

高性能な非鉛系圧電セラミックスの開発

—スクリーン印刷法による $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ 厚膜の作製—

加工技術課 二口友昭* 機械電子研究所 坂井雄一

富山県立大学 唐木智明 安達正利 藤井正

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、環境に適合した自動車等への応用が期待されるニオブ酸系の高温圧電セラミックスの開発研究を実施した。大学では、水熱合成法による板状粒子の作製とセラミックスの試作を行い、工技センターでは、セラミックスの作製および組成や構造の分析とスクリーン印刷による厚膜の作製を行った。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、MEMSデバイス用の強誘電体、圧電体厚膜としての利用等が期待されている。また、この方法では基板に固定されて膜が形成されるため、Bi層状化合物などにおいて配向した膜が得られる。ここでは、 $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ 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る厚膜について、作製条件および添加物と厚膜の微細構造および電気特性の関係をバルク焼結体と比較して検討した

2. 実験結果

(1) 水熱法による板状 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ の作製

$\text{KOH},\text{NaOH},\text{Nb}_2\text{O}_5$ の原材料と界面活性剤を用いて、オートクレーブで、反応温度 $160\sim 250^\circ\text{C}$ 、反応時間2時間以上で水熱合成を行った。この段階で、厚み約 150nm 、径が $1.5\mu\text{m}$ の板状結晶が得られた。これを 450°C で熱処理することにより、ペロブスカイト型の板状 $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ になった。この水熱法と熱処理を組み合わせる方法は、熔融塩を用いる従来法に比べて、低コストかつ省エネで量産に適していると考えられる。今後この粉末を用いて配向性圧電セラミックスを作製する予定である。

(2) $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ バルクセラミックスの特性

配向性圧電セラミックスを作製する前に、焼成条

件や焼結助剤などを調べるために、通常の固相反応法により合成された $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ 粉末を用いてバルクセラミックスを作製した。図1は、焼成温度と誘電損失の関係を示す。

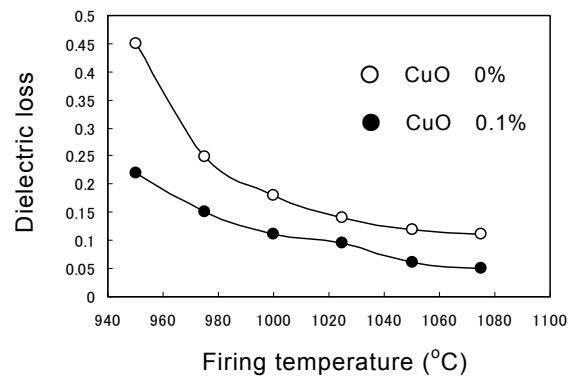


Fig.1. Dielectric loss of the $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ bulk ceramics

焼成温度の上昇に従って誘電損失が低下した。またCuOを0.1%添加すると、さらに誘電損失が低下し、焼成温度 1175°C で、5%になった。このとき誘電率は650であった。

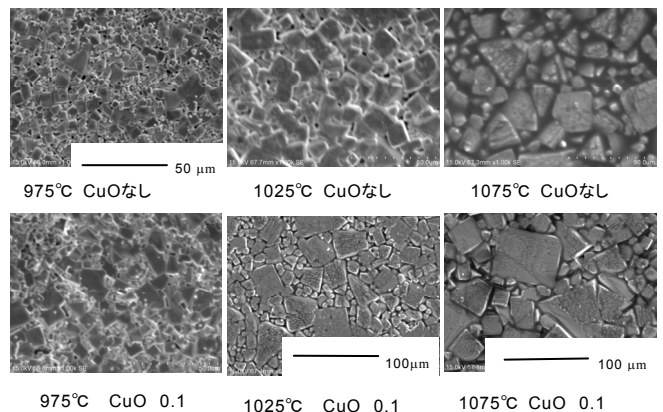


Fig.2. SEM micrographs of as-fired surfaces of the $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ bulk ceramics.

図2は、バルクセラミックス表面のSEM写真を示す。焼成温度の上昇に従って、粒成長しているのが確認された。CuOを添加した場合は、さらに粒成長が促進されていた。また粒子形状はアルカリニオブ酸塩系に特徴的な角状のものであった。

*現 企画管理部

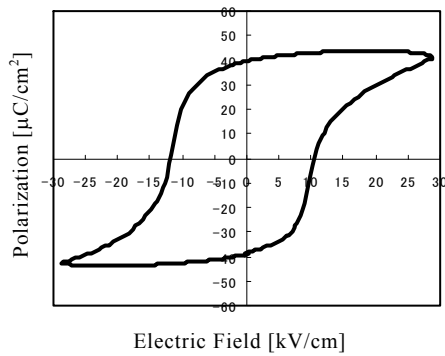


Fig.3. P-E hysteresis loop of the $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ bulk ceramics with CuO 0.1wt% fired at 1075°C.

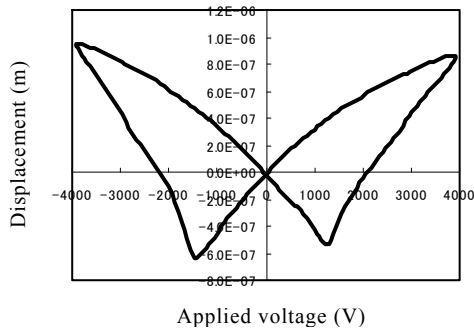


Fig.4. Displacement of the bulk ceramics with CuO 0.1wt% fired at 1075°C under the applied voltage of 4kV.

図3は、CuOを添加し1375°Cで焼成したバルクセラミックスのP-Eヒステリシス曲線を示す。これより比較的大きな残留分極 $P_r = 40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ が得られていることがわかった。図4は、4kVのバイポーラ電圧を印加した時の変位の様子を示す。強誘電体の分極反転に伴うバタフライカーブが得られた。最大変位から求めた圧電定数は、 $d_{33} = 224 \text{ pm}/\text{V}$ であった。

(3) $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ 厚膜の作製と特性

$\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ 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 μm の Y_2O_3

キーワード：圧電体、強誘電体、アルカリニオブ酸塩、厚膜、スクリーン印刷

Development of High Performance Lead-Free Piezoelectric Ceramics

-Preparation of $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ thick films by screen printing-

Tomoaki FUTAKUCHI and Yuichi SAKAI (Toyama Industrial Technology Center)

Tomoaki KARAKI, Masatoshi ADACHI and Tadashi Fujii (Toyama Prefectural University)

$\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ thick films were prepared by screen printing and firing using Pt bottom electrodes and ZrO_2 substrates. Screen-printable pastes were prepared by kneading the $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ powder in a three-roll mill with an organic vehicle. The microstructures and electric properties were examined. The (001) preferred oriented structure was obtained for the thick film prepared by screen printing and firing.

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 $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ ペーストをスクリーン印刷後乾燥させた後、所定温度で1hの焼成を行った。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。バルクセラミックスと同じ焼成条件で厚膜焼成を行うと $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ の蒸発と分解が発生し、また基板との反応も起こった。種々検討した結果、975°C程度までの焼成温度の低下が必要であることがわかった。そこでCuOの更なる添加を検討したところ添加量を2%まで増加すると低温焼成が可能であることが明らかになった。

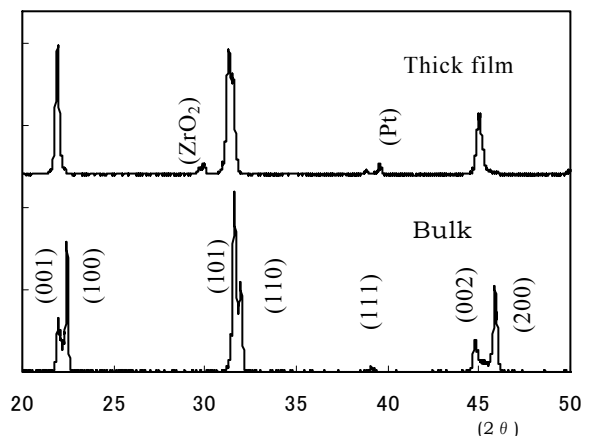


Fig.5. XRD patterns of the $\text{Li}_{0.06}\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.47}\text{NbO}_3$ bulk ceramics and thick film fired at 975°C

図5は975°Cで焼成したバルクセラミックスと厚膜のX線回折図を示す。厚膜のX線回折図には、正方晶ペロブスカイト型化合物の他に基板の ZrO_2 および電極のPtのピークが観測された。また、ペロブスカイト相は、厚膜においてはバルクセラミックスに比べて(001)に配向していた。