

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760643

研究課題名(和文) ビスマス系非鉛ペロブスカイトを用いた粒子配向型積層セラミックアクチュエータの開発

研究課題名(英文) Development of grain oriented multilayer ceramic actuator using bismuth based lead-free perovskites

研究代表者

永田 肇(Nagata, Hajime)

東京理科大学・理工学部・准教授

研究者番号：70339117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：現在、圧電セラミックスの主流はPb(Zr,Ti)O₃(PZT)であり、多くの酸化鉛(PbO)を含んでいることから、環境に優しい非鉛圧電材料の開発が求められている。標題のビスマス系ペロブスカイト構造をもつ(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃[BKT]は、キュリー温度T_cが約400°Cと比較的高く、圧電定数d₃₃も約100 pC/Nと非鉛系の中では比較的大きいことから、非鉛圧電アクチュエータ材料の候補として注目を集めている。本研究課題では、このBKTセラミックスに着目し、温度補償型・非鉛積層圧電アクチュエータを試作し、BKTの持つ性能を十分に発揮した積層体が得られることを実験的に明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Lead-based piezoelectric ceramics of Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) are widely used in piezoelectric devices such as ultrasonic generators, sensors, resonators, and actuators. Recently, there has been a strong demand to develop environmentally friendly, that is, lead-free ferroelectric and piezoelectric ceramics. (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃[BKT] is one of bismuth based perovskite materials and showing high Curie temperature at approximately 400 °C and relatively large piezoelectric strain constant d₃₃ about 100 pC/N. Therefore, BKT ceramics have been paid attention as one of candidates for lead-free piezoelectric actuator materials. In this study, we demonstrated multilayer piezoelectric actuators by using lead-free BKT ceramics and showing good electrical properties as compared with bulk BKT ceramics.

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：非鉛圧電セラミックス チタン酸ビスマスカリウム 積層セラミックアクチュエータ 粒子配向セラミックス

1. 研究開始当初の背景

近年、環境保全に対する意識の高まりを受け、電子部品における Pb, Hg, Cd, Cr⁶⁺などの有害元素を排除する動きが欧州を中心として活発となり、2006年7月1日から、特定有害物質使用制限指令(RoHS 指令)の施行が開始された。現在、実用化されている圧電セラミックスの大部分は PbTiO₃-PbZrO₃(PZT)を含む多成分系で、多量の酸化鉛(PbO)を含んでいる。现阶段で、圧電セラミックス中に含まれる鉛は、性能面の問題(代替物質が無いこと)から RoHS 指令の対象から除外されている(例外規定)。しかし、今後も鉛系圧電セラミックスの使用延長が認められるかどうかは不透明であり、非鉛圧電材料(セラミックス)の研究・開発は必要不可欠かつ急務であると考えられる。

表題のビスマス系ペロブスカイト型強誘電体の1つであるチタン酸ビスマスカリウム[(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃, BKT]は、高密度なセラミックスの合成が困難で、鉛系圧電材料と較べて圧電歪み定数 *d* は小さいものの、他のニオブ酸塩系非鉛圧電セラミックスに比べて原材料コストが安価であることや、ペロブスカイト構造を有する非鉛強誘電体セラミックスとしては高いキュリー点 *T*_c(~380°C)を示す特長を有している。強誘電体材料の *T*_c は、概ね材料特有のイントリンシックな物性と考えられるため、高 *T*_c を有する BKT の特長は極めて重要である。強誘電体(圧電)セラミックスを用いた車載用アクチュエータ応用では、250°C 程度まで安定に動作することの出来る圧電材料を求めており、*T*_c の高い BKT セラミックスは、温度補償型の非鉛強誘電体(圧電)セラミックスの候補としてたいへん有望な材料と位置づけられる。

一方で、BKT セラミックスは高密度セラミックスの合成が困難であることから、その圧電的諸特性に関する報告はほとんどなかった。最近になってようやく、Li を固溶した BKT 系セラミックスにおいて、103 pC/N の *d*₃₃ を示すことが報告されるようになってきた。また、これまでに著者らは、BKT セラミックスの難焼結性を改善するためホットプレス(HP)法などを行い、高密度な BKT セラミックスの合成を上記文献に先立って実現してきた。その結果、共振-反共振法から求めた *d*₃₃ は、101 pC/N 程度を示し、その圧電温度特性評価から 300°C 程度まで圧電性を維持することを明らかにしてきた。著者らは、これらの成果をさらに発展させ、Reactive Templated Grain Growth (RTGG 法: テンプレート粒子を用いたシート成形プロセス)を用いて粒子配向化(結晶方位制御)を行うことにより、電界誘起歪み測定から求めた *d*₃₃ を 250 pC/N 程度まで上昇させた。これらの成果より、比較的大きな *d*₃₃ と広い動作温度範囲を併せ持つ BKT セラミックスは、温度補償型非鉛アクチュエータの材料候補としてたいへん有望であることが明らかとなってきた。

た。

2. 研究の目的

上述の通り、著者らは BKT セラミックスが有望な温度補償型非鉛圧電アクチュエータ材料の候補であることを明らかにしてきたが、その一方で、下記のような課題があることも同時に明らかになってきた。

(1) BKT に含まれるカリウム K は、吸湿性や潮解性を示す関連物質があり、プロセス上の取り扱いが困難であることがある。例えば、一般的な出発原料の一つである K₂CO₃ は吸湿性や潮解性を示すことが知られており、秤量時の秤量誤差の原因になったり、プレス・混合・成型といったプロセスで、そのハンドリングの困難さの原因となったりしていた。その結果として、作製された BKT セラミックスの電気的諸特性のばらつき、再現性や信頼性に課題を残していた。そこで本研究では、K₂CO₃ よりも吸湿性の低い KHCO₃ を用いて BKT セラミックスを作製し、上記課題の解決を試みた。具体的には、KHCO₃ を用いて BKT の組成比を厳密にコントロールした (Bi_{1/2}K_{(1+x)/2})TiO₃ [BKT-K10000x (10000x = -10~100)]セラミックスを作製した。また、それらの電気的諸特性の評価を行い、K 量と諸特性がどのように関係するのかを調査するとともに、粒子配向型 BKT セラミックスも作製し、圧電的諸特性の改善も試みた。

(2) インジェクター用アクチュエータの実用化には、一般に変位量増大のため積層構造化が必要不可欠である。積層体とは、BKT セラミックスと内部電極とを積層構造にしたものであり、まず積層体を作製するためには内部電極と BKT セラミックスとの相性について考える必要がある。BKT などのビスマス系材料は、低コストな Ni 内部電極との同時焼成(還元焼成)が出来ない。そのため现阶段では、PZT 系積層セラミックアクチュエータに用いられている銀-パラジウム(Ag-Pd)電極がその候補と考えられる。しかし、これまでに BKT セラミックスと Ag-Pd を同時焼成した例は見られず、果たして積層化が可能かどうかについては不透明な状況であった。Ag-Pd を内部電極とした積層体において、十分な特性が引き出されるかについては、BKT のみならずビスマス系セラミックスが抱える共通の問題であり、これに関する知見を得ることは重要な課題であると考えられる。そこで本研究では、銀パラジウム電極(Ag-Pd, 7:3)と BKT セラミックスを用いた積層セラミックアクチュエータを試作し、その磁器的・電気的特性を測定した。これにより、BKT セラミックスの Ag-Pd 電極への適用性について実験的に確認することを目的とした。

3. 研究の方法

BKT セラミックス試料の作製には、純度 99.5~99.99% の Bi₂O₃ や KHCO₃、また粒径が ~0.1 μm の TiO₂ を出発原料として用いた。秤

量は、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{(1+x)/2})\text{TiO}_3$ [BKT-K10000x (10000x = -10~100)]の組成式に基づいて行った。一般的な固相反応プロセスを用いて混合した後、200°Cで4時間、600°Cで5時間、950°Cで4時間それぞれ保持し仮焼を行った。その後粉状に砕いた試料を混合し、成型した後にCIPで150 MPaの圧力を加え、1000~1070°Cで2~30時間本焼し試料を作製した。粒子配向試料はRTGG法を用いて作製した。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 板状粉末(5~10 μm)をテンプレートとして用い、目標組成となるよう原料を秤量した後、シート成形プロセスにて作製した。焼結は無配向同様、仮焼950°C、本焼はHP法で1020~1040°Cで行い、焼成後アニールを1060~1065°C -20 h行った。

作製した試料の結晶構造・格子定数・配向度の決定はX線回折装置(Rigaku RINT2000)を用いて行った。その後、試料を必要な形状に切り出し、銀ペーストを焼付けたものを電極に用いて抵抗率や強誘電性、歪み-電界特性を評価した。また試料の微細構造は試料の破断面に金を蒸着させ、走査型電子顕微鏡(SEM:HITACHI,S-2400)を使用して観察、記録した。また、試料を(33)モード[2×2×5 mm³]に切り出し、銀ペーストを焼き付けた後、圧電性を持たせるためにシリコンオイル中で試料を分極処理(条件例:200°C、4 kV/mm、5min)した。その後、インピーダンスアナライザ(HP 4294A)を用いて、共振-反共振法で小振幅時の試料の圧電特性を評価した。

BKT積層セラミックスの作製は、BKT仮焼粉とスラリーを所定の割合で配合しシート成形をおこない、スクリーンプリントで電極を塗布した後、積層をおこなった。内部電極には、Ag-Pd(7:3)(昭栄化学 ML3963)を用いた。積層数は10層で、積層後の試料寸法はおおよそ7.0×7.0×1.6 mm³である。積層体を最適化した熱処理によりバインダー等の除去を行い、本焼温度1035~1055°Cで10-20時間焼成した。作製した積層体の電氣的諸特性は、引き出し電極として銀ペーストを500°Cで焼付けた後、誘電率、抵抗率の測定、電界誘起歪み測定を通常の方法で行った。

4. 研究成果

(1) KHCO_3 を用いたBKTセラミックス作製

X線回折の結果よりBKT(-10)を除くすべての組成はペロブスカイト単相の結晶構造であった。この結果から異相が発生したBKT-K(-10)を除くすべての組成で今後の測定を行うこととした。またK量を過剰にした組成(10000x = 3.5~100)では1050°Cでの焼成後にセラミックスに変形や溶解が見られたため、各組成の本焼温度はそれぞれBKT-K(-3.5), 0は1050°C、K量を過剰にした組成(10000x = 3.5~100)は1040°Cとした。また密度はK量によらず、相対密度96%~99%程度の高密度なセラミックスの作製であった。これらの結果からK量が微量変動してもBKTセラミックスの物理的な特性に大きな影響がないことがわかった。

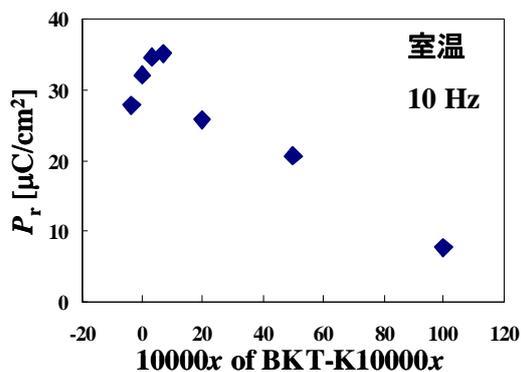


図1 BKT-10000xの残留分極 P_r

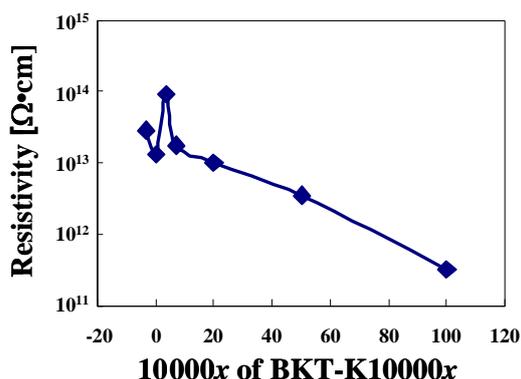


図2 BKT-K10000xの抵抗率 ρ

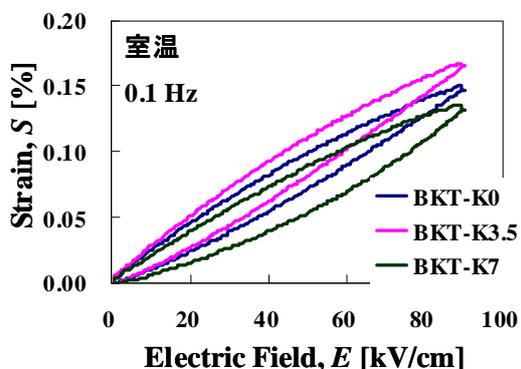


図3 BKT-K0, K3.5, K7の歪み-電界特性

D-Eヒステリシスループの測定結果からBKT-10000xの残留分極 P_r を図1に示す。これより、 P_r の値はBKT-K3.5, 7の組成で35 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度とこれまで報告されてきたBKT系セラミックスの中でも特に高い値を示しており、K量の調整によってBKTセラミックスの持つ高い強誘電性を引き出せることが分かった。図2にBKT-K10000xの抵抗率 ρ を示す。これより ρ 値はBKT-3.5の組成で $9 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$ と最も高く、K量をさらに過剰にしていくと低下していく傾向にある。この結果は図1のK量と P_r の関係性と似た傾向を取っている。この結果からK量を過剰にするとセラミックス内の電荷的中性条件がずれ、その結果、D-Eヒステリシスループから測定

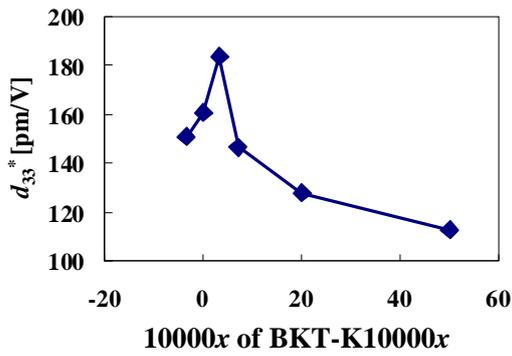


図 4 BKT-K10000x の歪み-電界特性から求めた見かけの圧電定数 d_{33}^*

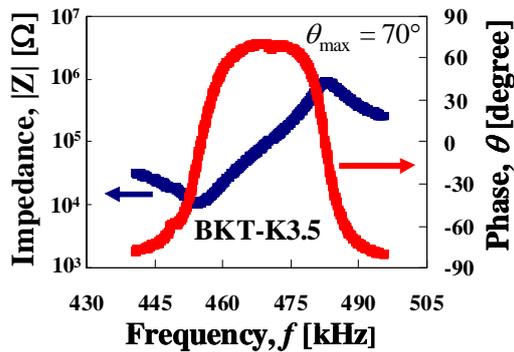


図 5 BKT-K3.5 の共振-反共振特性

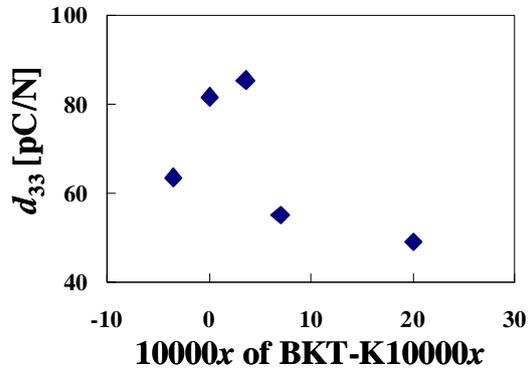


図 6 小振幅圧電特性から算出された BKT-K10000x の圧電定数 d_{33}

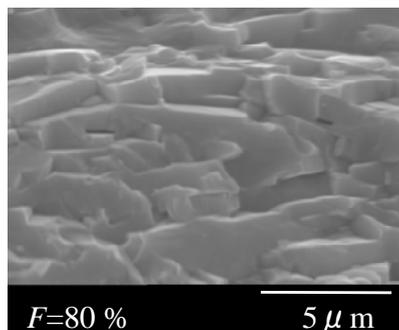


図 7 粒子配向型 BKT セラミックスの断面微細構造

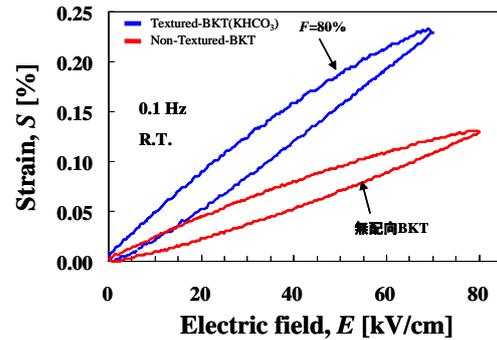


図 8 粒子配向型 BKT セラミックスの電界誘起歪特性

される P_r の値は低下すると考えられる。

図 3 に BKT-K0, K3.5, K7 の歪み-電界特性を示す。また歪み-電界特性から求めた見かけの圧電定数 d_{33}^* と K 量の関係性を図 4 に示す。今回の測定では最大印加電界が同じでも特性に大きく差が出ていることがわかる。この測定方法では電界を印加した際の 90° ドメイン壁の動きに誘起されるひずみも含まれている。そのため、今回の測定で S_{max} が最も高かった BKT-K3.5 の組成は最もドメイン壁が動きやすい組成なのではないかと考えられる。この結果から BKT-K3.5 は BKT-K10000x セラミックスの中で最も欠陥が少なくその結果、抵抗率や P_r 、 S_{max} の向上が起こったと考えられる。

図 5 に分極処理を施した BKT-K3.5 セラミックスの共振-反共振特性と小振幅圧電特性の結果から算出される BKT-K10000x の圧電定数 d_{33} の値を示す。BKT-K0, K3.5 の組成は d_{33} の値からほぼ同等の圧電性を示すことがわかった。しかし BKT-K7 などの他の組成は大きく値が低下した。この結果には歪み-電界特性の部分でも触れたドメイン壁の動きやすさが関連しており、ドメイン壁の動きやすい BKT-K0, K3.5 の組成では分極処理過程で位相反転がしやすく、 d_{33} が高くなった。逆にドメイン壁の動きにくい上記以外の組成は位相反転がし難く、 d_{33} が低くなったと考えられる。以上の結果から、BKT セラミックスの強誘電性や圧電性は微量の K 量の調整により大きく変動することが分かった。この K 量はたいへん微量であることから、 K_2CO_3 を用いて作製した BKT セラミックスにおける電氣的諸特性のばらつきは、K 量のばらつきに起因するものと考えられる。すなわち、高密度 BKT セラミックスを作製し、安定した電氣的諸特性を得るためには微量な K 量のコントロールが重要であると言える。

次に、出発原料に $KHCO_3$ を用いて RTGG 法にて作製した粒子配向型 BKT セラミックスの結果について示す。シート成形プロセス後にシートを積層圧着し、その成形体をホットプレス法(HP)にて $1030^\circ C$ -3h、アニールを $1050^\circ C$ -20 h 行った。破断面の微細構造観察結果(図 7)より、板状粒子が確認され、粒子配向

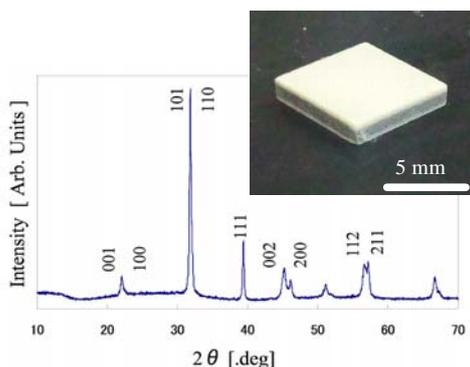


図 9 BKT 積層体の概観との XRD パターン

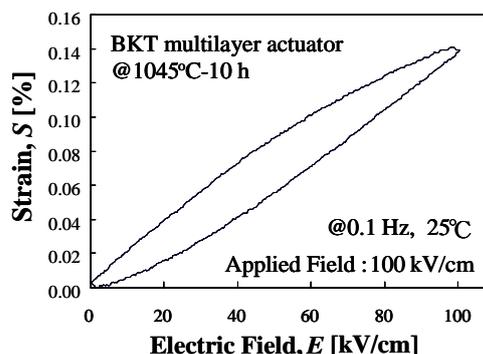


図 11 BKT 積層体の電界誘起歪み特性

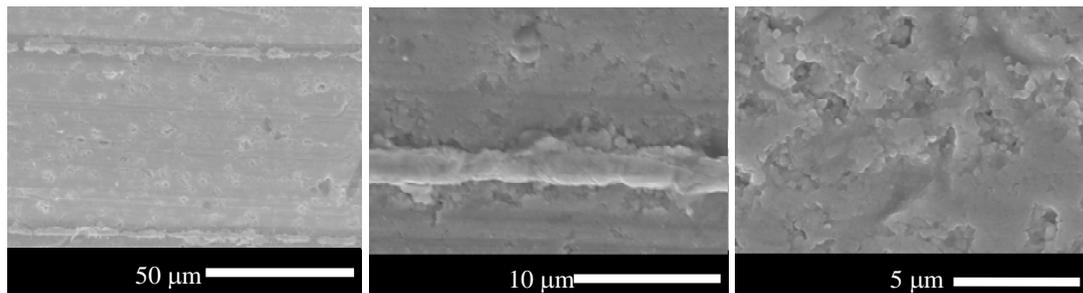


図 10 1045°C-10 h で焼成した BKT 積層セラミックスの破断面の SEM 像

されていることが確認された。また、XRD より求めた配向度 F は、約 80%を示した。得られた配向セラミックスの電界誘起歪み特性は図 8 のようになり、無配向セラミックスに比べて、配向セラミックスでは、より大きく歪んであることが分かった。電界誘起歪み特性から求めた見かけの圧電定数 d_{33}^* は、330 pm/V と比較的大きな値を示した。

(2) BKT と銀パラジウム電極を用いた積層セラミックアクチュエータの試作

図 9 は、1045°C-10 h で焼成した積層体の概観と XRD パターンである。積層体に反りなどは見られず、上下の BKT 層に大きな色の变化は見られなかった。1060°C で焼成した積層体では試料の一部が溶解するとともに反りなどが確認されたが、1035-1050°C で焼成した試料では、写真の概観と同様であった。図 9 は、BKT セラミックス層（上表面部）の XRD パターンで、ペロブスカイト単相を示した。また、他の焼成温度で作製した積層体もすべてペロブスカイト単相を示すことを確認した。図 10 は、1045°C-10 h で焼成した BKT 積層セラミックスの破断面の SEM 像である。高密度の BKT セラミックの緻密なグレインが観察されるとともに、電極が剥がれることなく連続的に存在しているのが確認できた。また、一層あたりの厚みは約 60 μm であることを確認した。さらに、同試料の電極間の BKT セラミックス層でもペロブスカイト単相を示すことを確認した。しかしながら、1050°C-20 h で焼成した BKT 積層セラミックスでは、内部電極の形状が不均一になった様子が観察されるとともに、積層体内部の BKT

層の XRD より、異相が観察された。これらの結果から、良好な内部電極構造を得るためには、出来るだけ低温度で短時間の焼成が望ましいことがわかった。

1045°C-10 h で焼成した BKT 積層体の抵抗率は、 $5 \times 10^9 \Omega \text{cm}$ 程度と比較的高抵抗率を示した。また、測定した比誘電率は室温で 450 程度を示し、バルクの BKT セラミックスと同程度の値であることを確認した。図 11 に電界誘起歪み測定の結果を示す。積層体のトータル変位は 0.98 μm (@100 kV/cm) 程度を示した。測定した歪みから求めた 1 層あたりの見かけの圧電定数は $d_{33}^* = 137 \text{ pm/V}$ (@100 kV/cm) と単板の BKT セラミックスに近い値を示した。これらの結果から、Ag-Pd(7:3) 電極を用いた場合でも、適切な焼成条件で焼成することにより良好な BKT 積層セラミックアクチュエータが作製できることがわかった。粒子配向した BKT の積層体については、研究期間内の作製が困難であったが、現在も研究を進めている。さらに今後は、電極と BKT 反応挙動や拡散挙動などについての詳細な分析や、さらなる BKT セラミックスの低温焼成が望まれる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Hajime Nagata, Shigeki Sato, Yuji Hiruma, and Tadashi Takenaka: Fabrication of Dense KNbO_3 Ceramics Derived from KHCO_3 as a Starting Material, *Applied Physics Express*, (査読有), Vol. 5, (2011) 011502.

- ② Shigeki. Sato, Yuji Hiruma, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: Excess Potassium and Microstructure Control for Producing Dense KNbO₃ Ceramics, (査読有), *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. **37**, (2012) pp. 65-68.
- ③ Hajime Nagata, Nobutaka Yawata, Shigeki Sato and Tadashi Takenaka: Fabrication and Electrical Properties of Mn-Doped KNbO₃ Ceramics Synthesized from KHCO₃ as a Starting Material, *Japanese Journal of Applied Physics*, (査読有), Vol. **51** (2012) 09LD05.
- ④ Fumiaki Kawada, Yuji Hiruma, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka: Key Engineering Materials, (査読有), Piezoelectric Properties and Electric Field-Induced-Strains of Textured (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ Ceramics, "*Electroceramics in Japan XIV*", Vol. **566**, (2013) pp. 50-53.
- ⑤ Kazuya TABUCHI, Hajime NAGATA, Tadashi TAKENAKA: Fabrication and electrical properties of potassium excess and poor (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ ceramics, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, (査読有), Vol. **121**, (2013) p.623-626.
- ⑥ Hajime Nagata, Kazuya Tabuchi, and Tadashi Takenaka: Fabrication and Electrical Properties of Multilayer Ceramic Actuator Using Lead-Free (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃, *Japanese Journal of Applied Physics*, (査読有), Vol. **52**, (2013) 09KD05.
- ⑦ Kazuya Tabuchi, Yuta Inoue, Hajime Nagata and Tadashi Takenaka: Effects of Starting Raw Materials for Fabricating Dense (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramics, *Ferroelectrics*, (査読有), Vol. **457**, (2013) pp. 124-130.
- ⑧ Shinya Someno, Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka: High-temperature and High-power Piezoelectric Characteristics for (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃- based Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Journal of The Ceramic Society of Japan*, (査読有) in press.

[学会発表] (計 11 件)

- ① 田測量也, 井上雄太, 永田肇, 竹中正: 「KHCO₃を用いた(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃の作製と電気的諸特性」第59回応用物理学関係連合講演会, 2012年3月15-18日, 早稲田大学(東京)
- ② Kazuya Tabuchi, Hajime Nagata, Tadashi Takenaka: 「Fabrication and Electrical Properties of dense (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramics Synthesized from KHCO₃ as a Starting Material」The 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 2012年6月26-28日, Yokohama, Japan
- ③ Hajime Nagata, Kazuya Tabuchi, Tadashi Takenaka: 「Fabrication and Electrical

Properties of Dense (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramic」ISAF ECPAD PFM 2012, 2012年7月9-13日, Aveiro, Portugal

- ④ Hajime Nagata, Kazuya Tabuchi, Nobutaka Yawata, Tadashi Takenaka: 「Excess Potassium Effects for Fabricating Dense KNbO₃ and (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramics」IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 2012年9月23-28日, Yokohama, Japan
- ⑤ 井上雄太, 田測量也, 永田肇, 竹中正: 「(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃セラミックスの焼結性に及ぼす出発原料の粒子径効果」第32回エレクトロセラミックス研究討論会, 2012年10月26,27日, 東京工業大学(東京)
- ⑥ Kazuya Tabuchi, Hajime Nagata, Tadashi Takenaka: 「Fabrication and Electrical Properties of Potassium Excess or Poor (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramics」The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics, 2012年12月9-14日, Pataya, Thailand
- ⑦ 田測量也, 永田肇, 竹中正: 「(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃セラミックスのカリウム量の変化による電気的諸特性」日本セラミックス協会 2013年年会, 2013年3月17-19日, 東京工業大学(東京)
- ⑧ Hajime Nagata, and Tadashi Takenaka, Historical Overview and Current Developments of Lead-free Piezoelectric Ceramics, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 10), 2013年6月, Coronado, USA,
- ⑨ H. Nagata, K. Tabuchi, T. Takenaka: 「Fabrication and Electrical Properties of Dense (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Ceramics and Their Multilayer Actuator」The 2nd International Conference on Advanced Electromaterials, 2013年11月12-15日, Jeju, Korea
- ⑩ 田測量也, 永田肇, 竹中正: 「(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃セラミックスの焼結性と電気的諸特性」第23回日本MRS年次大会 2013年12月9-11日, 横浜(神奈川)
- ⑪ 染谷拓巳, 田測量也, 永田肇, 竹中正: 「(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃セラミックスの焼結性及び電気的諸特性に及ぼす添加物効果」日本セラミックス協会 2014年年会, 2014年3月17-19日, 慶応大学(東京)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永田肇 (NAGATA, Hajime)
東京理科大学・理工学部・電気電子情報工学科・准教授

研究者番号: 70339117