

様式 C - 19、F - 19、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：83205

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820130

研究課題名（和文）新規手法による配向性チタン酸バリウム膜の形成機構と配向制御技術に関する研究

研究課題名（英文）Study on novel method of preparation of BaTiO₃ thick films with preferential orientation and controlling the orientation direction.

研究代表者

坂井 雄一 (Sakai, Yuichi)

富山県工業技術センター・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） 2,900,000 円

研究成果の概要（和文）：電子部品等で使用される強誘電体材料であるBaTiO₃について、スクリーン印刷法での厚膜形成について検討した。厚膜はパターンングが容易で量産性に優れるが、バルクセラミックスに並ぶ電気特性を得ることは困難であった。そこで、スクリーン印刷を利用した配向性厚膜形成手法について検討した。添加物により粒成長を促すとともに、基板からの応力を利用することで分極軸方向へ配向した厚膜が形成可能であり、特性が向上することを見出した。この手法を用い、(BaCa)(TiZr)O₃系の配向性厚膜を作製したところ、バルクセラミックスで得られた残留分極値11.0 μC/cm²を超える14.9 μC/cm²が得られた。

研究成果の概要（英文）：BaTiO₃ is a well-known ferroelectric material, and has been used for electronic devices. Screen printing is widely used in the electronics industry for the fabrication of thick films. The advantages of this method are ease of forming patterns and the possibility of low-cost mass production. However, electric properties of thick films were less than those of bulk ceramics. We have studied the preparation of BaTiO₃ thick films with a preferred orientation by screen printing because preferential orientation is expected to improve the electrical properties. We gained success by adding hexagonal BaTiO₃ and using substrates with thermal expansion coefficients larger than that of BaTiO₃. We applied this method for preparation of (BaCa)(TiZr)O₃ thick films, whose electric properties are expected to be superior to those of BaTiO₃ thick films. The remanent polarization of (BaCa)(TiZr)O₃ thick films prepared on MgO substrate was greater than that of bulk ceramics (14.9 μC/cm² vs 11.0 μC/cm²).

研究分野：電子材料

キーワード：配向性厚膜 スクリーン印刷 強誘電体 圧電体 チタン酸バリウム

1. 研究開始当初の背景

(1) 強誘電体材料は、セラミックコンデンサ、圧電素子などの電子部品に利用されている。特に、チタン酸ジルコニア酸鉛(PZT)は特性が良好で広く使用されているが、鉛を含有するという問題がある。PZTには鉛を含まない代替物質がなく、RoHS 指令においても規制の対象外となっているが、無鉛材料には世界的な強い要望がある。無鉛系では鉛系に匹敵する特性は得られていないが、誘電/圧電特性が結晶軸方位に依存することに着目し、配向性を付与することで無鉛系材料の特性を飛躍的に向上させる取り組みが注目されている。通常用いられる配向手法は、複雑な反応工程を必要とするほか、小型電子部品に必要な「膜」への適用が難しい。また、従来のエピタキシャル成長による配向膜形成法は「格子整合層」や「パターニング」のためにはフォトリソ工程が必要であり、工程が複雑、エッチングによる廃液が発生する、といった課題があった。

(2)これまでの研究で、代表的な強誘電体である BaTiO₃について、微量の MgO や MnO を添加したスクリーン印刷用ペーストを作製し、図 1 のようにスクリーン印刷と熱処理を数回繰り返すことで結晶軸方向に配向した厚膜パターンを作製することが可能であることを見出しましたが、その形成メカニズムについては不明な点が多くありました。また、配向方向は結晶軸方向ではあったが、a 軸方向、c 軸方向が混在していました。

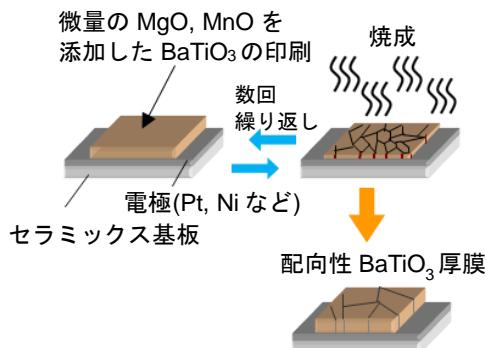


図 1. 作製工程模式図

2. 研究の目的

- (1) 配向を促している微量の添加物の効果を理解するとともに、格子整合層なしでプリント工法と熱処理のみで、分極軸方位である c 軸方向に配向したチタン酸バリウム系厚膜を形成する技術を確立する。
- (2) BaTiO₃と類似の組成で、より大きな特性の得られる組成を検討し、新規配向技術を応

用することで鉛系強誘電体膜に匹敵する無鉛系強誘電体膜パターンを形成する。

3. 研究の方法

(1) 配向を促している添加元素の役割の解明

BaTiO₃について、微量の MgO や MnO を添加することで BaTiO₃ が配向膜を形成することがわかっている。そこで、配向膜作製プロセス途中の試料について、XRD 測定による結晶相同定や Lotgering factor による配向度の評価を行うことで、プロセス途中の配向度の変化や結晶相の変化を調べる。さらに、厚膜の表面微細構造の観察や、断面の EBSD 測定により、配向膜の形成過程についてミクロな視点からの解析を行い、配向度の変化と構造変化を結びつけ、添加元素の役割を明らかにする。

(2) 六方晶 BaTiO₃ の添加効果の確認

上記解析から、通常は正方晶であるはずの BaTiO₃ が配向膜形成の初期段階で部分的に六方晶となっていることが確認された。そこで、微量の MgO や MnO を添加する代わりに、六方晶 BaTiO₃ を、正方晶 BaTiO₃ を含む印刷用ペーストに添加する。プロセス途中の配向度の変化や微細構造を評価することで、六方晶 BaTiO₃ の役割について検討する。

(3) 六方晶 BaTiO₃ の配向膜形成過程における役割の解明

本手法では、スクリーン印刷から焼成までの工程を 3 回繰り返すことで配向膜を形成する。通常どおり、六方晶 BaTiO₃ 添加 BaTiO₃ ペーストを使用して 1 層目を形成したあと、2、3 層目を無添加の正方晶 BaTiO₃ のみのペーストや BaTiO₃ とは少し組成の異なる Ba(TiZr)O₃ のみのペーストを使用して厚膜を作製することで、添加剤である六方晶 BaTiO₃ の役割を結晶成長の観点から検討する。

(4) 厚膜の残留応力と優先配向方位の関係調査と方位決定メカニズムの解明

膜の配向を引き起こす駆動力として、焼成時に基板から膜に印加される応力が考えられる。そこで、熱膨張係数の異なる 3 種類のセラミックス基板を用いて、厚膜を形成し、圧縮、引っ張り応力が配向方向に与える影響を調べる。

(5) 類似組成系への本手法適用による特性向上と配向膜形成モデルの検証

BaTiO₃ とよく似た組成で BaTiO₃ よりも良好な特性が期待できる(BaCa)(TiZr)O₃ 系材料について、六方晶 BaTiO₃ を添加し、(4)で使用した 3 種類の基板を用いて厚膜を形成することで特性の向上を図るとともに、配向膜形成

モデルの検証を行なう。

4. 研究成果

(1) 配向を促している添加元素の役割の解明
正方晶 BaTiO_3 微粒子のほかに微量の MgO や MnO 粉末を添加したスクリーン印刷用ペーストを作製、配向膜作製プロセス途中の厚膜の配向度や結晶相の変化を調べた。

厚膜の X 線回折測定の結果から、微量の MgO や MnO 粉末を添加した厚膜では、焼成の初期段階で、わずかに六方晶 BaTiO_3 が生成、焼成中に消失し、焼成後は正方晶 BaTiO_3 単相となっていることを確認した。焼成後の厚膜の X 線回折測定により、正方晶 BaTiO_3 の c/a 比を求めたところ、無添加の厚膜では c/a 比が約 1.010 であったのに対して MnO や MgO を添加した配向性厚膜は約 1.007 であった。Shannon のイオン半径を考慮すると、添加物を有する配向性厚膜は Mg イオンが Ti サイトに置換したため c/a 比が小さくなつたものと考えられた。 Mg や Mn の Ti サイトへの置換量が増えると正方晶から六方晶へ変化することが知られていることから、添加した Mg や Mn は焼成初期の段階で Ti サイトに置換され、局所的に六方晶 BaTiO_3 を形成しているものと考えられた。

焼成時間の異なる厚膜について、断面試料を作製し、EBSD による結晶方位解析を行なった。その結果、焼成時間とともに結晶粒が成長し、基板に垂直な結晶粒の割合が増えていた。この結果は、X 線回折による結晶軸方位への配向度評価の結果と同じ傾向であった。また、いずれの厚膜においても、断面に細長い結晶粒が多数観察された。この結晶粒を EBSD で解析したところ、{111} 双晶となっていることが明らかとなった。 BaTiO_3 では {111} 双晶が粒成長を引き起こすことが報告されており、配向性厚膜形成の一因となっている可能性があると考えられた。

以上より、配向を促している Mn や Mg などの添加元素は配向膜形成の初期段階で六方晶 BaTiO_3 形成に関与し、これが焼成中に正方晶 BaTiO_3 の {111} 双晶を形成、結晶粒の成長を促しているものと考えられた。

(2) 六方晶 BaTiO_3 の添加効果の確認

(1)の結果から、通常は正方晶であるはずの BaTiO_3 が配向膜形成の初期段階で部分的に六方晶となっていることが明らかとなった。そこで、印刷用ペーストに正方晶 BaTiO_3 微粒子に加えて六方晶 BaTiO_3 を添加し、配向度の変化や微細構造を評価した。

六方晶 BaTiO_3 は通常 1460°C 以上で存在するが、 Ti の一部を Mn や Mg で置換することや正方晶 BaTiO_3 を還元処理することで六方晶 BaTiO_3 が得られることが知られている。そこで、 Ti の一部を Mn で置換した $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.96}\text{Mn}_{0.04})\text{O}_3$ (以下、BTMn4) と還元処理による六方晶 BaTiO_3 (以下、r-BT) を作製した。これらの粉末を微量添加した BaTiO_3 ペーストを作製し、厚膜を作製した。3 層焼成後の配向度を表 1 に示す。

表 1

	混合比(重量)	配向度 $F_{100+001}$
A	$\text{BaTiO}_3:\text{BTMn4}=4:1$	0.90
B	$\text{BaTiO}_3:\text{r-BT}=4:1$	0.17
C	$\text{BaTiO}_3:\text{r-BT}=0:1$	0.10
D	BaTiO_3 のみ	0

六方晶を添加した試料は、いずれの試料も結晶軸方位への配向が見られ、特に BTMn4 を含む系では、還元した BaTiO_3 を含む系よりも配向が進んだ。また、これまで、 BaTiO_3 に対して MnO と MgO を添加した粉末について配向膜が形成可能であることを確認していたが、六方晶の BaTiO_3 を添加したほうが、短時間の焼成で高配向の厚膜が得られることが明らかとなった。焼成過程での六方晶相の比率や配向度の変化を調べるため、1 層目の焼成プロセスを途中で中断した厚膜について、X 線回折測定を行なった。その結果、焼成温度の上昇とともに、六方晶相の比率は低下することがわかった。特に r-BT を含む厚膜は焼成時に

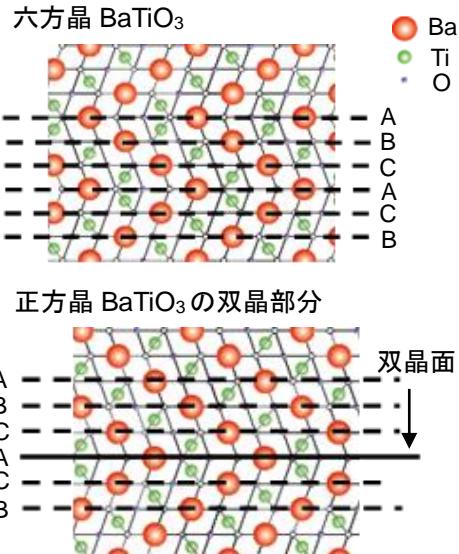


図 2 原子配列模式図

温度が 1000°C 以上になると急激に六方晶相の比率が低下した。一方で、BTMn4 を含む厚膜は 1370°C でも六方晶が残った。続いて、

BTMn4 を混合した厚膜について焼成温度 1370°Cでの焼成時間と配向度および六方晶相の関係を調べたところ、焼成時間が長くなるにつれて、六方晶の比率が低下し、同時に配向度が上昇した。このとき、Mn は厚膜中に均一に拡散することが元素分析により確認された。4-(2)では厚膜中に正方晶 BaTiO₃ の{111}双晶が多く見られた。また、六方晶 BaTiO₃ と正方晶 BaTiO₃ の{111}双晶は図 2 に示すように原子配列が同じとなっており、六方晶 BaTiO₃ は、正方晶 BaTiO₃ へと相変化する際に{111}双晶を形成しやすいものと考えられた。また、この双晶は 4-(1)で示されたように、粒成長に寄与しているものと考えられた。

以上より、六方晶の添加によって配向膜が形成可能であり、焼成時の初期段階で六方晶相が残っていることが高い配向度を得るために重要であると考えられた。

(3) 六方晶 BaTiO₃ の配向膜形成過程における役割の解明

六方晶 BaTiO₃ の役割および結晶成長の観点から配向膜形成過程を調査した。

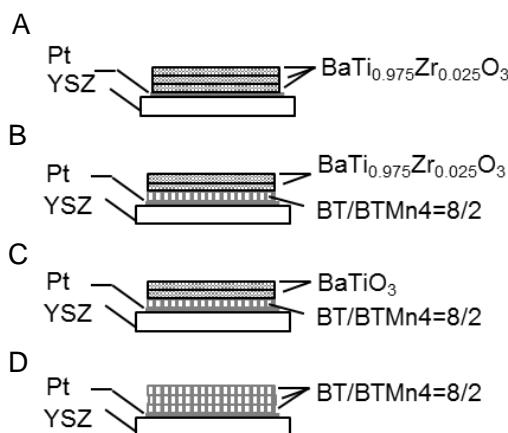


図 3 厚膜の断面模式図

本手法では、印刷から焼成までのプロセスを 3 回繰り返す。4-(2)までは、すべてのプロセスで同一のペーストを使用していたが、ここでは、六方晶 BaTiO₃ 添加 BaTiO₃ ペーストを使用して 1 層目を形成したあと、2, 3 層目は別のペーストを使用して厚膜を作製することで、添加剤である六方晶 BaTiO₃ の役割を結晶成長の観点から検討した。作製した厚膜の模式図を図 3 に示す。3 層形成後の配向度の測定結果を表 2 に示す。六方晶 BaTiO₃ を添加しない厚膜は配向しない一方で、六方晶 BaTiO₃ を添加したペーストを 1 層目作製時に使用することで、2, 3 層目は六方晶を添加しなくても配向性の Ba(TiZr)O₃ 膜や BaTiO₃ 膜が形成可能であることがわかった。

表 2

	1 層目	2, 3 層目	配向度
A	Ba(TiZr)O ₃	Ba(TiZr)O ₃	0
B	BaTiO ₃ +BTMn4	Ba(TiZr)O ₃	0.85
C	BaTiO ₃ +BTMn4	BaTiO ₃	0.82
D	BaTiO ₃ +BTMn4	BaTiO ₃ +BTMn4	0.90

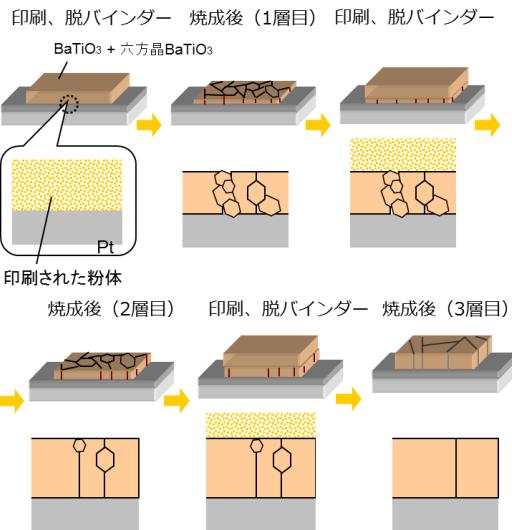


図 4 厚膜の粒成長過程の断面模式図

以上の結果から、配向膜の形成機構は図 4 のように、1 層目の焼成時に配向膜の核となるような結晶粒が形成され、2, 3 層目形成時には、Templated Grain Growth 法と同様に核となる結晶粒が周囲の微粒子を取り込んで巨大化し、配向膜を形成するものと考えられた。

(4) 厚膜の残留応力と優先配向方位の関係調査と方位決定メカニズムの解明

4-(3)までは、配向度を見積もる際に、結晶軸方向である 001 方位(c 軸方位)と 100 方位(a 軸方位)を合わせて考えてきた。しかしながら、特性を向上させるためには、分極軸方位(c 軸方位)への配向を高める必要がある。配向の方位をコントロールする手法として残留応力に着目し検討した。

基板として使用するイットリア安定化ジルコニア(YSZ)、Al₂O₃、MgO セラミックスおよび BaTiO₃ のバルクセラミックスについて 30°C から焼成温度に近い 1350°C までの熱機械分析(TMA)を行った。その結果、熱膨張係数は MgO > BaTiO₃ > YSZ > Al₂O₃ であることが確認された。得られた熱膨張係数の差から厚膜焼成後の冷却過程において YSZ、Al₂O₃ 基板を用いた場合は、BaTiO₃ 厚膜に引っ張り応力が印加され、MgO 基板を用いた場合は、厚膜に圧縮応力が印加されるものと考えられた。そこで、引っ張り応力が印加される YSZ 基板と圧縮応力が印加される MgO セラミックス基

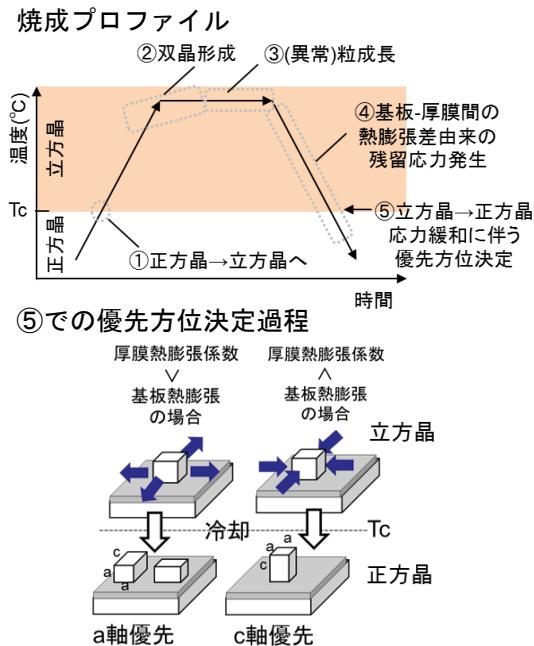


図 5. 焼成プロファイルと配向膜形成過程模式図

板を用いて厚膜を作製し、XRD にて配向度を評価した。これまでと同様に結晶軸方位への配向の指標である $F_{100+001}$ のほかに、分極軸方位への配向度を示す $I_{001}/(I_{100}+I_{001})$ を評価の指標として用いた。YSZ を用いた場合、MgO を用いた場合、いずれも $F_{001+100}$ は 0.7 以上と結晶軸方向へ配向していた。また、JCPDS 01-074-4540 から求めた無配向 BaTiO_3 では $I_{001}/(I_{100}+I_{001})$ は約 0.35 であるが、作製した厚膜では YSZ 基板が $I_{001}/(I_{100}+I_{001}) = 0.11$ と 0.35 より小さな値となり、MgO 基板を使用した場合は $I_{001}/(I_{100}+I_{001}) = 0.54$ と 0.35 より大きな値となつた。これらの結果は、 BaTiO_3 厚膜に引っ張り応力が印加された場合、a 軸方位への配向が優位となり、圧縮応力が印加された場合、c 方位への配向が優位となること示している。

4-(1)から 4-(3)で得られた結果を考え合わせると、焼成プロファイルと配向膜の形成過程は図 5 のようになるものと考えられる。添加した六方晶 BaTiO_3 は焼成中に正方晶へと変化し、 $\{111\}$ 双晶を形成する(②)、焼成が進むとともに双晶を起点とした異常粒成長が起こる(③)。さらに冷却過程において、基板と厚膜の熱膨張係数の差に由來した残留応力が発生する(④)。さらに、冷却が進み、 T_c で立方晶から正方晶に相転移する際に応力緩和にともなう優先配向が発生する(⑤)。

作製した BaTiO_3 厚膜について、比誘電率を測定したところ、MgO 基板へ作製した厚膜は、c 軸配向膜の特徴である比誘電率の低下が確認された。また、それぞれの配向膜について、

$P-E$ ヒステリシス曲線を測定した。このとき、強誘電性の指標である残留分極値 P_r は、無配向厚膜が約 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であるのに対し、c 軸方位に優先配向した膜は約 $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。この値は、無配向 BaTiO_3 バルクセラミックスで得られた残留分極値、約 $11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と遜色ない値であった。

以上の結果から、六方晶 BaTiO_3 の微量添加による結晶成長と基板からの圧縮応力印加を組み合わせることで、良好な特性を有する分極軸方位への配向が優位な厚膜が形成可能であることが示された。

(5) 類似組成系への本手法適用による特性向上と配向膜形成モデルの検証

4-(4)までで、正方晶である BaTiO_3 への六方晶 BaTiO_3 添加と基板-厚膜材料間の熱膨張差に起因した応力を利用することで分極軸方向へ配向した厚膜が形成可能であり、特性が向上することを確認してきた。 BaTiO_3 とよく似た組成で BaTiO_3 よりも良好な特性が期待できる $(\text{BaCa})(\text{TiZr})\text{O}_3$ 系材料について、上記手法の適用を試みた。

$(\text{Ba}_{0.92}\text{Ca}_{0.08})(\text{Ti}_{0.975}\text{Zr}_{0.025})\text{O}_3$ (以下、BCTZ) のバ

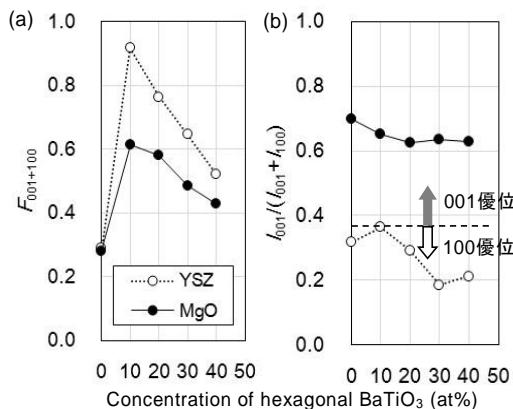


図 6. 配向度の添加量依存性

ルクセラミックを作製し、熱機械分析(TMA)を行った結果 BaTiO_3 とほぼ同じ熱膨張係数を示した。この結果から、BCTZ 厚膜も BaTiO_3 と同様に YSZ、 Al_2O_3 基板では引っ張り応力が印加され、MgO 基板では圧縮応力が印加されると考えられた。さらに、図 6 に示すように、MgO、YSZ 基板を使用して、BTMn4 の添加量と配向度の変化を調べ、添加量の最適化を行なつた。その結果、10 から 20wt% の六方晶の添加が良いことが確認できた。図 7 に BCTZ のバルクセラミックスおよび 001 配向優位な厚膜の $P-E$ ヒステリシス曲線を示す。バルクセラミックスの残留分極値 $P_r=11.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に対して、MgO 基板上に作製された BCTZ 厚膜

は、 $P_r=14.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ とバルクセラミックスよりも大きな残留分極値を示した。

以上の結果から、バルクセラミックスを超える特性を有する厚膜パターンが簡便な手法で形成可能であることが示された。また、配向性厚膜の手法が類似の材料系へも適用可能であったことから、配向膜形成モデルが類似の組成系に適用可能であることが示された。

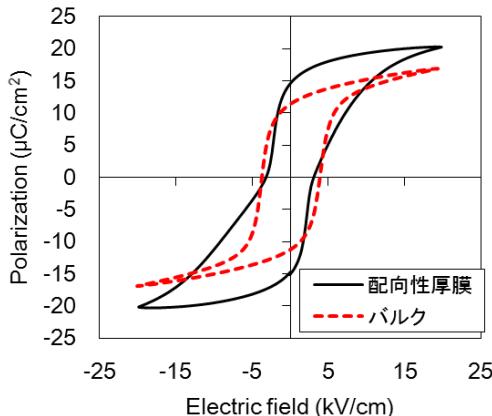


図 7. 配向性厚膜およびバルクセラミックスの P - E ヒステリシスカーブ

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Sakai, and M. Adachi, "Preparation of BaTiO₃-based thick films with c-axis-preferred orientation using screen printing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 54, 2015, 10NA02-1-6,
DOI: 10.7567/JJAP.54.10NA02

- ② Y. Sakai, T. Futakuchi, T. Karaki, and M. Adachi, "Effects of NiO addition on (K,Na,Li)NbO₃-BaZrO₃-(Bi,Na)TiO₃-based ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 53, 2014, 09PB07-1-6,
DOI: 10.7567/JJAP.53.09PB07

- ③ Y. Sakai, and T. Futakuchi, "Effects of Hexagonal BaTiO₃ Addition on Textured BaTiO₃ Thick Films Prepared by Screen Printing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 52, 2013, 09KA12-1-7,
DOI: 10.7567/JJAP.52.09KA12

[学会発表] (計 7 件)

- ① 坂井雄一, 唐木智明, 安達正利, "Preparation of (K,Na,Li)NbO₃-BaZrO₃-(Bi,Na)TiO₃ -based Thick Films by Screen Printing", 17th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 2015 年 11 月 17 日, ホテルブエナビスタ(長野県松本市)

- ② 坂井雄一, 唐木智明, 安達正利,

"スクリーン印刷法による配向性 BaTiO₃ 系厚膜の作製", 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 16 日, 富山大学(富山県富山市), (依頼講演)

- ③ 坂井雄一, 二口友昭, 安達正利,

"スクリーン印刷法による c 軸優位配向 BaTiO₃ 系厚膜の作製", 第 32 回強誘電体応用会議, 2015 年 5 月 20 日, コープイン京都(京都府京都市)

- ④ 坂井雄一, 二口友昭, 安達正利,

"スクリーン印刷法による配向性 BaTiO₃ 厚膜の作製", 第 18 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会, 2014 年 11 月 14 日, 富山大学(富山県富山市)

- ⑤ 坂井雄一, 二口友昭, 唐木智明,

"スクリーン印刷法による (K,Na,Li)NbO₃-BaZrO₃-(Bi,Na)TiO₃ 系厚膜の作製", 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9 日, 鹿児島大学(鹿児島県鹿児島市)

- ⑥ 坂井雄一, 二口友昭, 唐木智明, 安達正利,

"(K,Na,Li)NbO₃-BaZrO₃-(Bi,Na)TiO₃ 系セラミックスにおける酸化物添加効果", 第 31 回強誘電体応用会議, 2014 年 5 月 31 日, コープイン京都(京都府京都市)

- ⑦ 坂井雄一, 二口友昭

"スクリーン印刷法で作製した配向性 BaTiO₃ 厚膜における六方晶 BaTiO₃ 添加効果", 第 30 回強誘電体応用会議, 2013 年 5 月 24 日, コープイン京都(京都府京都市)

[その他]

所属機関ホームページ

<http://www.itc.pref.toyama.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

坂井 雄一 (SAKAI, Yuichi)

富山県工業技術センター・主任研究員

研究者番号 : 70416155

(2)研究協力者

二口 友昭 (FUTAKUCHI, Tomoaki)

安達 正利 (ADACHI, Masatoshi)

唐木 智明 (KARAKI, Tomoaki)