

令和 5 年 5 月 12 日現在

機関番号：83205

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05083

研究課題名（和文）高温利用可能な配向性無鉛圧電膜パターンの新規作製手法に関する研究

研究課題名（英文）Study about preparation methods of preferred oriented lead-free piezoelectric thick films available to use under high temperature

研究代表者

坂井 雄一（Sakai, Yuichi）

富山県産業技術研究開発センター・その他部局等・主任研究員

研究者番号：70416155

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：非鉛系圧電材料の(1-x)(Bi,Na)TiO₃-xBaTiO₃(BNT-100xBT)は、脱分極温度T_dの上昇と特性向上が望まれている。電子部品に適した膜パターンの形成手法として、省工程で廃液フリーのスクリーン印刷法を選択、BNT-100xBT厚膜を作製した。基板からの圧縮応力を利用することで厚膜のT_dが上昇すること、添加物により電気特性を改善できることを確認した。さらに特性向上が見込まれる配向性BNT-100xBT厚膜を印刷法で作製するための手法を見出した。具体的には、印刷用ペースト材料に角状粒子を用いてテンプレート層を形成、その上に通常粒子で厚膜を形成することで高配向な厚膜が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、電子部品用圧電材料としてチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)が広く使用されている。有害な鉛を含有しない無鉛材料の開発が求められているが、PZT系に匹敵する特性が得られておらず、無鉛圧電材料の開発が望まれている。

本研究では、省工程かつ廃液フリーの膜パターン形成手法であるスクリーン印刷法で、非鉛系圧電材料(Bi,Na)TiO₃-BaTiO₃について、特性向上につながる配向膜作製のための新たな手法を見出した。また、残留応力に起因した格子歪みが相転移に与える影響を明らかにするとともに使用可能な温度範囲を広げることができた。BNT-BT厚膜への金属酸化物添加物による特性向上とその役割も明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Owing to environmental concerns, the development of lead-free piezoelectric materials is desired. (1-x)(Bi,Na)TiO₃-xBaTiO₃ (BNT-100xBT) are some of the most promising lead-free piezoelectric materials. However, their depolarization temperature (T_d) is too low for practical use in a wide temperature range. In addition, improvement of electric properties of BNT-100xBT has been desired. The preparation of piezoelectric films is attractive for miniaturizing electrical devices. We have prepared BNT-100xBT thick films by using screen printing, because the ease of pattern formation and the cost-effective mass-production. An increase in the T_d by lattice distortion under compressive stress was confirmed. The improvement of electric properties of the BNT-100xBT thick films by a metal oxides addition was also confirmed. In addition, the preparation methods of the preferred oriented BNT-100xBT thick films has been found.

研究分野：機能材料・デバイス

キーワード：圧電体 非鉛 配向 印刷

1. 研究開始当初の背景

現在、電子部品等で使用される圧電材料としてチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)系材料が広く使用されており、有害な鉛を含有しない非鉛系圧電材料の開発が望まれている。(1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-xBaTiO₃系材料(BNT-100xBT)は良好な特性が期待できる非鉛系材料の有力候補のひとつとされ、種々の研究がなされている。しかしながら、この材料は脱分極温度(T_d)が低いといった課題があるほか、さらなる特性向上も求められている。圧電材料の特性向上のためには、おもに次の3つのアプローチがとられている。「配向性付与」、特性が良好な「モルフォトロピック相境界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)組成への調整」、「ナノドメインの利用」である。そのため、良好な特性を有する材料の作製や検討の際には、「材料の配向」や「組成の微調整」等が重要となる。

小型電子部品においては必要な圧電材料を「膜」として利用する。従来は、スパッタ法、Chemical Solution Deposition 法(CSD)などの手法で薄膜が形成されてきたが、「パターニングの際にフォトリソなど複雑な工程が必要」、「エッチング工程で廃液等が発生」、「組成の微調整が困難」といった課題があった。そこで、「パターニングの際に廃液が発生しない」、「複雑な工程不要」、「組成調整が容易(MPB 組成等の検討容易)」等のメリットを有する、スクリーン印刷法によるBaTiO₃(BT)系厚膜の形成について検討した。そのなかで、スクリーン印刷法で配向性のBT系厚膜を作製し、強誘電特性がバルクセラミックスを上回ることを確認した。¹⁾また、BNT-100xBT系厚膜の作製においては、厚膜に基板から残留圧縮応力が印加されることでT_dが上昇することを確認したが詳細な検討がなされていなかった。

2. 研究の目的

脱分極温度 T_d の上昇、印刷による配向膜の形成といった独自の手法や組成調整が容易というスクリーン印刷法のメリットを生かし、T_d が低いという (Bi,Na)TiO₃-BaTiO₃ 系材料の弱点を克服するとともに、電気特性を向上させ、PZT 系に匹敵する無鉛圧電体厚膜の形成を目指した。

3. 研究の方法

Na₂CO₃、Bi₂O₃、BaCO₃、TiO₂ 粉末等、市販の酸化物、炭酸塩粉末を出発原料として、BNT-100xBT 粉末を作製した。この混合粉をビヒクルと溶剤とともに混練し、スクリーン印刷用の BNT-100xBT ペーストとした。基板と厚膜の熱膨張差に起因する応力と T_d の関係を調べるためアルミナ(Al₂O₃)、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)、マグネシア(MgO)といった熱膨張係数の異なるセラミックス基板を使用した。スクリーン印刷法を利用してセラミックス基板上に Pt 下部電極を形成した。その上に BNT-100xBT ペーストをスクリーン印刷し脱バインダーの後、1180 から 1200°C2h で焼成を行った。印刷から焼成の工程を 3 回繰り返し、厚み約 30μm の厚膜を形成した。さらに、スクリーン印刷法を利用して基板上に Au 上部電極を形成した。最終的には基板上に上下電極で挟まれた厚膜がアレイ状に並んだ構造を形成した。(図 1)

作製した厚膜は、X線回折、SEM観察、EPMAによる元素分析により評価した。また、P-Eヒステリシスカーブ、比誘電率、誘電損失の温度変化を測定し、高温での電気特性を評価した。各種基板やバルクセラミックスの60°Cから1000°Cにおける熱膨張係数を熱機械分析(Thermomechanical analyzer, TMA)で測定した。

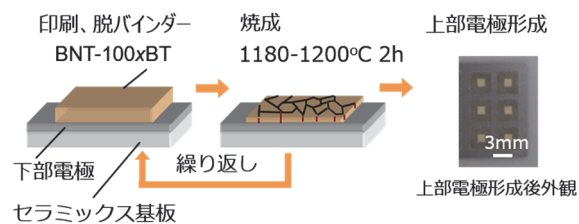


図 1 厚膜作製工程および外観

4. 研究成果

(1) MPB 組成(0.05 < x < 0.09)および正方晶(x = 0.17)での T_d 上昇効果の確認

BNT-100xBT は、特性が良好な MPB 組成が 0.05 < x < 0.09 付近である一方で、これまでは MPB 組成から離れた正方晶の x = 0.17 において、厚膜化を検討してきた。そこで、MPB 組成を中心とした BNT-100xBT (x = 0.05, 0.07, 0.09) と正方晶(x = 0.17)について、種々のセラミックス基板の上に厚膜を作製し、各種基板での T_d 上昇効果、電気特性について確認した。

作製した厚膜について印加電圧 60kV/cm で P-E ヒステリシスカーブを測定し、得られた残留分極値 P_r と組成の関係を図 2 に示した。MPB 付近の x = 0.07 で P_r は最大値を示した。また、室温から 300°C 程度まで P-E ヒステリシスカーブを測定し、残留分極値 P_r の温度依存性を確認した。温度上昇にともない P_r が低下する温度を脱分極温度 T_d とした。図 3 に T_d と組成 x の関係を示した。MPB 付近では T_d は比較的低く、T_d の上昇効果もそれほど大きくなかった。また、MgO 基板では T_d が YSZ 基板や Al₂O₃ 基板と比較して大きかった。これは、MgO、YSZ、Al₂O₃ 基板の熱膨張係数は、それぞれ、1.27、1.07、0.74 であり、BNT-100xBT と MgO 基板との熱膨張係数差が YSZ や Al₂O₃ 基板と比較して大きく、圧縮残留応力による T_d 上昇効果が大きいためと考えられた。²⁾

以上の結果から、MPB 付近では室温において良好な特性が得られるものの、それほど大きな

T_d の上昇は見られず、正方晶領域である $x=0.17$ で MgO 基板を用いた場合に、最も T_d が上昇した。

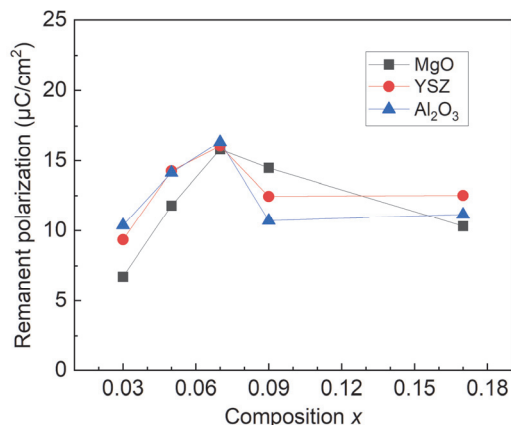


図2 厚膜の室温における組成 x と P_r の関係

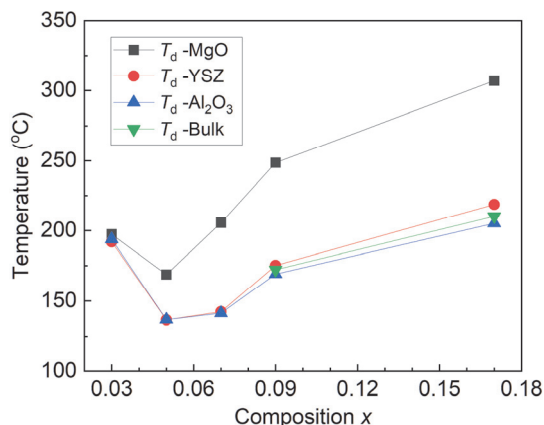


図3 厚膜およびバルクセラミックスの組成 x と T_d の関係

(2) 正方晶組成($0.14 \leq x \leq 0.4$)での添加物による特性向上の検討

(1)で MgO 基板を用い、正方晶組成の場合、 T_d の上昇効果が大きいことが明らかになった。そこで、 $x=0.17$ 周辺及び $0.17 \leq x$ での厚膜の T_d 上昇効果を確認するとともに添加物による特性向上について検討した。具体的には、 MnO_2 を添加した BNT-100xBT 厚膜($0.14 \leq x \leq 0.4$)を MgO 基板上に作製し、その温度特性を調査した。

無添加および MnO_2 を 0.2 - 0.6wt% 添加した BNT-17BT 厚膜を作製し、室温での P - E ヒステリシスカーブを測定した。 MnO_2 を添加することでヒステリシスカーブは矩形に近づき、 P_r は 0.2wt% の時に最大値を示した。また、無添加および MnO_2 を添加した BNT-17BT 厚膜の P_r 、 E_c の温度依存性を確認した。無添加および MnO_2 を 0.2、0.4wt% 添加した厚膜の P_r の温度依存性を図 4 に示した。無添加の場合、 P_r は温度による変化が大きく、室温から高温にかけて P_r は増加し、 230°C 付近で室温の 2 倍程度の最大値、約 $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ をとり、その後低下した。一方で、 MnO_2 を 0.2wt% 添加したものは室温で約 $20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で、室温から高温までの温度変化も小さかった。これらの結果は、少量の MnO_2 添加では Mn イオンはドナーとして機能し、量が増えるとアクセプターとして機能するためと考えられた。³⁾次に MnO_2 添加量を 0.2wt% に固定して BNT-100xBT+ MnO_2 (BNT-100xBTMn, $x=0.14-0.40$) 厚膜を作製した。 P_r の温度変化を確認したところ、 T_d の上昇効果は $0.17 \leq x \leq 0.2$ で最大値を示した。MgO 基板と BNT-100xBT の熱膨張係数差を見積もったところ、 $0.17 \leq x \leq 0.2$ で最大となった。 T_d の上昇効果が $0.17 \leq x \leq 0.2$ で最大となるのは、この組成で残留圧縮応力も最大となるためと考えられた。 T_d の上昇効果の大きかった MnO_2 添加 BNT-17BT 厚膜の P_r の温度依存性と PZT 系厚膜の P_r の温度依存性を図 5 に示した。 100°C 以上の高温において BNT-17BT 厚膜は PZT 系厚膜に匹敵する値を示すと同時に PZT 系では利用が困難な高温での使用が可能と考えられた。

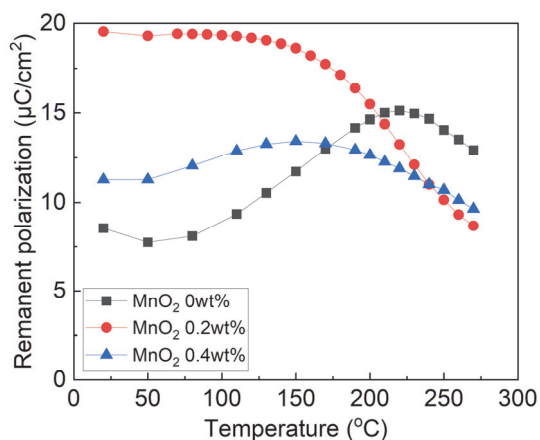


図4 MnO_2 添加量を変化させた厚膜の P_r の温度依存性

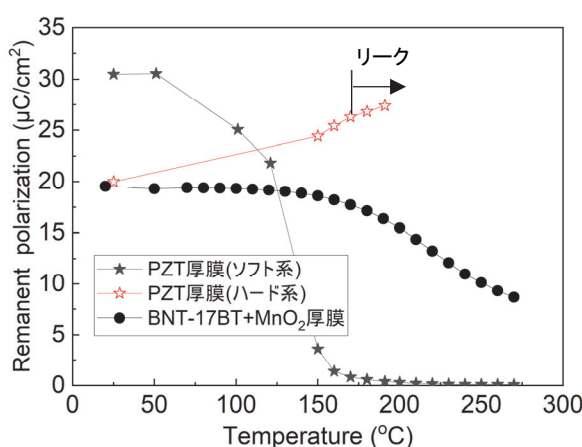


図5 PZT 系厚膜および BNT-100xBT の P_r の温度依存性

(3) 配向膜作製手法の検討

特性向上のための手法として結晶配向の利用がある。スクリーン印刷法では粉体をベースとしたペーストを使用していることから、スパッタ法や Chemical solution deposition (CSD) 法のような

な原子レベルから格子整合層を利用して積み上げる配向膜形成方法の適用は難しい。一方で、BT系厚膜においては添加物を添加することでスクリーン印刷法でも配向膜が作製可能であった。今回、配向性 BT 厚膜作製時と同様の添加物を添加する方法や配向性 BT 系厚膜を下地層として利用する方法を検討したが配向性の BNT-100xBT 厚膜は得られなかった。しかしながら、図 6 に示すように下地にフラックス法で作製した角状の BNT-17BT テンプレート粒子の層を形成し、その上に通常の BNT-17BTMn 粒子を用いた厚膜を形成することで、結晶軸方向に配向した厚膜を得ることに成功した。図 7 に角状のテンプレート粒子を使用して形成した下地層および BNT-17BTMn 厚膜の X 線回折結果を示した。下地層は(100)_{pc}、(200)_{pc}といった擬立方晶の結晶軸方向のピーク強度がやや強いことから、角状粒子の多くは基板に垂直となっているものと推察された。角状粒子を下地として作製した厚膜は結晶軸方向の配向が進んでおり、下地の角状粒子の方位を元に結晶成長したものと考えられた。このとき Lotgering factor, $F_{(100)pc}$ を用いて結晶軸方向の配向度を評価すると最大で約 0.7 であった。⁴⁾(1)(2)で検討してきたような印刷から焼成を 3 回繰り返す 3 層厚膜で配向した膜は期間内に形成することはできなかったため、印刷から焼成を 1 回だけ行った 1 層厚膜で電気特性を確認し、その結果を表 1 に示した。無配向および配向性の厚膜(1 層)について比誘電率、 P_r を比較したところ、作製した配向性の厚膜では配向膜に特徴的な電気特性である ϵ_r の低下や P_r の増加¹⁾が確認された。しかしながら、1 層の配向膜は 3 層の無配向膜と比較すると特性は低く、より良好な特性を目指す必要がある。今後、3 層の配向膜の形成、テンプレート層の配向度改善、異相低減等に取り組むことで、特性の向上が期待できる。

以上より、MgO 基板に MnO₂ 添加の BNT-100xBT(0.17 ≤ x ≤ 0.2)厚膜を形成することで高温まで良好な特性を維持できることを確認した。また、角状粒子を用いることで配向性 BNT-100xBT 厚膜を印刷法で作製する手法を見出した。テンプレート層の配向度や作製プロセスを改善することにより、厚膜のさらなる特性向上が期待できる。

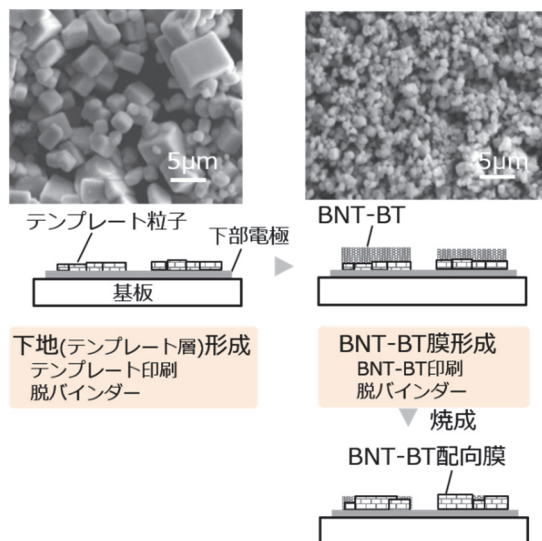


図 6 配向性 BNT-17BT 厚膜の作製工程およびテンプレート粒子、BNT-17BTMn 粒子の SEM 像

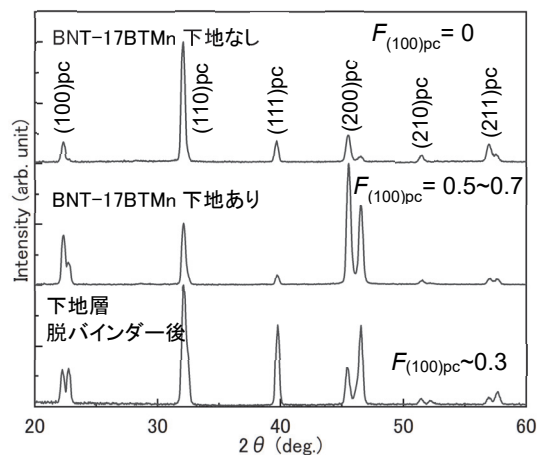


図 7 下地層および BNT-17BTMn 厚膜の XRD チャート

表 1 BNT-17BTMn 厚膜の諸特性

	配向度 $F_{(100)pc}$	ϵ_r	$\tan\delta$	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 100kV/cm 印加
テンプレート層なし 1 層	0	440	0.03	12.2
テンプレート層あり 1 層	0.5 ~ 0.7	370	0.02	15.8
テンプレート層なし 3 層	0	530	0.02	32.1

参考文献

- ① Y. Sakai and M. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 10NA02 (2015)
- ② Y. Sakai and T. Karaki: Jpn. J. Appl. Phys. **59**, SPPB05 (2020)
- ③ Y. Sakai and T. Karaki: Jpn. J. Appl. Phys. **60**, SFFB04 (2021)
- ④ 坂井ら: 日本セラミックス協会 2023 年年会予稿集, 2J32

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakai Yuichi, Karaki Tomoaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Effect of Mn ₂ addition on temperature-dependent properties of tetragonal (Bi,Na)Ti ₃ ?BaTiO ₃ thick films prepared on MgO ceramic substrates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SFFB04 ~ SFFB04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac1251	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakai Yuichi, Karaki Tomoaki	4. 巻 59
2. 論文標題 Effect of substrate thermal expansion coefficients on the properties of (Bi,Na)TiO ₃ -BaTiO ₃ thick films around the morphotropic phase boundary	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SPPB05 ~ SPPB05
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aba555	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 坂井雄一、唐木智明
2. 発表標題 スクリーン印刷法による高配向Pb(Mg ₁ /3Nb ₂ /3)TiO ₃ -PbTiO ₃ 厚膜の作製
3. 学会等名 第40回強誘電体会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井雄一、唐木智明
2. 発表標題 角状微粒子を利用した配向性(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ -BaTiO ₃ 厚膜パターンの作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂井雄一、唐木智明
2. 発表標題 セラミックス基板上に作製したMnO ₂ 添加(Bi,Na)TiO ₃ -BaTiO ₃ 系厚膜の温度特性
3. 学会等名 第38回強誘電体会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂井雄一、唐木智明
2. 発表標題 正方晶(Bi,Na)TiO ₃ -BaTiO ₃ 厚膜の作製と評価
3. 学会等名 第24回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂井雄一、唐木智明
2. 発表標題 (Bi,Na)TiO ₃ -BaTiO ₃ 厚膜における脱分極温度の上昇
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂井雄一、唐木智明
2. 発表標題 熱膨張係数の異なる基板上に作製した(Bi,Na)TiO ₃ -BaTiO ₃ 系厚膜の諸特性
3. 学会等名 第37回強誘電体会議
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

富山県産業技術研究開発センター研究報告
<http://www.itc.pref.toyama.jp/research/research01.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	唐木 智明 (Karaki Tomoaki) (10254236)	富山県立大学・工学部・准教授 (23201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------