

新規非鉛系酸化物高結合圧電単結晶の創製と応用

評価技術課 二口友昭 角田龍則 機械電子研究所 坂井雄一
富山県立大学 安達 正利

1. 緒言

圧電セラミックスは、周波数フィルタやスピーカ等の電子部品、および加速度センサやアクチュエータ等電子機械部品として、多くの分野で利用されている。しかし、これらに利用される現状の圧電セラミックス材料は、鉛を含むため環境への悪影響が懸念されており、新規な非鉛系の材料の開発が必要である。ここでは、環境に配慮された新規な非鉛系酸化物について検討した。

2. 実験結果

(1) $(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系単結晶の作製

図1は既知の $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ セラミックスの組成と圧電性の関係を示す。これより相境界付近の組成である、 $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})$ 付近の圧電性が良いことが分かる。一般にこのような多成分系では融点と凝固点異なるため、融体とこれから引き上げられた単結晶とは組成が異なっている。そこで、 $(\text{K}_{0.96-x}\text{Na}_x\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ の融点と凝固点を熱分析装置を用いて測定した。得られた状態図を図2に示す。これに基づき、種子として白金棒を用い、回転速度10~20rpm、空気雰囲気中の条件下で育成実験を行い、組成的にはほぼ目的のものが得られた。種結晶に単結晶を用いることにより、所定の単結晶を得ることが期待される。

(2) BaTiO_3 単結晶の極点図形測定による評価

単結晶を製品として応用するためには、その方位を決定する必要がある。ここでは、 BaTiO_3 単結晶の微小部分(300 μm)について、高感度な2次元検出器を用いて、極点図形の測定を行った。図3は、(111)方位試料の(110)面および(100)方位試料の(111)面の結果を示す。それぞれ、3回対称および4回対称の図が得られた。

(3) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノ粒子の作製

強誘電体は粒子レベルがナノサイズになると新しい特性が得られる可能性が指摘されている。ここでは、シュウ酸塩共沈法により作製された前駆体を熱分解することによりナノ粒子を作製した。熱分解温度と粒子径および誘電率の関係が調べられた。

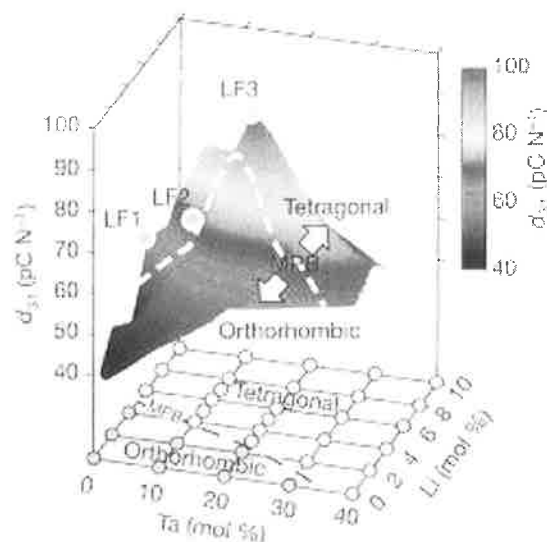


図1 $\{(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)\text{O}_3$ セラミックスの組成と圧電性の関係

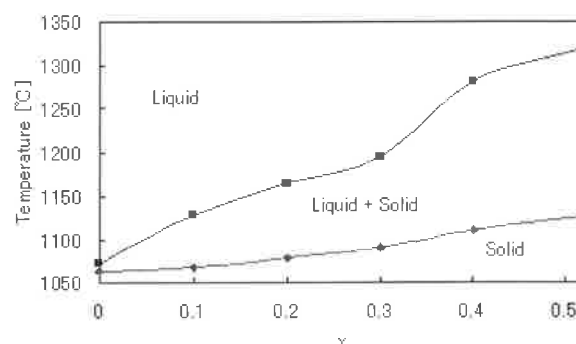
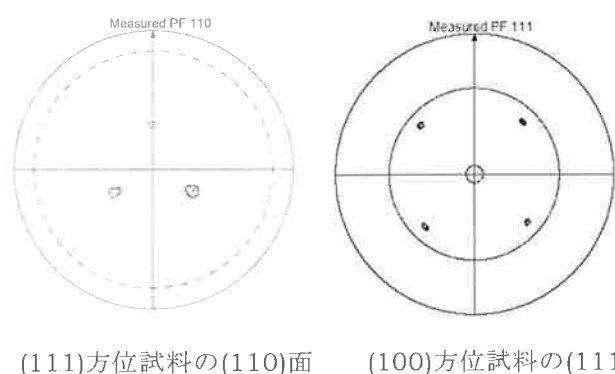


図2 $(\text{K}_{0.96-x}\text{Na}_x\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ の状態図



(111)方位試料の(110)面 (100)方位試料の(111)

図3 BaTiO_3 単結晶微小部の極点図形

(4) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 厚膜の作製

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は、非鉛系の圧電材料としてキュリー温度が高く比較的圧電性が大きいため、高温用センサなどへの応用が期待されている。一方スクリーン印刷法は、厚み数 $10\mu\text{m}$ の厚膜パターンが容易に形成できるため、マイクロセンサ素子や小型電子部品などの作製に有効である。ここでは、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末を用いて作製したペーストをスクリーン印刷し焼成することにより形成された厚膜について、過剰 Bi_2O_3 量と微細構造及び電気特性の関係をバルク焼結体と比較して検討した。

固相反応により合成された $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 粉末と過剰 Bi_2O_3 粉末を所定量秤量し、エチルセルロース系のビヒクルを加え3本ロールで混練することにより厚膜ペーストを作製した。基板には厚み $200\mu\text{m}$ の Y_2O_3 安定化 ZrO_2 を用いた。この上にPtペーストをスクリーン印刷し、 1300°C 60min焼成して下部電極を作製した。さらに $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ペーストをスクリーン印刷し、 1100°C 60minの焼成を行った。このプロセスを3回繰り返して、厚み $39\mu\text{m}$ の厚膜を形成した。上部電極はAgペーストをスクリーン印刷し、 850°C 10minの焼成により作製した。バルク焼結体はプレス成形体を焼成して作製した。X線回折によって結晶相を調べた。試料の自然面をSEMで観察した。強誘電体測定システムとレーザ変位計を用いて、分極-電界ヒステリシスおよび変位-電界ヒステリシスを10Hzで測定した。厚膜においては、過剰 Bi_2O_3 がないときは厚膜からの Bi_2O_3 の蒸発を補うことがないため、X線回折図において微量の TiO_2 が観測され焼結も進んでいなかった。過剰 Bi_2O_3 量2wt%以上で厚膜の緻密化が見られ、過剰 Bi_2O_3 量の増加に従って粒成長が観測された。図4は、過剰 Bi_2O_3 量10wt%のときの分極-電界ヒステリシス曲線を示す。残留分極は $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。抗電界は $38\text{kV}/\text{cm}$

であり、厚膜としては非常に大きな値であった。図5は、過剰 Bi_2O_3 量と厚膜の残留分極との関係を示す。過剰 Bi_2O_3 量10wt%のときに最大値が得られた。添加量10wt%以上では過剰 Bi_2O_3 が残存するため、残留分極が低下したと思われる。

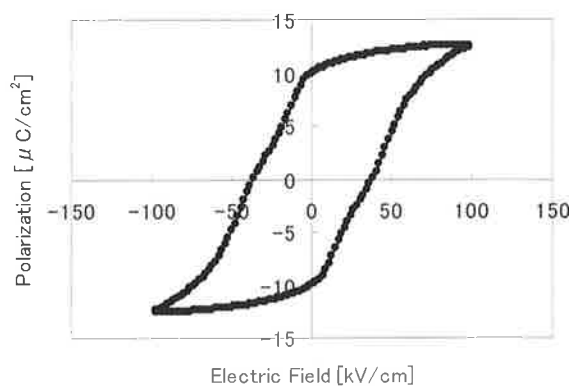


図4 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 厚膜（過剰 Bi_2O_3 量10wt%）の分極-電界ヒステリシス

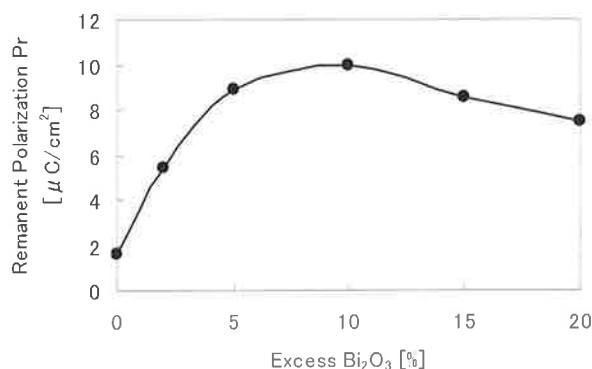


図5 過剰 Bi_2O_3 量と厚膜の残留分極との関係

キーワード：圧電体、ニオブ酸カリウム、タンタル酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ビスマス

Study of New Lead-Free Piezoelectric Materials

Tomoaki FUTAKUCHI, Tatsunori KAKUDA and Yuichi SAKAI (Toyama Industrial Technology Center)

Masatoshi ADACHI (Toyama Prefectural University)

A phase composition diagram of the $(\text{K}_{0.96-x}\text{Na}_x\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ system was constructed for the preparation of $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})$ single crystals. The pole figures of BaTiO_3 single crystals were measured. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoparticles were prepared by a thermal decomposition from bismuth titanyl oxalate. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thick films were prepared by screen printing and firing using Pt bottom electrodes and ZrO_2 substrates. The remanent polarization of $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ was obtained for the thick film with 10wt% of excess Bi_2O_3 fired at 1100°C .