

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05667

研究課題名(和文) ビスマス系非鉛圧電セラミックスと電極との反応・拡散に関する研究

研究課題名(英文) Diffusion and Reaction between Bismuth-based Lead-free Piezoelectric Ceramics and Electrodes

研究代表者

永田 肇 (Nagata, Hajime)

東京理科大学・理工学部電気電子情報工学科・教授

研究者番号：70339117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、環境にやさしい非鉛圧電セラミックス(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ (BKT)や(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT)に着目し、その実用化を指向して、銀(Ag)を含む電極材との積層化に関する課題に取り組んだ。その結果、AgのBi系セラミックス中への拡散挙動を明らかにするとともに、セラミックスの低温焼成化が求められることがわかった。また、本課題を通じて低温焼成するための添加物も明らかとなり、銀の拡散を抑制しつつ積層化する手法を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, lead-free piezoelectric ceramics such as (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ (BKT) and (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ (BNT) were focused aiming to the environmental protection. Particularly for the practical applications, it is considered that we need to address the issue about co-firing multilayer structure of these ceramics with electrodes such as silver (Ag). Then we clarified the silver diffusion behavior into these ceramics and understood that low temperature sintering of these ceramics was important for avoid the silver diffusion issue. After that, we also found effective dopants for lowering the sintering temperature of these ceramics, which was good for fabricating the multi-layer structure with suppressing the silver diffusion.

研究分野：電子機能性材料

キーワード：非鉛圧電セラミックス、ビスマス系ペロブスカイト強誘電体セラミックス、積層セラミックアクチュエータ、拡散、銀電極、低温焼結

1. 研究開始当初の背景

現在、圧電セラミックスは様々な電子機器に幅広く使用されている。しかし、このほとんどが地球環境に有害な鉛を含んだ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) を主成分としている。近年、環境負荷低減の観点からヨーロッパでは鉛規制の動きは高まっており様々な規制が施行されている。中でも、RoHS 指令は工業製品に含まれる鉛含有量を直接規制するものである。そのため、非鉛圧電材料の開発が強く要求されている。

表題のペロブスカイト型ビスマス系強誘電体材料として、チタン酸ビスマスナトリウム $[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3, \text{BNT}]$ や、チタン酸ビスマスカリウム $[(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3, \text{BKT}]$ が知られており、これらを含めた固溶体系セラミックスは、非鉛圧電材料の候補として注目されてきた。これらのセラミックスは比較的良好な圧電特性を示すものの、その圧電歪み定数 d は、PZT セラミックスに比べると未だ小さく、圧電アクチュエータやハイパワー圧電デバイスといった応用に適応するためには変位量増大のための積層構造化が必要不可欠と考えられる。

積層構造とは、圧電セラミックス母材と電極をサンドイッチに構造で、一般にセラミックスと電極の共焼成によって作製される。その際、電極剤と圧電材料との反応や拡散といった問題は、素子の性能や信頼性に強く影響を及ぼすため、たいへん重要である。しかしながら、これらの拡散や反応に関する研究はこれまで十分に行われおらず、デバイス化の足かせとなっている状況であった。

2. 研究の目的

上記の状況を鑑み、本研究課題では、電極材料の拡散や反応といった挙動を明らかにし、共焼成可能なビスマス系材料の開発を目的とする。すなわち、セラミックス母材としてチタン酸ビスマスナトリウム $[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3, \text{BNT}]$ や、チタン酸ビスマスカリウム $[(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3, \text{BKT}]$ に着目し、電極材料の一つである銀(Ag)の拡散・反応挙動を明らかにすることを目的とした。さらに、電極との反応や拡散の抑制・低減には、セラミックスの低温焼結が有効であることから、BNT や BKT セラミックスの低温焼結化に取り組んだ。これらの組成で緻密なセラミックスを得るためには、一般に BNT 系では 1150°C 程度、BKT 系では 1050°C 程度が必要で、本研究では Li や Cu 等の焼結助剤が焼結性の改善に及ぼす影響を明らかにすることを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

BKT および BNT セラミックスへの銀の拡散・反応挙動は 2 次イオン質量分析計を用いて研究を行った。具体的な研究の流れは以下のとおりである。まず、BKT および BNT セ

ラミックスは、通常のセラミックス作製技術による普通焼成 (Ordinary Firing, OF) 法で作製した。また、BKT については、OF 法の他にホットプレス(HP)法で BKT-HP を作製した。作製した試料の密度はアルキメデス法によって測定し、その微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察することにより、高密度であることを確認した。作製した試料の表面を鏡面研磨した後、Ag ペーストを試料の片面に塗布した。Ag ペーストを塗った試料に、拡散処理を (700 °C~950 °C) 施した。Ag の拡散プロファイルと Ag のイオン像は 2 次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて測定し、拡散係数や拡散経路などの挙動を明らかにした。

また、母材セラミックスの低温焼結については、各種の焼結助剤 (添加物) の導入により検討を行った。BKT セラミックスでは、Li 置換した $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5(1-x)}\text{Li}_{0.5x})\text{TiO}_3$ [BLKT x , $x = 0, 0.1, 0.2$] を様々な焼成温度で作製し、試料密度や電氣的諸特性の評価を行った。また、BNT 系セラミックスでは、比較的良好な圧電性を有する固溶体系セラミックスとして $0.90(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-0.04(\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ [BNLBT4-6] を選択した。また、焼結助剤 (添加物) としては Cu, Ni, B などの検討を行った。本報告書では Cu の結果について示すこととする。

4. 研究成果

4-1. 電極材料の拡散・反応挙動

(1) BKT セラミックス

XRD の結果より、BKT-OF、BKT-HP は、いずれも高密度かつ単相のペロブスカイト構造を示した。SEM により、それぞれの粒径は、0.5 μm 、0.1 μm であると求められた。図 1 は、850 °C で 2 時間拡散処理を行った BKT-OF セラミックス中の SIMS による Ag のイオン像を示す。イオン像からは、粒内拡散と粒界拡散の区別をするのは困難であった。これは、粒径が小さすぎるため、SIMS の分解能では観察できなかったからと考えられる。図 2 に、850 °C で 2 時間拡散処理を行った BKT セラミックス中への Ag の拡散プロファイルを一例として示す。この Ag の深さプロファイルから、Ag の BKT セラミックス中への拡散係数を求めた。他の温度についても同様に拡散係数を求めアレーニウスプロッ

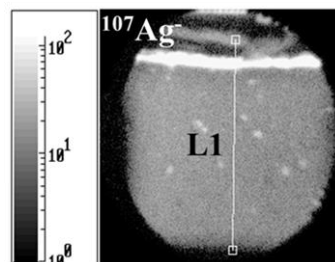


図 1 BKT セラミックス中の Ag のイオン像

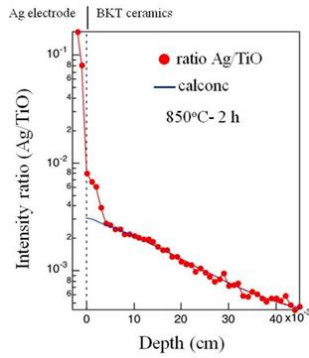


図 2 BKT 中への Ag の拡散プロファイル

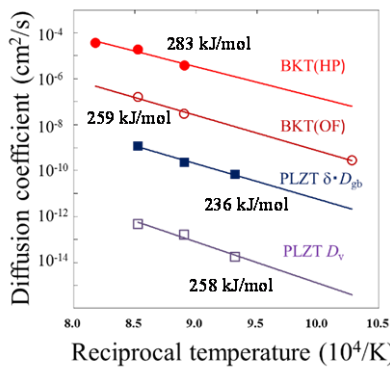


図 3 BKT 系及び鉛系(PLZT)セラミックスにおける拡散係数のアレニウスプロット

トを示したものが図 3 である。また、参考として鉛系の試料のアレニウスプロットも示すとともに、その活性化エネルギーを記載した。BKT-OF、BKT-HP の活性化エネルギーは、PLZT セラミックスの値とほぼ等しい結果であることから、鉛系の試料と同様の拡散機構を持つと考えられる。また、BKT 系セラミックスの拡散係数は、PLZT の粒界拡散係数よりも 2 桁程度大きい値になっていることから、BKT 系セラミックスでも粒界拡散が支配的であると推察される。さらに、BKT-HP の方が BKT-OF よりも 2 桁ほど大きい結果となったことから、BKT-HP の粒径が BKT-OF の粒径に比べて十分小さいため、粒界が多く存在し、拡散の経路が多いために拡散係数が大きくなったものと推察することができる。すなわち、BKT セラミックスでは、粒界が Ag の高速拡散経路になっているものと考えられる。

(2) BNT セラミックス

XRD の結果より、高密度かつ単相のペロブスカイト構造を示した。次に、BNT セラミックス中への Ag の拡散について示す。図 4 は、Ag のイオン像を示す。粒径が BKT のものより大きいため、Ag のイオン像から Ag が粒界を通して拡散していることが確認された。また、拡散係数については、鉛系の試料の粒界拡散の拡散係数とほぼ同様な値が得られた。図 5 は、900°C で 1 時間拡散処理した後の破

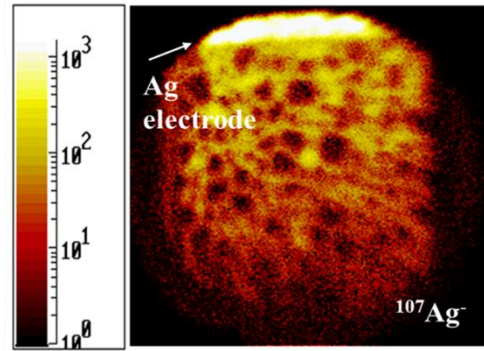


図 4 BNT 中の Ag のイオン像

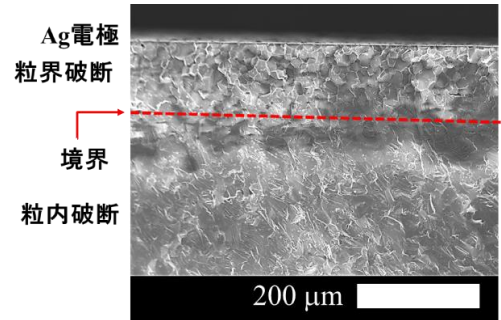


図 5 900°C-1h で Ag 拡散アニールした BNT セラミックスの破断面 SEM 像

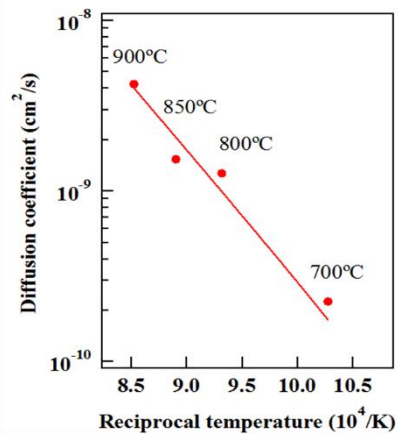


図 6 BNT 中への Ag 拡散の温度依存性

断面の SEM を示す。この図から、粒内破断と粒界破断の領域がはっきりと分離されて観察された。粒内破断している領域の表面からの深さ(長さ)から、見かけの拡散係数を求めた。図 6 に、このようにして求めた BNT セラミックス中への Ag の見かけの拡散係数の温度依存性を示す。この図から求められた活性化エネルギーは、PZT 系の見かけの活性化エネルギーとほぼ同様な値となった。

本研究では Bi 系ペロブスカイト型強誘電体セラミックス中への Ag 拡散について調査を行った。その結果、BKT セラミックス中への Ag の拡散機構は、Pb 系のセラミックスのものと同様であることがわかった。しかし、BKT セラミックス中への Ag の拡散の経路については明らかにならなかった。BKT セラミックスの粒径よりはるかに大きい BNT セラ

ミックスを測定に用いることで、BNT 中への Ag の拡散経路は粒界が主であることが明らかとなった。また、BNT セラミックス中への Ag の拡散係数は、鉛系の粒界拡散係数とほぼ同様な値を示した。以上より、Bi 系ペロブスカイト型強誘電体中への Ag の拡散は、PZT 系と近い挙動を示しており、積層化プロセスにおいて同様の条件を適用できることを示した。すなわち、セラミックスの低温焼結が求められる。銀とパラジウムの比率なども考慮にいと、1000°C 以下での焼成が望まれるものと考えられる。

4-2. Bi 系セラミックスの低温焼結

(1) BKT セラミックス

図 7 は、Li 置換した BLKT_x ($x = 0, 0.1, 0.2$) セラミックスの焼成温度に対する相対密度である。BLKT₀(BKT)では、1050°Cの焼成温度では 95%以上の高密度が得られているも

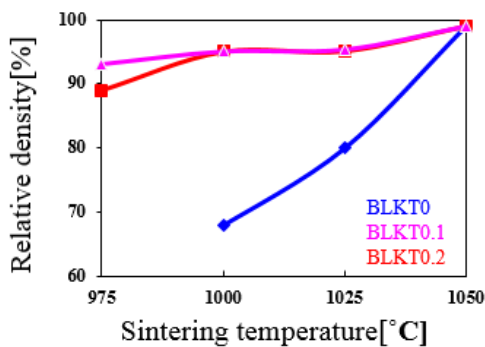


図 7 BLKT_x ($x = 0, 0.1, 0.2$)セラミックスの焼成温度に対する相対密度

の、焼成温度が低下すると相対密度も著しく低下し、1000°Cの焼成温度では、70%を下回る値となった。一方で、BLKT_{0.1} 及び 0.2 セラミックスでは 1000°C以下の焼成温度でも 90%程度の相対密度を示すことがわかった。また、SEM 観察より、Li 置換した BKT セラミックスでは、無添加試料に比べてより粒成長が促進されている様子が見られた。これらの結果より置換した Li イオンは BKT セラミックスの低温高密度焼結に著しく寄与する結果が得られた。しかしながら $x = 0.2$ では、XRD の結果から格子異方性 c/a が大きく低下し、ペロブスカイト以外の異相も強く現れたことから、Li 置換量としては過剰であると考えられる。一方で、1000°Cで焼成した BLKT_{0.1} セラミックスでは、 c/a の若干の低下が見られたものの、ペロブスカイト単相が確認された。

図 8 は 1050°C 及び 1025°C で焼成した BLKT_x ($x = 0, 0.1, 0.2$) セラミックスの P - E ヒステリシスループである。1050°Cで焼成した BLKT_x ($x = 0, 0.1$) セラミックスでは、大きく開いた P - E ヒステリシスループが観察されたのに対し、BLKT_{0.2} では、マイナーループとなった。 $x = 0.2$ では、格子異方性 c/a の低下と異相生成が原因で、良好な P - E ヒステリシスループが観察されなかったと考えられる。次に、1025°Cで焼成した BLKT₀(BKT)では、高い電界を印加することができず、 P - E カーブもマイナーループとなった。これは、密度が 80%程度と低いことに起因する。一方、BLKT_{0.1} では、十分な電界を印加することができ、 P - E ヒステリシスループが観察された。これは、BLKT_{0.1} ではペロブスカイト単相で、

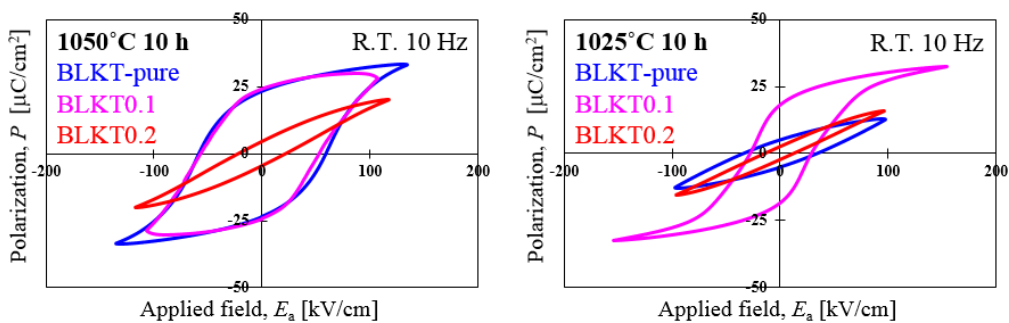


図 8 1050°C 及び 1025°C で焼成した BLKT_x セラミックスの P - E ヒステリシスループ

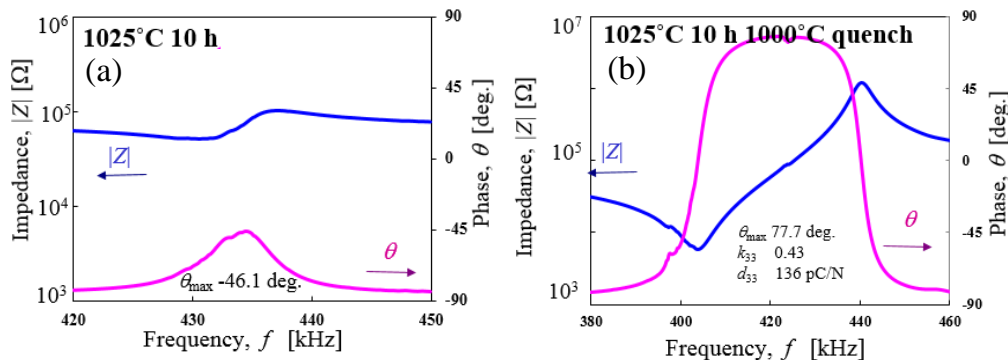


図 9 1025°C で焼成した BLKT_{0.1} セラミックスの共振反共振波形

かつ高密度なセラミックスが得られてことによると考えられる。しかしながら、1050°Cで焼成した試料と比べると、抗電界が減少しスリムなループに変化している。これは、 c/a の若干の低下によるものと考えられる。

1025°Cで焼成した BLKT0.1 セラミックスの分極処理を行い、小振幅圧電特性評価を行ったところ、ほとんど分極反転が見られず、十分な圧電性を引き出すことが出来なかった(図9(a))。これを改善するためにクエンチ処理を行った BLKT0.1 を作製し評価を行った。1025°Cで焼成した BLKT0.1 セラミックスを 1000°Cからクエンチ処理することによって作製したところ、インピーダンスの位相が大きく反転した共振反共振波形が得られた(図9(b))。また、この共振反共振波形から求めた圧電定数 d_{33} は 136 pC/N と大きな値を示した。クエンチ処理により、セラミックス中に導入されている酸素欠陥の分布が変化し分極反転挙動に影響を及ぼしたものと考えられる。さらに、975°Cで焼成し、800°Cでクエンチ処理した BLKT0.1 セラミックス分極反転が見られ、共振反共振法で求めた d_{33} は 65 pC/N を示した。これらの結果より、BKTにLi置換することで低温焼結を可能にし、クエンチ処理により分極反転挙動を改善することにより、比較的大きな圧電性を示すことがわかった。

(2) BNT セラミックス

本実験で作製した BNLBT4-6+CuO x wt% ($x=0\sim 1.5$)セラミックスでは、いずれの試料も単一相のペロブスカイト構造であることを確認した。図10は BNLBT4-6+CuO x wt%セラミックスの焼成温度に対する相対密度である。無添加 BNLBT4-6 セラミックスでは1140°Cで95%以上の高密度試料が得られたものの、焼成温度が低下すると相対密度も著しく低下し、940°Cの焼成温度では、70%を下回る値となった。一方で、CuOを添加した BNLBT4-6 セラミックスでは、940°Cで焼成した試料でも90%以上の相対密度を示すことがわかった。また、図11は、1040°Cで焼成した BNLBT4-6+CuO x wt% ($x=1, 1.0$)セラミックスのSEM像である。両SEM像の粒径を比較すると、CuOを添加した BNLBT4-6 セラミックスでは著しく粒成長が促進され散ることがわかる。すなわち、CuO添加により液相焼結が助長されたものと推察される。

CuOを添加した BNLBT4-6セラミックスでは、いずれの試料でも $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗を維持し、大きな印加電界で分極処理を施すことが可能であった。共振-反共振法から求めた電気機械結合係数は約 k_{33} は、940°Cで焼成した BNLBT4-6+CuO 1.0wt%セラミックスで $k_{33}=0.55$ を示し、1140°Cで焼成した無添加試料に比べても低下はほとんど見られなかった。図12は、BNLBT4-6+CuO x wt%セラミックスの焼成温度に対する圧電定数 d_{33} である。これより、CuOを添加し、

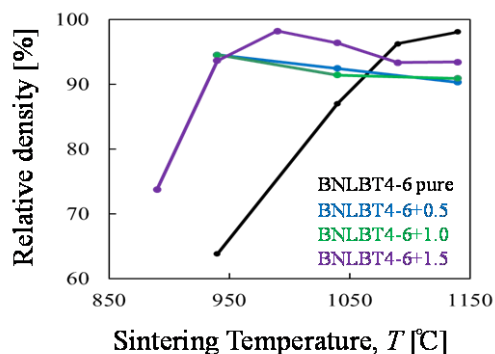


図10 BNLBT4-6+CuO x wt%セラミックスの焼成温度に対する相対密度

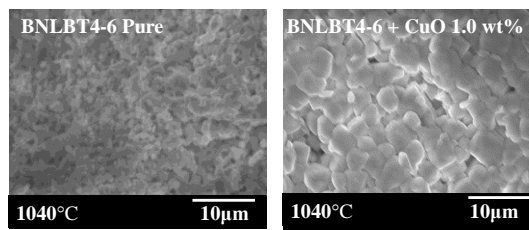


図11 1040°Cで焼成した BNLBT4-6+CuO x wt% ($x=1, 1.0$)セラミックスのSEM像

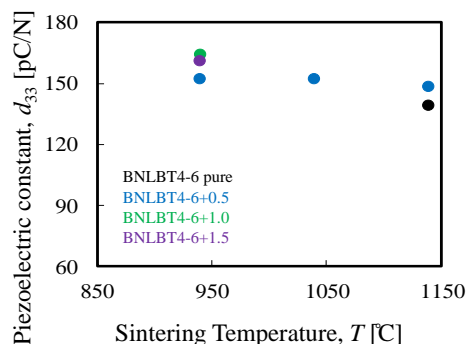


図12 BNLBT4-6+CuO x wt%セラミックスの焼成温度に対する圧電定数 d_{33}

低温焼結した試料においても無添加試料と同程度の d_{33} 値を示しており、例えば940°Cで焼成したCuO添加試料では $d_{33}=161$ pC/Nと向上しているものもあった。これらの結果からCuOを添加したBNLBT4-6は、焼結性や圧電性をそなわずに低温焼成できることがわかり、内部電極の拡散・消滅を抑え積層化による圧電デバイス応用に期待ができるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

1. T. Miura, H. Nagata, and T. Takenaka, "Quenching effects on piezoelectric properties and depolarization temperatures of

(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based solid solution systems”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, (2017) 10PD05-1~5.(査読有)

2. H. Takahashi, H. Nagata, and T. Takenaka, “Mechanical bending strength of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based lead-free piezoelectric ceramics”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **5** (2017) pp.242–246. (査読有)

3. H. Muramatsu, H. Nagata and T. Takenaka, “Quenching Effects of Piezoelectric Properties on Lead-Free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, (2016) 10TB07-1~4. (査読有)

4. N. Iwagami, H. Nagata, I. Sakaguchi and T. Takenaka, “Diffusion behavior of Ag electrodes into (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ ceramics”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **124** [6] (2016) pp. 644-647. (査読有)

5. N. Iwagami, H. Nagata, I. Sakaguchi and T. Takenaka, “Diffusion behavior of Ag electrodes into (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ ceramics”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **123** [7] (2015) pp. 615-617. (査読有)

[学会発表] (計 38 件)

1. R. Nakada, H. Nagata and T. Takenaka, “Low Sintering Temperatures and Electrical Properties on Cu-doped (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based Ceramics”, *The 4th International Conference on Advanced Electromaterials* (2017)

2. H. Nagata and T. Takenaka, “Mechanical Fracture Properties on (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, *The 4th International Conference on Advanced Electromaterials* (2017)

3. 中田 諒, 永田 肇, 竹中 正、
「(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃系セラミックスの焼成温度と電気的特性に及ぼす銅の添加効果」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017)

4. 永田 肇, 岩上直樹, 坂口 勲, 竹中 正
「ビスマス系ペロブスカイト型強誘電体セラミックス中への Ag 電極の拡散」第 45 回 EM シンポジウム (2016)

5. H. NAGATA, N. Iwagami, I. Sakaguchi, and T. TAKENAKA, “Silver Diffusion behavior into Bi-based perovskite-type Lead-free Ferroelectric Ceramics”, *2016 IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics* (2016)

6. H. Nagata, H. Muramatsu, and T. Takenaka, “Quenching Effects for Electrical Properties on Lead-Free (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-Based Ceramics”,

IUMRS-17th International Conference in Asia (2016)

7. 永田 肇, 岩上直樹, 坂口勲, 竹中正
「(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ セラミックスへの銀の拡散挙動」、日本セラミックス協会 第 29 回秋季シンポジウム (2016)

8. M. Tanaka, H. Nagata, and T. Takenaka, “Effects of Li-substitution and Sintering Process for (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ Ceramics”, *The 8th Japan-China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications* (2016)

9. 染谷拓巳, 田中初典, 永田 肇, 竹中 正、
(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃セラミックスの電氣的諸特性に及ぼす各種添加物・置換物効果、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015)

10. H. Nagata, N. Iwagami, I. Sakaguchi and T. Takenaka, *Silver Diffusion behavior into (Bi_{1/2}K_{1/2})TiO₃ Lead-Free Ferroelectric Ceramics, Electronic Materials and Applications* (2015)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永田 肇 (NAGATA, Hajime)
東京理科大学・理工学部・教授
研究者番号：70339117

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし