

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「微小エネルギーを利用した  
革新的な環境発電技術の創出」  
研究課題「分極制御非鉛圧電薄膜による  
高効率 MEMS 振動発電素子の創製」

## 研究終了報告書

研究期間 2016年10月～2020年 3月

研究代表者: 神野 伊策  
(神戸大学大学院工学研究科 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究チームは、応用イメージとして小型化およびセンサ素子との集積化を想定した圧電薄膜発電素子開発を目標とし、単に高出力化を追求するだけでなくアプリケーションとの整合性の検討・実証をおこなった。特に、実用化において懸念事項となる有害物質を含まない新しい圧電薄膜の開発に焦点を当て研究を実施した。

課題解決の手法となる研究内容の根幹は、無機圧電材料および有機圧電材料の開発であり、その圧電定数および発電性能の向上に取り組んだ。通常は無機圧電材料は、その高い圧電性から鉛を含有した  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) が用いられる。本研究では、神戸大学および大阪府立大学グループを中心に鉛を含まない非鉛圧電薄膜として  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$  (KNN) および  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) 圧電薄膜の 2 種類を主な対象としてその圧電性の向上に取り組んだ。KNN 圧電薄膜では、これまで課題とされてきた高いリーク電流の低減について、 $\text{MnO}_2$  を添加することでリーク電流が大幅に低下できることを見だし、発電電力の損失を改善させることが期待できる結果が得られた。更に、Si 上の Pt エピタキシャル基板を用いることで Si 基板上に KNN 薄膜をエピタキシャル成長させることに成功した。組成が同じ多結晶 KNN 薄膜より高い圧電性が確認されており、今後詳細な組成および結晶構造制御により圧電性の向上が期待される。BFO 薄膜においても KNN 薄膜と同様に Si 基板上でのエピタキシャル成長に成功した。これまでの  $\text{SrTiO}_3$  エピタキシャル基板を用いた研究において PZT 薄膜に匹敵する高い性能指数 (FOM:  $e_{31}^2/\epsilon_0\epsilon_r=13\text{GPa}$ ) が得られており、今後 Si 基板上において同等の特性を再現させる検討を行っている。

一方、神戸大学石田グループを中心に検討を進めている有機圧電薄膜では、PVDF とイオン液体を混合した有機強誘電体ゲルにより圧電性の向上に取り組んだ。有機強誘電体三層構造 (Al/P(VDF-TrFE) 固相/P(VDF-TrFE)・IL ゲル/P(VDF-TrFE) 固相/Al) の逆圧電変位測定において非常に大きな変形量を示し、圧電定数は 13 wt%ゲルで  $|d_{33}|=418$  pm/V となり P(VDF-TrFE) の典型的な値の約 10 倍となった。

圧電薄膜振動発電素子は大阪産技研および大阪府立大学を中心に BFO 非鉛圧電薄膜を用いた MEMS 振動発電素子の試作評価を行った。SOI 基板上に (100) 配向成長させた  $\text{BiFeO}_3$  薄膜 MEMS 振動発電素子の発電性能を詳細に評価した結果、規格化した発電電力が  $9\mu\text{W}/\text{G}^2/\text{mm}^2$  となり、MEMS 振動発電素子の中で最高レベルの特性が得られた。また、兵庫県立大学グループを中心に PZT 圧電薄膜を用いた MEMS 振動発電素子の構造について検討を行い、台形形状および発電領域分割による多層 PZT 薄膜によるインピーダンス制御の効果を確認し、微小振動下において無線通信の実証実験に成功した。

更に、神戸大学神野グループでは新しい発電素子としてステンレス箔上に成膜した PZT 圧電薄膜シートによる発電素子を試作し、その評価を行った。厚さ  $50\mu\text{m}$  の SUS430 上に RF スパッタ法により PZT 圧電薄膜を作製し、約 1 Hz の変形を与えて得られた出力について評価した結果、素子破壊等はなくオープン状態で最大  $\pm 10\text{V}$  程度の安定した出力が確認できた。発電電力の応用として、2 枚の発電シートを並列に接続し BLE による温湿度データの転送にも成功した。今後非鉛圧電薄膜による素子化を進め、大変形下でも安定に発電可能なフレキシブル非鉛発電デバイスの開発に取り組む予定である。

### (2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

#### 1. $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ 薄膜の組成最適化および Si 基板上でのエピタキシャル成長

コンビナトリアルスパッタ法を用いて KNN 圧電薄膜の組成最適化を行った。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ターゲットによる A サイト欠損の補償および  $\text{MnO}_2$  添加によるリークカレント低下に成功した。また Si 基板上への KNN 圧電薄膜エピタキシャル成長にも成功した。一方、圧電ひずみによる結晶構造の変化を放射光 X 線回折法により詳細に観察する技術を開発し、PZT 薄膜の圧電性の特徴を明らかにした (代表論文 1)。現在同じ手法を用いて KNN 薄膜の圧電性について評価を

行っており、PZT 薄膜との比較による圧電性向上に取り組んでいる。

## 2. Bi 系強誘電体薄膜の開発および高い振動発電性能の実証

強誘電体としては低い比誘電率を持つという特徴を有する BiFeO<sub>3</sub> に着目し、振動発電応用における性能指数の向上に取り組んだ。結晶構造や分極ドメイン構造が異なる BiFeO<sub>3</sub> 薄膜を作製し、その特性評価を行った結果、分極壁密度を増大させることで、PZT 薄膜と同等レベルまで性能指数を向上できる明らかにした。その BiFeO<sub>3</sub> 薄膜を用いて作製した圧電 MEMS 振動発電素子において理論限界比 84%という発電性能を得ることに成功した(代表論文 3)。

## 3. 有機強誘電体薄膜の圧電性向上

有機圧電材料 P(VDF/TrFE)を一軸配向処理し、分子配向と振動発電特性の相関を明らかにした。カンチレバー長手方向に分子軸が配列した方が発電効率が高く、その主要因が分子鎖(共有結合)と分子鎖間(分子間力)の変形に対する圧電特性の違いに起因すると考察した。加えて有機圧電膜の積層化によって発電量は線形的に増加し、4 層積層素子にて約 2.5  $\mu$  W の出力を観測した。また、有機強誘電体/イオン液体(IL)界面での電気二重層形成による圧電特性向上を目指して、P(VDF/TrFE)/IL 混合ゲルを試作し、従来 P(VDF/TrFE)素子の約 10 倍の圧電定数(d33)の発現に成功した。

## < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. MEMS 発電素子

- 発電特性評価手法の確立  
従来、発電性能の評価方法においては、理想的な正弦波振動を印加して実施されることが殆どであった。そこで、実環境に近いランダム振動を用いた振動下で、発電性能を実験室で評価することを可能にした。
- PZT-MEMS 素子技術に関しては、中間電極を間に挟んだ多層 PZT 薄膜を用いることによって、厚膜化した PZT-MEMS エナジーハーベスタにおいて、理論限界の 92.1%となる規格化発電量 6.1mW/G<sup>2</sup>を達成した(S. Hiari, K. Kanda, T. Fujita, K. Maenaka, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 58, SLLD07 (2019))。

### 2. エネルギー応用に関する機能性薄膜材料技術

概要:

- 有機強誘電体の分極電場を用いて、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の P 型/N 型極性制御する要素技術の開発を行い、その熱電変換素子特性について調査した。有機強誘電体を絶縁層に用いたトランジスタ型素子を試作し、強誘電体の分極を Up または Down に制御した結果、SWCNT へのホールまたは電子の蓄積状態を「同一界面」にて作り分けることができ、双極型熱電変換モジュールとして動作することを実証した(堀家匠平, 小柴康子, 福島達也, 石田謙司, Material Technology Vol. 37, No. 6 (2019) pp. 1-7)。
- 振動発電素子で得られた電力を長期間安定に蓄積するために高容量密度の全固体薄膜 Li 二次電池の研究を行った。室温成膜によるアモルファス多層薄膜による全固体 Li 電池の充放電に成功し、振動発電素子の電力貯蔵に向けた可能性が得られた(S. Kanazawa, T. Baba, K. Yoneda, M. Mizuhata, I. Kanno, Thin Solid Films, 697 (2020) 137840)。

### 3. 圧電薄膜評価技術 IEC 国際標準

これで標準的な測定技術が存在していなかった圧電薄膜および振動発電素子の国際標準規格に関する取り組みを推進している。IEC SC47F のプロジェクトリーダーとして圧電測定の基礎原理に関する規格を提案、2017 年 IEC 62047-30 として発行、また逆圧電効果の信頼性に関して IEC 62047-36 が 2019 年に発行された。現在、正圧電効果および圧電 MEMS 素子に関する規格をそれぞれ提案中、および計画中である。このほか、東京大学鈴木教授をリー

ダーとする振動発電素子の標準化にも参画、衝撃力評価に関する規格提案を担当している。

<代表的な論文>

1. G. Tan, K. Maruyama, Y. Kanamitsu, S. Nishioka, T. Ozaki, T. Umegaki, H. Hida, I. Kanno ,  
"Crystallographic contributions to piezoelectric properties in PZT thin films", Sci. Rep. 9  
(2019) 7309
2. M. Fukagawa, Y. Koshihara, T. Fukushima, M. Morimoto, K. Ishida, "Anomalous piezoelectric  
properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)/ionic liquid gels", Jpn. J. Appl. Phys.  
57 (2018) 04FL06
3. M. Aramaki, T. Yoshimura, S. Murakami, K. Satoh, N. Fujimura, "Demonstration of High-  
performance Piezoelectric MEMS Vibration Energy Harvester using BiFeO<sub>3</sub> Film with  
Improved Electromechanical Coupling Factor", Sens. Actuators A, 291 (2019) 167-173

<その他の成果>

1.

概要：有機強誘電体の分極電場を用いて、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)のP型/N型極性制御する要素技術の開発を行った。強誘電体の分極をUpまたはDownに制御することによりSWCNTへのホールまたは電子の蓄積状態を「同一界面」にて作り分け、双極型熱電変換モジュールとして動作することを実証した。

2.

概要：MEMSデバイス搭載を目的とした全固体薄膜Liイオン電池の開発を行った。正電極材料としてアモルファス酸化バナジウム薄膜を用いることで、室温成膜による薄膜電池を作製し、大気環境中での充放電に成功した。

3.

概要：圧電薄膜デバイス開発の基礎となる薄膜材料の圧電定数測定法について、IEC国際標準規格として採用された。簡単な素子構造で正圧電効果および逆圧電効果を正確に測定することが可能であり、振動発電デバイスを含む様々な圧電MEMSデバイス開発への貢献が期待される。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「神戸大学」グループ

研究代表者: 神野 伊策 (神戸大学工学研究科 教授)

研究項目

- ・ KNN 系非鉛圧電材料の圧電特性向上
- ・ 有機強誘電体薄膜の圧電特性向上
- ・ 高出力フレキシブル圧電薄膜振動発電素子の作製

#### ② 「大阪府立大学」グループ

主たる共同研究者: 吉村 武 (大阪府立大学工学研究科 准教授)

研究項目

- ・ BFO 系非鉛圧電薄膜材料および振動発電素子化技術
- ・ 圧電薄膜のドメイン観察

#### ③ 「兵庫県立大学」グループ

主たる共同研究者: 神田 健介 (兵庫県立大学工学研究科 助教)

研究項目 (箇条書きの簡単なものでかまいません)

- ・ 圧電薄膜の多層化による厚膜化・発電エネルギーの向上
- ・ 高出力 MEMS 圧電エナジーハーベスタの設計試作

#### ④ 「大阪産業技術研究所」グループ

主たる共同研究者: 村上 修一 (大阪産業技術研究所電子・機械システム研究部 主幹研究員)

研究項目

- ・ 圧電 MEMS 振動発電素子の設計、加工およびデバイス化技術の開発
- ・ STEM を用いた圧電薄膜の評価

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

国内共同研究:

- ・ 名古屋大学: 山田智明 准教授 (さきがけ研究員: 圧電薄膜成長および評価)
- ・ SPring-8: 圧電薄膜結晶構造解析技術
- ・ 産総研九州研究所: AlN 系薄膜の圧電評価
- ・ 兵庫県立工業技術センター: 泉宏和 (Bi 系強誘電体薄膜の振動発電応用)

海外共同研究:

- ・ スロベニア Jozef Stefan Institute- Prof. Malic, Prof. Spreitzer: ゴルゲル法および PLD 方による圧電薄膜成長技術および振動発電素子化技術

研究会活動

- ・ 圧電 MEMS 研究会: 圧電薄膜の実用化を目的とする技術研究会。2013 年度より活動開始。
- ・ 電気学会圧電 MEMS デバイス調査専門委員会: 電気学会センサ・マイクロマシン部門下部組織の専門委員会として共同研究者(神田)が中心となり運営。
- ・ IWPMA2018: 圧電デバイスに関する国際会議。2018 年 9 月に研究代表者(神野)と東京大学・森田教授により神戸で開催
- ・ PiezoMEMS2020: 圧電薄膜に関する国際会議。2020 年 11 月に共同研究者(吉村)により奈

良で開催予定

- センシング技術応用研究会グリーンシステム技術分科会:省エネ・環境発電技術に関する技術研究会。共同研究者(吉村、村上)がそれぞれ会長、幹事を務め、運営。