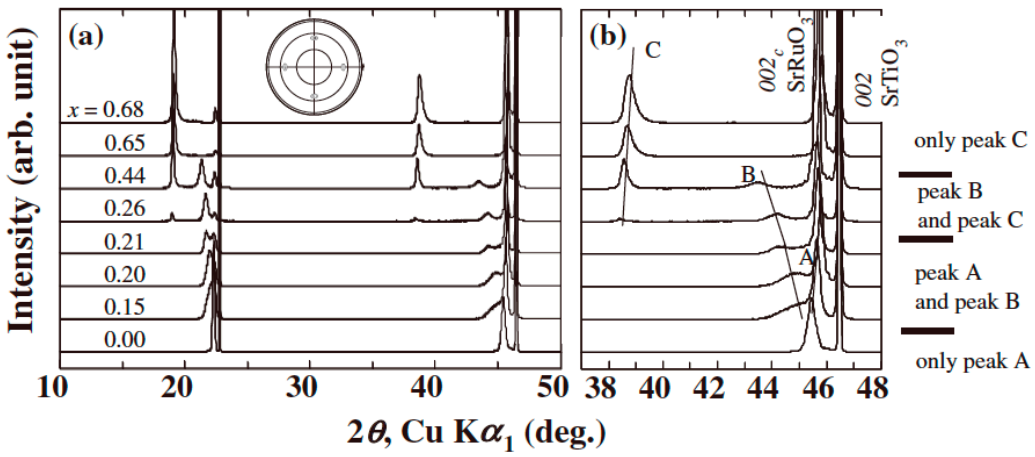
204　超高分解能超音波エコーを目指した圧電体材料の開発	安井　伸太郎

【目的】超音波を用いた医療機器は超音波診断機（超音波エコー）を始め、超音波メス、超音波ネブライザー、超音波マッサージ治療器、超音波骨折治療器など非常に幅広く存在する。これらの医療機器はどの分野においても先進医療を提供する際に必要不可欠である。その超音波医療機器の更なる発展にて、いままでは不可能であったことを実現したり、メスを入れなければ分からないことが分かるようになったりと、患者へ更なる安全安心な医療を提供することを可能とする。超音波医療機器がさらに高性能化するためには、超音波発生材料の進化が必要不可欠となることは言うまでも無い。従って本研究では、超高分解能超音波エコーを実現するために超音波発生材料の高性能化を目指して研究を遂行した。鉛系に変わるビスマス系圧電体材料を開発するに当たって、次の 2 点の特性を求めた。①大きな圧電 d 定数、②小さな比誘電率（ε_r）に関して、超音波出力は圧電 d 定数、入力は g 定数（$=d/\varepsilon_r$ で書き表せる）、従って上記の d 定数が大きく、比誘電率が小さければ、超音波としての特性は基本的に上昇する。これを達成するために我々が発見したビスマス系圧電体を用いて実験を行った。

【方法】Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-$BiFeO_3$エピタキシャル薄膜の作製には、ターゲットを必要とせず、広い組成範囲で高品質のエピタキシャル膜が作製可能な化学気相析出（Chemical Vapor Deposition：CVD）法を用いた。基板には、種々の結晶方位が入手可能な $SrTiO_3$単結晶を用いた。圧電性の評価を行う場合ために、圧電体膜を作製する前に下部電極として導電性酸化物の $SrRuO_3$エピタキシャル膜を作製した。作製したサンプルの結晶構造は X 線回折（XRD）を用いて評価した。構成されるサンプルの組成は蛍光 X 線分析（WDX）にて測定した。作製したサンプルの上部に 100 μ m ϕ の白金電極を電子線蒸着法にて作製した。LCR メータによってキャパシタンスを測定することで誘電率を、圧電応答顕微鏡（PFM）によって歪曲線を測定することで d_{33} を求めた。

【結果】この材料でも菱面体晶と正方晶の組成相境界に 2 相共存領域が存在していることが分かった。この薄膜の電気特性を調査した結果、2 相共存領域において誘電率が最大値を示すことが分かった。誘電率の組成依存と圧電性のそれは、経験的に一致することを考えると、この組成で局所的に圧電性が大きくなることを示唆する結果であるといえる。ここで注目すべき点は、誘電率の値が最大でも 100 程度であり、鉛系圧電体の PZT と比べて一桁ほど小さい値である。更に圧電性を調査した結果、d_{33} は約 80 pm/V であった。鉛系圧電体の PZT と比べて 1／2～1／3 程度の値であった。ここで超音波の性能に重要な圧電 g 定数（d 定数／誘電率）を考える。PZT と比較して本研究で開発した材料は 3～5 倍大きなことが分かる。この結果は空間分解能の高性能化が十分に期待できる値であると考える。さらにキュリー温度は少なくとも 800℃以上であることが示唆されたことから、この材料は巨大圧電性、高キュリー温度そして高絶縁性が期待される結果であることが分かった。デバイス展開することで超高分解能エコーの作製が期待できる結果であった。

作製した xBi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-（1-x）$BiFeO_3$エピタキシャル薄膜の X 線回折パターンと極点図



204. 超高分解能超音波エコーを目指した圧電体材料の開発

安井　伸太郎

*東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所

Key words：超音波，圧電体，圧電定数，誘電率，非鉛材料

緒　言

超音波を用いた医療機器は超音波診断機（超音波エコー）を始め、超音波メス、超音波ネブライザー、超音波マッサージ治療器、超音波骨折治療器など非常に幅広く存在する。これらの医療機器はどの分野においても先進医療を提供する際に必要不可欠である。その超音波医療機器の更なる発展にて、いままでは不可能であったことを実現したり、メスを入れなければ分からないことが分かるようになったりと、患者へ更なる安全安心な医療を提供することを可能とする。超音波医療機器がさらに高性能化するためには、超音波発生材料の進化が必要不可欠となることは言うまでも無い。従って本研究では、超高分解能超音波エコーを実現するために超音波発生材料の高性能化を目指して研究を遂行した。

近年、環境問題や人体へ悪影響に対する関心の高まりから、従来から広く使用されているペロブスカイト型構造を有する鉛系圧電体に替わる非鉛圧電体材料の探索が幅広く行われている。非鉛圧電体としては、イルメナイト型構造に分類される $LiNbO_3$ などのリチウム系化合物［1］、そして層状構造に分類されるチタン酸ビスマスなどのビスマス層状化合物等［2］の研究もあるものの、そのほとんどは、鉛系圧電体と同じペロブスカイト型構造を有するチタン酸バリウム（$BaTiO_3$）などのバリウム系化合物［3］、ニオブ酸カリウムなどのアルカリ金属系化合物［4］、そしてチタン酸ビスマスナトリウム（$(Bi,Na)TiO_3$）などのビスマスアルカリ金属系化合物［5］である。超音波アクチュエータ等の用途ではより大きな圧電性が要求されることが多いが、誘電率は低い値が要求される。圧電定数は誘電率に比例することが知られているために、これを逸脱する材料の開発が必要となる。近年の研究により、微構造やドメイン構造の制御、さらには結晶方位制御によって圧電性を上昇できる可能性が指摘されている。

現在広く使われているペロブスカイト型化合物では、様々な材料を組み合わせ（固溶体を作製し）て、圧電性が大きくなる特異組成（モルフォトロピック相境界と呼ばれている）を探索することが幅広く行われている。そして、その母体となる材料として正方結晶系を有する強誘電体材料を用いることが大きな圧電性を生むのに有効であることが経験的にわかっている。超音波材料は自身の振動により発熱するために、安定的に使用するには高い温度域までその特性を保持している必要がある。したがって高いキュリー温度を有する組成相境界を有する圧電体組成を得るためには、高いキュリー温度を有する正方晶圧電体の探索がキーポイントとなる。図 1 に現在まで広く圧電体探索で検討されてきた正方晶系の強誘電体材料について、その結晶異方性（分極方向とその垂直方向の格子定数の比、c／a 比）の順にまとめた。図中には発見された年代も示してある。結晶異方性の大きい材料はキュリー温度が高いことが良く知られている。このことを踏まえて考えると、これまでキュリー温度の高い組成が鉛を含有する材料に限定されていたのは、キュリー温度の高い（つまり結晶異方性の高い）材料が $PbTiO_3$ に限られていたことがわかる。実際に、これまで $(Bi_{1/2}K_{1/2})O_3$ や $BaTiO_3$ 基材料では組成相境界でのキュリー温度は母相のキュリー温度である 380℃および 130℃より小さな値であった。これが大きな圧電性を有する非鉛圧電体探索が難しい最も基本的でかつ最大の問題であった。

2004 年以降、高圧合成法によって新しい正方晶強誘電体が次々に報告されている。これらは従来の材料に比べて、非常に大きな結晶異方性を有し、高いキュリー温度が期待できる。実際に、実験的にもキュリー温度が 900℃を超えることが証明されている。これらの材料群には非鉛化合物である $BiCoO_3$［6］や $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$［7］があり、$PbTiO_3$ の代わりにこれらの材料を母体材料とした材料で、鉛系を凌駕する特性を有する物質の可能性があることがわかる。本研究で用いる材料はペロブスカイト型構造の B サイトが d^0 および d^{10} 元素にて構成されている $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ を母体材料とした新規圧電体材料の開発に着手した。

*現在の所属：東京工業大学 科学技術創成研究院 先導原子力研究所

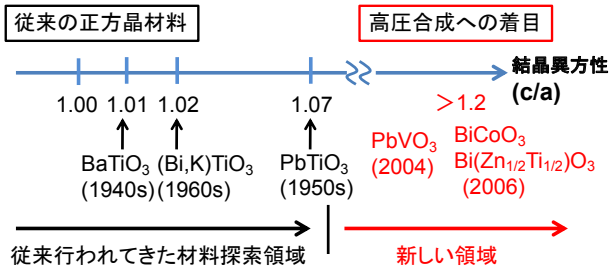


図 1. これまでに報告されている正方晶強誘電体材料と正方晶性

過去に用いられてきた強誘電体材料は 3 種類しかなかったが、21 世紀に入り技術の発展により新材料が発見された。その材料の正方晶性は例見ないほど巨大で有り、高いキュリー温度が期待できる。

方　法

1.　圧電体薄膜の合成方法

Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-$BiFeO_3$エピタキシャル薄膜の作製には、ターゲットを必要とせず、広い組成範囲で高品質のエピタキシャル膜が作製可能な化学気相析出（Chemical Vapor Deposition：CVD）法を用いた。基板には、種々の結晶方位が入手可能な $SrTiO_3$単結晶を用いた。圧電性の評価を行う場合ために、圧電体膜を作製する前に下部電極として導電性酸化物の $SrRuO_3$エピタキシャル膜を作製した。

2.　結晶および特性の評価方法

作製したサンプルの結晶構造は X 線回折（XRD）を用いて評価した。構成されるサンプルの組成は蛍光 X 線分析（WDX）にて測定した。作製したサンプルの上部に 100 μ m ϕ の白金電極を電子線蒸着法にて作製した。LCR メータによってキャパシタンスを測定することで誘電率を、圧電応答顕微鏡（PFM）によって歪曲線を測定することで d_{33} を求めた。

結果および考察

1. Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-$BiFeO_3$薄膜の作製と構造評価

まず初めに Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-$BiFeO_3$エピタキシャル薄膜の結果について示す。図 2 に MOCVD 法で $SrTiO_3$基板上に作製された Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-$BiFeO_3$エピタキシャル薄膜の X 線回折パターンと極点図を示す。図に示した極点図形からは、面内の結晶配向がそろったエピタキシャル膜であることがわかる。また、(b) の図を見ると、$BiFeO_3$に Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3を固溶させるに従って、回折ピークが、A→B→C へと変化しているのがわかる。ここで A のピークは菱面体晶に帰属できるのに対し、B と C は正方晶に帰属でき、B と C では結晶異方性の度合いが異なる。この図から、この材料でも菱面体晶と正方晶の組成相境界に 2 相共存領域が存在していることが分かる。

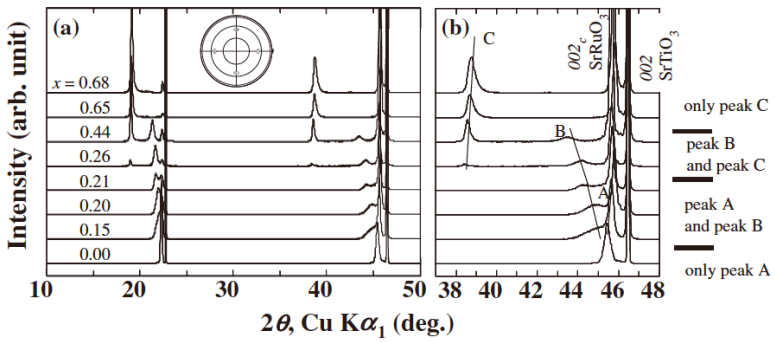


図 2. MOCVD 法で $SrTiO_3$基板上に作製した xBi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-（1-x）$BiFeO_3$ エピタキシャル薄膜の X 線回折パターンと極点図

(a) 2q-w スキャン、(b) 45° 付近の拡大図、インセットは［110］における極点図。

2. Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-$BiFeO_3$薄膜の圧電特性およびキュリー温度

この薄膜の電気特性を調査した結果、2 相共存領域において誘電率が最大値を示すことが分かった。誘電率の組成依存と圧電性のそれは、経験的に一致することを考えると、この組成で局所的に圧電性が大きくなることを示唆する結果であるといえる。さらに Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3を固溶させるに従ってそのリーク電流は減少することが分かった。これは似ている材料系である$BiCoO_3$ではリーク電流が増加したのと対象的な結果であり、高信頼性のデバイスを得るに当たって非常に有利な結果であると言える。ここで注目すべき点は、誘電率の値が最大でも 100 程度であり、鉛系圧電体の PZT と比べて一桁ほど小さい値である。更に圧電性を調査した結果、d_{33} は約 80 pm/V であった。鉛系圧電体の PZT と比べて 1／2～1／3 程度の値であった。ここで超音波の性能に重要な圧電 g 定数（d定数／誘電率）を考える。PZT と比較して本研究で開発した材料は 3～5 倍大きなことが分かる。この結果は空間分解能の高性能化が十分に期待できる値であると考える。図 3 に 2 相共存領域における 0.21Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-0.79$BiFeO_3$エピタキシャル薄膜の X 線逆格子空間マッピングの温度依存性を示す。室温から 800℃までは膜に起因するピークが見られるが、850℃では完全にピークは消滅した。この結果より、キュリー温度は少なくとも 800℃以上であることが示唆される。この材料は巨大圧電性、高キュリー温度そして高絶縁性が期待される結果であることが分かる。

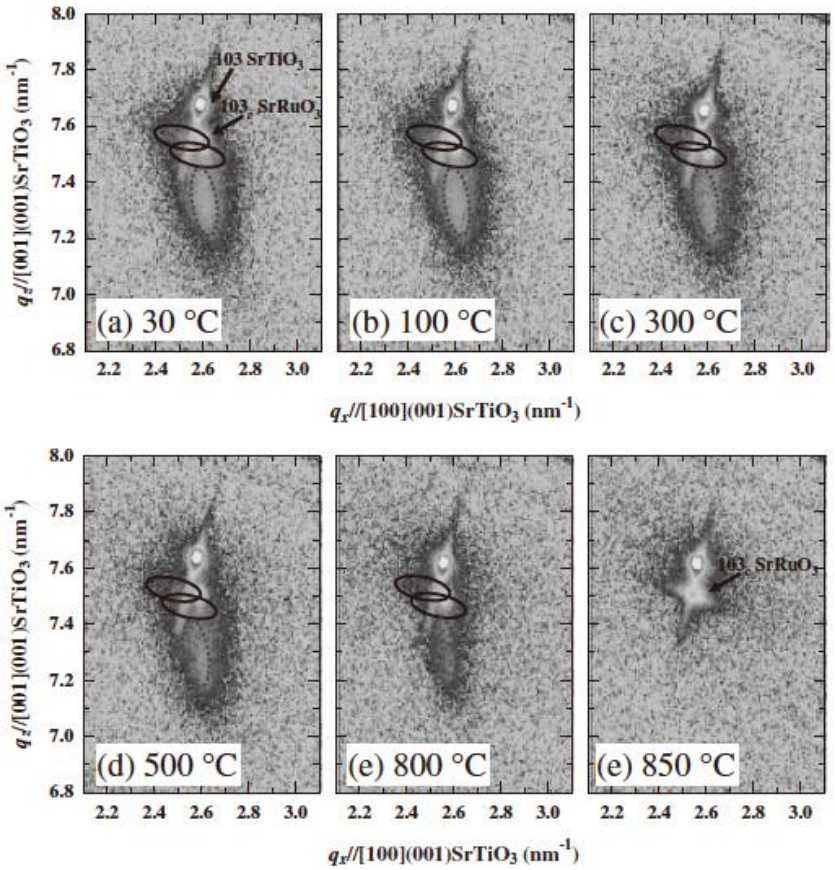


図 3. MOCVD 法で $SrTiO_3$基板上に作製した 0.21Bi（$Zn_{1/2}Ti_{1/2}$）O_3-0.79$BiFeO_3$ エピタキシャル薄膜の逆格子空間マッピングの温度依存性
(a) 30℃、(b) 100℃、(c) 300℃、(d) 500℃、(e) 800℃、(f) 850℃で測定したもの。850℃にて薄膜のピークが消滅していることが理解できるため、その手前の温度で相転移を起こしたと考えられる。

共同研究者・謝辞

本研究の共同研究者は、東京工業大学物質理工学院の舟窪浩教授、桐蔭横浜大学医用工学部臨床工学科の石河睦生専任講師である。

文　献

1) Matthias B, Remeika J. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure. Phys. Rev. 1949 Dec 15;76:1886. DOI: 10.1103/PhysRev.76.1886.2

2) Villegas M, Caballero A C, Jardiel T, Arago C, Maudes J, Caro I. Evaluation of Piezoelectric Properties of Bi4Ti3O12—Based Ceramics at High Temperature. Ferroelectrics 2009 Mar 12;393:44-53. DOI: 10.1080/00150190903412838

3) Matsuo K, Xie R J, Akimune Y, Sugiyama T. Preparation of Lead-Free $Sr_{2-x}Ca_xNaNb_5O_{15}$ (x=0.1)-Based Piezoceramics with Tungsten Bronze Structure. J. Ceram. Soc. Jpn. 2002 Jan 22;110:491-494. DOI: 10.2109/jcersj.110.491

4) Wang Y, Wu J, Xiao D, Wu W, Zhang B, Wu L, Zhu J. Microstructure and Electrical Properties of $[(K_{0.50}Na_{0.50})_{0.95-x}Li_{0.05}Ag_x](Nb_{0.95}Ta_{0.05})O_3$ Lead - Free Ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 2008 Aug 12;91:2772-2775. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02529.x

5) Yoo J, Oh D, Jeong Y, Hong J, Jung M. Dielectric and piezoelectric characteristics of lead-free $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ ceramics substituted with Sr. Mater. Lett. 2004 Aug 2;58:3831-3835. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.08.011

6) Belik A A, Iikubo S, Kodama S, Igawa N, Shamoto S, Niitaka S, Azuma M, Shimakawa M, Takano M, Izumi F, and Takayama-Muromachi E. Neutron Powder Diffraction Study on the Crystal and Magnetic Structures of $BiCoO_3$. Chem. Mater. 2006 Jan 11;18:798-803. DOI: 10.1021/cm052334z

7) Suchomel M R, Fogg A M, Allix M, Niu H, Claridge J B, Rosseinsky M J. Bi_2ZnTiO_6: A Lead-Free Closed-Shell Polar Perovskite with a Calculated Ionic Polarization of 150 μC cm^{-2}. Chem. Mater. 2006 Sep 15;18:4987-4989. DOI: 10.1021/cm061085r