

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360134

研究課題名(和文)超音波アシスト水熱合成法による100ミクロン厚の高品質圧電厚膜

研究課題名(英文)Piezoelectric thick film more than 100 micro-meters deposited by the ultrasonic assisted hydrothermal method

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) 13,900,000円、(間接経費) 4,170,000円

研究成果の概要(和文)：医療用超音波デバイスや小型圧電アクチュエータの実現には、膜厚が厚い圧電膜が不可欠である。しかし、従来の薄膜製法では、600度以上の結晶化プロセスのために、クラックが内部に入りやすく、精々数ミクロンが限界であった。

これに対して、本研究では250度程度の低温合成が可能な水熱合成法に注目した。さらに、超音波アシスト水熱合成法を開発し、照射時間や照射超音波周波数を変えることにて、172ミクロンと非常に厚いニオブ酸カリウム厚膜を成膜することに成功した。

研究成果の概要(英文)：For medical ultrasonic devices and micro piezoelectric actuators, thick piezoelectric films are strongly demanded. In the conventional piezoelectric film deposition processes, the thickness have been limited because the crack was easily made inside the film due to high temperature crystallization process more than 600 degree C.

In this study, we focused on the hydrothermal method whose reaction temperature is 250 degree C. By developing the ultrasonic assisted hydrothermal method, we demonstrated a 172 micrometer thickness of potassium niobate film.

研究分野：光学

科研費の分科・細目：電気電子工学 電子・電気材料工学

キーワード：厚膜 強誘電・圧電薄膜合成技術

1. 研究開始当初の背景

圧電材料は各種アクチュエータ(超音波モータ・医用超音波診断器・インクジェットプリンタヘッド等)やセンサ(圧電ジャイロ・加速度センサ等)の電気機械変換材料として、現代社会に不可欠な重要な機能性材料(強誘電・圧電体)である。また、圧電体を薄膜化(厚膜化)することによる、デバイスの小型化・省電力化・高品質化・高機能化が渴望されている。しかし、ゾルゲル法や、スパッタ法、MOCVD 法などの従来の薄膜合成法では、いずれも 600 以上の結晶化プロセスが不可欠で、構成元素の揮発や残留応力の問題、それに伴う複雑な結晶構造から、強誘電材料及び圧電材料として十分な特性を得ることはできていなかった。また、高温プロセスにより薄膜にクラックが入るため、従来の圧電薄膜は数ミクロン厚に制限され、発生力を律速していた。これらの問題は、特に超音波応用やアクチュエータ応用分野で特に深刻なもので、厚膜化に対するブレークスルー技術が望まれていた。

2. 研究の目的

PZT 系薄膜の研究に続き、申請者は、水熱合成反応を応用した非鉛圧電セラミック合成用粉末( $\text{KNbO}_3$  及び  $\text{NaNbO}_3$ )の研究に着手し、水得熱合成法が非鉛粉末合成に極めて有効であることを実証した。圧電セラミックに鉛を含まないというだけでなく、低温合成であることから製造エネルギーを抑制できることから、環境負荷を軽減するプロセスと言える。

この非鉛系セラミック原料粉末の研究において、水熱合成プロセス中に強力超音波照射を行うための反応容器を独自開発し、超音波照射によって水熱合成反応が促進されることを見出した。200 以上の反応温度でも対応できるようにキュリー点 1210 である  $\text{LiNbO}_3$  単結晶を用いた振動子を開発するなど、様々な工夫がしてある。この反応容器を用いた結果、非鉛圧電粉末合成に必要な時間を従来の 1/5 以下にすることに成功し、従来の問題点であった水熱法の遅い反応速度を解決することに成功した。

本研究は、最近申請者が独自開発した超音波アシスト水熱合成法を、圧電薄膜に展開することにより、従来の何れのプロセスでも不可能であった 100  $\mu\text{m}$  以上の圧電厚膜を実現することである。圧電材料の発生力限界は、印加できる電圧に比例するため、結局は厚さに比例することになる。一方、出力パワーは、デバイスにおける圧電材料の体積比が重要となる。従って、厚い膜厚を得れば、特性が十分発揮できなかったマイクロ超音波モータやマクロ発電機構だけでなく、マイクロカプセル型の超音波診断装置などをハイパワー化させ、応用展開することができる。

研究対象はニオブ酸カリウム  $\text{KNbO}_3$  とし、超音波アシスト水熱合成法による 100  $\mu\text{m}$  以

上の成膜を研究目的とした。

3. 研究の方法

水熱合成法は密閉状態で反応させるため、図 1 のような構造の反応容器および超音波トランスデューサーを開発した。ニオブ酸カリウム膜の合成は強アルカリ溶液中で行うため、内側の容器は耐アルカリのテフロン製で、外側の耐圧容器はステンレス製のものを用いた。また、振動子先端部分も強アルカリ溶液中に置かれるため耐薬品性の強い Hastelloy 製とした。ニオブ酸カリウム膜の合成は水熱合成法にしては比較的高温で行われるため、振動子の圧電体にはキュリー点の高いニオブ酸リチウムを用いた。図 1 のように振動子は一次の縦振動モードを使用し、ノード点は反応容器との接合部分となるように設計した。基板は  $\text{SrTiO}_3(100)$  とし、濃度 10 mol/l の  $\text{KOH}$  溶液を 20 ml と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1.0 g を反応容器内で 240 で水熱反応させ、ニオブ酸カリウム膜を合成した。

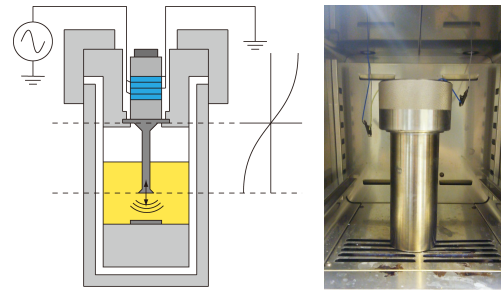


図 1 超音波アシスト水熱合成法反応容器

本研究で使用したボルト締めランジュバン振動子は、圧電体にニオブ酸リチウムを用いているものを使用した。共振周波数は 27.9 kHz、Q 値は 300 であった。また、印加電圧は 900 V<sub>p-p</sub> とし、その印加電圧での振動子の先端速度をレーザードップラー速度計により測定すると 5.9 m<sub>p-p</sub>/s であった。

ここでは述べないが、反応前期に超音波を照射することで、構成粒子が微細になり、高密度に堆積することを本研究の PZT 成膜で確認した。そこで、超音波の照射時間とニオブ酸カリウムの膜厚の関係を調べた。薄膜の合成は常温から 240 まで 1.5 時間で昇温させ、そこから 3 時間の等温過程とした。その後 5 時間かけて常温まで降温させ、結晶を成長させた。全工程で 9.5 時間である。反応温度変化と超音波照射時間を図 2 に示す。

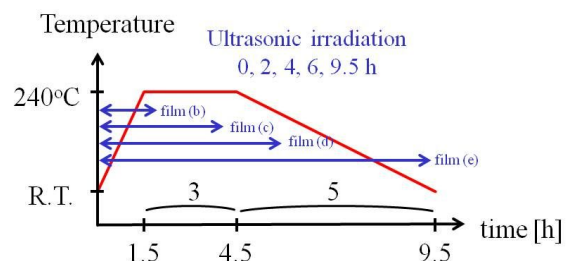


図 2 超音波照射時間

超音波の照射はニオブ酸リチウム単結晶振動子に 900 V<sub>p-p</sub>、約 28 kHz の交流電圧を印加して行った。図 3 に示すように超音波照射の無い場合には膜厚が 30 μm であるのに比べ、4 時間の超音波照射を行った時には 5.2 倍の 156 μm もの膜厚を得ることができた。この時の断面 SEM 像を図 4 に示す。また、4 時間以上の超音波照射の場合には、膜厚が減少した。これは超音波照射によって強アルカリ反応溶液によるエッチングが促進されたためであると考えられる。この傾向は、PZT 多結晶膜の場合でも同様であった。

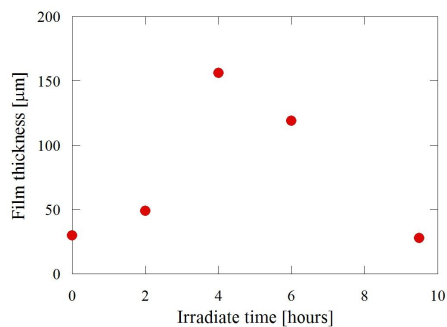


図 3 超音波照射時間と KNbO<sub>3</sub> 膜厚の関係

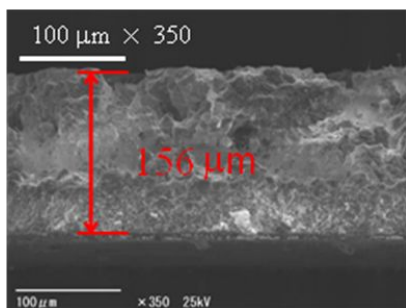


図 4 KNbO<sub>3</sub> 厚膜の断面 SEM 像

成膜したニオブ酸カリウム膜の XRD パターンを図 5 に示す。結晶構造は SrTiO<sub>3</sub>(100) 単結晶基板を用いているにもかかわらず、KNbO<sub>3</sub>(111) ピークが現れていることからエピタキシャル膜とはなっていない。これは基板を上向きに水熱容器に配置していたため、反応溶液中に生成したニオブ酸カリウムの多結晶粉末が結晶核にとり込まれて基板に堆積したためだと考えられる。

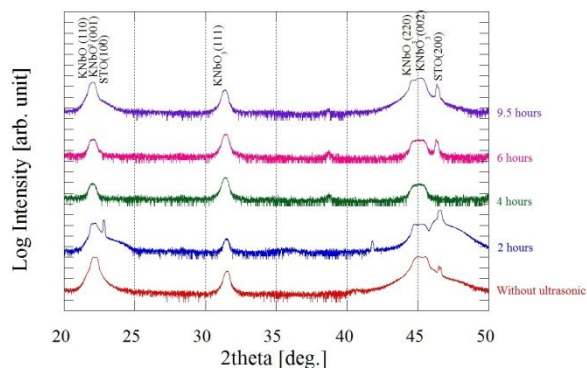


図 5 成膜した KNbO<sub>3</sub> 膜の XRD 測定結果

ソノケミストリーの分野において、キャビテーション発生が化学反応を促進させることは認識されているものの、最適周波数については様々な意見があり、明快な説明はなされていない。そこで、本研究では、実際に共振周波数の異なる数種類の超音波振動子を製作し、超音波アシスト水熱合成法における膜厚の違いを調べることによって、その知見を得ることとした。

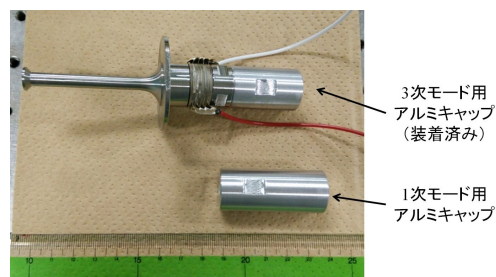


図 6 試作した超音波振動子

出発原料、反応温度変化、成膜方法は今までに述べた成膜実験と同様として、照射超音波の駆動周波数のみをパラメータとした。照射時間に関しては、成膜開始から 4 時間の超音波照射が膜厚最大とするための最適条件であると判断し、これに統一した。また、振動子の振動速度はすべて 5.9 m<sub>p-p</sub>/s とした。

これらの結果から、照射超音波の周波数が高いほど膜厚が厚くなる傾向が観測された(図 7)。キャビテーション発生のしきい値は低周波側の方が低いとされているが、高周波側ではキャビテーション気泡の発生・圧壊数が増えるということが考えられる。超音波などの粗密波を照射すると、溶液中には周波数に依存した急激な時間的密度勾配が生じ、正負の圧力によりキャビテーション気泡が発生・圧壊する。したがって、高周波であればある程キャビテーションが増大することとなるため、化学反応が促進され、膜厚が増大したと考えられる。

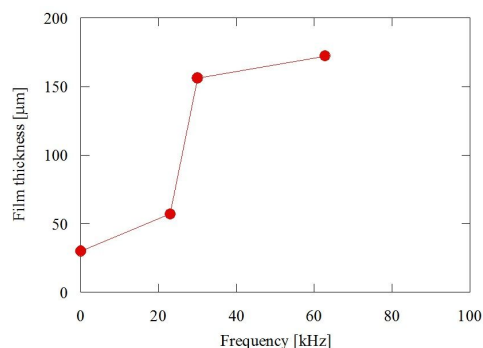


図 7 KNbO<sub>3</sub> 厚膜の膜厚と照射周波数の関係



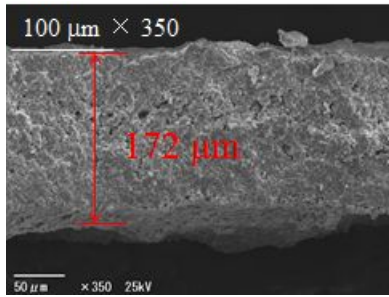


図 8 62kHz の超音波照射での KNbO<sub>3</sub> 膜

#### 4. 研究成果

本研究では超音波アシスト水熱合成法を用いることによって 156 μm と超音波照射を行わない場合と比べて 5.2 倍もの膜厚をもったニオブ酸カリウム膜の成膜に成功した。この膜厚のニオブ酸カリウムならば、共振周波数が医療用超音波振動子に使用される周波数になる。一方、成膜時の降温過程においても超音波照射を行うと、膜厚は小さくなった。この結果から超音波照射時間には最適時間が存在する。これは、水熱合成反応における結晶核生成プロセスにおいて、超音波照射をすると結晶合成プロセスが促進されるのに対して、その後の結晶核成長プロセスでは、薄膜内に結晶が取り込まれるのを阻害することを示唆している。

結晶構造は SrTiO<sub>3</sub>(100)単結晶基板を用いているにもかかわらず、多結晶膜となった。ニオブ酸カリウムは単結晶の状態電気機械結合係数  $k_{33}$  が 70% と高いため、超音波照射をしたニオブ酸カリウムが単結晶膜となるような合成条件を求めることが今後の課題である。

次に、駆動周波数を変化させた複数の超音波振動子を試作した。これらを用いてニオブ酸カリウム厚膜を成膜した結果、ニオブ酸カリウムの膜厚は 62.7 kHz の超音波を照射したときに 172 μm で最大となった。今後は、より周波数での成膜を試みる必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

Gaku Isobe, Takafumi Maeda, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Synthesis of lead-free piezoelectric powders by ultrasonic assisted hydrothermal method and properties of sintered (K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics", *IEEE Trans. on UFFC*, vol. 61, pp.225-230, 2014 査読有

Yaoyang Liu, Takafumi Maeda, Yuriko Yokouchi and Takeshi Morita, "The hardening of CuO-(K, Na)NbO<sub>3</sub> via post annealing with argon", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, 015503, 2014 査読有

Kanako Ohta, Gaku Isobe, Peter Bornmann,

Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Study on optimizing ultrasonic irradiation period for thick polycrystalline PZT film by hydrothermal method", *Ultrasonics*, vol. 53, pp. 837-841, 2013 査読有

Yuriko Yokouchi, Takafumi Maeda, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Piezoelectric properties of CuO-doped (K,Na)NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics synthesized with hydrothermal powders", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, 07HB03, 2013 査読有

Florian Schiedeck and Takeshi Morita, "Ultrasonic assisted hydrothermal deposition of ferroelectric PbZrO<sub>3</sub> thin film on NiTi-based superelastic shape memory alloys", *Journal of Electroceramics*, vol. 28, pp.45-52, 2012 査読有

Takafumi Maeda, Tobias Hemsel, and Takeshi Morita, "Piezoelectric properties of Li-doped (K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics synthesized using hydrothermally-derived KNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> fine powders", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, 09MD08, 2012 査読有

Takafumi Maeda, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Improved process for the hydrothermal lead-free piezoelectric powders and the performances of sintered (K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, 07HC01, 2011 査読有

〔学会発表〕(計 18 件)

Takeshi Morita, "Hydrothermal method for piezoelectric materials and their applications (invited)", *SPIE Micro+Nano Materials, Devices, and Applications*, オーストラリアメルボルン 2013. 12. 11

Ryo Kudo, Gaku Isobe, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Studies on potassium niobate thick films by ultrasonic assisted hydrothermal method", *ICAE 2013*, 韓国 済州島 2013. 11. 13

Takeshi Morita, Ryo Kudo and Kanako Ohta, "Ultrasonic assisted hydrothermal method for thick piezoelectric films", *16th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Materials*, アメリカ ノースカロライナ 2013.11.4

Takeshi Morita, "Piezoelectric actuators using LiNbO<sub>3</sub> single crystals", *International Workshop on Stoichiometric Lithium Niobate*, ドイツ ゴスラー 2013. 9. 20

Peter Bornmann, Takafumi Maeda, Tobias Hemsel, Takeshi Morita, Walter Sestro, "Self-sensing ultrasound transducer for cavitation monitoring", *IWPMA 2013*, ドイツ ハノーファー 2013. 7. 17

Takafumi Maeda, Peter Bornmann, Tobias Hemsel, Takeshi Morita, "Piezoelectric applications of hydrothermal (K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>)

NbO<sub>3</sub> ceramics", *IWPMA 2013*, ドイツ ハノーファー 2013. 7. 16  
Yukiko Fujiuchi, Takajumi Maeda and Takeshi Morita, "Domain orientation controlled KN family piezoelectric materials with hydrothermal powders", *IWPMA 2013*, ドイツ ハノーファー 2013. 7. 16  
Takeshi Morita, Gaku Isobe, Kanako Ohta, Ryo Kudoh, Takafumi Maeda, Peter Bornmann and Tobias Hemsel, "Ultrasonic-assisted hydrothermal method for the piezoelectric materials", *ISHA2013*, アメリカ テキサス 2013.1.15  
Kanakano Ohta, Gaku Isobe, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Polycrystalline PZT film on porous Ti substrate synthesized by ultrasonic assisted hydrothermal method", *International Ultrasonics Symposium 2012*, ドイツ ドレスデン 2012. 10. 8  
Kanakano Ohta, Gaku Isobe, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Study on PZT Film deposited by ultrasonic assisted hydrothermal method", *IWPMA 2012*, 横浜 2012. 9. 26  
Gaku Isobe, Takafumi Maeda, Kanako Ohta, Yuriko Yokouchi, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "(K<sub>0.48</sub>Na<sub>0.52</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramics using powders synthesized by ultrasonic assisted hydrothermal method", *IUMRS-ICEM2012*, 横浜 2012. 9. 25  
Gaku Isobe, Kanako Ohta, Takafumi Maeda, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Synthesis of lead-free piezoelectric material by ultrasonic assisted hydrothermal method", *IWPMA 2012*, 弘前 2012. 4. 23  
Yuriko Yokouchi, Takafumi Maeda, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Mn-doped (K,Na)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics fabricated with hydrothermal powders", *IWPMA 2012*, 弘前 2012. 4. 23  
Peter Bornmann, Tobias Hemsel, Takafumi Maeda, Takeshi Morita and Walter Sextro, "Applications for lead-free piezoelectric materials", *IWPMA2012*, 弘前 2012. 4. 23  
Peter Bornmann, Tobias Hemsel, Takeshi MORITA and Walter Sextro, "Investigation of sound field in sonochemical reactors", *IWPMA2012*, 弘前 2012. 4. 23  
Takafumi Maeda, Yuriko Yokouchi, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Piezoelectric properties of lithium modified potassium sodium niobate ceramics synthesized by hydrothermal method", *International Conference on Advanced Electromaterials 2011*, 韓国 濟州島 2011. 11. 10

Takeshi Morita, "Ultrasonic assisted hydrothermal method for piezoelectric thin films and powders (invited)", *62nd ICAT International Smart Actuator Symposium*, アメリカ ペンステート 2011. 10. 4  
Gaku Isobe, Ryo Ageba, Takafumi Maeda, Peter Bornmann, Tobias Hemsel and Takeshi Morita, "Synthesis of piezoelectric materials by ultrasonic hydrothermal method", *International Congress on Ultrasonics*, ポーランド グダンスク 2011. 9. 6

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ems.k.u-tokyo.ac.jp/morita/>

## 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