微小変位駆動アクチュエータ素材としての PMN セラミックスの電歪特性*

辰巳雅一** 林 巖*** 林 輝*** 内野研二†

Electrostrictive Characteristics of PMN Ceramics as Raw Materials
of Micro-displacement Actuators

Masaichi TATSUMI, Iwao HAYASHI, Teru HAYASHI and Kenji UCHINO

Some actuators made from piezoelectric ceramics are recently used in high precision X-Y tables for manufacturing semiconductors. However, it is very difficult to control the table movement with the high accuracy and high reproducibility of sub-micron order, because the piezoelectric ceramics such as PZT have a peculiar hysteresis. For the materials of micro-displacement actuators, one of the electrostrictive ceramics, PMN ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based ceramics), is more preferable than the other piezoelectric ceramics, because it generates large strains up to 10^{-3} , has the small hysteresis and Young's modulus equal to 1/2 times the steel one. However, the PMN ceramics has a defect that the induced electrostrictive strain becomes very small if an impurity-pyrochlore structure appears in the sintered PMN. So the sintering methods have been researched to obtain the pure PMN material. The authors tried some sintering methods to reduce the hysteresis of the PMN material as much as possible. As the results, the followings are obtained: (1) There are the interesting relations among the impurity-pyrochlore structure, the electrostrictive strain and the hysteresis. (2) It is found a sintering method by which the hysteresis is much reduced, though the electrostrictive strain also becomes only a little.

Key words: ceramics, electrostrictive ceramics, piezoelectric ceramics, hysteresis, electrostrictive strain, actuator

1. はじめに

最近, PZT などの圧電セラミックスを用いた微動補正機構が, LSI などの加工に用いられる高精度 XY テーブルに応用され, サブミクロンオーダーの高い運動精度が得られ始めている¹⁾. しかし, このような用途に用いられる機能性セラミックスには, かなりの量のヒステリシスがあるため, 十分な位置精度と再現性を得るのに障害となり, その解決が現在重要な課題となっている.

電歪セラミックス PMN は $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を主成分とするペロブスカイト型酸化物で, 鋼の約 1/2 の大きさの縦弾性係数を持ち, 他の圧電性素材に対し,

電界による誘起ひずみが大きく, ヒステリシスが小さい特徴を有する. そして, これまでは主として電歪を大きくするため, 純粋なペロブスカイト構造(電歪特性をもつ結晶構造)のみを有する PMN の焼成方法に重点が置かれ, その研究が報告されてきた. しかし, 著者らは, 前述の観点から, 電歪が大きいままで, さらにヒステリシスの小さいより良好な特性を持つ素材を得るために, 種々の焼成法を試みた. その結果, これまで電歪を小さくするため極力その生成が抑制されてきた不純物のパイロクロアと, 電歪およびヒステリシスの間に興味ある現象があることと, さらに従来よりヒステリシスの小さい素材を得る方法, が明らかになったので報告する.

2. PMN 試料の作製方法

本研究では, チタン酸鉛 PbTiO_3 を 10% 加えて, 電歪特性が大きくなるように工夫された, $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$ の組成を持つ PMN を対象とした. 試料は図 1 に示す通り 3 段階の手順で作製し, 本

* 原稿受付 昭和 60 年 4 月 6 日. 昭和 60 年度精機学会春季大会学術講演会(昭和 60 年 3 月 28 日)にて発表

** 正 会 員 凸版印刷(株)(八日市市妙法寺町字沖野 1101-20)

*** 正 会 員 東京工業大学精密工学研究所(横浜市緑区長津田町 4259)

† 上智大学理工学部(東京都千代田区紀尾井町 7-1)

Fig. 1 Making sequence of PMN ceramics specimen

研究を通じて常に一定とした。

まず第一段階は、仮焼粉の製造で、原料の酸化マグネシウム MgO 、五酸化ニオブ Nb_2O_5 、二酸化チタン TiO_2 をひょう量、混合し、12 h ボールミルした後、 1000°C で 10 h 焼成し、中間原料 MNT を作る。これに一酸化鉛 PbO を加えて、再度 12 h ボールミルした後、 850°C で 10 h 焼成する。そして粉碎後、成形性を良くするためバインダー PVA (ポリビニルアルコール) を添加し、仮焼粉とする。

第二段階は、本焼成で、仮焼粉をコールドプレスして成形した後、約 400°C に 12 h 保持してバインダーを強制蒸発させ、その後 1270°C で 4 h 焼成した。

第三段階は、試料の仕上段階で、本焼成ででき上がった直径約 15 mm、厚さ約 2 mm の円板素材を手ラッピングして両端面を除去し、約 1.3 mm の厚さとした後、導電性ペイントを塗布乾燥して、約 600°C で焼付け、最終試料とした。

3. 電歪特性とヒステリシス

図 2 (a), (b) に、後述の方法で得られたヒステリシスの大きい PMN と、小さい PMN の 2 種類の電歪特性を示す。ここで、ヒステリシスは、図 (a) の左側に示したように、最大駆動電界における最大ひずみ d_m と、バイアス点における往きと帰りのひずみ d_f と d_o の差 d_0 との比 H をもって、その大きさとした。

$$H = d_0 / d_m \quad (1)$$

図からもわかるように、PMN の誘起ひずみは、電界に対して方向性を持たないので、微小変位駆動アクチュエータとして用いる場合には、直線範囲のほぼ中央に位置するようにバイアス電圧をかけ、その前後の範囲で駆動電界をかけて使用する。この場合、PMN における特徴として、図 (a) のようにヒステリシスが大きいとき、駆動電界の振幅 E_s を小さくしてゆくと、 E_s に対する圧電定数 d_{33} の比が、飽和領域の勾配に近づき小さくなってゆく。その結果、駆動電界と変位の間にリニアな関係が得られない。一方、ヒステリシスが小さい図 (b) では、このような現象が見られず、ほぼリニアな関係が得られる。駆動電界の振幅に対す

(a)

(b)

Fig. 2 Example of electrostrictive strain with large hysteresis (a) and that with small hysteresis (b)

る圧電定数の比を求めて、このことを確かめたのが図 3 である。ヒステリシスの小さい試料 (b) では、印加電界の振幅の大きさによらず、比例定数 d_{33}/E_s がほぼ一定になっているが、ヒステリシスの大きい試料 (a) では、印加電界の振幅が小さくなるほど d_{33}/E_s が急激に低下していく様子が明確に示されている。

ヒステリシスが小さい場合、フィードバック量が小さくて制御しやすく高精度が得られやすいこと、またアクチュエータ内部で消費されるエネルギーが小さく発生熱が少ないこと、などの点から、電歪定数の大きさそのものがそれほど変わらなければ、図 (b) の特性をもつ素材の方が有利である。

Fig. 3 Difference of piezoelectric coefficient ratio due to hysteresis

4. PMN 試料の焼成と電歪特性の測定

まず、純粋な PMN のみを作る Swartz の方法により焼成し、得られた結果を元に、原料成分中の MgO の量を少量少なくする方法で焼成し、電歪特性との関係について検討した。

4.1 Swartz の方法²⁾ による焼成

この方法は、純粋なペロブスカイト構造のみを有する PMN を得るために、(1) MgO の量を標準の成分比より少量過剰にし、(2) 前もって MgO と Nb を反応させた後、Pb を加えて焼成する方法で、未反応の遊離している Nb が完全になくなり、従って、Pb と Nb の化合物である不純物のパイロクロアの形成が完全に抑制される。この方法に従って、MgO を 5% 余分に加え、仮焼粉を焼成した。本焼成以降の手順は 2 章で述べたとおりである。

表 1 に、焼成した +5% の試料 3 種類 (No. 1~3) と N 社から提供いただいた試料 No. 4 につき 2 回ずつ測定した結果を示す。以下の表、図で、圧電定数は、

Fig. 4 X-ray diffraction analysis diagram with pyrochlore structure

Fig. 5 Cross-sectional structure after sintering with scanning electron microscopy ($\times 3500$)

すべて図 2 のほぼ直線範囲に相当する部分の等価圧電定数を示し、バイアス電圧を印加して実測した値である。パイロクロアは、X 線回折で得られる図 4 のグラフで、ペロブスカイト構造の [110] 面の最大ピークの右横にわずかに現れるパイロクロアの有無で表した。粒径は、図 5 に示すような走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した写真から読み取った。最大、最小粒径は、数葉撮影した写真の中の最大粒と最小粒の縦、横の平均値を示した。平均粒径については、正確には SEM の写真は立体的な部分の一断面であるが、平面的に分布

Table 1 Characteristics of Swartz method specimens

Specimen number	MgO wt%	Piezoelectric coefficient d_{33} 10^{-12} m/V	Grain size μm			Pyrochlore	
			Maximum	Minimum	Mean	Calcinating	Sintering
1	+5	2 420	21.8	3.0	11.7	no	no
		2 030	21.3	3.3	12.6		
2	+5	2 340	19.5	3.7	11.4	no	no
		1 830	19.7	3.7	11.9		
3	+5	1 590	15.2	2.8	9.0	contained	contained
		1 214	17.8	4.0	10.9		
4	(N)	1 070	19.4	4.2	13.1	contained	contained
		960	19.5	5.0	13.7		

* Driving frequency : 0.04 Hz

Fig. 6 Piezoelectric coefficient vs. hysteresis of each specimen

しているものと仮定して、粒子の数を求めて、次の式から計算した。

$$2r = 2\sqrt{\frac{S}{\pi n}} \quad (2)$$

ここで、 $2r$ ：平均粒径、 S ：写真の面積、 n ：粒子数。

各試料について、縦軸に圧電定数、横軸にヒステリシスの大きさをとって表したものを図6に示す。この図から、試料 No. 1 と No. 2 は、圧電定数が $d_{33} = 2030 \sim 1830 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ と大きく（従来の試料では $d_{33} = 620 \times 10^{-12} \text{ m/V}^3$ ）、またヒステリシスも $H = 0.24 \sim 0.19$ と大きく、それに対して試料 No. 3 と No. 4 は、圧電定数が $d_{33} = 1214 \sim 960 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ と小さく、ヒステリシスも $H = 0.04$ と非常に小さく、従って、試料 No. 1~No. 2 と試料 No. 3~No. 4 の二つのグループに分かれることがわかる。試料 No. 4 は、No. 1~3 と仮焼粉の焼成法が異なるので、その特性が異なっても自然と思われるが、試料 No. 3 は、No. 1, No. 2 と全く同じ組成、焼成法であるにもかかわらず、特性が異なっている。そこで、この原因について検討した。

まず第一に着目できるのは、パイロクロアの有無であり、図に示したように、電歪とヒステリシスの小さい試料 No. 3 と No. 4 にはパイロクロアが含まれていることがわかり、これらの間には何らかの関係があると考えられる。

次に、試料番号を横軸に、各粒径を縦軸にとったグラフ（粒径測定のはらつきは約 $0.2 \mu\text{m}$ ）を図7に示す。この図で、最小粒径は各試料とも $3 \sim 4 \mu\text{m}$ でほぼ同じであり、また平均粒径も約 $12 \mu\text{m}$ 前後でほぼ同じであるが、やや増加の傾向が見られる。しかし、これに対して最大粒径は、試料 1, 2 では約 $20 \sim 21 \mu\text{m}$ 、試

Fig. 7 Grain size of No. 1-4 specimens

Fig. 8 Mean size ratio of No. 1-4 specimens

料 3 ではそれより小さく約 $18 \mu\text{m}$ である。このことから、試料 3 は、粒径の成長がやや抑制されて極端に大きな粒子がなくなるかわりに、全体として大きい方に粒子がそろい、小さい粒子が若干減ったものと考えられる。これを図8のように平均粒径比で表すことにする。平均粒径比は次の値とした。

$$\text{平均粒径比} = \frac{\text{平均粒径}}{(\text{最大粒径} - \text{最小粒径})/2} \quad (3)$$

傾向を明確に把握するために、パイロクロアのない試料 2 と、パイロクロアのある試料 3 を比較すると、最大粒径が約 $2 \mu\text{m}$ 小さくなり、平均粒径比が約 30% 増加して、全体として大きい方に粒径がそろった変化に対して、圧電定数は約 70% の大きさに、ヒステリシスは約 28% の大きさに減少した。従って、このような変化に対して、圧電定数も小さくなるが、それ以上にヒステリシスが小さくなることがわかる。

Table 2 Characteristics of reduced MgO specimens

Specimen number	MgO wt%	Piezoelectric coefficient d_{33} 10^{-12} m/V	Grain size μm			Pyrochlore	
			Maximum	Minimum	Mean	Calcinating	Sintering
5	STD	1 680	13.3	3.9	11.7	no	no
		2 668	18.3	2.8	10.6		
6	-2	1 900	20.3	3.6	11.1	no	no
		2 040	19.5	4.3	12.0		
7	-3	1 820	17.8	3.9	12.0	no	no
		1 790	17.2	5.2	11.9		
8	-4	800	16.1	3.6	12.3	contained	contained
		1 110	16.7	2.7	11.8		
9	-5	615	16.7	3.6	12.9	contained	contained
		750	16.5	4.2	12.4		

* Driving frequency ; 0.04 Hz

以上、図 6～8 の結果を考え合わせると、次の推論が成り立つ。

これまで、パイロクロアは電歪に寄与せず不都合であると報告されてきたが、仮焼粉に含まれるわずかのパイロクロアは、本焼成の過程で粒径の成長をやや抑制すると共に、全体として粒径が大きい方にそろようようにし、それに伴って電歪も小さくなるが、ヒステリシスも非常に小さくする働きをする。そしてパイロクロアの含有量が多いと効果がありすぎて、電歪そのものも非常に小さくしてしまう。従って、もし仮焼粉中のパイロクロアの含有量で、本焼成後の粒径の大きさをコントロールできれば、電歪とヒステリシスの量に関して所望の特性を有する PMN を得ることができ

る。

以上のような観点から、電歪がある程度大きく、しかもヒステリシスが非常に小さい試料を確実に得るために、仮焼粉中に意図的にパイロクロアが形成されるように、次のような方法を試みた。

4.2 酸化マグネシウムを減ずる方法

前節の Swartz とは逆の考え方、すなわち原材料成分中の MgO の量を少なくして Nb を遊離させ、PbO と反応しやすくしてその化合物であるパイロクロアが生成されやすくする方法を用いた。MgO の量は、標準(STD)、-2%、-3%、-4%、-5% の 5 種類とし、それぞれ 2 回焼成を試みた。各特性を測定し、前節と同様にまとめた結果を表 2 と図 9 に示す。

図 9 で、MgO の量が、STD、-2%、-3% と低下すると、電歪もヒステリシスも低下してゆくが、さらに -4%、-5% になるとパイロクロアがあらわれ電歪が極端に小さくなる傾向が見られる。従って、-3% 成分比が、電歪が大きいままでヒステリシスが小さくなるか、あるいは電歪そのものも小さくなってしま

Fig. 9 Piezoelectric coefficient vs. hysteresis of each specimen (No. 5-9)

の分岐点といえる。

次に、最大粒径と平均粒径比についてまとめた結果を図 10 に示す。この図からわかるように、MgO 成分比の低下に伴って、前節と同じ傾向、すなわち最大粒径が減少し、平均粒径比が上昇する傾向があらわれている。このことから、MgO 成分比の低下による電歪とヒステリシスの減少は、前節と同じ機構によるものであることがわかる。

以上の結果から、MgO の成分比を調節することによって、前節の推論どおり、電歪とヒステリシスの大きさをコントロールでき、しかもヒステリシスの小さい PMN を再現できることが明らかとなった。

5. 電歪とヒステリシスの大きさの関係

次に、得られた各試料がどのような位置関係にあるかを調べるため、表 1 と表 2 の全試料について、横軸にヒステリシス、縦軸に圧電定数を取りプロットしたものを図 11 に示す。特に、圧電定数が大幅に低下しな

Fig. 10 Maximum grain size and mean grain size ratio of No. 5-9 specimens

Fig. 11 Position of best specimen No. 7

いで、ヒステリシスの小さな試料6と7については、その位置が明確になるように記号を変えた。その図から、次のことがわかる。

本報で扱った試料は、図中に破線で示したように、すべて2つのグループにまとめられ、それぞれのグループに対して最小二乗法により求められる次の直線、

$$\text{直線 (1)}: d_{33} = 20\,090 \cdot H \quad [10^{-12} \text{ m/V}]$$

$$\text{直線 (2)}: d_{33} = 4\,220 \cdot H + 1\,315 \quad [10^{-12} \text{ m/V}]$$

のまわりにほぼ分布している。このことは、電歪の大きさが決まれば、それに対応してヒステリシスの大きさもほぼ決まることを意味し、MgOの成分比を加減してパイロクロアの形成を調節する現在の方法では、

任意の大きさの電歪とヒステリシスの組合せを持つ素材、例えば、図中に示したCのような、電歪が非常に大きくヒステリシスが非常に小さい素材、を得ることが難しいことがわかる。

また、この直線の勾配は、ヒステリシスに対する圧電定数の感度（増加の割合）を示しているから、直線(1)と(2)の交点は圧電定数が大きく、且つ勾配が大きい限界点を示す。従って、交点に位置する試料7は、ヒステリシスが小さいままで圧電定数が最も大きく、MgOの成分比が-3%の試料が、現時点で得られる最良の試料であることがわかる。

6. 結 言

以上、電歪セラミックスPMNを微小変位駆動アクチュエータとして用いるため、その素材の一層の改善を目的として、原材料の成分であるMgOの量を少なくする焼成法を試みた結果、次のことが明らかとなった。

- (1) これまで電歪に対して有効でないといわれてきた不純物であるパイロクロアが存在すると、本焼成過程で結晶の粒径成長がやや抑制され、最大粒径が減少すると共に平均粒径が若干増加し、全体として大きい方に粒径がそろった現象が見い出された。
- (2) 上記現象に対応して、電歪定数の大きさがやや減少すると共にヒステリシスが著しく減少した。
- (3) MgOの量を増減することにより、パイロクロアの形成をコントロールすることが可能であり、現時点では、MgOの成分比が-3%の試料が、電歪定数の大きさに対しヒステリシスが小さく最良の素材である。

最後に、PMN素材の一部を提供された、日揮株式会社技術研究所、落合康頼氏に感謝いたします。

また、本研究の発端を与えて下さった故野村昭一郎先生（元東京工業大学教授）のご冥福をお祈りいたします。

参 考 文 献

- 1) 森山茂夫, 高梨明紘, 原田達男: 圧電素子アクチュエータ微動機構を備えた超精密XY移動台, 精密機械, **50**, 4 (1984) 718.
- 2) S.L. Swartz & T.R. Shrout: Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate, Mat. Res. Bull., **17**, (1982) 1245.
- 3) Y. Tsuchiya, K. Uchino & S. Nomura: Approximate Formulas for a Low-Q Electromechanical Resonator and their Applications to Electrostrictive PMN-based Ceramics, Jap. J. Appl. Phys., **20**, 10, (1981) 1841.