



東北大学

平成 21 年 5 月 1 日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

環境調和型“無鉛”圧電セラミックス均一微粒子の合成  
～ニオブ酸アルカリ金属塩粒子の新規製造法開発～

(説明)

多元物質科学研究所の村松淳司教授・蟹江澄志准教授と、材料合成メーカー、焼結体メーカー、デバイス実装メーカーの共同研究チーム（企業名は confidential）は、各種センサや超音波振動子、パーソナルコンピュータの液晶バックライト用トランス、インクジェットプリンタ用ヘッド部品材料として使用する圧電セラミックス用ニオブ酸アルカリ金属塩粒子の、サイズと形態の精密制御技術を実現する、新しい大量液相合成法を開発した。

そのような圧電セラミックスとしては、現在 P Z T 系などの鉛系材料が主流であるが、鉛系材料は有害な酸化鉛を大量に含むことから、例えば廃棄の際における酸化鉛の流出による環境汚染が懸念されている。そこで、従来の鉛系材料に代替できる実用可能な、鉛を全く使わない、無鉛圧電セラミック材料の開発が強く求められている。

近年、比較的良好な圧電性を示す無鉛系セラミック材料として、ニオブ酸アルカリ系の圧電セラミックスが注目されており、通常固相法で合成されるが、それではナノレベルで原料粉体を均一に混合すること、結晶子サイズや粒界を厳密に制御することはきわめて困難であった。特に粒界は圧電特性や強度などに大きな影響を及ぼすことから、粒界を制御することは圧電セラミックスの特性向上に不可欠であり、粒界の制御が充分でない材料を使用した場合には製品の欠陥や特性の低下等に繋がるおそれがあった。

また一方、従来の液相法においては粒子が凝集するという問題があり、また得られる粒径や形態が均一に成るよう制御することも一般的には困難であり、従来法では粒子のサイズや形状を制御できない点が問題であった。これらの現状を鑑み、大量生産に適した方法であって、粒子の凝集を防ぎ、粒界や粒径を制御できるニオブ酸アルカリ金属塩粒子の製造方法、及び粒子サイズや形状の均一性が高いニオブ酸アルカリ金属塩微細粒子の開発が望まれていた。

今回の研究成果は、アルカリ金属の中でも、ナトリウムとカリウムを特定の比率で組み合わせることにより、均一なサイズと特殊な形状を有する二次粒子からなるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を再現性良く合成できることを見出し、すでに安定供給可能な大量合成とサンプル出荷に向けて準備を進めている。また、予備実験の結果、圧電特性はデバイス可能な動特性結果を得ており、具体的な圧電セラミック材料への応用段階に入っている。

(概要説明)

1. 液相系における単分散微粒子作成技術である“ゲルゾル法”を用いて、非鉛”圧電セラミックス用、均一新規ニオブ酸アルカリ金属塩微粒子の大量製造法開発を試みた。
2. 粒子は、(1) ニオブ含有溶液とナトリウムとカリウムを含むアルカリ溶液とを混合し、懸濁液を調製する、(2) 得られた懸濁液を100℃付近で1日程度静置する、(3) 静置後の懸濁液を200℃程度で数時間ソルボサーマル反応させる、(4) 反応後の懸濁液からニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を回収することで得られる。
3. 粒子は約5  $\mu\text{m}$  程度のサイズであるが、10~100 nm 程度のナノ粒子が積層して1つの粒子を構成しているように見える(写真1)。ところが、粒子の中は連続的で、一つの単結晶を組織するような特異な構造になっていることがわかる(写真2)。これは本来単結晶になるところ、ナトリウムとカリウムのイオン半径の違いにより、より表面に近いところで結晶成長時に大きな歪み生じ、あたかも積層化したように見えるのではないかと考えている。
4. 本研究の特徴は、合成法がシンプルであること(通常の水熱あるいはソルボサーマル合成で特殊な装置は不要)、大量合成法であることから実用化に直結していること、低温焼成が可能であること、優れた圧電特性を示すこと、セラミック材料の緻密化が容易であること、積層化する際のスラリー調製が容易であること、などである。
5. 本プロジェクトにより出願・出願予定特許数は、国内2件である。

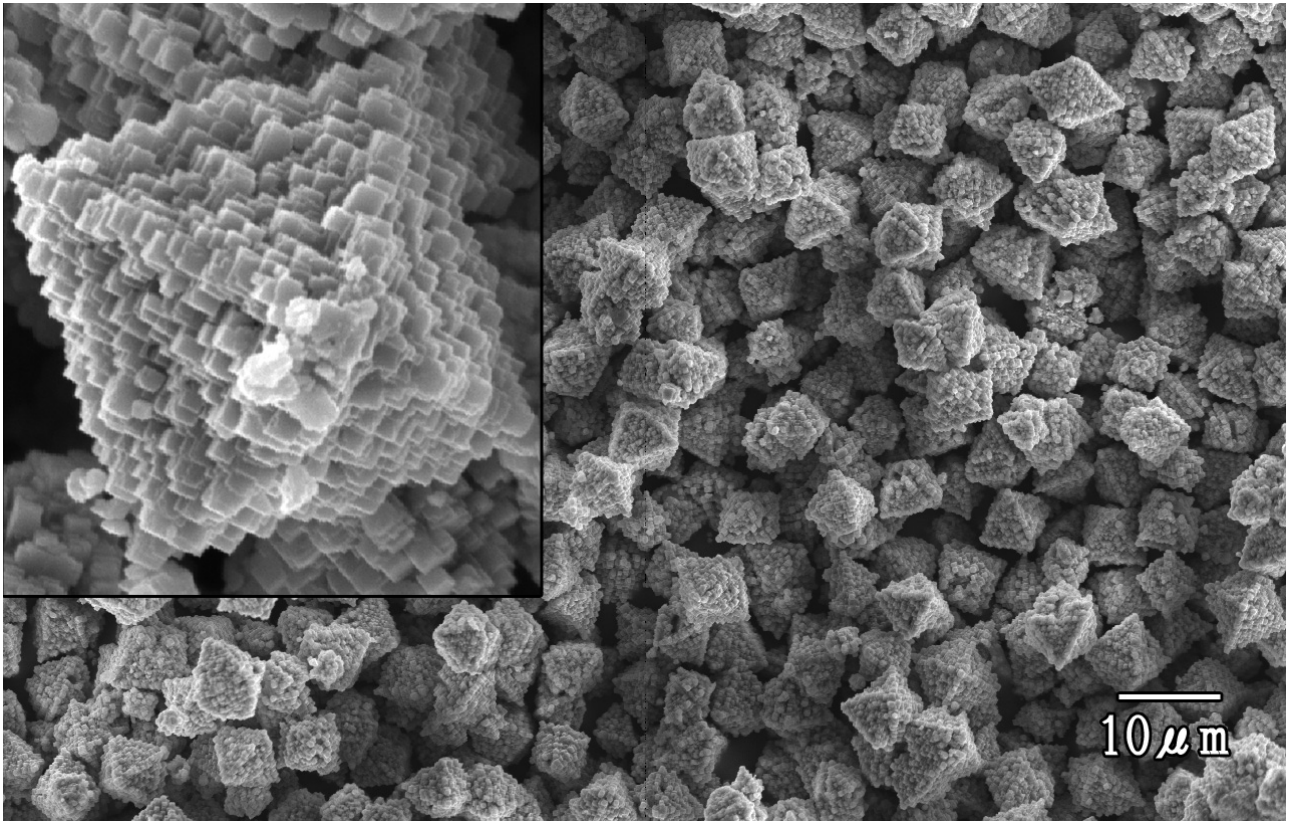


写真 1： ニオブ酸アルカリ塩微粒子の高分解能走査電子顕微鏡写真。左上は1粒子のクローズアップ像。

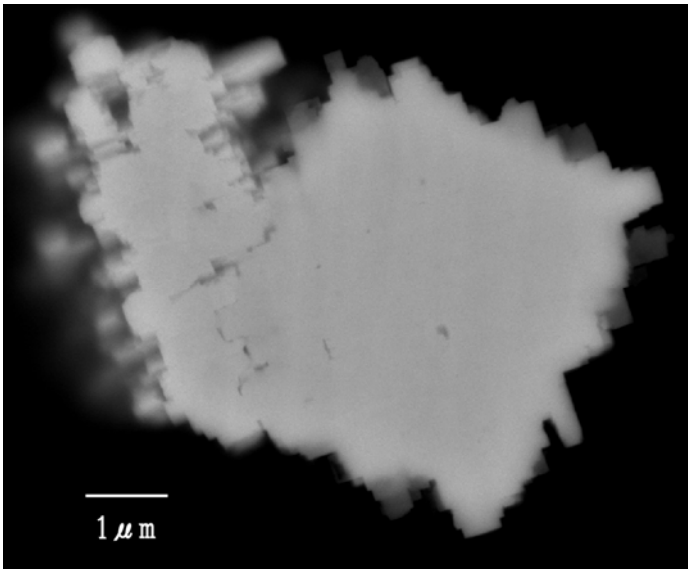


写真 2： ニオブ酸アルカリ塩微粒子断面の高分解能走査電子顕微鏡写真。

#### ◆ 圧電セラミックス

圧電セラミックスは電気から機械（機械から電気）への変換素子としての機能を持つもので、代表的な応用製品として、セラミックフィルタや圧電ブザーがラジオ、テレビ、パソコンなどの身近な機器に汎用されている。最近では、微小な機械振動を検出するためのセンサやナノメータオーダの位置制御を行うアクチュエータに圧電セラミックスを用いたものが開発されており、マイクロエレクトロニクスの領域でも無くてはならない材料になりつつある。それらの最終製品としては、液晶テレビなどのバックライト用インバータや、コピー機、ファクシミリなどのOA機器、マイナスイオン発生器として身近な家電製品に多く用いられている。さらに、自動車においても、ロックセンサ、電子制御燃料噴射ポンプ、車両安定制御用加速度センサ、圧力センサ等に圧電セラミックスが多数使用もしくは今後の使用が期待されている。

#### ◆ PZT

チタン酸ジルコン酸鉛 (Lead zirconate titanate, PZT) は三元系金属酸化物であるチタン酸鉛とジルコン酸鉛の混晶である。組成式は  $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  で、 $x = 0.525$  付近に正方晶と菱面体晶とのモルフォトロピック相境界が存在し、その近傍の組成において最も大きな圧電特性を示す。結晶構造はペロブスカイト構造であり、巨大な誘電率および圧電性、強誘電性をもつ。その大きな圧電性からアクチュエータやセンサなどの圧電素子に多く用いられている。ただし、近年、鉛の有毒性から PZT 使用の低減が求められており、PZT に代わる、非鉛圧電セラミックスの開発が急務の課題となっている。

#### ◆ 固相法

原料となる複数の原料粉体を機械的に混合又は混練した後、ペレットに成型し、焼成する工程を経る方法である。この固相法では、一般に入手できる原料粉体の粒径がそもそも数mm～数 $\mu\text{m}$ 程度のものであることも多く、ナノレベルで原料粉体を均一に混合することは絶対に無理であった。また原料粉体を高温で焼成する際には、原料粉体本来の構造からペロブスカイト構造結晶への構造の変化を伴うこともあり、固相法では結晶子サイズや粒界を厳密に制御することは困難であった。特に粒界は圧電特性や強度などに大きな影響を及ぼすことから、粒界を制御することは圧電セラミックスの特性向上に不可欠であり、粒界の制御が充分でない材料を使用した場合には製品の欠陥や特性の低下等に繋がるおそれがあった。

#### ◆ ゲルゾル法

東北大学多元物質科学研究所の杉本忠夫名誉教授、村松淳司教授が開発した、全く新しい微粒子合成法で、ゾルゲル法とは違う。濃厚な金属水酸化物ゲルを直接前駆体とする液相からの超濃厚系微粒子合成法で、濃厚ゲルが粒子のブラウン運動を抑制して凝集を防ぎ、ゲル網から供給される前駆体により粒子は成長する。得られる粒子は単分散粒子であることが多い。

T. Sugimoto, K. Sakata, and A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.* **159**, 372 (1993).他

#### ◆ 単分散粒子

サイズ、形態、構造等が均一な粒子群のことを言い、それらが揃っていることから指向性の高い性質が出現する。

(お問い合わせ先)

東北大学多元物質科学研究所

担当者： 所長補佐・教授 村松淳司

mura@tagen.tohoku.ac.jp

Tel : (022)217-5163

(関連資料)

## 環境調和型“非鉛”圧電アクチュエーター開発ストーリー

