

高効率圧電単結晶材料

High-Efficiency Piezoelectric Single Crystals

細野 靖晴

■ HOSONO Yasuharu

山下 洋八

■ YAMASHITA Yohachi

東芝はマグネシウム・ニオブ酸鉛とチタン酸鉛の固溶体 ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$: PMNT) にインジウムをドーブした圧電単結晶 ($\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$: PIMNT) において優れた圧電特性と高いキュリー温度 (T_c : 圧電性が完全に消失する温度) の両立を実現した。従来、PMNT や亜鉛・ニオブ酸鉛とチタン酸鉛の固溶体 ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$: PZNT) のようなペロブスカイト型化合物単結晶は、圧電振動子の応用に向けて精力的に研究されてきたが、これらの圧電単結晶は巨大な圧電定数 ($d_{33} > 2,000 \text{ pC/N}$) を示すものの、 T_c が低いため ($T_c = 140^\circ\text{C} \sim 175^\circ\text{C}$)、圧電特性の耐熱性及び耐電圧性が問題とされている。そのため最近では、今回当社が開発した PIMNT 圧電単結晶のように、高い T_c を示す圧電単結晶が注目を集めている。ほかにも、高い T_c を示す圧電単結晶材料として、スカンジウム酸ビスマスとチタン酸鉛の固溶体 ($\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$: BPST) やニオブ酸カリウム (KNbO_3 : KN) 単結晶などが有望視されている。

Toshiba has developed indium-doped lead magnesium niobate titanate single crystals ($\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$: PIMNT) that have outstanding piezoelectric properties and exhibit high Curie temperatures ($T_c > 180^\circ\text{C}$). Lead perovskite compounds, such as lead magnesium niobate titanate ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$: PMNT) and lead zinc niobate titanate ($\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$: PZNT) single crystals, have been investigated for transducer applications over the past 10 years. Although these single crystals have large piezoelectric constants ($d_{33} > 2,000 \text{ pC/N}$), their T_c values are relatively low ($140\text{--}175^\circ\text{C}$). These low T_c values may adversely affect the thermal stability of the piezoelectric properties and their robustness against voltage changes. Therefore, over the past two years or so, new single crystals with higher T_c such as our PIMNT single crystals have been attracting attention. Various other material systems, including bismuth scandate-lead titanate ($\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$: BPST) and potassium niobate (KNbO_3 : KN) piezoelectric single crystals (PSCs) are also being researched.

1 まえがき

圧電性とは物質に応力を加えたときには電気分極を生じ、反対にその物質に電界を印加したときにはひずみを生じる性質である。すなわち、圧電材料では弾性的エネルギーと電気的エネルギーを可逆的に変換することができる。このような性質を持つ圧電材料の応用としては、医用超音波診断装置、ソナー、非破壊検査装置などに用いられる超音波送受信素子やブザー、フィルタなど、多岐にわたる。現在、多くの圧電応用ではジルコン酸鉛とチタン酸鉛の固溶体 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$: PZT) からなるセラミックス材料が用いられている。

一方、近年 PZT セラミックスに比べて極めて大きな圧電性を示すリラクサ系圧電単結晶が注目され、多くの研究機関においてその物性及び応用に関する研究・開発が進められている。リラクサとは $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$ の一般式で表される。ここで、 B_1 は Mg, Zn, In あるいは Sc を、 B_2 は Nb, タンタル (Ta) あるいはタングステン (W) を表す。誘電率に大きな周波数依存性、すなわち、誘電緩和 (Relaxation) を示すことからこの名で呼ばれている。これらの圧電単結晶を超音波送

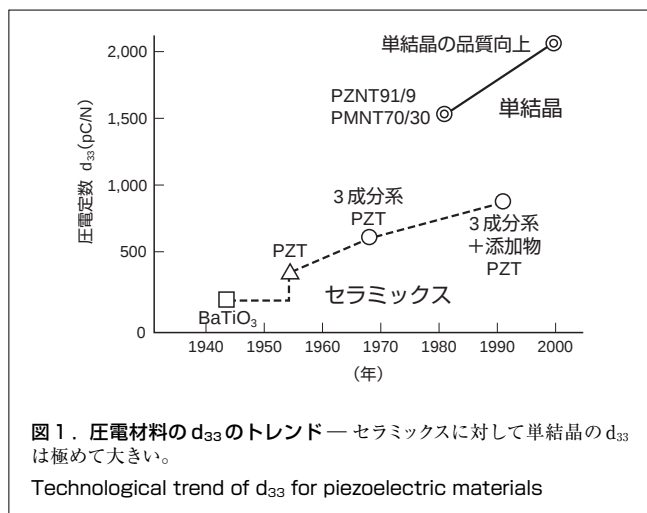
受信素子に応用することで、医用超音波診断装置、ソナー、非破壊検査装置などの性能向上が期待されている。

ここでは、東芝が開発した新規のリラクサ系圧電単結晶及び最近の圧電単結晶材料の研究動向について述べる。

2 圧電材料開発の歴史

圧電材料の開発トレンドを、年代と圧電材料の主要な性能指数である d_{33} で図 1 に示す。圧電材料の本格的な応用は、1940 年代に発見されたチタン酸バリウム (BaTiO_3 : BT) によって始った。この材料の d_{33} は 200 pC/N 程度であった。続いて 1955 年に PZT セラミックスが発見され、 d_{33} は 400 pC/N まで増加した。その後 1970 年代になると、PZT に少量のリラクサを固溶させたり、鉛の一部を Ba, ストロニウム (Sr), カルシウム (Ca) で置換した変性 PZT を開発することで d_{33} は徐々に向上し、1990 年代には 800 pC/N 程度となった。しかしながら、その後の 30 年間は種々の材料、プロセスが試みられたにもかかわらず、圧電特性はほとんど進歩していない。

一方、1982 年にリラクサである亜鉛・ニオブ酸鉛 (Pb



($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$: PZN)とチタン酸鉛(PbTiO_3 : PT)との固溶体単結晶(PZNT)の圧電特性を調査したところ、PTを9 mol%含む組成(PZNT91/9)において d_{33} が1,500 pC/Nと極めて大きいことがわかった⁽¹⁾。また、1990年にはマグネシウム・ニオブ酸鉛($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: PMN)とPTとの固溶体単結晶(PMNT)がPMNT70/30の組成において d_{33} = 1,500 pC/Nを示すことがわかった⁽²⁾。単結晶がセラミックス材料と比べてもっとも魅力的なのは圧電特性や誘電特性に方位依存性があり、用途によって最適な方位を任意に選べることである。また、セラミックスでは、内部に粒界が存在するため、分極による分域の整列が制限されるのに比べて、単結晶は粒界がないために原理的に単分域化が可能であり、大きな圧電特性が得られることである。

誰もがPZTを単結晶化すれば圧電特性が向上すると予想し、30年以上前から研究しているが、いまだに2 mm角を超える大型結晶育成の成功例はない。この理由はPZTが高温で分解しやすいジルコン酸鉛(PbZrO_3 : PZ)を含むためである。一方、PZを含まないリラクサ系材料では比較的容易に大型結晶が得られることも特長の一つである。

3 PZNT, PMNT 単結晶の現状

PZNT単結晶は、単結晶シリコンのような原料をそのまま育成したのでは、圧電性のない不安定な結晶構造(パイロクロア構造)しか得られないので、フラックスと呼ばれる溶媒(この場合、酸化鉛)に原料を入れて育成する。育成方法は簡便性からはフラックス法、組成制御や量産性からはブリッジマン法や引き上げ法などが用いられる。当社はこれまでにフラックス法とブリッジマン法で、特に原料を入れたるつぼの冷却法を工夫することにより、40 mmφ程度のウェーハを切り出すことが可能な結晶を育成した。大型化のポイントは、結晶が多核化しないようにするつぼ底部を局所冷却するこ

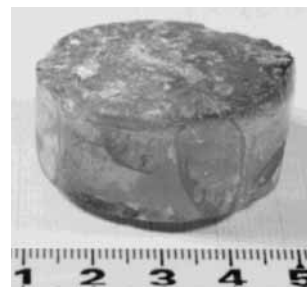


図2. 得られたPZNT91/9単結晶ーブリッジマン法によって、40 mmφウェーハが切り出し可能な大型PZNT単結晶が育成できた。
Obtained PZNT91/9 single crystal

とや炉内の温度こう配を大きくすることなどである。ブリッジマン法で育成したPZNT91/9単結晶を図2に示す。大きさは40 mmφ × 25 mmで質量は約250 gである。

得られたPZNT91/9単結晶の圧電特性は、棒状試料の縦振動モードの結合係数 k_{33} が90 %、 d_{33} が2,000 pC/Nと従来のPZTセラミックス(k_{33} < 80 %、 d_{33} < 800 pC/N)に比べて極めて高い値である。同単結晶を医用超音波プローブに応用することで、従来のPZTセラミックプローブに対して高性能化できることも確認した。現在では、日本、米国、中国など数社の結晶育成メーカーから50 mmφ超のPZNT, PMNT単結晶ウェーハを購入することができる。また、PMNT単結晶を用いた医用超音波プローブの研究開発も進められており、そのエコー特性や画像特性などがわかってきている⁽³⁾。

圧電特性が優れていることから各種の応用が期待されているリラクサ系圧電単結晶であるが、PZNT, PMNT単結晶では圧電特性を示す組成領域において T_c が約175 °C (PZNT91/9)、約155 °C (PMNT68/32)とPZTセラミックの T_c (150 ~ 350 °C)に比べると低いいため、使用温度範囲が制限されるといった問題がある。また、 T_c の低い材料では、圧電特性の温度安定性ととも、駆動中の耐電圧性が懸念される。

当社は、スカンジウム・ニオブ酸鉛($\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$: PSN)とPTの固溶系($\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 : PSNT)において k_{33} = 72 %、 d_{33} = 700 pC/Nを持つPSNT67/33単結晶を得て、この問題を解決した⁽⁴⁾。しかし、PSNT単結晶は高い T_c (> 200 °C)を持つ系として有望であるが、PSNの融点が1,400 °Cと高いために良質の単結晶を育成することが容易でないといった欠点がある。PSNTのほかに、高い T_c を持つ圧電単結晶としてインジウム・ニオブ酸鉛($\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$: PIN)とPTとの固溶系($\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - PbTiO_3 : PINT)単結晶があり、この特性は、 T_c = 260 °C、短冊試料の縦振動モードの結合係数 k_{33}' = 78 %、 d_{33} = 700 pC/Nであることもわかった⁽⁵⁾。このように現在のところ、高い T_c を示す材料系においてはPZNT, PMNT単結晶に匹敵する良好な圧電特性を持つ単結晶は得られていない。

4 新規圧電材料の開発指針

リラクサ系圧電単結晶の現状を踏まえ、当社は高い T_c と優れた圧電特性の両立を目指して新規圧電材料の研究開発を進めてきた。一般的にペロブスカイト型圧電材料は、化学式 ABO_3 、 $A(B_1, B_2)O_3$ で表され、図3に示すような構造を持つ。

ペロブスカイト型圧電体の圧電性とペロブスカイト構造を構成するA、Bサイト元素の質量差には相関がある⁽⁶⁾。ペロブスカイト型圧電セラミックスの結合係数(k_p :円板試料の広がり振動モード)とA、Bサイト元素の質量差の関係を図4に示す。

図4からAサイト元素のPbとBサイト元素の質量差が大きくなるにつれて結合係数(圧電性)が増大していることがわかる。今回は、このようなペロブスカイト構造中のA、Bサイト元素の質量差モデルから元素を絞り込み、高い T_c を満たす候補としてPIMNT3成分系材料を選択した。図4からA、Bサイト間の質量差が最大となる材料系はPSNTであるが、PSNTは融点の高いPSNを含むために結晶育成が非常に難しいといった欠点がある。そのため、A、Bサイト間の質量差が2番

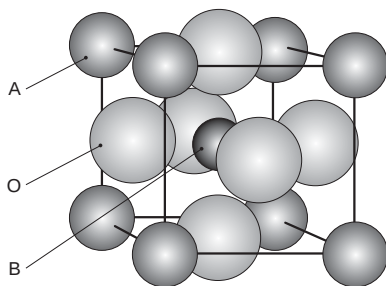


図3. ペロブスカイト構造 — 優れた圧電性を示す圧電材料の多くがペロブスカイト構造を示す。

Perovskite structure

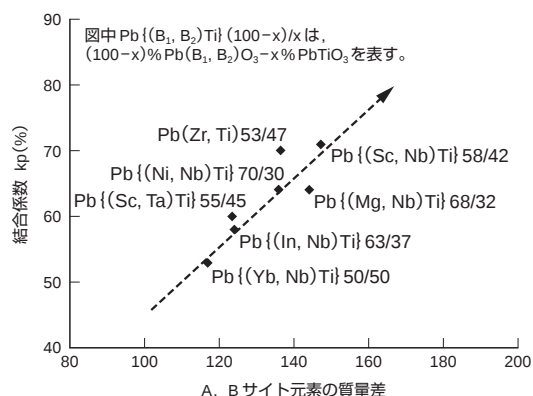


図4. ペロブスカイト型圧電材料におけるA、Bサイト元素の質量差と結合係数の関係 — A、Bサイト元素の質量差が大きいかほど高い圧電性を示す。

Coupling factors of perovskite compounds as function of mass differences between A and B site elements

目に大きく、結晶育成の実績のあるPMNTを母相として、 T_c の高いPINTを固溶置換させることで T_c の上昇を目指した。

5 新規圧電単結晶の開発

5.1 PIMNTセラミックスの作製及び評価

始めに、PIMNTセラミックスを作製・評価して圧電特性が良好な組成領域を探索した。単結晶育成には長い時間を要するため、あらかじめセラミックスを評価して単結晶の育成組成を決定するといった手法が一般的である。検討の結果、PIMNT3成分系材料では、圧電特性の良好な組成領域において T_c を160℃から320℃まで調整可能であり、特に $T_c = 200℃$ となるPIMNT16/51/33の組成において高い結合係数($k_p = 67\%$)を示すことを確認した。

5.2 PIMNT単結晶の育成及び評価

PIMNT単結晶の育成には図5に示すブリッジマン炉を用いた。ブリッジマン法では、単結晶原料を封入したるつぼを徐々に降下させながら結晶を成長させ、ヒータ終端部に生じる温度こう配を利用して結晶を単核化させる。白金るつぼに単結晶原料のPIMNT粉末とフラックス(溶媒)の酸化鉛(PbO)と酸化ボロン(B_2O_3)を50:40:10 mol%の比率で充てんし、るつぼを炉内に設置して1,250℃で原料を溶解した後、0.4 mm/hの速度で降下させる。

得られたPIMNT単結晶を図6に示す。単核化した大型の単結晶である。ブリッジマン法において結晶を単核化させるためには炉内に大きな温度こう配を作る必要がある。この研究では、るつぼの底に冷却棒を設けることで局所的な冷却を可能とし、更に炉底部から酸素を流してるつぼの底を積極的に冷却することで結晶の単核化に成功した。

得られたPIMNT単結晶の誘電・圧電特性を表1にまとめる。PIMNT単結晶は従来のPMNT単結晶より約40℃高い

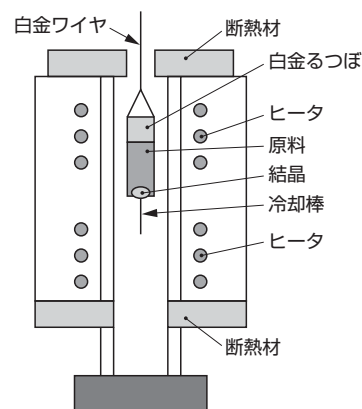


図5. ブリッジマン炉 — 単核化した結晶を得るためには、炉内の温度こう配を大きくする必要がある。

Bridgman furnace

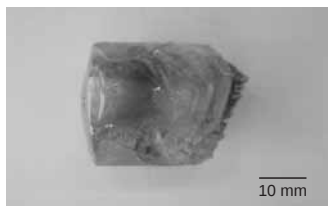


図 6. 得られた PIMNT 単結晶 — 冷却法の工夫により、大型単結晶を単核化することができた。

Obtained PIMNT single crystal

表 1. リラクサ系圧電単結晶の誘電・圧電特性

Dielectric and piezoelectric properties of relaxor-PT single crystals

項 目	誘電・圧電特性		
	PIMNT	PZNT91/9	PMNT68/32
誘電率: $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	3,600	4,000	4,400
キュリー温度: T_c (°C)	191	175	155
抗電界: E_c (kV/cm)	7.0	7.0	4.6
結合係数: k_t (%)	61	60	62
結合係数: k_{33}' (%)	80	82	82
圧電定数: d_{33} (pC/N)	1,950	2,000	2,200

k_t : 平板試料の縦振動モード k_{33}' : 短冊試料の縦振動モード

T_c を持ち、ほぼ同等の圧電特性を示すことが判明した。優れた圧電特性は、超音波送受信素子の高性能化に有効である。また、高い T_c を持つため、圧電特性の耐熱性及び耐電圧性を向上させることができる。更に、今後の展開が期待される単結晶振動子の高周波化や積層化技術では、振動子の厚みが薄くなるため、より高い駆動電圧が単結晶に印加されることになる。そのため、 T_c が高く耐電圧性に優れた PIMNT 単結晶は非常に有望である。

6 その他の圧電単結晶材料

6.1 ビスマス含有ペロブスカイト化合物

T_c が高い材料系としてビスマスを含むペロブスカイト化合物 ($\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$: BPST) が知られている⁽⁷⁾。BPST は T_c が 450 °C と高く、比較的大きな圧電定数を持つために自動車用アクチュエータなどの高温下での応用分野が期待される。

6.2 ニオブ酸カリウム

ニオブ酸カリウム (KN) 単結晶は、-10 °C において菱面晶から斜方晶、225 °C において斜方晶から正方晶、435 °C において正方晶から立方晶へ結晶構造相転移する材料である。KN の結晶構造相転移の挙動は、古くから知られるチタン酸バリウム (BaTiO_3 : BT) と同じであるが、相転移する温度が異なるため室温での結晶構造が両者で異なる。BT は室温で正方晶を示す (120 °C まで) のに対し KN は斜方晶を示す。一般的に正方晶に比べて斜方晶の圧電性は優れる。また、

相転移温度が 225 °C と BT の 120 °C に比べて高いため、温度安定性についても優れている。KN 単結晶の電気的特性については、平板試料の縦振動モードの結合係数 k_t が 70 % と非常に高いことが特長である⁽⁸⁾。また、この系は非鉛系圧電材料として環境面からも注目を集めている。

7 あとがき

当社は、従来の圧電セラミックスに対して優れた圧電特性を持つ圧電単結晶の開発を行ってきた。今回、高いキュリー温度と優れた圧電特性の両立を目指し、新規の圧電単結晶を開発した。ペロブスカイト構造を持つ圧電材料の圧電性とペロブスカイト構造を構成する A, B サイト元素の質量差の関係から、高い T_c を満たす元素の組合せとして PIMNT3 成分系材料を提案し、世界で初めてその単結晶を育成し、高い T_c と優れた圧電特性を実証した。

今後は、開発した圧電単結晶を超音波送受信素子に用いてその有効性を確認するとともに、圧電単結晶のコストダウンを図るために他の育成法についても検討を進める。

文 献

- (1) Kuwata, J., et al. " Dielectric and piezoelectric properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.09\text{PbTiO}_3$ single crystals ". Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1982, p.1298 - 1301.
- (2) Shrout, T. R., et al. " Dielectric Behavior of Single Crystals Near the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$ Morphotropic Phase Boundary ". Ferroelectrics Letters, 12, 1990, p.63 - 69.
- (3) Rhim, S. M., et al. " A 2.6 MHz phased array ultrasonic probe using $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.33\text{PbTiO}_3$ single crystal grown by the Bridgman method ". Proc. IEEE Ultrason. Symp., 2002, p.1115 - 1119.
- (4) Yamashita, Y.; Harada, K. " Crystal growth and electrical properties of lead scandium niobate-lead titanate single crystals ". Jpn. J. Appl. Phys. 36, 9B, 1997, p.6039 - 6042.
- (5) Yasuda, N., et al. " Piezoelectric properties of a high Curie temperature $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ binary system single crystal near a morphotropic phase boundary ". Jpn. J. Appl. Phys. 39, 2A, 2000, p.L66 - L68.
- (6) Yamashita, Y., et al. " Effect of Molecular Mass of B-site Ions on Electro-mechanical Coupling Factors of Lead-Based Perovskite Piezoelectric Materials ". Jpn. J. Appl. Phys., 39, 9B, 2000, p.5593 - 5596.
- (7) Zhang, S., et al. " High Curie temperature piezocrystals in the $\text{BiScO}_3 - \text{PbTiO}_3$ perovskite system ". Appl. Phys. Lett. 83, 2003, p.3150.
- (8) Nakamura, K.; Kawamura, Y. " Orientation Dependence of Electromechanical Coupling Factors in KNbO_3 ". IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec. Freq. Contr., 47 (3), 2000, p.750 - 755.



細野 靖晴 HOSONO Yasuharu, D.Eng.

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー, 工博。圧電材料・超音波関連技術の研究・開発に従事。日本セラミックス協会会員。

Advanced Electron Devices Lab.



山下 洋八 YAMASHITA Yohachi, D.Eng.

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー研究主幹, 工博。圧電材料・超音波関連技術の研究・開発に従事。日本 & 米国セラミックス協会, 応用物理学会, IEEE 会員。

Advanced Electron Devices Lab.