

スクリーン印刷法による新規非鉛圧電体の開発

企画管理部産学官連携推進担当 坂井雄一*1 機械電子研究所 二口友昭*2、角田龍則

富山県立大学 唐木智明、安達正利

1. 緒言

圧電材料は、センサやアクチュエータなどに幅広く使用されており、現在、主としてPb(Ti,Zr)O₃(PZT)系材料が用いられている。PZTは構成元素に鉛を含んでいるため有害性が指摘され、世界的に鉛を使用しない圧電材料の開発が望まれている。しかし、現在検討されている鉛を含まない圧電材料では、室温付近で良好な特性を得られるものの、その特性を維持できる温度領域が狭いといった問題¹⁾があった。本研究では、良好な特性が得られる温度範囲が広く、鉛系材料の性能に匹敵する特性を有する新規な非鉛系圧電材料を開発し、センサやアクチュエータなどアプリケーション応用に適した形状である厚膜形成を目指す。

2. 実験方法

Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、BaCO₃、Nb₂O₅、ZrO₂、TiO₂、Bi₂O₃を出発原料として、(K_{0.47}Na_{0.47}Li_{0.06})NbO₃-BaZrO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃となるように秤量、混合し、1000°C2hで仮焼した後、遊星ミルにて1h湿式粉碎し、仮焼き粉末を作製した。この粉末に、CuO、NiO、MnO、MnO₂をそれぞれ添加し、遊星ミルにて15min混合した。乾燥した粉末にバインダを混合し、ペレットを成型した。ペレットは600°Cで脱バインダした後、1140から1200°C2hの焼成を行った。作製されたバルクは研磨した後、Agペーストにて電極を形成した。作製した試料は、比誘電率、tanδ、P-Eヒステリシスカーブの測定を行なった。その後、90°C、2.0mm/kV、20分の条件で分極処理を行った。分極後の試料は、d₃₃メーターによる圧電定数d₃₃の測定、共振-反共振法による電気機械結合係数k_pの測定を行なった。

3. 実験結果

無添加、およびCuO、NiO、MnO、MnO₂をそれぞれ1mol%添加した試料について、焼成温度を変えた際の比誘電率およびtanδを図1に示す。tanδが大きいと、みかけの比誘電率が上昇し、正確な電気特性の評価が困難となるため、tanδは0.05以下が望ましい。添加物なしの場合、1120-1160°Cの焼成では、tanδ>0.05であった。1180°Cの焼成ではtanδ=0.05程度となった。1200°C以上の焼成では試料の溶解が起こった。これらの結果は、今回検討している材料系が焼結可能な温度範囲が狭い、難焼結性の材料であることを示している。しかしながら、酸化物の添加によって焼結性は改善し、NiO、CuO、

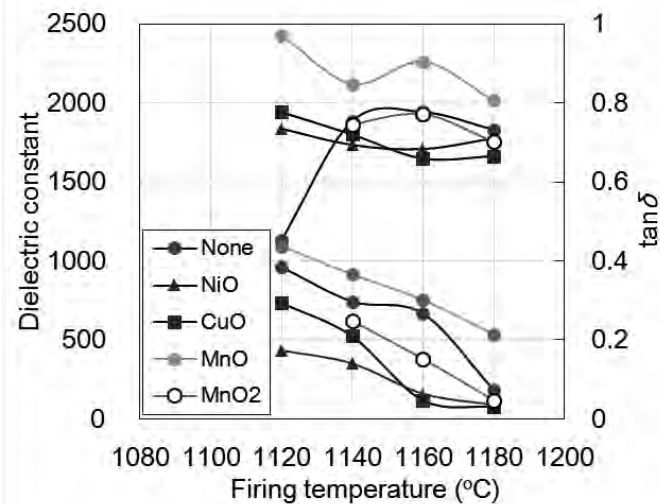


Fig. 1 Firing temperature dependence of dielectric constant and tanδ for KNLN-based ceramics.

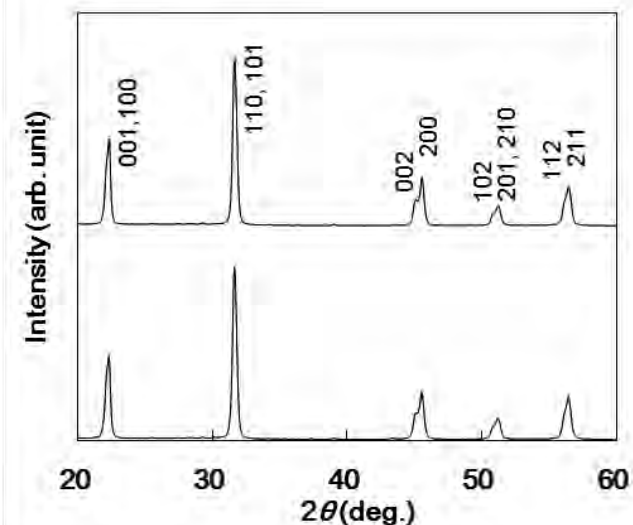


Fig. 2 XRD patterns of KNLN-based ceramics without any additives and with the addition of NiO.

MnO₂を添加した試料については、1160 から 1180°Cの焼成でtanδが0.05以下のものが得られた。これは、添加した酸化物が焼結助剤として機能したためと考えられた。

NiOを添加した試料が良好な特性を示したため、NiOの添加量を2mol%にした試料を作製した。無添加およびNiOを添加した試料のX線回折測定結果を図2に示した。どちらも主としてペロブスカイト相であり、NiOを添加することで反応相が形成されることはなかった。また、無添加、NiO添加、いずれの試料においても結晶相は正方晶系であった。1160°Cで焼成したバルクセラミックスの表面SEM像を図3

*1 現 ものづくり研究開発センター *2 現 中央研究所

に示した。四角い結晶粒が観察され、NiO を添加したものは、無添加の試料と比較して結晶粒の成長が進んでいた。NiO を添加した試料について、電気特性を測定したところ、1120 から 1180°C の焼成で $\tan\delta$ が 0.05 以下となった。このことは、NiO を添加することで、焼結温度が低減するとともに、焼結温度のウィンドウも広がることを示している。1180°C で焼成した無添加の試料および 1160°C で焼成した NiO を添加した試料の P - E ヒステリシスカーブを図 4 に示した。NiO を添加した試料は、無添加の試料と比較して焼成温度が低いにもかかわらず、残留分極値 P_r が無添加の試料よりも高い値を示した。NiO を添加したバルクセラミックスの諸特性を表 1 に示す。実測密度 4.47g/cm^3 は、理論密度に対して約 96% であり、比較的緻密なバルク体となっていることが確認された。強誘電性なくなるキュリー温度 T_c は約 270°C と鉛系圧電体(200~350°C)と比較して遜色ない温度であった。また、 d_{33} メータで測定した圧電定数 d_{33} は約 230 pC/N (鉛系: 約 200~500 pC/N) であった。今後、今回検討した材料系をベースとして、スクリーン印刷用のペーストを作製し、アプリケーションに適した形状である厚膜化に取り組む。

Table 1 Properties of $(\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ - BaZrO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ with the addition of NiO.

ρ (g/cm^3)	T_c (°C)	ϵ_r (1kHz)	$\tan\delta$ (1kHz)	d_{33} (pC/N)	k_p
4.47	270	1608	0.03	230	0.39

参考文献

1) T. Karaki *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 09KD11.

キーワード：非鉛、圧電体、強誘電体、アルカリニオブ系

Development of Lead Free Piezoelectric Thick Films Prepared by Screen Printing

Toyama Industrial Technology Center; Yuichi SAKAI, Tomoaki FUTAKUCHI, and Tatsunori KAKUDA
Toyama Prefectural University; Tomoaki KARAKI and Masatoshi ADACHI

$\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (PZT) and its related materials have been applied for actuators and energy harvesters because of their excellent piezoelectric properties. However, due to environmental issues, there is a strong demand for developing lead free piezoelectric materials. The effects of oxides addition on the sintering temperature and electrical properties of $(\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3$ - BaZrO_3 - $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics with a temperature-stable properties were investigated. The ceramics without any additives and with the addition of NiO exhibited the tetragonal phase. The sintering temperature was decreased by the addition of NiO and CuO. NiO addition was also effective for broadening the range of the sintering temperature window. The d_{33} value, the radial-mode electromechanical-coupling factor, and Curie temperature of the ceramics with added NiO were 230 pC/N, 0.39, and 270 °C, respectively.

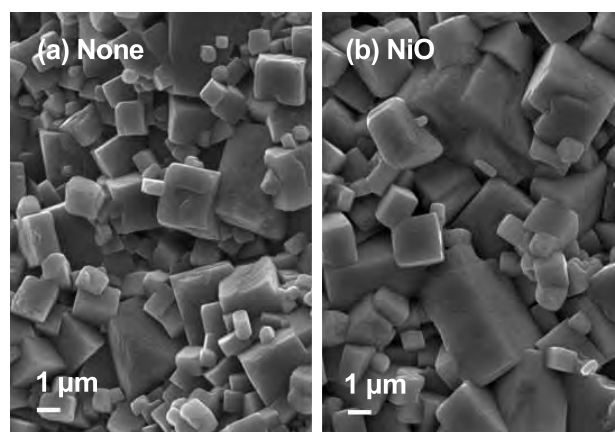


Fig. 3 SEM images of as-fired surface of KNLN-based ceramics (a) without any additives and (b) with the addition of NiO fired at 1160 °C.

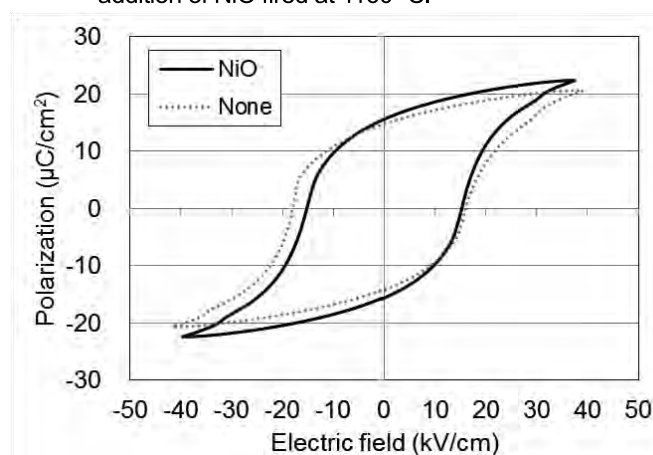


Fig. 4 P - E hysteresis curves of KNLN-based ceramics without any additives and with the addition of NiO.