

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04493

研究課題名（和文）ゾルゲル複合法により作製された多孔性圧電材料の分極条件最適化

研究課題名（英文）Optimization of poling condition for porous piezoelectric material made by sol-gel composite technique

研究代表者

小林 牧子（Kobayashi, Makiko）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・教授

研究者番号：90629651

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：スマート工場内におけるリアルタイムモニタリング応用を最終目標とした、ゾルゲル複合法の分極条件最適化に関する研究を行いました。ゾルゲル複合法により作製されたセンサは、工業界での実用化が期待されておりましたが、特性にばらつきがあることが課題であり、圧電性を獲得する分極時に問題があるのではと考えました。

まず効率的に分極できるゾルゲル相の開発を行いました。その結果、酸化チタンゾルゲル相によるゾルゲル複合体において分極温度が低下することが判明しました。次に分極雰囲気を窒素雰囲気で行うことで、圧電特性および超音波特性が良好な値で安定し、d33中心値から10%以内という目標を達成しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゾルゲル相の材料は、従来使用されていた誘電率が高い材料だけではなく、抵抗率が高い材料も、粉体材料によっては適合可能であることが判明しました。これにより、分極が非常に困難であったニオブ酸リチウムも200という比較的低温で分極が可能となりました。また、高湿度の空気、窒素雰囲気、乾燥空気雰囲気の条件で分極を行うと、高湿度の場合は空孔に水が置換されるため、電界が印加されないこと、オゾンの発生が抑制できる窒素雰囲気が最適であることも判明しました。品質保証が可能で、どこにでも取り付け可能な高温超音波/圧電センサはスマート工場におけるリアルタイムモニタリング応用が期待されます。

研究成果の概要（英文）：SPoling optimization of sol-gel composites had been investigated for real-time monitoring of smart industry. Sensors fabricated by the sol-gel composite method are expected to be applied for the real industrial, however, the sensor performance deviation was the problem. Poling process to acquire piezoelectric properties was the suspected reason. First, sol-gel phase materials that can assist efficient sol-gel composite poling had been developed. As a result, it was found that the poling temperatures decreased by titanium oxide sol-gel phase. Next, by poling in a nitrogen atmosphere, the piezoelectric and ultrasonic properties were stabilized at acceptable values, and the goal of within 10% of the d33 center value was achieved.

研究分野：圧電材料、非破壊検査

キーワード：分極 ゾルゲル複合体 圧電材料 超音波センサ

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

通常の超音波センサは界面に存在する微小空気による超音波の反射を防ぐため、測定対象物と圧電体の間に超音波伝達物質であるゼリー状のカプラントが必要です。しかし、ゼリー状であるため高温で長時間品質を保持することは困難です。また、圧電体の背面にはバックング材が広帯域特性獲得のために用いられていますが、バックング材により構造が厚くなってしまふほか、バックング材の耐熱性の問題や、圧電体との熱膨張係数の違いによる剥離など、高温である工場環境での適合性が問題でした。その問題を解決するため、ゾルゲル複合体による高温超音波センサが開発されました。ゾルゲル複合体とは、強誘電体である圧電粉末材料と高温でも安定であるゾルゲル溶液を混合し、熱処理を行うことで生成される多孔質複合材料です。多孔性圧電材料はカプラント不要、バックング材不要、曲面に対応可能、という3点の特徴により、開発当初から注目を集めていました。実用化のためには特性の再現性が必要となります。近年、手動で行っていたスプレー工程を自動化したことにより、膜質の均質性は向上しましたが、実用化のためには圧電特性が良好なサンプルの再現性の向上が課題でした。

### 2. 研究の目的

圧電特性にばらつきが生じた原因は、分極工程にあるのではないかと考えました。分極工程とは、単結晶と異なり圧電セラミックスでは自発分極の向きがランダムであり、トータルで0となり圧電特性を示さないため、外部電界を印加することにより自発分極の向きをそろえることにより、圧電特性を発現させる工程です。多孔性でない通常のセラミックスでは、上部電極と下部電極を作製したうえで、直流電界を印加する工程が一般的ですが、多孔性圧電膜では空気による絶縁破壊のため、強い電界を印加することが困難です。そこで、コロナ放電を用いた分極工程により、強い電界を印加する方法を採用しました。電極を使用せずに、コロナ放電により発生したイオンが圧電膜上に堆積させることにより、絶縁破壊をなしに強い電界を印加できるようになりました。コロナ放電の分極工程に問題があるとすれば、今まで制御していた分極温度、印加電圧、距離、放電電極の形状のほかに、放電雰囲気、特に空気中の水分が影響するのではないかと考え、調査を行うことにしました。

また、分極温度が高いと、冷却に必要な時間を要するだけでなく、放電電極の劣化につながり、再現性が低下すると考えました。特に、工場内でのリアルタイムモニタリングでは高温でモニタリングする必要があるため、圧電性を失う温度であるキュリー点が高い材料を使用する必要があります。ニオブ酸リチウムはキュリー点が約 1200 であり、圧電性も高いのですが、分極が困難であることからセラミックス応用が進んでいませんでした。ゾルゲル複合体では誘電率が高い材料と組み合わせていたのですが、ゾルゲル相のキュリー点より高い温度では圧電性が低下してしまうこと、分極温度が 500 よりも高いため、分極時の温度制御が困難でありました。そこで、新しいメカニズムによる電界集中が必要であると感じました。

### 3. 研究の方法

まず分極時の湿度に関する研究ですが、分極パラメータである分極温度、分極距離、針の形状、電圧源出力電圧等を一定とし、分極雰囲気をコントロール下にした上で純窒素、乾燥空気、および純酸素の雰囲気(湿度:制御可能な最低湿度)により分極を行い、サンプル付近のイオン数および帯電電位の測定後、圧電定数  $d_{33}$  を測定し、圧電定数  $d_{33}$  の変化およびそれぞれの条件下での再現性を確認します。圧電サンプルは自動スプレー法により作製された膜厚 50 $\mu\text{m}$  の PZT/PZT ゾルゲル複合体とします。サンプルの感度、中心周波数等の超音波特性の計測を行い、超音波特性の再現性も同時に確認を行います。制御していない空気下で湿度を記録しながら同条件で分極も行い、制御下との特性の違い、特に圧電定数  $d_{33}$  の分散の確認を行います。

ゾルゲル相の探索ですが、等価回路の基本要素として、抵抗、コンデンサ、コイルがあります。今までは誘電率が高い材料を使用しておりましたが、誘電率が高い材料は限られております。そこで、今回は比較的安価なものが多い、抵抗率が高い材料をゾルゲル相として用いることとしました。同じく自動スプレー法により作製された膜厚 50 $\mu\text{m}$  のニオブ酸リチウム/絶縁体ゾルゲル複合体を作製し、サンプルの感度の温度依存性、中心周波数等の超音波特性の計測を行い、評価を行いました。

### 4. 研究成果

分極雰囲気制御していない高湿度、窒素雰囲気下、乾燥空気雰囲気下で、正および負の電源を用いてコロナ放電分極行いました。80%の高湿度下では、圧電特性は非常に低下しておりました。これは、保護膜がない状況下での超音波測定を行った際も、70%以上の湿度では感度が低下していることから、空孔相が水に置換され、純水ではないため導電性が高く、ショートしたような状況になり、高電界が印加できなかったためと考えられます。窒素雰囲気下、乾燥空気雰囲気下では圧電特性および超音波特性は同程度でしたが、分極時に発生するオゾン量に違いがあり、負の電源を用いた窒素雰囲気下でオゾンの発生量が最低となりました。このことから、窒素雰囲気下で湿度を20%以下の条件で、負電源によるコロナ放電による分極を行うと、圧電特性および超音波特性が良好な値で安定し、圧電定数  $d_{33}$  中心値から10%以内という目標を達成しました。

効率的に分極できるゾルゲル相の開発を行いました。その結果、過剰にドーピングを行い、アモルファス化した酸化チタンゾルゲル相によるニオブ酸リチウム/酸化チタンゾルゲル複合体において分極温度が200℃まで低下し、圧電特性の安定性が向上しました。700℃でも長期安定性が得られ、スマート工場内のリアルタイムモニタリング応用に期待が持てる結果となりました。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hara Takumi, Furukawa Minori, Nozawa Shohei, Nakatsuma Kei, Kobayashi Makiko	4. 巻 59
2. 論文標題 Polarity effect of corona discharge poling for sol-gel composite-based ultrasonic transducers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SKKC10 ~ SKKC10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ab87f1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kambayashi Naoki, Zaito Naoki, Akatsuka Hiroaki, Kobayashi Makiko	4. 巻 61
2. 論文標題 LiNbO <sub>3</sub> -based sol-gel composite ultrasonic transducer poled at low temperatures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SG1060 ~ SG1060
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac5720	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 日高 蒔恵、中妻 啓、小林 牧子	4. 巻 46
2. 論文標題 直流コロナ放電による多孔性圧電膜分極時における雰囲気条件の影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 33 ~ 37
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34342/iesj.2022.46.1.33	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件／うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Hiroaki Akatsuka, Kei Nakatsuma, Makiko Kobayashi, Daichi Maeda and Takumi Hara
2. 発表標題 Polarization and High Temperature Characteristics of Bi4Ti3012/Al2O3 Sol-Gel Composite Ultrasonic Transducer
3. 学会等名 Proc. of 41th Symposium on UltraSonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takumi Hara, Makie Hidaka, Hiroaki Akatsuka, Kei Nakatsuma and Makiko Kobayashi
2. 発表標題 Corona discharge polarity influence on Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>
3. 学会等名 Proc. of 41th Symposium on UltraSonic Electronics ( 国際学会 )
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takumi Hara, Shohei Nozawa, Kei Nakatsuma, Makiko Kobayashi
2. 発表標題 Poling of Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> /Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> by negative corona discharge
3. 学会等名 The 40th Symposium on UltraSonic Electronics ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Minoru Furukawa, Shohei Nozawa, Takumi Hara, Kei Nakatsuma, Makiko Kobayashi
2. 発表標題 Poling of Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> /Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub> by negative corona discharge
3. 学会等名 The 40th Symposium on UltraSonic Electronics ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Makie Hidaka, Minoru Furukawa, Makiko Kobayashi
2. 発表標題 Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> /Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> Poling by pulse voltage
3. 学会等名 The 40th Symposium on UltraSonic Electronics ( 国際学会 )
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Matsuda, K. Hirakawa, M. Kobayashi
2. 発表標題 Influence of atmosphere on the polarization of PbTiO <sub>3</sub> /Pb(Zr, Ti) <sub>0.3</sub>
3. 学会等名 Proc. of 42th Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Kambayashi, H. Akatsuka, K. Hirakawa, K. Nakatsuma, M. Kobayashi
2. 発表標題 Fabrication of LiNbO <sub>3</sub> -based sol-gel composite at low-temperature
3. 学会等名 Proc. of 42th Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Yamasaki, M. Hidaka, K. Nakatsuma, M. Kobayashi
2. 発表標題 Ambience effect during poling of Pb(Zr,Ti) <sub>0.3</sub> /Pb(Zr,Ti) <sub>0.3</sub>
3. 学会等名 Proc. of 42th Symposium on Ultrasonic Electronics (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ソルゲル複合体圧電センサ作成方法	発明者 小林牧子; 中妻 啓	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-173549	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	中妻 啓  (NAKATSUMA KEI)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教  (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関