

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特許公報 (B 1)

(11)特許番号

特許第3035614号

(P 3 0 3 5 6 1 4)

(45)発行日 平成12年4月24日(2000.4.24)

(24)登録日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I		
C04B 35/49		C04B 35/49		Z
H01L 41/187		H01L 41/18	101	D
41/24		41/22		A

請求項の数 2 (全6頁)

(21)出願番号	特願平11 - 81100	(73)特許権者	391012327 東京大学長 東京都文京区本郷7丁目3番1号
(22)出願日	平成11年3月25日(1999.3.25)	(72)発明者	宮沢 薫一 東京都文京区小石川3 - 22 - 6 - 306
審査請求日	平成11年3月25日(1999.3.25)	(72)発明者	伊藤 邦夫 東京都世田谷区給田2 - 12 - 2 - 302
		(72)発明者	葛巻 徹 神奈川県川崎市麻生区金程1 - 11 - 5 - 201
		(72)発明者	関 史江 東京都国立市東3 - 6 - 24
		(74)代理人	100059258 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)
		審査官	深草 祐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フラ レン添加チタン酸ジルコン酸鉛およびその製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒中に、ジルコニウムとチタンのアルコキシドおよび酢酸鉛を安定化剤と共に溶解して得たコロイド溶液(ゾル)に、フラーレンを添加し、ゲル化後、乾燥ついで低温焼成することを特徴とするフラーレン添加チタン酸ジルコン酸鉛の製造方法。

【請求項2】 請求項1の方法によって製造したフラーレン添加チタン酸ジルコン酸鉛。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラーレン添加チタン酸ジルコン酸鉛およびその製造方法に関し、特に界面分極効果による高誘電率強誘電体・圧電体、計算機メモリーおよびマイクロアクチュエータ材料などの製造に有効に適用できるので、自動車産業、家電産業およびコ

2

ンピュータ産業等の幅広い分野において好適に利用することができる。本発明を適用して特に好適な製品としては、P Z T (チタン酸ジルコン酸鉛; $Pb(Zr,Ti)O_3$) 薄膜として従来用いられてきた圧電素子、計算機メモリー、赤外センサーおよび高誘電率コンデンサー等が挙げられる。

【0002】

【従来の技術】従来、P Z T 薄膜をゾル・ゲル法によって作製する場合には、通常、ペロブスカイト強誘電相を生成させるための温度として、500~600 以上が必要であった(例えば、M.Klee et al., "Deposition of Undoped and Doped $Pb(Mg,Nb)O_3$ - $PbTiO_3$, Perovskite Thin Films on Pt and Conductive Oxide Electrodes by Spin-on Processing: Correlation of Growth and Electrical Properties", Science and Technology of E

lectroceramic Thin Films, Kluwer Academic Publisher s, 1995, p.99. K.Miyazawa et al. “ Structure of Duplex Multilayer Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃) Films Prepared by Sol-Gel Processing, J.Am.Ceram.Soc.,81(1998)233 3)

【 0 0 0 3 】しかしながら、このような高温では、基板の電極金属が P Z T 膜内部に拡散して膜の組成がずれたり、大きな熱応力の発生によって P Z T 膜が剥離し易くなるという問題があった。また、マイクロデバイスを作製するために、圧電アクチュエータとして使用する P Z T 薄膜をゾル・ゲル法によって形成する場合も、焼成温度が高いと、同じ基板上に組み込まれた他の素子や電極接合部の特性の劣化原因となっていた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を有利に解決するもので、ゾル・ゲル法によって P Z T を製造する場合に、従来よりも低い温度でペロブスカイト相を効果的に生成させることができる、P Z T の新規な製造技術を提案することを目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】さて、発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、P Z T ゾル中に、副原料として C₆₀ に代表されるフラレンを添加することが、所期した目的の達成に関し、極めて有効であることの知見を得た。本発明は、上記の知見に立脚するものである。

【 0 0 0 6 】すなわち、本発明は、有機溶媒中に、ジルコニウムとチタンのアルコキシドおよび酢酸鉛を安定化剤と共に溶解して得たコロイド溶液（ゾル）に、フラレンを添加し、ゲル化後、乾燥ついで低温焼成することを特徴とするフラレン添加チタン酸ジルコン酸鉛の製造方法である。

【 0 0 0 7 】また、本発明は、上記の方法によって製造したフラレン添加チタン酸ジルコン酸鉛である。

【 0 0 0 8 】この発明において、有機溶媒としては、各種アルコールやトルエンが有利に適合する。また、安定化剤としては、ジエタノールアミンが好適である。さらに、焼成する場合の温度としては 400 ~ 500 が好適である。なお、本発明において、得られるフラレン添加チタン酸ジルコン酸鉛の形態は特に限定されることはなく、薄膜は勿論のこと、粉末やバルク体を含むものである。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明は、ジルコニウムとチタンのアルコキシドおよび酢酸鉛等のセラミックス前駆体を、安定化剤と共に、アルコールやトルエンなどの有機溶媒に溶解し、適量の水を用いて加水分解反応と重縮合反応を生じさせて、酸化物セラミックスのコロイド溶液（ゾル）を作り、このコロイド溶液に C₆₀ に代表されるフラレンを

添加し、ゲル化後、乾燥ついで低温焼成を施すことにより、フラレンを含むチタン酸ジルコン酸鉛の薄膜、粉末およびバルク体を作製するものである。

【 0 0 1 0 】上記の方法の具体例として、ジルコニウムテトラ - n - プロポキシド (Zr(O-n-C₃H₇)₄、以下 Z N P と略記する)、チタンテトライソプロポキシド (Ti(iso-OC₃H₇)₄、以下 T I P と略記する)、酢酸鉛三水和物 (Pb(OCOCH₃)₂ · 3H₂O、以下 L A と略記する)、ジエタノールアミン (NH(C₂H₅O)₂、以下 D E A と略記する)およびイソプロピルアルコール (以下 I P と略記する)を用いた場合について説明する。

【 0 0 1 1 】(1) P Z T ゾルの調製
アルゴン雰囲気グローブボックス中において、図 1 に示すフローチャートに従って、P Z T ゾルを調製する。ZrO₂ 換算で純度 : 28.9mass% の Z N P (n - プロピルアルコールを溶媒とする)、純度 : 99% の T I P (イソプロピルアルコールを溶媒とする)を用いた場合の、各原料の配合量は、Z N P が 10.93 g、T I P が 5.50 g、L A が 16.69 g である。各元素の配合比率は Pb : Z r : Ti = 110 : 52 : 48 とし、Pb の蒸発を考慮して 10at% だけ余分に添加した。なお、D E A はゾルの安定化剤である。表 1 に、0.4M の Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ ゾル 100 m l を作製するために必要な量を示す。

【 0 0 1 2 】

【表 1】

L A	16.69 g
Z N P	10.93 g
T I P	5.50 g

【 0 0 1 3 】(2) C₆₀ のトルエン (C₆H₆CH₃) 溶液
トルエンに対する C₆₀ の溶解度は 2.2 mg/ml であり、この飽和 C₆₀ トルエン溶液を用いることにした。

【 0 0 1 4 】(3) C₆₀ 添加 P Z T ゾルの調製
C₆₀ 添加 P Z T 固体における C₆₀ の含有量が、体積割合で 10, 20, 30 vol% になるように、上記 P Z T ゾルとトルエン溶液との関係を求めたところ、表 2 のようになった。

【 0 0 1 5 】

【表 2】

	P Z T ゾル : C ₆₀ トルエン溶液
C ₆₀ 10vol% 添加	1 : 1.4
C ₆₀ 20vol% 添加	1 : 3.1
C ₆₀ 30vol% 添加	1 : 5.3

【 0 0 1 6 】そこで、表 3 に示すような配合割合として、C₆₀ 添加 P Z T ゾルの組成を決めた。

【 0 0 1 7 】

【表 3】

10
20
30
40
50

	5	6		
	P Z T ゾル	C ₆₀ トルエン溶液	D E A	酢酸
C ₆₀ 10vol%添加	1 ml	1.5 ml	0.5 ml	1.0 ml
C ₆₀ 20vol%添加	1 ml	3.1 ml	0.5 ml	1.5 ml
C ₆₀ 30vol%添加	1 ml	5.3 ml	0.5 ml	2.0 ml

【 0 0 1 8 】表 3 の溶液の混合は、全て Ar 雰囲気グローブボックス中で行った。試験管に、P Z T ゾルを分取し、D E A と酢酸を規定量加えて、十分に振とうし、均一になるまで混合した。酢酸の添加は、電極表面へのゾルのぬれ性を得るためである。

【 0 0 1 9 】(4) 基板

この実験では、Pt(150nm) / Ti(50nm) / SiO₂(1800nm) / Si 基板を用いた。Pt と Ti の薄膜は、Si 基板の上に形成された SiO₂ 酸化膜にスパッターコートしたものである。

【 0 0 2 0 】(5) 焼成

基板へのコーティングと焼成のプロセスを、図 2 にフローチャートで示す。焼成条件は、焼成温度を 400 と 500 とした。また、昇温速度：50 /min、保持時間：10min、雰囲気：大気中であり、スピコート - 焼成のプロセスを 3 回繰り返した。

【 0 0 2 1 】(6) C₆₀ の熱分析

大気中での加熱による C₆₀ の熱的安定性について調べるために、示差熱重量分析を行った。

【 0 0 2 2 】以下、得られた C₆₀ 添加 P Z T 薄膜の分析結果を示す。

1. X 線測定

図 3 および図 4 にそれぞれ、P Z T ゾルを、Pt / Ti / SiO₂ / Si 基板上にスピコート(5000rpm、20s)し、400 および 500 で焼成した、C₆₀ 無添加の P Z T 薄膜 (P Z T only) と、C₆₀ を 10vol% 添加した P Z T 薄膜 (P Z T - 10 vol% C₆₀) の X 線回折図形

【数 1】

(Cu K_α 線, 40kV 200mA)

を示す。なお、スピコートと焼成は 3 回繰り返した。

【 0 0 2 3 】図 3 に示したとおり、400 焼成の場合、P Z T only 薄膜においては、パイロクロア相(Py)が大量に生成しており、相対的にペロブスカイト相(Pv)の発達は弱い。これに対し、P Z T - 10 vol% C₆₀ 薄膜においては、パイロクロア相は少量発生しているのみであり、特に [1 0 0] に配向したペロブスカイト相の発達が著しい。また、500 焼成の場合、P Z T only 薄膜では、ほとんどがペロブスカイト相であるが、[1 0 0] 配向は弱いものに対して、P Z T - 10 vol% C₆₀ 薄膜では、強い [1 0 0] 配向が生じている。

【 0 0 2 4 】上記の結果から、C₆₀ を添加することによって、ペロブスカイト生成温度が大幅に低下すること、また強誘電特性を発揮するのに最も都合の良い [1 0

0] 配向が強く発達することが明らかになった。特に、400 の温度で十分に発達したペロブスカイト相を得ることができるという上記の結果は、従来よりも 200 ~ 100 低い温度でペロブスカイト相を生じさせ得ることを示しており、C₆₀ の添加が P Z T 薄膜の低温作製において極めて有効であることを示唆している。

【 0 0 2 5 】2. C₆₀ 添加 P Z T 薄膜の表面分析

図 5 に、400 で焼成した P Z T - 10 vol% C₆₀ 薄膜の表面 SEM 像(a) と各元素の X 線分析像 ((b) C, (c) Pb, (d) Zr, (e) Ti) を示す

【数 2】

(Ti(K_α), Pb(M_{α1}), Zr(L_α), C(K_α))

。同図に示したとおり、平滑な P Z T 膜表面と一様な元素分布が得られている。特に、炭素 (C) が均一に分布していることが明らかであり、本発明の C₆₀ 添加 P Z T ゾルは、良好なぬれ性と優れた C₆₀ の分散性を呈することが分かる。

【 0 0 2 6 】3. C₆₀ の T G - D T A 分析

図 6, 7 および 8 にそれぞれ、昇温速度を 1.2 /min、10.0 /min および 50.0 /min と変化させた場合の、C₆₀ 粉末の T G - D T A (Thermogravimetry-differential thermal analysis) 曲線を示す (大気中)。図 6 の 341.8、図 7 の 438.4、図 8 の 492.6 で示される補外開始温度から高温部で発熱ピークが観察され、同時に、重量減少が生じていることが分かる。発熱ピークと重量の減少は、C₆₀ の酸化を反映したものである。また、昇温速度が大きくなると発熱ピークはより高温側にシフトすることが分かる。本発明においては、P Z T 膜の焼成は、50 /min 程度の昇温速度で行うため、400 ~ 500 の焼成温度では、C₆₀ がほとんど分解されることなく、P Z T 膜中に取り込まれていると考えて良いことが明らかである。

【 0 0 2 7 】以上、主に P Z T の薄膜を製造する場合について説明したが、本発明はこれだけに限るものではなく、同様に粉末やパルク体を製造することができる。また、粉体を成形後、焼結することによって P Z T 焼結体を製造することもできる。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明によれば、ゾル・ゲル法によって P Z T を製造する場合に、従来よりも低い温度でペロブスカイト相を効果的に生成させることができ、その結果、従来焼成時に懸念された、基板金属の P Z T 膜内部への拡散に伴う組成のずれや、大きな

熱応力に起因した P Z T 膜の剥離、さらには基板上に組み込まれた他の素子や電極接合部の特性劣化を効果的に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 P Z T ゾルの調製要領を示すフローチャートである。

【図 2】 基板へのコーティングと焼成のプロセスを示すフローチャートである。

【図 3】 P Z T ゾルを 400 で焼成した場合の、C₆₀ 無添加の P Z T 薄膜 (P Z T only) と C₆₀ を 10vol% 添加した P Z T 薄膜 (P Z T - 10 vol% C₆₀) の X 線回折図形である。

【図 4】 P Z T ゾルを 500 で焼成した場合の、C₆₀ 無添加の P Z T 薄膜 (P Z T only) と C₆₀ を 10vol% 添加した P Z T 薄膜 (P Z T - 10 vol% C₆₀) の X 線回折図形である。

【図 5】 400 で焼成した P Z T - 10 vol% C₆₀ 薄膜

の表面 S E M 像 (a) と各元素の X 線分析像 (b) C , (c) Pb , (d) Zr , (e) Ti) を示す図面代用写真である。

【図 6】 昇温速度が 1.2 /min の場合における、C₆₀ 粉末の T G - D T A 曲線を示した図である。

【図 7】 昇温速度が 10.0 /min の場合における、C₆₀ 粉末の T G - D T A 曲線を示した図である。

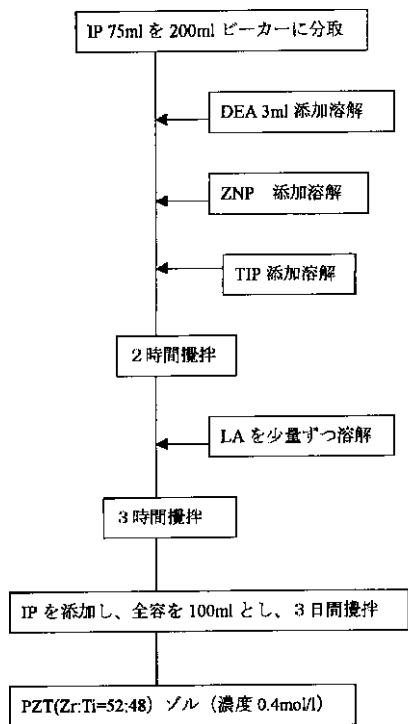
【図 8】 昇温速度が 50.0 /min の場合における、C₆₀ 粉末の T G - D T A 曲線を示した図である。

【要約】

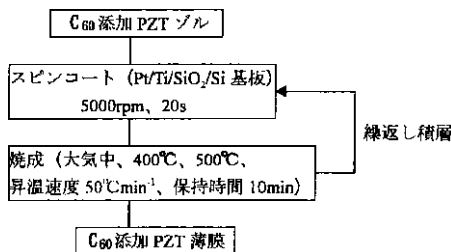
10 【課題】 ゾル・ゲル法によって P Z T を製造する場合に、従来よりも低い温度でペロブスカイト相を効果的に生成させることができる、P Z T の新規な製造技術を提供する。

【解決手段】 有機溶媒中に、ジルコニウムとチタンのアルコキシドおよび酢酸鉛を安定化剤と共に溶解して得たコロイド溶液 (ゾル) に、フラーレンを添加し、ゲル化後、乾燥ついで低温焼成する。

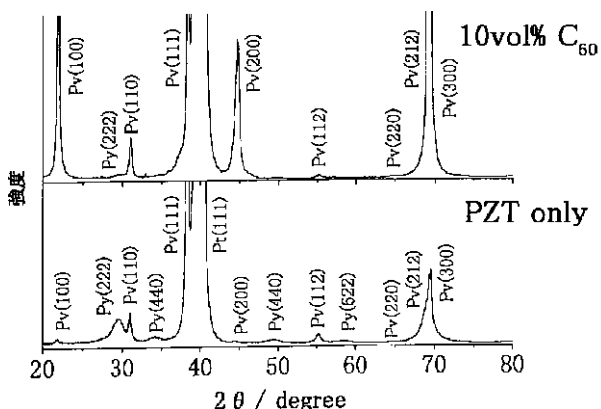
【図 1】



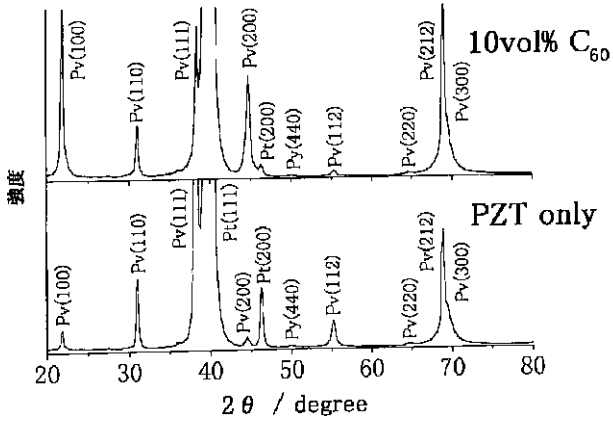
【図 2】



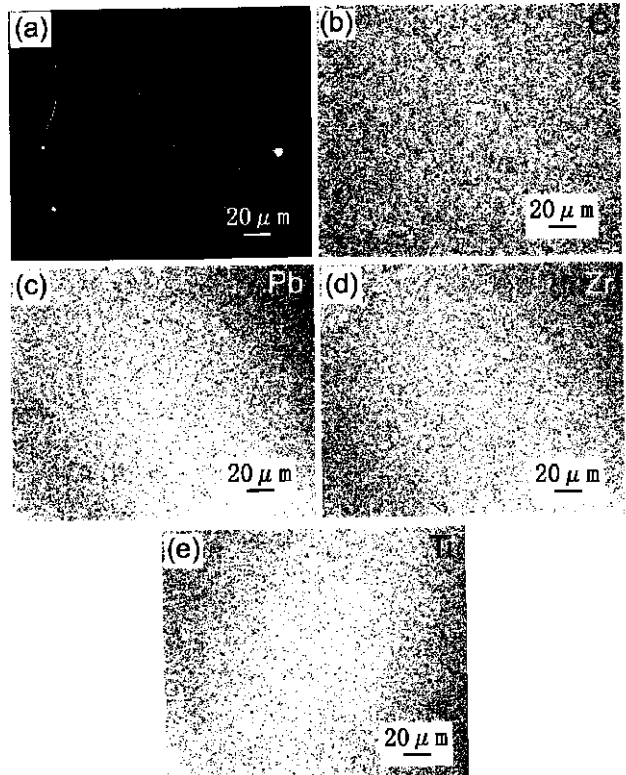
【図 3】



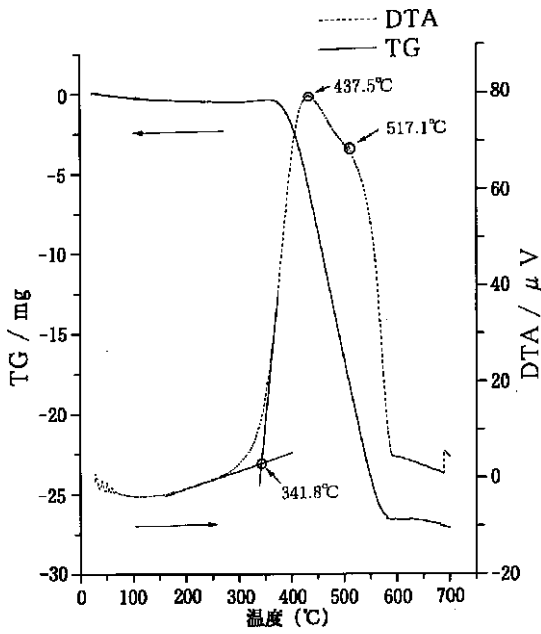
【 図 4 】



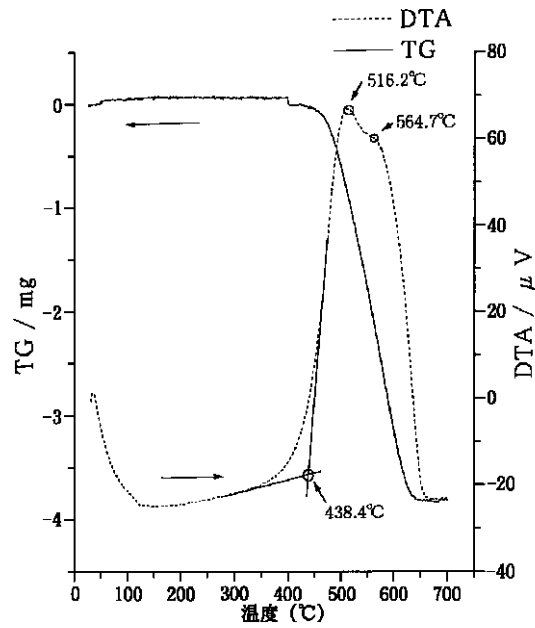
【 図 5 】



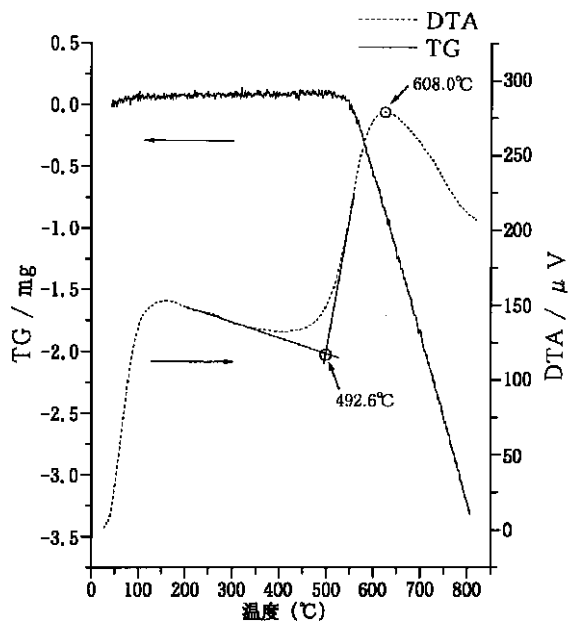
【 図 6 】



【 図 7 】



【図8】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平5 - 254955 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)

C04B 35/49

CA (STN)

REGISTRY (STN)