

令和元年6月4日現在

機関番号：17401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06965

研究課題名（和文）ゾルゲル複合体による非鉛圧電デバイスの開発

研究課題名（英文）Lead-free piezoelectric device development by sol-gel composite

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）・准教授

研究者番号：90629651

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：誘電率が低く、比較的高い圧電特性を持つ非鉛強誘電体粉末材料と、誘電率の高い非鉛圧電ゾルゲル溶液を組み合わせるゾルゲル複合体新規非鉛圧電デバイスの開発を行いました。その結果、優れた超音波特性、耐熱特性を有する非鉛圧電超音波デバイスの開発に成功しました。また、薄膜中の粉末材料の自発分極方向がばらばらであり、そのままの状態では圧電特性を示しません。圧電特性を示すためには、強い電界を薄膜に印加し、分極方向をそろえる分極、といわれる工程が必要となります。その分極工程の最適化の結果、従来分極困難であったニオブ酸リチウムベースの効率的な分極に成功し、1000℃での超音波観測に成功しました。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧電粉末相、ゾルゲル相、空孔相の3つの相から構成される複合材料により、非鉛で高性能な超音波デバイスの開発に成功しました。また、分極困難とされていたニオブ酸リチウムの効率的な分極に成功しました。今後よりいっそう研究を進めることにより、圧電材料の非鉛化を推進させ、作製中の環境汚染や作製者への健康被害の可能性を低減させることはもとより、開発に成功した非鉛高温超音波デバイスは長期における使用においても測定物を加速酸化による劣化を生じさせないため、実用化に近づいたといえます。

研究成果の概要（英文）：New lead-free piezoelectric materials have been developed by combination of lead-free, low dielectric constant, and high piezoelectric constant powder phase and lead-free and high dielectric constant sol-gel phase. As a result, lead-free ultrasonic devices with superior ultrasonic properties and high temperature durability have been successfully developed. Since spontaneous polarization directions of powder phase in sol-gel composite films are random, the devices cannot present piezoelectric performance without poling process. During poling process, high electrical field is applied to piezoelectric film so that polarization directions will be aligned. In this research, poling conditions have been also optimized and LiNbO₃ based material with very high coercive field and poling difficulty has been poled efficiently and ultrasonic performance at 1000 degreeC was successfully demonstrated.

研究分野：電子材料

キーワード：非鉛 圧電 超音波 複合材料 薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

圧電材料は物理的歪から電気出力に相互変換できる材料であり、様々な分野で使用されています。最も一般的な圧電材料は、優れた圧電特性と温度特性を所有する鉛を含有するジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) です。鉛は生体に対する毒性および蓄積性があることから、世界的に使用が規制される傾向にあります。圧電材料 PZT に関しては、代替材料がないこと、酸化物は化学的に安定しているため健康被害を与える影響は低いことから今のところ規制はされていません。しかしながら PZT の作製課程において加熱工程を行うことから鉛の蒸気を発生させており、環境汚染の観点から代替材料が開発されれば規制を行う方向であると考えられます。特に鉛は 300 以上の高温において固体から気体に変化する昇華という現象が発生されるとされ、長期的な高温使用が予想される高温超音波トランスデューサ応用での使用は望ましくありません。600 以上の高温では鉛は鋼の酸化を加速させるため、測定物に影響を与える可能性もあります。また可能性が低いとはいえ、摂取の可能性のある生体信号モニタリング応用では、非鉛材料が望まれていました。

小林らは 2002 年にタンタル酸リチウムの粉末材料と PZT ゾルゲル溶液から作製したゾルゲル複合体材料の高温超音波特性を発表し、それ以降も様々なゾルゲル複合体材料について発表していました[文献:1~3]。複合体材料では一般的に二つ以上の材料から構成され、それぞれの原材料の長所を生かした、優れた特性をもつことが期待されています。ゾルゲル複合体法では、粉末とゾルゲル溶液を混合し、熱処理を加えることで、ゾルゲル溶液のみが収縮し、収縮した部分は空孔となるため、図 1 のように粉末相、ゾルゲル相、空孔相の三相から構成される複合体材料が形成されます。圧電特性や温度特性の基本特性は体積の過半数を占める粉末相が支配的ですが、ゾルゲル相も特性に影響を与えることが、申請者のこれまでの研究において実験的に示されています。特に粉末材料との誘電率の関係が重要であり、粉末材料よりゾルゲル相の誘電率が高いときに圧電特性の良好なゾルゲル複合体が開発されており、特にチタン酸鉛 (PT) 粉末材料と PZT ゾルゲル溶液から作製された PT/PZT ゾルゲル複合体は、室温から 300 にいたるすべての測定点において、PZT 単体の材料よりも圧電特性が高いという結果が得られました。これは分極時や超音波測定時に印加される電界が、ゾルゲル相に分散することなく粉末相に効率的に加わったためと推測されており、

2. 研究の目的

これまでゾルゲル複合体作製に主に使用されていたゾルゲル溶液は鉛を含む PZT ゾルゲル溶液でした。PZT ゾルゲル溶液から作製された材料は誘電率も 300 程度と比較的高く、温度特性も良好であったためです。近年、圧電セラミックスに圧電特性を獲得させる作製プロセスである分極をより容易にするために、PZT ゾルゲル溶液よりも誘電率が高いとされる非鉛材料チタン酸バリウム(BT)を使用し、PT 粉末材料とのゾルゲル複合体材料である PT/BT を作製したところ、高温で行わないと良好な圧電特性が得られなかった既存材料 (PT/PZT) に対し、室温で分極しても良好な圧電特性の獲得に成功しました[文献:2]。この材料は粉末相の PT に鉛が含まれていますが、粉末相、ゾルゲル相ともに非鉛の材料を選択し、材料および作製プロセスの最適化を行うことで、既存の鉛を含んだ圧電材料と同等以上の性能を示すデバイスの開発が大いに期待できます。

3. 研究の方法

本研究では、下記に示すような材料および作製プロセスの最適化を行うことにより、実用可能な非鉛圧電ゾルゲル複合体材料の開発を目指しました。

- ◇ 有効な非鉛強誘電体粉末材料と非鉛ゾルゲル溶液の組み合わせの探索
- ◇ 作製パラメータの最適化の検討
- ◇ デバイス (高温超音波トランスデューサ) 作製ならびに特性評価

具体的には、ゾルゲル複合体の材料および作製工程の最適化により、実用可能な非鉛圧電デバイスの開発を行いました。材料の最適化では、粉末材料とゾルゲル溶液の組み合わせの決定後に、粉末材料とゾルゲル溶液の最適な配合比を検討しました。誘電率が低く、比較的高い圧電特性を持つ非鉛強誘電体粉末材料と、誘電率の高い非鉛圧電ゾルゲル溶液および非鉛非圧電ゾルゲル溶液を組み合わせるゾルゲル複合体薄膜を金属基板上に作製し、圧電定数 d_{33} 、誘電率などの特性を測定したうえで、簡易なデバイスを作製し、材料としての評価を行います。粉末材料では LiNbO_3 、 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を、ゾルゲル溶液では $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 SrTiO_3 、 TiO_2 、そして誘電率は低いものの抵抗率が高い酸化アルミナなど材料として検討を行いました。ゾルゲル複合体の作製工程は、スプレー塗布、熱処理、分極の主に 3 つの作製工程に分割できますが、特に分極のプロセス最適化を目指しました。分極工程では、放電先端部と膜表面との距離、電源、雰囲気、温度などを制御パラメータとし、最適な分極条件の検討を行いました。最適条件で作

製されたゾルゲル複合体薄膜を使用して、高温超音波トランスデューサを作製し、デバイスとしての評価を行いました。

4. 研究成果

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ゾルゲル溶液を使用した場合、分極時には $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のキュリー点近くの 600 以上に加熱することで誘電率が極大となることで、粉体相に効率的に電界を印加することが可能となりました。特に今まで効率的な分極が困難であった LiNbO_3 との組み合わせである、 $\text{LiNbO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ゾルゲル複合体は、粉体相として $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を使用した場合よりも信号強度が大きく、1000 での超音波測定にも成功しました。しかし、長期観測には使用していたチタン基板の耐熱性の問題が発覚し、今後はインコネルなどのより耐熱性の高い基板材料を用いて、引き続き検討を行う予定です。また、分極条件についても、より再現性の高い結果を得られるように、さらなる検討を行う方針です。

非圧電材料である SrTiO_3 、 TiO_2 、酸化アルミナを使用した場合でも、粉体相を $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ として使用した場合には、分極条件が室温であっても良好な超音波特性ならびに耐熱特性が得られました。特に酸化チタンと酸化アルミナは材料が豊富であることから、他の粉体材料を使用した場合でも同じような特性が得られるかどうかを引き続き検討する予定です。

< 引用文献 >

K. Kimoto, M. Matsumoto, T. Kaneko, and M. Kobayashi, "Sol-gel composite material characteristics caused by different dielectric constant sol-gel phase", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, 07KB04 (7 pages), 2016.

T. Kibe, T. Inoue, T. Namihira, and M. Kobayashi, "High-temperature-immersion ultrasonic probe without delay line using $\text{PbTiO}_3(\text{PT})/\text{PZT}$ ultrasonic transducer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, 07HB09 (8 pages), 2015.

小林 牧子 "ゾルゲル複合体超音波トランスデューサ", *日本音響学会誌*, vol. 71, no.5, pp. 253-259, 2015.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

T. Yamamoto and M. Kobayashi, "Ca $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ -based lead-free sol-gel composites for high-temperature application", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, 07LB16 (6 pages), July 2018.

[学会発表](計 10 件)

M. Yugawa, T. Yamamoto and M. Kobayashi, "High temperature properties of $\text{LiNbO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Proc. Symposium on Ultrasonic Electronics*, 2p, Oct. 2018.

S. Nozawa, T. Yamamoto, M. Furukawa and M. Kobayashi, "Low temperature fabrication of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ ", *Proc. Symposium on Ultrasonic Electronics*, 2p, Oct. 2018.

K. Okada, T. Yamamoto, M. Yugawa, M. Furukawa and M. Kobayashi, " $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sol-gel composite ultrasonic transducer", *Proc. Symposium on Ultrasonic Electronics*, 2p, Oct. 2018.

T. Yamamoto, S. Nozawa, M. Furukawa and M. Kobayashi, "High temperature properties of $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Proc. Symposium on Ultrasonic Electronics*, 2p, Oct. 2018.

S. Nozawa, T. Yamamoto and M. Kobayashi, "New Lead-Free $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Based Sol-Gel Composites for Ultrasonic Transducers", *IEEE International Ultrasonics Symposium Proc.*, 4p, Oct. 2018.

S. Nozawa, T. Yamamoto and M. Kobayashi, " $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SrTiO}_3$ sol-gel composite for ultrasonic transducers", *Proc. the 2018 IEEE ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP)*, 4p, 2018.

小林牧子, 山本智也, 野澤勝平 「 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{SrTiO}_3$ の分極温度に関する研究」第 65 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 2018 年 3 月

K. Okada, T. Yamamoto, M. Yugawa and M. Kobayashi, "High temperature properties of $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ", *Proc. Symposium on Ultrasonic Electronics*, 2p, Oct. 2017.

M. Yugawa, T. Yamamoto, and M. Kobayashi, " $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ based lead-free sol-gel composite ultrasonic transducers", *Proc. Symposium on Ultrasonic Electronics*, 2p, Oct. 2017.

小林牧子, 清藤和穂, 山本智也, 湯川雅己 「広帯域超音波トランスデューサ応用ゾルゲル複合体厚膜材料」日本音響学会 2017 年秋季研究発表会 (招待講演) 2017 年 9 月

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

名称：膜基板生産方法
発明者：小林 牧子、中妻 啓、田邊 将之
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2017-114694
出願年：2017
国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://cast-kumamoto.org/>

2019年3月10日「世界一の九州が始まる! どこでもセンサ 無限の可能性」

RKK(熊本)+九州ネットで研究内容がTV放映

<https://rkb.jp/sekakyu/contents/2019/20190310.html>

2019年2月15日日刊工業新聞に「1000 耐久の圧電素子、熊本大が開発 超音波センサーに提案」というタイトルで掲載

<https://www.nikkan.co.jp/articles/view/00506404>

2018年11月5日「熊大 CAST センサの無限の可能性」ウェルカム! 番組内の未来プロジェクトコーナー (RKK(熊本)) で研究内容がTV放映

[http://blog.rkk.jp/wel-future/2018/11/07/%ef%bc%8322%e3%80%80%e3%83%bd%83%ef%bd%81%ef%bd%93%ef%bd%94](http://blog.rkk.jp/wel-future/2018/11/07/%ef%bc%8322%e3%80%80%e3%83%bd%83%ef%bd%81%ef%bd%93%ef%bd%94%e3%83%bd%83%ef%bd%81%ef%bd%93%ef%bd%94%e3%83%bd%83%ef%bd%81%ef%bd%93%ef%bd%94) センサの無限の可能性/

2018年7月6日熊本日日新聞に「皮膚の感覚ロボットに 熊本大・センサー開発進む」というタイトルで掲載

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

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。