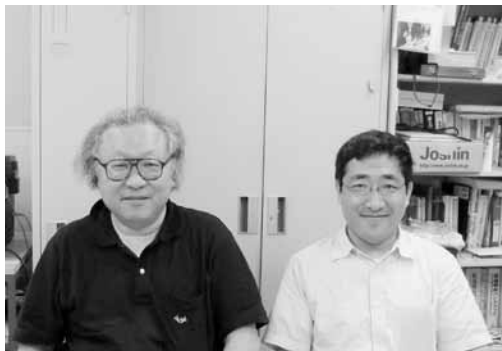




未来のセラミックスを考える

鶴見・武田 研究室～材料工学専攻



鶴見 敬章 教授

武田 博明 准教授

セラミックスとは、人工的に熱処理を施した、金属酸化物を主成分とする無機化合物を指す。セラミックスは今や我々の生活に不可欠なものとなっており、特に、電磁気に関わる性質が利用される電子セラミックスは、電化製品には必ずといってよいほど用いられている。

鶴見・武田研究室では、学生個人ができるだけ自由に研究するという形式をとり、さまざまな研究を行っている。本稿では、研究室で行われている多くの研究のうち、非鉛圧電セラミックスと人工超格子を用いた誘電体についてお話を伺った。



ペロブスカイト構造

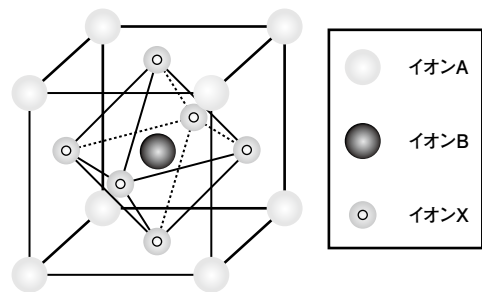
鶴見・武田研究室では、電子セラミックスについて研究している。電子セラミックスとは、電磁気に関係する性質が利用されるセラミックスのことを指す。電子セラミックスが示す性質の例として、導電性、絶縁性、磁性、そして後述する圧電性や強誘電性などがある。研究室では、電子セラミックスのもつ性質を調べ、より高性能な電子セラミックスを開発する研究を行っている。

鶴見・武田研究室の研究している電子セラミックスには、ペロブスカイト構造という結晶構造をとるものが多く、この特殊な構造からさまざまな電磁氣的性質が生み出される。そこで、ペロブスカイト構造の性能を活かした材料の開発研究について紹介する前に、ペロブスカイト構造のもつ特徴について説明する。

ペロブスカイト構造は、一般的にイオン A、B、X を用いた ABX_3 という組成式で表される。この組成をもつ物質のうち、イオン B の大きさがイオン A に比べて小さい場合にペロブスカイト構造をとる場合がある。ペロブスカイト構造をもつ結晶の単位格子は立方体に近い形で、八つの頂点にイオン A が、六つの面の中心にイオン X が、

格子の中心部にイオン B が存在する (図 1)。ペロブスカイト構造の特徴は、イオン B がイオン A に比べて小さいので、イオン B が動くことができ、結晶格子の中心からずれた位置に存在することができることだ。

これにより、人間が手を加えることなく正負の電荷の重心が分かれた状態 (自発分極) となり、この自発分極の向きが外部の電場により反転できる、いわゆる強誘電性が生じる。強誘電性をもつ



イオンAに比べてイオンBが小さいため、イオンBが動くことができる

図 1 ペロブスカイト構造

物質は非常にさまざまな性質をあわせもつ。例えば、熱エネルギーを加えると、与えたエネルギーに応じて電圧を生じるという性質や、特定の方向から圧力を加えると、圧力に応じて電圧を生じるという性質がある。前者を焦電性、後者を圧電性

と呼び、ペロブスカイト構造をもつ物質の一部は焦電性や圧電性をもつ。

鶴見・武田研究室ではこの構造をもつ物質を主に扱っており、中でも特に圧電性に関連した研究を多く行っている。

鉛フリーへの挑戦

電子セラミックスの中には、圧力を加えて変形させると電圧が生じ、逆に電圧をかけると形状が変化するという現象を引き起こすものがある。これらの現象を圧電効果と呼び、圧電効果を生じる性質を圧電性と呼ぶ。この性質が利用されるセラミックスは圧電セラミックスと呼ばれ、スピーカー、ガスコンロの着火装置、ジャイロセンサ、インクジェットプリンタなど幅広い用途に用いられている。

圧電セラミックスがこのような性質をもつ理由について説明する。圧電セラミックスは、結晶格子が変形するとき、結晶格子内にあるイオンの位置関係が変化することで電圧を発生する。例えば、図2のような結晶格子に矢印方向の力を加えた場合、正に帯電した部分と負に帯電した部分が引き伸ばされることで結晶の一部が正に帯電し、一部が負に帯電する分極という現象が起きる。分極によって生じる電界の大きさは各格子では非常に小さいが、電界の向きが格子ごとに打ち消されなければ、結晶に電圧が生じることになる。

一般的に、製作した直後の圧電セラミックスにおいては、セラミックス内部の自発分極の向きはバラバラである。このままでは、外部に現れる分

極が打ち消されてしまい、圧電性は発揮されない。通常、製作したセラミックスに高電圧を加える分極処理という処理を行うことで、圧電性をもたせることになる。

圧電セラミックスが用いられている例の一つに、インクジェットプリンタのヘッド（インクジェットヘッド）がある。インクジェットヘッドにはインクを微量に吐出する部分が存在し、この部分に圧電セラミックスが用いられている。これは、非常に小さい電圧をかけることで、圧電セラミックスにマイクロメートル規模で非常に精密な動作をさせることができるからである。

現在、圧電セラミックスとしてはPZT (Pb (Zr,Ti) O₃) というペロブスカイト構造のセラミックスが多く利用されている。PZTという名称は、使用されている金属元素Pb、Zr、Tiの頭文字をとった略称だ。現在、欧州には、環境保護のため工業製品に鉛を用いないようにする規制がある。PZTには鉛が含まれているが、PZTより圧電性能が良い代替材料候補が現在まで見つかっていないため、PZTは例外的に使用が認められている。

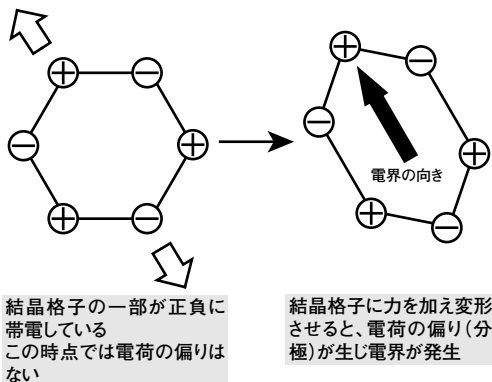


図2 圧電効果の原理

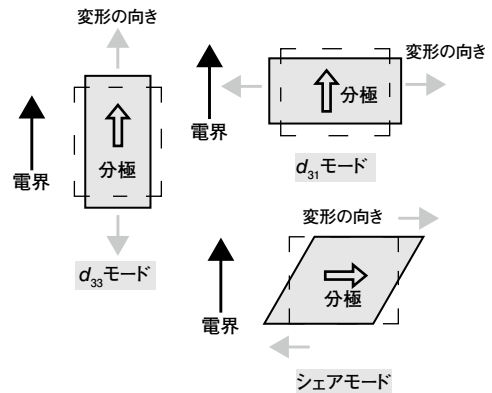


図3 圧電セラミックスの変形形態

鶴見・武田研究室は、KNN という鉛を含まない圧電セラミックスに着目し、その特徴を利用することで、PZT の代替材料となりうることを発見した。KNN とは、(K,Na) NbO₃ で表されるセラミックスで、PZT と同じく使用元素の K、Na、Nb の頭文字を取った略称である。KNN は、PZT の単位格子における Pb 原子を K 原子や Na 原子に、Zr 原子や Ti 原子を Nb 原子に置き換えた構造をしており、PZT と同じくペロブスカイト構造をとる。

KNN についての研究は多くの研究者によって行われているが、経験に基づいて新しい組成を探索したり、再現性の低い外因的な要素を用いて圧電性を向上させたりした結果などが報告されている。これでは、本質的な変化があったとはいえず、「新しい材料」を開発したとはいえない。そこで、鶴見・武田研究室では、これまでと発想を変えて KNN で特異的に高い性能をもつ「シェアモード」に注目したのだ。

ここで、シェアモードとは何かについて説明する。圧電セラミックスに電圧を加えたとき、セラミックスの変形形態（モード）はいくらかの種類に分かれる。従来の圧電セラミックスに主として用いられてきたモードは、図 3 に示すように、電圧をかける方向と圧電セラミックスの歪む方向が一致したもの（d₃₃ モード）や、電圧をかける方

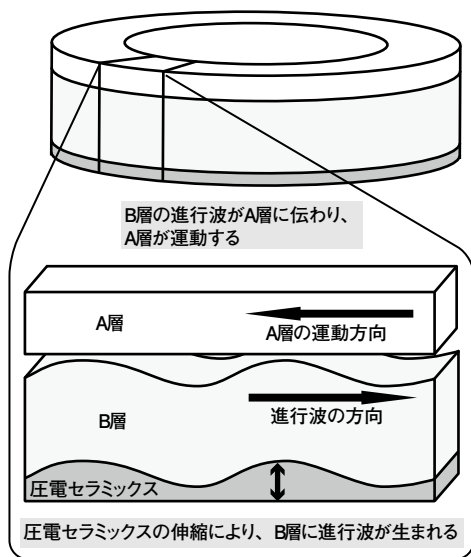


図 4 超音波モータの原理

向と圧電セラミックスが歪む方向が垂直の関係にあるもの（d₃₁ モード）だ。これら二つのモードでは PZT よりも高性能な鉛を含まない圧電セラミックスはこれまで発見されていない。一方、先生らが着目したシェアモードという変形形態は、電圧をかける方向に対して「すべり」と呼ばれる歪みを生じる。このモードであれば、PZT に匹敵する圧電性能をもつ圧電セラミックスを製作することができる。

研究室では、このシェアモードを利用し、KNN をベースとした材料を用いて、企業と共同でインクジェットヘッドを試作した。ヘッドに PZT に加えていた電圧の 2 倍の電圧を加えることで、PZT を用いた時と同等の動作をすることが確認された。このヘッドが実用化されれば、将来、世界中のインクジェットヘッドに鶴見・武田研究室のグループが開発した環境にやさしい素材が使われるようになることが期待される。

また、鶴見・武田研究室では、シェアモードを用いた超音波モータの開発も行っている。ここで紹介する超音波モータとは、円形に並べた圧電セラミックスに順に交流電流を流し、圧電セラミックスを波のように動かすことで、円盤を回転させて動くモータ（図 4）だ。超音波モータという名前は、モータに流す電流の周波数が超音波の領域であることから名付けられた。一般的なコイルを用いるモータと比較すると、超音波モータには多くの利点がある。例えば、圧電セラミックスの運動によってモータを回転させるという原理から、

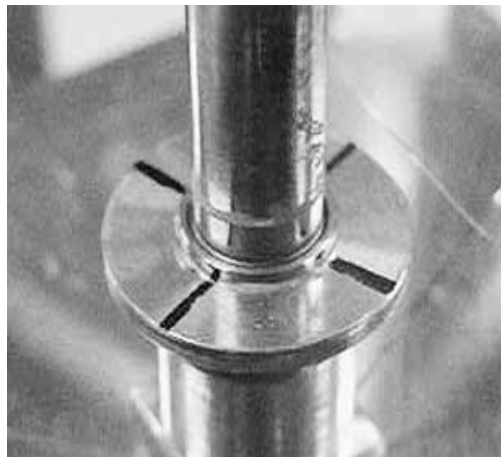


写真 1 シェアモードを利用した超音波モータ

モータの回転と逆向きの力に強いこと、電流を止めたとき圧電セラミックスはすぐに運動を停止することから、ブレーキが必要ないこと、圧電セラミックスは動作が精密であること、磁場を使用しないので、高磁場中でも比較的安定して使用できることなどがある。

研究室のグループは、非鉛圧電セラミックスである KNN を用いて、世界に先駆けて超音波モータ

を駆動させることに成功した(写真1)。超音波モータは、すでにカメラのオートフォーカスやロボットの関節、人工衛星の姿勢制御装置など、幅広い用途に用いられている。人体に無害で、環境にもやさしい非鉛圧電セラミックスを用いて超音波モータを作ること、内視鏡やペースメーカーなど、超音波モータはさらに幅広い用途を獲得することができるだろう。



人工超格子酸化物誘電体

鶴見・武田研究室では、超格子と呼ばれる構造からなる電子セラミックスを製作し、その物性について調べる研究も行っている。

超格子構造とは、二種類以上の結晶格子が積み重なることで、結晶全体としての繰り返し単位が、構成するもととなった物質の繰り返し単位よりも大きくなった構造のことを指す。例えば、結晶構造 A が 3 層、結晶構造 B が 5 層ごとに交互に重なっている構造があるとすると、結晶全体としての繰り返し単位は 8 層分の大きさになり、これは超格子構造と言える。A と B が 10 層ずつ交互に重なっている状態を投影した電子顕微鏡写真が写真2である。

近年、超格子構造をもつセラミックスを人工的に製作することができるようになった。超格子構造は、従来の構造よりもさまざまな状態をとらせることができるという大きな特徴がある。従来のセラミックスは熱処理をする段階で原料が均一に混合されてしまうので、原料の混合比率しか変え

ることができない。これに対し、人工超格子構造のセラミックスは原料の混合比率を変えることができるだけでなく、重ねる層ごとに厚さを自由に変えることで、同じ原料の比率でも異なる性質のセラミックスを製作することもできる。この特徴から、超格子構造は興味深い構造として注目されてきた。先生らは、さまざまな既存の物質を人工超格子にすることで、高性能な材料を開発する研究を行っている。

先生らは、超格子構造をもつセラミックスを開発する方法として、分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy; MBE 法)という手法を取り入れている。MBE 法とは、層を形成する物質を加熱したり、電子線を当てたりすることで固体を気体にし、基板上で膜状の薄い層にする方法だ。MBE 法に用いる装置は大型のもので、各物質の加熱装置と膜厚センサーをコンピュータで制御することにより、つくりだす超格子構造を原子層レベルで制御することができる(写真3)。

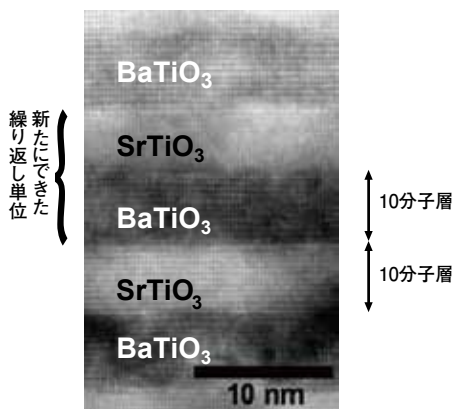
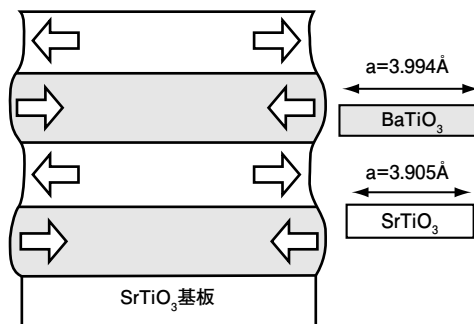


写真2 超格子構造の電子顕微鏡写真



BaTiO₃とSrTiO₃の格子定数の違いにより超格子内の層界面で大きな歪みが生じる

図5 界面による誘電性

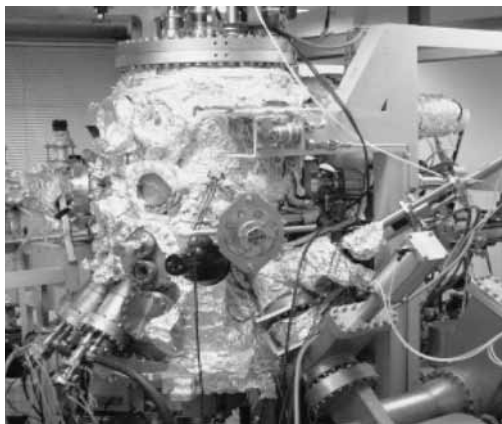


写真3 MBE法の装置

研究室では、これまで述べたペロブスカイト構造をもつ酸化物を用いて、人工的に超格子構造を形成した。材料は、強誘電体であるチタン酸バリウム (BaTiO_3) と、強誘電体ではないが、 BaTiO_3 と構造が類似しているチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) だ。

今回研究室によって製作された人工超格子は、従来の (Ba,Sr) TiO_3 セラミックスに比べ非常に高い誘電率をもつことが分かった。純物質としての BaTiO_3 の比誘電率は最大数千、 SrTiO_3 は数百であるのに対し、人工超格子構造にしたときの比誘電率は最大で三万程度にも達するのだ。

超格子構造にすると誘電率が高くなる理由を説明するために、まずコンデンサに誘電体を挿入すると静電容量が増加する理由について説明する。平行板コンデンサの極板間に誘電体を挿入すると、コンデンサの極板だけでなく、誘電体の表面にも電荷が現れる。このことにより、コンデンサに蓄えられる電荷量が増加することで、静電容量が増加する。電荷が現れる原因は数種類あり、一般的なものとして、電子の移動、イオンの移動、極性分子の回転が挙げられる。一方、今回発見された超格子構造が高い誘電率を発揮できる原因はこれらとは異なる。

前述の通り、鶴見・武田研究室の研究で用いられている BaTiO_3 と SrTiO_3 はいずれもペロブス

カイト構造をとるが、純物質としての単位格子の大きさ (格子定数 a) が異なる。電界を加えると誘電体中のイオンはわずかに移動するが、異なる物質が接している面では歪みが生じる。この面を界面と呼び、電圧を加えたとき、界面に歪みが生じることで大きな分極が生じ、誘電体の表面に多くの電荷が現れることで高い誘電性能を発揮することができる (図5)。 BaTiO_3 / SrTiO_3 系人工超格子が高い誘電率を有している原因としては、 BaTiO_3 と SrTiO_3 の格子定数の違いにより超格子内の層界面で大きな歪みが生じるためであると考えられている。

研究室では、超格子層の繰り返し単位の大きさや材料の混合比率を調節したり、別の材料を用いたりすることで、誘電性能がより発揮される超格子構造を模索している。現在、人工超格子による誘電体は、いくつかの問題が存在するためまだ理論の段階でしかないが、先生らの研究によって、従来のものよりもはるかに高性能な誘電体が開発されることが期待できるだろう。

私たちの身の回りにはセラミックスがあふれている。特に電子セラミックスは、電気に関わる分野において、ありとあらゆる場所に用いられている。環境の世紀とも呼ばれる 21 世紀に、文字通り「新たな一石を投じる」のは鶴見・武田研究室かもしれない。

取材で伺ったお話は、身近にあるさまざまなものの材料であるセラミックスについて学ぶよい機会となりました。末筆となりましたが、お忙しい

中、取材に快く応じてくださった鶴見先生、武田先生、研究室の方々に厚くお礼申し上げます。

(安尾 信明)