

平成22年 5月 27日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2009

課題番号：18206070

研究課題名（和文）ナノ粒子配向透明機能セラミックスの創製

研究課題名（英文） Development of crystal oriented transparent nano-ceramics

研究代表者

植松 敬三 (UEMATSU KEIZO)

長岡技術科学大学 工学部 教授

研究者番号：00110726

研究成果の概要（和文）：高磁場を用いる結晶粒子の配向した高密度透明セラミックス開発をとおして、結晶粒子配向技術に関わる基礎、配向体の特性、透明体を得るための条件等について検討を行った。粒子配向した高密度かつ透光性をもつ非鉛系強誘電セラミックスの開発に成功し、重要特性の一つである圧電性は無配向体の3倍程度となったが、透明体の実現までには至らなかった。

研究成果の概要（英文）：Fundamentals for creating crystal oriented ceramics, conditions to achieve high density and their properties were examined through the development of high density transparent crystal oriented nano ceramics in high magnetic field. Lead-free translucent crystal oriented ceramics was successfully developed. The orientation increased the piezo-electric property three times relative to conventional ceramics. Transparency was achieved only on thin ceramics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	30,600,000	9,180,000	39,780,000
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
総計	39,300,000	11,790,000	51,090,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：セラミックス、非鉛材料、圧電性、透光性、粒子配向、磁場、成形、HIP

## 1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子配向透明セラミックスは単結晶材料に匹敵する高機能と優れた経済性を持ち、光アイソレータや非線形光学等、情報化社会推進におけるキー材料の一つと期待される。その実現には、優れた焼結性をもつ等軸形状ナノ粒子、これを配向させる新しい粒

子配向成形法、ならびにナノ粒子配向を保持しつつ高密度を得る焼結法を同時に達成することが必要不可欠である。またその研究遂行には、粒子合成から焼結までのプロセスについての格段に総合的かつ高度な経験と知識が必要である。本研究では、本研究代表者の発明による高磁場による粒子配向技術、製

造プロセス分野において世界をリードする製造制御科学・技術、およびナノ粒子合成技術を組合すことにより、粒子配向透明セラミックスを初めて実現するとともに、その創成のための科学的体系を整備することを目的とする。

## 2. 研究の目的

透明結晶配向体は結晶軸を揃えた多結晶で、光機能を持つ次世代高機能材料である。例えば、透明結晶配向電気光学セラミックスは、次世代高速光通信用デバイス、および立体映像技術の高機能デバイスに応用される。高磁場を利用した結晶配向体作製プロセスにより結晶軸を揃えた高機能多結晶体を作製できる。これにより、単結晶の機能を多結晶で達成でき、従来特性が大幅に向上する。優れた光機能を得るには高密度化が必要不可欠である。本研究では、原料粉体中の凝集体除去方法や高圧焼結法を用い、配向多結晶体中の光散乱因子である粗な構造領域を生成させずに高密度化させることとした。

## 3. 研究の方法

粉体合成は種々の方法を検討する。まず組成の明確な複合酸化物の合成に有利と言われるクエン酸法を検討する。また従来の固相法による粉体合成も検討する。得られた粉体を処理し、高密度化の阻害因子である凝集体等のない粉体へと調製する。次にこれに分散剤を添加して、粉体粒子の分散したスラリーとし、これを高磁場中で処理して粒子配向した成形体とする。これを予備焼結後、HIP 処理を行うことにより高密度を達成する。なお、高配向及び高機能にはナノ粒子であることは必ずしも必要ではなく、むしろ阻害要因となることが判明したため、研究の中心は通常の粉体を対象とした。

## 4. 研究成果

クエン酸法による粉体合成では、組成比の点を満たす極めて微細なナノ粒子が低温の焼成で得られた。しかし、それらの粒子は強く凝集していた。凝集体を除くため、分散剤や粉碎条件を多岐にわたり検討したが満足のいく結果は得られなかった。また、微細粒子の分散は極めて困難であり、現在の技術ではそれらを完全に分散させることはできなかった。粉体合成は本研究の中核的对象ではないため、粉体合成は固相法で行うこととした。

ニオブ酸ストロンチウムバリウム SBN、およびニオブ酸ストロンチウムカリウム KSN の高密度高配向を検討した。それらの粉体は、固相反応により微粒子粉体を合成し用いた。得られた粉体については、分散法と分散剤を粘度測定により検討し、分散条件の最適化を

行った。得られたスラリーを容器に入れ、超伝導磁石による高磁場（1.0 T）中で回転させつつ乾燥させることにより、c 軸配向した成形体を得た。

図 1 はその焼結の粉末 x 線回折図である。図には比較のため、磁場なしに調製し、粒子が配向しないセラミックスの回折図も示した。図において、回転磁場中で成形したセラミックスでは、c 軸由来の 001 および 002 だけが観察され、このセラミックス中では c 軸が極めて高く配向していることが示される。ロットゲーリング法による配高度は、95%であった。一方、磁場なしで調製したセラミックスでは、回折図形は粉末のものと同じであり、粒子配向が生じていないことが示される。

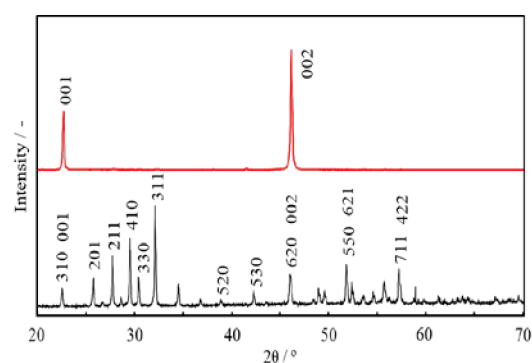


図 1 SBN 配向体の XRD パターン

上：磁場あり、下：磁場なし

高密度を得るため、種々の条件で調製した予備焼結体について HIP 処理を行った。HIP 処理には予備焼結体の密度が 94%程度が最適なため、その密度となるよう、予備焼結条件を選んだ。温度 1350°C、2 時間の条件で、焼結を行ったところ、得られた予備焼結体の密度は、無配向体で 94%、配向体では 93%となった。それらについて、1250°C、圧力 100MPa、2h の処理を行った。

図 2 に得られた配向および無配向の透光性 SBN の透過写真を示す。配向体および無配向体共に、密度は 99%である。

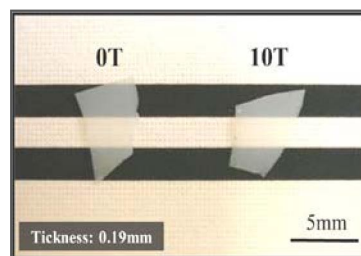


図 2 HIP 処理後の SBN 焼結体

薄片透光法で確認した結果、焼結体中には、数百  $\mu\text{m}$  の気孔が多数確認された。それらが

散乱源となり、光の透過性を妨害していると考えられる。

図3にP-Eヒステリシス曲線を示す。(a)が無配向体、(b)が配向体である。残留分極は無配向体で $1.48\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、配向体で $2.62\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となり、粒子配向により1.8倍増加した。Tab.3-1に圧電定数 $d_{33}$ 、誘電率 $\epsilon_{33}$ の測定結果を示す。無配向体の $d_{33}$ は $3.3\text{pC}/\text{N}$ 、配向体では $14.3\text{pC}/\text{N}$ となり、4.3倍増加した。また、 $\epsilon_{33}$ は無配向体で $14.17\mu\text{F}/\text{cm}$ 、配向体で $19.92\mu\text{F}/\text{cm}$ となり、1.4倍増加した。いずれの特性においても粒子配向による向上が確認された。

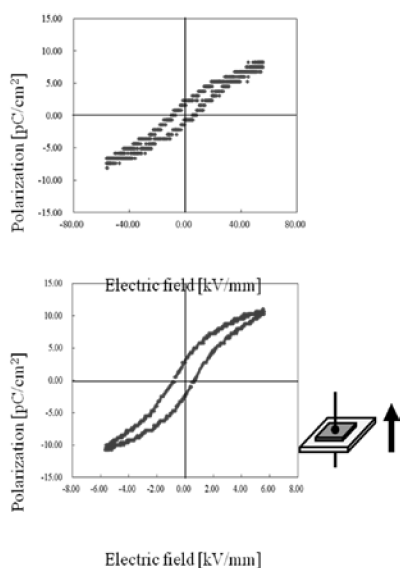


図3 試料のP-Eヒステリシス曲線  
上：無配向体、下：配向体

以上のとおり、高密度をもつ配向体が得られた。完全な透明体とはならなかったが、高い透光性を有しており、薄片形状の試料では光学的デバイスにも応用できる可能性をもつ。配向体の特性は無配向体と比べ2-4倍となり、期待された高機能が達成された。

またこれ以外にも、生体材料として期待されるヒドロキシアパタイト、また圧電性が期待されるニオブ酸ストロンチウムナトリウム、ニオブ酸ストロンチウムカリウム、酸化亜鉛、チタン酸ビスマスストロンチウム等についての検討も行った。さらには、配向構造が焼結性に及ぼす影響や、焼成時の変形についても検討を行い、公表している。それらについては発表論文に示す。

以上を総括すると、今後、粉体とその分散条件さらにはHIP条件等を検討することにより、さらに高い機能が期待される。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計28件)

- ① H. Kaga, S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato, K. Uematsu、他2名、Fabrication of C-axis Oriented Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O by a High-Magnetic Field vis Gelcasting and its Thermoelectric Properties、J. Ceram. Soc. Japan、査読あり、114巻、2006、1085-88
- ② A. Makiya, Y. Kusumi, S. Tanaka, Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu, T. Kimura and K. Kitazawa、Grain oriented titania ceramics made in high magnetic field、J. Euro. Ceram. Soc. 査読あり、27巻、2006、797-799
- ③ S. Tanaka, C. Chia-Pin, Z. Kato and K. Uematsu、Effect of internal binder on microstructure in compacts made from granules、J. Euro. Ceram. Soc. 査読あり、27巻、2006、873-877
- ④ S. W. Jiang, T. Matsukawa, S. Tanaka and K. Uematsu、Effect of powder characteristics, solid loading and dispersant on bubble content in aqueous alumina slurry、J. Euro. Ceram. Soc. 査読あり、27巻、2006、879-885
- ⑤ S. Tanaka, Chiu Chia Pin, K. Uematsu、ceramics using high solid-loaded slurries with addition of glycerol、J. Mater. Res.、査読あり、22巻、2007、244-248
- ⑥ 田原和人、牧谷敦、田中諭、植松敬三、土信田豊、強磁場と反応焼結を組み合わせた粒子配向SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>セラミックスの作製、J. Ceram. Soc. Japan、査読付き、115巻、2007、237-240
- ⑦ S. Tanaka, A. Makiya and K. Uematsu、Effect of Magnetic Field on Orientation of Diamagnetic Ceramic Particles Dispersed in Slurry、Ceramic Transaction、査読付き、198巻、2007、243-249
- ⑧ H. Kaga, Y. Kinemuchi, H. Yilmaz, K. Watari, H. Nakano, H. Nakano, S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato and K. Uematsu、Orientation dependence of transport property and microstructural characterization of Al-doped ZnO ceramics、Acta Materialia、査読付き、55巻、2007、4753-4757
- ⑨ N. Chantramee, S. Tanaka and K. Uematsu、Development of packing structure of tape casting、J. Ceram. Soc. Japan、査読付き、115巻、2007、136-140
- ⑩ H. Kaga, Y. Kinemuchi, S. Tanaka, A. Makiya, Z. Kato, K. Uematsu and K. Watari、Fabrication of c-axis oriented higher manganese silicide by a high-magnetic-field and its thermoelectric properties、

- J.Mater.Res.、査読付き、22 巻、2007、2917-2923
- ⑪ Y.Kinemuchi, H.Kaga, S.Tanaka K.Uematsu, H.Nakano, K.Watari, Zinc oxide ceramics with high mobility as n-type thermoelectric materials, Materials Science Forum、査読付き、2007、561-565 (Part1). 581-586
- ⑫ A.Makiya, S.Tanaka, D.Shouji, T.Ishikawa, N.Uchida, K.Uematsu、A quantitative evaluation method for particle orientation structure in alumina powder compacts, J.Euro.Ceram.Soc.、査読付き、27 巻、2007、3399-3406
- ⑬ S.Tanaka, A.Makiya, T.Okada, T.Kawase, Z.Kato K.Uematsu、C-axis orientation of  $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  by using a rotating magnetic field, J.Am.Ceram.Soc.、査読付き、90 巻、2007、3503-3506
- ⑭ S.Tanaka, Y.Kuwano and K.Uematsu、Packing structure of particles in green compact and its influence on sintering deformation, J.Am.Ceram.Soc.、査読付き、90 巻、2007、3717-3719
- ⑮ N.Chantaramee, S.Tanaka, and K.Uematsu、The effect of packing structure of powder particles on warping during sintering, J.Euro.Ceram.Soc.、査読付き、27 巻、2008、21-25
- ⑯ H.Shimizu, Y.Doshida, S.Tanaka, and K.Uematsu、C-axis-oriented  $(\text{Sr,Ca})_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  multilayer piezoelectric ceramics fabricated using high-magnetic-field method, Japan. J. Appl. Phys.、査読付き、47 巻、2008、7693-7697
- ⑰ N.Chantaramee, S.Tanaka, T.Takahashi and K.Uematsu、Evolution of Discontinuity in Particle Orientation in Ceramic Tape Casting, J.Am.Ceram.Soc.、査読付き、91 巻、2008、3181-3184
- ⑱ M.Imran Zainuddin, S.Tanaka, and K.Uematsu、Effect of segregation of a polyacrylic acid (PAA) binder on the green strength of dry-pressed alumina compacts, J.Am.Ceram. Soc.、査読付き、91 巻、2008、3896-3902
- ⑲ H.Kaga, Y.Kinemuchi, K.Watari, H.Nakano, S.Tanaka, A.Makiya, Z.Kato K.Uematsu、Anisotropic properties of Al doped ZnO ceramics fabricated by the high magnetic field, Ceramic Eng. Sci. Proc.、査読付き、28 巻、2008、113-119
- ⑳ N.Chantaramee, S.Tanaka, Z.Kato, N.Uchida and K.Uematsu、Characterization of particles packing in alumina green tape, J.Euro.Ceram. Soc.、査読付き、5 巻、2009、943-948
- 21 S.Tanaka, A.Makiya, Z.Kato and K.Uematsu、c-axis oriented ZnO formed in a rotating magnetic field with various rotation speeds, J.Euro.Ceram.Soc.、査読付き、5 巻、2009、955-959
- 22 Zainuddin M.Imran S.Tanaka, K.Uematsu、Effect of polyacrylic acid (PAA) binder system on particle orientation during dry-pressing, Powder Technology、査読付き、196 巻 2009、133-138
- 23 S.Tanaka, K.Mishina K.Uematsu、Fabrication of  $\text{SrTi}_4\text{Bi}_4\text{O}_{15}$  piezoelectric ceramics with oriented structure using magnetic field-assisted shaping and subsequent sintering processing (MFSS), Ceramics Transaction、査読付き、204 巻、2009、39-46
- 24 S.Nakamura, S.Tanaka, R.Furushima K.Sato and K.Uematsu、Estimation of Weibull modulus from coarser defect distribution in dry-pressed alumina ceramics, J.Ceram.Soc. Jpn.、査読付き、117 巻、2009、742-747
- 25 S.Tanaka, Y.Tomita, R.Furushima H.Shimizu Y.Doshida and K.Uematsu、Fabrication of crystal-oriented Barium-bismuth titanate ceramics in a high magnetic field and subsequent reaction sintering, Science and Technology of Advanced Materials、査読あり、2009、014602
- 26 S.Nakamura, S.Tanaka, Z.Kato and K.Uematsu、Strength-Processing Defects Relationship Based on Micrographic Analysis and Fracture Mechanics in Alumina Ceramics, J.Am. Ceram.Soc.、査読あり、92 巻、2009、688-693
- 27 Y. Kinemuchi, K. Okanoue, H. Kaga, J. P. Wiff, S. Tanaka, K. Uematsu, K. Watari, Anisotropic varistor via magnetic texturing, Ceramic Eng. Sci. Proc.、査読あり、29 巻、2009、163-168
- 28 Y. Kinemuchi, K. Okanoue, H. Kaga, J. P. Wiff, S. Tanaka, K. Uematsu, K. Watari, Influence of grain-boundary on textured Al-ZnO, Ceramic Eng. Sci. Proc.、査読あり、29 巻、2009、63-68
- [学会発表] (計 40 件)
- ① K. Uematsu、Packing structures in powder compact and their influence on sintering, European Ceramic Society、2007,6,19、ベルリン、ドイツ
- ② S. Tanaka, K. Uematsu, Particle orientation during forming in high magnetic field for fabrication of crystal-oriented ceramics, European Ceramic Society、2007,6,19、ベルリン、ドイツ

他 38 件

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：セラミックス凝集体の粉碎方法及びセラミックス凝集体の粉碎装置

発明者：田中諭、植松敬三、加藤善二、富田祐輔

権利者：国立大学法人長岡技術科学大学

種類：特許

番号：2007-30355

出願年月日：2007年2月9日

国内外の別：国内

名称：結晶配向セラミックスの製造方法

発明者：田中諭、植松敬三、田原和人、牧谷敦、土信田豊

権利者：国立大学法人長岡技術科学大学，太陽誘電株式会社

種類：特許

番号：2007-47575

出願年月日：2007年2月27日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：精密配向多結晶六方晶酸化亜鉛焼結体の製造方法

発明者：田中諭、植松敬三、加藤善二、牧谷敦、岡田毅、木村恒久

権利者：国立大学法人長岡技術科学大学

種類：特許

番号：4378535

取得年月日：2009年10月2日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

植松 敬三 (UEMATSU KEIZO)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：00110726

### (2) 研究分担者

田中 諭 (TANAKA SATOSHI)

長岡技術科学大学・産学融合トップランナー養成センター 特任准教授

研究者番号：20324008

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：