



圧電薄膜の圧電特性評価技術およびその振動発電デバイス応用に関する研究

辻浦, 裕一

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2016-03-25

(Date of Publication)

2018-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6639号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006639>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博 士 論 文

圧電薄膜の圧電特性評価技術および
その振動発電デバイス応用に関する研究

平成 28 年 1 月

神戸大学大学院工学研究科

辻浦 裕一

要約

本論文では、機能性酸化物材料として様々な用途が期待される圧電薄膜について、その振動発電応用を前進させることを第一の目的として研究に取り組んだ。また、圧電振動発電技術の確立に向けた取り組みの一環として、圧電薄膜の正・逆圧電特性および長期信頼性といった材料評価的な観点からも研究を進めた。

線形圧電基礎式とオイラー・ベルヌーイ梁の理論を用いて、正・逆圧電定数 $e_{31,f}$ を算出する理論式を導出し、理論式に基づいて圧電薄膜の正・逆圧電特性をより正確に評価する技術を構築することに成功した。これにより、今まで明確にされてこなかった正圧電効果と逆圧電効果の関係や圧電薄膜の結晶性が圧電特性に与える影響を定量的に評価することができた。

圧電センサや圧電振動発電素子におけるデバイス性能の寿命予測を行ううえで重要となる正圧電特性の信頼性評価を行い、圧電薄膜への機械的ストレスと正圧電特性の劣化現象との関連性についても新たな知見が得られた。圧電薄膜の正圧電特性は繰り返し応力の増加に伴って明らかな劣化を示す一方、分極処理による正圧電特性の回復から、劣化の原因は脱分極であることが示唆された。

圧電振動発電素子に関する取り組みにおいては、従来のシリコン基板に替わり金属基板を圧電薄膜の基板とすることで高出力・低共振周波数を実現した。得られた電力はワイヤレスセンサノードなど一部の低消費電力デバイスを動作させることができる水準に達しており、また環境負荷の小さな非鉛系圧電薄膜の振動発電応用についても大きな期待が持てる結果を示した。

金属基板上圧電薄膜の振動発電応用に関する新たな試みとして、非振動エネルギーである気流による自励振動発電について提案を行い、小型かつ簡易な構造を有するフラッグ状自励振動発電素子を実現した。機械振動と同様、気流を利用することでも高い電力を得ることができ、圧電薄膜のアプリケーションをさらに広げることに成功した。

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 圧電体材料.....	1
1.1.2 圧電 MEMS デバイスと薄膜化技術.....	5
1.1.3 エナジーハーベスティング.....	7
1.2 研究目的.....	12
1.3 本論文の構成.....	14
第 2 章 圧電薄膜の正・逆圧電特性評価.....	15
2.1 緒言.....	15
2.1.1 線形圧電基礎式と圧電定数.....	15
2.1.2 圧電薄膜における横圧電定数 $e_{31,f}$	16
2.2 実験方法.....	22
2.2.1 Si および MgO 基板上 PZT 薄膜の作製.....	22
2.2.2 正圧電特性の評価方法.....	28
2.2.3 逆圧電特性の評価方法.....	33
2.3 実験結果と考察.....	39
2.3.1 正圧電定数 $e_{31,f}$	39
2.3.2 逆圧電定数 $e_{31,f}$	42
2.3.3 正・逆圧電定数 $e_{31,f}$ の比較.....	45
2.4 結論.....	49
第 3 章 圧電薄膜における正圧電特性の信頼性評価.....	51
3.1 緒言.....	51
3.2 実験方法.....	53
3.2.1 ステンレス基板上 PZT 薄膜の作製.....	53
3.2.2 振動発電特性の評価方法.....	56
3.2.3 正圧電特性の信頼性評価方法.....	58
3.3 実験結果と考察.....	61

3.3.1	振動発電特性	61
3.3.2	正圧電特性の信頼性	65
3.4	結論	71
第 4 章	金属基板上圧電薄膜を用いた振動発電素子	73
4.1	緒言	73
4.2	実験方法	75
4.2.1	ステンレスカンチレバーの作製	75
4.2.2	ステンレス基板上 PZT 薄膜の作製	79
4.2.3	ステンレス基板上 KNN 薄膜の作製	81
4.2.4	PZT および KNN 薄膜の諸特性	84
4.2.5	振動発電特性の評価方法	89
4.3	実験結果と考察	94
4.3.1	周波数依存性	94
4.3.2	負荷抵抗依存性	98
4.3.3	加速度依存性	100
4.3.4	振動発電特性の比較考察	103
4.4	結論	105
第 5 章	気流による自励振動発電素子	107
5.1	緒言	107
5.2	実験方法	111
5.2.1	ステンレス基板上 PZT 薄膜の作製	111
5.2.2	振動発電特性の評価方法	116
5.3	実験結果と考察	119
5.3.1	迎え角依存性	119
5.3.2	振動特性	120
5.3.3	風速依存性	123
5.3.4	振動発電特性の比較考察	125
5.4	結論	127

第 6 章 総括.....	129
付録 A.....	133
参考文献	140
論文目録	156
研究業績	157
謝辞	164

第 1 章

序論

1.1 研究背景

近年，エレクトロニクス分野をはじめとする産業界の進歩は著しく，我々の生活は一層便利かつ快適なものとなっている．こうした「便利さ」や「快適さ」をもたらす工業製品において，物理的・化学的特性に基づいて様々な機能を発現する機能性材料は極めて重要な役割を果たしており，優れた機能を有する新規材料およびその応用デバイスの開発が盛んに行われている．

1.1.1 圧電体材料

誘電体は Figure 1.1 に示すように常誘電体，圧電体，焦電体，強誘電体の 4 つに分類される．これらは優れた特性を有しており，強誘電体は FeRAM (Ferroelectric random access memory) に，焦電体は赤外線センサにそれぞれ応用されるなど，非常に応用範囲の広い材料群である．このうち圧電体は，電気的エネルギーと機械的エネルギーを可逆的に変換する特性を有しており，応力を作用させると表面電荷が発生する現象を正圧電効果，電界を印加するとひずみが発生する現象を逆圧電効果と言う．また，正・逆圧電効果をまとめて圧電効果と呼称する場合もある．

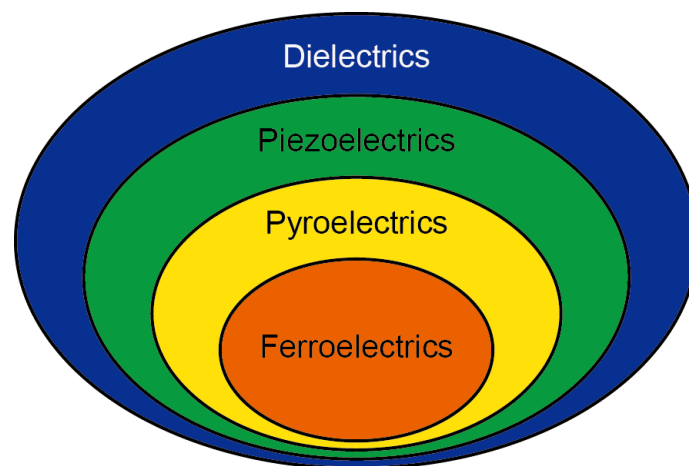


Figure 1.1 The relationships among dielectric, piezoelectric, pyroelectric, and ferroelectric materials.

Table 1.1 Material properties of organic and inorganic piezoelectric materials⁽¹⁾.

	PVDF	PVDF- TrFE	Parylene- C	PI(β -CN) APB/OD PA	PZT 151	PIC AlN	ZnO	PMN- 0.29PT
Density (kg/cm ³)	1800	1900	1290	1420	7800	3230	5610	8000
Young's modulus (GPa)	2.5 ~ 3.2	1.1 ~ 3	2.8	2 ~ 3	60	308	201	
Relative dielectric constant ϵ_r	12	12	3.15	4	ϵ_{r33} : 2400 ϵ_{r11} : 1980	ϵ_{r33} : 10.5 ϵ_{r11} : 10.5	ϵ_{r33} : 11 ϵ_{r11} : 8.5	ϵ_{r33} : 5500 ϵ_{r11} :
Dielectric loss $\tan \delta_e$	0.018	0.018		0.01	0.02	0.005	0.05	
Mechanical loss $\tan \delta_m$	0.05	0.05	0.06	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01
d_{33} (pC/N)	13 ~ 28	24 ~ 38	2.0	5.3 ~ 16.5	500	5.5	12.4	2000
d_{31} (pC/N)	6 ~ 20	6 ~ 12			210	1.73	5	
k_{33}	0.27	0.37	0.02	0.048 ~ 0.15	0.69	0.31	0.48	0.9
k_{31}	0.12	0.07			0.38	0.1	0.18	
Maximum use temperature (°C)	90	100		220	250	1150	750	~ 130

圧電体材料の歴史は古く、1880年にキュリー兄弟によって水晶やロッシェル塩などの天然結晶に圧電効果が見出されたことに始まる⁽²⁾。その後は、1940年代に発見されたチタン酸バリウム(BaTiO_3 , BT)⁽³⁾、1952年に発見されたチタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PZT)⁽⁴⁾などの高い圧電特性を有する人工セラミックスを中心に圧電体材料の研究が進められてきた。一方、1969年に発見されたポリフッ化ビニリデン(Polyvinylidene difluoride, PVDF)をはじめとする高分子有機化合物は、圧電特性自体は人工セラミックスなどに劣るものの有機材料特有の高い柔軟性を生かした応用が期待されている^{(1),(5)}。また近年では、マグネシウムニオブ酸チタン酸鉛($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 , PMN-PT)などのリラクサ系圧電体材料がPZT系セラミックスに比べて極めて高い圧電特性を有していることで注目を集めているが、キュリー温度 T_c (その温度以上では圧電性が失われる温度)が低いことが課題となっている⁽⁶⁾。代表的な圧電体材料とその基礎物性、電気特性および圧電特性をTable 1.1に示す。圧電体材料は、古くからソナーや点

火装置などに応用されており、その他にも正圧電効果を利用した圧電センサや逆圧電効果を利用した圧電アクチュエータの研究・開発が様々な用途を目的として進められている。

前述の PZT は最も広く使用されている圧電体材料の一つである。PZT は正方晶である強誘電体チタン酸鉛(PbTiO_3 , PT)⁽⁷⁾と斜方晶である反強誘電体ジルコン酸鉛(PbZrO_3 , PZ)⁽⁸⁾との固溶体であり、PZT の結晶相は Figure 1.2 に示すように Zr/Ti 組成比および温度によって変化することが知られている。バルクセラミックス PZT の場合、室温においては組成比が Zr/Ti = 52/48 付近に正方晶と菱面体晶の境界が存在する。この組成域をモルフォトロピック相境界(Morphotropic phase boundary, MPB)と呼び、MPB 組成において PZT の圧電特性が最大値をとることが報告されている⁽⁹⁾。PZT など多くの人工セラミックスは Figure 1.3 に示すペロブスカイト型結晶構造を有しており、キュリー温度以下では結晶中のイオン性原子の非対称性に起因して圧電性が発現する。一方、キュリー温度以上では対称な結晶構造（立方晶）に相転移するため圧電性が消失する。PZT は高い圧電特性を有するだけでなく、キュリー温度が高く ($T_c = 220 \sim 490^\circ\text{C}$)、優れた温度安定性をも有している⁽⁴⁾。しかし、圧電体材料を薄膜化した際には基板応力の影響を受けることから、一般にバルクセラミックスとは異なる圧電特性を示すことが知られている⁽¹⁰⁾。⁽¹¹⁾ 薄膜は、基板との熱膨張係数の差や格子定数のミスマッチによって、基板から面内方向の引張または圧縮応力を受ける⁽¹²⁾。この基板応力が薄膜内部の結晶構造やドメイン構造に作用すると考えられている。

現在、PZT の用途は多岐にわたっているが、一方で環境負荷の高い鉛(Pb)を含有することが問題視されている。2006 年 7 月、欧州連合において電気・電子機器への鉛(Pb)や水銀(Hg)、カドミウム(Cd)などの使用制限を定めた RoHS (Restriction of hazardous substances)指令が施行された。この指令では、PZT に有力な代替材料が存在しないことを理由に規制の対象外とされているが、環境問題への取り組みに加えて、体内埋め込み型医療機器やウェアラブルデバイスなど生体応用への期待が高まりつつあることから、PZT に匹敵する高い圧電特性を有する非鉛圧電体材料の開発が大きな課題となっている⁽¹³⁾。BT やビスマスフェライト(BiFeO_3 , BFO)⁽¹⁴⁾、チタン酸ビスマスナトリウム($(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$, BNT)⁽¹⁵⁾、そしてニオブ酸カリウムナトリウム($(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, KNN)⁽¹⁶⁾は、PZT と同様にペロブスカイト型結晶構造を有する非鉛圧電体材料であり、比較的高い圧電特性とキュリー温度を有することから広く研究が行われている。また、非ペロブスカイト系ではウルツ鉱型結晶構造を有する窒化アルミニウム(AlN)や酸化亜鉛(ZnO)が従来から広く用いられている。

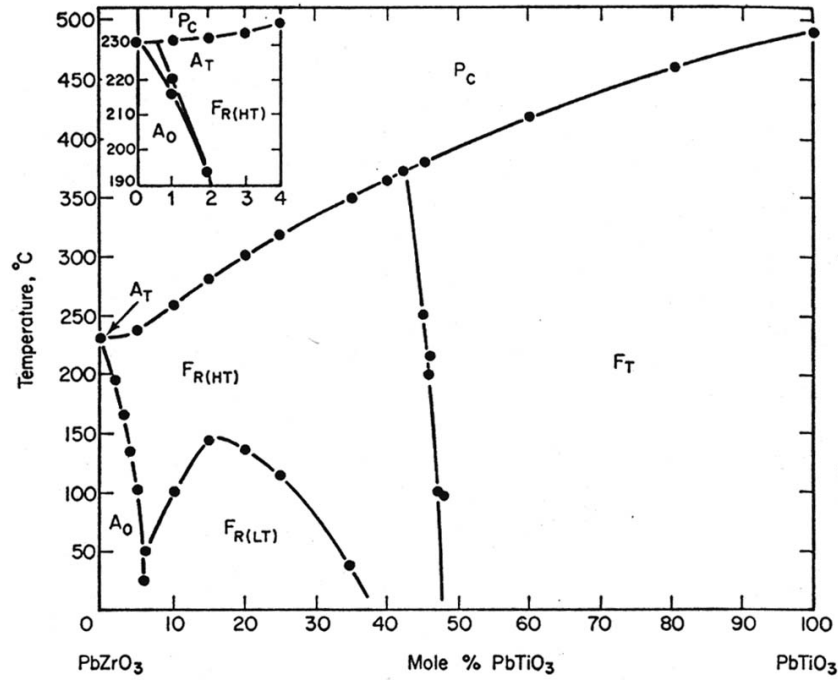


Figure 1.2 Phase diagram for PZT⁽¹⁷⁾. P_C , F_T , F_R , and A_O represent paraelectric cubic, ferroelectric tetragonal, ferroelectric rhombohedral, and antiferroelectric orthorhombic phases, respectively.

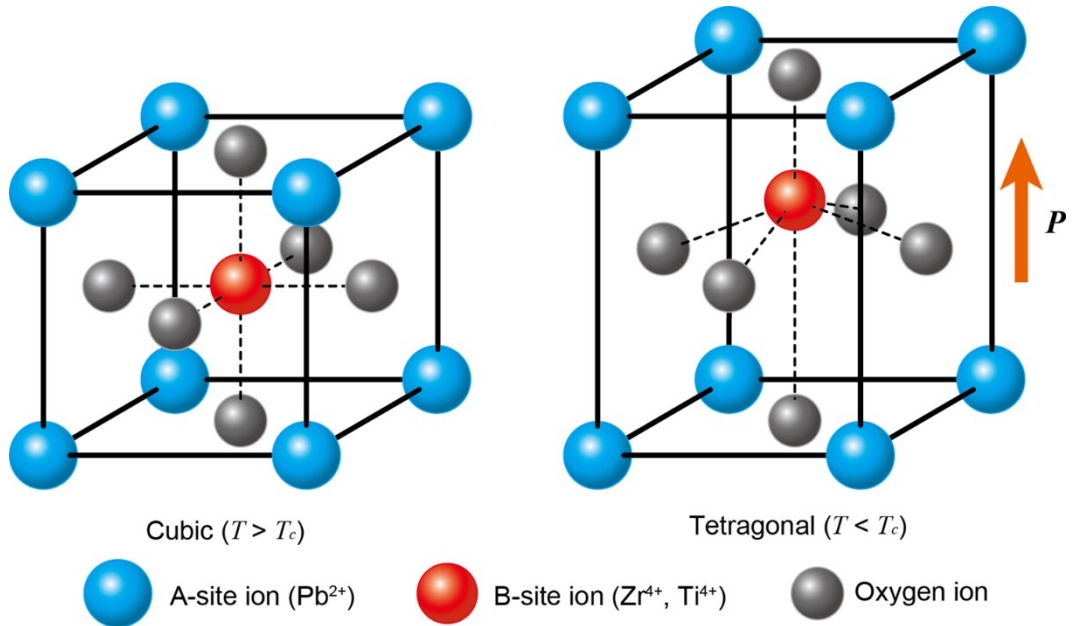


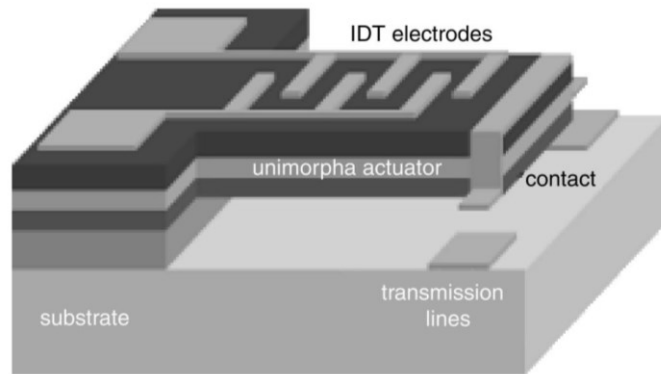
Figure 1.3 Perovskite structure ABO_3 of PZT. P represents the polarization direction.

1.1.2 圧電 MEMS デバイスと薄膜化技術

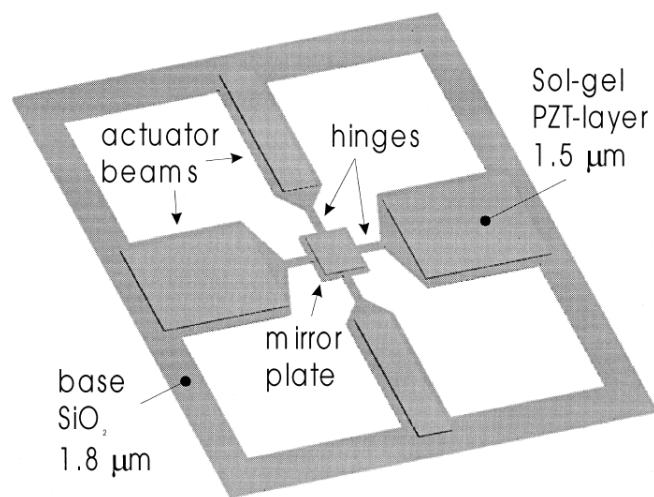
近年、スマートフォンなどのポータブルデバイスを中心に、電子機器の小型化・高性能化・省電力化が日進月歩の勢いで進んでいる。それに伴い、電子機器を構成する多くの電子部品にも同様に小型化・高性能化・省電力化が要求されているが、こうした課題に対する 1 つの回答が MEMS (Microelectromechanical systems) であると言える。MEMS とは、微小センサ・アクチュエータや電気回路などを 1 つの基板上に集積化したデバイスおよびその作製技術を意味する。一般的に、MEMS デバイスはシリコン(Si)基板上への薄膜の成膜、リソグラフィ、エッチングなどからなる従来の半導体プロセス技術を用いて実現されてきた。数 μm 程度の薄膜の加工や犠牲層エッチングによる構造体の作製を行うこれら一連の MEMS 作製技術はサーフェスマイクロマシニングと呼ばれる。また、プロセス技術の発展とともに、薄膜だけでなく基板や厚膜など数十 μm 以上の加工を行うバルクマイクروマシニングが用いられるようになったことで、立体的でより複雑な MEMS デバイスの作製が可能となり付与できる機能の幅も広がった。MEMS デバイスは、電化製品はもちろん自動車・情報・通信・医療・バイオなどあらゆる分野に応用され、今や我々の生活に欠かせない存在となっている。

圧電体材料を MEMS デバイス上に薄膜化することで実現される圧電 MEMS デバイスは、主にセンサ・アクチュエータとしての役割が期待されており、その他様々な応用も含め盛んに研究・開発が行われている⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾。具体的な圧電 MEMS センサ・アクチュエータの例としては、加速度センサ⁽²²⁾、圧力センサ⁽²³⁾、RF (Radio frequency) MEMS スイッチ⁽²⁴⁾ (Figure 1.4(a)), マイクロポンプ⁽²⁵⁾、インクジェットプリンタヘッド⁽²⁶⁾、スキャナミラー⁽²⁷⁾ (Figure 1.4(b)), 走査型プローブ顕微鏡(Scanning probe microscopy, SPM)用カンチレバー⁽²⁸⁾、HDD2 段アクチュエータ⁽²⁹⁾など枚挙に暇がない。また、その他にも表面弾性波(Surface acoustic wave, SAW)フィルタ⁽³⁰⁾や圧電薄膜共振子(Film bulk acoustic resonator, FBAR)フィルタが知られている⁽³¹⁾ (Figure 1.4(c))。従来、圧電体材料は発生力の大きさや低電圧駆動といった利点からアクチュエータとして特に有用であるとされてきた。しかし近年では、情報・通信機器だけでなくあらゆるモノをインターネットに接続し、情報交換を可能にするモノのインターネット(Internet of things, IoT)が注目されており、その中核技術とも言えるワイヤレスセンサネットワーク(Wireless sensor networks, WSN)とセンシングデバイスの重要性が一層増している。さらに、こうしたセンシングデバイスの自己給電と無線通信を可能とするための基盤技術として、環境中からわずかなエネルギーを収穫するエナジーハーベスティング(Energy harvesting)が広く研究されているが、そこでも圧電体材料の持つ優れた機能性が発揮されている。このような背景から、圧電 MEMS デバイスの需要は今後ますます高まることが予想される。

(a)



(b)



(c)

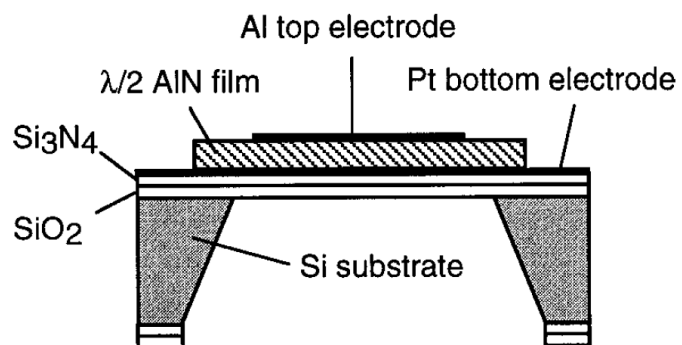


Figure 1.4 Various types of piezoelectric MEMS devices: (a) RF MEMS switch⁽²⁴⁾, (b) 2D scanner⁽²⁷⁾, and (c) film bulk acoustic resonator⁽³¹⁾.

薄膜の作製プロセスは、物理気相成長(Physical vapor deposition, PVD)法と化学気相成長(Cheical vapor deposition, CVD)法に大別されるが、その他にもゾルーゲル法やめっき法など数多くの薄膜作製技術が存在する。圧電薄膜の作製には、ゾルーゲル法⁽³²⁾⁻⁽³⁷⁾、PVD 法に分類されるスパッタリング法^{(10),(38)-(44)}、レーザーアブレーション法⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁷⁾、CVD 法に分類される有機金属気相成長(Metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD)法⁽⁴⁸⁾⁻⁽⁵⁴⁾などが用いられており、特に、ゾルーゲル法およびスパッタリング法を用いた研究が数多く報告されている。ゾルーゲル法では、一般に金属アルコキシドから得られるゾルを、ディッピングやスピンコーティングにより基板にゲル膜として形成する。作製したゲル膜は、乾燥後、高温で熱処理される。ゲル膜へのクラックの発生を防ぐため、0.1 μm 程度の薄膜の成膜から熱処理を複数回繰り返すことで、所望の膜厚を得る。ゾルーゲル法の利点としては、大気中での成膜が可能であること、大面積の基板や複雑な形状にも適用できること、高い組成制御性を有すること、などが挙げられる⁽⁵⁵⁾。スパッタリング法では、真空チャンバー内のスパッタガス（主にアルゴン(Ar)）雰囲気中でグロー放電プラズマを発生させ、高運動エネルギーイオンをターゲット表面に弾性衝突させることにより、ターゲット材料の粒子を放出させターゲットと対向する位置に配置された基板に堆積させる。マグネトロンスパッタリングでは、ターゲット表面に磁界を印加することにより電子をトラップし、ターゲット近傍により高密度なプラズマを発生させる仕組みが採用されている。これにより、低温成膜が可能となり、成膜速度の向上も実現している。現在使用されている方式の多くはマグネトロンスパッタリングである⁽⁵⁵⁾。

1.1.3 エナジーハーベスティング

環境・エネルギー問題への社会的関心の高まりに伴い、エナジーハーベスティングが注目を集めている。エナジーハーベスティングとは、前述のように、環境中に様々な形で広く薄く存在するエネルギーを電気エネルギーに変換して利用する技術のことであり、主に WSN を構成するセンシングデバイスの電源としての応用が期待されている⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁶¹⁾。代表的な小型電子機器の消費電力を Table 1.2 に示す。通信頻度や情報量にも依存するが、ワイヤレスセンサノードの消費電力は 100 μW 前後となっており、微小電力でも十分に動作可能である。心臓ペースメーカーやクォーツ腕時計の消費電力はさらに小さく、エナジーハーベスティングによる微小電力の供給が有効な手段となる場面は数多く存在すると考えられる。現在、小型電子機器の電源として一次・二次電池が広く使用されているが、電池交換などのメンテナンスが必要となる。そのため、メンテナンス不要な無数のセンサノードで構築される WSN を、ひいては IoT 社会を実現するためには、自己給電を可能にするエナジーハーベスティングが必要不可欠な技術であると言える。

Table 1.2 Selected battery-operated systems⁽⁶²⁾.

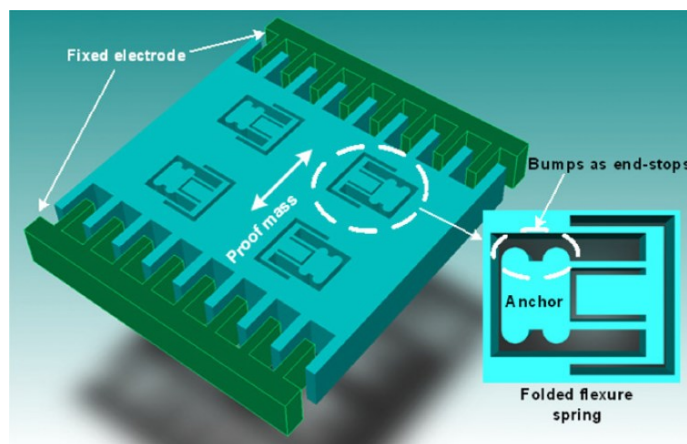
Device type	Power consumption	Energy autonomy
Smartphone	1 W	5 h
MP3 player	50 mW	15 h
Hearing aid	1 mW	5 days
Wireless sensor node	100 μ W	Lifetime
Cardiac pacemaker	50 μ W	7 years
Quartz watch	5 μ W	5 years

エネルギーハーベスティングの対象となるエネルギーとしては、(太陽)光⁽⁶³⁾、熱⁽⁶⁴⁾、振動⁽⁶⁵⁾、風⁽⁶⁶⁾、電磁波⁽⁶⁷⁾などが挙げられる。太陽光発電や風力発電には kW または MW 級の発電施設が存在するが、エネルギーハーベスティングによる発電では、それよりもずっと規模の小さいエネルギーが対象となる。上記 5 つのエネルギー源の中で最も普及が進んでおり、かつ高出力を得られる発電方式は(太陽)光発電である。すでに電卓、腕時計、さらには携帯電話など様々な形で実用化が行われており、屋外では $150 \sim 15,000 \mu\text{W}/\text{cm}^3$ の高出力が得られる。しかしながら、屋内では約 $6 \mu\text{W}/\text{cm}^3$ の出力しか得られず、光強度(天候など)によって使用環境が大きく限定される⁽⁶⁵⁾。環境中の熱エネルギーを利用する発電方式は熱電発電と呼ばれ、主に体温を利用した腕時計などに応用されている。熱電発電の原理は、異なる 2 種類の金属間の温度差から電圧を生じるゼーベック効果であり、 10°C の温度差で $15 \mu\text{W}/\text{cm}^3$ 程度の出力が期待される⁽⁶⁵⁾。しかし、大きな温度差が生じる環境は限定され、またこうした環境を微小領域内で実現することは困難なため、デバイスの小型化には不利となる。

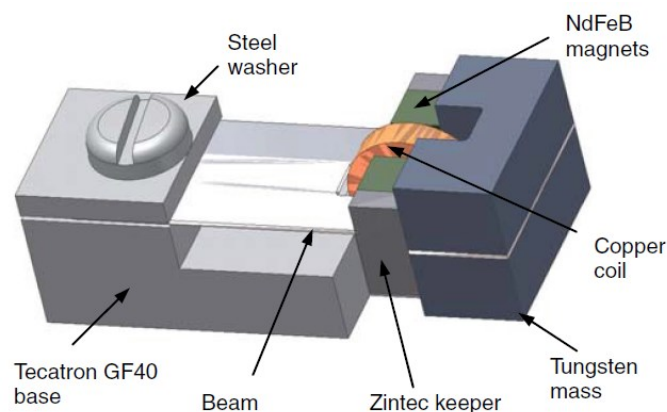
発電に利用される振動エネルギーとしては主に機械振動や人間の運動などが挙げられ、これらは我々の身の回りに広く存在している。そのため、振動は太陽光や熱よりも利用しやすいエネルギー源であると考えられる。人間の運動によるエネルギーを用いた発電デバイスとしては、Shenck ら⁽⁶⁸⁾が、靴のソール部分に圧電型の発電素子(PZT および PVDF)を組み込んだ研究について報告している。この発電素子を用いた歩行試験(0.9 Hz の歩行ペース)では、PZT の場合で平均出力電力 8.4 mW を、PVDF の場合で 1.3 mW をそれぞれ達成し、この電力を利用したデータの無線通信にも成功している。このように、振動発電は使用環境の制限が小さいため、工業用機械や人間の運動への応用はもちろん、体内や輸送機器、建築物など太陽光発電が利用できない、もしくは適さない環境下への応用についても期待されており、ワイヤレスかつウェアラブルな小型電子機器の実現にも貢献し得る技術となっている。一方で、太陽光発電と比較した場合、振動発電により得られる電力は微小であるため出力向上が技術課題となっている。

振動発電は、発電方式により大別すると静電型⁽⁶⁹⁾⁻⁽⁷¹⁾、電磁誘導型⁽⁷²⁾⁻⁽⁷⁴⁾、磁歪型^{(58),(75),(76)}、圧電型^{(56),(59),(65)}の4方式が存在する。静電型は、コンデンサの対向する電極板が振動によって相対変位を生じることによる静電容量の変化から電力を取り出す発電方式である(Figure 1.5(a))。静電型の長所として、半導体微細加工技術による作製プロセスにより MEMS デバイスへの統合が容易であることが挙げられる。その反面、電極板間の間隔をできるだけ小さくかつ接触しないようにストッパが必要となること、予め導体に電荷を注入する必要があることが課題となっている。電磁誘導型は、磁石とコイルを振動により変位させ、電磁誘導を発生させることで電力を取り出す発電方式である(Figure 1.5(b))。電磁誘導型は、静電型とは異なり外部電源を必要としない一方、発生電圧（誘導起電力）が低く昇圧のためのトランスの必要性から素子が大型化してしまい、小型デバイスへの応用、集積化には不向きである。磁歪型は、Terfenol-D($\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_{1.9}$)に代表される超磁歪材料が有する大きな磁歪効果（応力を印加すると磁界が変化する）を利用する発電方式である(Figure 1.5(c))。磁歪型は、電磁誘導型とは異なり材料自体の変形に伴う時間の変化によってコイルに誘導起電力を発生させているが、発生電圧が低いという点は共通の課題である。

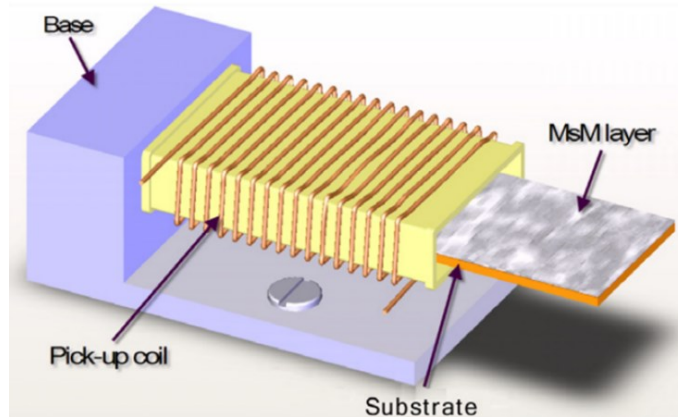
(a)



(b)



(c)



(d)

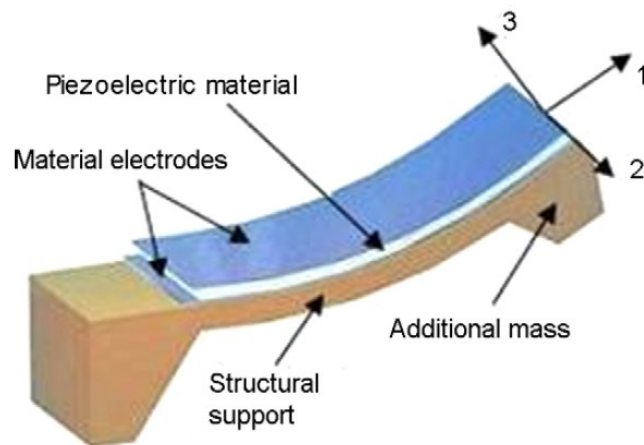


Figure 1.5 Schematic illustrations of vibration energy harvesters: (a) electrostatic⁽⁷⁷⁾, (b) electromagnetic⁽⁷⁸⁾, (c) magnetostrictive⁽⁷⁵⁾, and (d) piezoelectric⁽⁷⁹⁾ types.

圧電型は、圧電体材料に作用する応力により表面電荷が発生する特性（正圧電効果）を利用して電力を取り出す発電方式である(Figure 1.5(d)). 圧電型は、電磁誘導型などと同様に外部電源が不要であり、また、発生電圧が高いという特徴を有している. 圧電型振動発電素子の構造としては、Siなどの基板と圧電体材料を張り合わせたユニモルフあるいはバイモルフ構造のカンチレバー（片持ち梁）が一般的に採用されており、単純な素子構造が利点として挙げられる. また、圧電薄膜は MEMS プロセスとの相性が良いことから、発電素子の小型化および MEMS デバイスへの集積化に適しており、上記の4方式の中で最も電力密度が高い. 一方で、ほとんどの場合、出力電力が最大となるカンチレバーの共振周波数は環境振動の周波数帯(< 200 Hz⁽⁸⁰⁾)よりも高いため、カンチレバーの共振周波数を低下させ、環境振動の周波数帯に適合させる必要がある. 主な環境振動とその加速度および周波数を Table 1.3 に示す. 上記の周波数整合に関して、Renaudら⁽⁶⁵⁾をはじめ多くの研究において、カンチレバー先端におもりを付加した素子構造によ

ってカンチレバーの共振周波数を低下させる方法が採られている。その他にもカンチレバーを薄く作製することで素子の低共振周波数化が可能であるが、圧電薄膜の基板に広く用いられている Si は脆性材料であり、共振時の応力振幅による素子の破壊強度が問題となる。そのため、Si に替わる高い破壊強度と柔軟性を有する圧電薄膜の基板が強く求められている。

Table 1.3 Summary of several vibration sources^{(65), (81)–(83)}.

Vibration source	Peak acceleration (m/s ²)	Frequency (Hz)
Car engine compartment	12	200
Base of 3-axis machine tool	10	70
Kitchen blender casing	6.4	121
Clothes dryer	3.5	121
Truck	1.96 ~ 3.43	8 ~ 15
Door frame just as door closes	3	125
Car instrument panel	3	13
Person nervously tapping their heel	3	1
Ship	0.98 ~ 2.45	12 ~ 13
Small microwave oven	2.25	121
Railway	1.078 ~ 1.568	12 ~ 16
HVAC vents in office building	0.2 ~ 1.5	60
Wooden deck with foot traffic	1.3	385
Breadmaker	1.03	121
External windows (2 ft × 3 ft) next to a busy street	0.7	100
Notebook computer while CD is being read	0.6	75
Washing machine	0.5	109
Second story floor of a wood frame office building	0.2	100
Refrigerator	0.1	240

1.2 研究目的

1.1 節において述べた，圧電薄膜とそのデバイス応用をめぐる動向から，これらが直面している課題として，(i) 圧電 MEMS デバイスの性能指標となる，正および逆圧電特性を正確に評価する規格化された手法が確立されていないこと，(ii) 圧電センサや圧電振動発電素子などの寿命予測に必要な正圧電特性の長期信頼性に関して，劣化現象のメカニズムを含めて十分な知見が得られていないこと，(iii) 圧電振動発電素子において，小型化・高出力化および環境振動への適応を同時に実現することが難しいこと，(iv) 一般に広く用いられている PZT は環境負荷の高い鉛を含有するため，これに取って替わるような高い圧電特性を有する非鉛圧電体材料が求められていること，が特に重要であると考えられる．これらの課題解決なしに圧電振動発電素子を含む圧電 MEMS デバイスのさらなる発展はありえない．そこで本論文では，圧電薄膜の正・逆圧電特性，長期信頼性，そして振動発電特性など一連の材料評価を通じて，圧電薄膜の振動発電デバイス応用を前進させることを第一の目的として，以下の研究に取り組む．

(1) 圧電薄膜の圧電特性評価技術の開発

圧電振動発電素子を含む圧電 MEMS デバイスの性能を正確に評価する上で必要な，圧電薄膜の圧電特性評価技術を開発する．圧電効果には，機械エネルギーから電気エネルギーへの変換である正圧電効果と電気エネルギーから機械エネルギーへの変換である逆圧電効果の 2 種類が存在するが，正・逆圧電特性それぞれの圧電定数の関係性については十分な議論がなされていない．そこで，正・逆圧電特性それぞれについて圧電定数の理論式および理論式に基づいた圧電特性評価系の構築を行い，PZT 薄膜の圧電特性を評価する．評価結果から，正・逆圧電特性の関係性を明らかにし，圧電効果の起源についても議論する．

(2) 圧電薄膜の長期信頼性評価

圧電薄膜への機械的負荷に対する電氣的出力の経時変化を観察することで，正圧電特性の信頼性として評価を行い，圧電薄膜の劣化現象についての知見を得る．圧電振動発電素子への応用を見据え，Si 基板に替わるより高破壊強度・柔軟性を有する基板材料としてステンレス基板を採用し，ステンレス基板上圧電薄膜の長期信頼性についての議論を行う．

(3) 圧電振動発電素子の設計・試作および評価

(3-a) 機械振動を利用した圧電振動発電素子

共振周波数および出力電力を考慮して設計・作製したおもり付きステンレスカンチレ

バー上に PZT 薄膜と非鉛 KNN 薄膜をそれぞれ成膜することで、2 種類の圧電薄膜を用いた振動発電素子を試作する。振動発電特性評価を通して、振動周波数や加振加速度が出力電力に与える影響を明らかにするとともに、さらなる高出力化のための設計指針を得る。また、PZT 薄膜との比較を行うことで非鉛 KNN 薄膜の有用性についても明らかにする。

(3-b) 気流を利用した圧電振動発電素子

金属基板上圧電薄膜の新たな応用として気流発電を提案する。素子が壊れることなく大変位が得られるよう薄い金属基板を用い、また、金属基板両面に PZT 薄膜を成膜しバイモルフ構造を作製することで、さらなる高出力を目指す。

1.3 本論文の構成

本論文は次の 6 つの章から構成される。

第 1 章では、圧電体材料とその薄膜化技術、さらに圧電 MEMS デバイスに関する動向に触れ、環境振動から微小電力を得るエナジーハーベスティング技術の有用性、可能性について述べた。また、圧電振動発電素子を実用化するうえで解決すべき課題を示し、これらの問題に対する本論文での取り組みについて述べた。

第 2 章では、圧電薄膜の正・逆圧電特性を正確かつ簡単に評価することが可能な cantilever method と呼ばれる評価方法について述べる。評価サンプルには、最も一般的な圧電体材料である PZT を用い、正・逆圧電特性評価を同一サンプルで行うことにより、正・逆圧電定数を比較する。また、Si および酸化マグネシウム(MgO)の 2 種類の基板を用いることで、結晶構造の異なる PZT 薄膜を成長させ、圧電薄膜の結晶性の違いによる比較も併せて行う。

第 3 章では、ステンレス基板上に成膜した PZT 薄膜について、正圧電特性評価系および加振器を用いて正圧電特性の信頼性評価を行う。評価サンプルに一定の機械的負荷を連続的に印加し続け、その際の電氣的出力の変化から、圧電薄膜の劣化現象について考察を行う。また、一連の評価を通してステンレス基板の有用性についても議論する。

第 4 章では、おもり付きステンレスカンチレバーの設計理論およびユニモルフ型圧電振動発電素子の作製方法について述べる。振動発電特性評価は加振器により行い、出力電力の周波数・負荷抵抗・加速度に対する依存性を評価する。また、PZT 薄膜と非鉛 KNN 薄膜を成膜した同一形状の振動発電素子を用いることで 2 種類の異なる材料の比較を行い、非鉛 KNN 薄膜の有用性について議論する。

第 5 章では、金属基板上圧電薄膜の気流発電応用について述べる。薄い金属基板の両面に PZT 薄膜を成膜することでバイモルフカンチレバー構造を作製し、出力電力の風速・素子の迎え角・基板の厚みに対する依存性を評価する。また、気流によって発生する振動の状態についても詳細に検証を行う。

第 6 章では、本論文の総括を行い、圧電 MEMS デバイスとしての圧電振動発電素子が解決すべき課題や今後の展望について述べる。

第 2 章

圧電薄膜の正・逆圧電特性評価

2.1 緒言

2.1.1 線形圧電基礎式と圧電定数

第 1 章で述べたように、圧電薄膜を用いた圧電 MEMS デバイスは、従来の MEMS デバイスを超えたより広い分野への応用可能性を秘めている。しかしながら、これら圧電 MEMS デバイスの性能は圧電薄膜の圧電特性に大きく依存しており、従って、デバイス設計に際してはより正確な圧電定数が必要不可欠となる。圧電薄膜の圧電特性評価方法およびこれによって測定された圧電定数については、多数の研究グループがその報告を行っているが、それらは異なる独自の評価方法に基づいたものである。そのため、それぞれの評価方法間の整合性についての議論は十分になされておらず、規格統一された評価方法も未だに確立されていない。このことは、圧電 MEMS デバイスのさらなる発展を妨げる最も深刻な問題の一つとなっている。

圧電定数には d 形式（ひずみ・電荷形式）、 e 形式（応力・電荷形式）、 g 形式（ひずみ・電界形式）、 h 形式（応力・電界形式）が存在する。各形式に対してはそれぞれ線形圧電基礎式が与えられ、用途によって使い分けがなされている。線形圧電基礎式を d 形式で表すと

$$D_i = d_{i\alpha} T_\alpha + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6 \quad (2.1)$$

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta}^E T_\beta + d_{\alpha i} E_i \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.2)$$

となる。ここで、 D_i は電気変位、 T_α は応力、 S_α はひずみ、 E_i は電界である。また、 $d_{i\alpha}$ は圧電 d 定数、 $s_{\alpha\beta}^E$ は一定電界における弾性コンプライアンス、 ε_{ij}^T は一定応力における誘電率である。一方、圧電基礎式を e 形式で表すと

$$D_i = e_{i\alpha} S_\alpha + \varepsilon_{ij}^S E_j \quad \alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6 \quad (2.3)$$

$$T_\alpha = c_{\alpha\beta}^E S_\beta - e_{\alpha i} E_i \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

となる。ここで、 $e_{i\alpha}$ は圧電 e 定数、 $c_{\alpha\beta}^E$ は一定電界における弾性スティフネス、 ε_{ij}^S は一定ひずみにおける誘電率である。式(2.1), (2.3)が正圧電効果を、式(2.2), (2.4)が逆圧電効

果をそれぞれ表している．分極方向が $z(3)$ 方向に揃った理想的な単結晶の圧電体材料においては，材料の等方性により弾性コンプライアンステンソルなどから独立な成分の数を減らすことができ，例えば d 形式の線形圧電基礎式(2.1), (2.2)はそれぞれ

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

$$\begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11}^E - s_{12}^E) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

と簡略化することができる．バルクセラミックスにおいては，この圧電 d 定数（特に横圧電定数 d_{31} および縦圧電定数 d_{33} ）が圧電特性の指標として広く用いられている．

2.1.2 圧電薄膜における横圧電定数 $e_{31,f}$

圧電薄膜における圧電 d 定数の算出には圧電体材料の弾性コンプライアンスが必要となる．しかしながら，薄膜における物性値はバルクセラミックスのそれとは異なり，また，組成や成膜方法によっても報告値には大きな隔たりがある．そのため，正確な物性値の同定が困難な薄膜において圧電 d 定数を使用することは適切とは言えない．そこで，横圧電定数 d_{31} を弾性コンプライアンスで除すことで得られる圧電 e 定数として，式(2.7)で定義される横圧電定数 $e_{31,f}$ が薄膜の圧電特性を評価する上で有効な指標となっている．

$$e_{31,f} = e_{31} + \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} e_{33} = \frac{d_{31}}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad (2.7)$$

横圧電定数 $e_{31,f}$ は，単純な評価サンプルを使用することで比較的容易に基板上に成膜した圧電薄膜の評価が可能であり，現在，圧電 MEMS デバイスの研究を中心に広く用いられている^{(35), (84)-(91)}．

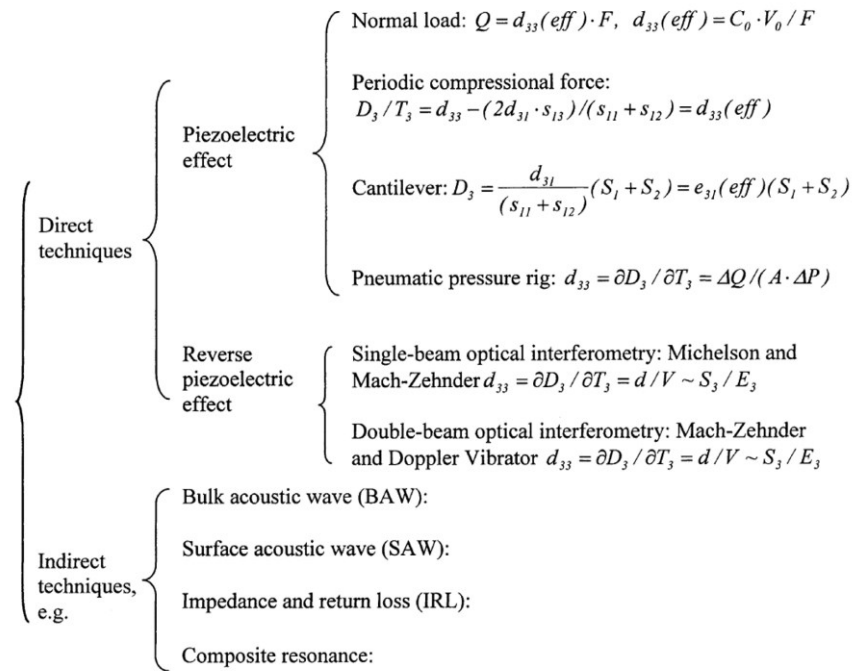


Figure 2.1 A classification of currently employed techniques for piezoelectric coefficient measurement and their principles⁽⁹²⁾.

圧電薄膜の圧電特性評価方法とその分類を Figure 2.1 に示す⁽⁹²⁾。圧電特性評価方法の原理には、大きく分けると正圧電効果を用いる方法と逆圧電効果を用いる方法の 2 種類が存在する^{(85), (88), (89), (91), (93)–(96)}。正圧電効果を用いる方法では、圧電体材料に応力を印加した際に発生する電荷を測定することから、主にセンサとしての特性を評価することができる。一方、逆圧電効果を用いる方法では、圧電体材料に電界を印加した際に発生するひずみを測定することから、主にアクチュエータとしての特性を評価することができる。例えば、Figure 2.2(a)に示す wafer flexure method⁽⁹⁶⁾や Figure 2.2(b)に示す four-point bending measurement⁽⁹⁷⁾では、正圧電効果を用いて圧電定数の測定を行っているのに対し、Figure 2.2(d)に示す atomic force microscopy (AFM) measurement⁽⁹⁸⁾や Figure 2.2(e)に示す double-beam laser interferometer measurement⁽⁹⁹⁾では、逆圧電効果を用いて圧電定数の測定を行っている。

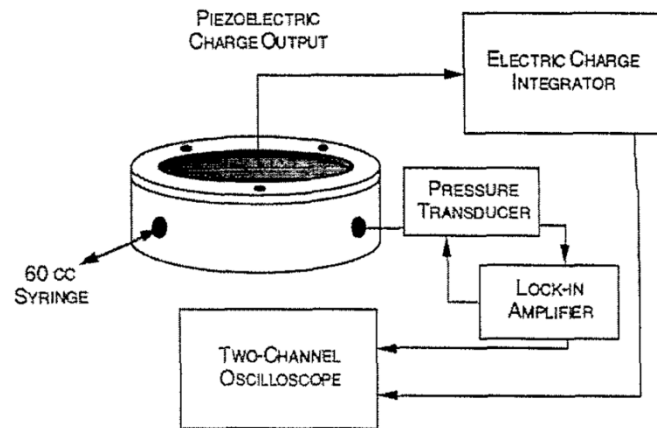
上記を含め多種多様に存在する圧電薄膜の圧電特性評価方法の中でも、ユニモルフカンチレバーを使用する cantilever method は、梁の理論を用いて容易に圧電定数の測定が可能でかつ比較的精度の高い方法である⁽¹⁰⁰⁾。また、正・逆圧電効果の両方による圧電定数の評価が可能である、といった利点も有する。Dubois ら⁽⁸⁵⁾は、Figure 2.2(c)に示す正圧電特性評価系を用いて、Si 基板と AlN 薄膜または PZT 薄膜からなるユニモルフカンチレバーを曲げることで表面電荷を発生させ、その測定結果から正圧電効果による横圧

電定数（以下、正圧電定数） $e_{31,f}$ を算出している．これに対して，Chun ら⁽⁸⁹⁾は，Figure 2.2(f)に示す逆圧電特性評価系を用いて，Si 基板と PZT 薄膜からなるユニモルフカンチレバーに電界を印加することでカンチレバー先端に変位を発生させ，その測定結果から逆圧電効果による横圧電定数（以下、逆圧電定数） $e_{31,f}$ を算出している．

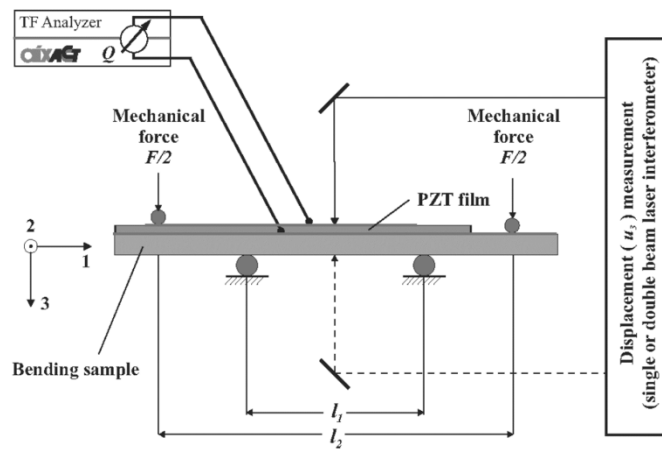
圧電薄膜に電界を印加する逆圧電効果を用いた方法の場合，格子ひずみによる intrinsic な圧電効果に，ドメインモーションによる extrinsic な圧電効果が重畳されることで，正圧電効果を用いた方法の場合と比べて圧電定数が増大することが報告されている⁽¹⁰¹⁾⁻⁽¹⁰³⁾．Hiboux ら⁽¹⁰²⁾は，ゾルーゲル法を用いて作製した PZT 薄膜の縦圧電定数 d_{33} について，Figure 2.3 に示すように格子ひずみの寄与とドメインモーションによる寄与が存在し，その割合は組成比によって異なると報告している．また，Rayleigh behaviour と呼ばれる extrinsic な圧電効果が非線形性を示す現象について，主に多結晶圧電体材料を対象に研究が進んでいる^{(104), (105)}．しかしながら，intrinsic や extrinsic な圧電効果，さらには，その線形・非線形性を含めた圧電薄膜の正・逆圧電特性に関する体系的かつ定量的な研究は行われていない．

本章では，同一の圧電薄膜サンプルに対して cantilever method を適用することで，正・逆圧電特性評価の両方を実施し，両者の結果を比較する．実際の評価を行うに当たり，前述の線形圧電基礎式とオイラー・ベルヌーイ梁の理論を用いて，正・逆圧電定数 $e_{31,f}$ の理論式をそれぞれ導出し，理論式に基づいた評価系を構築する．評価結果については，正・逆圧電定数 $e_{31,f}$ の比較だけでなく，圧電薄膜における結晶構造の違いが圧電特性に与える影響を評価するために，多結晶および c 軸配向エピタキシャル PZT 薄膜の比較も併せて行う．これらの比較を通して，圧電薄膜の圧電特性における，格子ひずみによる intrinsic な圧電効果とドメインモーションによる extrinsic な圧電効果の寄与を検証する．

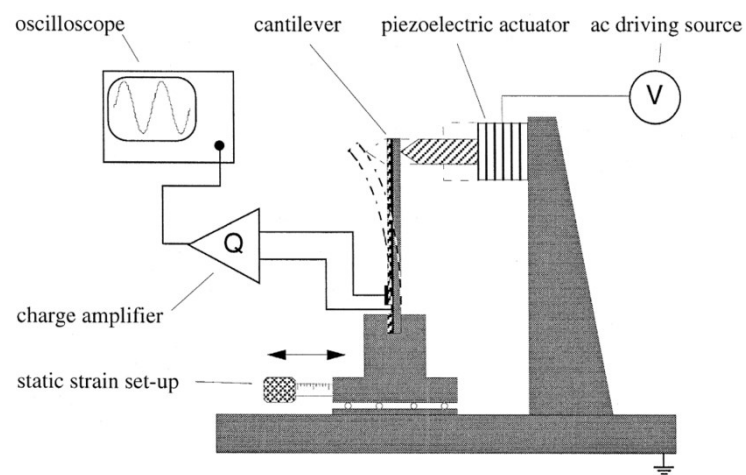
(a)



(b)



(c)



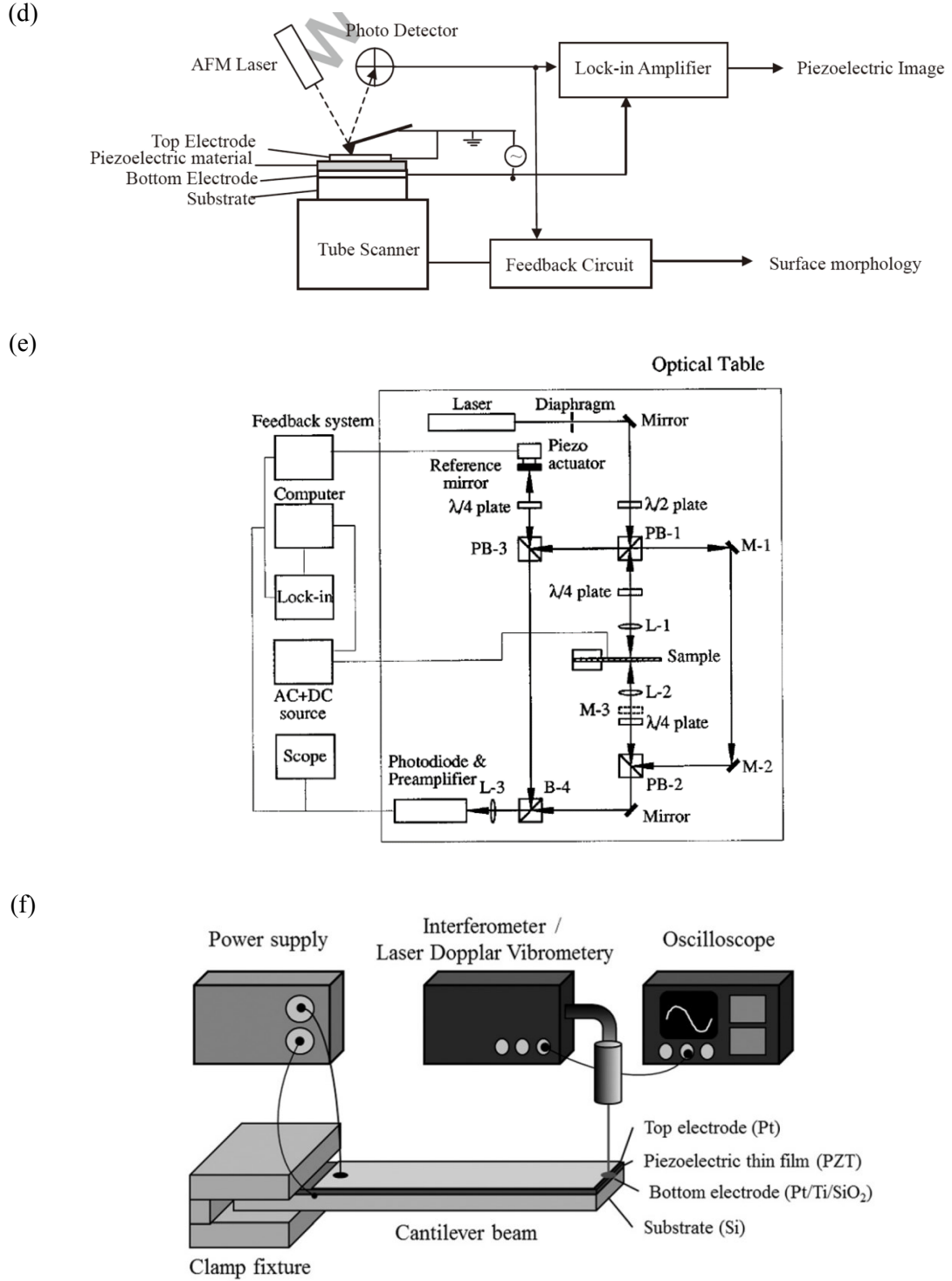


Figure 2.2 Various measurement methods of piezoelectric properties: (a) wafer flexure method⁽⁹⁶⁾, (b) four-point bending measurement⁽⁹⁷⁾, and (c) cantilever method⁽⁸⁵⁾ from direct piezoelectric effect, and (d) AFM measurement⁽⁹⁸⁾, (e) double-beam laser interferometer measurement⁽¹⁰⁶⁾, and (f) cantilever method⁽⁸⁹⁾ from converse piezoelectric effect.

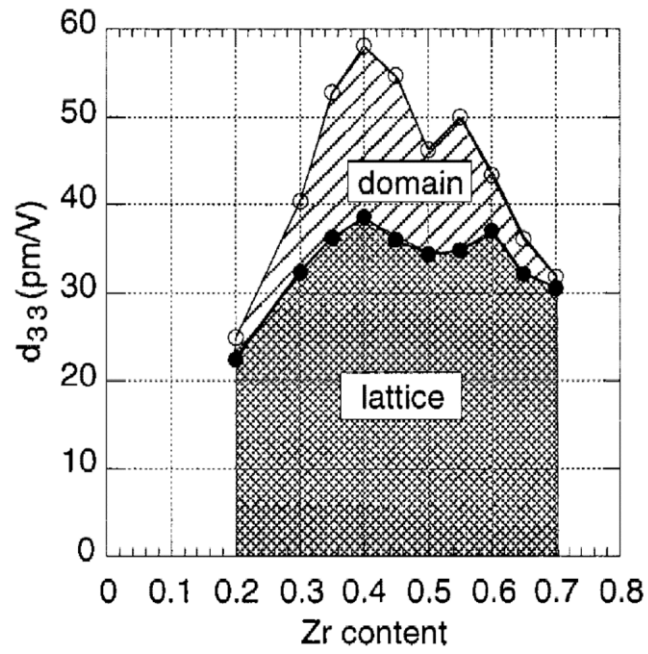


Figure 2.3 Piezoelectric coefficient d_{33} of PZT/Pt films as a function of composition, showing the contribution of lattice and domains effects (the lattice contribution corresponds to the high-field value at 300 kV/cm)⁽¹⁰²⁾.

2.2 実験方法

2.2.1 Si および MgO 基板上 PZT 薄膜の作製

本実験では、圧電薄膜の正・逆圧電特性評価に、Si 基板および MgO 基板上に PZT 薄膜を成膜した 2 種類のサンプルを使用した。Si 基板は半導体微細加工プロセスで広く用いられており、圧電 MEMS デバイスの支持基板としても重要な基板材料である。一方の MgO 単結晶基板は、高価ではあるが、エピタキシャル薄膜を作製する際によく用いられる。RF マグネトロンスパッタリング法により、(111)Pt/Ti/Si 基板および (100)Pt/MgO 基板上に圧電特性が最大化する MPB 付近($\text{Zr/Ti} = 53/47$)の組成を有する PZT 薄膜をそれぞれ $3.0\ \mu\text{m}$, $2.0\ \mu\text{m}$ 成膜した。続いて、PZT 薄膜上に Pt 上部電極を成膜した。PZT/Si および PZT/MgO 基板をそれぞれ $\langle 110 \rangle$ Si 方向と $\langle 100 \rangle$ MgO 方向に沿って切り出し、短冊状のサンプルとした。短冊状に切り出した PZT/Si および PZT/MgO 基板の写真を Figure 2.4(a)に示す。上部電極上には金線とのコンタクトをとるために微量の銀ペーストを塗布した。また、上部電極層が成膜されていない部分をダイヤモンドペンで削り下部電極層を露出させ、そこに銀ペーストを塗布することで下部電極の取り出しを行った。切り出した短冊状のサンプルは、長手方向の一端を治具で固定することによりカンチレバー構造とした。治具に固定された PZT/Si ユニモルフカンチレバーの写真を Figure 2.4(b)に示す。上部電極は銀ペーストを用いて金線に接続され、下部電極は治具上部の導電性ブロックを介して接続されている。各ユニモルフカンチレバーの寸法を Table 2.1 に示す。

Table 2.1 Dimension and dielectric properties of two types of unimorph cantilever.

		PZT/Si	PZT/MgO
Thickness (μm)	Substrate	625	310
	PZT thin film	3.0	2.0
Length (mm)		17.8	13.9
Width (mm)		2.0	1.6

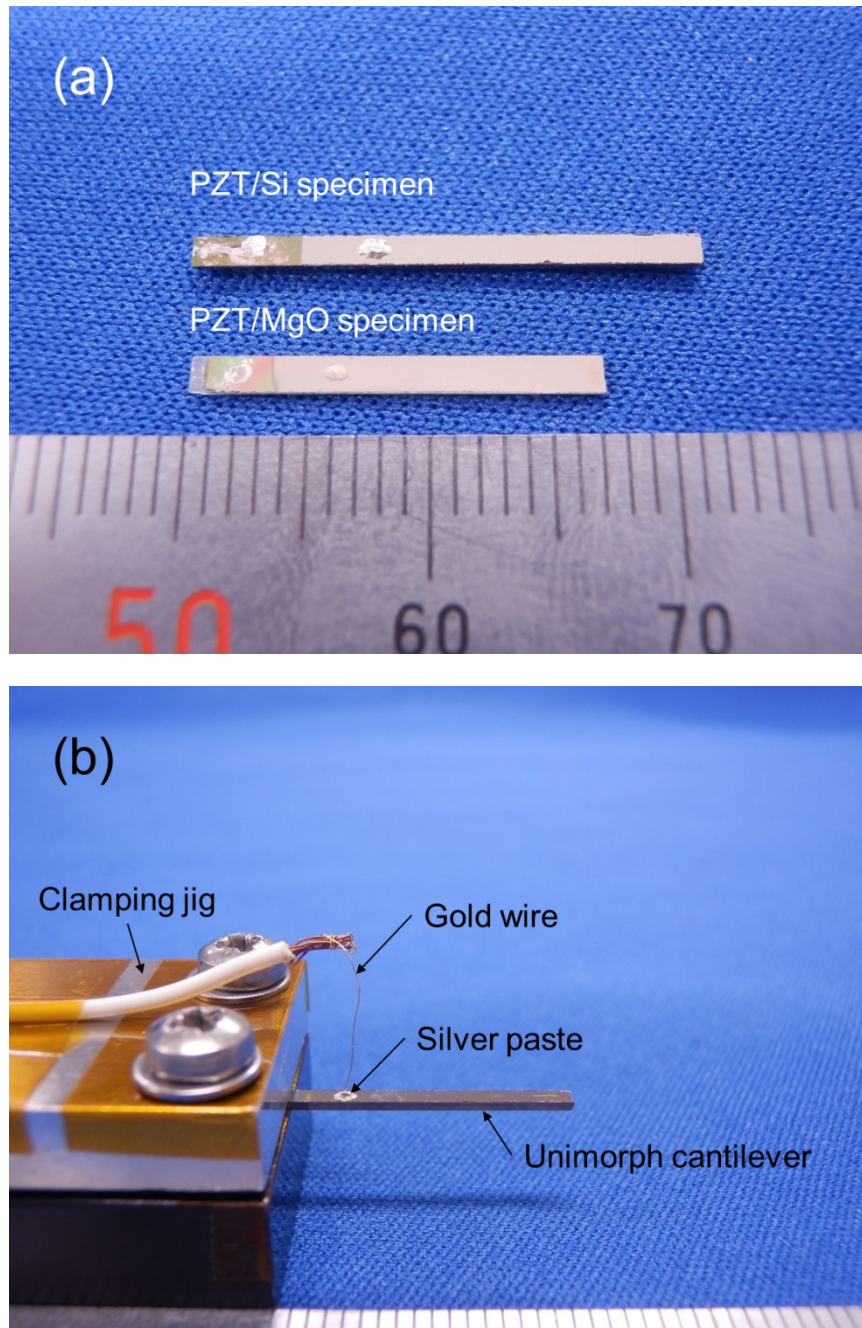


Figure 2.4 Photographs of (a) beam-shaped PZT/Si and PZT/MgO specimens, and (b) a PZT/Si unimorph cantilever structure prepared using a clamping jig.

正・逆圧電特性評価を行うに当たり, X線回折(X-ray diffraction, XRD)測定法を用いて, (111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上に成膜した PZT 薄膜の結晶構造を評価した. 結晶構造評価方法および測定条件については, 付録 A の A.1 にてその詳細を説明する. (111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の $2\theta/\theta$ XRD パターンを Figure 2.5 に示す. グラフの横軸は X 線の検出角 2θ (deg)を, 縦軸は散乱 X 線の強度(Count per second, cps)をそれぞれ表す. Figure 2.5(a)より, (111)Pt/Ti/Si 基板上 PZT 薄膜からは(001), (101), (111), (002)PZT ペロブスカイト相の回折ピークが観察され, 特に(001)方向に強く配向した多結晶ペロブスカイト構造を有していることが分かった. $2\theta = 39.7^\circ$ の回折ピークは下部電極の(111)Pt を示す. 一方, Figure 2.5(b)より, (100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜からは基板の(200)MgO, 下部電極の(200)Pt の他, (001), (002)PZT ペロブスカイト相のみが回折ピークとして観察され, c 軸に単一配向したエピタキシャル PZT 薄膜が MgO 基板上に成長していることが示唆された.

(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜について, より詳細な結晶構造を知るために透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscopy, TEM) (JEOL JEM-4000EX)を使用して, 加速電圧 400 kV の条件で観察を行った. PZT 薄膜の断面 TEM 画像および制限視野電子回折(Selected area electron diffraction, SAED)パターンを Figure 2.6 に示す. SAED パターンより, (001)PZT 薄膜が MgO 基板の結晶方位を引き継いで, エピタキシャル成長していることが確認された. 一方で, 断面 TEM 画像からは, PZT 薄膜の厚さ方向に沿って多数の転移および XRD 測定法では観察することができなかった PZT 薄膜の a/c ドメインの存在が確認された. Figure 2.7 に示すように, a および c ドメインはそれぞれ(100)および(001)方向の分極軸を有する領域であり, 分極軸が 90° , 180° 異なる隣り合ったドメイン境界面はそれぞれ 90° , 180° ドメイン壁と呼ばれる. XRD パターンにおいて, 明瞭な(100)PZT ペロブスカイト相の回折ピークが観察されなかったのは, (001)PZT ペロブスカイト相の回折ピークが大きくブロードであることに起因すると考えられる. 以上より, 作製した MgO 基板上 PZT 薄膜は, 厳密には c 軸単一配向膜ではなく a 軸と c 軸が混在する膜であることが分かった.

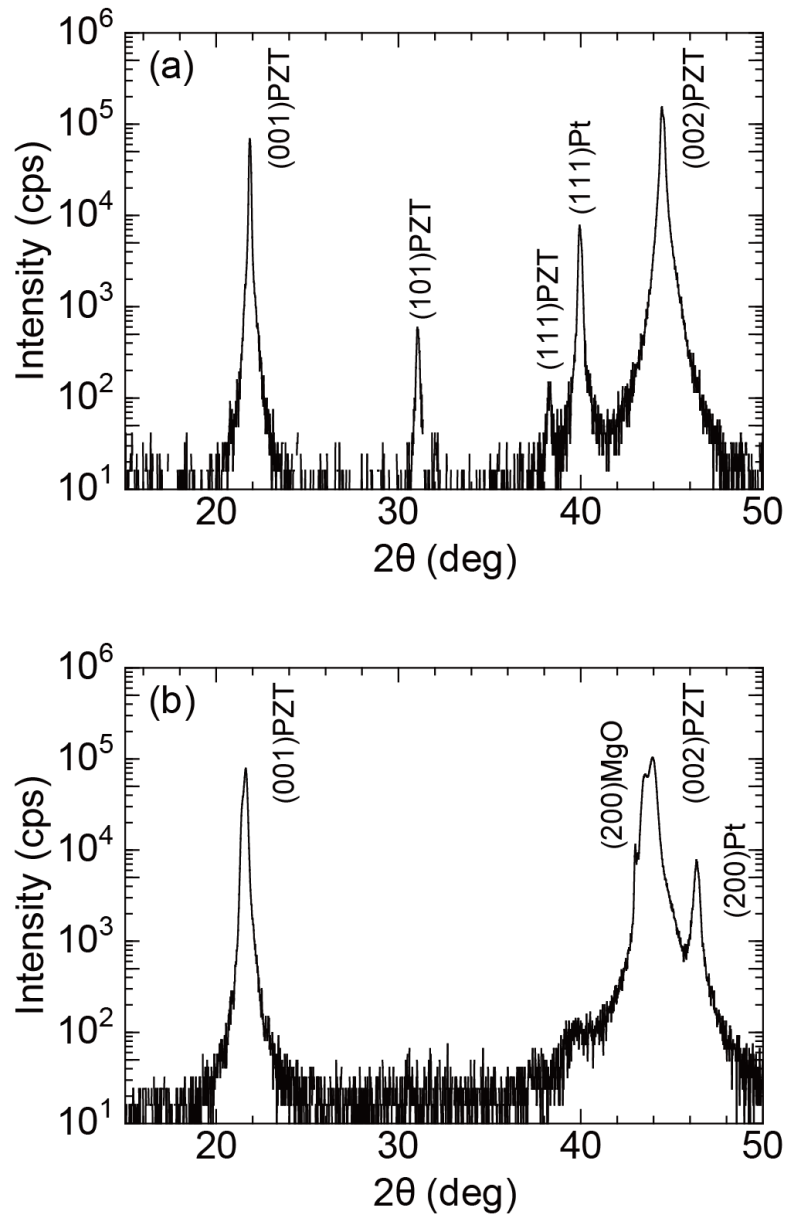


Figure 2.5 XRD patterns of PZT thin films on (a) (111)Pt/Ti/Si and (b) (100)Pt/MgO substrates. Polycrystalline PZT with a random orientation and epitaxial PZT with *c*-axis orientation were grown on Si and MgO substrates, respectively.

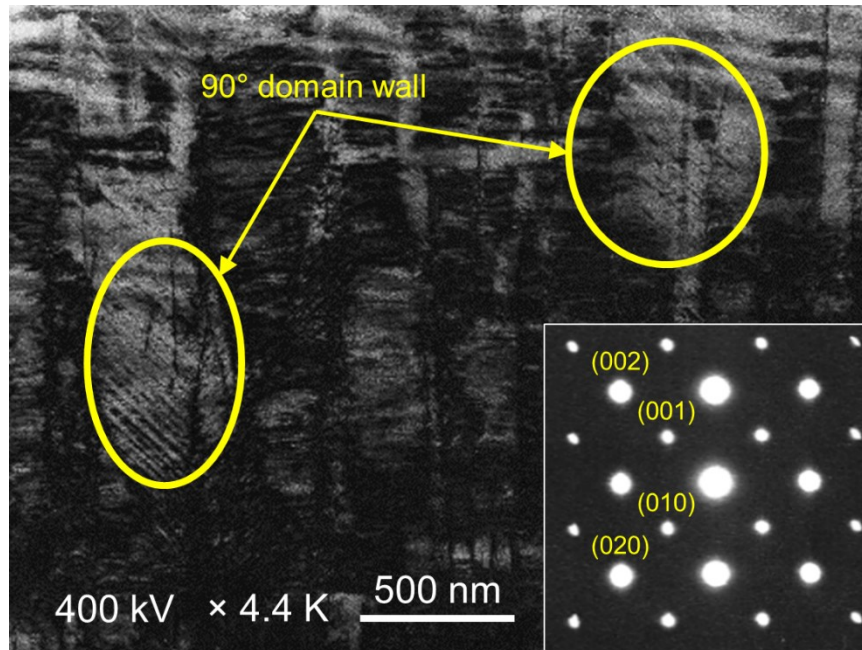


Figure 2.6 Cross-sectional TEM image and SAED pattern of a PZT thin film on a (100)Pt/MgO substrate.

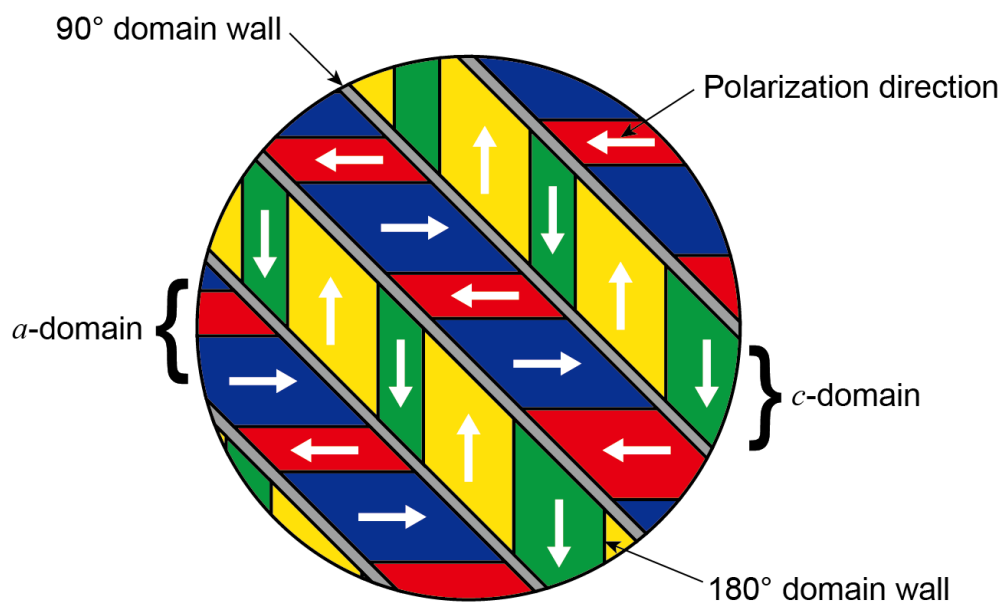


Figure 2.7 Schematic illustration of typical domain structures in piezoelectric single crystal.

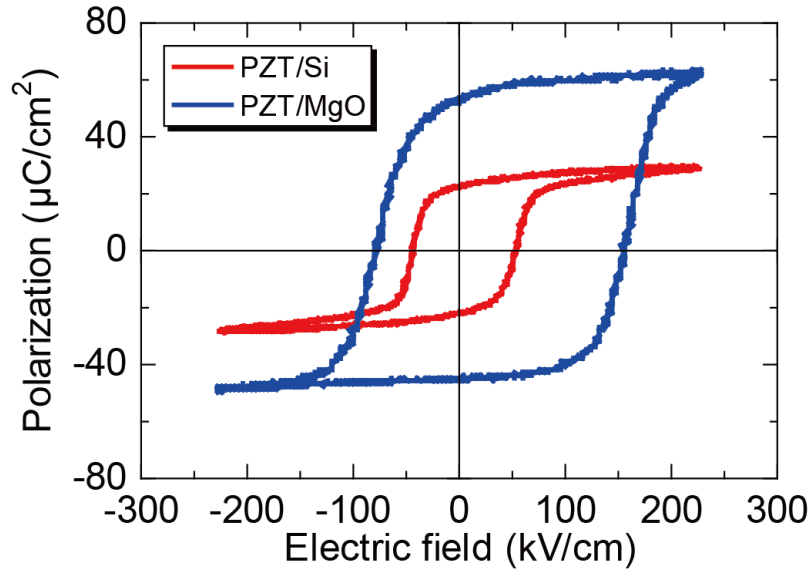
続いて、PZT 薄膜の誘電特性評価を行った。誘電特性評価方法については、付録 A の A.2 にてその詳細を説明する。LCR メータ(NF, ZM2371)を使用して、上下電極間に 1 kHz, 1 V_{pp} の交流電圧を印加した際の静電容量 C_p および誘電損失 $\tan \delta$ を測定した。(111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の誘電特性評価結果を Table 2.2 に示す。圧電薄膜の比誘電率 ϵ_r は、測定した静電容量の値を用いて、付録 A の式(A.2)から算出される。測定の結果、(111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の静電容量はそれぞれ 56.4 nF, 18.0 nF となり、比誘電率はそれぞれ 550 および 186 となった。Yeager ら⁽¹⁰⁷⁾は、ゾルーゲル法によって作製された PZT 薄膜(Zr/Ti = 52/48)の比誘電率について、(100)Si 基板上で約 900, (100)SrTiO₃ 基板上で約 500, (100)MgO 基板上で約 400 となり、圧電薄膜が基板から受ける熱応力の影響によって比誘電率が変化することを報告している。発生する熱応力は圧電薄膜と基板の熱膨張係数(Coefficient of thermal expansion, CTE)の関係から算出され、基板の CTE が圧電薄膜の CTE より小さく引張応力が作用する場合に比べて、圧縮応力が作用する場合の方が比誘電率は低くなる、とされている。

また、(111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の誘電損失はそれぞれ 0.021 および 0.010 となった。一般に誘電損失が 0.03 以下であれば、リーク電流などによるエネルギー損失が小さい良質なキャパシタであると言われているため、作製した PZT 薄膜は十分に高い絶縁性を有していると判断できる。誘電特性は印加する交流の周波数に依存するため、誘電特性の測定周波数は、厳密には圧電特性評価における入力周波数と同一であることが望ましい。しかしながら、低周波数における誘電特性を正確に測定することは難しく、また、PZT 薄膜の誘電損失が十分に小さいことから、本実験では 1 kHz における誘電特性を代表値として扱うこととした。

さらに、ソーヤ・タワー回路を用いて PZT 薄膜の強誘電特性評価を行った。強誘電特性評価方法については、付録 A の A.3 にてその詳細を説明する。PZT 薄膜の上下電極間に 1 kHz, 230 kV/cm の交流電界（上部電極側を正、下部電極側を負とする）を印加した際の P - E ヒステリシス曲線を描いた。(111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の強誘電特性評価結果を Figure 2.8 に示す。グラフの横軸は印加電界(kV/cm)を、縦軸は分極量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)をそれぞれ表す。Figure 2.8 より、(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の残留分極量は(111)Pt/Ti/Si 基板上 PZT 薄膜のそれよりも大きく、高い強誘電性を示す結果となった。

Table 2.2 Dielectric properties of PZT thin films on Si and MgO substrates.

	PZT/Si	PZT/MgO
Capacitance (nF)	56.4	18.0
Dielectric loss $\tan \delta$	0.021	0.010
Relative dielectric constant ϵ_r	550	186

**Figure 2.8** P - E hysteresis loops of PZT thin films on Si and MgO substrates.

2.2.2 正圧電特性の評価方法

cantilever method を用いて測定した正圧電応答，すなわちユニモルフカンチレバーへの機械的入力とそれによって生じる電気的出力の関係から，正圧電定数 $e_{31,f}$ を算出する理論式の導出を行う．正圧電定数 $e_{31,f}$ の理論式は線形圧電基礎式とオイラー・ベルヌーイ梁の理論を基にして考えることができる．

式(2.5), (2.6)において，横圧電定数 d_{31} に関する式のみを抽出すると， $x(1)$, $y(2)$ 方向それぞれのひずみ S_1 , S_2 および $z(3)$ 方向の電気変位 D_3 は

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad (2.8)$$

$$S_2 = s_{12}^E T_1 + s_{11}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad (2.9)$$

$$D_3 = d_{31}T_1 + d_{31}T_2 + d_{33}T_3 + \varepsilon_{33}^T E_3 \quad (2.10)$$

となる．薄膜が基板拘束により面内変形を受け，かつ薄膜の厚さが他の寸法に比べて小さい場合，平面応力状態となり薄膜の厚さ方向には応力が作用しない($T_3 = 0$)と仮定することができる．また，電界の印加がない($E_3 = 0$)ことを考慮すると，式(2.8)～(2.10)は

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 \quad (2.11)$$

$$S_2 = s_{12}^E T_1 + s_{11}^E T_2 \quad (2.12)$$

$$D_3 = d_{31}(T_1 + T_2) \quad (2.13)$$

となる．式(2.11)と式(2.12)の和をとり，整理すると

$$T_1 + T_2 = \frac{S_1 + S_2}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad (2.14)$$

が得られ，式(2.7), (2.14)を考慮すると，式(2.13)は

$$D_3 = e_{31,f}(S_1 + S_2) \quad (2.15)$$

となる．

ここで，Figure 2.9 に示すような圧電薄膜と基板の2層からなる組み合わせ梁を考える．圧電薄膜以外の電極層などは十分に薄いとみなして無視する． $x(1), y(2)$ 方向のひずみ S_1, S_2 と基板のポアソン比 ν_s の間には次式が成り立つ．

$$\nu_s = -\frac{S_2}{S_1} \quad (2.16)$$

よって，式(2.15)は

$$D_3 = e_{31,f}(1 - \nu_s)S_1 \quad (2.17)$$

となる．

一方，組み合わせ梁の長手方向のひずみ S_1 は曲率半径 R_1 を用いて

$$S_1 = \frac{1}{R_1}(e - z) \quad (2.18)$$

と表せる．ここで， e は組み合わせ梁の中立軸であり， z 軸は梁下面を原点として上向きを正としている．中立軸の位置 e は

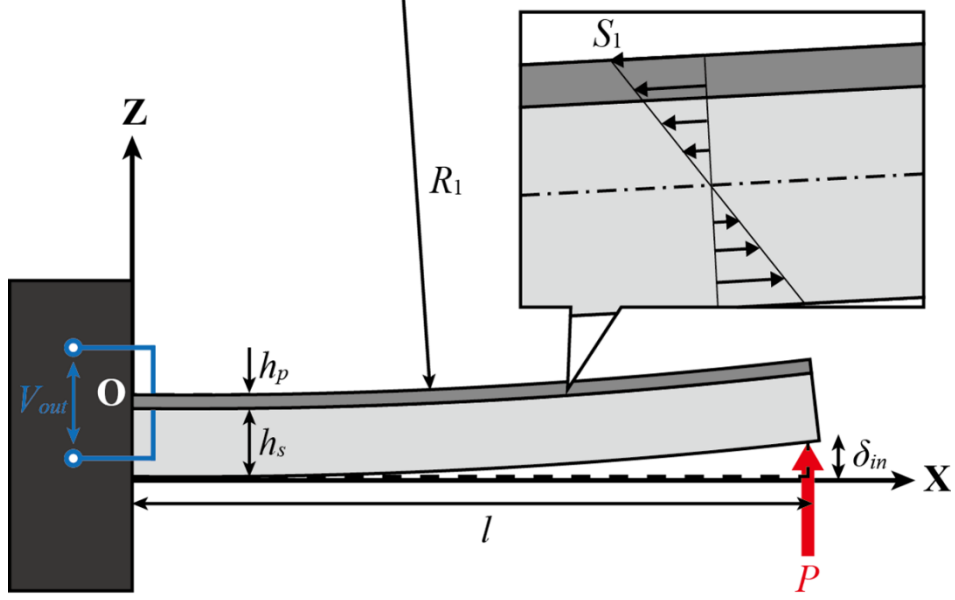


Figure 2.9 Cross-sectional view of a unimorph cantilever beam with concentrated force P at the free end of the cantilever.

$$e = \frac{Y_p h_p^2 + 2Y_p h_p h_s + Y_s h_s^2}{2(Y_p h_p + Y_s h_s)} \quad (2.19)$$

である．よって，圧電薄膜内部の中立軸 $z = h_s + h_p/2$ におけるひずみ S_1 は

$$S_1 = -\frac{1}{R_1} \cdot \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{2(Y_p h_p + Y_s h_s)} \quad (2.20)$$

となる．

片持ち梁の曲率半径 R_1 は，オイラー・ベルヌーイ梁の仮定に基づいて，たわみの基礎式から算出する．Figure 2.9 おいて，長さ l の片持ち梁の自由端に集中外力 P が作用する場合，固定端から x の位置における曲げモーメント M は

$$M = -P(l - x) \quad (2.21)$$

であり，これをたわみの基礎式に代入すると

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{P}{\sum Y_i I_i} (l - x) \quad (2.22)$$

となる．式(2.22)を順次積分していくと，以下のたわみ角 i およびたわみ z がそれぞれ得られる．

$$i = \frac{P}{\sum Y_i I_i} \left(lx - \frac{1}{2} x^2 \right) + c_1 \quad (2.23)$$

$$z = \frac{P}{\sum Y_i I_i} \left(\frac{1}{2} lx^2 - \frac{1}{6} x^3 \right) + c_1 x + c_2 \quad (2.24)$$

ここで、片持ち梁の固定端 $x=0$ における境界条件 $i=0, z=0$ より $c_1=0, c_2=0$ となるので、片持ち梁のたわみ z は以下のようになる。

$$z = \frac{P}{\sum Y_i I_i} \left(\frac{1}{2} lx^2 - \frac{1}{6} x^3 \right) \quad (2.25)$$

片持ち梁の自由端における変位は $x=l$ のときであり、式(2.25)より

$$z_{x=l} = \frac{Pl^3}{3\sum Y_i I_i} \Leftrightarrow \frac{P}{\sum Y_i I_i} = \frac{3z_{x=l}}{l^3} \quad (2.26)$$

となる。また、曲げモーメント M による片持ち梁の曲率半径 R_1 は、式(2.22), (2.26)を用いると

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{3z_{x=l}}{l^3} (l-x) \quad (2.27)$$

と表せる。式(2.27)を式(2.20)に代入すると次式を得る。

$$S_1 = -\frac{3z_{x=l}}{l^3} (l-x) \cdot \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{2(Y_p h_p + Y_s h_s)} \quad (2.28)$$

さらに、式(2.28)を式(2.17)に代入することで

$$D_3 = -e_{31f} (1-\nu_s) \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{2(Y_p h_p + Y_s h_s)} \cdot \frac{3z_{x=l}}{l^3} (l-x) \quad (2.29)$$

となる。また、幅 w 、長さ dx の微小な電極に発生する電荷を q とすると、電気変位 D_3 は

$$D_3 = \frac{q}{w dx} \quad (2.30)$$

と表せるので、式(2.29), (2.30)より D_3 を消去すると

$$q = -e_{31,f}(1-\nu_s) \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{2(Y_p h_p + Y_s h_s)} \cdot \frac{3z_{x=l}}{l^3} (l-x) w dx \quad (2.31)$$

となる．よって， $x=x_0$ から $x=x_1$ の間に発生する全電荷 Q は，式(2.31)を積分することで得られ，

$$Q = -e_{31,f}(1-\nu_s) \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{Y_p h_p + Y_s h_s} \cdot \frac{3w(x_1 - x_0)(2l - x_1 - x_0)}{4l^3} z_{x=l} \quad (2.32)$$

となる．ここで， $Q = C_p V$ であるから正圧電効果による横圧電定数 $e_{31,f}$ は

$$e_{31,f} = -\frac{4l^3 C_p}{3w(1-\nu_s)(x_1 - x_0)(2l - x_1 - x_0)} \cdot \frac{Y_p h_p + Y_s h_s}{Y_s h_s (h_p + h_s)} \cdot \frac{V}{z_{x=l}} \quad (2.33)$$

と表される．圧電薄膜が基板に対して十分薄いとき，すなわち $h_p \ll h_s$ のとき

$$|e_{31,f}| = \frac{4l^3 C_p}{3h_s w(1-\nu_s)(x_1 - x_0)(2l - x_1 - x_0)} \cdot \frac{V_{out}}{\delta_{in}} \quad (2.34)$$

となる．ここで， l はユニモルフカンチレバーの長さ， C_p は圧電薄膜の静電容量， h_s は基板の厚さ， w は上部電極の幅， ν_s は基板のポアソン比， x_0 および x_1 は固定端から電極端までの距離， $\delta_{in} (= z_{x=l})$ はカンチレバー先端への入力変位， $V_{out} (= V)$ は出力電圧をそれぞれ表す．

正圧電定数 $e_{31,f}$ の測定系概略図を Figure 2.10 に示す．X 軸 1 方向の自動ステージ(Chuo Precision Industrial, ALS-4011-G0M)をアクチュエータとして用いてユニモルフカンチレバーの自由端に基板裏面から周期的な変位を入力し，上部電極に接続されたロックインアンプ(Signal Recovery, 7265)を用いて出力となる上下電極間の電圧を測定する．アクチュエータはコントローラドライバ(Chuo Precision Industrial, QT-ADL1)を介して PC からプログラムにより任意のストローク，速度で動作させることが可能となっている．カンチレバー先端変位はレーザードップラー振動変位計(Ono Sokki, LV-1720A)を用いて測定する．また，ロックインアンプはレーザードップラー振動変位計で測定したカンチレバーの振動周波数を参照信号としており，カンチレバーの振動周波数に等しい周波数の交流電圧のみを選択的に取り出している．圧電特性測定直前には室温において，上部電極に負にバイアスしたユニポーラの正弦波電圧(1 kHz, 20 V_{pp})を約 1 分間印加する分極処理を行った．上記のレーザードップラー振動変位計で測定したカンチレバー先端変位 δ_{in} と出力電圧 V_{out} の関係から式(2.34)を用いて，正圧電定数 $e_{31,f}$ を算出することができる．

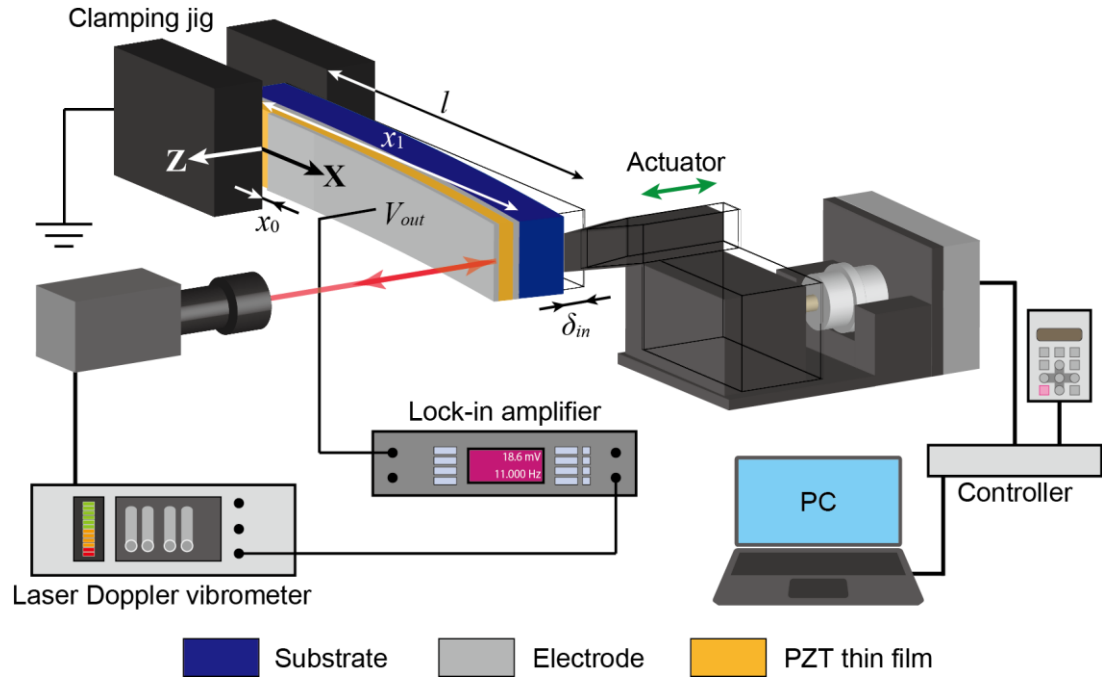


Figure 2.10 Schematic illustration of the set-up for the measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ from the direct piezoelectric effect. The periodical input displacement δ_{in} was applied at the free end of the unimorph cantilever with the length of l , and the output voltage V_{out} between the top and bottom electrodes of the PZT thin films was measured using a lock-in amplifier.

2.2.3 逆圧電特性の評価方法

cantilever method を用いて測定した逆圧電応答，すなわちユニモルフカンチレバーへの電氣的入力とそれによって生じる機械的出力の関係から，逆圧電定数 $e_{31,f}$ を算出する理論式の導出を行う．逆圧電定数 $e_{31,f}$ の理論式もまた線形圧電基礎式とオイラー・ベルヌーイ梁の理論，それに加えて平板の曲げを基にして考えることができる．式(2.8), (2.9)を整理すると

$$d_{31}E_3 = S_1 - s_{11}^E T_1 - s_{12}^E T_2 - s_{13}^E T_3 \quad (2.35)$$

$$d_{31}E_3 = S_2 - s_{12}^E T_1 - s_{11}^E T_2 - s_{13}^E T_3 \quad (2.36)$$

となる．薄膜が基板拘束により面内変形を受け，かつ薄膜の厚さが他の寸法に比べて小さい場合，平面応力状態となり薄膜の厚さ方向には応力が作用しない($T_3 = 0$)と仮定することができる．式(2.35), (2.36)において，辺々の和をとると

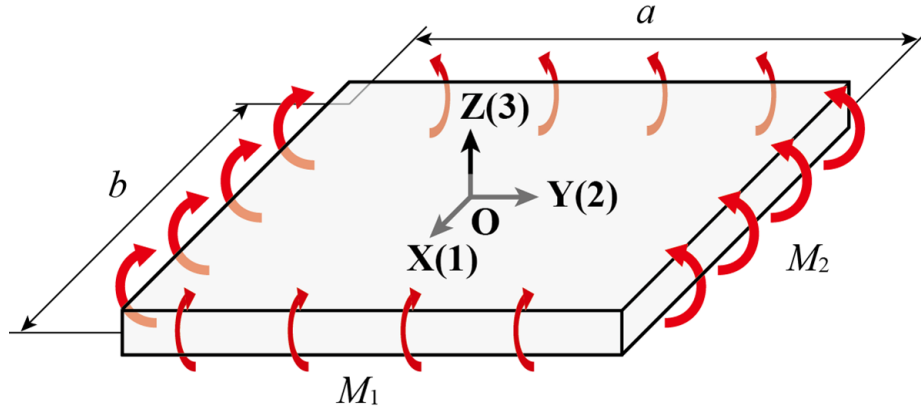


Figure 2.11 Schematic view of a rectangular plate model with uniformly distributed bending moment.

$$2d_{31}E_3 = S_1 + S_2 - (s_{11}^E + s_{12}^E)(T_1 + T_2) \quad (2.37)$$

となる．ここで， $E_3 = V/h_p$ であるから

$$d_{31} = \frac{h_p}{2V} \{S_1 + S_2 - (s_{11}^E + s_{12}^E)(T_1 + T_2)\} \quad (2.38)$$

となる．よって，横圧電定数 $e_{31,f}$ は式(2.7), (2.38)より

$$e_{31,f} = \frac{h_p}{2V} \left\{ \frac{S_1 + S_2}{s_{11}^E + s_{12}^E} - (T_1 + T_2) \right\} \quad (2.39)$$

と表せる．

一方，Figure 2.11 に示すような平板において， $x(1), y(2)$ 方向のひずみ S_1, S_2 はそれぞれ

$$S_1 = \frac{1}{R_1} \left\{ e - \left(h_s + \frac{h_p}{2} \right) \right\} \quad (2.40)$$

$$S_2 = \frac{1}{R_2} \left\{ e - \left(h_s + \frac{h_p}{2} \right) \right\} \quad (2.41)$$

となる．また， $x(1), y(2)$ 方向の応力 T_1, T_2 はそれぞれ

$$T_1 = \frac{Y}{1-\nu^2} (S_1 + \nu S_2) \quad (2.42)$$

$$T_2 = \frac{Y}{1-\nu^2} (S_2 + \nu S_1) \quad (2.43)$$

となる．ここで， R_1, R_2 はそれぞれ $x(1), y(2)$ 方向の曲率半径である．さらに， $x(1), y(2)$ 方向の曲げモーメント M_1, M_2 は $x(1), y(2)$ 方向の応力 T_1, T_2 を用いてそれぞれ

$$\begin{aligned} M_1 &= \sum_{n=1}^N \int_{A_n} T_{1,n} (e - z) dA_n \\ &= -\frac{1}{3} \cdot \frac{Y_s}{1-\nu_s^2} \left(\frac{1}{R_1} + \nu_s \frac{1}{R_2} \right) \left\{ (e - h_s)^3 - e^3 \right\} \\ &\quad - \frac{1}{3} \cdot \frac{Y_p}{1-\nu_p^2} \left(\frac{1}{R_1} + \nu_p \frac{1}{R_2} \right) \left\{ (e - h_s - h_p)^3 - (e - h_s)^3 \right\} \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} M_2 &= -\frac{1}{3} \cdot \frac{Y_s}{1-\nu_s^2} \left(\frac{1}{R_2} + \nu_s \frac{1}{R_1} \right) \left\{ (e - h_s)^3 - e^3 \right\} \\ &\quad - \frac{1}{3} \cdot \frac{Y_p}{1-\nu_p^2} \left(\frac{1}{R_2} + \nu_p \frac{1}{R_1} \right) \left\{ (e - h_s - h_p)^3 - (e - h_s)^3 \right\} \end{aligned} \quad (2.45)$$

と表せる．等方性材料であるとする $x(1), y(2)$ 方向の曲率半径，ひずみ，応力はそれぞれ一致し

$$M_1 = M_2 = -\frac{1}{3R_1} (D_s + D_p) \quad (2.46)$$

$$D_s = \frac{Y_s}{1-\nu_s} \left\{ (e - h_s)^3 - e^3 \right\} \quad (2.47)$$

$$D_p = \frac{Y_p}{1-\nu_p} \left\{ (e - h_s - h_p)^3 - (e - h_s)^3 \right\} \quad (2.48)$$

となる．ここで， D_s, D_p は各層の曲げ剛性と考えるとよい．さらに， $x(1), y(2)$ 方向の曲げモーメント M_1, M_2 は

$$M_1 = M_2 = h_p T_1 \frac{h_p + h_s}{2} = h_p T_2 \frac{h_p + h_s}{2} \quad (2.49)$$

と表すこともできる．式(2.46), (2.49)より， $x(1), y(2)$ 方向の応力 T_1, T_2 は

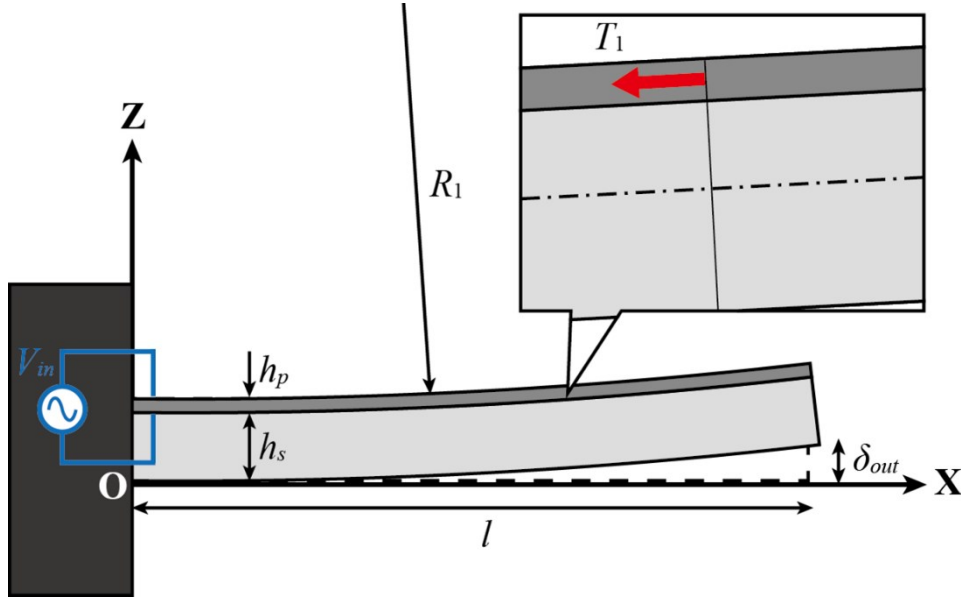


Figure 2.12 Cross-sectional view of a unimorph cantilever beam with in-plane stress T_1 along the longitudinal (x -axis) direction of the cantilever induced by the application of an electric voltage to the piezoelectric thin film.

$$T_1 = T_2 = -\frac{2(D_s + D_p)}{3R_1 h_p (h_p + h_s)} \quad (2.50)$$

となる．式(2.40), (2.41), (2.50)を式(2.39)に代入すると

$$e_{31,f} = \frac{2(D_s + D_p)}{3VR_1(h_p + h_s)} \left[\frac{3h_p(h_p + h_s)}{2(s_{11}^E + s_{12}^E)(D_s + D_p)} \left\{ e - \left(h_s + \frac{h_p}{2} \right) \right\} + 1 \right] \quad (2.51)$$

となる．圧電薄膜が基板に対して十分薄いとき，すなわち $h_p \ll h_s$ のとき

$$e_{31,f} = -\frac{Y_s h_s^2}{6(1-\nu_s)V} \cdot \frac{1}{R_1} \quad (2.52)$$

と表される．

一方，Figure 2.12 に示すような長さ l の片持ち梁が $x(1)$ 方向の曲率半径 R_1 を有する場合，たわみの基礎式より

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{1}{R_1} \quad (2.53)$$

が成り立つ．たわみ角 i ，たわみ z は式(2.53)を順次積分して

$$i = \frac{1}{R_1} x + C_1 \quad (2.54)$$

$$z = \frac{1}{2R_1} x^2 + C_1 x + C_2 \quad (2.55)$$

また，境界条件として

$$i = 0, \quad z = 0 \quad \text{at } x = x_0 \quad (2.56)$$

$$i = \theta_1, \quad z = \delta_1 \quad \text{at } x = x_1 \quad (2.57)$$

が成り立つ．それぞれ式(2.54), (2.55)に代入すると

$$C_1 = -\frac{1}{R_1} x_0 \quad (2.58)$$

$$C_2 = \frac{1}{2R_1} x_0^2 \quad (2.59)$$

であるから，電極位置 x_1 におけるたわみ角 θ_1 及びたわみ δ_1 はそれぞれ

$$\theta_1 = -\frac{1}{R_1} (x_0 - x_1) \quad (2.60)$$

$$\delta_1 = \frac{1}{2R_1} (x_0 - x_1)^2 \quad (2.61)$$

となる．また，片持ち梁の自由端 $x = l$ におけるたわみ δ_l は

$$\begin{aligned} \delta_l &= \delta_1 + (l - x_1) \tan \theta_1 \\ &= \frac{1}{2R_1} (x_1 - x_0) (2l - x_1 - x_0) \end{aligned} \quad (2.62)$$

となる．よって，曲率半径 R_1 は片持ち梁の先端変位 δ_l を用いて

$$\frac{1}{R_1} = \frac{2\delta_l}{(x_1 - x_0)(2l - x_1 - x_0)} \quad (2.63)$$

と表すことができる．式(2.63)を式(2.52)に代入すると，逆圧電効果による横圧電定数 $e_{31,f}$ は

$$|e_{31,f}| = \frac{Y_s h_s^2}{3(1-\nu_s)(x_1 - x_0)(2l - x_1 - x_0)} \cdot \frac{\delta_{out}}{V_{in}} \quad (2.64)$$

となる．ここで， Y_s は基板のヤング率， h_s は基板の厚み， ν_s は基板のポアソン比， l はユニモルフカンチレバーの長さ， x_0 および x_1 は固定端から電極端までの距離， V_{in} ($= V$)は印加電圧， δ_{out} ($= \delta_l$)はカンチレバー先端変位をそれぞれ表す．また， $\langle 110 \rangle$ Si 基板のヤング率およびポアソン比は $Y_s = 169$ GPa, $\nu_s = 0.064$ ， $\langle 100 \rangle$ MgO 基板のヤング率およびポアソン比は $Y_s = 252$ GPa, $\nu_s = 0.24$ を用いた^{(108), (109)}．

逆圧電定数 $e_{31,f}$ の測定系概略図を Figure 2.13 に示す．パワーアンプ(NF, 4015)を介したファンクションジェネレータ(NF, WF1946A)を用いて，ユニモルフカンチレバーの上部電極に負にバイアスしたユニポーラの正弦波電圧(1 kHz, 20 V_{pp})を印加し，レーザードップラー振動変位計およびオシロスコープを用いて逆圧電効果により発生したカンチレバー先端変位を測定する．上記の入力した交流電圧 V_{in} とカンチレバー先端変位 δ_{out} の関係から式(2.64)を用いて，逆圧電定数 $e_{31,f}$ を算出することができる．

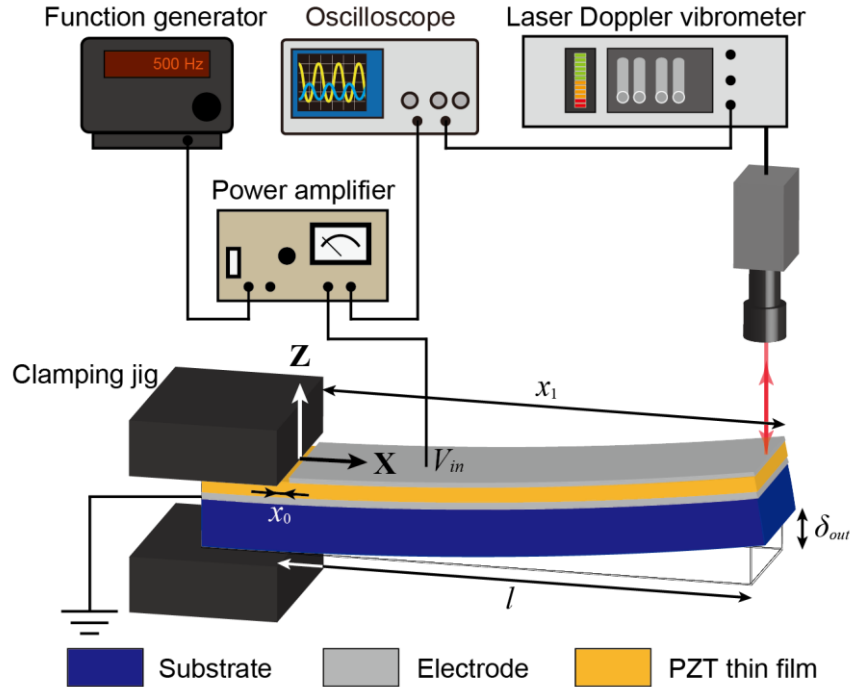


Figure 2.13 Schematic illustration of the set-up for the measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ from the converse piezoelectric effect. A negative unipolar sinusoidal electric voltage V_{in} was applied on the top electrode of the PZT thin films, and the tip displacement δ_{out} of the unimorph cantilever with the length of l was measured using a laser Doppler vibrometer.

2.3 実験結果と考察

2.3.1 正圧電定数 $e_{31,f}$

正圧電効果による, (111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の横圧電定数 $e_{31,f}$ および出力電圧 V_{out} の入力変位依存性を Figure 2.14 に示す. グラフの横軸はカンチレバー先端への変位(μm)を, 縦軸 (右) は出力電圧(mV_{pp})を, 縦軸 (左) は入力変位 δ_{in} と出力電圧 V_{out} から式(2.34)を用いて算出した正圧電定数 $|e_{31,f}|$ (C/m^2)をそれぞれ表す. カンチレバー先端への変位 δ_{in} の振幅はおよそ $1 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲とし, 周波数は 5 Hz に固定して測定を行った. Figure 2.14(a), (b)より, 出力電圧は Si 基板および MgO 基板上 PZT 薄膜ともに入力変位に対して比例して増加していることが分かった. また, 横圧電定数 $e_{31,f}$ はどちらの PZT 薄膜でも入力変位に対してほぼ一定となり, Si 基板上 PZT 薄膜で $|e_{31,f}| = 6.4 \text{ C}/\text{m}^2$, MgO 基板上 PZT 薄膜で $|e_{31,f}| = 3.4 \text{ C}/\text{m}^2$ となった. これらの結果から, 測定した変位領域では, 正圧電定数 $e_{31,f}$ は入力変位に依存しないことが示された. そのため, 正圧電効果においては, PZT 薄膜への応力印加による extrinsic な圧電効果はない, もしくは非常に小さいと考えられる.

正圧電効果による, Si 基板および MgO 基板上 PZT 薄膜の横圧電定数 $e_{31,f}$ の周波数依存性を Figure 2.15 に示す. グラフの横軸はカンチレバー先端への変位の周波数(Hz)を, 縦軸は入力変位 δ_{in} と出力電圧 V_{out} から式(2.34)を用いて算出した正圧電定数 $|e_{31,f}|$ (C/m^2)をそれぞれ表す. 入力変位の周波数はおよそ $5 \sim 50 \text{ Hz}$ の範囲とし, 振幅は $5 \mu\text{m}$ に固定して測定を行った. Figure 2.15(a), (b)より, 測定した周波数領域では, 正圧電定数 $e_{31,f}$ は周波数に依存しないことが示された. 以上の結果から, 測定された値が圧電薄膜の正圧電特性として高い信頼性を有していることが確認できる. しかしながら, 今回測定した MgO 基板上 c 軸配向エピタキシャル PZT 薄膜の正圧電定数 $e_{31,f}$ の値は, 従来報告されている PZT 薄膜の値と比べて低かった⁽⁸⁷⁾. これは, extrinsic な圧電効果の不在だけではなく, PZT 薄膜と MgO 基板との CTE の差によって PZT 薄膜が MgO 基板から受ける大きな圧縮応力に起因すると考えられる.

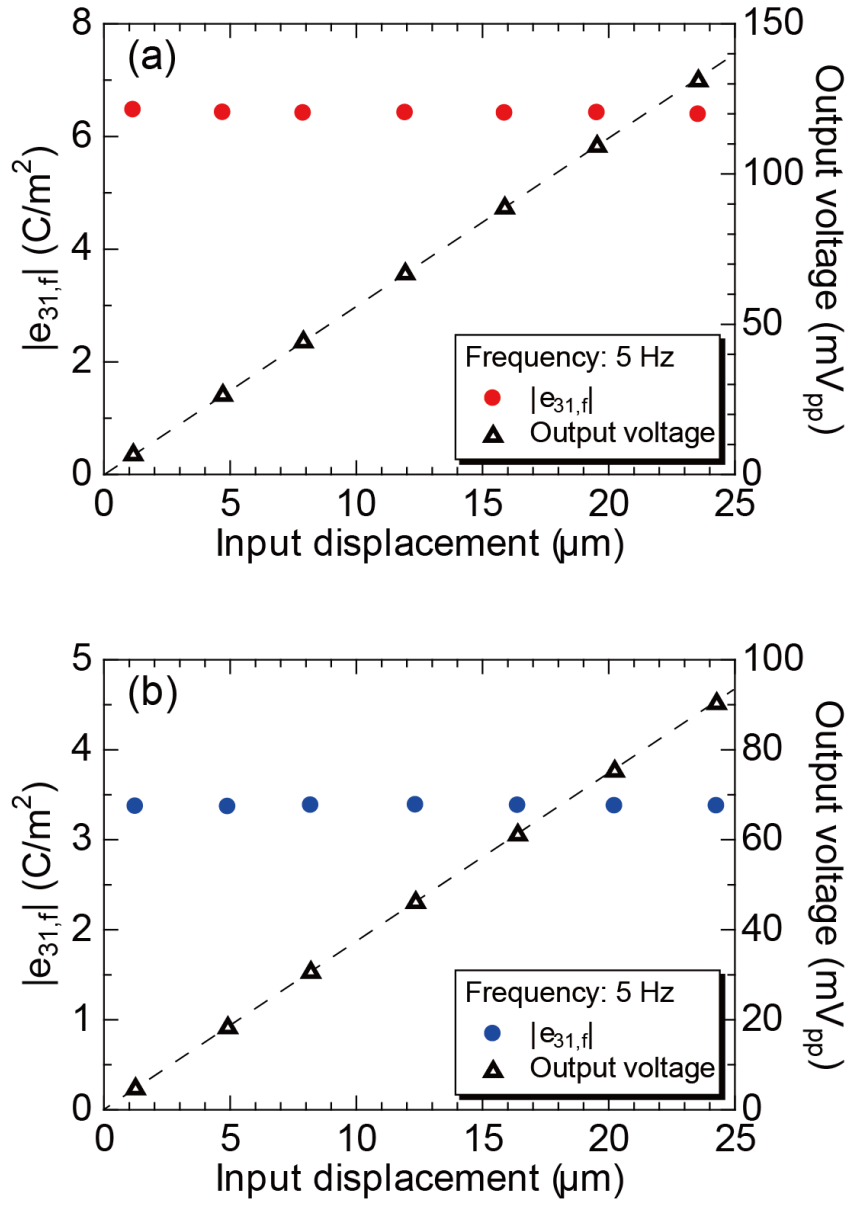


Figure 2.14 Effective transverse piezoelectric coefficient $|e_{31,f}|$ of (a) a polycrystalline PZT thin film on Si and (b) an epitaxial PZT thin film on MgO evaluated from the direct piezoelectric effect. The output voltage and calculated $|e_{31,f}|$ are plotted as a function of input displacement to the tip of the cantilevers.

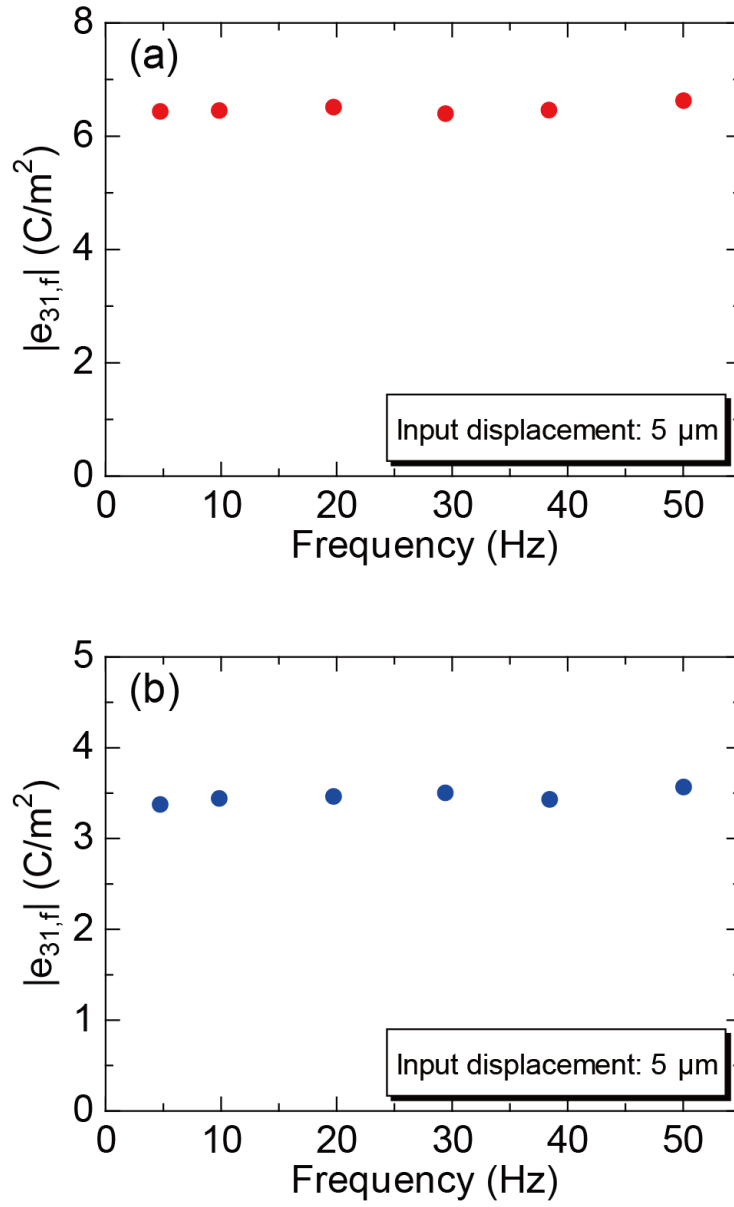


Figure 2.15 Effective transverse piezoelectric coefficient $|e_{31,f}|$ of (a) a polycrystalline PZT thin film on Si and (b) an epitaxial PZT thin film on MgO evaluated from the direct piezoelectric effect as a function of frequency.

2.3.2 逆圧電定数 $e_{31,f}$

逆圧電効果による、(111)Pt/Ti/Si 基板および(100)Pt/MgO 基板上 PZT 薄膜の横圧電定数 $e_{31,f}$ およびカンチレバー先端変位 δ_{out} の印加電圧依存性を Figure 2.16 に示す。グラフの横軸は PZT 薄膜への印加電圧(V_{pp})を、縦軸 (右) はカンチレバー先端変位(μm)を、縦軸 (左) は印加電圧 V_{in} とカンチレバー先端変位 δ_{out} から式(2.64)を用いて算出した逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ (C/m^2)をそれぞれ表す。上部電極には負にバイアスしたユニポーラの正弦波電圧 5 ~ 30 V_{pp} (PZT/Si: 16.7 ~ 100 kV/cm , PZT/MgO: 25 ~ 150 kV/cm)を印加し、周波数は 400 Hz に固定して測定を行った。Figure 2.16(a)に示すように、Si 基板上 PZT 薄膜の場合、印加電圧とカンチレバー先端変位は単純な比例関係にはならず、横圧電定数 $e_{31,f}$ も印加電圧とともに増加する傾向を示した。測定した印加電圧領域では、逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ は 11.5 ~ 15.0 C/m^2 となり、印加電圧が 0 V_{pp} のときの $|e_{31,f}|$ は、外挿曲線から約 10.5 C/m^2 と推定された。一方、Figure 2.16(b)に示すように、MgO 基板上 PZT 薄膜の場合、カンチレバー先端変位は印加電圧に比例し、逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ は 4.6 ~ 4.8 C/m^2 とほぼ一定の値が得られた。これらの結果から、Si 基板上 PZT 薄膜の横圧電定数 $e_{31,f}$ は印加電圧に大きく依存するが、MgO 基板上 PZT 薄膜ではほとんど依存しないことが示された。

逆圧電効果による、Si 基板および MgO 基板上 PZT 薄膜の横圧電定数 $e_{31,f}$ の周波数依存性を Figure 2.17 に示す。グラフの横軸は PZT 薄膜への印加電圧の周波数(Hz)を、縦軸は印加電圧 V_{in} とカンチレバー先端変位 δ_{out} から式(2.64)を用いて算出した逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ (C/m^2)をそれぞれ表す。測定周波数の範囲は、Si 基板上 PZT 薄膜の場合で 5 ~ 2600 Hz, MgO 基板上 PZT 薄膜の場合で 5 ~ 2000 Hz とし、印加電圧は 5 V_{pp} , 20 V_{pp} の 2 条件で測定を行った。PZT/Si および PZT/MgO カンチレバーの共振周波数はそれぞれ 2200 Hz, 1800 Hz となり、この共振周波数近傍において、カンチレバー先端変位および横圧電定数 $e_{31,f}$ の急激な増加が確認された。また、印加電圧の大きさによる周波数応答の仕方の違いはほとんど見られなかった。横圧電定数 $e_{31,f}$ は圧電体材料の静的な応答であるため、カンチレバーの共振の影響を極力排除する必要がある。そのため、測定周波数は共振周波数よりも十分に低くなければならない。本実験では、400 Hz (共振周波数の 1/4 以下) を測定周波数に選んでいるが、Figure 2.17 から分かるように、400 Hz 以下では横圧電定数 $e_{31,f}$ の値はほぼ一定である。そのため、400 Hz での逆圧電定数 $e_{31,f}$ の測定結果は、カンチレバーの共振の影響を十分に無視できていると考えられる。

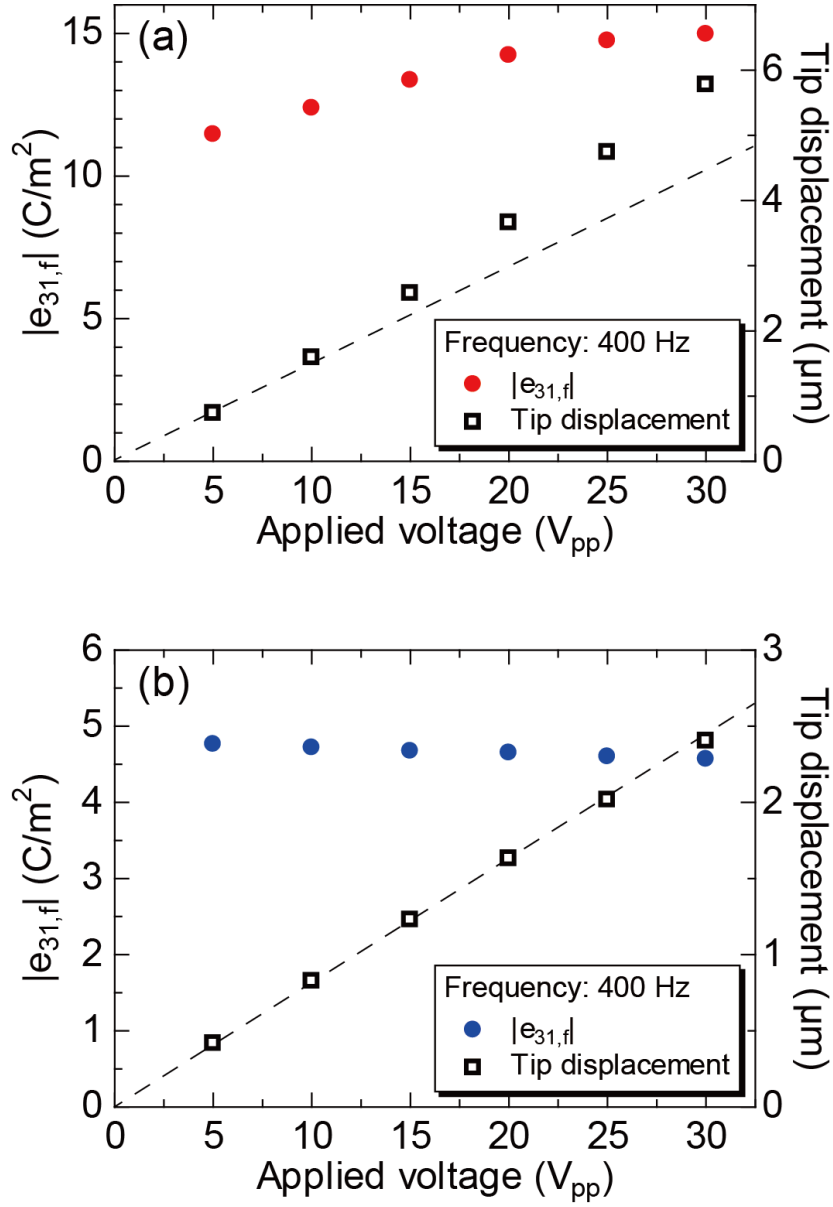


Figure 2.16 Effective transverse piezoelectric coefficients $|e_{31,f}|$ of (a) a polycrystalline PZT thin film on Si and (b) an epitaxial PZT thin film on MgO evaluated from the converse piezoelectric effect. The output tip displacement and calculated $|e_{31,f}|$ are plotted as a function of applied voltage.

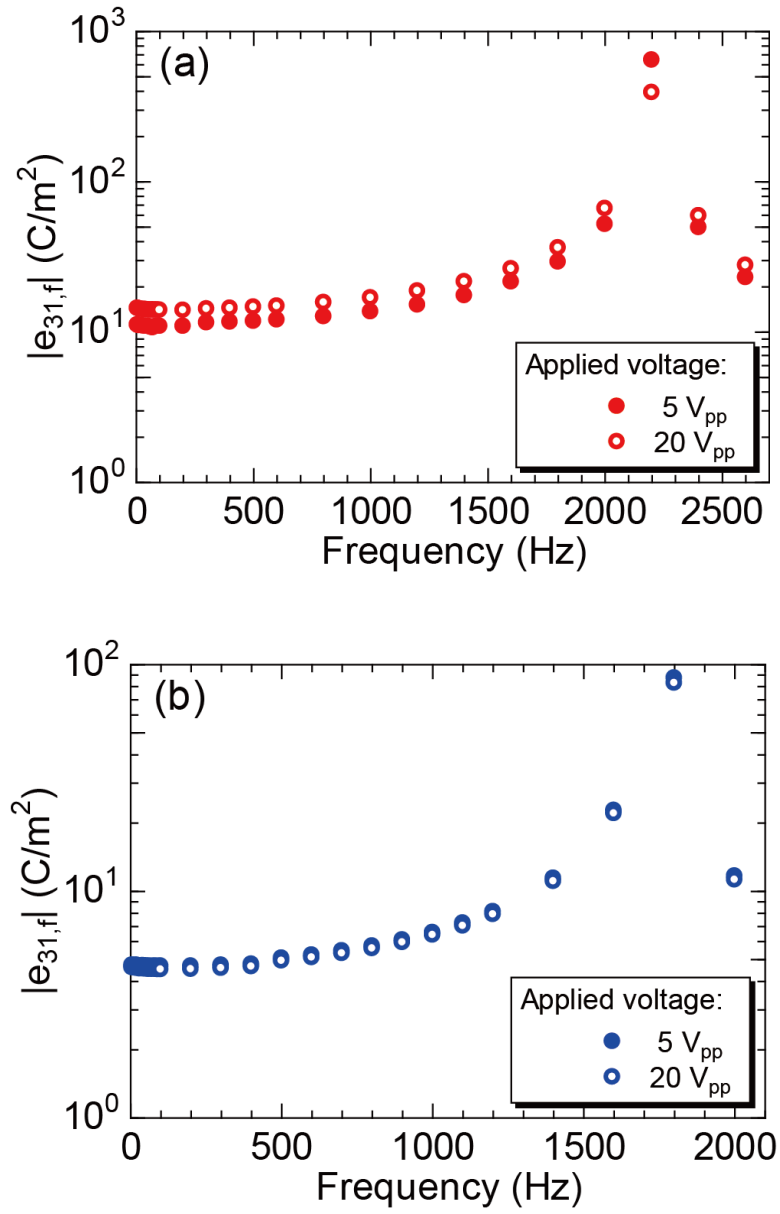


Figure 2.17 Effective transverse piezoelectric coefficients $|e_{31,f}|$ of (a) a polycrystalline PZT thin film on Si and (b) an epitaxial PZT thin film on MgO evaluated from the converse piezoelectric effect as a function of frequency.

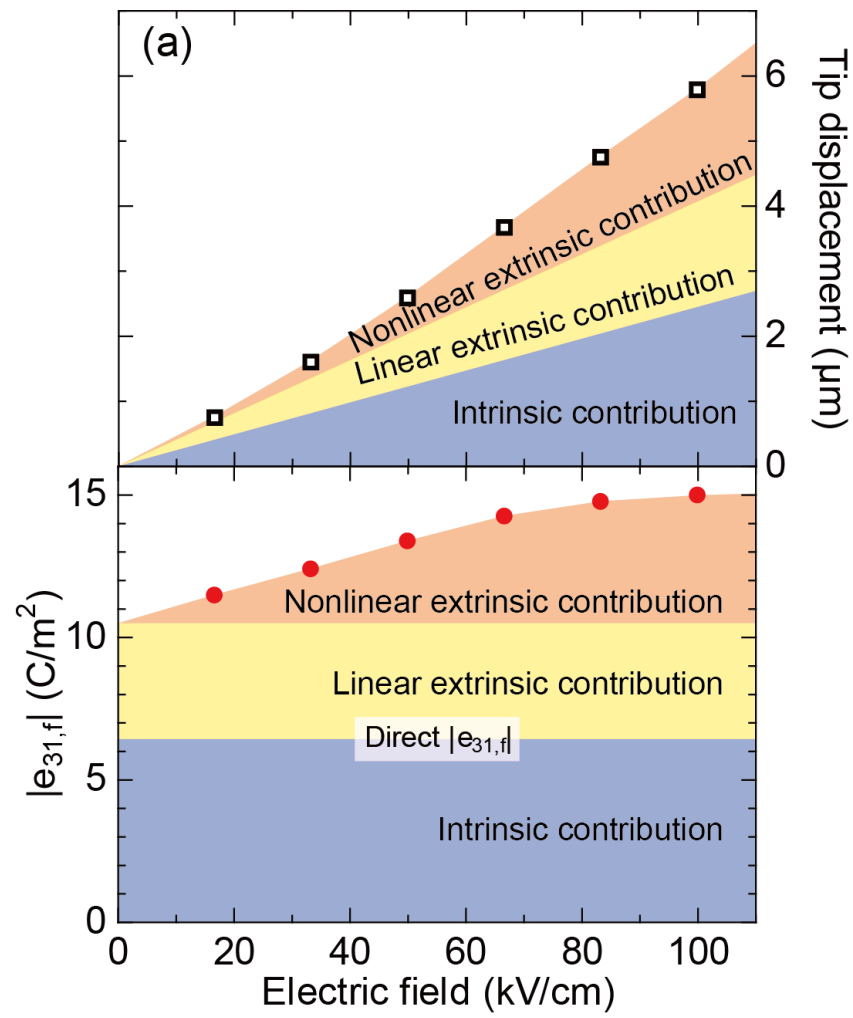
2.3.3 正・逆圧電定数 $e_{31,f}$ の比較

正・逆圧電定数 $e_{31,f}$ を比較することで、PZT 薄膜の圧電特性の起源についての考察を行った。正圧電特性評価では PZT 薄膜への電界印加を行わないため、正圧電定数 $e_{31,f}$ は非 180°ドメイン回転などの extrinsic な圧電効果のない、格子ひずみによる intrinsic な圧電効果のみの寄与であるとみなすことができる。従って、Figure 2.14 および Figure 2.15 に示す正圧電特性評価結果より、Si 基板および MgO 基板上 PZT 薄膜の intrinsic な圧電効果の寄与は正圧電定数 $|e_{31,f}|$ と等しく、それぞれ 6.4 C/m², 3.4 C/m² であると考えられる。また、Figure 2.16 に示す逆圧電特性評価結果を Figure 2.14 と比較すると、逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ は Si 基板および MgO 基板上 PZT 薄膜ともに正圧電定数 $|e_{31,f}|$ よりも大きく、それぞれ 11.5 ~ 15.0 C/m², 4.6 ~ 4.8 C/m² であった。正圧電定数よりも逆圧電定数の方が大きい理由として、電界印加に起因する非 180°ドメイン回転などの extrinsic な圧電効果が挙げられる。2.1 節でも述べたように、バルクセラミックスや薄膜圧電体材料においては、extrinsic な圧電効果によって圧電定数が向上することは広く知られており^{(35), (89), (101), (103), (110)}、正・逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ の差は電界印加による extrinsic な圧電効果の寄与であるとみなすことができる。

一方、Figure 2.16(a),(b)を見ても、印加電圧に対する逆圧電応答は多結晶 PZT 薄膜と *c* 軸配向エピタキシャル PZT 薄膜の間で異なっていることが分かる。この結果は、extrinsic な圧電効果が 2 つの要素、すなわち線形な成分と非線形な成分、に分割できるということを意味する。extrinsic な圧電効果の中で線形な要素とは、逆圧電特性評価において、印加電圧を 0 V_{pp} と仮定した場合の逆圧電定数と (intrinsic な) 正圧電定数との差であると考えることができる。なぜならば、extrinsic な圧電効果の中で線形な要素は印加電圧に依存せず、非線形な要素は印加電圧なしでは現れないからである。横圧電定数 $|e_{31,f}|$ における intrinsic および extrinsic な圧電効果の寄与を Figure 2.18 にまとめる。グラフの横軸は PZT 薄膜への印加電界(kV/cm)を、縦軸 (右) はカンチレバー先端変位(μm)を、縦軸 (左) は式(2.34), (2.64)を用いて算出した正・逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ (C/m²)をそれぞれ表す。Si 基板上 PZT 薄膜における extrinsic な圧電効果の大きな寄与によって、印加電界が 100 kV/cm での逆圧電定数は正圧電定数の 2.3 倍にもなったが、一方で、非線形な要素が現れない MgO 基板上 PZT 薄膜においては、逆圧電定数は正圧電定数のわずかに 1.4 倍にとどまった。*c* 軸配向エピタキシャル PZT 薄膜の逆圧電定数を多結晶 PZT 薄膜のそれと比較すると、Figure 2.18(b)からも分かるように、前者の $|e_{31,f}|$ は印加電圧に対してほぼ依存性が見られなかった。この結果は、エピタキシャル PZT 薄膜の圧電効果は intrinsic な圧電効果と extrinsic な圧電効果のうち線形な要素のみからなることを示唆している。エピタキシャル PZT 薄膜における線形な extrinsic の要素は、Figure 2.6 の断面 TEM 画像で 90°ドメインが確認できたことから、おそらく 90°ドメイン回転によるものであると考えられる。

これに対して、Si 基板上の多結晶 PZT 薄膜の場合、線形な extrinsic の要素だけでな

く、非線形な要素もまた intrinsic な圧電効果に重畳されていることが、Figure 2.18(a)から分かる。Pramanick ら⁽¹⁰⁵⁾は、多結晶 PZT 系圧電セラミックスの圧電特性の起源を XRD 測定から調査を行っており、多結晶 PZT の縦圧電定数 d_{33} が intrinsic な圧電効果と線形・非線形な extrinsic な圧電効果で構成されることを報告している。彼らは extrinsic な圧電効果の線形および非線形な要素は非 180°ドメイン回転だけでなく、粒間弾性ひずみ整合(Intergranular strain accommodation)と呼ばれる、電界印加によって誘起されるひずみが隣接する結晶粒間で機械的な相互作用をもたらす現象、にも起因すると説明している。特に、非線形な要素は、ドメイン壁の移動による Rayleigh behaviour にも似た挙動を示し、これはすなわち圧電定数が印加電界の増大に応じて増加することを意味している。本実験では、多結晶 PZT 薄膜のマクロな圧電応答にバルクセラミックスと共通の現象を観察した。また、Kovacova ら⁽¹¹¹⁾は、MPB 組成付近の多結晶 PZT 薄膜において正方晶から菱面体晶への電界誘起相転移と呼ばれる現象が発生し、これが多結晶 PZT 薄膜において観察された非線形な extrinsic な圧電効果の原因の一つである可能性があることを報告している。本実験の結果から、薄膜における intrinsic および extrinsic な圧電効果の微視的な起源を特定することは困難であると考えられるが、巨視的な観点から、薄膜における正・逆圧電特性評価は intrinsic および線形・非線形な要素を含む extrinsic な圧電効果の定量的な評価を行うことができた。



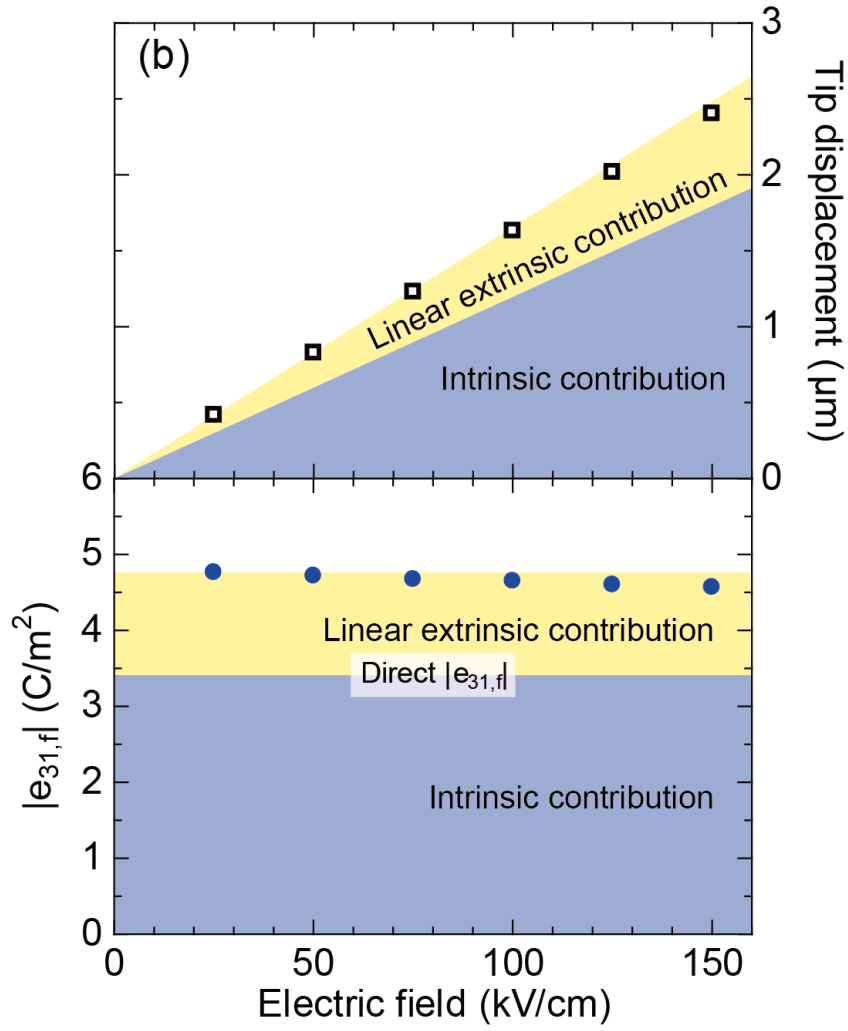


Figure 2.18 Intrinsic and extrinsic contributions to the tip displacement and effective transverse piezoelectric coefficients $|e_{31,f}|$ of the PZT thin films on (a) Si and (b) MgO substrates as a function of applied ac electric field at a frequency of 400 Hz.

2.4 結論

本実験では、正および逆圧電効果の両方を用いて、横圧電定数 $|e_{31,f}|$ を正確に測定する評価手法を確立した。また、Si 基板上の多結晶 PZT 薄膜と MgO 基板上エピタキシャル PZT 薄膜を用いて、intrinsic および extrinsic な圧電効果の定量的な寄与を明らかにした。Si 基板上の多結晶 PZT 薄膜の正および逆圧電効果から得られた横圧電定数 $|e_{31,f}|$ はそれぞれ 6.4 C/m^2 および $11.5 \sim 15.0 \text{ C/m}^2$ となった。一方で、MgO 基板上のエピタキシャル PZT 薄膜の正・逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ はそれぞれ 3.4 C/m^2 および $4.6 \sim 4.8 \text{ C/m}^2$ となった。正圧電効果は電界印加によるドメイン回転などが生じないため、格子ひずみのみによる intrinsic な圧電効果であると言える。これに対して、逆圧電効果は intrinsic な圧電効果に電界印加によるドメイン回転などの extrinsic な圧電効果が重畳されているため、逆圧電効果から求めた圧電定数は正圧電定数から求めた圧電定数よりも大きな値となった。逆圧電効果の場合、エピタキシャル PZT 薄膜では電界印加によって線形な変位の増加を示し、横圧電定数 $|e_{31,f}|$ は一定の値となった。この結果はエピタキシャル PZT 薄膜の圧電特性は intrinsic な圧電効果と線形な extrinsic な圧電効果の寄与のみによって成り立っているということを示唆している。一方で、多結晶 PZT 薄膜は明確に非線形な逆圧電特性を示した。これらの結果は、多結晶 PZT 薄膜の extrinsic な圧電効果は線形・非線形の両方の要素が含まれていることを示唆している。

第 3 章

圧電薄膜における正圧電特性の信頼性評価

3.1 緒言

現在, 圧電 MEMS デバイスを含む多くの MEMS デバイスには, 基板材料として Si が広く用いられている. しかしながら, 近年注目を集めている圧電振動発電素子や将来性が期待されるフレキシブルデバイスのような大変形を伴う用途を考えた場合, 脆性材料である Si は最適な基板材料とは言えない. この問題を解決する方法の一つとして, 高分子有機材料や金属などの柔軟性に優れた材料の使用が挙げられ, 実際にこれらの材料を基板として用いた研究は盛んに行われている^{(20), (112)-(116)}. しかしながら, 高分子有機材料は金属以上の柔軟性を示す一方, その多くは 200°C 以下の低融点を有しているため, ゴルーゲル法やスパッタリング法といった一般的な薄膜作製プロセス (500°C 以上⁽¹¹⁷⁾) を用いて有機基板上に直接圧電薄膜を成膜することはできない. そこで, 有機基板上に高品質な圧電薄膜を作製する方法として, MgO やサファイア (Al_2O_3) などの単結晶基板上に薄膜をエピタキシャル成長させた後, レーザーリフトオフと呼ばれる薄膜転写技術によって有機基板上に薄膜を転写するプロセスが提案されている^{(113), (115), (116), (118)}. ただしこの方法では, 高価な単結晶基板を使用すること, 薄膜転写プロセス自体が容易ではないこと, 量産性が低いこと, などが大きな課題として考えられる.

一方, 金属はその多くが 1000°C 以上の高融点を有しているため, 既存の薄膜作製プロセスを用いて金属基板上に直接圧電薄膜を成膜することが可能である. また, 延性材料である金属は高分子有機材料と比べて柔軟性の面では劣るものの大きな破壊強度を有しており, 例えば一般的なオーステナイト系ステンレス (SUS304) の破壊靱性値 K_{Ic} は Si の 100 倍以上にもなる (SUS304: $K_{Ic} > 100 \text{ MPa m}^{1/2}$, Si: $K_{Ic} < 1 \text{ MPa m}^{1/2}$)^{(119), (120)}. こうした金属の利点を生かし, 最大の機械的負荷が作用する共振状態での使用が想定される圧電振動発電素子の基板として, 金属を用いた研究が多数報告されている^{(118), (121)-(126)}. さらに, 従来の MEMS プロセスも適用可能であることから, 金属基板上圧電薄膜は振動発電素子への応用だけにとどまらず, 圧電 MEMS と金属 MEMS の融合による新たな分野の開拓を実現するための大きなシーズとなりうる.

圧電 MEMS デバイスを実用化するうえでは, センシングやアクチュエーションに高い精度が求められる. そのため, 圧電薄膜の圧電特性だけでなく, その信頼性についても十分な知見が必要不可欠となる. 特に, メンテナンスフリーかつ長寿命が最大の利点であるエナジーハーベスティングでは, 圧電振動発電素子における正圧電特性の長期信

信頼性は非常に重要な意味を持つ。圧電薄膜の信頼性については、電氣的負荷が作用した際の圧電特性の経時変化、すなわち逆圧電特性の信頼性に関する研究が過去にいくつも報告されている⁽¹²⁷⁾⁻⁽¹³²⁾。しかしながら、機械的負荷が作用した際の圧電特性の経時変化、すなわち正圧電特性の信頼性に関しては、今までのところ報告がほとんどない。また、Si 基板および金属基板上圧電薄膜を用いた振動発電素子の長期信頼性についても、同様に詳細な評価が行われていないのが現状である。

本章では、フェライト系ステンレス(SUS430)基板上 PZT 薄膜の正圧電特性の経時変化を観察し、3 日間の短期的な実験結果から正圧電特性の長期信頼性を評価する。そして、圧電薄膜に加わる機械的負荷の大きさと正圧電特性の劣化との関係性についての議論を行う。併せて、圧電振動発電素子への応用を見据え、基本的な振動発電特性についても評価する。金属は Si とは違い、容易に大変形を生じさせることができるため、金属基板上圧電薄膜を用いることで、Si 基板上圧電薄膜には印加できない大きな機械的負荷を印加することが可能となる。

3.2 実験方法

3.2.1 ステンレス基板上 PZT 薄膜の作製

本実験では、長さ 20 mm、幅 5 mm、厚さ 100 μm の SUS430 基板上に PZT 薄膜を成膜したものを評価サンプルとして使用した。成膜工程は全て RF マグネトロンスパッタリング法を用いて行った。はじめに、Ti 密着層(2 nm)、Pt 下部電極層(200 nm)を 575°C で、シード層となるチタン酸ランタン鉛((Pb,La)TiO₃, PLT) (90 nm)を 650°C でそれぞれ成膜した。PLT は PZT と同様にペロブスカイト型結晶構造を有しており、また PLT と PZT の格子定数はそれぞれ 0.391 nm⁽¹³³⁾, 0.402 nm⁽¹³⁴⁾と近い値であることから、パイロクロア相のない高品質な PZT 薄膜の結晶成長を促進する働きが期待できる⁽¹³⁵⁾。PLT 上に MPB 組成付近(Zr/Ti = 53/47)の PZT 薄膜(4 μm)を成膜した。基板の設定温度は 800°C とし、アルゴン(Ar)と酸素(O₂)の混合ガス雰囲気中で結晶成長させた。PLT と PZT ター

Table 3.1 Sputtering conditions of each thin film.

	Ti	Pt (Bottom)	PLT
Target	Ti	Pt	[(Pb _{0.9} ,La _{0.1})TiO ₃] _{0.8} + (PbO) _{0.2}
Set temperature (°C)	575	575	650
Gas composition of Ar/O ₂ (sccm)	20/0	20/0	19.5/0.5
Gas pressure (Pa)	0.7	0.5	0.5
RF power (W)	100	100	150
Sputtering time (min)	5	15	25
	PZT	Pt (Top)	
Target	[Pb(Zr _{0.53} ,Ti _{0.47})O ₃] _{0.8} + (PbO) _{0.2}	Pt	
Set temperature (°C)	800	Room temperature	
Gas composition of Ar/O ₂ (sccm)	9/1	10/0	
Gas pressure (Pa)	0.4	0.5	
RF power (W)	160	50	
Sputtering time (min)	240	0.5	

ゲットは鉛(Pb)の蒸発を補う目的で酸化鉛(PbO₂)を過剰に添加している。PZT 薄膜は 600°C の大気中で 90 分間アニール処理を行った。最後に、シャドウマスクを用いて Pt 上部電極層(50 nm)のパターニングを行った。RF マグネトロンスパッタリング法を用いた成膜工程の詳細な条件を Table 3.1 に示す。作製した短冊状のサンプルは、長手方向の一端を治具で固定することにより長さ 13 mm、幅 5 mm、厚さ 104 μm のカンチレバー構造とした。治具に固定された PZT/SUS430 ユニモルフカンチレバーの概略図を Figure 3.1 に示す。

XRD 測定法を用いて、PLT/Pt/Ti/SUS430 基板上に成膜した PZT 薄膜の結晶構造を評価した。結晶構造評価方法および測定条件については、付録 A の A.1 にてその詳細を説明する。PLT/Pt/Ti/SUS430 基板上 PZT 薄膜の $2\theta/\theta$ XRD パターンを Figure 3.2 に示す。グラフの横軸は X 線の検出角 2θ (deg)を、縦軸は散乱 X 線の強度(Count per second, cps)をそれぞれ表す。Figure 3.2 より、SUS430 基板上 PZT 薄膜からは(001), (101), (111), (002)PZT ペロブスカイト相の回折ピークが観察され、複数の結晶方位面が混在するランダム配向の多結晶ペロブスカイト構造を有していることが分かった。 $2\theta = 39.7^\circ$ の回折ピークは下部電極の(111)Pt を示す。

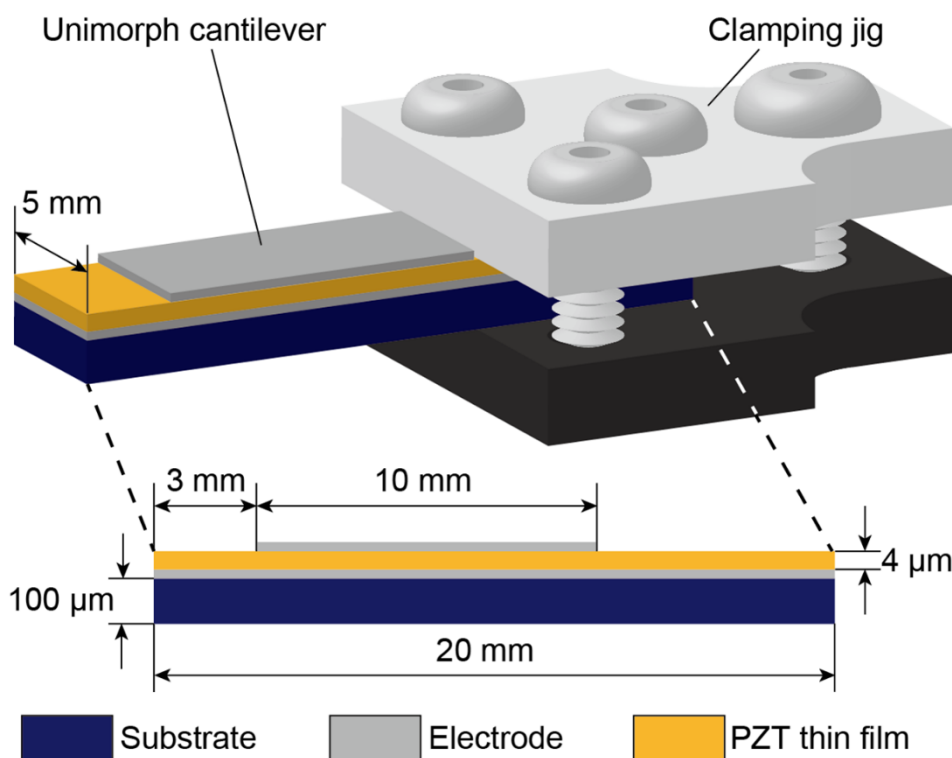


Figure 3.1 Schematic illustration of the unimorph cantilever of PZT thin film on stainless-steel substrate fixed by a clamping jig.

続いて、SUS430 基板上 PZT 薄膜の誘電特性を評価した。誘電特性評価方法については、付録 A の A.2 にてその詳細を説明する。LCR メータ(NF, ZM2353)を使用して、上下電極間に 1 kHz, 1 V_{pp} の交流電圧を印加した際の静電容量 C_p および誘電損失 $\tan \delta$ を測定した。測定の結果、静電容量は 41.0 nF となり、付録 A の式(A.2)から算出した SUS430 基板上 PZT 薄膜の比誘電率 ϵ_r は 495 となった。また、誘電損失は 0.018 となった。

さらに、室温において、上部電極に負にバイアスしたユニポーラの正弦波電圧(1 kHz, 20 V_{pp})を 1 分間印加する分極処理を行った後、正圧電特性評価系(Figure 2.10)を用いて、作製した SUS430 基板上 PZT 薄膜の正圧電特性を評価した。測定周波数は 30 Hz, カンチレバー先端への入力変位は 21 μm とした。測定した結果と式(2.34)から正圧電定数 $|e_{31,f}|$ を算出した結果、 $|e_{31,f}| = 4.2 \text{ C/m}^2$ となった。信頼性評価前の SUS430 基板上 PZT 薄膜の誘電特性および圧電特性を Table 3.2 に示す。

Table 3.2 Initial dielectric and piezoelectric properties of the PZT thin film on stainless-steel substrate.

Capacitance (nF)	41.0
Dielectric loss $\tan \delta$	0.018
Relative dielectric constant ϵ_r	495
Effective transverse piezoelectric coefficient $ e_{31,f} $ (C/m ²)	4.2

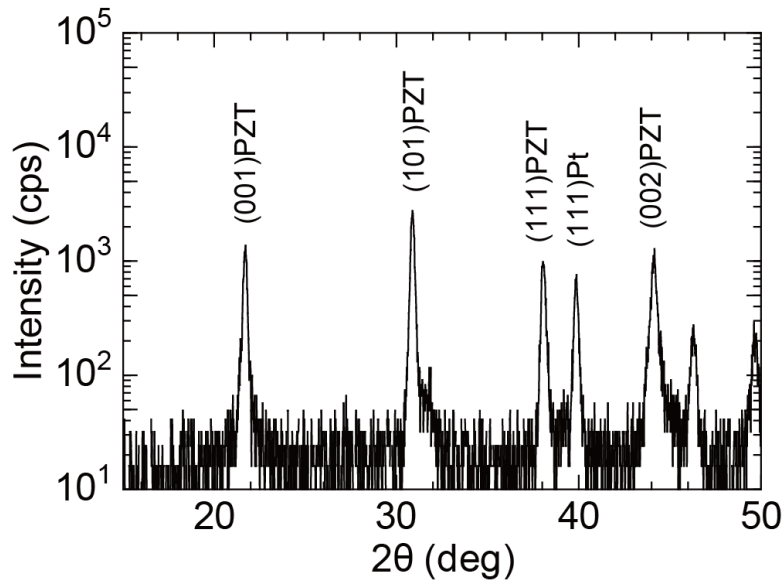


Figure 3.2 XRD patterns of PZT thin film on Pt-coated stainless-steel substrate. The PZT thin film has the perovskite structure with a random orientation.

3.2.2 振動発電特性の評価方法

振動発電特性評価系の概略図および写真を Figure 3.3 に示す．作製した評価サンプル (Figure 3.1) を加振器 (EMIC, 512-A) 上に固定し，ユニモルフカンチレバーの上部・下部電極それぞれに銀ペーストを用いて金線を接続する．入力する振動の強度や周波数はパワーアンプ (EMIC, 371-A) と周波数特性分析器 (NF, FRA5095) またはファンクションジェネレータ (NF, WF1946A) を用いて任意に変更することが可能となっている．カンチレバー固定端における加速度振幅の測定には加速度ピックアップ (EMIC, 710-C) とチャージアンプ (EMIC, 6001-A) を用いる．また，ユニモルフカンチレバーの上下電極間には可変抵抗器を接続し，振動によって発生した抵抗器間の出力電圧を周波数特性分析器またはオシロスコープ (NF, GDS1062A) で測定する．カンチレバーの変位はレーザードップラー振動変位計 (ONO SOKKI, LV-1720A) で測定する．出力電力の算出方法については，付録 A の A.4 にてその詳細を説明する．本実験では，出力電圧および電力の (1) 周波数依存性，(2) 負荷抵抗依存性の 2 項目について評価を行う．また，カンチレバーのモード形状，応力分布に関しても計算により明らかにする．なお，ユニモルフカンチレバー型圧電振動発電素子の理論出力電力を算出する理論式の導出や振動発電特性評価結果に関する詳しい考察は第 4 章に譲ることとし，本章では結果を簡潔に述べるにとどめる．

(1) 周波数依存性評価

圧電振動発電素子の出力電圧は振動振幅が最大となるカンチレバーの共振周波数において最大となる．そこで，カンチレバーの共振周波数の前後で振動周波数のスイープを行い，カンチレバー変位および出力電圧の周波数依存性を測定する．カンチレバー変位の測定位置は固定端から 7 mm の位置とする．また，測定する出力電圧は回路開放状態とする．加振加速度を一定値に固定した状態で，加振加速度ごとに周波数依存性評価を行い，カンチレバー変位および出力電圧が最大となる周波数（共振周波数）を特定する．

(2) 負荷抵抗依存性評価

加振加速度を一定値に固定し，周波数依存性評価で得られたカンチレバーの共振周波数のもとで負荷抵抗値を変化させ，出力電圧の負荷抵抗依存性を測定する．抵抗値 R とそのときの出力電圧 V を付録 A の式 (A.10) に代入することで出力電力 P を算出し，出力電力が最大となる最適抵抗値 R_{opt} を特定する．

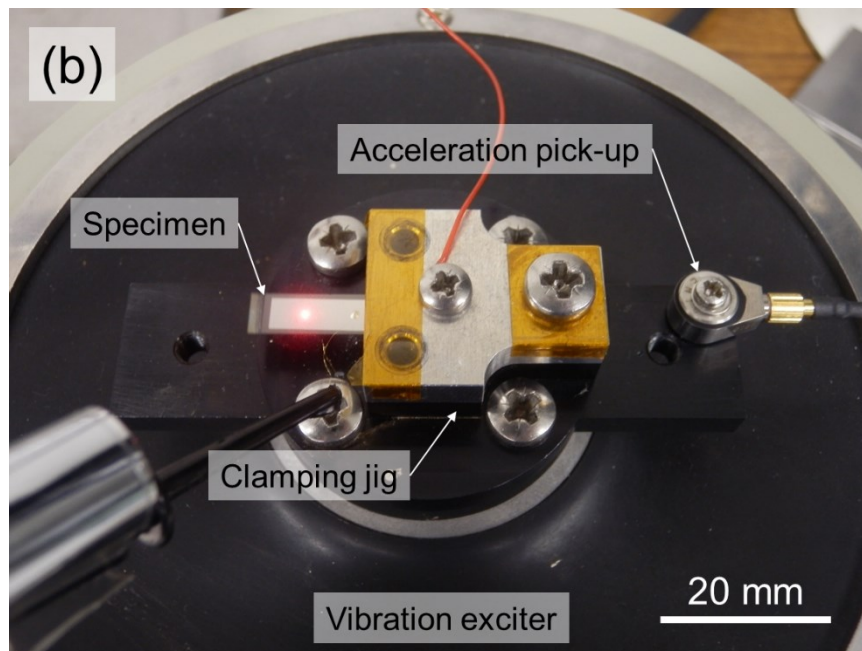
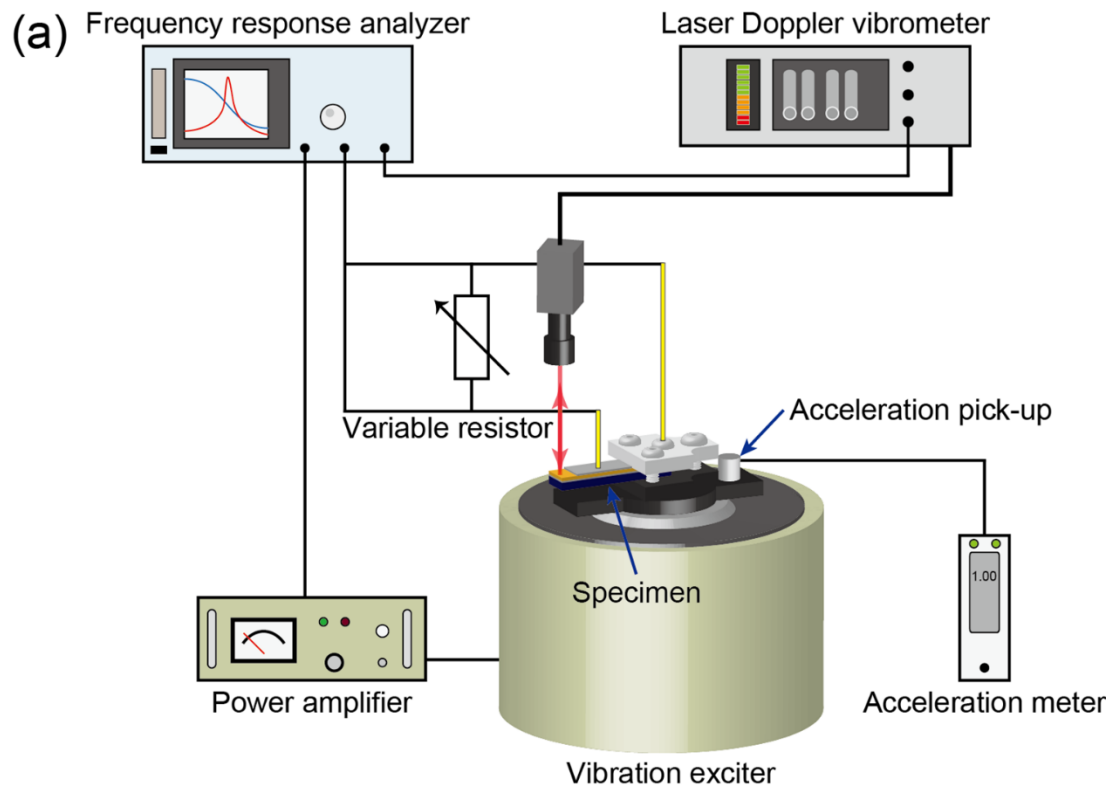


Figure 3.3 Experimental set-up for measuring output power: (a) schematic illustration and (b) photograph. The specimen was mounted on the vibration exciter and the acceleration pick-up was attached to the base of the cantilever. The top and bottom electrodes of the unimorph cantilever were connected to an external load resistance using gold wires and silver paste.

3.2.3 正圧電特性の信頼性評価方法

振動発電特性評価後、信頼性評価を行う直前に、PZT 薄膜の分極処理として、室温にて負にバイアスしたユニポーラの正弦波電圧(1 kHz, 20 V_{pp})を上下電極間に 1 分間印加した。使用する評価系は振動発電特性評価時と同様で、評価サンプルへの加振を 3 日間(2.59 × 10⁵ 秒間)連続して行った。入力振動の周波数はカンチレバーの共振周波数とし、加振強度(加速度)は 5 m/s², 15 m/s², 25 m/s² の 3 条件それぞれで信頼性評価を行うことで、加振強度、すなわち圧電薄膜への機械的負荷の大きさが圧電特性に与える影響を知ることができる。3 条件の試験は全て同一の評価サンプルを用いて行った。長時間にわたる測定中に、共振周波数や加速度、カンチレバー変位の変動が予想されたが、本実験では周波数は固定し、可能な限り変位が一定になるよう加速度の微調整を行うことで、測定中の加振条件の制御を行った。また、測定中の実験室の温度・湿度は厳密に制御していないが、室内であるため大きな温度・湿度変化はないものとして実験を実施した。

測定項目としては、決まった時間ごとに加振中の評価サンプルの回路開放状態および最適抵抗時の出力電圧の両方を測定した。また、加振器を用いて入力したカンチレバー変位と出力電圧の関係から、次に導出する正圧電定数 $e_{31,f}$ の理論式を用いて圧電特性の変化を調べた。片持ち梁の曲率半径 R_1 は、オイラー・ベルヌーイ梁の仮定に基づいて、たわみの基礎式から算出する。Figure 3.4 に示すような、長さ l_m の先端質量を有する長さ l_b の片持ち梁を考える。この場合、荷重の分布は梁部分と先端質量部分とで異なる。そこで、梁への分布荷重を p_b 、先端質量への分布荷重を p_m とすると、固定端から x の点の曲げモーメント M は以下の 2 つの領域ごとに分けて考える必要がある。すなわち、

(i) $0 < x < l_b$ のとき

$$M = -\frac{p_b}{2}(l_b - x)^2 - p_m l_m \left(l_b + \frac{l_m}{2} - x \right) \quad (3.1)$$

(ii) $l_b < x < l_b + l_m$ のとき

$$M = -\frac{p_m}{2}(l_b + l_m - x)^2 \quad (3.2)$$

である。梁部分のひずみを求めるので、式(3.1)をたわみの基礎式に代入すると

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{1}{\sum Y_i I_i} \left\{ \frac{p_b}{2}(l_b - x)^2 + p_m l_m \left(l_b + \frac{l_m}{2} - x \right) \right\} \quad (3.3)$$

となり、式(3.3)を順次積分し、片持ち梁の固定端 $x = 0$ における境界条件 $i = 0, z = 0$ を考慮すると片持ち梁のたわみ z は以下ようになる。

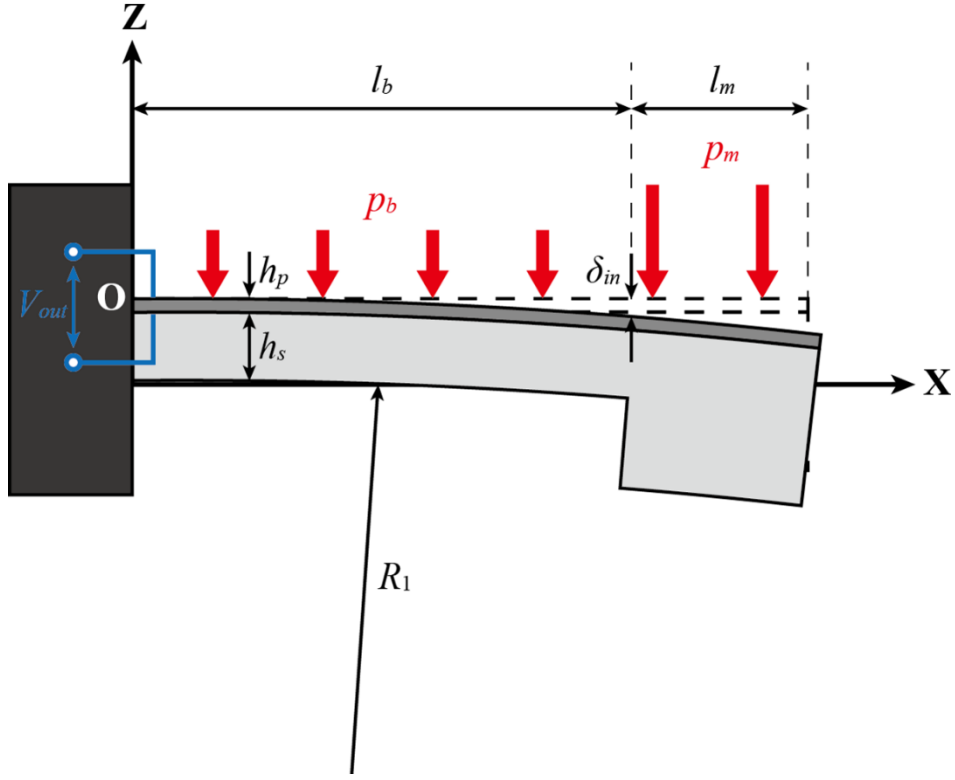


Figure 3.4 A schematic illustration of unimorph cantilever of length l_b with a tip mass of length l_m onto which a distributed force is applied.

$$z = \frac{1}{24 \sum Y_i I_i} \left\{ p_b (6l_b^2 x^2 - 4l_b x^3 + x^4) + 2p_m l_m (6l_b x^2 + 3l_m x^2 - 2x^3) \right\} \quad (3.4)$$

片持ち梁の先端（先端質量は含まない）における変位 z_b は $x = l_b$ のときであり，式(3.4)より

$$z_b = \frac{1}{24 \sum Y_i I_i} \left\{ 3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m (4l_b + 3l_m) \right\} \quad (3.5)$$

となる．よって， $0 < x < l_b$ における任意の点での梁のたわみ z は，式(3.4), (3.5)より z_b を用いて

$$z = \frac{p_b (6l_b^2 x^2 - 4l_b x^3 + x^4) + 2p_m l_m (6l_b x^2 + 3l_m x^2 - 2x^3)}{3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m (4l_b + 3l_m)} z_b \quad (3.6)$$

となる．

また，曲げモーメント M による梁の曲率半径 R_1 は，式(3.6)を2階微分することで

$$\frac{1}{R_1} = \frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{12\{p_b(l_b - x)^2 + p_m l_m(2l_b + l_m - 2x)\}}{3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m(4l_b + 3l_m)} z_b \quad (3.7)$$

と表せるので、圧電薄膜内部のひずみ S_1 を表す式(2.20)は式(3.7)を考慮すると

$$S_1 = -\frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{Y_p h_p + Y_s h_s} \cdot \frac{6\{p_b(l_b - x)^2 + p_m l_m(2l_b + l_m - 2x)\}}{3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m(4l_b + 3l_m)} z_b \quad (3.8)$$

と書き換えられる．さらに、式(3.8)を式(2.17)に代入し、圧電薄膜が基板に対して十分薄いと仮定($h_p \ll h_s$)すると

$$D_3 = -e_{31,f}(1 - \nu_s) h_s \frac{6\{p_b(l_b - x)^2 + p_m l_m(2l_b + l_m - 2x)\}}{3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m(4l_b + 3l_m)} z_b \quad (3.9)$$

となる．よって、幅 w 、長さ dx の微小な電極に発生する電荷 q は

$$q = -e_{31,f}(1 - \nu_s) h_s \frac{6\{p_b(l_b - x)^2 + p_m l_m(2l_b + l_m - 2x)\}}{3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m(4l_b + 3l_m)} z_b w dx \quad (3.10)$$

となり、 $x = x_0$ から $x = x_1$ の間に発生する全電荷 Q は

$$Q = -\frac{2h_s w e_{31,f}(1 - \nu_s)(x_1 - x_0)}{3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m(4l_b + 3l_m)} \cdot [p_b \{3l_b^2 - 3l_b(x_1 + x_0) + (x_1^2 + x_1 x_0 + x_0^2)\} + 3p_m l_m \{2l_b + l_m - (x_1 + x_0)\}] z_b \quad (3.11)$$

となる．ここで、 $Q = C_p V$ であるから横圧電定数 $e_{31,f}$ は

$$e_{31,f} = -\frac{C_p}{2h_s w(1 - \nu_s)(x_1 - x_0)} \cdot \frac{V}{z_b} \frac{3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m(4l_b + 3l_m)}{p_b \{3l_b^2 - 3l_b(x_1 + x_0) + (x_1^2 + x_1 x_0 + x_0^2)\} + 3p_m l_m \{2l_b + l_m - (x_1 + x_0)\}} \quad (3.12)$$

特に、先端質量のない単純な長さ l の片持ち梁の場合、式(3.12)において $l_b = l, l_m = 0$ とすればよく

$$|e_{31,f}| = \frac{3l^4 C_p}{2h_s w(1 - \nu_s)(x_1 - x_0) \{3l^2 - 3l(x_1 + x_0) + (x_1^2 + x_1 x_0 + x_0^2)\}} \cdot \frac{V_{out}}{\delta_{in}} \quad (3.13)$$

となる．

3.3 実験結果と考察

3.3.1 振動発電特性

(1) 周波数および負荷抵抗依存性

発電特性の経時変化を評価するに当たり，まず始めに評価サンプルの共振周波数，最適抵抗値を調べた．カンチレバー変位および出力電圧の周波数依存性を Figure 3.5 に示す．カンチレバー変位は固定端から 7 mm の位置で測定した振動の片振幅であり，出力電圧は回路開放状態の電圧である．Figure 3.5(a), (b)より，カンチレバー変位と出力電圧の周波数応答は良好に一致した．また，共振曲線は加速度の増加に伴って硬化バネ効果による非線形性の影響が大きくなり共振周波数が上昇した．加速度 25 m/s^2 ，共振周波数 344.4 Hz における，測定点での最大変位および出力電圧はそれぞれ $338.8 \text{ }\mu\text{m}$ ， $248.8 \text{ mV}_{\text{rms}}$ に達した．

出力電圧および出力電力の負荷抵抗依存性を Figure 3.6 に示す．出力電力は付録 A の式(A.10)を用いて算出した．加振周波数は共振周波数として，負荷抵抗値を $1 \text{ k}\Omega$ から $100 \text{ k}\Omega$ まで変化させた場合，加振加速度に関わらずほぼ一定の抵抗値 $11 \sim 12 \text{ k}\Omega$ において出力電力が最大化した．一方，付録 A の式(A.15)から最適抵抗値を算出した結果は $11.3 \sim 12.0 \text{ k}\Omega$ となり，最適抵抗値の実測値と理論値が良好に一致した．また，加速度 25 m/s^2 での最大出力電力は $2.50 \text{ }\mu\text{W}$ に達した．各加速度における振動発電特性を Table 3.3 にまとめる．

Table 3.3 Power generation performances for each acceleration.

	Acceleration (m/s^2)		
	5	15	25
Resonance frequency (Hz)	323.7	340.0	344.4
Tip displacement (μm)	125.7	338.1	423.8
Output voltage with an open-circuit state (mV_{rms})	61.8	184.4	248.8
Optimal load resistance ($\text{k}\Omega$)	12.2	11.7	11.3
Output power (μW)	0.161	1.47	2.50
Maximum stress amplitude (MPa)	29.8	80.0	100

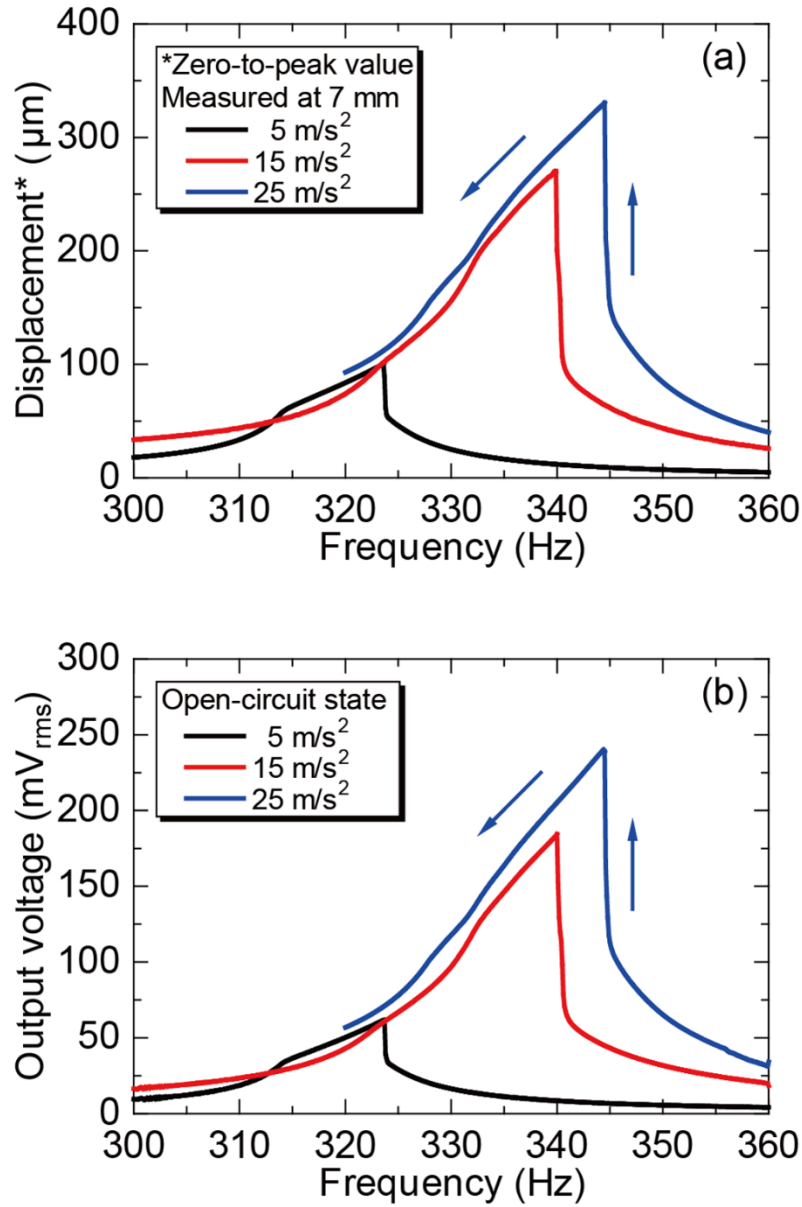


Figure 3.5 Frequency response of the PZT/stainless-steel unimorph cantilever: (a) the cantilever displacement at 7 mm from the fixed end and (b) the output voltage with an open-circuit state. The resonance curves of cantilever displacement and output voltage were in good agreement. The PZT/stainless-steel unimorph cantilever showed the nonlinear resonance caused by hardening spring effect.

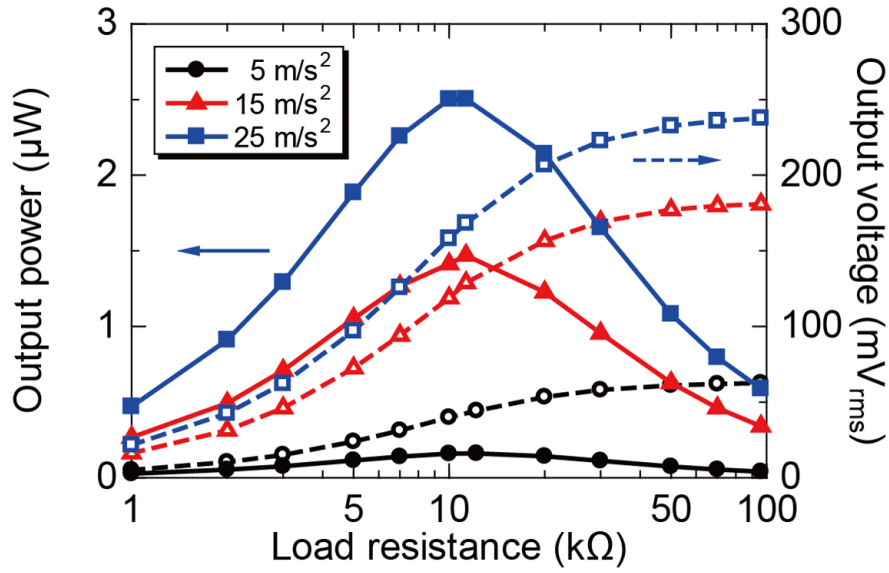


Figure 3.6 Output power and output voltage of the PZT/stainless-steel unimorph cantilever as a function of load resistance at resonance frequency. When the excitation acceleration was 25 m/s^2 , the maximum output power reached $2.50 \text{ } \mu\text{W}$ at the optimal load resistance of $11.3 \text{ k}\Omega$.

(2) モード形状および応力分布

レーザードップラー変位振動計を用いて測定したカンチレバー変位から 1 次共振時のモード形状を求めた．等分布外力を受ける片持ち梁において，長さ l のカンチレバーの長手方向の任意の点 x における変位 z は式(3.6)で表される．本実験で用いた評価サンプルは $l_b = 13 \text{ mm}$, $l_m = 0 \text{ mm}$ であり，変位が既知な点（測定点）は $x = 7 \text{ mm}$ の位置であるから，これらを式(3.4)に代入すると

$$z_{l=13, x=7} = 34251 \cdot \frac{p}{24 \sum Y_i I_i} \quad (3.14)$$

となる．よって，式(3.4), (3.14)より任意の点 $x (0 < x < l_b)$ における変位 z は測定点の値 $z_{l=13, x=7}$ を用いて

$$z = \frac{1}{34251} (6 \cdot 13^2 x^2 - 4 \cdot 13 x^3 + x^4) z_{l=13, x=7} \quad (3.15)$$

と表すことができる．式(3.15)と測定点の変位の値を用いて算出したカンチレバーのモード形状を Figure 3.7 に示す．これより，加速度 25 m/s^2 での共振時のカンチレバー先端変位（片振幅）は $423.8 \text{ } \mu\text{m}$ となった．

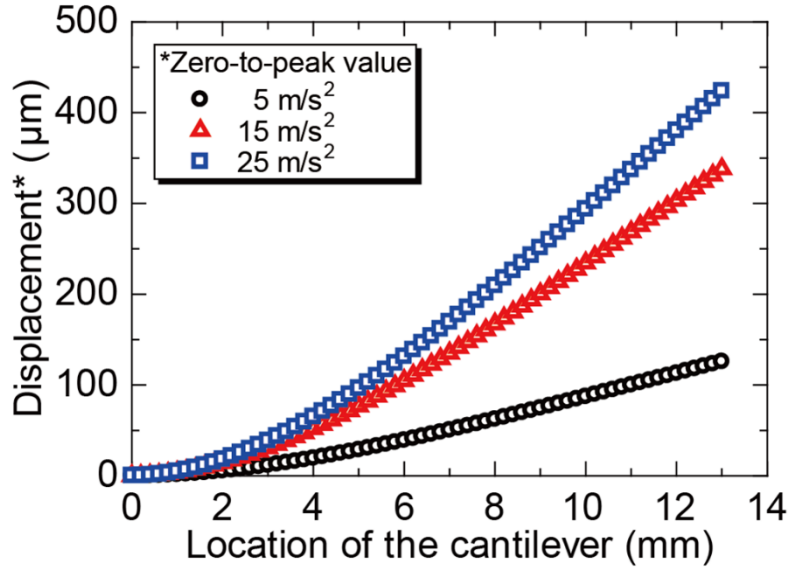


Figure 3.7 Cantilever displacement for each acceleration from the calculation using Eq.(3.15).

さらに、カンチレバー長手方向の任意の点 x における、圧電薄膜に発生する応力振幅 T_1 を求めた。カンチレバーの曲率半径 R_1 は式(3.15)を用いて

$$\frac{1}{R_1} = \frac{4}{11417} z_{l=13, x=7} (l-x)^2 \quad (3.16)$$

と表されるので、圧電薄膜内部のひずみ S_1 は

$$S_1 = \frac{2}{11417} \cdot \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{Y_p h_p + Y_s h_s} z_{l=13, x=7} (l-x)^2 \quad (3.17)$$

となり、従って、基板表面に作用する応力 T_1 は圧電薄膜が基板に対して十分薄いとき、すなわち $h_p \ll h_s$ のとき

$$T_1 = Y_s S_1 = \frac{2Y_s h_s}{11417} z_{l=13, x=7} (l-x)^2 \quad (3.18)$$

となる。ここで、 Y_s は基板のヤング率、 h_s は基板の厚みをそれぞれ表す。SUS430 のヤング率には 200 GPa を用いた⁽¹³⁶⁾。式(3.18)を用いて算出した基板表面に発生する応力のカンチレバー長手方向分布を Figure 3.8 に示す。これより、カンチレバー固定端において、最大の繰り返し応力が作用することが分かる。また、加速度 25 m/s² での最大応力は 100 MPa に達した。SUS430 の疲労限度は 200 MPa であるため、基板が本試験で印加する負荷によって破壊に至ることがないことが分かる⁽¹³⁷⁾。ただし、PZT 薄膜について

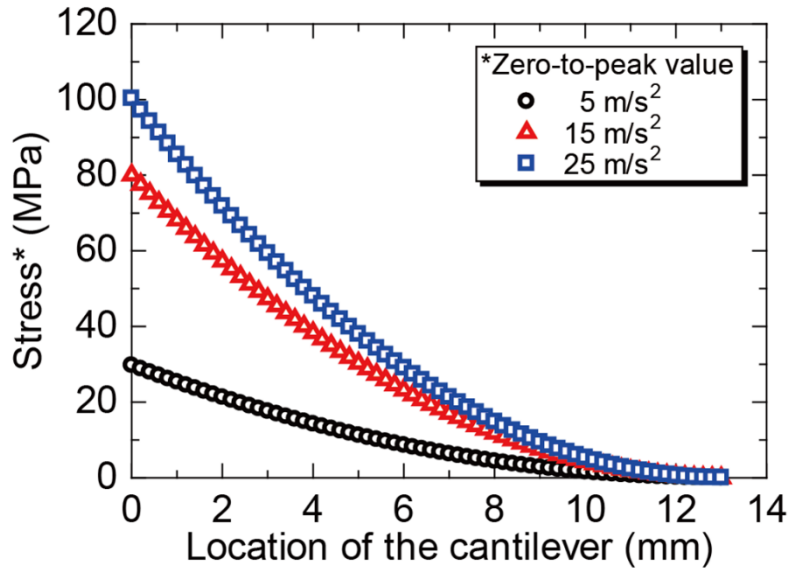


Figure 3.8 Stress distribution along the longitudinal direction of the cantilever for each acceleration from the calculation using Eq.(3.18).

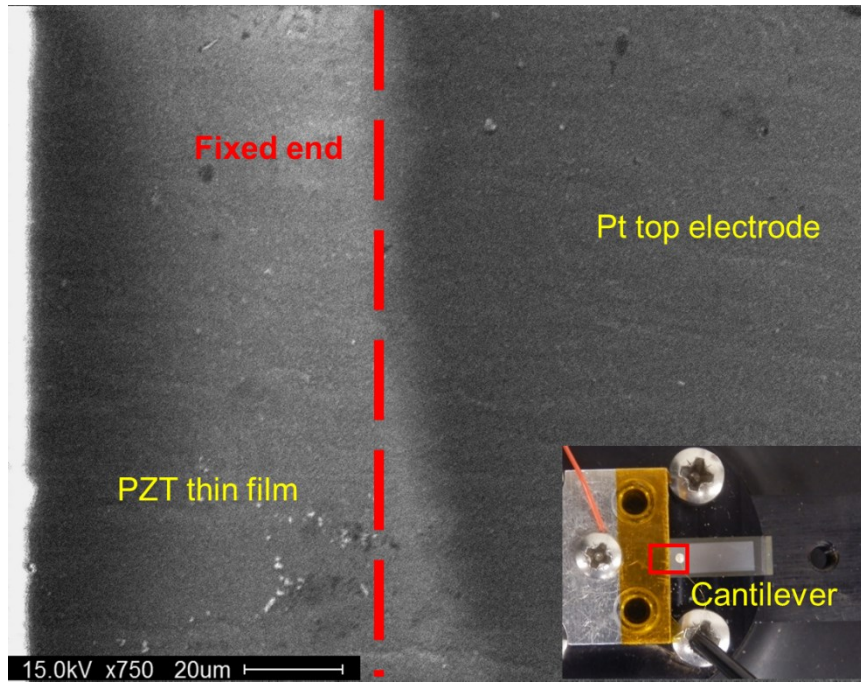
は、破壊強度に関する報告がないので、信頼性評価を通して圧電特性の劣化や破壊に至るプロセスの観察を行う。

3.3.2 正圧電特性の信頼性

正圧電特性の信頼性評価においては、3.3.1 項で測定した周波数、最適抵抗値、カンチレバー変位(Table 3.3)を初期条件として設定し、加振器による 3 日間 (2.59×10^5 秒間)の連続加振試験を行った。また信頼性評価直前に、PZT 薄膜の分極処理として、室温において負にバイアスしたユニポーラの正弦波電圧(1 kHz, 20 V_{pp})を上下電極間に 1 分間印加した。信頼性評価開始時 (30 秒後) と終了時 (2.59×10^5 秒後) の誘電特性および振動発電特性を Table 3.4 に示す。測定期間中、どの加振加速度においても静電容量および誘電損失の変化はほとんど見られず、誘電特性の劣化はないと考えられる。また、走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)を使用して、加速電圧 15.0 kV、倍率 750 倍の条件で観察を行った。加速度 25 m/s²での加振試験終了後の PZT 薄膜表面の SEM 画像を Figure 3.9 に示す。画像はユニモルフカンチレバーで最大の繰り返し応力が作用する固定端近傍を撮影したものである。Figure 3.9 の SEM 画像は比較的低倍率ではあるが、この倍率においては圧電薄膜にクラックなどの物理的な破損は観察されなかった。

Table 3.4 Aging behavior of the PZT thin film for each acceleration.

	Acceleration (m/s^2)		
	5	15	25
Capacitance (nF)	40.4 $\rightarrow$ 40.0	40.0 $\rightarrow$ 40.2	41.0 $\rightarrow$ 40.0
Dielectric loss $\tan \delta$	0.017 $\rightarrow$ 0.020	0.020 $\rightarrow$ 0.016	0.018 $\rightarrow$ 0.020
Output voltage with an open-circuit state (mV_{rms})	64.21 $\rightarrow$ 64.30	183.5 $\rightarrow$ 181.0	241.3 $\rightarrow$ 229.6
Output power (μW)	0.167 $\rightarrow$ 0.165	1.38 $\rightarrow$ 1.33	2.54 $\rightarrow$ 2.25
Decay rate of the output power (%)	1.0	3.8	11

**Figure 3.9** Surface SEM image of PZT/stainless-steel cantilever at the fixed end after measurement of aging behavior.

加速度が 25 m/s^2 の場合の信頼性評価前後のカンチレバー変位（固定端から 7 mm の位置）と回路開放状態の出力電圧の周波数応答を Figure 3.10 に示す。Figure 3.10 より、カンチレバー変位・出力電圧ともに測定前後で大きく共振曲線（共振周波数）が変化しており、振動の非線形性もより強くなっていることが分かった。加速度が 5 m/s^2 および 15 m/s^2 の場合についてもほぼ同様の傾向が見られた。この原因の一つとして、カンチレ

バー固定端の状態，すなわち治具による評価サンプルの締め具合が長時間の連続的な加振によってわずかに変化した可能性が考えられる．しかしながら，測定中はカンチレバー変位がほぼ一定となるよう微調整を行っており，変位の変動幅は最大でも 2.3%以下に収まるほど小さい．そのため，圧電薄膜に加わる機械的入力もまた一定であり，測定条件に変化はないものとみなすことができる．

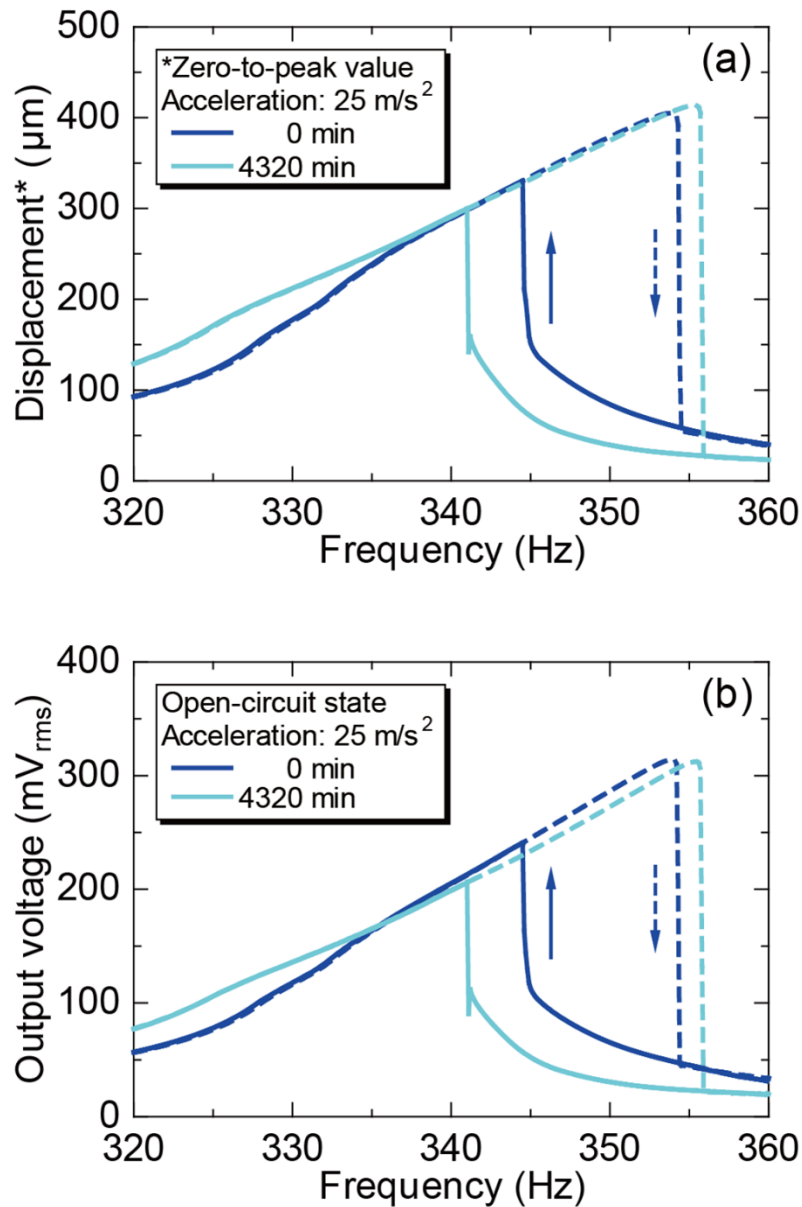


Figure 3.10 Comparison of frequency response at 25 m/s² of the PZT/stainless-steel unimorph cantilever between before and after aging measurement: (a) the cantilever displacement at 7 mm from the fixed end and (b) the output voltage with an open-circuit state.

回路開放状態における出力電圧と繰り返し応力回数との関係を Figure 3.11 に示す. 応力振幅 29.8 MPa (加速度 5 m/s²) の加振条件では, 出力電圧はほぼ一定で大きな変化は確認できなかった. 一方, 応力振幅 80.0 MPa (加速度 15 m/s²), 100 MPa (加速度 25 m/s²) の加振条件では, 出力電圧は 3 日間でそれぞれ 2.5 mV_{rms} (1.4%), 11.7 mV_{rms} (4.8%) 減少し, 加振強度の増大に伴って出力電圧の減少量も増大していることが分かった. このことから, 圧電薄膜に印加される繰り返し応力振幅と振動発電特性の間には相関があることが示唆される.

加振強度の違いによる試験結果の比較をより行いやすくするため, 付録 A の式(A.16) より算出される出力電力を測定開始時 (30 秒後) の値を 1 として正規化を行った. 正規化された出力電力の時間変化を Figure 3.12 に示す. 横軸の時間は対数目盛となっている. 応力振幅 29.8 MPa の場合, 出力電力の増減が激しく明確な変化の傾向を読み取ることはできなかった. 正味の出力電圧 (電力) が小さく電氣的ノイズの影響が無視できないために, 測定値にばらつきが生じやすくなったことが理由であると考えられる. 一方, 応力振幅 80.0 MPa, 100 MPa の場合, 出力電力は単調減少しており 3 日間でそれぞれ 4%, 11% 減少した. 応力振幅 80.0 MPa の条件では, 3 日間ほぼ一定の割合で線形に出力電力が減少しているのに対し, 応力振幅 100 MPa では, 測定開始 200 分後付近までは線形に出力電力が減少しているが, その後急激な減少を示した. 3 日間の出力電力の変化から長期的な推移の予測を行うため, 最小二乗法による回帰曲線を導入した. 応力振幅 80.0 MPa, 100 MPa の回帰曲線はそれぞれ式(3.19), (3.20)となる.

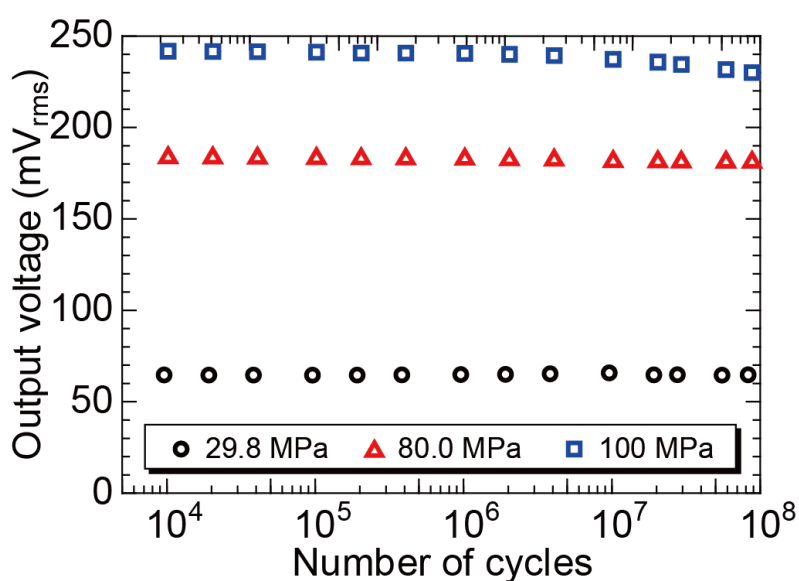


Figure 3.11 Output voltage with an open-circuit state as a function of number of cycles.

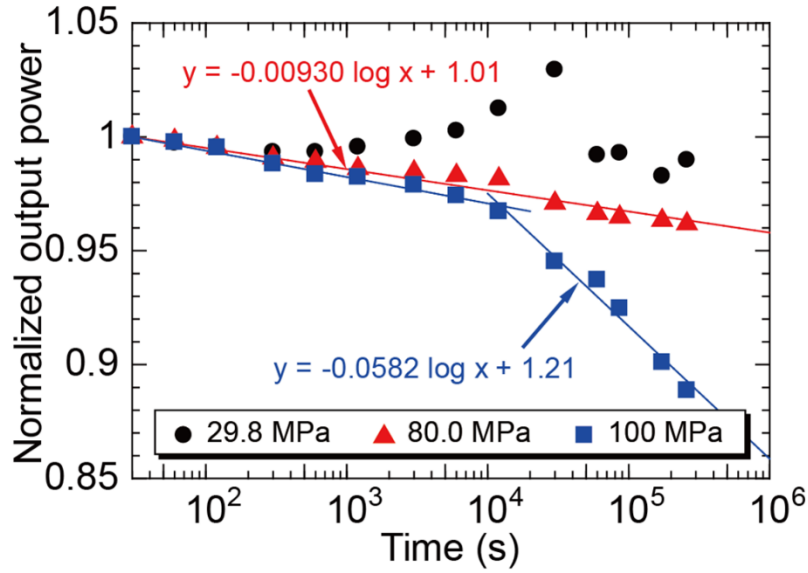


Figure 3.12 Normalized output power as a function of vibration time. The equations in the graph represent the decay curves calculated using the least square method.

$$y = -0.00930 \log x + 1.01 \quad (3.19)$$

$$y = -0.0582 \log x + 1.21 \quad (3.20)$$

ここで、 x は横軸の加振時間(s), y は縦軸の正規化された出力電力をそれぞれ表す。式(3.19), (3.20)より、応力振幅 80.0 MPa および 100 MPa の加振条件では、加振時間が一桁増加するたびにそれぞれ 0.93% および 5.8% 出力電力が低下することが分かる。この回帰曲線が長期的にも成り立つと仮定すると、初期値の 90% まで低下するまでの時間は、それぞれ 5.43×10^4 年、2.26 日と算出された。また、30 年間の低下幅はそれぞれ 6.97%, 31.5% となった。よって、応力振幅 80.0 MPa で加振し続けた場合でも、30 年後に初期値の 93% で発電可能であることを示しており、高い長期信頼性を有していることが分かった。

さらに、正圧電特性を測定することにより、加振試験なしの場合（応力振幅 0 MPa）と加振試験ありの場合との比較も行った。加振試験なしの場合の正圧電特性は、第 2 章で構築した正圧電特性評価系と式(2.34)を用いて算出し、一方、加振試験ありの場合の正圧電特性は、加振試験時のカンチレバー変位と出力電圧の関係から、式(3.13)を用いて算出した。算出した正圧電定数 $|e_{31,f}|$ を測定開始直後（60 秒後）の値を 1 として正規化を行った。正規化された正圧電定数 $|e_{31,f}|$ の時間変化を Figure 3.13 に示す。この結果から、応力振幅 0 ~ 80.0 MPa と 100 MPa との間で結果に明確な差が現れた。すなわち、80.0

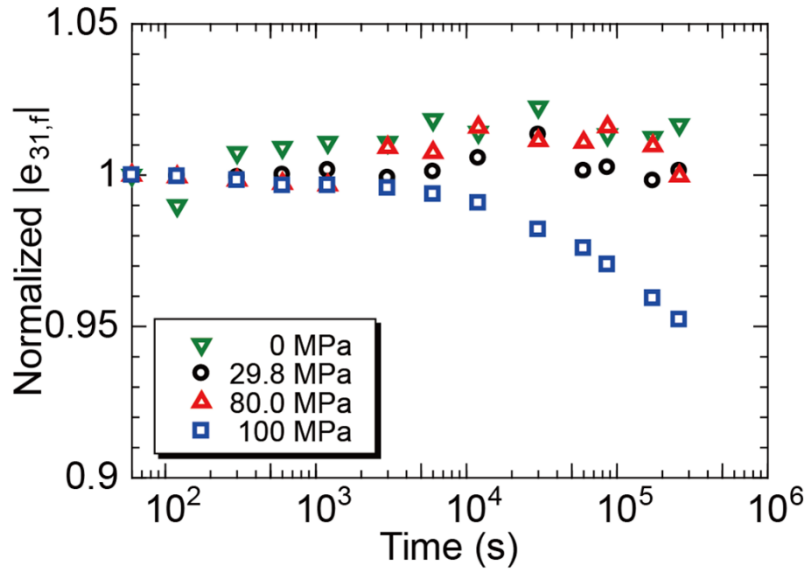


Figure 3.13 Aging behavior of the normalized effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$.

MPa 以下で 10^8 回の繰り返し応力を PZT 薄膜に印加しても、正圧電特性には大きな変化は見られない一方で、100 MPa で $10^6 \sim 10^7$ 回の繰り返し応力を PZT 薄膜に印加すると、明確かつ急激な正圧電特性の低下が確認された。よって、本試験からは 80.0 ~ 100 MPa の応力振幅で PZT 薄膜内部に致命的な変化が現れることが示唆された。なお、加振試験終了後、改めて分極処理を行うことで加振試験前と同水準まで正圧電特性が回復したため、圧電薄膜内部の脱分極が圧電特性低下の原因である可能性が高い^{(138),(139)}。以上より、PZT 薄膜の圧電特性を劣化させる原因となる機械的負荷（応力）には一定の閾値が存在することが分かった。

3.4 結論

本実験では、ステンレス基板上 PZT 薄膜における正圧電特性の信頼性評価を行った。また、振動発電素子への応用を前提とした振動発電特性評価も併せて行った。振動発電特性評価の結果、長さ 13 mm、幅 5 mm、厚さ 104 μm のユニモルフカンチレバーの共振周波数は 320~350 Hz となり、加速度の増加に伴って硬化バネ効果による非線形性が増大する結果となった。また、最適抵抗値は加速度に依らずおよそ 12 k Ω となり、加速度 25 m/s² での最大出力電力は 2.50 μW 、カンチレバー固定端における最大応力振幅は 100 MPa に達した。加振試験は 3 種類（応力振幅 29.8 MPa, 80.0 MPa, 100 MPa）の加振強度で、それぞれカンチレバーへの入力変位が一定となるよう加振試験中に適宜微調整を行い、3 日間 (2.59×10^5 秒間) の出力電圧の変化を測定した。最大加振強度である 25 m/s² の条件においても、信頼性評価前後で誘電特性の劣化や圧電薄膜・ステンレス基板の物理的な破損は見られなかった。一方、出力電圧（電力）の劣化は、加速度 15 m/s² 以上で観察され、応力振幅 80.0 MPa と 100 MPa の場合の出力電力の低下率は、時間が一桁進む度にそれぞれ 0.93% と 5.8% となった。測定結果から最小二乗法を用いて求めた回帰曲線によると、30 年間加振し続けた場合の出力電力の低下率は、それぞれ 6.97%, 31.5% となった。従って、PZT 薄膜に印加される応力振幅が 80.0 MPa 以下では、特に優れた長期信頼性が期待できると考えられる。さらに、加振試験の有無による圧電特性の劣化の比較から、PZT 薄膜の圧電特性を劣化させる原因となる機械的負荷（応力）には一定の閾値が存在することが分かった。また、試験後の分極処理による圧電特性の回復から、圧電特性劣化の原因は圧電薄膜の脱分極である可能性が高いことが示唆された。

第 4 章

金属基板上圧電薄膜を用いた振動発電素子

4.1 緒言

金属基板上圧電薄膜の利用は、より実用的な圧電型振動発電素子を実現するうえで有効な選択肢の一つとなりうる。その理由として、金属基板は、(1) 圧電薄膜の直接成膜が可能であり、また、(2) 延性材料特有の優れた柔軟性および破壊強度を有するからである。振動発電素子の多くはカンチレバー構造を採用しているが、素子の低共振周波数化のためには薄く長い梁と重い先端質量を有するカンチレバーの作製が必須の手段となる。その際、基板の物性値には低ヤング率、高密度が求められる。しかしながら、脆性材料の Si では十分な強度を維持しながら薄い梁を作製することが困難である。一方、金属基板は高破壊強度のため薄い梁を作製することができ、さらに高密度のため重い先端質量を付加することができる。よって、(3) Si 基板と比べて素子の共振周波数を低下させることが容易であること、もまた金属基板の利点となる。Si と一般的な金属の材料物性値を Table 4.1 に示す。表中の金属はチタン(Ti)を除いて Si よりもヤング率が高いものの、密度も全て Si よりも 2 倍以上高いことが分かる。

さらに、CTE も最適な基板を選定する際の重要な指標となる。なぜならば、高温の薄膜作製プロセスを経て作製された圧電薄膜は、基板との CTE の差に起因する引張または圧縮の熱応力を受けるからである。また、基板が薄くなればなるほど、熱応力によって素子に発生するたわみが大きくなるため、このような素子の初期変形を抑制するためには圧電薄膜との間で CTE の差が小さな金属基板を採用する必要がある。Table 4.2 より、Si の CTE は $3.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であるのに対し、PZT の CTE は $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と報告されており⁽¹⁴⁰⁾、500°C 以上の高温の薄膜作製プロセスから室温に至る温度変化の過程で PZT 薄膜には大きな引張応力が発生することが分かる。一方、Ti やフェライト系ステンレス (SUS430) の CTE は比較的 PZT のそれに近く、これらの金属を基板に用いることで PZT 薄膜に発生する熱応力を緩和することができる。

本章では、高出力化・小型化という両立が非常に困難な 2 つの課題をともにクリアすべく、金属基板上圧電薄膜を用いたユニモルフカンチレバー型振動発電素子の作製および評価に取り組む。ワイヤレスセンサノードの電源に必要とされる 100 μW を目標に設定し、主に素子設計の面から高出力化・小型化に向けた検討を行う。そこでまず始めに、カンチレバー形状、圧電薄膜の圧電特性および素子の振動特性 (Q 値) から出力電圧および出力電力を算出する理論式を導出する。この理論式に基づいて素子設計を行い、

微細加工技術を用いて 20 mm 角の小さな基板内に 100 Hz 以下の共振周波数を有する小型素子を作製する。また、金属基板上圧電薄膜の圧電特性向上のために成膜条件の改善も併せて行い、素子構造・材料の両面から振動発電特性向上を図る。圧電体材料には従来の PZT だけでなく、代表的な非鉛系圧電体材料として注目を集める KNN を用い、PZT と同様の振動発電特性評価を行うことで KNN 薄膜の振動発電素子への応用可能性についても検討する。KNN は斜方晶である強誘電体ニオブ酸カリウム(KNbO_3 , KN)と同じく斜方晶である反強誘電体ニオブ酸ナトリウム(NaNbO_3 , NN)との固溶体であり⁽¹⁴¹⁾、⁽¹⁴²⁾、高い圧電特性とキュリー点($T_c=360^\circ\text{C}$)⁽¹⁴³⁾を有することが知られている。また、KNN の MPB 組成は $\text{K/Na}=45/55$ 付近に存在し、CTE は $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と報告されている⁽¹⁴³⁾。圧電薄膜の基板には、CTE が PZT や KNN に近く、かつ安価な材料であるという条件を満たす SUS430 を採用する。

Table 4.1 Material properties of Si and common metals^{(136), (144), (145)}.

	<100>Si	Ti	W	SUS304	SUS430
Young's modulus (GPa)	168	116	411	193	200
Density (kg/m^3)	2330	4506	19250	8030	7750
CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	3.6	8.4	4.5	17	11.4
Poisson's ratio	0.066	0.32	0.28	0.27	0.27
Melting point ($^\circ\text{C}$)	1412	1668	3387	1400	1427 ~ 1510

Table 4.2 Material properties of PZT and KNN ceramics.

	PZT	KNN
Young's modulus (GPa)	92.6	104
Density (kg/m^3)	7590	4250
CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	9.0	8.0

4.2 実験方法

本実験では、薄膜成膜後のリソグラフィ、エッチング等の工程を必要としない簡易かつ低コストな作製プロセスによる圧電薄膜振動発電素子を実現するために、予め微細加工により作製したステンレスカンチレバー上に圧電薄膜を直接成膜する方法を採用した。また、素子の小型化（10 mm × 10 mm 以下）と低共振周波数化（100 Hz 以下）を両立するために、薄い梁と先端質量を有するカンチレバーを作製した。圧電薄膜 PZT および KNN の成膜後、これらの結晶構造、誘電・正圧電特性評価などを行った。続いて、加振器を用いた理想的な振動環境での圧電型振動発電素子の振動発電特性評価を行った。

4.2.1 ステンレスカンチレバーの作製

ステンレスカンチレバーの作製プロセスを Figure 4.1 に示す。はじめに、20 mm × 20 mm、厚さ 500 μm のステンレス(SUS430)基板の両面にフォトリジストを塗布し、カンチレバーの固定端となる部分、先端質量となる部分、および薄い梁となる部分を作製するためにフォトリジストパターンを形成した(Figure 4.1(a))。続いて、ステンレス基板の表側に塩化鉄(III)(FeCl₃)溶液によるスプレーエッチングを施し、浅い溝を形成した(Figure 4.1(b))。さらに、裏側にも同様のスプレーエッチングを施すことで、梁となる厚さ 30 μm の溝と貫通穴を形成し、カンチレバーの固定端及び先端質量を作製した(Figure 4.1(c))。最後に、フォトリジストを剥離し洗浄する。両面スプレーエッチングを用いて作製したステンレスカンチレバーの写真を Figure 4.2 に示す。

ステンレスカンチレバーの寸法を Table 4.3 に示す。カンチレバーの 1 次共振周波数は 100 Hz 以下となるよう設計した。先端質量を有するカンチレバーを 1 自由度のバネ・質量からなる振動系で近似した場合、カンチレバーの 1 次共振周波数 f_r は

$$k_{eq} = \frac{3YI}{L^3} \quad (4.1)$$

$$m_{eq} = \frac{33}{140} M_b + M_t \quad (4.2)$$

$$f_r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{eq}}{m_{eq}}} \quad (4.3)$$

で与えられる⁽⁵⁹⁾。ここで、 k_{eq} は等価バネ定数、 m_{eq} は等価質量、 Y は梁のヤング率、 I は

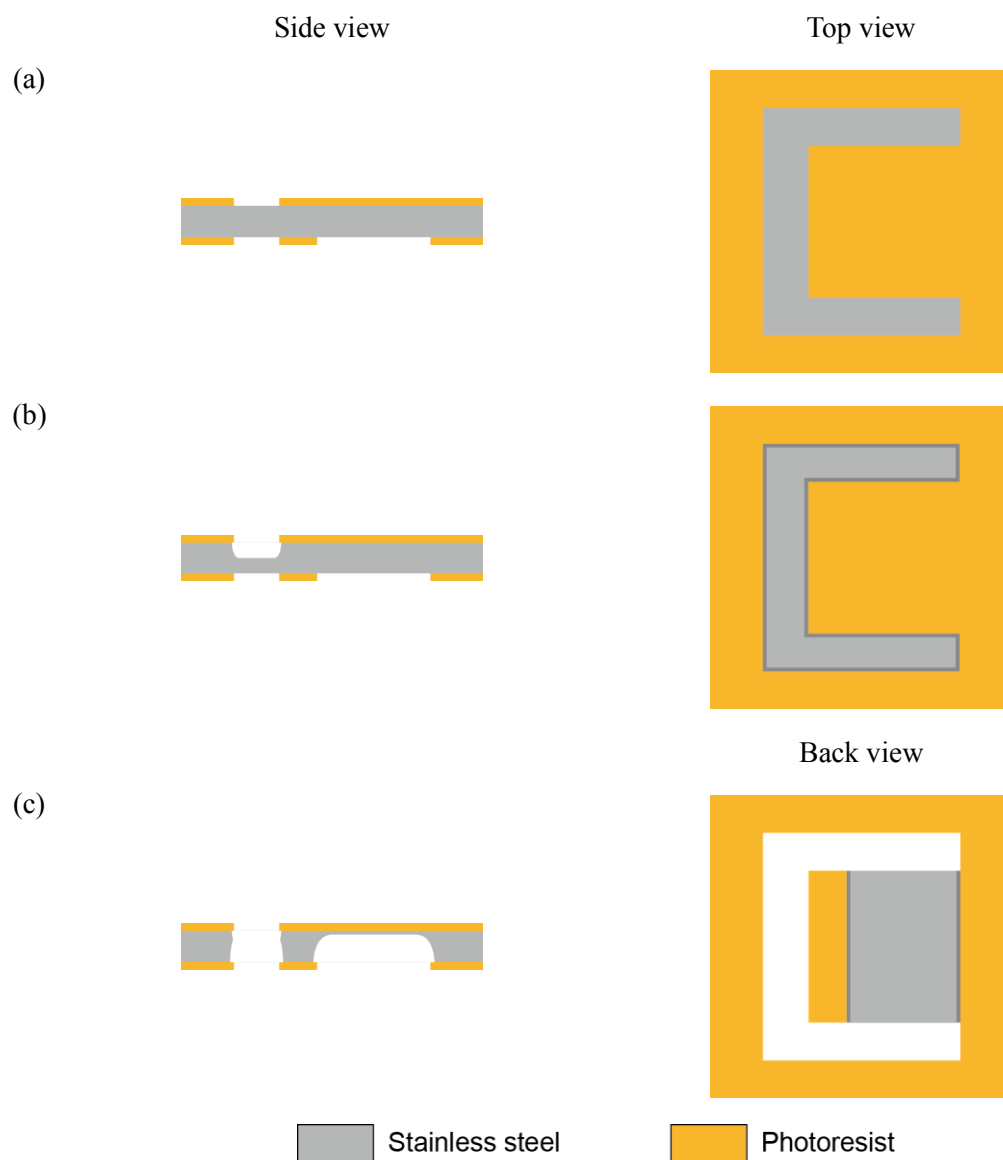


Figure 4.1 Fabrication process of the stainless-steel cantilever with a tip mass using two-step spray etching techniques with FeCl_3 solution: (a) photoresist patterning on both sides of stainless-steel substrate, (b) first wet etching of front-side, (c) second wet etching of back-side.

梁部分の断面二次モーメント, M_b は梁部分の質量, L は梁部分の長さ, M_t は先端質量である. 梁部分は幅 b , 厚さ h の長方形断面を有しているものと仮定し, 梁部分の質量および長さとは先端質量の質量および長さを含めないことを意味する.

式(4.3)および Table 4.3 に示すカンチレバー寸法から算出した 1 次共振周波数の理論値は 91.1 Hz となった. 一方, 加振器を用いて実際に測定したカンチレバー変位 (の片振幅) の振動特性を Figure 4.3 および Table 4.4 に示す. カンチレバー変位の測定点は固定端から 7.0 mm の位置とした. Figure 4.3 より, 加振加速度 $1 \sim 3 \text{ m/s}^2$ の範囲で共振周

波数の変化は非常に小さく，共振曲線はほぼ線形であった．また，周波数を上昇または下降する方向に周波数掃引した結果は良好に一致した．加速度 3 m/s^2 において，上昇させる方向に周波数掃引した際の共振周波数は 77.32 Hz となり，比較的低加速度にもかかわらず $1100 \text{ }\mu\text{m}$ を超える大きなカンチレバー変位が得られた．しかしながら，共振周波数の理論値と測定値との間には有意な誤差が発生する結果となった．この原因として，カンチレバー作製に用いた両面スプレーエッチングの加工精度が挙げられる．等方性ウェットエッチングの性質上，基板の厚さ方向だけでなく横方向にもエッチングが進行するアンダーカットや加工後の丸みを帯びた形状に起因する寸法誤差や形状の差異が生じたため，結果として共振周波数の測定値が理論値に一致しなかったと考えられる．また，半値幅法を用いて算出した Q 値は加速度の増加とともに減少する傾向が見られた．これは，空気による粘性減衰の増加が原因であると考えられる．

Table 4.3 Dimension of microfabricated stainless-steel cantilever.

Length of beam (mm)	7.0
Length of tip mass (mm)	3.0
Width (mm)	10.0
Thickness of beam (μm)	30
Thickness of tip mass (μm)	500

Table 4.4 Vibration characteristics of the stainless-steel cantilever.

Acceleration (m/s^2)	Resonance frequency (Hz)		Displacement (μm)	Quality factor
	Theoretical	Experimental up/down	up/down	up/down
1		77.37/77.20	541/555	221/148
2	91.1	77.30/77.17	841/847	180/154
3		77.32/77.20	1168/1166	133/131

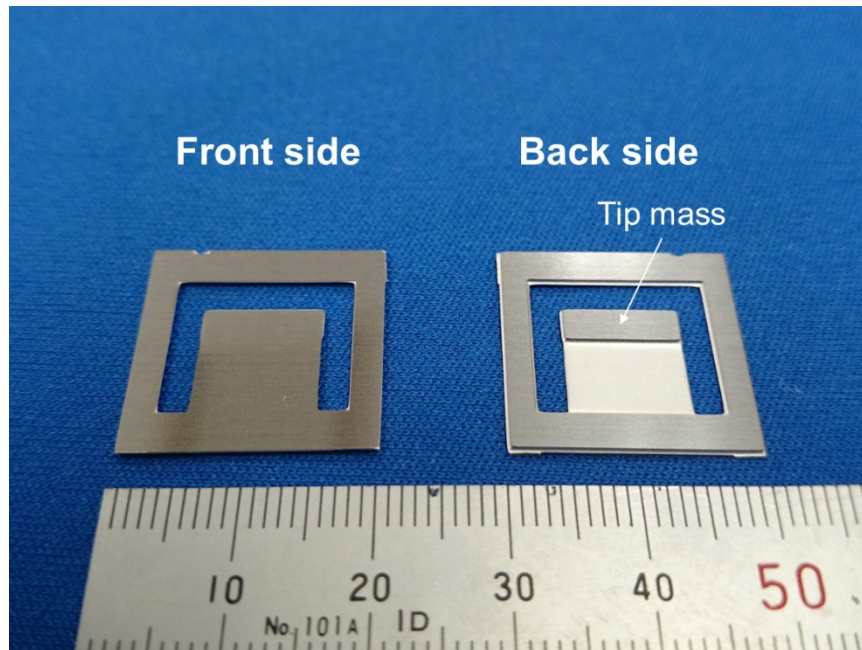


Figure 4.2 A photograph of the microfabricated stainless-steel cantilevers with a tip mass.

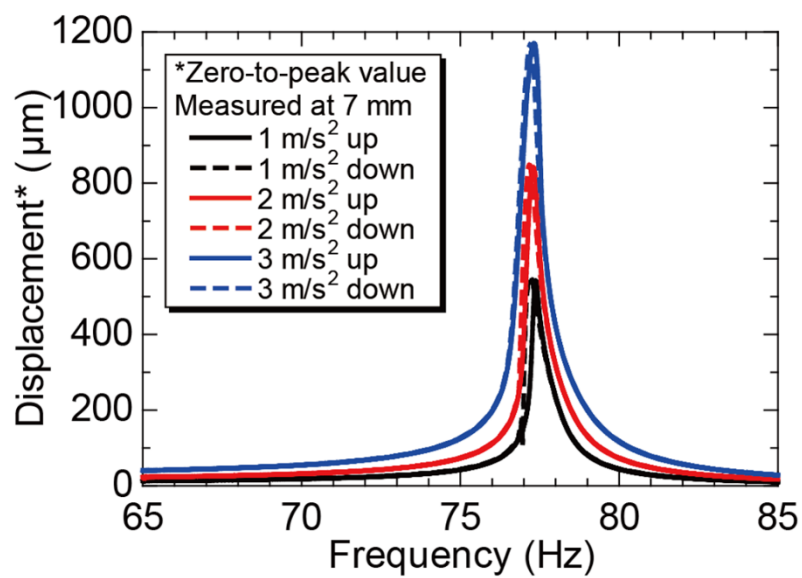


Figure 4.3 The displacement of the stainless-steel cantilever at 7 mm from the fixed end as a function of frequency.

4.2.2 ステンレス基板上 PZT 薄膜の作製

PZT 薄膜の作製プロセスを Figure 4.4 に示す. 成膜工程は全て RF マグネトロンスパッタリング法を用いて行った. はじめに, 両面スプレーエッチングにより作製したステンレスカンチレバー上に SiO_2 酸化膜層(60 nm)を常温で成膜した(Figure 4.4(a)). 続いて, Ti 密着層(0.8 nm), Pt 下部電極層(100 nm)を 500°C で(Figure 4.4(b),(c)), PLT シード層(75 nm)を 650°C でそれぞれ成膜した(Figure 4.4(d)). さらに, PLT 上に MPB 組成付近($\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$)の PZT 薄膜(2 μm)を成膜した(Figure 4.4(e)). 基板の設定温度は 720°C とし, アルゴン(Ar)と酸素(O_2)の混合ガス雰囲気中で結晶成長させた. PZT ターゲットは鉛(Pb)の蒸発を補う目的で酸化鉛(PbO_2)を過剰に添加している. PZT 薄膜は 650°C の大気中で 60 分間アニール処理を行った. 最後に, シャドウマスクを用いて Pt 上部電極層(50 nm)のパターニングを行った(Figure 4.4(f)). RF マグネトロンスパッタリング法を用いた成膜工程の詳細な条件を Table 4.5 に示す.

Table 4.5 Sputtering conditions of each thin film.

	SiO_2	Ti	Pt (Bottom)
Target	Si	Ti	Pt
Set temperature ($^\circ\text{C}$)	Room temperature	500	500
Gas composition of Ar/ O_2 (sccm)	18/2	20/0	20/0
Gas pressure (Pa)	0.74	0.8	0.5
RF power (W)	70	80	100
Sputtering time (min)	30	2	8
	PLT	PZT	Pt (Top)
Target	$[(\text{Pb}_{0.9}, \text{La}_{0.1})\text{TiO}_3]_{0.8} + (\text{PbO})_{0.2}$	$[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}, \text{Ti}_{0.47})\text{O}_3]_{0.8} + (\text{PbO})_{0.2}$	Pt
Set temperature ($^\circ\text{C}$)	650	720	Room temperature
Gas composition of Ar/ O_2 (sccm)	19.5/0.5	9/1	10/0
Gas pressure (Pa)	0.5	0.4	0.5
RF power (W)	150	140	50
Sputtering time (min)	30	180	0.5

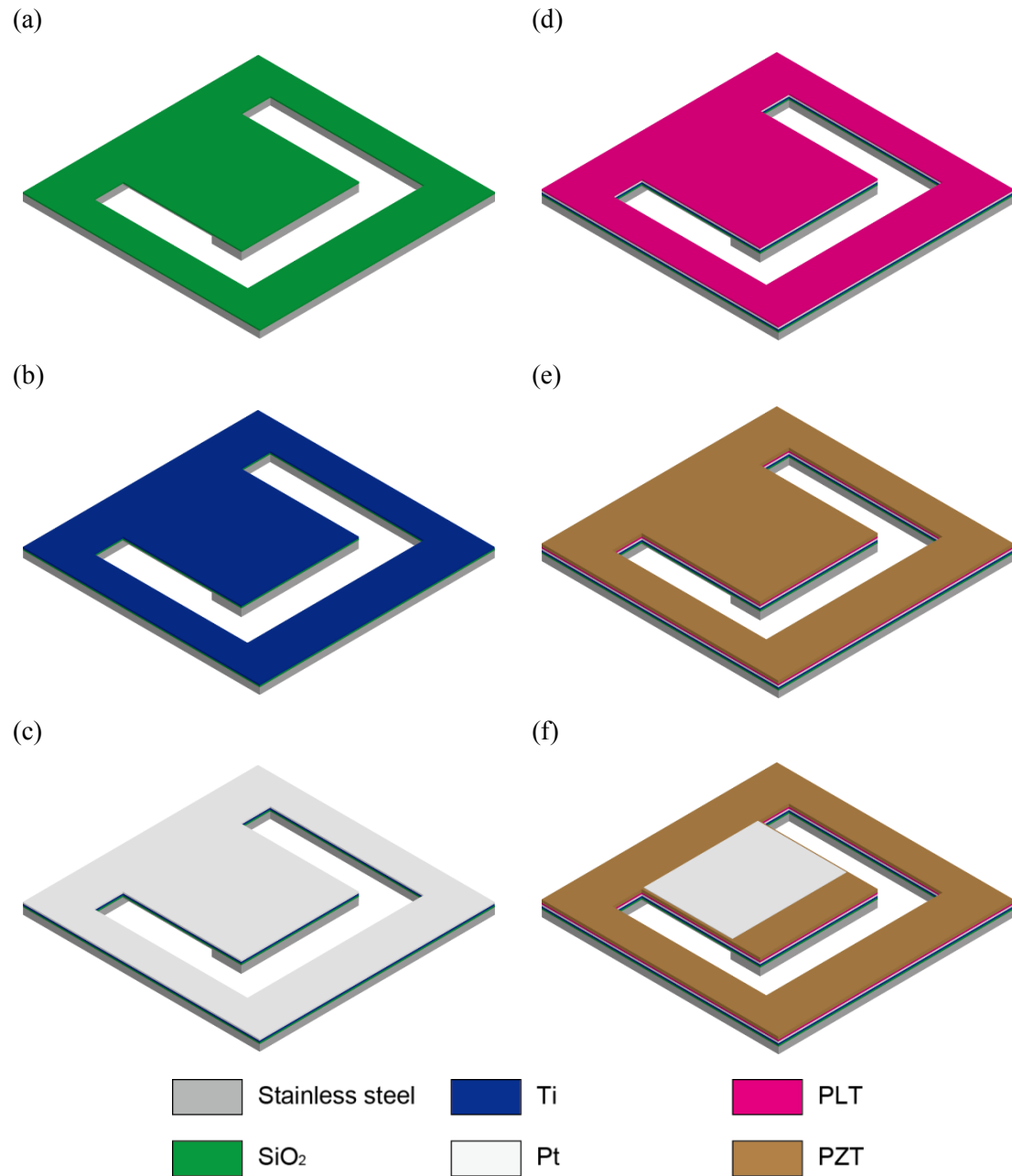


Figure 4.4 Deposition process of each thin films on the microfabricated stainless-steel cantilever by RF-magnetron sputtering: (a) SiO₂ layer, (b) Ti adhesion layer, (c) Pt bottom electrode, (d) PLT seed layer, (e) PZT piezoelectric layer, and (f) Pt top electrode patterning through a shadow mask.

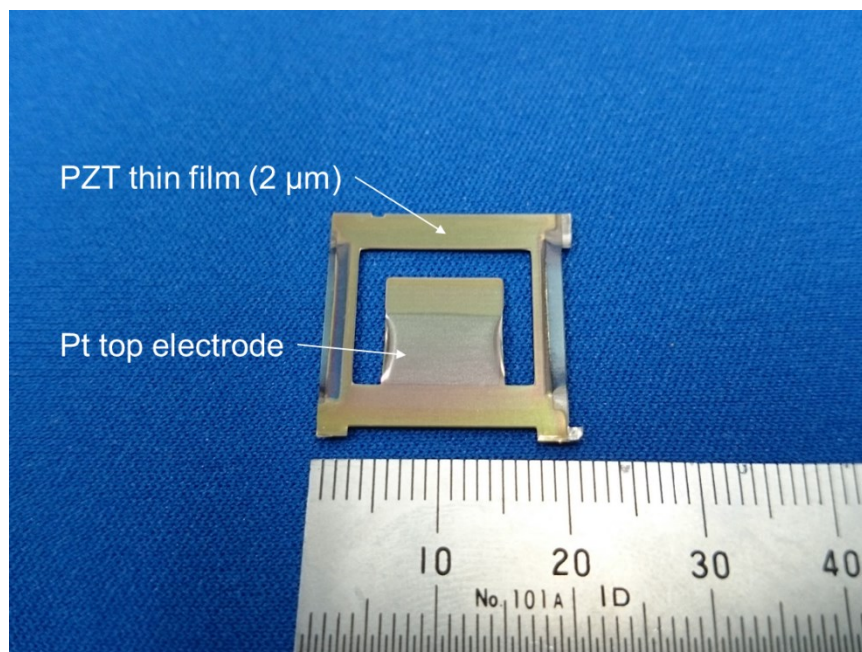


Figure 4.5 A photograph of the piezoelectric vibration energy harvester of the PZT thin film on stainless-steel cantilever.

Pt 上部電極層成膜後の PZT 薄膜振動発電素子の写真を Figure 4.5 に示す．作製した PZT 薄膜振動発電素子は、カンチレバーの片面のみに圧電薄膜を成膜したユニモルフ構造を有している．上部電極はカンチレバー固定端から先端質量の手前まで、つまり 30 μm の梁部分の上面のみに成膜している．先端質量部分の厚みは 500 μm であり梁部分に比べて非常に厚い．そのため振動によるたわみの発生が期待できず、発電量に寄与しない部分と考えられるからである．Figure 4.5 より、高温の成膜プロセスで発生する材料の CTE の違いに起因する熱応力によって薄い梁の縁が上向きに反っていることが分かる．この反りによって、カンチレバーの共振周波数や振動発電特性に影響を与える可能性が考えられる．

4.2.3 ステンレス基板上 KNN 薄膜の作製

KNN 薄膜の作製プロセスを Figure 4.6 に示す．まず、PZT 薄膜振動発電素子の作製に使用したものと同一のステンレスカンチレバー上に、プラズマ CVD 法を用いて SiO_2 酸化膜層(200 nm)を成膜する(Figure 4.6(a))．この SiO_2 は、ステンレス基板と次に成膜する Pt/Ti の密着性向上およびこれらの配向性制御に必要な層である．続いて、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて Ti 密着層(4 nm)、Pt 下部電極層(200 nm)を 250°C で

(Figure 4.6(b),(c)), MPB 組成付近($K/Na = 45/55$)の KNN 薄膜($2\ \mu\text{m}$)を 650°C で成膜する (Figure 4.6(d))^{(41), (143), (146), (147)}. KNN 薄膜のアニール処理は行っていない. 最後に, シェドウマスクを用いて Pt 上部電極層のパターニングを行った(Figure 4.6(e)).

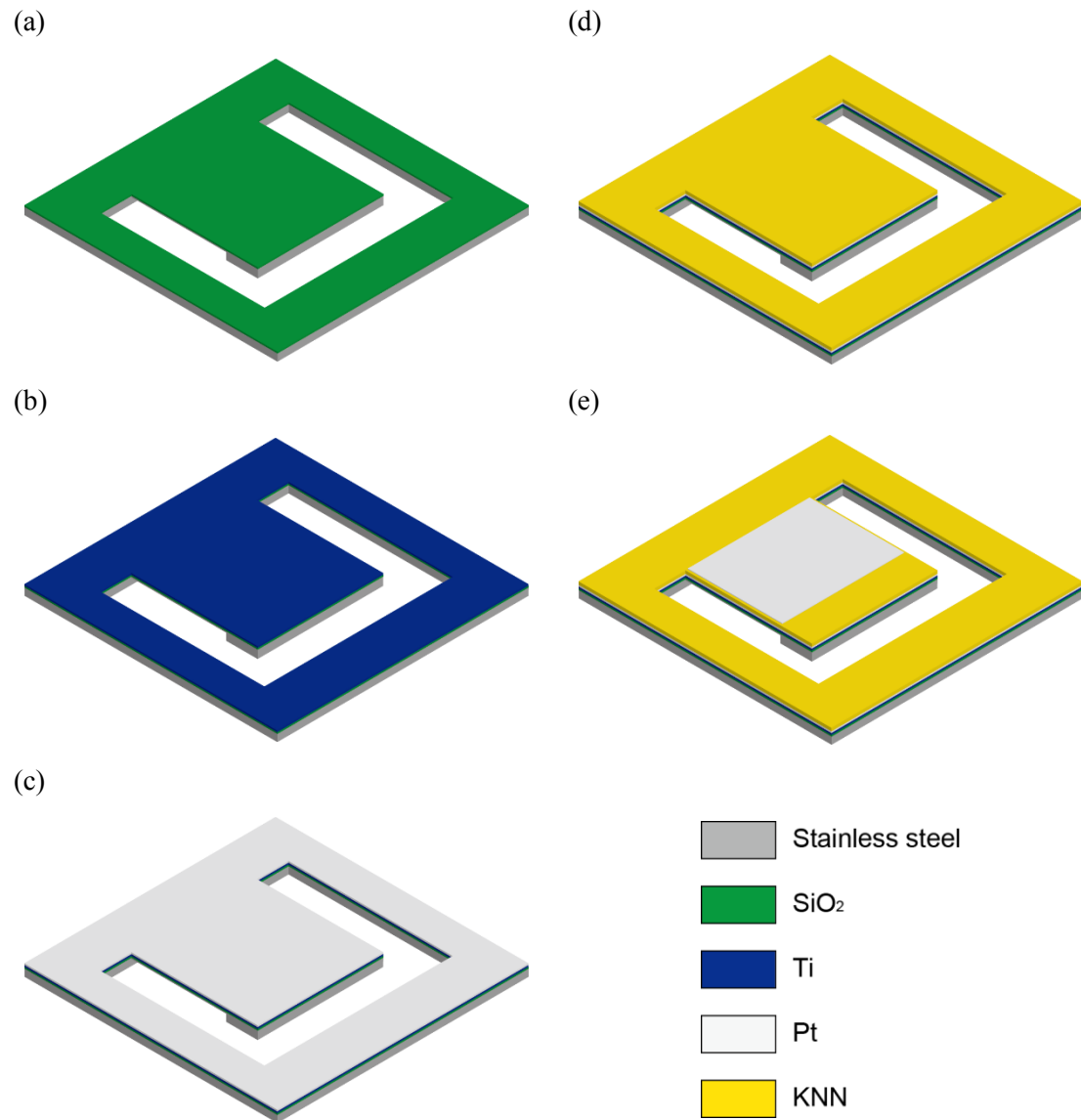


Figure 4.6 Deposition process of each thin film on the microfabricated stainless-steel cantilever by RF-magnetron sputtering: (a) SiO₂ layer, (b) Ti adhesion layer, (c) Pt bottom electrode, (d) KNN piezoelectric layer, and (e) Pt top electrode patterning through a shadow mask.

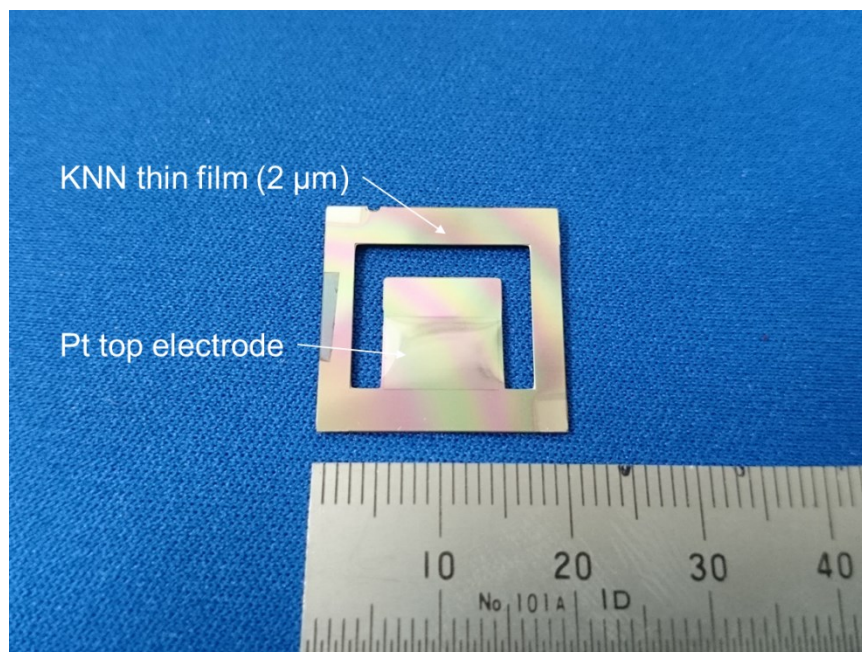


Figure 4.7 A photograph of the piezoelectric vibration energy harvester of the lead-free KNN thin film on stainless-steel cantilever.

Pt 上部電極層成膜後の KNN 薄膜振動発電素子の写真を Figure 4.7 に示す．作製した KNN 薄膜振動発電素子は，PZT 薄膜振動発電素子と同様のユニモルフ構造を有しており，上部電極も同様に $30\ \mu\text{m}$ の梁部分の上面のみに成膜している．Figure 4.7 より，薄い梁の縁がやや下向きに反っており，たわみの向きが PZT 薄膜と逆であることが分かる．この原因については， SiO_2 層の成膜方法や膜厚，成膜温度の違い，アニールの有無等いくつかの可能性として挙げられる．

4.2.4 PZT および KNN 薄膜の諸特性

(1) 結晶構造

XRD 測定法を用いて, PLT/Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 PZT 薄膜と Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 KNN 薄膜の結晶構造を評価した. 結晶構造評価方法および測定条件については, 付録 A の A.1 にてその詳細を説明する. SUS430 基板上 PZT 薄膜と SUS430 基板上 KNN 薄膜の $2\theta/\theta$ XRD パターンを Figure 4.8 に示す. グラフの横軸は X 線の検出角 2θ (deg) を, 縦軸は散乱 X 線の強度(Count per second, cps)をそれぞれ表す.

Figure 4.8(a)より, PLT/Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 PZT 薄膜からは(001), (101), (111), (002)PZT ペロブスカイト相の回折ピークが観察され, 特に, (001)方向に優先配向した多結晶ペロブスカイト構造を有していることが分かった. また, $2\theta=39.7^\circ$ の回折ピークは下部電極の(111)Ptを示す. 一方, Figure 4.8(b)より, Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 KNN 薄膜からは下部電極の(111)Pt の他, (001), (002)KNN ペロブスカイト相の回折ピークのみが観察され, (001)方向に単一配向した多結晶ペロブスカイト構造を有していることが分かった. 圧電性を示さないパイロクロア相は PZT 薄膜と KNN 薄膜のどちらからも観察されなかった.

本章と第 3 章で作製した PZT 薄膜との違いは, SiO₂酸化膜層の有無と PZT 薄膜の下地層の成膜条件にある. SUS430 基板直上に SiO₂を成膜することで, SiO₂を成膜しない場合(Figure 3.2)と比べて(001)PZT の回折ピークが高くなり, Si 基板上 PZT 薄膜の結晶構造(Figure 2.4(a))に類似する(001)優先配向の PZT 薄膜を作製することに成功した. Si 基板表面に存在する SiO₂自然酸化膜を, SUS430 基板上にも導入することで応力状態などが再現された結果, Si 基板上 PZT 薄膜に近い結晶構造が得られたものと考えられる. また, これに合わせて下地層の成膜条件も Si 基板で使用する条件を採用した (Table 3.1 と Table 4.5 を参照).

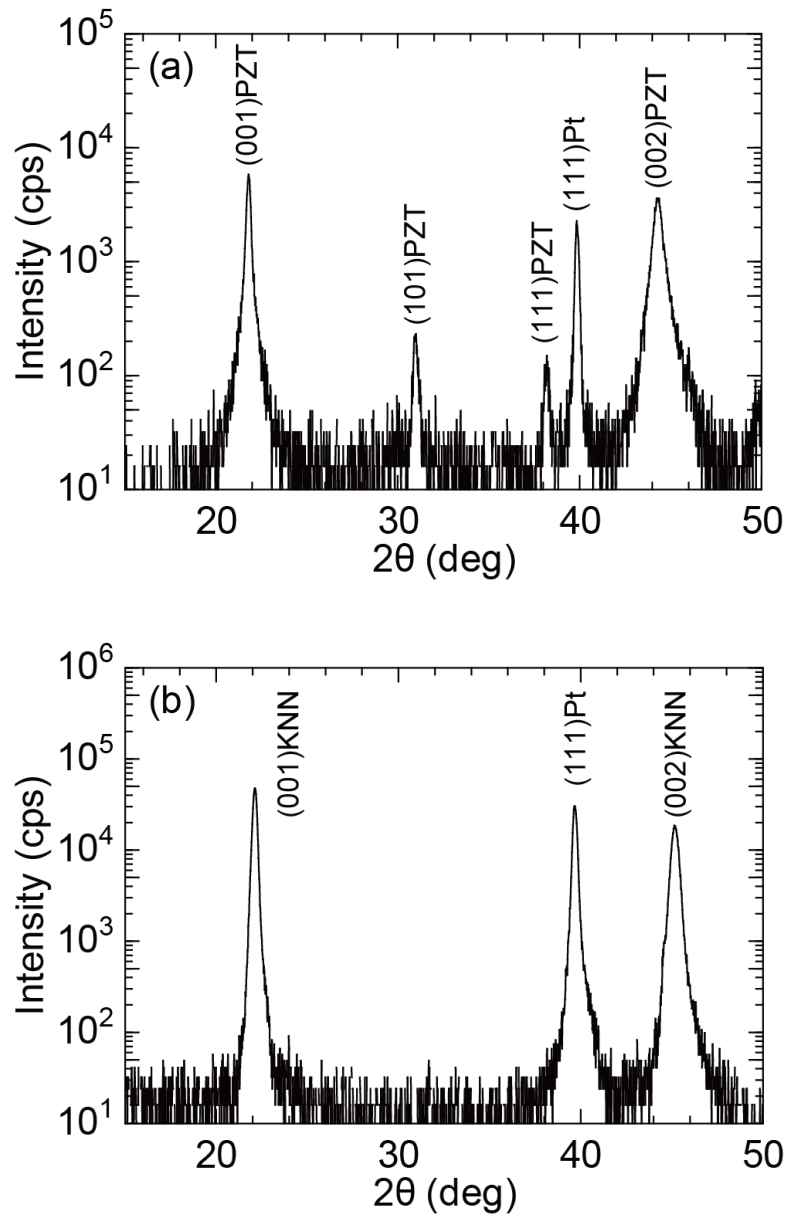


Figure 4.8 XRD patterns of (a) the PZT thin film deposited on PLT/Pt/Ti/SiO₂/SS430 substrate and (b) the KNN thin film deposited on Pt/Ti/SiO₂/SS430 substrate. The PZT thin film has the perovskite structure with a random orientation. The KNN thin film has the perovskite structure with a preferential orientation of (001).

(2) 誘電特性

作製した SUS430 基板上 PZT 薄膜と SUS430 基板上 KNN 薄膜について誘電特性評価を行った。LCR メータ(NF, ZM2371)を使用して、上下電極間に 1 kHz, 1 V_{pp} の交流電圧を印加した際の静電容量 C_p および誘電損失 $\tan \delta$ を測定した。PZT 薄膜と KNN 薄膜の静電容量はそれぞれ 129 nF, 210 nF であり、付録 A の式(A.2)を用いて算出した PZT 薄膜と KNN 薄膜の比誘電率はそれぞれ 470, 768 となった。また、誘電損失はそれぞれ 0.0239, 0.270 となった。KNN 薄膜の誘電損失（リーク電流）が大きい原因として、構成元素であるカリウム(K)及びナトリウム(Na)の潮解性や揮発性が挙げられる^{(148), (149)}。また、リーク電流特性が結晶粒内部の格子欠陥や微細構造に関連するとの報告も存在する。

SiO₂/SUS430 基板上 PZT 薄膜の比誘電率および誘電損失は、第 3 章の SiO₂ なしの SUS430 基板上 PZT 薄膜とほぼ同程度であり、SiO₂ を成膜したことによる誘電特性への影響を確認することはできなかった。

(3) 圧電特性

室温において上部電極に負にバイアスしたユニポーラの正弦波電圧(1 kHz, 20 V_{pp})を 1 分間印加する分極処理を行った後、SUS430 基板上 PZT 薄膜と SUS430 基板上 KNN 薄膜の正圧電特性評価を行った。カンチレバーを加振器上で振動させた際のカンチレバー変位と出力電圧を同時測定し、測定結果を式(3.13)に代入することで PZT 薄膜と KNN 薄膜の正圧電定数 $|e_{31,f}|$ を算出した。測定周波数はカンチレバーの共振周波数よりも十分に小さい 50 Hz とした。正圧電定数 $|e_{31,f}|$ と出力電圧の入力変位依存性を Figure 4.9 に示す。

SUS430 基板上 PZT 薄膜における正圧電定数 $|e_{31,f}|$ と出力電圧の入力変位依存性を Figure 4.9(a)に示す。入力変位は 3.23 ~ 16.6 μm の範囲で変化させた。Figure 4.9(a)より、出力電圧は入力変位にほぼ比例し、正圧電定数 $|e_{31,f}|$ は 14.0 ~ 15.6 C/m² となった。この値は第 3 章の SUS430 基板上 PZT 薄膜の正圧電定数 $|e_{31,f}| = 4.20 \text{ C/m}^2$ と比べて 3 倍以上大きく、SiO₂ を成膜することによる圧電特性の向上が確認された。SUS430 基板上 KNN 薄膜における正圧電定数 $|e_{31,f}|$ と出力電圧の入力変位依存性を Figure 4.9(b)に示す。入力変位を 3.80 ~ 22.5 μm の範囲で変化させた。Figure 4.9(b)より、出力電圧は入力変位にほぼ比例し、正圧電定数 $|e_{31,f}|$ は 4.81 ~ 5.92 C/m² となった。また、KNN 薄膜については測定中に明らかな出力電圧の低下が観察された。

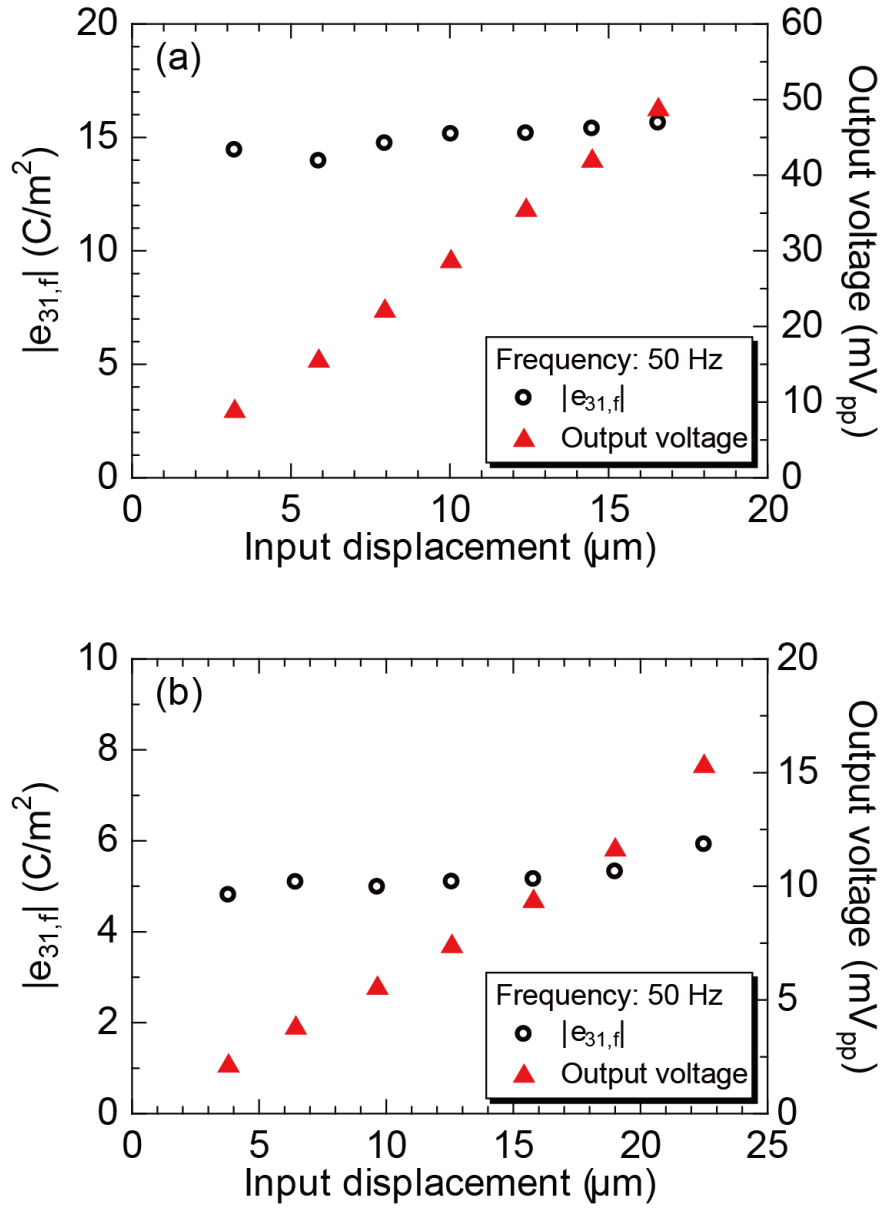


Figure 4.9 Effective transverse piezoelectric coefficient $|e_{31,f}|$ of (a) a PZT and (b) a KNN thin films on stainless-steel cantilever evaluated from the direct piezoelectric effect. The output voltage and calculated $|e_{31,f}|$ are plotted as a function of input displacement to the tip of the cantilever.

(4) Figure of merit (FoM)

圧電薄膜の振動発電特性の指標として、しばしば FoM (Figure of merit)が用いられることがあり、これは振動発電素子の出力電力に比例する。FoM は圧電薄膜の圧電定数 $e_{31,f}$ と比誘電率 ϵ_r 、真空の誘電率 ϵ_0 を用いて以下の式で表される。

$$\text{FoM} = \frac{|e_{31,f}|^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (4.4)$$

式(4.4)より、圧電薄膜の振動発電特性は圧電定数が大きく、かつ比誘電率が小さいほど優れているということが言える。測定した正圧電定数 $e_{31,f}$ と比誘電率 ϵ_r を式(4.4)に代入すると、SUS430 基板上 PZT 薄膜と SUS430 基板上 KNN 薄膜の FoM はそれぞれ 46.8 ~ 58.7 GPa, 3.40 ~ 5.15 GPa となった。KNN 薄膜の FoM は PZT 薄膜の FoM のおよそ 1/10 の値となった。そのため、SUS430 基板上 KNN 薄膜の振動発電特性もまた SUS430 基板上 PZT 薄膜の 1/10 の値となることが予想される。

Calame ら⁽³⁶⁾は、ゾルーゲル法を用いて Si 基板上に作製した 2 μm の PZT 薄膜(Zr/Ti = 52/48)について、正圧電定数 $|e_{31,f}| = 17.7 \text{ C/m}^2$ 、比誘電率 $\epsilon_r = 1620$ と報告している。これらの値を用いて FoM を算出すると 21.9 GPa となる。また、Wan ら⁽¹⁵⁰⁾は、PLD 法を用いて Si 基板上に作製した 500 nm の(110)配向エピタキシャル PZT 薄膜(Zr/Ti = 40/60)について、FoM が 24.0 GPa と報告しており、これらと比較すると本実験では非常に大きな FoM を有する PZT 薄膜を SUS430 基板上に作製することができたことが分かる。また、Baek ら⁽¹⁵¹⁾は、PZT 薄膜よりも高い圧電特性を有するリラクサ系圧電体材料である PMN-PT 薄膜を Si 基板上にエピタキシャル成長させ、その誘電・圧電特性を測定している。FoM については約 50 GPa と報告しており、本実験で作製した SUS430 基板上 PZT 薄膜はエピタキシャル PMN-PT 薄膜に匹敵する FoM を示した。

4.2.5 振動発電特性の評価方法

振動発電特性測定系の概略図および写真を Figure 4.10 に示す。作製した圧電薄膜振動発電素子を加振器(EMIC, 512-A)上の治具に固定し、ユニモルフカンチレバーの上部・下部電極それぞれに銀ペーストを用いて金線を接続する。入力する振動の強度や周波数はパワーアンプ(EMIC, 371-A)と周波数特性分析器(NF, FRA5095)またはファンクションジェネレータ(NF, WF1946A)を用いて任意に変更することが可能となっている。カンチレバー固定端における加速度振幅の測定には加速度ピックアップ(EMIC, 710-C)とチャージアンプ(EMIC, 6001-A)を用いる。また、ユニモルフカンチレバーの上下電極間には可変抵抗器を接続し、振動によって発生した抵抗器間の出力電圧を周波数特性分析器またはオシロスコープ(NF, GDS1062A)で測定する。カンチレバーの変位はレーザードップラー振動変位計(ONO SOKKI, LV-1720A)で測定する。出力電力の算出方法については、付録 A の A.4 にてその詳細を説明する。本実験では、出力電圧および電力の(1) 周波数依存性、(2) 負荷抵抗依存性、(3) 加速度依存性の 3 項目について評価を行う。

(1) 周波数依存性評価

圧電振動発電素子の出力電圧は振動振幅が最大となるカンチレバーの共振周波数において最大となる。そこで、カンチレバーの共振周波数の前後 10 Hz の範囲で振動周波数のスイープを行い、カンチレバー変位および出力電圧の周波数依存性を測定する。カンチレバー変位の測定位置は梁部分の先端（固定端から 7 mm の位置）とする。また、測定する出力電圧は回路開放状態とする。加振加速度を一定値に固定した状態で、加振加速度ごとに周波数依存性評価を行い、カンチレバー変位および出力電圧が最大となる周波数（共振周波数）を特定する。

(2) 負荷抵抗依存性評価

加振加速度を一定値に固定し、周波数依存性評価で得られたカンチレバーの共振周波数のもとで負荷抵抗値を変化させ、出力電圧の負荷抵抗依存性を測定する。抵抗値 R とそのときの出力電圧 V を付録 A の式(A.10)に代入することで出力電力 P を算出し、出力電力が最大となる最適抵抗値 R_{opt} を特定する。

(3) 加速度依存性評価

周波数依存性評価で得られたカンチレバーの共振周波数と負荷抵抗依存性評価で得られた最適抵抗値のもとで加振加速度を変化させ、出力電力の加速度依存性を測定する。

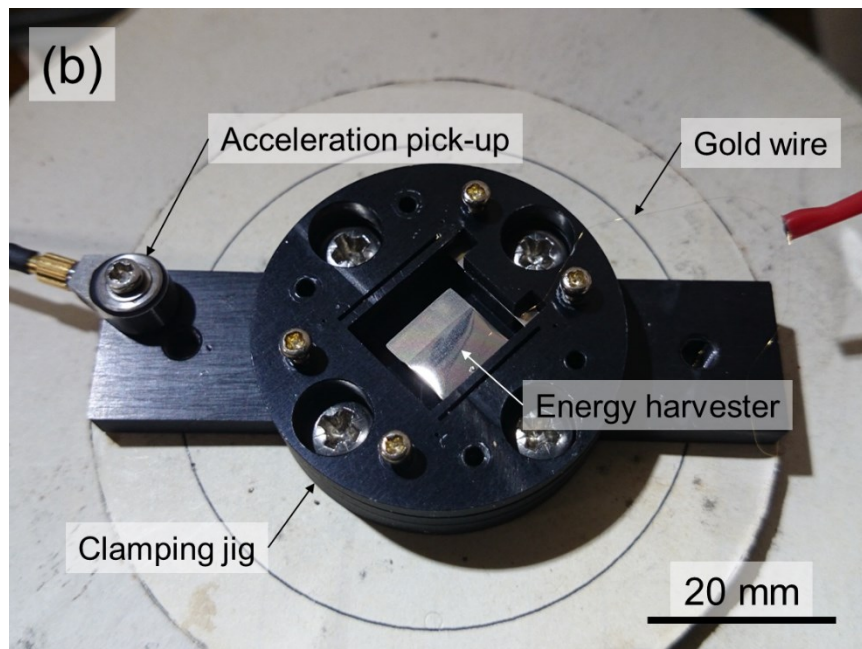
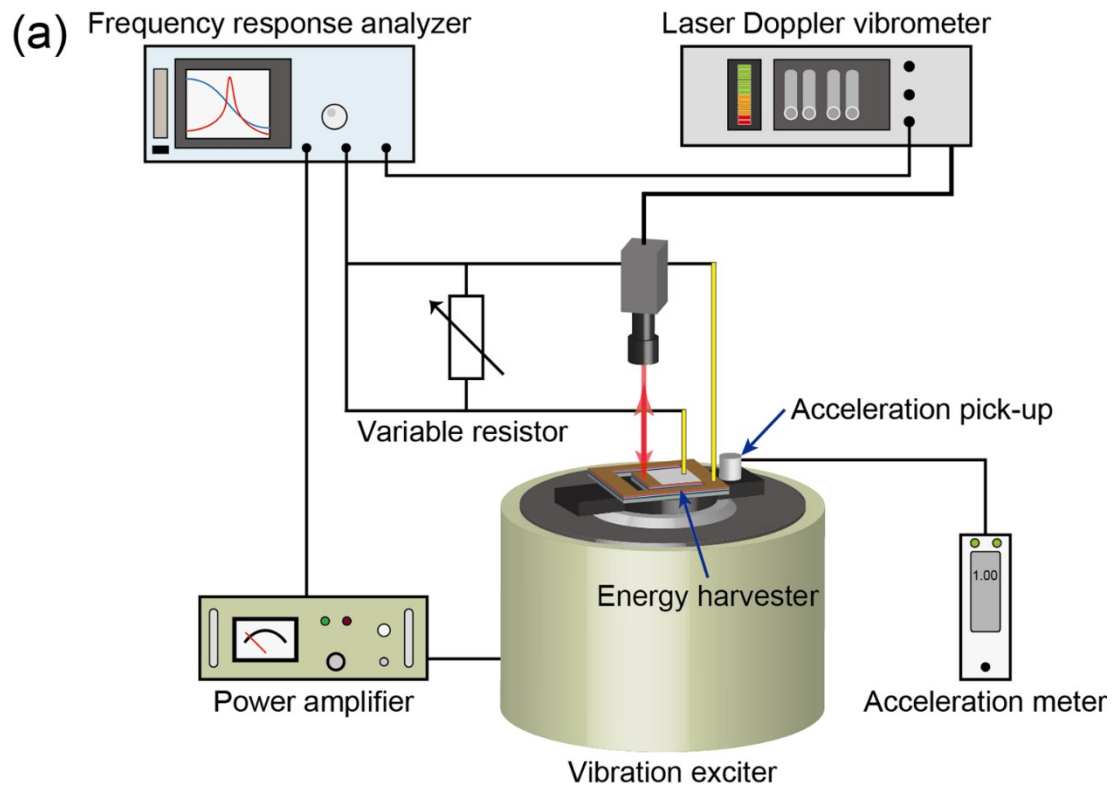


Figure 4.10 Experimental set-up for measuring output power: (a) schematic illustration and (b) photograph. The energy harvester was mounted on the vibration exciter and the acceleration pick-up was attached to the base of the cantilever. The top and bottom electrodes of the unimorph cantilever were connected to an external load resistance using gold wires and silver paste.

先端質量を有するユニモルフカンチレバー型振動発電素子の理論出力電力を算出する理論式の導出を行う．第3章と同様，基板と圧電薄膜の2層からなる組み合わせ梁を考え，圧電薄膜以外の電極層等は十分に薄いと仮定して無視する．Figure 3.4 で示した長さ l_b の片持ち梁の先端に長さ l_m の先端質量を有する片持ち梁をもとに考える． $l_b < x < l_b + l_m$ のときの曲げモーメント M を表す式(3.2)をたわみの基礎式に代入すると

$$\frac{d^2 z}{dx^2} = \frac{p_m}{2 \sum Y_i I_i} (l_b + l_m - x)^2 \quad (4.5)$$

となり，式(4.5)を順次積分していくと，たわみ角 i およびたわみ z はそれぞれ以下のようになる．

$$i = \frac{dz}{dx} = \frac{1}{6 \sum Y_i I_i} p_m \{ 3(l_b + l_m)^2 x - 3(l_b + l_m)x^2 + x^3 \} + c_1 \quad (4.6)$$

$$z = \frac{1}{24 \sum Y_i I_i} p_m \{ 6(l_b + l_m)^2 x^2 - 4(l_b + l_m)x^3 + x^4 \} + c_1 x + c_2 \quad (4.7)$$

境界条件は $x = l_b$ のとき， $i = i_b, z = z_b$ であるから

$$c_1 = \frac{1}{6 \sum Y_i I_i} (p_b - p_m) l_b^3 \quad (4.8)$$

$$c_2 = -\frac{1}{24 \sum Y_i I_i} (p_b - p_m) l_b^4 \quad (4.9)$$

以上より，片持ち梁のたわみ角 i ，およびたわみ z はそれぞれ以下のようになる．

$$i = \frac{1}{6 \sum Y_i I_i} \left[p_b l_b^3 + p_m \{ -l_b^3 + 3(l_b + l_m)^2 x - 3(l_b + l_m)x^2 + x^3 \} \right] \quad (4.10)$$

$$z = \frac{1}{24 \sum Y_i I_i} \left[p_b \{ -l_b^4 + 4l_b^3 x \} + p_m \{ l_b^4 - 4l_b^3 x + 6(l_b + l_m)^2 x^2 - 4(l_b + l_m)x^3 + x^4 \} \right] \quad (4.11)$$

先端質量の重心における変位 z_G は $x = l_b + l_m/2$ のときであり

$$\begin{aligned}
z_G &= \frac{1}{24 \sum Y_i I_i} \\
&\left\{ p_b (3l_b^4 + 2l_b^3 l_m) + \frac{1}{16} p_m (128l_b^3 + 184l_b^2 l_m^2 + 88l_b l_m^3 + 15l_m^4) \right\} \\
&\Leftrightarrow \frac{1}{24 \sum Y_i I_i} = \frac{16}{16p_b (3l_b^4 + 2l_b^3 l_m) + p_m (128l_b^3 + 184l_b^2 l_m^2 + 88l_b l_m^3 + 15l_m^4)} z_G
\end{aligned} \tag{4.12}$$

よって

$$z = \frac{16 \left[p_b (-l_b^4 + 4l_b^3 x) + p_m \{ l_b^4 - 4l_b^3 x + 6(l_b + l_m)^2 x^2 - 4(l_b + l_m) x^3 + x^4 \} \right]}{16p_b (3l_b^4 + 2l_b^3 l_m) + p_m (128l_b^3 + 184l_b^2 l_m^2 + 88l_b l_m^3 + 15l_m^4)} z_G \tag{4.13}$$

$x = l_b$ のときのたわみ z_b は

$$z_b = \frac{16 \{ 3p_b l_b^4 + 2p_m l_b^2 l_m (4l_b + 3l_m) \}}{16p_b (3l_b^4 + 2l_b^3 l_m) + p_m (128l_b^3 + 184l_b^2 l_m^2 + 88l_b l_m^3 + 15l_m^4)} z_G \tag{4.14}$$

一方、式(3.11)に式(4.14)を代入すると

$$\begin{aligned}
Q &= 32we_{31f} (1 - \nu_s) (x_1 - x_0) \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{Y_p h_p + Y_s h_s} \cdot \\
&\frac{p_b \{ 3l_b^2 - 3l_b (x_1 + x_0) + (x_1^2 + x_1 x_0 + x_0^2) \} + 3p_m l_m \{ 2l_b + l_m - (x_1 + x_0) \}}{16p_b (3l_b^4 + 2l_b^3 l_m) + p_m (128l_b^3 + 184l_b^2 l_m^2 + 88l_b l_m^3 + 15l_m^4)} z_G
\end{aligned} \tag{4.15}$$

圧電薄膜で発生する電流 i_P は

$$\begin{aligned}
i_P &= \dot{Q} \\
&= 32we_{31f} (1 - \nu_s) (x_1 - x_0) \frac{Y_s h_s (h_p + h_s)}{Y_p h_p + Y_s h_s} \cdot \\
&\frac{p_b \{ 3l_b^2 - 3l_b (x_1 + x_0) + (x_1^2 + x_1 x_0 + x_0^2) \} + 3p_m l_m \{ 2l_b + l_m - (x_1 + x_0) \}}{16p_b (3l_b^4 + 2l_b^3 l_m) + p_m (128l_b^3 + 184l_b^2 l_m^2 + 88l_b l_m^3 + 15l_m^4)} \dot{z}_G
\end{aligned} \tag{4.16}$$

i_P は内部抵抗と外部抵抗に分流し、それぞれを i_C, i_R とすると^{(152), (153)}

$$i_R = i_P - i_C \tag{4.17}$$

$i_C = dQc/dt = C_p dV/dt$ より

$$i_R = 32we_{31f}(1-\nu_s)(x_1-x_0)\frac{Y_sh_s(h_p+h_s)}{Y_ph_p+Y_sh_s} \cdot \frac{p_b\{3l_b^2-3l_b(x_1+x_0)+(x_1^2+x_1x_0+x_0^2)\}+3p_ml_m\{2l_b+l_m-(x_1+x_0)\}}{16p_b(3l_b^4+2l_b^3l_m)+p_m(128l_b^3+184l_b^2l_m^2+88l_b l_m^3+15l_m^4)}\dot{z}_G - C_p\dot{V} \quad (4.18)$$

$V=IR$ （オームの法則）より

$$V_R = 32R_L we_{31f}(1-\nu_s)(x_1-x_0)\frac{Y_sh_s(h_p+h_s)}{Y_ph_p+Y_sh_s} \cdot \frac{p_b\{3l_b^2-3l_b(x_1+x_0)+(x_1^2+x_1x_0+x_0^2)\}+3p_ml_m\{2l_b+l_m-(x_1+x_0)\}}{16p_b(3l_b^4+2l_b^3l_m)+p_m(128l_b^3+184l_b^2l_m^2+88l_b l_m^3+15l_m^4)}\dot{z}_G - C_p R_L \dot{V}_R \quad (4.19)$$

$\{z, y, V\} = \{Z_0 \exp(j\omega t), Y_0 \exp(j(\omega t + \varphi_1)), V_0 \exp(j(\omega t + \varphi_2))\}$ とすると、1 自由度の線形運動方程式は

$$\ddot{z} + 2\xi\omega_n \dot{z} + \omega_n^2 z = -\ddot{y} \Leftrightarrow Z_0 = \frac{(\omega/\omega_n)^2}{1-(\omega/\omega_n)^2 + j(2\xi\omega/\omega_n)} Y_0 e^{j\varphi_1} \quad (4.20)$$

また、電圧 V_0 は

$$V_0 = 32e_{31f}(1-\nu_s)w(x_1-x_0)\frac{Y_sh_s(h_p+h_s)}{Y_ph_p+Y_sh_s} \cdot \frac{p_b\{3l_b^2-3l_b(x_1+x_0)+(x_1^2+x_1x_0+x_0^2)\}+3p_ml_m\{2l_b+l_m-(x_1+x_0)\}}{16p_b(3l_b^4+2l_b^3l_m)+p_m(128l_b^3+184l_b^2l_m^2+88l_b l_m^3+15l_m^4)} \cdot \frac{j\omega R_L}{1+j\omega C_p R_L} \frac{(\omega/\omega_n)^2}{1-(\omega/\omega_n)^2 + j(2\xi\omega/\omega_n)} Y_0 e^{j(\varphi_1-\varphi_2)} \quad (4.21)$$

よって

$$|V_0| = 32e_{31f}(1-\nu_s)w(x_1-x_0)\frac{Y_sh_s(h_p+h_s)}{Y_ph_p+Y_sh_s} \cdot \frac{p_b\{3l_b^2-3l_b(x_1+x_0)+(x_1^2+x_1x_0+x_0^2)\}+3p_ml_m\{2l_b+l_m-(x_1+x_0)\}}{16p_b(3l_b^4+2l_b^3l_m)+p_m(128l_b^3+184l_b^2l_m^2+88l_b l_m^3+15l_m^4)} \cdot \frac{\omega}{\sqrt{(1/R_L)^2 + (\omega C_p)^2}} \cdot \frac{(1/\omega_n)^2}{\sqrt{(\omega/\omega_n)^4 + 2(2\xi^2-1)(\omega/\omega_n)^2 + 1}} \ddot{Y}_0 \quad (4.22)$$

となる．付録 A の式(A.10)と式(4.22)を用いることで、任意のカンチレバー形状、加振周波数、負荷抵抗値、加振加速度における出力電力を算出することが可能となる．

4.3 実験結果と考察

4.3.1 周波数依存性

SUS430 基板上圧電薄膜を用いた振動発電素子について、加振周波数に対するカンチレバー変位および出力電圧の変化を調べた。加振加速度は $1 \sim 10 \text{ m/s}^2$ の範囲とした。カンチレバー変位は固定端から 7.0 mm の位置、出力電圧は回路開放状態として、共振周波数近傍の 20 Hz の範囲で周波数掃引を上昇・下降の双方向に行った。

(1) PZT 薄膜

PZT 薄膜振動発電素子における、カンチレバー変位と出力電圧の周波数依存性を Figure 4.11 に示す。Figure 4.11(a),(b) から、カンチレバー変位の共振曲線と出力電圧の共振曲線は良好に一致した。また、加振加速度が増加するにつれて硬化バネ効果による振動の非線形性が増大し、共振周波数は高周波側にシフトした。さらに、共振周波数近傍でカンチレバー変位および出力電圧が急激に変化する跳躍現象(Jumping phenomena)と周波数掃引の上昇・下降によって共振曲線の形状が異なる履歴現象(Hysteresis)が明瞭に観察された。加速度 1 m/s^2 で周波数を下降させた場合は、 118.95 Hz において最大変位 $133.6 \mu\text{m}$ 、同じく 118.95 Hz において最大出力電圧 $224.0 \text{ mV}_{\text{rms}}$ が得られた。加速度 10 m/s^2 で周波数を下降させた場合は、 123.30 Hz においてカンチレバー最大変位は $527.8 \mu\text{m}$ 、 123.15 Hz において最大出力電圧は $905.9 \text{ mV}_{\text{rms}}$ に達した。履歴現象では、共振ピークが現れる周波数も振幅も周波数掃引の方向で異なるため、厳密に共振周波数を定義することはできない。また履歴が発生する周波数帯においては、同一周波数において2種類の振動状態を取りうるが、振動振幅が大きい系は不安定であり、わずかな外乱でも振動振幅が小さいより安定な系に移行しやすい。そのため、本実験では安定な系で最大振動振幅となる周波数を最適な周波数とした。硬化バネ効果の非線形共振の場合は、周波数を下降させた際に最大振動振幅が得られる周波数となる。

Figure 4.3 と Figure 4.11(a)より、PZT 薄膜成膜前後の SUS430 カンチレバーの振動特性を比較すると、成膜前後でカンチレバーの共振周波数が 77 Hz 付近から $119 \sim 124 \text{ Hz}$ まで大幅に上昇していることが分かる。また、共振時のカンチレバー変位についても、例えば加速度 1 m/s^2 においては、 $600 \mu\text{m}$ から $134 \mu\text{m}$ までおよそ 78% 低下しており、その他の加速度においても同様の低下が見られた。この原因として、PZT 薄膜成膜により梁の厚みが増加したことが考えられる。ステンレスカンチレバーは梁部分の厚みが $30 \mu\text{m}$ であるのに対して、PZT 薄膜は $2 \mu\text{m}$ であり 6.7% の厚みの増加は無視できない。また、Figure 4.5 から分かるように、PZT 薄膜成膜後のカンチレバーは熱応力の影響で梁の縁部分が上向きに反っている。これにより、梁の断面形状が変化し曲げ剛性が増加

したためにカンチレバー変位が小さくなったものと考えられる。

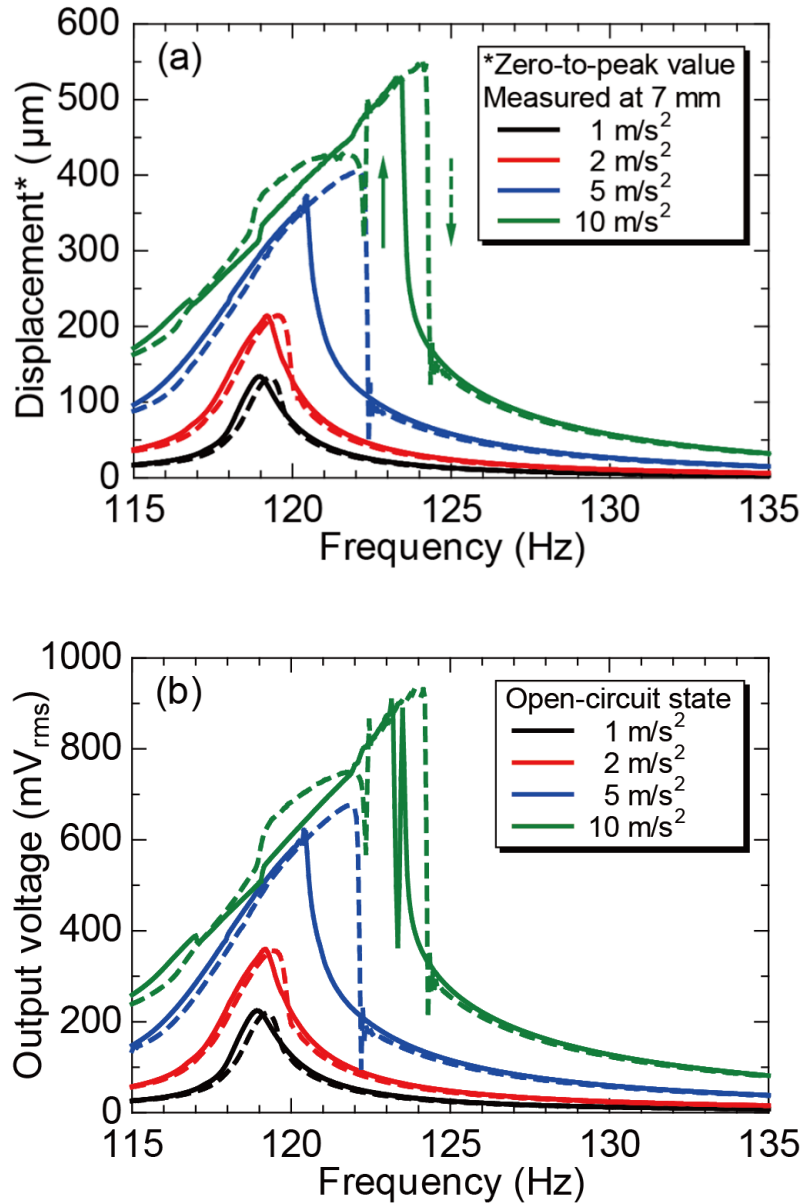


Figure 4.11 Frequency response of the PZT energy harvester: (a) the cantilever displacement at 7 mm from the fixed end and (b) the output voltage with an open circuit state. The resonance curves of cantilever displacement and output voltage were in good agreement. The PZT energy harvester showed the nonlinear resonance caused by hardening spring effect. The solid and dash lines represent the down and up of the frequency sweeps, respectively.

(2) KNN 薄膜

KNN 薄膜振動発電素子における，カンチレバー変位と出力電圧の周波数依存性を Figure 4.12 に示す．Figure 4.12(a),(b)から，カンチレバー変位の共振曲線と出力電圧の共振曲線は良好に一致した．しかしながら，PZT 薄膜振動発電素子の場合とは異なり，加振加速度の増加に伴う明確な硬化バネ効果による振動の非線形性は確認できなかった．また，共振周波数近傍でカンチレバー変位および出力電圧が急激に変化する跳躍現象と周波数掃引の上昇・下降によって共振曲線の形状が異なる履歴現象は観察されたが，PZT 薄膜振動発電素子の場合の非線形振動とは異なる挙動となった．加速度 1 m/s^2 で周波数を下降させた場合は， 96.9 Hz において最大変位 $78.6 \text{ }\mu\text{m}$ ，同じく 96.9 Hz において最大出力電圧 $29.1 \text{ mV}_{\text{rms}}$ が得られた．加速度 10 m/s^2 で周波数を下降させた場合は， 100.05 Hz においてカンチレバー最大変位は $873.9 \text{ }\mu\text{m}$ ， 98.7 Hz において最大出力電圧は $459.9 \text{ mV}_{\text{rms}}$ に達した．

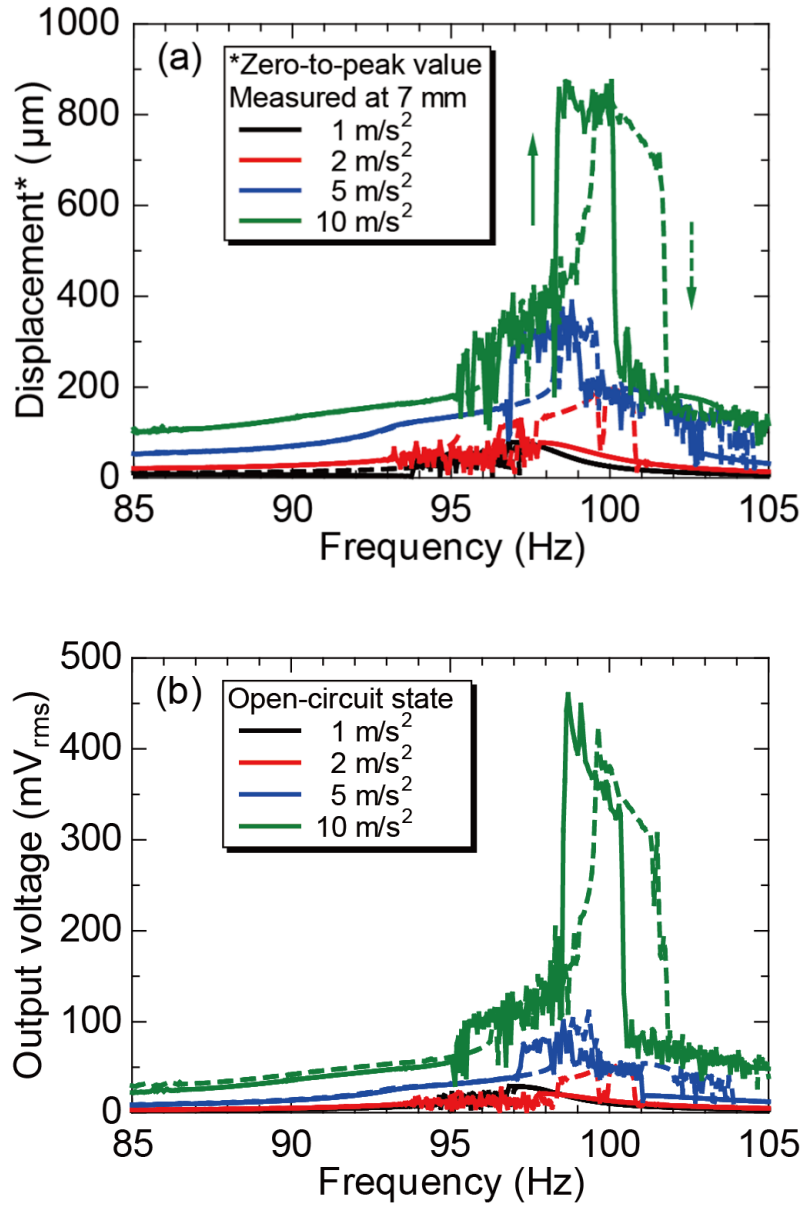


Figure 4.12 Frequency response of the KNN energy harvester: (a) the cantilever displacement at 7 mm from the fixed end and (b) the output voltage with an open circuit state. The resonance curves of cantilever displacement and output voltage were in good agreement. The solid and dash lines represent the down and up of the frequency sweeps, respectively.

4.3.2 負荷抵抗依存性

SUS430 基板上圧電薄膜を用いた振動発電素子について，負荷抵抗に対する出力電圧及び出力電力の変化を調べた．加振加速度は $1 \sim 10 \text{ m/s}^2$ の範囲とした．加振周波数は 4.3.1 節の周波数依存性評価において最大出力電圧が得られた周波数として，負荷抵抗値を $1 \text{ k}\Omega$ から $100 \text{ k}\Omega$ まで変化させた．

(1) PZT 薄膜

PZT 薄膜振動発電素子における，カンチレバー変位と出力電圧の周波数依存性を Figure 4.13 に示す．負荷抵抗値を増加させるに従い，出力電圧が増加し回路開放状態の出力電圧に漸近していくことが分かる．また，加振加速度にはほとんど関係なく負荷抵抗値 $10 \text{ k}\Omega$ 付近で最大出力電力が得られた．付録 A の式(A.15)を用いて理論最適抵抗値を算出すると $10.4 \text{ k}\Omega$ となり，理論値と実測値が良好に一致した．加速度 1 m/s^2 ，周波数 119 Hz ，負荷抵抗値 $10 \text{ k}\Omega$ における出力電圧は $137.4 \text{ mV}_{\text{rms}}$ ，出力電力は $1.89 \text{ }\mu\text{W}$ となった．また，加速度 10 m/s^2 ，周波数 123.8 Hz ，負荷抵抗値 $10 \text{ k}\Omega$ における出力電圧は $659.9 \text{ mV}_{\text{rms}}$ ，出力電力は $43.5 \text{ }\mu\text{W}$ に達した．

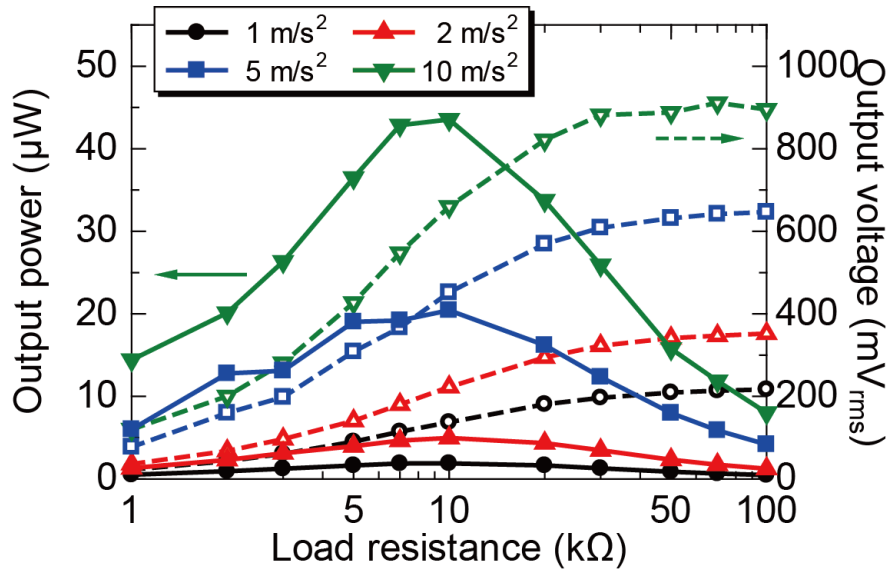


Figure 4.13 Output power and output voltage of the PZT energy harvester as a function of load resistance at resonance frequency. When the excitation acceleration was 10 m/s^2 , the maximum output power reached $43.5 \text{ }\mu\text{W}$ at the optimal load resistance of $10 \text{ k}\Omega$.

(2) KNN 薄膜

KNN 薄膜振動発電素子における、カンチレバー変位と出力電圧の周波数依存性を Figure 4.14 に示す。負荷抵抗値を増加させる従い、出力電圧が増加し回路開放状態の出力電圧に漸近していくことが分かる。また、加振加速度にはほとんど関係なく負荷抵抗値 3~5 k Ω 付近で最大出力電力が得られた。付録 A の式(A.15)を用いて理論最適抵抗値を算出すると 7.82 k Ω となり、理論値と実測値の間に有意な差が見られた。加速度 1 m/s²、周波数 97 Hz、負荷抵抗値 5 k Ω における出力電圧は 17.66 mV_{rms}、出力電力は 0.0624 μ W となった。また、加速度 10 m/s²、周波数 99 Hz、負荷抵抗値 5 k Ω における出力電圧は 273 mV_{rms}、出力電力は 14.9 μ W に達した。

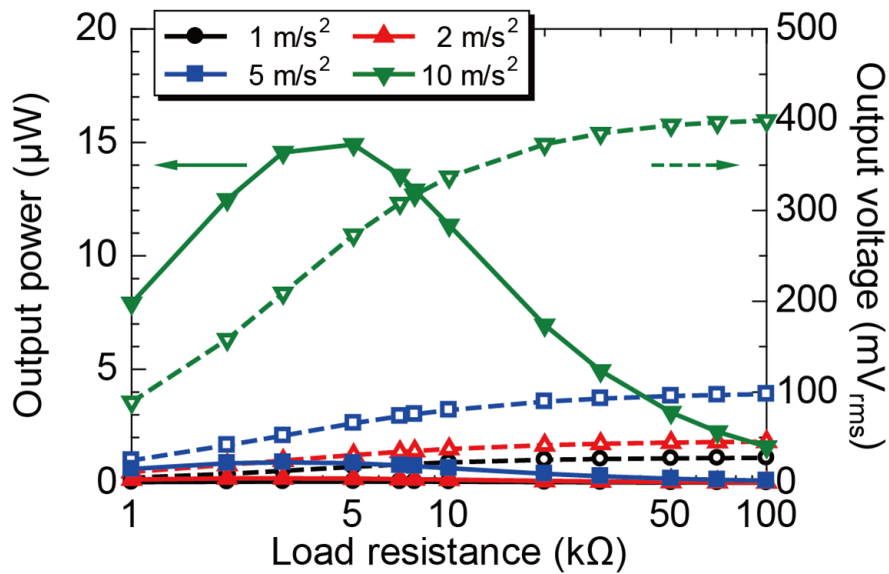


Figure 4.14 Output power and output voltage of the KNN energy harvester as a function of load resistance at resonance frequency. When the excitation acceleration was 10 m/s², the maximum output power reached 14.9 μ W at the optimal load resistance of 5 k Ω .

4.3.3 加速度依存性

4.2.5 節で導出したユニモルフ型圧電薄膜振動発電素子における出力電圧の理論式(4.22)と付録 A の式(A.10)を用いて理論出力電力を算出するために実際の Q 値を測定した。 Q 値は圧電薄膜成膜前のカンチレバーと PZT 薄膜成膜後のユニモルフカンチレバーの共振曲線 (Figure 4.3 および Figure 4.11) から半値幅法を用いて算出した。KNN 薄膜振動発電素子については、共振曲線が滑らかでなく妥当な Q 値を得ることができないため、代わりに同形状の PZT 薄膜振動発電素子の Q 値を用いることで KNN 薄膜振動発電素子の理論出力電力を求めた。

Q 値の加速度依存性を Figure 4.15 に示す。圧電薄膜成膜前のステンレスカンチレバーの機械的 Q 値は Table 4.4 にも示した通り、周波数掃引の方向によって変わるものの、加振加速度の増加とともに減少していく傾向が見て取れる。PZT 薄膜振動発電素子も同様に加速度の増加とともに Q 値が減少しており、また PZT 薄膜成膜前後でも Q 値が減少していることが分かる。この理由として、カンチレバーの幅方向のたわみによる構造減衰、電気-機械変換による圧電薄膜の内部減衰などが挙げられる⁽¹⁵⁴⁾⁻⁽¹⁵⁶⁾。よって、圧電薄膜成膜に起因する Q 値の減少を防ぐ解決策の一つとして、成膜時に適切な応力制御を行うことでカンチレバーの変形を抑えることが重要であると考えられる。

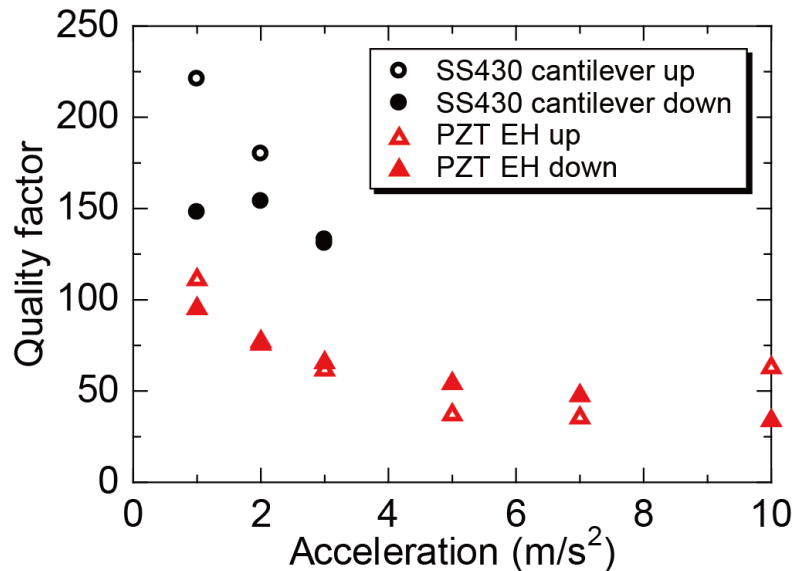


Figure 4.15 Quality factor of the stainless-steel cantilever and PZT thin-film energy harvester as a function of acceleration. The quality factor was calculated using the half-power bandwidth method.

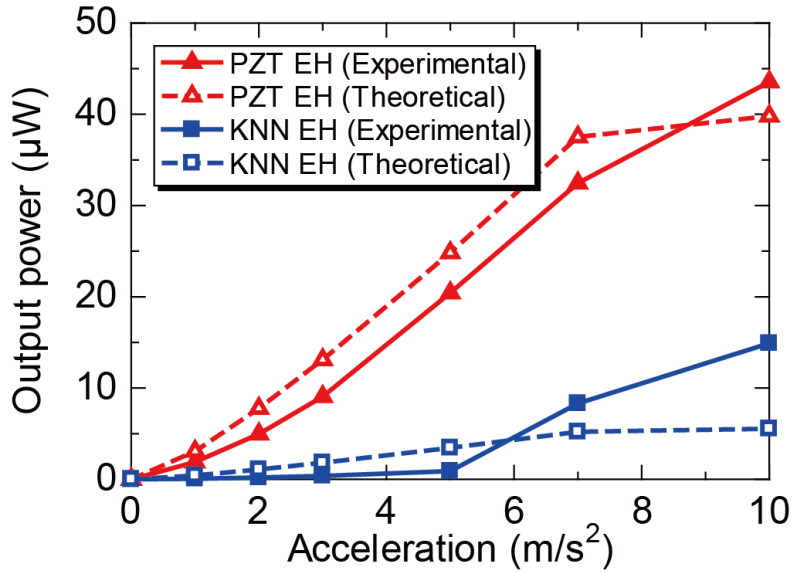


Figure 4.16 Experimental and theoretical output power of the PZT and KNN thin-film energy harvesters as a function of acceleration at the resonance frequency and optimal load resistance. Theoretical values were calculated using the Eq. (4.22) and (A.10).

カンチレバー寸法やこれまでに求めた誘電・圧電特性，共振周波数を式(4.22)に代入することによって，PZT および KNN 薄膜振動発電素子の理論出力電力を算出した．理論出力電力算出に用いた正圧電定数 $|e_{31,f}|$ は PZT, KNN 薄膜それぞれ 14.8 C/m^2 , 5.2 C/m^2 とした．また，共振周波数は非線形性の影響が最も小さい加振加速度 1 m/s^2 における値として PZT, KNN 薄膜それぞれ 118.95 Hz , 96.9 Hz を用いた．Q 値は PZT 薄膜振動発電素子のカンチレバー変位の共振曲線(Figure 4.11(a))から半値幅法により求め，PZT, KNN 薄膜の振動発電素子の両方に適用した．

加振加速度に対する出力電力の変化を調べた．加振周波数は 4.3.1 節の周波数依存性評価において最大出力電圧が得られた周波数，負荷抵抗値は 4.3.2 節の負荷抵抗依存性評価において得られた最適抵抗値として，加振加速度を 1 m/s^2 から 10 m/s^2 まで変化させた．PZT, KNN 薄膜振動発電素子の出力電力の加速度依存性を Figure 4.16 に示す．式 (4.22), (A.10) から求めた PZT, KNN 薄膜振動発電素子の理論出力電力も併せて記載する．また，PZT, KNN 薄膜振動発電素子の誘電，圧電，発電特性を Table 4.6 にまとめる．PZT 薄膜の実測値に関して，低加速度域においては加速度の 2 乗に比例するような出力電力の増加を示しており理論式と矛盾しない結果となったが，加速度 7 m/s^2 から 10 m/s^2 への出力電力の増加量が小さくなっていることが分かる．これは，加速度の増加に伴って，空気による粘性減衰の増加により Q 値が減少したことが反映された結果であると考えられる．また，理論値の実測値との差は，振動の非線形性の影響で Q 値や共振周波数を正確に求めることができなかったために生じたと推察される．KNN 薄膜の実測値に関

して、低加速度域においてはカンチレバー変位、出力電圧ともに小さく、加速度 7 m/s^2 以降急激にカンチレバー変位、出力電圧が増加した。これによって、出力電力も加速度 7 m/s^2 以降急激な増加を示した。これはカンチレバー幅方向の大きなたわみに変形を妨げる役割を果たしていたものが、加速度の増加でたわみによる拘束が突然解放されたことが原因であると考えられる。理論値との差は PZT 薄膜の場合と同様に、計算に用いた Q 値および共振周波数の値が実際とは異なっていたことが原因であると考えられる。しかしながら、理論値は実測値の傾向を良好に再現しており、今回使用した理論式は新たに素子設計を行う際、特に非線形性が顕著でない低加速度域の出力電力予測において是有用な手段となることが期待される。

Table 4.6 Comparison of the PZT and KNN energy harvesters.

	PZT	KNN
Area of top electrode (mm^2)	6.5×9.5	6.5×9.5
Tip mass (mg)	117	117
Thickness of piezoelectric thin film (μm)	2.0	2.0
Capacitance (nF)	129	210
Dielectric loss $\tan \delta$	0.0239	0.270
Relative dielectric constant ϵ_r	470	768
Effective transverse piezoelectric coefficient $ e_{31,t} $ (C/m^2)	14.0 ~ 15.6	4.81 ~ 5.92
FoM $(e_{31,t})^2/\epsilon_r\epsilon_0$ (GPa)	46.8 ~ 58.7	3.40 ~ 5.15
Resonance frequency (Hz) at 1 m/s^2	118.95	96.9
Resonance frequency (Hz) at 10 m/s^2	124	99.7
Peak output voltage (mV_{rms}) at 1 m/s^2	224.0	29.1
Peak output voltage (mV_{rms}) at 10 m/s^2	905.9	459.9
Optimal load resistance ($\text{k}\Omega$)	10	5
Maximum output power (μW) at 1 m/s^2	1.89	0.0624
Maximum output power (μW) at 10 m/s^2	43.5	14.9
Areal power density ($\mu\text{W}/\text{mm}^2$) at 10 m/s^2	0.435	0.149
Volumetric power density ($\mu\text{W}/\text{mm}^3$) at 10 m/s^2	2.51	0.861

4.3.4 振動発電特性の比較考察

これまでに報告されている圧電薄膜を用いた振動発電素子の振動発電特性について Table 4.7 に示す．これらはすべてカンチレバー型であり，実効体積はカンチレバー部分全体の体積と定義する．また，出力電力を実効体積で除した値が電力密度である．さらに，電力密度を加振周波数および加振加速度の 2 乗で除した値が規格化された電力密度であり，素子体積や加振周波数，加振加速度といった測定環境・条件の異なる素子を画一的に評価するために導入した指標である．

Fang ら⁽¹⁵⁷⁾は，Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上にゾルーゲル法を用いて PZT 薄膜(Zr/Ti = 52/48)を 1.64 μm 成膜し，バルクマイクロマシニング技術を用いて 12 μm の Si 層からなる長さ 2000 μm ，幅 600 μm のカンチレバー構造を作製している．また，カンチレバー先端にはニッケル(Ni)片を先端質量として付加し，非常に小型ながら共振周波数を 608 Hz まで低下させている．加速度 1g (=9.8 m/s²)のときに最適抵抗値 21.4 k Ω ，出力電圧 608 mV_{pp}，出力電力 2.16 μW と報告している．Minh ら⁽¹⁵⁸⁾は，Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に RF マグネトロンスパッタリング法を用いて KNN 薄膜(K/Na = 45/55)を 2 μm 成膜し，バルクマイクロマシニング技術を用いて先端質量を有するカンチレバー構造を作製しており，梁部分の Si 層の厚さは 28 μm であり，長さとは幅はそれぞれ 1000 μm , 210 μm となっている．共振周波数は 1510 Hz に存在する．加速度 10 m/s² のときに最適抵抗値 90 k Ω ，出力電力 731 nW と報告している．以上は Si 基板に対して MEMS プロセスを用いて作製したマイクロ発電デバイスであるが，共振周波数が高く，環境振動の周波数帯に適合しない．そのため，低共振周波数化を実現するために金属基板を用いた振動発電素子がいくつか報告されている．

Wang ら⁽¹²²⁾は，Pt/Ti/SUS304 基板上にゾルーゲル法を用いて PZT 薄膜を 4 μm 成膜し，厚さ 54 μm ，長さ 5 mm，幅 17 mm のユニモルフカンチレバー構造を作製している．また，カンチレバー先端には銅(Cu)片を先端質量として付加し，共振周波数 89 Hz を実現している．また，加速度 1g のときに最適抵抗値 23 k Ω ，出力電力 15.4 μW と報告している．Lin ら⁽¹²⁵⁾は，Pt/Ti/SUS 基板上にエアロゾルデポジション法を用いて PZT 薄膜を 5 μm 成膜し，厚さ 25 μm ，長さ 3000 μm ，幅 1500 μm のユニモルフカンチレバー構造を作製している．また，カンチレバー先端にはタングステン(W)片を先端質量として付加し，共振周波数 215 Hz を実現している．また，加速度 1.5g のときに最適抵抗値 110 k Ω ，出力電圧 1.8 V_{rms}，出力電力 34 μW と報告している．

Table 4.7 から分かるように，金属基板を用いた圧電薄膜振動発電素子の多くは Si 基板を用いたものと比較して非常に低い共振周波数，そして高い電力密度を達成している．本実験で作製した PZT および KNN 薄膜振動発電素子も環境振動の周波数帯への適合が十分に可能な低い共振周波数を有しており，他の研究と比較しても高い水準の振動発電性能を有していることが分かる．しかしながら，圧電振動発電素子は，共振を利用して発電量を稼いでいるため共振周波数近傍の非常に狭い周波数帯でしか発電できな

い. そのため, 発電可能な周波数帯の拡大 (ワイドバンド化) は今後取り組むべき重要な課題であると考えられる.

Table 4.7 Comparison of various piezoelectric thin-film vibration energy harvesters.

Author	Material	Base substrate	Active volume (cm ³)	Acceleration (g)	Frequency (Hz)	Power (μW)	Power density (μW/cm ³)	Normalized power density (μW/cm ³ /Hz/g ²)
H. B. Fang (2006) ⁽¹⁵⁷⁾	PZT film	Si	0.00078	1	608	2.16	2769	4.55
D. Shen (2008) ⁽¹⁵⁹⁾	PZT film	Si	0.00066	2	461.15	2.15	3258	1.77
M. Renaud (2008) ⁽⁷⁹⁾	PZT film	Si	0.00188	1.9	1800	40	21277	3.27
Z. P. Cao (2012) ⁽¹⁶⁰⁾	AlN film	Stainless steel	0.114547	1	69.1	5.130	44.785	0.648
Q. Wang (2012) ⁽¹²²⁾	PZT film	Stainless steel	0.15725	1	89	15.4	97.9	1.10
L. V. Minh (2013) ⁽¹⁵⁸⁾	KNN film	Si	0.00030588	1	1509	0.731	2390	1.58
S. C. Lin (2013) ⁽¹²⁵⁾	PZT film	Stainless steel	0.00236	1.5	215	34	14406	29.78
This work	PZT film	Stainless steel	0.0173	1	123.8	43.5	2514	20.3
This work	KNN film	Stainless steel	0.0173	1	99	14.9	861.3	8.70

4.4 結論

本実験では、ステンレス基板上 PZT 薄膜および KNN 薄膜の振動発電応用に向けて、素子設計、素子作製、そして振動発電特性評価を行った。20 mm × 20 mm, 厚さ 500 μm の SUS430 基板の両面からスプレーエッチングによる微細加工を施すことで、117 mg の先端質量と厚さ 30 μm の梁を有する長さ 10 mm, 幅 10 mm のカンチレバーを作製した。作製したカンチレバー上に厚さ 2 μm の PZT 薄膜と KNN 薄膜をそれぞれ直接成膜することで、圧電薄膜及び上部・下部電極の微細加工プロセスを必要としない簡易な作製プロセスでの圧電薄膜振動発電素子を実現した。

XRD 測定法から、PLT/Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 PZT 薄膜は(001)方向に優先配向したペロブスカイト構造を有していることが分かり、SiO₂成膜によって SUS430 基板上 PZT 薄膜の結晶配向性の制御が可能であることが示された。一方、Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 KNN 薄膜は(001)方向に単一配向したペロブスカイト構造を有していることが分かった。誘電特性評価の結果、PZT, KNN 薄膜の比誘電率はそれぞれ 470, 768 となった。また、誘電損失はそれぞれ 0.0237, 0.27 となり、KNN 薄膜の誘電損失には改善の余地が残った。正圧電特性評価から、PZT, KNN 薄膜の正圧電定数 $|e_{31}|$ はそれぞれ 14.0 ~ 15.6 C/m², 4.81 ~ 5.92 C/m² となり、PZT 薄膜については特に優れた正圧電特性を有することが分かった。

周波数依存性、負荷抵抗依存性、加速度依存性の 3 項目について、加振器を用いて作製した圧電薄膜振動発電素子の振動発電特性評価を行った。周波数依存性評価の結果、PZT, KNN 両素子は 100 Hz 前後の低い周波数帯に共振ピークが観察され、カンチレバー変位と出力電圧の周波数応答は良好に一致した。一方で、PZT と KNN の周波数応答には大きな違いが見られた。負荷抵抗依存性評価の結果、PZT, KNN 薄膜振動発電素子の最適抵抗値はそれぞれ、10 k Ω , 5k Ω となり、加速度 10 m/s²における両素子の最大出力電力はそれぞれ 43.5 μW , 14.9 μW に達した。加速度依存性評価の結果、Q 値が加速度の上昇とともに減少する一方出力電力は増加し、理論式とも良好に一致することが確認された。以上より、非鉛 KNN 薄膜を含めた金属基板上圧電薄膜について、振動発電技術応用における有用性が示され、今後の圧電型振動発電実用化についても大いに期待ができる結果となった。

第 5 章

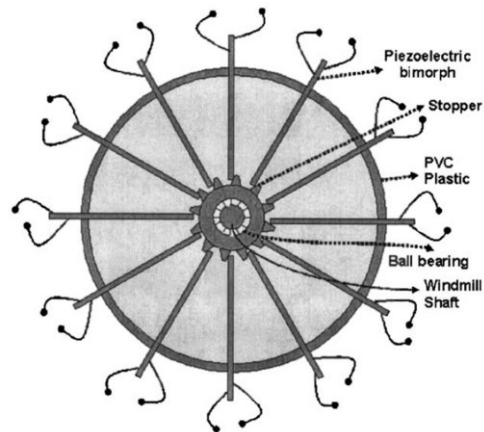
気流による自励振動発電素子

5.1 緒言

第 4 章では、機械振動などの振動エネルギーを利用する圧電振動発電素子について述べた。近年、これとは別に流体（特に気流）の持つ非振動エネルギーを利用するタイプが提案されており、圧電振動発電素子の応用範囲をさらに広げる試みとして注目を集めている⁽¹⁶¹⁾。一方、通常の風力発電では風車が用いられていることから、エナジーハーベスティングでも同様に小型風車の研究が数多く行われてきた^{(66),(162)-(164)}。Priya⁽¹⁶⁴⁾は、風車の回転により長さ 60 mm、幅 20 mm、厚さ 0.6 mm の圧電バイモルフ 10 本を変形させることで電力を取り出す風車型気流発電素子(Figure 5.1(a))について報告している。この素子では、風速 2.1 m/s 以上で発電が可能であり、風速 4.4 m/s で最大出力電力 7.5 mW を達成している。また Howey ら⁽¹⁶²⁾は、電磁誘導型ではあるが直径 3.2 cm の風車型気流発電素子(Figure 5.1(b))について報告しており、風速 3 m/s 以上で風車が回り始め、風速 7 m/s で最大出力電力 2.5 mW を達成している。しかしながら、非常に複雑な構造と部品点数の多さのため MEMS 技術によるさらなる小型化は困難であり、大量生産には不向きであると考えられる。そこで、より簡易な構造の気流発電素子として、気流によって発生する自励振動を用いた圧電振動発電素子の研究が盛んに行われている⁽¹⁶⁵⁾⁻⁽¹⁷⁴⁾。

自励振動とは、負の減衰力に起因する系の不安定性によって生じる振動であり、外部から系に供給された非振動エネルギーが励振力に変換されることによって振動する現象である。自励振動に関連する代表的な現象としては、フラッタやギャロッピング、カルマン渦による振動が挙げられ、航空機の翼や吊り橋、架線、楽器のリード（空気の流れによって開閉する弁）などの振動として、我々の身の回りに様々な形で存在している。自励振動は系の固有振動数における振動である。そのため、気流による自励振動発電素子の設計に際しては、従来の振動エネルギーを利用する振動発電素子で問題となった素子の固有振動数と環境振動の周波数との整合性を考慮する必要がない。一方でまた、自励振動は風速との関連が深く、閾値以上のある風速（カットイン風速）でなければ振動が発生しないため、より低風速域から自励振動を発生させかつ高風速域まで安定的に振動状態を保つことのできる素子構造・機構が求められる。しかしながら、自励振動の、特に微小な構造体における現象の詳細なメカニズムについては解明されていない点が多く、気流による小型自励振動発電素子の設計理論についても確立されていないのが現状である。

(a)



(b)

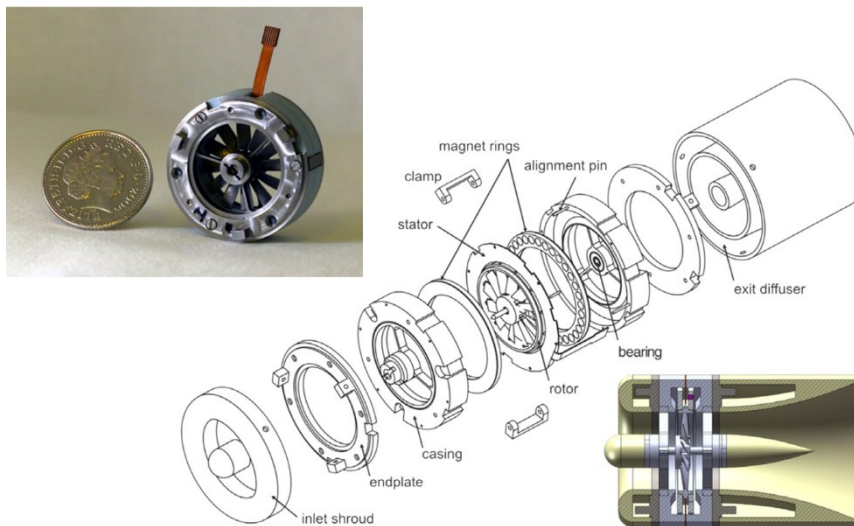


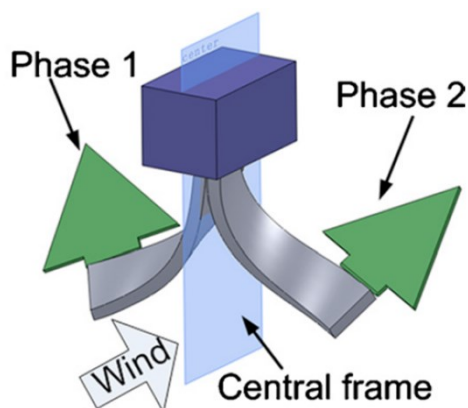
Figure 5.1 Airflow energy harvesters using windmill: (a) piezoelectric and (b) electromagnetic types.

Figure 5.2(a)に示すようなフラッタ現象を利用する方式の圧電振動発電素子では、片持ち梁構造の圧電素子が気流を受けることで、空気力（揚力や抗力）により励振され、曲げ・ねじりの振動モードで振動することで発電を行う^{(169),(174)-(178)}。Figure 5.2(b)に示すようなギャロッピング現象を利用する方式では、片持ち梁構造の圧電素子の自由端に取り付けられた鈍頭物体が気流を受けることで、空気力により励振されることで発電を行う^{(170),(179),(180)}。これらフラッタ現象およびギャロッピング現象を利用する方式の特徴として、片持ち梁などからなる非常に簡易な構造が挙げられる。一方で、低風速域から自励振動を発生させるために構造体全体が大型にならざるを得ず、小型化や発電効率の向上が課題となる^{(179),(181),(182)}。また、Figure 5.2(c)に示すようなカルマン渦を利用する方式^{(183),(184)}では、鈍頭物体の下流にカルマン渦を発生させ、鈍頭物体後部の圧電素子が風速

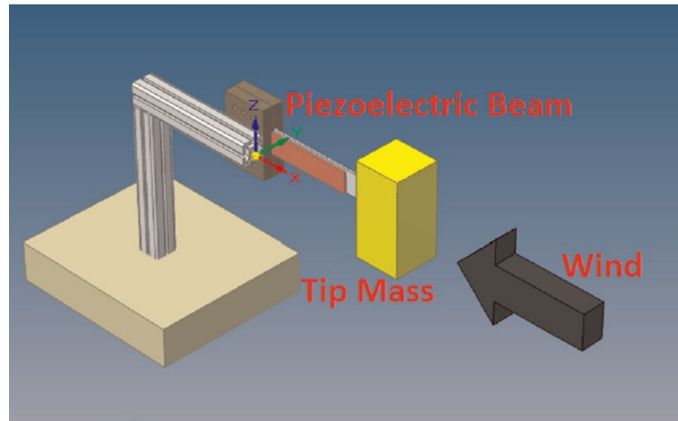
に比例する発生周波数のカルマン渦によって励振されることで発電を行う。この方式は、素子の固有振動数と渦の発生周波数が一致する風速付近においてのみ大きな振動（渦振動）が発生するため、発電可能な風速域が狭くなってしまう。Figure 5.2(d)に示すようなリードバルブを利用する方式では、流路を塞ぐ弁のように配置された片持ち梁構造の圧電素子が気流を受けることで、弁の開閉に伴う圧力変動により励振されることで発電を行う。ただし、流路以外での使用には不向きであると考えられる。このように、気流を用いた様々な方式の圧電振動発電素子には、素子構造・サイズおよび発電可能な風速域などに課題が残る。

本章では、小型かつ簡易な素子構造による高効率な気流発電の実現を目的として、金属基板上圧電薄膜からなるフラッグ状自励振動発電素子の作製および評価に取り組む。より低風速域から自励振動を発生させ発電可能な風速域を拡大するために、薄い金属基板を用いることとする。さらに、金属基板の両面に圧電薄膜を成膜することでバイモルフ構造を作製し、ユニモルフの場合と比べて2倍の発電特性向上を図る。気流による振動発電特性評価として、気流に対する迎え角および風速が素子の振動特性や発電特性に与える影響を詳細に観察し、素子の振動原理や出力電力を最大化する最適条件について明らかにする。また、基板厚さの違いによる影響についても併せて評価を行う。

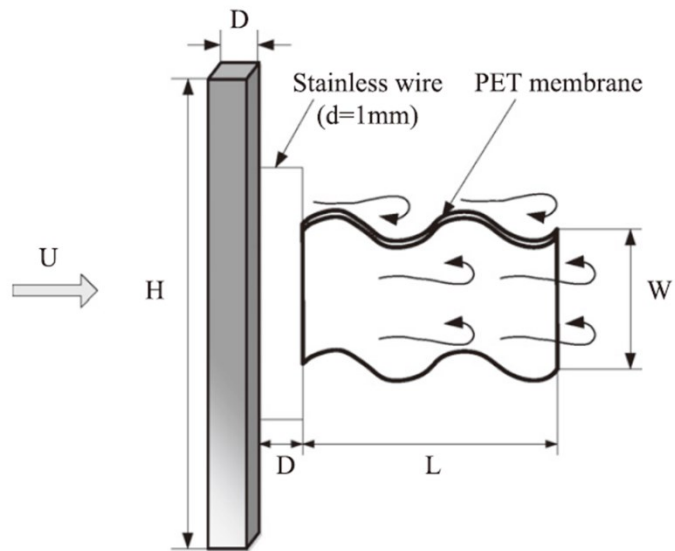
(a)



(b)



(c)



(d)

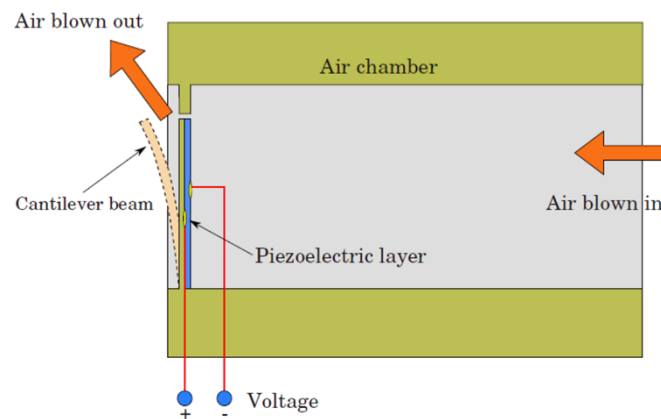


Figure 5.2 Various types of airflow energy harvesters of piezoelectric materials using (a) flutter⁽¹⁶⁹⁾, (b) galloping⁽¹⁷⁰⁾, (c) Karman vortex⁽¹⁸⁴⁾, and (d) reed valve⁽¹⁷¹⁾.

5.2 実験方法

5.2.1 ステンレス基板上 PZT 薄膜の作製

本実験では、 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$, $20\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{ }\mu\text{m}$ の SUS430 基板それぞれの両面に PZT 薄膜を成膜することで、バイモルフ構造を有する自励振動発電素子を作製した。自励振動発電素子の概略図を Figure 5.3 に示す。

成膜工程は全て RF マグネトロンスパッタリング法を用いて行った。はじめに、SUS430 基板上に SiO_2 酸化膜層(60 nm)を常温で成膜した。続いて、Ti 密着層(0.8 nm)、Pt 下部電極層(100 nm)を 500°C で、PLT シード層(75 nm)を 650°C でそれぞれ成膜した。さらに、PLT 上に MPB 組成付近($\text{Zr/Ti} = 53/47$)の PZT 薄膜($1.5\text{ }\mu\text{m}$)を成膜した。基板の設定温度は 720°C とし、アルゴン(Ar)と酸素(O_2)の混合ガス雰囲気中で結晶成長させた。

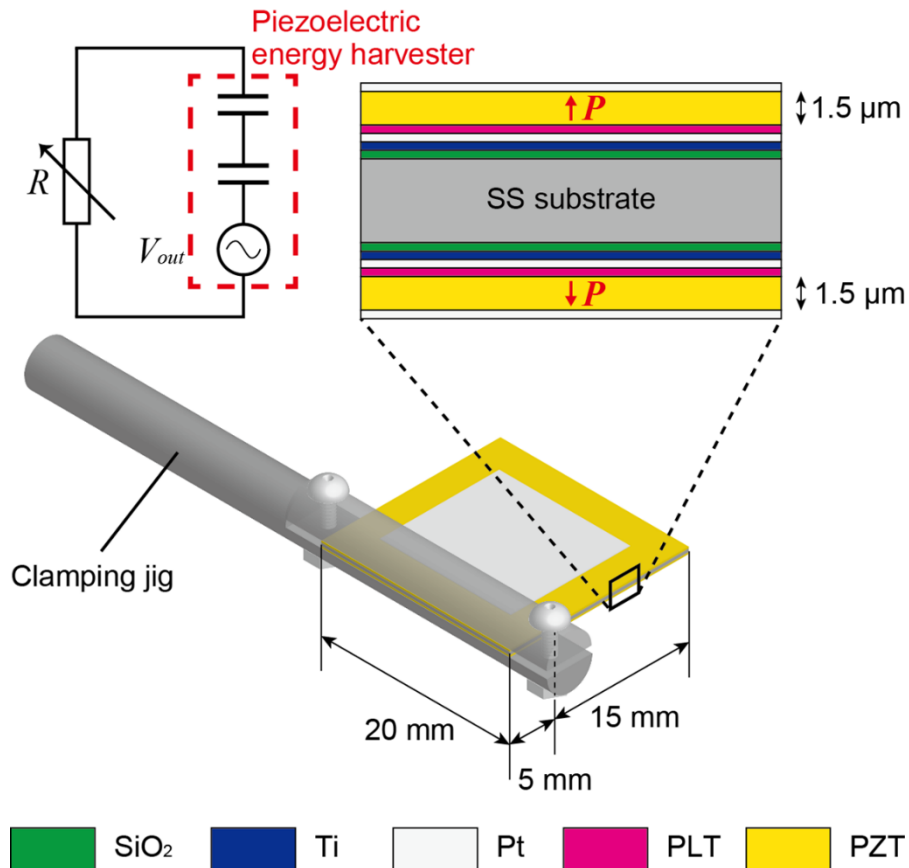


Figure 5.3 Schematic illustration of the flag-shaped airflow energy harvester with piezoelectric bimorph; two PZT thin films were connected in series. P represents the polarization direction of the PZT thin film.

Table 5.1 Sputtering conditions of each thin film.

	SiO ₂	Ti	Pt (Bottom)
Target	Si	Ti	Pt
Set temperature (°C)	Room temperature	500	500
Gas composition of Ar/O ₂ (sccm)	18/2	20/0	20/0
Gas pressure (Pa)	0.74	0.8	0.5
RF power (W)	70	80	100
Sputtering time (min)	30	2	8
	PLT	PZT	Pt (Top)
Target	[(Pb _{0.9} ,La _{0.1})TiO ₃] _{0.8} + (PbO) _{0.2}	[Pb(Zr _{0.53} ,Ti _{0.47})O ₃] _{0.8} + (PbO) _{0.2}	Pt
Set temperature (°C)	650	720	Room temperature
Gas composition of Ar/O ₂ (sccm)	19.5/0.5	9/1	10/0
Gas pressure (Pa)	0.5	0.4	0.5
RF power (W)	150	140	50
Sputtering time (min)	30	180	0.5

PLT と PZT ターゲットは鉛(Pb)の蒸発を補う目的で酸化鉛(PbO₂)を過剰に添加している。PZT 薄膜は 650°C の大気中で 60 分間アニール処理を行った。最後に、PZT 薄膜上にシャドウマスクを用いて Pt 上部電極層(50 nm)のパターニングを行った。RF マグネトロンスパッタリング法を用いた成膜工程の詳細な条件を Table 5.1 に示す。以上の成膜工程を SUS430 基板の裏側の面に対しても同様に行い、バイモルフ構造とすることで発電特性の向上を図った。また、バイモルフ構造とするもう一つの目的として、熱応力に起因して発生する基板の大きなたわみを低減することが挙げられる。本実験では、SUS430 基板の厚さが 10 ~ 30 μm と非常に薄く、片面のみの成膜では基板を平坦に作製することが困難である。そこで、両面への成膜を行うことにより、基板表側・裏側の面に均等な熱応力を発生させ基板のたわみを抑制することに成功した。上部電極成膜後の素子の写真を Figure 5.4 に示す。

両面の上部電極は銀ペーストを用いてエナメル線に接続し、2 層の PZT 薄膜を Figure 5.3 に示すように直列接続とする。その際、圧電薄膜の分極方向 P は Figure 5.3 のように、各 PZT 薄膜の上部電極方向に揃っていないため、各上部電極に負に

バイアスしたユニポーラの正弦波電圧(1 kHz, 30 V_{pp})を印加することで分極処理を行った. さらに素子の一端を直径 5 mm の円柱状治具で固定し, 長さ 15 mm, 幅 20 mm のフック状自励振動発電素子を作製した.

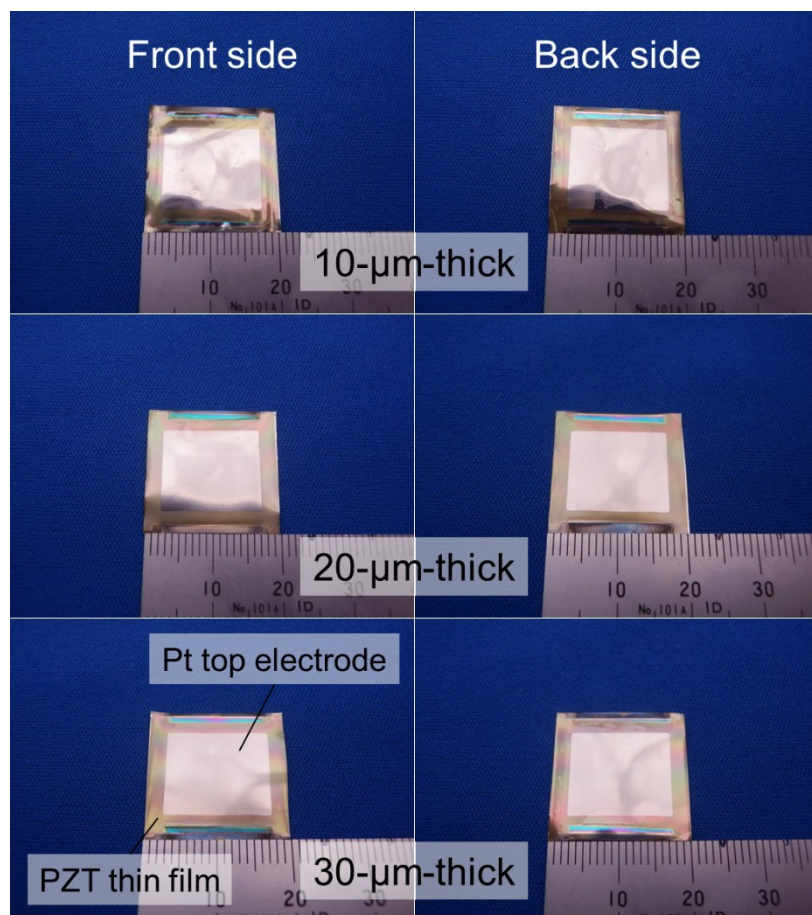


Figure 5.4 Photographs of PZT/SS430/PZT substrate with each thickness of 10 μm, 20 μm, and 30 μm after deposition of Pt top electrodes.

XRD 測定法を用いて、基板厚さの異なる 3 種類の PLT/Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 PZT 薄膜の結晶構造を評価した。結晶構造評価方法および測定条件については、付録 A の A.1 にてその詳細を説明する。SUS430 基板上 PZT 薄膜の $2\theta/\theta$ XRD パターンを Figure 5.5 に示す。グラフの横軸は X 線の検出角 2θ (deg) を、縦軸は散乱 X 線の強度 (Count per second, cps) をそれぞれ表す。また、黒は基板表側の PZT 薄膜を、赤は基板裏側の PZT 薄膜をそれぞれ表す。Figure 5.5 より、PLT/Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 PZT 薄膜からは、基板厚さおよび基板の表裏に関わらず、(001), (101), (111), (002)PZT ペロブスカイト相の回折ピークが観察され、特に、(001) 方向に強く配向した多結晶ペロブスカイト構造を有していることが分かった。 $2\theta = 39.7^\circ$ の回折ピークは下部電極の (111)Pt を示す。

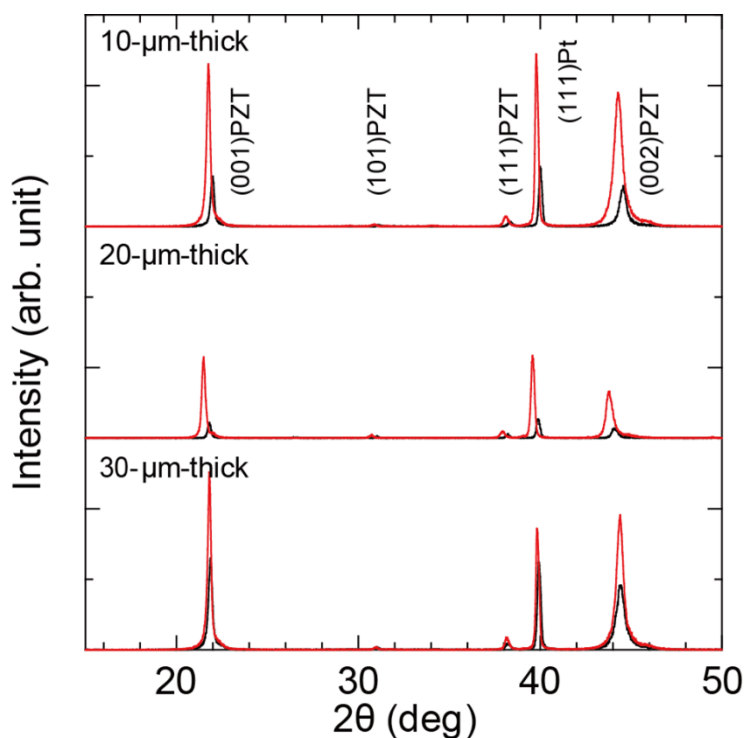


Figure 5.5 XRD patterns of PZT thin films on a Pt/Ti/SiO₂/SS430 substrates with each thickness of 10, 20, and 30 μm . The black and red solid lines represent the PZT thin films on the front and back sides of the substrate, respectively.

作製した基板厚さの異なる 3 種類の SUS430 基板上 PZT 薄膜それぞれについて誘電特性評価を行った．誘電特性評価方法については，付録 A の A.2 にてその詳細を説明する．LCR メータ(NF, ZM2371)を使用して，直列に接続された 2 層の PZT 薄膜の上下電極間に 1 kHz, 1 V_{pp} の交流電圧を印加した際の静電容量 C_p および誘電損失 $\tan \delta$ を測定した．SUS430 基板上 PZT 薄膜の誘電特性評価結果を Table 5.2 に示す．圧電薄膜の比誘電率 ϵ_r は，測定した静電容量の値を用いて，付録 A の式(A.2)から算出される．測定の結果，基板厚さ 10 μm , 20 μm , 30 μm の SUS430 基板上に成膜された 2 層の PZT 薄膜を直列接続した場合の合成静電容量はそれぞれ 198 nF, 116 nF, 265 nF となった．また，付録 A の式(A.2)から算出した比誘電率はそれぞれ 343, 201, 461 となり，基板厚さにより大きなばらつきが見られた．一方，誘電損失はそれぞれ 0.155, 0.0655, 0.147 となり，同様に大きなばらつきが見られた．これらの原因として，基板厚さの違いによって成膜時の基板温度に差が生じたことが考えられる．

Table 5.2 Dimensions and dielectric properties of each airflow energy harvester.

		10- μm -thick	20- μm -thick	30- μm -thick
Thickness (μm)	Substrate	10	20	30
	PZT films front/back	1.5/1.5	1.5/1.5	1.5/1.5
Length (mm)		15	15	15
Width (mm)		20	20	20
Electrode area (mm^2)		13 $\times$ 15	13 $\times$ 15	13 $\times$ 15
Capacitance (nF)		198	116	265
Relative dielectric constant ϵ_r		343	201	461
Dielectric loss $\tan \delta$		0.155	0.0655	0.147

5.2.2 振動発電特性の評価方法

気流による振動発電測定系の概略図および写真を Figure 5.6(a),(b)に示す。直径 5 mm の円柱状治具に固定された圧電薄膜振動発電素子(Figure 5.3)を長さ 1 m, 内径 57 mm の簡易風洞の出口に設置し、バイモルフカンチレバーの上部・下部電極それぞれに銀ペーストを用いてエナメル線を接続する。Figure 5.6(c)に示すように、素子はカンチレバー自由端が風上に向いた状態を迎え角 0° とし、自由端部が風下に向いた状態(迎え角 180°)まで、迎え角を 1° 刻みで設定することが可能となっている。簡易風洞は直流モーターによって駆動するファンおよび整流板を搭載しており、直流電源(ISOTECH, IPS303DD)の電圧および電流を調節することで風速の調節を行う。気流の風速は、簡易風洞中心に設置した熱線式風速計(Mother Tool, AM-4224SD)を用いて測定する。バイモルフカンチレバーの上下電極間には可変抵抗器を接続し、気流によって発生した抵抗器間の出力電圧をオシロスコープ(NF, GDS1062A)で測定する。さらに、気流によって発生した素子の詳細な振動状態は、1200 fps (frame per second)のフレームレートを有するデジタルカメラ(CASIO EXILM EX-F1)のハイスピード動画機能を用いて撮影を行う。カンチレバー先端変位は、撮影した動画から動画解析ソフトを用いて計測する。出力電力の算出方法については、付録 A の A.4 にてその詳細を説明する。本実験では、カンチレバー変位および出力電圧・電力の(1) 迎え角依存性、(2) 振動特性、(3) 風速依存性の 3 項目について評価を行った。

(1) 迎え角依存性評価

振動発電素子の迎え角を $0 \sim 180^\circ$ の範囲で変化させ、各迎え角において、気流に対するカンチレバー変位および出力電圧の変化を観察する。カンチレバー変位は先端における振動の両振幅、出力電圧は回路開放状態とし、上述の通りそれぞれデジタルカメラとオシロスコープを用いて測定する。風速は 0 m/s から 8 m/s (または 12 m/s) まで 0.5 m/s または 1 m/s 刻みで増加させ、カンチレバー変位および出力電圧が最大となる迎え角を特定する。

(2) 振動特性評価

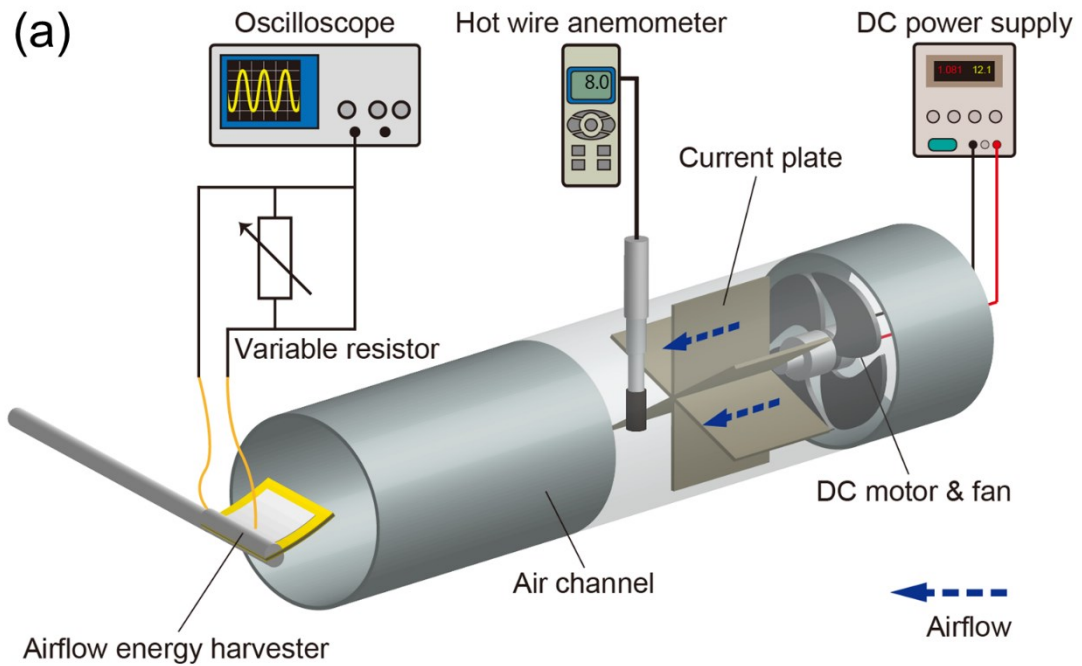
迎え角依存性評価で得られた最適な迎え角において、オシロスコープで測定する出力電圧の波形から高速フーリエ変換(Fast Fourier transform, FFT)を用いてカンチレバーの振動周波数を求める。また、以下に示す片持ち梁の 1 次共振周波数の理論式(5.1)との比較を行うことで、気流による自励振動が素子に発生しているかどうか検証する⁽¹⁸⁵⁾。

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \times 0.356 \times \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N Y_n I_n}{\sum_{n=1}^N \rho_n A_n}} \quad (5.1)$$

ここで、 l は片持ち梁の長さ、 Y は梁のヤング率、 I は梁の断面2次モーメント、 ρ は梁の密度、 A は梁の断面積をそれぞれ表す。本実験では、SUS430基板および両面のPZT薄膜のみからなる3層構造であると仮定して計算を行う。また、SUS430のヤング率および密度は $Y_s = 206 \text{ GPa}^{(186)}$, $\rho_s = 7800 \text{ kg/m}^3^{(187)}$, PZTのヤング率および密度は $Y_p = 60.6 \text{ GPa}^{(188)}$, $\rho_p = 7500 \text{ kg/m}^3^{(188)}$ を用いた。

(3) 風速依存性評価

迎角依存性評価によって得られた最適な迎え角、さらに振動特性評価によって得られた共振周波数と付録Aの式(A.15)より算出される最適抵抗値において、各風速に対する振動発電素子の出力電力の変化を観察する。また、基板厚さとカットイン風速（または発電可能な風速域）との関係を明らかにする。



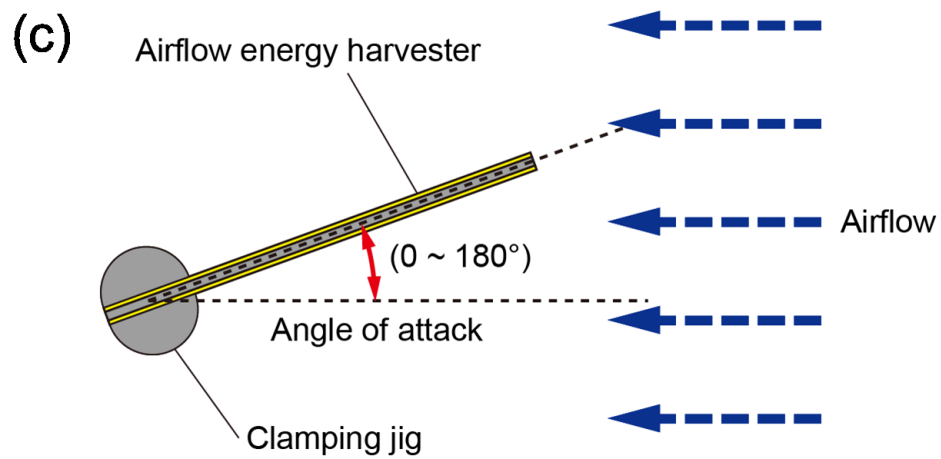
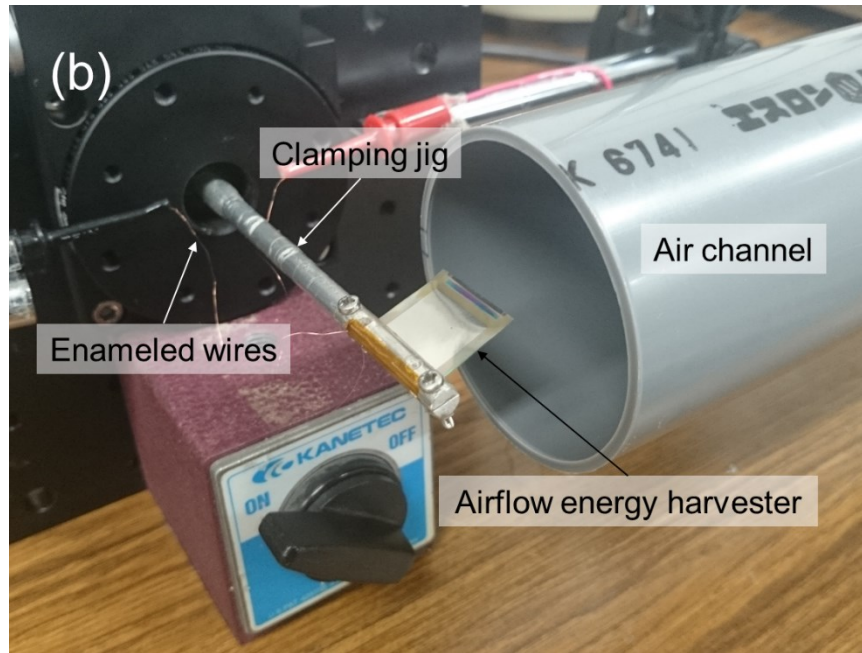


Figure 5.6 Measurement setup for the power-generation performance of airflow energy harvesters; (a) schematic illustration, (b) photograph, and (c) schematic of the side view of the airflow energy harvester.

5.3 実験結果と考察

5.3.1 迎え角依存性

SUS430 基板の厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ の振動発電素子について，迎え角 $0\sim 180^\circ$ の場合の風速 $0\sim 8\text{ m/s}$ におけるカンチレバー先端変位および出力電圧を測定した．

基板厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の振動発電素子における，カンチレバー先端変位の測定結果を Figure 5.7 に示す．グラフの横軸は風速(m/s)を，縦軸はカンチレバー先端における振動の両振幅(μm)をそれぞれ表す．Figure 5.7 から，カンチレバー自由端が風上を向いている場合，特に迎え角が $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$ の場合において，風速 5 m/s 以上で大きな振動が観察され，迎え角が 20° のときに風速 8 m/s において最大変位は 21 mm に達した．一方で，カンチレバー自由端が風下を向いている場合には 1 mm 以上の大きな振動は観察されなかった．

基板厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の振動発電素子における，出力電圧の測定結果を Figure 5.8 に示す．グラフの横軸は風速(m/s)を，縦軸は回路開放状態における出力電圧(mV_{rms})をそれぞれ表す．Figure 5.8 は Figure 5.7 と良好に一致し，迎え角が $0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$ の場合において，風速 5 m/s 以上で大きな出力電圧が観察された．また，迎え角が 20° のときに風速 8 m/s において最大出力電圧は $1.3\text{ V}_{\text{rms}}$ に達した．

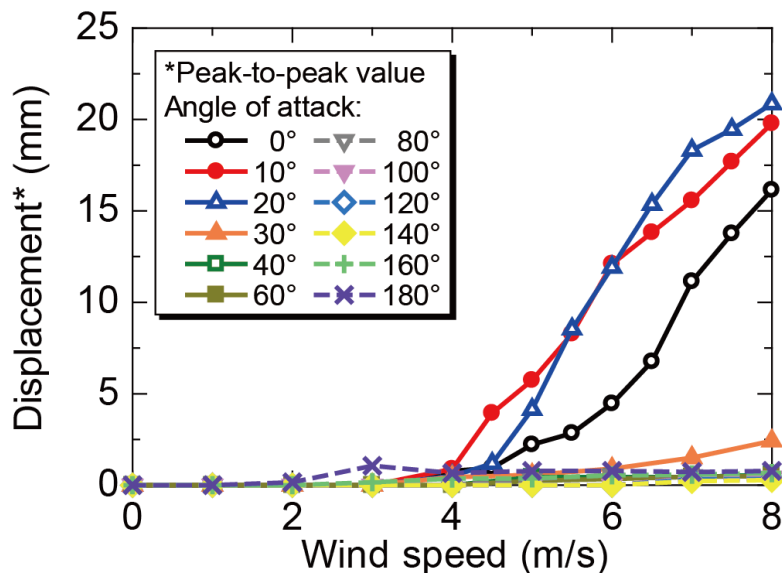


Figure 5.7 Tip displacement of a $20\text{-}\mu\text{m}$ -thick bimorph cantilever as a function of wind speed at each angle of attack.

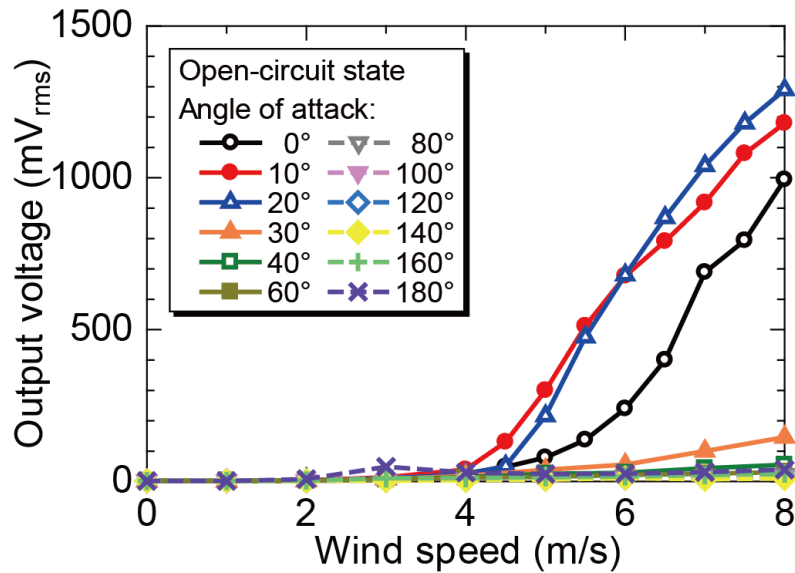


Figure 5.8 Output voltage of a 20-μm-thick bimorph cantilever in the open-circuit state as a function of wind speed at each angle of attack.

5.3.2 振動特性

SUS430 基板の厚さが 20 μm の振動発電素子について、迎え角依存性評価で得られた最適な迎え角において、振動特性評価を行った。迎え角を 20°とした場合の風速 4 m/s, 5 m/s, 6 m/s, 7 m/s におけるカンチレバーの振動状態の画像を Figure 5.9 に示す。風速 4 m/s では振動はほとんど見られないが、風速の増加とともにカンチレバーの振動振幅が増大していることが分かる。

気流によって発生した振動が自励振動であることを確認するために、出力電圧の波形から FFT を用いて振動の周波数を求めた。迎え角 20°における素子の各風速での出力電圧波形を Figure 5.10(a)に示す。グラフの横軸は時間(s)を、縦軸は出力電圧(arbitrary unit)をそれぞれ表す。Figure 5.10(a)より、風速の増加とともに出力電圧の振幅が増加し、また波形に大きな乱れがないことから、素子に一定の振動が生じていることが分かる。出力電圧波形の FFT 解析結果を Figure 5.10(b)に示す。グラフの横軸は周波数(Hz)を、縦軸は出力電圧(arbitrary unit)をそれぞれ表す。その結果、風速 5 m/s の場合 61.5 Hz, 風速 6 m/s の場合 66.9 Hz, 風速 7 m/s および 8 m/s の場合 67.1 Hz において、それぞれ明確な出力電圧のピークが現れた。この結果から、風速 5 ~ 8 m/s の範囲において振動発電素子の振動周波数は 61.5 ~ 67.1 Hz であると推定される。一方、式(5.1)から算出された素子の理論的な 1 次共振周波数は 68.1 Hz となり、FFT 解析結果と良好に一致した。そのため、観察された振動は素子の共振周波数での振動であることが分かった。

3種類の振動発電素子の1次の理論共振周波数および実際の振動周波数を Table 5.3 にまとめる。10 μm および 30 μm の SUS430 基板の場合においても、20 μm の場合と同様に1次の理論共振周波数と実際の振動周波数が良好に一致した。自励振動は構造体の共振周波数での振動であるため、本実験で作製した振動発電素子は基板の厚さに関わらず気流によって発生した自励振動により発電を行っていることが確認された。また Figure 5.10(b)より、振動周波数は風速の増加とともに高周波側にシフトしているが、これは振動振幅の増加に伴う非線形振動が原因であると考えられる。

Table 5.3 Vibration characteristics of the airflow energy harvesters with stainless-steel substrates of different thicknesses.

	10- μm -thick	20- μm -thick	30- μm -thick
Theoretical natural frequency (Hz)	32.2	68.1	104
Measured natural frequency (Hz)	28.6	67.1	97.7

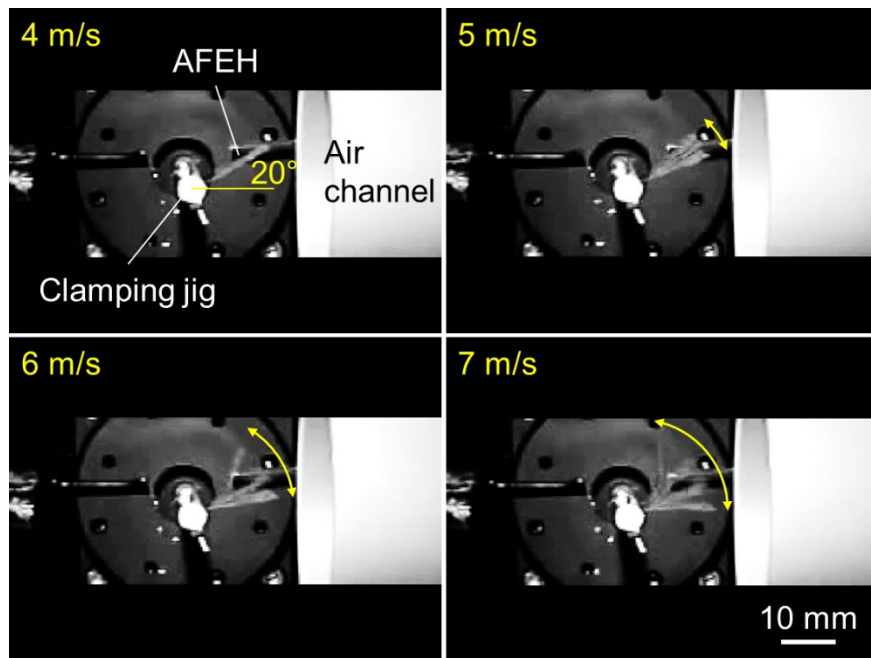


Figure 5.9 Images of the vibrational motion of a 20- μm -thick bimorph cantilever at an angle of attack of 20° at different speeds.

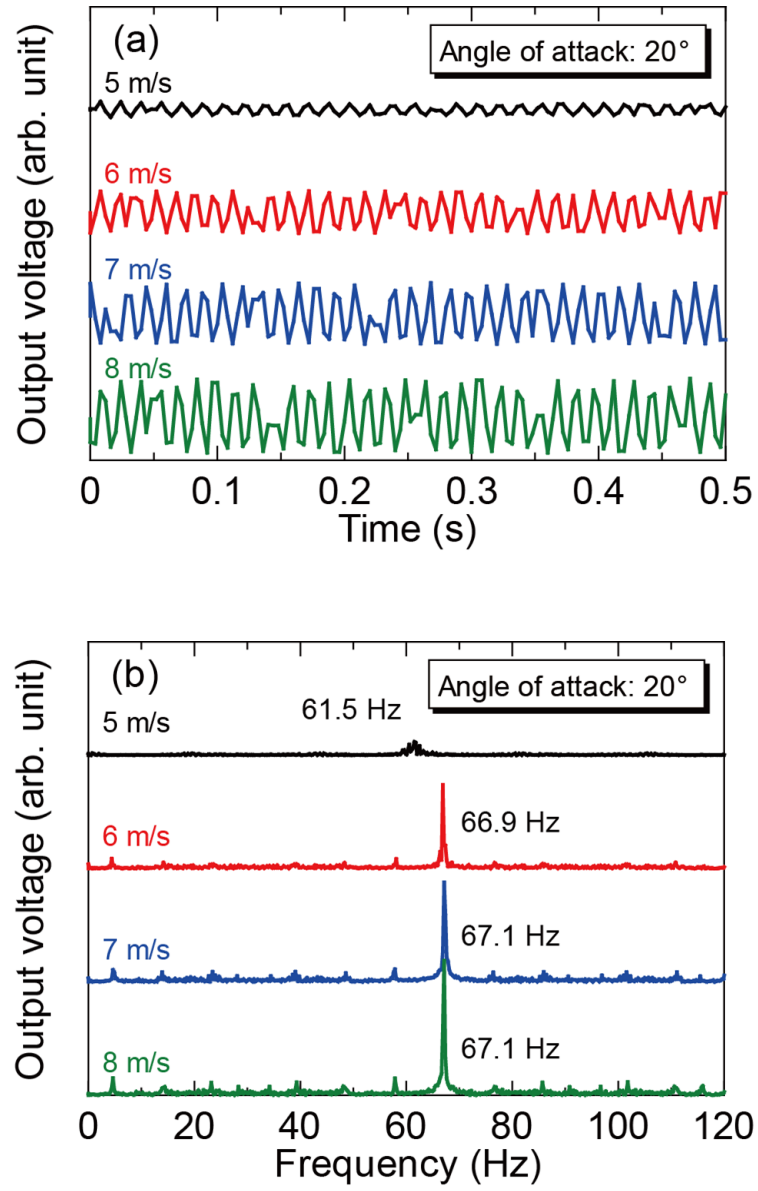


Figure 5.10 The output voltage of a 20-μm-thick bimorph cantilever in the open-circuit state at an angle of attack of 20°: (a) the wave form and (b) FFT spectrum.

5.3.3 風速依存性

基板厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の振動発電素子における，出力電力および出力電圧の負荷抵抗依存性を Figure 5.11 に示す．負荷抵抗値を増加させる従い，出力電圧が増加し回路開放状態の出力電圧に漸近していくことが分かる．また，風速にはほとんど関係なく負荷抵抗値 $20\text{ k}\Omega$ 付近で最大出力電力が得られた．付録 A の式(A.15)を用いて理論最適抵抗値を算出すると $20.2\text{ k}\Omega$ となり，理論値と実測値が良好に一致した．風速 5 m/s ，周波数 61.5 Hz ，負荷抵抗値 $20.2\text{ k}\Omega$ における出力電圧は $136\text{ mV}_{\text{rms}}$ ，出力電力は $0.925\text{ }\mu\text{W}$ となった．また，風速 8 m/s ，周波数 67.1 Hz ，負荷抵抗値 $20.2\text{ k}\Omega$ における出力電圧は $858\text{ mV}_{\text{rms}}$ ，出力電力は $36.4\text{ }\mu\text{W}$ に達した．

出力電力の風速依存性を Figure 5.12 に示す．グラフの横軸は風速(m/s)を，縦軸は出力電力(μW)をそれぞれ表す．基板厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の振動発電素子は，風速 5 m/s 以上で急激に出力電力が増加したが，風速 8.5 m/s 以上ではカンチレバー固定端付近に亀裂が生じ素子が破損した．これは SUS430 基板の疲労限度を超える繰り返し応力が素子に印加したためであると考えられる．基板厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の振動発電素子も同様に，風速 5 m/s 以上で大きな自励振動とともに急激な出力電力の増加を示し，風速 5.5 m/s ，負荷抵抗値 $25.0\text{ k}\Omega$ における最大出力電力は $2.50\text{ }\mu\text{W}$ に達した．しかしながら，風速 7.5 m/s において素子が気流により完全に反り返り，自励振動が止まってしまった．これは，基板の曲げ剛性が小さいため，気流による大変形に対する復元力が十分に働かないことが原因であると考えられる．一方で，基板厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の振動発電素子は，基板の曲げ剛性が大きく，風速 8 m/s 以下では自励振動が発生しなかった．そのため，風速を更に増加させたところ

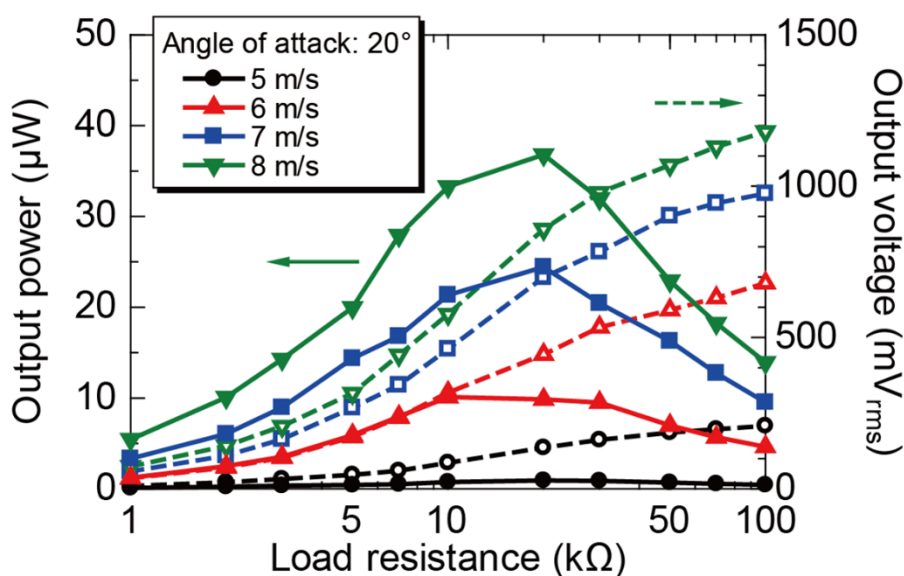


Figure 5.11 Output power and output voltage of a $20\text{-}\mu\text{m}$ -thick bimorph cantilever at an angle of attack of 20° as functions of load resistance.

ろ、風速 9.5 m/s 以上で大きな自励振動とともに急激な出力電力の増加を示し、風速 12 m/s、負荷抵抗値 5.69 k Ω における最大出力電力は 53.1 μ W に達した。また、より大きな風速にも関わらず 30 μ m の振動発電素子に破損は見られなかった。

3 種類の振動発電素子の振動発電特性を Table 5.4 にまとめる。最適な迎え角は、基板厚さに関係なく 20° となった。また、カットイン風速は基板が薄くなるにつれて低くなる傾向を示す一方、最大出力電力は基板が厚くなるにつれて増加する傾向を示し、基板厚さの最適化によってカットイン風速の低下と出力電力の増大を両立することは困難であることが分かった。

Table 5.4 Power-generation performances of the airflow energy harvesters with stainless-steel substrates of different thicknesses.

	10- μ m-thick	20- μ m-thick	30- μ m-thick
Optimal angle of attack (°)	20	20	20
Cut-in wind speed (m/s)	5	5	9.5
Optimal load resistance (k Ω)	25.0	20.2	5.75
Maximum output power (μ W)	2.50	36.4	53.1

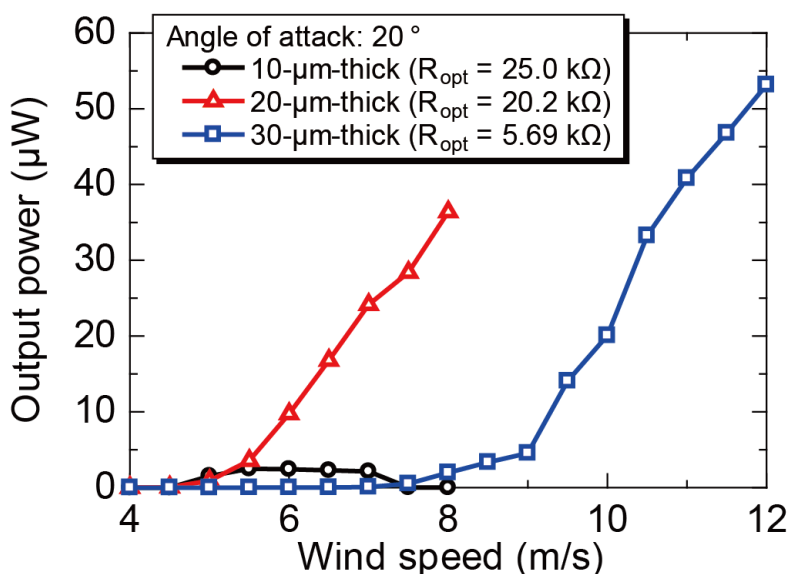


Figure 5.12 Output power as a function of wind speed for each substrate thickness.

5.3.4 振動発電特性の比較考察

本実験で作製した SUS430 基板上 PZT 薄膜を用いた自励振動発電素子の振動発電特性を、これまでに報告されている圧電体材料を用いたカンチレバー型振動発電素子と比較を行った結果を Table 5.5 にまとめる．電力密度は出力電力をカンチレバー部分の体積で除した値である．

Clair ら⁽¹⁷¹⁾は、長さ 58 mm、幅 16 mm、厚さ 0.3 mm のアルミニウム板の片面に厚さ 0.127 mm のバルク材 PZT を張り合わせたユニモルフ構造からなるリードバルブ型の気流発電素子について報告している．風速 7 m/s 以上で自励振動が発生し、風速 12.9 m/s において最大出力電力 880 μ W を達成している．

Akaydin ら⁽¹⁸³⁾は、長さ 30 mm、幅 16 mm、厚さ 0.172 mm のマイラー (Polyethyleneterephthalate, PET) 板の片面に厚さ 28 μ m の PVDF 厚膜を張り合わせたユニモルフ構造と円柱状の鈍頭物体からなるカルマン渦を利用した気流発電素子について報告しており、風速 7.23 m/s における出力電力は 4 μ W となっている．

Li ら⁽¹⁶⁹⁾は、2 層の PVDF 厚膜からなるバイモルフ構造（長さ 72 mm、幅 16 mm、厚さ 0.205 mm $\times$ 2）からなるフラッタ現象を利用した気流発電素子について、風速 4 m/s 以上で自励振動が発生し、風速 8 m/s において最大出力電力が 615 μ W に達したと報告している．

Zhao ら⁽¹⁸⁰⁾は、長さ 150 mm、幅 30 mm、厚さ 0.6 mm のアルミニウム板の両面に厚さ 0.5 mm の圧電セラミックスを張り合わせたバイモルフ構造と直方体の鈍頭物体（長さ 100 mm、幅 40 mm、厚さ 40 mm）からなるギャロッピング現象を用いた気流振動発電素子について報告している．風速 2.5 m 以上で自励振動が発生し、風速 8 m/s において最大出力電力 8.4 mW を達成している．

Zakaria ら⁽¹⁷⁴⁾は、長さ 260 mm、幅 20 mm、厚さ 0.49 mm のカーボンファイバーの片面に厚さ 0.26 mm の圧電セラミックスを張り合わせたユニモルフ構造からなるフラッタ現象を用いた気流振動発電素子について、風速 9 m/s 以上で自励振動が発生し、風速 10 m/s において最大出力電力が 295 μ W に達したと報告している．

上記の気流による圧電振動発電素子は、圧電セラミックスなど数十～数百 μ m の圧電体材料を用いることにより、そのほとんどが数百 μ W 以上の高い発電特性を示している．しかしながら、自励振動を発生させるために必要な鈍頭物体や大型化した構造体の大部分は直接発電に寄与しないため、電力密度は小さくなってしまいう結果となった．一方、本実験で作製したフラッグ状自励振動発電素子は、非常に薄い金属基板、圧電薄膜および治具のみからなる小型かつ簡易な構造を実現しており、鈍頭物体など追加の機構なしに比較的低風速域において自励振動を発生させることに成功した．また、発電特性についても優れた結果が得られ、基板厚さ 20 μ m の素子は風速 8 m/s において最大出力電力 36.4 μ W（電力密度 5.3 μ W/mm³）、基板厚さ 30 μ m の素子は風速 12 m/s において最大出力電力 53.1 μ W（電力密度 5.4 μ W/mm³）を達成した．この値はワイヤレスセンサノ

ードなど一部の低消費電力デバイスを動作させることが可能な水準に達しており⁽¹⁸⁹⁾, 圧電薄膜を用いた気流振動発電素子の有用性が本実験により示された.

Table 5.5 Comparison of the power-generation performances of previously reported airflow energy harvesters using piezoelectric materials with those of the airflow energy harvesters fabricated in this study.

Author	Dimension of cantilever beam (mm ³)	Cut-in wind speed (m/s)	Output power (μW)	Power density (μW/mm ³)
D. S. Clair (2010) ⁽¹⁷¹⁾	58 × 16 × 0.43	7	880 (@ 12.9 m/s)	2.2
H. D. Akaydin (2010) ⁽¹⁸³⁾	30 × 16 × 0.20	-	4 (@ 7.23 m/s)	4.2 × 10 ⁻²
S. Li (2011) ⁽¹⁶⁹⁾	72 × 16 × 0.41	4	615 (@ 8 m/s)	1.3
L. Zhao (2012) ⁽¹⁸⁰⁾	Beam: 150 × 30 × 1.1 Tip mass: 100 × 40 × 40	2.5	8400 (@ 8 m/s)	5.1 × 10 ⁻²
M. H. Zakaria (2015) ⁽¹⁷⁴⁾	260 × 20 × 0.49	9	295 (@ 10 m/s)	0.12
This study 10-μm-thick	15 × 20 × 0.01	5	2.5 (@ 5.5 m/s)	0.64
This study 20-μm-thick	15 × 20 × 0.02	5	36.4 (@8 m/s)	5.3
This study 30-μm-thick	15 × 20 × 0.03	9	53.1 (@12 m/s)	5.4

5.4 結論

本実験では、ステンレス基板上 PZT 薄膜の振動発電応用に関する新たな試みとして、気流による自励振動を用いた圧電振動発電素子を試作し、その振動発電特性評価を行った。SUS430 基板（20 mm × 20 mm, 厚さ 10 μm , 20 μm , 30 μm ）の両面に PZT 薄膜を成膜しバイモルフ構造とすることで発電特性向上を図るとともに、素子構成を基板と円柱状治具のみとすることで小型かつ簡易な構造を有するフラッグ状自励振動発電素子を実現した。

作製した自励振動発電素子の迎え角依存性、振動特性、風速依存性の 3 項目を明らかにするために、簡易風洞を用いた振動発電特性評価を行った。迎え角依存性評価の結果、基板厚さ 20 μm の発電素子には、風速 5 m/s 以上で大きな振動が発生し、特に迎え角が 20°のときに風速 8 m/s において最大変位が 21 mm, 最大出力電圧が 1.3 V_{rms} となった。また、基板厚さ 10 μm , 30 μm の発電素子においても同様に最適な迎え角は 20°となった。FFT 解析による振動特性評価の結果、各基板厚さの発電素子において観察された振動の周波数は、各素子の 1 次固有振動数と良好に一致しており、基板の厚さに関わらず気流による自励振動が素子に発生していることを確認した。風速依存性評価の結果、基板厚さ 10 μm , 20 μm , 30 μm の発電素子の最大出力電力はそれぞれ、風速 5.5 m/s で 2.50 μW , 風速 8 m/s で 36.4 μW , 風速 12 m/s で 53.1 μW となった。この結果から、基板を薄くすることでカットイン風速を低下させることができる反面、出力電力も低下する傾向にあることが分かった。また、基板厚さが 10 μm の場合には、気流による素子の反り返りが問題となり、発電可能な風速域が狭まる結果となった。

本実験で作製したフラッグ状自励振動発電素子は、これまで報告されている気流による圧電振動発電素子と違い、鈍頭物体など追加の機構なしに比較的低風速域において自励振動を発生させることに成功した。また、電力密度についても従来のものと比較して優れた値(0.64 ~ 5.4 $\mu\text{W}/\text{mm}^3$)が得られ、ワイヤレスセンサノードなど一部の低消費電力デバイスを動作させるのに必要な電力を供給することが可能であることが分かった。今後、基板材料および素子形状の最適化に取り組むことで、より高出力かつ小型な気流発電素子の実現も可能となる。

第 6 章

総括

本論文では、機能性酸化物材料として様々な用途が期待される圧電薄膜について、その振動発電応用を前進させることを第一の目的として研究に取り組んだ。また、振動発電技術の確立に向けた取り組みの一環として、圧電薄膜の正・圧電特性および信頼性といった材料評価的な観点からも研究を進めた。その結果、圧電薄膜の正・逆圧電特性をより正確に評価する技術を構築することに成功し、これまで明らかにされてこなかった正圧電効果と逆圧電効果の関係を定量的に評価することができた。さらに、圧電センサや圧電型振動発電素子のデバイスとしての寿命を知るうえで重要となる正圧電特性の長期信頼性評価を行い、圧電薄膜への機械的ストレスと圧電特性の劣化の関係性についても新たな知見が得られた。圧電型振動発電素子に関する取り組みにおいては、金属基板を圧電薄膜の基板として用いることで、高出力・低共振周波数を実現し、また環境負荷の小さな非鉛系圧電薄膜の振動発電応用についても大きな期待が持てる結果を示した。一方、振動とは異なるエネルギーとして、気流による発電技術についての提案を新たに行い、圧電薄膜のアプリケーションを更に広げる試みにも成功した。

以下、第 2 章から第 5 章までの研究成果を各章ごとにまとめ、本論文の総括とする。

圧電薄膜の正・逆圧電特性評価

第 2 章では、圧電薄膜と基板からなるユニモルフカンチレバーを用いて、圧電薄膜の正・逆圧電特性評価を行った。評価結果から、正・逆圧電効果による横圧電定数 $e_{31,f}$ をそれぞれ算出し、両者の関係を明らかにした。正・逆圧電定数 $e_{31,f}$ を算出する理論式は、線形圧電基礎式とオイラー・ベルヌーイ梁の理論を用いて導出し、これらの理論式に基づいて cantilever method による正・逆圧電特性評価系を構築した。また、RF マグネトロンスパッタリング法により作製した Si 基板上多結晶 PZT 薄膜と MgO 基板上エピタキシャル PZT 薄膜を用いて、正・逆圧電効果の intrinsic および extrinsic な寄与を定量的に評価した。Si 基板上多結晶 PZT 薄膜の正・逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ はそれぞれ 6.4 C/m^2 および $11.5 \sim 15.0 \text{ C/m}^2$ となった。一方で、MgO 基板上エピタキシャル PZT 薄膜の正・逆圧電定数 $|e_{31,f}|$ はそれぞれ 3.4 C/m^2 および $4.6 \sim 4.8 \text{ C/m}^2$ となり、結晶構造の違いの因らず逆圧電定数が正圧電定数を上回る結果となった。これは、正圧電効果が純粋な格子ひずみだけの intrinsic な寄与によるものであるのに対し、逆圧電効果は intrinsic な圧電効果に電界印加によるドメイン回転などの extrinsic な圧電効果が重畳されていることが原因で

あると考えられる．さらに逆圧電効果の場合，エピタキシャル PZT 薄膜では電界印加に対して線形な応答を示し，逆圧電定数 $e_{31,f}$ は一定の値となった．一方で，多結晶 PZT 薄膜では電界印加に対して明らかに非線形な応答を示し，逆圧電定数 $e_{31,f}$ が印加電圧依存性を持つことが分かった．この結果は，逆圧電効果における extrinsic な寄与が線形・非線形な成分に分けることができることを示唆している．このことから，エピタキシャル PZT 薄膜の逆圧電特性は，intrinsic な寄与と extrinsic な寄与のうち線形成分の和で表され，多結晶 PZT 薄膜の逆圧電特性は，intrinsic な寄与と extrinsic な寄与のうち線形・非線形成分全ての和で表されることが分かった．今回確立した cantilever method による正・逆圧電特性評価技術は同一のサンプルを用いて正・逆圧電定数の両方を評価することが可能である．また，cantilever method は簡便かつ高精度な方法であり，PZT 薄膜以外の様々な材料についても適用可能であることから，将来の圧電薄膜評価技術におけるスタンダードとして期待される．

圧電薄膜における正圧電特性の信頼性評価

第 3 章では，ステンレス(SUS430)基板上 PZT 薄膜における正圧電特性の信頼性評価を行った．また，振動発電素子への応用を前提とした振動発電特性評価も併せて行った．振動発電特性評価の結果，長さ 13 mm，幅 5 mm，厚さ 104 μm のユニモルフカンチレバーの共振周波数は 320~350 Hz となり，加速度の増加に伴って硬化バネ効果による非線形性が増大する結果となった．また，最適抵抗値は加速度によらず約 12 k Ω となり，加速度 25 m/s² での最大出力電力は 2.50 μW ，カンチレバー固定端における最大応力振幅は 100 MPa に達した．加振試験は 3 種類（応力振幅 29.8 MPa, 80.0 MPa, 100 MPa）の加振強度で，それぞれカンチレバーへの入力変位が一定となるよう適宜微調整を行い，3 日間（ 2.59×10^5 秒間）での出力電圧の変化を測定した．3 日間の測定の結果，最大の応力振幅となる 100 MPa の条件においても，信頼性評価前後で誘電特性の劣化や圧電薄膜およびステンレス基板の物理的な破損は見られなかった．一方で，出力電圧（電力）の劣化は応力振幅 80.0 MPa 以上で観察され，応力振幅 80.0 MPa, 100 MPa の場合，出力電力の低下率は時間が一桁進む度にそれぞれ 0.93%, 5.8%となった．出力電力の時間変化から最小二乗法を用いて求めた回帰曲線によると，30 年間加振し続けた場合の出力電力の低下率は，それぞれ 6.97%, 31.5%となった．従って，応力振幅 80.0 MPa 以下の条件下では，PZT 薄膜は特に優れた正圧電特性の長期信頼性を有しているものと期待できる．さらに，加振試験の有無による正圧電特性の経時変化の比較から，正圧電特性の劣化の原因となる機械的負荷（応力）には一定の閾値が存在することが明らかとなった．また，加振試験後の分極処理による圧電特性の回復から，圧電特性劣化の原因は圧電薄膜の脱分極である可能性が高いことが示唆された．以上の結果は，圧電センサや圧

電型振動発電素子などのデバイス設計やデバイス性能の寿命予測を行う上で必要不可欠なものであるとともに、これまで明らかにされることのなかった新たな知見でもある。

金属基板上圧電薄膜を用いた振動発電素子

第4章では、ステンレス(SUS430)基板上 PZT 薄膜および KNN 薄膜の振動発電応用に向けた素子設計および作製、そして振動発電特性評価を行った。20 mm × 20 mm, 厚さ 500 μm の SUS430 基板の両面からスプレーエッチングによる微細加工を施すことで、117 mg の先端質量と厚さ 30 μm の梁を有する長さ 10 mm, 幅 10 mm のカンチレバーを作製した。作製したカンチレバー上に厚さ 2 μm の PZT 薄膜と KNN 薄膜をそれぞれ直接成膜することで、圧電薄膜及び上部・下部電極の微細加工プロセスを必要としない簡易な作製プロセスでの圧電薄膜振動発電素子を実現した。XRD 測定法から、PLT/Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 PZT 薄膜は(001)方向に優先配向した多結晶ペロブスカイト構造を有していることが分かり、SiO₂成膜によって SUS430 基板上 PZT 薄膜の結晶配向性の制御が可能であることが示された。一方、Pt/Ti/SiO₂/SUS430 基板上 KNN 薄膜は(001)方向に単一配向した多結晶ペロブスカイト構造を有していることが分かった。誘電特性評価の結果、PZT 薄膜および KNN 薄膜の比誘電率はそれぞれ 470, 768 となった。また、誘電損失はそれぞれ 0.0237, 0.27 となり、KNN 薄膜の誘電損失については改善の余地が残った。正圧電特性評価から、PZT 薄膜および KNN 薄膜の正圧電定数 $|e_{31,d}|$ はそれぞれ 14.0 ~ 15.6 C/m², 4.81 ~ 5.92 C/m² となり、PZT 薄膜については特に優れた正圧電特性を有することが分かった。周波数依存性、負荷抵抗依存性、加速度依存性の3項目について、加振器による振動発電特性評価を行った。周波数依存性評価の結果、PZT 薄膜および KNN 薄膜の両振動発電素子は 100 Hz 前後の低い周波数帯に共振ピークが観察され、カンチレバー変位と出力電圧の周波数応答は良好に一致した。一方で、両振動発電素子の周波数応答には大きな違いが見られた。負荷抵抗依存性評価の結果、PZT 薄膜および KNN 薄膜の両振動発電素子の最適抵抗値はそれぞれ 10 kΩ, 5 kΩ となり、加速度 10 m/s²における振動発電素子の最大出力電力はそれぞれ 43.5 μW, 14.9 μW に達した。加速度依存性評価の結果、Q 値が加速度の上昇とともに減少する一方で出力電力は増加し、実測値と理論式とも良好に一致することが確認された。以上より、非鉛 KNN 薄膜を含めた金属基板上圧電薄膜について、振動発電技術応用における有用性が示された。さらに、今回導出した出力電力の理論式を活用することで、より高出力かつ小型な素子の設計を行うことが可能となり、今後の圧電型振動発電技術の実用化につながるものと期待される。

気流による自励振動発電素子

第 5 章では，ステンレス(SUS430)基板上 PZT 薄膜の振動発電応用に関する新たな試みとして，気流による自励振動を用いた圧電振動発電素子を試作し，その振動発電特性評価を行った．SUS430 基板（20 mm × 20 mm，厚さ 10 μm , 20 μm , 30 μm ）の両面に PZT 薄膜を成膜しバイモルフ構造とすることで発電特性向上を図るとともに，素子構成を基板と円柱状治具のみとすることで小型かつ簡易な構造を有するフラッグ状自励振動発電素子を実現した．作製した自励振動発電素子の迎え角依存性，振動特性，風速依存性の 3 項目を明らかにするために，簡易風洞を用いた振動発電特性評価を行った．迎え角依存性評価の結果，基板厚さ 20 μm の発電素子には，風速 5 m/s 以上で大きな振動が発生し，特に迎え角が 20°のときに風速 8 m/s において最大変位が 21 mm，最大出力電圧が 1.3 V_{rms} となった．また，基板厚さ 10 μm , 30 μm の発電素子においても同様に最適な迎え角は 20°となった．FFT 解析による振動特性評価の結果，各基板厚さの発電素子において観察された振動の周波数は，各素子の 1 次固有振動数と良好に一致しており，基板の厚さに関わらず気流による自励振動が素子に発生していることを確認した．風速依存性評価の結果，基板厚さ 10 μm , 20 μm , 30 μm の発電素子の最大出力電力はそれぞれ，風速 5.5 m/s で 2.50 μW ，風速 8 m/s で 36.4 μW ，風速 12 m/s で 53.1 μW となった．この結果から，基板を薄くすることでカットイン風速を低下させることができる反面，出力電力も低下する傾向にあることが分かった．また，基板厚さが 10 μm の場合には，気流による素子の反り返りが問題となり，発電可能な風速域が狭まる結果となった．本実験で作製したフラッグ状自励振動発電素子は，これまで報告されている気流による圧電振動発電素子と違い，鈍頭物体など追加の機構なしに比較的低風速域において自励振動を発生させることに成功した．また，電力密度についても従来のものと比較して優れた値 (0.64 ~ 5.4 $\mu\text{W}/\text{mm}^3$) が得られ，ワイヤレスセンサノードなど一部の低消費電力デバイスを動作させるのに必要な電力を供給することが可能であることが分かった．今後，基板材料および素子形状の最適化に取り組むことで，より高出力かつ小型な気流発電素子の実現も可能となる．

付録 A

A.1 結晶構造評価方法

RF マグネトロンスパッタリング法により作製した圧電薄膜の結晶構造は、X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 測定法を用いて評価した。Figure A.1 に示すように、原子が規則的に配列した結晶に X 線を照射すると、結晶中の各原子から散乱 X 線が発生する。散乱 X 線は、Bragg の回折条件式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{A.1})$$

を満たすと互いに干渉して強め合い、高強度の回折 X 線として観測される。ここで、 d は格子面間隔、 θ は格子面と入射 X 線とのなす角、 λ は入射 X 線の波長、 n は整数である。従って、回折 X 線が観測された際の角度 θ と X 線の波長 λ を式(A.1)に代入することで格子面間隔 d が得られる。格子面間隔は結晶に固有のものであるため、測定結果を既存のデータベースと照らし合わせることで結晶構造や配向性の同定が可能となる。本研究では、X 線回折装置(Rigaku, MultiFlex)を使用し、 $2\theta/\theta$ 測定による結晶構造評価を $2\theta = 15 \sim 50^\circ$ の範囲で行った。なお、X 線源には $\text{CuK}\alpha_1$ 線($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)を用いた。本研究で扱う材料の各格子面における面間隔を Table A.1 に示す。PZT の(101)および(111)面の面間隔については、結晶構造が正方晶であると仮定した場合の値を文献値⁽¹⁹⁰⁾より算出した。式(A.1)と各結晶の面間隔から、例えば、MgO の(200)面に対応する回折ピークは $2\theta = 42.9^\circ$ に現れる。

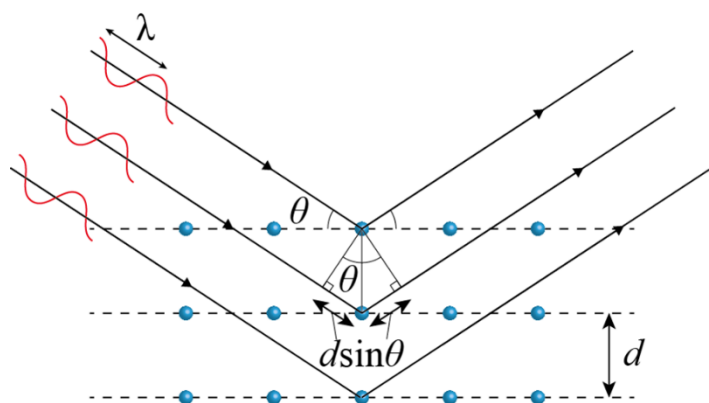


Figure A.1 The X-ray diffraction in crystalline solid.

Table A.1 Lattice spacing of each plane and corresponding 2θ .

Material	Crystal structure	Plane	Lattice spacing (Å)	2θ (°)
MgO	Cubic	(200)	4.212 ⁽¹⁹¹⁾	42.9
Pt	Cubic	(200)	3.913 ⁽¹⁹²⁾	46.4
		(111)	2.26	39.9
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃	Tetragonal	(100)	4.049 ⁽¹⁹⁰⁾	21.9
		(001)	4.161 ⁽¹⁹⁰⁾	21.3
		(101)	2.902	30.8
		(111)	2.359	38.1

A.2 誘電特性評価方法

作製した圧電薄膜の誘電特性は LCR メータを用いて評価した．圧電薄膜は上下電極に挟まれたキャパシタ構造を有している．本研究では，圧電薄膜キャパシタの上下電極間に 1 kHz, 1 V_{pp} の交流電圧を印加することで圧電薄膜の静電容量 C_p と誘電損失 $\tan \delta$ を測定した．圧電薄膜の比誘電率 ϵ_r は，測定により得られた静電容量の値を用いて次式で与えられる．

$$C_p = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{h_p} \quad (\text{A.2})$$

ここで， h_p は圧電薄膜の厚さ， ϵ_0 は真空の誘電率($= 8.85 \times 10^{-12}$ F/m)， S は上部電極の面積である．

誘電損失は，キャパシタの上下電極間に交流電圧を印加した際に，キャパシタの内部抵抗に起因して発生する電気エネルギー損失を意味する．キャパシタの内部抵抗を考慮すると，Figure A.2(a)に示すように，実際のキャパシタはキャパシタと抵抗が並列接続された等価回路で表すことができる．圧電薄膜キャパシタの上下電極間に印加する交流電圧 V を

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (\text{A.3})$$

とする．ここで， V_0 は振幅， ω は周波数， t は時間である．純粋なキャパシタ C_p に流れる電流 I_C は

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dV}{dt} = j\omega C_p V_0 e^{j\omega t} \quad (\text{A.4})$$

と表すことができ、電圧 V に対して位相が 90° 進む。一方、キャパシタの内部抵抗 R_p に流れる電流 I_R は

$$I_R = \frac{V}{R_p} = \frac{V_0}{R_p} e^{j\omega t} \quad (\text{A.5})$$

と表すことができ、電圧 V に対して同位相となる。そのため、Figure A.2(b)に示すように、実際のキャパシタに流れる電流 I は理想的なキャパシタの場合とは異なり、電圧 V との位相差が $(90 - \delta)^\circ$ となる。よって、誘電損失 $\tan \delta$ は

$$\tan \delta = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{1}{\omega C_p R_p} \quad (\text{A.6})$$

で定義される。また、キャパシタの内部抵抗において発生するエネルギー損失 E_{loss} は

$$E_{loss} = \frac{1}{2} \frac{V_0^2}{R_p} = \frac{1}{2} \omega C_p V_0^2 \tan \delta \quad (\text{A.7})$$

となり $\tan \delta$ に比例する。そのため、誘電損失が小さいほどキャパシタの内部抵抗による散逸エネルギーが小さくなる。一般的には、 $\tan \delta$ が 0.03 以下となれば、リーク電流が少なく絶縁性の高い圧電薄膜であるとみなすことができる。

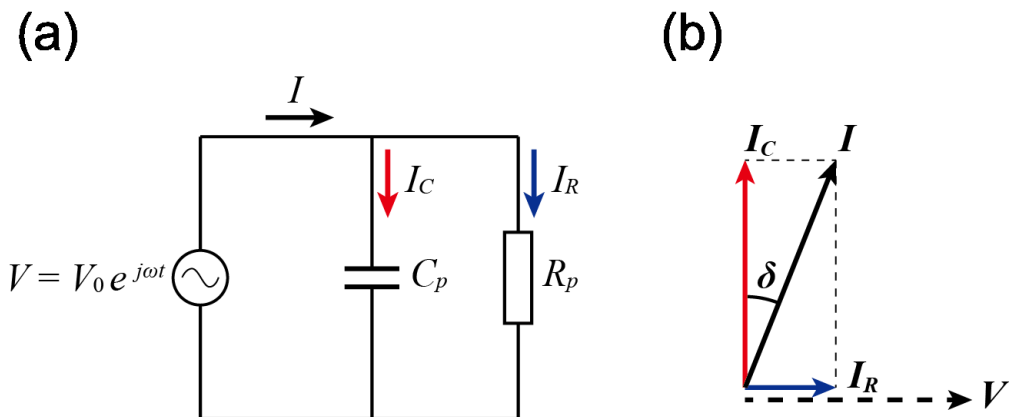


Figure A.2 Equivalent circuit model of dielectric capacitor.

A.3 強誘電特性評価方法

作製した圧電薄膜の強誘電特性は Figure A.3 に示すソーヤ・タワー回路を用いて評価した． 静電容量 C_p の圧電薄膜キャパシタと静電容量 C_{ref} の参照キャパシタを直列接続し， 交流電圧 V_0 を印加したとき， $C_{ref} \gg C_p$ となるように C_{ref} を選択すると， 圧電薄膜キャパシタに印加される電界 E は

$$E = \frac{C_{ref}}{C_{ref} + C_p} \cdot \frac{V_0}{h_p} \cong \frac{V_0}{h_p} \quad (\text{A.8})$$

と近似できる． また， 圧電薄膜キャパシタに蓄積する電荷 Q と参照キャパシタに蓄積する電荷が等しいことから， 圧電薄膜キャパシタの分極量 P は

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{C_{ref} V_{ref}}{S} \quad (\text{A.9})$$

と表される． ここで， V_{ref} は参照キャパシタに印加される電圧， S は上部電極の面積である． 従って， 印加電圧 V_0 と参照キャパシタが保持する電位差 V_{ref} を， オシロスコープで測定することによって， 薄膜の P - E (Polarization-Electric field) 曲線が得られる． 試料が強誘電性を有していれば， P - E 曲線はヒステリシスループを描く． 代表的な P - E ヒステリシス曲線を Figure A.4 に示す． グラフの横軸は電界(kV/cm)を， 縦軸は分極量($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)をそれぞれ表す． また， ヒステリシス曲線と y 軸との交点を残留分極量 P_r ， ヒステリシス曲線と x 軸との交点を抗電界 E_c と呼ぶ． 抗電界よりも大きな電界を印加すると分極反転が発生する． 本研究では， 190 nF のキャパシタを参照キャパシタとして用いた．

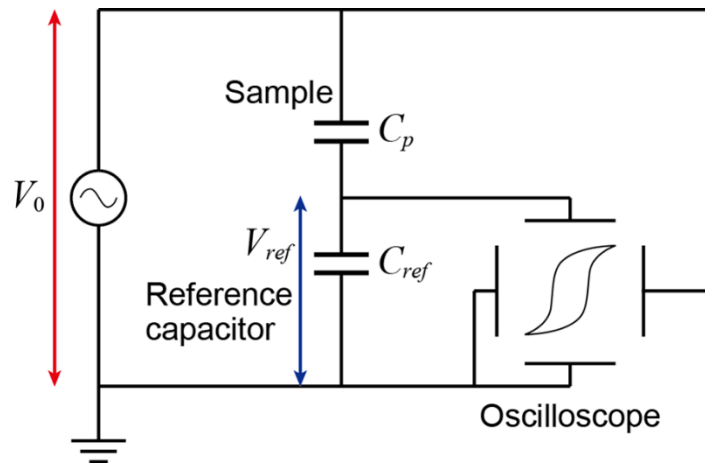


Figure A.3 Sawyer-Tower circuit for the measurement of P - E hysteresis loop.

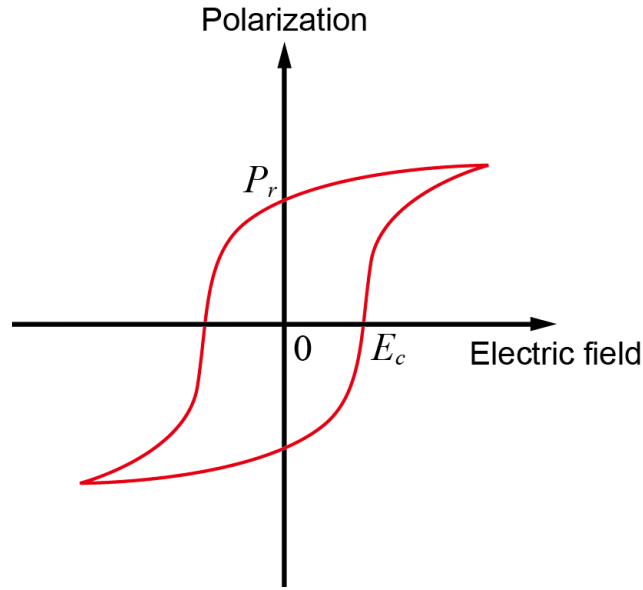


Figure A.4 *P-E* ferroelectric hysteresis loop.

A.4 出力電力の算出方法

作製した圧電振動発電素子の出力電力 P は、圧電薄膜の上下電極間に接続した可変抵抗器のインピーダンス（レジスタンス） R とそのときの抵抗器間の電圧 V から算出することができ

$$P = \frac{|V|^2}{R} \quad (\text{A.10})$$

となる．ここで、 $|V|$ ($= V_{\text{rms}}$)は交流電圧の実効値を表す．圧電振動発電素子は交流電源 V_0 と圧電薄膜キャパシタ C_p の直列接続とみなすことができるため、圧電振動発電素子と可変抵抗器からなる回路は Figure A.5 のようになる．このとき、可変抵抗器における消費電力が最大となる条件を求める．

Figure A.5 に示す回路の合成インピーダンス Z は、可変抵抗器のレジスタンスとキャパシタのリアクタンスを用いて

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C_p} \quad (\text{A.11})$$

と表される．ここで， ω は（振動）周波数である．よって，交流電流の実効値 $|I|$ ($=I_{\text{rms}}$) は

$$|I| = \frac{|V_0|}{\sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C_p}\right)^2}} \quad (\text{A.12})$$

となる．一方，可変抵抗器における消費電力 P ($=R|I|^2$) は式(A.12)を用いると

$$P = \frac{R}{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C_p}\right)^2} |V_0|^2 \quad (\text{A.13})$$

となり，式(A.13)を R で微分すると次式が得られる．

$$\frac{dP}{dR} = \frac{\left(\frac{1}{\omega C_p}\right)^2 - R^2}{\left\{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C_p}\right)^2\right\}^2} |V_0|^2 \quad (\text{A.14})$$

式(A.14)において， P は $dP/dR=0$ のとき極大値を取るため，消費電力が最大となるときの可変抵抗器における最適抵抗値 R_{opt} は

$$R_{\text{opt}} = R = \frac{1}{\omega C_p} \quad (\text{A.15})$$

となり，圧電振動発電素子の振動周波数 ω および，圧電薄膜の静電容量 C_p から理論的な最適抵抗値を算出することができる．また，可変抵抗器のレジスタンス成分とキャパシタのリアクタンス成分が等しい場合に最大出力電力 P_{max} が得られることが分かる．式(A.13), (A.15)より P_{max} は

$$P_{\text{max}} = \frac{|V_{\text{opt}}|^2}{R_{\text{opt}}} = \frac{1}{2R_{\text{opt}}} |V_0|^2 \quad (\text{A.16})$$

となる．よって，最適抵抗を接続した際の抵抗器間の電圧 $|V_{\text{opt}}|$ と回路開放状態の電圧 $|V_0|$ との間には次式が成り立つ．

$$|V_{\text{opt}}| = \frac{|V_0|}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.17})$$

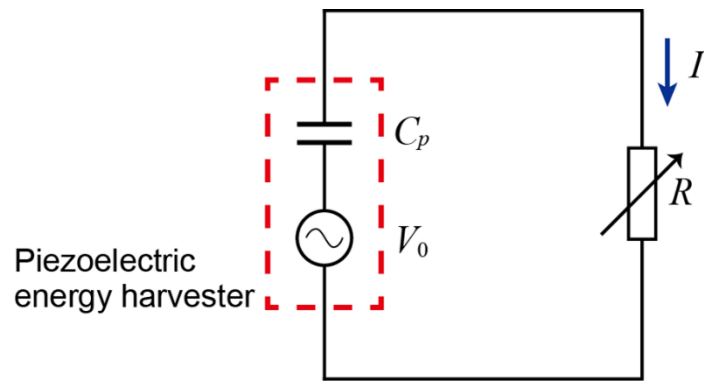


Figure A.5 Equivalent circuit of the piezoelectric energy harvesting system.

参考文献

- (1) K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy, "A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers," *Smart Materials and Structures*, Vol. 23, (2014), p. 033001.
- (2) G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, (1999), pp. 797–818.
- (3) S. Roberts, "Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate," *Physical Review*, Vol. 71, (1947), pp. 890–895.
- (4) G. Shirane and A. Takeda, "Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (I) Small Concentrations of PbTiO_3 ," *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 7, (1952), pp. 5–11.
- (5) S. A. Wilson, R. P. J. Jourdain, Q. Zhang, R. A. Dorey, C. R. Bowen, M. Willander, Q. U. Wahab, M. Willander, S. M. Al-hilli, O. Nur, E. Quandt, C. Johansson, E. Pagounis, M. Kohl, J. Matovic, B. Samel, W. van der Wijngaart, E. W. H. Jager, D. Carlsson, Z. Djinojic, M. Wegener, C. Moldovan, E. Abad, M. Wendlandt, C. Rusu, and K. Persson, "New materials for micro-scale sensors and actuators. An engineering review," *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 56, (2007), pp. 1–129.
- (6) S. Zhang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo, and X. Geng, "Advantages and challenges of relaxor- PbTiO_3 ferroelectric crystals for electroacoustic transducers - A review," *Progress in materials science*, Vol. 68, (2015), pp. 1–66.
- (7) G. Shirane and S. Hoshino, "On the Phase Transition in Lead Titanate," *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 6, (1951), pp. 265–270.
- (8) E. Sawaguchi, G. Shirane, and Y. Takagi, "Phase Transition in Lead Zirconate," *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 6, (1951), pp. 333–339.
- (9) B. Jaffe, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics," *Journal of Applied Physics*, Vol. 25, (1954), pp. 809–810.
- (10) I. Kanno, H. Kotera, K. Wasa, T. Matsunaga, T. Kamada, and R. Takayama, "Crystallographic characterization of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ films with different Zr/Ti ratio grown by radio-frequency-magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, (2003), pp. 4091–4096.
- (11) S. Yokoyama, Y. Honda, H. Morioka, S. Okamoto, H. Funakubo, T. Iijima, H. Matsuda, K. Saito, T. Yamamoto, H. Okino, O. Sakata, and S. Kimura, "Dependence of electrical properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thick films on crystal orientation and Zr/(Zr+Ti) ratio," *Journal of Applied Physics*, Vol. 98, (2005), p. 094106.

- (12) P.-E. Janolin, "Strain on ferroelectric thin films," *Journal of Materials Science*, Vol. 44, (2009), pp. 5025–5048.
- (13) T. R. Shrout and S. J. Zhang, "Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?," *Journal of Electroceramics*, Vol. 19, (2007), pp. 111–124.
- (14) G. Catalan and J. F. Scott, "Physics and Applications of Bismuth Ferrite," *Advanced Materials*, Vol. 21, (2009), pp. 2463–2485.
- (15) Y. Hiruma, H. Nagata, and T. Takenaka, "Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics," *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, (2009), p. 084112.
- (16) X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, and X. Wang, "Giant Piezoelectricity in Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Ceramics," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, (2014), pp. 2905–2910.
- (17) B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "*Piezoelectric Ceramics*," (1971), Academic Press.
- (18) S. Trolier-McKinstry and P. Muralt, "Thin Film Piezoelectrics for MEMS," *Journal of Electroceramics*, Vol. 12, (2004), pp. 7–17.
- (19) P. Muralt, "Recent Progress in Materials Issues for Piezoelectric MEMS," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, (2008), pp. 1385–1396.
- (20) T. Suzuki, I. Kanno, J. J. Loverich, H. Kotera, and K. Wasa, "Characterization of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films deposited on stainless steel substrates by RF-magnetron sputtering for MEMS applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 125, (2006), pp. 382–386.
- (21) S. Tadigadapa and K. Mateti, "Piezoelectric MEMS sensors: state-of-the-art and perspectives," *Measurement Science and Technology*, Vol. 20, (2009), p. 092001.
- (22) K. Kunz, P. Enoksson, and G. Stemme, "Highly sensitive triaxial silicon accelerometer with integrated PZT thin film detectors," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 92, (2001), pp. 156–160.
- (23) E. Defaÿ, C. Millon, C. Malhaire, and D. Barbier, "PZT thin films integration for the realisation of a high sensitivity pressure microsensor based on a vibrating membrane," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 99, (2002), pp. 64–67.
- (24) S. J. Gross, S. Tadigadapa, T. N. Jackson, S. Trolier-McKinstry, and Q. Q. Zhang, "Lead-zirconate-titanate-based piezoelectric micromachined switch," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, (2003), pp. 174–176.
- (25) Guo-Hua Feng and Eun Sok Kim, "Piezoelectrically actuated dome-shaped diaphragm micropump," *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 14, (2005), pp. 192–199.
- (26) G. Perçin and B. T. Khuri-Yakub, "Piezoelectric droplet ejector for ink-jet printing of fluids and solid particles," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 74, (2003), pp. 1120–

1127.

- (27) A. Schroth, C. Lee, S. Matsumoto, and R. Maeda, "Application of sol-gel deposited thin PZT film for actuation of 1D and 2D scanners," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 73, (1999), pp. 144–152.
- (28) Y. S. Kim, H. J. Nam, S. M. Cho, J. W. Hong, D. C. Kim, and J. U. Bu, "PZT cantilever array integrated with piezoresistor sensor for high speed parallel operation of AFM," *Sensors and Actuators, A: Physical*, Vol. 103, (2003), pp. 122–129.
- (29) M. Kobayashi and R. Horowitz, "Track seek control for hard disk dual-stage servo systems," *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 37, (2001), pp. 949–954.
- (30) N. A. Ramli and A. N. Nordin, "Design and modeling of MEMS SAW resonator on Lithium Niobate," *2011 4th International Conference on Mechatronics (ICOM)*, (2011), pp. 1–4.
- (31) M.-A. Dubois and P. Muralt, "Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications," *Applied Physics Letters*, Vol. 74, (1999), pp. 3032–3034.
- (32) J. B. Blum and S. R. Gurkovich, "Sol-gel-derived PbTiO_3 ," *Journal of Materials Science*, Vol. 20, (1985), pp. 4479–4483.
- (33) J. F. Li, D. D. Viehland, T. Tani, C. D. E. Lakeman, and D. A. Payne, "Piezoelectric properties of sol-gel-derived ferroelectric and antiferroelectric thin layers," *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, (1994), pp. 442–448.
- (34) C. Lee, T. Itoh, G. Sasaki, and T. Suga, "Sol-gel derived PZT force sensor for scanning force microscopy," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 44, (1996), pp. 25–29.
- (35) Q. F. Zhou, Q. Q. Zhang, T. Yoshimura, and S. Trolier-McKinstry, "Dielectric and transverse piezoelectric properties of sol-gel-derived (001) $\text{Pb}[\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}]\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ epitaxial thin films," *Applied Physics Letters*, Vol. 82, (2003), pp. 4767–4769.
- (36) F. Calame and P. Muralt, "Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films," *Applied Physics Letters*, Vol. 90, (2007), p. 062907.
- (37) D. Ambika, V. Kumar, H. Imai, and I. Kanno, "Sol-gel deposition and piezoelectric properties of {110}-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin films," *Applied Physics Letters*, Vol. 96, (2010), p. 031909.
- (38) J. C. Lee, K. H. Kang, S. K. Kim, K. H. Yoon, I. J. Park, and J. Song, "RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cell applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 64, (2000), pp. 185–195.
- (39) H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa, "Ferroelectric $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ epitaxial thin films on sapphire grown by rf-planar magnetron sputtering," *Journal of*

- Applied Physics*, Vol. 60, (1986), pp. 736–741.
- (40) K. S. Lee, Y. M. Kang, and S. Baik, “Determination of domain structure and abundance of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films grown on $\text{MgO}(001)$ by rf magnetron sputtering,” *Journal of Materials Research*, Vol. 14, (1999), pp. 132–141.
 - (41) K. Shibata, F. Oka, A. Ohishi, T. Mishima, and I. Kanno, “Piezoelectric Properties of $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ Films Deposited by RF Magnetron Sputtering,” *Applied Physics Express*, Vol. 1, (2008), p. 011501.
 - (42) S. Watanabe, T. Fujiu, and T. Fujii, “Effect of poling on piezoelectric properties of lead zirconate titanate thin films formed by sputtering,” *Applied Physics Letters*, Vol. 66, (1995), pp. 1481–1483.
 - (43) P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, and T. Maeder, “Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 53, (1996), pp. 398–404.
 - (44) T. Maeder, P. Muralt, L. Sagalowicz, I. Reaney, M. Kohli, A. Kholkin, and N. Setter, “ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films on zirconium membranes for micromechanical applications,” *Applied Physics Letters*, Vol. 68, (1996), pp. 776–778.
 - (45) P. Verardi, M. Dinescu, and A. Andrei, “Characterization of ZnO thin films deposited by laser ablation in reactive atmosphere,” *Applied Surface Science*, Vol. 96–98, (1996), pp. 827–830.
 - (46) H. Kidoh, T. Ogawa, A. Morimoto, and T. Shimizu, “Ferroelectric properties of lead-zirconate-titanate films prepared by laser ablation,” *Applied Physics Letters*, Vol. 58, (1991), pp. 2910–2912.
 - (47) S. P. Alpay, V. Nagarajan, L. A. Bendersky, M. D. Vaudin, S. Aggarwal, R. Ramesh, and A. L. Roytburd, “Effect of the electrode layer on the polydomain structure of epitaxial $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ thin films,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, (1999), pp. 3271–3277.
 - (48) M. S. Kartavtseva, O. Y. Gorbenko, A. R. Kaul, A. R. Akbashev, T. V. Murzina, S. Fusil, A. Barthélémy, and F. Pailloux, “ BiFeO_3 thin films prepared by MOCVD,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, (2007), pp. 9149–9153.
 - (49) J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zheng, “The growth and annealing of single crystalline ZnO films by low-pressure MOCVD,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 243, (2002), pp. 151–156.
 - (50) S. Y. Lee and R. S. Feigelson, “Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 186, (1998), pp. 594–606.
 - (51) A. Tanaka, K. Miyashita, T. Tashiro, M. Kimura, and T. Sukegawa, “Preparation of lithium niobate films by metalorganic chemical vapor deposition with a lithium alkoxide

- source,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 148, (1995), pp. 324–326.
- (52) R. S. Feigelson, “Epitaxial growth of lithium niobate thin films by the solid source MOCVD method,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 166, (1996), pp. 1–16.
 - (53) C. M. Foster, G.-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. a. Wills, E. Carr, and J. Amano, “Single-crystal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition: Systematic compositional variation of electronic and optical properties,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, (1997), pp. 2349–2357.
 - (54) K. Nagashima, M. Aratani, and H. Funakubo, “Orientation dependence of ferroelectricity of epitaxially grown $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films prepared by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, (2001), pp. 4517–4522.
 - (55) 権田俊一, 多賀康訓, 塚田俊久, 平尾孝, “薄膜作製応用ハンドブック,” (1995), エヌ・ティー・エス.
 - (56) S. Roundy and P. K. Wright, “A piezoelectric vibration based generator for wireless electronics,” *Smart Materials and Structures*, Vol. 13, (2004), pp. 1131–1142.
 - (57) S. P. Beeby, M. J. Tudor, and N. M. White, “Energy harvesting vibration sources for microsystems applications,” *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, (2006), pp. R175–R195.
 - (58) X. Dai, Y. Wen, P. Li, J. Yang, and G. Zhang, “Modeling, characterization and fabrication of vibration energy harvester using Terfenol-D/PZT/Terfenol-D composite transducer,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 156, (2009), pp. 350–358.
 - (59) A. Erturk and D. J. Inman, “On Mechanical Modeling of Cantilevered Piezoelectric Vibration Energy Harvesters,” *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 19, (2008), pp. 1311–1325.
 - (60) R. Andosca, T. G. McDonald, V. Genova, S. Rosenberg, J. Keating, C. Benedixen, and J. Wu, “Experimental and theoretical studies on MEMS piezoelectric vibrational energy harvesters with mass loading,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 178, (2012), pp. 76–87.
 - (61) N. S. Hudak and G. G. Amatucci, “Small-scale energy harvesting through thermoelectric, vibration, and radiofrequency power conversion,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, (2008), p. 101301.
 - (62) R. J. M. Vullers, R. van Schaijk, I. Doms, C. Van Hoof, and R. Mertens, “Micropower energy harvesting,” *Solid-State Electronics*, Vol. 53, (2009), pp. 684–693.
 - (63) V. Raghunathan, A. Kansal, J. Hsu, J. Friedman, and M. Srivastava, “Design considerations for solar energy harvesting wireless embedded systems,” *IPSN 2005. Fourth International Symposium on Information Processing in Sensor Networks, 2005.*, (2005), pp. 457–462.

- (64) S. B. Riffat and X. Ma, "Thermoelectrics: a review of present and potential applications," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 23, (2003), pp. 913–935.
- (65) S. Roundy, P. K. Wright, and J. Rabaey, "A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes," *Computer Communications*, Vol. 26, (2003), pp. 1131–1144.
- (66) D. Carli, D. Brunelli, D. Bertozzi, and L. Benini, "A high-efficiency wind-flow energy harvester using micro turbine," *SPEEDAM 2010 - International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion*, (2010), pp. 778–783.
- (67) M. Pinuela, P. D. Mitcheson, and S. Lucyszyn, "Ambient RF Energy Harvesting in Urban and Semi-Urban Environments," *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, Vol. 61, (2013), pp. 2715–2726.
- (68) N. S. Shenck and J. A. Paradiso, "Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics," *IEEE Micro*, Vol. 21, (2001), pp. 30–42.
- (69) Y. Suzuki, D. Miki, M. Edamoto, and M. Honzumi, "A MEMS electret generator with electrostatic levitation for vibration-driven energy-harvesting applications," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 20, (2010), p. 104002.
- (70) S. Meninger, J. O. Mur-Miranda, R. Amirtharajah, A. Chandrakasan, and J. H. Lang, "Vibration-to-electric energy conversion," *IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems*, Vol. 9, (2001), pp. 64–76.
- (71) D. Hoffmann, B. Folkmer, and Y. Manoli, "Fabrication, characterization and modelling of electrostatic micro-generators," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 19, (2009), p. 094001.
- (72) N. N. H. Ching, H. Y. Wong, W. J. Li, P. H. W. Leong, and Z. Wen, "A laser-micromachined multi-modal resonating power transducer for wireless sensing systems," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 97–98, (2002), pp. 685–690.
- (73) M. El-hami, P. Glynne-Jones, N. M. White, M. Hill, S. Beeby, E. James, A. D. Brown, and J. N. Ross, "Design and fabrication of a new vibration-based electromechanical power generator," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 92, (2001), pp. 335–342.
- (74) P. Glynne-Jones, M. J. Tudor, S. P. Beeby, and N. M. White, "An electromagnetic, vibration-powered generator for intelligent sensor systems," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 110, (2004), pp. 344–349.
- (75) L. Wang and F. G. Yuan, "Vibration energy harvesting by magnetostrictive material," *Smart Materials and Structures*, Vol. 17, (2008), p. 045009.
- (76) A. Adly, D. Davino, A. Giustiniani, and C. Visone, "Experimental tests of a magnetostrictive energy harvesting device toward its modeling," *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, (2010), p. 09A935.
- (77) S. P. Beeby, R. N. Torah, M. J. Tudor, P. Glynne-Jones, T. O'Donnell, C. R. Saha, and S.

- Roy, "A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 17, (2007), pp. 1257–1265.
- (78) C. P. Le and E. Halvorsen, "MEMS electrostatic energy harvesters with end-stop effects," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 22, (2012), p. 074013.
- (79) M. Renaud, K. Karakaya, T. Sterken, P. Fiorini, C. Van Hoof, and R. Puers, "Fabrication, modelling and characterization of MEMS piezoelectric vibration harvesters," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 145–146, (2008), pp. 380–386.
- (80) K. A. Cook-Chennault, N. Thambi, and A. M. Sastry, "Powering MEMS portable devices—a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems," *Smart Materials and Structures*, Vol. 17, (2008), p. 043001.
- (81) S. Roundy, "On the Effectiveness of Vibration-based Energy Harvesting," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 16, (2005), pp. 809–823.
- (82) S. Priya, "Advances in energy harvesting using low profile piezoelectric transducers," *Journal of Electroceramics*, Vol. 19, (2007), pp. 167–184.
- (83) A. Marin and S. Priya, "Multi-mechanism vibration harvester combining inductive and piezoelectric mechanisms," *SPIE 8341 Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems*, Vol. 8341, (2012), p. 83411L.
- (84) C. B. Yeager, Y. Ehara, N. Oshima, H. Funakubo, and S. Trolier-McKinstry, "Dependence of $e_{31,f}$ on polar axis texture for tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, (2014), p. 104907.
- (85) M. Dubois and P. Muralt, "Measurement of the effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ of AlN and $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 77, (1999), pp. 106–112.
- (86) L. M. Garten and S. Trolier-McKinstry, "The field induced $e_{31,f}$ piezoelectric and Rayleigh response in barium strontium titanate thin films," *Applied Physics Letters*, Vol. 105, (2014), p. 132905.
- (87) N. Ledermann, A. Seifert, S. Hiboux, and P. Muralt, "Effective transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ of (100)/(001) textured PZT thin films," *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 24, (1999), pp. 13–18.
- (88) J. E. A. Southin, S. A. Wilson, D. Schmitt, and R. W. Whatmore, " $e_{31,f}$ determination for PZT films using a conventional ' d_{33} ' meter," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 34, (2001), pp. 1456–1460.
- (89) D.-M. Chun, M. Sato, and I. Kanno, "Precise measurement of the transverse piezoelectric coefficient for thin films on anisotropic substrate," *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, (2013), p. 044111.

- (90) N. Ledermann, P. Mural, J. Baborowski, S. Gentil, K. Mukati, M. Cantoni, A. Seifert, and N. Setter, "{100}-Textured, piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films for MEMS: integration, deposition and properties," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 105, (2003), pp. 162–170.
- (91) E. Cattani, T. Haccart, and D. Rémiens, " e_{31} piezoelectric constant measurement of lead zirconate titanate thin films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, (1999), pp. 7017–7023.
- (92) J.-M. Liu, B. Pan, H. L. W. Chan, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, and Z. G. Liu, "Piezoelectric coefficient measurement of piezoelectric thin films: an overview," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 75, (2002), pp. 12–18.
- (93) M. Dekkers, H. Boschker, M. van Zalk, M. Nguyen, H. Nazeer, E. Houwman, and G. Rijnders, "The significance of the piezoelectric coefficient $d_{31,\text{eff}}$ determined from cantilever structures," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 23, (2013), p. 025008.
- (94) Z. Huang, G. Leighton, R. Wright, F. Duval, H. C. Chung, P. Kirby, and R. W. Whatmore, "Determination of piezoelectric coefficients and elastic constant of thin films by laser scanning vibrometry techniques," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 135, (2007), pp. 660–665.
- (95) K. Lefki and G. J. M. Dormans, "Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 76, (1994), pp. 1764–1767.
- (96) J. F. Shepard, P. J. Moses, and S. Trolier-McKinstry, "The wafer flexure technique for the determination of the transverse piezoelectric coefficient (d_{31}) of PZT thin films," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 71, (1998), pp. 133–138.
- (97) K. Prume, P. Mural, F. Calame, T. Schmitz-Kempen, and S. Tiedke, "Piezoelectric thin films: evaluation of electrical and electromechanical characteristics for MEMS devices," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol. 54, (2007), pp. 8–14.
- (98) L. I. U. Meng-wei, D. Wei-jie, T. Jian-hua, W. Jing, C. U. I. Yan, C. U. I. Tian-hong, and W. Li-ding, "Measurement of Longitudinal Piezoelectric Coefficients (d_{33}) of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ Thin Films with Atomic Force Microscopy," *3rd International Symposium on Instrumentation Science and Technology*, (2004), pp. 352–356.
- (99) P. Gerber, A. Roelofs, O. Lohse, C. Kügeler, S. Tiedke, U. Böttger, and R. Waser, "Short-time piezoelectric measurements in ferroelectric thin films using a double-beam laser interferometer," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 74, (2003), pp. 2613–2615.
- (100) Y. Tsujiura, S. Kawabe, F. Kurokawa, H. Hida, and I. Kanno, "Comparison of effective transverse piezoelectric coefficients $e_{31,f}$ of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films between direct and converse piezoelectric effects," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, (2015), p.

10NA04.

- (101) S. Li, A. S. Bhalla, R. E. Newnham, and L. E. Cross, "Quantitative evaluation of extrinsic contribution to piezoelectric coefficient d_{33} in ferroelectric PZT ceramics," *Materials Letters*, Vol. 17, (1993), pp. 21–26.
- (102) S. Hiboux, P. Muralt, and T. Maeder, "Domain and lattice contributions to dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films as a function of composition," *Journal of Materials Research*, Vol. 14, (1999), pp. 4307–4318.
- (103) N. Bassiri-Gharb, I. Fujii, E. Hong, S. Trolier-McKinstry, D. V. Taylor, and D. Damjanovic, "Domain wall contributions to the properties of piezoelectric thin films," *Journal of Electroceramics*, Vol. 19, (2007), pp. 47–65.
- (104) P. Bintachitt, S. Jesse, D. Damjanovic, Y. Han, I. M. Reaney, S. Trolier-McKinstry, and S. V. Kalinin, "Collective dynamics underpins Rayleigh behavior in disordered polycrystalline ferroelectrics," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 107, (2010), pp. 7219–7224.
- (105) A. Pramanick, D. Damjanovic, J. E. Daniels, J. C. Nino, and J. L. Jones, "Origins of Electro-Mechanical Coupling in Polycrystalline Ferroelectrics During Subcoercive Electrical Loading," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94, (2011), pp. 293–309.
- (106) A. L. Kholkin, C. Wüthrich, D. V. Taylor, and N. Setter, "Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 67, (1996), pp. 1935–1941.
- (107) C. B. Yeager and S. Trolier-McKinstry, "Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.63$) films on (100)MgO substrates for energy harvesting applications," *Journal of Applied Physics*, Vol. 112, (2012), p. 074107.
- (108) M. A. Hopcroft, W. D. Nix, and T. W. Kenny, "What is the Young's Modulus of Silicon?," *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 19, (2010), pp. 229–238.
- (109) D. G. Isaak, O. L. Anderson, and T. Goto, "Measured elastic moduli of single-crystal MgO up to 1800 K," *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 16, (1989), pp. 704–713.
- (110) T. Iijima, S. Ito, H. Matsuda, R. Dugnani, and F. Chang, "Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Disk Shape Lead Zirconate Titanate Thick Films," *MATERIALS TRANSACTIONS*, Vol. 45, (2004), pp. 233–235.
- (111) V. Kovacova, N. Vaxelaire, G. Le Rhun, P. Gergaud, T. Schmitz-Kempen, and E. Defay, "Correlation between electric-field-induced phase transition and piezoelectricity in lead zirconate titanate films," *Physical Review B*, Vol. 90, (2014), p. 140101.
- (112) L. Tsakalakos and T. Sands, "Epitaxial ferroelectric $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films on stainless steel by excimer laser liftoff," *Applied Physics Letters*, Vol. 76, (2000), pp. 227–

- (113) C. H. Lee, S. J. Kim, Y. Oh, M. Y. Kim, Y.-J. Yoon, and H.-S. Lee, "Use of laser lift-off for flexible device applications," *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, (2010), p. 102814.
- (114) S. Matsushita, I. Kanno, K. Adachi, R. Yokokawa, and H. Kotera, "Metal-based piezoelectric microelectromechanical systems scanner composed of Pb(Zr,Ti)O₃ thin film on titanium substrate," *Microsystem Technologies*, Vol. 18, (2012), pp. 765–771.
- (115) Y. H. Do, M. G. Kang, J. S. Kim, C. Y. Kang, and S. J. Yoon, "Fabrication of flexible device based on PAN-PZT thin films by laser lift-off process," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 184, (2012), pp. 124–127.
- (116) K.-I. 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, "Highly-efficient, flexible piezoelectric PZT thin film nanogenerator on plastic substrates," *Advanced materials*, Vol. 26, (2014), pp. 2514–2520.
- (117) T. Hata, S. Kawagoe, W. Zhang, K. Sasaki, and Y. Yoshioka, "Proposal of new mixture target for PZT thin films by reactive sputtering," *Vacuum*, Vol. 51, (1998), pp. 665–671.
- (118) Y. H. Do, W. S. Jung, M. G. Kang, C. Y. Kang, and S. J. Yoon, "Preparation on transparent flexible piezoelectric energy harvester based on PZT films by laser lift-off process," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 200, (2013), pp. 51–55.
- (119) M. Sephton and P. C. Pistorius, "Strengthening of a cold worked 17% Cr ferritic stainless steel (Type 430) by heat treatment," *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, (1997), pp. 185–192.
- (120) F. Ericson, S. Johansson, and J.-Å. Schweitz, "Hardness and fracture toughness of semiconducting materials studied by indentation and erosion techniques," *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 105–106, (1988), pp. 131–141.
- (121) K. Morimoto, I. Kanno, K. Wasa, and H. Kotera, "High-efficiency piezoelectric energy harvesters of c-axis-oriented epitaxial PZT films transferred onto stainless steel cantilevers," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 163, (2010), pp. 428–432.
- (122) H. Kuwano, Q. Wang, and Z. P. Cao, "Metal-based piezoelectric energy harvesters by direct deposition of PZT thick films on stainless steel," *Micro & Nano Letters*, Vol. 7, (2012), pp. 1158–1161.
- (123) S.-C. Lin and W.-J. Wu, "Piezoelectric micro energy harvesters based on stainless-steel substrates," *Smart Materials and Structures*, Vol. 22, (2013), p. 045016.
- (124) Y. Tsujiura, E. Suwa, F. Kurokawa, H. Hida, K. Suenaga, K. Shibata, and I. Kanno, "Lead-Free Piezoelectric MEMS Energy Harvesters of (K,Na)NbO₃ Thin Films on Stainless Steel Cantilevers," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, (2013), p. 09KD13.
- (125) S.-C. Lin and W.-J. Wu, "Fabrication of PZT MEMS energy harvester based on silicon and stainless-steel substrates utilizing an aerosol deposition method," *Journal of*

- Micromechanics and Microengineering*, Vol. 23, (2013), p. 125028.
- (126) E. Suwa, Y. Tsujiura, F. Kurokawa, H. Hida, and I. Kanno, "Fabrication of High-Efficiency Piezoelectric Energy Harvesters of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Laser Lift-off," *Energy Harvesting and Systems*, Vol. 3, (2016), pp. 61–67.
 - (127) A. L. Kholkin, E. L. Colla, A. K. Tagantsev, D. V. Taylor, and N. Setter, "Fatigue of piezoelectric properties in Pb(Zr,Ti)O₃ films," *Applied Physics Letters*, Vol. 68, (1996), pp. 2577–2579.
 - (128) J. F. Shepard, F. Chu, I. Kanno, and S. Trolier-McKinstry, "Characterization and aging response of the d₃₁ piezoelectric coefficient of lead zirconate titanate thin films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 85, (1999), pp. 6711–6716.
 - (129) C. Wang and M. H. Kryder, "Low Fatigue in Epitaxial Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ on Si Substrates with LaNiO₃ Electrodes by RF Sputtering," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, (2009), pp. 1921–1925.
 - (130) R. G. Polcawich and S. Trolier-McKinstry, "Piezoelectric and dielectric reliability of lead zirconate titanate thin films," *Journal of Materials Research*, Vol. 15, (2000), pp. 2505–2513.
 - (131) R. G. Polcawich, C.-N. Feng, S. Kurtz, S. Perini, P. J. Moses, and S. Trolier-McKinstry, "AC and DC electrical stress reliability of piezoelectric lead zirconate titanate (PZT) thin films," *The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, Vol. 23, (2000), pp. 85–91.
 - (132) T. Kobayashi, R. Maeda, and T. Itoh, "A fatigue test method for Pb(Zr,Ti)O₃ thin films by using MEMS-based self-sensitive piezoelectric microcantilevers," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18, (2008), p. 115007.
 - (133) K. Keizer, G. J. Lansink, and A. J. Burggraaf, "Anomalous dielectric behaviour of La(III) substituted lead titanate ceramics," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 39, (1978), pp. 59–63.
 - (134) S. Fushimi and T. Ikeda, "Phase Equilibrium in the System PbO-TiO₂-ZrO₂," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 50, (1967), pp. 129–132.
 - (135) I. Kanno, S. Hayashi, T. Kamada, M. Kitagawa, and T. Hirao, "Low-Temperature Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films on (Pb,Lu)TiO₃ Buffer Layer by Multi-Ion-Beam Sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 32, (1993), pp. 4057–4060.
 - (136) K. Tanoue, A. Ema, and H. Masuda, "Effect of Material Transfer and Work Hardening of Metal Surface on the Current Generated by Impact of Particles," *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 32, (1999), pp. 544–548.
 - (137) M. Oka, Y. Tsuchida, T. Yakushiji, and M. Enokizono, "Fatigue evaluation for a ferritic stainless steel (SUS430) by the eddy current method using the pancake-type coil," *IEEE*

- Transactions on Magnetics*, Vol. 46, (2010), pp. 540–543.
- (138) T. Kumazawa, Y. Kumagai, H. Miura, M. Kitano, and K. Kushida, “Effect of external stress on polarization in ferroelectric thin films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 72, (1998), pp. 608–610.
 - (139) T. Xu, Y. Kan, Y. Jin, H. Sun, Y. Du, X. Wu, H. Bo, W. Cai, F. Huang, X. Lu, and J. Zhu, “Mechanical stress modified ferroelectric aging behavior,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 113, (2013), p. 187204.
 - (140) W. Hooker, “*Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramics Between -150 and 250°C*,” (1998), National Aeronautics and Space Administration.
 - (141) B. Matthias and J. Remeika, “Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates,” *Physical Review*, Vol. 82, (1951), pp. 727–729.
 - (142) E. A. Wood, “Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds,” *Acta Crystallographica*, Vol. 4, (1951), pp. 353–362.
 - (143) K. Shibata, K. Suenaga, A. Nomoto, and T. Mishima, “Curie Temperature, Biaxial Elastic Modulus, and Thermal Expansion Coefficient of $(K,Na)NbO_3$ Piezoelectric Thin Films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 48, (2009), p. 121408.
 - (144) J. F. Shackelford and W. Alexander, “*Materials science and engineering handbook (3rd ed.)*,” (2000), CRC Press.
 - (145) W. M. Yim and R. J. Paff, “Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 45, (1974), pp. 1456–1457.
 - (146) K. Shibata, K. Suenaga, K. Watanabe, F. Horikiri, A. Nomoto, and T. Mishima, “Improvement of Piezoelectric Properties of $(K,Na)NbO_3$ Films Deposited by Sputtering,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, (2011), p. 041503.
 - (147) K. Suenaga, K. Shibata, K. Watanabe, A. Nomoto, F. Horikiri, and T. Mishima, “Effect of Lattice Strain and Improvement of the Piezoelectric Properties of $(K,Na)NbO_3$ Lead-Free Film,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, (2010), p. 09MA05.
 - (148) Y. Kizaki, Y. Noguchi, and M. Miyayama, “Defect control for low leakage current in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ single crystals,” *Applied Physics Letters*, Vol. 89, (2006), p. 142910.
 - (149) C. W. Ahn, S. Y. Lee, H. J. Lee, A. Ullah, J. S. Bae, E. D. Jeong, J. S. Choi, B. H. Park, and I. W. Kim, “The effect of K and Na excess on the ferroelectric and piezoelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ thin films,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 42, (2009), p. 215304.
 - (150) X. Wan, E. P. Houwman, R. Steenwelle, R. van Schaijk, M. D. Nguyen, M. Dekkers, and G. Rijnders, “Enhanced piezoelectric properties of (110)-oriented $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ epitaxial thin films on silicon substrates at shifted morphotropic phase boundary,” *Applied Physics Letters*, Vol. 104, (2014), p. 092902.

- (151) S. H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzechowski, R. H. Blick, and C. B. Eom, "Giant piezoelectricity on Si for hyperactive MEMS," *Science*, Vol. 334, (2011), pp. 958–961.
- (152) J. Zhao, X. Zheng, L. Zhou, Y. Zhang, J. Sun, W. Dong, S. Deng, and S. Peng, "Investigation of a d_{15} mode PZT-51 piezoelectric energy harvester with a series connection structure," *Smart Materials and Structures*, Vol. 21, (2012), p. 105006.
- (153) L. Zhou, J. Sun, X. J. Zheng, S. F. Deng, J. H. Zhao, S. T. Peng, Y. Zhang, X. Y. Wang, and H. B. Cheng, "A model for the energy harvesting performance of shear mode piezoelectric cantilever," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 179, (2012), pp. 185–192.
- (154) T. M. Kamel, R. Elfrink, M. Renaud, D. Hohlfeld, M. Goedbloed, C. de Nooijer, M. Jambunathan, and R. van Schaijk, "Modeling and characterization of MEMS-based piezoelectric harvesting devices," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 20, (2010), p. 105023.
- (155) G. A. Lesieutre, G. K. Ottman, and H. F. Hofmann, "Damping as a result of piezoelectric energy harvesting," *Journal of Sound and Vibration*, Vol. 269, (2004), pp. 991–1001.
- (156) Y. Liao and H. A. Sodano, "Structural Effects and Energy Conversion Efficiency of Power Harvesting," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 20, (2008), pp. 505–514.
- (157) H.-B. Fang, J.-Q. Liu, Z.-Y. Xu, L. Dong, L. Wang, D. Chen, B.-C. Cai, and Y. Liu, "Fabrication and performance of MEMS-based piezoelectric power generator for vibration energy harvesting," *Microelectronics Journal*, Vol. 37, (2006), pp. 1280–1284.
- (158) L. Van Minh, M. Hara, F. Horikiri, K. Shibata, T. Mishima, and H. Kuwano, "Bulk micromachined energy harvesters employing (K,Na)NbO₃ thin film," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 23, (2013), p. 035029.
- (159) D. Shen, J. Park, J. Ajitsaria, S.-Y. Choe, H. C. Wickle, and D. Kim, "The design, fabrication and evaluation of a MEMS PZT cantilever with an integrated Si proof mass for vibration energy harvesting," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 18, (2008), p. 055017.
- (160) Z. Cao, J. Zhang, and H. Kuwano, "Design and characterization of miniature piezoelectric generators with low resonant frequency," *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 179, (2012), pp. 178–184.
- (161) J. W. Matiko, N. J. Grabham, S. P. Beeby, and M. J. Tudor, "Review of the application of energy harvesting in buildings," *Measurement Science & Technology*, Vol. 25, (2014), p.

012002.

- (162) D. A. Howey, A. Bansal, and A. S. Holmes, "Design and performance of a centimetre-scale shrouded wind turbine for energy harvesting," *Smart Materials and Structures*, Vol. 20, (2011), p. 085021.
- (163) R. Myers, M. Vickers, H. Kim, and S. Priya, "Small scale windmill," *Applied Physics Letters*, Vol. 90, (2007), p. 054106.
- (164) S. Priya, "Modeling of electric energy harvesting using piezoelectric windmill," *Applied Physics Letters*, Vol. 87, (2005), p. 184101.
- (165) H.-D. Tam Nguyen, H.-T. Pham, and D.-A. Wang, "A miniature pneumatic energy generator using Kármán vortex street," *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, Vol. 116, (2013), pp. 40–48.
- (166) Y. Xia, S. Michelin, and O. Doaré, "Resonance-induced enhancement of the energy harvesting performance of piezoelectric flags," *Applied Physics Letters*, Vol. 107, (2015), p. 263901.
- (167) D. Vatansever, R. L. Hadimani, T. Shah, and E. Siores, "An investigation of energy harvesting from renewable sources with PVDF and PZT," *Smart Materials and Structures*, Vol. 20, (2011), p. 055019.
- (168) X. He, Z. Shang, Y. Cheng, and Y. Zhu, "A micromachined low-frequency piezoelectric harvester for vibration and wind energy scavenging," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 23, (2013), p. 125009.
- (169) S. Li, J. Yuan, and H. Lipson, "Ambient wind energy harvesting using cross-flow fluttering," *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, (2011), p. 026104.
- (170) F. Ewere and G. Wang, "Performance of galloping piezoelectric energy harvesters," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 25, (2014), pp. 1693–1704.
- (171) D. St. Clair, A. Bibo, V. R. Sennakesavababu, M. F. Daqaq, and G. Li, "A scalable concept for micropower generation using flow-induced self-excited oscillations," *Applied Physics Letters*, Vol. 96, (2010), p. 144103.
- (172) A. Bibo, G. Li, and M. F. Daqaq, "Electromechanical modeling and normal form analysis of an aeroelastic micro-power generator," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 22, (2011), pp. 577–592.
- (173) A. Bibo, G. Li, and M. F. Daqaq, "Performance analysis of a harmonica-type aeroelastic micropower generator," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 23, (2012), pp. 1461–1474.
- (174) M. Y. Zakaria, M. Y. Al-Haik, and M. R. Hajj, "Experimental analysis of energy harvesting from self-induced flutter of a composite beam," *Applied Physics Letters*, Vol. 107, (2015), p. 023901.

- (175) M. Bryant, E. Wolff, and E. Garcia, "Aeroelastic flutter energy harvester design: the sensitivity of the driving instability to system parameters," *Smart Materials and Structures*, Vol. 20, (2011), p. 125017.
- (176) M. Bryant and E. Garcia, "Modeling and Testing of a Novel Aeroelastic Flutter Energy Harvester," *Journal of Vibration and Acoustics*, Vol. 133, (2011), p. 011010.
- (177) K. Singh, S. Michelin, and E. De Langre, "The effect of non-uniform damping on flutter in axial flow and energy-harvesting strategies," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 468, (2012), pp. 3620–3635.
- (178) S.-D. Kwon, "A T-shaped piezoelectric cantilever for fluid energy harvesting," *Applied Physics Letters*, Vol. 97, (2010), p. 164102.
- (179) L. Zhao, L. Tang, and Y. Yang, "Enhanced piezoelectric galloping energy harvesting using 2 degree-of-freedom cut-out cantilever with magnetic interaction," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, (2014), p. 060302.
- (180) L. Zhao, L. Tang, and Y. Yang, "Small Wind Energy Harvesting From Galloping Using Piezoelectric Materials," *Volume 2: Mechanics and Behavior of Active Materials; Integrated System Design and Implementation; Bio-Inspired Materials and Systems; Energy Harvesting*, (2012), pp. 1–9.
- (181) V. C. Sousa, M. de M Anicézio, C. De Marqui Jr, and A. Erturk, "Enhanced aeroelastic energy harvesting by exploiting combined nonlinearities: theory and experiment," *Smart Materials and Structures*, Vol. 20, (2011), p. 094007.
- (182) H. D. Akaydin, N. Elvin, and Y. Andreopoulos, "The performance of a self-excited fluidic energy harvester," *Smart Materials and Structures*, Vol. 21, (2012), p. 025007.
- (183) H. D. Akaydin, N. Elvin, and Y. Andreopoulos, "Energy Harvesting from Highly Unsteady Fluid Flows using Piezoelectric Materials," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 21, (2010), pp. 1263–1278.
- (184) S. Shi, T. H. New, and Y. Liu, "Flapping dynamics of a low aspect-ratio energy-harvesting membrane immersed in a square cylinder wake," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 46, (2013), pp. 151–161.
- (185) 中川憲治, 室津義定, 岩壺卓三, "工業振動学," (1986), 森北出版.
- (186) J. R. Davis, "ASM Specialty Handbook: Stainless steels," (1994), ASM International.
- (187) J. F. Shackelford, Y.-H. Han, S. Kim, and S.-H. Kwon, "Materials Science and Engineering Handbook (4th ed.)," (2015), CRC Press.
- (188) J. Yang, "The Mechanics of Piezoelectric Structures," (2006), World Scientific Publishing.
- (189) A. Dewan, S. U. Ay, M. N. Karim, and H. Beyenal, "Alternative power sources for remote sensors: A review," *Journal of Power Sources*, Vol. 245, (2014), pp. 129–143.

- (190) I. Kanno, Y. Yokoyama, H. Kotera, and K. Wasa, “Thermodynamic study of c-axis-oriented epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films,” *Physical Review B*, Vol. 69, (2004), p. 064103.
- (191) Y. Sumino, O. L. Anderson, and I. Suzuki, “Temperature coefficients of elastic constants of single crystal MgO between 80 and 1,300 K,” *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 9, (1983), pp. 38–47.
- (192) W. P. Davey, “Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals,” *Physical Review*, Vol. 25, (1925), pp. 753–761.

論文目録

第2章は次の論文からなる.

- [1] Yuichi Tsujiura, Saneyuki Kawabe, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Comparison of effective transverse piezoelectric coefficients $e_{31,f}$ of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films between direct and converse piezoelectric effects,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, (2015), 10NA04.

第3章は次の論文からなる.

- [1] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Reliability of vibration energy harvesters of metal-based PZT thin films,” *Journal of Physics Conference Series*, Vol. 557, (2014), 012096.

第4章は次の論文からなる.

- [1] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, Kazufumi Suenaga, Kenji Shibata, Isaku Kanno, “Lead-Free Piezoelectric MEMS Energy harvesters of $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ Thin Films on Stainless Steel Cantilevers,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, (2013), 09KD13.
- [2] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Hirotaka Hida, Kazufumi Suenaga, Kenji Shibata, and Isaku Kanno, “Lead-free piezoelectric MEMS energy harvesters of stainless steel cantilevers,” *The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2013 & Eurosensors XXVII)*, (2013), pp. 474-477.
- [3] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Modeling of metal-based piezoelectric MEMS energy harvesters,” *24th 2013 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS 2013)*, (2013), pp. 114-117.

第5章は次の論文からなる.

- [1] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Takahito Nishi, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Piezoelectric thin-film bimorph airflow energy harvester based on self-excited vibration,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Submitted.
- [2] Eisaku Suwa, Yuichi Tsujiura, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, Isaku Kanno, “Airflow energy harvesters of metal-based PZT thin films by self-excited vibration,” *Journal of Physics Conference Series*, Vol. 557, (2014), 012029.

研究業績

学術論文

- [1] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Hirotaka Hida, Kazufumi Suenaga, Kenji Shibata, and Isaku Kanno, “Lead-free piezoelectric MEMS energy harvesters of stainless steel cantilevers,” *The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2013 & Eurosensors XXVII)*, (2013), pp. 474-477.
DOI: 10.1109/Transducers.2013.6626806
- [2] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, Kazufumi Suenaga, Kenji Shibata, and Isaku Kanno, “Lead-Free Piezoelectric MEMS Energy Harvesters of (K,Na)NbO₃ Thin Films on Stainless Steel Cantilevers,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, (2013), 09KD13.
DOI: 10.7567/JJAP.52.09KD13
- [3] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Modeling of metal-based piezoelectric MEMS energy harvesters,” *24th 2013 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS 2013)*, (2013), pp. 114-117.
DOI: 10.1109/MHS.2013.6710467
- [4] Fumiya, Kurokawa, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of Pb(Mg_{1/3},Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ piezoelectric thin films by combinatorial sputtering,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 53, (2014), 09PA06.
DOI: 10.7567/JJAP.53.09PA06
- [5] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Reliability of vibration energy harvesters of metal-based PZT thin films,” *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 557, (2014), 012096.
DOI: 10.1088/1742-6596/557/1/012096
- [6] Eisaku Suwa, Yuichi Tsujiura, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Airflow energy harvesters of metal-based PZT thin films by self-excited vibration,” *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 557, (2014), 012029.
DOI: 10.1088/1742-6596/557/1/012029
- [7] Eisaku Suwa, Yuichi Tsujiura, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of High-Efficiency Piezoelectric Energy Harvesters of Epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Laser Lift-off,” *Energy Harvesting and Systems*, Vol. 3, (2016), pp.61-67.
DOI: 10.1515/ehs-2014-0046

- [8] Fumiya Kurokawa, Akira Mori, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoelectric thin films prepared by combinatorial sputtering,” *Thin Solid Films*, Vol. 588, (2015), pp. 34-38.
DOI: 10.1016/j.tsf.2015.04.050
- [9] Fumiya Kurokawa, Yuhei Oochi, Atsuro Sadanda, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “UV-light driven piezoelectric thin-film actuators,” *The 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2015)*, (2015), pp. 973-976.
DOI: 10.1109/TRANSDUCERS.2015.7181087
- [10] Yuichi Tsujiura, Saneyuki Kawabe, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Comparison of effective transverse piezoelectric coefficients $e_{31,f}$ of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films between direct and converse piezoelectric effects,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, (2015), 10NA04.
DOI: 10.7567/JJAP.54.10NA04
- [11] Fumiya Kurokawa, Masaya Kishimoto, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of piezoelectric multilayer thin-film actuators,” *Microsystem Technologies*, (2016), Published online.
DOI: 10.1007/s00542-016-2860-0
- [12] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Takahito Nishi, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Piezoelectric thin-film bimorph airflow energy harvester based on self-excited vibration,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Submitted.

国際学会発表

<口頭発表>

- [1] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Modeling of Metal-based Piezoelectric MEMS Energy Harvesters,” 24th 2013 International Symposium on Micro-NanoMechatronics and Human Science (MHS 2013), MP 2-1, Nagoya, Japan, November, 2013
- [2] Yuichi Tsujiura, Saneyuki Kawabe, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Comparison of transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ between direct and inverse piezoelectric effects,” 2015 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoresponse Force Microscopy Workshop (PFM) (ISAF-ISIF-PFM 2015), A-0091, Singapore, May, 2015
- [3] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno,

- “Reliability of vibration energy harvesters of PZT thin films on stainless steel cantilevers,” 2015 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2015), MoB-2-3, Kobe, Japan, June, 2015
- [4] Hirotaka Hida, Yuki Morita, Fumiya Kurokawa, Yuichi Tsujiura, and Isaku Kanno, “Development of simple microrobot using piezoelectric thin film actuator on metal substrate,” 2015 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2015), TuB-1-2, Kobe Japan, June, 2015
- [5] Fumiya Kurokawa, Yuhei Ochi, Atsuro Sadanda, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “UV-light driven piezoelectric thin-film actuators,” The 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2015), Th3D.001, Anchorage, USA, June, 2015
- [6] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Self-excited vibration energy harvesters of PZT thin films on stainless-steel cantilevers by airflow,” 10th Energy Harvesting Workshop, 19, Blacksburg, USA, September, 2015

国際学会発表

<ポスター発表>

- [1] Yuichi Tsujiura, Kazuhiko Adachi, and Isaku Kanno, “Piezoelectric MEMS energy harvesters of PZT thin films on stainless steel cantilevers,” The 12th International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2012), P-066, Atlanta, USA, December, 2012
- [2] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Kazufumi Suenaga, Kenji Shibata, and Isaku Kanno, “Lead-free piezoelectric MEMS energy harvesters of stainless steel cantilevers,” The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers 2013 & Eurosensors XXVII), M3P.117, Barcelona, Spain, June, 2013
- [3] Yuichi Tsujiura, Saneyuki Kawabe, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Measurement of transverse piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin film with stripe electrodes,” The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, P-037, Hiroshima, Japan, August, 2014
- [4] Fumiya Kurokawa, Masaya Kishimoto, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of multi-layered PZT piezoelectric thin film,” The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, P-045, Hiroshima, Japan, August, 2014
- [5] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Power generation reliability of PZT thin films on stainless-steel cantilevers,” The 4th International Workshop on Piezoelectric MEMS, P-4, Kobe, Japan, October, 2014

- [6] Fumiya Kurokawa, Akira Mori, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Compositional dependence of $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ piezoelectric thin films prepared by combinatorial sputtering,” The 4th International Workshop on Piezoelectric MEMS, P-9, Kobe, Japan, October, 2014
- [7] Yuichi Tsujiura, Eisaku Suwa, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Reliability of vibration energy harvesters of metal-based PZT thin films,” The 14th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2014), TP.18, Awaji Island, Japan, November, 2014
- [8] Eisaku Suwa, Yuichi Tsujiura, Fumiya Kurokawa, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Airflow energy harvesters of metal-based PZT thin films by self-excited vibration,” The 14th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS 2014), WP.12, Awaji Island, Japan, November, 2014
- [9] Masahiro Morimoto, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Isaku Kanno, and Kenji Ishida, “Thermal Stabilized Polyuria Thin Films: Pyroelectric Properties and Application to Energy Harvesters,” The 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), P1.184, Sitges, Spain, March, 2015
- [10] Tadao Kajihara, Yoshikazu Ueno, Yuichi Tsujiura, Yasuko Koshiba, Masahiro Misaki, Isaku Kanno, and Kenji Ishida, “Piezoelectric vibration energy harvesters with stretched and multi-stacked organic ferroelectric films,” The 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), P2.063, Sitges, Spain, March, 2015
- [11] Fumiya Kurokawa, Masaya Kishimoto, Yuichi Tsujiura, Hirotaka Hida, and Isaku Kanno, “Fabrication of piezoelectric multilayer thin film actuators,” 2015 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE 2015), MoP-21, Kobe, Japan, June, 2015

国内学会発表

<口頭発表>

- [1] 辻浦裕一, 安達和彦, 神野伊策, 「金属基板を用いた PZT 圧電薄膜エナジーハーベスタ」, 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, OS4-1-1, 北九州国際会議場・西日本総合展示場, 2012 年 10 月
- [2] 諏訪英作, 辻浦裕一, 神野伊策, 「エピタキシャル PZT 薄膜を用いた高効率圧電型振動発電素子に関する研究」, IIP 2013 情報・知能・精密機器部門講演会,

E-2-2, 東洋大学, 2013 年 3 月

- [3] 辻浦裕一, 諏訪英作, 神野伊策, 末永和史, 柴田憲治, 「ステンレス基板上非鉛 KNN 薄膜を用いた MEMS エナジーハーベスター」, 第 30 回強誘電体応用会議, 23-P-06, コープイン京都, 2013 年 5 月
- [4] 辻浦裕一, 諏訪英作, 肥田博隆, 末永和史, 柴田憲治, 神野伊策, 「ステンレス基板上圧電薄膜を用いた MEMS エナジーハーベスター」, 2013 年度日本機械学会年次大会, J161013, 岡山大学, 2013 年 9 月
- [5] 辻浦裕一, 諏訪英作, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「金属カンチレバー上に成膜した圧電薄膜振動発電素子の発電特性解析」, 2013 年度精密工学会秋季大会, J07, 関西大学, 2013 年 9 月
- [6] 諏訪英作, 辻浦裕一, 黒川文弥, 神野伊策, 「レーザーリフトオフ法によるエピタキシャル PZT 薄膜の転写および圧電振動発電素子の作製」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-D1-4, 同志社大学, 2013 年 9 月
- [7] 岸本真哉, 辻浦裕一, 黒川文弥, 神野伊策, 「スパッタ法で作製した PZT 薄膜積層アクチュエータ」, 第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 6AM2-A-8, 仙台国際センター, 2013 年 11 月
- [8] 黒川文弥, 森亮, 辻浦裕一, 肥田博隆, 神野伊策, 「コンビナトリアルスパッタ法による BZT-BCT 圧電薄膜の組成依存性評価」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-A9-2, 北海道大学, 2014 年 9 月
- [9] 森本勝大, 辻浦裕一, 小柴康子, 三崎雅裕, 神野伊策, 石田謙司, 「ポリ尿素薄膜を用いた焦電・圧電特性および振動発電評価」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 17p-A3-6, 北海道大学, 2014 年 9 月
- [10] 辻浦裕一, 黒川文弥, 諏訪英作, 肥田博隆, 神野伊策, 「金属基板上 PZT 薄膜を用いた振動発電素子の信頼性評価に関する研究」, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 22am2-E3, くにびきメッセ, 2014 年 10 月
- [11] 諏訪英作, 辻浦裕一, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「金属基板上 PZT 薄膜を用いた自励振動発電素子の評価」, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 22am2-E1, くにびきメッセ, 2014 年 10 月
- [12] 河邊真之, 辻浦裕一, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「正・逆圧電効果による PZT 薄膜の圧電定数 $e_{31,f}$ の評価」, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 20pm1-E2, くにびきメッセ, 2014 年 10 月
- [13] 森田勇樹, 辻浦裕一, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「金属基板上圧電薄膜アクチュエータを用いたミリメータスケールロボットの作製」, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 20pm1-E3, くにびきメッセ, 2014 年 10 月
- [14] 神野伊策, 辻浦裕一, 黒川文弥, 肥田博隆, 「PZT 圧電薄膜および圧電 MEMS デバイスの信頼性評価」, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 20pm-F3, く

にびきメッセ, 2014 年 10 月

- [15] 肥田博隆, 八神瞬, 諏訪英作, 黒川文弥, 辻浦裕一, 神野伊策, 「ウェットエッチングによる圧電薄膜の PDMS 基板上への転写技術」, 第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 21am2-A8, くにびきメッセ, 2014 年 10 月
- [16] 黒川文弥, 岸本真哉, 辻浦裕一, 肥田博隆, 神野伊策, 「積層圧電薄膜を用いた高効率 MEMS アクチュエータの開発」, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 1C22, 京都テルサ, 2015 年 1 月
- [17] 辻浦裕一, 諏訪英作, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「自励振動を利用した圧電薄膜気流振動発電素子」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A21-2, 東海大学, 2015 年 3 月
- [18] 黒川文弥, 大地優平, 佐段田温朗, 辻浦裕一, 肥田博隆, 神野伊策, 「UV-LED 光駆動の圧電薄膜アクチュエータの作製」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A21-10, 東海大学, 2015 年 3 月
- [19] 辻浦裕一, 河邊真之, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「正・逆圧電効果による PZT 薄膜の圧電定数 $e_{31,f}$ の測定」, 第 32 回強誘電体応用会議, 22-T-14, コープイン京都, 2015 年 5 月
- [20] 西尾正悟, 黒川文弥, 辻浦裕一, 肥田博隆, 神野伊策, 「 $\text{Pb}(\text{Hf,Ti})\text{O}_3$ 薄膜の作製と組成依存性評価」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-2L-6, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月
- [21] 佐段田温朗, 大地優平, 黒川文弥, 辻浦裕一, 肥田博隆, 神野伊策, 「ステンレス基板上 PZT 薄膜の光誘起ひずみ効果」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 16a-2L-9, 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月
- [22] 岩崎拓実, 辻浦裕一, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「圧電薄膜アクチュエータを用いたインセクトスケール圧電ロボットの作製と評価」, 第 7 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 30pm1-E-4, 新潟朱鷺メッセ, 2015 年 10 月

国内学会発表

<ポスター発表>

- [1] 辻浦裕一, 神野伊策, 「ステンレス基板上 PZT 薄膜による MEMS 振動発電素子の作製」, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 16p-GP2-15, 早稲田大学, 2012 年 3 月
- [2] 辻浦裕一, 諏訪英作, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「自励振動を利用した圧電薄膜気流発電素子」, 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 3 回講演会, P-19, 奈良先端科学技術大学院大学, 2015 年 2 月
- [3] 黒川文弥, 大地優平, 佐段田温郎, 辻浦裕一, 肥田博隆, 神野伊策, 「UV-LED

光駆動の圧電薄膜アクチュエータの作製」, 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 3 回講演会, P-20, 奈良先端科学技術大学院大学, 2015 年 2 月

- [4] 森本勝大, 辻浦裕一, 小柴康子, 三崎雅裕, 神野伊策, 石田謙司, 「耐熱性ポリ尿素薄膜を用いた赤外線センサ応用およびエネルギーハーベスティング」, 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 3 回講演会, P-17, 奈良先端科学技術大学院大学, 2015 年 2 月

- [5] 梶原忠夫, 上野慶和, 辻浦裕一, 小柴康子, 三崎雅裕, 神野伊策, 石田謙司, 「延伸および積層有機薄膜を用いた発電性能の向上」, 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 3 回講演会, P-18, 奈良先端科学技術大学院大学, 2015 年 2 月

受賞歴

- [1] 辻浦裕一, 諏訪英作, 黒川文弥, 肥田博隆, 神野伊策, 「自励振動を利用した圧電薄膜気流発電素子」, 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 3 回講演会, P-19, 奈良先端科学技術大学院大学, 2015 年 2 月
ポスター賞 (優秀賞)

海外研修

- [1] 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム
平成 27 年度 米国 NNIN 施設利用研修プログラム
大学 : The University of Texas at Austin
ホスト : Prof. Brian A. Korgel
テーマ : Silicon and germanium nanomaterials for high performance lithium ion batteries
研修期間 : 2015 年 6 月 1 日 ~ 2015 年 8 月 14 日

謝辞

本研究は、神戸大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 機械ダイナミクス研究室の神野伊策教授のご指導のもと行われました。また、本研究の遂行および本学位論文の執筆に当たり、非常に多くの方のご指導・ご支援を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。とりわけ、指導教員の神野伊策教授には、博士課程前期課程1年後期より新たな研究テーマに挑戦する機会を頂いて以来、終始懇切丁寧なご指導・ご鞭撻を賜りました。4年半の研究室生活はあっという間の出来事でしたが、学会発表や海外研修など貴重な経験の機会を数多く頂き、常に緊張感と充実感を持って研究に取り組むことができました。重ねて御礼申し上げます。また、同研究室 肥田博隆助教には、専門の異なる立場から有益なご助言を多数頂き、実験においても多大なるご協力を頂きました。深く感謝致します。

学位論文審査に当たり、神戸大学大学院 機械工学専攻 知能システム創成学研究室の磯野吉正教授ならびに同大学院 応用化学専攻 物質物理化学研究室の石田謙司教授には、貴重なご指導を頂きました。心より感謝申し上げます。

本学位論文第4章の研究を遂行するに当たり、日立電線株式会社（2015年より株式会社サイオクス） 柴田憲治様ならびに末永和史様には、ステンレス基板上 KNN 薄膜の作製をはじめとして大変お世話になりました。この場をお借りして御礼申し上げます。

神戸大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 機械ダイナミクス研究室のスタッフ、学生および卒業生の皆様とは、日頃の研究活動をはじめ多くの有意義な時間を共有することができ、叱咤激励やご助言も多数頂きました。特に、事務補佐員の竹中京子様には、事務手続きなどにとどまらず、日常の様々な場面で研究室生活を支えて頂きました。また、同輩の黒川文弥君とは、研究に関する刺激的な議論を通じて日々切磋琢磨することができ、私の研究室生活をより充実したものにしてくれました。さらに、本学位論文第2章、第3章、および第5章の研究を遂行するに当たり、2014年度博士課程前期課程修了の河邊真之君、学部4年生の西孝仁君、そして2014年度博士課程前期課程修了の諏訪英作君の協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。

最後に、私の博士課程後期課程進学を後押しし、絶えず温かく見守り支え続けて下さった家族に心からの感謝の念を表しまして、謝辞とさせていただきます。

平成 28 年 1 月

神戸大学博士論文「圧電薄膜の圧電特性評価技術およびその振動発電デバイス応用に関する研究」全 164 頁

提出日 2016 年 1 月 22 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ **Kernel** にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 辻浦 裕一

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。