

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02632

研究課題名(和文) 圧電体自立ナノロッド配列を用いた高温環境下の自立圧電デバイスの創出

研究課題名(英文) High-temperature piezoelectric devices based on piezoelectric free-standing nanorod arrays

研究代表者

渡辺 健太郎 (Watanabe, Kentaro)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号：40582078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：溶液成長ZnO自立ナノロッド(NR)配列配列の超高面密度化・完全配向化を実現した。成果の詳細は以下～に示す。SEM-CL顕微発光分光装置内のプローバ電極により単一NRのその場I-V測定を行う手法を開発した。溶液成長ZnO NRの電気伝導率が酸素アニール処理後に3桁低減することを示した。この電気的絶縁化の起源をZnO欠陥発光のアニール温度依存性から解明した。ZnO NR配列の下地層としてSi基板上Au薄膜の作製条件を精査した結果、構造全体でヘテロエピタキシャル成長を実現し、エピタキシャル関係を解明した。微小球UVリソグラフィを用いたZnO選択成長によりNR面内配列の周期化を試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

発電所のタービンや金属・プラスチック等の成型工場など常時高温下に晒されるインフラや大規模設備を、稼働を止めることなく高温下で劣化クラック検出可能な高温超音波探触子の実現が求められている。本研究で探触子用圧電素子として開発した超高面密度・超高配向ZnO自立ナノロッド(NR)配列構造は、キュリー点を持たない圧電体ZnOをナノ構造の密な集合体とすることでナノスケールの構造体が有する特異な弾性(強靱性)を圧電性能向上および耐久性の担保に生かせるという学術的意義を持つ他、デバイス作製を全て100℃以下の低温で安価に行えるという産業応用上の意義も有する。

研究成果の概要(英文)：We demonstrate ultra-high areal density ZnO nanorod (NR) arrays which are grown heteroepitaxially on Au films / Si substrates under low-temperature processes (< 100 °C), as detailed in the following (1)-(4).

(1) We developed an in-situ “differential” I-V method for local individual free-standing NRs grown on a substrate to determine their electrical conductivity (σ in NW^{-1}). (2) ZnO NR arrays annealed in oxygen ambient is found to reduce σ by 10-3 times. (3) We realized whole heteroepitaxial ZnO NR / Au film / Si substrate structure by investigating how the crystallinity of Au film impacts on the growth of ZnO NR array. We also revealed their epitaxial relationships. (4) We also demonstrate ZnO NR arrays with improved NR periodicity and NR diameter uniformity by selective growth on Au films using PMMA films template with trigonal hole arrays.

研究分野：半導体ナノ結晶工学

キーワード：単結晶自立ナノロッド ZnO 溶液成長 選択成長 圧電変換

1. 研究開始当初の背景

高度経済成長期に数多く建設されたインフラの中でも、発電所や工場で常時高温下(>350°C)に晒されている設備は、老朽化により突如破損するリスクが深刻である。運用上稼働停止が困難であり、構造クラックの状態が構造材料の熱膨張率差により高温動作中と室温下で異なることから、設備稼働状態での探傷試験が必要である。高温下の超音波探傷検査を常時可能にするには、耐熱性があり、単位面積当たりの圧電応答に優れ、フレキシブルで配管などの曲面上に貼付可能な圧電素子が必要である。本研究では高温下で圧電性が消失しない極性結晶 ZnO に注目し、超高面密度・完全配向 ZnO 自立ナノロッド配列を用いた探触子用圧電素子を実現する。

2. 研究の目的

本研究では高温下で圧電性が消失しない極性結晶 ZnO に注目し、超高面密度化・完全配向 ZnO 自立ナノロッド配列を作製し、更にその周期構造化を図る。また単一自立ナノロッドの評価法および配列全体の評価法を開発・適用して、ZnO 自立ナノロッド配列圧電素子の圧電応答を増大させる。最後に同配列を用いた圧電素子を作製し、圧電応答の耐熱性実証したのちに超音波探触子としての実証試験を行う。

3. 研究の方法

- ①超高面密度・完全配向 ZnO 自立ナノロッド配列配列を溶液成長法を用いて実現する。その構造候補としてヘテロエピタキシャル構造である ZnO(0001) 自立ナノロッド//Au(111)薄膜//Si(111)基板を選定し、Au 薄膜作製条件および ZnO 自立ナノロッド作製を最適化する。
- ②超高面密度・完全配向 ZnO 自立ナノロッド配列のさらなる高密度化・ナノロッド直径の均一化の為、同配列を周期構造化する。その方策として微小球単層最密配列を用いた UV リソグラフィテンプレートをを用いた溶液成長法を検討する。また、テンプレートの大面積化を検討する。
- ③ZnO 自立ナノロッド配列の圧電特性評価における参照試料として、同膜厚の ZnO(0001)薄膜//Au(111)薄膜//Si(111)基板を作製する。その方策として ZnO 前駆体水溶液への添加剤導入により自立ナノロッドのアスペクト比を制御し、自立ナノロッド同士が合体した連続薄膜構造を作製する。更に同 ZnO 連続薄膜構造の緻密性を向上させる。
- ④走査電子顕微鏡で観察しながら個々の ZnO 自立ナノロッドの電気特性評価、応力-歪特性評価および圧電特性評価が可能な装置を開発する。また、構造全体の圧電特性評価法として圧電分極-電界(P-E)測定や LCR インピーダンス測定などを立ち上げる。
- ⑤ZnO 自立ナノロッド配列構造全体及び単一 ZnO 自立ナノロッドについて、電気特性評価、応力-歪特性評価、および圧電特性評価を試みて、自立ナノロッド配列構造の改善に繋がる知見を得る。
- ⑥上記の試料構造に対して上部電極を形成し、圧電素子を作製する。得られた自立ナノロッド配列構造および薄膜構造の圧電素子の電気特性評価・圧電応答評価を室温下および高温下で行う。

4. 研究成果

2020 年度の研究機関異動(東北大学→信州大学)に伴う主催研究室の立ち上げ作業の他、高温下の超音波探傷試験の実現に向けて、探触子の圧電素子材料として超高面密度・完全配向 ZnO 自立ナノロッド配列構造を検討した。以下の研究成果が得られた。

- ①超高面密度・完全配向 ZnO 自立ナノロッド配列の下地層である Si(111)基板上 Au 蒸着膜のヘテロエピタキシャル成長条件を精査し最適化した。その結果、XRD および SEM-EBSD による結晶構造解析により、ZnO 自立ナノロッド配列試料が ZnO(0001) 自立ナノロッド//Au(111)薄膜//Si(111)基板のヘテロエピタキシャル成長関係を有するという知見を得た。よって、超高面密度・完全配向 ZnO 自立ナノロッド配列を 100°C以下の低温プロセスのみで作製することに成功した。
- ②ZnO 自立ナノロッド配列の面密度および直径制御性の向上のため、微小球 UV リソグラフィを用いて Si(111)基板上の Au(111)成長サイトを周期配置したテンプレート基板を作製し、これを用いて ZnO 自立ナノロッドの面内周期配列構造を不完全ながらも実現した。また微小球塗布方法をスピコート法から Langmuir-Blodgett 法に変更することでテンプレートの大面積化にも成功した。
- ③ZnO の前駆体溶液に対する添加剤を複数検討し、ZnO 自立ナノロッドのアスペクト比を高める／低めることに成功した。その結果、高アスペクト比 ZnO 自立ナノロッド配列および低アスペクト比 ZnO 連続薄膜構造を実現した。さらに、添加剤により電気伝導率が劇的に低減可能であることを発見した。電氣的絶縁化により圧電応答の向上が期待できる。
- ④SEM-CL 発光顕微分光装置内に導入した可動金属プローブ電極を用いて、SEM 観察しながら任意の個々の ZnO 自立ナノロッドの 2 端子電気伝導率評価を行う「その場"差分" I-V 測定」法を開発した。また同手法により、同一基板上的 ZnO 自立ナノロッドの電気伝導率の個体差を弁別評価可能なことを示した。更に、構造全体の圧電特性評価法として圧電分極-電界(P-E)測定法の立ち上げを現在行っている。
- ⑤ZnO 自立ナノロッドの電気絶縁性を高めるため、酸素雰囲気中アニール処理の温度を検討した。各温度でアニール処理後の個々の自立ナノロッドに対し、電気伝導率と CL 像/CL スペクトル点分析の測定を行った。最適アニール温度で自立ナノロッド電気伝導率の 3 桁低減に成功した。更に ZnO 欠陥発光のアニール温度依存性から自立ナノロッドの電氣的絶縁化が ZnO 結晶中の水素ドナーの熱脱離に由来することを示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 村田 雄生、宮嶋 航汰、渡辺 健太郎 |
| 2. 発表標題 酸素雰囲気アニールによるZnO自立ナノロッドの電気絶縁化とそのナノ分光・電気特性評価 |
| 3. 学会等名 2021年秋季<第82回>応用物理学会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 宮嶋 航汰、村田 雄生、渡辺 健太郎 |
| 2. 発表標題 単一自立ナノワイヤのその場差分I-V測定による電気伝導率評価 |
| 3. 学会等名 2021年秋季<第82回>応用物理学会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 目片 祥、村田 雄生、渡辺 健太郎 |
| 2. 発表標題 超高面密度ZnOナノロッド配列のヘテロエピタキシャル溶液成長とその周期構造化 |
| 3. 学会等名 2021年秋季<第82回>応用物理学会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 田中 幾多郎、渡辺 健太郎 |
| 2. 発表標題 熱電発電応用に向けたSi自立ナノワイヤ配列への高濃度ドーピング |
| 3. 学会等名 2021年秋季<第82回>応用物理学会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yuki Murata, Kota Miyajima, Kentaro Watanabe |
| 2. 発表標題 Nanospectroscopic / In-situ Electrical Analyses of Individual ZnO Nanowires Insulated by Thermal Annealing in Oxygen Ambient |
| 3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kota Miyajima, Yuki Murata, Kentaro Watanabe |
| 2. 発表標題 In-situ Electrical Conductivity Measurements of Individual Free-standing Nanowires Grown on a Substrate |
| 3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Sho Mekata, Yuki Murata, Kentaro Watanabe |
| 2. 発表標題 Heteroepitaxial Chemical Bath Deposition of Ultra-High Density ZnO Nanorod Arrays on Au films and Au Periodic Templates |
| 3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ikutaroh Tanaka, Kentaro Watanabe |
| 2. 発表標題 Impurity Doping and Ohmic Contact Fabrication on Free-Standing Si Nanowire Arrays for Thermoelectric Applications |
| 3. 学会等名 2021 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2021) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ikutaro Tanaka, Kentaro Watanabe |
| 2. 発表標題 Solution-based Impurity Doping into Free-Standing Si Nanowire Arrays for Thermoelectric Power Generators |
| 3. 学会等名 The 6th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials (APAC-Silicide 2022) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kentaro Watanabe and Yoshiaki Nakamura |
| 2. 発表標題 Thermal conductivity measurement of free-standing Si nanowire arrays using embedding organic medium |
| 3. 学会等名 The 6th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials (APAC-Silicide 2022) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kentaro Watanabe |
| 2. 発表標題 Nanospectroscopic investigation of individual free-standing semiconductor nanorods using in-situ nanoprobe-cathodoluminescence technique |
| 3. 学会等名 2021 Materials Research Society-Taiwan International Conference (2021 MRSTIC) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kentaro Watanabe |
| 2. 発表標題 Nanospectroscopic / electrical analyses of individual free-standing semiconductor nanorods using in-situ nanoprobe-cathodoluminescence technique |
| 3. 学会等名 The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 渡辺 健太郎、衣ウエイ、陳 君、窪谷 茂幸 |
| 2. 発表標題 顕微CL法を用いた単原子層シートのナノスケール発光/吸収分光 |
| 3. 学会等名 2020年秋季<第81回>応用物理学会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| 針状ナノ結晶を同じ向きに密に並べた新材料 http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/textiles/research-theme/ |
|---|

| | | |
|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | | |
| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|