

平成 19 年 3 月修了  
博士（工学）学位論文

（和文題目）

水熱合成法による圧電体—純チタン複合材の作製と  
その特性に関する基礎的研究

（英文題目）

Basic Study on Fabrication of Piezoelectrics-Titanium Composites  
by hydrothermal Synthesis and their Properties

平成 18 年 12 月 18 日

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻（基盤工学コース）

学籍番号 1086107

藤原 誠敬

Nobuyoshi Fujiwara



## 論文題目

水熱合成法による圧電体-純チタン複合材の作製とその特性に関する基礎的研究

## 英文題目

Basic Study on Fabrication of Piezoelectrics-Titanium Composites  
by Hydrothermal Synthesis and their Properties

コース名	基盤工学
学籍番号	1086107
氏 名	藤原 誠敬
(ローマ字表記)	Nobuyoshi Fujiwara

### (内容の要旨)

近年、構造用部材にセンサやアクチュエータを組み込み、自ら外部情報を検知、これに応答するようなスマート構造体に関する研究が盛んに行われている。このようなスマート構造体を構成する基本材料が、いわゆるインテリジェント材料である。1880年にJacques Curie and Piewrre Curieによって発見された圧電体は、力やひずみを与えることにより電圧が発生する圧電効果、およびその逆の効果を有しており電気-機械エネルギーの相互変換が可能な材料である。このために圧電体はインテリジェント材料として期待されている。1954年には、圧電特性の優れた $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ セラミックスが発見され、現在広く使用されるに至った。これらの材料は、超音波モーターやインクジェットプリンタのヘッド用材料として用いられるなど電子機器の小型化や高性能化に多大な貢献をしている。

本研究では、圧電体と金属を複合化する方法として水熱合成法に着目し、優れた圧電特性を有する $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ を純チタン基板上に成膜する方法を検討した。さらに有害な鉛を含まないビスマス酸チタン酸ナトリウム(BNT)の成膜方法を確立した。また、このような複合材における圧電体-金属基板間の界面強度について検討を行った。

本論文は、5章から構成されている。以下、各章の要旨を述べる。

第1章では、本研究の背景、目的と意義を述べる。

第2章では、PZT圧電体-純チタン複合材の創成とその特性について示す。

PZT は、圧電体の代表的な材料であり、斜方晶と正方晶との境界であるモルホトロピック相境界(MBP:morphotropic phase boundary)付近で圧電特性が最大になるという特徴を有している。またPZT は、種々の圧電体の中でも圧電特性が優れており、キュリー点も 300℃と高い。このような圧電体を利用される場合、バイモルフ型を典型とする、圧電体と金属基板との複合材としての使用も多く見受けられる。従って、金属表面に圧電体を成膜し複合化する方法は、その応用範囲を拡大しうるものとなる。

PZT などの圧電セラミックスを作製する方法の一つとして水熱合成法がある。本方法は、密閉容器内を高温高圧にし、沸点以上の温度の水が存在する状態下で、物質の合成や結晶の成長を行うものである。従来、水熱合成法は、人工水晶等の単結晶製造に利用されてきた。一般的な PZT 膜の作製では、成膜後の後処理として分極処理やアニーリング処理を必要とする。しかし、水熱合成法で作製した PZT 膜は、これらの後処理を必要としない。また、基板形状にかかわらず、成膜可能といった特徴を有している。水熱合成法のこのような特徴は、スマート構造体の小型化に必要な、知能マイクロ材料の作製に対しても有効な方法である。

これまでも、水熱合成による Ti 基板への PZT 圧電体の合成はいくつか報告されている。その中では、走査型プローブ顕微鏡におけるプローブセンサの開発などへの応用が試みられている。これまでの報告にある PZT 圧電セラミックス合成の多くは、Ti イオン源として、 $\text{TiCl}_4$  が用いてきた。しかし、この材料は大

気中の水分と反応するなど取り扱いが困難である。この点を解消するため、本研究においては、Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  を用い純チタン基板上に PZT を成膜し、その特性を評価した。

Ti イオン源に、 $\text{TiO}_2$  を用いた時の PZT 成膜工程において、所定の時間ごとの状態で反応を中断し観察することにより、核生成過程を明らかにした。その結果、反応開始後 1 時間で、立方体の結晶が核生成され、6 時間経過後には、基板全面に結晶が生成された。

成膜工程を 3 回行った後の複合材から片持ちはり形アクチュエータを作製した。このほりに、電圧を徐々に変化させながら  $\pm 4\text{V}$  負荷したときのはりの先端におけるたわみ量を測定した。この結果から求められた、圧電定数  $d_{31}$  は、Ti イオン源に  $\text{TiCl}_4$  および  $\text{TiO}_2$  を用いた場合について、それぞれ  $-26.6\text{pC/N}$  および  $-21.8\text{pC/N}$  となった。圧電正効果を検証するため、最大値  $24\text{MPa}$  となる三角波状圧縮荷重を繰り返し負荷し、このとき生じる電極間の電位を測定した。周波数の増加とともに出力電位は増加し、約  $12\text{Hz}$  において飽和する結果を得た。この結果より成膜した圧電体の電圧出力係数  $g_{33}$  を算出した。出力電位は、Ti イオン源に  $\text{TiCl}_4$  および  $\text{TiO}_2$  を用いた場合について、それぞれ  $0.40 \times 10^{-3}\text{Vm/N}$  および  $1.18 \times 10^{-3}\text{Vm/N}$  を得た。 $\text{TiO}_2$  を用いた水熱合成法により成膜した圧電体の圧電特性は、通常の焼結材のそれには及ばないものの、 $\text{TiCl}_4$  により成膜したそれと同等もしくはそれ以上であることを確認した。

第3章では、BNT 圧電体—純チタン複合材の創成とその特性について示す。

PZT には、人体に有害な酸化鉛 ( $\text{PbO}$ ) が含まれており、廃棄の際など、環境に悪い影響をおよぼす懸念があり、その使用に関する規制が益々強くなることが予想される。そこで鉛を含まず、かつ優れた特徴を有する圧電材料が望まれている。この要求に対して多くの研究が試みられている。非鉛系圧電セラミックスには、 $\text{BaTiO}_3$ 、BNT および  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  等がある。内でも BNT は、ペロブスカイト型の強誘電体であり、キュリー点が  $320^\circ\text{C}$  と比較的高い。また、残留分極や抗電界が高いため、PZT に代わる圧電セラミックスとして有望である。しかし、抗電界が高いため分極処理が困難で、圧電材料としてこれまで活発に利用されてこなかった。だが、現在では BNT を含む多成分の BNT 系圧電セラミックスが研究され分極処理が容易に行える組成や構造が発見された。

水熱合成法によるペロブスカイト型複合酸化物の成膜は、B サイトイオンが単一の物に限られている。これは、膜を合成させる金属基板を B サイトイオン成分とし、これと A サイトイオン成分である水和物との反応を用いているためである。BNT は、A サイトに三価の Bi イオンと一価の Na イオンを有し、B サイトに Ti イオンを有する構造である。このことから水熱合成法によりチタン基板表面に BNT 圧電体を成膜することは可能である。

これまでに、水熱合成法による BNT 圧電セラミックスの合成については、焼結用材料の作製に関する報告が行われている。しかし、金属基板への成膜に関する研究例は少ない。本研究においては、水熱合成法により純チタン基板に BNT 膜を作製する方法を開発した。

水熱合成法による BNT 核生成の過程を明らかにするために、PZT と同様に所定の時間にて反応を中断し観察を行った。BNT 合成の条件下では、基板の表面性状が PZT 合成の場合と異なることがわかった。BNT 核結晶は、成膜開始から 15 分程度で生成されはじめ、2 時間程度で基板全体に生成される。核生成は、PZT 合成と比べ短時間であることがわかった。

圧電特性を評価するため、PZT 複合材と同様に片持ちはり形アクチュエータを作製した。そのアクチュエータに電界を負荷した際、極性に対する非対称挙動が見られたものの、良好な圧電特性を有していることがわかった。

このように、有害な鉛を含まない BNT 圧電セラミックスの水熱合成法による複合化も可能であることを示し、今後その特性改善に向けた研究が期待できると考えられる。

第4章では、PZT 圧電体—純チタンの強度特性について示す。

水熱合成法による圧電体—金属基板複合材の実用化に向けては、その機能や強度の信頼性が重要な問題となる。しかし、このようなセラミックス—金属基板の複合材は、線膨張係数や部材の材料特性の違いから、はく離や損傷が起こりやすい。これらの、複合材の信頼性を向上させるためには、接合面の強度をどのようにして定量的に評価するかが重要となる。

基板と膜との強度を評価する方法として、塗装皮膜および金属溶射皮膜を対象とする評価方法が JIS において規定されている。これらの試験方法では、水熱合成法による圧電体—金属基板複合化に直接適応することが困難である。そこで本研究では、PZT 圧電体—純チタン複合材の引張試験を行い、大きな変形を与えたときに圧電体膜のはく離する限界の基板ひずみ量を明らかにした。基板のひずみ量が、 $0.013$  において PZT 圧電体膜のはく離が始まり、 $0.018$  では、全体の  $40\%$  程度の膜のはく離した。

次に、基板に所定のひずみをあたえた複合材のスクラッチ試験を行い、密着強さの指標として臨界荷重 ( $L_c$ ) を求めた。この臨界荷重は、基板ひずみ量が 0.018 に達したとき急激に減少することを明らかにした。すなわち、スクラッチ試験における臨界荷重が、本複合材の界面における強度指標の1つとして有効であることを示した。

第5章では、最後に本研究の総括として、まとめを記述した。

インテリジェント材料として、その応用が期待されている、PZT圧電体—純チタン複合材を作製し、その特性を明らかにした。また、環境および人体に配慮した、有害な鉛を含まないBNT圧電体—純チタン複合材の作製法を新たに示した。これら、圧電体複合材の実用上状態な、信頼性向上に対し、膜—基板間の密着強度を評価した。



# 目次

## 第1章 序 論

1.1	研究の背景	1
1.1-1	強誘電体	4
1.1-2	ペロブスカイト構造	6
1.1-3	分極処理	7
1.1-4	インテリジェント材料の現状	8
1.2	研究の目的	10
	参考文献	13

## 第2章 PZT 圧電体—純チタン複合材の創成とその特性評価

2.1	緒 言	14
2.2	PZT 圧電体の作製	16
2.2-1	圧電膜の成膜方法	16
2.2-2	水熱合成法	19
2.2-3	水熱合成法による PZT 圧電体膜の作製	20
2.2-4	水熱合成法における反応	21
2.3	PZT 圧電体—純チタン複合材の作製	22
2.3-1	PZT 圧電体の成膜	22
2.3-2	成膜条件	24
2.4	実験および測定方法	26
2.4-1	PZT 膜の表面観察	26
2.4-2	誘電率測定	27
2.4-3	圧電特性	28
2.4-4	測定方法	30
2.5	実験結果	33

2.5-1	SEM による表面観察	33
2.5-2	EDX	37
2.5-3	XRD	38
2.5-4	誘電率	40
2.5-5	静特性	41
2.5-6	動特性	42
2.5-7	圧電正効果	44
2.6	PZT に及ぼす成膜条件の影響	45
2.7	結 言	48
	参考文献	49

### 第 3 章 BNT 圧電体—純チタン複合材の創成とその特性評価

3.1	緒 言	51
3.1-1	非鉛系圧電セラミックス	52
3.2	BNT 圧電体膜の作製	53
3.2-1	BNT 圧電体成膜	53
3.3	実験および測定方法	53
3.4	実験結果	55
3.4-1	誘電率測定	55
3.4-2	SEM による表面観察	58
3.4-3	EDX	60
3.4-4	XRD	61
3.4-5	圧電特性	62
3.5	水熱合成による PZT および BNT の比較	63
3.6	結 言	66
	参考文献	67



第4章	PZT 圧電体—純チタンの強度特性	68
4.1	緒 言	68
4.2	水熱合成による PZT 圧電体成膜	69
4.3	試験方法	70
4.3-1	引張試験	70
4.3-2	スクラッチ試験	72
4.4	実験結果	74
4.4-1	引張試験	74
4.4-2	はく離挙動観察	75
4.4-3	スクラッチ試験	80
4.4-4	完全はく離長さ	83
4-5	考 察	86
4-6	結 言	89
	参考文献	90
第5章	総 括	91
	謝 辞	94



# 第1章 序 論

## 1.1 研究背景

近年，構造用部材にセンサ機能やアクチュエータ機能を組み込み一体化して，自ら外部情報を検知し，応答するようなスマート構造体に関する研究が盛んに行われている<sup>(1)</sup>～<sup>(3)</sup>．現在，高度な機能を持つ機器は，一般にセンサ機能やアクチュエータ機能など多種の機能を有しているが，これは個々の機能ごとに独立したものが多い．これに対し，スマート構造体を構成する基本材料は，一般にインテリジェント材料と呼ばれており，図 1-1 に示すように，各種の機能が一体化され，一つの材料に存在することになる．材料によるインテリジェント化の目標とするところは，人間や動物の持つ生命機能と類似している．例えば，自己組織化，自己増殖，自己修復および自己診断などの機能である．

1880 年に Jacques Curie と Piewrrre Curie によって発見された圧電体は，力やひずみを与えることにより電圧が発生する圧電効果，およびその逆の効果を有しており電気―機械エネルギーの相互変換が可能な材料である．1954 年には，圧電特性の優れたジルコン酸チタン酸鉛 ( $(\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  : PZT) セラミックスが発見され，現在広く使用されるに至った．この PZT は，図 1-2<sup>(1)</sup> に示すような機器に応用されており，身近なものでは，圧電点火ユニット，電気機械的共振現象を利用したセラミックフィルタ，セラミックレゾネータ，その他超音波トランスデューサなどがある．最近では，メカトロニクス分野において，圧電現象を介して発生する変位や力を利用する圧電アクチュエータやセンサおよび高精度トランスデューサに使用されている<sup>(4)～(9)</sup>．アクチュエータとしての圧電セラミックスを見てみると固体素子であるため従来のような磁性体にコイル巻いた電磁式と比較して，消費電力が少ない，応答速度が速い，変位精度が高い，発熱量が少ないおよび重量が比較的軽量であるといった優れた特徴を有している<sup>(4)</sup>．これらの特徴をより十分に発揮するための圧電セラミックスはひずみ量が大きく，絶縁破壊強度，機械的強度に優れたもの望ましい．その他にも圧電セラミックスは，微少な機械振動を検出するためのセンサやナノスケールでの位置制御を行うアクチュエータなどに使用されており，その特性は，マイクロエレクトロニクスにはなくてはならない材料である<sup>(4)(5)</sup>．

以下の節では，このような圧電材料について詳細を述べる．

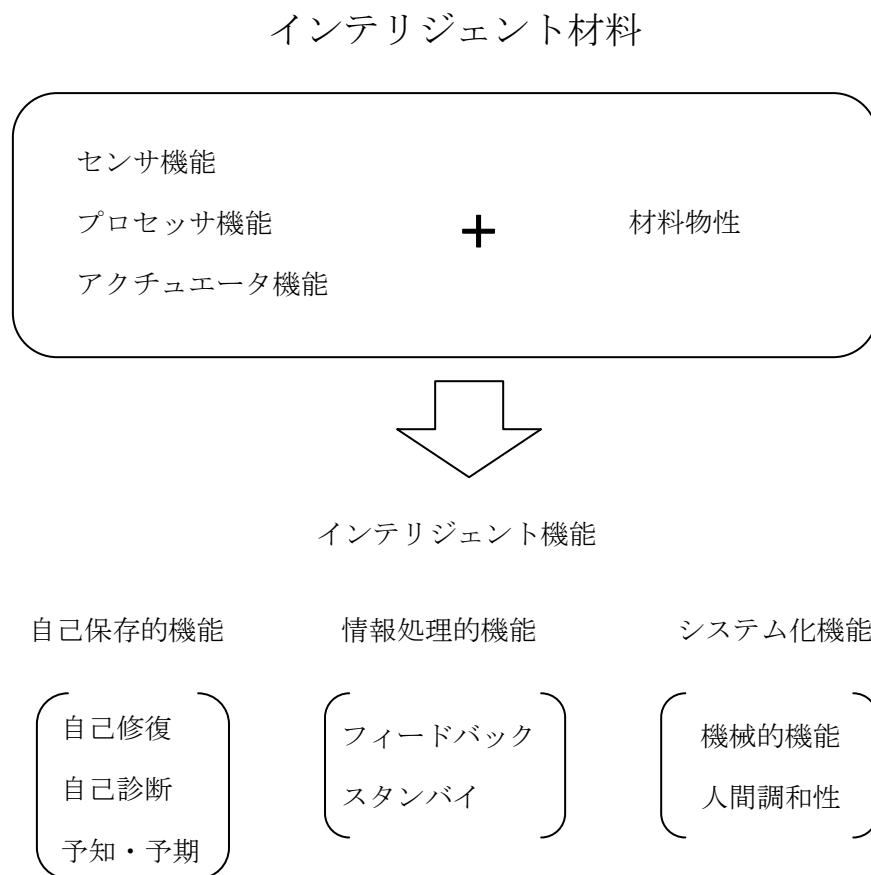


Fig.1-1 Function of intelligent materials

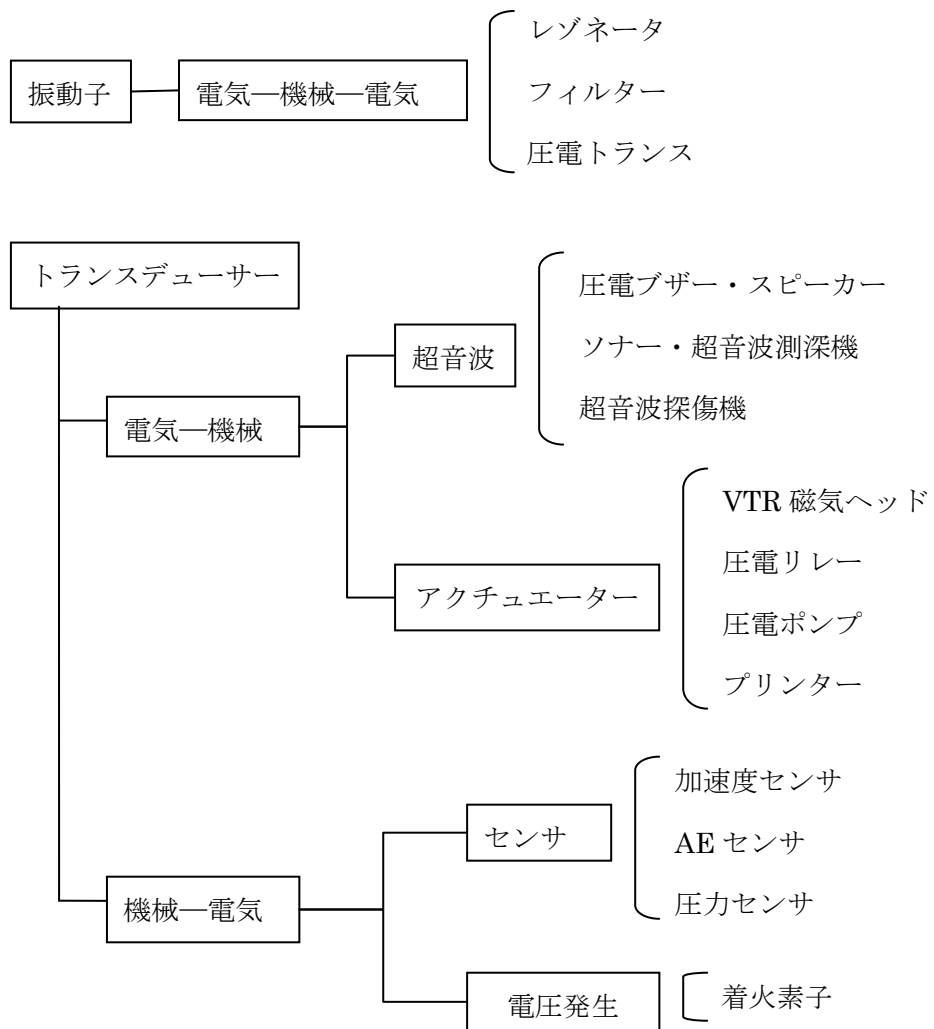


Fig.1-2 Application of piezoelectric ceramics

### 1.1-1 強誘電体

すべての結晶は，その対称性により 32 晶族に分けられる．その中で，対称中心でない結晶が 21 晶族，さらに 20 晶族は，応力を加えることにより表面に電荷の偏りが生じる圧電特性を示す．これらの圧電性を示す結晶の中で，10 晶族は結晶構造的に応力が負荷されない状態において自発分極を持つ．この結晶は，結晶の温度変化により，自発分極を誘起する焦電性結晶である．焦電性結晶の中に，その自発分極が破壊されない電界を外部より負荷することにより自発分極の向きを反転させることができる物を強誘電体という．

強誘電体は，誘電率が大きく，結晶の中に分極区域があり，圧電逆効果による，変位時にヒステリシスや電歪特性を示す物質である．強誘電体は，図 1-3 に示すように焦電体，圧電体および誘電体すべての特徴を持っている．このような関係から圧電体が必ずしも強誘電体であるとは限らない．また，誘電体であってもある温度に達すると，焦電体，圧電体の特性を消失してしまう．この温度のことをキュリー点と呼んでいる．強誘電体は，焦電体でもあるため図 1-4 に示すように熱によって電気を発生する焦電現象が生じ，また圧電特性により力と電気の相互変換を行う関係がある．強誘電体は，ヒステリシスや損失により内部発熱を起こすが，熱が力に変換されることはない．しかし，力は熱に変わり，熱は電気に変わると言った三角関係が成り立つ．力が発生するときに起こる摩擦による発熱によりおこる温度上昇により分極が減り，キュリー点で圧電特性を示さなくなる．このため，強誘電体の特性に，キュリー点は重要となる．

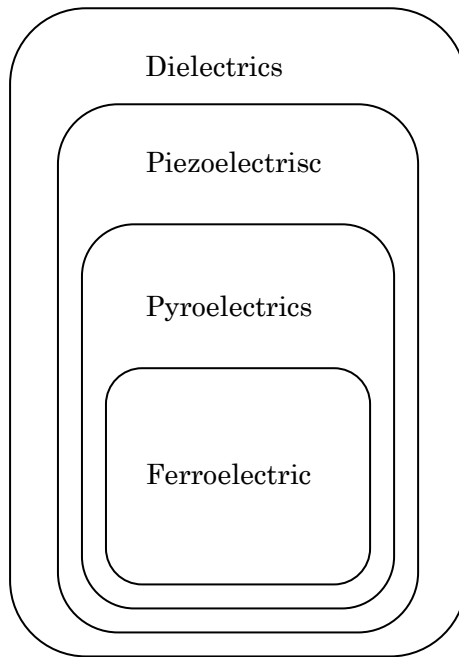


Fig.1-3 Ferroelectric substance

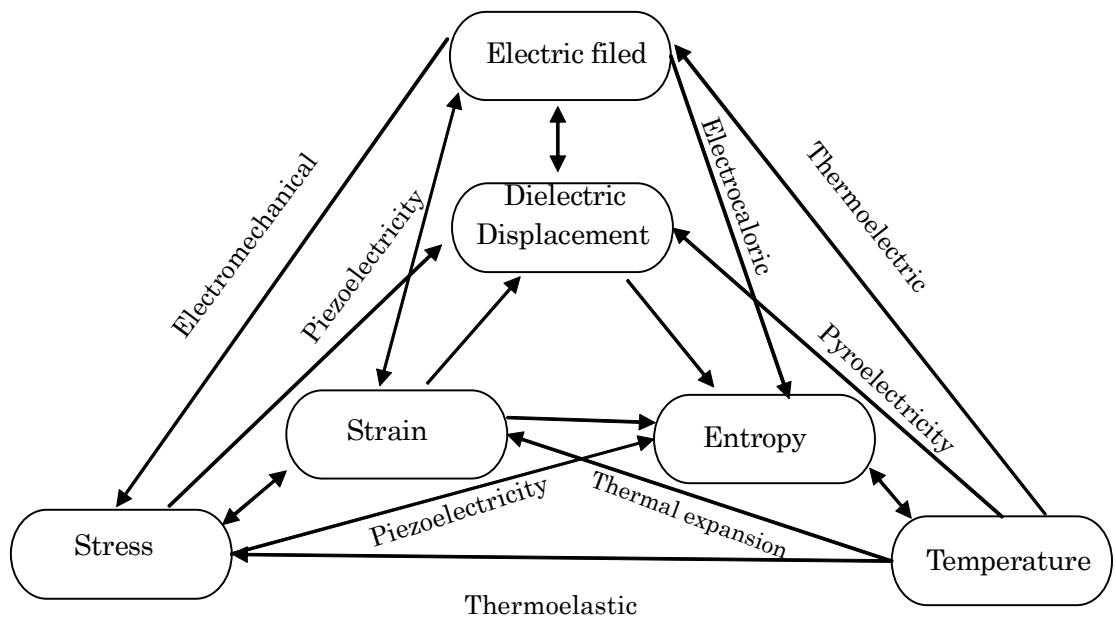


Fig.1-4 Correlation of Piezoelectric

### 1.1-2 ペロブスカイト構造

圧電セラミックスは、強誘電体の中に含まれているがその多くは、図 1-5 に示すようなペロブスカイト型結晶構造を有している。代表的なものとして、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ )、チタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ) などが挙げられる<sup>(7)</sup>。

ペロブスカイト構造は、A イオン(Pb)を頂点に、O イオンを面心に、B イオン(Ti, Zr)を体心にもつ構造である。図 1-5(a)は基本的なペロブスカイト構造を表し、図 1-5(b)は自発分極を持っているペロブスカイト構造である。図において、P は分極方向を示す。この構造の物質には、結晶対象性の高い高温相（立方晶常誘電相）から温度低下により中心対称性をもたない強誘電体相へと相転移する。相転移点とは、先に述べたキュリー点のことであり、これが高いものは常温で圧電性を示す。

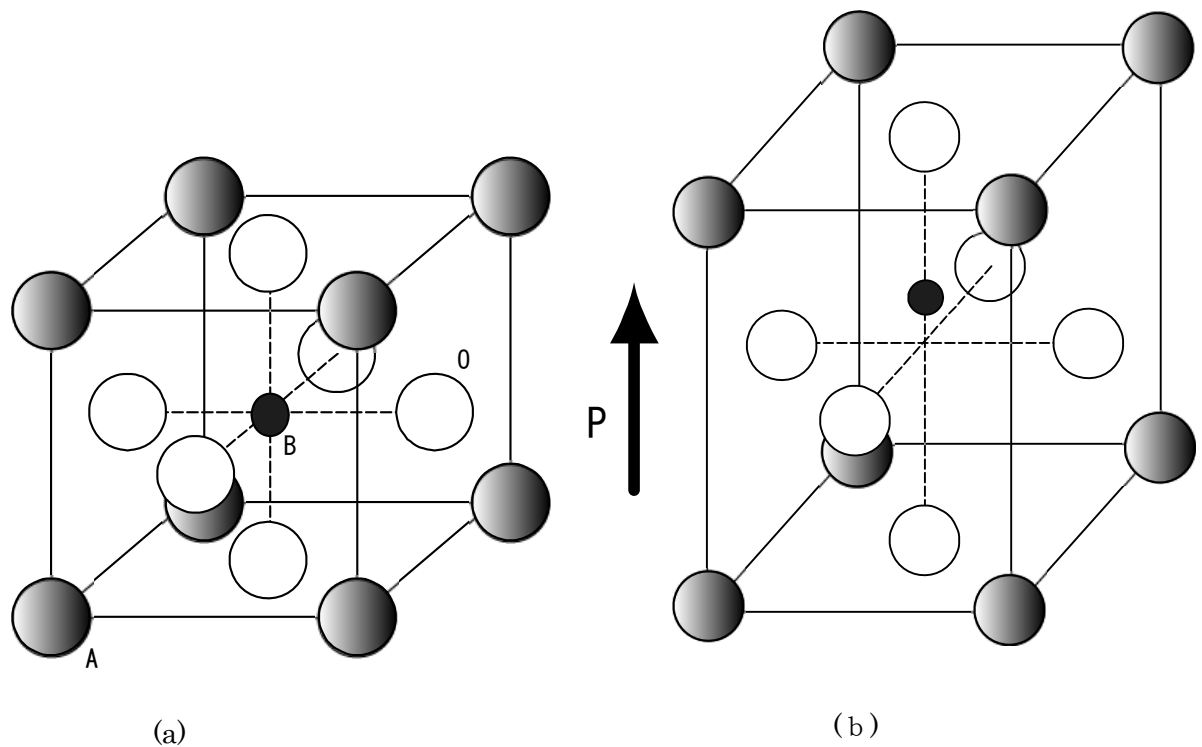


Fig.1-5 Perovskite structure



### 1.1-3 分極処理

圧電材料として使用される多結晶セラミックスは、一般的に  $1\sim 5\mu\text{m}$  程度の結晶粒 (grain) から構成されている。これらの結晶体の自発分極の方向は、図 1-6(a) に示すように結晶粒ごとに自然発生的にランダムな方向を向いている。この状態では、外部から微小な電界を加えても結晶粒ごとの圧電効果が相互に打ち消し合い、セラミックス全体としてはひずみが発生しない。セラミックス自体にひずみを発生させるためには自発分極の方向をそろえる必要がある。

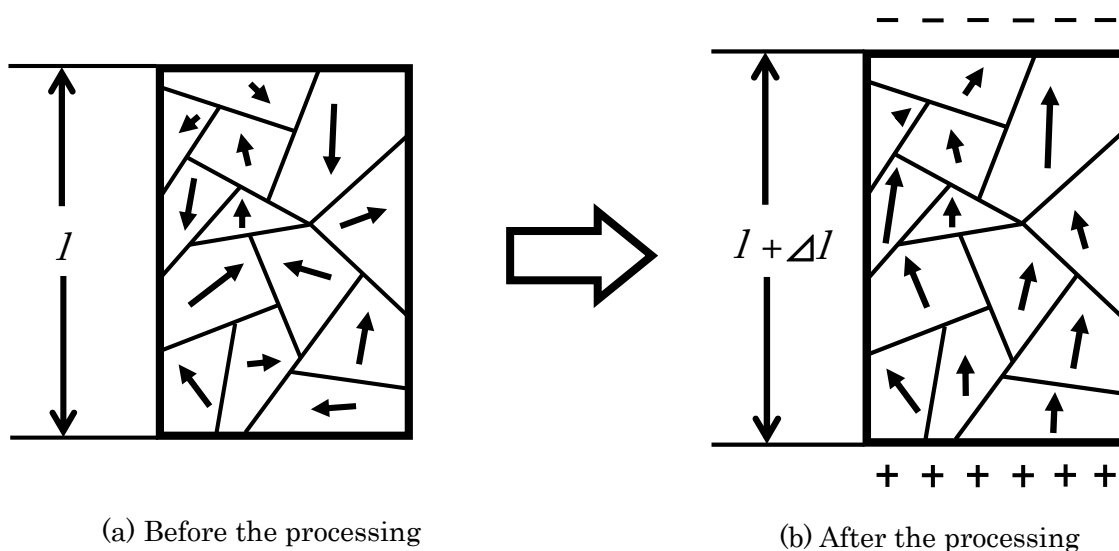


Fig.1-6 Effect of poling on micro structure

自発分極をそろえるために、図 1-6(b) に示すようにセラミックスをキュリー点以上に加熱し、強い直流電界を加え、自発分極をそろえる。この処理を分極(poling)といい自発分極の方向を分極軸方向という。

分極処理を行った後は、電界を取り除いた後も自発分極の方向は保たれる。分極処理後は、低電界負荷時にひずみが相殺されないため、全体としての巨視的にひずみが生じるため、圧電体としての機能である圧電効果が生じる。

## 1.1-4 インテリジェント材料の現状

インテリジェント材料に関する研究は、金属材料、非金属材料から化学薬品、生体材料まで多岐に亘っている。これまで、表 1-1 に示すような研究が行われている<sup>(1)</sup>。その研究内容も現在ある材料をより目的に合った方法により利用することで、機能の改良を行う実用的な研究から、将来を見据えたインテリジェント材料の作製を行うための基盤技術研究まで、多彩である。

Table1-1 Intelligent material research

基礎的研究	原子操作技術・微細加工，微視的位置制御
医薬品	ドラッグデリバリーシステム
生体材料	骨の自己修復・蛋白質工学
高分子材料	非線形光学材料・分子デバイス
セラミックス	圧電材料・自己修復材料
機械・金属	自己診断材料・自己修復材料
構造物	スマートマテリアル・スマートストラクチャー

特に、現在盛んに行われている研究は、図 1-7 に示すような構造物との関係が深い構造用金属材料のインテリジェント化である。金属材料は、強度および靱性に優れており、理想的な構造用材料であるため、高い生産性および信頼性を確立している。この生産性および信頼性をさらに活用しかつ発展させるため、従来実現することができなかった自己修復的な機能や自己診断的な機能を付加する研究が行われている。この機能の一つである自己診断的機能を担う材料を実現するためには、材料自身に、異常振動や微小き裂の発生を検知する機能を組み込むことが必要となる。この機能を組み込むことにより材料自信による、自己検診・自己診断が可能となり、重大な損傷を早期に発見でき事故を未然に防ぐことが可能となる。この機能を実現するため、材料の内部に圧電材料や光ファイバおよび形状記憶合金を埋め込む、またはコーディングし、センサ機能とアクチュエータ機能を有する材料・構造物を作製する研究が行われている。インテリジェント

自己修復機能	<ul style="list-style-type: none"> <li>き裂伝ば抑制機能を持つ <math>\text{ZrO}_2</math> 分散 Mo</li> <li>自己修復性 SiC・ガラス複合膜</li> </ul>
自己診断機能	<ul style="list-style-type: none"> <li>圧電性薄膜コーティングによる振動センサ機能付与</li> <li>光ファイバを配向させた耐熱合金</li> <li>圧電フィルムコーティングによりき裂検出機能を持った構造</li> </ul>
自己調整機能	<ul style="list-style-type: none"> <li>形状記憶合金ファイバ配向制振・減衰合金</li> <li>形状記憶合金および圧電セラミックス複合被覆制振材料</li> <li>圧電センサ・アクチュエータを配置した振動制御構造要素</li> </ul>

Fig.1-7 Intelligent research of the metal material for the structure

材料および構造の有力な基本材料の一つに圧電材料が考えられている。圧電材料は、板状の形状だけでなく、フレキシブルな膜状や繊維状の圧電材料が開発されており、構造用材料中に圧電材料が組み込まれた機能性を有した知能材料としての発展が期待される<sup>(1)</sup>。このように圧電材料は、動的応答性に優れ、振動制御への応用だけでなく、材料内部および自信の応力やひずみの分布を自ら検知することにより、応力集中の低減や破壊靱性をコントロールするなど、今後さらに進んだ利用が考えられる。このように圧電材料は、アクチュエータ機能だけでなくセンサ機能も有しているため、インテリジェント材料として金属材料に組み込み複合化する研究が進み、適応範囲がますます広がることが予想される。

## 1.2 研究の目的

PZT は、前節で述べたように圧電体の代表的な材料である。本材料は特に、菱面体晶と正方晶との境界である、モルホトロピック相境界（MBP：morphotropic phase boundary）付近で圧電特性が最大になるとされている。また、PZT は、圧電セラミックス中で電気機械結合係数などの圧電特性やキュリー一点が 300℃と高く優れている。このような圧電体が、利用される場合、バイモルフ型を典型とする圧電体と金属基板との複合材としての使用が多く見受けられる。特に部材の小型化には、圧電体と基板を一体化させることが有効である。

PZT などの圧電セラミックスの膜を作製する方法の一つとして水熱合成法がある。本方法は、密閉容器内を高温高压にし、沸点以上において水が存在する状態で、物質の合成や結晶の成長を行うものである。従来、水熱合成法は、人工水晶等の単結晶製造に利用されてきた。一般的な PZT 膜の作製では、成膜後の後処理として分極処理やアニーリング処理を必要とする。しかし、水熱合成法で作製した PZT 膜は、これらの後処理を必要としない。さらに基板形状にかかわらず、成膜可能といった特徴を有している。水熱合成法のこのような特徴は、スマート構造体の小型化に必要な、インテリジェントなマイクロ材料の作製に対しても有効な方法である。

これまでも、水熱合成による Ti 基板への PZT 圧電体の合成は報告されている<sup>(1)~(11)</sup>。その中では、走査型プローブ顕微鏡におけるプローブセンサの開発など、応用が試みられている<sup>(8)</sup>。これまでに報告のある PZT 圧電セラミックス合成の多くは、Ti イオン源として、 $\text{TiCl}_4$  が用いてきた。しかし、この材料は大気中の水分と反応するなど取り扱いが困難である。この点を解消するため、本研究においては、Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  を用い純チタン基板上に PZT を成膜し、その特性を評価した。

一方、電子材料の一部にはその機能を高めるために重要な役割を果たす材料として酸化鉛（ $\text{PbO}$ ）が使用されてきた。しかし、この材料は毒性があり人体に有害であるため、廃棄処理の際に、環境に悪影響をおよぼす可能性が高いことから、ヨーロッパを中心にその規制が厳しくなっている。例えば、鉛を主成分に持つ半田は、鉛に替わる材料が開発され利用されている。しかし、圧電セラミックスは、PZT 系ペロブスカイト型の強誘

電体が主流であり、主成分として大量の鉛を含んでいる。現在この材料に変わるものがないため規制の対象外となっていが、今後その対象となることが予想される。そこで、鉛を含まず、かつ優れた特徴を有する圧電材料が望まれている。この要求に対して多くの研究が試みられている。例えば、非鉛系圧電セラミックスには、 $\text{BaTiO}_3$ 、BNT および  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  等がある。その中でも BNT は、ペロブスカイト型の強誘電体であり、キュリー点は  $320^\circ\text{C}$  と比較的高い。また、残留分極が大きく抗電界が高いため、PZT に替わる圧電セラミックスとして有望である。しかし一方で、抗電界の高さから分極処理が困難となるため、これまで圧電材料として活発に利用されてこなかった。現在では BNT を含む多成分の BNT 系圧電セラミックスが研究され分極処理が容易に行える組成や構造が発見されている。

水熱合成法によるペロブスカイト型複合酸化物の成膜は、B サイトイオンが単一の物に限られている。これは、膜を合成させる金属基板を B サイトイオン成分とし、これと A サイトイオン成分である水和物との反応を用いているためである。BNT は、A サイトに 3 価の Bi イオンと 1 価の Na イオンを有し、B サイトに Ti イオンを有する構造である。このことから水熱合成法によりチタン基板表面に BNT 圧電体を成膜することは可能である。

これまでに、水熱合成法による BNT 圧電セラミックスの合成については、焼結用材料の作製に関する報告が行われている<sup>(10)(11)</sup>。しかし、金属基板への成膜に関する研究例は少ない。本研究においては、水熱合成法により純チタン基板に BNT 膜を作製する方法を試みる。

水熱合成法による圧電体—金属基板複合材の実用化に向けては、圧電体と金属基板との強度信頼性も重要な問題となる。特に、このようなセラミックス—金属基板の複合材は、両材料間の線膨張係数や部材の材料特性の違いから、はく離や界面での損傷が生じやすい。これらの複合材の信頼性を向上させるためには、接合面の強度をどのようにして定量的に評価するかが重要となる。異なる部材の接合面においては、その強度は、基板の強度とは異なり、接合面の微視的構造や接合のプロセスに大きく依存する。

基板と膜との界面強度を評価する方法として、塗装皮膜および金属溶射皮膜を対象とする評価方法が JIS において規定されている。これらの試験方法では、水熱合成法によ

る圧電体—金属基板複合材に直接適応するのが困難と思われるため、これらに適した合理的評価を行う必要がある。そこで本研究では、複合材を変形させたとき圧電体膜がはく離する限界のひずみを明らかにし、圧電体—金属基板複合材の信頼性の向上を試みる。

述べたとおり、本研究では、まず  $\text{TiO}_2$  を用いた水熱合成法による PZT 圧電体—純チタン複合材を作製し、その基本特性を明らかにする。また、鉛を含まない BNT 圧電セラミックスを同方法により純チタン基板に複合化する方法を開発し、これにより作製した BNT 複合材と PZT 複合材の特性を比較する。

さらに、これらの複合材において圧電体—基板間のはく離強度特性を明らかにすることを本研究の目的とする。

## 参考文献

- (1) 日本機会学会, インテリジェント技術—材料・構造, 2001, 日刊工業新聞
- (2) M. Okugawa and Y. Hori, “A self-maintenance problem of a smart flexible cantilever beam structure using piezoelectric materials”, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C, Vol. 69, No. 680, pp. 858-865 (2003).
- (3) T. Nishigaki, H. Morita and M. Endo, “Development of a self- sensing actuator with laminated piezoelectric films”, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C, Vol. 69, No. 680, pp. 874- 881 (2003).
- (4) 内野研二, 圧電／電歪アクチュエータ, 1986, 森北出版株式会社
- (5) 塩寄忠, 圧電材料とその応用, 1987, シーエムシー出版
- (6) 掛川一幸, 山村博, 守吉祐介, 門間英毅, 植松敬三, 松田元秀, 機能セラミックスの化学, 2004, 朝倉書店
- (7) 柳田博明, 永井正幸, セラミックスの科学, 1981, 技報堂出版
- (8) 電子情報通信学会, エレクトロニクスのための材料開発, 1988, コロナ社
- (9) FDK 株式会社:圧電セラミックス, 技術資料
- (10) X. Jing, Y. Li and Q. Yin, “Hydrothermal synthesis of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  fine powders”, Materials Science and Engineering B, Vol.99, pp. 506-510 (2003).
- (11) P. Pookmanee, G. Rujijanagul, S. Ananta, R. B. Heimann and S. Phanichphant, “Effect of sintering temperature on microstructure of hydro- thermally prepared bismuth sodium titanate ceramics”, Journal of the European Ceramics Society, Vo. 24, pp. 517-520 (2004)

## 第2章

### PZT 圧電体—純チタン複合材の創成とその特性評価

本章では、インテリジェント材料として利用可能な PZT 圧電体—純チタン複合材を水熱合成法により作製し、その特性評価を行った。

#### 2.1 緒 言

スマート構造体の機能を担うインテリジェント材料として、比較的発生する力の大きさ、変位精度の高さ、低発熱、応答速度に優れるといった理由から圧電セラミックスが期待されている。圧電セラミックスを用いた、スマート構造等の具体的応用として、変形、振動制御及び応力集中部での応力緩和のためのシステム構築が検討されている<sup>(1)(2)</sup>。それらの構造における圧電材料の使用形態として、変位量の拡大および駆動電界の低減のため、膜状圧電体やバイモルフ型を典型とする圧電体膜と金属基板との複合材が多く見受けられる。

PZT などの圧電セラミックスの作製方法はいくつかあるが、水熱合成法は後述するように種々の優れた特徴を有する。水熱合成法の種々の特徴は、スマート構造体の小型化に必要な、知能マイクロ材料の作製に対しても有効な方法である。

水熱合成法による金属基板へ PZT を成膜させる方法は、Shimamura ら<sup>(3)</sup>により示され多くの研究者らによりこれらに関する研究が進められた<sup>(2)~(5)</sup>。最近、Kandara ら<sup>(8)~(11)</sup>は、この方法を用いて、走査型プローブセンサなどへ応用させることに成功している。そこでは、Ti イオン源として、TiCl<sub>4</sub> が用いられてきた。しかし、この材料は大気中の水分と反応するなど取り扱いが困難である。この点を解消するため、本研究においては、Ti イオン源に TiO<sub>2</sub> を用いて純チタン基板上に PZT を成膜し、その特性の評価を試みた。



## PZT(ジルコン酸チタン酸鉛)

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) は、ジルコン酸チタン酸鉛重合体の通称である。ジルコン酸 ( $\text{PbZrO}_3$ ) とチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ ) が ある割合で、固溶したペブルスカイト構造の結晶になっており優れた圧電特性を示す材料である。一般的な特徴としては、電気-ひずみ変換率に優れ、変位も大きい。しかし、ヤング率、破壊靱性値、破壊強度が低く、機械的信頼性に乏しいといった問題点も指摘されている。

PZT において重要な性質である圧電定数、誘電率および電気機械的結合係数などは、一般的にチタン酸鉛とジルコン酸鉛の原子割合に依存する。特に、Zr と Ti の原子比率が 52:48 付近に存在する正方晶と菱面体晶の相境界であるモルフォトロピック相境界 (MBP) において、圧電特性が最大となることが知られている。これは、この組織比において二つの結晶が共存状態にあるため、PZT 固溶体の本質的な特性ではなく、チタン酸鉛とジルコン酸鉛の組織変動によるものとされている。厳密に原子比率を 52:48 に一致させることは困難であるにしろ、この比率を制御することにより最大に近い圧電定数を得ることが可能である。もう一つ、PZT の圧電特性に影響を与えるものとして結晶の粒径がある。粒径が小さい場合に比べ、粒径が大きい方が圧電性能的が向上する。一方、PZT の空孔率が高いと圧電体の性能が減少する。すなわち、PZT の圧電特性を向上させるためには、粒径を大きくし、密度を上げ空孔率を下げる必要があると考えられる。

## 2.2 PZT 圧電体の作製

### 2.2-1 圧電膜の成膜方法

通常，膜材の作製は，原料を外部から得ることにより行われる．原料供給の形態が，気体，液体，固体である，よって気相法，液相法，固相法に分別される．以下に各状態における作製方法の例を示す<sup>(11)~(16)</sup>．

#### ◆気相法

##### 《CVD 法 (Chemical Vapor Deposition)》

1 種類またはそれ以上の化合物を気体の熱分解によりガス状にして送り込み，これと化学反応させることにより目的とする物質を合成する．金属の酸化物，窒化物，炭化物などの微粒子を合成できる方法である．

##### 《PVD 法 (Physical Vapor Deposition)》

PVD 法では，原料を基板に真空蒸着させる方法とイオン化してから加速電圧をかけて飛ばして基板に衝突させて堆積させる方法がある．

#### ◆固相法

##### 《塗布法》

各種アルコールの溶媒に熱分解性の有機金属化合物を溶解させ，この溶液を基板に塗布し高温にすることで加熱分解して膜を作成する．

##### 《グリーンシート法》

圧電セラミックスなどの仮焼粉体，有機バインダーおよび分散媒とともにミキサーでスラリーを作製し，これからグリーンシートを作成する．シートの片面に内部電極を印刷し重ねてプレスで積層化する．大量生産に向いており，得られる圧電セラミックスの厚さは 10~100 $\mu\text{m}$  程度である．積層構造のセラミックスコンデンサの作製方法を利用し積層形の圧電アクチュエータが作製されている．

## ◆液相法

### 《ゾルゲル法》

アルコキシドを原料とする機能性膜の成膜に多く利用されている。原料としてのアルコキシドは、水分に敏感で空気中の水分でも加水分解される。そこで、金属アルコキシドのアルコール溶液を酸やアルカリを加水分解・重縮合触媒としてゾル化し、基板上にデッピング、スプレーおよびスピコート法などで塗布した後、乾燥、仮焼、本焼結して所望の金属酸化物の層として成膜する。塗布法との相違点は、膜の溶液をゲル化する点である。

### 《電気泳動法》

粒径がサブミクロン以下の圧電セラミックス粒子を水または非水系溶媒中に分散させ、帯電した粒子に電界により電極基板上に引きつけて堆積させる。作製した膜は、粒子間の結合および基板との接合力が低いため、焼成処理をしてその向上を図る。基板となる材料は導電性である必要がある。

### 《水熱合成法》

水熱合成法は、水溶液を密閉された圧力容器内にいれ、加熱することにより水蒸気圧により加圧し基板上に成膜させる方法である。 $\text{BaTiO}_3$  や  $\text{PbTiO}_3$  などの圧電膜が成膜可能である。PZT 膜の成膜も可能である。

気相法で行う反応は、容易に均一な膜を作製することが可能である。しかし、得られた膜厚は非常に薄い。液相法で作製された膜材は、気相法によるそれと比べると加工寸法は、やや大きくなる。液相法より作製された膜材は、気相法のものと比べると膜厚が得られる。

PZT 膜の作製では、液相法が比較的低い温度で成膜可能である。固相法や気相法など他の方法では、アニール処理時に高温にする必要があるが、これには非常にエネルギーを要する、エネルギー消費の点において液相法が他の成膜方法より優れている。また、膜厚数十  $\mu\text{m}$  程度の膜が作製可能で、曲面に細かなパターンニングも可能である。

以上の点より，液相法は膜厚及び加工の面から見て，トランスデューサやセンサを構成する圧電素子などに使用する成膜方法としては適していると考えられる．また，比較的低温で反応することができるという点からみて他の方法に比べて負荷が非常に小さい．

## 2.2-2 水熱合成法

水熱合成法は、高温高压下でイオン反応が加速し、加水分解が活発になるという特徴を利用して物質を合成する方法である。図 2-1 に示すような容器中で、水の存在する状態において温度上昇させ、水蒸気圧によって高温高压環境を作り出し、物質の合成や結晶成長を生じさせることをいう。常温では水が気体で存在する温度でも、高压下においては、液体で存在する。このため、常圧下では、実現できない反応を起こすことができる<sup>(3)</sup>。この方法を用いることにより人工の水晶やサファイヤなどの単結晶材料が製造されている。

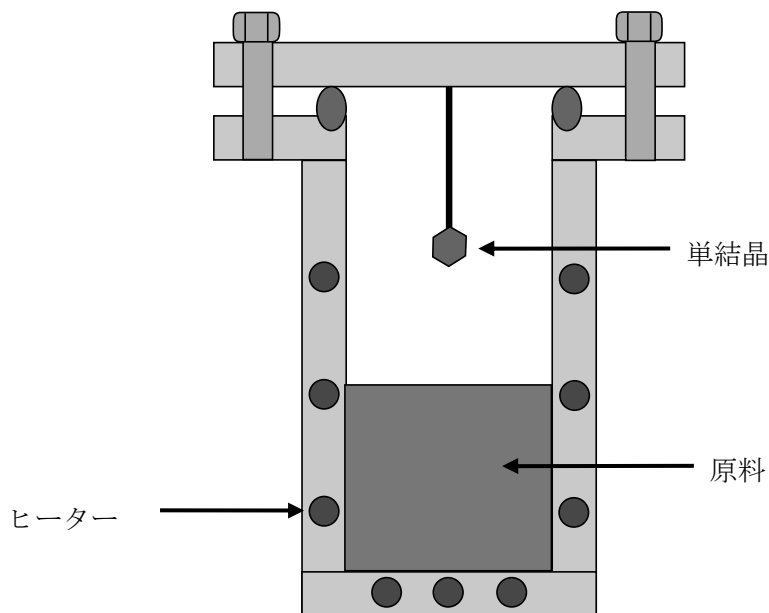


Fig.2-1 Single crystal growth by hydrothermal method

### 2.2-3 水熱合成法による PZT 圧電体膜の作製

水熱合成法より純チタン基板上に PZT 圧電セラミックス合成する方法は、最初に Shimamura らにより報告された<sup>(3)</sup>。またこれらを応用したバイモルフ型の振動子に関する報告もある<sup>(4)</sup>。さらに、走査型プローブ顕微鏡におけるプローブセンサの作製<sup>(8)</sup>、超音波モーターへの応用<sup>(5)</sup>なども報告されている。

水熱合成により作製された PZT 膜は、他の方法に比べ比較的厚い膜を得ることができる。センサやアクチュエータの機能を持たせるインテリジェント材料としては、厚さ数  $\mu\text{m}$ ～数十  $\mu\text{m}$ 以上の膜を成膜できることが重要である。また、一般的に PZT は、圧電材料として用いるには高電界を負荷し、分極処理を必要とする。焼結によるバルク材や水熱合成以外の方法で成膜する場合、スパッタリング法などの一部の方法を除き、分極処理が必要となる。しかし、水熱合成により成膜された PZT は、結晶生成時に分極方向が厚さ方向に揃うため分極処理の必要がない。また、PZT の作製には一般的な工程として焼結が行われるが、熱膨張係数の大きい金属などを基板として用いる部材に膜を作成する場合、焼結により生じる残留応力が大きく、き裂や基板とのはく離などの発生が起きやすくなる。また、本方法は液相法であるため水溶液中で反応させるため、複雑な形状を有する基板や曲面状に成膜を行うことができる。以上の点より、水熱合成法は、インテリジェント材料を目的とする PZT 膜を成膜する方法として非常に適していると考えられる。

## 2.2-4 水熱合成法における反応<sup>(1)(15)</sup>

水熱合成による PZT 膜の出発原料として以下の物質を用いる.

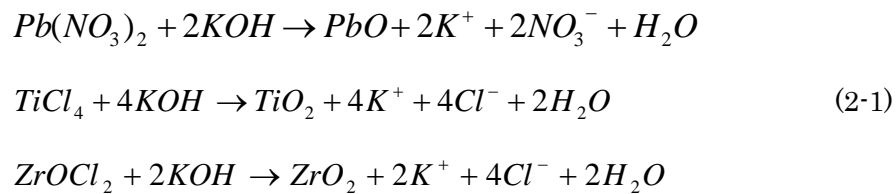
Pb イオン源       $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Zr イオン源       $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

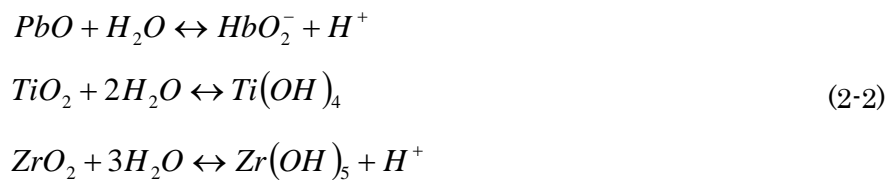
Ti イオン源       $\text{TiCl}_4$  ,     $\text{TiO}_2$

反応促進剤       $\text{KOH}$

反応促進剤として用いる  $\text{KOH}$  と各出発原料の間では, 以下の反応が生じる.



これらの酸化物は溶液中で  $\text{HPbO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_5$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  と平衡状態にあり, その反応式は,



となる. これらのイオンを高温高圧下で反応させることにより PZT を得る.

## 2.3 PZT 圧電体—純チタン複合材の作製

### 2.3-1 PZT 圧電体の成膜

本研究における水熱合成法には、前節で述べたとおり、PZTのイオン源であるPb, Zr, Tiの各イオンを供給する材料として、オキシ塩化ジルコニウム ( $\text{ZrCl}_2\text{O}$ ) , 硫酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) , 二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) あるいは四塩化チタン ( $\text{TiCl}_4$ ) を出発材料として用いた。これらを精製水に溶かし、反応を促進するために用いるKOH溶液および基板となる純チタンを圧力容器にいれ、乾燥炉 ((株)いすゞ製作 熱風循環式定温乾燥器) を用いて高温高压下24時間反応させる。イオン溶液は、各出発材料を純水に適量溶かして作った。また、基板に用いた純チタン板は、厚さ0.05mmで15×30mm の長方形状のものを使用した。

使用した圧力容器 ((株)サンプラテック Super 耐圧分解容器 型名50N) を図2-2および図2-3に示す。圧力容器の内容積は40ml で、内筒はテフロン製である。膜を均一に成膜させるため、炉内に図2-4に示すような回転機構を有する支持台を作製して、圧力容器を8rpm で回転させた。超音波洗浄器によりアセトンで基板および試験片の表面を洗浄した。また成膜終了後は、酸化鉛の析出を抑えるために圧力容器ごと水冷した。

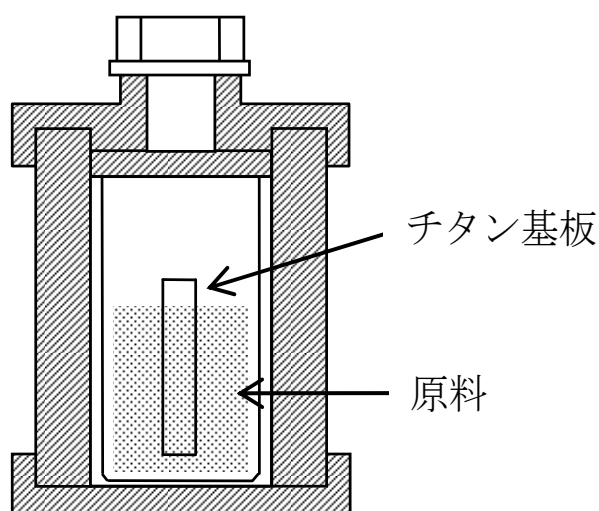


Fig.2-2 Schematic illustration of pressure vessel  
used in hydrothermal deposition





Fig.2-3 Pressure vessel used in synthesis



Fig.2-4 Hot drying oven used in hydrothermal synthesis

### 2.3-2 成膜条件

水熱合成により純チタン基板へ PZT 膜を成膜する条件を表 2-1 に示す。Ti イオン源に  $\text{TiCl}_4$  を用いた条件 1 は, Kanda らの研究により報告されている条件であり, 条件 2 は, Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  を用いた時の成膜条件である。この条件 2 における各イオン濃度は, 条件 1 と同濃度である。

水熱合成による PZT 複合材を作製する工程は 2 つの反応からなり, 1 回目の反応と 2 回目以降の反応とは条件が異なる。これは, 1 回目の反応が結晶の核生成を行うのに対して, 2 回目以降の反応は生成された結晶成長を行う反応であるためである。

Table2-1 Conditions of hydrothermal syntheses

Condition 1	First deposition	Second & third deposition
ZrCl <sub>2</sub> O	0.79 mol/l	1.18 mol/l
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.52 mol/l	0.78 mol/l
TiCl <sub>4</sub>	1.2 mol/0.35ml	1.2mol/0.53ml
KOH	4.36 mol/l	4.36 mol/l
Temperature	160 °C	140 °C
Pressure	6.1 atm	3.6 atm
Reaction time	24 hr	24 hr

Condition 2	First deposition	Second & third deposition
ZrCl <sub>2</sub> O	0.79 mol/l	1.18 mol/l
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.52 mol/l	0.78 mol/l
TiO <sub>2</sub>	0.045 g	0.068 g
KOH	4.36 mol/l	4.36 mol/l
Temperature	160 °C	140 °C
Pressure	6.1 atm	3.6 atm
Reaction time	24 hr	24 hr

## 2.4 実験方法

### 2.4-1 PZT 膜の表面観察および X 線回折

水熱合成法により成膜した PZT 膜の表面，結晶構造および成分の分析を行うために以下の方法を用いた．

走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope(Philips XL303))により PZT 膜表面の結晶粒径や結晶状態などを観察した．観察に先だって，試験片表面にはあらかじめイオンコーター(CRESSINGTON 108auto)により金パラジウムをスパッタした．また，併せて構成元素の原子比率を分析するためにエネルギー分散形 X 線分析装置(EDX:Energy Dispersive X-ray spectrometer)により PZT の分析を行った．

結晶度を確認するため，XRD(X-Ray Diffractometry(BRUKER axs))を使用して解析を行った．XRD 測定にはおける， $2\theta$  の測定範囲は  $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$  で  $0.02^{\circ}$  きざみで行った．

## 2.4-2 誘電率測定

誘電率は、電界  $E$  と電束密度  $D$  との関係を示す定数である。PZT 膜の誘電率および誘電損失の測定システムの概略を図 2-5 に示す。

PZT 表面に銀ペーストにより電極を作製し、チタン基板間における PZT の静電容量を LCR メーター(Agilent 4284A)により測定した。試験片の固定具を金属で作製することにより、チタン基板への導通を行った。測定周波数 1kHz であった。なお、静電容量の測定は、数カ所を測定しその平均をとった。

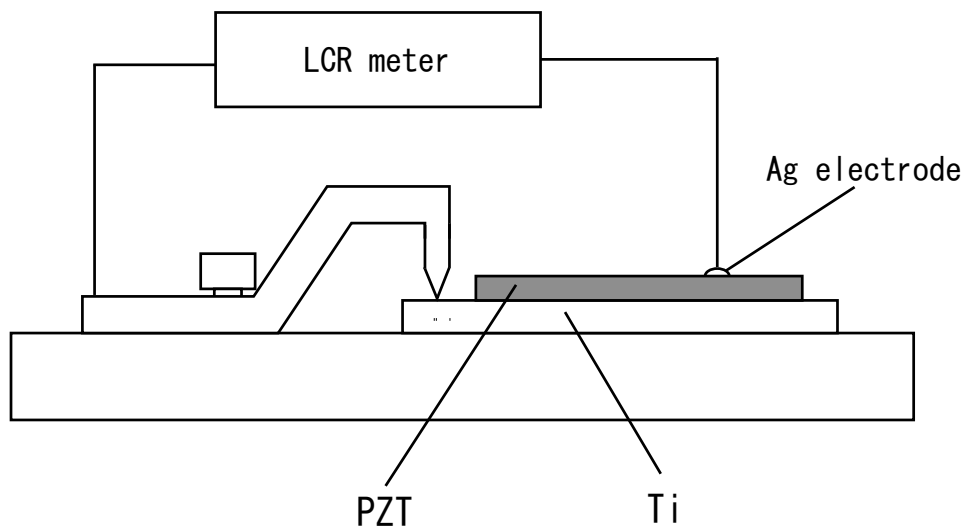


Fig.2-5 Dielectric constant measurement system

前述のとおり誘電率は、電界  $E$  と電束密度  $D$  との線形関係を示す物質定数である。

自由誘電率を  $\epsilon^T$  とすると

$$\epsilon^T = \frac{D}{E} \quad (2-3)$$

で定義される。

$\epsilon^T$  を真空中の誘電率  $\epsilon_0 (8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m})$  で割った値である比誘電率  $\epsilon_r$  を

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon^T}{\epsilon_0} = \frac{Ct}{A\epsilon_0} \quad (2-4)$$

C: 静電容量 A: 電極面積 t: 膜厚

より求めた。

### 2.4-3 圧電特性

PZT 膜の圧電特性を測定するために、3 回成膜工程を経た材料より  $10 \times 4 \text{ mm}$  の長方形に切り出し、片持ちはり型アクチュエータを作製した。PZT に電界を負荷するための電極は銅メッキ法を用いた。PZT 膜自体は電氣的に絶縁体であるので、まず試験片の片面に金パラジウムをスパッタした。メッキ溶液には硫酸銅水溶液を用いた。水溶液は、蒸留水、硫酸銅、アルコールの手順で混合させたもので、図 2-6 に示すように試験片を陰極に、純銅を陽極とし、 $0.1 \text{ A}$  の電流を流すことにより非常に薄い銅膜を陰極に付着させた。試験片に銅メッキを施すことにより、PZT 薄膜面全体に電界を負荷できる電極となる。また、このようにメッキ処理を行うことにより、はんだ付け性・接着性・密着性などを高めることができる。

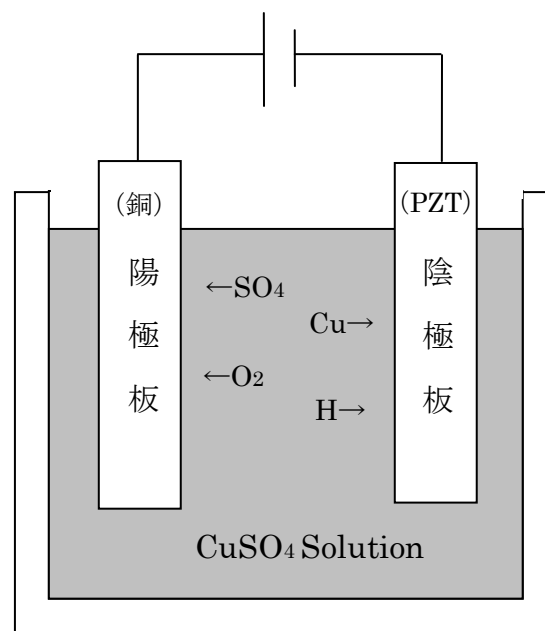


Fig.2-6 Cu plating method for making a electrode

銅メッキ処理した試験片は、拘束する端（固定端）を 2mm 程度、基板の Ti 面が露出するまで研磨した。この基板がもう一方の電極となる。この試験片をアクチュエータとして使用する際の構造を模式的に図 2-7 に示した。可能な限り導線の影響がでない用に銅メッキ側の図 7 中三角印部分に接着し、銅メッキ側の電極の位置とした。

銅メッキ電極とチタン基板間に直流および交流の電界を負荷し、そのとき発生するはりのたわみと電界の関係を測定した。また、たわみの測定位置は、図 2-7 の丸印の部分とした。

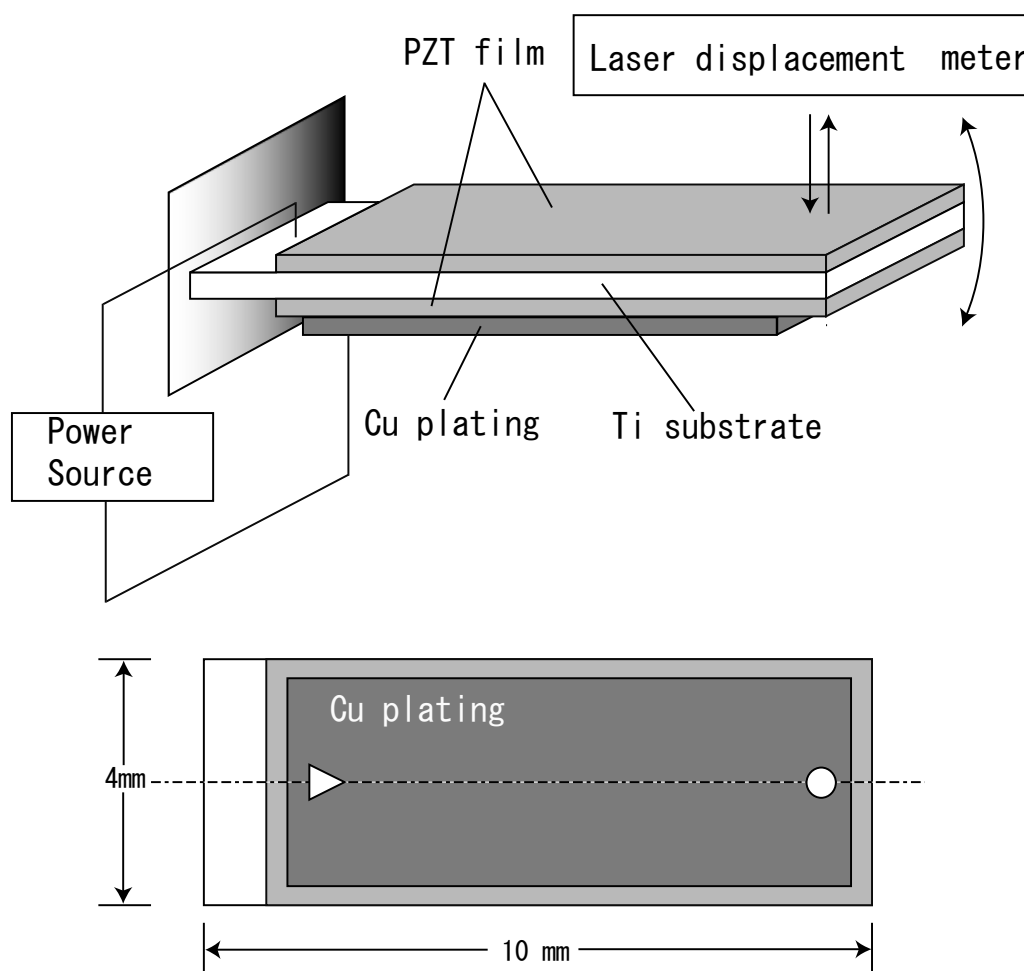


Fig2-7 Cantilever actuator made from PZT-Ti composite

#### 2.4-4 測定方法

##### ◆静特性（直流電界負荷による変位測定）

圧電逆効果の静特性を，図 2-8 に示すような，作製したはりに直流電圧を負荷し，圧電逆効果により発生するたわみによる変位量を，レーザ変位計(KEYENCE LC2400)を用いて測定することにより調べた．ひずみと電界の値の測定には，データロガーを用いて記録した．

負荷電界は，

$$E = \frac{V}{t} \quad (\text{V/m}) \quad (2-5)$$

E: electric field    V: voltage  
t: thickness

により求められる．

この測定から，PZT の横ひずみと電界の関係から圧電定数  $d_{31}$  を求めた．

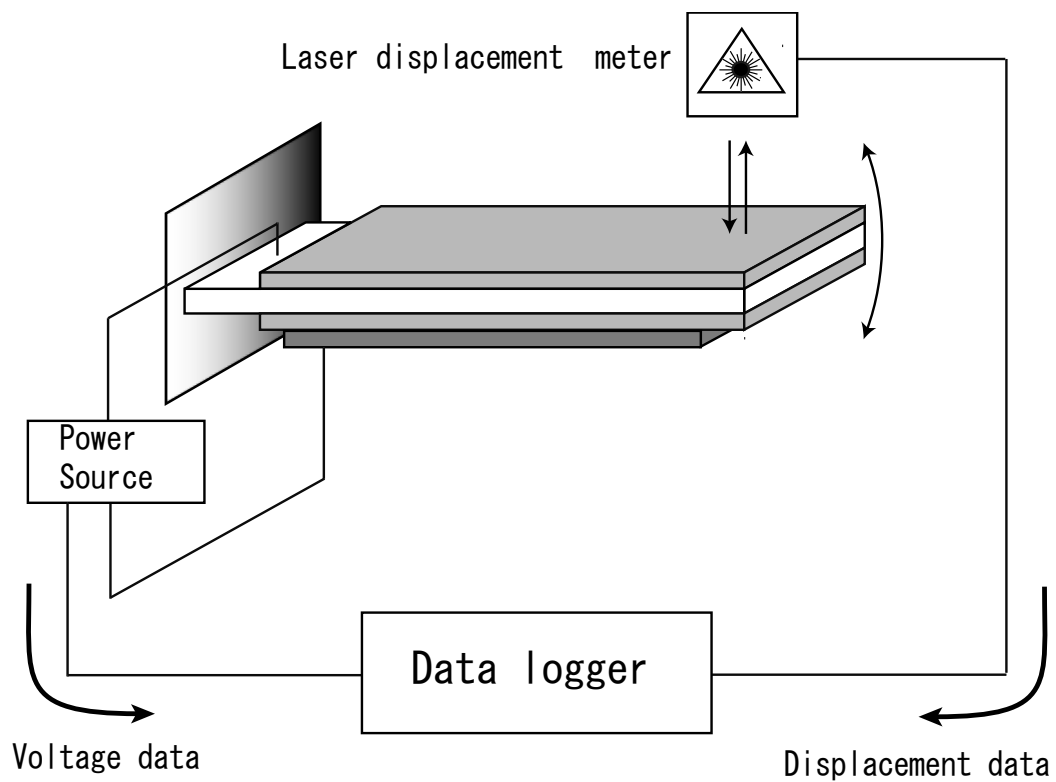


Fig.2-8 Measurement by alternating electric field



### ◆動特性（交流電界負荷による変位測定）

片持ちはり試験片の周波数特性を測定するため、試験片に  $V_{pp}=4V$  の交流電圧を周波数変化しながら負荷し、はりのたわみと電界の関係を求めた。測定の方法は、図 2-9 に示す。交流電界負荷時には、変位計出力に含まれるノイズが無視できないため、ロックインアンプにより負荷電界と同一周波数成分の出力信号を測定した。

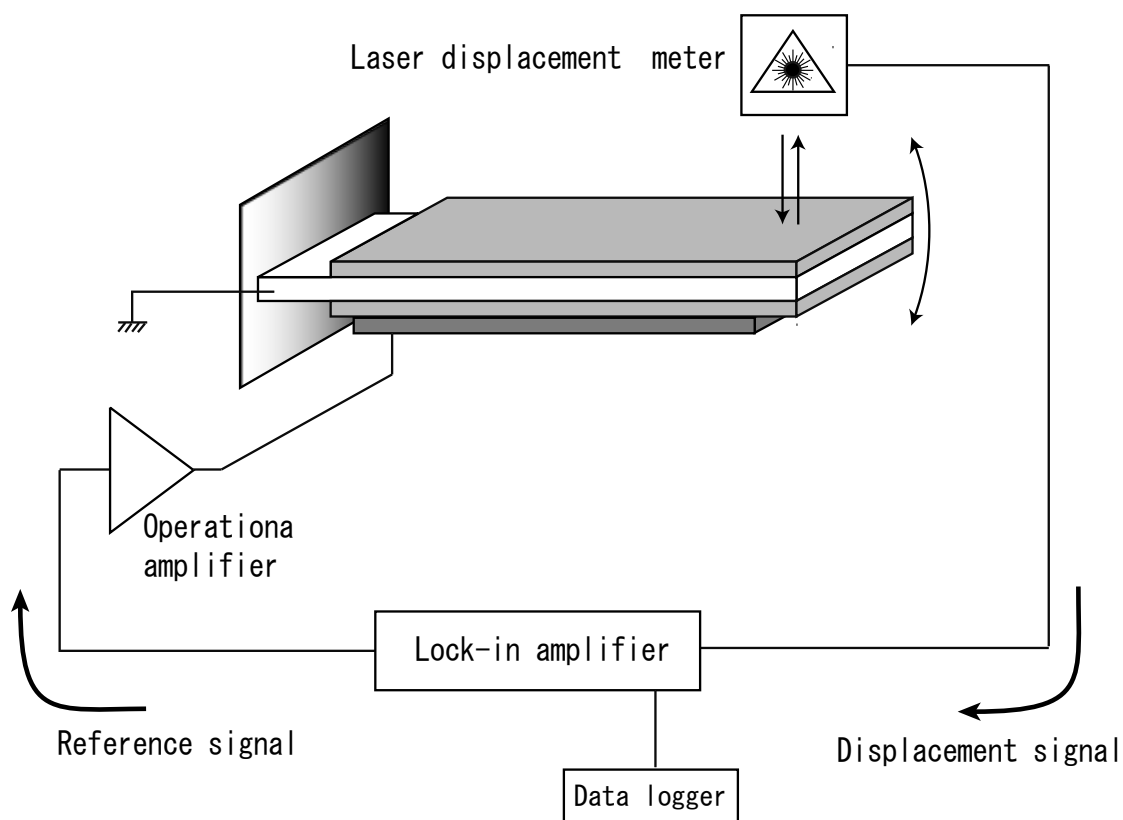


Fig.2-9 Measurement by direct electric field

### ◆圧電正効果

圧電効果を検証するため、油圧サーボ疲労試験機を用い、試験片に 24MPa の繰り返し圧縮応力を周波数  $f_p$  1~12Hz で負荷した時の周波数と出力電圧の関係を求めた。測定系を模式的に図 2-10 に示す。

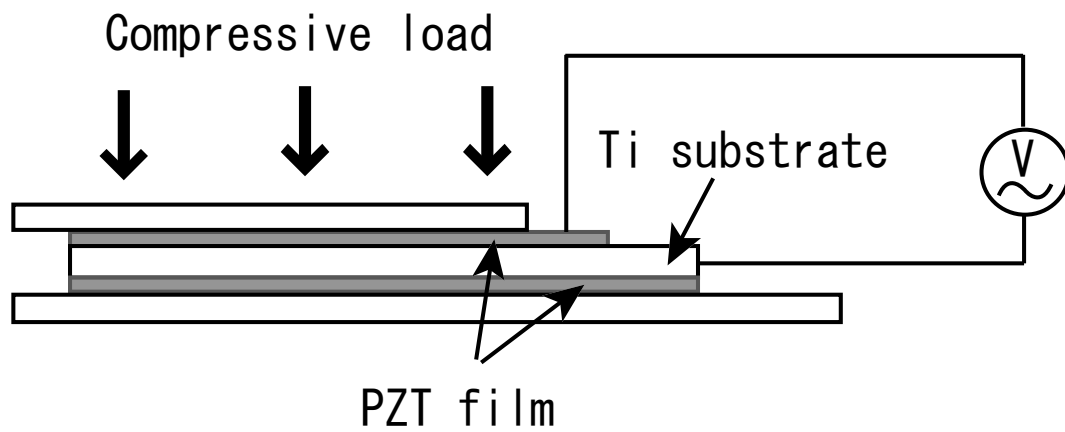


Fig.2-10 Measurement by alternating electric field

## 2.5 実験結果

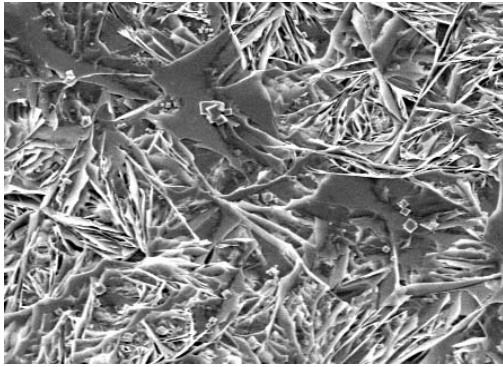
### 2.5-1 表面観察

#### < Ti イオン源— $\text{TiO}_2$ >

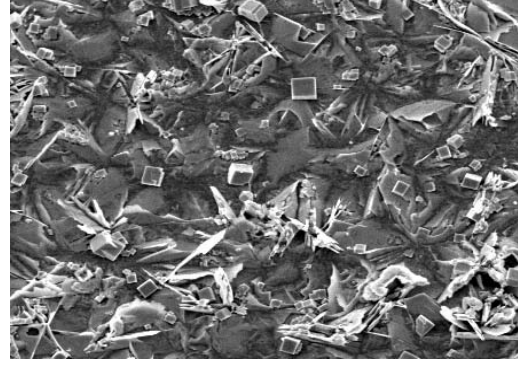
Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  用いて、条件 2 により PZT を成膜する核生成過程を明らかにするため 1, 2, 3 および 6 時間で成膜工程を中断し、チタン基板の表面性状を SEM により観察した。その結果を図 2-11 に示す。

PZT 核結晶の生成は、時間経過とともに成長し、しだいに立方体状の結晶へと変化した。また、核結晶は結晶と結晶の間から出てきていることが観察できた。成膜開始後 1 時間で、純チタン基板上に四角形状の結晶核が生成されていることが確認された。この時、基板表面には、筋状の凹凸が見られる。2 時間後には、筋状の凹凸が見られなくなり、立方体状の結晶に成長したものが多く見られた。成膜開始から 6 時間経過した後、結晶はほぼきれいな立方体となり基板表面を覆っていることが明らかとなった。

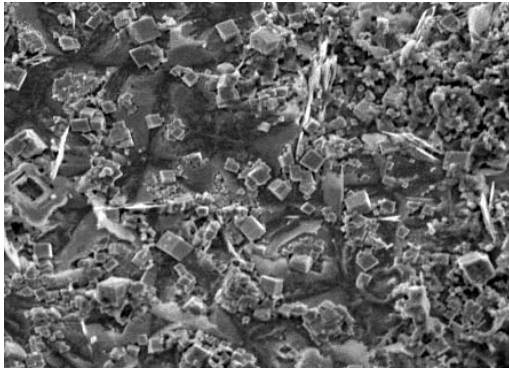
成膜工程を 1 回および 3 回行った後の表面観察例を図 2-12 に示す。成膜工程重ねることにより結晶が成長することが確認された。



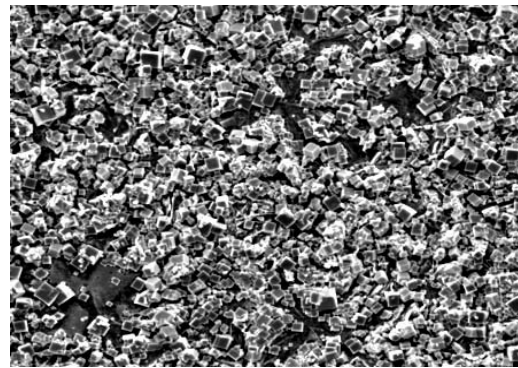
(a) 1h



(b) 2h



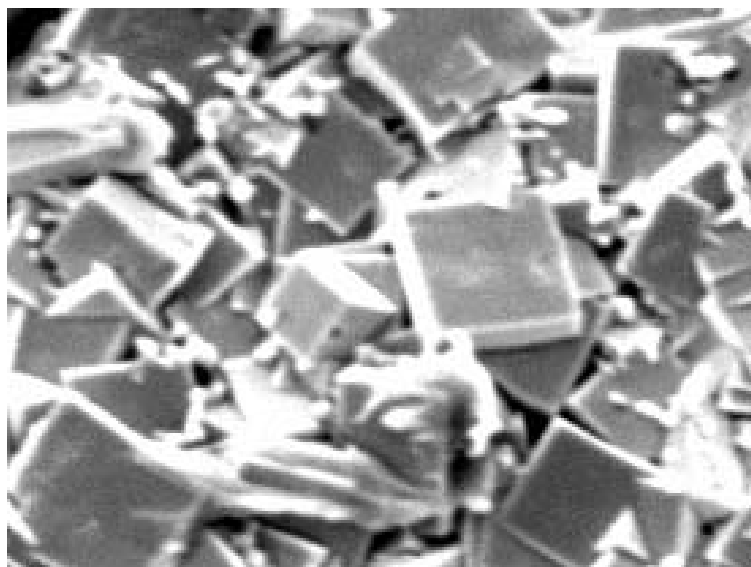
(c) 3h



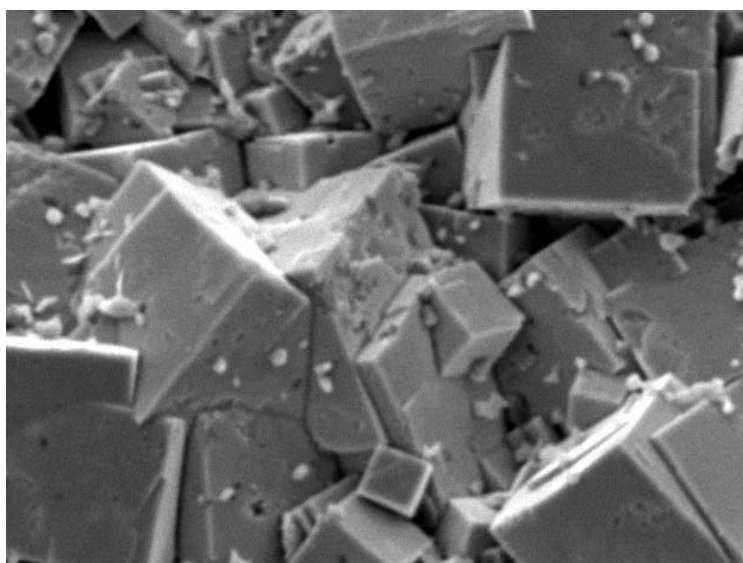
(d) 4h

20  $\mu$ m

Fig.2-11 PZT crystallization



(a) After first deposition



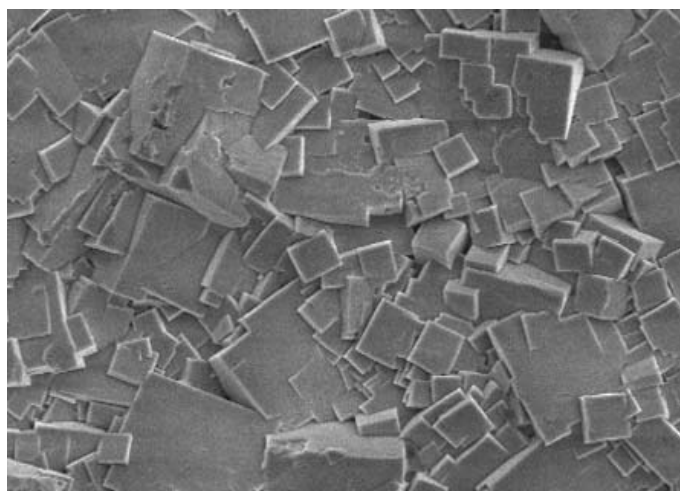
(b) After third deposition

$5\ \mu\text{m}$

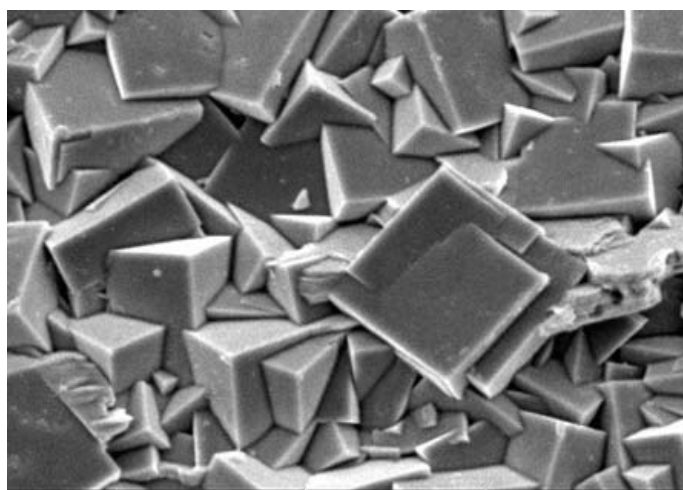
Fig.2-12 SEM observations of the film surface for condition2

< Ti イオン源— $\text{TiCl}_4$  >

成膜過程における PZT 膜表面の比較を行った．図 2-13 に，条件 1 で成膜を行った PZT 膜の SEM 観察例を示す．条件 2 同様に結晶成長が確認できる．また，同じ成膜工程および回数による PZT 結晶は，条件 2 の方がより成長することがわかった．



(a) One depositing process



(b) Three depositing process

$5\ \mu\text{m}$

Fig.2-13 Depositing on condition 1

## 2.5-2 EDX

各条件において成膜工程を3回行った後のPZTについて、EDX定量分析の結果を表2-2に示す。PZTの圧電特性は、Zr:Tiの比率に大きく依存する。一般的にこの比率が、52:48付近の正方晶と菱面体晶の境界であるMPB相境界において圧電特性が最大になることが知られている。両条件ともに出発原料の原子割合は同じであるが、条件2の方がよりMPB相境界おける原子割合に近いことがわかった。

Table 2-2 EDX analysis (at%)

	Condition1	Condition 2
O	51.30%	70.70%
Zr	19.10%	7.90%
Ti	23.00%	11.50%
Pb	6.60%	9.90%
Zr:Ti	74:26	41:59

### 2.5-3 XRD

条件 2 において、3 回成膜を行った後の PZT 膜にする XRD の回折の結果を図 2-14 に示す。PZT 回折ピークが明瞭に確認でき、PZT が成膜、結晶化されていることを確認できた。

各成膜工程ごとの回折ピークの変化を図 2-15 に示す。図より、各工程を重ねるごとに PZT の回折ピークの強度が増し、結晶化が進んでいることが確認できた。また、基板である Ti のピークは小さくなり、Ti(101)および Ti(112)は 3 回目工程後ではほとんど確認できなかった。以上のことから、1 回目の工程でチタン基板上に、生成された PZT は、工程を重ねるごとに結晶化が進んでいることが確認できる。一般に、バルク材の PZT では、(101)ピークにダブルピークが見られるが、本合成での XRD 解析ではほとんど見られなかった。

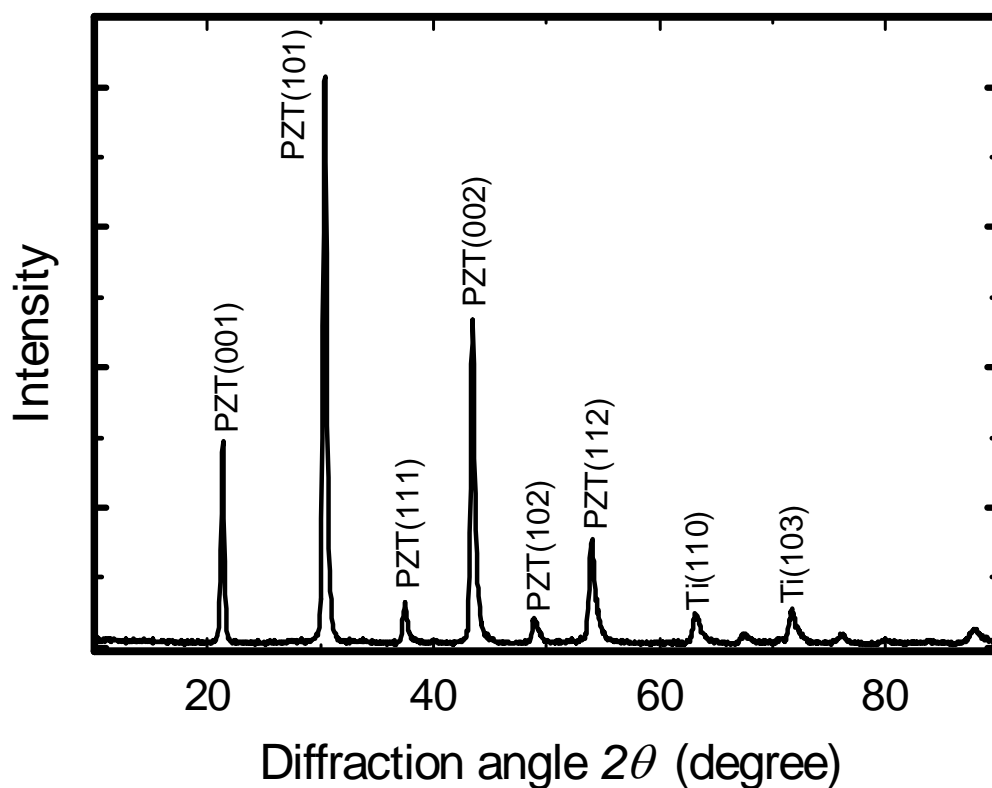


Fig.2-14 XRD spectra of PZT films (Condition 2)



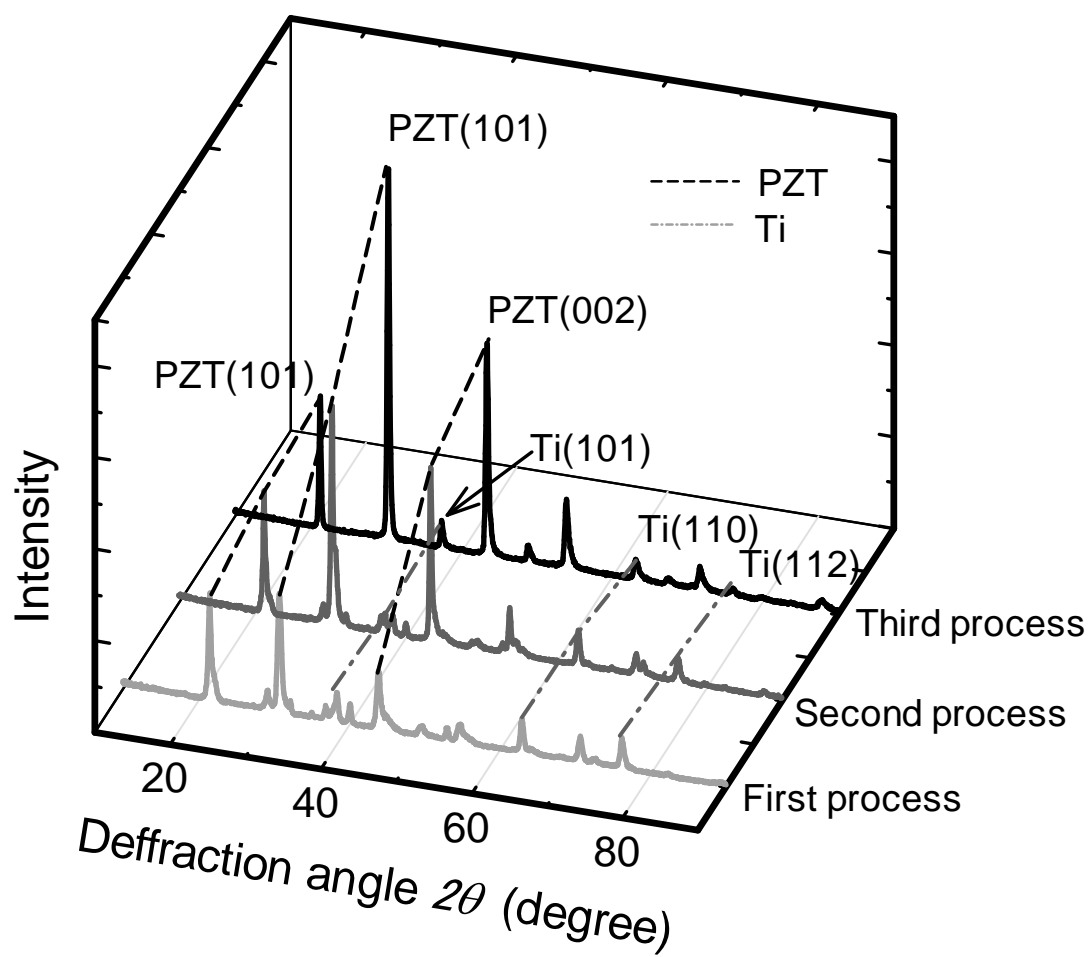


Fig.2-15 XRD spectra of PZT films (Condition 2)

#### 2.5-4 誘電率

条件 2 において成膜した PZT の各工程の誘電率測定した結果をそれぞれ図 2-16 に示す．誘電率は図 2-16 に示すように成膜工程が進むにつれて増加している．すなわち結晶の成長にともない電気的特性も向上することが確認された．

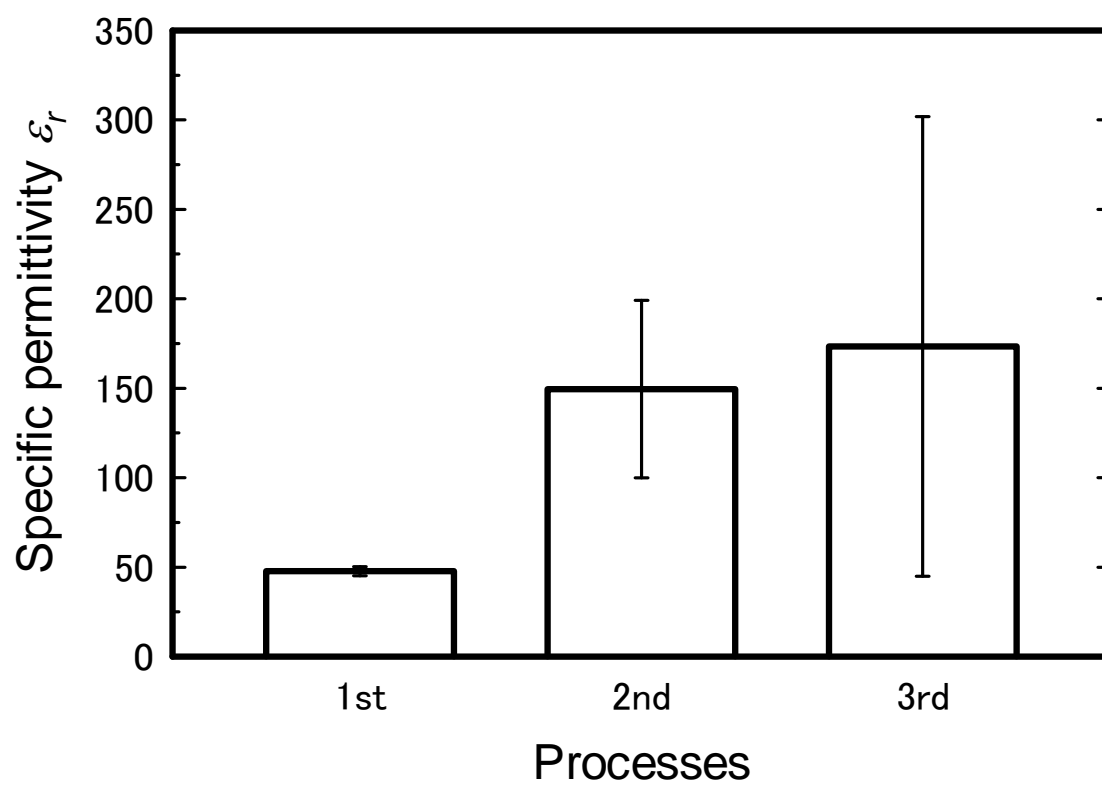


Fig.2-16 Dielectric constant of PZT

### 2.5-5. 静特性

PZT 圧電体—純チタン複合材に直流電界を電極—基板間に負荷し，負荷電界とレーザー変位計により測定した，はり先端でのたわみを測定した．このときの負荷電界とたわみの関係を図 2-17 示す．

片持ちはり型アクチュエータに，正および負の電界を与えると，これに対応してたわみが生じた．この時，負荷電荷とはりのたわみは比例関係にあり，良好な逆圧電効果を有することがわかった．また，正負の対称性も良好である．

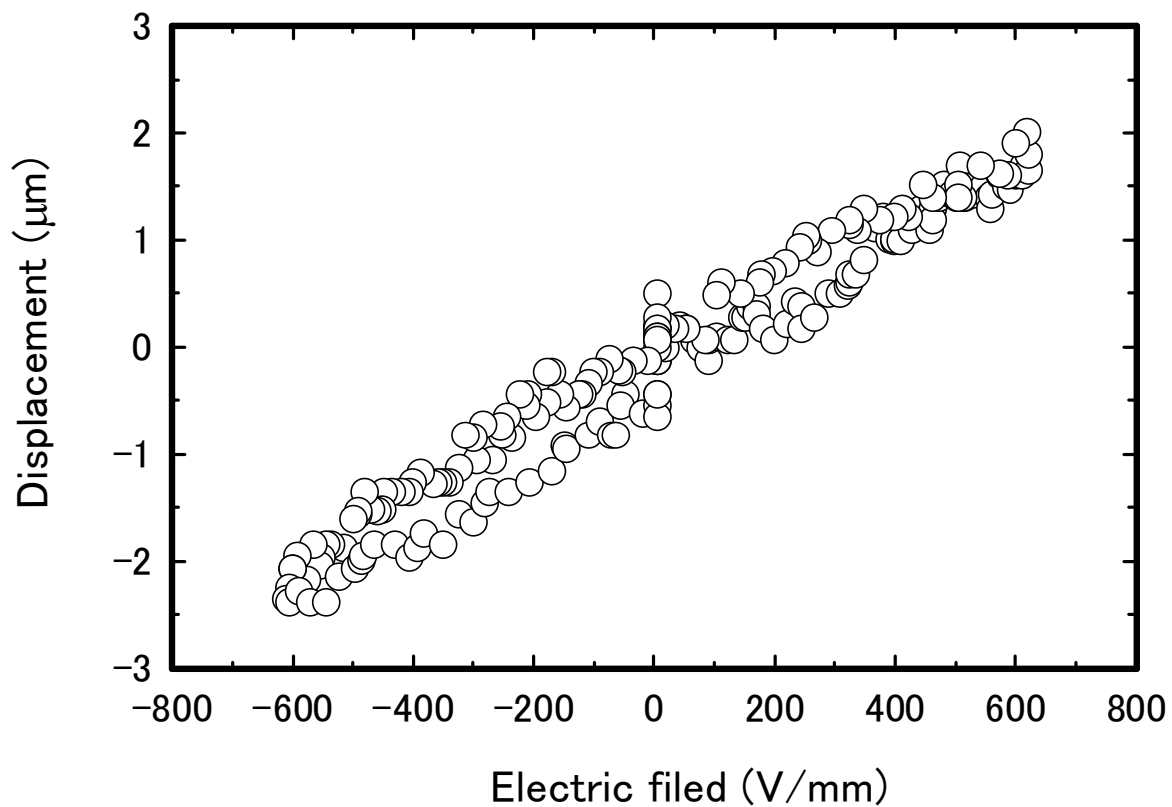


Fig.2-17 Relationship between the displacement and applied electric field (Condition 2)

## 2.5-6 動特性

交流電圧( $V_{pp}=4V$ )を負荷した時，はりの先端でのたわみ振幅と電界の周波数  $f$  の関係を両対数プロットにより図 2-18 に示す．たわみ振幅は  $f=110Hz$  時の振幅で標準化した．

複合材電極—基板間に交流電界を負荷し，周波数を変化させていくと周波数が 310 および 350Hz 付近において複数の共振現象が見られた．純チタン片持ちはり一時モードの機械的共周波数は 420Hz 付近である．交流測定によって得られた PZT の共振周波数は，はり自体の機械的共振であると思われる．また，複数のピークの詳細を確認するため，レザードップラー変位計を用いて基板の表面を 6 点測定し，変位モードの測定を行った．図に示す最初のピークは，基板の機械的な 1 次モードの共振周波数により発生したピークであり，2 つめのピークは，はりのねじり変形の重畳により生じたピークであることが確認された．これは，電界負荷のため圧電体表面の銅メッキ電極にリード線をつなぐための導電性樹脂により重心の位置が対称軸からずれたためと思われる．

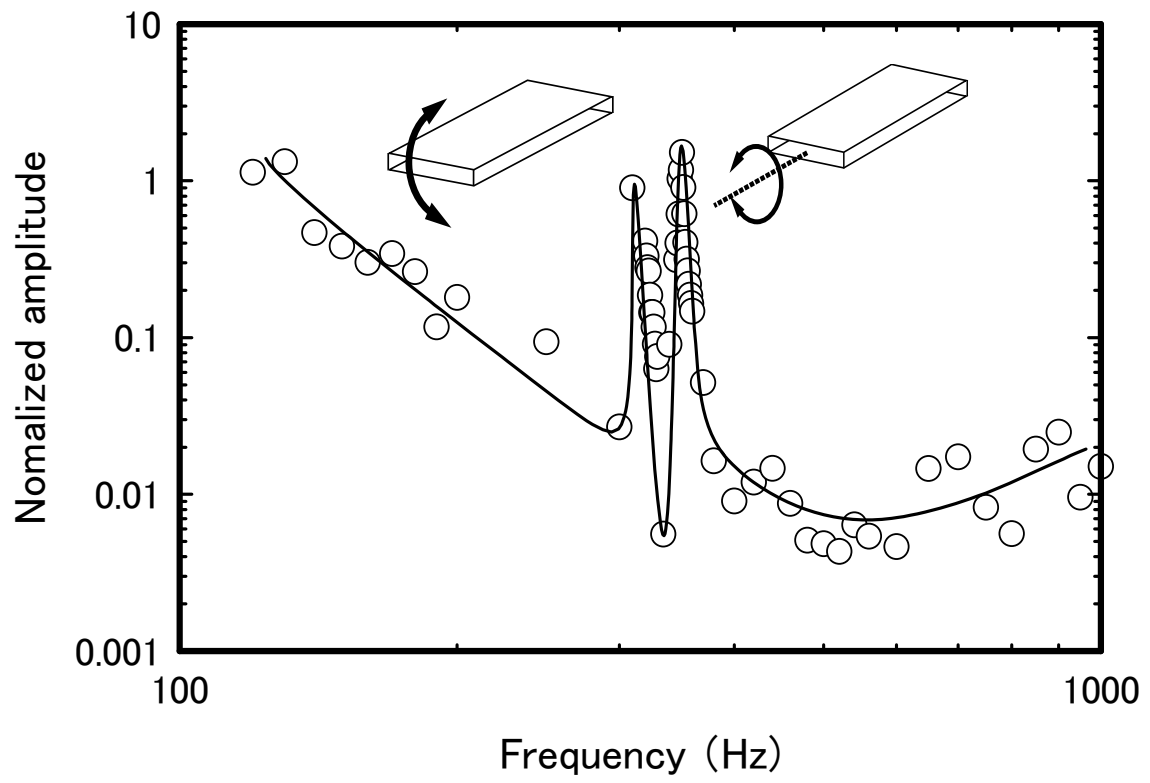


Fig.2-18 Relationship between the amplitude

### 2.5-7 圧電正効果

油圧疲労試験機を用いて、複合材に最大応力が 24MPa となる繰返し圧縮応力を周波数  $f_p=1\sim 12\text{Hz}$  負荷した時の周波数と出力電位の関係を測定した。応力の繰返し周波数と出力電圧の結果を図 2-19 の示す。静的荷重負荷による電位測定は困難であるため、周波数の低い領域で測定される電位は低いですが、周波数の増加とともにその値は増加し、約 12Hz において飽和する傾向が見られた。またこの結果より、条件 2 の方が優れた出力電位が発生することがわかった。

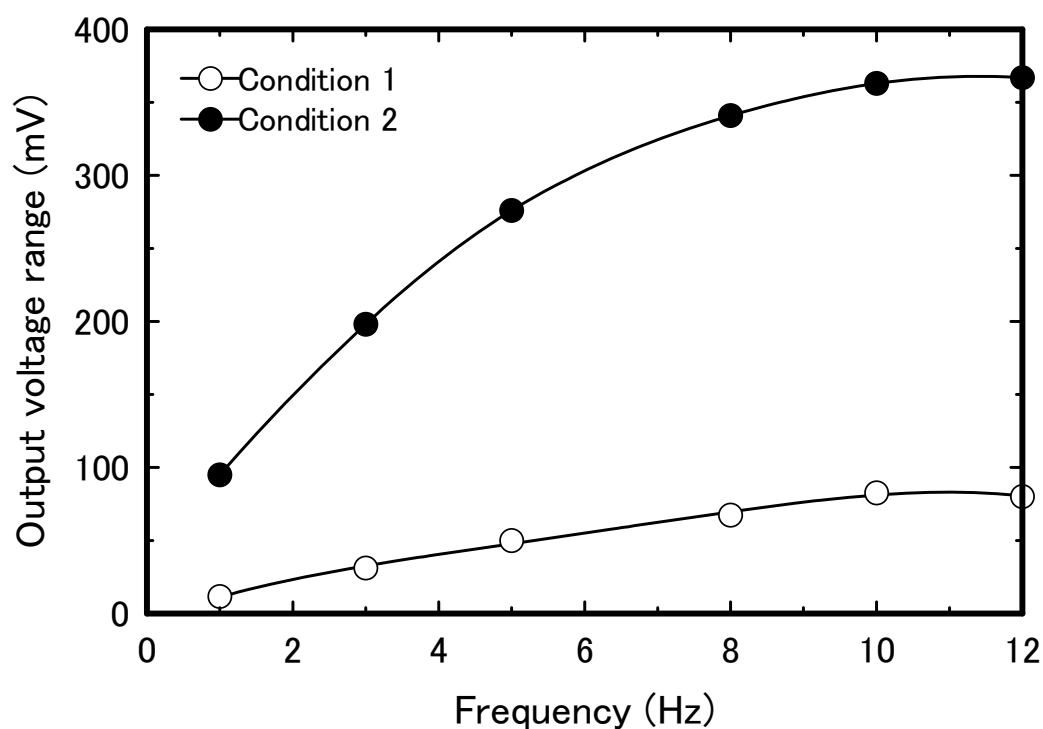


Fig.2-19 Piezoelectric effect of PZT film

## 2.6 成膜条件による圧電特性の比較

圧電特性を比較するために、2つの成膜条件により作製した PZT 圧電体—純チタン複合材の片持ちはり型アクチュエータにおける、負荷電界のたわみの関係を図 2-20 に示す。

TiO<sub>2</sub> を用いた条件 2 で作製されたアクチュエータは、先に示すとおり良好な線形性を有しているが、TiCl<sub>4</sub>（条件 1）によるものは大きな変化が得られるものの非線形挙動を示す。EDX の結果より条件 1 で得られた PZT では Zr の原子割合が比較的大きい。このことは、PbZrO<sub>3</sub> が多いことを示唆するものであるが PbZrO<sub>3</sub> は反強誘電体であり電界 2 乗に比例した電界ひずみが生じる材料である。図 2-20 に示した変化特性には大きなヒステリシスも見られ、この影響が出たものと思われる。

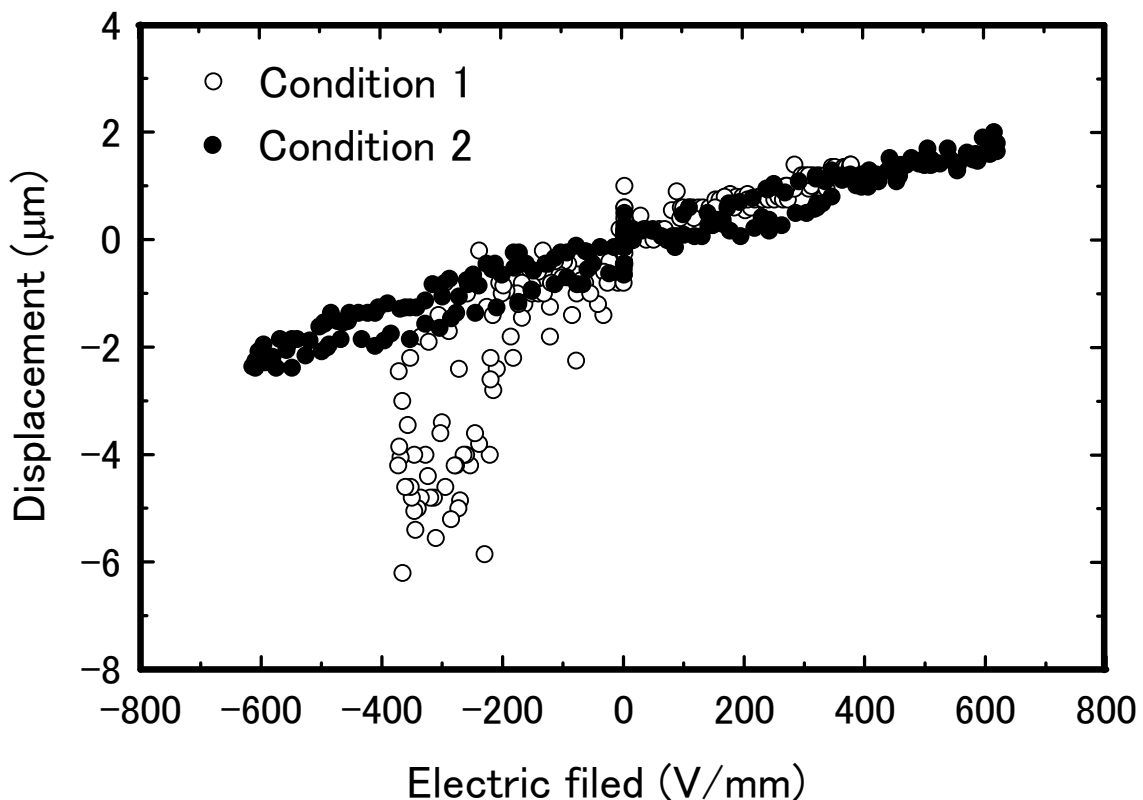


Fig.2-20 Relationship between the displacement and applied field

変位と電界の関係より，条件 2 で合成された PZT の圧電定数  $d_{31}$  を算出した． $d_{31}$  の計算は，直線部分において計算した．式(2-6)に圧電定数  $d_{31}$  を求める式を示す．

$$d_{31} = \frac{2t\delta[a^3Y_s + (1-a^3)Y_f]}{3l^2E(1-a^2)Y_f} \quad (2-6)$$

t: thickness      a:  $t_s/t$       E: electric field

$\delta$ : deflection of beam

l: distance between the fixed edge to the measuring point

$Y_s$  and  $Y_f$ : Young's moduli of substrate and PZT film

図 2-20 の結果より(2-6)より得られる圧電定数  $d_{31}$  は， -21.8pC/N となった．

一般的なバルク材における圧電定数  $d_{31}$  は-100pC/N 程度を示すが，水熱合成により作製した PZT は，この値に比べると非常に低い値となった．



前節の図 2-19 より圧電正効果により得られた出力電位より， $g$  形式の圧電構成式から電圧出力係数  $g_{33}$  の算出を行った．算出には，式(2-7)を用いた．

$$E = -gT + \beta^T D \quad (2-7)$$

$T$ : Stress

$D$ : dielectric flux density

$E$ : Electric field     $\beta^T$ : The inversion dielectric constant in  $T=0$

式 (2-7) より，算出された  $g_{33}$  は，

Condition1     $0.40 \times 10^{-3}$  Vm/N

Condition2     $1.18 \times 10^{-3}$  Vm/N

となった．

Ti イオン源に， $\text{TiO}_2$  を用いた条件 2 の方が優れた特性を有している．通常の PZT バルク材における  $g_{33}$  の約 2.5% 程度の値であった．

通常のバルク材に圧電特性はおとるものの，従来の Ti イオン源に  $\text{TiCl}_4$  を用いる方法と比較し，同程度もしくはそれ以上の特性を有していることがわかった．

これらの結果より，Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  を用いる条件 2 は，圧電特性も同程度かまたはそれ以上を示した．これは，先にも述べたように，MPB 相境界に近いことが考えられる．同イオン濃度により PZT を作製する場合， $\text{TiO}_2$  を Ti イオン源に用いた方が，より安定した PZT を作製することが出来る．

## 2.7 結 言

本研究では、圧電体—金属基板複合材を作製する際に、優れた特徴を有する水熱合成法を用い PZT—純チタン複合材の作製を試みた。PZT 成膜について、これまでの報告では、Ti イオン源として、 $\text{TiCl}_4$  が用いてきた。本研究においては、Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  を用い純チタン基板上に PZT を成膜し、その特性を評価し得られた結果を以下に示す。

- Ti イオン源に、 $\text{TiO}_2$  を用いた時の PZT 成膜工程において所定の時間ごとの状態を反応ごとに中断し、観察することにより核生成過程を明らかにした。その結果、反応開始後 1 時間で、立方体の結晶が核生成され、6 時間経過後には、基板全面に結晶が生成される。
- 成膜工程を 3 回行った後の複合材から片持ちはり形アクチュエータを作製した。このはりに、電圧を徐々に変化させながら  $\pm 4\text{V}$  負荷したときのはりの先端付近におけるたわみ量を測定した。この結果から求められた、圧電定数  $d_{31}$  は、 $-21.8\text{pC/N}$  となった。
- 最大値  $24\text{MPa}$  となる三角波状圧縮荷重を繰り返し負荷し、このとき生じる電極間の電位を測定した。周波数の増加とともに出力電位は増加し、約  $12\text{Hz}$  において飽和する結果を得た。この結果より成膜した圧電体の電圧出力係数  $g_{33}$  を算出した。出力電位は、Ti イオン源に  $\text{TiCl}_4$  および  $\text{TiO}_2$  を用いた場合について、それぞれ  $0.40 \times 10^{-3}\text{Vm/N}$  および  $1.18 \times 10^{-3}\text{Vm/N}$  を得た。
- $\text{TiO}_2$  を用いた水熱合成法により成膜した圧電体の圧電特性は、通常の焼結材のそれには及ばないものの従来の方法で、成膜したそれと同等もしくはそれ以上の特性を有することを確認した。

## 参考文献

- (1) H.Sekine, T.Sasaki and H.Fukunaga, "Optimal Relaxation of Stress Concentrations in Adaptive Structures by Using Piezoelectric Actuators", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A Vol.61, 581, January 1995, pp.177-182
- (2) H.Fukunaga, Hi.Sekine and Y.Matsuno, "Static Deformation Control of Laminated Composite Plate with Piezoelectric Actuators", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A, Vol.63, 608, April 1997, pp.801-807
- (3) K.Shimamura, T.Tsurumi, Y.Ohba and M. Daimon, "Preparation of lead zirconate titanate thin film by hydrothermal method", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, No. 9B, pp.2174- 2177 (1991).
- (4) Y. Ohba, M. Miyauchi, T. Tsurumi and M. Daimon, "Analysis of bending displacement of lead zirconate titanate thin film synthesized by hydorohtermal method", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 9B, pp.4095- 4098 (1993).
- (5) M. Ishikawa, M. Kurosawa, N. Katsura, and S. Takeuchi, "PZT thick films deposited by improve hydrothermal method for thickness Mode ultrasonic transducer", Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 784, pp. 547-551 (2004).
- (6) S. Solberg, A. Rodkin, B. Xu and K. Littau, "Hydrothermally deposited PZT thin films with vertically oriented columnar growth" Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 784, pp. 281-286 (2004).
- (7) S. Euphrasie a, S. Daviero-Minaud and P. Pernod, "PZT films deposited by a hydrothermal method and characterizations", Materials Science and Engineering B, Vol. 104, pp. 180-184 (2003).
- (8) T. Kanda, M. K. Kurosawa, H. Yasui and T. Higuchi, "Performance of

- hydrothermal PZT film on high intensity operation”, Sensors and Actuators A, Vol. 89, pp. 16- 21 (2001).
- (9) T. Kanda, Y. Kobayashi, M. K. Kurosawa, H. Yasui and T. Higuchi, “Estimation of hydro- thermally deposited lead zirconate titanate (PZT) thin-films”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.40, No. 9B, pp. 5543-5546 (2001).
  - (10) T. Kanda, T. Morita, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, “Estimation of resolution and contact force of a longitudinally vibrating touch probe sensor using lead zirconate titanate (PZT) thin-film vibrator”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, No. 5B, pp. 3646-3651 (2001).
  - (11) T. Kanda, Y. Kobayashi, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, “Vibration velocity limitation of transducer using titanium-base hydrothermal lead zirconate titanate thick film” Japanese Journal of Applied Physics, vol. 42, No. 5B, pp. 3014-3019 (2003).
  - (12) 掛川一幸, 山村博, 守吉祐介, 門間英毅, 植松敬三, 松田元秀, 機能セラミックスの化学, 2004, 朝倉書店
  - (13) 柳田博明, 永井正幸, セラミックスの科学, 1981, 技報堂出版
  - (14) 日本学術振興会 高温セラミックス材料第124委員会, 先進セラミックスの作り方と使い方, 2005, 日刊工業新聞
  - (15) 金原粲, 藤原英夫, 薄膜, 1979, 裳華房
  - (16) 吉田貞史, 薄膜, 1990, 培風館
  - (17) 神田岳文:水熱合成法 PZT 薄膜を用いた縦振動プローブセンサ, 東京大学大学院博士論(2001)
  - (18) T.Morita, M.Kuribayashi, Member, IEEE, and T.Higuchi, Member, IEEE, “A Cylindrical Micro Ultrasonic Moter Using PZT Thin Film Deposited by Single Process Hydrothermal Method ( $\phi$  2.4 mm, L = 10 mm Stator Transducer)”, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Vol. 45, No. 5 , pp. 1178-1187 (1998)

## 第3章 BNT-純チタン複合体の作製とその特性

本章では、PZT の成膜に有効な水熱合成法を用い、非鉛系圧電セラミックスを純チタン基板に複合化させる方法を検討し、作製させた圧電体—純チタン複合材の評価について述べる。

### 3.1 緒言

センサやアクチュエータなど広く使用されている PZT は、圧電体の代表的な材料であり、優れた特性を有している。しかし、この材料は毒性を有する鉛を含んでおり有害である。現在、PZT の代わるような優れた圧電材料が存在しないため、規制の対象となっていないが、今後その使用に対する規制が益々厳しくなることが予想される。そこで、有害な鉛を含まず、かつ優れた特性を有する圧電材料の開発が望まれている。この要求に対して、多くの研究が試みられている。非鉛系圧電セラミックスには、 $\text{BaTiO}_3$ 、BNT および  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  等多くの種類がある。この中でも、BNT は、ペロブスカイト型の強誘電体であり、キュリー点が高く、残留分極や抗電界も大きいため、PZT に変わる圧電セラミックスとして有望である。しかし、逆に抗電界が大きすぎるため分極処理が困難で圧電材料としてこれまで普及しなかった。現在では、BNT を含む多成分の BNT 系の圧電セラミックスが研究され、分極処理が容易に行える組成や構造が発見されている。

これまでに水熱合成法による BNT 圧電セラミックスの合成については、焼結用材料の作製に関する報告されている<sup>(1)~(3)</sup>。しかし、金属基板への成膜に関する研究例は少ない<sup>(4)</sup>。本研究においては、水熱合成法により純チタン基板表面に BNT 圧電体を作製する方法を確認し、得られた BNT 膜の特性について評価を行った。

### 3.1-1 非鉛系圧電セラミックス<sup>(5)(6)</sup>

現在  $\text{PbTiO}_3$  系以外で、これに勝る圧電特性を有する材料は見いだされていない。鉛を含まない圧電セラミックスは、チタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  を最初に、チタン酸ビスマス酸ナトリウム ( $\text{Bi,Na}$ )  $\text{TiO}_3$  やビスマス層状構造強誘電体およびタングステン・ブロンズ構造を有する材料がありその研究が活発に行われている。

チタン酸バリウムは、単体でも良好な圧電特性を示すが、この化合物にジルコン酸バリウムを固溶させることにより圧電特性が向上し、良好な電気機械結合係数を得る。しかし、キュリー点が  $130^\circ\text{C}$  付近と低いため圧電材料としての、 $\text{BaTiO}_3$  に関する研究はあまり行われていない。以下に代表的な非鉛系の圧電セラミックとその特徴を示す。

#### 《チタン酸ビスマスナトリウム》

チタン酸ビスマスナトリウムは、複合ペロブスカイト構造を有している。A サイトイオンに三価の Bi イオンと一価の Na イオンが一つずつ入ることにより、A サイトのイオンが平均して電荷が二価の状態となりペロブスカイト構造となる。BNT は、 $200^\circ\text{C}$  以下では強誘電性、 $200\sim 320^\circ\text{C}$  では反強誘電性を示す。また、BNT は、約  $1200^\circ\text{C}$  で焼結することが可能、キュリー点が比較的高いことから、鉛含まない圧電材料として有望である。

#### 《タングステン・ブロンズ型強誘電体》

タングステン・ブロンズ強誘電体は、 $\text{ABO}_3$  のペロブスカイト構造の A サイトイオンの一部を失った構造  $\text{A}_x\text{BO}_3$  の構造を持つ。この誘電体は、結晶構造が複雑なために圧電異方性が大きく、圧電材料として用いることは難しい。キュリー点が高いことや機械的品質係数が大きいことからレゾネータなどへの応用が試みられている。

#### 《ビスマス層状構造強誘電体》

ビスマス層状構造強誘電体は、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  型の結晶構造をもつ。この誘電体の特徴は、タングステン・ブロンズ強誘電体と同様に大きな圧電異方性を持つこと

である．比誘電率および誘電損失が小さく，共振周波数の温度係数が低い等の特徴を有しており，高温，高周波用や高い安定性が必要な分野の圧電材料として有望である．しかし，構造上，自発分極をとることが可能な方向が制限されている．そのため，特性を有効に利用するためには，単結晶の持つ異方性をより最大限に利用できるような作製方法が必要となる．

## 3.2 BNT 複合材の作製

### 3.2-1 水熱合成法による BNT 複合材の作製

前章において，PZT 圧電体—純チタン複合材を作製する方法として水熱合成法を用いた．本方法は，種々の優れた特性を有しており，部材の小型化等に対して有効な方法である．水熱合成法により PZT と同様に BNT 複合材の作製を試みる．

水熱合成法による，ペロブスカイト型酸化物の合成は，B サイトイオンが単一の物に限られている．これは，金属基板を B サイトイオンとし，これと A サイトイオンの水和物の反応を利用することにより合成を行うためである．BNT 圧電体は，A サイトイオンに，Bi と Na イオンおよび B サイトイオンに Ti を有する複合ペロブスカイト構造を有している．このため BNT 圧電体は，水熱合成法により作製することが可能であると考えられる．

本研究で用いた水熱合成法では，BNT の前駆体である Bi，Na，Ti の各イオンを供給する材料として，硝酸ビスマス 5 水和物 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ )，二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を出発材料として用いた．PZT 複合材作製と同様にこれらを精製水に溶かし，基板となる純チタン板と圧力容器内にいれ密閉し，乾燥炉（(株)いすゞ製作 熱風循環式定温乾燥器）を用いて高温高压化で 24 時間反応させる．基板に用いた純チタンは，厚さ 0.05mm で 20×30mm の長方形状のものを使用した．

BNT の作製条件に関しては，NaOH を 10mol/l 一定とし， $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{TiO}_2$  の濃度を変えたいくつかの予備実験を行い，結晶化が良好な条件として表 3-1 に示した．

Table 3-1 Condition of hydrothermal synthesis for BNT

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.30 mol/l
$\text{TiO}_2$	0.40 mol/l
NaOH	10.0 mol/l
Temperature	150 °C

### 3.3 実験方法

水熱合成法により成膜した BNT 膜の表面，結晶構造および成分の分析を行うために以下の方法を用いた．

BNT 膜表面の結晶粒径や結晶状態などの観察には SEM を用いた．結晶構造を分析するため，XRD を用いた．XRD 測定には，BRUKER axs を使用し， $2\theta$  を  $20^\circ \sim 80^\circ$  で  $0.02^\circ$  ステップにより測定を行った．構成元素の原子比率を定量化するため EDX を用いた．

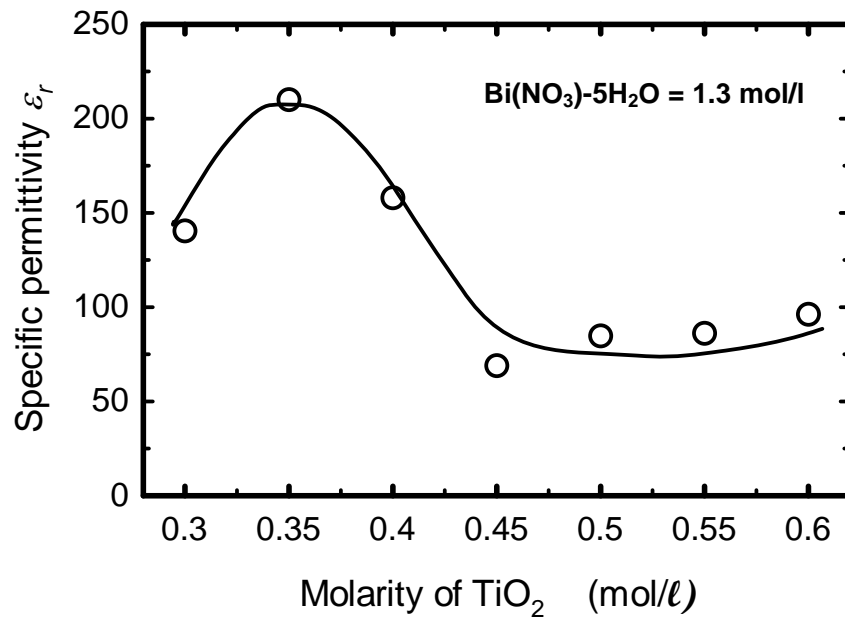
圧電特性を評価するために，前章で述べた PZT 複合材と同様に片持ちはり型アクチュエータの試験片を作製し，これに直流電界を負荷した時に生じるはりたわみを測定した．



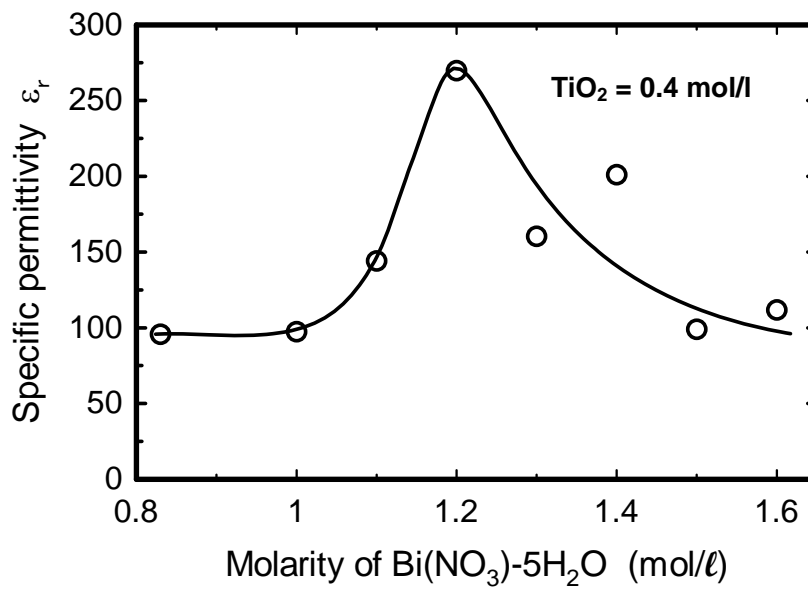
## 3.4 実験結果

### 3.4-1 誘電率測定

まず、 $\text{TiO}_2$ および $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のモル濃度を変更させ、表 3-1 に示す温度条件下で水熱合成し、純チタン基板上に BNT を成膜した。この成膜した BNT の誘電率を測定した結果を図 3-2 に示す。Ti イオンあるいは Bi イオンの一方の濃度を固定し他方の濃度を変化させて得られた材料の誘電率は  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :1.3mol/l,  $\text{TiO}_2$ :0.35mol/l および  $\text{TiO}_2$ :0.4mol/l,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :1.2mol/l の条件で誘電率がピーク値をとることがわかった。



(a) Change in density of Ti ion



(b) Change in density of Bi ion

Fig.3-2 Change of density according to dielectric constant

次に表 3-1 の条件において成膜工程 3 回繰り返した時の各成膜工程後の誘電率をそれぞれ図 3-3 示す. 1 回目から 2 回目にかけての成膜工程後, 誘電率の向上は見られたが, 次の 3 回目の工程後, その大きさはあまり変化しなかった. また, 成膜回数を重ねることにより誘電率のばらつきが大きくなる傾向が見られた.

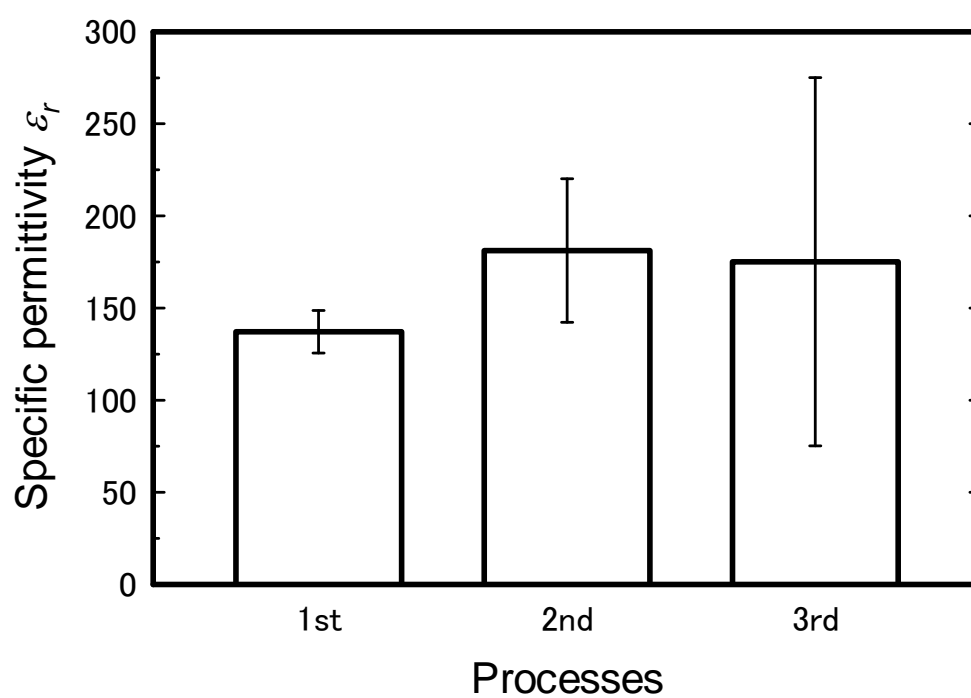


Fig.3-3 Relation between depositing number of times and dielectric constant

### 3.4-2 SEM による表面観察

水熱合成法による BNT 圧電セラミックスの核結晶生成過程を確認するため、所定の時間ごとに成膜を中断し、基板表面の観察を SEM により行った。そのときの表面観察結果を図 3-4 に示す。

BNT の核結晶は、成膜 15 分にはすでに多数存在し、成膜開始から 2 時間後には、全面にわたって丸みを帯びた結晶が生成されることがわかった。水熱合成法による PZT 圧電セラミックスに比べ短時間で核結晶が生成されている。また、純チタン基板表面自体は、PZT 成膜時に比べ、比較的平坦で滑らかなものであった。

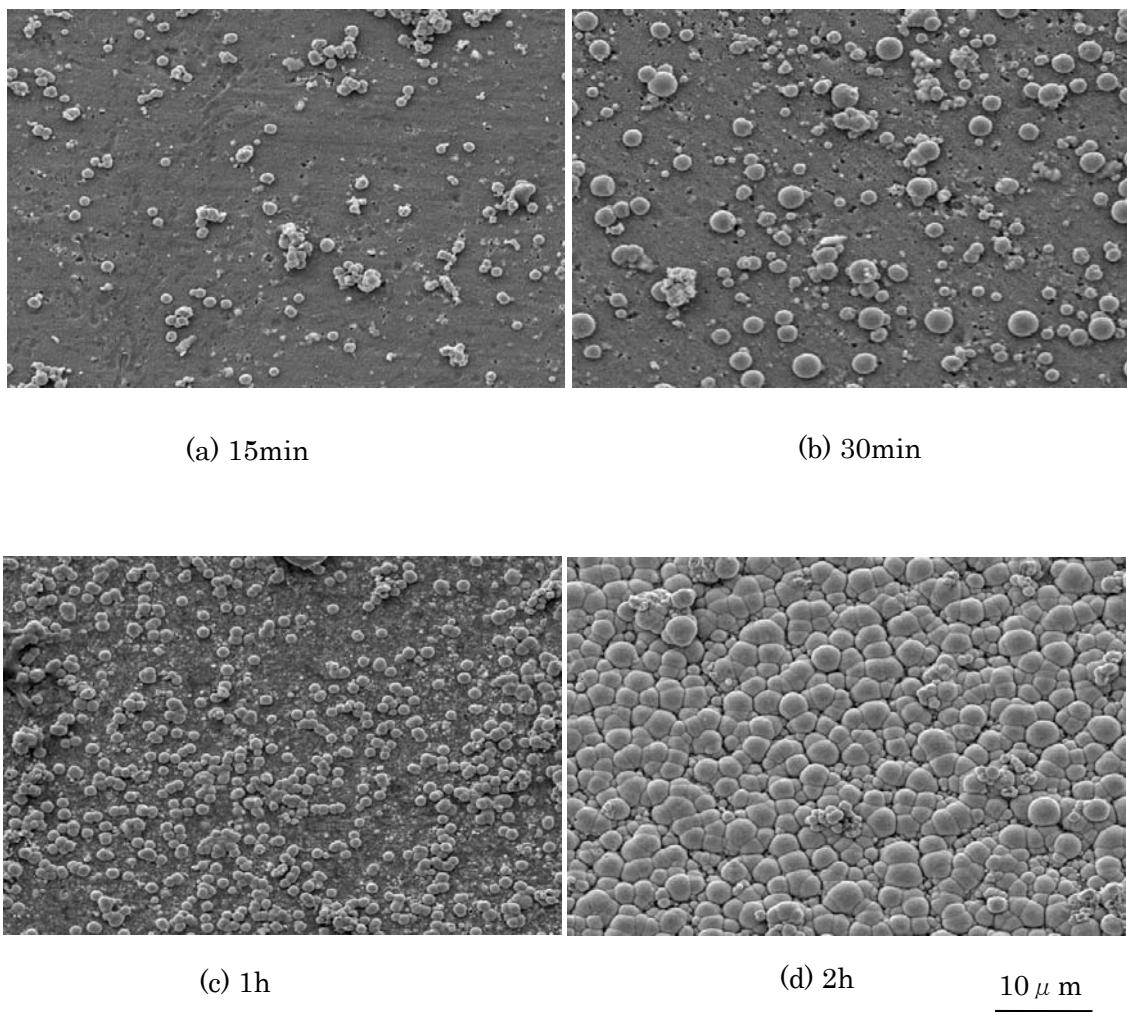
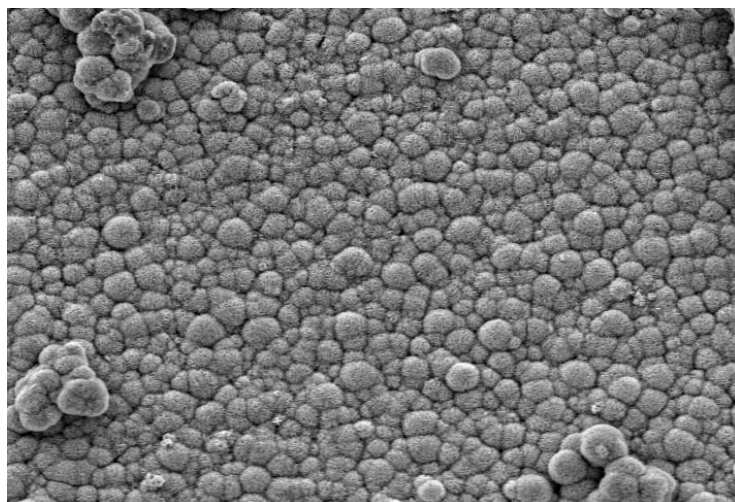
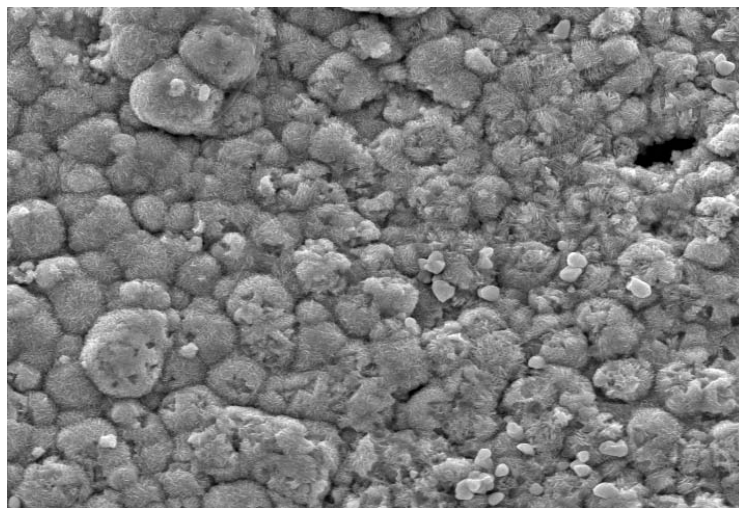


Fig.3-4 BNT crystallization

次に、同条件で成膜繰返しによる BNT 結晶の変化を調査した。成膜をそれぞれ、1 回および 3 回行った後の表面観察例を図 3-5 に示す。成膜回数を重ねることに結晶がより大きく成長することが確認された。



(a) One time depositing



(b) Three time depositing

10 $\mu$ m

Fig.3-5 Surface micrograph of PZT film

### 3.4-3 EDX

EDX 分析結果を表 3-2 に示す. BNT における正方晶と斜方晶の相境界 (MBP) は Bi と Na の比率が 1:1 であるが, Bi の割合がかなり高い結果となった.

Table3-2 EDX analysis of BNT

	at %
O	46.00%
Na	4.10%
Ti	21.70%
Bi	28.20%
Bi:Na	87:13

### 3.4-4 XRD

成膜した BNT 圧電セラミックスの XRD 回折パターンを図 3-6 に示す.  $22.8^{\circ}$ ,  $32.6^{\circ}$  および  $46.7^{\circ}$  付近に見られるピークは BNT のものであり, BNT 結晶化が確認できた. また BiO あるいは TiO と思われるピークもかなり見られる. この BiO の生成が前節で述べた EDX 結果における高い Bi の原子割合の原因であると思われる.

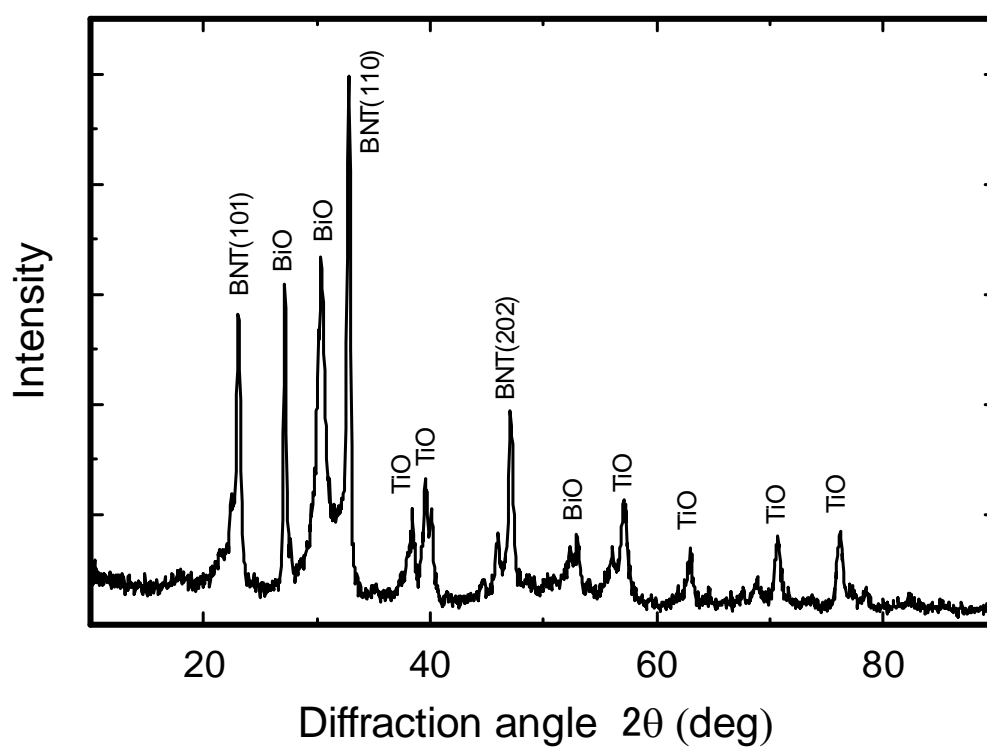


Fig.3-6 XRD spectra of BNT film

### 3.4-5 圧電特性

片持はり形アクチュエータに $\pm 4\text{ V}$ の直流電界を徐々に変化させながら負荷したときの圧電体膜にかかる電界の大きさと、はりの先端におけるたわみ量の関係を図 3-7 に示す。

BNT 圧電膜では、正電界負荷時と負電界負荷時で、変位—電界関係の傾きが若干非対称的であるものの良好な線形性を有していることが確認された。

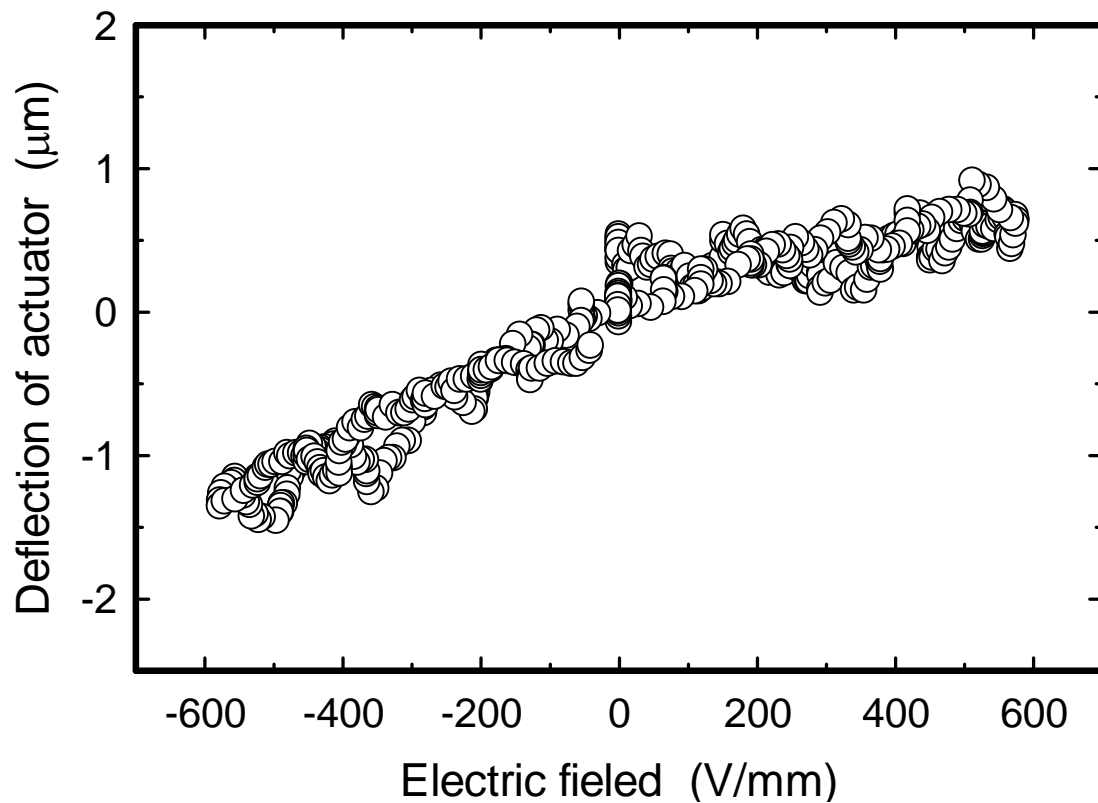


Fig.3-7 Relationship between the displacement and applied field



### 3.5 水熱合成による PZT および BNT の比較

水熱合成により成膜した BNT と PZT との比較を行った. PZT および BNT 圧電セラミックスの 1 回目成膜工程において, 所定の時間にて核生成反応を中断して SEM により表面の観察をおこなった結果を図 3-8 示す.

PZT では基板である純チタンの溶解が明瞭で筋状模様が全体に観察される. 反応開始から 1 時間後には立方晶状の結晶が生成され, 6 時間経過後には, 基板表面全面に核結晶が生成される. 一方, BNT 複合材では, 基板の表面性状は PZT とは異なり全体的に平坦なままである. 基板表面に核結晶が生されるのは 2 時間と PZT に比べてかなり早い.

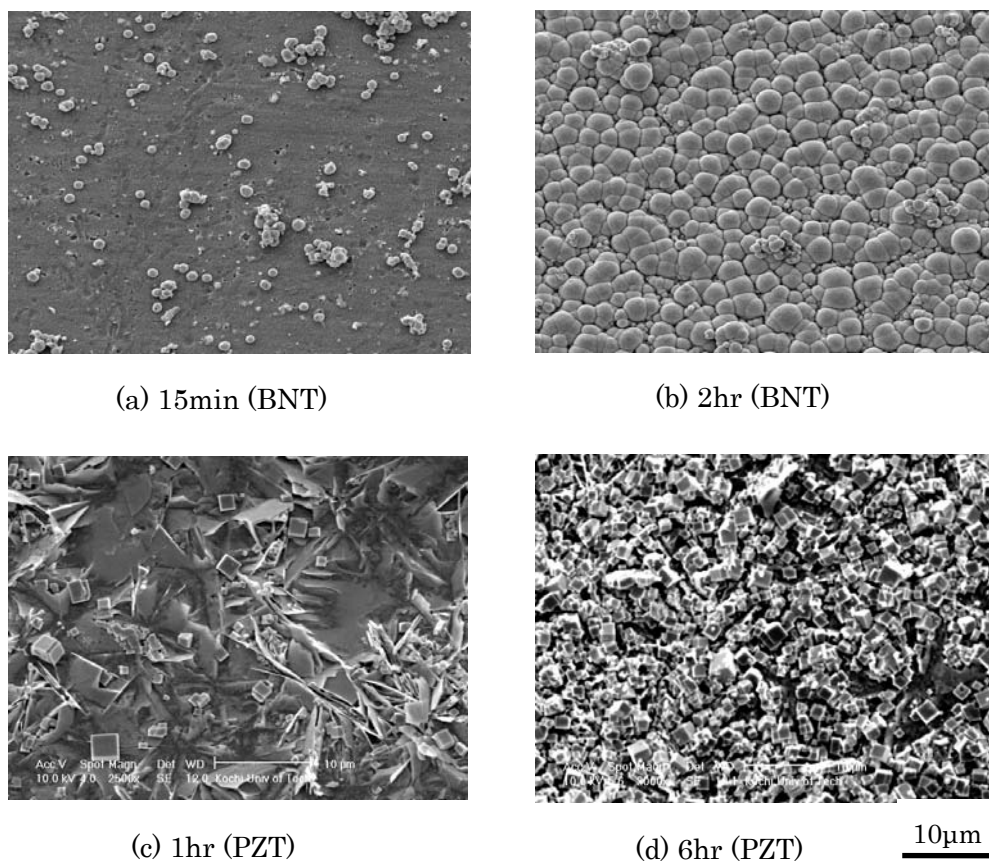


Fig.3-8 Comparison of BNT nucleation init PZT nucleation  
in hydrothermal synthesis

また、水熱合成法による PZT は立方体の結晶が多く見られたが、BNT の結晶は丸みを帯びた形状となった。

成膜した BNT 圧電セラミックスの静電容量より比誘電率を算出し、水熱合成法により作製した PZT 圧電セラミックスと比較した。その結果を図 3-9 に示す。PZT の場合、最初の成膜工程後から次の成膜工程後にかけて  $\epsilon_r$  は著しく増加する。一方 BNT では最初の成膜後より  $\epsilon_r$  は比較的高く、成膜回数を重ねてもその後顕著な増加は見られなかった。これは PZT の 2 回目および 3 回目の工程は結晶を成長させるものであるのに対し、BNT では単に結晶生成を繰り返したものであるためと思われる。最終的な誘電率の値は、両材料で大きな差異はなく、約 175 であった。

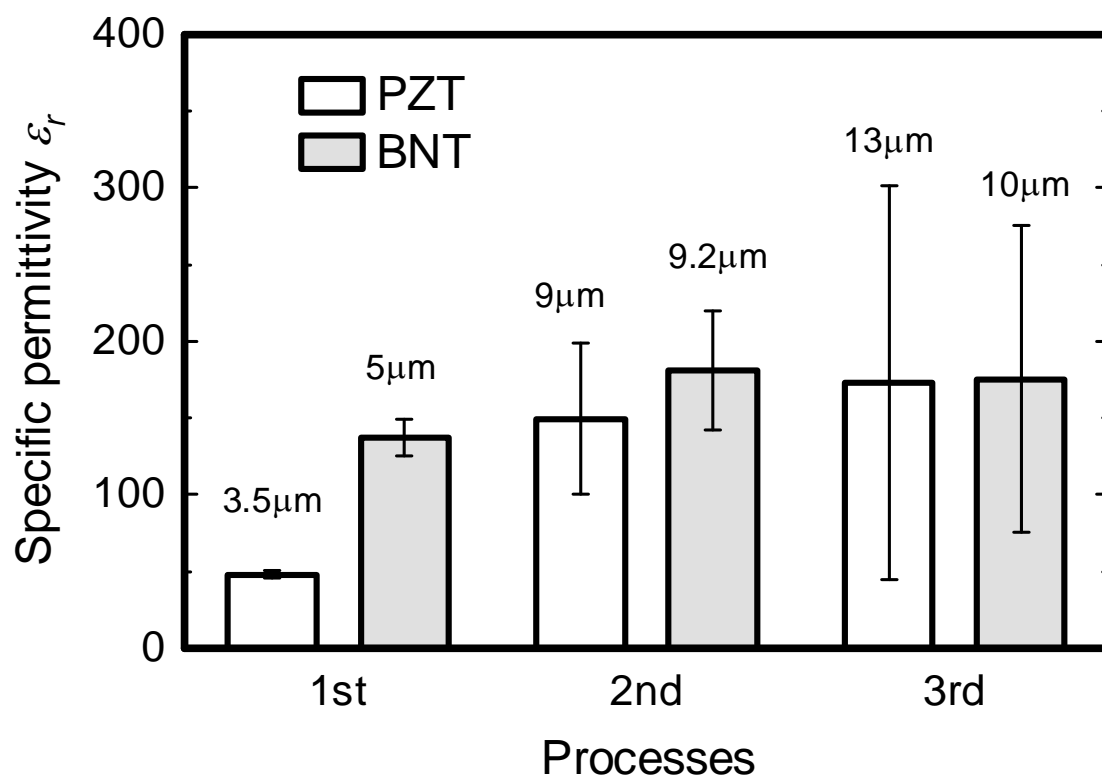


Fig.3- 9 Dielectric constant of BNT and PZT in process

圧電体—金属基板複合材に、直流電界を負荷した時のはりの先端のたわみを測定した。圧電体—Ti 複合材で作製した片持ちはり型アクチュエータにおける電界とたわみの関係の比較を図 3-10 に示す。BNT では、若干正電界と負電界で非対称的であるが、両材料においても良好な線形性を有している。また、同じ電界強さに対し BNT におけるたわみ量は PZT のそれと比較して 50%程度であった。PZT と同様に  $d_{31}$  を求めると、 $-9.96\text{pC/N}$  であった。一般に市販されている BNT 系の圧電セラミックスについて圧電定数  $d_{33}$  を比較すると BNT バルク材のそれは、PZT ハード材の約 1/2 ソフト系の約 1/5 であり、水熱合成法による両材料の圧電特性も割合では同程度の差異があるといえる。

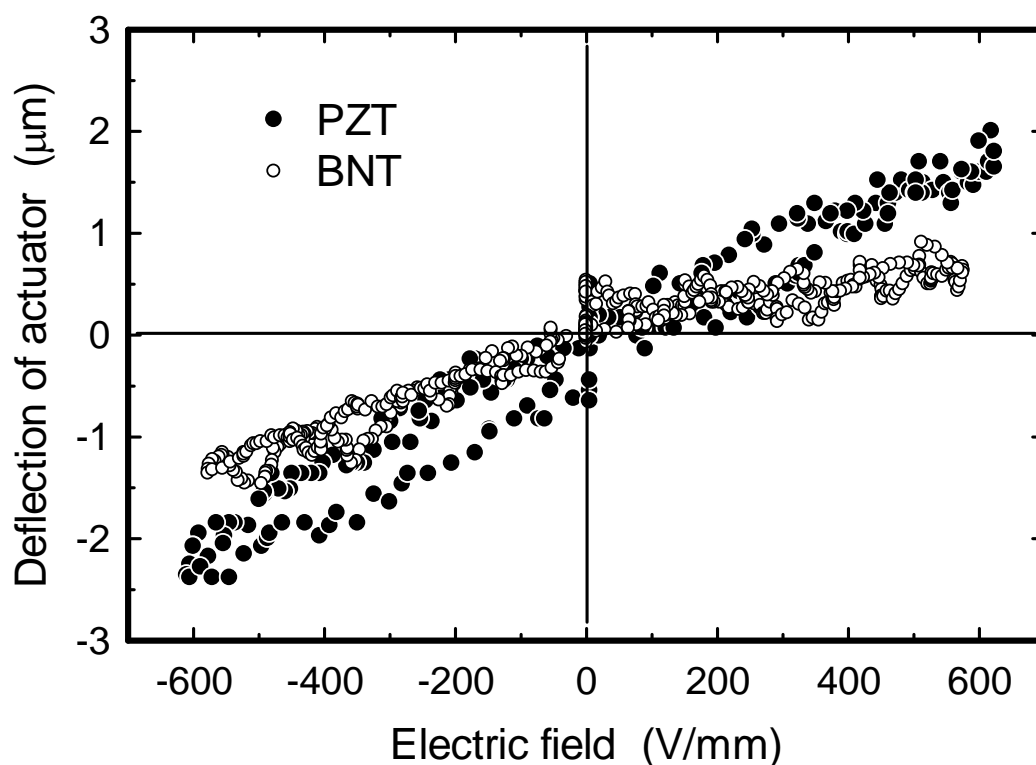


Fig.3-10 Relationship between the displacement and electric field for both piezoelectrics

### 3.6 結 言

本研究では，水熱合成法を用いることで，有害な鉛を含まない BNT 圧電体—金属基板複合材を作製することを試みた．水熱合成法による PZT 成膜と比較して，以下のことを明らかにした．

- BNT 核結晶は，成膜開始から 15 分程度で生成されはじめ，2 時間程度で基板全体に生成される．核生成は，PZT 合成と比べ短時間であることがわかった．
- 成膜条件を変更していくことにより，特定の条件でピークが確認された．また，PZT 同様に成膜回数を 3 回行うことにより誘電率は向上し，同程度の誘電率を有することがわかった．
- 水熱合成法により作製した片持ちはり形アクチュエータに直流電界を負荷した際，同じ電界に対する変位は PZT の  $1/2$  程度であった．また，極性に対する非対称挙動が見られたものの，良好な圧電特性を有していることがわかった．

## 参考文献

- (1) X. Jing, Y. Li and Q. Yin, “Hydrothermal synthesis of  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  fine powders”, *Materials Science and Engineering B*, Vol.99, pp. 506-510 (2003).
- (2) P. Pookmanee, G. Rujijanagul, S. Ananta, R. B. Heimann and S. Phanichphant, “Effect of sintering temperature on microstructure of hydro- thermally prepared bismuth sodium titanate ceramics”, *Journal of the European Ceramics Society*, Vo. 24, pp. 517-520 (2004).
- (3) Y. J. Ma, J. H. Cho, Y. H. Lee and B. I. Kim, “Hydrothermal synthesis of  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 98, pp. 5-8 (2006).
- (4) T. Hasegawa, N. Kawashima, M. Ishikawa, M. Kurosawa and S. Takeuchi, “Development of bimorph vibrator using lead free BNT piezoelectric film deposited by hydrothermal method”, *Proceedings of the 4th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 241-245 (2004) IEEE.
- (5) 竹中 正, “環境に優しい非鉛系圧電セラミックス”, *マテリアルインテグレーション*, Vol15 No.3, pp.89-99 (2002)
- (6) 楠本 慶二, “無鉛圧電セラミックス材料に関する現状と産総研における取り組み”, 日本電子材料工業会 圧電材料部会 講演資料

## 第4章 圧電体—金属複合材の強度特性

本章では、金属基板に成膜した PZT 圧電体膜と金属基板間の密着性について評価を行った。複合材の引張試験を行い PZT のはく離挙動を明らかにするとともに、スクラッチ試験結果によりその PZT—純チタン界面の密着強度を検討した。

### 4.1 緒 言

スマート構造体に用いられる知能材料の一つの形態として、金属と圧電体膜材との複合材が有効と考え、これと水熱合成法により作製する方法を述べてきた。これら膜材と基板との密着性は実用上重要な問題となってくる。このような複合材が外力などを受けると、基板と膜材の機械的性質の差異などから両者の界面にはく離が生じることがあり、これにより部材はその機能を果たさなくなる。

一般的に、基板と膜材との密着強度を評価する方法として、引張試験、引きはがし試験、スクラッチ試験などがあげられる。引張試験を除く多くの試験法は定性的であり、試験より得られる結果が必ずしも物理的な意味が明瞭でない<sup>(1)~(5)</sup>。引張試験に関しても、接着剤の強度や膜材への浸透などの問題が生じることがある。

水熱合成法による圧電体—金属基板複合材の実用化に向けて、圧電体と金属基板の信頼性を向上させるには、接合面の強度をどのようにして定量的に評価するかが重要となる。一般的に膜材の密着強度は、基板の強度とは異なり、接合面の微視的構造や接合のプロセスに大きく依存する。そのため、個々の材料に適した評価が必要である。

そこで本研究では、PZT—純チタン複合材について、基板である純チタンの変形と PZT 膜のはく離の関係に注目し、はく離が生じる時の限界の基板ひずみを引張試験により調べた。また、基板の変形により、PZT 膜との密着性がどのように低下するかについても定量的に検討した。

## 4.2 水熱合成による PZT 圧電体成膜

試験片は純チタン基板に PZT 薄膜を水熱合成法により成膜させたものを使用した。成膜条件は、第 2 章で示した条件 2 で作製した。用いた基板の形状および寸法を図 4-1 に示す。

基板を所定の形状に加工した後、成膜を 1 回の核生成工程のみ行った。成膜加工したチタン基板を所定の出発材料を含む水溶液と共に圧力容器(サンプルテック : 40ml)に入れ、乾燥炉(ISUZU, SSR-111S)を用いて成膜を行った。また、成膜中に反応容器内の薬品が沈殿を起こさないように攪拌するため、乾燥路内に回転機構を設け反応容器を 8rpm で回転させたのは、第 2 章で述べた方法と同じである。

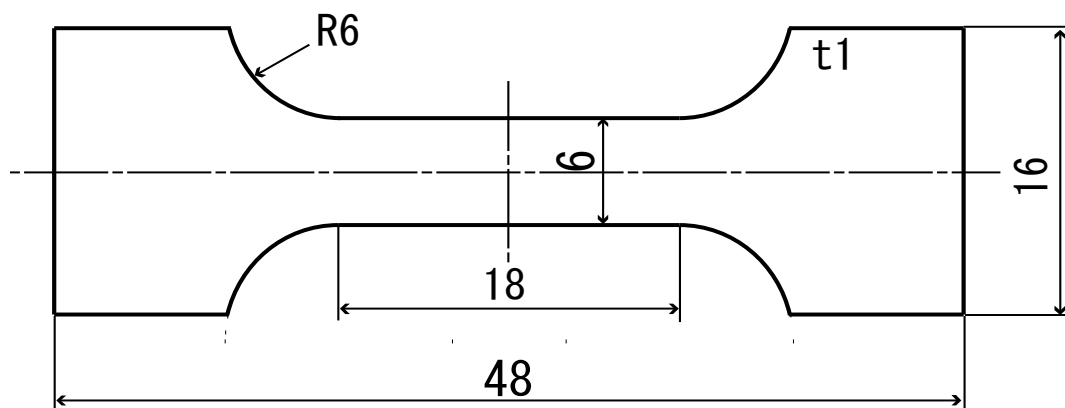


Fig.4-1 Specimen configuration

## 4.3 試験方法

### 4.3-1 引張試験

圧電体—金属複合材における基板塑性変形とはく離挙動の関係を明らかにするために引張試験を行った。

最初に基板に用いた純チタン材の応力—ひずみ関係を調べるために、図 4-1 に示した形状の試験片を用いて引張試験を行った。引張試験機には、図 4-2 に示す万能引張試験機(島津オートグラフ AG100KNG)を用いた。

次に、水熱合成法により作製した PZT 圧電体—純チタン複合材の引張試験を行った。用いた試験片は、図 4-1 に示した基板に成膜したもので片面を基板が見えるまでエメリ—ペーパーで研磨し圧電体膜を除去した。研磨表面にひずみゲージを貼り、基板のひずみ測定に用いた。塑性変形によるこの膜のはく離挙動を観察するため、所定のひずみを与えるごとに試験機を止め、PZT 表面をレーザー顕微鏡にて観察した。

試験片中央部分の PZT 面の所定領域を観察領域とし、そこでの PZT 圧電体のはく離した部分の面積を測定した。はく離量を定量的に評価するために、観察領域全面積に対するはく離部分の面積の割合を求め、これをはく離率と定義して、その値と基板ひずみとの関係について調べた。





Fig.4-2 Tensile testing machine

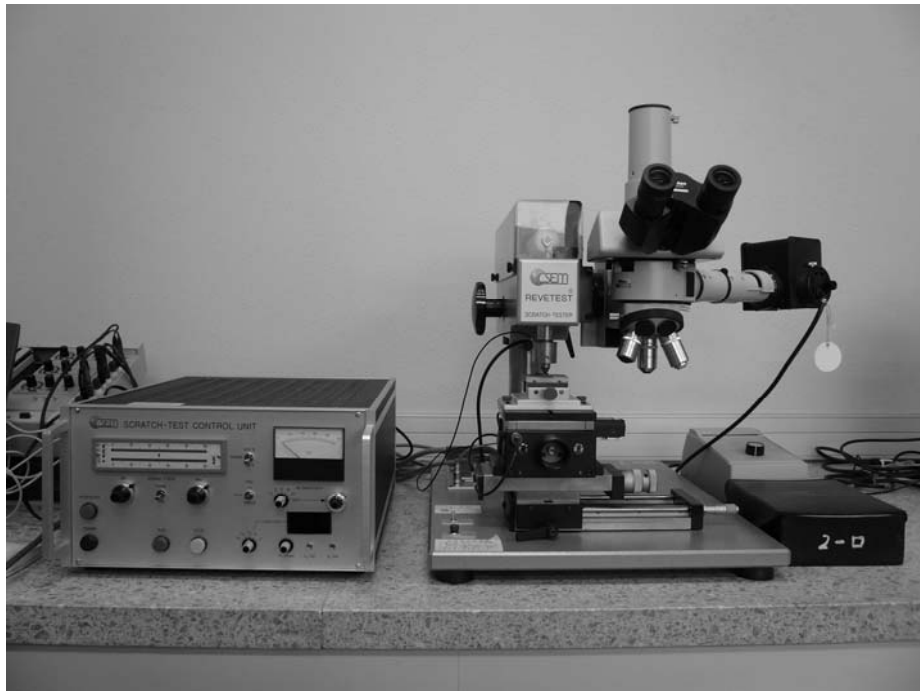
#### 4.3-2 スクラッチ試験

基板が変形した時の、PZT 膜と基板との密着強さの低下挙動を評価するため、基板に所定のひずみを与えた試験片について PZT 膜のスクラッチ試験を行った。スクラッチ試験は、サンプル表面をダイヤモンド圧子で引っかくことで膜の密着強さを評価する試験である<sup>(5)(6)</sup>。

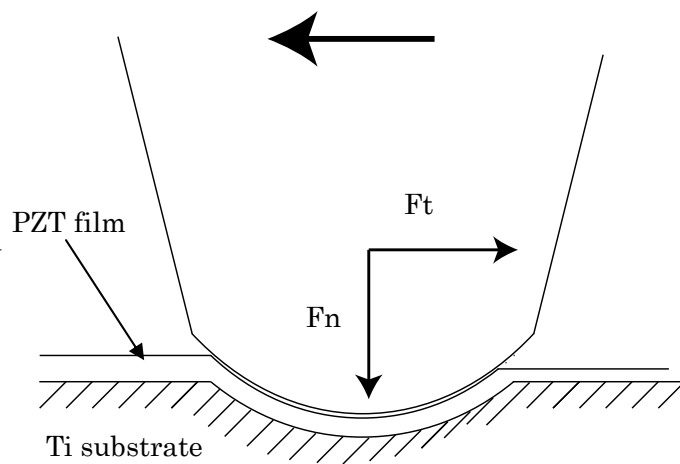
スクラッチ試験には、AE センサー付自動スクラッチ試験機(CSEM・REVETEST [図 4-3])を使用した。圧子はダイヤモンドロックウェル圧子(先端曲率半径  $r=200\ \mu\text{m}$ )を用いた。

スクラッチ試験の条件は、垂直荷重  $F_n=0\sim 20\text{N}$  までの範囲で、負荷速度  $10\text{N/mm}$  で行った。試験中の垂直荷重  $F_n$ 、摩擦力  $F_t$ 、アコースティックエミッション(AE)を測定した。

アコースティックエミッション(AE)は、固体が塑性変形あるいは破壊する際に、それまで貯えられていたひずみエネルギーが解放されて弾性波が生じる現象である。スクラッチ試験中の皮膜内部または基材との界面ではく離や破壊が起こるときに発生する弾性波を、AE センサーで検知する。はく離が生じたとき、摩擦力は変化し、AE 出力は急激な立ち上がりを示す。また、スクラッチ痕を光学顕微鏡で観察し、 $F_t$  および AE のデータと比較することでその時の垂直荷重を膜がはく離する臨界過重  $L_c$  を測定することができる。



(a) Scratch testing machine (CSEM-REVETEST)



(b) Schematic illustration of scratch test



(c) Aspect of testing

Fig.4-3 Scratch testing

## 4.4 実験結果

### 4.4-1 引張試験

純チタン基板の応力とひずみの関係を図 4-4 に示す. 引張試験より得られた純チタン基板の機械的特性を表 4-1 に示す. この結果に基づいて, PZT—純チタン複合材のはく離を起こすひずみ量の関係を明らかにするために複合材の引張試験を行った.

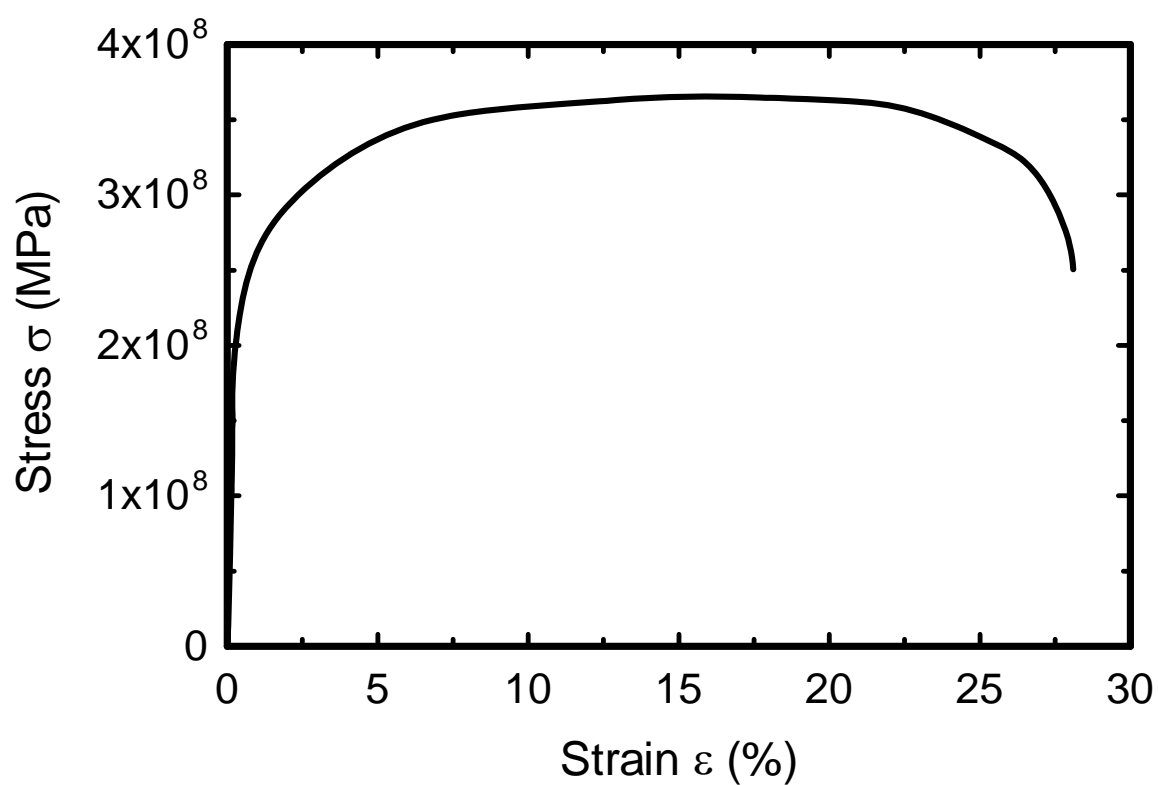


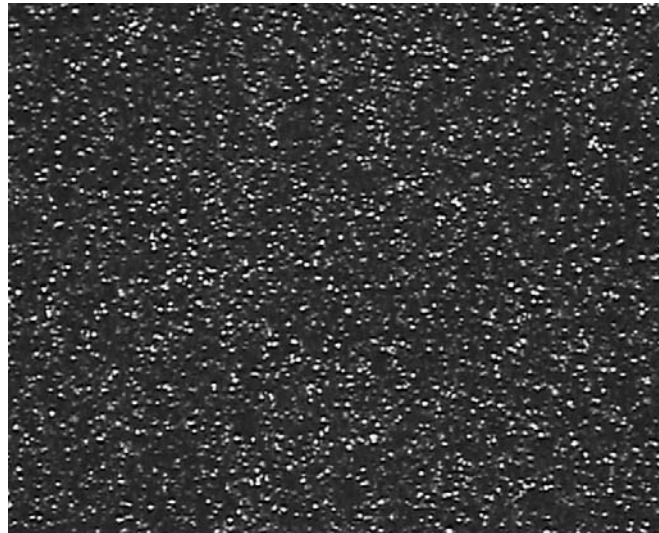
Fig.4-4 Stress – Strain curve of Ti substrate

Table 4-1 Material characterization

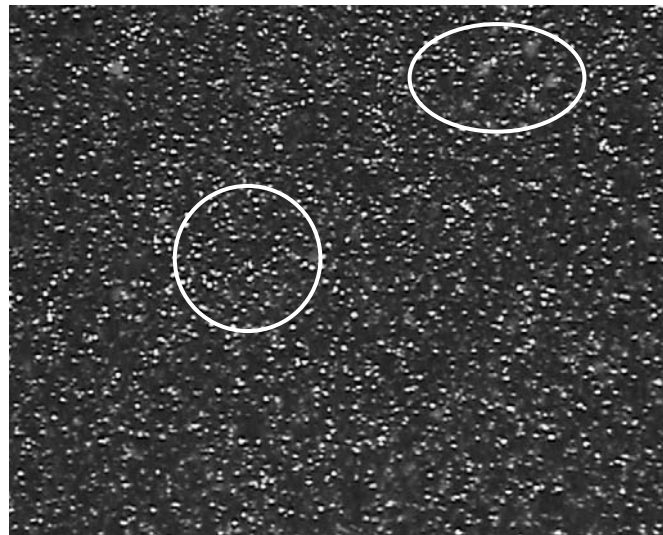
Proof stress	Tensile strength	Young's modulus
174 (MPa)	355 (MPa)	103 (GPa)

#### 4.4-2 はく離挙動観察

PZT 圧電体—純チタン複合材に所定のひずみ  $\varepsilon_s$  を与え，圧電体膜がはく離する挙動をレーザー顕微鏡により観察した．観察結果を図 4-5 に示す．

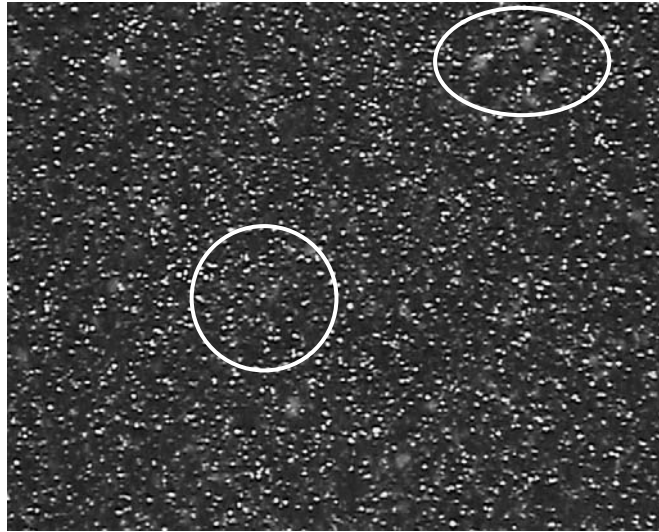


(a)  $\varepsilon_s = 0.2\%$

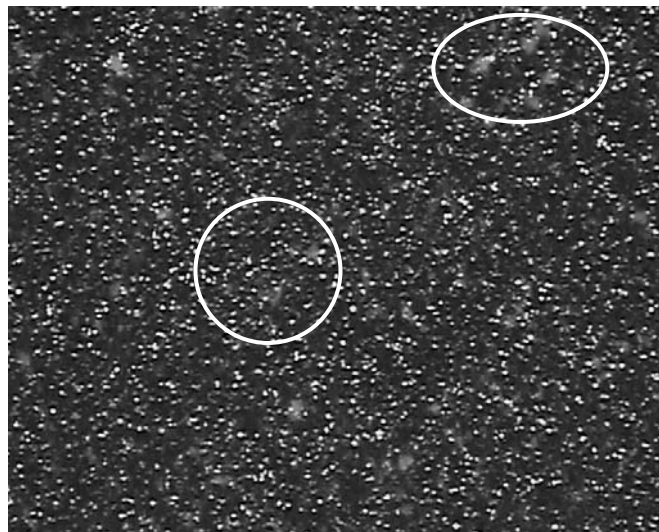


(b)  $\varepsilon_s = 1.3\%$

Fig.4-5 Observations of surface of tensile specimen

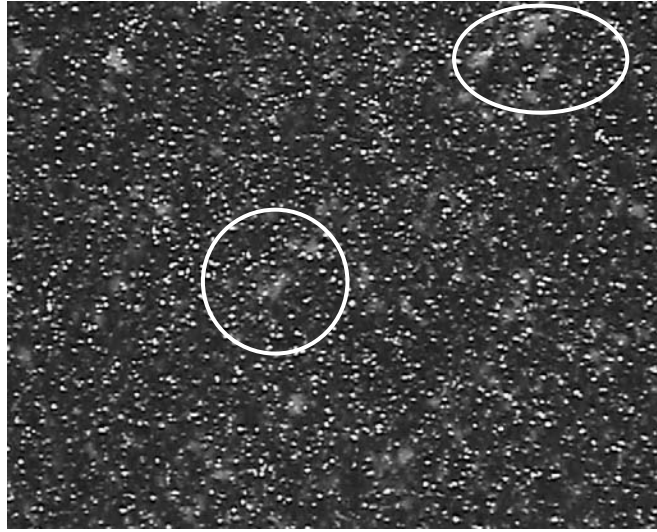


(b)  $\varepsilon_s = 1.4\%$

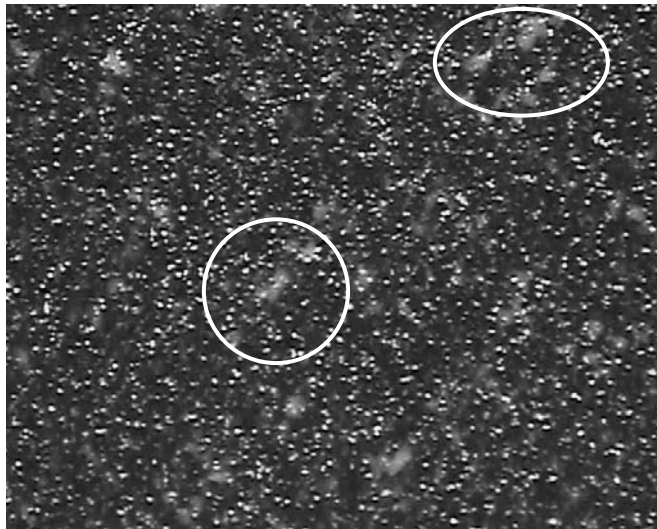


(c)  $\varepsilon_s = 1.5\%$

Fig.4-5 Observations of surface of tensile specimen

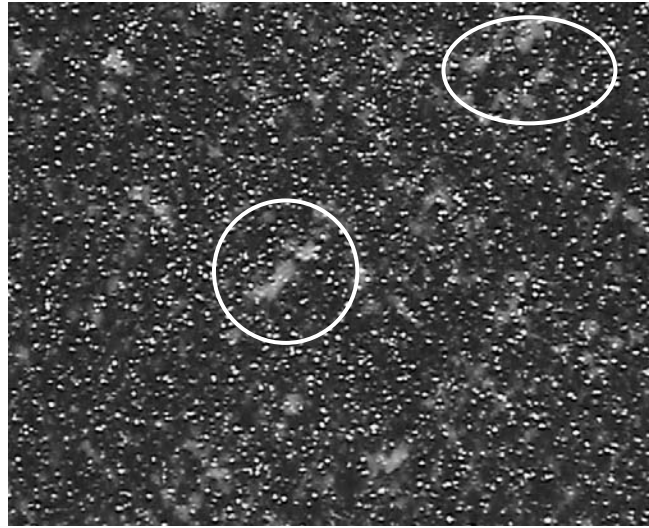


(d)  $\varepsilon_s = 1.6\%$

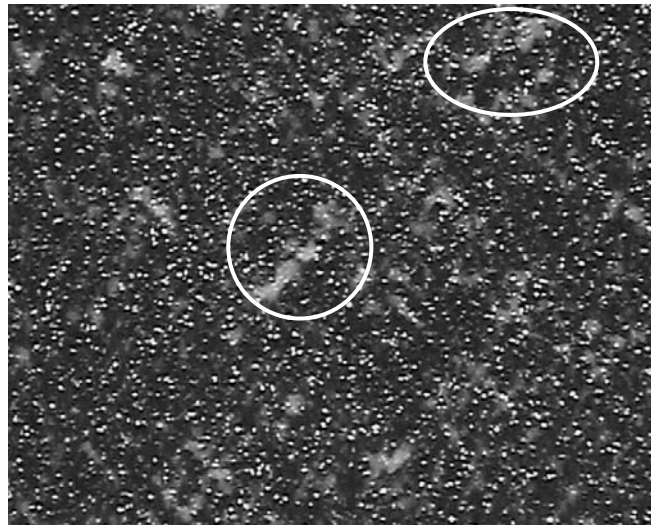


(e)  $\varepsilon_s = 1.7\%$

Fig.4-5 Observations of surface of tensile specimen



(f)  $\varepsilon_s = 1.8\%$



(g)  $\varepsilon_s = 1.9\%$

Fig.4-5 Observations of surface of tensile specimen



$\varepsilon_s$  が増加していくと、 $\varepsilon_s=1.3\%$ において、図 4-5(b)に丸枠で示すような白色状の領域が観察される。この領域が、PZT 膜と Ti 基板とがはく離した部分と考えられる。 $\varepsilon_s=1.3\%$ を超えて引張るとこのはく離の領域は増加し、最後には応力軸に対してそれぞれ 45°方向をなす格子状につながっていくのが観察された。最初にはく離が観察された、 $\varepsilon_s=1.3\%$ から  $\varepsilon_s=1.9\%$ まで 0.1%のひずみ増分ごとに、はく離の面積を測定し算出したはく離率の変化挙動を図 4-6 に示す。 $\varepsilon_s$ が 1.3%以後はく離は増加していくが  $\varepsilon_s$ が 1.6%を超えて  $\varepsilon_s=1.7\%$ では、はく離率は 2 倍程度急激に増加する。 $\varepsilon_s=1.8\%$ においては 40%程度のはく離が生じることが確認された。

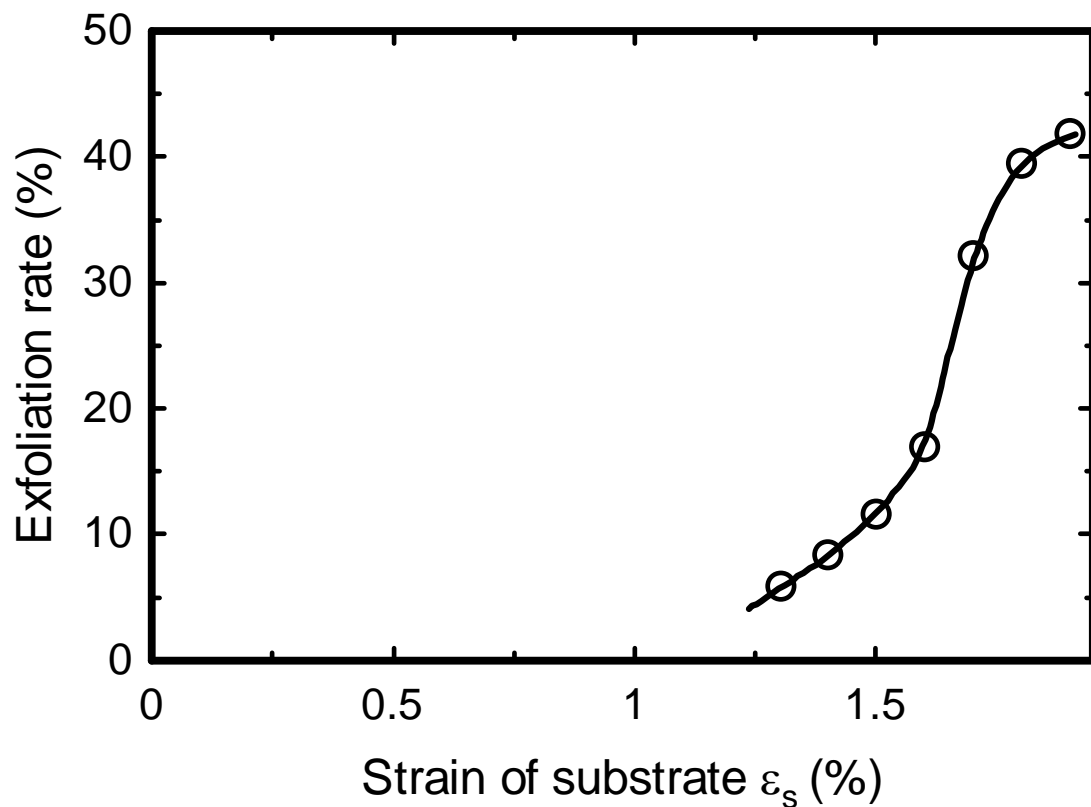


Fig.4-6 Relationship between exfoliation rate and strain of substrate

### 4.4-3 スクラッチ試験

所定のひずみを与えた基板のスクラッチ試験を行い、圧電体膜の密着強度の指標としての臨界荷重の測定を行った。引張試験による PZT 膜のはく離挙動の結果に基づき、基板に与えるひずみ  $\varepsilon_s$  を、1.5, 1.6, 1.7 および 1.8%とした。スクラッチ試験における垂直力  $F_n$  と摩擦力  $F_t$  および AE 出力の例を図 4-7 に示す。なお、AE 出力は単位がないため%で表した。臨界荷重  $L_c$  は、図 4-7 の①のような、 $F_t$  が大きく変化する垂直荷重  $F_n$  と定義される。 $L_c$  は複数回測定し、その平均をとった。この結果より、基板ひずみ  $\varepsilon_s$  と臨界荷重  $L_c$  の関係を図 4-8 に示す。 $L_c$  はひずみを与えていない処女材における  $L_{c0}$  により標準化して示した。

$L_c$  は、 $\varepsilon_s$  が 1.8%を超えると明瞭に低下することがわかった。

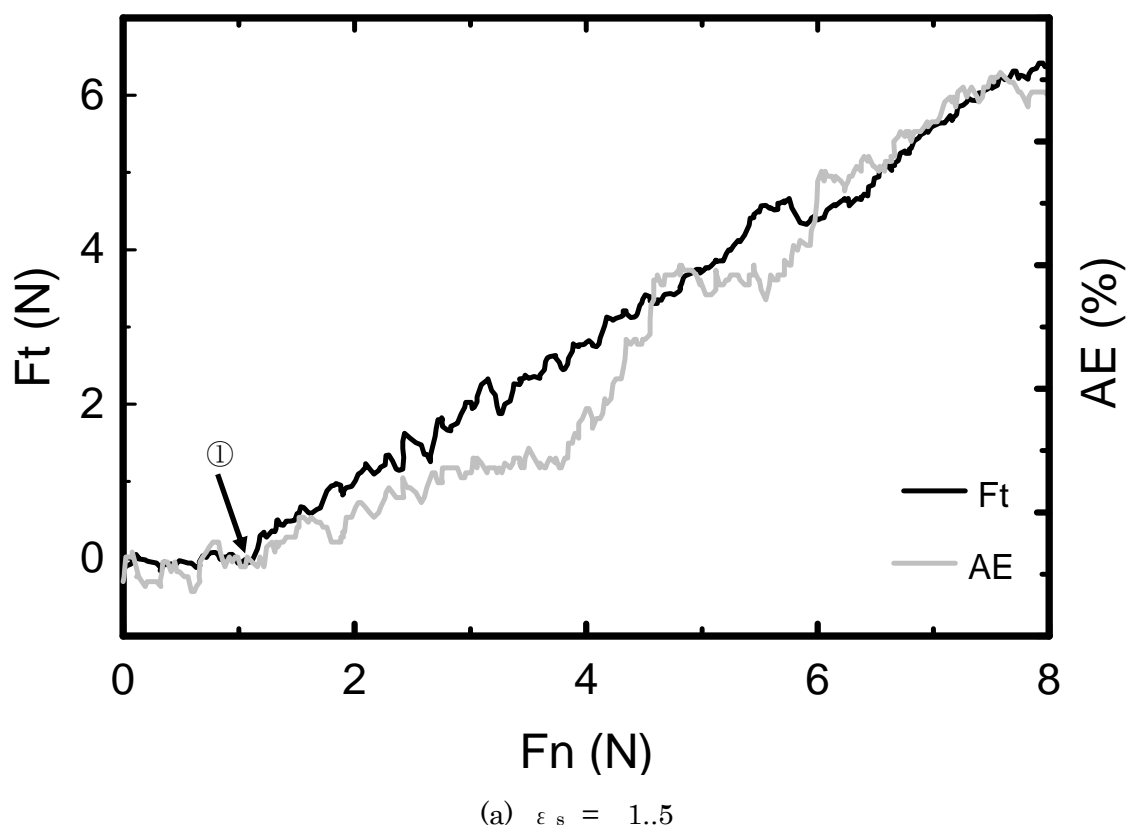
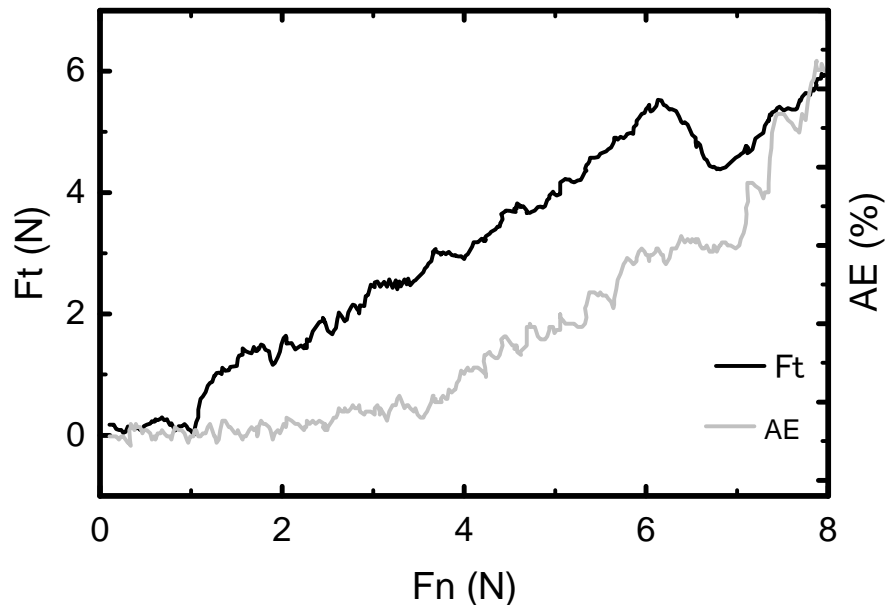
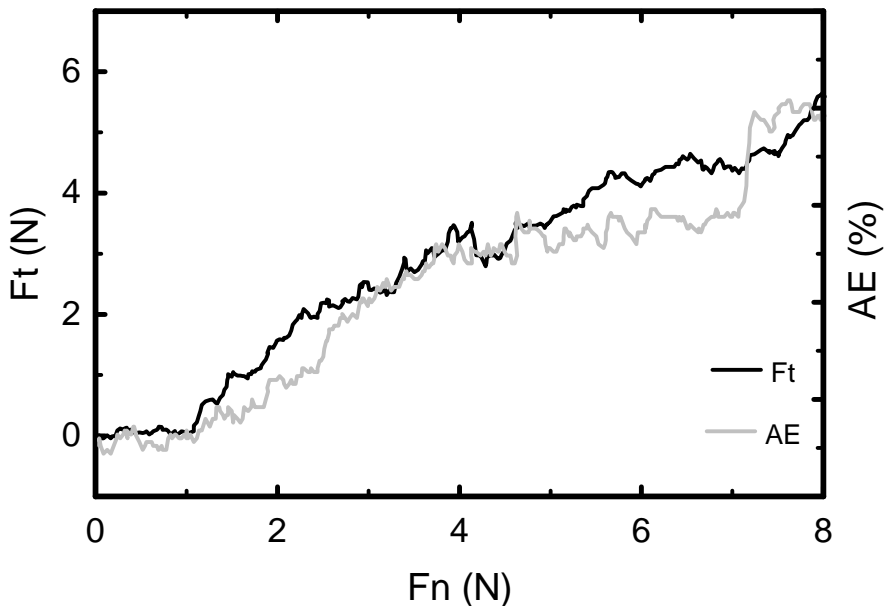


Fig.4-7 Relationship between  $F_t$ , AE signal and  $F_n$   
for scratch testing

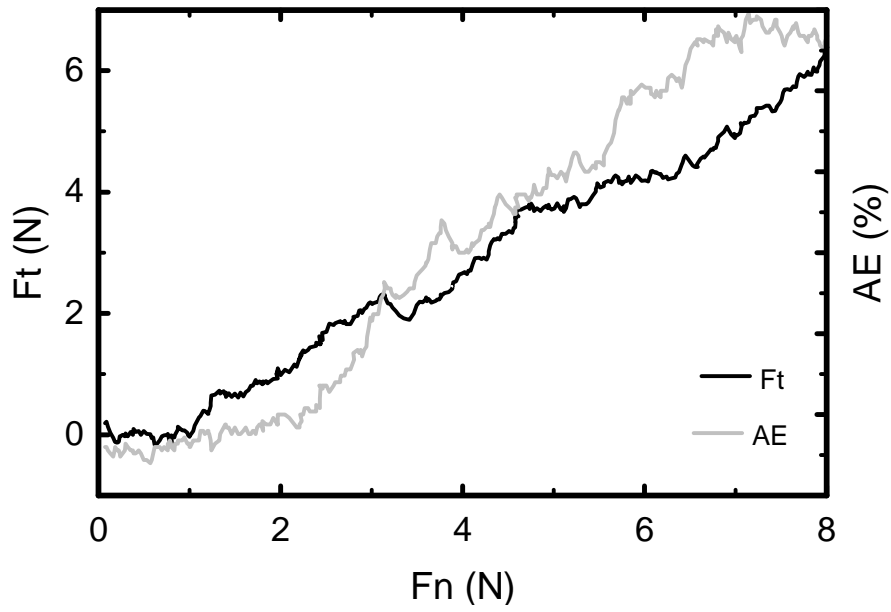


(b)  $\varepsilon_s = 1.6\%$



(c)  $\varepsilon_s = 1.7\%$

Fig.4-7 Relationship between  $F_t$ , AE signal and  $F_n$   
for scratch testing



(d)  $\varepsilon_s = 1.8\%$

Fig.4-7 Relationship between  $F_t$ , AE signal and  $F_n$  for scratch testing

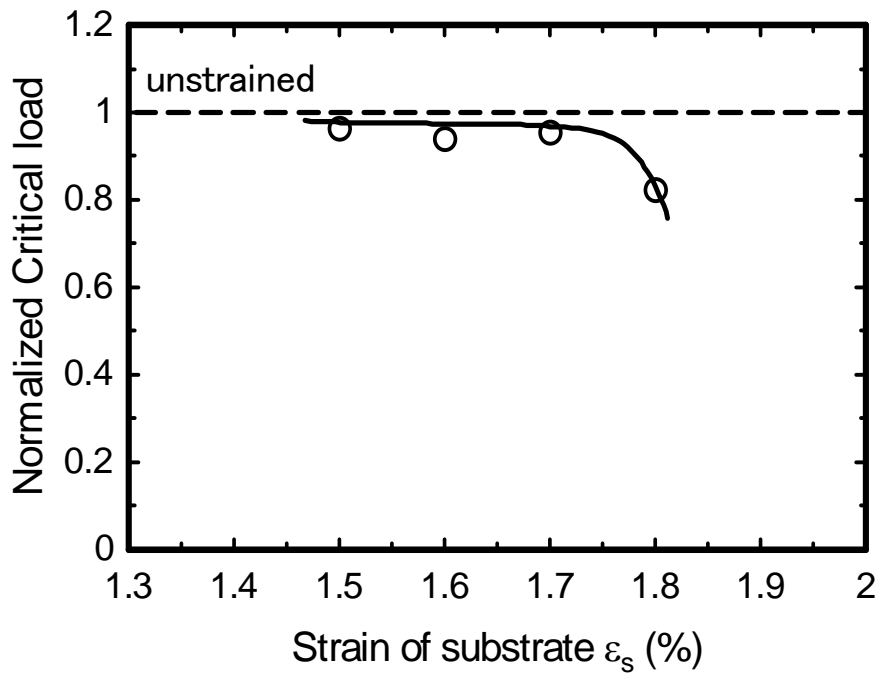


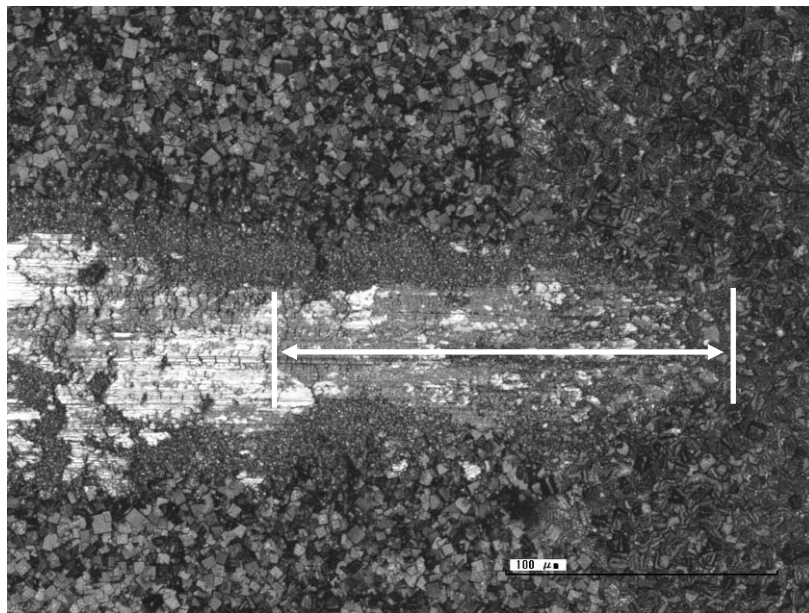
Fig.4-8 Relationship between critical load and  $\varepsilon_s$

#### 4.4-4 完全はく離長さ

スクラッチ試験を行った後、基板の表面をレーザー顕微鏡にて観察を行った。基板に与えた基板ひずみ  $\varepsilon_s$  ごとの結果を図 4-9 示す。

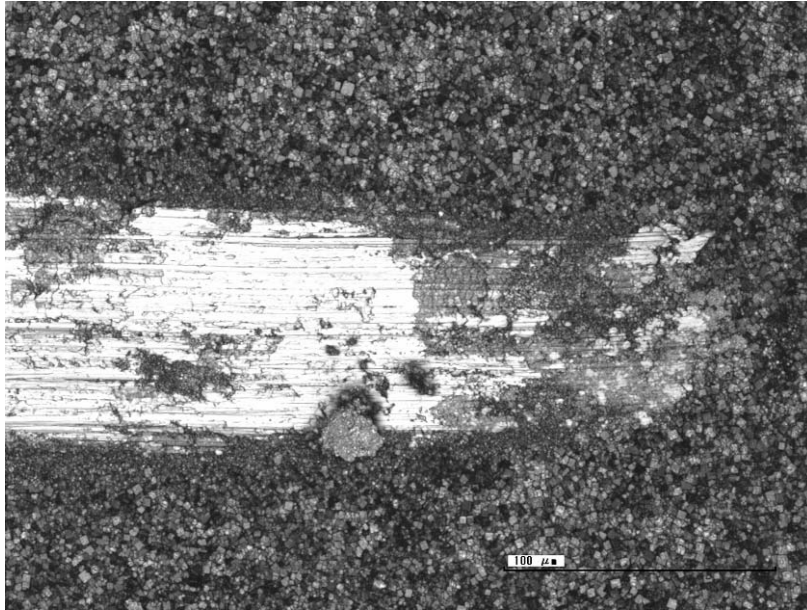
圧子が PZT に接触し始めて、スクラッチ試験が進行する時ある長さで基板が完全に露出する。この点が完全はく離であると考えられる。各基板ひずみに対し、圧子接触点からこの完全はく離点までの長さの関係を図 4-10 に示す。

この距離は、基板ひずみ量増加とともに短くなることがわかった。

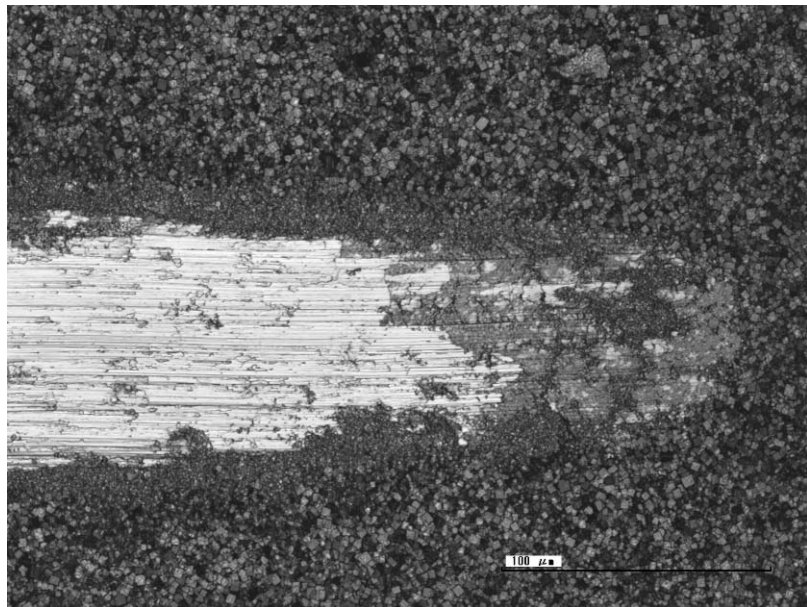


(a)  $\varepsilon_s = 1.5\%$

Fig.4-9 Observation of scratch marks

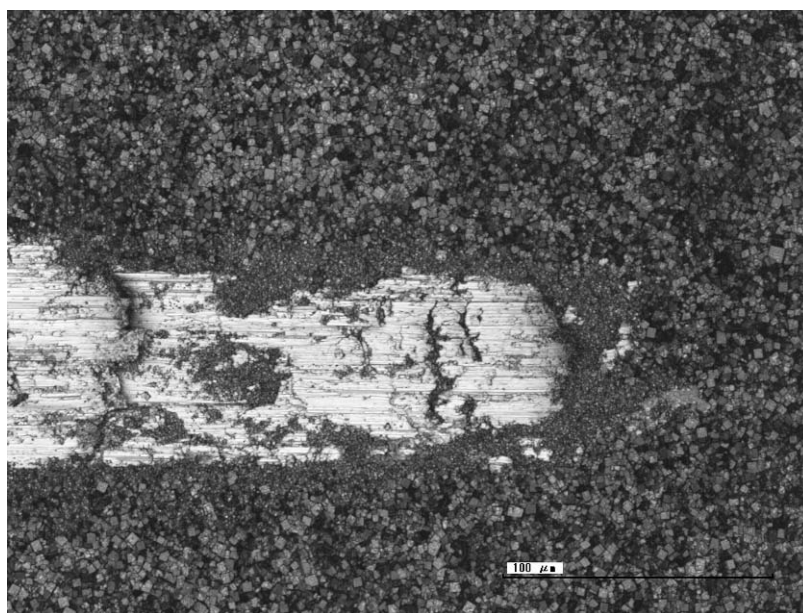


(b)  $\varepsilon_s = 1.6\%$



(c)  $\varepsilon_s = 1.7\%$

Fig.4-9 Observation of scratch marks



(d)  $\varepsilon_s = 1.8\%$

Fig.4-9 Observation of scratch marks

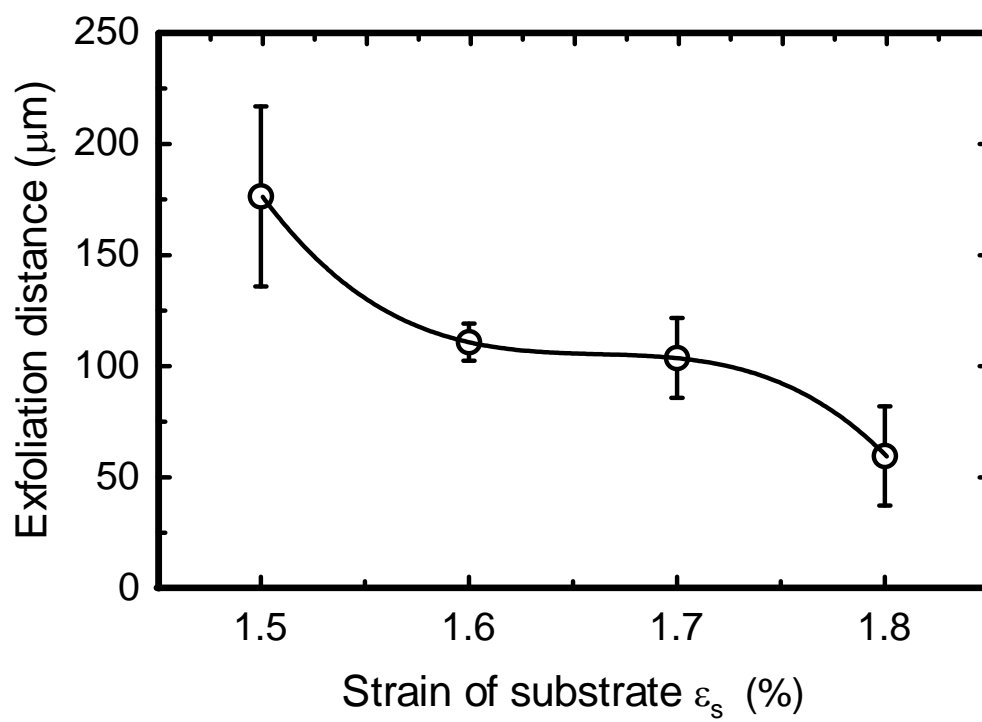


Fig4-10 Relationship between exfoliation distance and  $\varepsilon_s$

## 4.5 考 察

図 4-5 に示した観察結果より，基板に与えるひずみ量が増加するに伴い，膜のはく離が進行し，はく離領域は線状に成長する．さらにはこのようないくつかの領域が後格子状に成長した．その領域は，応力軸に対し，約  $45^\circ$  の方向に成長した．初期のはく離領域はそれぞれ不連続であり，部分的にはく離の幅が太くなっているところも見られた．ひずみの増加に伴い，幅の太くなっている領域から，元のはく離に対して垂直に新たなはく離が成長した．また，それと同時にはく離幅が全体的に太くなっていくことで格子状のはく離は密になる傾向が確認された．

基板に所定のひずみを与え，複合材のスクラッチ試験を行い，密着強さの指標として臨界荷重を用いた．ひずみとはく離および臨界荷重の関係を図 4-11 に示す．臨界荷重とはく離の挙動は必ずしも対応していないことから部分的にはく離が生じても臨界荷重に直接影響していないと言える．しかし，はく離率が 40% 程度に達すると急激な臨界荷重の低下が生じた．

PZT 圧電体膜に所定のひずみ量を増加させたときのはく離距離とはく離率を図 4-12 に示す．はく離面積が増加するに従い，完全はく離までの距離が短くなっている．完全はく離距離に至るまでの領域は図 4-9 に示したように基板に，PZT 結晶が残留している領域である．スクラッチ長さは，圧子垂直荷重と直接関係しているため，個々で示した完全はく離距離も，PZT 膜と基板の密着強度の指標として考えることができる． $L_c$  はあるひずみを境に不連続的かつ急激に低下するが，このはく離距離は連続的に低下しはく離率変化挙動と対応している．



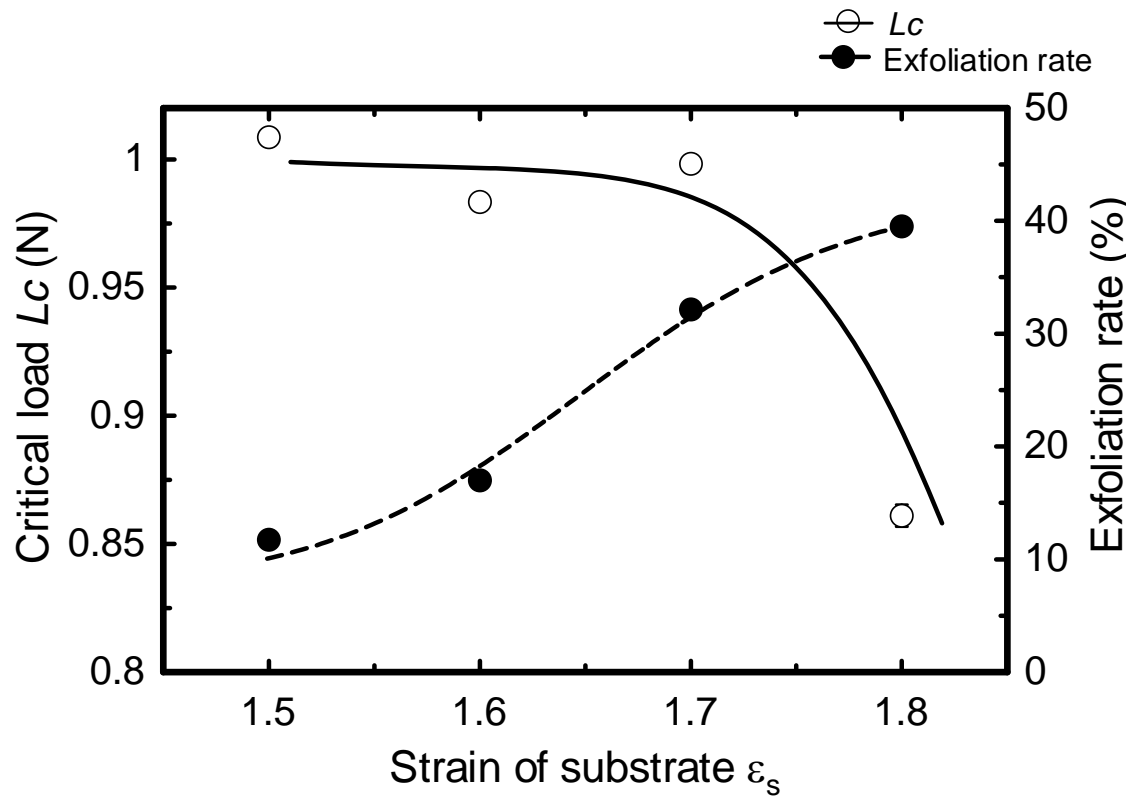


Fig.4-11 Comparison of  $L_c$  -  $\varepsilon_s$  relation and exfoliation rate -  $\varepsilon_s$  relation

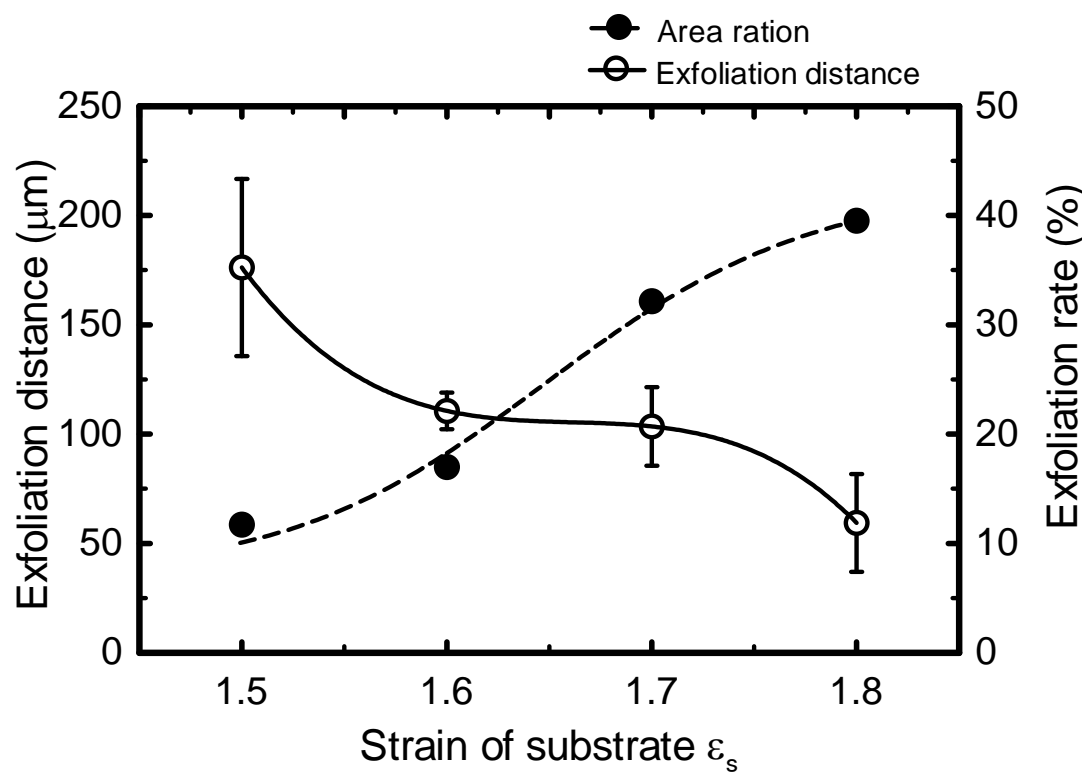


Fig.4-12 Comparison of exfoliation distance and exfoliation rate

## 4.6 結 言

本研究では、水熱合成法による圧電体—金属基板複合材の実用上重要となる圧電体の基板に対する密着強さについて検討を行い、以下の結論を得た。

- 複合材の引張試験において、基板のひずみ量が、1.3%に達した時 PZT 圧電体膜のはく離が開始した。基板ひずみが増加するにつれて、はく離部の面積は徐々に増加し、1.6%を超えるとその値は急激に増加した。
- 基板に所定のひずみを与えた複合材にクラッチ試験を行い、密着強さの指標として臨界荷重 ( $L_c$ ) を求めた。この臨界荷重は、基板ひずみ量が 1.8%に達したとき急激に減少することがわかった。

## 参考文献

- (1) Keijiro Nakasa, Soichiro Takata and Hirozo Ichigo, Evalution of Interfacial Strength of Brittle Coating Films by Tensile Test, Journal of the Society of Materials Science, Japan , Vol.44, No.498, pp. 321-326 (1995)
- (2) Keijiro Nakasa, Masahiko Kato, Fumiaki Egawa, Masanobu Kamata and Nobuhiko Hara, Cracking Process and Delamination Strength of WC Film Coated by High-Speed Flame Spraying, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.45, No.6, pp.680-686, (1996)
- (3) Masahiko Kato, Dongkun Zhang and Keijiro Nakasa, Analysis of Cracking and Delamination Processes of WC-Co Coating under Bending Load, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.48, No.6, pp.629-635, (1999)
- (4) Dongkun Zhang, Masahiko Kato and Kenjiro Nakasa, Fracture Mechanics Analysis of Edge-Indentation Method for Evolution of Delamination Strength of Costing, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.49, No.5, pp.572-578, (2000)
- (5) Keijiro Nakasa, Masahiko Kato, Dongkun Zhang and Keoochiro Tasaka, Evalution of Delamination Strength of Thermally Sprayed Coating by Edge-Indentation Method, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.47, No.4, pp.413-419, (1998)
- (6) 金原粲, 藤原英夫, 薄膜, 1979, 裳華房
- (7) 吉田貞史, 薄膜, 1990, 培風館

## 第5章 総 括

以下に本研究の総括を行う。

### 1. 水熱合成による PZT 圧電体—純チタン複合材の作製

本研究では、圧電体—金属基板複合材を作製する際に、優れた特徴を有する水熱合成法を用い PZT—純チタン複合材の作製を試みた。複合材作製には、以前から報告されている PZT 圧電セラミックス合成に、Ti イオン源として、 $\text{TiCl}_4$  が用いてきた。本研究においては、Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  を用い純チタン基板上に PZT を成膜し、その特性を評価し得られた結果を以下に示す。

- Ti イオン源に、 $\text{TiO}_2$  を用いた時の PZT 成膜工程において所定の時間ごとの状態で反応を中断し、観察することにより核生成過程を明らかにした。その結果、反応開始後 1 時間で、立方体の結晶が核生成され、6 時間経過後には、基板全面に結晶が生成される。
- 成膜工程を 3 回行った後の複合材から片持ちはり形アクチュエータを作製した。このはりに、電圧を徐々に変化させながら  $\pm 4\text{V}$  負荷したときのはりの先端付近におけるたわみ量を測定した。この結果から求められた、圧電定数  $d_{31}$  は、Ti イオン源に  $\text{TiO}_2$  を用いた場合について、 $-21.8\text{pC/N}$  となった。
- 圧電正効果を検証するため、最大値  $24\text{MPa}$  となる三角波状圧縮荷重を繰り返し負荷し、このとき生じる電極間の電位を測定した。周波数の増加とともに出力電位は増加し、約  $12\text{Hz}$  において飽和する結果を得た。この結果より成膜した圧電体の電圧出力係数  $g_{33}$  を算出した。出力電位は、Ti イオン源に  $\text{TiCl}_4$  および  $\text{TiO}_2$  を用いた場合について、それぞれ  $0.4 \times 10^{-3}\text{Vm/N}$  および  $1.18 \times 10^{-3}\text{Vm/N}$  を得た。
- $\text{TiO}_2$  を用いた水熱合成法により成膜した圧電体の圧電特性は、通常の焼結材のそれには及ばないものの  $\text{TiCl}_4$  により、成膜したそれと同等もしくはそれ以上であることを確認した。

## 2. 水熱合成による BNT 圧電体—純チタン複合材の作製

本研究では、水熱合成法を用いることで、環境および人体に有害な酸化鉛（PbO）が含まないBNT圧電体—金属基板複合材の作製を試みた。これまでに、水熱合成法によるBNT圧電セラミックスの合成については、焼結用材料の作製に関する方が行われている。しかし、金属基板への成膜に関する研究例は少ない。本研究においては、水熱合成法により純チタン基板にBNT膜を作製するしその評価を行って得た結果を示す。

- 水熱合成法による BNT 核結晶の過程を明らかにするために、PZT と同様に所定の時間にて反応を中断し観察を行った。BNT 合成の条件下では、基板の表面性状が PZT 合成の場合と異なることがわかった。BNT 核結晶は、成膜開始から 15 分程度で生成されはじめ、2 時間程度で基板全体に生成される。核生成は、PZT 合成と比べ短時間であることがわかった。
- 圧電特性を評価するため、PZT 複合材と同様に片持ちはり形アクチュエータを作製した。そのアクチュエータに電界を負荷した際、極性に対する非対称挙動が見られたものの、良好な圧電特性を有していることがわかった。
- このように、有害な鉛を含まない BNT 圧電セラミックスの水熱合成法による複合化も可能であることを示し、今後その特性改善に向けた研究が期待できると考えられる。

## 3. 密着

本研究では、水熱合成法による圧電体—金属基板複合材の実用化に向けて、圧電体と金属基板の信頼性向上を試みた。これら複合材の信頼性を向上させるためには、接合面の強度をどのようにして定量的に評価するかが重要となる。密着強度は、基板の強度とは異なり、接合面の微視的構造や接合のプロセスに大きく依存する。圧電体—金属複合材を作製し評価を行い得た結果を示す。

- PZT 圧電体—純チタン複合材に引張試験を行い、大きく変形させたとき圧電体膜がはく離する限界のひずみを明らかにした。
- 基板のひずみ量が、1.3%において PZT 圧電体膜のはく離が始まり、1.8%では、

全体の 40%程度の膜がはく離した.

- 基板に所定のひずみをあたえた複合材にスクラッチ試験を行い, 密着強さの指標として臨界荷重 ( $L_c$ ) を求めた. この臨界荷重は, 基板ひずみ量が 1.8%に達したとき急激に減少することが明らかにした.

## 謝 辞

研究を遂行し，本論文を執筆するに際し，終始，多大かつ明瞭なるご指導を賜りました高知工科大学工学部知能機械システム工学科楠川量啓教授，蝶野成臣教授，岡宏一助教授に対し深く感謝を申し上げます．

また，材料強度学研究室の皆様には日々ご援助，ご協力いただきましたこと深く感謝いたします．