

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360323

研究課題名（和文） グレインエンジニアリングによるニオブ系無鉛圧電セラミックスの高性能化

研究課題名（英文） High-performance Lead-free Niobate Piezoceramics based on Grain Engineering

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（和文）：本研究では高性能化が容易となるニオブ系無鉛圧電セラミックスの材料設計に関して検討し、液相前駆体法を適用した優れた原料粉末の合成、およびドメイン構造制御に基づくグレインエンジニアリングを施したセラミックス合成に成功した。その結果、飛躍的性能向上が図られたニオブ系無鉛圧電セラミックスを新規創成した。

研究成果の概要（英文）：This study developed a new powder processing which starts from liquid citrate precursors, and succeeded in a complex ferroelectric domain characterization, which resulted in the engineering of controlled grain-size distribution in alkali niobate ceramics. These facts were emphasized to prepare high-performance alkali niobate ceramics toward future industrial application.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,100,000	1,830,000	7,930,000
2010年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

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：誘電体、圧電体、セラミックス

1. 研究開始当初の背景

電圧を加えると機械的に動く圧電セラミックスはプリンターのインクジェット部品、超音波振動子など各種電子部品として用いられている。しかし、鉛成分を多く含むため、その使用を規制する動きが欧州を中心に進められており、無鉛化が重要課題となっている。そこで、我が国の研究機関は無鉛圧電材料に関する基礎研究部分をサイエンスの立場から早急かつ磐石なものにして、現在、未到達の無鉛圧電センサ/アクチュエータ応用開発へと一刻も早く繋げる必要がある。

特に無鉛素材の可能性として、研究開始時点で最も注目されていたのがニオブ酸カリウム (KNbO_3) をベース素材とするニオブ系無鉛圧電セラミックスであった。例えば、我々の研究グループでは適量の Li 固溶成分を採用して結晶構造を歪ませた高特性材料 ($x\text{LiNbO}_3 - (1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$, LNKN) の合成に成功し、優れた圧電特性とその温度依存性を報告した。

具体的には、Li を含まない NKN や Li を含む LNKN 新素材の物性起源に関して、我々は放射光 X 線構造解析やラマン分光分析によ

って、結晶構造とくに強誘電性の起源となる NbO₆ 八面体ユニットの分子振動を詳細に調べた。その結果、イオン半径が極端に小さな Li を適量固溶させることによって NbO₆ 八面体ユニットが部分的に非対称変形し、特定方位に構成元素の変位が起きている可能性を見だし、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた in-situ 高圧ラマン散乱測定によって、セラミックス中の誘電分極量変化が予測どおりに変化することを実証した。すなわち、構成イオン種とその量的制御によって人工的に結晶構造を歪ませ、圧電セラミックスを高性能化できることを明らかにしてきた。

そこで、結晶構造の次の構造階層となるセラミック粒子および強誘電体ドメイン構造の制御によって、無鉛圧電セラミックスを更に高特性化する研究開発が一層求められていた。

2. 研究の目的

NKN および LNKN セラミックスは PZT を上回る 400°C 以上のキュリー点を有する高 T_c タイプのニオブ系圧電セラミック素材として活発に研究されている。しかし、ニオブ系共通の特徴として、固相反応合成する際プロセスウィンドウが狭く、さらに、焼結組織においてサブミクロンから数十ミクロンまで角状ファセットが発達した広範囲な粒径分布が比較的生じやすいことが挙げられる。

さらに、アルカリ金属元素が主成分のため、焼成中の組成変性も起きやすい。したがって、調合組成が同一であっても、焼成温度/時間等をパラメータにして、セラミックス特性に及ぼす粒径変化の影響を論ずる場合、ニオブ系は特に注意を要することが強く示唆される。

そこで、単一条件で熱処理した同一のセラミック粒子群を遠心分級に供し、サイズ別に抽出した大小様々な粒子の構造特徴を調べ、同一組成を保証した上で、自発分極量に及ぼすサイズ効果を調べる必要がある。つまり、セラミックス中の粒径分布が比較的狭いチタン酸バリウム等の他の素材に比べて、ニオブ系セラミックスの構造解析および電気特性評価では粒度分布の影響が大きく含まれており、これまで平均的な評価をしてきた可能性が高く、高性能化に繋がる要因として微構造組織の最適設計が肝要との結論に達している。

そこで本研究では、合成プロセスの見直し/改良も含めて、セラミック粒子制御 (グレインエンジニアリング) したニオブ系無鉛圧電セラミックスを作製に挑んだ。その目的は、粒子サイズ径が異なるセラミック粉末およびセラミックスを各種作製し、単結晶データと比較することによって、結晶構造の次の構造階層であるセラミック粒子構造の制御に

よって、無鉛圧電セラミックスの高特性化が可能か否か検証することであった。

3. 研究の方法

(1) 新規ナノ粉体プロセスの研究

水溶液中で分子レベルの均一混合が可能となるクエン酸塩を用いたキレート錯体沈殿物を出発原料にする新しい原料粉末合成プロセスを考案しており、既に優れた焼結性と圧電特性を示す KNbO₃ ベースセラミックスの単相合成に成功している。そこで、本研究では本手法が水中電離度の異なる多成分ニオブ系材料の合成ルートとして適用可能か否か検討した。

特に、一般に水熱合成法において Na/K 比の制御が難しいとされる NKN セラミックスをモデル組成として、クエン酸塩前駆体法による合成を試み、本製法の優位性を確認した。

(2) ニオブ系無鉛結晶の合成

双楯円型光集中方式による浮遊溶融帯 (FZ) 法を用い、各種育成速度と冷却速度を設定し、NKN 結晶を育成した。次に、加速電圧とイオン照射角を最適条件としてイオンライサーで結晶試片を 1mm 以下の膜厚に仕上げ、偏光顕微鏡およびレーザー顕微鏡によってドメイン構造を鮮明に捉えた。

ドメイン構造の観察評価とその人工制御を目指し、斜方晶ドメイン構造の形成過程と温度依存性の相関を調べた。

(3) ニオブ系無鉛セラミックスのグレインエンジニアリング

高純度酸化物原料を用いて目的化学組成に秤量調合し、ボールミル湿式混合を施し、均一な混合粉末を得た。この混合粉末をセラミック製坩堝中に配置し、焼成した。この焼成粉末を遠心分離器に供し、湿式分級法によって回転数等を制御しつつ試験管中で沈降および分離操作を繰り返し、平均サイズ径が異なる分級粉末を得た。次に、この分級粉末を造粒した後に焼結体を作製した。

粉末 X 線回折 (XRPD) によって焼結体の結晶性比較を行い、SEM 観察によって材料組織を評価した。試料の誘電及び圧電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 新規ナノ粉体プロセスの研究

本手法では、共通の母溶液として Nb 前駆体溶液を使用する。一方、Li、Na または K からなるアルカリ源はその硝酸塩もしくはクエン酸塩を蒸留水に室温溶解させて得た。そして、上記の Nb 前駆体溶液と混合することによって、すべての前駆体溶液を完成させ、エタノール添加による脱水沈殿反応を促した後、粉末化処理した。この粉末を 500-800 °C

で6時間熱処理して、高分子鎖の切断および残留フッ素成分の除去を伴う無機化反応を促し、いずれの組成物においても最終的に白色のセラミックス粒子を得た。また、セラミックス粒径は無機化反応に要する熱処理プログラムの選択によって30-200 nmの間で任意調節が可能であった。

以上の手順では特殊な手順等は存在せず、どのようなニオブ系無鉛圧電セラミックス組成でも、目的とする最終組成物となるように原料試薬の選択と調合だけすれば良く、本製法がフレキシブルな製法であることが確認された。

本製法は特殊な装置群や有機溶媒等は一切使用せず、環境に調和する水系プロセスであることから、工業応用的にもスケールアップが比較的容易である。スプレードライ法とも相性が良く、球状造粒粉も簡易に得られた。その結果、本製法によって得た微粉末を焼結して得たセラミックスはいずれも優れた焼結特性と電気特性を示し、圧電歪み定数 d_{33} と電気機械結合定数 k_p の両者に飛躍的な特性向上が認められた。特に(Na, K)NbO₃セラミックスの d_{33} に至っては約2倍の値(80→161 pC/N)を示した。これはクエン酸塩前駆体を前もって水溶液原料化する逆転の発想で、もはや吸湿懸念はなくなり、その結果、組成変動なく最終組成に近い良質な易焼結性セラミック微粒子を安定的に合成可能としたためと結論づけた。さらに微粒子かつほぼ均一な粒子径をもつセラミックスが従来よりも100°C低い1000°C以下の低温で焼結可能となることも確認した。

(2)ニオブ系無鉛結晶の合成

出発組成を $\text{Na}_{0.600}\text{K}_{0.400}\text{Nb}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ としてFZ法を用いて育成したNKN結晶の分域構造の温度変化を偏光顕微鏡により観察し、斜方晶-正方晶間相転移温度(T_{o-t})近傍における帯状分域構造の温度変化を鮮明に捉えた。 T_{o-t} 以下では、[010]に平行な幅20 μm の斜方晶60°ドメインとこれに囲まれた斜方晶90°ドメインからなる周期構造を確認した。しかし T_{o-t} 直下まで昇温した場合、斜方晶90°ドメインは消滅したのに対し、斜方晶60°ドメインはそのまま存在した。その結果、 T_{o-t} (186.5°C)ではこの斜方晶60°ドメインを起点とした正方晶領域が拡大し、190.2°Cで完全に正方晶相に相転移した。これはchargedドメインの60°ドメイン壁の移動では電荷補償を伴うため、90°ドメインと比較して回転しにくいことに起因する。さらに高温まで昇温し、試料ステージの回転に対してレタレーション変化が無いcドメインを認めたことから、斜方晶特有の60°ドメインが正方晶相転移時にそのままa-cドメインの形成に引き継がれることを確認した。すなわち、

斜方晶-正方晶間相転移において斜方晶90°ドメインは正方晶ドメインの生成に直接寄与せず、むしろ斜方晶60°ドメインが正方晶ドメインのパターン形成に影響を及ぼすことを初めて直接観察した。これにより、温度特性に優れた高性能な無鉛圧電体の創製に向けた強誘電性分域構造の解明がなされ、セラミック組織における材料設計に活かされた。

(3)ニオブ系無鉛セラミックスのグレインエンジニアリング

遠心分離器を利用して、回転数等を制御しつつ試験管中で沈降操作を繰り返し、サイズ分布が異なる計6種類(平均粒子径0.3~40 μm)のNKN分級粉末を得た。

リートベルト解析法により格子定数を精密化したところ、粒子径が0.9 μm から7.0 μm まで変化すると、結晶格子が拡大することを確認した。興味深い点は、粒子分級していない(Na, K)NbO₃粒子群は粒子径が7.0 μm の分級粒子の結果にほぼ一致している点で、リートベルト解析はサンプルの平均的な解析しかできておらず、粒度分布が広いニオブ系をそのまま適用した場合には結果解釈に注意を要することが判明した。これに対して、本研究で実施した分級法とリートベルト解析の組み合わせはサイズが異なる各粒子の特長を正確に捉えることを可能にした。

粒子径増加に伴う結晶格子の拡張が確認されたため、ニオブ系の分極起源であるNbO₆八面体体積と結合角の変化を原子座標に基づいて調べた結果、その変化は結晶格子の体積変化と同一の傾向を示すことを確認した。Nb-O結合角の増加はO-Nb-Oの原子配列が直線状に近づくため、NbO₆八面体構造中におけるNb変位量の減少とみなして考えることができる。つまり粒子径増大に伴いNb原子はNbO₆八面体構造の中心に移動したことを確認した。放射光EXAFS結果とも一致した。

上記データに基づいて自発分極量(P_s)を計算したところ、粒子径2.4 μm から7.0 μm の間で P_s が最も大きく、これよりも粗大粒子径の場合には著しく低下することが判明した。すなわち、粒子サイズ分布がバルク特性に少なからず影響を及ぼす可能性があり、高性能化にはグレインエンジニアリングによる微構造組織の最適設計が必要となることを明らかにした。

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26件)

① K. Kakimoto, T. Hotta and I. Kagomiya, Fine Structural Analysis and Phase

- Transition Behavior for Li-modified $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-free Piezoelectric ceramics, Ceram. Int., Vol.38, pp.S319-S322 (2012), 査読有.
- ② K. Kakimoto and Y. Shinkai, Structural Characterization of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Ceramic Particles Classified by Centrifugal Separator, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.50, No.9, 09NC13 (2011), 査読有.
- ③ S. Ishihara, K. Kakimoto and I. Kagomiya, Densification of (Na,K)NbO₃ Piezoelectric Ceramics by Two-step Mixing Process, J. Mater. Sci., Vol.46, pp.3822-3827 (2011), 査読有.
- ④ Y. Inagaki, K. Kakimoto and I. Kagomiya, Ferroelectric Domain Characterization of Orthorhombic Sodium-Potassium Niobate Piezoelectric Crystals, J. Am. Ceram. Soc., Vol.93, No.12, pp.4061-4065 (2010), 査読有.
- ⑤ N. Ishizawa, J. Wang, T. Sakashita, Y. Inagaki and K. Kakimoto, Structural Evolution of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ at High Temperatures, J. Solid State Chem., Vol.183, pp.2731-2738 (2010), 査読有.
- ⑥ K. Kakimoto, Y. Hayakawa, and I. Kagomiya, Low-Temperature Sintering of Dense (Na,K)NbO₃ Piezoelectric Ceramics Using the Citrate Precursor Technique, J. Am. Ceram. Soc., Vol.93, No.9, pp.2423-2426 (2010), 査読有.
- ⑦ K. Kakimoto, T. Sumi and I. Kagomiya, Pressure-Dependent Raman Scattering Spectrum of Piezoelectric (Li, Na, K)NbO₃ Lead-Free Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.49, No.9, 09MD10 (2010), 査読有.
- ⑧ H. Matsudo, K. Kakimoto and I. Kagomiya, Thermal Depolarization Measurement for $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoceramics, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.49, No.9, 09MC07 (2010), 査読有.
- ⑨ K. Kakimoto, K. Sugiyama and I. Kagomiya, Direct Synthesis of Platelet KNbO₃ Particles using KNb₃O₉ Precursor and KNO₃ Self-Flux, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol.118, No.8, pp.696-700 (2010), 査読有.
- ⑩ K. Kakimoto, K. Ando and H. Ohsato, Grain Size Control of Lead-Free $\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.94}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics by Ba and Ti Doping, J. Eur. Ceram. Soc., Vol.30, pp.295-299 (2010), 査読有.

[学会発表] (計 85 件)

- ① 柿本健一、ニオブ系無鉛圧電セラミック

スの材料設計に関する研究、日本セラミックス協会 2012 年年会、2012 年 3 月 21 日、京都

- ② K. Kakimoto, Y. Shinkai and R. Kaneko, Particle-size-related Crystal Structure in (Na,K)NbO₃ Ceramics, Electronic Materials and Applications 2012, Jan.18 2012, Florida, USA
- ③ K. Kakimoto and Y. Shinkai, Size Effect on Crystal Structure of Ferroelectric (Na,K)NbO₃ Particle, 5th Int. Conf. on Electroceramics, Dec.13 2011, Sydney, Australia
- ④ K. Kakimoto and Y. Shinkai, Particle-size Dependence on the Crystal Structure of (Na,K)NbO₃ Ferroelectrics, 15th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceram., Nov.8 2011, Kagoshima, Japan
- ⑤ K. Kakimoto, H. Matsudo, Y. Inagaki and I. Kagomiya, New Processing and Evaluation of alkali Niobate Lead-free Piezoelectrics, Electronic Materials and Applications 2011, Jan.19 2011, Florida, USA

[図書] (計 0 件)
なし

[産業財産権]

- 出願状況 (計 4 件)
名称: アルカリニオブ酸系圧電セラミックスの製造方法
発明者: 柿本健一、石原 知
権利者: 名古屋工業大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-109830
出願年月日: 2010 年 5 月 12 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・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