

高温利用可能な非鉛圧電膜の開発

電子デバイス技術課 坂井雄一 角田龍則

1. 緒言

圧電材料は、センサ、アクチュエータ等で利用され、最近では振動発電や触覚デバイスなど、IoT、ヘルスケア、車載分野でも注目されている。しかしながら、そのほとんどで鉛系材料が使用されている。現在、鉛系圧電材料はRoHS指令の適用除外となっているが、非鉛系材料への要望は高く、種々の研究開発が進められている。非鉛圧電材料の有力候補のひとつとして、 $(1-x)(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 系(BNT-BT)材料がある。この材料は、室温で良好な電気特性を有するものの、圧電性のなくなる脱分極温度(T_d)が約100-150°Cと比較的低温度にあり、幅広い温度範囲での使用は難しいとされてきた。しかしながら、スクリーン印刷で形成した $0.83(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3-0.17\text{BaTiO}_3$ 膜について、基板からの圧縮応力を利用することで T_d が高温化することを見出した¹⁻³⁾。この手法では、 $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ 系厚膜を熱膨張係数の大きな基板上に作製、厚膜に印加される圧縮応力によって相転移温度を上昇させることで圧電性の消失温度の向上を図っている。 $(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ 系厚膜と基板の間にPtの下部電極層があるが、Pt下部電極の厚みが厚膜の応力に及ぼす影響は不明である。また、 $(1-x)(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ 系の $x=0.05\sim 0.10$ の組成は、モルフォトロピック相境界(MPB)と言われ、これまで厚膜化を検討してきた $x=0.17$ よりも良好な特性が得られることが期待される。そこで、これまで検討してきた $x=0.17$ の組成で下部電極厚みが厚膜の残留応力等に及ぼす影響を評価するとともにMPB組成に近い $x=0.09$ の厚膜における圧電性消失温度の上昇について確認した。

2. 実験方法

固相反応法により、 $(1-x)(\text{Bi,Na})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (以下、BNT-xBT)粉末を作製した。この粉末を用い、バルクセラミックスを作製した。また、作製粉末とエチルセルロース系のビヒクルと溶剤を混練し、スクリーン印刷用のペーストとした。基板にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)、MgOセラミックス、 Al_2O_3 セラミックスを用い、Ptペーストをスクリーン印刷し、焼成することで下部電極を形成した。スクリーン製版の種類と印刷から焼成までのプロセスの繰り返し回数を変えることで種々の厚みの下部電極を作製した。これらの下部電極を形成した基板の上に作製したBNT-xBTペーストをスクリーン印刷し、600°Cで脱バインダののち、1180から1200°Cで焼成し

た。この工程を3回繰り返すことでBNT-xBT厚膜を形成、さらにAuペーストで上部電極を形成した(図1)。作製した厚膜はX線回折測定を行った。また、X線回折チャートから得られるピーク強度と以下の式から、厚膜の分極軸方向であるcドメインの体積分率 α_c を算出した。

$$\alpha_c = \Gamma'(002) / [\Gamma'(002) + \Gamma'(200)], \quad (1)$$

$$\Gamma'(002) = I(002) / I_0(002), \quad (2)$$

$$\Gamma'(200) = I(200) / I_0(200), \quad (3)$$

ここで $I(hkl)$ 、 $I_0(hkl)$ はそれぞれ配向、無配向の厚膜の hkl 面からのピーク強度を示す。厚膜の残留応力は、X線回折測定装置を用いた2D法で行い、ヤング率108GPa、ポアソン比0.27を用いて⁴⁾算出した。

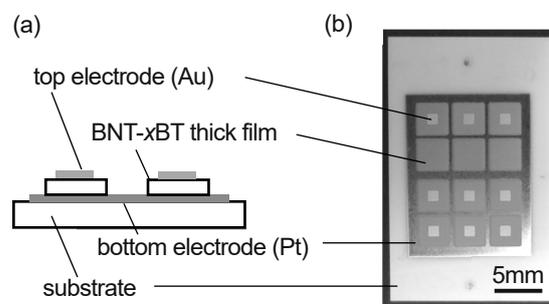


Fig. 1 (a) Schematic image of cross-section and (b) top view picture of thick film

3. 実験結果および考察

3.1 下部電極厚みの影響

MgOセラミック基板の下部電極の作製条件と下部電極厚みを表1に示す。作製条件を変更することで2.5 μm から14 μm の厚みの下部電極が得られた。厚みの異なる下部電極を有するMgOセラミック基板にそれぞれBNT-0.17BT厚膜を形成した。焼成後の厚膜厚みはいずれも約30 μm であった。作製したBNT-0.17BT厚膜についてX線回折測定を行った結果、いずれもペロブスカイト単相で異相は見られなかった。また、体積分率測定、残留応力測定を行った結果を表1に示した。体積分率、圧縮応力値はPt厚みに関わらず、いずれの試料もそれぞれ、約0.88、約220MPaとなり、圧縮応力により、cドメイン優位となっていることが確認された。厚膜の比誘電率の温度依存性の測定した結果、比誘電率が最大となる温度はバルク試料よりも高温側であり、いずれの試料もほぼ同じカーブであった。

Table 1 Volume fraction of c-domain and residual stress of 0.83BNT-0.17BT thick films prepared on Pt electrodes with different thickness

Condition	Pt-thickness (μm)	Volume Fraction α_c	Residual Stress (MPa)
ST500CAL 2 layers	2.5	0.87	-220
ST325 1 layer	5	0.87	-220
ST325 2 layers	9.5	0.88	-220
ST200 2 layers	14	0.88	-220

3.2 組成の検討

BNT-0.09BT 厚膜を MgO、YSZ、 Al_2O_3 基板を用い、それぞれ作製した。MgO、YSZ 基板上の厚膜は外観上問題がなかったが、 Al_2O_3 基板上の厚膜はクラックが散見された。残留応力値を測定したところ、それぞれ 180、90、20MPa の圧縮応力であった。MgO 基板上の厚膜の残留応力値は表 1 で示した BNT-0.17BT 厚膜よりも小さな値となった。図 2 にそれぞれの基板及び BNT-0.09BT、BNT-0.17BT のバルクセラミックスの TMA 測定結果を示した。BNT-0.09BT、BNT-0.17BT は 200°C 付近でいったん収縮し、温度上昇に伴い再度上昇した。これは、正方晶から立方晶への相転移に相当すると考えられる。3 種類の基板を用いた厚膜のなかで残留応力値が最も大きな MgO 基板上の BNT-0.09BT 厚膜について室温で PE カーブを測定した結果、強誘電性の指標を示す残留分極値 P_r は約 $12\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、BNT-0.17BT 厚膜で得られた約 $9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ よりも良好な特性を示した。また、高温特性については、BNT-0.09BT のバルクセラミックスが 180°C で P_r が約 $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に低下するのに対し MgO 基板の上に作製された厚膜は 250°C でも P_r が約 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示した。

キーワード：非鉛、圧電、厚膜、応力

Development of Lead-free Piezoelectric Thick Films for High Temperature Applications

Electronics and Device Technology Section; Yuichi SAKAI and Tatsunori KAKUDA

Preparation of lead-free piezoelectric thick films by screen printing has been studied. $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ -based (BNT- x BT) thick films were prepared on substrates with different thermal expansions. Remanent polarization (P_r) over 250 °C of the BNT-0.09BT thick films prepared on MgO was better than that of the bulk ceramics. Results of the XRD measurement implied that the reason of the good electrical properties at high temperature of the BNT-0.09BT thick films prepared on MgO was compressive stress caused by difference in thermal expansions between thick films and substrates.

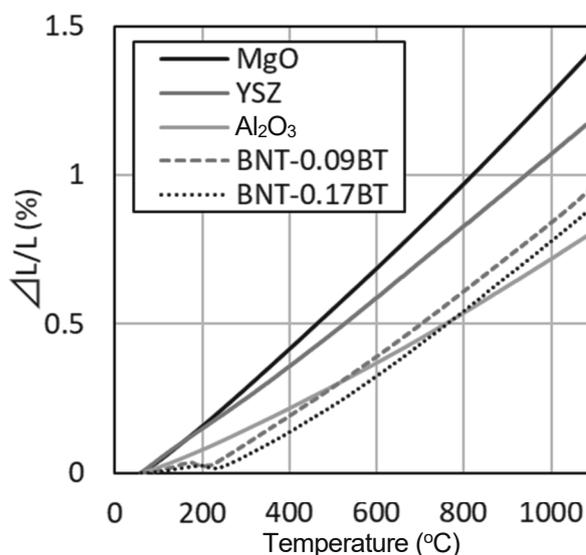


Fig. 2 TMA curves of MgO, YSZ, Al_2O_3 , BNT-0.09BT, and BNT-0.17BT ceramics

4. 結言

下部電極の厚みは、厚膜の残留応力や比誘電率の温度特性に大きな影響を与えないことが確認された。また、BNT-0.09BT 厚膜は室温で BNT-0.17BT 厚膜よりも良好な電気特性を示した。熱膨張係数の大きな基板の上に作製した BNT-0.09BT 厚膜はバルクセラミックスよりも高温で強誘電性を示し、BNT-0.17BT と同様にバルクセラミックスよりも高温で使用できる可能性が示された。

参考文献

- 1) 坂井ほか: 富山県工業技術センター研究報告 32 (2018) 77
- 2) Y. Sakai *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **56** (2017) 10PF01
- 3) L. Liu *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. **59** (2020) 025502
- 4) M. Vögler *et al.*: Phys. Rev. B, **95** (2017) 024104