

# 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\*1、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<sup>1)</sup>に着目し、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を用いた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セラミックスや Si などの基板を用いずに圧電膜を形成する必要があるが、金属基板を用いると、PZT 膜の焼成時の基板の元素の拡散により PZT 膜の圧電性の低下が問題となる。今回、フレキシブルな圧電素子を形成する手法として、高温で燃焼または分解する材料を基材として使い、PZT ゾルゲル液を塗布して焼成を行い、焼成後に残った PZT 膜を用いてフレキシブル圧電素子を形成する手法を提案した。基材としては、カーボンナノチューブ(CNT)シートに着目し、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-10(110/52/48)を用いた。厚さ約 1  $\mu\text{m}$  の CNT シート(浜松カーボニクス製)をテフロン製の板に載せた状態で CNT シート上に PZT ゾルゲル液を滴下し、スピンドット法により PZT ゾルゲル膜を形成(500 $\times$ 10s  $\rightarrow$  2500rpm $\times$ 30s)した後 120 $^{\circ}\text{C}$ -10min 乾燥 $\rightarrow$ 300 $^{\circ}\text{C}$ -10min 仮焼成を行った。CNT シートをテフロン製の板に載せた状態で仮焼成を行うのは、PZT ゾルゲル液の仮焼成時に板と CNT シートの密着を防ぐためである。その後、表面に PZT 膜が形成された CNT シートをテフロン板から剥離し、焼成を行った。PZT 膜を作製する場合、徐々に炉内温度を上昇させて焼成を行うと、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高い温度が必要となるのに対し、急速昇温により焼成を行い、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と、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 が形成されるため、徐々に昇温し、焼成する方法と比べて低い

温度でペロブスカイト構造を有する PZT 膜を作製することができる<sup>2)</sup>。そこで、PZT ゾルゲル膜の焼成は、急速に炉内の温度を上昇させることが可能な高周波誘導加熱炉を用いて行った。

### 2.2 試験および測定方法

CNT シートについて TG-DTA 測定を行い、PZT 膜の焼成温度を決定した。作製した PZT ゾルゲル膜について SEM による表面観察を行った。また、PZT 膜の X 線回折チャートの測定し、結晶性の評価を行った。作製した薄膜に熱硬化型銀ペーストを塗布して電極を形成し、電気特性の測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

CNT シートの大気雰囲気下における TG-DTA 測定結果を、Fig. 1 に示す。220 $^{\circ}\text{C}$ 付近から 340 $^{\circ}\text{C}$ 付近までの発熱を伴う重量減少は、アモルファス炭素の燃焼によるものと考えられる。また、620 $^{\circ}\text{C}$ 付近の発熱を伴う重量減少は、CNT の燃焼によるものと考えられる。PZT の焼成後も CNT の成分が残っていると、PZT の圧電特性に影響を与える可能性が考えられる。そのため、PZT ゾルゲル膜の焼成温度は、CNT シートの重量変化が終了する温度以上で行うのが良いと考えられ、PZT 膜は 700 $^{\circ}\text{C}$ で焼成を行うこととした。

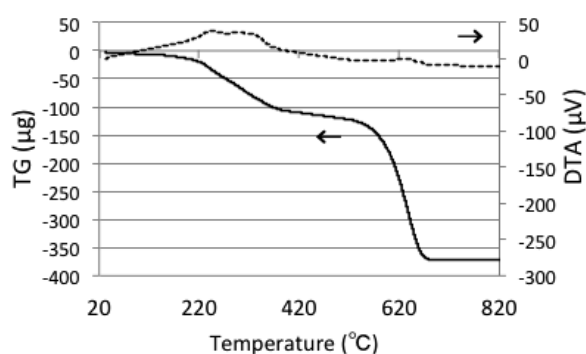


Fig. 1 TG-DTA curves of the CNT sheet

CNT シート表面の SEM 像を Fig. 2(a)に、PZT ゾルゲル液仮焼き後の表面の SEM 像を Fig. 2(b)に、PZT ゾルゲル膜焼成後(700 $^{\circ}\text{C}$ -10min)の SEM 像を Fig. 2(c)に示す。Fig. 2(a)より、CNT シートは、凝集のない CNT が、ある程度一方向校配向性をもって存在していることが分かる。Fig. 2(b)より、PZT ゾルゲル液の塗布、仮焼きを行った後

\*1 現 商工企画課

も、CNT の形状は維持されていることが分かる。また、Fig. 2(c)より PZT ゼルゲル膜の焼成を行い、CNT シートの燃焼した後も、CNT の形状が維持されていることが分かった。また、作製した PZT ゼルゲル膜は、セラミックスや Si 基板を用いないことから、これらを用いた PZT 膜と比較して高いフレキシブル性を持っており、今回考案した手法でフレキシブル性の高いセラミックス膜を形成可能であることが確認された。

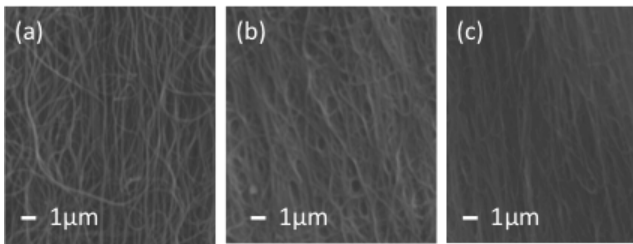


Fig. 2 SEM image of the CNT sheet (a)before coating the PZT (b)before firing PZT film (c)after firing PZT film

Fig. 3 に、作製した PZT ゼルゲル膜の X 線回折チャートを示す。Fig. 3 中の Pr は、ペロブスカイト構造の PZT のピーク位置を示している。作製した PZT ゼルゲル膜の回折位置とペロブスカイト構造を有する PZT のピーク位置

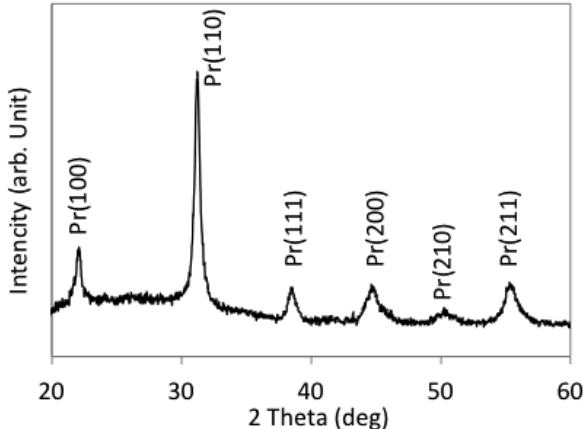


Fig. 3 XRD pattern of the PZT film after firing at 700°C

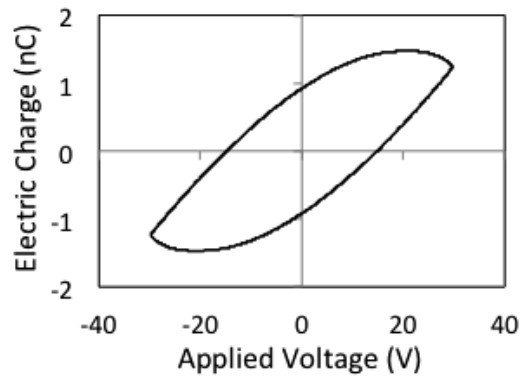


Fig. 4 Hysteresis curves of the PZT film

は一致しており、PZT ゼルゲル膜は異相のないペロブスカイト構造を有していることが分かる。

Fig. 4 に、作製した PZT 膜の圧電ヒステリシス曲線を示す。明瞭なヒステリシスが確認され、作製した PZT 膜は強誘電性を示していることが確認された。しかし、ヒステリシス曲線からはリーク電流の存在が示唆された。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。

#### 4. 結言

フレキシブル圧電体の作製に向け、ゾルゲル液を CNT シートに塗布して焼成を行うことにより、焼成後に残った PZT 膜をフレキシブル圧電体として利用する手法を考案した。ただ、デバイス応用のためにはより詳細な圧電特性の測定と、結晶の高品質化が必要である。CNT シートが高価であるという点、作製時の取り扱いに難があるという課題はあるが、フレキシブルセラミックスの作製手法を確立することができれば、他のセラミックス、たとえばサーミスタ、電波吸収セラミックス、次世代蓄電池用固体電解質などのフレキシブル化への応用も期待できる。

#### 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 vol.29 No.4(1994)

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 fabrication of a flexible lead zirconate titanate (PZT) device, a PZT ceramics film has been prepared by using sol-gel method which can be performed at low firing temperature.