

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560804

研究課題名(和文)不均一構造導入による圧電体膜の圧電特性向上に関する研究

研究課題名(英文) Enhancement of piezoelectric properties by introducing heterogeneous structure

研究代表者

岡村 総一郎 (Okamura, Soichiro)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：60224060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：圧電体薄膜にミクロなレベルでの不均一構造を導入し、不安定な結晶格子の割合を増加させることで、圧電特性の向上が可能ではないかとの仮説に基づき研究を行った。膜厚300 nmのPb(Zr,Ti)O₃薄膜において、人為的に空孔を導入し膜密度を0.92～0.98と変化させたところ、空孔率が高くなるにつれ圧電定数は40%ほど増大した。また、白金ナノ粒子導入に関しては、配合率0～2%の範囲では、配合率の上昇とともに圧電定数が50%ほど増大することが確認された。

研究成果の概要(英文)：Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) thin films with some amounts of pores or Pt nanoparticles were prepared by chemical solution deposition and their piezoelectric properties were evaluated by atomic force microscopy (AFM). Film thickness was approximately 300 nm. Their microstructures were also investigated by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The amount of pores was adjusted by changing the speed of spin-coating. Finally, the densities of the PZT films were estimated to be 0.92-0.98. On the other hand, the amount of Pt nanoparticles was adjusted by changing the mixing ratios of precursor solutions to 0-9%. As a result, an effective piezoelectric constant $d_{33,AFM}$ estimated by the AFM was enhanced with increasing the amounts of pores or Pt nanoparticles. These results suggest that unstable lattices which were easily distorted with applying an electric field increased by introducing the heterogeneous structures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：圧電体 薄膜 空孔率 PZT 歪み ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

圧電体は、電気エネルギーと機械エネルギーの変換を可能とし、古くより超音波トランスデューサーや表面弾性波フィルタ等に応用されている。現在、最も多く使われている圧電体は、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)を中心とする鉛系セラミックスである。しかし、世界的な環境問題への関心の高まりから、非鉛圧電体の開発が望まれている。

PZT が特に優れた圧電特性を示すのは、組成相境界 (Morphotropic Phase Boundary; MPB) と呼ばれる $\text{Zr}:\text{Ti}=52:48$ なる組成である。そこでは、菱面体晶と正方晶の結晶が細かくモザイク状に入り混じっていることが知られている。一方、正方晶結晶のみでも、方位の異なるドメイン (*a* ドメインと *c* ドメイン) が密に入れ混じれば、すなわちドメイン境界密度が高まれば圧電特性を向上させることができるというドメインエンジニアリングも提唱されている。更に立ち返って考えてみれば、キュリー点付近では誘電異常や圧電異常が観測されるが、そこでは強誘電相と常誘電相が細かく混在している。

以上を考え合わせ、広い意味で 2 つの相を混在させてマイクロレベルで不均一な構造とすれば、不安定な境界部分の体積が増大し、圧電特性が向上するのではないかとの着想を得た。この仮説を検証するため、不均一な構造を作り出すための組合せとして、まずは圧電体と空孔ならびに圧電体と白金ナノ粒子について検討することとした。

2. 研究の目的

本研究では、圧電体 PZT 膜について、膜中に 3 次元的に分布する微細な空孔や異種ナノ粒子を導入し、それらの周囲で生ずる応力変化を利用して膜内に部分的な不安定状態を創出した試料を作製し、その圧電特性を系統的に評価することで、膜内の不均一性が圧電特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

本研究の独創的な点は、圧電性向上のために空孔や異種ナノ粒子を利用する点にある。結果として、適度な空孔やナノ粒子の導入により、膜内部に応力の不均一が生じ、構造的に不安定な結晶部分が増加して圧電性は向上すると見込まれる。MPB やドメインエンジニアリング等の手法は使える物質が限定されるが、空孔やナノ粒子はどんな物質にも導入可能であり、効果が実証されれば、あらゆる圧電材料の特性改善が可能と期待される。また、MPB やドメインエンジニアリングを含めて圧電性向上に関するより普遍的な知見が得られるという点で、学術的にも意義のある研究である。

3. 研究の方法

PZT 薄膜試料の作製には、化学溶液堆積 (CSD) 法を用いた。具体的な成膜プロセスを図 1 に示す。基板には、Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(200) ウェハを用いた。15 mm 角に切り出した基板上に、スピンドーターを用い PZT 前駆体溶液を塗布した。回転数は 1000 ~ 5000 rpm とし、それぞれの回転数で 40 秒間スピンドートした。その後、有機溶媒を蒸発させるために乾燥用ホットプレートを用いて 150°C で 1 分間乾燥させ、有機物を燃や

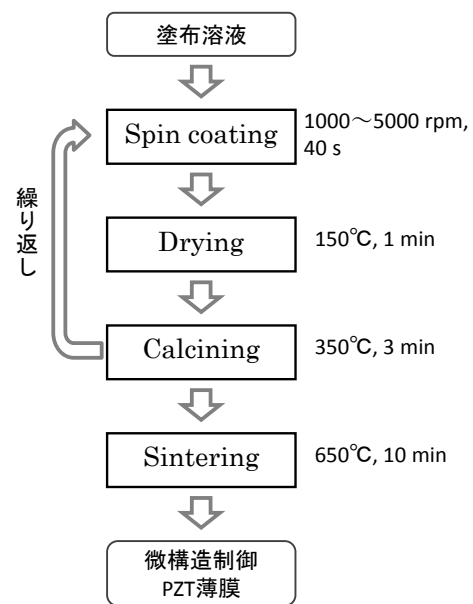


図 1 微構造制御 PZT 薄膜の成膜プロセス

て除去するために仮焼成用ホットプレートを用い、350°Cで3分間仮焼成を行った。そして最後に結晶化させるため、赤外線加熱炉を用いて650°Cで10分間の本焼成を行った。

CSD法による成膜において、仮焼成を十分に行えば、余分な有機成分は完全に除去されるが、そうでなければある程度有機成分が残ることになる。その状態で本焼成すると、有機物が燃焼しガスとなって抜ける際に空孔が形成される。この現象を利用し、膜中の空孔量を制御することを試みた。具体的には、スピコート回転数と塗布回数を調整し、同じ膜厚で残留有機物の量が異なるアモルファス膜を作製し、それらを同条件で本焼成した。

異種ナノ粒子分散膜を作るには、田中貴金属株式会社製の濃度4 wt%のPtPVPエタノール溶液(以下、Ptコロイド溶液とする)を用いた。溶媒に純度99.5%のエタノール(8 wt%)と超純水(6 wt%)、保護剤にポリビニルピロリドン(PVP, $(\text{CH}_2\text{H}_9\text{NO})_n$)が使われており、Pt粒径は5 nm程度である。このPtコロイド溶液と先ほどのPZT前駆体溶液を用い、混合塗布溶液を作製した。Pt配合率は0~9%とした。

作製された試料については、X線回折(XRD)測定による結晶構造解析、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)による表面ならびに断面観察、光学測定による屈折率評価、強誘電体薄膜テスターによるD-Eヒステリシス測定、原子間力顕微鏡(AFM)による圧電変位測定を行った。

4. 研究成果

(1) 圧電特性に対する空孔の影響

スピコートの回転数を1000, 2000, 3000, 4000, 5000 rpmとし、塗布回数をそれぞれ2, 4, 6, 8, 10回とすることで、いずれも膜厚約300 nmのPZT薄膜を得た。得られた薄膜は、XRDによる結晶構造解析の結果、図2に示すように、いずれもランダム配向のペ

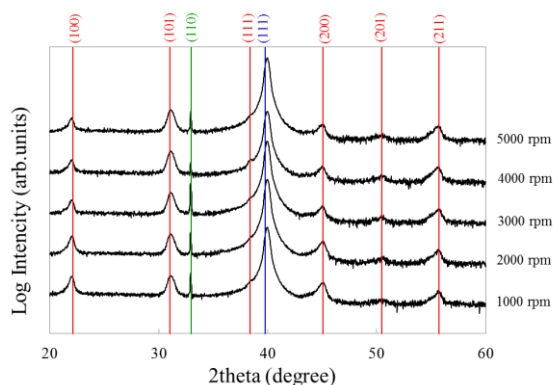


図2 PZT薄膜のXRDパターン

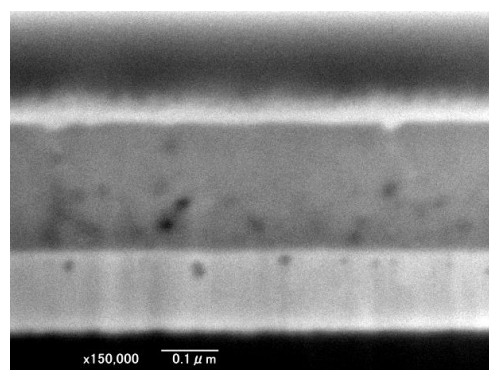


図3 2000 rpmで作製されたPZT薄膜の断面SEM写真

ロブスカイト単相膜になっていることが確認された。図3には、一例として2000 rpmで作製されたPZT薄膜の断面SEM写真を示す。これを見ると、適度な量の空孔が形成されていることが分かる。この断面SEM写真から膜密度を求めると、回転数により0.92~0.98の範囲で変化していることが分かった。

図4には、一例として2000 rpmで作製されたPZT薄膜のヒステリシス特性と圧電特性を示す。これより、分極方向に応じた圧電変位が得られていることが分かる。そこで、それぞれの膜のユニポーラの歪み-印加電場特性を測定し、圧電定数 $d_{33, \text{AFM}}$ を求め、膜密度との関係を調べた。その結果を図5に示す。これを見ると、多少のばらつきはあるものの、膜密度と d_{33} の間には負の相関があることが分かる。これは、膜密度が0.92~0.98の範囲では、膜密度が下がるほど、すなわち空孔

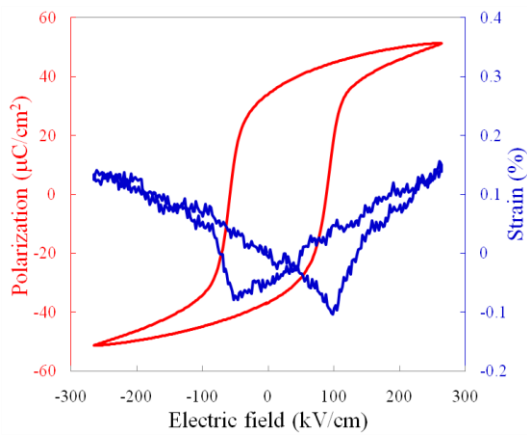


図4 2000 rpm で作製された PZT 薄膜のヒステリシス特性および圧電特性

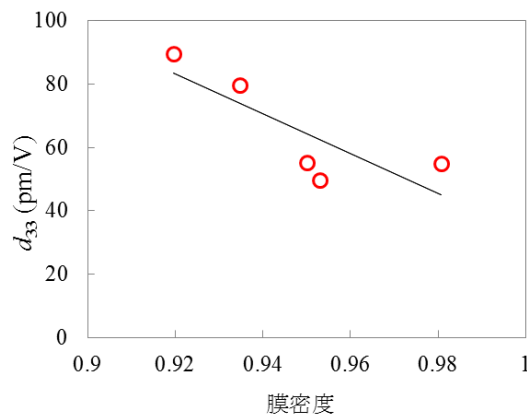


図5 膜密度と圧電定数との関係

率が上がるほど圧電特性が向上していることを意味する。

以上の結果より、膜中に適度な量の空孔を導入することは、圧電特性向上に有効であると結論した。

(2) 圧電特性に対する白金ナノ粒子の影響

白金ナノ粒子の配合率を 0, 1, 2, 9%とし、スピコート回転数を 4000 rpm として膜厚約 300 nm の PZT 薄膜を作製した。得られた膜は、XRD 結晶構造解析より、いずれもランダム配向のペロブスカイト単相膜となっていることが確認された。得られた膜の表面 SEM 写真から、配合率 9% の場合は異常な表面形態となっているが、それ以外はマクロには一様な構造となっていることが確認できた。図 6 には、配合率 0~2% の PZT 薄膜の断面 SEM

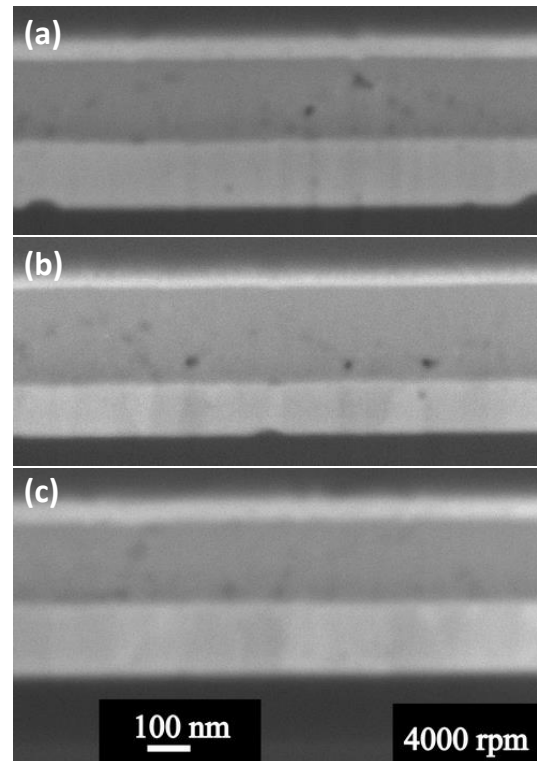


図6 白金ナノ粒子を分散させた PZT 薄膜の断面 SEM 写真。白金の配合率 (a)0%, (b)1%, (c)2%.

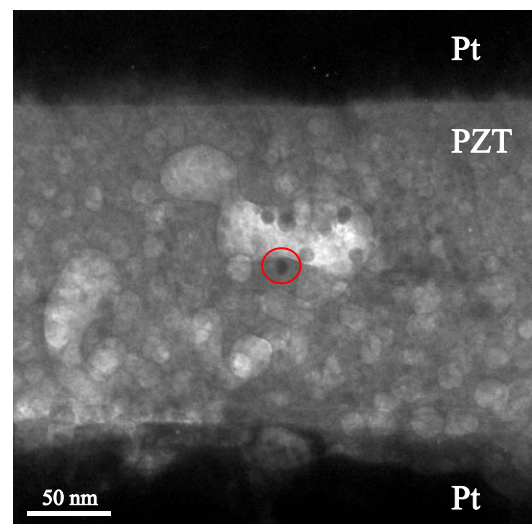


図7 白金の配合率 2% の PZT 薄膜の断面 TEM 写真

写真を示す。これを見ると、若干の空孔は観測されるが、3 種類の膜で空孔率自体に大きな差がないことが確認される。図 7 には、白金の配合率 2% の PZT 膜の断面 TEM 写真を示す。図中の赤丸で囲った黒い点が白金ナノ粒子であり、この図より白金ナノ粒子は膜内でほぼ均一に分散していることが分かる。

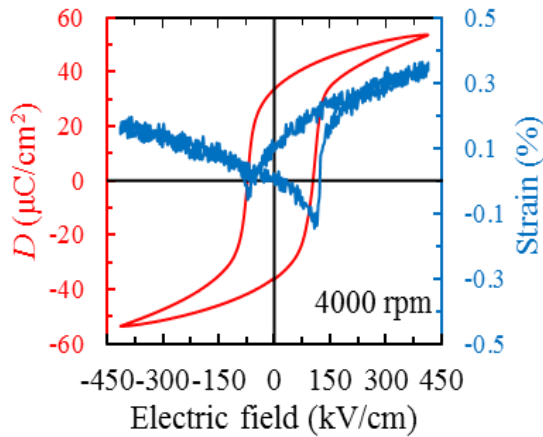


図8 白金ナノ粒子の配合率2%のPZT薄膜のヒステリシス特性および圧電特性

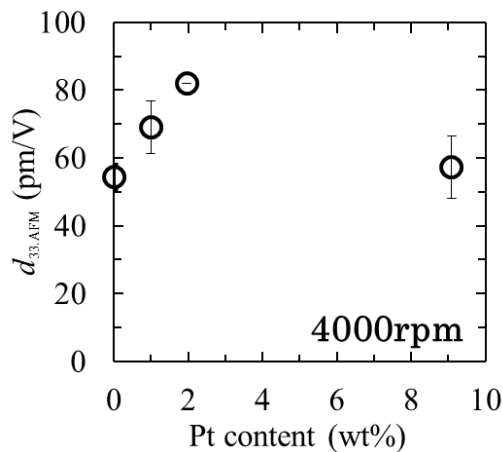


図9 白金ナノ粒子の配合率と圧電定数の関係

図8には、一例として白金の配合率2%のPZT薄膜のヒステリシス特性および圧電特性を示す。内部に導電性の白金ナノ粒子を含んでいるにも関わらず、絶縁性は高く、良好なD-Eヒステリシス特性が得られている。圧電特性に関しては、正負の非対称性が見られるが、正バイアス側での圧電定数は82 pm/Vと見積られた。同様にして求めた圧電定数と白金ナノ粒子の配合率との関係を図9に示す。配合率9%の試料は、以上な表面形態のためか特性の向上は見られないが、配合率0~2%の範囲では、配合率とともに圧電定数が直線的に増大することが確認された。

以上の結果より、適量な白金ナノ粒子の導入も、圧電特性向上に有効であると結論した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① A. Wada, Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, M. Nakajima, M. Wada, P. S. S. R. Krishnan, S. Okamura, K. Nishida, T. Yamamoto, T. Kobayashi, H. Morioka and H. Funakubo, "Crystal Structure Change with Applied Electric Field for (100)/(001)-oriented Polycrystalline Lead Zirconate Titanate Films", *MRS Proceedings* 査読有, 1507 (2013) 6 pages. DOI:10.1557/opl.2013.161.

[学会発表] (計 3 件)

- ① 松岡将史、西出正道、島宏美、西田謙、相蘇亨、舟窪浩、岡村総一郎、山本孝、飯島高志、「Pb(Zr,Ti)O₃膜における圧電定数 d_{31} , d_{33} の同時測定」、第30回強誘電体応用会議、京都、5月(2013)。
- ② S. Okamura, R. Yanase, Y. Fujiuchi, T. Nakajima and T. Iijima, "Comparison of Piezoelectric Properties of Pb(Zr_{0.4}, Ti_{0.6})O₃ Thin Films with Different Microstructures", 9th International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications in Actuators, IWPMA 2012, Hirosaki, April (2012).
- ③ 柳瀬亮、中嶋宇史、飯島高志、岡村総一郎、「不均一構造導入による圧電体膜の特性改善」、第72回応用物理学学会学術講演会、山形大、8~9月(2011)。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡村 総一郎 (OKAMURA, Soichiro)
東京理科大学・理学部応用物理学科・教授
研究者番号：60224060

(2) 研究分担者

飯島 高志 (IIJIMA, Takashi)
独立行政法人産業技術総合研究所・研究員
研究者番号：90356402