

研究終了報告書

「高度な柔軟性を有するIoTスピンドバイス開発」

研究期間： 2021 年 10 月～2024 年 3 月

研究者：黒川 雄一郎

1. 研究のねらい

我が国が目指す新たな社会, Society 5.0 では, IoT によってすべての人とモノがインターネットを介してつながり, 様々な知識や情報が共有される次世代社会である. Society 5.0 では人とモノが存在するフィジカル空間を様々なセンサーによって測定し, その環境データはサイバー空間上で共有されなければならない. このことから, IoT 社会ではセンサーの存在が大きく, ありとあらゆる場所に設置可能な小型, かつ外部電源不要なセンサーは特に重要である. このようなセンサーを, プラスチックなどのフレキシブルな基板上に作製できれば, パイプの表面などの曲面や, 人および動物の表皮などに柔軟に設置可能であり, より有用であると考えられる. 一方で, 従来の IoT センサーは, センサー部や測定したデータを記録するメモリ部, サイバー空間へのデータの出力を行う無線発振部, 太陽光発電などの環境発電部などは, 半導体や誘電体で大部分が構成され, これらは典型的な脆性材料であるために, 柔軟性をほとんど有さない. しかしながら, 我々のグループがこれまでに行ってきた研究で, 優れた機械的特性を有する磁性材料の磁性:電子スピンを用いることで, 代替デバイスが得られることを見出した. 具体的には, 金属磁性薄膜をもちいることでフレキシブルなプラスチック基板上でメモリが実現できることを示した. また, 磁性ナノ粒子の集合膜と重金属の多層膜をもちいることで, 熱による発電およびセンサーが実現可能であることを示した. さらに, 数値解析により金属磁性多層膜に直流電流を印可することで, GHz 帯の磁化発振が励起でき, 無線発振部に応用が可能であることを示した. これらの研究成果から, 従来型の IoT センサーのメモリ, 熱発電, 熱流センサー, 無線発振部分を高い柔軟性を有する磁性金属, ナノ粒子材料で代替することでフレキシブル IoT センサーの為の主要技術が開発可能であるとの着想に至った.

しかし一方で, このようなフレキシブル基板上でのスピンドバイスの研究はほとんど行われておらず, フレキシブル基板上にスピンドバイスを作製する指針や, 基板を曲げたときに発生するひずみ下でのデバイス特性はよく理解されていない. したがって本研究のねらいは, フレキシブル基板上にスピンドバイスを形成する手法を開発し, それを用いてフレキシブルスピンドバイスの曲げ応力下での特性を明らかにすることである.

2. 研究成果

(1) 概要

これまでの研究では, Internet of Things (IoT)社会で活躍する IoT センシングデバイスとして, 十分なフレキシブル性を有する柔軟なスピントロニクスデバイスに注目し, 研究を行ってきた. 具体的には, 市販インクジェットプリンタを用いたリソグラフィレスな低コストフレキシブルスピンドバイスの作製と, 熱処理が必要なスピンドバイスを耐熱性の高い基板に作製し, 耐熱性は低いがフレキシブルな基板に転写するというプロセスについて研究を行ってきた. 以下に具体的な概要を示す.

インクジェットプリンタに関する研究では主に、スピンゼーベック素子の印刷について研究を行ってきた。スピンゼーベック素子は磁性体を用いて熱から発電を行う素子であり、熱勾配に対して直交方向に電圧を発生させることから、従来よりも薄型化が可能であり、フレキシブルと相性の良い熱電変換デバイスである。一方で、従来よりも発電電圧が低いという問題があった。これに対し、本研究では磁性酸化鉄ナノ粒子と導電性 Ag ナノ粒子を樹脂上に印刷することにより、スピンゼーベックサーモパイル素子を作製した。その結果、従来の 20 倍程度の電圧が発生可能な素子を、安価な印刷法により柔軟な樹脂基板上に作製することに成功した。また、同じ ACT-X 研究者である田中直樹助教との共同研究で、半導体カーボンナノチューブ(CNT)のインクジェット印刷にも取り組み、印刷に成功している。

転写プロセスに関する研究では、水溶性かつ耐熱性のある岩塩の基板に磁性膜を作製し、熱処理後に純水中で基板を溶解し、耐熱性の低いポリジメチルシロキサン(PDMS)上に転写することを行った。結果、PDMS 上に熱処理後の特性を有する磁性膜の作製に成功している。一方で、岩塩の表面は荒く、転写後にデバイスとして必要な平坦な膜を得ることができなかった。このため、耐熱性の高い平坦なフレキシブル基板であるポリイミド上に磁性膜を作製し、熱処理を行い、ポリイミド上に熱処理磁性膜を得る方法に転換した。その結果、ポリイミド上に Si 基板上のものと同等の熱処理後磁性膜を得ることに成功している。

(2)詳細

研究テーマ1「市販インクジェットプリンタを用いたリソグラフィレスな低コストフレキシブルスピンデバイスの作製」

このテーマでは、溶媒中に分散させたナノ粒子溶液をインクとしてインクタンクに投入し、市販のインクジェットプリンタに装てんすることで、スピンゼーベック素子の印刷を試みた。スピンゼーベック素子は磁性絶縁体層と重金属層の二層からなる。この磁性絶縁体層を印刷で作製するために、 Fe_3O_4 ナノ粒子分散溶液を使用した。重金属層としては Pt ナノ粒子分散溶液を使用した。また、発電電圧を増大させるために、スピンゼーベック素子を直列に並べたサーモパイル構造の作製を試みた。そのため、スピンゼーベック素子を直列に接続するための導電性層が必要である為、Ag ナノ粒子分散溶液を使用した。これらを印刷するために、CAD を用いてスピンゼーベック素子の画像を作製した。

まず、磁性層と導電性層のみを印刷し、スピンゼーベック素子をポリエチレンテレフタレート(PET)シート上に印刷した。図1に示すが、スピンゼーベック素子が印刷できていることが分かる。また一度の印刷プロセスにて、A4 の PET シート上に 24 個の素子が印刷でき、短時間に大

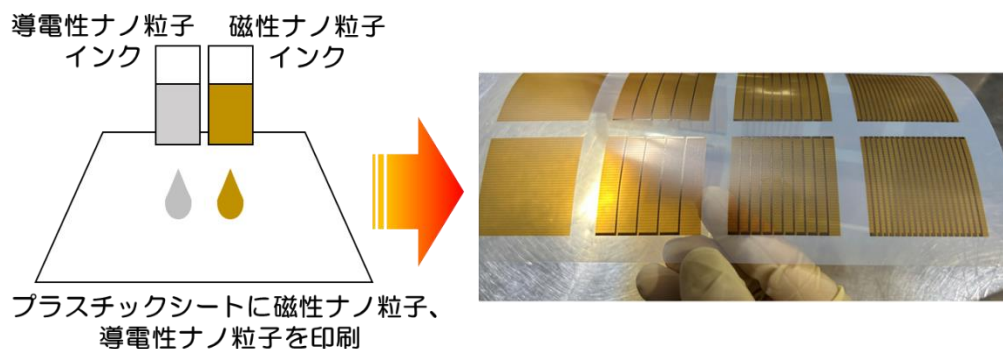


図 1 スピンゼーベック素子印刷の概要

量の素子が印刷可能であることが示された。次に、スピンゼーベック素子から熱発電を行うために、Pt 層をスパッタリング装置を用いて堆積した。Pt 堆積後は素子全面に金属が堆積されており、そのままではサーモパイル構造中のスピンゼーベック素子間が電氣的に短絡しており、熱発電が得られない。したがって、スピンゼーベック素子間を絶縁する為、

スピンゼーベック素子間をピンセットでケガき、電氣的に絶縁した。この素子に対して膜面垂直方向に熱流を印加し発電電圧を測定したところ、十分な発電電圧が観測できた。また、サーモパイル構造中の直列に接続しているスピンゼーベック素子数を増やしていくと、最大で 20 倍まで出力電圧を増強することに成功した。(図2)

上記の結果では重金属層はスパッタリング法を用いて堆積していた。スピンゼーベック素子作製を全て印刷で行うことができれば、より高速に素子作製を完了することが可能となる。このため、Pt ナノ粒子分散溶液をインクとして用いて、重金属層の印刷を試みた。結果として、Pt 層の印刷に成功した。しかしながら、Pt ナノ粒子を純水中に分散させるために Pt ナノ粒子表面を保護している分散材が、Pt ナノ粒子間の電気伝導を遮断し、印刷重金属層は電氣的に絶縁されてしまうことが分かった。このため、スピンゼーベック素子上に Pt 層を印刷しても発電できない結果となった。また、熱処理を行って分散材を分解する試みを行ったが、PET シートが耐えられる 100℃までの温度で分解しないことが分かった。したがって、今後の研究では、Pt ナノ粒子の表面を保護している分散材を、より低温で分解する物質に変更して印刷を行う必要があることが分かった。

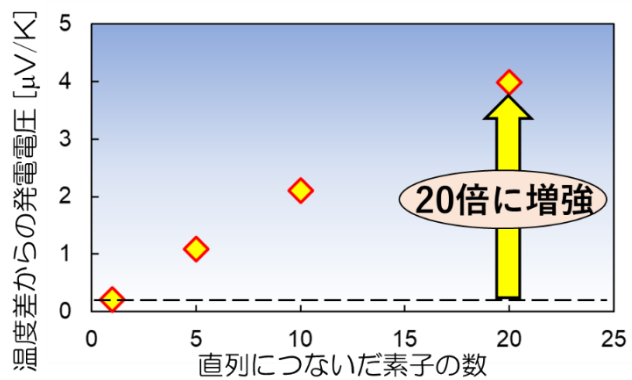


図2 スピンゼーベック素子数に対する発電電圧

研究テーマ1-2「市販インクジェットプリンタを用いたリソグラフィレスな低コストカーボンナノチューブデバイスの作製」

1 のテーマから派生して、ACT-X 研究者である田中直樹助教との共同研究で、半導体 CNT のインクジェット印刷を行った。半導体 CNT を純水に分散させた試料をインクとして使用した。インクの目詰まりを防ぐためにポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルを 5 vol.% 混ぜ、分散溶媒の表面張力を低下させた。その後、分散溶媒を 5μm のフィルターに通して CNT の大きな塊を除去した。調整したインクをインクタンクに詰め、市販インクジェットプリンタに装てんした。半導体 CNT の大きなゼーベック効果を熱電変換素子として利用するために熱電変換素子の画像を CAD で作製し、印刷を行った。その結果、半導体 CNT をインクとして塗布することに成功し、熱電変換素子を作製することができた。

研究テーマ2「フレキシブル基板へのスピンドバイス転写プロセスの開発」

多くのスピンドバイスは作製の為に 300℃程度の熱処理が必要であり、耐熱性の低いフレキシブル基板上での作製には難があった。これを解決する為、初めに耐熱性の高い基板の上にスピンドバイスを作製し、熱処理後、フレキシブル基板上に転写を行い、フレキシブルなスピ

デバイスを作製する試みを行った。転写元の基板として、純水中で容易に溶解でき、300℃では問題なく使用できる NaCl 基板を使用した。この基板の上に Ta/CoFeB/MgO からなる磁性膜を作製し、熱処理を行った。Ta/CoFeB/MgO は熱処理を行うことで、磁化が膜面垂直方向に配向する。熱処理後、純水中で基板を溶解し、フレキシブルなプラスチックである PDMS 上に転写した。図3に転写後の写真を示す。また、磁化特性の測定結果を同様に図4に示すが、転写前後で、垂直磁気異方性は少し低下しているものの、垂直方向へ磁化が配向していることが示された。しかしながら、図3に示すように、転写後の膜は金属光沢を失い、白くなっている。これは、膜面に大量のクラックが入ってしまっているからである。この原因としては、転写元の NaCl 基板の表面が非常に荒く、転写後に荒れに起因して磁性薄膜が割れてしまうことが考えられる。

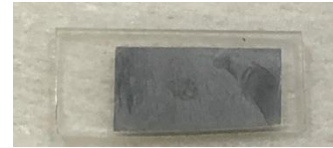


図3 PDMS 上に転写した磁性多層膜

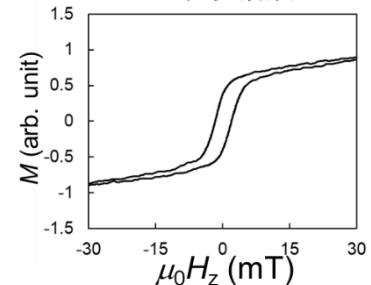


図4 PDMS 上に転写した磁性多層膜の垂直磁場 H_z に対する磁化 M

電流を流すスピンドバイスにおいてこのクラックは十分な電気伝導が得られない欠陥につながるため、耐熱性の高いフレキシブル基板であるポリイミド上に磁性多層膜を作製し熱処理もフレキシブル基板上で行う方針に転換した。Si 基板上にポリイミドワニス塗布し、熱処理を行うことで、ポリイミドフィルムを Si 基板上に作製した。その後、スパッタリング法を用いて磁性多層膜をポリイミドフィルム上に製膜した。次に、熱処理を行い、磁化を膜面垂直方向に配向させた。磁化方向の測定の結果、ポリイミドフィルム上でも磁化が垂直方向を向いていることが示された。

3. 今後の展開

今後の展開としては、フレキシブルスピンドバイスを駆動する回路に注目して研究を展開していきたいと考えている。スピンドバイスの性能を増強できる回路をフレキシブルスピンドバイスに組み合わせることができれば、実際に稼働する柔軟なスピンドバイスの実現により近づくと考えられる。このような試みによってスピンドバイスをより高性能化できれば、IoT 社会の中で一層役立つフレキシブルなスピンドバイスが実現できると考えられる。

4. 自己評価

研究目的の達成状況としては、テーマ2に関しては、当初提案の転写は実現が難しく、進捗は芳しくなかったが、耐熱性のあるフレキシブル基板上に直接磁性多層膜を作製する手法に転換し、様々な結果を得ることができた。テーマ1に関しては、当初目的をおおむね達成し、さらに CNT 印刷などの研究に間口を広げることができた。実際の成果としては、論文を 4 件発表し、1 件投稿予定である。さらに、内 1 件の論文に関してはプレスリリースを行い、広く報道される結果に繋げることができた。また、インクジェット印刷の研究に関しては、同じ ACT-X 研究者である田中直樹先生との共同研究に繋げることができ、ACT-X 領域内での異分野融合に展開することができたと考えられる。このように、当初提案をおおむね進めることができ、さらに研究を異分野融合まで進めることができ、成果としてもおおむね満足するものが得られたと考えられる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 4件

1. Y. Kurokawa, K. Yamada, and H. Yuasa, Inkjet-Printed Flexible Spin Seebeck Thermopile Device for Low-Cost Spintronics Device Fabrication, Adv. Eng. Mater. 2023, 25, p.2301069.

この論文では、インクジェット印刷を用いたスピンゼーベックサーモパイル素子に関して、作製法と測定結果を報告した。酸化鉄ナノ粒子と導電性 Ag ナノ粒子の分散溶液をインクとして使用した。次に市販インクジェットプリンタにそのインクを装てんすることで、フレキシブルなスピンゼーベックサーモパイル素子の印刷に成功した。また、印刷素子に温度差を印加し、その起電力を測定すると、最大で 20 倍の起電力を観測した。

2. U. Kamihoki, Y. Kurokawa(Corresponding author), M. Fujimoto, and H. Yuasa, Inversion symmetry breaking in spin-orbit torque-induced magnetization switching to improve the recording density of multi-level magnetoresistive random-access memory, J. Appl. Phys., 2023, 133, p.143902.

この論文では、磁性体ベースのメモリの容量を倍増する為の技術を提案している。磁性体を多層化することで、一層につき 1bit の記録が可能なマルチビット型のメモリを実現した。従来用いられている技術では多層化しても一層ごとの磁性体の磁化の向きを制御することはできなかった。この論文では外部磁場を効果的に用いることで、書き込みの為の磁化制御トルクの対称性を破り、一層ごとの記録を可能にした。

3. Y. Kurokawa, Y. Tahara, Y. Hamada, M. Fujimoto and H. Yuasa, Scalable spin Seebeck thermoelectric generation using Fe-oxide nanoparticle assembled film on flexible substrate, Sci. Rep. 2022, 12, p.16605.

この論文ではインクジェット印刷のインクとして使用している磁性ナノ粒子分散液のスピンゼーベック効果について報告した。分散液をフレキシブルなポリイミドのシート上にスピコートし、磁性ナノ粒子膜を作製した。結果、従来は薄膜磁性体を用いて研究されていたスピンゼーベック効果がナノ粒子を用いても問題なく観測できることを発見した。この結果は印刷法でもスピンゼーベック効果が観測可能であるという予想を示唆する。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. テーマ1インクジェット印刷に関するプレスリリース

(<https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/1019/>)

2. Y. Kurokawa, K. Yamada, H. Matsui, M. Shima, H. Yuasa, INTERMAG 2023, ER-01, Sendai, Japan.
3. 黒川雄一郎, 山下尚人, 大石晟矢, 湯浅裕美, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-P01-35, 熊本城ホール

4. 黒川雄一郎, 湯浅裕美, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-PA01-11
上智大
5. 目見田 将之, 黒川雄一郎, 上穂木有樂, 藤本真大, 湯浅裕美, 24p-E202-13
第 69 回応用物理学会春季学術講演会, オンライン