

称号及び氏名	博士（工学） 荻谷 健人
学位授与の日付	平成 30 年 3 月 31 日
論文名	Nanoscale Probing of Direct Piezoelectric Properties and Vibration Energy Harvesting Application of BiFeO ₃ Films (BiFeO ₃ 薄膜の正圧電特性の微視的解析と振動発電応用)
論文審査委員	主査 藤村 紀文 副査 平井 義彦 副査 秋田 成司

論文要旨

モノのインターネット化(IoT: Internet of Things)の概念が生まれ、数兆個の数のセンサが活用される社会が到来すると予測されている。その実現においてはセンサノードの電力源の確保が重要な課題の一つであり、昼夜や天候の影響を受けず、安定な電力供給が可能な振動発電が注目されている。振動から電力への変換には、電磁、静電などの方式も検討されているが、圧電方式は数 10Hz 以上の周波数を有する機械振動に適している、MEMS 技術による小型化が可能などの特徴を有しており、研究報告例が最も多い。

高効率な圧電 MEMS 振動発電素子の創成には、振動工学、電気機械結合、電気回路を一体化した設計に加え、結晶学に基づいた圧電体の開発も必要である。しかしながら多くの振動発電の報告では、新しい素子構造の開発に重点が置かれている。圧電体には Pb(Zr,Ti)O₃ や AlN などの既存材料が用いられている場合がほとんどで、物質開発による発電性能の向上に取り組んだ報告は少ない。一方、物質科学の分野では、強誘電体・圧電体の研究は活発に行われているが、多くの場合において用途を特定せずに物性評価が行われており、素子応用した際の特性にまで言及している例は少ない。そのため振動発電素子に限らず、物質科学分野での成果が圧電 MEMS 分野で活用されにくい状況となっている。

強誘電体は、AlN のような非強誘電性の圧電体に比べて、高い電気機械結合係数を有することから振動発電のような電気機械変換の応用に適している。一方で、強誘電体の圧電特性は、複数の機構による応答が重畳したものであることが知られており、その向上方法はまだ確立されていない。また、強誘電体は自発分極の向きがそろった領域(分域)が存在する特異な微細構造を有する。その圧電応答は、分域内の自発分極の伸縮と回転に加え、分域壁の運動や振動に起因するとされ

ているが、それぞれの寄与を定量的に調べることは部分的にしかできていない。さらに強誘電体の自発分極方向および分域構造はその結晶構造に依存する。薄膜では非等方的な応力が基板から印加されるなどの要因により、今後の MEMS 素子で必要とされる非鉛強誘電体薄膜の開発は試行錯誤的な実験に依存している。

以上のような背景を踏まえて、本研究では高効率な圧電 MEMS 振動発電素子の実現を目標として、MEMS 振動発電素子と非鉛強誘電体薄膜の開発を連動させて進めた。非鉛強誘電体薄膜には BiFeO₃ 薄膜を用いた。氏本らは BiFeO₃ エピタキシャル薄膜において(100)成長させることにより、代表的な強誘電体材料である Pb(Zr,Ti)O₃ 薄膜に匹敵する約 10%の電気機械結合係数(k_{31}^2)が得られることを報告している。そこでまず、MEMS 応用のために Si 基板上での(100)配向 BiFeO₃ 薄膜の作製に取り組んだ。薄膜の特性は振動発電で利用する 31 モードの正圧電応答で評価し、試作した MEMS 振動発電素子の電気機械特性からは、非鉛強誘電体薄膜に求められる性能指数を抽出した。得られた知見から振動発電素子応用における非鉛強誘電体薄膜の必要性能を明確化した。さらに、それを達成するためには非鉛強誘電体薄膜の分域構造と圧電特性との関係を調べるのが不可欠と考え、走査型プローブ顕微鏡による正圧特性評価方法の開発に取り組んだ。得られた結果を包括的に考察し、本研究目標の実現方法とその可能性について議論した。

本論文は全 5 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、(100)配向した BiFeO₃ 薄膜の Si 基板上への成長に取り組んだ。Pt などの金属電極を用いると BiFeO₃ 薄膜は多結晶成長するため、シード層を採用することにした。着目したのは BiFeO₃ と同じペロブスカイト構造を有し、Si を含む様々な基板上で(100)自己配向成長することが報告されている酸化物導電体 LaNiO₃ である。Si 基板上に LaNiO₃ 薄膜をスパッタ法で、BiFeO₃ 薄膜を化学溶液法で作製し、X 線回折による結晶構造解析を行った結果、どちらの薄膜も(100)配向成長していることが確認できた。走査型電子顕微鏡と圧電応答力顕微鏡(PFM)を用いた微構造の観察から、結晶化温度の上昇とともに BiFeO₃ 薄膜が粒状構造から柱状構造に変化し、結晶粒と分域のサイズが増大していくことが分かった。さらに、これらの試料の正圧電特性を測定したところ、分域のサイズが粒形よりも大きくなるにつれて正圧電特性が増大する結果が得られた。これは粒界によって拘束される分域壁が少なくなったことに起因していると結論付けた。(100)配向 BiFeO₃ 薄膜において得られた最大の k_{31}^2 は 6.4% であり、これは Pt/Ti/SiO₂/Si 基板上に作製した多結晶 BiFeO₃ 薄膜の 50 倍以上、(100)エピタキシャル BiFeO₃ 薄膜に匹敵する特性であった。以上の結果より、Si 基板上に成長させた BiFeO₃ 薄膜において、(100)方向に配向成長させることで圧電特性を大きく向上できること、分域構造が正圧電特性に影響を及ぼすことを明らかにすることができた。

第 3 章では BiFeO₃ 薄膜を用いた MEMS 振動発電素子を作製し、その電気機械変換特性を詳細に調べた。環境中に存在する機械振動は数 10-200Hz 程度の周波数を有するので 100Hz に共振周波数を有する振動発電素子を設計した。MEMS 加工におけるウェットエッチングプロセスの最適化を行い、先端に錘を有するユニモルフ型の片持ち梁構造を作製した。素子に振動を加えながら、接続した負荷抵抗で消費される電力と錘の変位を同時に計測するシステムを開発し、電気機械特性を評価した。負荷抵抗の大きさを素子の出力インピーダンスに整合させた時に、錘の振動振幅が最小、発電量が最大となるエネルギー変換特性を確認することができた。BiFeO₃ の多結晶膜と

(100)配向膜を用いた素子の最大発電量は、それぞれ 0.7 および $7.6\mu\text{W}\cdot\text{mm}^{-2}\cdot\text{G}^{-2}$ (G は重力加速度) であり、(100)配向膜を用いることで 11 倍の特性向上を達成した。これらの測定結果を Duffing 方程式とキルヒホッフの法則に基づいた支配方程式から導出したエネルギーバランスの式を用いて詳細に解析した結果、(100)配向膜を用いた素子の発電量は、同一構造の素子における理論最大値のおよそ 70%であることが分かった。さらに MEMS 振動発電応用で圧電体薄膜に求められる k_{31}^2 は約 10%であることも明らかにすることができた。

第 4 章では、このような特性を有する非鉛強誘電体薄膜を実現する方法について議論した。第 2 章において BiFeO_3 薄膜の k_{31}^2 を向上させるには配向制御に加えて、分域構造の制御が重要であることを示したが、分域構造が圧電特性に影響を及ぼしていることを示す直接的な結果は得られていなかった。分域構造の観察やナノ領域の圧電特性評価には、2 章でも用いた PFM が広く利用されている。しかし最近、逆圧電応答を利用する PFM には電歪や固定電荷の寄与が重畳することから定量性に問題があることが指摘されている。さらに、強誘電体薄膜の正圧電特性と逆圧電特性は一致しないということも報告されている。そこで本研究では、分極構造と正圧電特性との関係を明らかにすることを目的として、ナノ領域の正圧電特性を直接測定する正圧電応答顕微鏡 (DPRM) の開発に取り組んだ。数 10nm 程度の先端曲率半径を有する導電性の探針を薄膜表面に接触させた状態で、圧電アクチュエータを用いて薄膜試料を縦振動させることで、薄膜に局所的に歪を印加した。寄生静電容量の影響を受けないように電流検出方式を採用し、また検出回路のノイズレベルが正圧電応答の信号よりも十分に小さくなるように電磁シールドの設計や測定条件の設定を行った。(100) BiFeO_3 エピタキシャル薄膜に対して DPRM を用いて分域観察を行ったところ、従来の逆圧電効果を用いた PFM と同等の分解能で分域像を得ることができた。また、PFM を用いて精密に分域構造を決定する方法を確立し、DPRM の結果と比較することで正圧電応答への分域構造の寄与について詳細に解析した。その結果、 BiFeO_3 薄膜中には数種類の分域壁が形成されるが、その中で 71° 分域壁の近傍で大きな正圧電特性が得られることが分かった。 71° 分域壁を有する分域の正圧電応答は有さない分域と比較して最大で 40%程大きくなることを明らかにした。さらに同一領域を PFM と DPRM で観察した結果から、大きな正圧電応答を有する分域と逆圧電応答を有する分域は相互排他的な関係にあるという新しい知見も得ることができた。以上の結果から、 71° 分域壁密度の増大により BiFeO_3 薄膜の k_{31}^2 をさらに向上できる可能性があるかと結論付けた。

第 5 章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

本研究では、物質科学および MEMS 工学の双方の観点から、高効率な圧電 MEMS 振動発電素子を非鉛強誘電体薄膜を用いて実現することに取り組んだ。素子の性能に直接関係する強誘電体薄膜の特性、およびそれを向上させる機構を明らかにすることで、理論最大値に近い発電量を有する MEMS 振動発電素子を実現できる可能性を示すことに成功した。また、その過程で DPRM という新しい圧電特性評価技術も開発した。これらの成果は、振動発電に限らず様々な圧電 MEMS 素子の開発や性能向上に貢献するものである。

審査結果の要旨

本論文では、物質科学および MEMS 工学の双方向の観点から高効率な振動発電素子の実現に必要な非鉛強誘電体薄膜の性能指数を明確化し、その実現方法を検討することで、以下の成果を得ている。

- (1) 非鉛強誘電体薄膜には BiFeO_3 薄膜を用いた。まず、MEMS 応用のために Si 基板上での BiFeO_3 薄膜の作製に取り組んだ。正圧電特性と逆圧電効果を用いた分域構造の観察(PFM)から、分域構造が正圧電特性に影響を及ぼすことを明らかにした。
- (2) BiFeO_3 薄膜を用いた MEMS 振動発電素子を試作した。得られた電気機械変換特性を解析した結果、(100)配向膜を用いた素子の発電量は同一素子構造における理論最大値のおよそ 70%であることが分かった。さらに振動発電応用で圧電体薄膜に求められる電気機械結合係数は約 10%であることも明らかにした。
- (3) 分域構造と正圧電特性の相関を示す直接的な証拠が得られていなかったため、分域構造における正圧電特性を直接測定する正圧電応答顕微鏡(DPRM)を開発した。数 10nm 程度の先端曲率半径を有する導電性の探針を薄膜表面に接触させた状態で、圧電アクチュエータを用いて試料を縦振動させることで、薄膜に局所歪を印加し、微視的領域で正圧電応答を検出することに成功した。PFM との比較から DPRM はナノスケールレベルの空間分解能を有していることを明らかにした。また、大きな正圧電応答を有する分域と逆圧電応答を有する分域は相互排他的な関係にあるという新しい知見も得ることができた。
- (4) PFM を用いて精密に分域構造を決定する方法を確立し、DPRM と組み合わせることで、正圧電応答への分域構造の寄与について詳細に解析した。 BiFeO_3 薄膜中に形成される数種類の分域壁の内、 71° 分域壁の近傍で大きな正圧電特性が得られることが分かり、 71° 分域壁を有する分域の正圧電応答は有さない分域と比較して最大で 40%程大きくなること、 71° 分域壁密度の増大により BiFeO_3 薄膜の電気機械結合係数をさらに向上できる可能性を見出した。

以上の研究成果は、振動発電に限らず様々な圧電 MEMS 素子の開発や性能向上に貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うにあたり、十分な能力と学識を有することを証するものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。