

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高性能圧電単結晶 $\text{Pb}[(\text{Zn}[1/3]\text{Nb}[2/3])[1-x]\text{Ti}[x]]\text{O}_3$ の育成および振動子作製に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	原田耕一
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5227号, 授与年月日:2002年9月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5227号, Conferred date:2002/9/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

高性能圧電単結晶
 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ の育成および
振動子作製に関する研究

原田耕一

第1章 緒論	1
1.1 圧電材料の現状	1
1.2 鉛系圧電単結晶の基本的性質	3
1.3 巨大圧電効果について	7
1.4 超音波プローブの基礎	8
1.5 超音波プローブとしての鉛系圧電単結晶への要求性能	15
1.6 本研究の目的と意義	17
1.7 論文構成	17
参考文献	21
第2章 吊り下げ式ブリッジマン法によるPZNT91/9 単結晶育成	24
2.1 はじめに	24
2.2 実験方法	24
2.2.1 育成方法	24
2.2.2 取り出しおよびスライス	27
2.2.3 電氣的測定	27
2.3 結果および考察	28
2.4 その後の改善点	34
2.4.1 育成条件の改善	34
2.4.2 坩堝形状	36
2.4.3 結晶割れの防止法	42
2.5 まとめ	46
参考文献	47
第3章 量産用下支えブリッジマン法によるPZNT91/9 の育成	48
3.1 はじめに	48
3.2 実験方法	48
3.2.1 育成方法	48
3.2.2 取り出しおよびスライス加工	49
3.3 結果および考察	51
3.4 まとめ	55
参考文献	57
第4章 PZNT91/9 単結晶に及ぼすZnOの効果	58
4.1 はじめに	58
4.2 実験方法	59
4.2.1 ZnOの効果	59
4.2.2 ブリッジマン法による結晶育成	59
4.3 結果および考察	59
4.3.1 ZnOの効果	59
4.3.2 ブリッジマン法での結晶育成	65

4.4	まとめ	68
	参考文献	69
第5章 Ti量制御によるPZNT単結晶の温度特性向上		70
5.1	はじめに	70
5.2	実験方法	70
5.2.1	ブリッジマン法によるPZNT93/7 単結晶育成	70
5.2.2	結晶加工	70
5.2.3	電氣的測定	71
5.3	結果および考察	71
5.3.1	PZNT93/7 の育成	71
5.3.2	スライス結果および電気特性	74
5.3.3	電氣的測定	79
5.4	まとめ	80
	参考文献	80
第6章PZNT単結晶を用いた振動子の作製		81
6.1	はじめに	82
6.2	焼き付けAg電極の不具合	82
6.2.1	実験	82
6.2.2	結果および考察	82
6.3	応力による誘電率の低下	87
6.3.1	実験	87
6.3.2	結果および考察	88
6.4	焼き付けAg電極を用いた振動子の作製	89
6.4.1	実験	89
6.4.2	結果および考察	90
6.5	まとめ	92
	参考文献	93
第7章 総括		94
7.1	本研究のまとめ	94
7.2	今後の課題	94
7.3	今後の展開	95
付録 1		108
付録 2		111
謝辞		112

第1章 緒論

亜鉛ニオブ酸鉛とチタン酸鉛の固溶体からなる単結晶 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ (以下PZNTと略) は巨大圧電効果を示す高性能圧電材料である。PZNTなどの圧電単結晶はペロブスカイト構造 ABO_3 のAサイトが鉛 (Pb) で構成されているため鉛系ペロブスカイト圧電単結晶あるいは単に鉛系圧電単結晶と呼ばれることがある (本論文では主として鉛系圧電単結晶と表記する)。本論文ではPZNT単結晶の超音波プローブへの応用を目指した結晶の大型育成技術および振動子作製技術について述べる。ここでは圧電材料の現状、鉛系圧電単結晶の基本的性質および巨大圧電効果について述べる。さらに圧電単結晶の応用例として医用超音波プローブについて概要を述べ、超音波プローブとしての鉛系圧電単結晶への要求性能、本研究の目的と意義、論文構成について述べる。

1.1 圧電材料の現状

現在、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ セラミック (以後、PZTセラミックと略) に代表される圧電材料はトランスから超音波プローブまで、様々な分野に应用されている。実用レベルで最大の電気機械結合係数 (k_{33}) を有するPZTセラミックでは k_{33} は約80%である。もし k_{33} の大きな材料があれば電気エネルギーと機械エネルギー間の変換効率を向上させ、製品性能を向上させることが出来る。

1982年、東京工業大学の桑田らは $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ 単結晶 (以後、PZNT91/9と略) が今までに無い大きな電気機械結合係数 $k_{33} = 92\%$ を示すことを見出した[1]。これに続き1990年にはペンシルバニア州立大学のT. R. Shroutらが $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.68}\text{Ti}_{0.32}]\text{O}_3$ (以下PMNT68/32と略) 単結晶も同様に $k_{33} > 90\%$ であることを示した[2]。図1-1-1に過去60年間の圧電体性能の推移を電気機械結合係数 k_{33} および圧電定数 d_{33} について示す[3]。1940年代に BaTiO_3 、1950年代にPZTが見出されて以後、PZTに改良が成され、徐々に性能は向上してきた。しかし、PZNT91/9単結晶は現行PZTセラミックから予測される次世代の性能よりも更に一段高い k_{33} を有している。

例えば、これらのPZNT91/9やPMNT68/32単結晶を現在の圧電セラミックに置き換えるだけで飛躍的な性能の向上となる。しかしながら、当時、これらの鉛系圧電単結晶は大きく成長させることが困難で 1cm^3 程度のサイズにとどまり、実用化への致命的阻害要因となっていた。

1996年、東芝ではフラックス法に局所冷却を行うことで $43 \times 42 \times 40\text{mm}^3$ の大型PZNT91/9単結晶を成長させた[4]。また、この結晶を用いて世界で初めて心臓用の超音波プローブを試作、その性能が極めて優れていることを示した[5]。

しかしながら、フラックス法による結晶内部には PbO フラックスが入り込んでおり、良質な結晶部分は少なかった。また、フラックス法はその再現性に問題があり、いつも大型の結晶が育成するとは限らなかった。これを受けて 1998 年にはチョクラスキー法（Cz 法）によって結晶育成を行った[6]。Cz 法で結晶は 1100 付近で成長を開始するが引き上げた途端に高温の空気に触れるため、分解してパイロクロア結晶へと変化してしまい、大型の結晶を得ることは出来なかった。このため、大型の PZNT91/9 単結晶を再現性良く育成する技術が求められていた。一方、PMNT68/32 単結晶も当時は PZNT91/9 単結晶同様に小型であり主に米国を中心に軍事用ソナーへの応用のため大型化の研究が進められた[7]。

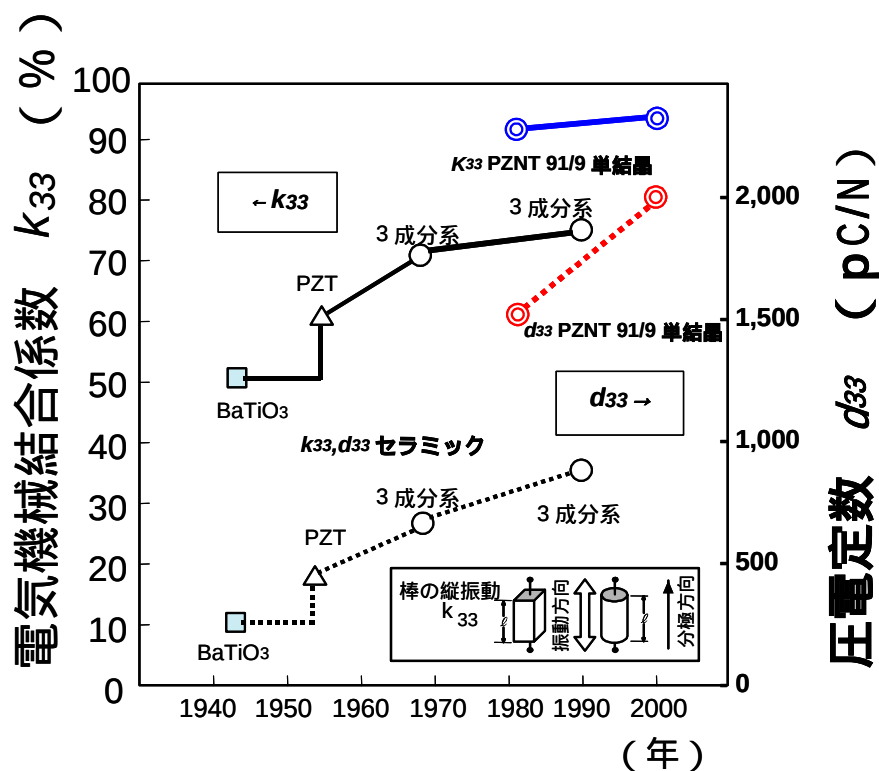


図 1-1-1 圧電材料性能の推移[3]

そして、鉛系圧電単結晶では新材料の探索も始められ、 $\text{Pb}[(\text{I}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.64}\text{Ti}_{0.36}]\text{O}_3$ (PINT64/36)[8]、 $\text{Pb}[(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.64}\text{Ti}_{0.36}]\text{O}_3$ (PSNT58/42)[9, 10]においても巨大圧電効果が確認されるに至った。しかしながら現在の所、大型化の技術開発が行われているのはPZNT単結晶、PMNT単結晶のみである。

また、他の圧電材料では超音波プローブの送受信材料として用いられているニオブ酸リチウム (LiNbO_3) とタンタル酸リチウム (LiTaO_3) に代表される

高溶融点単結晶がある。これらの結晶は電気機械結合係数が比較的大きく（ LiNbO_3 のY-cut36°板は $k_t=55\%$ ）キュリー温度が高い。誘電率は小さいが、熱に強いので原子炉内部の探傷など高温環境下で使用され、医用よりも産業用としての有用性が高い。

ニオブ酸カリウム（ KNbO_3 ）単結晶はその電気機械結合係数の大きさ故（ $k_{33}>85\%$ ）鉛系に変わる圧電体として注目を集めている。しかしながら誘電率が小さく育成が非常に難しいためにまだ実用化には時間がかかると考えられる。

高分子圧電材料ではポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンと三フッ化エチレンの共重合体P(VDF-TrFE)、シアノビニリデンと酢酸ビニルの交互共重合体P(VDCN-VAc)、VDFと四フッ化エチレンの共重合体であるP(VDF-TeFE)が知られているが電気機械結合係数 k_t は20-30%程度である。これらをPZTセラミックと比較すると結合係数が小さく、誘電率が小さいなどの理由で現在の応用を考える限りではあまり魅力は無い。しかしながら大きさに制限が殆ど無く自由に形状が変えられる点や音響インピーダンスが生体に近いという利点があり、今後の応用が期待される。

1.2 鉛系圧電単結晶の基本的性質

PZNT単結晶の基本的性質は桑田らにより詳しく調べられた[1]。図1-2-1に示すのはPZNT単結晶のTi量と結晶相の関係である。強誘電体相（正方晶）から常誘電体相（立方晶）の相転移温度はキュリー温度 T_c であり、PT量が増加すると共にほぼ直線的に増加する。PZNTの T_c は $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ （PZNと略）と PbTiO_3 （PTと略）のキュリー温度から(1-1)式により計算出来る。

$$T_c = (1-x)T_c(\text{PZN}) + x T_c(\text{PT}) \quad (1-1)$$

ただし、 x はPTのmol数、 $T_c(\text{PZN})$ はPZNのキュリー温度、 $T_c(\text{PT})$ はPTのキュリー温度

しかしながら強誘電体相で菱面晶から正方晶の転移温度 T_{rt} は必ずしも簡単には計算できず図1-2-1のような曲線となる。また、この T_{rt} は外部応力等によって非常に敏感に動き不安定である[11, 12]。これらの特徴は鉛系圧電単結晶全般に見られる。

PZN等の材料はリラクサーと呼ばれ一般に式 $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ で表される。図1-2-2にチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）とPMNTの誘電率の測定周波数依存性を示す。 BaTiO_3 は周波数依存していないがリラクサー系材料であるPMNTは周波

数依存性を示す。この周波数依存性を示す、式 $\text{Pb}(\text{B1},\text{B2})\text{O}_3$ で表される材料がリラクサーと呼ばれる。

図 1-2-3 にリラクサー系材料と PZT セラミックの室温付近での相図を示す[13]。PZT セラミックでは正方晶と菱面晶の相境界（Morphotropic Phase Boundary I 以下 MPB と略）で最大の圧電性を示す事が知られている。同様にリラクサー系材料と PT の相境界も菱面晶と正方晶の相境界（MPB と略）となり最大の圧電性を示す事が予想される。

さてここで、もしPZTの単結晶がMPB で得られれば変移する結晶軸を一樣に揃えることが出来るためにセラミックよりも優れた圧電性を示すことが予想される。しかしながらMPB で単結晶を作製することは非常に困難であり実用レベルでの結晶は得られていない[14-19]。PZTが単結晶になりにくい理由は明らかでは無いが一度溶解した原料はPZTとしては析出せず PbZrO_3 あるいは PbTiO_3 として析出する。この結果からZrとTiの析出速度の差が極めて大きい事が予想される。MPB において結晶が育成し難いことに対しMPB では結晶が比較的成長しやすいことが知られている。

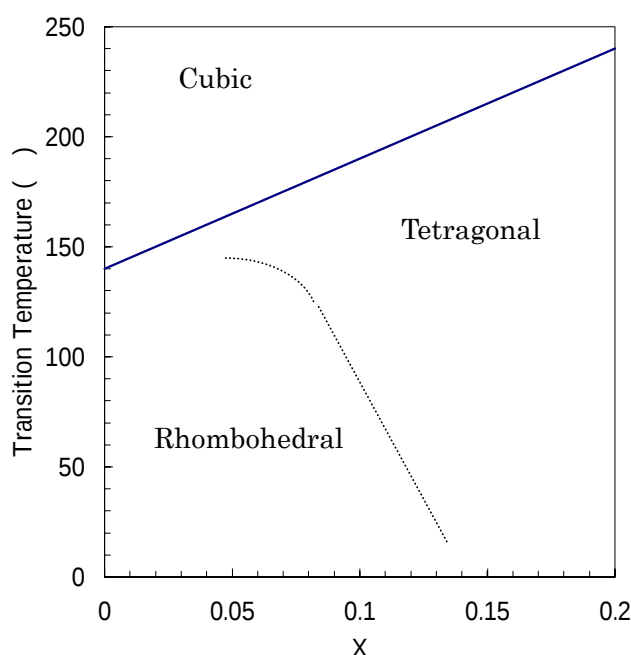


図 1-2-1 PZNT の Ti 量による相変化[1]

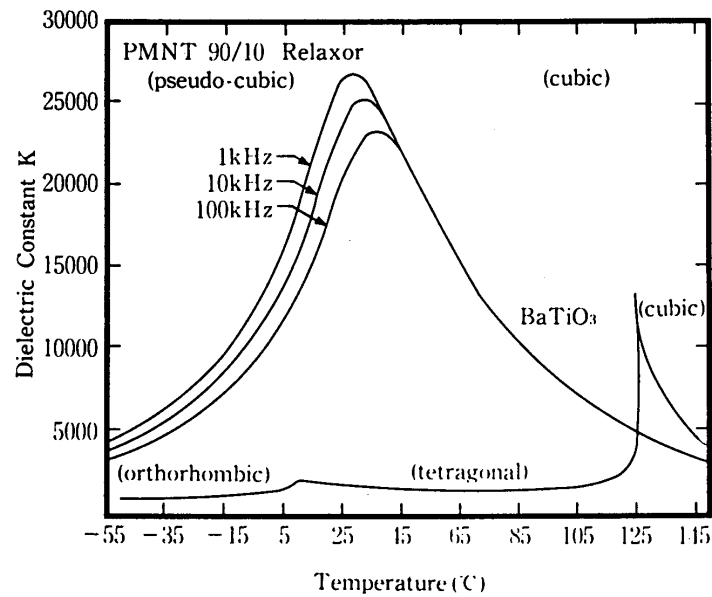


図 1-2-2 チタン酸バリウム(BaTiO₃)と

PMNT の誘電率温度特性

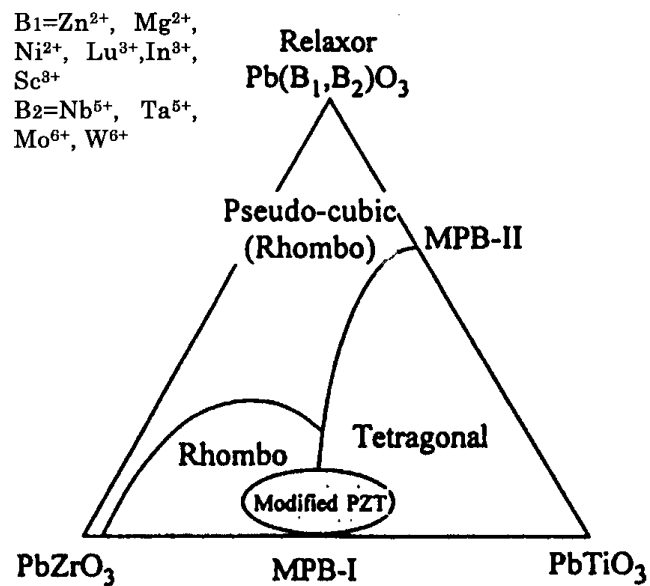


図 1-2-3 リラクサー材料と PZT の相図[13]

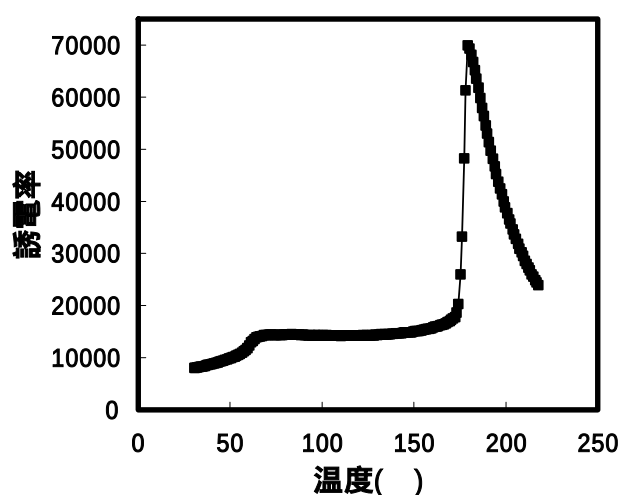


図 1-2-4 PZNT 91/ 9 誘電率の温度特性

また、これら鉛系圧電単結晶は誘電率が非常に大きい。図 1-2-4 に PZNT の誘電率の温度特性を示す。室温付近で約 10000 (1 k Hz) キュリー温度でのピーク値は約 70000 と他の材料には見られない非常に大きい値を示す。

鉛系圧電単結晶の結晶構造は図 1-2-5 に示すようにチタン酸バリウムなどと同様にペロブスカイト構造になっているがその組成はもっと複雑である。各格子を一つずつ見るとそれぞれのBサイトには Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Zn^{2+} が配置されていてこれらが複雑に入り組んだ形になっており全体として電荷のバランスを保っている。結晶育成ではゆっくりと成長し、長時間熱にさらされているためにこれら組成の配列が広い空間に渡ってオーダーしていることが予想される。将来様々な応用にこれらの鉛系圧電単結晶を用いようとする場合はこのオーダーについても考慮する必要があるが出てくるかも知れない。

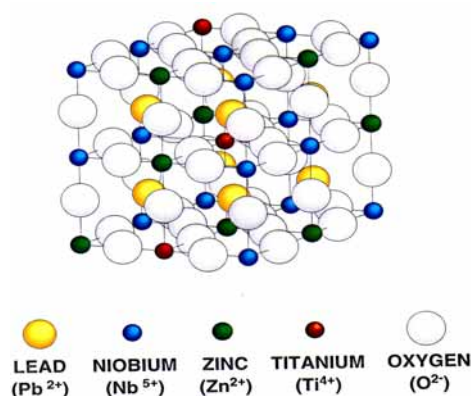


図 1-2-5 PZNT の結晶格子の様子

1.3 巨大圧電効果について

ここでは鉛系圧電単結晶最大の特徴である巨大圧電効果について述べる。1982 年に東工大のKuwataらが電気特性について詳しい報告した当時、この結果が自発分極の方向に最大の圧電特性を示すという従来の圧電体の常識を覆すことはあまり注目されていなかった。1997 年Penn. State. Univ.のParkらはPZNT92/8において<001>ウエファを[001]方向に分極した場合に1.6%の圧電歪と圧電定数 $d_{33} > 2200 \text{ pC/N}$ 、電気機械結合係数 $k_{33} > 90\%$ という値を報告している[20]。更にTi量を変化させた場合の電気機械結合係数 k_{33} の変化を報告している[21]。これによるとPZNT単結晶が<001>ウエファを[001]方向に分極した場合に巨大な圧電効果を示すのは菱面晶相のみで正方晶相においては<001>面では巨大圧電効果を示さないことが明らかになった。また、PMNT系単結晶においても同様な現象が確認され、自発分極<111>と異なる方向[001]の分極が巨大誘電率の引き金になっていることが注目され始め、東工大、和田助教授の提唱しているエンジニア-ド・ドメイン構造により説明が成されることとなった[22]。

和田助教授らは菱面晶相の PZNT 単結晶に電場を印加するとき[111]と[001]方向でドメイン構造が異なることを観察した。[111]方向では初期状態のドメインから徐々にシングルドメインへ移行し 13kV/cm でシングルドメインとなり、電場をとりさるとドメイン壁が発生し、[001]方向では細かい線状のドメイン構造が微小電場印加 (0.04kV/cm) で発生してその後は 15 kV/cm 印加でも電場を除去してもドメイン構造は変化せずドメイン壁が移動しないことを見出した (エンジニア-ドドメイン構造)。

この特殊なドメイン構造が巨大圧電効果を説明する。図 1-3-1 に示すのはペロブスカイト系菱面晶の自発分極方向である (菱面晶は実際よりかなり誇張して描いてある。実際はほとんど立方体)。菱面体では最長対角線の 2 方向に自発分極しているが実際の結晶ではこの最長対角線の向きが 4 通り考えられるため 8 通り考える必要がある。更に[001]方向に分極した場合にはこれらの向きが 4 方向に限定される。4 方向の自発分極の組み合わせから考えられるドメイン壁は{001}ドメイン壁 (71°ドメイン) と{011}ドメイン壁 (109°ドメイン) のみであり、[001]方向への電極印加は一度形成されたドメイン壁の移動になんら影響を与えない。これは電場-歪曲線[20]がヒステリシスを示さないことに一致している。

これら 4 方向の等価の分極方向がほぼ均等にバルク内に分布することとこれらの 4 方向の分極方位それぞれが[001]の分極方向に僅かにシフトすることで巨大圧電性が現れる。このシフトを[001]と[111]の成す角度で見積もると 0.4°の変化で 1%の歪をえられるという[22]。実際には[001]方向への電場印加によって

菱面晶から正方晶への相転移が一部発生することが予想される。この時それと隣り合う菱面晶は歪を与えられ 0.4° 程度の变化は起こり得るであろうことが予想出来る。実際に Penn. State. Univ. の Park らも[001]方向への電場印加による菱面晶から正方晶相の電界誘起相転移を観察しており[21]和田助教授のモデルの妥当性を示したと言える。

この和田助教授らのモデルは鉛系圧電単結晶のみならず KNbO_3 や BaTiO_3 などの単結晶にも適応出来、またその方位も限定されない。例えば自発分極が[001]方向にある単結晶を $\langle 111 \rangle$ 面にカットすることで同様のエンジニアード・ドメイン構造が出現し、巨大圧電性を示すことが確認されている[23, 24]。

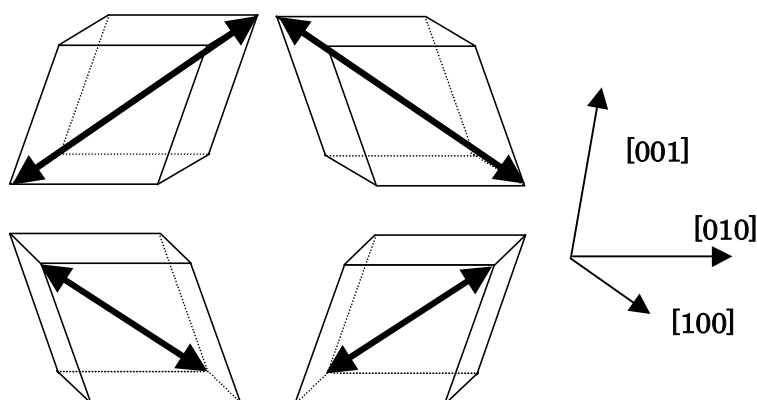


図 1-3-1 菱面晶の自発分極の方向

1.4 超音波プローブの基礎

ここでは PZNT 単結晶の応用例として医用超音波プローブについてその基礎を述べる[25]。医用超音波プローブは他の医療機器と比較して次の大きな特徴がある。

- 1) 人体に対してダメージを与えない(非侵襲)
- 2) リアルタイムで動画が得られる
- 3) 小型軽量
- 4) 安価

図 1-4-1 に超音波診断装置と超音波プローブを示す。人体に対して X 線のようなダメージを与えないため図 1-4-2 のように胎児に対しても有効である。超音波プローブはいわば装置の目に当たる非常に重要な部分である。図 1-4-3 に示

すように超音波を生体内へ放射し、その反射信号を受信する装置である。生体内へ放射された超音波は音響インピーダンスの異なる生体界面で反射を起こし、これを受信、強度差を輝度変調することで1回の送受信でラスタ（走査線）が得られる（図 1-4-4）。超音波発生の方角を電氣的に変化させラスタを並べることによって生体の断層像が得られることが出来る（図 1-4-5）。

音響インピーダンスとは次の式で定義される量で音の伝わり難さを表す量である。

$$\text{音響インピーダンス } Z_{33} = \text{密度} \times \text{音速} \quad (1-2)$$

音響インピーダンスの具体例を表 1-4-1 に示した。水の音響インピーダンスは 1.45 なので人体と水は音響インピーダンスがほぼ等しい。音響インピーダンスの異なる物質の界面で超音波などの音は反射する。音響インピーダンスの差が大きいほど超音波の反射も大きく差が小さいと反射も小さい。人体の音響インピーダンス 1.4 に対して現行の PZT5H セラミックでは 32 なのに対して PZNT92/8 では 23 とより生体に近いため超音波を人体へ効率良く送信する点で非常に有利である。

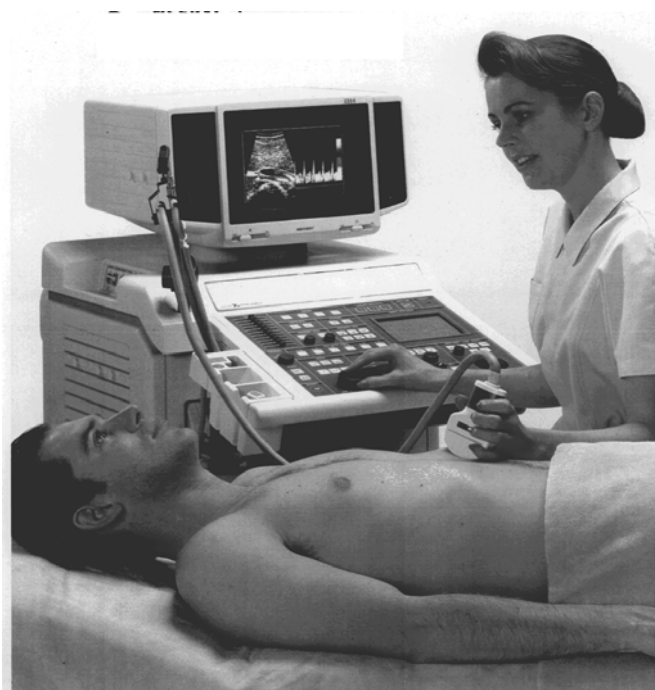


図 1-4-1 超音波診断装置と超音波プローブ



図 1-4-2 胎児の超音波診断装置画像

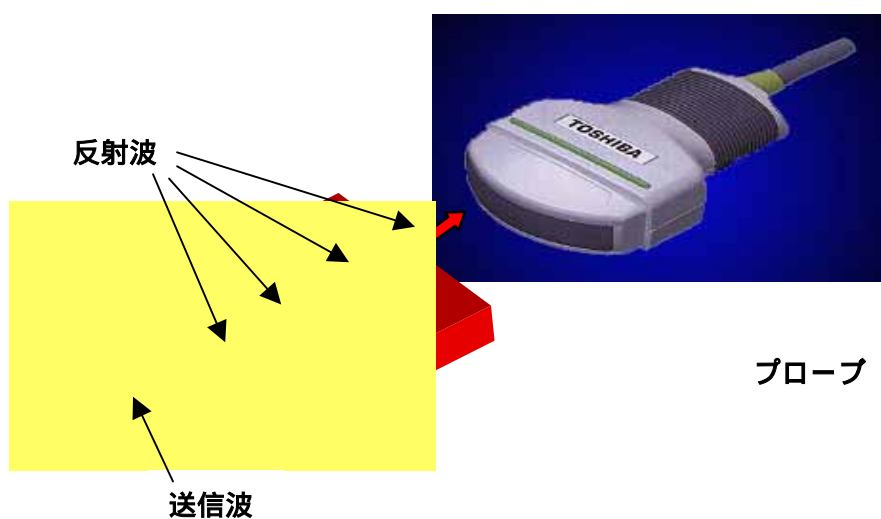


図 1-4-3 超音波プローブの送受信の様子

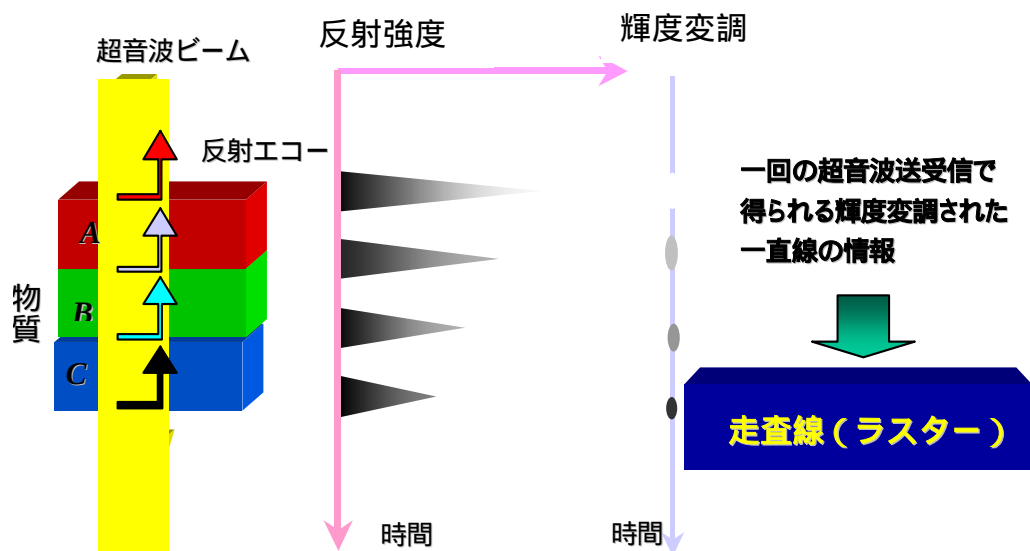


図 1-4-4 走査線（レーザー）の概念図

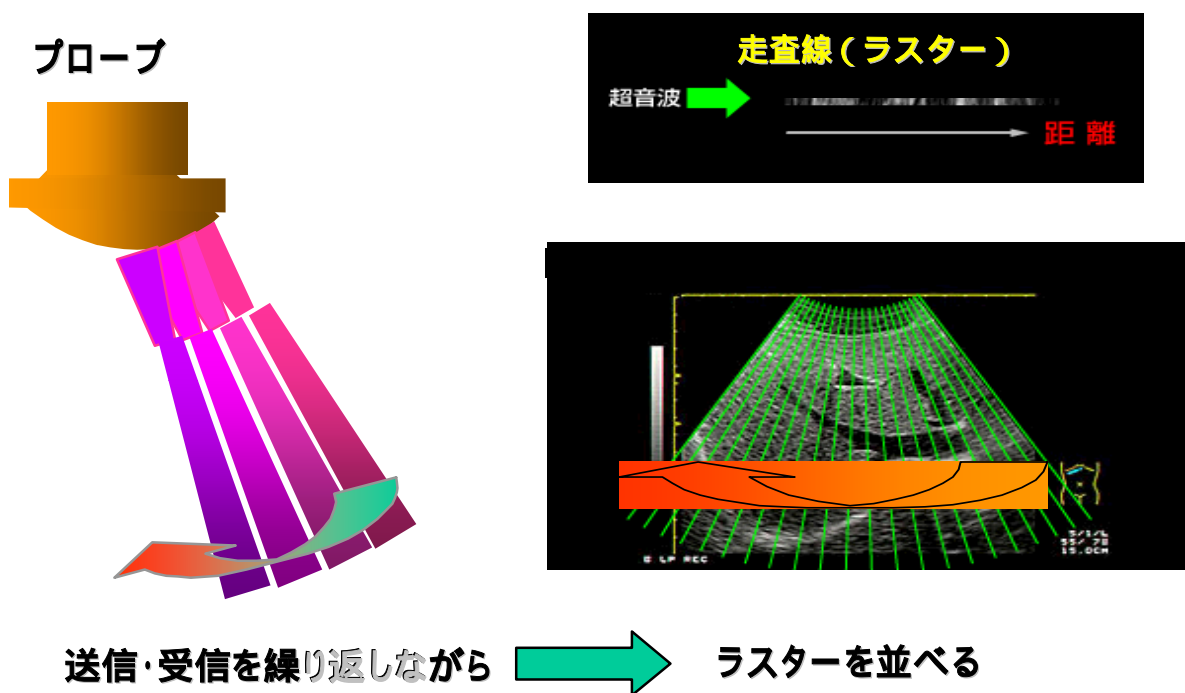


図 1-4-5 ラスターおよびラスターを並べた画像

表 1-4-1 音響インピーダンス Z_{33} の具体例

Material	Density (g/cm ³)	Sound Velocity (m/s)	Z_{33} (10 ⁶ kg/m ² s)
PZNT 92/8*	8.4	2750	23
PMNT 68/32	8.2	3450	28
PZT5H	7.4	4430	32
LiNbO ₃	4.7	7030	33
PbNb ₂ O ₆	6.2	3300	20
Al metal	2.7	6300	17
Ag metal	10.5	3600	38
PVDF	1.4	2860	4
Human Body	1.1	1270	1.4
Air	0.0013	331	0.0

*: PZNT 92/8 は $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ の $x=0.08$ とした単結晶でPZNT91/9に近い音響インピーダンスを持つ

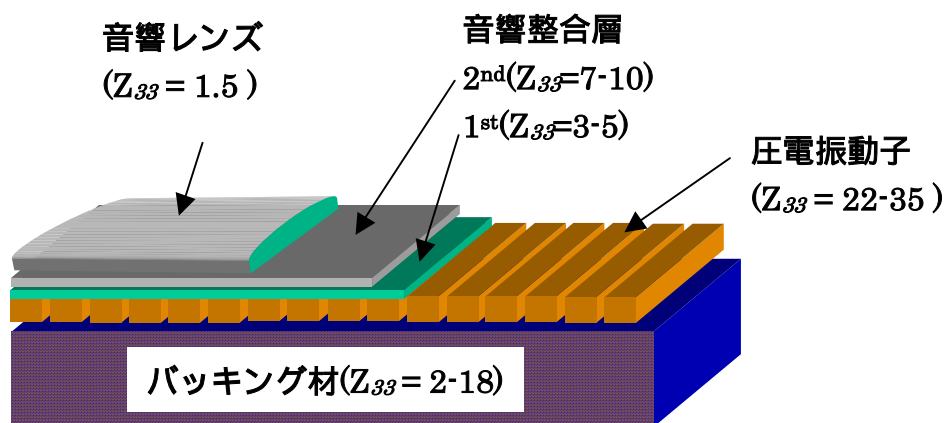


図 1-4-6 超音波プローブの構造と音響インピーダンス Z_{33} (単位:10⁶kg/m²・s)

図 1-4-6 には超音波プローブの構造とその各部分の音響インピーダンスを示す。圧電体の振動による超音波が2枚の整合層を通して人体の部位へ発信される。この際、整合層の音響インピーダンスが段階的に小さくなっているのは人体にスムーズに超音波を入れるためである。また、バックング層は人体と反対方向への超音波を吸収して測定にノイズが入らないようにしている。図 1-4-7 の a は単一パルス信号を何も付けていない圧電体振動子に入れた時の振動である。これに整合層、バックング材を取り付けることで発信される超音波が単一パルスに近い形となり、この波形の音波を使用して体内を観察する。

超音波プローブは診断装置本体から来る電気信号を超音波プローブが超音波に変換し人体へ照射、さらに超音波が体内で反射したエコーを受信して電気信号に変換して装置本体へと送信する役割を持っている。図 1-4-8 に参考までに様々な種類の超音波プローブを示した。また、現行の心臓用超音波プローブの画像を図 1-4-9 に示す。白黒の画像はラスタによる画像で B モード (Brightness mode)。赤と青で示したのは特に説明はしていないが赤血球に超音波が当たって反射する時のドップラー効果を利用して画像化した血液の流れである。

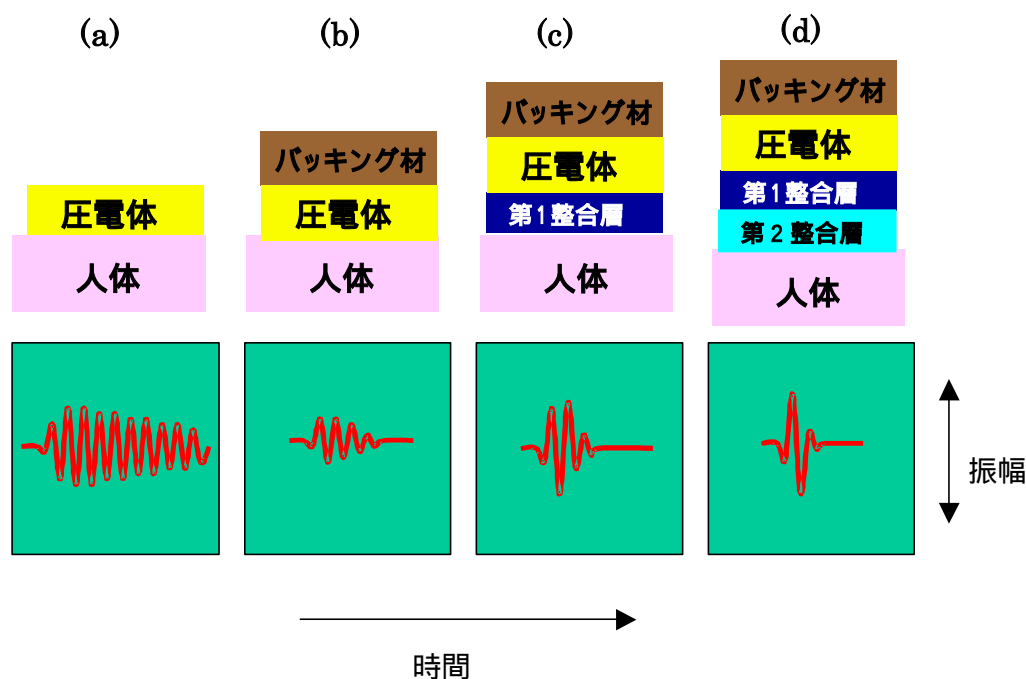


図 1-4-7 超音波波形と超音波プローブ各層の関係を表す概念図

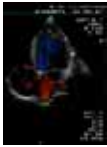
対象部位	循環器	腹部	表在・血管	体腔内
種類	セクタ型	コンベックス型	リニア型	TEE etc
形状				
画像				

図 1-4-8 色々な電子走査式超音波プローブ

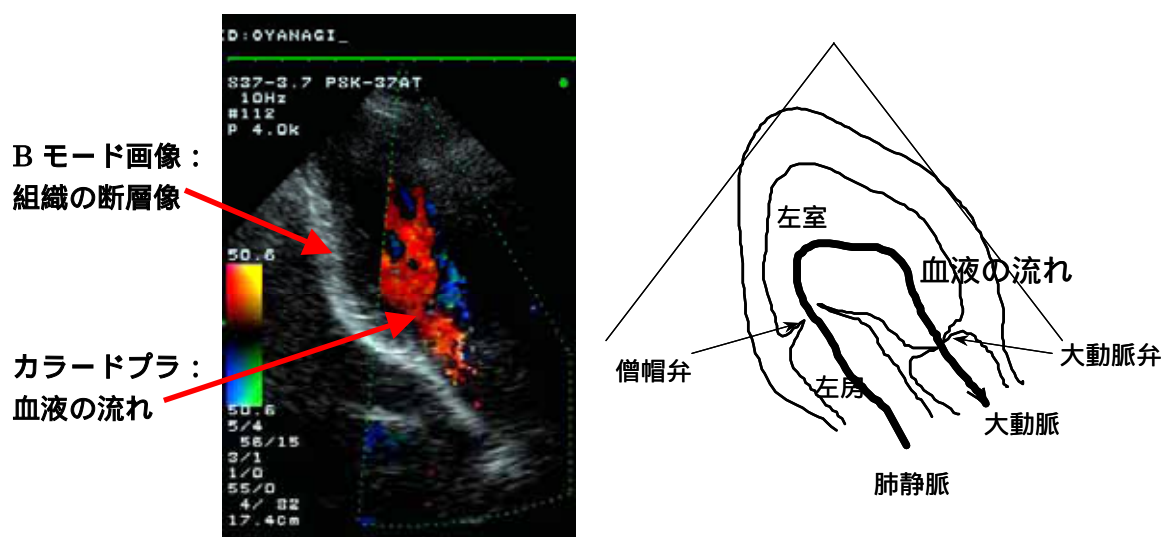


図 1-4-9 従来のプローブによる心臓の断層像と血流

1.5 超音波プローブとしての鉛系圧電単結晶への要求性能

超音波プローブとして圧電体に求められる性能は

- 1) 電気機械結合係数が大きいこと（結合係数と感度の関係は巻末付録 1 参照）
- 2) 生体との音響的整合がとりやすいこと
- 3) 電気信号の送受信回路との電氣的整合がとりやすい音響インピーダンスと周波数定数（素子厚み×共振周波数）であること
- 4) 加工性に優れること
- 5) 温度による特性劣化が小さいこと
- 6) 安価であること

などが挙げられる。図 1-4-6 の超音波プローブでは振動子形状が横長棒の振動モードが用いられ一般に電気機械結合係数は k_{33}' で表される。図 1-5-1 に電気機械結合係数 k_k 、 k_{33}' 、 k_{33} と振動子の関係を示す。本論文でも電気機械結合係数としては主に k_{33}' を測定している。

図 1-5-2 に超音波プローブとして圧電材料に要求される性能を材料別にレーダーチャートにまとめた。値段や加工性を考えるとチャートの囲む面積から言って現在の所、PZT セラミックが最適な材料であると考えられる(図 1-5-2(a))。しかしながら感度に限った性能に関するチャート(図 1-5-2(b))では鉛系圧電単結晶が有利であることが分かる。

値段や加工性などはこれから改善が可能であり、超音波プローブに限定すれば、いずれは PZT セラミックを鉛系圧電単結晶がすべて置き換える可能性が高いと考えられる。鉛系圧電単結晶の中で実用化出来そうな育成条件にあるものは PZNT および PMNT である。本研究では音響インピーダンスの点で有利な PZNT を大型化して超音波プローブへ応用することとした。

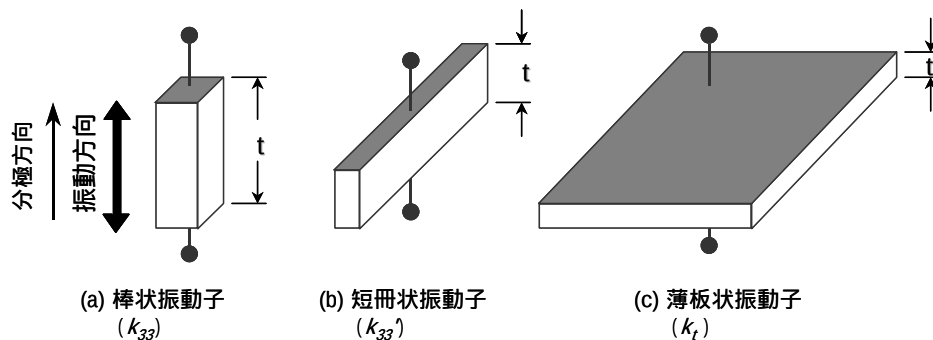


図 1-5-1 振動子形状と電気機械結合係数

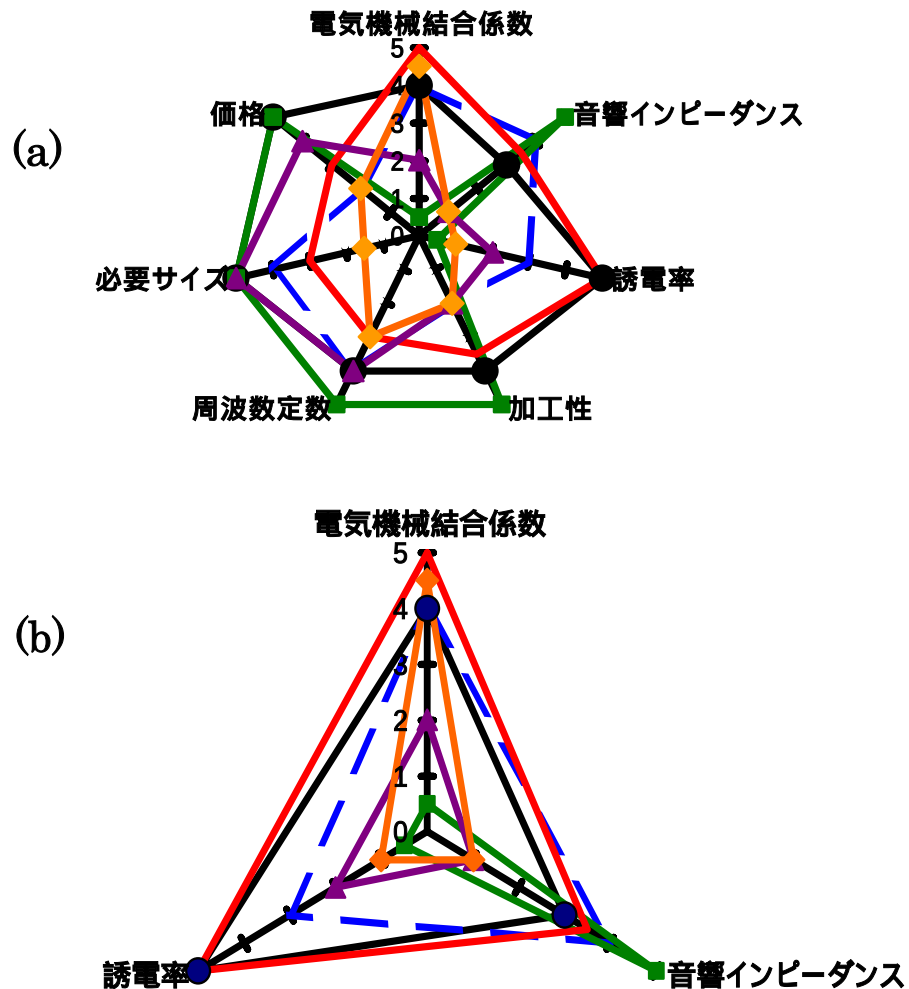


図 1-5-2 各圧電体のプローブとしての性能比較

(a)総合的要求性能 (b)性能に着目した要求性能

1.6 本研究の目的と意義

本研究の目的は鉛系圧電単結晶 PZNT を大型化して量産技術として確立することである。更に育成の観点から PZNT 単結晶を超音波プローブとして使用するために振動子を作製することである。

本研究の意義は感度の良い超音波プローブの生産を可能にすることで従来の圧電性セラミックでは観察出来なかった病巣を明瞭に深いところまで観察出来るようになることにある。このことによって早期の病巣の発見だけでなく医学の進歩にも大きく貢献することになる。また、PZNT 圧電単結晶を量産出来れば誰もが優れた圧電素子を手に入れられるようになり、新しい応用が見出されることが期待される。この PZNT による新しい技術の芽が成長して産業として発展する可能性がある。更に圧電体開発の目指すべき指針を示したことも意義深いと言える。

1.7 論文構成

本研究では高性能圧電単結晶 PZNT91/9 の実用化を目指し、世界に先駆け直径約 50mm、長さ約 30mm の大型結晶育成技術を開発した。また、本結晶の医用超音波プローブへの応用のため、電極の最適化を行い、本結晶を用いた縦 14mm、横 25mm、厚み 0.26mm の振動子を作製し電気特性を実用サイズで初めて確認することに成功した。

本論文は全 7 章から構成されている。図 1-7-1 に本論文の構成を示す。第 1 章緒論では PZNT91/9 等の鉛系圧電単結晶の歴史、鉛系圧電単結晶の基本的性質、巨大圧電効果について、超音波プローブの基礎、超音波プローブとしての鉛系圧電単結晶への要求性能、本研究の目的と意義、論文構成について述べる。

第 2 章では吊り下げ式ブリッジマン法による PZNT91/9 単結晶の育成について述べる。PZNT91/9 単結晶は通常、酸化鉛(PbO)融液中でしか成長しない。また、PbO は毒性が強く結晶育成中の蒸発が激しい。このため、融液成分および結晶成分である PbO の蒸発を抑えながら育成する方法として原料を容器に密閉出来て、比較的容易に行える吊り下げ式ブリッジマン法を用いることで炉内の温度分布、結晶核の発生方法の条件を決定し、直径 40mm、長さ 20 ~ 25mm(200 ~ 250g)の単結晶の育成に成功した。

第 3 章では量産対応の下支え式ブリッジマン法による PZNT91/9 単結晶の育成について述べる。結晶が更に大型化し直径 50mm 以上になると原料および坩堝が重くなるため吊り下げ式での育成が難しくなる。そこで坩堝を底で支える

下支え式ブリッジマン法による育成が必要となる。この場合、吊り下げ式の炉内温度分布、結晶核の発生条件をそのまま移行することは困難であり、同様な方法で結晶は育成されない。これは受け台が坩堝底を覆うために酸素供給が不十分なことと坩堝底が効率的に冷却されないためである。これを打開するために酸素による局所冷却技術を用いて結晶核発生をコントロールすることで直径50mm以上の単結晶(380g)の育成に成功、結晶の品質、圧電定数等は吊り下げ式で作製した以上のものが得られた。

第4章ではPZNT単結晶育成におよぼす過剰ZnOの効果について述べる。酸化亜鉛(ZnO)は調合の際など水分を含みやすいことから量の管理が難しく最も変動する恐れのある原料である。このためZnO量の結晶育成に対する効果を掴んで置く必要から、ZnO原料を化学量論比からずらして結晶育成実験を行った。その結果、ZnOが少ない場合は圧電性の殆ど無いパイロクロアが大量に発生し、1.5倍以上では得られた結晶に白っぽい傷などが目立ち品質が低下し、結晶は小さくなった。この結果からZnOは化学量論比の1~1.2倍が良いと考えられる。このことを踏まえ吊り下げ式ブリッジマン法で結晶を育成する際に1.01倍のZnOにて結晶育成したところ坩堝のダメージも無く良質な単結晶を育成することが出来た。そのため、現在の下支えブリッジマン法による量産にはこの組成を用いることとした。

第5章ではTi量を2mol%少なくした $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.93}\text{Ti}_{0.07}]\text{O}_3$ (以下PZNT93/7と略)単結晶育成について述べる。PZNT91/9は菱面晶相と正方晶相の転移温度 T_{rt} が75℃付近にある。 T_{rt} を超えると圧電定数等の性能が低下するため超音波プローブの感度が低下する恐れがある。このため T_{rt} の高い材料も考慮しなければならない。そこで T_{rt} が高めにあると予想されるPZNT93/7の育成を行った。育成方法は吊り下げ式ブリッジマン法で行った。育成条件はPZNT91/9と同条件では育成せず溶解温度を高くする必要があった。これは原料であるペレットのTi量が少なくなることによって溶解し難くなっていることが考えられる。得られた結晶は T_{rt} が110℃とかなり高く、温度に対しては安定であるがTi量が少なくなることによって加工性が低下した。加工技術が改良されればPZNT93/7は魅力的な材料であることが確認された。

第6章では焼き付けAg電極を用いたPZNT91/9圧電単結晶振動子の作製について述べた。得られた結晶をスライス後、振動子として電極成形をする場合、現行の圧電セラミック振動子と同様の焼き付け銀電極を用いることがコスト面から考えて理想的である。しかしながらPZNT91/9単結晶に従来の銀電極を使用すると誘電率の低下が起こる。この原因は焼き付け銀電極に含まれるガラスフリットの量と種類に関係があることが分かった。一般的なガラス成分 B_2O_3 や

SiO₂を含む銀電極は焼き付けにより単結晶の表面に圧電性の殆ど無いパイロクロア相を形成し誘電率を低下させる。パイロクロア相が厚い場合はパイロクロア相とPZNT91/9 単結晶との界面に亀裂が生ずるために電極剥がれ等の故障が発生する。また、誘電率の低下はB₂O₃やSiO₂が含まれない場合も発生する。これは銀が焼き締まる際に振動子表面に引っ張り応力を加えるため自発分極が動きにくくなるためと予想される。以上の理由からガラス成分はPbOを主成分としたB₂O₃やSiO₂を含まないこと、ガラスフリット量は銀に対して 5%以下のものが好ましい。焼き締りによる誘電率の低下を防ぐためには銀の焼結粒が成長しない程度の温度が好ましく、出来るだけ低温で焼き付け、電極厚みも出来るだけ薄い方が良い。このような観点から改良電極作製、これを使用して作製した振動子は誘電率の低下が少なく信頼性が高いことが確認された。また、この電極を用いた振動子を用いて作製した超音波プローブは従来のセラミックプローブの 2 倍の感度を有することが示された。

第 7 章総括では本研究のまとめと今後の課題と展開について述べる。

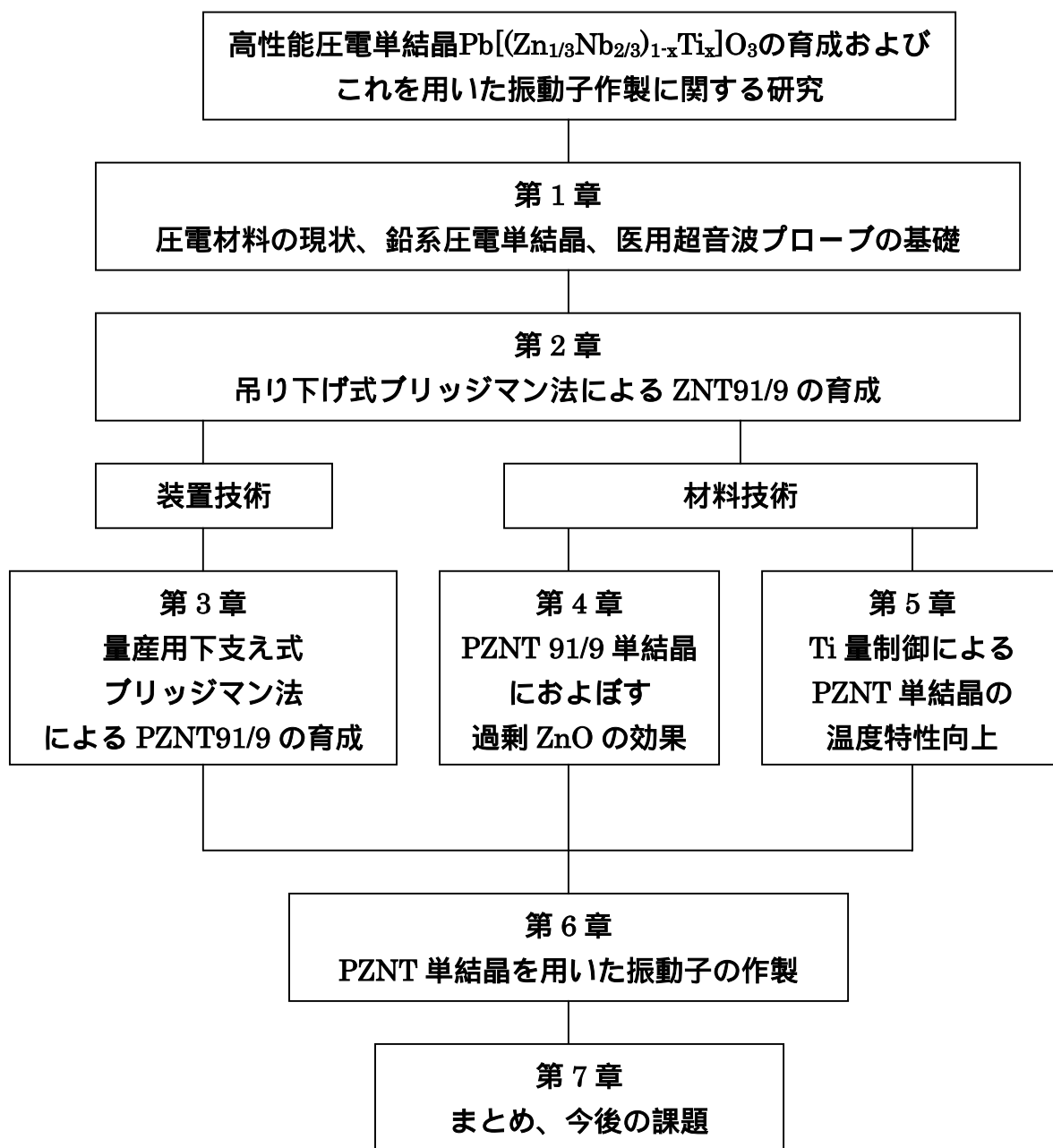


図 1-7-1 本論文の構成

参考文献

- [1] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Dielectric and piezoelectric properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 single crystals," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 21, No. 9, pp. 1298-1302, 1982
- [2] T. R. Shrout, Z. P. Chang, N. Kim and S. Markgraf, "Dielectric behavior of single crystals near the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -(x) PbTiO_3 morphotropic phase boundary", Ferroelectrics Letters, vol. 12, pp. 63-69, 1990
- [3] K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals grown by solution Bridgman method," Key Engineering Materials Vols. 157-158, pp. 95-102, 1999
- [4] T. Kobayashi, S. Shimanuki, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Improved growth of large lead zinc niobate titanate piezoelectric single crystals for medical ultrasonic transducers," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, No. 9B, pp. 6035-6038, 1997
- [5] S. Saitoh, T. Kobayashi, T. Takeuchi, K. Harada, S. Shimanuki, and Y. Yamashita, "Improved images by a 3.5 MHz array probe using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 single crystal," Proc. SPIE 3664, pp. 147-154, 1999
- [6] 嶋貫専治、山下洋八, "TSSG による PZN-PT 単結晶の育成," 日本セラミックス協会年会、2A12、pp. 184, 1998
- [7] 山下洋八、斉藤史郎、原田耕一, "リラクサー系圧電単結晶振動子の研究動向" 日本工業出版、超音波 TECNIO 第 11 巻第 9 号、pp.10-51, 1999
- [8] N. Yasuda, H. Ohwa, M. Kume, and Y. Yamashita, "Piezoelectric Properties of High Curie Temperature $\text{Pb}(\text{I}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Binary System Single Crystal near a Morphotropic Phase Boundary," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39, No. 2A, pp. LL66-68, 2000
- [9] Y. Yamashita and S. Shimanuki, "Synthesis of lead scandium niobate-lead titanate pseudo binary system single crystals," Mater. Res. Bull. Vol. 31, No. 7, pp. 887-895, 1996
- [10] Y. Yamashita and K. Harada, "Crystal growth and electrical properties of lead scandium niobate-lead titanate single crystals," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, No. 9B, pp. 6039-6042, 1997

- [11] K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Crystal growth and electrical properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals produced by solution Bridgman method," J. Am. Ceram. Soc., vol. 81, no. 11, pp. 2785-2788, 1998
- [12] K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Effect of fired Ag electrodes on electrical properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals," J. Ceram. Soc. Jpn Vol. 106, pp. 116-118, 1998
- [13] Y. Yamashita, "Crystal growth and electrical properties of lead scandium niobate-lead titanate single crystals," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 33, No.9B, pp.5332-5335, 1994
- [14] S. Fushimi and T. Ikeda, "Single crystals of lead titanate solid solutions," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 3, pp. 171-172, 1964
- [15] S. Fushimi and T. Ikeda, "Phase equilibrium in the system $\text{PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$," J. Am. Ceram. Soc., vol. 50, no. 3, pp. 129-132, 1967
- [16] K. Tsuzuki, K. Sakata, G. Ohara, and M. Wada, "The growth of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ single crystals," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 12, No. 10, pp. 1500-1503, 1973
- [17] K. Tsuzuki and K. Sakata, "Dielectric properties of single crystals of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ solid solutions ($x \sim 0.5$)," Ferroelectrics, vol. 8, pp. 501-503, 1974
- [18] R. Clarke and R. W. Whatmore, "The growth and characterization of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ single crystals," J. Crystal Growth, vol. 33, pp. 29-38, 1976
- [19] T. Hatanaka and H. Hasegawa, "Dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ single crystals including monoclinic zirconia," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, No. 9B pp. 5446-5448, 1995
- [20] S. E. Park and T. R. Shrout, " Relaxor based ferroelectric single crystals for electro-mechanical actuators," Mater. Res. Innov. vol.1, no.1, P.P.20-25,1997 (Germany)
- [21] S. E. Park and T. R. Shrout, "Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers," IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect., Freq. Contr., Vol. 44, No. 5, pp. 1140-1147, 1997

- [22] 和田智志、鶴見敬章, "エンジニアード・ドメイン構造を導入した強誘電体単結晶における巨大圧電効果" 日本セラミックス協会、セラミックス、第 35 巻 5 月号、pp.349-354, 2000
- [23] 和田智志、鶴見敬章, "圧電単結晶の巨大圧電効果とドメイン構造" 化学工学会、化学工業、第 11 月号、pp.858-866, 1999
- [24] 和田智志, "強誘電体のドメイン現象" 第 77 回電子セラミック/プロセス研究会予稿集、東京、2002 年 3 月 16 日
- [25] 東芝メディカルHP : <http://www.toshiba-medical.co.jp/tmd/lecture/index.html>

第2章 吊り下げ式ブリッジマン法による PZNT91/9 単結晶育成

2.1 はじめに

PZNT91/9 単結晶は通常、酸化鉛(PbO)融液中でしか成長しない。また、PbO は毒性が強く結晶育成中の蒸発が激しい。このため、融液成分および結晶成分である PbO の蒸発を抑えながら育成する方法として原料を容器に密閉出来て、比較的容易に行える吊り下げ式ブリッジマン法を用いた[1]。炉内の温度分布、結晶核の発生方法の条件を決定し、直径 40mm、長さ 20～25mm(200～250g)の単結晶の育成に成功した。ここでは主に比較的初期の結晶育成実験について述べ、その後の改良点について述べる。

2.2 実験方法

2.2.1 育成方法

はじめに化学量論比に調合した PZNT91/9 単結晶原料をアルミナサヤで 800 ℃ × 4h (100 ℃/h 昇温) 仮焼した後、仮焼粉体をアルミナ製擂潰機で 5 分間粉砕の後に 5wt% PVA (ポリビニルアルコール) をバインダーとして粉体の 5wt% を加え、更に 20 分間攪拌した。バインダーが混合された後、造粒し、直径 37mm の円筒の金型にて約 100g のペレットを成型した。これを 800 ℃ × 4h 脱脂して 1000 ℃ × 4h 焼成した[2]。仕込みのペレット全重量は約 500g であった。

結晶育成に用いた白金坩堝の直径は 40mm、長さは 200mm、厚み 0.4mm であった(石福金属製)。坩堝の蓋はアルミナ製の板を錘として抑えて育成中に蓋がずれないようにした。また、図 2-2-1 に示すような a) 直径 10mm、長さ 25mm の円柱を溶接したもの、b) 円柱に孔を開けて直径 3.5mm の冷却棒を吊下げたものの、c) 冷却棒を直接溶接したもの、d) 何も溶接しない坩堝の標準品の 4 種類の坩堝を作製した。冷却棒の坩堝底からの長さは 100mm であった[3]。

また、吊り手の固定方法を図 2-2-2 に示す。アルミナ管に穴を開け、図示した形状の白金治具を直径 0.35mm の白金/ロジウム(=90/10)線で固定。更に吊り手を図のような形で坩堝に固定する。この時白金棒の折り曲げ部を細い白金線で巻いておくことが重要である。これを行わないと線は伸びて坩堝が落下する事故となる。また、吊り下げ部に一部白金/ロジウム線を使用した但是这は強度を必要とする場所のみで出来るだけ白金を使用することが望ましい。育成中にわずかに漏れ出す PbO 蒸気が白金/ロジウム線を腐食してしまうからである。

電気炉は 2 連式で上段炉が 1130 ℃ 設定、下段炉は 700 ℃ 設定で 24h 保持した後に、温度分布を測定した。測定には 100cm の熱電対を約 90cm のアルミナ管に通し、熱電対の先端が約 1cm アルミナ管から出るようにしたものを用いた。

これを炉体の上方から垂直に炉心管中央に下ろし、所定の位置にて 5 分間保持した後に測定をするという方法を繰り返した。測定後、炉を冷却して、この温度分布を基に原料を詰めた坩堝を初期位置にセットした。セット位置は上段炉の表面から 150mm の位置で、温度分布のピーク位置のやや上方であった。この後、温度分布測定時と同様な温度設定を行い、育成終了時まで保持された。コントローラが設定温度に達してから 24h 後坩堝を降下させた。坩堝が十分に下降し、坩堝底位置が温度分布のほぼ平坦となる位置に達した時に育成を終了させ、上段炉下段炉とも 100 /h にて室温まで降温した。育成期間中は酸素を 1 ㍈/分流入して坩堝および結晶の還元防止に努めた（坩堝の侵食に関する考察は巻末付録 2 を参照）。坩堝の降下速度は 0.35mm/h、育成期間は約 30 日間であった。育成に用いた装置を図 2-2-3 に示す[4]。

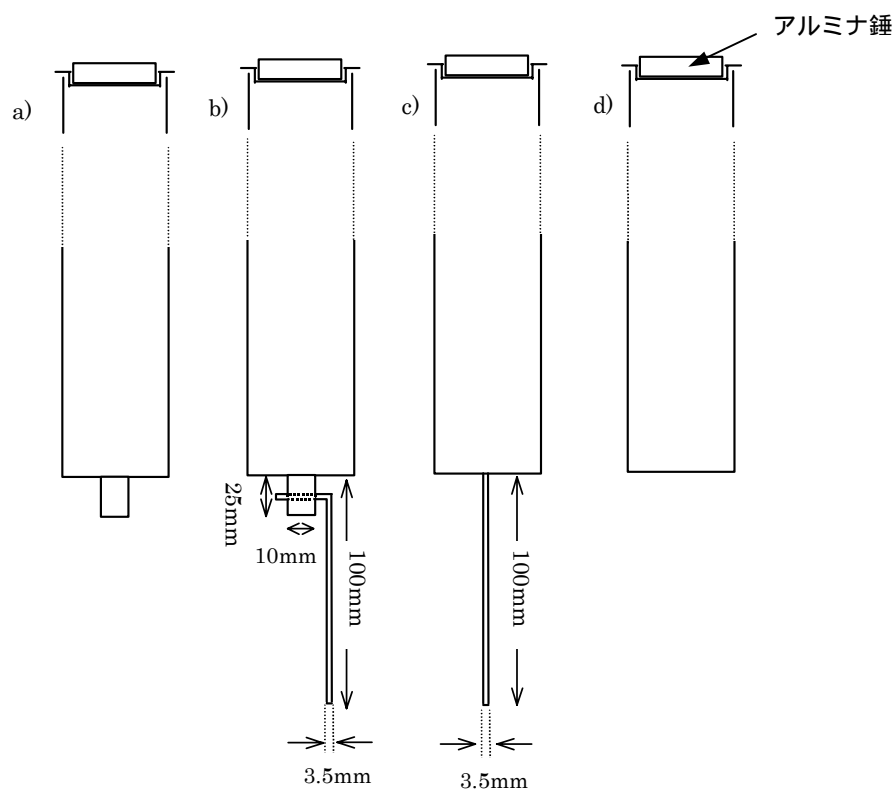


図 2-2-1 実験に使用した色々な坩堝のデザイン[2]

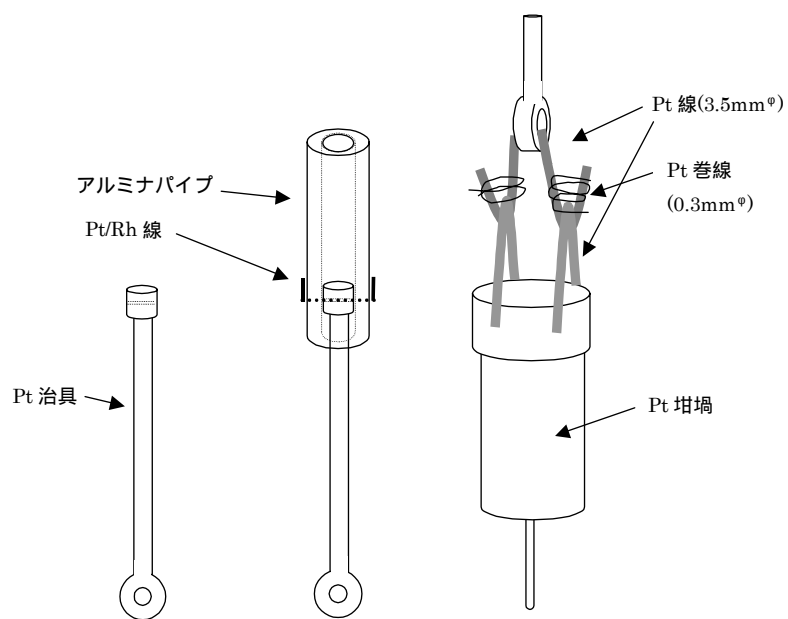


図 2-2-2 坩堝吊り下げ方法

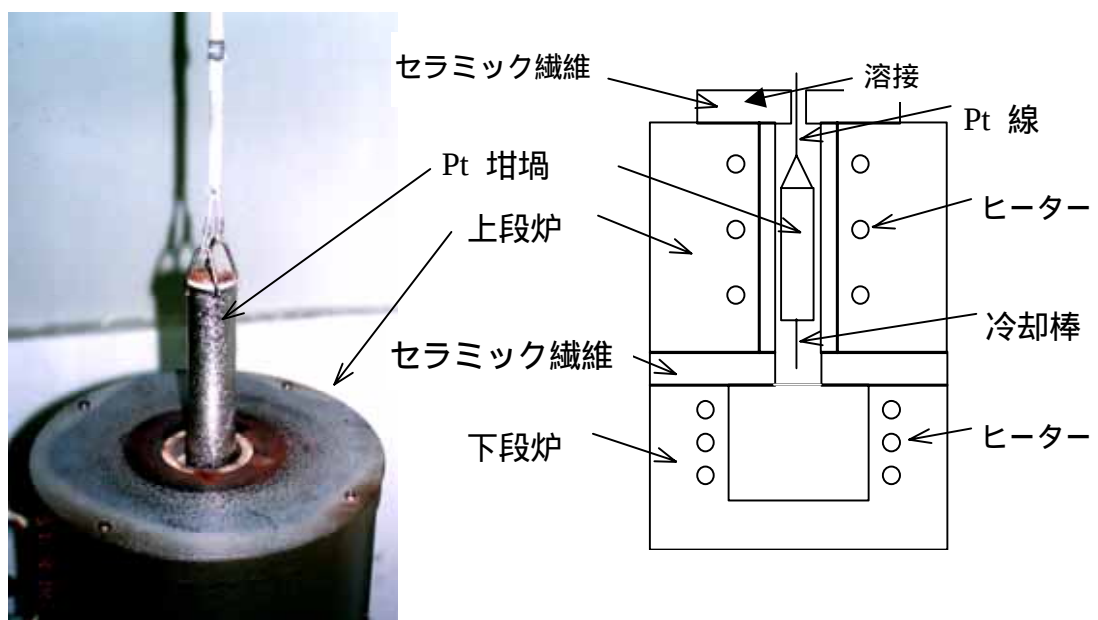


図 2-2-3 吊り下げ式ブリッジマン法に用いた炉体[4]

2.2.2 取り出しおよびスライス

育成後の結晶の取り出しは白金坩堝をペンチで剥き、PZNT91/9 単結晶を酢酸（純水：酢酸 = 3：1 体積比）にて 24h 煮沸洗浄しフラックスおよび残留 PZNT91/9 原料を洗浄した（図 2-2-4）。酢酸の蒸発を防ぐために洗浄ビンには蛇管付きの蓋をして、蛇管を水冷した。

結晶のスライスは光学技研(株)に依頼した。X線ディフラクトメーター（リガク製，2991F2）にて方位を決定した後、<001>面を内周刃ダイヤモンドカッター（岡本工作機械製 ASM-100A）ブレード径 150mm，ブレード厚み 0.280mm，1500rpm，送り速度 5mm/min にて厚み 400 μ m にてスライスした。

2.2.3 電氣的測定

切り出されたウエファの両面を#2000、260 ~ 270 μ m 厚みに研磨してから 4mm $\times$ 4mm の平板をダイサー（DISCO 製、DAD- 2H/6T）により切り出し、Au をスパッタにて約 200nm 形成した（厚みは出力と時間で換算）。また、この状態で誘電率、誘電損失を測定した。誘電率および誘電損失の温度特性は東芝製パソコン（J-3100，386SXZS）によりコントロールされた LCR メーター（HEWLETT PACKERD 製 4284A）および小形電気炉（アサヒ理化製作所製 ARF-50K）にて 2.5 間隔で 30 ~ 250 の範囲で自動測定した。キュリー温度 T_c は 1kHz で測定した誘電率のピークで定義した。

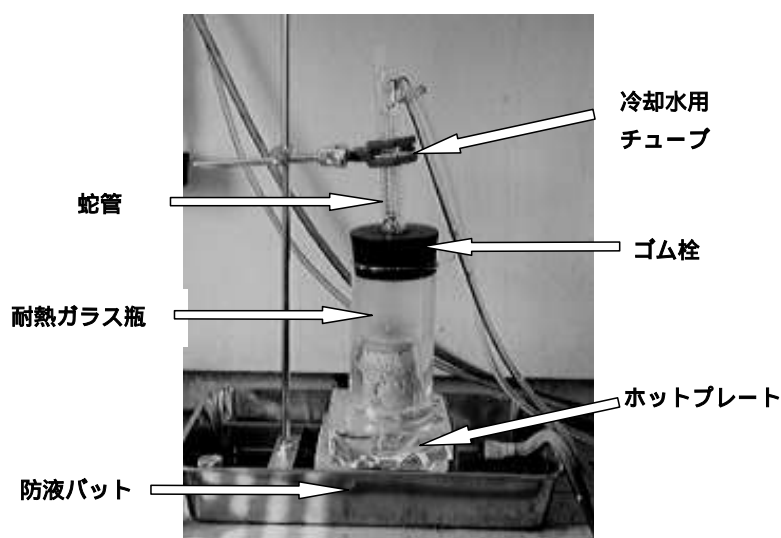


図 2-2-4 結晶洗浄の様子

2.3 結果および考察

図 2-3-1 に結晶育成に使用した原料ペレットの写真を示す。ペレットの色は黄色でほぼ全てがパイロクロア構造であった。得られたペレットの密度は 5.5g/cm^2 であった。ペレットの作製状況によっても結晶育成条件は大きく左右されるため作製条件および仕上がり後の密度等を厳密に管理することが必要である。例えば、原料粉末を成型する際、添加バインダー量が僅かに増えたり、プレスする装置が変わったりするだけで溶解条件が変化してしまい、結晶が育成しなくなることがあった。

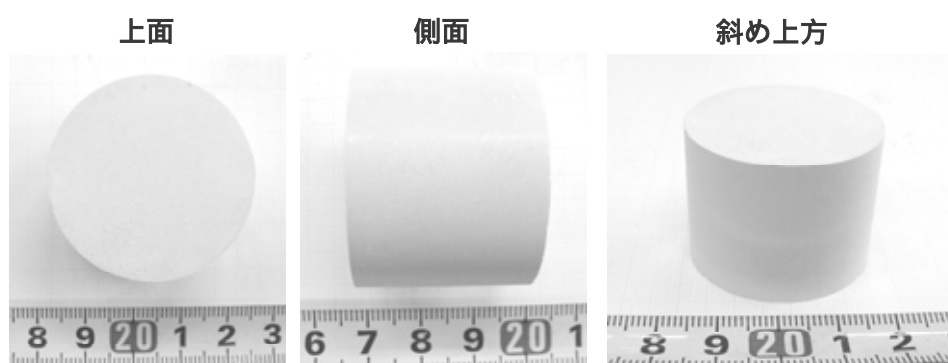


図 2-3-1 PZNT91/9 原料ペレット

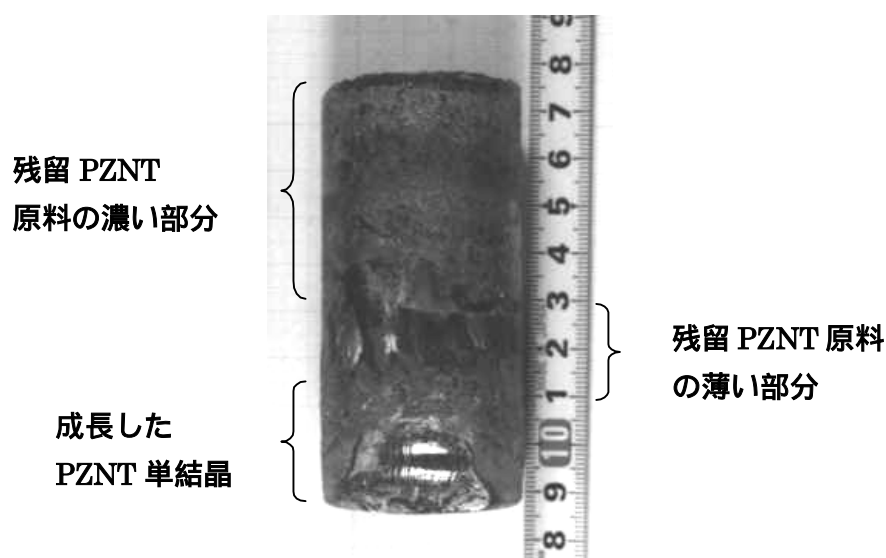


図 2-3-2 結晶洗浄前の様子

図 2-3-2 に坩堝から取り出された直後の結晶(c)の写真を示す。底には厚み 20mm 程の結晶が観察され、その上に残留原料と PbO フラックスが固まっている。単結晶と残留原料および PbO フラックスの境界部は PbO が濃くなっており、若干直径が大きくなっている。

図 2-3-3 には洗浄後の結晶 a) ~ d)を示す。結晶 c)以外は全て細かい結晶が固まった状態（多核化）で大型の結晶は析出していない。結晶 c)は大型に単核化して成長している。サイズは直径約 40mm、長さ約 20mmで重量は約 200g だった。仕込み原料の約 40%が結晶化したことになる。また、図 2-3-4 に切り出された全ウエファ、図 2-3-5 に拡大した 1 枚を示す。結晶にはクラックが発生しているがこれは PbO フラックス膨張が原因と考えられる。しかしながら面積は十分得られており、心臓用プローブの試作には十分耐えられる。ドメインもはっきり観察出来て、概観上品質は良好である。図 2-3-6 に鏡面研磨したウエファを示す。As-cut でははっきりしないが鏡面に研磨することで結晶が透明な部分と白濁した部分の 2 つの構造が観察される。ここに示すウエファは結晶が[001]方向と僅かに傾いて成長しているため 1 枚のウエファではあるが育成時期は中期から後期にわたっている。図 2-3-7 は結晶成長と切り出されたウエファの関係を示す図である。切り出したウエファには結晶成長の方位によって育成時期の分布が異なっている。図 2-3-6 の白濁部は成長後期に育成されたもので、透明部は成長中期に育成された部分にあたる。原因は明らかになっていないが白濁部は結晶育成の初期部分および後期部分に発生することが経験的に分かっている。Ti 量の異なる他の組成に対しても白濁部の発生位置の傾向はほぼ同じであるため組成によるものでは無いと予想される。

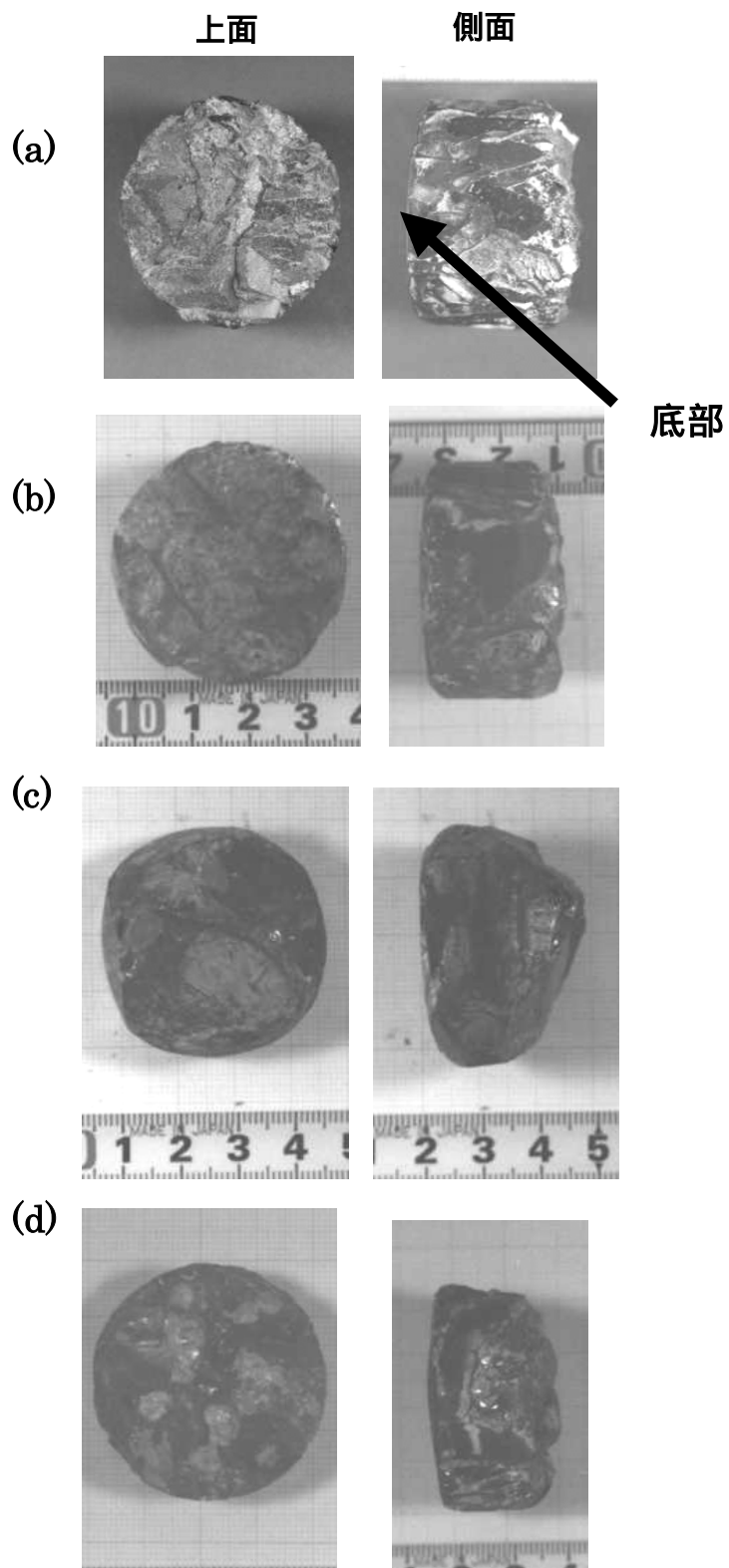


図 2-2-3 洗浄後の結晶

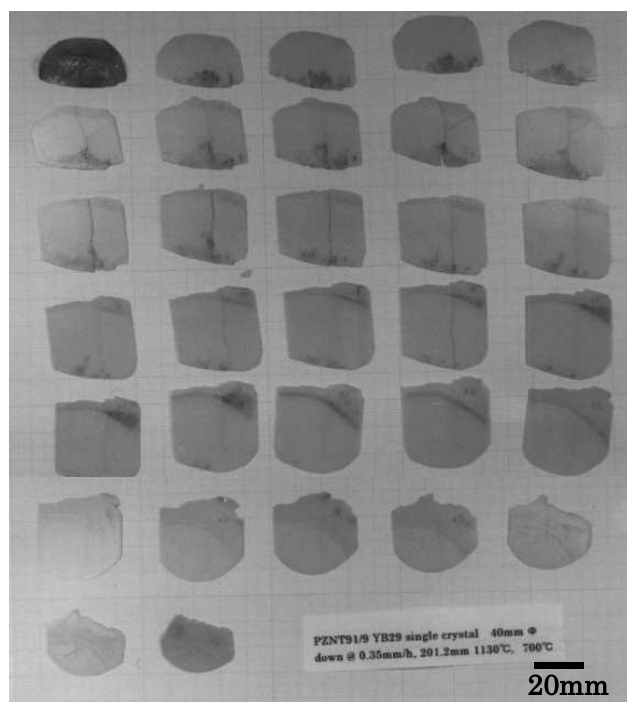


図 2-3-4 切り出された全結晶ウエファ

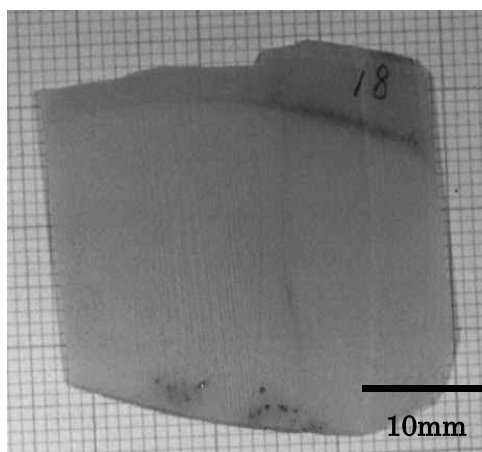


図 2-3-5 切り出された結晶ウエファ(拡大)

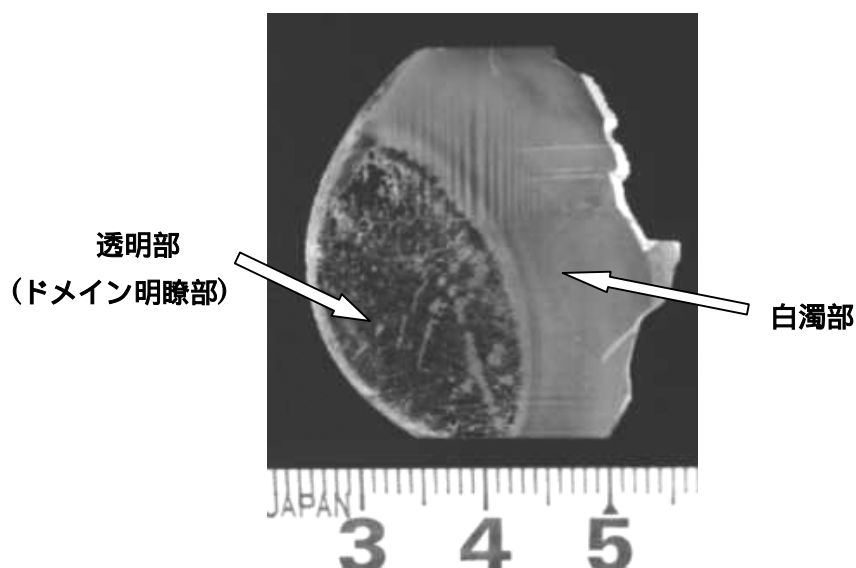


図 2-3-6 鏡面研磨したウエファ[2]

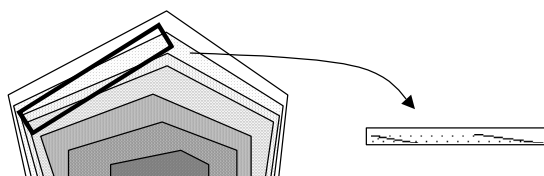


図 2-3-7 結晶成長と切り出されたウエファの関係を示す図

表 2-3-1 PZNT91/9 のドメイン明瞭部と白濁部、
PZT5H セラミック特性比較[5]

	PZNT91/9		PZT5H
	ドメイン明瞭部	白濁部	
誘電率(25℃、分極前)	8900	2000	3100
誘電損失(%)(25℃、分極前)	2.1	3.1	2.0
電気機械結合係数 k_{33}' (%)	86	79	68
キュリー温度(℃)	185	175	195
転移温度 T_{rt} (℃)	85	105	---

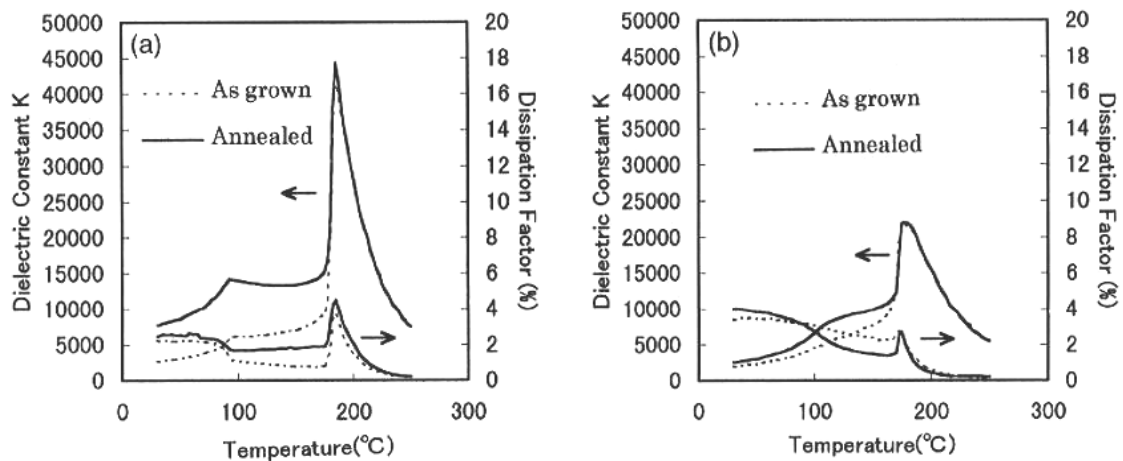


Fig. 5. Temperature dependence of dielectric constants and dissipation factors of (a) transparent specimen and (b) opaque specimen from lot 3 ((····) as-grown and (—) annealed at 400°C for 10 min).

図 2-3-8 熱処理前後の PZNT91/9 誘電率の温度特性[2]

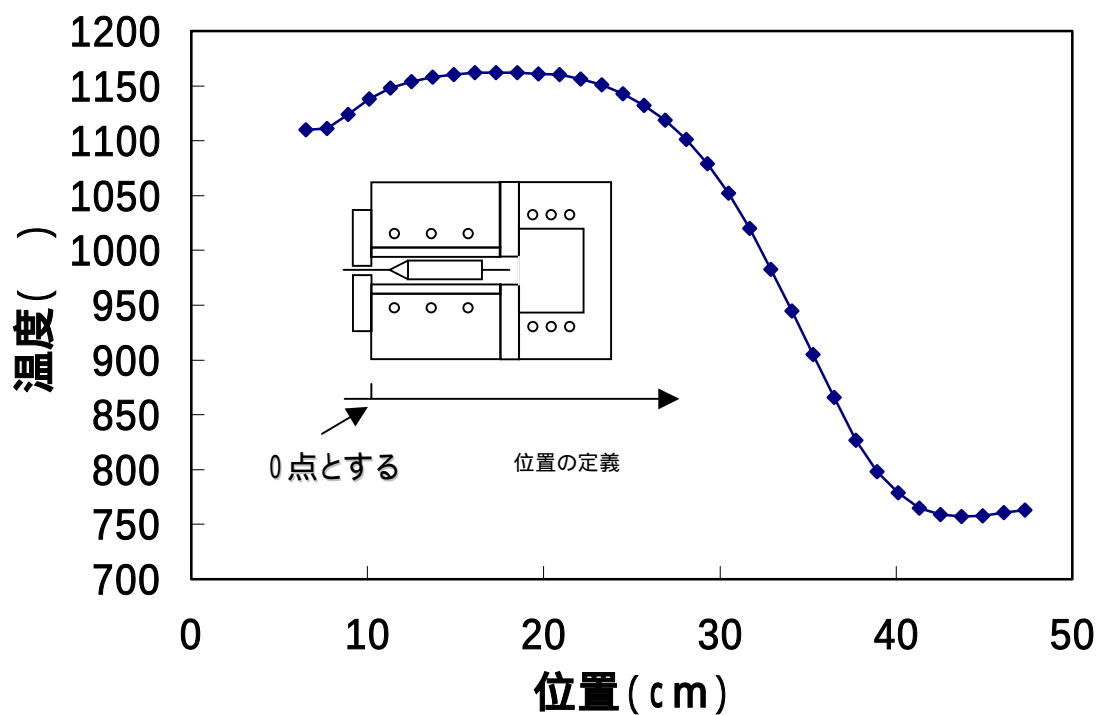


図 2-3-9 育成炉の温度分布

表 2-3-1 に今回作製した結晶のドメインの明瞭な部分と白濁した部分および PZT5H セラミックの電気特性の差を示す[5]。電気機械結合係数 k_{33} はドメイン明瞭部で 88% と非常に大きく、白濁部では 79% とかなり小さい。誘電率もドメイン明瞭部は 9000 近くあり、白濁部は 2000 程度と小さい。図 2-3-8 には誘電率の温度特性の差を示す。熱処理の前後で値が変わっているがこれは熱により結晶育成や加工で発生する応力が緩和されるためで熱処理後の値が本質的な本結晶の値である。白濁部は誘電率の温度特性カーブが潰れたようになっており、何らかの欠陥を含んでいることが予想される。従って、振動子作製にはドメイン明瞭部を用いることとした。

図 2-3-9 に炉の温度分布を示す。温度勾配は 1100 で $\Delta T \sim 20$ /cm、1000 では $\Delta T \sim 30$ /cm であった。この温度勾配を実現しようとする場合、ヒーターに大電力を送り込むことが必要になるため、一般のカンタルヒーターではほぼ限界の値である。このような育成方法では 5 回程度の育成でカンタルヒーターは切れる。更に結晶径を大型化し、下支えで育成する場合、同様の温度勾配を得るためには炉体の構造上ヒーターにはより大きな負担がかかる。このため一般的なカンタルヒーターでは量産は困難である。量産用の炉にはスーパーカンタルなどの大電力に耐えられる高温用ヒーターを用いる必要がある。

2.4 その後の改善点

ここまで吊り下げ式ブリッジマン法による PZNT91/9 の単核化育成の実験について述べてきたが更に実験を重ねてゆくことで明らかになったり、結晶育成方法がより改善されたりした[3-5]。この点について以下に述べる。

2.4.1 育成条件の改善

従来、溶解温度 1130 で 24h としていたがヒーターの能力上、これ以上の温度が難しかったからであり、理想的には高温で短時間溶解した方が効率は良い。図 2-4-1 に示すのは PZNT91/9 の状態図である[6]。○が容器蓋を溶接で閉じた時の溶解温度、●が容器蓋を溶接で閉じた時の凝固温度、*は容器蓋を開けた場合の溶解温度を示している。1050 あたりに PZNT91/9 : PbO = 45:55 (mol 比) とした時の溶解温度があるが育成原料がパイロクロアのペレットであるため溶解温度は実際もう少し高く、坩堝底の温度で 1145 、10h 保持することでペレットは完全に溶解される。この温度を実現するためには従来のカンタルヒーターでは難しいため、高温対応のスーパーカンタルヒーターを使用した。更に高温で短時間にて溶解することも可能であるが余程気をつけないとメルトダウン

の恐れがある。保護回路などのしっかりした量産装置では効率化のために行うべきであるが実験室ではこの程度で十分と考えられる。

原料を完全に溶解した後、今度は 1145 の高温は必要ないため、従来の温度分布に設定を戻す。ピーク温度で 1130 程度になる。温度勾配が付き難い炉体ではピーク温度を高め設定して 1100 付近での温度勾配 $\Delta T > 20$ /cm とする。坩堝の初期位置から結晶育成開始の位置までは 10 ~ 1mm/h で移動させる。あまり早いと多核化などの不具合の原因となる。結晶育成開始温度は状態図からすると 1050 付近であるが融液対流を安定させるなどの余裕を持たせるため 1060 ~ 1100 から開始している。

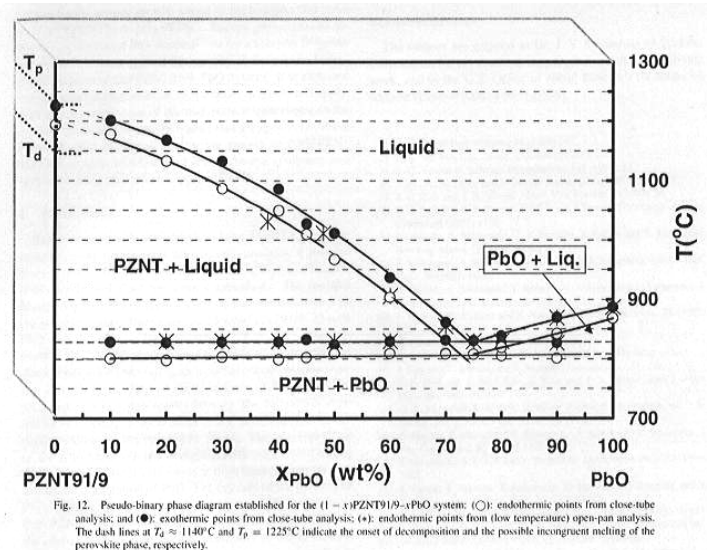


図 2-4-1 PZNT91/9 と PbO の組成比に対する状態図[6]

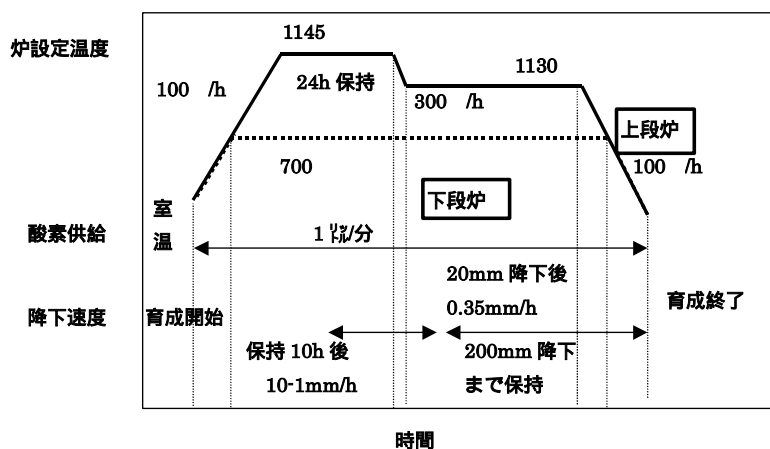


図 2-4-2 育成炉のコントロール

また、このような長時間の育成を行う場合は温度設定を同じにしても毎回同じ温度にはならない。結晶育成を重ねる度にヒーター、コントロール用熱電対(ヒーターの直ぐ近くに配置)、炉体が劣化するためである。従って核発生に最も重要な坩堝底の温度をモニターすることで温度コントロールを行う。実際には冷却棒の溶接部に熱電対を縛り付けて測定を行う。熱電対は育成の度に温度校正を行うか新しい熱電対を用いることが望ましい。育成速度については 0.2 ~ 1.0mm/h まで色々行ったが 0.3 ~ 0.35mm/h が最適で、これより遅いと長く成長するが白金の混入などで黒っぽくなる。また、あまり早いと殆ど成長しないか多核化してしまう。

育成条件の改善は結果的に育成時間の短縮になり、次の項目を達成出来た。

1. 育成周期の短縮で生産性が向上した
2. 高温域で坩堝を保持する時間が短縮するため坩堝の劣化が少なく事故が激減した
3. 白金の混入が防止出来たため結晶品質が向上した
4. 白金の蒸発が抑えられて回収量が増えた
5. ヒーターの劣化を抑え、寿命が延びた

現在最適と考えられる育成条件を図 2-4-2 にまとめた。

2.4.2 坩堝形状

坩堝形状は様々なタイプがあるがブリッジマン法で使用されるものは坩堝底が円錐状に鋭くなった先尖形坩堝が一般的である。しかしながらこの坩堝を PZNT91/9 育成に使用した場合、単結晶は育成せず、数個の結晶に多核化して育成する。また、種結晶を用いての育成は図 2-4-3 のような形状の坩堝によるのが一般的であるが PZNT91/9 では種に原料が繋がらない。



図 2-4-3 一般的な種結晶を用いた単結晶育成用坩堝

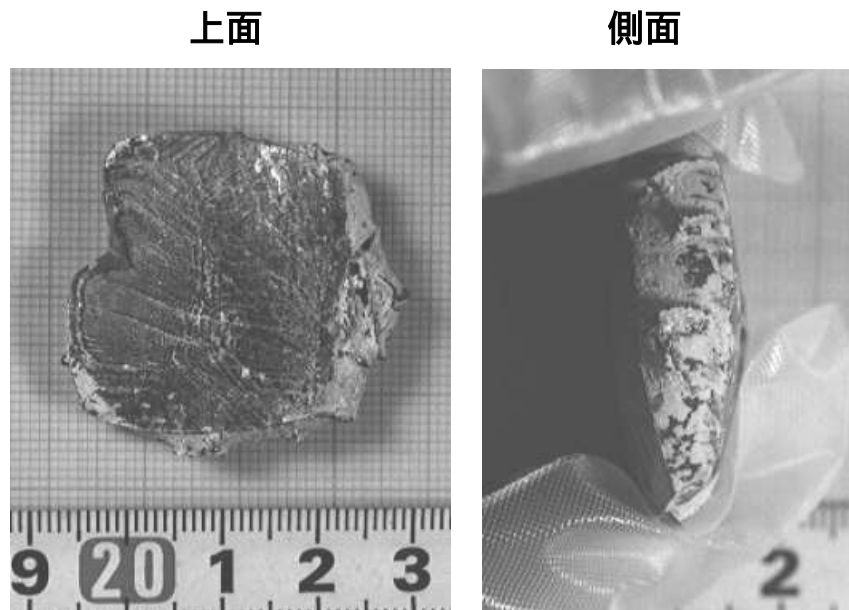


図 2-4-4 育成初期に停止した結晶

図 2-4-4 は育成開始初期にヒーターが切れて育成が止まった場合の写真で結晶育成初期の様子を示している。育成開始初期には結晶が水平方向に成長していることが分かる。この様子から図 2-4-5 にブリッジマン法による PZNT 結晶育成過程の予想図を示す。初め均一な融液(1)は坩堝底が冷やされることで温度の最も低い部分に析出する(核発生)。核周辺の原料は薄くなり原料が拡散し始める(2)。温度の低い領域に沿って結晶は成長するので原料を取り込みながら水平方向に成長し、続いて縦方向に成長する(3)。実際は拡散と結晶成長は同時進行であるため縦方向の成長速度は遅く、水平方向の成長速度は速く進行する。(これは原料の拡散が結晶成長に比べて遅い場合に相当し、原料の拡散が結晶の成長より早い場合は等方的な成長となることが予想される。)また、PZNT91/9 単結晶の成長は原料が薄くなると次第に成長速度が遅くなり最後には成長に原料の拡散が追いつかなくなり(4)、今まで成長を続けてきた結晶面とは違う原料の濃い場所に結晶が析出して成長を開始する(5)。

先尖形坩堝の場合は核発生までは同じだが結晶の析出条件に合った濃度、温度を兼ね備えた場所が結晶表面の位置よりも上方の坩堝の円錐形部分である場合(つまり頂角の角度が鋭い場合)、結晶は坩堝の円錐形部分に多核化して析出する。図 2-4-6(a)の の位置での温度 T_1 と の位置での温度 T_1' を比較した場合、熱伝導は白金の方が良いので T_1' の方が低くなる。原料の濃度も の位置が濃いため、 の位置に結晶析出が起こる。 の位置はこれと等価な位置が円錐斜面に沿った円

周上に存在する(図 2-4-6(b))。核発生地点が多数存在するために多核化した結晶が育成される。

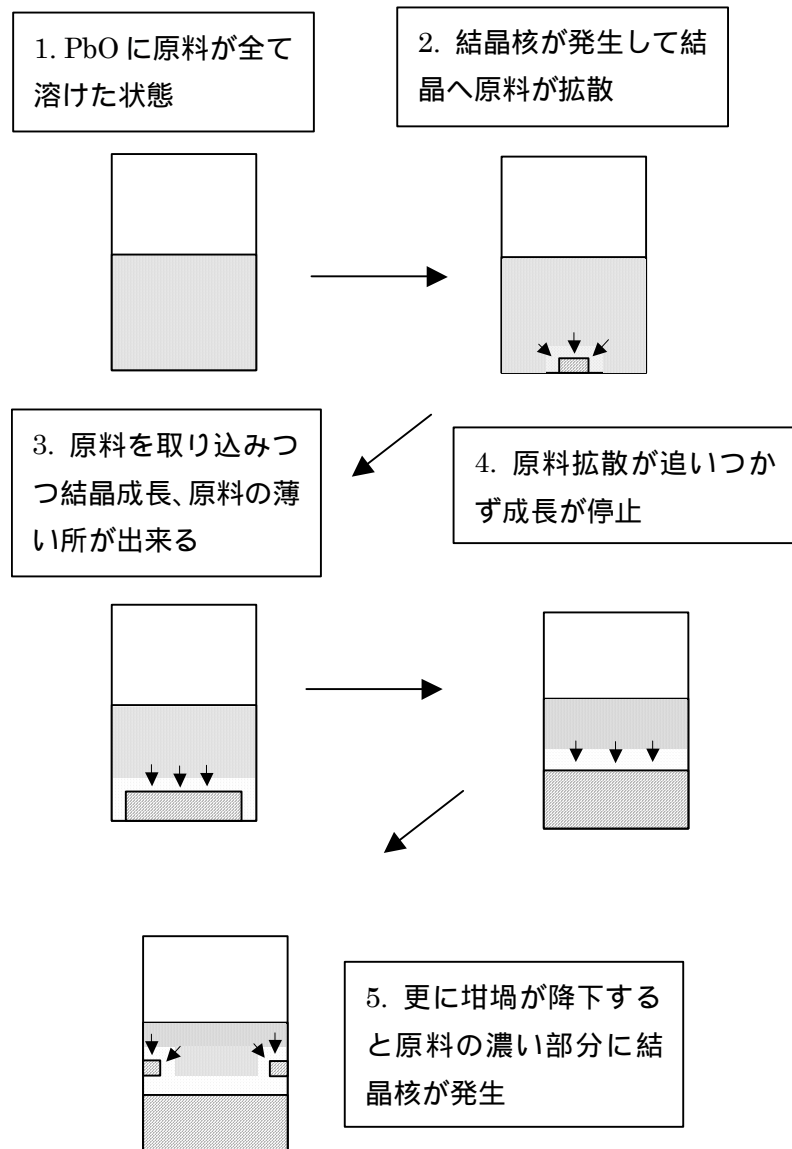


図 4-4-5 結晶成長過程の予想図

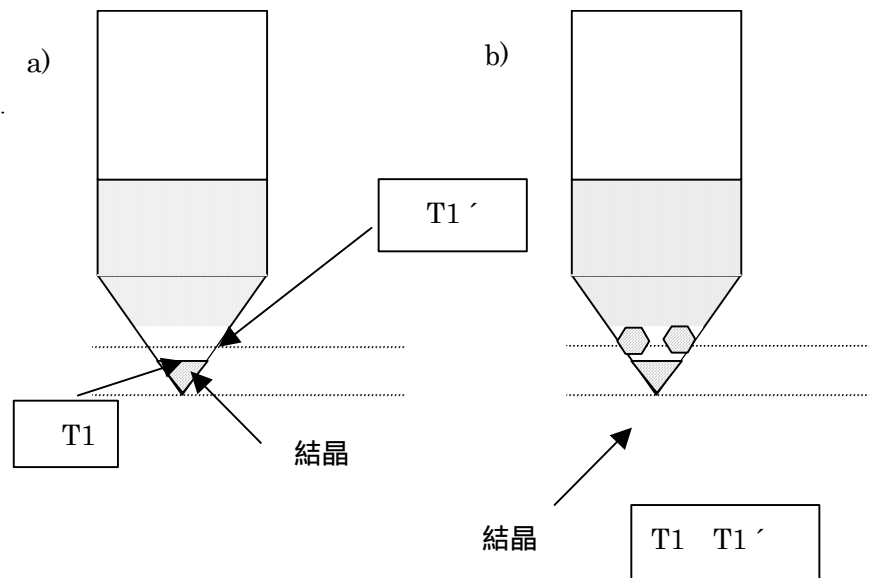


図 4-4-6 先尖坩堝での結晶成長過程予想図

表 2-4-2 先尖坩堝の頂角と育成の関係

頂角	60°	90°	120°	150°	180°(平底)
育成状態	×	×		○	○

○ 単核育成、 × 多核化育成

しかしながら円錐の頂角が広い場合は必ずしも多核化しない。頂角を 60°、90°、120°、150°、180°(平底)として実験を行った所、120°では多核化しない場合もあった。また、150°では多核化はあまりおこらず、結晶も良く成長した。頂角と結晶成長の関係を表 2-4-2 にまとめた。150°と 180°を比較した場合、育成後の坩堝底の様子は熱で変形するため殆ど変わらない。ただし、冷却棒の溶接部が 180°のものは技術的に難しく凹凸が目立つのに対し、150°のものは非常に滑らかに加工されていた。核発生に坩堝底の滑らかさは重要であるため技術的に完成された 150°坩堝を使用する方が望ましい。

種結晶を使用して方位制御を行おうとすると通常の種結晶用坩堝を用いた場合は種を入れるパイプ内には結晶/PbO+原料/結晶/PbO+原料・・・と繰り返して析出する(図 2-4-7)。このため坩堝内に成長する結晶には種結晶の方位が反映されない。通常はパイプ溶接部に多核化した結晶が析出する。

これは原料溶解過程で最初に PbO が融解することに原因があると考えられる。炉を昇温して行くと、坩堝内では最初に 850 付近で PbO が融解される。初めは原料ペレットが PbO 融液に浮いた状態となっている。PbO 融液は重いので種を入れ

るパイプに流れ込み種結晶の一部を溶かす。温度は上がって行くと種は更に溶け、種より上にある PbO 融液は原料ペレットを完全に溶解した状態になる(1145 付近)。種結晶は 800 ~ 1145 の位置に配置されているため高温部分では完全に溶かされ、低温部分で残っている。坩堝が降下すると残った種上に原料が析出して暫くは成長するが、原料の拡散が追いつかないため成長が止まり、変わりに PbO 濃度の濃い PbO + 原料の状態で取り残される。更に坩堝が降下すると原料の濃い部分が再び種用パイプの壁面に結晶析出して暫く成長をして、成長を止める。これを繰り返す事で種パイプ内には結晶/PbO+原料/結晶/PbO+原料・・・と層状になる。溶液成長では通常の種での結晶育成は困難だが融液成長の場合ではこのような問題は起こらないため方位制御は容易である。

この問題を打開するためには結晶に原料が供給されやすい単結晶を用いれば良い。例えば図 2-4-8 に示すような大型の種を用いれば通常の結晶育成の様に方位制御も可能と考えられるがこれほど大きな種結晶を用いる実験はまだ行われていない。代用品として PMNT を種結晶として用いた例はあるが実用化レベルの育成は出来ていない[7]。

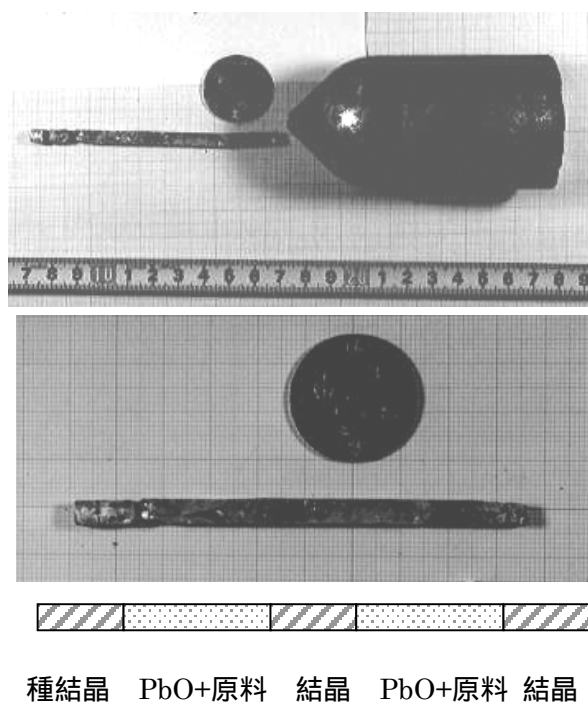


図 2-4-7 一般的な種結晶を用いた PZNT91/9 育成例

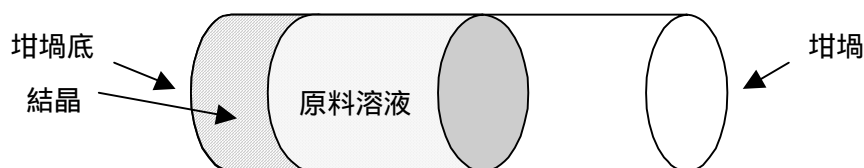


図 2-4-8 大型種結晶を用いた単結晶育成図

2.4.3 結晶割れの防止法

結晶育成で最も大切な条件の一つとして冷却方法がある。冷却方法を誤ると育成した結晶が割れてしまい使用出来ない。第 1 章で述べた様に PZNT91/9 単結晶は 75 付近、185 付近に相転移点がある（図 1-2-4）。また、上述した様に 900 ～ 700 付近で PbO フラックスが膨張する。この温度を如何に冷却するかが結晶割れを防ぐ鍵になる。PZNT 結晶割れの典型的な例を図 2-4-8 に示す。

結晶割れの原因で最も一般的なものは温度差によるものである。例としてブリッジマン法による Mn-Zn フェライト[8]などに見られる割れがある。温度差による場合、結晶は横方向に割れる(図 2-4-9(a))。これに対してブリッジマン法で育成される PZNT 結晶は縦方向に割れる(図 2-4-9(b))。

図 2-4-10 に結晶育成後の坩埚変形の様子を示す。(本文には直接関係無いが図 2-4-10 の坩埚底に溶接してある丸穴の白金棒は冷却棒を引っ掛けるためのもので結晶核発生に関する効果は直接冷却棒を溶接した場合と大差無い。) 実際には坩埚の中身は図で示すように結晶、PbO リッチ層、微結晶層となっていて PbO リッチ層部分が膨れている。これを基に考察された PZNT 結晶割れのモデルを図 2-4-11 に示す。坩埚が冷却される過程で内容物は残留 PZNT 原料の濃い部分、残留 PZNT 原料の薄い部分（殆ど PbO）および単結晶部分に分かれる。初め残留 PZNT 原料の濃い部分が微結晶を析出しながら固まる。この層は非常に硬く坩埚にへばりついていて、次いで残留 PZNT 原料の薄い部分が固まる。この際、残留 PZNT 原料の薄い部分（PbO リッチ層）では PbO がフレーク状になり互いにかさばり合って膨張する。体積が増加することを上下で抑えられているために坩埚の側面を押し広げて膨張する。この時、結晶を外側に引っ張ることで割れを発生させていると予想される。実際に 10 ～ 20 /h で降温していた初期の実験においては結晶割れが非常に激しかった。また、この坩埚の膨張は坩埚落下の事故等で急冷された坩埚には殆ど見られない。

このことから坩埚の変形は PbO フラックスが冷却過程での膨張が原因であると仮定し、（PbO が完全に固化する温度約 700 まで）急冷することで PbO お

よび残留 PZNT 原料をほぼ同時に固化させ、両者の分離を抑え PbO の膨張を防止する方法が本章 2.2 の実験では用いられている。この実験とは別に降温速度 10 /h にて室温まで冷却した坩堝の一番細い径と一番太い径の差は 1.75mm であったが 100 /h 冷却の場合ではその差は 0.61mm と半分以下の膨張に留まっている。また、取り出された 10 /h 冷却の結晶は良質であったが結晶に十字のひび割れが発生した(図 2-4-9(b)) が 100 /h 冷却の結晶では図 2-4-9(a)のような横方向のひび割れが僅かに観察されたのみであった。理想的には PbO フラックスを何らかの方法で冷却前に除去することが望ましい。比較的初期に行われたフラックス法での大型結晶育成では約 850 の高温状態で坩堝をひっくり返してフラックスを除去すると結晶の割れが無くなることが確認されているが危険なため現在では行われていない。

700 以下から結晶の転移温度 200 付近までは冷却速度に殆ど影響されない。しかしながら急な温度勾配位置での冷却は結晶に温度差が生じ、温度差による割れを発生させるため好ましく無い。育成が終了した位置から下段炉の温度勾配の少ない位置にまで移動させるなどして結晶全体を冷却する。

更に 200 から室温までの冷却は急冷と長時間かけた冷却の 2 通りの方法が考えられるが急冷の方が割れは少ない傾向にある。200 から急冷は炉冷では難しいために坩堝ごと外に引き出す方法をとる。

転移温度を急冷した方に割れが少ない理由は図 2-4-12[9]に示すように結晶が立方晶→正方晶→菱面晶に変化する際の変形が立方晶と菱面晶の格子定数の[001][010][100]方向の変化がほぼ等方的で温度に対して直線的に増加していることに対して正方晶だけは[001]方向が伸び他の方位は縮むため変形が大きくなる。この正方晶での時間を出来るだけ短くして変形の影響を受けない内に菱面晶にしてしまうことで応力の発生する時間が短くなり割れが防げると考えられる。

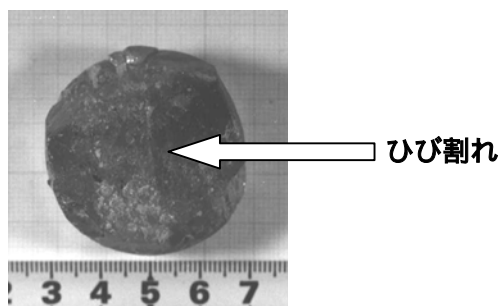


図 2-3-8 PZNT 単結晶に発生する典型的なひび割れ

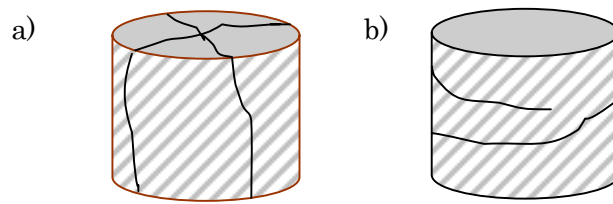


図 2-4-9 結晶ひび割れの例

(a)PZNT の場合、(b)温度差による一般的な割れ



図 2-4-10 増埧膨張の例と増埧内部の様子

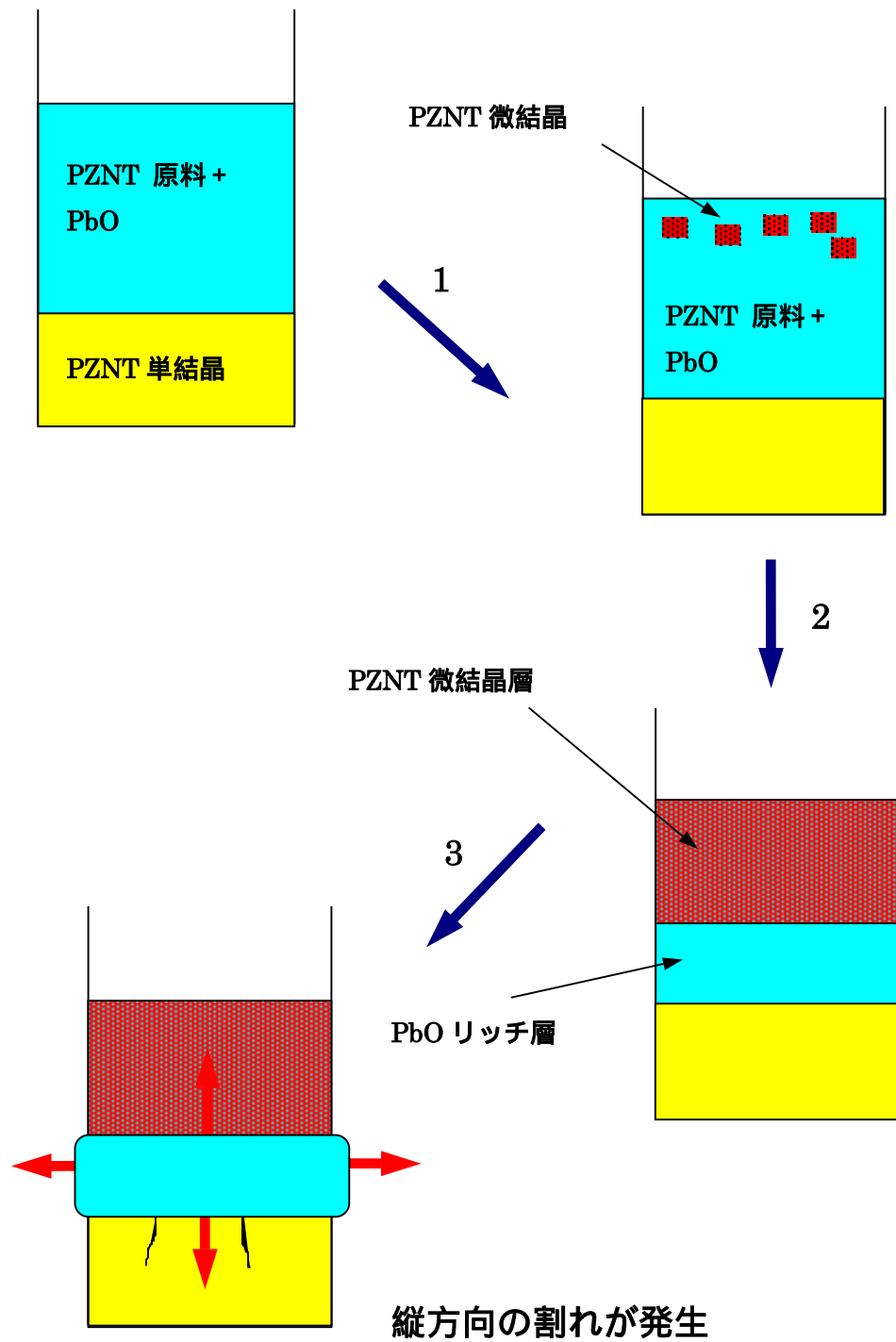


図 2-4-11 割れのモデル図

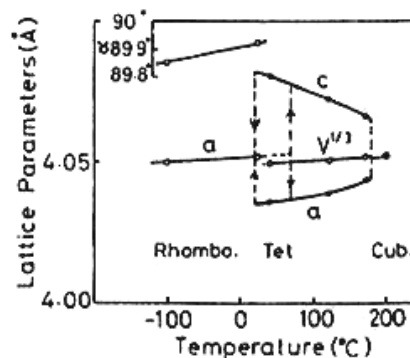


Fig. 2. Temperature dependence of lattice constants a , c and rhombohedral angle α in $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.09\text{PbTiO}_3$ (ref. 7).

図 2-4-12 PZNT91/9 単結晶の格子定数の温度依存[7]

2.5 まとめ

吊り下げ式ブリッジマン法で直径 40mm、長さ 20mm 以上の PZNT91/9 単結晶育成に成功、振動子作製可能なウエファを得ることが出来た。また、育成方法を改善することで良質の結晶育成を可能とした。改善された方法で育成された結晶の写真を図 2-4-13 に示す。白金混入や割れの無い美しい形状をしている。

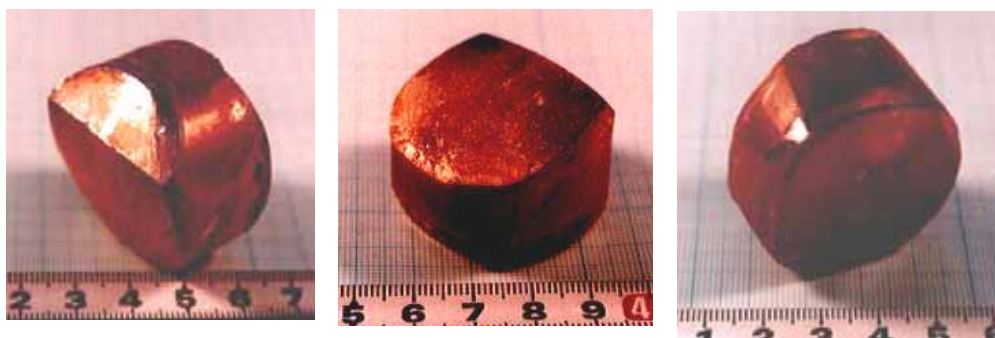


図 2-4-13 改良法で育成された PZNT91/9 単結晶

参考文献

- [1] S. Shimanuki, S. Saitoh and Y. Yamashita, "Single Crystal of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3]$ System Grown by Vertical Bridgman Method and Its Characterization," Jpn. J. Appl. Phys. 37:3382-3385
- [2] K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Crystal growth and electrical properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals produced by solution Bridgman method," J. Am. Ceram. Soc., vol. 81, no. 11, pp. 2785-2788, 1998
- [3] 原田耕一、細野靖晴、山下洋八、"高性能圧電単結晶の育成技術の開発"、シーエムシー出版、機能材料、第 22 巻 4 月号、pp.19-25, 2002
- [4] K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh and Y. Yamashita, "Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal of Ultrasonic Transducer for Medical Application," Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol. 10, pp. 493-497, 1999
- [5] K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals grown by solution Bridgman method," Key Engineering Materials Vols. 157-158, pp. 95-102, 1999
- [6] M. Dong and Z. G. Ye, "High Temperature Thermodynamic Properties and Pseudo-Binary Phase Diagram of the $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3\text{-PbO}$ System," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, Part. 1, No.7, pp.4604-4610, 2001
- [7] B. Fang, H. Luo, H. Xu, T. He and Z. Yin, "Growth of ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystals Directly from Melt," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, Part2, No. 12B, pp. L1377-L1379, 2001
- [8] 越前谷一彦, 永田俊朗, 福田泰隆, 松下三芳, 「MnZn フェライト大型単結晶の開発」(財)金属鉱山会・日本鉱業協会, 鉱山, 562 号, pp28-32, 1999
- [9] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Dielectric and piezoelectric properties of $0.91\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3]$ single crystals," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 21, No. 9, pp. 1298-1302, 1982

第3章 量産用下支えブリッジマン法による PZNT91/9 の育成

3.1 はじめに

PZNT91/9 単結晶を量産するためには大型化が不可欠である。吊り下げ式ブリッジマン法ではほぼ育成条件は確定し、直径 40mm の結晶育成であればある程度数は確保出来るまでになった。しかしながら、吊り下げ式ブリッジマン法は原料が連続的に供給出来ないことおよび大重量により吊り下げ部が切断する恐れがあることから結晶の大型化には不適切であると考えられている。このため下支えブリッジマン法による大型結晶の育成を目指し多くの実験を重ねて来た。しかしながら下支えによる結晶育成は吊り下げ式と同様な条件では多核化、白金の混入が起こるという問題があった[1, 2]。

今回、多核化、白金の混入を抑えることに成功し、良質結晶を直径 50mm の白金坩堝にて育成することが出来たので詳細を述べる。

3.2 実験方法

3.2.1 育成方法

育成に使用した PZNT91/9 ペレットは(株)高純度化学研究所にて作製されたものを用いた。作製仕様は次の通りである。

化学量論比に調合した PZNT91/9 単結晶原料をボールミリングにより混合後乾燥、アルミナサヤで 800 × 4 時間 (100 /h 昇温) 仮焼。これを更にボールミリングにより粉砕・混合後乾燥して 5wt% PVA (ポリビニルアルコール) をバインダーとして粉体の 7wt% を加え、バインダーが混合された後、造粒し、直径 36mm の円筒の金型にて約 150 g のペレットを成型した。これを脱脂焼成した。得られたペレットの密度は 5.0 g/cm² であった。仕込みのペレット全重量は約 540g であった。

結晶育成に用いた白金坩堝は内径 50mm、長さ 200mm、厚み 0.4mm の平底であった (石福金属製)。坩堝底には直径 3.5mm の白金製のフックが形成されておりこれに 3.5mm φ の白金製の冷却棒を吊下げた (2 章の通り)。

育成に使用された炉を図 3-2-1 に示す。吊り下げ式ブリッジマン炉とは異なり 3 連式の炉となっている。これは下支えの場合、坩堝を支える炉内管など熱容量の大きな材料が存在し、炉全体の温度を上げるには出力を大きくする必要があったためである。この温度は炉体の大きさにもよるが今回の実験では上段炉 1180 、中段炉 1200 、下段炉 700 の設定とした。坩堝底の温度は坩堝底の冷却棒溶接部に熱電対を接触させて測定した。

また、冷却用酸素導入管で図 3-2-2 の様に冷却棒を直接冷却した[2, 3]。酸素

流量は 1 ℓ/分であった。これは坩堝底の温度勾配を大きくすることで結晶核の発生を一点に集中させるためである。スリット 1 は支持管に形成されていて坩堝底に輻射による熱が伝わりやすいようになっている。また、スリット 2 は冷却用酸素導入管に形成され流入された酸素の抜け道となっている。スリット 2 から排出された酸素は炉内へ流入し、坩堝の還元防止に効果を発揮する。

結晶育成は坩堝底の温度を基準にコントロールされた。始め 100 ℃/h にて 1150 ℃ まで昇温した。次に 0.5h 保持した後に 30mm/h にて降下させ（この時の速度を初期降下速度と呼ぶ）坩堝底温度が 1100 ℃ に達したときに速度を 0.5 ~ 0.2mm/h まで落として結晶育成を開始した。酸素による冷却は昇温開始時点から育成終了後、室温になるまで行われた。

3.2.2 取り出しおよびスライス加工

取り出し方法、加工方法は第 2 章とほぼ同様だが洗浄用溶液を純水：酢酸 = 1 : 1 体積比と濃くした。洗浄も同様に 24 時間行った。

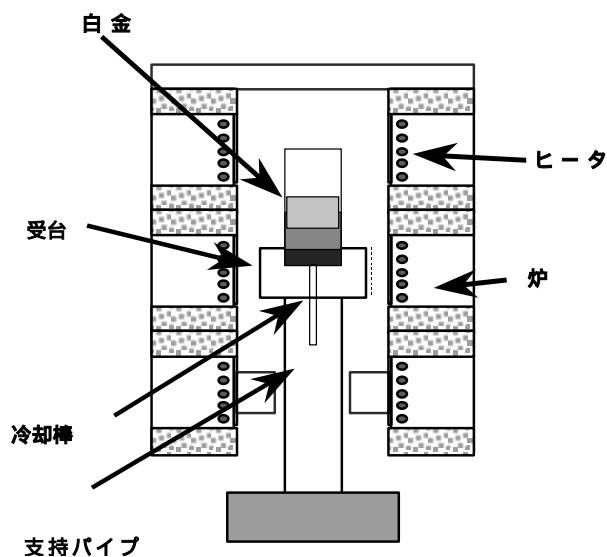
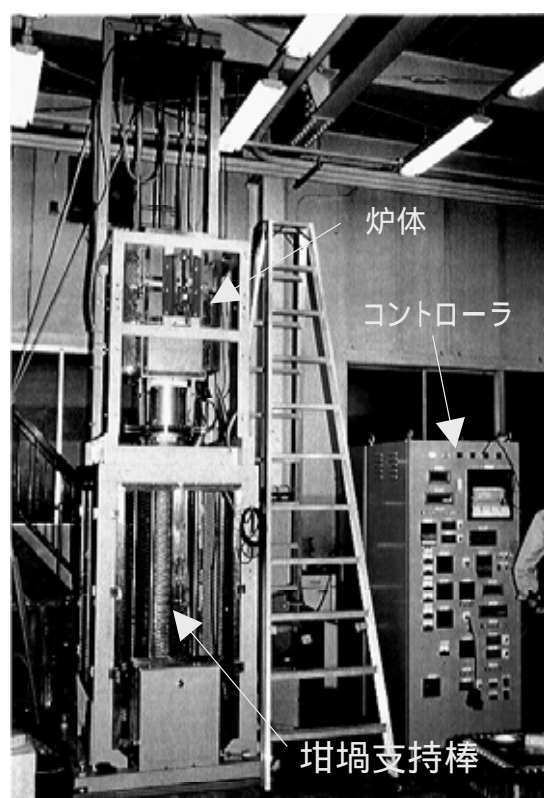


図 3-2-1 下支え式ブリッジマン法による育成炉

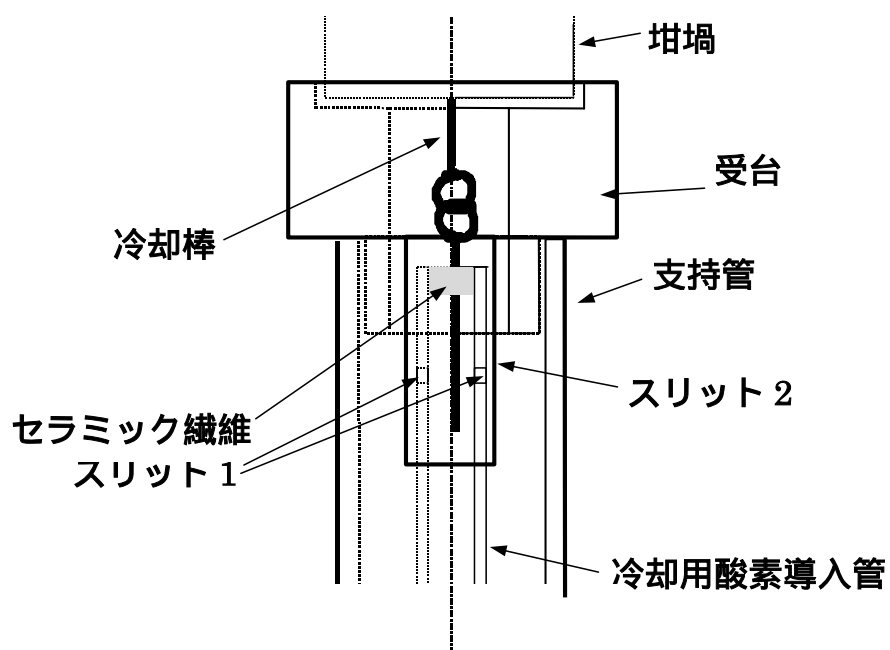
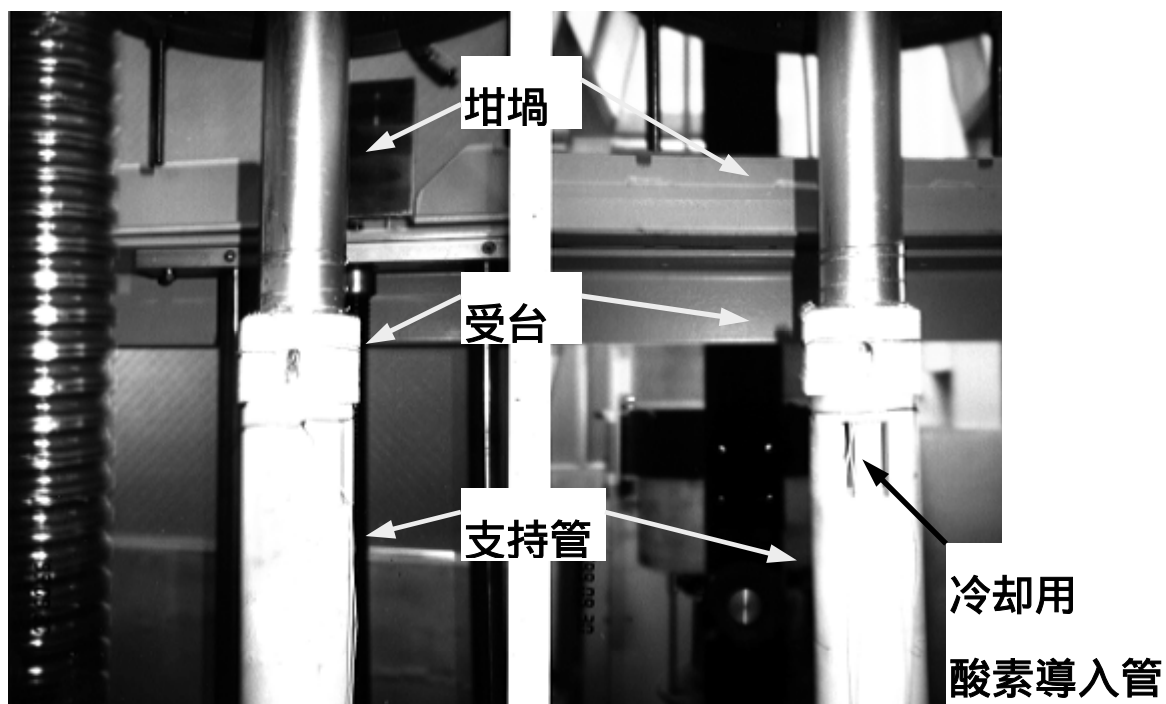


図 3-2-2 炉体、坩埚の支持方法および局所冷却の方法

3.3 結果および考察

図 3-3-1 に育成された PZNT91/9 単結晶を示す(Lot. A)。使用した坩堝は直径 50mm であったが結晶育成時は坩堝が膨張しているため直径 51mm の結晶が育成された。パイロクロアの付着等は殆ど無い単核化した結晶が得られており、全体に滑らかで外観上は殆ど白金が観察されない。結晶化率は 70% 近くあり、吊り下げ式と比べても結晶化率は良い。図 3-3-2 には坩堝底の温度変化を示す。温度勾配 ΔT は比較的緩く 1100 付近で約 6 /cm、1000 付近で約 10 /h となっていた。単核化に必要な温度勾配では垂直方向の温度分布と水平方向の温度分布がある。垂直方向の温度勾配は坩堝径に寄らず図 2-3-9 に示したような炉内位置に依存する分布である。水平方向の温度分布は垂直方向の温度分布に依存し、垂直方向の温度勾配 ΔT が大きくなれば自然に冷却棒が溶接された坩堝底中心と坩堝底の外側での温度差が大きくなると考えられる。吊り下げ式ブリッジマン法では垂直方向の温度勾配が大きかったために横方向の温度勾配を大きく出来たが下支え式では垂直方向の温度勾配だけでは単核化はしない。比較のため図 3-3-2 に同じ炉による一般的な下支え式ブリッジマン法による育成結果を示す(Lot. B)。結晶は多核化してしまい、しかも白金が入り込んでいるために表面がざらついている。局所冷却が水平方向の勾配を作り、結晶を単核化するために大きな効果を上げていることが分かる。

酸素が白金坩堝の中にどのように供給されるかは確認されていないが高温で白金は酸素や PbO が通過できる状態になっていると予想している。この考え方は PMNT を育成している中国の研究者達とも一致している[4]。上海珪酸塩研究所では坩堝蓋を溶接して砂の中に埋めて育成している[5, 6]が育成後結晶を取り出すと砂には PbO が付着しているとのことであった。初めは何処から漏れているか分からなかったが穴等が見られないため白金自体を通過していると予想している。

また、今回の実験とは別に局所冷却を行い溶解温度 1145 で 24 時間保持、初期降下速度を 1mm/h とした場合 (Lot. C) について図 3-3-3 に示す。溶解温度は今回の実験より低いが保持時間が長いことと初期降下の速度が遅いために結晶全体、特に底面がざらついている、色も黒く、白金が入り込んでいる様子が観察された。下支え法による結晶育成は局所冷却によって多核化は抑制出来る。しかしながら白金の混入は溶解時間および初期降下速度に依存し、高温で短時間溶解した後に高速で初期降下を行うことが望ましいと考えられる。高温溶解を考えると図 2-4-1 の状態図にあるように 1150 を超える高温で短時間溶解した後に、吊り下げ式ブリッジマン法のように急激に温度を下げてピーク値が 1130 程度の温度分布としてから育成を開始することが望ましい(図 3-3-5)。しかしながら本章で述べた育成ではヒーターがケラマックスであったため温度

の急激な変化を避けた。量産機を立ち上げる時はスーパータルなどの温度変化に強いヒーターを用いることで高温短時間溶解、低温温度分布による育成が可能となる。表 3-3-1 にここで取り上げた結晶の育成条件をまとめた。

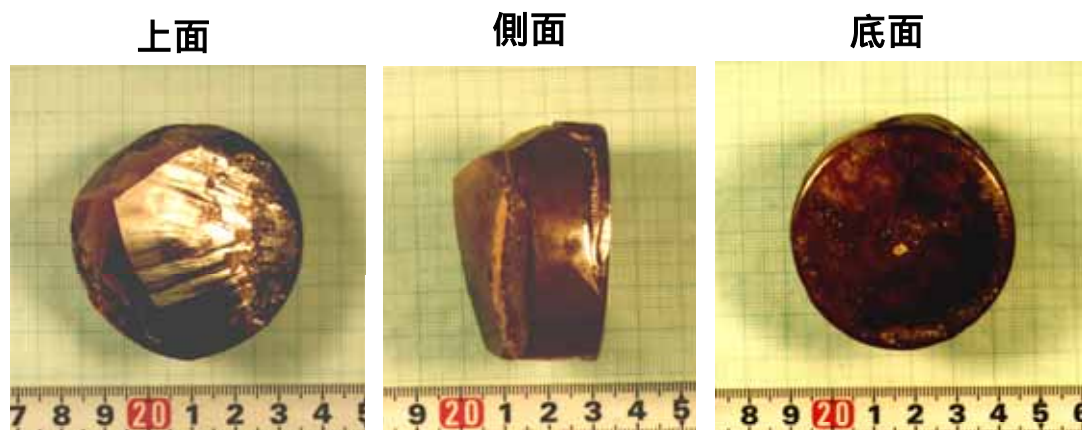


図 3-3-1 局所冷却下支えブリッジマン法による
結晶インゴット A

溶解 1150 × 0.5h、初期降下速度 30mm/h、直径 51 mm、368g

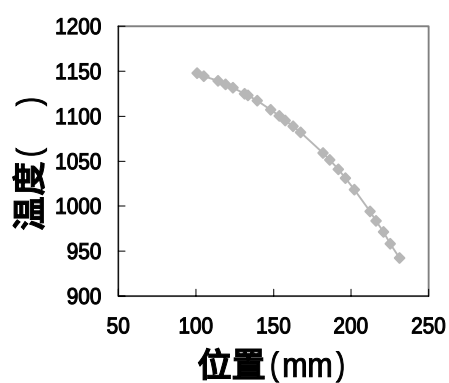


図 3-3-2 結晶 A 坩堝底の温度変化



図 3-3-3 一般的な下支えブリッジマン法による
多核化結晶 B

溶解 1150 × 24h、初期降下速度 1mm/h

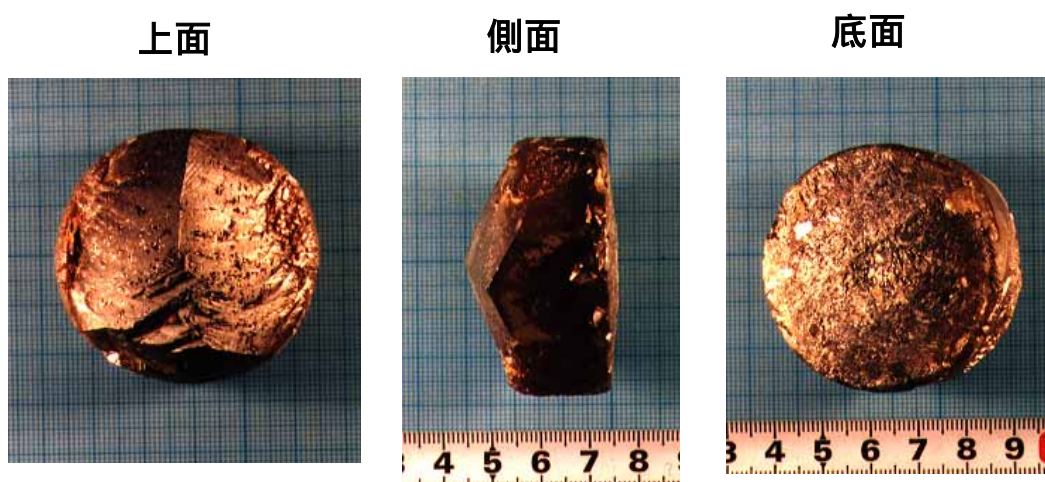


図 3-3-4 局所冷却下支えブリッジマン法による
結晶インゴット C (溶解時間が長い場合)

溶解 1145 × 24h、初期降下速度 1mm/h、直径 51 mm , 363g

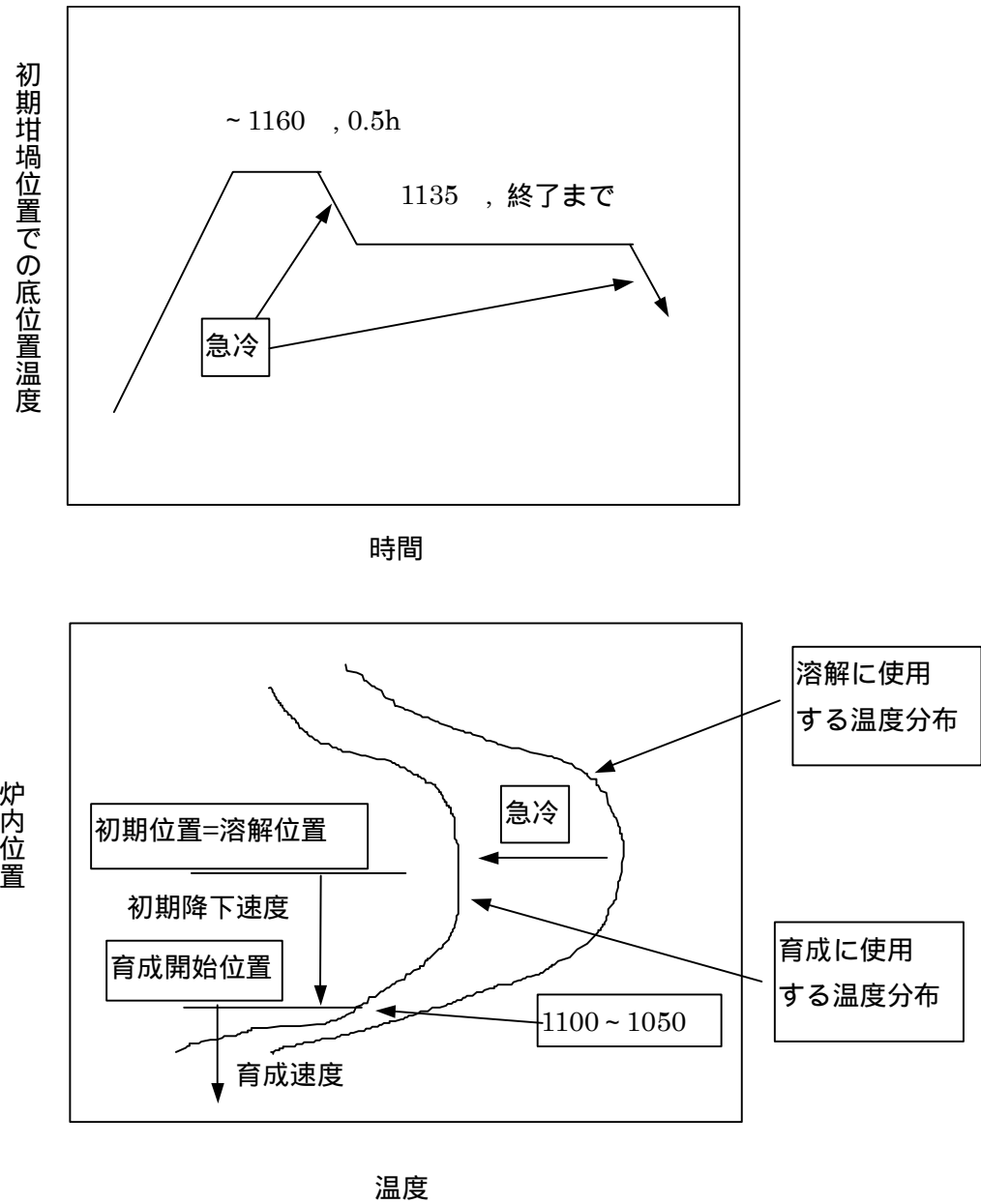


図 3-3-5 PZNT91/9 単結晶の理想的育成条件

表 3-3-1 下支え法による PZNT91/9 単結晶育成条件一覧

Lot	A	B	C
溶解温度()	1150	1150	1145
溶解時間(h)	0.5	24	24
初期降下速度 (mm/h)	30	1	1
育成開始温度()	1060	1100	1100
育成速度(mm/h)	0.2	0.2	0.2
育成終了温度()	800	800	800
冷却速度(mm/h)	100	100	100
坩堝直径(mm)	50	50	50
坩堝底	平底	平底	平底
坩堝長(mm)	200	200	200
坩堝厚み(mm)	0.4	0.4	0.4
白金混入	なし	あり	あり
結晶重量(g)	368	---	363
結晶化率(%)	67.9	---	60.2
育成期間(日)	31	45	43

また、図 3-3-6 には切り出されたウエファの写真を示す。残念ながらこの結晶はスライス時に割れてしまった。(スライスはその後、マルチワイヤーソーを用いることで割れを激減出来た。)PbO フラックスや白金の内包物も無く外観状は吊り下げ式で得られた結晶以上の品質である。また、心臓用振動子も 1 枚のウエファから 2 枚取れるようになるため作製出来る振動子数も倍増したことになる。表 3-3-2 に今回得られた結晶の電気特性他をまとめた。

3.4 まとめ

量産対応の下支えブリッジマン法では吊り下げ式の様に炉体の温度勾配を大きくすることは困難である。このため、酸素により冷却棒を冷却することで核発生を一点に集中させることが出来た。また、この酸素を炉内部へ流入することで坩堝を保護しながら直径 50mm を超える品質の良い結晶育成を行うことが出来た。また、今回の実験を通して高温で短時間原料を溶解することが坩堝の破損を防ぎ白金の混入を減少させることに繋がることを確認出来た。

下支え式ブリッジマン法は上から原料を連続投入出来る構造であるため、将来、PZNT 単結晶の需要が高まれば原料を供給しながらの更なる大型結晶育成を行うことも可能と考えられる。

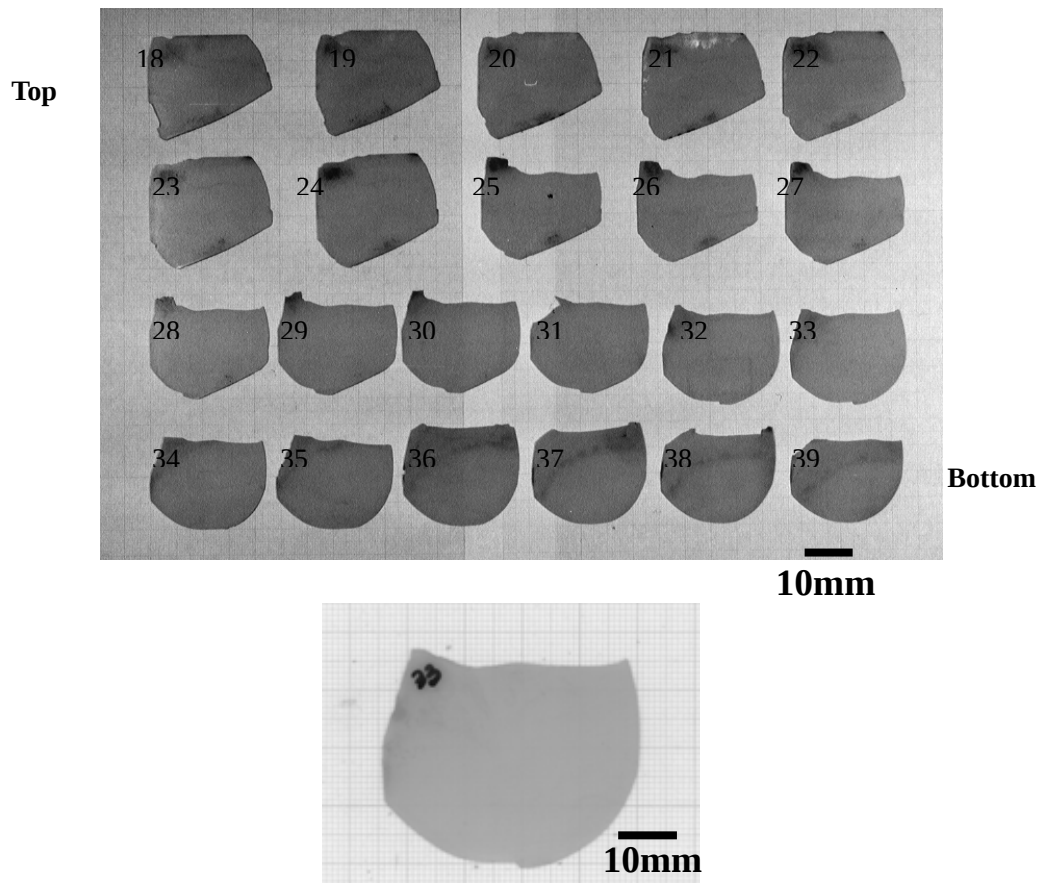


図 3-3-6 PZNT91/9 より切り出された結晶ウエファ

表 3-2-1 下支え式ブリッジマン法で作製した 51mm φ PZNT91/9 と PZT5H セラミックの電気的特性他の比較[3]

	51mm φ PZNT91/9	PZT5H
誘電率(分極前)	8000	2800
誘電率(分極後)	2500-3500	3400
誘電損失(%)(分極前)	2	1-3
誘電損失(%)(分極後)	1	53
電気機械結合係数 k_t (%)	60	53
電気機械結合係数 k_{33}' (%)	82-85	68
電気機械結合係数 k_{33} (%)	90-92	75
音響インピーダンス Z_{33} ($10^6 \text{kg/m}^2 \text{s}$)	22	30
キュリー温度 T_c ()	165-175	190
転移温度 T_{rt} ()	75-85	---

参考文献

- [1] K. Harada, Y. Hosono and S. Saitoh and Y. Yamashita, "Crystal Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Using Crucible by the Supported Bridgman Method" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39, No. 5B, pp. 3117-3120, 2000.
- [2] 原田耕一、細野靖晴、山下洋八、 "高性能圧電単結晶の育成技術の開発" シーエムシー出版、機能材料、第 22 巻 4 月号、pp.19-25, 2002
- [3] K. Harada, Y. Hosono, Y. Yamashita and K. Miwa, "Piezoelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystals with a diameter of 2 inches by the solution Bridgman method supported on the bottom of a crucible," J. Crystal Growth Vol. 229, pp. 294-298, 2001.
- [4] H. Luo, G. Xu, P. Wang and Z. Yin, "Growth and Characterization of Relaxor Ferroelectric PMNT Single Crystals," Ferroelectrics, Vol. 231, pp. 97-102, 1999.
- [5] H. Luo, " Segregation at the growth of PMNT Single Crystals" 電子セラミックスプロセス研究会, 東京理科大学, 2000.5.20.
- [6] B. Fang, H. Luo, H. Xu, T. He and Z. Yin, "Growth of ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystals Directly from Melt," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40, Part2, No. 12B, pp. L1377-L1379, 2001

第4章 PZNT91/9 単結晶に及ぼす ZnO の効果

4.1 はじめに

この章では ZnO を過剰にすることでパイロクロアの発生を抑え、結晶の品質を向上出来たことについて述べる。PZNT91/9 単結晶は圧電性の大きいペロブスカイト構造であるが育成を行うと副産物としてパイロクロア構造の単結晶が多数発生する。このパイロクロア結晶が PZNT91/9 単結晶に取り込まれることがあり、結晶品質を低下させる原因となっていた。

PZNT91/9 の原料成分の一つである酸化亜鉛(ZnO)は水分を含みやすく、調合時に天秤に載せている間にも水分を含みながら重くなることは経験的に知られている。また、パイロクロア結晶の化学式(例えば $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)は形の上で $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) からZnが抜けた時に生ずる。更に、PZNにZnOを過剰にすることでパイロクロアが減少することが松尾[1]により報告され、Bonnerらは $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)に酸化マグネシウム (MgO) を過剰にすることでパイロクロアの発生を抑え結晶育成を行っている[2]。

これらの理由のためパイロクロアの発生は ZnO の量が調合時に僅かに不足することにあると仮定して実験を行った。また、この結果を基に吊り下げ式ブリッジマン法で直径 40mm の高品質単結晶を育成することが出来たのでここに述べる。

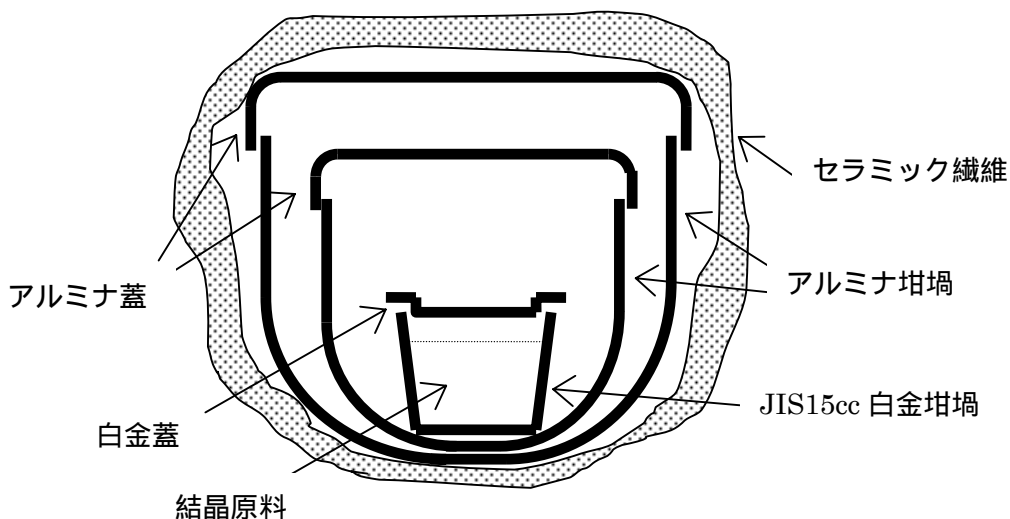


図 4-4-1 ZnO 量を変化させた PZNT91/9 育成実験

4.2 実験方法

4.2.1 ZnO の効果

PZNT91/9 結晶はフラックス法にて育成された。ZnO : Nb₂O₅(モル比)は 0.8、1.0、1.2、1.5、2.0、3.0 として調合し、15ccの坩堝に入れた[3]。原料はNb₂O₅以外の全て第 2 章と同様の(株)高純度化学研究所製の純度 99.99%の原料を用いた。Nb₂O₅はStark Vtec製の純度 99.99%の原料を用いた。作製仕様は次の通りである。

原料は約 60 g づつ作製され、PZNT91/9 原料 : PbO フラックス=45 : 55(モル比)として 15cc 白金坩堝 (JIS 標準品、石副金属製) に白金製の蓋をして充填された。更にそれぞれの坩堝を 2 重のアルミナ製坩堝に入れ、これをセラミック繊維で覆った(図 4-2-1)。坩堝は 1250 ℃ にて 24 時間保持され 900 ℃ まで 2 ℃/h で降温し、その後室温まで 100 ℃/h で降温された。取り出された結晶は坩堝を破って取り出され、洗浄された。

4.2.2 ブリッジマン法による結晶育成

原料作製から電極付けまでは第 2 章に述べたとおりである。ただし、3.2.1 の結果を基に原料の ZnO を決定して育成を行った。

4.3 結果および考察

4.3.1 ZnO の効果

図 4-3-1 に白金坩堝を破って取り出された内容物を示す。ZnO : Nb₂O₅(モル比)が 2.0 と 3.0 には上面に黒っぽい膜状の物が観察される。また、ZnO : Nb₂O₅が 0.8 の底にはパイロクロア結晶が観察され、3.0 では底にペロブスカイト結晶が観察される。図 4-3-2 に洗浄後のパイロクロア結晶とペロブスカイト結晶を仕分けした状態を示す。ZnO : Nb₂O₅が 1.0 ~ 3.0 までパイロクロア量は差無いが 0.8 では非常に多い。また、結晶の品質はZnO : Nb₂O₅(モル比)が 0.8、1.5、2.0、3.0 は目的としているペロブスカイト結晶の表面がざらついていて白っぽく濁っている結晶が多い。また、1.2 のものも僅かではあるが 1.0 に比べると表面がざらついている。

図 4-3-3 にはパイロクロア結晶とペロブスカイト結晶の仕込み原料に対する生成率を示す。0.8 ではパイロクロア結晶が増大してペロブスカイト結晶が極端に減っている様子が分かる。また、パイロクロア結晶とペロブスカイト結晶の両方を合わせた全体の生成率も 0.8 では極端に少ない。1.0 ~ 3.0 では全体の生成率は徐々に低下している。ペロブスカイト結晶も総量では 1.0 が一番多く、ZnO

が増加するに従い減少している。

また、結晶全体の生成率同様に重要なのが結晶の大きさである。図 4-3-4 には得られた最大重量のペロブスカイト結晶の質量とエッジの長さを比較した。質量と長さを合わせて考えると 1.2～1.5 あたりが最大結晶の得られる領域であると言える。

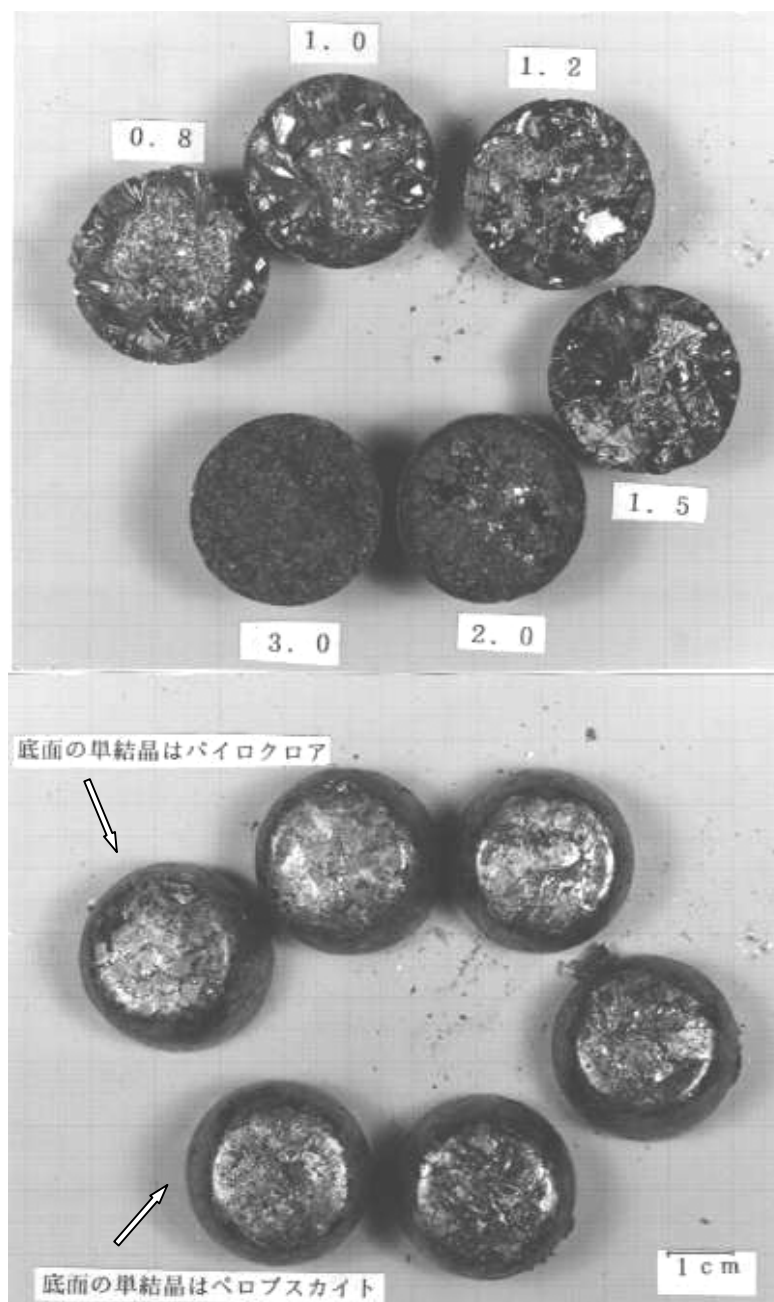


図 4-3-1 結晶育成後坩堝を破った直後の様子

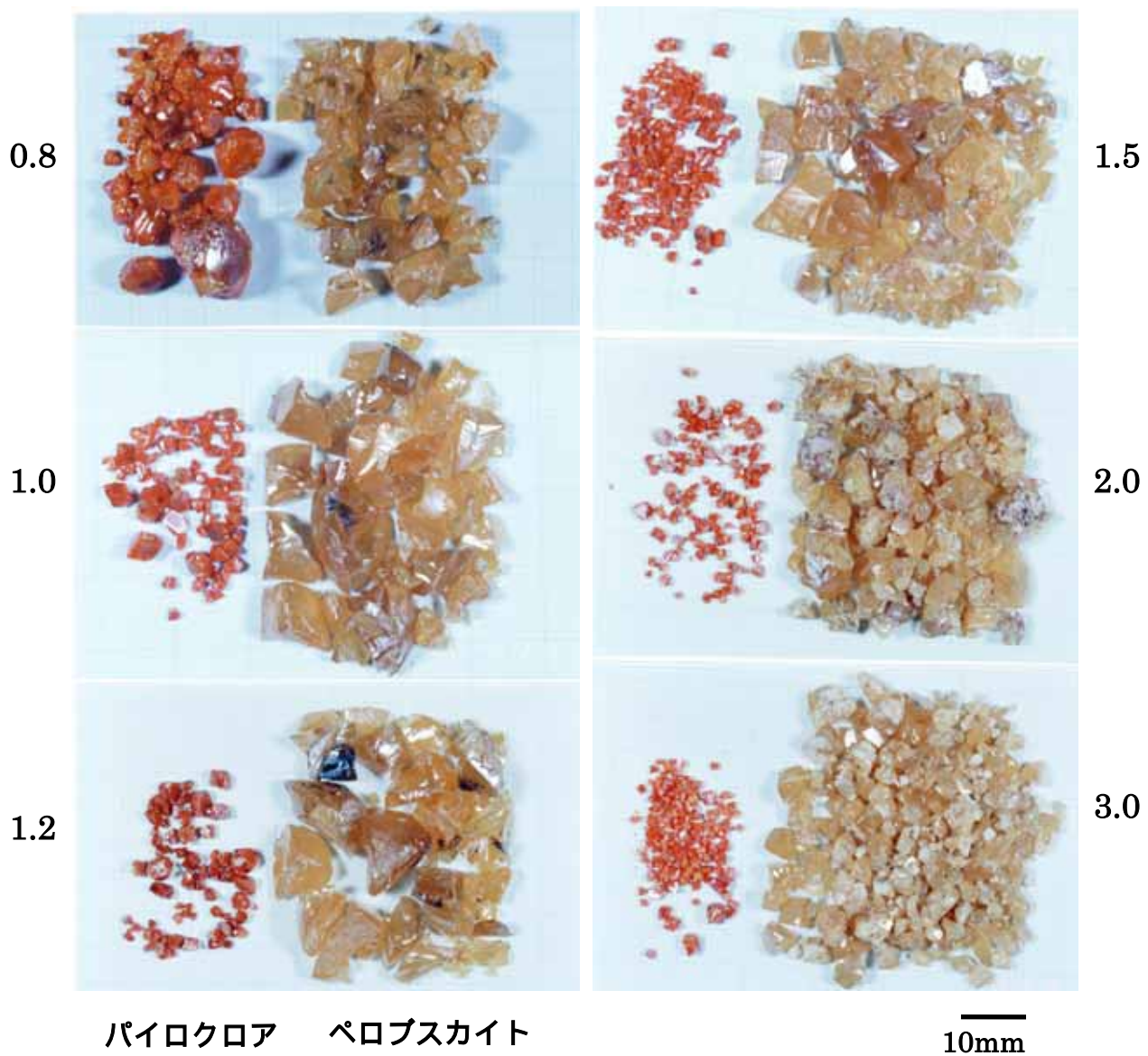


図 4-3-2 育成したパイロクロア結晶と
ペロブスカイト結晶の $\text{ZnO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ 依存性

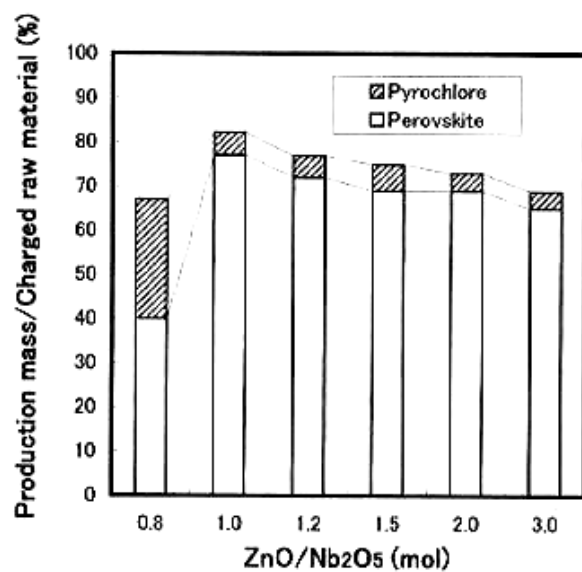


Fig. 2. Effect of ZnO:Nb₂O₅ ratio on the formation of perovskite and pyrochlore phases.

図 4-3-3 パイロクロアとペロブスカイトの生成率

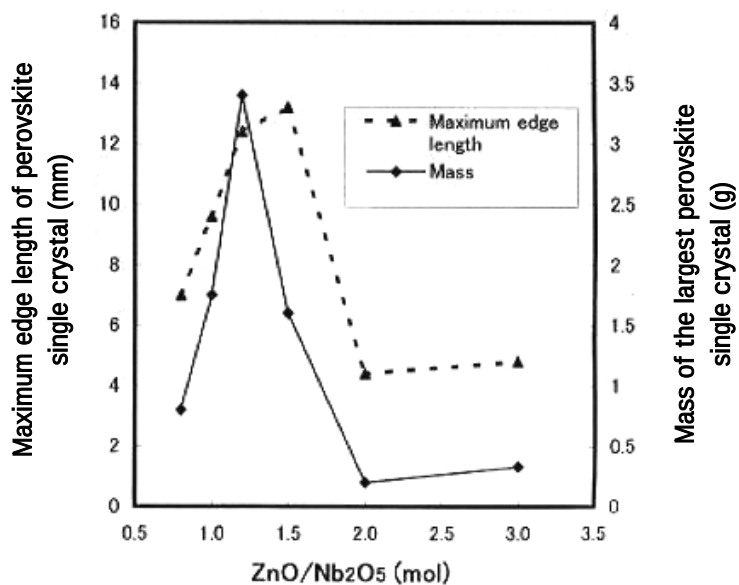


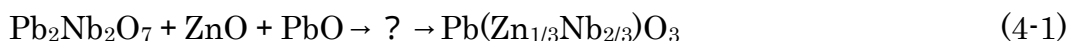
Fig. 3. Effect of ZnO:Nb₂O₅ ratio on the mass and size of perovskite single crystals grown.

図 4-3-4 ペロブスカイト結晶サイズの比較

表 4.3.1 パイロクロア結晶の組成分析結果[3]

酸化物	組成(%)
PbO	64.4
Nb ₂ O ₅	32.0
ZnO	2.1
TiO ₂	1.5

また、パイロクロア結晶の組成分析結果を表 4.3.1 に示した。これを化学式で書くと $\text{Pb}_{2.00}(\text{Zn}_{0.18}\text{Nb}_{1.67}\text{Ti}_{0.13})\text{O}_{6.61}$ のようになる。これはパイロクロア結晶 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ に非常に近い組成となっている。 PbO と Nb_2O_5 の反応では 550 ~ 900 で $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ の 4 種類のパイロクロア組成があり、ペロブスカイト結晶が出来るときに共存して発生する[4]。一般的にペロブスカイト構造 ABO_3 には 4+ のイオンだけが B サイトに入れる。しかしながら Nb^{5+} と組み合わせるとより価数の低い 2+ または 3+ のイオンが入れる。例えば PbO フラックス中で $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と ZnO 、 PbO によって $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) が形成される時、途中課程は不明だが



となる。この式によると ZnO が不足するとパイロクロア結晶が増え、逆に ZnO が過剰になるとペロブスカイト結晶が増えることになる。一般的な言い方をすれば +3 あるいは +2 価の元素が増加することでペロブスカイトが安定になる。

ただし、 PbO と ZnO の相図によれば $\text{ZnO} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ (モル比) が 1.2 を越えると溶解温度が急激に上がることが示されており[5]、1250 溶解では 1.2 が限界であると考えられる。これ以上 ZnO が増えると今度は溶解せずに残った過剰 ZnO を核として結晶を形成するために多数の結晶が発生してしまい結晶自体は小さくなると考えられる。

これらを総合的に考えると結晶品質で 1.0 ~ 1.2、サイズで 1.2 ~ 1.5 であるが結晶品質の向上が目的であるため 1.0 ~ 1.2 の間で 1.0 に近いところが良いと判断した。



上面



側面



図 4-3-5 過剰 ZnO の吊り下げ式ブリッジマン法で
育成された PZNT91/9 単結晶

4.3.2 ブリッジマン法での結晶育成

フラックス法による実験結果では $\text{ZnO} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ (モル比)が 1.0 ~ 1.2 の範囲で 1.0 に近い方が望ましいという結果を得た。そこで $\text{ZnO} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ (モル比)が 1.01 として実験を行った。育成条件も第 2 章での育成と同様に行った。その結果、直径 40mm、長さ 20mm、約 200gの結晶が育成した(図 4-3-5)。結晶にパイロクロア結晶が食い込むように成長していることは無く、外観上も品質が良い。原料の結晶化率は約 40%で原料の飛散率は 1.0%であった。

結晶より切り出された 20 枚のウエファを図 4-3-6 に示す。スライスの際、結晶割れが発生している。結晶上部の方では一部黒っぽい部分が観察されているがこの色の原因は明らかになっていない。図 4-3-7 には結晶の中心付近から切り出し、鏡面研磨したウエファを示す。グラフ用紙上の結晶は殆ど透明に見えるが黒い紙の上ではドメイン構造が明瞭に観察出来る。白濁部や PbO の内包物も無く、外観上は非常に品質が良い。

今回得られた結晶の誘電率の温度特性を図 4-3-8 に示す。キュリー温度 T_c や転移温度 T_{rt} も明瞭であり、結晶の品質の良さを示している。また、結晶の電気特性他を表 4-3-2 に示した。キュリー温度 T_c は 170 ~ 175 であり桑田らの論文値[6]よりも若干低い傾向にある。電気機械結合係数 k_{33}' は 82 ~ 84%でありPZT5H セラミックの $k_{33}' \sim 68\%$ よりも遥かに大きく、また音響インピーダンスも小さいために ZnO を僅かだけ過剰にした結晶でも十分に心臓用プローブとして使用出来ることが明らかになった。

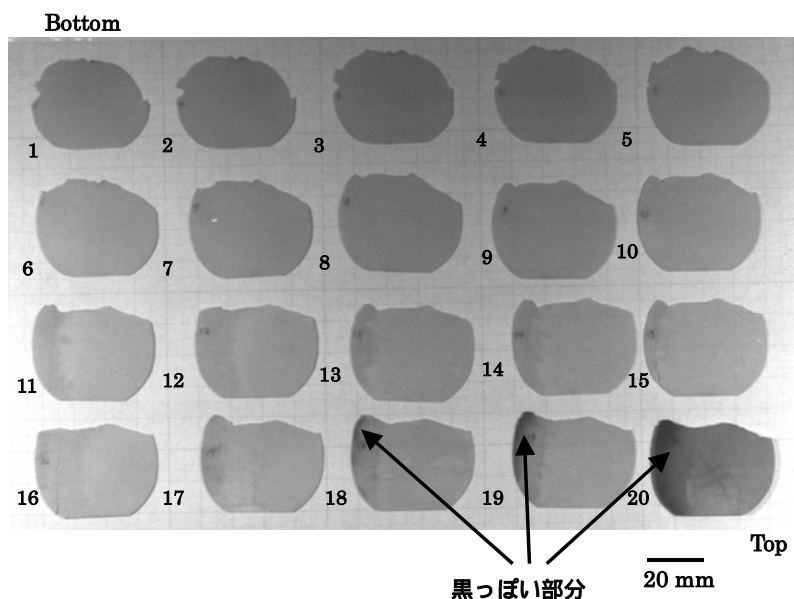
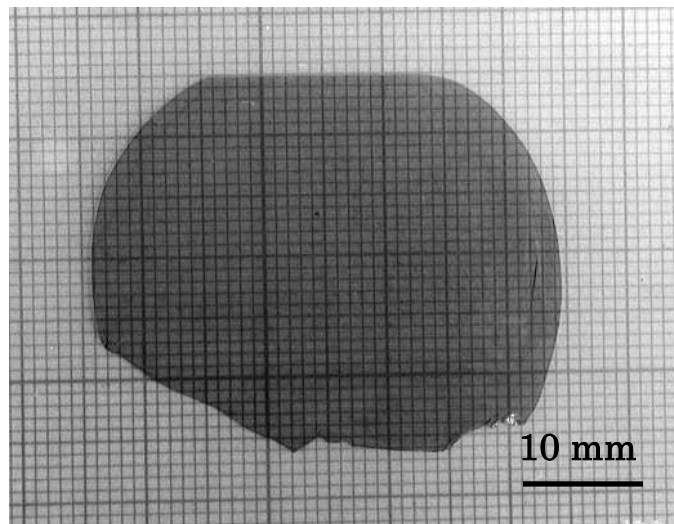


図 4-3-6 スライスされた PZNT91/9 単結晶ウエファ

On graph paper



On black paper

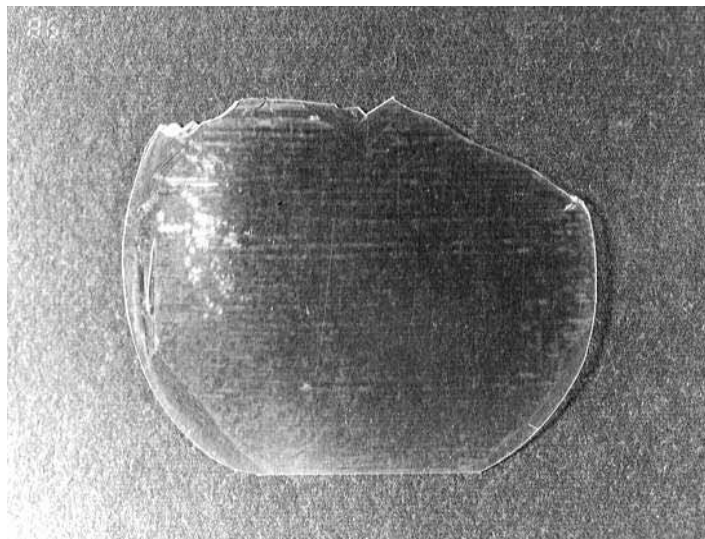


図 4-3-7 鏡面研磨された PZNT91/9 単結晶ウエファ

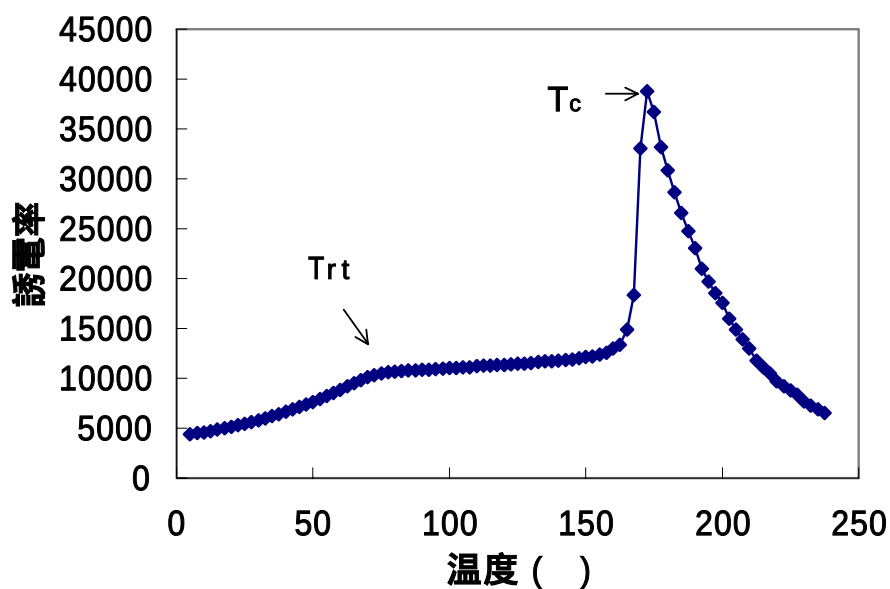


図 4-3-8 過剰 ZnO で育成された

PZNT91/9 単結晶の誘電率の温度特性

表 4-3-2 ZnO 過剰で育成した PZNT91/9 単結晶と初期の頃の結晶
および PZT5H セラミックとの電気特性他の比較[3]

	初期の PZNT91/9	ZnO 過剰の PZNT91/9	PZT5H セラミック
誘電率:分極前	2500-10000	5000-8000	2800
誘電率:分極後	1500-4000	3000-3500	3400
誘電損失, $\tan\delta(\%)$	1.0-2.0	1.2-1.5	1-3
電気機械結合係数: k_t	60	60	53
電気機械結合係数: k_{33}'	79-88	82-84	68
電気機械結合係数: k_{33}	90-94	92-94	75
圧電定数 $d_{33}(\text{pC/N})$	1500-2000	1600-2000	580
音響インピーダンス, $Z_{33}'(\times 10^6 \text{kg}/(\text{m}^2\text{s}))$	22	22	30
キュリー温, $T_c(^\circ\text{C})$	175-185	170-175	190

4.4 まとめ

ZnO の PZNT91/9 単結晶育成に及ぼす効果をフラックス法にて明らかにした。結果を次にまとめた。

1. 理想的な $\text{ZnO} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ の値は 1.0 ~ 1.2 (モル比) で 1.0 に近い程良い。
2. ZnO が不足する ($\text{ZnO} : \text{Nb}_2\text{O}_5 < 1.0$) とパイロクロア結晶が成長し、ペロブスカイト結晶の成長を阻害する。
3. $\text{ZnO} : \text{Nb}_2\text{O}_5 > 2.0$ では核発生量が増えてしまい結晶が小さくなる。

また、この結果から $\text{ZnO} : \text{Nb}_2\text{O}_5$ を 1.01 としてブリッジマン法にて結晶育成した所、直径 40mm で極めて品質の良い結晶を育成することが出来た。更にスライスしたウエファでも心臓用超音波プローブとして使用出来る十分な電気特性を確認出来た。

参考文献

- [1] 松尾嘉浩, "ペロブスカイト型複酸化物 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の合成," 窯業協会誌, vol. 78[2], pp. 46-58, 1970
- [2] W. A. Bonner and L. G. Van Uitert, "Growth of Single Crystals of $\text{Pb}_3(\text{MgNb}_2)\text{O}_9$ by Kyropoulos Technique," Matter. Res. Bull., Vol. 2, pp. 131-134, 1967
- [3] K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, Y. Yamashita and S. Saitoh, "Growth of High-Quality $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystals by Excess ZnO ," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, pp. 145-149, 2002
- [4] M. Dambelalne, I. Brante and A. Sternberg, "The Formation Process of Complex Lead-Containing," Ferroelectrics., Vol. 90, pp. 1-14, 1989.
- [5] M. P. Bauleke and K. O. MacDowell, "The System Lead Oxide-Zinc Oxide," J. Am. Ceram. Soc. , Vol. 46, pp. 243, 1963
- [6] J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura, "Dielectric and piezoelectric properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 single crystals," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 21, No. 9, pp. 1298-1302, 1982

第5章 Ti量制御によるPZNT単結晶の温度特性向上

5.1 はじめに

第4章までの研究開発でPZNT91/9単結晶の量産技術はほぼ確定し、これらの技術により相当数(数100枚以上)の単結晶ウエファを使用、心臓用プローブを試作、検査を行い良好な結果を得た。検査の最終段階では製品としての信頼性が評価された時、プローブを駆動しながら放置した場合、プローブヘッドの圧電体部分が温度上昇することが分かり、温度上昇による感度劣化の調査が行われた。その結果、 T_{rt} (菱面晶相から正方晶相への転移温度)を超えると誘電率、電気機械結合係数が著しく低下することが明らかになった。また、N. Setterらの研究グループもこの点を報告している[1]。

現在の地球上で超音波プローブを使用する場合、赤道直下の環境を想定するとプローブに使用されている振動子温度は約80℃になる。この温度はPZNT91/9単結晶の T_{rt} とほぼ同等であるため信頼性に余裕があるとは言えない。

これを材料面から解決するためには T_{rt} を上昇させる必要がある。このためには原料組成中のTiを少なくする必要がある(図1-2-1)。そこで原料組成 $Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$ において $x = 0.07$ (PZNT93/7と略)として結晶を育成することとした。結晶育成は従来の $x = 0.09$ の場合と大差ないと考えられたが実際は育成に難航した。この原因は原料の溶解温度がPZNT91/9とPZNZT 93/7がかなり異なっていたためであった。本章では溶解温度等を調整し直径40 mmの結晶育成に成功したことを述べる。

5.2 実験方法

5.2.1 ブリッジマン法によるPZNT93/7単結晶育成

結晶原料ペレットは高純度化学研究所(株)製を使用した。 $ZnO:Nb_2O_5$ は1.01として育成装置は吊り下げ式、下支え式の両方を用いた。はじめ、PZNT91/9と同様の育成条件で実験を行ったが、大量のパイロクロア結晶が析出した。これを改善するために溶解温度を高く設定、育成条件を変更し、添加物を用いた[2, 3]。育成条件は実験結果と共に表5-3-1に示した。フラックスとして Pb_3O_4 を用いているが結晶育成に対する PbO との差は無いことはPZNT91/9の育成で確認されている。(Pb_3O_4 は取り扱う際に PbO よりも毒性が弱い点と容器等に付着し難い点を考慮して将来的には全て Pb_3O_4 に置き換える予定である。)

5.2.2 結晶加工

スライス加工は<001>面に平行にマルチワイヤーソーで370 μm にスライスした。その後、#4000で $265 \pm 5 \mu m$ に研磨した。また、観察用に鏡面研磨を

行った。また、一部の結晶については従来通り外周刃ブレードでスライスした。

5.2.3 電氣的測定

研磨した結晶ウエファは良く洗浄した後にAu/Crの 2 層電極をスパッタにて約 200 nm/50 nm形成(時間で換算した値)して誘電率、誘電損失を測定した。誘電率および誘電損失の温度特性はパソコン(東芝製Dynabook GT475 051CT)によりコントロールされたインピーダンスアナライザー(YOKOGAWA・HEWLETT・PACKERD製 4192 LF)および高温槽(ESPEC製DESK-TOP TYPE HI-TEMP. CHAMBER STH-120)にて1 間隔で自動測定した。キュリー温度 T_c は1 kHzで測定した誘電率のピークで定義した。更にこの後、室温にて0.8kV/mmで10 分間分極した後に再び誘電率、電気機械結合係数 k_t (測定装置: Network Analyzer 4195A(Yokogawa Hewlett Packard))を共振・反共振法により測定した。圧電定数 d_{33} は測定装置: Piezo d_{33} Meter Model ZJ-3D(Institute of Acoustics Academia Sinica)により測定した。

5.3 結果および考察

5.3.1 PZNT93/7 の育成

表 5-3-1 に条件および結果をまとめた。吊り下げ式の結果を図 5-3-1 に、下支え式の結果の代表的な 2Lot を図 5-3-2 に示す[2]。

表 5-3-1 PZNT93/7 育成条件および育成結果[2]

タイプ	吊り下げ	吊り下げ	下支え	下支え	下支え	下支え	下支え
ロット	1-1	1-2	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
溶解時上炉設定()	1270	1300	1200	1300	1300	1300	1350
溶解保持時間	2	14.5	24	1.3	1.4	17.5	23.3
坩堝底温度()	N/A	1194	1180	1186	1195	1202	1250
終了温度()	784	801	800	800	661	657	639
育成速度(mm/h)	0.4	0.4	0.2	0.4	0.5	0.4	5.0
単核結晶重量(g)	<10	185	<10	<10	263	298	279.4
酸素流量(ℓ/分)	3	3	1	1	1	1	1
回転(rpm)	0	0	0	6	6	6	6
フラックス:原料ペレット(mol%)	55:45	55:45	55:45	38:62	38:62	47:53	47:53
フラックス	Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄
パイロクロア	多い	少ない	多い	多い	少ない	少ない	少ない
多核化	あり	あり	あり	あり	なし	なし	表面に若干
ZnO添加(mol%)	0	0	0	0	10	5	0
可否	否	可	否	否	可	可	可

フラックス:原料ペレット(mol%)はPbO 換算

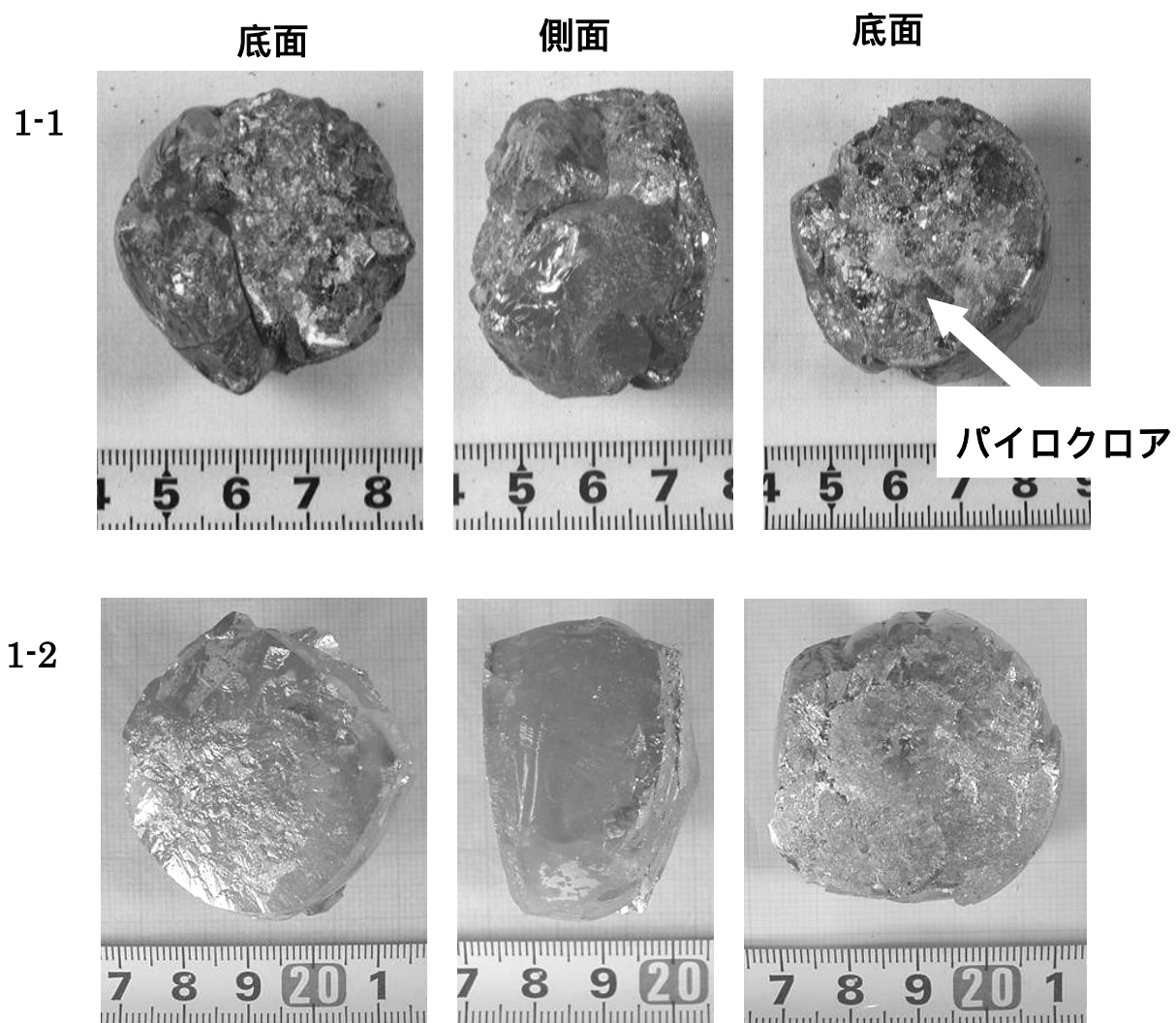


図 5-3-1 PZNT93/7 結晶（吊り下げ式）

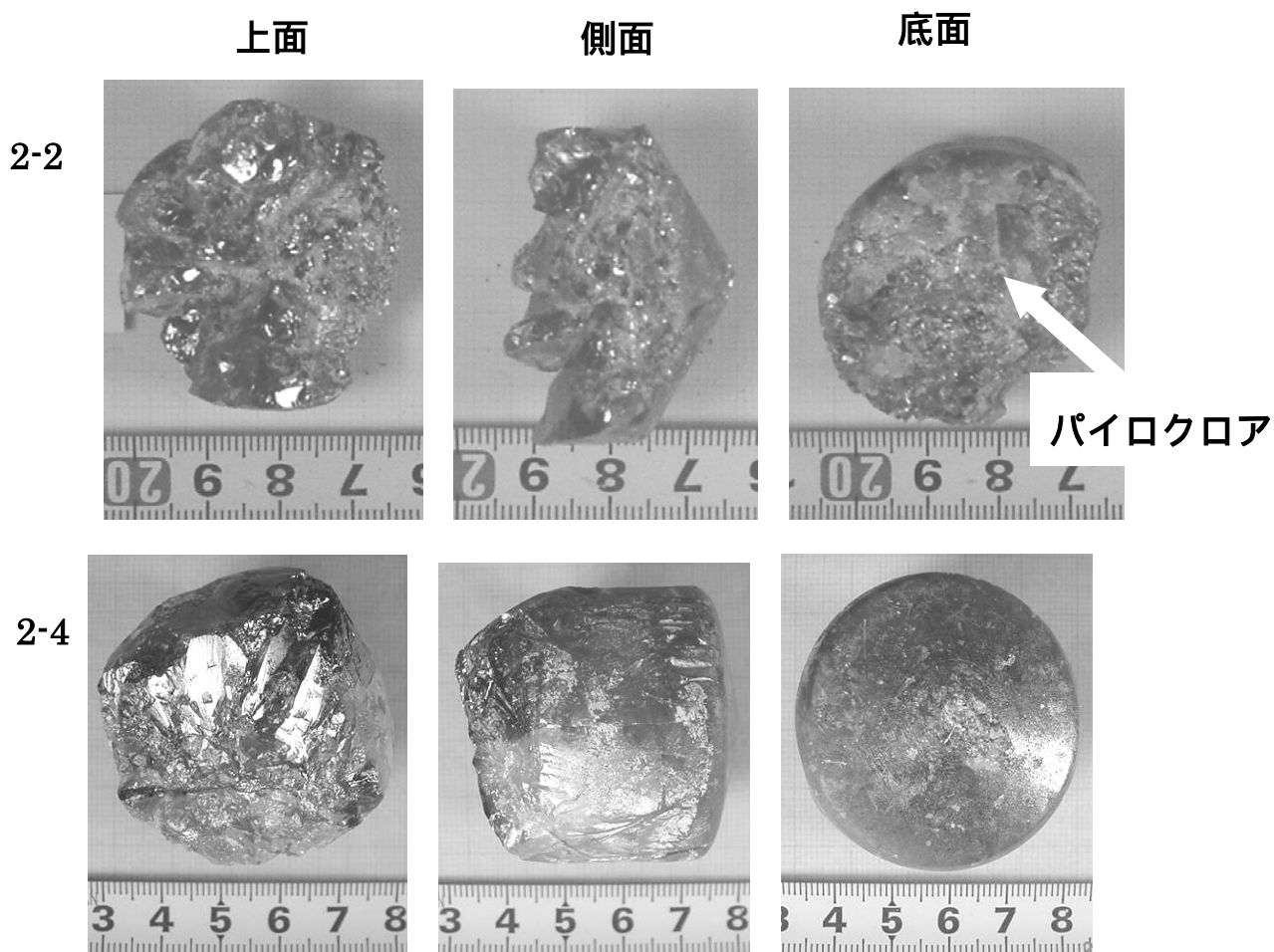


図 5-3-2 育成した PZNT93/7 結晶（下支え式）

吊り下げ式はフラックス：原料ペレット(モル比)が従来通りなのに対し図 5-3-2 の下支え式は 47：53 である。このため結晶の育成速度、長さが異なっている。これは量産に近いこともあり、濃い原料を用いて育成速度を早くする実験と平行して行ったためである。溶解温度が坩堝底で 1186 以下の場合は吊り下げ式、下支え式共にパイロクロアが析出してしまい、単核化していない。これは PZNT91/9 の原料ペレットが 1150 付近で完全に溶解することに対して PZNT93/7 はかなり溶解し難いと言える。1194 以上では結晶はほぼ単核化していて原料の溶解は十分と言える。H. C. Ling らはパイロクロア組成に Ti を添加するとペロブスカイトが安定になることを示している[4]。パイロクロア結晶はその化学式から分かるように+5 価のイオンが多い程安定である。+4 価のイオンが入ればその分ペロブスカイトが安定となる。従って、Ti 量が少ない組成程、パイロクロアが出来やすい。このことから原料ペレットも Ti 量が少ないほどパ

イロクロアが安定となり溶解し難くなったことが考えられる。

また、ペロブスカイトを安定させるために ZnO が有効であることは第 4 章で述べたが同様に今回も 5mol% と 10mol% の ZnO を添加して育成したが、同様に効果があった。

溶解不足によって結晶が多核化する理由は溶解せずに残ったパイロクロアの微結晶が坩堝を降下させた時に温度の低い坩堝底に付着し、これを核に結晶が成長するためであると考えられる。パイロクロアの核にははじめパイロクロアが析出し、+5 価イオンが不足した時からペロブスカイト結晶が析出を開始すると予想される。多核化したパイロクロア結晶の上で成長するためペロブスカイト結晶も多核化してしまう。今回得られた結果から結晶成長と溶解温度の関係を図 5-3-3 に示す。PZNT93/7 は 1200 付近まではペロブスカイトにはならず、パイロクロアが安定であるが PZNT91/9 は 1160 付近で既にペロブスカイトが安定となる。また、両者とも温度が上昇するに従い PbO の蒸発および Pt の腐食が進むため危険領域となる。

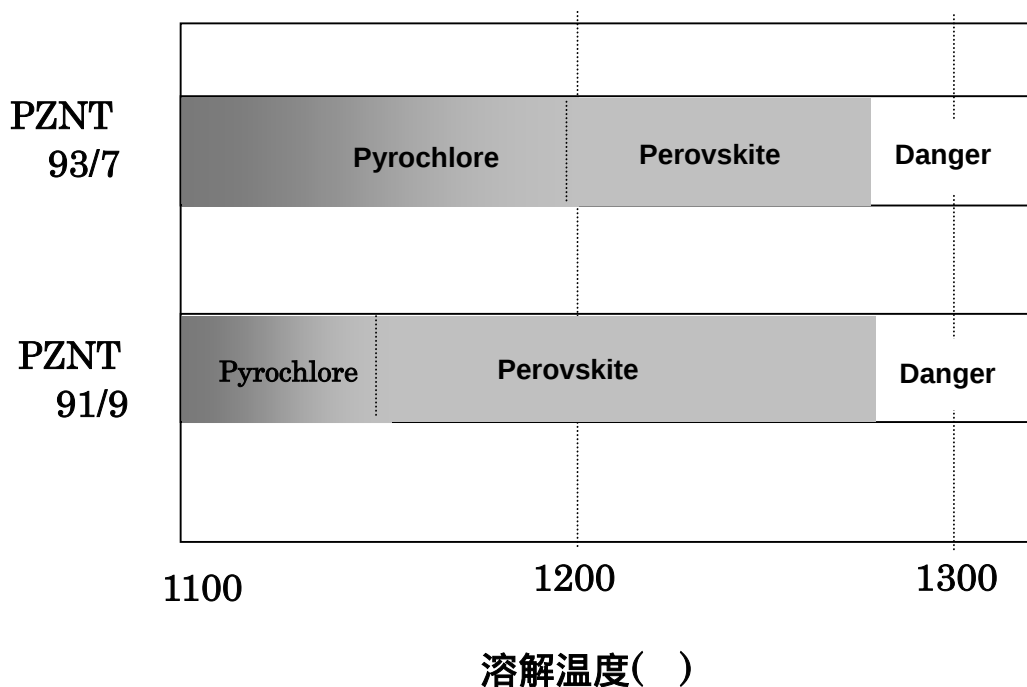


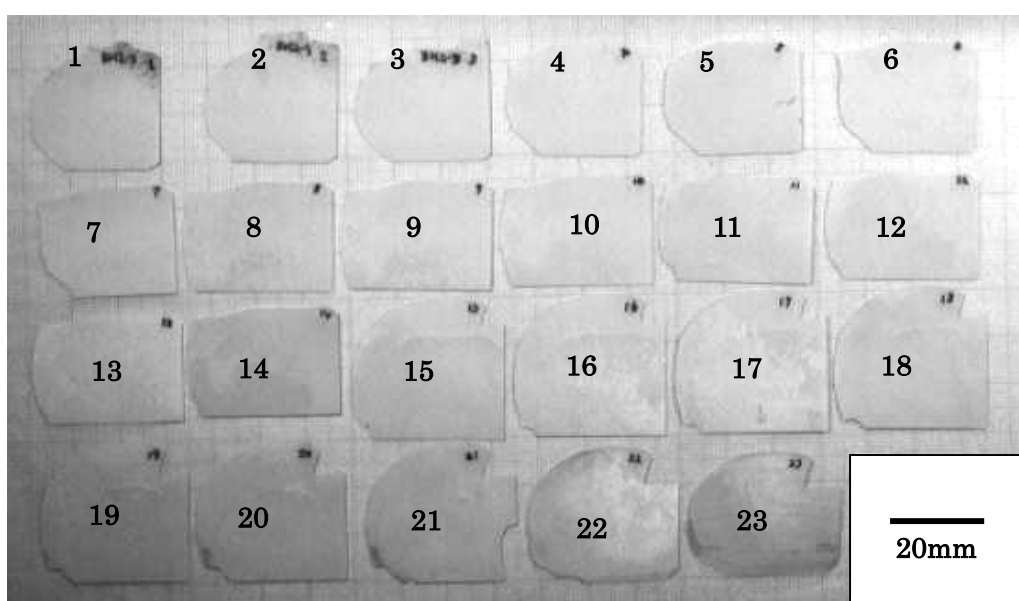
図 5-3-3 結晶成長と溶解温度の関係

5.3.2 スライス結果および電気特性

PZNT93/7 単結晶の Lot1-2 および 2-4 のスライス結果を図 5-3-4 および 5-3-5 に示す。Lot1-2 において結晶品質の良い部分（透明部）は底の方に集中してお

り 6 枚目以降は白濁部が増えてくるためにプローブ化出来るサイズのウエファは全体で 5 枚しか得られなかった。鏡面研磨した Lot1-2 の底から 12 番目に切り出されたウエファ 1-2-12(結晶インゴットのほぼ中央部に位置)には白濁部と透明部が観察できる。ワイヤーソーでカットしたためにスライス時のウエファに割れは少ないが 1-1-6 以降は一部が欠けている。マルチワイヤーソーでも切断法によっては欠けが生ずる。また、PZNT91/9 に比較して PZNT93/7 は若干割れやすいようである。

底から 1、2・・・と番号付け (370 μ m 厚み)



1-2-12 ウエファを鏡面研磨品

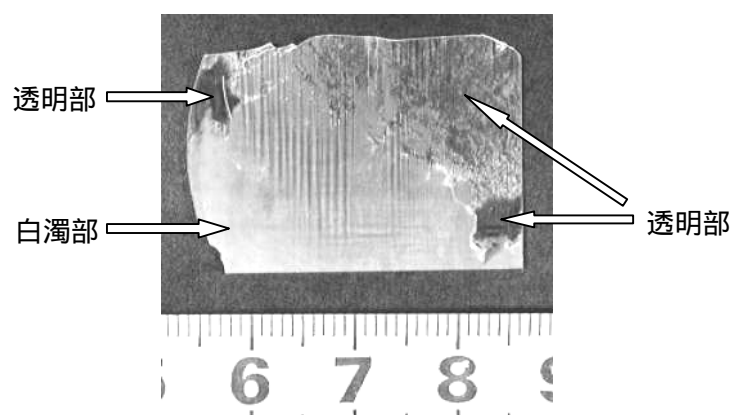
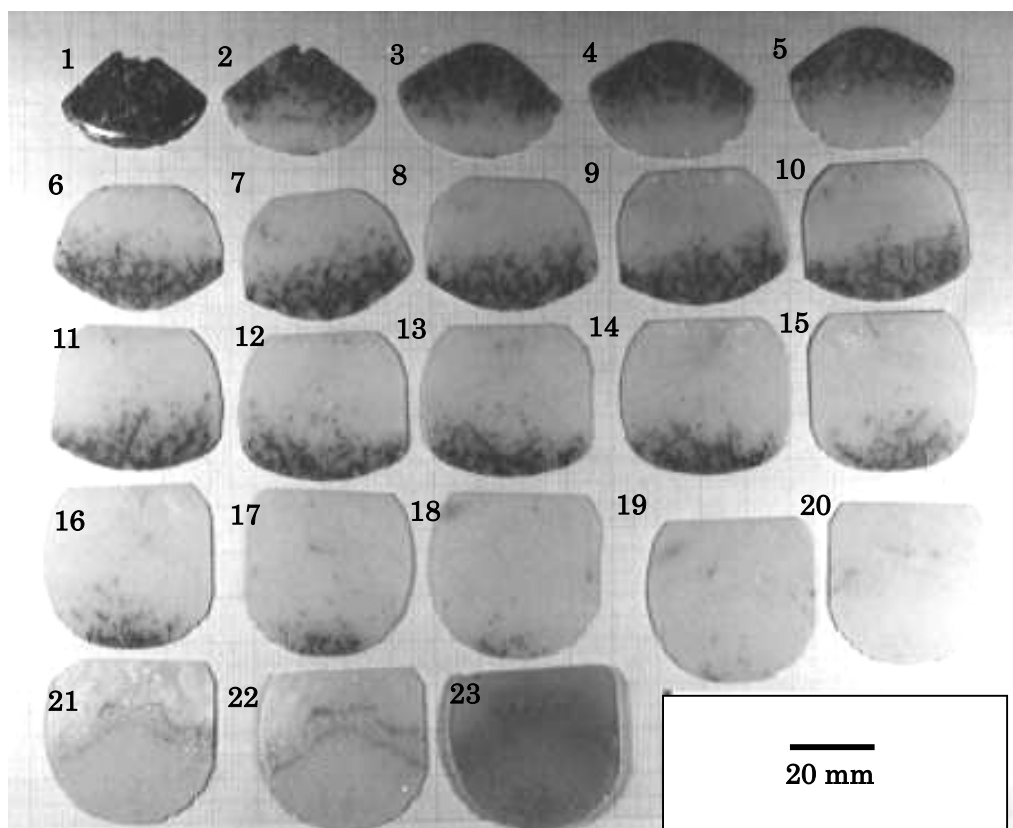


図 5-3-4 切り出された全ウエファと鏡面研磨ウエファ (PZNT93/7Lot1-2)

底から 1、 2・・・と番号付け 400 μ m 厚み



Lot. 2-4-16 拡大

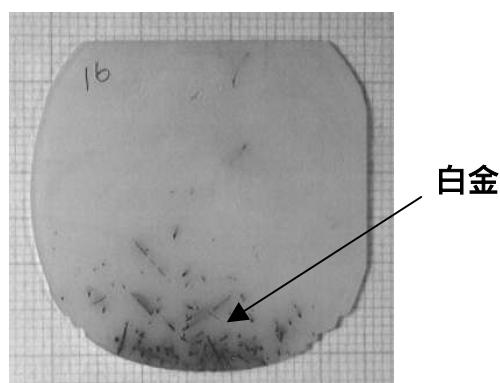


図 5-3-5 切り出された全ウエファと鏡面研磨ウエファ
(PZNT93/7Lot2-4)

また、Lot2-4 の結晶は外観でも白金が入っていることが確認されたため内周刃ブレードでスライスした。白金等の内包物がある場合、ワイヤーソーでスライスするとワイヤーが切れる事故になることがある。この場合、結晶が破砕されるためワイヤーソーでの加工は避けた。ウエファは白金が混入してはいるがドメインは明瞭で白濁部も少なく結晶品質自体は良い。ただし、白金等の内包物はスライスの際にクラックの起点になることが多く、今回も細かいクラックのためプローブ試作に十分な面積が得られていない。表 5-3-1 で Lot1-2 と 2-4 を比較しても育成条件にそれ程の差は見られず、2-4 の方が育成速度も速く、原料濃度も高い。異なる点は 2-4 が下支えであることと回転を行っている点である。今回の育成では直径が 40mm であることから第 3 章で述べたような局所冷却は行っていないが受台を工夫して坩堝底には十分な酸素が行き渡るような構造[5]であるため下支えが白金大量混入の主な原因であることは考え難い。恐らくは回転させることで溶解時に溶液面から通常よりも大量の白金が溶け出したことが原因であると予想される。白金は主に液面で溶け出すことは図 2-4-6(a)の液面位置の白金が腐食した例にて確認出来る。今回の Lot2-4 育成後の坩堝も実際、図 2-4-6(b)に示す様に破れる寸前まで液面が薄くなり、変形していることが分かる。結晶育成では坩堝を回転させることは常識的に行われている。これは原料を均一に溶解するため、坩堝温度を均一にするためなど様々な理由があり PZNT 単結晶についても例外では無いが回転させない場合よりも保持時間を短く、初期降下速度を早くしないと白金の混入は抑えられないと考えられる。この場合、育成に掛かる時間が全体的に短縮されるため良い傾向ではあるがまだその最適条件は見出されておらず、今後の課題である。今回は回転させない場合の育成条件をほぼ確定出来たためこれを量産拠点である川鉄鉱業で再現実験した結果、直径 50mm の PZNT93/7 圧電単結晶を育成することが出来たことを付け加えておく。

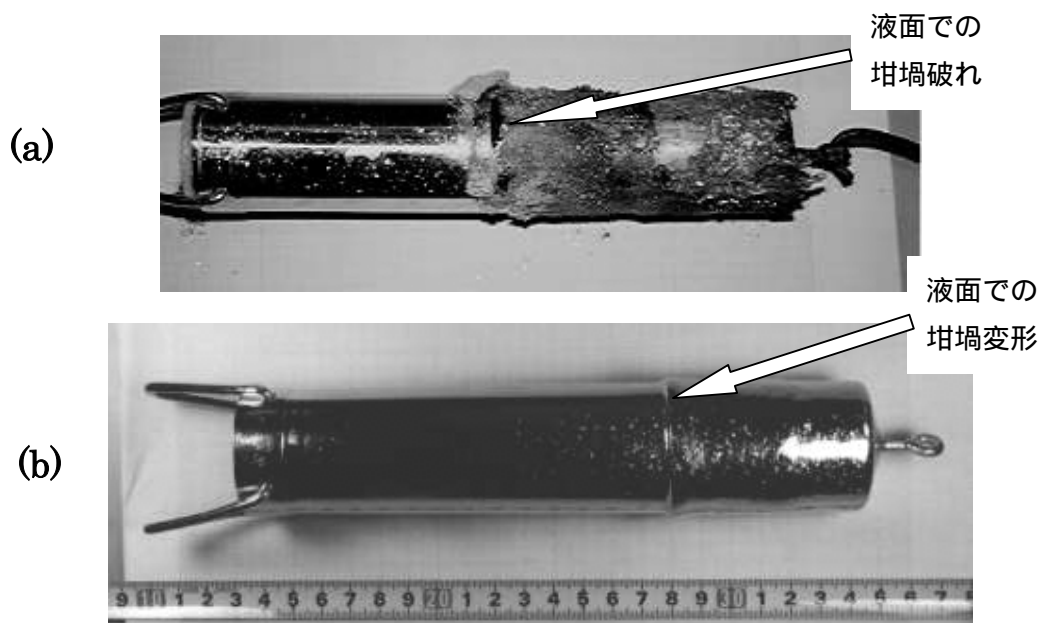


図 5-3-6 結晶育成の際、坩堝が液面で破れた状態(a)と Lot2-4 育成で液面個所が薄くなり変形した坩堝(b)

表 5-3-2 PZNT93/7 単結晶振動子の電気的特性他

	PZNT93/7	PZNT91/9	PZT5H
誘電率(分極前)	~ 2500	~ 8000	2800
誘電率(分極後)	3000-4000	2500-3500	3400
誘電損失, $\tan\delta$ (%) (分極後)	0.1-0.2	0.1-0.2	1-3
電気機械結合係数, k_t (%)	~ 60	60	53
電気機械結合係数, k_{33}' (%)	82-84	82-85	67-68
音響インピーダンス, Z_{33}' ($10^6 \text{ kg/m}^2\text{s}$)	~ 22	22	30
キュリー温度, T_c ()	155-165	165-185	190
転移温度, T_{rt} ()	105-130	65-85	---

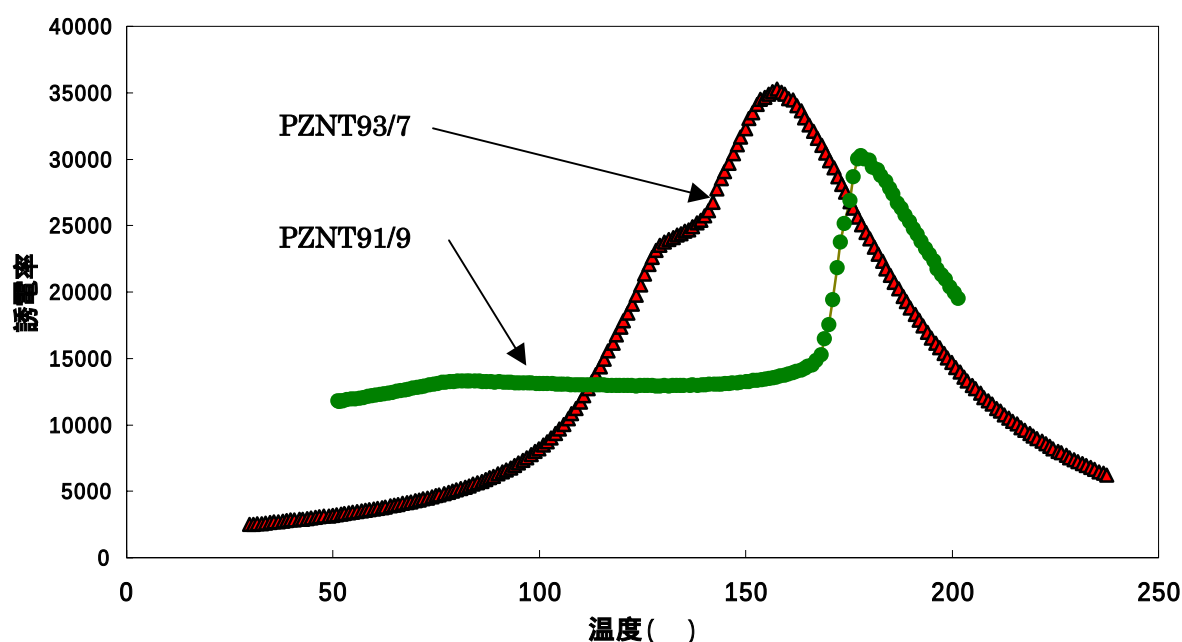


図 5-3-7 PZNT93/7 誘電率の温度特性
(Lot 1-2-15 ウエファ)

5.3.3 電気的測定

PZNT93/7 単結晶の中心付近のウエファ(Lot1-2-15)を用いて電気測定を行った。その結果を最近育成のPZNT91/9 単結晶およびPZT5Hと比較した(表 5-3-2)。また、誘電率の温度特性を図 5-3-7 に示す。PZNT単結晶は育成初期から後期に掛けてTi量が減少する傾向にある。Lot.1-2-15 ウエファは育成中期後半のLotでありTi量も 7 ~ 6mol%程度である。誘電率の温度特性から、 T_{rt} および T_c がそれぞれ 130 、158 となっており、PZNT91/9 の $T_{rt} \sim 75$ に対しこの T_{rt} は高くなっている。今回育成のPZNT93/7 はPZNT91/9 の様に改良を重ねて育成条件を決定してはいないのでPZNT91/9 の品質には若干劣る。しかしながら T_{rt} は狙い通り 100 以上あり、電気的特性もPZNT91/9 と比べても差はあまりない。このため、PZNT93/7 組成は T_{rt} の高い、熱劣化に強い圧電素子を作製出来る。

図 5-3-8 には別の機会に作製したPZNT93/7 の分極後の誘電率温度特性を示す。この測定に用いたウエファは結晶Lotのほぼ中央に位置している。キュリー温度 T_c はPZNT91/9 結晶の場合と大きく異ならず、 T_{rt} は高い値を示していることが分かる。分極後の誘電率の温度特性は T_c を越える点で焦電電流のため測定器を破壊する恐れがあったため T_c の手前で測定を止めている。心臓用プローブの感度は分極後の誘電率と相関することが分かっており、分極後の誘電率で～

8000 程度までは大きい程良い。室温付近でPZNT93/7 の誘電率はPZNT91/9 とほぼ同等、60 を超える高温域ではPZNT93/7 が > 4000 と大きくなり、温度上昇に強いことを示している。

更に育成方法を最適化することによって PZNT91/9 単結晶同様、今回示したデータ以上に電気的特性が改善されることが期待される。

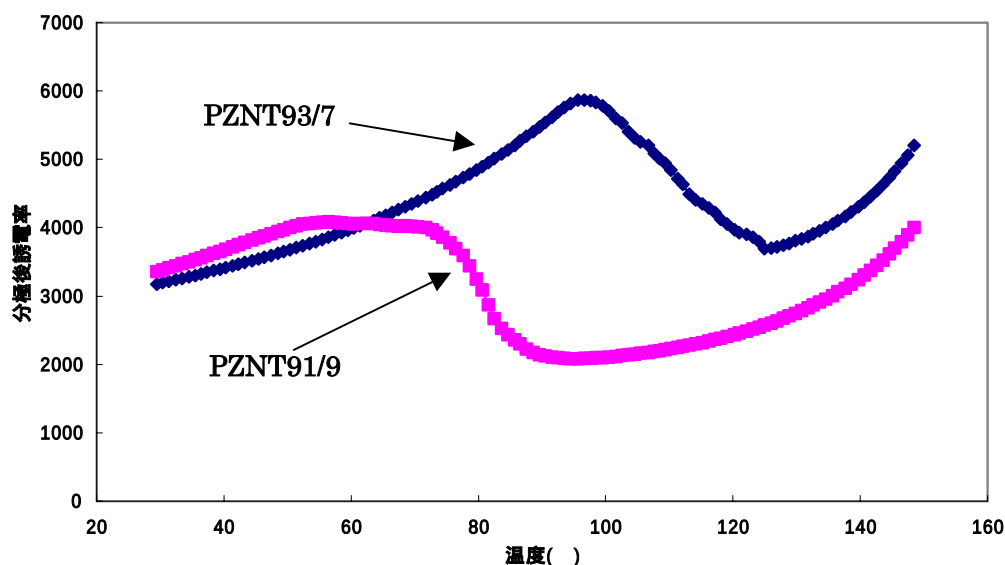


図 5-3-8 PZNT93/7 振動子の分極後誘電率の温度特性

5.4 まとめ

PZNT93/7 の育成に成功し、誘電率および電気機械結合係数が急激に低下する温度 T_{rt} もPZNT91/9 と比較してかなり高め(>100 °C)にすることが出来た。この組成を使用することで高温地帯でも劣化し難い、信頼性に優れた超音波プロープが作製出来ると考えられる。

PZNT93/7 の育成には

- 1) 1200 °C 以上での溶解
- 2) 高速降下
- 3) ZnO 添加

が重要であることが分かった。更に改良を重ねることで結晶品質は改善され、電気的特性も改善されることが考えられる。

参考文献

- [1] G. Robert, D. Damjanovic and N. Setter, "Temperature Dependence of Piezoelectric Properties for Relaxor-Ferroelectrics Solid Solution Undergoing a Rhombohedral to Tetragonal Phase Transition," *Ferroelectrics*, Vol. 224, pp. 97-104, 1999.
- [2] K. Harada, Y. Hosono, Y. Yamashita, T. Kobayashi, Y. Yamashita, S. Wada and T. Tsurumi, "Piezoelectric single crystal $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.93}\text{Ti}_{0.07}]\text{O}_3$ (PZNT93/7) for Ultrasonic Transducers," *J. Crystal Growth*, Vols. 237-239, pp848-852, 2002.
- [3] 原田耕一、細野靖晴、山下洋八、 "高性能圧電単結晶の育成技術の開発" シーエムシー出版、機能材料、第 22 巻 4 月号、 pp.19-25, 2002.
- [4] H. C. Ling, "Lead Zinc Niobate Pyrochlore: Structure and Dielectric Properties," *J. Materials Science*, Vol. 24, pp.541-548, 1989.
- [5] K. Harada, Y. Hosono, S. Saitoh and Y. Yamashita, "Crystal Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Using a crucible by the Supported Bridgman Method," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 39, pp. 3117-3120, 2000.

第 6 章 PZNT 単結晶を用いた振動子の作製

6.1 はじめに

これまで単結晶育成技術について述べてきたがこの単結晶を振動子として電極を形成することは応用の上で非常に重要である。これまでは実験用として金 (Au) あるいはクロム (Cr) を下地としてその上に Au を形成した Au/Cr の電極をスパッタにて形成して電氣的測定を行ってきたが量産を意識するとこれらの電極を用いるよりも焼き付けによる銀 (Ag) 電極を用いた方が大幅に低コスト化出来る。また、Ag 電極はスパッタ電極と比べるとはんだ食われが起こり難く、リード線の引き出しに有利である。

しかしながら従来 PZT 圧電セラミック等を使用されている焼付け Ag 電極を PZT 単結晶に使用した場合、大幅な誘電率の低下が観察された。本章ではこの原因を調査解明し、これを基に量産可能な焼き付け Ag 電極を用いた振動子を作製することが出来たのでここに述べる。

6.2 焼き付け Ag 電極の不具合

6.2.1 実験

フラックス法で作製した PZNT91/9 単結晶をスライス後、約 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ウエファを得た。これを $4 \times 4 \times 0.4 \text{ mm}^3$ にダイサー (DISCO DAD-2H/6T) にて切り出し、電極形成後、誘電率、誘電損失を測定(測定方法は第 2 章と同様)後、200 にて 1 kV/mm で 15 分保持し、その後約 3 時間で約 20 の室温まで降温した。この後、電気機械結合係数 k_t を測定した。使用した電極は焼き付け Ag 電極 (Type 、Type) Au スパッタ電極であった。また、微細構造の観察は電子走査型顕微鏡 SEM (JEOL JSM - T20) にて行った。また、相の同定は X 線回折法にて行った[1]。

6.2.2 結果および考察

図 6-2-1 に示すのは約 700 設定のトンネル炉にて約 1 時間かけて焼き付けた Ag 電極および Au スパッタ電極による PZNT91/9 単結晶素子の誘電率および誘電損失の温度特性 (分極前、1kHz) である。試料が 700 に保持された時間はおよそ 5 分であった。Au スパッタ電極が転移温度 T_{rt} 、を示すのに対し、焼き付け Ag 電極では T_{rt} が観察されない。また、焼き付け Ag 電極ではキュリー温度 T_c より低い側の誘電率が極めて低くなっている。Au スパッタ電極が 20 で誘電率 8000 を示すのに対し、焼き付け Ag 電極では 1000 以下である。また、誘電率のピーク値は焼き付け Ag 電極では Type では 55000 もの値を示し、Type では 5000 しかない。Au スパッタ電極では従来示されたような 37000 という値であった。

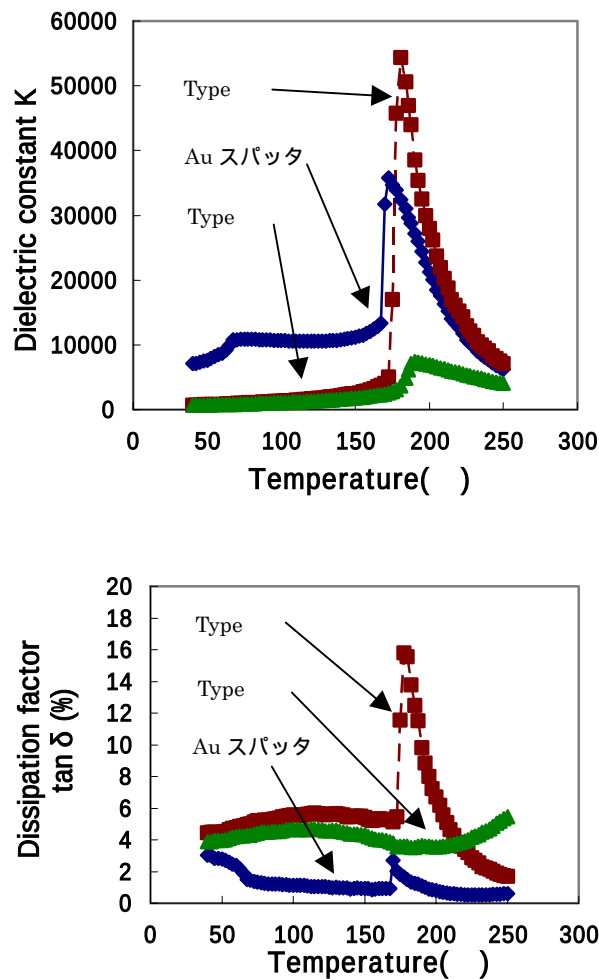


図 6-2-1 電極別誘電率および誘電損失の温度特性

これらの単結晶素子断面写真を図 6-2-2 に示す。Au スパッタ、Type の焼き付け Ag 電極では電極と単結晶界面に特に変化は無いが、Type の焼き付け Ag 電極では界面に異相らしき形態が観察される。異相の観察をより良く行うために、Type の電極を印刷した PZNT91/9 と Au スパッタ電極を形成した PZNT91/9 を 100 /h で昇温、800 に 1 時間保持した後、100 /h で降温という処理を行った。この結果を図 6-2-3 に示す。Type の電極はこの処理で浮き上がって剥がれてしまったが結晶と電極の界面にパイロクロアらしき異相が観察された。また、同時に処理された Au スパッタ電極を形成した PZNT91/9 単結晶素子は変化が観察されなかった。

また、この結果を受けて図 6-2-1 を測定した試料と同条件で約 15 × 15mm ウエファに Type と Type の Ag 電極を焼き付けた後、これを剥がした面の表面

X 線散乱パターンを図 6-2-4 に示す。Type 、Type とも界面にパイロクロアが形成されていることが確認された。SEM 像では観察されなかったが Type にもパイロクロア相が生成していることが明らかになった。

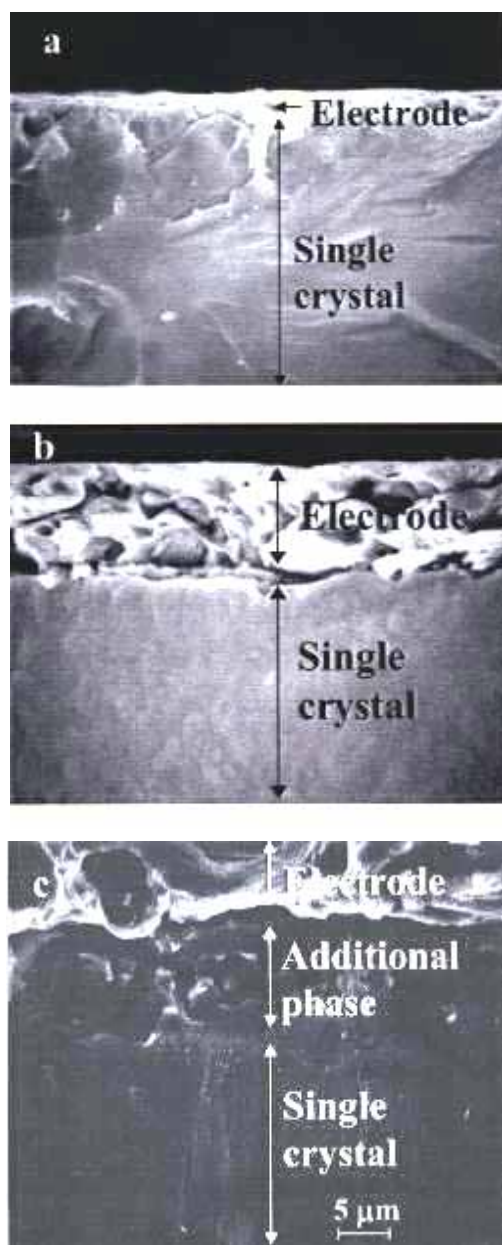


図 6-2-2 電極と PZNT91/9 単結晶の界面断面図

a: Au 電極、b:焼付け Ag 電極 Type 、c:焼付け Ag 電極 Type

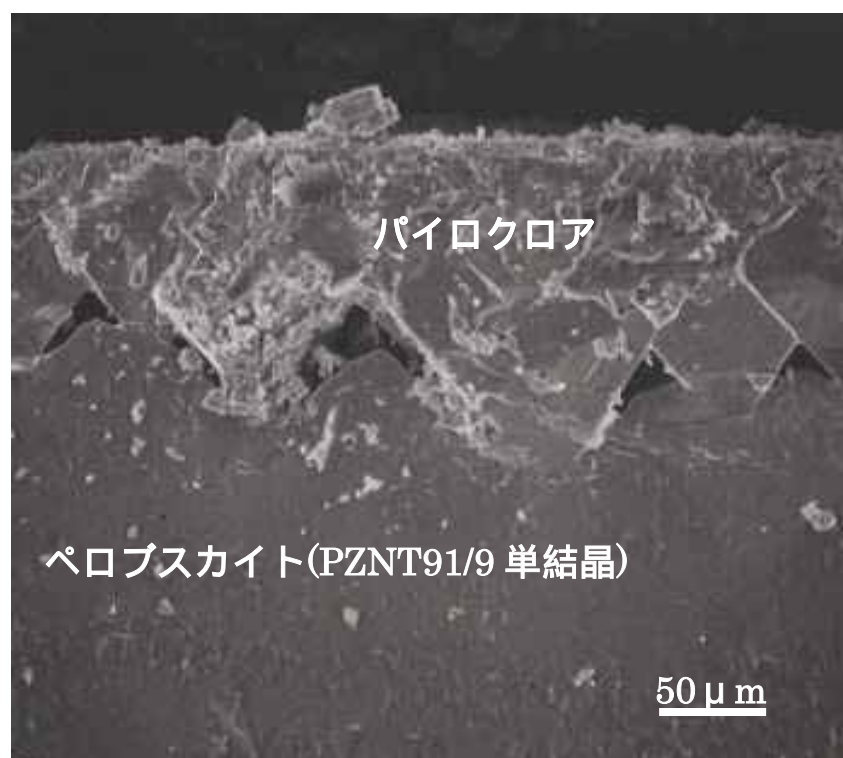


図 6-2-3 電極 Type と PZNT91/9 単結晶の界面に生じたパイロクロア

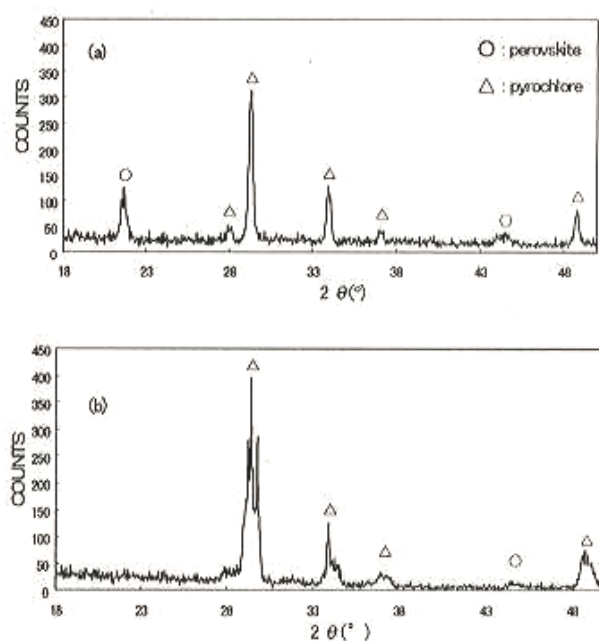


図 6-2-4 焼き付け Ag 電極を剥離した面の X 線回折パターン : (a)Type 、(b)Type

表 6-2-1 焼き付け Ag 電極と Au スパッタ電極の比較

	焼き付け Ag 電極、Type	焼き付け Ag 電極、Type	スパッタ Au 電極
ガラスフリット組成	PbO, ZnO, SiO ₂ , Bi ₂ O ₃	PbO, ZnO, SiO ₂ , Bi ₂ O ₃ , B ₂ O ₃	----
ガラスフリット量(%)	1.0	10.0	0
厚み(μm)	10	13	0.25
誘電率(20)	1000	500	8000
誘電率(キュリー温度)	55000	5000	37000
誘電損失、tanδ(20)	3.0	4.5	4.0
誘電損失、tanδ(キュリー温度)	2.7	16.5	3.7
電気機械結合係数、k _t (%)	61.5	61.4	52.7

表 6-2-1 に電極成分の分析結果と電極を形成した PZNT91/9 単結晶素子の電気的特性を示した。Type の誘電率ピークは極端に大きく、Type では極端に小さい。また、焼き付け Ag 電極の電気機械結合係数 k_t が Au スパッタ電極を用いたものより大きいことが特徴的である。焼き付け Ag 電極では試料との密着を良くする為にガラスフリットを混ぜている。Ag 電極 Type には PbO、ZnO、Bi₂O₃、SiO₂ が添加されその量は全体の 1% であった。Type では Type の添加成分に加えて B₂O₃ が添加されていた。また、添加物の量は 10% であった。井本らは PMN-PZN 系結晶からなる粉体製造において B₂O₃、Bi₂O₃、SiO₂ がペロブスカイトをパイロクロアに変成させ、MgO、PbO、ZnO が影響を及ぼさないことを明らかにした[2]。今回の実験結果と合わせて考えた場合、ガラス成分は極力 B₂O₃、Bi₂O₃、SiO₂ を含まず、量も出来るだけ少ないことが望ましいと考えられる。Type はガラスフリットが極めて少なく結果が良好と考えられるが、電極剥がれ等が起こるために電極としての強度が得られていない。このため、新たに電極を開発する必要がある。

電極 Type の誘電率のピーク値が極端に小さいことは誘電率の小さいパイロクロア相を電極界面に形成していることで説明出来る。しかしながら、電極 Type の誘電率のピーク値が極端に大きいことおよびキュリー温度 T_c より低温側の誘電率が Type および Type で極端に小さいことはパイロクロアの生成では説明出来ない。ここでもう一度、図 6-2-1 の誘電損失を見ると Type および Type のキュリー温度 T_c より低い温度での誘電損失がほぼ一定なのに対し Au スパッ

タでは菱面晶から正方晶への相転移に伴う誘電損失の低下が観察される。これは焼き付けAg電極を用いた試料に相転移に伴う自発分極の動きの変化が起こっていないことを意味する。つまり、相転移が起こっていないかあるいは起こっても相転移の前後で自発分極の動きやすさに変化が起こっていないことが予想される。仮に本来の T_{rt} の温度で相転移が起こらずにキュリー温度で相転移が一気に起こるとすれば誘電率のピーク値が大きくなることも考えられるが今のところ明らかでは無い。また、誘電率の極端な低下を示す現象がチタン酸バリウム($BaTiO_3$)単結晶でも確認されている[3]。機械的分極処理の出来ない薄い試料に対し、機械的分極処理と同等の効果を示す処理法として熱分極(thermal poling)が知られている。 $BaTiO_3$ 単結晶の<001>面ウエファに熱分極処理を行うとキュリー温度より低い温度での誘電率が小さくなるというものである。そこで、焼き付けAg電極による誘電率の低下は電極が焼結して縮む時の応力が原因であると仮定[4]して次の実験を行った。

6.3 応力による誘電率の低下

6.3.1 実験

厚さ 1mmの PZNT91/9 単結晶<001>面ウエファを約 $10 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ に切り出し<001>面を $1 \times 10 \text{ mm}$ の面積となるようにした(図 6-3-1)。この面に $Au/Ti=200/50 \text{ (nm)}$ (厚みは時間換算)を形成して<010>方向に万力で圧縮して約 12 時間放置した。この後、誘電率の温度特性を測定した。また、 $4 \times 4 \times 0.4 \text{ mm}^3$ の試料にAuスパッタ電極を形成、室温(約 20)における誘電率を確認した後、Type 、Type に加えType 、Type の電極を形成、設定温度で焼き付け室温の誘電率を測定、再び更に高い温度で焼き付け室温にて測定を行うという実験を繰り返し、同一試料における誘電率と焼き付け温度との相関を測定した。

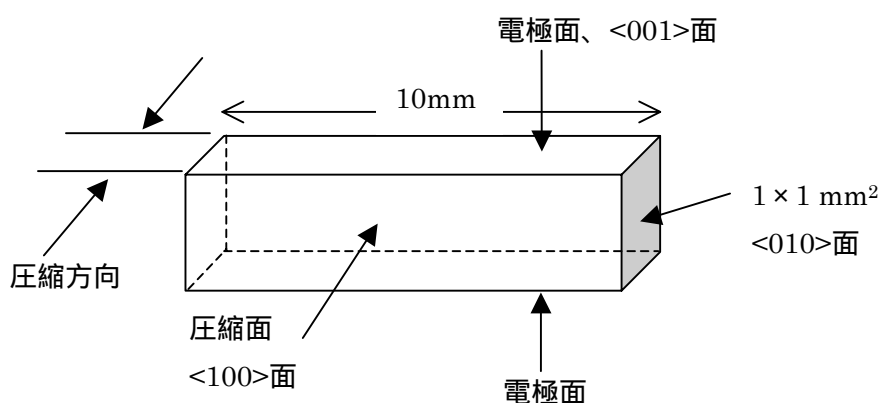


図 6-3-1 機械分極実験に用いた PZNT91/9 試料

6.3.2 結果および考察

図 6-3-2 に機械的圧力を掛ける前後の試料の温度特性を示す。応力が掛かることで転移温度 T_{rt} は高温側に動き、室温付近の誘電率が低下している。このグラフを相転移の立場から解釈すると菱面相から正方晶への転移温度が上昇したことになる。菱面晶を機械的に[010]方向に押し潰すと正方晶へ転移が促進されそうな気がするが、この実験によればより菱面晶的になっていると解釈することも出来る。実際は何が起きているのか明確ではないが応力で T_{rt} が上昇し、室温付近の誘電率が低下することが確認された。

また、図 6-3-3 では焼き付けた温度が上昇するに従って誘電率は徐々に低下して行く。焼き付け温度が高い程、電極の焼結は進行し、及ぼす応力は大きくなる。このため誘電率が低下していると考えられる。

ここまで分極前の誘電率で議論しているが焼き付け電極を形成した素子でも分極を行うと若干誘電率は回復することは経験的に知られている。また、未分極状態で誘電率の大きいものほど分極後の誘電率は大きい。このことから焼き付け Ag 電極を用い未分極の状態で如何に大きな誘電率を得るかを目標として電極および振動子の開発を行った。

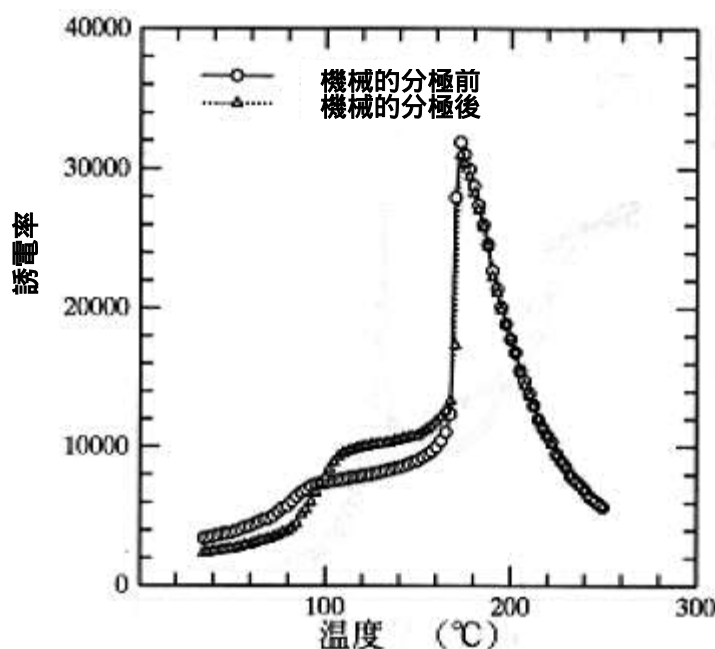


図 6-3-2 機械的に圧力を掛けた場合の
PZNT91/9 単結晶の誘電率温度特性

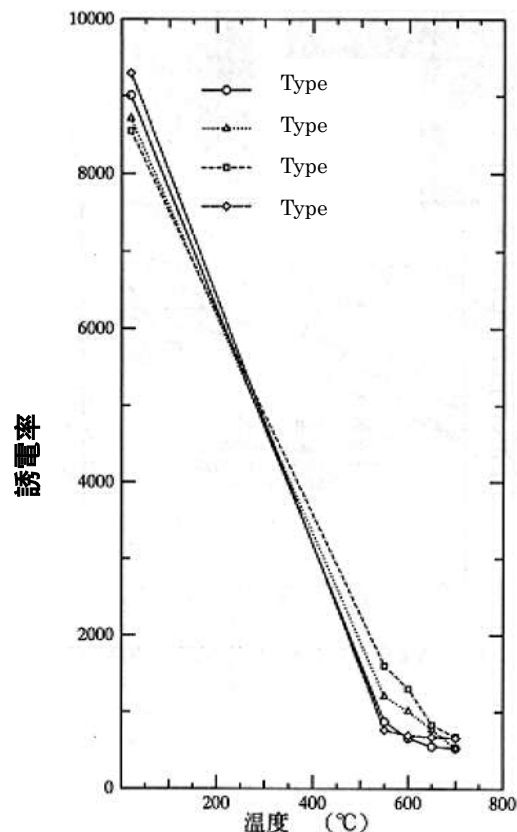


図 6-3-3 電極焼き付け温度と誘電率の関係

6.4 焼き付け Ag 電極を用いた振動子の作製

6.4.1 実験

次のような電極を作製することで応力を少なくし、パイロクロアの発生を抑えることが出来ると考えられる。

- 1) ガラスフリットとして B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 は極力用いない。
- 2) ガラスフリットを実用最低限まで減らす。
- 3) 応力を少なくするために焼き付けによる電極縮みを抑制する。
- 4) 出来るだけ薄い電極とする。
- 5) 焼き付け温度は極力低温で行う。

これらの点を踏まえ、新しい電極を開発し、振動子を作製した。電極のガラスフリットの主成分は PbO 、 ZnO 、ガラスフリットの総量は1%、4%、5%、10%で各3～5p作製した[5]。焼成温度は550℃、焼成仕上がり厚みは片側5μmであった。振動子サイズは $15 \cdot 10 \times 14 \times 0.26 \text{mm}^3$ であった。

作製された振動子はテープ剥離試験によってその強度を確認した。幅19mmのカプトンテープを長さ27mm電極面に貼り付け、これを引っ張るという方法

である。また、この後、ピンセット先端で電極面を引っ掻くことで更に強度を確認した。電極に傷がついても剥がれないものを合格とした。

次に合格品にリード線をハンダ付けして引っ張る試験を行った。リード線が切れてもハンダが剥がれないものを良品とした。また、これらの結果を基に振動子を作製、プローブ試作を行った。

6.4.2 結果および考察

ガラスフリット 1%ではテープ剥離試験で殆どが剥離した。また、4%では一部が剥離した。残った電極をピンセットで引っ掻くと一部に剥がれが生じた。ガラスフリット 5%、10%では全てが合格品であった。これらにリード線をハンダ付けして引っ張ったところリード線は切れても電極剥離は生じなかった。また、室温での誘電率の値を 5%、10%で比較したところ 5%では分極前 1000、分極後 3000、10%では分極前 500、分極後 2000 であった。

これらの結果から PbO、ZnO を主成分とするガラスフリット 5%の電極を 500g 作製、これを用いて振動子を作製した。図 6-4-2 に作製した焼き付け Ag 電極振動子の写真を示す。また、これら振動子の誘電率温度特性の代表的なものを図 6-4-2 示す。本試料は実際の製品同様に作製され、実験 6.4.1、6.4.2 よりも試料の厚みが薄く、ストレスが大きいため更に誘電率のピークが潰れたように見える。

また分極前の室温付近の誘電率は 3500 程度で Au 電極に比べるとまだかなり小さい。しかしながら分極後の室温付近の誘電率も約 3500 と本来の PZNT91/9 の分極後誘電率とほぼ同様に得られている。更に本振動子を用いて作製した超音波プローブによる心臓の断層像を図 6-4-3 に示す。PZT プローブと比較すると深い所まではっきり血液の流れが観察出来ている。

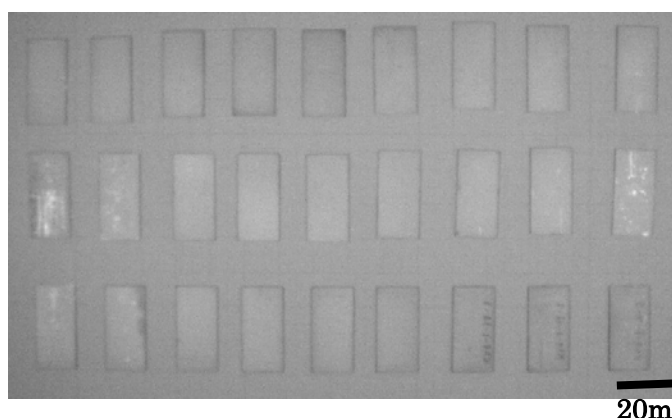


図 6-4-1 試作された焼き付け Ag 電極 PZNT91/9 圧電素子

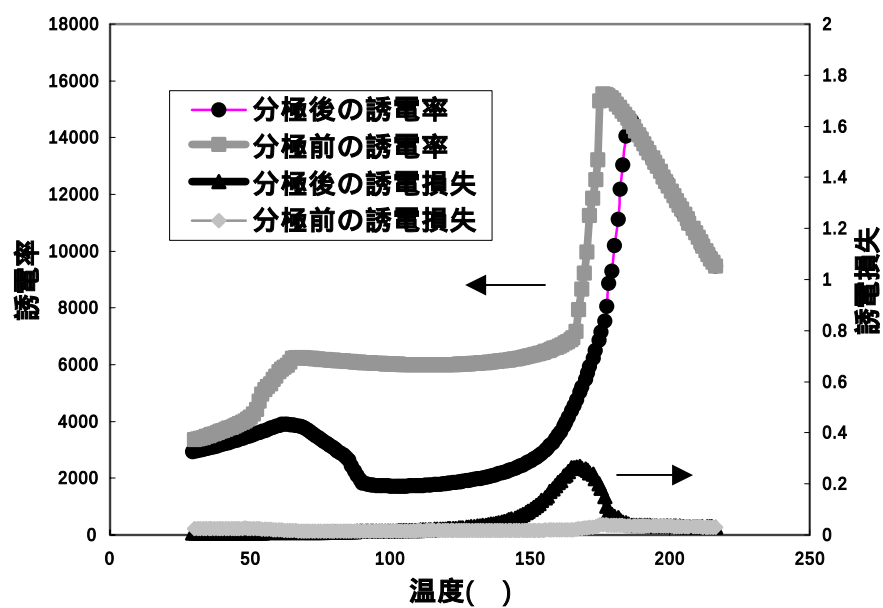


図 6-4-2 焼き付け Ag 電極による PZNT91/9 単結晶振動子の誘電率および誘電損失の温度特性

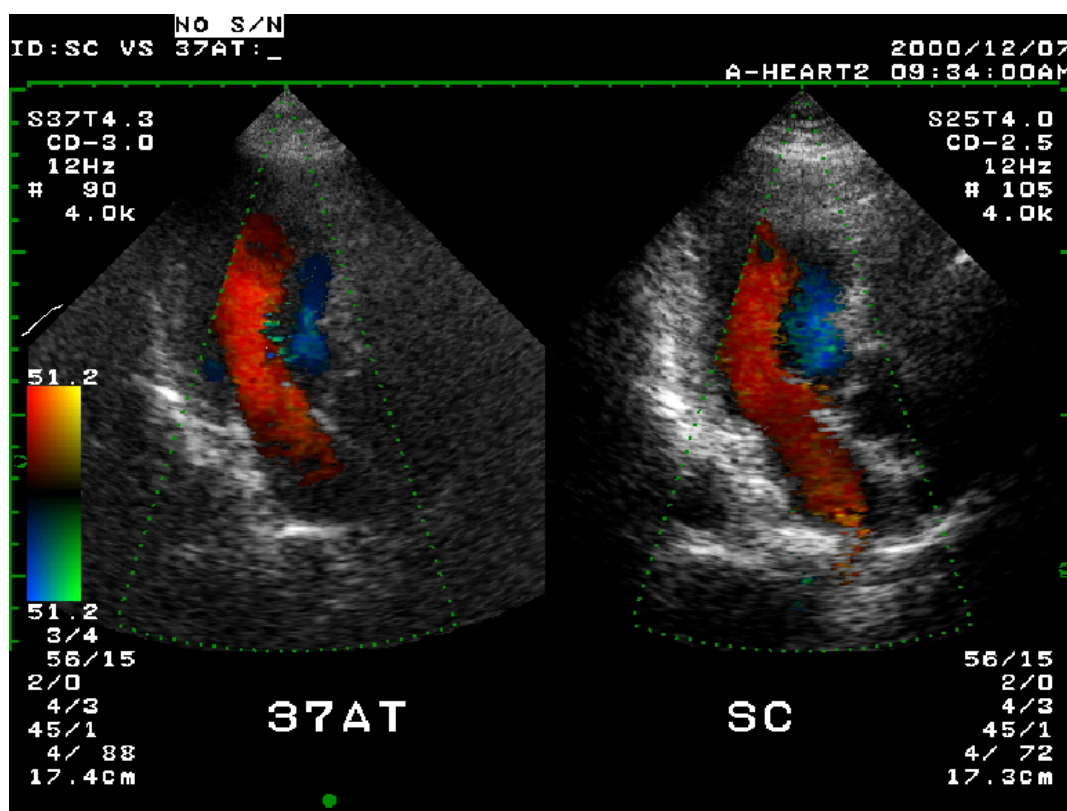


図 6-4-3 焼付け Ag 電極 PZNT91/9 振動子で作製した超音波プローブ画像(心臓)

6.5 まとめ

焼き付け Ag 電極のガラスフリット成分および量を調整、焼き付け条件を改良することで従来の焼き付け Ag 電極では得られなかった本単結晶の電気特性を十分に引き出すことが出来た。また、この振動子を用いた超音波プローブで良好な診断画像が確認された。本章で述べた焼き付け Ag 電極振動子を用いることで、従来の PZT セラミックプローブの性能を越える製品を提供することが可能になった。

参考文献

- [1] K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Effect of Electrode Material on Dielectric and Piezoelectric Properties of A $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal," Proceedings of 1997 Japan International Electronic Manufacturing Technology Symposium, April 16-18, Omiya, Japan, 1998
- [2] 井本文夫、高瀬博、"強誘電粉体 $\text{Pb}\{(\text{Mg}, \text{Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\}\text{O}_3$ 作製と二、三の性質（第2報）"、窯業協会誌、94、pp.936-940,1986.
- [3] 陳智明、山本顕嗣、安達正利、塩寄忠、"非線形光学用単結晶の育成と諸特性"、第26回誘電体研究委員会予稿、V-26-109、pp.1-7、1995.
- [4] K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh, and Y. Yamashita, "Effect of Fired Ag Electrodes on Electrical Properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystals," J. Ceram. Soc. Jpn Vol. 106, pp. 116-118, 1998.
- [5] 原田 耕一、山下洋八、嶋貫専治、"圧電素子およびその製造方法"、特開平 9-214014

第7章 総括

7.1 本研究のまとめ

本研究では高性能圧電単結晶として知られる亜鉛ニオブ酸鉛とチタン酸鉛の固溶体PZNTを直径 50mm以上の大型結晶に育成する量産技術およびこれを用いた振動子作製技術に関する研究を行った。本研究のオリジナリティーは世界で初めてPZNT単結晶を再現性良く大型育成する技術を開発したことである。また、この単結晶を用いて圧電定数 $d_{33} > 2000$ (pC/N)の大面積圧電振動子 ($14 \times 27\text{mm}^2$) を低コストの焼付けAg電極で作製する技術を開発したことである。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

- 1) 溶液ブリッジマン法に酸素による局所冷却を用いることで直径 50mm 以上の PZNT91/9 の育成技術を開発した。この方法により PZNT 単結晶は量産が可能となった参考までに川鉄鉱業(株)で世界に先駆け量産された PZNT 単結晶のカタログを示す(図 7-1-1)。
- 2) ZnO の量が化学量論比よりもやや多い場合に PZNT 単結晶は安定して育成し、品質も良好となることを見出した。
- 3) 高温で信頼性に優れる PZNT93/7 単結晶を高温溶解および ZnO 添加により育成し、PZNT93/7 が PZNT91/9 にも劣らない圧電特性を示すことを確認した。
- 4) スパッタによる電極よりも低コスト化出来る焼き付けAg電極によるPZNT単結晶の振動子作製技術を開発した。従来の焼き付けAg電極では本来の電気特性が得られなかったが電極のガラス成分 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SiO_2 およびガラス添加の絶対量を調整することでスパッタ電極と同等の電気特性を実現した。本単結晶振動子を用いることで従来の 2 倍の感度を有する心臓用超音波プローブの試作を行うことが出来た。本プローブも近々量産を予定している。

7.2 今後の課題

PZNT 単結晶は量産に成功したとはいえ、結晶全体に渡っては組成ばらつきもありそのすべてが使用出来るわけでは無い。このため現在の所、PZNT 単結晶はかなり高価で医療機器等の高付加価値製品以外の応用は難しいものがある。組成の均一性を上げるには原料の連続供給しか無いと考えられるが今のところ成功例は報告されていない。これは本単結晶の需要がまだ少ないことと無関係では無い。需要が伸びてくれば更に大量の振動子が必要になるため原料連続供給による組成の均一化とこれに伴う低コスト化は成し遂げられると考えられる。

また、PZNT91/9、PZNT93/7 とも<001>面の圧電特性ばかり注目されて来たが例えば室温で正方晶の PZNT 88/12 などは<111>面を初め他の方位についてあまり詳しく調査されていない。これらを調査することで何か新しい現象が見出される可能性もあるため今後の課題である。更に、今回の PZNT91/9 単結晶振動子は心臓用に限った開発だったが、心臓用と同等以上に使用されている頸動脈用や腹部用にも本単結晶振動子の応用が期待されている。これらは振動子厚みが更に薄く 100 ~ 200 μm 程度で使用するようになる。この厚みでは従来の加工技術では対応出来ないために新しい加工技術の開発が必要になって来る。これと合わせて材料面からの加工しやすさなどの検討が必要となる可能性がある。

7.3 今後の展開

現在考えられている応用としてはハードディスクヘッド用のアクチュエーター、ソナー、ヘリコプターのローター制御等の高付加価値製品である。PZNT 単結晶の値段が現在よりももっと下がれば従来の PZT の圧電歪みの 3 倍という性質から様々な応用が期待される。また、単に現在の PZT セラミック材料を置き換えるだけではなく、恐らくは PZT では実用化不可能であった圧電材料としての応用が提案されて来ると考えられる。まずは超音波プローブとしての性能が世の中に広く知れ渡り、病気の早期発見と診断技術の向上など医学の進歩に貢献することを祈るのみである。そして、日本で見出された PZNT 単結晶が世界中の研究者によって新しい応用へと進化して行くことを期待している。



圧電単結晶 PZN-PT

世界最大の大型圧電単結晶（直径 80mm）

製品の特徴

- ① 圧電歪み定数 d_{33} が圧電セラミックス PZT の 3 倍
- ② 電気機械結合係数 k_{33} が 90% 以上
- ③ 音響インピーダンス Z_{33} が圧電セラミックス PZT よりも低く、人体に近い

用 途

医療用超音波プローブ
非破壊検査用各種振動子
アクチュエーターなど

■ 圧電単結晶 PZN-PT と圧電セラミックス PZT との比較

項 目	記 号	単 位	測定条件	圧電単結晶 PZN-PT	圧電セラミックス PZT
密度	ρ	10^3kg/m^3	—	8.35	7.66
比誘電率	ϵ_{33}/ϵ_0	—	1kHz	2,500—4,000	500—5,000
誘電損失	$\tan \delta$	%	1kHz	< 1.0	1—3
電気機械結合係数	k_t	%	14×27×0.26mm	56—58	45—55
	k_{33}	%	4×4×12mm	92—95	60—80
圧電歪み定数	d_{33}	pC/N	4×4×12mm	2,200—2,500	200—800
電圧出力定数	g^{33}	10^{-3}Vm/N	4×4×12mm	50—60	17—28
音速	v_{33}	m/s	4×4×12mm	2,760	3,900
音響インピーダンス	Z_{33}	$10^3 \text{kg/m}^2 \text{s}$	4×4×12mm	23	30
キュリー温度	T_c	℃	—	170—180	120—350


川鉄鉱業株式会社

図 7-1-1 量産化した PZNT91/9 単結晶のカタログ

査読論文(筆頭)

No.	著者名	論文名称	出典	ページ及び発行年
1	K. Harada, H. Kanai and Y. Yamashita	Effect of Mn on Aging of $(\text{Pb}_{0.63}\text{Ba}_{0.37})(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$ Dielectric Ceramics	J. Am. Ceram. Soc.	Vol. 79[8] pp. 2109-12 (1996)
2	K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh and Y. Yamashita	Effects of Fired Ag Electrodes on Electrical Properties of a $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal	J. Ceram. Soc. Jpn.	106[1] pp. 116-118 (1998)
3	K. Harada and Y. Yamashita	Effects of MnO Additive on $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ Single Crystals	Ferroelectrics	Vol. 217, pp. 273-278 (1998)
4	K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh and Y. Yamashita	Crystal Growth and Electrical Properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystals Produced by Solution Bridgman Method	J. Am. Ceram. Soc.	Vol. 81[11] pp. 2785-88 (1998)
5	K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh and Y. Yamashita	Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal Grown by Solution Bridgman Method	Key Engineering Materials	Vol.157-158, pp. 95-102 (1999)
6	K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh and Y. Yamashita	Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal of Ultrasonic Transducer for Medical Application	J. Intelligent Mat. Systems and Structures	Vol. 10, June, pp. 493-97 (1999)
7	K. Harada, Y. Hosono, S. Saitoh and Y. Yamashita	Crystal Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Using a Crucible by the Supported Bridgman Method	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 39, Part1, No.5B, pp. 3117-3120(2000)
8	K. Harada, Y. Hosono, Y. Yamashita and K. Miwa	Piezoelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single crystals with a diameter of 2inches by the Solution Bridgman Method Supported on the Bottom of a Crucible	J. Crystal Growth	Vol. 229, pp.294-298 (2001)
9	K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, Y. Yamashita and S. Saitoh	Growth of High-Quality $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystals by Excess ZnO Addition	J. Am. Ceram. Soc.	Vol. 85[1] pp145-149 (2002)
10	K. Harada, Y. Hosono, T. Kobayashi, Y. Yamashita, S. Wada and T. Tsurumi	Piezoelectric Single Crystal $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.93}\text{Ti}_{0.07}]\text{O}_3$ (PZNT93/7) for Ultrasonic transducers	J. Crystal Growth	Vol. 237-239, pp848-852(2002)

査読論文(共著)

No.	著者名	論文名称	出典	ページ及び発行年
1	H. Kanai, K. Harada, Y. Yamashita, K. Hasegawa, S. Mukaeda and K. Handa	Fine Grained Relaxor Dielectric Ceramics Prepared by Hydrothermally Synthesized powder	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 35[9B]pp.5122-25 (1996)
2	H. Kanai, K. Harada, Y. Yamashita and K. Handa	Development of Large Capacitance Multilayer Ceramic Capacitor with Thin Dielectric Layers	Proceedings of 15th Capacitor and Resistor Technology Symposium	pp. 9-14(1995)
3	Y. Yamashita, K. Harada T. Tao and N. Ichinose	Piezoelectric Properties of the $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Ternary Ceramic Materials Near the Morphotropic Phase Boundary	Integrated Ferroelectrics	Vol. 13, No. 1-3, pp9-16 (1996)
4	Y. Yamashita and K. Harada	Crystal Growth and Electrical Properties of Lead Scandium Niobate-Lead Titanate Binary Single Crystals	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 36, Part 1, No.9B, pp. 6039-6042 (1997)
5	S. Saitoh, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	Simulation and Fabrication Process for a Medical Phased Array Ultrasonic Probe using a $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ Single Crystal	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 37, Part1, No.5B, pp.3053-3057(1998)
6	S. Saitoh, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	A 20 MHz Single-Element Ultrasonic Probe Using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ Single Crystal	IEEE Trans. on Ultrasonics, and Frequency Control	Vol. 45, No. 4, July, pp. 1071-1076(1998)
7	Y. Yamashita, K. Harada, Y. Hosono, S. Natume and N. Ichinose	Effects of B-site Ions on the Electromechanical Coupling Factors of $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Piezoelectric Materials	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 37, pp.5288-91 (1998)
8	Y. Yamashita, K. Harada and S. Saitoh	Recent Application of Relaxor Materials	Ferroelectrics	Vol. 219, pp-29-36 (1998)
9	S. Saitoh, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	Forty Channel Phased Array Probe Using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ Single Crystal	IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control	Vol. 46, No12, Jan., pp. 152-157(1999)
10	S. Saitoh, T. Takeuchi, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	Improved Images by a 3.5 MHz array probe using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ Single Crystal	Proceedings of Medical Imaging 1999	San Diego, Feb., pp. 24-25 (1999)

11	S. Saitoh, T. Takeuchi, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	A 3.7MHz Phased Array Probe Using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Single Crystal	IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control	Vol. 46, No. 2, March, pp. 414-421(1999)
12	S. Saitoh, T. Takeuchi, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	An Improved Phased Array Ultrasonic Probe Using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Single Crystal	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 38, No. 5B, pp. 3380-84(1999)
13	Y. Hosono, K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh and Y. Yamashita	Crystal Growth and Mechanical Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}\text{O}_3$ Single Crystal Produced by Solution Bridgman Method	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 38, pp. 5512-15 (1999)
14	Y. Hosono, K. Harada, Y. Yamashita, M. Dong and Z-G. Ye	Growth, Electrical and Thermal Properties of Lead Scandium Niobate-Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate Ternary System Single Crystals	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 39, No. 9B, pp.5589-92(2000)
15	Y. Yamashita, Y. Hosono, K. Harada and N. Ichinose	Effect of Molecular Mass of B-site Ions on Electromechanical Coupling Factors of Lead-Based Perovskite Piezoelectric Materials	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol. 39, No. 9B, pp. 5593-5596(2000)
16	Y. Hosono, K. Harada and Y. Yamashita	Crystal Growth and Electrical Properties of Lead-Free Piezoelectric Material $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol.40, No.9B, pp. 5722-5726(2001)
17	Y. Hosono, K. Harada, T. Kobayashi, K. Itsumi, M. Izumi, Y. Yamashita and N. Ichinose	Variations of Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}\text{O}_3$ Piezoelectric Single Crystal Wafers	Proceedings of Transaction of the Materials Research Society of Japan	Vol. 27[1]pp. 247-250 (2002)
18	T. Kobayashi, Y. Hosono, M. Izumi, K. Itsumi, K. Harada and Y. Yamashita	Effect of Surface Condition on the Electrical and Chipping Properties of PZNT Single Crystal Vibrators for Medical Array Transducers	Proceedings of Transaction of the Materials Research Society of Japan	Vol. 27[1]pp. 251-253 (2002)
19	T. Sasaki, K. Harada, H. Kakemoto, S. Wada and T. Tsurumi	Piezoelectric Properties of the PZN-PT Single Crystals with Various Domain Structures	Proceedings of Transaction of the Materials Research Society of Japan	Vol. 27[1]pp. 255-258 (2002)
20	Y. Yamashita, K. Harada, Y. Hosono and N. Yasuda	Present and Future of Piezoelectric Single Crystals and Importance of B-site Cations for High Piezoelectric Response	IEEE Transaction of Ultrasonic, Ferroelectrics, Frequency and Frequency Control	Vol. 49[2] pp. 184-192 (2002)
21	Y. Hosono, K. Harada, T. Kobayashi, K. Itsumi, M. Izumi, Y. Yamashita and N. Ichinose	Temperature dependence of Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Piezoelectric Single Crystals	Jpn. J. Appl. Phys.	Vol.41, No.6A, pp. 3808-3811(2002)

その他英文文書（○印は筆頭）

No.	著者名	文書名称	出典	ページ及び発行年
1 ○	K. Harada, H. Kanai, Y. Yamashita, S. Mukaeda and K. Hasegawa	Y7R-Designated 6.8 μ F Multilayer Ceramic Capacitor in EIA1206 Size	Proceedings of Japan International Electronic Manufacturing Technology Symposium	pp. 323-27 (1995)
2 ○	K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh and Y. Yamashita	Effect of Electrode Material on the Dielectric and Piezoelectric Properties of a Pb[(Zn _{1/3} Nb _{2/3}) _{0.91} Ti _{0.09}]O ₃ Single Crystal	Proceedings of Japan International Electronic Manufacturing Technology Symposium	pp. 348-51 (1997)
3	K. Itsumi, S. Saitoh, M. Izumi, T. Kobayashi, K. Harada and Y. Yamashita	A Phased Array Probe Using Pb(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ -PbTiO ₃ Single Crystal-Polymer Composites	Proceedings of SPIE Medical Imaging 2000	pp. 217-224 (2000)

国際会議発表(本人発表)

No.	発表者	発表タイトル	会議名称	講演	場所と年月
1	K. Harada, H. Kanai, Y. Yamashita, S. Mukaeda and K. Hasegawa	Y7R-Designated 6.8 μ F Multilayer Ceramic Capacitor in EIA1206 Size	Japan International Electronic Manufactureing Technolosy Symposium	Oral	Omiya, Dec. (1995)
2	K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh and Y. Yamashita	Effect of Electrode Material on the Dielectric and Piezoelectric Properties of a $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal	Japan International Electronic Manufactureing Technolosy Symposium	Oral	Omiya, April (1997)
3	K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh and Y. Yamashita	Effects of MnO Additives on $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal	Japan-CIS/Baltic Ferroelectric Meeting	Oral	Tokyo, March (1998)
4	K. Harada, S. Shimanuki, T. Kobayashi, S. Saitoh and Y. Yamashita	Growth of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystal by Solution Bridgman Method using a PbO Flux	Int'l Intelligent Materials Meeting	Oral	Chiba, Oct. (1998)
5	K.Harada, S.Shimanuki, T.Kobayashi and Y.Yamashita	Growth of High-Quality $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single Crystals by Solution Bridgman method	American Ceramic Society, Annual Meeting	Oral	Indianapolis, April (1999)
6	K. Harada, Y. Hosono, Y. Yamashita and H. Miwa	Piezoelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ Single crystals with a diameter of 2inches by the Solution Bridgman Method Supported on the Bottom of a Crucible	The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCG-1)	Oral	Sendai, Oct. (2000)
7	K. Harada and Y. Yamashita	Piezoelectric Single Crystal for Ultrasonic Transducer	The 13th International Conference on Crystal Growth in Conjunction with The 11th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICCG-13/ICVGE-11)	Invite	Kyoto, July (2001)

国際会議発表(共同発表)

No.	発表者	発表タイトル	会議名称	講演	場所と年月
1	Y. Yamashita, K. Harada, T. Tao and N. Ichinose	Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Ternary Ceramic Materials Near the Morphotropic Phase Boundary	3rd Pac Rim Meeting of Ferroelectrics	Oral	Kyoto, May (1996)
2	Y. Yamashita K. Harada, T. Kobayashi, S. Shimanuki and S. Saitoh	Effects of Electrode Materials on the Physical and Electrical Properties of a PZN Relaxor -PT Single Crystals	US-Japan Study Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics	Poster	Plymouth, MA, Oct. (1997)
3	S. Saitoh, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	Phased Array Ultrasonic Probe Using $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_3$ - PbTiO_3 Single Crystal	SPIE Medical Imaging 1998	Oral	San Diego, CA, Feb. (1998)
4	T. Kobayashi, S. Shimanuki, K. Harada, S. Saitoh and Y. Yamashita	Growth of Large and Homogeneous PZN-PT Single Crystals for Medical Ultrasonic Transducers	Int'l Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF '98)	Oral	Lossane, Aug. (1998)
5	S. Saitoh, T. Takeuchi, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	A 3.5MHz Phased Array Probe Using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Single Crystal	1998 IEEE Ultrasonic Symposium	Oral	Sendai, Oct. (1998)
6	Y. Yamashita, S. Saitoh, K. Harada and H. Ogawa	Past, Present and Future Applications of Relaxor Materials	The 3rd Int'l Conference on Materials Engineering for Resources	Invited	Akita, Oct. (1998)
7	S. Saitoh, T. Takeuchi, T. Kobayashi, K. Harada, S. Shimanuki and Y. Yamashita	Improved Images by a 3.5 MHz array probe using $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.09PbTiO_3 Single Crystal	SPIE Medical Imaging 1999	Oral	San Diego, CA, Feb. (1999)

8	K. Itsumi, S. Saitoh, M. Izumi, T. Kobayashi, K. Harada and Y. Yamashita	A Phased Array Probe Using $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Single Crystal- Polymer Composites	SPIE Medical Imaging 2000	Oral	Chicago, Feb. (2000)
9	Y. Yamashita, Y. Hosono, K. Harada and Z. G. Ye	Crystal Growth of Two Inch-sized Lead Zinc Niobate-Lead Titanate Single Crystals by a Solution Bridgman Process	U. S. Navy Workshop on Transaction Materials and Transducers 2001	Oral	Baltimore, May (2000)
10	Y. Yamashita, Y. Hosono, K. Harada and Z-G. Ye	Effect of Surface Condition on the Electrical and Chipping Properties of PZNT Single Crystal Vibrators for Medical Array Transducers	Piezoelectric Materials for End User	Invited	Interlaken (Switzerland) Feb. (2002)

国内会議（○印は本人発表）

No.	発表者	発表タイトル	会議名称	場所と年月
1 ○	原田耕一、 金井秀之、 山下洋八	$(\text{Pb}_{0.63}\text{Ba}_{0.37})(\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})\text{O}_3$ 系 誘電体のエージング特性	日本セラミック協会 1993年年会	東京5月 (1993)
2	金井 秀之、 原田 耕一、 迎田 聡、 長谷川宏一、 半田喜代二、 山下 洋八	鉛系誘電体焼結体の微粒子 化の検討	第13回強誘電体応用 会議	京都5月 (1996)
3	山下洋八、 原田耕一	スカンジウムニオブ酸鉛-チ タン酸鉛圧電単結晶の育成 とその電気的特性	第14回強誘電体応用 会議	京都5月 (1997)
4	嶋貫専治、 原田耕一、 山下洋八	溶液ブリッジマン法による $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 単 結晶の育成	日本応用物理学会秋 季講演会	秋田10月(1997)
5	斉藤史郎、 小林剛史、 嶋貫専治、 原田耕一、 山下洋八	亜鉛ニオブ酸鉛-チタン酸鉛 圧電単結晶を用いた医用ア レイ超音波プローブ-感度 シミュレーションと作製プロセ スの検討-	超音波の基礎と応用 に関するシンポジウム	千葉11月(1997)
6 ○	原田耕一、 嶋貫専治、 小林剛史、 山下洋八、 斎藤史郎	鉛系圧電単結晶の育成およ び電気的特性	日本結晶学会年会	東京11月(1998)
7	細野靖晴、 嶋貫専治、 原田耕一、 斎藤史郎、 山下洋八	溶液ブリッジマン法による $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}\text{O}_3$ 圧 電単結晶の作製とその機械 的強度	第16回強誘電体応用 会議	京都5月(1999)
8	原田耕一、 細野靖晴、 小林剛史、 嶋貫専治、 山下洋八、 斎藤史郎	下支え方式ブリッジマン法に よる圧電単結晶の育成	第20回超音波シンポ ジウム	東京11月(1999)
9	山下 洋八、 原田耕一、 斎藤史郎	リラクサ系圧電単結晶材料	人工結晶工学会	名古屋4月(2000)
10	細野靖晴、 原田耕一、 山下洋八、 M. Dong、 Z-G. Ye	スカンジウムニオブ酸鉛-マ グネシウムにオブ酸鉛-チタ ン酸鉛3成分系圧電単結晶 の育成とその電気的特性	第17回強誘電体応用 会議	京都5月(2000)

11	山下洋八、 原田耕一、 細野靖晴、 一ノ瀬昇	ペロブスカイト化合物の分子 量が電気機械結合係数に与 える効果	第17回強誘電体応用 会議	京都5月(2000)
12	細野靖晴、 原田耕一、 山下洋八	チタン酸ナトリウムピスマス- チタン酸バリウム2成分系圧 電単結晶の育成とその電気 的特性	第18回強誘電体応用 会議	京都5月(2001)
13	細野靖晴、 原田耕一、 小林剛史、 逸見和弘、 泉守、 山下洋八	PZNT単結晶ウェハの誘電・ 圧電特性分布	第13回日本MRS学術 シンポジウム	川崎12月(2001)
14	小林剛史、 細野靖晴、 泉守、 逸見和弘、 原田耕一、 山下洋八	PZNT圧電単結晶の電気 的、チッピング特性への表面 状態の影響	第13回日本MRS学術 シンポジウム	川崎12月(2001)

研究会・セミナー等(○印は本人講演)

No.	発表者	発表タイトル	研究会&セミナー名称	場所&年月
1 ○	原田耕一、 金井秀之、 山下洋八	リラクサ材料のエ - ジング 特性	日本セラミックス協会第14 回電子材料研究討論会	川崎10月(1994)
2 ○	原田耕一、 嶋貫専治、 山下洋八、 斎藤史朗	ブリッジマン法による 圧電単結晶 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ の作製と電気的特性	日本セラミックス粒界・界 面分科会	川崎10月(1997)
3 ○	原田耕一、 嶋貫専治、 山下洋八、 斎藤史朗	ブリッジマン法による 圧電単結晶 $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ の作製と電気的特性	日本セラミックス協会第17 回電子材料研究討論会	川崎10月(1997)
4	山下洋八、 原田耕一、 斎藤史朗	圧電単結晶材料の研究動 向	ピエゾサロン	東京10月(1999)
5	山下洋八、 原田耕一、 斎藤史朗	圧電単結晶材料の研究動 向	人工結晶成長会バルク分 科会	東京11月(2000)

その他国内文書発表(○印は筆頭)

No.	発表者	発表タイトル	雑誌名	発表先	掲載 & 年
1	金井秀之、原田耕一、 山下洋八、半田喜代二	大容量積層セラ ミックコンデンサ	ニュー セラミックス	ティー・アイ・ シー	第7巻 第12号 pp. 25-29 (1994)
2	山下洋八、 斎藤史朗、原田耕一、	リラクサ系圧電単 結晶振動子の研 究動向	超音波 Techno	日本工業 出版	第11巻 第9号 pp.10-15 (1999)
3	小林剛史、 原田耕一、山下洋八	リラクサ系圧電単 結晶とその応用	マテリアルイ ンテグレー ション	エレクトロニ クセラミクス	第13巻 第3号 pp. 19-26 (1999)
4	泉守、斎藤史郎、 山下洋八、原田耕一	PZN-PT単結晶 の圧電特性と医 用超音波プロー ブへの応用	セラミックス	日本 セラミックス 協会	第35巻 第5号 pp. 355-359 (2000)
5	細野靖晴、原田耕一、 山下洋八	PZTの性能を凌 駕する新圧電単 結晶とその応用	工業材料	日刊工業 新聞社	第50巻 第3号 pp. 77-90 (2002)
6 ○	原田耕一、細野靖晴、 山下洋八	高性能圧電単結 晶の育成技術の 開発	機能材料	テー・アイ・ シー	第22巻 第4号 pp.19-25 (2002)

表彰

No.	受賞者	受賞タイトル	表彰者	賞名称	場所及び年月
1	山下洋八、 斎藤史郎、 原田耕一	リラクサ系圧電単結 晶振動子の研究動向	(社)超音波 TECHNO	技術科学賞	東京 3月 (2000)

著書(○印は筆頭)

No.	著者	書誌名	表題	発行元	発行年月
1	金井秀之、 原田耕一、 山下洋八、 半田喜代二	注目の誘電体 セラミックス 材料	大容量積層セラミック コンデンサ	(株)ティー・ アイ・シー	1999年3月
2	山下洋八、 原田耕一、 細野靖晴	誘電体材料の 特性・評価 および 応用技術	圧電材料の開発動向	技術情報 協会	2001年3月
3 ○	K. Harada and Y. Yamashita	Recent Research Developments in Materials Science	Piezoelectric Single Crystal $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ (PZNT91/9) for Ultrasonic Transducers	Reseach Signpost	in press
4	Y. Yamashita, Y. Hosono, K. Harada and Z.-G. Ye	Piezoelectric Materials in Devices	Relaxor Ferroelectric Crystals: Recent Development and Applications	N. Setter	2002年5月

新聞発表

1. 圧電単結晶超音波プローブ、朝日新聞夕刊 1998-10-9
2. 圧電単結晶材料、日刊工業新聞 2001-10-5

登録特許

1. USP6,02,675 Feb. 01, 2000 超音波プローブおよび単結晶育成方法
2. USP6,153,967 Nov. 28, 2000 超音波プローブ及びこれを用いた超音波診断装置
3. USP6,238,481 B1 May 29, 2001 超音波発生素子の製造方法

公開特許(○印は筆頭)

No.	公開日	公開番号	発明者	名称
1 ○	1995/1/17	PH07-014740	原田耕一、金井秀之、山下洋八	積層セラミックコンデンサ
2 ○	1995/3/31	PH07-086083	原田耕一、奥和田久美	積層セラミックコンデンサの製造方法
3 ○	1996/9/27	PH08-250370	原田耕一、山下洋八、金井秀之、佐藤雄一、半田喜代二、迎田聡	積層セラミックコンデンサの製造方法
4	1996/10/1	PH08-255728	山下洋八、金井秀之、原田耕一、佐藤雄一	積層セラミック部品の製造方法
5	1996/10/1	PH08-255509	佐藤雄一、原田耕一、奥和田久美、金井秀之、山下洋八	導電ペースト及び積層セラミック電子部品
6	1997/3/28	PH09-082560	佐藤雄一、原田耕一、金井秀之、山下洋八	積層セラミックコンデンサ
7	1997/3/31	PH09-087014	佐藤雄一、原田耕一、金井秀之、山下洋八	高誘電率磁器組成物の製造方法
8 ○	1997/4/4	PH09-092567	原田耕一、佐藤雄一、金井秀之、山下洋八	積層セラミックスコンデンサの製造方法
9	1997/4/4	PH09-092565	金井秀之、山下洋八、原田耕一、佐藤雄一	積層セラミックスコンデンサ
10	1997/7/22	PH09-188597	山下洋八、嶋貫専治、原田耕一、斉藤史郎	酸化物単結晶の製造方法
11 ○	1997/8/15	PH09-214014	原田耕一、山下洋八、嶋貫専治	圧電素子及びその製造方法
12	1998/4/10	PH10-093154	嶋貫専治、原田耕一、山下洋八	圧電素子
13	1998/12/2	PH10-316496	山下洋八、嶋貫専治、原田耕一、斉藤史郎	酸化物単結晶の製造方法、および超音波プローブの製造方法
14	1999/6/15	PH11-155859	小林剛史、斉藤史郎、山下洋八、嶋貫専治、原田耕一	超音波プローブ及びこれを用いた超音波診断装置
15 ○	1999/10/8	PH11-274593	原田耕一、山下洋八	圧電単結晶の製造方法及び圧電単結晶素子
16 ○	1999/10/12	PH11-278978	原田耕一、山下洋八、嶋貫専治	単結晶製造方法および単結晶製造装置
17	2000/1/18	P2000-016900	嶋貫専治、原田耕一、山下洋八、小林剛史、斉藤史郎、泉守	圧電単結晶の製造方法
18 ○	2001/3/28	P2001-094155	原田耕一、細野靖晴、小林剛史、逸見和弘、泉守、山下洋八	圧電素子、および超音波発振装置
19	2001/4/10	P2001-097799	細野靖晴、原田耕一、山下洋八、斉藤史郎	圧電単結晶組成物およびその圧電単結晶ウェハー
20 ○	2001/9/13	P2001-277434	原田耕一、山下洋八、細野靖晴	圧電単結晶及びその製造方法、圧電素子、超音波プローブ
21	2001/11/27	P2001-328867	細野靖晴、原田耕一、山下洋八	圧電材料および超音波プローブ

付録 1

超音波プローブにおいて発振 電場→歪の変換および受信 歪→電場の変換を行うことで観測を行う。この時、感度はどのような材料定数によって決定されるかを以下に示す。

図のような縦長振動子の縦方向の歪を考えると電場 E が印加されると歪 S が生ずる。

$$\left. \begin{aligned} \text{圧電方程式 } S &= s^E T + d^t E \quad (1) \\ D &= d T + \epsilon^T E \quad (2) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &T \text{ は応力、} D \text{ は電束密度、} d \text{ の各成分は圧電定数} \\ &s^E \text{ は } E=0 \text{ のときの弾性コンプライアンス、} \\ &d^t \text{ は } d \text{ の転置行列} \end{aligned}$$

(1)式を各成分で書き下すと

$$S_i = s_{i1}^E T_1 + s_{i2}^E T_2 + s_{i3}^E T_3 + s_{i4}^E T_4 + s_{i5}^E T_5 + s_{i6}^E T_6 + d_{i1} E_1 + d_{i2} E_2 + d_{i3} E_3$$

$$\text{ただし } T = (T_1 \ T_2 \ T_3 \ T_4 \ T_5 \ T_6) \quad E = (E_1 \ E_2 \ E_3) \quad i=1,2,3$$

縦長棒の縦振動を考えると $T = (0 \ 0 \ T_3 \ 0 \ 0 \ 0)$ $S = (0 \ 0 \ S_3)$ $E = (0 \ 0 \ E_3)$ とする

$$(1) \text{ は } S_3 = s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3 \quad (1)' \text{ と簡潔になる。}$$

$$\text{同様に } (2) \text{ は } D_3 = d_{33} T_3 + \epsilon_{33}^T E_3 \quad (2)' \text{ となる。}$$

更に他の形式の圧電方程式においても同様に

電場 E_3

$$\left. \begin{aligned} S &= s^D T + g^t D \quad (3) \\ E &= -g T + \beta^T D \quad (4) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} S_3 &= s_{33}^D T_3 + g_{33} D_3 \quad (3)' \\ E_3 &= -g_{33} T_3 + \beta_{33}^T D_3 \quad (4)' \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} T &= c^E S - e^t E \quad (5) \\ D &= e S + \epsilon^S E \quad (6) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} T_3 &= c_{33}^E S_3 - e_{33} E_3 \quad (5)' \\ D_3 &= e_{33} S_3 + \epsilon_{33}^S E_3 \quad (6)' \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} T &= c^D S - h^t D \quad (7) \\ E &= -h S + \beta^S E \quad (8) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} T_3 &= c_{33}^D S_3 - h_{33} D_3 \quad (7)' \\ E_3 &= -h_{33} S_3 + \beta_{33}^S E_3 \quad (8)' \end{aligned}$$

ただし ϵ_{33}^T 、 ϵ_{33}^S はそれぞれ $T_3=0$ および $S_3=0$ の時の誘電率

β_{33}^T 、 β_{33}^S はそれぞれ $T_3=0$ および $S_3=0$ の時の逆誘電率

s_{33}^D 、 s_{33}^E はそれぞれ $D_3=0$ および $E_3=0$ の時の弾性コンプライアンス

c_{33}^D 、 c_{33}^E はそれぞれ $D_3=0$ および $E_3=0$ の時の弾性スティフネス

d_{33} は圧電 d 定数、 g_{33} は圧電 g 定数、 h_{33} は圧電 h 定数、 e_{33} は圧電 e 定数であり、

$$\left. \begin{aligned} d_{33} &= \epsilon_{33}^T g_{33} = s_{33}^E e_{33} \\ g_{33} &= \beta_{33}^T d_{33} = s_{33}^D h_{33} \\ e_{33} &= \epsilon_{33}^S h_{33} = c_{33}^E d_{33} \\ h_{33} &= \beta_{33}^S e_{33} = c_{33}^D g_{33} \end{aligned} \right\} \quad (A) \text{ である。}$$

電場 E_3 が図の方向に印加されたとき空气中で発生する歪は応力 $T_3=0$ より

$$(1)' \ S_3 = s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3 \quad \rightarrow \quad S_3 = d_{33} E_3$$

従って $S_3 = d_{33}E_3 = (s_{33}^E \epsilon_{33}^T)^{1/2} k_{33} E_3$ (10)

次に歪 S_3 が発生したときに発生する電場は $D_3=0$ のとき

(3) $S_3 = s_{33}^D T_3 + g_{33} D_3 \rightarrow S_3 = s_{33}^D T_3$

(4) $E_3 = -g_{33} T_3 + \beta_{33}^T D_3 \rightarrow E_3 = -g_{33} T_3$

T_3 を消去して $E_3 = (-g_{33}/s_{33}^D) S_3$ (11)

(10)電場 E_3 は(10)により発生した歪 S_3 で発振、歪 S_3' で受信が起こるとすると
送受信の感度は $E_3' = (-g_{33}/s_{33}^D) S_3'$ により決定され则认为と

$S_3' = d_{33}E_3$ (10) より

$$\begin{aligned} E_3' &= (-g_{33}/s_{33}^D) d_{33}E_3 = (-s_{33}^E/\epsilon_{33}^T)^{1/2} k_{33}/s_{33}^D (s_{33}^E \epsilon_{33}^T)^{1/2} k_{33} E_3 \\ &= (-s_{33}^E/s_{33}^D) k_{33}^2 E_3 \end{aligned}$$

送受信感度は次式で決定されるので k_{33} のみで決定される。

$$E_3'/E_3 = - (s_{33}^E/s_{33}^D) k_{33}^2 = - k_{33}^2/(1 - k_{33}^2) = k_{33}^2/(k_{33}^2 - 1)$$

付録 2

空气中及び酸素中で PbO を Pt 容器に入れたとき Pt と Pb の共晶が出来るかどうかについて以下に述べる

$\text{PbO}(1) \rightarrow \text{Pb}(1) + (1/2)\text{O}_2$ となるとき標準自由エネルギー ΔG^0 は
 $\Delta G^0 = 45830 - 18.9T [\text{cal/mol}]$ (冶金物理化学、丸善より) で表される。T は絶対温度。
 $T = 1100 + 273 = 1373 [\text{K}]$
 従って $\Delta G^0 = 19880 [\text{cal/mol}] = 83179 [\text{J/mol}]$

反応 $\text{PbO}(1) \rightarrow \text{Pb}(1) + (1/2)\text{O}_2$ の平衡定数 K

$$K = \exp(-\Delta G^0/RT) = a_{\text{Pb}} P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{PbO}}$$

ただし、R : 気体定数 $8.3 [\text{J/molK}]$ 、T : 絶対温度、 a_{Pb} : Pb の濃度、 a_{PbO} : PbO の濃度 1、 P_{O_2} : 酸素分圧

1) 結晶育成中の温度は 1100 付近 空气中では $P_{\text{O}_2} = 0.21$ より

$$a_{\text{Pb}} = \exp(-\Delta G^0/RT) / 0.458 = 1.476 \times 10^{-3} \approx 1.5 \times 10^{-3} = \underline{0.15\%} \quad \text{空气中で育成した Pb 濃度}$$

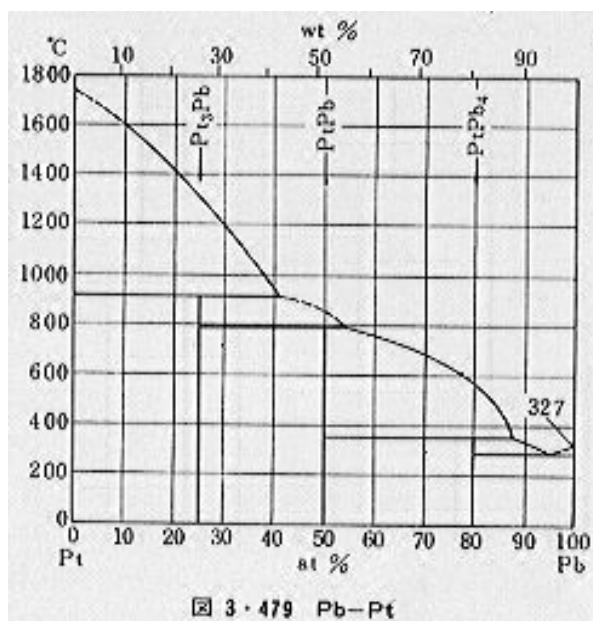
2) 結晶育成中の温度は 1100 付近 酸素中では $P_{\text{O}_2} = 1$ より

$$a_{\text{Pb}} = \exp(-\Delta G^0/RT) / 1 = 6.7610^{-4} \approx 6.8 \times 10^{-4} = \underline{0.068\%} \quad \text{酸素中で育成した Pb 濃度}$$

下に示した Pt-Pb の状態図(金属データブック、丸善より)では 1100 においては僅かでも Pb が生ずれば共晶が発生して液体化すると考えられる。

しかしながら PbO が極めて微量な場合 (Pt が 100% 近傍) については詳細なデータが無いため、どの程度の濃度を超えると固体から液体になるかは判断出来ない。

本研究では酸素流入による坩堝腐食防止が確認されている。ここに示した計算からは 1) の空气中での Pb 濃度と 2) の酸素中の Pb 濃度では大きな差が無い。しかしながら Pb 濃度の 0.15% と 0.068% の間に液相と固相の境界があれば酸素による効果は説明出来る。



謝辞

本論文をまとめるに当たり、ご懇篤なるご理解とご鞭撻を賜り、また、本論文の内容について綿密なご検討ならびにご指導を戴きました東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 鶴見敬章教授ならびに和田智志助教授に深く感謝致します。

本研究は(株)東芝医用システム社・村中勇一経営変革エキスパートならびに武内俊主務のご指示によって進められたものであり、ここに感謝致します。

本研究の開始から研究の進め方についてご指導賜りました(株)東芝研究開発センター給電材料・デバイスラボラトリー研究主幹・山下洋八博士に感謝致します。また、本研究を進める際に助言とご指導賜りました同新機能材料・デバイスラボラトリー室長・斎藤史郎博士に感謝致します。

本研究での結晶育成について有益な助言とご指導賜りました川鉄鉱業(株)技術研究所部長・松下三芳博士、館義仁課長、(株)川崎製鉄・越前谷一彦課長、第一機電(株) 山鹿功雄取締役、(株)フューテックファーマス・上野裕人取締役、三輪一雄開発課長、矢村製作所・矢村仁夫氏、東芝 TLC(株)・嶋貫専治氏に感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、有益な助言を賜り、激励戴きました(株)東芝研究開発センター給電材料・デバイスラボラトリー 泉守主任研究員、逸見和弘研究主務、小林剛史研究主務、細野靖晴主事に感謝致します。