

フレキシブルなセラミックス圧電素子の作製

電子技術課 升方康智、坂井雄一

1. 緒言

近年、ウェアラブルデバイスなどに向けたフレキシブルデバイスが盛んに開発されているが、それに伴い、フレキシブル発電素子の開発が期待されている。フレキシブル発電素子としては、有機圧電体、薄膜セラミックス、高分子複合圧電体などが検討されているが、圧電性、柔軟性を両立し、簡単なプロセスで作製できる手法は開発されていない。今回、比較的低温で高品質な圧電体結晶を作製可能なゾルゲル法¹⁾に着目し、フレキシブル圧電素子の開発を目指した。フレキシブル圧電体の作製には屈曲性のある基板材料を用いる必要があるが、まずはセラミックス基板上へのPZTゾルゲル膜の作製方法を検討し、評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

PZTゾルゲル膜の作製には、(株)高純度科学研究所製PZT-20(110/52/48)を用いた。ZrO₂基板上にPt(0.6μm)/Tiをスパッタ法により形成した下部電極上にゾルゲル液を滴下し、スピコート法により塗布した。スピコートは、1000rpm×10s→4000rpm×30sの条件で行った。ゾルゲル液を乾燥した後、仮焼成により有機成分を分解し、所定の温度で焼成を行い、PZTを結晶化させてPZTゾルゲル膜を作製した。乾燥、仮焼成はホットプレートで行い、焼成は焼成炉で行った。なお、焼成はゾルゲル液の塗布3層ごとに行うこととした。

2.2 試験および測定方法

ゾルゲル液についてTD-DTA測定を行い、溶剤の乾燥温度、有機物の燃焼温度を調べ、乾燥、仮焼成温度を決定した。作製したPZTゾルゲル膜についてSEMによる表面、断面観察を行い、X線回折チャートの焼成温度依存性を測定し、結晶性の評価を行った。焼成は、(1)通常の焼成(昇温速度:20°C/min)と、(2)一定温度に保った焼成炉に試料を直接導入することで急加熱する方法によって行った。作製した薄膜に熱硬化型銀ペーストを塗布して上部電極を形成し、電気特性の測定を行った。

3. 実験結果および考察

ゾルゲル液のTG-DTA測定結果を、Fig. 1に示す。40°C付近から70°C付近まで、溶剤の揮発により吸熱を伴う重

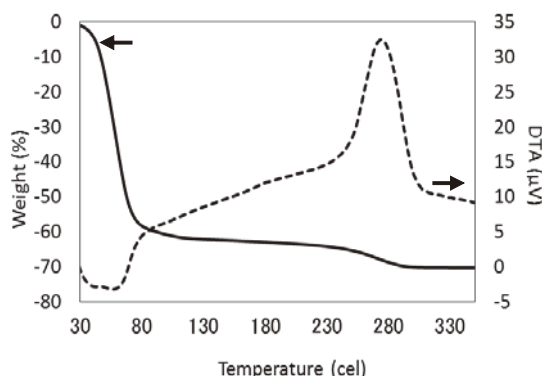


Fig. 1 TG-DTA curves of PZT sol-gel liquid.

量減少が確認され、120°C付近で重量変化は少なくなった。さらに温度を上昇させると、240°C付近から300°C付近の温度領域において、有機分の燃焼により発熱を伴う重量減少が確認された。以上から、乾燥温度は120°C、仮焼成温度は300°Cとした。なお、300°Cの熱処理により有機成分が消失することは、赤外分光分析によっても確認した。

Pt/Ti/ZrO₂上にゾルゲル液の塗布を6回繰り返した膜(焼成温度700°C)表面のSEM像をFig. 2(a)に、断面のSEM像をFig. 2(b)に示す。Fig. 2(a)より、作製したゾルゲル膜の表面には亀裂が存在しないことが確認できる。また、Fig. 2(b)より、作製したPZTは層ごとに分離せず、単一の構造となっていることが確認できる。なお、PZTの膜厚は約1.44μmであった。

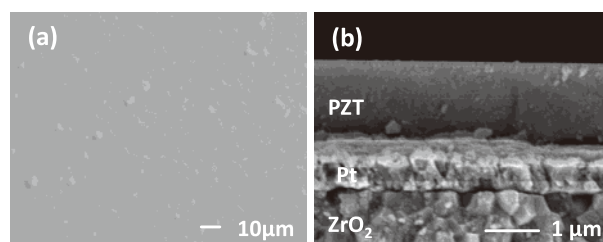


Fig. 2 SEM image of PZT sol-gel film
(a)surface image (b)cross-section image.

Fig.3(a)に(1)の方法で焼成を行った試料のX線回折チャートの焼成温度依存性を示す。640°C以下ではPyで示した異相(パイロクロア相)のピークが支配的であるのに対し、700°CではPrで示したペロブスカイト構造由来するピークが確認された。しかしながら、700°Cにおいても異相によるピークは消失しなかった。

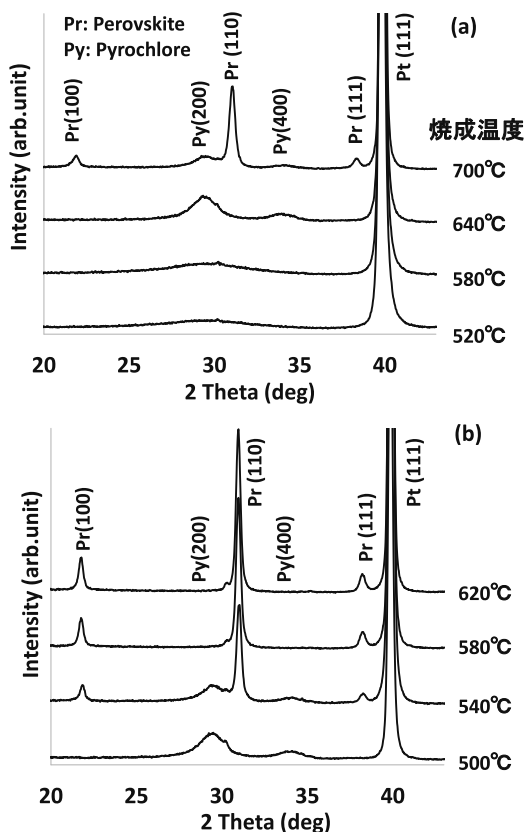


Fig. 3 XRD patterns of PZT thin films
(a)rising rate 20°C/min (b)rapid heating.

Fig. 3(b)に (2) の方法により作製した試料の X 線回折チャートを示す。焼成温度 540°Cではペロブスカイト構造によるピークと異相によるピークが確認されたが、580°C以上の焼成では異相によるピークが消失し、ペロブスカイト構造によるピークが支配的となることが確認された。通常の焼成では、昇温時にペロブスカイト相より低温で安定となるパイロクロア相が形成され、ペロブスカイト構造の形成にはより高い温度が必要となるのに対し、(2)の方法で 580°C以上の温度で焼成を行うと、ペロブスカイト相が形成される温度まで急速に昇温するため、パイロ

クロア相が形成される前にペロブスカイト構造の PZT が形成されたためだと考えられる²⁾。

Fig.4 に、(2)の方法で作製した試料の P-E カーブを示す(焼成温度 700°C, 12 層塗布)。P-E カーブはリーク電流の存在を示唆している。また、素子の $\tan\delta$ は約 7%と高く、比誘電率は 250 程度と低かった。デバイス応用に向けて結晶の高品質化を図る必要がある。

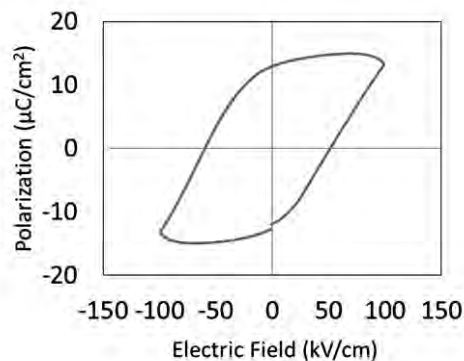


Fig. 4 P-E curve of the PZT film firing at 700°C.

4. 結言

フレキシブル圧電体の作製に向け、ゾルゲル法により ZrO_2 基板上的 PZT 薄膜を作製し、特性の測定を行った。580°C以上の温度まで急速で昇温して焼成することで異相のない PZT 薄膜が形成されることがわかったが、デバイス化のためには結晶の高品質化が必要である。作製した試料は塗布一層あたり 200nm 以上と厚いが、ゾルゲル液を希釈するなどの方法により一層あたりの膜厚を薄くして、より結晶性の良い薄膜の形成を試みる必要がある。また、フレキシブル圧電体の形成に向け、屈曲性のある基板上へ PZT 薄膜を形成する方法についても検討する。

参考文献

- 1) T. Atsuki *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5196-5200
- 2) 谷俊彦ら、豊田中央研究所 R&D レビュー 29 (1994)No. 4

キーワード：PZT、ゾルゲル法、圧電素子、発電素子

Preparation of a Flexible Ceramics Piezo-Electric Devices

Toyama Industrial Technology Center, Yasutomo MASUGATA and Yuichi SAKAI

Development of flexible piezo-electric devices is expected for wearable devices and internal power generation devices. Toward preparation of a PZT device on flexible substrate, a lead zirconate titanate (PZT) ceramics film has been prepared by using sol-gel method which can be performed at low firing temperature.