



# 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。



## 論文内容の要旨

氏 名 辻浦 裕一専 攻 機械工学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

### 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

指導教員 神野 伊策 教授

(注) 2, 000 字～4, 000 字でまとめること。

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT)に代表される圧電体は、センサ・アクチュエータなど多岐にわたる用途をもつ優れた機能性酸化物材料であり、薄膜化によるさらなる応用分野の拡大が期待されている。現在、圧電薄膜とその応用デバイスが直面している課題として、(i) 圧電 MEMS (Microelectromechanical systems) 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んだ。

#### 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 $|e_{31,i}|$ 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 $|e_{31,i}|$ 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 (Radio-frequency) 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 $|e_{31,i}|$ はそれぞれ 6.4 C/m<sup>2</sup> および 11.5 ~ 15.0 C/m<sup>2</sup> 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 $|e_{31,i}|$ はそれぞれ 3.4 C/m<sup>2</sup> および 4.6 ~ 4.8 C/m<sup>2</sup> となり、結晶構造の違いによ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歪みだけの intrinsic な寄与によるものであるのに対し、逆圧電効果は intrinsic な寄与に電界印加によるドメイン回転などの extrinsic な寄与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 $|e_{31,i}|$ 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 $|e_{31,i}|$ 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 薄膜の逆圧電効果は、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 薄膜の逆圧電効果は、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 以外の薄膜圧電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できる。

### 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  $\mu\text{m}$  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增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 $\Omega$  となり、加速度 25  $\text{m/s}^2$  での最大出力電力は 2.50  $\mu\text{W}$ 、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。正圧電特性の信頼性評価は、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（ $2.59 \times 10^5$  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 日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、ステンレス基板上 PZT 薄膜および非鉛系 (K,Na)NbO<sub>3</sub> (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  $\times$  20 mm、厚

さ 500  $\mu\text{m}$  のステンレス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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  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振動発電素子を実現した。誘電特性・正圧電特性評価により得られた PZT 薄膜および KNN 薄膜の比誘電率  $\epsilon_r$  と正圧電定数  $|e_{31,1}|$  を用いて振動発電特性の FoM (Figure of Merit) を算出したところ、PZT 薄膜および KNN 薄膜においてそれぞれ 46.8~58.7 GPa, 3.40~5.15 GPa となり、特に PZT 薄膜において非常に優れた値を示した。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 k $\Omega$ , 5 k $\Omega$  となり、加速度 10  $\text{m/s}^2$  における振動発電素子の最大出力電力はそれぞれ 43.5  $\mu\text{W}$ , 14.9  $\mu\text{W}$  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、振動発電デバイス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。

### 気流による自動振動発電素子

第 5 章では、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、気流による自動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。ステンレス基板 (20 mm  $\times$  20 mm、厚さ 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ ) 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動振動発電素子を実現した。作製した自動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  $\mu\text{m}$  の発電素子には、風速 5  $\text{m/s}$  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  $\text{m/s}$  において最大変位が 21 mm、最大出力電圧が 1.3  $V_{\text{rms}}$  となった。また、基板厚さ 10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  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動振動が

(氏名： 辻浦 裕一 NO.4)

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  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{W}$ , 風速 8 m/s で 36.4  $\mu\text{W}$ , 風速 12 m/s で 53.1  $\mu\text{W}$  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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{W}/\text{mm}^2$ )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。

氏名	辻浦 裕一		
論文 題目	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		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	神野 伊策
	副査	教授	磯野 吉正
	副査	教授	石田 謙司
	副査		
			印
要 旨			
<p>本論文は、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 MEMS 振動発電技術への応用の目的とし、更に圧電薄膜応用の基礎となる圧電特性評価技術に関する研究に関する内容である。これらの技術は、今後発展が期待される機能性材料のマイクロデバイス応用に関するきそを構築するものであり、その工学的な技術の確立がこれまで強く求められてきた。</p> <p>本論文は以下の内容で構成されている。</p> <p>まず1章で本研究の位置づけ、研究背景および研究目的を明らかにした。</p> <p>第2章では、圧電薄膜の正・逆圧電特性評価技術に関する研究を報告している。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、正・逆圧電効果による横圧電定数 <math>e_{31f}</math> をそれぞれ算出する手法を提案し、両者の関係を明らかにした。特に、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 薄膜を測定対象として、圧電効果の intrinsic および extrinsic な寄与を定量的に明らかにすることに成功している。測定の結果、正圧電効果が純粋な格子歪みだけの 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示唆されている。逆圧電効果の場合、エピタキシャル PZT 薄膜では逆圧電定数 <math>e_{31f}</math> 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 <math>e_{31f}</math> 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。今回確立した正・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り、また簡便かつ高精度な方法であることから、圧電薄膜評価の標準技術として期待される。</p> <p>第3章では、圧電薄膜における正圧電特性の信頼性について報告している。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について、特に振動発電素子への応用を前提とした振動発電特性評価を行った。振動発電特性評価の結果、加速度の増加に伴って硬化パネ効果による非線形性が増大する結果となった。また、その出力は加速度 25 <math>\text{m/s}^2</math> での 2.50 <math>\mu\text{W}</math>, 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(2,592 × 105 秒間)での出力電圧(電力)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%, 6.4% 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 日間加振し続けた場合の出力電力の低下率は、それぞれ 6.72%, 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、圧電センサー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り、これまで明らかにされることなかった新たな知見として今後の実用化において重要な結果である。</p>			

氏名 辻浦 裕一

第4章では、金属基板上圧電薄膜を用いた振動発電素子について報告している。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。厚さ500  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ のPZTおよびKNN薄膜をそれぞれ直接成膜することで、圧電薄膜と上部・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。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、 $\text{SiO}_2$ 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、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確認できた。誘電特性評価の結果、PZTおよびKNN薄膜の比誘電率はそれぞれ470、768となったが、その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およびKNN薄膜の正圧電定数 $|e_{31,t}|$ はそれぞれ14.0～15.6  $\text{C}/\text{m}^2$ 、4.81～5.92  $\text{C}/\text{m}^2$ 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。これらPZTおよびKNN圧電薄膜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およびKNN薄膜振動発電素子は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。負荷抵抗依存性評価の結果、PZTおよびKNN薄膜振動発電素子の最適抵抗値はそれぞれ10  $\text{k}\Omega$ 、5  $\text{k}\Omega$ となり、加速度10  $\text{m}/\text{s}^2$ における振動発電素子の最大出力電力はそれぞれ43.5  $\mu\text{W}$ 、14.9  $\mu\text{W}$ 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。

第5章では、気流による自励振動発電素子について検討を行った。ステンレス(SUS304)基板上PZT薄膜の新たなアプリケーションとして、自励振動を用いた気流発電素子を提案し、試作および発電特性評価を行った。3種類の基板厚さ(10  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ 、30  $\mu\text{m}$ )の気流発電素子を作製し、基板の剛性の違いが発電性能に与える影響について検証した。作製した気流発電素子は、20 mm  $\times$  20 mmのSUS304基板の両面に成膜されたPZT薄膜とそれを固定する直径5 mmの円柱状治具からなるバイモルフ型の単純なフラッグ構造を有しており、風向きに対してある一定の迎角(0～180°)を持たせることで自励振動を発生させる。今回の実験では、薄膜の特性の都合上、片面のPZT薄膜についてのみ気流による発電特性評価を行ったが、両面のPZT薄膜を用いることで単純に2倍の発電特性が期待できる。気流発電素子の発電特性評価は簡易風洞を用いて行い、各発電素子における最適な迎角、各風速に対する振動状態および出力電力を評価した。基板厚さ30  $\mu\text{m}$ の場合、迎角20～30°において風速8  $\text{m}/\text{s}$ 以降に気流による振動を確認し、風速12  $\text{m}/\text{s}$ において最大振動振幅14 mm、最大出力電力19  $\mu\text{W}$ を得た。FFT解析を用いた出力電圧の周波数分析により、各発電素子は1次の共振周波数で振動しており、安定的な自励振動によって発電を行っていることが示された。また、基板厚さを薄くすることで発電可能な風速域を低下させることができた一方、高風速域においては発電素子が完全に反り返ってしまい、発電可能な風速域が狭くなる結果となった。しかしながら、今回作製した気流発電素子は、マイクロデバイスを駆動させることができる水準に達しており、過去に報告のある比較的大型な気流発電素子に匹敵する高い出力密度を実現した。今後バイモルフ化、基板剛性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。

6章では、本研究の成果について総括している。

本研究は、圧電薄膜の特性評価技術の確立を基礎として、圧電薄膜を用いたMEMS振動発電素子への応用に関する研究をまとめたものである。機能性薄膜材料がマイクロデバイスへと応用する際の基礎技術の確立と共に、特に今後の実用化が期待されるエナジーハーベスト技術への展開に対して新しい知見と方針を示した内容であり、その工学的な価値は高い。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の辻浦裕一は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。