

高周波超音波アシスト水熱合成法による PZT 膜に関する研究

47-186724 根本稔
指導教員 森田 剛 教授

Lead zirconate titanate (PZT) is utilized in various piezoelectric devices because of its excellent piezoelectricity. The hydrothermal method can synthesize a PZT film under high temperature and high pressure conditions. Ultrasonic assisted hydrothermal methods allow thicker film deposition on titanium substrates using cavitation effects and the solution flow generated by ultrasonic irradiation. It is known that ultrasonic waves with frequency of 200 kHz to 600 kHz and high sound pressure have high chemical effects in sonochemistry. In order to further increase the film thickness, a 200 kHz transducer was designed to increase the effect of ultrasonic assist. A film deposition was conducted using the developed transducer of 192kHz, and a thicker film of 19.5 μm could be formed than in previous studies. It turns out that depositing a thicker PZT film requires irradiation at the appropriate frequency and high sound pressure

Key words: Piezoelectric, PZT, Sonochemistry, Cavitation, Hydrothermal method

1 はじめに

チタン酸ジルコン酸鉛（以下 PZT）はチタン酸鉛とジルコン酸鉛の固溶体であり圧電性に優れていることが知られている。水熱合成法は、高温高圧条件下における水溶液中でのイオン反応を利用し PZT 膜を成膜することができる¹⁾。また、水熱合成法は、他の合成法と比べてシンプルであり、キュリー点以下で反応させるために高純度な圧電薄膜を合成することができる^{1,2)}。しかしながら 1 回 24 時間の合成で得られる厚膜は 2.3 μm と薄く、医療用の超音波トランスデューサに必要な 50 μm を得るためには水熱合成法を用いて 20 回以上の合成を繰り返し行わなければならない³⁾。

我々の研究グループは、この問題点を改善するために、水熱合成中に超音波を反応溶液中に照射する超音波アシスト水熱合成法を開発し、厚膜化、高密度化をすることを報告している⁴⁾。このような超音波による化学的な効果を用いる分野はソノケミストリーと呼ばれ、主にキャビテーションの発生による効果が高いと考えられている。また、200kHz~600kHz の周波数帯において超音波化学反応効率が大きく⁵⁾、また照射音圧が高いほど、その化学的な効果が高いことが知られている⁶⁾。

従来の超音波アシスト水熱合成法⁴⁾では 30kHz の照射周波数を用いていた。そこで本研究では、超音波の効果を向上させるため、100kHz 及び 200kHz の超音波を出力できる振動子を導入し、この高周波超音波振動子を用いて成膜すること（高周波超音波アシスト水熱合成法）により更なる厚膜化を目指した。また、様々な周波数、様々な音圧によって成膜した PZT 膜の膜厚を測定し、超音波化学反応効率と照射音圧の化学的な効果の水熱合成法における有効性を検証した。

2 高周波超音波振動子の設計

キャビテーションを起こす一定以上の音圧を発生させるためには一般的に振動子を共振駆動させる必要がある。従来の超音波アシスト水熱合成法はボルト締めランジュバン振動子を用いており、縦振動モードの一次共振を用いて 30kHz 程度の周波数での励振を行っていた。しかしながら、超音波による化学反応促進に効果が高い 200kHz において一次共振をさせるためには、従来の振動子の長さを

約 1/7 程にしなくてはならず、先行研究と同等な振動振幅が得られない。また、径方向の振動が縦振動と同時に励振されてしまい、振動子先端がピストン振動しないため、反応溶液に小さな音圧しか与えることができず、キャビテーションを生成することが困難であると考えた。そこで本研究では高次モードを用いた細棒型超音波振動子を採用した⁷⁾。この振動子は超音波接合をする目的で開発されたもので、圧電セラミックスは、縦振動を励振させるため、およそ 200kHz で 1/2 波長共振するように高さ 7.7mm、直径 6mm の円柱型素子とした。また、素子の直径が小さい為、従来のような貫通ボルトによる固定方法は使用できない。そのため、振動子のノード点二点を支持用のフランジによって振動子全体を締め付ける外締め型⁷⁾により振動子を構成した。

設計した振動子を FEM(有限要素法)によって解析した結果を図 1 と図 2 に示す。5 次モードにあたる 105kHz と 9 次モードにあたる 192kHz の励振で固定するフランジ 2 か所がノード点にあり振動を阻害せず、また振動子先端がピストン振動していることが明らかになった。

製作した振動子を図 3 に示す。振動子先端は水熱反応溶液である強アルカリ性の PZT 前駆体に接触する為、耐アルカリ性のあるハステロイ(C-22)を用いた。フランジ締め付けるための 4 つのボルトを徐々に締め、0.5N・m のトルクをそれぞれに付与した。電圧を印加した時の振動子先端の振動速度を図 4 に示す。105kHz と 192kHz の周波数において先行研究⁴⁾と同等の 3m/s を超える振動速度を得る事ができた。この結果よりキャビテーションを生成することが期待できる。

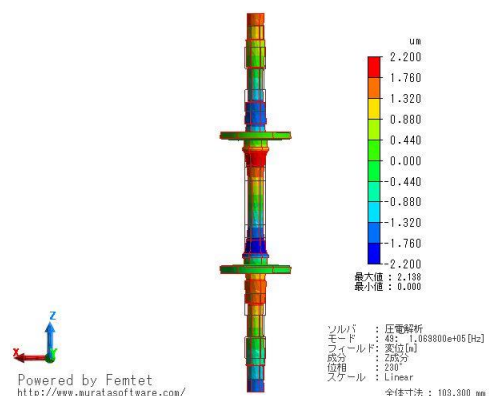


図 1. 製作した振動子の FEM 解析(105kHz)

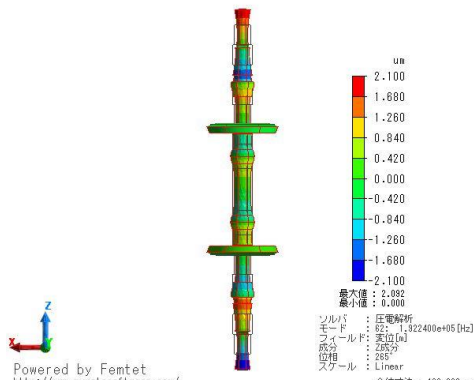


図 2. 製作した振動子の FEM 解析(192kHz)

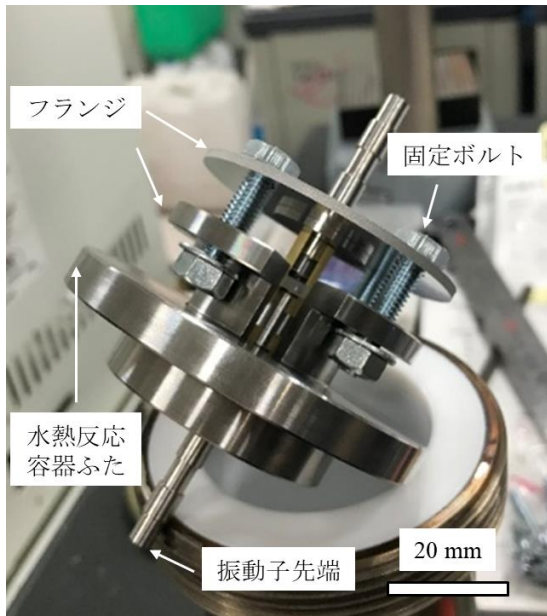


図 3. 高周波超音波振動子

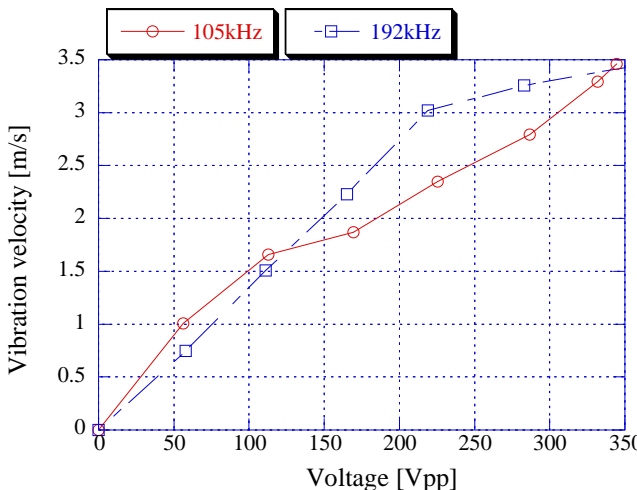


図 4. 印加電圧と振動速度の関係

3 成膜実験

PZT 成膜を行う際の水熱反応溶液の濃度等の合成条件は先行研究⁴⁾と同様にした。使用するオートクレーブの概略図を図 5 に示す。まずチタン基板をオートクレーブ底

部にテフロン製のネジで固定し、攪拌した PZT 前駆体をオートクレーブ内に投入した。製作した振動子の超音波照射面からチタン基板までの距離が 5mm となるように振動子を固定し、オートクレーブ内部の空気が漏れないように密閉した。

160°Cに保った恒温槽の中にオートクレーブを入れ、振動子に駆動電圧を印加した。外部温度や振動子の発熱などによって振動子の共振周波数は変化する。図 6 に示すように振動子に流れる電流と電圧の振幅と位相差を測定して入力電力を計算し、最大になるように駆動周波数を制御した。

水熱合成法において PZT 膜が形成されるプロセスは核生成過程と核成長過程の二つに分けられる¹⁾。成膜 24 時間のうち超音波照射は最初の核生成過程において効果があることがすでに明らかにされている⁴⁾。先行研究では、最初の 18 時間に超音波照射することが最適とされていた。本研究における高周波超音波での照射においても同様に最適な照射時間であるかを確認するため、105kHz の超音波照射において照射時間を変化させながら成膜した。また、最適照射時間において、振動子に印加する駆動電圧を変化させ、溶液に照射する超音波音圧を変化させた成膜実験も行った。

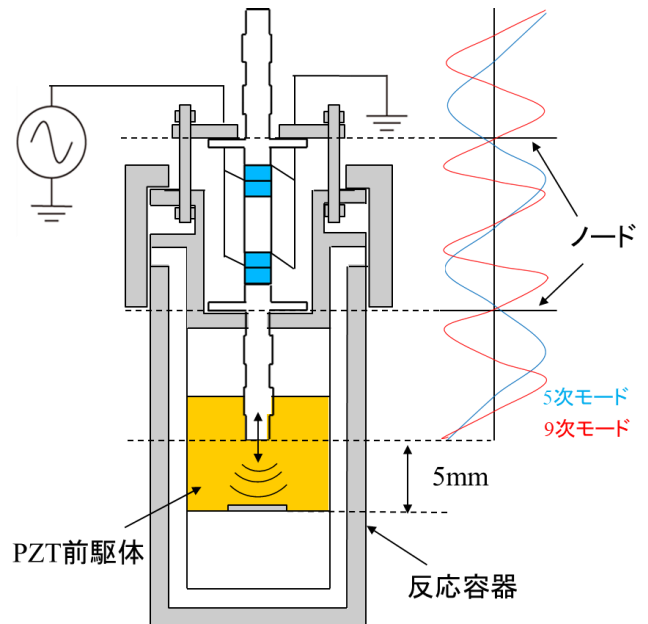


図 5. 高周波超音波アシスト水熱合成法の概略図

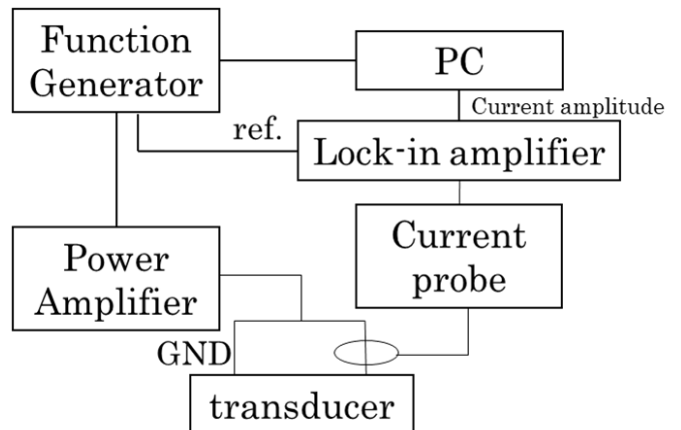


図 6. 共振周波数で駆動するための制御方法

4 PZT 膜の評価

4.1 105kHz 成膜と最適な超音波照射時間

高周波超音波アシスト水熱合成法で成膜した PZT 膜を SEM (走査型電子顕微鏡) により表面図と断面図を観測した。照射時間変化に伴う 105kHz 超音波照射の PZT 膜厚は図 7 に示すように 18 時間の超音波照射で最大の膜厚を得ている。これは、核成長過程における超音波照射は PZT の厚膜化を阻害してしまうことが要因と考えられ、先行研究⁴⁾の 30kHz 超音波照射と同様の傾向である。このように、高周波になってもキャビテーションが核生成過程に効果があることが明らかになった。次に、その最適な 18 時間照射の PZT 膜の断面図を図 8 に示す。照射音圧が最大となる基板中心部において膜厚は最も厚くなっており、18.3 μm となった。これは先行研究で得られた最大 16 μm を超えている。

次に、その基板中心の PZT 膜表面図を図 9 に示す。チタン基板全体を覆う様に PZT 膜が堆積しており、成膜されずにチタンが露出しているところは確認できなかった。また、PZT の粒径は、照射音圧が高い基板中心に近づくほど、端部と比べると 1/2 程度小さくなっていった。チタン基板中心においては、従来の超音波アシスト水熱合成法の 30kHz 超音波で成膜したものよりも粒径が細かく、密な PZT 膜を成膜することができた。一般に水熱合成法で成膜した PZT 膜は相対密度が小さく、電気的な短絡を起こし易いという問題点があった。先行研究において、密になったことにより電気的な短絡を起こし難くなり、バイモルフ型振動子を製作すると振動速度の向上が見られた⁸⁾。本研究で成膜した PZT 膜も短絡し難いことや、またデバイスに応用した際に性能の向上が期待できる。

XRD(X 線回折)による PZT 膜の結晶性評価に関する測定結果を図 10 に示す。PZT 特有の X 線のピーク値が存在し、この値より格子定数を計算した。推定できる a 軸は 3.93[Å]、c 軸は 4.13[Å]であった。この格子定数より、化学的組成は、Zr:Ti=20:80 となり、結晶相は正方晶であり、その MPB の組成をもつ PZT は圧電定数が非常に高くなり、また他の組成の時よりも厚くなることが分かっている⁸⁾。今後、添加する酸化チタンの量を減らして MPB に近づける必要がある。

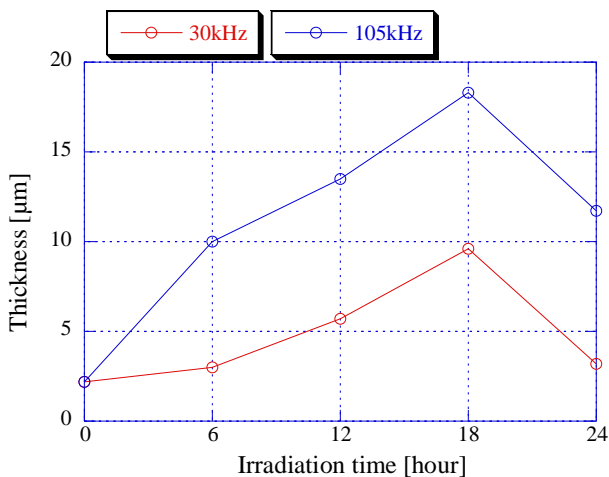


図 7. 超音波照射時間と PZT 膜厚の関係

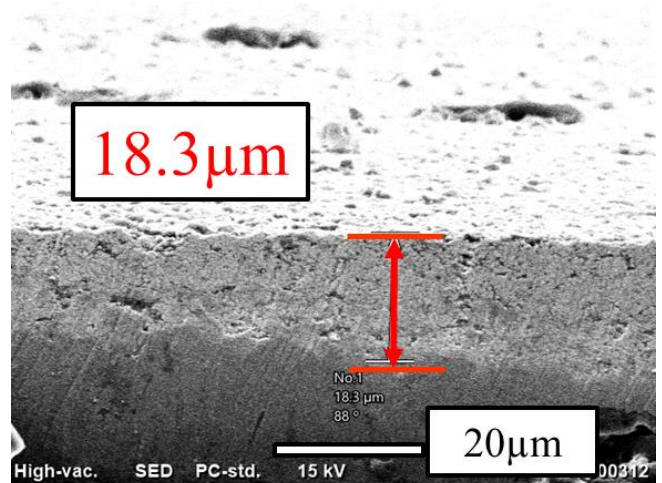


図 8. 105kHz 成膜における SEM 断面像

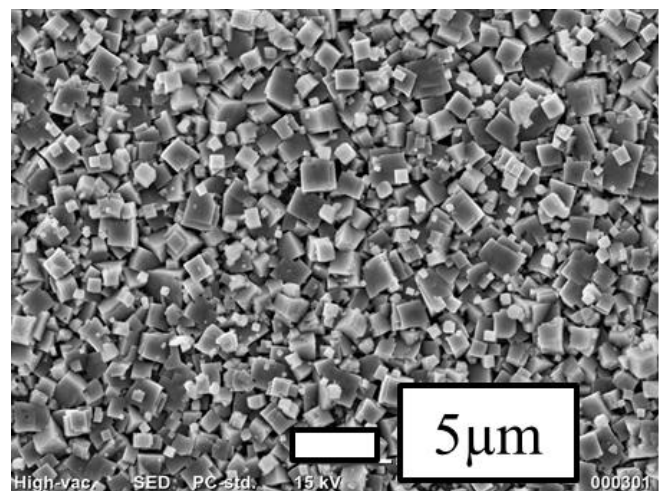


図 9. 105kHz 成膜における表面の SEM 像

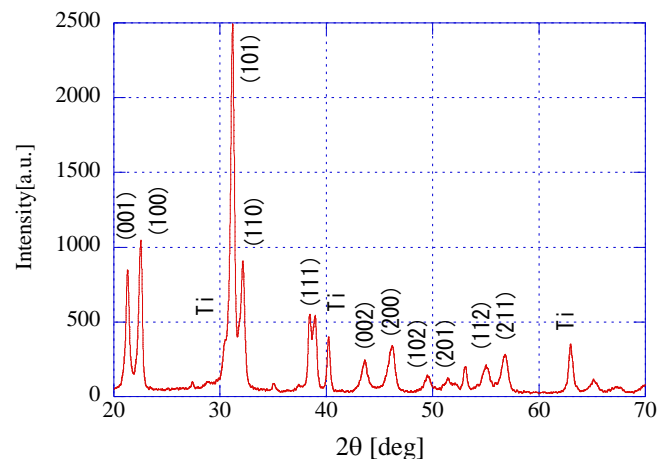


図 10. XRD の結果

4.2 照射周波数及び照射音圧と PZT 膜厚の関係

以上の結果より、超音波アシスト水熱合成法において最適な照射時間は高周波になっても変化せず、最初の 18 時間であることが明らかになった。そこで、同一の振動子を用いて 192kHz 超音波の共振モードを利用する事で、この最適な照射時間によって PZT 膜を成膜した。成膜した PZT 膜の断面図を図 11 に示す。この図より分かる様に

105kHzで成膜したものよりも厚い最大 19.5 μm の膜厚を得ることができた。この結果より目標となる 50 μm まで先行研究よりも少ない回数の繰り返し成膜で実現することができる。

また、先行研究⁴⁾の振動子を用いた 30kHz 超音波と 105kHz 超音波において音圧を変化させて成膜実験を行った。予め、入力電圧と音圧の関係キャリブレーション計測結果をもとにして、照射音圧が PZT の膜厚に与える影響を図 12 のように求めた。超音波を照射しないで成膜した時の音圧を 0MPa としている。この結果より、照射音圧の上昇に対して、厚膜化していることが分かり、これは、ソノケミストリーにおける照射音圧が高いほど、その化学的な効果が高いこと⁶⁾と一致している。

また、同等な照射音圧であれば、照射周波数が高いほど厚膜化していることが分かる。ソノケミストリーにおける超音波化学反応効率は 200kHz において最大となること⁵⁾と同様の傾向となった。このことより適切な照射周波数である程度高い照射音圧は水熱合成法において有効であることが分かった。

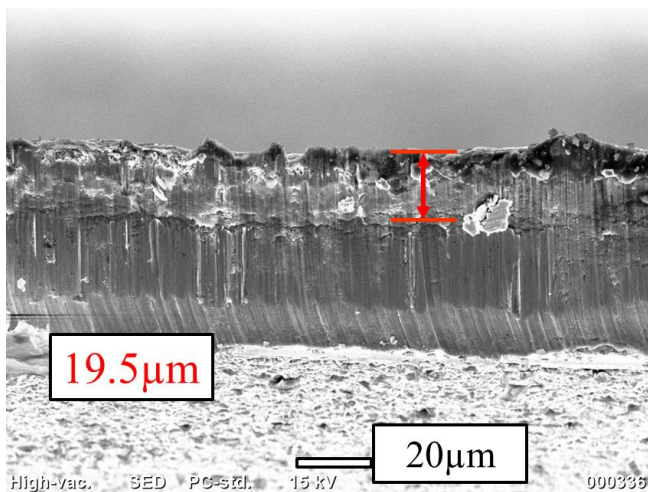


図 11. 192kHz 成膜における SEM 断面像

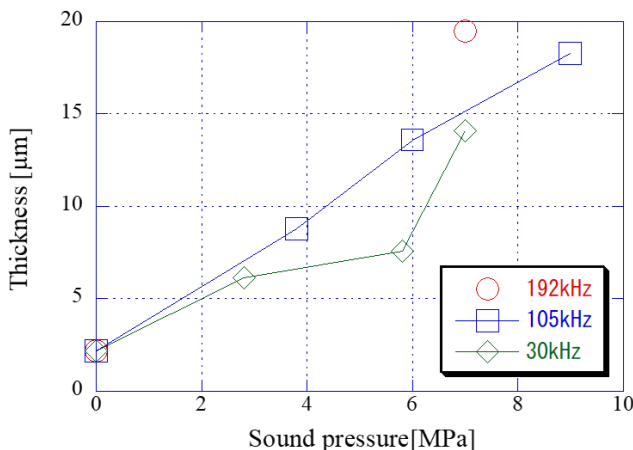


図 12. 各照射周波数による照射音圧と PZT 膜厚の関係

5 まとめと今後の展望

高周波超音波アシスト水熱合成法によるチタン基板上への PZT 成膜において、105kHz と 192kHz の超音波を出力できる振動子を設計した。この振動子を用いて成膜実験を行い、先行研究⁴⁾よりも 5 μm 程度厚い 19.5 μm の PZT 膜を成膜することができた。また、ソノケミストリーでは、超音波化学反応効率は周波数が高いほど向上し、200kHz において最大になるとされ、照射音圧が高いほど、その化学的な効果が高いとされる。水熱合成法における成膜においてもこの傾向は成り立ち、より厚い PZT 膜とすることができた。

本研究で成膜した PZT 膜は圧電定数などの特性は測定されていないため、高周波で成膜した PZT 膜の特性を明らかにする必要がある。また更なる PZT 厚膜化をさせるためには、最適な照射周波数を保ちつつ、照射音圧をある程度上げる事が求められる。また、XRD から分かったように、成膜した PZT 膜は先行研究⁴⁾とは違い MPB の組成から遠ざかってしまった。圧電定数の向上や厚膜化させるために PZT 前駆体に添加する酸化チタンの量を調整しなくてはならない。

参考文献

- 1) Katsuhiko Shimomura, Takaaki Tsurumi, Yoko Ohba and Masaki Daimon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, pp.2174-2177, 1991.
- 2) Takeshi Morita, Minoru K. Kurosawa and Toshiro Higuchi, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 45, pp. 1178-1187, 1998.
- 3) Mutsuo Ishikawa, Minoru Kurosawa, Akito Endoh, Shinichi Takeushi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, pp.4342-4346, 2005.
- 4) Kanako Ohta, Gaku Isobe, Peter Bornmann, Tobias Hemsell and Takeshi Morita, *Ultrason.*, vol. 53, pp. 837-841, 2013.
- 5) Tam Thanh, Yoshiyuki Asakura, Shinobu Koda, Keiji Yasuda, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol 39, pp.301-306, 2017.
- 6) Shinobu Koda, Takahide Kimura, Takashi Kondo, Hideto Mitome, *Ultrason. Sonochem.* 10(3), pp. 149-156, 2003.
- 7) 渡辺裕二,津田米雄,森榮司, 日本音響学会誌, 51 巻, 7 号, pp. 501-508, 1995.
- 8) Katsuhiko Saigusa and Takeshi Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, 07KC05, 2016.