

スクリーン印刷による結晶方位制御された圧電体厚膜の作製

企画管理部産学官連携推進担当 坂井雄一 機械電子研究所 角田龍則、二口友昭

1. 緒言

デジタル家電や電装化のすすむ自動車などは高性能な電子部品によって支えられている。電子部品の中でも圧電体は、センサ、アクチュエータのほか、小型環境発電といった幅広い部品に使用されている。現在、圧電材料は鉛を含むPZT系材料が主流であり、環境負荷の小さい非鉛系材料の研究が行われてきたがPZT系に匹敵する特性を得ることは困難であった。圧電材料では、結晶配向によって結晶方位がそろうことで分極方位もそろいやすくなり、結晶方位がランダムなものと比較して大きな特性の発現が期待される。そのため、原子・分子レベルからの緻密な製膜が可能なスパッタ法、ゾルゲル法を用いた配向性薄膜形成に関する研究が多くなされている。これらの手法では工程が複雑になることやパターンニングの際に廃液が発生するといった課題がある。そこで、廃液が発生せず、工程も簡単なパターンニング手法であるスクリーン印刷法による配向性の非鉛系圧電体厚膜の作製について検討した。

2. 実験方法

BaTiO₃、MnO₂を出発原料とし、BaTiO₃にMnO₂が0.5~1.5mol%添加となるように秤量、混合し、1350°C2hで仮焼、粉碎し、原料粉末を合成した。この原料粉末に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。基板にはジルコニア基板を用い、Ptペーストを印刷、1380°C1hの焼成を行うことで下部電極を形成した。この基板に作製したペーストをスクリーン印刷し脱バインダーの後、1370°Cで焼成を行った。印刷から焼成の工程を3回繰り返した。作製された厚膜については、X線回折測定を行い、次に示すようなLotgering factor¹⁾にて配向率*F*を簡易的に評価した。

$$F(\%) = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \times 100 \quad (1)$$

$$p = \frac{\sum I(h00) + I(00l)}{\sum I(hkl)}, \quad p_0 = \frac{\sum I_0(h00) + I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)}$$

$I(hkl)$ は膜の*hkl*ピークのX線回折強度、 $I_0(hkl)$ は無配向粉末の*hkl*ピークのX線回折強度を示す。Auペーストをスクリーン印刷し、焼成することで上部Au電極を形成し、電気特性の測定を行った。また、厚膜断面をEBSDにて分析した。

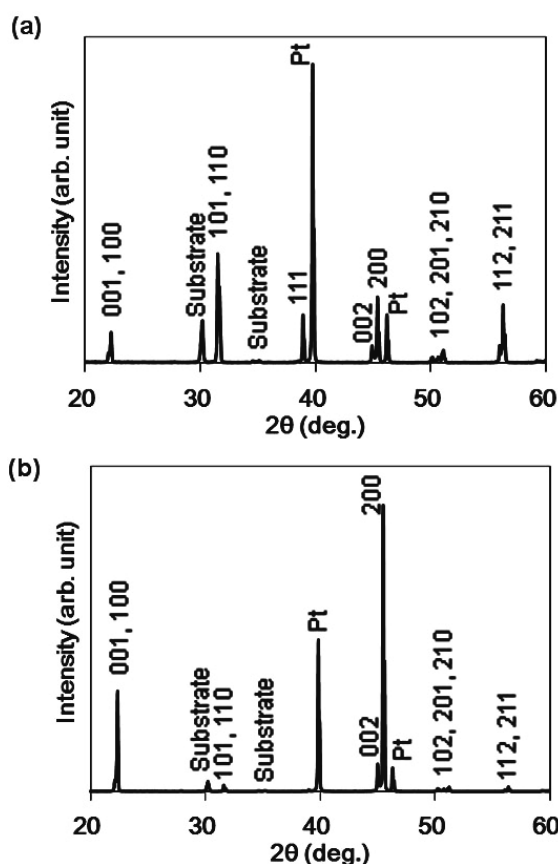


図1 (a)BaTiO₃および(b)MnO₂を添加したBaTiO₃厚膜のX線回折パターン

3. 実験結果、考察

図1に(a)BaTiO₃厚膜および(b)MnO₂を添加したBaTiO₃厚膜のX線回折チャートを示す。MnO₂を添加した厚膜は、本来もっとも強いピークである101、110ピークよりも002、200ピークが強い強度を示しており、001、100方向に強く配向していることが推察される。配向率*F*は、無添加のBaTiO₃が0%に対して、MnO₂を添加したものは92%であり、簡単な工法

で配向性厚膜が作製可能であった。配向状態を評価するために、 MnO_2 を添加した BaTiO_3 厚膜の極点図形を測定した結果を図2に示す。 BaTiO_3 は室温で正方晶となっている。図2(a)において200、002極点図が中心付近に分布していることから(100)、(001)面は基板に対してほぼ垂直となっていることが確認された。また、(110)極点図では $\chi=45^\circ$ 付近にリング状に分布していることから、(001)、(100)面は膜の面内方向には方位がそろっておらずランダムな方向を向いていることが推察された。微小領域での配向を評価するために、作製した配向性厚膜の断面をEBSDにて分析した。結晶方位マップを図3に示す。色が濃いほど001方位が基板に対して垂直に近いことを示しており、イラストは方位を直観的に示したものである。図3(a)のSEM像では結晶粒が判別できないが、図3(b)の結晶方位マップでは結晶粒が容易に判別可能であった。また、各結晶粒が垂直に近いことが微小領域においても確認された。さらに、配向性厚膜の断面のEBSD解析を進めると、配向性厚膜は無配向の厚膜と比較して双晶が多くみられ、双晶の形成が配向性膜形成の一因となっているものと考えられた²⁾。また、無配向および配向性厚膜のP-Eヒステリシスカーブを図4に示す。配向性膜の方が強誘電性の指標である残留分極値 P_r が無配向の厚膜が約 $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に対して配向性厚膜が $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と大きくなったが、配向による P_r の劇的な増加は見られなかった。これは、図1の002ピークと200ピークの強度比が無配向と配向で大きく変わらないためと考えられる。より大きな特性を得るために

キーワード：圧電体、チタン酸バリウム、配向、厚膜

は、分極軸である001方位に向けた配向制御が必要となるものと考えられる。

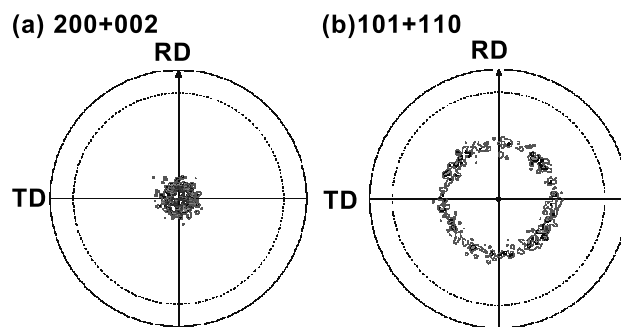


図2: 配向性 BaTiO_3 厚膜の極点図

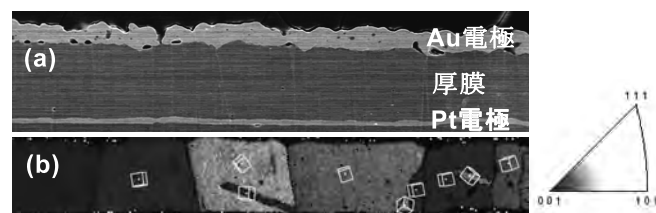


図3: 配向性厚膜断面の(a)SEM像および(b)厚膜部分のEBSD結晶方位マップ

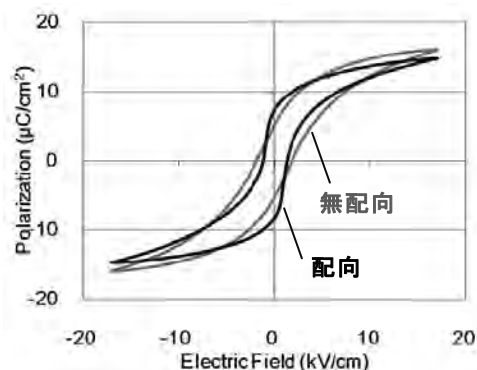


図4: 無配向および配向性 BaTiO_3 厚膜のP-Eヒステリシスカーブ

参考文献

- 1) F. K. Lotgering : *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 113
- 2) Y. Sakai et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 09LA02

Preparation of Texture-controlled Piezoelectric Thick Films

Prepared by Screen Printing

Yuichi SAKAI, Tatsunori KAKUDA, and Tomoaki FUTAKUCHI (Toyama Industrial Technology Center)

The preparation of textured BaTiO_3 thick films by screen printing was investigated. The addition of MnO_2 was effective for preparing thick films with *a*- and *c*-axis-preferred orientations. The evaluation result of pole figure measurement for thick films showed that MnO_2 addition was particularly effective for advancing the orientation. The evaluation result of EBSD for the thick films showed that *a*- and *c*-axes of grains were perpendicular to the substrate. The remanent polarization P_r of thick films with and without preferred orientation were 8 and $5\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. These results show that the highly oriented BaTiO_3 thick-film patterns can be prepared by a simple process.