

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	積層圧電トランスの製造技術と製品の信頼性に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	山川孝宏
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4645号, 授与年月日:2001年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:水谷 惟恭
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4645号, Conferred date:2001/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

積層圧電トランスの製造技術と
製品の信頼性に関する研究

山 川 孝 宏

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	1
1.3 本論文の構成	1
1.4 既往の研究	2
1.4.1 はじめに	2
1.4.2 圧電トランスの動作原理	3
1.4.3 圧電材料について	4
1.4.4 圧電体トランス用材料の焼結性に及ぼす添加物の影響	5
1.4.5 圧電トランスの作製方法	6
1.4.6 積層の影響	7
1.4.7 形状の影響	8
1.4.8 圧電トランスの破壊挙動	8
第 1 章参考文献	10
第 2 章 PZT 系圧電材料の焼結性および圧電特性に及ぼす Mn, Nb または Sb の 添加の影響	22
2.1 はじめに	22
2.1.1 本章の目的	22
2.1.2 圧電特性について（本論文で用いる語句や記号の説明）	22
2.2 PZT 系圧電体の焼結性及び圧電特性に及ぼす Mn 添加の影響	23
2.2.1 実験方法	23
2.2.1.1 圧電材料粉末の作製	23
2.2.1.2 焼結密度の測定	23
2.2.1.3 焼結収縮の測定	24
2.2.1.4 微構造の観察	24
2.2.2 実験結果及び考察	24
2.2.2.1 MnCO ₃ 量と焼結密度の関係	24
2.2.2.2 MnCO ₃ 添加量による焼結収縮挙動の変化	24
2.2.2.3 MnCO ₃ 添加量と微構造の変化	25
2.2.3 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Mn 添加の影響のまとめ	27
2.3 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Nb, Mn 同時添加の影響	27
2.3.1 実験方法	27
2.3.1.1 圧電材料粉末の作製	27
2.3.1.2 微構造の観察	27
2.3.1.3 焼結収縮挙動の測定	27
2.3.1.4 圧電特性の測定	27

2.3.2 実験結果及び考察	28
2.3.2.1 Nb ₂ O ₅ , MnO 添加量と微構造の関係	28
2.3.2.2 焼結収縮挙動に及ぼす Nb ₂ O ₅ , MnO 添加量の影響	28
2.3.2.3 圧電特性に与える Nb ₂ O ₅ , MnO 添加量の影響	30
2.3.3 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Nb, Mn 同時添加の影響のまとめ	31
2.4 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Sb, Mn 同時添加の影響	31
2.4.1 実験方法	31
2.4.1.1 圧電材料粉末の作製	31
2.4.1.2 焼結密度の測定	31
2.4.1.3 焼結収縮挙動の測定	32
2.4.1.4 微構造の観察	32
2.4.1.5 圧電特性の測定	32
2.4.2 結果および考察	32
2.4.2.1 Sb ₂ O ₃ , MnO 添加量と焼結体密度の関係	32
2.4.2.2 焼結収縮挙動に及ぼす Sb ₂ O ₃ , MnO の影響	33
2.4.2.3 微構造に与える Sb ₂ O ₃ , MnO 添加の影響	33
2.4.2.4 Sb ₂ O ₃ , MnO 添加量と圧電特性との関係	34
2.4.3 PZT 系圧電体の焼結性及び圧電特性に及ぼす Sb, Mn の同時添加の影響のまとめ ..	35
2.5 第 2 章のまとめ	36
第 3 章 PZT-PMN 系圧電材料の低温焼成化とその特性	63
3.1 はじめに	63
3.2 各種添加物の低温焼成効果と圧電特性に対する影響	63
3.2.1 はじめに	63
3.2.2 実験方法	63
3.2.2.1 圧電材料粉末の作製	63
3.2.2.2 焼結密度の測定	64
3.2.2.3 圧電特性測定用試料の作製	64
3.2.2.4 圧電特性の測定方法	64
3.2.3 結果及び考察	64
3.2.4 各種添加物の添加のまとめ	66
3.3 A サイト欠損量の補正	66
3.3.1 はじめに	66
3.3.2 実験方法	66
3.3.3 結果及び考察	66
3.4 PZT-PMN 系圧電体の焼結性に及ぼす Ag, PbO の影響	67
3.4.1 はじめに	67
3.4.2 実験方法	67

3.4.2.1	圧電材料粉末の作製	67
3.4.2.2	焼結密度の測定	67
3.4.2.3	焼結収縮挙動の測定	67
3.4.2.4	微構造の観察	67
3.4.3	結果及び考察	68
3.4.3.1	Ag, PbO の添加量と焼結密度の関係	68
3.4.3.2	焼結収縮挙動に及ぼす Ag, PbO の影響	68
3.4.3.3	微構造に及ぼす Ag, PbO の影響	68
3.4.4	PZT-PMN 系圧電体の焼結性に及ぼす Ag, PbO の影響のまとめ	69
3.5	PZT-PMN 系圧電体の圧電特性に及ぼす Ag, PbO の影響	69
3.5.1	実験方法	69
3.5.2	結果と考察	69
3.5.2.1	比誘電率への Ag, PbO の影響	69
3.5.2.2	径方向電気機械結合係数 K_r への Ag, PbO の影響	70
3.5.2.3	機械的品質係数 Q_m への Ag, PbO の影響	70
3.5.3	PZT-PMN 系圧電体の圧電特性に及ぼす Ag, PbO の影響のまとめ	70
3.6	第 3 章のまとめ	70
	第 3 章参考文献	72
第 4 章	単板圧電トランスの発熱と機械的品質係数 Q_m との関係及び積層圧電トランスの駆動状態における機械的品質係数 Q_m の変化	81
4.1	はじめに	81
4.2	単板圧電トランスの発熱と機械的品質係数 Q_m の関係	81
4.2.1	はじめに	81
4.2.2	実験方法	81
4.2.3	結果及び考察	82
4.2.4	単板圧電トランスの発熱と機械的品質係数 Q_m の関係のまとめ	83
4.3	積層圧電トランスの駆動状態における機械的品質係数 Q_m の変化	83
4.3.1	はじめに	83
4.3.2	大振幅駆動時の Q_m の算出	84
4.3.3	実験方法	84
4.3.3.1	圧電材料の組成および調合	84
4.3.3.2	圧電材料のシート化	85
4.3.3.3	積層圧電トランスの作製	85
4.3.3.4	昇圧比および温度上昇値の測定	85
4.3.4	結果および考察	86
4.3.4.1	大振幅駆動時の Q_m に及ぼす負荷の影響	86
4.3.4.2	大振幅駆動時の Q_m に及ぼす出力電力の影響	86

4.3.5 積層圧電トランスの駆動状態における機械的品質係数 Q_m の変化のまとめ	87
4.4 第4章のまとめ	87
第4章参考文献	88
第5章 圧電特性およびトランス特性に及ぼす分極条件の影響	99
5.1 はじめに	99
5.2 PZT系圧電体材料の絶縁耐圧と電極間距離の関係	99
5.2.1 はじめに	99
5.2.2 実験方法	99
5.2.2.1 粉末の作製	99
5.2.2.2 試料の作製	99
5.2.2.3 破壊電圧の測定	100
5.2.3 結果および考察	100
5.2.4 PZT系圧電体材料の絶縁耐圧と電極間距離の関係のまとめ	100
5.3 圧電特性に及ぼす分極条件の影響	100
5.3.1 はじめに	100
5.3.2 実験方法	101
5.3.2.1 試料の作製	101
5.3.2.2 試料の分極方法及び条件	101
5.3.2.3 圧電特性の測定	101
5.3.2.4 各因子の有意性の解析	102
5.3.3 結果および考察	102
5.3.3.1 全体的な傾向性	102
5.3.3.2 比誘電率 ϵ_r	103
5.3.3.3 径方向電気機械結合係数 K_r	104
5.3.4 材料特性に及ぼす分極条件の影響のまとめ	104
5.4 圧電トランス特性と分極時間との関係	105
5.4.1 はじめに	105
5.4.2 実験方法	105
5.4.2.1 試料の作製	105
5.4.2.2 分極方法及び条件	106
5.4.2.3 圧電特性の測定	106
5.4.3 結果および考察	107
5.4.4 圧電トランス特性と分極時間との関係のまとめ	107
5.5 積層トランスの分極クラックの抑制	107
5.5.1 はじめに	107
5.5.2 分割分極法の適用	108

5.5.2.1	実験方法	108
5.5.2.2	結果および考察	109
5.5.2.3	分割分極法の適用のまとめ	109
5.5.3	1次側分極電界強度の低減によるクラックの抑制	109
5.5.3.1	実験方法	109
5.5.3.2	結果及び考察	109
5.5.3.3	1次側分極電界強度の低減によるクラックの抑制のまとめ	110
5.5.4	積層トランスの分極クラックの抑制のまとめ	110
5.6	第5章のまとめ	110
	第5章参考文献	111
	第6章 積層, および素子形状とトランス特性との関連性	130
6.1	はじめに	130
6.2	積層と比誘電率の関係	130
6.2.1	はじめに	130
6.2.2	実験方針	130
6.2.3	実験方法	130
6.2.4	結果および考察	131
6.2.5	まとめ	132
6.3	焼成雰囲気電極に及ぼす影響	133
6.3.1	はじめに	133
6.3.2	実験	133
6.3.2.1	匣内位置による内部電極の抵抗値への影響	133
6.3.2.2	雰囲気による内部電極微構造への影響	133
6.3.3	結果および考察	133
6.3.3.1	匣内位置による内部電極の抵抗値への影響	133
6.3.3.2	雰囲気による内部電極微構造への影響	134
6.3.3.3	積層と比誘電率の変化の考察	134
6.3.4	焼成雰囲気が電極の特性に及ぼす影響のまとめ	135
6.3	積層数がトランス特性に与える影響	135
6.3.1	はじめに	135
6.3.2	実験方法	135
6.3.3	結果および考察	135
6.3.4	積層数がトランス特性に与える影響のまとめ	136
6.4	素子の外形がトランス特性に与える影響	136
6.4.1	はじめに	136
6.4.2	実験方法	136

6.4.3	結果および考察	136
6.4.4	素子の外形がトランス特性に与える影響のまとめ	137
6.5	第 6 章のまとめ	137
	第 6 章参考文献	138
第 7 章	圧電トランスの信頼性の向上	151
7.1	はじめに	151
7.2	圧電トランスの初期故障確率の推定とその低減	151
7.2.1	実験方針	151
7.2.2	実験方法	152
7.2.3	結果および考察	152
7.2.4	圧電トランスの初期故障確率の推定とその低減のまとめ	153
7.3	圧電トランスの疲労故障確率の推定	153
7.3.1	実験方針	153
7.3.2	実験方法	154
7.3.3	結果及び考察	154
7.3.4	圧電トランスの疲労故障確率の推定のまとめ	155
7.4	撓み振動の影響	155
7.4.1	はじめに	155
7.4.2	実験方法	155
7.4.3	結果及び考察	155
7.4.4	撓み振動の影響のまとめ	157
7.5	第 7 章のまとめ	157
	第 7 章参考文献	158
第 8 章	まとめ	169
8.1	全体のまとめ	169
8.1.1	圧電トランスに適した材料について	169
8.1.2	圧電トランスの作り方および形状について	169
8.1.3	圧電トランスの信頼性の向上について	170
8.2	今後の課題	170
8.2.1	材料に関して	170
8.2.2	作り方・形状に関して	171
8.2.3	信頼性に関して	171

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

セラミック圧電トランスは今から 40 年以上も前に発明され [1] , その後細く長く研究され続けている. 20 年ほど前に, テレビ受像機用の昇圧用トランスとしての応用が試みられ, 試作品まで作られていながら, 壊れ易い, コストが高いという理由で結局実用化には至らなかったという経緯はよく知られている [2] .

一方, 最近になって液晶モニター一体型ノートパソコンが普及し始め, 液晶モニターのバックライトに用いられる小型の蛍光灯 (冷陰極管) の高圧駆動源として圧電トランスを利用しようという気運が高まっている. ノートパソコンはより薄く, 軽く, という方向で新製品が開発されており, 電源部分を薄く出来る (電源モジュールの低背化が高い効率を維持したまま可能) , ということが圧電トランスに注目が集まっている理由である.

ノートパソコン用の圧電トランスは小型で済むためコストの問題は解決し易いとしても, 依然として “壊れ易い” ということに対する抜本的な改善方法は提案されていない. 圧電トランスに関して “なぜ壊れるのか” , “どうすれば壊れにくくなるのか” といったことを主眼にした報告は少なく, 量産工程で作られた圧電トランスの破壊確率に至っては過去に報告された例はない.

1.2 研究の目的

そこで本研究では, ノートパソコンの電源として今後有望であると考えられる積層型圧電トランスを実際に作り, 製品化された場合の破壊確率を求め, また破壊確率をより小さくするための指針を得ることを最終目的 (第 7 章) とした.

この最終目的を達成するためには, 市場に出すことが出来るような積層型圧電トランスを作らねばならない. しかし過去の圧電トランスの研究は民間企業主導で行なわれてきたため, 既往の報告だけを頼りに積層型圧電トランスを作るには様々な課題がある. そこで, 圧電トランスに適した材料系や作り方, 形状に関する知見を得ることも目的とした.

1.3 本論文の構成

まず圧電材料であるが, 既往の研究では, 機械的品質係数 Q_m が高く電気機械結合係数 K_{31} , K_{33} が高いほどトランスの昇圧比が上がるということがわかっている. しかし, 昇圧比はトランスの特性の一部であり, 変換効率や発熱なども重要な特性である. そこでまず, それぞれ Q_m や K 値などの圧電定数が特徴的に異なる数種類の材料を作り, その中から最適な材料を選択することとした. そのために, 第 2 章では PZT 主成分の材料系を用い, 特に Q_m を変化させるための材料系の選択を行なった. Q_m を向上させるための添加材として Mn を用いた時の問題点を明らかにし, 高い Q_m

を発現させながら緻密化させるための方策を提案することを目的とした。

第3章では低 Q_m －高 K 値材料である PZT－PMN 系材料の低温焼成化について、Ag と PbO 添加の効果を論じることを目的とした。

第4章ではそれらの成果を元に4種類の組成を選んで実際に積層型圧電トランスを作り、実駆動状態での昇圧比と発熱を測定して考察を加え、積層し、かつ高負荷状態で駆動した際の Q_m 値の変化について明らかにするとともに、圧電トランスに適した材料系を選択することを目的とした。

セラミックス圧電体（焼結体）の場合、圧電性を賦与するためにはその材料の抗電界を超える直流電圧を印加して分極処理を施す必要がある。しかし圧電トランスは発電側（2次側）の分極すべき距離が長く、セラミックスとしての破壊電圧を超えてしまうことが考えられた。また実際に積層型圧電トランスを作ってみると、層内電極から発生する内部クラックの存在が認められた。そこで第5章では圧電材料電極間距離と破壊電圧の関係を実際に調べるとともに、要因間の相互作用を調べ、効果的な分極を行なうための条件を見出すこと、および積層型トランスの内部クラック防止方法を求めることを目的とした。

第6章では、積層時に用いる内部電極材料（Ag－Pd）の影響や積層数、外形寸法がトランス特性に与える効果・影響について調べ、考察することを目的とした。

以上のように各課題を解決し、得られた積層型圧電トランスを用いて本研究の最終目的である信頼性（即時破壊確率、疲労破壊確率、および懸念される異常振動の破壊確率への影響）について第7章で調べ、議論する。

1.4 既往の研究

1.4.1 はじめに

圧電トランスの原理は、1957年に米国の GENERAL ELECTRIC 社に勤務していた C. A. ROSEN によって考案された [1]。当時の材料はチタン酸バリウム（ $BaTiO_3$ ）系であったが、この時に考案された構造（Fig.1-3）が40年経った現在でも基本として用いられており、ROSEN 型圧電トランスの名称で呼ばれている。

昭和40年代から50年代にかけて圧電トランス研究の舞台は日本に移り、圧電変換能の高いチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）系圧電材料を用いて実用化を目指した開発研究が精力的に行なわれた。この時のターゲットはテレビ受像機用の昇圧トランスであった [3, 4]。この頃はテレビ受像機のトランスが煙を出したり火を吹く事故が時々あり、燃えないセラミックスで出来たトランスはかなり期待された。しかしテレビ受像機用のトランスには高い出力電力が必要とされるにもかかわらず、当時の圧電材料では低コストでの高出力化が困難であるとともに、無理して高い出力を出させようとするとかなり壊れ易かったため、結局圧電トランスは実用化されなかった [5]。

ところで、ここ数年間のノート型パソコンはカラー液晶の進化（大型化、低価格

化)と共に大きく進化し、より薄く、軽く、高性能になってきている。液晶パネルの裏側には、冷陰極管と呼ばれる細長い蛍光管一本とそれを均一に散光するための反射板が収納されており、液晶パネルと枠部分の狭い隙間に冷陰極管を点灯させるための電源や制御部が収納されている (Fig.1-4)。A4 サイズなどの限られた枠の中で液晶パネルの大きさがどんどん大きくなり、かつノート型パソコンの厚みが薄くなる方向に向かっているため、この電源部を収納するスペースは Fig.1-4 よりも更に削られてゆき、収納可能な電源モジュールとして長さは 150mm 程度、幅 9~10mm、厚み 4mm 程度となることが予想される。基板の厚みは通常 0.8mm 程度必要なため、その上に搭載できる部品の高さは 3mm 程度が限界となる。昇圧に磁力線を使うタイプの電磁トランスでは、低背化するほど細い線を巻かねばならず、製造時に線が切れ易くなってコストが上がる一方で線の抵抗値が上がるため発熱が大きくなり、変換効率が低下する。

そこで近年圧電トランスが見直され、実用化への取組みが始まった。カラー液晶ディスプレイの進化 [6] により光の透過率が著しく向上したため、14~15 インチの液晶ディスプレイ用バックライトに用いられる冷陰極管が必要とする電力は 3~5 W程度で済むようになった。その程度の電力ならば、圧電トランスの場合 2mm 程度の素子厚みで充分まかなえる。絶縁用のケースや回路基板などの厚みを入れても、全体で 4mm 程度の隙間があれば収納することが可能であるため、ノート型パソコンのバックライト用インバータ電源として一躍脚光を浴び出した [7~13]。更に最近ではこの圧電トランスを逆に使用して (すなわち、降圧)、AC アダプタ (AC - DC コンバータ) への応用が試みられており [14]、近い将来、薄くて軽い AC アダプタや AC アダプタ内蔵ノート型パソコンが生まれてくる可能性は高い。

1.4.2 圧電トランスの動作原理

圧電体は、応力を加えると電圧を発生する (正圧電効果)。この効果は、電子ライターの着火素子や各種センサ (魚群探知器、マイクロフォン、エアバッグ用衝撃センサ) 等に用いられている。逆に、電圧を加えると応力 (歪み) を発生する (逆圧電効果)。この効果は、圧電ブザーや圧電アクチュエータ [74]、インクジェットプリンタヘッド [75]、超音波モータ [76] などに用いられている。圧電効果と逆圧電効果の説明を Fig.1-5 に示す。圧電トランスは、上記 2つの効果を同時に用いることで電圧の変換 (昇圧・降圧) を行なう。この原理を Fig.1-6 を使ってもう少しミクロに述べる。

入力側の電極間に共振周波数で電圧を与えると、入力側電極で挟まれた領域はその周波数で厚み変化を起こす。分極した時と同じ極性の電圧では厚みが増加する方向に、逆の電圧の時には厚みが薄くなる方向に変化する。圧電体は弾性体なので、同時に幅及び長さ方向にポアソン変形を起こす。即ち、入力側が厚くなった時には同時に幅が狭く、長さが短くなる方向に変化する。全波長 (λ) モードの共振周波

数を入力した場合，出力側はちょうど入力側と逆の動きをする．つまり入力側が厚く，狭く，短くなっている時，出力側は薄く，広く，長くなっている．即ち入力側の厚み方向に共振周波数の電圧を加えると，入力側～出力側端子間の長さも共振周波数で変化する．この入力側～出力側端子間が分極されているので，この長さ（＝応力）変化に応じた電圧が発生する．なお，圧電トランスの変位分布として Fig.1-6 の下方に示したような正弦波カーブがよく出されているが，これは節の位置を原点とした長手方向への長さ変化であり，また弾性波（粗密波）の進行方向も長手方向である．

1.4.3 圧電材料について

圧電材料には大きく分けて有機系と無機系がある．有機系の圧電材料を圧電トランスに適用しようとした研究はほとんど見られない．有機系圧電材料は， g 定数が大きいのでセンザなどの用途には向いているが， d 定数や Q_m が小さいのでトランスのようにハイパワーを必要とする用途には向いていないためであると考えられる．無機系圧電材料は単結晶系と多結晶系（いわゆるセラミックス系）に分けられるが，圧電トランスに関しては単結晶系の研究も非常に少ない．後述するように圧電トランスは逆圧電効果によって厚み縦振動モードで厚み方向に共振振動を起こし，ポアソン変形によって同時に起こる長手振動を利用して正圧電効果によって発電する，という段階を踏んで機能する素子であるため，厚み縦効果のみ，あるいは厚み横効果のみの性能が高い単結晶系圧電材料は，圧電トランス用としては使いにくいと考えられる．最適な切断方位と使用する圧電効果を選択することにより，ニオブ酸リチウム単結晶を用いて多結晶の圧電トランスより高い性能を得ている研究もある [18～20] が，民生用途が主である圧電トランスにはコストの点で適さない．

したがって最近研究されている圧電トランス用材料としてはセラミックス系がほとんどであり，各研究機関ごとに添加物は異なっているが基本は $Pb(Zr, Ti)O_3$ である．添加物としては，マンガン，鉄などのアクセプタ型イオンを形成する酸化物が単独或いは組み合わせて用いられ [21, 22] ，ほとんどの場合，機械的品質係数 Q_m を大きくするために添加される [23] ．PMN-PZT 系に MnO_2 を添加すると 3mol% 添加した時に Q_m がもっとも高くなる [24] との報告もある．アクセプタ型イオンで PZT の一部を置換すると，酸素の空格子が生じ，そのピンニング効果によって 90 度ドメインの移動（転回）が妨げられるため，誘電損失 $\tan \delta$ や機械的損失が小さくなる [25] ．この機械的損失係数の逆数を機械的品質係数 Q_m と呼び，機械的な振動が減衰する度合いを示す． Q_m の値が大きいほど共振周波数で与えた機械的振動が減衰しにくい．換言すると，一定の大きさの機械的振動を持続させるために与え続けねばならないエネルギーが少なくて済む．圧電トランスの場合，振動速度（ $\propto$ 出力電力）が材料的な限界に近づくとこの Q_m が急激に低下し [26, 27] ，発熱が大きくなって熱暴走してしまうため，出来るだけ限界が高い材料を用いる必

要があるとともに、振動によって発生する応力に対しても高い抵抗性を示す必要がある [28, 29] .

Q_m が圧電トランスの性能に与える影響に関しては、以下に示す (1 - 1) 式 [30, 31] で表わされる昇圧比との関係が有名である.

$$\gamma = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{L}{T} \cdot \frac{1}{1 + R_{loss} / R} \cdot Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33} \cdots (1 - 1)$$

ここで、 γ : 昇圧比, L : 出力側電極間距離 (出力側長さ), T : 入力側電極間距離 (素子厚), R : 外部負荷抵抗, R_{loss} : 素子内部の損失抵抗, Q_m : 機械的品质係数, K_{31} : 厚み／横電気機械結合係数, K_{33} : 厚み／縦電気機械結合係数

その他にも、等価回路的な展開から圧電トランスを設計するための指針を示した研究は数多くある [27, 32～37] .

1.4.4 圧電体トランス用材料の焼結性に及ぼす添加物の影響

1.2.2 節で述べたように、圧電トランスは Mn などアクセプタとして働く物質を添加した材料を用いて作製されるのが一般的である. Fe や Mn が添加された PZT 系圧電体は Q_m が大きくなるだけでなく、抗電界も上昇する [38, 39] . 2mol% の MnO_2 添加は焼結性を向上させ、焼結の活性化エネルギーを低下させる、との結果が報告されている [40] 一方で、Mn はペロブスカイト構造 ABO_3 の B サイトを置換固溶し [41] , その固溶限界量は 0.5wt% (約 2mol%) 程度である [42] ことが報告されている.

PZT に対して Mn と Nb を同時に添加した場合、Nb の含有量が少ない場合 Mn はほとんど粒界に存在 (偏析) しているが、Nb 含有量が増えると Mn は組織内に均一に存在するようになる. また、Nb 含有量が少ない場合 Mn は 4 価であるが、Nb が増えるにつれ 3 価→2 価と変化する [43] .

ペロブスカイト型酸化物 (ABO_3) の結晶構造は、A サイトのイオン半径 r_a と B サイトのイオン半径 r_b , 酸素のイオン半径 r_o が以下の関係の時に成立することが可能といわれている [44] .

$$1.1 \times \sqrt{2} \times (r_b + r_o) \geq r_a + r_o \geq 0.9 \times \sqrt{2} \times (r_b + r_o) \cdots (1-2)$$

PZT 組成の典型的な例である $Pb_{0.94}Sr_{0.06}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ の場合、 Pb^{2+} のイオン半径 (0.129nm) や Sr^{2+} のそれ (0.126nm) と比べて Mn^{2+} は $r=0.083nm$ と小さ過ぎるため、A サイトには入らない. 一方 Ti^{4+} : $r=0.0605nm$, Zr^{4+} : $r=0.072nm$ である B サイトには、 $r=0.053nm$ である Mn^{4+} は入ることが出来る. Mn 添加量の増加に従って焼結粒径が大きくなり、密度は下がる傾向にある [45] . 1200℃付近で焼成しないと緻密化しない組成の PZT に対し、 B_2O_3 - Bi_2O_3 - CdO のガラスフリットを 3～5wt% 添加することで 1000℃以下 (960℃) での緻密化を達成している [46] が、 Q_m が高くなってしまうなど特性に変化が見られる.

$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) は単独では圧電性を示さず、電歪材料として有名であるが、これと PZT とを固溶させた場合、組成によっては高い d 定数をもった圧電体となることが知られている [47]。化学量論組成よりも Pb が過剰に存在すると、低温での焼結は比較的早く進むが最終的な相対密度が上がり難く、むしろ化学量論組成より欠損の方が最終的な緻密化が進む [48]。しかし焼成中に PbO の蒸発を伴う [49] ため、焼結後の組成比を厳密にコントロールするのはかなり困難である。Ag の拡散が圧電体素地の粒成長を促進したり誘電特性、圧電特性を向上させる [50~52] ことは報告されているが、その原理まで踏み込んで考察された報告はない。わずかに肥田ら [53] が、PNN-PT-PZ 系圧電体グリーンシートに Ag-Pd 電極を印刷して 800~1100°C で焼成し、表面の Ag-Pd 層を剥がして圧電素地中の Ag 含有量を測定して 800°C 焼成試料から 0.035wt% の Ag を検出したことから、Ag は圧電素地中の Pb と反応して粒界に液相を形成するのではないかと推定しているのみである。

$(\text{Pb}, \text{Ba}) (\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5} ((\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}\text{Ti}_{0.2}) \text{O}_3$ に対して Ag を添加すると、A サイトの Pb を置換固溶してはじき出し、この Pb が粒界 3 重点に第 2 相を形成する。この第 2 相が原因となって高湿度中の負荷試験での絶縁抵抗の低下が引き起こされる、といった報告 [54] もあるが、通常こういった絶縁抵抗の低下現象は遊離 Ag のマイグレーションで説明されることが多い。

1.4.5 圧電トランスの作製方法

圧電トランスの基本的な構造は Fig.1-3 に示した通りである。この場合、圧電体粉末を一軸プレスや押出し成形などで板状に成形し、1200°C 前後の大気雰囲気中で焼成する。焼成雰囲気中に十分な酸素がないと、結晶格子中に多量の酸素欠陥が導入されたり、鉛成分が蒸発したりして特性が劣化 [55] する。また、酸素が充分にあったとしても温度が高いと鉛成分の蒸発は避けられないため、焼成容器（匣鉢）を密閉したり、匣鉢内部に雰囲気形成粉を配置する [56, 57]。更に、鉛系圧電体は多くのセラミックスとの反応性が高いため、敷板（セッター）も反応しない材質を選定する必要がある。JAFPE ら [58] は、この二つの課題を同時に解決するため、ニッケル製の密閉容器中、試料の上下を白金箔で挟み、その上部に炭酸鉛、水酸化鉛および酸化ジルコニウムからなる雰囲気形成ペレット（成形体）を載せて焼成する手法を提唱している。

次に、ROSEN 型のトランス形状の場合、素子の片側半分の上下面及びその対極にある端面に電極を形成し、その電極を用いて入力側では厚み方向に、出力側では長手方向に分極処理を行なう。分極処理というのは、Fig.1-7 の(A)に示すように焼成したままの状態ではランダムな方向を向いているそれぞれのドメイン（一般に、焼結体粒子の内部が複数のドメインに細分化されている） [59~61] の自発分極の向きを、(B), (C)のように一方向に揃える操作である。この、ドメインの自発分極

の向きが電界によって変化する（スイッチング）段階としては2種類あり、自発分極の向きが180度回転する180度スイッチングと、90度回転する90度スイッチングがある。180度スイッチングは初期に速やかに起こるが結晶格子の変形を伴わないため歪は発生しないが、90度スイッチングは緩慢に起こり、かつ結晶格子の変形を伴うため周囲に歪を発生させる[44, 62]。この歪が、分極方向に対して引張りの残留応力として残るため、分極後の圧電体は機械的強度が低下する[63, 64]。一般にPZT系圧電体セラミックスの分極処理は、80～150℃の温度下、2～5 MV/mの電界を印加して行なわれる[65～72]。BRYANTは分極時の温度、時間、電界強度が圧電特性に及ぼす影響について報告しており[73]、 K_p や d_{33} といった圧電定数は分極時間の対数に対して直線的に増加すること、分極電界強度に対しては1.5MV/mあたりから飽和し始めることを示したが、要因間の相互作用に関しては分極電界強度と分極時間の関係を調べたに過ぎず、しかも選定した分極時間の水準は3時間と24時間という、非実用的な条件であった。SAYERら[74]は分極時間、厚み（電極間距離）、電界強度、温度が圧電材料特性に与える影響に関してそれぞれ測定しており、低電界強度の場合は K_p 値が一定になるのに時間が掛かり、かつその落ち着く値は高電界強度の場合より低いこと、温度が高い方が短時間で高い K_p に収束することなどを報告している。調べられた電極間距離は0.55～1.45mmまでと範囲が狭いが、そのデータによれば0.8mm以上ではほぼ一定の K_p が得られている。

ROSEN型圧電トランスは、Fig.1-3でもわかるように1次側と2次側で直交した分極処理を行なう必要がある。分極処理中は、高電界の印加により圧電体には歪が発生する[75]。Fig.1-8の蝶型ヒステリシスは自発電気分極 P_s の方向が外部電界によって変化するためと考えられている[76]。

1.4.6 積層の影響

圧電体に限らず、広く誘電体はその特性を更に活かすために積層することがよく行なわれる。特に有名なのは積層型セラミックコンデンサであり[77, 78]、低い電圧で駆動したり、大きな静電容量を得るために使われている。圧電体の場合も、用途によって目的は異なるが、やはり広く積層が行なわれている[79]。センサの場合は高感度、高出力を目的とし[80]、アクチュエータの場合は低電圧駆動、高発生力を目的とする[81～85]。圧電トランスの場合も、主として低電圧で駆動して、高い昇圧比を得ることを目的に積層化の研究が行なわれている[86～88]。

圧電体の積層方法には大きく分けて2種類ある。一つは圧電体板を焼成した後、表裏に電極を形成し、分極した後に積み重ねる、いわゆる“スタックタイプ”である[89, 90]。これは作り方が簡便であり、電極材質に注意を払う必要がない反面、ハンドリング性の問題から1層の厚みを薄くできない、圧電板を接着する接着剤によって変位や発生力が吸収されてしまう、などの欠点がある。もう一つはグリーン

シート積層法，又は同時焼成法と呼ばれる方法で，ドクターブレード成形や押出し成形によって作製した圧電体グリーンシートに内部電極ペーストを印刷し，加圧プレスによって一体化した後にグリーンシートと内部電極を同時焼成する方法である [91]．この方法は十ミクロン程度の薄い層からなる積層体を得られ，層間に有機接着剤が介在しないため発生力や変位をフルに活用できるなどの優れた特徴がある反面，焼成温度が $1000\sim 1200^{\circ}\text{C}$ であり，かつ PZT などの鉛系圧電体の場合には酸化雰囲気が必要とするために内部電極材料が Pt や Ag-Pd 合金などの耐酸化性高融点金属に限定されるといった欠点もある．コストの面から，高い信頼性が要求される場合にのみ Pt が用いられ，通常は $20\sim 30\text{wt}\%$ の Pd を含む Ag-Pd 合金が用いられることが多いため，焼成温度の上限は 1130°C 前後 [92] である．

ペロブスカイト型構造はイオン半径によるトレランシーの幅がかなり広く [93]，PZT 系圧電体の場合 Ag や Pd を構造中に取り込むことが可能である．したがって，内部電極として Ag-Pd 合金を用いた場合，圧電体素地と Ag-Pd 合金との相互作用が問題となり兼ねない．実際に，Ag の拡散がペロブスカイト型圧電材料の微構造や転移温度，誘電率に影響を与えているという報告が多い [94, 95]．

小野ら [96] は Ag - Pd 内部電極を用いた積層体を作り，積層数による Q_m と K_{31} の変化を調べている．これによれば，積層数の増加によって Q_m ， K_{31} とも低下してゆくが，小野らは内部電極の Q_m が圧電素地より小さいためとしている．なお小野らはこの論文の中で，電極が全体の約半面しかついていないトランス形状で，真値に近い K_{31} を計算する方法として，KATZ の近似式 [97] に電極比を導入した式を提案している．

1.4.7 形状の影響

昇圧比と素子の厚み，長さは前述の(1-1)式の関係にあるが，素子の幅の影響に関しては多くの報告 [22, 29~34] で出力端の断面積構成要素としてしか考慮していない．わずかに小玉が幅と長さの結合振動の影響に関して調査している [3] 程度である．

1.4.8 圧電トランスの破壊挙動

圧電セラミックスの破壊に関する報告は，大きく分けて即時破壊に関するもの [98~100] と，疲労破壊に関するもの [101, 112] に分けられる．

分極の項で述べたように，分極処理により圧電体素地には分極した方向と平行に引張の残留応力が存在しており [113, 114]，この残留応力との相互作用に関して調べられている例が多い．LIM ら [98] は分極処理に相当する電界を印加している時に発生する内部応力を求め，電界と平行な方向に 76MPa の応力が発生していることを報告している．疲労に関しては，他のセラミックスの疲労挙動に関する報告 [115~117] と同様な手段を用いて解析されているが，やはり内部残留応力がある

ために破壊に方向性が見られる点で特異性がある。

一般に振動速度 v_p は駆動電界 E_d と以下の関係にあるので、機械的品質係数 Q_m 、弾性スチフネス c^E 、圧電定数 d の値が大きい方がより大きな振動速度を取ることが出来る。

$$v_p \propto \sqrt{c^E} \cdot d \cdot Q_m \cdot E_d \quad \dots (1-3)$$

ローゼン型圧電トランスの場合、節を中心として端部が長手方向に大きく伸縮する形で振動するが、このとき節部に

$$F = \rho \cdot v_s \cdot v_p / g \quad \dots (1-4)$$

ρ ：材料の密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)、 v_s ：材料中の音速 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)、 v_p ：素子先端の振動速度： $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ 、 g ：重力加速度 ($9.8 \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)

で表わされる応力が発生する [118]。振動であるため、素子が伸びる方向の時は引張応力、縮む方向の時には圧縮応力となり、これが繰り返し印加されることとなる。圧電トランスの場合、振動によって発生する応力と、先に示した分極によって残留している応力との合成によって、圧電トランス駆動時に破壊現象が発生する原因となる [119, 120]。また更に、1 次共振周波数で駆動した時でも、入力電流密度を増加させてゆくと 2 次、3 次高調波も励振されてしまうために長手方向で観察される振動振幅の増加が入力電流密度と線形関係にならない [121] など、予期せぬ現象によって更に素子に負担が掛かる場合がある。

圧電トランスの特性に関するシミュレーションに関してもかなり古くから行なわれているが [122, 123]、1 次側に電極層と圧電層が多数積層された形状での報告は非常に少なく、また実負荷駆動時の正しい境界値が得られていないため正確性に欠ける。

第1章参考文献

- [1] U. S. Pat. 28302744, (1958)
- [2] NIKKEI ELECTRONICS, [621] (1994.11.7) 151
- [3] 小玉, エレクトロニク・セラミクス, 7月号, (1971) 397
- [4] 小玉, エレクトロニク・セラミクス, 9月号, (1971) 493
- [5] 佐々木, 井口, 川島, NEC 技報, 50, 80 (1997)
- [6] 川端, スイッチング電源システムシンポジウム, (1997) C1.3.1
- [7] S. KAWASHIMA, S. TAGAMI, H. HAKAMATA, A. FUKUOKA and K. ISOBE, NEC Res. & Develop., 36 [1] (1995) 187
- [8] 水谷, 橋口, 藤沢, 堀内, 日経エレクトロニクス, No.321 (1994) 147
- [9] 猪, エレクトロニク・セラミクス 26 [126] (1995) 55
- [10] 川島, 土居, 電子技術, 37 [6] (1995) 39
- [11] 佐藤, 塩谷, 熊坂, 若生, Tokin Technical Review, 22 (1995) 75
- [12] 橋口, 岡, エレクトロニク・セラミクス 26 [127] (1995) 11
- [13] 畠田, 川島, 古橋, 杉本, 佐藤, 鈴木, NEC 技報, 48 [10] (1995) 122
- [14] 財津, 重久, 庄山, 二宮, 電気学会半導体電力変換研究会資料, SPC-96, 42-52 (1996) 47
- [15] 稲田, 自動化技術, 30, 23 (1998)
- [16] 片倉, 超音波 TECHNO, 98 年 7 月号
- [17] 小島, 丸山, 奥村, 江崎, 山川, 浅井, 南, 平井, (社) 日本セラミックス協会 1999 年年会講演予稿集, 528 (1999)
- [18] 安達, 東北大学電通談話会記録, 60 [1] (1991) 19
- [19] 若月, スイッチング電源システムシンポジウム, (1995) B.3.1.1
- [20] 中村, 熊坂, 電子情報通信学会論文誌, J78-C-I [11] (1995) 494
- [21] 河合, 佐々木, 井上, 猪井, 座間, 高橋, NEC 技報, 49, 135 (1996)
- [22] 高橋, ニューセラミックス, 11, 29 (1998)
- [23] 小谷野, 紛体および粉末冶金, 12 [5] (1965) 205
- [24] H. OUCHI, M. NISHIDA and S. HAYAKAWA, J. Am. Ceram. Soc., 49 [11] (1966) 577
- [25] 一之瀬昇監修, 日本電子材料工業会編, “圧電セラミックス新技術” オーム社, (1991)
- [26] 広瀬, 高橋, 電子情報通信学会誌 A, J80-A, 1621 (1997)
- [27] 広瀬, 清水, 電気通信学会資料 US80 - 15, (1980) 7
- [28] 田中, エレクトロニク・セラミクス 26 [127] (1995) 5
- [29] 河合, 佐々木, 井上, 猪井, 座間, 高橋, NEC 技報, 49 [10] (1996) 135
- [30] P. A. VAN BERKUM, J. C. SINCLAIR and K. RANEY, IRE Trans. BTR 8-1, 22 (1962)

- [31] 斎藤, 和田, 防衛大学校理工学研究報告, 17, 23 (1979)
- [32] 要, 伊勢, 早川, 電気通信学会資料 US74-49, (1975) 23
- [33] 斎藤, 和田, 防衛大学校理工学研究報告, 17 [1] (1979) 23
- [34] 和田, 萩原, 三枝, 電気学会論文誌 A, 104 [4] (1984) 7
- [35] H. TSUCHIYA and T. FUKAMI, *Ferroelectrics*, 68 (1986) 225
- [36] 広瀬, 中村, 清水, 電気通信学会資料 US88-33, (1988) 9
- [37] 広瀬, 清水, 電子情報通信学会論文誌 A, J-74-A [3] (1991) 323
- [38] 田中, 岡崎, 一ノ瀬, “圧電セラミック材料”, (1973)学献社
- [39] F. KULCSAR, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 343
- [40] SITCA D, NEORG.STEKLA, *Pokrytiya Mater.*, (1979) [4] 52
- [41] 大内, *National Technical Report* 22, (1976), 720
- [42] KIM. J. S and YOOH. K. H, *Yoop Hakhoechi*, 27 (1990) 187
- [43] M. D. GLINCHUK, I. P. BYKOV, V. M. KURLIAND, M. BOUDYS, T. KALA and K. NEJEZCHLEB, *phys. Stat. Sol.(a)* 122 (1990) 341-346
- [44] 岡崎清, “セラミック誘電体工学(第3版)”, 学献社, 1983
- [45] P. ROY-CHOWDHURY and S. B. DESHPANDE, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987) 2209
- [46] GUI ZHILUN, LI LONGTU, GAO SUHUA and ZHANG XIAOWEN, *C. Am. Ceram. Soc.*, 72 [3] (1989) 486
- [47] H. OUCHI, K. NAGANO and S. HAYAKAWA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965) 630
- [48] ANGUS I. KINGON and J. BRIAN CLARK, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [4] (1983) 256
- [49] 永瀬, 新田, *National Technical Report*, 10 [2] (1964) 163
- [50] M. H. CHU and C. E. HODGKINS, *Adv. Ceram.* 19 (1986) 203-217
- [51] G. H. MAHER, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 408
- [52] G. H. MAHER, T. I. PROKOPOWICZ and V. BHEEMINENI, *Proceedings of the Capacitor and Resistor Technology Symposium*, (1992) 23
- [53] 肥田, 栗原, 第20回電子材料研究討論会講演予稿集, 日本セラミックス協会, (2000) 115
- [54] H. KANAI, O. FURUKAWA, S. NAKAMURA, M. HAYASHI, M. YOSHIKI and Y. YAMASHITA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1173-1178
- [55] ANGUS I. KINGON and J. BRIAN CLARK, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 [4] (1983) 253
- [56] S. ROBERTS, *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, [2], (1950) 63
- [57] 岡崎, 窯業協会誌, 66, [11] (1958) 260

- [58] B. JAFFE, R. ROTH and S. MARZULLE, J. Res. N. B. S., 55 [5] (1955) 239
- [59] 南部, 表面科学, 17 [11] (1996) 654
- [60] H. H. LAW, P. L. ROSSITER, G. P. SIMON and J. UNSWORTH, J. Mater. Sci., 30 (1995) 4901
- [61] 鶴見, 岡本, 大橋, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1999) 525
- [62] E. C. SUBBARAO, V. SRIKANTH, W. CAO and L. E. CROSS, Ferroelectrics, 145 (1993) 271
- [63] CALDERON-MORENO J M, GUIU F, MEREDITH M and REECE M J, Mater. Sci. Eng. A, A234/236 (1997) 1062
- [64] KIM J-B, CHOI S-R, YUN Y-B, TAI W-P and KIM S-H, J. Korean. Ceram. Soc., 34 [3] (1997) 257
- [65] XIAO DING-QUAN, Ferroelectrics Letters, 6 (1986) 15-19
- [66] M.VILLEGAS, C.MOURE, J.R.JURADO and P.DURAN, J. Mater. Sci. 29 (1994) 4975-4983
- [67] CHUNZ-HEUY WANG and LONGG WU, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3209
- [68] C. TANUMA, S. YOSHIDA and Y. YAMASHITA, Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) 174
- [69] R.P.TANDON, VED SINGH and RAMADHAR SINGH, J. Mater. Sci. Letters, 13 (1994) 810
- [70] HIDETOSHI TSUCHIYA and TATSUO FUKAMI, Ferroelectrics, 63 (1985) 299
- [71] S.Y.CHENG, S.L.FU, C.C.WEI and G.M.KE, J.Mater.Sci.21 (1986) 571
- [72] DUNZHUO DONG, KENJI MURAKAMI, SHOJI KANEKO and MAOREN XIONG, J.Ceram.Soc.Jpn., 101 (1993) 1090
- [73] P.BRYANT, "Optimization of poling conditions for piezoelectric ceramics", Ceramic Developments - edited by C.C.SORRELL and B.BEN-NNISSAN, Materials Science Forum Volumes 34-36 (1988) 285-289
- [74] M. SAYER, B. A. JUDD, K. EL-ASSAL and E. PRASAD, J. Can. Ceram. Soc, 50 (1981) 23
- [75] 塩崎忠, "圧電材料の製造と応用", シーエムシー, (1984) pp191
- [76] N. UCHIDA and T. IKEDA, Jpn. J. Appl. Phys., 6 (1967) 1079
- [77] 金井, 原田, 山下, 半田, ニューセラミックス, 7 [12] (1994) 25
- [78] 一ノ瀬, 白石記念講座講座資料9th, (1985) 115
- [79] 越智, 高橋, 内海, 鈴木, 高見沢, 粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集 1985 (spring) (1985) 198
- [80] LEE, J. Acoust. Soc. Am., 87 [3] (1990) 1144

- [81] S. TAKAHASHI, Bull. Ceram. Soc. Jpn., 21 (1986) 922
- [82] S. TAKAHASHI, Electronic Ceramics, 18 (1986) 16
- [83] S. TAKAHASHI, Ferroelectrics, 50 (1983) 181
- [84] 横矢, エレクトロニク・セラミクス 22 (1991) 111
- [85] Q.M.ZHANG, J. ZHAO, K. UCHINO and J. ZHENG, J. Mater. Res., 12 [1] (1997) 226
- [86] 豊田, 鹿井, Proc. Sony Res. Forum, 5th (1996) 566
- [87] 熊坂, 小野, 勝野, 布田, 吉田, Tokin Tech. Rev., 22 (1995) 67
- [88] 熊坂, 小野, 勝野, 布田, 吉田, 電子情報通信学会技術研究報告 95 [151] (1995) 9
- [89] 広瀬, 中村, 清水, 電気通信学会資料 US86-81 (1986) 17
- [90] 脇田, 坂野, “積層型及びバイモルフ型アクチュエータ”, ニューケラス 6 “圧電セラミックスの応用” pp.93, 学献社, 1989
- [91] LI LONGTU, DENG WEITI, CHAI JINGHE, GUI ZHILUN and ZHANG ZIAOWEN, Ferroelectrics, 101 (1990) 193
- [92] WERSING W, W. WAHL and SCHNOELLER M., Ferroelectrics, 87 (1988) 271
- [93] ニューセラミックス懇話会編, “ニューセラミックス”, 日刊工業新聞社, (1977) pp.18~19
- [94] T. YAMAKAWA, T. EZAKI, M. KATAOKA, S. TAKAHASHI and Y. INOUE, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 43 (1996) 1136
- [95] M. VILLEGAS, J. F. FERNANDEZ, C. MOURE and P. DURAN, J. Mater. Sci., 29 (1994) 4999
- [96] 小野, 塩谷, 熊坂, 布田, 第 7 回 “電磁力関連のダイナミックス” シンポジウム講演論文集, (1995) 427
- [97] H. W. KATZ, Solid State Magnetic and Dielectric Devices, Chapter 3, John Wiley and Sons (1959)
- [98] LIM J-H, CHO S-H, SAIKI A, MIZUTANI N, 日本セラミックス協会学術論文誌 105 [3] (1997) 214
- [99] CALDERON-MORENO J M, GUIU F, MEREDITH M and REECE M J, Mater. Sci. Eng. A A234/236 (1997) 1062
- [100] 田中, 秋庭, 松野, 坂井田, 野村, 向井, 破壊力学シンポジウム講演論文集 9th (1997) 6
- [101] 酒井, 小川, 河本, 柳田, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107 [1248] (1999) 743
- [102] 酒井, 小川, 坂井田, 河本洋, 柳田, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107 [1249] (1999) 827

- [103] 酒井, 河本, 日本セラミックス協会学術論文誌, 105 [11] (1997) 1032
- [104] 酒井, 河本, 日本セラミックス協会学術論文誌, 106 [8] (1998) 792
- [105] TAI W-P, KIM S-H, Mater. Sci. Eng. B, 38 [1/2] (1996) 182
- [106] WHITE G S, RAYNES A S, VAUDIN M D and FREIMAN S W, J. Am. Ceram. Soc., 77 [10] (1994) 2603
- [107] SUN C T, JIANG L Z, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 3040 (1997) 129
- [108] ABURATANI H, UCHINO K, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 37 [5A] (1998) L553
- [109] THONGRUENG J, TSUCHIYA T and NAGATA K, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 37 [9B] (1998) 5306
- [110] CHUANG T-J, WANG Z, HILL M, WHITE G, Fract. Mech. Ceram. 12 (1996) 135
- [111] 酒井, 河本, ファインセラミックスセンター研究発表会予稿集.(1998) 20
- [112] 酒井, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107 [1245] (1999) 403
- [113] 田中, 秋庭, 松野, 坂井田, 野村, 向井, 破壊力学シンポジウム講演論文集, 9th (1997) 6
- [114] KIM J-B, CHOI S-R, YUN Y-B, TAI W-P and KIM S-H, J. Korean. Ceram. Soc., 34 [3] (1997) 257
- [115] PARK S E, KIM S W, LEE H L, J. Korean Ceram. Soc., 34 [9] (1997) 927
- [116] 曾根, CHU M C, 佐藤, 小林, 安藤, 日本機械学会通常総会講演会講演論文集, 73rd [Pt 2] (1996) 376
- [117] 堀部, CHOI G, まてりあ, 35 [7] (1996) 763
- [118] 電子材料工業会 編, “圧電セラミックスとその応用”, 電波新聞社 (1974) p.216
- [119] 五十嵐, 和田, 岡崎, 電子通信学会資料 US85-8, (1985) 17
- [120] 生島, 材料, 30 [337] (1981) 1038
- [121] 石井, 秋元, 田代, 五十嵐, 日本セラミックス協会学術論文誌, 106 [6] (1988) 555
- [122] 広瀬, 横山, 中村, 清水, 電気通信学会資料, US 87-27(1987) 1
- [123] DEUK-YOUNG HAN, MOON-HYON NAM and CHANG YUP PARK, Proceedings TENCON 87 [3] (1987) 1167

第1章 目的および既往の研究

セラミック圧電トランス

1957年，GE社のC.A.ROSENにより発明

テレビ受像機への応用研究

1970年代

立ち消え

理由：壊れ易い，高コスト

1990年代後半

液晶バックライトへの応用

カラー液晶一体型ノートパソコンの普及
→ 電源の低背化，高効率化の要求

課題

組成，作り方に関する情報が不十分

- ・どのような材料が良いのか
- ・どのように分極すれば良いのか
- ・どのような形状が良いのか

“壊れ易い” ことに関する情報不十分

- ・なぜ壊れるのか
- ・どれくらいの確率で壊れるのか
- ・どうすれば壊れにくくなるのか

Fig.1-1 第1章の要約.

材料系の選択

第2章 (高 Q_m 系材料を得るために)

課題

- ・ Mnを高濃度添加したPZT系材料の緻密化とその圧電特性

第3章 (積層用低 Q_m ・高 d 定数材料を得るために)

課題

- ・ PZT－PMN系材料 (低 Q_m) の低温焼結とその圧電特性

第4章 (材料系を一つに絞るために)

課題

- ・ 圧電特性とトランス特性の関係
- ・ 高負荷駆動状態での圧電特性

製法および形状の選択

第5章 (分極で素子を壊さないために)

課題

- ・ 長距離での耐電圧
- ・ 各要因間の相互作用
- ・ 積層型トランスの層内クラック防止

第6章 (効率の良い形状)

課題

- ・ 積層による内部電極の影響
- ・ 積層数とトランス特性の関係
- ・ 素子外形とトランス特性の関係

信頼性の確認

第7章 (製品として市場に出すために)

課題

- ・ 通常駆動における即時および疲労破壊確率
- ・ 異常振動の影響

Fig.1-2 各章の課題.

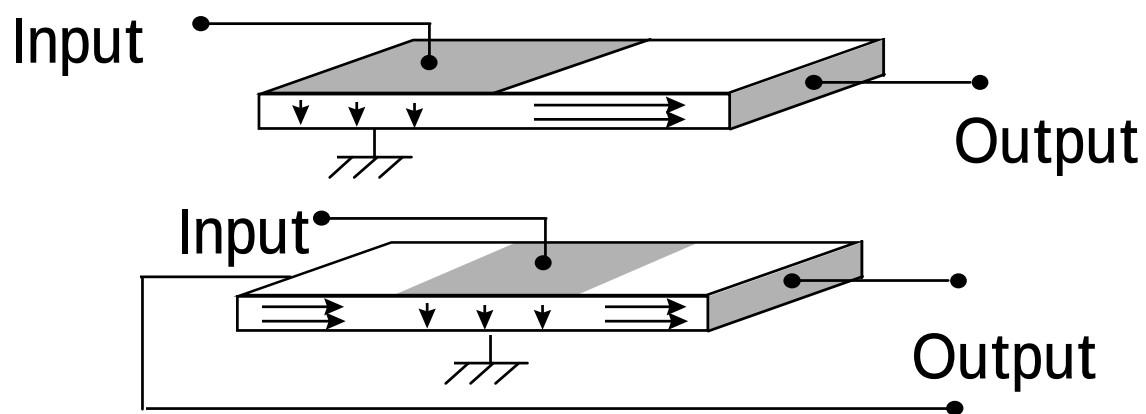


Fig.1-3 Rosen [1] により提案された圧電トランスの概略．矢印は分極の方向を示している．



Fig.1-4 ノート型パーソナルコンピュータの液晶表示部の分解写真．圧電トランスのみ自社製素子に載せ換えてある．

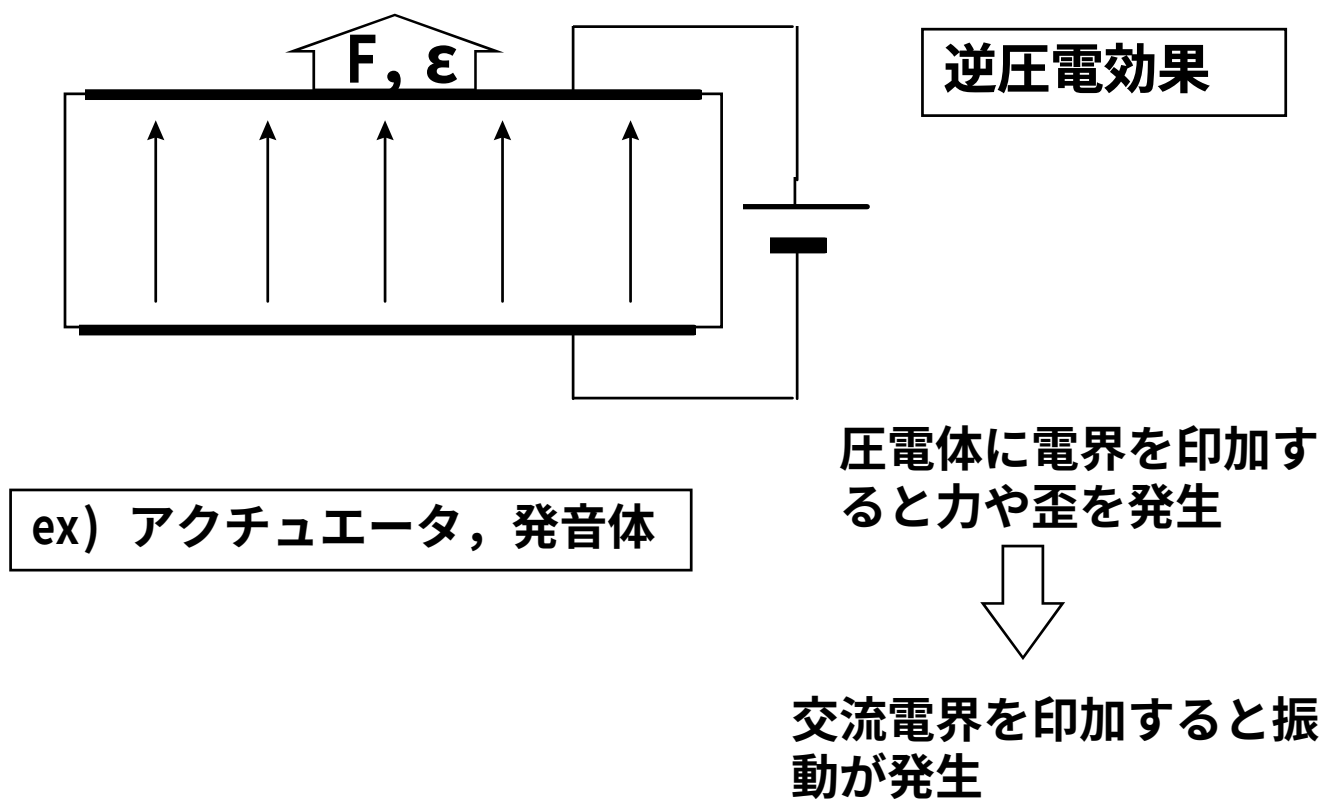
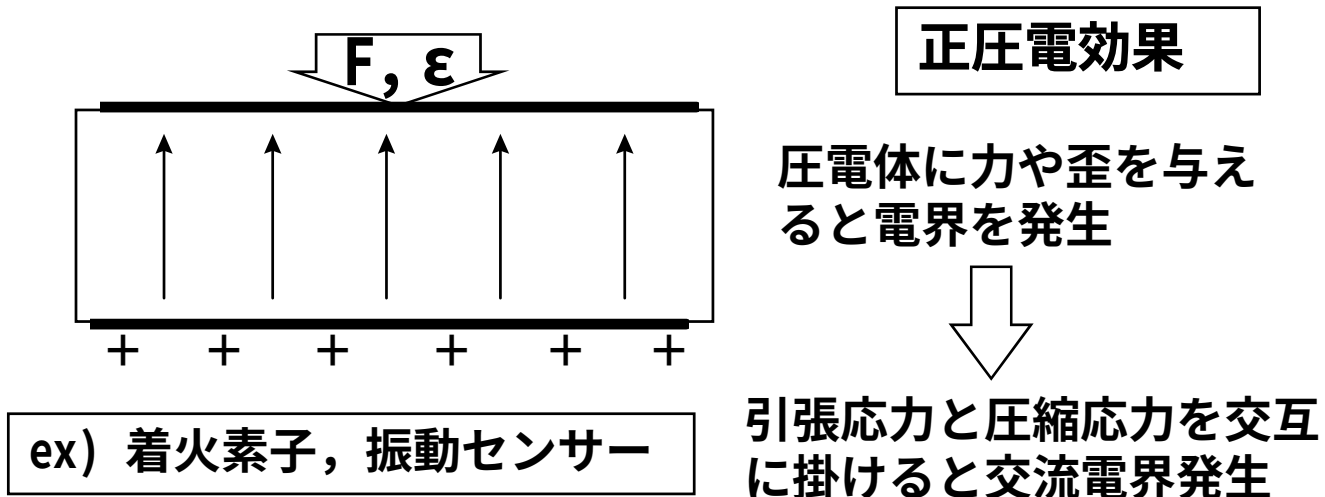
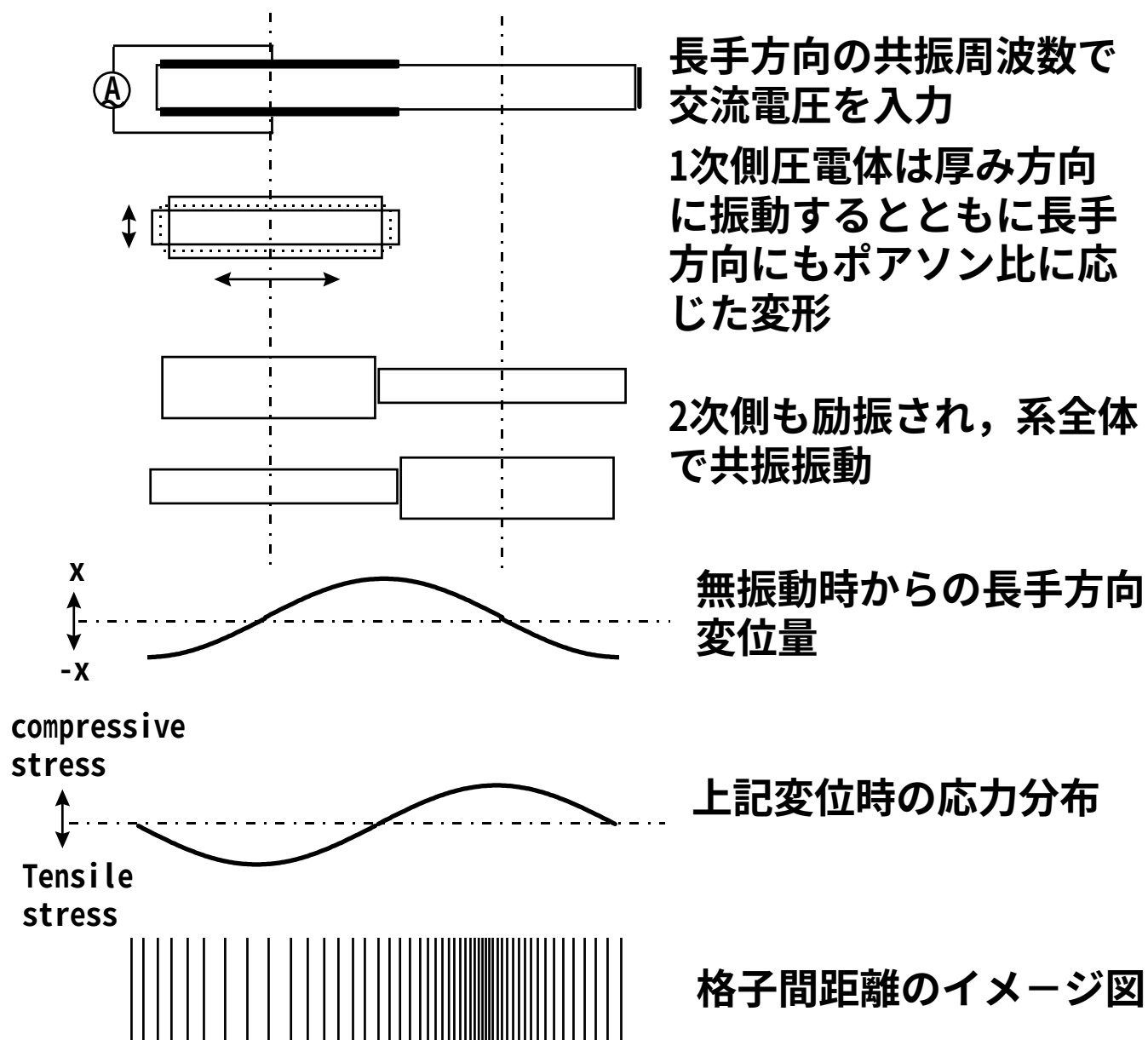
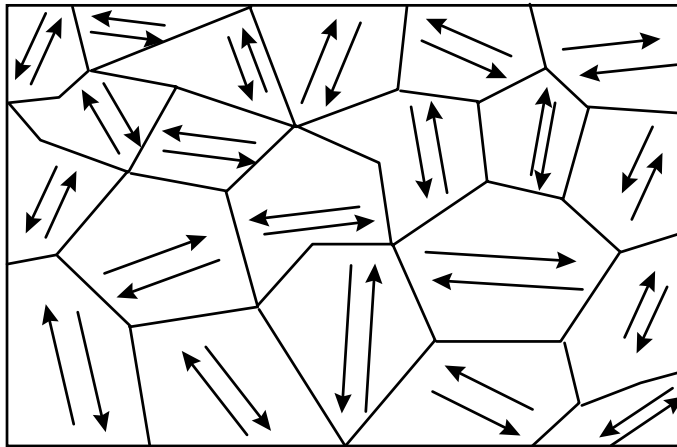


Fig.1-5 圧電効果と逆圧電効果の説明図



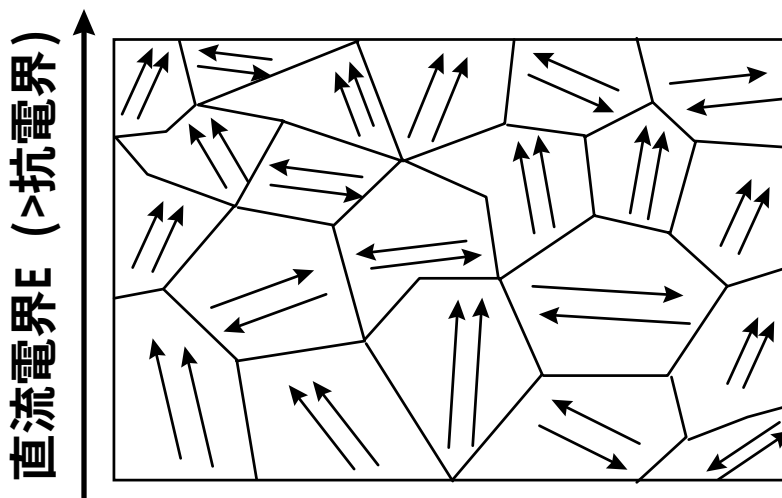
圧電トランスの共振：弾性波（粗密波）が素子端部で反射されて互いに強め合って生まれる定在波。

Fig.1-6 圧電トランスの駆動原理と，変位量，応力分布



(A) 分極前

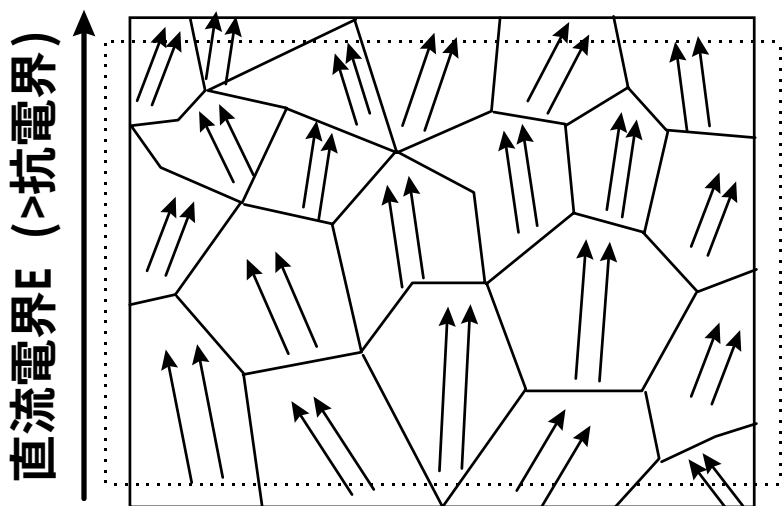
ドメインごとの自発分極は互いに打ち消し合うようランダムに配列



(B) 分極前期

印加電界の方向に近いドメインが180度反転．体積変化，応力残留なし．

180度反転は比較的容易．



(C) 分極後期

残りのドメインが90度反転．体積変化と残留応力が発生する．

90度反転は時間や高電界を必要とする．温度や歪，逆電圧で戻り易い．

Fig.1-7 分極による自発分極の変化

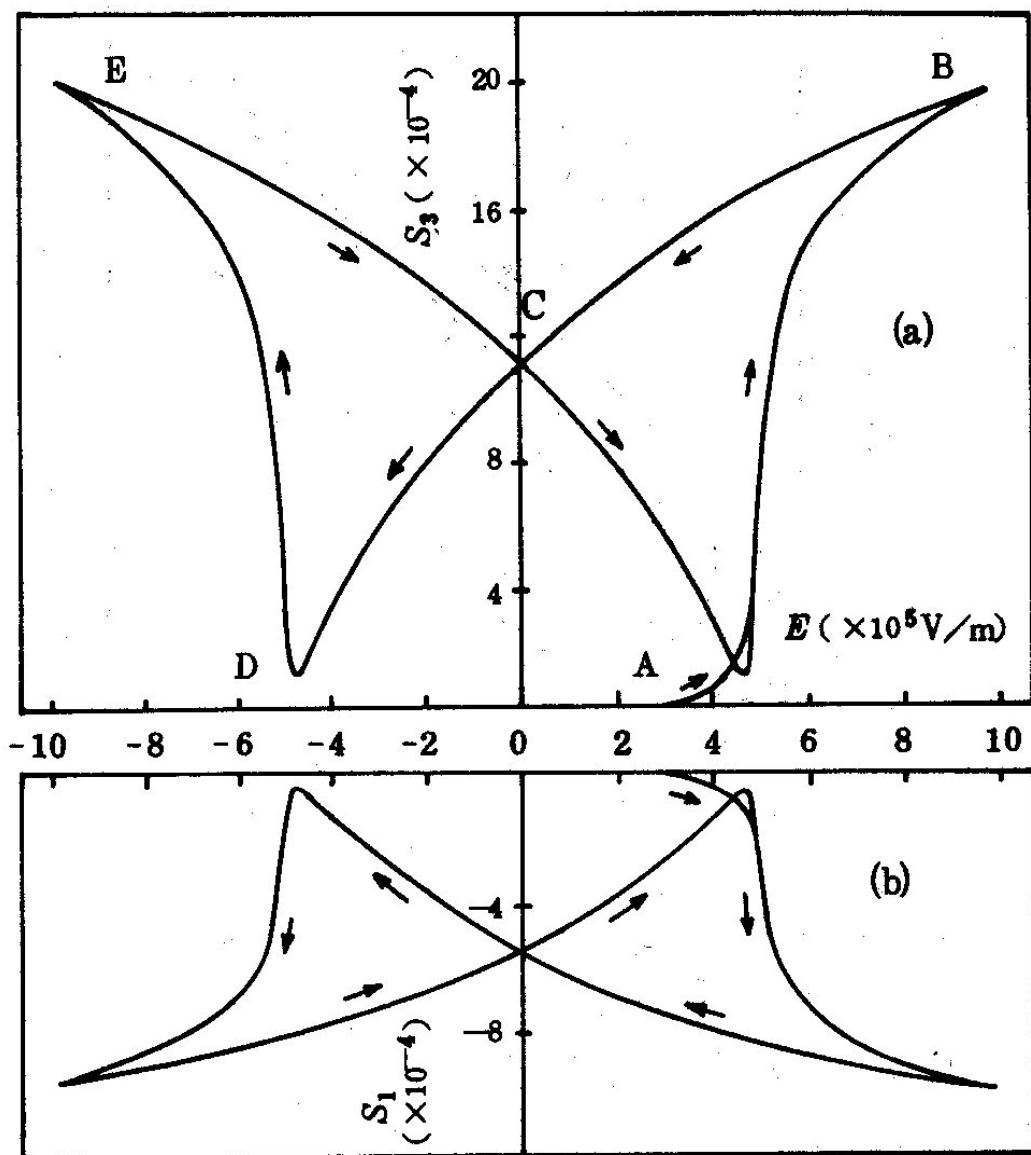


Fig.1-8 歪／電界強度特性 [71]

(a) 縦効果歪 S_3 ／電界強度 E , (b) 横効果歪 S_1 ／電界強度 E

第2章 PZT系圧電材料の焼結性および圧電特性に及ぼす Mn, Nb または Sb の添加の影響

2.1 はじめに

2.1.1 本章の目的

より良い特性を示す圧電トランスを得るためには、適切な材料系の選択が不可欠である。既往の研究により、主成分としては PZT、アクセプタとして働く添加物として Mn や Fe などを加えれば Q_m が向上して [1~4] トランス用に適すると云われている。これは、アクセプタイオンの添加によって結晶格子中の酸素空孔濃度が増すために 90 度ドメインのドメインスイッチングが起こりにくくなり、結果として分極後の結晶格子の残留歪が少ないためと云われている。SITCA らは 2mol% の MnO_2 添加は焼結性を向上させ、焼結の活性化エネルギーを低下させる、と報告している [5] が、CHOWDHURY ら [6] は Mn 添加量の増加によって密度が低下すると主張し、対立している。高 Q_m 材料となっても密度が低いためその他の圧電特性が低下してしまえば圧電トランス用材料としては失格であるため、この点に関して結論を出す必要がある。また、セラミックスに共通する一般的な認識として、破壊強度を向上させるためには焼結組織の均質化および焼結粒径 (= 欠陥サイズ) を小さくすることが必要とされており、粒成長を抑えながら緻密化させることが必要である。しかし圧電材料の焼結性の変化についてこれまで為されてきた研究は、単に添加物を入れて焼結嵩密度や圧電特性の変化を調べたに過ぎず、なぜ焼結性が変化したのかについて踏み込んで調べた例は無い。

そこで本章では、まず PZT 系圧電体に対する Mn の効果を見極め、本当に焼結性が悪化するのであれば、高 Q_m 化添加物である Mn とその Mn の PZT 粒内への拡散を促進すると云われる Nb [7] を加えた時の焼結性の変化を拡散機構の変化という観点から調べ、更にその時の圧電特性への影響も調べることにした。また、Nb と同様に 5 価のドナーとして働く Sb (アンチモン) と Mn との相互作用についても調べることにした。なおアンチモンは 3 価と 5 価の両方を取り得る元素であるが、アクセプタとして働き得る 3 価のアンチモン Sb^{3+} はイオン半径が 0.076nm と大きく、PZT の場合には (1 - 2) 式で示したペロブスカイト構造を取り得るイオン半径の最大値 (計算上 0.072nm 程度) を超えており、5 価のイオン Sb^{5+} (イオン半径 0.60nm) の状態のみが固溶可能と考えられるためドナーとしてのみ考慮する。なお、 Nb_2O_5 , Sb_2O_3 などの 3 価あるいは 5 価の酸化物を 1~3mass% 添加すると抗電界が下がり、分極処理が容易になり、 Q_m は数分の一に低下するという報告 [8] もあるため、特に Q_m の動きに注意して実験を行なう。

2.1.2 圧電特性について (本論文で用いる語句や記号の説明)

本研究では、圧電特性という語句とトランス特性という語句を使い分けている。

本章では、圧電体特性として径方向電気機械結合係数 K_r 、比誘電率 ϵ_r 、および機械的品質係数 Q_m を用いた。電気機械結合係数とは、結晶の単位体積あたりの圧電エネルギーの二乗を弾性エネルギーと電気エネルギーの積で除した値の平方根として定義されており [9]、圧電効果の大小を示す量として広く用いられている。したがって数値は大きければ大きいほど良いが、理論上 1.0 は超えないし、実際の圧電セラミックスでは最高値で 0.7 程度である。ここで採用した径方向の電気機械結合係数は、直径に比べて充分厚みが薄い円板状試料の上下面に電極をつけ、厚み方向に分極した後厚み方向に電圧を印加して直径の広がり振動を起こさせた場合のもので、簡便な性能測定によく用いられる。研究者によっては K_r ではなく K_p という表記を用いる場合もあるが、計算式は変わらない。

比誘電率に関して、ここでは Relative Dielectric Constant の意味で r を添字として付けた。品質係数はエネルギー的な損失のしにくさを表わすと考えて良く、圧電体の場合は電氣的損失係数 Q_e と機械的損失係数 Q_m の 2 つがある。 Q_e はよく知られている $\tan \delta$ の逆数であり、電圧と電流の位相差によって発生する、いわゆる誘電損失のし難さの指標であるが、通常は $\tan \delta$ で表記される。添字の e は electrical の意味である。 Q_m は機械的な振動の減衰し難さ（弾性エネルギーの損失し難さの程度）を表わすと考えればわかり易い。添字は mechanical の m である。

2.2 PZT 系圧電体の焼結性及び圧電特性に及ぼす Mn 添加の影響

まず、PZT 系圧電体に対して Mn のみを添加し、密度、収縮曲線、組織などの変化から焼結性の変化を調べ、SITCA らの焼結性促進説が正しいのか、CHOWDHURY らの焼結性阻害説が正しいのかを検証し、次の実験方針を得る。

2.2.1 実験方法

2.2.1.1 圧電材料粉末の作製

出発原料として純度 99%以上の Pb_3O_4 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 を用い、 $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.52}Ti_{0.46}Nb_{0.02})O_3$ の組成となるようにボールミルと鉄芯入りウレタンボール、及びイオン交換水を用いて 16hrs 湿式混合した。ロータリーエバポレータによる乾燥後 #150 のナイロン製メッシュを用いて整粒し、アルミナ製の匣を用いて密閉状態で $900^\circ\text{C}-2\text{hrs}$ の仮焼を行なった。この仮焼粉末に対し、所定量の $MnCO_3$ 粉末を加え、同様の条件で 16hrs 混合粉碎し乾燥して PZT 原料とした。 $MnCO_3$ の添加量は 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8mass%とした。これら実験方法のフローシートを Fig.2-1 に示す。

2.2.1.2 焼結密度の測定

それぞれの $MnCO_3$ 添加 PZT 粉末を PVA（ポリビニルアルコール）を用いて造粒し、成形圧 100MPa の 1 軸成形により $\phi 20\text{mm}-T2.5\text{mm}$ の円板状試料を作った。これらの試料をマグネシア質の匣を用いて $1250^\circ\text{C}-2\text{hrs}$ の条件で焼成し、水中置

換法（アルキメデス法）により比重を測定した。

2.2.1.3 焼結収縮の測定

各組成の造粒粉末を $\varnothing 10 \times W 10 \times L 55 \text{ mm}$ の寸法に 100MPa で 1 軸成形したのち 150MPa で冷間静水圧プレス（CIP）し、光透過式ディラトメータ（東京工業(株) 製）にて長手方向の収縮をリアルタイムに非接触で測定した。この光透過式ディラトメータによる測定の概略を Fig.2-2 に示す。昇温速度は $150^\circ\text{C}/\text{hr}$ に固定した。得られたデータはスパン 10°C の移動平均法にてスムージング処理を行なった。

2.2.1.4 微構造の観察

焼結密度の測定試料と同形状に 1 軸成形した試料を 2 枚重ねて所定の温度（ 1050°C 、 1150°C 、 1200°C 、 1250°C ）まで $150^\circ\text{C}/\text{hr}$ で昇温後、保持せずに降温した。重ねた試料の内側を走査型電子顕微鏡（SEM）にて 2 次電子像観察した。平均粒径は、撮影した SEM 写真から、各条件ごとに 100 個の粒子のフェレ径 [10, 11] を測定し、単純平均して求めた。

2.2.2 実験結果及び考察

2.2.2.1 MnCO_3 量と焼結密度の関係

測定結果を Fig.2-3 に示す。 MnCO_3 添加量の増加に従い、比重が減少している。 MnCO_3 は分解温度が 100°C 以下 [12] であるため、 MnO 、又は MnO_2 の形で添加したときと同様と考えられる。したがって分解後には、粒界に MnO や MnO_2 、または $\text{PbO}-\text{MnO}$ ガラスのような形態で存在するか、ペロブスカイト構造の B サイトに置換固溶の形で取り込まれるかのいずれかである。 MnO_2 の比重は 5 程度であるから、これを添加した場合に添加量にしたがって比重が低下することはあり得るが、Fig.2-3 の結果は添加量から予測される比重の低下を大幅に上回る。ちなみに MnCO_3 無添加時の比重を Fig. 2-3 から 7.74 とし、分解後比重 5 の MnO_2 になると仮定して 0.8mass% MnCO_3 添加後の比重を計算すると 7.72 となる。したがってこの現象は単なる低比重物質との加性則では説明できず、Mn の添加によって緻密化が阻害されたと見るのが妥当である。

2.2.2.2 MnCO_3 添加量による焼結収縮挙動の変化

MnCO_3 をそれぞれ 0, 0.4, 0.8mass% 添加した粉末の焼結収縮曲線を Fig.2-4 に示す。

MnCO_3 を添加していない場合では 800°C を超えたあたりから収縮を開始し、昇温にしたがって緩やかに収縮を続けるが 1050°C を超えたあたりから急激に収縮する。一方 MnCO_3 を加えた系では 900°C まで収縮を開始しないが、いったん収縮を始めると無添加の場合より大きい収縮速度で 1150°C あたりまで収縮する。その後更に収縮速度が大きくなり、 $\text{MnCO}_3 0.4 \text{ mass\%}$ の系では無添加の系とほぼ同じ最高収縮速度となるが、0.8mass% 添加系では、曲線の傾き具合から予想すると 1250°C 以上のポイントで最高収縮速度となりそうである。即ち MnCO_3 の添加量が増えるにつれて

収縮開始温度が高くなり、また収縮速度の変曲点や最高点も高温度側にシフトしているといえる。

以上より、焼結収縮の結果からも MnCO_3 は PZT 系圧電体の緻密化を阻害する作用があるといえる。

2.2.2.3 MnCO_3 添加量と微構造の変化

各温度における、 MnCO_3 添加量による微構造の変化を Fig.2-5 に示す。また、Fig.2-4 に各 SEM 写真より求めた平均粒径を示す。

MnCO_3 無添加では、 1050°C までは出発粒径のままであり、粒子間に僅かにネッキングが認められる程度である。 1150°C では緻密化が進行しているが粒径はあまり大きくなっていない。その後温度上昇とともにポアは消滅してゆくが、平均粒径は $3\ \mu\text{m}$ 以下である。

MnCO_3 を $0.4\text{mass}\%$ 添加した系では、 1050°C でのネッキングは一番進んでいるように見えるが、無添加の系と同様に粒子の成長はしていない。 1150°C では平均粒径が $3\ \mu\text{m}$ 近くまで成長し、ポアも同様に成長している。 1200°C でもポアが残存し、 1250°C でやっとポアが消滅している。平均粒径は温度に対してリニアに増加している。

MnCO_3 を $0.8\text{mass}\%$ 添加した系では 1050°C でのネッキングや粒成長はほとんど認められない。 1150°C ではネッキングは起きているが依然として粒径は出発粒径と変わっていない。 1200°C でも $0.4\text{mass}\%$ 添加系より粒径は小さい。ところが、更に 50°C 高くなる間に急激な粒成長が起こっていることが Fig.2-5 及び Fig.2-6 よりわかる。

3つの系とも 1050°C までは原料とほぼ同じ粒径でありながら収縮はそれ以前の温度から始まっているので、ここまでの収縮は粒子の再配列 [13] によると考えることができる。焼結初期段階の収縮は、粒子の再配列もしくはネッキングによる粒子間距離の接近のどちらかに因るが、 $\text{MnCO}_3 0.8\text{mass}\%$ 添加系ではネッキングが生じていないにもかかわらず他の系と同様に収縮していることから、この初期段階の収縮はネッキングによるものではないと結論づけて良い。

上記したように初期の収縮が粒子の再配列によるのであるから、 MnCO_3 無添加系と添加系で収縮開始温度が異なる理由は、 MnCO_3 の添加が低い温度での PbO ガラスの生成を抑制する作用があるためと推測できる。粒子の再配列には粒界ガラス相の有無や性質が影響し、この粒界ガラス相の生成を MnCO_3 がコントロールしていると考えれば説明がつく。

MnCO_3 添加量が多くなるにしたがって到達密度が下がり、焼結粒子径が大きくなっているが、これは Mn が粒界拡散や表面拡散を促進する作用を持っているためと解釈できる。表面拡散や粒界拡散が物質移動機構のドミナントとなった時には緻密化しにくくなり、粒成長が起こり易くなる [14] ためである。Mn は粒子表面に偏在すると云われており、また PZT に添加された場合にはアクセプタとして働いて

酸素空孔を生成させると云われている。即ち、Mn を添加した（特に本実験のように後添加した）場合、圧電体の粒子表面は酸素欠陥が多く分布しているため、表面や粒界を通る拡散が異常に早くなるものと考えられる。

焼結に直接関係する物質移動メカニズムとしては表面拡散、粒界拡散および体積拡散があるが、表面拡散だけでは粒成長のみ起こるが粒子間距離が縮まらないため緻密化は起こらない [15]。体積拡散は粒子間距離を縮めながら粒成長を起こすため緻密化と粒成長が同時に起こる。通常の焼結過程では、昇温とともにまず表面拡散が盛んになるといわれている [16]。そしてある程度ネック部が成長して粒子間の接合面積が大きくなり、更に温度が高くなると体積拡散がドミナントとなって緻密化が進行する。なお、ここでネックとなる拡散種は陽イオン、しかも Zr や Ti であろう。酸素は周囲雰囲気豊富に含まれるため拡散による物質移動を必要としないし、Pb は非常に蒸発し易いことから、結晶構造中からの移動は容易であることが推測できるためである。ただし、本当に律速となる拡散種の特定は、本論文では行なわなかった。

MnCO₃ 無添加の系では、ある程度理想的な過程に近い状態で焼結が進行するものと考えられる。MnCO₃ 添加系では、陽イオンの粒界・表面拡散が促進されるため粒成長が著しくなり、結果としてポアも成長して緻密化しにくくなると考えられる。陽イオンの粒界・表面拡散が促進されるメカニズムとしては、Mn²⁺イオンがペロブスカイト型構造の B サイト（Zr⁴⁺、Ti⁴⁺のサイト）に固溶したことで発生する酸素空孔を利用した陽イオンのジャンプによることは想像に難くない。

MnCO₃0.4mass%添加の系と 0.8mass%添加の系は、焼結途中の粒成長において逆の傾向を示した。無添加と比べた時、0.4mass%添加系では粒成長が早く起こり始め、無添加の時より常に粒径は大きい、0.8mass%の系では粒成長開始温度が低く、1200℃までは 0.4mass%添加系よりも粒径が小さい。Fig.2-6 を見れば明らかであるが、0.8mass%添加系の粒径変化カーブは他の 2 本に比べて特異な挙動を取っている。この理由として考えられるのは、KIM ら [17] が報告している MnO₂ の固溶限界（0.5mass%）との関係である。因みに MnCO₃0.4mass%は MnO₂ に換算すると約 0.3mass%となり、MnCO₃0.8mass%は MnO₂ 0.6mass%となるため、本実験はちょうど彼らが示した固溶限界量をまたいでいる。即ち、MnCO₃0.4mass%の場合には 1150℃までに全ての Mn が粒内に固溶し、その後は粒界 Mn の影響が無くなって無添加の系と同様にノーマルな粒成長になると考えられる。ところが 0.8mass%添加の系では Mn 量が固溶限界を超えているため粒界に残存して初期の物質移動を阻害し、高温になると液相を形成して異常粒成長を促進すると考えられる。この点で、本実験は KIM らの固溶限界説を支持する結果であるといえる。

また、PZT マトリックスの緻密化を阻害することが明らかとなったことから、Mn には SITCA らのいうような PZT の焼結性を向上させる効果はないといえる。

2.2.3 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Mn 添加の影響のまとめ

PZT 系圧電体粉末に MnCO_3 を添加し、その焼結挙動を調べた結果、Mn 添加量の増加とともに

- (1) 焼結体の到達密度が低下する.
- (2) 収縮開始温度が高温側へシフトする.
- (3) 平均粒径が大きくなる.

ことがわかった. 以上の挙動から、Mn は表面または粒界拡散を促進する性質を持っていると結論でき、その原因は固溶限界を超えた Mn イオンが PZT 粒子表面に多量の酸素欠陥を生成させるためであると考えられる.

2.3 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Nb, Mn 同時添加の影響

2.3.1 実験方法

2.3.1.1 圧電材料粉末の作製

2.2 節で述べた基本原料に対し、MnO を 0.0, 0.1, 0.2mass%, Nb_2O_5 を 0.8, 1.0, 1.2mass% 添加して実験試料粉末とした. A サイトと B サイトの比を一定とするため、MnO 及び Nb_2O_5 添加量に見合った量の Pb_3O_4 も添加した. 添加の方法は、PZT 基本原料と MnO, Nb_2O_5 粉末、 Pb_3O_4 粉末及び成形用バインダ代りのグリセリンをボールミルに入れ、エタノールと鉄心入りナイロンボールを用いて 16hrs 混合粉碎した後ロータリエバポレータで乾燥し、#100 のナイロンメッシュで整粒した.

2.3.1.2 微構造の観察

各組成の造粒粉末を用いて $\phi 20\text{mm} \times T2\text{mm}$ のペレットを 100MPa で一軸成形した後 150MPa で CIP した. アルミナ製の匣に入れ密閉し、 $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で昇温して 1200°C で 2hrs 保持して焼結体を得た. エメリー紙を用いてこの表面を数百 μm 削ってからダイヤモンド粉末とスズ定盤を用いて鏡面研磨し、 $1150^\circ\text{C} \times 30\text{min.}$ でサーマルエッチング処理して SEM 観察を行なった.

2.3.1.3 焼結収縮挙動の測定

各組成の造粒粉末を $T15 \times W10 \times L55\text{mm}$ の寸法に 100MPa で 1 軸成形した後 150MPa で冷間静水圧プレス (CIP) し、光透過式ディラトメータ (東京工業(株) 製) にて長手方向の収縮をリアルタイムに非接触で測定した. 昇温速度は $150^\circ\text{C} / \text{hr}$ に固定した. 得られたデータはスパン 10°C の移動平均法にてスムージング処理を行なった. また、 Nb_2O_5 と MnO 量の異なる 4 種類の組成について昇温を止めて長時間保持し、収縮率-時間の関係を測定し、両対数プロットからその傾き n を最小二乗法により求めた.

2.3.1.4 圧電特性の測定

各組成の造粒粉末を用いて $\phi 20\text{mm} \times T2\text{mm}$ のペレットを 35MPa で一軸成形した後 150MPa で CIP した. アルミナ製の匣に入れ密閉し、 $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で昇温して 1200°C

で 2hrs 保持して焼結体を得た。#600 の SiC 砥粒と両面ラップ盤を用いて厚みを 1.0mm にした後、マイクロメータを用いて試料の厚み t を 10 μm 単位まで測定し、ノギスを用いて直径 $2r$ を 50 μm 単位まで測定した。昭栄化学社製の銀ペースト (H-4572) を両面に印刷し、ベルト式連続炉にて Top 温度 $700^{\circ}\text{C} \times 10$ 分の条件で焼き付けた。それぞれの試料を 120°C のシリコンオイル中、 $3\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ の電界強度で 60 分間分極処理を行なった。ハード材料の場合、分極直後の値は変動することが多いため、分極終了後 24 時間両電極をショート状態で放置した。

分極後 24 時間の放置終了後、ヒューレットパッカード社製インピーダンス・ゲインフェイズ・アナライザ (4194A) を用いて円板試料の第 1 次共振周波数 F_r 、反共振周波数 F_a 、共振時のインピーダンス Z_r 、1kHz の時の静電容量 C を測定した。なお、共振インピーダンス Z_r は測定が非常に難しいため試料を保持するプローブの位置を微妙にずらしながら 20 回ほど繰り返して測定し、最も低い値を採用した。各組成ごとに 4 枚の試料について測定を行ない、その平均値を用いた。

以上の測定で得られた厚み t 、直径 $2r$ 、静電容量 C_s 、共振周波数 F_r 、反共振周波数 F_a 、共振インピーダンス Z_r を用い、以下の式より比誘電率 ϵ_r 、径方向電気機械結合係数 K_r 、および機械的品质係数 Q_m を計算により求めた。

$$\epsilon_r = \frac{C_s \cdot t}{2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \epsilon_0} \quad \cdots (2-1) \text{ 式}$$

$$K_r = \sqrt{\frac{f_a - f_r}{0.395 \times f_r}} + 0.574 \quad \cdots (2-2) \text{ 式}$$

$$Q_m = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot C_s \cdot Z_r \cdot f_r \cdot \left[1 - \left(\frac{f_r}{f_a} \right)^2 \right]} \quad \cdots (2-3) \text{ 式}$$

2.3.2 実験結果及び考察

2.3.2.1 Nb₂O₅, MnO 添加量と微構造の関係

Fig.2-7 に SEM 観察の結果を示す。全体的な傾向として、Nb₂O₅ の添加によって焼結粒径は減少し、MnO の添加によって焼結粒径は増大した。特に粒径の変化が顕著なのは Nb₂O₅ 1.2mass% - MnO 0.0~0.1mass% 添加の試料であり、これらの試料では他の試料と比較して非常に粒径の小さい (0.8 μm) 焼結体を得られた。

2.3.2.2 焼結収縮挙動に及ぼす Nb₂O₅, MnO 添加量の影響

Fig.2-8 に MnO 無添加の場合の焼結収縮曲線を示す。Nb₂O₅ 添加量が増すに従って焼結開始温度は高くなり、収縮率は小さくなる傾向にあった。Nb₂O₅ 添加量を 0.8mass% から 1.2mass% に増加すると焼結開始温度は約 100°C 上昇し、Nb₂O₅ の添加によって低温での焼結が阻害されていることが分かった。

Fig.2-9 に Nb₂O₅ を 0.8mass% 添加した場合の焼結収縮曲線を示す。MnO の添加

量が増すに従って焼結開始温度が低く、収縮率が高くなり、 Nb_2O_5 を添加した時とは逆の傾向を示した。

すべての試料で、急峻な傾きを示す前に約 300°C 程度の幅の緩やかな収縮が観察された。これは、仮焼後に後添加した Pb_3O_4 がガラス相を形成し、粒子の再配置が起こって収縮しているものと考えられる。

焼結初期における拡散機構を明らかにするために、保持時間と収縮率の関係を調べることとした。収縮率は保持時間の指数関数で表されるので、保持時間と収縮率の対数プロットの傾きを求めることによって焼結初期における拡散機構の知見を得ることが出来る [18~20]。この傾きは、体積拡散のとき 0.4（粒界からネッキング部へ拡散する場合）または 0.7（粒子内部の転移からネッキング部へ拡散する場合）、粒界拡散では傾きが 0.3、表面拡散では 0（収縮せず）の各値をとると報告されている [21]。

Nb_2O_5 添加量が 0.8 及び 1.2mass%， MnO 添加量が 0.0 及び 0.2mass% の試料について、それぞれの組成ごとにもっとも収縮の勾配が急峻な温度を選んで保持することによって得た、保持時間と収縮率の対数プロットを Fig.2-10 に示す。それぞれの保持温度は、

- a) Nb_2O_5 0.8mass% - MnO 0.0mass% : 980°C
- b) Nb_2O_5 0.8mass% - MnO 0.2mass% : 930°C
- c) Nb_2O_5 1.2mass% - MnO 0.0mass% : 1080°C
- d) Nb_2O_5 1.2mass% - MnO 0.2mass% : 1030°C

とした。それぞれの保持中の収縮カーブより、収縮が進行している直線（時間軸は対数）部分の傾きを最小二乗法で求めた。結果を Table 2-1 に示す。 Nb_2O_5 添加量が少なく、 MnO は無添加とした試料 a) では、傾きが 0.53 となり体積拡散が支配的と云える。上述したように、体積拡散には内部転移からの拡散である傾き 0.4 の場合と粒界からの体積拡散で傾きが 0.7 の 2 通りあるが、この組成の場合両者の寄与は半々程度であると考えられる。

Nb_2O_5 添加量が少なく MnO を添加した b) では傾きが非常に小さく、粒界拡散と表面拡散の中間値 0.15 を得た。このことは、“ Mn の添加により粒界および表面拡散の速度が大きくなる” という、本章前節において述べた仮説を裏付ける証拠となる。

Nb_2O_5 添加量が多く、 MnO が無添加な試料 c) では傾きが 0.4 であり、内部転移からの拡散が主に起きているのではないかと考えられる。

Nb_2O_5 添加量、 MnO 添加量ともに多い試料 d) では傾きが 0.57 と最も大きく、粒界からの体積拡散の寄与が大きいと考えられる。

以上をまとめると定性的に次のように考えることが出来る。即ち、 Nb_2O_5 と MnO の比が適当な場合は体積拡散が支配的となるが、その中でも Nb_2O_5 添加量が相対的に多い(c)と粒界からネック部への体積拡散の寄与が大きい、相対的に少ない場合

(a, d) は粒子内部の転移からネック部への体積拡散が、それぞれ大きなウェイトを占める。

この結果は Fig.2-7 に示した SEM による観察結果とも一致している。試料 b) では最も粒成長が進んでおり、体積拡散が抑制され表面・粒界拡散が促進されていることを示している。試料(c)では緻密化している割に粒成長しておらず、体積拡散が支配的であることを裏付けている。即ち、前節においてアクセプタの Mn イオンは粒界に偏析して酸素欠陥を生成し、粒界拡散および表面拡散を促進する、と結論したが、本実験ではこれにドナーイオンである Nb を加えることで酸素欠陥が粒界に生成することを抑制し、結果として粒界拡散や表面拡散を抑制して堆積拡散がドミナントになったものと考えられる。これは GLINCHUK [7] 述べている、Nb が Mn を PZT 粒子表面から粒子内部まで均一に分散させるという効果によると考えられる。Mn 無添加で Nb の多量添加試料の場合、逆に B サイトの陽イオンに欠陥が生じるが、B サイトは酸素イオン及び A サイトの Pb イオンなど大きなイオンに囲まれたサイトであるため、拡散速度の向上には寄与しないものと考えられる。また Mn と異なり、Nb はかなりの量まで PZT に固溶するため、表面付近と粒子内部との差が見られないものと考えられる。

2.3.2.3 圧電特性に与える Nb₂O₅, MnO 添加量の影響

比誘電率の測定結果を Fig.2-11 に示す。全体的な傾向として、Nb₂O₅ 添加量の増加、および MnO 添加量の増加とともに ϵ_r は低下している。

径方向電気機械結合係数 K_r の測定結果を Fig.2-12 に示す。MnO 無添加の場合、Nb₂O₅ 添加量の増加にしたがって K_r は減少してゆくが、MnO 添加量の増加とともにこの減少カーブの傾きが小さくなり、0.2mass%の添加時にはこの減少は非常に小さいものとなる。

機械的品質係数 Q_m の測定結果を Fig.2-13 に示す。全体的に Nb₂O₅ 添加量の増加にしたがって緩やかな減少傾向にあるが、MnO の添加量による影響は大きく、MnO 無添加と 0.2mass%添加とでは 500 近い差がある。

全体的に、Nb₂O₅ 添加量の増加とともに ϵ_r , K_r , Q_m は小さい値となる。MnO の添加によって ϵ_r は低下傾向にあるが K_r , Q_m は増加傾向にある、ということがわかる。焼結性変化の結果と合わせて考えると、Nb₂O₅ の添加で焼結粒径は小さくなるが、圧電体としての特性は良くなるとは云えない。本実験では、ベース組成で既に 1mass%相当の Nb₂O₅ が添加されており、簡単に Nb₂O₅ 添加の有無を議論することは出来ないが、過度の Nb₂O₅ 添加は特性に良い影響を与えない、と云うことは出来るであろう。

MnO は ϵ_r を小さくするが、積層型の圧電トランスとした時には素子の入力側静電容量の面で有利となるかもしれない。したがって、 ϵ_r の低下が一概に性能低下とは云えない。 K_r に関しては大きい方が効率的に有利であるため、添加した方がよいといえる。文献では Q_m の高い方が圧電トランスの昇圧比が高くなることが示さ

れており、この点でも MnO の添加は有効と考えられる。

2.3.3 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Nb, Mn 同時添加の影響のまとめ

PZT 系圧電体仮焼粉末に Nb₂O₅ 及び MnO を添加して焼結時の収縮挙動を調べると同時に組織観察を行なった。その結果、焼結初期を支配する拡散機構及び焼結粒径は Nb₂O₅ と MnO の比に依存し、

- (1) MnO 無添加で Nb₂O₅ 添加量が多い (1.2mass%) 場合は体積拡散が支配的になり、粒成長は大きく抑制される。
- (2) MnO 無添加で Nb₂O₅ 添加量が少ない (0.8mass%) 場合、及び MnO 添加 (0.2mass%) で Nb₂O₅ 添加量が多い (1.2mass%) 場合、支配的な機構は粒子内部の転移からの体積拡散となり、上記(1)の場合より粒径は大きくなる。
- (3) MnO 添加 (0.2mass%) で Nb₂O₅ 添加量が少ない (1.2mass%) 場合、体積拡散機構ではなく表面拡散及び粒界拡散が支配するようになり、粒成長が促進される。

即ち、Mn の添加により粒子表面 (粒界) に多量の酸素欠陥が生成すると粒界拡散や表面拡散がドミナントとなり粒成長のみ起こり緻密化が阻害されるが、これに Nb を加えることで酸素欠陥の生成が抑制され、粒界拡散、表面拡散の速度が遅くなって緻密化に有効な体積拡散がドミナントとなる。

また、圧電特性に関しては

- ・ ϵ_r : MnO, Nb₂O₅ の添加により減少する傾向にある。
- ・ K_r : MnO の添加により上昇傾向, Nb₂O₅ の添加により減少傾向にある。
- ・ Q_m : MnO の添加により上昇傾向, Nb₂O₅ の添加により減少傾向にあるが、今回の添加量の範囲では GERSON ら [8] の云うような 1/3 までの低下は見られなかった。

2.4 PZT 系圧電体の焼結性および圧電特性に及ぼす Sb, Mn 同時添加の影響

2.4.1 実験方法

2.4.1.1 圧電材料粉末の作製

前節で述べた基本原料に対し、MnO を 0.0, 0.15, 0.3mass%, Sb₂O₃ を 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00mass% 添加し、それぞれの組み合わせで 15 種類の実験試料粉末とした。A サイトと B サイトの比を一定とするため、MnO 及び Sb₂O₃ 添加量に見合った量の Pb₃O₄ も添加した。添加の方法は、PZT 基本原料と MnO, Sb₂O₃ 粉末、Pb₃O₄ 粉末及び成形用バインダ代りのグリセリンをボールミルに入れ、エタノールと鉄心入りナイロンボールを用いて 16hrs 混合粉碎した後ロータリエバポレータで乾燥し、#100 のナイロンメッシュで整粒した。

2.4.1.2 焼結密度の測定

それぞれの PZT 粉末を PVA を用いて造粒し、一軸成形により $\phi 20 \times T2.5\text{mm}$ の

ペレットを作った。成形圧力は 100MPa とした。これらのペレットをマグネシア質匣鉢中 1100℃×2hrs および 1200℃×2hrs 焼成し、水中置換法にて到達密度を求めた。

2.4.1.3 焼結収縮挙動の測定

各組成の造粒粉末を $T10 \times W10 \times L55\text{mm}$ の寸法に 100MPa で 1 軸成形した後 150MPa で冷間静水圧プレス (CIP) し、光透過式ディラトメータ (東京工業(株) 製) にて長手方向の収縮をリアルタイムに非接触で測定した。昇温速度は 150℃/hr に固定した。得られたデータはスパン 10℃の移動平均法にてスムージング処理を行なった。また 1050℃にて昇温を止めて長時間保持し、収縮率-時間の関係を測定し、両対数プロットからその傾き n を最小二乗法により求めた。

2.4.1.4 微構造の観察

焼結密度の測定に用いた試料の表面を、エメリー紙を用いて数百 μm 削ってからダイヤモンド粉末とスズ定盤を用いて鏡面研磨し、1000℃×30min.でサーマルエッチング処理した面に Au をスパッタし、SEM にて観察した。

2.4.1.5 圧電特性の測定

前節同様に測定した。

2.4.2 結果および考察

2.4.2.1 Sb_2O_3 , MnO 添加量と焼結体密度の関係

1100℃で焼成した試料の密度と Sb_2O_3 , MnO 添加量との関係を Fig.2-14 に、1200℃で焼成した試料のそれを Fig. 2-15 に示す。両図の Y 軸上のプロットより、 Sb_2O_3 無添加の場合の MnO 添加量ごとの密度の動きがわかるが、これによると焼成温度にかかわらず MnO の添加量が増すにつれて到達密度が低下していることがわかる。これは後に述べる組織の変化と同様、これまでに述べてきた通りの結果である。しかしここに Sb_2O_3 を添加すると興味深い変化を起こした。即ち 1100℃焼成においては、0.25mass%, 0.50mass%の添加で急激に到達密度が向上し、MnO 添加量による密度の影響が小さくなった。1100℃の焼成温度においては、0.50mass%付近が密度に関しては最適な添加量であり、0.75mass%以上の添加では MnO 添加量にかかわらず到達密度は低下した。このことは、1100℃の焼成温度では過度の Sb_2O_3 添加は焼結 (緻密化) を阻害することを意味している。

一方 1200℃の焼結では、 Sb_2O_3 添加量の増加にしたがって到達密度はほぼ単調に増加した。そしてここでも、 Sb_2O_3 添加量の増加により MnO 添加量の影響は小さくなる方向にあった。また Sb_2O_3 添加量が 0.5mass%までの範囲では、1200℃より 1100℃で焼成した方が到達密度が高い。これは Fig.2-16, Fig.2-17 に示した組織の SEM 像からわかるように、粒成長が緻密化を妨げたことによる。ただし、1200℃の焼成においては、1100℃の焼成試料に観察された到達密度の低下は起こっておらず、1.00mass%までの範囲では過剰な添加とはなっていない。

2.4.2.2 焼結収縮挙動に及ぼす Sb_2O_3 , MnO の影響

Fig. 2-18 に 1100°C で 2hrs 保持した場合の代表的な収縮曲線を示す. Sb_2O_3 を 1.00mass% 添加した系では Sb_2O_3 の融点とされる 600°C 付近での変化はなく, この温度での液相生成による粒子の再配列や液相焼結はないものと考えられる. Sb_2O_3 も MnO も添加していない PZT (以下, S0M0 と略記) は 1100°C に達した時点で最も収縮しており, 2 時間経過後でも最大の収縮を示した. MnO を 0.3mass% 添加した試料は Sb_2O_3 の有無にかかわらず 1100°C に達した時点においては同程度の収縮であったが, 保持中の収縮は Sb_2O_3 無添加 (S0M3) と 1.00mass% 添加 (S1M3) とで大きく異なった. Sb_2O_3 のみを添加した試料 (S1M0) は 1100°C に達した時点では最も収縮が遅れていたが, 保持中の収縮が大きく 2hrs 経過後最終的には MnO のみを添加した系より収縮した.

同じ組成の試料を用い, 1050°C にて保持した場合の収縮曲線を Fig.2-19 に示す. 保持開始温度 (1050°C) に達した時点での収縮量は小さいが, 傾向的には上述した 1100°C 保持と一致している. Fig.2-19 の縦軸は試料の長さ変化でプロットしてあるが, この図の温度保持部分のデータを読みとって保持時間と収縮量 $\Delta L/L_0$ で両対数プロットし直すと Fig.2-20 を得る. この曲線のなかで直線近似が可能な 300~3000sec のデータを用い, 最小二乗法で直線回帰すると,

$$\text{S0M0} : \log(\Delta L/L_0) = 0.29 \log(t) - 1.86$$

$$\text{S0M3} : \log(\Delta L/L_0) = 0.31 \log(t) - 2.02$$

$$\text{S1M0} : \log(\Delta L/L_0) = 0.48 \log(t) - 2.64$$

$$\text{S1M3} : \log(\Delta L/L_0) = 0.41 \log(t) - 2.41$$

となった. $\log(t)$ の係数は収縮速度に相当する傾きを表わす.

即ち, Sb_2O_3 を加えていない S0M0, S0M3 では $\Delta L/L_0$ は $t^{1/3}$ に比例し, Sb_2O_3 を 1mass% 加えた S1M0 では $t^{1/2}$ に, S1M3 では $t^{2/5}$ にそれぞれ比例すると云える. したがって Sb_2O_3 を加えていない時には, MnO の有無にかかわらず粒界拡散が支配的であり, Sb_2O_3 を加えると体積拡散が支配的になる.

これは Nb 添加の場合と同様に, 添加された Mn 量が固溶限界を超えると粒界に偏析して酸素欠陥を作り, 粒界拡散や表面拡散を助長して粒成長速度を異常なまでに大きくする結果緻密化が妨げられるが, ドナーである Sb を加えたことで酸素欠陥の生成が抑制され, 本来の体積拡散がドミナントとなるためと考えれば説明出来る.

2.4.2.3 微構造に与える Sb_2O_3 , MnO 添加の影響

それぞれの試料を 1100°C および 1200°C にて 2hrs 焼成した試料の SEM 写真を Fig.2-16 および Fig.2-17 に示す. 前節に記載したように, MnO の添加により粒成長を示す. しかし Sb_2O_3 を添加することにより粒成長は著しく抑制され, かつ大きな気孔も見当たらなくなった.

Sb_2O_3 無添加で, MnO 無添加と 0.3mass% 添加の組織を比べると, 収縮速度はほ

ば等しいが結晶粒子の成長速度はかなり異なっていることがわかる。これは、収縮に寄与しない拡散機構、即ち表面拡散が関係していることを示している。つまり MnO を添加しても、緻密化を左右する機構が粒界拡散であることは変わらないが、粒成長を促進する表面拡散の寄与が大きくなると考えられる。

一方、 Sb_2O_3 を添加した場合、緻密化の速度は速くなるのに粒成長は抑制されている。これは表面拡散が高温になるまで抑えられた結果である。即ち、体積拡散の速度が充分大きくなる温度まで表面拡散が抑制され、無駄な粒成長をせずに緻密化が進行したのである。また、収縮開始から保た温度到達までの収缩量も Sb_2O_3 無添加の場合と比べて少ないことから、粒界拡散も抑えられていたことがわかる。

2.4.2.4 Sb_2O_3 , MnO 添加量と圧電特性との関係

a) 比誘電率 ϵ_r

Sb_2O_3 と MnCO_3 の比誘電率に対する効果を Fig.2-21, Fig.2-22 に示す。Fig.2-21 は 1100°C 焼成, Fig.2-22 は 1200°C 焼成である。 1100°C 焼成の場合, MnCO_3 無添加では Sb_2O_3 添加量を変化させても ϵ_r の変化はほとんど観察されないが, MnCO_3 が添加されていると Sb_2O_3 添加量の増加につれて ϵ_r は低下傾向にある。また, 1200°C 焼成の場合は MnCO_3 無添加の場合は Sb_2O_3 添加量の増加に連れて ϵ_r が若干増加傾向に転じ, MnCO_3 が添加されている場合でも Sb_2O_3 添加による ϵ_r の減少の傾きが小さくなっている。特に比誘電率は焼成密度の影響を受け易いため, まず各組成ごとの焼成密度 (Fig.2-14 と Fig.2-15) データを用いて補正してみた。補正は, 各点の比誘電率値をその組成の嵩密度で除して理論密度 7.80 を乗じることで行なった。厳密には MnO や Sb_2O_3 添加量が増加するにしたがって理論密度も低下するが, 添加量から考えて大きな過ちは無いと考えられるため, 一律 7.80 とした。補正したデータを Fig.2-21(2) および Fig.2-22(2) に示す。ほとんど変化が無いことから, これらの ϵ_r 変化は嵩密度の変化によるものではなく, Sb_2O_3 と MnCO_3 を添加したことによる材質の変化に起因すると云える。 1100°C , 1200°C 焼成いずれの場合も, MnCO_3 添加量による差はほとんど認められず, MnCO_3 を添加したかしなかったか, の差が Sb_2O_3 添加量の増加により顕著になる。

Fig.2-23 に, 1200°C 焼成と 1100°C 焼成の差をプロットした。 MnCO_3 の添加による焼成温度間の差は明らかでないが, Sb_2O_3 添加量の増加によって焼成温度による ϵ_r の差が拡大する傾向にあるが, 絶対値から考えると大きな影響ではない。

b) 径方向電気機械結合係数 K_r

1100°C 焼成の場合 (Fig.2-24) は, MnCO_3 添加量の増加とともに K_r は減少し, かつ Sb_2O_3 添加量の増加に対しても減少傾向にある。ただし, MnCO_3 が 0.15, 0.30mass% 添加されている場合, Sb_2O_3 添加量 0.50mass% まではその変化が抑制されている。 1200°C で焼成した場合 (Fig.2-25), MnCO_3 を添加した時の変化は 1100°C の時とあまり変わらず MnCO_3 添加量の増加にしたがって K_r は減少するが, Sb_2O_3 添加量に対してはほとんど変化しなくなる。

焼成温度 1200℃と 1100℃での K_r の差を Fig.2-26 に示す。 Sb_2O_3 添加量が 0～0.25mass%までは 1100℃焼成の方が K_r が高く、 Sb_2O_3 添加量の増加とともにその差が無くなってゆき 0.75mass%では 1200℃焼成の方が高くなっている。 1200℃焼成試料の K_r がほぼ一定で 1100℃焼成試料の K_r は右肩下がりであるから当然ではあるが、これは結局、 Sb_2O_3 を添加すると緻密化しにくくなることとリンクしているのであろう。 ただし、加性則が成り立つと仮定して密度で補正してやっても、比誘電率と同様直線とはならないため、嵩密度（緻密化のしにくさ）だけでこの変化を説明することは困難である。

c) 機械的品質係数 Q_m

1100℃焼成試料の Q_m を Fig.2-27 に、 1200℃焼成試料の Q_m を Fig.2-28 に示す。 $MnCO_3$ 無添加の場合、 1100℃焼成も 1200℃焼成も Sb_2O_3 添加量の増加にしたがって Q_m は低下しているが、 $MnCO_3$ を添加することで Q_m は増加し、 Sb_2O_3 を 0.50mass%添加した時に最も高い値となる。 ϵ_r や K_r では、 $MnCO_3$ 添加量と Sb_2O_3 添加量の効果にあまり相互作用は認められなかったが、 Q_m では相互作用が顕著に現れており、ただ $MnCO_3$ を添加しただけ、または Sb_2O_3 を添加しただけでは予想し得ない効果が現れた。 実験した水準が Nb_2O_5 添加量 0.8～1.2mass%であった Nb_2O_5 - MnO 系でも、もう少し添加量が少ない水準を採用していれば大きい効果が得られていたかもしれない。

1200℃焼成と 1100℃焼成の差を Fig.2-29 に示す。 Sb_2O_3 添加量が多い（0.75, 1.00mass%）場合は $MnCO_3$ 添加量による差はなく、 1200℃焼成の方が 200 程度大きい。 Sb_2O_3 添加量が少ない場合は明らかな傾向性は見られない。 一番奇妙なのは Sb_2O_3 無添加 - $MnCO_3$ 0.30mass%添加材料で、 $7550\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ とほぼ同じ嵩密度であるにもかかわらず 1100℃焼成の方が 500 も大きいことである。 異なる点は、 Fig.2-16 と Fig.2-17 にあるように粒径だけであり、この成長粒子が Q_m の上昇を阻害していると考えられる。 すなわち、 Q_m は 90 度ドメインのドメインスイッチングによって結晶粒子間に発生する残留応力によっても低下するので、結晶粒子が大きくなったことでドメインも大きくなり、90 度ドメインのスイッチングによって発生する残留応力が大きくなったためであると推測できる。

2.4.3 PZT 系圧電体の焼結性及び圧電特性に及ぼす Sb, Mn の同時添加の影響のまとめ

PZT 系圧電体に Sb_2O_3 および MnO を添加し、その焼結挙動について調べた。 その結果以下の事項が明らかとなった。

- ・ MnO の単独添加では到達密度は単調に減少するが、 Sb_2O_3 を加えることによりこの傾向が変化し、 Sb_2O_3 を 0.5mass%添加して 1100℃×2hrs 焼成した場合に焼成密度は最も大きくなった。

- ・ Sb_2O_3 を添加しない PZT は粒界拡散が主な焼結機構と考えられるが、 Sb_2O_3 を添

加すると体積拡散が支配機構となる。

・ Sb_2O_3 を添加しない場合、PZT に MnO を添加すると表面拡散が大きくなり著しい粒成長が起きるが、ここに Sb_2O_3 を添加すると表面拡散を抑制し、結晶粒子の成長が抑制される。これは GLINCHUK [7] らが Nb について述べている、PZT 粒子表面に濃集している Mn を粒子内部に拡散させることが出来るためであると考えられる。即ち、Mn が PZT 粒子内部まで均一に分散するために粒界近傍の酸素欠陥量が減少し、著しい表面拡散の発動を抑えるものと考ええると説明できる。

圧電特性については、

- ・ ϵ_r : Mn が添加されていない場合は Sb 添加による影響は少ないが、Mn が添加された場合には Sb 添加量の増加にしたがって ϵ_r は減少傾向にある。
- ・ K_r : Mn 添加量にしたがって減少傾向にあり、Sb 添加量によっても変化しないか、または若干減少傾向にある。
- ・ Q_m : Mn と Sb の添加量の相互作用が認められ、 MnCO_3 : 0.30mass%、 Sb_2O_3 : 0.50mass% を添加した場合に最高値となった。

これらは、さきに引用した「Sb が Mn を PZT 粒子内部まで均一に分散させる」という GLINCHUK の報告から説明することが出来る。即ち、Mn のようなアクセプタイオンは PZT 格子中に酸素欠陥を生成して 90 度ドメインのスイッチングを抑制するために Q_m が増加し、 K 値は減少するのであるが、Sb の添加によって Mn が PZT 粒子内部にまで均一に分散するためこの効果がいっそう大きくなると考えれば良い。

2.5 第 2 章のまとめ

PZT 系圧電材料に添加した Mn, Nb, Sb 各イオンが焼結機構に与える影響について明らかにした。具体的には、本来陽イオンの体積拡散がドミナントである PZT 系圧電体に Mn のようなアクセプタイオンを限界量以上添加すると粒界・表面拡散がドミナントになり、粒成長が異常に促進されるが粒子間距離の近接が起りにくくなるため緻密化は阻害される。この結果は、PZT 系圧電体への MnO_2 の固溶限界が 0.4% であるという KIM らの報告を支持しており、この固溶限界量を超えて Mn を添加した時に PZT 粒子表面の酸素空孔が異常に増加し、結果として陽イオンの粒界・表面拡散が低温で早くなる。一方、これに Nb, Sb といったドナーイオンを添加すると体積拡散主体の拡散機構に戻り、緻密化が進むようになるが、これは GLINCHUK [7] の報告にある、「PZT 粒子表面に濃集している Mn は、Nb の添加によって粒子内部まで分散する」ことによって粒界近傍の酸素欠陥濃度が減少したためである。Sb は Nb とほぼ同様な働きをされると考えられる。このとき Mn が PZT 粒子全体に均一に行き渡るため、PZT 粒子全体に酸素欠陥が均一に分散し、90 度ドメインのスイッチングがより効果的に抑制されるために Q_m が向上し K 値や ϵ_r が減少するものと考えられた。

第2章参考文献

- [1] 河合英正, 佐々木康弘, 井上武志, 猪井隆之, 座間浩一, 高橋貞行, NEC 技報, 49, 135 (1996)
- [2] 高橋貞行, ニューセラミックス, 11, 29 (1998)
- [3] 小谷野昭夫, 紛体および粉末冶金, 12 [5] (1965) 205
- [4] 高橋, ニューセラミックス(1995)No.6, エレクトロニク・セラミックス 26 [127] 17
- [5] SITCA D, Neorg.Stekla, Pokrytiya Mater., (1979) [4] 52
- [6] PHANIBHUSAN ROY-CHOWDHURY and SUBHASH B. DESHPANDE, J. Mater. Sci., 22 (1987) 2209-2215
- [7] M. D. GLINCHUK, I. P. BYKOV, V. M. KURLIAND, M. BOUDYS, T. KALA and K. NEJEZCHLEB, phys. Stat. Sol.(a) 122 (1990) 341-346
- [8] R. GERSON, J. Appl. Phys., 31 [1] (1960) 188
- [9] 岡崎, “セラミック誘電体工学(第3版)”, 学献社, 1983
- [10] 紛体工学研究会編, “粒度測定技術”, 日刊工業新聞社, 1975
- [11] 日本紛体工業協会, “紛粒体計測ハンドブック”, 日刊工業新聞社, 1981
- [12] 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典, 共立出版社, (1961)
- [13] R.PAMPUCH, “Ceramic Materials”, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976
- [14] 橋本, 浜野, “セラミックスの基礎”, 共立出版, 1975
- [15] W.D.KINGERY, H.K.BOWEN AND D.R.UHLMANN, “Introduction to Ceramics second edition”, John Wiley & Sons, Inc., 1976
- [16] 水谷, 尾崎, 木村, 山口, “セラミックプロセッシング”, 技報堂, 1985
- [17] KIM. J. S, YOOH. K. H, Yoop Hakhoechi, 27 (1990) 187
- [18] W. D. KINGERY AND M. BERG, J. Appl. Phys., 26 (1955) 1205
- [19] D. L. JOHNSON AND I. B. CUTLER, J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 541
- [20] 浜野, 吉野, 富樫, 窯業協会総会研究発表会要旨集, (1964) p.c397
- [21] 柳田 編, “セラミックスの化学”, 丸善, 1982

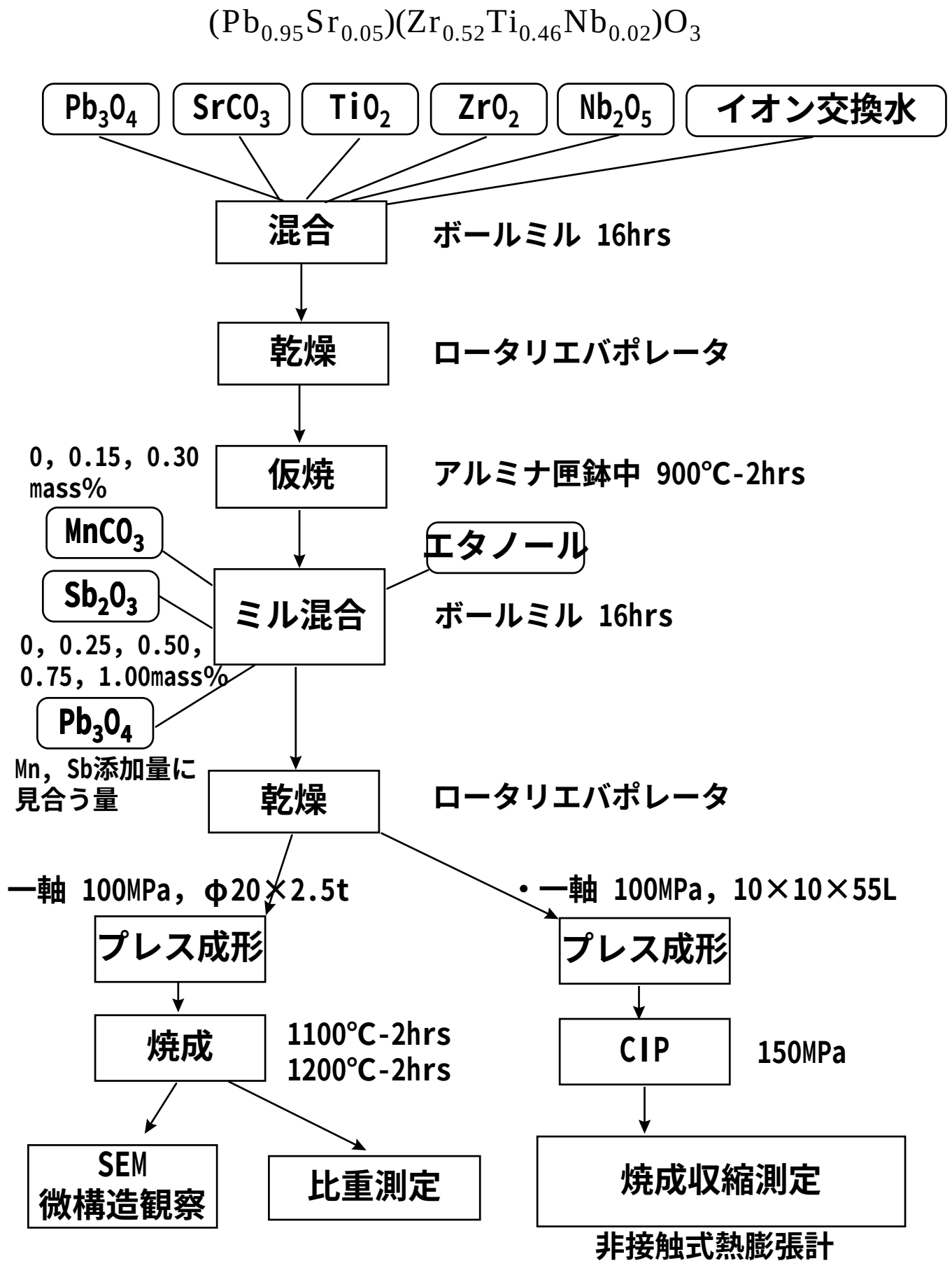


Fig.2-1 実験方法のフローシート.

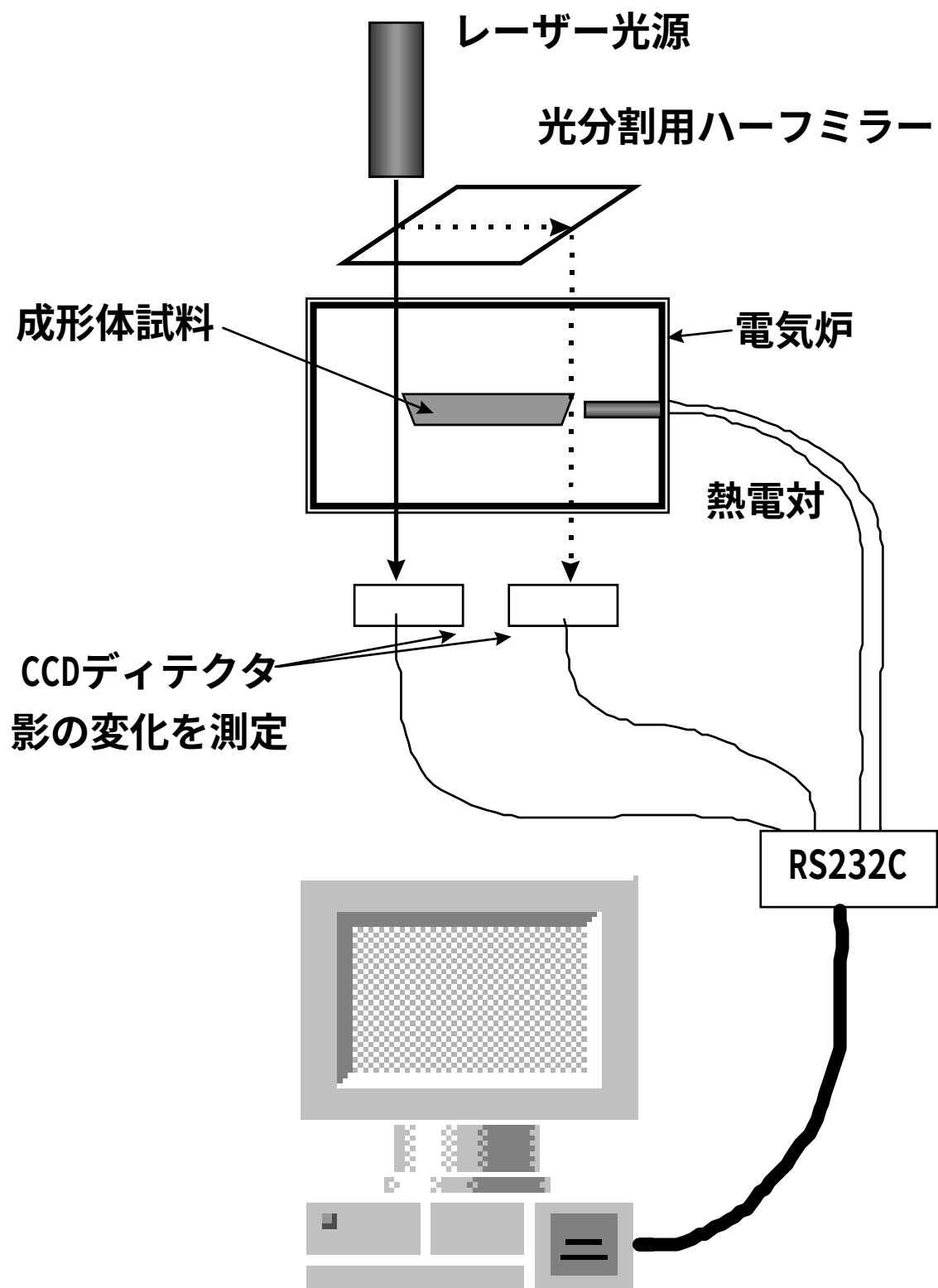


Fig.2-2 焼結収縮曲線の測定方法

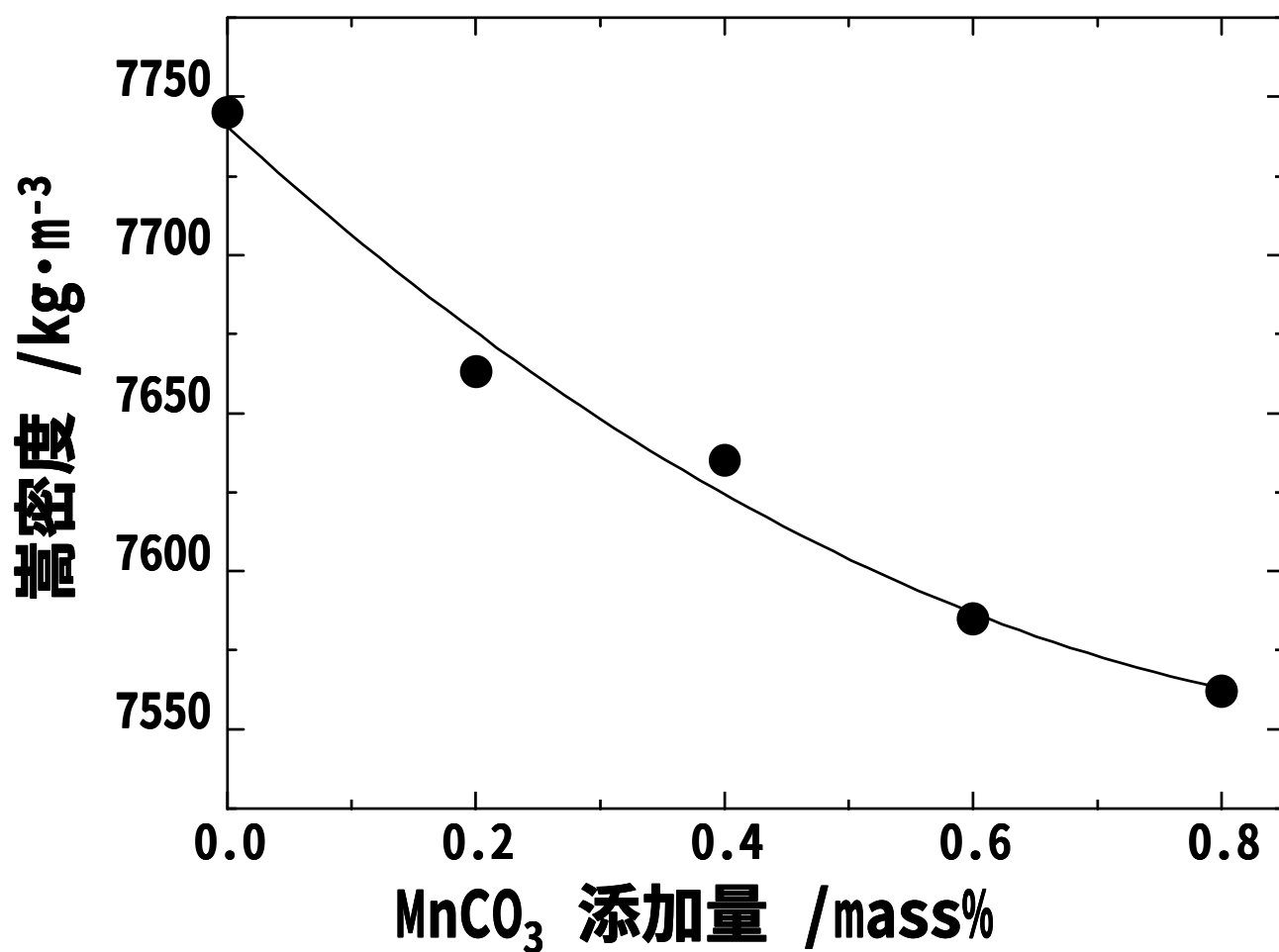


Fig.2-3 MnCO_3 添加量と 1250°C -2hrs焼成したPZTの密度の関係．添加した MnCO_3 が MnO_2 に変化するとして加性則に則って計算した値より小さいため，気孔率の増加による密度低下と考えられる．

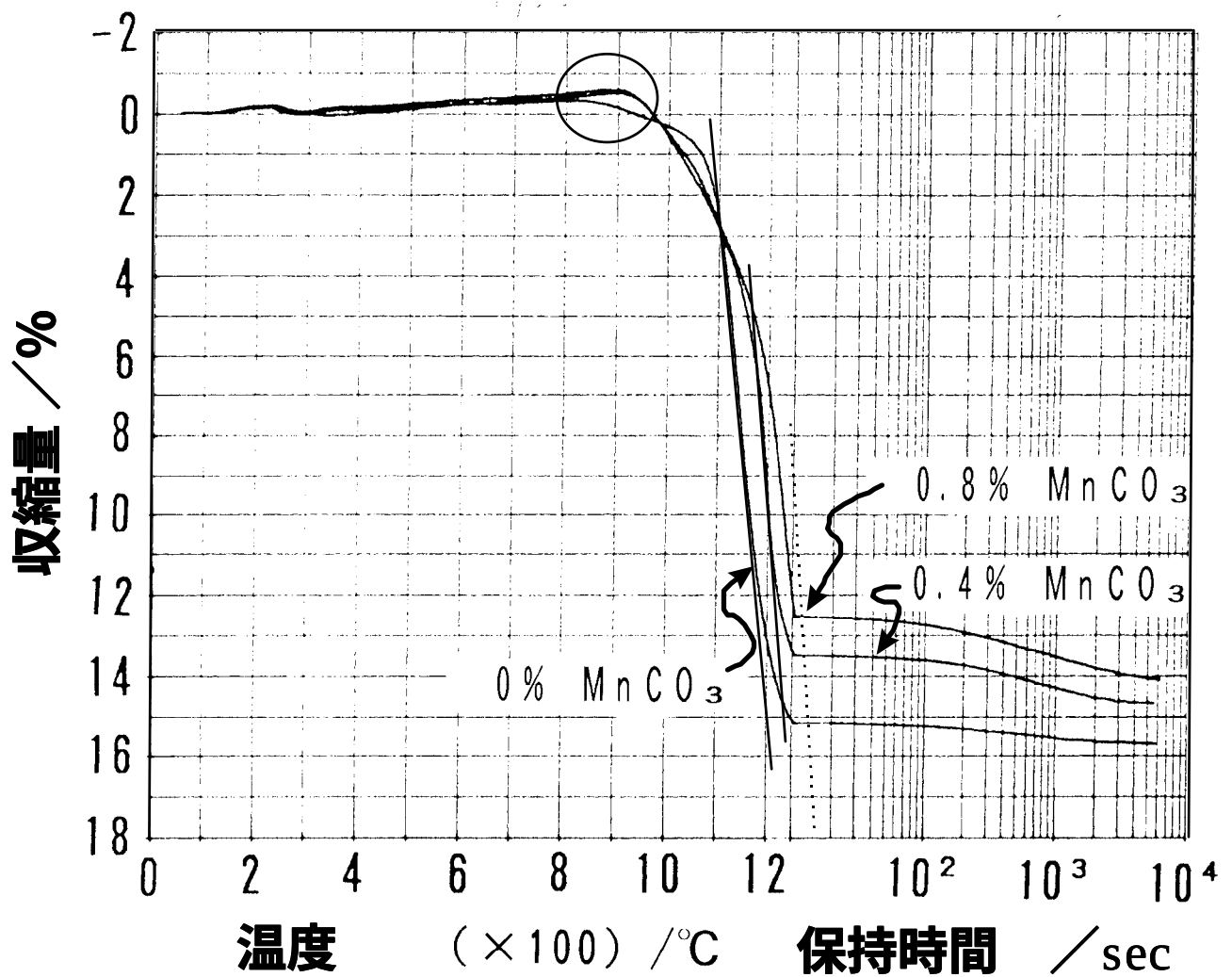


Fig. 2-4 非接触式ディオラトメータにより得られた 0, 0.4, 0.8mass% MnCO_3 を添加したPZT の焼結収縮曲線．昇温速度は 150°C/hr である．

MnCO_3 添加により収縮開始温度が高温側にシフトし，最大収縮速度となる温度も高温側にシフトしている．

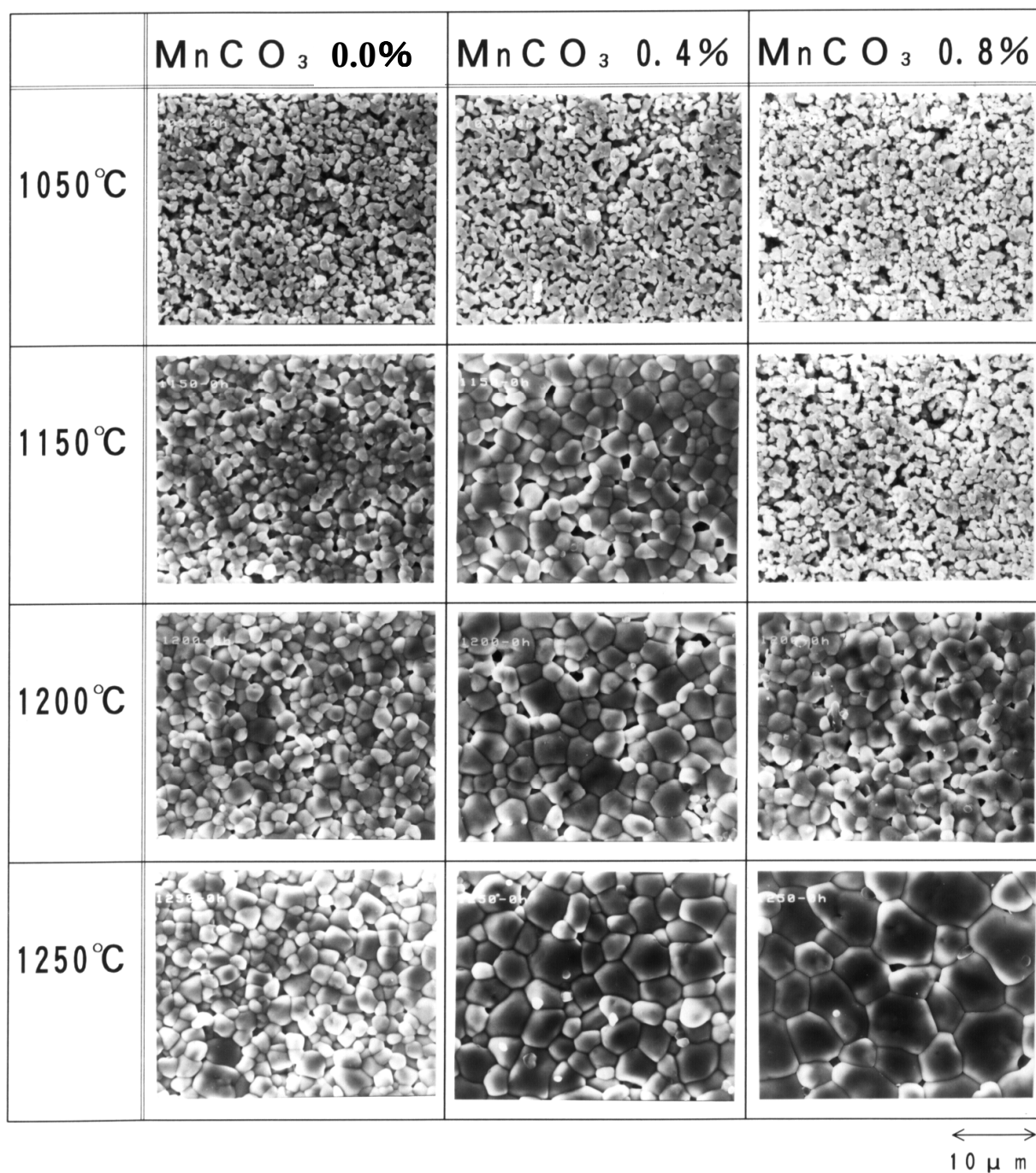


Fig.2-5 各 MnCO_3 添加量による，PZT焼結体表面のSE像．粒径だけでなく，緻密度も異なることがわかる．

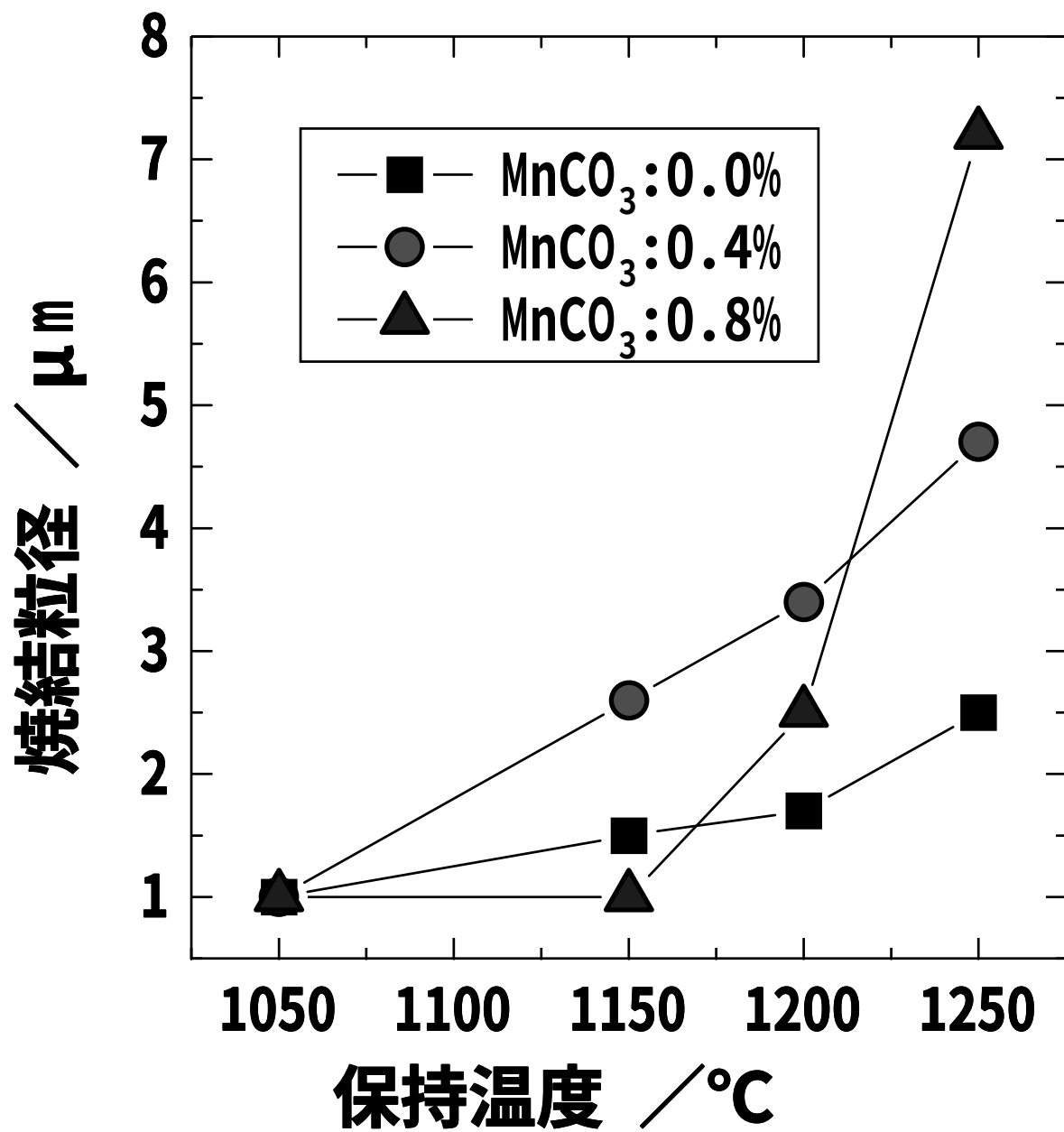
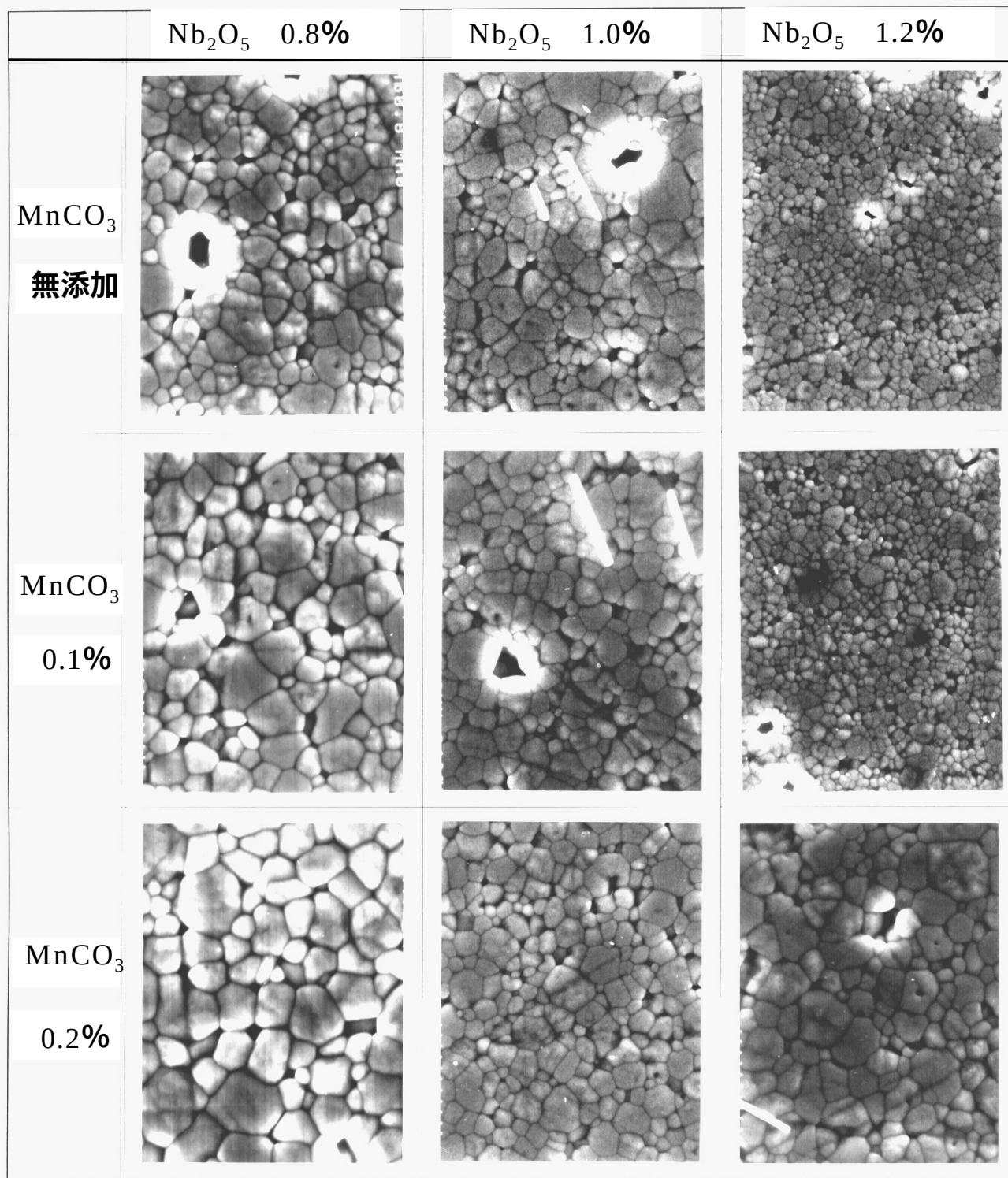


Fig.2-6 Fig.2-5より求めた平均粒径.




 5 μm

Fig.2-7 Nb_2O_5 および MnO を添加したPZTの、 1200°C 焼結体の微構造．焼結表面を鏡面研磨し、 1150°C で30分間サーマルエッチングした．

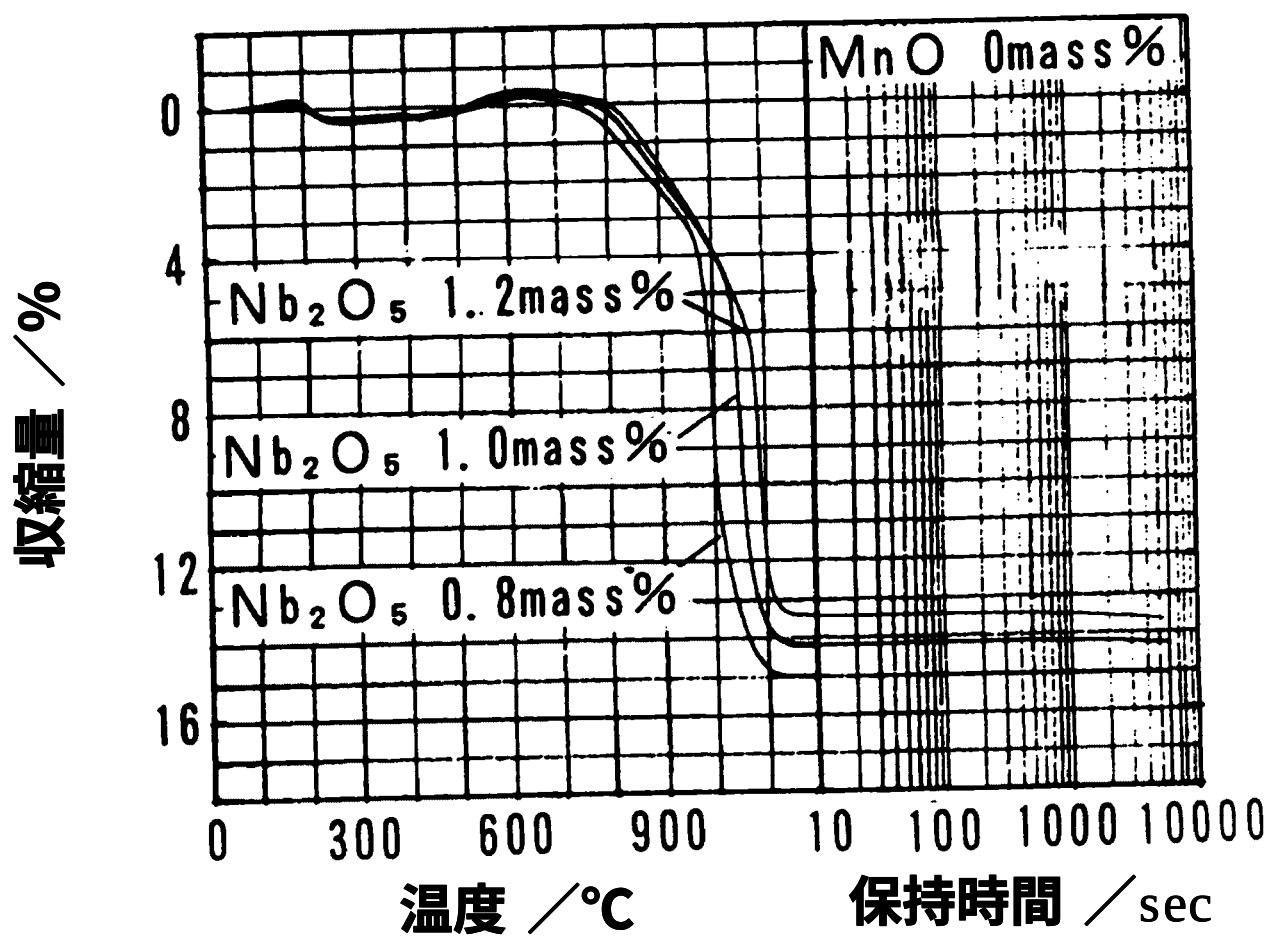


Fig.2-8 MnO 無添加の場合の、 Nb_2O_5 添加量を変えた試料の焼結収縮曲線．昇温速度は 150°C/hr で 1200°C まで昇温し，その後5000秒保持して得たもの．

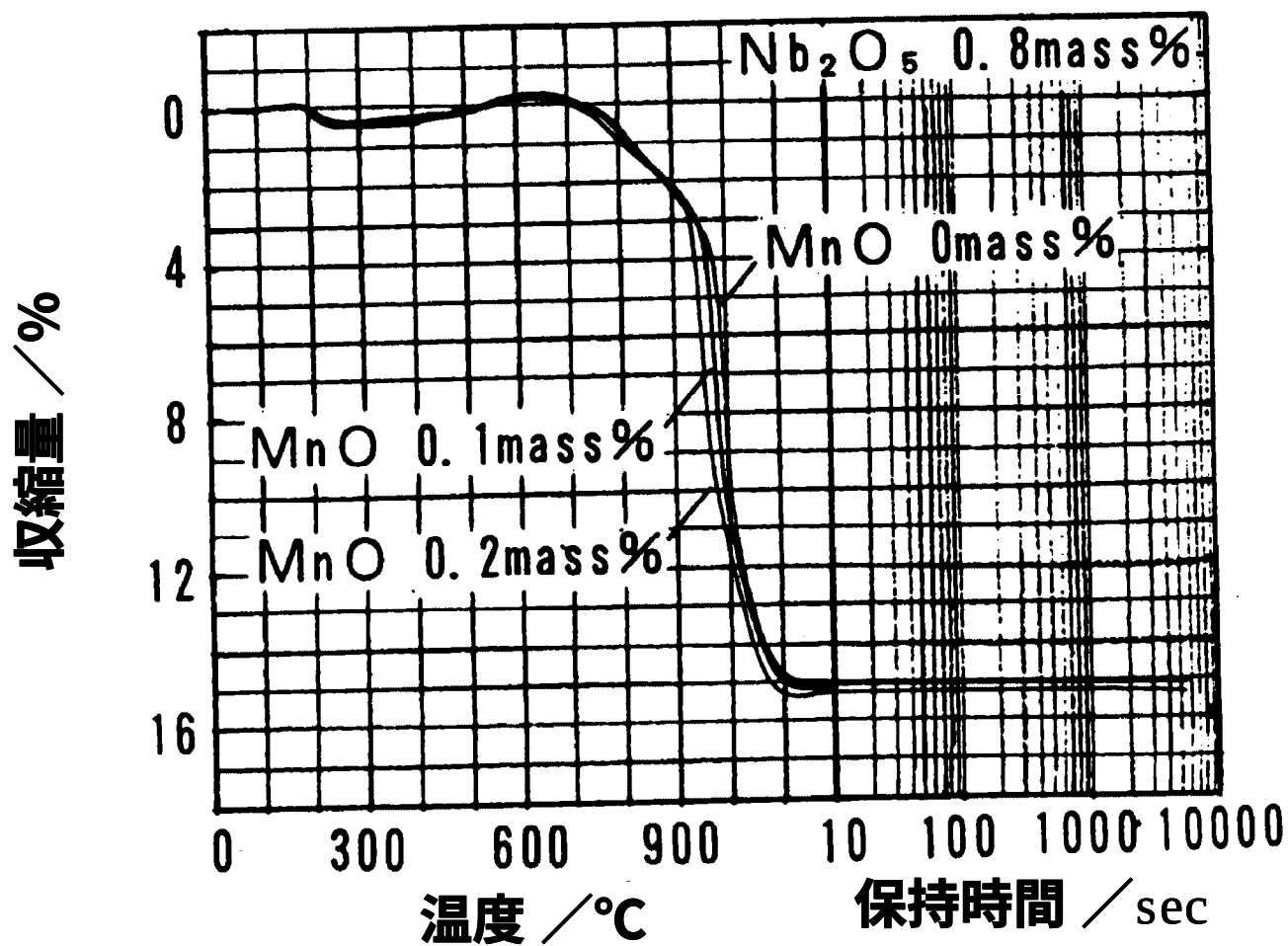


Fig.2-9 Nb₂O₅を0.8mass%添加し，MnO添加量を変えて得たPZTの焼結収縮.

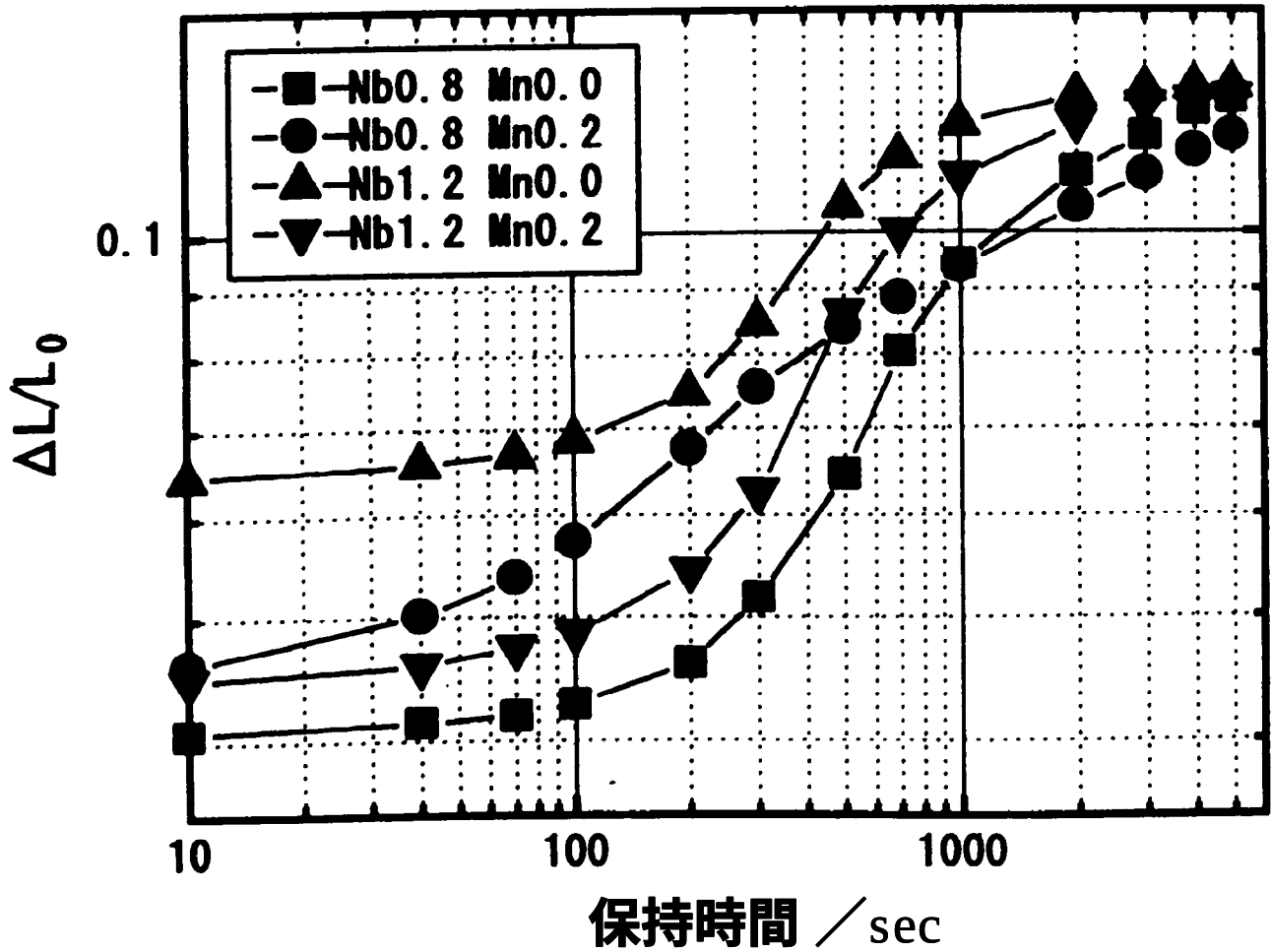


Fig.2-10 各種 Nb_2O_5 , MnO添加量による $\log(\Delta L/L_0) - \log(t)$ プロット. それぞれもっとも収縮の勾配が大きい温度で保持することにより得たカーブで, それぞれ

- a) Nb 0.8mass% - Mn 0.0mass% : 980°C
 - b) Nb 0.8mass% - Mn 0.2mass% : 930°C
 - c) Nb 1.2mass% - Mn 0.0mass% : 1080°C
 - d) Nb 1.2mass% - Mn 0.2mass% : 1030°C
- で保持した.

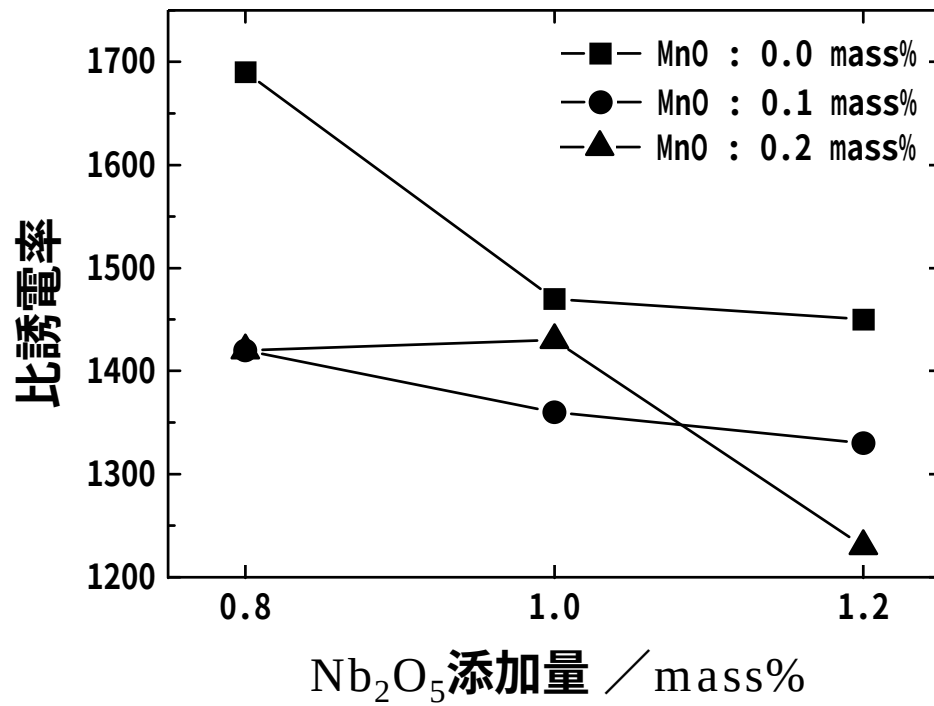


Fig. 2-11 各 Nb_2O_5 および MnO 添加量による比誘電率 ϵ_r の変化

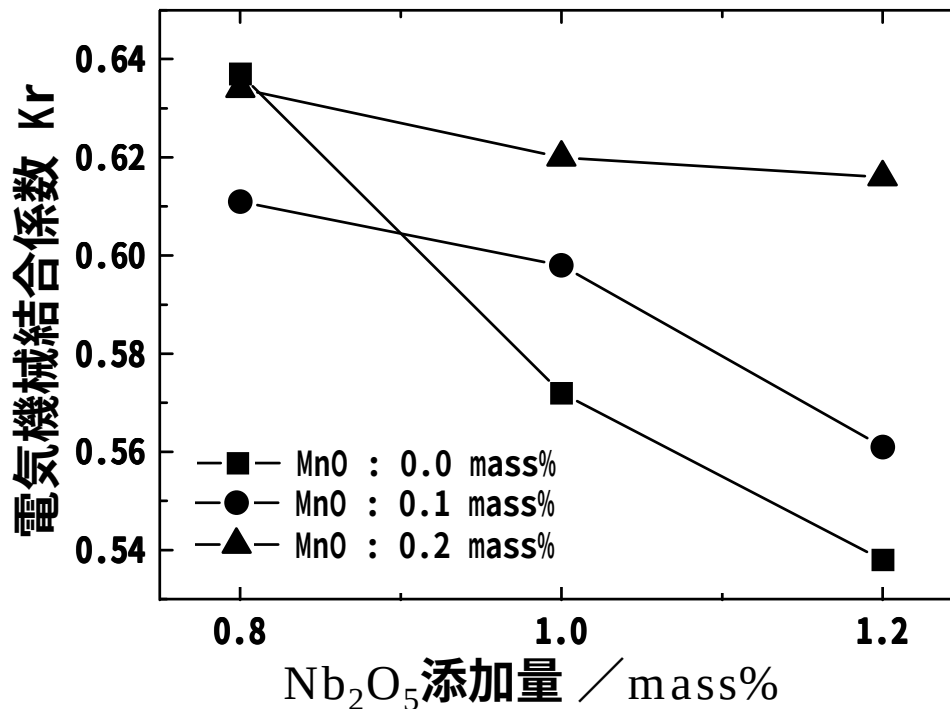


Fig. 2-12 Nb_2O_5 , MnO 添加量による径方向電気機械結合係数 K_r の変化.

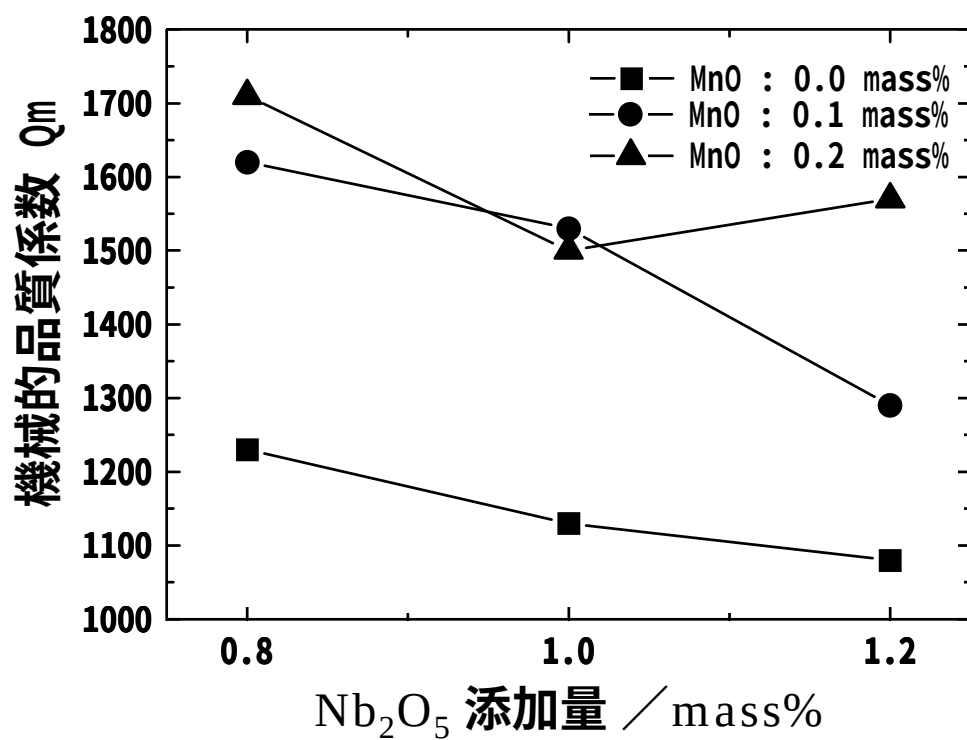


Fig. 2-13 Nb_2O_5 , MnO 添加量による機械的品質係数 Q_m の変化.

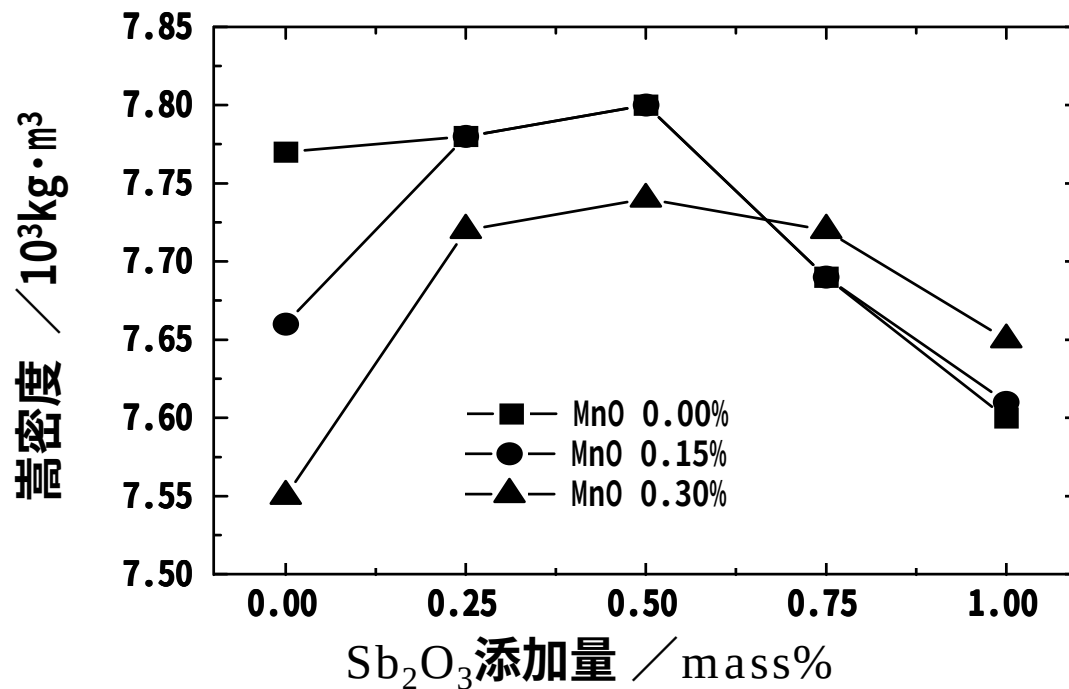


Fig.2-14 MnO and Sb_2O_3 添加量ごとの, $1100^\circ\text{C}-2\text{hrs}$ で焼成したPZTの到達密度.

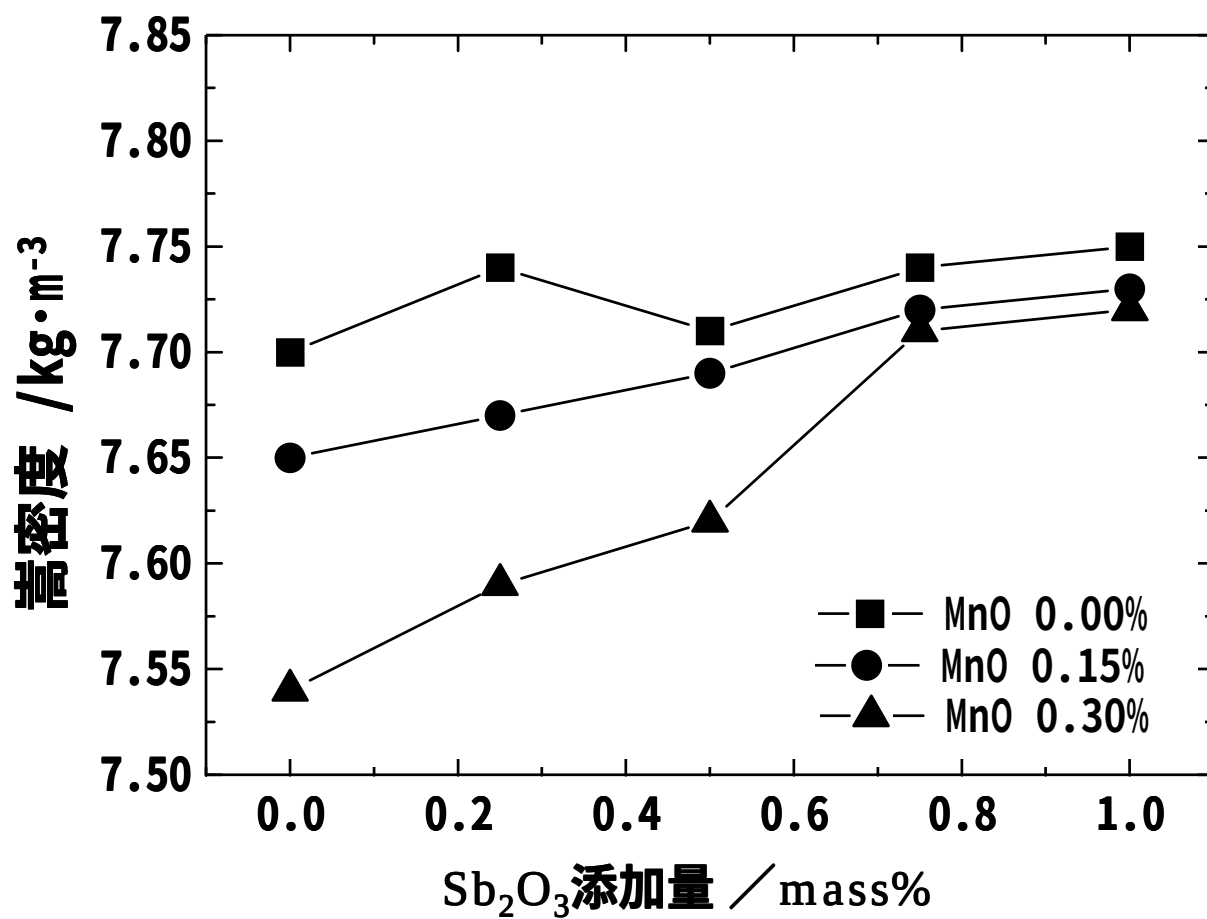
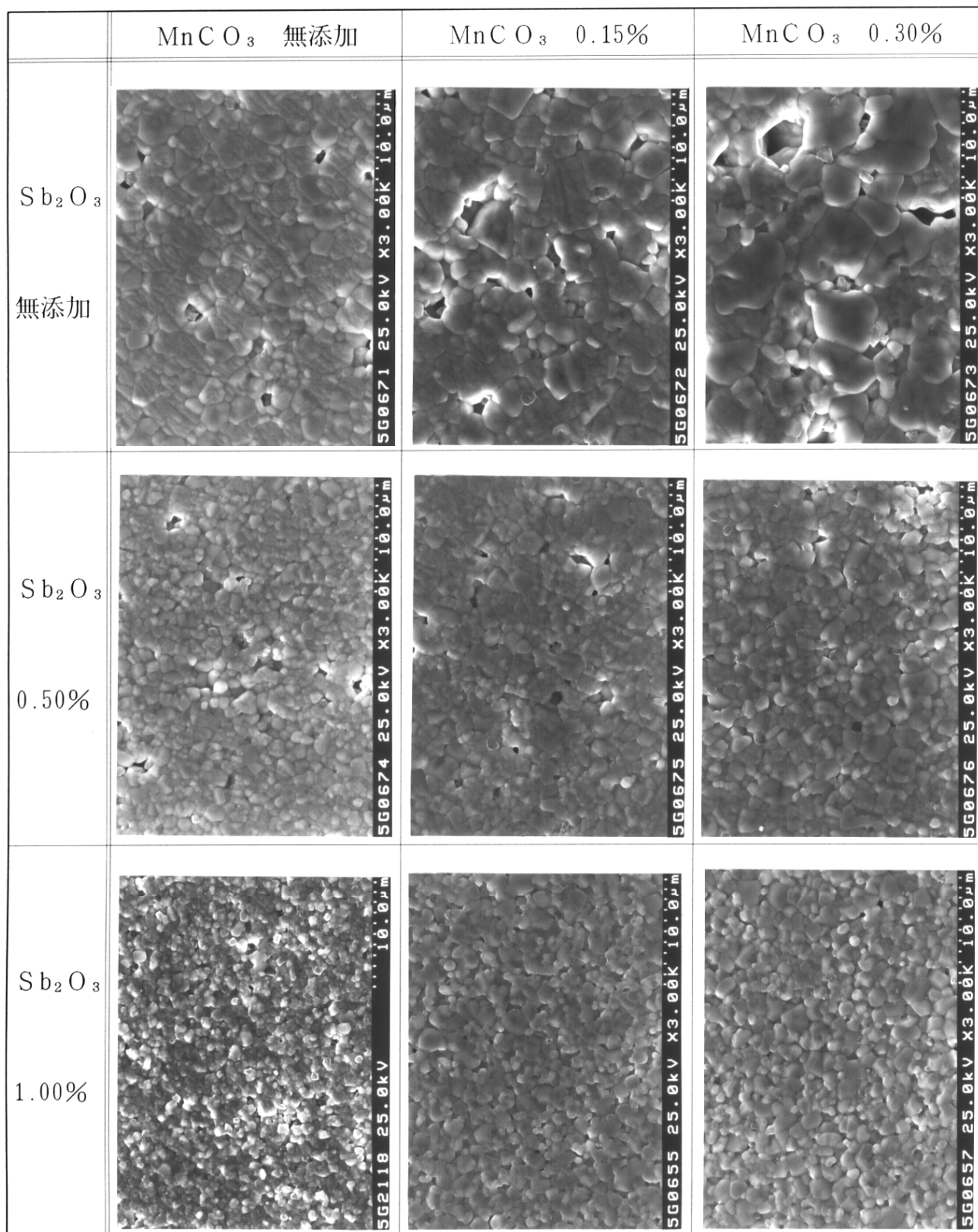
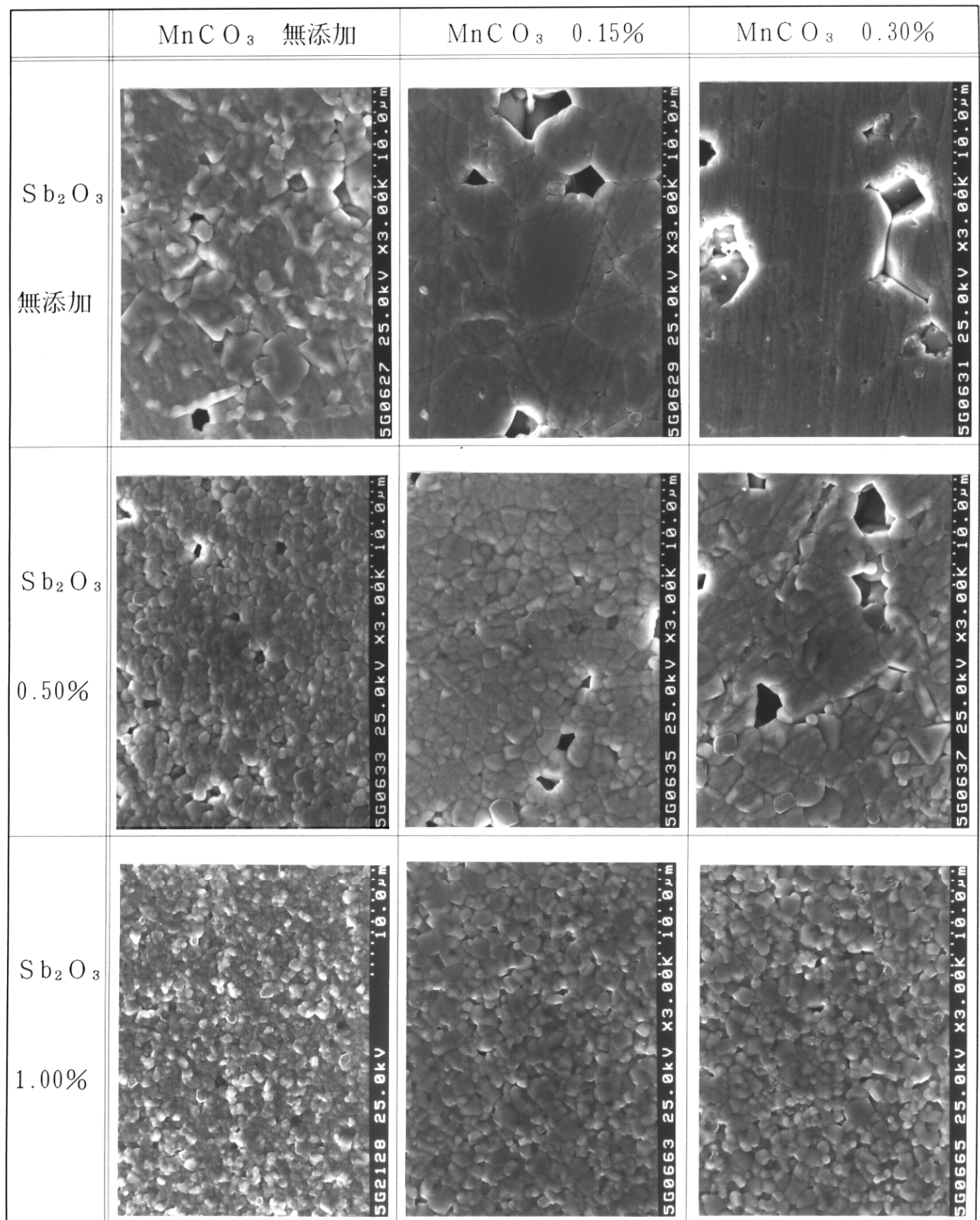


Fig.2-15 MnO and Sb₂O₃ 添加量ごとの、1200°C - 2hrs焼成した試料の到達密度.




 10 μm

Fig.2-16 1100℃で焼成した試料のSE像．MnO と Sb₂O₃の添加量によって粒成長の度合いが異なる．




 10 μm

Fig.2-17 MnO and Sb₂O₃ 添加量ごとの、1200℃で焼成した PZT試料SE像.

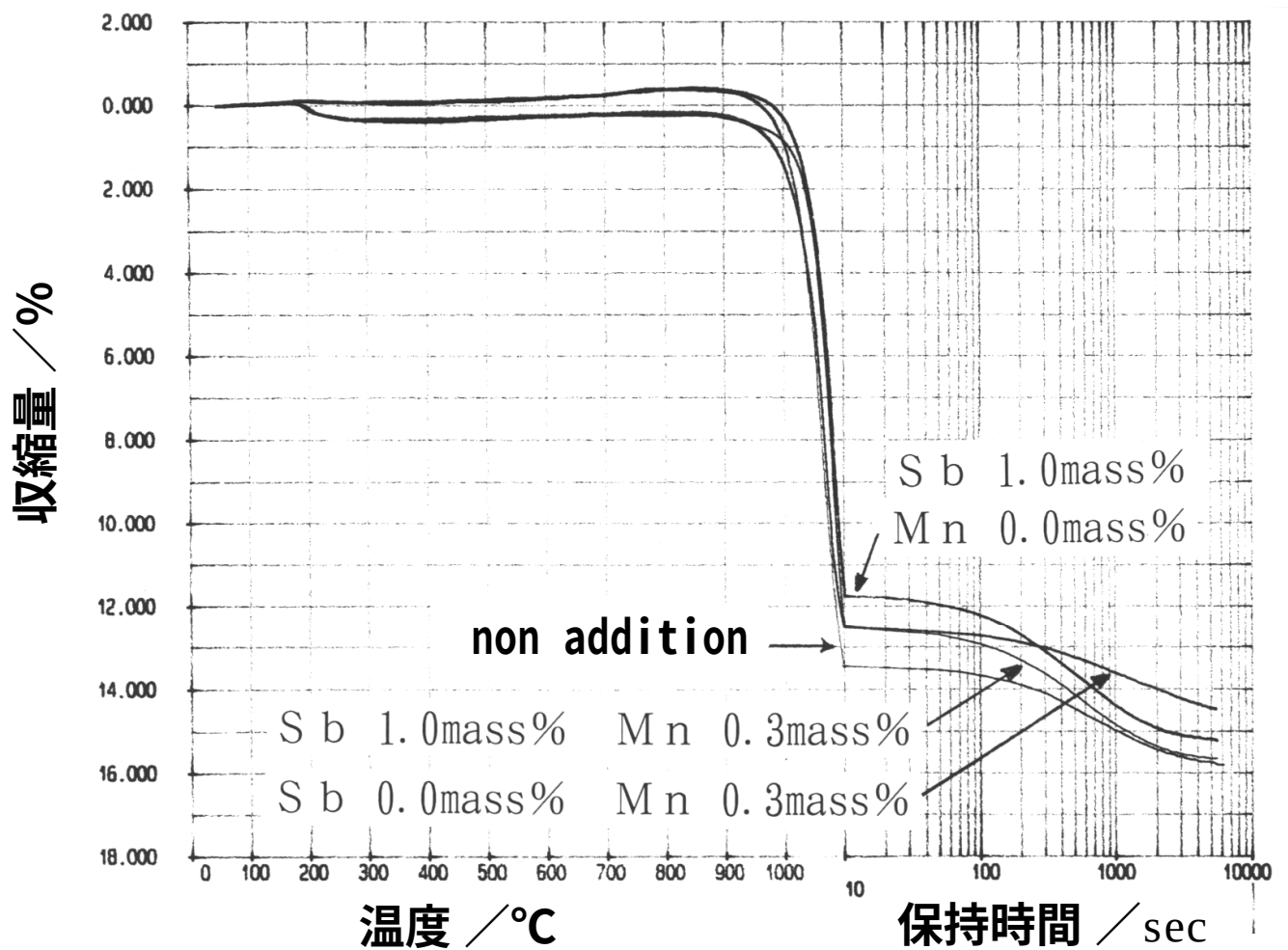


Fig.2-18 無添加試料(S0M0), 0% Sb_2O_3 - 0.3% MnO (S0M3), 1% Sb_2O_3 - 0% MnO (S1M0) および 1% Sb_2O_3 - 0.3% MnO (S1M3) 添加PZTの焼結収縮曲線. 保持温度は1100°C, 昇温速度は150°C/hr.

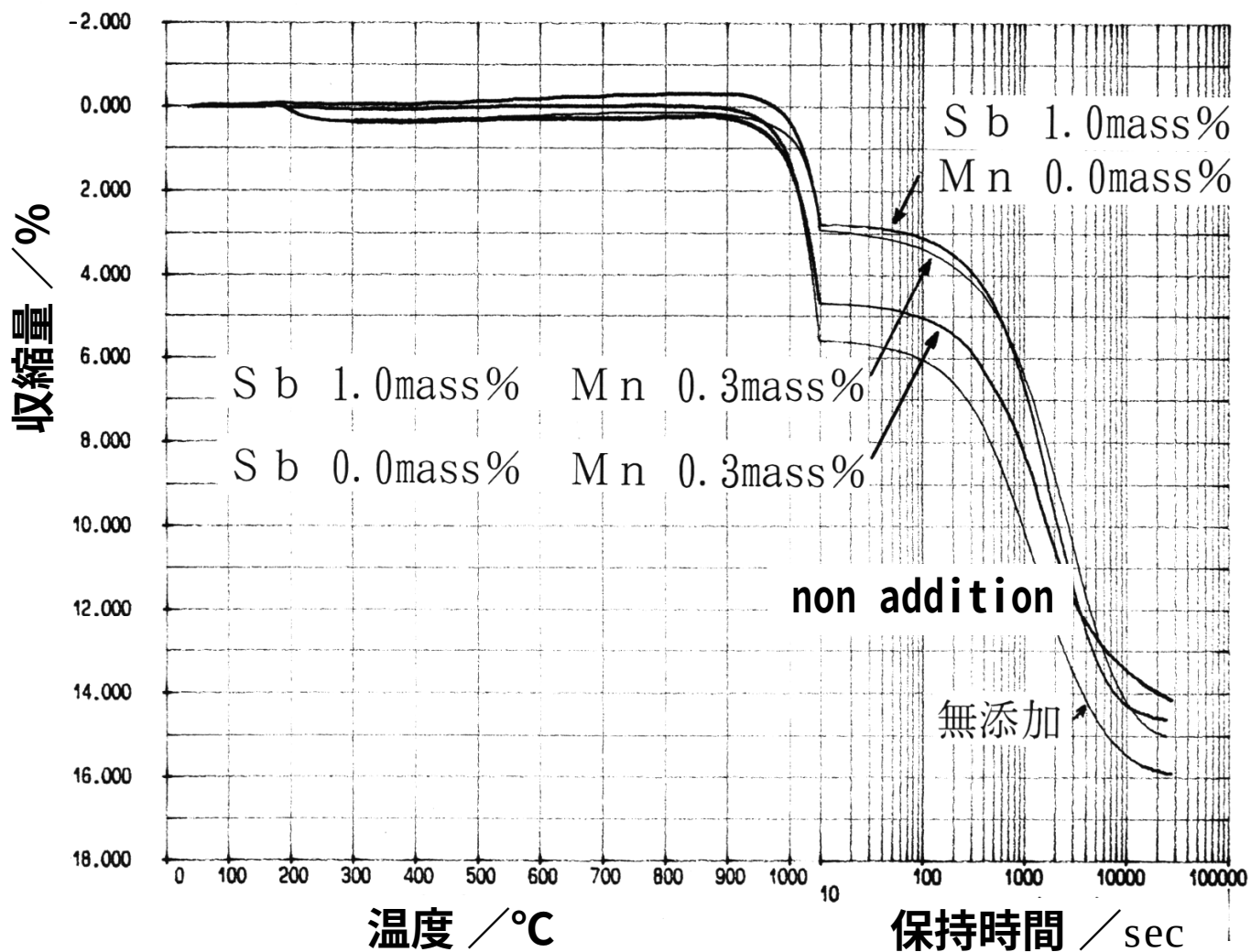


Fig.2-19 無添加試料(S0M0), 0% Sb_2O_3 - 0.3% MnO(S0M3), 1% Sb_2O_3 - 0% MnO(S1M0) および 1% Sb_2O_3 - 0.3% MnO(S1M3) 添加PZTの焼結収縮曲線. 保持温度は1050°C, 昇温速度は150°C/hr.

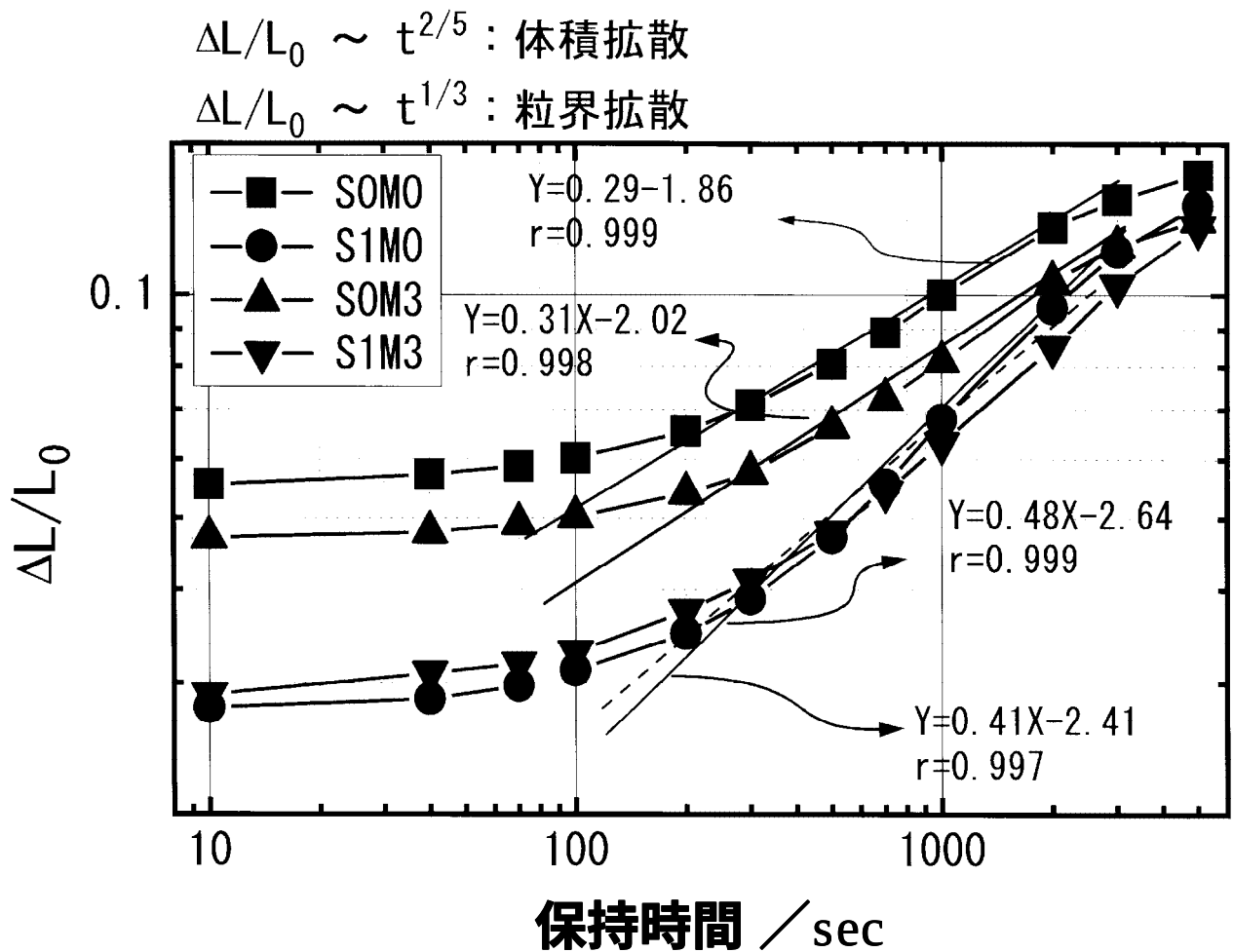


Fig.2-20 SOM0m S1M0, SOM3 and S1M3 の試料に関する $\log(\Delta L/L_0) - \log(t)$ プロット. それぞれの直線部分に対して最小二乗法で傾きをプロットした.

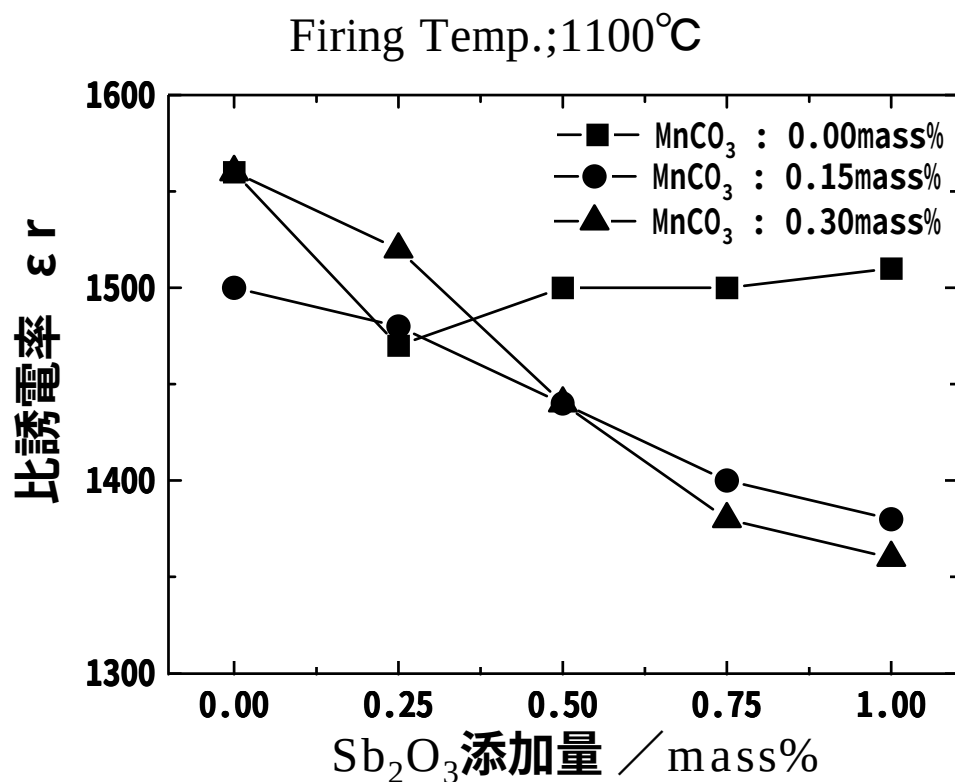


Fig. 2-21 Sb_2O_3 および MnCO_3 添加量による比誘電率 ϵ_r の変化 (1100°C 焼成).

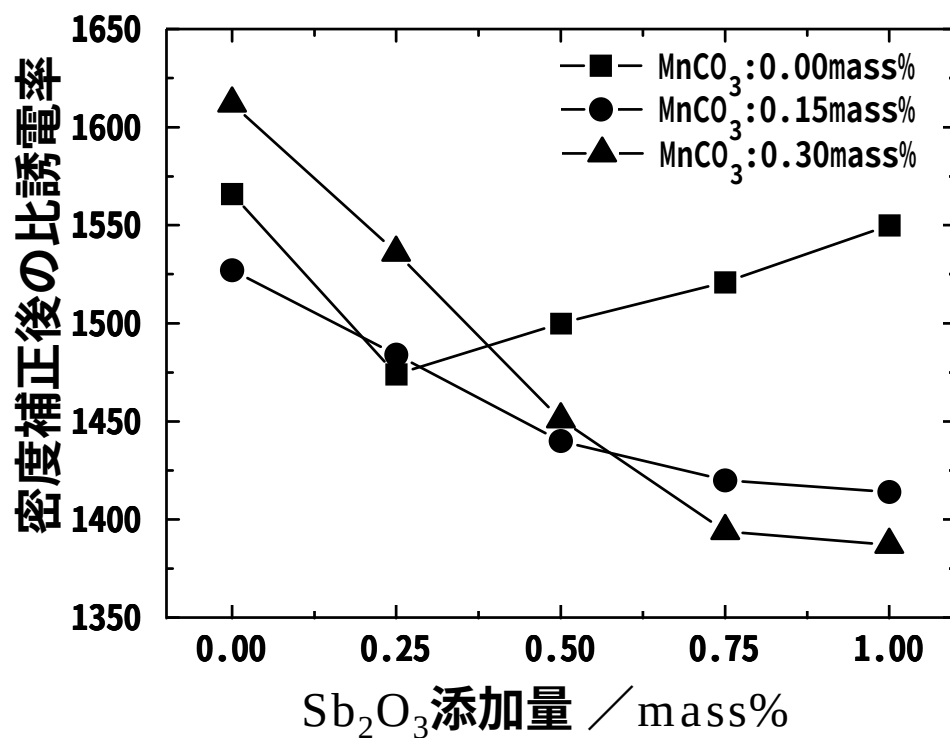


Fig. 2-21(2) 気孔率の影響を排除して計算し直した Sb_2O_3 , MnCO_3 添加量による比誘電率 ϵ_r の変化 (1100°C).

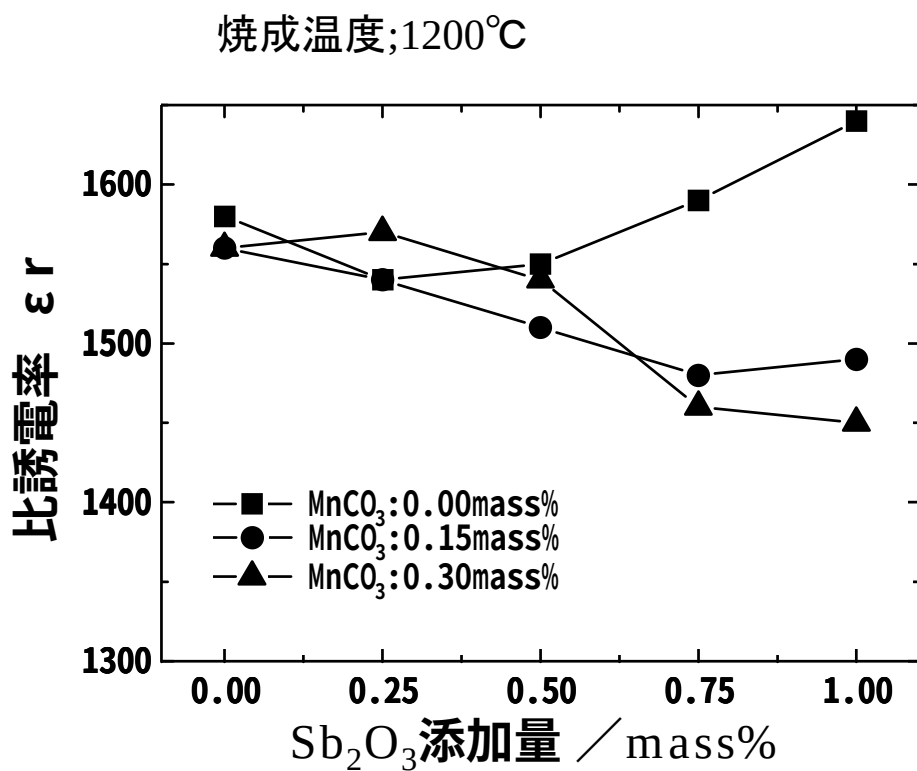


Fig. 2-22 Sb_2O_3 , MnCO_3 添加量による比誘電率 ϵ_r の変化 (1200°C焼成).

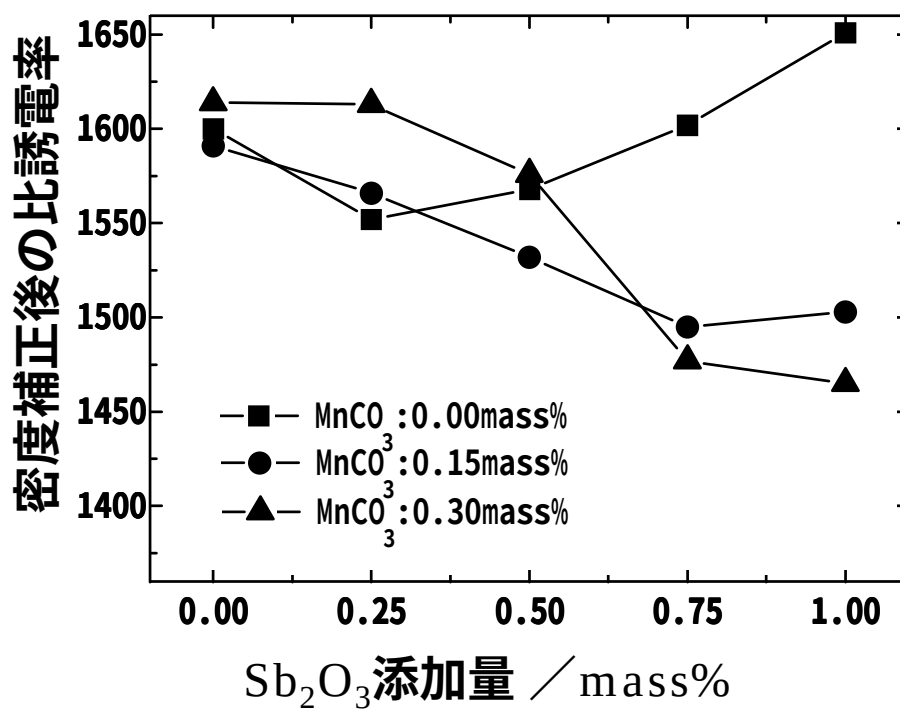


Fig. 2-22(2) 気孔率の影響を排除して計算し直した Sb_2O_3 , MnCO_3 添加量による比誘電率 ϵ_r の変化 (1200°C焼成).

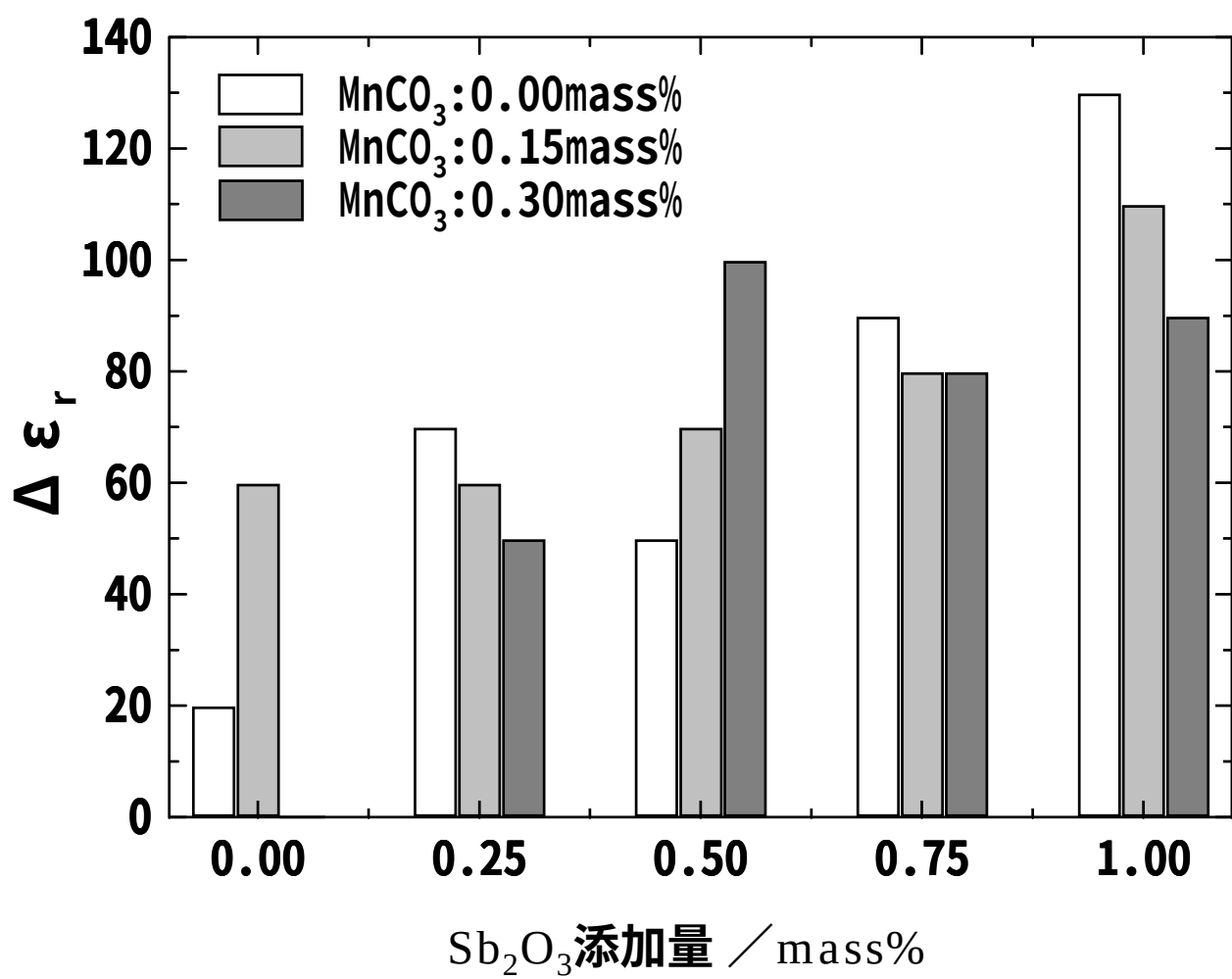


Fig. 2-23 Sb₂O₃ 及び MnCO₃ を添加したPZTの、1200℃と1100℃で焼成した素子の比誘電率の差.

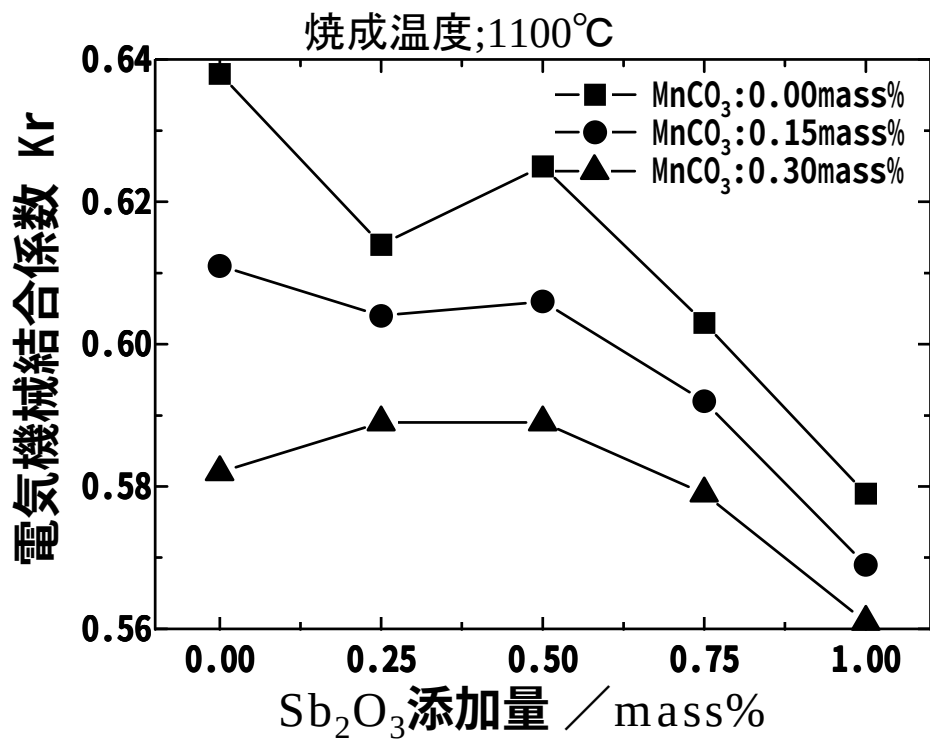


Fig. 2-24 Sb₂O₃ と MnCO₃ 添加量による径方向電気機械結合係数Kr (1100°C焼成).

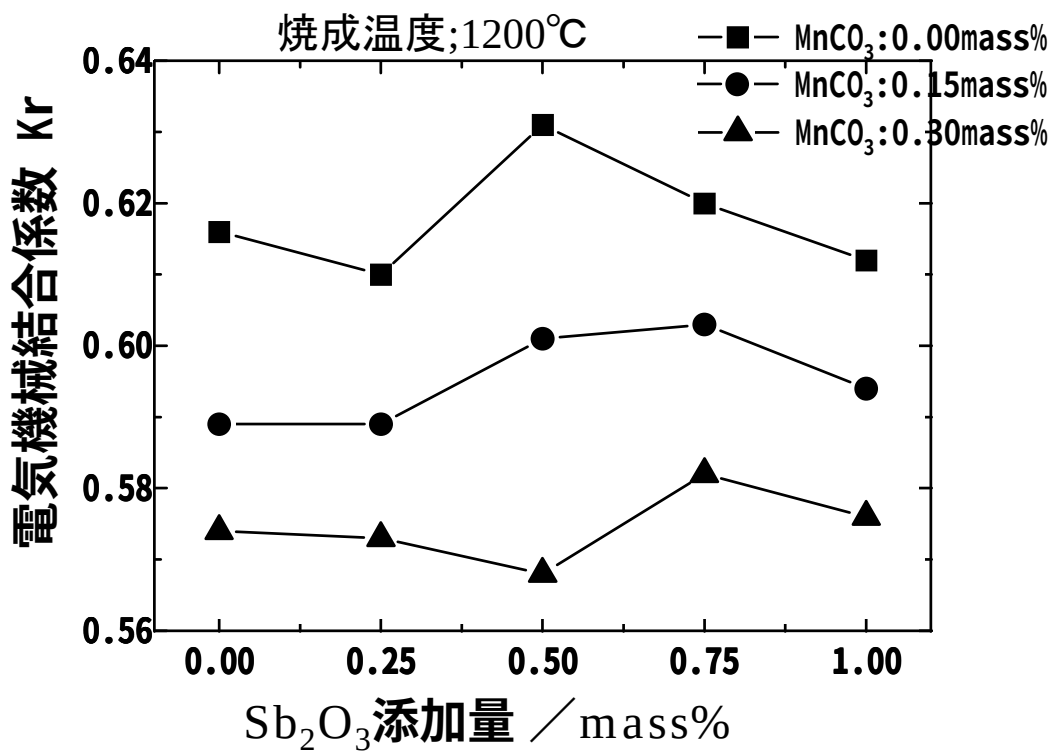


Fig. 2-24(2) Sb₂O₃ と MnCO₃ 添加量による径方向電気機械結合係数Kr(1200°C焼成).

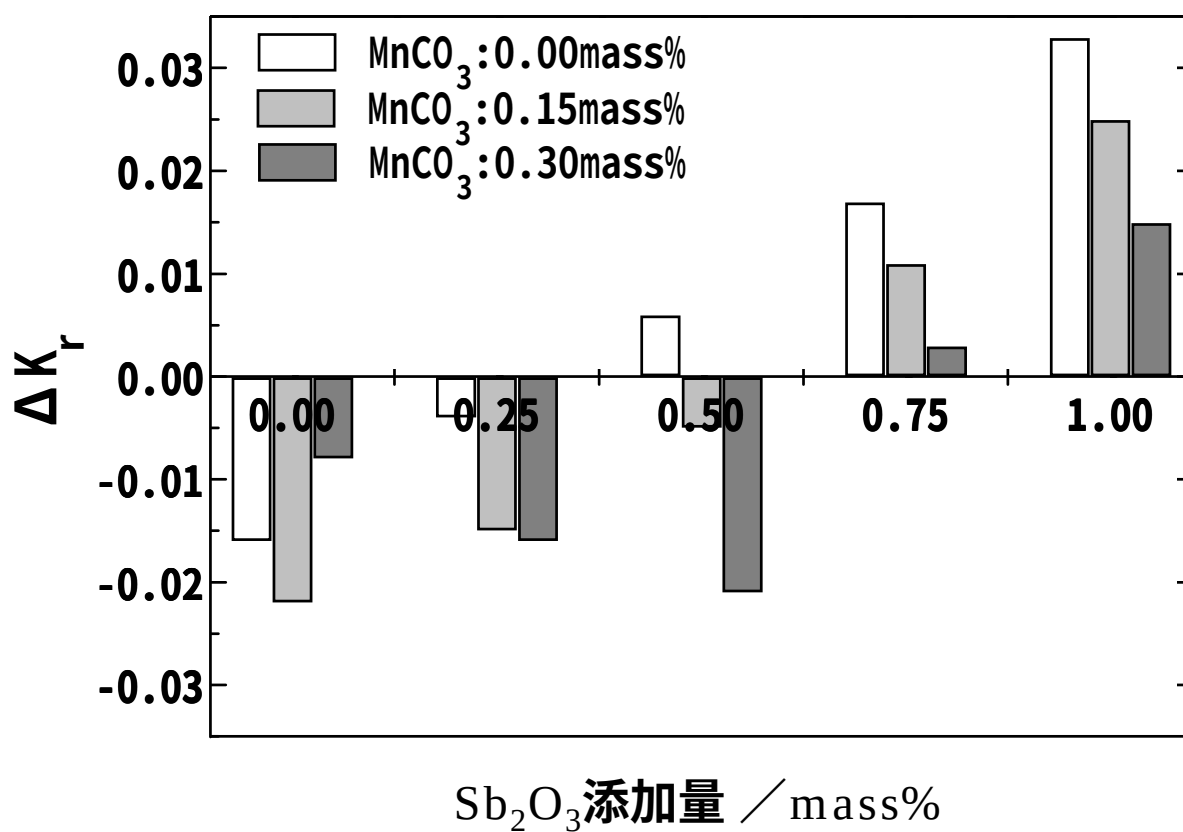


Fig. 2-26 Sb₂O₃ および MnCO₃ 添加量による径方向電気機械結合係数Krの1200°Cと1100°C焼成の差.

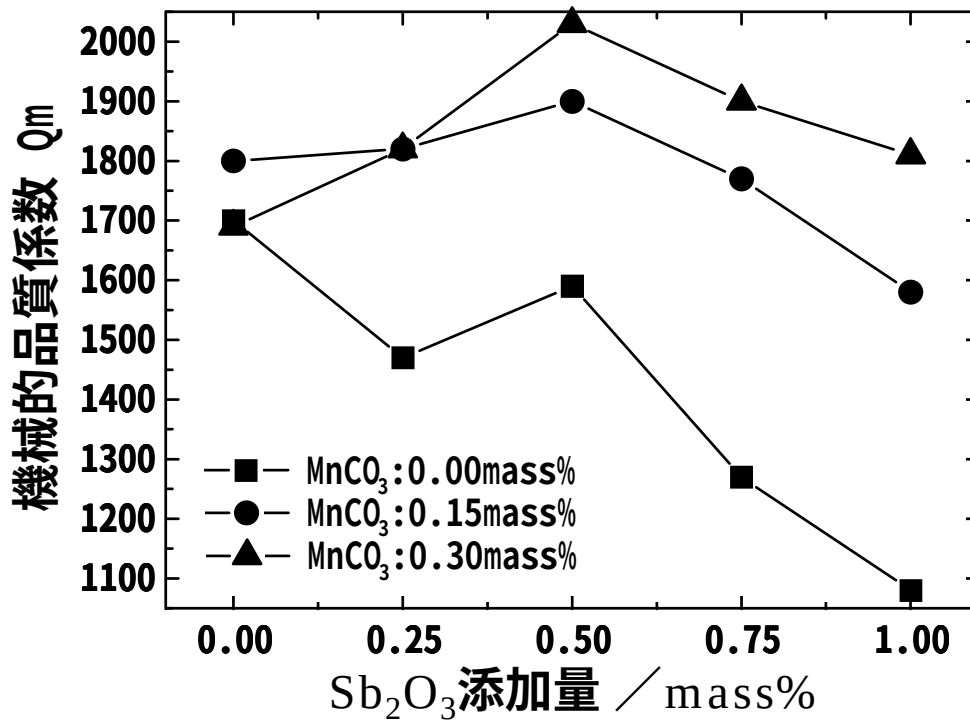


Fig. 2-27 Sb₂O₃ および MnCO₃ 添加量による機械的品質係数Q_m (1100°C焼成).

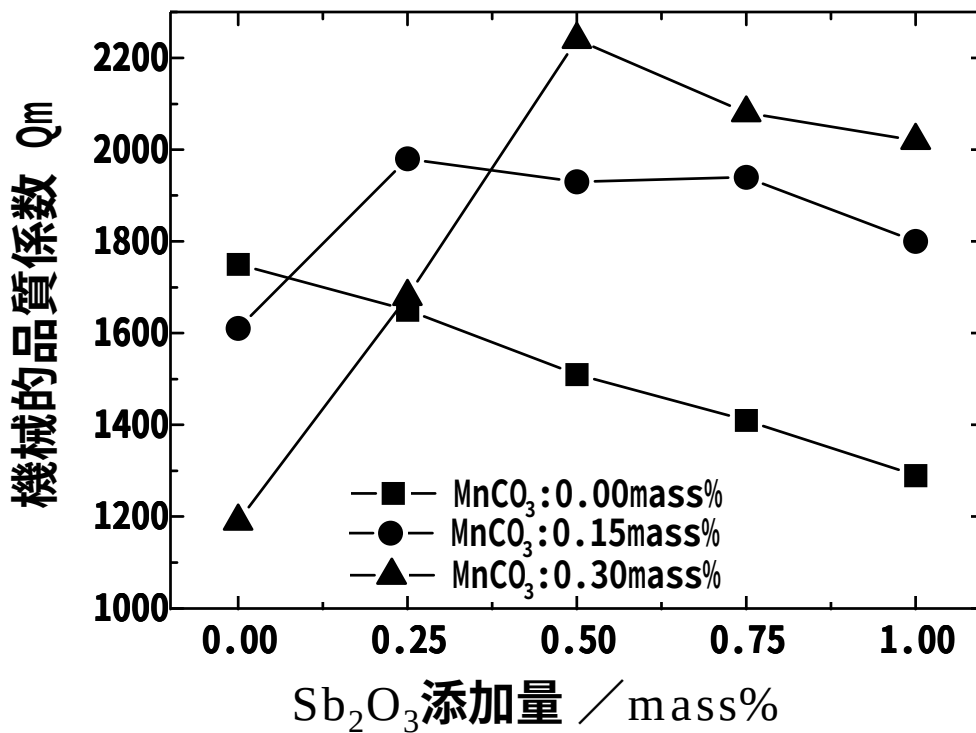


Fig. 2-28 Sb₂O₃ および MnCO₃ 添加量による機械的品質係数Q_m (1200°C焼成).

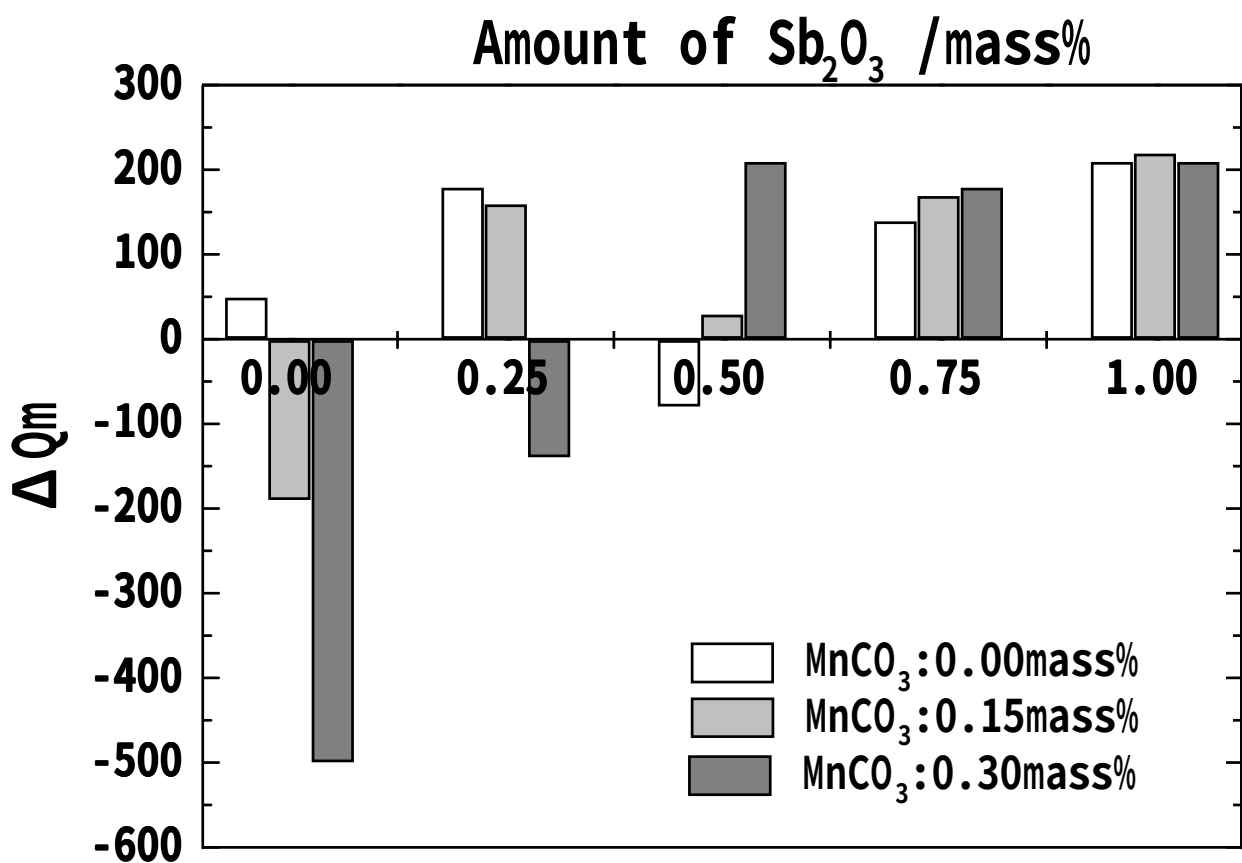


Fig. 2-29 Sb_2O_3 および MnCO_3 添加量による機械的品質係数 Q_m の, 1200°C 焼成と 1100°C 焼成の差.

Table 2-1 Nb_2O_5 および MnO 添加量による収縮曲線の傾きの変化.

sample	Nb_2O_5 /mass%	MnO /mass%	slope
a	0.8	0.0	0.53
b	0.8	0.2	0.15
c	1.2	0.0	0.39
d	1.2	0.2	0.57

第3章 PZT-PMN 系圧電材料の低温焼成化とその特性

3.1 はじめに

第2章で述べたように、従来より圧電トランス用材料として適しているのは Q_m の大きい材料であると云われて来た。しかし一般的に、 Q_m を大きくしようとすればするほど、トレードオフの関係で電気機械結合係数 K の値は小さくなることもよく知られている。本研究の第2章でも、 K 値の高くなる組成では Q_m は低くなるという結果が得られている。

昇圧比の式中には $Q_m \times K_{31} \times K_{33}$ という項があり、圧電セラミックス（焼結体）の場合は K_{31} と K_{33} の増加割合はほぼ一定と考えられるから K 値の増加は二乗で影響するはずである。一方、 Q_m の値は積層し、かつ高負荷で駆動することによって大幅に低下するとも云われており [1, 2]，材料定数として測定した Q_m の値が2桁離れていたとしても、積層トランスとして実際に負荷を接続した場合の Q_m の値は測定されたことがない。そこでこのような低 Q_m - 高 K 材料系の代表として、PZT-PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) 系材料[3]を選び、実際に積層型圧電トランスを作製して特性を調べることにした（第4章）。ところがこの材料が緻密化するのに必要な温度は 1200°C 以上であり、内部電極材料の Ag-Pd 合金の液相線温度以上であるため、本章では Ag-Pd 合金との同時焼成を可能とするため、低温焼成化を試みることにした。ちなみにこの材料を強制攪拌ミルで BET 比表面積 $4800\text{m}^2/\text{kg}$ まで微粉砕したが、 1200°C 焼成での特性値（嵩密度： $7700\text{kg}/\text{m}^3$ ，比誘電率：4500，電気機械結合係数：62%以上）を得ることは出来なかった。そこでこれらの数値を達成目標として、各種添加物の添加実験を行なった。

3.2 各種添加物の低温焼成効果と圧電特性に対する影響

3.2.1 はじめに

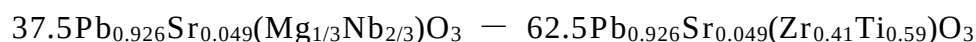
鉛系圧電体の低温焼成化に関する報告はたくさんあるが、元材料の“低 Q_m ，高 K 材料”という特徴を損ねては本末転倒であるため、出来るだけ少ない添加量で済み、圧電特性を大きく変化させないで済みそうな添加物について調べたところ、 SiO_2 ， Na_2CO_3 ， Sb_2O_3 ，Ag が液相を形成して焼結を促進する [4~6]， NH_4F の陰イオンである F が焼結助剤として機能する， Nd_2O_3 が A サイトに入って Pb の格子欠陥を埋めることで焼結性が向上する [7]，という報告があった。そこでまず、これら添加物が PZT-PMN 系圧電材料の焼結性及び圧電特性に及ぼす影響について調べることにした。

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 圧電材料粉末の作製

第3章の実験方法フローシートを Fig.3-1 に示す。本節では、このチャートのう

ち収縮測定及び微構造観察は省略した．純度 99%以上の Pb_3O_4 , SrCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgCO_3 , Nb_2O_5 を原料として用い，樹脂製ミルポットとジルコニアボール，及び水を用いて以下の組成となるよう混合した．



(A サイトの Pb+Sr 総量が B サイト総量に比べて 2.5mol%欠損している組成)

次にアルミナ製の匣鉢で $900^\circ\text{C} \times 2\text{hrs}$ 仮焼後，Table3-1 に示す各種添加物およびエタノールを用いてボールミル混合した．このスラリーをロータリーエバポレータを用いて乾燥させ，#100 のナイロンメッシュを通して整粒した．

得られた粉末を $\phi 20\text{mm}$ のペレット状に 100MPa で一軸成形後，150MPa で CIP してアルミナ匣鉢中 $1120^\circ\text{C} \times 2\text{hrs}$ 焼成した．

3.2.2.2 焼結密度の測定

水中置換法により上記焼結体の嵩密度を測定した後，その試料を粉碎してピクノメータにより粉末の真密度を測定した．その嵩密度と真密度を用い，相対密度を算出した．

3.2.2.3 圧電特性測定用試料の作製

得られた粉末を $\phi 20\text{mm}$ のペレット状に 100MPa で一軸成形後，150MPa で CIP してアルミナ匣鉢中 $1120^\circ\text{C} \times 2\text{hrs}$ 焼成した．#600 の SiC 砥粒と両面ラップ盤を用いて厚みを 1.0mm にした後，マイクロメータを用いて試料の厚み t を 10 μm 単位まで測定し，ノギスを用いて直径 $2r$ を 50 μm 単位まで測定した．昭栄化学社製の銀ペースト (H-4572) を両面に印刷し，ベルト式連続炉にて Top 温度 $700^\circ\text{C} \times 10$ 分の条件で焼き付けた．それぞれの試料を 80°C のシリコンオイル中， $2.5\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ の電界強度で 10 分間分極処理を行なった．ハード材料ではないため分極直後の値の変動は少ないと思われたが，安全のため分極終了後 24 時間両電極をショート状態で放置した．

3.2.2.4 圧電特性の測定方法

分極後 24 時間の放置終了後，ヒューレットパッカード社製インピーダンス・ゲインフェイズ・アナライザ (4194A) を用いて円板試料の第 1 次共振周波数 F_r ，反共振周波数 F_a ，共振時のインピーダンス Z_r ，1kHz の時の静電容量 C_s を測定した．各組成ごとに 5 枚の試料について測定を行ない，その平均値を用いた．

以上の測定で得られた厚み t ，直径 $2r$ ，静電容量 C_s ，共振周波数 F_r ，反共振周波数 F_a ，共振インピーダンス Z_r を用い，2 章で挙げた (2-1) ～ (2-3) 式より比誘電率 ε_r ，径方向電気機械結合係数 K_r ，および機械的品質係数 Q_m を計算により求めた．

3.2.3 結果及び考察

嵩密度の結果を Fig.3-2 に示す．嵩密度で目標値を超えることが出来たのは Ag を添加した場合のみであった．微量の Ag 添加により緻密化が促進され，マトリッ

クスと Ag との間の反応は認められない [9] が、PZT をハード系にする [10] という報告がある。また、同量 (0.7mol%) の La と Ag を PZT に添加して 2 種類の温度で焼成し、La 添加では $1.8 \mu\text{m}$ と $3.3 \mu\text{m}$ の粒径差であったが Ag 添加では $4.4 \mu\text{m}$ と $12.5 \mu\text{m}$ と、粒成長をかなり促進させる働きがあること [11]、Ag-Pd 内部電極とともに焼成した圧電体積層素子では、 100°C 高い温度で焼成した場合と同等の嵩密度まで緻密化することも報告されている [12]。しかし Ag を添加するとなぜ緻密化するのかに関しては今まできちんとした報告はない。1-2-3 型酸化物超伝導体 ($\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ など) においても、Ag を添加することで焼結性がおおいに向上することは知られている [13, 14] が、その詳細なメカニズムまではわかっていない。そこで Ag が嵩密度を向上させるメカニズムについて、3.4 節にて更に詳細に研究することとした。

SiO_2 、 Na_2CO_3 、 NH_4F を添加した場合には、添加により嵩密度は漸減した。Si, Na, F とともに粒界で液相を形成すると考えられるが、この液相が PZT-PMN 系圧電材料の焼結には寄与せず、却って阻害傾向にあることがわかった。 Sb_2O_3 を添加した場合、0.5mass% でも緻密化が大きく阻害されており、 600°C 付近で形成される Sb_2O_3 の液相も焼結に全く寄与しないことがわかる。第 2 章において MnCO_3 を添加した PZT 系圧電材料の場合には、粒界拡散・表面拡散を抑制することで体積拡散主導型の焼結機構に戻して緻密化を促進したが、本材料系においてはこの効果は見られなかった。これは、PZT-PMN 系が緻密化し難い理由が粒界・表面拡散主導型ではないからであると推測できる。A サイトの Pb とほぼ同一のイオン半径である Nd を添加した場合も、0.5mass% で大きく緻密化が阻害されている。 Nd_2O_3 は融点が非常に高く (2270°C)、本実験で用いた焼成温度： 1120°C ではほとんど他の材料と反応せず、他の成分の拡散の邪魔しかなかったのではないかと考えられる。

比誘電率の結果を Fig.3-3 に示す。ここでも Ag 添加のみ、高い値を示した。興味深いのは、それほど大きな嵩密度の低下を示さなかった SiO_2 、 Na_2CO_3 、 NH_4F の添加により、比誘電率は非常に大きく低下していることである。Fig.3-4 に示した電気機械結合係数のデータも考慮すると、少なくとも SiO_2 及び NH_4F の添加によって本来の圧電体としての特性が激減していることから、圧電性を示さない立方晶に近い結晶形態になってしまったか、粒界に誘電率の低い常誘電相を形成してしまったことが示唆される。静電容量の低い相と高い相（この場合、PZT-PMN 相）が混在すると、印加した電圧の大半は誘電率の低い相に集中するため高誘電率相の特性は全体としてほとんど反映されなくなってしまう。これは、以下のようにして証明される。即ち、高い静電容量を持つ相の静電容量を C_H 、低い方を C_L とすると、

全体の静電容量 C_T は $\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_L}$ と表わされる。一方、 $Q = CV$ だから、

$$V = \frac{Q}{C_T} = Q \left(\frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_L} \right) = \frac{Q}{C_H} + \frac{Q}{C_L} = V_H + V_L \quad \text{ここで, } \frac{1}{C_H} \ll \frac{1}{C_L} \quad \text{だから, } V_H \ll V_L$$

即ち、印加された電界はほとんどが低静電容量の粒界相に加わり、本来の圧電相には駆動されるべき電界が掛からないのである。

一方、 Na_2CO_3 を添加した場合には、比誘電率、電気機械結合係数ともに添加量と比例した低下状態であり、 SiO_2 、 NH_4F を添加した場合とは異なる作用が示唆される。

Sb_2O_3 、 Nd_2O_3 を添加した場合は、嵩密度にリンクした比誘電率及び電気機械結合係数であると考えられ、特に添加による特異な効果は見られない。

3.2.4 各種添加物の添加のまとめ

SiO_2 、 Na_2CO_3 、 Ag 、 NH_4F 、 Sb_2O_3 、 Nd_2O_3 の中で、緻密化及び圧電特性の向上に寄与する添加物は Ag のみであった。 Ag の添加により、嵩密度及び比誘電率は目標値を達成できたが電気機械結合係数は到達しなかった。

3.3 A サイト欠損量の補正

3.3.1 はじめに

前節においては、A サイトに入りうる Ag のみが嵩密度及び圧電特性の向上に効果が見られた。本研究で用いている PZT-PMN 系圧電体材料の組成は A サイトが 2.5mol 欠損した組成である。Pb 欠損で誘電率、比抵抗、弾性コンプライアンスの上昇や誘電損失の拡大、試料の半透明化など物理的变化が見られ [15]、逆に PbO を過剰に加えることにより緻密化が促進され、かつ粒成長も少ないが PZT をソフト系にする [16] という報告例もある。そこで本節では、他の成分の添加剤を用いずに、本材料本来の A サイト構成元素である Pb 及び Sr を増加させることで特性を改善できないか調べることにした。

3.3.2 実験方法

基本的には Fig.3-1 に示した実験フローシートにしたがった。 Pb は Pb_3O_4 の形で、 Sr は SrCO_3 の形でそれぞれ添加し、添加量はそれぞれ A サイトの欠損量である 2.5mol%、および A サイト過剰となる 5.0mol%とした。

3.3.3 結果及び考察

結果を Table.3-2 に示す。 Pb を 2.5mol%添加した場合に電気機械結合係数が、 Sr を 2.5mol%添加した場合に比誘電率が、それぞれ目標値を超えたが、A サイト過剰となる 5.0mol%の添加では Pb 、 Sr どちらを添加した場合でも比誘電率、電気機械結合係数ともに大きく低下した。A サイト量が過剰の場合、やはり粒界に Pb ま

たは Sr リッチな常誘電相が形成されて印加電界が効率良く圧電相に分配されないためであると考えられる．従って S. Y. CHENG ら [16] が報告しているような，Pb 添加での A サイト過剰による緻密化促進効果はない，と云える．

Sr を 2.5mol% 添加した場合に比誘電率が大きくなったのは，単にキュリー温度の低下低下によるものと考えて良い．すでに元材料はキュリー温度が 180℃であり，これ以上キュリー温度を下げることは圧電トランスの場合好ましくないと考えられる（使用中に温度が上がり，キュリー温度に近づくと減極してしまう恐れがあるため）．また，Sr の添加は電気機械結合係数を大きく損なうことも明らかとなったため，Sr の増量は好ましくない．

3.4 PZT-PMN 系圧電体の焼結性に及ぼす Ag, PbO の影響

3.4.1 はじめに

前節において，Ag の添加は嵩密度及び比誘電率を向上させ，Pb の適量添加（増量）は電気機械結合係数を向上させることが出来るとの知見を得た．そこで Pb と Ag の同時添加を試み，焼結性の変化および圧電特性の変化について調べ，Ag および Pb の役割について調べることにした．

3.4.2 実験方法

3.4.2.1 圧電材料粉末の作製

Fig.3-1 に示したフローシートに従って圧電体粉末試料を作製した．

3.4.2.2 焼結密度の測定

前節同様，水中置換法にて測定した．

3.4.2.3 焼結収縮挙動の測定

各組成の造粒粉末を $T10 \times W10 \times L55$ mm の寸法に 100MPa で 1 軸成形し，光透過式ディラトメータ（東京工業(株)製）にて長手方向の収縮をリアルタイムに非接触で測定した．昇温速度は 100℃/hr に固定した．得られたデータはスパン 10℃ の移動平均法にてスムージング処理を行なった．また，Ag が 1.5mol% 添加された試料を 950℃にて保持した時の収縮曲線，および過剰 PbO, Ag とともに無添加の試料を 1050℃にて保持した時の収縮曲線から $\log(\Delta L/L_0) - \log(t)$ グラフを作り，焼結初期の拡散支配機構を推定した．

3.4.2.4 微構造の観察

エメリー紙にて試料表面を数百 μ m 削ってからダイヤモンド粉末とスズ定盤を用いて鏡面研磨し，1050℃×60min.でサーマルエッチング処理して SEM 観察を行なった．

3.4.3 結果及び考察

3.4.3.1 Ag, PbO の添加量と焼結密度の関係

1120℃で焼成した場合の嵩密度の結果を Fig.3-5 に示す. Ag 無添加では 90%にも満たないが, Ag を 0.625mol%添加しただけで密度が急激に向上し 95%を超えた. 1.25mol%の添加で約 99%まで向上するが, それ以上の添加では若干低下傾向にあった. Ag は母材の PZT より比重が大きい, 本測定方法では粉末の真比重と焼結体の嵩比重の両方から算出している, 加性則を考慮する必要はない. PZT に対する 1.65mol%の Ag はだいたい 0.5mass%に相当するので, 少量でかなり効果のある焼結促進剤と考えて良いであろう.

3.4.3.2 焼結収縮挙動に及ぼす Ag, PbO の影響

各 Ag 添加量別にプロットした焼結収縮曲線を Fig.3-6 に示す. どの試料も 600℃までは変化が見られないが, Ag 添加試料では 700℃付近から収縮が始まり, 1000℃を付近で 0.625mol%添加試料とそれ以上の試料の収縮率に差が生じた. 1120℃×2hrs 保持後の最終収縮率は Ag 無添加品で 11%, Ag0.625mol%添加品で 13%, 1.25mol%以上添加では 14%以上となった. 即ち, Ag は収縮(緻密化)を促進するがその効果には上限がある.

無添加の試料と, PbO, Ag を各 1.25mol%添加した試料の温度保持部分の収縮を $\log(\Delta L/L_0) - \log(t)$ プロットしたグラフを Fig.3-7 に示す. 無添加の場合は傾きが 0.39 となり, 体積拡散によって物質が粒界からネック部分に移動する拡散機構の係数 0.40 と一致する. また, PbO, Ag1.25mol%添加試料の場合は 0.28 となり, 粒界拡散による支配機構の係数 0.33 に近い.

肥田ら [17] は, PNN-PT-PZ 系圧電体グリーンシートに Ag-Pd 電極を印刷して 800~1100℃で焼成し, 表面の Ag-Pd 層を剥がして圧電素地中の Ag 含有量を測定して 800℃焼成試料から 0.035wt%の Ag を検出したことから, Ag は圧電素地中の Pb と反応して粒界に液相を形成するのではないかと推定しているが, 本実験の結果から焼結性促進のメカニズムは拡散機構の変化である.

3.4.3.3 微構造に及ぼす Ag, PbO の影響

Fig.3-8 に Ag 量を変化させたときの焼結粒径の SEM 写真を示す. MnO ほど顕著ではないが, Ag の添加により粒成長が促進されていることが見てとれる. これは, Ag 添加の場合に支配している拡散機構が粒界拡散であるとの前述の結論を支持する結果である. 粒界拡散の場合, 体積拡散よりも粒成長し易いことはよく知られている. 母材の組成に Nb₂O₅が多量に含まれているために表面拡散機構が顕在化しなかった可能性もある. また, Ag 添加量が 2.50 を超えると嵩密度が低下する傾向にあったが, 粒成長による緻密化阻害が起こったと考えれば納得できる.

本研究の第 2 章で述べたように, Mn を初めとするアクセプタイオンは結晶格子中に酸素欠陥を導入して陽イオンの粒界・表面拡散を促進する効果が認められるが, このことから Ag は PZT-PMN 系圧電体の A サイトに固溶してアクセプタとして

機能すると考えられ, “ Ag^+ は Pb^{2+} とイオン半径がほぼ等しく, 鉛系ペロブスカイト型構造の A サイトに容易に置換固溶してアクセプタとして機能する”とした HWANG らの報告 [18] を追認する結果である.

3.4.4 PZT-PMN 系圧電体の焼結性に及ぼす Ag, PbO の影響のまとめ

PMN-PZT 系圧電材料の低温焼成化をはかるため, Ag および PbO の添加を試みた. その結果,

- ・ Ag 添加量 1.25mol%の時に嵩密度は最大となり, 相対密度 99%近くまで到達した.
- ・ Ag 添加量+PbO 添加量の和が元材料の A サイト欠損量である 2.50mol%を超えると, 緻密化が進行する.
- ・ Ag を添加することによって支配する拡散機構が体積拡散から粒界拡散へ変化する.
- ・ Ag を添加すると支配機構が粒界拡散となるため粒成長速度が大きくなり, 2.50mol%以上添加するとポアが成長して抜けにくくなるため緻密化にとってマイナスである.

3.5 PZT-PMN 系圧電体の圧電特性に及ぼす Ag, PbO の影響

3.5.1 実験方法

前節同様に行なった.

3.5.2 結果と考察

3.5.2.1 比誘電率への Ag, PbO の影響

比誘電率の結果を Fig.3-9 に示す. Ag 無添加の時には PbO 添加量にかかわらず 3700 程度で一定しているが, ごく僅かな Ag の添加 (0.625mol%) で 4200 程度まで上昇している. 焼結体の嵩密度のグラフ (Fig.3-5) と対比してみると, この現象は嵩密度では説明できないことが明らかである. Ag 無添加で比べてみると, PbO 添加量が多いほど嵩密度は上昇しており, 2.50mol%添加時には最終密度近くまで達しているが, 比誘電率は低レベルで一定している. 逆に考えると, PbO の添加は比誘電率を低下させる方向に動くと言え.

Ag の添加量で比誘電率の動きを見ると, PbO が 1.875mol%以上添加されているときにはほぼ 0.625mol%の添加で頭打ちとなり, 4200 程度で変化しなくなる. しかし PbO 添加量が 1.25mol%の時には Ag 添加量 1.25mol%の時に比誘電率が最大となり, 4600 を超え, それ以上の Ag 添加により若干低下している. しかしその場合でも, PbO を 1.875mol%以上添加した場合より有意に大きく, ペロブスカイト格子内への固溶の可能性を示唆している. (1-2) 式より, Ag^+ はイオン半径が大きい (0.128nm) ため PZT-PMN 系の B サイトに固溶することはあり得ず, Pb^{2+}

(0.129nm) とともに A サイトに入るが、1 価であるために格子が歪み、その結果 Pb^{2+} のみを添加した場合と比べて比誘電率が高くなるものと考えられる。

HWANG らの結果 [9] では、Ag の添加によって比誘電率の大きな上昇が認められており、誘電体内に分散した導電粒子近傍に発生する実効誘電場 (effective dielectric fields) の効果であると HWANG らは結論付けている。しかし本研究の結果が実効誘電場の効果であるとすれば、Ag 添加量に対してほぼリニアに比誘電率が増加すべきであり、PbO 添加量によって変化の状態が変わったり、最大値を持つことの説明が出来ない。むしろ、Ag と Pb の相乗効果によって A サイト量が定比の時にもっとも特性が高く、それ以上では粒界に常誘電相が形成されるために特性の低下を招くと理解する方が自然である。

本実験の目標値である 4500 は、Pb , Ag とともに 1.25mol% 添加した場合にのみ得られた。

3.5.2.2 径方向電気機械結合係数 K_r への Ag, PbO の影響

K_r に対する Ag と Pb の効果を Fig.3-10 に示す。Ag 添加量 1.25mol% までの変化は嵩密度の変化とリンクしており、Ag 添加による特性変化というより嵩密度の変化に対応しているものと考えて良い。全体的に、Pb 添加量が多いと若干 K_r が向上すると見て良いが、Ag 添加量と Pb 添加量の相互作用は見られない。本実験のほとんどの範囲において、目標値である 62.0% を超えることが出来た。

3.5.2.3 機械的品質係数 Q_m への Ag, PbO の影響

Fig.3-11 に Q_m の結果を示す。もともとこの材料系は低 Q_m 材料なので、PZT- (Mn, Nb_2O_5 , Sb_2O_3) 系と比べると非常に低いレベルであるが、基本的に嵩密度とリンクした動きしかしていない。HAMMER ら [10] は Ag を加えることでハード (高 Q_m) になるとしているが、その傾向はみられない。

3.5.3 PZT-PMN 系圧電体の圧電特性に及ぼす Ag, PbO の影響のまとめ

ϵ_r : ごく僅かな Ag の添加 (0.625mol%) により ϵ_r は緻密化による上昇だけでは説明できないほど大きく上昇する。この現象は HWANG らの結果と合致するが、Ag 添加量に対してリニアに ϵ_r が増加した彼らの結果と異なり、Ag 添加量 1.25mol% で最大値を取り、それ以上添加してもほぼ一定であった。

K_r : Ag 添加量による変化は緻密化による嵩密度変化とリンクしている。Pb 添加によって若干上昇傾向にある。

Q_m : 嵩密度に応じた変化であり、HAMER らのいうような“ハード化”効果は認められない。

3.6 第 3 章のまとめ

1) PZT-PMN 系圧電体の低温焼成化を目的とし、各種添加物を加えたところ、Ag の添加により嵩密度と比誘電率が、Pb の添加により電気機械結合係数の向上が

認められた。

2) Ag および PbO を添加してその焼結性および圧電特性を調べた結果、用いた材料に Ag+PbO を合計で 2.50mol%以上添加することで焼結性は向上し、Ag-Pd 合金と共焼成可能な 1120°Cでの緻密化が達成できた。ただし、比誘電率 ϵ_r および電気機械結合係数 K_r を最大とするには、Ag1.25mol%、PbO1.25mol%の添加が良い。

3) Ag の添加による低温焼成化のメカニズムを初めて明らかにした。PZT-PMN 系圧電体のドミナントな焼結機構である体積拡散を、Ag がより低温で拡散速度の速い粒界拡散主体に切り替えるために低温での緻密化が進む。これは、Ag はアクセプタ型イオンとして働くために第 2 章で述べたような Mn の効果と同様に結晶格子内に酸素空孔を導入し陽イオンの粒界拡散を促進するためと考えられるが、Mn 添加時に観察されたような Q_m の大幅な上昇はみられなかった。

第3章参考文献

- [1] 小野, 塩谷, 熊坂, 布田, 第7回「電磁力関連のダイナミックス」シンポジウム講演論文集, (1995) 427
- [2] S. HIROSUE, N. MAGAMI and S. TAKAHASHI, Jpn. J. Appl. Phys. 35 [5B] (1996) 3038
- [3] RAMAN K V S, MURTHY K V R, BHANUMATHI A; TRINATH K, Bull Mater Sci 18 [5] (1995) 587
- [5] S. Y. CHENG, C. M. WANG and S. L. FU, Mater. Sci. Forum 34-36 (1988) 271
- [6] G. ZHILUN, L. LONGTU, G. SUHUA and Z. XIAOWEN, J. Amer. Ceram. Soc., 72 (1989) 486
- [7] R. P. TANDON, V. SINGH and R. SINGH, J. Mater. Sci. Lett., 13 (1994) 810
- [8] JEON B-G, NAM H-D, Kim S-T, J Korean Ceram Soc., 32 [6] (1995).726
- [9] HWANG H J, 砥綿, 淡野, 安岡, 山東, 鳥山, 新原, 名古屋工業技術研究所報告 46[11/12] (1997) 485
- [10] HAMMER M, MONTY C, ENDRISS A, HOFFMANN M J, J. Am. Ceram. Soc., 81 [3] (1998) 721
- [11] ENDRISS A, HAMMER M, HOFFMANN M J; KOLLECK, J. Eur. Ceram. Soc., 19 [6/7] (1999) 1229
- [12] 熊坂, 小野, 勝野, 布田, 吉田, 電気通信学会技術研究報告, US95-21, EMD95-17, CPM95-29 (1995) 9
- [13] 村上, 藤原, 木村; 増田, JIN J, 田辺, 日本セラミックス協会学術論文誌.106 [4] (1998) 377
- [14] MURAKAMI G, FUJIHARA S, KIMURA T MASUDA JIN J-S and TANABE K, Key Eng. Mater., 157/158, (1999) 121
- [15] DUDEK J, SUROWIAK Z, DUDKEVICH V P, RAZUMOVSKAYA O N, REZNICHENKO L A and ZAKHARENKO I N, Pol. J. Appl. Chem., 41 [4] (1997).295
- [16] S. Y. CHENG, S. L. FU, C. C. WEI and G. M. KE, J. Mater. Sci., 21 (1986) 571
- [17] 肥田, 栗原, 第20回電子材料研究討論会講演予稿集, 日本セラミックス協会, (2000) 115
- [18] H. J. HWANG, K. WATARI, M. SANDO, M. TORIYAMA and K. NIIHARA, J. Amer. Ceram. Soc., 80 [3] (1997) 791

$37.5\text{Pb}_{0.926}\text{Sr}_{0.049}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — Aサイトが定比組成より
 $62.5\text{Pb}_{0.926}\text{Sr}_{0.049}(\text{Zr}_{0.41}\text{Ti}_{0.59})\text{O}_3$ 2.5mol%欠如

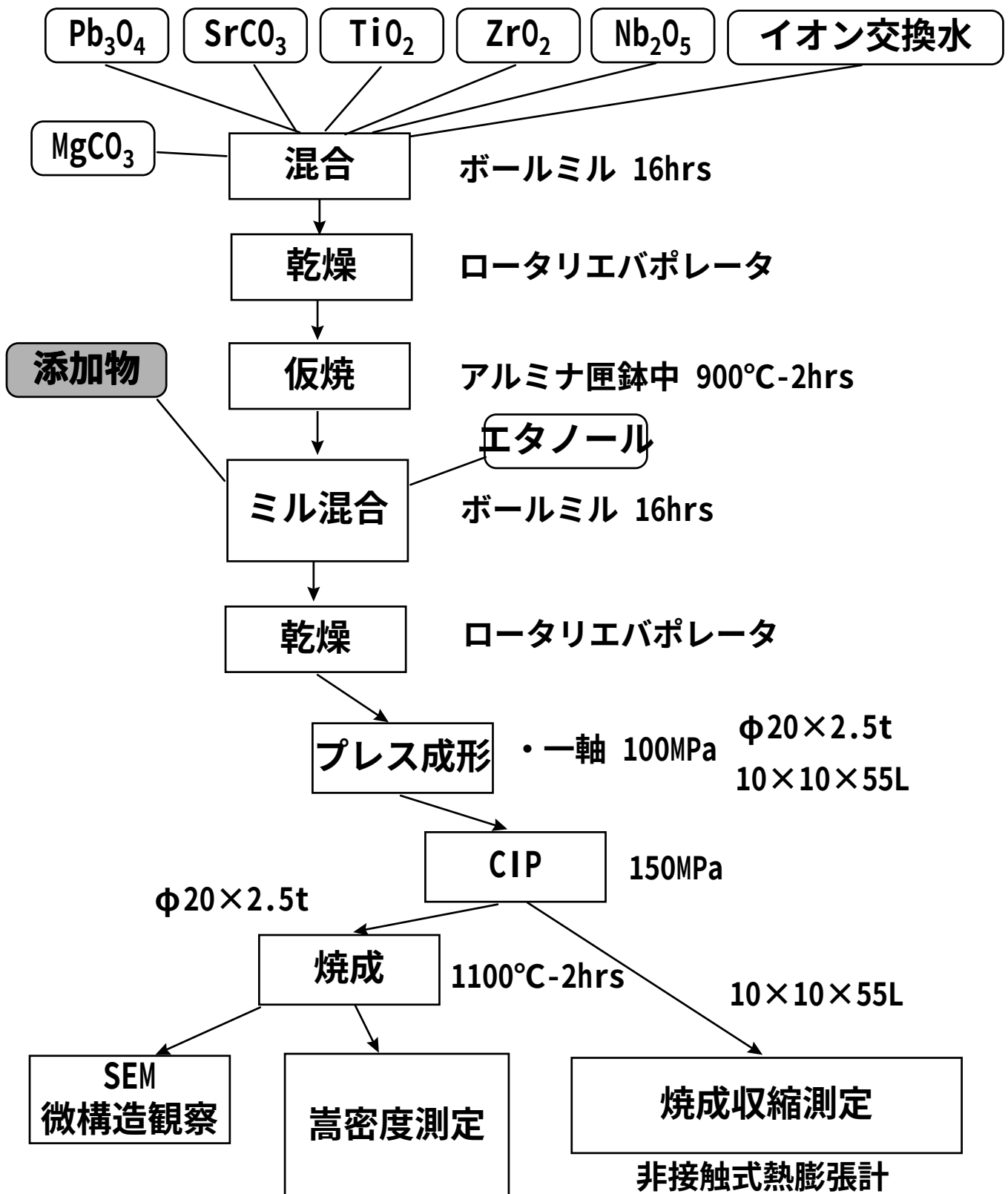


Fig.3-1 第3章の実験方法フローシート.

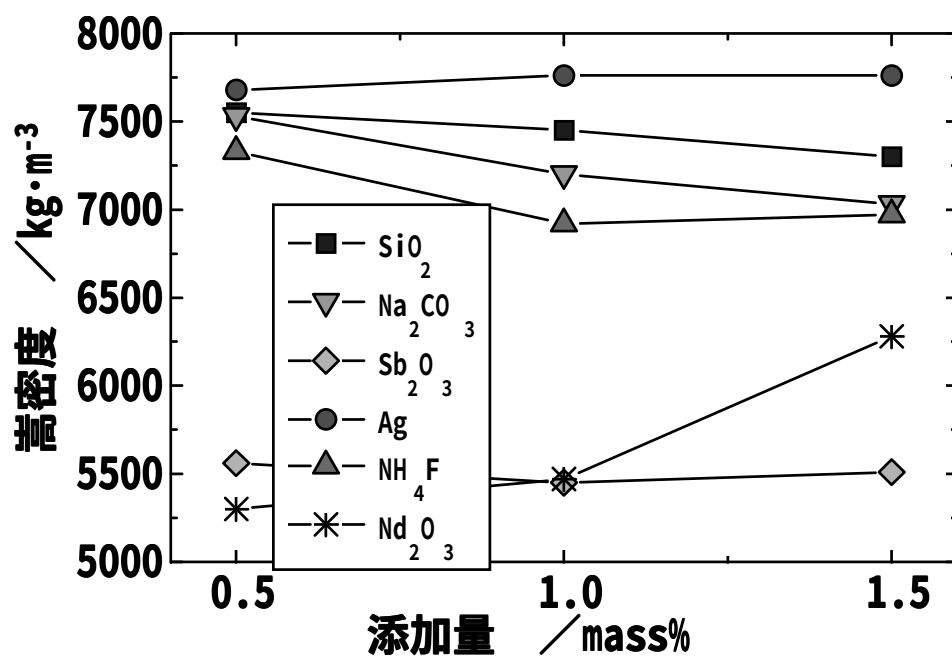


Fig.3-2 各種添加物の添加量と1120°C焼成時の嵩密度の関係

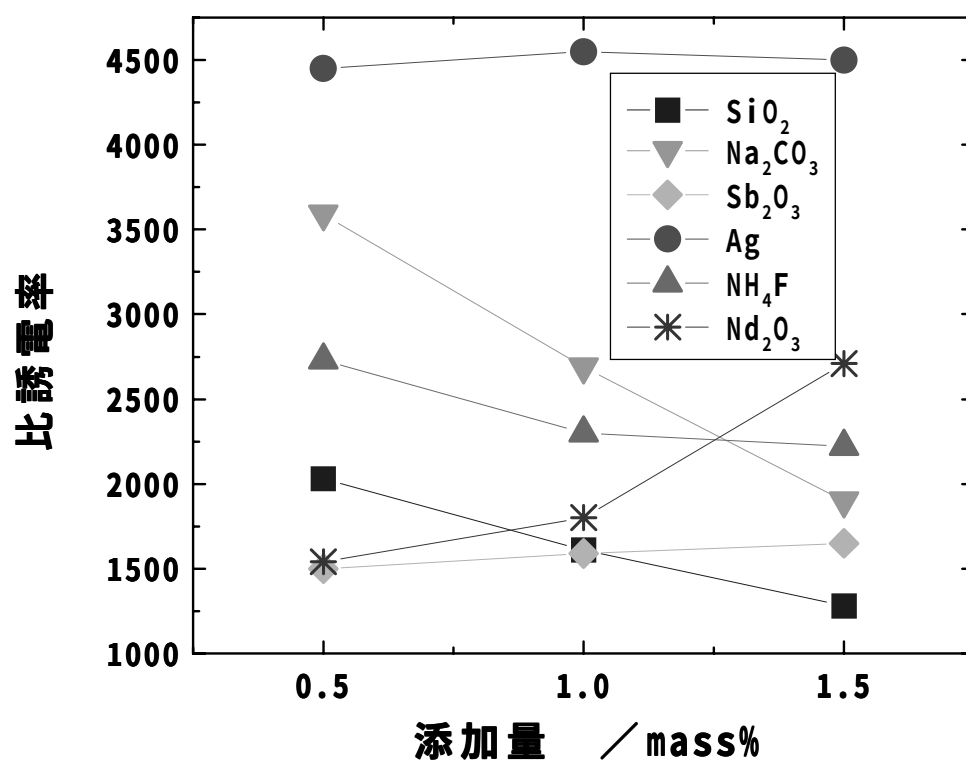


Fig.3-3 各種添加物の添加量と比誘電率の関係

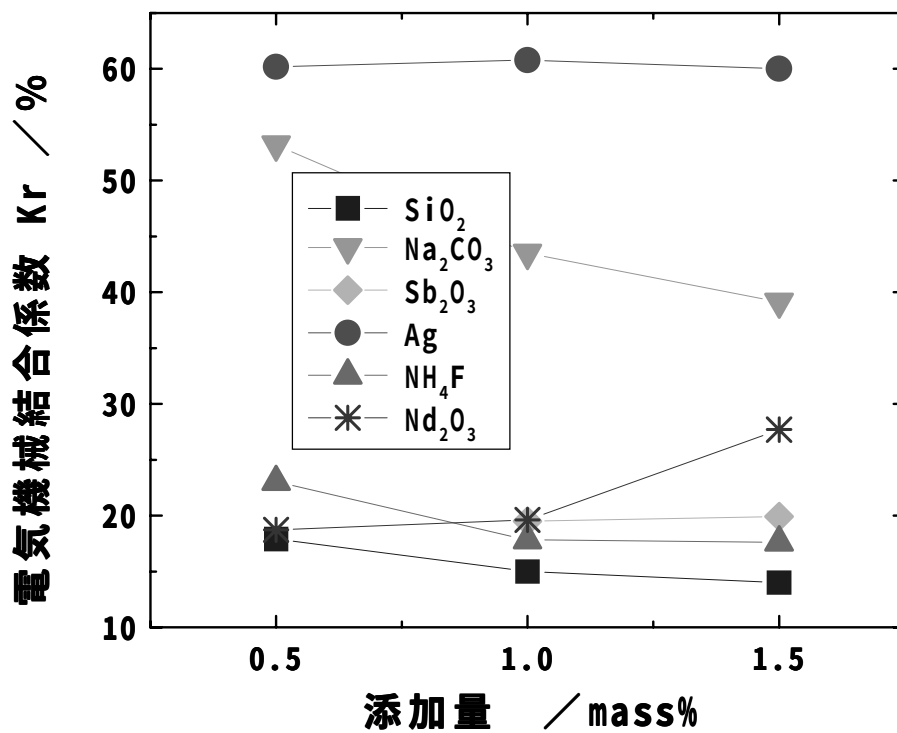


Fig.3-4 各種添加物の添加量と電気機械結合係数の関係

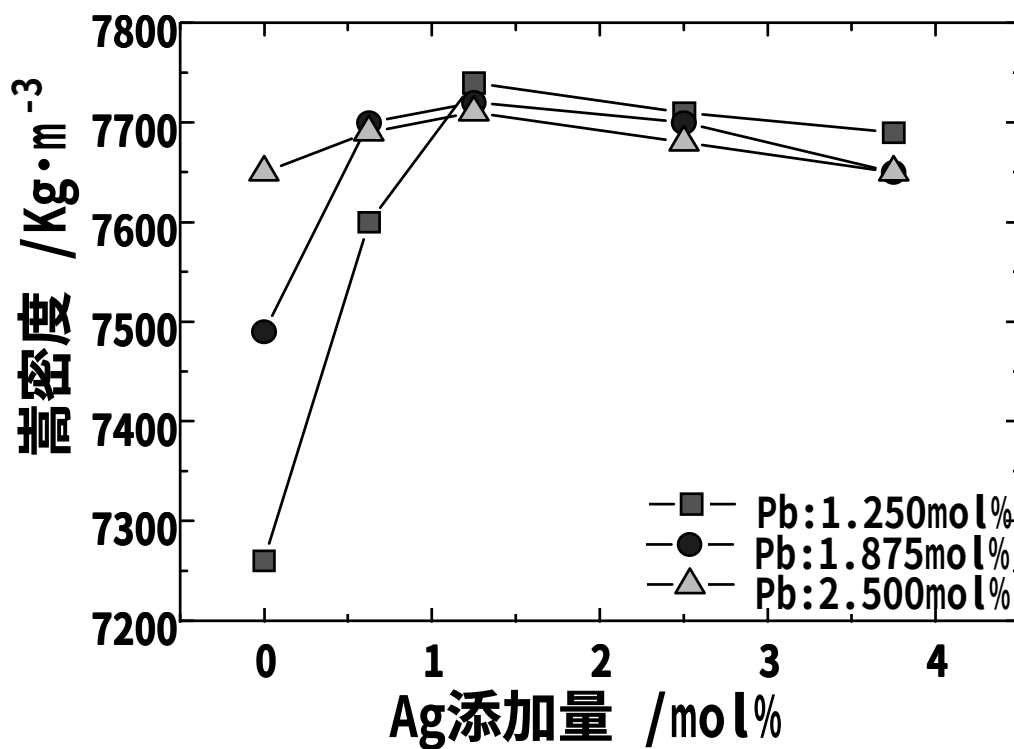


Fig.3-5 種々の量のAgおよびPbを添加し,1120°C-2時間焼成したPZT-PMN系圧電体の高密度.

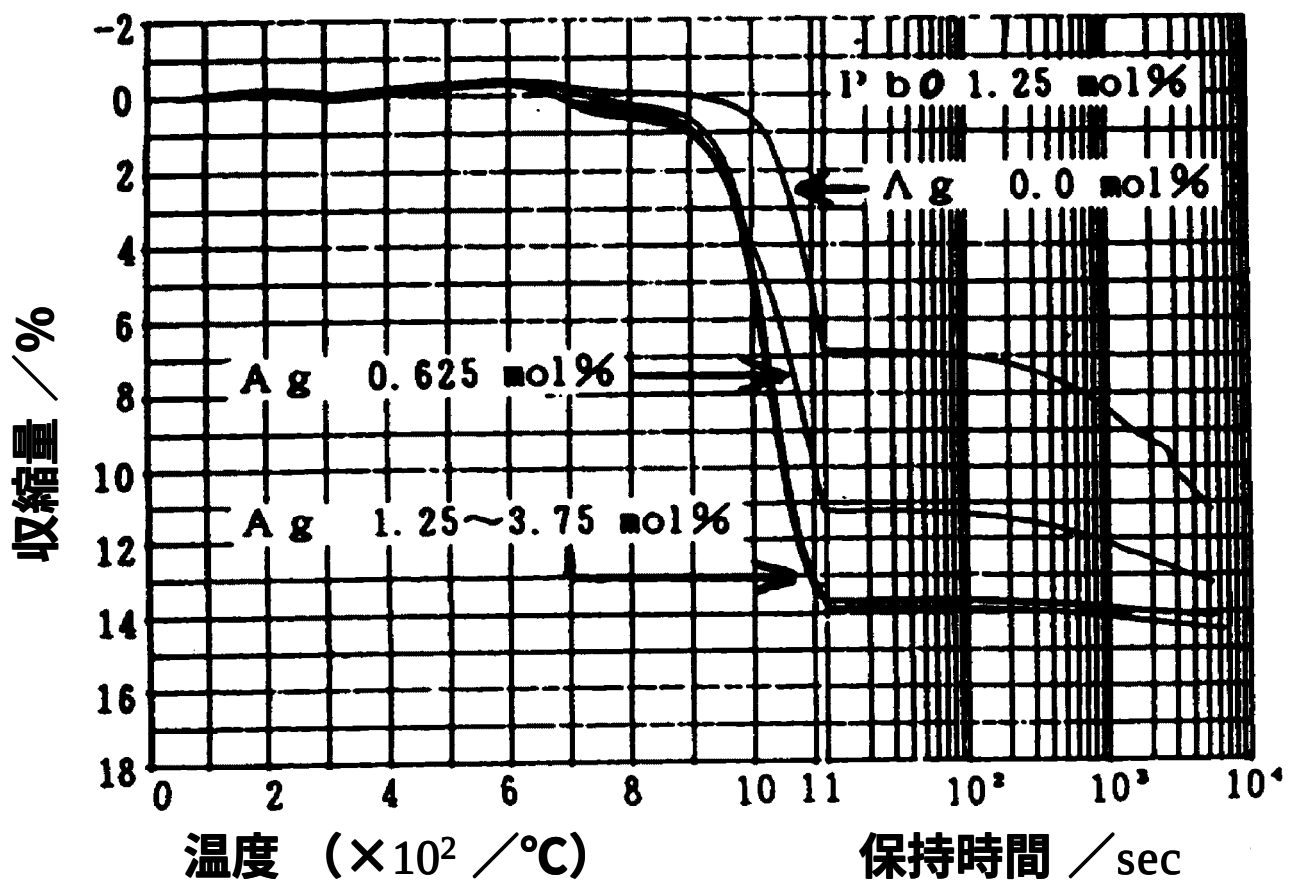


Fig.3-6 Agを添加したPZT-PMN系圧電体の収縮曲線.

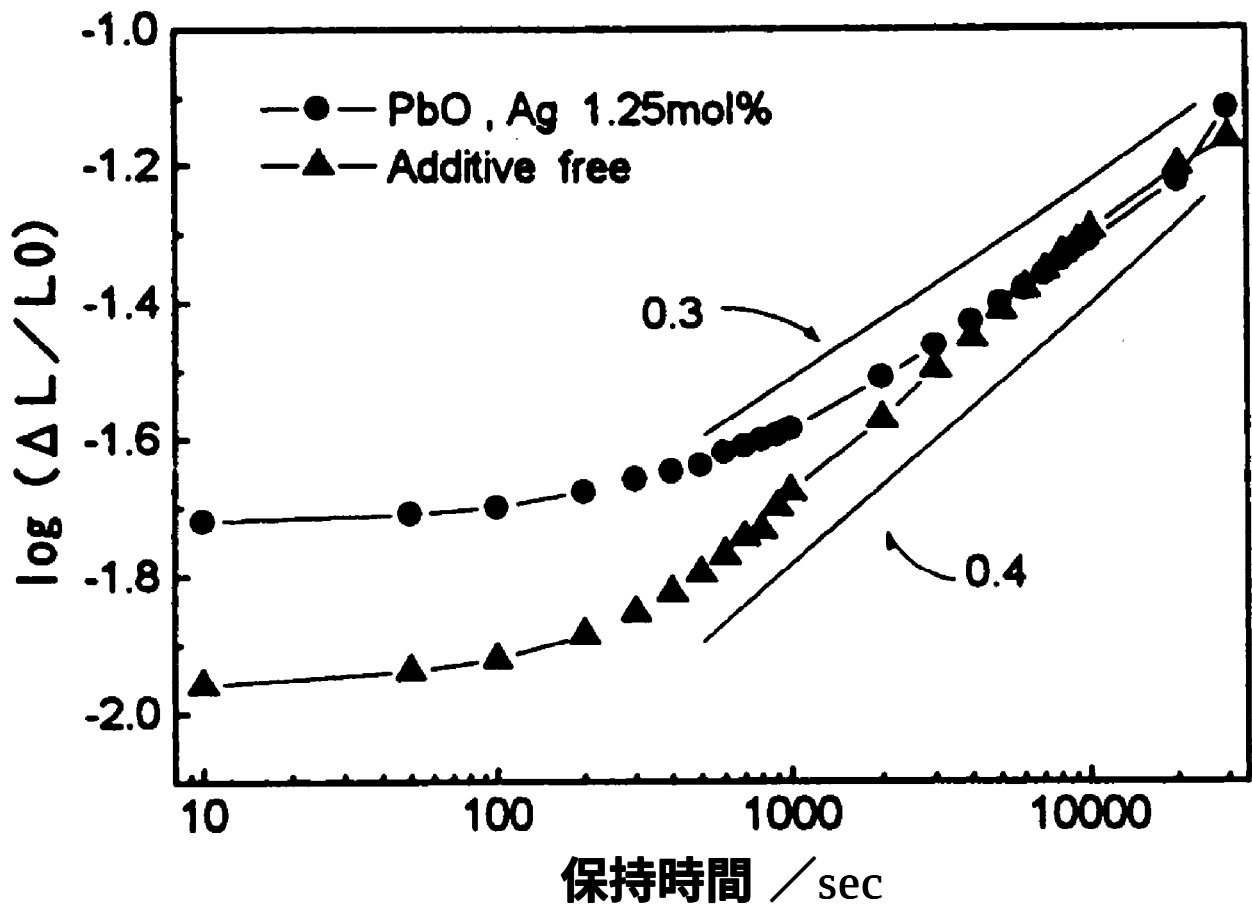
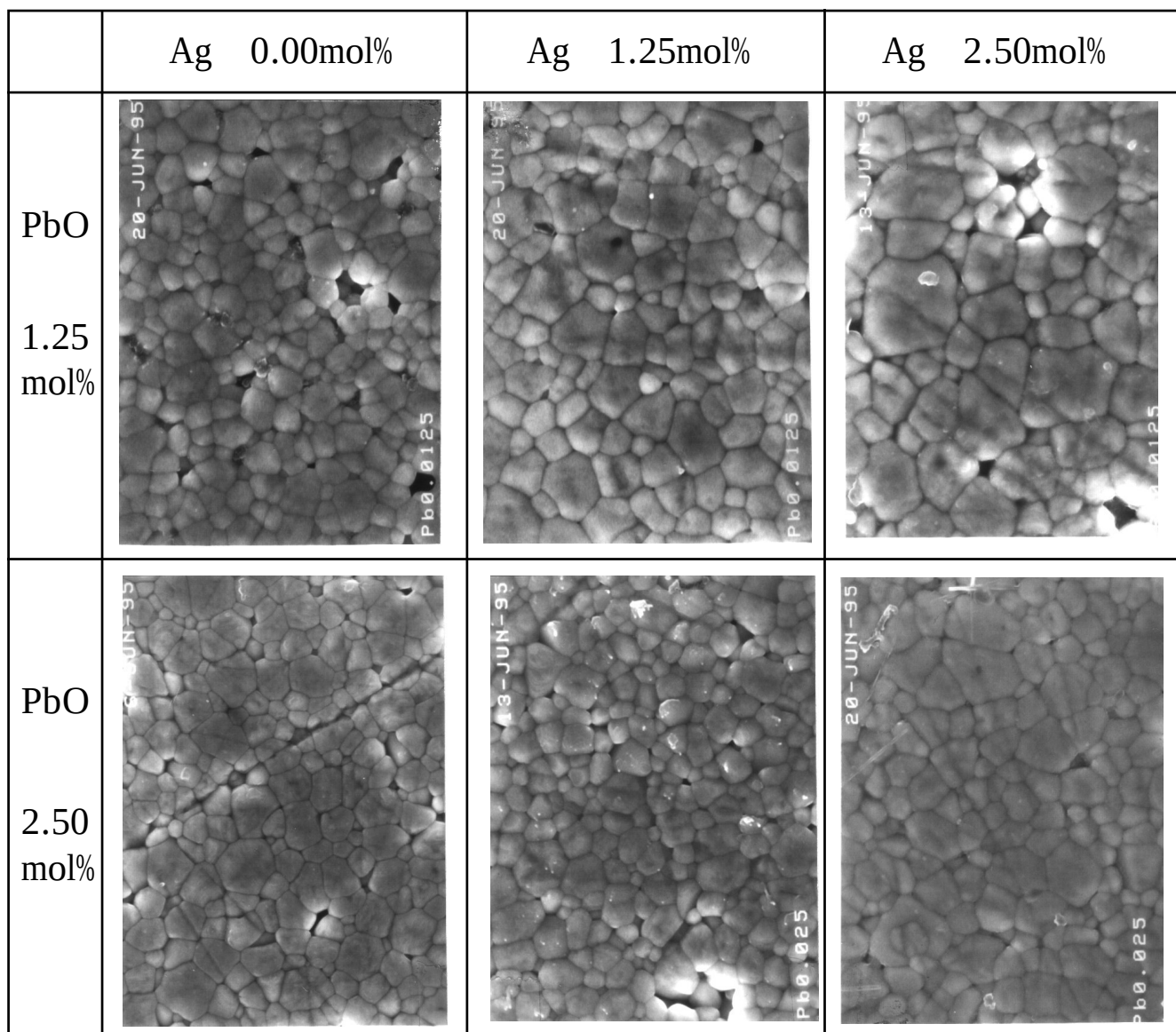


Fig.3-7 無添加試料および1.25mol%PbO - 1.25mol% のAgを加えた試料の $\log(\Delta L/L_0) - \log(t)$ プロット.それぞれの直線部分を最小自乗法を用いて傾きを算出.



↔
5 μm

Fig.3-8 焼成表面のSEM写真．Agの添加量によって粒成長の様子が異なる．

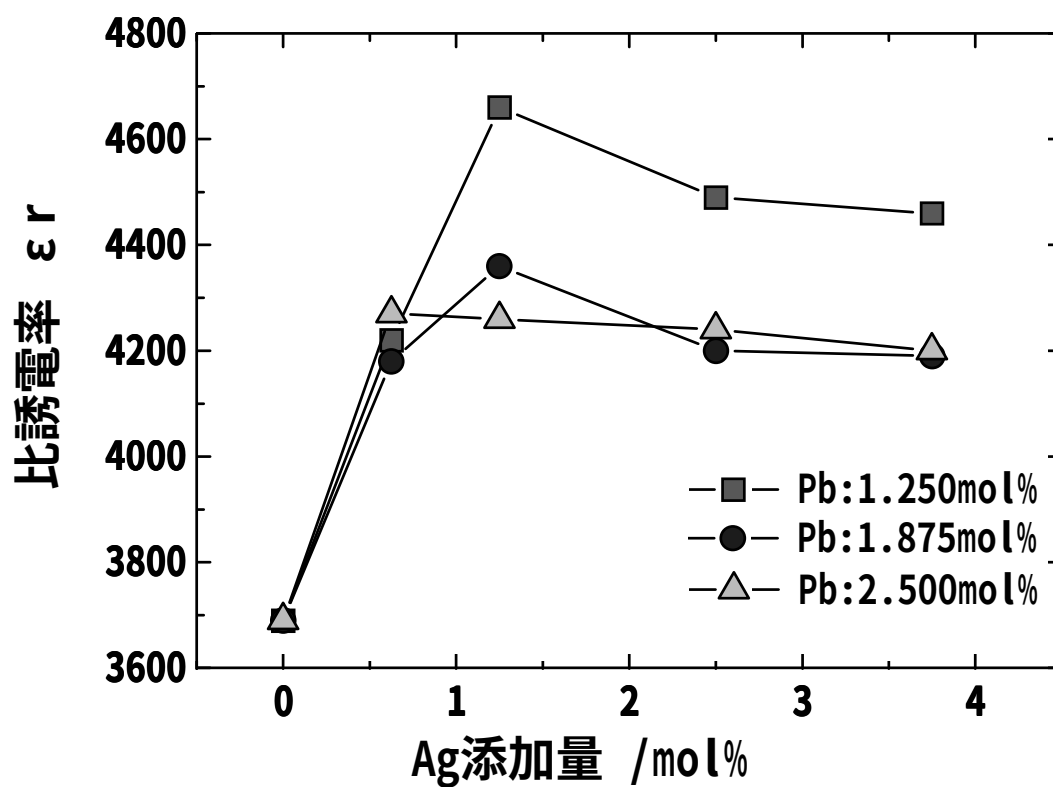


Fig. 3-9 1120°Cで焼成した種々のPb, Ag添加量の比誘電率.

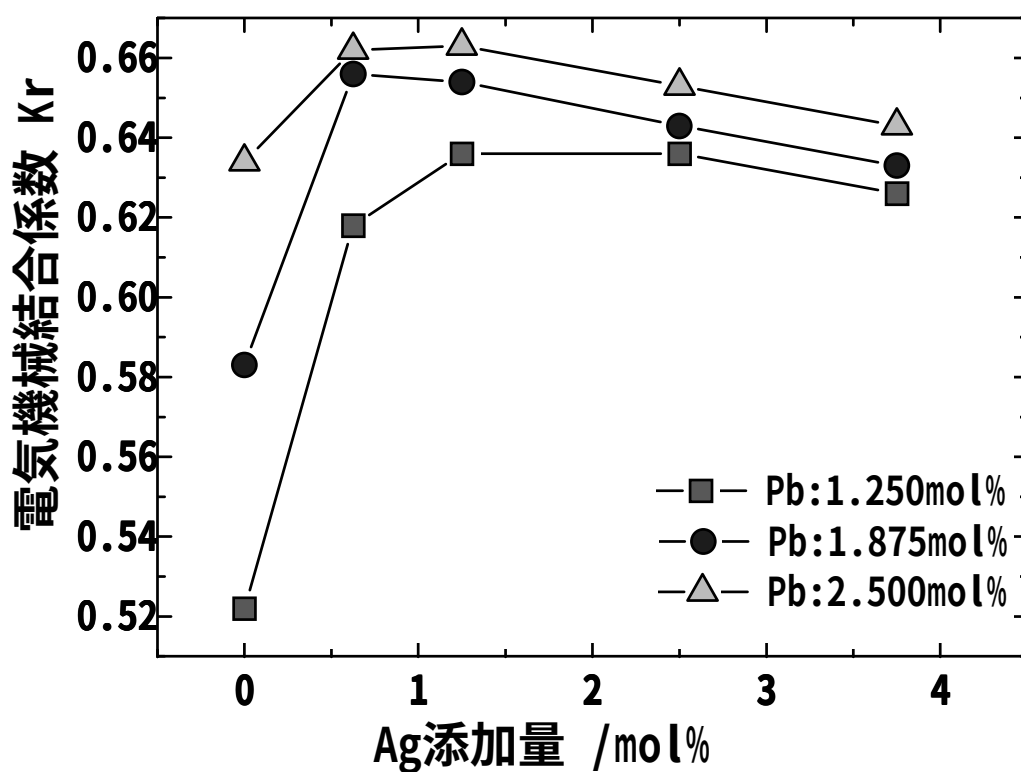


Fig.3-10 1120°Cで焼成した種々のPb, Ag添加量の径方向電気機械結合係数 K_r .

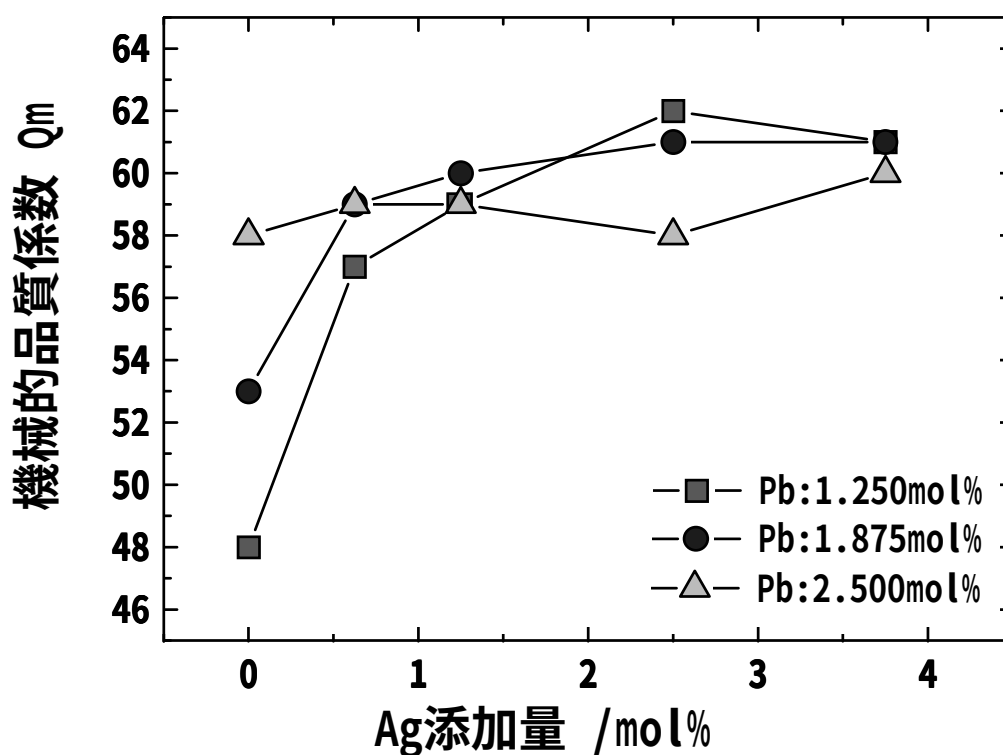


Fig.3-11 1120°Cで焼成した種々のPb, Ag添加量の機械的品質係数 Q_m .

Table.3-1 添加実験の添加物と添加量

種類	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	Sb ₂ O ₃	Ag	NH ₄ F	Nd ₂ O ₃
添加量 (外割mass%)			0.5	1.0	1.5	

Table.3-2 Pb, Srを添加した場合の嵩密度および圧電特性の変化

添加物	項目	2.5mol%	5.0mol%
Pb	嵩密度 /kg・m ³	7650	7620
	比誘電率	3690	3110
	電気機械結合係数 /%	63.4	54.5
Sr	嵩密度 /kg・m ³	7540	7280
	比誘電率	4810	4140
	電気機械結合係数 /%	56.4	26.0

第4章 単板圧電トランスの発熱と機械的品質係数 Q_m との関係及び積層圧電トランスの駆動状態における機械的品質係数 Q_m の変化

4.1 はじめに

第1章にも記したように、機械的品質係数 Q_m は圧電体の機械的振動の減衰し易さの逆数とされており、 Q_m が大きいほどその機械的振動は減衰しにくい。従って一般に共振周波数で駆動する用途に圧電体を用いる場合は、高 Q_m 材料が良いとされる。本章では、単板圧電トランスの発熱に及ぼす Q_m の影響と、積層型圧電トランスの微小振動状態での Q_m と実駆動状態での Q_m の変化について議論する。

4.2 単板圧電トランスの発熱と機械的品質係数 Q_m の関係

4.2.1 はじめに

圧電トランスの場合、(1-1) 式に示されるように Q_m は昇圧比に関係しているが、上記したように一般的には振動減衰に関係した数値である。 Q_m が高ければ振動減衰しにくいということは振動エネルギーの損失が少ないことを意味しており、発熱が少ないことが予測されるが、これまで Q_m と単板トランスの発熱との関係を調べた研究例は見当たらない。そこで本節では、単板圧電トランスを試作し、いくつかの Q_m 値（及び、実際には K_{31} 値、 K_{33} 値）と駆動時の発熱との関係を調べ、明らかにすることを目的とした。

4.2.2 実験方法

PZT 系圧電材料として $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})[(\text{Zr}_{0.522}\text{Ti}_{0.462}\text{Nb}_{0.012})]\text{O}_3 + 0.013\text{mol\%Mn}$ を用い、これに Nb_2O_5 , Sb_2O_3 を 0.5, 1.0mass% 加えて Q_m 値を変化させることとした。材料の混合は第2章に記載した実験方法と同様に行ない、出来上がった仮焼粉末に PVA を適量加えて乳鉢で混合し、ナイロンの #100 メッシュを通して整粒し、焼き上がり約 2.5mm 厚×48mm 長×8mm 幅になるよう金型成形及び静水圧プレスを行なった後、雰囲気粉の存在下、大気中 1230℃にて 2 時間保持して焼成した。これを #600 の SiC 砥粒を用いて両面ラップし、平行度を確保して 2.2mm 厚とした。これに Fig.1-3 の上図のように Ag 電極を印刷・焼き付けて単板圧電トランスを作製した。180℃のシリコンオイル中で 1 次側 2.3kV/mm, 2 次側 1.0kV/mm の電界強度で 10 分間分極処理を行なった（分極条件に関しては第5章にて詳細に述べている）。その後、第2章にて述べた手順に従って機械的品質係数 Q_m , 横方向電気機械結合係数 k_{31} , 縦方向電気機械結合係数 k_{33} を算出した。なお、 K_{31} , K_{33} に関しては圧電トランスの電極形状のまま測定したので、材料定数としての数値ではないことに注意が必要である。また、圧電トランスの 2 次側に 50k Ω の付加抵抗を接続し、Fig.4-1 に示した回路を用いて入力と出力の電流値、電圧値を測定するとともに素子の温度上昇値（発熱）を測定した。

4.2.3 結果及び考察

Table.4-1 に、各添加物量ごとの微小振動時の圧電特性 (Q_m , K_{31} , K_{33}) 及び 4W 時の温度上昇 ΔT を示す. Fig.4-2 には、これら添加物量ごとの発熱の状況を示した. さらに Fig.4-3 に、得られた Q_m と発熱の関係をプロットしてみた. 一応直線には載るが、Nb 添加の系統と Sb 添加の系統で異なるように思える. Table.4-1 で比べると、Nb 添加と Sb 添加とでは Q_m だけでなく k_{31} や k_{33} の値もかなり変化している. 即ち素子の発熱との関係は、単純に Q_m だけで表すことは危険であると考えられる. そこで、(1-1) 式に示した昇圧比の式から発熱と関係の深いエネルギー損失の式の導出を試みた.

エネルギーの損失は $E_{loss} = 1 - \frac{P_{out}}{P_{in}} = 1 - \frac{Z_{in}}{Z_{out}} \cdot \frac{V_{out}^2}{V_{in}^2}$ …(4-1)式 と表すことが出来る.

昇圧比の式(1-1)式を(4-1)式に代入すると

$$E_{loss} = 1 - \frac{Z_{in}}{Z_{out}} \cdot \frac{16L^2}{\pi^4 T^2} \cdot \frac{(Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33})^2}{\left(1 + \frac{R_{loss}}{R_{load}}\right)^2} \quad \cdots(4-2) \text{式} \quad \text{が得られる.}$$

ここで、 Q_m の定義式から出力側インピーダンス Z_{out} と入力側インピーダンス Z_{in} の関係を求めると、

$$Q_m = \frac{1}{2\pi \cdot C_{s,out} \cdot f_r \cdot \left(1 - \left(\frac{f_r}{f_a}\right)^2\right) \cdot Z_{out}} = \frac{1}{2\pi \cdot C_{s,in} \cdot f_r \cdot \left(1 - \left(\frac{f_r}{f_a}\right)^2\right) \cdot Z_{in}}$$

上式を解いて

$$\frac{Z_{in}}{Z_{out}} = \frac{C_{s,out}}{C_{s,in}} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot w \cdot T/L}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot w \cdot L/T} = \frac{T^2}{L^2} \quad \cdots(4-3) \text{式}$$

これを(4-2)式に代入すると

$$E_{loss} = 1 - \frac{16}{\pi^4} \cdot \frac{(Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33})^2}{\left(1 + \frac{R_{loss}}{R_{load}}\right)^2} \quad \cdots(4-4) \text{式} \quad \text{が得られる.}$$

ここで、

L：素子の長さの半分（1 次側電極長さ）， T：素子厚み，
w：素子の幅， R_{loss}：素子内部の損失による抵抗成分，
R_{load}：出力端負荷抵抗， C_{s,out}：素子 2 次側の静電容量，
C_{s,in}：素子 1 次側の静電容量， Z_{out}：素子 2 次側のインピーダンス
Z_{in}：素子 1 次側のインピーダンス， ε_r：材料の比誘電率
ε₀：真空の誘電率

である. (4-4)式より、エネルギー損失は $(Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33})^2$ で表すことが出来ることがわかる.

そこで、本実験で得られた結果を $(Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33})^2$ で整理し、Fig.4-4 に示す。 Q_m だけで整理した場合 (Fig.4-3) より遥かに相関係数の高い回帰直線が得られ、(4-4)式の妥当性を裏付けるものと考えて良い。即ち、昇圧比が高く出る材料ほど効率も高いということを理論的な式に基づいて云うことが出来る。

ところで、各組成の焼結体について JIS に従った機械的性質を測定してみた。この結果を Table.4-2 に示す。元材料に比べて、Nb 添加、Sb 添加ともにヤング率、ビッカース硬度、曲げ強度が増加していることがわかった。Nb, Sb といったドナー元素を加えると“ソフト材”になると良く云われるが、決して機械的にソフトになる訳ではないことが明らかとなった。この“ソフト材”という表現は“低電圧で分極し易い = 抗電界が低い”という意味に限定して考えておく必要がある。

4.2.4 単板圧電トランスの発熱と機械的品質係数 Q_m の関係のまとめ

単板トランスの駆動時の温度上昇 (発熱) は Q_m 単独でなく、 $(Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33})^2$ の関数として表すことが出来る。また、Nb, Sb の添加によって機械的には硬くて強い材料に変化する。

4.3 積層圧電トランスの駆動状態における機械的品質係数 Q_m の変化

4.3.1 はじめに

接続する冷陰極管の負荷インピーダンスなどによって圧電トランスの昇圧比が変化することは (1-1) 式より明らかである。したがって必要に応じてトランスの設計をしなければならないが、積層によって Q_m の値が低下することが小野らによって報告されている [1]。しかし、負荷を接続して実際に駆動した場合にも Q_m は低下する [2, 3] と云われており、シミュレーションなどに用いる場合は負荷を接続した駆動状態での積層圧電トランスの Q_m 値が必要であるが、小野らの報告では電氣的共振法による無負荷時の値しか測定されていない。岡村ら [4] は有限要素シミュレーションと実験結果が高い確度で一致すると報告しているが、出力電力が 0.031W と非常に振幅レベルの低い領域での実験であり、この計算で用いられた $Q_m = 2000$ が実用出力の 1W 以上においても維持されているとは考え難い。CHUNG ら [5] も、試料に対する駆動電流密度が一定値を超えると指数的に非線形係数 [3] が増大すると述べており、高駆動電流密度状態、言い換えると高負荷駆動状態での特性を低負荷駆動状態の測定値で判断することは正しくない。

酒井 [6] は種々の機械的品質係数 (Q_m)、Curie 温度 (T_c)、抗電界 (E_c) 及び曲げ強度を持つ PZT アクチュエータの耐久試験を行ない、130Hz 駆動で出発温度 120°C のとき、低 Q_m 積層の温度上昇は高 Q_m 積層のそれより高かったことから、低自己発熱はアクセプタ元素の添加によりドメインの転回が小さくなるためと考え、 Q_m や T_c 値は E_c や曲げ強度と共に耐久性に大きな影響を与えられると結論している。また、高橋 [3] は、振動速度の増加によってある振動レベルから特性が変

化し始めるが、この特性変化を開始する振動速度レベルは、Nb などドナーの添加により低振動速度側へ、Fe などアクセプタの添加で振動速度側へシフトするとしているが、これらの報告を含め、高橋らがハイパワー駆動状態での圧電セラミックスの挙動を調べた例 [7-9] はいずれも単板試料での調査である。

そこで本章では、実際に用いられる負荷や出力状態での積層状態における Q_m の動きを観測し、実際の設計に用いることも可能な駆動時の積層圧電トランス素子の Q_m 値を求め、用いた 4 種類の材料の中から実際の駆動に適した材料系を選択することを目的とした。

なお、本研究においては、インピーダンスゲインフェーズアナライザなどによる共振法（微小振動）により求めた Q_m 値を微小振幅駆動時の Q_m 、1W 以上の出力で駆動させた状態で測定した Q_m 値を大振幅駆動時の Q_m と呼び区別することとした。

4.3.2 大振幅駆動時の Q_m の算出

まず様々な Q_m , K_{31} , K_{33} 値（微小振幅駆動時）を有するいくつかの材料で積層型圧電トランスを試作し、昇圧比を測定する。得られた昇圧比カーブと昇圧比に関する (1-1) 式とを比較し、未知の定数である R_{loss} 及び大振幅駆動時の Q_m を算出する。(1-1) 式を再掲すると、

$$\gamma = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{L}{T} \cdot \frac{1}{1 + R_{loss} / R} \cdot Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33} \quad \cdots(1-1)$$

γ ：昇圧比， L ：出力側電極間距離（出力側長さ）， T ：入力側電極間距離（素子厚）， R ：外部負荷抵抗， R_{loss} ：素子内部の損失抵抗， Q_m ：機械的品質係数， K_{31} ：厚み／横電気機械結合係数， K_{33} ：厚み／縦電気機械結合係数

である。 L/T , K_{31} , K_{33} が既知の材料を用いて既知の外部負荷抵抗 R を接続して昇圧比 γ を測定し、 R_{loss} は外部負荷抵抗に関係なく一定であり、外部負荷が充分大きい 150k Ω 時と 200k Ω 時の Q_m はほぼ等しい、と仮定して連立方程式を解くことにより内部抵抗 R_{loss} 及び大振幅駆動時の Q_m を求める。

次に、負荷抵抗を一定にして出力電力を変え、昇圧比を測定する。この昇圧比と先に求めた R_{loss} を用いて出力電力ごとの Q_m を計算する。また、出力電力と振動速度の関係を実測によって求め、単板トランスに関する既往の研究と比較・検討しながら、圧電トランスとして最適の材料を選択する。

4.3.3 実験方法

4.3.3.1 圧電材料の組成および調合

本研究の第 2 章、第 3 章で行なった一連の実験から得た知見を元に、内部導体として用いる Ag/Pd 導体の最低焼成温度である 1100℃で焼成可能で、かつ種々の特性を有する 4 種類の材料を選定した。Table.4-3 に選定した材料の組成一覧を、

Table.4-4 にそれらの材料特性を、それぞれ示す。材料 A, B, C は PZT 系材料であり、C がベース材料で低 Q_m 系、B および A は C に Mn, Nb を更に添加して中 Q_m 系、高 Q_m 系としたものである（この Q_m は微小振幅駆動時）。材料 D だけ PZT-PMN 系であり、 Q_m は材料 C と同程度ながら高 ϵ_r , 高 K の材料である。

これらは出発原料として純度 99%以上の Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , $SrCO_3$, Nb_2O_5 , $MgCO_3$ を用い、それぞれ所定の比となるように強制攪拌ミル（ミル内容積：1000cc, 媒体： ϕ 1mm ジルコニアビーズ）にて充分混合したのち 800°C で仮焼し（材料 A と B はこの段階で所定量の $MnCO_3$ を添加し）、更に強制攪拌ミルを用いて比表面積で 5~7 程度になるまで粉碎し、乾燥して原料粉末とした。材料 D の Ag は、強制攪拌ミルでは媒体のビーズに付着して正確な混合が見込めないため、シート化の時に添加した。

4.3.3.2 圧電材料のシート化

各圧電体粉末に対し、固形分で 8mass% のアクリル系バインダと 0.5mass% の分散剤を配合し、樹脂ボールおよび樹脂ポットミルを用いてスラリーとした。スラリーを脱泡後、ドクターブレード法により乾燥厚み約 130 μm の圧電体グリーンシートとした。

4.3.3.3 積層圧電トランスの作製

Fig.4-5 に本実験で作製した積層型圧電トランスのデザインを示す。(a)に示すように 2 種類の内部導体パターンを形成した印刷用マスク（ステンレスメッシュ #325, 乳剤厚 5 μm ）を用い、自作した Ag-Pd 内部電極ペースト（Ag/Pd=70/30）を印刷、乾燥した。このシートを交互に重ね、100°C に加熱しながら 35MPa で 5min. 熱プレスし積層した。最高温度 1100°C $\times$ 2hrs で焼成した後、カットラインで切断し、Fig.4-1(b)のように Ag 導体ペーストを印刷し、700°C で焼きつけた。

1 次側をシリコンオイル中 180°C, 2MV $\cdot$ m⁻¹ の電界強度で 10min. 分極した後 2 次側を 1MV $\cdot$ m⁻¹ で 10min. 分極し、積層型圧電トランスを得た（本分極条件は第 5 章にて求めた条件である）。

4.3.3.4 昇圧比および温度上昇値の測定

Fig.4-1 に示す回路を用い、負荷抵抗を 10k, 20k, 50k, 100k, 150k, 200k Ω と変化させて入力電圧、入力電流、出力電圧、出力電流を求め、昇圧比を計算した。また、負荷抵抗を 50k Ω に固定して出力を変化させ、同様に昇圧比を求めた。素子の温度上昇値は、放射温度計にて試験前の素子温度を測定しておき、素子を駆動後 10min 以上静置して温度変化がなくなった時の温度との差を取った。

また、材料 A で作った試料を用い、レーザードップラー振動速度計により出力電力と実効振動速度との関係を求めた。

4.3.4 結果および考察

4.3.4.1 大振幅駆動時の Q_m に及ぼす負荷の影響

負荷による材料ごとの昇圧比を Fig.4-6 に示す。4.3.2 に記載した手順にしたがってそれぞれの大振幅駆動時の Q_m を算出し、Fig.4-7 にプロットした。ただし、Fig.4-8 に示したように $10k\ \Omega$ 、 $20k\ \Omega$ の時の発熱が他の負荷抵抗の時より大きく、 R_{loss} が一定であるという仮定の信頼性が乏しいため、 $20k\ \Omega$ 以下の領域は網掛けした。また、 $150k\ \Omega$ と $200k\ \Omega$ の R_{loss} と動的 Q_m は等しいと仮定して連立方程式を解いたので、 $150k\ \Omega$ 、 $200k\ \Omega$ の Q_m は当然同じデータになっている。そこで $200k\ \Omega$ のデータも網掛けしてマスクした。

残ったデータは $50k\ \Omega$ 、 $100k\ \Omega$ 、 $150k\ \Omega$ の 3 点となってしまったが、これでも以下の傾向が読み取れる。

- (1) 負荷抵抗が大きくなると、材料ごとに大振幅駆動時の Q_m は一定値に収束する。
- (2) 絶対値は大きく変化するが、微小振幅駆動時の Q_m と同じ大小関係である。

計算により得られた R_{loss} の値は、例えば材料 A で $360k\ \Omega$ であり、異なる形状の積層型圧電トランスに対して TSUCHIYA ら [10] が計算した値 $1,030k\ \Omega$ と同レベルの値であった。

圧電トランスがメインで使われるのは、液晶パネルのバックライト用冷陰極管の点灯回路である。冷陰極管の点灯時の抵抗値は $100\sim 200k\ \Omega$ が標準的な値であるから、これら冷陰極管を負荷として接続した場合の点灯時の状態シミュレーションには、本実験で得られた R_{loss} 及び大振幅駆動時 Q_m (Table.4-5) を用いることが可能である。

以上から、積層し、かつ高負荷での駆動時には大幅に Q_m が低下するものの、得られたトランス特性全般から考えて材料 A が圧電トランス材料として最適と判断できる。

4.3.4.2 大振幅駆動時の Q_m に及ぼす出力電力の影響

出力電力による材料ごとの昇圧比を Fig. 4-9 に示す。PZT 系材料である A, B, C は、特定の出力電力で最大となり、その後単調に減少している。PMN-PZT 系材料の D だけ、出力電力の増加によって大きくなっているように見えるが、発熱のため暴走し、この後の測定が出来なかったもので詳細は不明である。なお、材料 C も $3W$ 以上では発熱が大きく暴走するので、測定できなかった。発熱の状況を Fig.4-10 に示す。

先に計算した R_{loss} の値を用い、本データより計算した大振幅駆動時 Q_m の変化を Fig.4-11 に示す。 Q_m 値は昇圧比の動きとほぼ同等の動きを示し、出力電力の増加とともに緩慢に減少する。基本的に大きな変化はなく、ほぼ一定値とみなしても良いと思われる。Fig.4-9 には、材料 A について求めた負荷抵抗 $50k\ \Omega$ の時の出力一

最大振動速度カーブを示す．共振周波数付近の 2 種類の周波数で測定したが，差は見られなかった．共振時の実効振動速度と振動によって発生する応力，発生応力と発生（出力）電圧，出力電圧と出力電流はそれぞれリニアな関係にあるので，実効振動速度と出力電流はリニアな関係である．出力電力は出力電流の 2 次式で表されるから，振動速度と出力電力との関係も 2 次式で表すことが出来る．そこで Fig.4-12 の点を用いてこの式を求めてみると，

$$P_{out} = 41.776 \times (v - 0.0832)^2 + 0.3963 \quad (r=0.9993)$$

となった．本来この式は，当然原点を通して然るべき（振動速度がゼロの時には出力電力もゼロとなるため）であるから，x 切片の 0.0832 及び y 切片の 0.3963 は誤差である．しかし，r が非常に高いため，単なるフィッティング誤差というよりも，測定回路系でベースが乗ってしまったような誤差であろうと考えられる．

Fig.4-13 に HIROSUE ら [2] が測定した，単板圧電トランスの振動速度 V_0 と Q_m の関係と，今回の積層素子について測定した結果を並べて示す．彼らの測定データと大きな違いが見られるが，材料による違い以上に，積層であることによる差がはっきり出ていると考えられる．FUDA ら [11] は，同じ材料で作製した単板トランスと 10 層の積層トランスとで振動速度－発熱の関係を調べ，積層した方が遅い振動速度で同じ発熱となることを示しているが，この現象は積層により Q_m が低下して弾性エネルギー損失が大きくなり，発熱が増加したためと理解することが出来る．

以上より，出力電力を変えて測定した積層型圧電トランスの特性からも材料 A が最も適していると云える．

4.3.5 積層圧電トランスの駆動状態における機械的品質係数 Q_m の変化のまとめ

大振幅駆動時の Q_m という観点から，積層圧電素子を高負荷で駆動させた時の Q_m と微小振幅駆動で測定した Q_m との比較を行なった．広末らが単板圧電トランスの場合に報告した大振幅駆動時の Q_m と比較した結果，積層することによって更に Q_m が低下していることがわかった．積層によって微小振幅駆動時の Q_m が低下することは小野らによって報告されているが，高負荷状態で積層圧電体の Q_m 値変化を測定したのは本報が初めてである．

また， Q_m が高い材料は効率も高いことを明らかにし，圧電トランスとして総合的に適している材料は大振幅駆動時の Q_m が高い材料であることを示した．

4.4 第 4 章のまとめ

圧電トランスの駆動時の温度上昇値（発熱）は $(Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33})^2$ で表すことが出来る（但し，この Q_m は微小振幅駆動時の測定による数値）．また，大振幅駆動時の Q_m 値を用いた場合にも， Q_m が高い材料ほど効率が高いことが明らかとなった．

第4章参考文献

- [1] 小野, 塩谷, 熊坂, 布田, 第7回「電磁力関連のダイナミックス」シンポジウム講演論文集, (1995) 427
- [2] S. HIROSUE, N. MAGAMI and S. TAKAHASHI, Jpn. J. Appl. Phys. 35 [5B] (1996) 3038
- [3] 高橋, エレクトロニク・セラミックス 26 [127] (1995) 17
- [4] 岡村, 土屋, 加川, 日本シュミレーション学会第18回計算電気・電子工学シンポジウム, (1997) 237
- [5] CHUNG S-T and CHO S-H, J. Korean. Ceram. Soc., 31 [10] (1994) 1133
- [6] 酒井, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107 [1245] (1999) 403
- [7] S. TAKAHASHI and S. HIROSE, Jpn. J. Appl. Phys. 31 [Pt.1, No.9B] (1992) 3055
- [8] S. TAKAHASHI and S. HIROSE, Jpn. J. Appl. Phys. 32 [Pt.1, No.5B] (1993) 2422
- [9] S. TAKAHASHI, S. HIROSUE and K. UCHINO, J. Amer. Ceram. Soc., 77 (1994) 2429
- [10] H. TSUCHIYA and T. FUKAMI, Ferroelectrics, 63 (1985) 299
- [11] Y. FUDA, K. KUMASAWA, M. KATSUNO, H. SATO and Y. INO, Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 3050

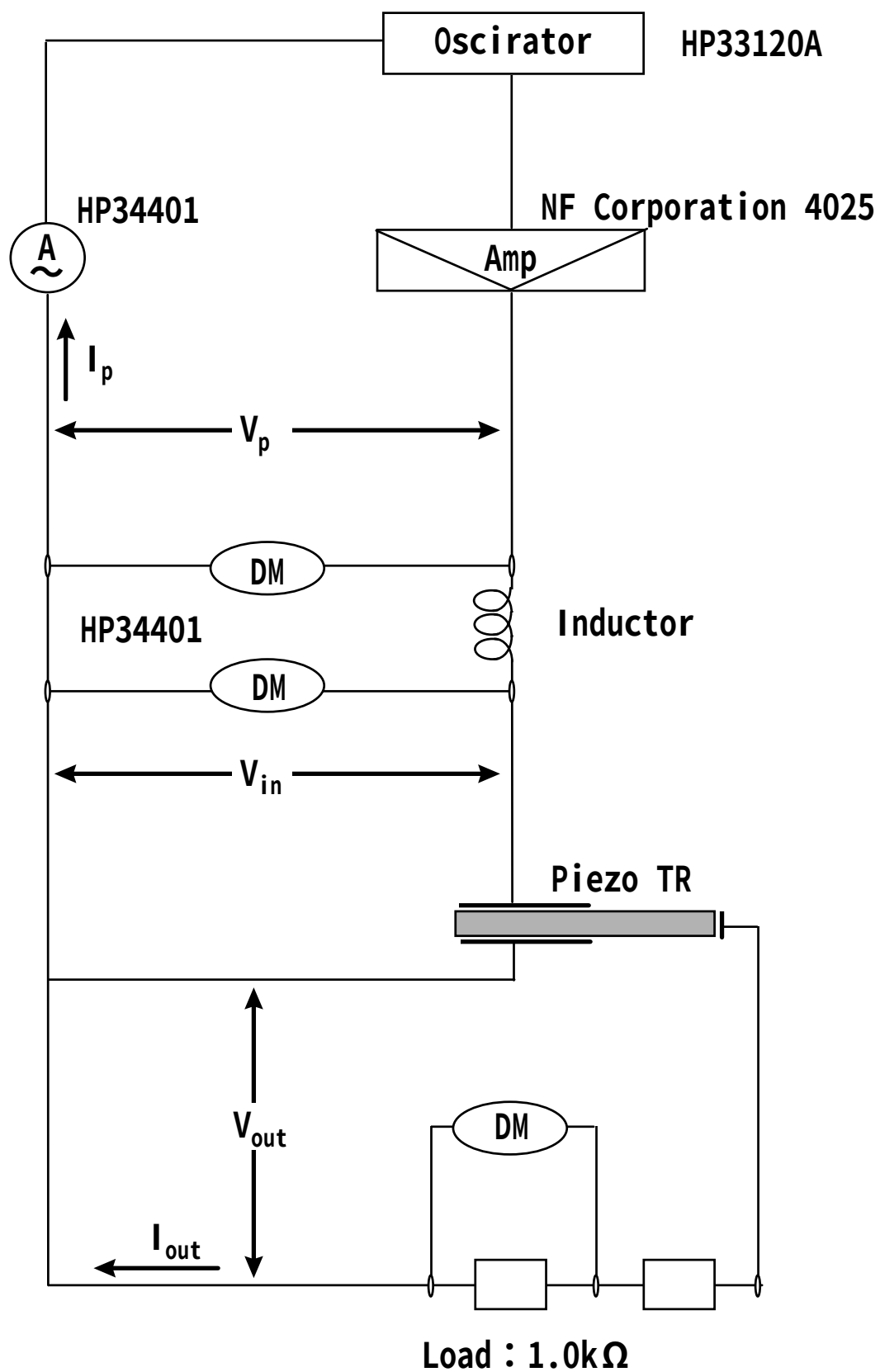


Fig.4-1 本研究で用いた測定回路概略図．

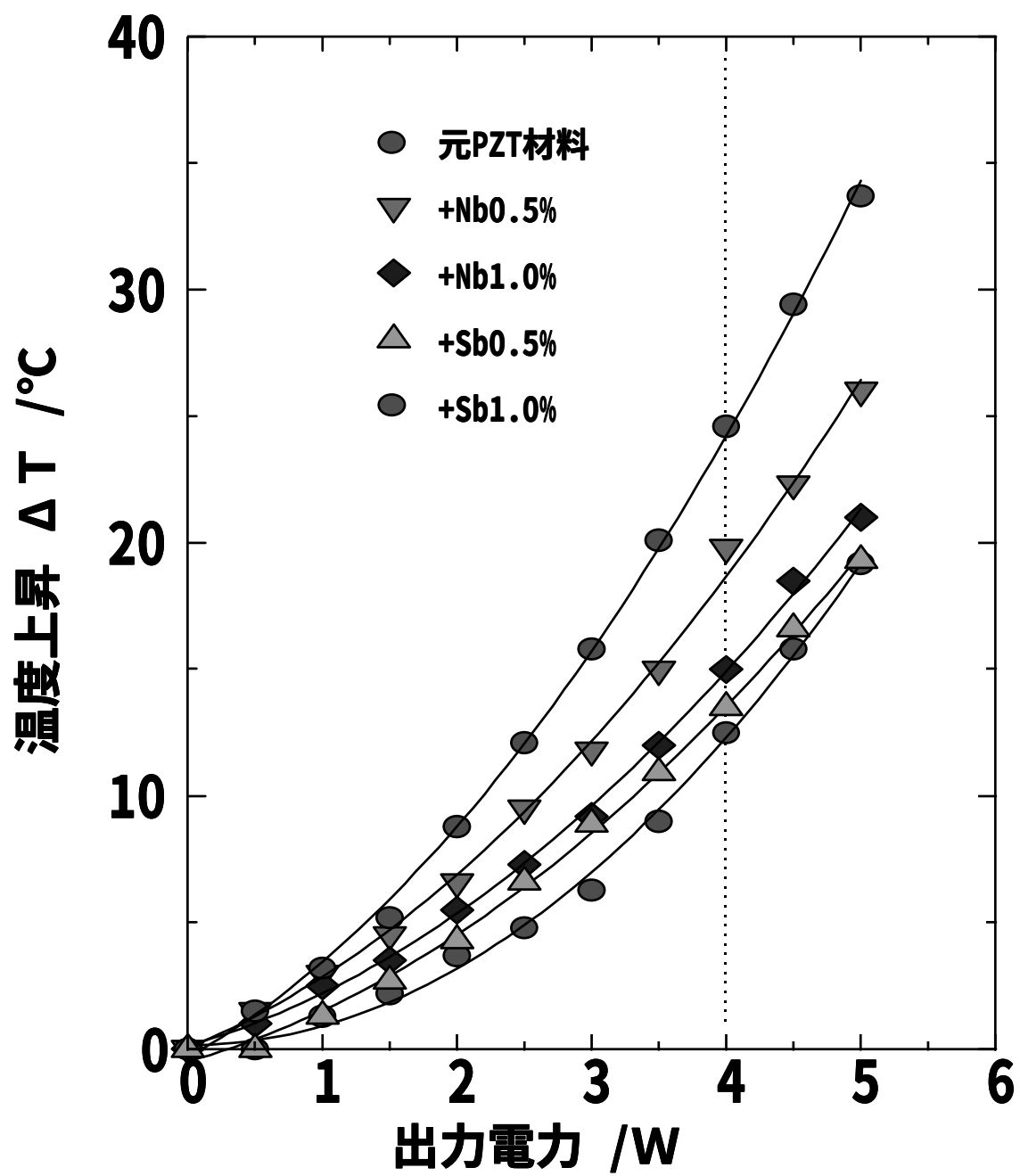


Fig.4-2 各材料で作製した単板型圧電トランスの発熱状況.

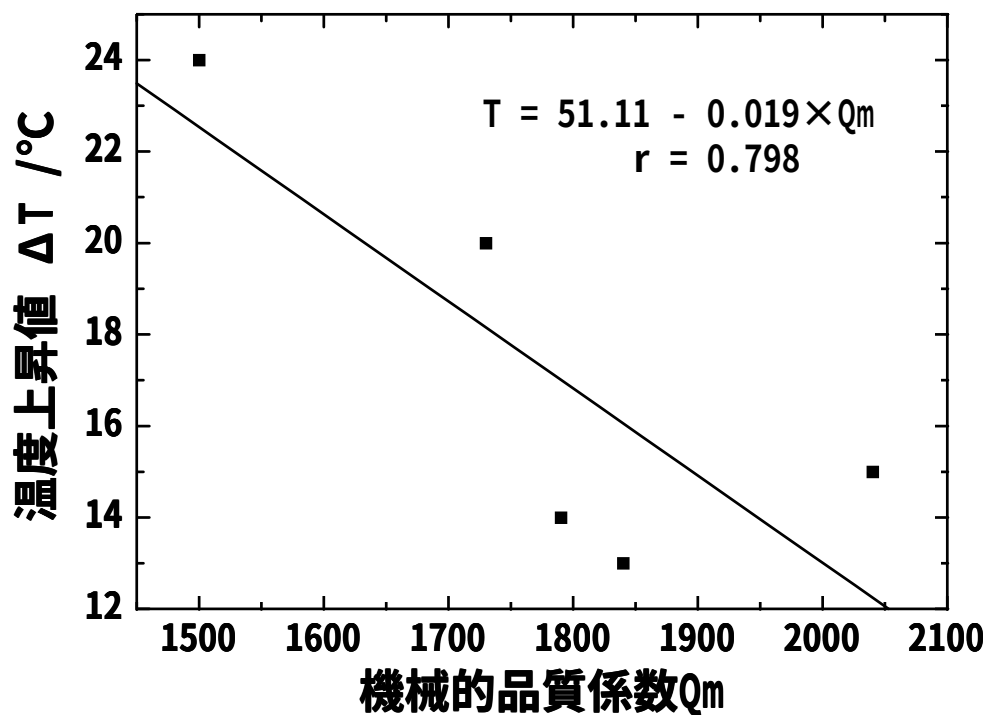


Fig.4-3 4W出力時の温度上昇値と Q_m との関係．

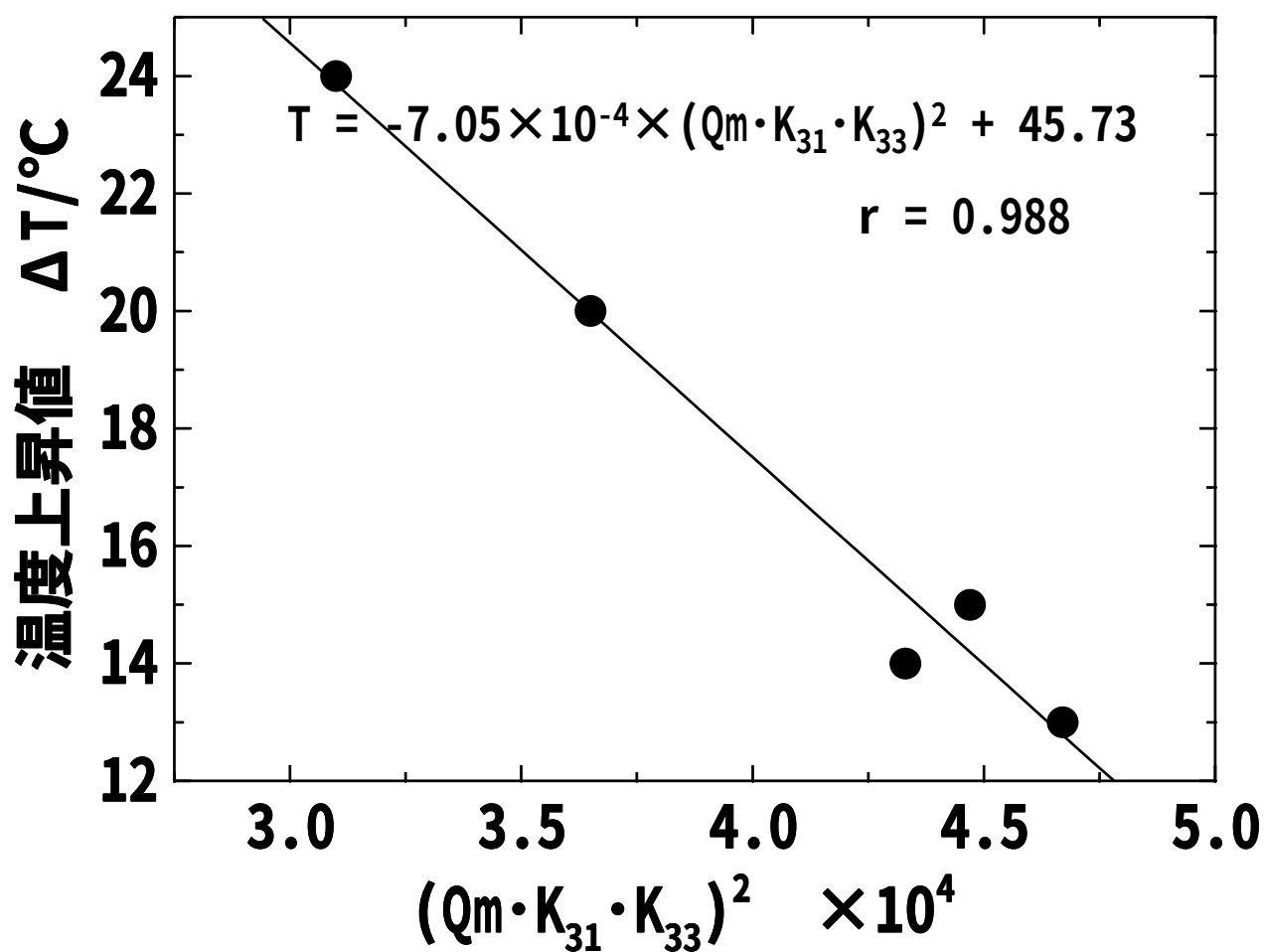
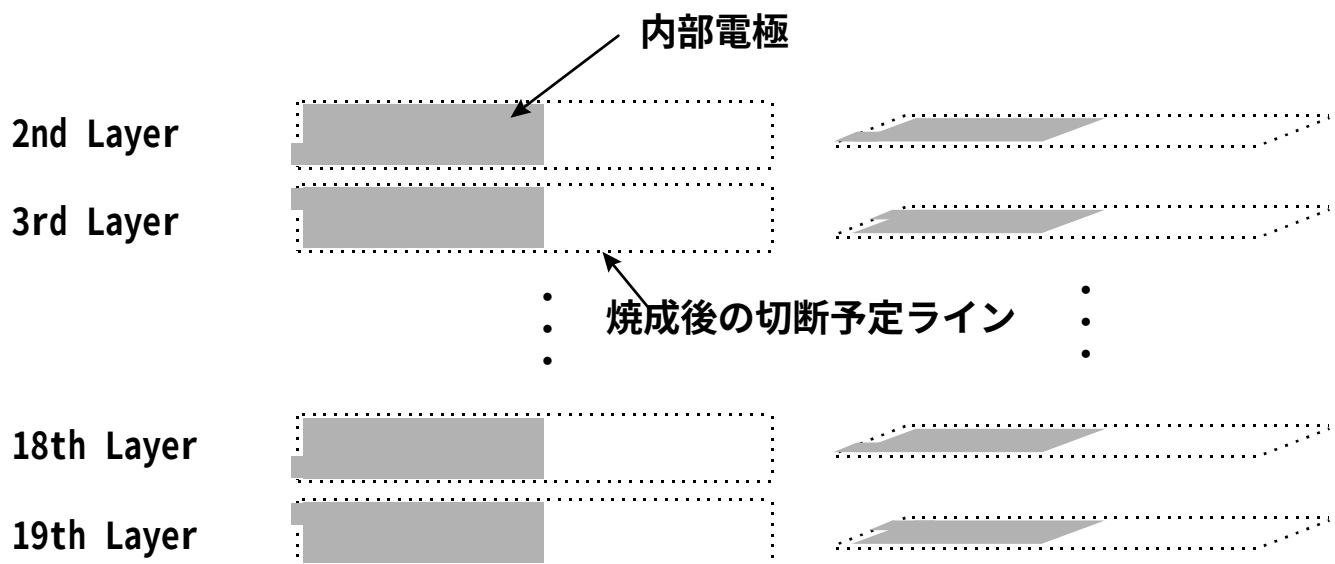
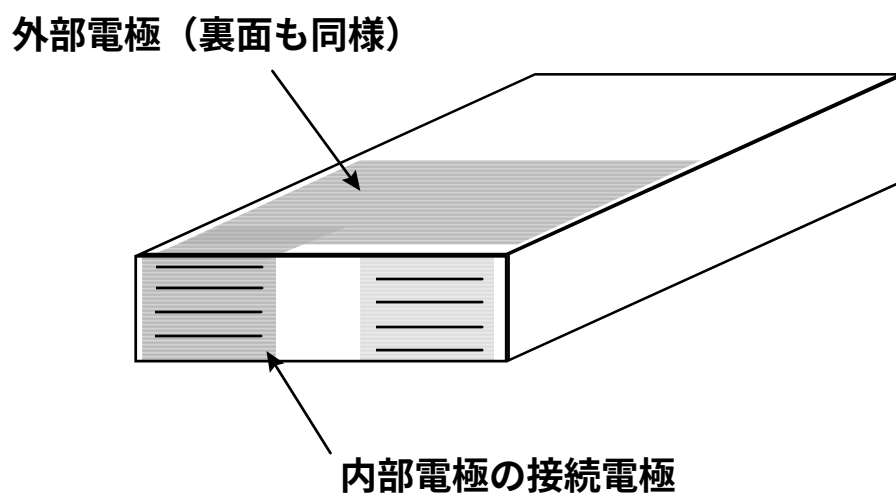


Fig.4-4 4W出力時の温度上昇値と $(Q_m \cdot k_{31} \cdot k_{33})^2$ の関係．



(a) 内部電極パターン



(b) 外形の外略図

Fig.4-5 積層型圧電トランス構造の概略.

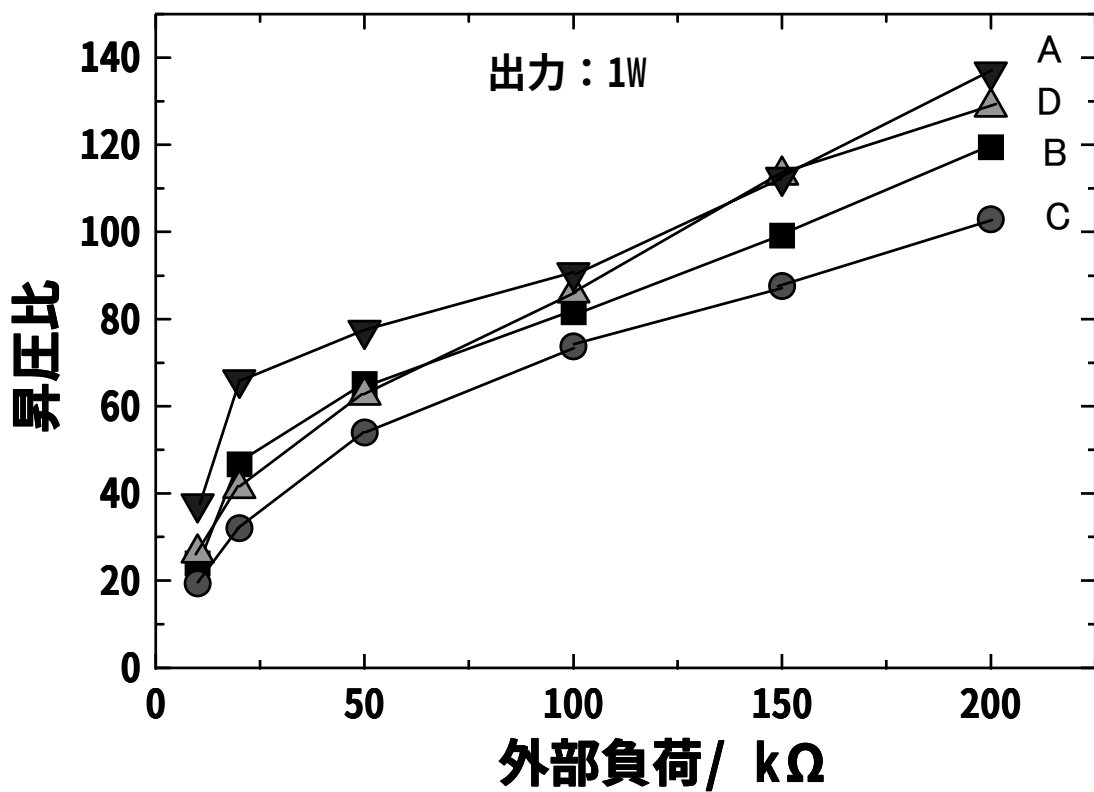


Fig.4-6 材料A～Dごとの，負荷抵抗と昇圧比の関係．

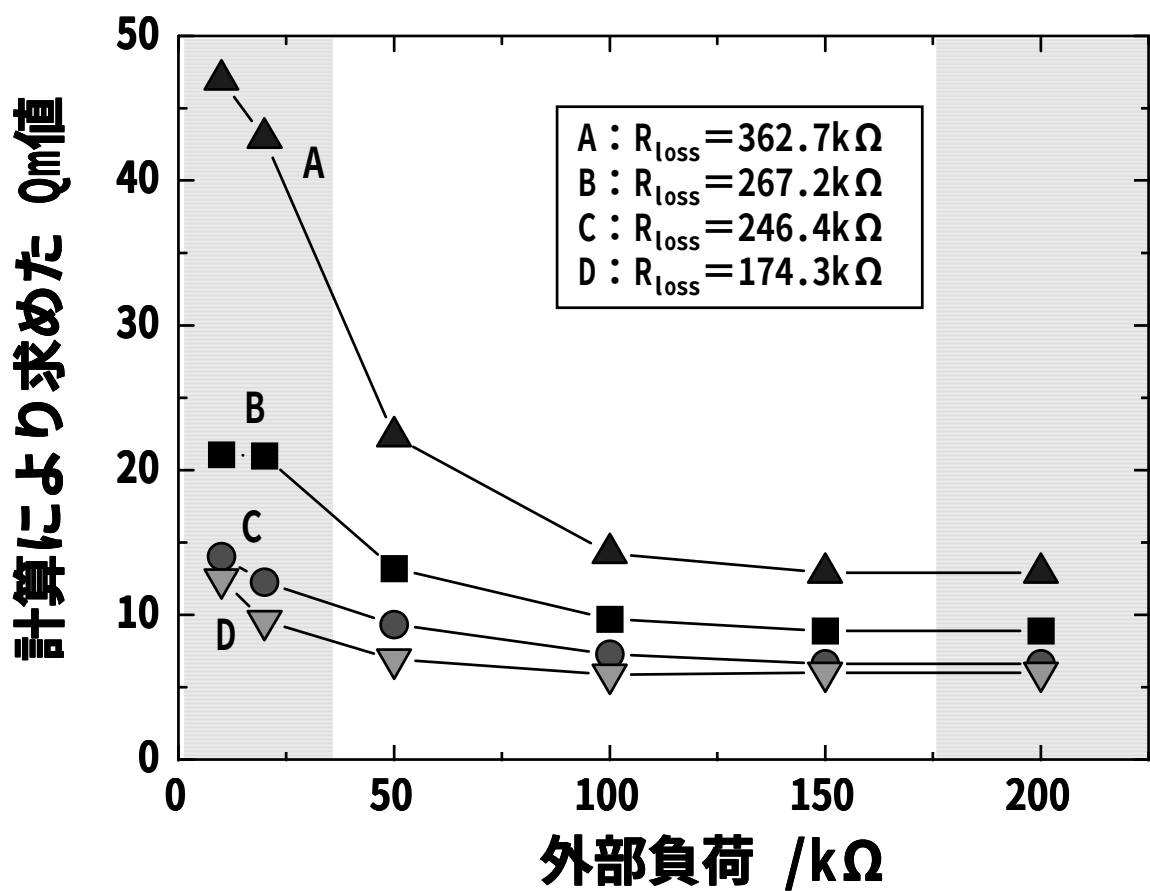


Fig.4-7 昇圧比の式から計算して求めた動的 Q_m 値．

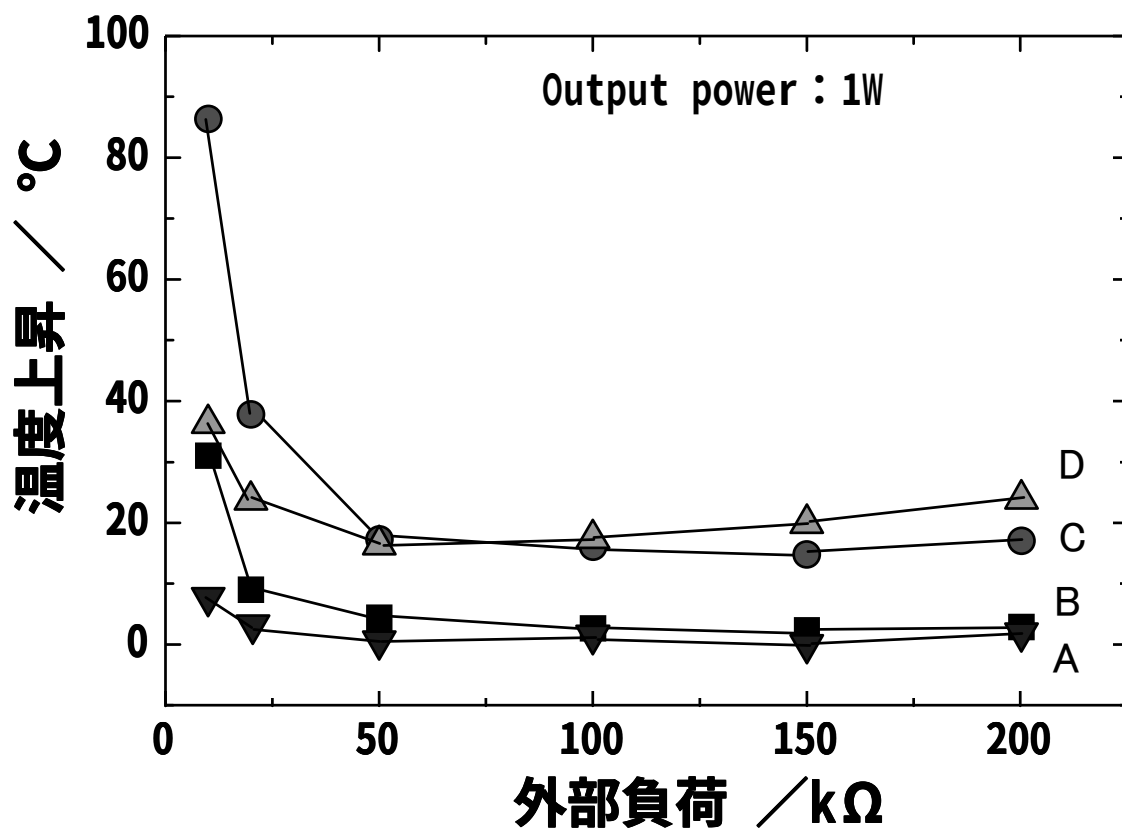


Fig.4-8 材料A～Dの，負荷抵抗と温度上昇値の関係．

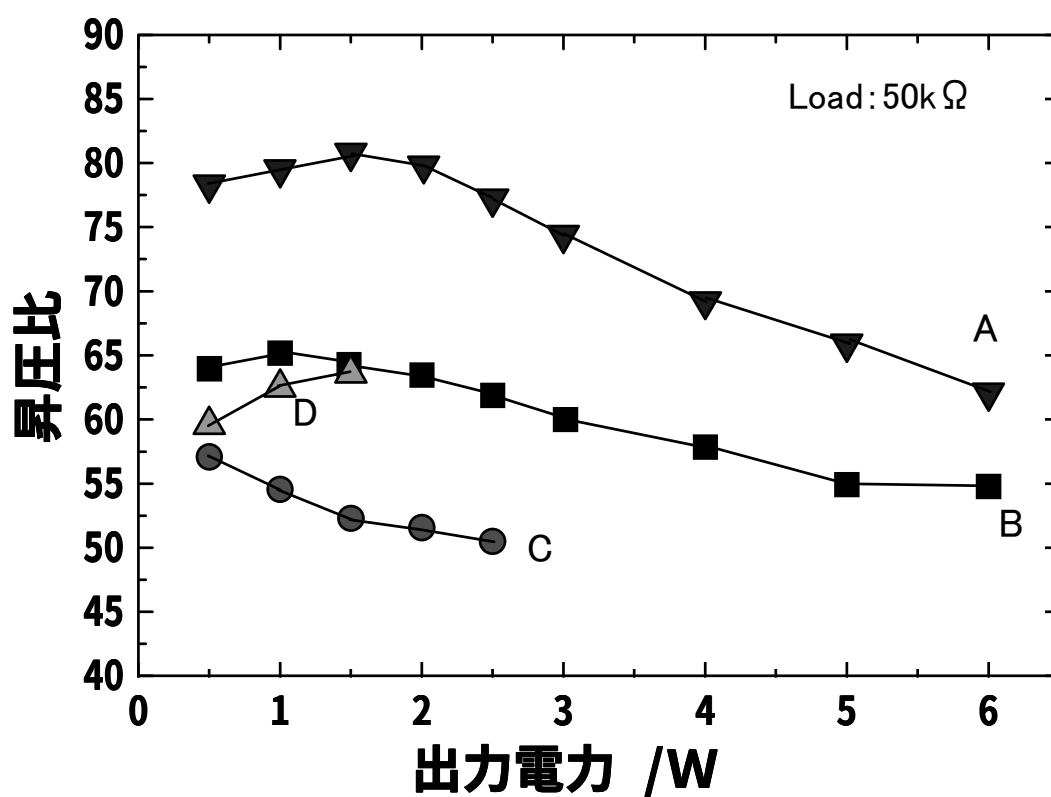


Fig.4-9 材料A～Dの出力電力と昇圧比の関係．材料Cは3Wで，材料Dは2Wでそれぞれ熱的暴走して測定不能．

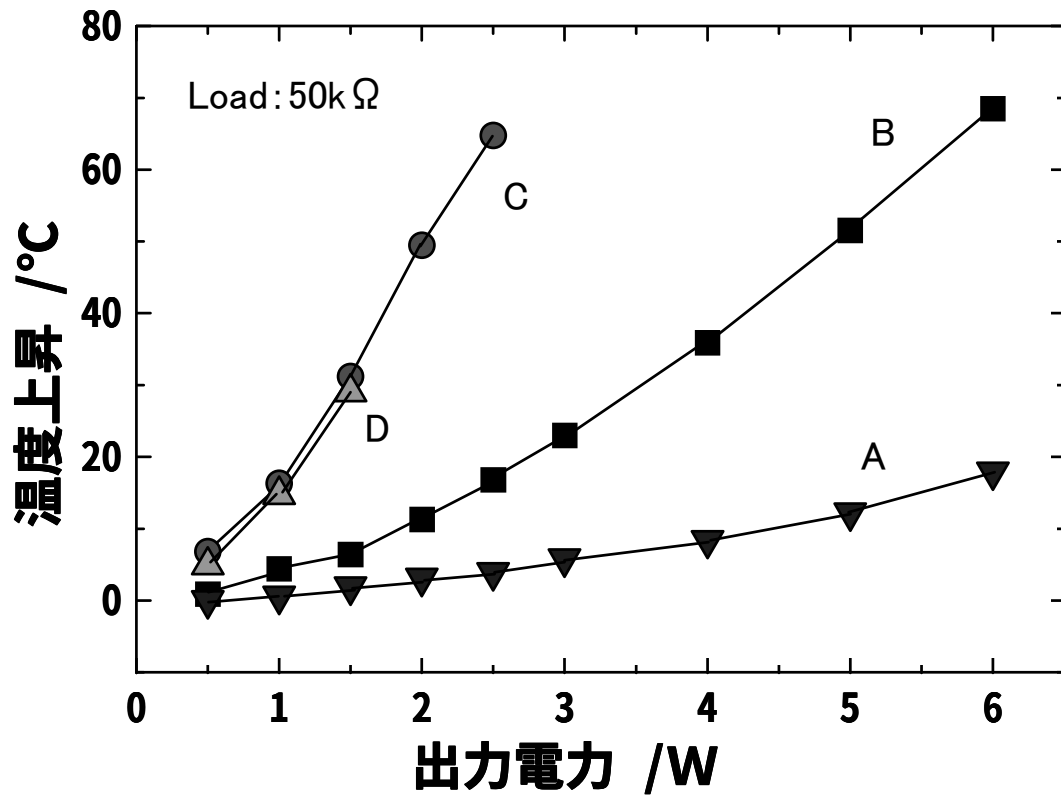


Fig.4-10 材料A～Dの出力と温度上昇値の関係．

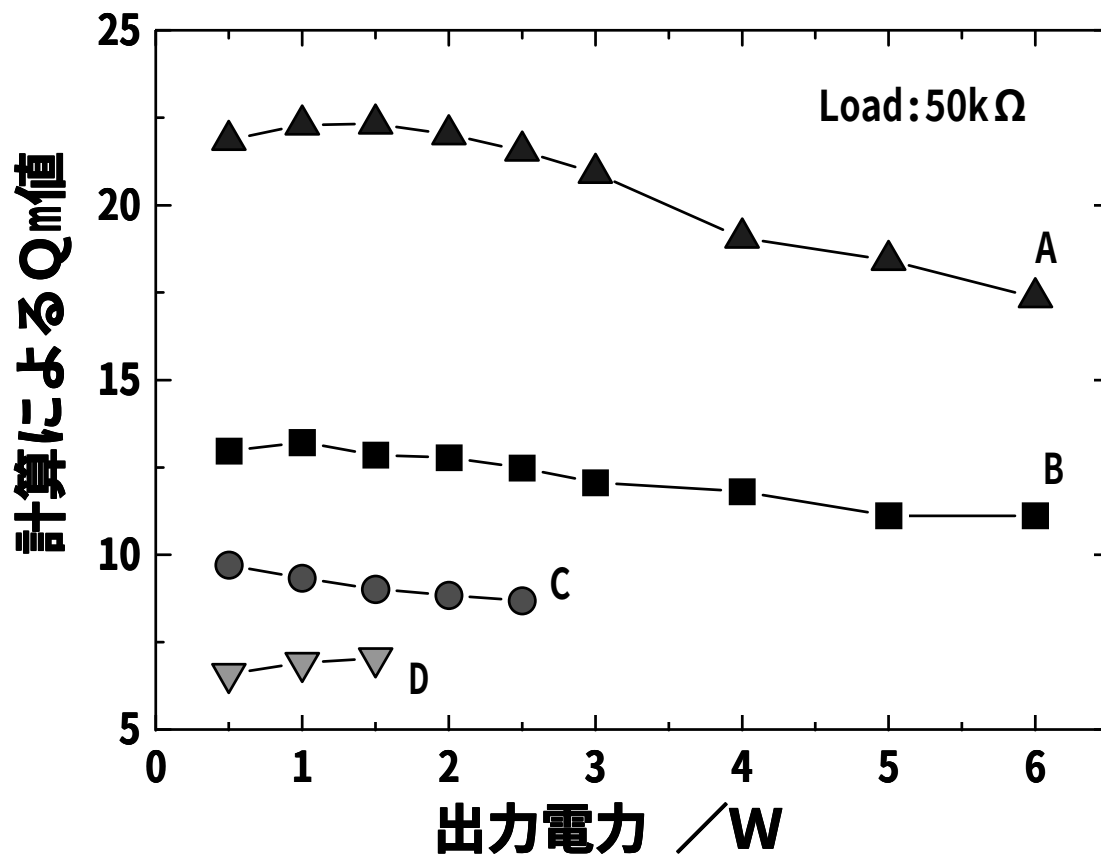


Fig.4-11 Fig4.9のデータと昇圧比の式を用いて計算した動的Qm値と出力電力の関係．

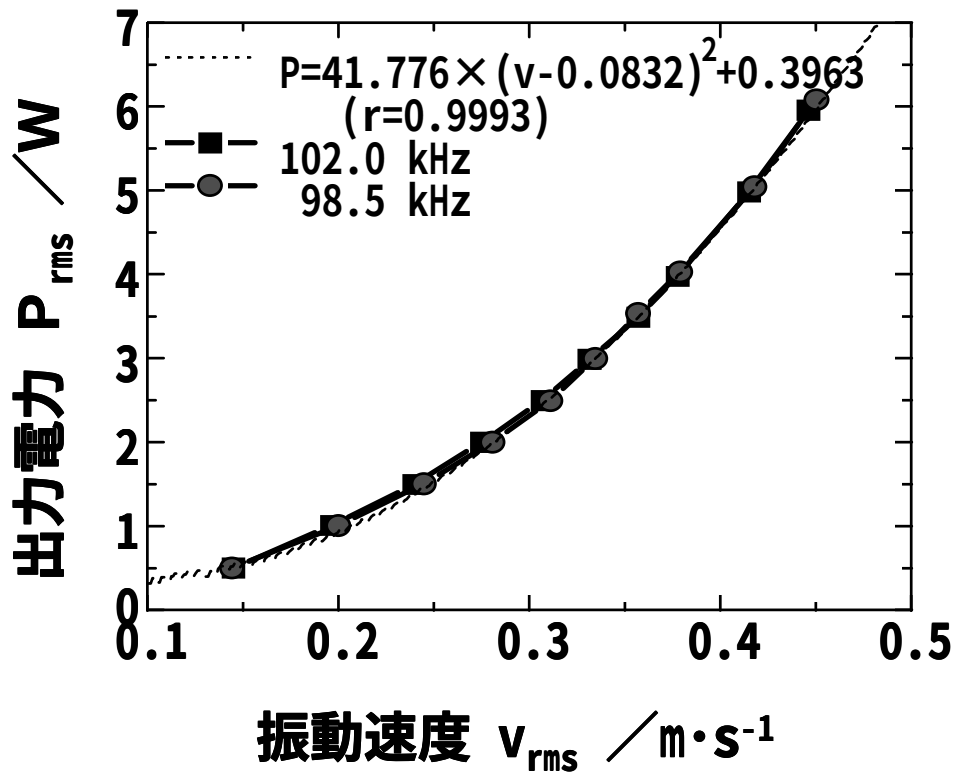


Fig.4-12 材料Aの振動速度と出力電力の関係．破線は2次回帰曲線．

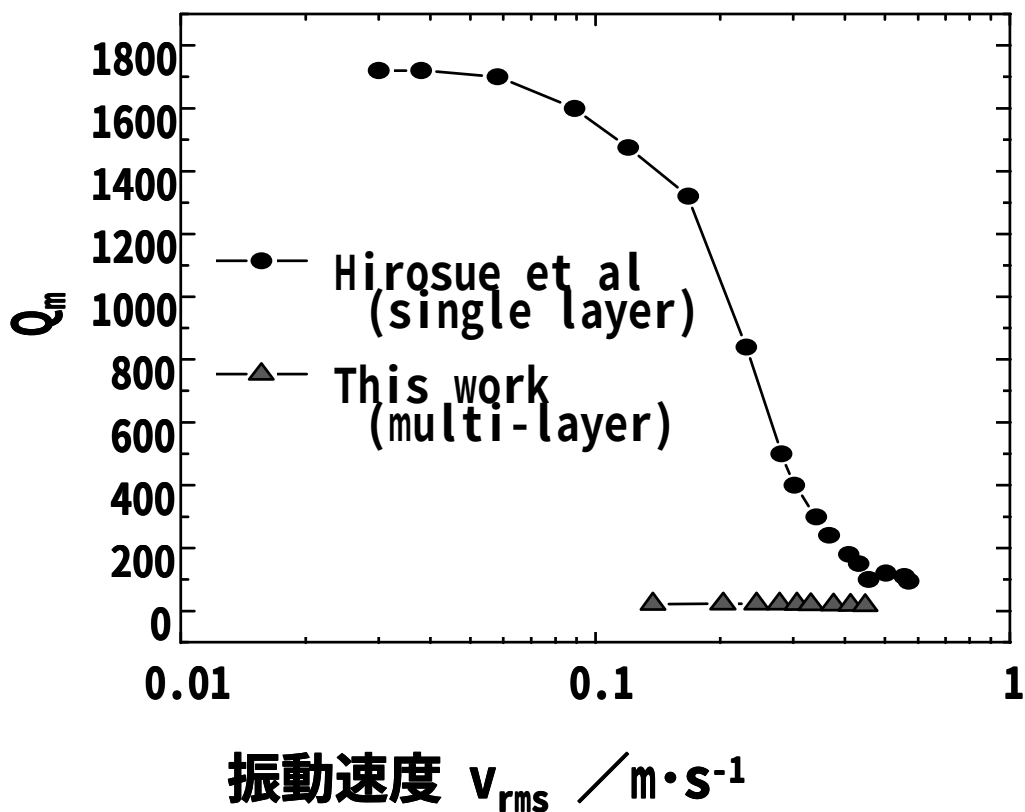


Fig.4-13 S. Hirotsueら[2]の単板圧電トランスの動的 Q_m データと、本研究で得られた積層圧電トランスの動的 Q_m データの比較．本研究のデータが低出力側でも低いのは，積層したことによると考えられる．

Table.4-1 圧電トランスの各静特性及び温度上昇値

sample	Q _m	K ₃₁	K ₃₃	温度上昇値 /°C	(Q _m ・K ₃₁ ・K ₃₃) ²
PZT元材料	1500	0.224	0.518	24°C	31000
+ 0.5% Nb	1730	0.210	0.525	20°C	36500
+ 1.0% Nb	2040	0.199	0.521	15°C	44700
+ 0.5% Sb	1790	0.216	0.539	14°C	43300
+ 1.0% Sb	1840	0.215	0.546	13°C	46700

Table.4-2 各組成の機械的特性

sample	Q _m	ヤング率 E	ビッカ-ス硬度Hv	曲げ強度 σ _{3p}
PZT元材料	1500	86 GPa	350 GPa	109 MPa
+ 0.5% Nb	1730	90 GPa	430 GPa	128 MPa
+ 1.0% Nb	2040	93 GPa	480 GPa	145 MPa
+ 0.5% Sb	1790	88 GPa	440 GPa	131 MPa
+ 1.0% Sb	1840	89 GPa	490 GPa	135 MPa

Table.4-3 本実験で用いた材料組成 (mol比) . Mnは外割添加.

symbol	Pb	Sr	Ag	Zr	Ti	Nb	Mn*	Mg
A	0.95	0.05	-	0.522	0.462	0.016	0.018	-
B	0.95	0.05	-	0.524	0.464	0.012	0.013	-
C	0.95	0.05	-	0.524	0.464	0.012	-	-
D	0.939	0.049	0.012	0.256	0.369	0.250	-	0.125

Table.4-4 静的測定法により得られた各材料の圧電特性．

symbol	ϵ_r	K_{31}	K_{33}	Q_m	$\tan \delta$
A	1460	0.33	0.69	2700	0.2
B	1550	0.34	0.71	1350	0.3
C	1800	0.36	0.74	60	2.0
D	4500	0.41	0.76	60	2.0

Table.4-5 本実験で得られた動的 Q_m と静的 Q_m の比較．

symbol	$R_{loss} / k\Omega$	Dynamic Q_m	Static Q_m
A	362.7	12.9	2700
B	267.2	8.9	1350
C	246.4	6.6	60
D	174.3	6.0	60

第5章 圧電特性およびトランス特性に及ぼす分極条件の影響

5.1 はじめに

圧電体の分極に関しては既往の研究で述べたようにかなり研究されているが、長い電極間距離の分極を如何に行なうべきか、に關しての研究は少なく、圧電トランスを上手に分極するための情報はあまり多くない。そこで本章の前半では、特に長い電極間を分極するために必要な条件を見出すことを目的とした。本章の後半では、実際に作製した積層型圧電トランスに発生したクラックの発生原因の推定およびクラック発生を防止することを目的とした。

5.2 PZT 系圧電体材料の絶縁耐圧と電極間距離の關係

5.2.1 はじめに

圧電体に限らず、電極間距離（厚み）と絶縁耐圧（破壊電圧）が線形關係にないことはよく知られている。即ち、電極間距離が長くなるほど、低い電界強度で破壊する。これは電極間距離が長くなるほど絶縁の弱い部分が存在する確率が高くなるためであると考えられている。これらは主としてアルミナのように絶縁体としてよく用いられる材料に關して調査された結果であるが、圧電体の場合も同様であろうと推測できる。しかし、本研究で用いる圧電材料が実際にどの程度で破壊されるかを定量的に推測出来るような式はない。そこでまず本節では、本研究で用いる PZT 系材料の、電極間距離と破壊電圧の關係を求めた。

5.2.2 実験方法

5.2.2.1 粉末の作製

出発原料として純度 99%以上の Pb_3O_4 , TiO_2 , ZrO_2 , SrCO_3 , Nb_2O_3 , MnCO_3 を用い、 $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.46}\text{Nb}_{0.02})\text{O}_3 + 1.3\text{mol}\%\text{MnO}$ の組成（第4章で用いた材料 B の組成）となるようにボールミルと鉄芯入りウレタンボール、及びイオン交換水を用いて 16hrs 湿式混合した。ロータリーエバポレータによる乾燥後 #150 のナイロン製メッシュを用いて整粒し、アルミナ製の匣を用いて密閉状態で $900^\circ\text{C} - 2\text{hrs}$ の仮焼を行なった。この仮焼粉末と成形用バインダ代りのグリセリンをボールミルに入れ、エタノールと鉄心入りナイロンボールを用いて 16hrs 解砕した後ロータリーエバポレータで真空に引きながら約 50°C で乾燥し、得られた塊状の乾燥物を #100 のステンレスメッシュを通すことで造粒（整粒）した。

5.2.2.2 試料の作製

上記造粒粉末を用いて焼成後の厚みが 1~7mm 程度になるよう金型への粉末充填量を変えながら $\phi 20\text{mm}$ のペレットを 35MPa で一軸成形した後薄いゴム袋に入れ、真空吸引後 150MPa で 1 分間 CIP した。アルミナ製の網目状セッターに載せ、アルミナ製の匣に入れ周囲に同組成の粉末を敷いて雰囲気形成粉末とした状態で密

閉し、 $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で昇温して 1200°C で2hrs 保持して焼結体を得た。#600のSiC砥粒と両面ラップ盤を用いて厚み方向の平行度を確保した。昭栄化学社製の銀ペースト（H-4572）を両面にベタ印刷し、更に ϕ 0.3mmのAg線を同ペーストで両面に印刷した電極と接着後、ベルト式連続炉にてTop温度 $700^{\circ}\text{C}\times 10$ 分の条件で焼き付けて試料とした。

5.2.2.3 破壊電圧の測定

試料のAg線に高圧発生電源（GLASSMAN Co.Ltd., WR100N2.5DMO）を接続した後 120°C 、または 180°C に保ったシリコンオイル（信越シリコン社製KF-54）中に沈め、ゆっくり昇圧しながら破壊点を測定した。この概略をFig.5-1に示す。

5.2.3 結果および考察

120°C の結果、 180°C の結果を合わせてFig.5-2に示す。試験温度による差はほとんど無く、電極間距離が長いほど低電界強度で破壊することが確認された。この結果の傾向性は事前に予想していた通りであり、このままでは長い2次側電極間を分極しなければならない圧電トランスの作製に大きく影響してしまう。ちなみに第2、3章で用いていた分極条件は $120^{\circ}\text{C}-3\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ であり、この条件で破壊せずに分極出来る長さはFig.5-2から読み取ると4~5mmに過ぎないことがわかる。岡崎 [1]によれば、磁器の耐電圧 V_c は、厚み d_0 の時の耐電圧を V_0 とした時、厚み d の時に

$$V_c = V_0 \left(\frac{d}{d_0} \right)^n \quad \dots (4-1) \text{ 式}$$

で表される。 120°C で得られたデータを用いて上式の係数を求めると $V_c = 6.6 \times d^{0.498}$ が得られ、Fig.5-1のプロットに重ねると非常に良く一致した（Fig.5-2のY軸は電界強度を取っているので、プロットは上式の両辺を d で除している）。

この式に従うと、本材料系の場合、例えば15mmの電極間を破壊させずに印加できる電圧は 120°C の時25.4kVとなり、電界強度にして1.7kV/μm足らずであることがわかる。

5.2.4 PZT系圧電体材料の絶縁耐圧と電極間距離の関係のまとめ

- 1) 本研究で用いたハード系の変性PZTでも指数則（4-1式）に従い、高温の方が破壊電圧は高くなる。
- 2) 16mmの電極間距離で予測される破壊電圧は 180°C でも3MV/m以下であった。

5.3 圧電特性に及ぼす分極条件の影響

5.3.1 はじめに

第1章で述べたように、PZT系圧電体セラミックスの分極処理は、一般に $80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度下、 $2 \sim 5 \text{ MV/m}$ の電界を印加して行なわれる [2-9] ことが多いが、

実験の目的が別にあったためか、彼らが如何なる理由でそれらの条件を用いたかについては報告中に記載されていない。単に圧電材料メーカーの推奨値を用いたか、既往の研究例を参考にしたのではないか、という推測しか出来ない。Bryan は分極時の温度、時間、電界強度が圧電特性に及ぼす影響について報告している [10] が、それぞれの要因単独の効果のみを調べており、それぞれの要因の相互作用まで踏み込んだ解析は行なわれていない。また、電極間距離は要因として取り上げられていない。

SAVER ら [11] は分極時間、厚み（電極間距離）、電界強度、温度が圧電材料特性に与える影響に関して測定しているが、やはりそれぞれ独立した要因の影響のみ調査し、相互作用は考慮していない。また、要因として取り上げた電極間距離の水準は 0.55~1.45mm までと範囲が狭く、圧電トランスを作る際の参考にはならない。

そこで本節では、分極時間、厚み（電極間距離）、電界強度、温度が圧電材料特性に与える影響に関して、それぞれの要因の相互作用を調べながら、圧電トランスのような大きな電極間距離を持った圧電体を分極するのに適した条件を探ることを目的とした。なお、本章 5.2 節の結果から、水準として取り上げた電界強度は 10mm 以上の電極間距離でも絶縁破壊しないと予想できる $1.5, 1.0\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ と非常に低いレベルとした。

5.3.2 実験方法

5.3.2.1 試料の作製

5.2.2.1 で作製した造粒粉末を用いて焼成後の厚みが 2.5mm、或いは 10.5mm 程度になるよう金型への粉末充填量を変えながら行なった以外は前節 5.2.2.2 と同様に試料を作製した。

5.3.2.2 試料の分極方法及び条件

試料の Ag 線に高圧発生電源 (GLASSMAN Co.Ltd., WR100N2.5DMO) を接続した後所定の温度 (因子 A, 水準 $A_1: 120^\circ\text{C}$, $A_2: 180^\circ\text{C}$) に保ったシリコンオイル (信越シリコン社製 KF-54) 中に沈め、 $1\text{kV}\cdot\text{s}^{-1}$ 程度の速度で所定の電界強度 (因子 C, 水準 $C_1: 1.0\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$, $C_2: 1.5\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$) まで昇圧し、所定の時間 (因子 D, 水準 $D_1: 30\text{min}$, $D_2: 60\text{min}$) 保持した後、印加電圧をゼロまで下げてから両電極間をショート状態にし、放冷した。

5.3.2.3 圧電特性の測定

圧電体、特に本実験で用いているようなハード系材料の場合は、分極時に発生する空間電荷分極による緩和の影響 [1] で分極直後のデータは長期的な信頼性に欠ける。そこで測定値を落ち着かせるために、ショート状態のまま室温で 24 時間放置した後、以下の測定を行なった。

YOKOGAWA 製インピーダンス・ゲイン・フェイズ・アナライザ 4194A を用い、

1kHzにおける静電容量 C_s ，入力電圧 1V での共振周波数 F_r ，反共振周波数 F_a を測定した．（2-1）式により比誘電率 ε_r を，（2-2）式により径方向電気機械結合係数 K_r を算出した．なお，本来 K_r は円板試料の直径／厚み比が 15／1 以上の場合に適用することが望ましい [12] とされ，その範囲を逸脱した条件で測定した場合は値が保証されない．本実験では直径約 16mm に対し厚み 2～10mm であり，かなり範囲を逸脱しているのでは真値であるとは云えないかもしれないが，簡略化のためあえてこの条件で計算した．

なお，Table5-1 に，本実験で採用した因子および水準をまとめる．

5.3.2.4 各因子の有意性の解析

本実験は，分散分析法 [13, 14] を用いて解析を行なった．この方法は別名“ F-test ”とか“ Taguchi's Method ”とも呼ばれる統計的解析手法である．この手法は全平均からの各データの差の二乗和を用い，それを分散とみなして“ 分散比が異なるかどうか ”を統計的に検定することにより，水準間のデータに差があるか否かを判断する手法である．本手法が優れているのは，2 つの因子間の相互作用（用語としては交互作用）までも統計的に有意な差があるかどうかを検定できることにある．即ち，得られたデータを“ 因子（水準）の影響による平均値からのずれ ”と“ その他の影響による平均値からのずれ（いわゆる，ばらつき） ”とに分けて，前者と後者を統計的に比較して“ 明らかに差が有るか否か ”と判定することに他ならない．一般的には，危険率（差が有る，と検定した場合に誤りである確率）5%で検定されることが多い．

5.3.3 結果および考察

5.3.3.1 全体的な傾向性

Table.5-1 にしたがった全ての組み合わせについて実験を行なった結果得られたデータを Table.5-2 に示す．Table.5-3 にはこのデータを用いて分散分析法により比誘電率 ε_r について解析した分散分析表を，Table.5-4 には同じく径方向電気機械結合係数 K_r の分散分析表をそれぞれ示す．Fig.5-3～5-7 には ε_r について有意であると検定された要因効果図^{※1} を，Fig.5-8～10 には K_r についての要因効果図をそれぞれ示す．これらの要因効果図から，主効果であればどの水準がそれくらい効果的であるか，また交互作用であればどの水準の組み合わせがどれくらい効果的であるか，についての情報を得ることが出来る．図中に示された点は，主効果であればそれぞれ 8 つのデータから得られた情報が，交互作用であれば 4 つのデータから得られた情報により構成されているため確度は高い．例えば， A_1-B_1 のデータ（Fig.5-2

※1 Table.5-3, 5-4 の分散分析表では，どの要因や交互作用が有意であるか（効果があるか）一目でわかる反面，どちらの水準を選べば値が高いか低いかかわからない．そこで要因効果図という形でグラフを載せる．ここで各点にエラーバーが付いているが，これはその点の水準組み合わせ時に得られるデータの平均値が 95%の確率で取り得る範囲を示す．

中) の場合, $A_1B_1C_1D_1$, $A_1B_1C_1D_2$, $A_1B_1C_2D_1$, $A_1B_1C_2D_2$ の 4 つのデータを用いて算出されている. 因子 C や因子 D の影響は, それぞれ相反する C_1 および C_2 , および D_1 および D_2 のデータが等量入っているのでキャンセルされる, という仮定に基づいている.

なお, 有意と判定された交互作用に含まれる主効果 (要因) は, 要因効果図に記載しない, という分散分析法のルールがあるために, 今回の解析結果では主効果の要因効果図は Fig.5-7 のみとなっている. これは例えば, Fig.5-4 の $A \times B$ の交互作用の図で考えると理解し易い. C の効果は, A の水準が A_1 か A_2 によって変化することが図より自明である. つまり, A の水準が A_1 の時には C_2 は C_1 よりかなり ϵ_r の上昇に影響するが, A_2 の場合には C_1 と C_2 の効果はほとんど変わらない. このような場合に, A の影響を切り離して C のみの傾向性を論じることはナンセンスである, というのが交互作用が存在した場合の分散分析法の基本的スタンスである. なお, 交互作用の大きさは分散分析表で定量的に把握できるだけでなく, 要因効果図中の複数の線 (今回は 2 水準なので 2 本) の傾きの違いで判別できる. ほぼ平行であれば, 大した交互作用ではないと云える. なお, 分散分析に限ったことではないが, これらの解析で得られた情報はあくまでも選択した水準の範囲でのみ云えることである.

5.3.3.2 比誘電率 ϵ_r

比誘電率に関しては, 全ての主効果 (要因) が他の主効果の 1 つ以上と交互作用を持っている.

a) 分極温度が低い (120°C) 場合, 電極間距離による差はなく (Fig.5-3), 分極電界強度 (Fig.5-4) と分極時間 (Fig.5-5) によって大きな差が生じる. しかし分極温度が高い (180°C) 場合は, 電極間距離による影響が大きくなり, 分極電界強度と分極時間の影響はほとんどなくなる. これは, 180°C という高温の分極で ϵ_r の値がほぼ飽和することを意味している. したがって分極温度が充分高ければ, より低い分極電界強度や短かい分極時間を採用できる.

分極温度が高い場合に, 電極間距離によって比誘電率が大きくなることは興味深い. これは, 高温においては比誘電率の上昇と印加電界強度との関係がリニアではない, ということを示唆していると思われる. 即ち, 電極間距離が 2mm の場合の $1.0\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ は実際の印加電圧が 2kV であり, 電極間距離が 10mm の場合は 10kV である. 比誘電率が印加した電界強度によって上昇するのであれば, どちらの厚みの場合も電界強度は $1.0\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ なので Fig.5-3 のような交互作用は現れないはずである.

この現象は, 空間電荷分極 [1] によって説明出来そうである. 空間電荷分極というのは, Fig.5-11 に示したようにして発生する, 分極した向きと逆方向の双極子能率を持った分極である. Fig.5-11 を若干説明しておく, まず(a)が分極処理前の強誘電体粒子の模式図である. 粒内は互いに逆向きの自発分極が存在するため見掛

け上分極はゼロである．直流電界により分極処理を行なった直後は，強誘電体粒子の内部の自発分極は一方向に揃って分極 P_1 を生じ，かつ粒界にある常誘電相に空間電荷分極 P_3 が生じる(b)．エージング中， P_1 に対する反電界によって，強誘電体粒内で粒内イオンや空格子点などの荷電粒子の変位が発生し，逆分極 $-P_2$ が発生する(c)．それと同時に，最初に常誘電粒界相に発生した P_3 は逐次減少し，ゼロになる(d)．以上が岡崎の考える空間電荷分極の発生メカニズムであるが，本実験で用いている圧電材料のような，若干 A サイト欠損タイプの場合はもう少し異なった考え方が出来る．即ち，A サイトが欠損しているためにガラスとなる成分がほとんどなく，また Nb_2O_5 がかなり添加されているために粒径が小さく，粒界相は非常に薄いと考えられる．ここで，Fig.5-11 の(c)の段階になった時に，この注目している粒子の両隣に同様の状態となった粒子が存在しているので，粒界相の影響が無視できるとすれば，この粒内で発生した荷電粒子は隣の粒子の逆帯電した荷電粒子によってキャンセルされ得る．したがって，表面近傍の粒子のみ，空間電荷分極の影響を受けると考えられる．この表面近傍の空間電荷分極の影響 $-P_2$ は，同じ電界強度で分極されているのであれば，素子の厚みにかかわらず同じ大きさである．一方，素子の特性は粒子 1 個あたりの分極 P_1 が直列された総和として出てくるため，素子が厚い場合は相対的に $-P_2$ の影響は小さくなり，圧電体特性としては充分分極された状態に近くなる．

以上が，本実験で電極間距離が長い方が ϵ_r が高くなった理由であると考えた．

b) 高い分極電界強度，長い分極時間，長い電極間距離によって比誘電率は大きくなる方向である (Fig.5-6, 5-7)．電界強度と分極時間の効果は予想の範囲であるが，電極間距離の効果は上述したような空間電荷分極によるとしか考えられない．

5.3.3.3 径方向電気機械結合係数 K_r

径方向電気機械結合係数では，主効果としては電極間距離だけが単独で有意となった (Fig.5-8)．分極温度と分極電界強度の交互作用の要因効果図を Fig.5-9 に，分極温度と分極時間の交互作用の要因効果図を Fig.5-10 に示す．

a) Fig.5-8 より， K_r は電極間距離が長い場合に大きくなることがわかる．これも ϵ_r の場合と同様に空間電荷分極による影響と考えることが出来る．

b) K_r は分極温度が低い (120°C) 場合には分極電界強度や分極時間によってかなり影響されるが，高い分極温度 (180°C) になるとほとんど影響されなくなる．影響されない，というよりも飽和状態に達する，と考えるべきであろう．これらの傾向も ϵ_r と非常に似通っている．

5.3.4 材料特性に及ぼす分極条件の影響のまとめ

1) 比誘電率 ϵ_r に関しては，分極温度，分極電界強度，分極時間の間に交互作用が存在する．更に，電極間距離は分極温度および分極電界強度との間に交互作用を持つ．比誘電率 ϵ_r は分極温度が高く，分極時間が長く，分極電界強度が高く，そ

して電極間距離が長いほど高くなる。

2) 径方向電気機械結合係数 K_r に関しては、分極温度、分極電界強度、分極時間の間に交互作用が存在し、電極間距離は単独で影響がある。 K_r は分極温度が高く、分極時間が長く、分極電界強度が高く、そして電極間距離が長いほど大きくなる。

3) 比誘電率 ϵ_r および径方向電気機械結合係数 K_r ともに、180℃の分極でほぼ飽和状態に達する。

4) 電極間距離が大きい場合に ϵ_r 、 K_r とも大きくなる傾向にあるが、これは空間電荷分極の影響によると考えられる。

5) 高い分極温度を用いることにより、第2節で調べた絶縁破壊電圧以下の電圧で充分分極することが可能である。

5.4 圧電トランス特性と分極時間との関係

5.4.1 はじめに

前節で圧電体の分極条件に関する知見が得られた。分極温度を高く、時間を長く、電界強度を高くすれば良い（電極間距離は選択できる因子ではなく、必要な共振周波数や必要な昇圧比によって決まってしまう）。ここで、実際に圧電トランスを工業的に製造しようとした場合、60分もの長い間分極処理を必要とするのでは生産効率、コストの面から適当でない。

第1章でも述べたように、圧電セラミックスの分極はランダムな方位を向いている自発分極の向きを一方向に揃える処理であるが、実際のドメインには180度スイッチングと90度スイッチングしか起こらないはずである。そして、180度スイッチングは比較的早く起こり、90度スイッチングは緩慢に起こると云われている[11]。更に、圧電体に機械的な歪を発生させるのは90度スイッチングのみである。高 Q_m 材料の共振時のエネルギー損は、ほとんどが弾性的なエネルギー損失であることを考えると、例えば電気機械結合係数（ K 値）が低くても、内部に機械的な歪が発生しない方が全体的なエネルギー損失は少なく出来、トランスとして必要な昇圧比も高い状態を維持できる可能性がある。即ち、分極時間に関しては90度スイッチングを起こさないよう短時間で処理した方がトランスとしては優れた特性が得られる可能性がある。

そこでこの仮説を確認するために、分極時間をより短い方向に変化させて実験を行なった。

5.4.2 実験方法

5.4.2.1 試料の作製

前節で用いた造粒粉末を用いて焼成後の厚みが約3mm程度になるよう60×10mmの金型に粉末を充填し、35MPaで一軸成形した後薄いゴム袋に入れ、真空吸引後150MPaで1分間CIPした。アルミナ製の網目状セッターに載せ、アルミ

ナ製の匣に入れ周囲に同組成の粉末を敷いて雰囲気形成粉末とした状態で密閉し、 $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ で昇温して 1200°C で2hrs保持して焼結体を得た。#600のSiC砥粒と両面ラップ盤を用いて2.2mmまで削って厚み方向の平行度を確保した。加工後の素子の寸法は $L48\times W8\times T2.2\text{mm}$ である。昭栄化学社製の銀ペースト（H-4572）をFig.1-1のように印刷し、ベルト式連続炉にてTop温度 $700^{\circ}\text{C}\times 10$ 分の条件で焼き付けた。

5.4.2.2 分極方法及び条件

試料を自作の分極JIGにセットし、1次側に耐圧試験機（菊水, WITHSTANDING VOLTAGE TESTER TOS8750）を接続し、2次側に高圧発生電源（GLASSMAN Co.ltd., WR100N2.5DMO）を接続（グラウンドは共通）した後 180°C に保ったシリコンオイル（信越シリコン社製KF-54）中に沈め、1次側は $3\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ 、2次側は $1\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ まで昇圧し、所定の時間（5min, 10min, 20min, 30min）保持した後、印加電圧をゼロまで下げてから3箇所の電極間をショート状態にしてシリコンオイルから出して放冷し、24時間室温でエージング処理を行なった。

5.4.2.3 圧電特性の測定

YOKOGAWA製インピーダンス・ゲイン・フェイズ・アナライザ4194Aを用い、入力電圧1Vでの共振周波数 F_r 、反共振周波数 F_a を1次側、2次側ともに測定した。これらの値から、便宜的に以下の式を用いて厚み縦電気機械結合係数 K_{33} および厚み横電気機械的結合係数 K_{31} を計算した。“便宜的に”としたのは、本来 K_{33} では円柱形状で測定するように規定されているところを矩形状素子に変更しており、また K_{31} では全面に電極をつけて体積の全てを分極して測定すべきところを、圧電トランス形状で行なったため半分しか駆動電極を付けていないためである。

$$K_{33} = \sqrt{\frac{f_a - f_r}{0.405 \times f_r} + 0.810} \quad \cdots (4-1) \text{ 式}$$

$$K_{31} = \sqrt{\frac{f_a - f_r}{0.405 \times f_r} + 0.595} \quad \cdots (4-2) \text{ 式}$$

また、 $50\text{k}\Omega$ および $200\text{k}\Omega$ の外部抵抗をトランス素子の2次側とグラウンド間に接続し、入力グラウンド間に 14V_{rms} の電圧を $60\sim 70\text{kHz}$ の周波数で入力して出力電圧を測定した。最高出力電圧を入力電圧で除した値を昇圧比とし、周波数－電圧曲線で最高出力電圧を取る周波数 f_0 と、最高出力電圧の $1/\sqrt{2}$ となる両端の周

波数 f_1, f_2 を求め、 $Q = \frac{f_0}{f_2 - f_1}$ で計算される値を負荷駆動時のQ値とした。

5.4.3 結果および考察

Fig.5-12 に分極時間と K_{33} , K_{31} の関係を示す. 1 次側の分極状態を表わす K_{31} は 5~30min の間でほとんど変化が見られず, 5min で既に飽和している. 2 次側の分極状態を表わす K_{33} は分極時間とともに上昇し, 曲線の傾きから見て, 30min でほぼ飽和している. この違いは電界強度にある. 1 次側は $3\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ を印加したため 90 度スイッチングが早く起こり 5 分以内に飽和し, 2 次側は $1\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$ とかなり低い電界強度の印加だったために 90 度スイッチングがゆっくり進行したものと考えられる.

Fig.5-13 に周波数—出力電圧のグラフの一例を示す. 各試料についてこのようなグラフから読み取った昇圧比と Q 値, 分極時間の関係を Fig.5-14, 5-15 に示す. 昇圧比, Q 値とも分極時間の増加とともに低下している. 分極時間の増加によって K_{31} は変化せずに K_{33} が増加しているが, Q 値の減少幅の方が大きいため (1-1) 式から予測される通り昇圧比は低下しているのであろう. 分極時間の増加により Q 値が低下したことで, 5.4.1 で述べたように 90 度スイッチングによる内部歪が増加してトランスの特性が低下する, とした本実験の仮説が確認されたと考えて良い.

5.4.4 圧電トランス特性と分極時間との関係のまとめ

- 1) 電界強度が高い ($3\text{MV}/\text{m}$) 場合は 90 度ドメインのスイッチングが 5 分以内に起こるが, 低い ($1\text{MV}/\text{m}$) 場合はゆっくり時間をかけて起こる.
- 2) この 90 度ドメインのスイッチングを抑制した短時間分極では, K 値は小さくなるが Q_m や昇圧比は高くなり, トランスとして好適な特性が得られる.

5.5 積層トランスの分極クラックの抑制

5.5.1 はじめに

前節までで分極条件がほぼ整ったと判断し, 積層型の圧電トランスを試作してみた. ところが, 分極後に Fig.5-16 に示すようなクラックが見出された. 積層素子を縦に切断してみると, 内部電極から 1 層おきに, 近い表面 (上半分は斜め上方に, 下半分は斜め下方に) に向かって伸びている. 試しに, 表面から少しずつ削ってみた素子の写真を Fig.5-17 に示す. 内部電極が露出する前に遠い部分からクラックが見え始め, 内部電極が近くなるにしたがって内部電極に近いところのクラックが見えてくる様子がわかる. 即ち, 斜め上方に向かって内部電極から面状にクラックが発生している. 本節ではこのクラックの発生原因を探り, 解決策を見出すことを目的とした.

Rosen 型の圧電トランスは, 1 次側を厚み方向に, 2 次側を長手方向に分極するが, 圧電体は分極した方向に引張りの残留応力が発生するため, 強度が低下する [15, 16]. 圧電体は分極するために直流高電界の印加が必要であるが, 直流高電界を印加している時にはその方向に非常に大きく変位する. 圧電トランスの場合, 1 次側

は厚み方向に伸び、2 次側は長手方向に伸びるが、伸びている方位と直角な方向には縮む (Fig.5-18) ので、1 次側、2 次側の境界面である素子中央部では 1 次側が厚くなろうとし、2 次側が薄くなろうとする。この時に発生する応力によってクラックが発生するものと考えられる。今回試作した積層トランス素子の場合、1 次側電極は 1 次-2 次共通のグラウンド (G) 及び 1 次側のプラス電極が交互に存在し、2 次側にはマイナスの電圧を印加しているため、微視的には Fig.5-19 のような電界が掛かっている。即ち同時に分極することで、プラス電極から 1 次側グラウンド電極及び 2 次側電極への合成電界が掛かることになる。

このようなクラックは、大きな電界で駆動する積層型圧電アクチュエータの内部電極端 (内部電極に挟まれている部分と挟まれていない部分の界面) で発生することがあり、高橋ら [17] は Fig.5-20 に示すような構造にすることでこのようなクラックの発生を防止出来るとしている。しかし積層型圧電トランスの場合、2 次側寄りの内部電極端は必ず素子内部で止めねばならず、このような構造を適用することは出来ない。ABURATANI ら [18, 19] は、分極過程の発生 AE を測定することにより内部クラックの発生を検知する手法を編み出したが、同時に数百本の分極処理を行なう実際の圧電トランス製造過程にこれを応用することは難しく、最初から内部クラックが発生する危険の少ない分極方法・条件を見出す必要がある。

5.5.2 分割分極法の適用

5.5.2.1 実験方法

上述したように、同時に分極することでより大きな電界強度が電極近傍に発生し、かつ分極中の素子変形 (厚み変化) に伴って大きな応力も発生すると考えられる。したがって、1 次側と 2 次側を同時ではなく別々に分極することによってこの両方の影響を減らすことが出来るはずである。かつて脇野らも Fig.5-21 に示すような 3 種類の分割分極法について調べ、方法Ⅲが最も破壊しにくく、破壊する場合は電圧印加後 10 分以内に起こることを確かめている [20]。この際、1 次側と 2 次側の実験どちらを先に分極してもクラック発生に対する抑制効果は変わらないはずであるが、繰り返し実験的な意味を込めて① 2 次側先—1 次側後分極、② 1 次側先—2 次側後分極の 2 条件について実験することとした (1 次側印加電圧: $+260^{\circ}\text{C}/87\mu\text{m}$, 2 次側印加電圧: $-16\text{kV}/16\text{mm}$)。また、リファレンスとして現状と同じ同時分極を 2 条件加えた。③ 1 次側 $+260\text{V}$, 2 次側 -16kV 同時印加, ④ 1 次側 -260V , 2 次側 -16.3kV 同時印加 (グラウンドに対して両方ともマイナス電圧を印加。1 次側の -260V と 2 次側の 16.3kV の間の電圧差がちょうど -16kV となる)。なお、①~④いずれの場合も分極時間は 1 回につき 10min とした。

上記 4 種類の分極条件にて各 7 本ずつ分極を行ない、すべての素子を長手方向に沿って切断、研磨して光学顕微鏡にてクラックの有無を測定した。

5.5.2.2 結果および考察

用いた条件及び結果を Table.5-5 に示す. 1 次側と 2 次側を同時に分極した③及び④の条件ではすべてに内部クラックの存在が確認された. 別々に分極した①及び②では, 各々 7 本中 1 本にクラックが存在した. Fig.5-22 に, 条件①～④のクラック代表例の光学顕微鏡写真を示す. クラックが 7 本中 1 本にしか確認されなかった条件①および②では, 確認されたクラックも非常に軽微なものである. 一方すべての試料にクラックが確認された条件③及び④では大きいクラックが多い. また, 条件③ではすべてのクラックがプラス電極端から発生し, 1 次側の極性を変えた④ではグラウンド電極端から発生しており, より高い電界強度が印加された電極からクラックが発生することが確認できた. また, これらのクラックは 2 次側電極に向かって真っ直ぐ伸びず, 近い方の表面に向かって偏向している. 亀裂の成長は電場の影響を受ける [21] ことから, 分極時の印加電界は素子中に平行に発生せず, 素子表面が高くなっていることが推測される.

5.5.2.3 分割分極法の適用のまとめ

1 次側と 2 次側を別々に分極する“分割分極法”により, 同時分極よりはクラックの発生率, クラックの大きさともに著しく改善された. しかしながら分割分極法でも内部クラックが発生する可能性は依然高い.

5.5.3 1 次側分極電界強度の低減によるクラックの抑制

5.5.2 の実験により, 分割分極法を用いれば分極により発生するクラックは激減させることが出来るが, まだ充分ではない. そこで次に, 1 次側の分極電界強度の低減および 1 次側分極温度の低減により分極時の発生応力を抑えることを試みた. LIM ら [22] によれば, 2.5MV/m の電界強度で圧電素子中に誘起される分極方向に平行な内部引張応力は 76MPa , 垂直な内部圧縮応力は 137MPa に達する. 本研究では 2 次側の分極電界強度は 1MV/m としているが 1 次側では 3MV/m であったため, LIM らの報告した値と同程度またはそれ以上の応力が発生していると推測できるため, 分極電界強度の低減効果は充分期待できる.

5.5.3.1 実験方法

本実験ではすべて分割分極法とし, 1 次側を先に, 2 次側を後に分極した. 分極時間はすべて 10min とし, 2 次側の分極温度はすべて 180°C とした. 実験条件の組み合わせを Table.5-6 に示す. また, 分割分極法の採用, 及び分極条件の低減が圧電体特性に影響を及ぼすかどうかについても確認するため, 1 次側の比誘電率, 2 次側の比誘電率及びトランス形状での K_{31} , K_{33} を測定した.

5.5.3.2 結果及び考察

クラックの確認結果を Table.5-6 の右欄に示す. 5.5.2 の確認実験となった条件 A では, やはり 7 本中 2 本クラックが発生した. また, 1 次側の分極温度だけを下げた条件 D も同様にクラックの発生は完全には抑制できなかった. 1 次側の電界強度

を 2MV/m 、 1MV/m と下げた条件 B および C で全数 OK であった。また、この破壊試験に先立って測定した圧電特性を Table.5-7 に示す。分極温度が 180°C なので電界強度を下げてほとんど圧電特性に影響しておらず、5.3 節の結論をあらためて検証する結果となった。

5.5.3.3 1 次側分極電界強度の低減によるクラックの抑制のまとめ

1 次側の分極電界強度を 2MV/m 以下とすることにより、内部導体からのクラック発生を抑制することが出来た。また、 3MV/m の時と比べて、圧電特性はほとんど変化しない。

5.5.4 積層トランスの分極クラックの抑制のまとめ

- 1) 積層型圧電トランスの 1 次-2 次同時分極を廃し、別々に分割して分極することにより内部クラックの発生確率を減らすことが出来たが、完全に抑制することは出来なかった。
- 2) 更に、1 次側に印加する分極電界強度を減らし、 2MV/m 以下にすることで完全に抑制することが出来た。
- 3) 分割分極法を用い、1 次側の分極電界強度を下げて 1 次側の圧電特性は変化しなかった。

5.6 第 5 章のまとめ

工程管理手法としてよく用いられる分散分析法を応用し、既往の研究では個別に議論されていた分極に影響を及ぼす要因間の相互作用を統計的に検証した。BRYAN や SAVER は、分極温度を高く、時間を長く、電界強度を高くすればそれぞれ圧電特性 (K 値や ε_r , Q_m など) が向上することを報告しているが、それぞれの要因単独での効果のみしか議論していない。本研究では、通常なら絶縁破壊してしまうような長い電極間距離でも、分極温度を高くしておけば破壊しない程度の電界強度で充分分極が可能なことを明らかにした点で上記既往の研究と区別される。すなわち、各要因を単独で見た場合それぞれ圧電特性の向上に効果が認められるが、分極温度さえ高ければ他の要因の効果は（実験の範囲内で）無視し得る、という結果を導き出したのは本研究が初めてである。

共振現象を用いる圧電体の場合、 180 度ドメイン以外のドメインスイッチングを抑えて残留歪を小さくした方が機械的品質係数 Q_m が高くなってより高い特性が得られることを明らかにした。これは、既往の研究では報告されていない。

積層型圧電トランスの分極工程では、絶縁破壊以外にも破壊（亀裂の発生）が起こる可能性があることを明らかにし、これを避けるために単板圧電トランスの“分極時の破壊”を防止する手段として提案されている分割分極法を応用し、完全ではないものの効果があることを確認した。本研究では、更に印加電界強度を低減することで内部クラックの発生を抑制出来ることを示した。

第5章参考文献

- [1] 岡崎, “セラミック誘電体工学(第3版)”, 学献社, 1983
- [2] XIAO DING-QUAN, *Ferroelectrics Letters*, 6 (1986) 15
- [3] M.VILLEGAS, C.MOURE, J.R.JURADO and P.DURAN, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 4975
- [4] CHUNZ-HEUY WANG and LONGG WU, “ $4\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ —A new sintering agent for $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 3209
- [5] CHIAKI TANUMA, SEI-ICHI YOSHIDA and YOHACHI YAMASHITA, *Jpn.J. Appl. Phys.*, 26 (1987) 174
- [6] R.P.TANDON, VED SINGH and RAMADHAR SINGH, *J. Mater. Sci. Letters*, 13 (1994) 810
- [7] HIDETOSHI TSUCHIYA and TATSUO FUKAMI, *Ferroelectrics*, 63 (1985) 299
- [8] S.Y.CHENG, S.L.FU, C.C.WEI and G.M.KE, *J.Mater.Sci.*21 (1986) 571
- [9] DUNZHUO DONG, KENJI MURAKAMI, SHOJI KANEKO and MAOREN XIONG, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 101 (1993) 1090
- [10] P.BRYANT, “Optimization of poling conditions for piezoelectric ceramics”, *Materials Science Forum Volumes 34-36* (1988) 285
- [11] M. SAYER, B. A. JUDD, K. EL-ASSAL and E. PRASAD, *J. Can. Ceram. Soc*, 50 (1981) 23
- [12] “日本電子材料工業会標準規格 圧電セラミック振動子の電氣的試験方法 EMAS-6100”, (社)日本電子材料工業会, 1993
- [13] WLFRIID J. DIXON and FRANK J. MASSEY, Jr, “Introduction to statistical analysis”, McGraw-Hill BOOK COMPANY, Inc., 1957
- [14] 田口玄一, “実験計画法(上・下)”, 丸善, 1984
- [15] CALDERON-MORENO J M, GUIU F, MEREDITH M and REECE M J, *Mater. Sci. Eng. A*, A234/236 (1997) 1062
- [16] KIM J-B, CHOI S-R, YUN Y-B, TAI W-P and KIM S-H, *J. Korean. Ceram. Soc.*, 34 [3] (1997) 257
- [17] 高橋, 第13回EMシンポジウム資料 (1984) 15
- [18] ABURATANI H, YOSHIKAWA S, UCHINO K and DE VRIES J W C, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, 37 [1] (1998) 204
- [19] ABRATANI H and UCHINO K, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 37 [5A] (1998) L553
- [20] 脇野, 笥, 小川, *エレクトロニク・セラミクス*, 秋号 (1975) 50
- [21] SUN C T and JIANG L Z, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 3040 (1997) 129
- [22] LIM J-H, CHO S-H, SAIKI A and MIZUTANI N, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 105 [3] (1997) 214

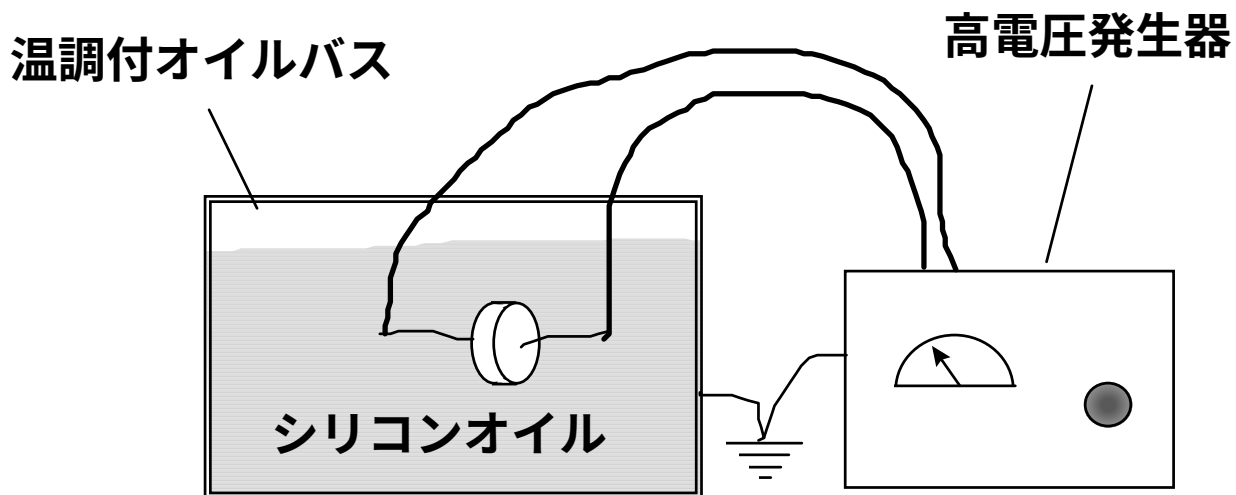


Fig.5-1 絶縁破壊試験,および分極方法の概略.

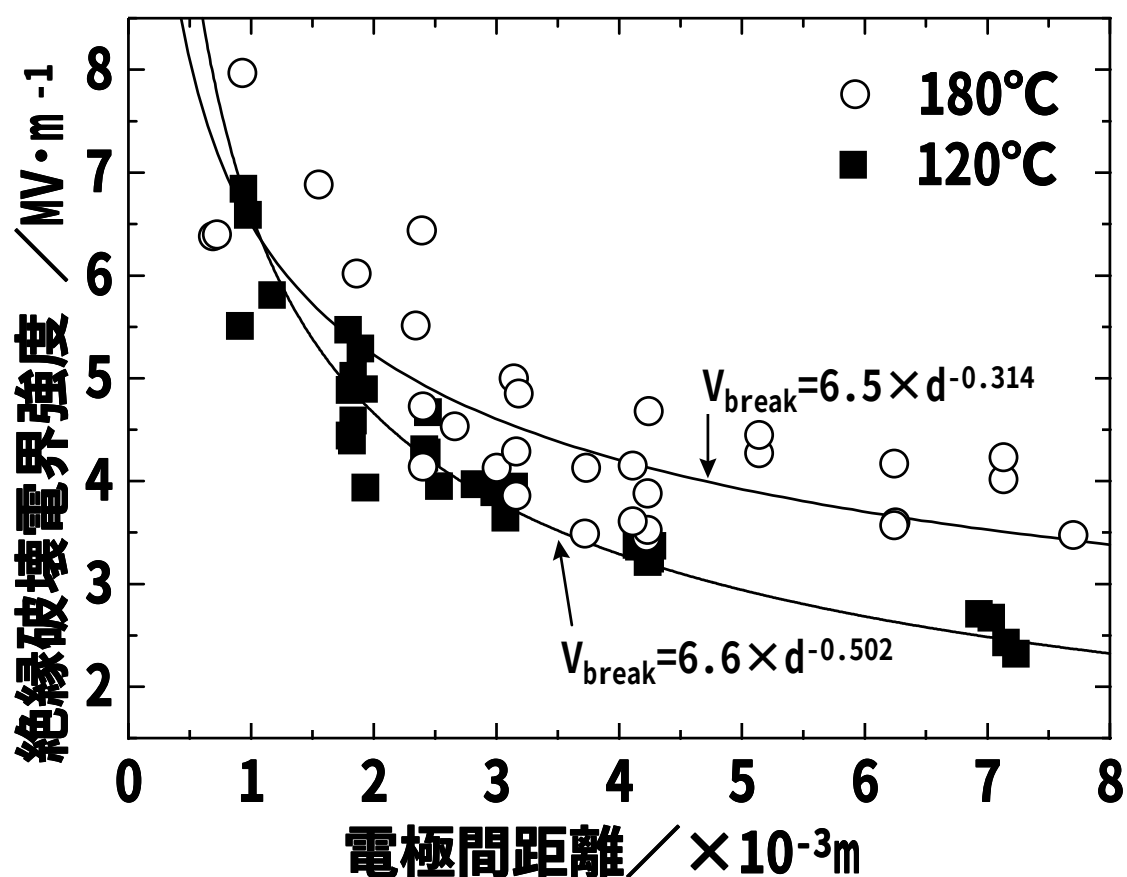


Fig.5-2 120°Cおよび180°Cにおける破壊電界強度と電極間距離（素子厚み）との関係.用いた素子は第4章の材料Bで,直径約16mmの円板状PZT焼結体.

Fitting curve は以下の式[11]により計算した回帰線.

$$V_{break} = V_c / d = V_0 \times \left(\frac{d}{d_0} \right)^n / d$$

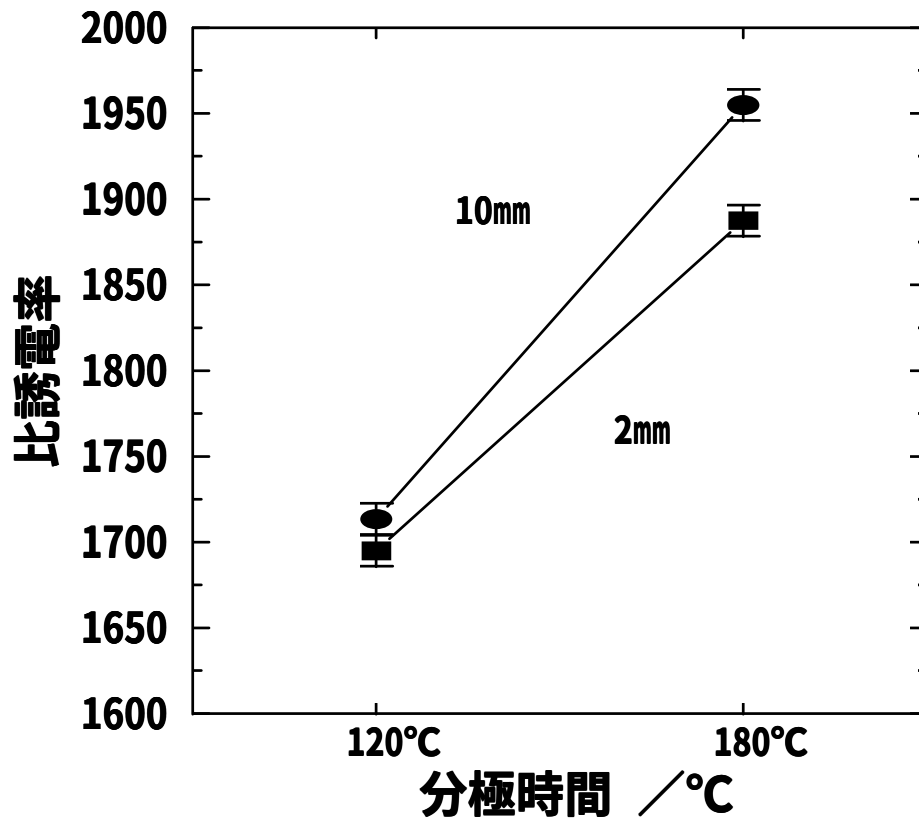


Fig.5-3 ϵ_r に関する分極温度と電極間距離の交互作用.

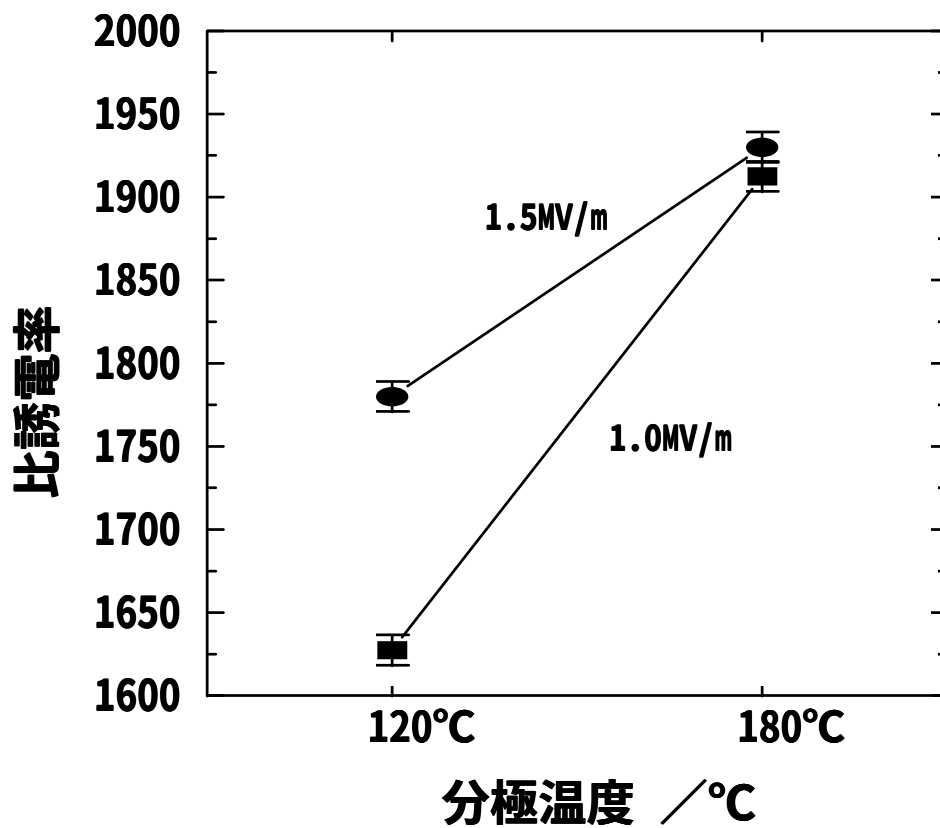


Fig.5-4 ϵ_r に関する分極温度と分極電界強度の交互作用.

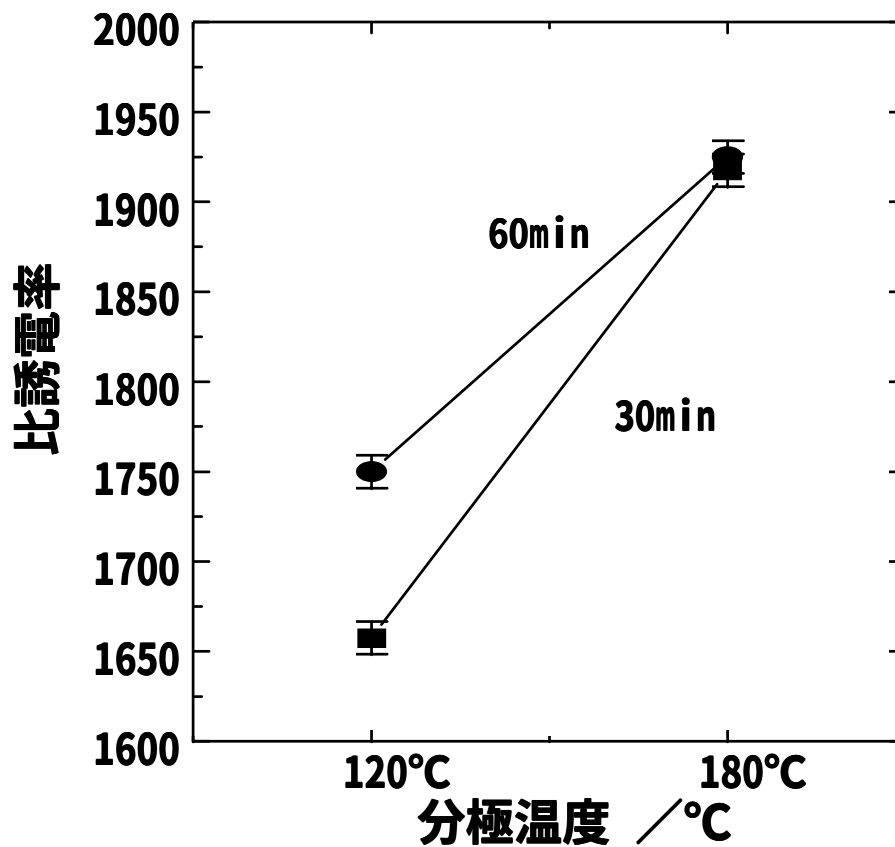


Fig.5-5 ϵ_r に関する分極温度と分極時間の交互作用.

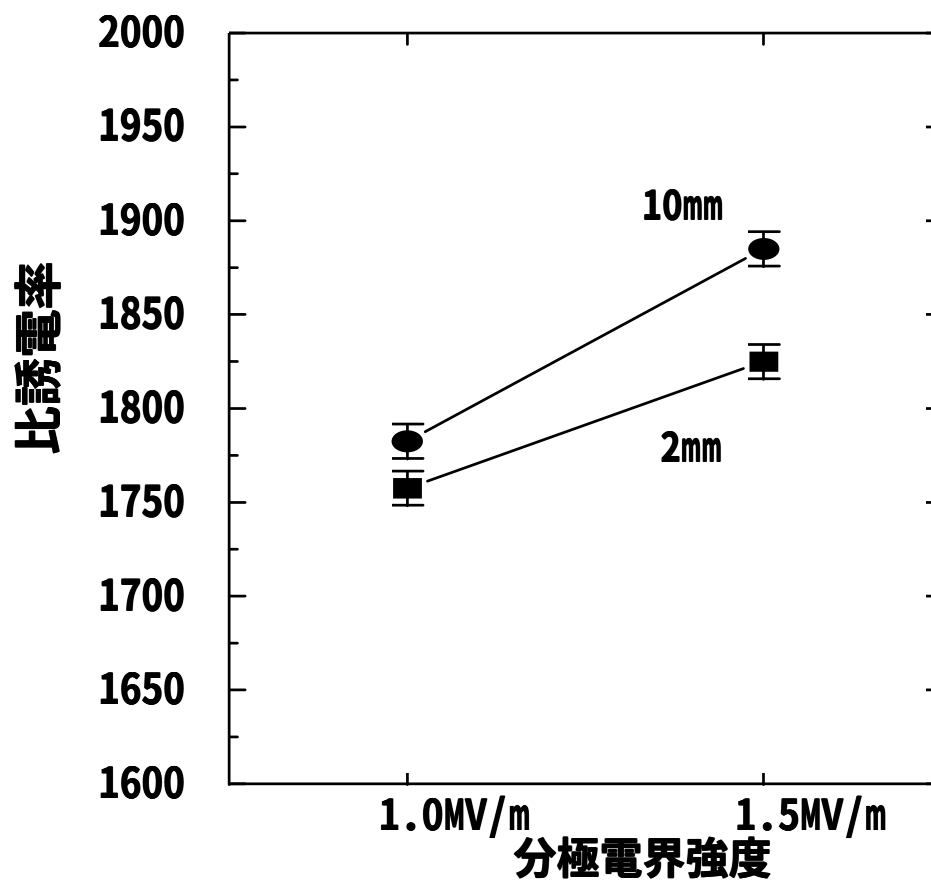


Fig.5-6 ϵ_r に関する分極電界強度と電極間距離の交互作用.

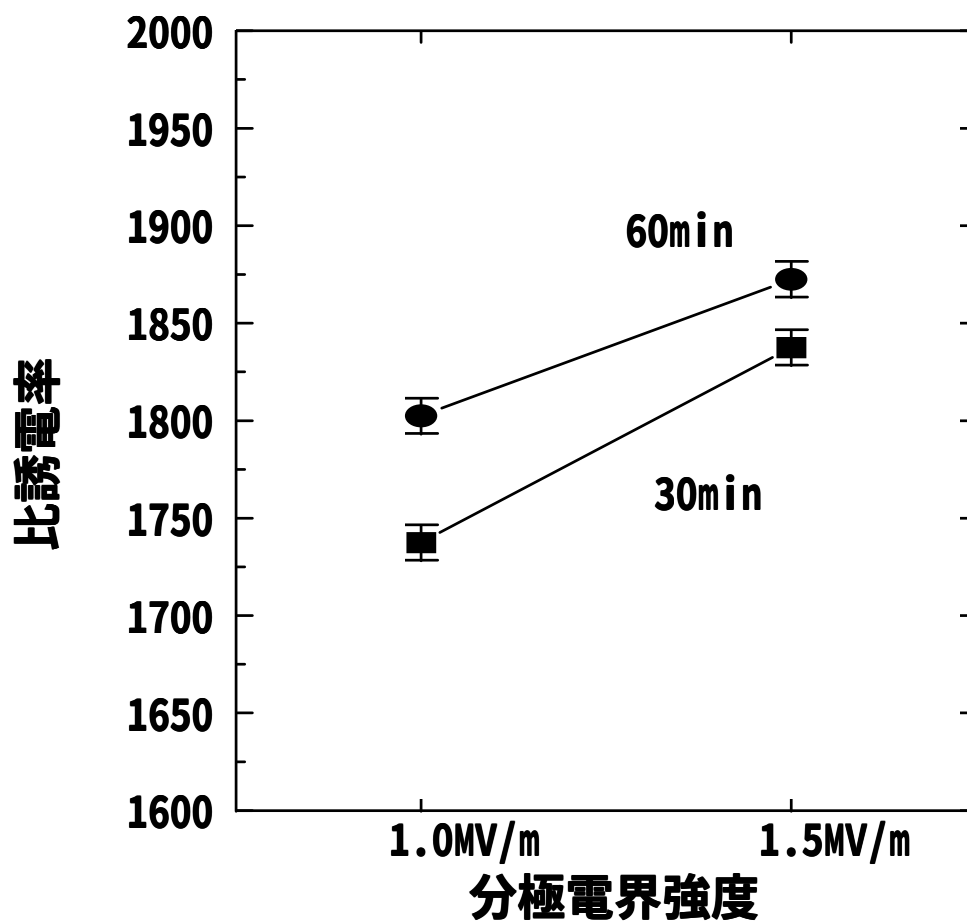


Fig.5-7 ϵ_r に関する分極電界強度と分極時間の交互作用.

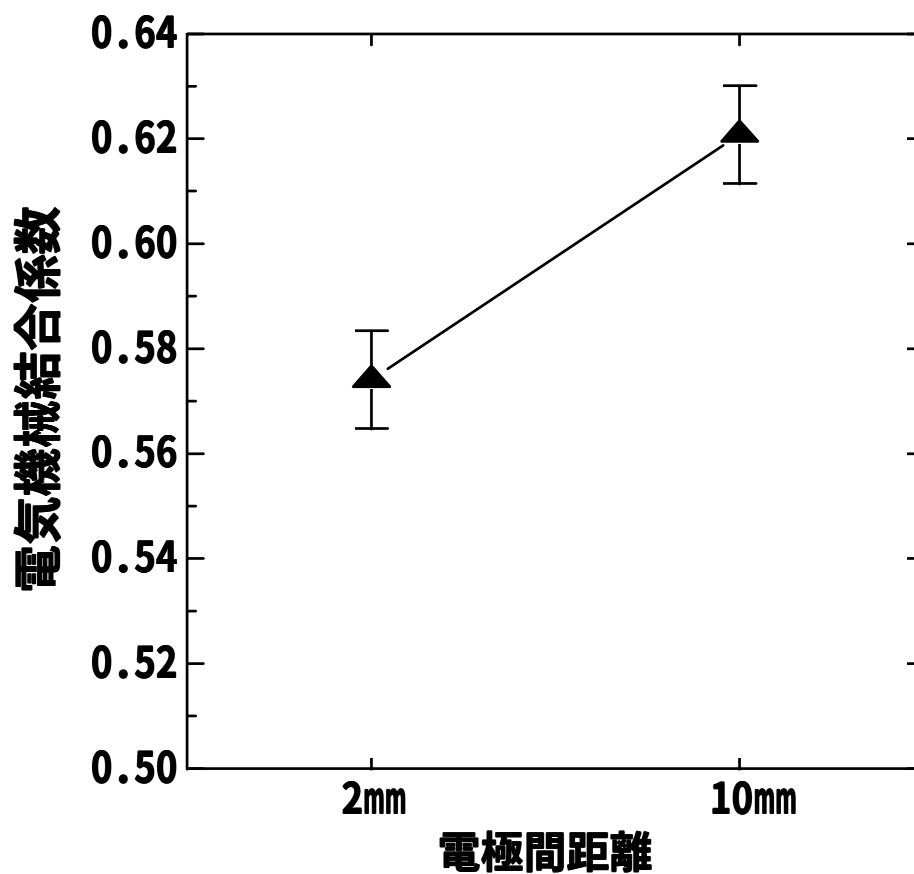


Fig.5-8 k_r に関する電極間距離の主効果.

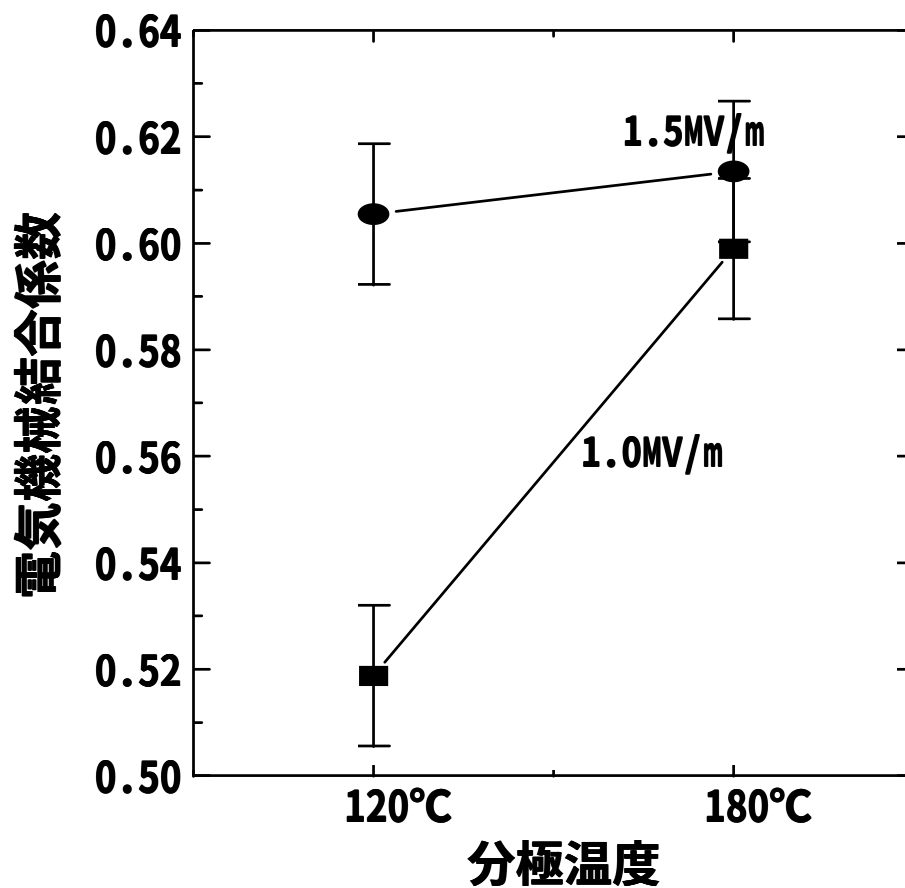


Fig.5-9 k_r に関する分極温度と分極電界強度の交互作用.

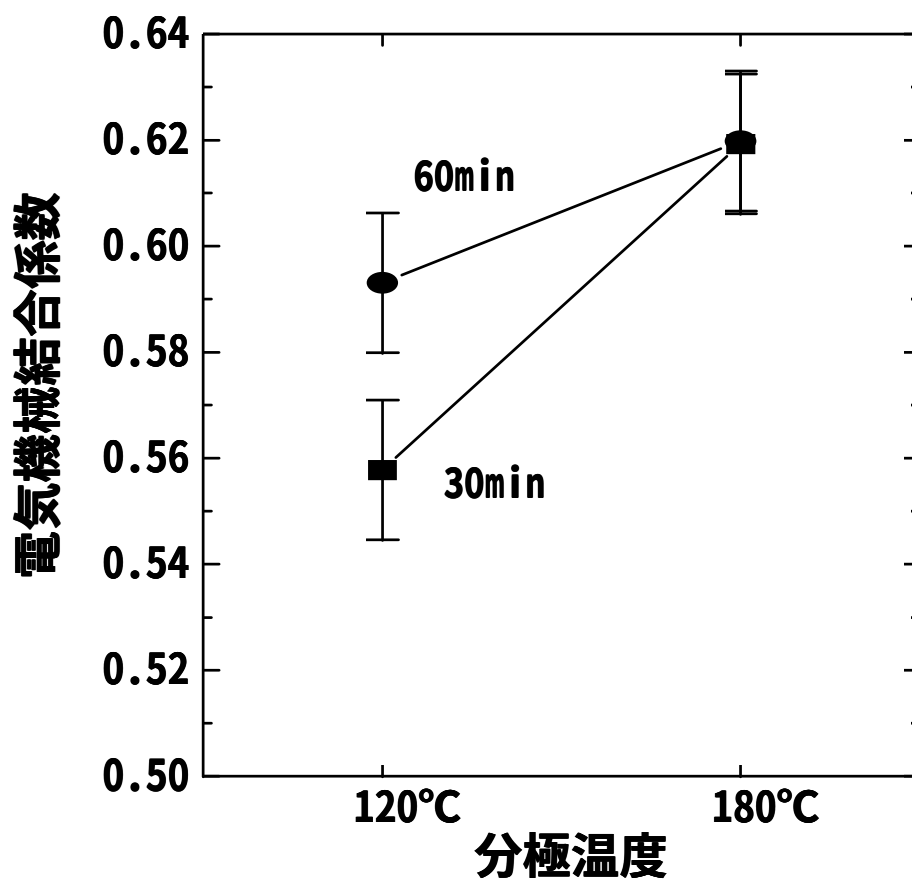


Fig.5-10 k_r に関する分極温度と分極時間の交互作用.

段 階	分極状態のモデル	記 号
(a) 分極前		$P_r = \sum P_1 = 0$
(b) 分極直後		$P_1 + P_3$
(c) エージング プロセス		$P_1 - P_2 + P_3$
(d) 最終段階		$P_1 - P_2$

Fig.5-11 分極された BaTiO₃ セラミックスのエージング過程.空間電荷分極に関する説明.(after Igarashi [1]).

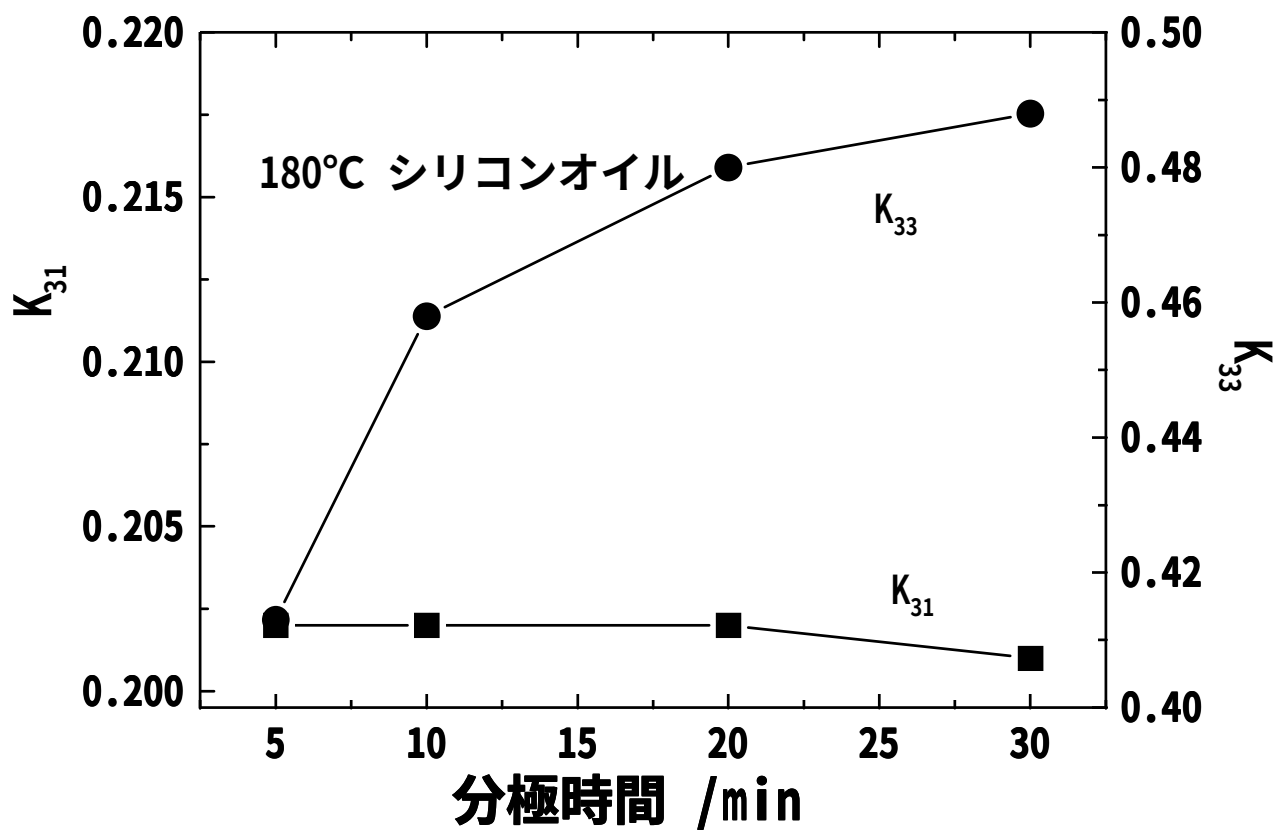


Fig.5-12 分極時間とトランス形状で測定した K_{31} , K_{33} の関係.分極の電界強度が大きい K_{31} は短時間で飽和しているが,電界強度が低い K_{33} は時間を掛けて飽和状態に近づく.

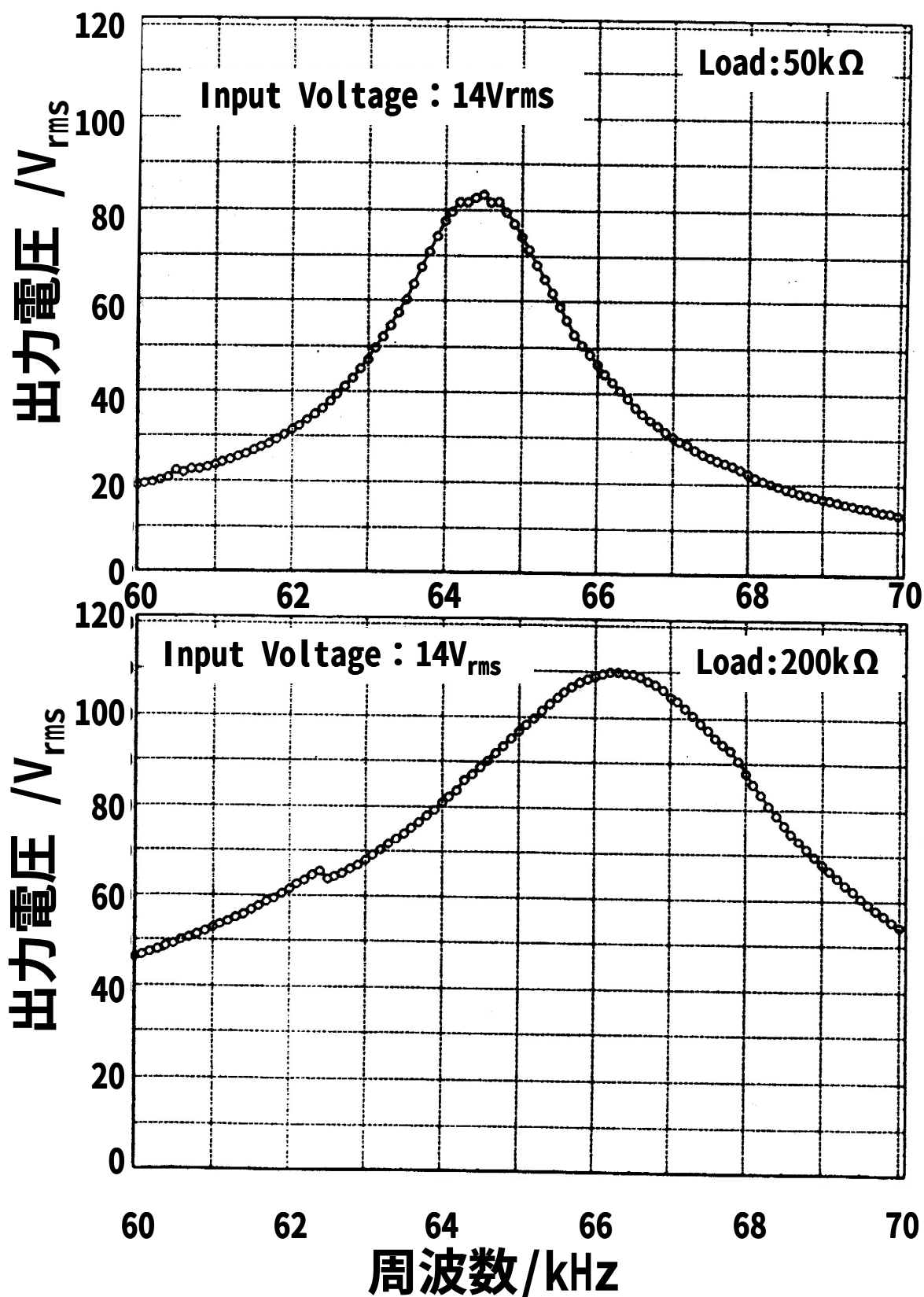


Fig.5-13 負荷抵抗を変化させたときの周波数と出力電圧の関係。最も高い出力電圧を発生させる周波数が共振周波数と一致しており、負荷抵抗により共振周波数がシフトすることがわかる。

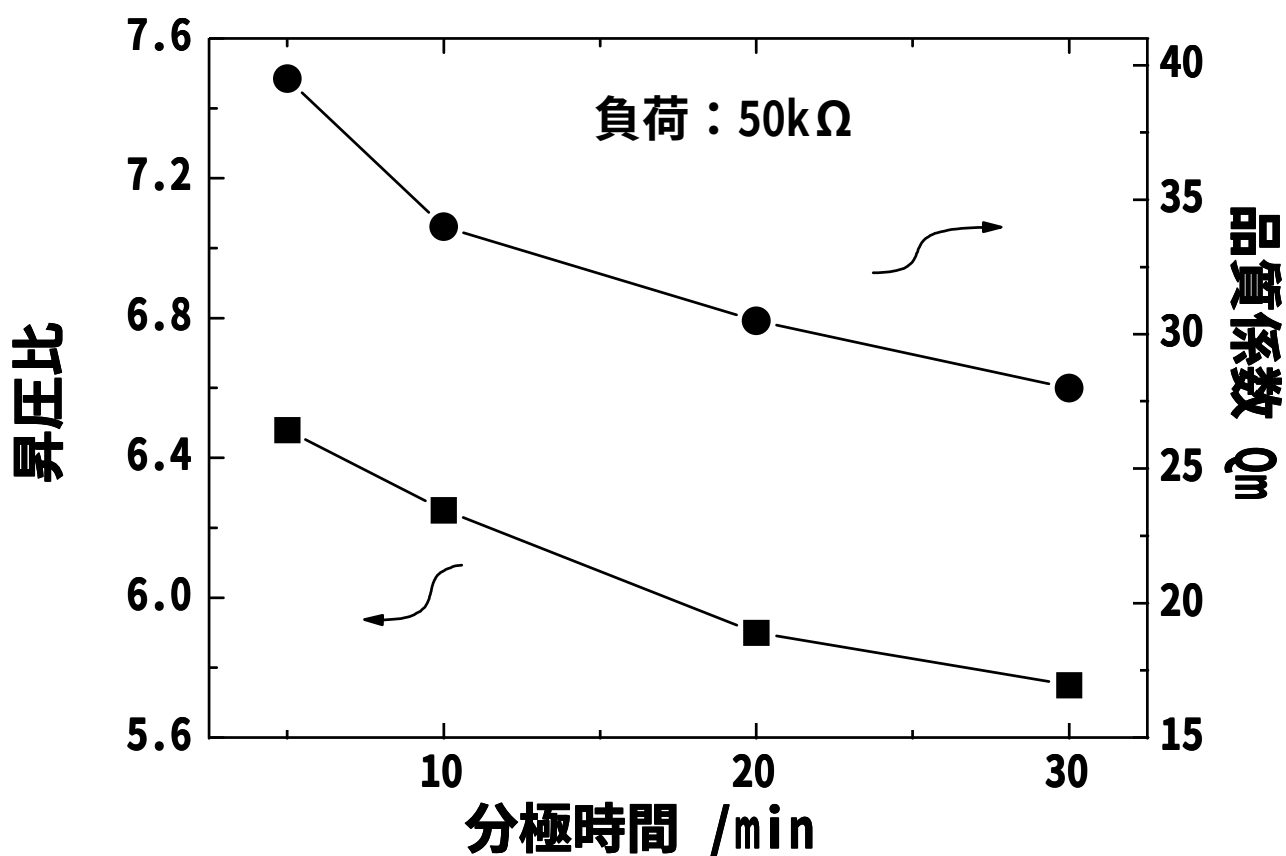


Fig.5-14 負荷抵抗50k Ω の時の分極時間と昇圧比および品質係数 Q との関係.

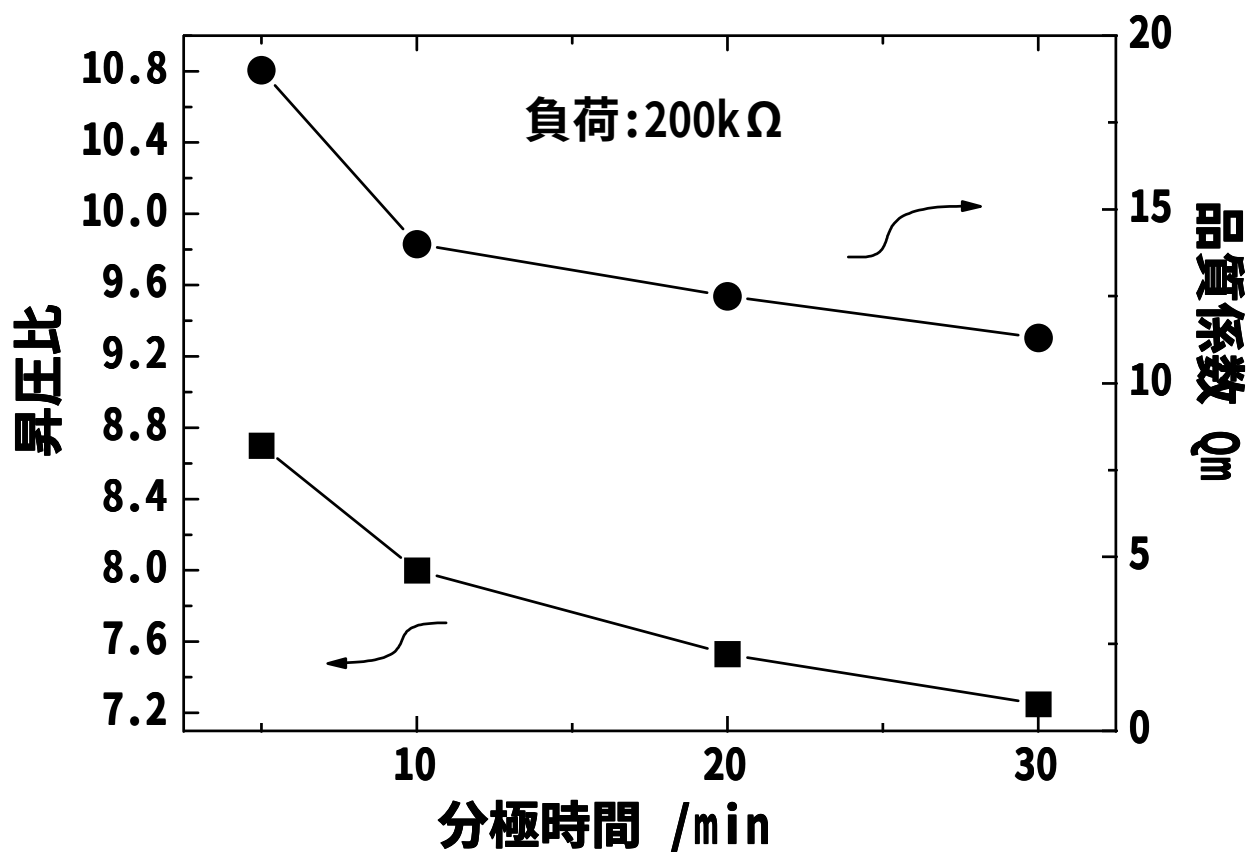


Fig.5-15 負荷抵抗200k Ω の時の分極時間と昇圧比, 品質係数 Q の関係.

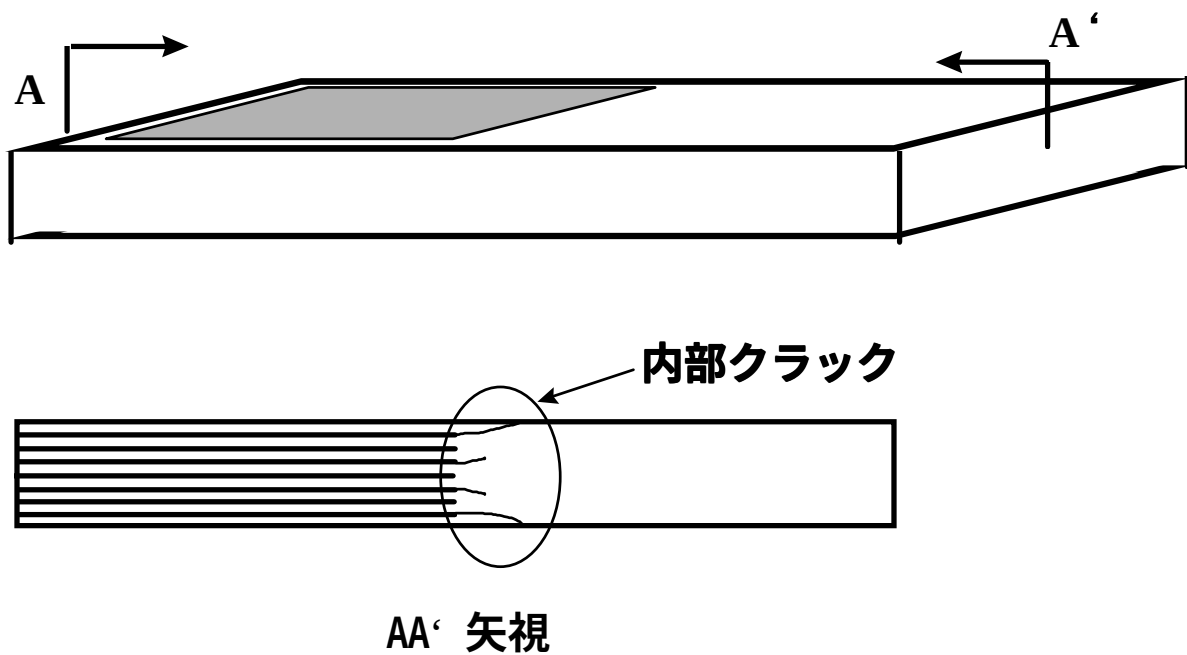


Fig.5-16 積層圧電トランスの外形図（上）と，AA'矢視断面での内部クラック概略図．

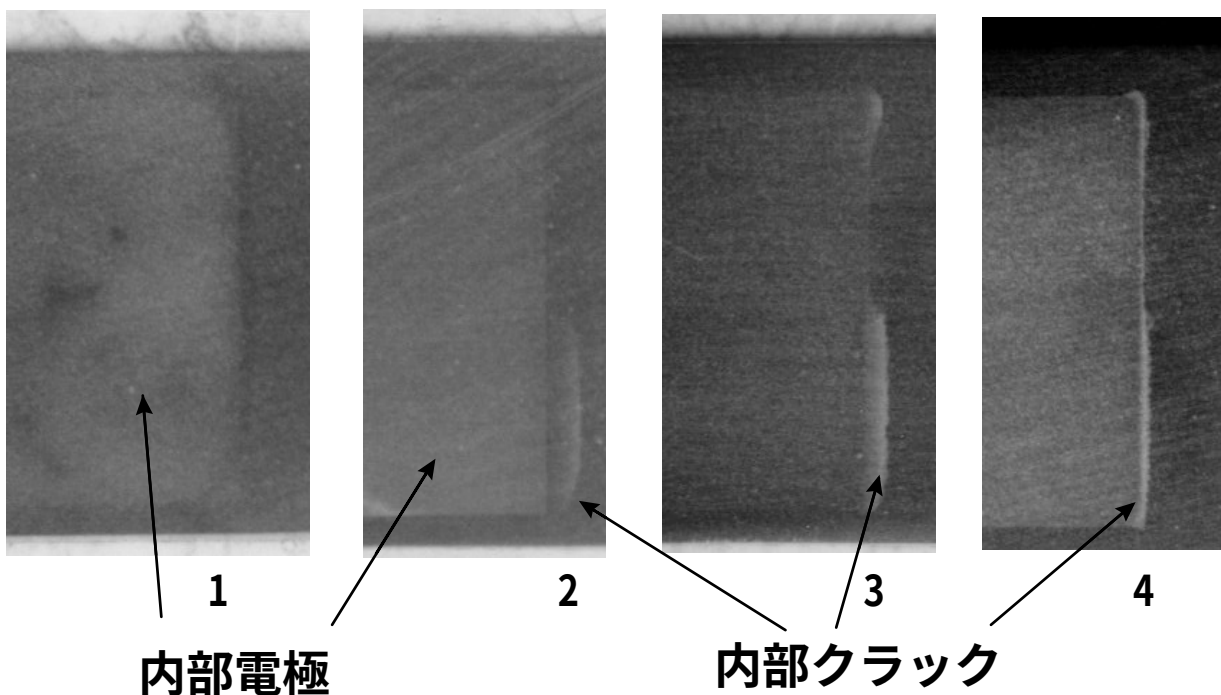


Fig.5-17 積層圧電トランス素子を主表面から少しずつ削っていった時の内部クラックの移り変わり．内部導体から遠い部分から現われ，削るにしたがって内部導体に近づいてゆくところから，内部導体から発生して上向きに湾曲して進行していることがわかる．

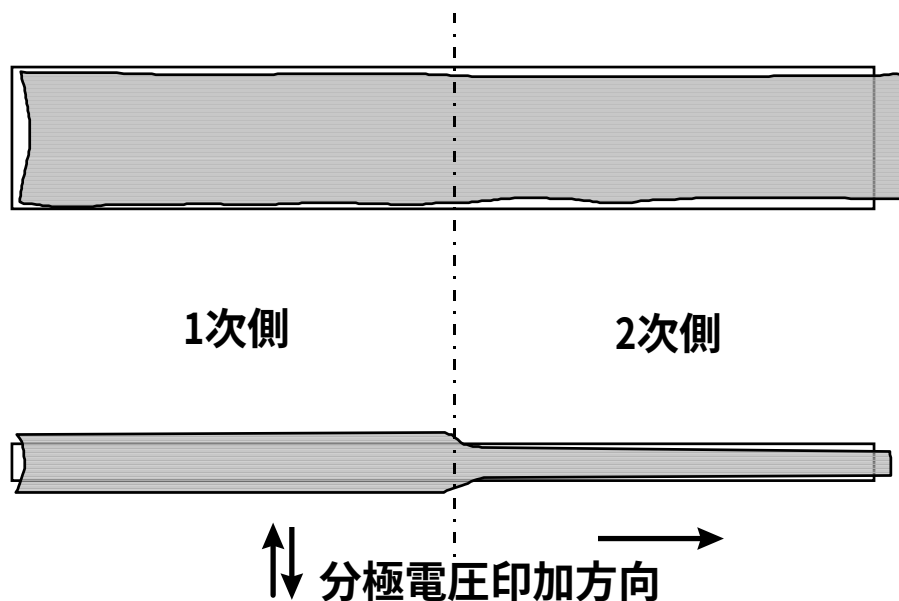


Fig.5-18 分極電界の印加によって発生する圧電トランスの寸法の歪み．電界印加方向に伸び，それに直交する方向には縮む．

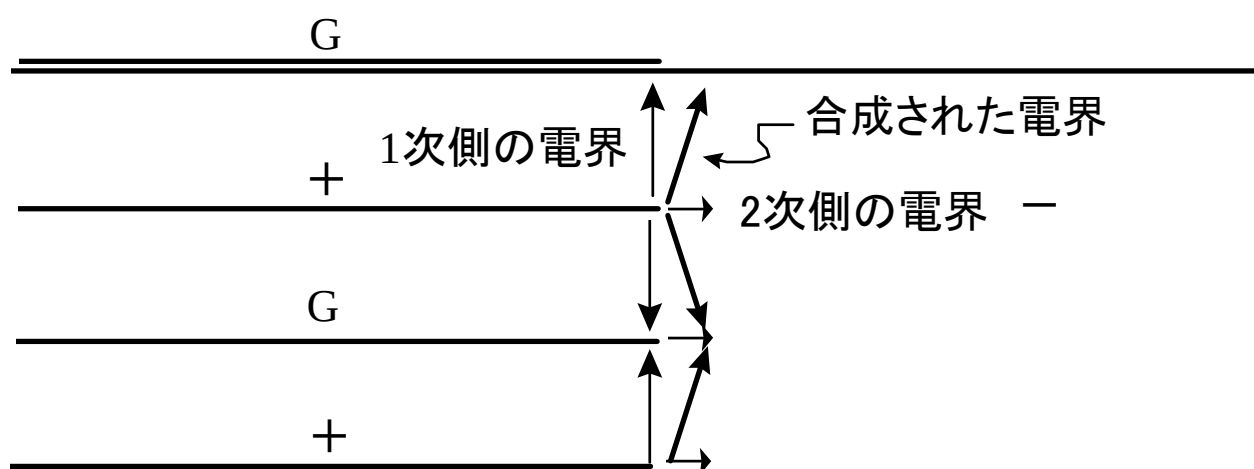
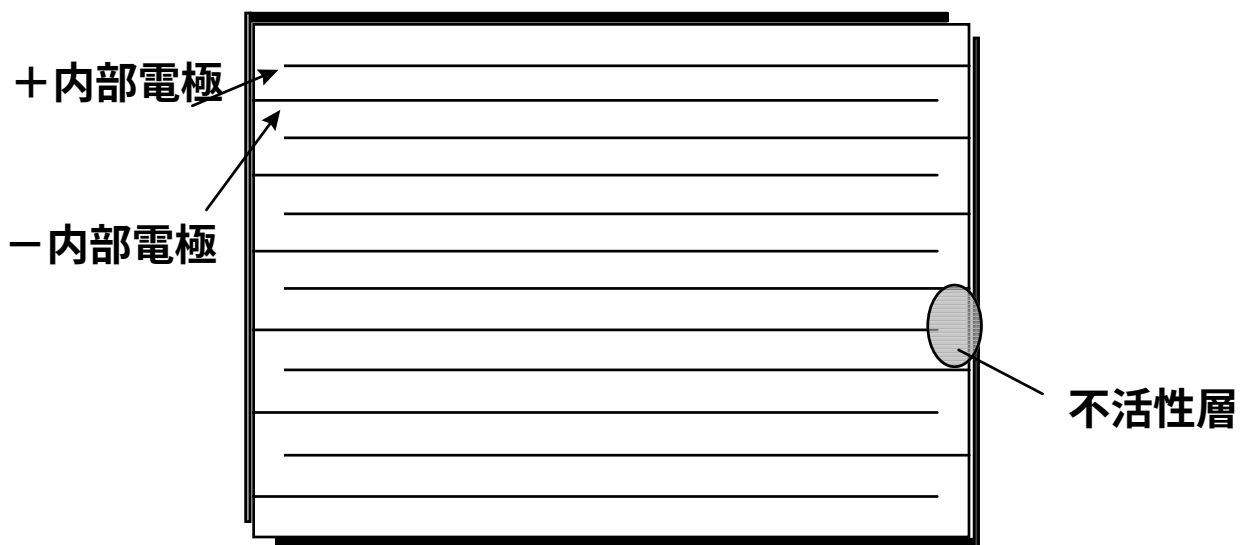
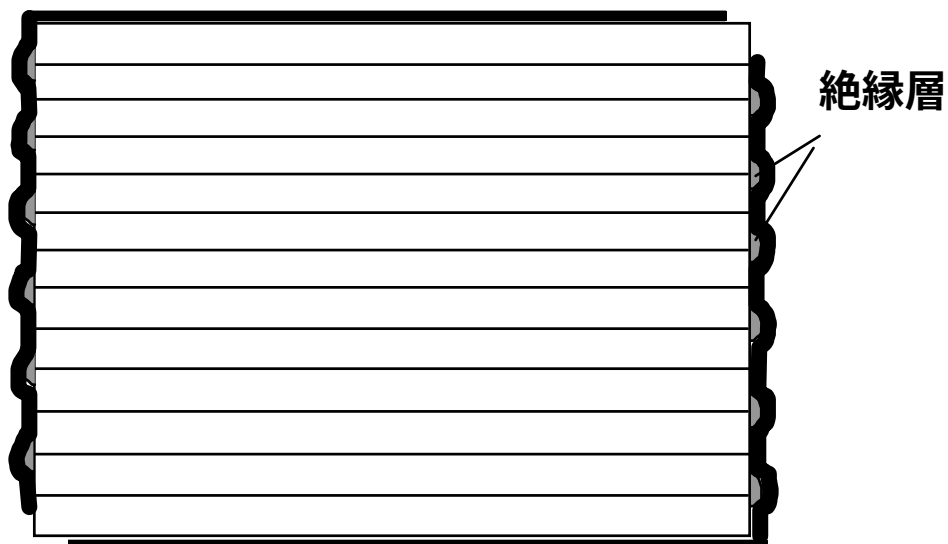


Fig.5-19 1次－2次同時分極時，積層型圧電トランスの1次側内部電極端部付近に合成される電界の概念図．



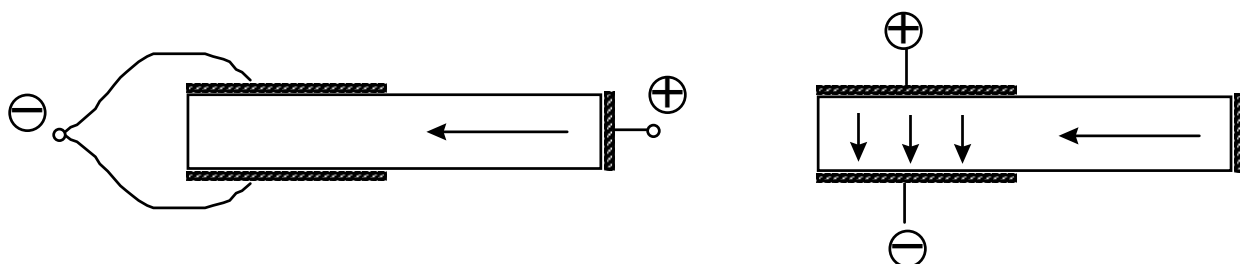
(A) 従来の積層構造



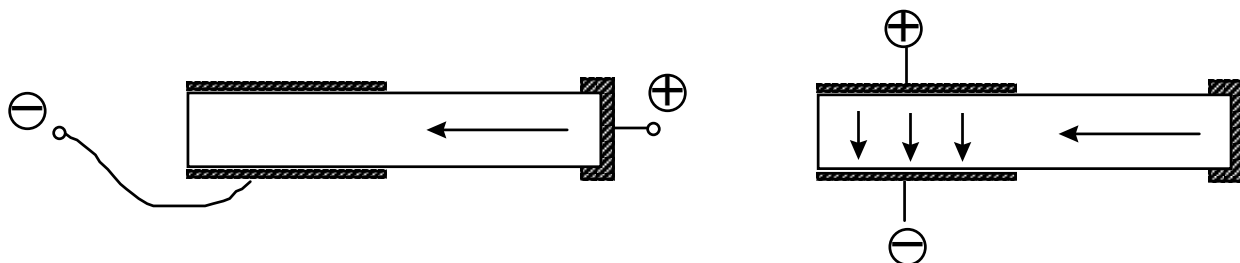
(B) 不活性層のない積層構造

Fig.5-20 従来型の積層型圧電アクチュエータの内部電極構造 (A) と、高橋ら[17]の提唱した積層型圧電アクチュエータの内部電極構造 (B)

分極方法Ⅰ



分極方法Ⅱ



分極方法Ⅲ

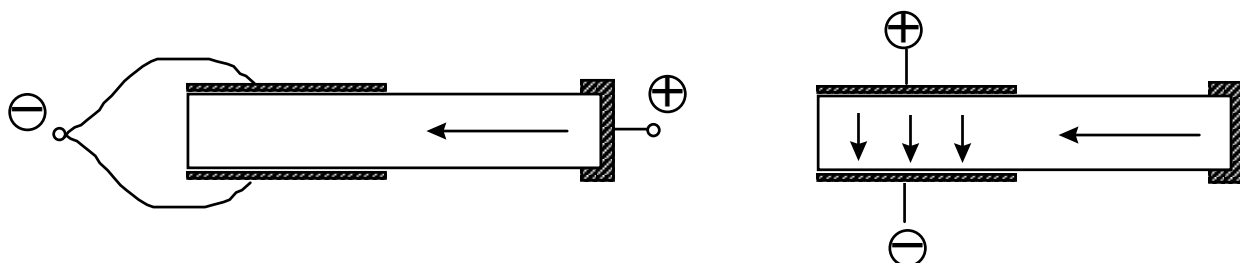
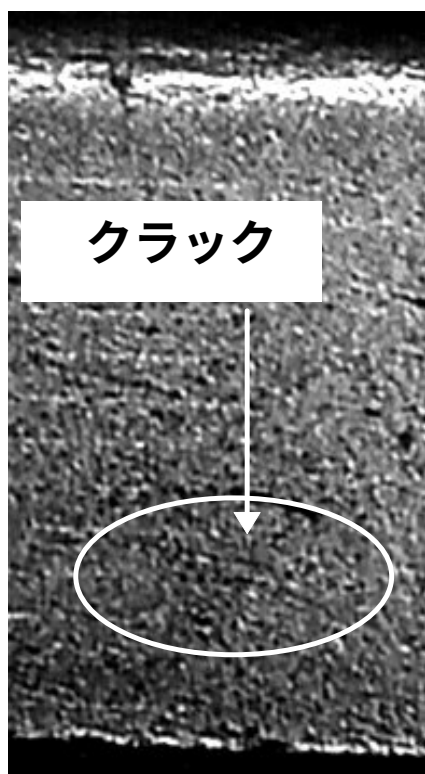
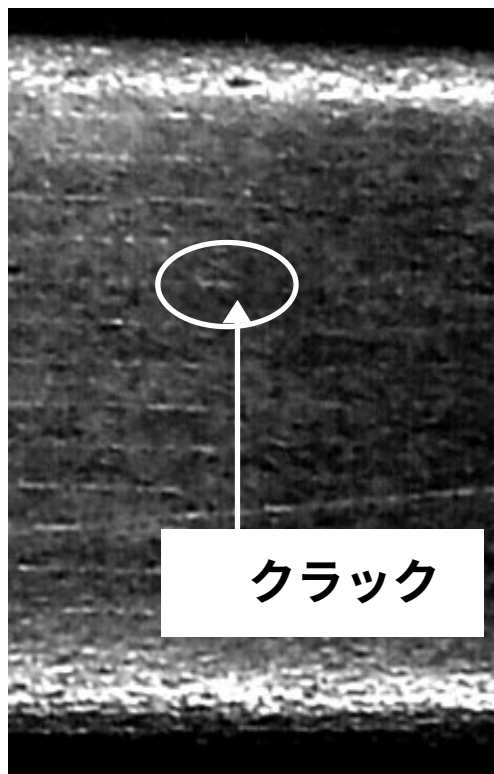


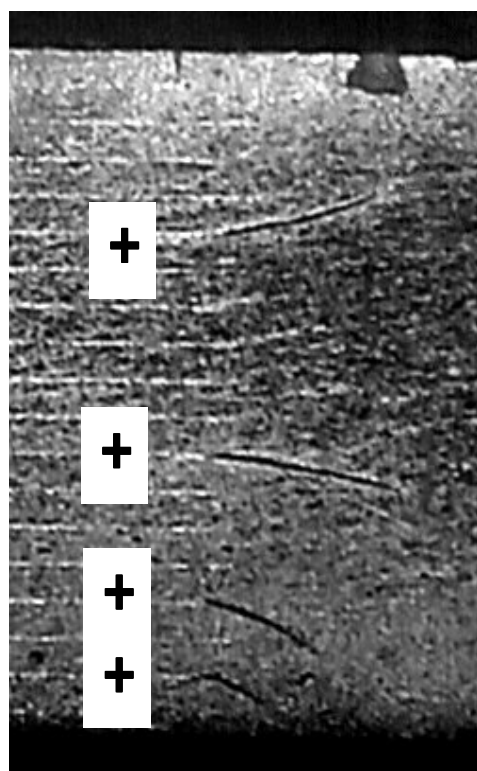
Fig.5-21 脇野ら [20] の実験．方法Ⅲの破壊率が最も少なかった．



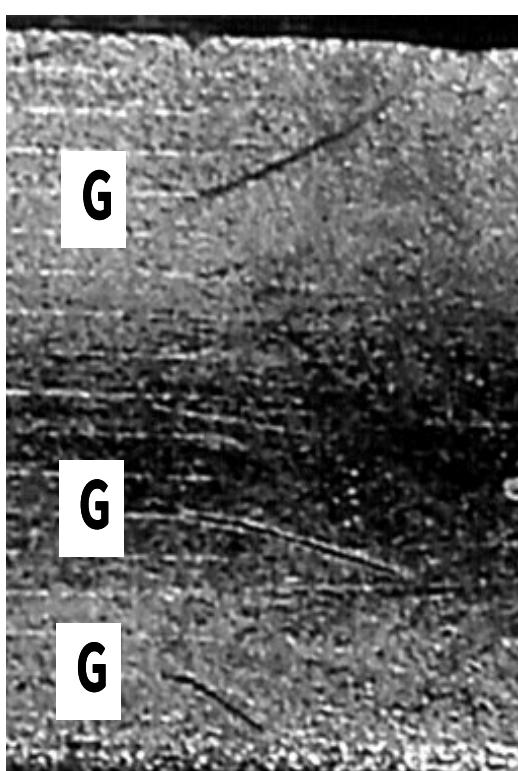
条件 ①



条件 ②



条件 ③



条件 ④

Fig.5-22 分極条件①～④で発生した内部クラック．①と②は発生率，クラックサイズともに小さくなった．図中+は+極，Gはグラウンド極を示す．

Table 5-1 本実験の因子および水準.

因 子	水準 1	水準 2
A : 分極温度	A1 : 120℃	A2 : 180℃
B : 電極間距離	B1 : $2 \times 10^{-3}\text{m}$	B2 : $10 \times 10^{-3}\text{m}$
C : 分極電界強度	C1 : 1.0MV/m	C2 : 1.5MV/m
D : 分極時間	D1 : 30min	D2 : 60min

Table 5-2 各水準組み合わせごとのデータ.それぞれの試料数=4.

			A1 : 120℃		A2 : 180℃	
			B1: $2 \times 10^{-3}\text{m}$	B2: $10 \times 10^{-3}\text{m}$	B1: $2 \times 10^{-3}\text{m}$	B2: $10 \times 10^{-3}\text{m}$
C1 : 1.0 MV/m	D1 :	ϵ_r	1570	1580	1880	1920
	30 min.	k_r	0.484	0.524	0.586	0.638
	D2 :	ϵ_r	1680	1680	1900	1950
	60 min.	k_r	0.540	0.580	0.587	0.638
C2 : 1.5 MV/m	D1 :	ϵ_r	1730	1750	1890	1980
	30 min.	k_r	0.585	0.638	0.604	0.649
	D2 :	ϵ_r	1800	1840	1880	1970
	60 min.	k_r	0.601	0.651	0.606	0.648

Table 5-3 比誘電率の分散分析結果.

Fe	SSD	df	V	Fo
A : 分極温度	186,408	1	186,408	6,657.4 *
B : 電極間距離	7,966	1	7,966	284.5 *
C : 分極電界強度	31,418	1	31,418	1,122.1 *
D : 分極時間	10,353	1	10,353	369.8 *
A × B	2,783	1	2,783	99.4 *
A × C	19,391	1	19,391	692.5 *
A × D	7,183	1	7,183	256.5 *
B × C	1,106	1	1,106	39.5 *
B × D	14	1	14	0.5
C × D	743	1	743	26.5 *
e	140	5	28	
Total	267,505	15		

$$F_5^{10.05} = 6.6$$

Fe : 要因 , SSD : 偏差二乗和 ,

df : 自由度, V : 分散 , Fo : 観測された F 値 ,

$F_{fe}^f(\alpha)$: 誤差の自由度 fe, 因子の自由度 f, 有意水準 α の時の F 値

Table 5-4 径方向電気機械結合係数Krの分散分析結果.

Fe	SSD	df	V	Fo
A : 分極温度	77.88	1	77.88	71.1 *
B : 電極間距離	86.68	1	86.68	79.1 *
C : 分極電界強度	101.51	1	101.51	92.6 *
D : 分極時間	12.71	1	12.71	11.6 *
A × B	0.05	1	0.05	0.0
A × C	51.41	1	51.41	46.9 *
A × D	12.53	1	12.53	11.4 *
B × C	0.03	1	0.03	0.0
B × D	0.03	1	0.03	0.0
C × D	4.24	1	4.24	3.9
e	5.48	5	1.10	
Total	352.55	15		

$$F_5^{10.05} = 6.6$$

Fe : 要因 , SSD : 偏差二乗和 ,

df : 自由度, V : 分散 , Fo : 観測された F 値 ,

$F_{fe}^f(\alpha)$: 誤差の自由度 fe, 因子の自由度 f, 有意水準 α の時の F 値

Table.5-5 分極方法の違いによるクラック発生数の変化.

分極方法	分極条件	クラック発生数
①分割：2次先	sec:-16kV - pri:+260V	1/7
②分割：1次先	pri:+260V - sec:-16kV	1/7
③同時分極	pri:+260V sec:-16kV	7/7
④同時分極：+極とグラウンド極を交換	pri:-260V sec:-16kV	7/7

Table.5-6 1次側分極電界強度の違いによるクラック発生数の変化.

記号	1次側分極電圧	2次側分極電圧	分極温度	クラック発生数
A	3 MV・m ⁻¹	1 MV・m ⁻¹	180℃	2 / 7
B	2 MV・m ⁻¹	1 MV・m ⁻¹	180℃	0 / 7
C	1 MV・m ⁻¹	1 MV・m ⁻¹	180℃	0 / 7
D	3 MV・m ⁻¹	1 MV・m ⁻¹	120℃	2 / 7

Table.5-7 1次側分極電界強度の違いによる圧電特性の変化.

記号	1次側 ϵ_r	K_{31}	2次側 ϵ_r	K_{33}
A	1550	0.188	1480	0.493
B	1560	0.189	1460	0.511
C	1540	0.184	1480	0.520
D	1440	0.215	1430	0.513

第 6 章 積層，および素子形状とトランス特性との関連性

6.1 はじめに

単板型圧電トランスの外形形状とトランス特性の関係はかなりよく研究されており，幅と昇圧比の関係，素子長さと発熱の関係などが求められている [1, 2]．従って単板トランスの場合は，シミュレーションによってかなり精度の高い特性の推測が可能 [3, 4] である．しかし積層型の圧電トランスに関しては，単に薄層の単板トランスを並列に接続したとしてシミュレーションすると，実際の測定値と合わない部分が多く出てくる．これは，内部電極の影響や，各層の定数が微妙に異なることなどが原因であると考えられる．LI ら [5, 6] はいろいろな寸法，積層数でトランス特性を測定しているが，系統的な整理がなされておらず，また後から我々が整理できるようなデータとなっていない．そこでこの章では，積層圧電体の特性に関して系統的な考察を行なうことを目的とする．

6.2 積層と比誘電率の関係

6.2.1 はじめに

積層圧電体を製造する場合，内部電極として使用出来るのは融点や耐酸化性の問題で Pt, Ag-Pt, Ag-Pd のいずれかに限られる．民生用として使用される圧電トランスの場合は，更にコスト的な観点から出来るだけ Pd 量を減らした Ag-Pd にほぼ限定される．Ag は，第 3 章でも述べたように PZT 系圧電体に混合すると焼結性や圧電特性を変化させる [7~10] ので，電極として用いた場合にも拡散によって電極近傍の PZT と反応を起こすことは容易に予想できる．そこで本節では Ag-Pd 電極の影響について検証し，考察することを目的とした．

6.2.2 実験方針

Ag-Pd 導体を内装した積層圧電素子を作り，内部の電極間距離を変化させることで圧電素地全体に対する内部導体の影響量を変化させる．Ag や Pd が圧電素地に拡散して特性に変化を与えるとすれば，内部の電極間距離の変化と比誘電率との間に何らかの相関が発生するであろう．更に，厚みを変えた単板の試料を用いることで，厚みと比誘電率の関係が本当に無関係であるかどうかを確認するとともに，電極材料を通常用いられる焼き付けタイプの Ag と，拡散の影響がないスパッタによる Au でもその影響を調べる．

6.2.3 実験方法

通常の固相反応法によって，第 4 章で用いた材料 D：PZT-PMN 系材料 $37.5\text{Pb}_{0.926}\text{Sr}_{0.049}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 62.5\text{Pb}_{0.926}\text{Sr}_{0.049}(\text{Zr}_{0.41}\text{Ti}_{0.59})\text{O}_3 + 1.25\text{mol}\%\text{PbO} + 1.25\text{mol}\%\text{Ag}$ を合成し，ドクターブレード法により厚み 130 μm のシートとした．

このシートの片面に自製の Ag-Pd ペースト (Ag/Pd=70/30, mass 比) を印刷, 乾燥したものと, 何も印刷していないシートを積層・熱圧着した. 内訳は, 全層に内部電極を入れて 11 シート積層したもの, 2 層に 1 層内部電極を入れて 10 シート積層したもの, 4 層に 1 層内部電極を入れて 12 シート積層したものの 3 種類を作った (Table.6-1). なお, 内部電極は, 後で層間接続導体を形成した時に隔層で接続出来るようなパターンを形成しておいた. また, 内部導体を全く入れずに, シートを 1, 2, 4, 8 枚積層・プレスした試料も作製した (Table.6-2). この積層体からパンチ&ダイを用いて直径 20mm のペレットを打ち抜き, アルミナの匣鉢を用いて 1100°C で焼成した. 電極を入れずに作った素子の厚みを測定し, 積層数で割ることにより求めた焼成後のシート一枚あたりの厚みは 90 μm であった. これらの素子の両面, および内部電極がある素子の半分には層間接続する位置に外部 Ag 電極ペーストを印刷し, ベルト焼成炉を用いてトップ温度 700°C $\times$ 10 分で焼き付けた. なお, 内部電極を入れなかった素子のみ, 両面に Au をスパッタでつけた試料も作製した. 分極は, 80°C のシリコンオイル中で 2MV/m の電界強度で 10min 行なった. 内部電極を入れ, かつその内部電極間の接続導体を形成しなかった試料の場合は, 全体の厚さに対して 2MV/m の電界とした.

比誘電率は, ヒューレットパッカード社製インピーダンス・ゲイン・フェイズ・アナライザ 4194A を用い, 入力電圧 1V, 掃引周波数 1kHz で測定した静電容量より, 試料の表面積, 積層数, 電極間距離を用いて算出した. なお積層素子の場合, 層間接続した素子は各層が並列に接続された状態として, 層間接続しなかった素子は直列接続された状態として (即ち, 内部電極が無いものとして) 計算した. これらの素子の一例を Fig. 6-1 に示す.

6.2.4 結果および考察

比誘電率の結果を Fig.6-2 に示す. 並列接続試料のデータでみると, 電極間距離によって比誘電率に変化があることが明らかである. 直列接続の場合, 層間に存在する内部電極の頻度が増えていると考えてよいが, その状態で比誘電率が変化しているので, 素地の比誘電率が変化している (内部電極層数が増えると比誘電率が低下) と考えられる. この現象は, Ag, Pd が拡散して圧電体素地の比誘電率を変化させている可能性を示唆するが, HARADA ら [11] のいう “内部電極と圧電体素地の熱膨張率ミスマッチによる比誘電率変化” が原因とも考えられる. 即ち, 高温 (1100°C) で圧電体素地と同時に焼成された内部電極は, 降温段階で圧電体素地より大きく収縮しようとし, 結果として圧電体素地の 1, 2 方向 (電極と平行な方向) に圧縮を, 3 方向 (電極と垂直な方向) に引張りの残留応力を発生させる. この影響で内部電極付近の比誘電率が低下する, という説である. 彼らの測定では, スパッタの Au/Ti 電極では 8000 であった比誘電率が焼き付け型の Ag では 1000 まで低下し, 逆に電気機械結合係数では前者が 0.53 であったのに対し後者は 0.61

まで向上している。

しかしながら、100℃程度までしか圧電素地の温度が上昇しないために拡散や熱膨張差による応力発生がほとんどないと考えられるスパッタ Au 電極の場合も、内部 Ag 電極同時焼成試料と電極間距離に対して同じ傾きで変化している。このことは、電極間距離の変化による比誘電率の変化は Ag や Pd の拡散による組成変化でも、残留応力によるものでもないことを示唆する。また、第 3 章の Fig.3-6 に示したように PZT 系圧電材料への Ag 添加では比誘電率は高い方にシフトしており、Ag の拡散で比誘電率が大きく低下することは考えにくい。また、本測定は交流 (1V) で行なっているため、Ag のマイグレーションも起こらないと考えられる。

STUMPE ら [12] は、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 単結晶の散漫転移温度近傍での誘電率を周波数(10kHz~10MHz)、試料厚さ及び電極を種々変えて測定し、誘電率のピーク値は試料が厚いほど大きく、Ag 塗膜電極より Au 接触電極の方が大きいことを報告している。この試料の比誘電率は低温側で試料の厚さを増すと $\tan \delta$ が増加し高温側では減少することから、電極と試料との接触層が存在し、高温では損失層として働き低温では絶縁層に近くなることが原因ではないかと結論している。しかしながら本研究で観察された現象はいずれの場合も室温で発生しており、STUMPE らのこのような原因とは考えられない。また、SUCHANICZ ら [13] は Ag 電極系を付けて試料の厚み d を変えて誘電率 ϵ を測定し、 $1/d$ と $1/\epsilon r$ との間に直線関係があることを突き止めているが、その理由に関しては明らかにしていない。ちなみに Fig.6-2 に示した並列接続試料のデータを $1/d$ と $1/\epsilon r$ とでプロットするとほぼ直線に乗るが、内層電極を直列接続とした試料のデータが変化することを説明できない。

以上は未分極の状態で観察された現象であり、分極の影響は考えなくても良いが、分極の影響も以下の別の要因として考えなくてはならない。並列接続で分極した素子の各層の接続電極を取り去り、直列接続として比誘電率を測定した結果を Fig.6-3 に示す。この場合は比誘電率が大きく低下している。並列接続で分極したために内部の分極が見かけ上打ち消し合い、未分極試料のように振舞っているためと推測できるが、同時に示した分極前のデータとは若干異なっており、他にも影響を与えている要因の存在が示唆される。

6.2.5 まとめ

本実験では、

- (1) 電極間距離による比誘電率への影響はあるが、
 - (2) その影響は内部 Ag-Pd 電極の拡散によるものではない
- と結論した。しかしながら、その影響が何に起因するものであるかを明らかにすることは出来なかった。

6.3 焼成雰囲気が電極に及ぼす影響

6.3.1 はじめに

前節では、電極間距離による比誘電率への影響について、同時焼成した Ag-Pd 電極の影響ではないと結論したが、それに代わる原因を特定することは出来なかった。そこで視点を変え、比誘電率の変化は、内部電極の特性が変化したために起きた見掛け上の変化ではないか、と考えてみた。積層型圧電トランスを試作する時に、1 次側を見分け易くするために内部電極ペーストで素子表面に小さい●マークを印刷しているが、匣の蓋の隙間が開いている場合と閉じている場合で●マークの光沢が異なった経験があった。積層圧電体を作る場合、圧電体粉末とシート成形用有機バインダを混ぜてシートを引いており、脱バインダというところの方ばかり注目されがちである。しかしながら、実は Ag-Pd 導体もかなりの量の有機バインダを含んでおり、こちらの分解による雰囲気の影響も無視出来ない。むしろ、本研究ではシート成形用バインダとして分解し易いアクリル系バインダを用いているのに対して、Ag-Pd ペースト用バインダは印刷性などの点で分解しにくいセルロース系を用いており、導体への影響が無視出来ないと考えられる。

そこで本節では、焼成雰囲気が内部導体に与える影響について調べ、前節で特定できなかった積層と比誘電率への影響に関する知見を得ることを目的とした。

6.3.2 実験

6.3.2.1 匣内位置による内部電極の抵抗値への影響

内部に Ag-Pd 導体 (Ag/Pd=70/30) を線状に印刷し、積層した PZT 系圧電体グリーンシートを Fig.6-4 に示すように蓋付き匣内に配置し、周囲に雰囲気形成用のとも粉 (グリーンシートと同組成の粉末) を配置し、蓋を少しずらして脱脂ガスが抜け易いようにし、Fig.6-4 右下のような焼成プロファイルで脱脂～焼成を連続して行なった。その後、A1～E2 で示した匣内の位置に対応した内部電極の内部電極のシート抵抗を測定した。

6.3.3.2 雰囲気による内部電極微構造への影響

焼成雰囲気の影響を調べるために、雰囲気形成材料や匣の隙間などを変更し、Fig.6-5 のように 6 種類の方法で焼成し、内部抵抗のシート抵抗を測定した。また、シート表面に同一の Ag-Pd 導体ペーストを印刷し、その上にシート積層体を載せて擬似的に積層体内部の状態を作り出して焼成し、焼成後に乗せた積層体を外して SEM にて観察した。

6.3.3 結果および考察

6.3.3.1 匣内位置による内部電極の抵抗値への影響

匣内位置による内部電極のシート抵抗値を Table.6-3 に示す。明らかに匣内の位置によってシート抵抗に差があり、匣の中心部に近いほど抵抗値が高い。この原因

として考えられるのは、① 焼成炉が匣の外側から加熱するタイプであるため、匣の内部ほど温度が低く Ag-Pd の焼結が不充分になり、抵抗値が高い。② 匣内部ほど脱脂ガスが溜り易いので還元雰囲気になり易く、Pb が蒸発して Ag-Pd 中に溶け込んで Ag-Pd の融点が低下し、半溶融状態となって抵抗値が上昇した、③ 匣内部ほど脱脂ガスが溜り易いので還元雰囲気になり易く、Pb が A サイトから蒸発して抜けたため内部電極の Ag が A サイトに流出し、電極内の Ag が足らなくなって抵抗値が上昇した、のいずれかであろう。

6.3.3.2 雰囲気による内部電極微構造への影響

焼成方法（雰囲気）によるシート抵抗の変化を Table.6-4 に示す。焼成雰囲気によってシート抵抗が大幅に異なることがわかる。雰囲気形成粉末を入れずに匣に隙間を開けた A および焼成中に酸素を発生する Pb_3O_4 のみとした F のシート抵抗値が低く、F に酸素を奪う炭素を加えたものでは低いもの、高いもののバラツキが発生した。これ以外ではいずれもシート抵抗が異常に高く、導体とは言い難いほどの抵抗値となった。それぞれの導体の SEM 写真を Fig.6-6, 6-7 に示す。低倍率では導体の違いがはっきりわからないが、拡大した Fig.6-7 では端部の違いが明らかに判別できる。抵抗値が低かった A と F では表面張力の影響と見られる“玉”が少ないのに対して抵抗が異常に高かった B, C, E では表面張力の影響と見られる“玉”が多い。ばらつきのあった D ではそれらの中間的な様子である。すなわちこの結果から、Ag-Pd 導体抵抗の異常な上昇は還元雰囲気によって Pb が揮発して Ag-Pd 中に溶け込み、Ag-Pd 導体の融点を低下させたために本来溶融しない温度であるにもかかわらず導体が半溶融状態となり、表面張力が上がって導体が“玉状”になろうとしたために導体の接触部分の面積が減少して抵抗値の異常上昇を招いたと結論できる。

6.3.3.3 積層と比誘電率の変化の考察

以上のことから、6.2 節の積層と比誘電率の変化をある程度説明できる。すなわち、実際の積層体においては、同一素子でも表面付近と内部とで脱脂のされ方が異なると考えられる。内部の数層かの電極のうち、中央部ではほぼ“絶縁体”に近い状態となっており導体としての役割を果たしていないと考え、並列接続した場合に全体の静電容量が低く測定されるのは当然である。これを直列接続で測定すると、内部電極の導体としての機能は必要ないため高い静電容量が得られる。しかしそうはいっても、完全に影響がない訳ではなく、絶縁体＝誘電体として機能してしまうため、導体の挿入間隔の違いによって直列接続でも静電容量に差が出ると考えられる。静電容量の高い PZT 相に静電容量の低い相が存在すると、印加された電圧はそちらに多く集中することになるために見かけ上全体の静電容量が低下するためである。

6.3.4 焼成雰囲気が電極の特性に及ぼす影響のまとめ

- 1) 同一匣内でも、試料の位置による内部導体抵抗が異なる。これは温度分布による内部導体の焼結状態の差か、雰囲気の違いによる内部導体の組織の差と考えられた。
- 2) 焼成雰囲気を変化させることにより得られた試料の測定、観察から、還元雰囲気で焼成した場合に内部 Ag-Pd 電極は揮発した Pb が溶け込む影響で融点が低下し、抵抗値が異常に上昇することを見出した。
- 3) この現象によって積層状態の変化による比誘電率の変化を説明できた。

6.3 積層数がトランス特性に与える影響

6.3.1 はじめに

圧電トランスの昇圧比の式 (1-1) には、1 次側電極間距離という意味での素子厚みの項が入っているが、積層型圧電トランスの場合これは 1 層厚みに相当する。即ち、積層体としての全体厚さは昇圧比の計算式では考慮されていない。そこで本節では、1 層厚みを変えずに積層数を変化させることで素子の全体厚みを変え、昇圧比への素子厚み（積層数）の寄与を調べることにした。また、効率の代替特性として、素子の発熱（温度上昇）も測定し、一定負荷に対する素子の実力を調べた。

6.3.2 実験方法

焼成後に厚みが約 78 μm となる材料 A のシートを用い、9 層、19 層、27 層の素子を各々 3 本ずつ作製した。各素子の寸法は $32^l \times 4^w \text{ mm}$ とし、負荷抵抗として 50k Ω を接続した時の共振時における昇圧比と温度上昇値を 1W、2W および 4W の出力で駆動させた場合について測定した。

6.3.3 結果および考察

Fig.6-8 に積層数と昇圧比の関係を示す。なお、積層数 9 層の素子は、4W の出力に耐えきれず、発熱して暴走したのでデータは測定できなかった。積層数が増すに従い、昇圧比が増加している。1~4W の範囲では、出力に影響されずにほぼ同様な傾きである。これら全てのデータを用いて曲線回帰したところ、

$$Y = 11.111 \times \sqrt{X - 7.018} + 31.827$$

という式に $R^2 = 0.972$ という高い信頼率で回帰したが、全てのデータ（11 点）を用いたとはいえ横軸はほぼ 3 点であるため信憑性は薄い。積層数が 7 層未満の取扱いも不明である。猪ら [14] は、シミュレーションの結果、積層数が多くなると昇圧比が高くなることを示しているが、積層数が多い場合には 1 層が負担すべき出力が少なくなり、無理が掛かからないため余裕が生じて昇圧比が高くなるのであろう。熊坂ら [15] は積層数が増えると Q_m が低下すると述べており、本研究でも第 4 章において同様の結果を得ているが、積層数の増加による Q_m の低下は、昇圧比に大

きな影響を及ぼさないと考えられる。

Fig.6-9 に温度上昇と積層数の関係を示す。積層数が増すに従い、温度上昇は低く抑えられている。これは、圧電素子の単位体積あたりで無理なく出力可能な電力が限られていると考えれば理解でき、上で述べたような昇圧比の変化も説明できる。

6.3.4 積層数がトランス特性に与える影響のまとめ

- 1) 積層数の増加によって昇圧比が増加し、発熱による素子の温度上昇は低下した。これは余裕率の増加によると考えられる。
- 2) 積層数の増加による Q_m の低下の影響は大きくなかった。

6.4 素子の外形がトランス特性に与える影響

6.4.1 はじめに

素子の長さの項は昇圧比の式に与えられているが、幅の項はない。しかし前節で考察したように、圧素子の単位体積あたりで無理なく出力可能な電力が限られているとすれば、当然昇圧比や温度上昇に影響するはずである。豊田ら [16] は、素子の幅が増えると効率が若干増加し、昇圧比は減少すると報告しているが、系統的な整理はされていない。そこで、素子の幅と長さを同時に変えて昇圧比および温度上昇に対するその影響を調べるとともに、幅／長さ比という見方で温度上昇データを整理し、考察する。

6.4.2 実験方法

積層数を 19 層とし、32, 48, 64mm と 3 種類の素子長さ、4, 6, 8mm と 3 種類の素子幅の合わせて 9 種類の試料を作り、2 次側に負荷抵抗 50k Ω を接続して昇圧比および温度上昇を測定した。

6.4.3 結果および考察

Fig.6-10 に昇圧比を、Fig.6-11 に温度上昇をそれぞれ示す。素子が長いほど昇圧比が高くなることは (1-1) 式より理解出来るが、やはり積層数と同じく幅が増えても昇圧比は高くなる。しかし、積層数（全体厚）の場合、19 層－4mm 幅素子の昇圧比が約 72 倍程度であり、先に算出した回帰式で積層数を倍の 38 層にした時には 94 倍程度の昇圧比が予測出来るのに対して、幅が倍の 8mm のときには 82 倍程度にしかない。即ち、単に体積さえ同じであれば良い、というものではなく、幅と長さの厚みのそれぞれが互いに影響を及ぼしあっていると考える必要がある。幅 4mm、長さ 64mm の昇圧比が長さ 48mm の場合より小さくなっているが、これは発熱によって昇圧比の上昇が妨げられたものと考えて良い。Fig.6-11 から、この素子の発熱が異常に大きいことがわかる。発熱に関しては、このグラフでは整理が付きにくいので横軸を幅／長さ比として出力 4W のデータを整理してみた結果を

Fig.6-12 に示す．きれいに曲線状に配列したため指数回帰してみたところ，

$$\Delta T = 0.1221 \times (w/L)^{-2.098}$$

という実験式が $R^2=0.919$ で得られた．

2W のデータの回帰式は

$$\Delta T = 0.1113 \times (w/L)^{-1.7725} \quad (R^2 = 0.9237)$$

1W のデータの回帰式は

$$\Delta T = 0.1035 \times (w/L)^{-1.2032} \quad (R^2 = 0.8333)$$

であり，係数部分と出力値，指数部分と出力値の間に相関がありそうである．そこでこれらをプロットしてみると，Fig.6-13 にプロットした係数部分では

$C = 0.0061 P - 0.0981$ という直線回帰が $R^2 = 0.9906$ という高い信頼性で得られ，Fig.6-14 にプロットした指数部分では

$\phi = 0.6455 \ln(P) - 1.2438$ という対数回帰式が $R^2 = 0.9759$ という信頼性で得られた．これらの式が意味するところは不明であるが，出力値を P としたとき，実験の範囲内では温度上昇値 ΔT は

$$\Delta T = (0.0061P - 0.0981) \times (w/L)^{0.6455 \ln(P) - 1.2438}$$

によって計算できる．指数部分は，電力 P が 6.8W 以下の場合は負であるが，それ以上で正になった場合にも本実験式が適用出来るかどうかは確認が必要であろう．

小玉は λ モード駆動の場合について w/L が 0.25 近辺が昇圧比が高いと報告している [17] が，温度上昇に関しては触れられておらず，この関係を明らかにしたのは本研究が初めてである．

6.4.4 素子の外形がトランス特性に与える影響のまとめ

1) 積層型圧電トランス素子の幅／長さ比は実験の範囲（0.0625～0.25）で大きくなるほど昇圧比が増加し，温度上昇が低下した．

2) この幅／長さ比と温度上昇の関係は実験式

$$\Delta T = (0.0061P - 0.0981) \times (w/L)^{0.6455 \ln(P) - 1.2438}$$

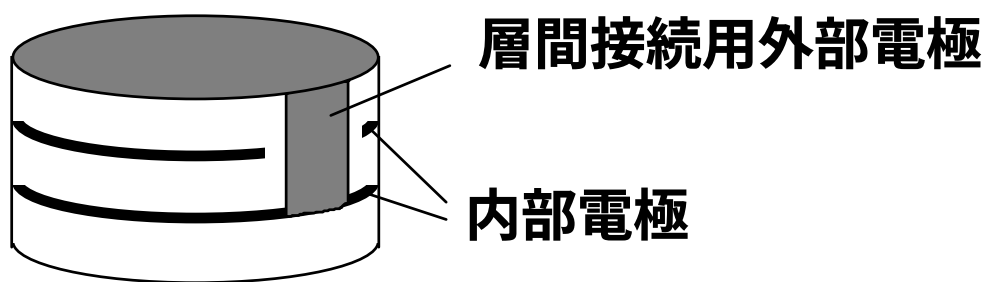
で近似的に求めることが出来る．

6.5 第 6 章のまとめ

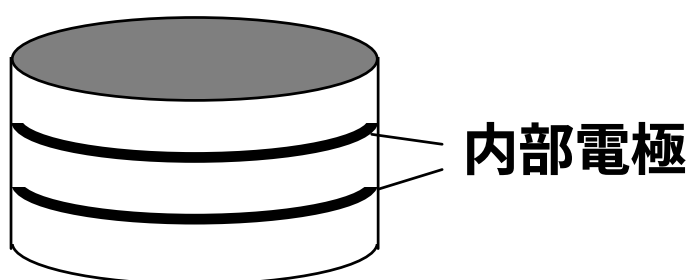
内部電極間の距離が変化すると比誘電率が変化することを見出し，その原因は電極材料である Ag や Pd の拡散ではなく，焼成雰囲気によって内部電極の一部が誘電率の低い絶縁体となってしまうためであることを示した．また単板圧電トランスを用いた研究において小玉 [17] が報告した，“幅／長さ比と昇圧比は関係があり， λ モードでは幅／長さ比＝0.25 で極大値を取る”という結果を積層圧電トランスにおいても追認するとともに，幅と長さの比によって効率も変化することを示し，実験式を提唱した．

第6章参考文献

- [1] 斎藤, 電子科学, [6] (1980) 67
- [2] 小玉, エレクトロニク・セラミクス, [7] (1971) 397
- [3] 和田, 荻原, 日本シミュレーション学会第 14 回シミュレーション・テクノロジー・コンファレンス, Sess.1-3, (1995) 35
- [4] 佐藤, 塩谷, 熊坂, 若生, 布田, 猪, Tokin Technical Review, 22 (1995) 75
- [5] LI LONG TU, DENG WEITI, CHAI JINGHE, GUI ZHILUN and ZHANG XIAOWEN, Ferroelectrics, 101 (1990) 193
- [6] LI LONG TU and DENG WEI TI, Electronic Components Conference 37th ,(1987) 623
- [7] HWANG H J, 砥綿, 淡野, 安岡, 山東, 鳥山, 新原, 名古屋工業技術研究所報告 46[11/12] (1997) 485
- [8] HAMMER M, MONTY C, ENDRISS A, HOFFMANN M J, J. Am. Ceram. Soc., 81 [3] (1998) 721
- [9] ENDRISS A, HAMMER M, HOFFMANN M J; KOLLECK, J. Eur. Ceram. Soc., 19 [6/7] (1999) 1229
- [10] 熊坂, 小野, 勝野, 布田, 吉田, 電気通信学会技術研究報告, US95-21, EMD95-17, CPM95-29 (1995) 9
- [11] HARADA K, SHIMANUKI S, SAITOH S, YAMASHITA Y, 日本セラミックス協会学術論文誌 106 [1] (1998) 116
- [12] STUMPE R, WAGNER D, BAEUERLE D and HAGEMANNH J, Ferroelectr. Lett. Sect., 4 [5/6] (1985) 143
- [13] SUCHANICZ J, KUS C and MOLAK A, Ferroelectrics, 177 [3/4] (1996) 201
- [14] 猪, エレクトロニク・セラミクス 26 (126) (1995) 55
- [15] 熊坂, 小野, 勝野, 布田, 吉田, 電気通信学会技術研究報告, US95-21, EMD95-17, CPM95-29 (1995) 9
- [16] 豊田, 鹿井, Proceedings of Sony Research Forum, (1995) 566
- [17] 小玉, エレクトロニク・セラミクス, [7] (1971) 397



(a) 並列接続



(b) 直列接続

Fig.6-1 並列接続と直列接続のイメージ図

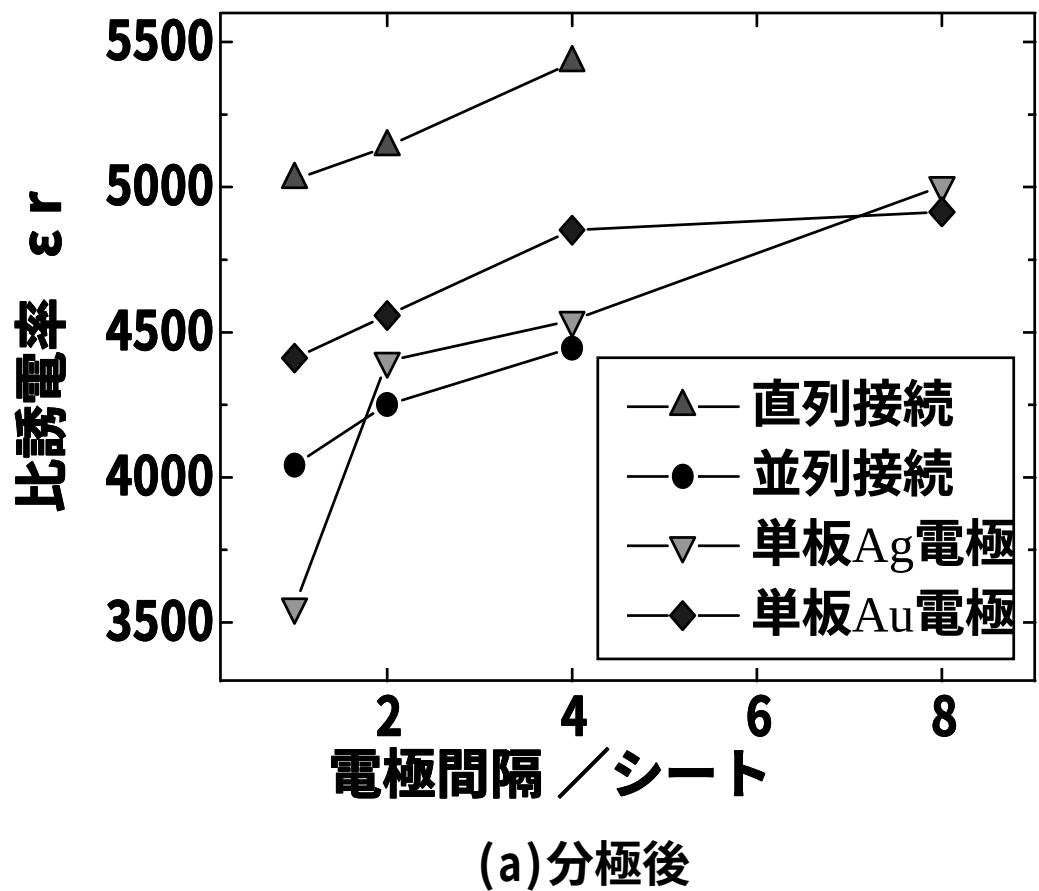
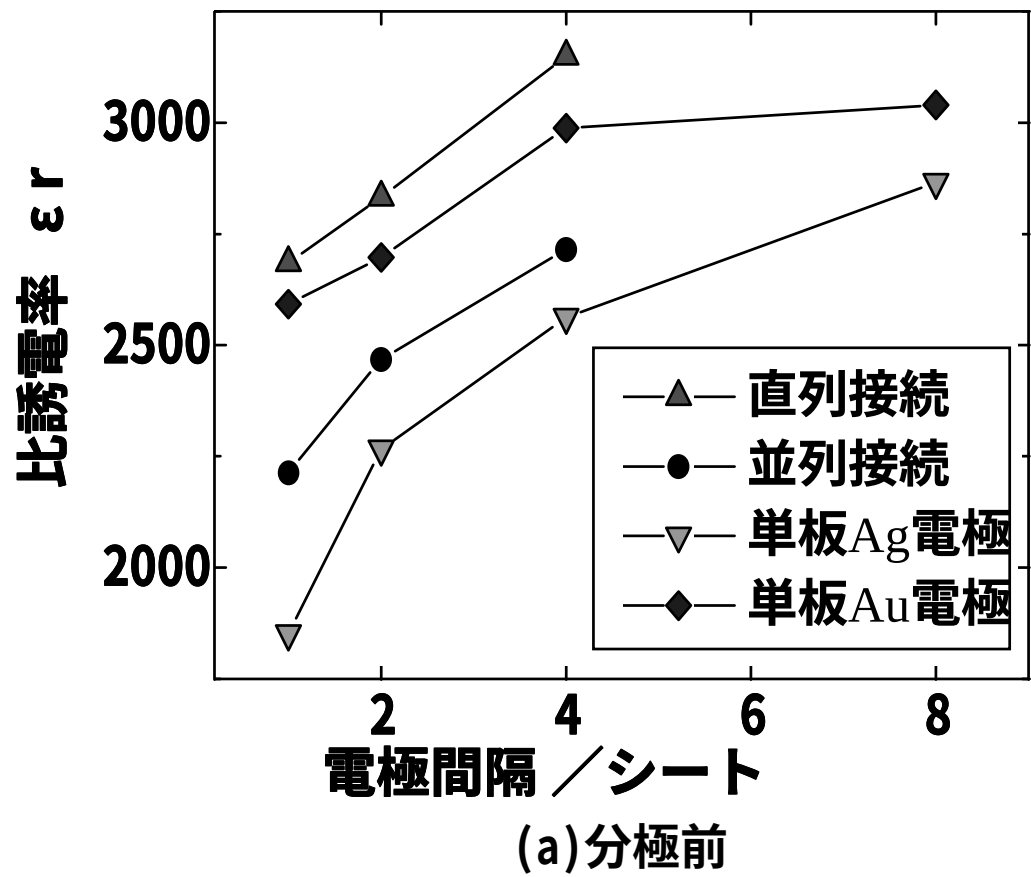


Fig.6-2 内部電極間隔と比誘電率の関係

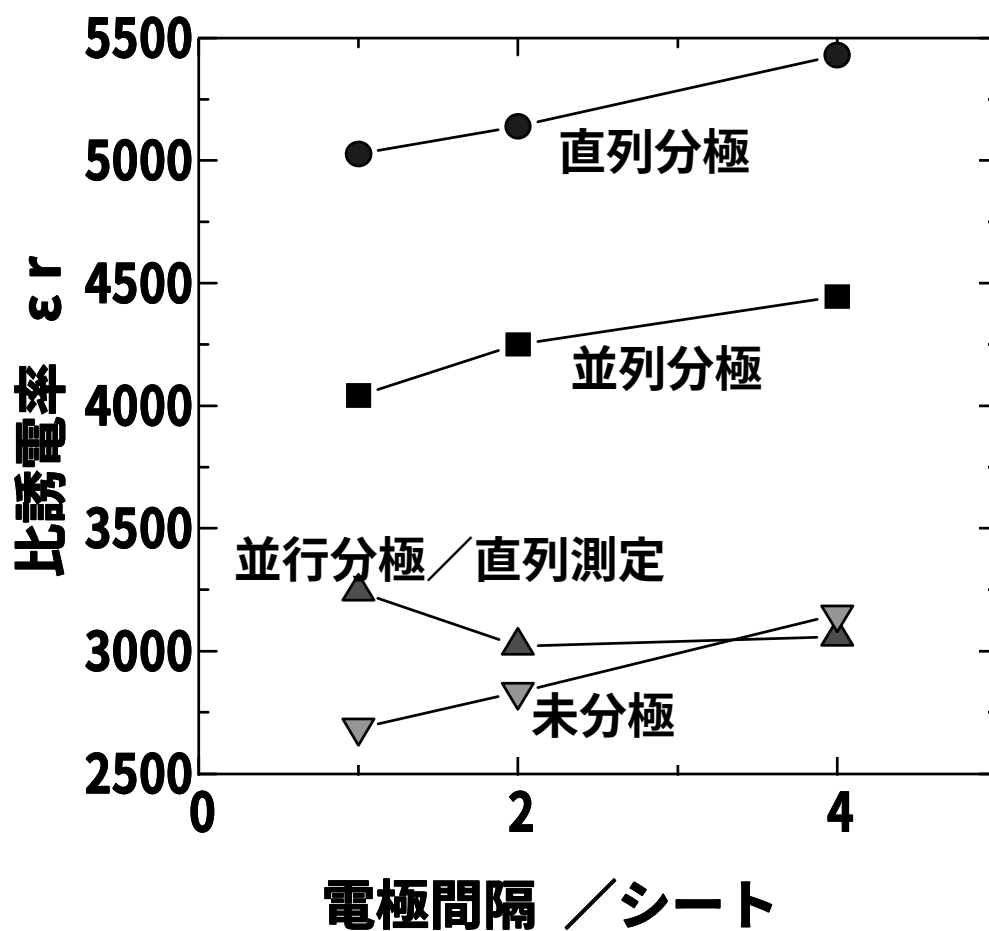


Fig.6-3 内部電極の間隔と比誘電率の関係．▲は並列接続で分極したのち層間接続導体を外して直列接続として測定した比誘電率．

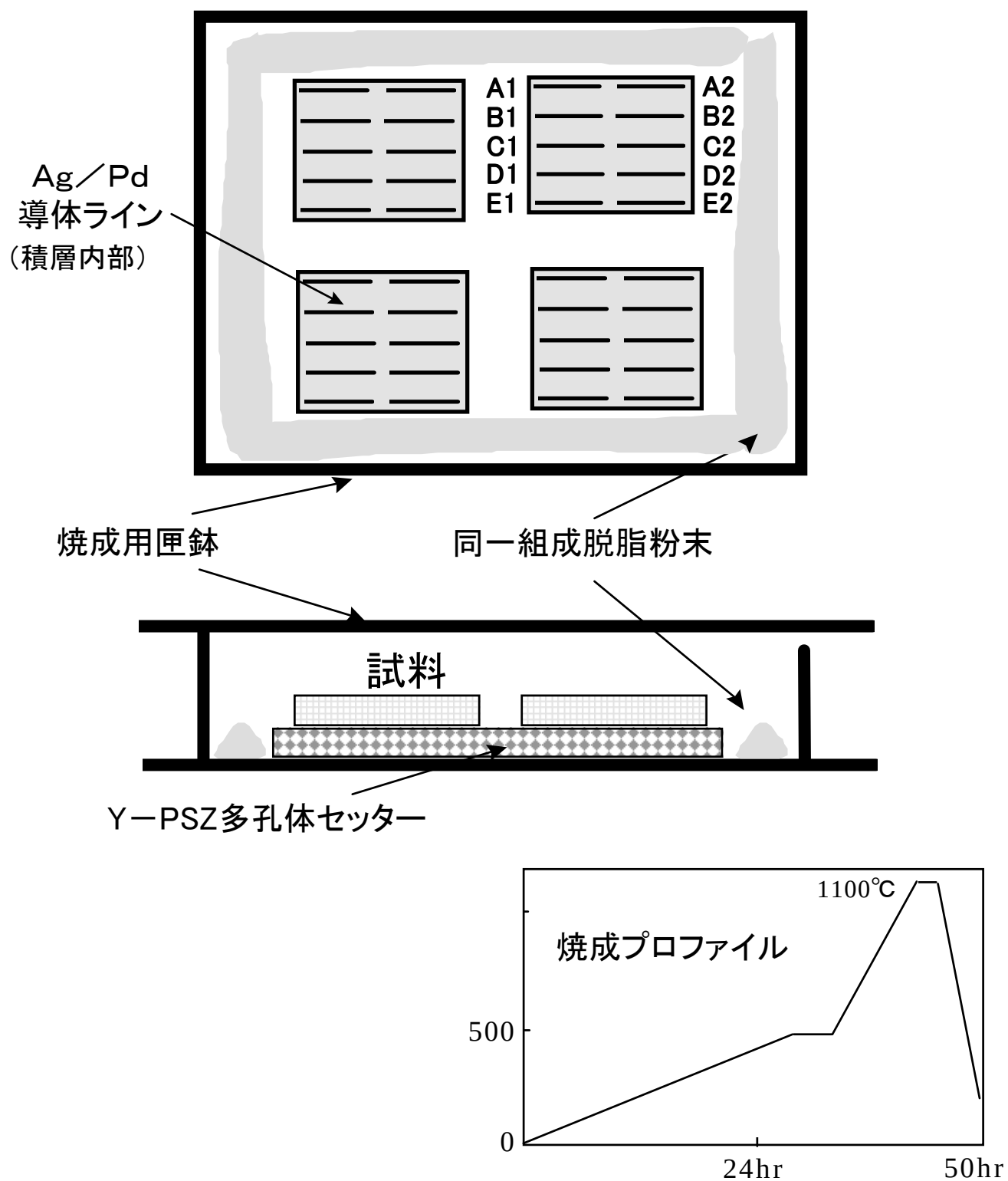


Fig.6-4 焼成位置の影響を調べる実験の焼成方法．A1～E2までの記号は積層体内部に形成した内部電極の位置を示す．

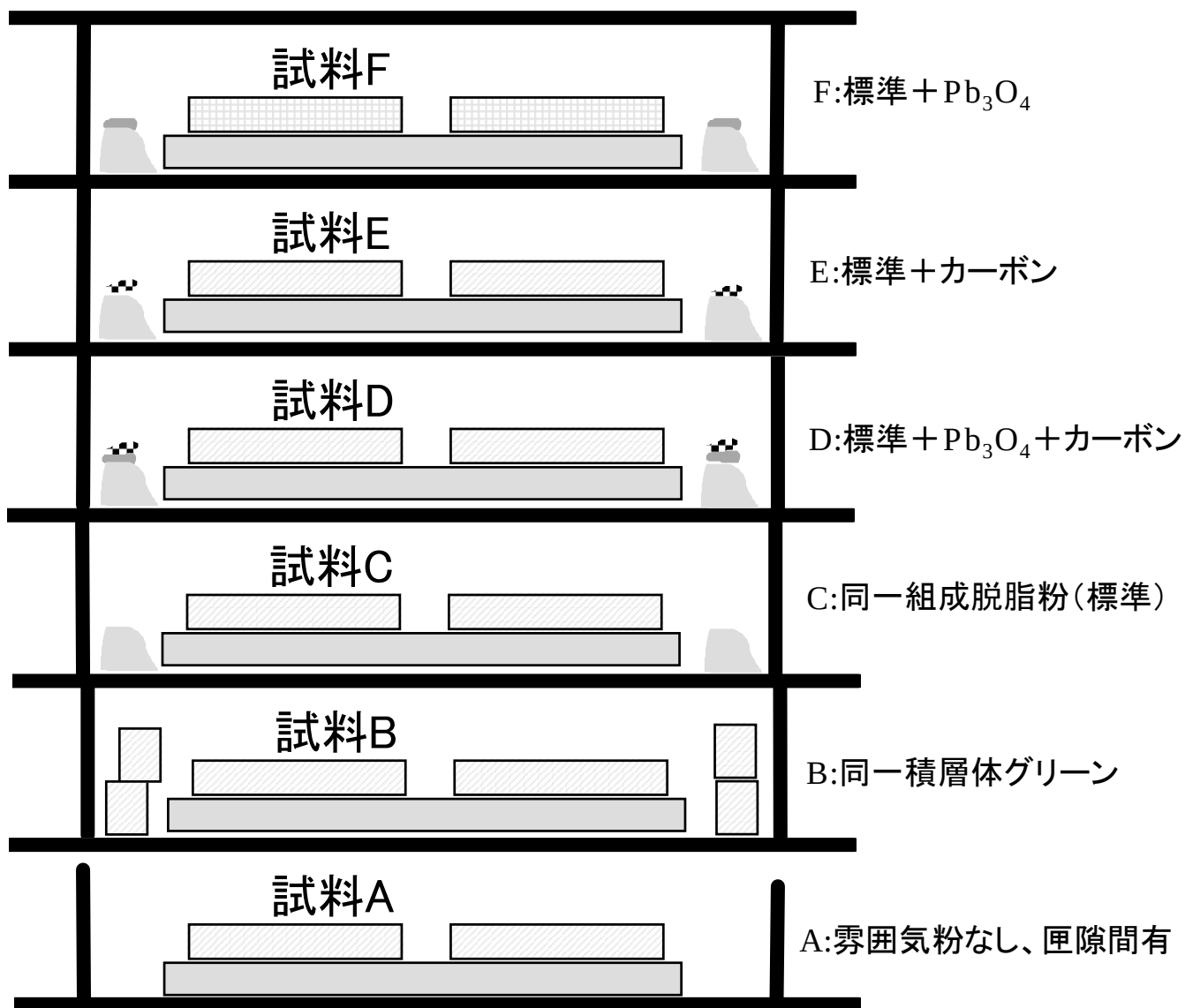
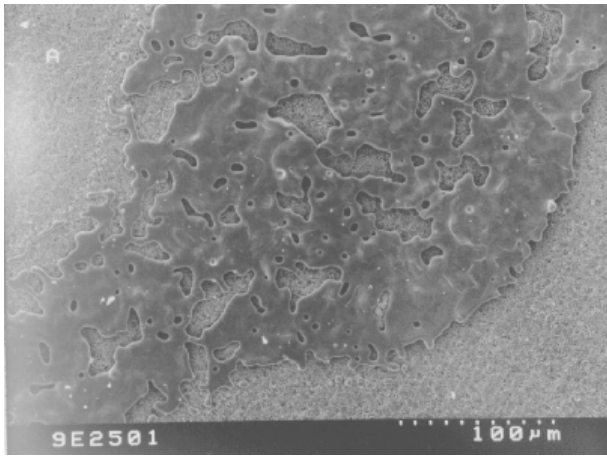
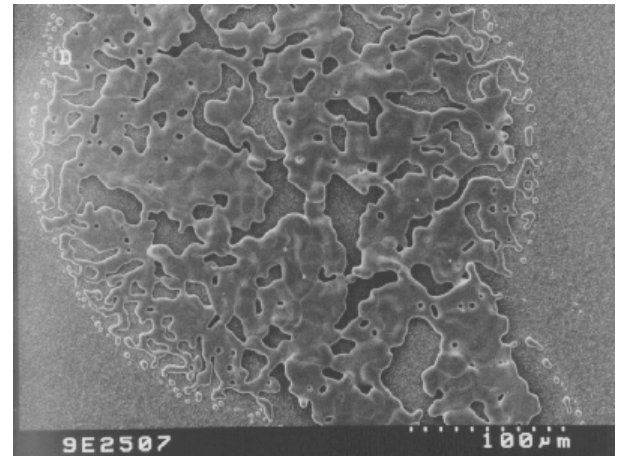


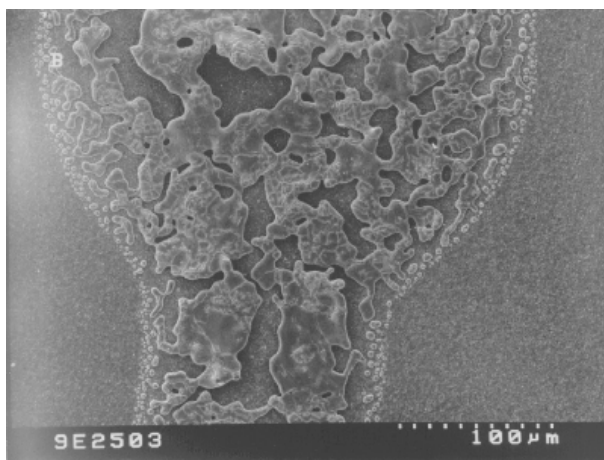
Fig.6-5 焼成雰囲気の影響を調べる実験の焼成方法.



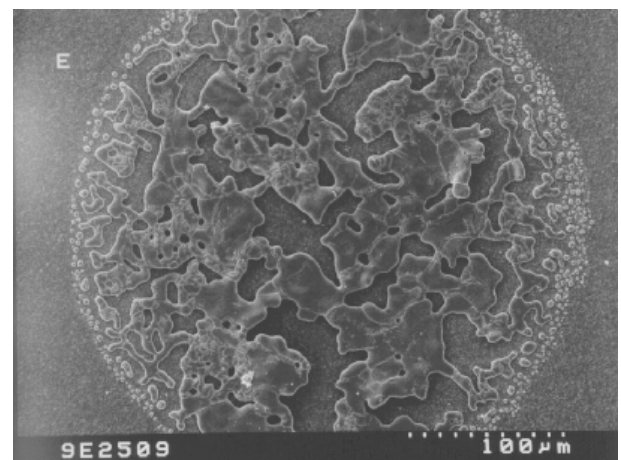
A: 雰囲気粉なし



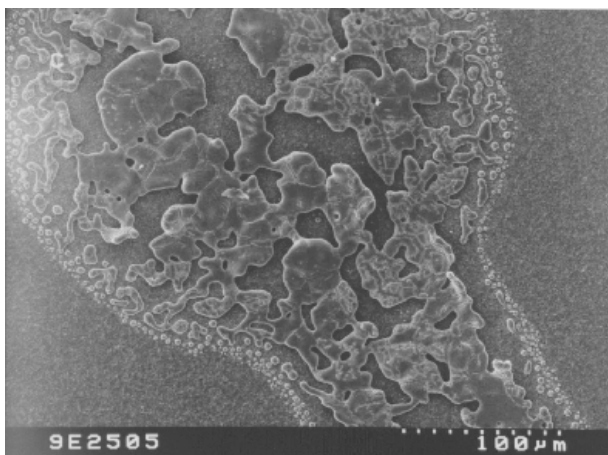
D: 同一脱脂粉 + Pb_3O_4 + 炭素



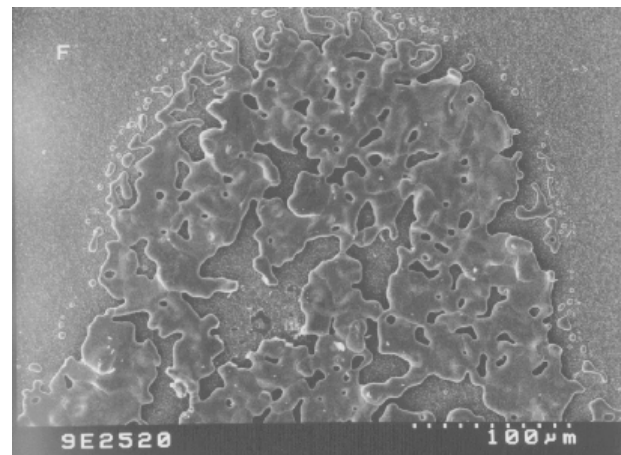
B: 同一積層体



E: 同一脱脂粉 + 炭素



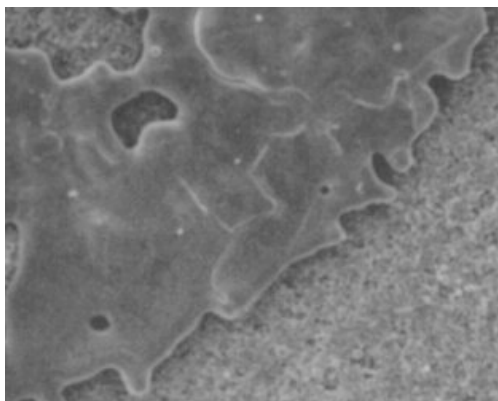
C: 同一脱脂粉



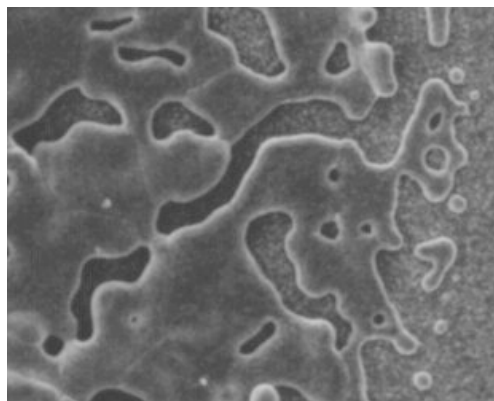
F: 同一脱脂粉 + Pb_3O_4

100 μm

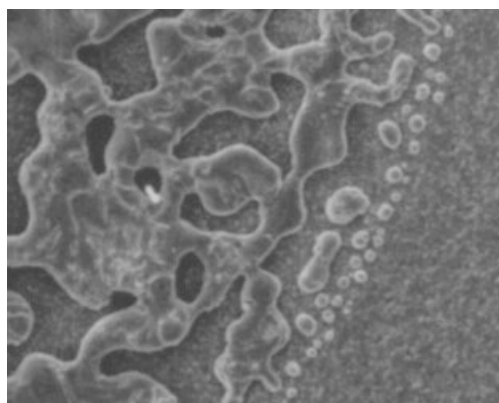
Fig.6-6 焼成雰囲気によるAg-Pd導体のSEM写真．一見すると同様に見える．



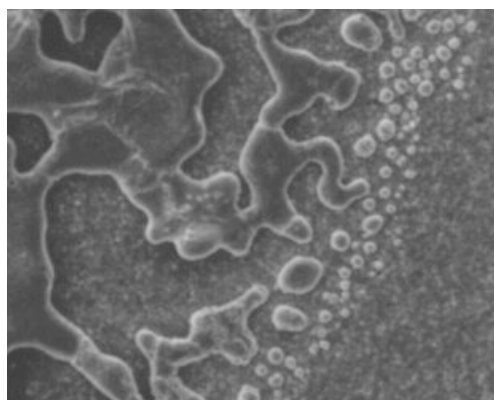
A: 雰囲気粉なし



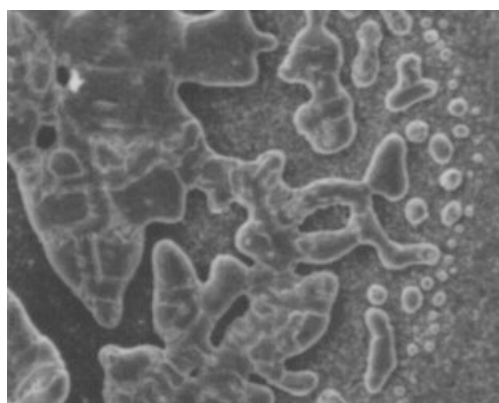
D: 同一脱脂粉 + Pb_3O_4 + 炭素



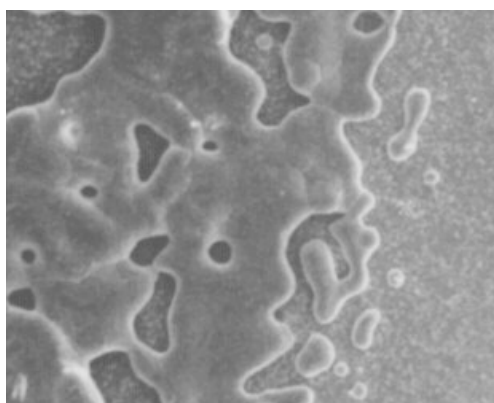
B: 同一積層体



E: 同一脱脂粉 + 炭素



C: 同一脱脂粉



F: 同一脱脂粉 + Pb_3O_4

30 μm

Fig.6-7 焼成雰囲気によるAg-Pd導体のSEM写真． Fig.6-6の端部を拡大したもの．表面張力の違いが観察できる．

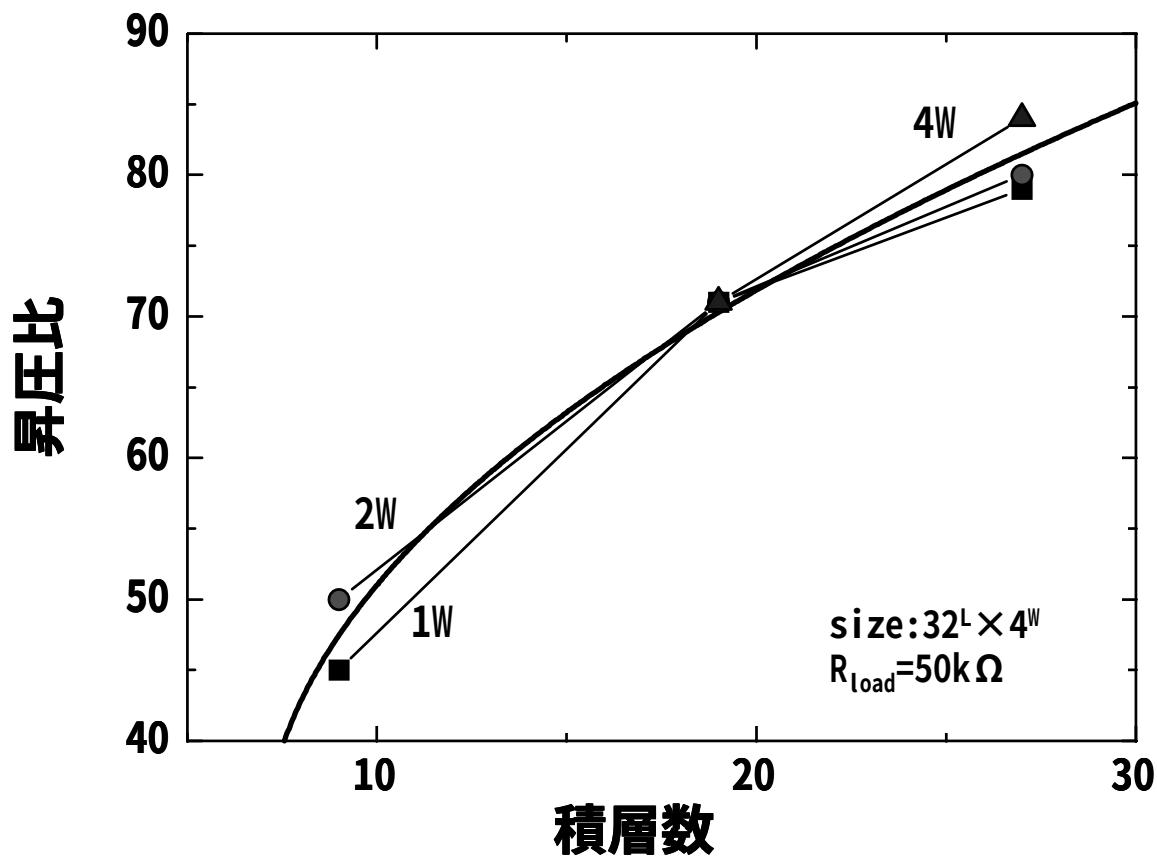


Fig.6-8 積層数と昇圧比の関係．4Wでは10層素子は熱暴走したため測定不能．

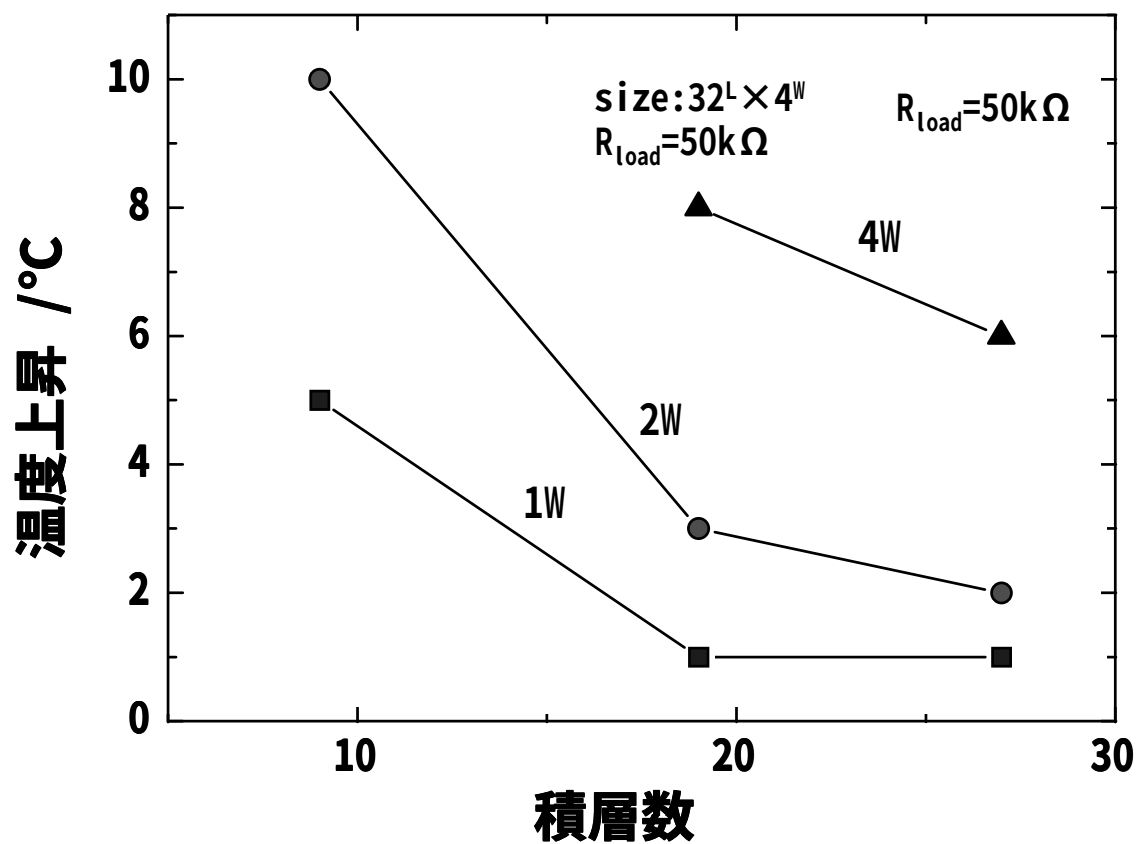


Fig.6-9 積層数と温度上昇の関係．

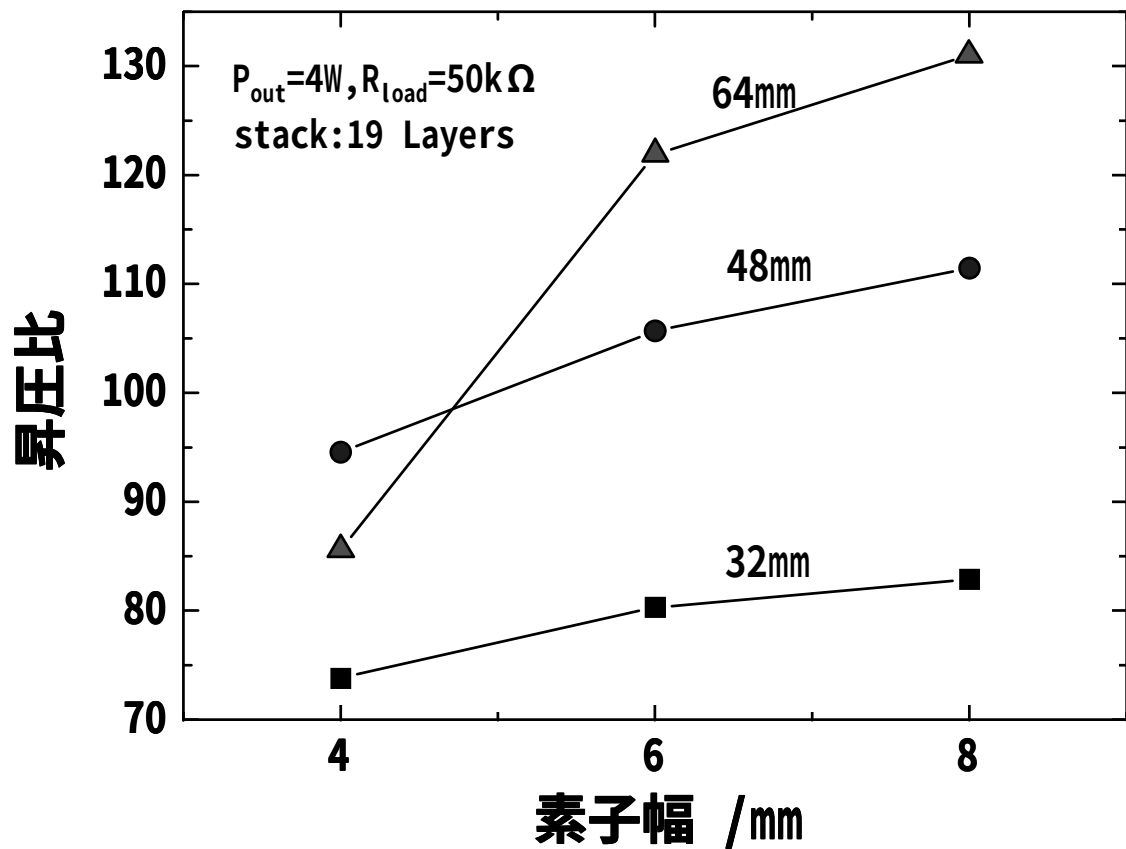


Fig.6-10 素子の幅と昇圧比の関係．

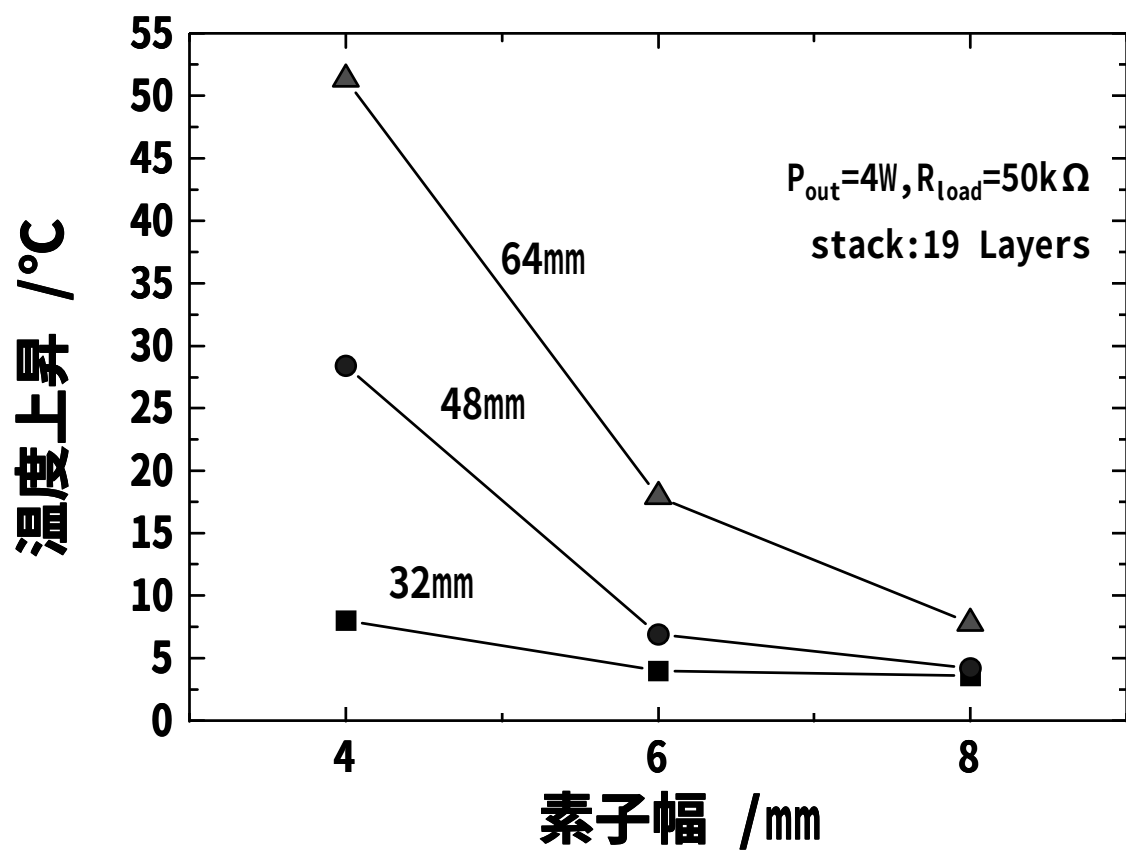


Fig.6-11 素子の幅と温度上昇との関係．

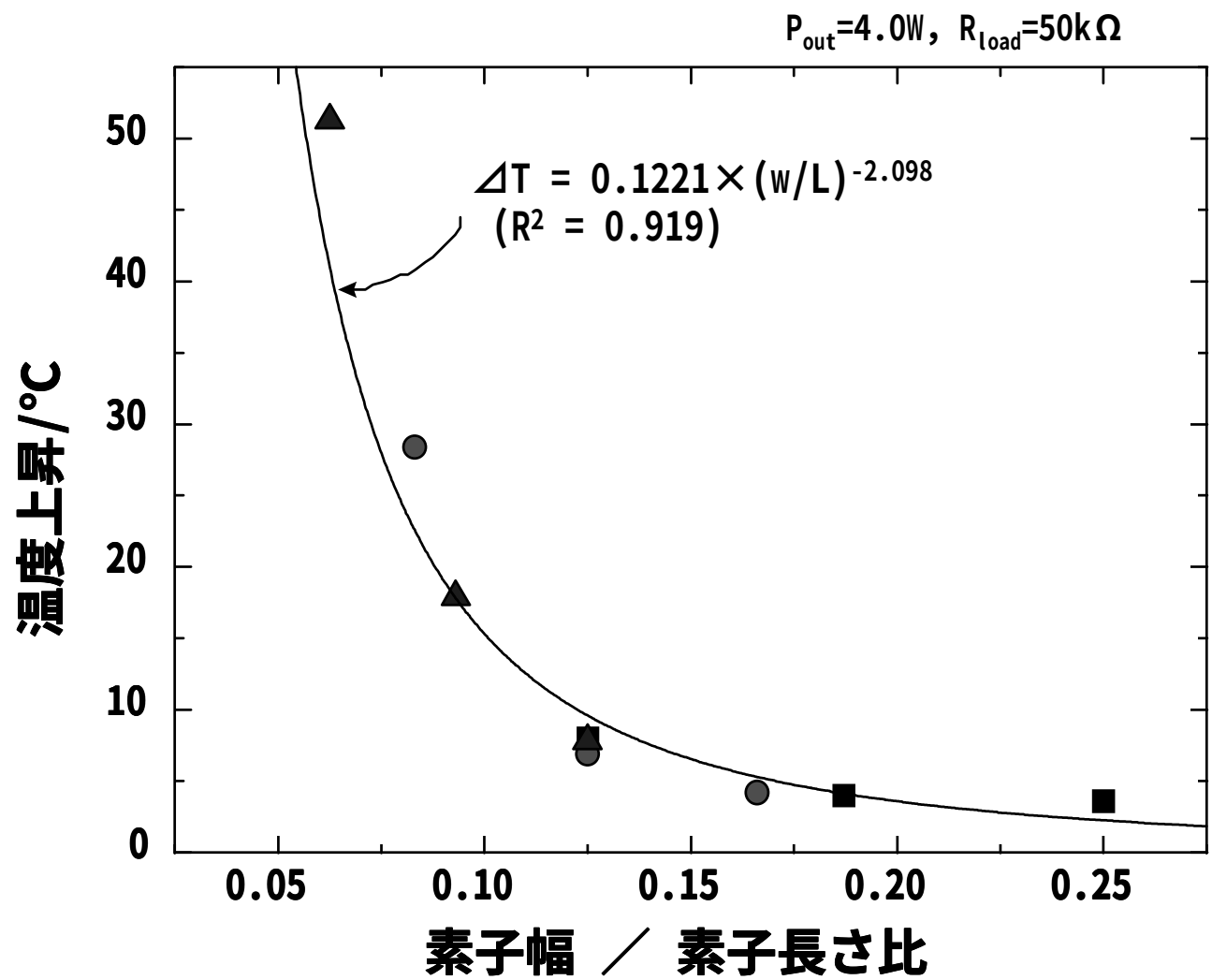


Fig.6-12 幅／長さ比で整理した温度上昇との関係（4W出力時）。

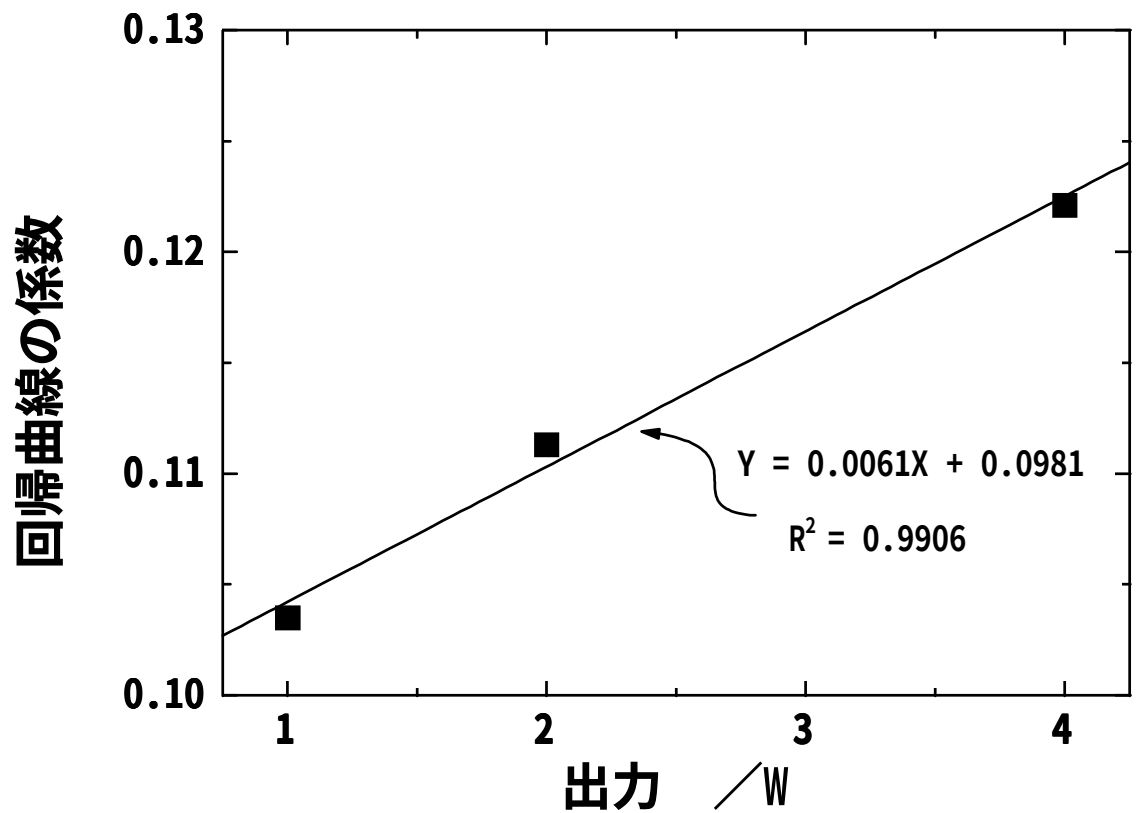


Fig.6-13 回帰曲線の係数と出力との関係．

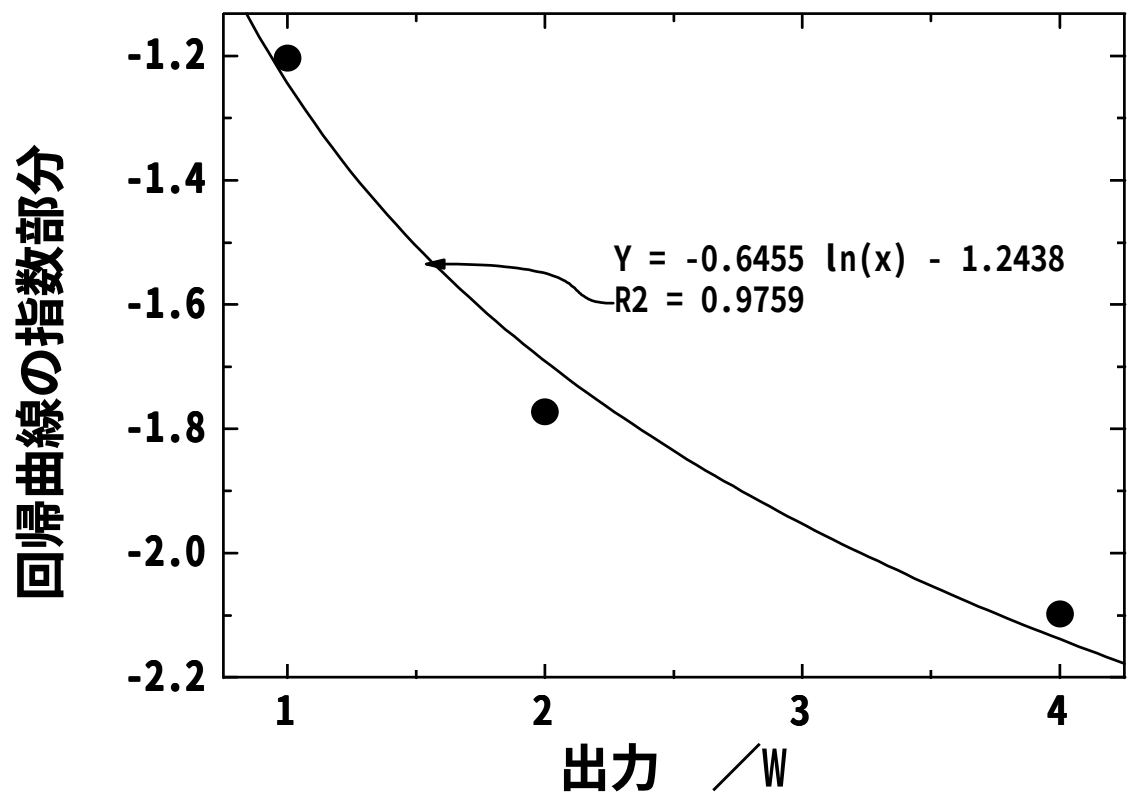


Fig.6-14 回帰曲線の指数部分と出力との関係．

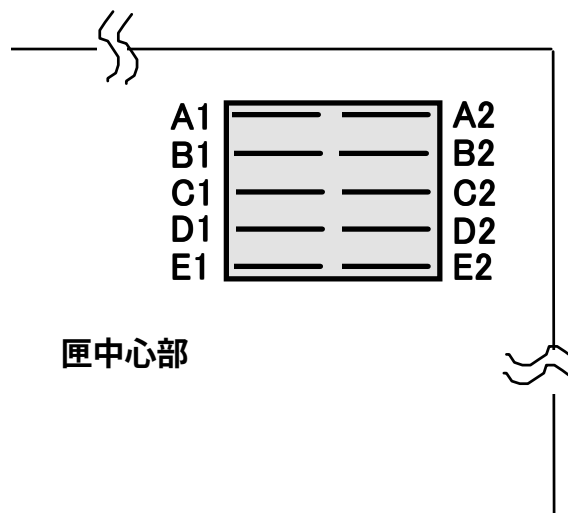
Table 6-1 本研究(積層による比誘電率の変化)で採用した試料条件.

電極間隔 (電極間距離)	1 Sheet (95 μ m)	2 Sheets (190 μ m)	4 Sheets (380 μ m)
全積層数	11 Layers	5 Layers	3 Layers
全体厚さ	11 Sheets (1.0mm)	10 Sheets (1.0mm)	12 Sheets (1.1mm)

Table 6-2 単板素子の厚み(シート積層により試作).

積層数	1 Sheet	2 Sheets	4 Sheets	8 Sheets
全体厚さ	95 μ m	190 μ m	380 μ m	760 μ m

Table 6-3 焼成位置による内部電極のシート抵抗値



	位置1	位置2
A	2.2	1.5
B	3.2	1.9
C	3.4	1.8
D	8.4	2.0
E	18.7	3.7

Table 6-4 焼成方法(雰囲気)による内部電極のシート抵抗値
(Ω / $\square$, n=6)

	1	2	3	4	5	6
A: 粉なし, 匣隙間	4	9	8	2	2	2
B: 同一積層体, 密閉	810,000	680,000	720,000	750,000	570,000	520,000
C: 同一脱脂紛, 密閉	830,000	660,000	680,000	830,000	670,000	680,000
D: C+Pb ₃ O ₄ +炭素	3	11	8	280,000	180,000	15
E: C+炭素	460,000	400,000	170,000	740,000	500,000	270,000
F: C+Pb ₃ O ₄	2	2	1	2	5	5

第7章 圧電トランスの信頼性の向上

7.1 はじめに

製品として世の中に出すためには”壊れないこと”が要求される。圧電トランスの場合、原理的に高い出力を要求するほど高い応力を発生させることになるため、製品としてかなり高い破壊の危険性を伴う。しかも、圧電体は分極処理することによって分極方向に引張残留応力が発生する [1, 2] ため、破壊の危険は更に高まる。

圧電トランスのように応力が繰り返し発生する場合には、最大応力での破壊現象（初期故障）のほかに、最大応力より小さい応力の繰り返し印加による疲労破壊（疲労故障）も考慮しなければならない。酒井ら [3] は、ピエゾスタック（圧電体単板を接着剤を用いて積層構造とした製品）を用いて電界／荷重の同時印加による圧電セラミックスの疲労挙動について調べ、圧電セラミックスにも金属材料と同じように内部応力や損傷が蓄積していく、いわゆる累積疲労現象があることを報告している。その他にも圧電体の疲労特性についての報告は数多くある [4～14] が、亀裂の成長速度という観点からのものが多く、実駆動時の破壊確率という見方をした報告は無い。

そこで本章では、定格電力での使用時における破壊確率、および一日 10 回の ON-OFF を 10 年間繰り返した時を想定した疲労故障確率を求め、本圧電トランスの信頼性に関して議論することを目的とした。

また、シミュレーションにより予測される、通常の長手方向の伸縮振動以外に発生し得る撓み振動についても実際に調べ、信頼性に影響するか否かを議論する。

7.2 圧電トランスの初期故障確率の推定とその低減

7.2.1 実験方針

第1章に示したように圧電トランス素子には振動速度 v に応じた以下の引張・圧縮応力が振動の節部に発生することが知られている。

$$F = \rho \cdot v_s \cdot v_p \cdots (1-3)$$

ρ : 材料密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) , v_s : 材料中の音速 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) , v_p : 素子先端の振動速度 : ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

この応力は、Fig.7-1 に示したように λ モードであれば端部から $L/4$ の、 $\lambda/2$ モードであれば素子中央の節で最大となる $\sin$ カーブで分布している。

材料密度はアルキメデス法で、音速は共振周波数より計算で、振動速度はレーザドップラ型振動速度計で測定出来るので、この発生応力を予測し、本研究で作製した積層型圧電トランスの引張強度値およびワイブル係数から、定格出力時に発生することが予想される引張応力が印加された場合の破壊確率を求める。なお、引張強度値を直接求めるのは困難であるため、3 点曲げ試験より得られたデータを用いて引張強度値を推測することとした。

得られた破壊確率と、実際の製品のスクリーニング試験結果を比較してその推定手法の確度を確認し、更に破壊確率の低減方法を提案する。

7.2.2 実験方法

圧電トランスは駆動による振動速度に対してほぼ直線的に発熱が高くなるが、限界を超えると直線性を失って急激な発熱を起こし、暴走してしまう。したがって通常は、直線性を失わない上限の出力を“定格出力”とすることが多い。本実験では、定格 4W とした積層型トランス素子（長さ 32mm，幅 6mm， λ モード素子は積層数 20 層（有効層数 19 層）， $\lambda/2$ モード素子は積層数 17 層（有効層数 16 層））を作製し、スパン長 16mm にて 3 点曲げ試験を行なった。なお、分極前および分極後について、素子中央部および 2 次側（内部電極の入っていない側）の両方の強度を測定した。

振動速度の測定は、ドップラ式レーザー振動速度計を用いて行なった（Fig.7-2）。素子に対する負荷条件として、実際のノート型パソコンの液晶バックライトに搭載されることを想定し、 λ モード駆動の場合は冷陰極管の点灯時インピーダンス分として 111k Ω の抵抗負荷、パソコン筐体および液晶パネルへのリーク分として 12pF の容量性負荷を接続し、5.3VA を出力（冷陰極管への実負荷は 4.0W）させて測定した。 $\lambda/2$ モード駆動の場合は冷陰極管の点灯時インピーダンス分として 173k Ω の抵抗負荷、パソコン筐体および液晶パネルへのリーク分として 15pF の容量性負荷を接続し、4.2VA を出力させて測定した。得られた振動速度 v_p ，共振周波数 97.8kHz と素子長 32.0mm から求めた本材料中の音速：3130m/s，焼結体嵩密度 7700kg/m³ を（1-3）式に代入して発生最大応力を求めた。

7.2.3 結果および考察

強度試験の結果を Table.7-1 に示す。未分極の場合は素子中央部と素子 2 次側で強度に差はないが、分極することにより 2 次側強度は大きく低下する。この現象は、分極による残留引張応力が 2 次側に発生していることを裏付けるものであり、従来報告されている内容 [1, 2] と一致する。同表に、ワイブル係数より以下の (7-1) 式を用いて引張強度に変換した数値を示す。

$$\mu_T = \mu_{3b} \cdot \left\{ \frac{1}{2(m+1)^2} \right\}^{1/m} \quad (7-1) \text{ 式}$$

μ_{3b} ：3 点曲げ強度 (MPa)

μ_T ：引張り強度 (MPa)

m ：ワイブル係数

最も壊れ易い素子 2 次側では、平均引っ張り強度で 43MPa しかないことがわか

る．この引張強度換算を各々のデータについて行ない，引張強度としてワイブルプロットし（Fig.7-3(a)），得られた直線をそれぞれ λ モード， $\lambda/2$ モードの発生応力まで外挿し，それぞれの駆動時の破壊確率， λ モード： 1.2×10^{-4} ， $\lambda/2$ モード： 8.6×10^{-2} が得られた．

$\lambda/2$ モード素子の破壊確率が異常に高いが，これは用いた試料の積層数（全体厚み）が少なく，4W を出力させるためには過負荷に近い状態であったためと考えられる． λ モード素子にしても，0.1%の確率で折損するようでは商品にならない．スクリーニングなどで低強度の素子を取り去ることも考えられるが，基本的には素子の体積をより大きくすることで出力の余裕幅を広げ，定格出力時の振動速度をもっと低く抑える必要があろう．

本実験より1層増やした21層の素子を大量に作り，所望の振動速度になるように設定した回路にセットしてスクリーニング試験を実施した．結果を Fig.7-3(b)に示す．全ての素子が決められた振動速度になっていることを確認した実験ではないため誤差が多分に含まれてはいるが，実際に得られた破壊確率は曲げ試験より得たワイブルプロットとほぼ同じ傾きであり，本実験による推定手法はある程度有効であると考えることが出来る．なお，1層増やしたのは実際の製品化を狙って4W 出力時の振動速度を低減させるためであり，Fig.7-3(b)のように横軸に発生応力（素子の節部に発生する引張応力）をプロットした場合には積層数に関係無く比較が可能である．

7.2.4 圧電トランスの初期故障確率の推定とその低減のまとめ

- 1) 積層型圧電トランスの破壊強度試験を行ない，従来の報告通り2次側の強度が分極前より低下していることを確認した．
- 2) 振動速度－発熱カーブの非直線性が激しくなる振動速度を素子の定格と定めたときの，定格駆動による初期破壊確率は λ モード素子で 1.2×10^{-4} ， $\lambda/2$ モード素子で 8.6×10^{-2} と高かった．
- 3) 素子の初期破壊確率が許容できない場合は，素子の体積を大きくするなどの方法で同一出力時の振動速度を下げる事が出来る．

7.3 圧電トランスの疲労故障確率の推定

7.3.1 実験方針

圧電トランスの疲労破壊のタイプとしては，① 最大応力が瞬間的に発生する電源ONの繰り返しによる疲労，② 一定の繰り返し応力が駆動周波数で定常的に発生していることによる疲労，の2種類が考えられるが，②の定常的な発生応力による疲労を促進的に調べる有効な手段はない．そこでまず，促進試験が可能な①について検討する．電源ONの時の振動速度変化を Fig.7-4 に示す．確かに，最初の5msまでに最大の振動速度＝応力が発生していることがわかる．

本節では、同一の試料十数本に静破壊応力に近い応力を 4 万回打ち切りで繰り返し印加し、それぞれ破壊したときの応力印加回数を横軸にとったワイブルプロットを行なう。印加応力を数種類変えて同様なプロットを行なって直線回帰し、それぞれ 4 万回の点との交点の確率を求める。次に、ワイブル確率紙上に発生応力を横軸にとって上記データをプロットし、実際に ON 時に発生する応力値までそのプロットを外挿して得られた交点の確率を ” ON・OFF 4 万回繰り返し時の疲労破壊確率 ” とする。

7.3.2 実験方法

32^L–6^W–1.7^tmm（積層数 21 層）の積層トランス素子を作り、5M Ω の負荷抵抗を接続して過負荷（高電力）で短時間（1 秒間）振動させ、素子が破壊するまで最大 4 万回繰り返した。破壊した場合には破壊までに繰り返した試験回数をカウントした。一条件について 30 本繰り返し、ワイブルプロットした。これを数種類の出力条件で繰り返した。試験条件、およびその条件の時の振動速度を Table.7–3 に示す。なお本実験では素子の発熱が大きく、連続的な試験はできなかったため、1 秒の駆動に対して数秒～十数秒のインターバルを置いた。

7.3.3 結果及び考察

破壊確率と各振動速度での ON/OFF 回数のグラフを Fig.7–5 に示す。この破壊確率はワイブル統計理論に基づき、(7-2) 式によって算出した。

$$P_i = \frac{i}{n} \quad \cdots (7-2) \text{ 式}$$

n：試験本数

P_i：I 番目の試料の破壊確率

破壊したすべての素子の破壊位置は 2 次側であった。これは、前節でも述べたように分極での 2 次側残留引張応力による強度低下が理由である。1 次側では厚み方向に分極されるため、1 次側の長手方向には圧縮応力が残留しており、折損しない。このグラフの 40000 回駆動時点の破壊確率を外挿により求め、振動速度で整理したグラフを Fig.7-6 に示す。たった 3 点であるため確度には問題が残るが、このグラフより得られる外挿線により、用いた素子の定格出力（振動速度：0.645m・s⁻¹）での破壊確率を求めることが出来る。今回の素子の場合、定格での振動速度 0.645m・s⁻¹ の時の破壊確率は 0.0029 = 0.3% となった。即ち ON・OFF を続けた場合、4 万回繰り返されるまでに 0.3% の素子が壊れるという結果である。

この疲労による破壊確率を小さくするには、外挿線を引くためのポイントを下側（破壊確率を下げる）にずらすか、定格駆動時の振動速度を小さくするか、のどちらかであることが Fig.7-6 より明らかである。同じ振動速度での破壊確率を下げる

ということは圧電材料の素材強度を高くする，ということになるため材料からの見直しが必要となろう．一方，定格駆動時の振動速度を小さくすることは，前節でも述べたように素子の体積を増やすこと（長くする，幅を広げる，積層数を増やす）により比較的容易に達成可能である．

7.3.4 圧電トランスの疲労故障確率の推定のまとめ

起動時に最も大きい振動速度となることから，過負荷での 4 万回打ち切りの ON・OFF 繰り返し試験を行ない，それらの 4 万回時点の破壊確率をプロットすることで定格出力時の 4 万回破壊確率を求めた．その結果，破壊確率 0.3% という結果を得た．

7.4 撓み振動の影響

7.4.1 はじめに

Fig.7-7 に，単板トランスの場合のシミュレーションの結果を示す．限られた周波数範囲だけでも，異なる 10 種類の振動モードが確認された．ちなみに，圧電トランスとして使用している振動モードは $\lambda/2$ モードの場合，2 番目のモードである．これらたくさんある振動モードのうち 4 番目の撓み振動（以後，撓み共振）に着目し，素子の厚みを変えてシミュレーションしてみると，Fig. 7-8 に示すように厚みによって発生周波数がシフトすることがわかった．一方，通常の $\lambda/2$ モードの長手方向伸縮共振（以後，長手共振）は厚みによる変化はほとんどないので，素子の厚みによっては長手共振と撓み共振が重畳されることが考えられる．

そこで実際に，厚みを変えて積層素子をつくり，シミュレーション結果と同じように撓み共振の発生周波数が動くかどうか調べ，発電に必要な長手共振と重畳するようであれば，どれくらいの応力が発生するのか見積もることを目的として本実験を行なった．

7.4.2 実験方法

様々な厚みの積層圧電トランス素子 ($32^L \times 6^W \times 2.0^T$ (25 層積層)) を作り， $97k\Omega - 22pF$ の擬似負荷を接続した状態で周波数をスweepしながら，電力計にて入力電力，出力電力を測定して各素子について効率－周波数カーブを測定した．

また，素子の中心線に沿って長手方向に端部から端部まで約 1mm おきに厚み方向の振動速度，振幅を測定した．

7.4.3 結果及び考察

Fig.7-9 に各素子の効率と周波数カーブを示す．素子ごとに，特異点をもつことがわかる．素子厚みと効率低下が起きた周波数を Fig.7-10 にプロットした．単板のトランス形状で行なったシミュレーションとは絶対値が異なっているが，素子厚みと

撓み振動の発生周波数は直線関係があることが確認された。即ちこの結果は、素子の厚みによってはこの異常な撓み振動が通常の駆動制御周波数範囲に入ってしまう可能性があることを示唆している。もちろん、最初からこの範囲に制御範囲が重ならないような設計が許されれば問題はないが、実際問題として圧電トランスは“必要な出力を確保しながら、その許容範囲で極力薄く”することが求められることが多く、必ずしも都合の良い厚みに出来るとは限らない。また、シート成形の厚み誤差は通常 $\pm 3 \mu\text{m}$ 程度はあるから、25層の積層素子の場合 $\pm 75 \mu\text{m}$ の厚み変化は制御不能である。

そこで次に、実際に撓み振動であるかどうかを、素子の表面と裏面を中心線に沿って1mmずつ厚み方向の変位を測定した結果を Fig.7-11 に示す。これらは、入力波形と出力波形の時刻のずれを補正し、同一時刻の位置情報に修正してプロットしてある。素子1本の長さに、正弦波がちょうど5/2周期存在していることがわかり、明らかに撓み振動であった。この表面と裏面の振幅のずれ量を求めたものが本来の $\lambda/2$ モード駆動時の厚み方向変化となれば正常な昇圧が行なわれるはずであるが、Fig.7-12 を見る限りでは正常な正弦波（半波長分）になっているとは思えない。撓み振動が重畳しているために、このような変則的な振動となっているのであろう。なお、撓み振動は素子の節から同一距離の部分に圧縮応力（表面）と引張応力（裏面）が同時に存在することになるため、昇圧（発電）には全く寄与しないと考えられる。むしろ不要な振動エネルギーを費やすために、主力電力／入力電力で計算される効率値に大きな低下をもたらしていると考えられる。

今回の測定の中で最も大きな撓み振動が発生した素子の振動状況を Fig.7-13 に示す。この素子の場合、厚み方向の撓み振幅は $\pm 1.6 \mu\text{m}$ にも達する。この時発生すると予測される、撓み振動の頂点における引張応力を求めてみる。

3点曲げ試験法では、荷重点の垂直たわみ変位量 y (m) と荷重 P (N) の関係は

$$E = \frac{L^3 P}{4wt^3 y} \quad \cdots (7-3) \text{式}$$

但し、 E ：ヤング率 (Pa)， L ：スパン間距離 (m)， w ：素子幅 (m)， t ：素子厚み (m)

で与えられる [15－17]。また、歪み ε_s (m) と荷重 P ，ヤング率 E の関係は

$$E = \frac{3LP}{2wt^2 \varepsilon_s} \quad \cdots (7-4) \text{式}$$

で与えられるから、最大の引張応力は上記2つの式から

$$\sigma_x = \varepsilon_s E = \frac{6Ety}{L^2} \quad \cdots (7-5) \text{式}$$

となる。26層素子のデータから、 $y=1.6 \times 10^{-6}$ (撓み振動の片側振幅)， $L=6.4 \times 10^{-3}$ (全長32mmの素子が基本波の5倍で振動しているため)， $t=2.0 \times 10^{-3}$ (素子の厚み) とし、材料定数として別途求めた材料Aのヤング率 $E=6.0 \times 10^{10}$ を代入する

と、この撓み振動が起きている時の最大撓み点表面に発生する最大応力を求めることが出来る。

実際にこれらの値を代入して得られた最大応力は 28.1 MPa となった。この応力だけでも Fig.7-3 から 1%以上の破壊確率であることがわかるが、この振動が起きている時には必ず長手方向の共振振動（通常の共振振動）が起きているので、実際にはこの長手方向共振により発生する引張応力との合力が素子表面に掛かることとなる。すなわち、この撓み振動の発生により破壊に至る確率は非常に大きくなることが予測できる。したがって、如何にユーザーが希望しても、製品設計を撓み振動が起こる可能性のある厚み（今回の素子長さの場合、制御範囲と重なる厚みは 2.0～2.2mm 程度）にすることは絶対に避けなければならないし、工場での製造においても厚みの管理を欠かしてはならない。

積層型圧電素子のシミュレーション技術は未だ確立されておらず、本研究においても単板型素子形状を用いて定性的な予測を行ない、積層型素子を用いて実測するという手法を採用せざるを得なかったが、本事例のような予期せぬ振動による破壊を防止するためには、積層型素子のシミュレーション技術の確立を急がねばならない。

7.4.4 撓み振動の影響のまとめ

- 1) 素子の厚みによっては、駆動周波数の範囲で撓みモードの振動が重畳することがある。
- 2) 撓みモードの振動は、最大で 28MPa もの応力を発生させることがあり、素子の破壊確率を大幅に増加させる。

7.5 第 7 章のまとめ

静的破壊試験による強度値から推定した駆動時の破壊確率の有効性を、実際のスクリーニング試験データを用いて実証した。

疲労寿命に関するこれまでの研究は亀裂の成長をパラメータとして行なわれており、駆動時の破壊確率という観点での報告がなかったため、圧電トランスの疲労寿命推定手法を提案し、実際に測定を行なって一例を示した。

圧電トランスとして有効な振動モード付近に存在するいくつかの共振振動モードの中に、折損事故を引き起こす可能性がある振動モードが存在することを明らかにし、素子の厚みを制御することでその振動モードとの混在を避けられることを示した。

第7章参考文献

- [1] 田中, 秋庭, 松野, 坂井田, 野村, 向井, 破壊力学シンポジウム講演論文集, 9th (1997) 6
- [2] KIM J-B, CHOI S-R, YUN Y-B, TAI W-P and KIM S-H, J. Korean. Ceram. Soc., 34 [3] (1997) 257
- [3] 酒井, 小川, 河本, 柳田, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107 [1248] (1999) 743
- [4] 酒井, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107 [1245] (1999) 403
- [5] 酒井, 小川, 坂井田, 河本洋, 柳田, 日本セラミックス協会学術論文誌, 107 [1249] (1999) 827
- [6] 酒井, 河本, 日本セラミックス協会学術論文誌, 105 [11] (1997) 1032
- [7] 酒井, 河本, 日本セラミックス協会学術論文誌, 106 [8] (1998) 792
- [8] TAI W-P, KIM S-H, Mater. Sci. Eng. B, 38 [1/2] (1996) 182
- [9] WHITE G S, RAYNES A S, VAUDIN M D and FREIMAN S W, J. Am. Ceram. Soc., 77 [10] (1994) 2603
- [10] SUN C T, JIANG L Z, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 3040 (1997) 129
- [11] ABURATANI H, UCHINO K, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 37 [5A] (1998) L553
- [12] THONGRUENG J, TSUCHIYA T and NAGATA K, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 37 [9B] (1998) 5306
- [13] CHUANG T-J, WANG Z, HILL M, WHITE G, Fract. Mech. Ceram. 12 (1996) 135
- [14] 酒井, 河本, ファインセラミックスセンター研究発表会予稿集.(1998) 20
- [15] (社)日本セラミックス協会編, “セラミック工学ハンドブック”, 技報堂出版, (1989) pp470～
- [16] JIS R 1602 “セラミックスの弾性係数の測定方法”
- [17] (社)窯業協会編集委員会講座小委員会編, “セラミックスの機械的性質”, 技報堂, (1979) pp6～7

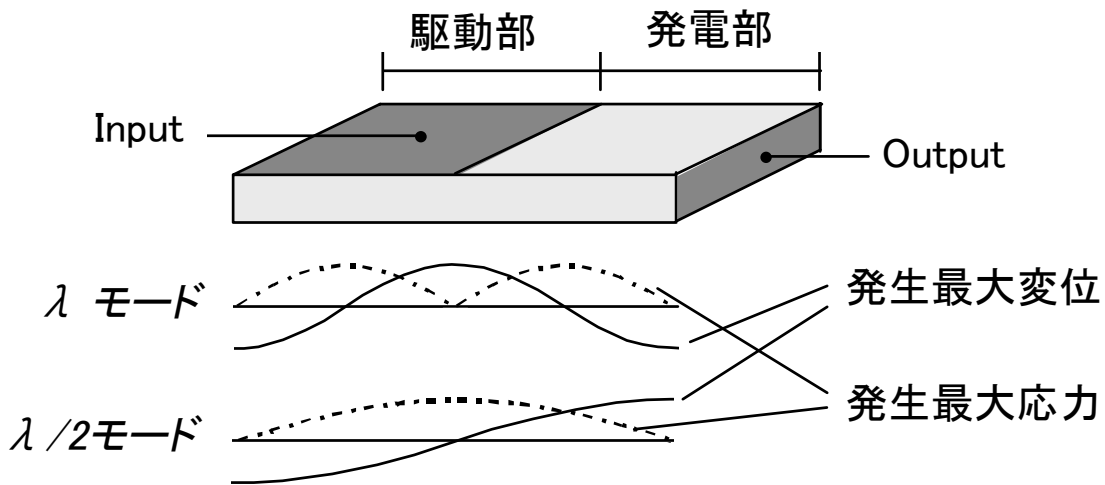


Fig.7-1 駆動状態による変位および応力の分布.

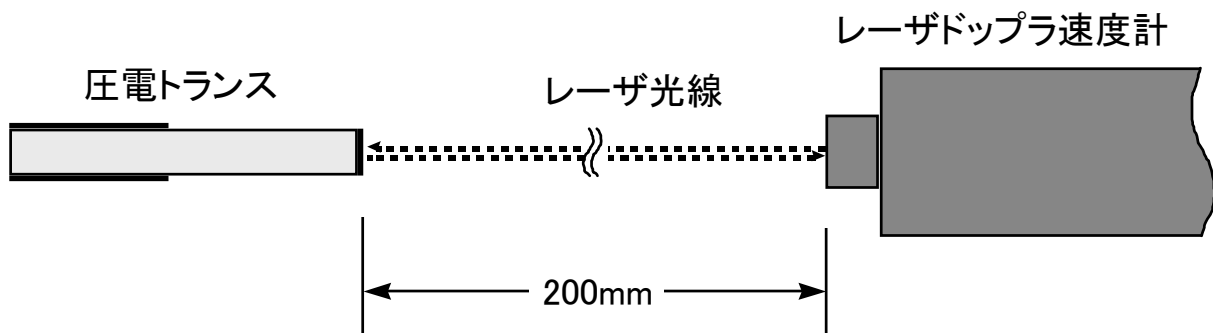


Fig.7-2 ドップラ振動速度計を用いた圧電トランス素子の
長手方向振動速度の測定方法.

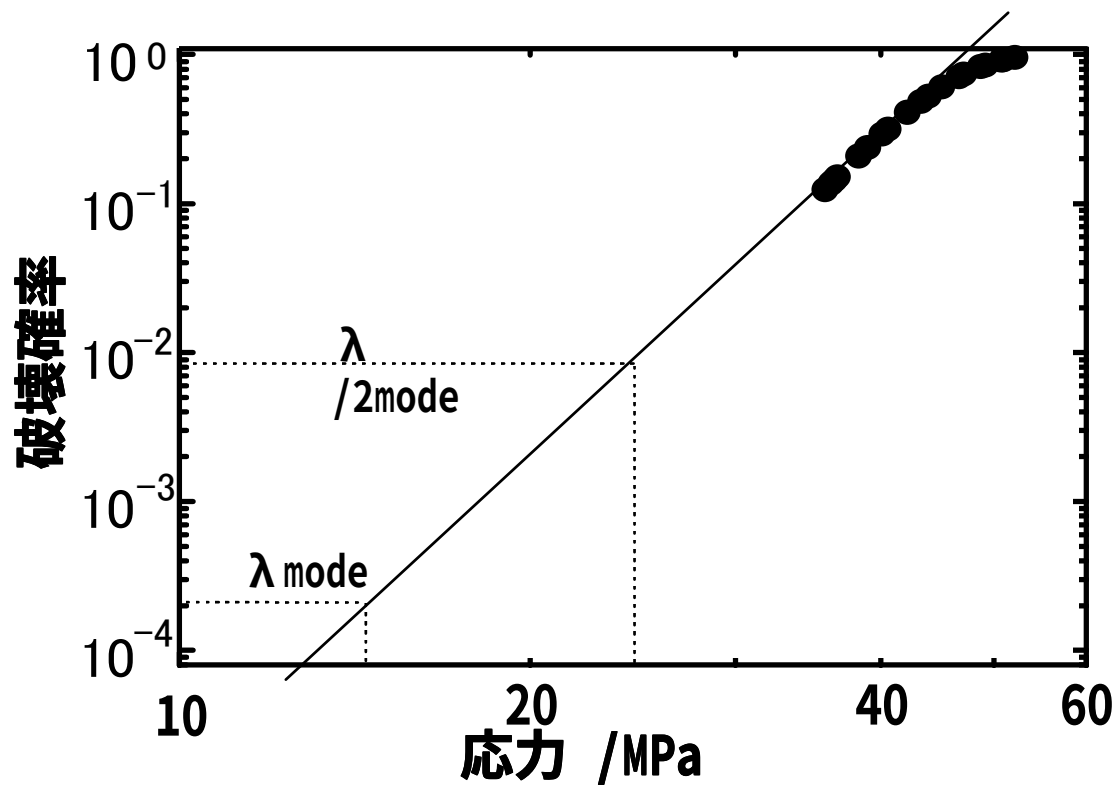


Fig.7-3(a) 引張強度に換算したデータのワイブルプロット．

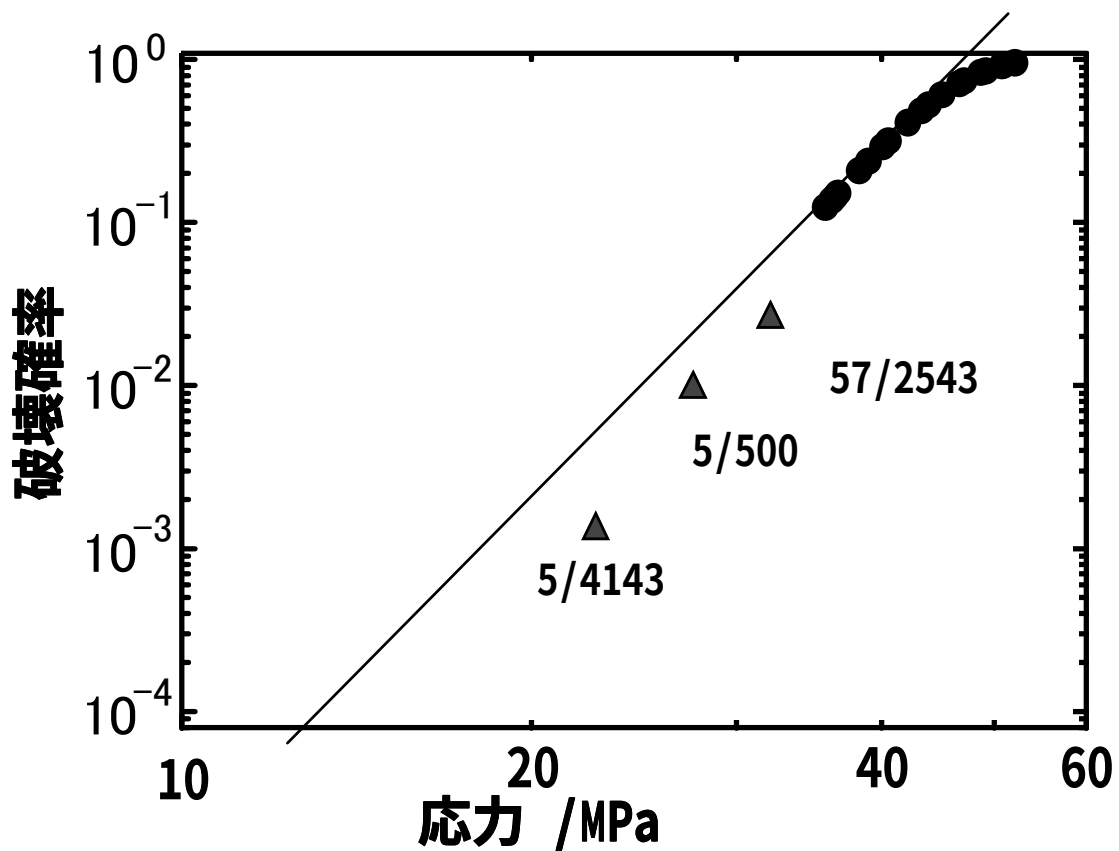


Fig.7-3(b) Fig.7-3に実製品 ($32^L \times 6^W \times 1.7^T$, 積層数21層) のスクリーニング結果をプロットしたもの．

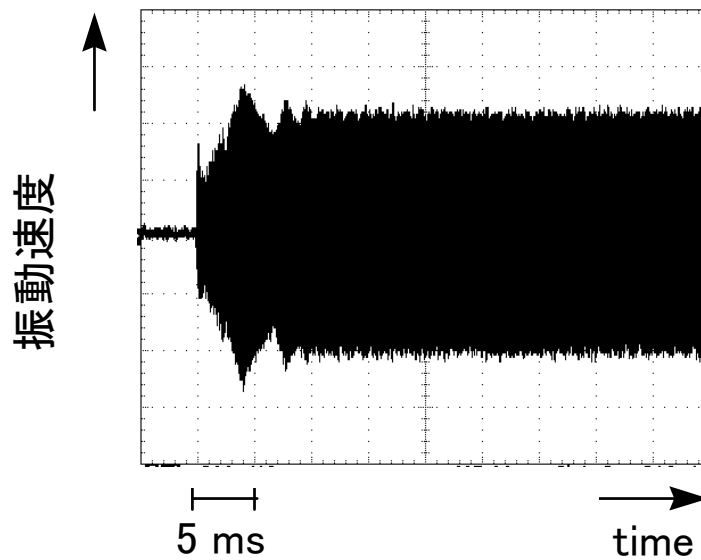


Fig.7-4 駆動直後（スイッチ入直後）の振動波形.立ち上がり時の振動速度が最も大きい.

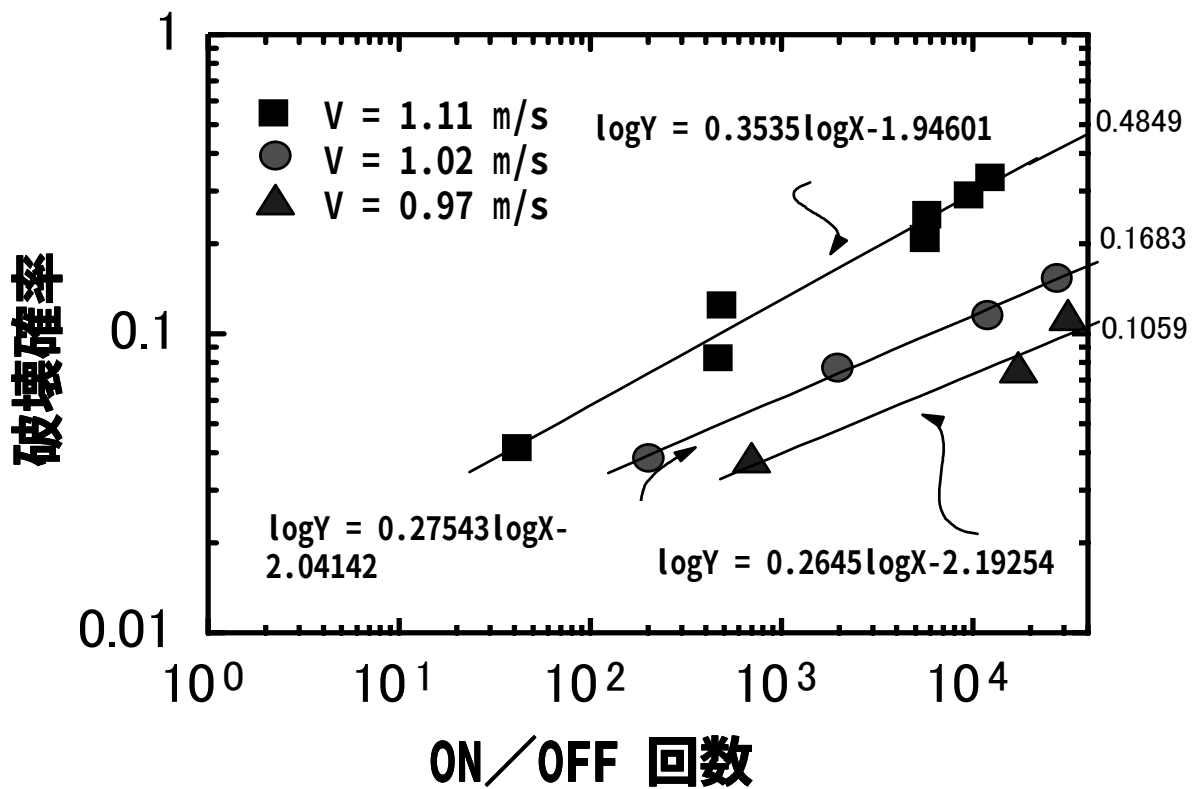


Fig.7-5 ON/OFF試験回数と振動速度による破壊確率.

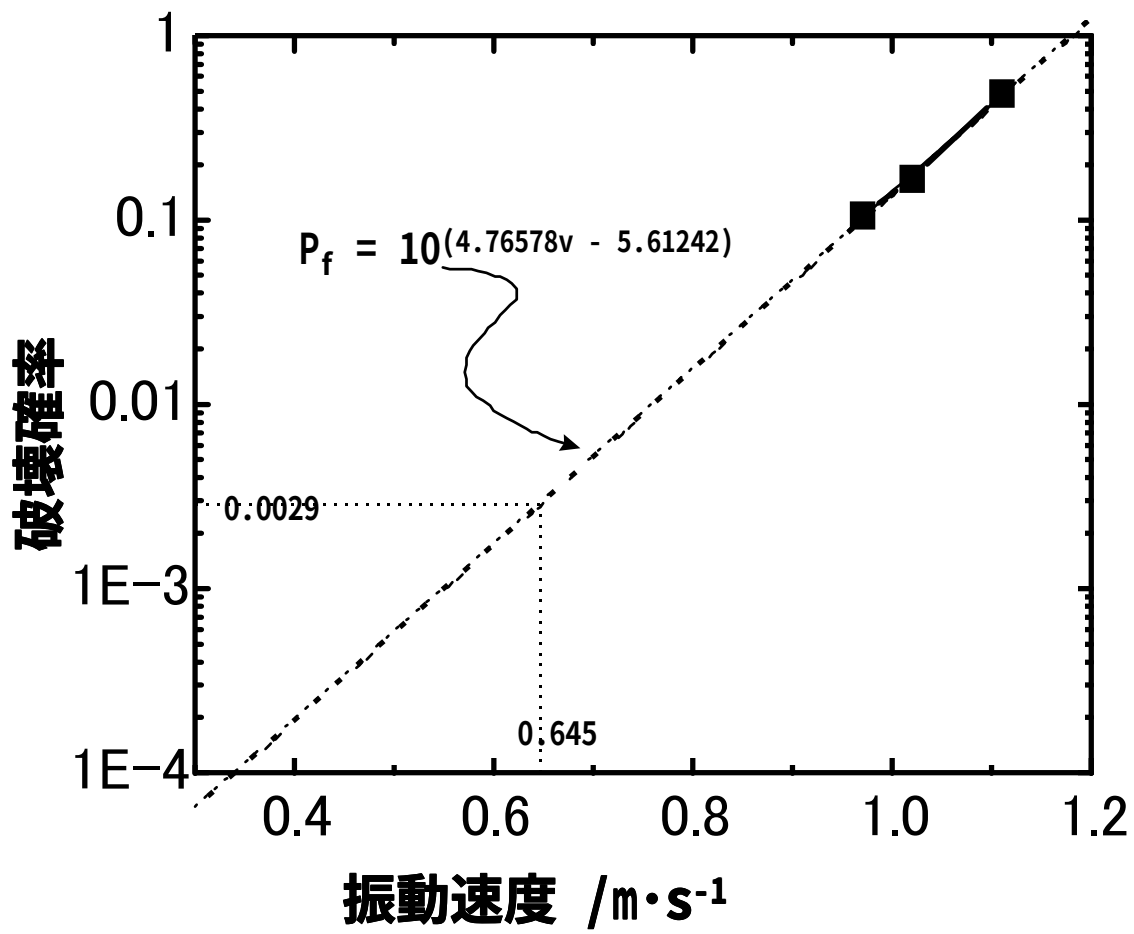


Fig.7-6 Fig.7-5より求めた,4万回時点での破壊確率と振動速度.

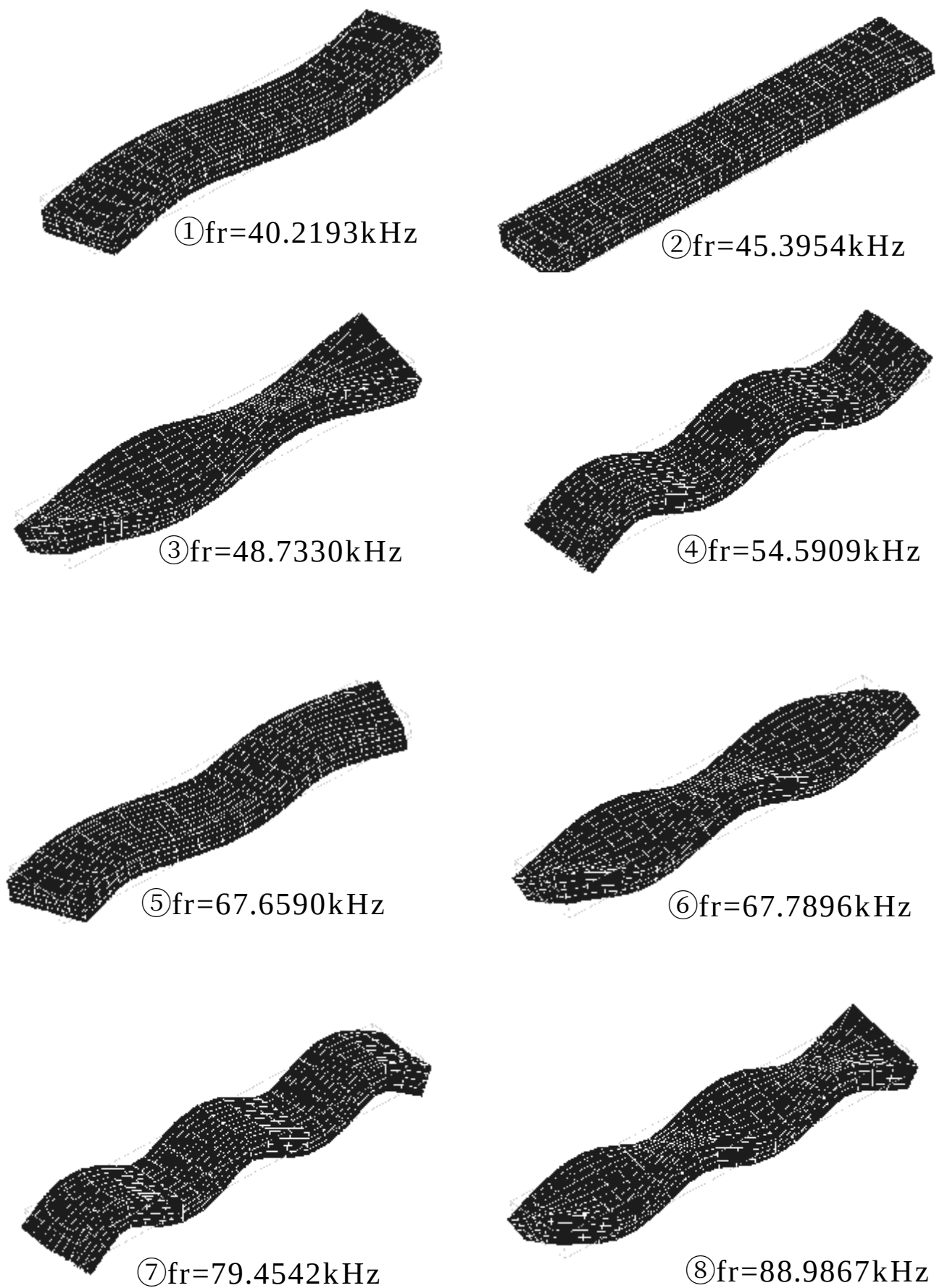


Fig.7-7 $\lambda/2$ モード共振周波数付近でのシミュレーション結果.これらのうち,高電圧を発生できるモードは②のみである.

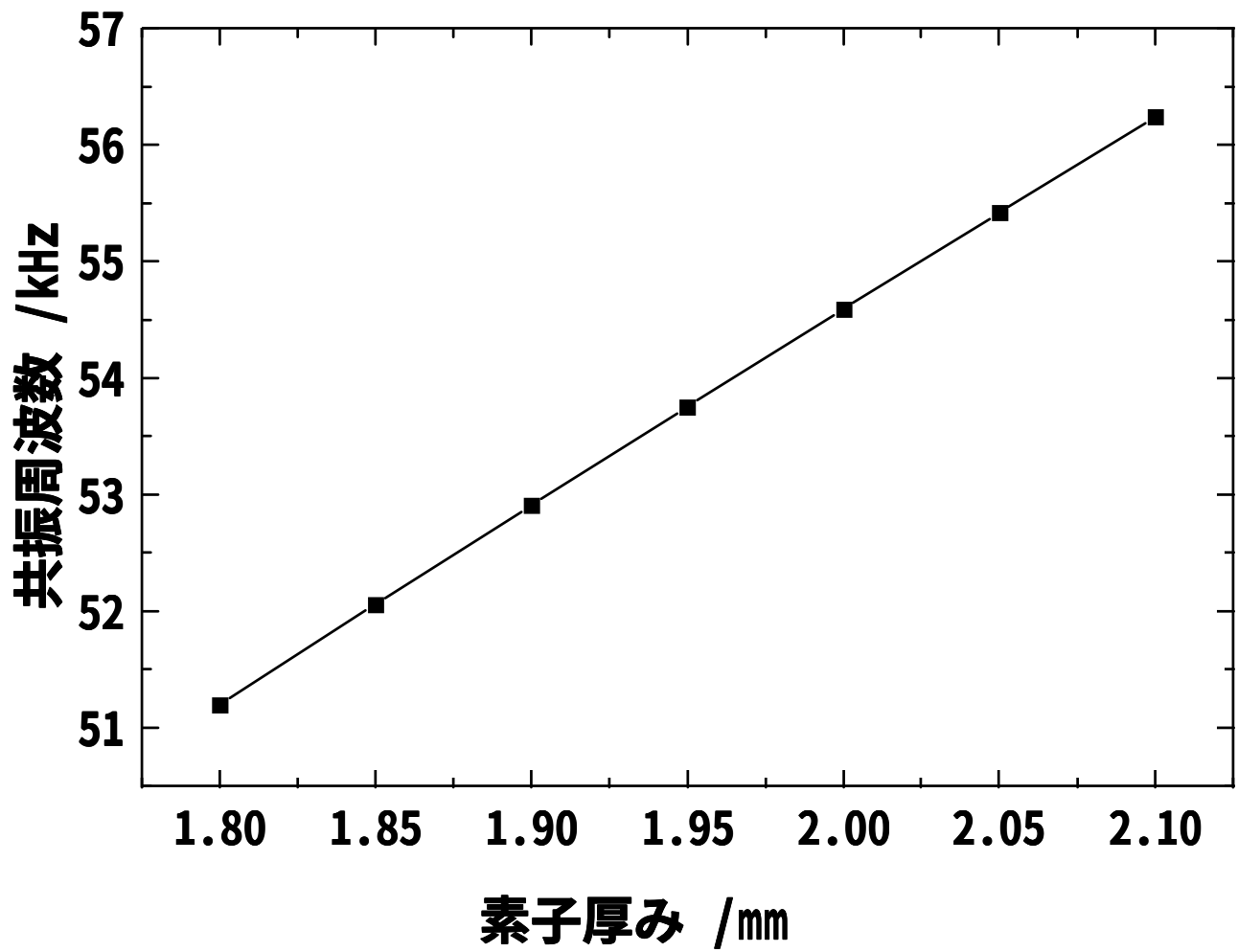


Fig.7-8 撓み振動を発生させる厚みとその周波数のシミュレーション結果.

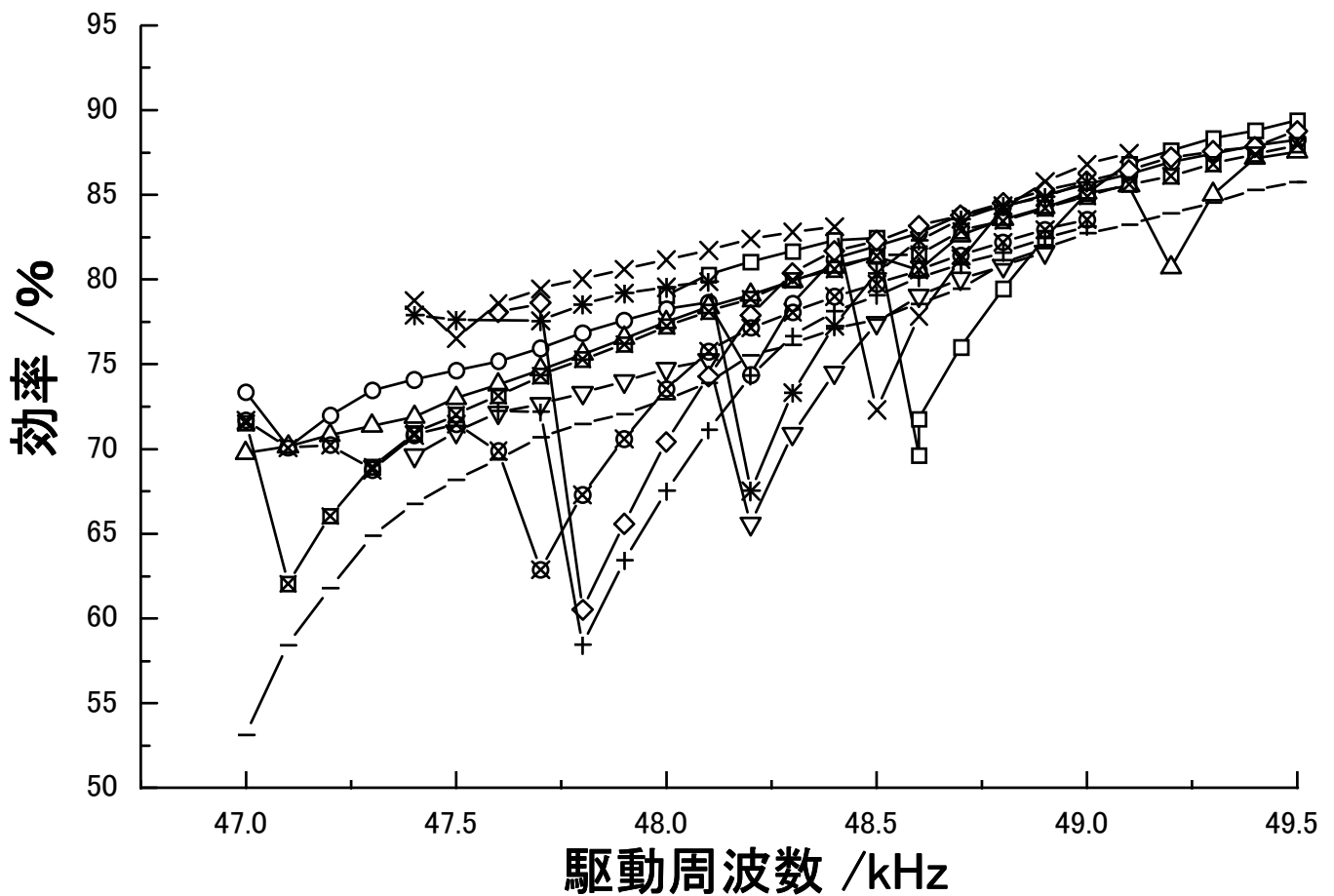


Fig.7-9 種々の厚みの圧電トランスの効率カーブ.極小点では撓み振動が起きている.

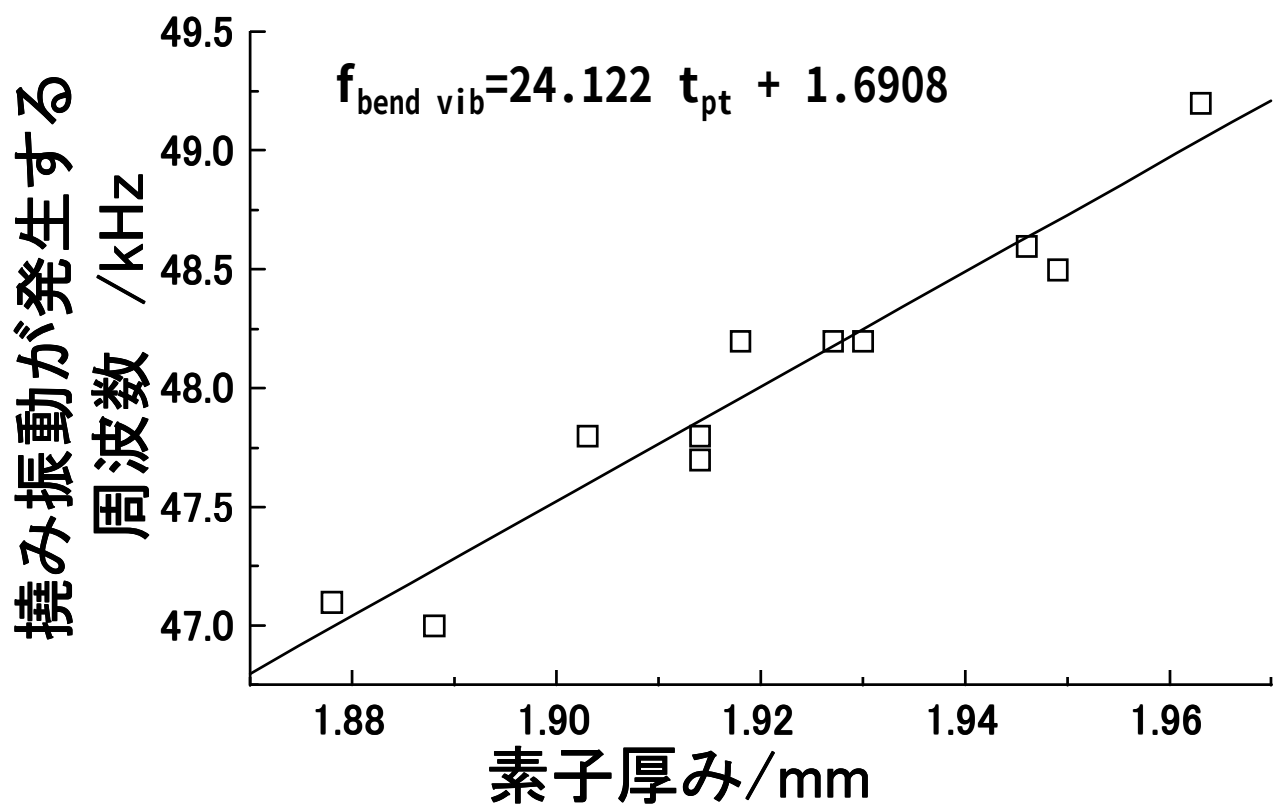


Fig.7-10 Fig.7-9のデータを,素子厚みと極小周波数で整理したグラフ

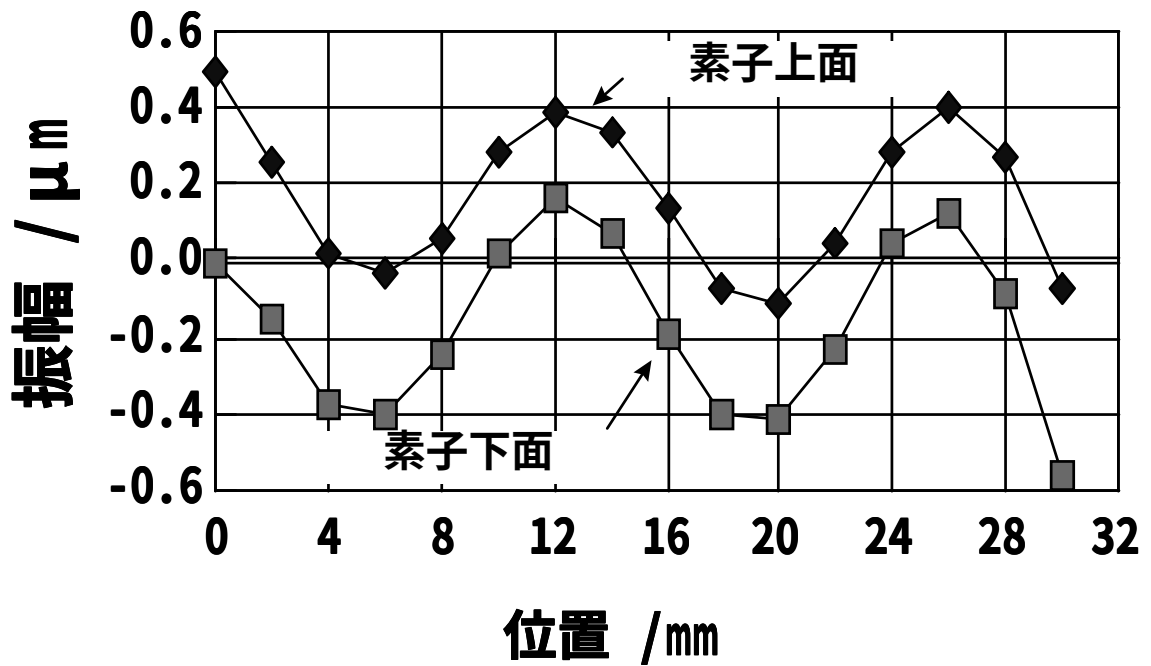


Fig.7-11 効率の異常低下が起きている周波数で位相差を考慮して測定し同時刻の変位をプロットした表面と裏面の変位．

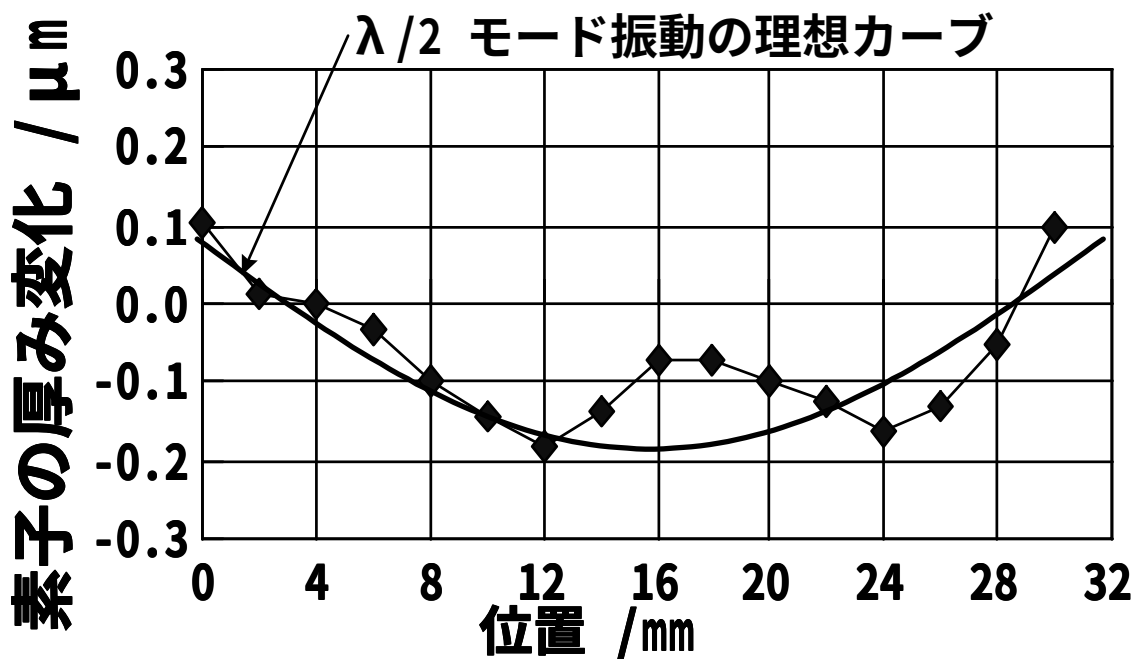


Fig.7-12 Fig.7-11から計算した素子の厚み変化と， $\lambda/2$ モード振動の理想厚み変化カーブ．

$$\text{振幅} = v_{\text{vib}} / (2\pi f) = 0.5 / (2 \times \pi \times 50000) = 1.6 \mu\text{m}$$

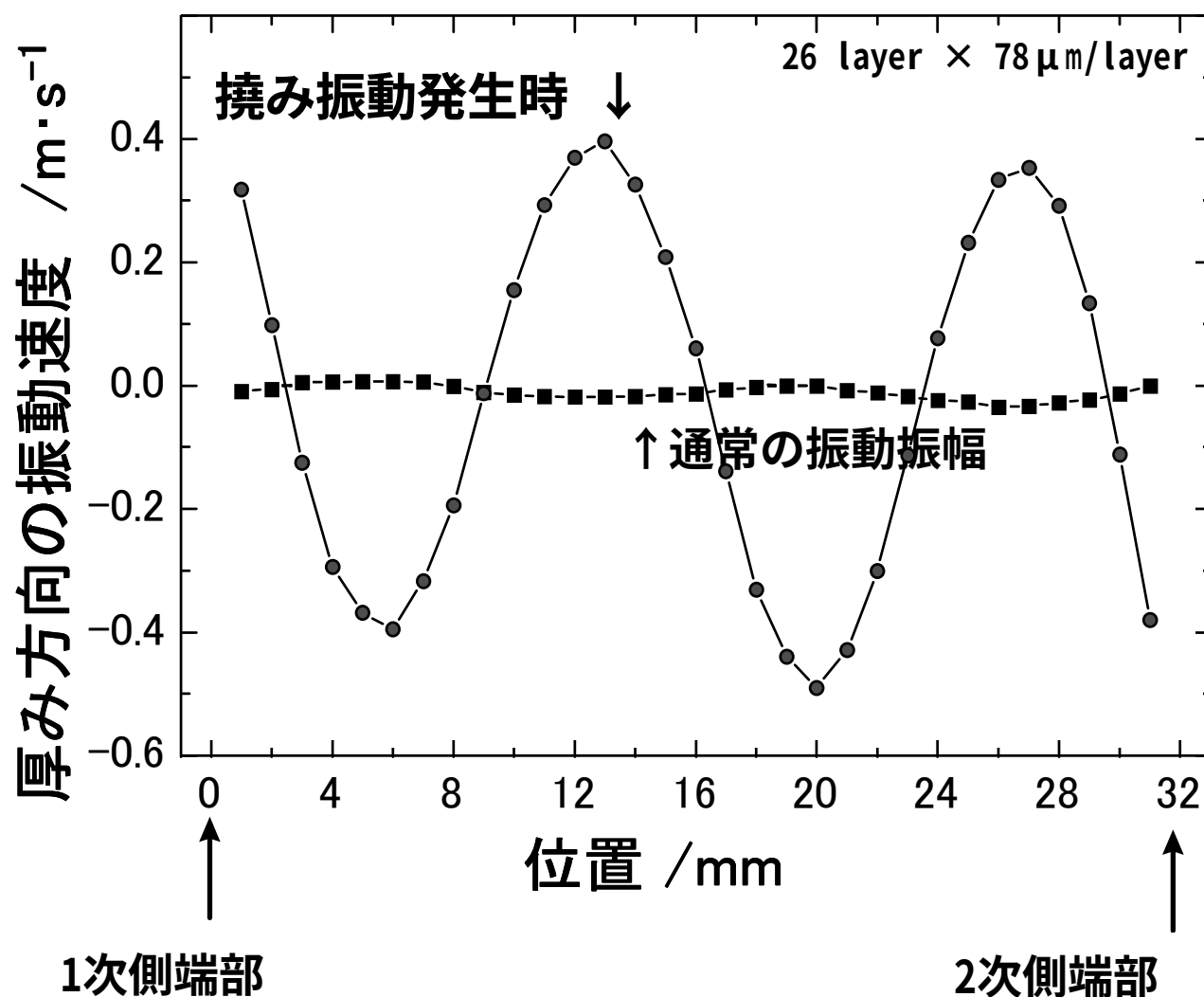


Fig.7-13 本実験で得られたうち,最も大きかった撓み振動の振動速度データ.

Table.7-1 3点曲げ強度と,そのワイブル係数から計算した4点曲げ強度

分極状態	試験位置	3点曲げ強度 ／MPa	計算された引張強度 ／MPa	ワイブル係数
未分極	素子中央	120	70	10.4
	2次側中央	117	68	10.0
分極後	素子中央	111	64	10.0
	2次側中央	79	43	8.5

Table.7-2 振動速度と発生応力（計算値）．

駆動モード	周波数 ／kHz	振動速度 ／ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	発生応力 ／MPa	破壊確率
λ mode	102.3	0.645	15.6	1.2×10^{-4}
$\lambda/2$ mode	50.9	1.070	25.9	8.6×10^{-3}

Table.7-3 疲労破壊実験の測定条件（n=30）

Vibration Velocity	1.11 m/s	1.02 m/s	0.97 m/s
Maximum Stress	2.74 MPa	2.52 MPa	2.40 MPa
Off Time	6 s	5 s	5 s
Input Voltage	15 V	13 V	12 V
Frequency	111 kHz	111 kHz	111 kHz

第 8 章 まとめ

8.1 全体のまとめ

8.1.1 圧電トランスに適した材料について

本研究では、例え電気機械結合係数 K_{33} , K_{31} を犠牲にしても、 Q_m がより高い材料を用いることで昇圧比や温度上昇（＝効率）に優れた圧電トランスを作ることが出来ることを明らかにした。その際、静的に測定した Q_m 値を用いても見当はずれにはならないが、積層構造にしたり、高出力で駆動したりすることで静的に測定した値の 1/100 程度になってしまうことを明らかにした。

また、PZT 系圧電材料の Q_m 値を向上させると云われているアクセプター系添加物である Mn の添加だけでは、粒界および表面拡散の促進による緻密化阻害が起こるために Q_m 値の大きな改善は起こらず、Nb や Sb といったドナー系添加物を Mn と同時に適量添加することで拡散機構を体積拡散主体に戻し、焼結体の緻密化を達成させるとともにより高い Q_m 値を得ることが可能になることを明らかにした。

高 K ・低 Q_m 材料である PMN-PZT 系圧電材料は、高出力時には発熱によって暴走してしまうなど圧電トランス用材料としては適当でないことがわかった。しかしこの材料を積層化するために行なった低温焼成化実験によって、これまで効果のみ知られていてその原理的な理由がわからなかった Ag の低温焼成化効果の理由が、速度の遅い体積拡散機構に適度な速度の粒界拡散を付加する働きによることを明らかにすることが出来た。

8.1.2 圧電トランスの作り方および形状について

通常なら絶縁破壊が起こってしまうような長い電極間距離を如何に分極すれば良いかという課題に対し、分散分析法という統計的手法を用いた実験および解析により、分極温度を高くすれば絶縁破壊の起こらない低電界強度でも十分な分極処理が達成されることを明らかにした。更に、圧電トランスのように共振周波数で駆動する機能素子の場合は、分極時間を短くして 90 度ドメインの転回を抑制した方が Q_m 値が高くなり、結果としてトランスとしての昇圧比や効率が高い素子を得ることが出来ることを明らかにした。また、圧電トランスのように直交方向に分極処理を行なう場合、積層したことにより生じる内部クラックの発生原因を特定し、分割分極法と分極電界の低減の併用によりこのクラックの発生を防止出来ることを示した。

また、内部電極に Ag-Pd を配した積層構造の圧電セラミックスを作る場合、焼成時の周囲雰囲気が還元状態にならないように留意しないと、内部導体中に揮発した Pb がトラップされて低融点になり、溶融しないまでも表面張力の働きで粒状になるため接続部の面積が減少し、導体抵抗が異常に高くなってしまったことを示した。

更には、昇圧比の式から予測できない幅の効果について、幅／長さ比という観点から温度上昇（効率）との関係を求め、相関性があることを突き止めた。

8.1.3 圧電トランスの信頼性の向上について

圧電トランスの故障モードを初期故障、疲労故障、異常振動による故障と3つに分け、それぞれについて検討した。初期故障率の推定では、静的破壊試験によって推定した初期故障率が、実際の駆動を想定した電氣的な破壊データとほぼ一致することを実証し、この初期故障確率を減らすためには素子の体積を大きくして定格時の振動速度を減じる方法があることを提唱した。

疲労故障率の推定では、打ち切りの過負荷 ON・OFF 試験によって素子の定格を超える振動速度を継続的に与えて各振動速度ごとに破壊確率を求め、それらをプロットして定格振動速度まで外挿して定格時の疲労故障確率を求める方法を提案し、実際に試験を行なって10年間の使用を想定した4万回 ON・OFF 時の疲労破壊確率として0.3%と算出した。

異常振動による故障の推定では、シミュレーションによって得られたいくつかの共振振動モードのうち“撓み振動”に着目し、この撓み振動は素子の厚みが変わると発生する周波数がシフトして本来の長手方向伸縮共振の制御範囲と重なる可能性があること、及びこの撓み振動の“腹”にあたる部分では28MPaもの引張応力が発生する可能性があり、通常振動の発生応力と複合されれば素子の破壊確率が非常に高くなることを示した。したがって、撓み振動が起らないような厚みに設計するとともに、この厚み範囲にならないよう注意深く製造する必要があると結論した。

8.2 今後の課題

8.2.1 材料に関して

本研究では“静的に求めた Q_m 値”を基準として材料の組成決定を行なったが、本研究によって動的 Q_m では2桁も低下することが明らかとなった。すなわち、今後更に優秀な材料を得るためには、最初から動的 Q_m を測定項目として採用していかなければならない。また、アクセプタ型イオンであるMnの添加によって結晶格子内に酸素空孔が発生し、このピン留め効果によって90度ドメインの転回が妨げられて Q_m が高くなる、ということは知られているが、これらにNbやSbを適量添加するとなぜ更に Q_m が向上するのか、については本研究では明らかに出来なかった。この課題については、今後ぜひとも詰めてみたいと考えている。

Agの添加によって律速する拡散機構が変化することは突き止めたが、そのAgが格子内に固溶しているのか、粒子間に金属Agの形で存在しているのかについては確認できなかった。粒子間に金属Agの形で存在している場合、駆動形態によっては（直流成分が駆動信号のベースに乗っているなど）マイグレーション等による素子の寿命短縮につながることもあり得るため、この問題に関してもきちんと答えを出しておきたいと考える。PZT系圧電体の低温焼成用添加物として優秀なだけに、他の特

性に影響があるかどうか，という点は非常に気になる課題である。

8.2.2 作り方・形状に関して

焼成雰囲気による内部導体の劣化に関しては，本来“節”ではなく“章”として取り上げてもよいくらい重要な課題であった．行なった実験も“あたり実験”に近く，本来ならば更に詳細に各雰囲気の分圧を変化させて抵抗値や微構造を詳細に調べるなどの実験を計画すべきであったと反省している．工場での製造においても，焼成炉を変える際に様々なトラブルやアクシデントが発生しており，まだ情報が足りていない．

本研究では第7章においてシミュレーション結果の一端を示したが，定性的な傾向性を示すことが出来ているに過ぎない．シミュレーション技術が稚拙である点を別にしても，シミュレーションに必要な材料のデータや関係式が不足していることは否めない．今後，圧電トランスに対しては，必要な出力電力を確保しながら最小寸法に納めることが強く要求されるが，このような要求に対してコンピュータシミュレーションで設計出来るようになるためにも，材料データ及び関係式（例えば実験式でも）を導き出してゆく必要がある．

本研究では触れなかったが，実際に圧電トランス素子を市場に出そうとすると，高電圧発生部品であるために絶縁ケースに収納することを求められる．このケースへの収納方法や固定方法，電極の取り出し方法だけでもいくつか論文が書けるほど課題がある．

8.2.3 信頼性に関して

疲労故障に関して一つ試験方法を提案したが，ON・OFFの試験のみであった．本来ならば，連続点灯した場合の疲労寿命も考慮すべきであるが，このモードの促進試験方法が考えつかなかったのである．積層圧電トランスを試作した時点から実際に連続点灯試験を行っており，既に4年近く定格で試験をしているが壊れていない．結果が出る頃には商品としての寿命が尽きている可能性もある．促進試験方法が見つからない限り開発直後にその寿命を予測することが出来ない，というのは問題であろう．

本研究では，“異常振動”として撓み振動を取り上げたが，第7章でも示したように他にも多くの共振モードが存在する．実際に小さくて薄い素子を試作したところ，1つの素子でも異常振動の発生する周波数が本来の共振周波数付近に複数存在することが確認されており，撓み振動以外にも考慮しなければならない振動モードが存在する．これに関しても精度良く定量的なシミュレーションが出来るように努力するとともに，実際にそのような振動を起こす素子を作って確認し，信頼性への影響について検討する必要がある．

材料系の選択のまとめ

第2章 (高 Q_m 系材料を得るために)

課題

- Mnを高濃度添加したPZT系材料の緻密化とその圧電特性
- Mnは粒界・表面拡散による粒成長促進で緻密化抑制 → NbまたはSb同時添加により体積拡散，緻密化促進
- MnとSbの同時添加により Q_m にピーク値発現

第3章 (積層用低 Q_m ・高 d 定数材料を得るために)

課題

- PZT-PMN系材料（低 Q_m ）の低温焼結とその圧電特性
- PMN-PZT系は体積拡散で拡散速度遅すぎ
→ Ag, Pb添加により粒界拡散化，程よい緻密化速度
- PMN-PZT系+Ag, Pbは緻密化に従った特性変化

第4章 (材料系を一つに絞るために)

課題

- 圧電特性とトランス特性の関係
- 高負荷駆動状態での圧電特性
- Q_m は積層することおよび駆動することで大幅に低下
- 動的 Q_m は静的 Q_m と同じ順序
- Q_m が最も大きい材料Aが発熱も少なく，トランス用材料として適当

製造技術および形状のまとめ

第5章 (分極で素子を壊さないために) 課題

- ・長距離での耐電圧
- ・各要因間の相互作用
- ・積層型トランスの層内クラック防止

・素子厚みに従い、絶縁耐圧は低下する

・180℃の分極温度下では他の要因の影響は少ない

・分割分極法を適用し、1次側電界強度を下げることでクラック抑制

第6章 (効率の良い形状) 課題

- ・積層による内部電極の影響
- ・積層数とトランス特性の関係
- ・素子外形とトランス特性の関係

・内部電極は雰囲気によって抵抗値が激増する

・積層数増加 → 昇圧比向上

・素子の幅／長さ比で整理可能、発熱量は 0.25以下で最小

信頼性のまとめ

第7章 (製品として市場に出すために) 課題

- ・通常駆動における即時および疲労破壊確率
- ・異常振動の影響

・即時破壊確率：機械的破壊試験により求めた破壊確率と電氣的に駆動した場合の破壊確率はほぼ一致した

・圧電トランスの疲労破壊確率の求め方を提案し、40000回駆動までの疲労破壊確率を計算により求めた

・シミュレーションにより撓み振動を予測し、この振動が通常振動と重なれば容易に破壊することを明らかにした

Investigation of construction technologies and reliability of the multilayered piezoelectric transformer

YAMAKAWA Takahiro

1. Introduction

The ceramic piezoelectric transformer (Fig.1) has been the subject of constant research since its conception over 40 years ago. Although application of the ceramic piezoelectric transformer in the television was considered almost 20 years earlier, this application never entered commercial production because trial production revealed the transformer to be fragile and more expensive than the electromagnetic coil it was meant to replace. Recently, the piezoelectric transformer has been applied as a high-voltage drive resource for the small fluorescent lamps (the cold cathode tube) used in liquid crystal displays in laptop computers. The piezoelectric transformer enables thinner power supply modules in such devices with no loss in efficiency. Due to its small size in the laptop computer, the cost of the piezoelectric transformer is relatively low for this application. However, few reports exist regarding the reliability of the piezoelectric transformer.

The purposes of the present investigation are to obtain information regarding suitable materials and production technology for the construction of the multilayered piezoelectric transformer and to develop a high-reliability piezoelectric transformer.

2. Effect of the addition of Mn, Nb or Sb on sintering and piezoelectric characteristics of the PZT system piezoelectric materials

In order to develop PZT system piezoelectric materials of high Q_m that are suitable for use in a piezoelectric transformer, a previously reported method by which to densificate the PZT material, using Mn to increase the Q_m of PZT, was investigated. In addition, the piezoelectric characteristics of PZTs doped with Mn,

Nb or Sb were investigated.

The sintering shrinkage behavior of PZT piezoelectric materials doped with Mn was observed using a non-contact type dilatometer. The grain size change and bulk density change were measured at several temperatures. Based on the obtained data and previously reported data, Mn ions are believed to accelerate the surface diffusion and grain boundary diffusion of the cation that composes the PZT, to promote grain growth to a remarkable degree, and to prevent densification because Mn ions condense in the surface neighborhood of PZT particles and form a region that has several oxygen defects in the particle surface neighborhood and grain boundary.

The decrease in Qm, mechanical quality factor, due to a lack of densification canceled the effect of Qm improvement as a result of the pinning effect of oxygen defects because densification is prevented by Mn addition to PZT piezoelectric material (Fig.2). In contrast, the amount of oxygen vacancy of the grain boundary decreases and the surface diffusion and grain boundary diffusion of the cation is restrained because Nb and Sb accelerate the diffusion of grains inside Mn when adding Nb or Sb, which are donor additives, to the PZT piezoelectric materials along with Mn. Thus, the densified PZT ceramics having a high Qm value are obtained (Fig.3, Fig.4). In addition, due to the addition of Nb or Sb, the mechanical characteristics of the sintered PZT ceramics, such as flexural strength, Young's modulus and Vickers hardness, increase remarkably as the grain size decreases (Table.1).

3. Low-temperature sintering of PZT-PMN with Ag, PbO additions

The step-up ratio of the piezoelectric transformer is calculated using eq. (1).

$$\gamma = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{L}{T} \cdot \frac{1}{1 + R_{loss}/R} \cdot Qm \cdot K_{31} \cdot K_{33} \quad \dots(1)$$

where γ : step-up ratio, L : distance between electrodes of output region, T : distance between electrodes of input region, R : load resistance, Rloss : inner loss resistance of an element, Qm : mechanical quality factor, K₃₁ :

lateral coupling factor, K_{33} : longitudinal coupling factor.

Another method by which to improve the set-up ratio, one of the important characteristics of the piezoelectric transformer, is to increase L / T in equation (1) by laminating several thin layers, because the thickness of one layer would be T . Therefore, the effect of Ag and Pb addition on lowering sintering temperature was investigated using PZT-PMN material, because firing at the low temperature required so that the Ag-Pd conductive compound would not melt under cofiring is difficult. As a result of the shrinkage behavior with respect to temperature / time using non-contact type dilatometer, the sintering process of the additive-free PZT-PMN piezoelectric materials is dominated by very low rated volume diffusion. Therefore, densification of PZT-PMN at low temperature was difficult. Based on the shrinkage behavior of Ag and Pb doped PZT-PMN ceramics, Ag and Pb are believed to accelerate the grain boundary diffusion appropriately. In addition, Ag and Pb improve piezoelectric properties of low-temperature fired PZT-PMN ceramics (Fig.5). First, the addition of Ag was shown to change the dominant diffusion mechanism to grain boundary diffusion from volume diffusion. Previously, only low-temperature sintering was thought to be possible when Ag is added to the PZT material.

4. Change of mechanical quality factor Q_m under high-power driving of the multilayered piezoelectric transformer

The temperature increase of the mono-layered piezoelectric transformers produced from materials of Q_m -improved PZT to which various amounts of Mn and Nb were added were measured under a constant output power of 4W using a 50 k Ω load resistor. The temperature increase of the piezoelectric transformer element was found to be related to $(Q_m \cdot K_{31} \cdot K_{33})^2$, and not to Q_m (Fig.6).

Next, based on the information presented in Chapters 2 and 3, the Q_m value measured under low driving power and that measured under high driving power were compared using multilayered piezoelectric transformers constructed from four kinds of materials. The Q_m value under the high driving power decreases

remarkably as compared with the Q_m value measured under the low driving power. In addition, the Q_m value was observed to decrease as a result of multilayering (Fig.7). The large decrease in the Q_m value of multilayered piezoelectric transformer under high-power driving is clarified for the first time in the present study. Although, the Q_m value of the multilayered piezoelectric transformer under low-power driving has been previously reported to be low. Moreover, the piezoelectric transformer produced from the material having a high Q_m value has not only a high set-up ratio, but also high performance. The material best suited to the piezoelectric transformer was found to be the material capable of maintaining a high Q_m value, even under high-powered driving.

5. Effect of poling condition on piezoelectric characteristics and transformer characteristics

Interactions among factors affect the poling of the piezoelectric device, discussed separately in previous studies, were investigated statistically in the present study. Although previous reports have shown that high poling temperature, extended poling time or a high poling electric field can produce high piezoelectric characteristics (i.e. coupling factor K , dielectric constant ϵ_r and mechanical quality factor Q_m), no discussions as to the interactions between factors were present in these reports. Moreover, several studies have reported that the effects of other factors can be ignored if the poling temperature is sufficiently high (Fig.8).

An experiment was performed based on the hypothesis that higher performance of piezoelectric transformer might be obtained by a poling condition that restrains the switching of 90-degree domains. This hypothesis was proven to be correct because the Q_m value and the set-up ratio of the multilayered piezoelectric transformer were improved, whereas the K_{33} value was lowered, when the 90-degree domain switching was restrained by shortening the poling time (Fig.9).

Furthermore, cracks were found to originate at the ends of the internal electrodes facing the secondary electrodes when the poling treatment of primary and secondary regions was performed simultaneously. This problem can be avoided by

adopting a separated poling technique and lowering the poling field.

6. Relationships among multilayering, element size and transformer characteristics

Dielectric constant change due to multilayering, resistivity change of inner electrodes with respect to firing atmosphere, and the effect on the transformer characteristics of width and length were investigated. Several hypotheses have been based on the fact that the measured dielectric constant is lowered when the distance between the inner electrodes is reduced. An experiment was conducted in an attempt to prove the hypothesis that the dielectric constant change is caused by an insulator of low dielectric constant organized from inner electrodes due to a reductive atmosphere. As a result, the melting point of the inner electrode, which consisted of Ag-Pd, was shown to be lowered by dissolving Pb, which was volatilized from PZT due to the reductive atmosphere. Thus, the molten Ag-Pd takes on a spherical form, and the space between Ag-Pd spheres behaves as a low-dielectric constant phase.

In addition, the findings of a previous report, which states that the set-up ratio becomes the width / length ratio and is equal to 0.25 for the mono-layered piezoelectric transformer, were found to be applicable in the case of the multilayered piezoelectric transformer. Also the performance was found to depend on the width / length ratio (Fig.10).

7. Reliability of the multilayered piezoelectric transformer

The probabilities of initial stage breakdown and fatigue breakdown of the multilayered piezoelectric transformer were investigated. The effect of another vibration mode that can make the piezoelectric transformer break down was also investigated. The tensile strength data obtained from a 3-point bending test and the Weibull modulus of multilayered piezoelectric transformers were plotted on a probability-stress graph. The maximum generated tensile stress was calculated from the maximum vibration velocity of the end of the element driven 4W. The

breakdown probability of this type of element was estimated using probability-stress graph and the maximum generated tensile stress. The initial breakdown probability estimated using this technique is appropriate because the actual data of 7,000 elements fits the probability-stress plot (Fig.11).

In addition, a technique for estimating fatigue breakdown probability was proposed. This technique is as follows:

1. Each Weibull plot is obtained from the ON / OFF cycle test using a very high vibration velocity up to 40,000 cycles.
2. The breakdown probability of each condition is obtained by extending the line to 4,0000 cycles (Fig.12).
3. The data for the three points or more of breakdown probabilities at 40,000 cycle were plotted in a probability-vibration velocity graph.
4. Extending the tie line of these plots to the vibration velocity at 4W, the ON / OFF fatigue breakdown probability at 4W will be obtained (Fig.13).

Furthermore, the existence of a harmful vibration mode, a bending vibration mode that may cause breakdown of the piezoelectric transformer, has been clarified by simulation. However, this breakdown can be avoided by controlling the thickness of the element of the piezoelectric transformer, because the generating frequency of the bending vibration is dependent on the thickness of the element, but is independent of the normal vibration mode.

8. Conclusions

8.1 Material suitable for the piezoelectric transformer

- An excellent piezoelectric transformer having a high set-up ratio and high efficiency can be obtained by using a high-Qm material.
- A Qm value for the piezoelectric transformer at high power driving drops to approximately 1/100 of the value at low-power driving.
- A high Qm value and fully densification of the piezoelectric transformer can be obtained by adding the combination of Mn and Nb or Sb to the PZT material.
- The effect of Ag in the reduction of firing temperature is due to the acceleration of grain boundary diffusion.

8.2 Technique for making the excellent piezoelectric transformer

- Only by adopting a high poling temperature will poling be sufficient, even if the applied poling electric field is low.
- An excellent piezoelectric transformer is obtained by restraining the 90-degree domain switching at the poling treatment, because the Q_m value increases when the 90-degree domain switching is restrained.
- The formation of internal cracks can be prevented using the separated poling technique together with a lower poling electric field.
- Firing atmosphere is very important in producing an excellent multilayered piezoelectric transformer. If the firing is performed in a reduced atmosphere, the properties of the obtained transformer will be poor.
- The temperature increase (efficiency) of the piezoelectric transformer is related to the width / length ratio of the element.

8.3 Reliability of the piezoelectric transformer

- The initial breakdown probability estimated by a 3-point bending test was found to be in agreement with the actual data of 7,000 elements.
- A technique of estimating fatigue breakdown probability in ON / OFF driving was proposed and demonstrated.
- The frequency of a harmful bending vibration, which may cause a breakdown of piezoelectric transformer, depends on the thickness of the element. If this frequency and the driving frequency are overlapped, the transformer may break easily.

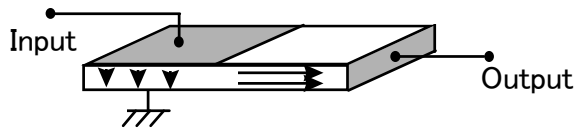


Fig.1 Schema of piezoelectric transformer proposed by Rosen. Arrows show the direction of poling.

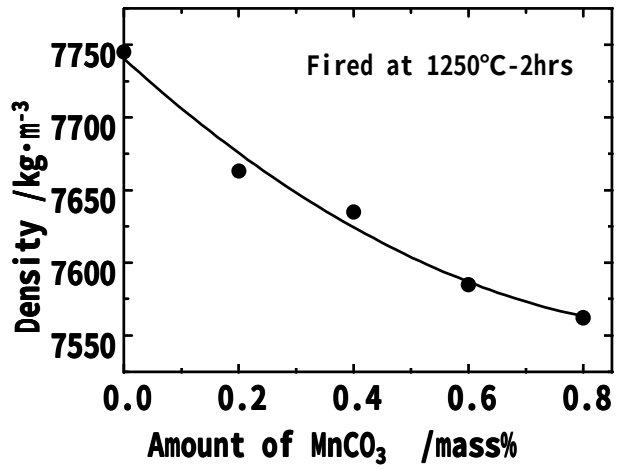


Fig.2 Relationship between density of PZT and amount of added MnCO₃.

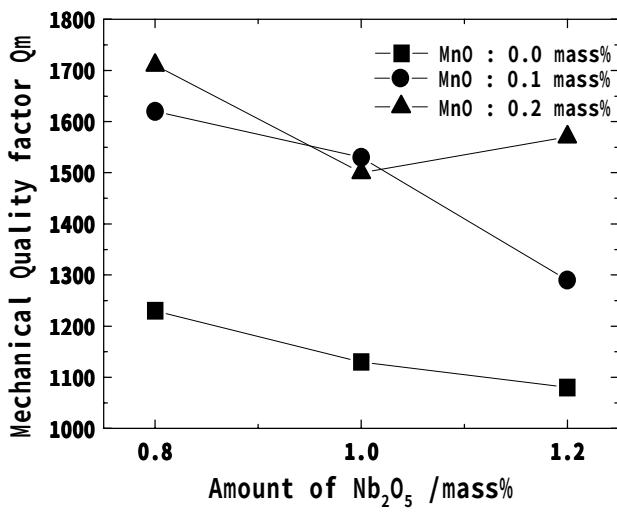


Fig. 3 Change of mechanical quality factor Q_m with amount of added Nb₂O₅ and MnO.

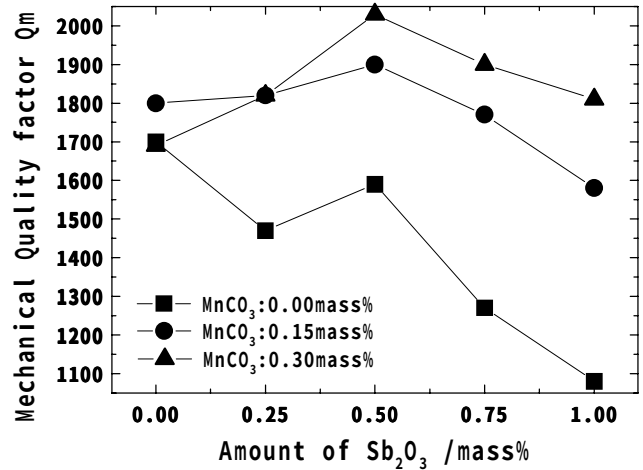


Fig. 4 Change of mechanical quality factor Q_m with amount of added Sb₂O₃ and MnO.

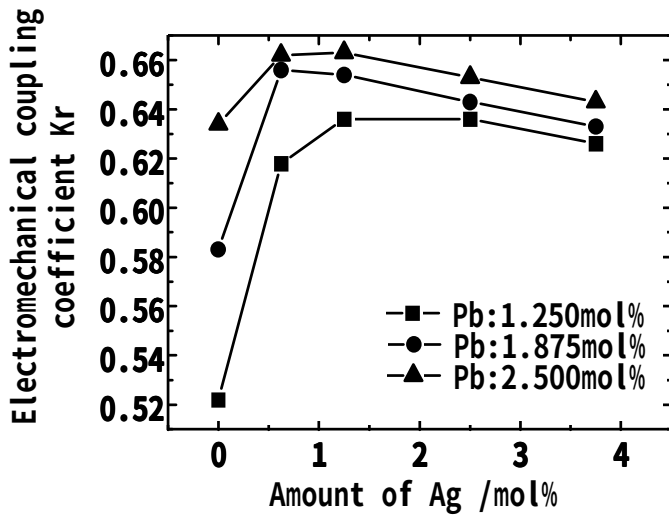


Fig.5 Electromechanical coupling coefficient K_r change against various amount of Pb, Ag.

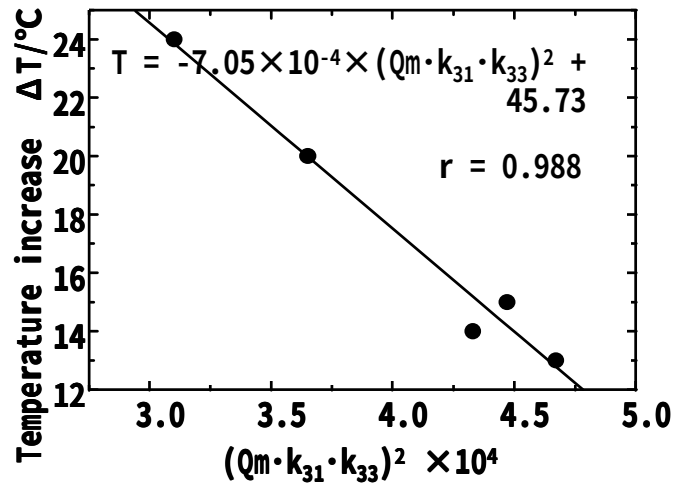


Fig.6 Relationship between temperature rise of the piezoelectric transformer and $(Q_m \cdot k_{31} \cdot k_{33})^2$ at output power 4W.

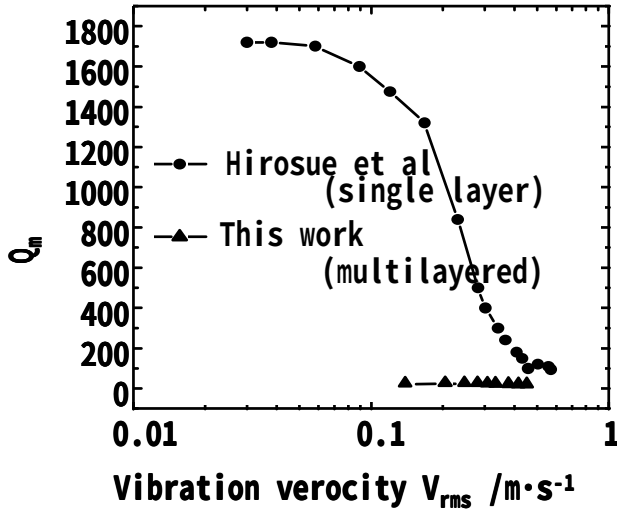


Fig.7 Comparison between Q_m data of single layer transformer after S. Hirose and one of multilayered transformer.

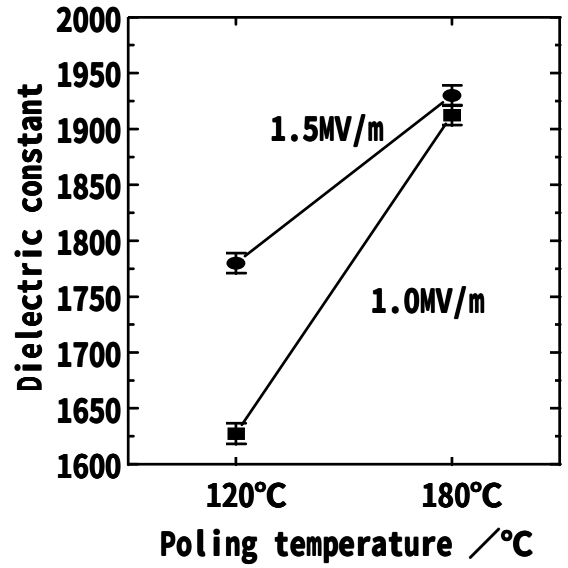


Fig.8a Interaction for dielectric constant between poling temperature and poling electric field.

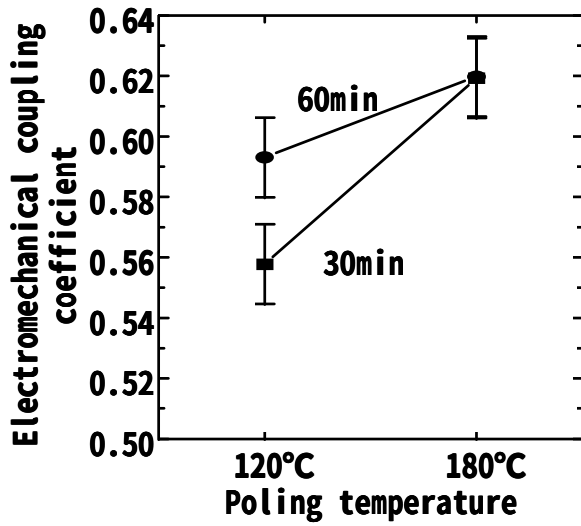


Fig.8b Interaction for electromechanical coefficient k_r between poling temperature and poling time.

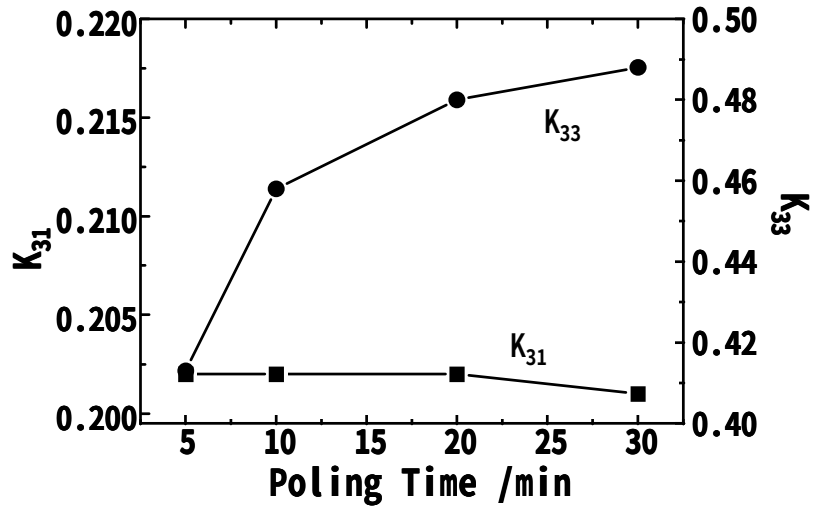


Fig.9a Relationship between poling time and K_{31}, K_{33} .

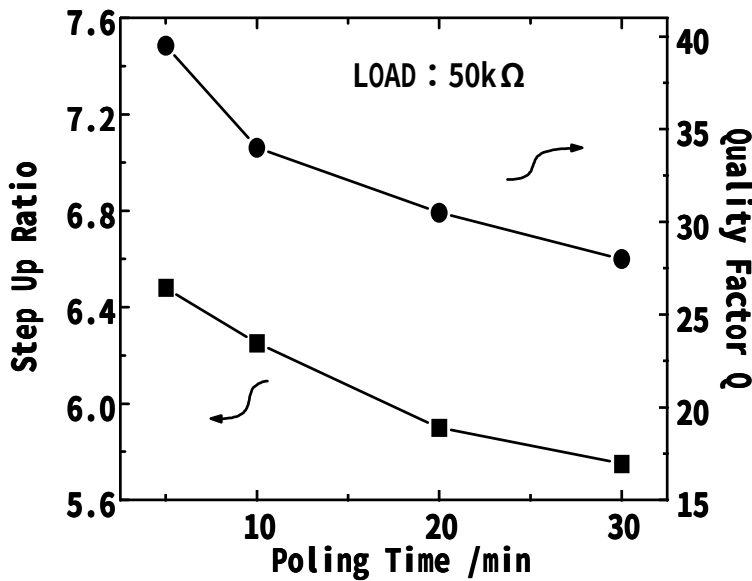


Fig.9b Relationship among poling time, set up ratio and quality factor Q .

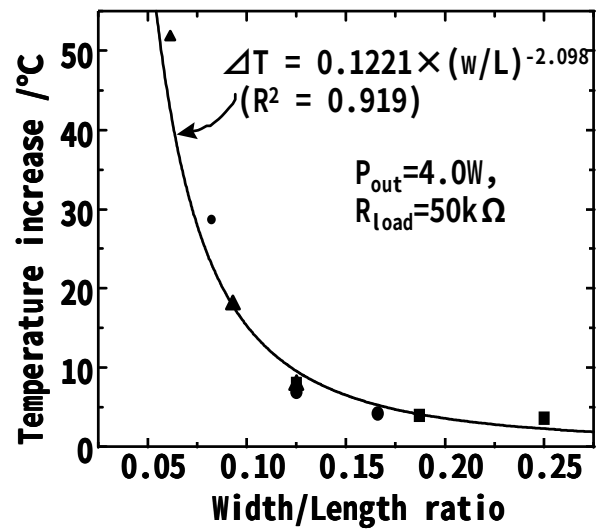


Fig.10 Relationship between temperature rise and width/length ratio.

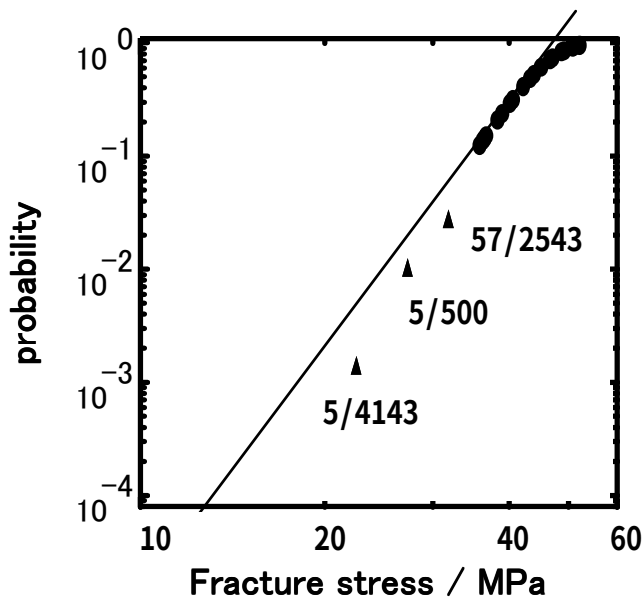


Fig.11 Tensile fracture probability calculated from bending tests (black circle and red line) and actual fracture probabilities measured with products (blue triangle) .

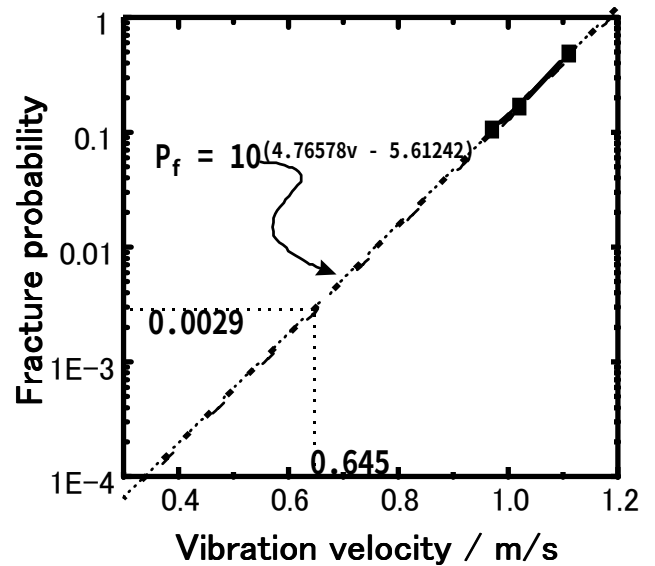


Fig.13 Fatigue fracture probability at 40,000 ON/OFF cycles dependent on vibration verocity.

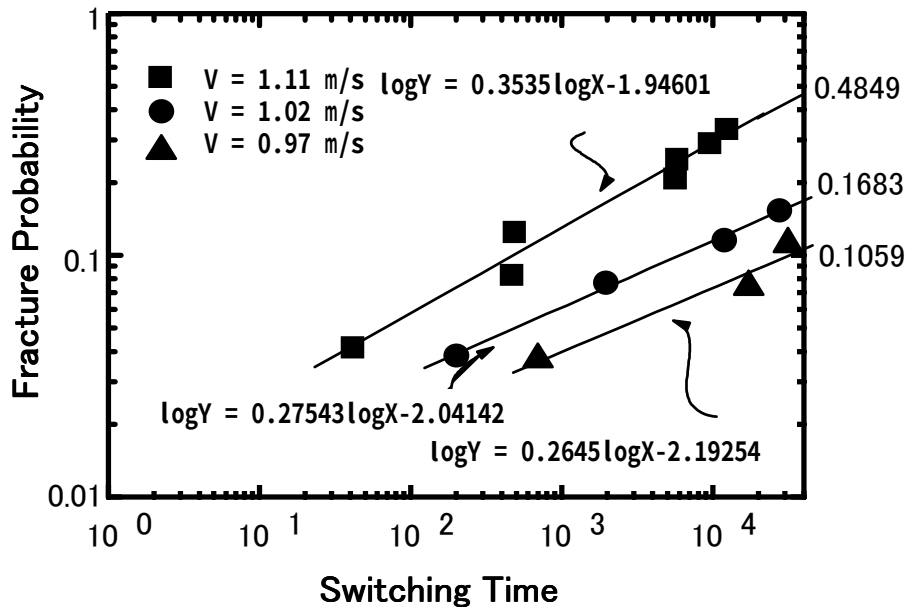


Fig.7-12 Fracture probability against ON/OFF cycle test on several vibration verocity.

Table.1 Mechanical properties for each composition

Sample	Qm	Young's modulus	Vickers Hardness	Bending Strength
Base*	1500	86 GPa	350 GPa	109 MPa
+ 0.5% Nb	1730	90 GPa	430 GPa	128 MPa
+ 1.0% Nb	2040	93 GPa	480 GPa	145 MPa
+ 0.5% Sb	1790	88 GPa	440 GPa	131 MPa
+ 1.0% Sb	1840	89 GPa	490 GPa	135 MPa

*: PZT + 1.2mol%MnNbO₄

本研究に関連した発表論文一覧

[Paper]

1. 山川孝宏, 江崎徹, 石井守, 高橋繁, “PZT系圧電セラミックスの焼結挙動に及ぼす MnCO_3 微量添加の影響”, 紛体及び粉末冶金, 42 [5] (1995) 582
2. 山川孝宏, 片岡昌子, 江崎徹, 高橋繁, 井上嘉和, “PZT系圧電体の焼結挙動に及ぼす MnO および Sb_2O_3 の添加効果”, 紛体及び粉末冶金, 43 [9] (1996) 1127
3. 山川孝宏, 片岡昌子, 江崎徹, 高橋繁, 井上嘉和, “PZT系圧電体の焼結挙動に及ぼす Nb_2O_5 と MnO の添加効果”, 紛体及び粉末冶金, 43 [9] (1996) 1132
4. 山川孝宏, 江崎徹, 片岡昌子, 高橋繁, 井上嘉和, “ $\text{PbSr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—PbZrO}_3\text{—PbTiO}_3$ の焼結に及ぼす Ag と PbO の影響”, 紛体及び粉末冶金, 43 [9] (1996) 1136
5. M. KATAOKA, T. EZAKI, T. YAMAKAWA and K. TSUKAMOTO, “Permittivity Behavior in Multilayered Piezoceramics”, CSJ Series Publications of the Ceramic Society of Japan 5 (1999) 53
6. T. YAMAKAWA, M. KATAOKA, N. SASHIDA and K. TSUKAMOTO, “Influence of Qm Values on the Properties of Piezoelectric Transformer”, CSJ Series Publications of the Ceramic Society of Japan 5 (1999) 57
7. 片岡昌子, 藤村健, 山川孝宏, 小川賢治, “積層圧電トランス素子の破壊応力”, 太平洋セメント研究報告 137 (1999) 42
8. Takahiro YAMAKAWA, Masako KATAOKA, Takeshi FUJIMURA and Kenji OGAWA, “Fatigue Fracture of Piezoelectric Transformer”, CSJ Series Publications of the Ceramic Society of Japan 6 (2000) 45
9. YAMAKAWA Takahiro, KATAOKA Masako, SASHIDA Norikazu, “Influence of poling conditions on the piezoelectric properties of PZT ceramics”, J. Mater. Science / Electronics 11 [5] (2000) 425

[Review]

10. 山川孝宏, 小川賢治, “積層型圧電トランスの諸特性”, 化学工業 50 [11] (1999) 877
11. 山川孝宏, 福永了一, 鎌田俊二, 片岡昌子, 藤村健, “セラミック圧電トランス”, 太平洋セメント研究報告, 138 (2000) 88

本研究に関係した口頭発表一覧

1. 山川孝宏, 片岡昌子, 江崎徹, 高橋繁, “PZT系セラミックスの焼結挙動に及ぼす MnCO_3 微量添加の影響”, 紛体粉末冶金協会講演概要集平成6年秋季大会, (1994) 167
2. 片岡昌子, 江崎徹, 山川孝宏, 高橋繁, “PZT系圧電体の焼結挙動に及ぼす Mn と Sb_2O_3 の添加効果”, 紛体粉末冶金協会講演概要集平成7年秋季大会, (1995) 94
3. 片岡昌子, 江崎徹, 山川孝宏, 高橋繁, “PZT系圧電体の焼結挙動に及ぼす Nb_2O_5 と Mn の添加効果”, 紛体粉末冶金協会講演概要集平成7年秋季大会, (1995) 95
4. 江崎徹, 山川孝宏, 片岡昌子, 高橋繁, “ $\text{PbSr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{—PbZrO}_3\text{—PbTiO}_3$ の

焼結に及ぼすAgとPbOの影響”，紛体粉末冶金協会講演概要集平成7年秋季大会，(1995) 96

5. 山川孝宏，江崎徹，片岡昌子，“ $\text{PbSr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ の焼結に及ぼすAgとPbOの影響”，日本セラミックス協会1996年年会講演予稿集 (1996) 85
6. 江崎徹，山川孝宏，片岡昌子，“PMN-PZT系圧電体の焼結挙動に及ぼすAgおよびPbの影響”，日本セラミックス協会1996年年会講演予稿集 (1996) 90
7. 片岡昌子，江崎徹，山川孝宏，塚本恵三，“PZT系圧電体の積層による誘電率変化”，日本セラミックス協会電子材料部会第18回研究討論会予稿集 (1998) 47
8. 山川孝宏，片岡昌子，指田則和，塚本恵三，“圧電トランスの特性に及ぼす Q_m の影響”，日本セラミックス協会電子材料部会第18回研究討論会予稿集 (1998) 45
9. 片岡昌子，藤村健，山川孝宏，小川賢治，“圧電トランスの疲労破壊”，日本セラミックス協会電子材料部会第19回研究討論会予稿集 (1999) 57
10. 片岡昌子，山川孝宏，井上嘉和，“過負荷駆動による圧電トランスの破壊挙動”，紛体粉末冶金協会講演概要集平成11年春季大会，(1999) 163
11. 山川孝宏，福永了一，片岡昌子，江崎徹，井上嘉和，“積層圧電体内部電極Ag/Pdの局部劣化”，紛体粉末冶金協会講演概要集平成11年春季大会，(1999) 164

その他の口頭発表一覧 (1995 年以降)

12. 安田勇，松崎良雄，山川孝宏，小山利之，“アルミナ分散ランタンガレートの強度，熱膨張係数と導電率”，第37回SOFC研究発表会講演要旨集，(1998) 99
13. 小島信行，丸山裕，奥村一郎，江崎徹，山川孝宏，浅井義博，南信之，平井一明，“超音波モータ用の積層圧電素子の開発”，日本セラミックス協会1999年年会講演予稿集，(1999) 528
14. 小山利幸，指田則和，山川孝宏，井上嘉和，“ゲルキャスティングによるNi/YSZサーメットの作製”，紛体粉末冶金協会講演概要集平成11年春季大会，(1999) 53
15. 安田勇，松崎良雄，塚本恵三，山川孝宏，小山利幸，“アルミナ分散ランタンガレートの強度特性と導電率”，日本セラミックス協会平成10年度秋季シンポジウム講演予稿集 (1998) 201

圧電トランスに関連した出願特許一覧

1. 特開平08-283069，“圧電セラミックス及びその製造方法”
2. 特開平08-288607，“圧電体の製造方法および圧電体の導体形成用ペースト”
3. 特開平08-333161，“圧電体の製造方法”
4. 特開平09-223828，“圧電トランス用積層素子”
5. 特願平09-281851，“圧電トランス素子及びそのケーシング方法”
6. 特開平09-312428，“圧電昇圧モジュール”
7. 特開平10-051044，“積層型圧電トランス素子”
8. 特願平10-260460，“圧電トランス素子の入力領域構造”
9. 特願平11-108315，“圧電体セラミックスの構造及び圧電トランス素子の製造方法”

10. 特願平11-171504, “圧電トランス素子”
11. 特願平11-171505, “圧電トランス素子及び積層構造を有する圧電トランス素子の製造方法”
12. 特願平11-180712, “圧電トランス素子のケーシング方法”
13. 特願平11-180713, “圧電トランス素子のケース構造”
14. 特開平11-186629, “圧電トランス素子及びそのケーシング方法”
15. 特願平11-190797, “圧電トランス素子”
16. 特願平11-243715, “圧電トランス素子のケーシング構造”
17. 特開平11-261121, “積層圧電素子”
18. 特願2000-57498, “圧電トランス素子のケース及びケーシング方法及び圧電トランス”
19. 特願2000-84981, “圧電トランスのケーシング構造”

その他の出願特許一覧

登録特許

1. 特許第3081256号, “セラミックスのメタライズ用合金及びメタライズ方法”
2. 特許第2535161号, “黒色装飾材料の製造方法”
3. 特許第2547007号, “ペロブスカイト型酸化物微粉末の製造方法”
4. 特許第2670627号, “メタライズドアルミナセラミックス”
5. 特許第2996548号, “放熱性複合基板”
6. 特許第2940628号, “接合用セラミックスの前処理方法”
7. 特許第2943001号, “窒化物系セラミックスの接合方法”
8. 特許第2945738号, “セラミックスのろう付け方法”
9. 特許第2955622号, “セラミックスのろう付け方法”
10. 特許第2963932号, “摺動電極及びその製造方法”
11. 特許第2965223号, “放熱用複合基板”
12. 特許第2627775号, “セラミックスの金属化面メッキ方法”
13. 特許第2754046号, “メタライズペースト組成物”
14. 特許第2632514号, “セラミックス超電導体の製造方法”
15. 特許第2627768号, “サイアロンー非酸化物焼結体の製造方法”
16. 特許第2767584号, “ペロブスカイト型微粉末の製造方法”
17. 特許第2829877号, “施釉アルミナ磁器”
18. 特許第2808332号, “ろう付用治具材”
19. 特許第2779651号, “高純度アルミナセラミックスのメタライズ方法”
20. 特許第2781841号, “釉薬塗布厚の管理方法”
21. 特許第2781840号, “釉薬の塗布方法”

公告特許

22. 特公平7-115873, “圧電性酸化物微粉末の製造方法”

23. 特公平8-029264, “セラミックス用原料微粉末の製造方法”

公開特許（平成5年以降）

1. 特開平05-114665, “放熱性基板”
2. 特開平05-167209, “絶縁体基板”
3. 特開平06-029664, “多層セラミックス配線基板”
4. 特開平06-037204, “凹部付き回路内蔵型セラミックス多層配線基板の配線構造”
5. 特開平06-126725, “凹部付きセラミックス基板製造用金型及び該基板の製造方法”
6. 特開平06-134737, “凹部付きセラミックス多層基板の製造方法”
7. 特開平06-152135, “セラミックス多層基板の製造方法”
8. 特開平06-252288, “セラミックス多層基板の製造方法”
9. 特開平06-260736, “ICモジュールの組立体及びICモジュールの取付け方法”
10. 特開平06-275740, “マルチチップモジュールのIC実装構造”
11. 特開平08-213664, “積層セラミックス圧電体素子”
12. 特開平08-213667, “セラミックス積層圧電体素子の製造方法”
13. 特開平08-283069, “圧電セラミックス及びその製造方法”
14. 特開平08-288607, “圧電体の製造方法および圧電体の導体形成用ペースト”
15. 特開平08-333161, “圧電体の製造方法”
16. 特開平09-002872, “圧電組成物”
17. 特開平09-087016, “圧電セラミックス及びその製造方法”
18. 特開平09-223828, “圧電トランス用積層素子”
19. 特開平09-261978, “積層体素子および振動駆動装置”
20. 特開平09-312428, “圧電昇圧モジュール”
21. 特開平11-233847, “電気-機械エネルギー変換素子”
22. 特開平11-233848, “圧電基板、その製造方法および圧電素子”
23. 特開平11-261122, “積層圧電素子および積層圧電素子の製造方法”
24. 特開平11-329464, “固体酸化物型燃料電池に用いる多孔質サーメットの製造方法”
25. 特願平11-337318, “積層型圧電アクチュエータ”
26. 特願平11-372396, “積層型圧電アクチュエータおよびその製造方法”
27. 特開2000-044340, “ランタンガレート系焼結体およびその製造方法、ならびにそれを固体電解質として用いた燃料電池”
28. 特願2000-075094, “型圧電アクチュエータ”
29. 特願2000-087865, “圧電素子およびその使用方法”
30. 特願2000-110446, “圧電アクチュエータ”
31. 特願2000-112963, “圧電素子およびその使用方法”
32. 特開2000-272980, “連孔多孔質体およびその製造方法”

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始変わらぬご指導ご鞭撻を賜りました東京工業大学大学院・理工学研究科 水谷惟恭教授に心から感謝致します。また、同理工学研究科の松尾陽太郎教授、丸山俊夫教授、鶴見敬章教授、篠崎和夫助教授には、ご多忙中にもかかわらず論文の作成において有益なご討論とご助言、ご指導を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

太平洋セメント株式会社 山岸千丈常務取締役、下田孝取締役中央研究所長、岡本享久第2研究部長、井上嘉和前ゼネラルマネージャー・オブ・テクノロジーには、研究の実施と論文の纏めに際してご指導とご便宜を頂くとともに、常時励まして頂きました。小川賢治ゼネラルマネージャー・オブ・テクノロジー、塚本恵三セラミックス・エレクトロニクス事業推進室長、塩貝達也グループリーダー、宮田昇マネージャー・オブ・テクノロジー、石井守グループリーダー、高橋繁前マネージャー・オブ・テクノロジーには、多くの相談に乗って頂くとともにご指導・ご鞭撻を頂きました。心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、太平洋セメント株式会社中央研究所の片岡昌子主任研究員、藤村健主任研究員、江崎徹主任研究員、阿隅一将主任研究員、加藤友好主任研究員（現株式会社メガセラ製造課長代理）、渡邊雅幸主任研究員、鎌田俊二研究員、福永了一研究員、関順子研究員、大槻洋子前研究員、白川洋一前研究員、および株式会社メガセラの野村俊勝企画室長（現日本セラテック株式会社開発部チームリーダー）には、実験や討論にご協力を頂き、多大なるご助力と貴重なご意見を賜りました。また、外山正明グループリーダー、和田千春前グループリーダー（現日本セラテック株式会社品質保証室長）、指田則和主任研究員をはじめとする第2研究部セラミックス・エレクトロニクス研究グループ群の各位、セラミックス・エレクトロニクス事業推進室の石川勝之氏、株式会社メガセラの平井一明技術部長、浅井義博品質保証課長代理には、研究遂行にあたり貴重なご意見を頂きました。以上の方々に心より感謝し、御礼申し上げます。

最後に、精神的な支えとなってくれた私の家族にも深く感謝しております。

平成 13 年 1 月

山 川 孝 宏