

論文審査報告書

| | |
|--------|--|
| 氏名 | りゅう りつきょう 劉 立強 |
| 学位の種類 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 博知第14号 |
| 学位授与日 | 令和4年3月19日 |
| 論文題目 | Study on Preparation and Characterization of Lead-Free Piezoelectric Films (非鉛系圧電膜の作製と評価に関する研究) |
| 論文審査委員 | (主査) 富山県立大学 准教授 唐木 智明 教授 福原 忠 教授 吉河 武文 教授 神谷 和秀 富山県産業技術研究開発センター 主任研究員 坂井 雄一 |

内容の要旨

第1章は序論であり、計6節で研究の背景と目的、並びに論文の構成を述べている。加えた圧力に比例した電圧を発生する圧電性を持つ材料を圧電材料という。また、圧電材料は、加えた電界に比例するひずみを発生する逆圧電性も持つ。歴史的には、1900年代に水晶など中心対称性のない結晶に圧電性があると認識され、1940年代にチタン酸バリウム (BaTiO_3) の圧電性が発見されてから、圧電セラミックスが実用化されはじめた。特に、1950年代にチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 圧電セラミックスの発見を契機に、圧電材料が本格的に使用されるようになった。現在、広くエレクトロニクス・メカトロニクス・自動車などの分野でフィルタ、圧電アクチュエータ、加速度センサー、ソナー、超音波探知装置などの様々な圧電デバイスが活躍しているが、それらの殆どは PZT 系強誘電体セラミックスを使用している。PZT は多量 (重量の2/3) の酸化鉛を含んでおり、その毒性から製造や廃棄処理に関して、環境問題が懸念される。電子部品における鉛などの有害元素は、RoHS 指令により法的に使用が禁止されているが、圧電材料については、実用化レベルに達した非鉛系の代替材料が開発されておらず、鉛系圧電材料を使わざるを得ないのが現状である。そのため、期限を限って例外規定として RoHS 指令対象から除外されている。とりわけ、圧電薄膜・厚膜デバイスはフォトリソ、計測技術、精密機械工学、マイクロエレクトロニクス、ライフサイエンス、医学、生物学などの分野で幅広く応用されており、高性能かつ低コストであることから、有毒な鉛を含む圧電薄膜・厚膜が現在も使われている。それゆえ、世界的な環境調和の観点から、実用化レベルの非鉛系の圧電薄膜・厚膜材料作製法を開発することの意義は大きい。

本論文では、以下の2点に着目している。(1) 先行研究から、圧電性に優れ、かつ、温度特性が優れた非鉛系圧電セラミックスの開発には、組成軸に対して垂直なモルフォトピック相境界 (MPB) をもつ混晶系の開発が有効であると考えられている。また、非鉛のニオブ酸カリウムナトリウム (KNN) 系

圧電材料に第三成分を添加することにより、温度安定性のよい垂直な MPB 組成が発現する事が示されているので、KNN をベースに8種類の元素からなるマルチ組成を正確にコントロールしながら、高品質・高性能の薄膜を作製する方法を開発する。(2) 強誘電体圧電材料は脱分極温度以上で圧電性がなくなるので、アクチュエータなどの薄膜・厚膜圧電デバイスの使用上限温度を向上させる為には、高い脱分極温度をもった膜の作製が重要である。一般的には脱分極温度は材料の組成により決められるが、膜にかかっている応力にも強く影響されるので、基板と膜の熱膨張の差によるプレストレス(残留応力)を用いる方法を開発する。

本論文の前半部分は、8元素からなるマルチ組成の非鉛系圧電薄膜作製法の探索である。ゾル・ゲル法の一つであるPechini法を改良し、 $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ や SrTiO_3 の基板にKNN系圧電薄膜を作製し、評価を行った。後半では、異なる熱膨張係数を持つ MgO と Al_2O_3 基板を用いて、スクリーン印刷法で BaTiO_3 と $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ の固溶体厚膜を作製した。冷却時に発生したプレストレスがどのように圧電性や使用上限温度に影響するかを調べた。

第2章では作製方法及び測定方法などの実験手法を述べている。薄膜作製法には物理気相成長法、化学気相成長法、化学溶液法がある。多元素の比率を正確にコントロールできるのは化学溶液法である。ゾル・ゲル法は化学溶液法の一つで、圧電薄膜作製によく使用されている。できるだけ金属酸化物や炭酸塩を原材料にするため、水酸化物とクエン酸を反応させた生成物とエチレングリコールのポリエステル化により前駆体を調合する Pechini 法を選んだ。研究を開始した当時の調査では、非鉛系圧電薄膜作製に Pechini 法を使った研究発表は3件のみで、4元素以上の作製法に関する論文はなかった。炭酸物や水酸化物が自然に存在しない Nb、Zr、Ti 原料とクエン酸との反応方法、安定で沈殿物のない前駆体の作製法の探索が本研究のチャレンジである。

第3章では、多元素薄膜作製によく使用され、組成制御が容易なゾル・ゲル法に着目した。そのゾル・ゲル法の一つである Pechini 法を改良し、垂直な MPB 組成を有する $0.055\text{BaZrO}_3\text{-}0.935(\text{K,Na,Li})\text{NbO}_3\text{-}0.01(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3$ (BZ-KNLN-BNT) と $(0.9925\text{-}x)\text{BaZrO}_3\text{-}x(\text{K,Na,Li})\text{NbO}_3\text{-}0.0075(\text{La,Na})\text{TiO}_3$ ($x = 0.9, 0.9025, 0.905$) (BZ-KNLN-LNT)の KNN 系マルチ組成の薄膜を作製し、評価した。それぞれの薄膜に8種類の酸化物がある。まず最も困難な Nb 金属クエン酸塩ソースの調合を試みた。 Nb_2O_5 を原材料として弗酸と反応させ、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ を使わず、アンモニア水だけで pH 値を調整する改良法で $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末を作製した。その後クエン酸との調合により、沈殿物のない Nb ソースが作製できた。Zr と Ti ソースについて、それぞれの原材料であるジルコニウムブトキシドとチタンブトキシドを水分解した後、クエン酸と調合することで作製できた。また、 BaCO_3 は直接にクエン酸と反応するが、沈殿物が発生しやすい。超音波をかけながら、 BaCO_3 とクエン酸と水の比例と混合順番、アンモニア水添加のタイミングと pH 値の制御を正確に行うことにより、透明な Ba ソースが調合できた。すべての元素の無沈殿な金属クエン酸塩ソースを調合した後、組成式の通りにそれぞれを秤量し、混合してから、エチレングリコールと反応させ、ポリエステル前駆体を得ることができた。

上記の前駆体を熱重量示差熱分析とX線回折(XRD)測定の結果、約 650°C で分解・合成反応し、 700°C で完全にペロブスカイト構造の結晶になることが分かった。そこで、調合した前駆体を $\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ や SrTiO_3 などの基板にスピコーティングで塗布し、 700°C で結晶化して非鉛系 KNLN-BZ-BNT と KNLN-BZ-LNT 圧電薄膜を作製できた。SEM観察、XRD測定、誘電率温度特性測定などで評価した結果、(100)に配向している KNLN-BZ-BNT 薄膜の粒径は200-300 nmであり、膜厚は700 nmである。バルク体 KNLN-BZ-BNT と同じキュリー温度を有するので、設計通りの薄膜作製に成功したといえる。さらに、

高温XRD測定により、KNLN-BZ-LNT薄膜のMPB組成はバルク体KNLN-BZ-BNTと同じである $x = 0.9025$ であることを確認した。この技術は、他の複雑な組成を持つ非鉛系圧電薄膜・厚膜の作製に適用できる。

本論文の後半部分(第4章)は、冷却中、厚膜と基板の熱膨張の差による発生したプレストレスを利用した非鉛系圧電厚膜の作製と評価結果を述べている。 $0.83(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.17\text{BaTiO}_3$ (BNT-17BT)は正方晶系の非鉛系圧電材料であり、脱分極温度が約 207°C なので、比較的高温まで使える圧電アクチュエータ材料として研究開発されてきた。室温で圧電性のある正方晶系のBNT-17BTが、脱分極温度で圧電性のない擬立方晶系へ構造相転移する。その時、正方晶系の存在に有利な横からの圧縮応力があれば、擬立方晶系になる温度が高くなると推測できる。そこで、厚膜を 900°C 前後で形成し、室温まで冷却しての作製法を考えると、BNT-17BTより熱膨張係数が大きい基板を使えば、冷却中に厚膜が圧縮応力(プレストレス)を受けることになる。本研究では、BNT-17BTより熱膨張係数が大きいMgO基板と、熱膨張係数が同レベルの Al_2O_3 基板を用いて、その効果を調べた。

仮焼したBNT-17BTを粉砕し、エチルセルロースと酢酸エチルと表面活性剤と混ぜてペーストを調合した。スクリーン印刷と 900°C の焼成を3回繰り返して、粒径 $3\ \mu\text{m}$ 程度、膜厚約 $30\ \mu\text{m}$ のBNT-17BT厚膜を作製できた。室温でのXRDパターンより、プレストレスのないBNT-17BTセラミックスのcドメインの体積割合を33.3%とする場合、 Al_2O_3 基板を使ったBNT-17BT/ Al_2O_3 厚膜のcドメインの体積割合が36%、プレストレスが -70MPa であり、MgO基板を使ったBNT-17BT/MgO厚膜のcドメインの体積割合が80%、プレストレスが -320MPa である。プレストレスの存在により、正方晶から擬立方晶への相転移温度が上がり、BNT-17BTセラミックスの脱分極温度が 207°C に対して、BNT-17BT/ Al_2O_3 厚膜の脱分極温度が 310°C 、BNT-17BT/MgO厚膜の脱分極温度が 340°C にそれぞれ上昇した。圧電応答力顕微鏡観察結果もそれらの結論を支持している。また、 240°C 以上でBNT-17BT/MgO厚膜の圧電特性は鉛系 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 圧電厚膜を凌駕していることが分かった。以上の結果により、本研究で開発したプレストレス非鉛系圧電厚膜は広い温度範囲で使用でき、非鉛系圧電材料の実用化の可能性が示唆され、鉛系材料の部分置換に一步近づいた。

第5章では、本論文の研究を通じて得られた結果のまとめを述べている。本研究の成果として、まず、改良したPechini法で $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の作製プロセスを簡素化できた。無沈殿なNb、Ti、Zr、Baの金属クエン酸塩ソースや前駆体調合のプロセスに対する探索により、安定性がある、マルチ組成のポリエステルBZ-KNLN-BNTとBZ-KNLN-LNTの前駆体が作製できた。この方法で調合した前駆体を用いて、正確に組成式通りのKNLN-BZ-BNTやKNLN-BZ-LNT非鉛系圧電薄膜を作製できた。この前駆体作製法は、現在注目されているすべての非鉛系圧電材料に使用される元素に適用できるので、新しい非鉛系圧電デバイスの研究開発に貢献した。次に、熱膨張係数の大きい基板を使って、プレストレスのあるBNT-17BT厚膜を作製した。圧縮応力の存在により、BNT-17BT厚膜のcドメインの体積割合が増え、正方晶系から擬立方晶系への相転移温度を高温へシフトさせ、圧電厚膜の圧電特性や使用上限温度を向上させた。その結果、BNT-17BT/ Al_2O_3 の使用温度を 310°C 、BNT-17BT/MgOの使用温度を 340°C にそれぞれ上昇させた。また、高温での圧電特性も伝統的な鉛系圧電厚膜を上回り、実用化の可能性はある。この結果は他の非鉛系圧電材料にも適用でき、鉛系材料の部分置換に一步近づいた。

審査の結果の要旨

圧電薄膜・厚膜デバイスはフォトンクス、計測技術、精密機械工学、マイクロエレクトロニクス、ライフサイエンス、医学、生物学などの分野で幅広く応用されているが、高性能かつ低コストであることから、有毒な鉛を含む圧電薄膜・厚膜が現在も実用化の主流となっている。製造や廃棄処理に関しては環境問題が懸念され、RoHS 指令において、圧電材料として使用されている鉛は、現在のところ代替品がないため、例外規定として指令対象から除外されている。以上のことから、高性能な非鉛系圧電材料の研究開発は急務かつ必要不可欠である。

高性能な非鉛系圧電材料研究開発において、高性能と期待されるペロブスカイト構造のモルフォトピック相境界 (MPB) 組成、かつ温度安定性の良い組成軸と垂直なMPB組成の材料が望まれている。しかし、このような非鉛系圧電材料は8元素もあるマルチ組成で、組成を正確にコントロールしながら薄膜作製することが困難だとされている。また、圧電性能の一項目である使用上限温度、即ち圧電性がなくなる脱分極温度は材料の組成により決められているが、基板の影響を受けやすい圧電薄膜・厚膜デバイスにおいては、予めプレストレス (残留応力) の導入により、脱分極温度を高温にシフトすることが可能である。この研究の前半は8元素もあるマルチ組成の非鉛系圧電薄膜作製法の探索であり、後半は異なる熱膨張係数を利用したプレストレスを有する圧電厚膜の研究である。

これらの課題に対する研究成果は、以下の通り博士論文にまとめられている。

第1章では研究の背景と目的、並びに論文の構成を述べている。非鉛系圧電材料の研究開発において、垂直な MPB 組成重要性と、8元素もあるマルチ組成の圧電薄膜作製に直面する課題を述べた後、組成成分を正確にコントロールできる Pechini 法を提案した。また、非鉛系圧電材料よりも大きな熱膨張係数を有する Al_2O_3 と MgO 基板を使って、圧電厚膜の脱分極温度に対する影響を調べることにした。

第2章では作製方法及び測定方法などの実験手法を述べている。特に、Pechini 法を用いた薄膜作製の現状、この方法を選んだ理由と研究に直面するチャレンジ課題を述べた。

第3章では、まず Pechini 法を用いて、8元素もある非鉛系 $\text{BaZrO}_3\text{-(K,Na,Li)NbO}_3\text{-(Bi,Na)TiO}_3$ (BZ-KNLN-BNT) と $\text{BaZrO}_3\text{-(K,Na,Li)NbO}_3\text{-(La,Na)TiO}_3$ (BZ-KNLN-LNT) 圧電薄膜用の前駆体溶液を調合できた。特に、最も困難だとされる Nb 金属クエン酸塩ソース調合の際、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ を使わず、アンモニア水だけで pH 値を調整する改良法を提案した。この改良した方法は、低コストでプロセスが簡単になった。また、他の研究と違って、すべての元素の無沈殿な金属クエン酸塩ソースをそれぞれ単独に調合してから、組成式の通りに配合し、独創な方法でエチレングリコールと反応させ、安定なポリエステル前駆体を得ることができた。失敗の積み重ねで成功したこの改良 Pechini 法は、ほぼすべての非鉛系圧電材料の構成元素に対応でき、他の複雑な組成を持つ非鉛系圧電薄膜・厚膜の作製にも活用できる。

上記の前駆体をスピコーティングで $(100)\text{LaNiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ や $(100)\text{SrTiO}_3$ の基板に塗布し、 700°C の熱処理で、分解・合成反応を経て、完全なペロブスカイト構造の薄膜を作製できた。SEM 観察、誘電率温度特性の測定、高温 XRD 測定などの結果より、KNLN-BZ-BNT 薄膜は (100) 配向で、その粒径が $200\text{-}300\text{ nm}$ であり、膜厚が 700 nm である。また、バルクセラミックスと同等なキュリー温度を持っている。KNLN-BZ-LNT 薄膜については、垂直な MPB 組成を有することが確認できた。両薄膜とも設計通りに作製されたと言える。

第4章では、非鉛系圧電材料でペロブスカイト構造の正方晶系を有する $0.83(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.17\text{BaTiO}_3$ (BNT-17BT) を用いた。BNT-17BT ペーストをスクリーン印刷法で厚み 0.5 mm の Al_2O_3 と MgO 基板上に

塗布し、900°C前後の熱処理で厚み約 30 μm の厚膜を作製できた。基板の熱膨張係数が厚膜より大きいので、900°Cから室温まで冷却の途中、厚膜にプレストレス（残留応力）が発生した。室温での XRD パターンより、プレストレスのない BNT-17BT セラミックスの c ドメインの体積割合を 33.3% とする場合、 Al_2O_3 基板を使った BNT-17BT/ Al_2O_3 厚膜の c ドメインの体積割合が 36%、プレストレスが -70MPa であり、 MgO 基板を使った BNT-17BT/ MgO 厚膜の c ドメインの体積割合が 80%、プレストレスが -320MPa であることが分かった。これらの結果は、厚膜と基板との熱膨張係数の差から推測された結果と一致している。横方向からの圧縮応力が正方晶系の c ドメインの体積割合を増加させ、自発分極や圧電性のない擬立方晶系への相転移温度を高くすることができた。

室温から高温まで、圧電応答力顕微鏡観察、XRD 測定、圧電定数 d_{33} 測定、ヒステリシスローブ測定、誘電率測定などの結果より、BNT-17BT セラミックスの脱分極温度が 207°C に対して、BNT-17BT/ Al_2O_3 厚膜の脱分極温度が 310°C、BNT-17BT/ MgO 厚膜の脱分極温度が 340°C にそれぞれ上昇した。また、240°C 以上で BNT-17BT/ MgO 厚膜の圧電特性は鉛系 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 圧電厚膜を凌駕していることが分かった。以上の結果により、本研究で開発したプレストレス非鉛系圧電厚膜は広い温度範囲で使用ができ、非鉛系圧電材料の実用化の可能性が示唆され、鉛系材料の部分置換に貢献できる。

第 5 章では、本論文の研究を通じて得られた結果をまとめており、主要な成果は以下の 2 つである。

- ① $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の作製プロセスを簡素化した。沈殿のない Nb、Ti、Zr、Ba などの金属クエン酸塩ソースの調合プロセスを樹立し、安定性がある、マルチ組成のポリエステル BZ-KNLN-BNT と BZ-KNLN-LNT の前駆体が作製できた。この前駆体作製法は、現在注目されているすべての非鉛系圧電材料に使用される元素に適用できるので、新しい非鉛系圧電デバイスの研究開発に貢献した。
- ② 熱膨張係数の大きい基板を使って、プレストレスのある BNT-17BT 厚膜を作製した。圧縮応力の存在により、BNT-17BT 厚膜の c ドメインの体積割合が増え、正方晶系から擬立方晶系への相転移温度を高温へシフトさせ、圧電厚膜の圧電特性や使用上限温度を約 210°C から 340°C に向上させた。また、高温での圧電特性も伝統的な鉛系圧電厚膜を上回り、実用化の可能性はある。

以上の研究手法、得られた結果には独創性が認められ、その成果は圧電材料とそのデバイスの分野における工学的な価値が認められ、高性能な非鉛系圧電材料の研究開発と実用化に大きく貢献するものである。博士論文の研究方法論、得られた結果とその解釈が適切であり、的確な文章表現が与えられている。本論文に関連する発表論文は 2 編あり、いずれも申請者が筆頭著者である。

令和 3 年 1 2 月 2 7 日に博士論文の審査及び最終試験を行った結果、申請者は学術研究にふさわしい討論ができており、該当分野に関して十分な全般的知識を有し、また独立して研究を遂行できる能力を持つと判断されることから、本論文は、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。