

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21700503

研究課題名（和文）

超高周波超音波イメージング用配向制御圧電結晶膜トランスデューサの開発

研究課題名（英文） Development of oriented piezoelectric films for ultrasonic imaging at ultra high frequency

研究代表者

石河 睦生（ISHIKAWA MUTSUO）

東京工業大学・プロダクティブリーダー養成機構・研究員

研究者番号：90451864

研究成果の概要（和文）：

高解像度の医療用超音波画像診断を実現するために、圧電結晶膜を用いて高周波圧電トランスデューサの作製を行う新しい手法を提案した。スパッタリング法と水熱合成法を組み合わせ、圧電性を向上させるために圧電結晶膜の配向制御を行い、コンパクト化と高周波数化も実現した。

研究成果の概要（英文）：

The epitaxially-grown piezoelectric films were successfully obtained on the substrates by the sputtering method and hydrothermal method. The clear hysteresis loops originated from the ferroelectricity and the piezoelectricity were observed. Moreover, fabricated ultrasonic transducer with the developed piezoelectric films was able to the ultrasonic transmit and receive over 100 MHz with good S/N.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010 年度	700,000	210,000	900,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学

キーワード：超音波医科学

## 1. 研究開始当初の背景

高性能な医用超音波画像診断に向けて、超音波プローブのコンパクト化と高周波数化が課題となっていた。

## 2. 研究の目的

コンパクト化と高周波化のために、スパッタリング法と水熱合成法を組み合わせ製膜した圧電結晶膜の製膜技術を新たに提案し、その手法を用いて巨大圧電特性を積極的に利用した高感度な送受波感度を有する超音波トランスデューサを開発することを

目的とした。

## 3. 研究の方法

巨大圧電特性を実現するために、配向制御された圧電性結晶膜の厚膜を用いた。配向制御された圧電結晶膜の製膜においては、スパッタリング法を用いて(100)SrTiO<sub>3</sub>基板上にSrRuO<sub>3</sub>層を製膜した。スパッタリング条件は、成膜時間 210min、成膜温度 410°C、真空度 200mTorr である。SrRuO<sub>3</sub>はKNbO<sub>3</sub>との格子ミスマッチングが小さく、また、導電性酸化物であり、下部電極として使用可能である。

得られた(100)SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>を保持具に固定し、KNbO<sub>3</sub>の出発原料と共にオートクレーブ内へ投入の後に密閉し、オートクレーブを外部から240°Cに加熱することで水熱合成を行った。

製膜後の様子を電子顕微鏡とX線回折測定装置で観察した。結果をFig.1とFig.2に示す。SrRuO<sub>3</sub>(SRO)がSrTiO<sub>3</sub>上に下部電極として製膜され、SRO上に圧電結晶であるKNbO<sub>3</sub>(KNO)が製膜されていることが分かる。本研究で提案した手法により製膜されたKNOを用いて、圧電性の評価及び超音波の送受信に関する評価を行った。評価用のサンプルは、膜厚16μmのKNbO<sub>3</sub>膜表面にPt電極を電子線ビーム蒸着法により製膜した。水熱合成法で製膜された圧電膜の特徴から、上部電極にPt、下部電極にSrRuO<sub>3</sub>を使用することでトランスデューサとして使用することができる。

比誘電率、誘電体損失および強誘電性の評価は、Pt上部電極にニードルタイプの針電極を落とし、下部電極のSrRuO<sub>3</sub>との間に電界を印加することで測定を行った。測定にはインピーダンスアナライザ(HP HP4194A)および強誘電体評価装置(Toyo technica FCE)を用いた。

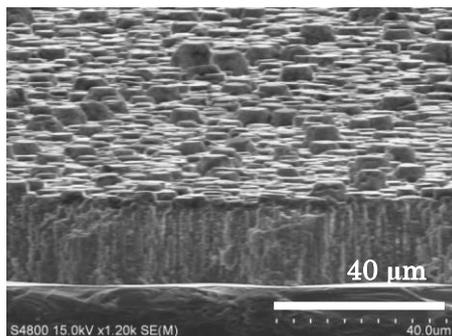


Fig. 1. 成膜したKNbO<sub>3</sub>の断面SEM観察結果。

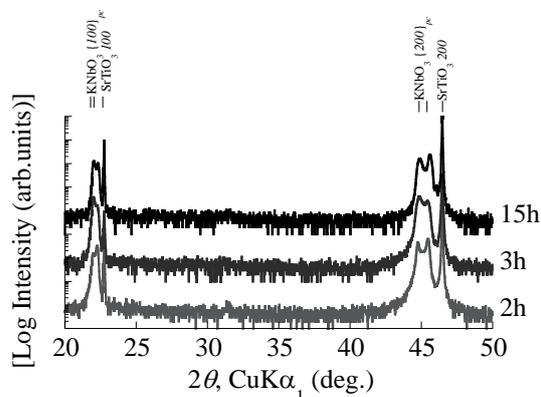


Fig. 2. 基板上的KNbO<sub>3</sub>膜のXRDパターン

#### 4. 研究成果

比誘電率および誘電体損失の測定結果をFig.3に示す。共振周波数等の影響を受けていない100kHzにおける比誘電率および誘電体損失を測定した結果は、それぞれ415、0.08であった。次に、100kHzにおいて分極-電界特性の測定を行った結果をFig.4に示す。強誘電性に起因するヒステリシスループが観察され、抗電界は45kV/cm、残留分極値は20μC/cm<sup>2</sup>であり、強誘電体として良好な特性を有していることが分かった。

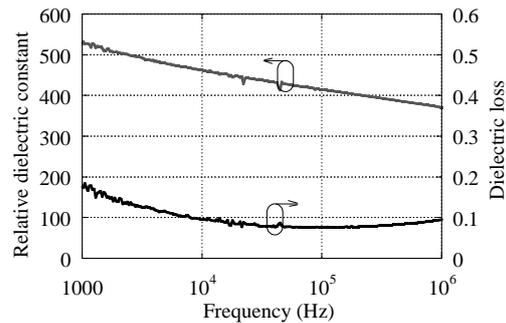


Fig.3 成膜したKNbO<sub>3</sub>の誘電率と誘電体損失の周波数特性

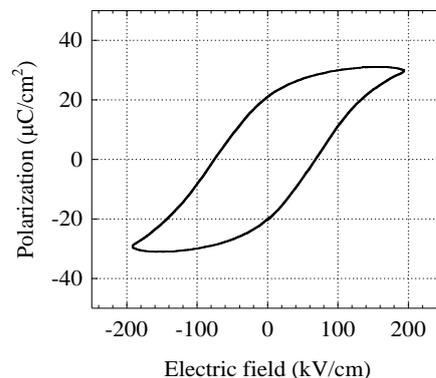


Fig.4 成膜したKNbO<sub>3</sub>の電界-分極ヒステリシス特性 (測定周波数 100kHz)

圧電性の評価は、上記と同様にPt上部電極にニードルタイプの針電極を落とし、下部電極のSrRuO<sub>3</sub>との間に電界を印加することで、電圧-変位特性を測定した。変位の測定に関してはレーザードップラー振動計(LDV, Polytec OFV-3001)を用いた。このときの電圧-変位の測定結果をFig.5に示す。測定周波数は100kHzである。Figure 5から、抗電界に達した際にドメインの反転が起こり反転後は印加電圧に比例した変位特性となる、電圧-変位バタフライループが確認された。

圧電膜の圧電縦効果の測定において、局所的な変位の影響が懸念され、特に、たわみ振動が観察されるような場合は、測定には非常

に大きな誤差を与える。そこで、LDVを用いた測定時、XY軸マイクロステージを用いたレーザーヘッドのスキャンによる振動面の振動変位分布および変位の時間測定から、電極エリアは周波数100kHzで同位相によるピストン振動を起こしていることを確認した。圧電縦効果による縦振動であり、膜の厚み振動である。そこで、Fig.5中に示した電圧に対する変位の傾きから圧電定数を算出した結果、見かけの圧電定数 $d_{33}$ は86 pm/Vであり、圧電 $g_{31}$ 定数は8mVm/Nと、当初の予定通り、圧電性結晶膜として優れた材料定数を有していることが分かった。

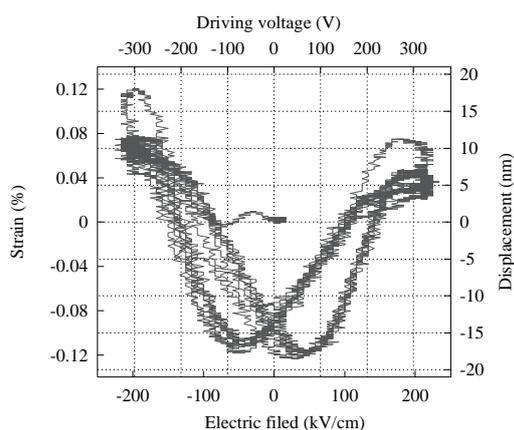


Fig.5 成膜したKNbO<sub>3</sub>の電界-変位バタフライループ測定結果(測定周波数100kHz)

次に、パルサーレーザー(Olympus 5910PR)を用いて、試作トランスデューサの水中における超音波の送波感度、受波感度についての評価を行ったところ、Fig.6の時間波形が得られた。得られた時間波形をフーリエ変換した結果をFig.7に示す。中心周波数100MHzにおいて、S/N比40dBで超音波の送受信が可能であった。このことから、画像用の超音波トランスデューサとして期待できることが分かった。

従来、KNbO<sub>3</sub>の製膜手法は報告されてきたが、圧電性までを評価した報告は無かったが、水熱合成法を用いることで、KNbO<sub>3</sub>セラミックスと同等の圧電特性を有するKNbO<sub>3</sub>厚膜を作製することが可能となった。

今回は、詳細まで触れることができなかったが、“膜”でも、圧電性がセラミックスと同等となる理由が、基板に対しエピタキシャル成長させたことによるものか、配向性や膜厚依存によるものか、更にはエピタキシャル膜の音響特性への影響等、今後は詳細な実験データを明らかにしていきたいと考えている。

更に、水熱合成法は、低温製膜が可能であることから、各種基板種への製膜を検討していくことは、超音波トランスデューサ作製手法としての観点からも大変重要な研究テ

マとなる。また、2成分系組成、3成分系組成への展開と、それぞれ、材料定数について明らかにしていくことも重要な研究テーマであると考えている。

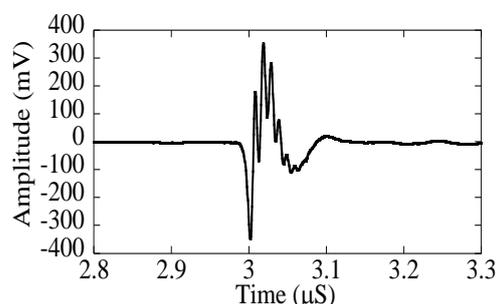


Fig.6 試作KNbO<sub>3</sub>超音波トランスデューサを用いた超音波送受信時における観察された受信波形

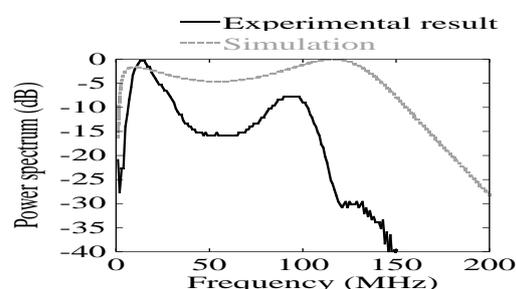


Fig.7 試作KNbO<sub>3</sub>超音波トランスデューサの周波数特性

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

① Mutsuo Ishikawa, Hiro Einishi, Mitsumasa Nakajima, Tomohito Hasegawa, Takeshi Morita, Yoshifumi Saijo, Minoru Kurosawa, and Hiroshi Funakubo, Effect of deposition time on film thickness and their properties for hydrothermally-grown epitaxial KNbO<sub>3</sub> thick films, Jpn. J. Appl. Phys. 49, 2010, 07HF01-1-4 査読有

〔学会発表〕(計6件)

① 柴西弘、石河睦生、山田智明、黒澤実、舟窪 浩、エピタキシャルKNbO<sub>3</sub>膜の水熱合成とアニールによる特性改善、第48回セラミックス基礎科学討論会、平成22年1月12日、沖縄コンベンションセンタ

② Mutsuo Ishikawa, Hamid Reza Chabok, Takeshi Morita, Shinichi Takeuchi, Minoru

Kurosawa, Hiroshi Funakubo, Qifa Zhou, Kirk Koping Shung, Frank T. Djuth, Deposition of Nb-doped Lead Zirconate Titanate Films by Hydrothermal Method and Their Electrical Properties, 2010 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), October 11-14, 2010, Town & Country Inn & Convention Center, San Diego

③ Hiroshi Funakubo, Hiro Einishi, Takahisa Shiraishi, Mutsuo Ishikawa, and Minoru Kurosawa, Low temperature process of functional oxide films for integration on flexible substrates, The 5th International symposium on Integrated Molecular/materials Engineering, Sep. 20-22, 2010, Wujin, Changzhou, China

④ Mutsuo Ishikawa, Hiro Einishi, Tomohito Hasegawa, Takeshi Morita, and Minoru Kurosawa, and Hiroshi Funakubo, Low temperature synthesis of epitaxial KNbO<sub>3</sub> thick films grown by hydrothermal Method PZT-BZT materials, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), Nov. 14-18, 2010, Osaka, Japan

⑤ Mutsuo Ishikawa, Hamid Reza Chabok, Sien-ting Lau, Xiang Li, Ruimin Chen, Takeuchi Shinichi, Minoru Kurosawa, Hiroshi Funakubo, Qifa Zhou, Kirk Koping Shung, Frank T. Djuth, Deposition of Nb-doped Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> films by hydrothermal method and their electromechanical properties. 2010 U.S. Navy Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices, May 15, 2010, The Penn Stater Conference Hotel, State College

⑥ Mutsuo Ishikawa, Takeuchi Shinichi, Minoru Kurosawa, Hiroshi Funakubo, Takeshi Morita, Qifa Zhou, Kirk Koping Shung, Hydrothermally deposited PZT films and their electrical properties, 7th International conference on ultrasonic biomedical microscanning, Sep 13-16, 2010, Matsuyama Japan

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称 : ペロブスカイト型酸化物膜及びそれを用いた強誘電体膜、強誘電体素子、ペロブスカイト型酸化物膜の製造方法

発明者 : 坂下 幸雄、舟窪 浩、黒澤 実、石河睦生、榮西 弘、白石 貴久

権利者 : 富士フイルム株式会社, 国立大学法人

東京工業大学

種類 : 特願

番号 : 2011-065517

出願年月日 : 2011/3/24

国内外の別 : 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

[http://www.cc.toin.ac.jp/univ/japanese/02\\_bm\\_engin/](http://www.cc.toin.ac.jp/univ/japanese/02_bm_engin/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

石河睦生 (ISHIKAWA MUTSUO)

東京工業大学・プロダクティブリーダー養成機構・研究員

研究者番号 : 90451864