

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560675
 研究課題名（和文） 局所構造歪みを導入した鉛フリー圧電セラミックスの構造評価と物性制御
 研究課題名（英文） Structural evaluation and property control of local stress induced lead-free piezoelectric ceramics
 研究代表者
 柿本 健一（KAKIMOTO KEN-ICHI）
 名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：40335089

研究成果の概要：圧電セラミックスの鉛フリー化が求められており、その有力候補材料であるニオブ酸リチウムナトリウムカリウム（LNKN）固溶体セラミックスの優れた圧電特性の起源に注目が集まっており、本研究では、この起源を調査した。その結果、優れた圧電特性にはセラミックス中の内部構造歪みが直接関わっており、この内部構造歪みの導入が鉛フリー圧電セラミックスの新たな物性制御の材料設計法として活かせるとの結論に達した。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |
| 2008年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

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：環境材料、セラミックス、電子・電気材料、誘電体物性、圧電体

1. 研究開始当初の背景

圧電材料は広範囲の分野にわたって利用される重要な電気-機械機能変換素子材料である。しかし、有害物質の使用規制が一段と厳しくなる電子材料および自動車工業界では、圧電材料の完全鉛フリー化を強く求めており、PZTを代表とする鉛系材料に匹敵する優れた物性とその温度安定性、さらに機械的および電氣的耐久性をすべて兼ね備えた鉛フリー圧電新素材が未だ見いだされていないかった。

このような現状において当時、最も注目

されていた鉛フリー素材はニオブ酸カリウム（ KNbO_3 , KN）系固溶体セラミックスであり、世界4極（日・欧・米・中）の圧電体主要研究機関では過去数年間に関連する論文発表数が著しく伸びており、産業界での特許出願数も増加していた。そのなかでも、加圧焼結した場合に比較的優れた圧電物性を示すことが知られていたニオブ酸ナトリウムカリウム固溶体（ $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, NKN）をベース素材にして、適量のLiを固溶成分採用することによって得たニオブ酸リチウムナトリウムカリウム固溶体（ $x\text{LiNbO}_3 -$

(1-x) (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃, LNKN)に関する組成改良や合成プロセスの改質研究が着実に進められていた。しかし、LNKNの優れた圧電物性の本質的な起源に迫る研究はそれまで皆無であり、同材料の開発元である申請者らは、必ずしもモルフォトロピック相境界 (MPB) 組成であることだけがLNKNの優れた物性起源ではないとの見通しを得ていた。

一方、少量の元素置換による固溶体合成によって室温以上で2点存在するNKNの相変態点のうち、低温側の正方晶-斜方晶変態点 (T_{t-o}) を室温付近まで低下させて擬似的にMPBを室温で顕在化させて圧電物性を高める研究も盛んであった。しかし、これはキュリー点 (T_c) 降下も伴う元素置換によるシフター効果が支配的であり、室温以外で物性の温度特性が変化しやすいという視点からも、先述したMPBとは区別して考える必要があった。

2. 研究の目的

圧電材料におけるMPBの定義と効用には諸説あるが、一般にMPBは結晶構造の対称性が異なる2種以上の例えばペロブスカイト酸化物をそれぞれ加えて固溶体化させた場合に生じる相境界を指し、この付近の組成域では分極軸方位のマルチ化に伴って誘電特性や圧電特性が最も高まるため、圧電セラミックスの組成設計では重要現象とされる。実際に、PZT系 (反強誘電体PbZrO₃菱面体晶と強誘電体PbTiO₃正方晶の固溶体) の物性起源として広く認識されてきた。しかし、実のところ最も重要な特徴はその相境界が温度に強く依存しない点であり、MPBの本質は強誘電性を示す温度域であれば圧電物性が温度によって急激に変化しないことを約束するものでなければならない。

これに対して、LNKN の場合は、Li がペロブスカイト構造中の (Na, K) サイトに固溶しつつ、キュリー温度が高いLiNbO₃イルメナイト構造的なユニットが新たに固溶体分子構造中にミックス形成されていることが予想できる。すなわち、イオン半径が極端に小さなLiが固溶することによってNbO₆八面体ユニットが部分的に非対称性を示し、Li添加量の増加に伴ってNbO₆八面体ユニットの連続的な変形が生じ、これに伴って特定方位に内部歪みが発生することが考えられ、これがすぐれた圧電特性の発揮と関連することが予想される。そこで、この証明を本申請研究の目的とした。

さらに本研究では、得られた知見から新たな素材設計指針と成しえるか否かも検討した。

3. 研究の方法

(1) 微構造の均質化に向けた LNKN 合成プロセスのファイン化

微構造中の密度 (気孔) 差と粒径分布を最小限にする成型体作製および焼結技術双方が、局所的な残留応力および歪みの精密定量評価には重要となる。そこで、原料選別、調合、粉碎、焼結の各技術をファイン化し、新規の安定合成法に関する研究開発を実施した。

(2) LNKN 単結晶の合成研究

結晶粒界、不純物、定比組成等の影響を比較評価するために、フラックス法およびフローティングゾーン (FZ) 法によって LNKN 単結晶の合成を試みた。

(3) 内部歪みを印加した LNKN 薄膜の合成研究

金属アルコキッド法を用いて、格子定数および熱膨張係数の異なる各種基板上に、LNKN 薄膜を形成し、擬似的に内部応力を導入した材料合成を行い、結晶構造評価および物性評価の比較供試材とした。

(4) LNKN の構造解析と内部歪み量の定量化

高エネルギー加速器研究機構 BL-4B2 の放射光粉末X線回折装置 (MDS) を使用して、各種材料の構造解析と特定結晶面における歪み量を定量算出することに取り組んだ。さらに、擬似的な圧力印加が可能となるダイヤモンド加圧セルホルダーおよび加熱ユニットを使用して歪み量の圧力および温度依存性を計測した。

(5) LNKN 分子振動の解析とドメイン観察

顕微ラマン分光法によって、局所的なNbO₆八面体ユニットの分子振動 (対称伸縮および変角振動) の対称性に及ぼす温度および応力影響を調べた。さらに、セラミック試験片の薄片加工を行い、偏光顕微鏡によってドメイン観察も行い、ドメイン配列およびドメイン壁移動・密度変化を観察した。

(6) LNKN の各種圧電物性測定

総じて、LNKN セラミックス、単結晶、薄膜の誘電および圧電物性の評価を行った。

4. 研究成果

本研究では、ニオブ酸リチウムナトリウムカリウム (LNKN) 固溶体セラミックスの優れた圧電特性およびその温度特性の起源を探り、さらに優れた新材料創出に繋げることを目的としている。そこで、LNKNに関する各種モデル材料を合成し、その結晶構造の局所対称性を調べ、圧電特性に及ぼす影響を明らかにした。

まず、セラミックス合成では、精密原料調合、成型体組織制御、粒成長制御を行い、材料組織の不均一性を排除する合成プロセスを考案した。すなわち、アルカリニオブ酸系ペロブスカイトはプロセス許容度（ウィンドウ）が狭いため、繰り返し使用時にその欠陥構造に強く依存した著しい絶縁抵抗劣化が起きるなど問題を抱えていた。その対策として、プロセス初期の精密合成に注視し、固相合成法よりも遙かに小さなスケールで混合性を高めることが可能な湿式溶液プロセスによるセラミック原料粉末合成に取り組んだ。

具体的な手法として、アルカリ元素とニオブ元素を含む前駆体水溶液を別々に調整し、両者を混合した後に錯体化処理を施すことによってキレート系前駆体構造を設計し、脱水作用によって前駆体沈殿物を得る新プロセスを考案した。本手法は一括して多元素の組成調整が容易であり、組成の異なる各種アルカリニオブ系ペロブスカイトの原料合成に適用しやすくと考えられる。実際に、難焼結性の KNbO_3 セラミックス合成に本手法を適用した結果、易焼結かつ優れた圧電特性が発揮可能であることが確認され、アルカリニオブ酸系ペロブスカイトの合成に関する本手法の優位性と応用性を確認した。

一方、金属アルコキシド原料を用いた化学溶液堆積（CSD）法によってSi基板上に、NKNを薄膜合成するためのプロセス最適化研究を実施した。すなわち、熱処理プロセスを改良することによって、内部応力を印加した薄膜材料を合成した。その結果、 500°C の低温で結晶性に優れたペロブスカイト単相のNKN薄膜が得られ、その成長方位と電気特性を調べた。最表面層の粒子像を原子間力顕微鏡（AFM）で観察したところ、アルカリ成分の過剰添加効果が顕著に認められ、最終的に粒径制御された均一組織の形成が可能となった。すなわち、 500°C の低温焼成にもかかわらず結晶性に優れたペロブスカイト粒子からなるNKN薄膜の合成に成功した。

さらに、 KF-NaF フラックス成分を用いた融液徐冷法によってNKN単結晶の合成を試みた。その結果、斜方晶110面を成長方位とした 5mm 角程度の大型結晶の育成に成功した。特に融液から晶出させる際の保持時間と冷却速度に依存して、初晶が単核または多核成長する様子が判明し、リーク電流密度を減じるためにMnドープしたNKN結晶では、圧電定数 d_{33} が 161pC/N 、電気機械結合定数 k_{33} が 0.64 の優れた圧電物性を発揮することを見いだした。

また、鉛フリー素材として初めてLNKNセラミックスの3次元ポーラス構造化に成功した

。独自の繊維配合技術によって少量配合量で体積比の大きな連通孔組織形成を可能にした。これに上述した金属アルコキシド原料溶液法を使用して、孔質部に第2の圧電活性物質の核生成・成長を可能とし、低誘電率化による圧電センサー特性の向上を達成した。

そして、これらの各種材料を放射光X線回折、X線吸収分光、およびラマン分光に供し、結晶構造の局所構造および短距離分子構造を調べた。その結果、LNKNは含有するLi量が多くなるにつれて結晶面方位に異方性が明瞭に現れ、特に $5\text{--}6\text{mol}\%$ のときに(100)面と(110)面に印加される内部応力が大きく異なり、強誘電性分極サイトのNbO₆八面体が扁平的に歪むことが明らかとなった。この内部応力の方位依存性はLi量がそれ以上になると元に戻ることも確認した。一方、分光分析において分子振動の温度依存性を精密測定した結果、LNKNの相変態点を正確に計測可能とし、この相変態点が歪みの異方性と直接関係があり、制御可能であるとの重大な知見を得た。

すなわち、イオン半径の小さなLiイオンを $6\text{mol}\%$ 含んだLNKNセラミックスは、ペロブスカイト結晶構造中のNbO₆八面体ユニット内部に強い異方性応力を残留させて自発分極方位を特定化するため、優れた圧電特性が発揮可能であること、さらにその強い残留応力によって、温度上昇に対する原子間結合強度の低下を緩和する働きを有することを明らかにした。

すなわち、LNKNセラミックスの優れた圧電物性起源に内部構造歪みが直接関わっており、内部構造歪みの導入は、新しい鉛フリー材料の物性制御設計として活かせるとの結論に達した。

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10件）

- ① Y. Inagaki, K. Kakimoto, Dielectric and Piezoelectric Properties of Mn-Doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Single Crystals Grown by Flux method, Appl. Phys. Express, Vol. 1, p. 061602 (2008), 査読有.
- ② K. Kakimoto, H. Kato, T. Yoshifuji, H. Ohsato, Sintering and Dielectric Property of $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{Ba}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Ceramics, Ferroelectrics, Vol. 368, pp. 179-184 (2008), 査読有.
- ③ K. Kakimoto, T. Ito, H. Ohsato, Synthesis of KNbO_3 Piezoelectric Ceramics using Citrate Precursors, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 9, pp. 7669-7672 (2008), 査読有.

- ④ K. Kakimoto, Material Design of Alkaline Niobate Piezoelectric Ceramics, Key Eng. Mater., Vol. 368-372, pp. 1879-1882 (2008), 査読有.
- ⑤ K. Kakimoto, T. Imura, Y. Fukui, M. Kuno, K. Yamagiwa, T. Mitsuoka, K. Ohbayashi, Processing of Piezoelectric (Li,Na,K)NbO₃ Porous Ceramics and (Li,Na,K)NbO₃/KNbO₃ Composite, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 10B, pp. 7089-7093 (2007), 査読有.
- ⑥ K. Tanaka, H. Hayashi, K. Kakimoto, H. Ohsato, T. Iijima, Effect of (Na,K)-excess Precursor Solutions on Alkoxy-derived (Na,K)NbO₃ Powders and Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 10B, pp. 6964-6970 (2007), 査読有.
- ⑦ K. Kakimoto, K. Higashide, T. Hotta, H. Ohsato, Temperature Dependence on the Structure and Property of Li_{0.06}(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.94}NbO₃ Piezoceramics, Ceram. Eng. & Sci. Proc., Vol. 28, No. 8, pp. 25-31 (2007), 査読有.
- ⑧ K. Kakimoto, Y. Yoshifuji, H. Ohsato, Densification of Tungsten-Bronze KBa₂Nb₅O₁₅ Lead-Free Piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 27, No. 13-15, pp. 4111-4114 (2007), 査読有.
- ⑨ K. Higashide, K. Kakimoto, H. Ohsato, Temperature Dependence on the Piezoelectric Property of (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xLiNbO₃ Ceramics, J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 27, No. 13-15, pp. 4107-4110 (2007), 査読有.
- ⑩ K. Tanaka, K. Kakimoto, H. Ohsato, T. Iijima, Effects of Pt Bottom Electrode Layers and Thermal Process on Crystallinity of Alkoxy-Derived (Na,K)NbO₃ Thin Films, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 3A, pp. 1094-1099 (2007), 査読有.

[学会発表] (計5件)

- ① K. Kakimoto, T. Hotta, H. Ohsato, Phase Transition and Structural Analysis of (Li,Na,K)NbO₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics, 6th Asian Meeting on Electroceramics, Oct.22 2008, Tukuba
- ② 柿本健一、伊藤健史、小久保貴文、田中清高、籠宮 功、液相法から出発するアルカリニオベート系無鉛圧電セラミックスの合成、日本セラミックス協会第21回秋季シンポジウム、2008年9月18日、北九州
- ③ K. Kakimoto, T. Ito and H. Ohsato, Preparation and Electric Property of

Lead-free KNbO₃ Piezoceramics Derived from Citrate Complex Precursor, 6th Asian Meeting on Ferroelectrics, Aug.4 2008, Taipei

- ④ 柿本健一、伊藤健史、大里 齊、クエン酸塩前駆体を利用した KNbO₃ 圧電セラミックスの合成、第25回強誘電体応用会議、2008年5月29日、京都
- ⑤ 柿本健一、大里 齊、高温使用が可能な鉛フリー圧電セラミックス LNKN の材料研究、日本セラミックス協会第20回秋季シンポジウム、2007年9月12日、名古屋

[図書] (計2件)

- ① 柿本健一 他、圧電材料の基礎と応用、シーエムシー出版、246ページ (2008)
- ② 柿本健一 他、無鉛圧電セラミックス・デバイス、養賢堂、200ページ (2008)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- ①名称：非公開
発明者：柿本健一 他
権利者：名古屋工業大学
種類・番号：特願 2009-60878
出願年月日：2009年3月13日
国内外の別：国内

- ②名称：非公開
発明者：柿本健一 他
権利者：名古屋工業大学
種類・番号：特願 2009-58088
出願年月日：2009年3月11日
国内外の別：国内

○取得状況 (計0件)

なし

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柿本 健一 (KAKIMOTO KEN-ICHI)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・
准教授 研究者番号：40335089

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし