圧電機能セラミックスの薄膜化及び構造材料への展開(第3報)

機械金属部 金属研究室

臼井一郎,玉井富士夫,砥綿康裕,山田正 機械研究室 松隈博

構造用セラミックスのインテリジェント化を図るため,RFマグネトロンスパッタ法 等により,高機能圧電性を有するABO3型(LiNbO3,PZT等)のセラミックスを構造 用セラミックス表面上に合成し,成膜条件の最適化を行った.合成した薄膜について, 繰返し応力負荷試験による応力検知能力の評価及びセラミックス製切削用チップ表面に 圧電性薄膜を複合化し,切削時に工具に発生するチッピング等の検出能力を評価した. LiNbO3,PbTiO3及びPZT配向膜は繰り返し応力の大きさに対し正比例的に電圧を発生し た.これらの薄膜に発生する電圧は負荷応力の周波数によって影響を受ける.周波数が 高いと,同じ負荷応力でも発生する電圧は大きい.LiNbO3配向膜を成膜した Si3N4 製の, 及びPZT配向膜を成膜した PSZ 製の切削用チップにチッピングが生じると,配向膜はノ イズと明確に分離できる電気信号を発生することが判明した.

1. はじめに

構造用セラミックスは脆いという欠点のため、その利用領域に大きな制約を受けている.このため、 最近では、靭性の向上ばかりでなく、自己診断等の 新たな機能付与が検討され、構造用セラミックスの 信頼性の改善を計る試みが行われ始めた.しかし、 自己診断等の新たな機能付与の試みの研究では、構 造用セラミックス表面上に配向性 AIN 薄膜の形成に 関する報告¹⁾²⁾³⁾があるのみである.

そこで著者らは、高い圧電性とキュリー温度を有 すると期待できる LiNbO3 薄膜を Si3 N4 セラミック多 結晶体基板上にRFマグネトロンスパッタリング法を 用いて作成し、薄膜の配向性を実験計画法により最 適化した.そして、作製した薄膜の圧電性の確認を、 共振周波数の存在や鋼球落下による衝撃応答性によ り、行った⁴⁾.本研究では、LiNbO3 薄膜並びに圧電 性に特に優れると期待できる PbTiO3、PZT薄膜を、 RF マグネトロンスパッタリング法を用いてセラ ミック多結晶基板上に作製した.そして、3 点曲げ 試験法を用いて,セラミック多結晶基板上に作製した 圧電性薄膜に繰返しの応力を与えることにより,繰返 し応力と薄膜に発生する電圧の関係及び応力周波数と 発生電圧の関係を調べた.さらに,セラミック製切削用 工具表面に圧電性薄膜を作製し,切削加工時に工具に かかる応力やチッピングの発生を,圧電性薄膜に生じ る電圧の変化で検出することが可能であるかを検討し た.

2. 実験方法

2.1.1 LiNbO3 薄膜

LiNbO3薄膜はRFマグネトロンスパッタリング装置 (日本真空技術製, SH-250H)で作製した.スパッタリ ング容器内には純度 99.9%のArガスとO2ガスを導入 し,成膜温度は基板直上の熱電対により測定した.成 膜用基板は寸法 20 × 20 × 2mm,表面アラサ Rmax0.56 μmの平板上の Si3N4 セラミックス(大光炉材製)を 用いた.ターゲットは純度 99.9%,直径 80mm,厚さ 5mmの LiNbO3 粉末焼結材(フルウチ化学製)を用い た.前報で述べたように分散分析を用いた実験計画法 により,Si3N4多結晶基板上へのLiNbO3配向膜の形成 条件は逆スパッタ:10min,基板温度:700℃,酸素分 量:10%,全ガス圧:0.27Pa,ガス流量:10sccm,RF パワー:300W,成膜時間:60minであった.この条件 によりC軸配向性のLiNbO3薄膜を成膜した.薄膜の 構造解析,配向性はX線回折装置(XRD:日本電子製, JDX-3530),断面組織の観察及び膜厚測定は走査電子 顕微鏡(FESEM:日立製作所製,S-4500)で行った.

2.1.2 PbTiO3 薄膜及び PZT 薄膜

これらの薄膜はLiNbO3薄膜と同様にRFマグネトロ ンスパッタリング装置で作製した.成膜用基板は寸法 20×20×2mm,表面アラサRmax0.20µmの平板上 の部分安定化ジルコニアセラミックス(PSZ,大光炉 材製)を用いた.PbTiO3薄膜の成膜用ターゲットは純 度 99.9%,直径 80mm,厚さ5mmの金属Pb及びTiで, ArガスとO2がスを導入し,2元同時スパッタにより PbTiO3薄膜を成膜した.PZT薄膜の成膜用ターゲット は純度 99.9%,直径 80mm,厚さ5mmのPZT粉末焼結 材(フルウチ化学製)を用いた.成膜した後,膜の配 向性, 緻密さ, 膜厚等に及ぼす成膜温度, 処理時間, Ar とO2のガス比等の影響を調べた. 成膜温度は250~ 750℃, 処理時間は30~120min, 全ガス流量は5~ 13sccm, 炉内圧は0.27~1.07Paである. 膜の構造解析, 断面組織の観察等は LiNbO3 薄膜と同様に行った。

2.2 繰返し応力負荷試験

構造材料の破壊原因の一つである繰返しの応力に対す る圧電性薄膜の応答性を評価した.まず,測定方法を 検証するため,寸法7×13×0.5mmの圧電性を有す る LiNbO3単結晶板(36°Yカット,フルウチ化学製) の表面に電圧測定用のAI電極を真空蒸着法で取り付け た.この単結晶板を幅11mm×厚さ6mm×長さ70mm の Si3N4 製曲げ試験用棒材にゲージセメントで貼付し た.この試験体を用い,3点曲げ試験法により繰返し の応力を与え,単結晶板の電圧発生状況を測定した. 図1 (a)に試験方法の概略図を示す.繰返し応力の負 荷には,精密材料試験機(島津製作所製,EHF-EG10kN-10L)を用いた.ここで,下部支点間距離L は60mm,最大応力σmaxは0~330N/mm²,最小最大 応力比 Rは0.1,応力周波数は0~50Hz,また負荷応



図1 繰り返し応力負荷試験の概略図

カ曲線は正弦波とした⁵⁾⁶⁾.また,電圧変位の測定に は,デジタルオシロスコープ(Tektronix製,TDS350) を用いた.なお,図1に示すように,負荷を与える上 部ロールの鉛直下になるように電圧測定用の片方の電 極位置を決定した.また,もう一方の電極は,デジタ ルオシロスコープ及び材料試験機のアースと同電位と した.次に,図1(b)に示すように,Si3N4多結晶基板 上に作製した LiNbO3 薄膜並びに PSZ多結晶基板上に 作製した PZT 薄膜及び PbTiO3 薄膜に対し,同様の条 件で繰返しの応力に対する電圧の発生状況を評価した.

2.3 切削加工用チップでの応用実験

配向性を有する圧電性薄膜を成膜したセラミック多 結晶基板を精密切断機により寸法13×13×2mmの 切削加工用チップの形状に仕上げた.切削チップの寿



(a) 圧電性薄膜を表面に合成した切削加工用 チップのセッテイング状況



(b) 切削実験の状況

図2 切削加工用チップでの応用実験

命に関わるチッピングの現象を圧電性薄膜で検知可能 かを検討した.図2(a)に切削加工用チップのセッテ イング状況を,また図2(b)に切削実験の状況を示す. 被削材は機械構造用炭素鋼 S45C焼ならし材である.

3.結果及び考察

3.1 薄膜の配向性と構造解析

3.1.1 LiNbO3 薄膜

図3に一般的に得られている無配向の LiNbO3 薄膜 / Si3N4 基板のX線回折結果の例を示す.図4 に前報 で実験計画法を用いて最適化した条件で成膜した LiNbO3 薄膜のX線回折結果を示す.図から LiNbO3 薄 膜のビークは(006)と(0012)以外はほとんど観察 されず,ほぼ完全なC軸配向性を有する薄膜が得られ ていることが判る.



図3 Si3N4 多結晶基板上に合成した無配向の LiNbO3 薄膜の X線回折パターン



図4 Si3N4 多結晶基板上に合成した C 軸配向性 LiNbO3 薄膜の X 線回折パターン

3.1.2 PbTiO3 薄膜及び PZT 薄膜

図5に2元同時スパッタによりPSZセラミックス上 に成膜した PbTiO3 薄膜の C軸配向性に及ぼす基板温 度,ガス比の影響をX線回折の結果で示す.図から成 膜温度 650℃以上, Ar: O 2 = 10:3 のガス比で C 軸 配向性の PbTiO3 薄膜が得られた.また,O2ガス濃度 が低い方が得られる膜厚は大きかった.図6にPZT粉 末ターゲットにより PSZ セラミックス上に成膜した PZT 薄膜の配向性に及ぼす基板温度の影響を X線回折 の結果で示す. PbTiO3薄膜の場合と比較すると,成膜 温度 600℃以上でも C軸配向性は見られないが, 成膜 温度500℃以下で2 θ=29度に基板以外のピークが見 られる、一般にPZTの場合、成膜温度が低いとパイロ クロア相ができると言われているが,29度以外の薄膜 のピークはほとんど観察されず, 配向性に優れる薄膜 であると考えられる. そこで, 成膜条件の最適化を行 うと、図7に示すような配向性の強い PZT 薄膜が得ら れた.



図 5 PbTiO3薄膜の配向性に及ぼす基板温度及び ガス比の影響



図 6 PZT薄膜の配向性に及ぼす基板温度の影響 (120min, Ar: O₂ = 9:1, 0.4Pa, 100W)



図 7 PSZセラミックス基板上に成膜した配向性PZT薄膜 のX線回折パターン

(500° C, 60min, Ar: O₂ = 9:1, 0.27Pa, 250W)

3.2 繰返し応力負荷試験

図8に繰返しの応力を負荷した場合の LiNbO3 単結 晶板に発生する電圧波形の変化の一例を示す. 図から 負荷応力の正弦波曲線に応じて単結晶板に発生する電 圧が正弦波状に変化しているのが観察され、圧電性材 料を用いて応力の変動を検知できることが確認された. ここで、応力変動が無い場合の LiNbO3 単結晶板に発 生する電圧は0Vであること、またLiNbO3単結晶板に 発生する電圧に比較して,外部からの電気ノイズは約 5mV と無視できる程小さいことを確認した. 図9に LINbO3単結晶板の繰返し応力負荷試験における最大応 力と発生電圧範囲との関係を示す.図から、与えられ た最大応力の大きさに応じほぼ正比例的に発生電圧が 大きくなっていることが判る.図10に応力周波数と 発生電圧範囲との関係を示す.図から,最大応力が同 ーでも、応力周波数が大きい程,発生する電圧は大き いことが判る.これは、一般に圧電性物質は応力変化 が急激な程、発生電圧も大きいためと考えられる、以 上のように、LiNbO3 単結晶板を用いた試験結果から、 本研究における測定方法により,繰り返し応力に対す る圧電性材料の応答性を評価できることが確認された.



図 9 繰返し応力負荷試験における最大応力と LiNbO₃単結晶に発生する電圧範囲との関係 (20Hz, R=0.1)



図 8 LiNbO₃単結晶板に発生する電圧波形 (275N/mm², 20Hz, R=0.1)



図 10 繰返し応力負荷試験における応力周波数と LiNbO₃単結晶に発生する電圧範囲との関係 (330 N/mm², R=0.1)

欠に、LiNbO3 薄膜と PbTiO3 薄膜の試験結果を示す. 311に繰返しの応力を負荷した場合の LiNbO3 薄膜の 電圧発生状況の一例を示す.図から LiNbO3 単結晶板 り場合と同様に、負荷応力の正弦波曲線に応じて iNbO3薄膜に発生する電圧が正弦波状に変化している りが観察された.図12 に C軸配向性を示す LiNbO3 薄 関と PbTiO3 薄膜の繰返し応力負荷試験における最大 な力と発生電圧範囲との関係を示す.図から薄膜の発 生する電圧が繰返し応力の大きさに応じ正比例的に変 化することが判る.また,図13に最大応力が一定の場 合の,繰返し応力の周波数と発生電圧範囲の関係を示 す.図から周波数が高くなると発生電圧範囲は大きく なり、薄膜の発生する電圧は周波数依存性があること が判る.また,LiNbO3薄膜の発生する電圧変化は同じ 負荷応力と周波数ではLiNbO3単結晶板の約1/40で あった.







図 12 繰返し応力負荷試験における最大応力と LiNbO₃ 薄膜及びPbTiO₃ 薄膜に発生する電圧範 囲との関係 (20Hz, R=0.1)



図 13 繰返し応力負荷試験における応力周波数と LiNbO₃ 薄膜及びPbTiO₃ 薄膜に発生する電圧範囲の関係 (265 N/mm², R=0.1)

ついで,図7に示した配向性の強い PZT 薄膜の試験結 果を示す.図14に最大応力と発生電圧範囲の関係を, 図15に応力周波数と発生電圧範囲との関係を示す. これらの図から,配向性の強い PZT 薄膜も負荷応力の 大きさに応じ正比例的に電圧を発生し,繰返し応力に 対し応答性を有すること及び周波数依存性を確認した. また,発生電圧の大きさは今回得られた薄膜の中では 最も大きく,LiNbO3 薄膜,PbTiO3 薄膜と比較して,10 倍以上の電圧を発生した.



図 14 繰返し応力負荷試験における最大応力と PZT薄膜に発生する電圧範囲との関係 (20Hz, R=0.1)



図 15 繰返し応力負荷試験における応力周波数と PZT薄膜に発生する電圧範囲との関係 (210N/mm², R=0.1)

3.3 切削用チップでの応用試験

図16に切削用チップに発生するチッピング(微細 な欠け)現象の前後における LiNbO3 薄膜の発生する 電圧波形の一例を示す.図から,切削用チップが損傷 を起こした場合に薄膜の電圧信号に変化が表れており, これによりチップの損傷をモニタリングすることが可 能と考えられる.ここで,LiNbO3 薄膜における切り込 み量と発生電圧の関係を図17 に,PZT 薄膜における それらの関係を図18 に示す.切り込み量が大きいと 発生するチッピングも当然大きいように,薄膜に発生 する電圧も大きくなることが図17,図18 から判る.

また,電圧発生の大きい PZT 薄膜では,図 19 (a), (b)に示すように,切削用チップが大きな損傷を起こす 前の予信号のような波形や摩耗の進行に対応するよう な波形も観察された.



図 16 切削実験においてLiNbO3 薄膜が 発生する電圧波形(チッピング前後)



図 17 切込み量とLiNbO3薄膜に発生する 最大電圧の関係(チッピング前後)



図 18 切込み量とPZT薄膜に発生する 最大電圧の関係 (チッピング前後)





図 19 切削実験においてPZT薄膜に発生する電圧波形

4. おわりに

RFマグネトロンスパッタ法により,Si3N4多結晶基 板上にLiNbO3 配向膜を,PSZ多結晶基板上にPbTiO3 配向膜及びPZT配向膜を合成した.これらの試験体に 対し,繰返し応力に対する応答性の評価を行った.ま た,これらの試験体から作製した切削工具に対し,切 削時にチップにかかる応力や発生するチッピングの検 出能力を評価した.得られた結論は次のとおりである. (1) Si3N4多結晶基板上へのLiNbO3 配向膜の形成条件 並びにPSZ多結晶基板上へのPbTiO3 配向膜及びPZT 配向膜の形成条件を明らかにした.

(2) LiNbO3, PbTiO3 及び PZT 配向膜は繰り返し応力の大きさに対し正比例的に電圧を発生した.

(3) これらの薄膜に発生する電圧は負荷応力の周波数 によって影響を受ける.周波数が高いと,同じ負荷応 力でも発生する電圧は大きい.

(4) LiNbO3 配向膜を成膜した Si3N4 製の,及び PZT 配 向膜を成膜した PSZ製の切削用チップにチッピングが 生じると,配向膜はノイズと明確に分離できる電気信 号を発生することが判明した.

最後に、本研究の全般に渡り,御指導,御意見をいただいた 九州工業技術研究所の渡辺忠彦部長,谷主任研究官及び秋山守 人研究員に謝意を表します.また,佐賀大学の信太教授並びに 福岡大学の友影教授には,電気的特性の評価測定法,くし型電 極の作製等につき御指導,御協力いただきましたことを深く感 謝いたします.

なお,この研究は中小企業庁技術開発研究費補助事業"広域 共同研究"によるものです。

参考文献

1) M.Akiyama, K.Nonaka, K.Shobu and T.Watanabe, J. Ceram. Soc. Japan, 103, 1093-96 (1995).

M.Akiyama,H.R.Kokabi,K.Nonaka,K.Shobu and T.Watanabe,J.
Am. Ceram. Soc.,78 [12] ,3304-308 (1995) .

3) 秋山守人,原田智洋,渡辺忠彦,工業材料, Vol.44 No.2 (1996), pp.114-117

4) I.Usui,F.Tamai,Y.Towata,T.Yamada, PROCEEDING OF THE 12TH JAPAN-KOREA SEMINAR ON CERAMICS, 225-227, (1995)

5) JIS R1601, 日本規格協会

6) JIS Z 2273, 日本規格協会