealing the film deposited on the template. On the other hand, fabrication of target structure was successfully realized and PZT ceramics having hemispherical shell structure were fabricated. It was proved that the sample shows distinct pyroelectric properties. In addition, fabrication of array structure using the hemispherical shell structure was also achieved.

研究分野：セラミックス薄膜

キーワード：hemispherical shell PZT pyroelectric array

### 1. 研究開始当初の背景

最密充填させた直径約 200nm~3 $\mu$ m の高分子球をテンプレートに用いることにより 2 次元周期構造を作製する方法が注目されている。申請者らはこれまでに最密充填させた直径 3.5 $\mu$ m のポリスチレン単分散微粒子の表面上にアモルファスのセラミックス薄膜を堆積させた後、熱処理を行うことにより、半球の球殻が 2 次元に最密充填した薄膜の作製を行ってきた。実際、この方法で半球の球殻構造を有する TiO<sub>2</sub> 薄膜や CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 薄膜の作製に成功してきた。さらに、この方法で LaNiO<sub>3</sub>(LNO) (上部電極) / (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT) (強誘電体) / LNO (下部電極) の積層薄膜の作製も行った。この薄膜の断面 TEM 写真観察から、薄膜は球殻と基板が接する周辺部でのみ基板に拘束されている自立膜であることが明らかになった。また、この薄膜に対して、原子間力顕微鏡 (AFM) の導電性のカンチレバーを上部電極に接触させて P-E 特性を測定したところ、強誘電体に特徴的なヒステリシスが得られた。このことは、1 個の球殻状 PZT 薄膜に対しても強誘電性が測定できることを示している。もし、複数の球殻状の PZT 薄膜に対して同時に電気的な接触を取ることができれば各種のセンサやトランスデューサへの応用が期待される。申請者らはこれまでの研究からの経験から、このようなデバイスへ応用するためにはテンプレートに用いる高分子微粒子の粒径をミリメートルサイズまで大きくする必要があるのでとはと考えるに至った。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は下記の 3 点である。

- (1) 直径が 2~3mm (既往の研究の約 1,000~10,000 倍) の高分子球を用いた 2 次元周期構造を有する球殻状セラミックス薄膜の作製
- (2) 1 個の球殻構造に対する焦電性の測定
- (3) 2 次元最密充填球殻状薄膜を用いた焦電センサアレイ (モーションセンサ) のプロトタイプ試作

### 3. 研究の方法

直径が数 mm の球殻構造のセラミックスは高分子球をテンプレートに用いる方法と、スリップキャスト法との 2 種類の方法で作製を試みた。

#### (1) 高分子球を用いた実験

直径が 1.6mm のアクリル球および 2.0 mm のポリプロピレン球を最密充填構造に並べ、この表面にまず、下部電極として用いるための LaNiO<sub>3</sub>(LNO) の薄膜を室温の PLD 法で成膜した。

#### (2) スリップキャスト法を用いた実験

PZT 粉末 (平均粒径 0.502  $\mu$ m)、分散剤、バインダーを混合させることによって、スラリーの調整を行った。球殻構造をした石こう型に調製したスラリーを滴下し、乾燥後、1050  $^{\circ}$ C で 2 時間、空气中で焼成することに

より目的とした構造を作製した。また、石こう型の大きさを変化させることで、球殻構造 PZT 薄膜の小型化を行った。得られた試料は、SEM、XRD の測定を行い、微構造解析、結晶構造の解析を行った。また、熱源を近づけることで焦電性の観察も行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 高分子球を用いた実験

直径が 1.6mm のアクリル球および 2.0 mm のポリプロピレン球を 2 次元に最密充填させて作製したテンプレートを図 1 (a) および (b) にそれぞれ示す。

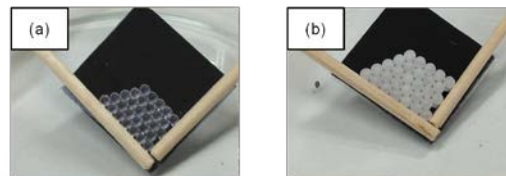


図 1 (a) 直径 1.6mm のアクリル球、(b) 直径 2.0mm のポリプロピレン球を用いて作製した 2 次元最密充填構造

このテンプレート上に、PLD 法によって LNO 薄膜を成膜した後、600 $^{\circ}$ C でアニールした試料の写真を図 2(a) および (b) に示す。これらの写真から、直径が数 mm オーダーの場合にはテンプレート上に成膜したセラミックス薄膜は球殻状の微構造を保つことが難しいことが明らかになった。

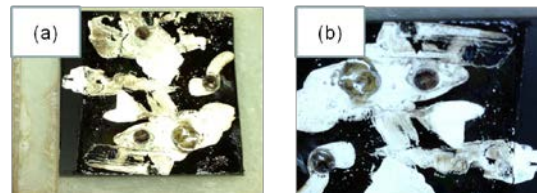


図 2 図 1 (a) および (b) に示したテンプレート上に LNO 薄膜を成膜後、アニールした試料の写真

このため、直径が数 mm の半球の球殻状のセラミックスは別の方法により作製する必要が生じた。そこで本研究ではスリップキャスト法を用いることとした。

#### (2) スリップキャスト法を用いた実験

スリップキャスト法に使用するスラリーは水に対して PZT 粉末 (林化学工業株式会社) を重量濃度が 20 wt%、D-305 (中京油脂株式会社) を分散剤として 0.5wt%、セルナ WN-405 (中京油脂株式会社) をバインダーとして 1wt% 添加して調製した。調製したスラリーは石こう型に流し込み、一定の時間の経過後、余分なスラリーを排出後、マuffle 炉に入れ 130  $^{\circ}$ C で 2 時間乾燥させることによりさせて、石膏型から試料を外した。この試料は 1050  $^{\circ}$ C で 2 時間焼結させた。

ところが、スラリーを石膏型の中で静置して作製したグリーンボディの断面を観察すると、図 3 に示したように球殻構造の底の厚さが端の厚さよりも大幅に厚くなっているこ

とが明らかになった。この原因として、PZT は理論密度が約  $8 \text{ g/cm}^3$  と高いため、PZT のスラリーは沈降しやすく、球殻の側面(端部)の厚さが底部と比べて薄くなったと考えられた。



図3 通常のスリップキャスト(スラリーを静置する方法)で作製したグリーンボディの断面の写真

この問題の解決を目指し、スリップキャストを行う際に、スラリーを流し込んだ後に石膏型を静置するのではなく、石膏型をスピコート機の回転テーブル上に載せ、石膏型を回転させながらスラリーを滴下する方法を試みた。この方法を使用することで、スラリー中の PZT 粒子は沈殿しにくくなるため、底の厚さと端の厚さの差が小さい試料が作製することができると期待された。実際にスリップキャスト時に石膏型を回転しなかった場合(スピコートなし)と回転した場合(スピコートあり)のグリーンボディの底部と端部における厚さを測定した結果を図4に示す。この図より、静置した場合の底部の厚さは端部の厚さの約2倍となっていたのに対し、スピコート機を利用することで、スラリー中の粒子は沈殿することなく全体的にはほぼ均一になったことがわかる。本研究ではこの方法を「スリップキャスト-スピコート法」と呼ぶ。この方法により、直径が 6mm のグリーンボディの作製に成功した。

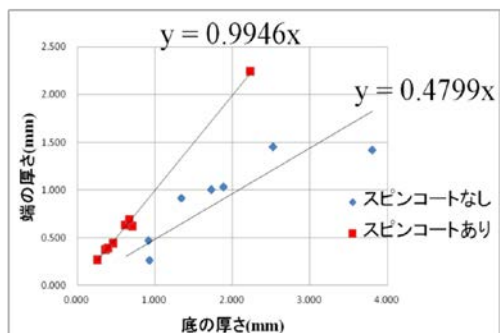


図4 スリップキャスト時に石膏型を回転しなかった場合と回転した場合におけるグリーンボディの底部と端部の厚さの測定結果

### (3)焦電特性の測定

(2)で作製した半球の球殻状の PZT グリーンボディを  $1050^\circ\text{C}$  で2時間焼成、整形後エタノールで洗浄後、球殻の内側の面に銀ペースト(昭栄化学工業株式会社製の H-5698)を塗布後  $180^\circ\text{C}$  で乾燥させ、続いて外側の面に同様に塗布した後、 $600^\circ\text{C}$  で30分間焼成して銀電極を焼き付けた。続いて  $80^\circ\text{C}$  のシリコンオイル中で  $2\text{ kV/mm}$  の直流電界を印加して分極処理を行った。焦電特性の測定は試料をナノボルトメーター(ケースレー社、2182A型)に接続し、熱源として半田ごてを近づけることにより行った。その結果を図5に示す。

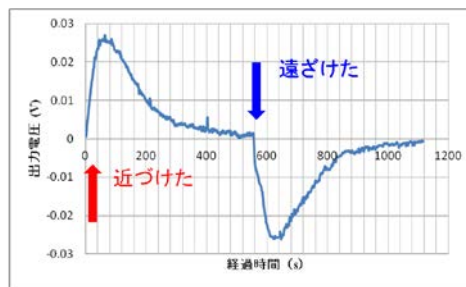


図5 ナノボルトメーターによる焦電性の測定結果

モーションセンサとしての特性を検討するため、図6に示した回路図の測定装置(図7)を作製し、直径が 6mm の半球の球殻状セラミックスを用いて測定を試みた。

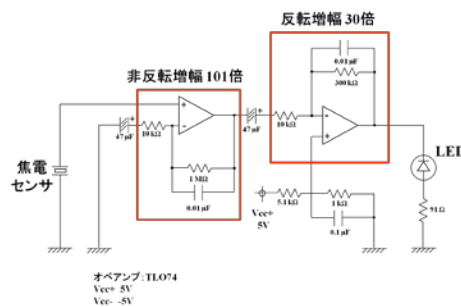


図6 モーションセンサ特性を測定するための回路

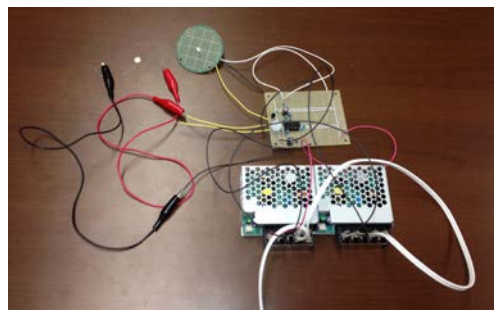


図7 実際に作製した測定装置

この測定装置は熱源(半田ごて)が接近および離れる際に LED が点灯して熱源の動きをとらえるもので、実際に目的とする動作が確認された。さらに、本研究では直径が約 6mm の半球の球殻状セラミックスを複数作製し、

これをアレイ状として並べたアレイ型センサの作製も試みた (図8)。

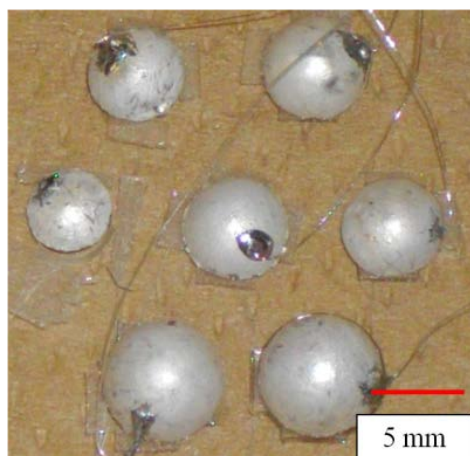


図8 本研究で作製した焦電センサアレイ

この焦電センサアレイを用いたモーションセンサ特性の測定も試みたものの、分解能が低く、熱源の移動方向までは測定をすることができなかった。この原因として、今回用いた焦電体はスリップキャスト法に適した微細な粒径を有する圧電セラミックスとして高い性能を有する組成のものを選択したため、必ずしも焦電係数が高くなかったことが上げられる。高い焦電特性を得るためには、 $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$  (PLT)組成の原料粉末を自作し、これを用いる必要があると考えられた。

以上、本研究をまとめると、当初目的としていた直径が数 mm の高分子球をテンプレートに用いてこの表面にセラミックス薄膜を作製する方法は、高分子球の直径が  $3.5 \mu\text{m}$  程度の場合には適用されるものの、高分子球の直径を約 1,000 倍に大きくした場合には、球の直径に対する薄膜の厚さが小さすぎて、熱処理によって高分子球を除去した際に球殻状の微構造も崩壊してしまうことが明らかになった。これを防ぐためには、セラミックスの層の厚さを十分に大きくすること (例えば数  $100 \mu\text{m}$  程度まで) が必要であろう。直径が数 mm の半球の球殻状セラミックスの作製は高分子球をテンプレートとして用いる方法では実現しなかったものの、スリップキャスト法を用いることにより達成された。特に、本研究ではスリップキャスト時に石膏型を回転させる「スリップキャスト-スピンコート法」により、球殻構造の底部と端部における試料の厚さの不均一性を大幅に低減させることに成功した。また、この方法で作製した半球の球殻状の PZT は焦電特性を示すと同時に、モーションセンサとしての特性も示した。また、本研究が最終的な目標としていた焦電センサアレイについては、その概形の作製には成功したものの分解能が低く、熱源の移動方向の特定には至らなかった。この実現のためには原料組成の検討、原料粉末の作製等を行う必要

があると考えられた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

① H. Das, N. Sakamoto, H. Aono, K. Shinozaki, H. Suzuki, N. Wakiya, “Investigations of superparamagnetism in magnesium ferrite nanosphere synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique for hyperthermia application”, *J. Magn. Magn. Mater.*, 392 (2015) 91–100.

(査読有)

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.029>

② T. Arai, T. Ohno, T. Matsuda, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, “Effects of synthesis conditions on electrical properties of chemical solution deposition-derived  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  thin films”, *Thin Solid Films* 585 (2015) 86-90. (査読有) doi:10.1016/j.tsf.2014.11.014

③ T. Ohno, H. Yanagida, K. Maekawa, T. Arai, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, S. Satoh, T. Matsuda, “Stress engineering for the design of morphotropic phase boundary in piezoelectric material”, *Thin Solid Films* 585 (2015) 91-94. (査読有), doi:10.1016/j.tsf.2014.10.104

④ K. Murakoshi, K. Fukamachi, N. Sakamoto, T. Ohno, T. Kiguchi, T. Matsuda, T. Konno, N. Wakiya, H. Suzuki, “Stress state analysis of stress engineered  $\text{BaTiO}_3$  thin film by  $\text{LaNiO}_3$  bottom electrode”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121 (2013) 273-277. (査読有)

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.273>

⑤ T. Kiguchi, Y. Misaka, M. Nishijima, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, T. Konno, “Effect of facing annealing on crystallization and decomposition of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  thin films prepared by CSD technique using MOD solution”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121 (2013) 236-241. (査読有)

<http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.236>

⑥ N. Sakamoto, K. Ozawa, T. Ohno, T. Kiguchi, T. Matsuda, T. Konno, N. Wakiya, H. Suzuki, “Micro/Crystal structure analysis of CSD derived porous  $\text{LaNiO}_3$  electrode films”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121 (2013) 619-622. (査読有) <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.121.619>

⑦ T. Arai, Y. Goto, H. Yanagida, N. Sakamoto, T. Ohno, T. Matsuda, N. Wakiya, H. Suzuki, “Effects of Oxide Seeding Layers on Electrical Properties of Chemical Solution Deposition-Derived  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  Relaxor Thin Films”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52 (2013) 09KA07/1-4 (査読有)

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.09KA07/1-4>

⑧ D. Fu, Y. Kamai, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, M. Itoh, “Phase diagram and piezoelectric response of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  solid solution”,

*J. Phys. Cond. Matter.*, 25 (2013) 425901/1-5. (査読有)

doi:10.1088/0953-8984/25/42/425901

⑨Y. Tanaka, T. Harigai, H. Adachi, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, E. Fujii, "Strain-driven control of piezoelectricity in (Na,Bi)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films", Appl. Phys. Lett., 102, 192901/1-5 (2013) (査読有)  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4804135>

[学会発表] (計 3件)

①脇谷 尚樹、鈴木 知代、山本 尚輝、坂元 尚紀、鈴木 久男、岡田 長也、篠崎 和夫

スリップキャスト法によるミリサイズ球殻構造 PZT の作製と超音波特性  
日本セラミックス協会 2015 年年会  
2015 年 3 月 20 日

岡山大学津山キャンパス (岡山県岡山市)

②N. Wakiya, N. Sakamoto, T. Sakakibara, D. Suzuki, T. Kiguchi, K. Shinozaki, H. Suzuki, "Spontaneous superlattice formation via magnetic field induced phase separation"EMN Fall Meeting,  
2014 年 11 月 22 日 (オランダ)

③N. Wakiya,

"Spontaneous Superlattice Formation via Phase Separation in Epitaxial Strontium Titanate", ICMAT2013 (招待講演), 2013 年 7 月 1 日  
サンテック国際会議場 (シンガポール)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/~tnsakam/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

脇谷 尚樹 (WAKIYA, Naoki)  
静岡大学・電子工学研究所・教授  
研究者番号：40251623

(2)研究分担者

鈴木 久男 (SUZUKI, Hisao)  
静岡大学・電子工学研究所・教授  
研究者番号：70154573

(3)研究分担者

坂元 尚紀 (SAKAMOTO, Naonori)  
静岡大学・電子工学研究所・助教  
研究者番号：80451996

(3)連携研究者

篠崎 和夫 (SHINOZAKI, Kazuo)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：00196388