

水熱合成法を用いた Ti 基板に対する ジルコン酸チタン酸鉛多結晶の 結晶成長に関する基礎研究

Fundamental Study on the Hydrothermally Synthesized
Lead Zirconate Titanate Poly-crystals Deposited on
a Ti Substrate during Crystal Growth

阿部 峻靖¹, 大関 誠也¹, 黒澤 実², 竹内 真一¹

¹ 桐蔭横浜大学大学院工学研究科, ² 東京工業大学大学院総合理工学研究科

(2015年3月20日 受理)

1. はじめに

近年, 圧電トランスデューサが医用超音波機器や超音波非破壊検査機器の電気音響変換器として超音波の発生及び検出に多く利用されている。当研究室では, 結晶生成技術の一つである水熱合成法を用いてジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 多結晶を Ti 基板上に成膜して圧電トランスデューサを作製してきた。水熱合成 PZT 多結晶膜圧電トランスデューサを利用し, 受音面を Ti とすることで堅牢性を向上させたハイドロホン^[1], キャピテーションセンサ^[2], 直径 1 mm を下回る小型超音波モータなどが作製されて, その有用性が報告されている^[3]。

水熱反応の研究は 19 世紀半ばに地質学者により開始され, 20 世紀には重要な材料の生成法として認められた^[4]。水熱合成法とは高温高压下の状況にある水溶液から結晶を析

出させる方法であり, 100 °C 以上, 1 気圧以上の水が関与する反応と定義されている^[5]。大気圧下では水が気体となって存在する温度でも, 高压下では液体のまま存在する。この為, 高温高压下での化学反応では大気圧下では実現できない反応や, 結晶の成長を行うことができる。水熱合成法を利用し, 水晶やルビー, サファイアなど様々な無機化合物が生成され工業的に利用されている^[6]。その中で, ペロブスカイト構造 (ABO₃) を有する圧電性結晶である PZT (Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃)^[7], チタン酸バリウム (BaTiO₃)^[8], ニオブ酸カリウム (KNbO₃) などの合成が報告されている^[9]。

PZT は, 米国のクレバイト社のジルコン酸チタン酸鉛系セラミックスの商標名であるが, ジルコン酸チタン酸鉛系セラミックスの代表として, 一般名詞のように用いられることがある^[10]。本論文においてもジルコン酸チタン

Toshinobu ABE¹, Seiya OZEKI¹, Minoru KUROSAWA², and Shinichi TAKEUCHI¹

¹ Graduate School of Engineering, Department of Biomedical Engineering, Toin University of Yokohama 1614 Kurogane-cho, Aoba-ku, Yokohama, Kanagawa, 225-8502, Japan

² Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan

酸鉛系セラミクスについてPZTと表記する。1950年代に発見されたPZTはその優れた性能から、現在まで代表的な圧電セラミクスとして様々な分野で用いられている^[10]。PZTはRoHS指令の規制物質である鉛を含有するが、同等の特性を有する代替の圧電セラミクス材料が存在しないため同指令の適応除外となっている^[11]。PZTの組成式は $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$ で表すことができ、その結晶対称性はZrの含有量によって変化する。Zrの含有量が0であるチタン酸鉛($PbTiO_3$)もペロブスカイト構造の正方晶強誘電体相を持っている。Zrの含有量 x が増加するにつれて正方晶の変形は減少し、常温において $x > 0.52$ では、結晶構造が正方晶から菱面体晶に相転移する。これらの境界を分ける線は、モルフォトロピック相境界(MPB: Morphotropic Phase Boundary)と呼ばれている。この境界での組成は正方晶と菱面体晶の両方が混在していると考えられ、その近傍においてPZTはもっとも大きな圧電特性を示すことが知られている^[12]。PZTの成膜方法としてスパッタ法^[13]、ゾルゲル法^[14]、有機金属化学気相成長法^[15]、そして水熱合成法などが挙げられる^[16]。

水熱合成PZT多結晶膜の特徴として、曲面を含む複雑な形状や小型のTi基板に成膜が可能という点がある^[17]。また、結晶とTi基板間の接合力が強い、アニーリングや分極処理が不要である点が挙げられる^[18]。当研究室では図1に示す水熱合成装置の攪拌羽根にTi基板を装着して、原料溶液を攪拌しながらTi基板上にPZT多結晶膜を成膜している。しかし、Ti基板の攪拌羽根への取り付け位置と成膜されるPZT多結晶の膜厚の関係が明らかになっていない。

そこで今回、Ti基板に対する水熱合成PZT多結晶の成膜において、攪拌羽根へのTi基板の取り付け位置と成膜されるPZT多結晶の膜厚の間の関係に関する評価を行ったので報告する。

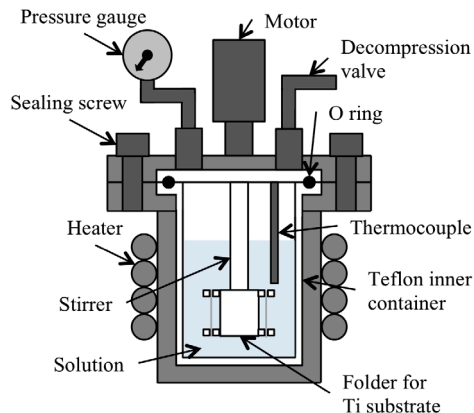


図1 水熱合成装置の概略図

2. 水熱合成装置とPZT多結晶膜の成膜プロセス

2-1. 水熱合成装置

水熱合成反応は高温高圧下において行われる反応であるため、水熱合成装置としてオートクレーブ(圧力釜)を用いる必要がある。当研究室において使用している耐圧工業株式会社製のオートクレーブの概略図を図1に示す。オートクレーブは出発原料が強アルカリとなるため、オートクレーブ内部の腐食を防ぐためにテフロン製の内筒容器が装備されている。Ti基板をオートクレーブ中央に装備された攪拌羽根に固定して合成を行う。この攪拌羽根は、Ti基板を固定保持する機能と原料溶液を攪拌する機能を併せ持っている。また、オートクレーブが高圧のまま高温の状態から約80℃以下の温度に低下すると不純物である酸化鉛が生成してしまうので、オートクレーブ内の温度が80℃以下に低下する前にオートクレーブ内圧を減圧するために、不純物生成防止用の減圧バルブを装備した構造となっている^{[19][20]}。本減圧バルブの効果は、2004年に本学の石河らにより提案された。これにより水熱合成法でTi基板上にPZT多結晶膜を安定的に成膜できるようになった^[19]。また、水熱合成制御装置を用いることで、オートクレーブの温度設定及び攪

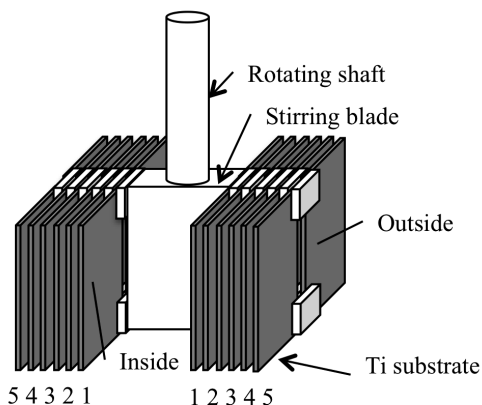


図2 Ti 基板の攪拌羽根への取り付け位置

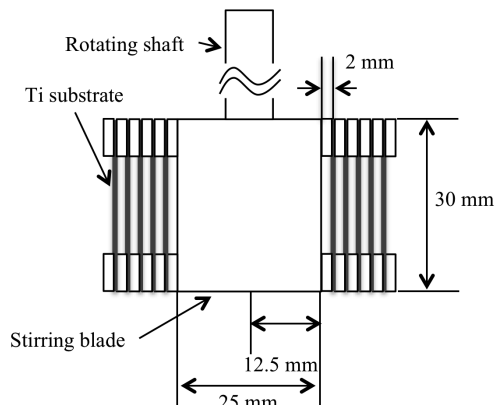


図3 攪拌羽根の寸法

攪拌羽根の回転数の制御が可能である。

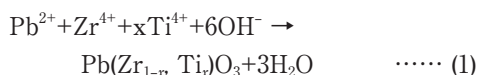
2-2. PZT 多結晶膜の成膜プロセス

当研究室では、表1に示す出発原料と Ti 基板を図1に示したオートクレーブに入れて水熱合成反応を行い、PZT 多結晶膜を Ti 基板上に成膜している。Ti 基板上への PZT 多結晶膜の成膜プロセスは、大きく2段階に分けることができる。最初に Ti 基板と出発原料の水溶液の合成反応で基板上に結晶核の形成が行われる。続いて、生成した結晶核と水溶液の合成反応により結晶を成長させる。Ti 基板上に最初の結晶核を生成させる過程は Nucleation Process (NC) と呼ばれ、その結晶を成長させる過程は Crystal Growth Process (CG) と呼ばれている^[21]。水熱合成における重要な合成条件は、溶液の濃度、温度、圧力、合成時間であるとされており、当研究室では、表1に示す出発原料を用いて、表2に示す条件下で NC 及び CG を行っている。

表1 Ti 基板に対する水熱合成 PZT 多結晶の成膜における出発原料

Material	Concentration [mol/L]	Quantity
ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	0.25	60 mL
Pb(NO ₃) ₂	0.5	100 mL
KOH	4	200 mL
TiO ₂	Powder	1 g

合成中のオートクレーブ内では、



で表される反応が起こり、PZT 結晶が生成される^[22]。(1)式における Pb²⁺、Zr⁴⁺ イオンは出発原料溶液から供給され、Ti⁴⁺ イオンは出発原料溶液中の TiO₂ 微粒子及び Ti 基板から溶出して供給される。この Ti 基板から溶出した Ti⁴⁺ イオンと Pb²⁺、Zr⁴⁺ 及び O₂ イオンとが反応して、PZT 多結晶膜が Ti 基板上に成膜される。

3. Ti 基板の攪拌羽根への取り付け位置と膜厚の関係

Ti 基板の攪拌羽根への取り付け位置の違いにより Ti 基板上に成膜される PZT 多結晶の膜厚評価を行った。本実験では Ti 基板を図2に示すように攪拌羽根に取り付けている。

表2 Ti 基板に対する水熱合成 PZT 多結晶の合成条件

	Process	
	NC	CG
Temperature [°C]	160	140
Pressure [MPa]	0.5	0.3
Stirring speed [rpm]	150	245
Deposition time [h]	24	24

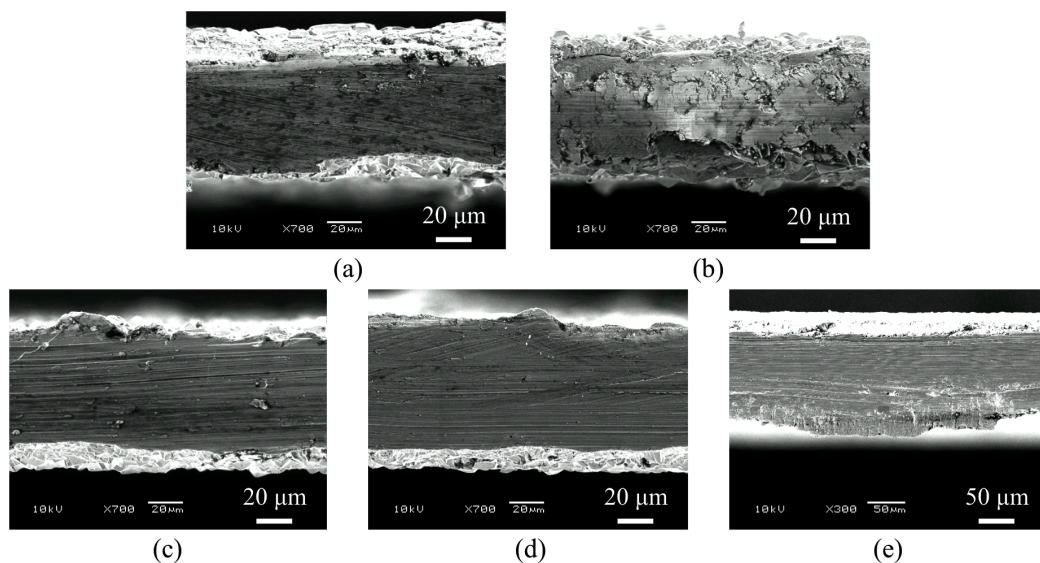


図4 Ti基板に成膜されたPZT多結晶膜の断面画像

(a) サンプル番号1 (b) サンプル番号2 (c) サンプル番号3 (d) サンプル番号4 (e) サンプル番号5

攪拌羽根の内側から外側に向けて2 mm 間隔でTi基板を取り付け、取り付け位置を5段階で調整している。サンプルには、図2に示したように内側から外側に向けて1から5の番号を与える。攪拌羽根の寸法を図3に示している。回転軸から14.5 mmの位置にサンプル1が取り付けられ、回転軸から22.5 mmの位置にサンプル5が取り付けられている。成膜を行うTi基板は厚さ50 μm 、大きさは30 mm \times 15 mmである。また、成膜時間を24時間に設定し、攪拌速度を245 rpmに設定している。成膜時間の計測はオートクレーブが目標温度を越えてから開始している。本実験では、Ti基板上にNCを1回、CGを5回(NC1CG5)のPZT多結晶膜の成膜を行った。また、成膜ごとに攪拌羽根の回転方向を反転している。走査型電子顕微鏡(JEOL、JSM-5500LV)を用いて撮影したTi基板上に成膜されたPZT多結晶膜の断面を図4(a)から(e)に示す。

攪拌羽根におけるTi基板の取り付け位置と膜厚の関係を図5に示す。Ti基板の取り付け位置が外側になるほど、基板に成膜されるPZT多結晶の膜厚が厚くなっていること

を確認した。また、サンプル番号5を除いて膜厚はTi基板の外側の方が厚くなっていた。

本実験の結果、Ti基板の取り付け位置が外側になるほど基板に成膜されるPZT多結晶膜の膜厚が厚くなっていることが確認された。これは、回転軸から外側に行くほど回転中の移動速度が増加し、Ti基板表面の圧力状態が変化しているためであると考えている。しかし、検証実験を行っていないため推測の域を出ない。

4. まとめ

本稿では、攪拌羽根へのTi基板取り付け位置とTi基板に成膜されるPZT多結晶膜の膜厚の関係の評価を行った。その結果、Ti基板の取り付け位置が外側になるほど基板に成膜されるPZT多結晶の膜厚が厚くなっていることが確認された。これは、回転軸から外側に行くほど回転中の移動速度が増加し、Ti基板表面の圧力状態が変化しているためであると考えている。しかし、検証実験を行っていないため推測の域を出ない。

攪拌羽根へのTi基板取り付け位置と成膜

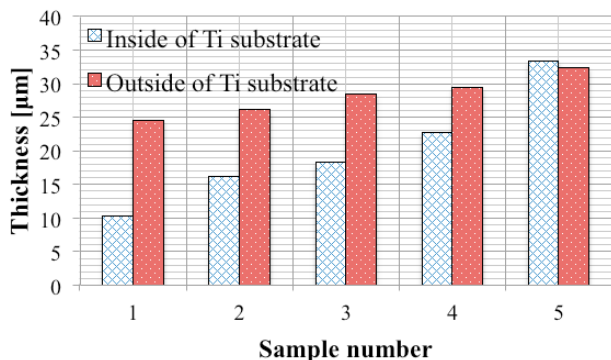


図5 Ti 基板の攪拌羽根への取り付け位置と膜厚の関係

される膜厚の関係をさらに検討することで、Ti 基板に成膜される PZT 多結晶の素早い厚膜化と表面及び裏面の均一な膜厚が期待でき、水熱合成 PZT 多結晶膜振動子の性能向上を行うことができると考えられる。また、Ti 基板の攪拌羽根への取り付け位置を変化させて成膜した PZT 多結晶膜の圧電特性の確認が求められる。

【参考文献】

1. M. Shiiba, N. Okada, T. Uchida, T. Kikuchi, M. K. Kurosawa, and S. Takeuchi, "Frequency characteristics of receiving sensitivity and waveform of an anti-acoustic cavitation hydrophone," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, June 2014, 07KE06.
2. M. Shiiba, N. Kawashima, T. Uchida, T. Kikuchi, M. K. Kurosawa, and S. Takeuchi, "Estimation of Cavitation Sensor with Hydrothermally Synthesized Lead Zirconate Titanate Film on Titanium Cylindrical Pipe: Spatial Distribution of Acoustic Cavitation Field and Basic Characteristics of Cavitation Sensor," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 50, July 2011, 07HE02.
3. 阿部峻靖, 守屋正, 入江喬介, 竹内真一, "コイル状ステータ超音波モータ駆動用の水熱合成 PZT 多結晶膜振動子の開発 (Development of Hydrothermally Synthesized PZT Polycrystalline Film Transducers for CS-USM (Coiled Stator Ultrasound Motor)), " 桐蔭論叢, Vol. 29, December 2013, pp. 13-17.
4. K. Byrappa and M. Yoshimura, "Handbook of Hydrothermal Technology," (Noyes Publications, New York, 2001) Chap. 1, pp. 1-10.
5. 柳澤和道, "水熱法によるセラミクス粉末の合成," ニチアス技術技報, Vol. 2, February 2008, pp. 1-7.
6. 野田稲吉, "人工鉱物について," 材料試験, Vol. 9, December 1960, pp. 715-720.
7. K. Shimomura, T. Tsurumi, Y. Ohba, and M. Daimon, "Preparation of Lead Zirconate Titanate Thin Film by Hydrothermal Method," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, September 1991, pp. 2174-2177.
8. S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang, and W. D. Samuels, "Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO₃ nanocrystals," Journal of Crystal Growth, Vol. 219, October 2000, pp. 269-276.
9. 石河陸生, 榮西弘, 長谷川智仁, 矢澤慶裕, 安井伸太郎, 山田智明, 舟窪浩, "KNbO₃ エピタキシャル膜の製膜と圧電特性の評価," IEICE Tech. Rep. US2009-24, July 2009, pp. 11-13.
10. 根岸勝雄, 木堅志郎, "超音波技術,"

- 東京大学出版会, September 1984, pp. 31-36.
11. 下里正志, 田沼千秋, “無鉛圧電セラミックスを用いたインクジェットヘッド,” 東芝レビュー, Vol. 67, September 2012, pp. 45-47.
 12. K. Uchino and J. R. Giniewicz, “マイクロメカトロニクス” (内野研二, 石井孝明訳) 森北出版株式会社, December 2007, pp. 81-84.
 13. 浜田弘喜, 大鹿隆之, 平井平八郎. “高周波スパッタリングによる強誘電PZT薄膜の作成,” 応用物理, Vol. 48, July 1979, pp. 602-608.
 14. 酒井秀樹, 土谷敏雄, “ゾル・ゲル法によるPZT膜の作製と物性,” 日本セラミクス協会学術論文誌, Vol. 99, July 1991, pp.630-634.
 15. 岡田勝, 富永浩二, “PZT系強誘電体薄膜の化学気相成長,” 応用物理, Vol. 61, No. 11, November 1992, pp. 1152-1155.
 16. Y. Ohba, M. Miyauchi, T. Tsurumi, and M. Daimon, “Analysis of Bending Displacement of Lead Zirconate Titanate Thin Film Synthesized by Hydrothermal Method,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, September 1993, pp. 4095-4098.
 17. K. Shimomura, T. Tsurumi, Y. Ohba, and M. Daimon, “Preparation of Lead Zirconate Titanate Thin Film by Hydrothermal Method,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, September 1991, pp. 2174-2177.
 18. Y. Ohba, M. Miyauchi, T. Tsurumi, and M. Daimon, “Analysis of Bending Displacement of Lead Zirconate Titanate Thin Film Synthesized by Hydrothermal Method,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 9B, September 1993, pp. 4095-4098.
 19. 石河陸生, 竹内真一, 黒澤実, “水熱合成PZT多結晶膜の厚膜化に関する検討,” 材料技術, Vol. 22, No. 1, January 2004, pp. 11-18.
 20. 竹内真一, 石河陸生, 桂尚樹, 佐藤敏夫, 辻毅一, 川島徳道, 黒澤実, “水熱合成法によるPZT結晶膜の生成方法及び装置,” 特許第4480124号, 24 March 2003.
 21. T. Kikuchi, T. Tsurumi, Y. Ohba, and M. Daimon, “Bending Actuator Using Lead Zirconate Titanate Thin Film Fabricated by Hydrothermal Method,” Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 31, July 1992, pp. 3090-3093.
 22. Y. Seto, N. Kawashima, M. K. Kurosawa, and S. Takeuchi. “Fundamental Study of Cavitation Sensors Fabricated with Lead Zirconate Titanate Film Deposited by Hydrothermal Method: Analysis and Consideration of Output Signal from the Sensor,” Journal of Applied Physics, Vol. 47, May 2008, pp. 3871-3873.