

環境に優しい高性能非鉛圧電材料を発見

—圧電材料の王者であるPZT 鉛材料を超える—

平成21年12月10日

独立行政法人 物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）センサ材料センター（センター長：羽田肇）の任 暁兵グループリーダーらは、世界初となる環境に優しく、かつ高性能の非鉛圧電材料の開発に成功した。この材料は、50年間広く使用されてきた鉛圧電材料PZT¹⁾の圧電特性を初めて超えた。それと同時に、高性能の非鉛圧電材料の理論も提唱し、更に良い非鉛圧電材料の発見に繋がる可能性も秘めている。この一連の成果で、「有害な鉛は高い圧電特性に必須」という神話を破ることとなり、世界規模で鉛圧電材料の代替に拍車をかける可能性が期待される。
2. 圧電材料は電圧を加えると伸縮し、逆に力を加えると電圧が発生するエネルギー変換機能を持っているため、様々なセンサやアクチュエーターに応用される重要な物質群である。これらの材料の王者は50年間に亘り使用され続けてきた鉛系圧電材料——PZTであり、携帯電話、パソコン、テレビ、自動車など数多くの家電製品・汎用工業製品から原子間力顕微鏡やロボットなどのハイテク製品まで、広く使用されている。しかし、鉛圧電材料は有毒な鉛を大量に含むため、環境問題や人体への影響が強く懸念され、厳しく規制されつつある。そのため、非鉛圧電材料の開発は世界的に喫緊の課題となっている。しかし、これまで多くの研究努力にもかかわらず、非鉛圧電材料の圧電特性は鉛圧電材料に及ばず、高性能を持つソフトPZT²⁾に程遠い状況であった（半分程度まで）。この状況で産業界が待望している鉛圧電材料の代替となる材料は長い間実現されず、「有害な鉛は高い圧電特性に必須」という悲観的な神話が広がっている。
3. 任グループリーダーらは、新しい非鉛圧電材料BZT-BCT（チタン酸ジルコ酸バリウムカルシウム）を開発し、高性能のソフトPZTを超える圧電特性（圧電定数 $d_{33}=620\text{pC/N}^3$ ）を世界で初めて実現した。更に、この非鉛圧電材料の高い圧電特性の起源を明らかにすることにより、高性能の圧電材料の理論を提唱した。この理論は更に良い非鉛圧電材料の創製に指針を与えることとなり、今後多くの高性能非鉛圧電材料の発見に繋がる可能性を秘めている。
4. 今回の研究成果によって、「有害な鉛は高い圧電特性に必須」という神話を破ることとなり、環境性と高性能が両立できる非鉛圧電材料は可能であることを示すと共に、新しい理論で、更に良い特性を持つ非鉛圧電材料を発見する可能性を秘めている。これらの高性能非鉛圧電材料は世界的規模で鉛圧電材料の代替に向けて拍車をかける可能性がある。
5. 本研究の成果は近日米国物理学会誌 Physical Review Letters に発表される予定であり、今回開発された非鉛圧電材料及び製造方法は国際特許出願済となっている。

研究の背景

圧電材料は現代社会及び我々の生活に欠かせない存在である。これらの材料は、機械エネルギー（力と変位）と電気エネルギー（電荷、電圧）を変換できるスマートな効果を持っているため、幅広い分野で応用されている。我々の身の回りには携帯電話、パソコン、テレビ、自動車などの家庭製品から医療用磁気共鳴画像装置（MRI）、原子間力顕微鏡などハイテク製品まで浸透している。圧電材料がなければ我々の現代生活が成り立たないほどである。

しかし、上記の幅広い応用をサポートしている圧電材料の9割以上は、有毒な鉛を大量に含有する鉛系圧電材料——PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）である。50年代に発見された以来、PZT圧電セラミックスは高い圧電特性および低い製造コストで圧電の世界を半世紀に亘って支配してきており、圧電世界の揺るぎない王者である。

一方、近年、世界的に環境問題の悪化及び環境意識が高まっている中、欧州、日本、アメリカ、中国などを始め、世界的規模で有害元素を厳しく規制しつつあり、鉛も規制の対象となっている。従って、PZTに匹敵する非鉛圧電材料の開発は世界的に喫緊の課題になっている。この背景に、近年非鉛圧電材料に関して多くの研究が行われ、圧電特性は少しずつ向上しているが、PZTに未だ及ばず、特に高性能を持つソフトPZTに程遠い状態である（半分以下）。このため産業界が待望しているPZTの代替は長い間実現されず、「高い圧電特性を実現するには有害な鉛は必須」という悲観的な神話が一部の研究開発者の間に蔓延しつつある。この状況で、本来PZTも使用禁止の対象になるはずだが、匹敵する非鉛圧電材料が存在しないため、PZTへの規制は暫定的に免除されていて、我々の生活は当面有害なPZTに頼らざるを得ない状況にある。

従って、PZTに匹敵する高性能を持つ非鉛圧電材料の開発は世界的にも環境問題に係る大変重要な課題であり、成功すれば、PZT規制への暫定免除措置が外される可能性があり、PZTに頼る圧電産業界を変貌させる可能性も秘めている。

成果の内容

長い間、高い圧電効果を得る基本的な方法として、圧電材料の状態図上で2種類の異なる強誘電相の境界を形成させ、この境界（「morphotropic相境界（MPB）」と呼ばれる）組成で高い圧電効果が現れると知られている。PZTのような鉛系の高い圧電効果もこの境界組成で発見されていた。非鉛圧電材料においてもこのようなMPBが存在しており、MPB組成で高い圧電効果が期待されてきたが、これまでの非鉛材料において検討されたMPB組成の圧電効果は低く、PZTに遠く及ばなかった。なぜこの違いがあるかは解明されていなかった。この基本的な問題が解明されていないため、非鉛系で高性能の圧電材料の実現はできなかった。

任グループリーダーらは、新しい理論を提唱し、この重要な問題を解明し、この理論に基づいて新しい非鉛圧電材料系を設計し、その結果、PZTの最高峰のソフトPZTを凌駕する圧電特性を実現できた。

新しい理論は「三重臨界点³⁾（tricritical point）を持つMPB理論」と呼ばれている。この理論によると、MPB境界線は立方相—菱面体相—正方相の三重臨界点を持つ場合、MPB組成で高い圧電特性を有する（図1）。この条件を満足するすべてのMPB材料系において高い圧電効果が期待され、PZTはこの条件を満たした一つの例に過ぎない。つまり、高い圧電効果は鉛と無関係である。これまでの非鉛圧電材料のMPBは三重臨界点を持っていないため、ソフトPZTのような高い圧電効果は実現できなかった。

この理論に基づいて、新しい非鉛系 BZT-BCT ($\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3-(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ の略、つまり、チタン酸ジルコン酸バリウムとチタン酸バリウムカルシウムの固溶体) を設計した。この系の状態図 (図 2) に三重臨界点 (tricritical triple point) による MPB が存在しており、MPB 組成の 50%BCT では室温での圧電定数 d_{33} は 620pC/N という非常に大きい値が得られ、図 3 で示したように、この値はこれまでの非鉛圧電材料より 2 倍から数倍大きい (図 3 の左側)。また、PZT ファミリと比較してもこれまで最高圧電特性を持つソフト PZT (PZT-5H) を超える最高水準である (図 3 の右側)。

逆圧電効果 (つまり、電場による変形) についても、50%BCT はすべての PZT 材料を凌駕している。図 4 で示すように、500V/mm 電圧を加えた時の変形量について、非鉛材 50%BCT はこれまで最高特性を持つソフト PZT (PZT-5H) を含めすべての PZT を超えていた。

波及効果と今後の展開

今回の新しい理論は、今後さらに良い高性能非鉛圧電材料の設計開発に指針を与えると考えられる。また、今回の研究で発見された高性能非鉛圧電材料は PZT の鉛禁止法律における免除待遇を外すことに繋がる可能性もあり、世界的規模で PZT の代替に拍車をかける可能性が期待される。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
独立行政法人物質・材料研究機構
広報室 TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構
センサ材料センター
センサ物理グループ グループリーダー
任 暁兵 (にん ぎょうへい)
TEL: 029-859-2731
FAX: 029-859-2701
E-mail: ren.xiaobing@nims.go.jp

用語解説

1) PZT

チタン酸ジルコン酸鉛 (lead zirconate titanate) の略称。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。

2) ソフト PZT

PZT ファミリの中で圧電特性の高いもの。

3) 圧電定数 d_{33} (単位は pC/N)

圧電特性を表わす最重要なパラメーター。物理的な意味は試料の表面に 1 ニュートンを加えたときに得られた表面電荷数。単位は pC/N (ピコクローン/ニュートン)

4) 三重臨界点

不連続相転移が連続相転移に移り変わる臨界点を指す。今回の場合は、状態図に立方相－菱面体相－正方相の三つの相が共存した状態はこの条件を満たす。

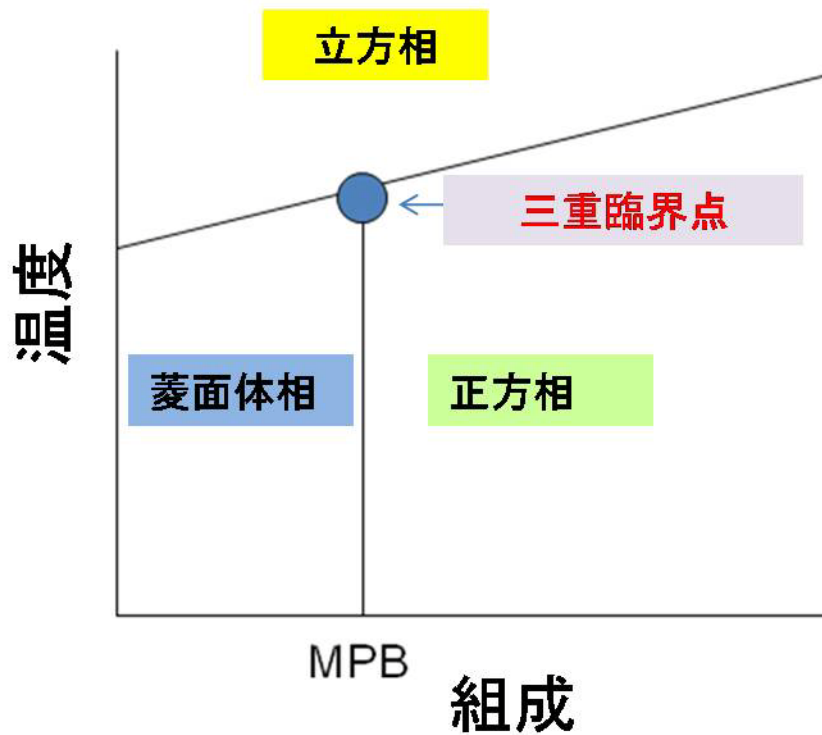


図1 高い圧電効果を得るための条件：状態図に三重臨界点を持つ morphotropic 境界 (MPB) が存在すること。この条件を満たせば、非鉛圧電材料でも PZT 並の圧電特性が期待される。

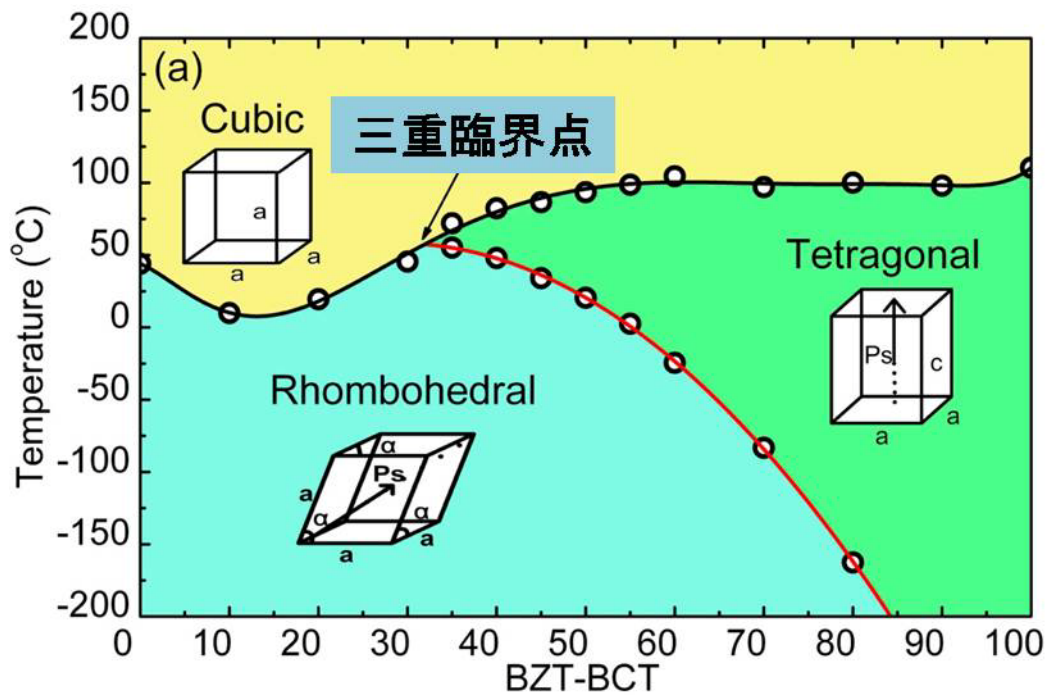


図2 新しい非鉛圧電材料系 BZT-BCT の状態図。三重臨界点を持つ morphotropic 境界 (MPB) が存在する。

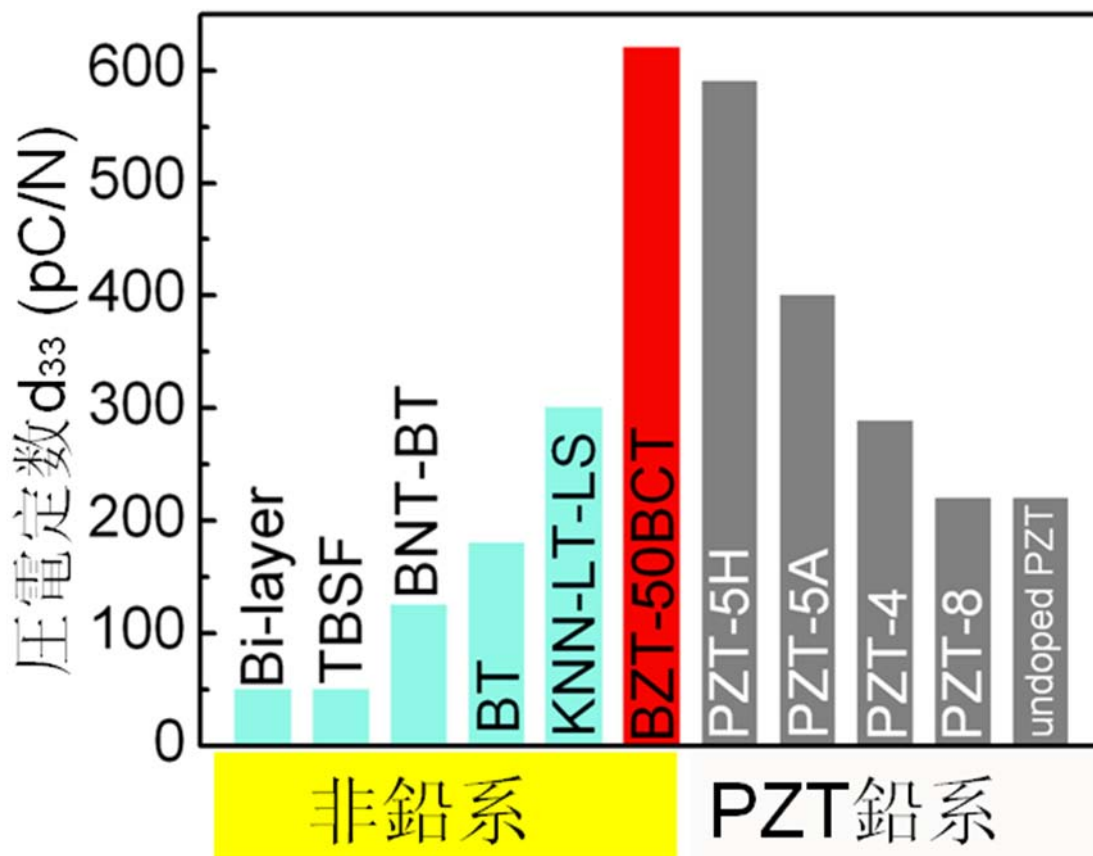


図3 高性能PZTを超える新規非鉛圧電材料BZT-50BCT（即ち50%BCT）の圧電定数 d_{33} とこれまでの非鉛系圧電材料（左側）及びPZT鉛系材料の比較（右側）。

記号の意味：

非鉛系圧電材料の中、Bi-layer=ビスマス層状圧電材料、TBSF=タンゲステンブロンズ型圧電材料、BNT-BT=チタン酸ビスマス・ナトリウム-チタン酸バリウム系圧電材料、BT=チタン酸バリウム系圧電材料、KNN-LT-LS=アルカリ金属系圧電材料。

PZT鉛系圧電材料の中、undoped PZT=無添加のPZT。PZT-8、PZT-4、PZT-5A、PZT-5HはハードPZT（圧電定数は低い）からソフトPZT（圧電定数が高い）までの典型的なPZT材料。

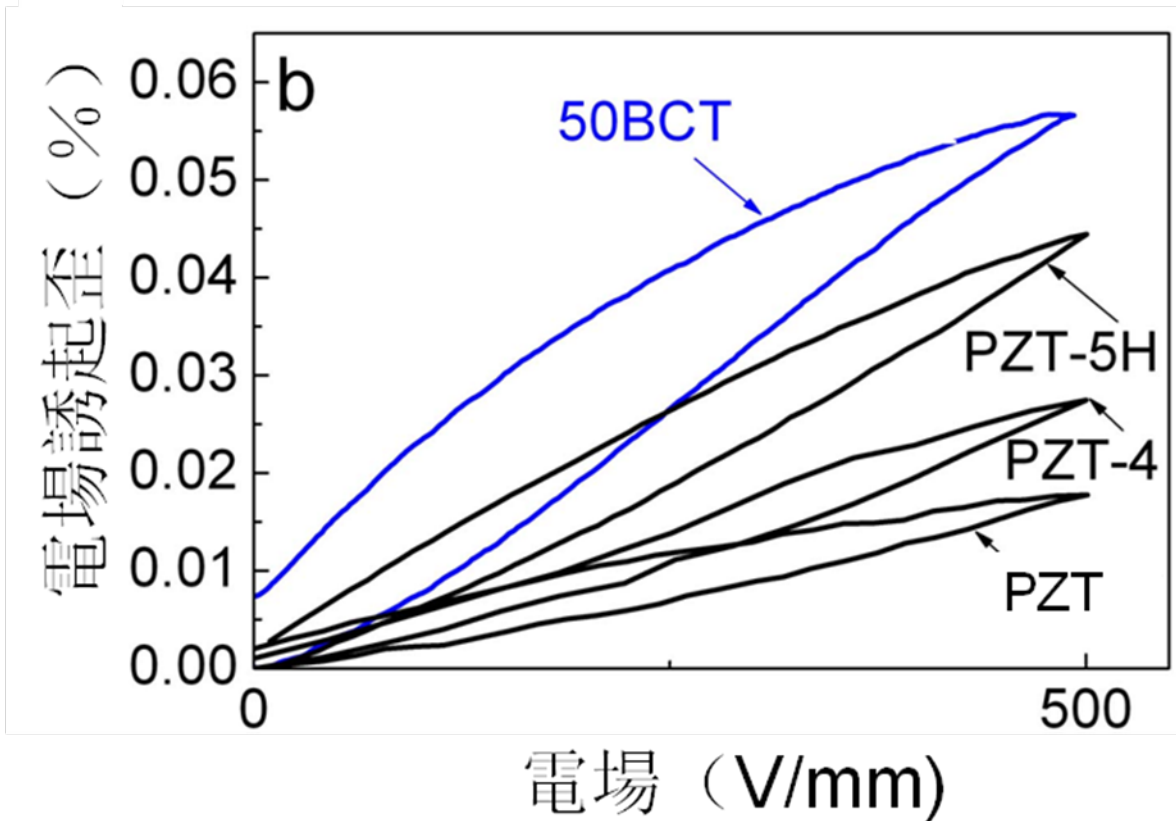


図4 新規非鉛圧電材料BZT-50BCT（即ち50%BCT）の逆圧電効果（電場に誘起した歪）とPZT鉛材料との比較。50BCTはすべてのPZTを超える逆圧電効果を示す。

PZT-5HはPZTファミリーの中に（逆）圧電効果の一番大きい材料。PZT-4とPZTはPZTファミリーの中に中程度及び低い圧電特性を持つ。