

# 研究終了報告書

## 「メンブレン単結晶を用いた振動発電デバイスの創製」

研究期間：2016年10月～2021年3月

研究者：高橋 竜太

### 1. 研究のねらい

一般的に、スパッタ法やパルスレーザー堆積手法など様々な手法を用いて優れた結晶性を有する単結晶薄膜が作製されている。“より高い温度で薄膜を堆積させる”、“合成パラメーターを最適化する”、または“ヘテロ界面構造のための最適なバッファー材料を選択する”ことで、目的となる薄膜の結晶性は著しく向上し、その機能・物性の向上にも繋がる。しかしながら、圧電体のような歪みに由来する薄膜材料では、基板が0.5mmと分厚いのに対し、薄膜の厚さが10nmから厚くても数 $\mu\text{m}$ 程度の厚さである。パルスレーザー堆積法などの手法によっていくらか高い結晶性を持ち薄膜結晶を作製することができたとしても、薄膜結晶が歪むことはできず、圧電性の向上には繋がらない物理的問題が一般的に知られている。

本研究ではこのようなエピタキシャル薄膜特有の課題を解決するべく、水に溶解する犠牲層の上に目的となる単結晶薄膜を堆積し、その薄膜を水に浸すことで単結晶薄膜を自立化するプロセスを開発することを目的としている。そして、このように作製したメンブレン状の単結晶膜をフレキシブルな基板上に転写し、圧電体を用いた振動発電デバイスに向けたプロセス技術を創出する。

このようなプロセスのメリットとして共振周波数の低減が挙げられる。圧電体を用いた一般的なカンチレバー状のデバイスでは、セラミックス材料とシリコン基板が硬いため、デバイス全体の共振周波数が高くなる傾向があり、その周波数は100Hzを超える傾向がある。環境振動の周波数には100Hzを下回る周波数振動が多数あり、この周波数領域の機械的な振動を効率よく電気エネルギーに変換するかが課題になっている。本研究では一般的なシリコンカンチレバーを使用せず、単結晶メンブレンを用いて振動発電デバイスを作製し、共振現象の100Hzを下回る周波数領域において、PZTなどのセラミックス材料で報告されている振動発電デバイスの機能を再現することを目標に研究開発を推進するものである。

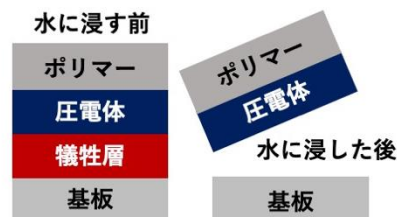


図1 犠牲層を有するヘテロ構造を水に浸し、単結晶薄膜を自立化するプロセスについて。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

- ・水に溶解する BaO 犠牲層を利用することでその上に堆積したエピタキシャルな薄膜を基板から剥離し、任意の基板上に転写することが可能になった。
- ・メンブレン薄膜のプロセスにおいて、犠牲層の上に堆積する薄膜の結晶性が重要であることを明らかにした。

・BaTiO<sub>3</sub> 薄膜のメンブレン単結晶によって機械的振動から1 μWを超える発電現象の観測に成功した。

本研究では、強誘電体薄膜の堆積に最もよく利用されるペロブスカイト構造を有するSrTiO<sub>3</sub> 基板と格子整合がよく、水に溶解する BaO 薄膜を犠牲層としての役割に着目した。高い結晶性を持つ圧電体薄膜を作製するには、下地となる基板、そしてバッファー層の材料選択も重要である。BaO 薄膜はこれまでの研究において SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上においてエピタキシャル成長する実績を持っている(R. Takahashi et al. JJAP (2003))。さらに BaO 材料は水と反応すると Ba(OH)<sub>2</sub> を作り、水に溶解することが知られており、圧電体の犠牲層として利用するには最適な薄膜材料と予想される。

このような背景のもと、パルスレーザー堆積法によって SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に BaO 薄膜を堆積し、その上にバッファー層となる SrTiO<sub>3</sub> 薄膜、圧電体となる BaTiO<sub>3</sub> 薄膜を連続して堆積した。XRD において BaO 薄膜、BaTiO<sub>3</sub> 薄膜ともに SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上においてエピタキシャルに成長していることを確認した。このヘテロ構造の上に PDMS ポリマーをサポート層として堆積し、ヘテロ構造を転写する基板に固定し、水に浸すと、SrTiO<sub>3</sub>(001)基板から BaTiO<sub>3</sub> 薄膜を剥離することを実証することができた。

このように剥離したメンブレン単結晶を導電体 ITO が塗布してある PET 基板上に転写し、振動発電デバイスを作製した。アクチュエーターを用いて 5Hz の機械的振動を圧電体薄膜に加え、発生する電圧をオシロスコープで測定すると 1 μW を超える電力が発電していることを確認することができた。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 自立したメンブレン薄膜プロセスの確立

本研究では、パルスレーザー堆積法によって作製したエピタキシャルな単結晶薄膜を基板結晶から剥離する方法として2つの方法に挑戦した。1つ目は GaN の自立膜のプロセスとして知られている方法で、紫外線レーザーで基板の裏側からアブレーションする方法、2つ目は水に溶解する BaO 薄膜を犠牲層として利用するプロセスである。

1つ目のプロセスではパルスレーザー堆積法を用いて、111 配向の BaTiO<sub>3</sub> 薄膜を Pt 電極/サファイア基板上に堆積した。基板の裏側から YAG やエキシマレーザーなどの紫外線レーザーでアブレーションすることで Pt 薄膜を局所的に加熱し、GaN の剥離プロセスのように基板から剥がすことを目的とした。しかしながら、レーザーのエネルギー密度が非常に高く、薄膜の結晶が壊れてしまうのが目視で確認できる状況であったため、本手法についてはメンブレン薄膜のプロセスとして不採用するに至った。

2 つ目のプロセスとして、水に溶解する BaO 薄膜の犠牲層に注目した。BaO 結晶は

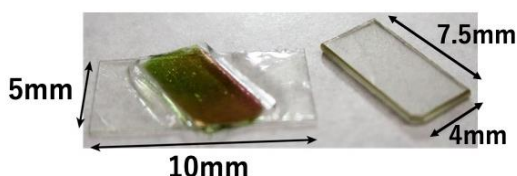


図 2 犠牲層を用いたプロセスによって作製されたメンブレン単結晶(左)と利用した基板結晶(右)の写真。

岩塩型構造をしていて、格子定数は 5.539 Å と報告されている。45 ° 回転すると強誘電体薄膜の堆積にもっとも利用される SrTiO<sub>3</sub> 基板と格子整合性が 0.31% と小さく、高速反射電子線回折を用いて原子レベル制御しながらエピタキシャル成長させることができる。この材料が水に溶解する性質を利用し、メンブレン単結晶の犠牲層としての役立つものと期待した。

まず、パルスレーザー堆積法によって SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板上に BaO 薄膜を堆積し、その上にバッファー層となる SrTiO<sub>3</sub> 薄膜、そして圧電体となる BaTiO<sub>3</sub> 薄膜を連続して堆積する。XRD において BaO の格子が 45° 面内方向に回転していること、そして BaTiO<sub>3</sub> 薄膜が SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板上においてエピタキシャルに成長していることを確認した。このエピタキシャルなヘテロ構造の上に PDMS ポリマーをサポート層として塗布し、ヘテロ構造を転写したい基板をのせ、試料全体を固定する。その後、水に浸し、犠牲層を水に溶解させると、BaTiO<sub>3</sub> 薄膜は SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板から剥離することが可能になる。基板に利用した SrTiO<sub>3</sub>(001) 基板の表面を原子間力顕微鏡で観察すると、表面 STEP 構造を確認でき、単結晶薄膜を基板から原子レベルで剥離できていることがわかる。

このようなメンブレン薄膜を作製する上で、バッファー層となる SrTiO<sub>3</sub> 層が重要な役割を担っていることがわかった。最適化されていない条件下で SrTiO<sub>3</sub> 薄膜を作製すると、バッファー層薄膜の中には欠陥が多く発生してしまい、空気中に保存すると水分子が欠陥を介して混入し、BaO 薄膜と反応してしまう。このような薄膜は剥離プロセスの前に空気中で PDMS をベークする際に目的の圧電体薄膜を壊す原因にもなり、プロセスの再現性が下る傾向も観察された。一方で、欠陥が少ない高い結晶性を有する SrTiO<sub>3</sub> バッファー層を堆積すると、空気中においても水分子が侵入することがなく、BaO 薄膜の耐久性が長くなる現象を確認することができた。つまりバッファー層となる薄膜の透水性がメンブレン薄膜を空気中で取り扱う際に重要なプロセスパラメーターであることが判明した。

### 研究テーマ B メンブレン単結晶を利用した圧電体による振動発電デバイスの作製と評価

①BaO の犠牲層としての役割、②バッファー層となる SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の透水性を考慮しながらメンブレン薄膜を作製することで、初めて再現よく BaTiO<sub>3</sub> 薄膜のメンブレン単結晶を作製することが可能になる。このメンブレン結晶膜について、PDMS 樹脂を接着剤とし、透明電極である ITO が塗布してある PET 基板で挟み込むことで、圧電体キャパシターを作製し、デバイスの評価を実施した。

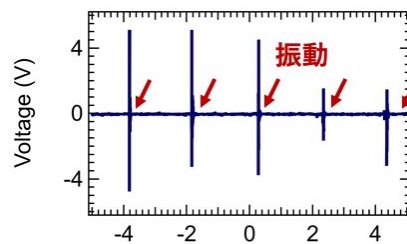


図 3 メンブレン単結晶の振動発電特性。

アクチュエーターを利用し、フレキシブルな圧電体キャパシターに機械振動を加え、その時に発生した電圧をオシロスコープで計測する実験を行なった結果を図 3 に示す。圧電体 BaTiO<sub>3</sub>メンブレンを挟んでいないデバイスでは電圧が一切発生しなかったのに対し、BaTiO<sub>3</sub>メンブレンを挟んだデバイスでは機械的振動を加えることで 1V を超える電圧が観測された。電力に換算すると 1 μW を超える電力になっているのを示唆している。

### 3. 今後の展開

本研究を通し、酸化物のメンブレン単結晶としての性質を活かすにはポリマー材料などの有機系の柔らかい材料との組み合わせが不可欠であることがわかった。このような背景のもと、今年度の4月より日本大学工学部の電気電子工学科に異動したことで、新しい研究を始めるべく構想を練ってきた。その1つとして太陽電池の材料として盛んに研究されているハライドペロブスカイトの系に注目している。この系は直接遷移半導体として太陽電池材料としてだけでなく、新しい強誘電体材料の物質群としても知られている。これまでに、私どものグループではパルスレーザー堆積によってハライド系ペロブスカイト材料の1つ  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の薄膜の作製に成功してきた(K. Kawashima, R. Takahashi et al. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **18**, 307 (2017))。一般的には液相を用いた塗布法によって薄膜が堆積されているのに対し、半導体プロセスのように気相法で作製することで、薄膜が持つ機能物性を薄膜プロセスで制御できるものとも期待される。さらに、今後はハライド系ペロブスカイト材料と酸化物材料を両立した異種ヘテロ構造の実現により、新奇フレキシブルデバイスの創製に向けた研究開発に取り組み、さきがけ研究で得られたメンブレン単結晶の成果をさらに発展させていく。

#### 4. 自己評価

##### ・研究目的の達成状況

酸化物薄膜のプロセスを原子レベルで制御し、水に溶解するBaO犠牲層を用いてメンブレン単結晶を作製する。そしてこのような特異な薄膜プロセスを用いて $\mu\text{W}$ を超える振動発電デバイスを作製するという目標は達することができた。初期の目的では磁歪材料についても同様な振動発電デバイスを作製することを目的としていたが、研究内容の選択と集中という点で、途中の段階で断念せざるを得なくなった。

##### ・研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

所属研究室の学生とともに、薄膜の作製、プロセスの最適化、デバイスの評価に関連する実験を行った。学生とともに成膜実験を実施したことで、様々なプロセスに挑戦することができ、最終的に犠牲層を利用したプロセスに収束し、自立膜の作製により振動発電デバイスが機能するに至った。またプロジェクトにおける薄膜プロセスで最も重要となる実験装置(紫外線レーザー、X線回折装置)を購入でき、メンブレンプロセスの開発に大いに役立った。

##### ・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

現時点での波及効果は学術的なものに留まっており、すでに実用化されているカンチレバータイプの振動発電デバイスの性能を凌駕するまでには至っていない。しかしながら、メンブレンプロセスは圧電体に限らず、形状記憶合金や磁歪材料などの機械的性質を用いた薄膜デバイスのプロセスとして不可欠であるだけでなく、薄膜を任意の基板上に転写でき、新しい機能性デバイスの開発にもつながるプロセス技術と言える。これを証明するように本研究で開発したBaOの犠牲層に限らず、Sr-Al-O層の犠牲層を用いた薄膜プロセスの研究結果が複数の外国グループから報告され始め、同プロセスが酸化物のナノシートプロセスとして確立し、国際的潮流になりつつある。今後も主体的にメンブレンプロセスの開発を推進し、フレキシブルな性質を活かしたセンサーから発電デバイスまで、様々な材料開発に取り組んで行く。

## 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. R. Takahashi and M. Lippmaa, Sacrificial water-soluble BaO layer for fabricating free-standing piezoelectric membranes, <i>ACS Appl. Mater. Interface</i> , 2020, <b>12</b> , 25042
圧電体 BaTiO <sub>3</sub> の単結晶薄膜を自立化させるためのプロセスとして、水溶性犠牲層 BaO に注目し、圧電体の単結晶メンブレンの作製プロセスを開発した。BaO 薄膜は岩塩構造を有する化合物で、水に溶解する性質を持つ。さらに、酸化物薄膜を堆積するための基板として最もよく使われている SrTiO <sub>3</sub> 基板と格子整合性も優れており、ペロブスカイト構造を有する単結晶メンブレンを作るための犠牲層として期待される。本研究ではこの犠牲層を用いて圧電体 BaTiO <sub>3</sub> を作製し、振動発電デバイスとして 1 μW を超える発電に成功した。
2. R. Takahashi, and M. Lippmaa, Pyroelectric detection of ferroelectric polarization in magnetic materials, <i>Japanese Journal of Applied Physics: Selected Topics in Applied Physics</i> , 2018, <b>57</b> , 0902A1
新しい強誘電体や圧電体材料を開発するために、その分極構造を簡便に探索する方法として焦電性に注目した。焦電性は温度が変化すると電流を流す現象であり、レーザー照射によって温度変調した薄膜キャパシタの電流を測定することで分極に由来する信号を検出することができる。この測定手法を Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , La <sub>2</sub> NiMnO <sub>6</sub> の磁性体薄膜、BaTiO <sub>3</sub> の極薄薄膜の強誘電性の評価に適用した。
3. R. Takahashi, and M. Lippmaa, Thermally stable Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> electrode for oxide heterostructures, <i>ACS Appl. Mater. Interface</i> , 2017, <b>9</b> , 21314-21321
圧電体 BaTiO <sub>3</sub> 薄膜を高い温度で堆積するために熱的安定性に優れた Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 電極に注目し、BaTiO <sub>3</sub> /Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 界面を持つ薄膜構造を作製した。一般的に高温堆積は薄膜が有する機能・物性を増大させるプロセスとして重要なものの、下地となる下部電極の熱的安定性がないために、原子レベルで急峻な優れた界面構造が形成しないことがある。本研究では Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> 電極の熱的安定性に注目し、1000°C の高温に耐える電極であることを実験的に実証した。

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

### (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)

(招待講演)

R. Takahashi, Ferroelectricity in magnetic thin films, Korea Physics Society, 韓国、2017/4/20

(一般講演)

高橋竜太ら、BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中の欠陥構造によって変化する自発分極の向き、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017/9/8

(招待講演)

高橋竜太, 強誘電体薄膜の高温堆積とフレキシブル化、  
第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、2018/3/18

(一般講演)

高橋竜太ら, PLD 手法を用いた SrTiO<sub>3</sub> 薄膜の成長における He ガスの効果、  
第 79 回応用物理学会秋季学術講演会、2019/3/9

(招待講演)

R. Takahashi, Ferroelectricity in ferromagnetic La<sub>2</sub>NiMnO<sub>6</sub> thin films,  
Asia-Pacific PFM2019, 韓国、2019/8/12