

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「微小エネルギーを利用した革新的な
環境発電技術の創出」
研究課題「高効率非鉛圧電薄膜発電
システムの実証展開」

研究終了報告書

研究期間 2020年4月～2023年3月

研究代表者: 神野 伊策
(神戸大学大学院工学研究科 教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、振動発電技術の課題である大変形および高い加速度・衝撃(高 G)環境下において安定動作可能な微小電力電源システムの実現に取り組む。小型高強度圧電 MEMS 振動発電素子、または大変形可能な金属箔上圧電薄膜素子等に加え、それら振動発電素子と集積化可能な薄膜二次電池を搭載したセンサノード駆動用自立型電源システムを創出することで、幅広い振動環境下で安定な電力供給可能な素子開発を目指す。圧電薄膜振動発電素子の出力を極限まで引き出すため、従来の均質多結晶薄膜とは異なるエピタキシャル薄膜、更に人工超格子構造膜の作製および圧電性評価を通して、非鉛圧電薄膜の大幅な圧電性向上に取り組む。一方、PZT 系圧電薄膜および PVDF 系誘起圧電薄膜の特性向上も平行して行い、それぞれの特徴を生かした発電素子を試作しその実用性を検証する。各要素技術の研究内容は下記のとおりである。

圧電薄膜開発

スパッタ法により作製した Si 基板上の(001)配向 KNN エピタキシャル圧電薄膜の結晶構造と圧電性の関係を明らかにした。650°Cのポストアニールにより正方晶系から斜方晶系への構造変化が起こり、安定な分極方向の反転と共に圧電定数 $|e_{31}|$ は6.4 C/m²とアニール前の1.4倍の値が得られた。また、KNN 薄膜の熱力学計算により、約0.4%の引張ひずみを与えることにより結晶相変化とともに圧電性が増大する結果が得られた。この他、ゾルゲル法による PZT 薄膜のエピタキシャル成長に成功し、高い圧電定数($|e_{31}|$ =8.9~11.6 C/m²)を実現することができた。

圧電振動発電素子

インパルス振動を駆動源とする振動発電素子を設計、試作およびその出力を評価した。U 字構造振動増幅機構を用いて PZT および BFO 薄膜 2 自由度型 MEMS 振動発電素子を設計および試作し、90 倍の出力増大が確認できた。一方、大変形発電素子として、ステンレス箔上 PZT 薄膜を用いたフレキシブル発電素子を試作、安定な出力を確認した。カード型圧電発電素子を試作し、折り曲げ変形により最大 66 μW の出力が得られ、LED10 個の点灯に成功した。また、生体内発電を目的とした有機圧電薄膜 P(VDF/TrFE)圧電素子を試作し心臓モデルにおける拍動発電量を測定した。バリレン蒸着素子により疑似生体環境下において約 1V_{pp} の安定な電圧出力が確認できた。

微小発電システム開発

タイヤ加速度から発電、情報収集、無線送信するシステム構築に関する実証実験を行った。直列接続 PZT 薄膜 MEMS 発電素子により高電圧化を達成、タイヤ接地に伴う 200 Hz で出力振幅の増大が確認できた。また、非定常気流からエネルギーを収集するデバイスを提案し、タイヤの回転、自動車の走行に伴う気流から発電を行った。

微小発電システムの蓄電素子として用いる全固体アモルファス薄膜リチウムイオン電池を試作、評価した。基板加熱不要の特徴を生かし、ポリイミド樹脂基板に作製した薄膜セルにおいて初期充放電容量が約 8μAh/cm² の良好な充放電特性を確認することができた。

さらに、発電デバイスからのエネルギーを収集し、Bluetooth Low Energy を用いてセンシング情報を無線通信する汎用システムを構築した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1.

概要:

Si 基板上に KNN エピタキシャル圧電薄膜を作製した。放射光 XRD を用いた圧電結晶ひずみの測定により、アニール処理による結晶相の変化および逆圧電効果による明瞭なピークシフトが確認できた。アニールによる分極状態変化は、A サイト成分の拡散が原因と推定され、その制御により圧電性の向上が可能であると考えられる。

2.

概要:

PZT および KNN 薄膜の熱力学現象論を用いた圧電応答モデルを構築した。薄膜の面内応力によって安定化する結晶相を計算により導き出すことで、相境界を推定することが可能となり、圧電性増大を実現する上での指針を得ることができる。PZT 薄膜では実験によりその妥当性を実証したほか、KNN 薄膜では約 0.4%の引張ひずみ領域で、外場による相変化によって圧電性が増大する可能性を示す結果が得られた。

3.

概要:

スパッタ法を用いて Si 基板上に PZT 薄膜をエピタキシャル成長させ、その結晶構造と圧電性を明らかにした。特にスパッタ法とゾルゲル法それぞれの成膜方法でエピタキシャル PZT 薄膜の作製を行い、その構造と圧電性の特徴を放射光 XRD により詳細に分析した。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1.

概要:

インパルス振動を入力とする振動発電素子の設計、試作およびその出力評価に取り組んだ。U 字構造振動増幅機構を用いて PZT および BFO 薄膜 2 自由度型 MEMS 振動発電素子を設計し、FEM による共振特性解析および素子試作を行い、その出力を測定した。PZT および BFO 薄膜振動発電素子において 90 倍および 50 倍の発電電力の増大を達成した。

2.

概要:

タイヤに内蔵する無線センシングシステムを構築し、PZT 薄膜を用いた MEMS 発電素子によりこれを駆動した。PZT 圧電 MEMS 振動発電素子のはり構造を厚み方向に傾斜を持たせた等応力構造とし、更に固定端部を曲面状に加工することで素子耐久性の向上を大幅に改善させることができた。

3.

概要:

有機強誘電体 P(VDF/TrFE)からなる発電素子を作製、心臓の鼓動による発電および心臓の動作計測を行った。実際の応用で課題となっていた出力電力のリークについては、パリレンコートによる保護層の導入により模擬生体環境下において改善することができ、安定な出力が確認できた。

< 代表的な論文 >

1. G. Tan, S.-H. Kweon, K. Shibata, T. Yamada, I. Kanno, "In Situ XRD Observation of Crystal Deformation of Piezoelectric (K,Na)NbO₃ Thin Films", ACS Applied Electronic Materials, 2 (7) 2084-2089

概要:

Si 基板上に作製した多結晶 KNN 薄膜の圧電性を放射光 XRD によりその特徴を明らかにした。電圧印加に伴うピークシフトとともにピーク形状の変化がみられ、それらの複合要因

が KNN 薄膜の圧電性に寄与していることを明らかにした。

2. J. Song, T. Yamada, K. Okamoto, M. Yoshino, and T. Nagasaki "Enhanced Figure of Merit in Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods for Piezoelectric Energy Harvesting", AIP Advances, 10, 105101-(1-6) (2020).

概要:

圧電エネルギーハーベスタの品質係数(Figure of Merit, FOM)が、膜の微構造によって異なることを示した論文。ナノロッド膜のような低密度の微構造では、圧電定数を維持したまま実効的な誘電率が低下するため、密度の低下とともに 33 モードの FOM が増加することを明らかにした。また、膜の密度と FOM の関係から、密度と膜材料(圧電材料)の FOM を分離する方法を提案した。

3. K. Kanda, T. Koyama, T. Yoshimura, S. Murakami, K. Maenaka, "Characteristics of Sputtered Lead Zirconate Titanate Thin Films with Different Layer Configurations and Large Thickness," IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 68, 1988-1993 (2020).

概要:

ハーベスタの出力電圧とエネルギーを増大するため、スパッタによる圧電薄膜の膜厚を増加させる際の材料特性のプロセス依存性を評価した。評価は単層で厚膜を成膜したとき、および多層で薄膜を成膜したときの、 ϵ_{31} などの基礎材料特性、劣化特性、3D-SEM 観測によるボイド密度の観測などを行い、多層構造にすることにより誘電・圧電特性、耐久性のいずれもが向上することを明らかにした。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 神戸大学グループ

研究代表者： 神野 伊策(神戸大学大学院工学研究科 教授)

研究項目

- ・PZT および KNN 系圧電薄膜の作製および圧電特性向上
- ・有機強誘電体薄膜を用いたフレキシブル振動発電素子
- ・無機強誘電体薄膜を用いたフレキシブル振動発電素子
- ・アモルファス薄膜全固体リチウムイオン電池の作製

② 兵庫県立大学グループ

主たる共同研究者： 前中 一介(兵庫県立大学大学院工学研究科 教授)

研究項目

- ・汎用自立無線ノードの構築と他グループのデバイスへの応用
- ・上記に対応する複数種のデータ収集・管理システムの構築
- ・タイヤ加速度から発電するデバイスとその無線ノードとしての応用
- ・片持ち振動型ハーベスタの耐衝撃性/発電性能を向上するデバイスプロセスの構築
- ・非定常気流に対応する発電デバイスの提案と試作、評価

③ 大阪府立大学グループ

主たる共同研究者： 吉村 武(大阪公立大学大学院工学研究科 准教授)

研究項目

- ・非定常振動に対応した多自由度型振動発電素子の開発
- ・Si 上への BiFeO₃ 薄膜のエピタキシャル成長
- ・エピタキシャル BiFeO₃ 薄膜を用いた圧電 MEMS 振動発電素子の開発

④ 名古屋大学グループ

主たる共同研究者： 山田 智明(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

研究項目

- ・KNN 薄膜のドメインスイッチングによる圧電特性の向上
- ・人工超格子薄膜の熱力学現象論モデルの構築と PZT への適用
- ・Pb 系極薄膜のドメイン構造の解明と圧電特性の向上
- ・KNN 薄膜の熱力学現象論モデルによる圧電特性向上指針の確立
- ・KNN 薄膜の圧電特性向上に向けた Si 上バッファ層の開発

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

- ・スロベニア・ヨセフステファン研究所 (JSI) との共同研究、定期的なワークショップ開催(国際強化支援費)
- ・齊魯工業大学(中国) 欧阳俊教授のグループと非鉛圧電薄膜に関する共同研究(神野)
- ・Centre for Materials for Electronics Technology (C-MET、インド) Dr. Viswanathan Kumar のグループと非鉛圧電薄膜に関する共同研究(神野)
- ・九州大学 佐藤幸生先生のグループと圧電薄膜の構造解析に関する共同研究(神野)
- ・サボア大学(フランス) Dr. Adrian のグループと振動発電デバイスに関する共同研究(藤田、前中)
- ・ペンシルバニア州立大学 L.-Q. Chen 教授とのドメイン構造のシミュレーションに関する共同研究(山田)

・マルチプロジェクトウエハ・シャトルサービスを行い、複数の大学・企業の研究者に PZT-MEMS のサンプルデバイスを供給(前中、神田)