

水熱法による異種基材上への 圧電体膜形成とフレキシブル素子への展開

白石 貴久*

1. はじめに

圧電体は、力学的エネルギーを電気的エネルギーへ変換する圧電効果と、電気的エネルギーを力学的エネルギーへ変換する逆圧電効果を有していることから、非常に有望なエネルギー変換材料の一つであり、前者の効果はセンサ・エネルギーハーベスターに応用され、後者の効果はアクチュエータ・トランスデューサに応用されている。近年、圧電効果を利用した新たな試みとして、身の回りの環境振動(力学的エネルギー)によって圧電体を大きく変位させ、ハーベスティングとセンシングを同時に行う“バッテリーレスセンサ”が注目されている⁽¹⁾⁽²⁾。これにより、自動車の運転環境、インフラの老朽化度、人体および動物の健康状態などを常にモニタリングするスマートセンシング技術の確立が期待されている。この様な次世代センサの実現には、環境振動から高い電気的エネルギーを得る必要があり、優れた圧電材料の開発は勿論のこと、環境振動によって圧電体を大きく変位させるためのデバイス構造の開発も重要視されている。

有機フィルム上に圧電体膜を形成した“フレキシブル圧電デバイス”は、外から加わる力によって簡単に曲がることから圧電効果との組み合わせに適したデバイスである。また、設置場所の形状に依存しないことから、次世代センサの最適デバイス構造の一つである。しかし、高品質な圧電体膜を形成するためには大よそ500°C以上のプロセス温度が必要となる⁽³⁾⁽⁴⁾。一方、有機フィルムの耐熱温度は高くとも200°C程度であるため⁽⁵⁾⁽⁶⁾、耐熱性の低い基材上に圧電体膜を直接形成することは困難を極めていた。そのため、Siなどの結晶基材上に高品質な圧電体膜を作製し、それを有機フィルム上

に写し取る“転写法”が広く用いられている⁽⁷⁾。しかし、複雑な工程と転写時の膜へのダメージなど克服すべき課題は多い。そのため、有機フィルム上に高品質な圧電体膜を直接形成する“低温合成手法”の開拓が求められている。

著者らは、プロセス温度の観点から圧電体の合成手法を再検討した結果、水熱合成法に着目した。本稿では同手法により有機フィルムを含む種々の基材上に圧電体の一つであるニオブ酸カリウム(KNbO₃)基膜を直接形成した結果について紹介する。

2. 水熱合成法

水熱合成法は溶液法の一つであり、密閉容器であるオートクレーブ内での化学反応を利用した材料合成法である。現在でも水晶やサファイアなどの結晶育成法として実用されているが⁽⁸⁾、圧電体の合成手法として捉えた場合、非常に有用な手法であることが見えてくる。図1は、様々な圧電体合成手法とプロセス温度の関係を示している⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾。一般的に焼結などの固相反応を用いて圧電体を合成する場合、1000°C以上の温度が必要となる。また、スパッタリング法、Sol-gel法、化学蒸着法(CVD法)といった工業的に広く応用されている製膜手法の場合、結晶化した圧電体膜を得るためには500°C以上の温度が必要である。一方、エアロゾルデポジション(AD)法は室温で圧電体膜を形成可能であるが、優れた物性を得るには600°C以上での熱処理が必須となる。これらに対し、水熱合成法は300°C以下のプロセス温度で結晶化した圧電体を合成可能であり、高温での熱処理を必要としない。これはオートクレーブによる高圧下での化学反応を利用するため、低温でも高い過飽和度が達成されていることに起

* 東北大学金属材料研究所；助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
Fabrication of Piezoelectric Films onto Various Substrates by Hydrothermal Method and Development to Flexible Devices; Takahisa Shiraishi (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: hydrothermal method, piezoelectric films, flexible devices, energy harvesting
2018年10月1日受理[doi:10.2320/materia.57.625]

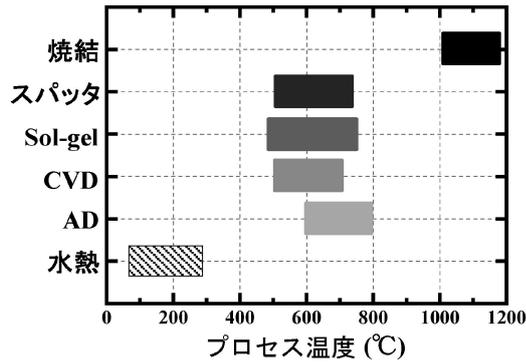


図1 圧電体の合成手法とプロセス温度の関係。

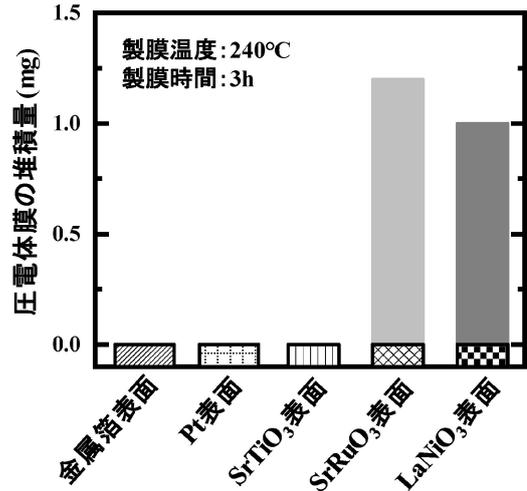


図3 基板表面層と圧電体膜の堆積量の関係。

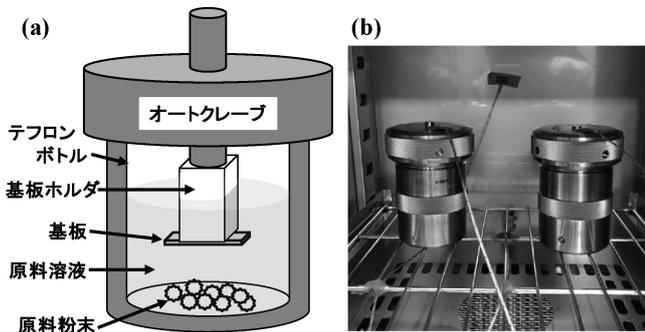


図2 水熱合成法の(a)オートクレーブ内の概略図と(b)恒温槽内の写真。

因している。つまり、水熱合成法を用いることで、有機フィルム上へ圧電体膜を直接形成することが大いに期待される。

図2は、水熱合成法により圧電体膜を作製する際の概略図を示している。オートクレーブ内に原料粉末、原料溶液、基板を入れ、一定温度に保たれた恒温槽にセットするのみで、数時間後には圧電体膜を得ることが出来る。そのため、複雑な工程が一切ないのも大きな利点である。

3. 単結晶基板上への製膜とプロセス温度の低温化

圧電体膜を種々の基板上に形成するには、基板表面での不均質核生成を促進する必要がある。そこで、最適な基板表面層を探索するために、同一製膜条件で種々の基板上にKNbO₃膜を作製した結果を図3に示す。これより、金属箔やPtといった金属表面上には膜の堆積が観察されなかった。また、KNbO₃と同じペロブスカイト構造を有したチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)表面上においても、膜の堆積は観察されなかった。一方、ペロブスカイト構造かつ導電性を有したルテニウム酸ストロンチウム(SrRuO₃)およびニッケル酸ランタン(LaNiO₃)上においては、KNbO₃膜の堆積が観察された。これより、膜と同じ結晶構造で導電性を有した表面が、不均質核生成の促進に有効であることが明らかとなった。

次に、低温製膜の可能性を追求するために、(100)。

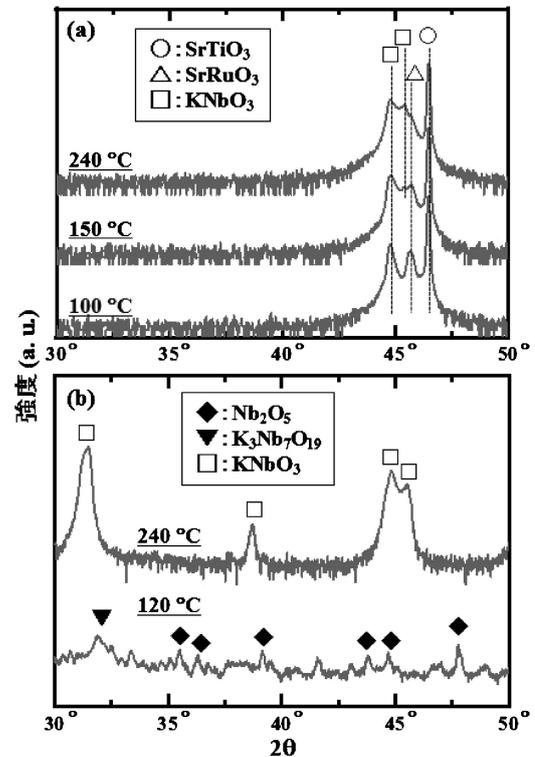


図4 種々の温度で作製した(a)KNbO₃膜と(b)粉末のXRDパターン。

SrRuO₃//(100)SrTiO₃単結晶基板上に100-240°Cの製膜温度でKNbO₃膜を作製した。図4(a)は、作製した膜のX線回折(XRD)パターンを示している。全ての温度で膜の堆積が観察され、SrRuO₃表面層の効果が確認された。また、ペロブスカイト単相であり、異配向が観察されなかったことから、全ての製膜温度でエピタキシャル成長したKNbO₃が作製可能であることが分かった。150°C以下の製膜温度であれば、有機フィルムの耐熱温度範囲であることから、圧電体膜の直接形成が可能となる。図4(b)は、膜と同時にオートク

レーブ内での均質核生成により生成された粉末のXRDパターンを示している。240°Cにおいては膜と同様にKNbO₃のみであったのに対し、120°CではNb₂O₅原料粉末とK₃Nb₇O₁₉のみが観察され、膜の結果と大きく異なった。KNbO₃膜の結果から見積もられる活性化エネルギーは大よそ11 kJ/molであったのに対し、粉末での報告値は80–90 kJ/mol⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾であった。これは、膜の方が生成され易いことを意味しており、不均質核生成を利用していることに加えて、基板表面層を制御したことで100°Cまでの低温化に成功したと考えられる。

4. 金属箔上への製膜

本章ではフレキシブルな基板の一つである金属箔上にニオブ酸カリウムナトリウム((K, Na)NbO₃)膜を240°Cで作製した結果について紹介する。図5(a)は、サンプルの模式図を示している。前章の結果を基に表面層としてSrRuO₃を用いた。これより、膜が均一に堆積していることが観察された。また、曲率半径5.2 mmまで曲げても、膜の剥離やクラックは確認されなかったことから、金属箔基板上に圧電体膜を形成することで高いフレキシビリティが担保されていることが分かった。図5(c)は、作製した膜のXRDパターンを示している。これより、金属箔上に多結晶(K, Na)NbO₃膜が堆積しており、ペロブスカイト単相であることが確認された。また、図4(d)に示す電界-歪曲線より圧電性に起因したバタフライ極性が観察され、見積もられる圧電定数*d*_{33, PFM}は大よそ60 pm/V程度であった。これは、他の手法で作製した(K, Na)NbO₃膜と同程度の値であり、低温製膜でも十分な特性が見込まれる。

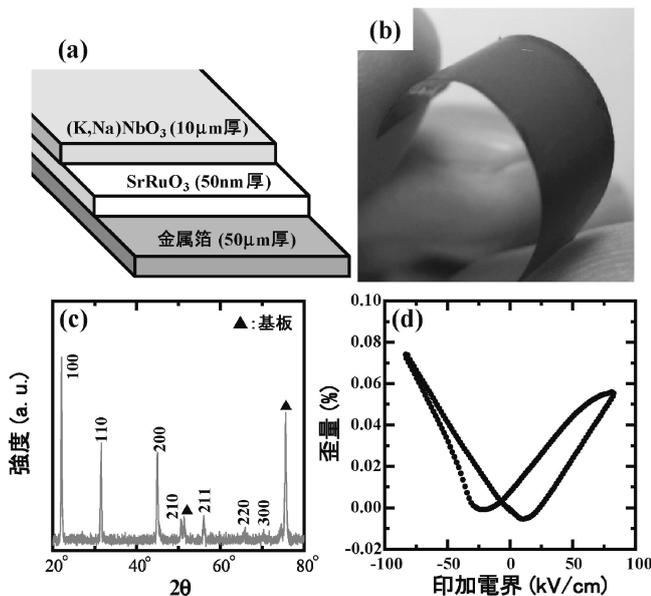


図5 作製したサンプルの(a)模式図、(b)写真、(c)XRDパターンおよび(d)電界-歪曲線。金属箔の面積は縦：7.5 mm×横：30 mm。

そこで、片持ち梁のサンプルに振動を加えることで、発電特性を評価した。図6(a)は、出力電圧の振動周波数依存性を示している。最大出力電圧は $V_{pp}=8$ Vであり、共振周波数は126 Hzであった。これより、水熱合成(K, Na)NbO₃膜で初めて発電特性の観測に成功した。また、一般的に環境振動の周波数は200 Hz以下であるため⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、共振点を利用した発電が可能であることが分かった。図6(b)は、共振周波数126 Hzで測定した出力電力の抵抗値依存性を示している。これより、560 kΩでインピーダンスマッチングが取れ、出力電力4.2 μWを観測した。抵抗を用いた際の出力電力は式(1)–(3)で算出することが出来る⁽¹⁸⁾。

$$P = ma^2 K^2 \psi Q^2 / 2\omega_r (\psi^2 + (1 + K^2 \psi Q)^2) \quad (1)$$

$$\psi = \omega_r RC \quad (2)$$

$$Q = f_r / (f_2 - f_1) \quad (3)$$

ここで、 m ：有効質量、 a ：加速度、 K^2 ：機械結合整数、 ω_r ：共振角振動数、 R ：抵抗値、 C ：膜のキャパシタンス、 Q ： Q 値、 f_r ：共振周波数、 $f_2 - f_1$ ：最大出力電圧の半価幅を表している。計算より、インピーダンスマッチングは570 kΩであり、最大出力電力は4.8 μWであると予想された。これらの計算結果は実験結果と良い一致を示すことから、期待されるだけの発電量が得られていることが分かった。出力電力を増加させるには、小さい抵抗値でインピーダンスマッチングを取ることが望ましい。式(1)を用いて、インピーダンスマッチングに影響するパラメータを調査したところ、

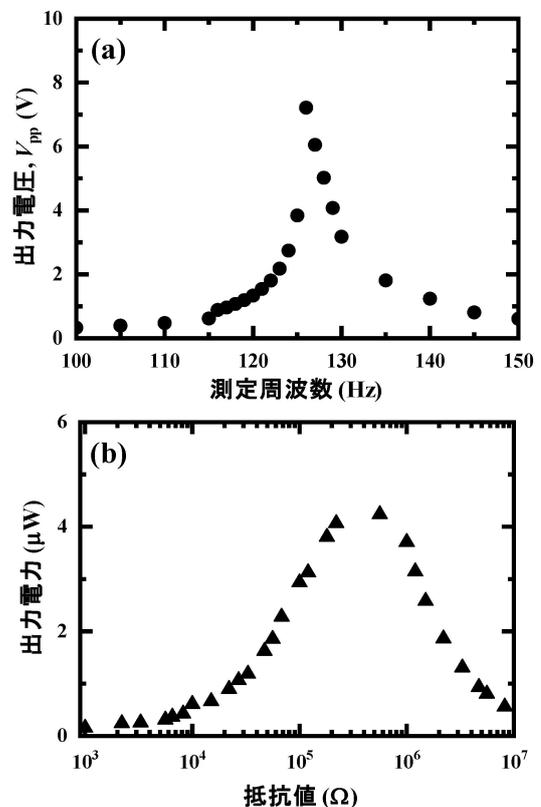


図6 片持ち梁で測定した(a)出力電圧の周波数依存性と(c)出力電力の抵抗値依存。

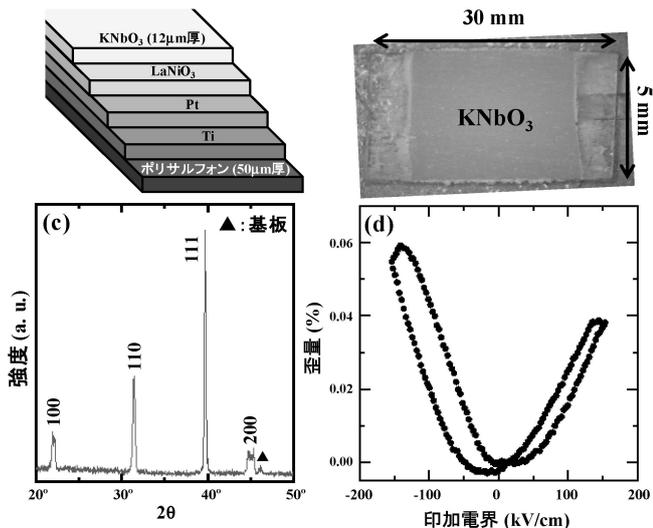


図7 作製したサンプルの(a)模式図, (b)写真, (c) XRD パターンおよび(d)電界-歪曲線。

キャパシタンスであることが分かった。つまり、誘電率の低い圧電材料が望ましく、材料設計の重要性を示唆した結果である。

5. 有機フィルム上への製膜

最後に最終目的である有機フィルム上にKNbO₃膜を150°Cで作製した結果について紹介する。図7(a)は、サンプルの模式図を示している。基板にはポリサルフォンをを用いており、表面層としてLaNiO₃を用いた。これより、水熱合成法を用いて有機フィルム上に圧電体膜を直接形成することに成功した(図7(b))。また、曲率半径10 mmまで曲げても、膜の剥離やクラックは確認されなかったことから、高いフレキシビリティを有していることも明らかとなった。図7(c)は、作製した膜のXRDパターンを示している。これより、有機フィルム上に多結晶KNbO₃膜が堆積しており、ペロブスカイト単相であることが確認された。また、図4(d)に示す電界-歪曲線より圧電性に起因したバタフライ極性が観察された。見積もられる圧電定数 $d_{33, PFM}$ はおおよそ32 pm/V程度であった。以上より、フレキシブル圧電デバイスとしての可能性が見いだされた。

6. おわりに

本稿では、水熱合成法の持つユニークな特徴を活かして、低温製膜手法の開拓に関する研究を紹介した。まだ課題は残るものの、表面層を制御することで単結晶や金属箔に加え、これまで困難とされてきた有機フィルム上に圧電体膜を直接形成することが可能となった。フレキシブルデバイスの需要は、圧電体のみならず、太陽電池、トランジスタ、熱電発電など多岐に渡る。これらに対しても、本研究で得られた成果を応用することで、十分に拡張可能であると考えており、水

熱合成法の更なる発展が期待出来るものである。

本稿で紹介した内容の多くは、著者が東京工業大学在籍中に得られた成果であり、舟窪浩教授をはじめ、多くの方々からのご指導ご鞭撻を賜りました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。また、東北大学の現職においても、今野豊彦教授をはじめ、多くの方々からのご指導とご助力を頂き、水熱合成法による材料開発に取り組んでおります。最後に、本研究の一部はJSTの研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)の支援を受けて遂行されました。

文 献

- (1) K. B. Singh, V. Bedekar, S. Taheri and S. Priya: *Mechatronics*, **22**(2012), 970-988.
- (2) J. H. Lee, K. Y. Lee, M. K. Gupta, T. Y. Kim, D. Y. Lee, J. Oh, C. Ryu, W. J. Yoo, C. Y. Kang, S. J. Yoon, J. B. Yoz and S. W. Kim: *Adv. Mater.*, **26**(2014), 765-769.
- (3) G. Yi, Z. Wu and M. Sayer: *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1988), 2717-2724.
- (4) X. Yan, W. Ren, X. Wu, P. Shi and X. Yao: *J. Alloys. Comp.*, **508**(2010), 129-132.
- (5) Y. H. Lin, S. W. Kang and T. Y. Wua: *Appl. Thermal Eng.*, **29**(2009), 573-580.
- (6) T. Seguchi, T. Yagi, S. Ishikawa and Y. Sano: *Radiation Phys. Chem.*, **63**(2002), 35-40.
- (7) K. Park, J. H. Son, G. T. Hwang, C. K. Jeong, J. Ryu, M. Koo, I. Choi, S. H. Lee, M. Byun, Z. L. Wang and K. J. Lee: *Adv. Mater.*, **26**(2014), 2514-2520.
- (8) 宗宮重行: *ハイドロサーマル反応 1*, 内田老鶴圃, (2000), 1-117.
- (9) M. Ishikawa, K. Yazawa, T. Fujisawa, S. Yasui, T. Yamada, T. Hasegawa, T. Morita, M. Kurosawa and H. Funakubo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**(2009), 09KA14.
- (10) Y. Nakashima, W. Sakamoto, T. Shimura and T. Yogo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(2007), 6971-6975.
- (11) S. W. Oh, J. Akedo, J. H. Park and Y. Kawakami: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**(2006), 7465-7470.
- (12) K. Tanaka, H. Hayashi, K. Kakimoto, H. Ohsato and T. Iijima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**(2007), 6964-6970.
- (13) I. Kanno, T. Mino, S. Kuwajima, T. Suzuki, H. Kotera and K. Wasa: *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr.*, **38**(1991), 2562-2556.
- (14) Y. J. Hsiao, Y. H. Chang, Y. S. Chang, T. H. Fang, Y. L. Chai, G. J. Chen and T. W. Huang: *Mater. Sci. Eng. B*, **136**(2007), 129-133.
- (15) D. Croker, M. Loan and B. K. Hodnett: *Crystal Growth & Design*, **9**(2009), 2207-2213.
- (16) S. Priya: *J. Electroceram.*, **19**(2007), 165-182.
- (17) K. A. C. Chennault, N. Thambi and A. M. Sastry: *Smart Mater. Struct.*, **17**(2008), 043001(33p).
- (18) G. Sebald, H. Kuwano, D. Guyomar and B. Ducharme: *Smart Mater. Struct.*, **20**(2011), 102001(10pp).



白石貴久

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2015年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程 修了
 2015年4月 東北大学金属材料研究所産学官連携研究員
 2015年8月- 現職
 専門分野: 酸化物質膜, 製膜プロセス
 ◎種々のプロセスを用いた強誘電体・圧電体膜の作製および物性解明に従事。
 現在は、透過型電子顕微鏡を用いた構造解析にも取り組んでいる。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★