

非鉛圧電セラミックスの高機能化に関する研究

産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門 主任研究員

青柳 倫太郎

1. テーマ設定の背景

誘電体セラミックスは大きな誘電率を活かしたキャパシタや圧電性を応用したセンサ、アクチュエータなどの圧電デバイスとして利用されており、エレクトロニクスから自動車用部品まで幅広い産業分野において欠かせないキーマテリアルとなっている。現在使用されている圧電セラミックス材料は有害な鉛を含む $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) を主成分とするため、2000年頃から、環境負荷低減の観点から高性能な非鉛圧電材料の開発が盛んになり、数多くの新材料探索研究が行われている。著者はこれまで、非鉛圧電セラミックスに関し、材料探索だけではなく、セラミックス微構造制御や分極構造制御による高機能化を目指した研究を行ってきた。

2. 素形材分野との関連性

素形材であるファインセラミックスの中でも誘電体を中心としたエレクトロセラミックスはキャパシタ、圧電素子（圧力センサ・アクチュエータ・周波数制御素子など）などとして幅広い分野で使用されており、素形材を“使う”民生用機器分野は当然のことながら、これらを“作る”産業用機器分野においても欠かせないキーマテリアルである。

3. 研究開発の成果

著者はペロブスカイト化合物である NaNbO_3 に着目した研究を行ってきた。ここでは取り組んだ研究のうち（1） NaNbO_3 と BaTiO_3 の固溶体と（2）Li置換 NaNbO_3 に関する研究成果の一部を紹介する。

（1） $(1-x)\text{NaNbO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ 固溶体セラミックスにおいてはBT固溶量と特性の関係を入念に調

べ、 $x=0.09\text{-}0.10$ 付近の組成範囲においてチタン酸バリウム(BaTiO_3)に匹敵する圧電定数を持ちながら BaTiO_3 より 100°C 程高いキュリー温度を示すことを見出した。また溶融塩法による原料粒子の微細化（図1）、微構造制御による特性改善、助剤添加やコンポジット構造の導入による温度特性安定化など特性向上に向けた研究に取り組んだ。微構造制御においては焼結体粒子径と圧電特性に相関があることを確認し、特性を向上させるための指針を得た。またMnやCuといった元素を微量添加することにより相転移温度が変化することを発見し、元素置換による抵抗率改善と特性コントロールを両立させることに成功した。^{1),2)}

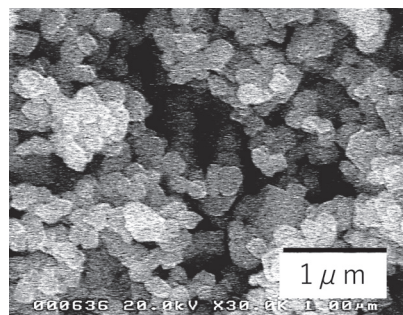


図1 溶融塩法で合成した NaNbO_3 微粒子

（2）Li置換 NaNbO_3 ($\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$: LNN)の詳細な圧電特性を調べ、LNNが高い機械的品質係数 Q_m （圧電共振の鋭さ）を有する圧電材料であることを見出した。また研究の過程でLNNが高い絶縁破壊耐力を持ち、高電界で分極処理を行うと圧電性消失温度が未分極試料のキュリー温度よりも高温になる現象を発見した^{3),4)}。高温X線回折の結果より電界誘起の準安定相が誘起されていることを明らかになった。また、この構造が誘起される条件下で分極処理を行った試料を相転移温度付近でアニールすることにより Q_m が大きく向上する特性向上に成功した（図2）⁵⁾。

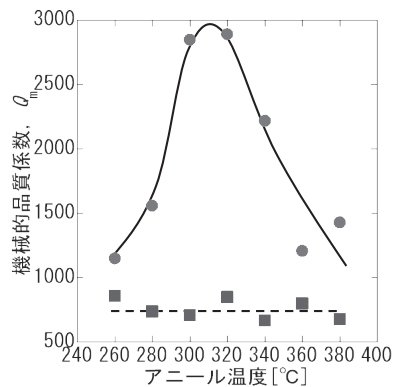


図2 高電界分極処理を行ったLNNセラミックスのアニール温度と機械的品質係数の関係

4. 訴求点

著者は NaNbO_3 を用いた非鉛圧電セラミックスに対して、材料探索、特性評価に関する研究を実施し、その過程でこれまでにないユニークな特性評価技術を開発、非鉛圧電セラミックスの特性評価方法として確立させた。

その例として圧電セラミックスにおける相転移温度や圧電性消失温度の決定方法として共振周波数の温度依存性を評価する測定系を確立し、相転移温度や脱分極温度の測定に活用した¹⁾⁻⁴⁾。また圧電定数 d_{33} の分極処理電界依存特性を正方向・負方向両方の電界印加に対して行うことで、分極反転電界やセラミックス内部に存在する内部電界が評価できることを提案した⁶⁾。図3は図2のアニール前後の試料に対してこの評価を行った結果である。アニール処理により分極反転電界が大きくなり、かつ内部に数kV/mmの大きな電界を生成していることがわかる。アニールにより発生した大きな内部電界と分極反転電界はドメイン構造を安定化させる。このことが機械的品質係数を大幅向上させるメカニズムであると考えている^{5), 6)}。

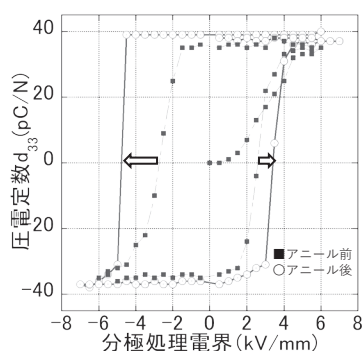


図3 圧電定数の分極処理電界依存特性

謝辞

本成果は著者が名古屋工業大学大学院工学研究科に勤務していた際に得られたものです。関係者および共に実験に取り組んだ研究室の学生諸氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) R. Aoyagi, M. Iwata, and M. Maeda, "Dielectric and Piezoelectric properties of (Na,Ba) (Nb,Ti) O_3 Lead-free Piezoelectric Ceramics" *Key Eng. Mater.*, **445**, (2010) pp. 55-58.
- 2) R. Aoyagi, S. Banno, and M. Maeda, "Synthesis of a sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramic using a submicron-sized NaNbO_3 powder" *Proc. IEEE ISAF* (2014) p. 1.
- 3) R. Aoyagi, A. Takeda, M. Iwata, M. Maeda, N. Nishida, and T. Shiosaki, "Depolarization Temperature Shift of $\text{Li}_{0.08}\text{Na}_{0.92}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics by High-Electric-Field Poling" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, pp. 7689-7692.
- 4) R. Aoyagi, M. Iwata, and M. Maeda, "Piezoelectric Properties and Depolarization Temperature of $\text{NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics" *Key Eng. Mater.*, **388**, pp.233-236
- 5) R. Aoyagi, M. Maeda, T. Yokota, and M. Gomi, "Effects of Heat Treatment after Poling on Dielectric and Piezoelectric Properties in $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.94}\text{NbO}_3$ Ceramics" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, (2013) 09KD12.
- 6) T. Ohashi, R. Aoyagi, M. Maeda, and M. Iwata, "Electrical Properties and Polarization Reversal in (Li,Na) NbO_3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics" *Key Eng. Mater.*, **485** (2011) pp.69-72.