

高Tc強誘電体材料の開発

材料技術課 二口友昭* 柿内茂樹、評価技術課 角田龍則、機械電子研究所 坂井雄一
（株）北陸セラミック 石田文男 坂口 忍

1. 緒言

圧電方式の圧力センサは、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。一方スクリーン印刷法は、厚み数10 μ 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、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MBi₄Ti₄O₁₅系材料の開発を行った。MBi₄Ti₄O₁₅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

固相反応により合成されたMBi₄Ti₄O₁₅粉末に、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 μ mのY₂O₃安定化ZrO₂、Al₂O₃を用いた。この上にPtペーストをスクリーン印刷し、1200 $^{\circ}$ C 60min焼成して下部電極を作製した。さらにMBi₄Ti₄O₁₅系ペーストをスクリーン印刷し、所定温度で60minの焼成を行い厚み13 μ m程度の厚膜を形成した。上部電極はAgペーストをスクリーン印刷し、850 $^{\circ}$ 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。試料の自然面および破断面をSEMで観察した。強誘電体測定システムを用いて、分極-電界ヒステリシスを10Hzで測定した。インピーダンスアナライザを用いて誘電率の温度依存性を1MHzで測定した。

表1は、ZrO₂基板に最適焼成温度で得られたバルク焼結体および厚膜の室温における電気的性質を示す。BaまたはCaの導入により焼結温度が上昇するが、抵抗率はバルク焼結体および厚膜ともに増大した。これは、Bi₂O₃の蒸発に対する抑制による酸素空孔の減少効果が厚膜においても現れているものと思われる。誘電率はBaの導入では増大したが、Caの導入ではあまり変化しなかった。厚膜もバルク焼結体と同様の傾向を示したが、誘電率の値はバルクに比べて少し低下していた。残留分極はバルク焼結体において、Baの導入では変化

しなかったが、Caの導入では増大した。一方厚膜においては、どちらも低下していた。これらの結果は、Biよりイオン半径の大きなBaの導入では偽ペロブスカイト構造の異方性が減少し強誘電性が低下するが、Biよりイオン半径の小さなCaの導入では偽ペロブスカイト構造の異方性が増大し強誘電性が向上したためと思われる。また、これらの厚膜の誘電率や残留分極がバルク焼結体に比較して小さい値であったのは、X線回折結果より、厚膜では分極軸ではないc軸が優先配向していることによるもの考えられる。

Table1 Electric properties of MBi₄Ti₄O₁₅

| Composition | Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ | BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ | CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ |
|--|---|---|---|
| Sintering temp. [$^{\circ}$ C] | 1100 | 1110 | 1130 |
| ρ of bulk [Ω cm] | 3.1 \times 10 ¹¹ | 5.0 \times 10 ¹³ | 2.0 \times 10 ¹³ |
| ρ of thick film | 9.8 \times 10 ¹¹ | 8.3 \times 10 ¹³ | 1.0 \times 10 ¹³ |
| ϵ of bulk | 164 | 340 | 184 |
| ϵ of thick film | 154 | 244 | 165 |
| Pr of bulk [μ C/cm ²] | 10.1 | 10.0 | 15.5 |
| Pr of thick film | 10.0 | 4.5 | 6.2 |

さらに、厚膜の誘電率の温度依存性より、BaBi₄Ti₄O₁₅およびCaBi₄Ti₄O₁₅のTcは、それぞれ、450 $^{\circ}$ C、および790 $^{\circ}$ Cであることを確認した。

次に、微細加工が可能で各種センサに有用なSi基板上へのCaBi₄Ti₄O₁₅系厚膜の作製について検討し、セラミックス基板上のものと同等の性能のものが得られた。図1はCaBi₄Ti₄O₁₅厚膜の研磨断面のSEM写真を示す。

Si基板、Pt下部電極上にCaBi₄Ti₄O₁₅厚膜が緻密に形成されているのがわかる。また、粒成長を抑えるためにNb₂O₅の添加効果についても調べた。Nb₂O₅を添加したものは、焼成温度を高くしても、粒成長が抑制され、厚膜における配向も抑えられる傾向があった。また絶縁抵抗も向上し、分極後の圧電性も向上した。圧電定数d₃₃は、9.3pC/Nであった。

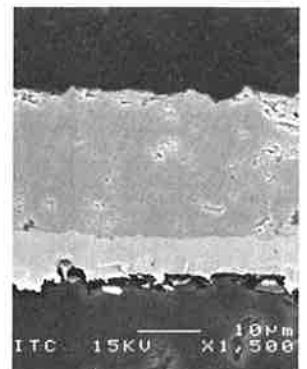


Fig.1 SEM micrograph of cross sectional surface of CaBi₄Ti₄O₁₅ thick film.

*現 加工技術課