

スクリーン印刷法による新規非鉛圧電体の開発

ものづくり研究開発センター 坂井雄一*1 中央研究所 二口友昭、機械電子研究所 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、主として $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ (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があった。近年、アルカリニオブ系の材料で良好な特性を広い温度範囲で維持できる新規組成系が見出された。¹⁾昨年度は、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の開発を目指し、強誘電性のなくなるキュリー温度 T_c が約270℃と鉛系圧電体(200～350℃)と比較して遜色ない温度であり、圧電定数 d_{33} が約230pC/N(鉛系:約200～500pC/N)となるようなバルクセラミックスを得ることができた。²⁾今年度は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した。

2. 実験方法

Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 を出発原料として、 $(\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ となるように秤量、混合、固相反応による合成を行った後、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、エチルセルロース系のビヒクル、溶剤、分散剤を混練することでスクリーン印刷用のペーストを作製した。Pt下部電極を有するセラミックス基板上に作製したペーストをスクリーン印刷し、脱バインダーののち、アルミナ坩堝中で1180℃の本焼成を行うことで厚膜を形成した。さらにAuペーストを印刷、焼成することで上部電極を形成した。作製した試料は、X線回折、比誘電率、 $\tan\delta$ 、 $P\text{-}E$ ヒステリシスカープの測定を行なった。

3. 実験結果

ペーストの原料となる仮焼き粉末の合成温度について検討した。850℃5h、1000℃2hで合成した粉末を用いたペーストを作製し、スクリーン印刷により厚膜を形成した。本焼成後のSEM像を図1に示す。850℃で合成した粉末を用いた場合では、1000℃で合成した粉末を用いた場合よりも焼結が進んでいる様子が確認できる。850℃程度の低温で合成すると、未反応の原料が残り、本焼成時にも未反応の原料が反応し、

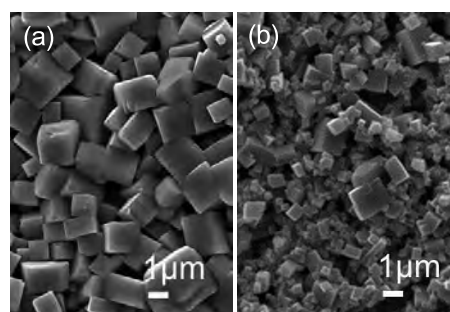


Fig. 1 SEM images of as-fired surface of KNLN-based thick films fired at (a) 850 °C and (b) 1000 °C.

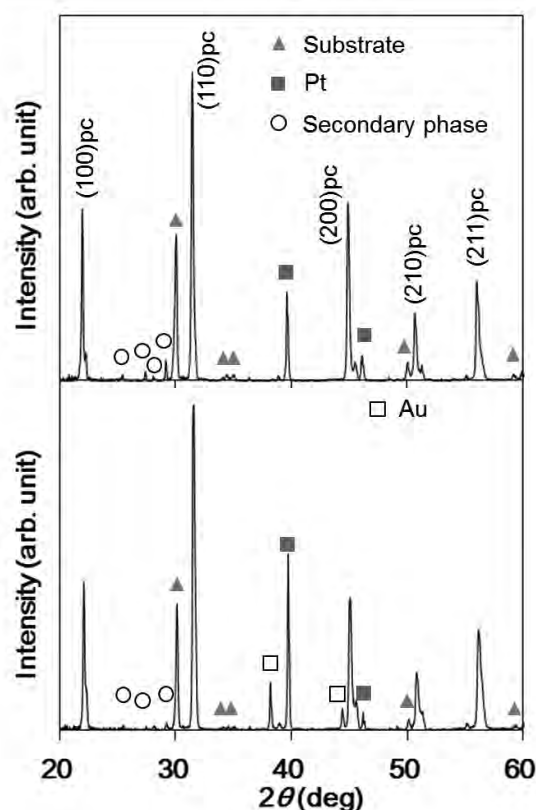


Fig. 2 XRD charts of as-fired surface of KNLN-based thick films fired at (a) 850 °C and (b) 1000 °C.

反応熱が焼結をアシストするためと考えられた。しかしながら、図2に示すとおり、本焼成後の厚膜についてX線回折測定を行なったところ、850℃の合成粉末を使用した場合では、目的の組成とは異なる異相が生じた。1000℃の合成粉末を使用した場合、異相によるピーク強度は850℃の合成よりも低減した。1000℃合成では厚膜の本焼成後に異相が生じにくいものの、図1に示すように焼結が不十分であるため、焼結助剤としてNiOの添加を検討した。合成粉体に加え、NiOを2mol%添加したペーストを作製し、厚膜を作製した。

*1 現 機械電子研究所

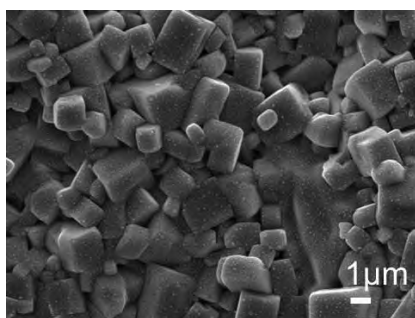


Fig. 3 SEM images of as-fired surface of KNLN-based thick films with the addition of NiO.

図3に焼成後のSEM像を示す。1000℃の合成粉末を用いても、図1(b)よりも粒成長が進んでおり、焼結性を改善できることが確認された。作製した厚膜およびバルクセラミックスの比誘電率および $\tan\delta$ の温度依存性を図4に示す。比誘電率がピークとなっている温度は、強誘電性が消失するキュリー温度に相当する。厚膜のキュリー温度は295℃とバルクセラミックスよりも約30℃高く、バルクセラミックスよりも広い温度範囲で使用可能であることが確認された。また、厚膜およびバルクセラミックスの $P-E$ ヒステリシス曲線を図5に示す。残留分極値 P_r は厚膜が約 $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、バルクセラミックスの $17\mu\text{C}/\text{cm}^2$ には及ばなかった。厚膜では、バルクセラミックスよりも焼成時に大気に露出している面積が広く、焼成時のアルカリ成分の揮発や微量の異相生成が起こりやすい。このことが厚膜の電気特性に悪影響を与えていると推測され、揮発や異相生成を抑制することで電気特性を向上させることが可能であると考えられる。

参考文献

- 1) T. Karaki *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **52** (2013) 09KD11.
- 2) Y. Sakai *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **53** (2014) 09PB07.

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

$\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (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. Lead free $(\text{K},\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-(Bi,Na)TiO}_3$ ceramics is one of candidates for PZT, owing to its temperature-stable MPB. In this study, preparation of $(\text{K},\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-(Bi,Na)TiO}_3$ thick films by screen printing was investigated. Screen-printable pastes were prepared by kneading $(\text{K},\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-(Bi,Na)TiO}_3$ powder and 2 mol% of NiO powder in a three-roll mill with an organic vehicle consisting of ethyl cellulose and α -terpineol. The prepared paste was printed onto the substrates with Pt electrodes. The printed paste was fired at 1180 °C in a crucible. The Curie temperature (T_C) and remanent polarization (P_r) of prepared thick films were 295°C and $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively.

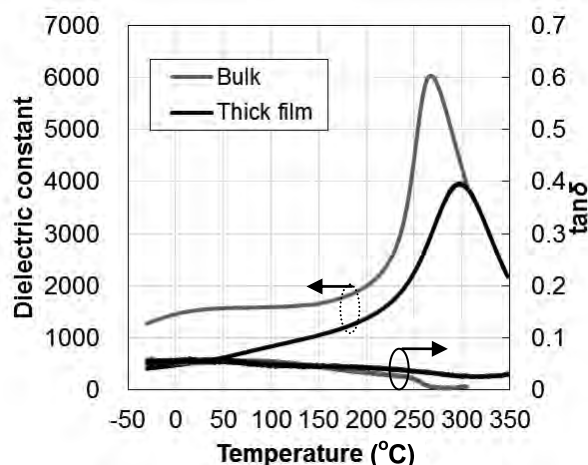


Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant and $\tan\delta$ of KNLN-based ceramics and thick film.

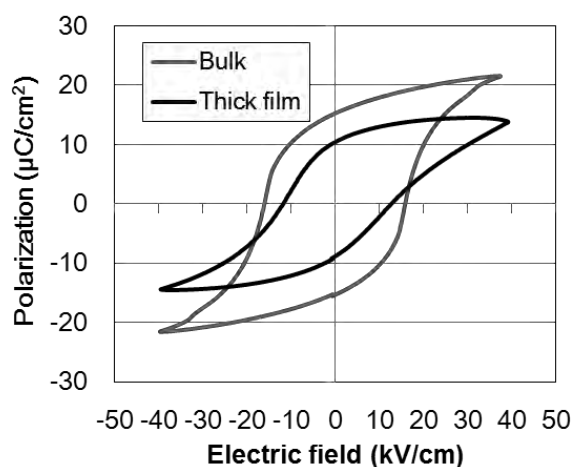


Fig. 5 $P-E$ hysteresis curves of KNLN-based ceramics and thick film.