J. Inst. Electrostat. Jpn.

論 文

# 直流コロナ放電による多孔性圧電膜分極時における 雰囲気条件の影響

日高 蒔恵\*, 中妻 啓\*, 小林 牧子\*.1

(2021年9月21日受付;2021年12月4日受理)

## Ambient Condition Effect of Porous Piezoelectric Film Poling by DC Corona Discharge

### Makie HIDAKA\*, Kei NAKATSUMA\* and Makiko KOBAYASHI\*,1

(Received September 21, 2021; Accepted December 4, 2021)

To investigate the effects of humidity during corona discharge on the porous piezoelectric films, poling processes of PZT/PZT sol-gel composites using positive and negative corona discharge were operated under different atmospheric and humidity conditions. As a result, differences in atmosphere and humidity were visualized as colors and patterns on the surface of the PZT/PZT films. In the case of positive corona discharge, the surface of the composite turned brown regardless of the atmosphere and humidity, and it was considered because the positive ion was charged on the surface of dielectric porous piezoelectric films when the positive corona discharge was performed, and it resulted in oxide vacancies of PZT. These color differences were quantitatively evaluated by RGB values using an optical microscope and it basically matched with human visual inspection results. In addition, when the humidity was low, speckled patterns were sometimes confirmed regardless of the polarity, and arc discharge was suspected reason. When the samples were poled under high humidity conditions, piezoelectric constants and ultrasonic performances were low regardless the poling polarity.

#### 1. はじめに

圧電体を用いた超音波トランスデューサは工業や医療 など様々な場面で使用されており<sup>11</sup>, その製造工程の1 つに分極処理がある. セラミックスは, 向きがバラバラ の自発分極をもち, 全体としては見かけ上電荷の偏りが ないように見えるが, 高電圧を印加すると自発分極の向 きが一様方向にそろい, 電圧を取り除いても元に戻らな くなる. このように自発分極の向きをそろえることを分 極処理という.

本研究では、多孔質圧電膜であるゾルゲル複合体を用いて分極処理を行った. ゾルゲル複合体は、圧電粉体と ゾルゲル溶液を混合して作られるものである.本研究で は圧電粉体相、ゾルゲル相両方に Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT)を用 いて、PZT/PZT ゾルゲル複合体を作製し、分極処理を行 った.以下 PZT/PZT と記載する.PZT 材料は圧電性が 高く、キュリー温度も 300℃と比較的高く、分極も容易

**キーワード**:コロナ放電,多孔性圧電膜,分極,湿度, オゾン,変色

\* 熊本大学大学院

kobayashi@cs.kumamoto-u.ac.jp

であることから,超音波トランスデューサとして広く使 用されており.様々な研究がなされてきた<sup>2,3)</sup>.

通常セラミックスを分極する際は、直流電圧を直接印加 することで分極処理がされる4.しかしながら、ゾルゲル 複合体やエレクレットは多孔性なため, 空孔由来の絶縁 破壊の懸念がある. そのため多孔質なゾルゲル複合体や エレクレットを分極する際にはコロナ放電<sup>5)</sup>を使用するこ とが多い 69). 以前の研究においてゾルゲル複合体におい て、コロナ放電の極性の違いによって高温耐久性が変わ ることを確認した<sup>3)</sup>. また, コロナ放電において空気の相 対湿度が特定の限界値まで増加するとコロナ放電電圧が 増加することが分かっていたが<sup>10)</sup>, ゾルゲル複合体に対 する影響に関する詳細な調査は行われてこなかった. その ため、PZT/PZT ゾルゲル複合体を分極処理する際の湿度 及び雰囲気の条件を変え、PZT/PZT 膜に与える影響を調 査した. PZT/PZT 膜への影響は、表面色変化、圧電歪定 数 d33 と超音波測定により確認した. 圧電歪定数とは電圧 を印加した時の変形の大きさを表す量であり、添え字の数 字は電界が作用する方向と歪の発生する方向を意味する ものである. すなわち d33 は電極面に垂直方向に電界を印 加した際に発生する同方向の歪の大きさを示す圧電効果 の大きさを表す定数の1種であり、この大きさの大小は圧 電膜に印加された電界の大きさと相関性がある.調査の 結果、コロナ放電時の雰囲気、湿度によって多孔性圧電 膜における反応が違うことが確認できたため報告する.

<sup>(〒860-8555</sup> 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1) Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555, Japan

DOI: https://doi.org/10.34342/iesj.2022.46.1.33

#### 2. 実験方法

#### 2.1 PZT/PZTゾルゲル複合体膜の作製

自作 PZT ゾルゲル溶液と, PZT 圧電粉体 HIZIRCO L (林化学工業(株)社製)を約1日間,ボールミル装置に より混合を行った.こうして出来上がった溶液を,旭サ ナック社製自動スプレー装置(RC200)にて30 mm角, 厚さ3 mmのチタン基板上にスプレー塗布を行った.ス プレーノズルと基板間の距離は10 cmとした.その後, 室温と150℃で5分間ずつ乾燥させ,650℃で5分間焼成 を実行した.熱処理中にPZT 圧電粉体は体積変化がな いが,PZT ゾルゲル溶液は化学反応の結果収縮するため, 多孔性圧電膜が形成される.本研究では目標膜厚を50 µm に設定し,マイクロメータによりその膜厚が確認される まで,スプレーから焼成までの工程を繰り返し実行した.

#### 2.2 コロナ放電による分極

PZT/PZT ゾルゲル複合体膜完成後は,正負のコロナ放 電分極を実行する.図1に本研究で使用したコロナ放電 装置(GReeN TeCHNO, GT100P)の実験構成図を,図2 に正負のコロナ放電分極を実行する実際の装置図を示 す.コロナ放電用電極はGA-1を使用し,金属製の針電 極を使用している.針電極の材料はSUSであり,直径 は0.25 mmのものを使用し,先端部以外の周囲はプラス



図1 コロナ放電分極の実験構成図

Fig.1 Experimental configuration diagram of corona discharge poling.



図 2 コロナ放電の実験構成図 Fig.2 Experimental setup of corona discharge poling.

チックにより保護されている. PZT/PZT 膜はチタン基板 上に作製されており、チタン基板は導電性確保のため、 紙やすりで研磨を行い、酸化膜を除去している. サンプ ルは金属製ステージ上に設置され、金属製ステージは金 属プレート上に設置されており、金属プレートは接地線 に接続されている.

本研究は分極処理中の湿度及び雰囲気が PZT/PZT ゾル ゲル複合体に与える影響を確認するため、次の3つの条 件で分極処理を実行した.1つ目は高湿度状態である.湿 度はデジタル温湿度計(ノア精密株式会社製)により、測 定を行い、設定湿度は約80%であった、湿度が不足して いる場合は、超音波加湿器を用いて湿度を上昇させたのち に、加湿器を停止し、放電を実行している。2つ目はドラ イエアを注入することによって湿度を制御した状態であ る. この場合、湿度は約11%であった、3つ目は窒素ガス を注入することによって湿度を制御した状態である. この 場合の湿度も、ドライエア注入時と同様に約11%に保たれ た. 本研究ではこれらの3つの状態それぞれにおいて、正 負コロナ放電を3サンプルずつ,計18サンプルの分極を 行った.分極時の放電針先端から基板までの距離は約3 cm であり、 ±約 40 kV の出力電圧を用いてコロナ放電を 5分間行った.また、分極中のオゾンや酸素が PZT/PZT 超 音波トランスデューサに与える影響も観察するために、オ ゾン濃度測定器 (Brisunshine, Br007) と酸素モニター (JIKCO, OXY-1S-M)を用いて、濃度の計測を行った、コ ロナ放電終了後に、オゾン濃度と酸素濃度の記録を行った.

#### 3. 実験結果

#### 3.1 分極中のO<sub>3</sub>及びO<sub>2</sub>濃度

湿度や雰囲気の条件を変えて正、負のコロナ放電分極 を行った.表1,2に高湿度状態,ドライエアを注入し て低湿度状態、窒素を注入して低湿度状態のそれぞれの 条件で,正,負のコロナ放電分極を行った時の湿度,オ ゾン濃度,酸素濃度の平均値を示す.表1,2より,湿 度を制御しない場合や雰囲気がドライエアの場合は、正 負関係なく酸素濃度が通常の空気と同等の値をとること が確認できた.加えて、雰囲気が窒素の場合は正負関係 なく酸素濃度が低くなった. これは雰窒素ガスで空気が 置換されているからである。酸素濃度が0%ではないこ とから、酸素が完全に置換されていない、あるいは、放 電装置が完全密閉されておらず、酸素が流入した可能性 が考えられる、湿度は、正負や雰囲気に関係なく、湿度 制御した場合約11%,高湿度の場合約81%であった. オゾン濃度を比較すると、雰囲気条件が同一の場合は、 正のコロナ放電後のオゾン濃度が、負のコロナ放電後の

表1	正	コロナ	放電後の分	極雰	囲気		
Table	1	Poling	atmosphere	after	positive	corona	discharge

	Humidity	O <sub>3</sub>	
	[%]	∟ppm 」	[%]
High humidity	81	4.999	21.1
Low humidity (Dry air)	11	1.433	21.6
Low humidity (Nitrogen)	11	0.204	1.6

表2 負コロナ放電後の分極雰囲気

Table 2Poling atmosphere after negative corona discharge.

	Humidity [%]	O <sub>3</sub> [ppm]	O <sub>2</sub> [%]
High humidity	81	1.566	20.5
Low humidity (Dry air)	11	0.019	21.4
Low humidity (Nitrogen)	11	0.000	2.8

オゾン濃度をすべての条件において上回っていた.出力 電圧の絶対値は全ての条件において約 40 kV である.こ れは定説<sup>11)</sup>とは逆の傾向であり,従来の条件との違い を検討していく必要がある.放電電流は最大 80 μA であ るが,測定に成功しておらず,正コロナ放電電流の方が 負コロナ放電電流より大きかったため,オゾン発生量に 違いが出た可能性がある.コロナ放電の極性が同一の場 合は,雰囲気が高湿度条件の場合が最もオゾン濃度が高 く,窒素雰囲気下が最も低かった.これは単純に雰囲気 中の酸素の量の問題と考えられる.なお,正のコロナ放 電時,高湿度下でのコロナ放電時のオゾン濃度 4.999 ppm は,使用したオゾン濃度測定器で計測できる最大値 であり,実際はこの値より大きいことが予測される.

#### 3.2 分極後のPZT/PZTゾルゲル複合体表面の変化

図3,4に高湿度の場合,窒素で湿度を制御した場合, ドライエアで湿度を制御した場合それぞれで正,負コロ ナ放電分極を行った PZT/PZT ゾルゲル複合体の光学画 像を示す.なお,この光学画像は光学顕微鏡により撮影 されたもので,同一条件により撮影されたものである.

図3(a)より,湿度を制御せずに正のコロナ放電分極を 行ったサンプルは,表面に楕円形の模様が確認された. 図3(b)では、ドライエアで湿度を制御して正のコロナ放 電分極を行ったサンプルは、全体的に窒素の場合より濃 く色づいていることに加え、斑点模様が多く確認された. 図3(c)より、窒素で湿度制御をして正コロナ放電分極を 行ったサンプルが全体的に色づいていることが確認でき た.図4(c)より、窒素で湿度制御をして負コロナ放電分 極を行ったサンプルは正のコロナ放電分極を行ったサン プルほどではないが、斑点模様が確認された. 高湿度お よびドライエアで湿度を制御して負のコロナ放電分極を 行ったサンプルは表面の変化は特に確認できなかった.



- 図3 (a) 高湿度(b) 低湿度(ドライエア使用)(c) 低湿度(窒素使用) 雰囲気下により正コロナ放電により分極された PZT/PZT ゾルゲル複合体の光学画像
- Fig.3 Optical images of PZT/PZT sol-gel composites poled by positive corona discharge under (a) high humidity (b) low humidity (by dry air) (c) low humidity (by nitrogen).



- 図4 (a) 高湿度(b) 低湿度(ドライエア使用)(c) 低湿度(窒素使用) 雰囲気下により負コロナ放電により分極された PZT/PZT ゾルゲル複合体の光学画像
- Fig.4 Optical images of PZT/PZT sol-gel composites poled by negative corona discharge under (a) high humidity (b) low humidity (by dry air) (c) low humidity (by nitrogen).

図 3, 4を比較すると, PZT/PZT ゾルゲル複合体の表 面の変化は, 色づく場合と斑点模様が現れる場合の 2種 類が確認された. 表面が色づいているのは, 正のコロナ 放電分極を行ったときであり, その色の濃さは, オゾン 発生量と相関関係があった. また, 正の高湿度条件で分 極したサンプルは, 色づきの範囲が小さかった. 一方, 負のコロナ放電は, 湿度を制御していない場合にオゾン の発生はあるものの, 表面の色の変化は確認されなかっ たことから, 表面の色づきは, 正のコロナ放電の影響が 大きいと考えられる.

図 5-7 に、光学顕微鏡を使用して図 3、4 のそれぞれ のサンプルについて、中心付近 50 px 四方範囲を切り取 り、RGB 平均を計測することで、色を定量的に評価し た結果を示す.参考のため、未分極サンプルの測定も行 った.一般的には、値が大きいと明るい色、値が小さい と暗い色とされている.その結果、R、G、B 平均の計 測すべてにおいて、同様の傾向がみられたことから、黒 く着色していることがわかる.高湿度条件下で正のコロ ナ放電分極を行ったサンプルは、他サンプルの値を下回 っていることから、最も黒く色づいていることがわかる. これは、図 3、4 を目視で確認した結果とも一致している. 次に、ドライエアならびに窒素を用いて低湿度にし、正 のコロナ放電を行ったサンプルが 2番目ならびに 3番目 に小さい値であった.この結果も図 3、4 を目視で確認 した結果と一致している.一方負のコロナ放電分極を行



図 5 PZT/PZT ゾルゲル複合体光学画像の R 平均計測結果 Fig.5 R average measurement results of PZT/PZT sol-gel composites.



図 6 PZT/PZT ゾルゲル複合体光学画像の G 平均計測結果 Fig.6 G average measurement results of PZT/PZT sol-gel composites.



図 7 PZT/PZT ゾルゲル複合体光学画像の B 平均計測結果 Fig.7 B average measurement results of PZT/PZT sol-gel composites.

ったサンプルは、未分極サンプルと比べてほとんど値が 変わっておらず、色変化はほとんどないことがわかる.

水クラスターイオン HO<sup>+</sup> は大気中で正のコロナ放電を したときに残る最終イオンとされている<sup>12)</sup>.また,PZT に 直流電圧を印加した際に,カソード側において酸素欠陥が 発生するため黒色に変化する現象が報告されている<sup>13)</sup>.そ のため正の電荷をもつ HO<sup>+</sup> が絶縁体である PZT/PZT ゾ ルゲル複合体上に堆積し,正の電界が印加された結果, PZT の表面が黒く色づき,従来の黄色と足し合わされ, 茶色く見えている可能性が考えられる.本実験において も100℃の炉で2時間加熱した際に,空気中の酸素と反応して酸素欠陥が消失し,表面の色づきもなくなった. 更に,この反応は可逆的なものであった.湿度が高い場 合に色の変化範囲が狭い現象は,水クラスターイオン HeO<sup>+</sup>の移動度が低いことにより発生していると推測で き,イオンの分布状態が可視化できたともいえる.

斑点模様は低湿度のときのみに出現しているが、常に出 現はしていない.高湿度の場合と比較して PZT/PZT ゾル ゲル複合体膜にかかる電界が高いことから、斑点模様は、 高電界が加わる場合に発生すると推測する.コロナ放電 時に使用している電極が、針状の高電圧電極であるため、 空気の絶縁破壊電圧 30 kV/cm 以上になり、火花放電が発 生し、膜に到達した際に、斑点状の変色が発生したと考 えられる.常に発生しているわけではないのは、火花電極 が発生する分岐点付近の電界が発生していることが考え られる.火花放電が生じた際には、少なくとも表面部分の 圧電性が0に近いほど減少することが別実験により観測 されている.この圧電性が低下する現象は正コロナ放電 時に発生している色変化部分では確認されておらず、火 花放電を抑制するために放電時間の減少や、電極間距離 をもう少し長くするなどの対策が必要であるといえる.

#### 3.3 **圧電定数d33結果**

コロナ放電により分極を行った多孔性圧電膜の圧電特 性を定量的に評価するため、圧電定数 d33 の測定を、d33 メーター(中国科学院 声学研究所, PIEZO d33 METER, ZJ-3B) により行った. 表 3, 4 に高湿度, 窒素で湿度を 制御、ドライエアで湿度を制御した状態で正、負コロナ 放電分極を行ったサンプルの圧電定数 d33 の平均を示す. この結果から、高湿度環境下でコロナ放電分極を行った サンプルは, 窒素やドライエアを入れたサンプルほど高 い値は得られず、低い値を示すことがわかった、このこ とから、PZT/PZT 膜への印加電圧は、湿度の影響を強く 受けることがわかる。特に負コロナ放電により高湿度条 件で分極したサンプルは d33 の値が0 であり, 正コロナ 放電より、湿度の影響が大きいことがわかる. さらに、 作製した PZT/PZT 超音波トランスデューサで超音波測 定を行ったところ,信号強度とd33の傾向は一致してお り、雰囲気によらず、湿度が高い場合には、膜に電界が 効率的に印加されないことが判明した. その理由として は、PZT/PZT が多孔性であることから、高湿度の場合は 空気中の水分が膜内部に侵入し、空孔相を一部置換して いることが考えられる.純水は絶縁体であるが、イオン が入ることにより導電性が生じる。その結果、ほぼ絶縁 体であった多孔性圧電膜の抵抗率が低下し、結果として

表3 正コロナ放電後の圧電定数 d33

Table 3Piezoelectric constant  $d_{33}$  after positive corona discharge.

	$d_{33} \lfloor \text{pC/N} \rfloor$
High humidity	3.7
Low humidity (Dry air)	37.6
Low humidity (Nitrogen)	45.5

表4 負コロナ放電後の圧電定数 d33

Table 4Piezoelectric constant  $d_{33}$  after negative discharge.

	<i>d</i> <sub>33</sub> [pC/N]
High humidity	0.0
Low humidity (Dry air)	-42.9
Low humidity (Nitrogen)	-45.1

膜内部の電界が低下し,分極に必要な閾値電界を超える ことが困難であったと考えられる.

窒素とドライエアそれぞれで、コロナ放電で分極した ときのd33の差は、サンプルによる個体差であるとも考 えられるが、窒素雰囲気下の方がドライエアを使用した ときよりも、ややd33の値が大きい.これは窒素雰囲気 化では火花放電が発生したことによる斑点模様の変色 が、正、負ともに多く観測されており、前述したように 火花放電により変色した部分の表面は、圧電性がかなり 減少していることが測定されていることから、その影響 であることが考えられる.

#### 4. 結論

コロナ放電と湿度が多孔質圧電膜に与えるを影響を調 査するために,正負コロナ放電を用いて PZT/PZT ゾル ゲル複合体の分極処理を湿度と雰囲気を変えて行った. その結果,正コロナ放電を用いた場合 PZT/PZT ゾルゲ ル複合体表面で気固反応が確認され,湿度や雰囲気の違 いが可視化された.

正コロナ放電の場合は、湿度に関係なく全てのサンプ ルで表面の色づきが確認され、その色の濃さはオゾン発 生濃度と相関性があったが、表面が色づく現象は、正の コロナ放電時のみに確認されたことから、オゾン濃度で はなく、正のコロナ放電時に最終的に残る水クラスター イオン H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>により、PZT に正の電界が印加されたこと が原因であると推測された. 斑点模様は低湿度時の正負 コロナ放電時に確認されたため、斑点模様は、表面が色 づく現象とは別の反応に起因し、火花放電による着色で あると推測されている. 更に本研究で表面についた色や 斑点は、酸素欠陥により発生したと考えられ、100℃程 度の高温環境に2時間曝露することで酸素欠陥が消失す ること、可逆的反応であることが確認された. 圧電定数 d<sub>33</sub>測定の結果と,表面の色の濃さやオゾン発生量には相 関性はないことが判明した.また,これらの d<sub>33</sub> の値は, 超音波測定結果の信号強度の傾向とも一致していた.こ れらのことより,高湿度の場合には多孔質圧電膜の空孔 相の一部が水分と置換されたことにより,膜に印加され た電界が低下したと考えられる.

#### 参考文献

- Anthony N. Sinclair and Robert Malkin: Sensors for Ultrasonic Nondestructive Testing (NDT) in Harsh Environments. Sensors, 20 (2020) 456
- S. Fujimoto, T. Namihira, K. Iwata and M. Kobayashi: Curie temperature and high temperature behavior of Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub>/Pb (Zr, Ti) O<sub>3</sub> sol–gel composites. Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015) 07HB04
- T. Hara, M. Furukawa, S. Nozawa, K. Nakatsuma and M. Kobayashi: Polarity effect of corona discharge poling for solgel composite-based ultrasonic transducers. Jpn. J. Appl. Phys., 59 (2020) SKKC10
- Jun Takarada, Y. Tang, T. Tone, K. Takatani, S. Tanaka, Y. Nishizawa, M. Ando, D. Manai, M. Kabata, T. Mizumori, M. Kusunoki, T. Matsuura and Y. Tajitsu: Local Evaluation of Piezoelectricity of Polyester Polymer Processed with Microwave Heating, 静電気学会誌, 45 [1] (2021) 28
- 5) 神原信志:大気圧プラズマ反応工学ハンドブック反応過 程の基礎とシミュレーションの実際, p.9, NTS (2013)
- D. Waller, T. lqbal and A. Safari: Poling of lead zirconate titanate ceramics and flexible piezoelectric composites by the corona discharge technique. J. Am. Ceram. Soc., 72 [2] (1989) 322
- 7) Y. Li, W. Feng, L. Meng, K. M. Tse, Z. Li, L. Huang, Z. Su and S. Guo: Investigation on in-situ sprayed, annealed and corona poled PVDF-TrFEcoatings for guided wave-based structural health monitoring: From crystallization to piezoelectricity. Mater. Desig, **199** (2021) 109415
- 8) 中村保博,稲永康隆,太田幸治:摩擦帯電による洗浄後 エレクレットフィルタの再帯電.静電気学会誌,41[1] (2017)33
- 9) 高松俊昭,高野 透,雀部博之:ポリ-4-メチルペンテン のエレクレット的性質.静電気学会誌,12 [1] (1998) 39
- L. Fouad and S. Elhazek: Effect of humidity on positive corona discharge in a three electrode system. J. Electrostat., 35 (1995) 21
- 11) 高倉一千, 久米文貴, 小林達夫, 早川昌秋, 関谷昌久:正・ 負コロナ放電のオゾン生成特性に関する一考察. 静電気 学会誌, 25 [2] (2001)101
- 12) 関本奏子,高山光男:大気中コロナ放電によるイオンの 生成と発展の研究.エアロゾル研究,26[3](2011)203
- H. Ossmer, C. Slouka, L. Andrejs, P. Blaha, G. Friedbacher and J. Fleig: Electrocoloration of donor-doped lead zirconate titanate under DC field stress. Solid State Ionics, 281 (2015) 49