

# 配向性非鉛圧電膜の開発

電子技術課 坂井雄一、升方康智\*1

## 1. 緒言

圧電材料はさまざまな電子デバイスで使用されている。現在、鉛を含んだPZT系材料が用いられているが、PZTは、非常に良好な特性を有している一方で、その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、鉛を含まない材料の開発は、良好な特性を維持する温度領域が狭いなどの問題があり、未だ実用化レベルに達していないために鉛系材料を使用せざるを得ず、RoHS規制の除外対象となっている。非鉛系の圧電材料としては、アルカリニオブ系やチタン酸ビスマストリウム系などがあり、これまで、アルカリニオブ系の材料について、良好な特性が期待できる配向性の厚膜形成について検討してきた。<sup>1)</sup>しかしながら、厚膜は、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表面積の割合が多く、構成元素である、Li、K、Na、Biなどは長時間の焼成では揮発や拡散してしまう。また、焼成後に厚膜が基板から剥離し、安定した厚膜形成が困難であった。今回、焼成条件を中心に剥離の発生しない厚膜形成手法について検討した。

## 2. 実験方法

市販の $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を出発原料として、 $(\text{K}_{0.47}\text{Na}_{0.47}\text{Li}_{0.06})\text{NbO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (以下、LNKN)となるように秤量、混合、固相反応による $1000^\circ\text{C}$ での合成を行った後、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、焼結助剤としてNiOを添加<sup>2)</sup>し、エチルセルロース系のビヒクル、溶剤、分散剤とともに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YSZもしくは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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、本焼成を行うことで厚膜を形成した。焼成方法は通常の電気炉を使用した2時間昇温2時間保持2時間降温のプロファイルのほかに、数分程度の高速昇温、10分保持、高速降温のプロファイルでの焼成も検討した。また、厚膜焼成時に坩堝に厚膜と同じ組成を持つ粉末を入れることで雰囲気焼成についても検討した。作製した厚膜は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、SEM観察、X線回折測定、100kHzでの比誘電率、 $\tan\delta$ の測定により評価した。

## 3. 実験結果

通常焼成のほかに、熱履歴の低減効果を調べるために、 $1,200^\circ\text{C}$ まで数分で急速昇温した後、10分保持し、数分で降温を行なう温度プロファイルとすることで熱履歴を低減した厚膜を作製した。焼成後、通常焼成で作製した厚膜の一部は剥離したが、短時間焼成で作製した厚膜は剥離が発生しなかった。図1に(a)熱履歴を低減した厚膜および(b)電気炉で通常焼成を行なった厚膜の未剥離部分の表面SEM像を示す。どちらもアルカリニオブ系材料に特徴的な角型の結晶粒が見られた。結晶粒のサイズは、通常の電気炉による焼成では $5\mu\text{m}$ 程度であるのに対して、熱履歴を低減させた短時間焼成を行なった厚膜では1から数 $\mu\text{m}$ 程度と十分に粒成長が進まなかった。図2に(a)焼成

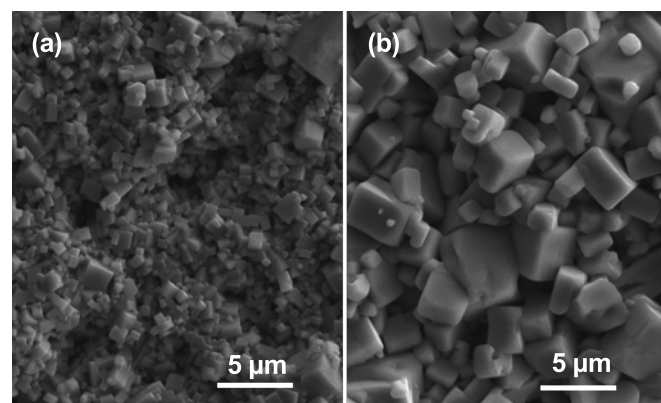


Fig. 1 SEM images of as-fired surface of thick films fired by (a) rapid firing process and (b) conventional firing process

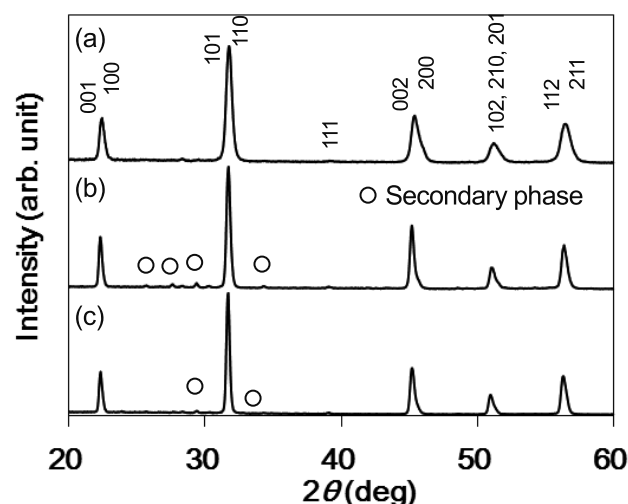


Fig. 2 XRD charts of thick films (a) before firing and fired by (b) rapid firing process and (c) conventional firing process

\*1 現 商工企画課

Table I Properties of thick films

Sample	Substrate	Firing	Atmosphere	After firing	Dielectric constant	$\tan\delta$
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rapid	LNKN	adhered	700	0.065
B	YSZ	Rapid	LNKN	adhered	540	0.079
C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Conventional	LNKN	adhered	680	0.040
D	YSZ	Conventional	LNKN	adhered	260	0.060
E	YSZ	Conventional	None	delaminated	280	0.046

前、(b)短時間焼成後、(c)通常焼成後の X 線回折測定の結果を示した。短時間焼成、通常焼成いずれの場合も若干の異相がみられた。次に焼成雰囲気について検討した。作製した厚膜の特性一覧を表 1 に示す。雰囲気調整がない場合は剥離が発生する一方で、雰囲気焼成を行なうと短時間焼成、通常焼成いずれも剥離は起こらなかった。短時間焼成では誘電損失が通常焼成よりも大きな値を示した。図 1 に見られるとおり、短時間焼成では焼結が十分に進んでいないためと考えられた。図 3 に雰囲気下での焼成を行った厚膜の X 線回折チャートと 002、200 ピーク付近の拡大図を示す。いずれの試料も異相は見られなかった。短時間焼成の厚膜と通常焼成の厚膜を比較すると、通常焼成では 002 と 200 ピークが明瞭に分かれている一方で、短時間焼成では分かれておらず、通常焼成の方が c/a 比が大きい結果となった。この原因も短時間焼成では十分に焼結が進んでいないためと考えられた。YSZ 基板上に形成された厚膜は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に形成された厚膜よりも 200 ピークの強度が小さく c 軸にやや配向してきることが確認された。YSZ 上に形成された厚膜の比誘電率が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に形成された厚膜よりも小さな値を示したのは、この c 軸への配向に起因する。<sup>3)</sup>以上の結果から、安定した厚膜形成には焼成時の雰囲気調整が重要であること、

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

Toyama Industrial Technology Center; Yuichi SAKAI and Yasutomo MASUGATA

Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub> (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 (K, Na, Li)NbO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-(Bi, Na)TiO<sub>3</sub> (LNKN) ceramics is one of candidates for PZT, owing to its temperature-stable MPB. In this study, firing processes of LNKN thick films by screen printing were investigated. Firing temperature profiles of thick films were studied. Whereas delamination of thick films was occurred after conventional firing process, thick films were adhered to substrates in the case of applying rapid firing process. However, grain growth of thick films prepared by rapid firing process was insufficient. Firing atmosphere of thick films was also studied. Adjustment of firing atmosphere by LNKN was useful for prevention of the delamination and improvement of electric properties.

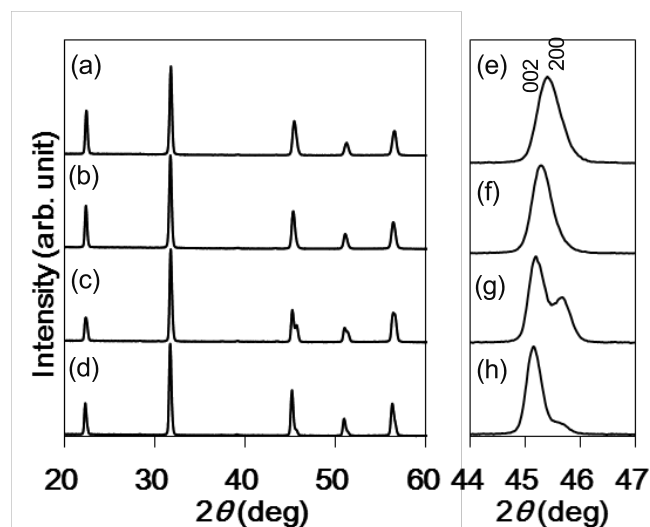


Fig. 3 XRD charts of (a, e) sample A, (b, f) sample B, (c, g) sample C, and (d, h) sample D

基板の種類により膜の配向が変化することが明らかとなった。

### 参考文献

- 1) 坂井ほか:富山県工業技術センター研究報告 29 (2015) 7.
- 2) Y. Sakai *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **53** (2014) 09PB07.
- 3) P. W. Rehring *et al.*: IEEE Trans, Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **47**, (2000) 895.