

強誘電体巨大粒子厚膜の作製

電子技術課 坂井雄一 二口友昭

1. 緒 言

強誘電体材料は、電子部品をはじめとして様々な場所で使用されている。現在使用されている大部分の材料には主成分として鉛が含まれているが、環境への配慮から、鉛を含まない材料の開発が望まれている。

本研究では、スクリーン印刷により基板上に強誘電体厚膜パターンを形成し、加熱処理することにより結晶粒を成長させ、単結晶に近い特性を持つ材料を開発することを目的とした。

2. 実験方法

粒成長の可能性のある材料として、鉛を含まない強誘電性物質であるチタン酸バリウム系の材料を選択し、これらの粉末を出発原料とした。これらの粉末にエチルセルロース系のビヒクルを加え、三本ロールにて混練し、スクリーン印刷用のペーストを作製した。基板には Y_2O_3 により安定化された ZrO_2 を用い、下部電極としてPtペーストをスクリーン印刷、 $1500^{\circ}C$ 1時間で焼成し、その上に、強誘電体ペーストを $10mm \times 14mm$ または $0.2mm \times 3.0mm$ の形状で印刷、 $1310 \sim 1500^{\circ}C$ にて焼成した。さらにAuペーストの $100\mu m \times 100\mu m$ 、 $200\mu m \times 200\mu m$ 、 $300\mu m \times 300\mu m$ のパターンを印刷、焼成し、上部電極とした。サンプルは、光学顕微鏡による粒径観察、X線回折測定、ヒステリシス曲線測定により評価を行った。

3. 結果及び考察

チタン酸ジルコン酸バリウム $BaTi_{0.975}Zr_{0.025}O_3$ (以下、 $Ba(Ti,Zr)O_3$) の $10mm \times 14mm$ の厚膜について、焼成温度別の光学顕微鏡写真を図1に示す。 $1310^{\circ}C$ では、ほとんど粒成長していないが、焼成温度の上昇とともに粒成長が進み、 $1350^{\circ}C$ で焼成した際に、最大で約 $300\mu m$ の粒径を持った厚膜を得ることができた。また、 $1400^{\circ}C$ 以上では粒成長が進みにくくなることが分かった。X線回折測定による結晶構造解析では、ペロブスカイト構造単

相で、他の相は観察されず、特定の方位に配向している様子も見られなかった。焼成温度ごとの(100),(001)ピークを図2に示す。粒成長が進んでいる温度では、半値幅も小さく、良質な膜が得られている。

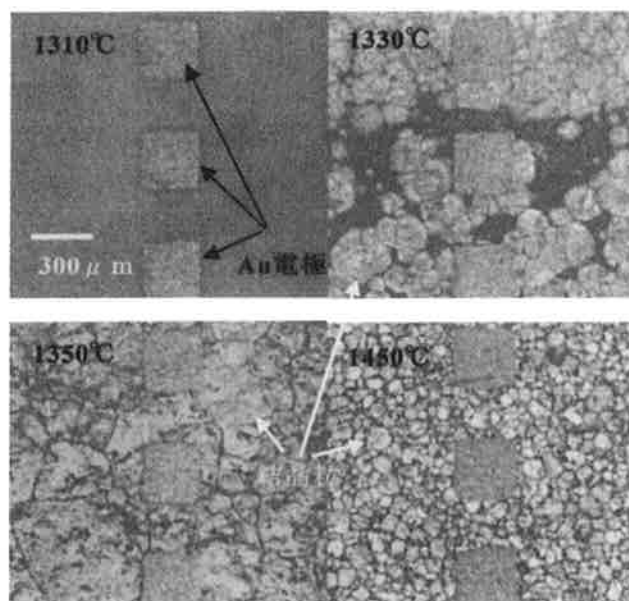


図1 焼成温度別の $Ba(Ti,Zr)O_3$

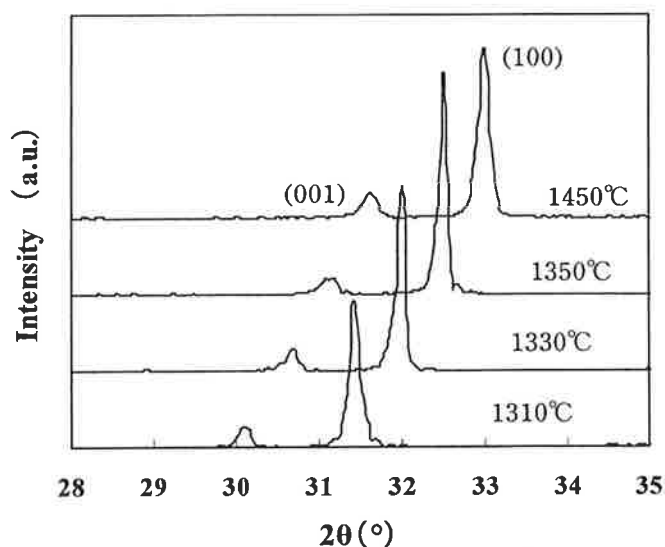


図2 $Ba(Ti,Zr)O_3$ のX線回折パターン

Ba(Ti,Zr)O₃の代表的なヒステリシス曲線を図3に示す。長方形に近い形をしており、良好な強誘電性を有しているといえる。また、このとき、強誘電性を示す指標である残留分極値Prは、22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、チタン酸バリウム単結晶で報告のある26 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に迫る値であり、本材料により高品質の強誘電体厚膜が得られる可能性を示唆している。また、単結晶に近い特性が得られたのは結晶粒の成長が進み、単一もしくは少数の大きな結晶粒の上に上部電極が形成されたためだと考えられる。残留分極値Prの焼成温度依存性を図4に示す。比較的大きな面積を有するものでは1350℃で残留分極値が最大となっている。この温度は今回の条件の中で粒成長がもっとも進んだ温度と一致していた。また、小さい面積でパターン化したものについては、大面積ほどの大きな残留分極値は得られなかった。パターンの端部分では粒成長をするのに十分な材料がなく粒成長が進みにくい。パターンを小型化することにより、その粒成長の進みにくい端部分の影響が大きくなるため特性が劣るものと考えられる。

また、過剰TiO₂を添加したチタン酸バリウムについても同様の実験を行った。それによるとTiO₂を添加したものは粒成長が進み易く、Ba(Ti,Zr)O₃と同程度の特性を得られることが分かった。

4. まとめ

チタン酸バリウム系の材料について、スクリーン印刷により基板上に強誘電体厚膜パターンを形成後、加熱処理を行った。その結果、高品質な厚膜を作製することが可能であることが分かった。しかし

ながら、微小なパターンを形成すると十分な粒成長が起こらず、特性もやや劣ることが分かった。

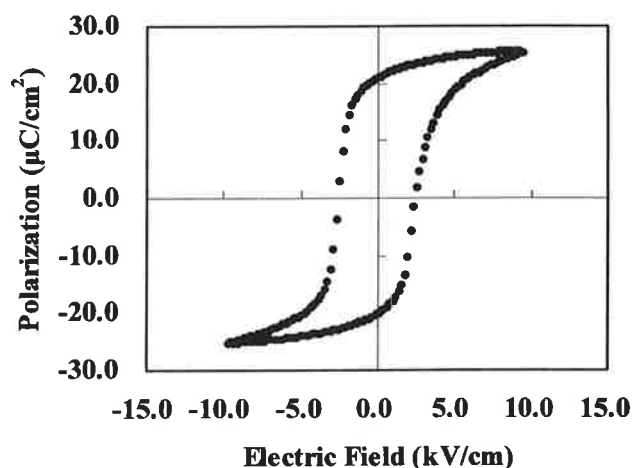


図3 Ba(Ti,Zr)O₃のヒステリシス曲線

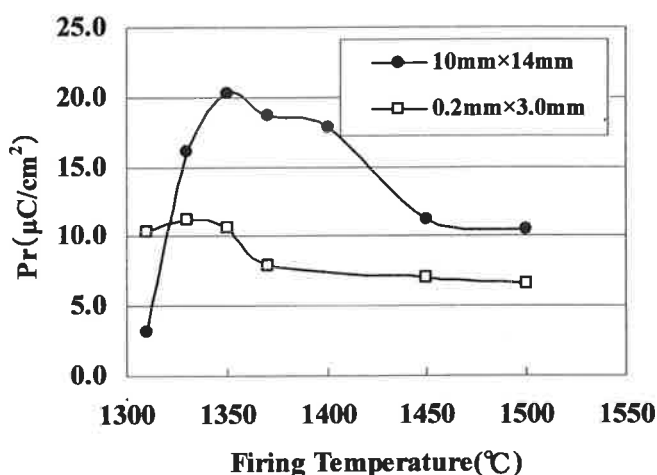


図4 Ba(Ti,Zr)O₃の残留分極値の焼成温度依存性

キーワード：強誘電体、圧電体、スクリーン印刷、単結晶、チタン酸バリウム

Preparation of Ferroelectric Thick Films with Large Grains by the Screen Printing Method

Yuichi SAKAI, Tomoaki FUTAKUCHI (Toyama Industrial Technology Center)

Ferroelectric materials play an important role in many devices. In the most of these devices, ferroelectric PZT materials containing Pb were mainly used. The properties of the Ba(Ti,Zr)O₃ prepared by screen printing were studied. The thick films were fired in the firing temperature range from 1310 to 1500℃. The maximum remanent polarization *Pr* of 22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and the maximum grain size were obtained at a firing temperature of 1350℃. The remanent polarization of thick films with small area was lower than that of thick films with large area. It is considered that the reduction of *Pr* is caused by insufficient grain growth.