

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289059

研究課題名(和文) 超音波アシスト水熱法による非鉛圧電厚膜の小型アクチュエータへの応用

研究課題名(英文) Lead-free piezoelectric thick films deposited by ultrasonic assisted hydrothermal method for miniaturized actuator

研究代表者

森田 剛 (MORITA, Takeshi)

東京大学・新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：60344735

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,800,000円

研究成果の概要(和文)：小型圧電アクチュエータを実現するためには、加工困難性を伴うセラミックスではなく圧電厚膜を利用する必要がある。これには、高温高圧環境下での化学反応を利用する水熱合成法のプロセス中に強力超音波を照射することが有効である。本研究では、独自開発した超音波アシスト水熱合成法により、小型アクチュエータに応用可能な圧電厚膜を得ることを目的とした。この結果、2回のプロセスで31ミクロンのチタン酸ジルコン酸鉛の厚膜を得られ、小型圧電振動子において速度振幅1.2m/sの優れた特性を得た。また、環境負荷の小さいチタン酸バリウムの厚膜化についても10ミクロンの厚膜化を実現し、圧電応答顕微鏡により圧電性を確認した。

研究成果の概要(英文)：A thick piezoelectric film is strongly required for realizing miniaturized piezoelectric actuator because conventional piezoelectric ceramics has difficulty to be machined. The hydrothermal synthesis method enables such thick film and high power ultrasonic irradiation during hydrothermal process is effective for thicker film. In this study, we examined to obtain thick piezoelectric film for the miniaturized actuator by using the ultrasonic assisted hydrothermal synthesis. As a result, the thickness of lead zirconate titanate was increased to 31 micro meter by repeated two processes, and the excellent vibration performance 1.2 m/s was measured by using the piezoelectric transducer. In addition, 10 micro meter thick film of barium titanate could be achieved as a lead-free material. Its piezoelectric property was confirmed by a piezoelectric force microscope (PFM).

研究分野：圧電デバイス

キーワード：水熱合成法 超音波アシスト 圧電デバイス 圧電厚膜 非鉛圧電材料

### 1. 研究開始当初の背景

現在、医療手術ロボットや小型マニピュレーションの応用デバイスを開発するために、小型アクチュエータへの要望が強い。従来の電磁型アクチュエータでは、小型化に伴い効率が大きくなるのに対して、圧電効果の効率はサイズ依存性が無いために、圧電アクチュエータへの期待が大きい。しかし、圧電セラミックスには加工困難性があるので、いかにして圧電厚膜を合成するかという技術課題を克服する必要がある。

水熱合成法は高温高压での化学反応を利用したもので、他の手法よりも厚膜化が期待できる。従来の水熱合成法によるチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)のチタン基板上への成膜においては、1回の成膜プロセスで2~3 μmの厚膜が実現されていた<sup>(1-2)</sup>。これに対して、我々の研究グループでは、水熱合成反応中に超音波照射を行うことで超音波照射を行わない場合の2.3 μmに対して、9.2 μmの膜厚が得られている<sup>(3)</sup>。

実際に小型アクチュエータにこのような圧電厚膜を応用するためには、さらなる厚膜化が求められていた。また、PZTに代わる環境負荷の小さい非鉛圧電材料の検討が必要であった。

### 2. 研究の目的

水熱合成法による圧電薄膜の合成では、繰り返し成膜を行うことによって膜厚を厚くしていくことができる。しかし、1回目と2回目以降の水熱合成反応は大きく異なる。すなわち、例えば、チタン基板へのPZT成膜では、1回目ではチタンとの化学反応でPZTが合成されるが、2回目以降は、既にPZTに覆われた基板への成膜となる。このために、2回目以降の成膜では、1回目とは異なる水熱合成反応条件が必要となる。

また、環境負荷の小さい非鉛圧電厚膜の合成では、既にニオブ酸カリウム系の圧電厚膜合成を水熱合成法で成膜する研究を行っている。しかし、この場合、基板としてチタン酸ストロンチウム(STO)単結晶を用いる必要があった<sup>(4)</sup>。このような単結晶基板は機械加工して振動子を作成することが極めて困難である上に、コスト高になるために、金属基板上への成膜が必須である。そこで、本研究では、チタン酸バリウムをチタン基板上に成膜する方法に着目した。従来研究<sup>(5)</sup>では、チタン酸バリウムが基板に粒子として固着されるものの、薄膜として成膜される状態ではなかった。そこで、独自の超音波アシスト水熱合成法によって、成膜状態が改善することを目指して研究を行うこととした。

### 3. 研究の方法

超音波アシスト水熱合成法は密閉容器内に超音波を照射し、水熱合成反応を促進させる方法である。反応容器の概略図を図1に示す。外側の圧力容器はSUS製で、反応容器は

テフロン製である(Taiatsu Techno Co., Ltd. TAF-SR type 300 ml)。超音波照射に用いた振動子はボルト締めランジュバン型で、共振周波数は31.0 kHzである。また、超音波照射面からチタン基板までの距離は5 mmとした。

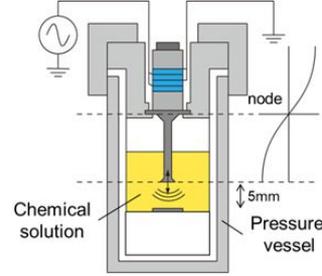


図1 超音波アシスト水熱合成反応容器

### 4. 研究成果

#### (1) PZT厚膜の複数回成膜条件の導出

PZT成膜の水熱合成の条件を表1に示す。

表1 PZT成膜1回目の合成条件

Hydrothermal Method	条件 I	条件 II	条件 III
ZrCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O 1 mol/L	6.86 mL	4.26 mL	3.40 mL
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 mol/L	11.48 mL		
TiO <sub>2</sub> (Rutile-type) + H <sub>2</sub> O	0.13 g + 5.15 g	0.34 g + 7.75 g	0.41 g + 8.61 g
KOH 4 N	26.38 mL		
Solution Volume	50 mL		
Temperature	160°C		
Reaction Time	24 h		
Cooling Time (Water)	1.5 h		
Ultrasonic Assist Time	18 h		

本研究では、この条件をチタン基板に直接成膜する1回目の合成条件とした(条件 I)<sup>(6)</sup>。条件 I で1回成膜をすると、7.5 μmの膜厚が得られた。しかし、これと同条件で2回目の成膜を行っても、1回目の7.5 μmに対して3.0 μm程度しか膜厚が得られないことが確認された。

そこで、XRD回折測定したところ、条件 I で1回成膜したPZT膜の場合は結晶中の組成がTiリッチを示す正方晶とZrリッチを示す菱面体晶の両方のピークが混在していたのに対して、2回成膜したPZT膜のXRD結果ではZrリッチであることを示す菱面体晶のピークしか現れていないことが明らかとなった。

これは、2回目の成膜ではチタン基板表面が露出しておらず、チタン基板からのTi<sup>4+</sup>の供給が少ないことが原因と考えられる。そこで、不足していると予想されるTi<sup>4+</sup>を補うために前駆体溶液中のTi<sup>4+</sup>とZr<sup>4+</sup>の総量を一定にしつつTi<sup>4+</sup>の割合を大きくしていき、繰り返し合成するときの最適な条件を求めた。なお、このときH<sub>2</sub>Oの量を調節して前駆体溶液の全容量は一定に保つようにした。

条件 II で1回成膜した後、その上から2回目の成膜をZr<sup>4+</sup>:Ti<sup>4+</sup>=1:1の条件(条件 II)で行

った場合、断面 SEM 画像から全膜厚が 20.7  $\mu\text{m}$  となった。これは、1 回目に 7.5  $\mu\text{m}$  の膜厚が得られていると仮定すると、2 回目の成膜で 13.2  $\mu\text{m}$  だけ膜厚が増加していることになる。つまり、1 回目の成膜と同等以上の膜厚が得られている。

得られた PZT 膜を XRD で分析した結果、菱面体晶を表すピークに加えて、正方晶を示すピークが現れ始めている。しかし、まだ正方晶のピークが小さかったために、さらに  $\text{Ti}^{4+}$  の量を増やして  $\text{Zr}^{4+}:\text{Ti}^{4+}=2:3$  の条件(条件 )で同様に 2 回目の成膜を行った。その結果を図 2 に示す。全膜厚は最大 31.1  $\mu\text{m}$  であり、2 回目の成膜で 23.6  $\mu\text{m}$  膜厚が増加している。XRD での分析結果から結晶構造が 1 回目の成膜時に近いことが確認できた。

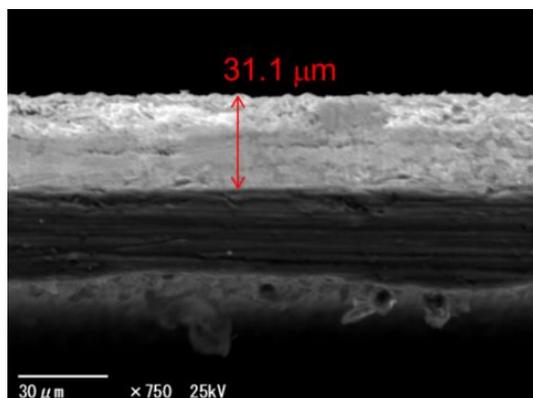


図 2 条件 の後に条件 で成膜した PZT 厚膜

さらに原料溶液中の  $\text{Ti}^{4+}/(\text{Zr}^{4+}+\text{Ti}^{4+})$  の値を増やしていき、最大膜厚を測定した結果を図 3 に示す。 $\text{Ti}^{4+}/(\text{Zr}^{4+}+\text{Ti}^{4+})$  の値が 0.6 から 0.7 で膜厚が最大となっている。また、それぞれの条件の PZT 膜について EDS による元素の定量分析において、厚膜中の Ti と Zr の比を測定した。その結果、 $\text{Ti}^{4+}/(\text{Zr}^{4+}+\text{Ti}^{4+})$  の値を 0.5 から 0.7 とすることで、バルク PZT において最も圧電性が高くなる MPB 組成比 ( $\text{Ti}/(\text{Zr}+\text{Ti})=0.48$  付近)に近い結晶構造になっていることが分かった。

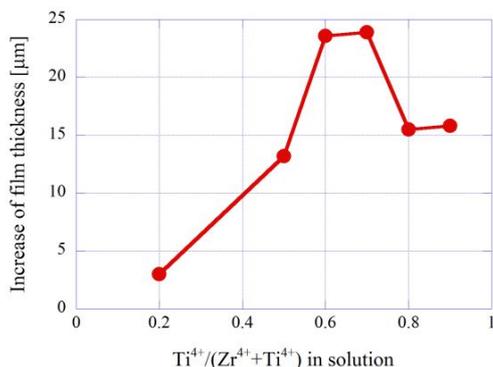


図 3 2 回目成膜の原料組成比と膜厚増加量

## (2) 成膜した PZT 膜の特性

チタン基板上に表 1 の条件で成膜した PZT

の強誘電性を確認するために、半径 0.1 mm の円形金電極を蒸着し、ヒステリシスを測定した。その結果を図 4 に示す。抗電界  $E_c = 15$  kV/cm、残留分極  $P_r = 23$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  と求めることができた。これらの値は水熱合成法によるエピタキシャル PZT 厚膜<sup>(7)</sup>と同程度の値を示している。

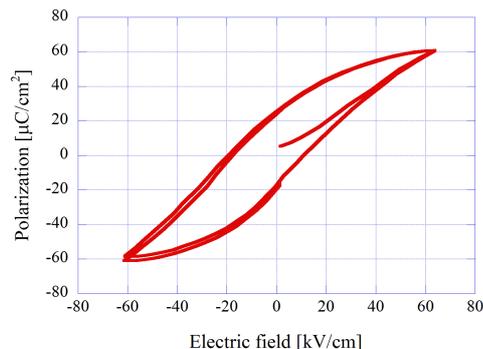


図 4 PZT 厚膜の DE ヒステリシス曲線

次に、4.5 mm×1 mm×0.1mm の長方形チタン基板上に表 1 の条件で PZT を成膜し、圧電横効果(31 効果)による縦振動を用いた振動子を製作した。1 次共振周波数付近で駆動周波数を変えながら、振動速度を測定したグラフをそれぞれの Q 値とともに図 5 に示す。この結果から、8 VP-P で振動速度は飽和しており、最大速度は 1.2 m/s である。この結果を従来の水熱合成法を用いた PZT 振動子の結果<sup>(8)</sup>(100 VP-P, 2.5 m/s)と比較すると、単位印加電圧あたりの振動速度が 6 倍になっている。

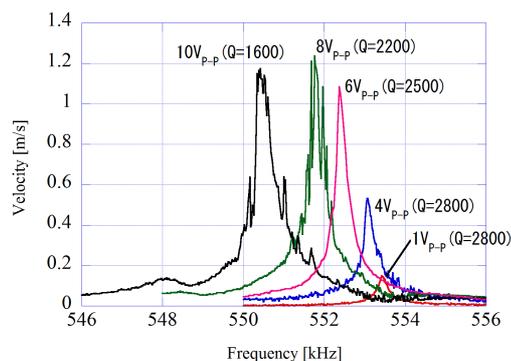


図 5 試作した振動子の共振速度特性

## (3) 超音波アシスト水熱合成法によるチタン酸バリウム成膜

環境負荷の小さい非鉛圧電材料の中からチタン酸バリウムに注目し、超音波アシスト水熱合成法を用いて成膜を試みた。我々の研究室では、今までにニオブ酸カリウムを同手法で成膜している<sup>(4)</sup>が、単結晶基板を必要とするだけでなく、反応温度が 240 と PZT ランジュバン振動子で超音波を励振するには高いという問題があった。これに対し、チ

タン酸バリウムの水熱合成温度は 90 °C であり<sup>(5)</sup>、超音波振動子を安定励振できるという利点がある。ただし、先行研究<sup>(5)</sup>では、90 °Cでの成膜を報告しているものの、30 時間の成膜反応でも 200 nm の結晶が疎らに存在するだけであり、これを圧電デバイスに用いることはできない状況であった。

チタン酸バリウム薄膜を水熱合成法で先行研究<sup>(5)</sup>の追実験を行ったときの成膜条件を表 2 に示す。このときの薄膜の断面 SEM 像から膜厚は 1.0 μm となっており、200nm 程度の粒子からなる疎らな成膜となった先行研究と比べて膜厚が大きくなっていった。これは STO 基板を用いていたのに対して、本研究では将来圧電アクチュエータに応用することを考慮してチタン基板を用いているためである。基板からのチタンイオンの供給が膜厚の増大に影響したと考えらる。

表 2 チタン酸バリウム成膜の水熱反応条件

Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	20 g
TiO <sub>2</sub> (Anatase)	5 g
Water	30 mL
Substrate	Titanium (25×15×0.1mm <sup>3</sup> )
Reaction time	20 h
Temperature	90 °C

次に、超音波アシスト水熱合成法による成膜を試みた結果、膜厚が 3.7 μm となった。これは、超音波アシストを使わない場合に比べて 3.7 倍である。

水熱合成法では、核生成プロセスと核成長プロセスと呼ばれる 2 種類のプロセスがある。超音波照射によって核生成プロセスが促進される。核成長プロセスでは超音波照射の効果がないことが分かっている。そのため、PZT や KN の成膜において、超音波照射の最適な時間があることが確認されている<sup>(3,4)</sup>。

チタン酸バリウムにおいて、加熱時間を 20 時間で固定した場合、超音波照射の最適な時間は昇温開始から 12 時間であることが図 6 のようにわかった。

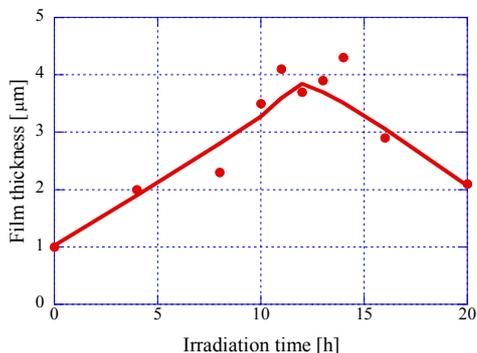


図 6 超音波照射時間と膜厚の関係

超音波アシストを行った場合でも XRD 回折において酸化チタンのピークが確認されたため、表 3 のように水酸化バリウムと溶媒である水を 1.5 倍に変更して成膜した。その結果、図 7 に示すように膜厚が 4.0 μm と 4.0 倍になり、酸化チタンを含まない結晶構造であることが XRD 回折により確認された。

表 3 改良した水熱合成反応条件

Ba(OH) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	20 g	30 g
TiO <sub>2</sub> (Anatase)	5 g	
Water	30 mL	45 mL
Substrate	Titanium	
Reaction time	20 h	
Temperature	90 °C	

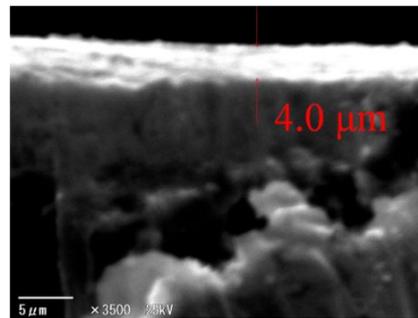


図 7 改良した水熱合成反応によるチタン酸バリウム厚膜

#### (4) 成膜したチタン酸バリウム厚膜の評価

成膜したチタン酸バリウムについて、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、表面凹凸像と圧電応答像(PFM 像)を観察した。表面像を分析すると、最大膜厚の 4.0μm に対してその約 35%に対応する 1.4μm という薄い部分が存在し、表面形状に不均一性があることが確認された。また、観測した図 8 に示すように、PFM 像の分析から全体的にプラス方向に分極方向が揃っている状態が確認できた。これは水熱合成法によって合成される圧電薄膜に一般的にみられる特長であり、駆動電極を設けるだけで圧電効果を利用することができる。

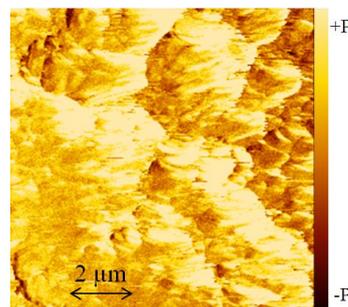


図 8 チタン酸バリウム厚膜の PFM 像

1回目と同じ条件で2回成膜したものの断面SEM像は図9のようになった。この厚膜を用いてDEヒステリシス曲線を測定した。入力電圧は100Hzとして、印加電圧を900Vと大きくしても電氣的短絡を起こさないキャパシタであったが、強誘電性は示さなかった。電極面積と厚さから測定した比誘電率は約300であった。

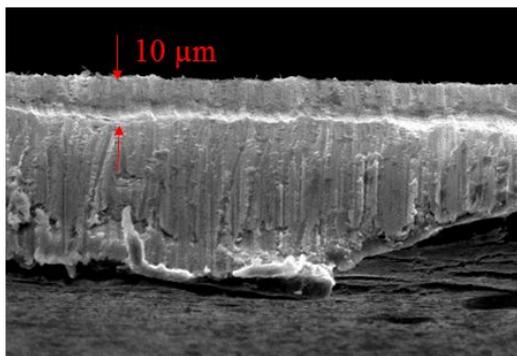


図9 チタン酸バリウム厚膜(2回成膜時)

#### <引用文献>

- K. Shimomura, T. Tsurumi, Y. Ohba and M. Daimon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, pp.2174-2177, 1991  
 T. Morita, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 45, pp. 1178-1187, 1998  
 K. Ohta, G. Isobe, P. Bornmann, T. Hemsell and T. Morita, *Ultrasonics*, vol. 53, pp. 837-841, 2013  
 R. Kudo, P. Bornmann, T. Hemsell and T. Morita, *Acoustical Science and Technology*, vol. 36, pp. 262-264, 2015  
 A. T. Chien, J. S. Speck, F. F. Lange, A. C. Daykin, and C. G. Levi, *J. Mater. Res.*, vol. 10, pp. 1784 - 1789, 1995  
 H. Cheng, J. Ma, B. Zhu and Y. Cui, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, pp. 625-629, 1993  
 T. Morita, Y. Wagatsuma and Y. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 5094-5096, 2004  
 T. Kanda, Y. Kobayashi, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp.3014-3019, 2003

#### 5 . 主な発表論文等

##### [雑誌論文](計3件)

- K. Saigusa and T. Morita, “Optimum reaction conditions for lead zirconate titanate thick film by ultrasonic assisted hydrothermal method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, 07KC05, 2016 doi:10.7567/JJAP.55.07KC05  
 R. Kudo, P. Bornmann, T. Hemsell and T. Morita, “KNbO<sub>3</sub> thick films deposited by ultrasonic assisted hydrothermal method”, *Acoustical Science and Technology*, vol. 36, pp. 262-264, 2015 doi:10.1250/ast.36.262  
 T. Yokose, H. Hosaka, R. Yoshida and T.

Morita, “Resonant frequency ratio control with an additional inductor for a miniaturized resonant-type SIDM actuator”, *Sensors and Actuators A*, vol. 214, pp. 142-148, 2014 doi: 10.1016/j.sna.2014.04.012

##### [学会発表](計3件)

- R. Takayama and T. Morita, “Barium titanate thin film deposited by ultrasonic-assisted hydrothermal method”, *IWPMA&ECMD 2016*, p.172, Jeju, Korea, 22 August 2016  
 R. Takayama and T. Morita, “Barium titanate thick film deposited by ultrasonic-assisted hydrothermal method”, *Actuator 2016*, pp.423-426, Bremen, Germany, 13 June 2016  
 K. Saigusa and T. Morita, “Repetition synthesis of lead zirconate titanate thick film by ultrasonic-assisted hydrothermal method”, *the 17th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics*, p.273, Hotel Buena Vista, Matsumoto Japan, 17 Nov. 2015

##### [その他]

ホームページ等  
<http://www.ems.k.u-tokyo.ac.jp>

#### 6 . 研究組織

##### (1) 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・准教授  
 研究者番号：60344735