

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21958

研究課題名（和文）超音波アシスト水熱合成法を利用したPZT単結晶合成

研究課題名（英文）PZT single crystal fabricated with ultrasonic-assisted hydrothermal method

研究代表者

森田 剛（MORITA, Takeshi）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：60344735

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：水熱合成法は、他の合成法と比較して極めて低温である150℃の反応温度で高品質な薄膜形成が可能である。本研究では、圧電材料として重要なチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)のエピタキシャル薄膜を独自開発した超音波アシスト水熱合成法によって合成することで厚膜化を試みた。超音波照射時間や冷却時間、STO単結晶基板の保持位置などの検討を行うことで、超音波照射を行わない場合と比較して約10倍の厚さとなる9.4ミクロン厚の表面が平滑なエピタキシャルPZT厚膜を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)は、圧電材料として最も重要なものですが、単結晶化が極めて困難です。本研究では水熱合成反応が高品質エピタキシャル薄膜を得ることができることに注目し、独自開発した超音波アシスト法を導入することで、この厚膜化を試みました。その結果、薄膜としては非常に膜厚のある9.4ミクロン厚を実現することに成功しました。このプロセスをさらに改良して厚膜化することによりPZT単結晶体としての合成を実現することができれば、圧電材料研究に多大な貢献ができることと期待されます。

研究成果の概要（英文）：The hydrothermal method realizes a high-quality thin film due to its low reaction temperature of 150degree C., which is extremely low compared to other methods. In this study, we tried to obtain thick the epitaxial film of lead zirconate titanate (PZT), which is important piezoelectric material. For this purpose, the ultrasonically assisted hydrothermal synthesis method was introduced, which was originally developed by us. By examining the ultrasonic irradiation time, cooling time and holding position of the STO single crystal substrate in the reaction container, etc., an epitaxial PZT thick film with a thickness of 9.4 micro meters could be deposited. This thickness is about 10 times thicker than that synthesized with no-ultrasonic irradiation.

研究分野：超音波応用デバイス

キーワード：水熱合成法 超音波アシスト チタン酸ジルコン酸鉛 エピタキシャル薄膜

1. 研究開始当初の背景

水熱合成法は溶液中での化学反応を利用することで高品質結晶を得る材料合成法のひとつである。エピタキシャル強誘電体膜、特にエピタキシャルチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜は、優れた圧電特性を持つことから¹⁾、多くの成膜方法において研究されてきた²⁻⁴⁾。水熱合成法の利点の一つとして、キュリー温度よりも低い反応温度によって残留応力の小さい、高品質結晶が得られることが挙げられる。その他にも、水溶液中反応であることから三次元的な基板への成膜や、自己配向分極などの他の利点もある。また、我々は水熱プロセス中に強力超音波によるキャビテーションや音響流現象によって、反応促進がなされることを見出している⁵⁾。

2. 研究の目的

従来の超音波アシスト水熱合成法では、対象としていたのは PZT 多結晶薄膜合成であり⁵⁻⁶⁾、圧電材料の研究者が非常に長い間挑戦してきた単結晶 PZT 材料合成に関係するエピタキシャル PZT に関する知見は得られていなかった。そこで、本研究では、単結晶 PZT 合成を最終的な目的として、エピタキシャル PZT の成膜について超音波アシストの効果について検証することとして、超音波照射条件や水熱合成反応を様々に変化させてエピタキシャル薄膜の厚膜化を試みた。

3. 研究の方法

本研究で用いランジュバン振動子の写真を図 1 に、室温における振動特性結果を図 2 に示す。水熱反応温度である 150°Cにおいて振動子の共振周波数は 30.1kHz から 29.2kHz に変化したが、振動子に流れる電流値を計測することにより、常に共振周波数での駆動をするシステムを用いることで効率的な駆動とした。水熱反応条件は 150°Cにおいて 10N の KOH という強アルカリ条件であり、図 3 に示すように振動子や基板固定具は耐アルカリ性のある Hastelloy で製作した。基板には PZT と同じペロブスカイト構造を有する SrTiO₃ (100) 基板を用いて、独自に試作した Hastelloy 治具で反応溶液中に保持することとした。また水熱合成条件を表 1 に示す。



図 1 ランジュバン振動子

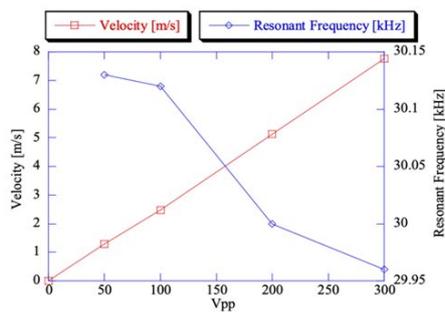


図 2 ランジュバン振動子の振動特性

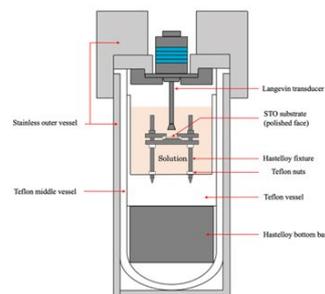


図 3 反応容器の構造

4. 研究成果

超音波照射がエピタキシャル PZT 薄膜を成膜するとき表面形態を改善することが図 4 の SEM 像から確認できた。超音波照射によるこのような表面形態の改善は、キャビテーション効果および超音波による音響流の攪拌効果が原因であると考えている。STO 基板の結晶成膜面を上向きにしてエピタキシャル膜を成膜する場合、多結晶膜が生成されてしまいエピタキシャル性が損なわれるのが一般的である。これは、図 5 に示すように、水溶液中で生成された結晶微粒子が基板に堆積し、方向性を持たない多結晶成分として水熱合成反応によって成長するためである。しかし、超音波照射による音響流の効果によって、これらの多結晶微粒子を基板表面から除去することが可能となる。

表1 超音波アシスト水熱条件

Pb(NO ₃) ₂	6.78 g
ZrOCl ₂ · 8H ₂ O	2.34 g
TiO ₂	0.6 g
KOH (10N)	45 ml
Temperature	150°C
Applied voltage	260 V _{p-p}
Frequency	30.1 kHz

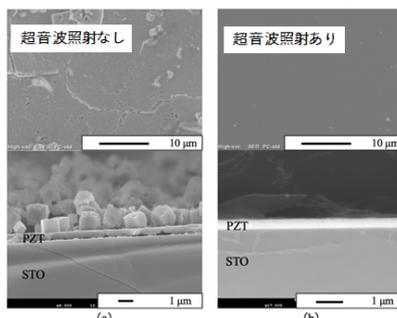


図 4 薄膜形状の超音波照射の効果

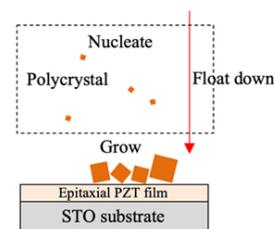


図 5 表面の多結晶生成

超音波照射時間を変化させながら成膜した PZT エピタキシャル薄膜の表面 SEM 写真(図 6)に示す。ここで、多結晶 PZT を白い丸印で示した。これらの多結晶は、図 7 に示す XRD 回折結果における 100 および 200 以外のピーク以外のもに関連している。表面状態においても、超音波照射なしでは薄膜が剥がれて多くの亀裂見られるだけでなく、多くの多結晶体が観察できる。照射時間を成膜開始から 8 時間として平滑な表面が得られたとしても、その後生成されたと考えられる多結晶体がエピタキシャル PZT 膜上に見られる。超音波を 18 時間照射した場合には、PZT 多結晶はほとんど観測されず、平滑表面形態が得られた。すなわち、18 時間以降は水熱反応において結晶生成プロセスから成長プロセスに移行していることが示唆される。

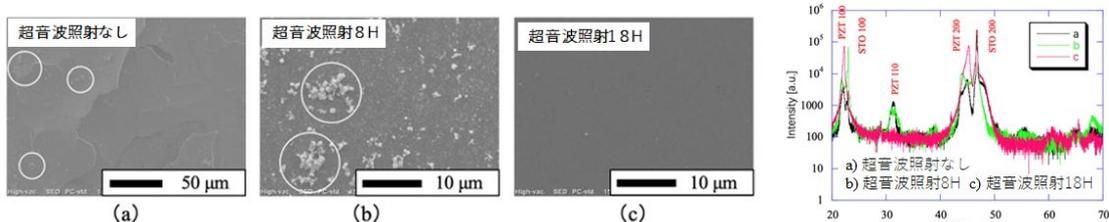


図 6 超音波照射時間に伴うエピタキシャル PZT 表面の変化 図 7 各超音波条件での XRD 結果

水熱反応後に室温に戻す冷却時間も、エピタキシャル膜上の PZT 多結晶生成に影響を与えることが本研究で明らかとなった(図 8)。これは、長時間の冷却時間では、比較的高温高压の条件下で溶液中に溶解しているイオンが、合成したエピタキシャル薄膜上の沈殿物として溶液から分離され平滑な表面状態を維持できなくなる。一方、STO 基板を保持する反応容器の底面からの深さは重要なパラメータと考えていたが、実際には超音波照射期間と冷却時間の影響よりも小さいことが分かった。具体的には、図 8(a)と(b)によって、保持位置が底面から 8mm という条件から 4mm に変化させても、平滑表面が得られ多結晶は観測されなかった。一方、反応条件(b)と(c)の SEM 像と XRD 回折結果(図 9)を比較すると、冷却時間を 2 時間とすると多くの多結晶が確認された。

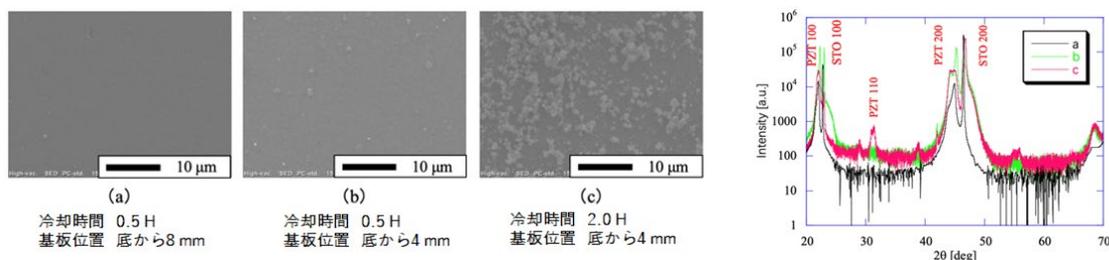


図 8 冷却時間と基板位置が薄膜表面に与える影響

図 9 左図の薄膜の各 XRD 結果

エピタキシャル PZT 膜の SEM 表面と断面図を図 10 に、超音波照射時間と膜厚の関係を図 11 に示す。超音波照射なしの水熱合成薄膜と比較して、14 時間超音波照射を実施した場合には約 10 倍の 9.4 μm の厚さが得られた。このように、多結晶 PZT 成膜における超音波照射の最適時間が存在していたのと同様に、エピタキシャル薄膜においても照射時間が極めて重要なパラメータであることを明らかにすることができた。

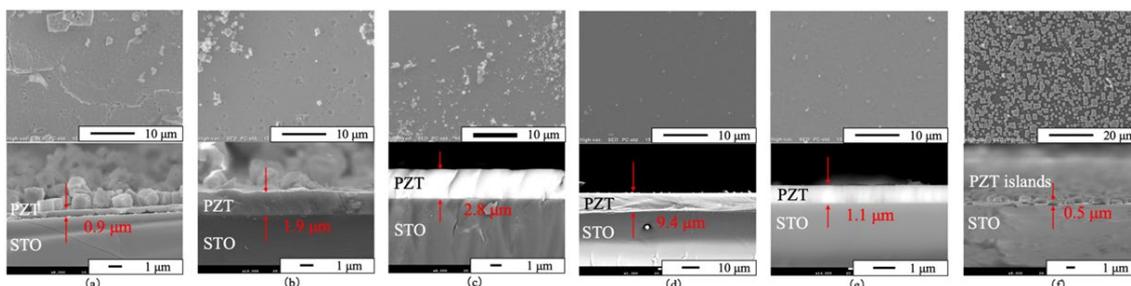


図 10 超音波照射時間を変化させたときのエピタキシャル PZT 薄膜の SEM 表面像と断面像
(a) 超音波照射なし (b)超音波照射 8H (c) 12H (d) 14H (e) 18H (f)24H

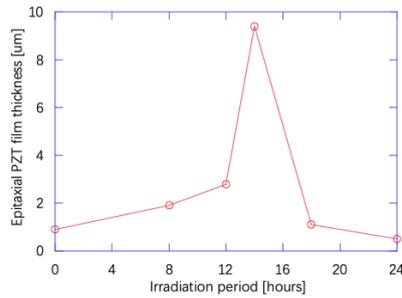


図 11 超音波照射時間とエピタキシャル PZT 膜の厚さの関係

以上のように、本研究では、多結晶体を含まない高品質な PZT エピタキシャル薄膜において厚膜化するプロセスを明らかにし、 $9.4\ \mu\text{m}$ の厚膜化に成功した。今後は、この成果を基盤技術として更なる厚膜化を試みて、単結晶 PZT により近い高品質 PZT エピタキシャル厚膜を実現することが必要である。

<引用文献>

- [1] T. Morita, Y. Wagatsuma, Y. Cho, H. Morimoto, H. Funakubo and N. Setter, “Ferroelectric property of an epitaxial lead zirconate titanate thin film deposited by a hydrothermal method”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 19, No. 6, pp. 1862-1868 (2004).
- [2] J. H. Kim, Y. Kim, A. T. Chien and F. F. Lange, “Epitaxial growth of $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ thin films on $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ substrates using chemical solution deposition: Microstructural and ferroelectric properties”, *Journal of Materials Research*, vol. 16, pp. 1739-1744 (2001).
- [3] T. Oikawa T, M. Aratani, K. Saito and H. Funakubo, “Composition dependence of ferroelectric properties of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 237–239, pp. 455-458 (2002)
- [4] I. Kanno, H. Kotera, K. Wasa, T. Matsunaga, T. Kamada, and R. Takayama, “Crystallographic characterization of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ films with different Zr/Ti ratio grown by radiofrequency-magnetron sputtering”, *J. Appl. Phys.*, vol. 93, pp. 4091-4096 (2003).
- [5] R. Ageba, Y. Kadota, T. Maeda, N. Takiguchi, T. Morita, “Ultrasonically-assisted Hydrothermal Method for Ferroelectric Material Synthesis”, *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 57, no. 4, pp. 918-923 (2010).
- [6] K. Ohta, G. Isobe, P. Bornmann, T. Morita, “Study on optimizing ultrasonic irradiation period for thick polycrystalline PZT film by hydrothermal method”, *Ultrasonics*, vol. 53, No. 4, pp. 837-841 (2013)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 根本稔, 森田剛
2. 発表標題 高周波超音波アシスト水熱合成法を用いたPZT膜に関する研究
3. 学会等名 日本電子材料技術協会第56回秋期講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

水熱合成法 http://usdev.t.u-tokyo.ac.jp/contents/research.html
--

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