

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 8 月 20 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04254

研究課題名(和文)形状制御単結晶粒子による高信頼性粒子配向圧電セラミックスの開発

研究課題名(英文) Development of highly-reliable textured piezoelectric ceramics by utilizing shape-controlled single crystal particles

研究代表者

石井 啓介 (Ishii, Keisuke)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工学群)・電気情報学群
・教授

研究者番号：30257208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：(K,Na)NbO₃系粒子配向セラミックスをより低い焼結温度かつ少量のテンプレートで作製するため、テンプレートとして使用する板状NaNbO₃(NN)結晶粒子の作製法を改良した。混合塩を用い一段階溶融塩法により合成されたNN結晶粒子に超音波処理と篩がけをおこなった。この改良されたテンプレートを用い、配向制御に必要なテンプレートの重量混合比を従来の1/10に削減する手法を開発した。テンプレート使用量の削減が焼結温度、配向度、圧電特性に及ぼす影響を調べた。加えて、テンプレート使用量の少ない配向試料で発生する異常粒成長を抑制するため、KNN仮焼粉へのBi₂O₃添加の効果も調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非鉛圧電セラミックスにおいて最も有力な性能向上手法の1つがテンプレート粒成長法による粒子配向制御である。本研究では、独自に開発した板状単結晶のテンプレート改質に成功し、高コストなテンプレート使用量の大幅な削減と焼結温度の低下に伴うアリカリニオブ系セラミックスの圧電特性向上が実現した。加えて、より高性能な圧電単結晶作製に有益な、結晶成長性(焼結性)へのBi₂O₃添加効果も明らかにすることが出来た。鉛系圧電セラミックスに代わる非鉛系セラミックスの特性向上は、地球環境保護の観点からも急務とされている。それらの高性能化・低コスト化に寄与する本研究の成果は、大きな社会的・学術的意義を有すると考える。

研究成果の概要(英文)：To lower the sintering temperature and decrease the amount of templates required for fabricating textured (K,Na)NbO₃ (KNN) system ceramics, preparing method of platelike NaNbO₃ (NN) single-crystal particles for the templates was improved. The NN crystal particles synthesized by the single-step molten salt method using a mixed salt were treated by ultrasonic vibration and subsequently screened. Using these improved templates, we developed the fabrication method for the textured KNN system ceramics by which the weight ratio of the templates required for the orientation control can be reduced to 1/10 of the conventional weight ratio. The effects of decreasing the templates on sintering temperature, orientation factor, and piezoelectric properties were investigated. In addition, the effects of adding Bi₂O₃ to KNN calcined powder were also studied to suppress abnormal grain growth, which appears in the textured samples fabricated using smaller amounts of the templates.

研究分野：電子材料工学

キーワード：非鉛圧電材料 配向セラミックス 反応性テンプレート粒成長法 圧延配向法 一段階溶融塩法 NaNbO₃単結晶

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

電子デバイスの小型化・高出力化に伴い、圧電セラミックス素子に要求される高性能化・耐高温化への要請が年々過酷になっている。特に、鉛系圧電セラミックスに代わる非鉛系材料の高性能化は、地球環境保護の観点からも急務とされている。

使用温度の上限であるキュリー点 T_c を低下させずに圧電特性を向上させる有力手法として、(結晶)粒子配向法が知られている。現在のところ、実用的な粒子配向法はテンプレート粒成長法のみであると言って良い。この手法では、形状異方性を有する大寸法(通常 $> 10 \mu\text{m}$)の結晶粒子(テンプレート)を配向制御に利用する。焼結後のセラミックス内では、テンプレートと同方向に結晶軸の揃った結晶粒(配向結晶粒)がテンプレート以上の大きさに成長する。その結晶粒径(焼結粒径)は、通常の未配向焼結体のそれ($5 \mu\text{m}$)よりも遙かに大きくなるため、素子の信頼性が低下する。とりわけ、非鉛系圧電材料として最も有望なアルカリニオブ系セラミックスでは、焼結中に四角柱状の大型(~ 数 $10 \mu\text{m}$)配向結晶粒が成長しやすい。これは、作製過程での電気絶縁破壊や大電力駆動時における機械的破損の要因として、実用デバイス上の障害となる。結晶粒自体の潜在的圧電性能を向上させるドメインエンジニアリングの観点からも、焼結粒径のより小さな粒子配向非鉛圧電セラミックスが望まれる。

2. 研究の目的

本研究では、申請者が独自に開発した「一段階溶融塩法」を改良し、従来手法のテンプレートよりも形状が揃った小型の「単板状単結晶粒子」を一度の加熱で合成する手法を実現する。

この新開発の単結晶粒子をテンプレートに採用し、やはり申請者が独自開発した「圧延配向法」で非鉛圧電セラミックスの粒子配向制御をおこなう。従来のテープキャストを用いた手法とは異なり、種々のテンプレートを用いたバルク状粒子配向セラミックスを簡便に作製できる。それらと比較検討し、テンプレート合成条件の最適化を図る。

テンプレートの存在自身が焼結粒径の大型化の原因となることに加え、コスト面からも、合成に手間を要する NaNbO_3 結晶粒子テンプレートの使用量はより少量なことが望ましい。しかし、現状の使用量(5 wt%)を積極的に抑制する試みは報告例がほぼ無い。より高品質な単結晶粒子を活用し、最終的には従来の 1/5 以下での粒子配向制御の実現を目指す。

これらの独自技術を駆使し、従来の定型的な作製過程を抜本的に改良する。それにより、高信頼性、かつ、低コストの粒子配向 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3(\text{KNN})$ 圧電セラミックスの作製法を確立することが本研究の目的である。

表 各 NN テンプレートの作製法と粒径

名称	加熱回数	溶融塩	超音波後処理	粒径 (μm)
2SN	2 回	NaCl	-	< 20
1SN	1 回	NaCl	-	≥ 30
1SNK	1 回	NaCl + KCl	-	≥ 20
1SNK-S	1 回	NaCl + KCl	24 kHz 60min	12

3. 研究の方法

(1) 板状 NaNbO_3 単結晶テンプレート作製法

2 回の加熱が必要な従来の二段階溶融塩法(2SN)に対し、我々は一回の加熱で板状 NN 結晶粒子が合成される一段階溶融塩法を開発した(1SN)。更に、配向 KNN 系セラミックスの焼結性を向上するため、KCl と NaCl との混合塩を溶融塩に用いることで、Na が部分的に K へ置換された NN 結晶粒子(1SNK)を合成した。これらは小型の板状粒子が凝集・積層した形状を有し、従来の 1SN よりも、加熱中に K が拡散しやすかった。1SNK 使用により焼結に要する時間が 1/2 以下に短縮されたが、焼結温度は低下しなかった。

1SNK の平均粒径は $20 \mu\text{m}$ 以上であり、2SN よりも大きい。そこで本研究では、混合塩により合成された 1SNK に超音波後処理を加え、粒子の小型化を図った。この小型化された NN 粒子を本研究では 1SNK-S と記述する。これら板状 NN 結晶粒子の合成法の概略と平均粒径を表 にまとめる。

1SNK-S の作製では、出発原料である試薬用 Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 に NaCl と KCl とを加え、Pt 容器中で 1225°C -12 時間加熱した後、80 の脱イオン水中で 1 時間攪拌した。この脱塩過程を 4 回繰り返した後、出力 100W24KHz の超音波洗浄機を用いメタノール中で超音波振動を印加した。白濁した上澄みのメタノールを除去し沈殿した結晶粒を 1SNK-S テンプレートとして用いた。

(2) KNN 配向セラミックス

KNN 仮焼粉は、通常の固相法から得た。出発原料として試薬用 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 を用

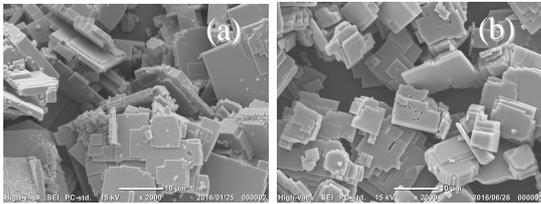


図1 (a) 1SNK 処理前および(b)処理後の1SNK のSEM 像 .

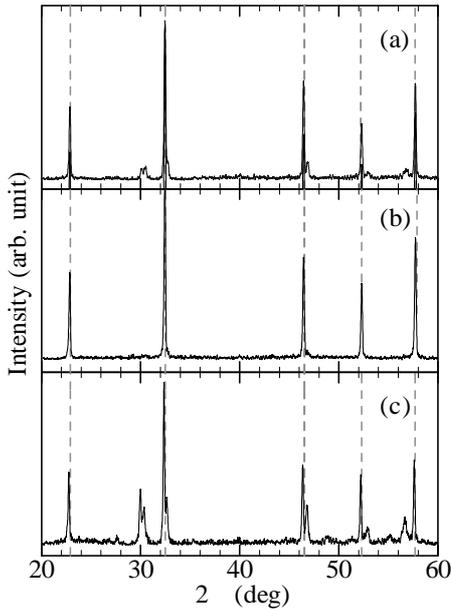


図2 (a)超音波処理後の1SNK (b)それを篩でがけして得られた1SNK-S (b)篩に残留した粒子のXRD スペクトル . 図中の破線は NaNbO_3 の回折角, 黒逆三角は正体不明の第二相を示す .

4. 研究成果

4.1. テンプレートの改良

図1(a)が示す様に, 混合塩で合成された1SNK結晶粒は小型単板結晶が凝集した形態を有している . この結晶粒に超音波処理を加えると凝集構造の一部が分離し, 図1(b)の様になり小型化した . この小型化した板状結晶に開口寸 $20\mu\text{m}$ の篩を用い篩がけを行った . 粒度分布を測定したところ, 60分間の超音波処理と篩がけにより, 平均粒径は超音波処理前の $20\mu\text{m}$ から $12\mu\text{m}$ 以下へとおよそ60%に減少した . 1SNK-S が1SNKからほぼ相似形に小型化したと仮定すれば, 超音波処理により質量あたりのテンプレート数は大幅に増加する . 1SNK-Sを用いれば, 従来の5wt%よりも少ない質量混合比での配向制御が可能であることが示唆された . 以後, 1SNK-Sを作製する際の超音波処理時間は60分間に固定された .

図2は超音波処理され篩を通す前の1SNKと通した後の粒子, すなわち1SNK-S, および, 篩に残留した粒子のXRDプロファイルである . 破線はNN起因の回折ピーク位置を示す . 篩を通す前の1SNKと篩に残留した粒子のプロファイルには, 図中の▼で示される第2相のピークが観察された . 特に, 残留粒子からの回折ピーク強度は大であった . 一方, 1SNK-SのXRDプロファイルには,

いた . 焼結助剤およびアクセプター源として CuO を 1 atomic% 加え, エタノール中で 12 時間混合した . 混合粉末を 820°C 5 時間で加熱後, エタノール中で 24 時間粉砕して KNN 仮焼粉末 (マトリックス) を得た . Bi_2O_3 添加仮焼粉を作製するには, エタノール中で 0.1wt% ~ 0.6wt% の Bi_2O_3 と粉砕後の KNN 仮焼粉とを 2h ポールミルで後混合した .

試料の作製には, 著者等が開発した圧延配向法を用いた . 圧延配向法はテンプレート粒成長法の一つであり, 厚板矩形形状の高配向セラミックス作製を容易に作製できる . マトリックスにテンプレート, 有機バインダー, および, 有機溶媒を加えて混合した後, 生乾きの粘土状に練り上げた . テンプレートとマトリックス+テンプレートの混合粉との混合重量比は, 0.5 wt% - 5 wt% である . 厚さ約 6mm に成形したこの粘土状グリーンシートを剥離シートに挟み込み, ローラーで薄く圧延した . 圧延配向の詳細は既報の通りである . 得られた配向グリーンシートを $35\times 6\times 2\text{ mm}^3$ の矩形形状に切り出して成型・脱脂の後, 一段目 1050°C 2 時間, 二段目 1150°C - 1180°C 8 時間の 2 段焼結法にて焼結した .

結晶相の評価には XRD (MiniFlex, Rigaku), 結晶粒子と試料断面の観察には卓上 SEM (JCM-6000, JEOL), 元素の平面分布評価には JCM-6000 に付属の Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS) を用いた . KNN の分極軸と垂直な擬正方晶 (100)(00l) 面の配向度 F を以下の式に示す Lotgering 法により決定した .

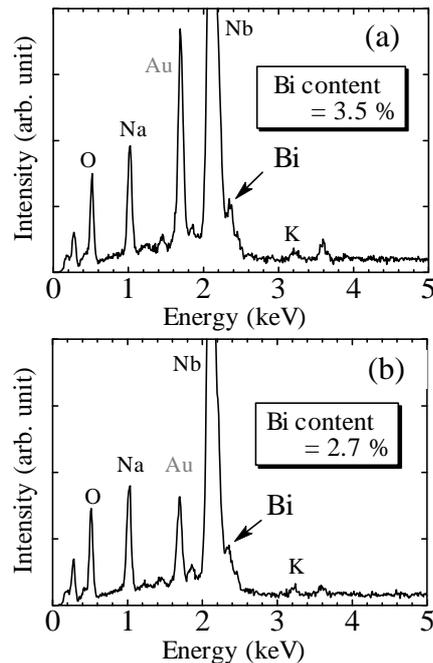


図3. (a) 1SNK と (b) 1SNK-S の EDS スペクトルと Bi 含有量

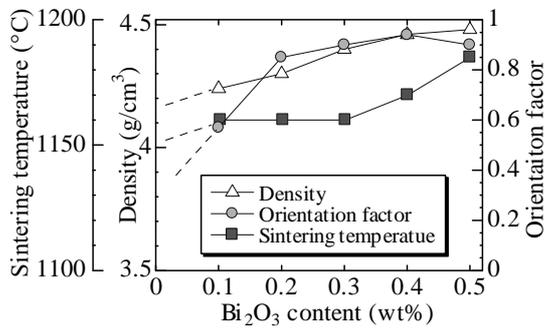


図 4. 3wt%のテンプレートから作製された配向焼結体の焼結温度，密度，および，配向度に KNN 仮焼粉への Bi_2O_3 添加量が及ぼす効果．

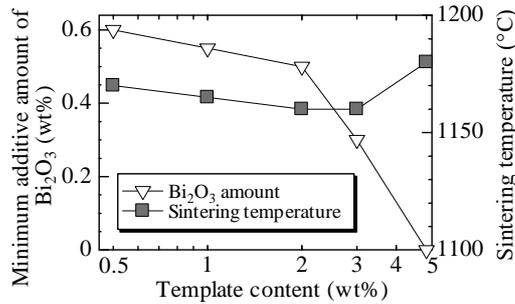


図 5. 各テンプレート含有量における緻密な KNN 焼結体を得るために必要な最少 Bi_2O_3 添加量と焼結温度．

4.2. テンプレート混合量削減と Bi_2O_3 添加効果

本研究では，配向焼結体に適量のBiを供給し異常粒成長を抑制するため，仮焼粉に Bi_2O_3 を後添加した．結晶粒成長が抑制されるため，未配向KNN系セラミックスでは仮焼粉へ0.5wt%の Bi_2O_3 を添加することにより，焼結温度が30°C以上増加することが報告されている．本研究の配向KNNセラミックスにおいても， Bi_2O_3 添加は焼結温度を上昇させることが予想される．そこで，テンプレート重量混合比の削減と Bi_2O_3 添加の両者が焼結性に及ぼす影響を評価した．

図4にテンプレート混合比を3wt%とした際，KNN仮焼粉への Bi_2O_3 添加量と得られた配向焼結体の密度，配向度，及び，焼結温度を示す．テンプレート混合比を従来の5wt%から3wt%まで低下させたところ， Bi_2O_3 無添加の配向試料では焼結温度が1180°Cから1150°C近傍に低下した．一方，異常粒成長の発現に伴い，焼結体の相対密度は97%から93%未満へと，配向度は90%以上から40%未満へとそれぞれ低下し，かつ，それらの値は大きくばらついた．

Bi_2O_3 の添加により，異常粒成長は明らかに抑制された． Bi_2O_3 添加量が増加するに従い焼結密度は上昇した．無秩序な異常粒成長が抑制され均一な配向結晶粒の成長が促進された結果， Bi_2O_3 添加量が0.3wt%以上の時には配向度が90%以上となった．懸念されたように，焼結温度は Bi_2O_3 添加量が増加するに伴い上昇した． Bi_2O_3 添加量が0.5wt%の時には，焼結温度が1180°Cに達した．これはテンプレート混合比が5wt%かつ Bi_2O_3 無添加で作製された配向試料の焼結温度と等しい．このことは，2wt%分のテンプレート減少による焼結温度の低下が，0.5wt%の Bi_2O_3 添加がもたらす焼結温度の上昇によって相殺されたことを示している．1SNK-S中のBi平均含有量は3atomic%未満であるため，2wt%の1SNK-S中に含まれるBiの量は Bi_2O_3 添加量に換算すると0.1wt%未満となる．よって，テンプレート減少に伴う焼結温度低下の主たる要因は，テンプレートに含まれるBi成分の減少ではない．焼結中における試料収縮の阻害要因となるテンプレートそのものの減少が焼結性の向上をもたらしたと思われる．

図5に0.5wt%～5wt%のテンプレート混合比において，配向度90%以上かつ相対密度が96%以上となる配向焼結体を得るために必要なKNN仮称粉への Bi_2O_3 最低添加量を示す．その量の Bi_2O_3 を添加した際の焼結温度も併せ示す．テンプレートの重量混合比が減少するにつれ，緻密で高配向度の焼結体を得るために必要な Bi_2O_3 の添加量が増加した．この結果は，1SNK-SからのBiが異常粒成長の抑制に寄与するという推察を裏付けている．

第2相起因の回折ピークがほとんど観測されなかった．これら第2相起因のピークの正確な帰属は特定されていないが，Biを含む副産物が起源であるとされてきた．図3に示すEDS面分析の結果，篩がけにより結晶粒全体のBiの平均含有量は約20%低下することが判明した．

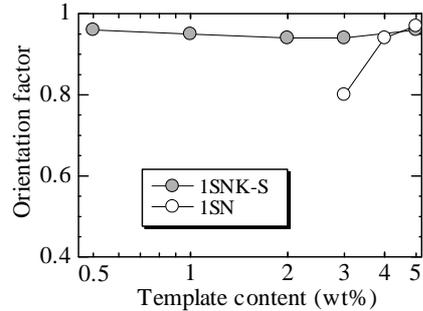


図 6. 1SNK-S と 1SN をテンプレートとして用いた際のテンプレート含有量に対する配向度の比較．

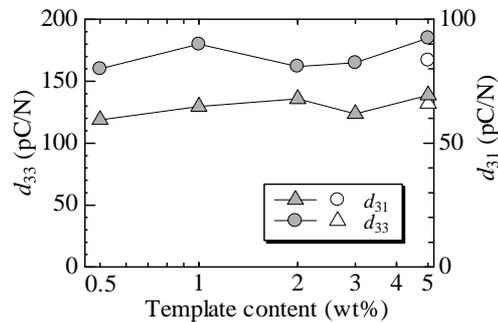


Fig. 7. テンプレート含有量と圧電定数 d_{31} および d_{33} との関係．灰色のプロットは1SNK-Sを用いて作製された配向試料での値，白いプロットは1SNKを用いた試料のそれらを示す．

テンプレート混合比と配向焼結体の配向度との関係を図6に示す。1SNK-Sに加え、従来のNaClのみを用い合成された1SNをテンプレートに使用した際の結果も併せ示す。1SNK-Sを用いた配向焼結体の作製には、図3に示す各テンプレート含有量に最適化した分量のBi₂O₃を仮焼粉に添加した。1SNを使用した配向焼結体では、テンプレート混合比が3wt%まで減少すると配向度が低下した。一方、1SNK-Sをテンプレートに使用した場合には、テンプレート混合比を0.5wt%まで減らしても90%以上の配向度が維持された。図7はこれらの配向焼結体の圧電特性を示す。加えて、表に、各NNテンプレートを用い作製された1%CuO添加配向KNNセラミックスの圧電特性と焼結温度とをまとめる。これらの配向セラミックスを作製する際のテンプレート重量混合比は、2SN, 1SN, 1SNKのときで5wt%、1SNK-Sのときで0.5wt%である。1SNK-Sの使用量が0.5wt%のときでも、5wt%のときと同様に、未配向試料($d_{31} < 30$ pC/N, $d_{33} < 90$ pC/N)と比して2倍以上高い圧電定数 d_{31} , d_{33} が観測された。これらは、表が示す様に、1SNや1SNKを5wt%用い作製された配向試料で測定された圧電定数とほぼ同等であった。本研究で作製された1SNK-Sをテンプレートとして使用すれば、配向に要するテンプレートの重量混合比を大幅に削減できることが示された。

表 それぞれのNNテンプレートを用いて作製されたKNN配向試料のテンプレート必要使用量、焼結条件、配向度、および、圧電特性。

テンプレート	必要使用量(wt%)	焼結条件	配向度 (%)	d_{33} (pC/N)	d_{31} (pC/N)
2SN	5	1100 °C - 1140 °C 1 h - 3 h	69 - 99	96-146	47
1SN	≥ 4	1200 °C - > 12 h	≥ 95	158	55
1SNK	≥ 4	1200 °C - 5 h	≥ 95	167	66
1SNK-S*	≥ 0.5	1170 °C - 8 h	≥ 95	160	59

* 1SNK-Sで示された結果は、使用量が0.5wt%、Bi₂O₃添加量が0.6wt%の時の値である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morimoto Takaaki, Ishii Keisuke	4. 巻 58
2. 論文標題 Improvement effects of sinterability due to B-site excess composition in (K,Na)NbO ₃ system ceramics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SLLD08 ~ SLLD08
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab39f8	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 石井啓介	4. 巻 56
2. 論文標題 一段階溶融塩法による板状NaNbO ₃ 結晶粒の作製	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 防衛大学校理工学研究報告	6. 最初と最後の頁 131 ~ 138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Ishii Keisuke, Morimoto Takaaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Orientation factor and piezoelectric property in textured (K,Na)NbO ₃ system ceramics with minimal templates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 11UD02 ~ 11UD02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.11UD02	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 Morimoto Takaaki, Shimono Seiya, Ishii Keisuke	4. 巻 59
2. 論文標題 Growth of large unitary (K,Na)NbO ₃ single crystals using a seed-free solid-state crystal growth method by adjusting the B-site excess ratios and additional Bi ₂ O ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SP1001 ~ SP1001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abb4bf	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 森本貴明、石井啓介
2. 発表標題 Bサイト過剰の仮焼粉の後混合によるKNNセラミックの焼結性の改善
3. 学会等名 第36回強誘電体応用会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本貴明、松山繁裕、石井啓介
2. 発表標題 Bi 添加KNN セラミックにおけるA サイト不足による焼結性の改善
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 異常粒成長を利用して作製された KNN 結晶の評価
2. 発表標題 森本貴明、下野聖矢、石井啓介
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井啓介、下野聖矢、森本貴明
2. 発表標題 Bサイト過剰組成仮焼粉を用いた非種結晶固相成長法による (K,Na)NbO ₃ 系単結晶作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Keisuke Ishii
2. 発表標題 Effects of Ultrasonic Treatment on Reduction of NaNbO ₃ Template Content Required for Orientation Control
3. 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMEC-PFM-Joint Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石井啓介、森本貴明
2. 発表標題 超音波処理とマイクロメッシュを用いたNaNbO ₃ 単結晶粒の粒径分布制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森本貴明、下野聖矢、石井啓介
2. 発表標題 非種結晶固相成長法を用いた(K,Na)NbO ₃ 系単結晶の作製と評価
3. 学会等名 第37回強誘電体応用会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森本貴明、石井啓介
2. 発表標題 非種結晶固相成長法で作製されたKNN単結晶周囲の酸素空孔の存在
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井啓介、下野聖矢、 森本貴明
2. 発表標題 非種結晶固相成長法によるcmサイズの (K,Na)NbO ₃ 系単結晶作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井啓介、下野聖矢、 森本貴明
2. 発表標題 単板状大型(K,Na)NbO ₃ 系単結晶が高速固相成長する作製条件
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
連携研究者	篠塚 計 (Shinozuka Kei) (30546065)	防衛大学校・電気情報学群・助教 (82723)	

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
---------	---------