

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-157664

(P2017-157664A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 L 41/319 (2013.01)	HO 1 L 41/319	2 G 04 7
A 6 1 B 8/14 (2006.01)	A 6 1 B 8/14	4 C 6 0 1
G 0 1 N 29/24 (2006.01)	G 0 1 N 29/24	5 D 0 1 9
H 0 4 R 31/00 (2006.01)	H 0 4 R 31/00	3 3 0
H 0 1 L 41/317 (2013.01)	H 0 1 L 41/317	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-38843 (P2016-38843)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(22) 出願日	平成28年3月1日 (2016.3.1)	(74) 代理人	100105050 弁理士 驚田 公一
		(74) 代理人	100155620 弁理士 木曾 孝
		(72) 発明者	大久保 賀 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
			F ターム (参考) 2G047 EA01 EA05 GB02 GB13 GB17 GB32 GB35 4C601 EE01 EE03 GB04 GB25 GB41 GB44 5D019 AA21 BB03 BB19 FF04 FF05 HH01

(54) 【発明の名称】圧電薄膜の製造方法、圧電素子、超音波プローブおよび超音波撮像装置

(57) 【要約】

【課題】容易に製造可能であり、かつ結晶構造の配向が制御される圧電薄膜、圧電特性に優れる圧電素子、ならびに、送受信感度に優れるとともに高空間分解能と長距離測定とが両立可能な超音波プローブおよび超音波撮像装置、を提供する。

【解決手段】ペロブスカイト構造の圧電体で構成される圧電薄膜を酸化白金層の上に酸存在下で成膜させて圧電薄膜を得る。そして、当該圧電薄膜を有する圧電素子、当該圧電素子を有する超音波プローブ、当該超音波プローブを有する超音波撮像装置、を常法にしたがって構成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ペロブスカイト構造の圧電体を酸化白金層の上に酸存在下で成膜させて前記圧電体で構成される圧電薄膜を製造する、圧電薄膜の製造方法。

【請求項 2】

化学溶液法によって前記圧電体を成膜させる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

有機金属気相成長法によって前記圧電体を成膜させる、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 4】

スパッター法によって前記圧電体を成膜させる、請求項 1 に記載の製造方法。 10

【請求項 5】

結晶格子 1 ~ 4 格子分の厚さの前記酸化白金層を作製する工程をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 6】

酸化白金層と、ペロブスカイト構造の圧電体で構成されている、前記酸化白金層上に配置されている圧電薄膜と、を有する圧電素子であって、

前記ペロブスカイト構造中の一元素の原子は、前記酸化白金層の白金原子に酸素原子を介して結合している、圧電素子。

【請求項 7】

前記酸化白金層の厚さは、結晶格子 1 ~ 4 個分である、請求項 6 に記載の圧電素子。 20

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の前記圧電素子を有する超音波プローブ。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の前記超音波プローブを有する超音波撮像装置。

【請求項 10】

超音波診断装置または非破壊検査装置である、請求項 9 に記載の超音波撮像装置。 30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、圧電薄膜の製造方法、圧電素子、超音波プローブおよび超音波撮像装置に関する。 30

【背景技術】**【0002】**

近年、高性能な圧電薄膜を利用するMEMS 圧電素子の開発が盛んに行われている。このような圧電素子の例には、基板上に形成された白金または酸化白金製の下部電極と、その上に形成された、PTZなどの圧電体で構成された圧電薄膜と、を有する圧電素子が知られている(例えば、特許文献1、2参照)。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開2011-49413号公報 40

【特許文献2】特開2012-82681号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかしながら、従来の圧電素子において、上記下部電極に単に圧電薄膜を成膜した場合では、圧電薄膜における結晶構造の配向の制御が不十分になることがある。このために、従来の圧電素子では、圧電特性が不十分となることがある。そしてその結果、当該圧電素子を有する超音波プローブおよび超音波撮像装置では、送受信感度が不十分となることがあり、また、高空間分解能と長距離測定との両立が困難となることがある。このように、

従来の圧電素子では、圧電薄膜における結晶構造の配向の制御について、検討の余地が残されている。

【0005】

本発明は、容易に製造可能であり、かつ結晶構造の配向が制御される圧電薄膜を提供することを第1の課題とする。

【0006】

また、本発明は、圧電特性に優れる圧電素子を提供することを第2の課題とする。

【0007】

また、本発明は、送受信感度に優れるとともに高空間分解能と長距離測定とが両立可能な超音波プローブおよび超音波撮像装置を提供することを第3の課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記第1の課題を解決するための一手段として、ペロブスカイト構造の圧電体を酸化白金層の上に酸存在下で成膜させて上記圧電体で構成される圧電薄膜を製造する圧電薄膜の製造方法、を提供する。

【0009】

また、本発明は、上記第2の課題を解決するための一手段として、酸化白金層と、ペロブスカイト構造の圧電体で構成されている、上記酸化白金層上に配置されている圧電薄膜とを有する圧電素子であって、上記ペロブスカイト構造中の一元素の原子は、上記酸化白金層の白金原子に酸素原子を介して結合している圧電素子、を提供する。

20

【0010】

さらに、本発明は、上記第3の課題を解決するための一手段として、上記圧電素子を有する超音波プローブ、および、当該超音波プローブを有する超音波撮像装置、のそれぞれを提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、下部電極となる酸化白金層に圧電薄膜を成膜することにより、酸化白金層の表面の面方位に応じた結晶構造の配向に制御された圧電薄膜が得られる。よって、本発明によれば、容易に製造可能であり、かつ結晶構造の配向が制御される圧電薄膜を提供することができ、また、圧電特性に優れる圧電素子を提供することができ、さらに、送受信感度に優れるとともに高空間分解能と長距離測定とが両立可能な超音波プローブおよび超音波撮像装置を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1Aは、本発明の超音波撮像装置の一実施の形態の構成を模式的に示す図であり、図1Bは、当該超音波撮像装置の電気的な構成を示すブロック図である。

【図2】図2Aは、上記超音波撮像装置が有する超音波プローブの一例の構成を模式的に示す図であり、図2Bは、当該超音波プローブが有する超音波トランスデューサーの一例の構成を模式的に示す図であり、図2Cは、当該超音波トランスデューサーが有するトランステューサアレイの一例の構成を模式的に示す図である。

40

【図3】図3Aは、上記トランステューサアレイが有する微細加工超音波トランスデューサー(MUT)の一例の断面の構造を模式的に示す図であり、図3Bは、当該MUTにおける積層構造の一例を模式的に示す断面図である。

【図4】実施例で空間分解能の評価に用いられる装置の構成を模式的に示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

[圧電薄膜の製造方法]

本実施の形態における圧電薄膜の製造方法では、ペロブスカイト構造の圧電体を酸化白

50

金層の上に酸存在下で成膜させて圧電薄膜を製造する。上記製造方法は、圧電薄膜の成膜を酸化白金層上において酸存在下で行う以外は、上記圧電体の圧電薄膜を生成する公知の方法を利用して行うことができる。

【0015】

上記酸化白金層は、通常、基材上に形成される。当該基材は、後述の酸化反応の条件において十分な安定性を有する物質で構成された基材の中から適宜に選ぶことができる。当該基材を構成する物質の例には、シリコン(Si)、炭化ケイ素(SiC)、炭化タンゲステン(WC)および窒化ホウ素(BN)、が含まれる。

【0016】

当該基材は、特定の面方位を有することが、酸化白金層の配向性を十分に制御する観点から好ましい。たとえば、上記基材は、その表面に(111)面方位の白金の層を生成しやすいことから、特定の面方位を有する基材であることが好ましく、より具体的には、(100)面方位を有するシリコン基材、または、(001)面方位を有するシリコン基材、であることが好ましい。

【0017】

なお、基材の形状は、後述の圧電素子を構成し得る範囲から適宜に選ぶことができ、板状であってもよいし、板状以外の他の形状であってもよい。

【0018】

上記酸化白金層は、白金層の表面酸化によって形成することが可能である。上記白金層は、基材上に配置されればよく、基材上に直接配置されていてもよいし、他の層を介して配置されていてもよい。

【0019】

上記白金層は、公知の方法によって作製することができ、例えば、スパッター法または真空蒸着法によって作製することができる。スパッター法は、例えば、交流電圧(高周波)をかけるRFスパッター法であってもよいし、ターゲット側に磁石で磁界を作るマグнетロンスパッター法であってもよい。

【0020】

上記白金層は、少なくともその表面およびその近傍(例えば、結晶格子4個分の深さ)において結晶構造の配向性が制御されていることが、圧電薄膜における配向性を整える観点から好ましい。白金層における上記配向性は、当該白金層の表面およびその近傍まで制御されていてもよいし、その厚さ方向の全体にわたって制御されていてもよい。上記白金層の上記配向性は、圧電薄膜の所期の方位に応じて適宜に決めることが可能であり、例えば、(001)配向の圧電薄膜を生成するのであれば、上記白金層の配向は(111)配向であることが好ましい。

【0021】

上記白金層の厚さは、圧電素子においては下部電極として機能し得、このような所期の機能の発現の観点から適宜に決めることができ、例えば、50~500nmであり、好ましくは100~200nmである。

【0022】

上記酸化白金層は、上記白金層の表面を酸化することによって形成される。上記製造方法は、上記酸化白金層を形成する工程をさらに含んでいてもよい。上記酸化白金層は、上記圧電薄膜が形成されるべき部分に形成されていてもよいし、圧電薄膜が形成され得る部分の全域に形成されていてもよい。

【0023】

上記白金層の表面酸化方法は、白金層の表面に必要かつ十分な深さの酸化白金層を形成可能な方法であればよい。当該表面酸化方法の例には、代表的には大気雰囲気で加熱する方法が含まれる。当該表面酸化法における酸化時の雰囲気の圧力は、例えば2~20atm(0.202MPa~2.02MPa)であり、好ましくは6~10atmである。また、上記酸化時の白金層の温度は、例えば150~1700であり、好ましくは200~700である。また、上記酸化処理の時間は、例えば0.5~48時間であり、好ま

10

20

30

40

50

しくは 6 ~ 24 時間である。上記表面酸化処理方法の条件は、例えば、酸化時の雰囲気の圧力が 6 ~ 10 atm であれば、温度は 200 ~ 700 であることが好ましく、処理時間は 0.5 ~ 48 時間であることが好ましい。

【0024】

上記白金層の表面の酸化では、上記の酸化時の条件を緩和するために酸化促進剤を使用してもよい。当該酸化促進剤の例には、オゾン、過酸化水素、過塩素酸、過塩素酸塩、二酸化塩素、硝酸およびフッ素が含まれる。当該酸化促進剤を用いる場合の白金層の酸化時の温度は、使用する酸化剤に応じて適宜に決めることができ、例えば 80 ~ 250 の範囲から決めることができる。当該酸化剤の使用量は、酸化条件(圧力、温度、時間)に応じて適宜に決めることができ、例えばオゾンを用いる場合では、酸素を反応系に 6 atm で充填し、白金 1 グラム原子に対して 0.1 ~ 0.3 モルの当該酸化促進剤を添加し、200 にて 2 時間の酸化反応を行うことで、所望の上記酸化白金層が得られる。

【0025】

また、上記白金層の酸化は、当該白金層をアノードとしてプラズマを生成させて白金の酸化反応を促進させることによって行うことも可能である。

【0026】

上記酸化白金層は、X 線光電子分光法(XPS)によって確認することが可能である。酸化されていない白金層では、(金属は理論的には 0 eV であるが) 1 eV に結合エネルギーが観測されるのみである。これに対して、酸化白金層は、1 eV に加えて 52 eV に、白金 - 酸素(Pt - O)配位結合に相当する結合エネルギーが観測される。なお、上記 Pt - O 配位結合に相当する結合エネルギーは、白金の自然酸化、例えば大気中に放置された白金層の表面に空気中の酸素が吸着した状態、では観測されない。すなわち、本発明における上記酸化白金層には、上記 Pt - O 配位結合に相当する結合エネルギーが観測されない、白金の自然酸化による層は含まれない。

【0027】

上記酸化白金層が厚すぎると、当該酸化白金層を形成する条件が過度に厳しくなり、また後述の圧電体の結晶構造の配向が乱れことがある。また、上記酸化白金層が薄すぎると、後述の圧電体における上記配向性を揃える(制御する)効果が不十分となることがある。圧電体における上記配向性をより簡素な条件で適切に制御する観点から、上記酸化白金層の厚さは、その結晶格子 1 ~ 4 格子分の厚さであることが好ましい。

【0028】

上記酸化白金層の厚さは、微小角 X 線光電子分光(SAX(Small angle X-ray photoelectron spectroscopy))によって求めることができる。たとえば、上記 SAXにおいて、上記酸化白金層の厚さは、必要角度分解能として 0.01 mRad を満たしたときに、52 eV のピークが、第一層(表面から 1 格子分の深さの部分)では 0.35 mRad で、第二層(表面から 1 ~ 2 格子分の深さの部分)では 0.50 mRad で、第三層(表面から 2 ~ 3 格子分の深さの部分)では 0.74 mRad で、そして第四層(表面から 3 ~ 4 格子分の深さの部分)では 0.96 mRad で、それぞれ検出される。なお、第 5 層より深い層(表面から 4 格子分以上の深さの部分)は、個別に検出することができず、それらの層全てのピークが混合した状態のスペクトルとなる。

【0029】

上記圧電薄膜は、上記酸化白金層の表面に酸の存在下で圧電体が成膜されることによって製造される。上記圧電体は、ペロブスカイト構造の圧電体の中から適宜に選ばれる。当該圧電体の例には、鉛原子を含むペロブスカイト構造の圧電体が含まれ、より具体的には、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、マグネシウムニオブ酸チタン酸鉛(PMN-PT)、亜鉛ニオブ酸チタン酸鉛(PZN-PT)、スカンジウムニオブ酸チタン酸鉛(PSN-PT)、インジウムニオブ酸鉛(PIN-PT)が含まれる。

【0030】

上記酸は、圧電体の成膜法に応じて、ブレンステッド酸およびルイス酸の中から適宜に

10

20

30

40

50

選ぶことができる。上記ブレンステッド酸は、その pK_a が 18 未満である化合物から選ばれ、上記ルイス酸は、ジエチルエーテルを共役塩基とすることが可能な化合物から選ばれる。上記成膜時における酸の使用量は、酸存在下での上記圧電体の成膜を行うのに十分な量であればよく、例えば、基質の面積 1 平方センチメートルに対して 0.1 ~ 1 mmol (ミリモル) である。

【0031】

上記圧電薄膜の厚さは、薄すぎると当該圧電薄膜の強度が機械的変位に耐えられず破壊することがあり、厚すぎると結晶方位がランダムとなり圧電性が低下することがあり、これらの観点から、0.02 ~ 300 μm であることが好ましく、0.1 ~ 50 μm であることがより好ましく、0.2 ~ 4 μm であることがさらに好ましい。

10

【0032】

上記圧電薄膜のキャラクタリゼーションには、後に詳述するが、酸化白金層における Pt - O と圧電薄膜におけるペロブスカイト構造中の特定の元素 (例えば Pb) との結合が含まれる。当該結合は、XPSにより検出することが可能である。たとえば、ペロブスカイト構造の A サイトである Pb の 3S 電子の結合エネルギーは、通常、XPS では 76 eV に観測される。当該ペロブスカイト構造中の Pb が Pt - O と化学結合し、上記 Pb に Pt - O 配位子が付加すると、付加後の上記 Pb の 3S 電子の結合エネルギーは、5.3 eV だけより高エネルギー側にシフトし、81.3 eV に観測される。この付加後の Pb の結合エネルギーを XPS により検出することにより、上記圧電薄膜のキャラクタリゼーションは識別され得る。

20

【0033】

また、上記圧電薄膜は、上記圧電体の結晶構造における実質的に一定の配向性を有する。当該配向性は、X線回折法 (XRD) などの公知の方法によって確認することが可能である。

【0034】

たとえば、PZT で構成された上記圧電薄膜では、上記の特有の Pb の結合エネルギーが XPS での測定によって示される。また、XRD での測定によって 2 θ が 43° に観測され、すなわち (001) 配向を有することが示される。また、当該圧電薄膜は、その圧電特性の一例として、例えば圧電定数であれば d33 で 900 pC/N、d31 で 350 pm/V 程度の性能を示し、電気機械結合定数であれば k33 で 0.94、k31 で 0.86 程度の性能を示す。

30

【0035】

また、例えば PMN - PT で構成された上記圧電薄膜では、上記の特有の Pb の結合エネルギーが XPS での測定によって示され、XRD によって 2 θ が 30.2° に観測され、すなわち (110) 配向を有することが示される。また、当該圧電薄膜は、その圧電特性の一例として、例えば d33 で 2450 pC/N、d31 で 1200 pm/V、k33 で 0.96、k31 で 0.91 程度の性能を示す。

30

【0036】

上記圧電薄膜は、上記酸化白金層上で上記圧電体を成膜すること、および、上記酸の存在下で上記圧電体を成膜すること、の二つの条件を満たす範囲において、圧電体の公知の成膜方法を利用して製造することが可能である。当該圧電体の成膜方法の例には、化学溶液法、有機金属気相成長法 (MOCVD 法) およびスパッター法が含まれる。

40

【0037】

上記化学溶液法は、上記圧電体の原料および上記酸を含有する塗料を上記酸化白金層の表面に塗布し、形成された塗布膜を加熱して、乾燥、焼成することにより圧電体の薄膜 (圧電薄膜) を製造する方法である。

【0038】

化学溶液法における上記圧電体の原料は、例えば圧電体の金属元素の一またはそれ以上を含む金属有機化合物または金属塩であり、その例には、酢酸鉛、ラウリル酸鉛、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシジルコニウム、マグ

50

ネシウムビスアセチルアセトネート、ペンタエトキシニオブおよびジイソプロポキシチタンビスアセチルアセトネートが含まれる。

【0039】

化学溶液法における上記酸の例には、塩酸、硝酸、p-トルエンスルホン酸および三フッ化ホウ素が含まれる。上記化学溶液法における加熱処理における処理温度は、上記原料から圧電体の結晶構造を構築し、かつ圧電薄膜まで成長させるのに十分な温度となる範囲から適宜に決めることが可能である。

【0040】

また、上記塗料は、溶剤をさらに含んでいてもよく、当該溶剤の例には、水、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、1,4-ジオキサンおよびヘキサンが含まれる。

10

【0041】

上記MOCVD法は、圧電体の原料および上記酸を含む材料（液体または気体）を、酸化白金層を有する基材が配置されている反応チャンバーに定量的に供給し、反応させ、上記酸化白金層の表面に圧電体の薄膜を製造する方法である。

【0042】

より具体的には、原料である有機金属化合物、および酸触媒を適宜溶剤に希釈して、もしくはガス状で充てんしたチャンバーを原料ごとに用意する。そして、原料を収容したチャンバーのそれぞれの導出口を、流量制御バルブを経て上記反応チャンバーに結合する。当該反応チャンバーを減圧し、上記流量制御バルブの開度を制御することで各原料を導入、混合、反応させ当該酸化白金層の表面上にペロブスカイト構造の圧電体を堆積させ、圧電薄膜に成長させる。

20

【0043】

さらに具体的には、例えば、上記酸化白金層を有する基材を反応チャンバー内に配置し、各種原料を収容する原料チャンバーを用意し、これらを接続するとともにシャッターなどで隔離し、当該基材をヒーターで所定の温度まで加熱する。反応チャンバーと原料チャンバーを所望の圧力に調節し、スタンバイする。最初に原料チャンバーのバルブを開け、各種原料を中間のチャンバーに導入し、当該原料が定常状態に達したら反応チャンバー側のシャッターを開け、原料の蒸気に基材（酸化白金層）を所望の時間暴露させ、こうしてペロブスカイト構造の圧電薄膜を製造する。

30

【0044】

MOCVD法における上記圧電体の原料には、通常、有機金属化合物が用いられ、Pbの原料の例には、テトラエチル鉛およびビス(2,2,6,6,-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネット)鉛(II)が含まれ、Zrの原料の例には、テトラメチルジルコニウム、テトラエチルジルコニウム、テトラ(t-ブトキシ)ジルコニウム(IV)およびビス(イソプロポキシ)ビス(1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ)ジルコニウム(IV)が含まれ、Tiの原料の例には、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、オルトチタン酸テライソプロピルおよびビス(イソプロポキシ)ビス(1-メトキシ-2-メチル-2-プロポキシ)チタン、が含まれる。

40

【0045】

MOCVD法における上記酸の例には、三フッ化ホウ素エーテル錯体、硫酸ジメチル、および、トリフルオロメタンスルホン酸が含まれる。上記MOCVD法における上記材料は、前述した溶剤をさらに含有していてもよい。

【0046】

上記MOCVD法における反応条件は、例えば、ペロブスカイト構造の結晶組成、結晶構造の配向、成長軸および圧電薄膜の厚さを所望の状態に制御するべく適宜変更される。当該反応条件は、主には、上記有機金属化合物の種類、上記酸の種類、反応チャンバーの圧力、原料を反応チャンバーに導入する際の流量、混合時間、反応（基材）温度および反応（成膜）時間である。

【0047】

50

上記スパッター法は、酸化白金層と、上記圧電体の原料および上記酸を含む固体の材料組成物とを蒸発室に配置し、当該材料組成物へエネルギー線を照射することで酸化白金層に圧電体を成膜させる方法である。

【0048】

より具体的には、上記圧電体の原料および上記酸を所望の量で予め粉碎、混合し、加圧、加熱により押し固めたペレットを上記材料組成物として調製する。この時、ペレットの保形性を高めるため、当該材料以外に有機高分子などのバインダーを上記材料組成物にさらに加えてもよい。得られたペレットを蒸発室に配置し、酸化白金層を有する基材を基材ホルダに装着し、当該蒸発室を所望の圧力まで減圧し、上記エネルギー線を当該ペレットに照射し、蒸発した圧電体の原料を上記酸化白金層の表面に圧電体として堆積させることにより、圧電薄膜を製造する。

10

【0049】

上記スパッター法における上記圧電体の原料のうち、Pbの材料の例には、酸化鉛が含まれ、Zrの材料の例には、酸化ジルコニウムが含まれ、Tiの材料の例には、酸化チタンが含まれ、その他の金属原子の材料の例には、酸化マグネシウムおよびニオブ酸リチウムがふくまれる。また、上記スパッター法における上記酸の例には、ポリアクリル酸およびケエン酸が含まれる。

20

【0050】

上記スパッター法における反応条件は、ペロブスカイト構造の結晶組成、結晶構造の配向、成長軸および圧電薄膜の厚さを所望の状態に制御するべく適宜変更される。当該反応条件は、主には、ペレットの蒸発法、すなわちラジオ波、電子銃、マグネットロンなどの照射するエネルギー線の選択、それらの照射に要するエネルギー量、上記蒸発室の圧力および基材ホルダの温度である。

30

【0051】

上記酸化白金層上における上記の酸存在下での上記圧電体の成膜により、圧電体の結晶構造の配向が適切に制御される。上記酸化白金層の酸化白金は、その直上でのペロブスカイト構造の圧電体の合成において酸素ブリッジの前駆体となり、その下の白金との配位力により強固に結合する。上記ペロブスカイト構造の圧電体の合成時（成膜時）に用いられる上記酸は、酸化白金におけるPt-O配位結合を一部開裂させる。開裂したPt-O配位結合の酸素原子は、上記圧電体におけるペロブスカイト構造中の複数種ある元素のうちの特定の元素の原子（ペロブスカイト構造中の特定のサイトに配置される原子）と結合する。たとえば、当該特定の原子がペロブスカイト構造のAサイトに配置される原子（例えばPtZrであれば鉛原子）とすると、Pt-O配位結合の酸素原子は、Aサイトに配置される原子と結合する。こうして、上記酸化白金層の白金と上記圧電体の結晶構造中の原子との間に酸素ブリッジ（配位結合）が形成される。

30

【0052】

上記配位結合は、ペロブスカイト構造の圧電体の合成において、当該圧電体の結晶構造を、酸化白金層における白金の結晶構造に整合させる起動力となる、と考えられる。たとえば、上記の例によれば、Pt-O配位結合の酸素原子に結合した原子（例えば鉛原子）をAサイトの原子としてペロブスカイト構造の結晶が成長する、と考えられる。当該結晶構造の整合は、エピタキシー成長したペロブスカイト構造内に保たれ、圧電薄膜を構成する圧電体の結晶構造全体が所定の配向性を実質的に有する。

40

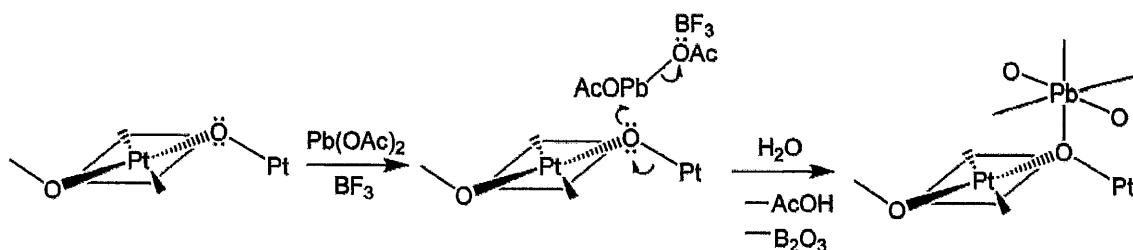
【0053】

すなわち、上記ブリッジの形成時において、酸化白金層と圧電体またはその原料との界面では、L(OH)（Lは当該圧電体の材料に含まれる酸素末端基）の脱離による圧縮応力が働き、このため、c軸に配向したペロブスカイト正方晶が生成し、その結果、上記圧電薄膜では、格子内の双極子モーメントが増加する、と考えられる。Lをアセチル基（AcO）とし、ペロブスカイト構造中の特定の元素の原子を鉛原子とする場合の上記ブリッジの形成を下記式に模式的に示す。

50

【0054】

【化1】



【0055】

上記の成膜過程は化学量論的に進行し、よって、圧電薄膜が、所定の配向性を有する緻密な結晶構造によって構築される。このため、圧電薄膜における誘電率と弾性コンプライアンスとが小さくなる。

【0056】

上記のブリッジは、前述したように、SAXによって確認することができる。たとえば、ペロブスカイト構造中の特定の原子が鉛原子とすると、上記ブリッジは、各層において上記の角度で、Pt-O配位におけるPbの3S軌道の結合エネルギーを表す81.3eVのピークとして検出される。各層の上記ピークの強度を比較すると、通常、第一層の強度が最も高く、第二層以降深くなるにつれてその強度は減少する。

【0057】

なお、孤立電子対を有するペロブスカイト構造は、第一層において76eVのピークとして検出される。このピークの強度は、第二層以降深くなるにつれて増加し、第四層より深い層では一定となる。これらの結果から、全てのペロブスカイト構造がPt-Oと配位結合しているわけではない、と考えられ、また、当該Pt-O配位結合は第四層より深い層には実質的には存在していない、と考えられる。

【0058】

以上の説明から明らかなように、上記製造方法で製造された圧電薄膜では、前述のように双極子モーメントが増加することから、当該圧電薄膜は高い圧電定数を有する。また、上記圧電薄膜は緻密な結晶によって構築されていることから、当該圧電薄膜は、高い電気機械定数を有する。よって、上記圧電薄膜は、高い圧電効果および高い逆圧電効果のいずれをも有する。

【0059】

上記圧電薄膜は、圧電素子を構成し得る。当該圧電素子は、上記酸化白金層と、ペロブスカイト構造の圧電体で構成されている上記圧電薄膜とを有する。当該圧電薄膜は、上記酸化白金層上に配置されている。また、上記ペロブスカイト構造中の一元素の原子は、前述したように、上記酸化白金層の白金原子に酸素原子を介して結合している。上記圧電素子は、上記圧電薄膜上に配置される電極層などの、圧電素子として公知のさらなる構成を必要に応じて有する。

【0060】

上記圧電素子は、微細加工超音波トランステューサー(MUT)に適用可能である。当該トランステューサーは、例えば、直径100μm、シリコン層厚1μmを部分構造とするダイヤフラムと、当該ダイヤフラム上に上記酸化白金層、上記圧電薄膜、上記電極層をこの順で有する。このようなトランステューサーは、例えば、既知の微細電子機械システム(MEMS)技術により製造可能である。

【0061】

上記圧電素子は、超音波プローブに適用可能である。当該超音波プローブは、例えば、複数の上記圧電素子が配列してなる超音波トランステューサーを有し得る。上記圧電素子は、圧電特性に優れていることから、それを有する超音波プローブは、送受信感度に優れるとともに高空間分解能と長距離測定との両方を実現可能である。

【0062】

よって、上記超音波プローブは、超音波撮像装置に適用可能であり、特に、超音波診断

10

20

30

40

50

装置または非破壊検査装置の超音波プローブに適している。当該超音波撮像装置は、上記超音波プローブを有することから、遠距離でも高い空間分解能を発現し、医用診断、非破壊検査において確度の高い診断をもたらし得る精緻な検査結果を提供できる。

【0063】

以下、本発明の一実施の形態を、図面に基づき示す。

【0064】

図1Aは、本実施の形態に係る超音波撮像装置の構成を模式的に示す図であり、図1Bは、当該超音波撮像装置の電気的な構成を示すブロック図である。

【0065】

超音波撮像装置100は、図1Aに示されるように、装置本体101と、装置本体101にケーブル103を介して接続されている超音波プローブ102と、装置本体101上に配置されている入力部104および表示部109と、を有する。10

【0066】

装置本体101は、図1Bに示されるように、入力部104に接続されている制御部105と、制御部105およびケーブル103に接続されている送信部106および受信部107と、受信部107および制御部105のそれぞれと接続されている画像処理部108と、を有する。なお、制御部105および画像処理部108は、それぞれ表示部109と接続されている。

【0067】

入力部104は、例えば、診断開始などを指示するコマンドや被検体の個人情報などのデータを入力するための装置であり、例えば、複数の入力スイッチを備えた操作パネルやキーボードなどである。20

【0068】

制御部105は、例えば、マイクロプロセッサや記憶素子、その周辺回路などを備えて構成され、超音波プローブ102、入力部104、送信部106、受信部107、画像処理部108および表示部109を、それぞれの機能に応じて制御することによって超音波撮像装置100の全体の制御を行う回路である。

【0069】

送信部106は、例えば、制御部105からの信号を超音波プローブ102に送信する。受信部107は、例えば、超音波プローブ102からの信号を受信して制御部105または画像処理部108へ出力する。30

【0070】

画像処理部108は、例えば、制御部105の制御に従い、受信部107で受信した信号に基づいて被検体内の内部状態を表す画像（超音波画像）を形成する回路である。たとえば、画像処理部108は、被検体の超音波画像を生成するDigital Signal Processor (DSP)、および、当該DSPで処理された信号をデジタル信号からアナログ信号へ変換するディジタル-アナログ変換回路（DAC回路）などを有している。

【0071】

表示部109は、例えば、制御部105の制御に従って、画像処理部108で生成された被検体の超音波画像を表示するための装置である。表示部109は、例えば、CRTディスプレイや液晶ディスプレイ（LCD）、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイなどの表示装置や、プリンタなどの印刷装置などである。40

【0072】

図2Aは、超音波プローブ102の構成を模式的に示す図である。超音波プローブ102は、例えば、超音波トランスデューサー111と、超音波トランスデューサー111を収容するホルダとを有する。当該ホルダは、例えば、超音波トランスデューサー111と、超音波トランスデューサー111の表面に配置される音響整合層と、当該音響整合層の表面に配置されるとともに超音波プローブ102の表面に露出するよう（表面を構成するように）配置される音響レンズとを有する。50

【0073】

超音波トランスデューサー111は、図2Bに示されるように、複数の並列して配置されているトランスデューサーアレイ122を有する。トランスデューサーアレイ122は、図2Cに示されるように、多数の、例えば45696個の並列して配置されている微細加工超音波トランスデューサー(MUT)123を有する。

【0074】

MUT123は、図3Aに示されるように、ダイヤフラム部124と、ダイヤフラム部124をその周囲で支持する支持部125と、ダイヤフラム部124の上に配置された圧電素子部126とを有する。ダイヤフラム部124および支持部125は、例えばシリコン製であり、その表面の面方位は、例えば(100)方向である。10

【0075】

圧電素子部126は、図3Bに示されるように、ダイヤフラム部124の表面に配置されている白金層131と、白金層131の表面に配置されている酸化白金層132と、酸化白金層132の表面に配置されている圧電薄膜133と、圧電薄膜133の表面に配置されている電極層134とを有している。白金層131の厚さは、例えば150nmである。酸化白金層132の厚さは、白金層131の厚さに比べて十分に薄く、例えば、酸化白金の結晶格子で1~4つ分の厚さである。

【0076】

圧電薄膜133は、例えば鉛を含むペロブスカイト構造の圧電体の薄膜であり、より具体的にはいわゆるPZTである。圧電薄膜133は、前述した製造方法(前述した成膜法のいずれか)によって製造されており、ペロブスカイト構造中の鉛は、前述したように、酸化白金層132の白金と酸素原子を介して結合している。圧電薄膜133の厚さは、例えば2μmである。電極層134は、例えば金の薄層であり、その厚さは、例えば200nmである。20

【0077】

上記音響整合層は、圧電素子部126と上記音響レンズとの音響特性を整合させるための層である。音響整合層は、例えばエポキシ樹脂やシリコーン樹脂などの樹脂や、アルミニウムまたはその合金などの無機材料によって、単層構造または積層構造で構成される。また、上記音響レンズは、被検体と音響整合層との間の音響インピーダンスを有する軟質の材料により構成される。当該材料は、例えばシリコーン系ゴムであり、その例には、シリコーンゴムおよびフッ素シリコーンゴムが含まれる。音響整合層および音響レンズの配置には、必要に応じて、当該技術分野で通常使用される接着剤(例えば、エポキシ系接着剤やシリコーン系接着剤など)が使用される。30

【0078】

圧電薄膜133は、実質的に、結晶構造の一体の配向性を有する。よって、超音波撮像装置100の超音波プロープ102用の超音波トランスデューサー111に適用すると、圧電体の配向性が十分に揃えられていない圧電薄膜を有する従来の超音波撮像装置に比べて、高い送受信感度を示し、かつ、高空間分解能と長距離測定との両方が可能となる。

【0079】

さらに、圧電薄膜133は、前述した製造方法によって製造されている。したがって、圧電体の配向性が十分に揃えられる公知の圧電薄膜の製造方法に比べて、酸条件下での成膜という簡素な条件の付加のみで圧電体の配向性を実質的に一定に制御することが可能である。よって、上記の優れた特性を有する圧電素子を、圧電体の配向性が整っていない圧電素子と同程度に容易に製造することができる。40

【0080】

以上の説明から明らかなように、上記圧電薄膜の製造方法は、ペロブスカイト構造の圧電体で構成される圧電薄膜を酸化白金層の上に酸存在下で成膜させる工程を含む。よって、結晶構造の配向が制御される圧電薄膜を容易に製造することができる。

【0081】

上記製造方法では、化学溶液法、有機金属気相成長法あるいはスパッター法などの、圧

電体の公知の成膜法を利用して、結晶構造の配向が制御される上記の圧電薄膜を製造することができる。

【0082】

上記製造方法が酸化白金の結晶格子で1～4個分の厚さの上記酸化白金層を作製する工程をさらに含むことは、圧電薄膜における圧電体の配向性を十分に高める観点からより一層効果的である。

【0083】

また、上記圧電素子が、酸化白金層と、ペロブスカイト構造の圧電体で構成されている、上記酸化白金層上に配置されている圧電薄膜とを有し、上記ペロブスカイト構造中の元素の原子が、上記酸化白金層の白金原子に酸素原子を介して結合している。よって、上記圧電素子は、圧電特性に優れる。

【0084】

また、上記酸化白金層の厚さが当該酸化白金層の結晶格子1～4個分の厚さであることは、圧電体の配向性を十分に高める観点からより一層効果的である。

【0085】

また、上記超音波プローブは上記圧電薄膜を有し、上記超音波撮像装置は当該超音波プローブを有する。よって、上記超音波プローブおよび上記超音波撮像装置は、送受信感度に優れるとともに高空間分解能と長距離測定とが両立可能である。当該超音波撮像装置は、超音波診断装置または非破壊検査装置に特に有用である。

【実施例】

【0086】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0087】

[実施例1]

シリコン単結晶による(100)面方位を有する厚さ $635\text{ }\mu\text{m}$ の4インチシリコンウエハ基材に、RFスパッターにて300Wの高周波投入電力で白金を100nmの層厚に成膜し、(111)配向を有する白金層を表面に有するシリコン基材(Si/Pt)を作製した。このSi/Ptを、オゾン発生器を備えたチャンバー内で、当該チャンバー内のオゾン(O₃)の濃度を1体積%に維持しながら460℃にて6時間、保持して白金層の表面を酸化し、酸化白金層を有する基材1を得た。

【0088】

得られた基材1の表面における任意の3箇所を微小角X線光電子分光(SAX)により分析したところ、いずれの測定箇所においても52eVのピークが観測された。当該酸化白金層における1～4層に相当する入射角度における当該ピークの強度の相対値は、第1層のピークの強度を100としたときに、第2層のピークの強度が86であり、第3層のピーク強度が14であり、第4層のピークは検出されなかった。こうして、上記酸化白金層は、(111)配向の白金の表面から第3層までの深さに至る白金の酸化物で構成されていることが確認された。

【0089】

基材1の表面の上記酸化白金層上にピエゾ材料塗料をスピンドルコーターにて、3000rpmにて2秒間コーティングした。上記ピエゾ材料塗料は、ピエゾ材料としての酢酸鉛(Pb(OAc)₂)、テトラエトキシチタン(Ti(OEt)₄)、およびテトライソプロポキシジルコニウム(Zr(OiPr)₄)と、酸触媒としての塩酸とを含むジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液である。ピエゾ材料の含有量比は、圧電薄膜中の所期の金属元素の割合に応じた量比となっている。酸触媒の量は、0.91gである。

【0090】

上記コーティング後、基材1を10分間静置し、このコーティング物を80℃で2時間、次いで140℃で30分間、次いで250℃で12時間、そして赤外線高速加熱器にて810℃で3分間、それぞれAr気流下で熱処理し、基材1上に膜厚2μmの圧電薄膜1を得た。圧電薄膜1の組成はいわゆるPZTであり、(PbZrO₃)_{0.52}(PbT

10

20

30

40

50

i O₃)_{0.48}である。

【0091】

圧電薄膜1の表面をX線光電子分光(XPS)により分析したところ、76.0eVおよび81.3eVのピークが観測された。これらのピークの相対強度は、76.0eVのピーク強度を100としたときの81.3eVのピーク強度が6であった。よって、圧電薄膜1を構成する金属酸化物組成物では、その鉛元素が酸化白金の配位子(Pt-O)に結合していることが明らかになった。

【0092】

また、圧電薄膜1の表面をX線回折(XRD)により分析したところ、2θは、28.9°であった。よって、圧電薄膜1は、(001)配を有することが明らかになった。さらに、圧電薄膜1の表面をラマン分光法(ラマンスペクトル)により分析したところ、圧電薄膜1の結晶構造は、定量的にc軸配向した立方晶であることが明らかになった。

【0093】

基材1上の圧電薄膜1の表面に、真空蒸着により厚さ100nmの金の薄膜を電極として作製し、圧電試験体1を得た。圧電試験体1の圧電特性を求めたところ、圧電試験体1における残留分極Prは980mC/m²であり、電界強度Ecは250kV/cmであり、比誘電率rは460であり、圧電定数d₃₁は460pm/Vであり、電気機械結合定数k₃₁は0.92であった。

【0094】

既知のMEMS(microelectromechanical system)技術により、圧電試験体1から微細加工超音波トランステューサー(MUT)1を作製した。MUT1は、上記のシリコン基材の部分から金薄膜までの積層構造を有するダイヤフラム部を有する。当該ダイヤフラム部の直径は100μmであり、当該ダイヤフラム部におけるシリコン基材部の厚さは1μmである。

【0095】

さらに、MUTとしてMUT1を用いる以外は公知のトランステューサーアレイと同様にして、45696個のMUT1を有する図2Cに示されるようなトランステューサーアレイ1を構成した。さらには、トランステューサーアレイとしてトランステューサーアレイ1を用いる以外は公知の超音波プローブと同様にして、複数のトランステューサーアレイ1を有する図2Aに示されるような超音波プローブ1を構成した。

【0096】

そして、超音波プローブ1の送信感度と空間分解能を測定した。送信感度は、5Vで本MUT1を水中にて励振した際、10mm隔てた位置にあるハイドロフォンの出力電圧の当該励振電圧に対する比をデシベルで表記した値である。

【0097】

上記空間分解能は、図4に示されるような装置を用いて測定した。当該装置は、減衰率が0.5dB/cm/MHzである媒質で満たされた充填室401と、充填室401の天面402と、天面402からの位置を調整自在に充填室401中に配置されるファントム403と、を有する。ファントム403は、10μmの間隔で水平方向に並列する太さ50μmの4本の鋼鉄線で構成されている。

【0098】

上記空間分解能は、ファントム403を天面402から所望の位置に配置して超音波プローブ1を周波数30MHzの出力で天面402を走査させたときに超音波プローブがファントム403における四本の鋼鉄線を識別可能なファントム403の位置のうちの、天面402から最も離れた位置(最大深度Dmax)で表される。

【0099】

その結果、超音波プローブ1の送信感度は-16dBであり、30MHzにおける最大深度は8cmであった。

【0100】

[実施例2]

10

20

30

40

50

オゾンに代えて過塩素酸(HClO_4)を用い、白金層の表面酸化時の温度および時間を980℃、4時間に代える以外は基材1の作製と同様にして、酸化白金層を有する基材2を作製した。基材2における酸化白金層は、(111)配向を有する白金層の1~4層の白金の酸化物で構成されており、第1層のピークの強度を100としたときに、第2層のピークの強度が98であり、第3層のピーク強度が74であり、第4層のピーク強度が46であった。

【0101】

ピエゾ材料塗料中の塩酸に変えてp-トルエンスルホン酸を用い、また、赤外線高速加熱器による熱処理の温度および時間を560℃、6時間に代える以外は圧電薄膜1の作製と同様にして、基材2上に圧電薄膜2を作製した。圧電薄膜2の表面におけるXPSによるピークの相対強度は、76.0eVのピーク強度を100としたときの81.3eVのピーク強度が2であった。よって、圧電薄膜2を構成する金属酸化物組成物でも、その鉛元素が酸化白金の配位子(Pt-O)に結合していることが明らかになった。

10

【0102】

また、圧電薄膜2の表面のXRDによる散乱角 2θ は、28.4°であった。よって、圧電薄膜2は、(100)に配向していることが明らかになった。

【0103】

さらに、基材1および圧電薄膜1に代えて基材2および圧電薄膜2を用いる以外は圧電試験体1の作製と同様にして圧電試験体2を作製し、その圧電特性を求めた。その結果、圧電試験体2におけるPrは1460mC/m²であり、Ecは220kV/cmであり、rは80であり、d₃₁は680pm/Vであり、k₃₁は0.86であった。

20

【0104】

さらに、圧電試験体1に代えて圧電試験体2を用いる以外はトランスデューサーアレイ1同様にしてトランスデューサーアレイ2を構成し、トランスデューサーアレイ1に代えてトランスデューサーアレイ2を用いる以外は超音波プローブ1と同様にして、超音波プローブ2を構成し、その性能を測定した。その結果、超音波プローブ2の送信感度は-9dBであり、30MHzにおける最大深度は10cmであった。

【0105】

[実施例3]

上記チャンバー内の雰囲気を空気とし、白金層の表面酸化時の温度および時間を1200℃、10時間に代える以外は基材1の作製と同様にして、酸化白金層を有する基材3を作製した。基材3における酸化白金層は、(111)配向を有する白金層の1~2層の白金の酸化物で構成されており、第1層のピークの強度を100としたときに、第2層のピークの強度は13であった。第3層および第4層のピークは検出されなかった。

30

【0106】

ピエゾ材料塗料中のテトライソプロキシジルコニウム($Zr(OiPr)_4$)に代えてマグネシウムビスマセチルアセトナート、ペンタエトキシニオブおよびジイソプロキシチタンビスマセチルアセトナートを用い、ピエゾ材料塗料中の塩酸に変えて酢酸を用い、また、赤外線高速加熱器による熱処理の温度および時間を650℃、4時間に代える以外は圧電薄膜1の作製と同様にして、基材3上に圧電薄膜3を作製した。圧電薄膜3の組成はいわゆるPMN-PTであり、($PbMgO_3$)_{0.66}($PbNbO_3$)_{0.34}-PbTiO₃である。

40

【0107】

圧電薄膜3の表面におけるXPSによるピークの相対強度は、76.0eVのピーク強度を100としたときの81.3eVのピーク強度が0.4であった。よって、圧電薄膜3を構成する金属酸化物組成物でも、その鉛元素が酸化白金の配位子(Pt-O)に付加していることが明らかになった。

【0108】

また、圧電薄膜3の表面のXRDによる散乱角 2θ は、21.6°であった。よって、圧電薄膜3は、(100)配向のみを含むことが明らかになった。

50

【0109】

さらに、基材1および圧電薄膜1に代えて基材3および圧電薄膜3を用いる以外は圧電試験体1の作製と同様にして圧電試験体3を作製し、その圧電特性を求めた。その結果、圧電試験体3における P_r は 2100 mC/m^2 であり、 E_c は 320 kV/cm であり、 r は987であり、 d_{31} は 1460 pm/V であり、 k_{31} は0.98であった。

【0110】

さらに、圧電試験体1に代えて圧電試験体3を用いる以外はトランスデューサーアレイ1同様にしてトランスデューサーアレイ3を構成し、トランスデューサーアレイ1に代えてトランスデューサーアレイ3を用いる以外は超音波プローブ1と同様にして、超音波プローブ3を構成し、その性能を測定した。その結果、超音波プローブ3の送信感度は-14dBであり、30MHzにおける最大深度は8cmであった。10

【0111】

[実施例4]

本実施例では、液状またはガス状のピエゾ材料組成物を収容する原料チャンバーと、流量制御バルブを介して当該原料チャンバーに接続されている減圧、加熱可能な反応チャンバーとを有する有機金属気相成長装置(MOCVD装置)を用いて圧電薄膜を作製する。

【0112】

上記ピエゾ材料としてのテトラエチル鉛、テトラプロポキシチタンおよびテトラエトキシジルコニウムと、酸触媒としての三フッ化ホウ素(BF_3)とを含むジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液をピエゾ材料組成物として原料チャンバーに収容した。また、反応チャンバーには基材1を固定した。そして、反応チャンバー内の圧力を 0.1 mmHg (13.3 Pa)、反応チャンバーへのピエゾ材料の流量を常圧換算で 10 mL/min 、混合時間を2分間、基材温度を450、成膜時間を14分間とする条件で、基材1の酸化白金層上に厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の圧電薄膜4を作製した。圧電薄膜4の組成はいわゆるPZTであり、(PbZrO_3) $_{0.52}$ (PbTiO_3) $_{0.48}$ である。20

【0113】

なお、上記「混合時間」は、反応チャンバーに供給される前の原料チャンバー内における上記ピエゾ材料の滞留時間であり、上記「成膜時間」は、原料チャンバーから供給された上記ピエゾ材料を反応チャンバー内に閉じ込めている時間である。

【0114】

圧電薄膜4の表面におけるXPSによるピークの相対強度は、 76.0 eV のピーク強度を100としたときの 81.3 eV のピーク強度が4.0であった。よって、圧電薄膜4を構成する金属酸化物組成物でも、その鉛元素が酸化白金の配位子(Pt-O)に付加していることが明らかになった。また、圧電薄膜4の表面のXRDによる散乱角 2θ は、 28.6° であった。よって、圧電薄膜4は、(001)配向を有することが明らかになった。30

【0115】

さらに、基材1および圧電薄膜1に代えて基材1および圧電薄膜4を用いる以外は圧電試験体1の作製と同様にして圧電試験体4を作製し、その圧電特性を求めた。その結果、圧電試験体4における P_r は 860 mC/m^2 であり、 E_c は 380 kV/cm であり、 r は440であり、 d_{31} は 510 pm/V であり、 k_{31} は0.87であった。40

【0116】

さらに、圧電試験体1に代えて圧電試験体4を用いる以外はトランスデューサーアレイ1同様にしてトランスデューサーアレイ4を構成し、トランスデューサーアレイ1に代えてトランスデューサーアレイ4を用いる以外は超音波プローブ1と同様にして、超音波プローブ4を構成し、その性能を測定した。その結果、超音波プローブ4の送信感度は-13dBであり、30MHzにおける最大深度は8cmであった。

【0117】

[実施例5]

基材1に代えて基材2を用い、ピエゾ材料組成物およびMOCVD装置における反応条

10

20

30

40

50

件を変更した以外は実施例4と同様にして圧電薄膜5を作製した。上記ピエゾ材料組成物は、ピエゾ材料としてのテトラエチル鉛、テトラメトキシジルコニウムおよびテトラエトキシチタンと、酸触媒としての酢酸とを含むジエチレングリコールモノメチルエーテル溶液である。また、酸触媒の量は、0.042gである。

【0118】

上記反応条件については、反応チャンバー内の圧力を0.5mmHg(66.5Pa)、反応チャンバーへのピエゾ材料の流量を常圧換算で20mL/分、混合時間を1分間、基材温度を500、成膜時間を8分間とした。こうして、基材2の酸化白金層上に厚さ2.6μmの圧電薄膜5を作製した。

【0119】

圧電薄膜5の表面におけるXPSによるピークの相対強度は、76.0eVのピーク強度を100としたときの81.3eVのピーク強度が0.6であった。よって、圧電薄膜5を構成する金属酸化物組成物でも、その鉛元素が酸化白金の配位子(Pt-O)に付加していることが明らかになった。また、圧電薄膜5の表面のXRDによる散乱角2θは、10.1°であった。よって、圧電薄膜5は、(100)配向を有することが明らかになった。

10

【0120】

さらに、基材1および圧電薄膜1に代えて基材2および圧電薄膜5を用いる以外は圧電試験体1の作製と同様にして圧電試験体5を作製し、その圧電特性を求めた。その結果、圧電試験体5におけるPrは1360mC/m²であり、Ecは295kV/cmであり、rは210であり、d₃₁は860pm/Vであり、k₃₁は0.97であった。

20

【0121】

さらに、圧電試験体1に代えて圧電試験体5を用いる以外はトランスデューサーアレイ1同様にしてトランスデューサーアレイ5を構成し、トランスデューサーアレイ1に代えてトランスデューサーアレイ5を用いる以外は超音波プローブ1と同様にして、超音波プローブ5を構成し、その性能を測定した。その結果、超音波プローブ5の送信感度は-7dBであり、30MHzにおける最大深度は12cmであった。

【0122】

[実施例6]

本実施例では、スパッターによって圧電薄膜6を作製する。まず、実施例3と同様にして基材3を用意した。本実施例における基材3における酸化白金層の第1層のピークの強度を100としたときに、第2層のピークの強度は9であった。第3層および第4層のピークは検出されなかった。

30

【0123】

スパッター装置の蒸発室中のホルダに基材3を固定し、当該蒸発室中にピエゾ材料ペレットを配置した。当該ピエゾ材料ペレットは、ピエゾ材料と酸触媒とを粉碎、混合、加圧により押し固めることによって作製した。上記ピエゾ材料は、酸化鉛、酸化マグネシウム、ニオブ酸リチウムおよび四塩化チタンである。上記酸触媒は、ポリアクリル酸である。また、酸触媒の量は、0.14gである。

40

【0124】

上記蒸発室を減圧し、ラジオ波によってピエゾ材料ペレットを蒸発させ、基材3の酸化白金層上に厚さ3.8μmの圧電薄膜6を作製した。スパッター装置における反応条件については、投入電力を300Wとし、蒸発室の圧力を0.03mmHg(4.0Pa)とし、基材温度を210とし、成膜時間(反応時間)を23分間とした。圧電薄膜6の組成はいわゆるPMN-PTであり、(PbMgO₃)_{0.66}(PbNbO₃)_{0.34}-PbTiO₃である。

【0125】

圧電薄膜6の表面におけるXPSによるピークの相対強度は、76.0eVのピーク強度を100としたときの81.3eVのピーク強度が1.0であった。よって、圧電薄膜6を構成する金属酸化物組成物でも、その鉛元素が酸化白金の配位子(Pt-O)に付加

50

していることが明らかになった。また、圧電薄膜6の表面のXRDによる散乱角 2θ は、 21.3° であった。よって、圧電薄膜6は、(001)配向を有することが明らかになった。

【0126】

さらに、基材1および圧電薄膜1に代えて基材3および圧電薄膜6を用いる以外は圧電試験体1の作製と同様にして圧電試験体6を作製し、その圧電特性を求めた。その結果、圧電試験体6における P_r は 2100mC/m^2 であり、 E_c は 310kV/cm であり、 r_t は110であり、 d_{31} は 1120pm/V であり、 k_{31} は0.86であった。

【0127】

さらに、圧電試験体1に代えて圧電試験体6を用いる以外はトランスデューサーアレイ1同様にしてトランスデューサーアレイ6を構成し、トランスデューサーアレイ1に代えてトランスデューサーアレイ6を用いる以外は超音波プローブ1と同様にして、超音波プローブ6を構成し、その性能を測定した。その結果、超音波プローブ6の送信感度は-8dBであり、30MHzにおける最大深度は10cmであった。

10

【0128】

[実施例7]

オゾンに代えて二塩化硫黄(SCl_2)を用い、白金層の表面酸化時の温度および時間を480、3時間に代える以外は基材1の作製と同様にして、基材7を作製した。基材7における酸化白金層は、(111)配向を有する白金層の1~3層の白金の酸化物で構成されており、第1層のピークの強度を100としたときに、第2層のピークの強度は68であり、第3層のピークの強度は6であった。第4層のピークは検出されなかった。

20

【0129】

基材3に代えて基材7を用い、ピエゾ材料ペレットの組成を変更する以外は、圧電薄膜6の作製と同様にして、圧電薄膜7を作製した。ピエゾ材料ペレットにおけるピエゾ材料はチタン酸鉛およびジルコン酸鉛である。上記酸触媒は、クエン酸である。また、酸触媒の量は、0.046gである。

【0130】

スパッタ装置における反応条件は、マグнетロンによって当該ペレットを蒸発させ、投入電力を650Wとし、蒸発室の圧力を 0.004mmHg (0.53Pa)とし、基材温度を180とし、成膜時間(反応時間)を31分間とした。そして、基材7の酸化白金層上に厚さ $2.8\mu\text{m}$ の圧電薄膜7を作製した。圧電薄膜7の組成はいわゆるPZN-PTであり、 $(\text{PbZrO}_3)_{0.66}(\text{PbNbO}_3)_{0.34}-\text{PbTiO}_3$ である。

30

【0131】

圧電薄膜7の表面におけるXPSによるピークの相対強度は、76.0eVのピーク強度を100としたときの81.3eVのピーク強度が3.0であった。よって、圧電薄膜6を構成する金属酸化物組成物でも、その鉛元素が酸化白金の配位子(Pt-O)に付加していることが明らかになった。また、圧電薄膜6の表面のXRDによる散乱角 2θ は、 29.1° であった。よって、圧電薄膜6は、(001)配向を有することが明らかになった。

40

【0132】

さらに、基材1および圧電薄膜1に代えて基材7および圧電薄膜7を用いる以外は圧電試験体1の作製と同様にして圧電試験体7を作製し、その圧電特性を求めた。その結果、圧電試験体7における P_r は 1860mC/m^2 であり、 E_c は 254kV/cm であり、 r_t は60であり、 d_{31} は 940pm/V であり、 k_{31} は0.91であった。

【0133】

さらに、圧電試験体1に代えて圧電試験体7を用いる以外はトランスデューサーアレイ1同様にしてトランスデューサーアレイ7を構成し、トランスデューサーアレイ1に代えてトランスデューサーアレイ7を用いる以外は超音波プローブ1と同様にして、超音波プローブ7を構成し、その性能を測定した。その結果、超音波プローブ7の送信感度は-4

50

d B であり、30 MHzにおける最大深度は14 cmであった。

【0134】

[比較例1]

基材1に代えて基材C1を用いた以外は実施例1と同様にして圧電薄膜C1、圧電試験体C1、トランスデューサーアレイC1および超音波プローブC1を作製した。基材C1は、上記チャンバー内の雰囲気を空気とし、白金層の表面酸化時の温度および時間を25、168時間に代える以外は基材1の作製と同様にして作製した。

【0135】

基材C1の表面をSAXPSにより分析したところ、52eVのピークは観察されなかった。また、圧電薄膜C1の表面をXPSにより分析したところ、76.0eVのピークは観測されたが、81.3eVのピークは観測されなかった。さらに、圧電薄膜C1の表面をXRDにより分析したところ、2が28.4°、32.4°および31.8°のそれぞれの位置にピークが観測された。であった。よって、圧電薄膜C1の表面における結晶の配向はランダムであることが明らかになった。

10

【0136】

また、圧電試験体C1におけるPrは23mC/m²であり、Ecは50kV/cmであり、rは4000であり、d31は50pm/Vであり、k31は0.23であった。さらに、超音波プローブC1の送信感度は-89dBであった。なお、30MHzにおける最大深度については、天面の位置のファントムにおける四本の鋼鉄線でさえも識別することができなかった。

20

【0137】

[比較例2]

基材1に代えて基材C2を用いた以外は実施例4と同様にして圧電薄膜C2、圧電試験体C2、トランスデューサーアレイC2および超音波プローブC2を作製した。基材C2は、上記チャンバー内の雰囲気を空気とし、白金層の表面酸化時の温度および時間を25、744時間に代える以外は基材1の作製と同様にして作製した。

【0138】

基材C2の表面におけるSAXPSによる分析では、52eVのピークは観察されなかった。また、圧電薄膜C2の表面におけるXPSによる分析では、76.0eVのピークは観測されたが、81.3eVのピークは観測されなかった。さらに、圧電薄膜C2の表面におけるXRDによる分析では、2が28.4°、32.4°および31.8°のそれぞれの位置にピークが観測され、圧電薄膜C2の表面における結晶の配向はランダムであることが明らかになった。

30

【0139】

また、圧電試験体C2におけるPrは56mC/m²であり、Ecは60kV/cmであり、rは8000であり、d31は40pm/Vであり、k31は0.15であった。さらに、超音波プローブC2の送信感度は-92dBであり、30MHzにおける最大深度については、天面の位置のファントムにおける四本の鋼鉄線でさえも識別することができなかった。

40

【0140】

[比較例3]

基材3に代えて基材C3を用いた以外は実施例6と同様にして圧電薄膜C3、圧電試験体C3、トランスデューサーアレイC3および超音波プローブC3を作製した。基材C3は、白金層の表面酸化時の温度および時間を80、744時間に代える以外は基材1の作製と同様にして作製した。

【0141】

基材C3の表面におけるSAXPSによる分析では、52eVのピークは観察されなかった。また、圧電薄膜C3の表面におけるXPSによる分析では、76.0eVのピークは観測されたが、81.3eVのピークは観測されなかった。さらに、圧電薄膜C3の表面におけるXRDによる分析では、2が21.3°、28.7°および34.2°のそ

50

それぞれの位置にピークが観測され、圧電薄膜C3の表面における結晶の配向はランダムであることが明らかになった。

【0142】

また、圧電試験体C3におけるPrは48mC/m²であり、Ecは40kV/cmであり、rは10000であり、d₃₁は80pm/Vであり、k₃₁は0.18であった。さらに、超音波プローブC3の送信感度は-100dBであり、30MHzにおける最大深度については、天面の位置のファントムにおける四本の鋼鉄線でさえも識別することができなかった。

【0143】

[比較例4]

ピエゾ材料塗料に塩酸を添加しなかった以外は実施例1と同様にして圧電薄膜C4、圧電試験体C4、トランスデューサーアレイC4および超音波プローブC4を作製した。

10

【0144】

圧電薄膜C4の表面をXPSにより分析したところ、76.0eVのピークは観測されたが、81.3eVのピークは観測されなかった。さらに、圧電薄膜C4の表面をXRDにより分析したところ、2が28.4°、32.4°および31.8°のそれぞれの位置にピークが観測された。よって、圧電薄膜C4の表面における結晶の配向はランダムであることが明らかになった。

【0145】

また、圧電試験体C4におけるPrは21mC/m²であり、Ecは52kV/cmであり、rは5400であり、d₃₁は46pm/Vであり、k₃₁は0.27であった。さらに、超音波プローブC1の送信感度は-92dBであった。なお、30MHzにおける最大深度については、天面の位置のファントムにおける四本の鋼鉄線でさえも識別することができなかった。

20

【0146】

実施例1～3における基材の酸化処理条件、圧電薄膜の組成および成膜条件を表1に示す。また、実施例4、5における基材の酸化処理条件、圧電薄膜の組成および成膜条件を表2に示す。さらに、実施例6、7における基材の酸化処理条件、圧電薄膜の組成および成膜条件を表3に示す。さらには、比較例1～4における基材の酸化処理条件、圧電薄膜の組成および成膜条件を表4に示す。

30

【0147】

なお、表1中、「pTsoH」はp-トルエンスルホン酸を表す。また、表1、2中、「AA」は酢酸を表す。また、表2中の「原料流量」の数値は、常圧(1atm)に換算した値である。また、表3中、「PAA」はポリアクリル酸を表し、「CA」はクエン酸を表し、「RF」はラジオ波を表し、「Mag」はマグネットロンを表す。

【0148】

【表1】

表1

実施例 No.	酸化 促進剤	温度 (°C)	時間 (時間)	Pt酸化			圧電薄膜				
				相対強度 (-)			種類	酸触媒	成膜温度 (°C)	成膜時間 (分)	
				第1層	第2層	第3層	第4層				
1	O ₃	460	6	100	86	14	—	PZT	HCl	810	3
2	HClO ₄	980	4	100	98	74	46	PZT	pTsOH	560	6
3	—	1200	10	100	13	—	—	PMN-PT	AA	650	4

【0 1 4 9】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例 No.	酸化 促進剤	Pt酸化				圧電薄膜				相対強度 (-)	配向		
		温度 (°C)	時間 (時間)	相対強度 (-)			酸触媒	反応 圧力 (mmHg)	原料 流量 (mL/分)	混合 時間 (分)			
				第1層	第2層	第3層	第4層						
4	O ₃	460	6	100	86	14	—	PZT	BF ₃	0.1	10	2	
5	HClO ₄	980	4	100	98	74	46	PZT:PT	AA	0.5	20	1	
										500	8	100	
										0.6	(100)	0.6	

表 2

【0 1 5 0】

【表3】

表3

実施 例 No.	Pt酸化			圧電薄膜											
	酸化 促進剤	温度 (°C)	時間 (時間)	相対強度 (-)			種類	酸触媒	蒸発法	投入 電力 (W)	圧力 (mmHg)	基材 温度 (°C)	成膜 時間 (分)	相対強度 (-)	配向
6	-	1200	10	100	9	-	-	PMN-PPT	PAA	RF	300	0.03	210	23	1 (001)
7	SCl ₂	480	3	100	68	6	-	PZT	CA	Mag	650	0.004	180	31	3 (001)

【0 1 5 1】

【表4】

表4

比較例 No.	Pt酸化			圧電薄膜			
	酸化 促進剤	温度 (°C)	時間 (時間)	成膜法	種類	相対強度 (-)	配向
1	—	25	168	実施例1	PZT	76eV 100	81.3eV 0
2	—	25	744	実施例4	PZT	100	0
3	O ₃	80	744	実施例6	PMN-PT	100	0
4	O ₃	460	6	実施例1	PZT	100	0

【0 1 5 2】

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 4 における圧電特性を表 5 に示す。表 5 中、「NA」は非検出の意である。

【0153】

【表 5】

表 5

	圧電薄膜					超音波プローブ	
	Pr (mC/m ²)	Ec (kV/cm)	εr (-)	d31 (pm/V)	k31 (-)	送信感度 (dB)	最大深度 (cm)
実施例 1	980	250	460	460	0.92	-16	8
実施例 2	1460	220	80	680	0.86	-9	10
実施例 3	2100	320	987	1460	0.98	-14	8
実施例 4	860	380	440	510	0.87	-13	8
実施例 5	1360	295	210	860	0.97	-7	12
実施例 6	2100	310	110	1120	0.86	-8	10
実施例 7	1860	254	60	940	0.91	-4	14
比較例 1	23	50	4000	50	0.23	-89	NA
比較例 2	56	60	8000	40	0.15	-92	NA
比較例 3	48	40	10000	80	0.18	-100	NA
比較例 4	21	52	5400	46	0.27	-92	NA

【0154】

上記の表から明らかなように、圧電薄膜 1 ~ 7 は、いずれも特定の配向性を有し、これらを用いた圧電プローブは、高い送信感度を有し、かつ大きな最大深度を示した。

【0155】

これに対して、圧電薄膜 C 1 ~ C 4 は、いずれも配向性を有しておらず、これらを用いた圧電プローブは、圧電薄膜 1 ~ 7 を用いた圧電プローブに比べて、明らかに送信感度が低く、また最大深度に至っては検出されなかった。これは、圧電薄膜が形成されるべき酸化白金層の作製における白金の酸化条件が不十分であったことにより、特定の配向性を有する圧電薄膜が得られなかつたため、と考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0156】

上記圧電薄膜の製造方法によれば、圧電体の結晶格子の配向性が揃えられた圧電薄膜を容易に製造することが可能である。したがって、上記製造方法によれば、圧電素子のさらなる高性能化とさらなる普及とが期待される。

【符号の説明】

【0157】

- 100 超音波撮像装置
- 101 装置本体
- 102 超音波プローブ
- 103 ケーブル
- 104 入力部
- 105 制御部
- 106 送信部
- 107 受信部
- 108 画像処理部

10

20

30

40

50

- 1 0 9 表示部
 1 1 1 超音波トランステューサー
 1 2 2 トランステューサーアレイ
 1 2 3 微細加工超音波トランステューサー¹⁰
 1 2 4 ダイヤフラム部
 1 2 5 支持部
 1 2 6 圧電素子部
 1 3 1 白金層
 1 3 2 酸化白金層
 1 3 3 圧電薄膜
 1 3 4 電極層
 4 0 1 充填室
 4 0 2 天面
 4 0 3 ファントム

【図1】

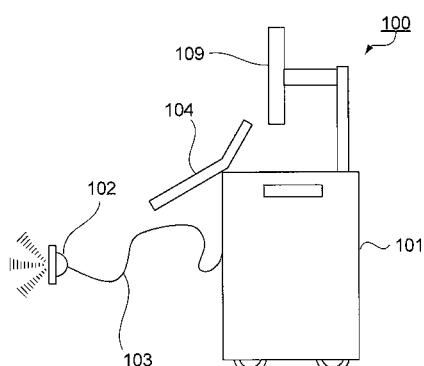


図1A

【図2】

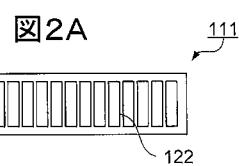
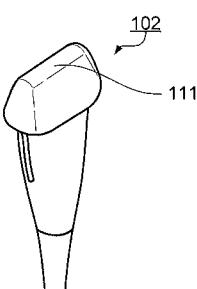


図2B

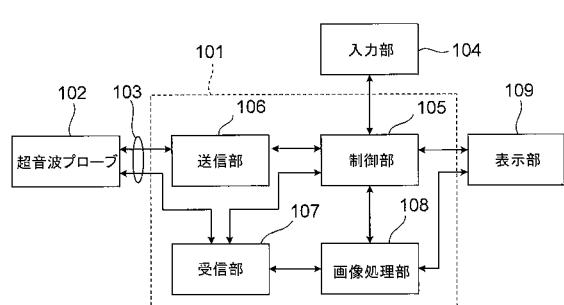


図1B

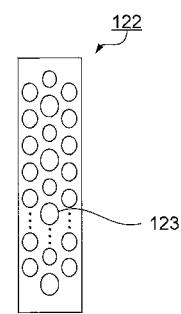


図2C

【図3】

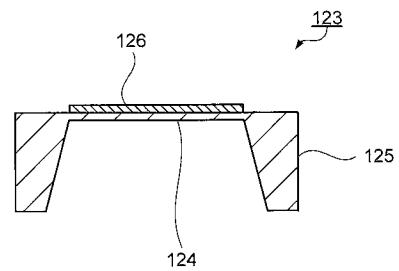


図3A

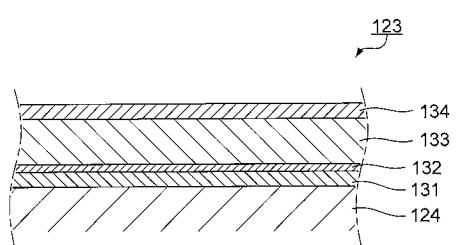
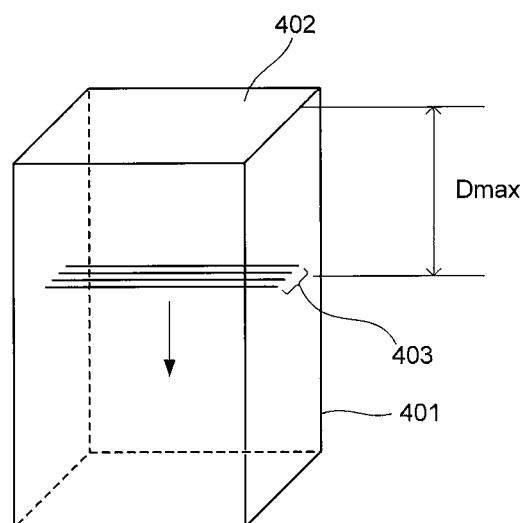


図3B

【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 01 L 41/316 (2013.01)	H 01 L 41/316	
H 01 L 41/09 (2006.01)	H 01 L 41/09	
H 01 L 41/113 (2006.01)	H 01 L 41/113	

专利名称(译)	压电薄膜的制造方法，压电元件，超声波探头和超声波成像装置		
公开(公告)号	JP2017157664A	公开(公告)日	2017-09-07
申请号	JP2016038843	申请日	2016-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	柯尼卡株式会社		
申请(专利权)人(译)	柯尼卡美能达有限公司		
[标]发明人	大久保毅		
发明人	大久保 毅		
IPC分类号	H01L41/319 A61B8/14 G01N29/24 H04R31/00 H01L41/317 H01L41/316 H01L41/09 H01L41/113		
F1分类号	H01L41/319 A61B8/14 G01N29/24 H04R31/00.330 H01L41/317 H01L41/316 H01L41/09 H01L41/113		
F-Term分类号	2G047/EA01 2G047/EA05 2G047/GB02 2G047/GB13 2G047/GB17 2G047/GB32 2G047/GB35 4C601 /EE01 4C601/EE03 4C601/GB04 4C601/GB25 4C601/GB41 4C601/GB44 5D019/AA21 5D019/BB03 5D019/BB19 5D019/FF04 5D019/FF05 5D019/HH01		
代理人(译)	木曾隆		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种可以容易地制造并且其晶体结构的取向受到控制的压电薄膜，压电特性优异的压电元件和发送/接收灵敏度优异并且能够同时实现高空间分辨率和长距离测量的超声波探头和超声波成像装置。在酸的存在下，在铂氧化物层上形成由钙钛矿结构的压电材料构成的压电薄膜，得到压电薄膜。然后，根据传统方法构造具有压电薄膜的压电元件，具有压电元件的超声探头和具有超声探头的超声成像设备。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 公開特許公報(A)	(11) 特許出願公開番号 特開2017-157664 (P2017-157664A)
		(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)
(61) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>H01L 41/319</i> (2013.01)	<i>H01L 41/319</i>	2 G 04 7
<i>A61B 8/14</i> (2006.01)	<i>A61B 8/14</i>	4 C 60 1
<i>G01N 29/24</i> (2006.01)	<i>G01N 29/24</i>	5 D 01 9
<i>H04R 31/00</i> (2006.01)	<i>H04R 31/00</i> 330	
<i>H01L 41/317</i> (2013.01)	<i>H01L 41/317</i>	
	審査請求 未請求 請求項の数 10 O.L.	(全 27 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2016-38843 (P2016-38843)	(71) 出願人 000001270
(22) 出願日	平成28年3月1日(2016.3.1)	コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(74) 代理人	100105050	弁理士 畠田 公一
	100155626	弁理士 木曾 幸
(74) 発明者	大久保 毅	東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ ニカミノルタ株式会社内
		F ターム (参考) 2G047 EA01 EA05 GB02 GB13 GB17 GB32 GB35 4C601 EE01 EE03 GB04 GB25 GB41 GB44 5D019 AA21 BB03 BB19 FF04 FF05 HH01

(44) 【発明の名称】压電薄膜の製造方法、压電素子、超音波プローブおよび超音波成像装置