

2016 年度

博士學位論文

強誘電体 PMN-PT 単結晶の高精度薄板化加工と誘電特性

2017 年 3 月

中部大学大学院

工学研究科 機械工学専攻

高橋 秀 彰

目 次

	頁
第1章 緒論	1
1.1 強誘電体単結晶の薄板化の研究背景	1
1.2 強誘電体単結晶の薄板化加工に関する従来の研究	6
1.3 本論文の構成	10
参考文献	11
第2章 強誘電体PMN-PT単結晶	13
2.1 PMN-PT 単結晶の物性	13
2.2 PMN-PT 単結晶の結晶構造	16
2.3 各結晶系における自発分極の方向	18
参考文献	19
第3章 PMN-PT 単結晶の機械的特性	21
3.1 緒言	21
3.2 ヌープ硬さ試験	21
3.2.1 実験装置および方法	22
3.2.2 実験結果および考察	23
3.3 室温破壊靱性試験	25
3.3.1 実験装置および方法	26
3.3.2 実験結果および考察	27
3.4 結言	30
参考文献	31
第4章 PMN-PT 単結晶の研磨加工	33
4.1 緒言	33
4.2 実験装置および方法	35
4.2.1 精密研磨	35
4.2.2 フロート・ポリッシング	38
4.2.3 表面性状の評価	41
4.2.3.1 非接触表面形状装置	41
4.2.3.2 ナノサーチ頭微鏡	42

4.2.4	誘電特性の評価	43
4.3	各種砥粒で研磨した PMN-PT 単結晶{001}面の加工面性状	46
4.3.1	アルミナ砥粒による加工面性状	46
4.3.2	チタニア砥粒による加工面性状	48
4.3.3	緑色炭化ケイ素砥粒による加工面性状	48
4.3.4	シリカ砥粒による加工面性状	49
4.3.5	圧電応答顕微鏡による自発分極の極性評価	51
4.3.6	研磨液の酸・アルカリおよびゼータ電位の極性が異なる微粒子で研磨した加工面性状	52
4.4	分極状態の異なる試料の研磨特性	54
4.4.1	分極状態の異なる試料の作製	54
4.4.2	分極状態の異なる試料の加工面性状	56
4.4.3	研磨圧が研磨特性に及ぼす影響	60
4.4.4	比誘電率が研磨特性に及ぼす影響	63
4.4.5	ポリシャが加工面性状に及ぼす影響	64
4.4.6	研磨液の砥粒濃度が研磨除去能率に及ぼす影響	68
4.4.7	研磨液の pH が研磨特性に及ぼす影響	68
4.5	精密研磨した PMN-PT 単結晶{001}面の誘電特性	72
4.6	結言	76
	参考文献	77
第5章 PMN-PT 単結晶の超精密研削		79
5.1	緒言	79
5.2	実験装置および方法	79
5.2.1	超精密平面研削盤の構造および特徴	79
5.2.2	研削砥石	82
5.2.3	研削加工	83
5.2.4	研削抵抗測定法	85
5.3	研削加工面性状の定義	87
5.4	レジンボンド・ダイヤモンドホイールによる延性モード研削	90
5.4.1	研削方向の影響	90
5.4.2	砥石周速度の影響	92
5.4.3	切込みの影響	93
5.4.4	砥石 1 回転当たりの送りの影響	93
5.4.5	砥粒径とピット深さ	94
5.5	レジンボンド・ダイヤモンドホイールによる表面粗さ	97
5.5.1	累積研削量と表面粗さの関係	97

5.5.2	研削方向と表面粗さの関係	98
5.5.3	砥石1回転当たりの送りと表面粗さの関係	99
5.5.4	切込みと表面粗さの関係	100
5.5.5	平均砥粒径と表面粗さの関係	100
5.6	レジンボンド・ダイヤモンドホイールの研削抵抗	102
5.6.1	研削抵抗と砥石・試料間の接触面積	102
5.6.2	研削抵抗と累積研削量の関係	104
5.6.3	研削抵抗と砥石1回転当たりの送りの関係	108
5.6.4	研削抵抗と切込みの関係	109
5.6.5	形状精度および薄板化試料の厚み	109
5.7	ビトリファイドボンド・ダイヤモンドホイールによる延性モード研削	113
5.7.1	砥石周速度の影響	113
5.7.2	切込みの影響	113
5.7.3	砥石1回転当たりの送りの影響	114
5.8	ビトリファイドボンド・ダイヤモンドホイールによる研削面の表面粗さ	115
5.8.1	表面粗さと砥石1回転当たりの送りの関係	115
5.8.2	表面粗さと切込みの関係	116
5.8.3	表面粗さと砥石周速度の関係	117
5.9	ビトリファイドボンド・ダイヤモンドホイールの研削抵抗	118
5.9.1	研削抵抗と砥石1回転当たりの送りの関係	118
5.9.2	研削抵抗と切込みの関係	119
5.10	延性モード研削面の機械的特性	120
5.11	超精密研削した PMN-PT 単結晶の比誘電率	122
5.11.1	研削方向と比誘電率の関係	123
5.11.2	試料厚みと比誘電率の関係	123
5.11.3	材料本来の比誘電率が異なる試料における比誘電率の劣化率	124
5.11.4	砥石1回転当たりの送りと比誘電率の関係	125
5.11.5	切込みと比誘電率の関係	126
5.11.6	砥粒径と比誘電率の関係	127
5.11.7	研削抵抗と比誘電率の関係	128
5.11.8	圧縮応力と比誘電率の関係	129
5.12	結言	131
	参考文献	132
第6章 総括		134
6.1	本研究の成果	134

6.2 今後の展望および課題 136

謝 辞 138

第 1 章 緒 論

1.1 強誘電体単結晶の薄板化の研究背景

強誘電体は誘電性，焦電性，圧電性，強誘電性，電気光学効果，音響光学効果，非線形光学効果など多くの特徴ある物性を有する機能材料である．これらの物性は，コンデンサ，センサ，アクチュエータ，トランスデューサ，光シャッタ，メモリ，フィルタ，エネルギーハーベストなどの素子として，医療，計測，加工，情報通信，エネルギーなどの様々な分野で使用され，現代のエレクトロニクス社会を支える重要な機能素子となっている．その中の一つの応用例として，超音波振動子がある．

超音波振動子は，強誘電体材料を極板で挟みこんだコンデンサ構造をしており，極板間に交流電圧を印加することにより強誘電体材料が伸縮し超音波を発信する．逆に，被測定物からの反射波を受信することにより歪み電荷が発生する．したがって，発信と受信間の時間 $t[s]$ と音速 $C[m/s]$ が分かれば被測定物までの距離 $L=t \cdot C/2[m]$ を計測することができるため，このような音響送受信を行う超音波振動子は医用超音波診断装置やソナーなどに用いられている．

医用超音波診断装置は体内の患部や胎児を非侵襲かつリアルタイムに観察することができることから，核磁気共鳴イメージング(MRI)や X 線コンピュータ断層装置(X-ray CT) と並び医療現場において重要な観察手段となっている．また，得られる画質の向上は詳細な観察を可能にすることから高画質化が望まれている．医用超音波診断装置は図 1.1 に示すように主に超音波診断装置本体と探触子から構成されている．また，一般に探触子は図 1.2 に示すようにバッキング材，超音波振動子，音響整合層，音響レンズから構成されており超音波診断装置本体と同軸ケーブルで繋がれている．超音波診断装置における高画質化には探触子の高感度化，広帯域化，高分解能化が重要となる．この探触子の高感度化，広帯域化を達成するには誘電性，圧電性，電気機械結合係数の高い超音波振動子材料が要求され，高分解能化を達成するには超音波振動子の厚みを薄くすることが要求される．以下にそれらについて簡単に述べる．

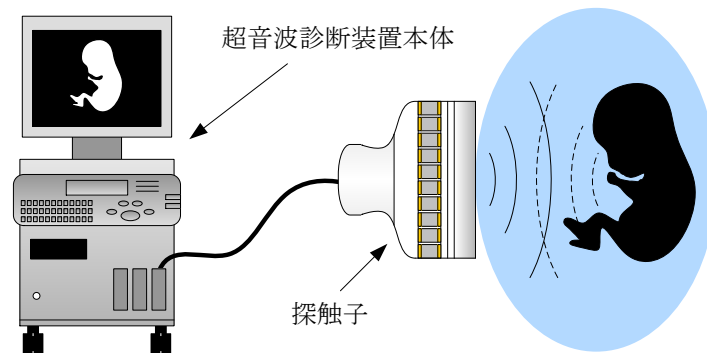


図 1.1 医用超音波診断装置の概略図

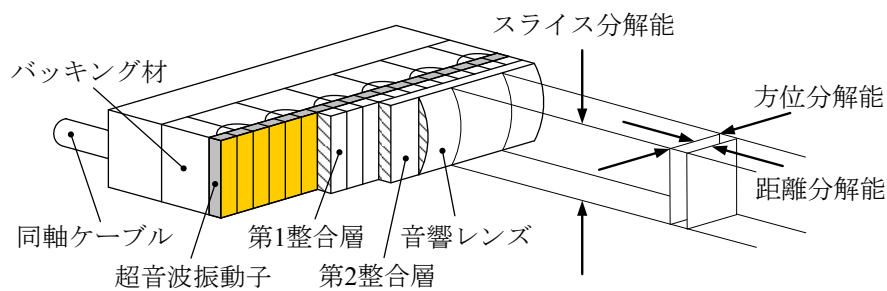


図 1.2 探触子の構造

まず、探触子の高感度化には振動子と同軸ケーブル(50Ω)の電氣的インピーダンスの整合性をとることが重要となる。振動子の電氣的インピーダンスは振動子の材質、共振周波数、電極面積により決まる。振動子は図 1.3(a)のような単一振動子のほかに図 1.3(b)のような複数の振動子を配列したアレイ振動子がある。医用超音波診断装置では、主に電子走査式のアレイ振動子が用いられており、単一振動子に比べ1素子当たりの電極面積が小さくなるため、ケーブルとの電氣的インピーダンスの整合性をとるために比誘電率が5000以上の超音波振動子材料が要求される。

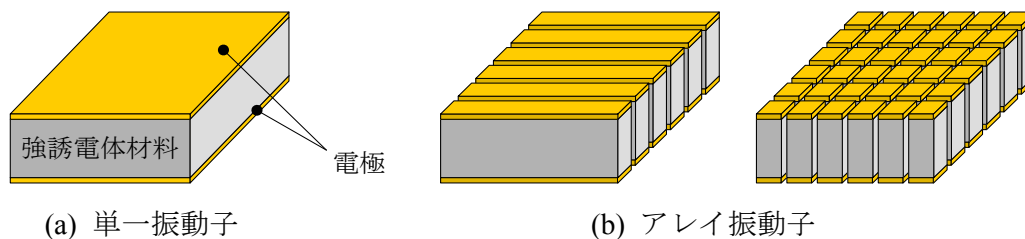


図 1.3 振動子の種類

これまで開発された各種超音波振動子材料の諸特性を表 1.1 に示す. 1990 年に強誘電体マグネシウムニオブ酸・チタン酸鉛((1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃: PMN-PT)単結晶¹⁾が米国のペンシルベニア州立大学の Park と Shroud により発表された. 従来, ニオブ酸リチウム(LiNbO₃: LN)単結晶やチタン酸ジルコン酸鉛(Pb(Zr, Ti)O₃: PZT)セラミックスが超音波振動子に用いられてきた. それらに比べ誘電性, 圧電性および電気機械結合係数が高いという長所を有していることから, 超音波振動子に用いることで探触子の広帯域化, 高感度化が期待され, 応用研究が盛んに行われている²⁾¹⁵⁾⁻¹⁷⁾. また, 韓国の Humanscan 社は PMN-PT 単結晶を振動子に用いた数 MHz 帯で動作する探触子の販売を開始している³⁾.

表 1.1 各種超音波振動子材料の諸特性

		ϵ_r	d_{33} [pC/N]	k_{33} [%]
Quartz	Single crystal	4.5	2.0	11
BaTiO ₃	Poly crystal	1250	149	48
LiNbO ₃	Single crystal	29	6.0	17
LiTaO ₃	Single crystal	45	5.7	19
Pb(Zr,Ti)O ₃	Poly crystal	5700	760	77
Pb[(Mg _{1/3} Nb _{2/3})Ti]O ₃	Poly crystal	5900	820	73
Pb[(Mg _{1/3} Nb _{2/3})Ti]O ₃	Single crystal	4500 ~ 7300	1500 ~ 2100	89 ~ 92

* ϵ_r : Dielectric constant, d_{33} : Piezoelectric constant, k_{33} : Electromechanical coupling

続いて, 探触子の高分解能化について述べる. 探触子の空間分解能は図 1.2 で示したように, 距離分解能, 方位分解能, スライス分解能がある. この中で, 距離分解能 ΔX はパルス幅により決まり次式で表される¹³⁾.

$$\Delta X = \frac{n \lambda}{2} \dots \dots \dots (1.1)$$

ここで, n は 1 パルス幅の波数, λ は波長[m]である. また, 波長 λ と媒質中の伝搬速度 C [m/s]と周波数 f [Hz]との間には次式のような関係がある.

$$\lambda = \frac{C}{f} \dots \dots \dots (1.2)$$

超音波診断装置において, 音波を発信するのは探触子の振動子であり, その縦方向(または厚み方向)の共振周波数 f [Hz]は次式で表される¹⁴⁾.

$$f = \frac{N}{t} \dots \dots \dots (1.3)$$

ここで、 N は周波数定数[Hz・m]、 t は振動子の厚み[m]である。

式(1.1)、式(1.2)、式(1.3)から次式が得られる。

$$\Delta X = \frac{n C t}{2 N} \dots \dots \dots (1.4)$$

たとえばPMN-PT単結晶において $n=5$ 、 $C=1530\text{m/s}$ 、 $N_{33}=763\text{Hz}\cdot\text{m}$ の条件における単体振動子が真空中に浮かんでいる場合の、振動子の厚みと周波数および距離分解能の関係は図1.4のようになる。図より、超音波振動子の厚みを薄くすることにより音波の周波数が高くなり分解能が向上することがわかる。ただし、音波は高周波数になるほど生体内での減衰が大きくなる。したがって、超音波の到達深度が浅くなり、被測定物の厚みが増すほどノイズとの区別がつかなくなり測定・評価が困難となる。そのため、表1.2に示したように被測定物の厚みや物質に応じて適正周波数が存在する。

現状では振動子の材料特性上、5MHz程度の比較的低周波帯で使用されているが、血管や甲状腺などを診断するには14MHz程度の高周波帯での動作が要求される。この周波数を得るには式(1.3)より振動子の厚みを約55 μm に薄板化することが求められる。ただし、実際に探触子として使用するには、振動子の前後にバッキング材や音響整合層が取り付けられるため、振動子がクランプされ周波数が1割ほど低周波側にシフトする。つまり、実際に周波数14MHzを得るには振動子の厚みを約50 μm まで薄板化することが要求される。

表 1.2 被測定物の適正周波数

	適正周波数 MHz
成人腹部の臓器や心臓などの深い部位	2.5~5
小児腹部の臓器や心臓などの部位	5~7.5
血管や甲状腺などの浅い部位	7.5~14

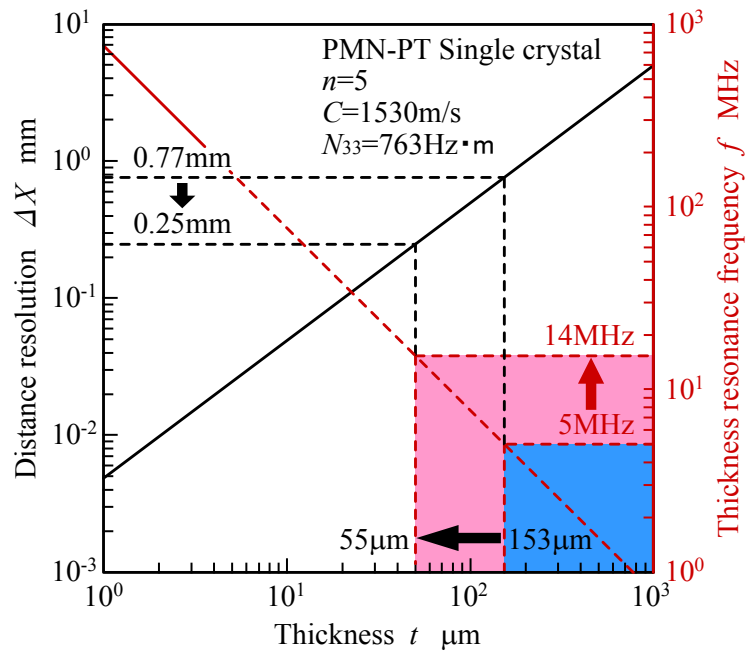


図 1.4 振動子の厚みと周波数および距離分解能の関係

1.2 強誘電体単結晶の薄板化加工に関する従来の研究

本節では強誘電体単結晶の薄板化加工に関する従来の研究について述べる。まず加工法は大別して除去加工，変形加工，付加加工の3種類がある。LNやPMN-PTなどの強誘電体単結晶は，一般にチョクラルスキ法やブリッジマン法などによる融液成長法により直径数インチのインゴットとして結晶育成される。そのため育成されたインゴットから薄板を形状創成するには，各加工法の中でも除去加工が用いられる。図 1.5 に除去加工の分類を示す。強誘電体単結晶は脆性材料であり，大きな力が作用する機械加工が困難であることから，従来よりラッピングやポリシングなどの研磨プロセスにより薄板に仕上げられている。

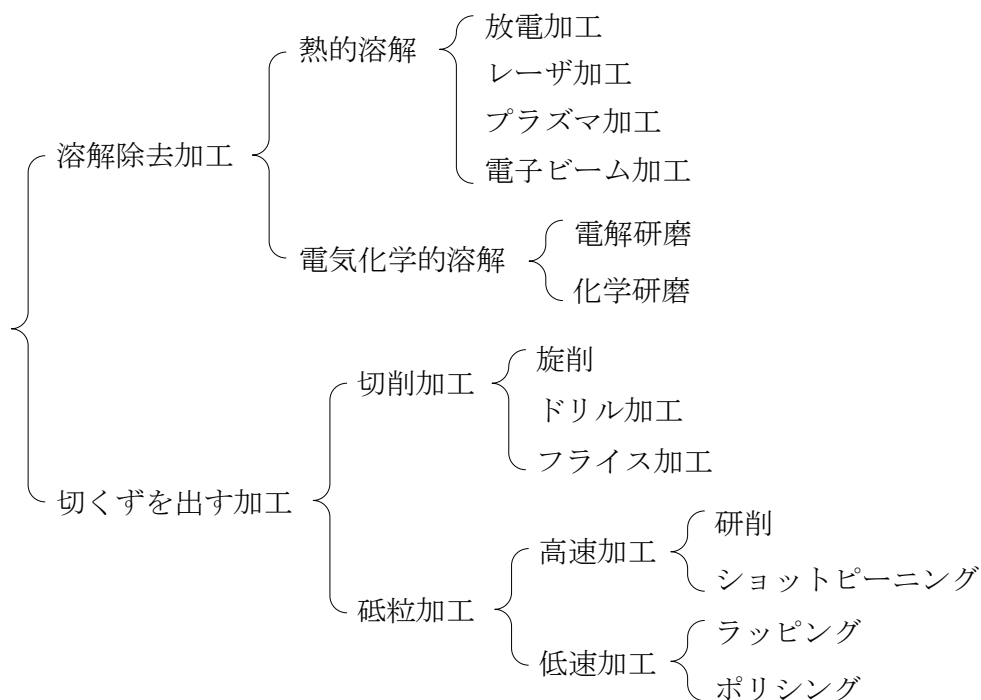


図 1.5 除去加工の分類

ラッピングは，被削材よりも硬質な砥粒(微粒子)を水などに分散させたラッピング液を，被削材とラップ定盤(鋳鉄，錫，銅，ガラスなど)の間に介在させた状態でそれぞれを相対運動させることにより，ラッピング液中の砥粒が転動しながら被削材表面から微量の切りくずを機械的に取り去ることで除去加工が遂行される。強誘電体単結晶のラッピングでは，ラッピング液の砥粒に粒度 2000 番の緑色炭化ケイ素(SiC)または白色アルミナ(WA)が用いられる。その加工面はマイクロクラックの集積からなる脆性破壊面であり，表面粗さ $0.2\mu\text{m Ra}$ 程度の梨地状の無光沢面である。加工面表層部には破碎層や塑性歪み層など後述のポリシングに比べ大きな加工変質層が存在する。

ポリシングは、被削材よりも硬質な砥粒または軟質な砥粒を目的に応じて水などに分散させた研磨液を、被削材とポリシャ(ポリウレタン、エポキシ、ピッチなど)の間に介在させた状態でそれぞれを相対運動させることにより、研磨液中の砥粒が被削材表面から極微量の切りくずを取り去ることで加工が遂行される。量産されているLN単結晶ウェハのポリシングでは、加工面の表面粗さは0.2nm Ra程度の鏡面に仕上げられている。しかしながら、エッジロールオフや面圧ムラなどにより6μm程度の厚みムラが生じている。

このようなラッピングやポリシングのほかに、強誘電体の薄板化加工法としてエッチングを利用した分極制御ウェットエッチング(Polarization Controlled Wet Etching: PCWE)法がある。PCWE法は、走査型非線形誘電率顕微鏡(Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy: SNDM)強誘電体プローブメモリの研究過程で開発された強誘電体単結晶の極薄板化加工技術である。図1.6にPCWE法の概略図を示す。強誘電体はフッ化水素酸(以後はフッ酸と称す)によってエッチングするとき、材料の自発分極の極性によってエッチングレートが異なる。タンタル酸リチウム(LiTaO₃: LT)の場合、正極面は負極面に比べほとんど溶けない。したがって、最初にLT単結晶がフッ酸に触れる面を負極面としておき、この負極面が負電位となるように直流電圧を印加しておく。結晶が厚いうちは分極は反転しないが、エッチングが進行して結晶が薄くなり、電界強度が抗電界の値を超えた時点で分極が反転する。このとき、正極面はほとんどエッチングされないため、所望の厚さに達していない部分、即ち負極面の部分のみを選択的に削ることが可能である。したがって、全面が正極面に分極反転するまでエッチングを行えば、厚さ分布がほとんどない結晶が得られる⁷⁾。このようにPCWE法は、エッチング前の結晶にある程度の厚さ分布が存在する場合でも、最終的に得られる結晶の厚さを均一にすることができ、さらに結晶に印加する電圧値を変化させることで厚さを任意に制御することが可能であるといった特徴を有する非常にユニークな薄板化加工法である⁷⁾。たとえば、直径3mm、厚み1μmのLT単結晶をPCWE法により厚み455nm(標準偏差4.8nm)に加工できることが確認されている⁷⁾⁸⁾。ただし、PCWE法は原理上、適用できるのはシングルドメインの材料であり、エッチング液に濃度46%のフッ酸を用いた場合でも除去速度が0.12μm/hと非常に遅い。またエッチング液に用いるフッ酸は環境、人体に有害である。

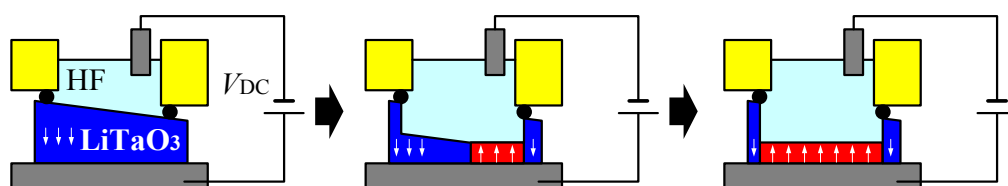
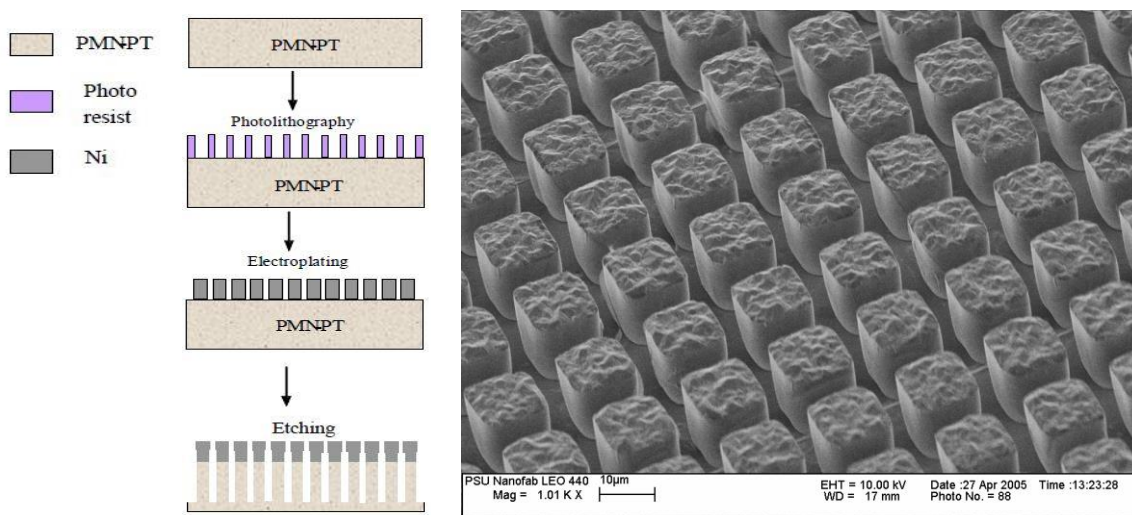


図1.6 分極制御ウェットエッチング法⁷⁾

このほかに強誘電体の除去加工としてドライエッチングを用いた研究も行われている。ウェットエッチングは、酸やアルカリなどの薬品溶液を用いた化学反応による処理プロセスであるのに対して、ドライエッチングは、プラズマ中の反応種(イオン、ラジカル、高速中性粒子、ガス)を用いた化学反応、物理反応、化学・物理反応による処理プロセスである。反応種と固体表面との相互作用により、固体表面には堆積、スパッタリング、イオン注入の現象が生じる。スパッタリング現象は、入射イオンが固体構成原子と反応して揮発性の生成物を形成して脱離する化学スパッタリングと、不活性イオンが固体表面に照射される物理スパッタリングに大別される。また、イオンのほかにプラズマ中のガスやラジカルが同時に基板に照射される場合が多い。ドライエッチングにおけるイオンの重要な役割は、イオンのもつ指向性制御による方向性エッチングである。ガスやラジカルのみを用いた場合は、基本的には等方性形状となるが、イオンが同時に照射された場合には、方向性形状が形成できる。この時、マスク材料と被加工材料とのエッチング速度比である選択比を増大させることによって、より垂直性の良い加工形状が形成できる⁹⁾。

図 1.7 にドライエッチングを施した PMN-PT 単結晶の 1-3 型コンポジットを示す。図 1.7(a)は加工工程、(b)はフォトレジスト除去後の走査型電子顕微鏡像である¹⁰⁾。反応種に Ar イオンと C₄F₈ ガスを用いることにより、各種エッチング法の中でも比較的除去速度が速く 11.4 μ m/h が得られる。また、ニッケルマスクを用いた場合の側壁角度は 70 度 が得られる¹⁰⁾¹¹⁾。しかしながら、ラッピングやポリシングに比べると除去速度は遅く、装置が高価である。



(a) 加工工程

(b) フォトレジスト除去後の走査型電子顕微鏡像

図 1.7 ドライエッチングを施した PMN-PT 単結晶の 1-3 型コンポジット¹⁰⁾

各種加工法の中でも、振動子材料の薄板化加工は主にラッピングやポリシングなどの研磨プロセスにより仕上げられている。しかし、これらの加工法は、振動子のエッジダレ、面圧むらによる形状精度の低下、振動子を保持するキャリアの剛性低下などにより振動子材料の厚みを $50\mu\text{m}$ 以下に高精度に仕上げることが極めて困難である。また、圧力制御転写原理に基づくこれらの加工法は、形状創成能力の点で本質的な限界を持っている。そこで、運動制御転写原理に基づく研削加工の加工精度を研磨の領域まで引き上げ、振動子の加工を一工程で行う超精密研削加工技術の確立が期待されている。

研削加工は、ダイヤモンドやシリカなどの粒子を結合剤で固め成形したものを高速度で回転させ、これを工具として、砥粒が被削材を除去する加工法であり、高速高温加工、微小切削、多刃切削という特徴がある。

一般に、研削加工を脆性材料に適用すると、その加工面はマイクロクラックの集積からなる梨地状の「脆性破壊面」となり、所要の寸法精度が得られない。それに対して、1980 年の前半に Yoshioka らは脆性材料である水晶の研削において、工具と工作物の干渉量を小さくすることにより金属の切削と同様な延性モード研削領域での研削が可能であることを提唱した⁴⁾。1993 年に Namba らは、光学ガラス BSC7 の超精密研削において、加工面に脆性破壊による割れやマイクロクラックの全くない延性モード研削面に仕上げ、 1.71nm Rz 、 0.114nm Ra の表面粗さを得るなど光学面に仕上げることに成功している⁵⁾。そして、2016 年に Hang らは、強誘電体であるタンタル酸リチウム単結晶の超精密研削において、研削液に電解質を添加し液温を低く制御することにより試料厚み $97\mu\text{m}$ まで薄板化加工できることを報告している⁶⁾。このように、脆性材料である強誘電体単結晶を厚み $97\mu\text{m}$ まで超精密研削により仕上げるということが可能であることが明らかにされている。しかし次世代高周波超音波振動子に要求される試料厚み $50\mu\text{m}$ を超精密研削により形状創成可能かどうかは不明であり、強誘電体材料を素子として利用する際に重要となる電気的特性に及ぼす研削加工の影響については検討されていない。

そこで本研究では、超精密平面研削盤とダイヤモンド砥石を使用して、次世代高周波超音波振動子として有望な PMN-PT 単結晶を超精密研削し、加工面の表面性状、表面粗さ、研削抵抗などの測定を行うとともに薄板化加工を行い、PMN-PT 単結晶の研削特性および高精度薄板化研削の可能性を明らかにするとともに、研削加工が PMN-PT 単結晶の誘電特性に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は、強誘電体 PMN-PT 単結晶の高精度薄板化加工に関するもので、ヌープ硬さ、破壊靱性、加工面性状、表面粗さ、研削抵抗、比誘電率の観点から超精密研削による高精度薄板化加工の可能性を明らかにすることを目的としている。本論文は6章から構成されており、その概要を以下に述べる。

第1章「緒論」では、強誘電体の物性と応用について触れ、その中でも超音波振動子について述べている。また、医用超音波診断装置の高画質化に必要な探触子について述べ、それを実現するための超音波振動子材料と厚みについて解説している。また、薄板化加工の問題について触れ、解決する方法として超精密研削について述べ、本研究を行うにあたって、研究の目的と意義について明らかにしている。

第2章「強誘電体 PMN-PT 単結晶」では、本研究で取り扱う強誘電体 PMN-PT 単結晶の物性および特徴を述べている。特に、組成比と結晶系の関係について触れ、各結晶系における物性値の結晶異方性について述べている。

第3章「PMN-PT 単結晶の機械的特性」では、加工面の破壊特性を決める因子である被削材の硬さと破壊靱性を明らかにすることを目的とし、PMN-PT 単結晶に圧子圧入試験を行いヌープ硬さおよび破壊靱性について実験的に検討している。PMN-PT 単結晶は結晶面方位によりヌープ硬さが変化し結晶異方性が現れることを明らかにしている。また破壊靱性は各種脆性材料の中でも極めて低く、PMN-PT 単結晶は軟く脆い性質の材料であることを明らかにしている。

第4章「PMN-PT 単結晶の精密研磨」では、PMN-PT 単結晶{001}面の材料本来の比誘電率を明らかにすることを目的とし、各種砥粒(アルミナ砥粒, チタニア砥粒, 緑色炭化ケイ素砥粒, シリカ砥粒)を用いた研磨実験を行い加工面の表面性状, 表面粗さ, 研磨除去能率などの研磨特性と熱処理前後における比誘電率を測定・評価している。その結果, 各種砥粒の中でもシリカ砥粒による研磨では, 加工面に引っ掻き傷や砥粒の固着の全くない鏡面が得られることを明らかにしている。脱分極試料の加工面には, 材料自身のドメイン構造に対応した凹凸模様が現れ, 自発分極の正極側は負極側に比べ研磨除去能率が高いことを示している。また脱分極試料に生じたドメイン構造に対応する凹凸

模様は、試料を分極処理し研磨することにより消滅することを明らかにしている。シリカ砥粒で研磨した試料を適切な温度で焼鈍することにより加工の影響が皆無な材料本来の比誘電率が得られることを明らかにしている。

第5章「PMN-PT単結晶の超精密研削」では、強誘電体材料の高精度薄板化加工法として超精密研削の可能性を明らかにすることを目的とし、PMN-PT単結晶に超精密研削を適用した際の加工特性および比誘電率に及ぼす影響について実験的に検討している。その結果、加工条件により表面性状が異なり、表面性状を延性モード研削面と脆性モード研削面、延性・脆性モード境界研削面の3種類に分類できることを明らかにしている。適切な加工条件を選択することにより、表面粗さ 4.05nm Rz , 0.443nm Ra の鏡面が得られ、研削のみで厚さ $4\ \mu\text{m}$ の極薄板に加工できることを明らかにしている。また比誘電率は加工条件により変化し、延性モード研削の範囲では、研削抵抗が低いほど比誘電率の劣化が小さくなることを明らかにしている。

第6章「総括」では、各章で得られた新たな知見を要約するとともに、今後の展望と課題について述べている。

参考文献

- 1) T. R. Shrout, Z. P. Chang and N. Kim, S. Markgral: 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 Lett.*, **12**, 3 (1990) pp.63-69.
- 2) X. Jiang, K. Snook, T. Walker, A. Portune, R. Haber, X. Geng, J. Welter and W. S. Hackenberger: Single crystal piezoelectric composite transducers for ultrasound NDE applications, *Proc. SPIE*, **6934** (2008) pp.1-10.
- 3) <http://www.humanscan.co.kr/main.html> accessed 2017.1.20.
- 4) J. Yoshioka, K. Kozumi, M. Shimizu, H. Yoshikawa, M. Miyashita and A. Kanai: Surface Grinding with a Newly Developed Ultra Precision Grinding Machine, *SME Mfg. Eng. Trans.*, (1982).
- 5) Y. Namba and M. Abe: Ultraprecision Grinding of Optical Glass to Produce Super-Smooth Surfaces, *Annals of the CIRP*, **42**, 1 (1993) pp.417-420.
- 6) W. Hang, L. Zhou, K. Zhang, J. Shimizu and J. Yuan: Study on grinding of LiTaO_3 wafer using effective cooling and electrolyte solution, *Prec. Eng.*, **44** (2016) pp.62-69.
- 7) 長康雄: SNDM 強誘電体プローブメモリ, 産学官連携共同研究の推進事後評価 (2005) pp.1-90.

- 8) Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma and Y. Cho: Ferroelectric Single crystal recording media fabricated by polarization controlled wet etching process, Japanese journal of applied physics, **43**, 4B (2004) pp.L569-L571.
- 9) 下川房男: エッチング技術の基礎, 精密工学会誌, **77**, 2 (2011) pp.162-168.
- 10) J. Agnus, I. A. Ivan and S. Queste: Dry etching of single crystal PMN-PT piezoelectric material, Micro electro mechanical systems(MEMS)2011 IEEE 24th International conference, (2011) pp.237-240.
- 11) X. Jiang, J. R. Yuan, A. Cheng, K. Snook, P. J. Cao, P. W. Rehrig, W. S. Hackenberger, G. Lavabelle, X. Geng and T. R. Shrout: Microfabrication of Piezoelectric composite ultrasound transducers(PC-MUT), 2006 IEEE Ultrasonics symposium (2006) pp.918-921.
- 12) W.Hang, L. Zhou, K. Zhang, J. Shimizu and J. Yuan: Study on grinding of LiTiO₃ wafer using effective cooling and electrolyte solution, Precision Engineering, **44** (2016) pp.62-69.
- 13) 甲子乃人: 超音波の基礎と装置, ベルトル・コア (2014) pp.40-43.
- 14) 島川正憲: 超音波工学, 工業調査会 (1977) pp.58-59.
- 15) Q. Zhou, X. Xu, E. J. Gottlieb, L. Sun, J. M. Cannata, H. Ameri, M. S.Humayun and P. Han, K. K. Shung: PMN-PT single crystal, High-Frequency Ultrasonic Needle Transducers for Pulsed-Wave Doppler Application, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., **54**, 3 (2007) pp.668-675.
- 16) G. T. Hwang, H. Park, J. H. Lee, S. Oh, K. I. Park, M. Byun, H. Park, G. Ahn, C. K. Jeng, K. No, H. S. Kwon, S. G. Lee, B. Joung and K. J. Lee: Self-Powered Cardiac Pacemaker Enabled by Flexible Single Crystalline PMN-PT Piezoelectric Energy Harvester, Adv. Mater., **26** (2014) pp.4880-4887.
- 17) J. Peng, S.T. Lau, C. Chao, J. Y. Dai, H. L. W. Chan, H. S. Luo, B. P. Zhu, Q. F. Zhou and K. K. Chan: PMN-PT single crystal thick films on silicon substrate for high-frequency micromachined ultrasonic transducers, Appl. Phys. A, **98** (2010) pp.233-237.

第 2 章 強誘電体 PMN-PT 単結晶

2.1 PMN-PT 単結晶の物性

結晶はその対称性により 32 の結晶族に分類される。そのうちの 20 の結晶族は対称中心をもたず、物質に応力を加えると電荷が発生し、逆に電圧を加えると歪が発生する。これらの現象を圧電性と呼ぶ。圧電性のある 20 の結晶族のうち 10 は自発分極(*Ps*: Spontaneous polarization)を有しており(外部電界を印加しなくても誘電分極が生じており)、物質の温度を変化させると自発分極の大きさが変化し表面に電荷が現れる。この現象を焦電性と呼ぶ。さらに、焦電性のある 10 の結晶族のうち自発分極の向きが電界や応力により反転または回転する現象を強誘電性と呼び、このような物質を強誘電体という。したがって、強誘電体は、強誘電性、焦電性、圧電性、誘電性をあわせもっている。

強誘電体は、1920 年にチェコスロバキアの Joseph Valasek によりロッシェル塩(酒石酸ナトリウムカリウム四水和物)の強誘電性が報告¹⁾されて以来、約 100 年の間に数百種類の強誘電体が発見・開発されている。本研究で取り扱う強誘電体 PMN-PT 単結晶は 1990 年に米国のペンシルベニア州立大学の Park と Shrout がフラックス法を使いマグネシウムニオブ酸鉛(PMN)とチタン酸鉛(PT)から育成した 2 成分系単結晶であり^{2) 11)}、自然には存在しない人造結晶である。表 2.1 に代表的な強誘電体材料の諸特性を示す。PMN-PT 単結晶の圧電定数 d_{33} は 1500~2100pC/N であり、電気機械結合係数 k_{33} は 86~92 %、比誘電率は 4500~7000 である。この値は従来、産業界で多用されてきた PZT セラミックスやニオブ酸リチウム単結晶、チタン酸バリウムセラミックスに比べ非常に大きいという長所を有していることから、振動子に用いることで医用超音波診断装置の高性能化が期待されている。

表 2.1 代表的な強誘電体材料の諸特性

物質名	$\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}]\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$	LiNbO_3	BaTiO_3
	単結晶	セラミックス	単結晶	セラミックス
圧電定数 d_{33} pC/N	1500 ~ 2100	760	6	149
比誘電率 $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	4500 ~ 7000	5700	29	1250
キュリー温度 T_c °C	130 ~ 150	155	1210	115
電気機械結合定数 k_{33} %	86 ~ 92	77	17	48
密度 ρ g/cm ³	8.1	7.9	4.7	5.5
ヤング率 Y_{33}^E GPa	20			110

PMN-PT 単結晶の大きな比誘電率，圧電定数，電気機械結合係数は，PMN-PT(化学式： $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-}x\text{PbTiO}_3$)の PT の組成比 x に強く依存する．図 2.1 に組成比 x と圧電定数の関係を示す⁹⁾．この図からわかるように，組成比 $x=0.30$ 付近において圧電定数は最大となる．

現在 PMN-PT 単結晶の育成には，フラックス法よりも結晶の大型化が可能なブリッジマン法が用いられている^{8) 12) 13)}．図 2.2 にブリッジマン法の概略図を示す．ブリッジマン法はヒータで坩堝中の原料を熔融し，一方向に冷却することにより単結晶を育成する製造法である．この製造法で育成した単結晶インゴットは，結晶の成長方向に単調に組成比が $\pm 8.1\text{mol}\%$ 変化するため特性値が変化し歩留まりが低いという問題がある．そこでこの問題を解決するために育成坩堝中に原料を連続供給することにより，30mm 以上の長さにわたって組成比を $\pm 2.0\text{mol}\%$ 以下に制御することで比誘電率，圧電定数，電気機械結合係数の大きな高品質な単結晶インゴットが製造されている¹⁵⁾．この結晶における比誘電率と圧電定数の関係は図 2.3 に示すように正の線形関係がある³⁾．

PMN-PT 単結晶は主に日本，米国，韓国，中国で結晶育成されており，JFE ミネラル(株)³⁾，TRS Technologies, Inc.⁴⁾，CTS Co., Ltd.¹⁰⁾，Innovia Materials Co., Ltd.⁵⁾，iBULe Photonics Co., Ltd.⁶⁾，Ceracop Co., Ltd.⁷⁾などの結晶育成業者から購入できるようになってきている．

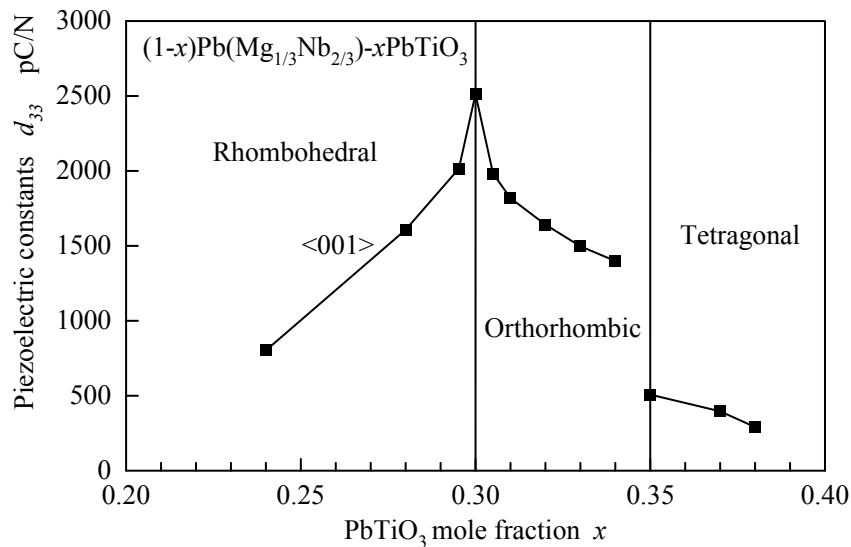


図2.1 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{-}x\text{PbTiO}_3$ の PbTiO_3 組成比 x と圧電定数の依存性⁹⁾

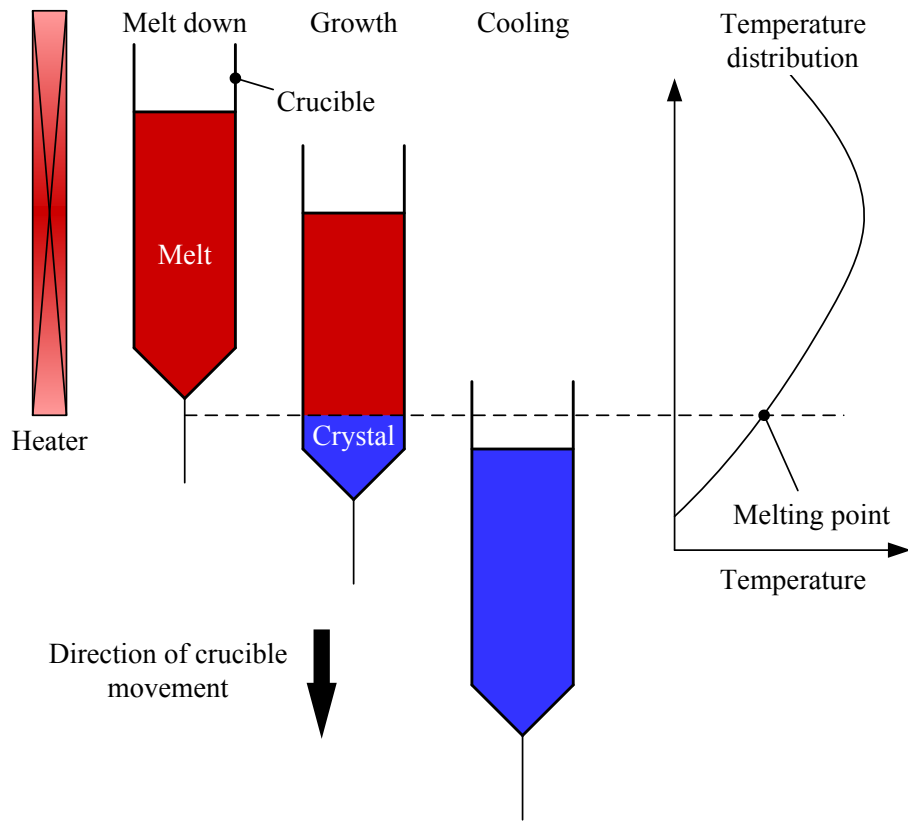


図 2.2 ブリッジマン法の概略図¹⁴⁾

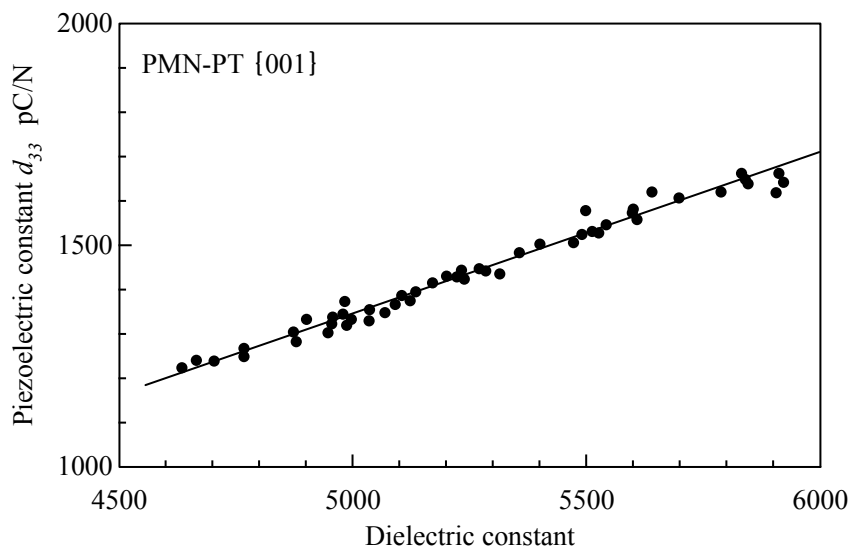


図 2.3 比誘電率と圧電定数の関係³⁾

2.2 PMN-PT 単結晶の結晶構造

PMN-PT 単結晶の圧電定数が最大となる組成比 $x=0.30$ 近傍には、この結晶のモルフトロピック相境界(MPB: Morphotropic Phase Boundary)領域が存在する。その関係を表したものが図 2.4 である⁸⁾⁹⁾。たとえば、PT の組成比 x が 0.29 の時に結晶の温度を室温から徐々に上げていくと、結晶系は菱面体晶(擬立方晶)から正方晶へ構造相転移を起こす。この時の温度が図に示した相転移温度 Trt である。さらに結晶の温度を上げていくと、正方晶から立方晶へ構造相転移を起こし、強誘電性は消滅する。この時の温度が図中のキュリー温度 Tc である。

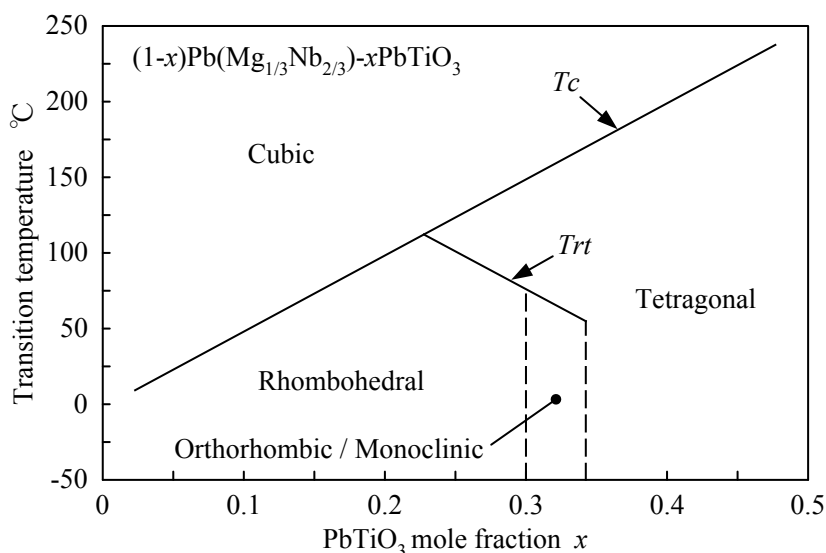


図2.4 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3$ の相図⁹⁾

ここで PMN-PT 単結晶の結晶構造について簡単に述べる。PMN-PT 単結晶は、緩和型(リラクサー)の PMN と、規則型の PT からなる全率固溶体単結晶である。PMN は複合ペロブスカイト型構造であり、PT は単純ペロブスカイト構造である。まず、ペロブスカイト型結晶構造について以下に述べる。

ペロブスカイト型結晶構造とは、一般的には図 2.5 に示すように結晶系の中でも立方晶系をしており、 ABO_3 という 3 元系からなる結晶構造で表されることが多い。また、この構造の物質には結晶対称性の高い高温相から降温するにつれて中心対称性のない強誘電相へ相転移するものが多い。相転移点が高い物質は室温で圧電性を示し、室温近傍あるいは室温以下にあるものは電歪効果を示す。ペロブスカイト構造の単位格子のイオン配置としては、単位格子の各頂点に A サイトのイオンが、各面心位置

に O イオンが、体心位置に B サイトのイオンが位置しており、A イオンと O イオンは同程度の大きさ、B イオンは A イオンよりも小さなサイズとなっている。したがって、A サイトイオンは 12 個の O イオンによって囲まれているので 12 配位を、B サイトイオンは 6 個の O イオンによって囲まれているので 6 配位をしている。しかし、厳密には B サイトイオンは大きな局所電界を受けることによって八面体の中心位置から変位し、O イオンからなる八面体も A サイトイオンの格子内で温度・電界に応じて適度に動く(歪む)ことにより構造の非対称性が生じ強誘電性がみられる¹⁶⁾¹⁸⁾。逆に、この A サイトイオンの単位格子が大きすぎると正八面体の変位しすぎて物性が失われる。このようなペロブスカイト型結晶構造には単純ペロブスカイト構造、欠陥ペロブスカイト構造、層状ペロブスカイト、ダブルペロブスカイト、複合ペロブスカイト構造がある。

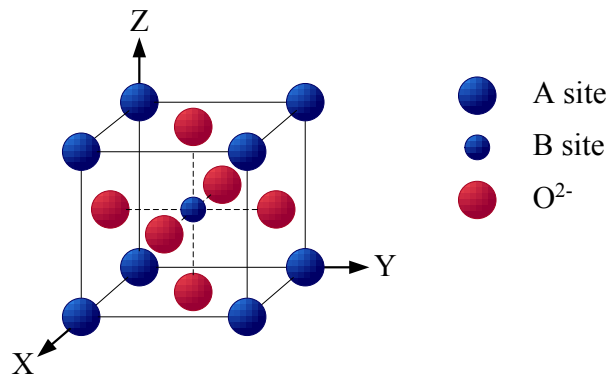
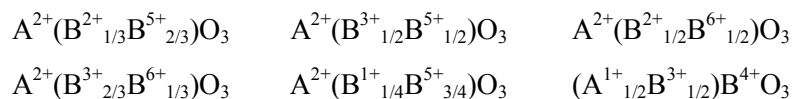


図 2.5 ペロブスカイト型結晶構造

次に、PMN-PT 単結晶の PMN がとる複合ペロブスカイト構造について以下に述べる。ペロブスカイト型結晶構造は、構成元素の条件が合えば複雑なペロブスカイト構造をとることが知られており、このことを複合ペロブスカイトと呼んでいる。以下に代表的な複合ペロブスカイト型化合物の一般式を記す¹⁷⁾。



ここで、記号 A および B には次のような元素が入る。

A^{1+} : Li,Na,K,Ag

A^{3+} : Bi,La,Ce,Nd

A^{2+} : Pb,Ba,Sr,Ca

B^{1+} : Li,Cu

B^{4+} : Ti,Zr

B^{2+} : Mg,Ni,Zn,Co,Sn,Fe,Cd,Cu,Cr

B^{5+} : Nb,Sb,Ta,Bi

B^{3+} : Mn,Sb,Al,Yb,In,Fe,Co,Sc,Y,Sn

B^{6+} : W,Te,Re

これらの複合ペロブスカイト型化合物は、誘電率の値が温度に大きく依存することからその特徴を緩和型、規則型、緩和と規則型の中間型の3種類に分けられている。特に、Bサイトイオンが1/3と2/3の組み合わせによる化合物は緩和型を、1/2と1/2の組み合わせによる化合物は規則型の誘電特性を示すことが多いとされている。しかしながら、前者の緩和型が散漫な相転移を示す理由はいまだ明らかにされていない。

続いてPMN-PT単結晶の結晶構造について述べる。PMNの基本格子であるペロブスカイト格子の各イオン配置としては、ペロブスカイト格子の各頂点に Pb^{2+} 、各面心位置に O^{2-} 、そして、体心位置に Mg^{2+} と Nb^{5+} のイオンが位置する構造をとり、体心位置のイオンの平均電荷が+4価となることで電気的中性が保たれている。他方、PTの各イオン配置は、ペロブスカイト格子の各頂点に Pb^{2+} 、各面心位置に O^{2-} 、そして、体心位置に Ti^{4+} のイオンが位置する構造をとり、通常の1次相転移を起こす強誘電体として室温では正方晶系をしている。以上2種類のPMN及びPTのキュリー点、それぞれ-98度と490度を組み合わせることにより、実用上好ましくない比誘電率の温度依存性を平坦化させると共に、キュリー点を室温付近まで低下させている。なお、組成比 $x=0.30$ における転位機構は変位型と秩序無秩序型の2つが共存している¹⁹⁾。

2.3 各結晶系における自発分極の方向

先に述べたようにPMN-PT単結晶は強誘電体であることから、図2.6に示すように外部電場により自発分極の方向を変えることができる。厳密には自発分極の方向は図2.7のように結晶系により異なる。未分極(または脱分極)状態における菱面体晶の自発分極は $[111]$ と等価な8方向のいずれかを向いている。この状態で $\langle 001 \rangle$ 方向に分極処理(自発分極が反転するほどの大きな直流電圧を印加)すると $\langle 111 \rangle$, $\langle \bar{1}11 \rangle$, $\langle 1\bar{1}1 \rangle$, $\langle 11\bar{1} \rangle$ の4方向の分極ベクトルのみが存在することになる。これらの自発分極がそれぞれ影響を及ぼしあうため自発分極は回転しにくくなり、ドメイン構造(自発分極の方向が整列した領域構造)は電場の印加・除去に関わらず不変となるため、無ヒステリシス挙動を示すことになる。また、自発分極の方向が巨視的に揃うため比誘電率や圧電定数が大きくなる。

他方、未分極状態の正方晶の場合、自発分極は $[100]$ と等価な 6 方向のいずれかを向いている。この状態で $\langle 001 \rangle$ 方向に分極処理すると、存在する分極ベクトルは $\langle 001 \rangle$ の 1 方向のみになる。この状態は不安定で電場の印加・除去により自発分極は回転または逆転し方向が変化する。その結果、ヒステリシス挙動を示すことになる。

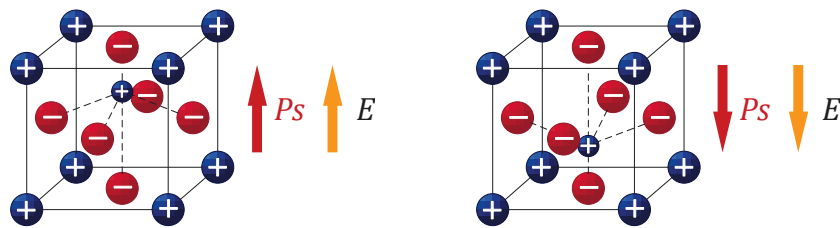


図 2.6 PMN-PT 単結晶の結晶構造と自発分極の方向

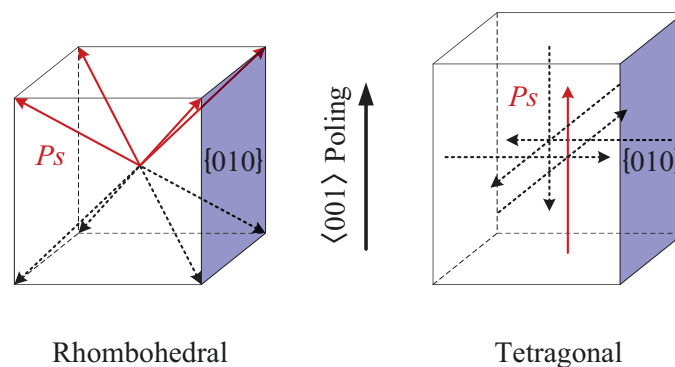


図 2.7 結晶系と自発分極の関係

参考文献

- 1) J. Valasek: Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt, Phys. Rev., **15** (1920) pp.537-538.
- 2) T. R. ShROUT, Z. P. Chang, N. Kim, S. Markgral: 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 Lett., **12**, 3 (1990) pp.63-69.
- 3) <http://www.jfe-mineral.co.jp/>
- 4) <http://www.trstechnologies.com/>
- 5) <http://www.innoviamaterials.com/>
- 6) <http://www.ibule.com/>
- 7) <http://www.ceracomp.com/>
- 8) M. Matsushita, Y. Tachi, Y. Iwasaki: Development of large diameter piezo-single crystal PMN-PT with high energy conversion efficiency, JFE TECHNICAL REPORT, **6** (2005)

pp.46-53.

- 9) Y. G. H et al: The phase transition sequence and the location of the morphotropic phase boundary region in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ single crystal, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 2 (2003) L77-L82.
- 10) <http://www.ctscorp.com/>
- 11) S. E. Park, T. R. Shrout: Ultrahigh strain and piezoelectric behaviour in relaxor based ferroelectric single crystals, *J. Appl. Phys.*, **82**, 4 (1997) pp.1804-1811.
- 12) K. T. Zawilski, M. C. C. Custodio, R. C. D. Mattei, S. G. Lee, R. G. Monteiro, H. Odagawa, R. S. Feigelson: Segregation during the vertical Bridgman growth of lead magnesium niobate-lead titanate single crystals, *J. Crystal Growth*, **258** (2003) pp. 353-367.
- 13) K. T. Zawilski, M. C. C. Custodio, R. C. D. Mattei, R. S. Feigelson: Control of growth interface shape using vibroconvective stirring applied to vertical Bridgman growth, *J. Crystal Growth*, **282** (2005) pp. 236-250.
- 14) 永田俊郎, 松崎茂則, 越前谷一彦: VTR 磁気ヘッド用大型 MnZn フェライト単結晶, *川崎製鉄技報*, **34**, 3 (2002) pp. 116-119.
- 15) 松下三芳: 圧電単結晶インゴット及びその製造方法, 並びに, 圧電単結晶素子, 日本国特許, 特開 2009-280413, (2009).
- 16) I. M. Reaney, E. L. Colla and N. Setter: Dielectric and Structural Characteristics of Ba-and Sr-based Complex Perovskites as a Function of Tolerance Factor, *Japanese Journal of Applied Physics*, **33**, 7A, (1972) pp.3984-3990.
- 17) <http://www.geocities.jp/kusumotokeiji/pe.htm>
- 18) A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy: The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology, *Material Research Innovations*, **4**, 1, (2000) pp.3-26.
- 19) 廣田和馬: 固体中の”不均一”な革命, *生産と技術*, **61**, 4 (2009) pp.81-84.

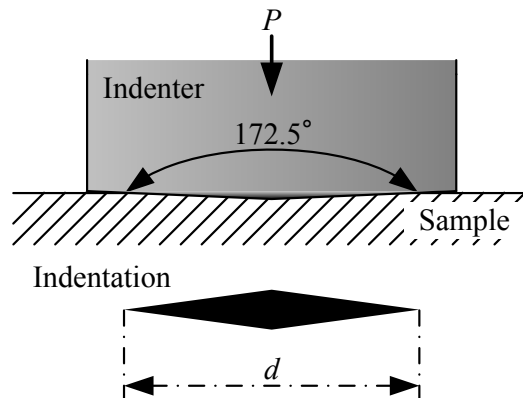


図 3.1 ヌープ圧痕のモデル

3.2.1 実験装置および方法

本実験では、微小硬さ計（栲島津製作所製 HMV-1）を用いてヌープ硬さを測定した。図 3.2 に微小硬さ計の外観写真を、図 3.3 に概略図を示す。本装置の負荷機構は慣性荷重の影響を極力少なくし、圧子の取付け軸や圧子自身の重量を数グラム以下にするためにテコ式を採用している。荷重の加除はモータの回転により圧子が上下して行われ、可能な負荷荷重は 0.09807～9.807 N である。



図 3.2 微小硬さ計の外観写真

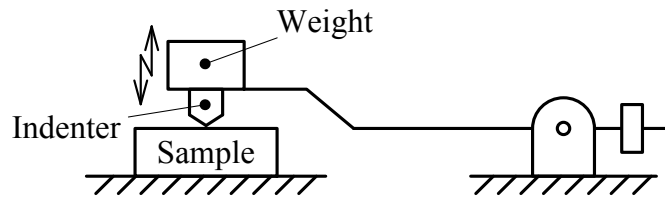


図 3.3 微小硬さ計の概略図

図 3.4 に各結晶面におけるヌープ圧子の押し込み方向を示す。図 3.4 (a) は{001}面，図 3.4 (b) は{110}面である。ヌープ圧子の押し込み方向は，{001}面では，ヌープ圧子の長軸方向が[010]となる方向を 0° とし，反時計回りに 15° ずつ回転させながら 0° から 360° の範囲で硬さを測定した。{110}面では，ヌープ圧子の長軸方向が[110]となる方向を 0° とし，反時計回りに 15° ずつ回転させながら 0° から 360° の範囲で硬さを測定した。圧子の押し込みは，圧痕に亀裂が生じない条件として負荷荷重 98mN，負荷時間 15sec，温度 23°C で行い，ヌープ硬さは式 (3-1) より計算した。試料はフロート・ポリッシングにより鏡面に仕上げられたものを使用した。ヌープ硬さは各方向につき 5 回測定し，最大最小値を除いた 3 回の平均値を評価した。

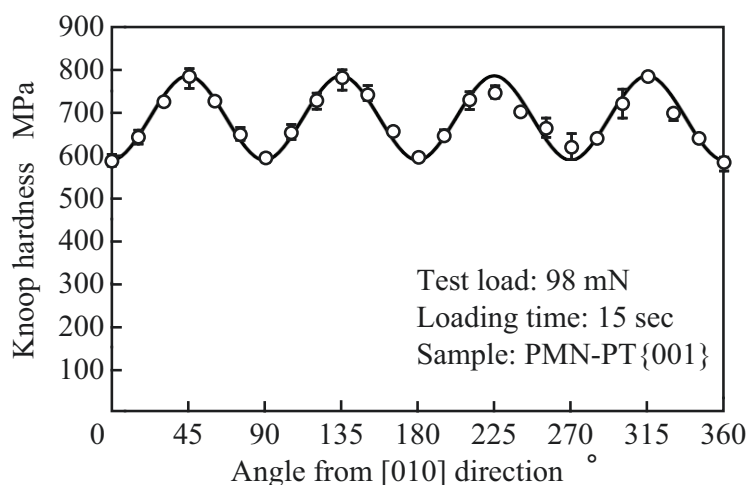


図 3.4 ヌープ圧子の押し込み方向

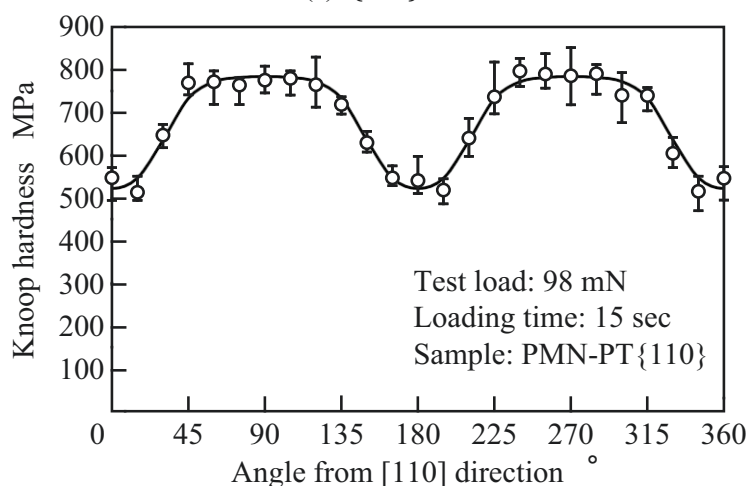
3.2.2 実験結果および考察

図 3.5 に各結晶面のヌープ硬さと圧子の押し込み方向の関係を示す。図 3.5 (a) は{001}面，(b) は{110}面である。図より，各結晶面ともにヌープ硬さは，圧子の押し込み方向に強く依存し周期的に変化する。{001}面のヌープ硬さは 600MPa から 800MPa の範囲で 4 回対称の余弦曲線となる。硬さは[010]と等価な方向で最小値を示し， $[\bar{1}10]$ と等価な方向で最大値を示す。ヌープ硬さは短軸方向の変形抵抗に類似した特性を示すことから，[010]方向は $[\bar{1}10]$ 方向に比べ塑性変形しやすいといえる。他方，{110}面のヌープ硬さは 530MPa から 790MPa の範囲で 2 回対称の変化となる。しかし，{001}面のような単純な余弦曲線とはならない。ヌープ硬さは[110]で最小値を示し，[111]から $[\bar{1}\bar{1}1]$ にかけて最大値を示す。このように，PMN-PT 単結晶のヌープ硬さは，結晶面により若干異なるが，

それ以上にヌープ圧子の押込み方向の影響が大きく異方性を示す。また、PMN-PT 単結晶のヌープ硬さは、フッ化カルシウム単結晶 ($Hk=150\sim 190\text{MPa}$) より高く、石英ガラス ($Hk=522\text{MPa}$)⁹⁾や水晶 ($Hk=710\text{MPa}\sim 790\text{MPa}$)¹⁰⁾に近い。



(a) {001}面



(b) {110}面

図 3.5 各結晶面のヌープ硬さと圧子の押込み方向の関係

図 3.6 にペロブスカイト構造の結晶モデルを示す。図 3.6 (a) は{001}面、図 3.6 (b) は{110}面である。図より、{001}面は 4 回対称、{110}面は 2 回対称であることがわかる。これは、図 3.5 で示した各結晶面のヌープ硬さの対称数と一致する。すなわち、各結晶面のヌープ硬さの周期的な変化は、結晶の性質を反映した結果であり、PMN-PT 単結晶は他の単結晶材料と同様に硬さの結晶異方性が存在する。このことから、PMN-PT 単結晶の超精密研削において、加工面の破壊形態は異方性を示すものと推測される。この詳細は第 5 章で述べる。

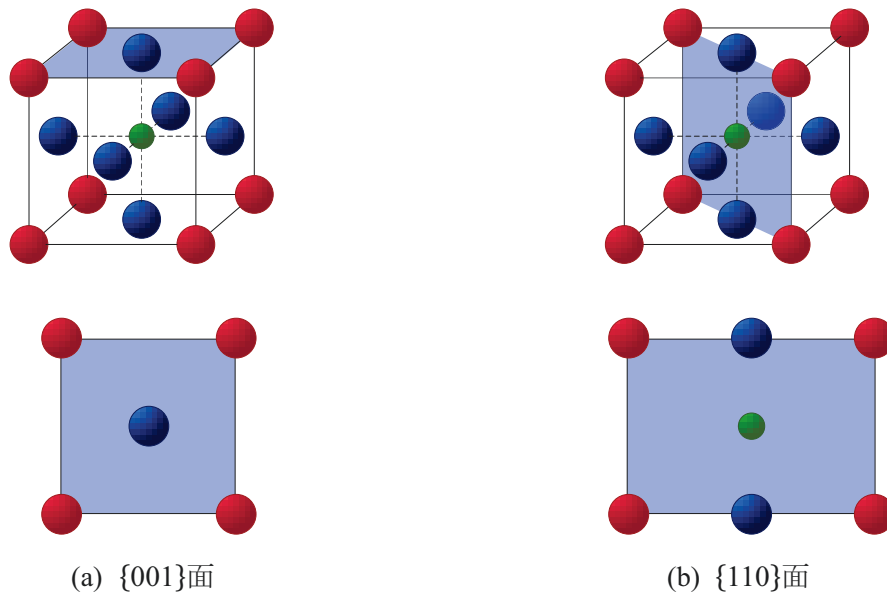


図 3.6 ペロブスカイト構造の結晶モデル

3.3 室温破壊靱性試験

イオン結晶や共有結晶は融点が高く、室温では脆いため金属と比較するとかなり低い破壊靱性を示す。そのため金属とは異なった方式により破壊靱性の評価が行われている。JIS R 1607 では破壊靱性の評価法として、予き裂導入破壊試験法（SEPB 法：Single Edge Precracked Beam Method）および圧子圧入法（IF 法：Indentation Fracture Method）を採用している。その中でも、本研究ではビッカース硬さ測定用ダイヤモンド圧子を用いた圧子圧入法を採用した。図 3.7 にビッカース圧痕と破壊モデルを示す。破壊靱性は、対面角が 136°の四角錐形状をしたダイヤモンド圧子を試料表面に押し込み、生じた圧痕の対角線長さから計算した。

$$H_v = 0.464 \frac{P}{a^2} \dots \dots \dots (3-2)$$

$$K_{IC} = 0.018 \sqrt{\frac{E}{H_v} \frac{P}{c^{1.5}}} \dots \dots \dots (3-3)$$

式(3-2)および(3-3)より次式が得られる。

$$K_{IC} = 0.026 \sqrt{EPac^{-1.5}} \dots \dots \dots (3-4)$$

ここで、 K_{IC} は破壊靱性[Pa・m^{0.5}]、 H_v はビッカース硬さ[Pa]、 E はヤング率[Pa]、 a は圧痕の対角線長さ[m]、 c は圧痕中心からの亀裂長さ[m]である。

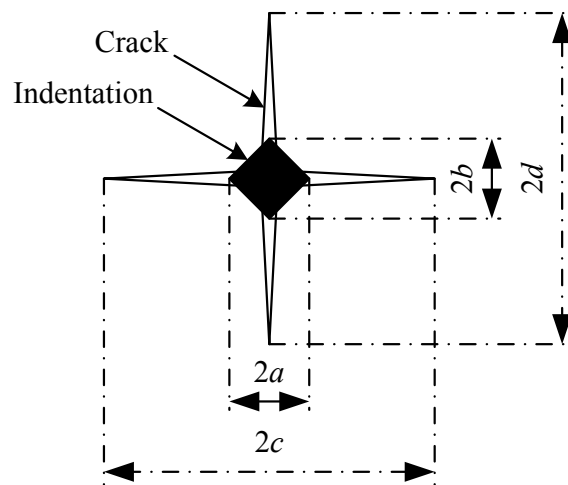
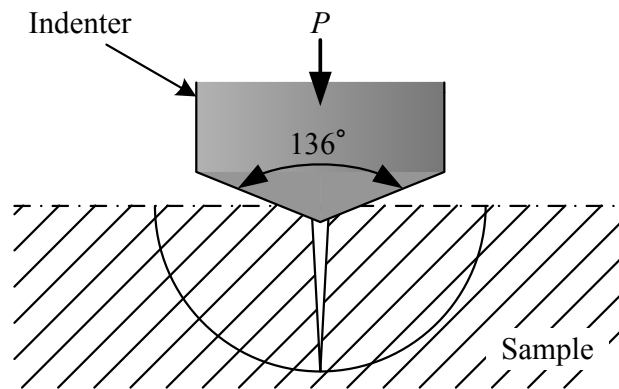


図 3.7 ビッカース圧痕と破壊モデル

3.3.1 実験装置および方法

本実験では、ヌープ硬さ試験で使用した微小硬さ計（株島津製作所製 HMV-1）を使用した。図 3.8 に PMN-PT 単結晶{001}面におけるビッカース圧子の押し込み方向を示す。ビッカース圧子の稜線方向が{001}面の[010]方向に対して 0° または 45° 方向を向くように圧子を押込んだ。ビッカース圧子の押し込み荷重は 1.961N，温度は 23°C ，負荷時間は 15sec とし，破壊靱性は式(3-4)より計算した。なお，PMN-PT 単結晶{001}面のヤング率は，Viehland らの報告から $20\text{GPa}^{11)}$ を用いた。また，試料はフロート・ポリッシングにより鏡面に仕上げられたものを使用した。

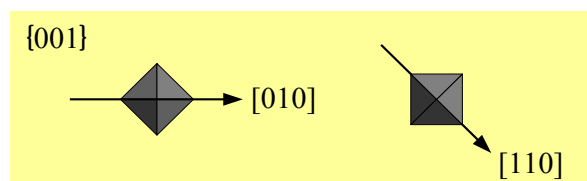


図 3.8 ビッカース圧子の押し込み方向

3.3.2 実験結果および考察

PMN-PT 単結晶{001}面にビッカース圧子を押込み生じた圧痕の走査型レーザ共焦点顕微鏡像を図 3.9 に示す。図より，圧子の押込みにより生じた亀裂の伸展方向は圧痕の稜線方向とは関係なく[010]と等価な方向に伸展し，各方向の亀裂長さは差がなかった。また，圧子の稜線方向を[210]にした場合も同様に亀裂は[010]と等価な方向に伸展した。Jim らや細野らは，PZN-PT 単結晶{001}面にビッカース圧子を押込んだ際に生じる亀裂はドメイン壁に対して垂直方向または平行方向に伸展すると報告している¹²⁾¹³⁾。また，このときの亀裂長さは方向により異なり，ドメイン壁に対して平行方向に比べ垂直方向の方が短くなると報告している。細野らが用いた PZN-PT 単結晶と本実験で用いた PMN-PT 単結晶は共にリラクサーとチタン酸鉛の固溶体であり，MPB の 23°C における結晶系は菱面体晶である。しかしながら本実験では亀裂長さに異方性は確認されなかった。これは，今回の実験で使用した PMN-PT 単結晶試料はシングルドメインではなくマルチドメイン状態であるため，自発分極は菱面体晶で可能な方向にランダムに存在し，ドメイン壁は巨視的に等方性となり亀裂長さが[010]方向と[100]方向で同じになったものと推察される。また図 3.10 に示すように，試料の一部分で亀裂が [100]と等価な方向以外にも伸展することが確認された。これは，組成比が試料全体でみると完全には均一ではないことが原因であると推察される。

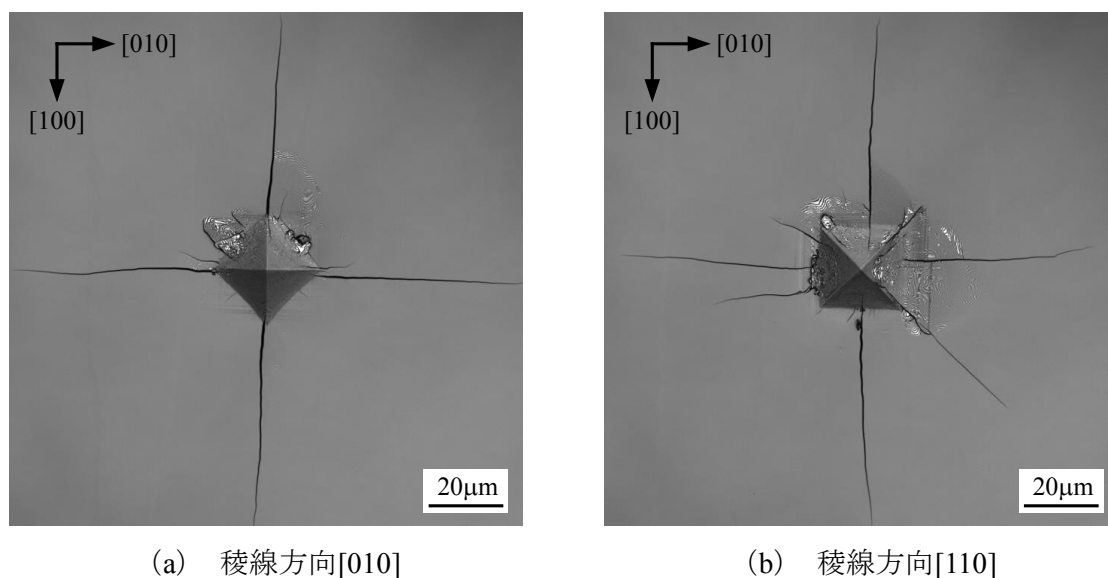


図 3.9 PMN-PT 単結晶{001}面のビッカース圧痕

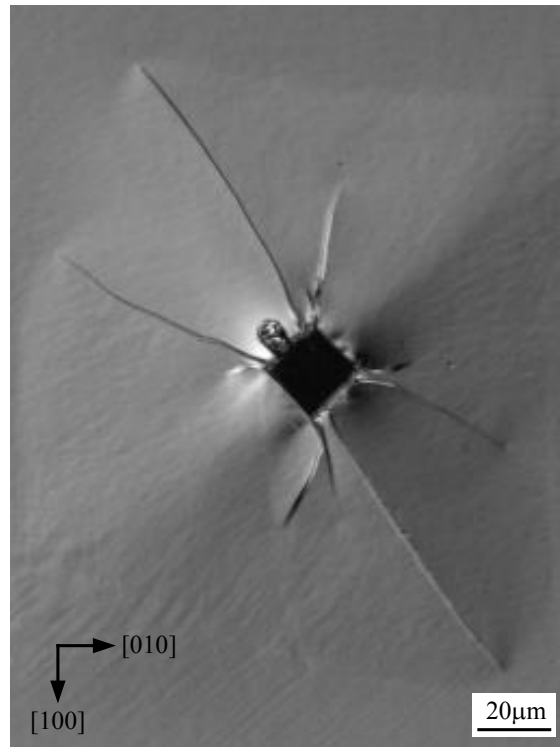


図 3.10 PMN-PT 単結晶{001}面のビッカース圧痕

以上の実験で得られた PMN-PT 単結晶{001}面の破壊靱性を表 3.1 に、各種脆性材料の破壊靱性を表 3.2 に示す。これらの表より、PMN-PT 単結晶{001}面の破壊靱性は $0.16\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ であり、この値は、PZN-PT 単結晶{001}面の $0.38\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ に対して 1/2 以下である。また、産業界で多用されている PZT セラミックスの $1.01\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ に比べ 1/6 以下と破壊靱性が小さい。つまり、PMN-PT 単結晶{001}面は PZN-PT 単結晶{001}面や PZT セラミックスに比べ 2~6 倍以上亀裂が伸展しやすい。

図 3.11 に分極処理前後のビッカース圧痕の走査型レーザ共焦点顕微鏡像を示す。図 3.11(a)は分極処理前、(b)は分極処理後である。分極処理は試料表裏面に金を 100nm 成膜することで電極を形成し、この電極間に電界 800V/mm を 10min 室温にて印加することで自発分極の方向を巨視的に[001]方向に整列させた。図より、分極処理前に比べ分極処理後はビッカース圧痕からの亀裂が伸展していることがわかる。これは電界を印加したことによる逆圧電効果により試料が歪み、その応力により亀裂が伸展した結果である。つまり、動的強度の必要となる PMN-PT 単結晶において、加工面に傷やクラックを生じさせることは、容易に伸展する亀裂の起点を作ることになり、素子の寿命を低下させるだけでなく、製造時の歩留まり低下を招く原因となる。特に PMN-PT 単結晶の極薄板化加工を行う場合は、加工面に傷やクラックなどの破壊の起点となる損傷を生じ

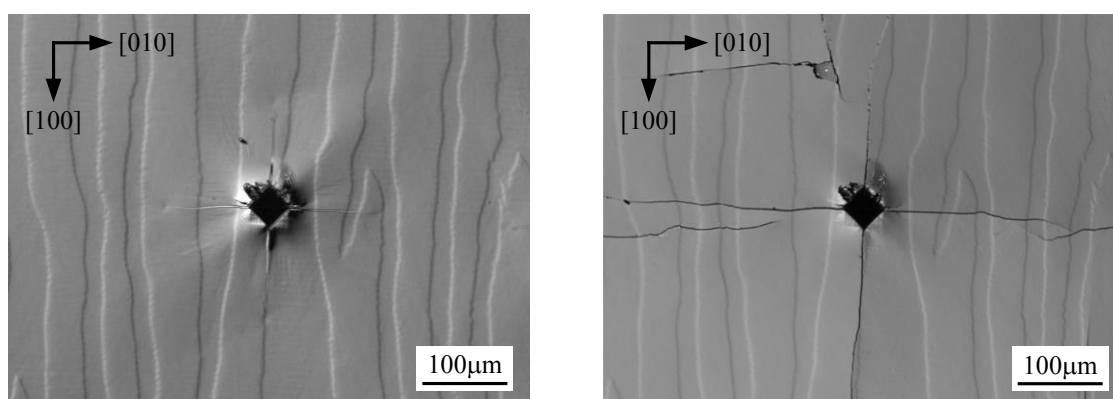
させないよう、十分に注意しなければならない。また PMN-PT 単結晶における劈開の面方位は不明であるが、分極処理前後における亀裂の伸展から[001]方向に割れやすい傾向がある。

表 3.1 PMN-PT 単結晶{001}面の破壊靱性

Sample	2a(μm)	2b(μm)	2c(μm)	2d(μm)	K_{IC} (MPa·m ^{0.5})	
					[010]	[100]
Unpoled	28.0	28.1	120	120	0.155	0.156

表 3.2 各種材料の破壊靱性

Material	Characterization	Fracture toughness K_{IC} (MPa·m ^{0.5})	References
WC	Ceramic	12	14)
Si{111}	Single crystal	1.19	15)
Si{110}	Single crystal	1.18	15)
PZN	Ceramic	1.01	16)
Si{001}	Single crystal	0.82	15)
Soda-lime glass	Amorphous	0.74	14)
PZN-PT{001}	Single crystal	0.38	13)



(a) 分極処理前

(b) 分極処理後

図 3.11 分極処理前後のビッカース圧痕の走査型レーザ共焦点顕微鏡像

図 3.12 に各種脆性材料の破壊靱性とヤング率の関係を示す。この図より破壊靱性とヤング率は相関があることがわかる。PMN-PT 単結晶は各種脆性材料の中でも破壊靱性およびヤング率が非常に小さく、軟く脆い性質の材料であることがわかる。

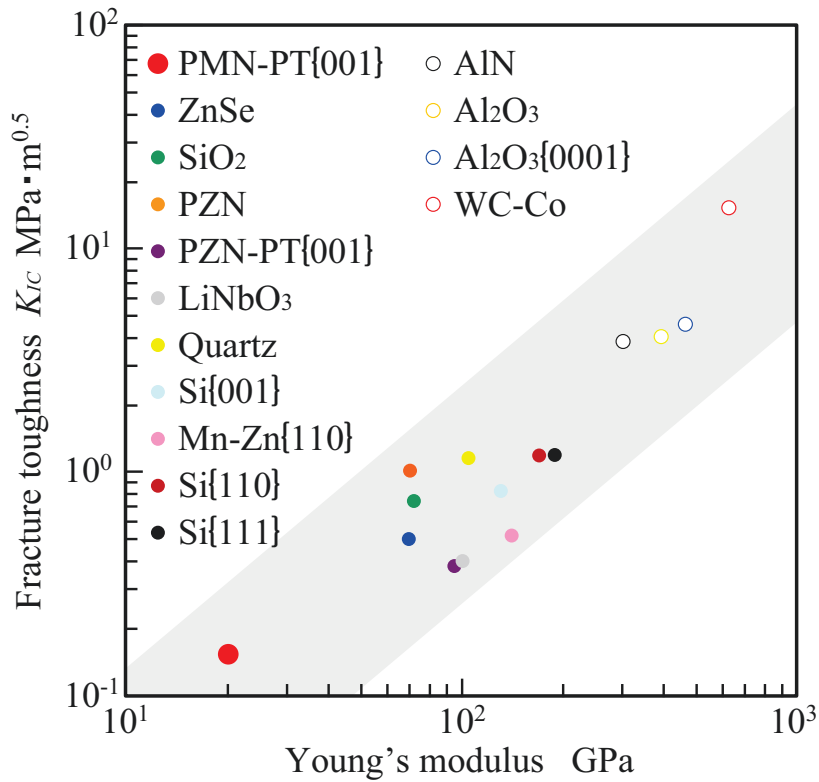


図 3.12 各種脆性材料の破壊靱性とヤング率の関係

3.4 結言

本章では、PMN-PT 単結晶の圧子圧入試験を行い、ヌープ硬さの異方性および破壊靱性を実験的に検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) ヌープ硬さ試験より、{001}面および{110}面のヌープ硬さは結晶異方性がある。{001}面のヌープ硬さは 600 MPa から 800 MPa の間を 90°周期で変化し、 $[\bar{1}10]$ に比べ[010]の方向がヌープ硬さは小さく塑性変形しやすい。一方、{110}面のヌープ硬さは 530MPa から 790MPa の間を 180°周期で変化し、方向によりヌープ硬さは 36%の差が生じる。
- (2) 破壊靱性試験より、圧子の押込む方向に関係なく、亀裂は[100]と等価な方向に伸展する。PMN-PT 単結晶{001}面の破壊靱性は $0.16\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ であり、各種脆性材料の中でも軟く脆い性質の材料である。

参考文献

- 1) H. Li, H. Suematsu, T. Iseki, R. C. Bradt: Microhardness anisotropy and the indentation load/side effect in $\text{MgO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ single crystals, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 11 (1991) pp.1079-1087.
- 2) 曾田範宗, 佐藤準一: 銅およびアルミニウム単結晶の表面損傷の異方性(第1報, くさびを押し込む場合), *日本機械学会論文集(第3部)*, **40**, 334 (1974) pp.1751-1758.
- 3) M. Garfinkle, R. G. Garlick: A stereographic representation of knop hardness anisotropy, *NASA Tech. Note, D-4226* (1967) pp.1-12.
- 4) 中野喜久男, 松原弘美, 井村徹: 二硼化チタン単結晶の高温硬さ, *日本金属学会誌*, **41**, 1 (1977) pp.38-44.
- 5) 前田康二: 6H SiC 単結晶の高温強度と転位運動, *窯業協会誌*, **94**, 8 (1986) pp.88-93.
- 6) J. Yan, K. Syoji, T. Kuriyagawa, H. Suzuki: Ductile regime turning at large tool feed, *J. Mater. Process. Tech.*, **121**, 2-3 (2002) pp.363-372.
- 7) J. Yan, K. Maekawa: Experimental study on the ultraprecision ductile machinability of single-crystal germanium: *JSME Int. J., Series C*, **47**, 1 (2004) pp.29-36.
- 8) T. G. Bifano, T. A. Dow, R. O. Scattergood: Ductile-Regime grinding: A new technology for machining brittle materials, *Trans. ASME.*, **113** (1991) pp.184-189.
- 9) 中元一雄, 片平和俊, 山崎和雄, 青山藤詞郎: PCD マイクロエンドミルによる石英ガラスの加工特性に関する研究, *砥粒加工学会誌*, **57**, 6 (2013) pp.387-394.
- 10) F. Knoop, C. G. Peters, W. B. Emerson: A sensitive pyramidal diamond tool for indentation measurements, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **23** (1939) pp.39-61.
- 11) D. Viehland and J. F. Li: Young's modulus and hysteretic losses of $0.7 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.3PbTiO_3 : single versus polycrystalline forms, *J. Appl. Phys.*, **94**, 12 (2003) pp.7719-7722.
- 12) J. Min, X. Jiayue, S. Minli and F. Shiji: Mechanical properties anisotropy of PZN93/7 single crystal, *J. Appl. Phys.*, **40**, 5 (2007) pp.1473-1476.
- 13) Y. Hosono, K. Harada, S. Shimanuki, S. Saitoh and Y. Yamashita: Crystal growth and mechanical properties of $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$ single crystal produced by solution bridgman method, *J. Appl. Phys.*, **38**, 9B (1999) pp.5512-5515.
- 14) G. R. Anstis et al: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 9 (1981) pp.533-538.

- 15) 中村博志, 宮坂正義, 柳田亮太, 立野昌義: 単結晶シリコンウェハにおける破壊挙動と破壊靱性評価, 日本機械学会関東支部第 15 期総会講演会講演論文集, 茨城大学 (2009) pp.537-538.
- 16) R. Fu, T. Y. Zhang: Effects of an electric field on the fracture toughness of poled lead zirconate titanate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 5 (2000) pp.1215-1218.

第4章 PMN-PT 単結晶の研磨加工

4.1 緒言

PMN-PT 単結晶は、一般に融液ブリッジマン法⁷⁾や固相成長法⁸⁾⁹⁾により育成される。育成されたインゴットはワイヤーソーにより粗切断を行いウェハとした後、研削、ラッピング、ポリシングなどの加工プロセスを経て所望の厚みに仕上げられる。PMN-PT 単結晶は誘電性や圧電性などの物性を有する機能材料であることから、素子の形状創成では寸法・形状精度および表面粗さを満足するだけでなく、材料自身の機能を損なわないことが重要である。

図 4.1 はポリシングで仕上げた PMN-PT 単結晶の厚みと比誘電率の関係を示している¹⁾。図より、PMN-PT 単結晶の比誘電率は厚み依存性があり、厚みが薄くなるほど比誘電率は低下することが報告されている¹⁾¹⁰⁾。そして、厚み 50 μm における比誘電率は約 3500 となり、医用超音波診断装置の探触子に要求される比誘電率 5000 以上を満たさなくなる。比誘電率は本来、試料厚みに依存しない値であることから、このような比誘電率の厚み依存性は加工の影響を受けたものと考えられる。しかしながら薄板化に用いたポリシングには粒径 0.05 μm のダイヤモンド微粒子を使用するとともにポリシング後に 400 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間焼鈍処理を施していること、そして PMN-PT 多結晶セラミックスでは比誘電率の厚み依存性がないなどのことから、PMN-PT 単結晶における比誘電率の厚み依存性は材料本来の性質の可能性も否定できない。つまり比誘電率の厚み依存性が前者と後者のどちらによるものか定かでない。したがって、このことを明らかにしておかなければ第 5 章で行う研削実験において、PMN-PT 単結晶の比誘電率に及ぼす研削加工の影響を正しく評価することはできない。このことを説明するために、たとえば図 4.2 のように研削加工を施した試料の厚みと比誘電率の関係が赤線のようになった場合について考える。図 4.2(a)の黄色い線は比誘電率の厚み依存性が材料本来の性質である場合を示している。この値よりも研削加工を施した試料の比誘電率が高いことから、PMN-PT 単結晶の比誘電率は研削加工を施すことにより向上する結果となる。一方、図 4.2(b)の黄色い線は材料本来の比誘電率は厚み依存性がない場合を示している。この値よりも研削加工を施した試料の比誘電率が低いことから、研削加工を施すことにより比誘電率は劣化する結果となる。このように前者と後者では真逆の結論となり、比誘電率に及ぼす加工の影響を正しく評価するには材料本来の比誘電率を明らかにしておく必要がある。

ことがわかる。また PMN-PT 単結晶の比誘電率は組成比や履歴に非常に敏感であることから、メーカーの公称値や文献値ではなく、実際に取り扱う素材の比誘電率を明らかにし把握しておくことが比誘電率に及ぼす加工の影響を正確に評価するうえで重要である。

そこで本章では、PMN-PT 単結晶本来の比誘電率を明らかにすることを目的とし、各種砥粒を用いた研磨実験を行い加工面性状、表面粗さ、研磨能率などの研磨特性を評価するとともに、薄板化した試料の熱処理前後における誘電特性を検討した。

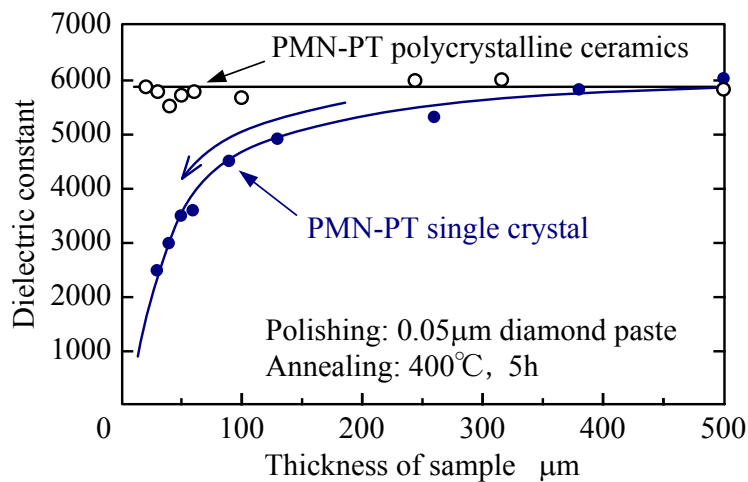
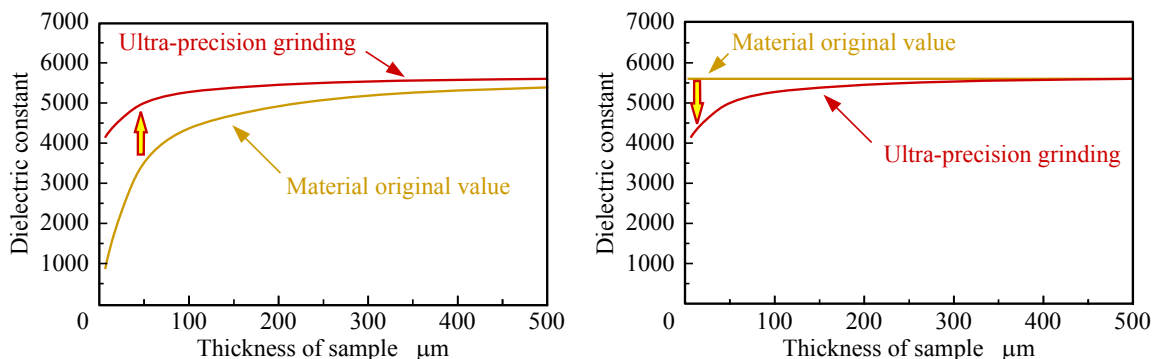


図 4.1 各種強誘電体材料の厚みと比誘電率の関係



- (a) 比誘電率の厚み依存性が材料本来の性質の場合 (b) 材料本来は比誘電率の厚み依存性がない場合

図 4.2 各条件における厚みと比誘電率の関係

4.2 実験装置および方法

4.2.1 精密研磨

図 4.3 に本実験で使用した平面研磨盤(豊田バンモップス(株))の外観写真を示す。本装置は、回転型の片面研磨盤である。定盤用の下部回転軸と試料用の上部回転軸の 2 軸から構成されており、各軸の駆動用モータは独立している。

図 4.4 および図 4.5 に研磨風景の写真と概略図を示す。試料は直径 100mm、厚み 7mm の試料台にエレクトロンワックスを用いて 3 箇所貼り付け固定した。各箇所、誘電特性評価用の 4mm 角の試料 3 枚と、その周囲 3mm に縁ダレ防止用の同一厚み、同一加工能率のダミー材を配置し、試料の厚みが均一に仕上がるようにした。試料台は加工装置の上部回転軸に取付けた。この試料台は駆動ピンを介して上部回転軸のトルクのみを受けて回転する機構となっており、加工圧は試料台と試料の自重の和により与えられる。試料台は定盤との間で遊星運動する機構となっているが、揺動の機構はない。ポリシヤはガラス定盤に貼り付け固定した。加工は、試料とポリシヤの間に研磨液を介在させ状態で相対運動させることによって研磨が行われる。

加工条件を表 4.1 に示す。砥粒は緑色炭化ケイ素、チタニア、アルミナ、シリカの 4 種類を使用した。研磨液は砥粒を超純水に懸濁させたものを使用し、pH はスターラで攪拌しながら塩酸と水酸化ナトリウムで調整した。表 4.2 に実験で使用した各種ポリシヤの仕様を、図 4.6 に各種ポリシヤの走査型電子顕微鏡像を示す。スウェードタイプのポリシヤは基布層とナップ層の 2 層から構成されている。基布層はポリエステル繊維、ナップ層は発泡ポリウレタンであり、被削材と接触する発泡ポリウレタンは微細多孔質な構造となっている。一方、不織布タイプのポリシヤはポリウレタンを含浸したポリエステル繊維が絡み合った単層構造である。なお、ポリシヤの底部にはポリシヤと定盤とを接着するための接着剤が塗布している。定盤および試料台の回転数は 50min^{-1} とした。定盤の遠心力による研磨液の流出を防ぐため、定盤の外周に壁を設け、ポリシヤの表面が研磨液で常に覆われる状態にした。誘電特性評価用の試料は、片面ずつ両面を加工し任意の厚みに仕上げた。



図 4.3 平面研磨盤の外観写真

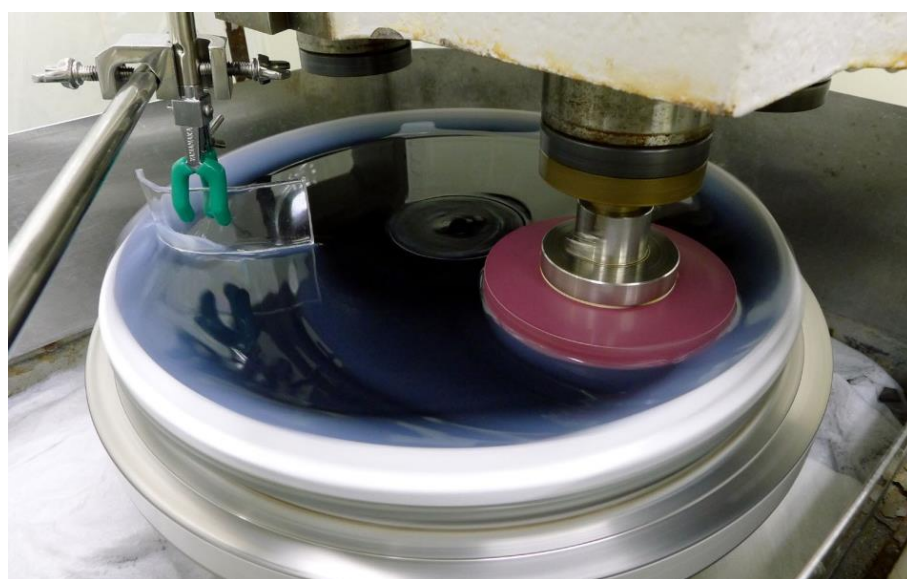


図 4.4 研磨風景の写真

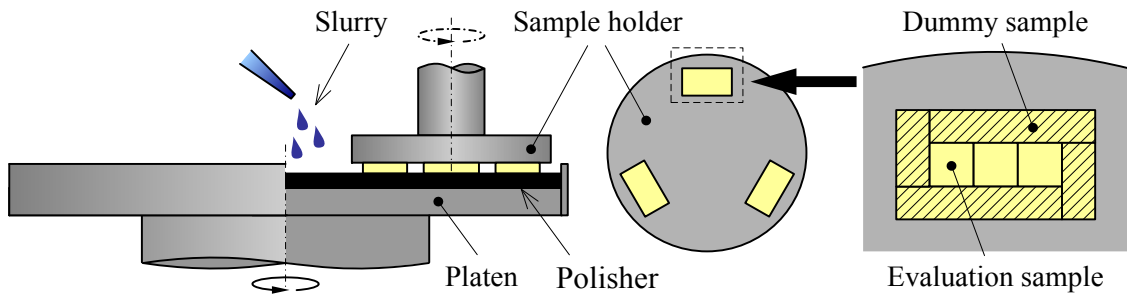


図 4.5 研磨の概略図

表 4.1 加工条件

Sample		Single crystal PMN-PT {001}			
Slurry	Abrasives	SiC (GC)	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
	Ave. grain diameter	0.32μm	0.021μm	2.00μm 0.60μm 0.35μm 0.013μm	0.007μm
	Solvent	Ultra pure water			
	Grain concentration	3~10wt%			
	pH	-		1~12	
	pH adjusting agent	-		HCl, NaOH	
	Polisher	Foamed polyurethane Polyester nonwoven cloth			
Rotation of sample holder	50min ⁻¹				
Rotation of pad (φ 330mm)	50min ⁻¹				
Polishing pressure	15~35kPa				

表 4.2 各種ポリシャの仕様

Type	Total thickness μm	Nap layer thickness μm	Hadness (Shore-A)	Pore size μm
Foamed polyurethane	1377	448	65	68
Polyester nonwoven cloth	1310	-	64	-

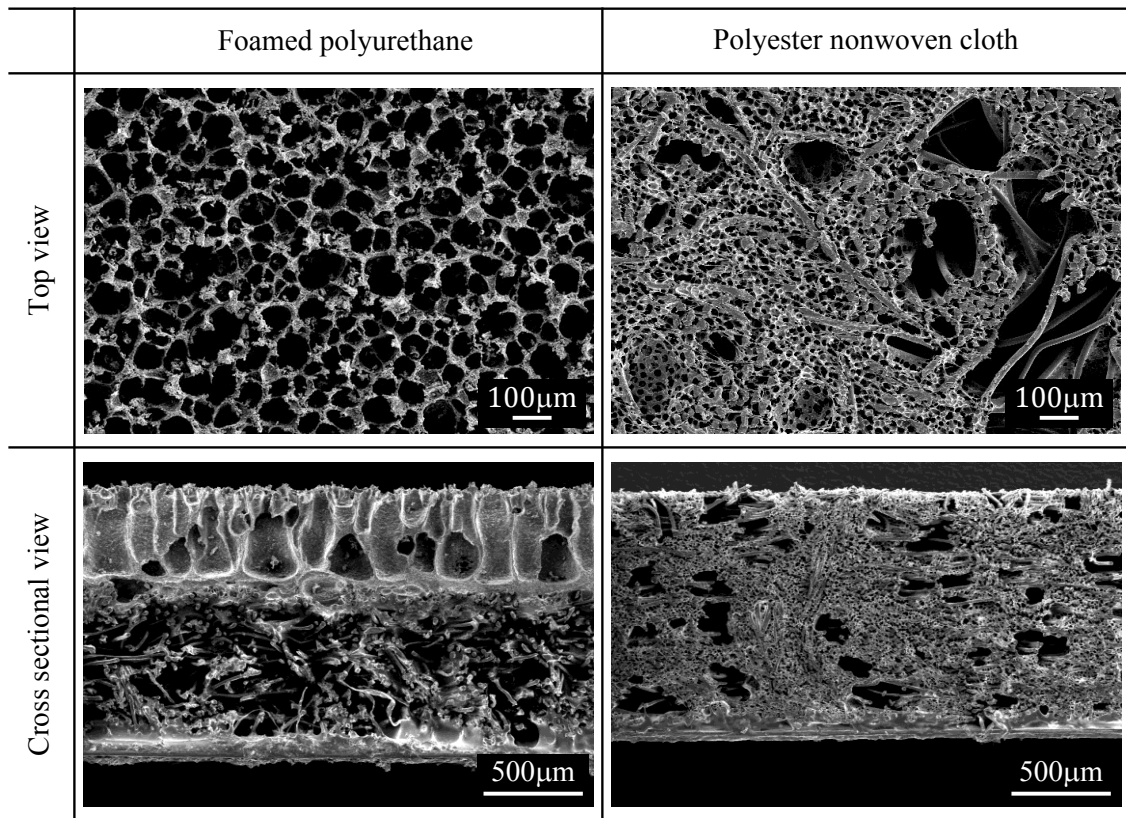


図 4.6 各種ポリシヤの走査型電子顕微鏡像

4.2.2 フロート・ポリシング

図 4.7 に本実験で使用した超精密平面研磨盤(豊田工機株)の外観写真と概略図を示す。本装置は、超精密ダイヤモンド立旋盤の構造を有し、錫ラップを機上でダイヤモンド切削することにより直径 460mm のラップ定盤を $1\mu\text{m}$ 程度の平面度に形成できる¹¹⁾。この錫ラップは切削後に取り外すことなく研磨用ラップとして使用するため、温度変化がない限りラップの平面度は研磨時も保持される。このことから、研磨時は研磨液の温度をサーミスタで $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 以内に精密に制御している。また、ラップ定盤の軸受部は静圧油軸受を採用することで回転精度、吸振性、剛性を高めている。

図 4.8 に研磨時の断面モデルを示す。フロート・ポリシングは、試料とラップの間に研磨液を介在させた状態で相対運動させることにより生じる動圧を利用して、試料とラップを非接触の状態で行う。ラップの表面は、試料とラップの吸い付き防止および研磨液供給のために 2 種類の溝が切っている。一つ目の溝は、突っ切りバイトを使用して幅 1mm、深さ 1mm、ピッチ 3mm の矩形波形状に切削されている。二つ目の

溝は、一つ目の溝の凸面に先端半径 0.2mm のダイヤモンドバイトにより切込み 40 μ m, ピッチ 0.3mm の螺旋状に切削されている。試料はワークホルダ軸にユニバーサルジョイントの形式で取り付けられており, 研磨圧は試料とワークホルダの自重の和により与えられる。

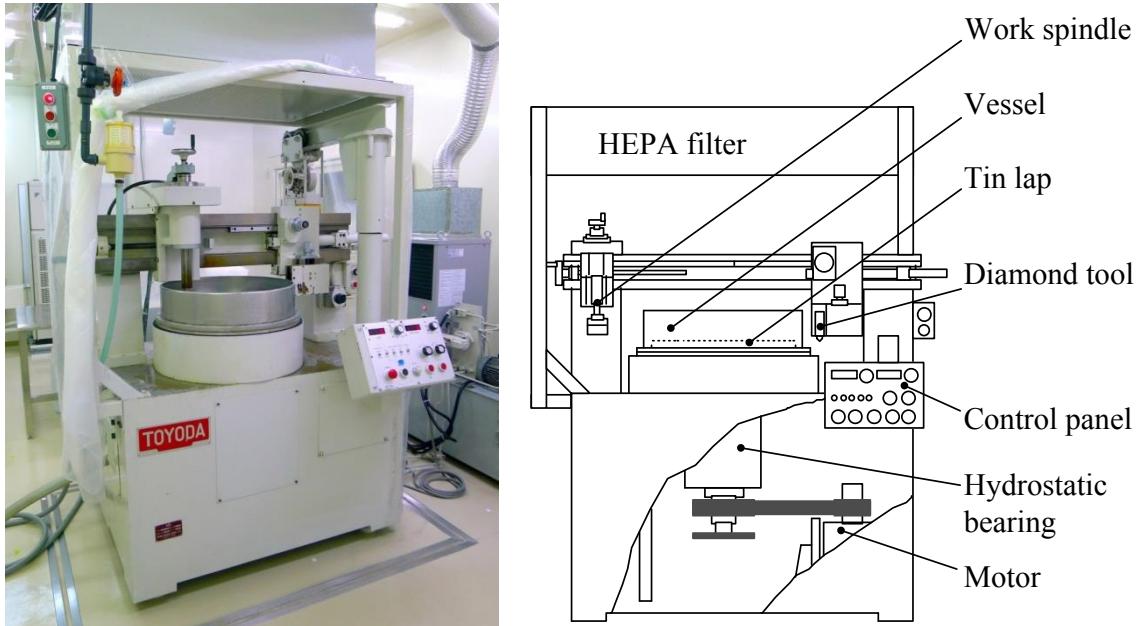


図 4.7 超精密平面研磨盤の外観写真と概略図

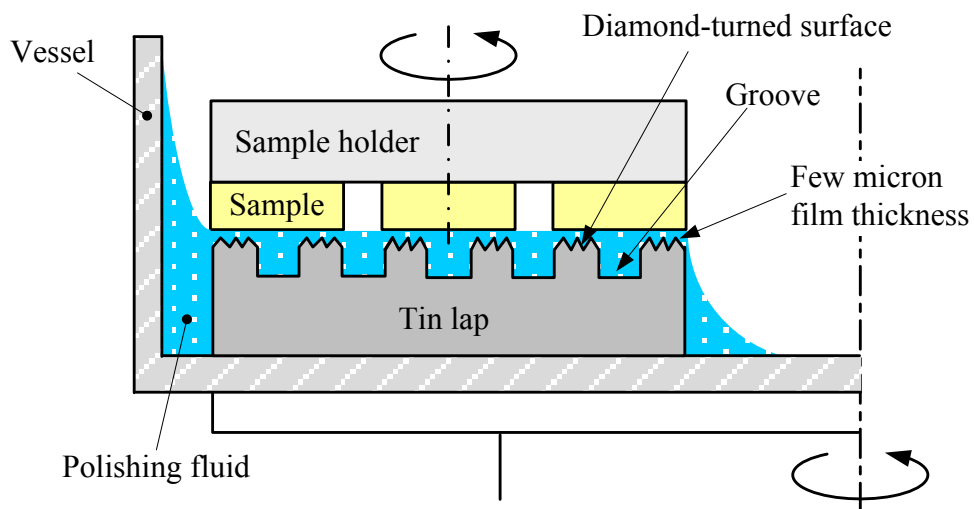


図 4.8 研磨時の断面モデル

図 4.9 に研磨風景の写真を示す. また, 表 4.3 に加工条件を示す. 試料は直径 100mm, 厚み 10mm のセラミック試料台にエレクトロンワックスを用いて 4mm×13mm×0.5mm の試料を 5 枚貼り付け固定した. 固定した試料 5 枚の平面度は約 0.6 μm *P-V*, 表面粗さは約 2nm *Ra* である. 研磨液は超純水に平均 1 次粒径 7nm のシリカを 3wt% 分散させたものを使用し, 試料ホルダ軸およびラップ軸の回転数は 80 min^{-1} , 研磨圧は 24kPa の加工条件で PMN-PT 単結晶{001}面をフロート・ポリシングした.



図 4.9 研磨風景の写真

表 4.3 加工条件

Sample	Single crystal PMN-PT {001}	
Slurry	Abrasives	SiO ₂
	Ave. grain diameter	0.007 μm
	Solvent	Ultra pure water
	Grain concentration	3wt%
	pH	4.6
	Temperature	23.18 \pm 0.02 $^{\circ}\text{C}$
Polisher	Sn	
Rotation of sample holder	80 min^{-1}	
Rotation of pad (ϕ 330mm)	80 min^{-1}	
Polishing pressure	24kPa	

4.2.3 表面性状の評価

本実験では、表面性状の観察および表面粗さの測定には非接触表面形状測定装置、簡易偏光顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡、走査型共焦点レーザ(微分干渉)顕微鏡を使用した。以下にこれらの装置について詳述する。

4.2.3.1 非接触表面形状装置

本研究で使用した非接触表面形状測定装置(ZYGO 社製 NewView200)の外観写真を図 4.10 に示す。この装置は走査型白色干渉法を使用して、非接触で試料の表面構造を 3 次元測定することができる⁸⁾。本研究では Mirau 型($\times 10$)干渉対物レンズを使用し、イメージズーム 2 倍にて測定を行った。この時の垂直分解能は 0.1nm 、平面分解能は $1.1\mu\text{m}$ 、最大測定範囲は $355\mu\text{m}\times 267\mu\text{m}$ である。非接触表面形状測定装置は、対物レンズ内の参照面と試料表面との干渉強度を位相情報と空間周波数情報に変換し目的の 3 次元データを出力する仕組みとなっている。したがって、出力された結果には参照面の形状が含まれることになる。この参照面の形状が目的の測定をした際に大きな影響を与える可能性がある。そこで、加工実験を行う前に参照面の形状測定を行った。その結果を図 4.11 に示す。このように、参照面は 1.6nm Rz 、 0.15nm Ra の表面粗さを有している。よって、本研究では測定の際に参照面の形状の除去を行った。なお、本装置のシステムノイズは 0.7nm Rz 、 0.07nm Ra である。図 4.12 はフロート・ポリシングを施したゼロデュアの加工面を測定した結果である。図より、測定条件を最適化させることにより 0.9nm Rz 、 0.08nm Ra の表面粗さが得られ、システムノイズと同等まで評価することが可能である。



図 4.10 非接触表面形状測定装置の外観写真

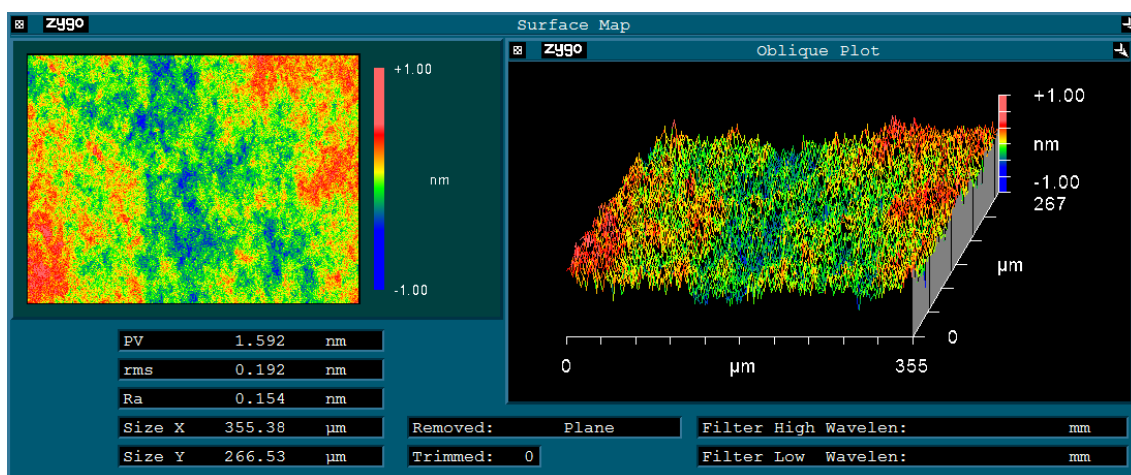


図 4.11 参照面の形状

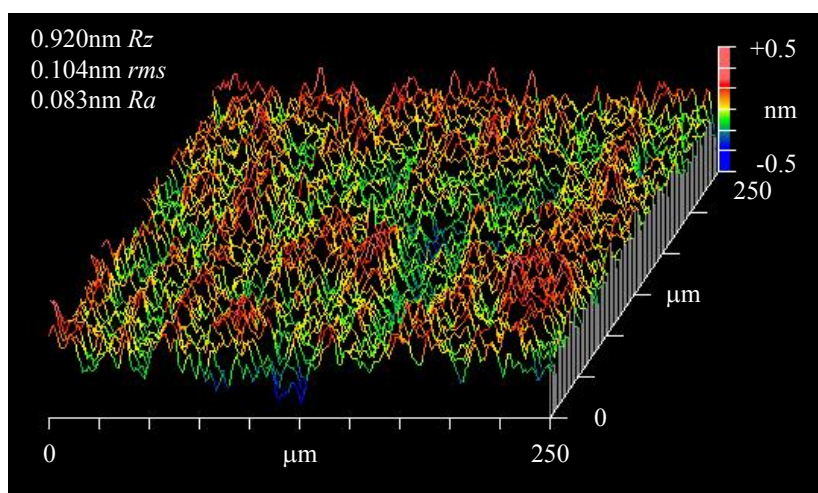


図 4.12 フロート・ポリシングを施したゼロデュアの表面粗さ

4.2.3.2 ナノサーチ顕微鏡

図 4.13 に本研究で使用したナノサーチ顕微鏡(株島津製作所製 SFT-3500)¹²⁾の外観写真を示す。この装置は光学顕微鏡，走査型レーザ顕微鏡，走査型プローブ顕微鏡が一体化した装置であり，測定範囲 $2.56\text{mm} \times 2.56\text{mm}$ から約 $0.1\mu\text{m} \times 0.1\mu\text{m}$ の間をシームレスに拡大観察・測定することができる⁹⁾。本研究では，上記の顕微鏡の観察・測定モードのなかで走査型レーザ(微分干渉)顕微鏡および走査型プローブ顕微鏡を使用した。

走査型レーザ顕微鏡は，レーザスポットを 2 次元走査し，対物レンズを高さ方向に移動させることにより，非接触で試料の表面構造を 3 次元測定することができる。また，共焦点ピンホールを使用することにより焦点位置以外からの反射光がカットされるため，コントラストの高い画像が得られる。さらに，微分干渉プリズムを用いることによ

り試料表面のナノメートルオーダーの微小凹凸を可視化することが可能である。本装置の測定範囲は使用する対物レンズの倍率およびレーザーのスキャン幅により異なり、平面方向は $2.56\text{mm} \times 2.56\text{mm}$ から $0.021\text{mm} \times 0.021\text{mm}$ であり、高さは 10mm である。なお、最小空間分解能は、平面分解能は $0.12\mu\text{m}$ 、高さ分解能は 10nm である。

走査型プローブ顕微鏡は、カンチレバー先端の探針を試料表面に微小な力で接触させ、2次元走査することにより生じたカンチレバー先端のたわみ量を一定になるように、高さ方向のピエゾ素子をフィードバック制御することで、試料表面の3次元データを出力する仕組みとなっている。本装置の最大測定範囲は、平面方向は $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 、高さ方向は $\pm 2\mu\text{m}$ である。システムノイズは 1.5nm Rz 、 0.17nm Ra である。なお、平面分解能は探針の先端径に依存する。

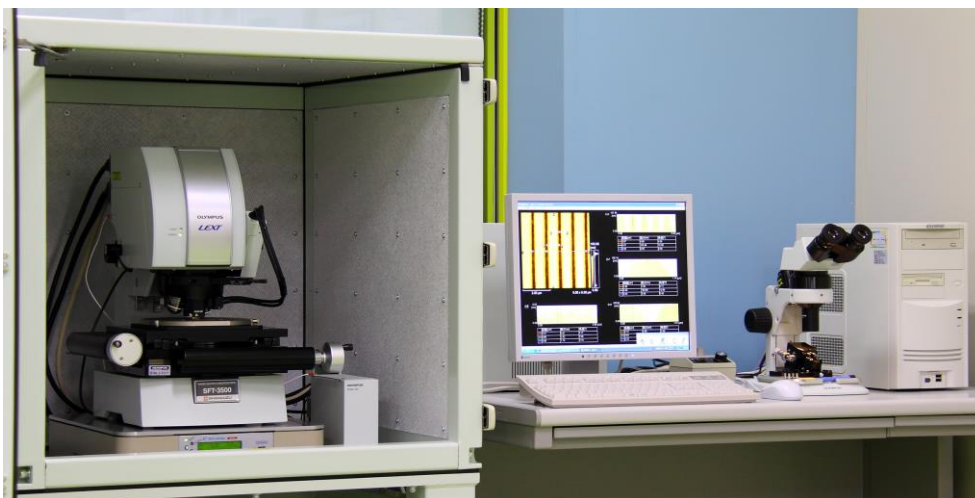


図 4.13 ナノサーチ顕微鏡の外観写真

4.2.4 誘電特性の評価

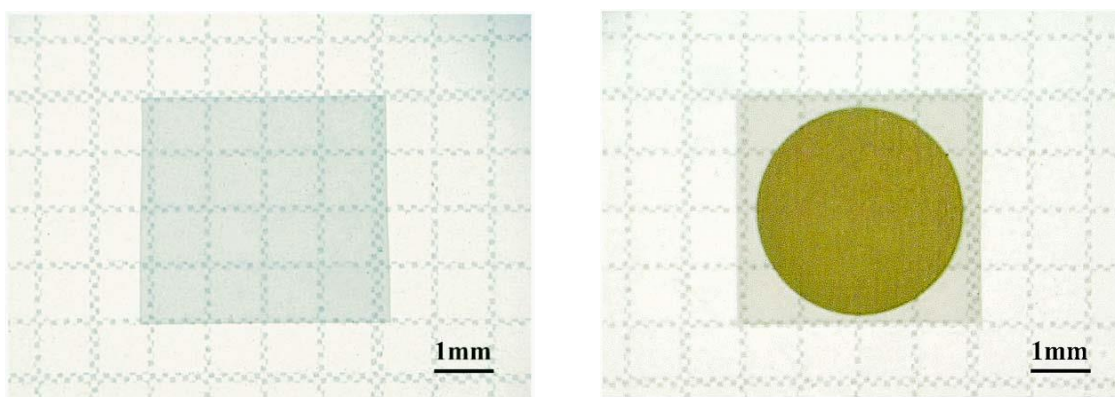
誘電特性の評価には比誘電率と誘電正接を使い、平行板コンデンサ法により測定した。図 4.14 に金電極成膜前後の試料の外観写真を示す。図 4.13(a)は成膜前、(b)は成膜後である。この図のように、試料の上下面 DC マグネトロンスパッタ装置(サンヨー電子(株)製 SC-704MC)で厚み 100nm の金電極を成膜し、平行板コンデンサを作製した。電極の寸法は、試料 4mm 角に対して直径 3.6mm と小さくすることにより、試料上下面の電極間の短絡を抑止した。続いて、温度 25°C の大気中で、電極間に直流電界 800V/mm を 10min 印加し、試料厚み方向の $[001]$ 方向に分極処理を施した。図 4.15 に誘電特性測定システムの外観写真と概略図を示す。比誘電率は、LCZ メータ(株)エヌエフ回路設計ブロック

製 NF 2340)を使用して、測定周波数 1 kHz, 交流振幅 1 Vrms, 直流バイアスなし, 温度 25°Cの条件で静電容量を測定し, 次式より比誘電率 ϵ を計算した.

$$\epsilon = \frac{C \cdot t}{\epsilon_0 \cdot S} \dots \dots \dots (5-1)$$

ここで, C は静電容量 [F], t は試料厚み[m], ϵ_0 は真空の誘電率(8.85×10^{-12}) [F/m], S は電極面積[m²]である. なお, 分極処理直後の静電容量は不安定なため, 24 時間以上経過した後に静電容量を測定した.

比誘電率の温度特性は図 4.16 に示すような測定系を組んで測定した. 試料はバネ端子で挟みこみ, ケーブルを介して LCZ メータ(株エヌエフ回路設計ブロック製 NF 2340)を使用して静電容量を測定した. 試料の温度はバネ端子近くに配置した 2 つの温度センサーの平均値で評価した. 試料の温度制御には, バキュームドライオーブン(東京理化器機(株)製 VOS-300VD)を使用した.



(a) 金成膜前

(b) 金成膜後

図 4.14 試料の外観写真

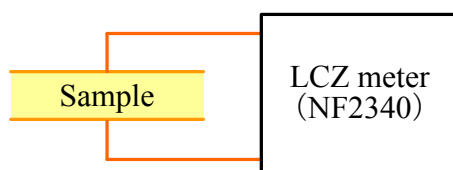
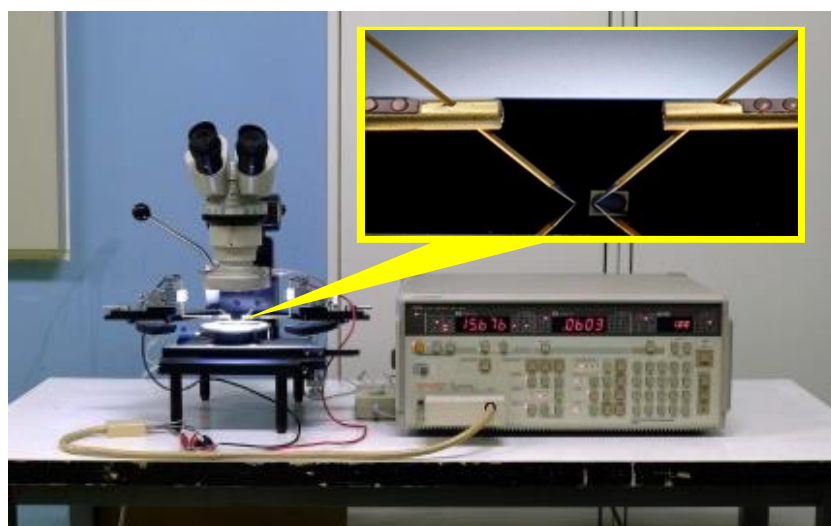


図 4.15 誘電特性測定システムの外観写真と概略図

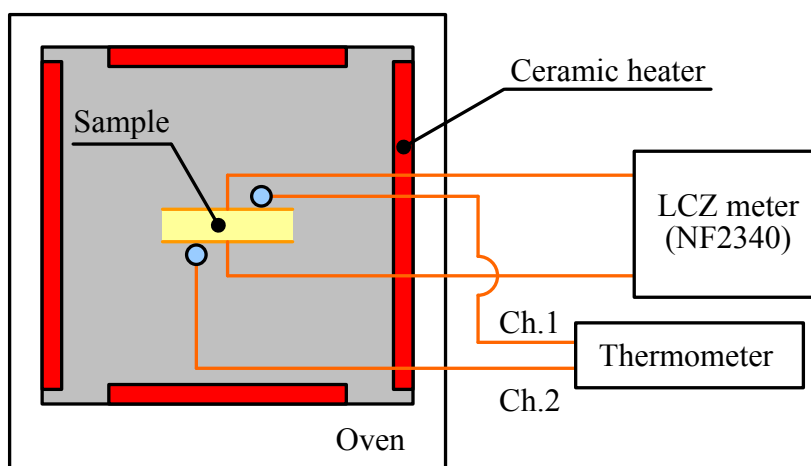


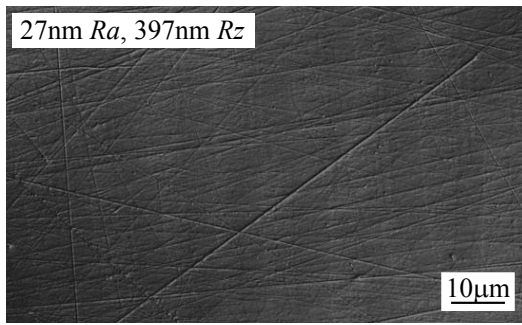
図 4.16 温度特性測定システムの概略図

4.3 各種砥粒で研磨した PMN-PT 単結晶{001}面の加工面性状

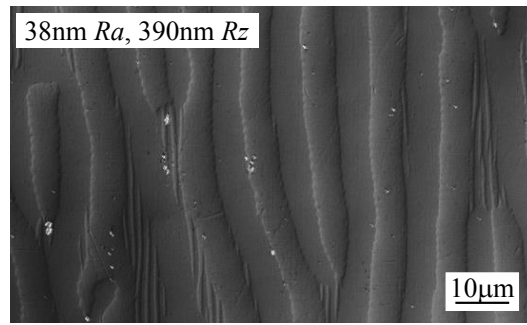
4.3.1 アルミナ砥粒による加工面性状

粒径の異なるアルミナ砥粒を用いて研磨した PMN-PT 単結晶{001}面の走査型レーザ共焦点微分干渉顕微鏡(以後、微分干渉顕微鏡と称す)像を図 4.17 に示す。図 4.17(a)は平均粒径 $2.00\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒で研磨した加工面を示している。この加工面には研磨に使用した砥粒に起因する引っ掻き傷がランダムな方向に無数に存在する機械的研磨面となっている。また、よく観察するとランダムな方向に研磨しているのにもかかわらず、[100]方向に縞模様が生じていることが確認できる。この加工面を非接触表面形状測定装置を使い測定範囲 $250\mu\text{m}$ 角で測定した場合の表面粗さは $27\text{nm } Ra$, $397\text{nm } Sz$ である。図 4.17(b)は平均粒径 $0.60\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒を用いて研磨した加工面である。この図より、平均粒径 $2.00\mu\text{m}$ で生じたような引っ掻き傷は減少し、方向性のある縞模様が支配的な表面状態となっている。また、洗浄しても落ちない微粒子が加工面に固着している。この加工面の表面粗さは $38\text{nm } Ra$, $390\text{nm } Rz$ であり、目視では半光沢面である。図 4.17(c)は平均粒径 $0.35\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒を用いて研磨した加工面を示している。この加工面は平均粒径 $0.60\mu\text{m}$ と同様に方向性のある縞模様が支配的な表面状態となっているが、微粒子の固着率が増加する。この加工面の表面粗さは $0.13\mu\text{m } Ra$, $2.14\mu\text{m } Rz$ である。図 4.17(d)は、平均 1 次粒径 13nm のアルミナ砥粒を用いて研磨した加工面である。この加工面は平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ および平均粒径 $0.35\mu\text{m}$ と同様に方向性のある縞模様が支配的な表面状態となっているが、平均粒径 $0.35\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒で研磨した加工面よりもさらに微粒子の固着率が高くなるとともに、図 4.18 のように微粒子が凝集し直径約 $4\mu\text{m}$ の塊となっている。この加工面の表面粗さは $0.06\mu\text{m } Ra$, $1.57\mu\text{m } Rz$ であり目視では無光沢面である。

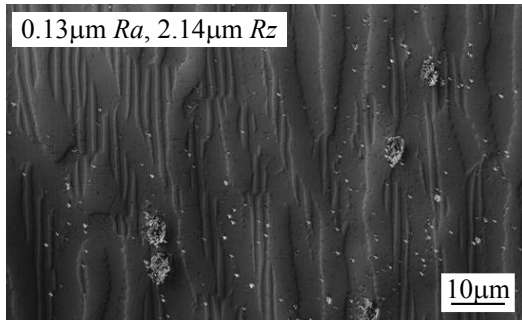
以上のように、砥粒径を小さくすることで引っ掻き傷のない加工面が得られるが、加工面に微粒子が固着する現象が生じた。山下らは²⁾、PMN-PT 単結晶の表面に微粒子を塗布し熱処理すると、PMN-PT 単結晶の比誘電率や圧電定数などの電気的特性が大きく変化すること報告している。したがって、微粒子が固着した加工面は PMN-PT 単結晶本来の比誘電率を把握することを目的とする本実験には不適と判断し、砥粒の材質を変更し研磨実験を行った。



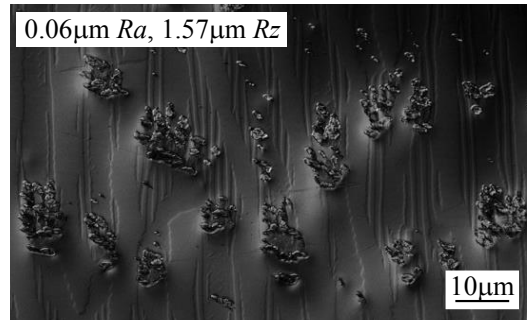
(a) 平均粒径 2.00μm



(b) 平均粒径 0.60μm

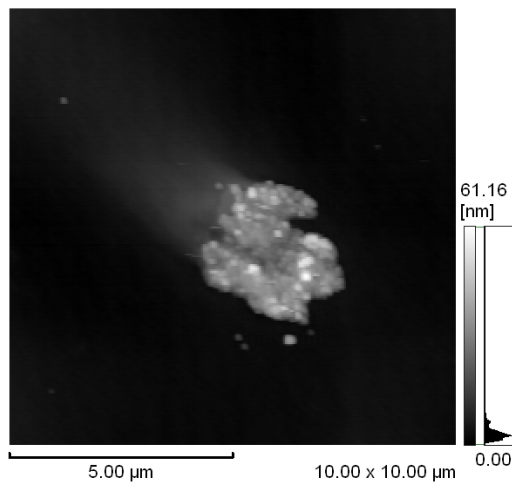


(c) 平均粒径 0.35μm

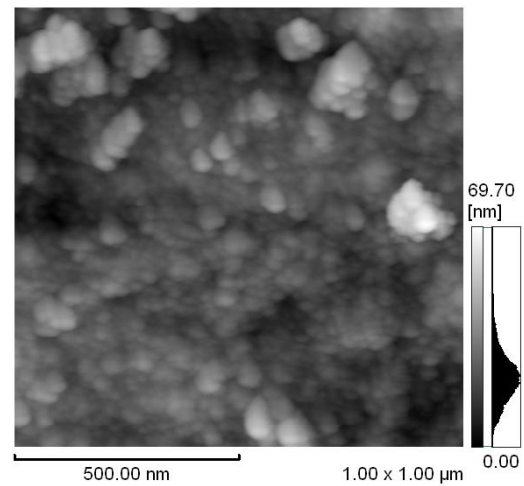


(d) 平均 1 次粒径 13nm

図 4.17 アルミナ砥粒による研磨面の微分干渉顕微鏡像



(a) 測定領域 10μm × 10μm



(b) 測定領域 1μm × 1μm

図 4.18 加工面に固着した微粒子の走査型プローブ顕微鏡像

4.3.2 チタニア砥粒による加工面性状

次に，チタニア砥粒による研磨を行い加工面性状を評価した．図 4.19 に平均 1 次粒径 21nm のチタニアで研磨した加工面の微分干渉顕微鏡像を示す．この図より，チタニア砥粒を用いた研磨面は，アルミナ砥粒を用いた研磨面と同様に，加工面に縞模様が形成されるとともに直径 10 μ m 以下の微粒子が固着した．この微粒子は超純水や界面活性剤などで洗浄しても取り除くことはできない．したがって PMN-PT 単結晶本来の比誘電率を把握することを目的とする本実験には不適である．なお，この加工面を非接触表面形状測定装置を使い測定範囲 250 μ m 角で測定した場合の表面粗さは 0.01 μ m *Ra*，1.73 μ m *Rz* であり目視では半光沢面である．

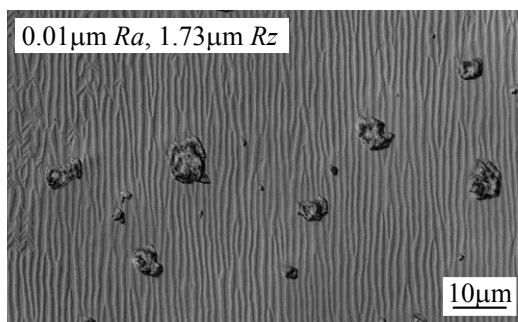


図 4.19 平均 1 次粒径 21nm のチタニア砥粒による研磨面の微分干渉顕微鏡像

4.3.3 緑色炭化ケイ素砥粒による加工面性状

次に，緑色炭化ケイ素砥粒による研磨を行い加工面性状を評価した．図 4.20 に平均粒径 0.32 μ m の緑色炭化ケイ素砥粒で研磨した加工面の微分干渉顕微鏡像を示す．図より，緑色炭化ケイ素砥粒を用いた加工面は研磨によるランダムな方向の引っ掻き傷からなる機械的研磨面となり，アルミナ砥粒やチタニア砥粒で生じたような微粒子の固着や方向性のある縞模様は確認できない．しかしながら機械的研磨面は結晶構造の乱れた加工変質層が存在するため本研究目的には不適である．なお，この加工面を非接触表面形状測定装置を使い測定範囲 250 μ m 角で測定した場合の表面粗さは 5.3nm *Ra*，50.6nm *Rz* であり目視では半光沢面である．

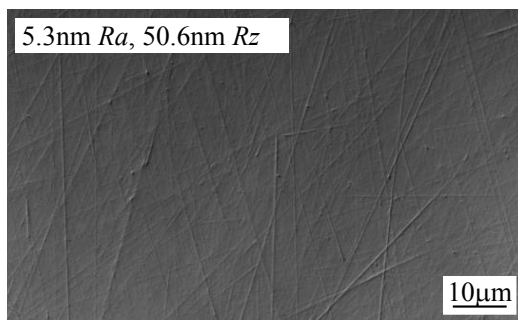


図 4.20 平均粒径 0.32 μ m の緑色炭化ケイ素砥粒による研磨面の微分干渉顕微鏡像

4.3.4 シリカ砥粒による加工面性状

次に、シリカ砥粒による研磨を行い加工面性状を評価した。図 4.21 に平均 1 次粒径 7nm のシリカ砥粒で研磨した加工面の微分干渉顕微鏡像を示す。この図より、シリカ砥粒で研磨した加工面には引っ掻き傷や微粒子の固着は全く発生せず、加工面全面に方向性のある縞模様が形成された。走査型プローブ顕微鏡による測定結果から、この縞模様の幅は約 1 μ m、凸部と凹部の高低差は約 10nm であった。この加工面を非接触表面形状測定装置を使い測定範囲 250 μ m 角で測定した場合の表面粗さは 3.5nm *Ra*, 28.3nm *Rz* であり、目視では半光沢面よりも鏡面に近い。

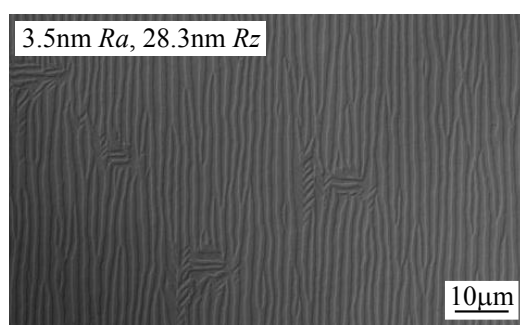


図 4.21 平均 1 次粒径 7nm のシリカ砥粒による研磨面の微分干渉顕微鏡像

続いて、シリカ砥粒による研磨面に形成された縞模様について明らかにするために以下のように考察し実験を行った。まず、PMN-PT は強誘電体であり微細構造として結晶構造と微細組織(粒子の配列状態)との間に、自発分極の揃った領域からなるドメイン構造が存在する。本実験で用いた PMN-PT 単結晶の結晶系は室温では菱面体晶であることから、自発分極は[111]と等価な 8 方位のいずれかを向いており、{001}面では自発分極の組合せにより図 4.22 に示した 71° , 109° ドメイン壁からなるドメイン構造を形成することができる³⁾⁴⁾。図 4.21 に示した研磨面には、このドメイン壁と同じ方位からなる模様が形成されていることが確認できる。したがって研磨面に形成された模様は材料のドメイン構造が凹凸形状として現れたものと推察される。そこで、このことを確かめるために、一般に材料表面のドメイン構造の観察に用いられるウェットエッチング法を研磨面に施した。ウェットエッチング法は分極の正負のエッチングレートの差を利用し、ドメイン構造を凹凸形状として可視化させる方法である。エッチングされやすい自発分極の極性は表 4.4 のように材料により異なる。本実験ではエッチング液として塩酸とフッ化水素酸と超純水の混合溶液を使用して研磨面をウェットエッチングした。その結果を図 4.23 に示す。図 4.23(a)は研磨面、(b)はエッチング面の走査型プローブ顕微鏡像で

ある。これらの図より、エッチング前後で縞模様に変化はなく、凸部と凹部の高低差が大きくなっていることが確認できる。すなわち、精密研磨で現れた加工面の凹凸形状からなる縞模様は、材料自身が有する自発分極の各極性で研磨能率が異なることにより生じたドメイン構造であることが明らかとなった。

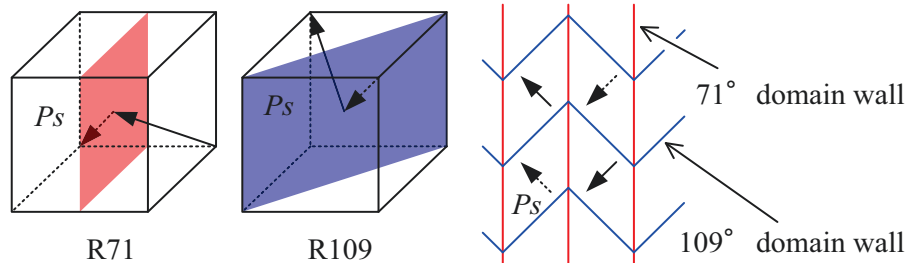
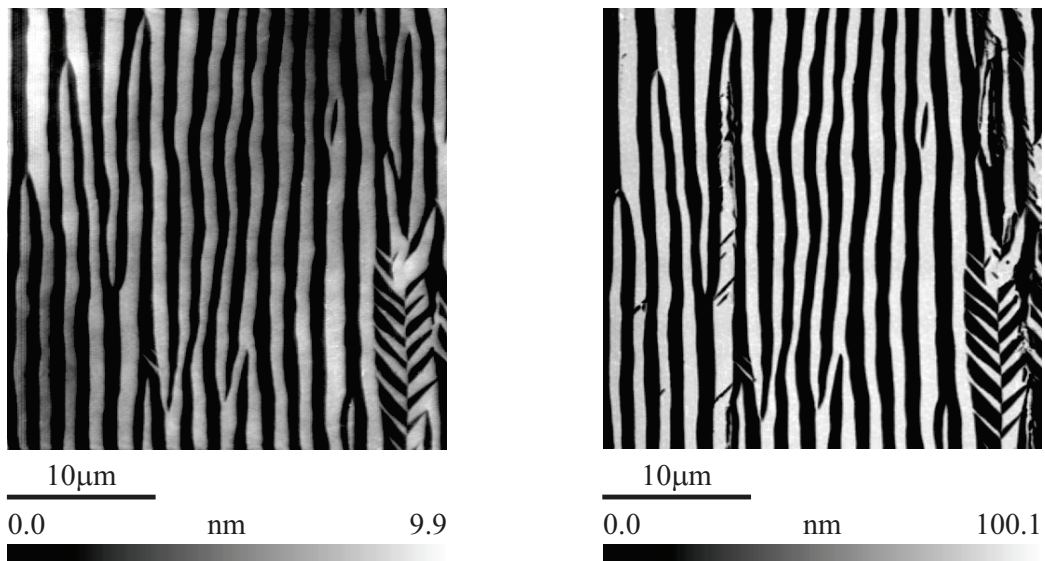


図 4.22 71°および 109°ドメイン壁の概略図

表 4.4 各種強誘電体材料におけるエッチングされやすい自発分極の極性

Material	Crystal structure	Etchant	Polarity	Refs.
PMN-PT	Perovskite	HF+HCl	Positive	This paper
PZN-PT		HF+NH ₄ F		4)
BaTiO ₃		HCl		13)
PZT		HF+HCl		14)
LiTaO ₃	Ilmenite	HF	Negative	15)
LiNbO ₃		HF+HNO ₃		16)

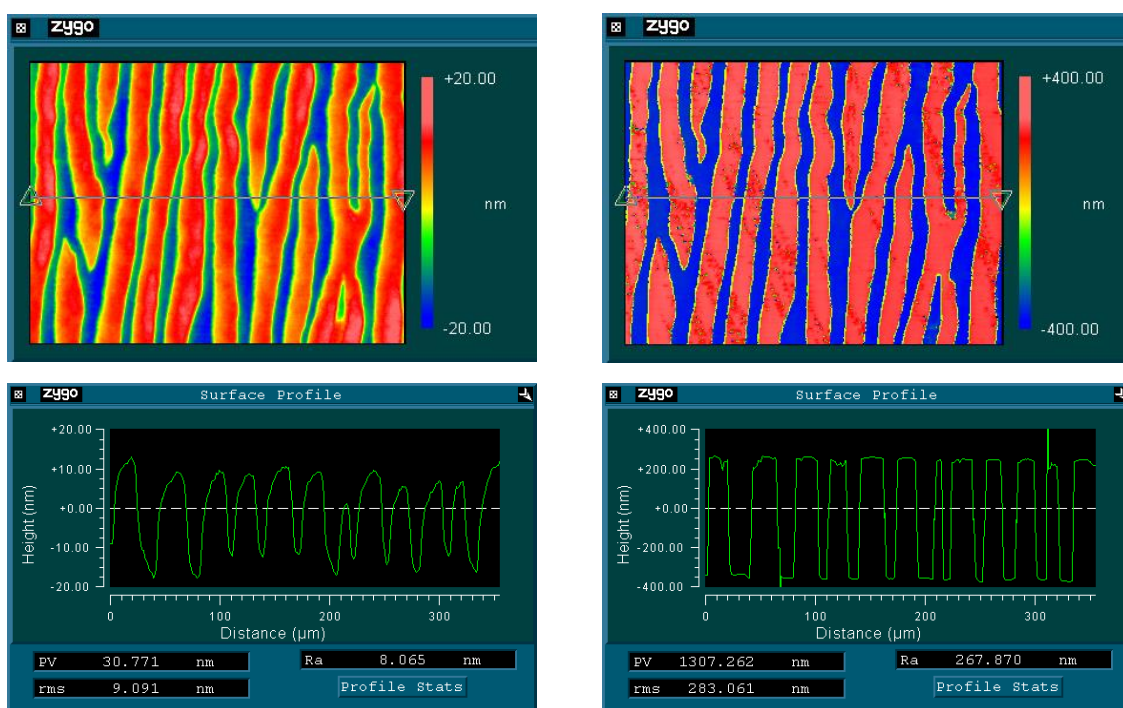


(a) 研磨面

(b) エッチング後

図 4.23 PMN-PT 単結晶{001}面の走査型プローブ顕微鏡像

続いて、図 4.24 にフロート・ポリッシングを施した PMN-PT 単結晶{001}面のエッチング前後の形状像を示す。フロート・ポリッシングは、非晶質や単結晶材料において無歪・無擾乱かつ超平滑な加工面が得られる加工法である。図 4.24(a)はフロート・ポリッシング面、図 4.24(b)はフロート・ポリッシング面を約 600 nm エッチングしたときの形状像である。これらの図からわかるように、エッチング前後で凹凸模様に大きな変化はなく、凸部と凹部の高低差が大きくなっている。このことから、フロート・ポリッシング面においても精密研磨面と同様に自発分極の極性に対応したドメイン構造が凹凸形状として加工面に現れる。



(a) フロート・ポリッシング面

(b) エッチング後

図 4.24 PMN-PT 単結晶{001}面の形状像(非接触表面形状測定装置)

4.3.5 圧電応答顕微鏡(PRM: Piezo-Response Microscope)による自発分極の極性評価

研磨面に形成された凹凸模様と自発分極の極性の関係を明らかにするために、圧電応答顕微鏡(エスアイアイ・ナノテクノロジー株製 Nanocute/NanoNavi II s)による測定を行った。図 4.25 にフロート・ポリッシングを施した脱分極試料表面の圧電応答顕微鏡像を示す。図 4.25(a)は形状像、(b)は PRM 像である。圧電応答顕微鏡は、走査型プローブ顕微鏡の探針と試料間に交流電圧を印加することにより生じた試料の歪によるカンチレバーの変位をロックインアンプで計測することで試料表層部の分極状態を可視化する

装置である。本装置における PRM 像は、自発分極の負極側が明るく表示され、正極側が暗く表示される設定となっている。図 4.25 より、形状像の凸部は PRM 像上では明るく表示されており、形状像の凹部は PRM 像上で暗く表示されている。つまり、形状像の凸部は自発分極の負極側であり、凹部は正極側であることを示している。したがって自発分極の正極側は負極側に比べ研磨能率が高いことが明らかとなった。

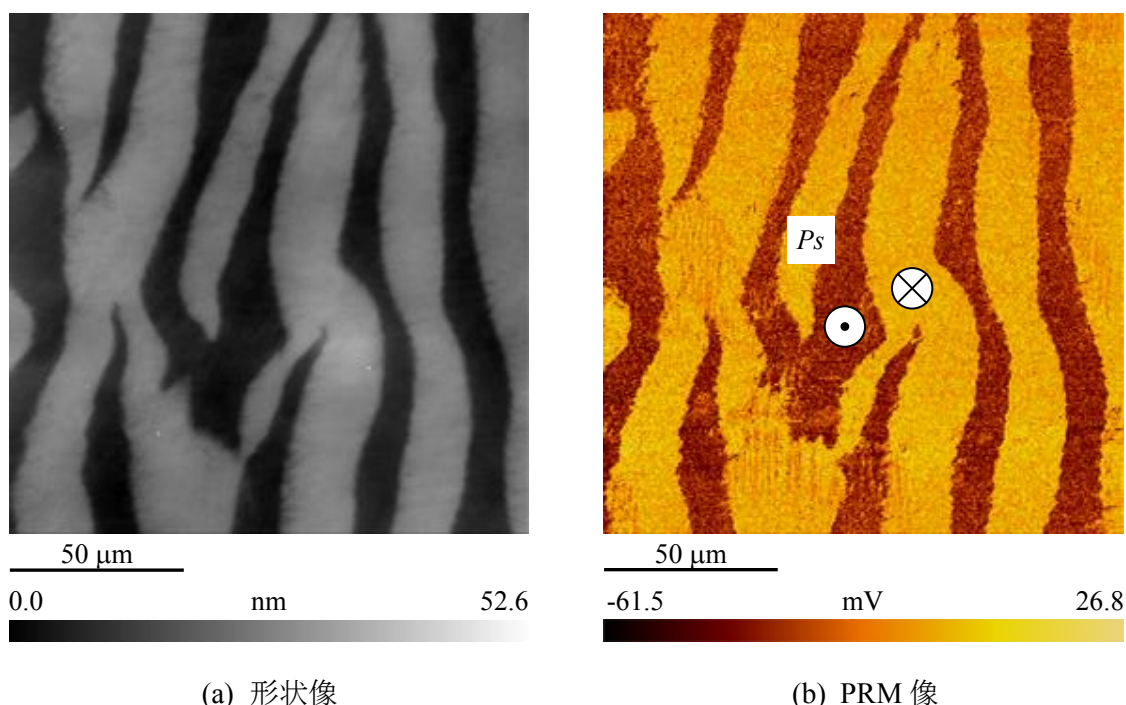
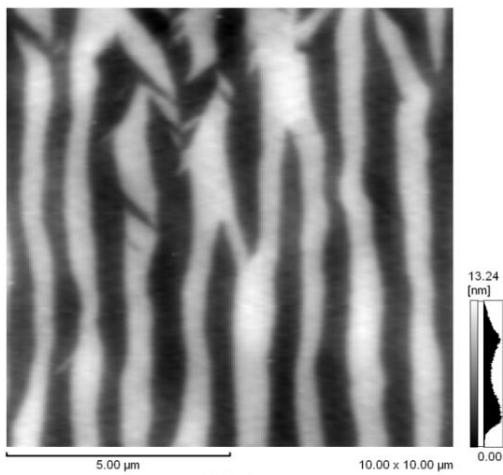


図 4.25 フロート・ポリシングを施した PMN-PT 単結晶{001}面の圧電応答顕微鏡像

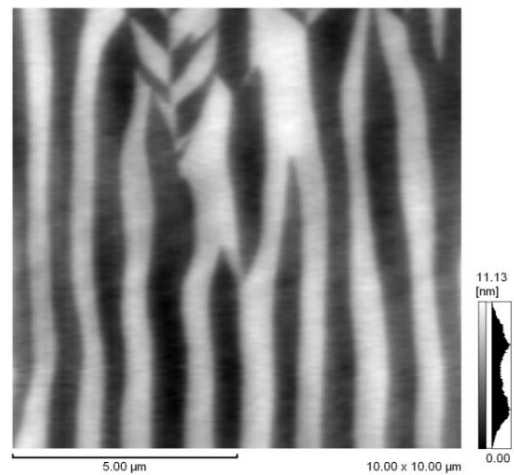
4.3.6 研磨液の酸・アルカリおよびゼータ電位の極性が異なる微粒子で研磨した加工面性状

図 4.26 は各種砥粒を用いて同一試料を研磨した加工面の走査型プローブ顕微鏡像である。図 4.26 における実験の順番は(a)→(b)→(c)→(d)である。(b)は(a)から研磨により約 755nm 除去した結果、(c)は(b)から約 77.8nm 除去した結果、(d)は(c)から約 73.8nm 除去した結果である。図 4.26(a)および(b)はシリカ微粒子(平均 1 次粒径 7nm)、(c)はアルミナ微粒子(平均 1 次粒径 13nm)、(d)はチタニア微粒子(平均 1 次粒径 21nm)による結果である。図 4.26(a)および(b)より、研磨液の酸性・アルカリ性にかかわらず凹凸模様に変化は無く、試料の凸部が負極面、凹部が正極面となる。続いて、微粒子のゼータ電位がプラスまたはマイナスの状態における研磨液を用いた研磨面の凹凸模様を確認した。図 4.26 の(a)および(b)の微粒子のゼータ電位はマイナス、(c)および(d)はプラスの状

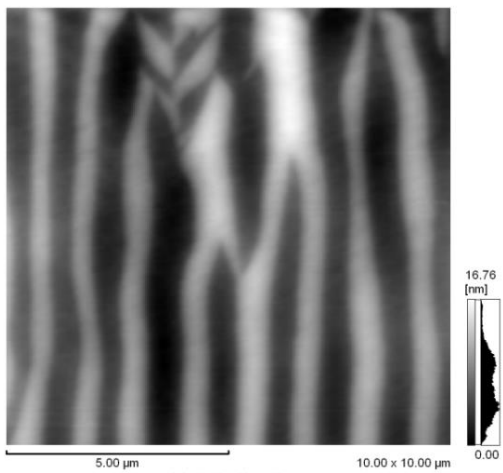
態における結果である。これらの図より、微粒子のゼータ電位の極性にかかわらず、試料の凸部が負極面，凹部が正極面となる。また，チタニア微粒子の研磨液を pH9.0 に調整し，ゼータ電位をマイナスの状態にしても試料の凹凸と極性の関係は変わらず，凸部が負極面，凹部が正極面となる。これらの結果より，研磨液が酸性・アルカリ性および，微粒子のゼータ電位がプラス・マイナスにかかわらず試料の凸部が負極面，凹部が正極面となり，正極面は負極面に比べ研磨能率が高い。なぜ，自発分極の正極側が負極側よりも研磨能率が高いのかは現時点では不明である。



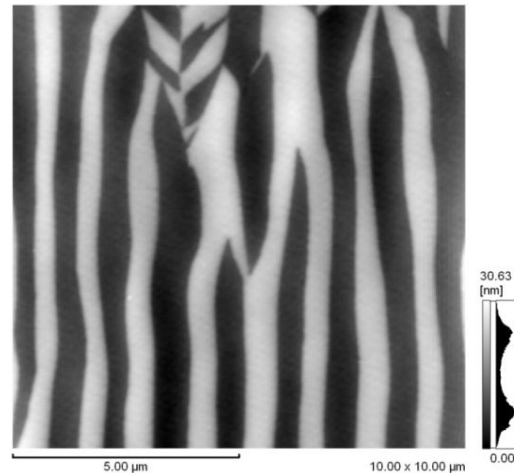
(a) SiO₂(pH3.6, ゼータ電位：マイナス)



(b) SiO₂(pH9.0, ゼータ電位：マイナス)



(c) Al₂O₃(pH5.1, ゼータ電位：プラス)



(d) TiO₂(pH4.7, ゼータ電位：プラス)

図 4.26 各種砥粒で研磨した加工面の走査型プローブ顕微鏡像

4.4 分極状態の異なる試料の研磨特性

4.4.1 分極状態の異なる試料の作製

以上の結果から、PMN-PT 単結晶は自発分極の極性により研磨能率が異なることが確認された¹⁸⁾。そこで、本節では分極状態の異なる3種類(脱分極、正極、負極)の試料を作製し、それぞれに対して研磨加工を施し、表面性状および研磨能率を明らかにする。

分極状態の異なる試料の作製手順を図 4.27 に示す。初めに、使用する試料の比誘電率を確認するために、試料の上下面にスパッタで厚み 400nm の金電極を成膜し、温度 25°Cの大気中で電極間に直流電界 800V/mm を 10min 印加し、試料厚み方向の[001]方向に分極処理を施し、比誘電率を測定した。

次に、結晶切断機を用いて試料を寸法 8mm×7mm に切断し 18 枚の試料を作製した。各試料の厚みは約 0.4mm である。続いて、分極処理した試料を脱分極させるとともに切断時の歪取りのために試料を大気中 480°Cで 1h 維持し自然冷却により焼鈍した。これにより試料は脱分極状態となり自発分極の方向はランダムな状態となる。脱分極したことを確認するために、再度、比誘電率を測定した。

次に、この 18 枚の試料を 3 つに振り分け、分極状態の異なる 3 種類の試料を作製する。1 つ目の脱分極試料は、直径 100mm、厚み 10mm のセラミック試料台に、6 枚の試料をエレクトロニックワックスで試料台に固定した。加工面に金が付いていると研磨不能となるため耐水紙#2000(SiC)を使用し応力が極力加わらないように注意しながら試料表面の金を完全に削り落とした。2 つ目の正分極試料は、焼鈍後の試料に分極処理を施し、比誘電率が回復したことを確認後、正極面が表(加工面)になるように 6 枚の試料を試料台に固定し脱分極試料と同様に耐水紙で加工面側の金を削り落とし正分極試料とした。3 つ目の負分極試料は、正分極試料と同様に、焼鈍後の試料を分極処理し、比誘電率が回復したことを確認後、負極面が表(加工面)になるように試料 6 枚を試料台に固定し耐水紙で加工面側の金を削り落とし負分極試料とした。以上のようにして 3 種類の分極状態の試料を作製した。

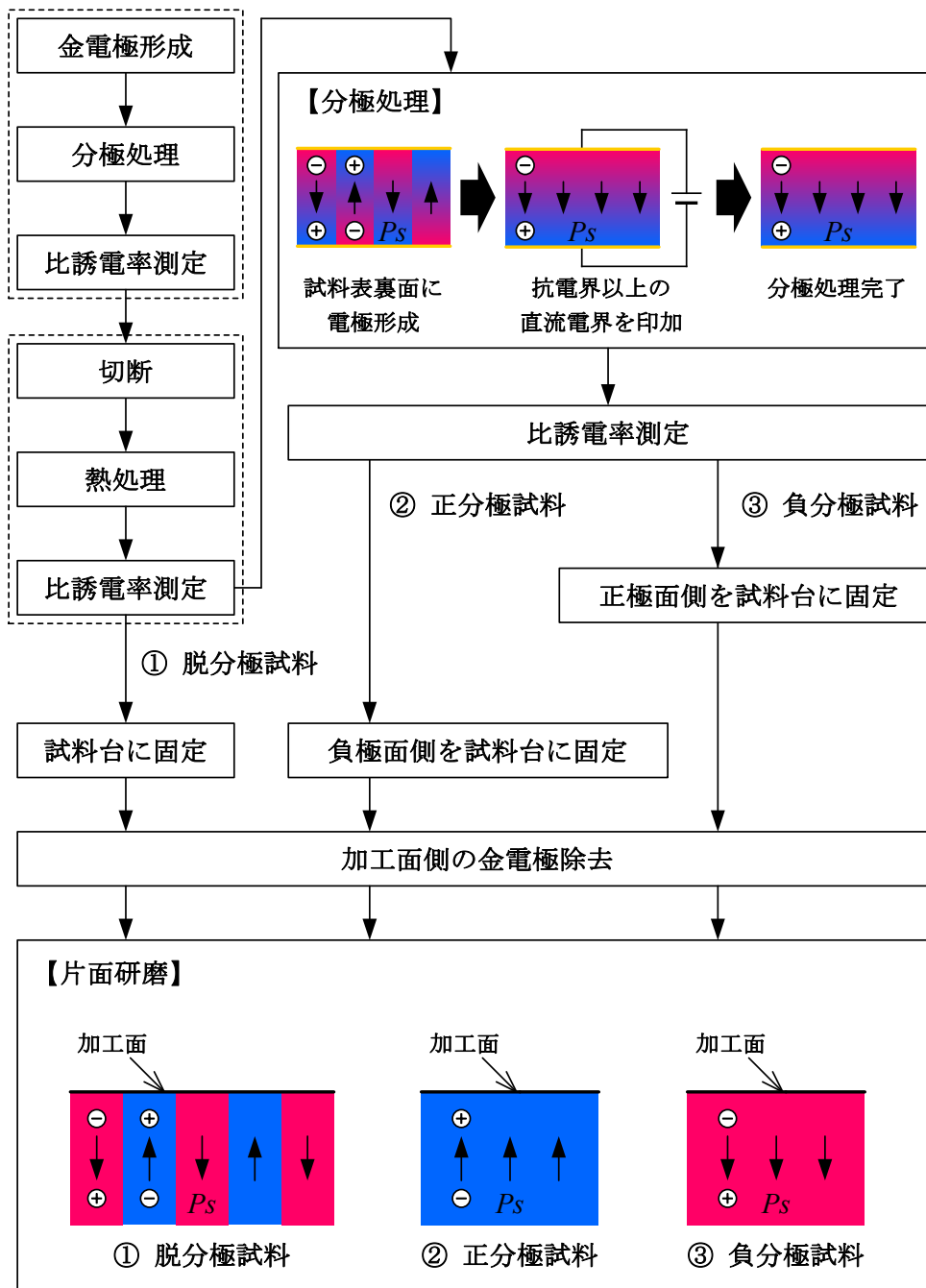


図 4.27 分極状態の異なる試料の作製手順

4.4.2 分極状態の異なる試料の加工面性状

各種分極状態の試料の研磨特性を明らかにすることを目的とし、平均 1 次粒径 7nm のシリカを超純水に 3wt%懸濁させた研磨液と発泡ポリウレタンポリシヤを使用し、試料台およびポリシヤの回転数 50min^{-1} 、研磨圧 15kPa、温度 23°C の加工条件で PMN-PT 単結晶{001}面を片面研磨した。その結果得られた各種分極状態の試料における研磨面の微分干渉顕微鏡像を図 4.28 に示す。図 4.28(a)は脱分極面、(b)は正分極面、(c)は負分極面である。この図より、脱分極面にはドメイン構造に対応した凹凸からなる縞模様が生じていることが確認できる。他方、分極処理を施した試料の加工面には脱分極面に生じたような縞模様は確認できず、比較的平滑な加工面となっており、目視では完全に鏡面である。

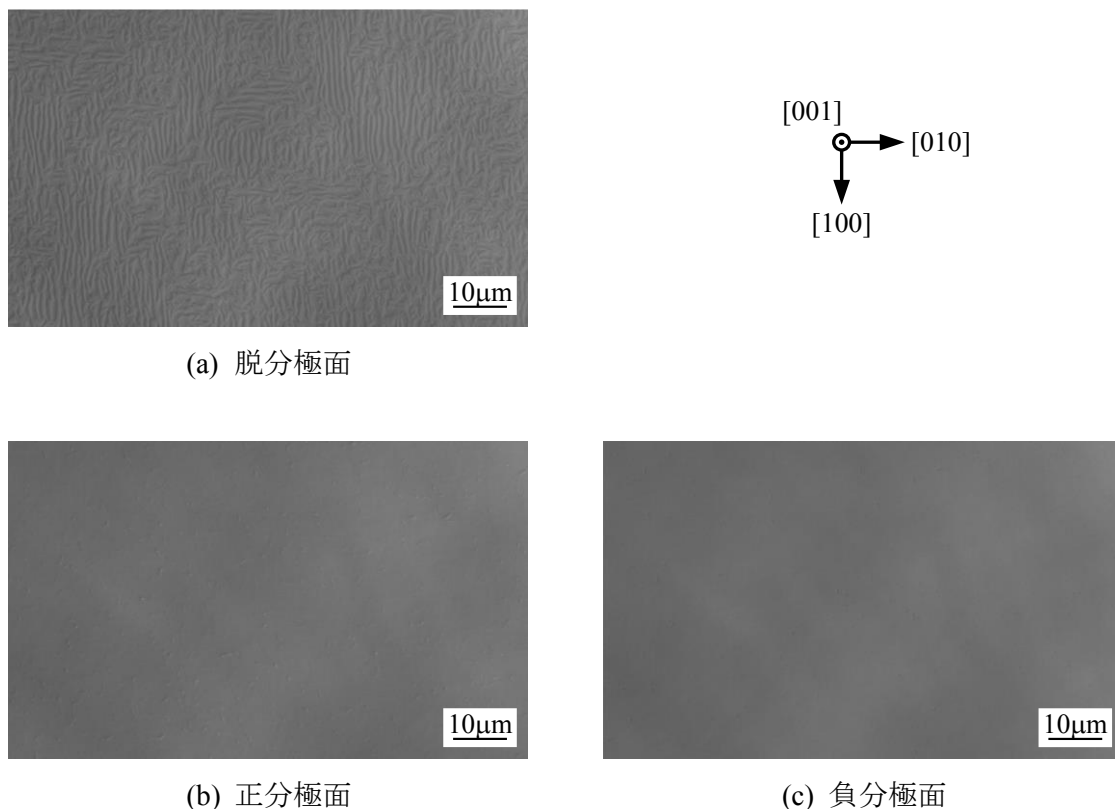


図 4.28 各種分極状態の試料における研磨面の微分干渉顕微鏡像

図 4.29 に各種分極状態の試料における研磨時間と表面粗さの関係を示す。表面粗さの測定には非接触表面形状測定装置を使用し、測定領域 $250\mu\text{m}$ 角にて評価した。前加工面は耐水紙#2000(SiC)による研磨面であり表面粗さを約 $0.2\mu\text{m Ra}$ に統一した。図より、表面粗さは研磨時間に依存して変化し、その変化は試料の分極状態により若干異なるが、

研磨時間の経過にともない表面粗さは小さくなり収束する。3種類の分極状態の異なる試料において、表面粗さが最も早く収束するのは正分極面であり研磨時間 90min において表面粗さは約 1nm Ra となる。他方、収束するのに最も時間を要するのは負分極面であり研磨時間 150min において表面粗さは約 1nm Ra となる。脱分極面は研磨時間 90min において表面粗さは約 2nm Ra に収束するが、分極処理を施した試料に比べ粗面となる。このように試料の分極状態により、表面粗さが収束するのに要する時間および到達する表面粗さに違いが生じる。

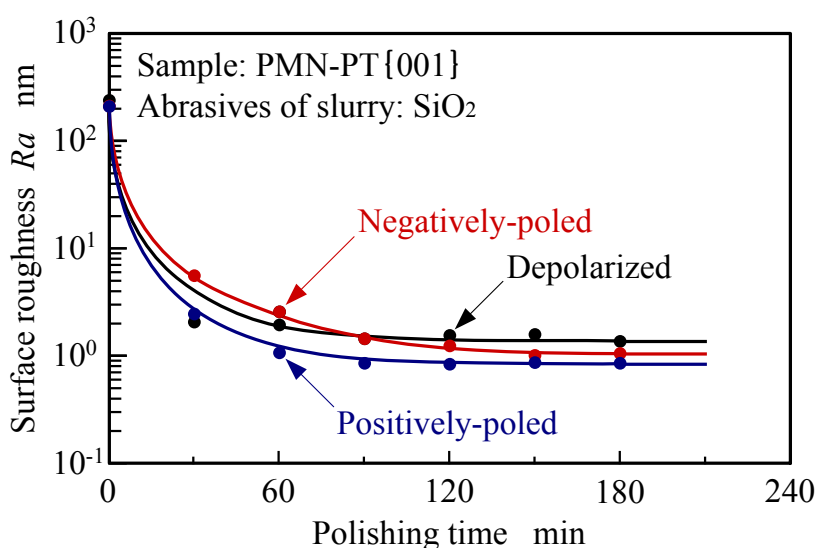


図 4.29 各種分極状態の試料における研磨時間と表面粗さの関係

図 4.30 に各種分極状態の試料における研磨時間と研磨能率の関係を示す。図より、研磨能率は研磨時間に依存して変化し、研磨時間の経過にともない収束する。本実験条件において、最も研磨能率が高いのは正分極面であり 14.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。一方、最も研磨能率が低いのは負分極面であり 7.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。このように、正分極面は負分極面に比べ研磨能率が約 1.9 倍高い。したがって、素子の製造において分極処理を施した試料の厚みを複数枚同時に均一に仕上げるには自発分極の極性を揃える必要がある。なお、脱分極面は 12.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ であり正分極面と負分極面の間となる。この結果から、分極処理を施した試料においても、自発分極の正極側が負極側に比べ研磨能率が高いことが確認された。この結果は、フロート・ポリシングを施した加工面の圧電応答顕微鏡による測定結果と一致する。

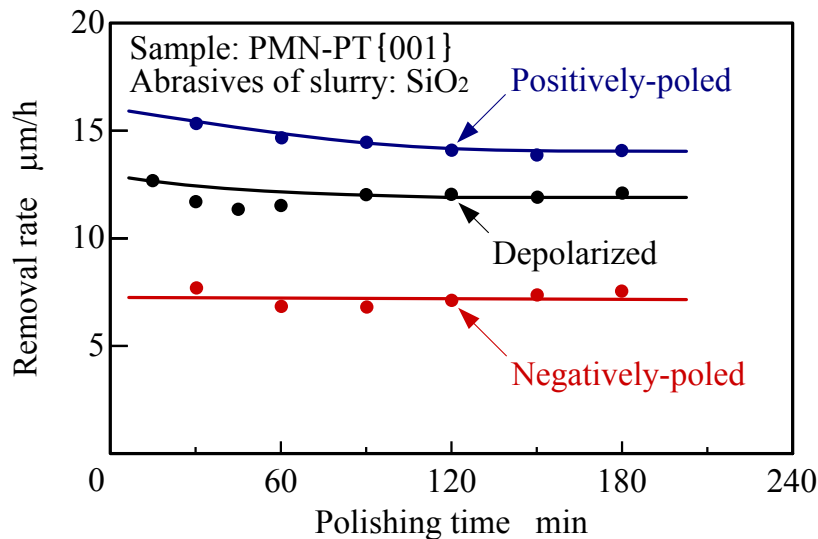
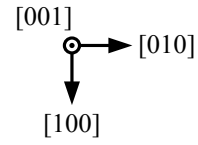
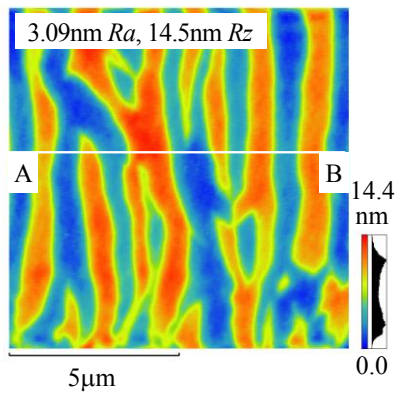


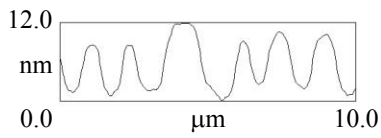
図 4.30 各種分極状態の試料における研磨時間と研磨能率の関係

図 4.31 に各種分極状態の試料における研磨面の走査型プローブ顕微鏡像を，図 4.32 に各種分極状態の試料における研磨面の断面モデルを示す．図 4.31 および図 4.32 の(a) は脱分極面，(b)は正分極面，(c)は負分極面である．図 4.31(a)より，脱分極面は材料自身の自発分極の極性に対応した凹凸が加工面に形成されていることが確認できる．凹凸形状と自発分極の極性との関係は，図 4.32(a)の断面モデルで示したように凸部が負極，凹部が正極である．他方，図 4.31(b)より，正分極面には脱分極面のような凹凸模様は現れず比較的平坦面となっている．しかしながら，所々に高さ約 5nm の微小突起が生じていることが確認できる．この突起は図 4.32(b)の断面モデルで示したように部分的に負極となっている箇所が凸部として現れたのではないかと推察される．他方，図 4.31(c)より，負分極面には正分極面と同様に，脱分極面のような凹凸模様は現れず平坦な面となっている．しかしながら正極面と異なり，加工面の所々に深さ約 5nm の微小ピットが生じていることが確認できる．このピットは図 4.32(c)の断面モデルで示したように部分的に正極となっている箇所が速く研磨され凹部が生じたのではないかと推察される．なお，走査型プローブ顕微鏡を用いて測定した各研磨面の測定領域 10 μ m 角における表面粗さは，脱分極面は 14.5nm Rz, 3.09nm Ra, 正分極面は 5.61nm Rz, 0.324nm Ra, 負分極面は 7.07nm Rz, 0.526nm Ra である．

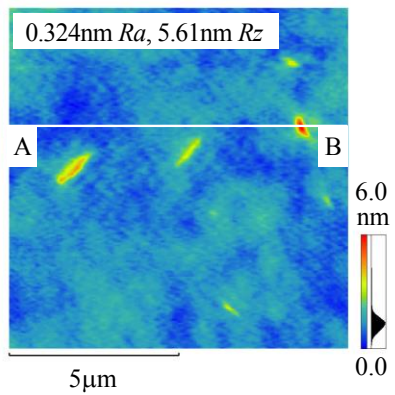
以上の結果より，分極処理を施した試料の加工面は，脱分極試料に比べ表面粗さが小さな面となることが明らかとなった．さらに，分極処理を施した試料の正分極面は負分極面より表面粗さが小さい．



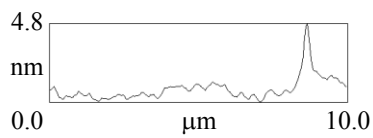
Section A-B



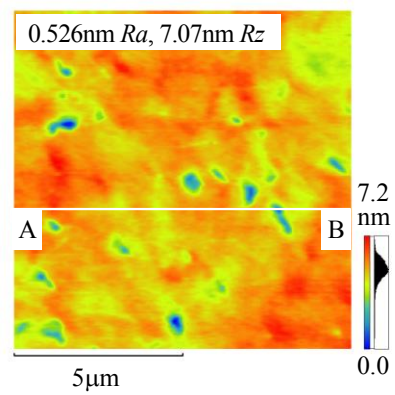
(a) 脱分極面



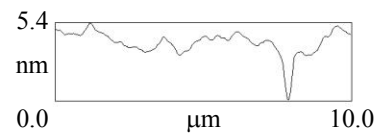
Section A-B



(b) 正分極面

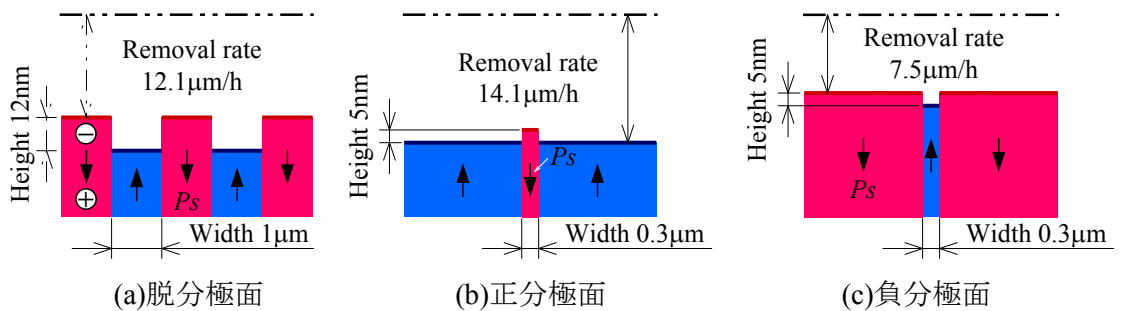


Section A-B



(c) 負分極面

図 4.31 各種分極状態の試料における研磨面の走査型プローブ顕微鏡像



(a) 脱分極面

(b) 正分極面

(c) 負分極面

図 4.32 各種分極状態の試料における研磨面の断面モデル

4.4.3 研磨圧が研磨特性に及ぼす影響

研磨圧が各種分極状態の試料の研磨特性に及ぼす影響を調査した。研磨は平均1次粒径7nmのシリカを超純水に3wt%懸濁させた研磨液と発泡ポリウレタンポリシヤを使用し、温度23°C、試料台および研磨ポリシヤの回転数 50 min^{-1} の条件で、研磨圧を15kPaから35kPaの間で変化させPMN-PT単結晶{001}面を片面研磨した。

図4.33から図4.35に各研磨圧における各種分極面の走査型プローブ顕微鏡像を示す。図4.33の脱分極面では、研磨圧に関係なく加工面に材料自身のドメイン構造が凹凸模様として現れる。他方、図4.34の負分極面では、いずれの研磨圧においても脱分極面のような縞模様は加工面に現れず、平坦面の所々にピットが存在する。図4.35の正分極面では、いずれの研磨圧においても脱分極面で生じた材料自身のドメイン構造に対応した凹凸模様は現れず、平坦面の所々に突起が存在する加工面となる。以上のように、本実験条件範囲内における各種分極状態の加工面性状は研磨圧に依存せず、それぞれ特有の表面状態となる。

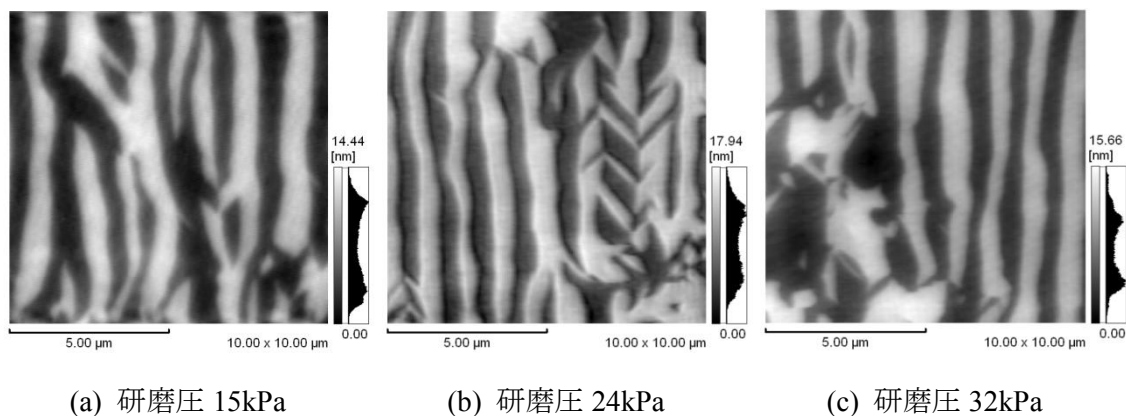


図 4.33 各研磨圧における脱分極面の走査型プローブ顕微鏡像

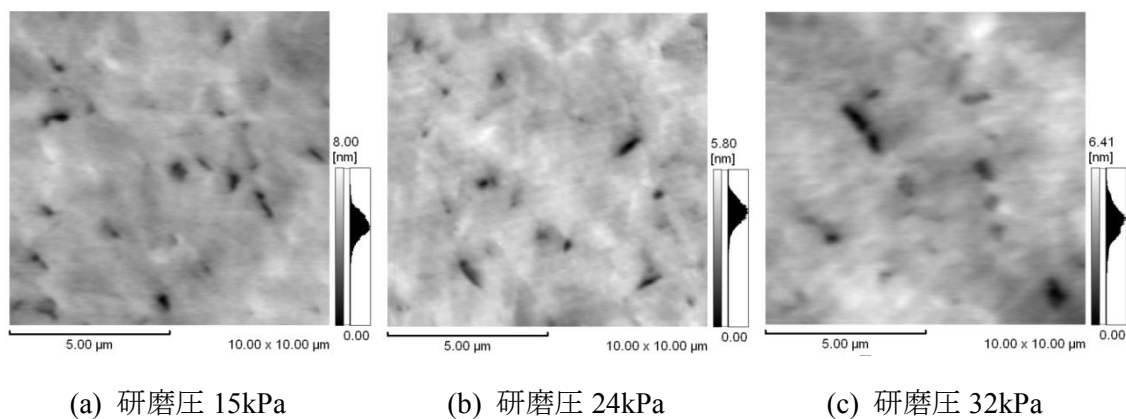


図 4.34 各研磨圧における負分極面の走査型プローブ顕微鏡像

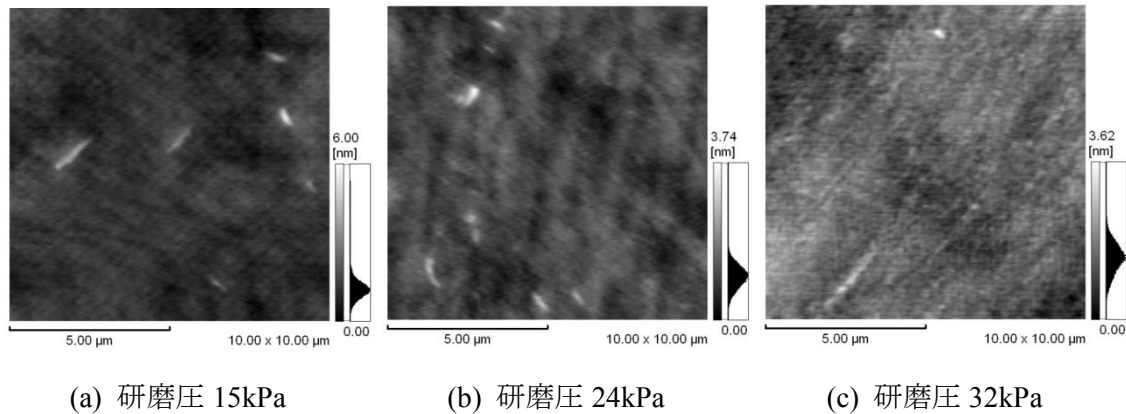


図 4.35 各研磨圧における正分極面の走査型プローブ顕微鏡像

図 4.36 に各種分極状態の試料における研磨圧と表面粗さの関係を示す。表面粗さの測定には非接触表面形状測定装置を使用し、測定領域 $250\mu\text{m}$ 角で評価した。この図より、表面粗さと研磨圧は正の相関があり、滑らかな面を得るには研磨圧を低くする必要があることがわかる。また、各種分極状態の試料の中で表面粗さが最も良いのは正分極面であり、最も悪いのは脱分極面である。

続いて、図 4.37 に各種分極状態の試料における研磨圧と表面粗さの関係を示す。表面粗さの測定には走査型プローブ顕微鏡を使用し、測定領域 $10\mu\text{m}$ 角で評価した。図より、この測定領域では表面粗さは研磨圧に依存しないことがわかる。表面粗さが最も良いのは正分極面であり約 0.3nm Ra である。一方、最も悪いのは脱分極面であり約 3nm Ra である。また、負分極面の表面粗さは約 0.5nm Ra である。

図 4.38 に各種分極状態の試料における研磨圧と研磨能率の関係を示す。図より、研磨能率は研磨圧に依存して変化することがわかる。研磨圧が 15kPa から 24kPa の間では、研磨能率と研磨圧は正の相関がある。さらに研磨圧を高くすると研磨能率は減少に転じる。これは、研磨圧が高くなると研磨液が研磨面に流れ込みにくくなり、材料除去に寄与する作用砥粒数が減少するためと推察される。このように研磨能率が最大となる研磨圧が存在する。

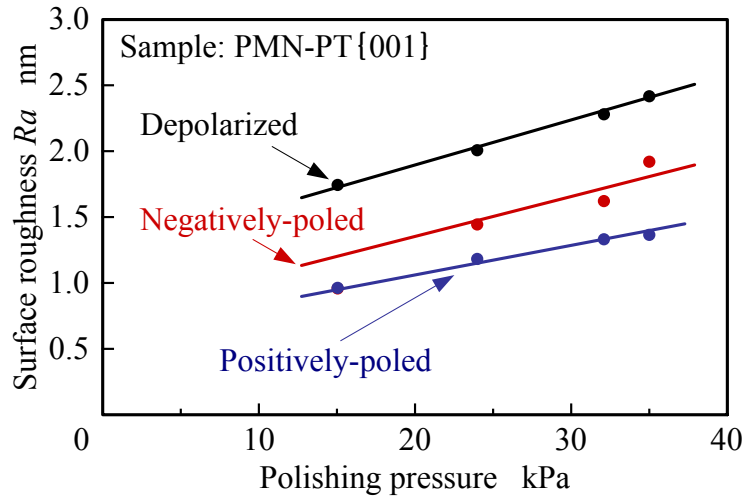


図 4.36 測定領域 250 μ m 角における研磨圧と表面粗さの関係(非接触表面形状測定装置)

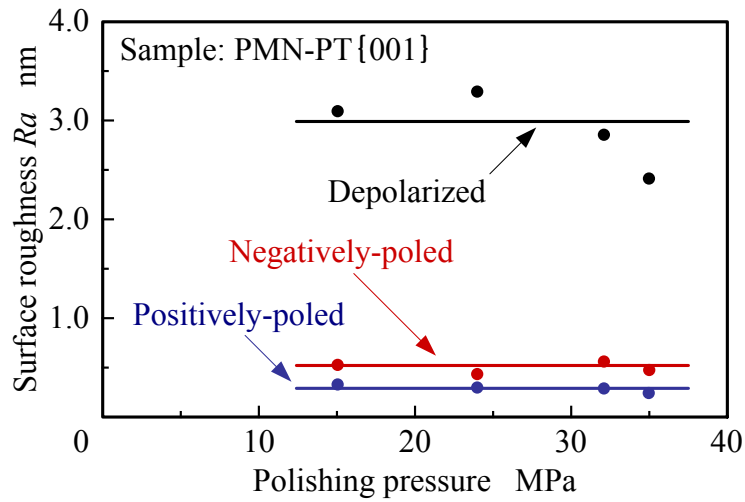


図 4.37 測定領域 10 μ m 角における研磨圧と表面粗さの関係(走査型プローブ顕微鏡)

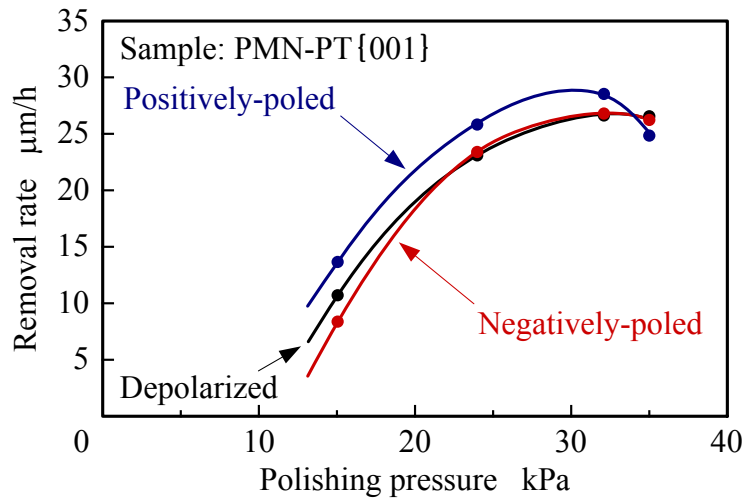


図 4.38 各種分極状態の試料における研磨圧と研磨能率の関係

4.4.4 比誘電率が研磨特性に及ぼす影響

材料自身の比誘電率が各種分極状態の試料の研磨特性に及ぼす影響を明らかにするために、平均1次粒径7nmのシリカを超純水に3wt%懸濁させた研磨液と発泡ポリウレタンポリシヤを使用し、温度23°C、試料台および研磨ポリシヤの回転数 50min^{-1} 、研磨圧を15kPaの条件で、材料自身の比誘電率が異なる3種類(比誘電率5800, 6600, 7100)のPMN-PT単結晶{001}面を片面研磨した。

図4.39に各種分極状態の試料における表面粗さと比誘電率の関係を示す。表面粗さの測定には走査型プローブ顕微鏡を使用し、測定領域 $10\mu\text{m}$ 角で評価した。図より、各種分極状態の試料における表面粗さは、材料自身の比誘電率に依存せず一定となる。表面粗さが最も良いのは正分極面であり約 0.3nm Ra である。一方、最も悪いのは脱分極面であり約 3nm Ra であった。また、負分極面の表面粗さは約 0.5nm Ra である。

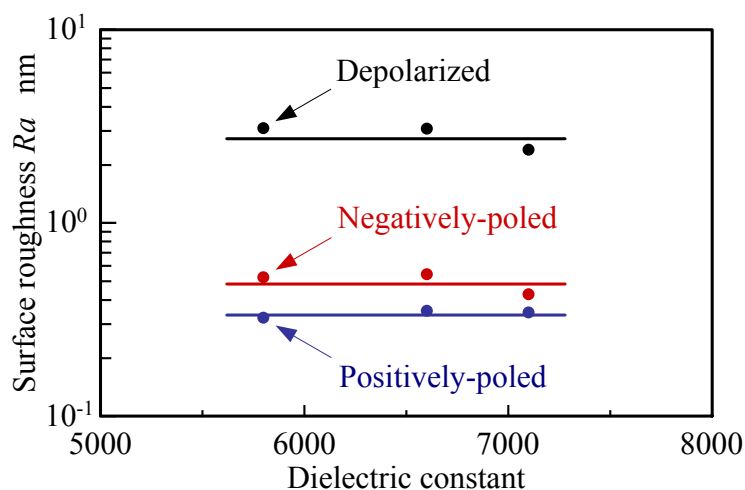


図 4.39 測定領域 $10\mu\text{m}$ 角における比誘電率と表面粗さの関係

図4.40に各種分極状態の試料における比誘電率と研磨能率の関係を示す。図より、各種分極状態の試料における研磨能率は材料自身の比誘電率に依存しない。研磨能率が最も高いのは正分極面であり約 $14\mu\text{m/h}$ である。一方、最も低いのは負分極面であり約 $8\mu\text{m/h}$ である。また、脱分極面は正分極面と負分極面の間となり約 $11\mu\text{m/h}$ である。

以上の結果より、表面粗さおよび研磨能率は、材料自身の比誘電率に依存しない。つまり、自発分極の大きさに依存しない。また、研磨能率は比誘電率に依存しないことから、ウェハの薄板化研磨において比誘電率の異なる試料を同時に研磨し厚みを揃えることは可能である。

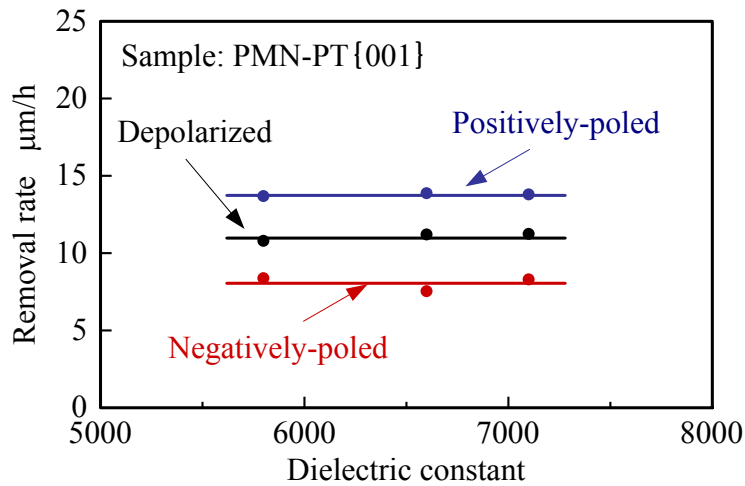
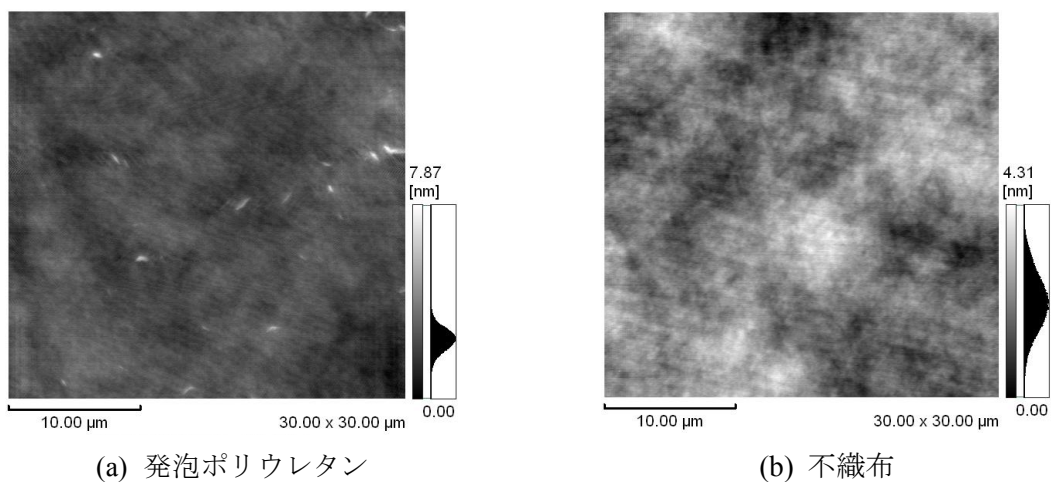


図 4.40 各種分極状態の試料における比誘電率と研磨能率の関係

4.4.5 ポリシャが加工面性状に及ぼす影響

ポリシャが PMN-PT 単結晶の表面性状に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、表 4.2 に示した 2 種類のポリシャを用いて研磨を行った。研磨には超純水に平均 1 次粒径 7nm のシリカを 3wt% 分散させた pH4.6 の研磨液を使用し、研磨圧 15kPa、ポリシャと試料台の回転数 50min^{-1} の加工条件で、分極処理を施した各極面を研磨し、加工面を走査型プローブ顕微鏡で観察した。図 4.41 に各種ポリシャで研磨した正分極面の測定領域 $30\mu\text{m}$ 角における走査型プローブ顕微鏡像を示す。図より、発泡ポリウレタンポリシャで研磨した加工面には所々に高さ約 5nm の微小突起が生じていることが確認できる。一方、不織布ポリシャで研磨した加工面には微小突起の存在は確認できず比較的平滑面となっている。



(a) 発泡ポリウレタン

(b) 不織布

図 4.41 各種ポリシャで研磨した正分極面の走査型プローブ顕微鏡像

続いて、負分極面の研磨を行った。加工条件は正分極面と同じである。図 4.42 に各種ポリシャで研磨した負分極面の走査型プローブ顕微鏡像を示す。図より、発泡ポリウレタンポリシャで研磨した加工面には所々に深さ約 5nm の微小ピットが生じていることが確認できる。一方、図 4.42(a)を不織布ポリシャで研磨した結果が図 4.42(b)である。この図より不織布ポリシャで研磨した加工面は微小ピットの無い平滑面となることがわかる。なお図 4.42(a)のピットは、不織布ポリシャで深さ方向に 2.5 μm 研磨すると消滅することから、発泡ポリウレタンポリシャにより生じた加工面の分極反転は試料厚み方向に貫通していない。

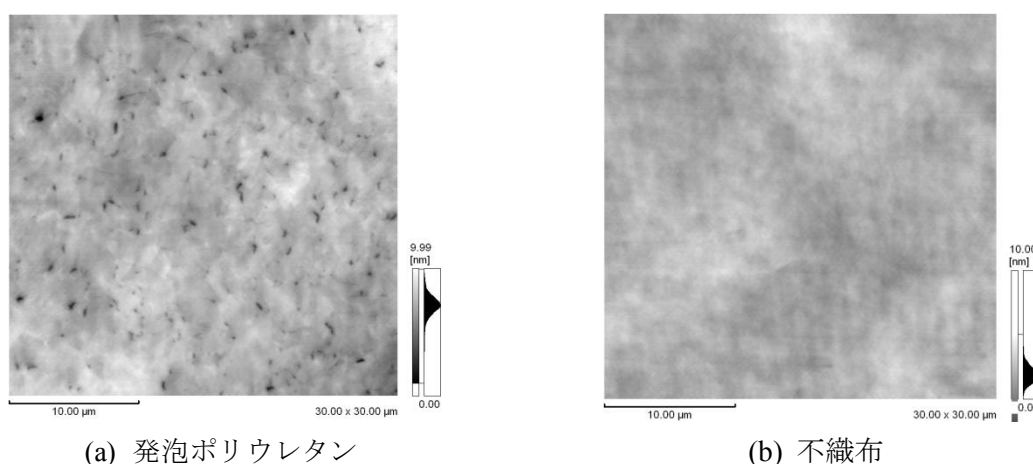


図 4.42 各種ポリシャで研磨した負分極面の走査型プローブ顕微鏡像

図 4.43 は各種ポリシャで研磨した各分極面の測定領域 10 μm 角における走査型プローブ顕微鏡像である。この観察領域においても不織布ポリシャで研磨した加工面に突起やピットの存在は確認できない。表面粗さは正分極面は 0.30nm *Ra*, 3.06nm *Rz*, 負分極面は 0.29nm *Ra*, 2.71nm *Rz* であり各分極面ともに 0.3nm *Ra* の超平滑面が得られる。

以上の結果より、強誘電体 PMN-PT 単結晶の研磨では、Si 単結晶ウェハの最終研磨で用いられる発泡ポリウレタンポリシャで研磨すると加工面に欠陥が生じる。逆に Si 単結晶ウェハの初期研磨で用いられる不織布ポリシャで研磨すると分極反転の生じない超平滑面に仕上げることが可能である。ただし、研磨能率は不織布よりも発泡ポリウレタンの方が高い。したがって、強誘電体 PMN-PT 単結晶を効率よく研磨するには、初期研磨では研磨能率の高い発泡ポリウレタンポリシャを使用し、最終研磨では分極反転を生じさせずに超平滑面が得られる不織布ポリシャを用いることが望ましい。また、不織布ポリシャによる実験結果より、分極処理を施した試料の加工面に生じた突起やピットは、材料自身の欠陥や分極処理の不良ではないことが確認された。

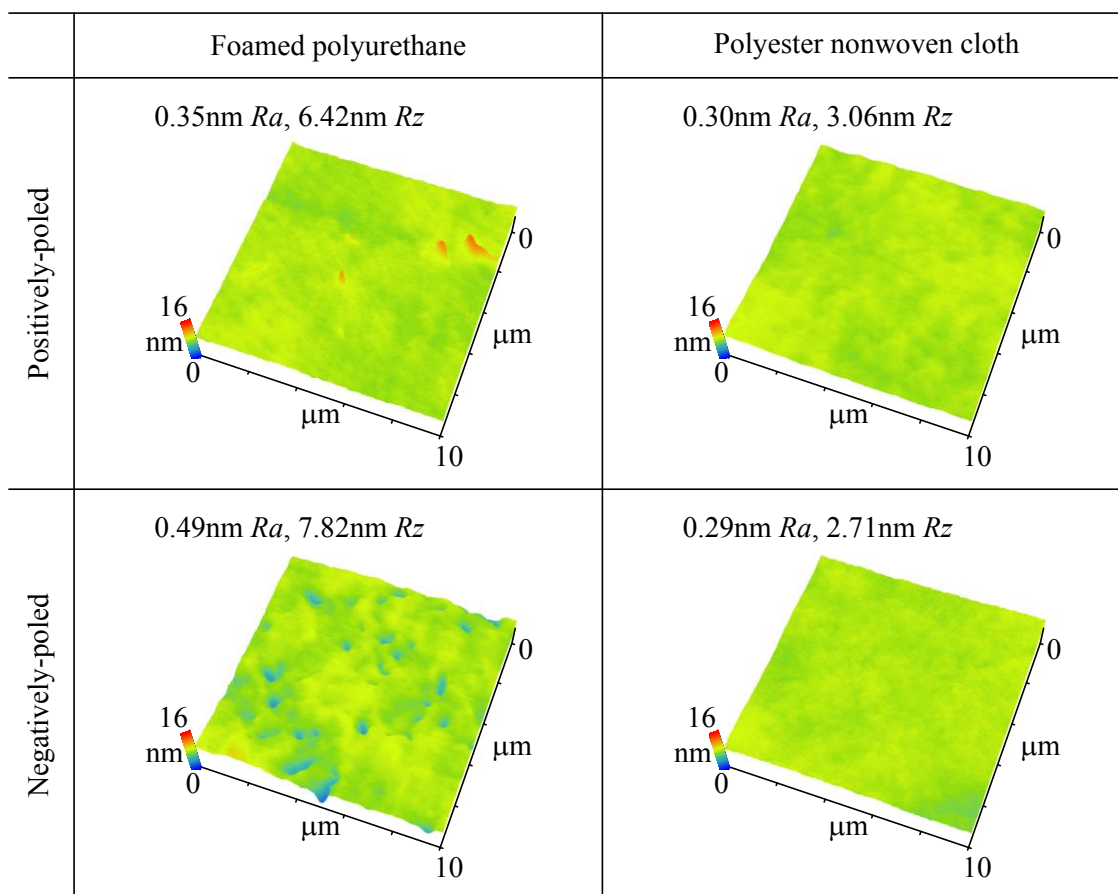
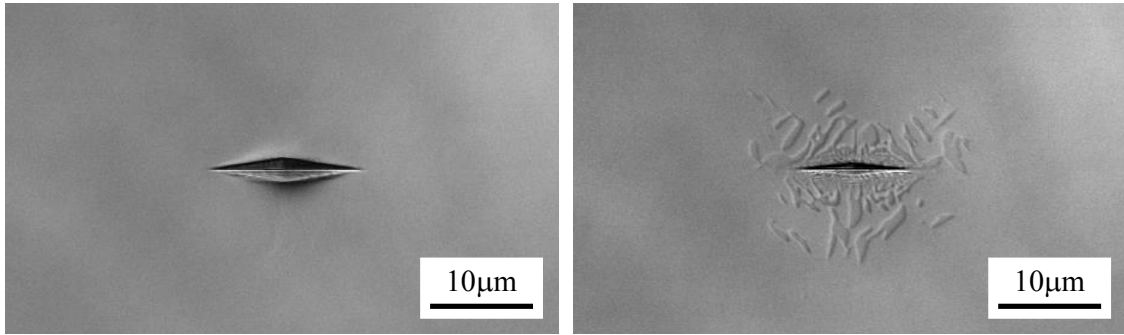


図 4.43 各種ポリシャにおける加工面の走査型プローブ顕微鏡像

PMN-PT は強誘電体であり自発分極を有している。この自発分極は一般に電界や応力、熱の影響を受けてベクトルが変化する¹⁷⁾。この中でも、研磨中の PMN-PT はポリシャと接触していると考えられ、この接触時の応力により自発分極が反転し加工面に突起が生じたものと推察される。そこで、シングルドメイン試料の微小領域に応力を加えた後に、その領域を研磨することで加工面に凹凸が生じるか実験的に検証した。試料には正分極試料をあらかじめ不織布ポリシャで研磨し、分極反転のない試料を準備した。この試料にヌープ圧子を押し込み局所的に応力を印加した。その後、再度不織布ポリシャで研磨し圧痕周辺を走査型プローブ顕微鏡で観察した。その結果得られた、研磨前後におけるヌープ圧痕の微分干渉顕微鏡像と走査型プローブ顕微鏡像を図 4.44 と図 4.45 に示す。図 4.45 (a)の赤い部分は、圧子の押し込みにより盛り上がった塑性変形領域を示している。図 4.45(b)の AB 間には周期的な凹凸が加工面に形成されていることが確認できる。この周期的な凹凸の凸部は、圧子押し込み時の応力により自発分極が反転し負極となった部分であると考えられる。応力により分極反転した凸部は図 4.45(a)の AB 間の塑性変形領

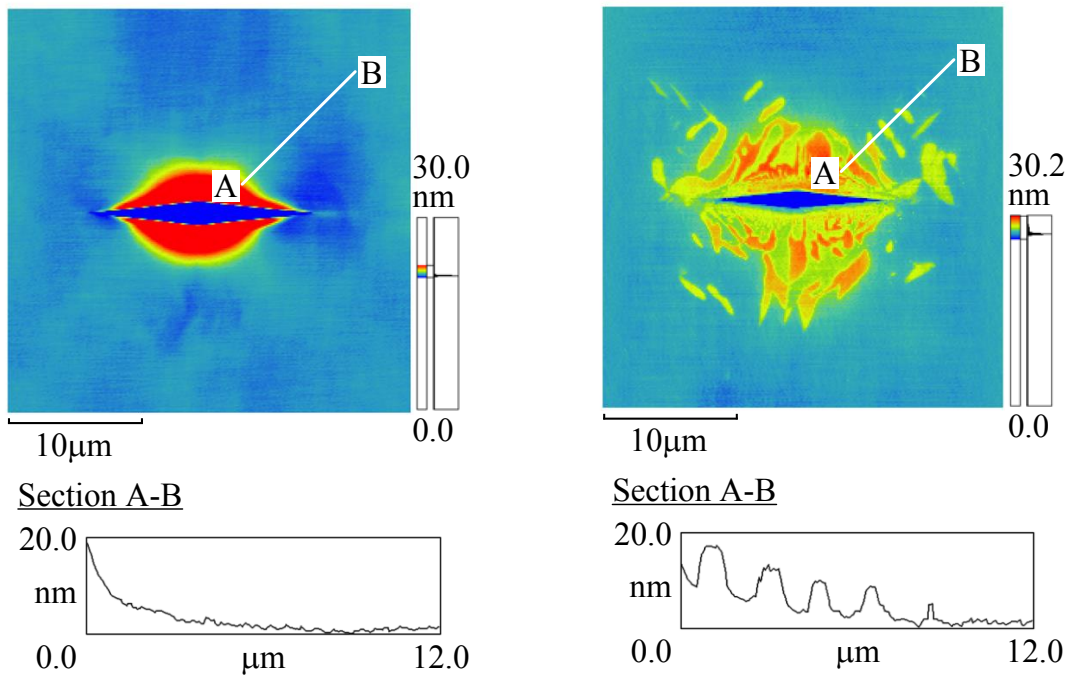
域外の弾性変形領域に達していることが確認できる．以上の結果から，応力により自発分極が反転し，反転した部分を研磨することにより加工面に突起が形成されることが実証された．



(a) 研磨前

(b) 研磨後

図 4.44 正分極面におけるヌープ圧痕の微分干渉顕微鏡像



(a) 研磨前

(b) 研磨後

図 4.45 正分極面におけるヌープ圧痕の走査型プローブ顕微鏡像

4.4.6 研磨液の砥粒濃度が研磨能率に及ぼす影響

研磨液の砥粒濃度が研磨能率に及ぼす影響を調べるため、平均 1 次粒径 7nm のシリカを超純水に懸濁させた研磨液と発泡ポリウレタンポリシャを使用し、温度 23°C、試料台および研磨ポリシャの回転数 50min^{-1} 、研磨圧 24kPa の条件で、砥粒濃度を 3wt% から 10wt% の間で変化させ脱分極した PMN-PT 単結晶{001}面を研磨した。その結果を図 4.46 に示す。図より、研磨液中の砥粒濃度を高くすると研磨能率は高くなる。これは、砥粒濃度が高くなると材料除去に作用する砥粒の数が増すためと推察される。

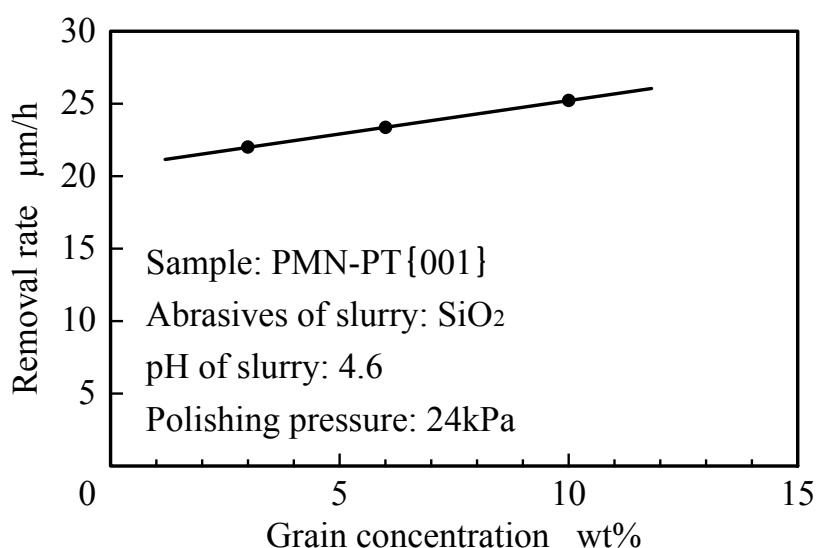


図 4.46 研磨液の砥粒濃度と研磨能率の関係

4.4.7 研磨液の pH が研磨特性に及ぼす影響

次に、研磨液の pH が脱分極試料の研磨能率に及ぼす影響について調査した。研磨は、平均 1 次粒径 7nm のシリカを超純水に 3wt%懸濁させた研磨液と発泡ポリウレタンポリシャを使用し、温度 23°C、試料台および研磨ポリシャの回転数 50min^{-1} 、研磨圧 24kPa の条件で、研磨液の pH を塩酸と水酸化ナトリウムを使用し 1 から 11 の間で変化させて PMN-PT 単結晶{001}面を片面研磨した。図 4.47 に研磨液の pH と研磨能率の関係を示す。図より、研磨能率は研磨液の pH に強く依存し変化する。研磨能率は研磨液の pH1~3 の間では約 $2\mu\text{m/h}$ と低く、pH3.5 付近で $28.7\mu\text{m/h}$ と最大となる。pH3.5 を超えると研磨能率は単調減少し、pH10 付近で $0\mu\text{m/h}$ となる。なお、本実験範囲内の pH では加工面に微粒子の固着は確認されていない。

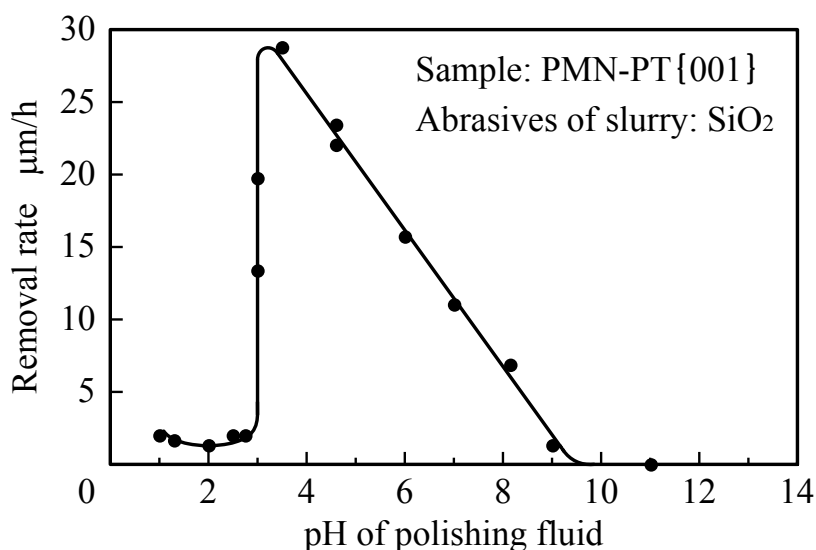


図 4.47 研磨液の pH と研磨能率の関係

続いて、研磨液に使用した超純水、塩酸、水酸化ナトリウムおよびシリカ砥粒が研磨能率に及ぼす影響について確認するため、以下の3種類の研磨液① pH5.6の超純水、②超純水に塩酸または水酸化ナトリウムを加え pH1~8に調整した溶液、③超純水にシリカ砥粒を3 wt%分散させて pH4.6にした溶液)を使用して PMN-PT 単結晶{001}面を片面研磨した。なお、超純水は空気中の二酸化炭素を吸収するため pH5.6となる。図 4.48に各種研磨液の研磨能率を示す。図より、研磨能率は①および②は0.0µm/hとなり、③は23.4µm/hとなった。このことから、シリカ砥粒が研磨能率に非常に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

一般に0.1µm以下の大きさの微粒子は溶液中で正または負に帯電しており、その表面電位(ゼータ電位)は溶液のpHにより変化する。またゼータ電位はある特定のpHで零となる等電点(IEP: Isoelectric point)が存在し、酸化物微粒子に固有の値である。微粒子は等電点に近づくにつれて凝集し、等電点から遠ざかるにつれて分散する傾向がある。シリカ微粒子の溶液中における等電点はpH1~3である。本実験ではシリカ微粒子の等電点付近で急激な研磨能率の変化が生じていることから、シリカ微粒子の凝集・分散状態が研磨能率に大きく関係しているものと推察される。そこで、このことを確認するために、シリカ微粒子とは等電点が異なるアルミナ微粒子を用いた場合の研磨液のpHと研磨能率の関係を調査した。

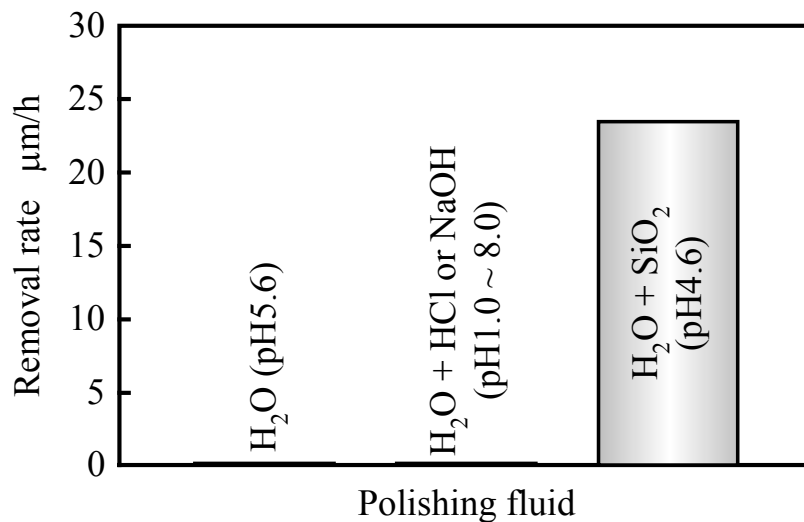


図 4.48 各種研磨液の研磨能率

図 4.49 にアルミナ砥粒を用いて研磨した PMN-PT 単結晶{001}面の研磨能率と研磨液の pH の関係を示す。研磨液は平均 1 次粒径が 13nm のアルミナ砥粒を超純水に 3wt% 分散させた懸濁液を使用した。この研磨液に水酸化ナトリウム溶液を加え、研磨液の pH を 5~12 の範囲で変化させて研磨能率を確認した。なお、安定して研磨を行うために研磨圧を低荷重の 15kPa とした。図より、研磨能率は研磨液の pH に強く依存し変化することがわかる。アルミナ砥粒はシリカ砥粒とは異なり、研磨能率の最大となる箇所が pH7.5 付近と pH10.5 付近の 2 箇所が存在し、pH10.5 における研磨能率は 9.67 μm/h であった。また、アルミナ砥粒が最も凝集するとされる pH9 の等電点における研磨能率は 4μm/h である。

以上の結果より、PMN-PT 単結晶{001}面において、シリカ砥粒およびアルミナ砥粒による研磨能率が最大となる研磨液の pH は、コロイド微粒子が最も凝集するとされる等電点ではなく、等電点から少し離れる結果となった。そこで、脱分極試料における各種砥粒のゼータ電位の絶対値と研磨能率の関係を整理した結果を図 4.50 に示す。なお、各種砥粒のゼータ電位は文献値⁵⁾を用いた。図より、研磨能率は砥粒のゼータ電位に依存して変化し、ゼータ電位の絶対値が 15~20mV の間に極大値が 1 つ存在することがわかる。すなわち、ゼータ電位の絶対値が 15~20mV になるように研磨液の pH を調整すれば最大の研磨能率が得られる。

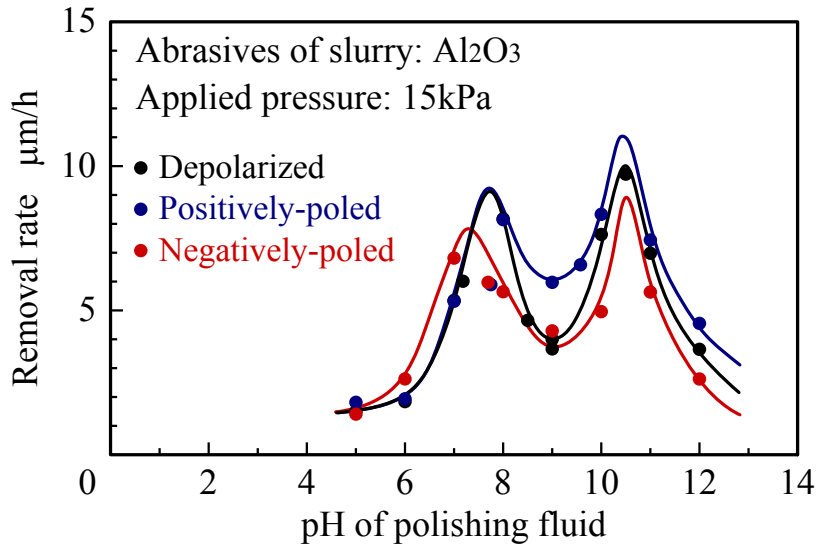


図 4.49 アルミナ砥粒における研磨液の pH と研磨能率の関係

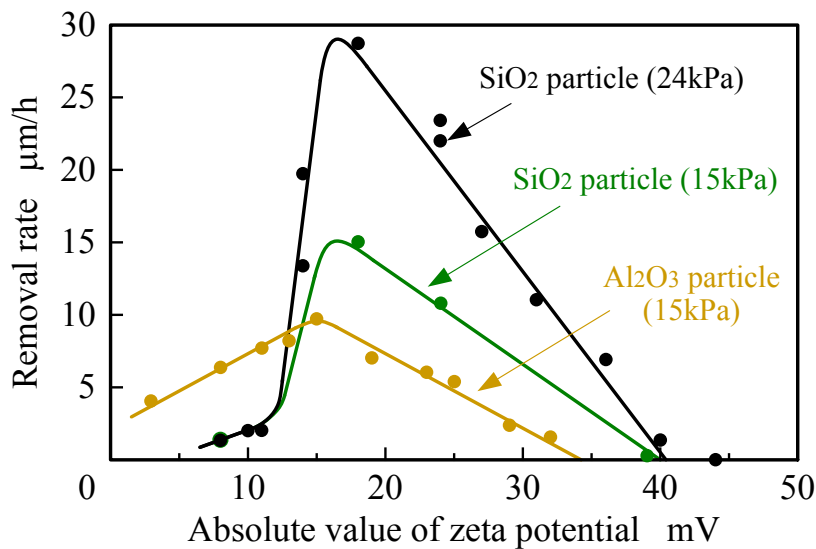


図 4.50 各種砥粒のゼータ電位の絶対値と研磨能率の関係

続いて、シリカ砥粒の研磨液の pH を変化させた場合の加工面性状を調査した。研磨には平均 1 次粒径 7nm のシリカを超純水に懸濁させた研磨液と発泡ポリウレタンポリシヤを使用し、温度 23℃、試料台および研磨ポリシヤの回転数 50min^{-1} 、研磨圧 24kPa の条件で、研磨液の pH を塩酸と水酸化ナトリウムで調整した。図 4.51 に pH の異なる研磨液で研磨した加工面の走査型プローブ顕微鏡像を示す。この図からわかるように、研磨液の pH を変化させると加工面に形成されるドメイン構造が変化する。すなわち、結晶系から予想されるドメイン構造が加工面に形成されていることから、加工面の結晶

格子は保たれているものと考えられる。しかし、研磨によりドメインが再配列することから、加工面の結晶格子は研磨時の応力の影響を受け歪んでいるものと推察される。

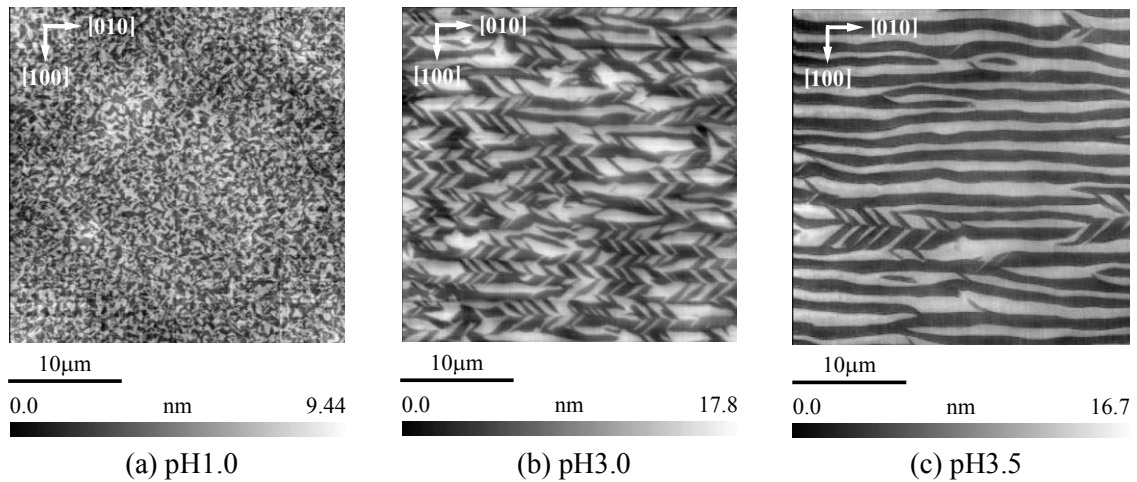


図 4.51 pH の異なる研磨液で研磨した加工面の走査型プローブ顕微鏡像

4.5 精密研磨した PMN-PT 単結晶{001}面の誘電特性

シリカ砥粒と発泡ポリウレタンポリシャを使用して PMN-PT 単結晶を任意の厚みに薄板化研磨し、試料厚みと比誘電率の関係を調査した結果を図 4.52 に示す。この図より、比誘電率は試料厚みに依存して変化し、試料厚みが薄くなるほど比誘電率は減少することがわかる。比誘電率は本来、試料厚みに依存しない値であることから、形状創成に用いた研磨が加工面に加工変質層を生じさせ、比誘電率の低下させたものと推察される。そこで、研磨した試料を焼鈍し、比誘電率が変化するか実験的に検討した。

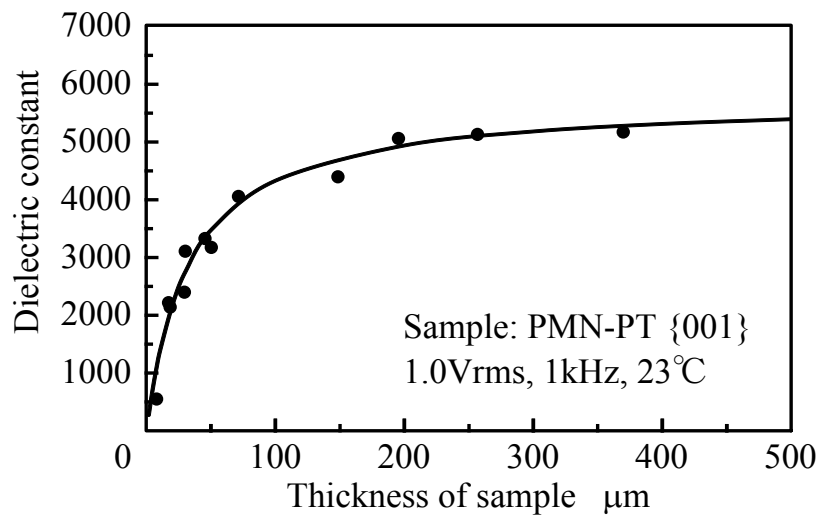


図 4.52 PMN-PT 単結晶{001}面の試料厚みと比誘電率の関係

図 4.53 に 研磨で試料厚み 72 μm に仕上げた PMN-PT 単結晶{001}面の誘電特性と熱処理温度の関係を示す。熱処理は、23 $^{\circ}\text{C}$ から 250 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内の任意の温度で 1 時間維持し自然冷却させて焼鈍した。その後、分極処理を施し、比誘電率および誘電正接を室温にて測定した。図中の T_{rt} は菱面体晶と正方晶の構造相転移温度を、 T_c は正方晶と立方晶の構造相転移温度を表している。また、菱面体晶と正方晶は強誘電相、立方晶は常誘電相である。この図より、比誘電率と誘電正接は熱処理温度に依存して変化し、特に構造相転移温度前後で大きく変化する。熱処理温度が 93 $^{\circ}\text{C}$ の場合、比誘電率は 5518 と高いが、誘電正接も 6.4% と高い。誘電正接が高いと発熱しやすく素子の特性が劣化する可能性があるため実用上好ましくない。熱処理温度をさらに高くした 188 $^{\circ}\text{C}$ における比誘電率は 5657 と高く、かつ誘電正接は 0.99% と低くなる。このように、高い比誘電率と低い誘電正接を両立させるためには、 T_c よりも約 50 $^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度で熱処理を行う必要があることが明らかとなった。

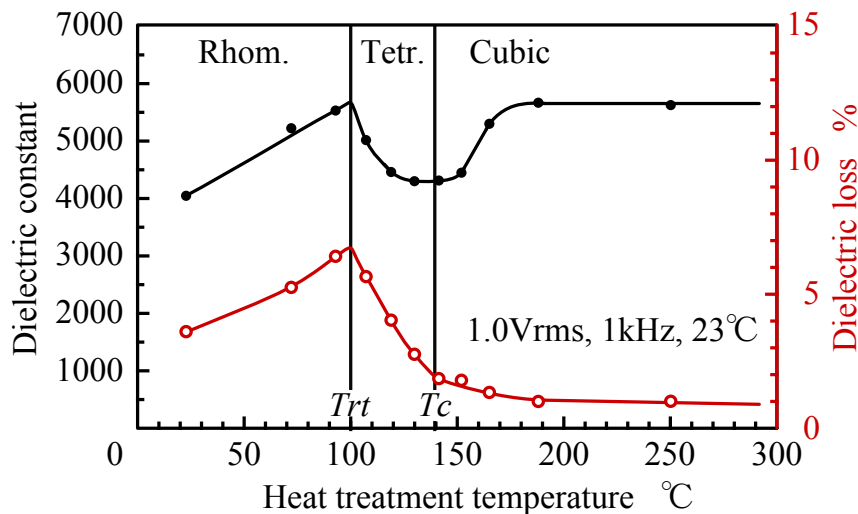


図 4.53 PMN-PT 単結晶{001}面の熱処理温度と誘電特性の関係

以上の結果より、研磨で薄板化した PMN-PT 単結晶を約 200 $^{\circ}\text{C}$ で 1h 焼鈍し、各試料厚みにおける比誘電率を測定した結果を図 4.54 に示す。図より、研磨が施された試料を適切な温度で焼鈍することにより比誘電率の試料厚み依存性は消滅することが明らかとなった。なお、熱処理前の研磨試料の比誘電率は試料厚みが厚いほど、材料本来の比誘電率に近くなる。しかしながら、比較的厚い 370 μm 厚みにおいても比誘電率は材料本来の値には達することはなく、比誘電率は約 10% 劣化することがわかった。

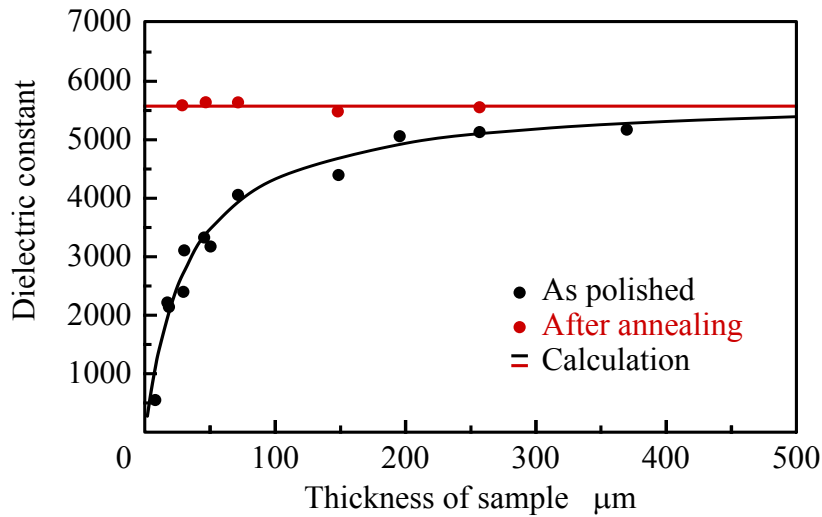


図 4.54 熱処理前後における PMN-PT 単結晶{001}面の試料厚みと比誘電率の関係

図 4.55 に熱処理前後の比誘電率の温度特性を示す. この図より, 熱処理前後で構造相転移温度が変化し, 強誘電相の比誘電率は熱処理により全体的に増加していることがわかる. また, 熱処理前は T_{rt} の構造相転移の変化が不明瞭であるのに対して, 熱処理後は比較的明瞭に現れている. 鉛系圧電単結晶の T_{rt} は応力により敏感に変化し⁶⁾, 圧縮応力は比誘電率を低下させる事実を鑑みると, 熱処理により試料内部の圧縮応力が解放されたことにより, 比誘電率が回復したものと推察される.

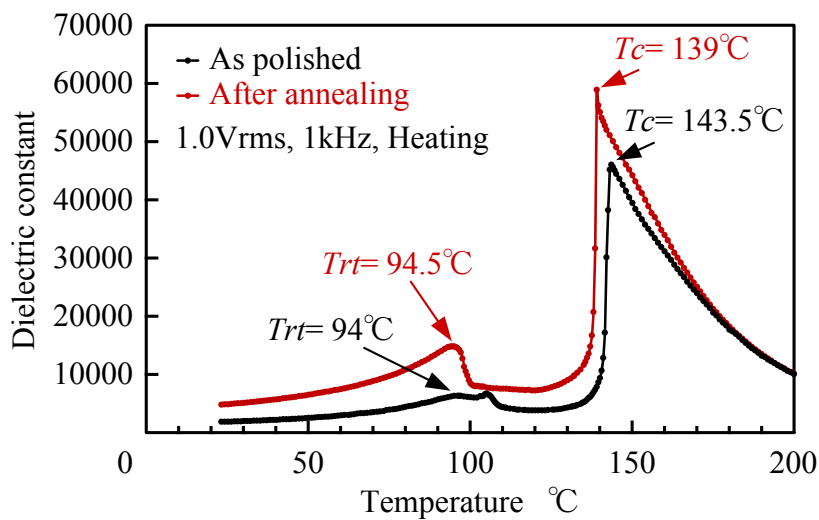


図 4.55 熱処理前後の比誘電率の温度特性

図 4.56 に研磨試料の断面モデルを示す。この図は、研磨により加工面に残留圧縮応力が生じ、低誘電率層が加工面表層部に形成され、試料厚みが薄くなるほど試料に占める低誘電率層の割合が増加するため、全体の比誘電率は小さくなり、焼鈍により残留圧縮応力が解放され比誘電率が材料本来の値に回復することを表したものである。このモデルは直列のコンデンサの合成容量として次式で表すことができる。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_p} + \frac{2}{C_d} = \frac{1}{\epsilon_0 S} \left(\frac{t_p}{\epsilon_p} + \frac{2t_d}{\epsilon_d} \right) \dots \dots \dots (4-2)$$

ここで、 C は静電容量[F]、 ϵ_0 は真空の誘電率(8.854×10^{-12} [F/m])、 S は電極面積[m²]、 t は各層の厚み[m]、 ϵ は各層の比誘電率、 p は高誘電率層、 d は低誘電率層である。ただし、このモデルは焼鈍によって回復する可逆的なダメージにおいて成り立つ。

図 4.44 の実線は式(4-2)から計算した結果であり、同図における実験結果の傾向を良く表していることがわかる。

以上の結果より、平均 1 次粒径 7nm のシリカ砥粒で研磨した試料を T_c よりも高い約 200°C で 1h 焼鈍することにより、加工の影響が皆無な材料本来の比誘電率が得られること、そして PMN-PT 単結晶の比誘電率は厚みに依存しないことが明らかとなった。

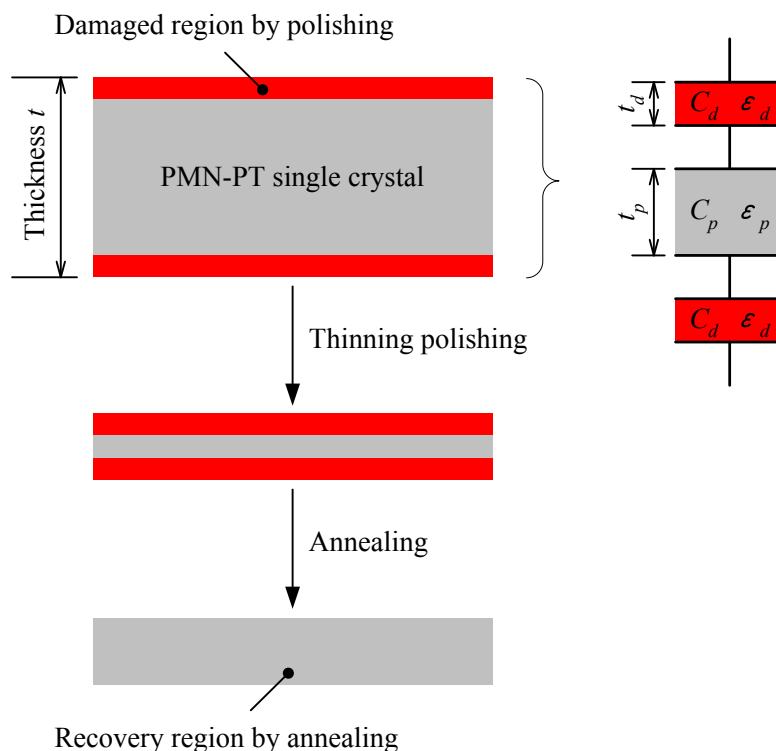


図 4.56 研磨試料の断面モデル

4.6 結言

本章では、PMN-PT 単結晶本来の比誘電率を明らかにするとともに研磨加工による比誘電率の劣化率を明らかにすることを目的とし、各種砥粒を用いた研磨実験を行い加工面性状、表面粗さ、研磨能率などの研磨特性と熱処理前後における比誘電率を測定・評価した。その結果得られた成果ならびに知見を以下に示す。

- 1) 平均粒径 $2.00\mu\text{m}$ のアルミナ砥粒を用いた加工面は機械的研磨面となる。平均粒径 $0.60\mu\text{m}$ 以下の砥粒を用いることで引っ掻き傷は無くなくなり、ドメイン構造に対応した凹凸模様が生じるとともに加工面に砥粒が固着し研磨不良となる。砥粒径が小さくなるほど固着率は増加する。
- 2) 平均 1 次粒径 21nm のチタニア砥粒を用いた研磨では、加工面にドメイン構造に対応した凹凸模様が生じるとともに、砥粒が固着し研磨不良となるため、PMN-PT 単結晶の研磨には適していない。
- 3) 平均粒径 $0.32\mu\text{m}$ の緑色炭化ケイ素砥粒を用いて研磨した加工面は引っ掻き傷がランダムな方向に無数に存在する機械的研磨面となるが砥粒の固着は生じない。
- 4) 平均 1 次粒径 7nm のシリカ砥粒を用いた研磨では、加工面に引っ掻き傷や砥粒の固着の全くない鏡面が得られる。脱分極試料の加工面には、材料自身のドメイン構造に対応した凹凸模様が現れる。凹凸模様と試料の自発分極の極性の対応は、凹部は正極であり凸部は負極である。すなわち、自発分極の正極側は負極側に比べ研磨能率が高い。脱分極試料に生じたドメイン構造に対応する凹凸模様は、試料を分極処理し研磨することにより消滅させることが可能である。研磨能率は、自発分極の極性および研磨圧、研磨液の pH、砥粒濃度、砥粒の材質に依存する。しかし、材料自身の比誘電率には依存しない。表面粗さは、自発分極の極性および研磨液の pH、研磨圧(測定領域 $250\mu\text{m}$ 角)、砥粒径に依存する。しかし、研磨圧(測定領域 $10\mu\text{m}$ 角)および材料自身の比誘電率には依存しない。発泡ポリウレタンポリシャで研磨した加工面には突起やピットが生じるが、不織布ポリシャで研磨することにより突起やピットのない超平滑面が得られる。

- 5) シリカ砥粒で研磨した試料を T_c よりも高い約 200°C で 1h 焼鈍することにより、比誘電率の試料厚み依存性が無く、誘電正接の低い PMN-PT 単結晶が得られる。すなわち、加工の影響が皆無な材料本来の比誘電率が得られる。また、PMN-PT 単結晶の比誘電率は厚みに依存しない。なお、これらの結果は他の強誘電体結晶にも適応できると考えられる。

参考文献

- 1) H. J. Lee, S. Zhang, J. Luo, F. Li, T. R. ShROUT: Thickness-dependent properties of relaxor-PbTiO₃ ferroelectrics for ultrasonic transducers, *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) pp.3154-3162.
- 2) Y. J. Yamashita, N. Yamamoto, K. Itsumi, Y. Hosono: Effects of manganese oxides/gold composite electrode on piezoelectric properties of lead magnesium niobate titanate single crystal, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 9S2 (2011) pp.1-3.
- 3) M. Iwata, K. Katsuya, S. Tachizaki, J. Hlinka, I. Suzuki, M. Maeda, N. Yasuda, Y. Ishibashi: Domain wall structure in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-mixed crystals by atomic force microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 9B (2004) pp.6812-6815.
- 4) M. Iwata, M. Masaki, I. Suzuki, H. Ohwa, N. Yasuda, Y. Ishibashi: Observation of domain-wall structure in Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-20%PbTiO₃ by scanning probe microscopy, *J. Kor. Phys.Soc.*, **42** (2003) pp.S1051-S1054.
- 5) 高田じゅん: 電位測定法の原理と応用, 東亜合成グループ研究年報, **14** (2011) pp.27-30.
- 6) K. Hasegawa, S. Shimanuki, S. Saitoh, Y. Yamashita: Effect of fired Ag electrodes on electrical properties of Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}Ti_{0.09}]O₃ single crystals, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **10** (1998) p.116-118.
- 7) M. Matsushita, Y. Tachi, Y. Iwasaki: Development of large diameter piezo-single crystal PMN-PT with high energy conversion efficiency, *JFE TECHNICAL REPORT*, **6** (2005) pp.46-53.
- 8) T. Li, A. M. Scotch, H. M. Chan, M. Harmer: Single Crystals of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-35 mol% PbTiO₃ from Polycrystalline Precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1 (1998) pp.244-248.
- 9) <http://www.ceracomp.com/>
- 10) H. R. Chabok, Q. Zhou, S. Alagha, J. Tian, P. Han, K. K. Shung: Thickness Dependent Characteristics of High Permittivity PMN-0.32PT Single Crystal for High Frequency Medical Imaging Applications, *Ferroelectrics*, **422**, 1 (2011) pp.70-76.
- 11) 津和秀夫, 難波義治, 和田龍児: 超精密平面研磨盤の開発, 昭和 56 年度精機学会秋季大会学術講演会論文集, **603** (1987) pp.307.

- 12) 宮本裕史, 伊藤武史: 走査型レーザー顕微鏡/走査型プローブ顕微鏡複合装置の技術と応用, 新樹社, **19**, 7 (2005) pp.30-33.
- 13) J. A. Hooton and W. J. Merz: Etch Patterns and Ferroelectric Domains in BaTiO₃ Single Crystals, Phys. Rev. **98**, 2 (1955) pp.409-413.
- 14) T. Hatanaka and H. Hasegawa: Observation of Domain Structures in Tetragonal Pb(ZrxTi1-x)O₃ Single Crystals by Chemical Etching Method. Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992) pp.3245-3248.
- 15) Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma and Y. Cho: Ferroelectric Single Crystal Recording Media Fabricated by Polarization Controlled Wet Etching Process. Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4B (2004) pp.L569-L571.
- 16) R. S. Weis and T. K. Gaylord: Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure. Appl. Phys. **37**, 4 (1985) pp.191-203.
- 17) S. Hang, F. Li, X. Jiang, J. Kim, J. Luo and X. Geng: Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers – A review, Progress in Materials Science, **68** (2015) pp.1-66.
- 18) H. Takahashi, H. Suzuki, Y. Namba: Surface topography and dielectric properties of polished PMN-PT single crystals, Annals of the CIRP, **65**, 1 (2016) pp.541-544.

第5章 PMN-PT 単結晶の超精密研削

5.1 緒言

強誘電体材料のウェハは、一般に研削やラッピング、ポリシングなどの加工プロセスを経て目的の厚みに仕上げられる。最終工程で用いるラッピングやポリシングなどの研磨加工は、ウェハのエッジダレや、面圧むらによる形状精度の低下、ウェハを保持するキャリアの剛性低下による仕上げ厚みの限界などの問題がある。これらの問題を解決する方策として、Si 単結晶ウェハの薄板化加工では超精密研削が用いられている。しかしながら、超精密研削を強誘電体材料へ適用した研究は極めて稀であり、加工特性や加工が材料特性に及ぼす影響など不明な点が多いのが現状である。

そこで本章では、強誘電体材料の高精度薄板化加工法として超精密研削の可能性を明らかにすることを目的とし、PMN-PT 単結晶に超精密研削を適用した際の加工特性および仕上げ厚みの限界、比誘電率に及ぼす研削加工の影響について実験的に明らかにする。

5.2 実験装置および方法

5.2.1 超精密平面研削盤の構造および特徴

はじめに本実験で使用した超精密平面研削盤の外観写真とシステム全体図を図 5.1 および図 5.2 に示す。このシステムは、コンプレッサ、油圧ユニット、超精密平面研削盤、数値制御装置から構成されている。超精密平面研削盤は立軸回転テーブル型である。主軸は熱剛性を高めるために線熱膨張係数 $1 \times 10^{-7}/\text{K}$ のスーパーインバを採用し、主軸外径を砥石径外径と同じ 125mm とすることで研削時の負荷に対する剛性を高めている。主軸および回転テーブルの軸受には静圧油軸受を採用し、高剛性・高回転精度・高吸振性を得ている。主軸は砥石軸頭の送り用ボールネジの端にロータリー・エンコーダを設置し、セミクローズド・ループの数値制御により最小 $0.1\mu\text{m}$ 単位の位置決めが可能である。また、図 5.3 に示すように超精密平面研削盤と数値制御装置は外部からの振動を取り除くため防振基礎の上に設置されている。本装置の仕様と精度を表 5.1 および表 5.2 に示す。



図 5.1 超精密平面研削盤の外観写真

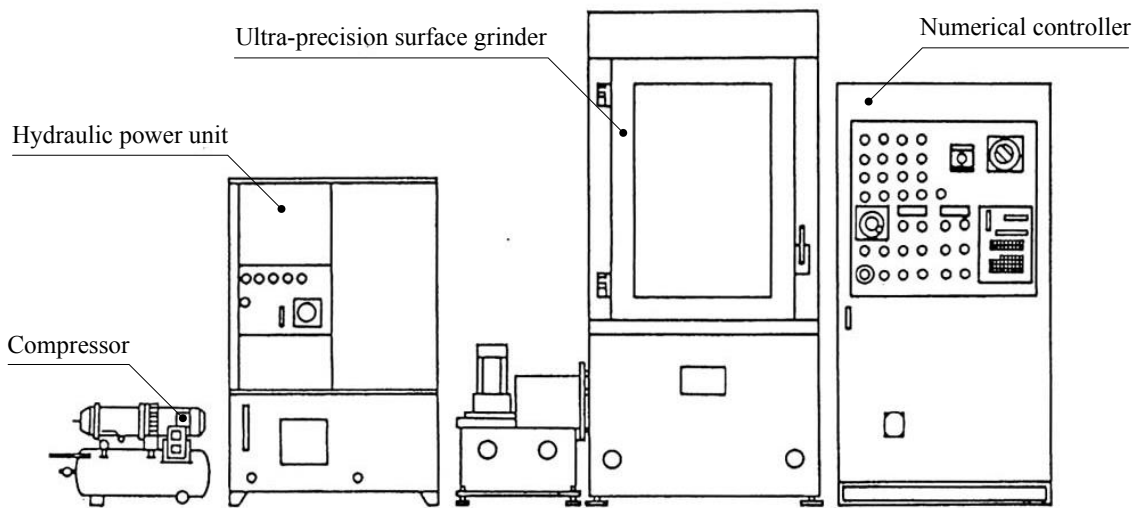


図 5.2 超精密平面研削システム

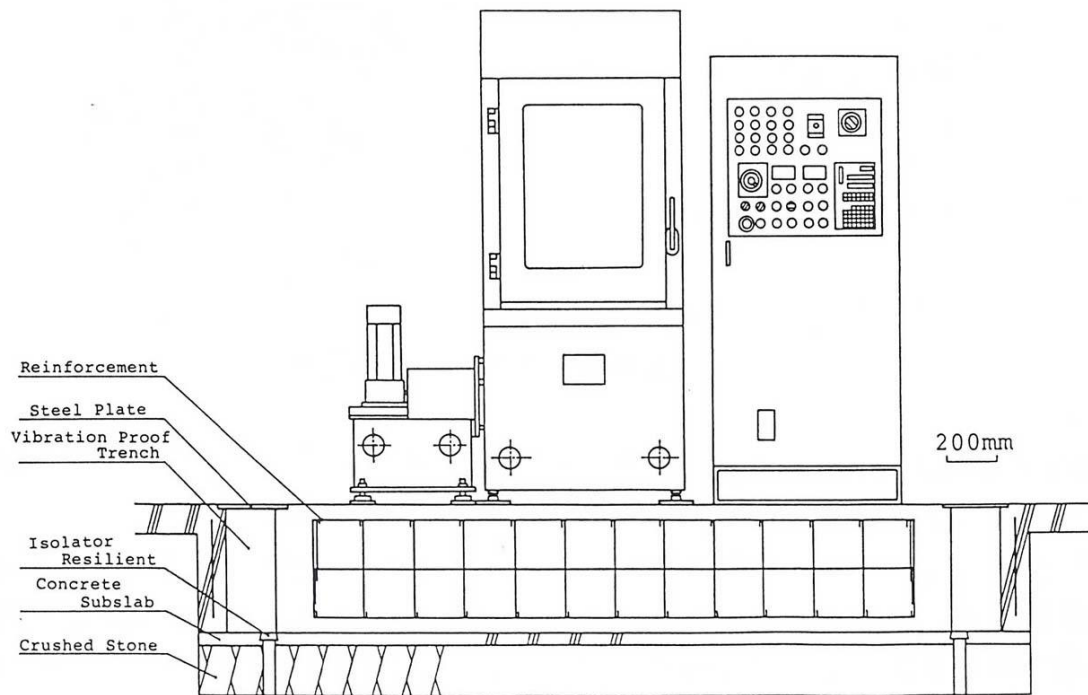


図 5.3 防振基礎の構造

表 5.1 超精密平面研削盤の仕様

項目	回転テーブル	砥石軸
直径	300mm	125mm
回転数	$0.0005 \sim 1.63 \text{min}^{-1}$	$2 \sim 3000 \text{min}^{-1}$
軸受方式	静圧油軸受	静圧油軸受
駆動方式	テンションレスベルト駆動	ビルトイン

表 5.2 超精密平面研削盤の性能

項目	方向	回転テーブル	砥石軸
剛性	スラスト	$108 \text{kgf}/\mu\text{m}$	$48.5 \text{kgf}/\mu\text{m}$
回転精度	ラジアル	$0.06 \mu\text{m}$	$0.08 \mu\text{m}$
(10min^{-1})	スラスト	$0.02 \mu\text{m}$	$0.05 \mu\text{m}$

5.2.2 研削砥石

本実験では研削砥石にダイヤモンドホイールを使用した。その外観写真と形状寸法を図 5.4 および図 5.5 示す。ダイヤモンドホイールはカップ型をしており、主に台金と砥粒層から構成されている。台金の材質はアルミニウム合金である。砥粒層の砥粒は合成ダイヤモンドを採用し、結合剤はビトリファイドボンドおよびレジンボンドの 2 種類を用いた。ダイヤモンドホイールの外径は 125mm、砥粒層の幅は 3mm である。表 5.3 および表 5.4 に使用したダイヤモンドホイールの種類および粒径を示す。



図 5.4 カップ型ダイヤモンドホイールの外観写真

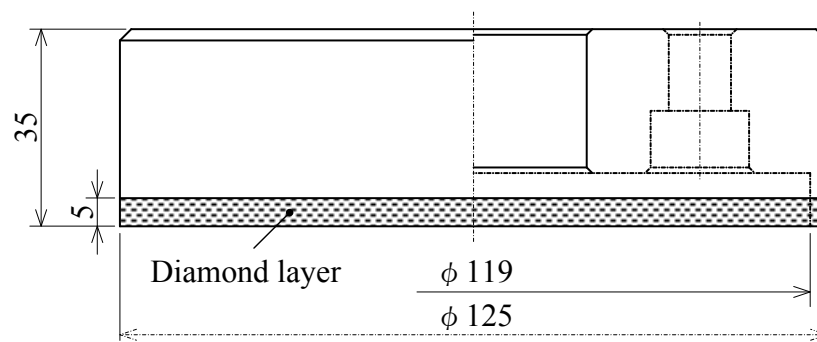


図 5.5 カップ型ダイヤモンドホイールの形状寸法

表 5.3 使用したビトリファイドボンド・ダイヤモンドホイール

Wheel	Grain size	Mean grain size
SD3000-I-160-V	2-6 μm	4 μm
SD1500-I-160-V	8-15 μm	11.5 μm

表 5.4 使用したレジンボンド・ダイヤモンドホイール

Wheel	Grain size	Mean grain size
SD5000-J-75-B	0.5-3 μm	1.75 μm
SD3000-J-75-B	2-6 μm	4 μm
SD2400-J-75-B	4-8 μm	6 μm
SD2000-J-75-B	5-12 μm	8.5 μm
SD1500-J-75-B	8-15 μm	11.5 μm
SD1000-J-75-B	12-25 μm	18.5 μm
SD800-J-75-B	20-40 μm	30 μm
SD400-J-75-B	40-60 μm	50 μm
SD200-J-75-B	90-110 μm	100 μm

5.2.3 研削加工

研削加工は、カップ型砥石による立軸回転テーブル型の正面研削により行った。図 5.6 に試料と研削砥石の位置関係を、図 5.7 に加工点付近の外観写真を示す。回転テーブルと主軸の軸中心間は 87.5mm である。試料は、試料の進行方向に対して砥石が直角に作用するように、テーブルの回転軸から 61.2mm の位置に設定した。試料は直径 100mm、厚み 7mm のアルミナセラミックス製またはステンレス製の試料台にエレクトロンワックスを用いて貼り付け固定した。この試料台を回転テーブル上のマシナブルセラミックス製真空チャックに取り付け、試料を間接的に回転テーブルに固定した。この回転テーブルを回転させることで試料に送りを与え、主軸を下降させることにより切込みを与えた。本実験では、一定切込みのスルーフードによるワンパス研削法により試料を加工した。研削液は、水道水を使用し、砥石内側の主軸中心を貫通した供給管 1 本と砥石外側のノズル 4 本の合計 5 箇所から研削液を強制的に加工点近傍に供給した。また、砥石のラジアル方向およびスラスト方向のツルーイングおよびドレッシングは、GC400 スティック砥石を使用した。なお、真空チャックおよび試料台は事前に SD200-J-75-B 砥石を使用して研削し、平行平面度を 1 μm 以下に仕上げることにより、研削した試料の厚みが均一に仕上がるようにした。

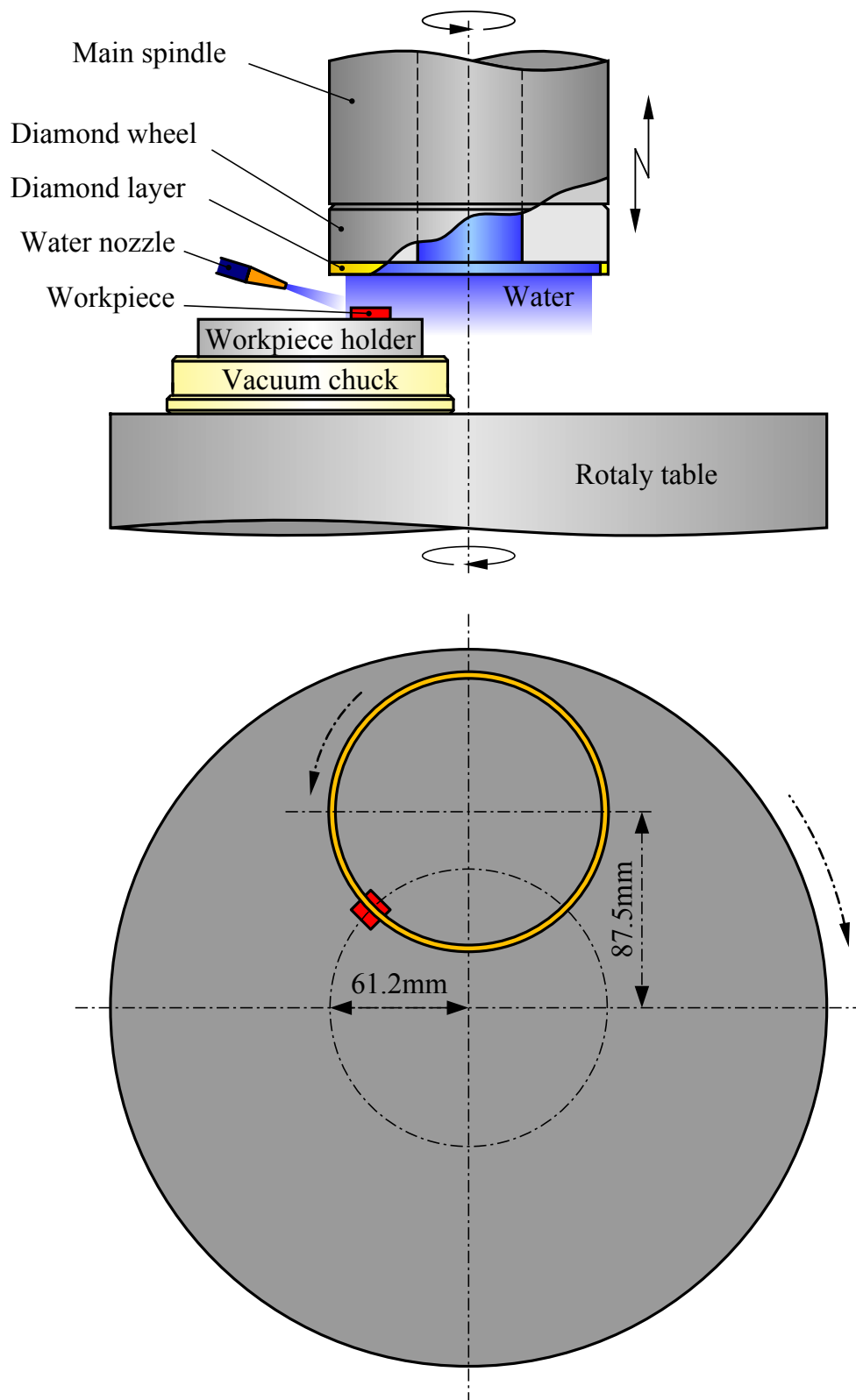


図 5.6 試料と砥石の位置関係

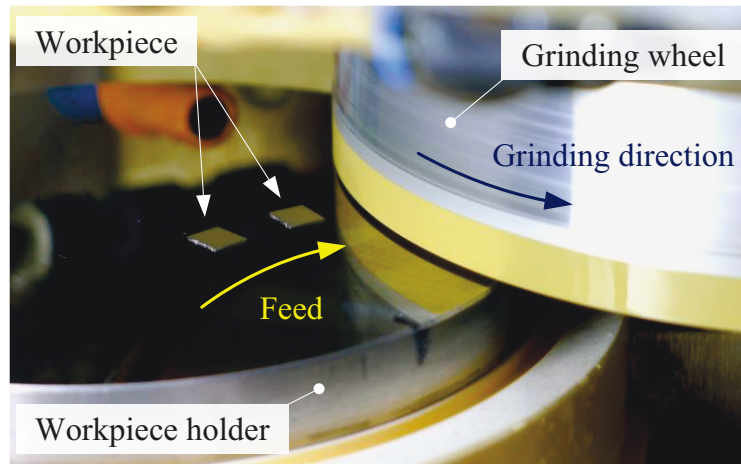


図 5.7 加工点付近の外観写真

5.2.4 研削抵抗測定法

研削加工中に研削砥石と試料との間に作用する力を測定するために用いた，研削抵抗測定システムの外観写真と概略図を図 5.8 および図 5.9 に示す．研削抵抗測定システムは，多成分動力計(キスラー製 9257B)，チャージアンプ(キスラー社製 5038A)，データロガー(グラフテック(株)製 GL900)から構成されている．測定は，多成分動力計で得られた信号をチャージアンプで増幅し，その電気信号をデータロガーに出力，パソコンにて電圧を研削抵抗に換算した．多成分動力計とチャージアンプは，市販では金属被服ケーブルにより接続されているが，金属被服ケーブル同士の擦れ合いによりノイズが発生することが確認されたため，本実験では金属被服を取り去り，チャージアンプを回転テーブル上に固定した．表 5.5 に本実験で使用した多成分動力計の諸特性を示す．

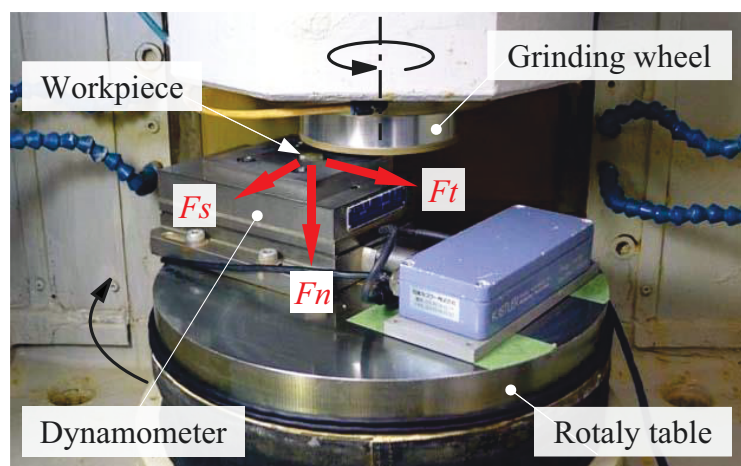


図 5.8 研削抵抗測定の外観写真

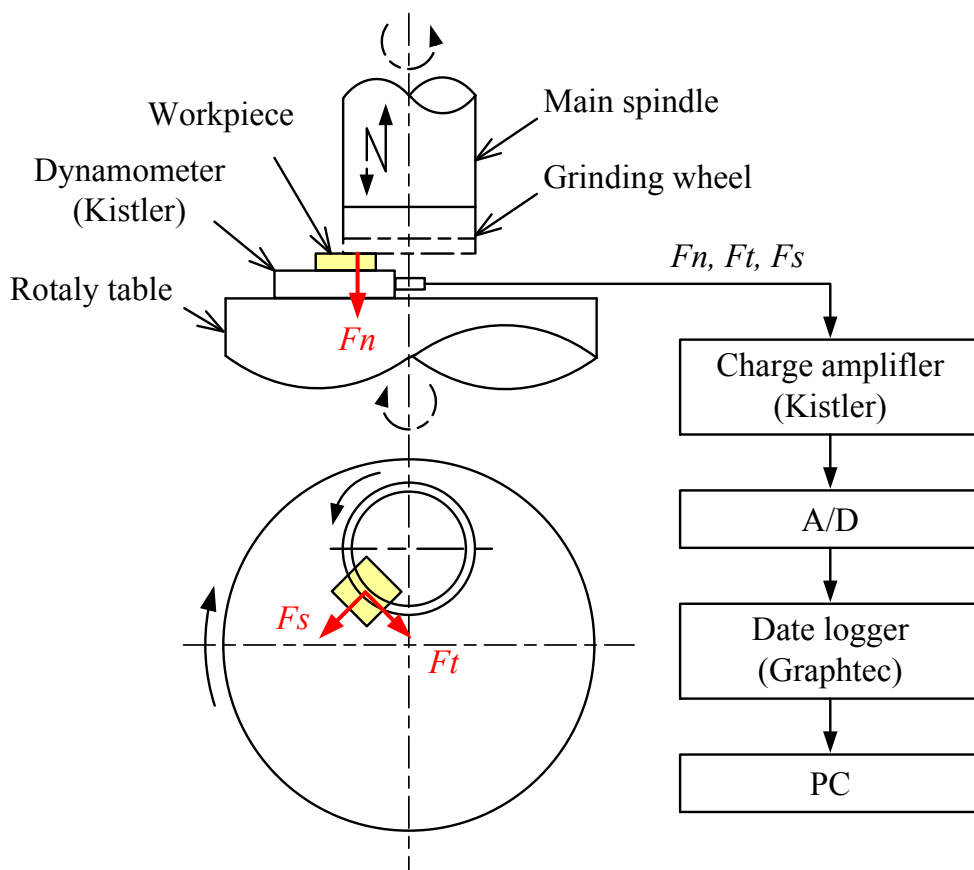


図 5.9 研削抵抗 3 分力と研削抵抗測定システムの概略図

表 5.5 多成分動力計 9257B の仕様

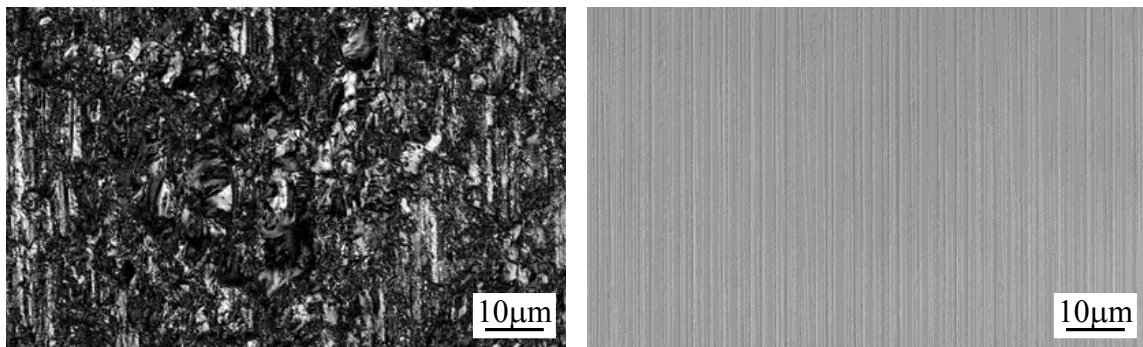
分解能	< 0.01N	直線性 (最大誤差)	< ±1%
荷重負荷量	50%	クロス・トルク	< 2%
感度 : Fn	-3.5 pC/N	各チャンネルの絶縁抵抗	> 1013 Ω
: Fs, Ft	-7.5pC/N	キャパシタンス	140pF
Z軸方向の剛性	350N/μm	温度係数	-0.02%/K
X軸、Y軸方向の剛性	1000N/μm	仕様温度範囲	0~70°C
各軸での共振周波数	約4.0kHz	質量	約5kg

5.3 研削加工面性状の定義

イオン結合や共有結合からなる結晶材料は、融点が高く室温では塑性変形しにくいという性質から、一般的な研削加工を施すと、その加工面は脆性破壊によるマイクロクラックが集積した梨地状の無光沢面となる。しかし、脆性材料であっても除去単位を小さくすることにより破壊形態が変化し、Mn-Zn フェライト¹⁾や KDP²⁾、CaF₂³⁾などの結晶材料において金属と同じような塑性流動加工が可能となることが知られている。

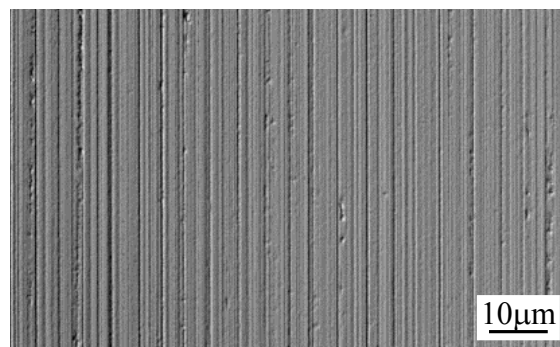
そこで、本節では研削条件を広範囲に変化させることで除去単位を変え、脆性破壊から延性破壊の領域で研削し、加工面性状の領域分けを行うことを目的とする。

図 5.10 に超精密平面研削盤とカップ型ダイヤモンドホイールを用い、砥石粒径、砥石周速度、切込み、砥石 1 回転当りの送り、研削方向などの加工条件を変化させて PMN-PT 単結晶{001}面を研削し、加工面を微分干渉顕微鏡で観察した結果得られた代表的な加工面性状を示す。図 5.10(a)は SD200-J-75-B の砥石を使い、切込み $a=2\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ 、砥石周速 $v=20\text{m}/\text{s}$ の加工条件で[010]方向に研削した



(a) 脆性モード研削面

(b) 延性モード研削面

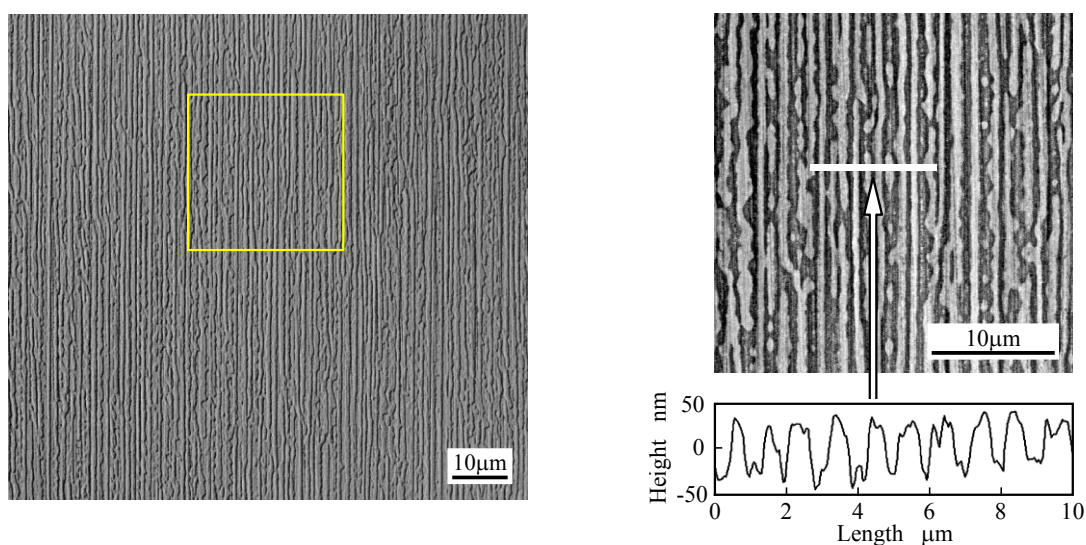


(c) 延性・脆性モード混在研削面

図 5.10 PMN-PT 単結晶の研削面の微分干渉顕微鏡像

結果であり、脆性材料における典型的な脆性破断面の集積よりなる脆性モード研削面である。梨地状のこの表面を非接触表面形状測定装置を使い測定範囲 250 μm 角で測定した場合の表面粗さは 0.76 μm Ra , 8.19 μm Rz である。図 5.10(b)は SD3000-J-75-B 砥石を使用して $a=2\mu\text{m}$, $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$, $v=20\text{m/s}$ の加工条件で研削した結果である。加工面は塑性変形する金属の切削面と同様な砥粒切れ刃が通過した条痕から形成される延性モード研削面³⁾であり、目視では表面に全くマイクロクラックは見られない。この表面粗さは 0.889 nm Ra , 9.32nm Rz である。図 5.10(c)は SD1500-J-75-B 砥石を使用して $a=2\mu\text{m}$, $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$, $v=20\text{m/s}$ の加工条件で研削した結果であり、延性モード研削面の一部表面に微小亀裂が見られる面、すなわち、延性・脆性モード混在研削面である。この表面粗さは 4.03nm Ra , 34.7nm Rz である。

上記の表面観察では見過ごすマイクロクラックが表面下に存在する可能性があるため、加工面を塩酸とフッ化水素酸の混合溶液を使用してエッチング⁴⁾を行うことにより表面下のマイクロクラックの有無を調べた。図 5.11(a)に、図 5.10(b)の延性モード研削面をエッチングした表面の走査型レーザ共焦点顕微鏡像を示す。図 5.11(b)は図 5.11(a)の黄色の枠内の領域の走査型プローブ顕微鏡像である。このように延性モード研削面は、エッチングしても表面下にマイクロクラックは見られない。なお、表面には指紋のような模様が生じているが、これは試料の自発分極の極性のエッチングレートの違いにより生じたドメイン構造が高さ 80nm の凹凸として現れたものであり、マイクロクラックではない。



(a) 走査型レーザ共焦点顕微鏡像

(b) 走査型プローブ顕微鏡像

図 5.11 延性モード研削面のエッチング面

図 5.12 は延性・脆性モード混在研削面のエッチング面の一例である。この場合は、表面がむしられた部分は大きな窪みとなり、エッチング前に確認できなかったマイクロクラックが研削方向に生じている。このようなクラックは熱処理時の熱応力や交流電界を印加した際の機械的応力により容易に進展し、振動子が破損する原因となる⁵⁾ため振動子の仕上げ面として好ましくない。

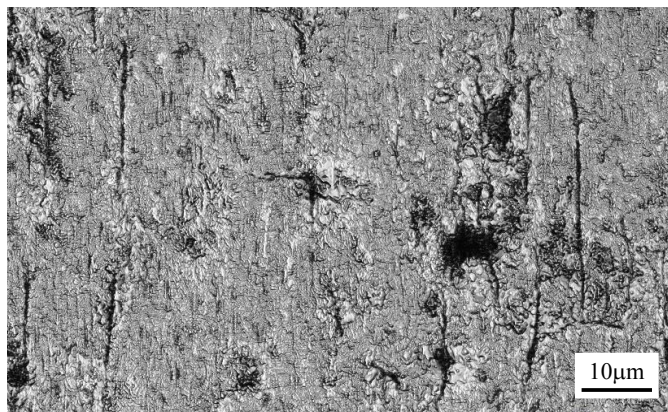


図 5.12 延性・脆性モード混在研削面のエッチング面

以上の結果より、加工条件により表面性状を脆性モード研削面と延性モード研削面、延性・脆性モード混在研削面に 3 つに区別することができ、PMN-PT 単結晶{001}面を研削のみでマイクロクラックの存在しない仕上げ面を生成させることができることが判明した。

5.4 レジンボンド・ダイヤモンドホイールによる延性モード研削

本節では、レジンボンド・ダイヤモンドホイールを用いた PMN-PT 単結晶{001}面の延性モード研削について、表 5.4 に示す砥粒径の異なる 9 種類の砥石を用い、研削方向、砥石周速度、切込み、砥石 1 回転当りの送りおよび砥粒径が延性モード研削に及ぼす影響を明らかにする。

5.4.1 研削方向の影響

第 3 章の結果より、PMN-PT 単結晶{001}面のヌープ硬さは、結晶方位依存性があることが明らかとなった。そこで、研削方向による加工面性状の異方性の存在の有無を確認するために、SD3000-J-75-B, SD2400-J-75-B, SD2000-J-75-B, SD1500-J-75-B の 4 種類の砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$, 砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$, 切込み $a=5\mu\text{m}$ の条件で、研削方向を図 5.13 に示すように{001}面の[010]方向と[110]方向の 2 種類に設定し加工を行った。その結果得られた加工面の微分干渉顕微鏡像を図 5.14 に示す。図より、加工面性状は砥粒径および研削方向に依存して変化することがわかる。最大砥粒径が大きくなるにともない、砥石 1 回転当りの送りに対応した研削痕が明瞭に現れ、その周辺でマイクロクラックが生じている。研削方向が[110]の場合、最大砥粒径が $6\mu\text{m}$ 以下の SD3000-J-75-B の砥石において延性モード研削が達成される。一方、研削方向が[010]の場合は、[110]に比べてより粗粒の最大砥粒径が $12\mu\text{m}$ 以下の SD2000-J-75-B, SD2400-J-75-B, SD3000-J-75-B の砥石において延性モード研削が達成される。

以上の結果より、PMN-PT 単結晶{001}面の研削加工では、研削面性状が研削方向に依存することが明らかとなった。また、延性モード研削面は、[110]方向よりも[010]方向に研削する方が得やすいことが判明した。したがって以降の実験では、特に指定がない場合は研削方向を[010]で行っているものとする。

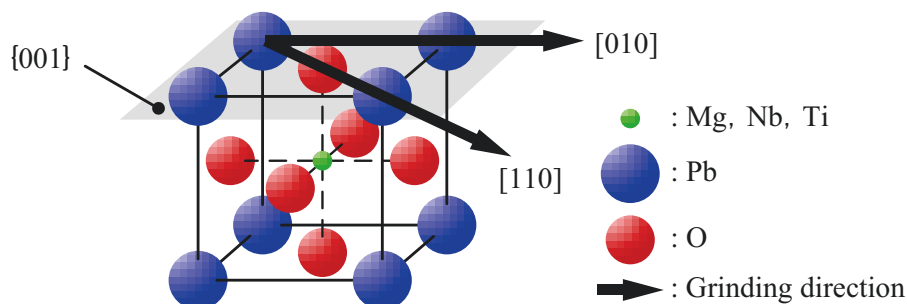


図 5.13 研削方向の定義

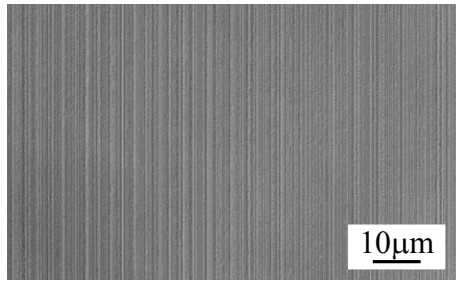
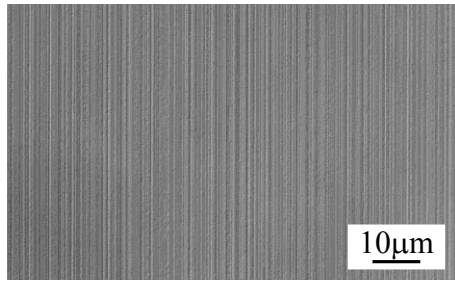
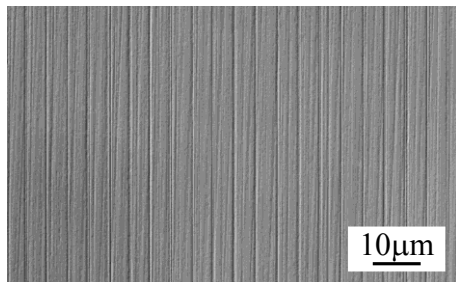
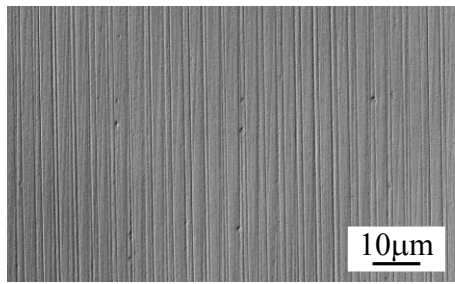
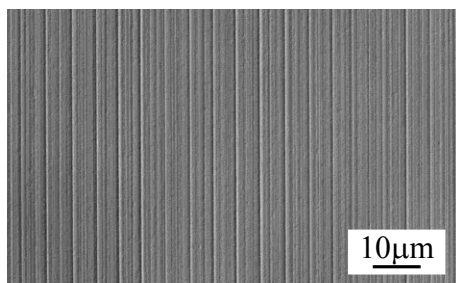
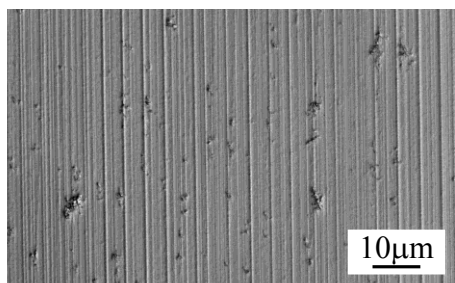
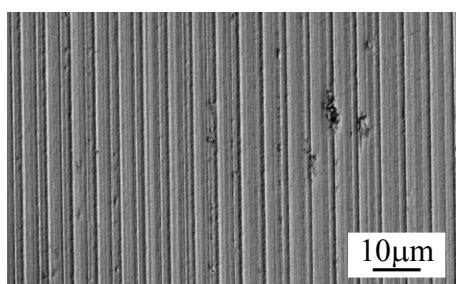
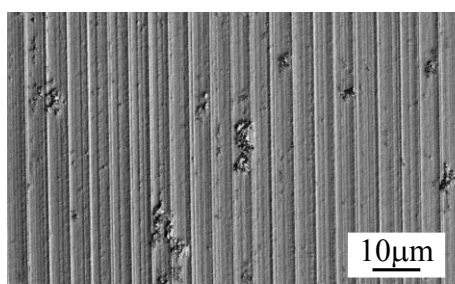
		Grinding direction	
		[010]	[110]
Maximum grain size of diamond wheel	6 μ m (SD3000-J-75-B)		
	8 μ m (SD2400-J-75-B)		
	12 μ m (SD2000-J-75-B)		
	15 μ m (SD1500-J-75-B)		

図 5.14 砥粒径と研削方向による加工面性状の変化

5.4.2 砥石周速度の影響

続いて、砥石周速度が研削面性状に及ぼす影響を明らかにするために、砥粒径の異なる砥石を使い、切込み $a=2\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ の条件で、砥石周速度 v を 1m/s から 20m/s の間で変化させて PMN-PT 単結晶{001}面を研削した。その結果を図 5.15 に示す。図より、加工面性状は砥石周速度および砥粒径に依存して変化することがわかる。最大砥粒径 $8\mu\text{m}$ 以下(SD2400-J-75-B よりも細粒)の砥石では、本研削条件の範囲内全域で延性モード研削が達成されている。他方、最大砥粒径 $12\mu\text{m}$ (SD2000-J-75-B)の砥石では加工面性状は砥石周速度により変化し、砥石周速度が 20m/s 以上では延性モード研削面が達成されるが、砥石周速度が 15m/s 以下では延性モード研削面内に脆性破壊による微細な割れが混在する延性・脆性モード混在研削面となる。一般に、結晶の延性・脆性遷移は結晶中の転位の移動に支配されており、それは温度の上昇にともない容易となる⁶⁾。ダイヤモンドの研削では砥石周速度の増加にともない加工点付近の温度が上昇し⁷⁾、シリコン単結晶の切削では切削速度の増加にともない切削・試料間の摩擦熱により試料の温度が上昇し臨界切込み深さが増加することが報告されている⁸⁾⁻¹⁰⁾。同様の現象が PMN-PT 単結晶の研削で生じ、砥石周速度の増加にともない延性モード研削領域が拡大したものと推察される。また、最大砥粒径 $15\mu\text{m}$ 以上(SD1500-J-75-B よりも粗粒)の砥石では、この研削条件の範囲内では延性モード研削面は得られない。砥粒径が大きく砥石周速度が遅いほど、研削面内の脆性破壊による割れが大きくなり、発生割合も増大する。

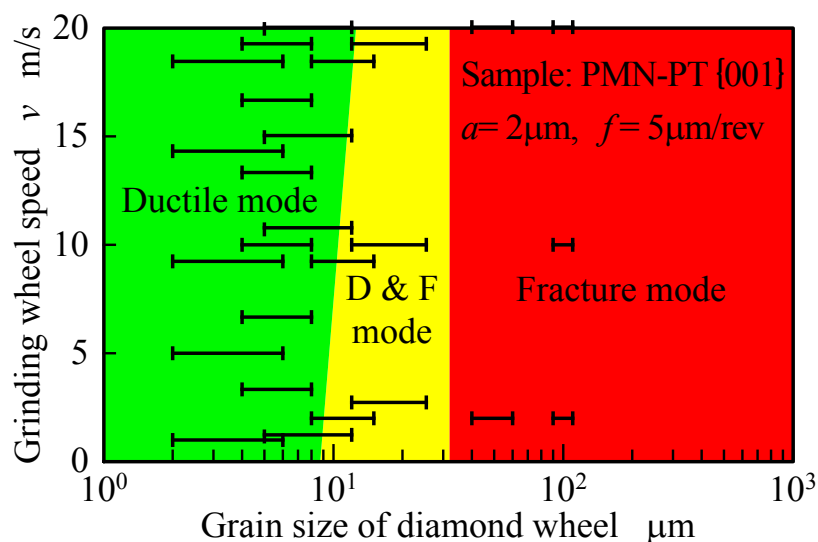


図 5.15 砥粒径と砥石周速度による加工面性状の分類

5.4.3 切込みの影響

図 5.16 は切込みが研削面性状に及ぼす影響を明らかにするために、砥粒径の異なる砥石を使い砥石周速度 $v=20\text{m/s}$, 砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ の条件で、切込み a を $2\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の間で変えて研削した時の加工面性状である。図より、最大砥粒径 $8\mu\text{m}$ 以下の砥石ではこの研削条件の範囲内全域で延性モード研削が達成されている。最大砥粒径 $12\mu\text{m}$ の砥石では切込みが $5.5\mu\text{m}$ 以下で延性モード研削が達成されているが、切込みが $10.5\mu\text{m}$ 以上の領域では延性モード研削面内に脆性破壊による微細な割れが混在する。最大砥粒径 $15\mu\text{m}$ 以上の砥石では延性モード研削面は得られず、切込みおよび砥粒径が大きくなるほど研削面内の脆性破壊による割れが大きくなり、発生割合も増大する。

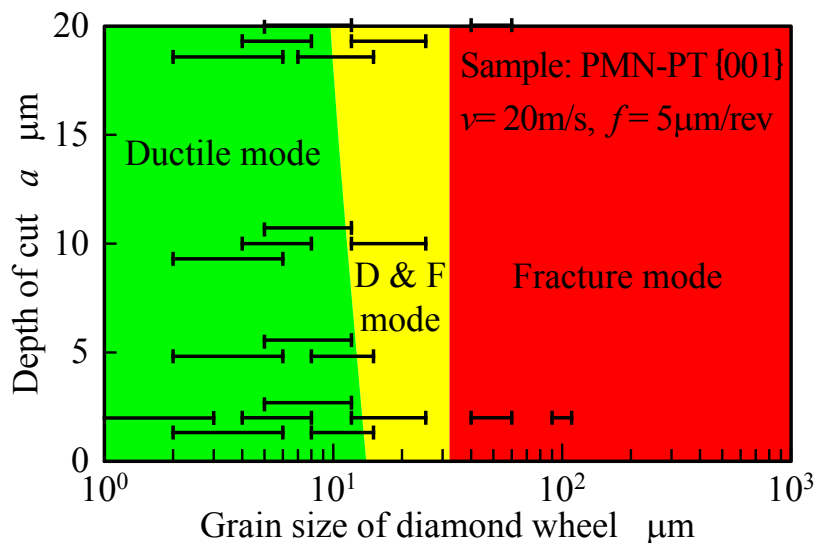


図 5.16 砥粒径と切込みによる加工面性状の分類

5.4.4 砥石 1 回転当りの送りの影響

砥石 1 回転当りの送りが研削面性状に及ぼす影響を明らかにするために、粒径の異なる砥石を使い砥石周速度 $v=20\text{m/s}$, 切込み $a=2\mu\text{m}$ の条件で、砥石 1 回転当りの送り f を $1\mu\text{m/rev}$ から $15\mu\text{m/rev}$ の間で変化させて研削した時の結果を図 5.17 に示す。図より、最大砥粒径 $8\mu\text{m}$ 以下の砥石では、この研削条件の範囲内全域で延性モード研削が達成されている。最大砥粒径 $15\mu\text{m}$ 以上の砥石では、延性モード研削面は得られず、砥石 1 回転当りの送りがおよび砥粒径が大きくなるほど、研削面内の脆性破壊による割れが大きくなり、発生割合も増大する。

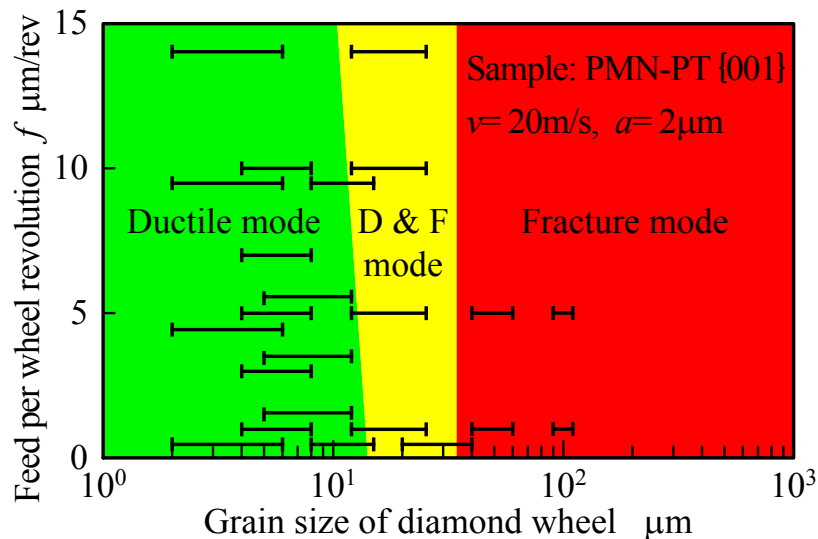
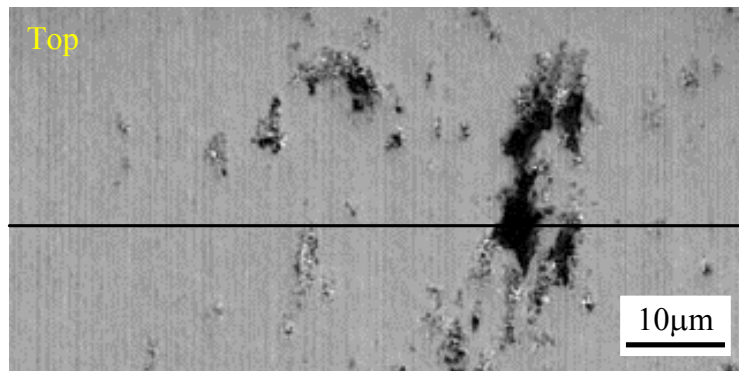


図 5.17 砥粒径と砥石 1 回点当たりの送りによる加工面性状の分類

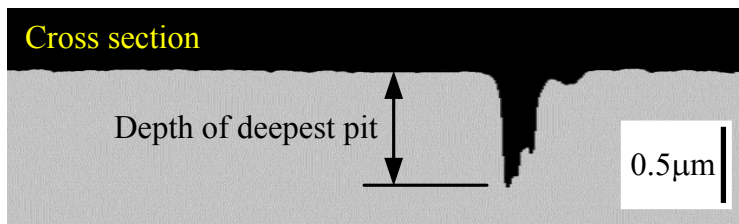
以上の結果から、レジノイドボンド・ダイヤモンド砥石を用いた PMN-PT 単結晶{001}面の加工面性状と加工条件との関係について調べた結果、延性モード研削領域は砥粒径、切込みおよび砥石 1 回転当たりの送りを小さく、砥石周速度を速く、研削方向は[010]方向とすることにより拡大することが明らかとなった。

5.4.5 砥粒径とピット深さ

各種研削面を走査型レーザ共焦点顕微鏡を用いて $96\mu\text{m} \times 128\mu\text{m}$ の視野で観察し、加工により生じた脆性破壊部の深さを測定評価した。図5.18(a)はSD1000-J-75-B砥石で研削した面の観測視野の1部分を示す。その中で最も深い痕を含む断面曲線を図5.18(b)に示し、表面から最も深い痕の深さをピット深さと定義する。そのピット深さと使用したダイヤモンドホイールの平均砥粒径との関係を示したものが図5.19である。平均砥粒径 $8.5\mu\text{m}$ のSD2000-J-75-Bより小さい砥粒を用いた場合は、ピットは存在せず、平均砥粒径 $11.5\mu\text{m}$ よりも大きい砥粒を用いると砥粒径に比例してピットは深くなる。SD2000-J-75-Bの最大砥粒径は $12\mu\text{m}$ であり、この粒径以下のダイヤモンド砥粒を使った砥石では延性モード研削が実現できることが分かる。図5.19の関係が一般的に成り立つならば、延性・脆性モード混在研削面が得られる粒度が異なる3種類の砥石で材料を研削することにより、延性モード研削が可能となる砥石の粒径目安が得られる。



(a) 正面図



(b) 断面図

図 5.18 研削面のピット深さの定義

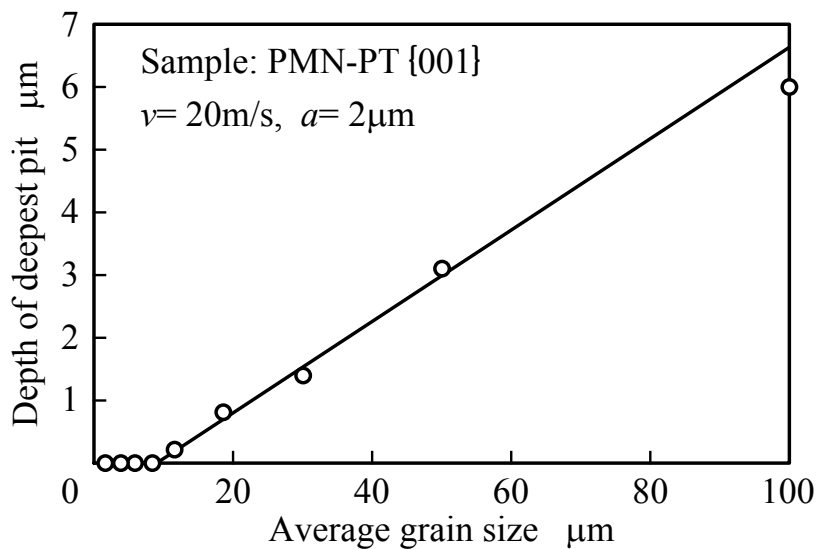
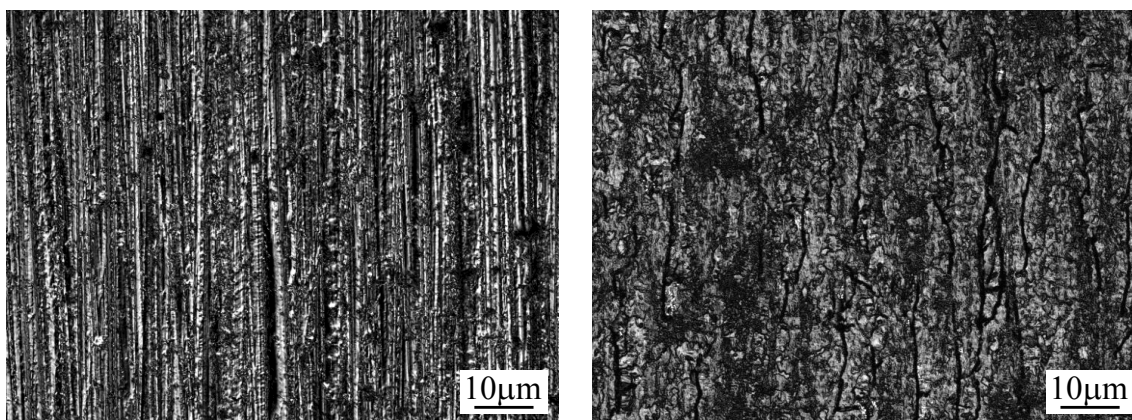


図 5.19 平均砥粒径とピット深さの関係

図 5.20 に試料側面の走査型レーザ共焦点顕微鏡像を示す。本研究で使用した試料はウェハからダイシングにより切り出されているため図 5.20(a)のような荒れた面となっている。この面をエッチングした結果が図 5.20(b)であり、加工方向に無数のクラックの存在が確認できる。この側面に生じたクラックは研削時の応力により進展し、試料の

エッジ部にチッピングを生じさせる原因となると推測される。

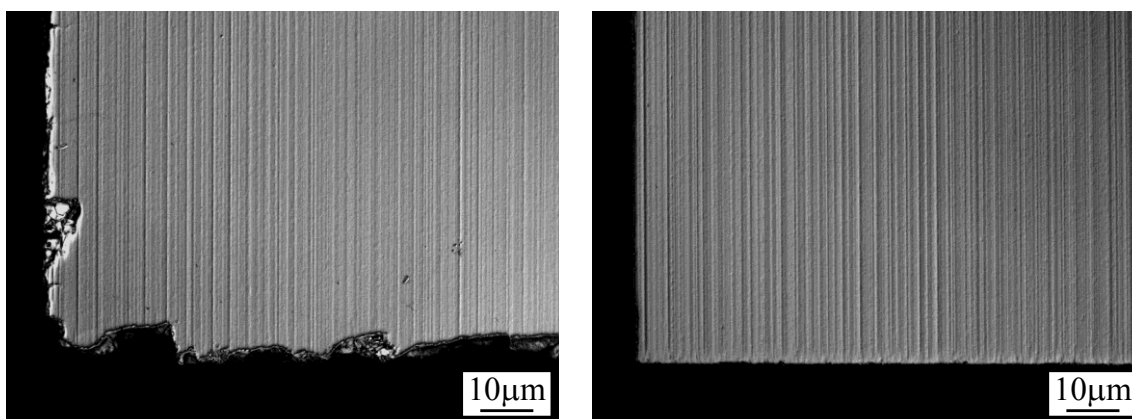
そこで、試料の全側面(4面)を研削で $50\ \mu\text{m}$ ほど削りとり延性モード研削面に仕上げた。そして、試料側面の状態が異なる2種類(側面がダイシング仕上げの場合、延性モード研削仕上げの場合)の試料に対して試料正面を延性モード研削し、コーナのチッピングを比較評価した。図 5.21 に試料側面の状態が異なる試料における研削面の微分干渉顕微鏡像を示す。図 5.21(a)は試料側面がダイシングにより仕上げられた場合であり、試料コーナおよびエッジにチッピングが目立ち、その大きさは試料エッジから約 $10\ \mu\text{m}$ である。一方、図 5.21(b)は試料側面が延性モード研削により仕上げられた場合であり、コーナおよびエッジにおけるチッピング数は減少し、その大きさは約 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下に抑制されている。以上のように、試料側面をクラックの無い延性モード研削を施した後に、試料正面を研削することによりチッピングの発生が抑制され、加工面品質が向上する。



(a) ダイシング面

(b) エッチング後

図 5.20 ダイシングが施された試料側面の走査型レーザ共焦点顕微鏡像



(a) 試料側面：ダイシング仕上げ

(b) 試料側面：延性モード研削仕上げ

図 5.21 試料側面の状態が異なる試料における研削面の微分干渉顕微鏡像

5.5 レジンボンド・ダイヤモンドホイールによる表面粗さ

5.5.1 累積研削量と表面粗さの関係

表面粗さに及ぼす累積研削量の影響を調べるため、SD3000-J-75-Bの砥石を用い、PMN-PT単結晶{001}面を砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石1回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ の条件で、砥石のドレッシング直後から累積研削量が 19mm^3 になるまで研削加工を行なった。その結果を図 5.22 に示す。この図より、PMN-PT 単結晶{001}面の表面粗さは累積研削量の増加とともに減少し、次第に収束する傾向を示した。

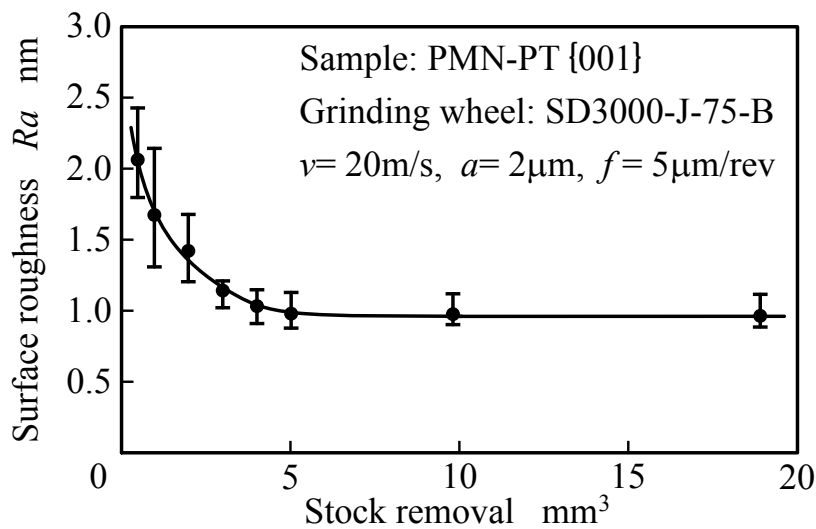


図 5.22 累積研削量と表面粗さの関係

図 5.23 に累積研削量 0.5mm^3 と 10mm^3 の時の表面粗さ 2次元プロファイルを示す。図より、表面粗さは累積研削量の増加に従って高さ方向の成分が小さくなる。これは砥粒の転動、摩耗により砥粒切れ刃の高さが揃うことによるものである。

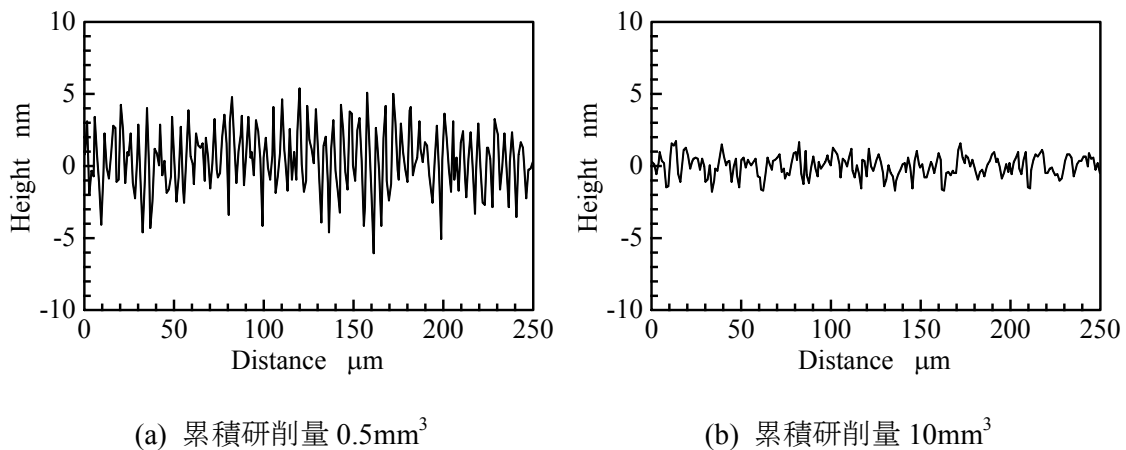


図 5.23 累積研削量による表面粗さの変化

5.5.2 研削方向と表面粗さの関係

表面粗さに及ぼす研削方向の影響を調べるために、SD2400-J-75-B 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=3\mu\text{m/rev}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ の条件で、研削方向を[010]方向から 45° ごとに 0° から 360° の間で変化させ PMN-PT 単結晶{001}面を研削した。その結果を図 5.24 に示す。図より、表面粗さは研削方向に依存して周期的に変化し、結晶異方性を示す。表面粗さは、[110]方向に研削するよりも[010]方向に研削した方が小さくなる。

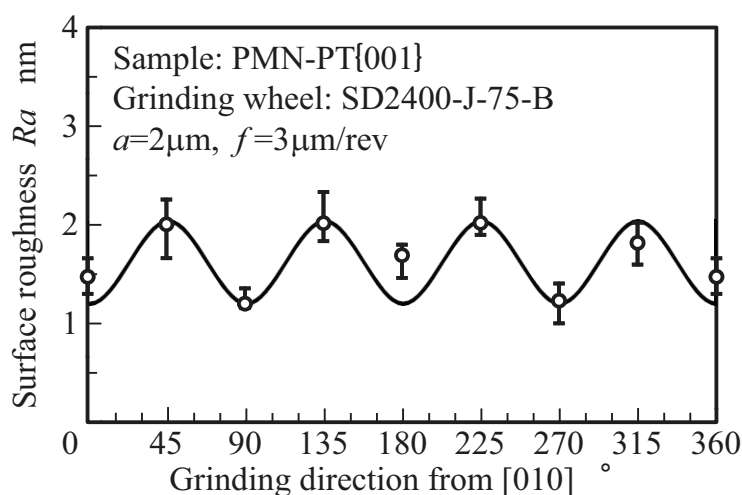


図 5.24 研削方向と表面粗さの関係

続いて、各種砥粒径における表面粗さと研削方向の関係を調査した。図 5.25 は砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ の条件で、平均砥粒径を $4\mu\text{m}$ から $11.5\mu\text{m}$ の間で変化させて、PMN-PT 単結晶{001}面を[010]方向と[110]方向に研削した時の表面粗さを示している。図より、本実験で用いた全ての砥石において、[110]方向よりも[010]方向に研削した方が表面粗さは小さくなる。平均砥粒径 $4\mu\text{m}$ の砥石では全ての研削方向で延性モード研削が達成されるが、研削方向が[110]の加工面は[010]に比べ研削痕の高さ方向成分が大きくなるため表面粗さが大きくなる。平均砥粒径 $8.5\mu\text{m}$ の砥石では、[010]方向に研削した場合は延性モード研削が達成されるが、[110]方向に研削した場合は延性・脆性モード混在研削面となり加工面にマイクロクラックによるピットが生じるため表面粗さと偏差が大きくなる。

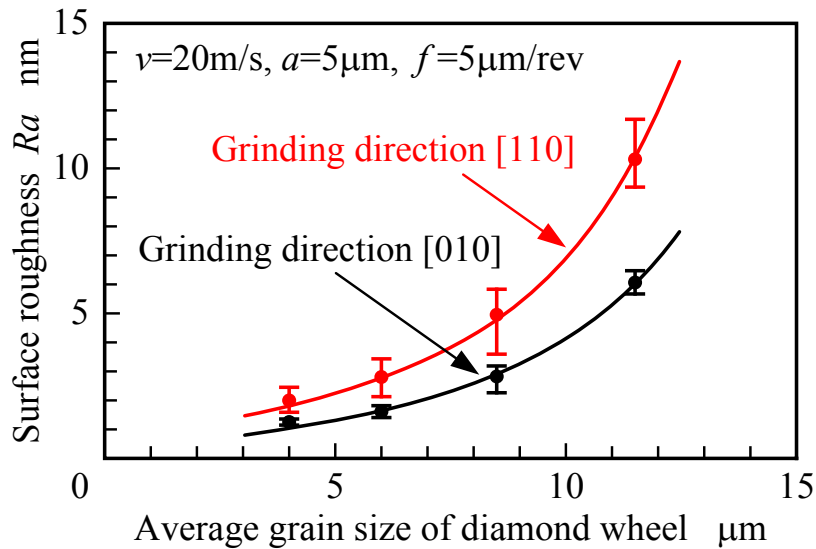


図 5.25 各研削方向における平均砥粒径と表面粗さの関係

5.5.3 砥石 1 回転当たりの送りと表面粗さの関係

図 5.26 は表面粗さに及ぼす砥石 1 回転当たりの送りの影響を調べるため、SD3000-75-B 砥石を使用して、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ 、研削方向[010]の条件で砥石 1 回転当たりの送り f を $1\mu\text{m/rev}$ から $100\mu\text{m/rev}$ の間で変化させて{001}面を研削した時の表面粗さを示している。図より、表面粗さは f の関数であり、送りが小さい領域では比例関係にある。しかし、広い範囲では非線形であり、送りが $40\mu\text{m/rev}$ を超えると延性モード研削から延性・脆性モード混在研削面に変化し急速に表面粗さは悪化することがわかる。

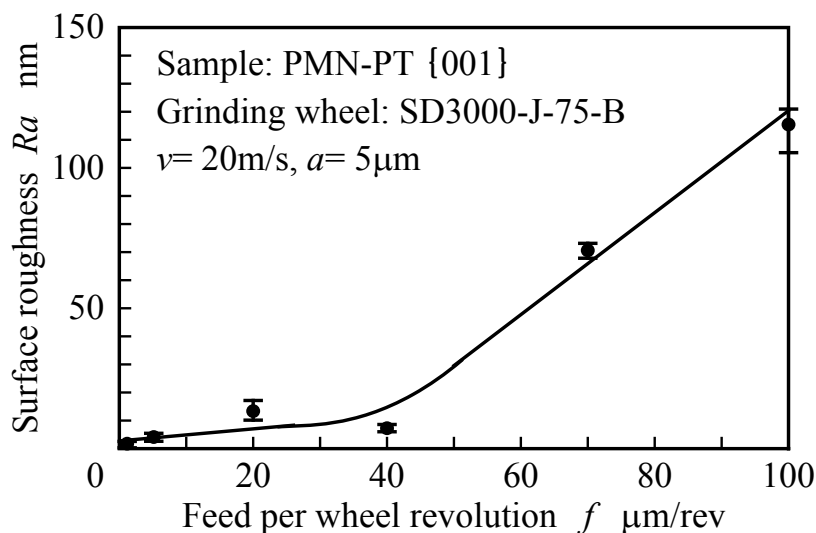


図 5.26 砥石 1 回転当たりの送りと表面粗さの関係

5.5.4 切込みと表面粗さの関係

図 5.27 は研削表面粗さに及ぼす切込みの影響を調べるため、SD3000-75-B 砥石を使用して、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ 、研削方向[010]の条件で切込み a を $1\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ の間で変化させて{001}面を研削した時の表面粗さを示している。図より、表面粗さは切込みに依存しない。これはこの研削方式の大きな特徴で大きな切込みで能率的な超精密研削が可能であることを示す。

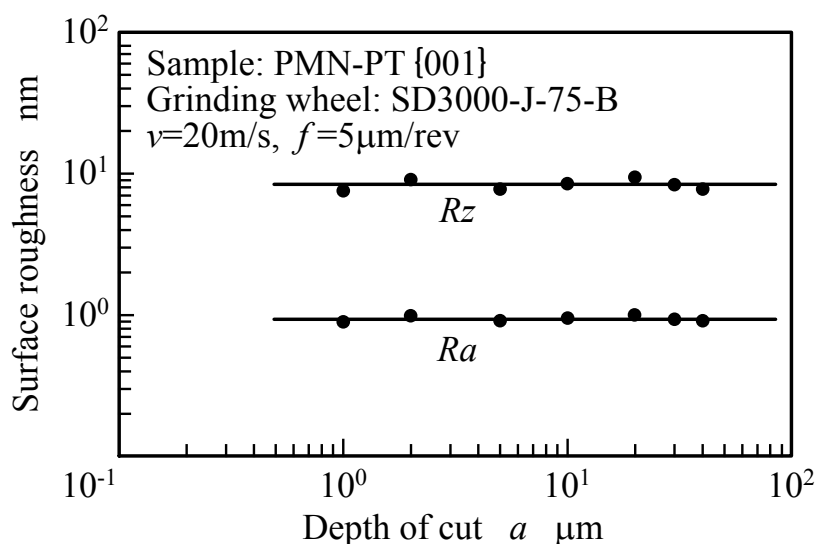


図 5.27 切込み量と表面粗さの関係

5.5.5 平均砥粒径と表面粗さの関係

図 5.28 は研削表面粗さに及ぼす砥粒径の影響を調べるため、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ 、研削方向[010]の条件で平均砥粒径を $4\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の間で変化させて{001}面を研削した時の表面粗さを示している。図より、研削表面粗さは使用する砥粒径に強く依存し、表面粗さは平均砥粒径に対し指数関数的な変化をする。

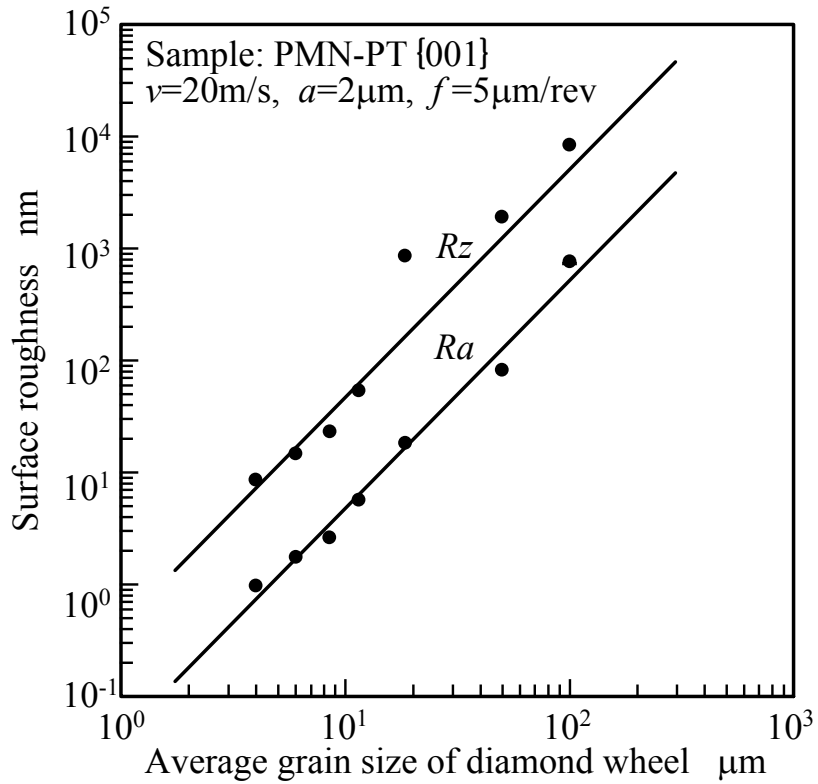


図 5.28 平均砥粒径と表面粗さの関係

以上の結果より, 超精密平面研削で得られる表面粗さの追求を行うため, SD3000-75-B 砥石を用いて砥石周速度 $v=20\text{m/s}$, 切込み $a=2\mu\text{m}$, 砥石 1 回転当りの送り $f=1\mu\text{m/rev}$ の条件で PMN-PT 単結晶{001}面を[010]方向に研削した結果, 図 5.29 に示すように表面粗さ $0.44\text{nm } Ra$, $4.05\text{nm } Rz$ の研磨面と同等の平滑面が得られた.

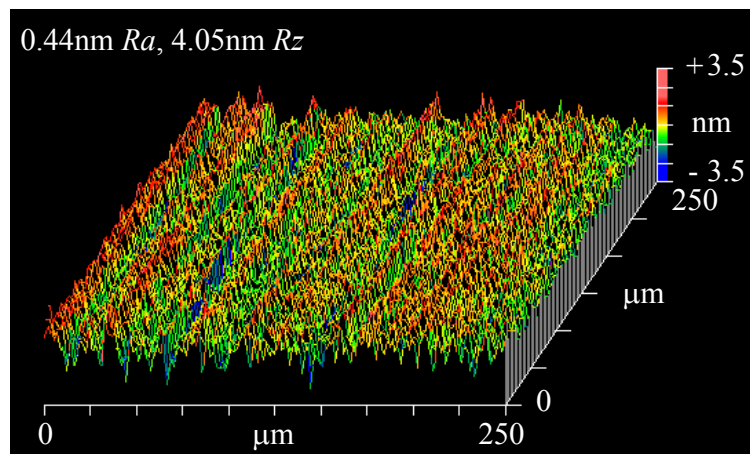


図 5.29 超精密研削した PMN-PT 単結晶{001}面の表面粗さ

5.6 レジンボンド・ダイヤモンドホイールの研削抵抗

研削抵抗は、研削加工中に試料と砥石との間に作用する力を意味し、加工時の現象を解明するうえで重要な指標の一つとなっている。本節では、研削条件を変化させ、延性モード研削から延性・脆性モード混在研削の領域で研削を行うとともに、加工時の研削抵抗3分力(背分力: F_n , 接線分力: F_t , 送り分力: F_s)の測定を行い、加工条件と研削抵抗の関係を一明らかにする。

5.6.1 研削抵抗と砥石・試料間の接触面積

はじめに、研削抵抗と試料・砥石間の接触面積の関係を明らかにする。試料と砥石の配置を図 5.30 に示す。図のように、16mm 角の試料を接触面積が変わるように砥石と干渉させ 0~63mm² の範囲で研削抵抗を測定した。

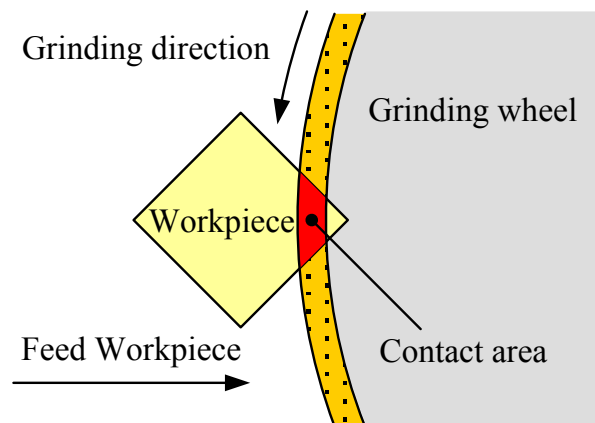


図 5.30 砥石と試料の配置

図 5.31 に計算により求めた接触面積の時間的変化を示す。研削は SD3000-J-75-B 砥石を用い、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ の加工条件で行った。図 5.32 に研削抵抗の測定波形を示す。この図より、研削抵抗の波形は接触面積の変化とほぼ同じ形であることがわかる。

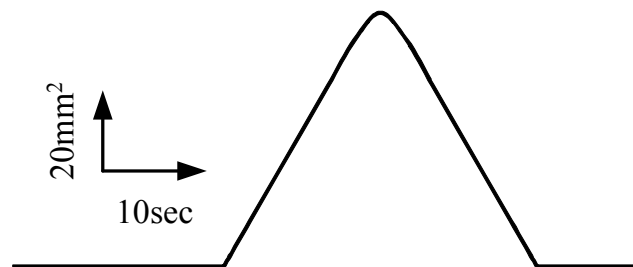


図 5.31 接触面積の時間的変化

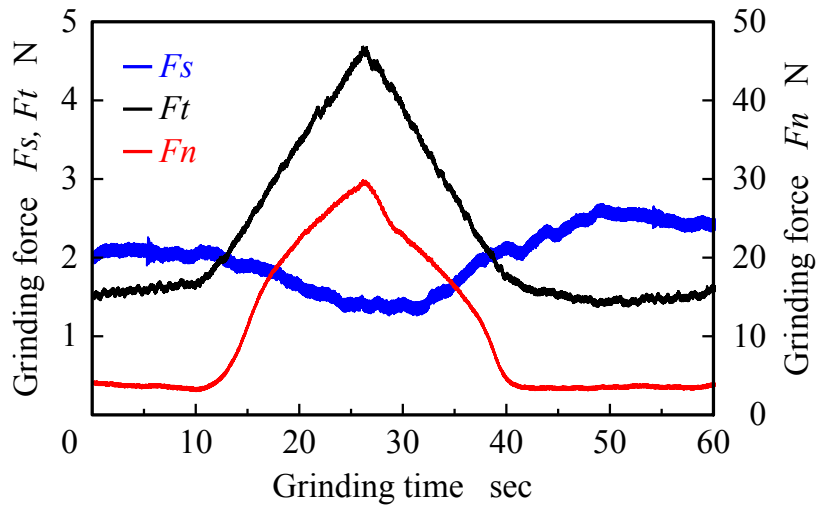


図 5.32 研削抵抗の測定波形

図 5.33 に研削抵抗と砥石・試料間の接触面積の関係を示す。この図より、研削抵抗 3 分力は接触面積に比例することがわかる。図 5.32 の研削抵抗を砥石・試料間の接触面積で除した結果が図 5.34 であり、研削抵抗 3 分力の全てにおいて接触面積が変化しても単位面積当たりの研削抵抗は一定である。

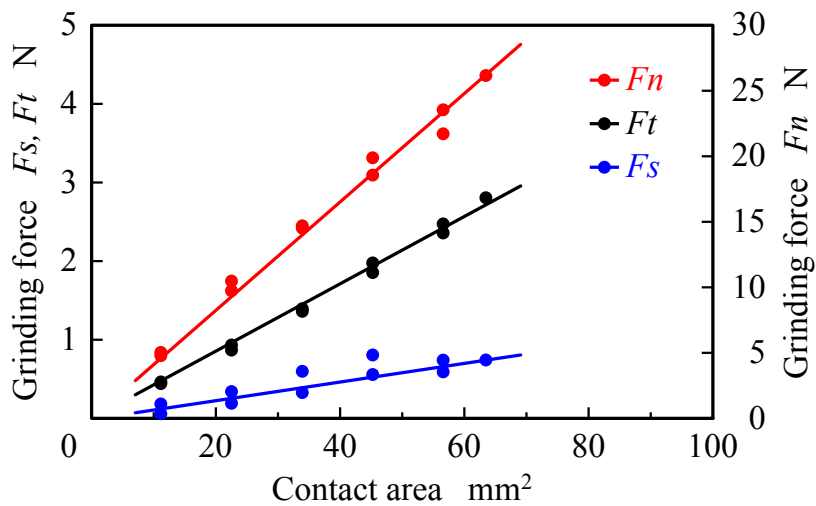


図 5.33 接触面積と研削抵抗の関係

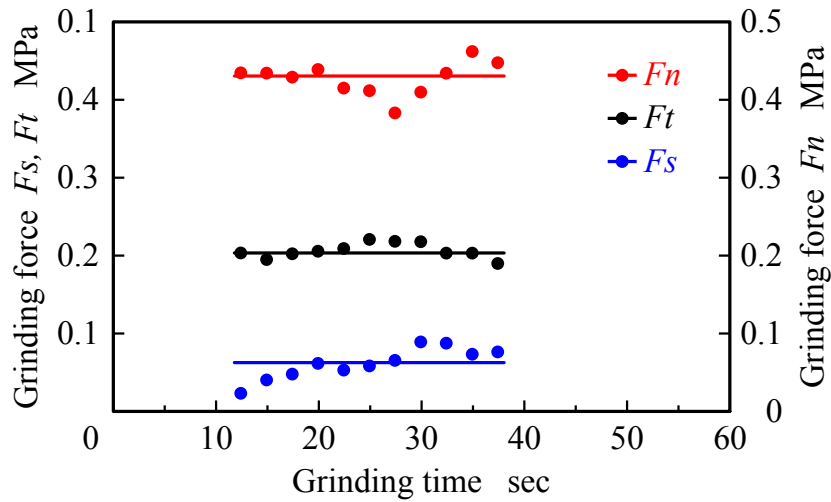
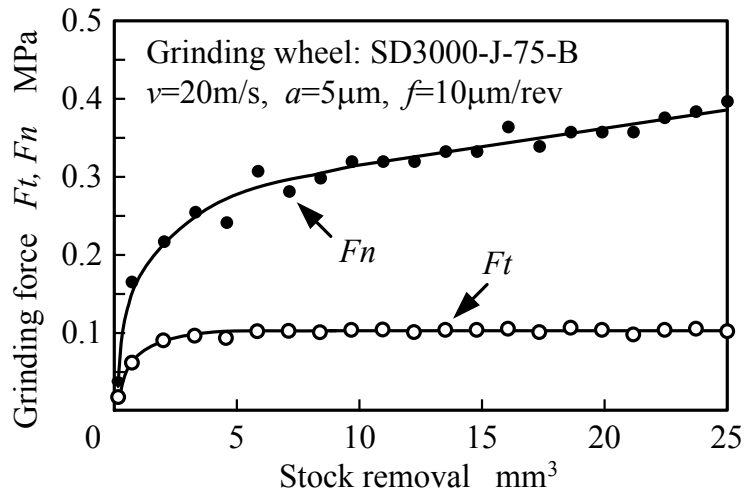


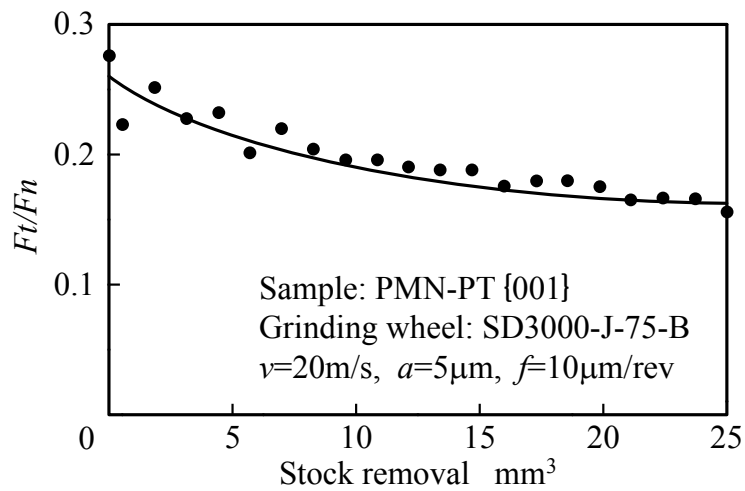
図 5.34 研削時間と研削抵抗の関係

5.6.2 研削抵抗と累積研削量の関係

次に、累積研削量と研削抵抗との関係を調べるために、SD3000-75-B 砥石を使用して、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送 $f=10\mu\text{m/rev}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ 、研削方向[010]の加工条件で、砥石のドレッシング直後から累積研削量が 25mm^3 になるまで研削加工を行なった。その結果を図 5.35 に示す。図 5.35(a)より、背分力 F_n および接線分力 F_t は研削開始から累積研削量 10mm^3 の間で急激に増加することがわかる。その後は、接線分力は累積研削量に関係なく一定値を示すが、背分力は累積研削量の増加とともに大きくなり続け、累積研削量が 25mm^3 の時点で背分力は接線分力の 4 倍の値に達した。なお、送り分力 F_s は非常に小さな研削抵抗のため測定不可能であった。図 5.35(b)より、2 分力比 F_t/F_n は累積研削量の増加とともに減少し収束する傾向にある。これは砥石の切れ味が累積研削量の増加とともに低下していることを意味している。



(a) 背分力 F_n , 接線分力 F_t



(b) 2 分力比 F_t/F_n

図 5.35 累積研削量と研削抵抗の関係

設定切込みに対して試料が削り取られているか確認するために、SD3000-75-B 砥石を使用して、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=10\mu\text{m/rev}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ 、研削方向[010]の条件で、砥石のドレッシング直後から累積研削量が 13mm^3 になるまで研削加工を行なった。その結果を図 5.36 に示す。この図より、試料の厚さは設定切込みに対応して薄くなり、試料は砥石の初期摩耗に関係なく削り取られていることがわかる。

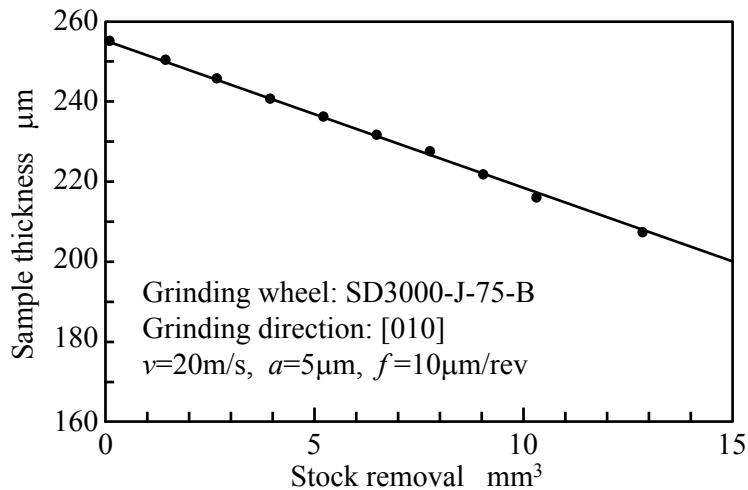
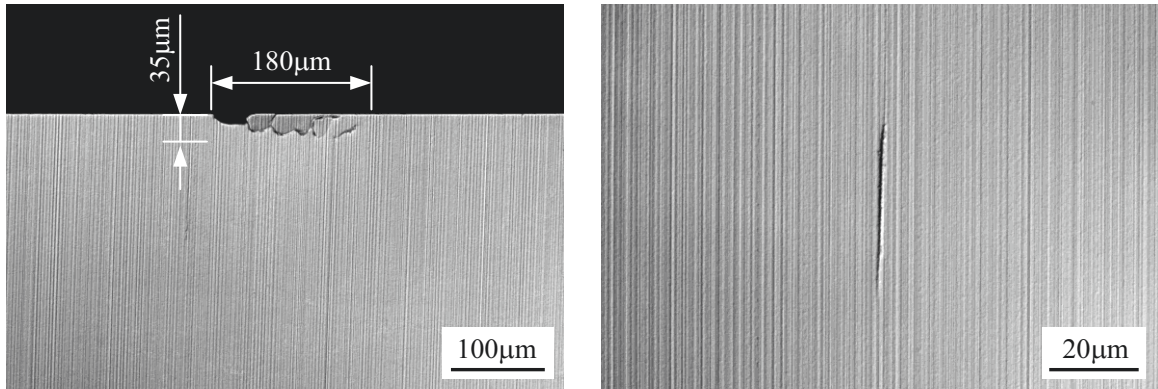


図 5.36 累積研削量と試料厚みの関係

図 5.37 に PMN-PT 単結晶{001}面の研削時に生じた試料エッジ部の欠けと加工面の傷の微分干渉顕微鏡像を示す。図のように、試料を研削すると試料エッジ部および加工面に欠けや傷が発生し、試料の一部が破壊する現象が生じた。この現象は特にドレッシング直後の砥石を用いた時に生じる傾向がある。そこで、ドレッシング直後の砥石を使用して試料を研削し、過渡期と安定期の研削抵抗の波形を確認した。図 5.38 に代表的な研削抵抗の波形を示す。図 5.38(a)は累積研削量 2.5mm^3 の時の研削抵抗の波形である。図より、過渡期の研削抵抗の波形には突発的な研削抵抗の上昇(動的成分)と比較的緩やかな研削抵抗の上昇(静的成分)が見られる。この静的成分の増加は、砥石の摩耗による研削抵抗の上昇と考えられる。他方、研削中に 2 回ほど突発的に大きな力が作用した動的成分は砥石の摩耗により砥粒層や砥粒などの塊が試料と砥石との間に挟まったことにより局所的に大きな力が発生したものと考えられる。このような動的成分が観測された直後に試料表面を観察すると、加工前には無かったエッジ部の欠けや加工面の割れ、傷などの損傷が生じている。

そこで、砥石の摩耗状況を確認するため、研削加工の途中で砥石軸を急激に上昇させて加工を急停止させ、砥石の形状を試料に転写させたときの試料形状を測定した結果を図 5.39 に示す。図より、砥石の外周部は累積研削量の増加に伴い大きく摩耗し R が付いていることが確認できる。つまり、突発的に大きな力が試料に作用したのはドレッシング直後の砥石を用いたため、砥石外周部が大きく摩耗し、脱落した砥粒や結合剤などが試料と砥石の間に挟まったことにより生じた可能性が高い。また、累積研削量が 10mm^3 以上の安定期においても切込みや砥石 1 回転当たりの送りを急に大きくすると同

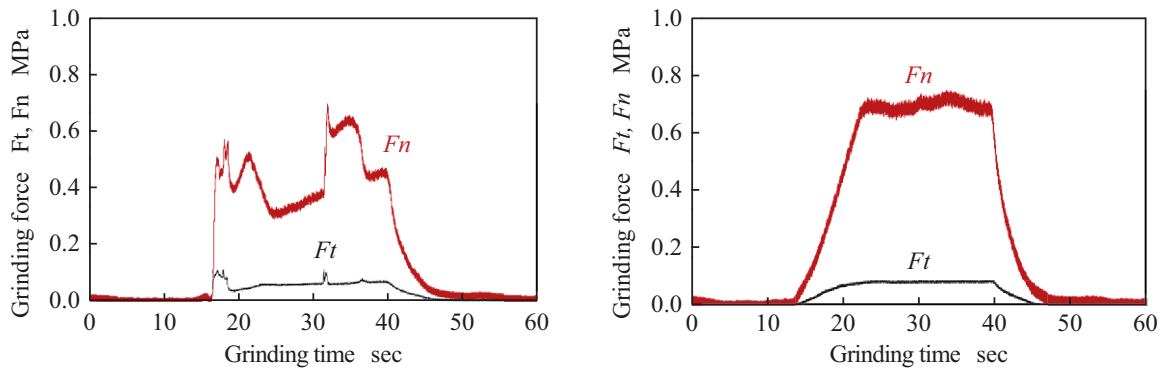
様の現象が起きる。これも上記の現象と同様の理由によるものと推察される。破壊靱性の低い PMN-PT 単結晶において、加工面の損傷は試料が容易に破壊する起点となるため、このような現象は避けなければならない。



(a) エッジ部の欠け

(b) 表面の傷

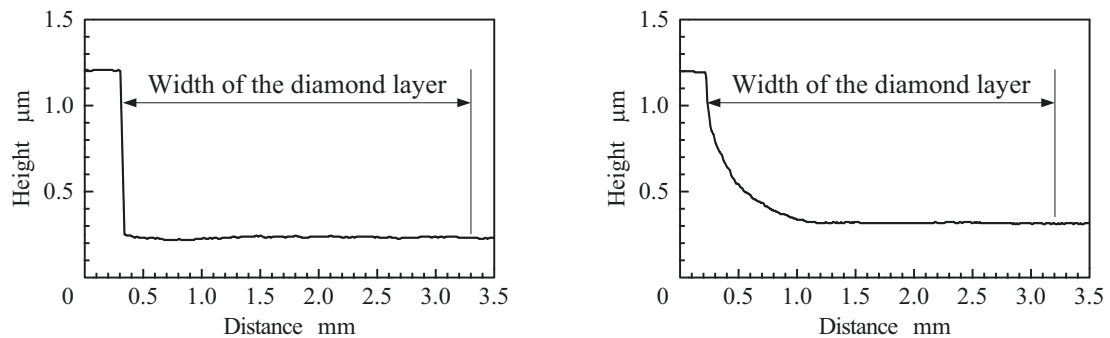
図 5.37 PMN-PT 単結晶{001}面の研削面に生じた損傷



(a) 累積研削量 2.5mm^3

(b) 累積研削量 10mm^3

図 5.38 代表的な研削抵抗の波形



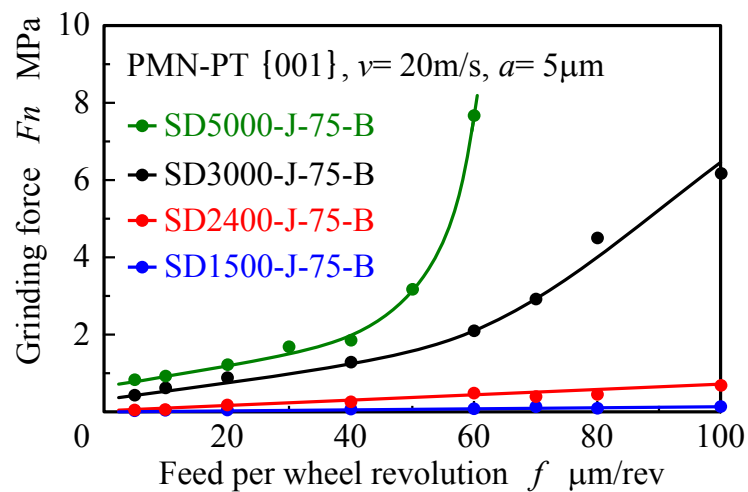
(a) 累積研削量 0.5mm^3

(b) 累積研削量 20mm^3

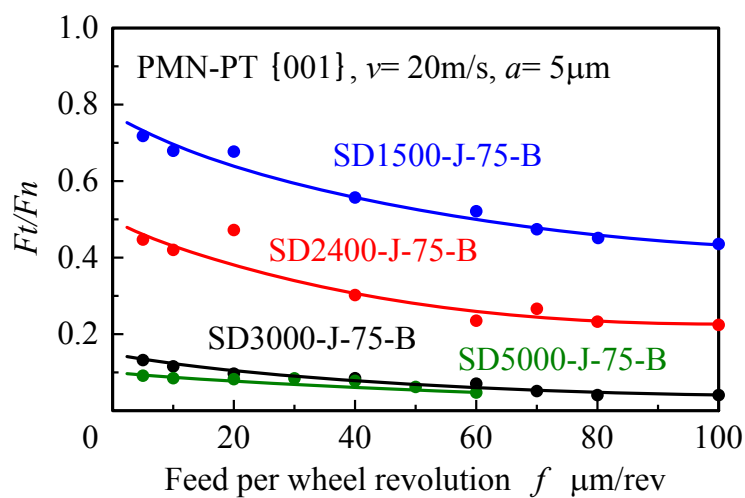
図 5.39 累積研削量による試料と砥石の接触部の形状変化

5.6.3 研削抵抗と砥石 1 回転当たりの送りの関係

次に、研削抵抗と砥石 1 回転当たりの送りの関係を調べるために、砥粒径の異なる 4 種類の砥石を使用し、PMN-PT 単結晶{001}面を砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ の加工条件で、砥石 1 回転当たりの送り f を $5\mu\text{m/rev}$ から $100\mu\text{m/rev}$ の間で変化させ研削した結果を図 5.40 に示す。図より、研削抵抗は平均砥粒径および砥石 1 回転当たりの送りに依存して変化する。図 5.40(a)より、背分力 F_n は砥粒径が大きく、砥石 1 回転当たりの送りが小さくなるほど小さくなる。比較的砥粒径の小さな SD5000-J-75-B 砥石を用いた場合、砥石 1 回転当たりの送りの増加とともに F_n が急激に増加し、 $f=60\mu\text{m/rev}$ を超



(a) 背分力 F_n



(b) 2 分力比 F_t/F_n

図 5.40 砥石 1 回転当たりの送りと研削抵抗の関係

えると試料が破壊に至る。この時の F_n の静的成分は PMN-PT 単結晶の圧縮破壊強度に比べ非常に小さいが、図 5.38(a)で示したような突発的な F_n の上昇が生じることにより試料は破壊に至る。これは、研削抵抗の上昇に伴い脱落した砥粒が試料と砥石の間に挟まったことにより局所的に PMN-PT 単結晶の圧縮破壊強度を超える力が作用し試料が破壊したものと推察される。それに対して、比較的砥粒径の大きな SD2400-J-75-B 砥石を用いた場合には、 F_n は砥石 1 回転当たりの送りの増加とともに徐々に、ほぼ一定の割合で大きくなり、 $f=100\mu\text{m}/\text{rev}$ においても試料を破壊することなく加工することができる。また、図 5.40(b)より、砥石の切れ味を示す F_t/F_n は平均砥粒径が大きく、砥石 1 回転当たりの送りが小さくなるほど大きくなる。

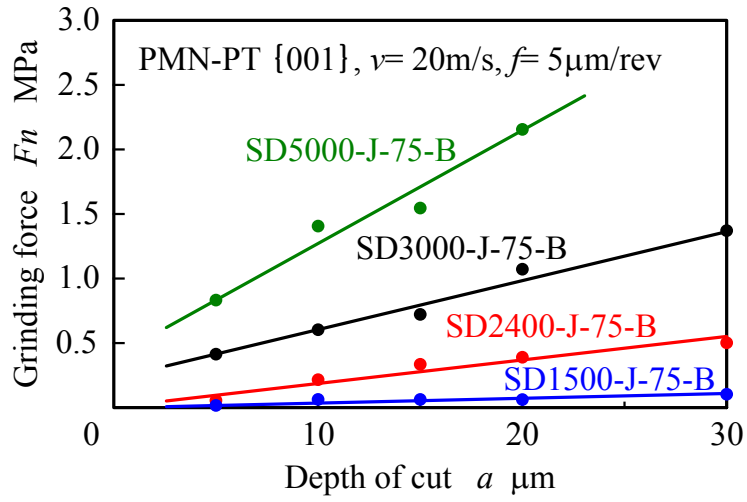
このように、試料を破壊させずに加工するには、延性モード研削の加工条件内ですらだけ切れ味のよい砥石を使用し、研削抵抗を小さくすることが重要である。

5.6.4 研削抵抗と切込みの関係

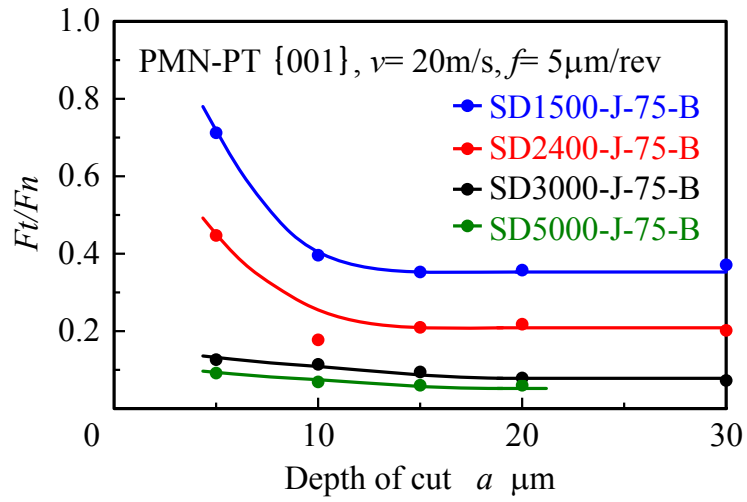
研削抵抗と切込みの関係を調べるために、砥粒径の異なる 4 種類の砥石を使用し、PMN-PT 単結晶{001}面を砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当たりの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ の加工条件で、切込み a を $5\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ の間で変化させ研削した結果を図 5.41 に示す。図より、研削抵抗は平均砥粒径および砥石 1 回転当たりの送りに依存して変化する。図 5.41(a)より、 F_n は平均砥粒径が大きく、切込みが小さくなるほど低くなる。また図 5.41(b)より、砥石の切れ味を示す F_t/F_n は平均砥粒径が大きく、切込みが小さくなるほど大きくなることがわかる。

5.6.5 形状精度および薄板化試料の厚み

以上の結果を考慮して、 $4\text{mm}\times 4\text{mm}$ の試料を周囲にヤトイのない単板状態で研削した時の加工面の走査型レーザ共焦点顕微鏡像を図 5.42 に示す。研削は砥石外周部が摩耗した安定期の SD3000-J-75-B 砥石を使用し、切込み $a=2\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当たりの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ 、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ の条件で加工した。図のように、試料エッジ部・コーナ部、加工面において欠けや割れ、突発的な傷の全く無い延性モード研削面が得られた。また、試料台から取り外さない状態で非接触表面形状測定装置により研削面の平面度を測定した結果が図 5.43 であり、平面度 $34.5\text{nm } P-V$ が得られた。



(a) 背分力 F_n



(b) 2 分力比 F_t/F_n

図 5.41 切込みと研削抵抗の関係



図 5.42 研削した試料コーナ部の走査型レーザ共焦点顕微鏡像

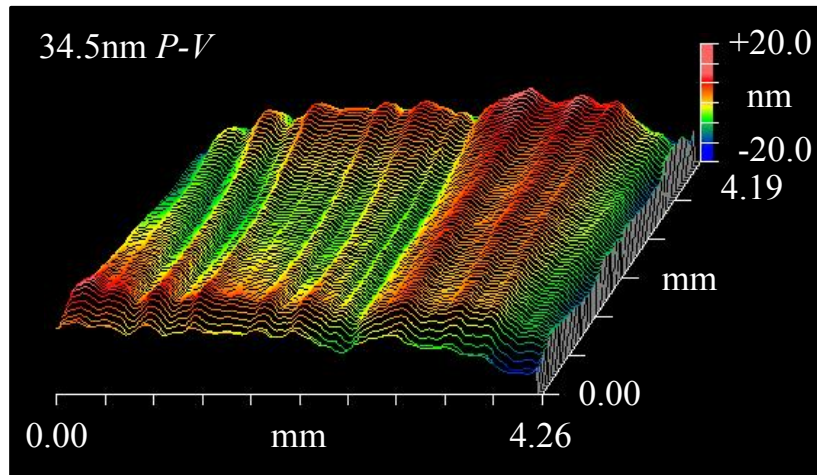


図 5.43 研削した PMN-PT 単結晶の平面度

超音波診断装置の分解能は超音波振動子の厚みに依存する。そのため、高分解能・高精度な画像を得るには、超音波振動子の厚みを可能な限り薄く均一に仕上げる必要がある。一般に、振動子は遊離砥粒を用いたラッピングやポリシングにより薄板化される。単板の状態では、エッジ部にダレが生じ厚みが不均一になりやすい。そのため、エッジ部のダレを防ぐために周囲に除去能率および厚みが同じ材料を隙間なく配置する必要がある。しかし、微小寸法の振動子が密集した状態ではその作業は容易ではない。そこで、高精度な加工が可能とされる研削を単板状態の試料に施し、試料エッジ形状を非接触表面形状測定装置で測定した。また、比較のために単板状態の試料に精密研磨を施し同様の測定を行った。精密研磨は平均一次粒径が7nmのSiO₂を超純水に3wt%分散させた研磨液と発泡ポリウレタンパッドを使用し、平面研磨盤で片面研磨した。精密研磨と超精密研削を施した試料エッジ形状を図5.44に示す。精密研磨を施した試料はエッジからの測定長900 μ mで高さ5 μ m以上のダレが生じている。このダレは研磨条件により変化し、エッジからの測定長2mmで高さ10 μ mにもなることがある。一方、超精密研削面は精密研磨面に比べダレが小さく、エッジからの測定長900 μ mで高さ20nmとシャープなエッジが得られた。

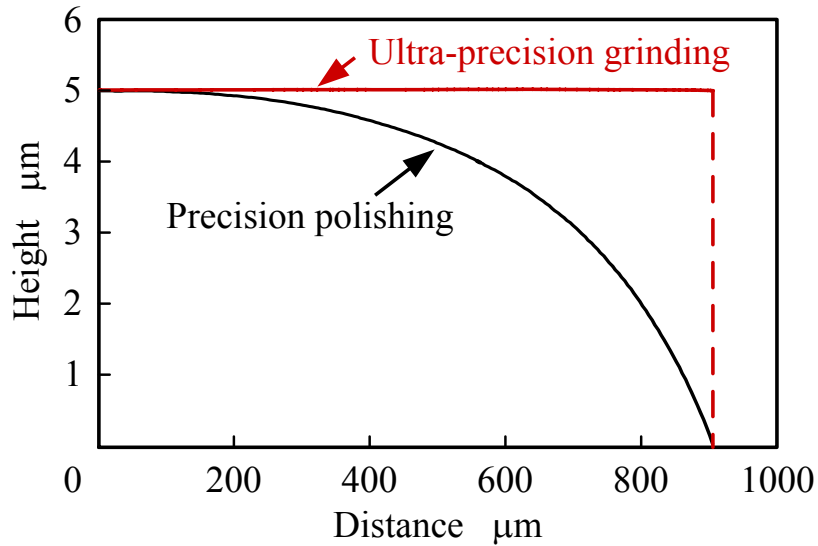


図 5.44 研削した PMN-PT 単結晶の断面形状

図 5.45 は、SD3000-J-75-B 砥石を使用して PMN-PT 単結晶を薄板化研削した結果である。研削は砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=0.5\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=1\mu\text{m/rev}$ 、研削方向[010]の加工条件で PMN-PT 単結晶{001}面を研削し、試料台から取り外した試料の断面を走査型レーザ共焦点顕微鏡で観察した。図より、PMN-PT 単結晶において、加工条件を最適化させることにより研削のみで厚み $4\mu\text{m}$ の極薄板が得られることが明らかとなった。厚み $4\mu\text{m}$ の PMN-PT 単結晶{001}面の共振周波数は、板の厚み振動は約 475MHz 、棒の長さ振動は約 200MHz となる。このような高周波領域まで PMN-PT 単結晶を研削のみで薄板化することが可能である。



図 5.45 研削した PMN-PT 単結晶{001}面の断面の走査型レーザ共焦点顕微鏡像

5.7 ビトリファイドボンド・ダイヤモンドホイールによる延性モード研削

本節では、ビドリファイドボンド・ダイヤモンド砥石における PMN-PT 単結晶{001}面の延性モード研削の可能性について明らかにするために、表 5.2.3 に示す砥粒径の異なる 2 種類の砥石を用い、砥石周速度、切込み、砥石 1 回転当りの送りが延性モード研削に及ぼす影響を実験的に検討する。

5.7.1 砥石周速度の影響

はじめに、砥石周速度と砥粒径が研削面性状に及ぼす影響を調査した。研削は切込み $a=2\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ の条件で、砥石周速度 v を 1m/s から 20m/s の間で変化させ PMN-PT 単結晶{001}面を加工した。得られた研削面を 5 章 3 節の研削加工面性状の定義に従い分類した結果を図 5.46 に示す。図より、平均砥粒径 $4\mu\text{m}$ の SD3000-I-160-V 砥石では、砥石周速度が 10m/s 以下では延性モード研削面に脆性破壊からなる微細な割れが混在し、延性・脆性モード混在研削面となる。しかしながら、砥石周速度を 20m/s 以上にすることにより延性モード研削が達成されることがわかる。

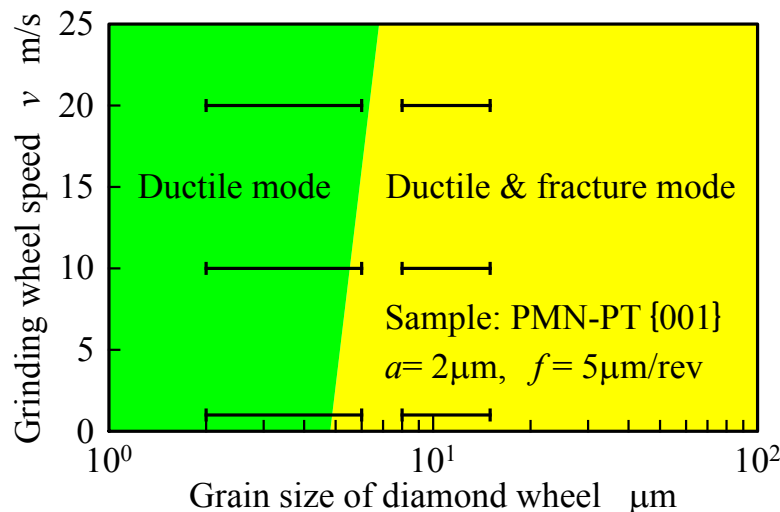


図 5.46 砥粒径と砥石周速度における加工面性状の分類

5.7.2 切込みの影響

続いて、切込みと砥粒径が研削面性状に及ぼす影響を調査した。研削は砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ の条件で、切込み a を $2\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の間で変化させ PMN-PT を加工した。結果を図 5.47 に示す。図より、平均砥粒径 $4\mu\text{m}$ の SD3000-I-160-V 砥石では、切込みが $2\mu\text{m}$ 以下の領域で延性モード研削が達成されている。しかしながら、切込みが $5\mu\text{m}$ 以上の領域では延性モード研削面内に脆性破壊による微細な割れが混在する。この割れは、切込みの増加に伴い大きくなり、その発生割合も増大する。平均砥粒径 $11.5\mu\text{m}$

の SD1500-I-160-V 砥石では、この研削条件の範囲全域で延性・脆性混在モード研削が行われており、延性モード研削面は得られないことがわかる。

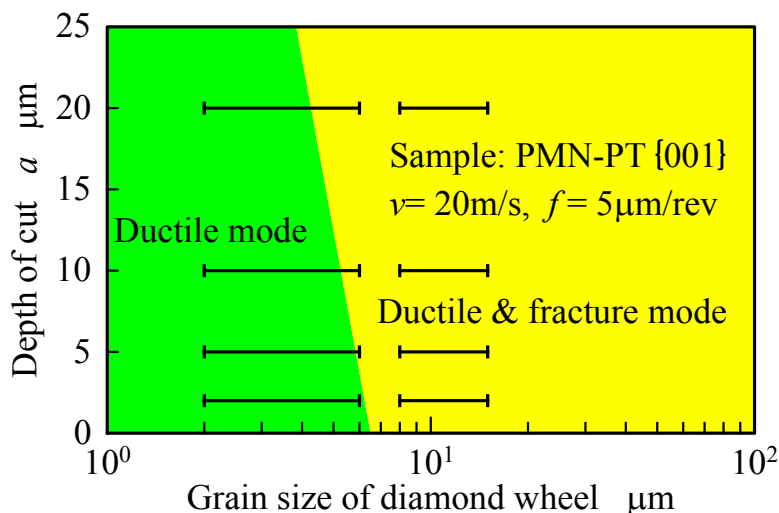


図 5.47 砥粒径と切込みにおける加工面性状の分類

5.7.3 砥石 1 回転当りの送りの影響

砥石 1 回転当りの送りと砥粒径が研削面性状に及ぼす影響を調査した。研削は砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ の条件で、砥石 1 回転当りの送り f を $1\mu\text{m/rev}$ から $15\mu\text{m/rev}$ の間で変化させ PMN-PT 単結晶{001}面を加工した。結果を図 5.48 に示す。平均砥粒径 $11.5\mu\text{m}$ の SD1500-I-160-V 砥石では、全条件で加工面にマイクロクラックが生じ延性モード研削面は得られない。他方、平均砥粒径 $4\mu\text{m}$ の SD3000-I-160-V 砥石では、砥石 1 回転当りの送りを $5\mu\text{m/rev}$ 以下にすることで延性モード研削が達成されることがわかる。

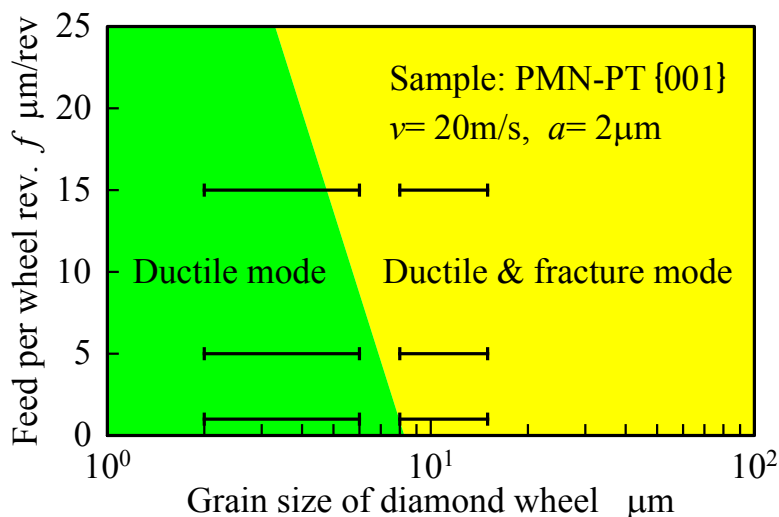


図 5.48 砥粒径と砥石 1 回転当りの送りにおける加工面性状の分類

以上の結果から、ビトリファイドボンド砥石による PMN-PT{001}面の超精密研削において、砥石粒径、切込みおよび砥石 1 回転当りの送りを小さくし、砥石周速度を速くすることにより、研削機構が延性・脆性モード混在研削から延性モード研削に変遷し、延性モード研削が達成されることが明らかになった。

SD1500-I-160-V 砥石はいずれの加工条件においても延性モード研削面は得られないことから、以降の実験は SD3000-I-160-V 砥石について行う。

5.8 ビトリファイドボンド・ダイヤモンドホイールによる研削面の表面粗さ

5.8.1 表面粗さと砥石 1 回転当りの送りの関係

砥石 1 回転当りの送りが表面粗さに及ぼす影響を調査した。研削は SD3000-I-160-V 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ 、研削方向[010]の条件で砥石 1 回転当りの送り f を $1\mu\text{m/rev}$ から $100\mu\text{m/rev}$ の間で変化させて PMN-PT 単結晶 {001}面を加工した。図 5.49 に砥石 1 回転当たりの送りと表面粗さの関係を、図 5.50 に研削面の微分干渉顕微鏡像を示す。図 5.49 より、研削表面粗さは砥石 1 回転当たりの送りに強く依存し、砥石 1 回転当たりの送りが大きくなるほど表面粗さは大きくなる。この表面粗さの悪化は、図 5.50 に示したように砥石 1 回転当たりの送りが大きくなるほど延性モード研削面内の微細な割れ(脆性破壊)が増加するとともに研削痕が深くなるため表面粗さが大きくなる。また、加工面には送りに依存した研削痕の間に無数の砥粒が通過したことを示す比較的の浅い研削痕の存在を確認することができる。

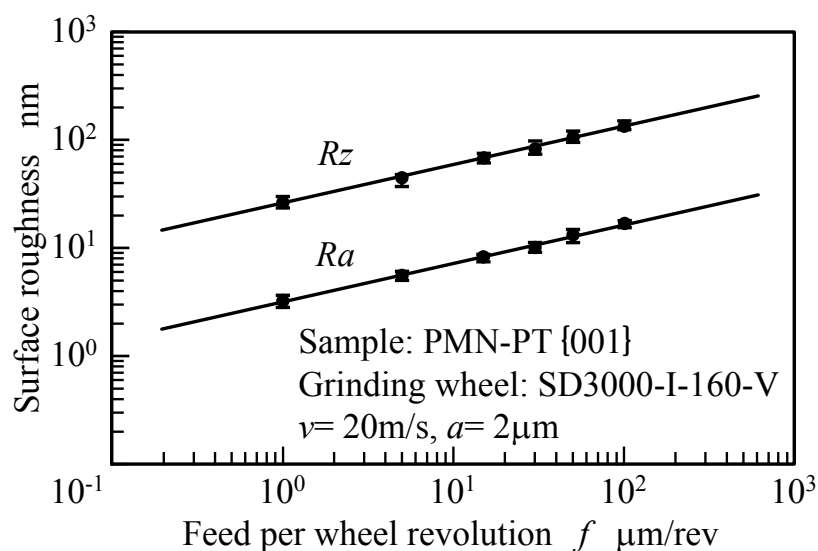
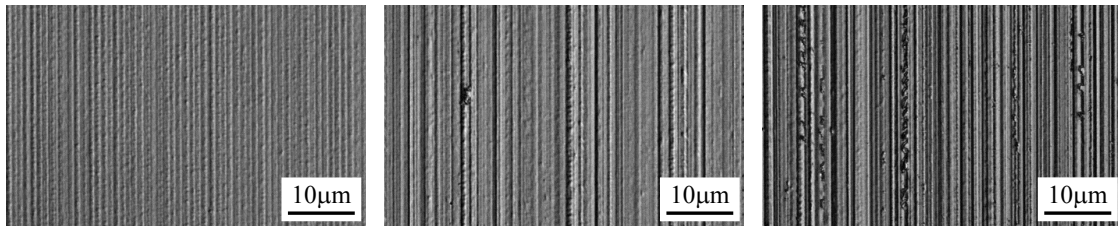


図 5.49 砥石 1 回転当たりの送りと表面粗さの関係



(a) $f=1\mu\text{m}/\text{rev}$ (b) $f=15\mu\text{m}/\text{rev}$ (c) $f=100\mu\text{m}/\text{rev}$

図 5.50 砥石 1 回転当たりの送りの異なる研削面の微分干渉顕微鏡像

5.8.2 表面粗さと切込みの関係

図 5.51 は研削表面粗さに及ぼす切込みの影響を調べるため、SD3000-I-160-V 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当たりの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ 、研削方向[010]の条件で切込み a を $0.5\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ の間で変化させて PMN-PT 単結晶 {001} 面を研削した時の表面粗さを示している。図 5.49 において、切込みが $5\mu\text{m}$ 以上では加工面に微細な割れが生じ、切込み $5\mu\text{m}$ よりも切込み $40\mu\text{m}$ のほうが微細な割れの発生率が増加するため R_z は大きくなる。一方、研削表面粗さの R_a は局所的な脆性破壊の影響を受けにくいことから、本実験条件範囲では、研削表面粗さは切込みに依存せず一定となる。

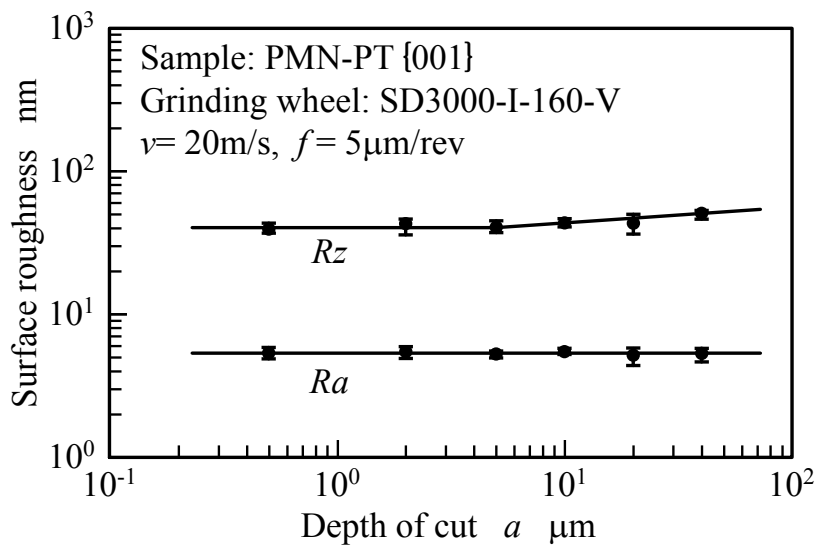


図 5.51 切込みと表面粗さの関係

5.8.3 表面粗さと砥石周速度の関係

研削表面粗さに及ぼす砥石周速度の影響を調べるため、SD3000-I-160-V 砥石を使用し、切込み $a=2\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ 、研削方向[010]の条件で砥石周速度 v を 1m/s から 20m/s の間で変化させて PMN-PT 単結晶 {001} 面を研削した。図 5.52 に表面粗さと砥石周速度の関係を、図 5.53 に研削面の微分干渉顕微鏡像を示す。図 5.52 より、研削表面粗さ Rz は砥石周速度に依存し、砥石周速度が遅くなるほど大きくなる。他方、研削表面粗さ Ra は砥石周速度に依存せず一定である。これは、図 5.53 に示したように、砥石周速度が遅くなるほど加工面の微細な割れが大きくなるため研削表面粗さ Rz が大きくなる。他方、研削表面粗さ Ra は部分的に発生する脆性破壊の影響を受けにくいため、砥石周速度に依存せず一定の値となる。ただし、脆性破壊は不規則に発生し場所により脆性破壊の大きさが異なるため、砥石周速度が遅くなるほど研削表面粗さの偏差は大きくなる。

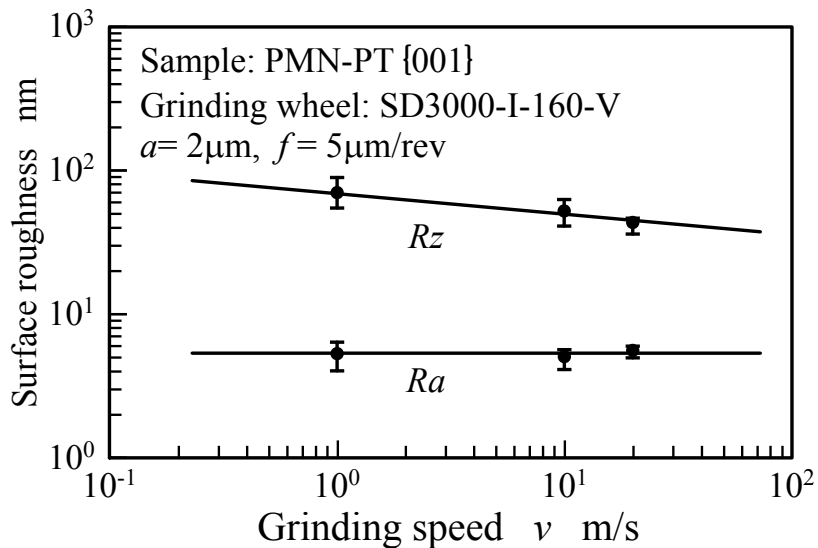
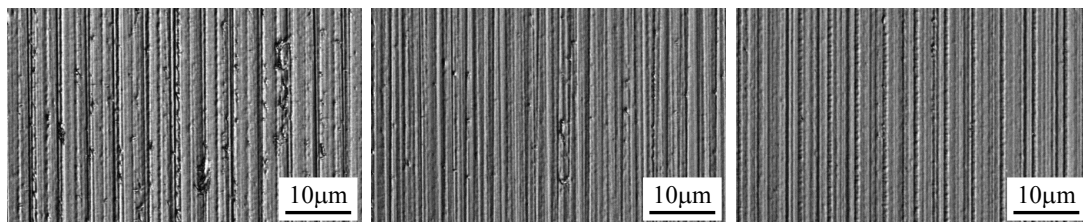


図 5.52 砥石周速度と表面粗さの関係



(a) $v=1\text{m/s}$

(b) $v=10\text{m/s}$

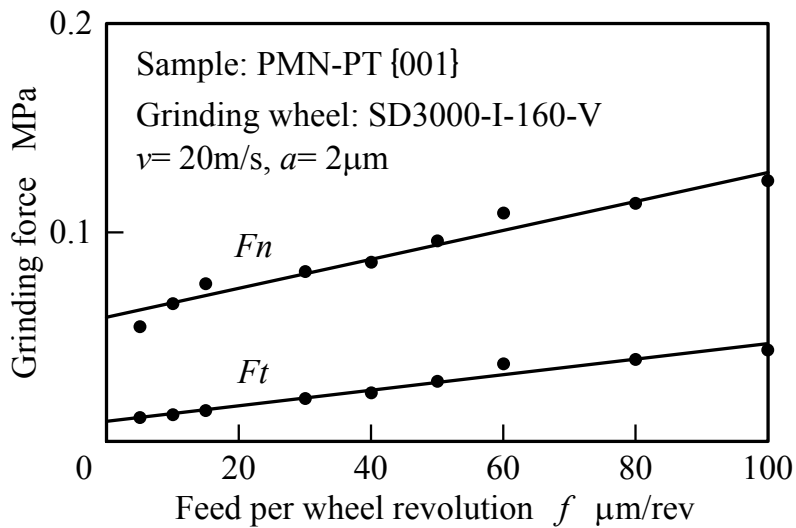
(c) $v=20\text{m/s}$

図 5.53 砥石周速度の異なる研削面の微分干渉顕微鏡像

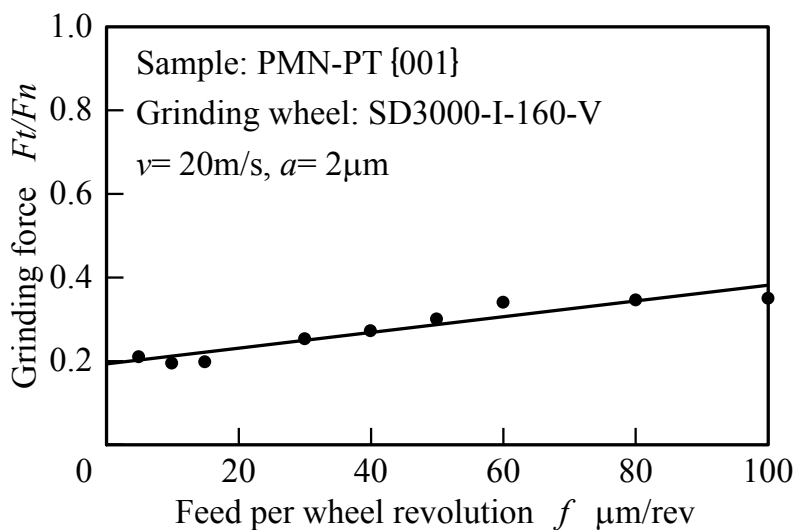
5.9 ビトリファイドボンド・ダイヤモンドホイールの研削抵抗

5.9.1 研削抵抗と砥石1回転当たりの送りの関係

研削抵抗と砥石1回転当たりの送りの関係を調べるため、SD3000-I-160-V 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ 、研削方向[010]の条件で砥石1回転当たりの送り f を $5\mu\text{m/rev}$ から $100\mu\text{m/rev}$ の間で変化させて PMN-PT 単結晶{001}面を研削した。その結果を図 5.54 に示す。図 5.54(a)より、研削抵抗は、背分力 F_n 、接線分力 F_t 共に、砥石1回転当たりの送りが大きくなるほど増加することがわかる。図 5.54(b)より、研削抵抗 2分力比は砥石1回転当たりの送りに依存し、砥石1回転当たりの送りが大きくなるほど切れ味が良くなる。



(a) 研削抵抗



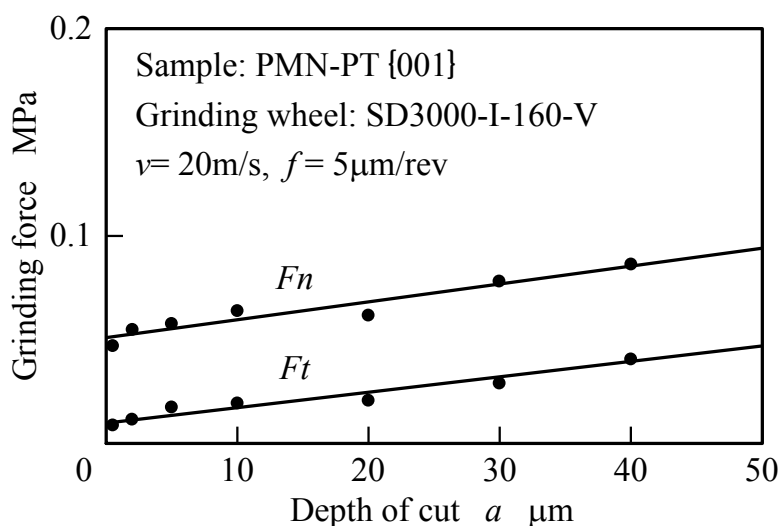
(b) 2分力比

図 5.54 砥石1回転当たりの送りと研削抵抗の関係

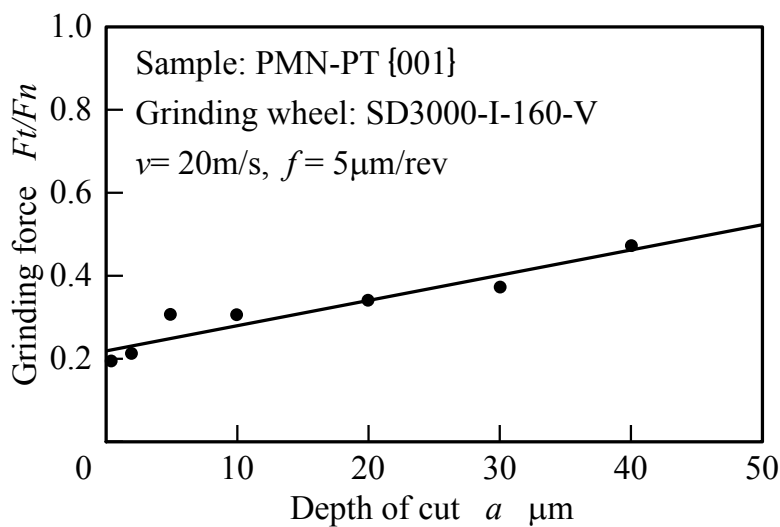
5.9.2 研削抵抗と切込みの関係

研削抵抗と切込みの関係調べるため、SD3000-I-160-V 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ 、研削方向[010]の条件で切込み a を $0.5\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ の間で変化させて PMN-PT 単結晶 {001} 面を研削した。その結果を図 5.55 に示す。図 5.55(a)より、研削抵抗は切込みに対して単調増加する。図 5.55(b)より、研削抵抗 2 分力比は切込みが大きくなるほど切れ味が良くなる。

なお、砥石周速度の研削抵抗は、測定時間が長いためドリフトが大きくなり、評価することができなかった。



(a) 研削抵抗



(b) 2 分力比

図 5.55 切込みと研削抵抗の関係

以上のように、本章ではビドリファイドボンド・ダイヤモンド砥石における PMN-PT 単結晶{001}面の延性モード研削の可能性について検証した。その結果、粒度 1500 の砥石ではいずれの加工条件においても延性モード研削面は達成されなかった。他方、粒度 3000 の砥石では延性モード研削面が達成された。しかしながら、レジノイドボンド砥石に比べて材料除去単位を小さくする必要があり加工条件が非常に限定される結果となった。より広範囲な加工条件において延性モード研削面を達成するには粒度 3000 よりもさらに砥粒径を小さくする必要がある。

5.10 延性モード研削面の機械的特性

延性モード研削面のヌープ硬さおよび破壊靱性を明らかにすることを目的とし、SD3000J-75-B 砥石を使用して、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ の加工条件で、PMN-PT 単結晶{001}面を研削した後に、加工面のヌープ硬さを測定した。その結果を図 5.56 に示す。同図に、比較としてフロート・ポリシング面のヌープ硬さを合わせて示す。この図より、延性モード研削面のヌープ硬さは、フロート・ポリシング面と同様に周期的に変化し結晶異方性が現れた。延性モード研削面のヌープ硬さは [010]方位が約 530MPa、[110]方位は約 750MPa であり、フロート・ポリシング面に比べ約 5～11%低い値となった。すなわち、PMN-PT 単結晶{001}面のヌープ硬さは加工法により変化し、延性モード研削面はフロート・ポリシング面に比べ塑性変形しやすいことが明らかとなった。

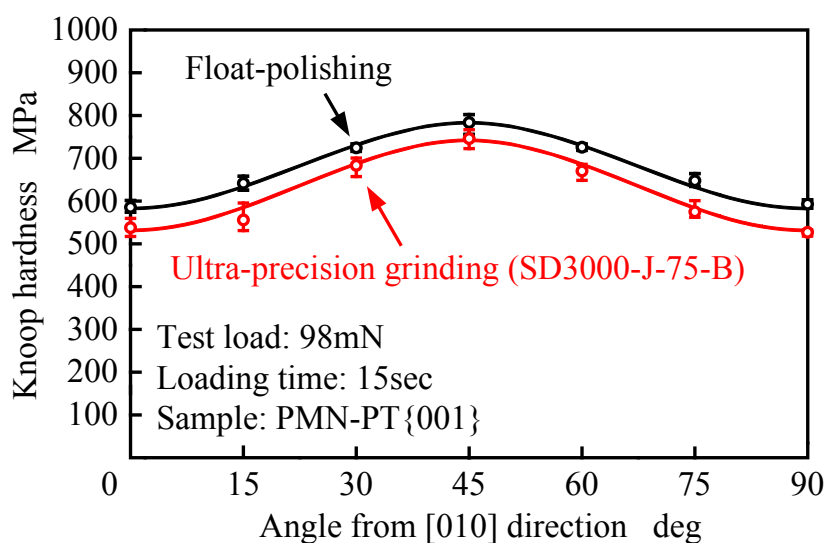
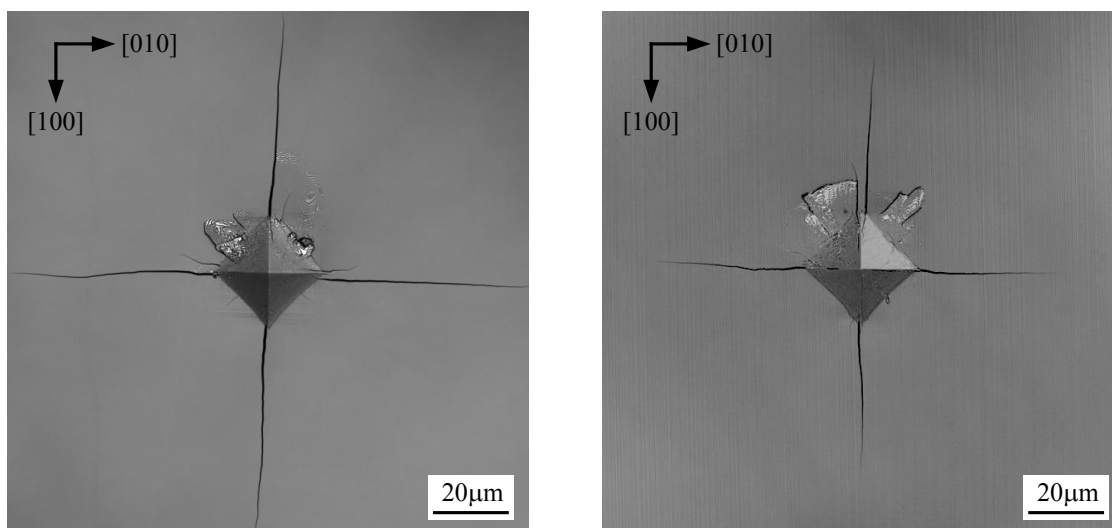


図 5.56 各種加工を施した PMN-PT 単結晶{001}面のヌープ硬さ

PMN-PT 単結晶{001}面にビッカース圧子を押込み、生じた圧痕の走査型レーザ共焦点顕微鏡像を図 5.57 に示す。図 5.57(a)はフロート・ポリシング面、図 5.57(b)は延性モード研削面である。この図より、圧痕の頂角から進展した亀裂長さは、フロート・ポリシング面よりも延性モード研削面の方が短いことがわかる。延性モード研削面の亀裂長さは、研削方向である[100]方向と平行および垂直で違いはない。このように、同一材料でも加工法により亀裂長さが異なることが判明した。

以上の結果から、延性モード研削面の破壊靱性を計算した結果を表 5.6 に示す。延性モード研削面の破壊靱性は $0.23\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ であり、フロート・ポリシング面および精密研磨面の $0.16\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ に比べて約 1.4 倍大きな値となった。つまり、延性モード研削面はフロート・ポリシング面や精密研磨面に比べて亀裂が進展しにくい。一般に、ダイヤモンド砥石を用いた結晶材料の延性モード研削では、加工面表層部に非晶質や転位などの変質層が形成される¹¹⁾ことから、PMN-PT 単結晶の研削においても加工面表層部に母材とは異なる変質層が形成され、この変質層の存在が亀裂の進展を抑制したものと推察される。



(a) フロート・ポリシング面

(b) 延性モード研削面

図 5.57 各種加工面のビッカース圧痕

表 5.6 各種加工面の破壊靱性

	$2a(\mu\text{m})$	$2b(\mu\text{m})$	$2c(\mu\text{m})$	$2d(\mu\text{m})$	$K_{Ic}(\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5})$
Foat-polishing	28.0	28.1	120	120	0.155
Precision polishing	28.3	28.3	120	120	0.157
Ultra-precision grinding	28.4	28.7	95.1	94.3	0.225

脆性材料の研削では、材料に固有な臨界切込み深さ以下で研削すれば、脆性材料を延性モード研削できることが明らかにされている¹²⁾。その臨界値 d_c は次式で与えられる¹³⁾。

$$d_c = 0.15 \left(\frac{E}{H_k} \right) \left(\frac{K_{Ic}}{H_k} \right)^2 \dots \dots \dots (5-1)$$

ここで、0.15 は係数、 E はヤング率 [Pa]、 K_{Ic} は破壊靱性 [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$]、 H_k はヌープ硬さ [Pa] である。式(5-1)より計算した PMN-PT 単結晶{001}面の臨界切込み深さを表 5.7 に示す。臨界切込み深さは[110]方向で 965nm、[010]方向で 363nm であり、[110]方向に比べ[010]方向では約 2.4 倍大きな値となる。これは使用する砥石の粒径や研削方向により加工面性状が変化する可能性を示している。この結果は 5 章 4 節 1 項で行った研削方向と加工面性状の結果と傾向が一致する。

表 5.7 PMN-PT 単結晶{001}面の物性値と臨界切込み深さ

Direction	H_k MPa	E GPa	K_{Ic} $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$	d_c nm
[010]	540	20 ¹⁴⁾	0.225	965
[110]	748			363

5.11 超精密研削した PMN-PT 単結晶の比誘電率

以上の結果より、PMN-PT 単結晶を研削のみでマイクロクラックない延性モード研削面に仕上げることができ、試料の厚みを 4 μm まで薄板化研削できることを示した¹⁵⁾¹⁶⁾。しかし、表面の幾何学的性状のみを考えれば、超精密研削により得られた薄板を、振動子として使用できる可能性があるが、実際にそれを振動子として用いようとする、その電気的特性が問題となってくる。強誘電体が有する誘電性や圧電性などの特異な物性は、材料を構成する元素の規則正しい配列によるものである。したがって、加工による材料表面の原子配列の乱れは材料の特性を変化させると推測される。そこで、本章では超精密研削により得られた薄板の電気的特性として比誘電率を測定し、第 4 章で得られた材料本来の比誘電率と比較することで超精密研削により得られた薄板の誘電特性を評価する。

5.11.1 研削方向と比誘電率の関係

PMN-PT 単結晶{001}面は，ヌープ硬さと表面粗さ，研削面性状が[010]方向と[110]方向で異なることが明らかとなった．そこで，超精密研削において比誘電率が研削方向に依存するかどうか調査した．試料は1枚の板から4mm角に切り出した6枚の試料を用いて，研削方向が[010]方向および[110]方向になるように各方向3枚ずつ，計6枚を同一の試料台に貼り付けた．研削はSD3000-J-75-Bの砥石を使用し，砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ ，切込み $a=5\mu\text{m}$ ，砥石1回転当たりの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ の加工条件で同時研削し，試料厚みを $50\mu\text{m}$ に仕上げた．そして比誘電率を測定・評価した．図 5.58 に結果を示す．図より，研削方向が[010]方向の比誘電率の平均値は 5001，[110]方向の比誘電率は 4949 であり，その差は 1%程度であった．このことから，研削方向による比誘電率の明確な変化はないと考えられる．

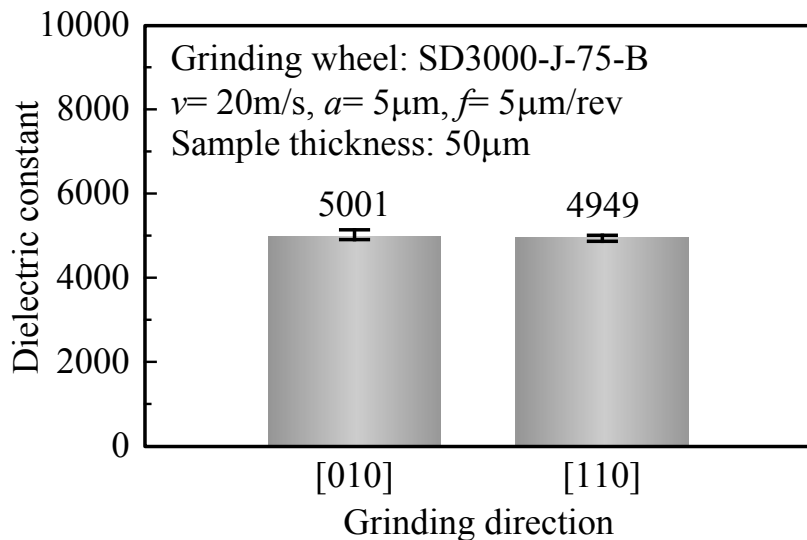


図 5.58 PMN-PT 単結晶{001}面の研削方向と比誘電率の関係

5.11.2 試料厚みと比誘電率の関係

第4章より，PMN-PT 単結晶に研磨加工を施すと試料の比誘電率は，試料厚みの減少と共に低下することを確認した．そこで，超精密研削を施した試料の試料厚みと比誘電率の関係について明らかにする．研削はSD3000-J-75-B 砥石を使用し，砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ ，切込み $a=5\mu\text{m}$ ，砥石1回転当たりの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ の加工条件で，試料厚みを $500\mu\text{m}$ から $18\mu\text{m}$ の間で任意の厚みに加工した．そして比誘電率を測定・評価した．結果を図 5.59 に示す．また，比較のために精密研磨を施した試料についても同図に示す．

図より、比誘電率は本来、試料厚みに依存しない値であるが、両加工法ともに試料厚みが薄くなるに伴い比誘電率が劣化する傾向を示した。各試料厚みにおける比誘電率の劣化は精密研磨に比べ超精密研削の方が小さく、超精密研削を施した試料の比誘電率は試料厚みが 300 μm 以上ではほぼ一定値を示した。これらのことは、試料厚みが薄くなるほど精密研磨よりも超精密研削の方が超音波振動子とケーブルとの電氣的インピーダンスの整合性がとりやすく、高感度なプローブを容易に製造できる可能性があることを示している。

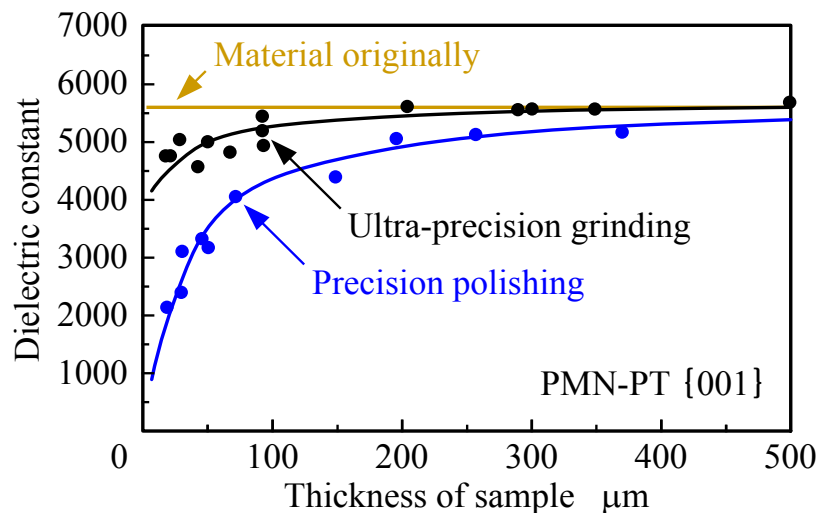


図 5.59 各種加工を施した PMN-PT 単結晶{001}面の試料厚みと比誘電率の関係

5.11.3 材料本来の比誘電率が異なる試料における比誘電率の劣化率

PMN-PT 単結晶{001}面の比誘電率は、結晶育成時のチタンの偏析により変化し、その変化は約 4000 から約 7000 と幅広い¹⁷⁾。そこで、異なる比誘電率の試料を準備し、同一加工を施した際の比誘電率の劣化率を比較評価した。本実験では、材料本来の比誘電率が異なる 3 種類の 4mm 角試料を使用し、それぞれ 3 枚ずつ計 9 枚を同一の試料台に貼り付け同時研削した。研削には、SD3000-J-75-B 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ 、砥石 1 回転当たりの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ の加工条件で行い、試料厚みを 300 μm と 50 μm に加工した。そして比誘電率を測定・評価した。結果を図 5.60 に示す。図より、試料厚み 300 μm の 3 種類の比誘電率は 5167, 5578, 6661 であったが、これらを厚み 50 μm に薄板化した場合の比誘電率は 4652, 4971, 5999 であった。厚み 300 μm の試料の比誘電率に対する厚み 50 μm の試料の比誘電率の比を劣化率と定義すると、図 5.60 のように材料本来の比誘電率に関係なくほぼ 10%であった。なお、比誘電率の劣化率は値が小さいほど材料本来の値に近く好ましいことを意味する。

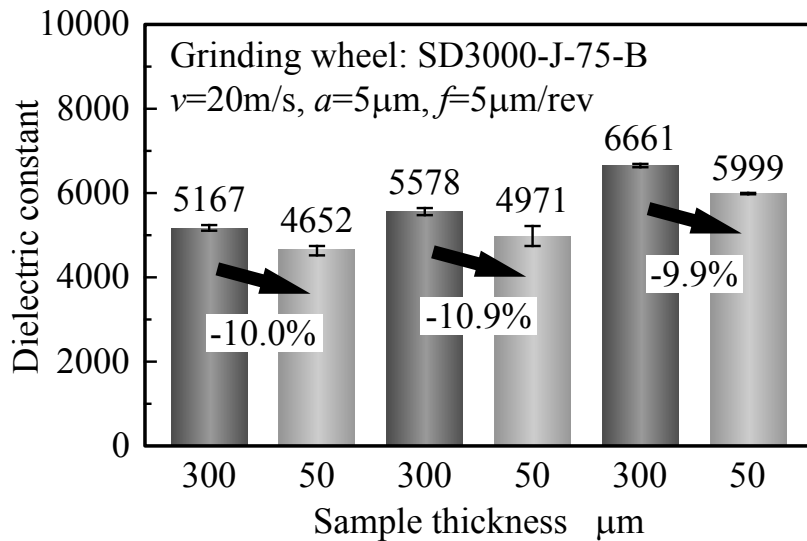


図 5.60 材料本来の比誘電率が異なる試料における比誘電率の劣化率

5.11.4 砥石 1 回転当たりの送りと比誘電率の関係

続いて、砥石 1 回転当たりの送りが比誘電率に及ぼす影響を調査した。研削は SD3000-J-75-B 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ の条件で砥石 1 回転当たりの送り f を $1\mu\text{m/rev}$ から $100\mu\text{m/rev}$ の間で変化させて試料厚みを $50\mu\text{m}$ に加工した。そして比誘電率を測定・評価した。結果を図 5.61 に示す。図より、研削した試料の比誘電率は砥石 1 回転当たりの送りに依存し、砥石 1 回転当たりの送りが速くなるほど比誘電率が減少する傾向を示した。この試料を大気中 480°C で 1 時間熱処理した結果が同図の赤丸であり、砥石 1 回転当たりの送りの増加に伴う比誘電率の減少は熱処理を施すことで回復し、比誘電率の砥石 1 回転当たりの送り依存性は消滅する。ただし、比誘電率の劣化率は約 11% となり、材料本来の比誘電率には回復しない。これらの結果から、加工後に熱処理が可能な場合には砥石 1 回転当たりの送りを速くすることで高い加工能率と高い比誘電率の両立が可能となる。また、加工後に熱処理を施すことができない場合は砥石 1 回転当たりの送りを遅くすることで熱処理を施さなくても高い比誘電率を得ることが可能であることが判明した。

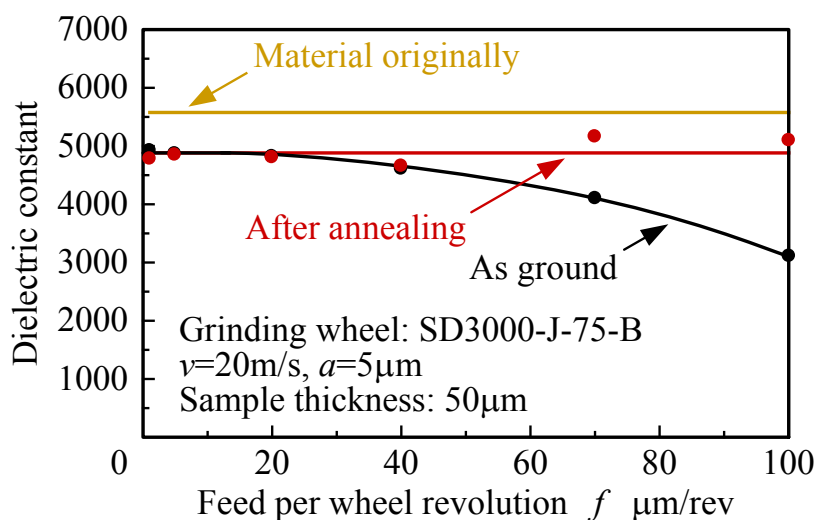


図 5.61 熱処理前後における砥石 1 回転当たりの送りと比誘電率の関係

5.11.5 切込みと比誘電率の関係

切込みが比誘電率に及ぼす影響を調査した。研削は SD3000-J-75-B 砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石 1 回転当たりの送り $f=5\mu\text{m}/\text{rev}$ の条件で切込み a を $5\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ の間で変化させ試料を $50\mu\text{m}$ の厚みに仕上げた。そして比誘電率を測定・評価した。結果を図 5.62 に示す。図より、本実験条件範囲内では、比誘電率は切込みに依存せず、切込みを大きくしても比誘電率は低下しないことが確認された。この試料を大気中 480°C で 1 時間熱処理した結果が同図の赤丸であり、熱処理前後で比誘電率に変化は無く、材料本来の比誘電率には回復しない。以上の結果より、高能率研削を目指す場合は切込みを大きくすればよい。

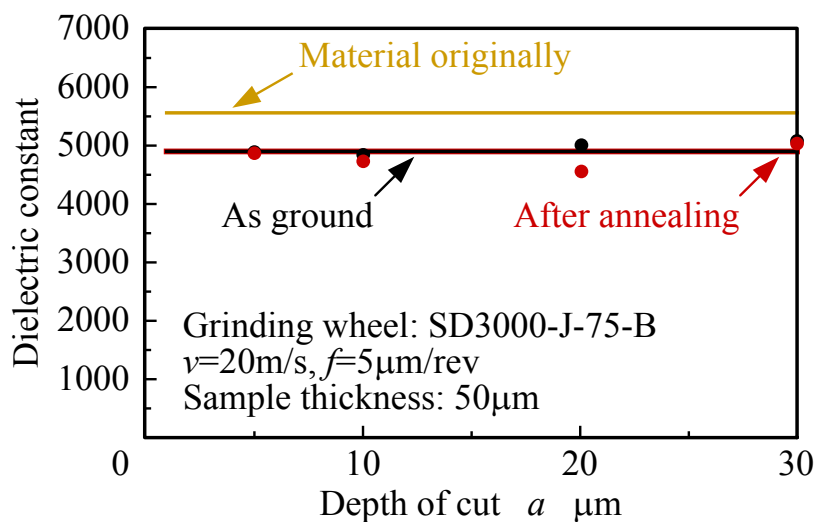


図 5.62 熱処理前後の切込みと比誘電率の関係

5.11.6 砥粒径と比誘電率の関係

続いて、砥粒径が比誘電率に及ぼす影響を調査した。研削は砥粒径の異なる6種類の砥石を使用し、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=5\mu\text{m}$ 、砥石1回転当りの送り $f=5\mu\text{m/rev}$ の加工条件で試料厚みを $50\mu\text{m}$ に仕上げた。そして比誘電率を測定・評価した。結果を図 5.63 に示す。図より、比誘電率は砥石の砥粒径に依存し変化した。平均砥粒径 $1.75\mu\text{m}$ (SD5000-J-75-B)から $11.5\mu\text{m}$ (SD1500-J-75-B)の砥石では、比誘電率は砥粒径が大きくなるにともない高くなる。比較的粗粒の平均砥粒径 $18.5\mu\text{m}$ (SD1000-J-75-B)の砥石では、比誘電率は急激に低下し約 3200 となった。

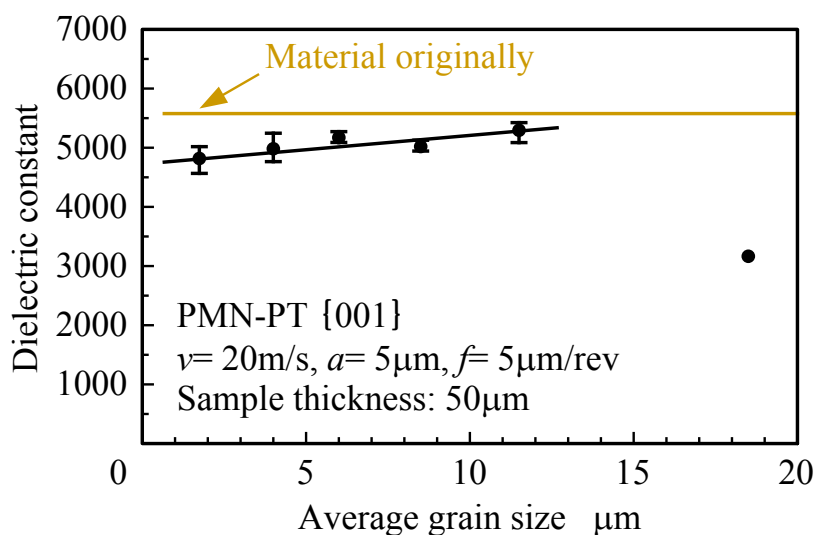


図 5.63 平均砥粒径と比誘電率の関係

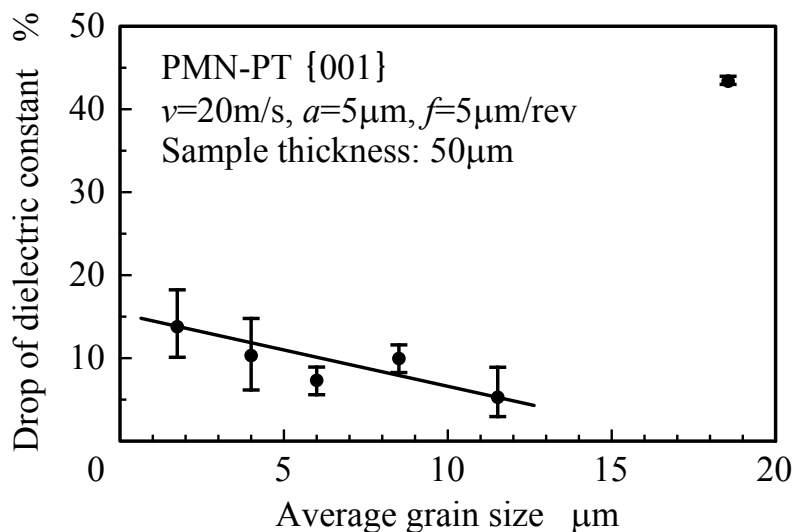


図 5.64 平均砥粒径と比誘電率の劣化率の関係

図 5.64 に、比誘電率の劣化率と砥石の平均砥粒径の関係を示す。図より、平均砥粒径 $1.75\mu\text{m}$ (SD5000-J-75-B)の砥石を使った場合の比誘電率の劣化率は平均 14%であるが、平均砥粒径 $11.5\mu\text{m}$ (SD1500J7B)の砥石を使用することで劣化率を平均 5% まで低減させることができる。

5.11.7 研削抵抗と比誘電率の関係

図 5.65 に研削抵抗と比誘電率の関係を示す。これは、図 5.40(砥石 1 回転当たりの送りと研削抵抗の関係)と図 5.61(砥石 1 回転当たりの送りと比誘電率の関係)、図 5.63(砥石の平均砥粒径と比誘電率の関係)の結果から、研削抵抗と比誘電率についてまとめなおしたものである。この図より、比誘電率は研削抵抗に対して直線的に変化し、高い比誘電率を得るには研削抵抗を低くする必要があることがわかる。SD1500-J-75-B 砥石を使用した場合は研削抵抗が低いため比誘電率は高くなるが、研削面は図 5.66 のように延性モード研削面に微小な欠陥が存在する延性・脆性モード混在研削面である。この欠陥は超音波振動子として使用している間に亀裂源になる可能性があり望ましくない。SD1500-J-75-B 砥石よりも砥粒径が小さな SD2400-J-75-B 砥石では延性モード研削面が得られ、かつ超音波振動子に要求される比誘電率 5000 以上を満たすことが可能である。

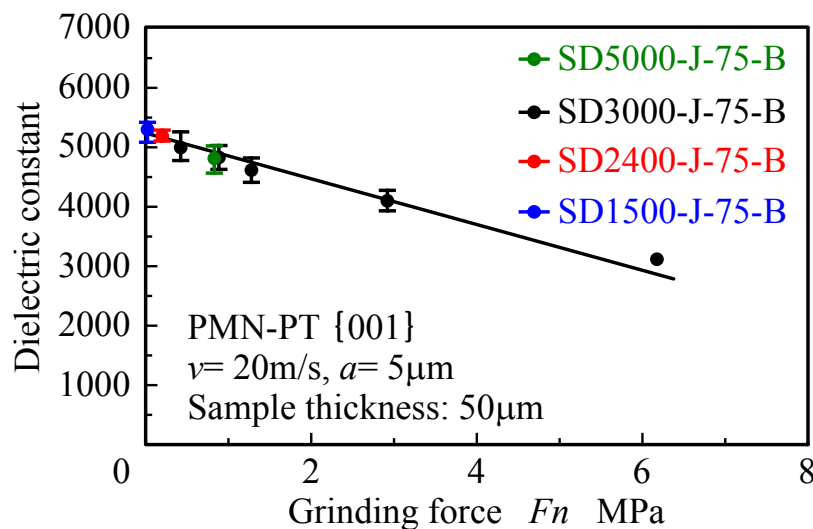


図 5.65 研削抵抗と比誘電率の関係

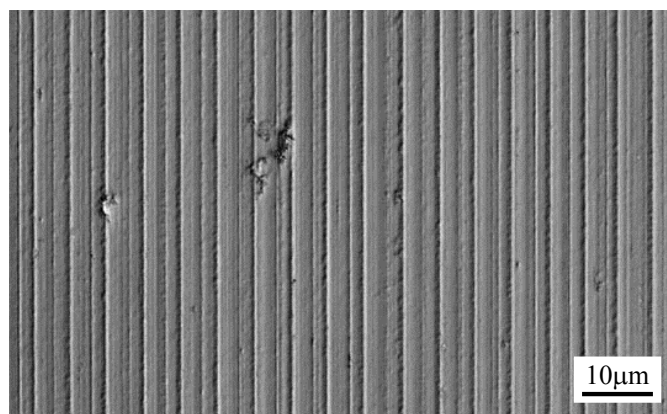


図 5.66 SD1500-J-75-B 砥石による研削面の微分干渉顕微鏡像

5.11.8 圧縮応力と比誘電率の関係

以上、研削抵抗および比誘電率に及ぼす加工条件の影響を述べ、比誘電率に対し研削抵抗が大きく関与することを明らかにした。その原因を追究するため、試料に圧縮応力を印加した際の比誘電率を調査した。図 5.67 に実験に使用した圧縮応力印加システムの概略図を示す。試料は精密研磨後に焼鈍を施した試料厚み $44\mu\text{m}$ と $60\mu\text{m}$ の 2 種類の試料を使用した。これらの試料の両面に金を成膜後、分極処理を施し、図のように試料を加圧しながら比誘電率を測定した。結果を図 5.68 に示す。図より、本実験の圧縮応力範囲内では試料厚みに関係なく、比誘電率は圧縮応力の増加と共に直線的に低下することが明らかとなった¹⁸⁾。この傾向は、図 5.64(研削抵抗と比誘電率の関係)と極めて類似していることがわかる。坂井田らはダイヤモンド砥石を用いてセラミックスを研削した場合、加工面下に圧縮残留応力が生じることを報告している¹⁹⁾。また本実験から比誘電率は圧縮応力の増加に伴い減少することを鑑みると、図 5.65 の結果は図 5.68 に示す研削に伴う圧縮残留応力による比誘電率の劣化と研削による材料そのものの構造変化による効果が重なっていると推測される。

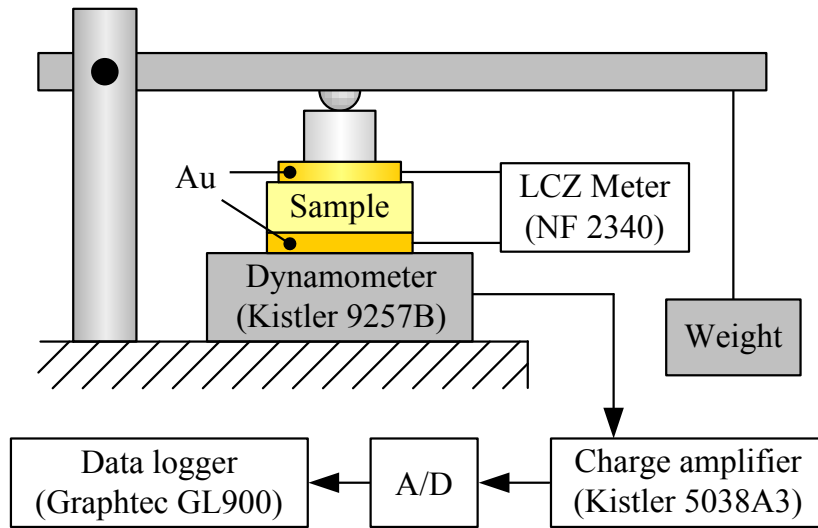


図 5.67 圧縮応力印加システムの概略図

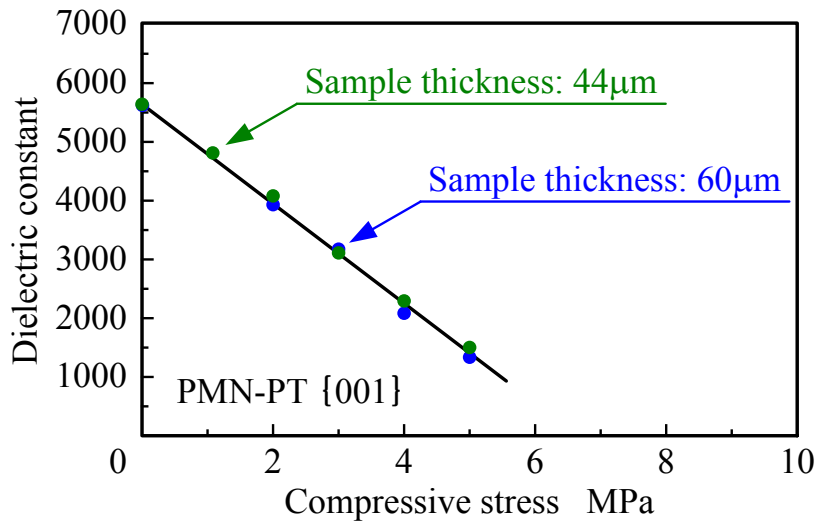


図 5.68 圧縮応力と比誘電率の関係

5.12 結言

本章では、強誘電体材料の高精度極薄板化加工法として超精密研削の可能性を明らかにすることを目的とし、PMN-PT 単結晶に超精密研削を適用した際の加工特性および比誘電率に及ぼす影響を実験的に調査した。その結果得られた成果ならびに知見を以下に示す。

- 1) 超精密平面研削盤とダイヤモンドホイールを用いて PMN-PT 単結晶{001}面を超精密平面研削した結果、加工条件により表面性状が異なり、表面性状を延性モード研削面と脆性モード研削面、延性・脆性モード境界研削面の3種類に分類した。レジンボンド砥石およびビトリファイドボンド砥石は共に、延性モード研削領域は砥石粒径、切込み、砥石1回転当たりの送りを小さく、砥石周速度を速くすることにより拡大する。
- 2) レジンボンド砥石およびビトリファイドボンド砥石は共に、延性モード研削領域での表面粗さは砥石作用面の状態、砥石粒径、砥石1回転当たりの送り、研削方向に依存し、切込み、砥石周速度には依存しない。
- 3) SD3000-J-75-B 砥石を用いて砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、砥石1回転当たりの送り $f=1\mu\text{m/rev}$ 、切込み $a=2\mu\text{m}$ で{001}面を[010]方向に研削した結果、1パス研削で表面粗さ 4.05nm Rz 、 0.443nm Ra の鏡面が得られた。
- 4) ドレッシング直後の砥石を用いて研削を行うと、砥石外周部が急激に摩耗し、突発的に非常に大きな力を試料に与える。このことにより試料は破損する。切込みと砥石1回転当たりの送りを大きくした直後も同様の現象が生じる。
- 5) SD3000-J-75-B砥石を用いて、砥石周速度 $v=20\text{m/s}$ 、切込み $a=0.5\mu\text{m}$ 、砥石1回転当たりの送り $f=1\mu\text{m/rev}$ の加工条件で{001}面を [010] 方向に研削した結果、PMN-PT単結晶{001}面を研削のみで厚さ $4\mu\text{m}$ の薄板に加工することができる。
- 6) 超精密研削を施した試料の比誘電率は、試料厚み、砥石1回転当たりの送り、砥石粒径に依存し、研削方向および切込みには依存しない。

- 7) 超精密研削面の比誘電率は精密研磨面に比べ高く，比誘電率の試料厚み依存性が小さい加工が可能である．
- 8) 延性モード研削の加工条件では，研削抵抗が小さいほど比誘電率の劣化が小さい．
- 9) 砥石 1 回転当たりの送りの増加に伴う比誘電率の減少は，熱処理を施すことで回復する．
- 10) 比誘電率は，圧縮応力の増加と共に直線的に低下する．

参考文献

- 1) Y. Namba, Y. Yamada, A. Tsuboi, K. Unno and H. Nakao: Surface structure of Mn-Zn ferrite single crystals ground by an ultra-precision surface grinder with various diamond wheels, *Annals of the CIRP*, **41**, 1 (1992) pp.347-351.
- 2) 片桐匡教, 難波義治: 超精密平面研削による無機非線形光学結晶 KDP の光学面創成, *精密工学会誌*, **65**, 6 (1999) pp.888-892.
- 3) Y. Namba, T. Yoshida, S. Yoshida, K. Yoshida: Surfaces of calcium fluoride single crystals ground with an ultra-precision surface grinder, *Annals of the CIRP*, **54**, 1 (2005) pp.503-506.
- 4) J. Peng, C. Chao, J. Dai, H. L. W. Chan, H. Luo: Minro-patterning of $0.70\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.30\text{PbTiO}_3$ single crystals by ultrasonic wet chemical etching, *Mater. Lett.*, **62** (2008) pp.3127-3130.
- 5) F. Fang, W. Yang, F. C. Zhang and H. Qing: Domain structure evolution and fatigue cracking of $\langle 001 \rangle$ -oriented $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.67}(\text{PbTiO}_3)_{0.33}$ ferroelectric single crystals under cyclic electric loading, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 8 (2007) 081903.
- 6) 武内朋之: 結晶の塑性的性質の温度による変化, *日本物理学会誌*, **23**, 7 (1968) pp. 510-519.
- 7) 尾崎勝彦, 本西英, 坂本亨: CVD ダイヤモンド膜の表面粗さに及ぼす砥石速度の影響, *精密工学会誌*, **66**, 9 (2000) pp.1436-1440.
- 8) 永田典雄, 森田昇, 吉田嘉太郎: 硬ぜい材料の高温切削に関する研究, *精密工学会誌*, **64**, 12 (1998) pp.1831-1835.

- 9) 森田昇, 吉田嘉太郎: 単結晶シリコンの機械加工における脆性-延性遷移とその制御に関する研究—圧子すべり接触モデルによる遷移挙動の解析—, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 12 (1994) pp.1137-1141.
- 10) 森田昇, 吉田嘉太郎, 小林英治, 永田典雄: 高温における単結晶シリコンの脆性-延性遷移と切削加工への応用, *日本機械学会論文集(C編)*, **64**, 621 (1998) pp.378-383.
- 11) 周立波, 河合真二, 本田将之, 清水淳, 江田弘, 焼田和明: Si ウェハの Chemo-Mechanical-grinding(CMG)に関する研究—第 1 報: CMG 砥石の開発—, *精密工学会誌*, **68**, 12 (2002) pp.1559-1563.
- 12) 呉東権, 森田昇, 吉田嘉太郎: 単結晶シリコンの研削加工に関する研究(第 2 報, 脆性-延性遷移における材料温度および荷重負荷速度の影響, *日本機械学会論文集(C編)*, **58**, 555 (1992) pp.218-223.
- 13) T. G. Bifano, T. A. Dow, R. O. Scattergood: Ductile-regime grinding: A new technology for machining brittle materials, *Trans. ASME.*, **113** (1991) pp.184-189.
- 14) D. Viehland and J. F. Li: Young's modulus and hysteretic losses of 0.7 Pb(Mg 1/3 Nb 2/3)O₃-0.3PbTiO₃: single versus polycrystalline forms, *J. Appl. Phys.*, **94**, 12 (2003) pp.7719-7722.
- 15) Y. Namba, H. Takahashi: Ultra-Precision Surface Grinding of PMN-PT Relaxor-Based Ferroelectric Single Crystals, *Annals of the CIRP*, **59**, 1 (2010) pp.589-592.
- 16) 高橋秀彰, 難波義治: 強誘電体単結晶 PMN-PT の超精密平面研削と幾何学的表面評価, *精密工学会誌*, **81**, 8 (2015) pp.768-773.
- 17) M. Matsushita, Y. Tachi, Y. Iwasaki: Development of large diameter piezo-single crystal PMN-PT with high energy conversion efficiency, *JFE TECHNICAL REPORT*, **6** (2005) pp.46-53.
- 18) 高橋秀彰, 難波義治, 鈴木浩文, 高橋誠: 強誘電体単結晶 PMN-PT の超精密平面研削と誘電特性, *精密工学会誌*, (投稿中)
- 19) 坂井田喜久, 田中啓介, 幾原雄一, 鈴木賢治: セラミックスの研削残留応力分布の X 線的研究, *日本機械学会論文集(A編)*, **63**, 612 (1997) pp.81-87.

第6章 総括

6.1 本研究の成果

強誘電体は誘電性，焦電性，圧電性，強誘電性，電気光学効果，音響光学効果，非線形光学効果など多くの特徴ある物性を有する機能材料である．これらの物性は，コンデンサ，センサ，アクチュエータ，トランスデューサ，光シャッタ，メモリ，エネルギーハーベストなどの素子として，医療，計測，加工，情報通信，エネルギーなどの様々な分野で使用され，現代のエレクトロニクス社会を支える重要な機能素子となっている．強誘電体材料の中でも比較的新しく開発された強誘電体 PMN-PT 単結晶は高い誘電性・圧電性および電気機械結合係数を有する長所を生かし，超音波振動子に用いることで医用超音波診断装置の高画質化が期待され，応用研究が盛んに行われている．その応用では薄板化が必要であり強誘電体単結晶は脆い性質により加工が困難であることから，ラッピングやポリシングなどの研磨プロセスにより仕上げられている．しかし，これらの加工法は，振動子のエッジダレ，面圧むらによる形状精度の低下，振動子を保持するキャリアの剛性低下などにより加工できる厚みに限界がある．

本研究では，超精密平面研削盤とダイヤモンド砥石を使用して PMN-PT 単結晶を研削し，加工面の表面性状，表面粗さ，研削抵抗の測定を行うとともに薄板化加工を行い，PMN-PT 単結晶の研削特性および高精度薄板化加工の可能性を明らかにするとともに，研削加工が PMN-PT 単結晶の誘電特性に及ぼす影響について調査した．本章では，これまでに得られた成果の総括を行う．

第1章「緒論」では，強誘電体の物性と応用について触れ，その中でも超音波振動子について述べた．また，医用超音波診断装置の高画質化に必要な探触子について述べ，それを実現するための超音波振動子材料と厚みについて解説した．また，薄板化加工の問題について触れ，解決する方法として超精密研削について述べ，本研究を行うにあたって，研究の目的と意義について述べた．

第2章「強誘電体 PMN-PT 単結晶」では，本研究で取り扱う強誘電体 PMN-PT 単結晶の物性および特徴を述べた．特に，組成比と結晶系の関係について触れ，各結晶系における物性値の結晶異方性について述べた．

第3章「PMN-PT単結晶の機械的特性」では、加工面の破壊特性を決める因子である被削材の機械的特性を明らかにすることを目的とし、PMN-PT単結晶に圧子圧入試験を行いヌープ硬さおよび破壊靱性を実験的に調査した。PMN-PT単結晶{001}面のヌープ硬さは600MPaから800MPaの間を90°周期で変化し、 $[\bar{1}10]$ 方向に比べ[010]方向の硬さが低く塑性変形しやすいことを確認した。また{110}面のヌープ硬さは530MPaから790MPaの間を180°周期で変化することを確認した。このようにPMN-PT単結晶のヌープ硬さは結晶異方性を示すことを明らかにした。また、PMN-PT単結晶{001}面の破壊靱性は $0.155\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ であり、脆性材料の中でも極めて軟く脆い性質の材料であることを明らかにした。

第4章「PMN-PT単結晶の精密研磨」では、PMN-PT単結晶本来の比誘電率を明らかにすることを目的とし、砥粒として、アルミナ砥粒、チタニア砥粒、緑色炭化ケイ素砥粒、シリカ砥粒を用いた研磨実験を行い、PMN-PT単結晶{001}面の研磨特性（加工面性状、表面粗さ、研磨除去能率）と熱処理前後における比誘電率を測定・評価した。アルミナ砥粒、チタニア砥粒を用いた研磨面は微粒子の固着が生じ、緑色炭化ケイ素砥粒を用いた研磨面は無数の研磨傷からなる機械的研磨面となった。平均1次粒径7nmのシリカ砥粒を用いた研磨では、加工面に引っ掻き傷や砥粒の固着の全くない鏡面が得られた。脱分極試料の加工面には、材料自身のドメイン構造に対応した凹凸模様が現れ、凹凸模様と試料の自発分極の極性の対応は、凹部は正極であり凸部は負極であった。すなわち、自発分極の正極側は負極側に比べ研磨除去能率が高いことを明らかにした。脱分極試料に生じたドメイン構造に対応する凹凸模様は、試料を分極処理し研磨することにより消滅することを明らかにした。研磨除去能率は、自発分極の極性および研磨圧、研磨液のpH、砥粒濃度、砥粒の材質に依存し、材料自身の比誘電率には依存しないことを明らかにした。また表面粗さは、自発分極の極性および研磨液のpH、研磨圧（測定領域が $250\mu\text{m}$ 角以上）、砥粒径に依存し、研磨圧（測定領域が $10\mu\text{m}$ 角以下）および材料自身の比誘電率には依存しないことを明らかにした。シリカ砥粒で研磨した試料を T_c よりも50°C高い200°Cで1h焼鈍することにより、比誘電率の試料厚み依存性が無く、誘電損失の低いPMN-PT単結晶が得られた。すなわち、加工の影響が皆無な材料本来の比誘電率が得られることを明らかにした。

第5章「PMN-PT単結晶の超精密研削」では、強誘電体材料の高精度薄板化加工法と

して超精密研削の可能性を明らかにすることを目的とし、PMN-PT 単結晶に超精密研削を適用した際の加工特性および比誘電率に及ぼす影響について実験的に調査した。超精密平面研削盤とダイヤモンドホイールを用いて PMN-PT 単結晶{001}面を超精密平面研削した結果、加工条件により表面性状が異なり、表面性状を延性モード研削面と脆性モード研削面、延性・脆性モード境界研削面の 3 種類に分類した。レジンボンド砥石およびビトリファイドボンド砥石は共に、砥石粒径、切込み、砥石 1 回転当たりの送りを小さく、砥石周速度を速くすることにより延性モード研削領域が拡大することを明らかにした。適切な加工条件を選択することにより、表面粗さ 4.05nm Rz , 0.44nm Ra の鏡面が得られ、研削のみで厚さ $4\mu\text{m}$ の極薄板に加工できることを明らかにした。

比誘電率は、試料厚み、砥石 1 回転当たりの送り、砥石の粒径に依存し、研削方向および切込みには依存しないことを明らかにした。また、延性モード研削の範囲では、研削抵抗が高いほど比誘電率の劣化が大きく、砥石 1 回転当たりの送りの増加に伴う比誘電率の劣化は、熱処理を施すことで回復することを明らかにした。

以上の結果から、医用超音波診断装置の高性能化に求められる強誘電体 PMN-PT 単結晶の厚み $50\mu\text{m}$ を超精密研削により形状創成することが可能であり、比誘電率 5000 以上が得られることを明らかにした。また、超精密研削により強誘電体 PMN-PT 単結晶の厚みを $4\mu\text{m}$ まで薄板化できることを明らかにした。

6.2 今後の展望および課題

本論文では、超精密研削により強誘電体 PMN-PT 単結晶を高精度薄板化加工できることを明らかにした。また延性モード研削領域では比誘電率は研削抵抗に依存し、研削抵抗を小さくすることにより比誘電率の劣化を抑制できることを明らかにした。これは本材料に限らず強誘電体材料に共通する現象と考えられる。たとえば、1-3 コンポジットのような強誘電体材料の格子形状の加工には、一般にダイヤモンド砥石を用いたダイシングにより仕上げられている。このとき比誘電率の大きな劣化が生じている。本研究で示したように、延性モード研削が可能な範囲でできるだけ粗粒の砥石を使用し、研削抵抗を低くすることにより比誘電率の劣化を抑制できるものと推測される。

また、比誘電率は研削抵抗に依存することから、超精密研削の実用化には定切込み方式ではなく定圧方式の研削が物性値を安定して得るには望ましいと考えられる。

本論文で得られた成果は、強誘電体 PMN-PT 単結晶に関する検討であり、より高精度に、かつ高品位に加工する技術の一検討である。本研究は、今後、強誘電体単結晶の用途が広

がることで，超精密研削加工技術がさらに必要となり，より実用的な加工技術として確立されるための一考察になるものと確信している。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始変わらぬ温かい御指導並びに御鞭撻を賜りました中部大学工学部 鈴木浩文教授、竹内芳美教授、水谷秀行教授、高橋誠教授に心からの感謝の意を捧げます。また、御退職後も終始有益な御討論・御助言を賜りました難波義治教授に衷心より感謝申し上げます。

さらに、超精密平面研削盤および超精密平面研磨盤の使用に際して御指導を頂きました(株)ジェイテクト 山田良彦氏、大同特殊鋼(株) 吉田知広氏に深く感謝申し上げます。

また、PMN-PT 単結晶の御提供並びに御助言を賜りました JFE ミネラル(株) 松下三芳氏、江波戸修氏、ダイヤモンド砥石の御提供並びに御指導を頂きましたアライドマテリアル(株) 岡西幸緒氏、研磨剤の御提供並びに御助言を賜りました日本アエロジル(株) 服部雅幸氏、実験装置の御提供並びに御助言を賜りました中部大学 佐伯守彦准教授、後藤英雄教授、測定に関しまして数々の御協力を賜りましたオリンパス株式会社、株式会社島津製作所、キヤノンマーケティングジャパン株式会社、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社の皆様に深く感謝申し上げます。

そして、本研究の一部について、貴重な御助言と御討議を賜りました名古屋工業大学 岩田真教授、東芝リサーチコンサルティング(株) 山下洋八氏に深く感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり御協力下さいました鈴木研究室、難波研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

私事ではありますが、本博士課程進学に理解を示し、研究活動だけでなく、全ての面で終始暖かく支え協力してくれた家族に心からの感謝の気持ちと敬意を表します。

最後に、本研究を遂行するにあたり、本当に多くの方々にお世話になりました。あらためて心より御礼申し上げまして、本論文の締めとさせていただきます。

平成 29 年 3 月

高橋 秀彰