

印刷技術を応用した配向性圧電膜の作製

電子デバイス技術課 坂井雄一、柳原康平、七谷佳祐

1. 緒言

圧電セラミックスは、IoT、ヘルスケア、車載等、幅広い分野で使用されている。使用前に分極処理を行い分極方向をそろえるが、多結晶体であるため、多数の結晶粒が任意の方向を向いており、完全に分極方向をそろえることは難しい。一方、配向技術を用いて、結晶粒の方位をそろえれば、高い特性を引き出すことが期待できる。

圧電材料の膜は一般的にスパッタ法や化学溶液法(CSD法)等で作製されるが、パターンニングに際して、フォトリソ工程が必要、廃液が発生、組成調整困難といった課題がある。一方、スクリーン印刷法ではこれらの課題が解決できるが、粉体をベースとしているため、配向膜を作製しようとする場合、スパッタ法やCSD法のように、格子整合層の上に原子、分子レベルの粒子を積み上げる方法は適用困難である。しかしながら、固相結晶成長法の一つである Templated grain growth 法¹⁾を応用し、(100)pc 方向に配向した BaTiO₃ 系厚膜²⁾をテンプレートとしてスクリーン印刷法で高配向な(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO₃-xPbTiO₃(以下、PMN-PT)厚膜が形成可能であることを見出した。^{3,4)}PMN-PT 厚膜の配向度は、これまでの実験では、下地となる BT 系配向膜の配向度が高いほど、高くなる傾向にあったため、今回、TiO₂ 添加による BT 系配向膜の配向度向上について検討した。また、BT 系配向膜をテンプレートとした配向膜作製手法が PMN-PT 以外の圧電材料に適用可能であるかを確認するため、種々の圧電材料について BT 系配向膜上への厚膜形成を行った。

2. 実験方法

下地となる BT 系配向膜は BaTiO₃ と Ba(Ti_{0.96}Mn_{0.04})O₃ 粉末を混合したペースト(BT+BTMn4)を印刷、焼成して形成する¹⁾が、今回は、TiO₂ の添加効果を確認するため、BT+BTMn4 に TiO₂ を添加したペースト、BaTiO₃ に TiO₂ を添加したペーストをそれぞれ作製、Pt 電極の形成された基板上に印刷、焼成ののち、擬立方晶の(100)面の配向度 $F_{(100)pc}$ を確認した。

下地の BT 系配向膜上に厚膜を形成する圧電材料として、 $xPb(In_{1/2}Nb_{1/2})TiO_3$ - $yPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO_3$ -(1-x-y)PbTiO₃ (PIN-PMN-PT100x100y100(1-x-y))、 $xPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiO_3$ - $yPbZrO_3$ -(1-x-y)PbTiO₃ (PMN-PZ-PT100x100y100(1-x-y))、 $xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ -(1-x)BaTiO₃ (BNT-100xBT)、 $xPbZrO_3$ -(1-x)PbTiO₃ (PZ100xT)、市販の Pb 系圧電材料 A、Pb 系低温

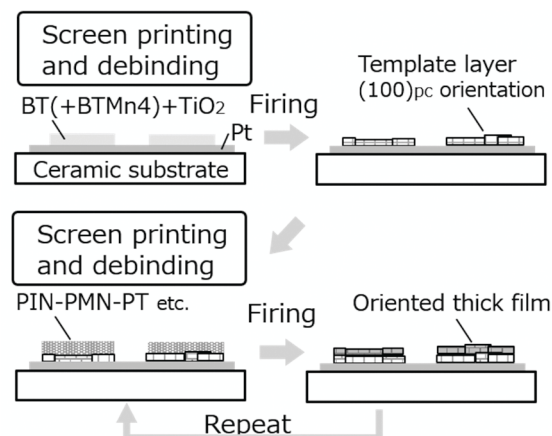


Fig. 1 Schematic image of preparation process

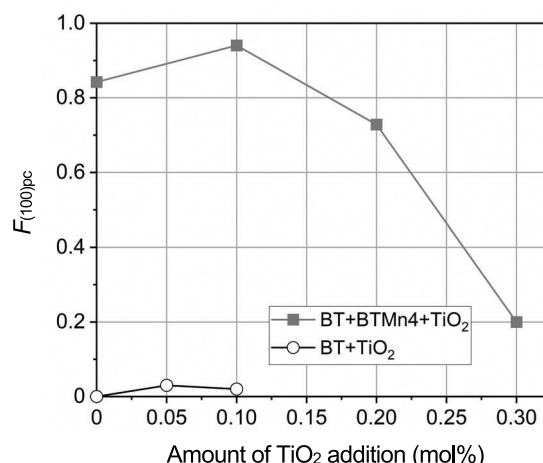


Fig. 2 Relationship between $F_{(100)pc}$ values of BT-based thick films and amount of TiO₂ addition

焼成型圧電材料 B を選択した。市販の圧電材料以外は、酸化物試薬を出発原料として、固相反応法で合成粉末を作製した。作製粉末はビニルと溶剤とともに混練し、スクリーン印刷用ペーストとした。厚膜の作製プロセスは図 1 に示す通りで、上部の配向膜は厚みを稼ぐために印加から焼成のプロセスを 3 回繰り返した。

3. 実験結果および考察

BT+BTMn4 および BT について TiO₂ 添加量と BT 系下地の配向度 $F_{(100)pc}$ の関係を図 2 に示す。BT+BTMn4 では微量の TiO₂ 添加による配向度の向上が見られ、添加量が 0.1mol% の時に配向度が最大となった。BTMn4 を含まないものは TiO₂ を添加しても配向せず、配向膜形成には BTMn4 が必要であることが分かる。焼成後の膜を観察すると BTMn4 の有無にかかわらず、TiO₂ を微量添加したものは粒成長が進み、多すぎると粒成長は進まなかった。BT+BTMn4 は TiO₂ 添加による粒成長により配向度も上

昇したものと考えられた。一方で、BT 単体では微量の TiO_2 添加によって粒成長は進むものの各結晶粒の方位がバラバラであるため高配向膜とはならなかった。 TiO_2 無添加および TiO_2 を 0.1mol% 添加した BT+BTMn4 下地について、その上部に PMN-PT 膜を形成した際の PMN-PT 膜の配向度の変化を図 3 に示した。横軸の 0 は印刷前の下地の配向度を示す。印刷から焼成のプロセスを 3 回繰り返しても配向を維持し、 TiO_2 添加した下地の方が高い配向度を示し、その配向度は約 0.95 であった。

PIN-PMN-PT、PMN-PZT、BNT-BT、市販の Pb 系圧電材料 A、B について、印刷から焼成のプロセスを 3 回繰り返した後の BT 系下地を含む厚膜のトータル厚みは 30-40 μm 程度であった。図 4 に BT 系下地の上部に形成された各種圧電体厚膜の配向度を示す。配向度は、PIN-PMN-PT、PMN-PZ-PT、市販の Pb 系圧電材料 A については 0.9 以上であった一方、市販の低温焼成圧電材料 B、BNT-BT 系材料、PZT 系材料は配向を示さなかった。材料 A、B を元素分析した結果、B は低温焼成化のためのガラス材料が多く含まれており、配向度を上げにくくしている一因と考えられた。BNT-BT 系材料や PZT 系材料が配向膜を形成しなかった要因については明らかとなっておらず、焼成条件や下地材料等について検討が必要である。

4. 結言

下地に配向性 BaTiO_3 膜を利用することで高配向な圧電体膜をスクリーン印刷法で形成する手法について検討したところ、 TiO_2 の微量添加によって、下地の BT 系膜および圧電体膜の配向度を向上させることができた。種々の圧電材料について本手法の適用による配向膜形成を試みたところ、配向膜を形成しやすい材料とそうでない材料があることが明らかとなった。今後、これらの材料の差など、配向のしやすさの違いについて検討を進める。

キーワード：配向、鉛系、圧電体、強誘電体、厚膜、印刷

Preparation of Piezoelectric Thick Films with Highly Preferred Orientation using Printing

Electronics and Device Technology Section; Yuichi SAKAI, Kohei YANAGIHARA, and Keisuke SHICHITANI

Preparation of highly (100)pc-oriented piezoelectric thick films by screen printing using (100)pc-oriented BaTiO_3 thick films as an underlayer was investigated. By adding a small amount of TiO_2 , the degrees of orientation of the underlayer BT-based film and the piezoelectric film were improved. In addition to PMN-PT, we attempted to form oriented thick films using this technique for nine types of piezoelectric materials. While highly (100)pc-oriented thick films were formed in PIN-PMN-PT, PMN-PZ-PT, and commercial available A, orientation were not shown in commercial available B, BNT-BT, and PZT.

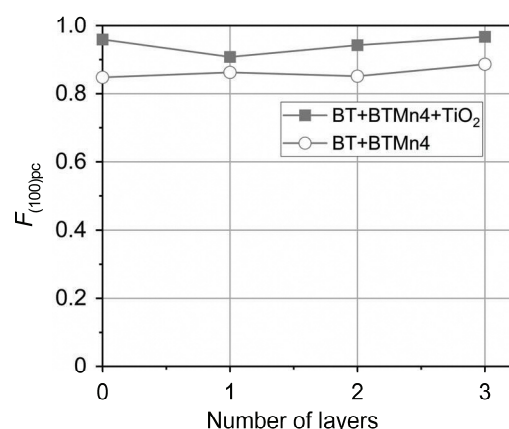


Fig. 3 Change in $F_{(100)pc}$ values of PMN-PT thick films with number of layers

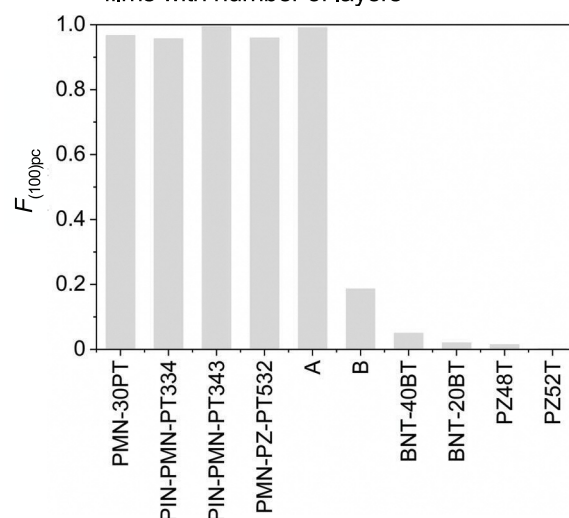


Fig. 4 $F_{(100)pc}$ values of thick films

参考文献

- 1) E.M. Sabolsky *et al.*: *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2507
- 2) Y. Sakai *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** (2015) 10NA02
- 3) Y. Sakai *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **62** (2023) SM1004
- 4) 坂井 他: 富山県産業技術研究開発センター研究報告, **38** (2024) 76