

東京大学大学院新領域創成科学研究科
人間環境学専攻

2019 年度

修士論文

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

2020 年 2 月 5 日提出

指導教員 森田 剛 教授 印

学籍番号 47-186724

根本 稔

第1章	序論	1
1.1	はじめに	2
1.2	医療用超音波プローブ	4
1.3	水熱合成法	6
1.4	超音波アシスト水熱合成法による PZT 成膜	8
1.5	ソノケミストリーの応用	9
1.6	本研究の目的	10
第2章	圧電体とソノケミストリー	11
2.1	はじめに	12
2.2	圧電体とは	12
2.2.1	誘電体の分類とその種類	12
2.2.2	強誘電体とは	13
2.2.3	PZT の組成と結晶構造	15
2.3	圧電方程式と圧電定数	17
2.4	圧電体の等価回路	19
2.5	圧電体の応用	22
2.5.1	超音波モータ	22
2.5.2	インクジェットヘッド	23
2.6	圧電体の成膜方法	24
2.6.1	スパッタリング法	24
2.6.2	ゾル・ゲル法	25
2.6.3	CVD 法	25
2.7	ソノケミストリーについて	26
2.7.1	キャビテーションの発生	26
2.7.2	キャビテーション閾値	29
2.7.3	周波数依存性	33
2.8	先行研究	34
2.8.1	最適超音波照射時間	34
2.8.2	繰り返し成膜とその評価	36
第3章	高周波振動子の製作	39
3.1	はじめに	40
3.1.1	ランジュバン型振動子	40
3.1.2	超音波アシスト用振動子	41
3.2	高周波振動子の概要	42
3.2.1	ランジュバン型振動子の 200kHz 要件と難点	42

3.2.2	細棒型振動子の設計と開発	42
3.3	高周波振動子の設計	44
3.4	振動系の設計	49
3.5	振動子の製作	51
3.6	振動子の評価	53
3.6.1	周波数特性	53
3.6.2	常温における高周波振動子の振動速度	55
3.6.3	高温環境における高周波振動子の振動速度	58
3.6.4	水中における音圧測定	60
3.6.5	キャビテーションによる機械的作用	63
第4章	実験方法と評価方法	65
4.1	水熱合成法によるPZT成膜	66
4.2	高周波超音波アシスト水熱合成法	67
4.2.1	成膜実験系	68
4.2.2	成膜手順	72
4.3	成膜したPZT膜の評価方法	73
4.3.1	走査型電子顕微鏡(SEM)	73
4.3.2	X線回折分析装置(XRD)	75
第5章	PZT膜の成膜実験	77
5.1	はじめに	78
5.1.1	Ti基板の測定結果	78
5.1.2	水熱合成法によるPZT成膜	79
5.2	超音波照射条件と厚膜化の関係	81
5.3	105kHz超音波照射による成膜	86
5.4	105kHzにおける最適超音波照射時間	92
5.5	105kHz超音波による音圧変化による検討	96
5.6	192kHz超音波による成膜	101
5.8	超音波周波数における厚膜化の関係	104
第6章	結論	105
6.1	本研究のまとめ	106
6.2	課題と今後の展望	107
	参考文献	109
	謝辞	115

第 1 章 序論

1.1	はじめに	2
1.2	医療用超音波プローブ	4
1.3	水熱合成法	6
1.4	超音波アシスト水熱合成法による PZT 成膜.....	8
1.5	ソノケミストリーの応用	9
1.6	本研究の目的	10

1.1 はじめに

機能的電子材料の中でも幅広い分野で応用されているものに圧電材料がある。圧電体は外部電界によって電界誘起歪みを生じる圧電逆効果と、圧力によって電荷を発生する圧電正効果を有する。これは、結晶構造の非対称性から発生するものであり、この2つの現象を総じて圧電効果と呼ぶ。圧電体は、電氣的-機械的変換素子として、超音波モータ、インクジェットプリンタのヘッド用アクチュエータ、液晶ディスプレイのバックライト用トランス、超音波センサ、さらには通信用フィルタやクロックジェネレータ用発振子などとして使用されている。圧電体の薄膜化およびその特性が向上することにより、これらのデバイスが小型化、高機能化が期待できる。

これらの応用の中でも医療用超音波診断装置に用いられる超音波プローブは、超音波の反射を用いて体内を画像化するものであるが、圧電体の高機能化によって今まで体表から観察が困難であった箇所も診断することが可能になる。本研究では、様々な圧電材料がある中でも圧電定数が比較的大きいことで知られている、チタン酸ジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)通称 PZT を用いる。超音波プローブは、縦振動の共振駆動をさせる為、駆動部分である圧電体を透過する音速と厚さが重要になる。音速は、材料固有の値の為、圧電体の厚さが駆動周波数を決定する。その為、本研究において PZT の厚さに注目した。

本研究では、PZT を Ti 基板上に成膜する水熱合成法を用いる。水熱合成法は高温高压における水溶液イオン反応を用いた無機材料合成^[1]であり、他の合成法に比べて、低温で成膜することができ、また成膜方法が簡単で様々な形状のものにまで成膜できる。しかしながら、成膜時間が長いという点で実用性に欠いている。

そこで、我々の研究グループでは、超音波を照射し反応を促進させる方法を考案し、事実、一回で得られる PZT 膜の厚さが増加し、従来よりも少ない回数で目標の膜厚に達する事を可能にした^{[2][3]}。超音波を用いる分野であるソノケミストリーでは、超音波の音圧が高いほど、こうした化学的な効果が高いとされ、また最適な周波数が存在する。

本研究では、更なる化学的な効果を期待して、以前よりも高周波である 100kHz と最適とされる 200kHz を出力できる超音波振動子を再設計した。従来のランジュバン型振動子と呼ばれる形状では、高周波にするほど、振動子の長さを短くする必要があり、十分な音圧を生み出すことができなかった。そこで高次モードを用いた細棒型超音波振動子を採用し、高周波でも先行研究と同等以上の音圧をもつ超音波振動子の作製を目指した。また、その超音波振動子を用いて成膜実験を行い、膜厚を測定した。さらに、様々な周波数で音圧を変えて成膜した PZT 膜の膜厚を比較し、ソノケミストリーにおける効果が PZT の成膜において有益であるか検証を試みた。

1.2 医療用超音波プローブ

超音波プローブは、超音波を対象物に向け照射し、その反射を再度受信する事により、対象物までの距離を検出し、その反射波の強さで物質の違いや対象物の構造を測定する事ができる^[4]。基本的な構造を図 1.1 に示す。駆動部分に圧電体が用いられており、超音波の発生と受信に使われている。圧電体にはバックキング材が張り付いており、余分な振動を抑え画像の分解能を向上させる効果がある。また、音響レンズと圧電体の間には音響整合層が用いられている。これは圧電体と測定対象、例えば人体であれば音響インピーダンスの差が大きい為故にその境界において超音波が反射してしまうのを防ぐ役割がある。その為、超音波照射効率を高めるような、圧電体と測定対象との中間の音響インピーダンスをもつ物質を入れる必要がある。

圧電体はより高い音圧を持つ超音波を出力する為に厚み方向に共振駆動させる。そのため、圧電体の厚さによって出力周波数が決定する。圧電体が $\lambda/2$ 共振する時、圧電体の縦波の音速 v 、圧電体の厚さ t とすると共振周波数 f_r は

$$f_r = \frac{v}{2t} \quad (1-1)$$

で表される。また、測定対象によって使用される照射周波数は異なる。以上から、測定対象にはそれぞれに合った厚さの圧電体が求められ、様々な超音波プローブがある(図 1.2)。例えば、腹部や甲状腺など体表に近い対象を診断する場合、3~14MHz の照射周波数を出力できるプローブが用いられ、(1-1)の式よりおよそ 200 μm の厚さの圧電体が必要となる。心臓や脳など体表から離れた対象を診断する場合は 2MHz の照射周波数を出力するプローブの為に、200 μm よりも厚くなる。200 μm 程の厚さならばバルク圧電体から削り出しによって形成される。

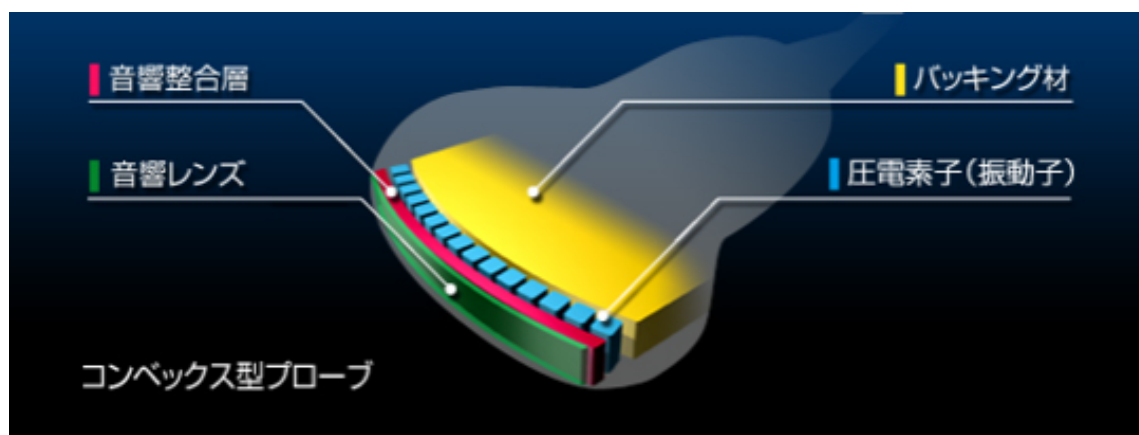


図 1.1 超音波プローブの基本原理^[4]

一方、超音波内視鏡、ドップラー血流用や眼科用の超音波プローブでは 15~30MHz の照射周波数を用いられる。この周波数は(1-1)式より計算すると 50 μ m ほどの厚さの圧電体が求められる。この厚さはバルクから削り出すには薄い^[1]。

そこでバルクから削り出すのではなく、薄膜が用いられている。最も多く使われている圧電体にポリフッ化ビニリデン (PVDF) がある。PVDF は音響インピーダンスが人体のものに近い為、超音波を照射した反射が少なく効率が良いメリットがある。しかし、圧電定数が小さい事や、耐久性・耐水性に問題がある。

そこで本研究では、音響インピーダンスが PVDF に比べ大きいデメリットがあるが、圧電定数が比較的大きい PZT を採用する。各材料の音響インピーダンスと圧電定数を表 1.1 に纏める。近年、RoHS 指令で鉛の使用を制限されており、非鉛圧電体の研究が活発にされている^[6]。しかしながら、医療機器の廃棄物は廃棄方法が厳格化されているため、環境を汚染する心配がない。そのため医療分野などの限られた範囲においては、高い性能の PZT は使用が許されており、研究も盛んである^[7]。



図 1.2 様々な超音波プローブ^[5]

表 1.1 PVDF と PZT のそれぞれのパラメータ

	音響インピーダンス ($10^6\text{kg/m}^2\text{s}$)	圧電定数
人体	1.5	-
PVDF	◎ 2.7	× 27
PZT	× 30	◎ 145

1.3 水熱合成法

PZT 薄膜を作る方法は大きくわけて、スパッタリング法、ゾル・ゲル法、CVD 法などがある。これらの伝統的な方法は焼結させなければいけないことが多く、それには 800 度程度まであげるのので、PZT のキュリー点 T_c (圧電性を消失してしまう温度) を越してしまい、ポーリング (分極処理) する必要がある。また、ポーリングするには高い電界をかけるため質の良い膜が求められる。

水熱合成法は、高温高压下における水溶液イオン反応を利用した液相合成法である。原料となる前駆体と Ti 基板を容器内に入れて密閉する。容積が一定の密閉された容器内に溶液を入れると、容器内で水蒸気圧が飽和する。容器を電気炉などで加熱すると容器内部の飽和水蒸気圧が上昇する。温度 $T[^\circ\text{C}]$ 、水の飽和水蒸気圧 $E[\text{Pa}]$ 、は以下の Tetens の近似式により求める事ができる。

$$E = 611 \times 10^7 \frac{7.5T}{T+237.3} \quad (1-2)$$

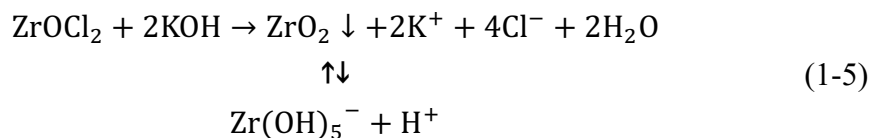
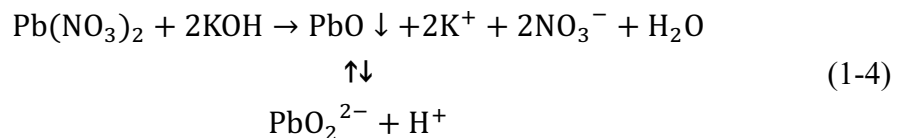
PZT の成膜では反応容器を 160°C に熱するため、内部の蒸気圧は $E=6.4 \times 10^5 [\text{Pa}]$ になる。容器内の全圧はこれに空気の分圧を足した値になる。常温 (20°C)、大気圧 ($1.013 \times 10^5 \text{Pa}$) で密閉したとすると空気の分圧 $P_a [\text{Pa}]$ はボイル=シャルルの法則により、以下の式で表すことができる。

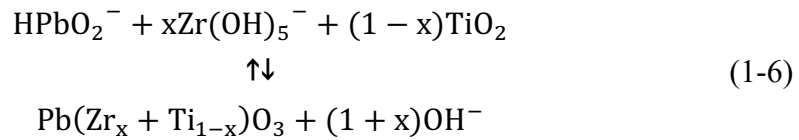
$$P_a = \frac{273 + T}{273 + 20} \times 1.013 \times 10^5 \quad (1-3)$$

この式より、 160°C の PZT 成膜において、 $P_a=7.9 \times 10^5 [\text{Pa}]$ となる。従って 160°C における反応容器内の全圧は $7.9 \times 10^5 [\text{Pa}]$ となり、約 7.8 気圧に相当する。

容器内は、約 7.8 気圧の高压状態のまま保たれるので、水は沸騰することなく、容器内で液体として存在する。このような高温高压状態では、通常の下では溶解しない物質を溶解させ、起こり得ない反応を発生させることができる^[1]。

水熱合成法による PZT 多結晶膜の成膜は原料となる Pb^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} のイオンを含んだ強アルカリ性の KOH 水溶液中に行われる。これらの出発原料と Ti 基板を反応容器に入れて密閉する。ヒーターで熱を与えてイオン交換反応により PZT が成膜されていく。出発原料から PZT が生成される反応を以下の式に示す^[1]。





また、水熱合成法は他の成膜方法に比べ、以下の点において利点がある。

- ・安定状態で膜が作られるので、焼結する必要がない
- ・160°Cなのでキュリー点 T_C を超えず、ポーリングする必要がない。
- ・密閉空間で不純物が入りづらく、表面状態が綺麗。
- ・成膜手順が簡単かつ成膜装置が小型で安価である。
- ・デコボコは勿論、立体形状のものにも成膜可能。

その特徴を活かして様々なデバイスを作製するために広く研究されている。しかしながら、水熱合成法には合成時間が非常に長いという問題点がある。従来の水熱合成法ならば24時間の反応PZTは2 μm 程度であった。過去の研究によると目標となる50 μm に達するまで、石河らは12時間かかる水熱合成法を20回^[8]、神田らは55 μm の厚膜を得るのに30回^[9]の合成を繰り返さなければならなかった。また、密に成膜されない為、電極を付けた際に電氣的短絡を起こし易い短所もある。

水熱合成法を用いた圧電薄膜の合成例としては高品質エピタキシャル薄膜の合成^[10]などが報告されており、水熱合成法を用いた多結晶膜の応用例としては、円筒型超音波モータ(図1.3)^[11]、超音波トランスデューサ^[12]などが報告されている。

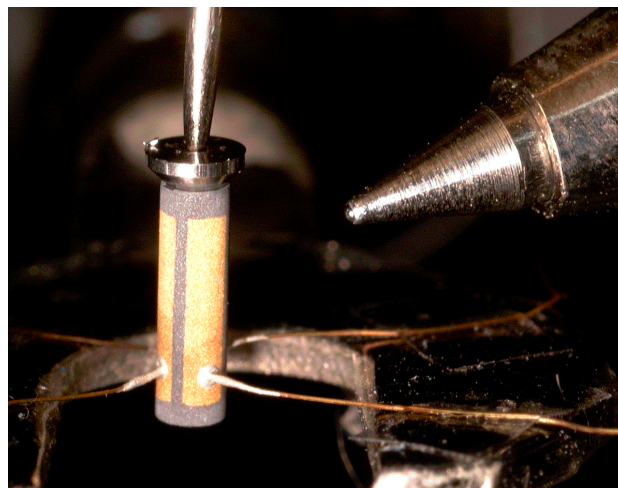
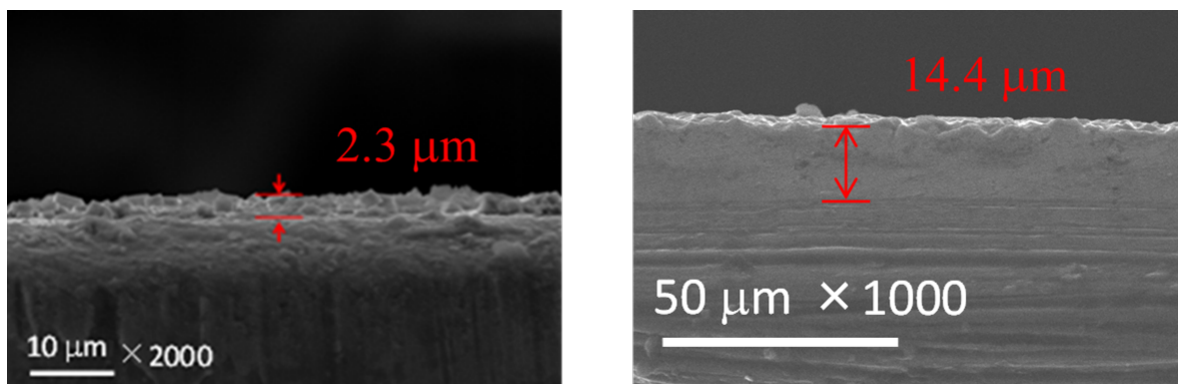


図 1.3 水熱合成法による PZT 膜を用いた小型超音波モータ^[11]

1.4 超音波アシスト水熱合成法による PZT 成膜

我々の研究グループでは成膜中に超音波を照射することにより化学反応を促進する方法である“超音波アシスト水熱合成法”を考案した。図 1.4(a)は超音波を照射しない、従来の水熱合成法を用いて成膜した PZT 膜の断面図である。膜厚が $2\mu\text{m}$ ほどと前述の通り薄く、これでは合成の繰り返し回数が増え、成膜に時間がかかる。しかしながら、超音波を照射した図 1.4(b)では、従来の 6 倍ほどの $14\mu\text{m}$ を超える PZT 膜を一回の成膜で得られるようになった^[13]。本手法を用いれば少ない回数で目標となる $50\mu\text{m}$ の厚膜に達する事ができるようになった。また、一般的に水熱合成法を用いて成膜した PZT 膜は相対密度が低く、電氣的な短絡を起こし易い問題点があったが、超音波を照射した PZT 膜は、粒径が細かく密な PZT 膜が成膜できた。ユニモルフ型アクチュエータとして評価した際、従来の水熱合成法で成膜した PZT 膜より、同じ厚膜でもより高い振動速度を得られる^[14]。



(a)超音波照射なし

(b)超音波照射あり

図 1.4 水熱合成法によって成膜した PZT 膜の SEM 断面図^[13]

1.5 ソノケミストリーの応用

超音波アシスト水熱合成法のような超音波により化学反応を活性化させる分野をソノケミストリーと呼ばれる。詳しくは 2 章にて説明するが、主にこれはキャビテーションの発生によるものとされており、化学反応は超音波の音圧と周波数により依存する。図 1.5 のように化学反応速度は音圧の大きさに比例し、また図 1.6 のように化学反応効率は周波数が 200kHz から 600kHz において最大となる。

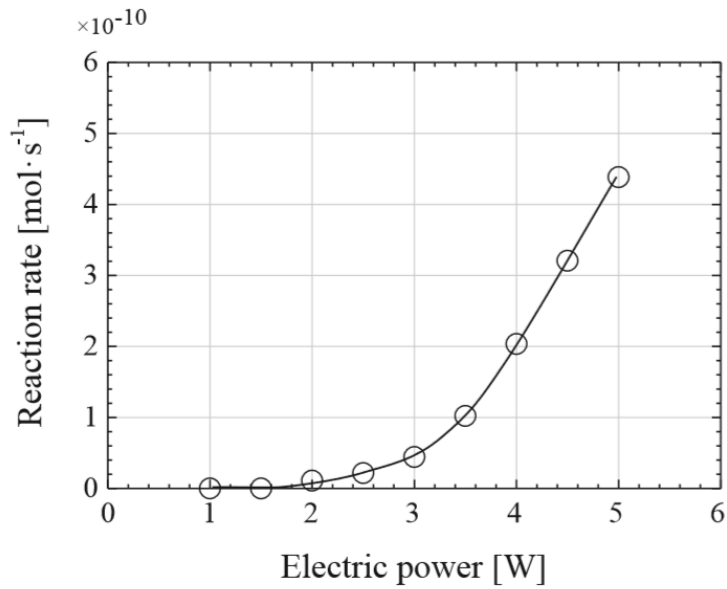


図 1.5 キャビテーション効果の超音波照射音圧の依存性^[15]

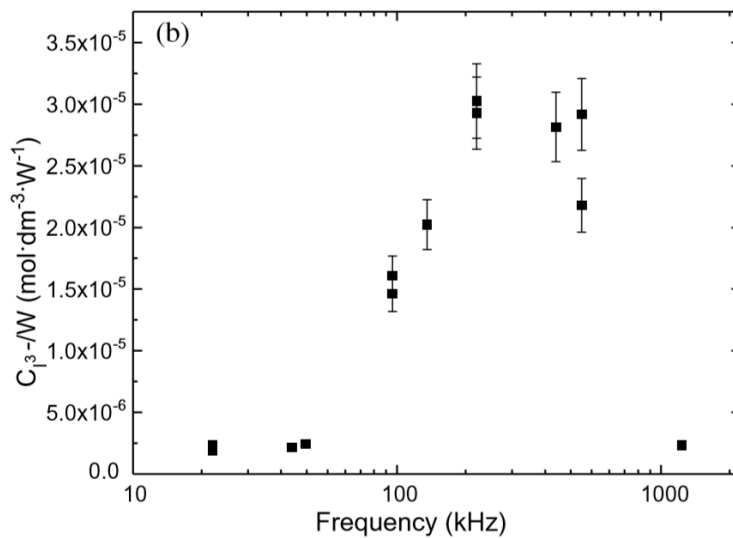


図 1.6 超音波化学反応効率の周波数依存性^[16]

1.6 本研究の目的

従来までの研究で、水熱合成法で PZT 膜を成膜する上で超音波照射することによって、6 倍ほどの 14 μm を超える厚い膜の PZT 膜を得ることができた^[13]。このことにより、ソノケミストリーによって得られる効果は水熱合成法を用いた PZT 成膜にとって非常に効果あることが分かった。前述の通り、ソノケミストリーでは、高い音圧ほど化学的な効果が高く、また最適な周波数が存在する^{[15][16]}。先行研究において PZT 膜は厚膜化したがる、1 回で得られる膜厚を増やし、成膜回数を減らす必要がある。

そこで本研究では、より高い音圧かつ最適な周波数を用いて更なる厚膜化を目指した。超音波アシスト水熱合成法は 30kHz の超音波を用いていた。超音波化学反応効率が最大になる 200kHz の強力な超音波を出力できる振動子を製作することは 3 章で述べるが難しく、またそのような振動子の既製品はない。そのため、化学反応効率がそれよりも高い 100kHz と最適とされる 200kHz の超音波を出力できる超音波振動子を再設計し、その超音波振動子を用いて成膜実験を行った。これを高周波超音波アシスト水熱合成法と名付けた。さらに超音波の周波数と音圧により PZT 膜の厚膜に寄与するのか検討を試みた。

第 2 章 圧電体とソノケミストリー

2.1	はじめに	12
2.2	圧電体とは	12
2.2.1	誘電体の分類とその種類	12
2.2.2	強誘電体とは	13
2.2.3	PZT の組成と結晶構造	15
2.3	圧電方程式と圧電定数	17
2.4	圧電体の等価回路	19
2.5	圧電体の応用	22
2.5.1	超音波モータ	22
2.5.2	インクジェットヘッド	23
2.6	圧電体の成膜方法	24
2.6.1	スパッタリング法	24
2.6.2	ゾル・ゲル法	25
2.6.3	CVD 法	25
2.7	ソノケミストリーについて	26
2.7.1	キャビテーションの発生	26
2.7.2	キャビテーション閾値	29
2.7.3	周波数依存性	33
2.8	先行研究	34
2.8.1	最適超音波照射時間	34
2.8.2	繰り返し成膜とその評価	36

2.1 はじめに

本章では、PZTの結晶構造、組成や圧電体の圧電定数や材料定数などの基本事項を紹介する。また、圧電体の応用例、成膜方法や、本研究の根幹であるソノケミストリーについて述べる。

2.2 圧電体とは

2.2.1 誘電体の分類とその種類

物質を構成する原子は、正の電荷をもつ原子核と、負の電荷を持つ電子とからなる。電界を加えると正電荷はマイナス方向に、負電荷はプラス方向に引かれて分極を生じる。このような物質を誘電体と呼ぶ。誘電体は、大きな電気抵抗を持ち、電界をかけても分極するだけでほとんど電流が流れないので、絶縁体とも呼ばれる。結晶に応力を加えると結晶格子に歪みを生じるが、そのうち対称中心を持たない結晶群は、歪みの他に分極を生じる。この現象は1880年キュリー兄弟により発見されたもので、圧電正効果（またはCurie効果）と呼ばれている。また逆にこのような結晶に電界をかけると歪みまたは応力を生じる。この現象は圧電逆効果（またはLippmann効果）とよばれる。すなわち、機械的力（応力）を電気的信号（電界）に、また逆に電気信号を機械的力に変換できる。この2つの現象を総称して圧電効果といい、このような特性を有する物質を圧電体という。図2.1に誘電体・圧電体また次に紹介する焦電体・強誘電体の関係を示す。

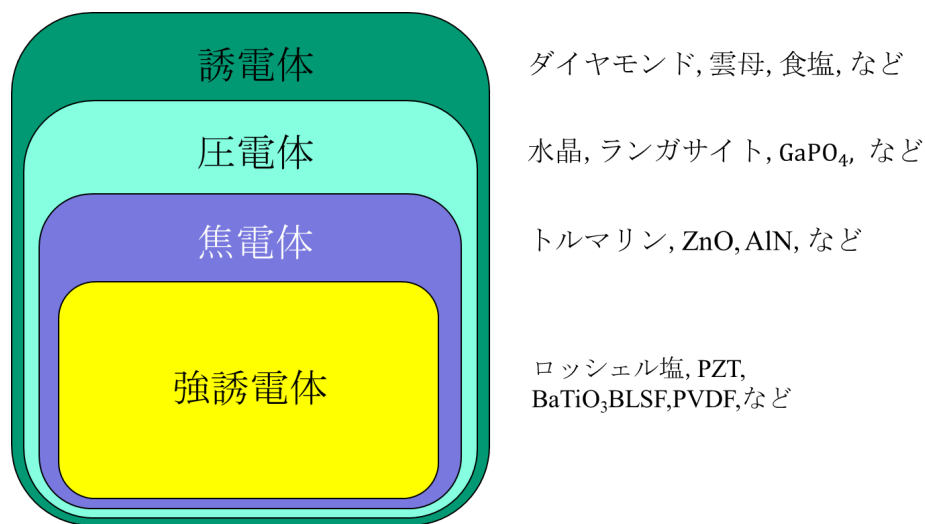


図 2.1 誘電体の分類

2.2.2 強誘電体とは

圧電性を示す結晶のうち、特に対称性の低い結晶群は、電界または応力の加わらない状態ではじめから有限の大きさの分極を有していて、これを自発分極という。このような結晶では、温度を変えると原子の熱振動状態などで結晶が歪むので、自発分極の大きさも変化して、この変化分が電位差を生じる。この性質を持つ物質を焦電体という。また自発分極を持つもので、外部電界によりその方向を反転できるものを強誘電体という。強誘電体には圧電性の大きなものが多く、圧電材料の主要なものを占めている^[7]。

代表的な強誘電体として、チタン酸バリウム(BaTiO_3)、ニオブ酸カリウム(KNbO_3)、チタン酸ビスマスナトリウム($(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$)、本研究で用いる PZT がある。これらは図 2.2 に示すペロブスカイト構造という結晶構造をもつ。PZT を例にとり、その結晶構造を説明すると Pb は A サイトと呼ばれる頂点に、O は面心に、Zr か Ti は B サイトと呼ばれる中心にある構造をもっている。一般に、 ABO_3 の化学式で表される。A イオンは単位格子の 8 隅、O イオンは 6 つの面の中心、そして B イオンは立方格子の中心を占めている。一般的には固体や液体の誘電体では原子に作用する外部電界ばかりでなく、原子間の双極子モーメント P による電界も考えなくてはならず、すべての原子が他の原子によって立方的に囲まれているならば、 $E + (4\pi/3) \times P$ が成立する。PZT において、A イオンと O イオンについてはこのことが成立している。しかし O イオンと B イオンについては成立していない。理想的なペロブスカイト構造の場合、O イオンと B イオンとの間に強い共有結合が存在する。そのため局所場定数は通常の子の $4\pi/3$ に比べて約 8 倍の大きさになるといわれている。このため、PZT の B サイトである Zr、Ti イオンは 4 価と価数の大きなイオンであり、一層大きな局所場の影響を受け、8 面体の中心位置が変化しやすい状態におかれている。このことは Zr、Ti を B サイトにもつペロブスカイト構造は強誘電体の出現に本質的に有利であることを示している。

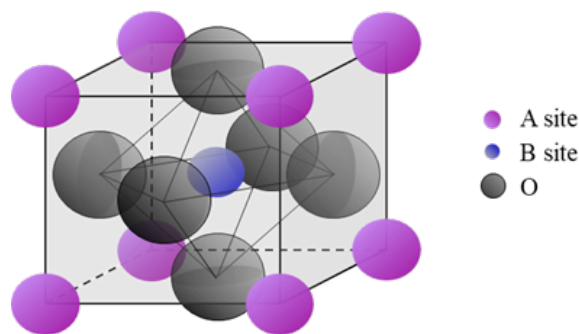


図 2.2 ペロブスカイト構造

強誘電体セラミックスは結晶の集合体であり、一般に 1~5 μm 程度の結晶粒 (grain) から構成されている。セラミックスのような結晶体における自発分極の方向は、各結晶粒が自然発生的にあらゆる方向を向いている (図 2.3(a))。この状態では、外部から電界を加えても各結晶粒の圧電効果が相互に打ち消し合い、歪みの発生すなわち圧電逆効果は表れない。したがって、圧電性を持たせるためには、このような強誘電体に高い直流電界 (数 kV/mm) を加えて、自発分極の方向をそろえなければならない (図 2.3(b))。この操作を分極 (ポーリング) 処理といい、分極処理をした方向を分極軸方向という。このようにして、分極された強誘電体は、電界を取り除いてもこの状態はほぼそのまま保たれる (図 2.3(c))。

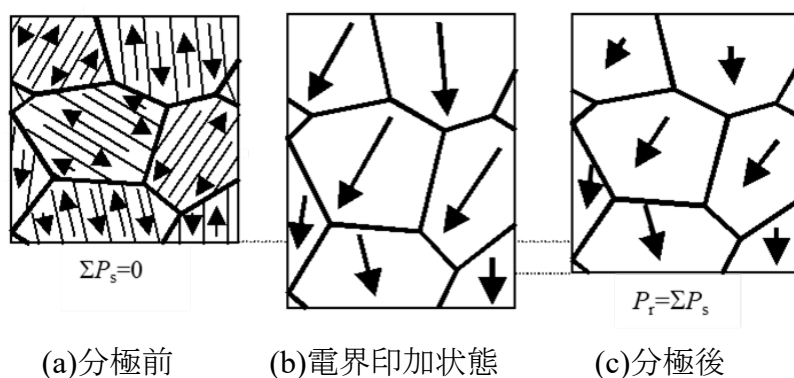


図 2.3 圧電体のドメイン

この分極後の強誘電体に電界を加えると、各結晶粒の圧電性は相殺されることなく全体に歪みが生じ、圧電体としての機能が発現される。また、強誘電体に交流電界を加えた時、分極 P と電界 E は図 2.4 に示すヒステリシス曲線を描く。すなわち、一度電界を印加したものは、電界を取り去っても元の状態には戻らず、残留分極 P_r が残ることを意味する。この残留分極を打ち消すには、さらに逆向きの電界が必要となり、これに必要な電界を抗電界 E_c と呼ぶ。

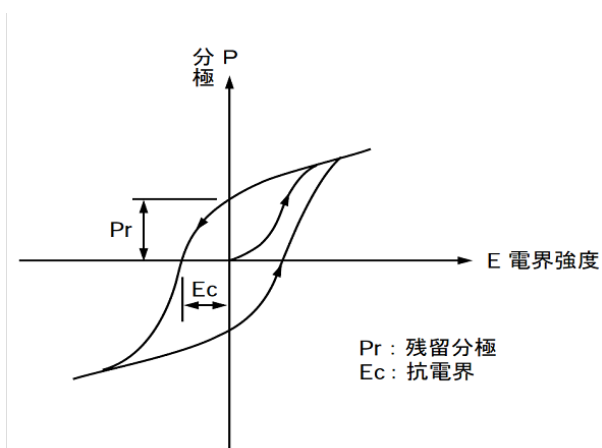


図 2.4 P-E ヒステリシスループ

2.2.3 PZT の組成と結晶構造

本研究で扱う PZT は、圧電定数が比較的高いことで知られている。チタン酸鉛とジルコン酸鉛の混晶である PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) は Zr と Ti の比率が変わると、図 2.5 に示すようにペロブスカイト構造における縦軸と横軸の長さである格子定数 a と c の値が変化する^[18]。結晶中にジルコニウムの量が多い時($x > 0.52$)、結晶格子の三辺が $a=b=c$ となる菱面体晶をもつ。分極方向は対角線方向である。一方、結晶中にチタンの量が多い時($x < 0.52$)、結晶格子が $a=b$ 、 $a \neq c$ となる正方晶をもつ。分極方向は c 軸方向である。

また、菱面体晶と正方晶の境界付近($x=0.52$)はモルフォトロピック相境界 (MPB) と呼ばれ、圧電定数が著しく大きくなる為、殆どの圧電デバイスにおいてこの MPB の組成をもつ PZT が用いられている。詳細は明らかになっていないが、MPB の組成を持つ結晶は菱面体晶と正方晶の両方の分極方向を取れることにより圧電定数が上がる説や単斜晶をもつことによる影響である説^[19]などがある。

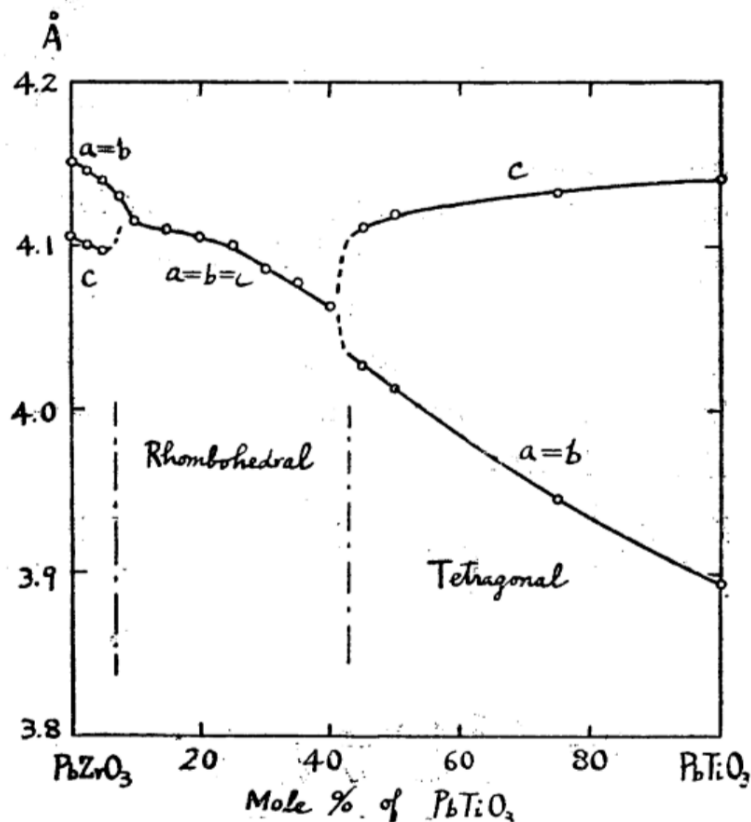


図 2.5 PZT の結晶構造と格子定数^[18]

また、PZT は勿論、強誘電体は、温度を上昇させていく事と、ある温度以上になると自発分極が完全に消滅し常誘電体になる現象が起こる。この転移温度はキュリー点 T_C と呼ばれ、当然ヒステリシスループは T_C 以下の強誘電相のみで観測される。 T_C での相転移に伴い、比誘電率、弾性率、比熱などの多くの物理的性質に変化が見られる。

各組成の温度による結晶構造の変化を図 2.6 に示す。 F_T は正方晶、 F_R は菱面晶、 P_C は立方晶を表している。およそ 370°C 程度にキュリー点 T_C をもち、キュリー点 T_C 以上だと立方晶となり非圧電性がない結晶となる。また、一度温度をキュリー点 T_C よりも上げてしまうと、前項で述べたように各結晶粒の自発分極があらゆる方向を向いてしまい、ポーリングをする必要がある。

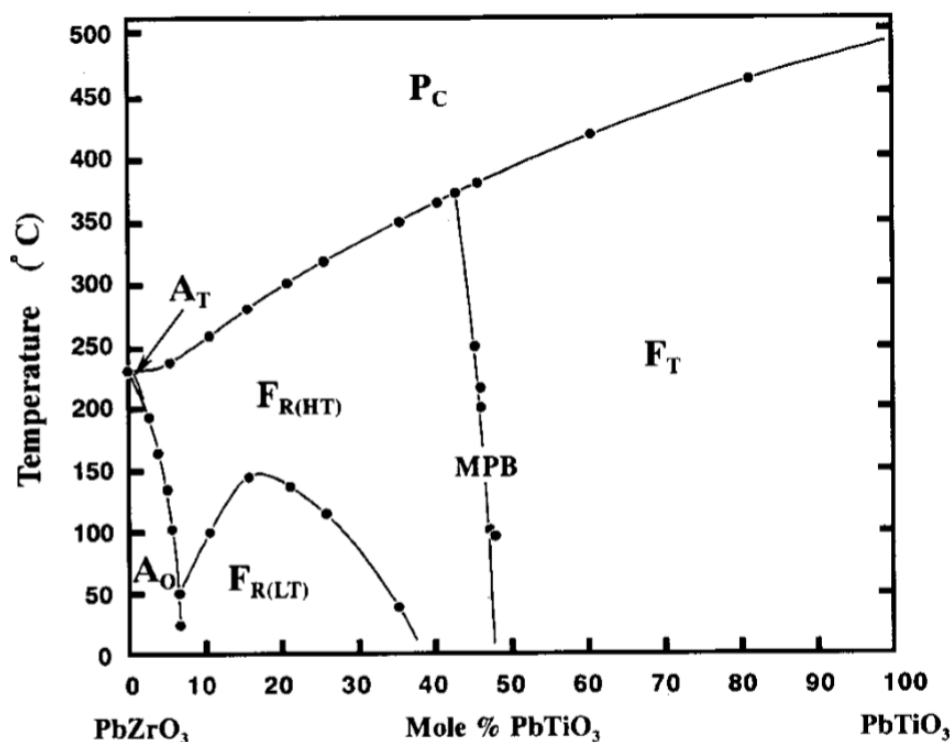


図 2.6 温度変化による PZT の相転移^[20]

2.3 圧電方程式と圧電定数

圧電体に応力 T と電界 E を加えたとき、生じる歪み S および電気変位 D は次式で表される。

$$\text{d 形式} \quad \mathbf{S} = s^E \mathbf{T} + d \mathbf{E} \quad (2-1)$$

$$\mathbf{D} = d \mathbf{T} + \varepsilon^T \mathbf{E} \quad (2-2)$$

この両式を圧電基本方程式といい、2つの式が圧電 d 定数を介して結合していることから d 形式と呼ぶ。ここで、 d は圧電定数、 s は弾性定数（弾性コンプライアンス）、 ε は誘電率である。右肩の添字は、変数が固定されていることを意味する。例えば s^E の場合 $E=0$ という条件を満たしたまま S と T の関係を求めた時のコンプライアンスの値であることを示す。このほかに、独立変数と従属変数の選び方で、 e , g , h 形式で表すこともできる。

$$\text{e 形式} \quad \mathbf{T} = c^E \mathbf{S} - e \mathbf{E} \quad (2-3)$$

$$\mathbf{D} = e \mathbf{S} + \varepsilon^S \mathbf{E} \quad (2-4)$$

$$\text{h 形式} \quad \mathbf{T} = c^D \mathbf{S} - h \mathbf{D} \quad (2-5)$$

$$\mathbf{E} = -h \mathbf{S} + \beta^S \mathbf{D} \quad (2-6)$$

$$\text{g 形式} \quad \mathbf{S} = s^D \mathbf{T} + g \mathbf{D} \quad (2-7)$$

$$\mathbf{E} = -g \mathbf{T} + \beta^T \mathbf{D} \quad (2-8)$$

ここで、 g は電圧出力定数、 e 、 h は圧電応力定数、 β は逆誘電率である。圧電体は分極処理を施すことにより圧電性が生じるので、分極処理をした圧電体は分極方向と他の方向とは性質が異なる。 d 形式の場合、電気変位 D は $D_1 \sim D_3$ の成分からなる一階のテンソルで表され、応力 T は $T_1 \sim T_6$ の2階のテンソルで表されることから、両者を関係づける d 定数は3階のテンソル d_{nj} ($n=1 \sim 3$, $j=1 \sim 6$) となる。同様に歪み S は、2階のテンソル ($S_1 \sim S_6$) で、応力も2階のテンソルであることから両者を関係づけるコンプライアンス s^E は、4階のテンソル (s_{ij}^E , $i=1 \sim 6$, $j=1 \sim 6$) になる。また圧電体では、結晶の対称性を考慮した場合、0 あるいは他と等しい定数が存在する為、非常に簡単になる。その為、独立な変数は減り、一般的な圧電セラミックスにおける 0 でない独立な係数は次の 10 個になる (d 形式の場合)。

$$s_{11}^E, s_{12}^E, s_{13}^E, s_{33}^E, s_{44}^E, d_{31}, d_{33}, d_{15}, \epsilon_{11}^T, \epsilon_{33}^T$$

圧電 d 定数(以下 d と表記する)は、応力 $T=0$ の時は次式で表される。

$$d_{ij} = k_{ij} \sqrt{\epsilon_{ii}^T \cdot s_{jj}^E} \quad (2-9)$$

k_{ij} は電気機械結合係数を表している。 d の単位は正効果の場合 $\text{m/V} = \text{C/N}$ が、逆効果の場合は $\text{V} \cdot \text{m/C} = \text{m}^2/\text{C}$ が用いられる。

2.4 圧電体の等価回路

圧電振動子の共振周波数付近における電氣的等価回路は図 2.7(a)のように表され、そのアドミタンス $|Y|$ は図 2.7(b)のようになる。圧電振動子等価回路のアドミタンス Y は

$$Y = j\omega C_0 + \frac{1}{R_1 + j\omega L_1 + 1/j\omega C_1} \quad (2-10)$$

ここで $\omega(=2\pi f)$ は角周波数、 f は周波数である。

$$\begin{aligned} Y &= j\omega C_0 + \frac{1}{R_1 + j\omega L_1 + 1/j\omega C_1} \\ Y &= j\omega C_0 + \frac{1}{R_1 + j\left(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}\right)} \\ &= G + jB \end{aligned} \quad (2-11)$$

となる。ここで

$$G = \frac{R_1}{R_1^2 + \left(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}\right)^2}, \quad B = \frac{-\left(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}\right)}{R_1^2 + \left(\omega L_1 - \frac{1}{\omega C_1}\right)^2} + \omega C_0 \quad (2-12)$$

$$+ \omega C_0 \quad (2-13)$$

である。

この式より、 ω を消去すると

$$\left(G - \frac{1}{2R_1}\right)^2 + B^2 = \left(\frac{1}{2R_1}\right)^2 \quad (2-14)$$

となり、動アドミタンス円を表す。したがって、角周波数 ω を変化させたとき、 Y は複素平面上で図 2.7(b)のような動アドミタンス円を描く。図 2.7(b)において各点の周波数は

f_s : 直列共振周波数 (アドミタンス円においてコンダクタンスが最大になる周波数)

f_p : 並列共振周波数 (インピーダンス円において抵抗が最大になる周波数)

f_m : 最大アドミタンス周波数

f_n : 最小アドミタンス周波数

f_r : 共振周波数 (位相が 0 になる周波数のうち低いほう)

f_a : 反共振周波数 (位相が 0 になる周波数のうち高いほう)

である。この $(f_p - f_s)$ 、 $(f_m - f_n)$ 、 $(f_r - f_a)$ の各周波数の差より電気機械結合係数 k が求められる。両共振周波数の差を $\Delta f = f_p - f_s$ とすると

$$\text{縦効果} \quad k_{33}^2 = \frac{\pi f_p / 2f_s}{\tan(\pi \Delta f / 2f_p)} \quad (2-15)$$

$$\text{横効果} \quad \frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{-(\pi f_p / 2f_s)}{\tan(\pi \Delta f / 2f_p)} \quad (2-16)$$

$$\text{径方向効果} \quad k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1 - \sigma^E}} \quad (2-17)$$

となる(σ^E : ポアソン比)。これらの式は

$$\frac{1}{k^2} = a \cdot \frac{f_r}{\Delta f} + b \quad (2-18)$$

で近似できることが確かめられている(a, bは係数)。

さらに周波数定数、弾性コンプライアンス定数、圧電 d 定数及び機械的品質係数を求める。まず周波数定数 N は、圧電体を共一次共振させた時の波長の半分に等しく、密度 ρ および弾性定数(s または c)に依存する。縦効果 N_{33} の場合には、波長を X と表すと

$$N_{33} = f_p \cdot X = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot s_{33}^D}} \quad (2-19)$$

$$N_{31} = f_s \cdot X = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\rho \cdot s_{11}^D}} \quad (2-20)$$

となり、弾性コンプライアンス定数を求めることが出来る。ここで密度 ρ は試料の体積を V 、重量 W とした時以下の式で求めることが出来る。

$$\rho = \frac{V}{W} \quad (2-21)$$

また、 s_{33}^D と s_{33}^E の間には次の関係が成り立つ。

$$s_{33}^E = \frac{s_{33}^D}{1 - k_{33}^2} \quad (2-22)$$

誘電率を ϵ_{33}^T とすると、

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot s_{33}^E} \quad (2-23)$$

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\epsilon_{33}^T \cdot s_{11}^E} \quad (2-24)$$

となる。ここで ϵ_{33}^T は、周波数 1 kHz の時の自由誘電容量 C_t から以下の式を用いて求められる（振動長を t 、表面積を A と表す）。

$$\epsilon_{33}^T = \frac{C_t \cdot t}{A} \quad (2-25)$$

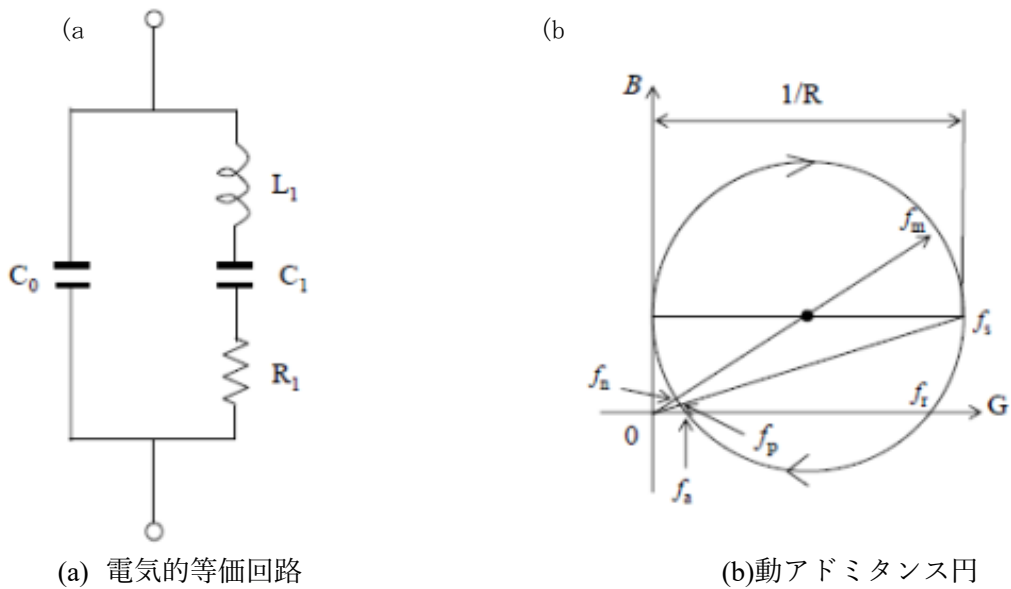


図 2.7 圧電振動子の等価回路の特徴等

2.5 圧電体の応用

本研究では医療用超音波プローブへの応用を目指したが、その他の圧電体の応用についての特徴を述べる。

2.5.1 超音波モータ

超音波モータには、さまざまな設計および動作原理があるが、主に圧電体に駆動電圧を印加する事により超音波振動するステータと直線あるいは回転するロータまたはスライダから構成され、通常 $20\sim 100\text{kHz}$ の超音波振動範囲で駆動される。一般的な振動形態と動作原理^[21]を図 2.8 に示す。

超音波モータの大きな特徴として、超音波振動は駆動周波数が高い為、振動振幅がマイクロオーダーの微小振幅であるのでモータが低速であり、また摩擦などから得る駆動力は高トルクであるという点である。加えて高応答性および高制御性をもち、また電磁モータのように巻き線や磁石を用いない為、電磁波を発生させない。更には小型で軽量な為、多関節なロボットアームや歩行アシストシステム^[22]など移動を伴うアクチュエータに非常に有利である。

この様な利点を活かして、カメラのオートフォーカスや光学機器のレンズミラーの駆動部、MRI 内の計測器の姿勢制御など幅広いデバイスに多く応用がなされている^[1]。

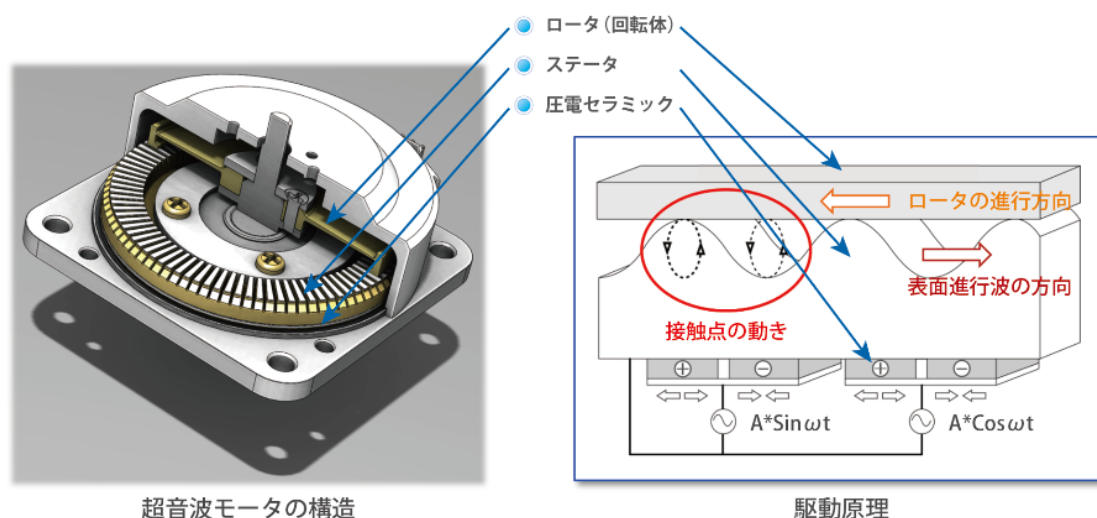
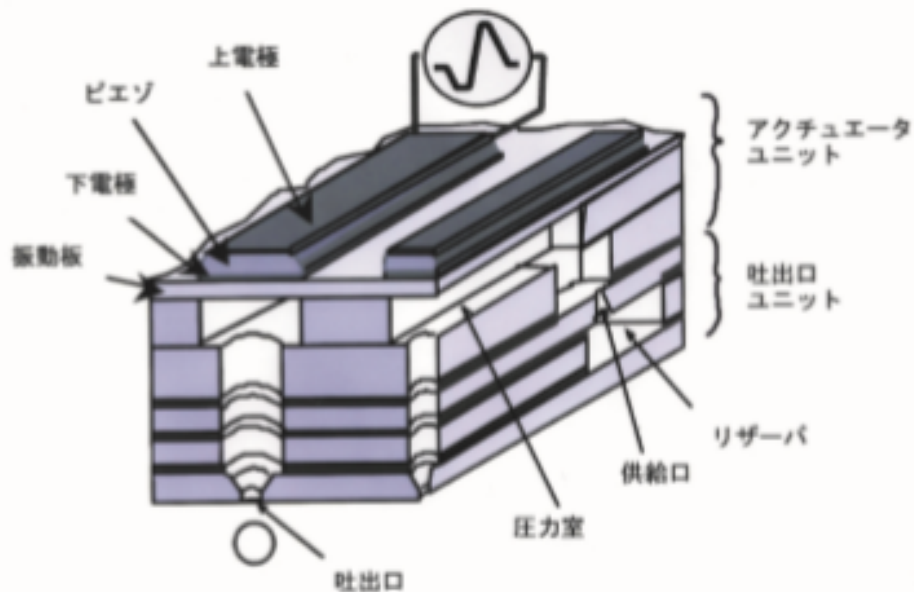


図 2.8 可能なステータ振動形態と動作原理の平面図^[21]

2.5.2 インクジェットヘッド

インクジェット技術は、微小なノズルによって微量の液滴を微小範囲に高速かつ正確に吐出させる必要がある。現在、印刷時に必要な量の液滴を吐出するオンデマンド型には主にピエゾ方式とサーマル方式がある。サーマル方式はインクを加熱して発生する泡の力を利用してインクを飛ばす単純な構造な為、印刷速度の高速化が図りやすい。しかしながら、インクの詰まりを防ぐ為、清掃によるインクの消費があり維持コストがかかる。一方、構造が複雑であり小型化し難いが、ピエゾ方式は圧電体に電圧を印加し、そこから得られる変位を用いてインクを吐出する為、液滴サイズを精密に制御する事ができ、維持コストが低い。また、熱を用いない為、ヘッドの耐久性も高い。圧電薄膜を用いたインクジェットの一例を図 2.9 に示す。圧電薄膜を用いる事によって駆動部を小型化でき、ピエゾ方式のデメリットを改善が可能である。

図 2.9 圧電薄膜を用いたインクジェット^[23]

2.6 圧電体の成膜方法

本研究では水熱合成法を用いて PZT 膜を成膜したが、そのほかの PZT 成膜の各成膜方法についての特徴を纏める。

2.6.1 スパッタリング法

スパッタリングは、コーティングや薄膜成膜など工業的にも利用されており、物理的気相成長法(PVD)の一種である。真空中でプラズマ化したアルゴンイオンをターゲット材料に衝突させ、高エネルギーを与え弾き飛ばされたターゲット材料の原子が、基板などに付着させ薄膜を形成する方法である^[24]。また、以下5つの利点がある。

- ・ Si 半導体との適合性が高い
- ・ 量産性に優れる。
- ・ 組成の制御に優れる。
- ・ 成膜速度が速い。
- ・ 成膜温度の低温化が期待できる。

しかしながら、PZT 膜を成膜する上で、PZT の結晶化にはおよそ 500°C 以上は必要であり、PZT は絶縁体であることから、焼結体ターゲットが必要になり高周波 (RF) スパッタ装置 (図 2.10) を用いる必要がある。

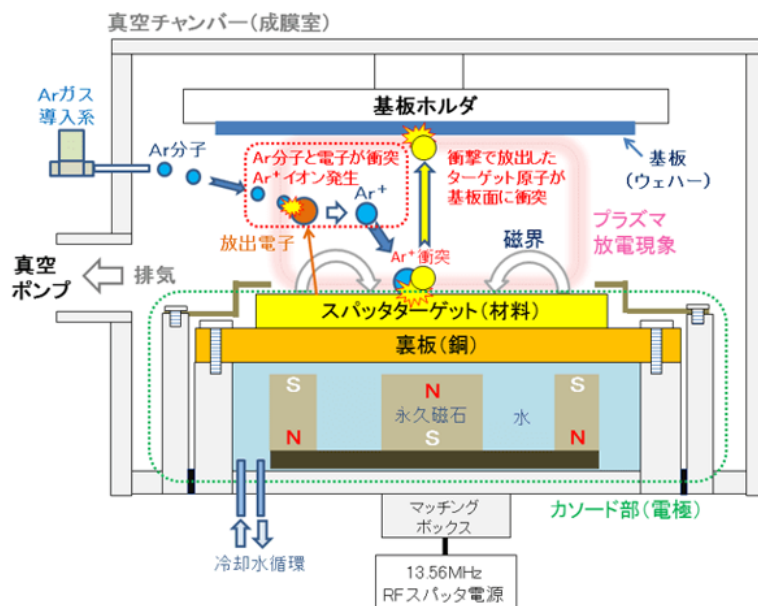


図 2.10 RF スパッタ装置の模式図^[24]

2.6.2 ゼル・ゲル法

ゼル・ゲル法は、金属 (M) の有機または無機化合物を溶液中で加水分解し、続いて重縮合反応を進ませることで、M-O-M の結合を有する重合体を形成し、これを加熱する事によりセラミックスを作製する方法である。PZT 薄膜の作製において化学溶液法を用いて試みられており、最大 10 μm 程度までの様々な厚膜をシリコン基板上に再現性よく作製する技術を確立している。出発材料は、酢酸鉛三水和物、チタニウムイソプロポキシド、ジルコニウムプロポキシドを用い、原料調合時に、Pb/Zr/Ti のモル比を任意に変化させたり他の金属化合物を加えたりすることで、膜の組成や添加元素の種類、量を自由に制御する事ができる。以下の3点の利点がある。

- ・上記より高配向な膜を得やすい。
- ・高密度で良好な膜を成膜が可能である。
- ・比較的容易に大面積の基板に薄膜を成膜可能である。

しかしながら、加水分解の進行などによる前駆体溶液の劣化や、出発原料によって、前駆体溶液合成過程の化学反応プロセスが異なるので、複雑化し易く全容を把握するのに時間がかかる^[1]。

2.6.3 CVD 法

CVD(Chemical Vapor Deposition)は、析出させたい元素を含む原料をガス化して機材上に供給して化学反応を起こさせることで膜を体積させる方法である。PZT 膜を成膜する時は、MOCVD 法という誘電体を出発原料とし、熱を加える事で化学反応を起こさせ、膜を析出させる方法を用いる。また、以下5つの利点がある。

- ・比較的高速での成膜が可能である。
- ・複雑な形状を有する基板上への成膜が可能である。
- ・高い量産性が確保できる。
- ・高品質な結晶の成長が可能である。
- ・組成制御が容易である。

しかしながら、均一な膜が得にくい問題があり、MOCVD 法を行う装置が大型で運転コストが高いなどのデメリットがある^[1]。

2.7 ソノケミストリーについて

本研究において水熱合成法中に超音波を照射する事によって反応を促進できる理由としてソノケミストリーについて説明する。ソノケミストリーとは超音波を液体中に照射した時に作り出される反応場を利用した化学反応技術であり、それは主にキャビテーションの発生によるものであるとされる。

2.7.1 キャビテーションの発生

超音波とは人間の耳で聴き取れる音よりも高い周波数、通常 20kHz 以上の音波であり、溶液中にその超音波が伝播するとき、高圧域と低圧域が発生し、溶媒分子の分子間力を上回るほどの低圧状態になりキャビティ（空洞）が生まれる。また、そのキャビティは、図 2.11 のように膨張と伸縮を繰り返しの後に圧壊する。その圧壊時には、微小空間（数百マイクロメートル）ながら数千度かつ数百から千気圧、また数百 m/s という高温・高圧・高速流動の極限状態がマイクロ秒の間に生じる。これをキャビテーションと言われる。ソノケミストリーで用いられる超音波周波数は、20kHz-1MHz であり、分子の振動に比べるとかなり低いので、分子が超音波エネルギーを直接吸収し化学反応を起こしている訳でない。その為、キャビテーションの発生に伴う、その高温・高圧・高速流動が化学反応の駆動力と考えられている^[25]。

超音波キャビテーションは、表面張力が大きく、蒸気圧が高く、粘性が低い液体ほど生成し易い^[26]。超音波による水中の有機物質分解を例にとると、有機溶媒よりも水の方が分解しやすく、キャビテーションを発生させると、水分子は熱分解により、OH ラジカルと H ラジカルに分解され、キャビティ近傍では蒸気圧の比較的低い有機化合物などが発生した OH ラジカルにより酸化分解する。

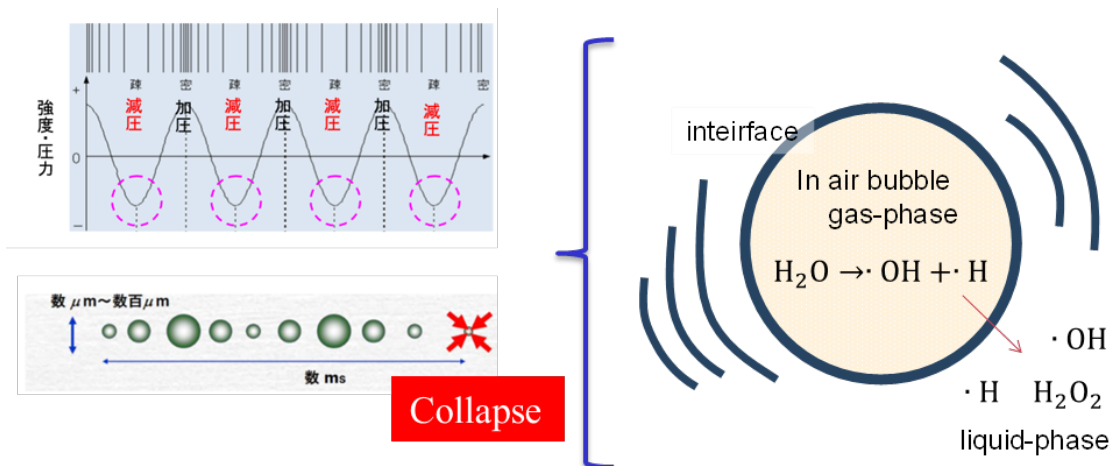


図 2.11 超音波キャビテーションの模式図^{[27][28]}

また、水中の高分子に超音波を照射しキャビテーションを発生させると、キャビティの圧壊に伴う高速流動や超音波の伝搬に伴う局所的なずり応力によっても分解する。超音波による物質の分解速度は蒸気圧が高く、疎水性の物質の方が高いとされる。このように超音波を利用した水中の有機物質分解の研究は、装置が簡便であり、有害な副生成物を生成せず環境負荷が小さい等の利点より盛んにされている^[29]。

また、高圧力により、連鎖的にキャビテーションが発生し、図 2.12 のようなキャビテーション気泡雲と呼ばれるクラスタが発生する。キャビティの発生には負圧が、キャビティの圧壊、つまりキャビテーションやこれに伴うキャビテーション気泡雲の形成には正圧が重要になることが明らかになっている^[30]。

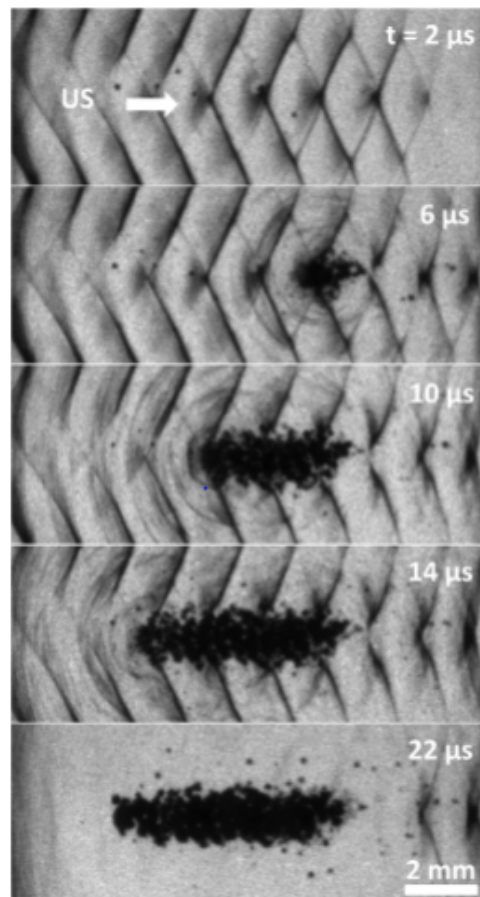


図 2.12 キャビテーション気泡雲の形成^[31]

キャビテーションの発生に際し、発光する現象も観測されている。キャビティ内の熱が液体側に逃げないとする断熱変化を仮定すると、気泡が最も小さくなった時(半径 R_{min})の最終到達温度 T_{max} は

$$T_{max} = T_0 \left(\frac{R_0}{R_{min}} \right)^{3(\gamma-1)} \quad (2-26)$$

と与えられる(初期の半径 R_0 , 気泡温度 T_0 , 期待の断熱比 γ)。(2-26)式よりキャビテーションの発生に伴い数千°Cになることが予想され、このような高温状態から発光する事が分かっており、それをソノルミネセンス(Sonoluminescence)と呼ばれている^[32]。

ソノルミネセンスの発光の機構は未だに解明されていないが、水分子が分解され OH ラジカルや H ラジカルが発生し、それらと酸素・窒素ガスが関与した様々な化学反応が起き、生成された分子の励起状態から発光する可能性や、最も有力とされているのは、空気中に約 1%含まれるアルゴンによるものとされている。高温状態に置かれたアルゴン原子が電離して、電子とイオンからなるプラズマ状態となり、その電子がイオンや原子に再結合する際にエネルギーを放出(制動放射)による発光である。

図 2.13 にソノルミネセンスの具体例を示す。図 2.13 左は、ルミノールという物質を溶解した水からの発光写真であり、図 2.13 中央、右はそれぞれ塩化ナトリウム、塩化リチウムを溶かした水の発光写真である。

以上よりキャビテーションの発生に伴い通常では起こりえない化学反応場を生じる事が分かる。



図 2.13 ビーカー中で発行する様々の物質のソノルミネセンス写真^[32]

2.7.2 キャビテーション閾値

キャビテーションは、MHz 帯での半導体製造のための超音波洗浄では、キャビテーションの余分な量が電気デバイスに深刻な損傷を引き起こす事や、医療診断および治療では、キャビテーションが人体の正常細胞を破壊する可能性がある^[33]。キャビテーションが起こり始める時の音圧あるいは超音波強度のことをキャビテーション閾値という。キャビテーションの閾値は、照射中の物体と媒体の安全性を完全に確保するために必要である。また、本研究では、実際に超音波振動子がキャビテーションを発生させているかどうか確認する事が非常に重要であり、超音波振動子を設計する上で大きな指標となる。

キャビテーション閾値は、高域帯ノイズ、音響放出、気泡観測、ソノルミネセンスの観測、アルミ箔の浸食などの多くの方法で測定されている。一般的にキャビテーション閾値の測定には広帯域ノイズが使用されている。純水に超音波を照射した際のキャビテーション閾値に関する周波数依存性を図 2.14 に示す。図 2.14 よりキャビテーション閾値は周波数が上昇するにつれて増加している。超音波周波数が増加すると、圧力振動周期が減少するため、結果的にキャビテーションが発生しにくくなるとされている。従って、高周波数でキャビテーションを発生させる為には、高い音圧が必要になる。

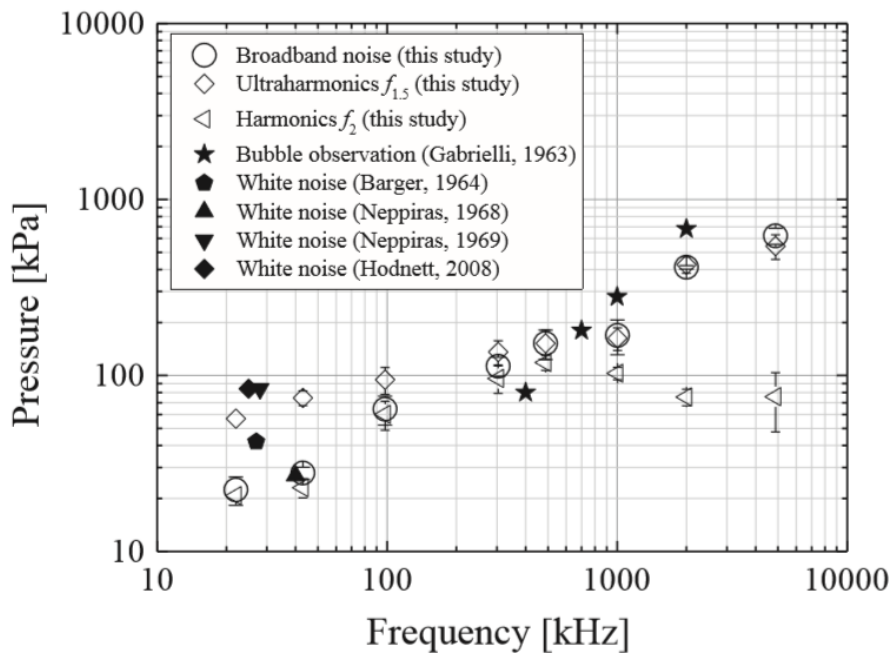


図 2.14 キャビテーション閾値の超音波周波数の依存性^[15]

液体中のキャビテーションの効果は化学的および機械的なものまで様々である。化学的な効果は、高温・高圧の局所場によるラジカルの生成や熱分解から生じる。機械的な効果は、高速流動やマイクロジェットによるものである。化学的な効果と機械的な効果の音圧閾値は異なる。

化学的な効果の音圧閾値は KI 酸化法によって決定される。0.1mol/L の濃度のヨウ化カリウム水溶液に超音波を照射すると、I⁻イオンが OH ラジカルによって酸化され、I₂ が生成される。I₂ が水溶液中の過剰な I⁻イオンに反応し次式(2-27)の反応で I₃⁻イオンを形成する。



また、ヨウ化カリウムの酸化反応速度は、

$$k = \frac{AW}{\epsilon lt} \quad (2-28)$$

で表される(反応速度 k [mol/s], I₃⁻のモル吸光係数 ϵ , 吸光度 A , キュベットの長さ l [cm], 溶液量 W [L], 超音波照射時間 t [s])。43kHz の超音波照射をした時のヨウ素イオンの発生量を図 2.15 に示す。横軸が超音波照射エネルギーとなっており、およそ 2W の時、I₃⁻イオンが発生しているのが分かる。この時の照射音圧が 39kPa であり、これがその周波数における化学的な効果の音圧閾値となる。22kHz から 4.8MHz の照射周波数での化学的な効果の閾値を図 2.16 に示す。照射周波数が上がるにつれて音圧閾値が上昇しているのが分かる。つまり、高周波数で化学的な効果を得るためには高い音圧が必要になる。各周波数における音圧閾値の数値を表 2.1 に纏めた。

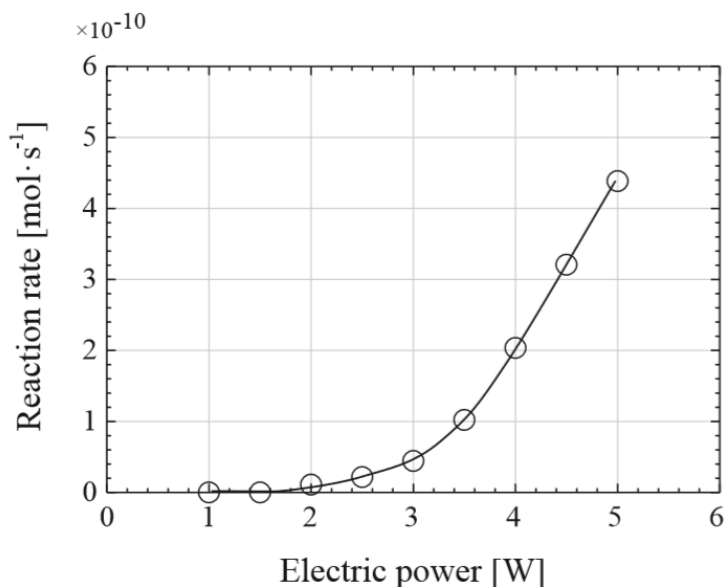


図 2.15 キャビテーション効果の照射音圧の依存性^[15]

また、図 2.15 において特に注目したいのが、照射音圧が高いほど、 I^3 -イオンの発生量が多いという点である。従って、照射音圧が高いほどキャビテーションで得られる化学的な効果が高いことを意味する。この結果は、超音波アシスト水熱合成法においても、より強い照射音圧ほど PZT 膜に与える影響が大きいことを意味している。5 章において照射音圧を変えた PZT 膜成膜実験についての結果を述べる。

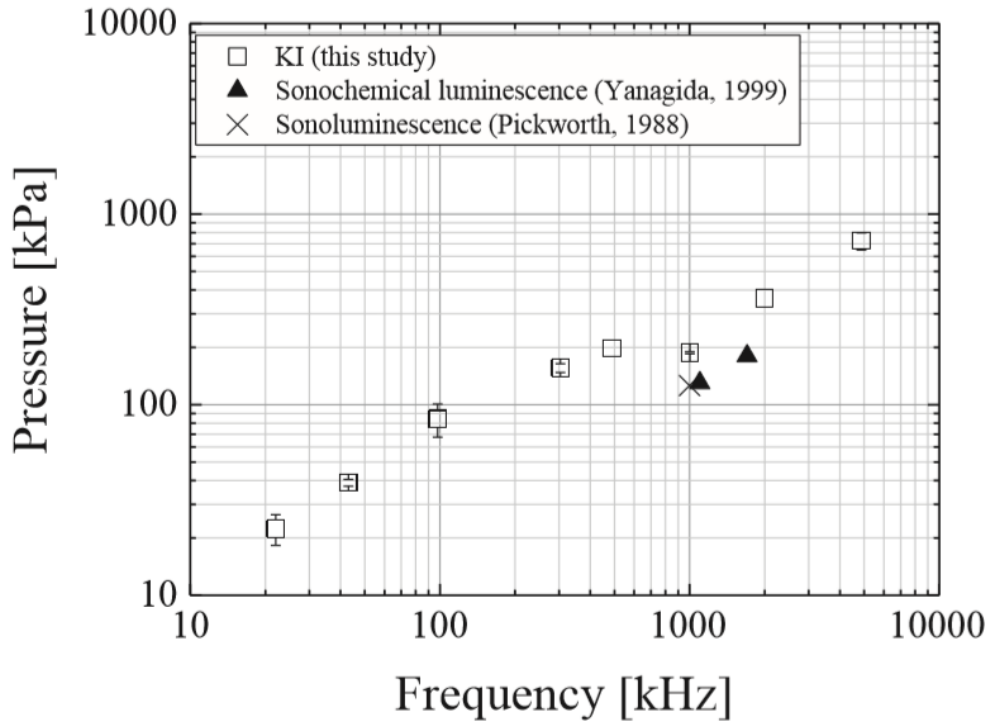


図 2.16 キャビテーションの化学的な効果の閾値^[15]

表 2.1 キャビテーションによる各種効果の音圧閾値^[15]

Frequency [kHz]	Cavitation [kPa]	Chemical effect [kPa]	Mechanical effect [kPa]
22	22.4	22.4	20.0
43	27.9	39.0	23.1
98	63.7	84.2	149
304	113	156	1840
488	152	197	3220
1000	169	188	
2000	412	362	
4800	621	723	

機械的な効果の音圧閾値は、アルミ箔の浸食によって決定されている。厚さ $12\mu\text{m}$ 、長さ 200mm 、幅 50mm のアルミホイルを超音波振動子の超音波照射面の直下に設置し、超音波を照射する。振動子に印加される電力を増加させ、アルミ箔の浸食が始まった照射最小音圧を閾値とする。 22kHz から 4.8MHz の超音波照射周波数での機械的な効果の閾値を表 2.1 に示す。図 2.17 は表 2.1 をグラフ化したものである。超音波照射周波数が増えるにつれて音圧閾値が上昇しているのが分かる。つまり、高周波数で機械的な効果を得るためには高い音圧が必要になる。また、機械的な効果の音圧閾値は化学的な効果の閾値に比べ周波数の上昇に伴い大幅に増加する。その為、 98kHz 以上では機械的な効果の音圧閾値が化学的な効果の閾値よりも高い。その周波数帯であれば超音波照射において機械的な効果が観測されたならば、化学的な効果も同時に発生しているということになる。表 2.1 に各周波数においての音圧閾値を纏めた。

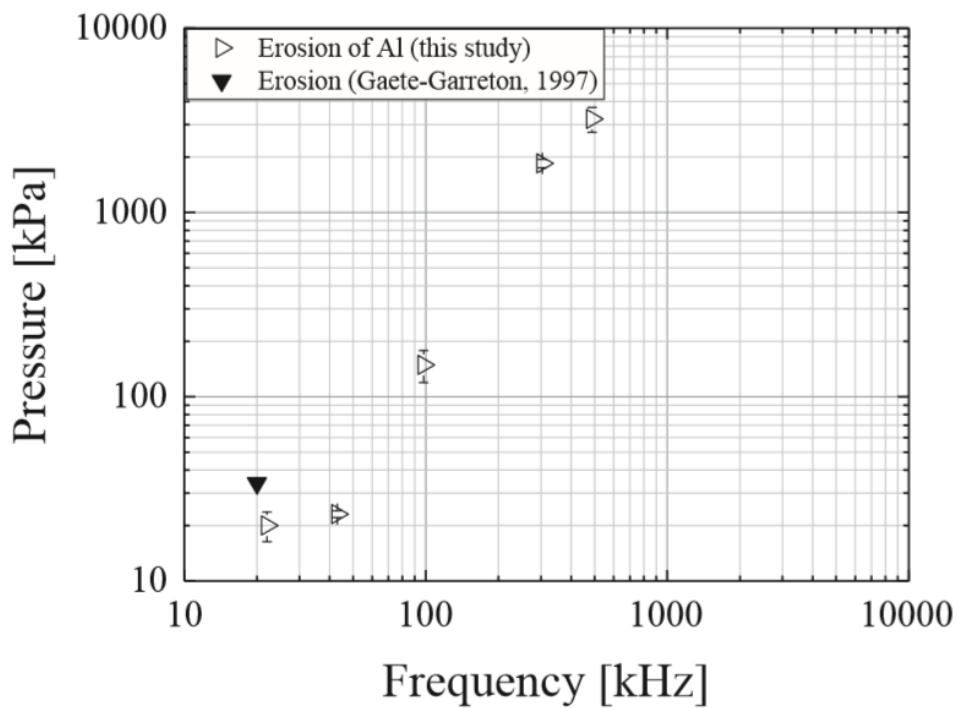


図 2.17 キャビテーションの機械的な効果の閾値^[15]

2.7.3 周波数依存性

2.7.2 の化学的な効果の音圧閾値を求めた方法のように超音波照射により 0.1mol/L の濃度のヨウ化カリウム水溶液から生じる I^3 -イオンを超音波エネルギーで割ったものを超音波化学反応効率と定義される。図 2.18 は横軸が超音波照射周波数であり、縦軸が超音波化学反応効率である。200kHz から 600kHz の領域において最大となっていることが分かる。

超音波アシスト水熱合成法を用いた KN 薄膜の成膜において、周波数が 23kHz、27.9kHz、62.7kHz の超音波を用いた結果、57 μ m、156 μ m、172 μ m という高い周波数の方が厚膜に効果があるという報告がなされている^[34]。従って、更なる反応の促進が見込まれる 200kHz 付近の周波数の振動子を用いることにより、超音波照射の厚膜化に対する効果が向上すると考えられる。

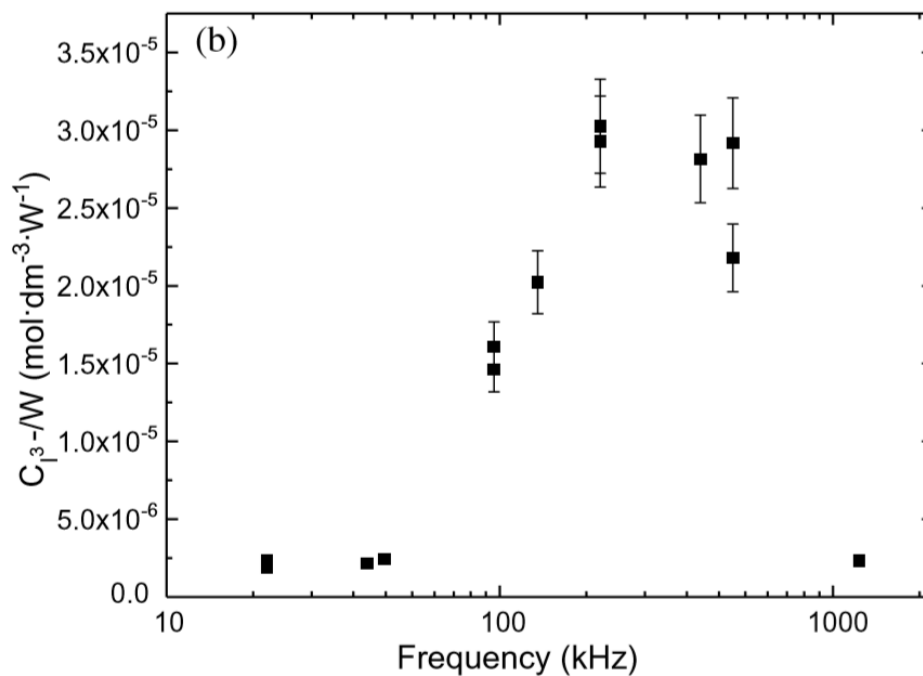


図 2.18 超音波化学反応効率の周波数依存性^[16]

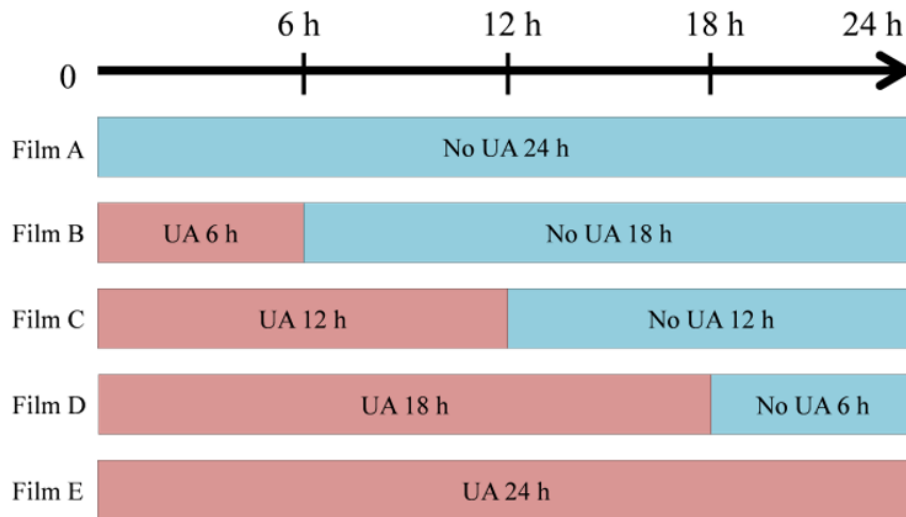
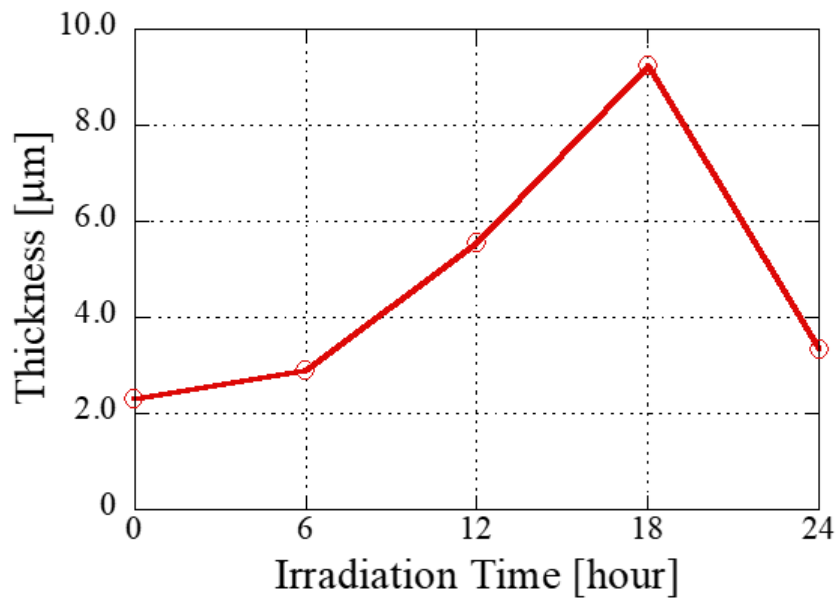
2.8 先行研究

本項では、超音波アシスト水熱合成法を用いて成膜した PZT 膜に関する先行研究^{[13][14]}について述べる。

2.8.1 最適超音波照射時間

先行研究では、30kHz の超音波を用いて成膜を行っており、チタン基板上への PZT 成膜において、超音波アシスト水熱合成法の効果を確認している。まず、超音波照射を行う事で、得られる PZT 膜の結晶サイズは小さくなることが分かっている。また、より厚い PZT 膜を得る為には、最適な超音波照射時間が存在する。4.1 で後述するが水熱合成法で得られる PZT 膜は 24 時間程度で飽和する。反応時間 24 時間のうち超音波照射時間を図 2.19 のように変化させた。超音波アシストは PZT 成膜の前半に行う事で、成膜反応が促進されることが分かっている。これは、水熱合成法の結晶成長過程ではなく、結晶核生成過程に大きく寄与しているからである。超音波照射時間を変えて得られた PZT 膜の膜厚を図 2.20 に示す。24 時間の成膜時間のうち最初の 18 時間超音波を照射することによって最大の膜厚を得られている。その膜厚は 9.2 μm で超音波を照射しない 2.3 μm の約 4 倍の膜厚である。超音波照射時間を長くすると PZT 膜が厚膜化するが、長くし過ぎると逆に PZT 膜が薄くなってしまいう結果となっている。これは、結晶成長過程を阻害してしまい、結晶サイズを小さくしてしまうからだと考えられる。

PZT 膜を厚膜化させるためには、Ti 基板上に成膜される PZT 結晶を増加させ、PZT 結晶のサイズを大きくさせる事が重要である。

図 2.19 超音波照射の時間条件^[13]図 2.20 超音波照射と PZT 膜厚の関係^[13]

2.8.2 繰り返し成膜とその評価

2.8.1 で最適な超音波照射時間があることが分かったが、一回で得られる厚膜は薄いため、電気的な短絡を起こし易い。また、超音波プローブに必要な膜厚や超音波モータの応用のための高出力化を考えると、繰り返し成膜をして更なる厚膜にする必要がある。しかしながら、一回成膜においての条件で同様に成膜を行うと得られる膜厚はわずかに $3\mu\text{m}$ 程度と薄いものであった。そのため、複数成膜する上で最適な条件を検討する必要があった。

一回目の成膜に比べ、二回目の成膜で得られる PZT 膜が少なかった理由は、成膜される基板はチタン製であり、その基板から供給される Ti イオンの量が減少されることが挙げられる。そこで、前駆体溶液中の Zr^{4+} と Ti^{4+} の比率を考え、前駆体溶液を作製する上で、投入する酸化チタンと塩化酸化ジルコニウム水溶液の量を変えた。二回目成膜の前駆体溶液の $\text{Ti}^{4+}/(\text{Zr}^{4+}+\text{Ti}^{4+})$ の比を変えていき、得られた厚膜を図 2.21 に示した。このグラフより $\text{Ti}^{4+}/(\text{Zr}^{4+}+\text{Ti}^{4+})=0.6, 0.7$ の時、得られる膜厚が大きいことが分かる。エネルギー分散型 X 線分光器(Energy Dispersive X-ray spectrometer(EDX))を用いて元素の定量分析を行った結果、 $\text{Ti}^{4+}/(\text{Zr}^{4+}+\text{Ti}^{4+})$ の値が 0.5 から 0.7 のときは $\text{Zr}:\text{Ti}=52:48$ の比、つまり MPB 組成の PZT であったことが分かった。このことから、MPB に近い結晶組成の場合は膜厚が大きくなりやすいと考えられる。

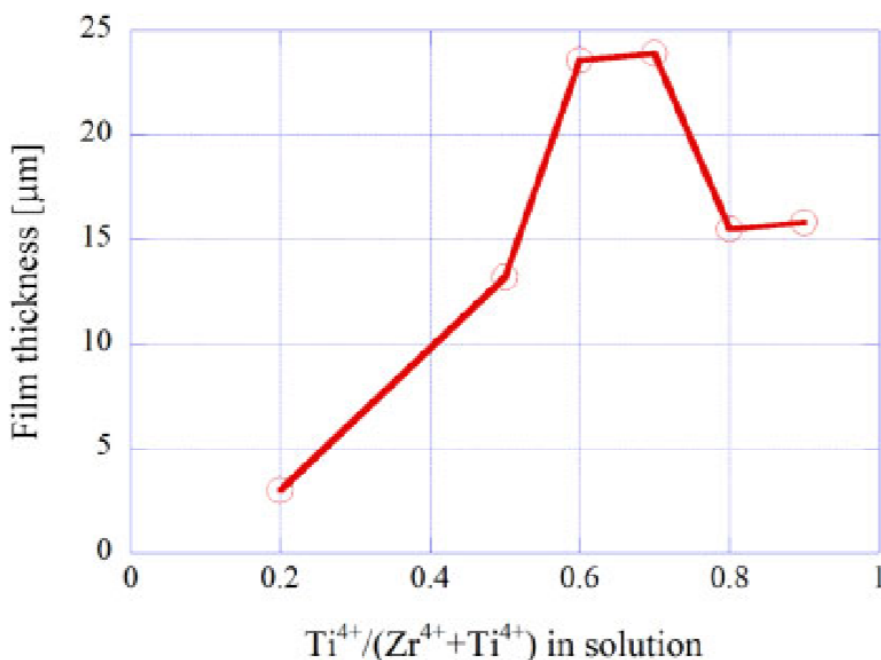


図 2.21 繰り返し成膜の前駆体溶液条件と 2 回目で得られる膜厚量の関係^[14]

また、最適な二回成膜の前駆体溶液を用いて図 2.22 のようなチタン基板に二回の繰り返し成膜をした。振動子先端をレーザードップラー振動速度計(Polytec NLV-2500)によって、振動速度を計測した。得られた各印加電圧における振動速度を図 2.23 に示す。超音波を照射しない水熱合成法によって成膜された幅 1mm、長さ 7.9mm、厚さ 0.1mm の振動子では 100Vpp 印加で 2.5m/s の振動速度が報告されており、超音波アシスト水熱合成法によって成膜された振動子は単位印加電圧当たり 6 倍の振動速度が得られている。これは超音波を照射し、密な PZT 膜が成膜されたことにより、圧電定数や機械的品質係数が上昇したためだと考えられる。

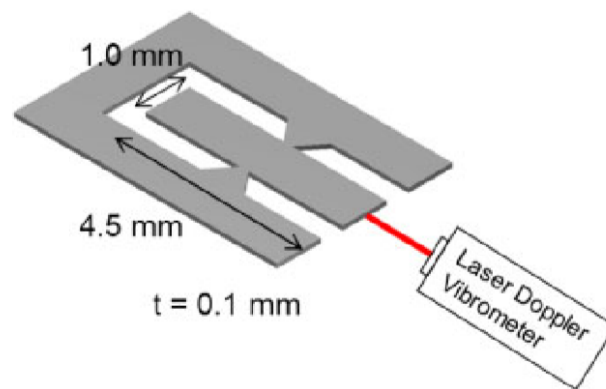


図 2.22 超音波アシスト水熱合成法による PZT 膜振動子の振動速度測定^[14]

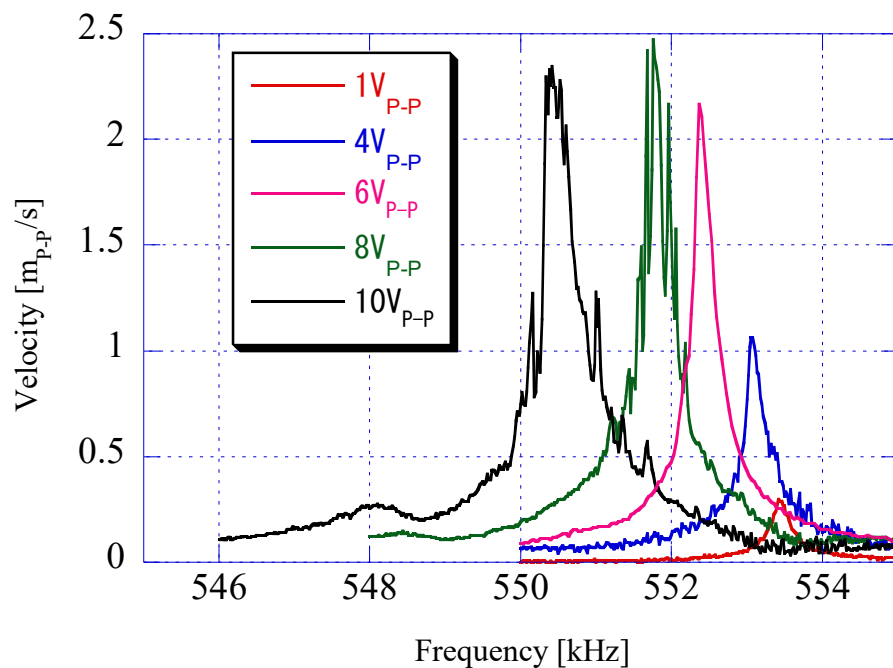


図 2.23 振動子先端の振動速度^[14]

第 3 章 高周波振動子の製作

3.1	はじめに	40
3.1.1	ランジュバン型振動子	40
3.1.2	超音波アシスト用振動子	41
3.2	高周波振動子の概要	42
3.2.1	ランジュバン型振動子の 200kHz 要件と難点	42
3.2.2	細棒型振動子の設計と開発	42
3.3	高周波振動子の設計	44
3.4	振動系の設計	49
3.5	振動子の製作	51
3.6	振動子の評価	53
3.6.1	周波数特性	53
3.6.2	常温における高周波振動子の振動速度	55
3.6.3	高温環境における高周波振動子の振動速度	58
3.6.4	水中における音圧測定	60
3.6.5	キャビテーションによる機械的作用	63

3.1 はじめに

本章では、まず先行研究^[13]で用いられた振動子の特徴を述べ、本研究で用いた高周波超音波振動子の概要や設計、詳細な製作手順、また振動子の評価などを述べる。

3.1.1 ランジュバン型振動子

先行研究^[13]の超音波アシスト水熱合成法では、ボルト締めランジュバン型振動子を用いていた。ボルト締めランジュバン型振動子とは、水中探査技術の開発が急がれた時期に、フランスの Paul Langevin が発明した超音波振動子で、水中に強力な音波を放射することができる。ボルト締めランジュバン型振動子は、図 3.1 のようなリング形状の圧電セラミックスを2つの金属ブロックで挟んで貫通ボルトで締め付けた構造を持つ。圧電体だけでなく、金属ブロックを含めた構造全体で共振する事で、圧電体単独の場合と比べて低周波数で共振させることができる。また、圧電セラミックスは圧縮方向には強いが、引っ張り方向には弱いいため、ボルトで締め付けて圧縮方向に予圧をかけることで、高出力に耐える事ができる。圧電セラミックスは分極方向が上下交互に積み重ねられており、電極も正負に交互にすることで、電圧を印加するとすべての圧電セラミックスが同時に伸び縮みするようになる。

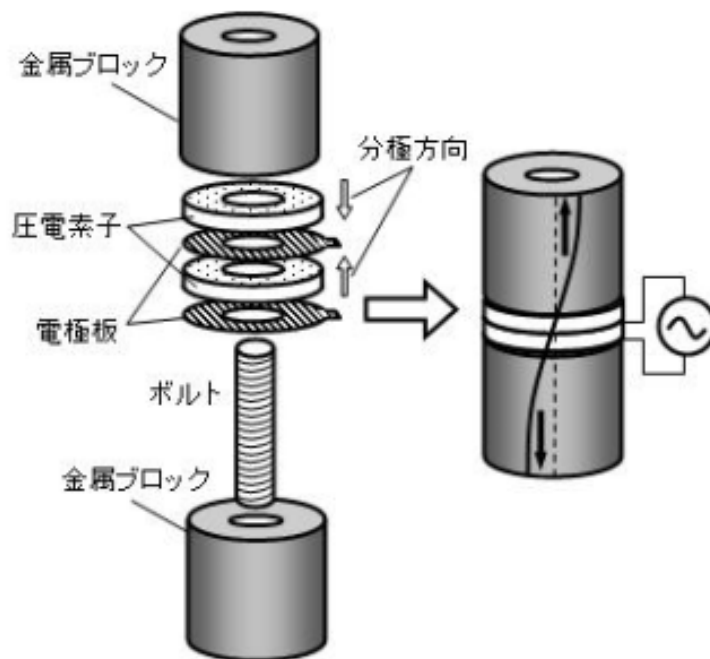


図 3.1 ボルト締めランジュバン型振動子^[35]

3.1.2 超音波アシスト用振動子

先行研究^[13]で用いられた超音波振動子を図 3.2 に示す。超音波照射には縦振動モードの 1 次共振周波数を用いている。1 次モードにおいて、振動を励振しているとき、振動振幅が小さいノード点が振動子を保持するためのフランジ部分にあるため、振動を阻害しない。超音波照射面から金属ブロックや圧電セラミックス、また、貫通ボルトまで一体構造の振動子となっている。振動子先端は強アルカリ性水溶液と接触するため、Hastelloy® C-22® 合金を用いた。ハステロイとはニッケルと主成分としクロムやモリブデンなどを添加した米国ヘインズ社の商標であり、耐熱耐薬品性に優れた材料である。圧電体を挟んでいる金属ブロックは他の部品よりも熱膨張率が高いアルミ製である。これは、温度が上昇した時にボルトが緩み難くさせる効果がある。さらに、振動はフランジから先端にかけてホーン形状により拡大され、超音波照射面では反対面の 5 倍の振動振幅が得られるようになっている。圧電セラミックスには、外径 20mm、内径 10mm、厚さ 2.5mm のリング形状の PZT(PI Ceramics, PIC181)を使用している。

この超音波振動子は、1 次共振におけるの共振周波数は約 30kHz である。この振動子を縦振動の高次モードで励振させようとする、ノード点がフランジと一致せず振動を阻害してしまう。また、高周波数では、縦振動だけでなく、径方向の振動も同時に励振されてしまう。そのため、振動子先端の端面がピストン振動せず、1 次共振と同等な振動子先端の振動速度が得られない。

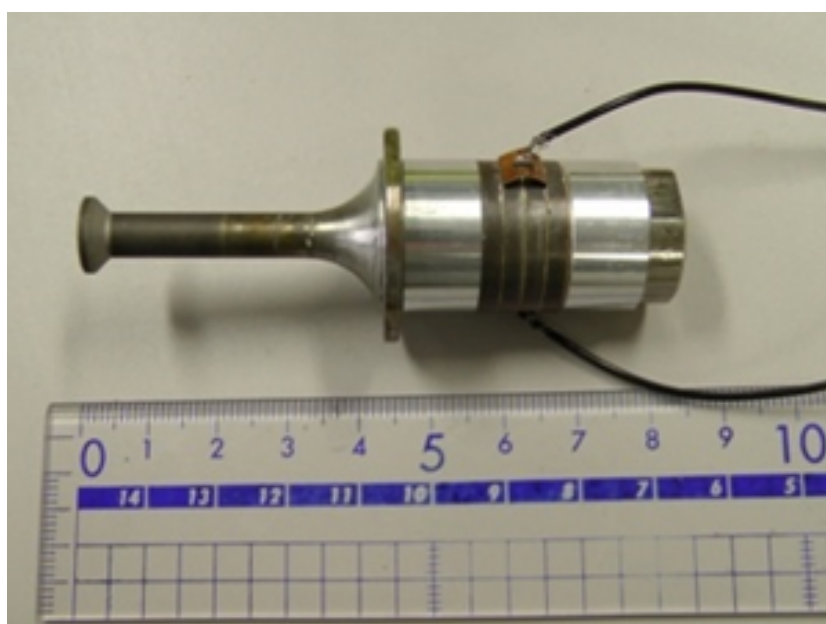


図 3.2 超音波アシスト水熱合成法用振動子

3.2 高周波振動子の概要

3.2.1 ランジュバン型振動子の 200kHz 要件と難点

超音波アシスト水熱合成法^[13]は固有振動数がおよそ 30kHz のボルト締めランジュバン型振動子を用いていた。キャビテーションを発生させるためには一定以上の音圧が必要のため振動子を共振駆動させる必要がある。また水熱合成法は容器内を密閉しなくてはならず、駆動源となる圧電体部分に印加するための電極を密閉容器の外に設置する必要がある。振動子を保持するフランジは容器であるオートクレーブの蓋部分と一致させており、水溶液に超音波を照射するホーン部分は密閉容器の内に入り、圧電体部分は密閉容器の外にある。

以前の振動子よりも高い固有振動数を得るためには、振動方向の長さをその分だけ短くする必要がある。目標となる 200kHz の固有振動数を得るには、従来のボルト締めランジュバン型振動子の固有振動数 30kHz のおよそ 7 倍の固有振動数のため、 $v=f\lambda$ (媒質を透過する音速 v 、周波数 f 、波長 λ)より、長さを約 1/7 にしなくてはならない。前述したように振動子先端部分と、駆動源となる圧電体部分をオートクレーブの蓋部分によって分離しなくてはならず、それにはある程度の振動子の長さが必要である。さらに、従来構造のオートクレーブを使用すると、振動子の長さが不足し、振動子先端が PZT 前駆体溶液に接触できず、超音波を照射することができない。また、駆動源となる圧電体が薄くなり、振動振幅が以前より得られなくなる。水中の照射音圧は、振動子先端の振動振幅に比例する為、キャビテーション閾値を超える音圧を発生できない可能性がある。また、圧電体の長さを短くすると、ポアソン比より縦方向の振動に比べて、径方向の振動が無視できなくなるため、振動子先端の端面がピストン振動をする事が難しくなる。以上のことより、ボルト締めランジュバン型振動子では 200kHz の超音波を発生させることは難しいと考察した。

3.2.2 細棒型振動子の設計と開発

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^[36]を採用することにした。ボルト締めランジュバン型振動子以外にも超音波振動子の研究^[37]は様々な報告がされている。本研究では、図 3.3 に示すように圧電体セラミックスと電極となるアルミニウム、超音波を照射するホーン部分とからなる細棒型の振動子^[38]を参考にした。細棒型超音波振動子は、従来の振動子とは違い、振動子の径が小さいため、圧電体とホーンなどの振動子パーツを繋ぎ合わせる接着面が強度不足となる。そのため、各振動子パーツにおいて半波長共振させることに

より、接着面において振動速度が最大になるが応力が最小になるので、高周波数においても接着面の軸が外れずに維持することができる。また、圧電体を半波長共振させることで圧電体の出力エネルギーを有効に利用する事ができる^[36]。

従来のボルト締めランジュバン型振動子の直径は、端面をピストン振動させるために振動子を透過する縦波の波長の四分の一程度に制限されていた。従って、高周波数では波長が短くなるため、振動子の直径が小さくなり、ボルト締めランジュバン型振動子のように貫通ボルトで一体構造にする内締め型と呼ばれる構成方法は使用できない。そこで、渡辺らが報告した振動子では図 3.4 のような構成方法を用いている^[38]。振動子のノード点となる二カ所には、支持用の鉄板を引っ掛ける段差があり、その段差を支持用の鉄板で押さえつけ、振動子全体を締め付ける。支持用の鉄板には雄ネジが左右に通してあり、上部のナットを回すことで振動子全体を締め付ける力を調整する事ができる。この振動系の構成方法を外締め型と呼ぶ。

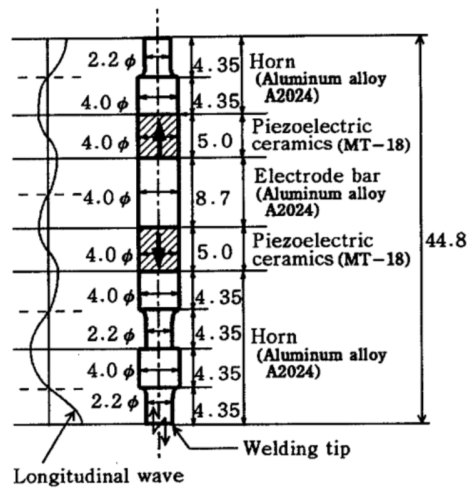


図 3.3 縦振動系の基本構造^[38]

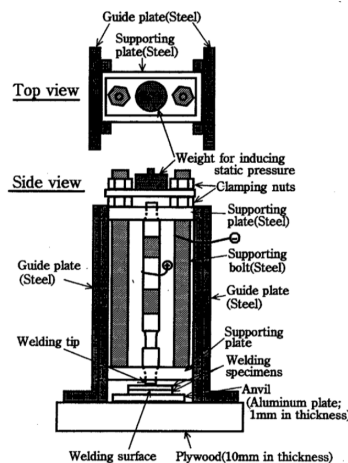


図 3.4 外締め型の基本コンセプト^[38]

3.3 高周波振動子の設計

細棒型超音波振動子を設計する上でまず、使用する圧電素子を決定する。圧電素子はハイパワー駆動させるため、高い機械的品質係数 Q_m と高い圧電定数 d_{33} が求められる。高 $Q_m(=2500) \cdot d_{33}(=310[\text{m/V}])$ をもつ株式会社富士セラミックスのPZT (C-213)を使用する。またキュリー点 T_c が 315°C であるので、水熱合成法の成膜温度 160°C よりも十分高い。振動子の中心にはアルミニウム A1100を用いる。アルミニウム A1100は熱膨張率 $(=23[10^{-6}/\text{K}])$ が高く、高温になると、このような振動系では圧電体への予圧を大きくする効果をもたらし、その力によりボルトを緩み難くする。また、振動子先端はPZT前駆体である強アルカリ性水溶液に浸すため、腐食しない様に Hastelloy C-22 を用いた。

表 3.1 に振動子に使用する各材料のヤング率 E 、密度 ρ を示す。また音速 c と細棒縦振動における半波長 $\lambda_{1/2}$ の関係は

$$c = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \lambda_{\frac{1}{2}} = \frac{c}{2f_r} \quad (f_r \text{は共振周波数}) \quad (3-1)$$

である。 f_r は目的とする 200kHz を代入した。前述のとおり、各振動子パーツの接着面において応力が最小となるように、それぞれの振動子パーツを共振させる必要がある。また圧電体から得られる出力エネルギーを有効に利用するため、PZTの半波長の長さを基準にした。PZTの半波長の長さに対応する 7.7mm と固定し、直径 Φ を変化させ、有限要素法解析(以下FEM)でモード形状を調べた(図3.5~3.7)。圧電体の体積が小さくなると、照射エネルギー量が減少するため、圧電体の直径を大きくしたい。しかしながら、図3.7のように直径 Φ が大きくなり過ぎると、ポアソン比より径方向の振動が縦振動に比べ無視できなくなるほど大きくなり、PZTの端面がピストン振動しない。そのため、PZTの端面がピストン振動をし、体積が大きく照射エネルギーが大きい $\Phi=6\text{mm}$ のバルクPZTを用いる。

表 3.1 各種材料のパラメータ

	PZT c-213	Aluminum A1100	Hastelloy c-22
Young's modulus $\times 10^{10}$ [Pa]	7.35	6.85	20.6
Density $\times 10^3$ [kg/m ³]	7.76	2.70	8.69
Sound velocity $\times 10^3$ [m/s]	3.08	5.04	4.87
Half wavelength (200kHz)[mm]	7.7	12.7	12.2

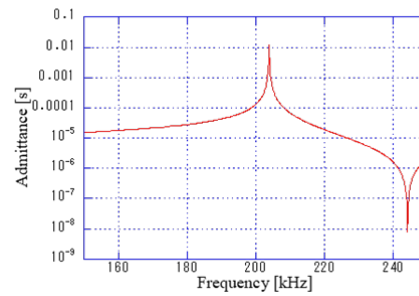
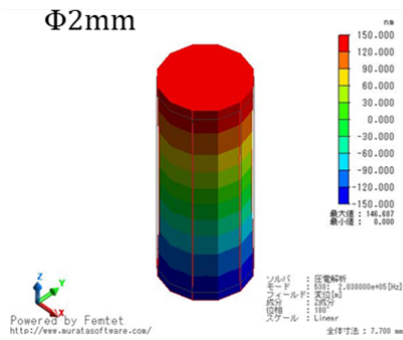


図 3.5 PZTΦ2mm の FEM

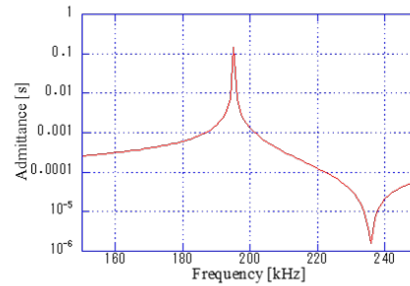
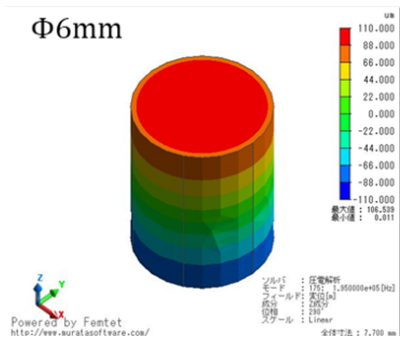


図 3.6 PZTΦ6mm の FEM

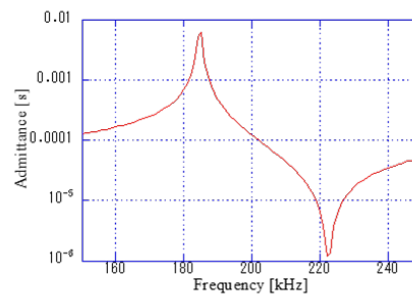
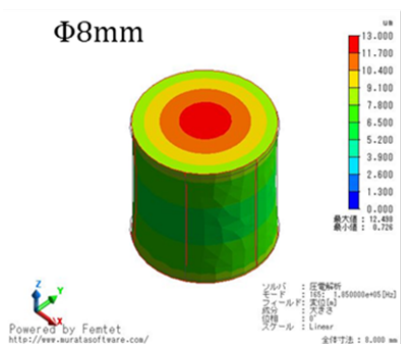


図 3.7 PZTΦ8mm の FEM

図 3.6 で示した圧電素子の共振周波数は 195kHz であったため、(4-1)の式を $f_r=195\text{kHz}$ とし計算し直した。その結果、A1100 の半波長 $\lambda_{1/2}=12.9\text{mm}$ 、Hastelloy C-22 半波長 $\lambda_{1/2}=12.6\text{mm}$ となった。A1100 は半波長分の長さ 12.9mm とし、Hastelloy C-22 は 195kHz において 3 次共振を起こす様な長さ 37.8mm とした。また Hastelloy C-22 は、ノード点となる位置に 0.5mm 段差を設けた。これは、ノード点は変位が最小になるが、応力は最大となるため、このような位置にホーン形状のものを取り付ける事により、変位をより得ることができるからである。

以上の振動子パーツを用いて設計した振動子の概形を図 3.8 に示す。振動子は軸対称で円柱形状となる。振動子全体は A1100 を中心に左右対称となるように設計した。PZT 全 4 枚により励振する構造として、2 枚の圧電セラミックスは分極方向が上下交互に積み重ねられ 7.7mm の高さにした。中心の A1100 を挟めるように高さ 7.7mm にした PZT セラミックスを配置した。また、Hastelloy C-22 を左右の端にし、振動子の先端とした。

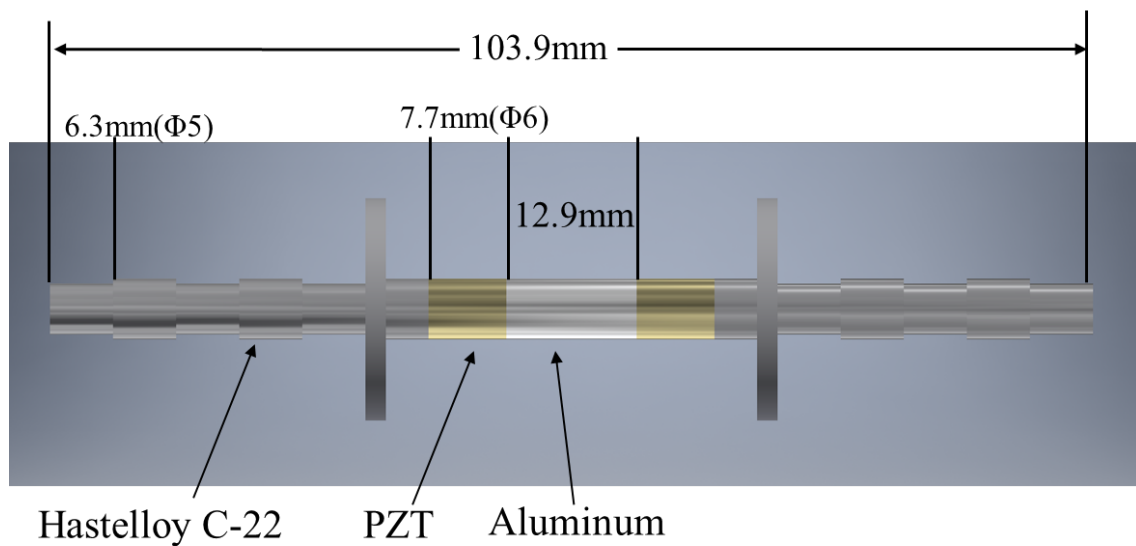


図 3.8 高次モード細棒型振動子の概形

設計した振動子を境界条件は自由として有限要素法(FEM)によって解析して得られたアドミタンス曲線を図 3.9 に示す。105kHz と 192kHz においてアドミタンスのピーク値をもつ。それぞれの振動モードを図 3.10 と図 3.11 に示す。105kHz にて 5 次モードの縦振動となり 192kHz にて 9 次モードの縦振動となっていることが分かる。また、5 次モード、9 次モードの縦振動において、振動子を固定するフランジ 2 ヲ所がノード点となっており縦振動の振動モードを阻害しない。また、従来のボルト締めランジュバン型振動子のように高周波になると径方向の振動が大きくなることはなく、振動子先端の端面がピストン振動していることが分かる。

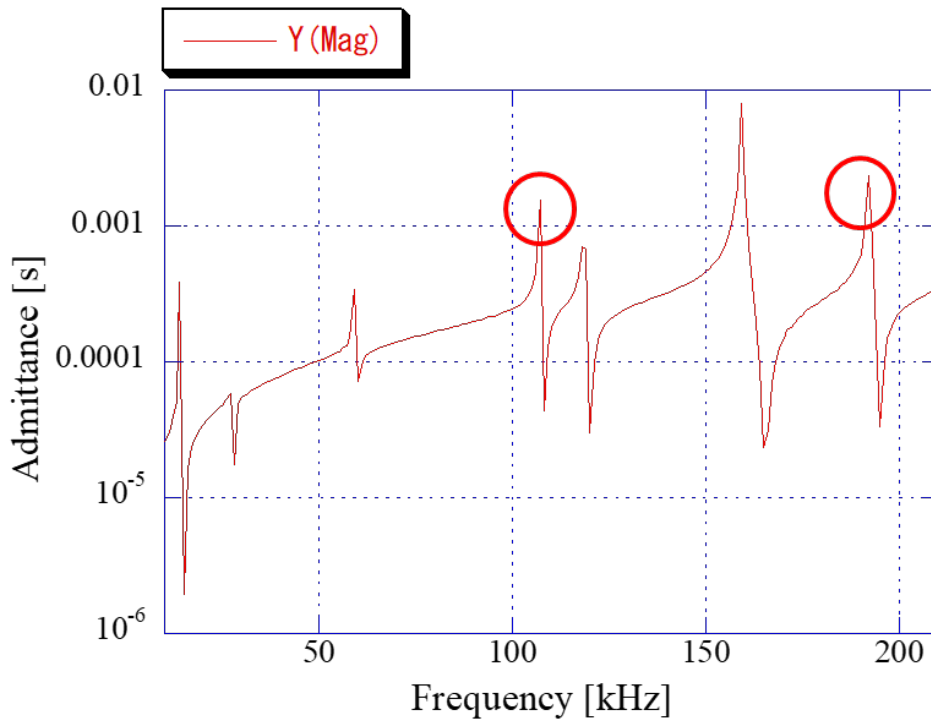


図 3.9 有限要素法で得られたアドミタンス曲線

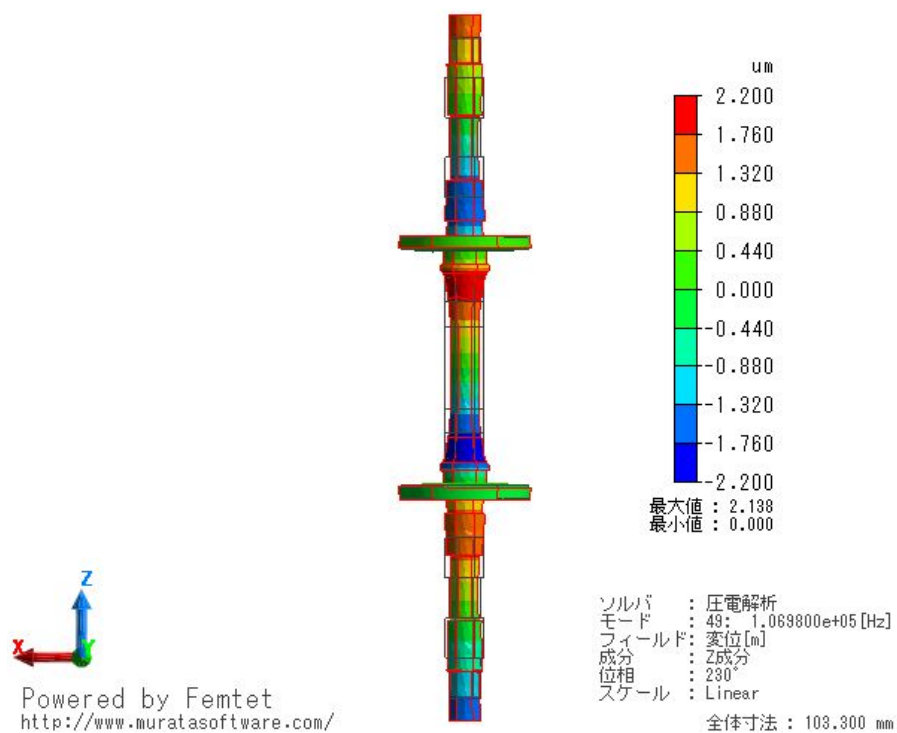


図 3.10 105kHz におけるモード形状

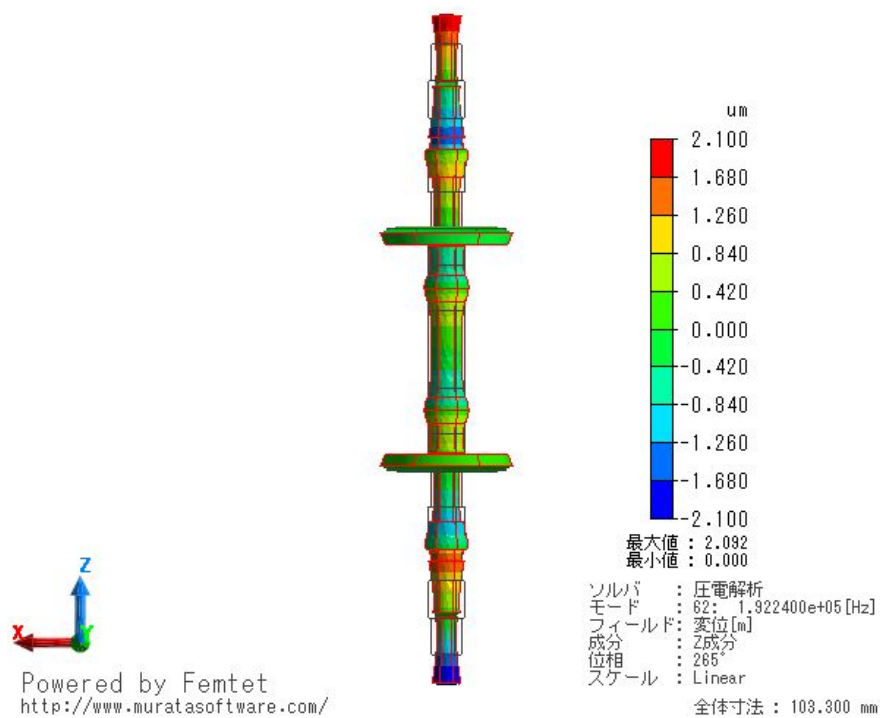


図 3.11 192kHz におけるモード形状

3.4 振動系の設計

3.3 節で説明した振動子は直径が小さく、エポキシ樹脂などの接着剤を用いないで製作できる構造を持つ為、振動子の中心軸を揃えて固定するための治具が必要になる。図 3.12 の様な 2 つ対になる円弧型の治具を用いて各振動子部品の中心軸を揃え、結束バンドによってそれらを上から押し付け固定した。また、各パーツの間から電極が出せるように治具に隙間を空けてある。

この振動子は図 3.13 に示した外締め型により構成する。SUS304 を用いた円盤で振動子のフランジを上から押さえつける事で振動子を固定することができる。4 つの固定用のボルトを使うことにより円盤全体を均等に押さえつけることができる。また、外締め型は強アルカリ性である PZT 前駆体に接触する恐れがある為、耐薬品性がある SUS304 を用いている。

振動子と外締め型、外締め型と容器の境界に溝を用意しゴムパッキンによって容器内の圧力が漏れないようにしている。図 3.14 のように成膜する実験系は外締め型を反応容器（耐圧ガラス工業株式会社 TAF-SR type 300ml）の上に置き、加工した蓋によってしっかりと固定する。

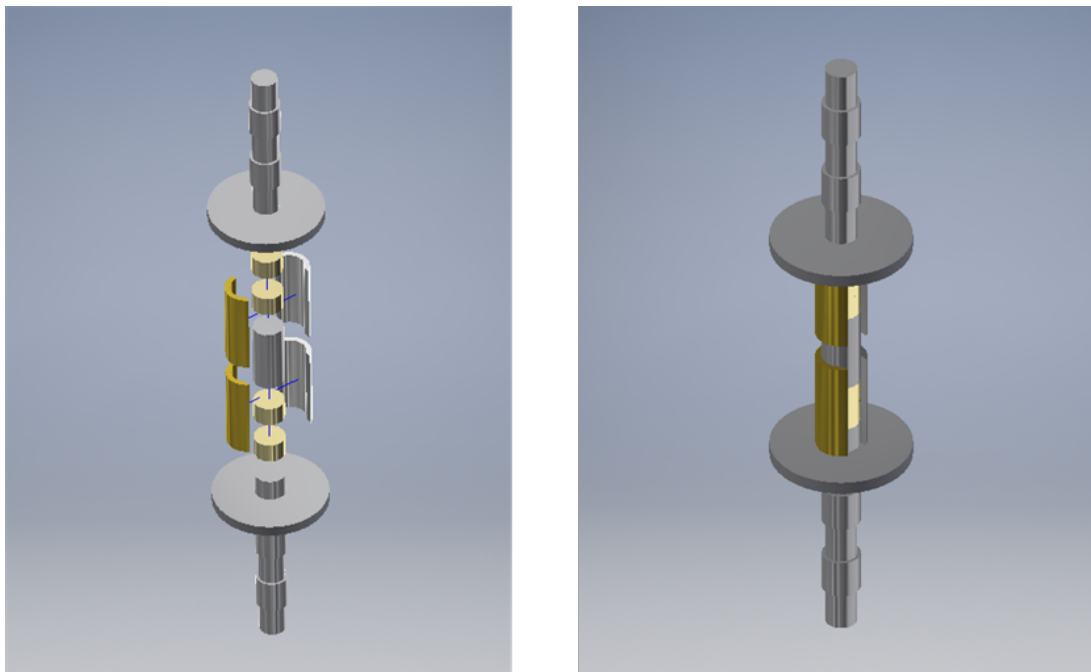


図 3.12 振動子作製の治具

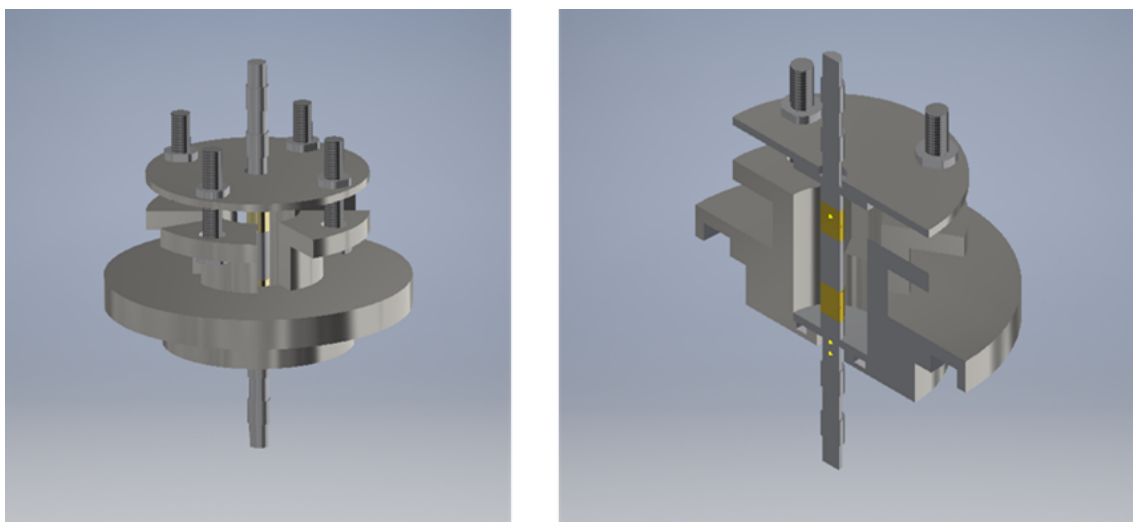


図 3.13 外締め型高周波振動子の概形と断面図



図 3.14 高周波振動子を取り付けたオートクレーブ

3.5 振動子の製作

振動子の製作の様子を図 3.15 に示す。振動子パーツを組み上げて、治具を用いて中心軸を揃え結束バンドによって固定した。結束バンドによって固定したまま、外締め型の振動系の中に入れ、支持用の円盤によって振動子を押しえつける。図 3.16 は製作した振動子である。4 つある固定用のボルトを円盤が均等に力を加わるように徐々に締め付け、最終的に $0.5\text{N}\cdot\text{m}$ のトルクをそれぞれのボルトにトルクレンチを用いて与え、振動子に予圧を与えた。その後、結束バンドを切断し、治具を取り外す。反応容器に製作した外締め型の振動系を置き、反応容器の蓋によって容器内の圧力が漏れないように固定する。振動系を組み込んだ反応容器の全体像を図 3.17 に示す。

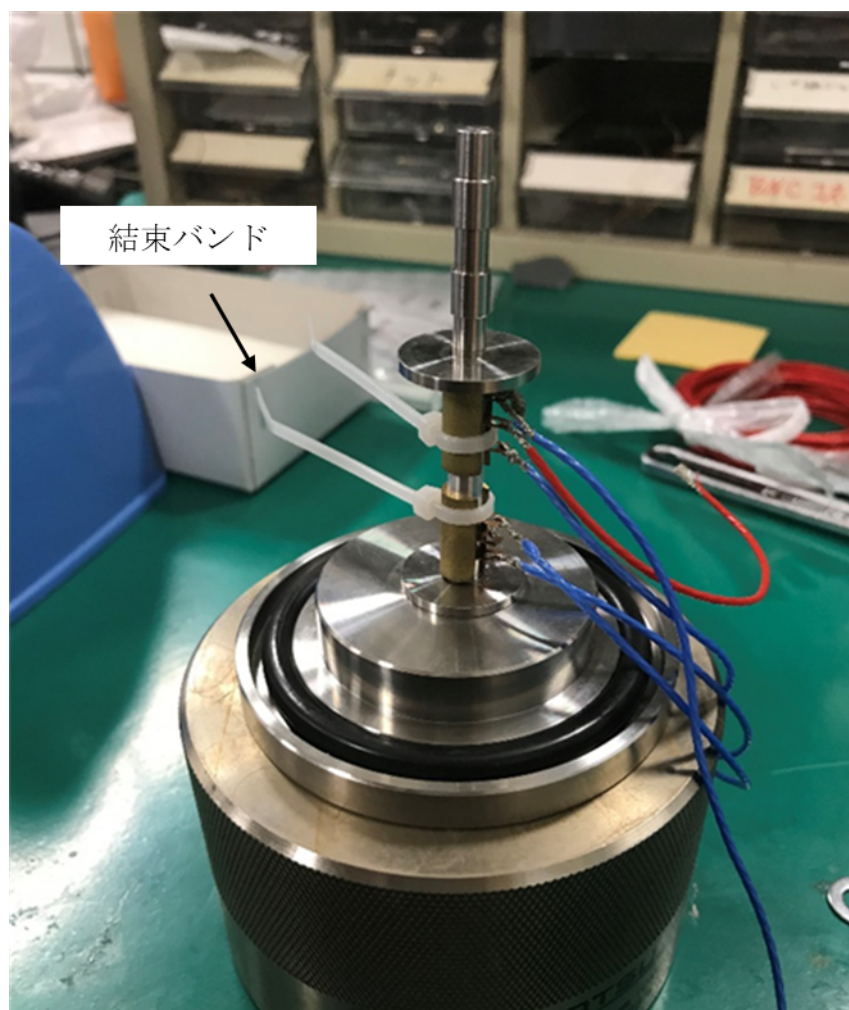


図 3.15 振動子の製作の様子

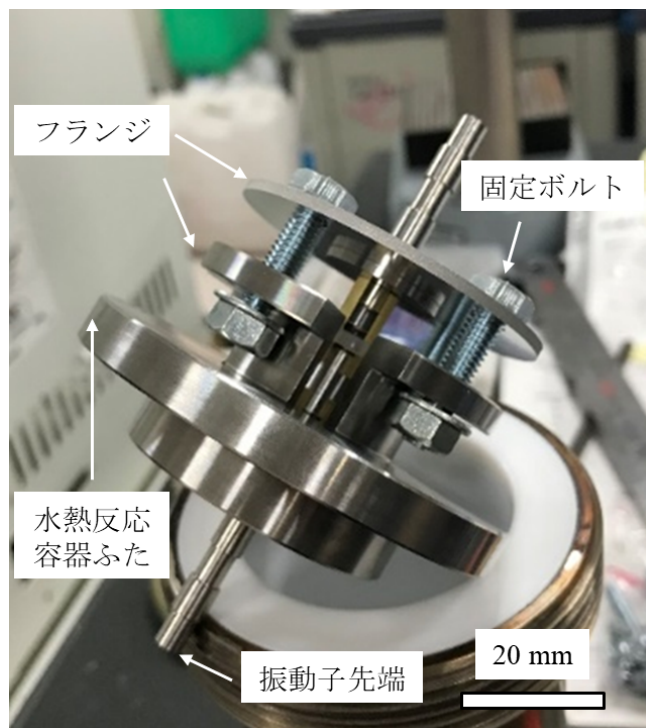


図 3.16 製作した振動子



図 3.17 高周波超音波アシスト水熱合成法に用いる反応容器

3.6 振動子の評価

本項では、高周波超音波アシスト水熱合成法に用いる製作した高周波振動子の基本的な性能について評価する。

3.6.1 周波数特性

インピーダンスアナライザ (Agilent 4294A) を用いて振動系の蓋部分を万力によって固定し、図 3.18 のように振動子のアドミタンス値の周波数特性 (アドミタンス曲線) を測定した。本来は実際の使用温度 (160°C) で測定すべきであるが、測定装置の都合上やむを得ず、室温中で測定した。得られたアドミタンス曲線を図 3.19 に示す。105kHz と 192kHz においてアドミタンスのピーク値があり、これは FEM で得られた結果と 1% 以内に収まる結果となり、おおよそ一致した。

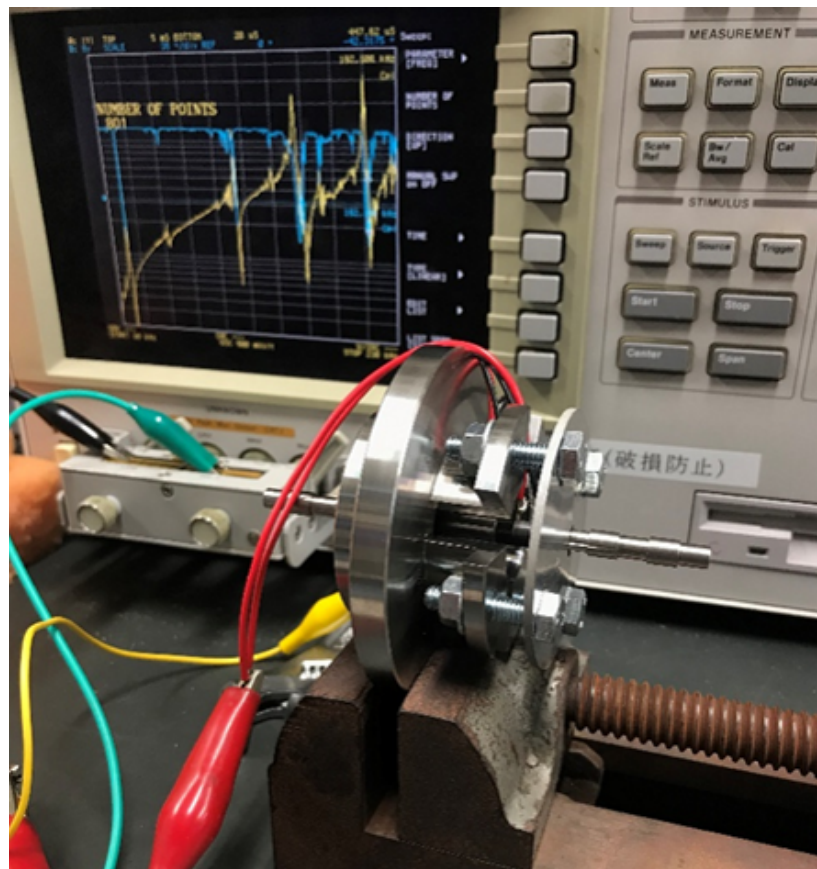


図 3.18 振動子のアドミタンス測定の様子

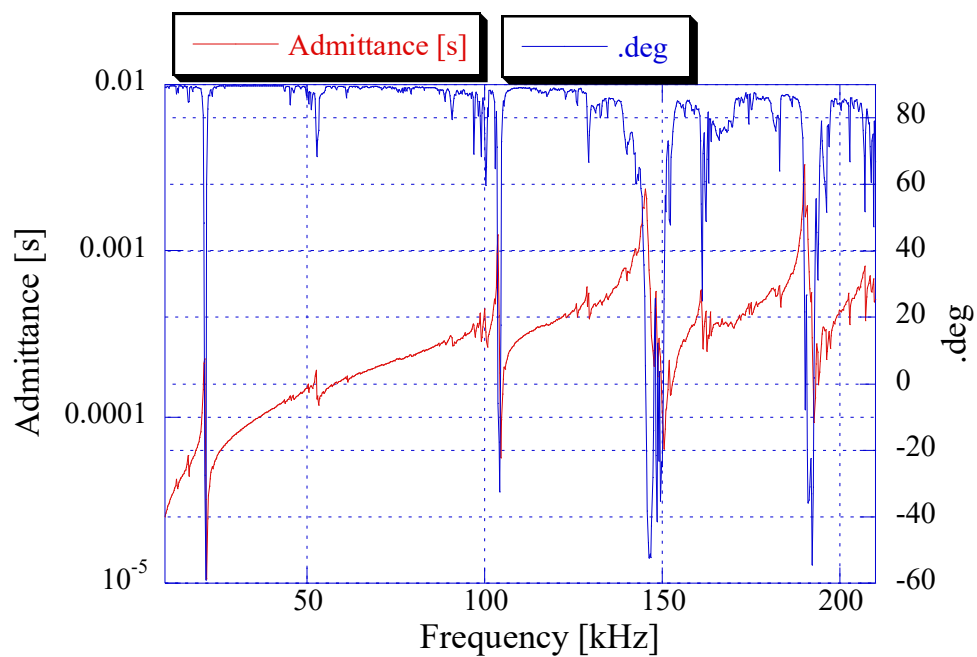


図 3.19 振動子のインピーダンス特性

3.6.2 常温における高周波振動子の振動速度

常温における振動子の振動速度を測定した。計測器の接続の関係を図 3.20 に示す。振動子の蓋部分を図 3.21 のように万力によって固定し、レーザードップラー速度計 (Polytec NLV-2500) のレーザーを振動子先端に照射して、振動速度を測定した。ファンクションジェネレータ (NF WF1974) によって生成された正弦波を電力増幅器 (NF HSA4052) で電圧を増幅させ、振動子の駆動電圧とする。印加する駆動電圧は 50Vpp から 350Vpp まで 50Vpp ずつ変えた計 7 回の条件とした。駆動電圧を変化させた時の振動子先端の振動速度を図 3.22 と図 3.23 に示す。また、横軸はファンクションジェネレータと電力増幅器によって計算された駆動電圧ではなく、振動子に印加される電圧を電圧プローブによって測定した値を用いた。測定した振動モードは 5 次モードの 105kHz 付近と 9 次モードの 192kHz 付近の 2 つである。振動速度を測定する際、駆動電圧によって共振周波数が圧電体の非線形性^[39]によって低周波側にシフトする。そのため共振周波数付近およそ 10kHz を低周波から高周波にスイープさせ、得られた最大の振動速度を採用した。

105kHz 付近で振動速度は駆動電圧を上げるとおおよそ線形的に上昇し、最大 3m/s を超える振動速度を得る事が出来た。また圧電体の非線形性よりおよそ 50Vpp の駆動電圧を印加した時は約 105.7kHz であった共振周波数が 300Vpp を超える駆動電圧時には圧電素子の非線形性より約 105.1kHz となったが、共振周波数の変化が 1%未満に収まり、300Vpp の高い駆動電圧においてもモード形状が変わらないことが分かる。

192kHz 付近における共振振動測定について駆動電圧が 200Vpp 未満の時は振動速度が入力電圧に対して線形的に上昇したが、それ以上の電圧では振動速度が非線形的に上昇した。192kHz 付近でも 105kHz 同様に最大 3m/s を超える振動速度を得る事が出来た。共振周波数の変化も 1%以内に収まった。

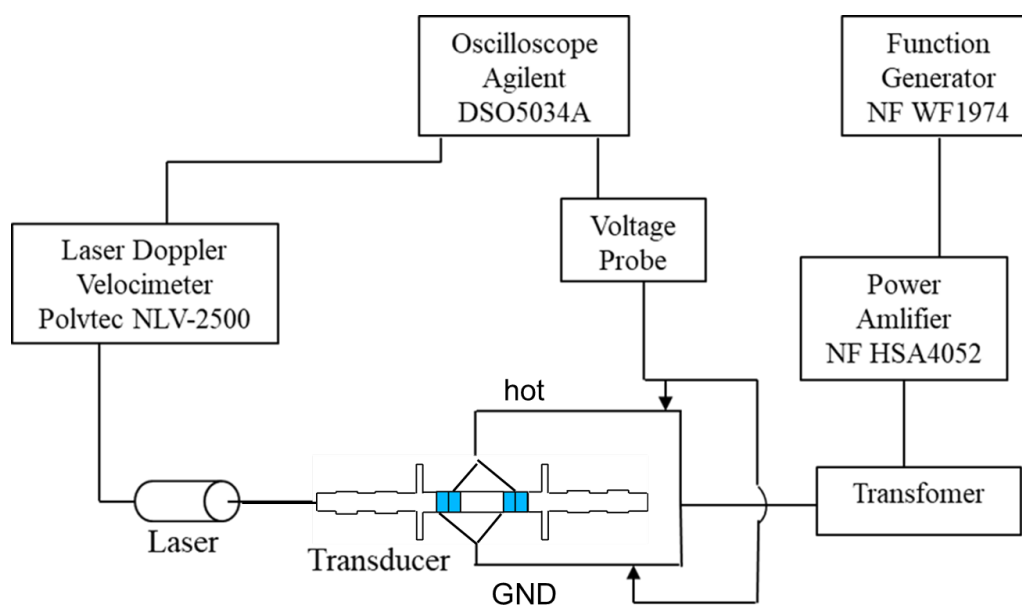


図 3.20 振動速度測定 of 計測器接続の関係

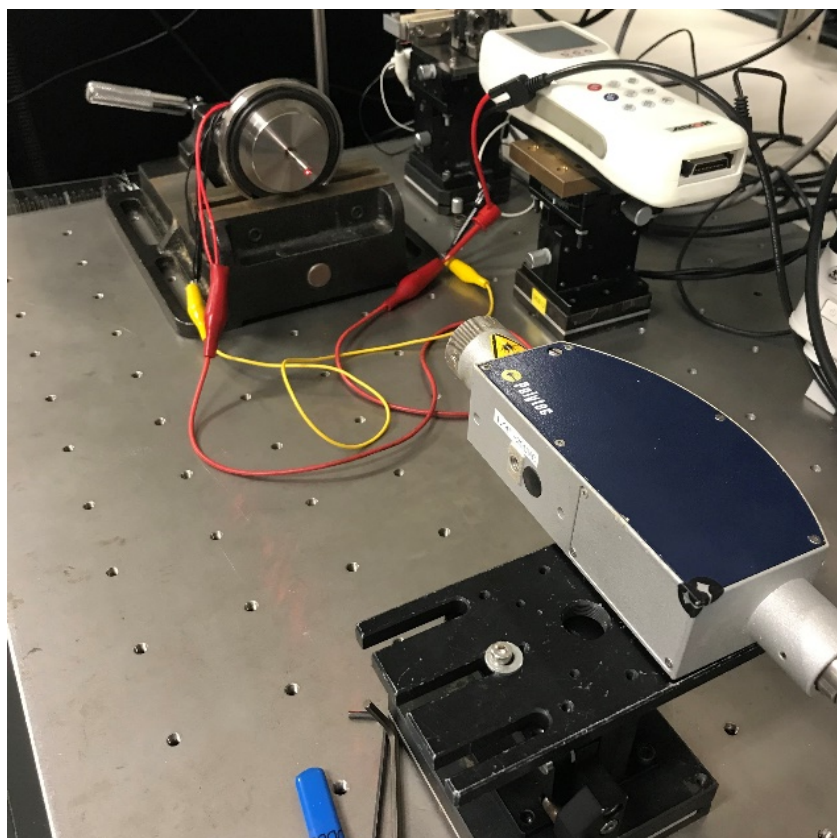


図 3.21 高周波振動子先端の振動速度測定の様子

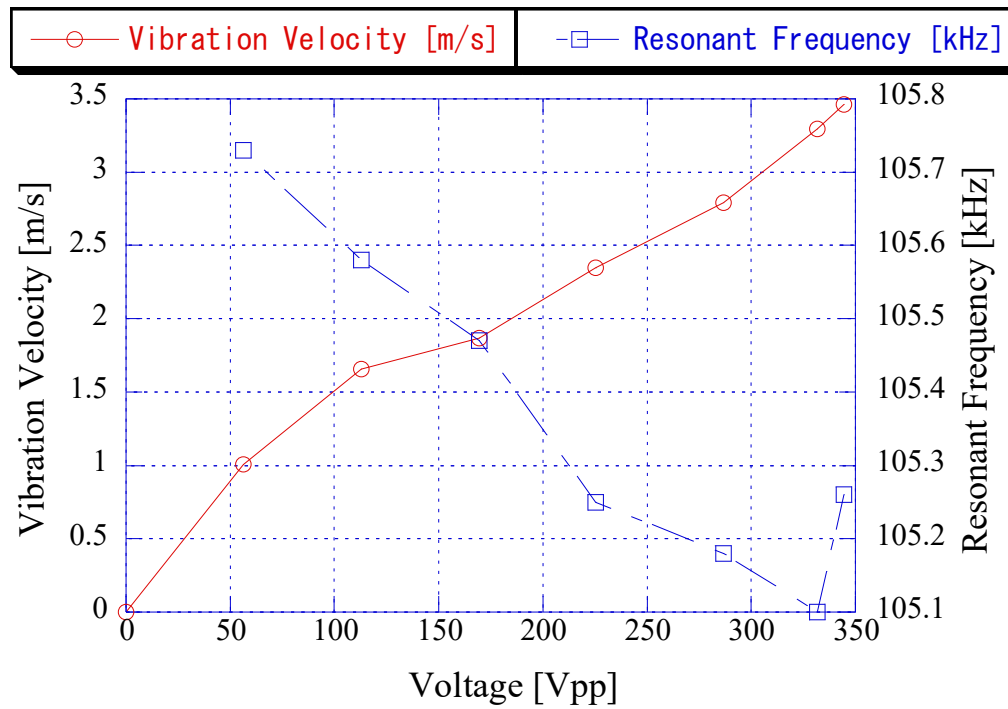


図 3.22 105kHz における振動速度

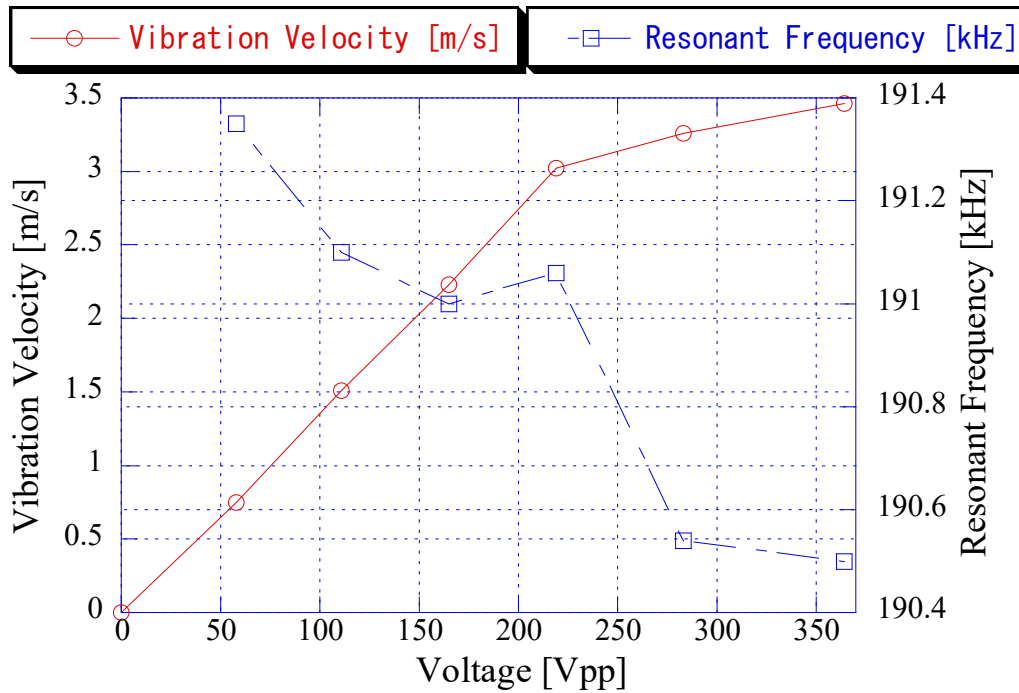


図 3.23 192kHz における振動速度

3.6.3 高温環境における高周波振動子の振動速度

実際の水熱合成法の成膜温度である 160°C での振動子の振動特性を計測するため、図 3.24 のように振動系を送風定温恒温槽（ヤマト科学 DKN302）の中に入れ、レーザーを恒温槽の窓から振動子先端に照射して、その振動速度を測定した。測定した温度は常温 (25°C)、 50°C 、 100°C 、成膜温度 (160°C) とした。駆動電圧は 300V_{pp} として 105kHz 付近と 192kHz 付近の 2 つの振動モードにおける振動速度を測定した。

横軸を測定温度、縦軸を振動速度とその時の共振周波数にとったグラフを図 3.25 (105kHz 付近) と図 3.26 (192kHz 付近) に示す。 105kHz において温度が上昇するほど振動速度も上昇する結果となった。温度上昇に伴いヤング率が変化する事で、媒質を透過する音速も変化するが、このことにより波長が変わり、5 次モードにおけるノード点がフランジとより近づいた為、振動を阻害しなくなり機械的品質係数が上昇したからだと考えられる。

192kHz においては 100°C において最大 3.5m/s 程度の振動速度を得る事が出来たが、成膜温度 (160°C) においては常温においての振動速度とほぼ同等の値となった。それぞれの振動モードは、常温と成膜温度で共振周波数が異なる。また成膜中は振動子を数時間以上連続駆動させるため、振動子が発熱し共振周波数が変化する。このことから成膜中は振動子を共振させるために駆動周波数を制御する必要がある。

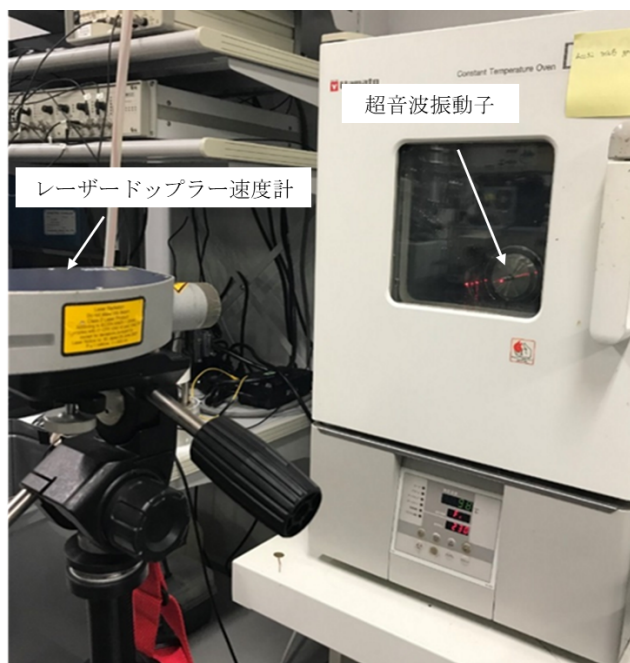


図 3.24 高温における振動速度測定の様子

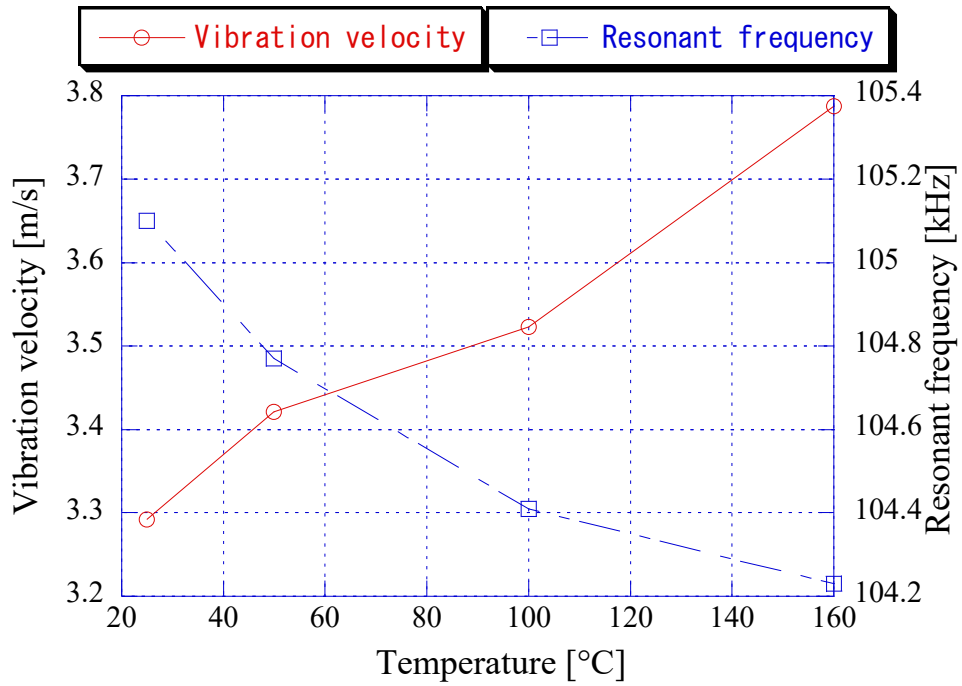


図 3.25 105kHz 付近の 5 次モード共振における振動速度の温度依存性

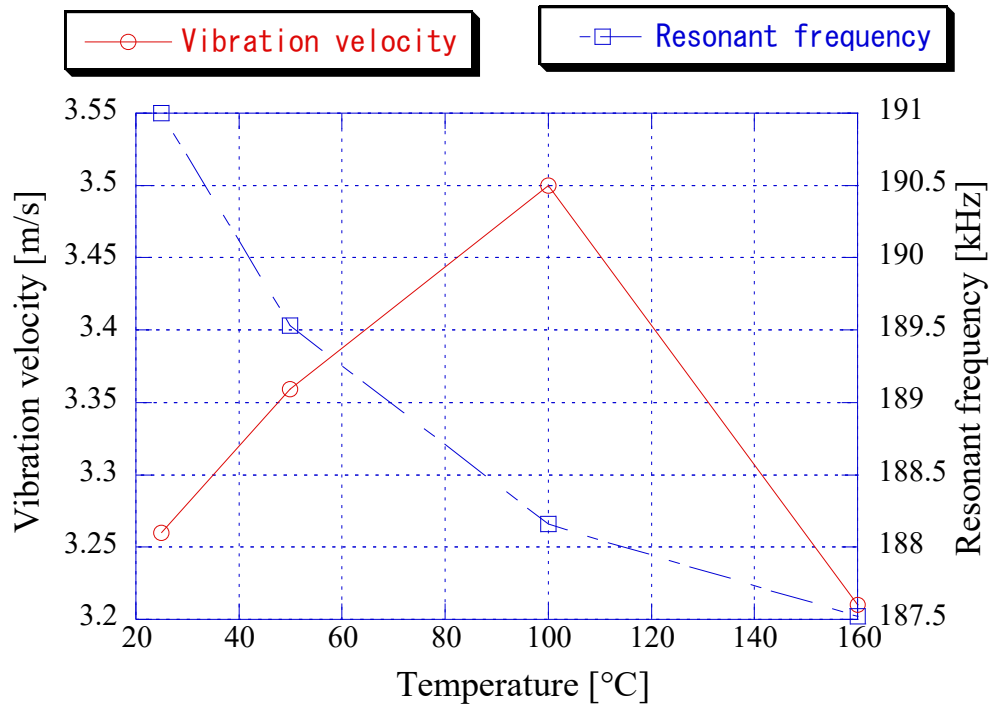


図 3.26 192kHz 付近の 9 次モード共振における振動速度の温度依存性

3.6.4 水中における音圧測定

本研究の成膜実験では、超音波照射面から 5mm 離れた位置にチタン基板を固定した。そこで図 3.27 のように振動子を水中に入れ、振動子先端から 5mm 離れたところにハイドロフォン（オキシテック OST2140）を設置した。ハイドロフォン先端部に音圧が加わるとその強さに応じた電圧を測定することができる。振動子への印加電圧を変えながら、水中の音圧を測定した。その際、印加電圧によって共振周波数が変わってしまうので音圧が最大になるような駆動周波数を手動で調整した。ハイドロフォンからの出力電圧をもとにして音圧を計算した。その結果を図 3.28 と図 3.29 に示す。105kHz と 192kHz のいずれの周波数においても印加電圧に比例して音圧が上昇しているのが分かる。表 2.1 に示したように周波数によってキャビテーション閾値が異なるが、100Vpp の印加電圧を与えた時、105kHz, 192kHz どちらの周波数においても閾値を大きく上回った。

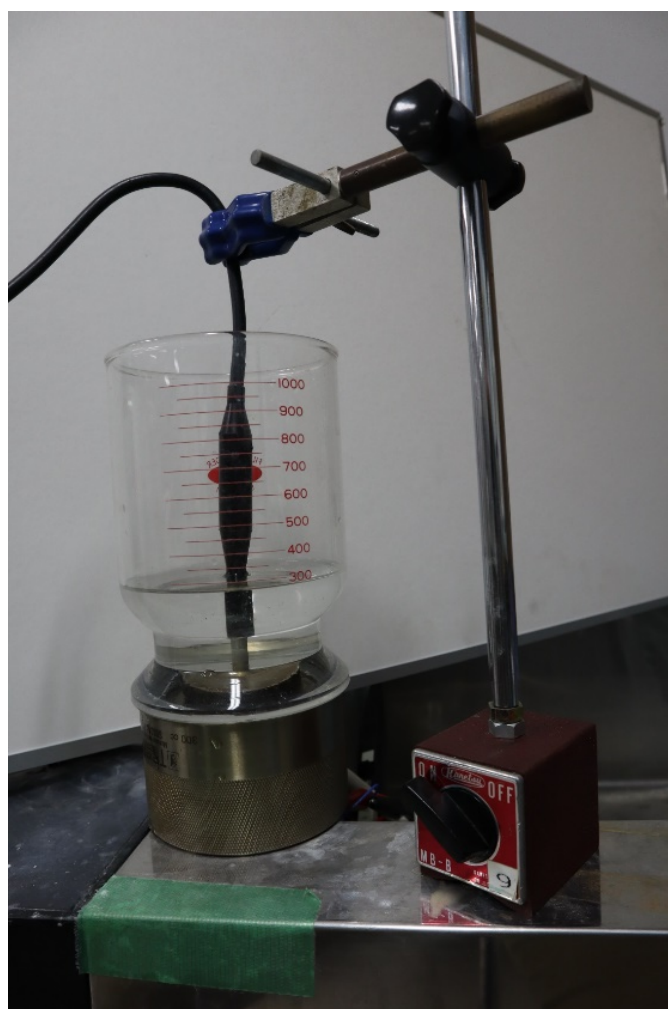


図 3.27 水中の音圧測定

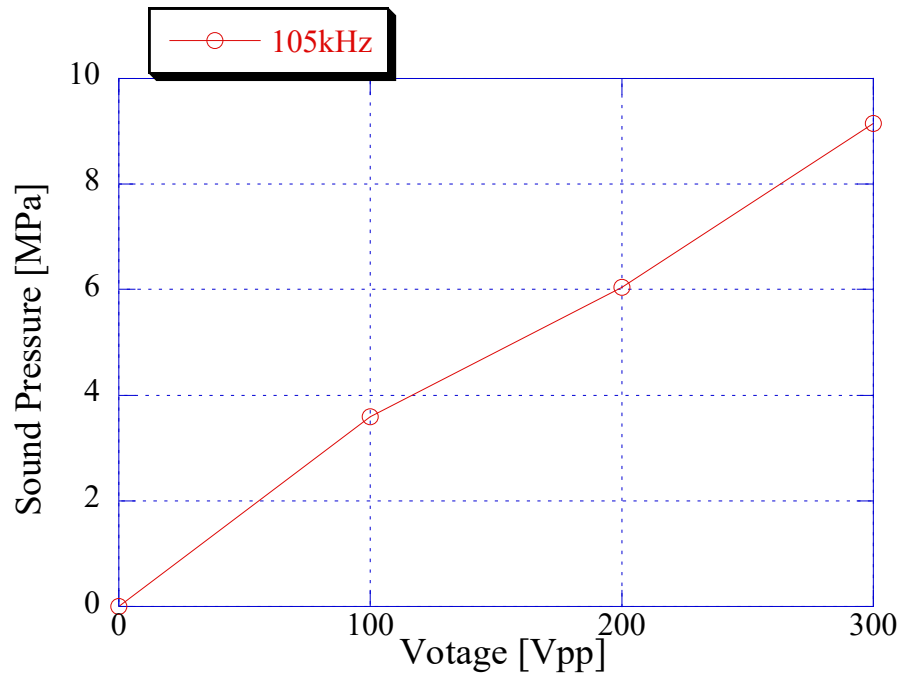


図 3.28 105kHz における駆動電圧と水中音圧の関係

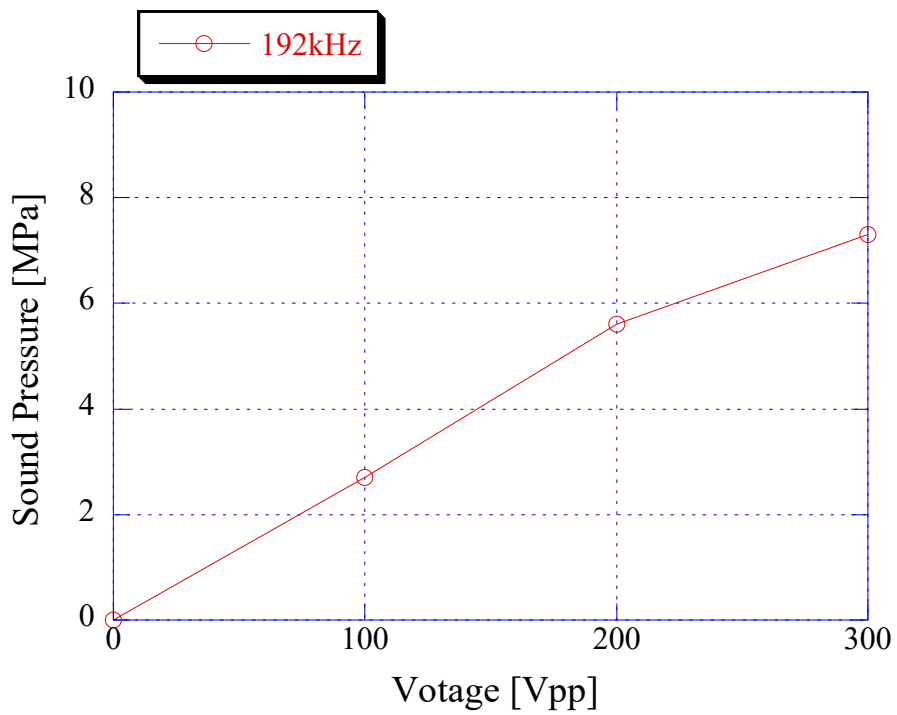


図 3.29 192kHz における駆動電圧と水中音圧の関係

また、音響解析の FEM を用いて、高周波振動子の先端における水中の音圧を印加電圧 300V_{pp} としたときの条件でシミュレーションを行った。音響解析では、媒質の音響インピーダンスが必要になるが、PZT 前駆体の音響インピーダンスの値が未知であったため、PZT 前駆体の代わりに水の音響インピーダンスを用いた。その結果を図 3.30 と図 3.31 に示す。いずれの周波数においても、容器内の底においては、振動子直下の中心において最も大きな照射音圧を得た。この結果からチタン基板の中心において最も大きなキャビテーションが起きることが予想される。

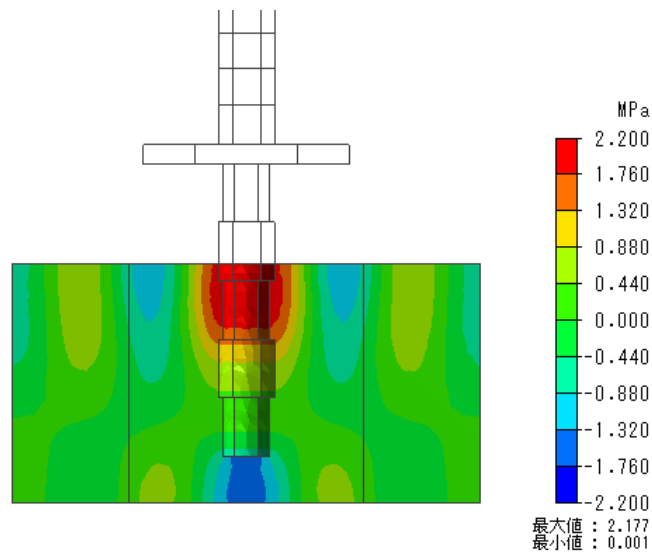


図 3.30 105kHz 時の音圧シミュレーション

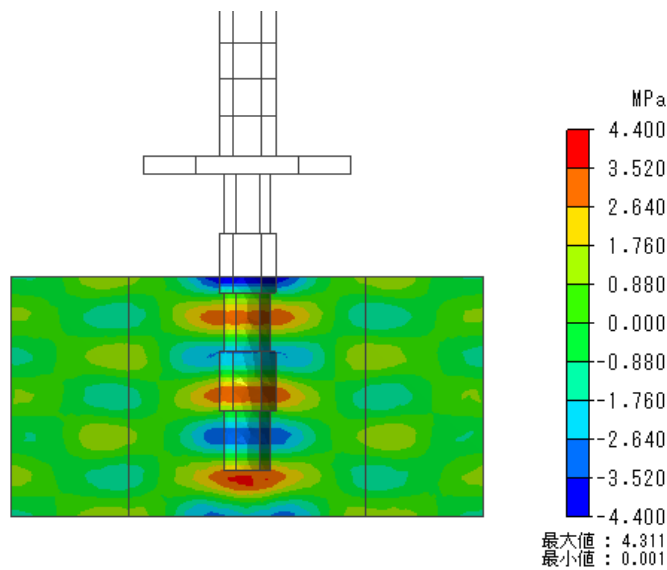


図 3.31 192kHz 時の音圧シミュレーション

3.6.5 キャビテーションによる機械的作用

キャビテーションの効果を確かめるために、超音波をアルミ箔に照射した。キャビテーションは化学的な作用に加えて機械的な作用がある。図 3.32 のようにアルミ箔をオートクレーブ底部に貼り付けてテフロン製のネジで固定した。PZT 前駆体と同じ体積と同じ 25mL の純水を入れ、アルミ箔から 5mm 離れたところが高周波振動子の先端になるようにして超音波を照射した。駆動周波数は 105kHz と 192kHz とし、印加電圧は各々の実験において 300Vpp とした。超音波照射時間は先行研究^[13]と等しい 18 時間とした。超音波照射後のアルミ箔を図 3.33 と図 3.34 に示す。105kHz の超音波では、中心に近づくにつれてアルミ箔の侵食が激しくなり中心部において、約 12 μm のアルミ箔に 5mm 程度の穴が空いた。このことから 3.6.4 の FEM の結果と同様に中心部において音圧が強くキャビテーションの効果が高いことを確認できた。192kHz においては金属光沢が見え難くなったが、105kHz ほどの侵食は見られず、また中心とその周辺においての音圧の差は確認できなかった。

2 章で述べたようにキャビテーションの化学的な効果の音圧閾値と機械的な効果の音圧閾値は異なる。100kHz 以上の周波数においては機械的な効果の音圧閾値が化学的な効果の音圧閾値よりも上回る。アルミ箔が損傷するような機械的な効果を確認できたことから、機械的な効果の音圧閾値を超えたことが分かり、同時に化学的な効果の音圧閾値も超えたことが分かった

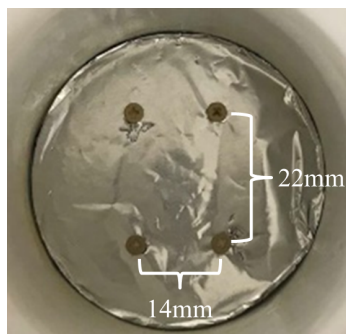


図 3.32 アルミホイール



図 3.33 105kHz による超音波照射後



図 3.34 192kHz による超音波照射後

第 4 章 実験方法と評価方法

4.1 水熱合成法による PZT 成膜.....	66
4.2 高周波超音波アシスト水熱合成法	67
4.2.1 成膜実験系.....	68
4.2.2 成膜手順.....	72
4.3 成膜した PZT 膜の評価方法.....	73
4.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)	73
4.3.2 X線回折分析装置(XRD)	75

4.1 水熱合成法による PZT 成膜

PZT が Ti 基板の上に成膜されるプロセスは核生成過程と結晶成長過程の二段階に分かれている。まず、Ti 基板の上に結晶核の生成が行われる核生成過程では、Ti 基板表面を覆っている Ti と水溶液中の金属イオンが合成反応が行われ、結晶核生成が行われる。次に結晶成長過程では、その生成した結晶核が大きく成長する。後述の 4.4 で詳しく説明するが、超音波を照射する上で、核生成過程と結晶成長過程を二つの過程に分類する必要がある。

先行研究^[40]において、図 4.1 のように一回の水熱合成法で得られる PZT の得られる単位面積当たりの重さ（収率）は 24 時間程度で飽和する事が明らかにされている。このため、本研究において成膜時間は 24 時間で固定とした。

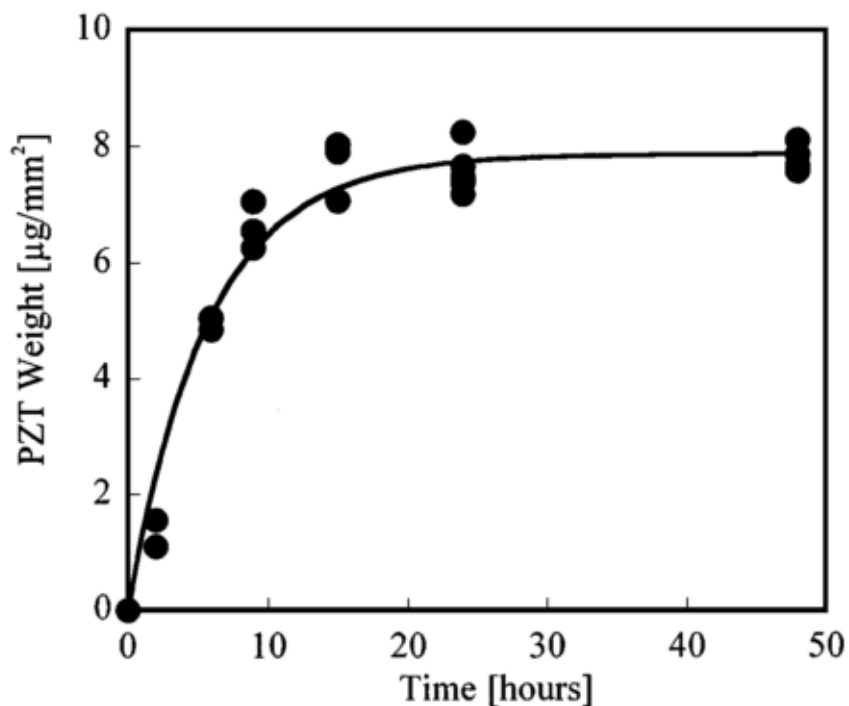


図 4.1 反応時間と PZT の収率の関係^[40]

4.2 高周波超音波アシスト水熱合成法

先行研究^[13]である超音波アシスト水熱合成法と本研究の高周波超音波アシスト水熱合成法は、ソノケミストリーを利用して、反応を促進させる手法である。

図 4.2 に本研究の高周波超音波アシスト水熱合成法の概略図を示す。高周波超音波アシスト水熱合成法においては先行研究で用いたランジュバン型振動子の代わりに、3 章で説明した細棒型高次モード超音波振動子を用いる。耐圧容器内に反応前駆体を投入し、容器上部に振動子を取り付け、密閉させるために蓋をする。先行研究と同様に Ti 基板と振動子先端の距離は 5mm とした。この容器を加熱しながら、振動子に交流電圧を印加し、縦振動の共振駆動をさせる。これにより振動子先端から超音波が溶液中に照射される。

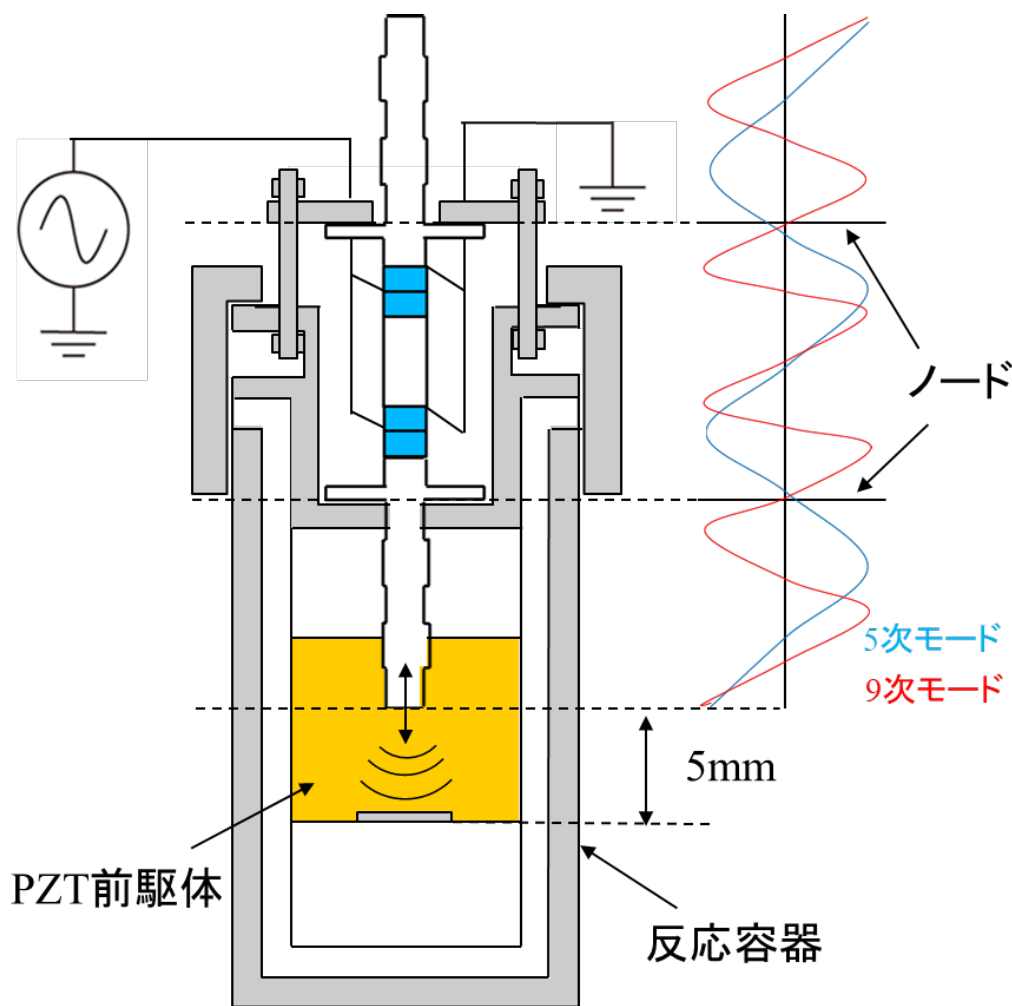


図 4.2 高周波超音波アシスト水熱合成法概略図

4.2.1 成膜実験系

高周波超音波アシスト水熱合成法で用いた制御系の概要を図4.3に示す。ファンクションジェネレータから出力された交流電圧は、電圧増幅器によって増幅されて、超音波振動子に印加される。超音波振動子への入力電流は電流プローブによって測定され、ロックインアンプの参照信号をファンクションジェネレータの同期信号とすることで、電流プローブから入力された信号の周波数成分の入力電流の大きさと入力電圧との位相差を測定する。この計測によりリアルタイムに入力電力を計算する事ができる。その計算された値を用いて、入力電力が極大となるようにファンクションジェネレータの出力電圧の周波数を制御した。

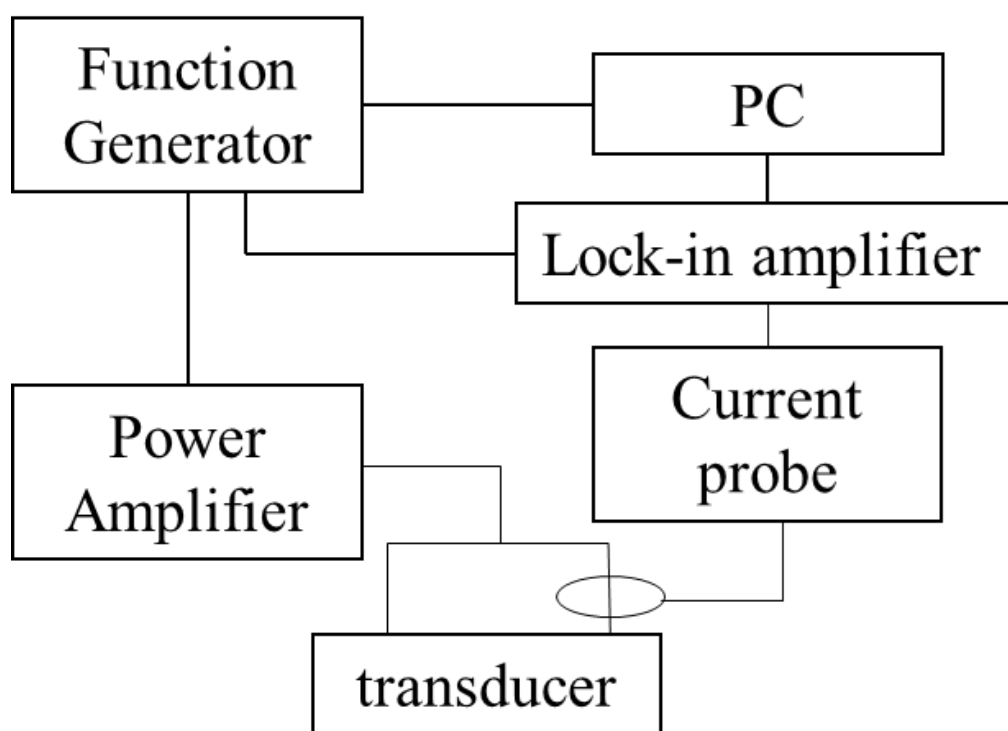


図 4.3 超音波照射用振動子の制御系概略図

以下、実験に用いた装置の詳細について説明する。

①ファンクションジェネレータ

超音波励振の駆動電圧源にはファンクションジェネレータ(NF W1974)を用いた。この装置の写真を図 4.4 に示す。このファンクションジェネレータは、 $0.01\mu\text{Hz}$ から 30MHz までの正弦波や方形波、任意波形の交流電圧を最大 20Vpp までの振幅で 2CH 出力が可能である。本研究では GPIB を介して C 言語によるプログラミングで出力電圧の周波数を制御した。出力の 1CH は超音波振動子を励振する電圧に、もう一方(2CH)は電流検出用のロックインアンプの参照信号として用いた。なお、1CH は 100Vpp から 300Vpp まで、出力音圧に応じて変化させ、ロックインアンプの出力電圧は 10V の一定値とした。



図 4.4 ファンクションジェネレータ

②電圧増幅器

ファンクションジェネレータの出力電圧を増幅させる電力増幅器にはバイポーラ電源(NF-4052)を用いた。この装置の写真を図 4.5 に示す。この電力増幅器は、直流電流から 10MHz までの広帯域まで扱うことができ、任意波形の交流電圧を最大 300Vpp 出力できる。入力端子が二つあり、二つの入力信号を重ね合わせて増幅する事ができる。本研究では、1つの入力端子のみを用いて振動子に交流電圧を印加した。増幅率は 20 倍とし、出力電圧範囲は最大 $\pm 150\text{V}$ とした。



図 4.5 電圧増幅器

③電流プローブと増幅器

電圧増幅器から振動子に流れた入力電流を測定するために、クランプ型の電流計である Tektronix TCPA300 を用いた。この装置の写真を図 4.6 に示す。電流プローブによって計測された入力電流を増幅器によって増幅させ、ロックインアンプに入力した。電流計の計測感度は 10A/V とした。



図 4.6 電流プローブと増幅器

④ロックインアンプ

本実験では、電流プローブの増幅器から入力された電圧から振幅を求めるために、ロックインアンプ(NF 5610B)を用いた。この装置の写真を図 4.7 に示す。ロックインアンプには、サンプル信号入力端子と参照信号入力端子があり、サンプル信号成分のうち、参照信号と同じ周波数成分の入力振幅のみを測定する。本実験では、参照信号には前述の通り、ファンクションジェネレータのリファレンス信号を用いる。GBIB のサンプリング間隔を 1s としたので、時定数はそれに対して十分応答がはやくなるように 100ms とした。



図 4.7 ロックインアンプ

⑤送風定温恒温器

成膜容器の加熱に用いたのは送風定温恒温器(ヤマト科学 DNK302)を用いた。この装置の写真を図 4.8 に示す。使用温度は室温から 260°Cであり、最高温度到達時間は約 90 分である。プログラム機能によって温度を時間調整できるが、本研究においては成膜 24 時間後に成膜容器を取り出し、冷水によって急冷した。



図 4.8 送風定温恒温器

4.2.2 成膜手順

まず、株式会社ニラコ製の純度 99.5%、厚さ 50 μm のチタン基板を用意する。そのチタン基板の表面状態を一定にするため、アセトン、エタノール、純水の順で超音波洗浄機を使い、各 5 分間洗浄した。洗浄したチタン基板を容器底に置き、PTFE(テフロン)製の M2 ネジを用いて固定した。

前駆体溶液の作製にあたり、投入順序は PZT を成膜する上で重要なため、以下のように固定した。まず、硝酸鉛水溶液の入ったビーカーに塩化酸化ジルコニウム水溶液を入れ、約 1 分間攪拌棒で混ぜる。そこに水酸化カリウム水溶液を投入させ同様に約 1 分間攪拌棒で混ぜ、テフロン製ネジで固定したチタン基板が入った容器内に投入する。またビーカー内には投入しきれなかった前駆体が残っているため、指定の量の純水を入れ、残った粒子をなるべく残さず、容器内に入れる。最後に薬包紙の上に秤量した酸化チタンを容器に投入し、軽く攪拌棒で混ぜ、超音波振動子を取り付け、圧力が漏れないようにしっかりと蓋を締める。振動子から出る導線をアンプに繋げ、実験系を恒温槽の中に入れる。4.2.1 で説明したように GPIB のプログラムを起動させ、周波数制御をする。成膜実験系の全体像を図 4.9 に示す。24 時間経過後に恒温槽から成膜実験系を取りだし、成膜実験系の蓋を外さず、冷水につけて 1.5 時間冷却し、冷却後にチタン基板を取り出す。



図 4.9 成膜実験系

4.3 成膜した PZT 膜の評価方法

4.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)は、は電子線を試料に当てて表面を観察する装置である。図 4.10 に SEM の基本構造を示す。電子銃では電子源から電子線を発生させて加速する。電子線の加速電圧は、一般的な SEM で数 100V から 30kV 程度である。集束レンズと対物レンズは、加速した電子線を試料上に電子スポットとして集束する。走査コイルは、電子スポットを探針(プローブ)として試料上を移動させる。これを電子線走査と言う。検出器は試料の電子線照射点から発生した信号電子を検出し、信号電子の量を各点の明るさとして表示したのが SEM 像である^[41]。

本研究において用いた SEM は図 4.11 に示した JCM-600plus,JEOL である。また、図 4.12 で示した基板カッターを用いて PZT 膜を成膜したチタン基板を切断した。テフロン製の板とカッターとの間に基板を挟み込み切断器具を用いて上から素早くたたくことで基板を切断する事ができる。

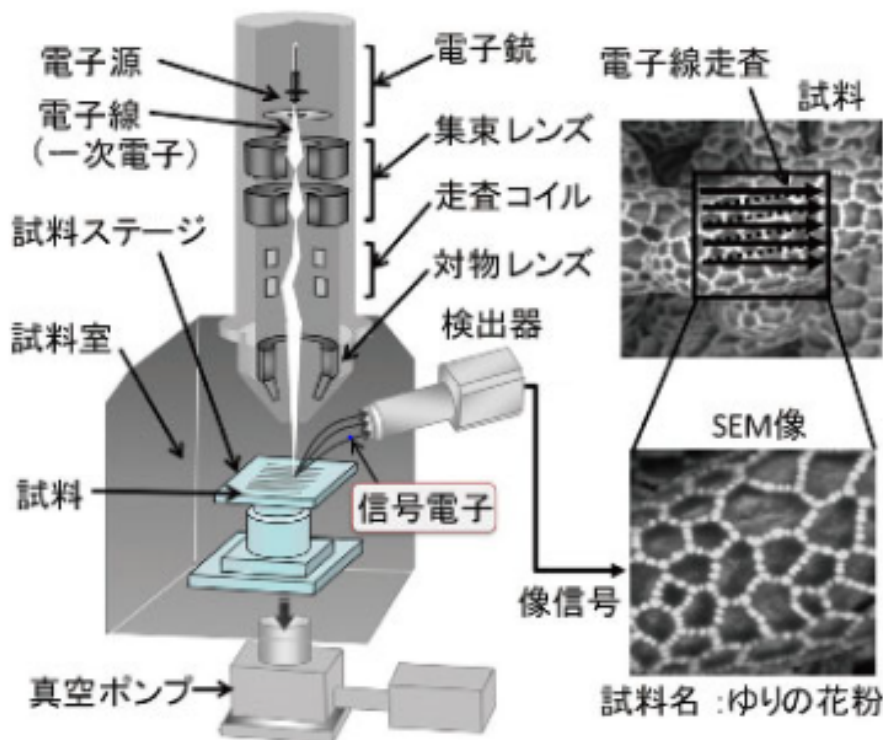


図 4.10 SEM の構造と像形成原理^[41]

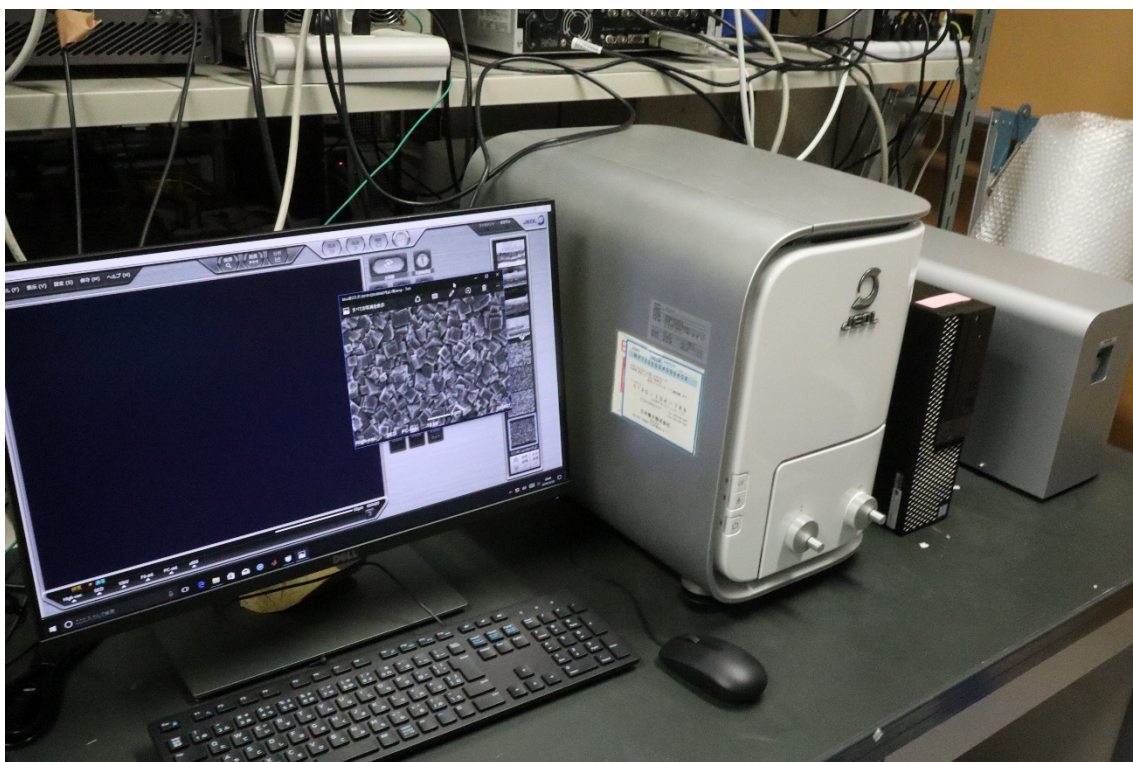


図 4.11 走査型電子顕微鏡

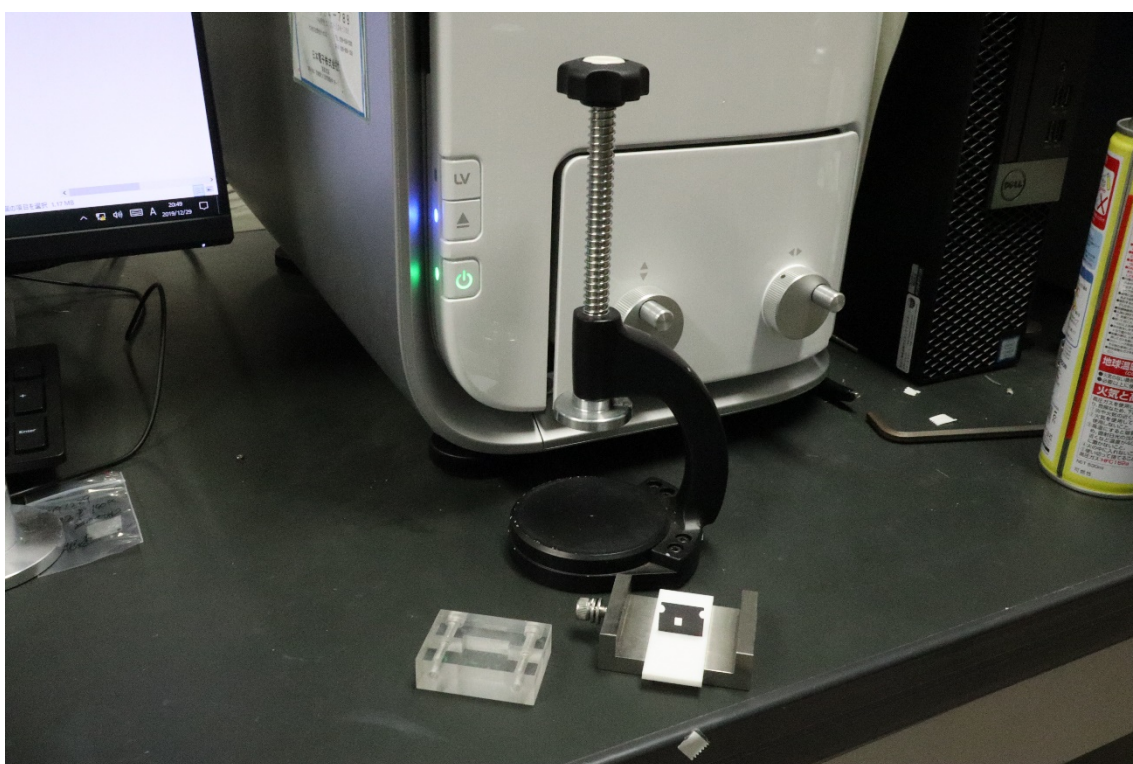


図 4.12 基板カッター

4.3.2 X 線回折分析装置(XRD)

格子定数を決定するために X 線回折を行った。X 線回折には X 線回折装置 (Rigaku MiniFlex2(図 4.13))を用い、X 線源は Cu の $K\alpha$ 線を使用した。X 線回折の基本式は

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (4-1)$$

と与えられ、これをブラッグの回折式と呼ばれる (格子間隔 d 、X 線入射角及び反射角 θ 、整数 n 、X 線の波長 $\lambda(=1.540598\text{\AA})$)。図 4.14 に示すように、結晶間隔 d が X 線入射角及び反射角 θ と X 線の波長 λ が干渉によって強め合う。この条件によって回折される X 線の角度はそれぞれの物質の固有なものであるため、成膜した膜の回折 X 線の強度を既知データと比較する事で、どの物質が膜に存在しているか、また配向性などを評価する事ができる。

各回折線ピークに対する d の値及び対応するミラー指数 hkl から、格子定数 a 、 b 、 c を次式より求め、さらにその式の組み合わせから格子定数を最小 2 乗法により求めた。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4-2)$$

本研究では、PZT を成膜した基板をガラスの試料台に粘土を用いて固定した。ガラスと粘土を用いた理由は、どちらも結晶間隔が不規則な非晶質であるため、X 線回折の結果に影響を及ぼさないからである。

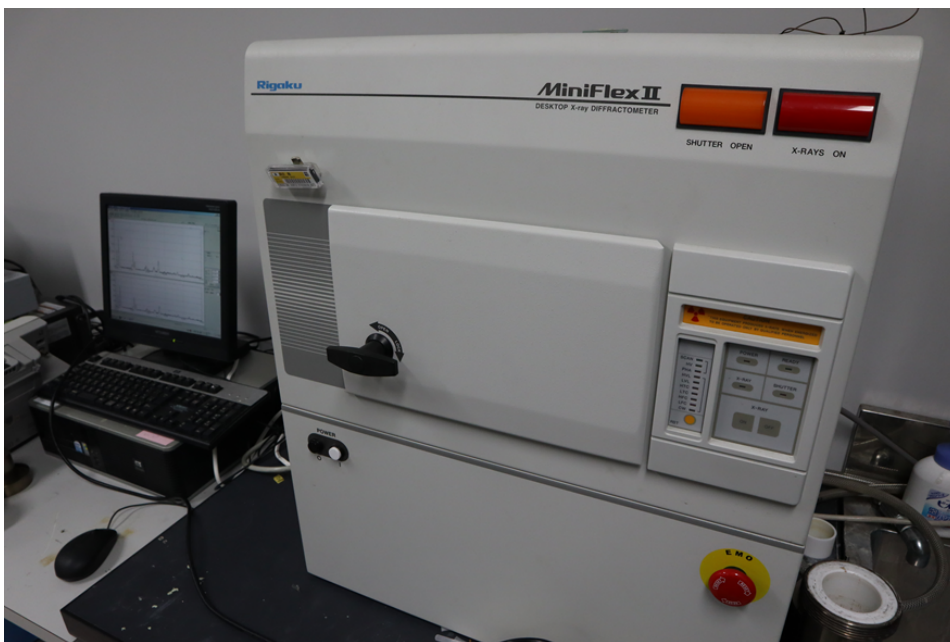


図 4.13 X 線回折分析装置 (XRD)

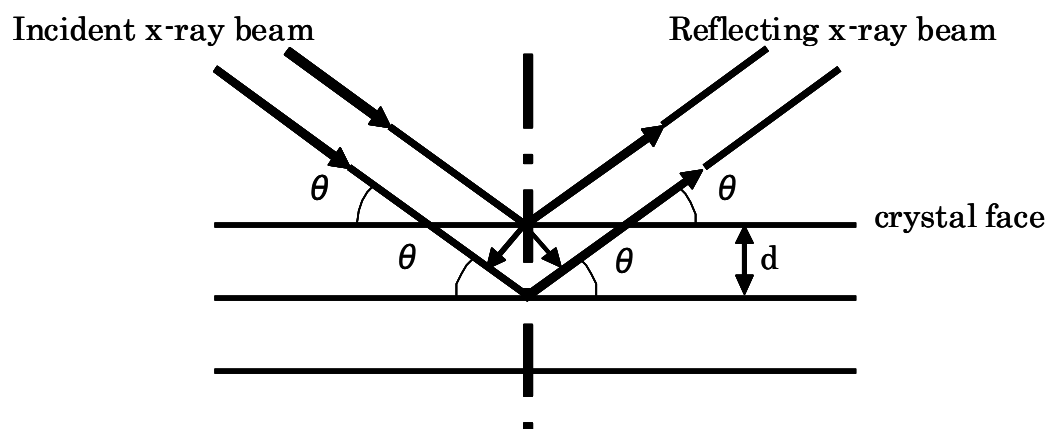


図 4.14 XRD の原理

第 5 章 PZT 膜の成膜実験

5.1 はじめに	78
5.1.1 Ti 基板の測定結果.....	78
5.1.2 水熱合成法による PZT 成膜	79
5.2 超音波照射条件と厚膜化の関係	81
5.3 105kHz 超音波照射による成膜.....	86
5.4 105kHz における最適超音波照射時間.....	92
5.5 105kHz 超音波による音圧変化による検討.....	96
5.6 192kHz 超音波による成膜.....	101
5.8 超音波周波数における厚膜化の関係	104

5.1 はじめに

まず先行研究“超音波アシスト水熱合成法”を用いて 30kHz 超音波の照射条件を変えた成膜実験を行なった結果を述べる。次に 4 章で製作した高周波振動子による“高周波超音波アシスト水熱合成法”を用いた成膜実験を行なった結果を述べる。また超音波照射周波数と照射音圧を変えて成膜を行い、照射周波数や照射音圧と PZT 膜厚の関係について考察を行う。

5.1.1 Ti 基板の測定結果

チタン基板上に PZT を成膜し、PZT の結晶性を XRD 評価するとき、PZT の膜厚が不十分であるか、不均一であるために、X 線が Ti 基板にまで透過する場合がある。この時には本測定で得られた Ti のピークが PZT からのピークと混在して測定されることになる。その一方で PZT の膜厚が十分であれば XRD 測定におけるピークは Ti からのものを含まず、PZT だけのものになる。

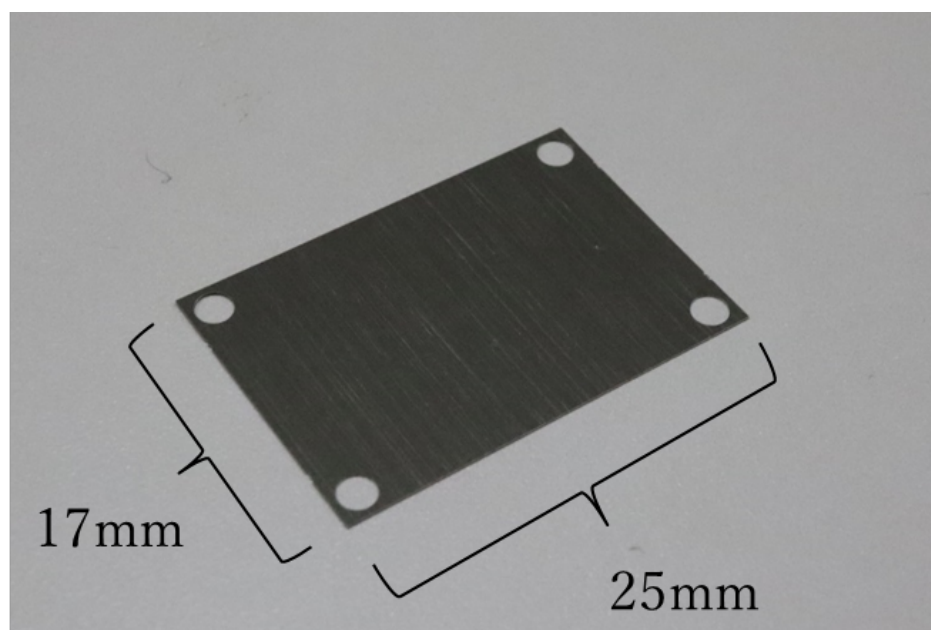


図 5.1 チタン基板

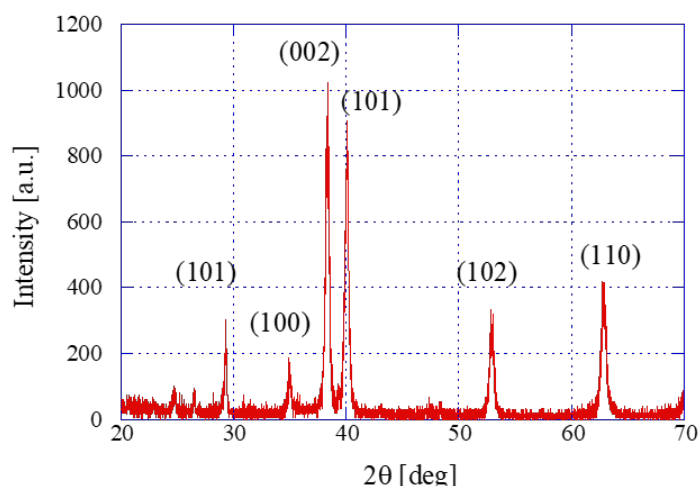


図 5.2 チタン基板の XRD 測定結果

5.1.2 水熱合成法による PZT 成膜

次に超音波を照射しない通常の水熱合成法によって表 5.1 に示すように先行研究の成膜条件^[13]を用いて PZT 膜を成膜した。SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて PZT 膜の表面と断面を測定した。PZT 膜の表面像を図 5.3 に、断面像を図 5.4 に示す。表面には一辺が 2~5 μm 立方形状の粒子が存在していたが、チタン基板上に密に堆積している訳でなかった。図 5.4 から測定した PZT 膜の膜厚は 2 μm であり、これは報告されている研究における膜厚と同等であった。

また、この PZT 膜の結晶性評価に関する測定結果を図 5.5 に示す。PZT 特有の X 線のピーク値もが存在するが、チタン特有の X 線のピーク値が多く残っている。このことから PZT 膜が密に堆積していないことが分かる。また、この値より格子定数を計算した。推定できる結晶相は正方晶であり、a 軸は 3.94[Å]、c 軸は 4.06[Å]となった。また、Zr:Ti=30:70 となり、MPB の組成より離れた結果となった。

表 5.1 超音波アシスト水熱合成法における成膜条件^[13]

Hydrothermal Method	
ZrCl ₂ O·8H ₂ O 1 mol/L	6.86 mL
Pb(NO ₃) ₂ 1 mol/L	11.48 mL
TiO ₂ + H ₂ O	0.13 g + 5.15 g
KOH 4 N	26.38 mL
Substrate	Titanium
Temperature	160°C
Reaction Time	24 h
Cooling Time (Water)	1.5 h
Ultrasonic Assist Time	18 h

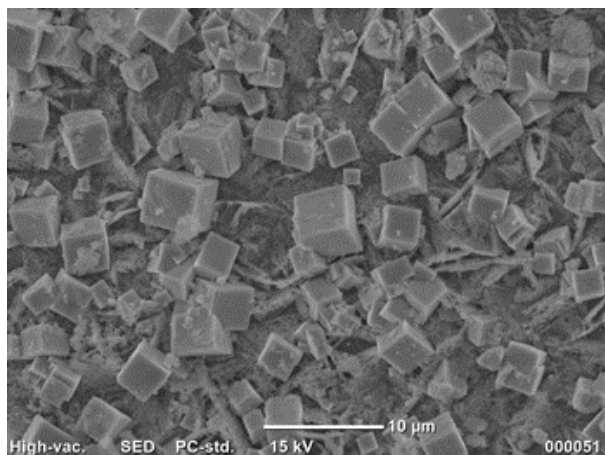


図 5.3 PZT 膜 SEM 像

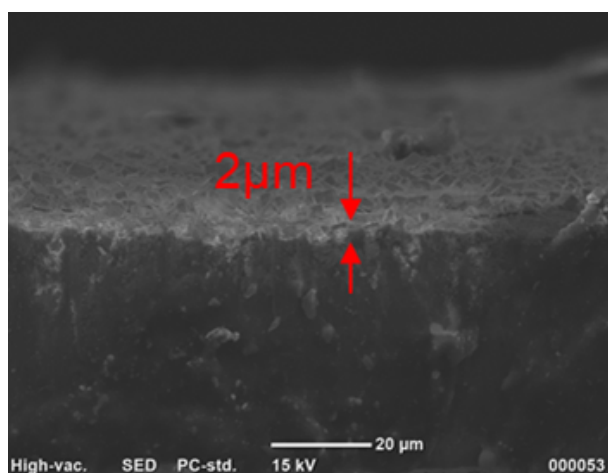


図 5.4 PZT 膜 SEM 断面像

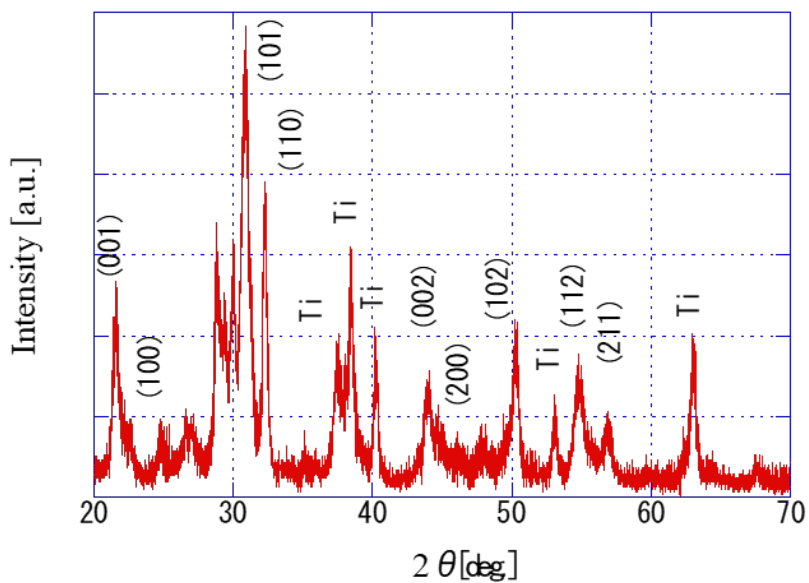


図 5.5 PZT 膜の XRD 測定結果

5.2 超音波照射条件と厚膜化の関係

従来のボルト締めランジュバン型振動子に印加する駆動電圧により、超音波照射音圧を変化させながら、成膜実験を行った。PZT 成膜を行う際の前駆体の濃度や配分、合成条件は先行研究^[13]と同様にした。

160°Cに保った恒温槽の中にオートクレープを入れ、振動子に駆動電圧を印加した。超音波照射は全反応時間 24 時間のうち超音波照射の効果がある、はじめの 18 時間とした。駆動電圧は 100Vpp から 300Vpp まで 50Vpp ずつ変えた計 5 つの照射条件で、成膜実験をした。また、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。振動子に印加される入力電力が最大になるように駆動周波数を制御した。

計 5 つの成膜条件によって成膜した PZT 膜の SEM 表面像を図 5.6 に、断面像を図 5.7 に示す。表面像より、高い音圧で成膜した PZT 膜の方が、粒径が小さくなり密になっていることが分かる。また断面像より、より高い音圧で成膜した PZT 膜ほど、膜厚化していることが分かる。300Vpp の駆動電圧を与えて成膜した PZT 膜の SEM 断面像である図 5.7(e)において、最大で 14.1 μm の厚膜となった。超音波照射音圧と PZT 膜の膜厚の関係を図 5.8 に示す。超音波を照射しない場合を 0Vpp とした。このグラフからも振動子に与える駆動電圧、つまり照射音圧が高いほど厚膜化していることが分かる。

XRD による各照射音圧で成膜した PZT 膜の結晶性評価に関する測定結果を図 5.9 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。推定できる結晶相は正方晶であり、格子定数を表 5.2 にまとめた。この格子定数より、化学的組成は、Zr:Ti=40:60 から 10:90 となり MPB の組成から離れてしまった。

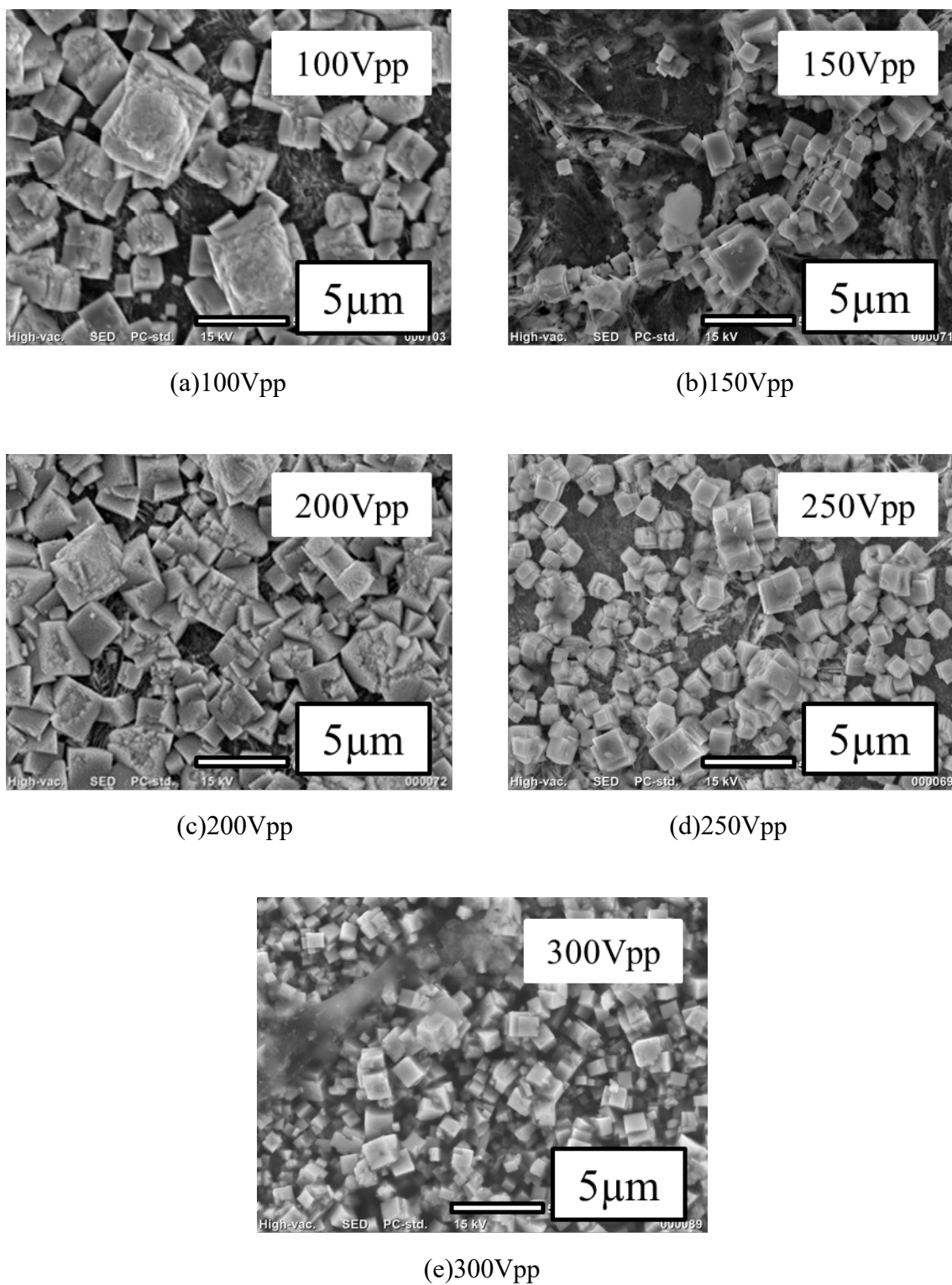
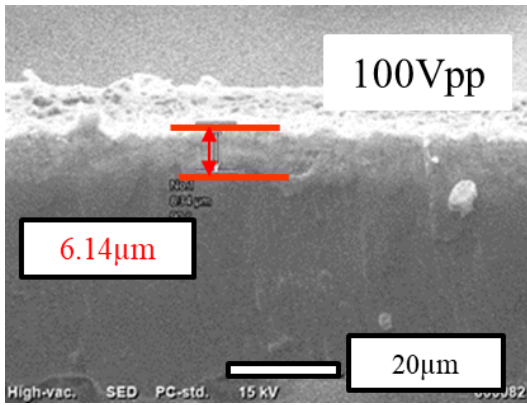
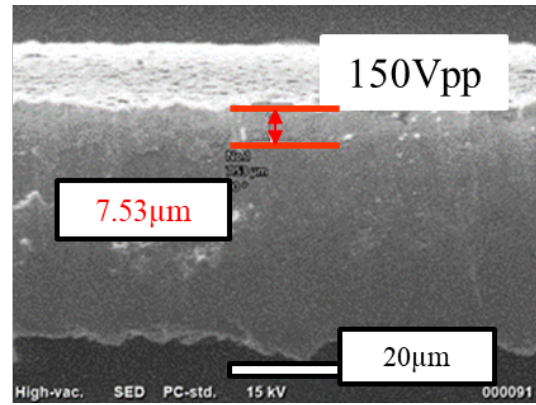


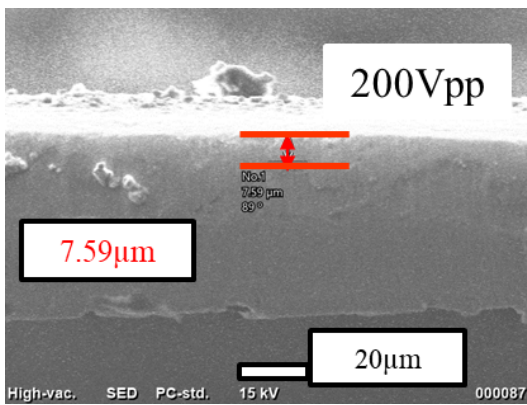
図 5.6 30kHz 超音波照射により成膜した各照射音圧の PZT 膜 SEM 像



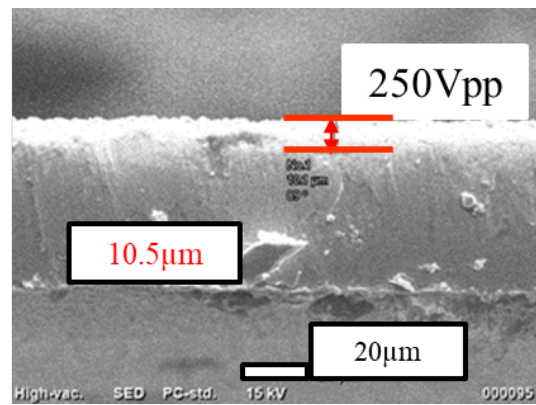
(a)100Vpp



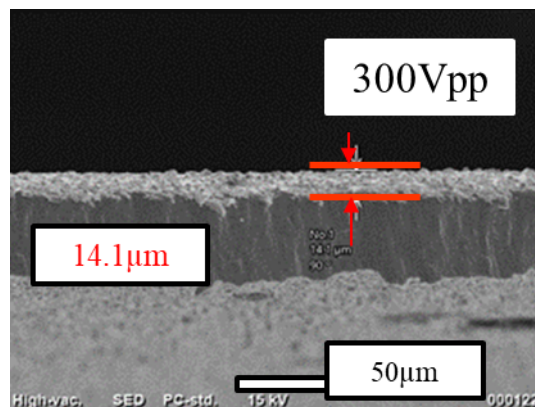
(b)150Vpp



(c)200Vpp



(d)250Vpp



(e)300Vpp

図 5.7 30kHz 超音波照射により成膜した各照射音圧の PZT 膜 SEM 断面像

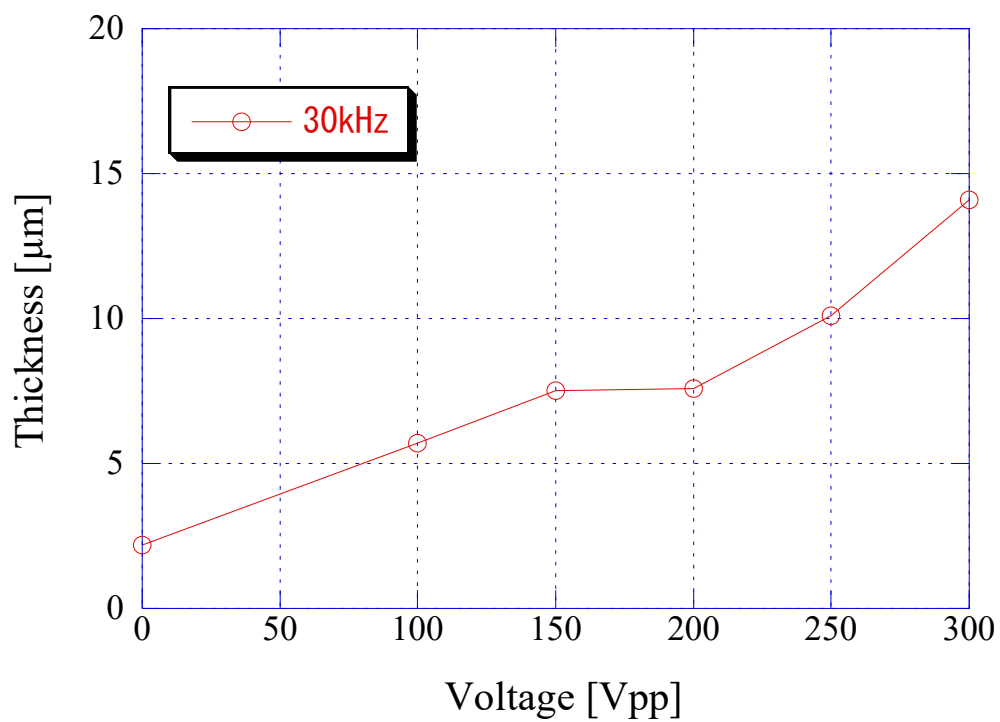


図 5.8 駆動電圧に対する PZT 膜の膜厚変化

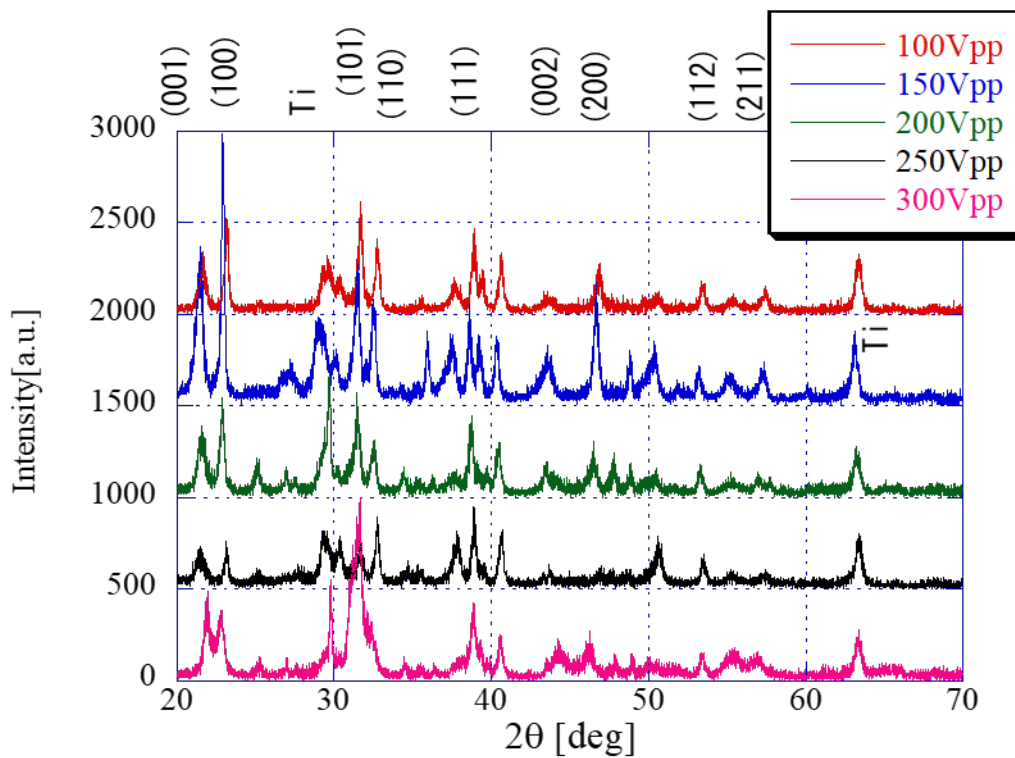


図 5.9 30kHz 超音波照射により成膜した各照射音圧の PZT 膜の XRD 測定結果

表 5.2 音圧を変化させたときの格子定数の変化

Voltage [Vpp]	a [Å]	c [Å]	c/a
100	3.84	4.11	1.07
150	3.88	4.13	1.06
200	3.89	4.12	1.06
250	3.84	4.14	1.08
300	3.94	4.06	1.03

5.3 105kHz 超音波照射による成膜

4章で設計した高周波振動子を用いて成膜実験を行う。まず5次モードの縦振動を励振できる、およそ105kHzの駆動周波数を用いた。この高周波振動子の長さは従来のボルト締めランジュバン型振動子よりも短い。そのため、チタン基板を載せるテフロン台の高さを変え、先行研究と同じ、超音波照射面である振動子先端からチタン基板との距離が5mmとした。テフロン台の高さを変えたことにより、容器内の体積が小さくなり、5.2節で用いた前駆体溶液が入りきらない。そのため、前駆体の濃度は同様にして前駆体の量を少なくした。PZT成膜を行う際の前駆体の濃度や配分、合成条件を表5.3に示す。

超音波を照射しないで、表5.3の前駆体で成膜しても5.1.2節と同様のPZT膜を成膜できた。前駆体の量を変更しても、前駆体の濃度を変更しなければ、同様の結果が得られることが分かった。

超音波照射時間は先行研究で最適とされた成膜24時間のうち最初の18時間とした。105kHz超音波照射における最適な照射時間が18時間であるかは後述の5.4節で確かめた。また、振動子の共振周波数は成膜温度と振動子の発熱などによって変化するため、振動子に印加される電力が最大になるような駆動周波数に制御した。300Vppの駆動電圧を印加した時の振動子に流れる電流値の時間変化を図5.10に示す。共振周波数は時間が経つにつれて低周波にシフトしている。電流値は平均90[mArms]ほどであったが一定な値とならなかった。

表 5.3 高周波超音波アシスト水熱合成法における成膜条件

Hydrothermal Method	
ZrCl ₂ O·8H ₂ O 1 mol/L	3.46mL
Pb(NO ₃) ₂ 1 mol/L	5.74mL
TiO ₂ + H ₂ O	0.065g + 2.575mL
KOH 4 N	13.19mL
Substrate	Titanium
Temperature	160°C
Reaction Time	24 h
Cooling Time (Water)	1.5 h
Ultrasonic Assist Time	18 h

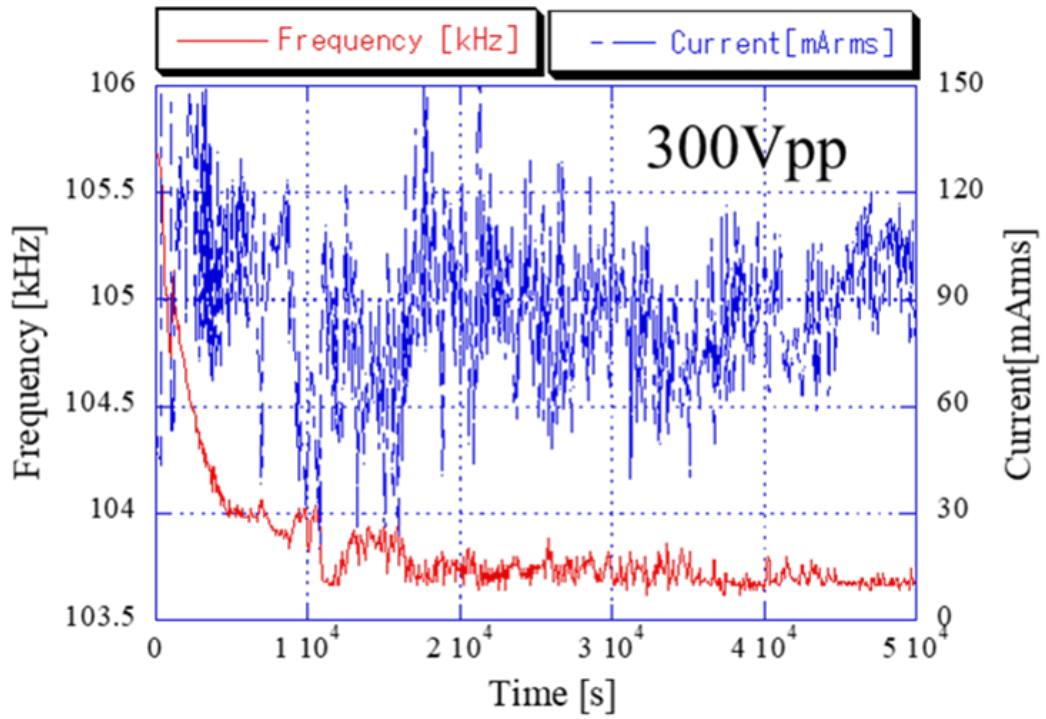


図 5.10 105kHz 超音波照射における振動子に流れる電流値

成膜した PZT 膜の表面を SEM により、中心と中心から少し離れた位置、中心から最も離れた位置の三か所を測定した。測定箇所をそれぞれ部位 A、部位 B、部位 C と名付け、図 5.11 に示す。測定したそれぞれの部位での表面像を図 5.12 に示す。チタン基板全体に PZT が堆積しており、中心から端にかけてチタンが露出しているところは確認できなかった。中心に近づくにつれて粒径が小さくなっていく傾向があった。この結果は先行研究^[13]においても同様であり、中心における超音波照射音圧が高いことが要因であると考えられる。

次に PZT 膜の断面像を中心と中心から離れた位置の二カ所において測定した。中心の部位 A と中心から離れた部位 D と名付け、図 5.13 に示す。それぞれの部位での断面像を図 5.14 に示す。部位 A における膜厚は $18.3\mu\text{m}$ であり、これは 30kHz 超音波を与えて成膜した $14.1\mu\text{m}$ の膜厚を超えることができた。また部位 D における膜厚は $16.6\mu\text{m}$ であった。このことから照射音圧の大きさは PZT 膜の膜厚に影響を及ぼすことが分かる。

XRD による PZT 膜の結晶性評価に関する測定結果を図 5.15 に示す。チタン特有の X 線のピーク値が出現せず、このことから PZT がチタン基板に密に堆積していることが分かる。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。推定できる結晶相は正方晶であり、a 軸は $3.93[\text{\AA}]$ 、c 軸は $4.13[\text{\AA}]$ となった。また、Zr:Ti=20:80 となり MPB の組成より離れた結果となった。

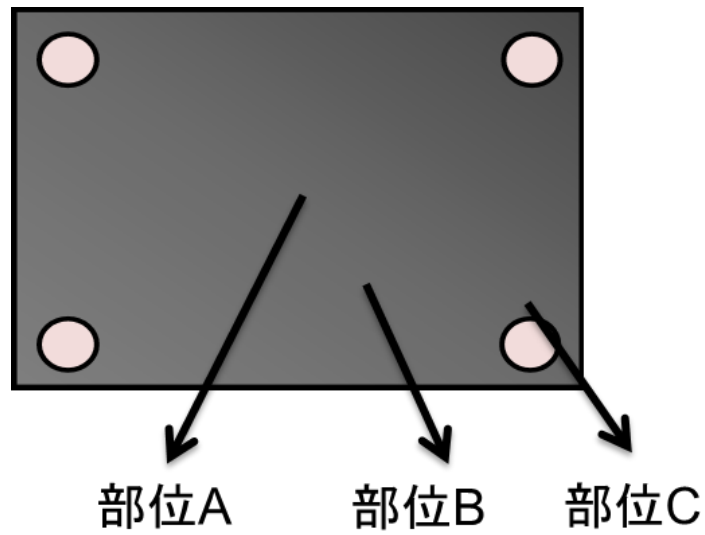


図 5.11 基板の測定箇所

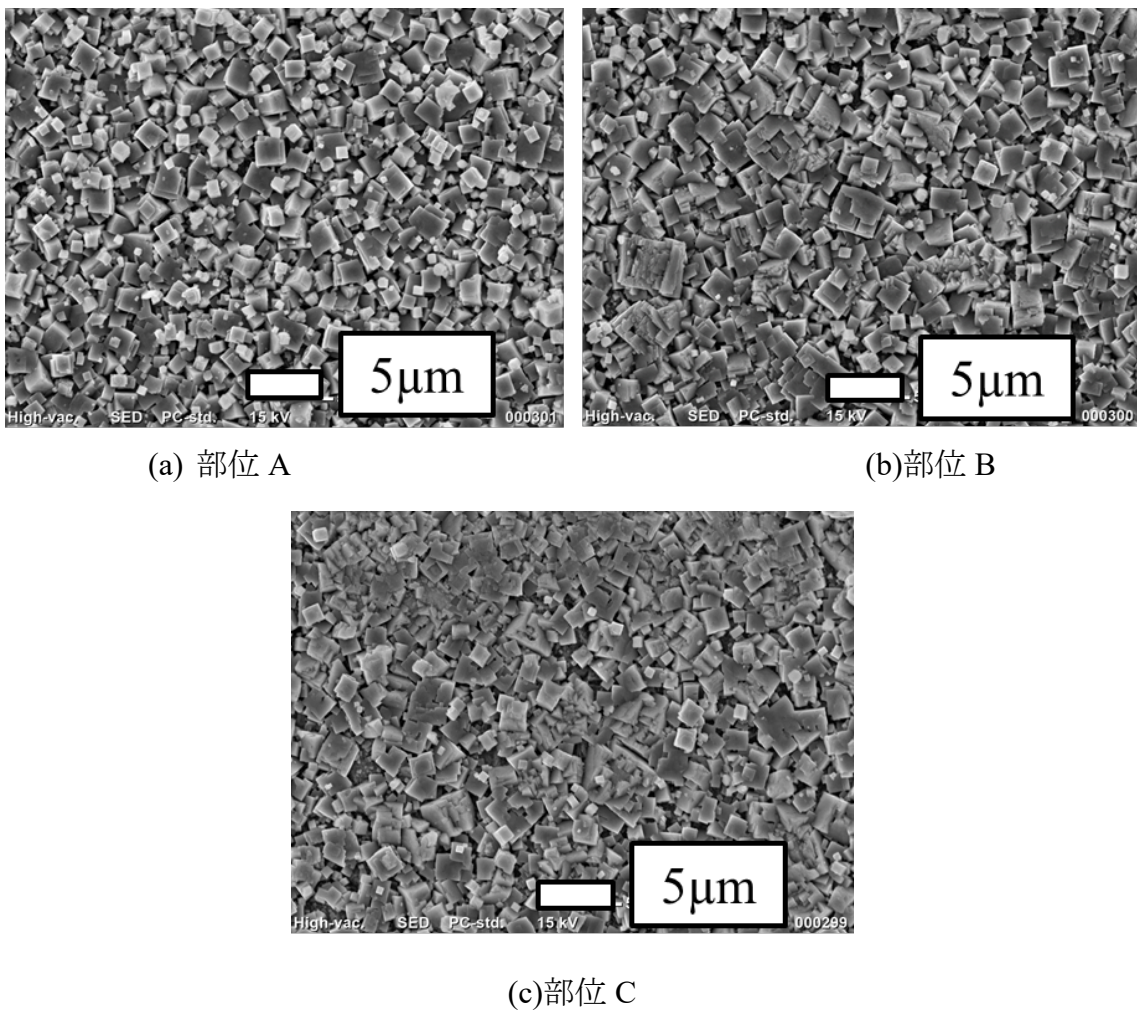


図 5.12 105kHz 時の PZT 膜 SEM 像

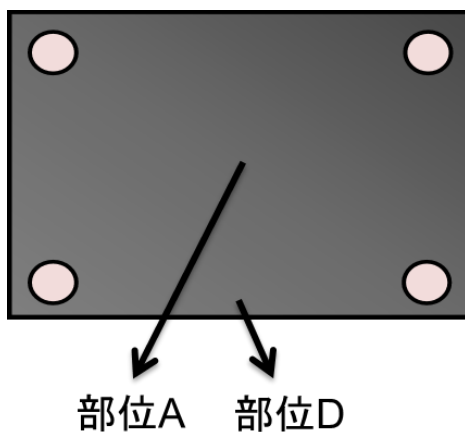
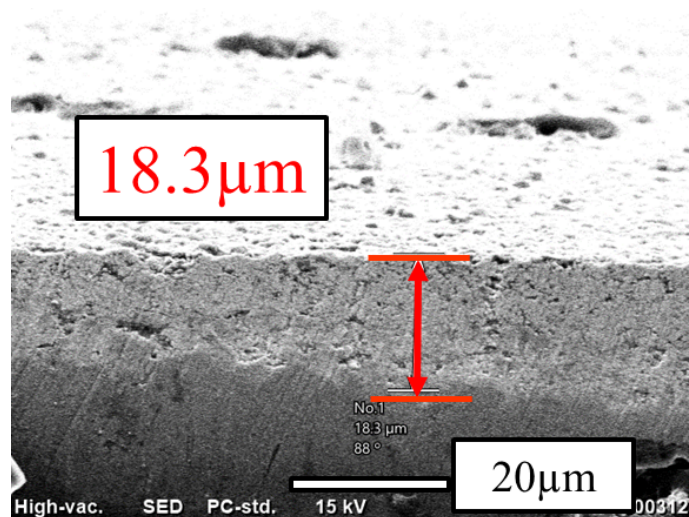
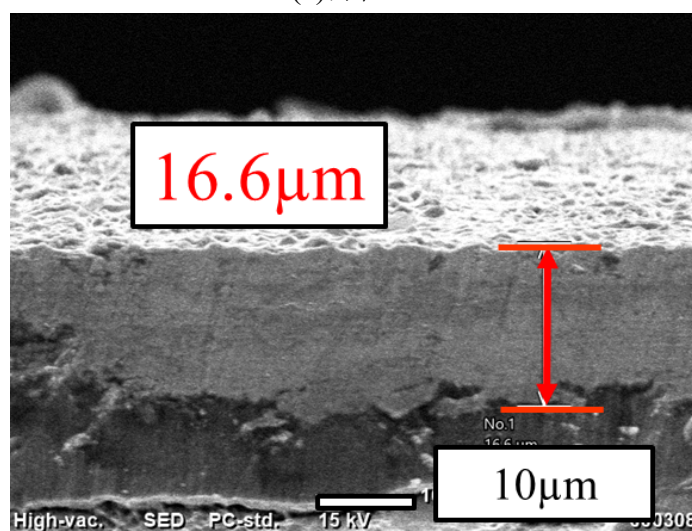


図 5.13 基板の測定箇所



(a)部位 A



(b)部位 D

図 5.14 105kHz 時の PZT 膜 SEM 断面像

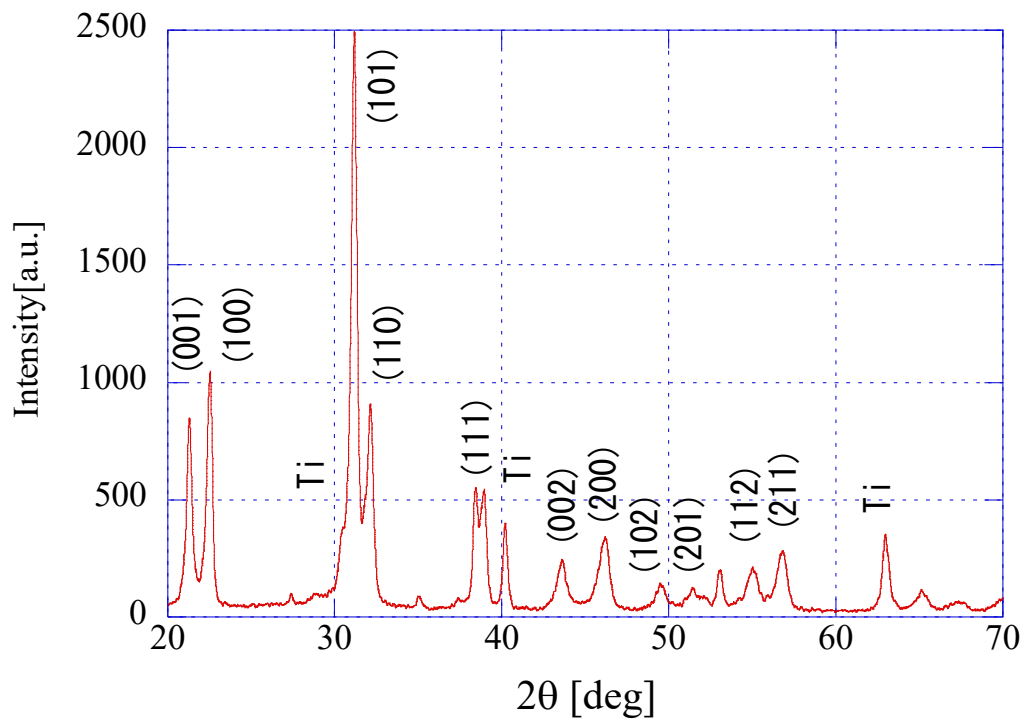


図 5.15 105kHz 超音波で成膜された PZT 膜の XRD 測定結果

5.4 105kHz における最適超音波照射時間

5.3 節において 105kHz 超音波は成膜 24 時間のうち最初の 18 時間を照射した。これは先行研究^[13]において最適とされた照射時間であるが、これが 105kHz 超音波においても同様の傾向となるか検討した。

前駆体の配分や成膜条件などは 5.3 節と同様にし、6,12,18,24 時間の計 4 種類の照射条件で成膜した PZT 膜の中心における SEM 表面像を図 5.16 に示す。105kHz 超音波を 6 時間と 24 時間照射した PZT 膜は PZT の粒子が多く存在するが、チタン基板上に密に堆積していなかった。12 時間照射した PZT 膜は PZT の粒子が少なく、これもチタン基板上に密に堆積していなかった。

次に PZT 膜の断面像を図 5.17 に示す。超音波照射時間が増加するにつれ、厚膜化されたが、最も長い 24 時間照射された PZT 膜は膜厚が減少した。先行研究^[13]で得られた 30kHz 超音波を与えて成膜した PZT 膜の膜厚も含み、超音波照射時間と膜厚の関係を図 5.18 に示す。先行研究^[13]と同じく 18 時間の照射時間が最適であることが分かる。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る。高周波になってもキャビテーションは核生成過程に効果があることが明らかになった。

XRD による PZT 膜の結晶性評価に関する測定結果を図 5.19 に示す。6 時間と 24 時間の超音波照射した PZT 膜はチタン特有の X 線のピーク値が存在している。PZT 特有の X 線のピーク値より格子定数を計算した。推定できる結晶相はどれも正方晶であり、格子定数を表 5.4 にまとめた。どの PZT 膜も MPB の組成より離れた結果となった。

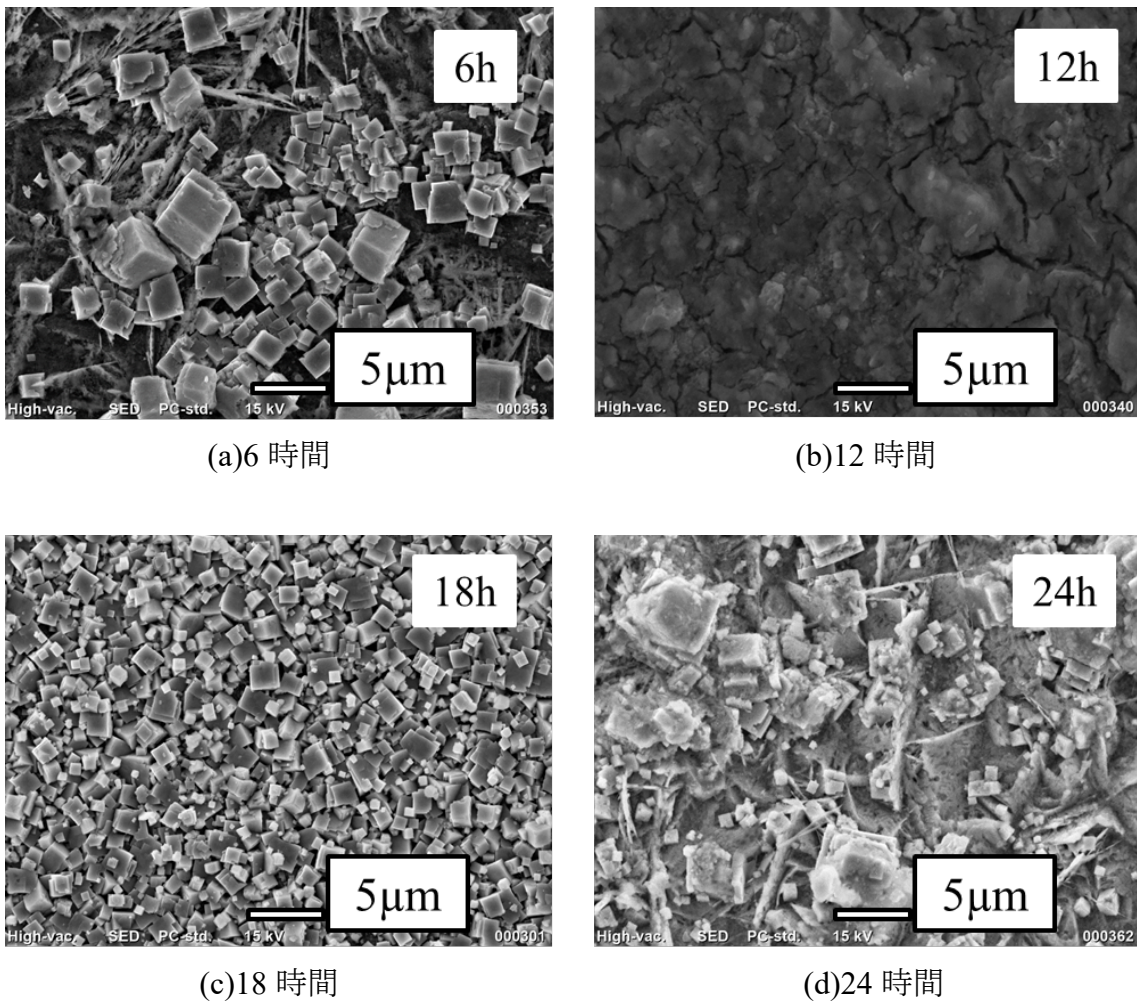


図 5.16 105kHz 超音波の照射時間変化による PZT 膜 SEM 像

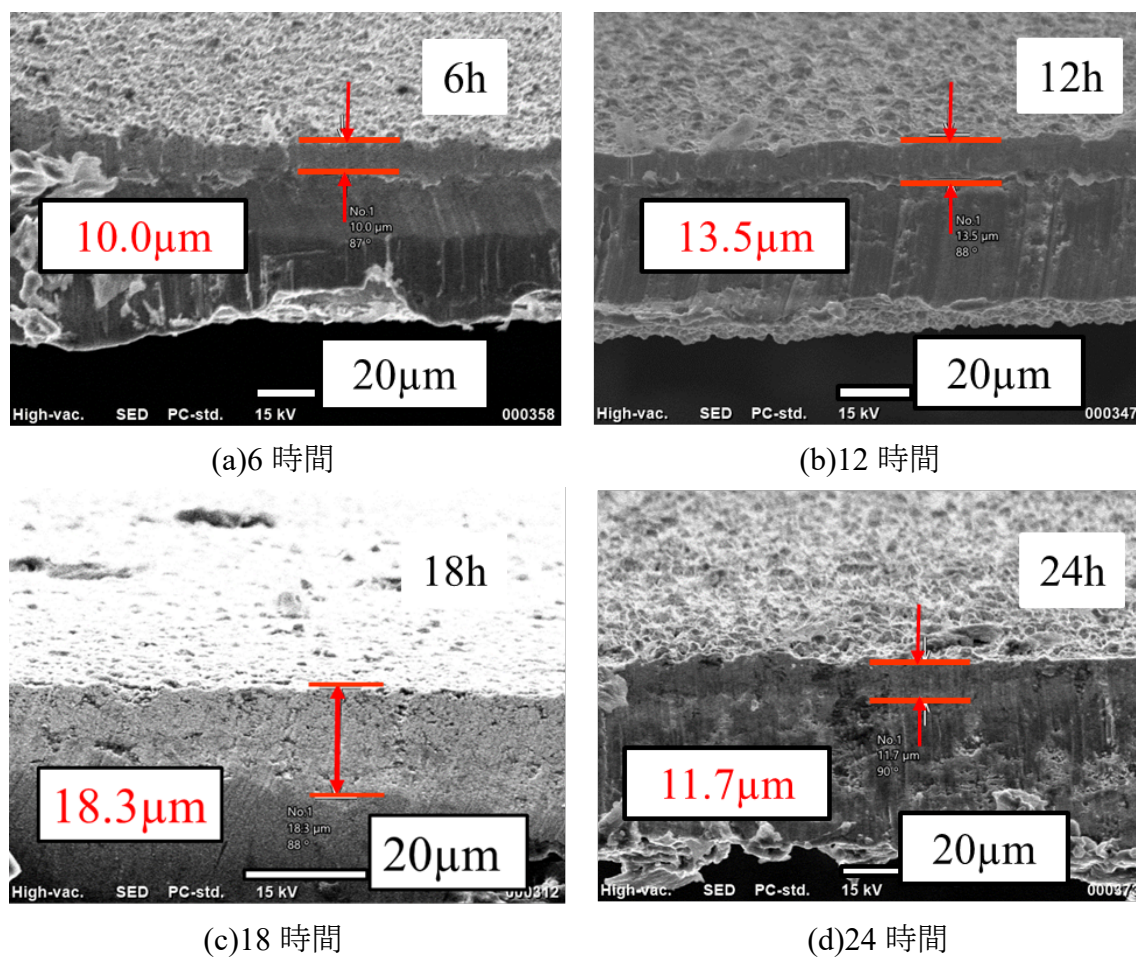


図 5.17 105kHz 超音波の照射時間変化による膜厚変化

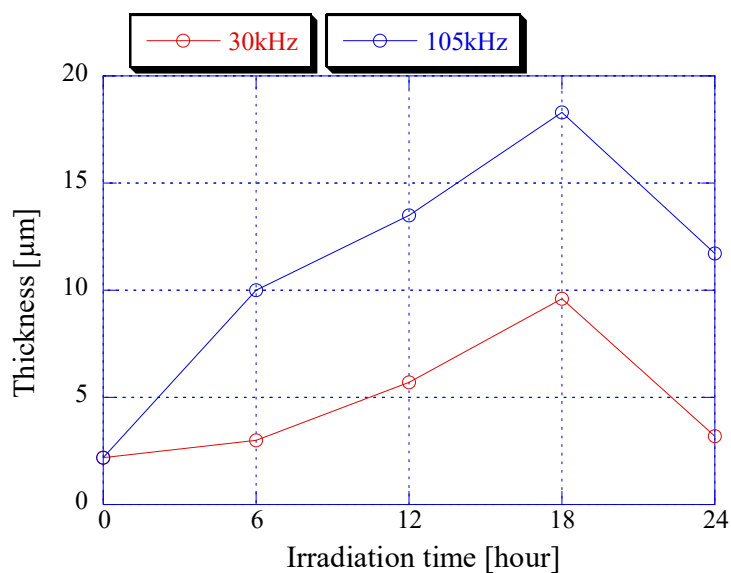


図 5.18 超音波照射時間と PZT 膜厚の関係

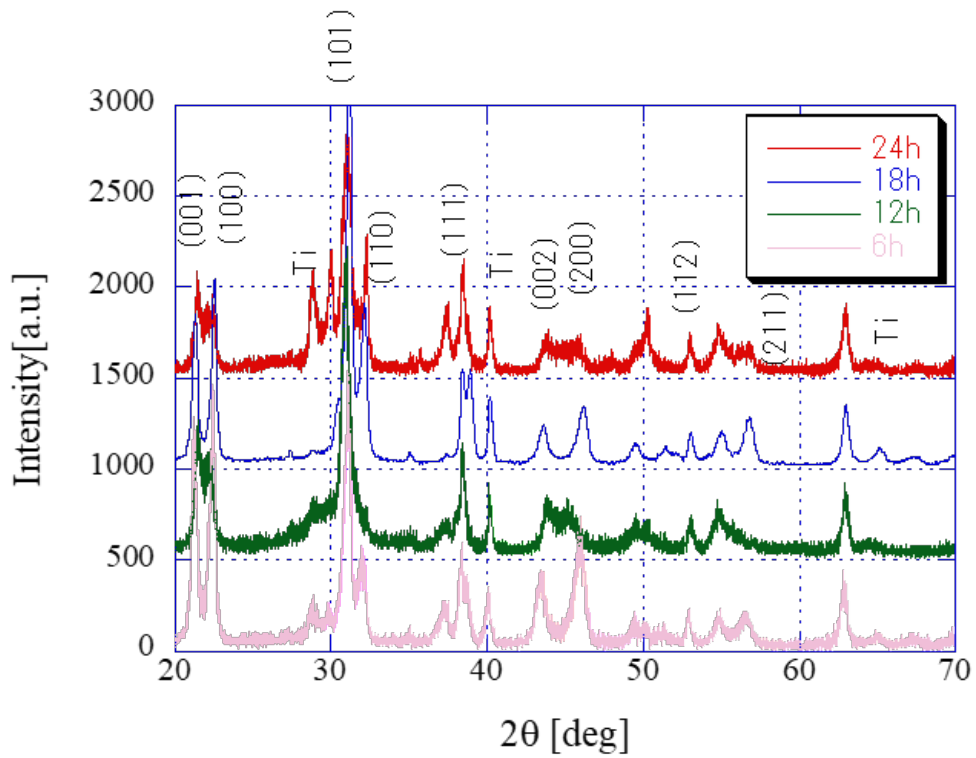


図 5.19 105kHz 超音波の照射時間を変えた時の PZT 膜の XRD 測定結果

表 5.4 音圧を変化させた時の格子定数の変化

Time [hour]	a [Å]	c [Å]	c/a
6	3.96	4.15	1.05
12	4.00	4.13	1.03
18	3.93	4.13	1.05
24	3.96	4.14	1.05

5.5 105kHz 超音波による音圧変化による検討

5.4 節の結果より、超音波アシスト水熱合成法のいて最適な照射時間は高周波になっても変わらず、最初の 18 時間であることが明らかになった。次に振動子に印加する駆動電圧を変え、105kHz 超音波の照射音圧を変更した。5.3 節では、300Vpp の駆動電圧を与えて成膜したが、これに加えて新たに 100Vpp と 200Vpp の駆動電圧を与えて成膜した。超音波照射時間は最適とされる 18 時間とした。また前駆体の濃度や配分、成膜条件は 5.3 と同様である。

100Vpp の駆動電圧を与えて成膜した PZT 膜の表面像を図 5.20 に、断面像を図 5.21 に示す。チタン基板全体に PZT が堆積しており、中心から端にかけてチタンが露出しているところは確認できなかった。また中心から離れた位置でも PZT 膜の粒径は変わらなかった。中心における厚膜は $8.8\mu\text{m}$ であった。

200Vpp の駆動電圧を与えて成膜した PZT 膜の表面像を図 5.22 に、断面像を図 5.23 に示す。100Vpp の駆動電圧を与えた場合と同様にチタン基板全体に PZT が堆積しており、中心から端にかけてチタンが露出しているところは確認できなかった。また、中心に近づくにつれて、PZT 膜の粒径が小さくなる傾向があったが、図 5.22(b)においては図 5.22(a)よりも粒径が小さかった。中心における厚膜は $13.6\mu\text{m}$ であった。

それぞれの駆動電圧を与えて成膜した PZT 膜の粒径変化を図 5.24 に、膜厚変化を図 5.25 に示す。高い駆動電圧を与えるほど PZT 膜の粒径が小さくなっており、また厚膜化していることが分かる。横軸を振動子に与えた駆動電圧、縦軸をその時の PZT 膜の中心における膜厚のグラフを図 5.26 に示す。

XRD による PZT 膜の結晶性評価に関する測定結果を図 5.27 に示す。どの PZT 膜もチタン特有の X 線のピーク値が出現せず、このことから PZT がチタン基板に密に堆積していることが分かる。PZT 特有の X 線のピーク値より格子定数を計算した。推定できる結晶相はどれも正方晶であり、格子定数を表 5.5 にまとめた。どの PZT 膜も MPB の組成より離れた結果となった。

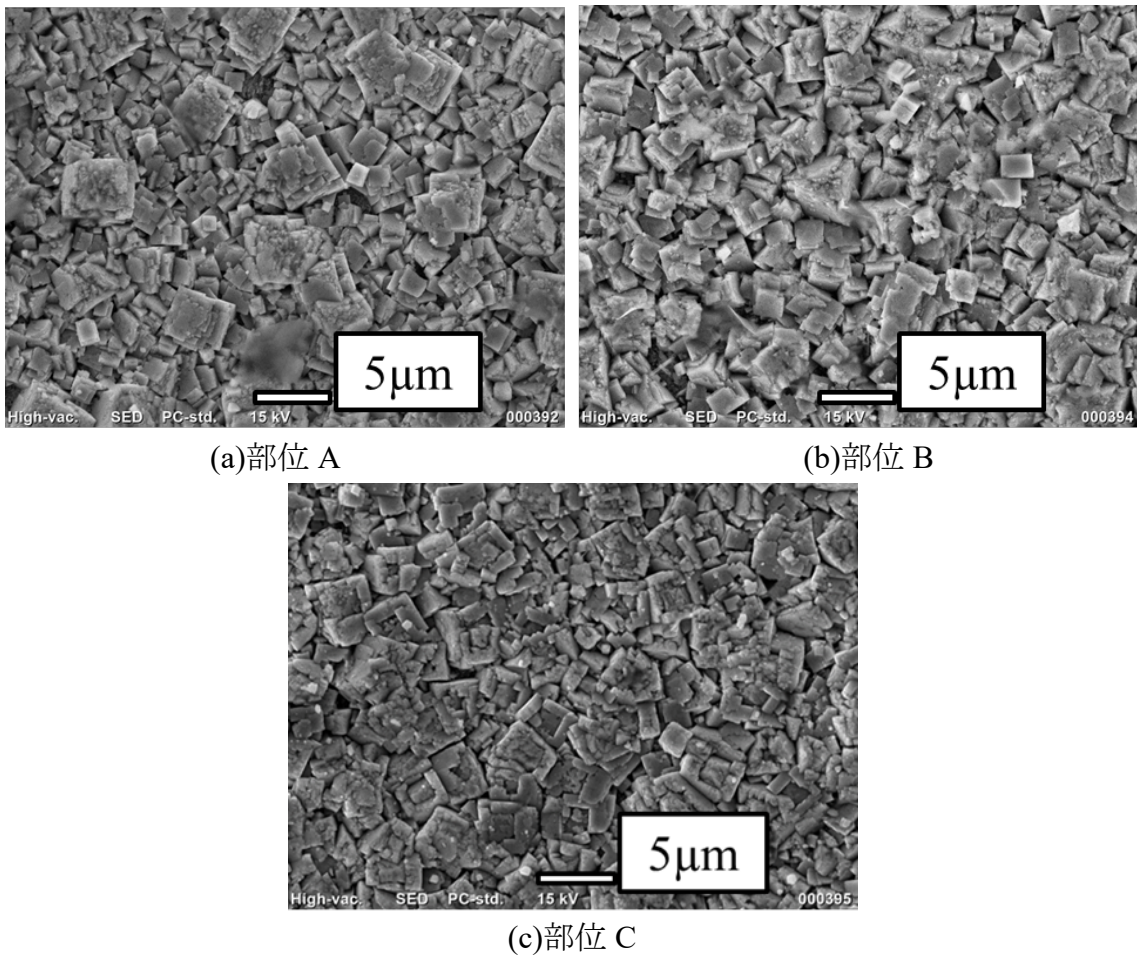


図 5.20 105kHz 超音波 100V_{pp} 印加時の PZT 膜 SEM 像

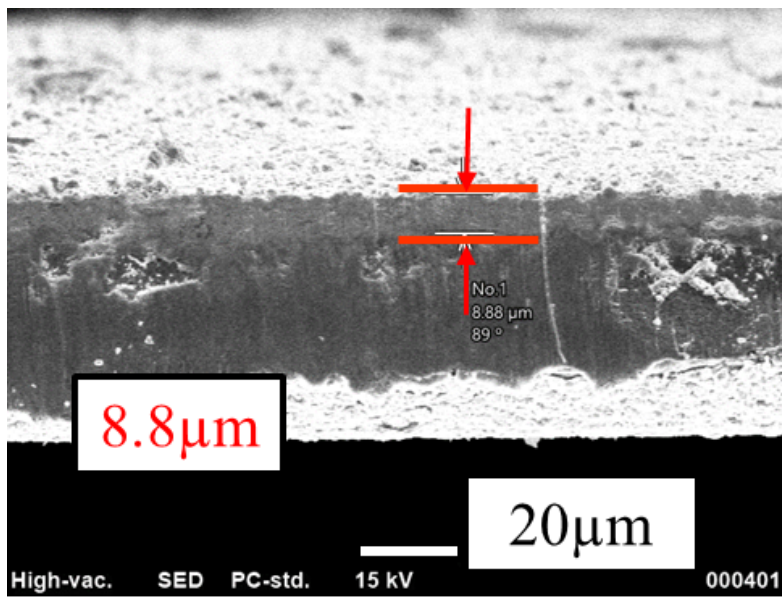


図 5.21 105kHz 超音波 100V_{pp} 印加時の PZT 膜 SEM 断面像

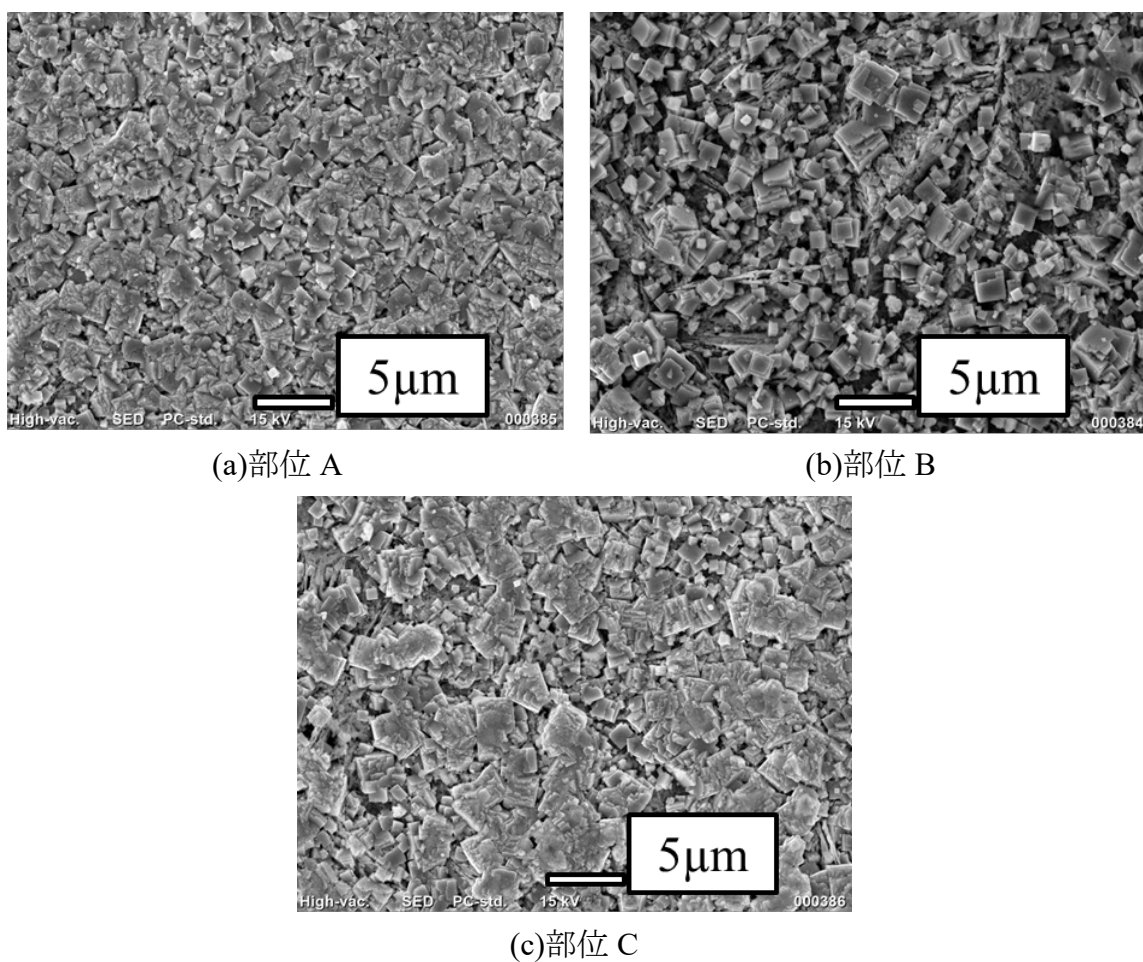


図 5.22 105kHz 超音波 200Vpp 印加時の PZT 膜 SEM 像

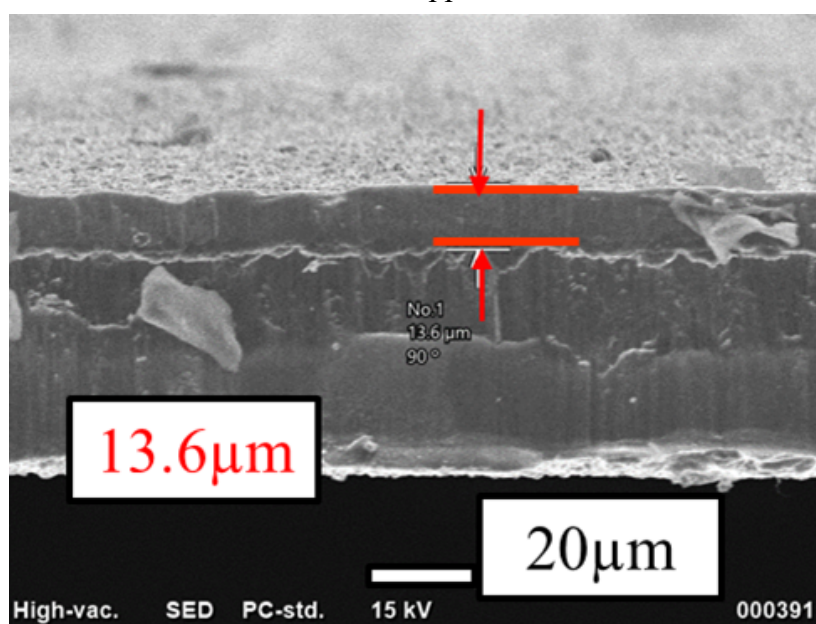


図 5.23 105kHz 超音波 200Vpp 印加時の PZT 膜 SEM 断面像

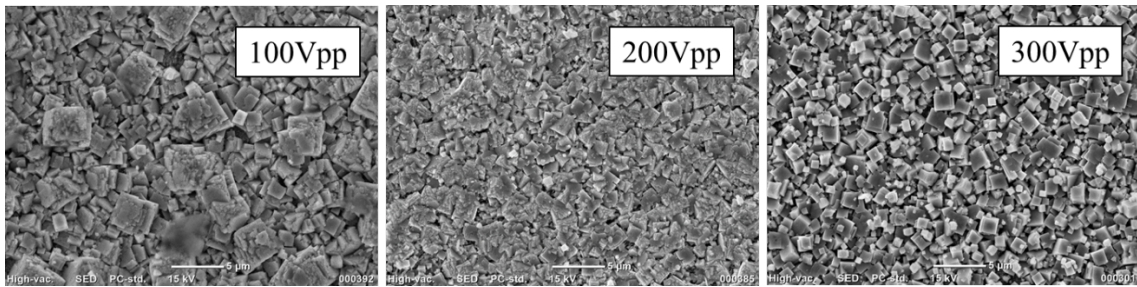


図 5.24 105kHz 超音波照射時の照射音圧と PZT 膜の粒径変化

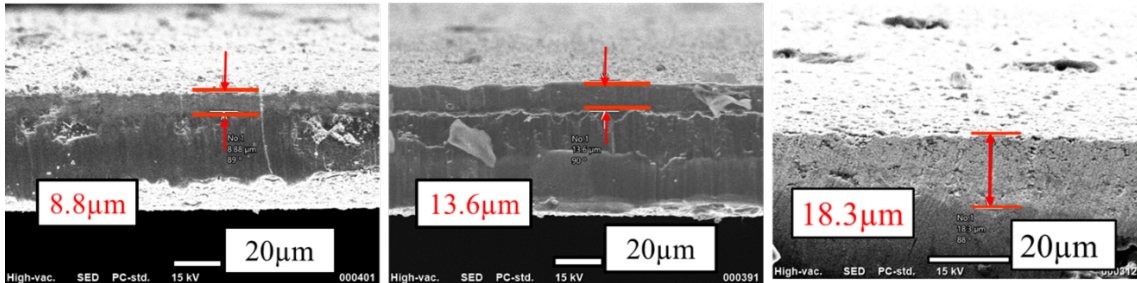


図 5.25 105kHz 超音波照射時の照射音圧と PZT 膜の膜厚変化

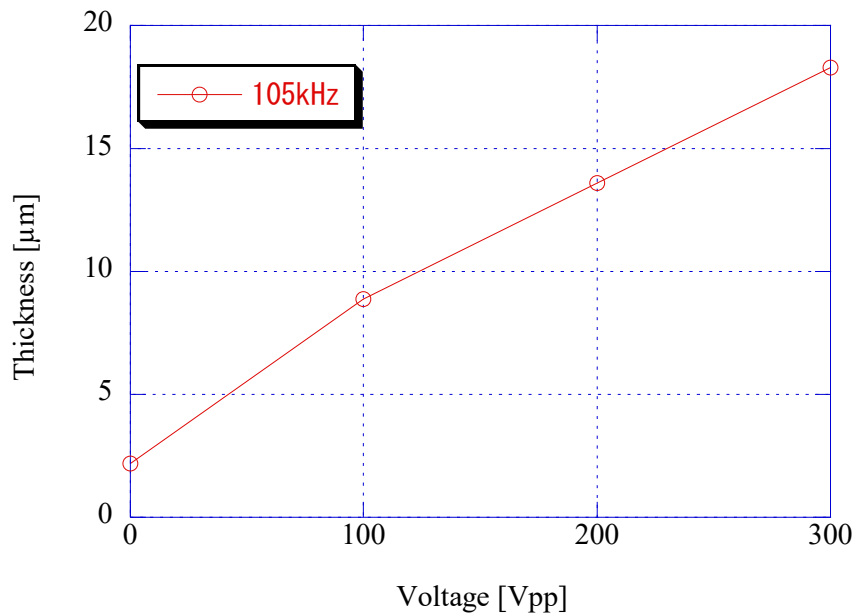


図 5.26 105kHz 超音波の照射音圧と PZT 膜厚の関係

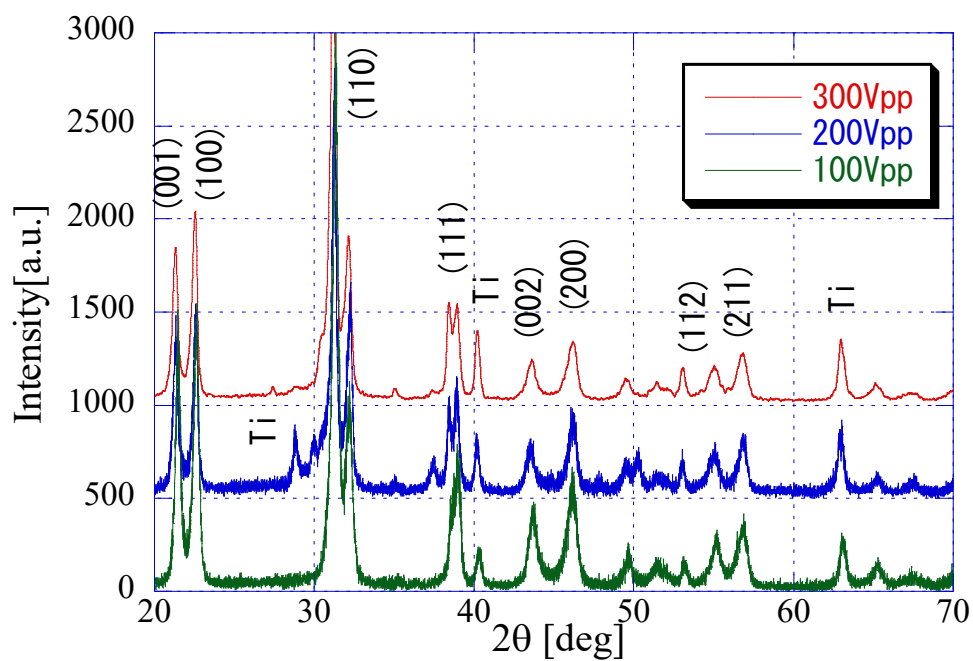


図 5.27 105kHz 時の音圧変化させた時の XRD 測定結果

表 5.5 音圧を変化させたときの格子定数の変化

Voltage [Vpp]	a [Å]	c [Å]	c/a
100	3.93	4.13	1.05
200	3.96	4.14	1.05
300	3.93	4.13	1.05

5.6 192kHz 超音波による成膜

最後に9次モードの縦振動を励振できる、およそ192kHzの超音波照射を用いて成膜実験を行った。駆動電圧は300V_{pp}とし、超音波照射時間は最適である最初の18時間とした。前駆体の濃度や配分、成膜条件は5.3と同様である。また、振動子の共振周波数は成膜温度と振動子の発熱などによって変化するため、振動子に印加する電力が最大となるような駆動周波数に制御し、振動子に流れる電流値の時間変化を図5.28に示す。共振周波数は時間が経つにつれて低下したが、10時間を過ぎた時に共振周波数が1kHz程度上昇したが、6時間経過以後において、流れる電流値は安定していた。

成膜したPZT膜のSEM表面像を図5.29に、断面像を図5.30に示す。中心から離れた位置でもPZT膜の粒径に変化はなかった。また、中心における膜厚は19.5 μm であった。この結果は30kHzと105kHzの超音波を与えて成膜したPZT膜を超える膜厚である。

XRDによるPZT膜の結晶性評価に関する測定結果を図5.31に示す。チタン特有のX線のピーク値が出現せず、このことからPZTがチタン基板に密に堆積していることが分かる。PZT特有のX線のピーク値より格子定数を計算した。推定できる結晶相は正方晶であり、a軸は3.95[Å]、c軸は4.14[Å]となった。また、Zr:Ti=20:80となり、成膜したPZT膜はMPBの組成より離れた結果となった。

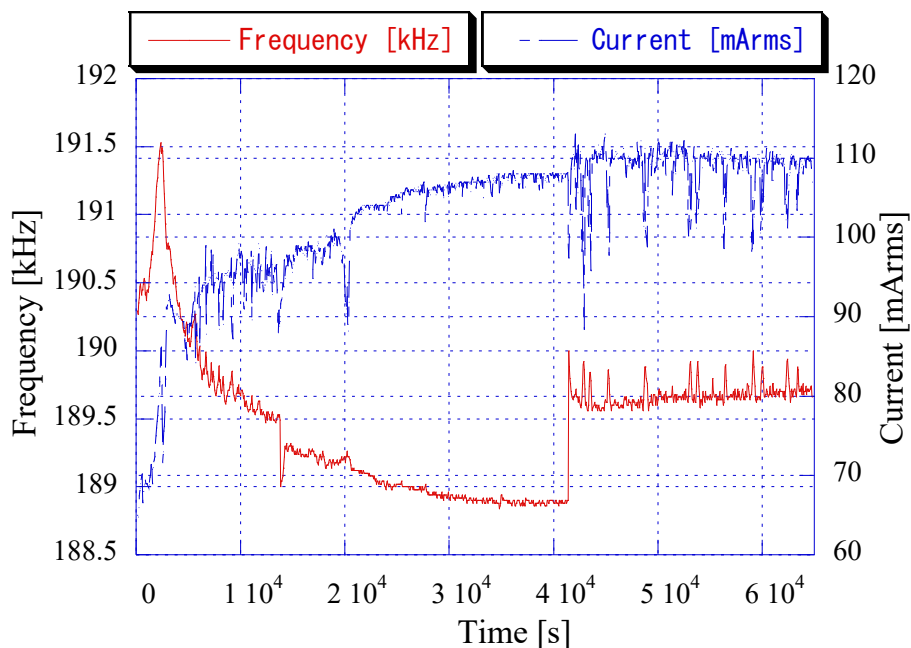


図 5.28 192kHz 超音波照射における振動子に流れる電流値

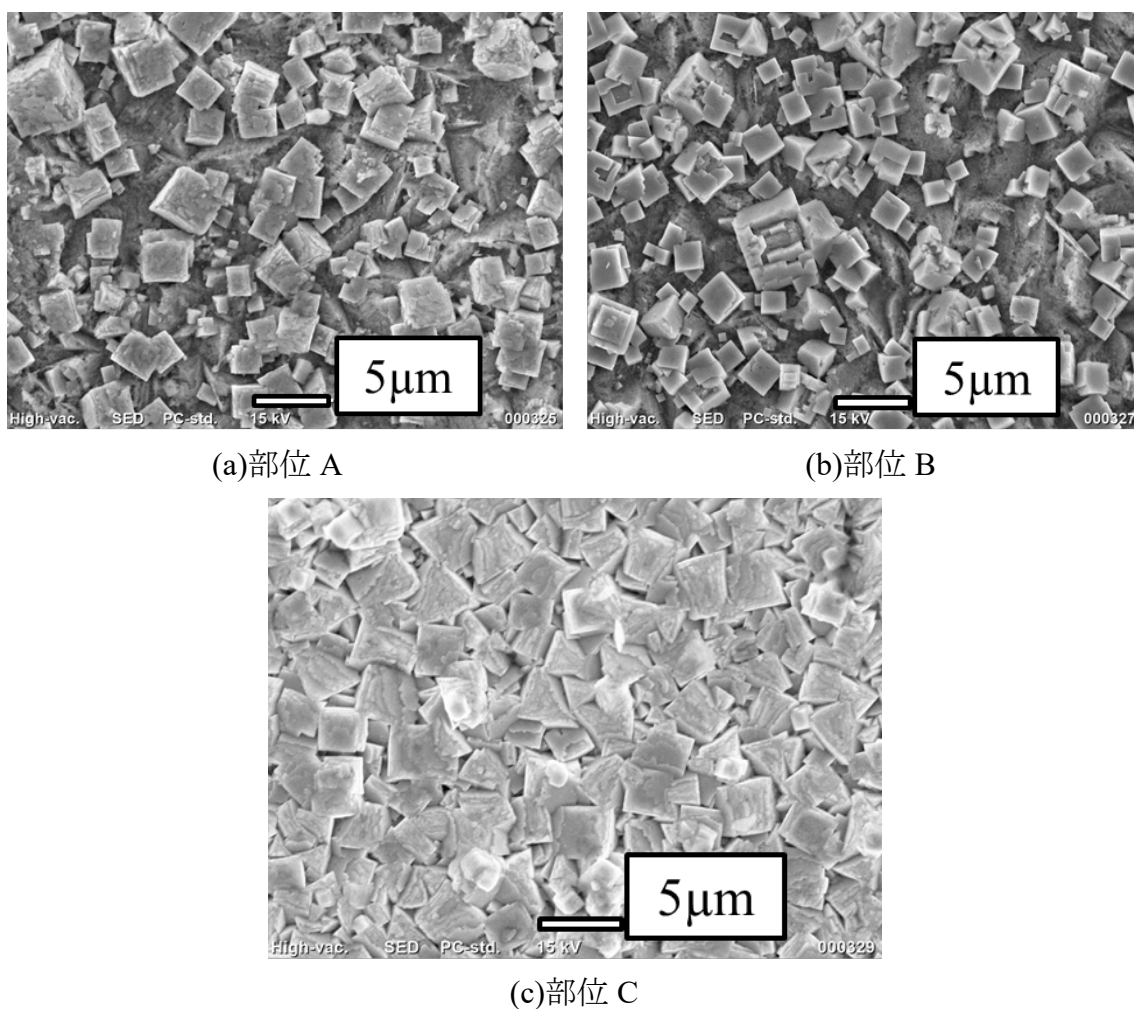


図 5.29 192kHz 超音波照射時の PZT 膜 SEM 像

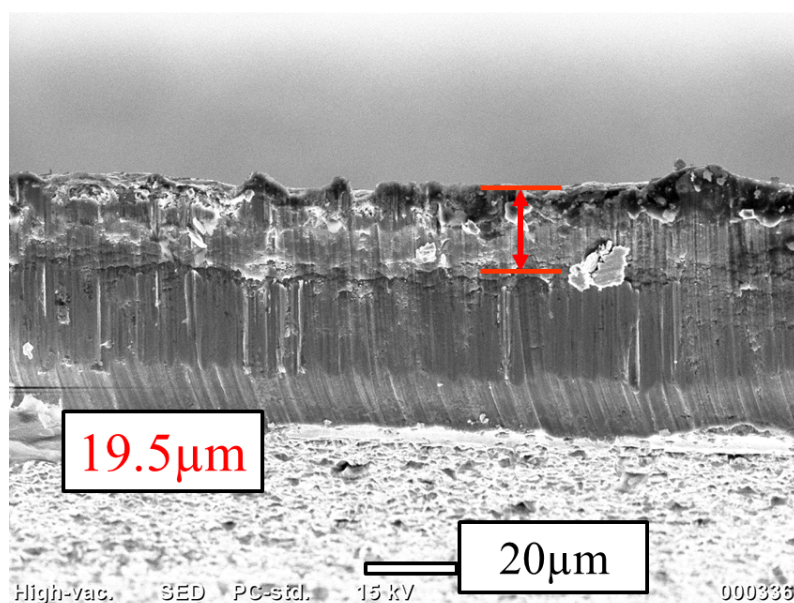


図 5.30 192kHz 超音波照射の PZT 膜 SEM 断面像

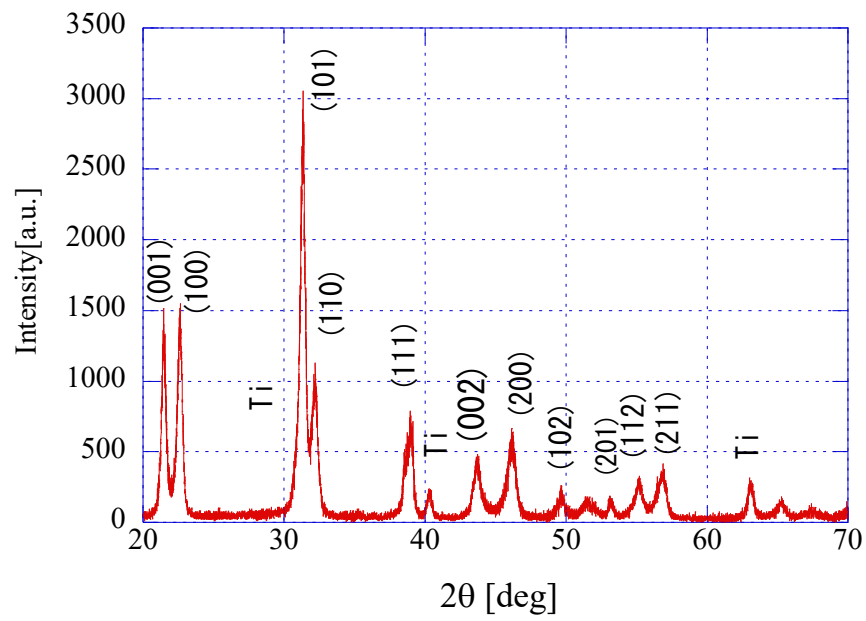


図 5.31 192kHz 超音波で成膜された PZT 膜の XRD 測定結果

5.8 超音波周波数における厚膜化の関係

PZT 成膜において重要なのは振動子に与える駆動電圧ではなく、チタン基板表面における水溶液中の照射音圧である。3章で得られた各駆動電圧における照射音圧を参考にし、照射音圧が PZT の膜厚に与える影響を図 5.32 に示す。横軸が照射音圧であり、縦軸がその照射音圧で成膜した PZT 膜の膜厚である。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。照射音圧が上昇するにつれて、厚膜化していることが分かる。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^[15]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 200kHz に近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^[16]は 200kHz から 600kHz において最大となること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。

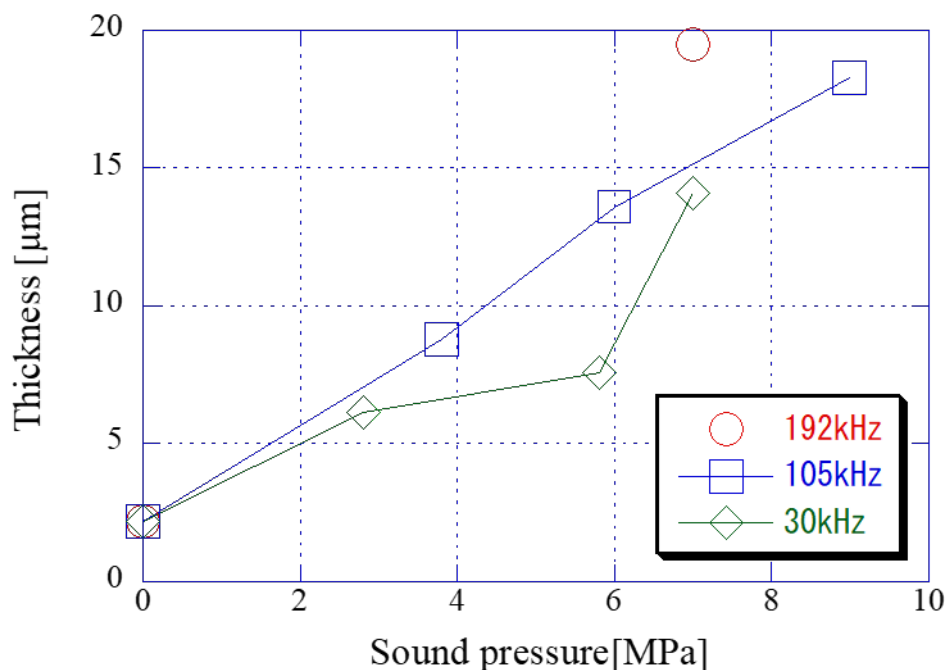


図 5.32 各照射周波数における照射音圧と PZT 膜厚の関係

第 6 章 結論

6.1 本研究のまとめ	106
6.2 課題と今後の展望	107

6.1 本研究のまとめ

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, 192kHz の超音波を出力できる振動子を設計した。従来のボルト締めランジュバン型振動子では高周波において高い音圧を出力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。この振動子は従来の振動子と同等の 3m/s 以上の振動速度を得ることができた。また、この振動子によりキャビテーションの生成も確認することができた。

この高周波振動子を用いて成膜実験を行った。最初に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。成膜 24 時間のうち 18 時間の超音波照射で最大の膜厚を得た。この結果は先行研究^[13]の 30kHz 超音波照射と同様の傾向である。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、高周波になってもキャビテーションは核生成過程に効果があることが明らかになった。また、105kHz 超音波で最適な照射時間を用いて成膜した PZT 膜は 18.3 μm と先行研究を上回る膜厚となった。

以上の結果より、超音波アシスト水熱合成法のいて最適な照射時間は高周波になっても変わらず、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。192kHz 超音波で成膜した PZT 膜は 105kHz 超音波で成膜したものよりも厚い 19.5 μm の膜厚を得ることができた。この結果は本研究において最も厚い PZT 膜となった。

さらに 105kHz 超音波において音圧を変えて成膜実験を行った。照射音圧が上昇するにつれて、PZT 膜が厚膜化した。これらの結果より、同様の照射音圧であれば、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る。また、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。この結果よりソノケミストリーの応用は水熱合成法においても効果があることが明らかになった。

6.2 課題と今後の展望

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。先行研究において PZT 膜を成膜したバイモルフ型の振動子を用いて特性を評価した。一般に水熱合成法で成膜した PZT 膜は相対密度が小さく、電氣的な短絡を起こし易いという問題点があった。成膜中に超音波照射することで、PZT 膜は電氣的な短絡を起こし難くなり、圧電定数などの向上が見られる^[14]。これは超音波照射により PZT の粒形が細くなり密な膜になったからであると考えられる。このような特性が、高周波で成膜した PZT 膜において向上するのかを明らかにする必要がある。

更なる PZT 膜の厚膜化をさせるためには、最適な照射周波数を保ちつつ、更なる照射音圧を出力できる超音波振動子の開発が求められる。また、XRD から分かったように、成膜した PZT 膜は MPB の組成から遠ざかってしまった。MPB の組成をもつ PZT は圧電定数が高く、また厚膜化する事が分かっている^[14]。PZT 前駆体を調整し、MPB の組成に近づける必要がある。

参考文献

- [1]中村 僖良監修 (2007)「圧電材料の高性能化と先端応用技術」 pp125-139, pp140-156, pp168-178, pp211-223, pp415-425
- [2]Y. Kadota, M. Ishikawa, H. Hosaka, and T. Morita, “Ultrasonically Assisted Hydrothermal Synthesis of Polycrystalline PZT Thin Film on Titanium Substrate”, *IEEE transactions on ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 56, No.1, pp9-13 (2009)
- [3]R. Ageba, Y. Kadota, T. Maeda, N. Takiguchi and T. Morita, “Ultrasonically-assisted Hydrothermal Method for Ferroelectric Material Synthesis”, *J. Korean Phys. Soc.*, vol.57,pp.918-923 (2010)
- [4](株)日本電波工業, “医療用超音波プローブ (探触子) の基本原理”
<https://www.ndk.com/jp/sensor/ultrasonic/basic02.html>
- [5](株)キャノンメディカル,
https://jp.medical.canon/products/ultrasound/aplio_a550_imaging
- [6]竹中正 “超音波圧電デバイスの無鉛材料化”, 日本音響学会誌 66 巻 7 号(2010), pp.331-338.
- [7]K.Shimomura, T.Tsurumi, Y.Ohba and M.Daimon: "Preparation of lead zirconate titanate thin film by hydrothermal method", *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol.30, No.9B, pp.2174-2177 (1991)
- [8]M.Ishikawa, M.K. Kurosawa, A. Endoh, S. Takeuchi, “Lead Zirconate Titanate Thick-Film Ultrasonic Transducer for 1 to 20 MHz Frequency Bands Fabricated by Hydrothermal Polycrystal Growth”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, pp4342-4346 (2005)
- [9]T. Kanda, Y. Kobayashi, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, “Vibration Velocity Limitation of Transducer Using Titanium-Based Hydrothermal method Lead Zirconate Titanate Thick Film”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, 3014 (2003)
- [10]T. Morita, Y. Wagatsuma, Y. Cho, H. Morioka, H. Funakubo and N. Setter, “Piezoelectric property of epitaxial PbTiO₃ thin film deposited by hydrothermal method”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp.5094-5096 (2004)
- [11]T. Morita, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, “A cylindrical shaped microultrasonic motor utilizing PZT thin film (diameter 1.4mm and L5.0mm stator transducer)”, *Sensors and Actuator.*, vol. 83, pp.225-230 (2000)
- [12]M. Ishikawa, M. K. Kurosawa, A. Endo and S. Takeuchi, “Lead Zirconate Titanate Thick-Film Ultrasonic Transducer for 1 to 20 MHz Frequency bands Fabricated by Hydrothermal Polycrystal Growth”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp4342-4346 (2005)
- [13]K. Ohta, G. Isobe, P. Bornmann, T. Hermsel, T. Morita, “Study on optimizing ultrasonic irradiation period for thick polycrystalline PZT film by hydrothermal method”, *Ultrason.*, vol. 53, pp.837-841 (2013)

-
- [14]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)
- [15]T. T. Nguyena, Y. Asakura, S. Koda, K. Yasuda, "Dependence of cavitation, chemical effect, and mechanical effect thresholds on ultrasonic frequency", *Ultrason. Sonochem.* vol. 39, pp.301-306 (2017)
- [16]S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome, "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system", *Ultrason. Sonochem.* vol. 10, pp.149-156 (2003)
- [17]塩崎 忠監修(2002)「圧電材料とその応用」 p23.pp43-45
- [18]G. Shirane, K. Suzuki and A. Takeda, "Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO_3 and PbTiO_3 (II) X-ray Study", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.7, pp. 12-18 (1952)
- [19]横田 紘子, "構造解析から見る圧電固溶体 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ のモルフォトロピック相境界の解釈", 日本結晶学会誌, No. 54, pp332-337 (2012)
- [20]T. Matsunaga, T. Hosokawa and Y. Umetani, "Structural investigation of $\text{Pb}_y(\text{Zr}_{0.57}\text{Ti}_{0.43})_{2-y}\text{O}_3$ films deposited on Pt(001)/MgO(001) substrates by rf sputtering", *physical review b*, No. 66, 064102 (2002)
- [21](株)Piezo Sonic, "超音波モータとは",
<https://www.piezo-sonic.com/about/ultrasonic-motor>
- [22]A. Mustafa and T. Morita, "Dynamic preload control of traveling wave rotary ultrasonic motors for energy efficient operation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.58, SGGD04, 2019
- [23]碓井 稔, "ミクロなインクを飛ばす", 日本機械学会誌, 100, No. 943, pp.34-35 (1997)
- [24](株)菅製作所, "スパッタ装置の構造と成膜の原理"
<https://agus.co.jp/?p=218>
- [25]安田 啓司, "超音波による化学物質の分解と超音波反応器の開発", *The Chemical Times*, No. 2 (2009)
- [26]超音波便覧編集委員会編, 超音波便覧, pp.303, 丸善 (1999)
- [27]超音波利用技術集成, p58, 水越克彰 (2005)
- [28]飯田 康夫, "ソノプロセスのはなし 超音波の化学工学の利用", 日刊工業新聞社 (2006)
- [29]B. Palanisamy, B. Paul, C.H. Chang, "The synthesis of cadmium sulfide nanoplatelets using a novel continuous flow sonochemical reactor", *Ultrason. Sonochem.* vol. 26, pp.452-460 (2015)

- [30]横澤 宏紀, “多重モード型強力超音波振動子の共振周波数比制御方法”, 博士論文 (2019) 未公刊
- [31]A. D. Maxwell, T. Y. Wang, C. A. Cain, and J. B. Fowlkes, “Cavitation clouds created by shock scattering from bubbles during histotripsy”, *J. Acoust. Soc. Am.*, 130, pp. 1888–1898 (2011)
- [32]崔 博坤, 電子情報通信学誌, vol. 93, No. 6 (2010)
- [33]C.D. Arvanitis, M. Bazan-Peregrino, B. Rifai, L.W. Seymour, C.-C. Coussios, “Cavitation-enhanced extravasation for drug delivery”, *Ultrasound Med. Biol.* vol. 37 No. 11, pp.1838–1852 (2011)
- [34]R. Kudo, P. Bornmann T. Hemsel and T. Morita, "KNbO₃ thick films deposited by ultrasonic assisted hydrothermal method", *Acoustical Science and Technology*, vol. 36, pp.262-264 (2015)
- [35]日本音響学会, “Q and A ランジュバン振動子とは”
<https://acoustics.jp/qanda/answer/157.html>
- [36]渡辺裕二,津田米雄,森榮司, “300kHz 超音波振動子を用いたポリ四ふっ化エチレンシート of 超音波接合”, 日本音響学会誌, 51 巻, 7 号, pp. 501-508 (1995)
- [37]渡辺裕二, “弾性表面波素子を用いた MHz 帯の超音波接合”, 日本音響学会誌, 65 巻, 7 号, pp. 352-357 (2009)
- [38]渡辺裕二,津田米雄,森榮司, “外締め方式による 100kHz 以上の高周波強力超音波発生用縦振動子の検討”, 日本音響学会誌,51 巻, 7 号, pp. 529-537 (1995)
- [39]S. Miyake, R. Ozalo, H. Hosaka and T. Morita, "High-power piezoelectric vibration model considering the interaction between nonlinear vibration and temperature increase", *Ultrasonics*, vol. 93, pp. 93-101 (2019)
- [40]T. Morita, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, "Cylindrical micro ultrasonic motor using PZT thin film deposited by single process hydrothermal method (diameter 2.4mm, L10mm stator transducer)", *IEEE Trans. on Ultrasonic, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol.45, No.5, pp.1178-1187 (1998)
- [41]一般社団法人 日本分析機器工業会 JAIMA
<https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/em/sem/>

謝辞

本研究を進めるにあたり、非常に興味深い研究テーマを提供していただき、お忙しい中研究の方針や手法について親身にご指導して下さった森田剛教授に心から感謝致します。また研究会において数々の助言を下さいました保坂寛教授、佐々木健教授にお礼を申し上げます。

研究生生活を送る上で、数々のサポートをして下さいました渋谷恵理佳秘書、森元有希子秘書、三枝孝子秘書に感謝いたします。

ともに研究生生活を過ごし、未熟だった自分に実験手法を快くご指導下さった特任研究員の折野裕一郎氏、蜂須賀知理助教授、OBの横澤宏紀氏、岩間成裕氏、鈴木健太氏、研究生生活や研究内容においてさまざまな助言を下さいました博士課程2年の三宅奏氏、修士課程1年の岩崎晃氏、金子貴光氏、篠田航平氏、Xiaogang WU氏、Chouwen ZHANG氏、学部4年の小林秀成氏、笹村樹生氏、特別研究員のQingyang LIU氏に感謝いたします。

また、この二年間ともに助け合い研究を進めてきた同期の田上裕太郎氏、Kang CHEN氏、Abdullah MUSTAFA氏に感謝いたします。

最後に、最初の1年間にわたり数々の助言を頂きました人間環境学専攻環境情報マイクロシステム学分野と現在所属する人間支援デバイス分野の皆様へ感謝すると共に、皆様の益々のご活躍をお祈りいたします。

2020年1月 根本稔