314 純チタン基板上に水熱合成させた PZT 膜の密着性

Adhesion of PZT film on Ti substrate deposited by hydrothermal method

○正 藤原 誠敬 (高知工科大院) 正 楠川 量啓 (高知工科大)

Nobuyoshi FUJIWARA, Kochi University of Technology, Tosayamada, Kochi

Kazuhiro KUSUKAWA, Kochi University of Technology

Key Words: PZT, Film, Hydrothermal synthesis, Exfoliation

1. 結 言

圧電体材料は、機械—電気の相互エネルギー変換を可能とし、知能化システムにおける基本材料として有用である。中でもチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) は、その圧電特性が非常に優れていることから、幅広く利用されている。水熱合成法を用いることにより、PZT を純チタン基板上に成膜することが可能で、これを用いた各種デバイスの開発などの報告も見られる。⁽¹⁾ しかしながら、このような金属と膜材との複合材の実用化に向けては、その強度信頼性も重要である。特に基板と膜との界面は、両者の機械的性質の差異により、はく離や微小き裂の発生などが生じやすい。またこれらは接合面の微視的構造に依存するため、適切な強度評価を行うことが望まれる。⁽²⁾ そこで本研究では、水熱合成法により作製した PZT—純チタン複合材について、基板が塑性変形したときの PZT 膜はく離の発生について検討を行った。また、その時の密着強度をスクラッチ試験で評価を試みた。

2. 材料および実験方法

実験に用いた材料は、純チタン基板上に PZT 薄膜を水熱合成法により成膜させたものを使用した。基板となる純チタンを Fig.1 に示す形状および寸法に加工した。成膜条件を Table 1 に示す。この条件は水熱合成により PZT 結晶を核生成させる⁽³⁾ものである。160℃において 24 時間、攪拌させながら成膜した。膜厚は約 4 μm 程度で、その成膜された PZT の SEM 写真を Fig.2 に示す。

基板塑性変形量とはく離挙動の関係を明らかにするために引張試験を行った。試験片の片面の PZT 膜をエメリーパーペーで取り除いた後、ひずみゲージを貼付した。塑性変形による膜のはく離挙動を観察するため、所定のひずみを与えるごとに引張試験機を止め、PZT 膜の表面をレーザー顕微鏡(KEYENCE:VK-8500)により観察した。試験片中央付近に所定の領域内ではく離部分の面積を測定し、この領域に対する割合をはく離率と定義した。

Table1 Condition of hydrothermal synthesis.

ZrCl ₂ O	0.51(g) in water 2(ml)
Pb(NO ₃) ₂	1.8(g) in water 6.5(ml)
TiO ₂	0.045(g)
KOH	2.7(g) in water 11(ml)
Temperature	160 (°C)
Reaction time	24 (hr)

Fig.1 Specimen configuration.

Fig.2 SEM observations of the PZT film.

測定されたはく離率と基板ひずみの関係に基づき、引張りひずみとして 1.5, 1.6, 1.7 および 1.8% を与えた試験片に対し、PZT 膜のスクラッチ試験を行った。スクラッチに用いた圧子はロックウェルダイヤモンド圧子(先端曲率半径 $r=200 \mu m$)である。試験条件は、垂直荷重 $F_n=0 \sim 20N$ に対し、負荷速度 10N/mm で行った。各ひずみを与えた試験片 2 本について、それぞれ 3 カ所をスクラッチし、試験中の垂直荷重 F_n 、摩擦力 F_t 、アコースティックエミッション(AE)出力を記録し、これから臨界荷重 L_c を決定した。

3. 実験結果および考察

引張り試験における PZT 膜表面の変化をレーザー顕微鏡で観察した結果を Fig.3 に示す。はく離と考えられる部分は、図中の図形に囲んだ領域内に見られるように白く観察される。引張りひずみの増加に伴い、この領域の面積が増加していることがわかる。

先に定義したはく離率と基板ひずみの関係を Fig.4 に示す。はく離が観察されたのは基板ひずみが 1.3% に達

Fig.3 Continuous observation of the surface.

したときからで、その後ひずみが 1.6%まではく離率が単調に増加した。ひずみが 1.7%に達した時点ではく離率は急激に増加することがわかった。その後はく離率の増加割合は再び低下し、1.8%のひずみにおいては 40%程度の領域ではく離が生じることが確認された。

さらに試験片を引っ張っていくと、このはく離領域は荷重軸に対し、約 45° をなす方向に成長し、全体で格子状に広がることがわかった。

Fig.4 Relationship between exfoliation rate and strain.

Fig.5 Relationship between the critical load and strain.

Fig.3に示す4段階のひずみを与えた試験片についてのスクラッチ試験から求めた L_c と基板のひずみ量の関係を Fig. 5 に示す。基板ひずみが、1.8%に達したとき L_c の著しい低下が見られた。

スクラッチ後の表面をレーザー顕微鏡により観察をした一例を Fig.6 示す。この写真は基板ひずみ 1.5%を与えた試験片についてのものである。圧子が PZT に接触してから垂直荷重を増加させながらスクラッチしていくと、ある長さで基板が完全に露出する。この間のスクラッチ長さとはく離領域の関係を Fig.7 に示す。両者の間には相関が見られ、基板ひずみの増加とともにこのスクラッチ部は短くなることがわかった。

このように部分的なはく離が生じるような基板ひずみを与えられると、はく離していない部分でも密着強度の低下が見られることがわかった。

Fig.6 Observation on scratched mark.

Fig.7 Relationship between distance and strain.

4. 結論

本研究では、水熱合成法により作製された PZT—純チタン複合材における基板変形量と PZT—純チタンの密着強さの関係について調査を行った。その結果、基板が 1.3%程度のひずみ受けると PZT 膜のはく離が生じる。また、ひずみが 1.7%程度に達するとはく離する量も急激に増加し、密着強度が大きく低下することがわかった。

参考文献

- 1) T. Kanda, T. Morita, M. K. Kurosawa and T. Higuchi, Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 40, pp. 3646-3651, Part 1, No. 5B, (2001)
- 2) 張東坤, 加藤昌彦, 仲佐啓治郎, 日本材料学会論文集, Vol.49, No.5, pp.572-578 (2000)
- 3) N.Fujiwara and K.Kusukawa, Int. J. Modern Phys. B, Vol.20, Nos.25, 26 & 27(2006)3805-3810