

令和元年6月12日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06271

研究課題名(和文) 微細構造を制御した高性能な非鉛系圧電セラミックスの作製

研究課題名(英文) Preparation of microstructure-controlled high-performance lead-free piezoceramics

研究代表者

唐木 智明 (KARAKI, Tomoaki)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：10254236

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：配合比例及び調合手順を正確に制御することにより、厚みが2000 nm以下で、(001)pc配向度が約85%の板状NaNbO₃テンプレートを作製できた。このテンプレートは、約1040 °Cで分裂して周囲のマトリックス材と反応し、緻密化する。1170 °Cで5h焼結した試料の密度が4.48g/cm³で、配向度が49%、圧電定数d₃₃が347pC/Nに達した。

目的の(a)垂直なMPB組成、(b)圧電軸の配向、(c)数μmの粒径を併せ持つ、微細構造を制御した非鉛系圧電セラミックスの作製に成功したが、配向度が期待の80%より低かったため、圧電性22%だけ向上した。焼結プロセスの最適化が今後の課題となっている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、非鉛系圧電セラミックスの性能を鉛系に匹敵またはそれ以上に向上させるためのトライとして、組成・配向・粒径という三つのキーポイントを最適化する可能性が見えてきた。新しい作製プロセスが成功すれば、学術的創新とともに、鉛による環境汚染の危険性を減らし、環境問題を重要視する社会的意義も大きいだろう。

研究成果の概要(英文)：After accurately controlling compounding ratio and procedure, plate-like NaNbO₃ templates with 2000 nm thickness and 85% Lotgering factor of orientation in (001)pc were prepared by a hydrothermal and heating process. This template divided into small pieces at about 1040 °C, and then reacted with matrix powders and started densification process. After sintering at about 1170 °C for 5 h, the ceramics had the density of 4.48 g/cm³, Lotgering factor of 49%, and piezoelectric constant d₃₃ of 347 pC/N.

The aim of this work, to manufacture lead-free piezoelectric ceramics with controlled microstructure (a) vertical MPB composition, (b) orientated piezoelectric axis, and (c) several micrometer grain size, was almost achieved. Because the Lotgering factor was lower than the expected value 80%, piezoelectric property of the ceramics increased only 22%. This is a future task to optimize the sintering process.

研究分野：工学

キーワード：非鉛系圧電セラミックス 配向セラミックス 板状粉末 水熱合成 ドクターブレード法 シート成型

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

現在トランスデューサ、センサやアクチュエータなどに幅広く使用されている圧電材料は鉛を含んだ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) などが用いられている。公知のように、固溶体 PZT では、Zr 含有率 x が 52% 付近に組成に対してほぼ垂直な正方晶と菱面体晶のモルフォトロピック相境界 (MPB) が存在する。MPB 付近組成の材料は誘電率や圧電定数が極めて大きくなり、かつ温度安定性にも優れている。しかし、鉛による環境汚染の恐れがあるので、世界的な環境調和の観点から鉛を使わない非鉛系圧電材料の開発が望まれている。

非鉛系圧電材料の研究開発において、長年にわたる多くの研究者の努力により圧電性能的には実用化レベルに達しつつあるが、実用化されていない。原料コストの問題があるが、主な原因は非鉛系圧電セラミックスの性能がまだ鉛系材料と同等ではなく、コストパフォーマンスが劣っていることにあると思われる。従って、現在の鉛系材料に匹敵できるレベルまたはそれ以上に圧電性能の向上が要求されている。

圧電セラミックスの性能向上には次の 3 つの有効なキープポイントがあると考えられる。(a) 局所的に多相混在の MPB のみならず、温度安定性にも優れた垂直な MPB を持つ組成、(b) 反応性テンプレート粒子成長 (RTGG) 法により圧電軸を特定の方向に揃えた配向制御、(c) セラミックスの粒子サイズを数 μm 程度に制御したナノドメイン構造である。それらのどれもがセラミックスの微細構造と関連しているので、微細構造を制御することが高性能を創出する最も重要な方法だと言える。

キープポイント (a) は組成の調整で実現できるが、キープポイント (b) と (c) は作製プロセスで実現する。しかしながら、報告により RTGG 法で作製された配向セラミックスは性能が高くなったが、一般的に粒子が数十 μm に成長してしまい、ナノドメイン構造の導入とプロセス上は両立できないと考えられる。

しかし、一般的に配向セラミックスに使用されている NaNbO_3 板状粉末は熔融塩法で作製され、コストが高い上、量産性がない。ここで、本申請者の研究グループは低コストで量産性のある水熱合成法と熱処理法の組み合わせを用いてペロブスカイト構造の NaNbO_3 板状粉末を作製できた。さらに、この板状粉末をテンプレートとして使用する場合、 1000°C 前後で約 $2\sim 3\mu\text{m}$ の粒子に分裂する。この特徴を利用すれば、キープポイント (a)、(b) と (c) を併せ持つセラミックスの作製は可能になる。

2. 研究の目的

本研究の目的は次の 2 項目である。(1) 垂直な MPB 組成、圧電軸の配向、数 μm 粒子構造を併せ持つ圧電セラミックスの作製プロセスを樹立することと、(2) $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ 系非鉛系圧電セラミックスの性能を鉛系材料に匹敵できるレベルまたはそれ以上に向上させることである。それらを達成するため、新規なセラミックス作製プロセスを樹立すると学術上の創新とともに、鉛による環境汚染の危険性を減らし、非鉛系圧電セラミックス実用化という我が国の国際競争力を大幅に高めることに繋がる。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するために、以下のように研究を進める。

- (1) $(001)_{\text{pc}}$ 配向度の高い NaNbO_3 テンプレートを作製できるプロセスを決める。
- (2) 最終組成は垂直 MPB を有する $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-(Bi, Na)TiO}_3$ 組成になるように、マトリクス材粉末を作製する。
- (3) NaNbO_3 テンプレートの分裂過程と反応性テンプレート粒子成長 (RTGG) 焼結のメカニズムを解明する。
- (4) 必要なら RTGG 焼結に有利な助剤を探す。
- (5) 作製されたセラミックスの密度、配向度、圧電特性、誘電率、キュリー温度などを評価する。
- (6) 完全なプロセスを確立する。
- (7) 鉛系圧電セラミックス置き換えを検討する。

4. 研究成果

(1) 高配向度の NaNbO_3 テンプレート作製

水熱合成法で作製されたイルメナイト構造の NaNbO_3 板状粉末が 600°C の熱処理によりペロブスカイト構造の NaNbO_3 に相転移し、さらに 1000°C 前後で図 1 の写真に示すように $2\sim 3\mu\text{m}$ の小粒に分裂することが、先行研究により分かっていた。しかし、三方晶系イルメナイト構造にある NaNbO_3 のイオン配列は擬立方晶系ペロブスカイト構造中の配列と全く異なるので、相転移前後の結晶構造を XRD で測定した結果を図 2 に示す。残留破片等を除いて、水熱合成のイルメナイト NaNbO_3 は単結晶で、六角形の外形と (001) 配向を有する板状粉末である。 600°C の熱処理でペロブスカイトに相転移した後、外形は変わっていないが、 $(001)_{\text{pc}}$ 回折ピークの以外に $(110)_{\text{pc}}$ が現れた。その原因を調べるために、厚みの異なる粉末を合成し、熱処理による相転移前後の結晶構造を分析し、配向度 (Lotgering factor) を算出した。図 3 に示すように、板状粉末の厚みが増えると、イルメナイト NaNbO_3 の配向度が変わらないが、ペロブスカイト NaNbO_3 の配向度が低下する。高配向度の維持と後継プロセスのため、板状粉末の厚みを $1\sim 2\mu\text{m}$ にすればよい。その場合、85% 以上の配向度を持つテンプレートを作製できる。

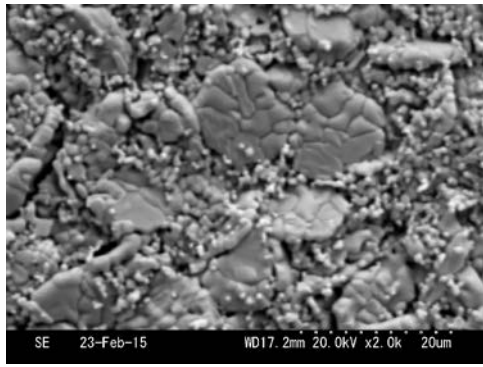


図1 1000°C 熱処理後の NaNbO₃ の SEM 写真

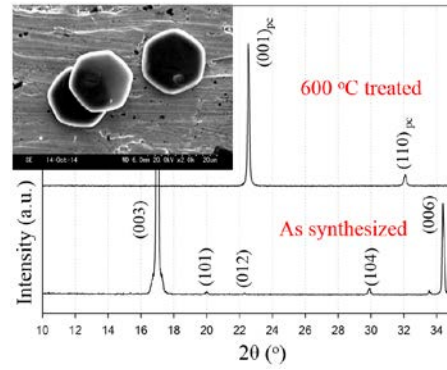


図2 NaNbNO₃ 相転移前後の XRD パターン

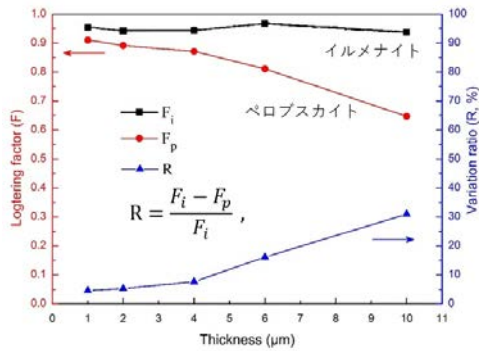


図3 テンプレートの厚みと配向度との関係

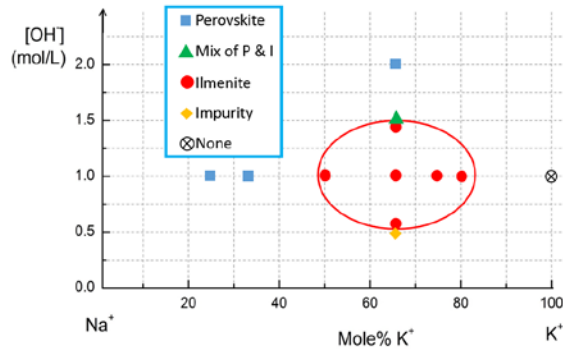


図4 イルメナイト NaNbNO₃ の合成条件

厚いテンプレートの配向度が低い原因を次のように考えられる：表面張力がイオンを配向させる原動力で、比表面積の大きい板状粉末が高配向度になる。したがって、薄くてかつ破片のない板状粉末を合成するため、最適な調合手順と合成条件を次のようにまとめた。

- ① 図4 に示す比例に基づき、KOH:NaOH=2:1 の水溶液を調合して、30°C 以下まで冷却する。
- ② Nb₂O₅ と表面活性剤 SDBS をアルカリ水溶液に投入し、数分ほど攪拌する。
- ③ 恒温槽中 200°C で 8h 保温して、ゆっくり降温する。

化学反応過程は次の式で表せる：



K⁺の使用は中間物 K₄Na₄Nb₆O₁₉·9H₂O 生成のためであり、最終生成物にはない。原料 Nb₂O₅ の約 97% が最終生成物に入っている。

(2) テンプレートの高温分裂と焼結

厚み 3~5μm、幅約 30~40μm の NaNbO₃ テンプレートと平均粒径 0.9μm の (K,Na)(Nb,Sb)O₃ マトリックス材を重量比 1:10 で混ぜた試料を高温レーザ顕微鏡で観察した。10°C/min の昇温速度で観察した結果、1040°C でテンプレートが分裂し、周りから融液が見え、マトリックス材と反応しはじめた。1100°C にマトリックス材がテンプレートの表面に付着し、“覆う”ように登って来て、1140°C には完全にテンプレートに被せた。その時、テンプレートが小さい粒に分裂した。テンプレートが反応して減っていくとなると、タネの働きがなくなり、“種”としてのテンプレートは役割を果たすことができないという結論が付けられた。

ここで重要なポイントは、テンプレートが侵食する方が侵食される方かである。理想的なプロセスは、テンプレートが分裂し、少しの融液が発生し、マトリックス材が融液を介して分裂したテンプレートに成長していくことである。

高温観察装置の制限により、本研究では水熱合成した NaNbO₃ テンプレートが侵食する方が侵食される方かの判断は困難だった。

(3) 配向セラミックス作製

ドクターブレード法でシート成型を行った。積み重ねや切り抜きをしやすいため、装置のブレードの高さを 130μm (第一) と 100μm (第二) に設定し、粘性約 1500mPa・s のスラリーを使って成膜した。乾燥前の膜厚は 60μm で、乾燥後は 20μm だった。しかし、焼結したサンプルの配向度が 18% しかなかった。考えられる原因が 3 つある：成膜時せん断力の不足；破片テンプレ

ト；低配向度のテンプレート。そこで、テンプレート作製工程の最適化を行い、破片の少ない、小さいテンプレート（厚み1~2 μm 、幅10~20 μm ）を使用した。また、より大きいせん断力を出すため、スラリーの粘性を500mPa sに調整し、ブレードの高さを50 μm と30 μm に狭く調整した。その結果、乾燥前の膜厚は約10 μm で、乾燥後は2.7 μm になった。これにより、焼結体の配向度は倍以上に向上した。

まず、 $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{NbO}_3$ を最終組成にして、上記のシート成膜法で作製した2.7 μm のシートを、ロール巻き法でシートを必要な厚さまで積み重ね、直径12mmのパンチで切り抜いた後、室温で260MPaの一軸加圧をした。12h以上をかけてゆっくり脱脂した後、1160~1200 $^{\circ}\text{C}$ で焼結をした試料に、最も高い配向度が37%に向上した。その試料の密度は4.03g/cm 3 で、理論値の約91%だった。密度が低かったため、圧電定数 d_{33} が51pC/Nにとどまった。ピュアな $\text{K}_{0.4}\text{Na}_{0.6}\text{NbO}_3$ セラミックスは非常に焼結されにくいことが原因だと考えられる。

次に、少量なLiとBiが入っている、垂直MPBを持つ組成 $0.91(\text{K}_{0.45}\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.05})\text{NbO}_3-0.08\text{BaZrO}_3-0.01(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ にした。乾燥器付きのテープキャストとパンチカッティング装置を用いて、図5に示す厚み1.2mm、幅1cm角の試料を作製した。その後50 $^{\circ}\text{C}$ の温水HIPで処理して、脱脂、焼結を行った。1100~1180 $^{\circ}\text{C}$ で5h保温の条件で焼結した試料も図5に示す。1180 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した試料は剥離できなかった。密度の変化を図6に示す。XRDパターンから算出した配向度はそれぞれ19%、30%、37%と49%だった。1170 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した試料の誘電率温度特性を図7に示す。その試料の密度が4.48g/cm 3 で、キュリー温度が288 $^{\circ}\text{C}$ で、 d_{33} が347pC/Nで、無配向の同種圧電セラミックスに比べて、 d_{33} が22%向上した。また、配向度が50%近くまで向上できたことは、テンプレートが機能している証拠である。

(4) 完全プロセスのまとめ

総アルカリ濃度[OH $^-$]が1mol%前後で、K $^+$:Na $^+$ 比が2:1の溶液を調合し、室温以下に冷却する。12.5g/Lの Nb_2O_5 粉末と0.15g/Lの表面活性剤SDBSを投入し、10minほど攪拌する。調合した混合液を体積の8割までオートクレーブに注入し、200 $^{\circ}\text{C}$ で8h保温する。ゆっくり冷却した後、生成物イルメナイト構造の NaNbO_3 を濾過・乾燥する。

破片の少ない六角形の板状粉末の厚みが1から2 μm で、幅が10~20 μm であることSEMで確認する。アルミナ板上に散らかし、100 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速度で600 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、約1h保温する。

NaNbO_3 テンプレートとマトリックス粉末の重量比が1:10のとき、最終組成になるように、マトリックス組成を決める。固相反応法でマトリックス粉末を合成した後、直径D50を0.5 μm 以下になるように粉砕を行う。

十分に分散した NaNbO_3 テンプレートとマトリックス粉末を、分散媒、消泡剤、可塑剤及びPVBとともにエタノールに均一に混ぜ込む。温めながら混合することにより、エタノールが蒸発し、目標の粘性500mPa sまで続く。最後に真空脱泡装置でスラリーを10min脱泡する。

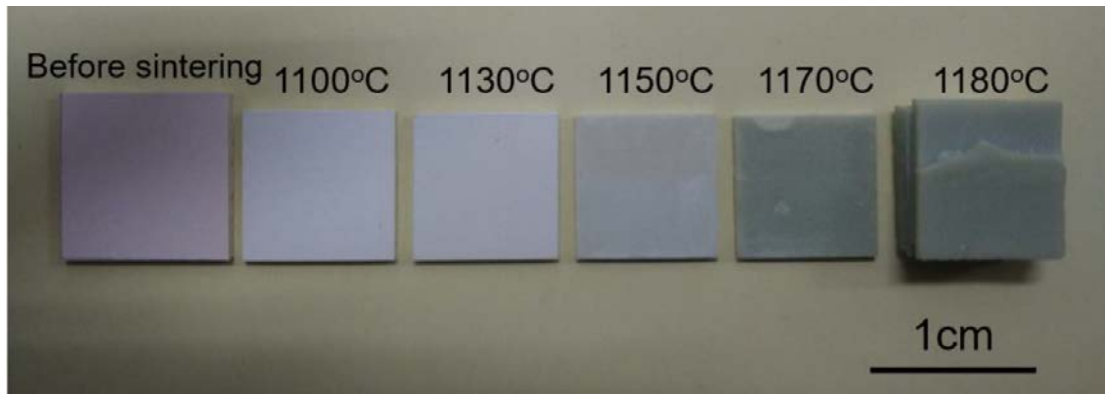


図5 焼結前後試料の様子

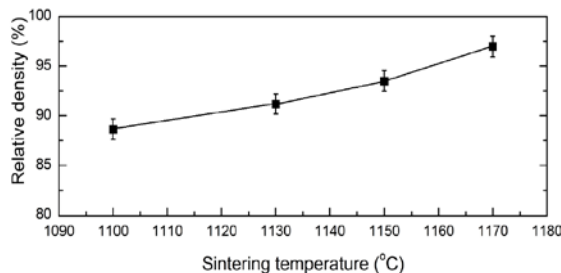


図6 密度と焼結温度

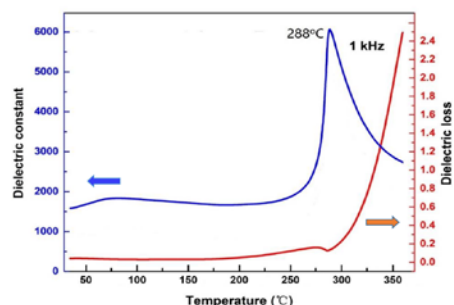


図7 1170 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した試料の誘電特性

ドクターブレード法を用いて約 2m/min の速度で成膜する。自然または加熱乾燥を行い、乾燥後の膜厚は約 3 μ m 程度である。その後、積み重ねと切断を経て、60°C まで温めて一軸または HIP(CIP) 加圧をする。

30°C/h 程度の速度で 500°C まで加熱、1h 保温後自然冷却というプロセスで脱脂を行う。脱脂後の試料を Pt 板に載せ、雰囲気粉で囲まれた密閉アルミナるつぼの中で焼結を行う。最終組成が垂直 MPB の (K,Na,Li)NbO₃-BaZrO₃-(Bi,Na)TiO₃ 組成の場合、600°C/h の速度で 1170°C まで加熱し、5h 保温後自然冷却するという焼結プログラムが妥当である。

(5) 今後の課題

本研究の目的である (a) 垂直な MPB 組成、(b) 圧電軸の配向制御、(c) 数 μ m の粒径を併せ持つ、微細構造を制御した非鉛系圧電セラミックスの作製に成功したが、配向度が期待の 80% より低かったため、無配向圧電セラミックスに比べて圧電性 22% だけ向上した。可能な問題点は以下の通りである：① 破片テンプレートの存在；② スラリー中のテンプレートの分散不十分；③ テンプレートから成長できないマトリックス；④ テンプレートに適していない焼結条件のマトリックス；⑤ 不適切な焼結プログラムなどと挙げられる。

① の破片テンプレートを完全になくすことができないが、1 割以下に抑えることは可能である。② の問題はプロセス改善で解決できる。

③ から⑤ は焼結の問題である。最も有効な方法は、高感度高温顕微鏡でテンプレートとマトリックスとの振る舞いを観察し、それぞれの最適な焼結条件を決めることである。

上記の課題を解決できれば、組成・配向・粒径という三つの微細構造を制御した非鉛系圧電セラミックスの性能を鉛系に匹敵またはそれ以上に向上させ、新しい作製プロセスの学術的創新とともに、鉛による環境汚染の危険性を減らすことが期待できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Lu, T. Karaki, T. Fujii, Y. Ido, Y. Li, and Y. Sakai
“Morphology control and phase transition of hexagonal sodium niobate particles”
Ceramics International, Vol. 43, 9124-9127, (2017)
- ② L. Liu, T. Karaki, T. Fujii, and Y. Sakai
“Preparation of 0.055BaZrO₃-0.935(K_{0.45}Na_{0.5}Li_{0.05})NbO₃-0.01(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ piezoelectric thin films from precursor solution by Pechini method”
Journal of Advanced Dielectrics, Vol. 7, 1750014, (2017).
- ③ R. Baba, T. Karaki, and T. Fujii
“Vertical Morphotropic Phase Boundary in Lead-Free Piezoelectric Ceramics (K,Na,Li)NbO₃-BaZrO₃-(La,Na)TiO₃ System”
Journal of Advanced Dielectrics, Vol. 6, 1650008, (2016).

[学会発表] (計 7 件)

- ① 陸遥、唐木智明、安達正利：「粒子配向非鉛系圧電セラミックスの作製」 圧電材料・デバイスシンポジウム 2019 (仙台市 2019.1.30-31) .
- ② Y. Ido, T. Nakamura, T. Karaki, and T. Fujii: “Study of fabricating orientated lead-free piezoceramics using plate-like powders” 第 10 回日中強誘電体応用会議 (犬山市 2018.6.22-23) .
- ③ Y. Lu, T. Karaki, Y. Ido, T. Fujii, Y. Li, and Y. Sakai: “Morphology Control and Phase Transition of Hexagonal Sodium Niobate Particles” 第 9 回日中強誘電体応用会議 (Chengdu, China 2017.9.14-17) .
- ④ M. Yan, T. Karaki, and T. Fujii: “Fabrication of Lead-free Piezoceramics with Vertical MPB” The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017) (福井市 2017.6.18-21) .
- ⑤ Y. Ido, Y. Lu, T. Karaki, and T. Fujii: “Study of fabricating orientated lead-free piezoceramics using plate-like powders” The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017) (福井市 2017.6.18-21) .
- ⑥ T. Karaki, M. Yan, S. Ishitate, T. Fujii, and M. Adachi: “Vertical Morphotropic Phase Boundaries (MPBs) in Lead-Free Piezoceramic Systems” IUMRS-ICA2016 17th International Conference in Asia (Qingdao China 2016.10.20-24).
- ⑦ T. Karaki: “Vertical Morphotropic Phase Boundary of Lead-free Piezoelectric Ceramics” International Workshop on High Performance Lead-free Piezoelectric Materials and Their Applications (Shanghai, China 2016.7.10-12).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：藤井 正

ローマ字氏名：(FUJII, Tadashi)

所属研究機関名：富山県立大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号 (8桁)：9 0 3 0 5 4 8 3

研究分担者氏名：角田 龍則

ローマ字氏名：(KAKUDA, Tatsunori)

所属研究機関名：富山県工業技術センター

部局名：その他部局等

職名：主任研究員

研究者番号 (8桁)：2 0 4 1 6 1 5 0

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：山下 洋八

ローマ字氏名：(YAMASHITA, Yohachi)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。