

# 非鉛系高Tc強誘電体材料の開発

評価技術課 二口友昭\* 角田龍則 機械電子研究所 坂井雄一  
 (株)北陸セラミック 雨宮圭司 坂口 忍

## 1. 緒言

圧電方式の圧力センサーは、高感度で信頼性に優れているため、多くの分野で利用されている。特に、自動車エンジンの燃料噴射機構での応用が期待されている。しかし、高温環境であるため、キュリー点の高い圧電セラミックス材料が必要である。また環境への規制より、非鉛系であることが望ましい。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等の作製に有効である。ここでは、非鉛系の強誘電体材料としてキュリー点が高く比較的圧電性が大きいBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系材料の開発を行った。Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系粉末を用いて作製したペーストをスクリーン印刷し、焼成により形成された厚膜について、組成と電気特性の関係を調べた。

## 2. 実験方法と結果

Bi<sub>4-y</sub>Nd<sub>y</sub>Ti<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>12</sub>およびBa<sub>x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3+x</sub>O<sub>12+3x</sub>について検討した。固相反応により合成されたBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系粉末と過剰のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を所定量秤量し、エチルセルローズ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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>を用いた。この上にPtペーストをスクリーン印刷し、1200 $^{\circ}\text{C}$ 60min焼成して下部電極を作製した。さらにBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系ペーストをスクリーン印刷し、所定温度で60minの焼成を行った。このプロセスを数回繰り返して、所定厚みの厚膜を形成した。上部電極はAgペーストをスクリーン印刷し、850 $^{\circ}\text{C}$ 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。Bi<sub>4-y</sub>Nd<sub>y</sub>Ti<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>12</sub>系では、V置換により焼結温度が低下するとともに抵抗率が向上した。さらにNd置換を行うと抵抗率がより向上するとともに残留分極が増大した。X=0.01,Y=1で残留分極9.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られた。図1は、Bi<sub>4-y</sub>Nd<sub>y</sub>Ti<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>12</sub>の電界誘起歪曲線を示す。圧電定数d<sub>33</sub>は、X=0.01,Y=0.75のとき33pm/Vであり、X=0.01,Y=1のとき62pm/Vであった。図2は、Bi<sub>4-y</sub>Nd<sub>y</sub>Ti<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>12</sub>の断面SEM写真を示す。非常に緻密な組織であることがわかる。特にX=0.01,Y=0.75では、板状の粒子が基板に平行に並んでいるのが観察される。

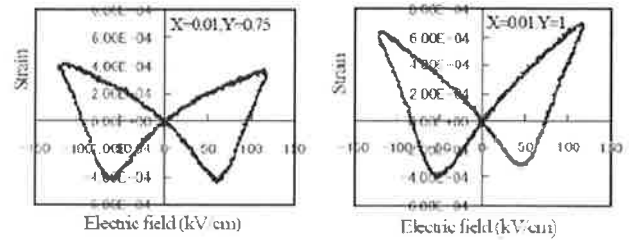


図1 Bi<sub>4-y</sub>Nd<sub>y</sub>Ti<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>12</sub>の電界誘起歪曲線

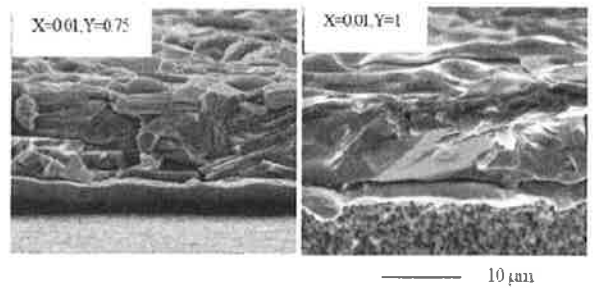


図2 Bi<sub>4-y</sub>Nd<sub>y</sub>Ti<sub>3-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>12</sub>の断面SEM写真

図3はBa<sub>x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3+x</sub>O<sub>12+3x</sub>厚膜の分極-電界ヒステリシスを示す。150kV/cmの印加が可能であり十分飽和したヒステリシスが得られた。X=1およびX=2における残留分極は4.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ および0.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、Xの増加により低下していた。一方比誘電率は260および410であり、Xの増加により増加した。これらは、いずれもバルク焼結体よりも小さな値であった。これは厚膜では、非分極軸であるC軸が配向していることによるものと考えられる。断面SEM写真から、X=1およびX=2ともに緻密な厚膜が得られていることが確認された。また、こちらも板状の粒子が基板に平行に配置される傾向がみられた。BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>厚膜のキュリー一点は420 $^{\circ}\text{C}$ であった。

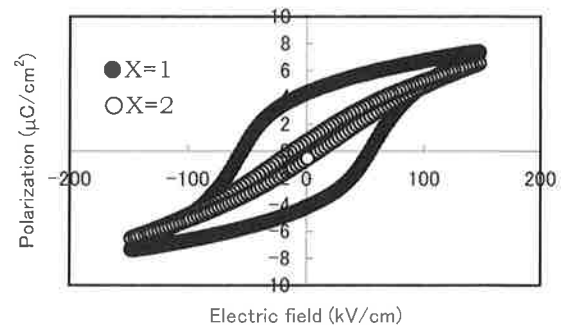


図3 Ba<sub>x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3+x</sub>O<sub>12+3x</sub>厚膜の分極-電界ヒステリシス曲線

\*現 材料技術課